

**T.C.
RECEP TAYYİP ERDOĞAN ÜNİVERSİTESİ
FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ**

**FERROSEN BİRİMİ İÇEREN AZİN ve HİDRAZİT TÜREVİ
LİGANTLAR, Cu(II) KOMPLEKSLERİNİN
SENTEZİ, KARAKTERİZASYONU ve TEORİK İNCELENMELERİ**

Kaan KARAOĞLU

Tez Danışmanı:

Prof. Dr. Kerim SERBEST

DOKTORA TEZİ




KİMYA ANABİLİM DALI

RİZE 2014

T.C.
RECEP TAYYIP ERDOĞAN ÜNİVERSİTESİ
FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ

**FERROSEN BİRİMİ İÇEREN AZİN ve HİDRAZİT TÜREVİ
LİGANTLAR, Cu(II) KOMPLEKSLERİNİN
SENTEZİ, KARAKTERİZASYONU ve TEORİK İNCELENMELERİ**

Bu çalışma, 14 / 11 / 2014 tarihinde yapılan sınav ile Kimya Anabilim Dalı'nda
DOKTORA TEZİ olarak kabul edilmiştir.

	Ünvanı, Adı, Soyadı	İmzası
Tez Danışmanı	Prof. Dr. Kerim SERBEST	
Jüri Üyesi	Prof. Dr. İsmail YILMAZ	
Jüri Üyesi	Prof. Dr. Fatih YILMAZ	
Jüri Üyesi	Doç. Dr. Selçuk DEMİR	
Jüri Üyesi	Yrd. Doç. Dr. Fatih Ş. BERİŞ	


Prof. Dr. Selami SAŞMAZ
Fen Bilimleri Enstitüsü Müdürü

ÖNSÖZ

Bu tez çalışması, Recep Tayyip Erdoğan Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü, Kimya Anabilim Dalı Doktora Programı'nda yapılmıştır. Bu çalışmada, literatürde bulunmayan ferrosen birimi içeren redoks aktif yeni beş adet azin ve üç adet hidrazit ligandı ile bunların Cu(II) kompleksleri sentezlenmiştir.

Akademik hayatım boyunca bana her türlü imkân ve desteği sağlayan saygıdeğer hocam, Sayın Prof. Dr. Kerim SERBEST'e saygı ve şükranlarımı sunarım.

Sosyal hayatımda ve tez çalışmam boyunca her an yanımda olan ve desteğini esirgemeyerek çalışmanın teorik incelemeler kısmında yardımcı olan hocam Sayın Yrd. Doç. Dr. Mustafa EMİRİK'e, elektrokimyasal incelemeler konusunda yardımını esirgemeyen Sayın Arş. Gör. Dr. Emine ÜLKER'e ve eşi Yrd. Doç. Dr. Serdar ÜLKER'e, Doç. Dr. Emre MENTEŞE'ye, Anorganik Kimya Araştırma Laboratuvarı'nda yanımda olan hocalarımız Sayın Prof. Dr. Fatih YILMAZ, Sayın Doç. Dr. Selçuk DEMİR'e, Sayın Doç. Dr. Hakkı Türker AKÇAY'a ve ayrıca bölümümüz akademik personeline teşekkür ederim.

Bu çalışmayı 2011.102.02.1 numaralı proje olarak destekleyen Recep Tayyip Erdoğan Üniversitesi BAP Birimi'ne teşekkür ederim.

Yaşamım boyunca desteklerini esirgemeyen aileme, her durumda yanımda olan sevgili eşime ve hayatımıza neşe katan yavruma teşekkür ederim.

ÖZET

Ferrosen Birimi İçeren Azin ve Hidrazit Türevi Ligantlar, Cu(II) Komplekslerinin Sentezi, Karakterizasyonu ve Teorik İncelenmeleri

Bu çalışmada, ferrosen birimi içeren redoks aktif beş azin ve üç hidrazit türevi ligandlar ve bunların Cu(II) kompleksleri sentezlenmiştir. Sentezlenen bileşiklerin yapıları IR, UV/Vis., ¹H ve ¹³C NMR, kütle, X-ışınları kristalografisi, elementel analiz, manyetik duyarlık, molar iletkenlik ve TG/DTA yöntemleri kullanılarak analiz edilmiştir.

Sentezlenen Cu(II) komplekslerinden salisilaldehit (**1a**) ve 2-hidroksi-1-naftaldehit (**2a**) türevlerinin bozunmuş karedüzlem, 5-bromosalisilaldehit (**3a**) türevinin karedüzlem geometride olduğu tek kristal X-ışınları kırınımı yöntemi ile belirlenmiştir. Bileşiklerin O—Cu—O ve N—Cu—N açıları **1a** için sırasıyla 148,1 ve 157,3°, **2a** için 144,9 ve 158,1° ve **3a** için 180 ve 180° olarak bulunmuştur. Ayrıca bu kompleksler için C_{phalka merkezi}—Fe—C_{phalka merkezi} arasındaki dihedral açılarının ferrosen birimlerinin η⁵ moduna karşılık gelen 1,1, 1,8 ve 1,0° değerlerinde oldukları bulunmuştur.

Belirlenen kompleksleşme reaksiyonu şartlarında 2-[(1E)-(E)-2-(ferrosenilmetiliden)hidrazin-1-iliden]metil]piridin (**4**) ve 2-[(1E)-(E)-2-(ferrosenilmetiliden)hidrazin-1-iliden]metil]-5-nitrofenol (**5**) ligantlarının Cu(II) metal iyonu etkisi ile molekül içi çevrime uğradıkları {1,4-bis(ferrosenil)2,3-diazabüta-1,3-dien, **4/5a**¹, (μ-pridin-2-karbaldehit azin)bis[diasetato bakır(II)], **4a**² and μ-5-nitrofenol-2-karbaldehit azine)bis[diasetato bakır(II), **5a**²} ve dönüşüm sürecinin su ve asit/baz katalizörlerinden bağımsız olduğu bulunmuştur.

Bileşiklerin geometrik ve elektronik yapılarının açıklanmasında B3LYP/6-311G+(d,p)-Lanl2dz ve M06/6-311G+(d,p)-Lanl2dz teori seviyesinde DFT hesaplamaları kullanılmıştır. Hesaplamalar ile elde edilen teorik geometriler bağ uzunlukları, bağ açıları bakımından >%98 oranında deneysel yapılar ile uyumlu bulunmuştur.

Anahtar Kelimeler: Azin, hidrazit, ferrosen, dönüşümlü voltametri, DFT

SUMMARY

Synthesis of Azine and Hydrazone Ligands Containing Ferrocene Unit and Their Cu(II) Complexes, Characterization and Theoretical Studies

In this study, five azine and three hydrazone compounds containing redox active ferrocene subunits and their Cu(II) complexes were synthesized. The structures of the compounds were characterized by IR, UV/Vis., ^1H and ^{13}C NMR, mass, X-ray crystallography, elemental analysis, magnetic susceptibility, molar conductivity measurements and TG techniques.

By single-crystal X-ray crystallographic data, it is found that the coordination around the Cu(II) ion is distorted square planar for the salicylaldehyde (**1a**) and 2-hydroxy-1-naphthaldehyde (**2a**) and square planar for 5-bromosalicylaldehyde (**3a**) derivatives. O—Cu—O and N—Cu—N angles of the compounds are 148.1 and 157.3° for **1a**, 144.9 and 158.1° for **2a** and 180° for **3a**, respectively. Furthermore, dihedral angles between ring centroid—Fe—ring centroid of complexes are 1.1°, 1.8° and 1.0° corresponding to η^5 coordination mode of ferrocene.

Two of the unsymmetrical azine ligands, E-1-ferrocenylmethylidene(E)-2-[(2-pyridyl)methylidene]hydrazine (**4**) and 2-{(E)-[(2Z)-(ferrocenylmethylidene)hydrazinylidene]methyl}-4-nitrophenol (**5**), found to be rearranged into the symmetrical complexes {1,4-bis(ferrocenyl)2,3-diazabuta-1,3-diene, **4/5a**¹, (μ -Pyridine-2-carbaldehyde azine)bis [diacetato copper(II)], **4a**² and μ -5-nitrophenol-2-carbaldehyde azine)bis[diacetato copper(II), **5a**²} by Cu(II) ion without water and acid/base catalyst under the standard synthetic procedure conditions.

B3LYP/6-311G+(d,p)-Lanl2dz and M06/6-311G+(d,p)-Lanl2dz level of DFT theory were used to explain geometric and electronic structure of compounds. Theoretical geometries are found to be similar with experimental results more than 98% by means of bond length and bond angles.

Keywords: Azine, hydrazone, ferrocene, cyclic voltammetry, DFT

İÇİNDEKİLER

	<u>Sayfa No</u>
ÖNSÖZ	I
ÖZET	II
SUMMARY	III
İÇİNDEKİLER	IV
ŞEKİLLER DİZİNİ	VII
TABLolar DİZİNİ	XV
SİMGELER VE KISALTMALAR DİZİNİ.....	XVII
1. GENEL BİLGİLER	1
1.1. Giriş	1
1.2. Schiff Bazları	4
1.2.1. Schiff Bazlarının Sentezi	5
1.2.2. Schiff Bazlarında Taotomeri	6
1.2.3. Azinler.....	7
1.2.4. N,O Donör Ligantların Bakır Kompleksleri	9
1.3. Ferrosen ve Azin Grupları İçeren Bileşiklerin Genel Özellikleri	16
1.3.1. Spektral Özellikleri	16
1.3.1.1. UV/Vis. Spektrumları ve Manyetik Özellikler	16
1.3.1.2. IR Spektrumları.....	17
1.3.1.3. NMR Spektrumları	19
1.3.2. Elektrokimyasal Özellikleri	20
1.4. Literatür özeti.....	21
2. YAPILAN ÇALIŞMALAR	33
2.1. Deneysel Teknikler	33
2.2. Materyal	34

2.3. Metot.....	35
2.3.1. Termogravimetri	35
2.3.1.1. Diferansiyel Termal Analiz	36
2.3.1.2. Diferansiyel Taramalı Kalorimetri.....	37
2.3.1.3. Bileşiklerin Termal Analizleri.....	37
2.3.2. Kütle Spektrometrisi	37
2.3.2.1. Bileşiklerin Kütle Analizleri	41
2.3.3. Elektrokimya.....	42
2.3.3.1. Dönüşümlü Voltametri	42
2.3.3.2. Bileşiklerin Elektrokimyasal Analizleri.....	45
2.3.4. Kuantum Kimyasal Yöntemler	46
2.3.4.1. Yoğunluk Fonksiyoneli Teorisi	46
2.3.4.2. Moleküllerin Sayısal İfadeleri	47
2.3.4.3. Bileşiklerin Teorik Hesaplamaları	48
2.4. Azin Ligantlarının Sentezi	48
2.4.1. 2-[(1E)-[(E)-2-(ferrosenilmetiliden)hidrazin-1-iliden]metil]fenol Ligandının Sentezi, HL ¹ (1).....	48
2.4.2. 2-[(1E)-[(E)-2-(ferrosenilmetiliden)hidrazin-1-iliden]metil]naftol Ligandının Sentezi, HL ² (2).....	49
2.4.3. 2-[(1E)-[(E)-2-(ferrosenilmetiliden)hidrazin-1-iliden]metil]5-bromofenol Ligandının Sentezi, HL ³ (3)	49
2.4.4. 2-[(1E)-[(E)-2-(ferrosenilmetiliden)hidrazin-1-iliden]metil]piridin Ligandının Sentezi, HL ⁴ (4).....	50
2.4.5. 2-[(1E)-[(E)-2-(ferrosenilmetiliden)hidrazin-1-iliden]metil]-5-nitrofenol Ligandının Sentezi, HL ⁵ (5)	50
2.5. Benzimidazol Türevi Ligantların Sentezi, 6-8.....	51
2.6. Bakır(II) Komplekslerinin Sentezi.....	52
3. BULGULAR ve TARTIŞMA	54

3.1. 2-[(1E)-(E)-2-(ferrosenilmetiliden)hidrazin-1-iliden]metil]fenol (1) ve Cu(II) Kompleksi (1a)	54
3.2. 2-[(1E)-(E)-2-(ferrosenilmetiliden)hidrazin-1-iliden]metil]naftol (2) ve Cu(II) Kompleksi (2a)	72
3.3. 2-[(1E)-(E)-2-(ferrosenilmetiliden)hidrazin-1-iliden]metil]5-bromofenol (3) ve Cu(II) Kompleksi (3a)	89
3.4. 2-[(1E)-(E)-2-(ferrosenilmetiliden)hidrazin-1-iliden]metil]piridin (4) ve Cu(II) Kompleksi (4a)	106
3.5. 2-[(1E)-(E)-2-(ferrosenilmetiliden)hidrazin-1-iliden]metil]-5-nitrofenol (5) ve Cu(II) Kompleksi (5a)	117
3.6. 1-[(E)-Ferrosenilmetilidenhidrazino]-2-{2-[(o-klorofenil)metil]-1,3-diaza-1H-inden-1-il}-1-etanon (6) ve Cu(II) Kompleksi (6a)	127
3.7. 1-[(E)-Ferrosenilmetilidenhidrazino]-2-{5,6-dikloro-2-[(o-klorofenil)metil]-1,3-diaza-1H-inden-1-il}-1-etanon (7) ve Cu(II) Kompleksi (7a)	142
3.8. 1-[(E)-Ferrosenilmetilidenhidrazino]-2-{2-[p-(triflorometil)fenil]-1,3-diaza-1H-inden-1-il}-1-etanon (8) ve Cu(II) kompleksi (8a)	157
4. SONUÇLAR ve ÖNERİLER	172
5. KAYNAKLAR	176
6. EKLER.....	186
ÖZGEÇMİŞ	194

ŞEKİLLER DİZİNİ

	<u>Sayfa No</u>
Şekil 1.1. Pausen tarafından tasarlanan fulvalen sentez şeması.	2
Şekil 1.2. Kealy tarafından önerilen ferrosen yapısı.	3
Şekil 1.3. Ferrosenilmetil-N-allilkarbamat bileşiğinin yapısı.	4
Şekil 1.4. Schiff bazı sentez mekanizması.....	5
Şekil 1.5. INH bileşiğinin salisilaldehit ile kondenzasyon reaksiyonu.	6
Şekil 1.6. Schiff bazları için enol (I) ve keto (II) tautomerik dengeleri.	6
Şekil 1.7. Keto tautomerisi gözlenen 1-metilaminometilen-2-naftalenon yapısı.	7
Şekil 1.8. o-hidroksi imin bileşiklerinde tercih edilen tautomerik dengeler.....	7
Şekil 1.9. Hidrazit türevleri için önerilen keto (I) ve enol (II) tautomerik dengesi.....	7
Şekil 1.10. Wu ve arkadaşları tarafından sentezlenen azin bileşiği.....	8
Şekil 1.11. Azin bileşiklerinde N—N bağının kompleksleşme ile ayrılması.	8
Şekil 1.12. Dopamin beta monoksijenaz enzimi aktivite mekanizması.	10
Şekil 1.13. McCleverty ve Meyer tarafından sentezlenen salen tipi Schiff bazları.....	10
Şekil 1.14. Antikanser aktivite gösteren imin ligantları ve Cu(II) kompleksleri.....	11
Şekil 1.15. Katekol oksidaz enzimi ile katekolün o-kinona dönüşüm reaksiyonu.	13
Şekil 1.16. Camargo ve arkadaşları tarafından sentezlenen Cu(II) kompleksi.....	13
Şekil 1.17. Bazı çift dişli ligantlar için Irving-William eğrisi.	14
Şekil 1.18. [Cu(5-Me-HsalPh) ₂] yapısı.....	14
Şekil 1.19. Ligantların cis yönlendikleri salen tipi Schiff bazı Cu(II) kompleksi.....	15
Şekil 1.20. o-hidroksi azin bileşiklerinin geçiş metal kompleksleri.	16
Şekil 1.21. Karboksilat grubu için olası koordinasyon modları.	18
Şekil 1.22. Ligand yapısı ile bakır komplekslerinin redoks özelliklerin değişimi.	21
Şekil 1.23. Tas ve arkadaşları tarafından sentezlenen Schiff bazı Cu(II) kompleksleri. 22	22
Şekil 1.24. Sundaravel ve arkadaşları tarafından sentezlenen Schiff bazı ligantları.....	22

Şekil 1.25. Ligantların trans yönlendikleri karedüzlem Cu(II) (1 ve 5a) kompleksleri.	23
Şekil 1.26. Khandar ve arkadaşları tarafından sentezlenen Schiff bazı ligantları.	23
Şekil 1.27. Khandar ve arkadaşlarının sentezlediği karedüzlem Cu(II) kompleksi.	24
Şekil 1.28. Elektrokimyasal özellikleri incelenen ferrosen birimi içeren diazo bileşikleri.	24
Şekil 1.29. 21 ve 22 bileşiklerine ait dönüşümlü voltametri analizi.....	25
Şekil 1.30. 21 bileşiği için önerilen elektrokimyasal reaksiyon mekanizması.	25
Şekil 1.31. Basak ve ekibinin sentezledikleri ligantların genel yapısı.	26
Şekil 1.32. $[\text{ReL}^1(\text{CO})_3\text{Cl}]$ bileşiğinin kristal ve optimize edilen yapısı.....	26
Şekil 1.33. Sentezlenen Re kompleksinin 12 sınır orbitaline ait enerji diyagramı.....	27
Şekil 1.34. $[\text{ReL}^1(\text{CO})_3\text{Cl}]$ bileşiğinin sınır orbitallerinin eş yoğunluk grafikleri.....	28
Şekil 1.35. $[\text{ReL}^1(\text{CO})_3\text{Cl}]$ için deneysel ve teorik ^{13}C NMR sinyallerinin korelasyonu.	28
Şekil 1.36. $[\text{ReL}^1(\text{CO})_3\text{Cl}]$ bileşiğinin deneysel ve teorik UV/vis spektrumları.	29
Şekil 1.37. Shen arkadaşları tarafından sentezlenen 1 ve 2 kompleksleri.....	30
Şekil 1.38. $[\text{Ir}(\text{CZ-4-Ph})(\text{CO})(\text{PPh}_3)_2]$ kompleksinin yapısı.....	31
Şekil 1.39. 2a , 2b ve 2c bileşiklerinin orbital enerji seviyeleri.	31
Şekil 1.40. Anodik pik potansiyelleri ile HOMO orbital enerjileri arasındaki ilişki.....	32
Şekil 2.1. Çalışmada kullanılan hidrazon (a-e) ve hidrazit (f-h) bileşiklerinin yapısı. ..	34
Şekil 2.2. TG/DTA sisteminin şematik gösterimi.	36
Şekil 2.3. Örnek bir TG/DTA eğrisi.....	36
Şekil 2.4. Nanotüp yanmanın TG eğrisindeki görünümü.	37
Şekil 2.5. Kütle spektrometresi ana yapısı.	38
Şekil 2.6. MALDI iyonlaştırma mekanizması.....	39
Şekil 2.7. ESI iyonlaştırma mekanizması.	39
Şekil 2.8. TOF sisteminin şematik gösterimi.....	40
Şekil 2.9. Quadropole sistemi.....	40

Şekil 2.10. Triple Stage Quadrupole Mass Spektrometresi	41
Şekil 2.11. Voltametik analiz hücresi.	42
Şekil 2.12. Dönüşümlü voltametri deneyine ait örnek bir voltamogram.....	43
Şekil 2.13. Tersinir redoks özelliği gözlenen örnek bir sistemin voltamogramı.	44
Şekil 2.14. Tersinmez redoks özelliği gözlenen örnek bir sistemin voltamogramı.	45
Şekil 2.15. 1 bileşiğinin sentez reaksiyonu.....	49
Şekil 2.16. 2 bileşiğinin sentez reaksiyonu.....	49
Şekil 2.17. 3 bileşiğinin sentez reaksiyonu.....	50
Şekil 2.18. 4 bileşiğinin sentez reaksiyonu.....	50
Şekil 2.19. 5 bileşiğinin sentez reaksiyonu.....	51
Şekil 2.20. 6 bileşiğinin sentez reaksiyonu.....	51
Şekil 2.21. 7 bileşiğinin sentez reaksiyonu.....	51
Şekil 2.22. 8 bileşiğinin sentez reaksiyonu.....	52
Şekil 2.23. Cu(II) komplekslerinin sentez reaksiyonları.	53
Şekil 3.1. 1 ve 1a bileşiklerinin FT-IR spektrumları.	56
Şekil 3.2. 1 bileşiğinin CDCl ₃ çözücüsünde alınan ¹ H NMR spektrumu.....	57
Şekil 3.3. 1 bileşiğinin CDCl ₃ çözücüsündeki APT spektrumu.....	57
Şekil 3.4. 1 ve 1a bileşiklerinin TG/DTA termal eğrileri.	58
Şekil 3.5. 1 ve 1a bileşiklerinin UV/Vis spektrumları.....	59
Şekil 3.6. 1 bileşiğinin H-ESI MS spektrumu.	60
Şekil 3.7. 1 bileşiğinin H-ESI MS/MS spektrumu.	60
Şekil 3.8. 1 bileşiğinin önerilen MS/MS parçalanması.	61
Şekil 3.9. 1 bileşiğinin ORTEP görüntüsü.....	61
Şekil 3.10. 1a bileşiğinin ORTEP görüntüsü.....	61
Şekil 3.11. 1a bileşiğinin birim hücre yapısı.	62
Şekil 3.12. 1 (a) ve 1a (b) bileşiklerinin teorik geometrileri.	64
Şekil 3.13. 1a bileşiği için X-ışınları ile teorik yapının bağ açılarına göre ilişkisi.	64

Şekil 3.14. 1 bileşiğinin sınır orbitalleri ve enerji seviyeleri.....	66
Şekil 3.15. 1a bileşiğinin α sınır orbitalleri ve enerji seviyeleri.....	67
Şekil 3.16. 1a bileşiğinin β sınır orbitalleri ve enerji seviyeleri.....	68
Şekil 3.17. 1 ve 1a bileşiklerinin voltamogramı.....	70
Şekil 3.18. 1 ve 1a için tarama hızının karekökü ile yükseltgenme akımının değişimi.	71
Şekil 3.19. 2 ve 2a bileşiklerinin FT-IR spektrumları.....	74
Şekil 3.20. 2 bileşiğinin CDCl ₃ çözücüsünde alınan ¹ H NMR spektrumu.....	75
Şekil 3.21. 2 bileşiğinin CDCl ₃ çözücüsündeki APT spektrumu.....	75
Şekil 3.22. 2 ve 2a bileşiklerinin TG/DTA termal eğrileri.....	76
Şekil 3.23. 2 ve 2a bileşiklerinin UV/Vis spektrumları.....	77
Şekil 3.24. 2 bileşiğinin H-ESI MS spektrumu.....	78
Şekil 3.25. 2 bileşiğinin H-ESI MS/MS spektrumu.....	78
Şekil 3.26. 2 bileşiğinin önerilen MS/MS parçalanması.....	79
Şekil 3.27. 2a bileşiğinin ORTEP görüntüsü.....	79
Şekil 3.28. 2a bileşiğinin birim hücre yapısı.....	80
Şekil 3.29. 2 (a) ve 2a (b) bileşiklerinin teorik geometrileri.....	82
Şekil 3.30. 2 bileşiğinin sınır orbitalleri ve enerji seviyeleri.....	83
Şekil 3.31. 2a bileşiğinin α sınır orbitalleri ve enerji seviyeleri.....	84
Şekil 3.32. 2a bileşiğinin β sınır orbitalleri ve enerji seviyeleri.....	85
Şekil 3.33. 2 ve 2a bileşiklerinin voltamogramı.....	87
Şekil 3.34. 2 ve 2a için tarama hızının karekökü ile yükseltgenme akımının değişimi.	88
Şekil 3.35. 3 ve 3a bileşiklerinin FT-IR spektrumları.....	91
Şekil 3.36. 3 bileşiğinin CDCl ₃ çözücüsünde alınan ¹ H NMR spektrumu.....	92
Şekil 3.37. 3 bileşiğinin CDCl ₃ çözücüsündeki APT spektrumu.....	92
Şekil 3.38. 3 ve 3a bileşiklerinin TG/DTA termal eğrileri.....	93
Şekil 3.39. 3 ve 3a bileşiklerinin UV/Vis spektrumları.....	94
Şekil 3.40. 3 bileşiğinin H-ESI Ms spektrumu.....	95

Şekil 3.41. 3 bileşiğinin H-ESI MS/MS spektrumu.	95
Şekil 3.42. 3a bileşiğinin MALDI-TOF/MS spektrumu.	96
Şekil 3.43. 3 bileşiğinin önerilen MS/MS parçalanması.	96
Şekil 3.44. 3a bileşiğinin ORTEP diyagramı.....	97
Şekil 3.45. 3a bileşiğinin birim hücre yapısı.	97
Şekil 3.46. 3 (a) ve 3a (b) bileşiklerinin teorik geometrileri.	99
Şekil 3.47. 3 bileşiğinin sınır orbitalleri ve enerji seviyeleri.....	100
Şekil 3.48. 3a bileşiğinin α sınır orbitalleri ve enerji seviyeleri.....	101
Şekil 3.49. 3a bileşiğinin β sınır orbitalleri ve enerji seviyeleri.....	102
Şekil 3.50. 3 ve 3a bileşiklerinin voltamogramı.....	104
Şekil 3.51. 3 ve 3a için tarama hızının karekökü ile yükseltgenme akımının değişimi.	105
Şekil 3.52. 4 ve 4a bileşiklerinin FT-IR spektrumları.....	108
Şekil 3.53. 4 bileşiğinin DMSO-d ₆ çözücüsünde alınan ¹ H NMR spektrumu.	109
Şekil 3.54. 4 bileşiğinin DMSO-d ₆ çözücüsündeki APT spektrumu.....	109
Şekil 3.55. 4 bileşiğinin TG/DTA termal eğrileri.	110
Şekil 3.56. 4 bileşiğinin UV/Vis spektrumu.....	111
Şekil 3.57. 4 bileşiğinin H-ESI MS spektrumu.....	111
Şekil 3.58. 4 bileşiğinin H-ESI MS/MS spektrumu.....	112
Şekil 3.59. (2,3-diazabuta-1,3-dien)ferrosenofan Schiff bazı bileşiği.....	112
Şekil 3.60. Cu ⁺² iyonu etkisiyle simetrik 4a ¹ ve 4a ² bileşiklerinin oluşumu.	113
Şekil 3.61. 4 bileşiği için önerilen MS/MS parçalanması.....	113
Şekil 3.62. 4 bileşiğinin sınır orbitalleri ve enerji seviyeleri.....	114
Şekil 3.63. 4 bileşiğinin voltamogramı.....	115
Şekil 3.64. 4 için tarama hızının karekökü ile yükseltgenme akımının değişimi.....	116
Şekil 3.65. 5, 5a ¹ ve 5a ² bileşiklerinin FT-IR spektrumları.....	119
Şekil 3.66. 5 bileşiğinin CDCl ₃ çözücüsünde alınan ¹ H NMR spektrumu.....	120

Şekil 3.67. 5 bileşiğinin CDCl ₃ çözücüsündeki APT spektrumu.....	120
Şekil 3.68. 5 bileşiğinin TG/DTA termal eğrileri.	121
Şekil 3.69. 5 bileşiğinin UV/Vis spektrumları.....	122
Şekil 3.70. 5 bileşiğinin H-ESI MS/MS spektrumu.	122
Şekil 3.71. 5a ¹ ve 5a ² bileşiklerinin sentez reaksiyonu.....	123
Şekil 3.72. 5 bileşiği için önerilen MS/MS parçalanması.	123
Şekil 3.73. 5 bileşiğinin teorik geometrisi.	124
Şekil 3.74. 5 bileşiğinin sınır orbitalleri ve enerji seviyeleri.....	124
Şekil 3.75. 5 bileşiğinin voltamogramı.....	125
Şekil 3.76. 5 bileşiği için tarama hızının karekökü ile yükseltgenme akımının değişimi.	126
Şekil 3.77. 6 ve 6a bileşiklerinin FT-IR spektrumları.....	128
Şekil 3.78. 6 ligandında tautomerik denge.	129
Şekil 3.79. 6 bileşiğinin DMSO-d ₆ çözücüsünde alınan ¹ H NMR spektrumu.	130
Şekil 3.80. 6 bileşiğinin DMSO-d ₆ çözücüsünde alınan APT NMR spektrumu.	130
Şekil 3.81. 6 ve 6a bileşiklerinin TG/DTA termal eğrileri.	131
Şekil 3.82. 6 ve 6a bileşiklerinin UV/Vis. spektrumları.....	132
Şekil 3.83. 6 bileşiğinin H-ESI MS spektrumu.	133
Şekil 3.84. 6 bileşiğinin H-ESI MS/MS spektrumu.	133
Şekil 3.85. 6a bileşiğinin MALDI-TOF/MS spektrumu.	134
Şekil 3.86. 6 bileşiği için önerilen MS/MS parçalanması.	134
Şekil 3.87. 6 (a) ve 6a (b) bileşiklerinin teorik geometrileri.	135
Şekil 3.88. 6 bileşiğinin sınır orbitalleri ve enerji seviyeleri.....	136
Şekil 3.89. 6a bileşiğinin α sınır orbitalleri ve enerji seviyeleri.....	137
Şekil 3.90. 6a bileşiğinin β sınır orbitalleri ve enerji seviyeleri.....	138
Şekil 3.91. 6 ve 6a bileşiklerinin voltamogramı.....	140

Şekil 3.92. 6 ve 6a için tarama hızının karekökü ile yükseltgenme akımının değişimi.	141
Şekil 3.93. 7 ve 7a bileşiklerinin FT-IR spektrumları.	143
Şekil 3.94. 7 ligandında tautomerik denge.	144
Şekil 3.95. 7 bileşiğinin DMSO-d ₆ çözücüsünde alınan ¹ H NMR spektrumu.	145
Şekil 3.96. 7 bileşiğinin DMSO-d ₆ çözücüsünde alınan APT NMR spektrumu.	145
Şekil 3.97. 7 ve 7a bileşiklerinin TG/DTA termal eğrileri.	146
Şekil 3.98. 7 ve 7a bileşiklerinin UV/Vis. spektrumları.	147
Şekil 3.99. 7 bileşiğinin H-ESI MS spektrumu.	147
Şekil 3.100. 7 bileşiğinin H-ESI MS/MS spektrumu.	148
Şekil 3.101. 7a bileşiğinin MALDI-TOF/MS spektrumu.	148
Şekil 3.102. 7 bileşiği için önerilen MS/MS parçalanması.	149
Şekil 3.103. 7 (a) ve 7a (b) bileşiklerinin teorik geometrileri.	149
Şekil 3.104. 7 bileşiğinin sınır orbitalleri ve enerji seviyeleri.	151
Şekil 3.105. 7a bileşiğinin α sınır orbitalleri ve enerji seviyeleri.	152
Şekil 3.106. 7a bileşiğinin β sınır orbitalleri ve enerji seviyeleri.	153
Şekil 3.107. 7 ve 7a bileşiklerinin voltamogramı.	155
Şekil 3.108. 7 ve 7a için tarama hızının karekökü ile yükseltgenme akımının değişimi.	156
Şekil 3.109. 8 ve 8a bileşiklerinin FT-IR spektrumları.	158
Şekil 3.110. 8 ligandında tautomerik denge.	159
Şekil 3.111. 8 bileşiğinin DMSO-d ₆ çözücüsünde alınan ¹ H NMR spektrumu.	160
Şekil 3.112. 8 bileşiğinin DMSO-d ₆ çözücüsünde alınan APT NMR spektrumu.	160
Şekil 3.113. 8 ve 8a bileşiklerinin TG/DTA termal eğrileri.	161
Şekil 3.114. 8 ve 8a bileşiklerinin UV/Vis. spektrumları.	162
Şekil 3.115. 8 bileşiğinin H-ESI MS spektrumu.	162
Şekil 3.116. 8 bileşiğinin H-ESI MS/MS spektrumu.	163

Şekil 3.117. 8a bileşiğinin MALDI-TOF/MS spektrumu.....	163
Şekil 3.118. 8 bileşiği için önerilen MS/MS parçalanması.....	164
Şekil 3.119. 8 (a) ve 8a (b) bileşiklerinin teorik geometrileri.	164
Şekil 3.120. 8 bileşiğinin sınır orbitalleri ve enerji seviyeleri.....	166
Şekil 3.121. 8a bileşiğinin α sınır orbitalleri ve enerji seviyeleri.....	167
Şekil 3.122. 8a bileşiğinin β sınır orbitalleri ve enerji seviyeleri.....	168
Şekil 3.123. 8 ve 8a bileşiklerinin voltamogramı.....	170
Şekil 3.124. 8 ve 8a için tarama hızının karekökü ile yükseltgenme akımının değişimi.	171
Şekil 4.1. Ligantların HOMO enerjilerine karşılık gelen E_p^a ve E_p^{a*} potansiyelleri....	173
Şekil 4.2. Komplekslerin HOMO enerjilerine karşılık gelen E_p^a ve E_p^{a*} potansiyelleri.	173
Ek Şekil 6.1. 1 ve 1a bileşiklerinin farklı tarama hızlarındaki voltamogramları.....	186
Ek Şekil 6.2. 2 ve 2a bileşiklerinin farklı tarama hızlarındaki voltamogramları.....	187
Ek Şekil 6.3. 3 ve 3a bileşiklerinin farklı tarama hızlarındaki voltamogramları.....	188
Ek Şekil 6.4. 4 bileşiğinin farklı tarama hızlarındaki voltamogramları.....	189
Ek Şekil 6.5. 5 bileşiğinin farklı tarama hızlarındaki voltamogramları.....	190
Ek Şekil 6.6. 6 ve 6a bileşiklerinin farklı tarama hızlarındaki voltamogramları.....	191
Ek Şekil 6.7. 7 ve 7a bileşiklerinin farklı tarama hızlarındaki voltamogramları.....	192
Ek Şekil 6.8. 8 ve 8a bileşiklerinin farklı tarama hızlarındaki voltamogramları.....	193

TABLolar DİZİNİ

	<u>Sayfa No</u>
Tablo 1.1. Dünya bakır rezervinin ülkelere göre dağılımı.	9
Tablo 1.2. Ülkemizde bakır rezervinin dağılımı.	9
Tablo 1.3. Creaven ve ekibi tarafından antikanser aktiviteleri incelenen bileşikler.	12
Tablo 1.4. Creaven ve ekibi tarafından yapılan antikanser aktivite sonuçları.	12
Tablo 1.5. Fenolik oksimlerin bakır(II) komplekslerinin seçilmiş bağ mesafeleri.	15
Tablo 1.6. Cu(II) komplekslerinde μ değerleri ve karşılık gelen geometri.	17
Tablo 1.7. Bazı karboksilat komplekslerinde gözlenen karboksil gerilme frekansları. .	19
Tablo 1.8. Ferrosen birimi içeren 1 ve 2 komplekslerinin elektrokimyasal özellikleri..	30
Tablo 2.1. Çalışmada kullanılan cihazlar ve özellikleri.	35
Tablo 2.2. LC/MS-MS analizlerinde kullanılan parametreler ve değerleri.	41
Tablo 2.3. Karbon atomu için 3-21G ve 6-31G temel setler.	47
Tablo 3.1. 1 ve 1a bileşiklerine ait deneysel veriler.	54
Tablo 3.2. 1 ve 1a bileşiklerine ait kristal yapı verileri.	63
Tablo 3.3. 1a bileşiğinin bazı teorik ve deneysel bağ uzunlukları ve bağ açıları.	65
Tablo 3.4. 1 ve 1a bileşiklerinin deneysel ve teorik elektronik geçişleri.	69
Tablo 3.5. 1 ve 1a bileşiklerinin CV analiz sonuçları.	70
Tablo 3.6. 2 ve 2a bileşiklerine ait deneysel veriler.	72
Tablo 3.7. 2a bileşiğine ait kristal yapı verileri.	81
Tablo 3.8. 2a bileşiğinin optimize geometrisine ait bazı bağ uzunlukları ve açıları.	82
Tablo 3.9. 2 ve 2a bileşiklerinin deneysel ve teorik elektronik geçişleri.	86
Tablo 3.10. 2 ve 2a bileşiklerinin CV analiz sonuçları.	88
Tablo 3.11. 3 ve 3a bileşiklerine ait deneysel veriler.	89
Tablo 3.12. 3a bileşiğine ait kristal yapı verileri.	98
Tablo 3.13. 3a bileşiğinin optimize geometrisine ait bazı bağ uzunlukları ve açıları.	99

Tablo 3.14. 3 ve 3a bileşiklerinin deneysel ve teorik elektronik geçişleri.	103
Tablo 3.15. 3 ve 3a bileşiklerinin CV analiz sonuçları.	105
Tablo 3.16. 4 ve 4a bileşiklerine ait deneysel veriler.	106
Tablo 3.17. 4 bileşiğinin deneysel ve teorik elektronik geçişleri.	115
Tablo 3.18. 4 bileşiğinin CV analiz sonuçları.	116
Tablo 3.19. 5 ve 5a bileşiklerine ait deneysel veriler.	117
Tablo 3.20. 5 bileşiğinin deneysel ve teorik elektronik geçişleri.	125
Tablo 3.21. 5 ve 5a bileşiklerinin CV analiz sonuçları.	126
Tablo 3.22. 6 ve 6a bileşiklerine ait deneysel veriler.	127
Tablo 3.23. 6a bileşiğinin optimize geometrisine ait bazı bağ uzunlukları ve açıları. .	135
Tablo 3.24. 6 ve 6a bileşiklerinin deneysel ve teorik elektronik geçişleri.	139
Tablo 3.25. 6 ve 6a bileşiklerinin CV analiz sonuçları.	140
Tablo 3.26. 7 ve 7a bileşiklerine ait deneysel veriler.	142
Tablo 3.27. 7a bileşiğinin optimize geometrisine ait bazı bağ uzunlukları ve açıları. .	150
Tablo 3.28. 7 ve 7a bileşiklerinin deneysel ve teorik elektronik geçişleri.	154
Tablo 3.29. 7 ve 7a bileşiklerinin CV analiz sonuçları.	155
Tablo 3.30. 8 ve 8a bileşiklerine ait deneysel veriler.	157
Tablo 3.31. 8a bileşiğinin optimize geometrisine ait bazı bağ uzunlukları ve açıları. .	165
Tablo 3.32. 8 ve 8a bileşiklerinin deneysel ve teorik elektronik geçişleri.	169
Tablo 3.33. 8 ve 8a bileşiklerinin CV analiz sonuçları.	170

SİMGELER VE KISALTMALAR DİZİNİ

Simgeler

Λ	Molar iletkenlik
ϵ	Molar absorpsiyon katsayısı

Kısaltmalar

APT	Bağlı Proton Testi
Ar	Aromatik
Cp	Siklopentadienil
DFT	Yoğunluk Fonksiyonel Teorisi
Fc	Ferrosen
IR	Kızıl Ötesi
LMCT	Liganttan Metale Yük Transferi
MLCT	Metalden Liganta Yük Transferi
N ₂ atmosferi	Azot atmosferi
NMR	Nükleer Manyetik Rezonans
sa	Saat
UV/vis	Mor Ötesi/görünür bölge
CV	Dönüşümlü Voltametri
HOMO	En Yüksek Enerjili Dolu Moleküler Orbital
LUMO	En Düşük Enerjili Boş Moleküler Orbital
CPCM	Conductor-like Polarizable Calculation Model

1. GENEL BİLGİLER

1.1. Giriş

Kimya teriminin (Lâtince'de *chimia*, Yunanca'da *chumia*) kökeni hakkında çeşitli söylentiler vardır. E.V. Lippmann'a göre Mısır topraklarının koyu renkli olduğunu anlatmak için Koptlar siyah toprak anlamına gelen *Chemia* terimini kullanmışlar ve daha sonra Araplar bu adı kendi dillerine Al-Kimya olarak almışlardır (Berkem, 1996).

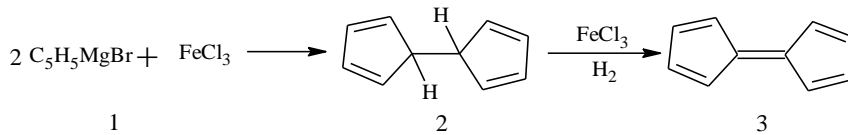
Kimya biliminin doğuşunun medeniyetin ilk adımlarıyla başladığı sanılmaktadır. İnsanoğlu, çağlar boyunca sürekli bir arayış içerisindeydi. Antik Mısır'da altın, gümüş ve kalay gibi birçok metal ile çalışıldığı belirlenmiştir. Mücevherlerin hemen hepsi altın ya da altın çerçeveli taşlardan ibarettir. Altın, topraktan mekanik olarak ayrılıyor ve uygun miktarda kurşun, tuz ve kalayla karıştırılıp fırınlanıyordu. Orta İmparatorluk zamanında (M.Ö. 2160-1660) öncelikle saf olarak işlenen bakırın kalayla yapılan alaşımlarının kullanılmaya başlandığı görülmüştür. Bu alaşımlardan kılıç, zırh gibi savaş teçhizatı, tekerlek, lövyeye, makara ve çıkırık gibi araç-gereçler yapılıyordu (Berkem, 1996).

Eski Yunanlılar da kendilerinden öncekiler gibi, birçok sanat işlemlerini ampirik bir biçimde öğrenmiş ve uygulamışlardır. Ancak bunların yanında Yunan filozoflarının bir başka çabaları da Evren'in sonsuz karmaşıklığını az sayıda prensibe bağlamaya çalışmaktı. Yunan filozoflardan Thales (M.Ö. 624-545) evrenin temel niteliğinin su olduğunu ve herşeyin sudan geldiğini söyler. Daha sonra herşeyin kaynağı olarak Anaximandros (M.Ö. 610-545) hava, Heracleitos (M.Ö. 540-480) ise ateşi gösterir. Sonra bir tek ana madde ile birçok şeyin açıklanmasının imkânsızlığı karşısında ikili sistem kabul edilmiştir. Bu sistem de yeterli olmayınca Empedocles (M.Ö. 484-424) dört elementin varlığını düşünür: toprak, su, hava ve ateş (Berkem, 1996).

Maddenin tanecikli bir yapıda olduğu düşüncesi Yunan felsefesinin bir ürünüdür. Yunanistanda atom teorisi Leukippus (M.Ö. 430) ve öğrencisi Democritus (M.Ö. 460-370) tarafından kurulmuştur. Çalışma Lucretius (M.Ö. 96-55) tarafından *De Rerum Natura* eserinde epik bir şiir olarak günümüze aktarılmıştır.

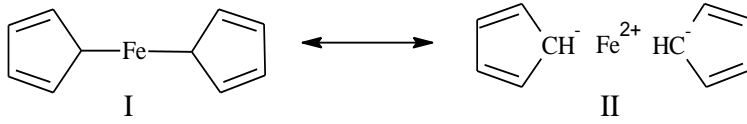
Kimya bilimi ortaçağda Al-Kimyacılar sayesinde gelişmeler kaydetmiştir. Doğu Al-Kimyasının başı, VIII. Yüzyılda yaşadığı sanılan ve yüzlerce eser yazdığı bilinen Cabir'dir. Ebû Mûsa Câbir ibn-i Hayyan el-Sufî ve'l-Ezdî, Kitâb al-Kîmyâ adlı eserinde damıtma, süblimleştirme, kristallendirme ve eritme gibi yöntemleri açıklamanın yanısıra tartarik asit, asetik asit, arsenik, antimon ve bizmutu keşfetmiştir.

Aristo'nun otoritesini sarsıp havanın ateşin besisi olduğunu, çünkü kapalı kaptaki ateşin söndüğünü söyleyen Roger Bacon (1214-1294)'dan itibaren bilim adamları deneysel gözlemlerini açıklamak için kuramlar geliştirmeye başlamışlardır (Berkem, 1996). 1808 yılında John Dalton, Joseph Proust tarafından öne sürülen sabit oranlar yasasını ve Antoine Lavoisier'in kütle korunumu kanununu birleştirerek ilk atom teorisini ortaya atmıştır. İlerleyen yıllarda atomun elektron ve çekirdek yapısı aydınlatılmış ve 1927 yılında Walter Heitler ve Fritz London, Lewis'in "bağ oluşturan elektronların atomlar arasında ortaklaşa kullanıldıkları" görüşünü temel alarak H₂ molekülüne kuantum mekaniksel yöntemler uygulamış ve değerlik bağ kuramını geliştirmişlerdir (McWeeny, 1989). 1950'li yıllara kadar elektronegatiflik farkı yüksek atomlar arasında elektron alışverişi ile oluşan iyonik bağ, atomlar arasında elektronların ortak kullanıldığı kovalent bağ ve metal atomlarını bir arada tutan metalik bağ kuramları bilim adamlarının ihtiyaçlarını karşılamaktaydı. 1951 yılında Peter L. Pauson ve Thomas J. Kealy, bu bağlanma kuramlarının etkisinde kalarak C₁₀H₈ kapalı formülü ve aromatik karakterde olacağını düşündükleri fulvalen bileşiğini sentezlemeye çalışmışlardır. Amaçları basitçe, anyonik siklopentadienil ligandının Grignard reaktifini (1) oksidasyonla siklopentadienil radikaline çevirip buradan radikal eşleşmesi ile dihidrofulvaren (2) bileşiğini sentezlemek ve daha sonra dehidrojenasyonla amaçlanan ürüne (3) ulaşmaktı (Şekil 1.1).



Şekil 1.1. Pauson tarafından tasarlanan fulvalen sentez şeması.

Pauson, Grignard reaktifinden siklopentadienil radikali sentezi ve dehidrasyon için uygun metal tuzunun, susuz halde bulunabilmesi ve eterde çözünürlüğünden dolayı FeCl₃ olduğuna karar vermiştir. Kealy 1 bileşiğinin eter çözeltisine FeCl₃ bileşiğini ekleyip standart koşullarda reaksiyonu gerçekleştirdiğinde, C₁₀H₈ kapalı formülüne uymayan sarı mikrokristalin katı ürün elde etmiştir. Bileşiğin Fe(C₅H₅)₂ kapalı formülünde olduğunu bulmuş ve valens bağ kuramının etkisinde kalarak iki yapı önermişlerdir.



Şekil 1.2. Kealy tarafından önerilen ferrosen yapısı.

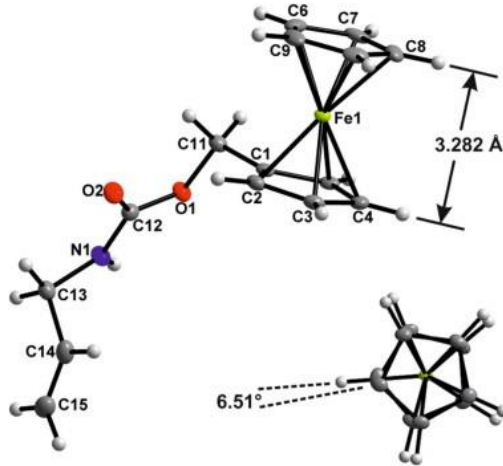
Sentezlenen bileşiği konsantre sülfürik asitte çözmelerine rağmen maddenin yapısının bozunmadığı, su ve bazlardan etkilenmediği ve ancak 300 °C sıcaklığın üzerinde bozunduğunu bulmuşlardır. Pausen ve Kealy bu yüksek kararlılığı, “siklopentadienil halkalarının eksi yük alarak aromatik hale geçme yatkınlıkları, rezonans hali II ve diğer ara formların oluşmasını mümkün kılmaktadır” şeklinde açıklamışlardır (Şekil 1.2).

Hemen hemen aynı zamanda Samuel A. Miller ve yardımcıları John A. Tebboth ve John F. Tremaine rastlantı sonucu ferrosen bileşiğini sentezlediler. Yaptıkları çalışmanın amacı, Haber yönteminden esinlenerek doymuş ve doymamış yağ asitlerinin azot ile katalizör eşliğinde reaksiyona sokup amin bileşiklerini sentezlemektir. Atmosferik basınç altında 300 °C'de siklopentadienil ve N₂ molekülünü reaksiyona soktuklarında onlar da Fe(C₅H₅)₂ bileşiğini elde ettiler. Yaptıkları incelemelerde sentez ürününün Pausen ve Kealy gibi 173 °C'de bozunmadan eridiğini ve kolayca süblimleştiğini bulmuşlardır. Yapıyla ilgili R-Fe-R şeklinde Fe-C_σ bağları içerdiği sonucuna varmışlardır (Werner, 2012).

Wilkinson ve arkadaşları tarafından yapılan X-ışınları kırınımı deneyleri ile ferrosen yapısı daha sonra aydınlatılmıştır (Wilkinson vd., 1952). Bileşiğin reaktivitesinin benzene benzemesinden dolayı ferrosen olarak adlandırılmış ve Amerika'lı bilimadamları tarafından sandviç (Sandwich) ve Alman bilimadamları tarafından çift koni yapısı (Doppelkegelstruktur) olarak sınıflandırılmıştır. Ferrosenin sentezi ve yapısının aydınlatılması organometalik kimyanın gelişmesine çok büyük katkılar sağlamıştır (Pauson, 1955). Ferrosen birimi içeren organometalik bileşiklere bir örnek Şekil 1.3'de verilmiştir (Siegert vd., 2013).

1928 yılında Sir Alexander Fleming Penisilin'i bulmuş ve buluşu milyonlarca insanın hayatını kurtarmıştır. Penisilindeki aromatik halkaların yerlerinin ferrosen ile değiştirilmesinin sonucunda aktivitenin arttığı gözlenmiş, dolayısıyla organometalik bileşiklere olan ilgi tıp alanında da artmış (Chohan ve Praveen, 2001) ve günümüzde antibiyotiklerden, anti-viraller ve hatta kemoterapik ajanlara kadar geniş bir yelpazede uygulama alanı bulmaktadırlar. Ayrıca, günümüzde düzenlenebilir elektrokimyasal

özellikler içeren bileşiklere artan bir ilgi duyulmaktadır. Bu tür yapılar için akla gelen redoks aktif türlerin başında, ferrosen ve türevleri gelmektedir. (Atkinson ve Long, 2008).



Şekil 1.3. Ferrosenilmetil-N-allilkarbammat bileşiğinin yapısı.

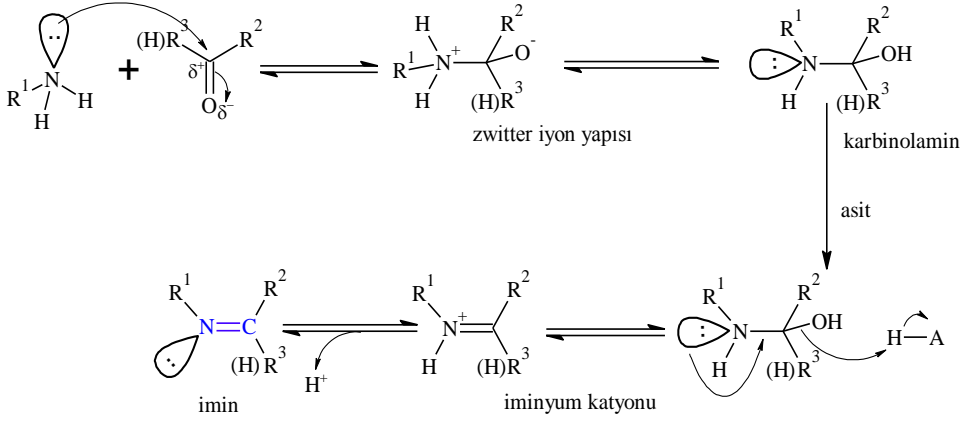
1.2. Schiff Bazları

1864 yılında İtalya Pisa Üniversitesinde Alman kimyager Hugo Schiff, anilinin asetaldehit, valeraldehit, benzaldehit ve sinnemaldehit ile reaksiyonlarını çalışmış ve imin olarak adlandırdığı bileşik sınıfını bulmuştur. Bu çalışmasını “Yeni Bir Seri Organik Bazlar (Mittheilungen aus dem Universitätslaboratorium in Pisa: Eine neue Reihe organischer Basen)” adı ile yayınlamıştır (Hugo, 1864; Thomas 2008).

Schiff bazları günümüzde hâlâ devam eden büyük bir ilgiyle sentezlenmekte ve antimikrobiyal (da Silva vd., 2011), antimalaryal (Rathelot vd., 1995), antiviral (Wang vd., 1990), antifungal (Sundriyal vd., 2006), antibakteriyel (Domb vd., 1996) ve antikanser (Dhahagani vd., 2014) aktiviteleri incelenmektedir. Schiff bazları iyi birer azot donörü olduklarından geçiş metal kompleksleri de bir hayli çalışılmıştır. Schiff bazları o- pozisyonunda yer değiştirebilen hidrojen atomu bulunduran O ve S gibi atomlar ile kararlı halkalar oluşturarak kolaylıkla metal kompleksleri vermekteler. Bilinen bu koordinasyon yatkınlığı dolayısıyla, çok sayıda o-hidroksi ve o-tiyofenolat geçiş metal kompleksleri sentezlenmiştir (Brooker, 2001; Smith vd., 2003; Radecka-Paryzek vd., 2005). Aldehit olarak salisil aldehitin seçilmesi durumunda Salen tipi Schiff bazları elde edilir ve kompleksleşme koordine kovalent bağın yanı sıra kovalent bağlanma da içerir (Atwood ve Harvey, 2001).

1.2.1. Schiff Bazlarının Sentezi

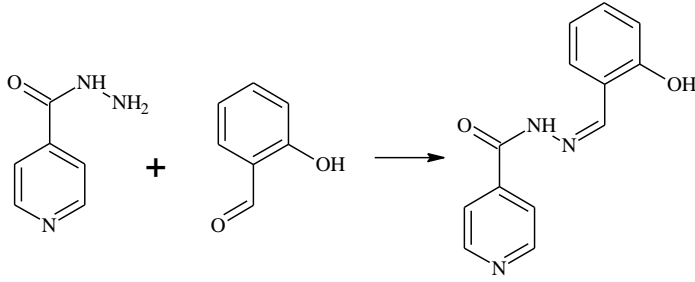
Schiff bazları, primer aminlerin aldehit veya ketonlarla kondenzasyon (nükleofilik katılma ve ayrılma) reaksiyonu ile oluşan karbon-azot çift bağıyla (HC=N) tanımlanırlar, Şekil 1.4.



Şekil 1.4. Schiff bazı sentez mekanizması.

Aldehitler primer aminlerle oda sıcaklığında Schiff bazı oluşumu reaksiyonu veririrken, aynı şartlar altında ketonlardan Schiff bazı elde etmek daha zordur, kullanılan ketonun aromatik olması reaksiyonun verimini oldukça düşürmektedir.

Asit hidrazitlerinin (R-CO-NH-NH₂) türevleri olan hidrazonlar (R-CO-NH-N=CH-R') ve bunların metal kompleksleri dikkat çekici biyolojik özellikler sergilemektedirler. Hidrazit bileşikleri, enzim inhibisyonu etkileri dolayısıyla ticari kullanım alanına sahiptirler (Abou-Melha, 2008), örneğin izonikotinic asit hidrazon (INH) bileşiği tüberküloz hastalığının tedavisinde kullanılan bir etken maddedir (Arai vd., 2004). Pridin aldehitlerin INH ile kondenzasyonu sonucunda elde edilen hidrazonların daha yüksek biyolojik aktiviteye sahip oldukları belirlenmiştir (Abou-Melha, 2008). Şekil 1.5'de izonikotinic asit hidrazon ve salisil aldehit moleküllerinin kondenzasyonu ilse oluşan izonikotinic asit (2-hidroksibenziliden) hidrazit bileşiğinin sentez reaksiyonu verilmiştir.

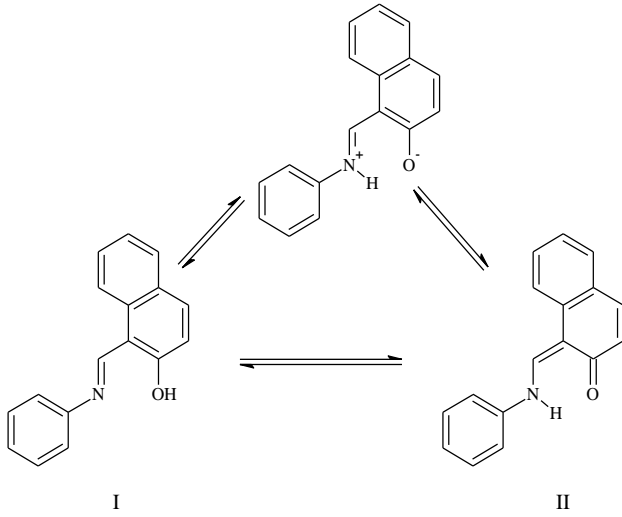


Şekil 1.5. INH bileşiğinin salisilaldehit ile kondenzasyon reaksiyonu.

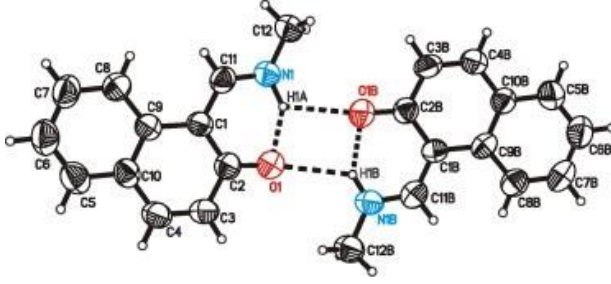
1.2.2. Schiff Bazlarında Taotomeri

Schiff bazları için tautomerik denge azot atomundaki hidrojenin oksijene transferi şeklinde olmaktadır (Şekil 1.6). Schiff bazları için katı (Şekil 1.7) ve çözelti fazında enol-keto tautomerik yapılarının bulunduğu çok sayıda çalışma bulunmaktadır (Ozek vd., 2004; Dziembowska vd., 2009).

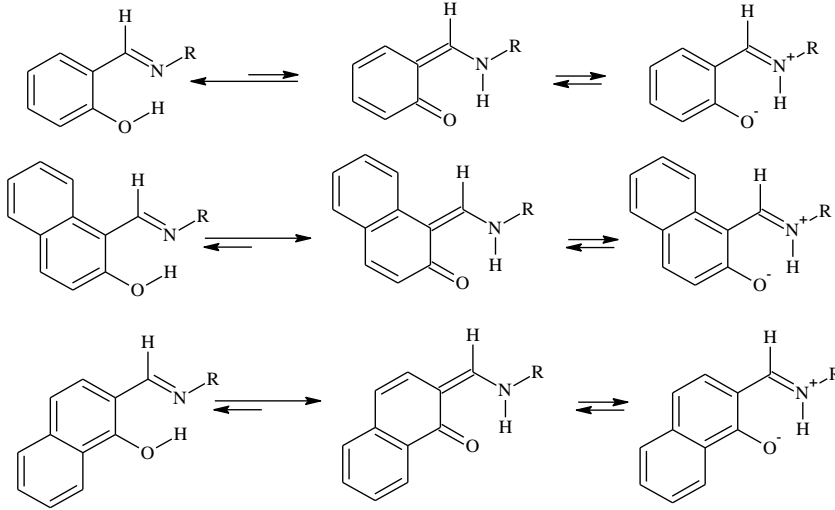
Bir genelleme yapılacak olursa 2-hidroksinaftaldehit Schiff bazları keto tautomerini tercih ederken (Şekil 1.7) salisilaldehit Schiff bazları enol formunu tercih etmektedirler (Şekil 1.8) (Costamagna vd., 1992; Salman ve Kamounah, 2003; Venkatachalam vd., 2010).



Şekil 1.6. Schiff bazları için enol (I) ve keto (II) tautomerik dengeleri.

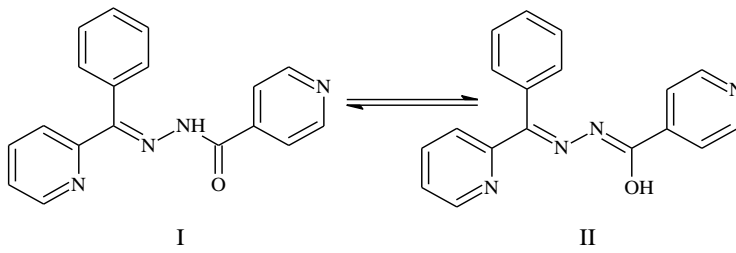


Şekil 1.7. Keto tautomerisi gözlenen 1-metilaminometilen-2-naftalenon yapısı.



Şekil 1.8. o-hidroksi imin bileşiklerinde tercih edilen tautomerik dengeler.

Hidrazit bileşikleri C=O ve NH grupları üzerinden proton transferi ile keto-enol tautomerik dengesi göstermektedirler (Şekil 1.9).

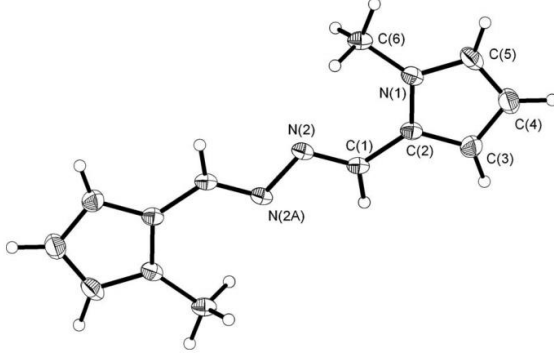


Şekil 1.9. Hidrazit türevleri için önerilen keto (I) ve enol (II) tautomerik dengesi.

1.2.3. Azinler

Azin bileşikleri, N—N köprülü diimin bileşikleri olarak tanımlanırlar ve başlıca antibakteriyal, antifungal (Chohan vd., 2006), antitümör (Khodair ve Bertrand, 1998), biyolojik özellikler göstermelerinin yanısıra; sıvı kristaller (Centore ve Garzillo, 1997) ve lineer olmayan optik özellikler (Muthuraman vd., 2001) gösteren materyallerin tasarımı alanlarında artan bir ilgi ile incelenmektedirler, Şekil 1.10 (Wu vd., 2006).

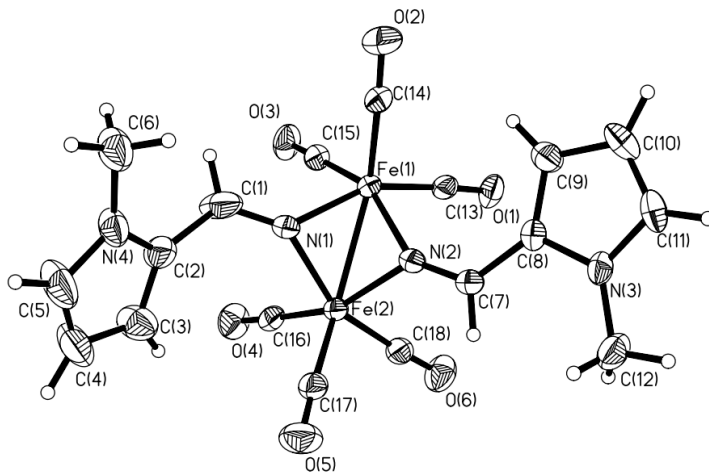
Farklı fonksiyonel gruplar içeren karışık azin bileşiklerinin sentezi biyolojik aktivitenin geliştirilmesi açısından önemlidir (Kolb vd., 1989).



Şekil 1.10. Wu ve arkadaşları tarafından sentezlenen azin bileşiği.

Azin bileşikleri koordinasyon kimyasında N—N tek bağı etrafında dönmeden kaynaklı farklı bağlanma modları sergilemeleri dolayısıyla koordinasyon kimyasında sıklıkla ligant olarak kullanılmaktadırlar (Viñuelas-Zahinos vd., 2009; Grzegorzec vd., 2010).

Azin bileşikleri N atomu üzerindeki ortaklanmamış elektron çiftinin yanı sıra C=N grubunun π -elektron sistemini de kompleksleştirmede kullanabildiklerinden N—N bağı koparak yeni bağlar oluşabilir (Şekil 1.11) ancak bu tür bir dönüşüm için literatüre kayıtlı örnekler sınırlıdır (Wu vd., 2006).



Şekil 1.11. Azin bileşiklerinde N—N bağının kompleksleşme ile ayrılması.

1.2.4. N,O Donör Ligantların Bakır Kompleksleri

Bakır, insanoğlu tarafından bulunan ve işlenen metallerin başında gelir ve insanlığın gelişimine büyük katkı sağlamıştır. MÖ. 8000’li yıllarda süs eşyalarının yapımında kullanılan bakır, MÖ. 5500 yıllarında ev ve av aletlerinin yapımında kullanılmıştır. MÖ. 3000 yıllarına gelindiğinde, bakır ve çinko alaşımı olan pirinç elde edilmiş, alaşımın sertliğinden yararlanan insanoğlu yeni araç-gereçleri tasarlamış ve üretim kabiliyetlerini günümüze kadar ulaşabilen sanat eserleri ile aktarmıştır. Dünya ve Türkiye bakır rezervlerinin dağılımı Tablo 1.1 ve Tablo 1.2’de verilmiştir (URL-1).

Tablo 1.1. Dünya bakır rezervinin ülkelere göre dağılımı.

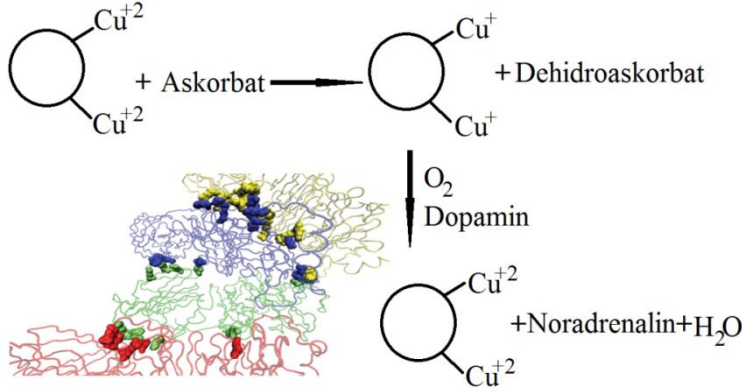
Ülke	Rezerv oranı (%)
ABD	25
Şili	20
Zimbabve	15
Rusya	10
Kongo	10
Türkiye	0,7

Tablo 1.2. Ülkemizde bakır rezervinin dağılımı.

Mevkii	Cevher rezervi (ton)		Metalik bakır rezervi (ton)	
	Görünür	Muhtemel	Görünür	Muhtemel
Artvin-Murgul-Anayatak	66.000.000	-	495.000	-
Artvin-Murgul-Çakmakkaya	21.100.000	-	491.800	-
Rize-Çayeli	21.100.000	11.890.000	670.890	386.425
Giresun-Lahanos	2.312.000	-	83.000	-
Kastamonu-Küre	1.806.000	-	65.016	-
Trabzon-Kutlular	1.200.000	-	21.600	-
Balıkesir-Dursunbey	305.000	-	4.880	-

Bakır merkezi içeren metaloproteinler canlılar için hayati öneme sahip elektron taşınımı, oksidasyon ve dioksijen taşınması gibi pek çok reaksiyonu katalizlemektedirler. Bu tür enzimlere örnek olarak dopamin beta monoksijenaz enzimi

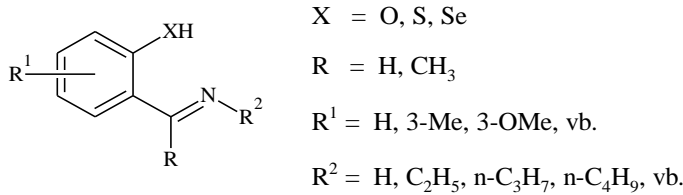
verilebilir (Şekil 1.12). Enzim vücuttaki dopamin seviyesini düzenler ve eksikliği durumu alzheimer ve şizofreni hastalıkları ile yakından ilgilidir.



Şekil 1.12. Dopamin beta monoksijenaz enzimi aktivite mekanizması.

Bakır elementinin biyolojik sistemlerdeki rolünden ötürü, son yıllarda Schiff bazı Cu(II) kompleksleri biyoinorganik kimya alanında artan bir ilgi ile incelenmektedir (Sundaravel vd., 2009). Stereoid içermeyen ağrı kesici/ateş düşürücü ilaçların bakır komplekslerinin serbest hallerine göre daha aktif oldukları bulunmuştur. Dahası bu ilaçların bakır kompleksleri, içerisinde bakır atomu içeren Cu,Zn-süperoksit dismutaz enzimi (SOD)'e model olarak kullanılmaktadır (Abuhijleh ve Khalaf, 2010).

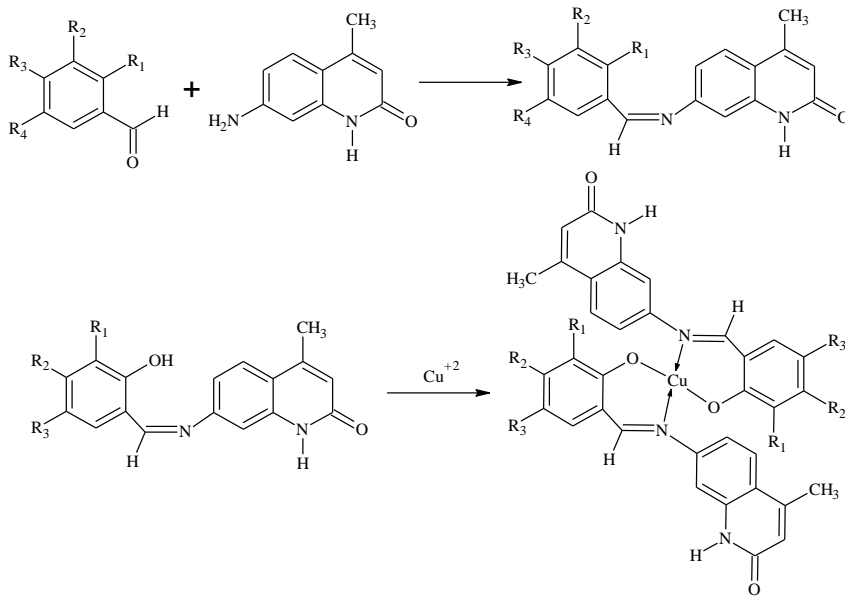
NO donör seti içeren Schiff bazları genellikle, substitüe salisilaldehitler ya da o-hidroksi-asetofenonların monoaminler ile 1:1 oranında kondenzasyonları ile hazırlanırlar. Kompleksleşme ile hidroksil grubu deprotone olur. Aromatik halkadaki substitüentler ya da azometin grubuna bağlı gruplar değiştirilerek pek çok salen tipi Schiff bazı ligandı ve bunların metal kompleksleri sentezlenmiştir (Şekil 1.13) (McCleverty ve Meyer, 2003).



Şekil 1.13. McCleverty ve Meyer tarafından sentezlenen salen tipi Schiff bazları.

Ferrosen içeren Schiff bazı ligantları için 90'lı yıllardan itibaren büyük bir ilgi oluşmuş ve bu alanda ligantların sentezine önem verilmeye başlanmıştır (McCleverty ve Meyer, 2003).

Creaven ve arkadaşları tarafından yapılan bir çalışmada bir seri Schiff bazı Cu(II) kompleksinin (Şekil 1.14 ve Tablo 1.3) karaciğer kanseri hücreleri üzerine etkileri incelenmiş ve komplekslerin ligantları ile kıyaslandığında yüksek ve ticari anti kanser ajan olan cisplatin bileşiğine yakın antikanser aktivite gösterdiği bulunmuştur (Creaven vd., 2010).



Şekil 1.14. Antikanser aktivite gösteren imin ligantları ve Cu(II) kompleksleri.

Tablo 1.3. Creaven ve ekibi tarafından antikanser aktiviteleri incelenen bileşikler.

Bileşik	R ₁	R ₂	R ₃	R ₄
(7E)-7-(2,4-dihydroxybenzylideneamino)-4-methylquinolin-2(1H)-one (2)	OH	H	OH	H
(7E)-7-(2-hydroxybenzylideneamino)-4-methylquinolin-2(1H)-one (3)	H	H	H	H
(7E)-7-(2,3-dihydroxybenzylideneamino)-4-methylquinolin-2(1H)-one (4)	OH	OH	H	H
(7E)-7-(3-ethoxy-2-hydroxybenzylideneamino)-4-methylquinolin-2(1H)-one (5)	OH	OC ₂ H ₅	H	H
(7E)-7-(2-hydroxy-3-methoxybenzylideneamino)-4-methylquinolin-2(1H)-one (6)	OH	OCH ₃	H	H
(7E)-7-(2-hydroxy-4-methoxybenzylideneamino)-4-methylquinolin-2(1H)-one (7)	OH	H	OCH ₃	H
(7E)-7-(3,5-di-tert-butyl-2-hydroxybenzylideneamino)-4-methylquinolin-2(1H)-one (8)	OH	<i>t</i> Bu	H	<i>t</i> Bu

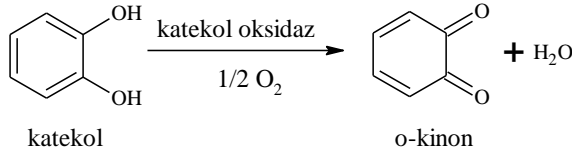
Creaven ve ekibi tarafından yapılan *in vitro* antikanser aktivite çalışmaları sonuçları Tablo 1.4’de verilmiştir.

Tablo 1.4. Creaven ve ekibi tarafından yapılan antikanser aktivite sonuçları.

Ligand	IC ₅₀ (μM)	Kompleks	IC ₅₀ (μM)
1	>1000	–	–
2	39,67 ± 5,24	2a	47,00 ± 9,54
3	411,66 ± 7,26	3a	74,83 ± 8,91
4	>1000	4a	129 ± 16,26
5	398,33 ± 33,21	5a	17,90 ± 3,75
6	175,67 ± 12,20	6a	105,33 ± 25,41
7	521,67 ± 41,26	7a	53,17 ± 1,59
8	44,33 ± 4,70	8a	39,67 ± 10,18
Cisplatin	15,00 ± 2,65	–	–

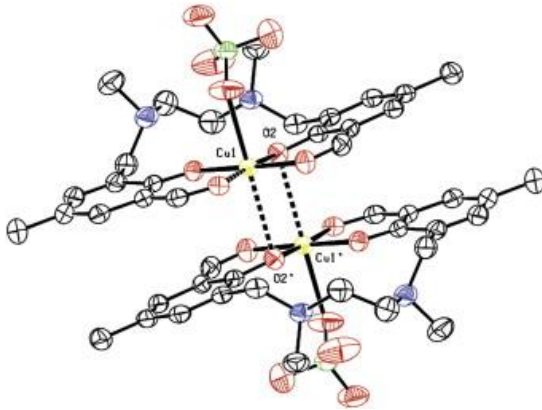
Bakır elementi, hem biyolojik oksijen kimyasında hem de organik yapıların ılıman koşullarda moleküler oksijen ile oksidasyonunda endüstriyel öneme sahiptir. Bu alanda bakır komplekslerinin 40 yılı aşkın süredir kullanılmaktadır. Bakır komplekslerinin moleküler oksijen substratı kullanarak katalizledikleri reaksiyonlara örnek olarak

katekolaz aktivitesi verilebilir (Camargo vd., 2013). Bu reaksiyonlarda bakır kompleksleri katekol oksidaz enziminin benzeri bir aktivite göstermektedirler (Şekil 1.15).



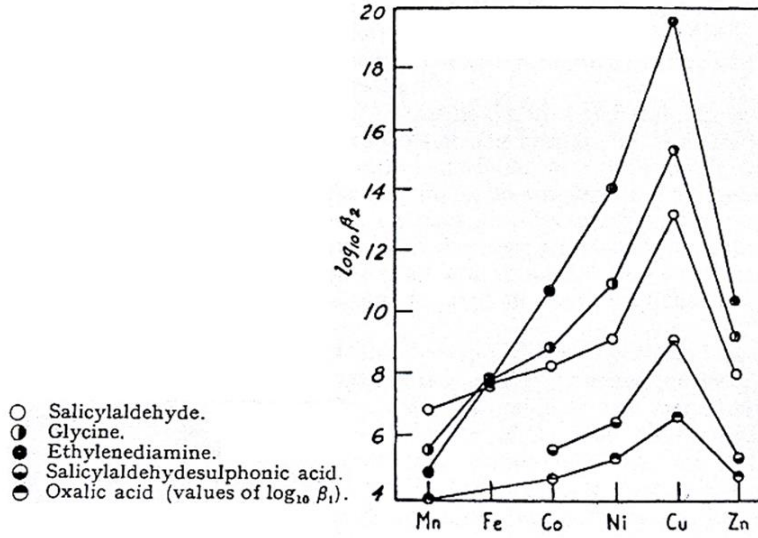
Şekil 1.15. Katekol oksidaz enzimi ile katekolün o-kinona dönüşüm reaksiyonu.

Camargo ve arkadaşları (Camargo vd., 2013) tarafından yapılan bir çalışmada salen tipi N,N-[bis-(2-hidroksi-3-formil-5-metilbenzil)(dimetil)]-etilendiamin] ligandı içeren dimerik bakır kompleksinin yüksek katekolaz aktivitesine sahip olduğu bulunmuştur (Şekil 1.16).



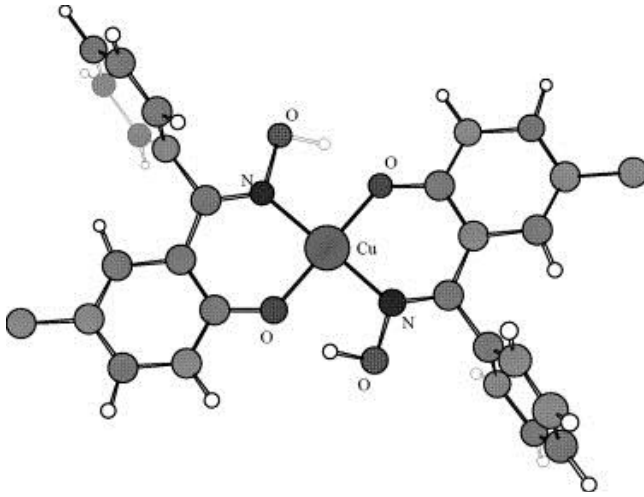
Şekil 1.16. Camargo ve arkadaşları tarafından sentezlenen Cu(II) kompleksi.

Bakır(II) komplekslerinin ilgi çekici özelliklerinden biri de yüksek kararlılığa sahip olmalarıdır. Bakır(II) iyonunun çift dişli iyonların oluşturdukları birinci sıra geçiş metalleri komplekslerinin kararlılıkları incelenmiş ve kararlılık sıralamasının $Mn < Fe < Co < Ni < Cu > Zn$ şeklinde olduğu, ligant sayısı ve ligant türünden bağımsız olduğu bulunmuştur. Bu kararlılık sıralaması +2 yüklü metal katyonları için Irving-William serisi olarak bilinmektedir, Şekil 1.17 (Irving ve Williams, 1953).



Şekil 1.17. Bazı çift dişli ligantlar için Irving-William eğrisi.

Ligand çevresine bağlı olarak dört koordinasyonlu bakır(II) merkezleri karedüzlem, ya da bozunmuş karedüzlem geometride bileşikler vermektedir. Salen tipi Cu(II) kompleksleri için N ve O donörlü ligantlar ile metal merkez trans geometri oluşturacak şekilde koordinasyona katılmaktadır, Şekil 1.18 (Sundaravel vd., 2009).



Şekil 1.18. $[Cu(5-Me-HsalPh)_2]$ yapısı.

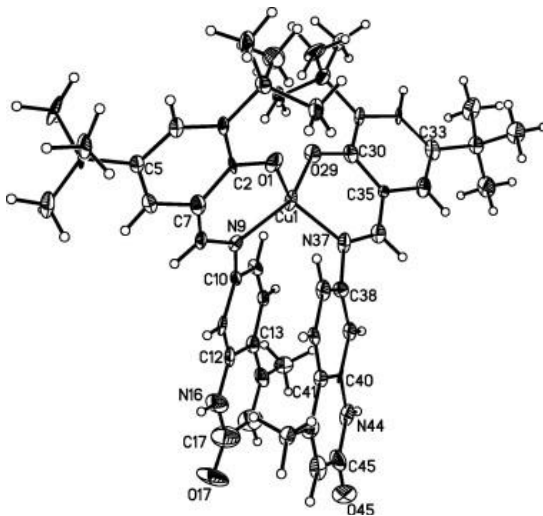
Tablo 1.5. Fenolik oksimlerin bakır(II) komplekslerinin seçilmiş bağ mesafeleri.

Kompleks	Cu-O (Å)	Cu-N (Å)	ŞU N···O (Å)	O-O (Å)	Kavite (Å)
[Cu(HsalH) ₂]	1,920	1,940	2,760	2,580	1,930
[Cu(5-Cl-HsalH) ₂]	1,908	1,957	2,775	2,630	1,932
[Cu(HsalMe) ₂]	1,884	1,958	2,744	2,597	1,920
	1,877	1,968	2,726	2,543	
[Cu(HsalEt) ₂]	1,822	1,949	2,741	2,580	1,915
[Cu(3-CH(OMe) ₂ -5-Me- HsalH) ₂]	1,965	1,946	2,738	2,652	1,905
[Cu(5-Me-HsalH) ₂]	1,914	1,933	2,760	2,59	1,924
[Cu(3- ^t Bu-5-Me-HsalPh) ₂]	1,913	1,934	2,750	2,640	1,924
[Cu(5-Me-HsalPh) ₂]	1,873	1,935	2,740	2,55	1,904
Ortalama	1,839	1,947	2,748	2,60	1,919

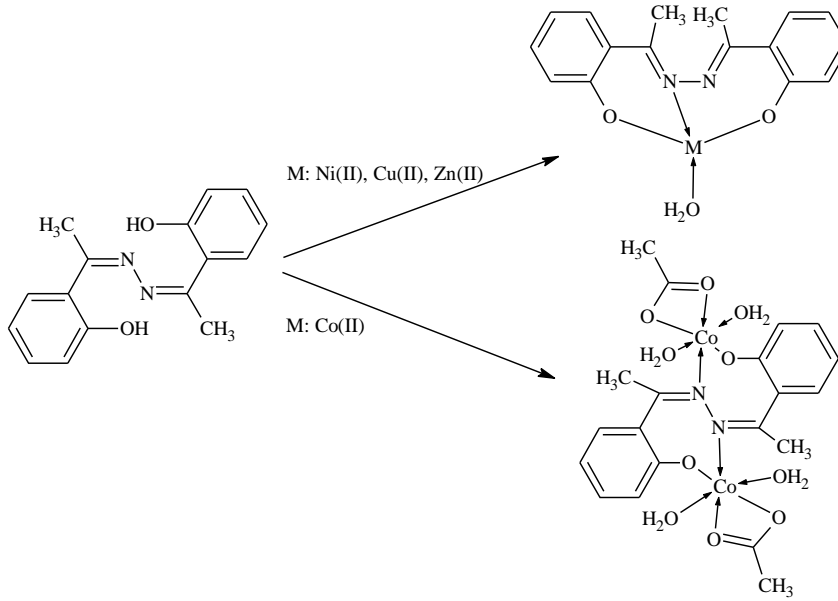
ŞU: Şelat uzaklığı; Kavite: Sentroid merkezine atomların ortalama uzaklıkları

Farklı türevlerdeki Schiff bazı bakır komplekslerinin yapıları detaylı olarak incelenmiştir. Smith ve arkadaşları tarafından yapılan bir çalışmada, N₂O₂⁻² donör birimi tarafından oluşturulan kavite X-ışınları kırınımı tekniğini kullanılarak elde edilen veriler ile incelenmiştir (Şekil 1.18). Koordinasyonu açıklamak için kullanılan bazı bağ uzunlukları ve N···O atomları arasındaki şelat değeri Tablo 1.5’de verilmiştir.

Salen tipi Schiff bazı bileşikleri Şekil 1.19’da görüldüğü gibi ligantların birbirlerine cis yönlendikleri kompleksler vermektedirler (Creaven vd., 2010).

**Şekil 1.19.** Ligantların cis yönlendikleri salen tipi Schiff bazı Cu(II) kompleksi.

Azin bileşiklerinde kompleksleşme, imin grubu üzerindeki ortaklaşmamış elektron çiftinin (bazı özel durumlarda π -elektronlarının kullanımıyla) metal iyonuna sunulması ile gerçekleşmektedir. Ayrıca imin grubuna göre o-pozisyonunda bulunan hidroksil grupları deprotonasyon ile metal merkeze koordine olabilirler, Şekil 1.20 (El-Sayed vd., 2002).



Şekil 1.20. o-hidroksi azin bileşiklerinin geçiş metal kompleksleri.

1.3. Ferrosen ve Azin Grupları İçeren Bileşiklerin Genel Özellikleri

1.3.1. Spektral Özellikleri

Ferrosen, azin ve hidrazit türevi bileşikler ve bunların metal komplekslerinin yapılarının aydınlatılmasında, genel spektral özellikleri literatürde kayıtlıdır. Yapıya bağlı grupların değişmesi sonucunda spektral özelliklerde de değişiklik olacağı aşikârdır. Ancak genel eğilimi ortaya koymak açısından bahsedilen fonksiyonel grupların literatüre kayıtlı spektral ve elektrokimyasal verileri özetlenmiştir.

1.3.1.1. UV/Vis. Spektrumları ve Manyetik Özellikler

Moleküle yayılmış konjugasyon düşük enerji seviyelerinde yüksek absorpsiyon bantları oluşumunu sağlamakta ve bu özellik, moleküllerin boya ve pigment olarak kullanılmaları mümkün kılmaktadır. Deneysel çalışmalar ile birlikte teorik incelemeler ile olası moleküler orbitaller arası geçişler belirlenebilmektedir (Wang vd., 2005; Dabbagh vd., 2008).

Genel olarak azin zincirine ait 350 nm dolayındaki pikler $n-\pi^*$ geçişlerine ve ferrosen birimi için 430-450 nm dolaylarındaki yayvan pikler Fe atomuna ait d-d geçişlerine karşılık gelmektedir (Mochida vd., 2006).

Her çözücü UV ışınını belirli bir dalga boyundan itibaren keser ve bu değer in altında bileşin UV/Vis. analizi yapılamaz. Kloroform çözücüsü için UV kesme 245 nm iken DMF çözücüsü için 268 nm ve etanol çözücüsü için 210 nm dalga boyundadır.

Cu(II) iyonu d^9 yapısında bulunduğundan bir adet eşleşmemiş elektrona sahiptir ve karşılık gelen Bohr Magnetonu cinsinden manyetik moment (μ) değeri 1,73'dür. Bu değer orbital katkısı, ferromanyetik/antiferromanyetik ve spin etkileşimleri sonucunda yapıya bağlı olarak sapma gösterir. Manyetik duyarlılık ölçümleri yapılarak Cu(II) kompleksleri için olası geometri belirlenebilir. Salen tipi Schiff bazı ligantları ile oluşturulan kompleksler için manyetik moment ve karşılık gelen geometri Tablo 1.6'da özetlenmiştir.

Tablo 1.6. Cu(II) komplekslerinde μ değerleri ve karşılık gelen geometri.

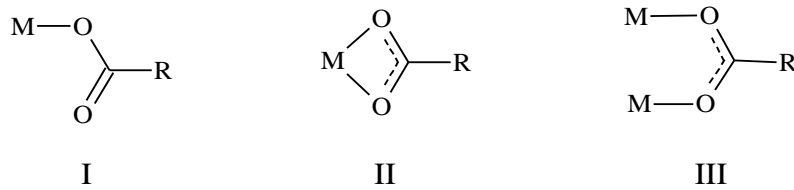
μ (B.M.)	Koordinasyon Sayısı	Geometri	Referans
1,15-1,69	4	Karedüzlem	(Nursabah ve Gazi, 2005)
1,25	4	Bozunmuş tetrahedral	(Sallam vd., 2002)
1,82-1,90	4	Tetrahedral	(Tas vd., 2008)
2,3	6	Bozunmuş oktahedral	(Sallam vd., 2002)
2,7	6	Bozunmuş oktahedral	(Sallam vd., 2002)

1.3.1.2. IR Spektrumları

Azin türevi bileşiklerin IR spektrumunda en dikkat çekici titreşim modu, azin zincirine (-HC=N-N=CH-) ait yaklaşık 1600 cm^{-1} bölgesindeki asimetric ve simetric gerilme modudur (Karmakar vd., 2007). Kompleksleşme eğer tek bir imin grubu üzerinden gerçekleşiyorsa azin zincir gerilmeleri metale koordine olan imin gerilmeleri ve metale koordine olmayan imin gerilmeleri olmak üzere iki set halinde çıkmaktadır (Singh vd., 2005). Pridin grubu içeren yapılarda pridin halka gerilmeleri $\sim 1032\text{ cm}^{-1}$ 'de görülmektedir (Singh vd., 2004). NH_2 grubuna ait düzlem içi eğilme modları (δ) 1628 ve 1405 cm^{-1} 'de, gerilme modları $\nu(\phi-\text{NH}_2)$ 1110 cm^{-1} 'de, düzlem dışı eğilme modları (γ) $722-775$, $607-628$ ve $527-530\text{ cm}^{-1}$ ve dönme modları (ρ) $300-403\text{ cm}^{-1}$ 'de seviyesinde gözlenmektedir (Bryndal vd., 2014). Hidrazit bileşiklerinin IR analizleri

yapılırken yapı keto, hidrazit bölümleri olmak üzere iki set halinde incelenebilir. Keton, aldehit ve amitler genel olarak 1750-1650 cm^{-1} seviyesinde IR pikleri vermektedirler. Konjugasyon, halka boyutu, hidrojen bağları, sterik ve elektronik faktörler bu bantların yerlerinin değişmesine sebep olmaktadır. Komşu azot atomunun ortaklaşmamış elektronlarını konjugasyonla karbonil grubuna kaydırması sonucunda grubun ikili bağ kuvveti düşmekte ve daha düşük dalgasayısına kayma gerçekleşmektedir. Karbonil grubuna ait düzlem içi eğilme modu yaklaşık 685 cm^{-1} 'de ve düzlem dışı eğilme ise 415 cm^{-1} bölgesinde gözlenmektedir. Hidrazit grubu gerilmeleri ise; 3300-3220 cm^{-1} seviyelerinde asimetrik ve simetrik $-\text{NH}_2$ gerilmeleri ve 1600 cm^{-1} seviyelerinde deformasyon pikleri olarak gözlenir (Arjunan vd., 2011). Ayrıca nitro gruplarına ait karakteristik modları, ν_{as} 1529 ve 1467 cm^{-1} , ν_{s} 1329 cm^{-1} , δ 864 cm^{-1} , τ 800 cm^{-1} , ω 781 cm^{-1} ve ρ 591 cm^{-1} bölgesinde görülmektedir (Bryndal vd., 2014). Hidroksil grupları hidrojen bağlarına son derece hassastırlar. Hidrojen bağı yapmamış serbest hidroksil grubu 3550-3700 cm^{-1} seviyesinde kuvvetli absorpsiyon yapar. Molekül içi hidrojen bağı eğer altılı halka oluşturuyorsa bu gerilme 3200-3550 cm^{-1} seviyesine kayar (Dabbagh vd., 2008). Metal merkez ile koordinasyon sonucunda, elektron yoğunluğundaki azalma sebebiyle bu piklerde düşük dalga sayısına kayma gözlenmektedir (Singh vd., 2004; Karmakar vd., 2007).

Karboksilik asit metal kompleksleri hakkında çok detaylı IR incelemeleri yapılmıştır. Genel olarak karboksilat iyonu metale Şekil 1.21'de verilen modlardan biri ile koordine olur ve koordinasyon modu $\Delta [\nu_{\text{asim}}(\text{CO}_2^-) - \nu_{\text{sim}}(\text{CO}_2^-)]$ ile önerilebilir:



Şekil 1.21. Karboksilat grubu için olası koordinasyon modları.

X-ışınları yapıları bilinen çok sayıda karboksilat kompleksinin IR spektrumları incelenmiş ve aşağıda verilen sonuçlar elde edilmiştir:

1. Tek dişli kompleks (yapı I) iyonik komplekslerinkinden daha büyük Δ değerine sahiptir.

2. İki dişli (şelat) kompleksler (yapı II), iyonik komplekslerden çok daha düşük Δ değerine sahiptir.
3. Köprü komplekslerinde (yapı III) Δ değeri, iki dişli komplekslerin değerlerinden büyük ve iyonik komplekslerin değerlerine yakındır.

Kompleks yapılarının aydınlatılmasında IR bantlarından yararlanılmaktadır, IR spektrumunda gözlenen COO^- bantları ve bu bantların Δ değerlerine göre Tablo 1.7’de gösterilen yapı analizleri yapılabilir (Nakamoto, 2009, s.64).

Tablo 1.7. Bazı karboksilat komplekslerinde gözlenen karboksil gerilme frekansları.

Bileşik	$\nu_{\text{asim}}(\text{COO})$	$\nu_{\text{sim}}(\text{COO})$	Δ	Yapı
CH_3COO^-	1578	1414	164	İyonik
$\text{Rh}(\text{OAc})(\text{CO})(\text{PPh}_3)_2$	1604	1376	228	Tek dişli
$\text{Ru}(\text{OAc})(\text{CO})_2(\text{PPh}_3)$	1613	1315	198	Tek dişli
$\text{Si}(\text{OAc})_4$	1745	1290	455	Tek dişli
$\text{RuCl}(\text{OAc})(\text{CO})(\text{PPh}_3)_2$	1507	1465	42	Çift dişli
$\text{RuH}(\text{OAc})(\text{PPh}_3)_2$	1526	1449	77	Çift dişli
$\text{Rh}_2(\text{OAc})_2(\text{CO})_3(\text{PPh}_3)$	1580	1440	140	Köprü
$[\text{Cr}_3\text{O}(\text{OAc})_6(\text{H}_2\text{O}_3)]^+$	1621	1432	189	Köprü
$[\text{Mn}_2\text{O}_2(\text{OAc})]^{+2}$	1548	1387	171	Köprü

1.3.1.3. NMR Spektrumları

Hidrojen bağı yapmayan fenolik bileşiklerde $-\text{OH}$ protonları normalde 10 ppm’in altında rezonansa gelirler. Dolayısıyla, fenolik proton sinyallerindeki yüksek frekansa kaymalar ($\delta=15,40$ ppm gibi), molekül içi hidrojen bağlarına atfedilebilir (Venkatachalam vd., 2010).

Ferrosen biriminin ^1H NMR spektrumu yüksek çözünürlük sağlayan NMR cihazlarında incelenecek olursa; süstitüe olmayan siklopentadienil halkası δ 4,07 ppm’de (s., 5H), süstitüe halka 4,40 ppm’de (t., 2H, $j=1,8$ Hz) ve 4,68 ppm’de (t., 2H, $j=1,8$ Hz) (Mochida vd., 2006), geleneksel NMR cihazlarında incelenecek olursa süstitüe olmayan siklopentadienil halkası δ 4,25’de (s., 5H), 4,48’de (s, 2H) ve 4,80 (s, 2H) sinyallerini vermektedir (Kovac vd., 2004).

Hidrazit bileşiklerinin ¹H NMR spektrumlarında NH proton sinyalleri 11 ppm civarında gözlenir ve iminolizasyon sonucunda bu pik yaklaşık 12 ppm değerinde HO–C=N grubuna karşılık gelen proton sinyalleri vermektedir (Singh ve Kumar, 2006; Tamboura vd., 2012). NMR spektroskopisi tekniği ile pik integrasyonları kullanılarak tautomerik oran belirlenebilir. Enol ve keto formları oranı denge sabitine eşit olduğundan Formül 1.1 yazılabilir.

$$K_e = \frac{\% enol}{\% keto} \quad (1.1)$$

Denge sabiti çözücüye ve sıcaklığa bağlıdır. Çözücünün denge sabitine etkisi dielektrik sabitinin tautomerlerin polariteleri ile ilişkisine bağlıdır. Ancak denge sabitinin sıcaklığa bağlı kısmı dengedeki entalpi ve entropi değişimleri (sırasıyla ΔH ve ΔS) ile ilişkilidir. 1/T'ye karşılık lnK grafiği çizilecek olursa van't Hoff eğrisi elde edilir ve buradan ΔH ve ΔS belirlenebilir (Formül 1.2).

$$\ln K = -\frac{\Delta_r H^o}{RT} + \frac{\Delta_r S^o}{R} \quad (1.2)$$

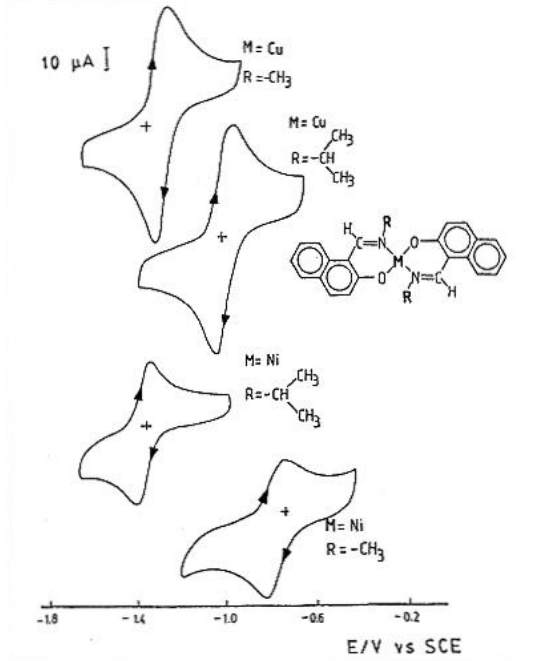
Burada R ideal gaz sabiti, Δ_rH^o standart entalpi ve Δ_rS^o standart entropi değişimini göstermektedir.

1.3.2. Elektrokimyasal Özellikleri

Literatüre kayıtlı çok sayıda ferrosen türevi bileşik bulunmakta ve bu bileşikler elektronik ve optik materyal olarak kullanılmaktadırlar. Ferrosen bileşiğinde, siklopentadienil ligandı nükleofilik organik reaktifler ile farklı fonksiyonel özellikler kazandırılabilir ve bu şekilde Fe(II)Cp₂ fragmentinin elektrokimyasal özellikleri istenilen yönde düzenlenebilir. Ferrosen bileşiklerinde nötral Fe(II) ve katyonik Fe(III) hallerin redoks reaksiyonu hızlı ve tersinir elektron transferi ile gerçekleşir, bu durum ferrosen türevleri için en önemli özelliktir (Osakada vd., 2006).

Dört koordinasyonlu Schiff bazı Cu(II) kompleksleri için sadece Cu(I) iyonunun kararlılığı saptanabilmiştir. Yarıçapından dolayı Cu(III) iyonu sadece beş üyeli kaynaşık halkalar ile kararlı tutulabilmektedir. Bakır kompleksleri Schiff bazı ligandına süstitüe gruplara bağlı olarak farklı elektrokimyasal özellikler gösterirler. Şekil 1.22'de 2-

hidroksi-1-naftaldehitin metil ve izopropil amin türevi Schiff bazı metal komplekslerinin Cu(II)-Cu(I) dönüşümüne karşılık gelen yarı dalga potansiyellerinin değişimi görülmektedir. Şekil 1.22’de görüldüğü gibi izopropil grubu Cu(I) iyonunu metil grubuna göre daha kararlı kılmaktadır (Costamagna vd., 1992).

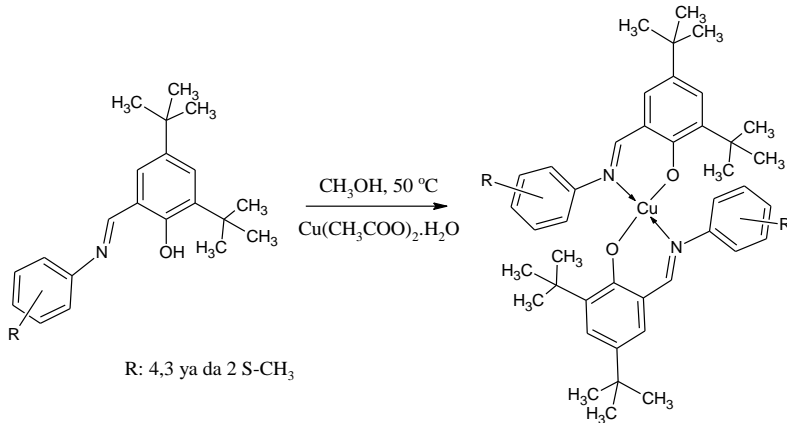


Şekil 1.22. Ligand yapısı ile bakır komplekslerinin redoks özelliklerin değişimi.

1.4. Literatür özeti

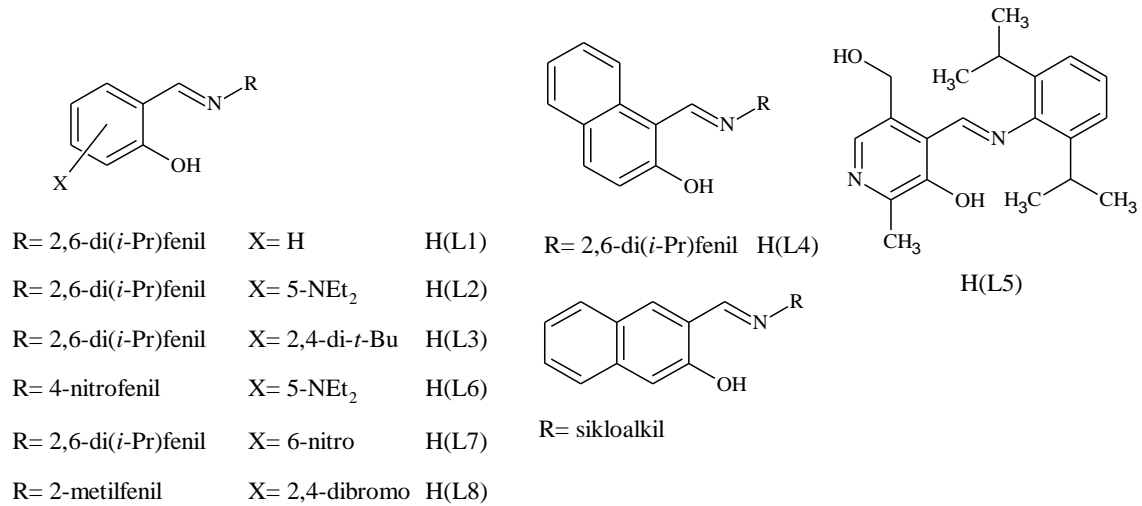
Salisilaldehit grubu içeren dissimetrik Schiff bazı Cu(II) kompleksleri spektroskopik, elektrokimyasal ve manyetik özellikleri bakımından incelenmiştir.

Taş ve arkadaşları (Tas vd., 2008) yaptıkları çalışmada 1:1 oranında 3,5-di-u-t-butil-2-hidroksibenzaldehit ve merkpto anilin türevlerinin mutlak etanol çözücüsündeki reaksiyonları ile karşılık gelen Schiff bazı ligantlarını sentezlemişlerdir. Reaksiyonda birkaç damla formik asit katalizör olarak kullanılmış ve reaksiyon karışımı 2 sa kaynatılmış. Balon içeriği soğutulmuş ve oluşan mikrokristalin katı süzülerek ayrılmıştır. Daha sonra 0,75 mmol Cu(CH₃COO)₂.H₂O’nun metanol çözeltisi 1,50 mmol karşılık gelen Schiff bazı ligandı ile N₂ atmosferi altında 3 sa kaynatılmış ve çözücü döner buharlaştırıcı ile uzaklaştırılmıştır. Yapılan spektroskopik ve manyetik duyarlılık çalışmaları sonucunda sentezlenen bileşiklerin (hafif) bozunmuş tetrahedral geometride oldukları bulunmuştur (Şekil 1.23).



Şekil 1.23. Tas ve arkadaşları tarafından sentezlenen Schiff bazı Cu(II) kompleksleri.

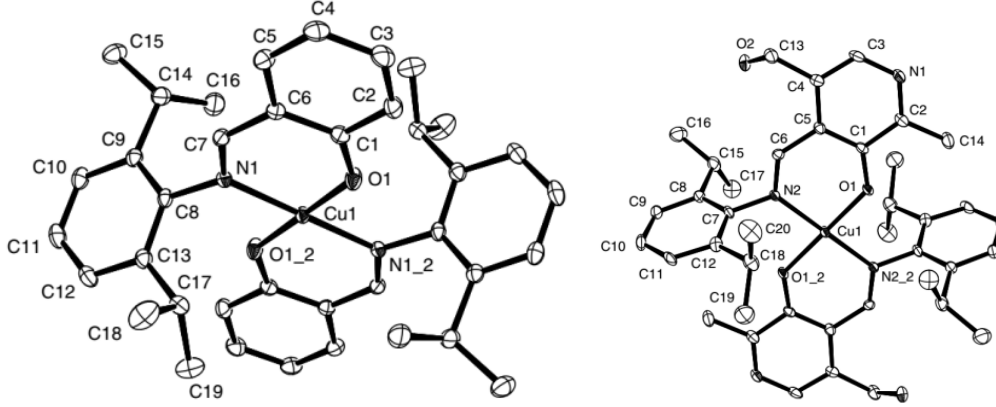
Sundaravel ve arkadaşları (Sundaravel vd., 2009) bir seri salisil- ve 2-hidroksi-1-naftaldehit türevi Schiff bazı ligantları ve karşılık gelen karedüzlem Cu(II) komplekslerini sentezlemişlerdir (Şekil 1.24).



Şekil 1.24. Sundaravel ve arkadaşları tarafından sentezlenen Schiff bazı ligantları.

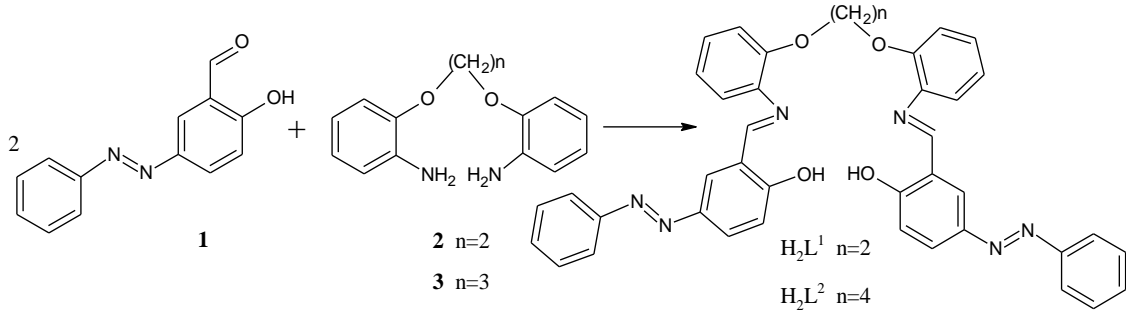
Yaptıkları çalışmada salisil- ve naftaldehit türevleri (5,0 mmol) 25 mL metanolde çözülmüş ve daha sonra 5,0 mmol amin bileşiğinin metanol çözeltisi damla damla aldehit bileşiğine ilave edilmiştir. Reaksiyon karışımı 24 sa oda sıcaklığında daha sonra 30 dk kaynama sıcaklığında karıştırılmıştır. Elde edilen ürün metanol/hekzan 6:4 karışımından sıvı kromatografisi ile saflaştırılmıştır. Cu(II) kompleksleri; ligantların 5 mL metanol çözeltileri 1/2 oranında CuCl₂·2H₂O ile ekivalent oranda trietilamin (2,0 mmol) ile 2 sa karıştırılarak hazırlanmıştır. Ürün daha sonra soğuk metanol ile yıkanmış ve vakum altında P₂O₅ üzerinden kurutulmuştur.

Sundaravel ve arkadaşları yaptıkları çalışmada sentezlenen Cu(II) komplekslerinin kare düzlem geometride olduklarını bulmuşlardır (Şekil 1.25).



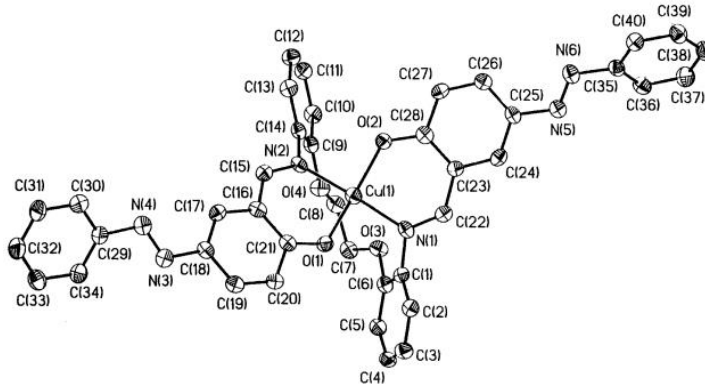
Şekil 1.25. Ligandların trans yönlendikleri karedüzlem Cu(II) (**1** ve **5a**) kompleksleri.

Ali Akbar Khandar ve arkadaşları yaptıkları çalışmada (Khandar vd., 2005) salisilaldehit türevi bir azo boya (**1**) ile diammin (**2**) bileşiğinin kondenzasyonu ile elde ettikleri altı dişli Schiff bazı ligandının Cu(II) kompleksini hazırlamışlardır (Şekil 1.26).



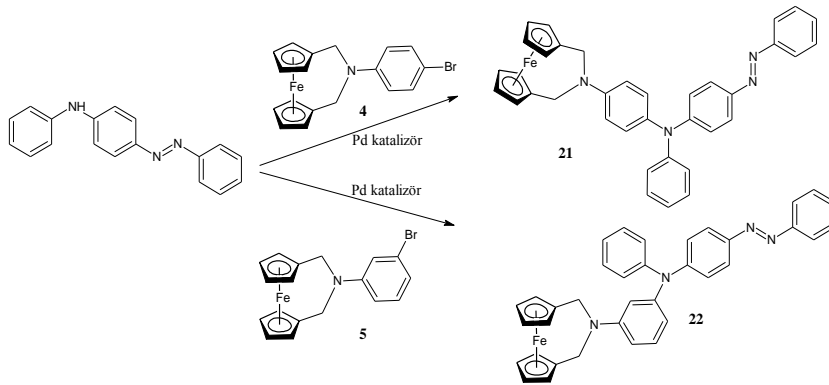
Şekil 1.26. Khandar ve arkadaşları tarafından sentezlenen Schiff bazı ligandları.

Yapılan tek kristal X-ışınları kırınımı çalışmaları sonucunda Schiff bazı ligandlarının birbirlerine trans konumlarda Cu(II) merkezi ile kompleksleştiği bulunmuştur (Şekil 1.27).



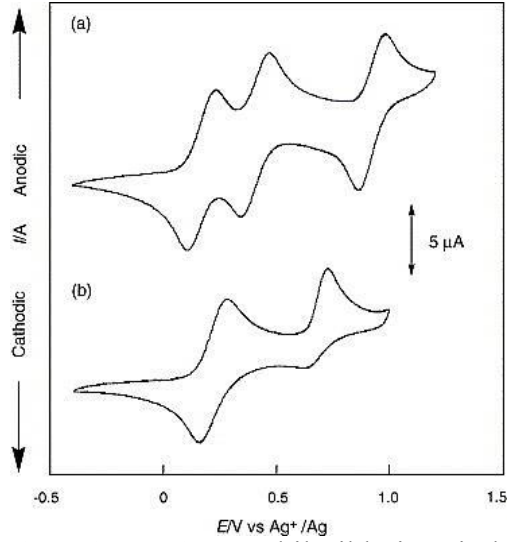
Şekil 1.27. Khandar ve arkadaşlarının sentezlediği karedüzlem Cu(II) kompleksi.

Osakada ve arkadaşları ferrosen birimi içeren azo türevi boyalar sentezlemiş, **21** ve **22** numaralı ferrosen grubu içeren diazo boya ların (Şekil 1.28) elektrokimyasal özelliklerini dönüşümlü voltametri ile incelemişlerdir (Osakada vd., 2006).



Şekil 1.28. Elektrokimyasal özellikleri incelenen ferrosen birimi içeren diazo bileşikleri.

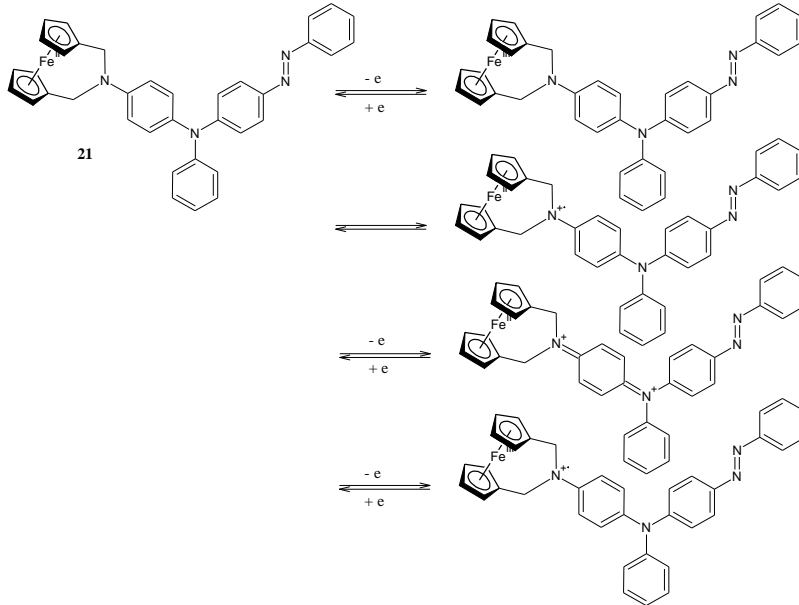
21 bileşiği dönüşümlü voltametri deneylerinde üç tersinir pik verirken, **22** bileşiği biri tersinir Fe(II) ve Fe(III) merkezlerinin dönüşümüne karşılık gelen, bir diğeri de yarı tersinir oksidasyona karşılık gelen iki pik vermektedir (Şekil 1.29).



Şekil 1.29. **21** ve **22** bileşiklerine ait dönüşümlü voltametri analizi.

Dönüşümlü voltametri deneyleri 100 mV/s tarama hızında CH_2Cl_2 çözücüsü içinde 0,10 M $\text{n-Bu}_4\text{NPF}_6$ destek elektroliti ortamında kaydedilmiştir. **21** bileşiği için $E_{1/2} = 0,17; 0,41$ ve $0,92$ V değerlerinde **22** bileşiği için $E_{1/2} = 0,22$ ve $E_{pa} = 0,73$ V değerinde gözlenmiştir (Şekil 1.29).

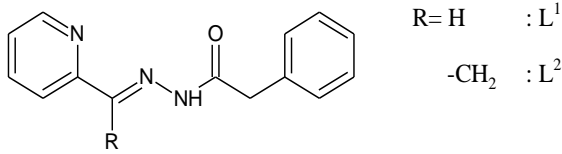
Osakada ve arkadaşları çalışmalarında **21** bileşiği için elektrokimyasal reaksiyonlar için mekanizma önermişlerdir, Şekil 1.30.



Şekil 1.30. **21** bileşiği için önerilen elektrokimyasal reaksiyon mekanizması.

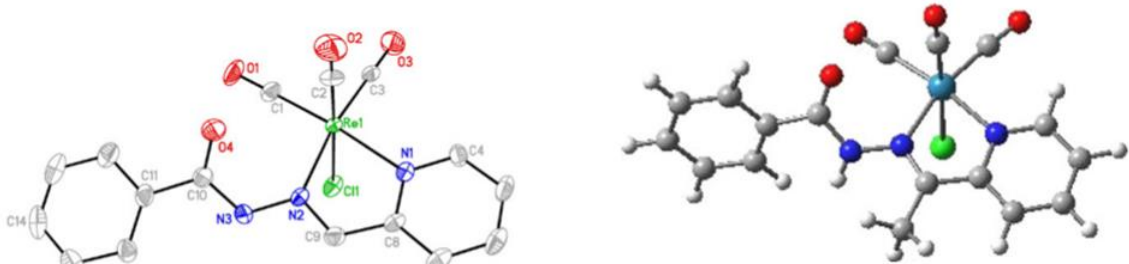
Basak ve arkadaşları tarafından yapılan bir çalışmada, hidrazit türevi iki ligandın $[\text{Re}(\text{CO})_5\text{Cl}]$ tuzunu kullanarak elde ettikleri komplekslerin kimyasal özelliklerini teorik

verileri de kullanarak açıklamışlardır (Basak vd., 2008). Sentezlenen bileşiklerin (Şekil 1.31) çözeltide keto/enol tautomerik dengesi gösterdiği bulunmuştur ve bu ligantların $[\text{Re}(\text{CO})_5\text{Cl}]$ ile reaksiyonu sonucunda karşılık gelen metal kompleksleri **1** ve **2** sentezlenmiştir.



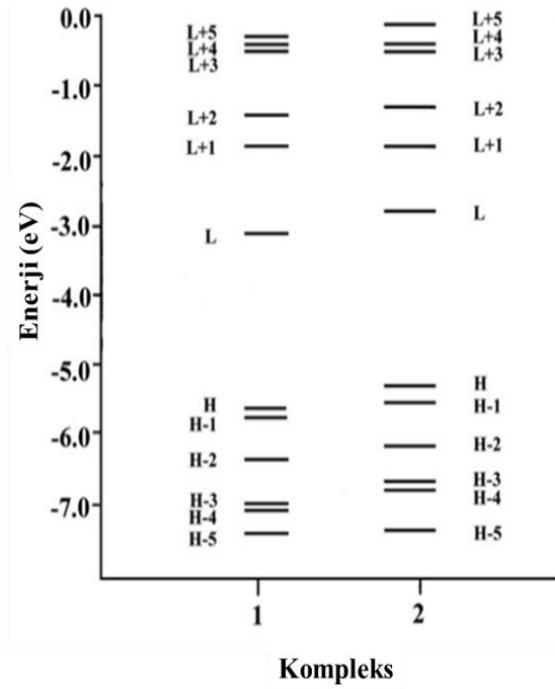
Şekil 1.31. Basak ve ekibinin sentezledikleri ligantların genel yapısı.

1 ve **2** bileşiklerinin geometri optimizasyonu singlet spin halleri için gaz fazında yapılmıştır. **1** bileşiğinin X-ışınları tek kristal yapısı optimizasyonda temel alınarak teorik hesaplamalar yapılmış ancak **2** yapısının tek kristali elde edilemediğinden optimizasyonda bulunan bağ uzunlukları, bağ açıları gibi parametreler **1** bileşiğinin kristal verileri ile kıyaslanmıştır, Şekil 1.32.



Şekil 1.32. $[\text{ReL}^1(\text{CO})_3\text{Cl}]$ bileşiğinin kristal ve optimize edilen yapısı.

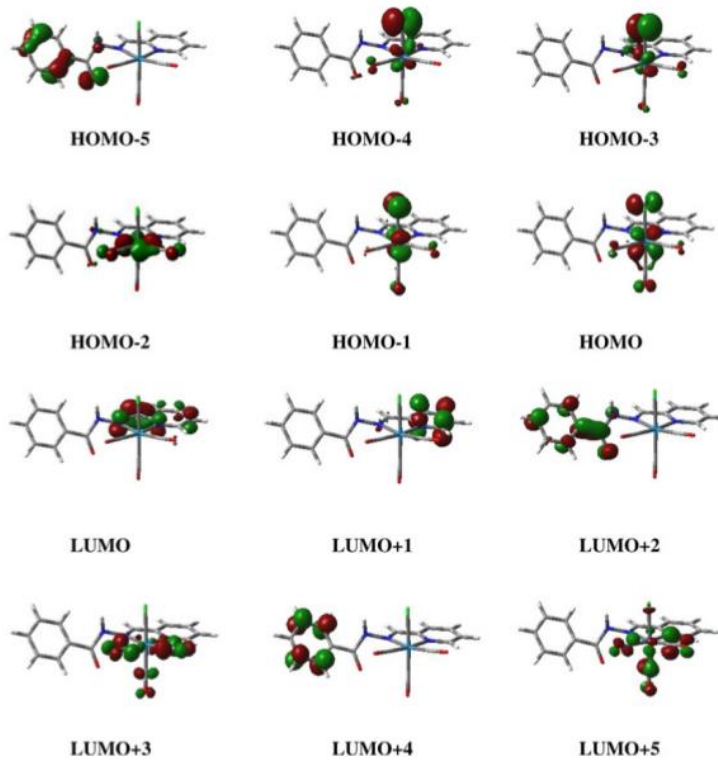
1 ve **2** bileşikleri için 12 sınır orbitalin enerji dağılımı Şekil 1.33'de ve ayrıca HOMO-5 den LUMO+5 e kadar olan eş yoğunluk grafikleri Şekil 1.34'de verilmiştir.



Şekil 1.33. Sentezlenen Re kompleksinin 12 sınır orbitaline ait enerji diyagramı.

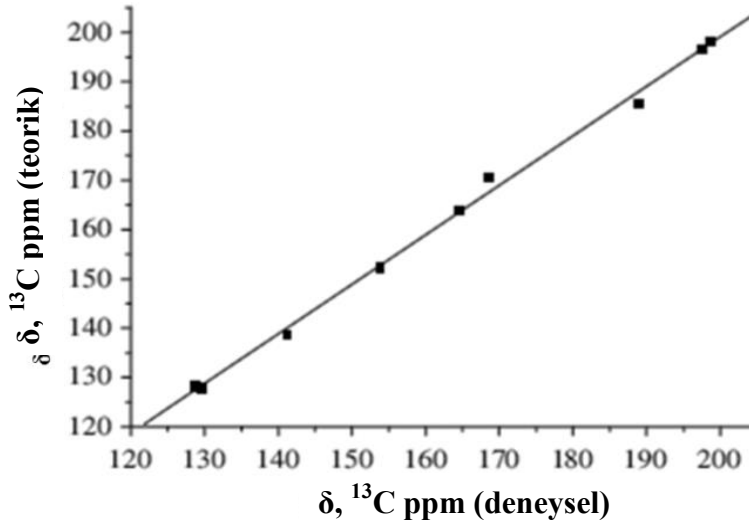
Sınır orbitallere katkı detaylı olarak incelenmiş ve her iki bileşik içinde HOMO-1 orbitalleri 0,175 eV enerji seviyesinde olduğu bulunmuştur. Komplekslerin HOMO ve HOMO-1 orbitalleri ~ %45 oranında renyumun d orbitalleri, yaklaşık %30 oranında klorür ve yaklaşık %15 oranında CO katkısı içermektedir. HOMO-1 orbitalleri; metal d orbitalleri ile birlikte karbonillerin π^* orbitallerinin faz içi katkısı ve ayrıca klor atomlarının faz dışı katkısı olarak tanımlanabilir, ancak HOMO-2 orbitali HOMO orbitalinin 0,664 eV altında ve ~ %65 metal d orbitalleri ve ~ %25 karbonil orbital katkısını içermektedir. LUMO, LUMO+1 ve LUMO+2 orbitallerinin büyük oranda Schiff bazı ligantı katkısı içerdikleri bulunmuştur.

Komplekslerin temel hal enerjileri CPCM modeli ile asetonitril çözücüsünde hesaplanmıştır. Asetonitril çözeltisi modelinde **1** ve **2** bileşiklerinin hesaplanan enerji değerleri sırasıyla 1,184 eV ve 1,605 eV azalmış ancak sınır orbital katkılarında bir değişiklik olmamıştır.



Şekil 1.34. $[\text{ReL}^1(\text{CO})_3\text{Cl}]$ bileşiğinin sınır orbitallerinin eş yoğunluk grafikleri.

Çalışmada ayrıca teorik ^{13}C NMR hesaplamaları yapılmış ve deneysel sonuçlar ile uyumu incelenmiştir. Deneysel ve teorik verilerin birbiri ile yüksek uyum içerisinde olduğu Şekil 1.35'de görülmektedir.

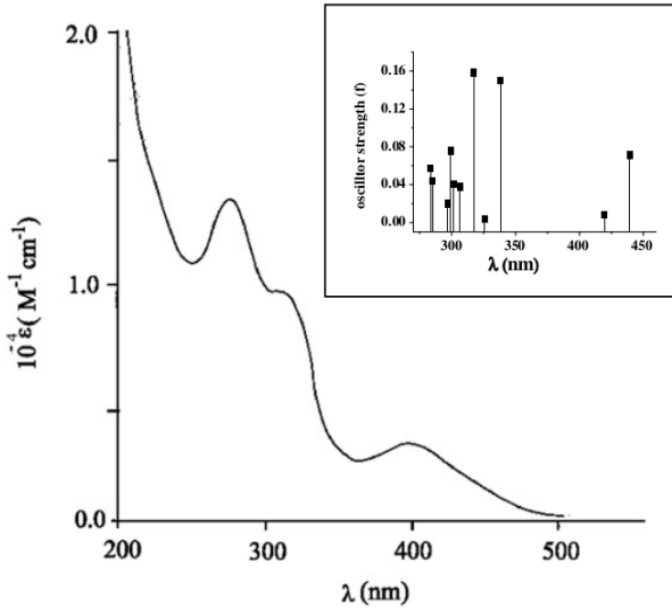


Şekil 1.35. $[\text{ReL}^1(\text{CO})_3]\text{Cl}$ için deneysel ve teorik ^{13}C NMR sinyallerinin korelasyonu.

Elektrokimyasal davranış çalışmalarında, komplekslerin HOMO ve LUMO orbitallerinin redoks sürecinde önemli rol oynadıkları bilinmektedir. Her iki komplekste

HOMO orbitali %45 metal d ve %30 klorür ve %15 (CO)_x katkısı, LUMO ise temel olarak Schiff bazı ligandı katkısı içermektedir. Dolayısıyla yaklaşık 1,2 V seviyesindeki oksidasyon, metal-d_π karakterinin yanı sıra Cl ve (CO)_x katkısı içeren orbitalden elektron uzaklaşmasını, dolayısıyla molekülün dönüşümsüz elektrokimyasal davranış sergilediğini göstermektedir. Diğer taraftan, yaklaşık -1,1 V seviyesindeki indirgenmenin ligand çevresinin π* orbitallerine elektron katılmasını içermektedir.

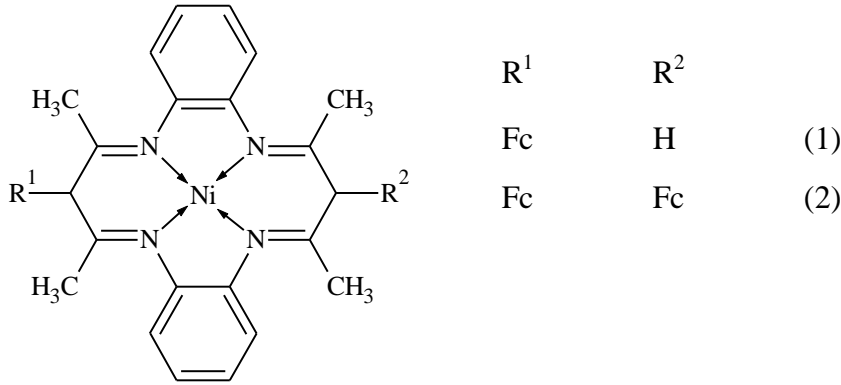
Bileşiğin UV/vis spektrumunun yorumlanmasında teorik çalışmalardan yararlanılmıştır. Teorik sonuçlarda elde edilen bant ve omuzların deneysel sonuçlara göre 0,2 eV kırmızıya kaydığı görülmektedir. Hesaplanan spektrumda, 400 nm dolayındaki bant iki geçişi içermektedir, bunlar; 2,82 eV ve 2,95 eV seviyesindeki HOMO-1→LUMO, HOMO-2→LUMO ve HOMO-3→LUMO geçişlerinin karışımından oluşmaktadır. Dolayısıyla 400 nm seviyesindeki geçiş MLCT geçişine karşılık gelmektedir, Şekil 1.36.



Şekil 1.36. [ReL¹(CO)₃]Cl bileşiğinin deneysel ve teorik UV/vis spektrumları.

Xuan Shen ve arkadaşları (Shen vd., 2008) H₂tmtaa (4,11-dihidro-5,7,12,14-tetrametildibenzo[*b,i*][1,4,8,11]tetraazasiklotetradecin) bileşiğinin Ni kompleksinin (Nitmtaa) ferrosenil klorür ile reaksiyonu sonucunda elektroaktif **1** ve **2** komplekslerini sentezlemişlerdir, Şekil 1.37. Daha sonra bağlanan grupların molekülün redoks özellikleri üzerine etkisini CH₂Cl₂ çözücüsünde 0-1,6 V potansiyel aralığında incelenmiştir. Yapılan çalışmada ferrosen bileşiği için dönüşümlü bir elektron

oksidasyon/redüksiyon sürecini gözlenmiştir ($E_{pa}=0,61$ V, $E_{pc}= 0,38$ V, $\Delta E_p=0,23$ V). Nitmtaa için yapılan deneylerde dönüşümsüz iki elektron yükseltgenmesi gözlenmiştir. Birinci ve ikinci yükseltgenme potansiyelleri sırasıyla 0,61 V ve 1,2 V olarak belirlenmiş ve elektrokimyasal incelemelere ait sonuçlar Tablo 1.8’de verilmiştir. Sonuç olarak Nitmtaa bileşiğinde metal atomu yerine π konjugasyonu içeren tmtaa halkası yükseltgenmektedir. Çalışmada **1** ve **2** komplekslerinin elektrokimyasal özellikleri incelenmiş ve komplekslerin dönüşümlü iki elektron oksidasyon/redüksiyon süreci göstermişlerdir. Böylelikle redoks aktif olmayan Nitmtaa bileşiği redoks aktif bir türe dönüştürülmüştür.



Şekil 1.37. Shen arkadaşları tarafından sentezlenen **1** ve **2** kompleksleri.

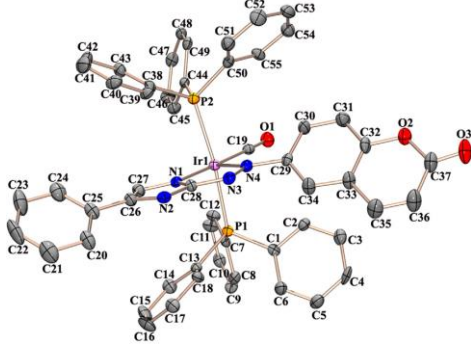
Tablo 1.8. Ferrosen birimi içeren **1** ve **2** komplekslerinin elektrokimyasal özellikleri.

Bileşik	E _{pa}		E _{pk}		ΔE^1_{pa} (V)
	E ¹ _{pa} (V)	E ² _{pa} (V)	E ¹ _{pk} (V)	E ² _{pk} (V)	
1	0,85	1,50	0,63	1,20	-0,05
2	0,84	1,33	0,62	1,14	-0,06
CH ₃ COFc	0,90		0,60		

$$\Delta E^1_p = E^1_{pa_{Kompleks}} - E_{pa_{CH_3COFc}}$$

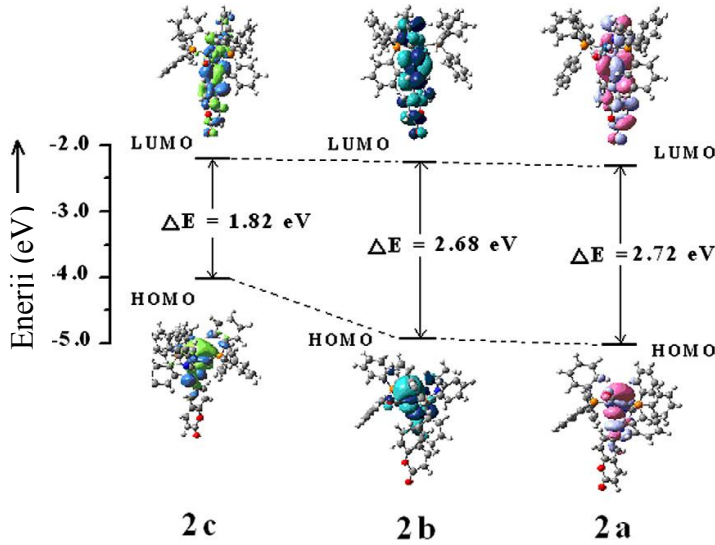
Chittaranjan Sinha ve arkadaşları (Datta vd., 2011) yaptıkları çalışmada Vaska kompleksi $[\text{IrCl}(\text{CO})(\text{PPh}_3)_2]$ ile 2-(kumaril-6-azo)imidazol (CZ-H) ve türevleri (CZ-X) ile reaksiyonları sonucunda $[\text{Ir}(\text{CZ})(\text{CO})(\text{PPh}_3)_2]$ ve $[\text{Ir}(\text{CZ-X})(\text{CO})(\text{PPh}_3)_2]$ bileşiklerini sentezlemişlerdir (Şekil 1.38). Sentezledikleri bileşiklerin elektrokimyasal ve fotofiziksel özelliklerini incelemişlerdir. Yaptıkları çalışmalar sonucunda komplekslerin,

metal merkezli tersinmez ve ligant merkezli yarı tersinir redoks özellikler gözlemiştir.



Şekil 1.38. $[\text{Ir}(\text{CZ-4-Ph})(\text{CO})(\text{PPh}_3)_2]$ kompleksinin yapısı.

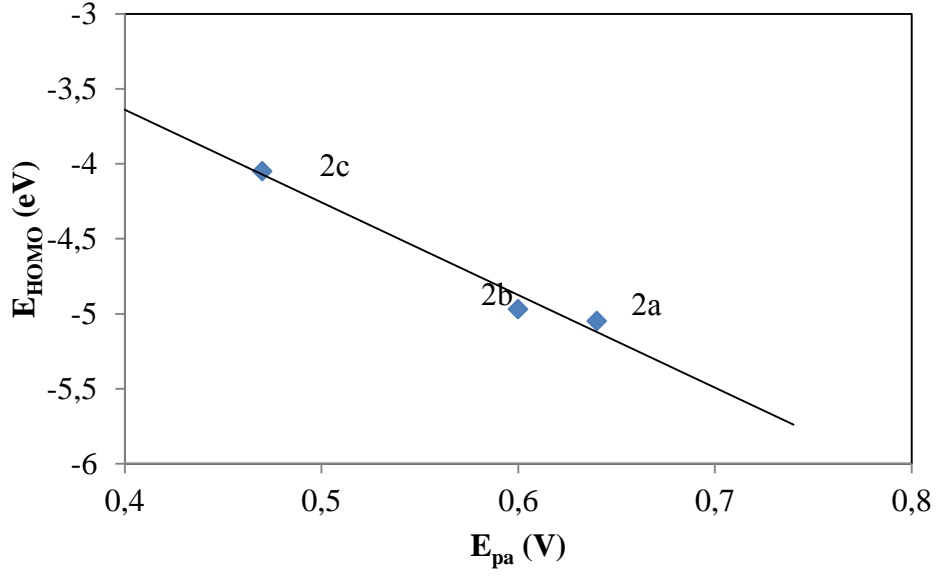
Sinha ve arkadaşları sentezledikleri üç türev bileşik için DFT yöntemi kullanarak bileşiklerin elektronik yapılarını incelemiştir. Şekil 1.39’da üç türev için hesaplanan orbital enerji seviyeleri gösterilmiştir.



Şekil 1.39. **2a**, **2b** ve **2c** bileşiklerinin orbital enerji seviyeleri.

DFT hesaplamaları sonucunda, yapıların HOMO orbitallerinin % 60 metal, %17-26 ligand ve % 17 PPh_3 ağırlıklı oldukları ve enerjilerinin **2a** için 5,05 eV, **2b** için 4,97 eV ve **2c** için 4,05 eV olarak hesaplamışlardır. Teorik olarak hesaplanan orbital enerjileri ile moleküllerin yükseltgenme potansiyelleri arasında bir ilişki kurulmuş ve bu ilişki Şekil 1.40’da verilmiştir. **2c** bileşiğinin HOMO orbitalinin enerjisi **2a** ve **2b** bileşiklerinin orbital enerjilerinden daha yüksek olduğunu, dolayısıyla **2c** bileşiğinin

yükseltgenme potansiyeli diğer iki bileşikten daha düşük olması gerektiğini bulmuşlardır.



Şekil 1.40. Anodik pik potansiyelleri ile HOMO orbital enerjileri arasındaki ilişki.

2. YAPILAN ÇALIŞMALAR

2.1. Deneysel Teknikler

Yapılan çalışmada, ferrosen birimi içeren sekiz yeni Schiff bazı türevi bileşik ve bunların Cu(II) metal kompleksi sentezlenmiş ve bu bileşiklerin yapılarının aydınlatılmasında IR, ¹H NMR, ¹³C NMR (APT), UV/vis, LC MS/MS, termik analiz (TG/DTA), elementel analiz, dönüşümlü voltametri (CV), manyetik moment ölçümleri, DFT hesaplamaları ve X-ışınları kırınımı teknikleri kullanılmıştır.

Koordinasyon bileşiklerinin manyetik duyarlılık çalışmaları ile merkez atomun sahip olduğu eşleşmemiş elektron sayısı ve buradan merkez atomun geometrisi belirlenebilmektedir. Gouy terazisi kullanılarak elde edilen manyetik duyarlılık ölçümleri sonuçları aşağıda verilen formüller kullanılarak çözüldüğünde manyetik moment (μ) ve eşleşmemiş elektron sayısı (n) bulunmaktadır (Formül 2.1-2.4).

$$X_g = \frac{C_{ter} l (R - R_0)}{10^9 m} \quad (2.1)$$

- X_g : gram duyarlılık
 l : numunenin yüksekliği (cm)
 m : numunenin ağırlığı (g)
 R_0 : boş tüp için okunan değer
 R : numune için okunan değer
 C_{ter} : terazinin kalibrasyon sabiti ($C_{ter}=1,096$)

$$X_M = X_g M_A \quad (2.2)$$

- X_M : molar duyarlılık
 M_A : numunenin molekül ağırlığı

$$\mu = 2,828 \sqrt{X_M T} \quad (2.3)$$

- μ : Bohr cinsinden manyetik moment
 T : sıcaklık (K)

Verilen formüller yardımı ile bulunan teorik değer ile eşleşmemiş elektron sayısına geçilir ve buradan geometri belirlenir.

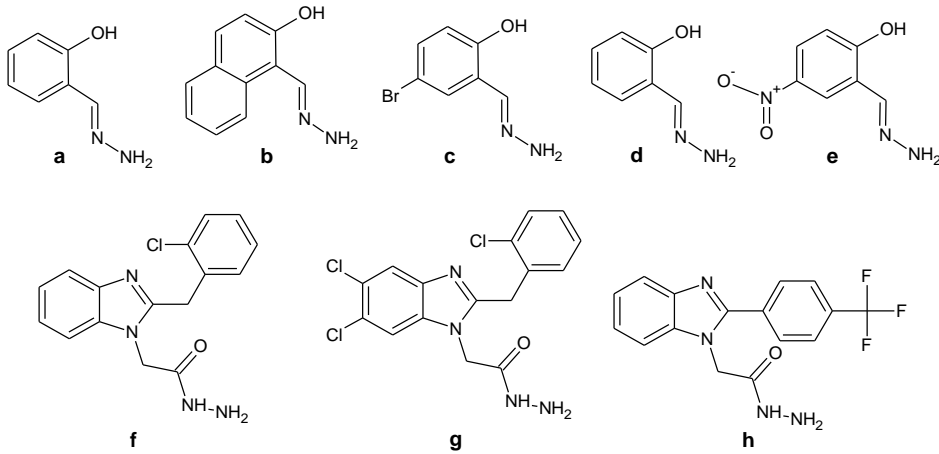
$$\mu = \sqrt{n(n + 2)} \quad (2.4)$$

n : eşleşmemiş elektron sayısı

2.2. Materyal

Sentez reaksiyonlarında kullanılan ferrosenkarboksaldehit, 5-bromo-salisilaldehit, 5-nitro-salisilaldehit, 2-hidroksi-1-naftaldehit ve 2-pridinkarboksaldehit Sigma Aldrich, hidrazin hidrat, salisilaldehit ve komplekslerin sentezinde kullanılan bakır asetat dihidrat Merck firmasından temin edilmiştir.

Çalışmada kullanılan hidrazon ve hidrazit bileşikleri (Şekil 2.1) literatüre kayıtlı yöntemler kullanılarak sentezlenmiştir (Stratton ve Busch, 1958; Jain ve Kumar, 1979; Sousa vd., 2003; Shang vd., 2009; Kahveci vd., 2013; Mentеше vd., 2013; Mentеше ve Yılmaz, 2014).



Şekil 2.1. Çalışmada kullanılan hidrazon (a-e) ve hidrazit (f-h) bileşiklerinin yapısı.

Sentez ve karakterizasyon sürecinde kullanılan cihazlar Tablo 2.1’de verilmiştir.

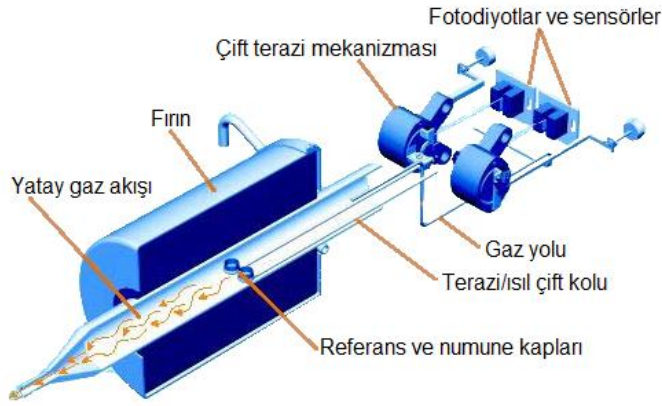
Tablo 2.1. Çalışmada kullanılan cihazlar ve özellikleri.

Cihaz	Özellik
Erime noktası tayin cihazı	Stuart SMP30
IR spektrofotometresi	Perkin Elmer Spectrum 100
UV/vis spektrofotometresi	Perkin Elmer Lambda 35
NMR spektrofotometresi	Agilent Technologies 400/54 400 MHz
Kütle spektrometresi	Thermo Scientific TSQ Quantum Access Max H-ESI MS/MS Bruker Microflex LT MALDI-TOF MS, GYTE
TGA	SII EXSTAR TG/DTA 6300
Manyetik duyarlılık	Sherwood MKI
Potansiyometre	CHI 1140B
X-ışınları difraktometresi	Rigaku Single Crystal XRD, Atatürk Üniversitesi Bruker, Ondokuz Mayıs Üniversitesi
Elementel analiz	LECO, CHNS-932 ODTÜ MerLab

2.3. Metot

2.3.1. Termogravimetri

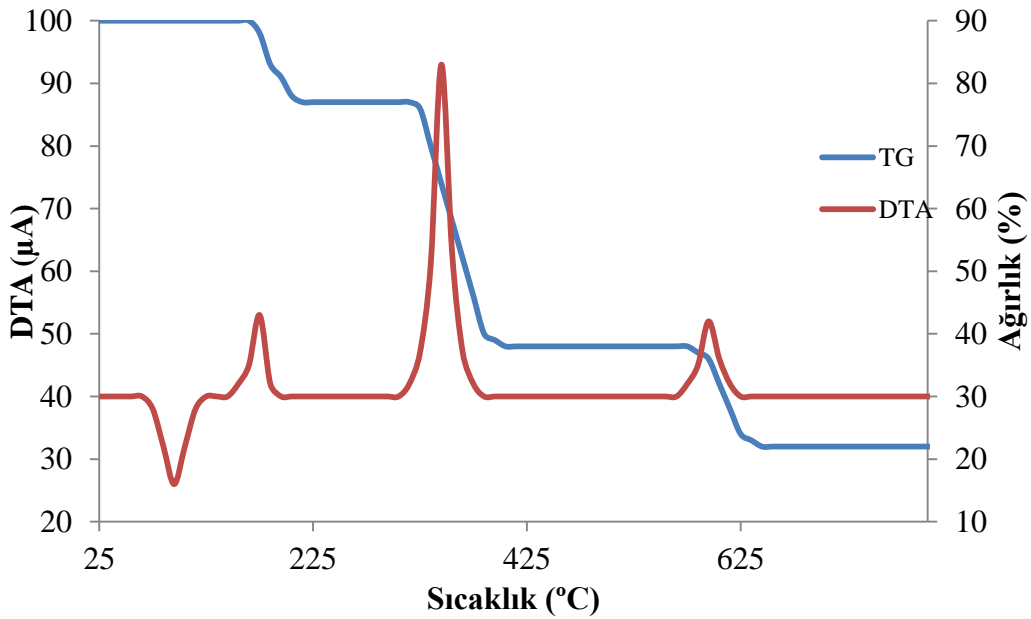
Termogravimetri (TG) tekniğinde, programlı ısıtma (bazen soğutma) sürecinde zamanın ya da sıcaklığın bir fonksiyonu olarak analit kütlelerinde meydana gelen değişiklik incelenir. Zamanın ya da sıcaklığın fonksiyonu olarak kütledeki değişimi gösteren grafiğe termal bozunma eğrisi adı verilir. Termogravimetri yöntemi ile analizi yapılan bileşiklerin termal kararlılıkları, bozunma basamakları, bozunma sürecinde uzaklaşan olası yapı ve metal kompleksleri için kalan metal oksit miktarı üzerinden metal/ligant oranının belirlenmesi mümkündür (Şekil 2.2).



Şekil 2.2. TG/DTA sisteminin şematik gösterimi.

2.3.1.1. Diferansiyel Termal Analiz

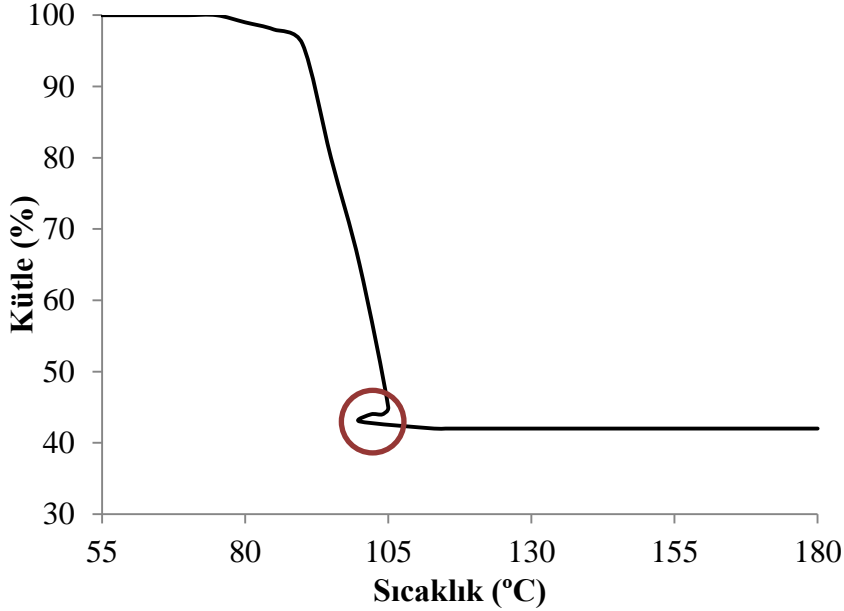
Diferansiyel termal analiz (DTA) tekniğinde, bir fırında numune ile aynı şartlarda inert bir referans ısıtılır, numune sıcaklığı ile referans sıcaklığı arasındaki fark sürekli kaydedilir ve sıcaklığın bir fonksiyonu olarak grafiğe geçirilir (Şekil 2.3).



Şekil 2.3. Örnek bir TG/DTA eğrisi.

Bazı durumlarda TG eğrilerinde sıcaklık bir süre apseye yönelir ve daha sonra normal şekilde artışına devam eder (Şekil 2.4). Bu durum örnek kütesindeki büyük miktardaki maddenin aniden uzaklaşması ile gerçekleşir ve DTA eğrisindeki ani yükseliş gözlenir. Bu şartlarda fırındaki kontrollü ısı artışından bağımsız olarak sıcaklık 50 °C kadar yükselir (örnek yanmaya başlar ve büyük miktarda enerjiyi ortama verir, bu

durum sıcaklıkta ani bir artışa neden olur). Bu durum genellikle metal katalizi sonucunda oluşan hacimli nanotüpler’de gözlenir (URL-2).



Şekil 2.4. Nanotüp yanmanın TG eğrisindeki görünümü.

2.3.1.2. Diferansiyel Taramalı Kalorimetri

Diferansiyel taramalı kalorimetri (DSC) sabit basınç altında ısıtılan ya da soğutulan bir madde ile ortam arasında ısı alış verişlerinin sıcaklığa bağlı olarak izlenmesine denir, bu yolla endotermik ve ekzotermik olayların sıcaklık ve entalpi değişimleri bulunur.

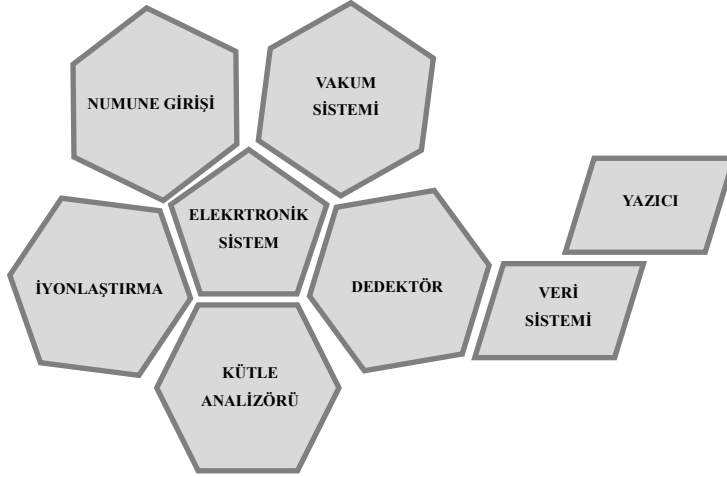
2.3.1.3. Bileşiklerin Termal Analizleri

Sentezlenen bileşiklerin termal kararlılıkları TG/DTA yöntemi kullanılarak 25-1000 °C aralığında 0,1 mL akış hızında dinamik hava atmosferinde gerçekleştirilmiştir. Analizlerde yaklaşık 3 mg analit agat havanda öğütölüp platin kaba yerleştirilmiş ve 10 °C/dk ısıtma hızı ile ısıl işleme tabi tutulmuşlardır. Bazı analizlerde yanma sırasında meydana gelen sıçramaların önüne geçmek için numuneye ~2 mg α -alümina karıştırılmıştır.

2.3.2. Kütle Spektrometrisi

Kütle spektrometrisi, kütle-yük oranı (m/z) kullanılarak moleküllerin karakterizasyonunun ve miktar analizinin yapılmasına olanak sağlayan gelişmiş bir

tekniktir. Kütle spektrometrisi yöntemi; örneğin cihaza yüklenmesi, örnek moleküllerinin iyonlaştırılması, iyonların m/z oranlarına göre ayrıştırılmaları, iyonların dedektör ile sayımlarının yapılması ve verinin kaydedilmesi basamaklarını içermektedir (Şekil 2.5).

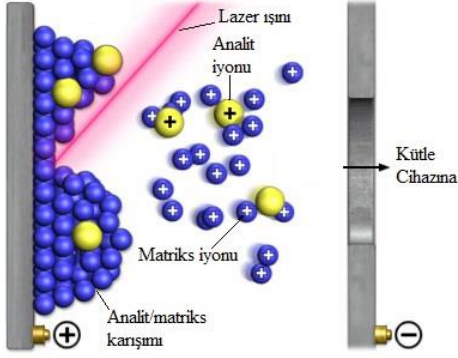


Şekil 2.5. Kütle spektrometresi ana yapısı.

Kütle analizinin ilk aşamada katı, sıvı ya da gaz örnekler cihaza yüklenir. Gaz numuneleri doğrudan iyonlaştırma odasına yollanırken, sıvı numuneler taşıyıcı gaz eşliğinde (örneğin N_2) iyonlaşma odasına püskürtülür, katı numuneler ise düşük basınç altındaki iyonlaştırma odasında ısıtılmaları ile cihaza yüklenir. İyonlaştırma odasında örnek molekülleri lazer ışını (MALDI, Matrix Assisted Laser Desorption Ionization, Şekil 2.6), püskürtülen çözeltiliye elektrik akımı uygulanması (APCI, Atmospheric Pressure Chemical Ionization), örneğe flaman üzerinden yüksek enerjili elektron düşürülmesi (EI, Elektron Impact), yüksek enerjili argon atomlarının moleküllere çarptırılması (FAB, Fast Atomic Bombardment), molekülün metan, amonyak ya da izobütan gibi iyonlaştırılmış bir gaza maruz bırakılması (CI, Chemical Ionisation) ya da örnek molekülünün çözücü molekülünden proton transferi (ESI) yöntemleri (Şekil 2.7) ile iyonlaştırılır.

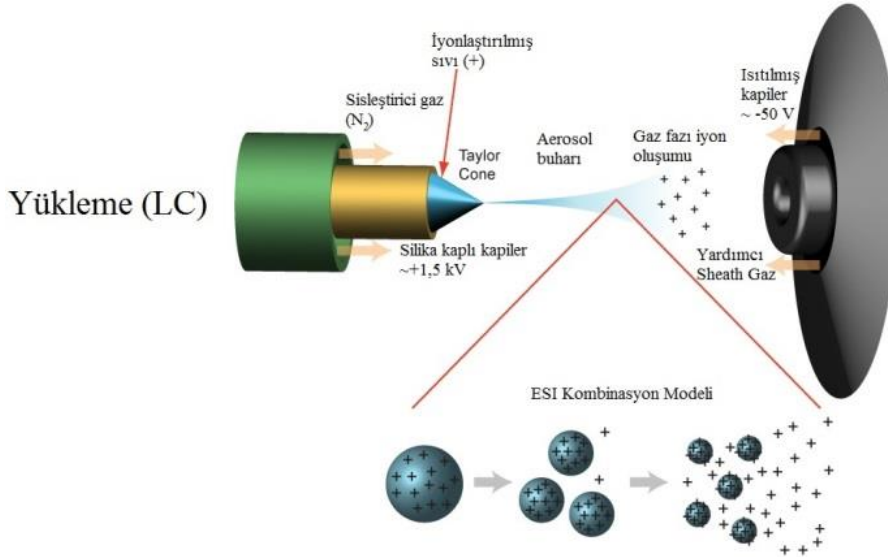
MALDI iyonlaştırma mekanizmasında, matriks (DHB; 2,5-dihidroksibenzoik asit) analit karışımı üzerine yüksek enerjili lazer ışını düşürülür. Lazer enerjisi kullanılarak aşağıda verilen üç reaksiyon ile iyonlaşma gerçekleşmektedir (M: Matriks, A: Analit).

- 1- Proton transferi : $MH^+ + A \leftrightarrow M + AH^+$ ya da $(MH)^- + A \leftrightarrow M + (AH)^-$
- 2- Elektron transferi : $M^+ + A \leftrightarrow M + A^+$ ya da $M^- + A \leftrightarrow M + A^-$
- 3- Katyon transferi : $MNa^+ + A \leftrightarrow M + ANa^+$



Şekil 2.6. MALDI iyonlaştırma mekanizması.

ESI iyonlaştırma mekanizmasında (Şekil 2.7) analit, çözeltilen proton tutarak iyonlaşır ve kapiler bir borudan püskürtülmeden önce çözeltiliye elektrik akımı yüklenir. Püskürtmede ince damlacıklar oluşabilmesi için sisleştirici gaz (N_2) kullanılır. Çözücü buharlaşır ve sınır değerinde olan damlacıklar patlayarak gaz fazında + yüklü analit iyonları oluşur.

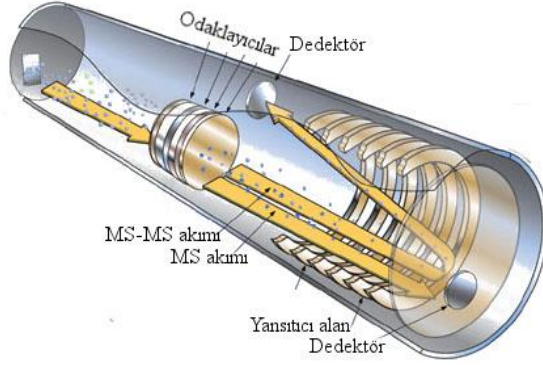


Şekil 2.7. ESI iyonlaştırma mekanizması.

İyon daha sonra hızlandırıcıdan ve demet toplayıcı bir yarıktan geçtikten sonra kütle analizörüne ulaşır. Analizörde kütle, uygulanan elektrik alanı boyunca

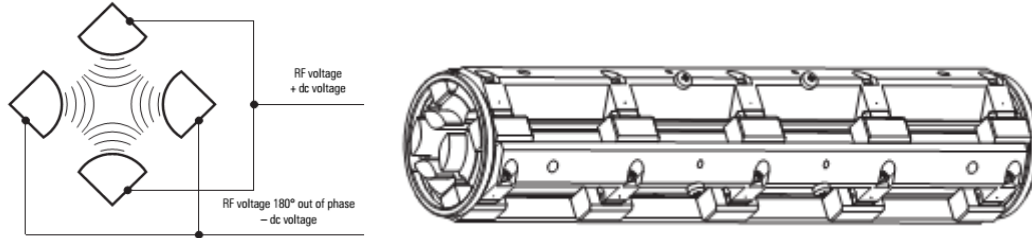
(Quadrupole) ya da uçuş süresine bağlı olarak (TOF- Time of Flight) ayrılır ve sonunda dedektöre ulaşır.

TOF sistemlerde molekülün belirli bir yolu aldığı uçuş süresi ölçülür ve referans uçuş süresine oranlanarak molekül ağırlığı hesaplanır (Şekil 2.8).



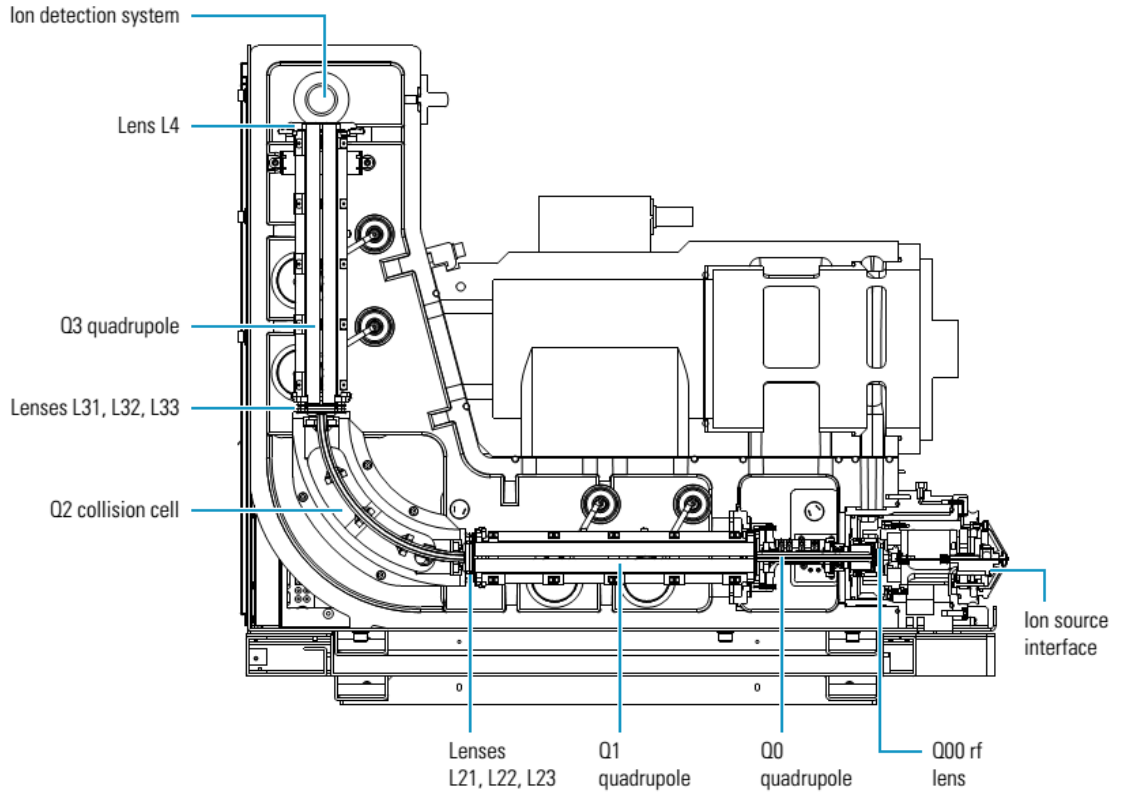
Şekil 2.8. TOF sisteminin şematik gösterimi.

Quadrupole sistemlerde ise elektrik alan şiddeti ayarlanarak sadece belirli m/z oranındaki iyonların kararlı şekilde quadrupole yolu boyunca ilerlemesine izin verilir ve böylece istenilen ya da tarama aralığındaki iyonların geçişi mümkün kılınıp iyonlar dedektörde sayılmaktadırlar (Şekil 2.9).



Şekil 2.9. Quadrupole sistemi.

Quadrupole sistemleri MS-MS analizlerinde de kullanılabilirler. Triple Quadrupole sistemler olarak adlandırılan bu tür cihazlarda ilk quadrupole sadece moleküler iyonun geçişine izin verecek şekilde ayarlanır. İkinci quadrupole ya da bir diğer adıyla çarpıştırma hücresinde gelen moleküler iyon elektrik yüklenmiş argon gazı ile vurularak parçalanır ve üçüncü quadrupole gönderilir. Burada m/z oranına göre ayrılan fragment iyonları dedektörde sayılır ve analizleri yapılır (Şekil 2.10).



Şekil 2.10. Triple Stage Quadrupole Mass Spektrometresi

2.3.2.1. Bileşiklerin Kütle Analizleri

Sentezlenen ligantların LC-MS-MS analizleri TSQ Quantum™ Access MAX Triple Stage Quadrupole Mass Spektrometresi ile yapılmıştır. Ligantların 1.000 ppm stok metanol çözeltileri hazırlanmış ve bu çözeltiler 10 mL toplam hacimde 1 ppm olacak şekilde seyreltilerek H-ESI prob ile kütle analizörüne enjekte edilmişlerdir. Analizde kullanılan başlıca parametreler Tablo 2.2’de verilmiştir.

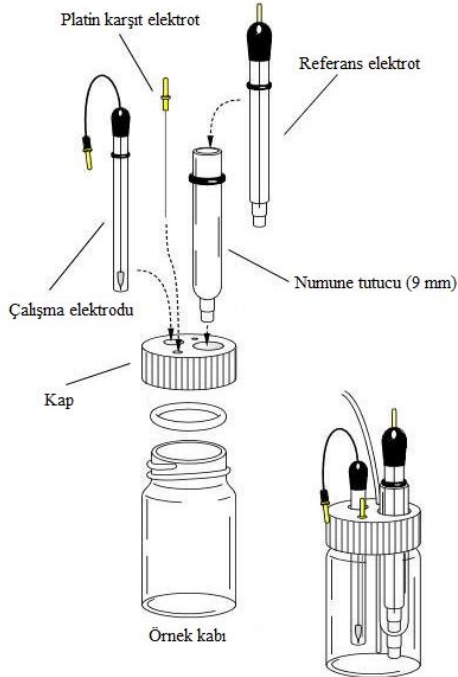
Tablo 2.2. LC/MS-MS analizlerinde kullanılan parametreler ve değerleri.

Parametre	Değer
Enjeksiyon Voltajı (V)	3500
Sisleştirici Gaz (psi)	35
Kapiler Sıcaklığı (°C)	300
Enjeksiyon Sıcaklığı (°C)	25
Parçalama Enerjisi (V)	20-35

2.3.3. Elektrokimya

Elektroanalitik yöntemler kullanılarak elektrot-çözelti sistemine yapılan elektriksel etkiye sistemin verdiği cevap ölçülür. Elde edilen cevaba göre sistemin özellikleri hakkında bilgi edinilebilir. Elektrokimyasal tekniklerde genellikle kullanılan parametreler; akım, potansiyel ve zaman şeklindedir ve kullanılan parametreye göre tekniğin adı belirlenir. Örneğin voltametri yöntemi ile potansiyel-akım parametreleri arasındaki ilişki incelenmektedir.

Voltametik olarak incelenecek olan bir sistem üçlü elektrot seti içerir. Bu elektrotlardan biri zamanla potansiyeli değiştirilen civa, platin, altın ya da karbon çalışma elektrotudur. İkinci elektrot, potansiyeli deney süresince sabit kalan referans elektrottur, referans elektrot olarak genellikle Ag/AgCl ya da doygun kalomel elektrot kullanılmaktadır. Sistemin son bileşeni olan üçüncü elektrot genellikle platin tel olan karşıt elektrottur. Voltametik deneylerin gerçekleştirdiği örnek bir hücre Şekil 2.11’ de verilmiştir.

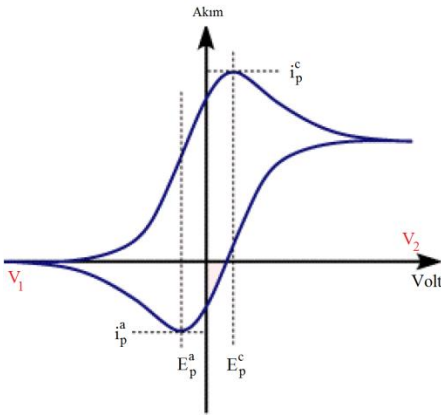


Şekil 2.11. Voltametik analiz hücresi.

2.3.3.1. Dönüşümlü Voltametri

Anorganik bileşiklerin elektronik özelliklerinin aydınlatılmasında en sık kullanılan yöntem dönüşümlü voltametri tekniğidir. Dönüşümlü voltametricde, potansiyel zamanla doğrusal olarak değiştirilir. Potansiyelin zamana göre değiştirilmesi

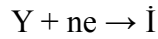
işlemine tarama hızı denir. Dönüşümlü voltametri, belirlenen iki potansiyel için yapılan bir yöndeki (ileri) taramanın tersi yönde tekrarlanması yöntemidir. İleri yöndeki taramada bir yükseltgenme olmuşsa geri yönde bir indirgenme gerçekleşir. Elektroda bir potansiyel taraması uygulandığında; potansiyel, standart indirgenme potansiyeli değerine yaklaşıncaya madde indirgenmeye başlar. Potansiyel negatifleştikçe elektrot yüzeyindeki maddenin indirgenme ve akım hızı artar. İndirgenme hızı yeterince büyükse akım, elektrot yüzeyine difüzyon ile gelen madde miktarını kontrol eder. Elektrot yüzeyinde biriken madde miktarı zamanla artacağından difüzyon hızı azalır ve akım düşmeye başlar. Bir voltamogramın açıklanmasında kullanılan başlıca parametreler i akım, E potansiyel, i^c katodik akım, i^a anodik akım, E^c ve E^p sırasıyla katodik ve anodik pik potansiyelleri olup Şekil 2.12’de verilmiştir.



Şekil 2.12. Dönüşümlü voltametri deneyine ait örnek bir voltamogram.

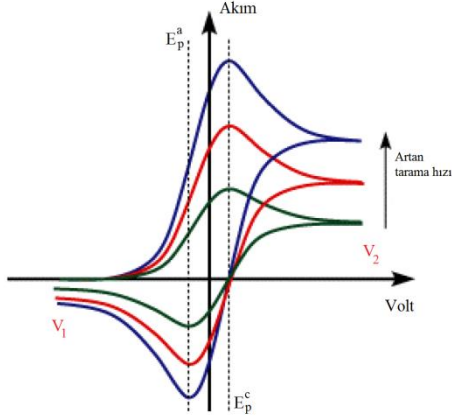
Dönüşümlü voltametri tekniğinde reaksiyonlar; tersinir, tersinmez ve yarı tersinir olmak üzere üç başlıkta incelenir.

Tersinir reaksiyonlar için elektrotta gerçekleşen reaksiyon,



şeklinindedir ve başlangıçta ortamda sadece Y maddesi bulunur, elektrot yüzeyinde sadece elektron aktarımı gerçekleşiyor ve elektrot yüzeyinde adsorpsiyon gerçekleşmiyorsa i - E grafiği artan tarama hızı ile yükselen bir pik şeklinde gözlenir. Ters taramada ise E^0 değerine kadar Y indirgenmeye yani \dot{I} oluşmaya devam edecektir. Ters tarama potansiyeli pozitif değerler aldıkça Nernst eşitliğine göre \dot{I} yüzey konsantrasyonu azalacak ve yeteri kadar pozitif değerlerde sıfıra gidecektir. Deney

süresince yüzeyde oluşan \dot{I} çözeltiye difüzleneceğinden ters tarama akımı katodik akımdan biraz daha düşük olacaktır (Şekil 2.13).

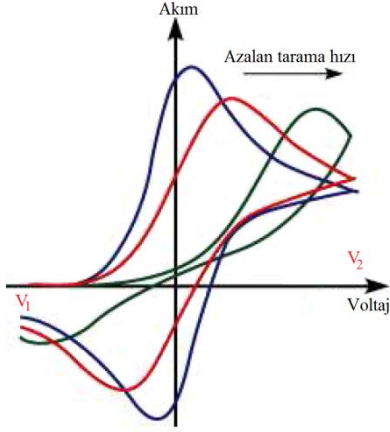


Şekil 2.13. Tersinir redoks özelliği gözlenen örnek bir sistemin voltamogramı.

Dönüşümlü voltametri yöntemi ile bir bileşiğin tersinir redoks özelliği gösterdiği bazı şartların sağlanması ile açıklanabilir.

1. E_p tarama hızından bağımsız olmalıdır.
2. $i_p^a/i_p^c = 1$ olmalı ve bu değer tarama hızı ile değişmemelidir.
3. $i_p - v^{1/2}$ grafiği doğrusal olmalıdır.
4. $E_p^c - E_p^a = 59/n$ mV değerinde olmalıdır.
5. E_p den daha negatif potansiyelerde akım $t^{-1/2}$ ile orantılı olmalıdır.

Tersinmez sistemlerde Nernst eşitliği, elektronun aktarım hızı yeteri kadar yüksek olmadığından geçersizdir. Düşük tarama hızlarında, elektron aktarım hızı kütle aktarım hızından daha yüksektir ve sistem tersinir sistemlere benzer şekilde gözlenebilir. Artan tarama hızı ile elektron aktarım hızı aynı seviyeye gelir ve katodik ile anodik pikler birbirlerinden uzaklaşmaya başlarlar. Tamamen tersinmez sistemlerde anodik pik gözlenmez, bunun nedeni elektron aktarım basamağını takip eden çok hızlı bir kimyasal reaksiyon sonucunda oluşan ürün hızla başka bir kimyasal yapıya dönüşmesi şeklinde açıklanabilir (Şekil 2.14).



Şekil 2.14. Tersinmez redoks özelliği gözlenen örnek bir sistemin voltamogramı.

Tersinmez bir reaksiyon için başlıca özellikler aşağıda verilmiştir.

1. Anodik pik gözlenmez
2. i_p^c tarama hızının karekökü ile doğru orantılı olarak değişir.
3. E_p tarama hızına bağlı olarak değişir.

Yarı tersinir sistemler şartları aşağıda verilmiştir.

1. $i_p, v^{1/2}$ ile doğrusal olmadan artar.
2. E_p^c tarama hızının artışıyla genelde negatif değerlere kayar.
3. $i_p^a/i_p^c = 1$ olmalıdır.
4. $E_p^c - E_p^a$ farkı düşük tarama hızları için $59/n$ değerine yaklaşmalıdır.

2.3.3.2. Bileşiklerin Elektrokimyasal Analizleri

Sentezlene bileşiklerin elektrokimyasal karakterizasyonu dönüşümlü voltametri (CV) tekniği ile incelenmiştir. CV analiz verileri, CHI 1140B elektrokimyasal analizörü ile platin çalışma elektrodu, platin karşıt elektrot ve Ag/AgCl referans elektrodu sistemi ile toplanmıştır. Bileşiklerin elektrokimyasal özellikleri 50-500 $mV s^{-1}$ aralığında değişen tarama hızları kullanılarak incelenmiştir. Çalışmada tetrabutylamonyum perklorat (TBAP)'ın CH_2Cl_2 çözeltisi (0,1 M) yardımcı elektrolit olarak, analizi yapılacak numuneler $\sim 10^{-3}$ M konsantrasyonda kullanılmıştır.

2.3.4. Kuantum Kimyasal Yöntemler

Kuantum kimyasal hesaplamalar ile bir molekülün yapısının aydınlatılmasında, Schrödinger denkleminin olası çözümünden faydalanılır, (Formül 2.5).

$$H\Psi=E\Psi \quad (2.5)$$

Schrödinger denklemi basit sistemler için hesaplanabilmesine karşın çok elektronlu sistemler için hesabı mümkün değildir, dolayısıyla moleküler yapının aydınlatılmasında bazı kabullenmeler yapılmaktadır. Yapılan kabullenmelere bağlı olarak hesaplama süreci, moleküler mekanik, yarı-deneysel ve *ab initio* yöntemler olmak üzere üç ana başlık altında incelenir (Arslan, 2005; Emirik, 2012).

Moleküler mekanik yöntemlere göre atomlar sert küreler ve atomları bir arada tutan bağlar yay olarak düşünülmüştür. Her yayın bir kuvvet sabiti bulunmakta ve klasik fizik hesaplamaları kullanılarak minimum enerjili hale ulaşılmaya çalışılmaktadır. Yarı-deneysel metotlar elektronik yapı incelemelerinde sıkça kullanılan yöntemlerden biridir, bu metotta yapılan yaklaşımlardan kaynaklanabilecek hataları azaltmak için deneysel sonuçlara göre teori parametrize edilir (PM3; Parametrized Method 3). Bu şekilde hesaplamada uzun süre alacak olan matrislerin çözümü, çok katlı integraller vb. kısımlar parametreler ile geçilerek hesaplama süreci hızlandırılır (Emirik, 2012). *Ab initio* Latince baştan gelen anlamındadır ve elektronik sistemi tanımlayan dalga denklemi kabullenmeler kullanılmadan çözülmeye çalışılır. Kabullenmelerin olmaması sürecin uzamasına ve teorisinin uygulanabileceği moleküllerin boyutlarında sınırlandırmalara neden olmaktadır.

2.3.4.1. Yoğunluk Fonksiyoneli Teorisi

Yoğunluk Fonksiyoneli Teorisi (DFT) moleküler elektronik yapıyı tanımlamada kullanılan *ab initio* modellerden biridir. Teori, elektron yoğunluğu $\rho(r)$ 'nin hem elektron sayısını hem de dış potansiyeli belirlediğini ve enerji fonksiyoneli için varyasyonel metodun kullanılabileceğini ifade eden Hohenber-Khon teoremlerini temel alır. DFT teorisine göre sistemin enerjisi elektron yoğunluğu ile belirlenebilir, dolayısı ile hesaplamalarda amaç elektron yoğunluğu ile enerji arasında ilişki kurabilecek fonksiyonelleri türetmektir, yani $E = E[\rho(r)]$ şeklinde yazılan r 'nin bir fonksiyonelidir (Emirik, 2012).

2.3.4.2. Moleküllerin Sayısal İfadeleri

Kuantum kimyasal hesaplamalarda moleküller; atomların konumları, bağ mesafeleri, elektron sayıları ve dizilişleri bakımından sayısal olarak ifade edilirler. Orbitalerin ifadesinde kullanılan sayısal verilere temel setler denir. Bir orbitali ifade etmek için pek çok temel set tanımlanmıştır; minimal temel setler (STO-3G vb.) ve split valens temel setler (6-31G, cc-pVTZ – Triple Zeta vb.) örnek olarak verilebilir.

Tablo 2.3’de teorik hesaplamalarda karbon atomunun ifade edildiği iki atomik set görülmektedir. Temel setler iç ve valens orbitallerinin ifade edildikleri fonksiyonlardır. 3-21G temel setinde karbon atomunun 1s orbitali bir fonksiyon ile ifade edilmiştir, ayrıca 2s ve 2p orbitallerini ifade etmede iki fonksiyon tanımlanmıştır. Bu şekilde iç kabuk elektronları ile valens kabuk elektronları birbirlerinden ayrı olarak tanımlanmış ve split valens temel seti oluşmuştur. Minimal temel setler orbitallerin örtüşmesi sonucunda, orbitallerin şekillerindeki değişiklikleri ifade etmede yetersiz olduğundan split valens temel setleri daha esnek yapıları sayesinde daha iyi sonuçlar verirler (Arslan, 2005).

Tablo 2.3. Karbon atomu için 3-21G ve 6-31G temel setler.

3-21G			6-31G		
C S			C S		
172.2560000	0.0617669		3047.5249000	0.0018347	
25.9109000	0.3587940		457.3695100	0.0140373	
5.5333500	0.7007130		103.9486900	0.0688426	
C SP			29.2101550	0.2321844	
3.6649800	-0.3958970	0.2364600	9.2866630	0.4679413	
0.7705450	1.2158400	0.8606190	3.1639270	0.3623120	
C SP			C SP		
0.1958570	1.0000000	1.0000000	7.8682724	-0.1193324	0.0689991
			1.8812885	-0.1608542	0.3164240
			0.5442493	1.1434564	0.7443083
			C SP		
			0.1687144	1.0000000	1.0000000

Split valens temel setler oluşturulurken temel düşünce, iç orbitallerin moleküllerde çok az değişmesi ve kimyasal özelliklere etkilerinin bulunmamasıdır. Burada iç kabuk elektronları tek bir fonksiyon ile tanımlanırken valens elektronları fonksiyon sayısının iki katı ile tanımlanır (Arslan, 2005).

Kuantum kimyasal hesaplamalar kullanılarak geçiş metal komplekslerinin yapıları, uygun temel setler ve fonksiyonellerin seçimi ile belirlenebilmekte ve bu yolla

sistemin elektrokimyasal özellikleri deneysel sonuçlar ile ilişkilendirilebilmektedir (Bühl ve Kabrede, 2006).

2.3.4.3. Bileşiklerin Teorik Hesaplamaları

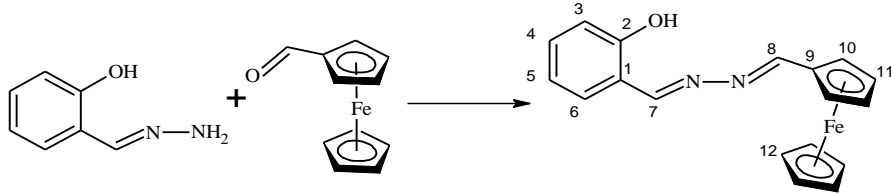
Sentezlenen bileşiklerinin elektronik yapıları Gaussian 09 (Frisch vd., 2009) paket programı yardımıyla, Yoğunluk Fonksiyonel Teorisi (DFT) (Treutler ve Ahlrichs, 1995) yöntemi kullanılarak incelenmiştir. Sentezlenen bileşiklerin geometri optimizasyonunda Becke'nin üç parametrelili hibrit fonksiyoneli Lee-Yang-Parr lokal olmayan korelasyon fonksiyonu (Lee vd., 1988; Becke, 1993) ve M06 fonksiyoneli (Zhao ve Truhlar, 2008) seçilmiş, C, H, N ve O atomları için 6-311G+(d,p) (Hariharan ve Pople, 1973) ve metal atomları için Double Zeta Los Alamos etkin çekirdek potansiyelleri (Lanl2dz) (Hay ve Wadt, 1985) temel seti olarak kullanılmıştır. Geometri optimizasyonları temel halde simetri sınırlamasız rastgele veya X-ray verilerinden elde edilen bir başlangıç geometrisinden başlayarak çalışılmıştır. Optimize geometrilerin kararlı hallerde oldukları yapılan frekans hesaplamaları ile belirlenmiştir. Elektronik spektrumlar Zamana Bağlı Yoğunluk Fonksiyonel Teorisi (TD-DFT) (Burke vd., 2005) kullanılarak CPCM (Barone ve Cossi, 1998) modeli ile incelenmiştir. Ferrosenil ligantları için ilk 25-30, ancak Cu kompleksleri için ilk 120-150 singlet uyarılmış hal hesaplanmıştır. ¹H ve ¹³C kimyasal kayma değerleri *Gauge-Independent Atomic Orbital* (GIAO) (Wolinski vd., 1990) metodu kullanılarak belirlenmiştir. Elde edilen verilerin işlenmesinde ve sonuçların görselleştirilmesinde GaussSum (O'Boyle vd., 2008), Chemissian ve GaussView 5.0 (GaussView) paket programları kullanılmıştır. Teorik hesaplamalar TÜBİTAK ULAKBİM, Yüksek Performans ve Grid Hesaplama Merkezi (TRUBA) altyapısı kullanılarak gerçekleştirilmiştir.

2.4. Azin Ligantlarının Sentezi

2.4.1. 2-[(1E)-(E)-2-(ferrosenilmetiliden)hidrazin-1-iliden]metil]fenol Ligandının Sentezi, HL¹ (1)

50 mL'lik bir balona salisilhidrazon (**a**) bileşiğinin 10 mL mutlak etanoldeki çözeltisi, ekivalent miktarda ferrosenkarboksaldehit ve katalitik miktarda asetik asit ilave edildi. Balon içeriği N₂ atmosferinde oda sıcaklığında 12 saat karıştırıldı, reaksiyon ilerleyişi klorofom mobil fazı ile ince tabaka kromatografisi yöntemi kullanılarak takip edildi. Balon içeriği daha sonra vakumda süzüldü. Kalıntı petrol eteri

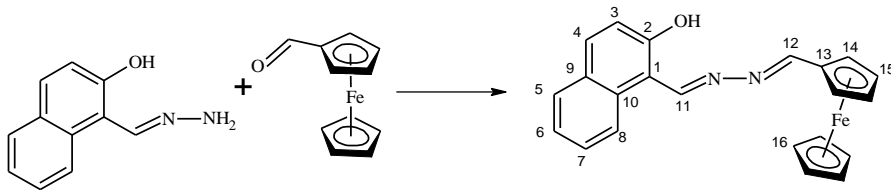
ile yıkandıktan sonra CaCl_2 üzerinden vakumda kurutuldu. Sentez bileşiği kloroform mobil fazı kullanılarak ince tabaka kromatografisi yöntemi ile saflaştırıldı. Sentez bileşiği asetonitril çözücüsünden kristallendirildi ve X-ışınları analizleri için uygun kristaller elde edildi (Şekil 2.15).



Şekil 2.15. 1 bileşiğinin sentez reaksiyonu.

2.4.2. 2-[(1E)-[(E)-2-(ferrosenilmetiliden)hidrazin-1-iliden]metil]naftol Ligandının Sentezi, HL^2 (2)

50 mL'lik bir balona 2-hidroksinaftil-1-hidrazon (**b**) bileşiğinin (5,40 mmol; 1,0051 g) 30 mL mutlak etanoldeki çözeltisi, ekivalent miktarda ferrosenkarboksaldehit (5,40 mmol; 1,1533 g) ve katalitik miktarda asetik asit ilave edildi. Balon içeriği N_2 atmosferinde $60\text{ }^\circ\text{C}$ sıcaklıkta 24 saat karıştırıldı ve daha sonra vakumda süzüldü. Kalıntı petrol eteri ile yıkandıktan sonra CaCl_2 üzerinden vakumda kurutuldu. Sentez bileşiği kloroform mobil fazı kullanılarak ince tabaka kromatografisi yöntemi ile saflaştırıldı (Şekil 2.16).

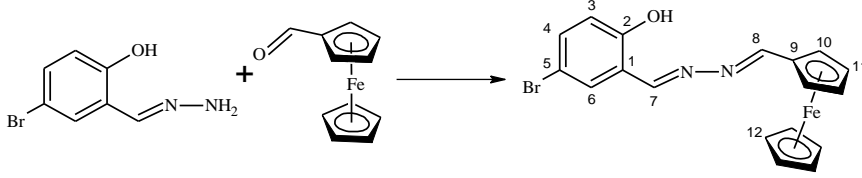


Şekil 2.16. 2 bileşiğinin sentez reaksiyonu.

2.4.3. 2-[(1E)-[(E)-2-(ferrosenilmetiliden)hidrazin-1-iliden]metil]5-bromofenol Ligandının Sentezi, HL^3 (3)

50 mL'lik bir balona 5-bromosalisilhidrazon (**c**) bileşiğinin (0,4651 g) 30 mL mutlak etanoldeki çözeltisi, ekivalent miktarda ferrosenkarboksaldehit (0,4651 g) ve katalitik miktarda asetik asit ilave edildi. Balon içeriği N_2 atmosferinde $40\text{ }^\circ\text{C}$ sıcaklıkta 24 saat karıştırıldı ve daha sonra vakumda süzüldü. Kalıntı petrol eteri ile yıkandıktan

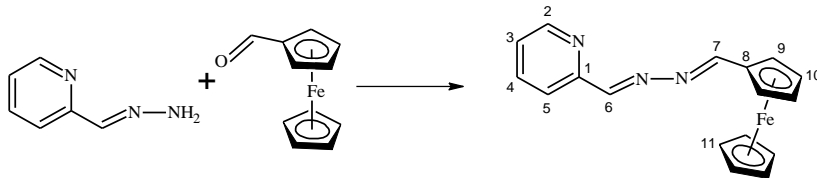
sonra CaCl₂ üzerinden vakumda kurutuldu. Sentez bileşiği kloroform mobil fazı kullanılarak ince tabaka kromatografisi yöntemi ile saflaştırıldı (Şekil 2.17).



Şekil 2.17. 3 bileşiğinin sentez reaksiyonu.

2.4.4. 2-[(1E)-[(E)-2-(ferrosenilmetiliden)hidrazin-1-iliden]metil]piridin Ligandının Sentezi, HL⁴ (4)

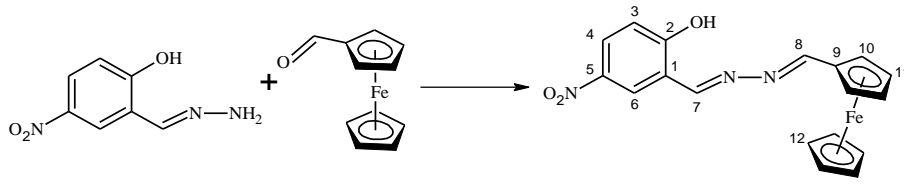
50 mL'lik bir balona 2-[(Hidrazono]piridin (**d**) bileşiğinin (10,36 mmol; 1,2540 g) 20 mL mutlak etanoldeki çözeltisi, ekivalent miktarda ferrosenkarboksaldehit (10,36 mmol; 2,2251 g) ve katalitik miktarda asetik asit ilave edildi. Balon içeriği N₂ atmosferinde kaynama sıcaklıkta 24 saat karıştırıldı ve daha sonra vakumda süzüldü. Kalıntı petrol eteri ile yıkandıktan sonra CaCl₂ üzerinden vakumda kurutuldu. Sentez bileşiği ince tabaka kromatografisi yöntemi ile saflaştırıldı (Şekil 2.18).



Şekil 2.18. 4 bileşiğinin sentez reaksiyonu.

2.4.5. 2-[(1E)-[(E)-2-(ferrosenilmetiliden)hidrazin-1-iliden]metil]-5-nitrofenol Ligandının Sentezi, HL⁵ (5)

50 mL'lik bir balona 5-nitrosalisil hidrazon (**e**) bileşiğinin (180 g/mol, 0,2104 g) 20 mL mutlak etanoldeki çözeltisi ve ekivalent miktarda ferrosenkarboksaldehit (214,7 g/mol, 0,120 g) ve katalitik miktarda asetik asit ilave edildi. Balon içeriği N₂ atmosferinde kaynama sıcaklıkta 1 saat karıştırıldı ve daha sonra vakumda süzüldü. Kalıntı petrol eteri ile yıkandıktan sonra CaCl₂ üzerinden vakumda kurutuldu. Sentez bileşiği kloroform mobil fazı kullanılarak kolon kromatografisi yöntemi ile saflaştırıldı (Şekil 2.19).

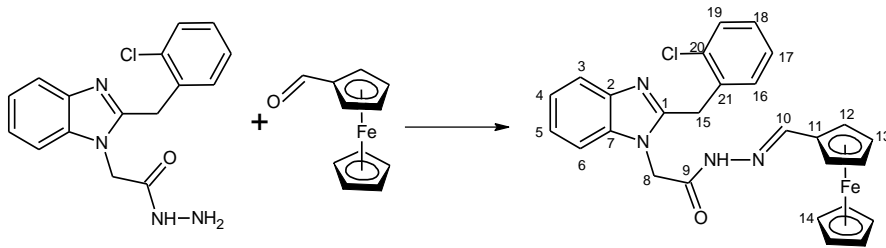


Şekil 2.19. 5 bileşiğinin sentez reaksiyonu.

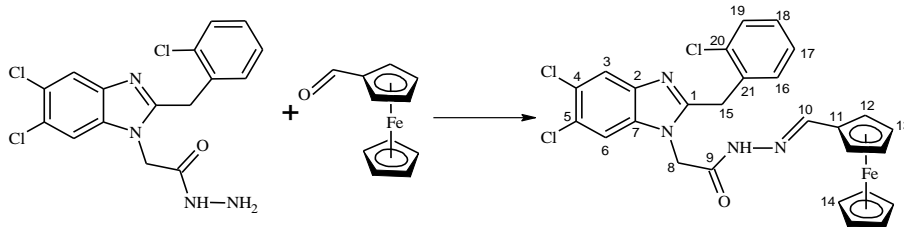
2.5. Benzimidazol Türevi Ligantların Sentezi, 6-8

Benzimidazol türevi ligantların mikrodalga ışıma ile sentezlerinde aşağıda verilen genel sentez prosedürü uygulanmıştır.

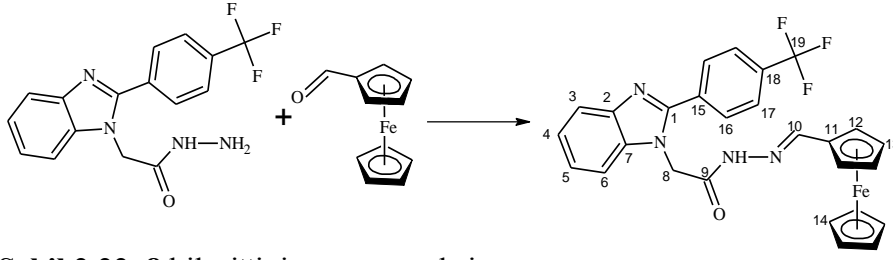
100 mL'lik bir balona 3 mmol hidrazit bileşiğinin (f-h) 2 mL mutlak etanoldeki çözeltisi, ekivalent miktarda ferrosenkarboksaldehit (214,7 g/mol, 3 mmol) ve 1 mL buzlu asetik asit ilave edildi. Balon içeriğine 7 dk süre ile 125 °C'de 300 W gücünde mikrodalga ışıma uygulandı ve soğumaya bırakıldı. Soğuyan ürün suya döküldü, oluşan mikrokristalin katı vakumda süzülüp, eter ile yıkandıktan sonra CaCl₂ üzerinden vakumda kurutuldu. Sentez bileşiği kloroform mobil fazı kullanılarak ince tabaka kromatografisi ve kolon kromatografisi yöntemleri ile saflaştırıldı, elde edilen saf ürün NMR analizinde kullanıldı (Şekil 2.20-Şekil 2.22).



Şekil 2.20. 6 bileşiğinin sentez reaksiyonu.



Şekil 2.21. 7 bileşiğinin sentez reaksiyonu.



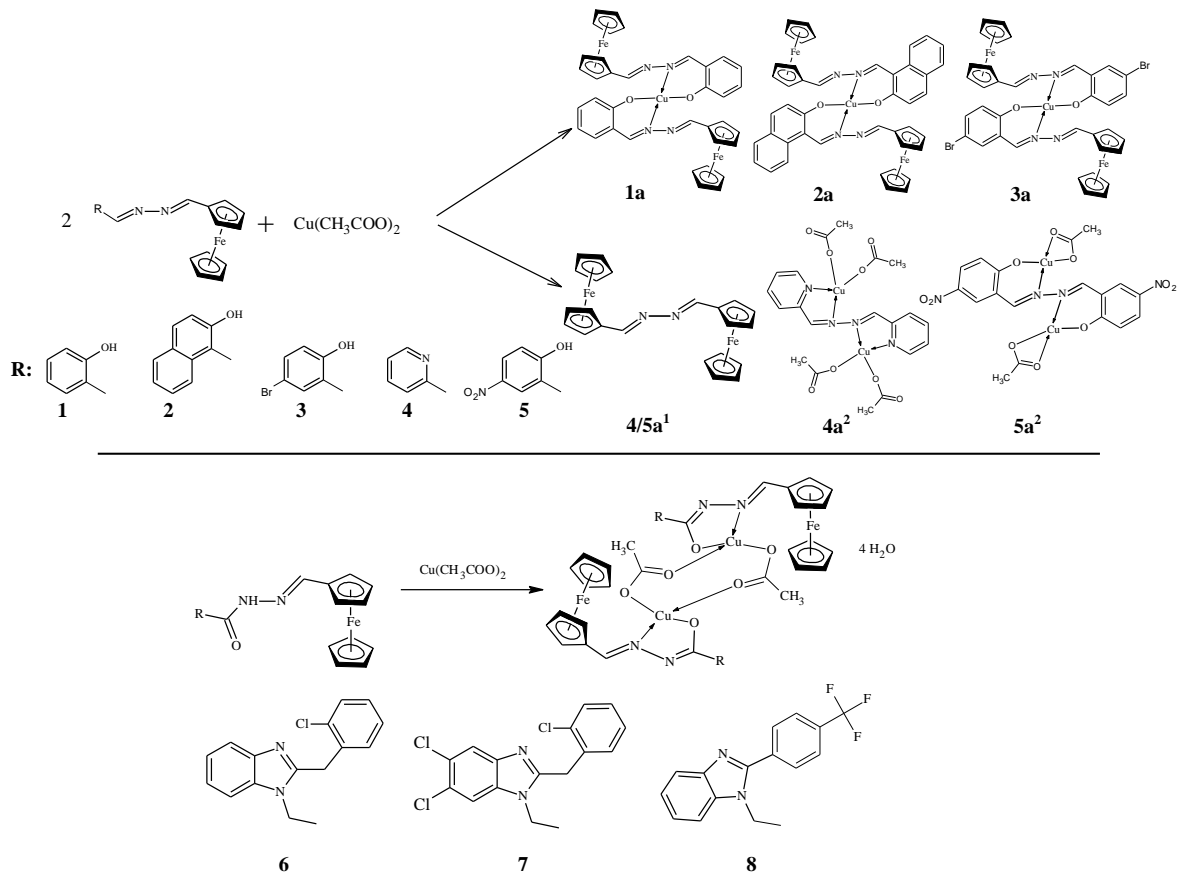
Şekil 2.22. 8 bileşiğinin sentez reaksiyonu.

2.6. Bakır(II) Komplekslerinin Sentezi

Ligantların Cu(II) iyonu ile kompleksleşmesinde aşağıda verilen genel sentez prosedürü uygulanmıştır.

50 mL'lik bir balona 1 mmol ligand koyulup 25 mL asetonitril çözücüsünde kaynama sıcaklığında çözüldü/süspanse edildi. Ardından balona 1 mmol $\text{Cu}(\text{CH}_3\text{COO})_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$ 'ın 15 mL asetonitril çözeltisi eklendi ve balon içeriği 2 sa süre ile karıştırıldı. Çöken mikrokristalin ürün vakumda süzülde ve CaCl_2 üzerinden desikatörde kurutuldu. Daha sonra sentezlenen bileşikler uygun çözücü ya da çözücü karışımları ile kristallendirildi.

4 ve 5 ligandının Cu^{+2} iyonu ile kompleksleşme reaksiyonundan iki ürün izole edilmiştir. Bu ürünlerden **4-5a¹** ve **4-5a²** olarak adlandırılmış ve çözünürlük farklarından yararlanılarak sırasıyla kloroform ve etanol çözücülerinden saflaştırılmışlardır. Yapılan X-ışınları kırınımı deneyleri sonucunda 4 ve 5 ligantlarının, Cu^{+2} iyonunun katalitik etkisi ile kendi içinde çevrime uğradığı ve azin birimi köprülü bis-ferrosen (**4a¹**) ve yine azin birimi içeren simetrik pridil ve nitro-salisil türevi Schiff bazlarına dönüştüğü bulunmuştur. Katalitik dönüşümün önüne geçerek hedeflenen **4a** ve **5a** komplekslerinin sentezi için sentez reaksiyonu, azot atmosferi altında oda sıcaklığında 24 saat süre ile kuru $\text{Cu}(\text{CH}_3\text{COO})_2$ kullanılarak tekrar edilmiştir (Şekil 2.23).



Şekil 2.23. Cu(II) komplekslerinin sentez reaksiyonları.

3. BULGULAR ve TARTIŞMA

3.1. 2-[(1E)-[(E)-2-(ferrosenilmetiliden)hidrazin-1-iliden]metil]fenol (1) ve Cu(II)

Kompleksi (1a)

1 ve 1a bileşiklerinin yapıları IR, UV/Vis., ¹H ve APT NMR, kütle, X-ışınları kristalografisi, TG/DTA yöntemleri kullanılarak analiz edilmiş ve sonuçlar Tablo 3.1'de verilmiştir.

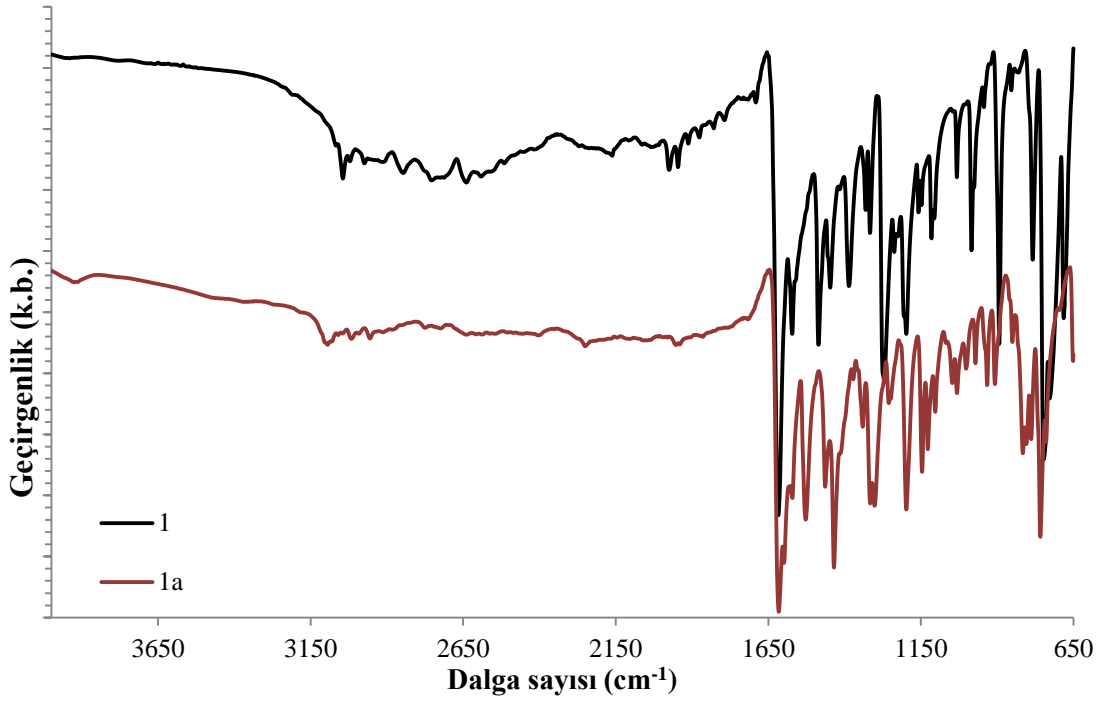
Tablo 3.1. 1 ve 1a bileşiklerine ait deneysel veriler.

	1	1a
Kapalı Formül	C ₁₈ H ₁₆ FeN ₂ O	C ₃₆ H ₃₀ CuFe ₂ N ₄ O ₂
M.A (g/mol)	Teorik : 332,177 Deneysel: 333,120; [M+H] ⁺	Teorik : 725,885
Elementel Analiz	Teorik: C (% 65,08), H (% 4,86), N (% 8,43) Deneysel: C (% 64,91), H (% 4,72), N (% 8,11)	Teorik: C (% 59,57), H (% 4,17), N (% 7,72) Deneysel: C (% 59,49), H (% 4,05), N (% 7,32)
E.N. (°C)	142	195 (bozunma)
Verim (%)	68	67
FT-IR (cm ⁻¹)	1617 (-C=N-N=C-), 1586, 1492, 1470, 1451 (Ar-H ve Cp-H), 1201 (C-O)	1615 (-C=N-), 1598 (-C=N→Cu), 1571, 1527, 1482 (Ar-H ve Cp-H), 1197 (C-O).
¹ H NMR (δ, ppm):	11,860 (y.s., 1H, PhO-H); 8,680 (s., 1H, Ph-HC=N-); 8,550 (s., 1H, Fc-HC=N-); 7,330 (m., 2H, AR-H); 7,024 (d., J= 8Hz, 1H, Ar-H); 6,935 (t., J= 5,2 Hz, 1H, Ar-H); 4,750 (s., 2H, Cp-H); 4,520 (s., 2H, Cp-H) ve 4,260 (s., 5H, Cp-H)	-
APT NMR (δ, ppm):	163,860; 162,620; 159,550; 132,360; 132,050; 119,430; 117,980; 116,890; 71,580; 69,500 ve 69,030.	-

Tablo 3.1'in devamı.

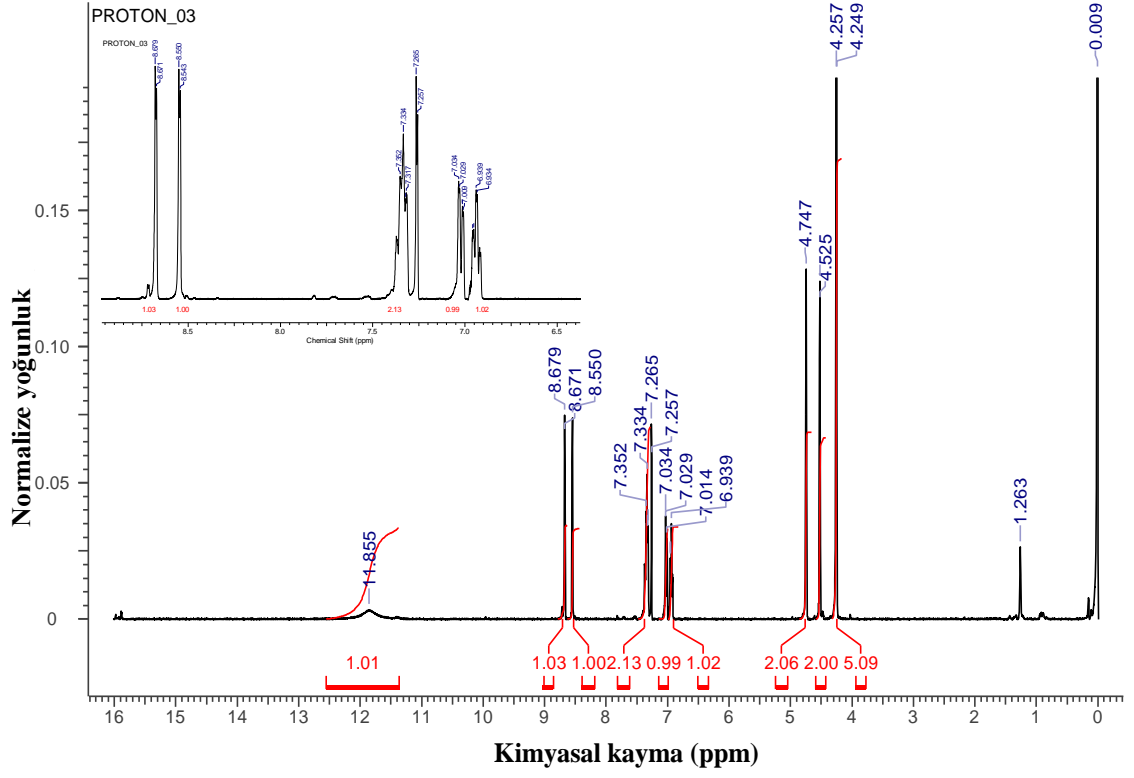
	1	1a
UV/Vis. (nm; ϵ : $M^{-1} cm^{-1}$)	304; 68891 341; 60037 478; 9860	304; 189516 404; 49743 478; 28729
μ (B.M.)	Diamanyetik	1,70
TG/DTA (%)	22,4; FeO	32,4; $CuFe_2O_3$
Λ ($\Omega^{-1} cm^2 mol^{-1}$)	0,0	2,0

1 ligandının FT-IR spektrumu incelendiğinde 3080–2642 cm^{-1} aralığında yayvan bir bant olarak fenolik O–H gerilmesi, 1617 cm^{-1} 'de keskin azin zincir gerilmeleri, 1586 karakteristik aromatik C=C gerilmeleri ve 1200 cm^{-1} 'de C–O gerilme pikleri gözlenmiştir. Cu(II) iyonu ile koordinasyon sonucunda O–H grubuna ait gerilme bandı kaybolmuş, azin zincir gerilmesi koordine imin 1598 cm^{-1} ve koordine olmayan imin gerilmesi 1615 cm^{-1} şeklinde iki banda ayrılmış, ayrıca koordinasyon sonucu aromatik halka gerilmelerinde 1527 cm^{-1} değerine ve C–O gerilmesinde 1197 cm^{-1} değerine kaydığı gözlenmiştir. Salisilaldehit molekülünde 1280 cm^{-1} 'de gözlenen $\nu(O-Ph)$ gerilmeleri **1** ligandında 1270 cm^{-1} 'de gözlenmiş ve koordinasyon sonucunda bu gerilme frekansı 1251 cm^{-1} 'e kaymıştır (El-Sayed vd., 2002). Ayrıca 1385 cm^{-1} 'de gözlenen $\delta(COH)$ eğilmesinin Cu(II) merkez ile koordinasyon sonucunda kaybolduğu gözlenmiştir (Abou-Melha, 2008). Koordinasyon sonucunda ayrıca 1237 cm^{-1} 'de gözlenen imin grubu eğilmelerine ait $[\delta(N=C-H)]$ ve 983 cm^{-1} 'deki $[\gamma(N=C-H)]$ titreşim modları daha düşük frekanslara kaymışlardır (Issa vd., 2008). Şekil 3.1'de **1** ve **1a** bileşiklerinin FT-IR spektrumları verilmiştir.

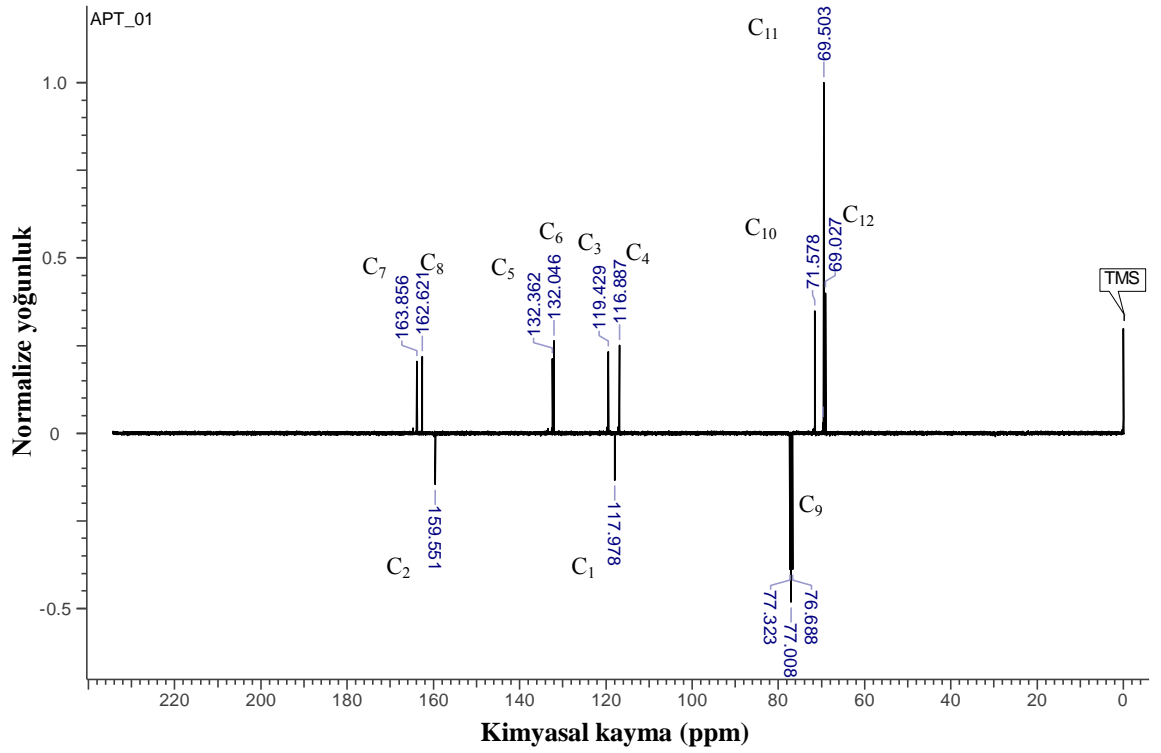


Şekil 3.1. **1** ve **1a** bileşiklerinin FT-IR spektrumları.

1 ligandının ^1H ve ^{13}C NMR analizleri CDCl_3 çözücüsünde TMS referansına göre analiz edilmiştir (Şekil 3.2). ^1H NMR spektrumunda fenolik hidrojen piki yayvan bir band şeklinde 11,855 ppm de gözlenmiş ve bu pikin D_2O ilavesi ile kaybolduğu gözlenmiştir. İmin protonlarına (H_7 , H_8) ait olan sinyaller sırası ile 8,679 ve 8,550 ppm kimyasal kayma değerinde singletler şeklinde gözlenmiştir. H_5 ve H_6 protonları 7,334 ppm'de multipler şeklinde gözlenmiştir. 7,024 ppm'de H_3 protonuna ait bir dublet ($J=8,0$ Hz) ve 6,939 ppm'de H_4 protonuna ait bir triplet ($J=7,6$ Hz) gözlenmiştir. Ferrosen birimi için, süstitüe siklopentadienil halkasına ait protonların manyetik alanda eşleşmeleri gözlenememiş ve bu pikler 4,747 ve 4,521 ppm'de singlet şeklinde çıkmışlardır. Süstitüe olmayan siklopentadienil halkası 4,257 ppm'de keskin singlet pik vermiştir (Kovac vd., 2004). **1** bileşiğinin ^{13}C NMR spektrumu Şekil 3.3'de gösterilmiştir, gözlenen sinyallerin yeri ve sayısı yapı ile uyumlu olduğu gözlenmiştir.

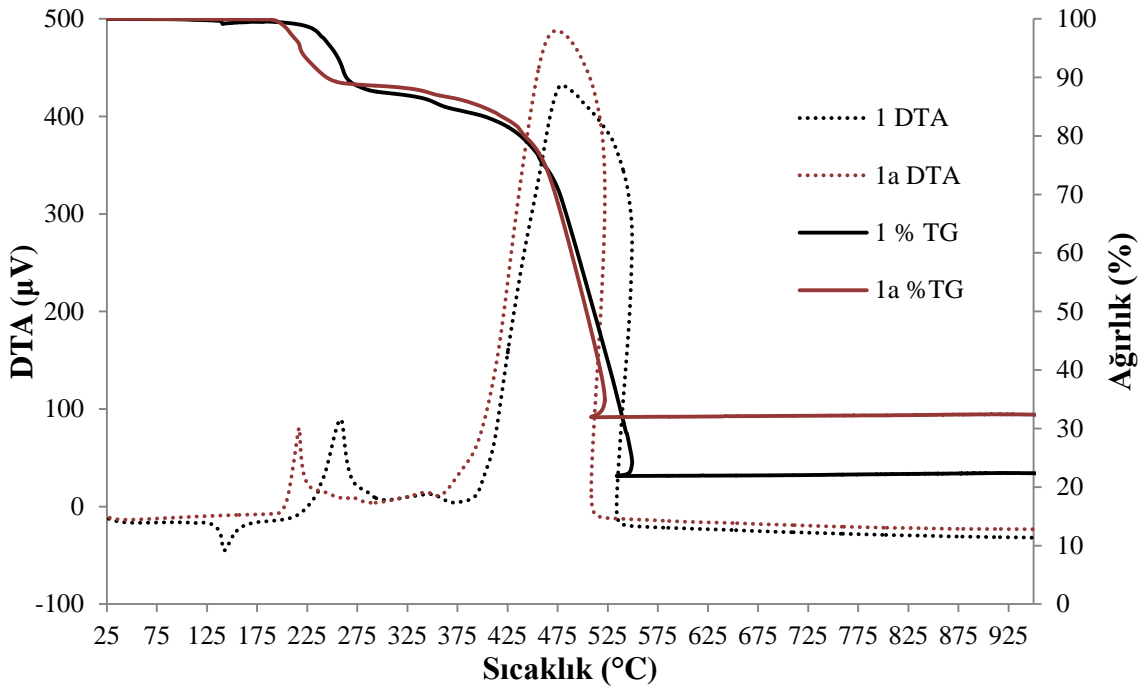


Şekil 3.2. 1 bileşiğinin CDCl_3 çözücüsünde alınan ^1H NMR spektrumu.



Şekil 3.3. 1 bileşiğinin CDCl_3 çözücüsündeki APT spektrumu.

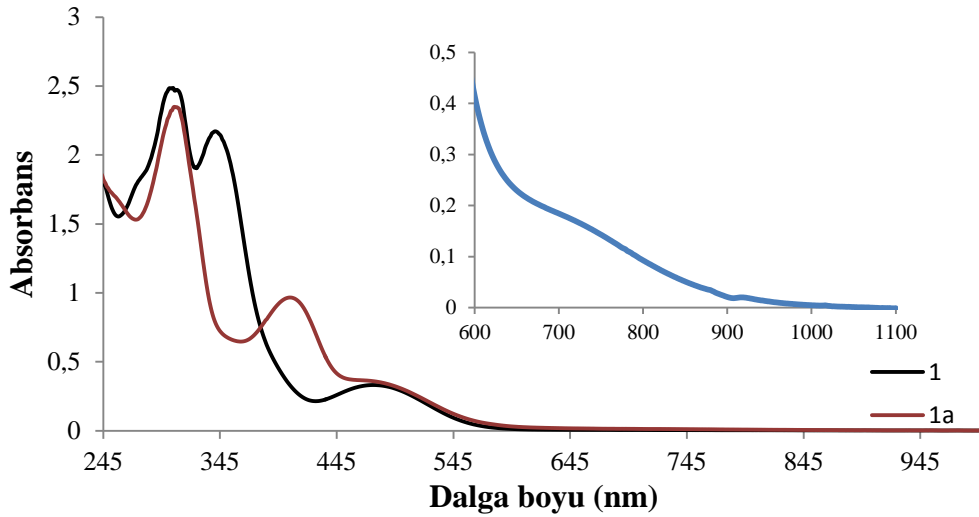
1 ve **1a** bileşiklerinin TG/TGA eğrileri Şekil 3.4'de verilmiştir. **1** ligandı 142 °C'de erimiş ve 227 °C'de bozunmaya başlamış ve bozunma iki basamakta gerçekleşmiştir. Birinci bozunma basamağı 227-304 °C aralığında (DTA_{maks} , 259 °C) ve ana bozunma basamağı olan ikinci basamak 387-551 °C aralığında (DTA_{maks} , 478 °C) gerçekleşmiştir. FeO olarak yorumlanan metal oksit kalıntısı % 22,4 oranındadır ve bu sonuç hesap edilen teorik değer (% 21,7) ile uyum içerisindedir. **1a** kompleksinin 195 °C'de bozunduğu ve dolayısıyla **1** ligandından termal olarak daha kararsız olduğu gözlenmiştir. Bozunma **1a** kompleksi için iki basamakta; bu basamaklar sırasıyla 195-235 °C aralığında (DTA_{maks} , 217 °C) ve ana bozunma basamağı olan ikinci basamakta 357-527 °C'de (DTA_{maks} , 472 °C) gerçekleşmiştir. $CuFe_2O_3$ olarak yorumlanan metal oksit kalıntısı % 32,4 oranındadır ve bu sonuç % 30,8 teorik değeri ile uyum içerisindedir. Yapılan TG analizleri **1a** kompleksinin 1:2 metal/ligant oranına sahip olduğunu göstermektedir.



Şekil 3.4. **1** ve **1a** bileşiklerinin TG/DTA termal eğrileri.

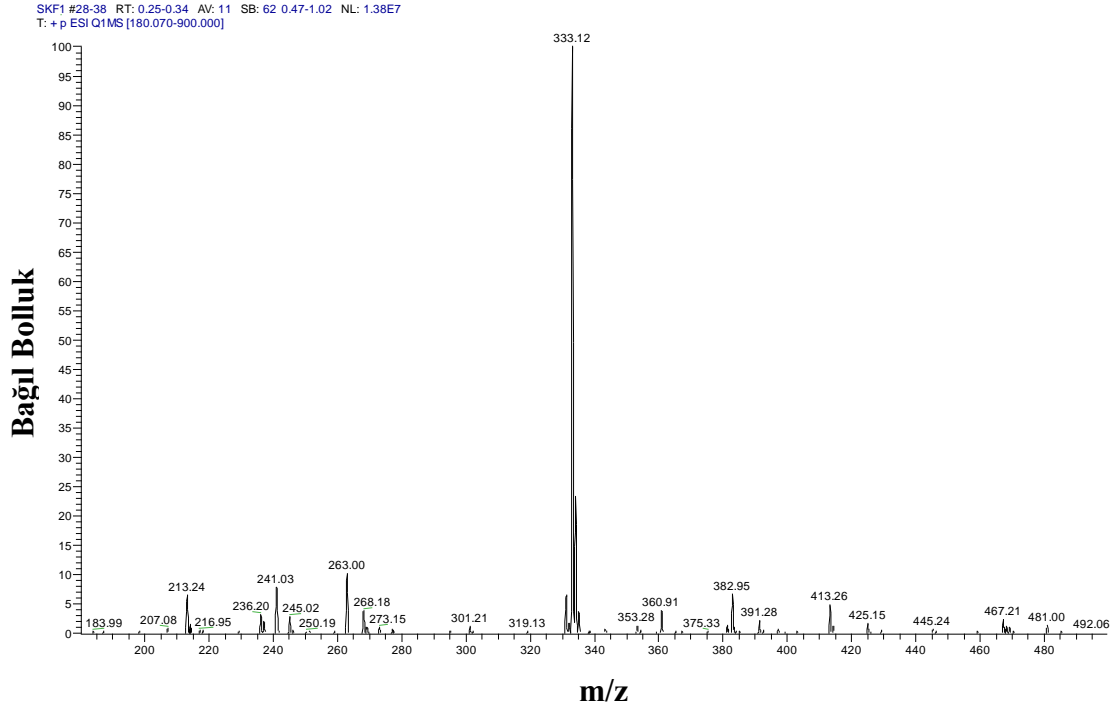
1 ligandının UV/vis spektrumu 250-1100 nm aralığında $1,55 \cdot 10^{-5}$ M kloroform çözeltisinde alınmış, 304 nm ($68891 \text{ M}^{-1} \text{ cm}^{-1}$), 341 nm ($60037 \text{ M}^{-1} \text{ cm}^{-1}$) ve 478 nm ($9860 \text{ M}^{-1} \text{ cm}^{-1}$)'de üç geçiş gözlenmiştir. Cu(II) ile koordinasyon sonucunda 341 nm'de bulunan band 404 nm ($49.743 \text{ M}^{-1} \text{ cm}^{-1}$)'ye kaymış 304 ve 478 nm'deki diğer iki pikin yerlerinde bir değişiklik olmamış ancak ϵ değerleri sırasıyla 189516 ve $28729 \text{ M}^{-1} \text{ cm}^{-1}$

olarak bulunmuştur (Şekil 3.5). Spektrumda ligant merkezli geçişlerin Cu(II) iyonuna ait d-d geçişlerini baskılamasından dolayı bu geçişleri görebilmek için **1a** bileşiğinin yaklaşık 100 kat derişik çözeltisi ($1,14 \cdot 10^{-3}$ M) hazırlanmış ve 600-1100 nm aralığında UV/Vis. spektrumu alınmıştır. 704 nm ($\epsilon = 163 \text{ M}^{-1} \text{ cm}^{-1}$) dolaylarında omuz şeklinde çıkan pikin karedüzlem geometrideki Cu(II) iyonuna ait d-d geçişlerine karşılık geldiği düşünülmektedir (Sundaravel vd., 2009). Bu bantlara ait olası elektronik geçişlerin karakterleri kuantum kimyasal hesaplamalar ile açıklanmış ve sonuçlar Tablo 3.4'de verilmiştir. Teorik incelemeler **1** ligandı için; 478 nm'deki pikin 399, 504 ve 614 nm'deki üç geçiş sistemini içerdiğin göstermiştir. Bu geçişler ağırlıklı olarak ferrosen merkezindeki MLCT geçişlerine karşılık gelmektedir.

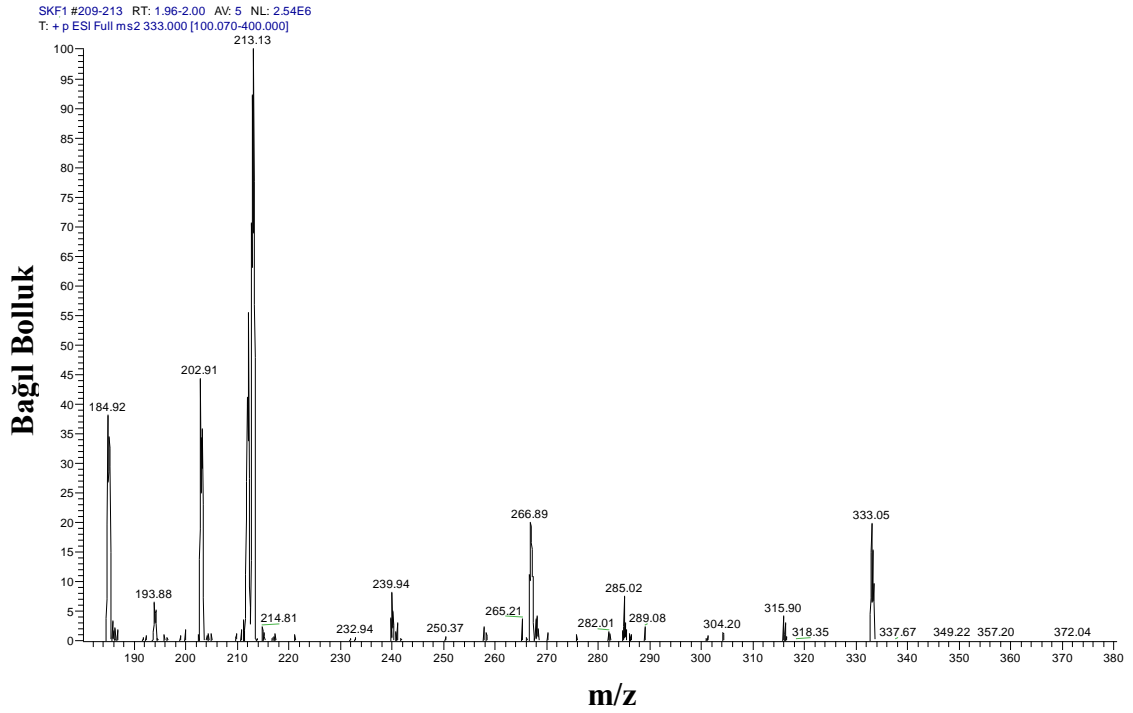


Şekil 3.5. **1** ve **1a** bileşiklerinin UV/Vis spektrumları.

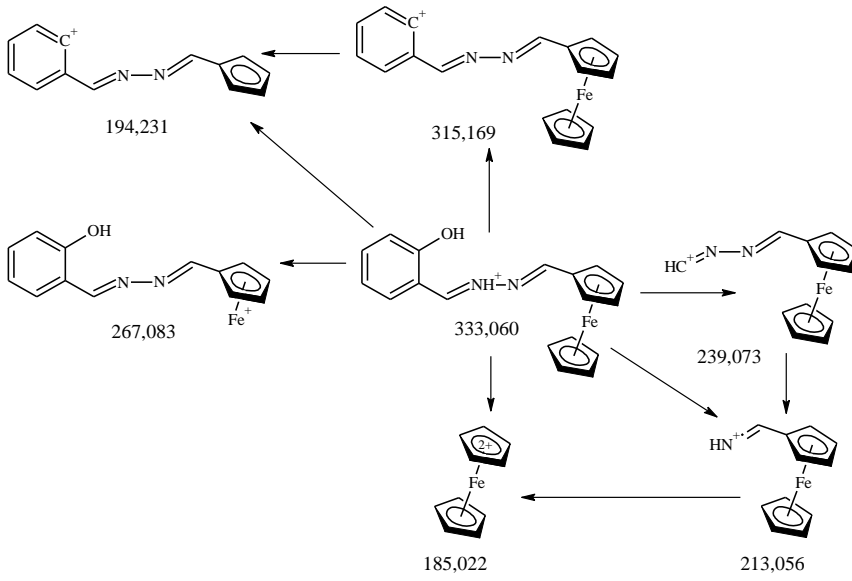
1 bileşiğinin metanol mobil fazında MS spektrumu Şekil 3.6'da ve 3,5 kV enjeksiyon voltajı 20 V parçalama enerjisi kullanılarak alınan MS-MS spektrumu Şekil 3.7'de verilmiştir. Ayrıca **1** bileşiğinin deneysel ve teorik izotop dağılımları uyum içerisindedir. MS/MS verileri analiz edilerek, molekülün parçalanma mekanizması türetilmiş ve Şekil 3.8'de verilmiştir.



Şekil 3.6. 1 bileşiğinin H-ESI MS spektrumu.

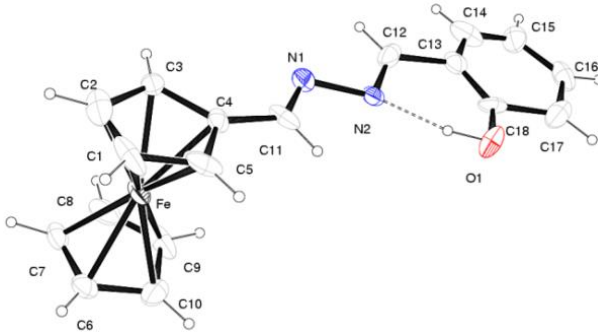


Şekil 3.7. 1 bileşiğinin H-ESI MS/MS spektrumu.

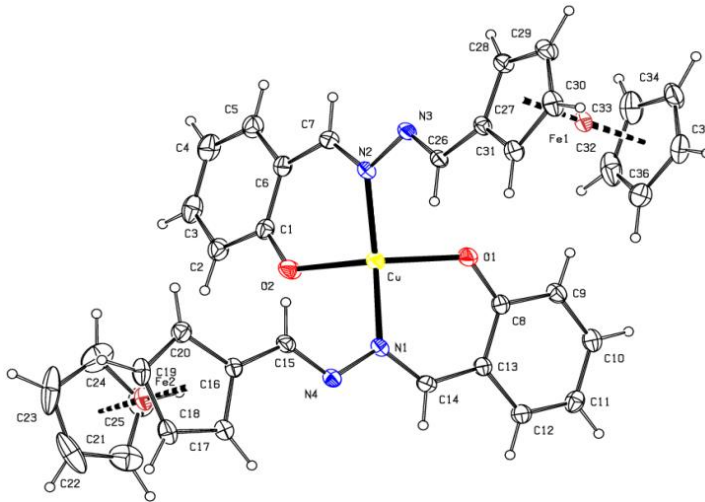


Şekil 3.8. 1 bileşiğinin önerilen MS/MS parçalanması.

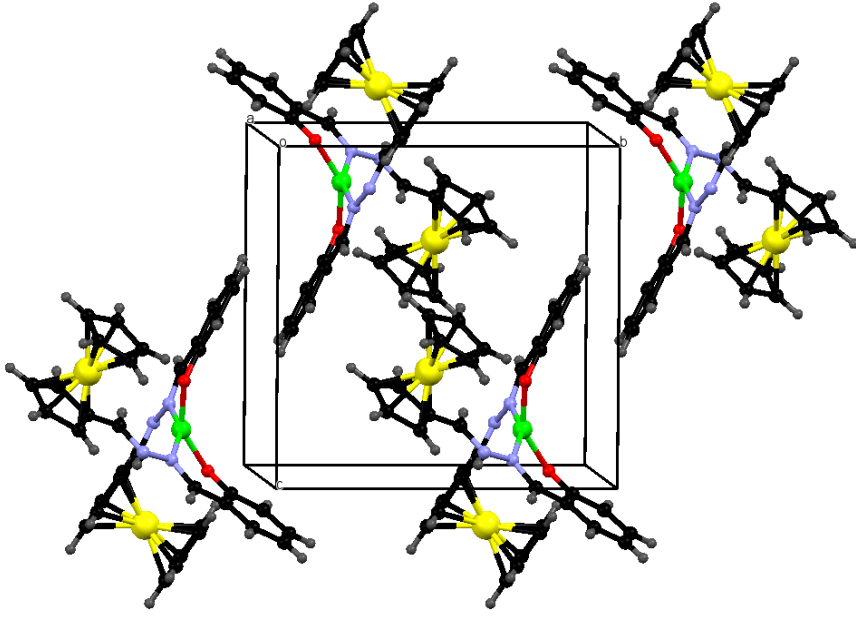
1 ve 1a bileşiklerinin X-ışınları kristal çözümlemesi yapılmış (Tablo 3.2), ORTEP diyagramları Şekil 3.9-Şekil 3.11’de verilmiştir.



Şekil 3.9. 1 bileşiğinin ORTEP görüntüsü.



Şekil 3.10. 1a bileşiğinin ORTEP görüntüsü.



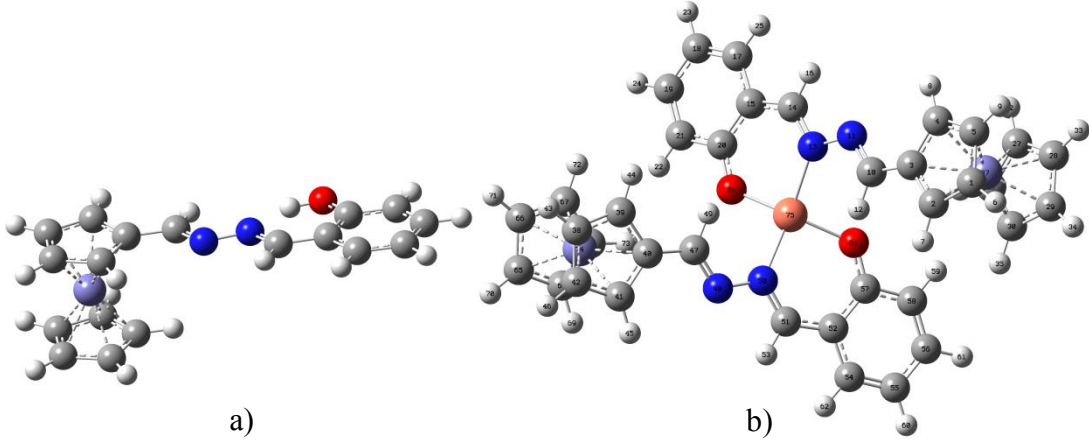
Şekil 3.11. **1a** bileşiğinin birim hücre yapısı.

1 bileşiği için tek kristal X-ışınları kırınımı yöntemi ile elde edilen bağ uzunluklarının; Fe—C(9) 2,011 Å, Fe—C(5) 1,995 Å, Fe—C(2) 2,018 Å, N(2)—C(12) 1,388 Å, C(18)—O(1) 1,282 Å, ferrosen birimi için ortalama halka metal merkez uzaklığının Fe(1)-C(C5H5) için 2,036 Å ve Fe(1)-C(C5H4) için 2,029 Å olduğu bulunmuştur. Ayrıca bağ açılarının C(11)—C(4)—C(5) için 119,4°, N(2)—C(12)—C(13) için 119,1°, C(12)—N(2)—N(1)—C(11) torsiyon açısının ise 178,2° olduğu belirlenmiştir. **1a** bileşiğinde bağ uzunluklarının Cu—O(1) 1,893 Å, Cu—N(2) 1,976 Å, Cu—O(2) 1,896 Å, Fe(1)—C(32) 2,028 Å, Fe(2)—C(20) 2,028 Å, Fe(2)—C(24) 2,028 Å, Fe(2)—C(22) 2,023 Å, Fe(2)-C(23) 2,021 Å, O(1)—C(8) 1,317 Å, N(1)—C(14) 1,295 Å, N(2)—C(7) 1,294 Å, O(2)—C(1) 1,315 Å, ferrosen birimi için ortalama halka metal merkez uzaklığının Fe(1)-C(C5H5) için 2,042 Å ve Fe(2)-C(C5H4) için 2,029 Å olduğu bulunmuştur. Bağ açılarının O(1)—Cu—N(2) 93,0°, O(1)—Cu—O(2) 148,1°, N(2)—Cu—O(2) 92,3°, N(2)—Cu—O(1)—C(8) -163,3°, O(1)—Cu—N(2)—C(7) 120,4°, O(2)—Cu—O(1)—C(8) -64,1°, O(1)—Cu—O(2)—C(1) -62,4°, O(2)—Cu—N(2)—C(7) -28,1°, N(2)—Cu—O(2)—C(1) 37,0° olduğu bulunmuştur. Ayrıca, **1a** kompleksinde ferrosen birimlerinin düzlemsellikten 0,8-1,1° sapma gösterdiği ve η^5 modunda oldukları bulunmuştur.

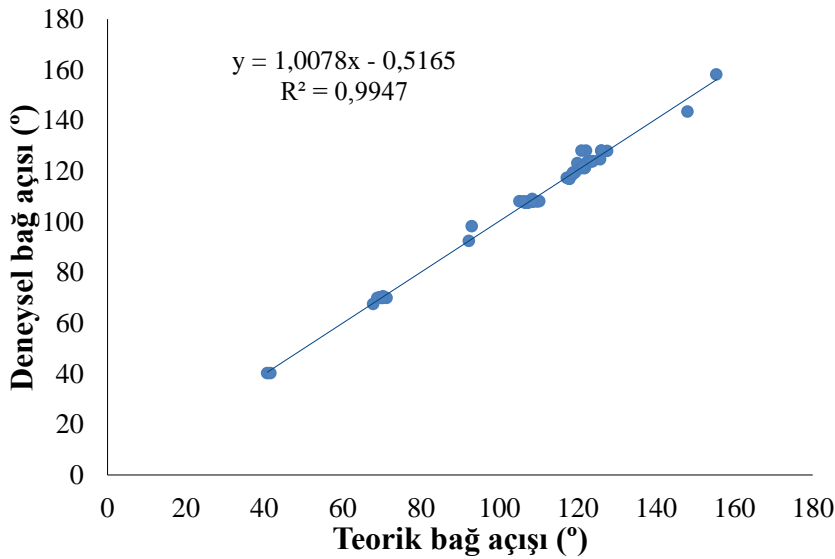
Tablo 3.2. 1 ve 1a bileşiklerine ait kristal yapı verileri.

	1	1a
Molekül formülü	C ₁₈ H ₁₆ N ₂ OFe	C ₃₆ H ₃₀ N ₄ O ₂ Cu Fe ₂
Molekül ağırlığı	332.18	725.89
Sıcaklık	293(2) K	293(2) K
Dalgaboyu	0.71073 Å	0.71073 Å
Kristal sistemi	Tetragonal	Triklinik
Uzay grubu	<i>I-4</i>	<i>P-1</i>
Birim hücre parametreleri	$a = 17.003(3) \text{ Å}$ $b = 17.003(3) \text{ Å}$ $c = 10.655(2) \text{ Å}$ $\alpha = 90^\circ$ $\beta = 90^\circ$ $\gamma = 90^\circ$	$a = 11.0483(3) \text{ Å}$ $b = 11.7626(5) \text{ Å}$ $c = 11.7710(5) \text{ Å}$ $\alpha = 90.46(2)^\circ$ $\beta = 94.24(3)^\circ$ $\gamma = 95.79(3)^\circ$
Hacim	3080.4(12) Å ³	1517.54(10) Å ³
Z	4	2
Yoğunluk (hesaplanan)	1.433 Mg / m ³	1.589 Mg / m ³
Absorpsiyon verimi	0.981 mm ⁻¹	1.679 mm ⁻¹
<i>F</i> (000)	1376	742
Kristal	blok; kırmızı	blok; kırmızı
Verinin toplandığı θ aralığı	1.7 – 29.2°	1.7 – 26.4°
İndeks aralığı	$-22 \leq h \leq 22, -22 \leq k \leq 22, -14 \leq l \leq 14$	$-13 \leq h \leq 13, -14 \leq k \leq 14, -14 \leq l \leq 14$
Toplanan yansımalar	49981	42152
Bağımsız yansımalar	3947 [$R_{int} = 0.084$]	6137 [$R_{int} = 0.069$]
$\theta = 29.19^\circ$ bütünlük	95 %	100 %
Max. ve min. aktarma	0.879 ve 0.907	0.675 ve 0.845
Çözümleme metodu	Full-matrix least-squares on F^2	Full-matrix least-squares on F^2
Veri / parametereler	2404 / 203	4323 / 407
Goodness-of-fit on F^2	1.028	1.018
Final <i>R</i> indisi [$F^2 > 2\sigma(F^2)$]	$R1 = 0.0782, wR2 = 0.175$	$R1 = 0.0431, wR2 = 0.094$
Pik ve çukur arasındaki en büyük fark	0.910 ve -0.487 e Å ⁻³	0.503, -0.410 e Å ⁻³

1 ve **1a** bileşiklerinin geometrik optimizasyon ile elde edilen yapıları ile X-ışınları kırınımı yöntemi ile elde edilen yapıları arasındaki uyum bağ açıları göz önüne alınarak araştırılmış ve %99,47 oranında uyum gözlenmiştir, Şekil 3.12 ve Şekil 3.13. **1a** kompleksinde, azin ligandının trans konumda yönlenerak Cu(II) merkezine bağlandığı ve Cu(II) iyonunun bozunmuş kare düzlem geometride olduğu bulunmuştur.



Şekil 3.12. **1** (a) ve **1a** (b) bileşiklerinin teorik geometrileri.



Şekil 3.13. **1a** bileşiği için X-ışınları ile teorik yapının bağ açılarına göre ilişkisi.

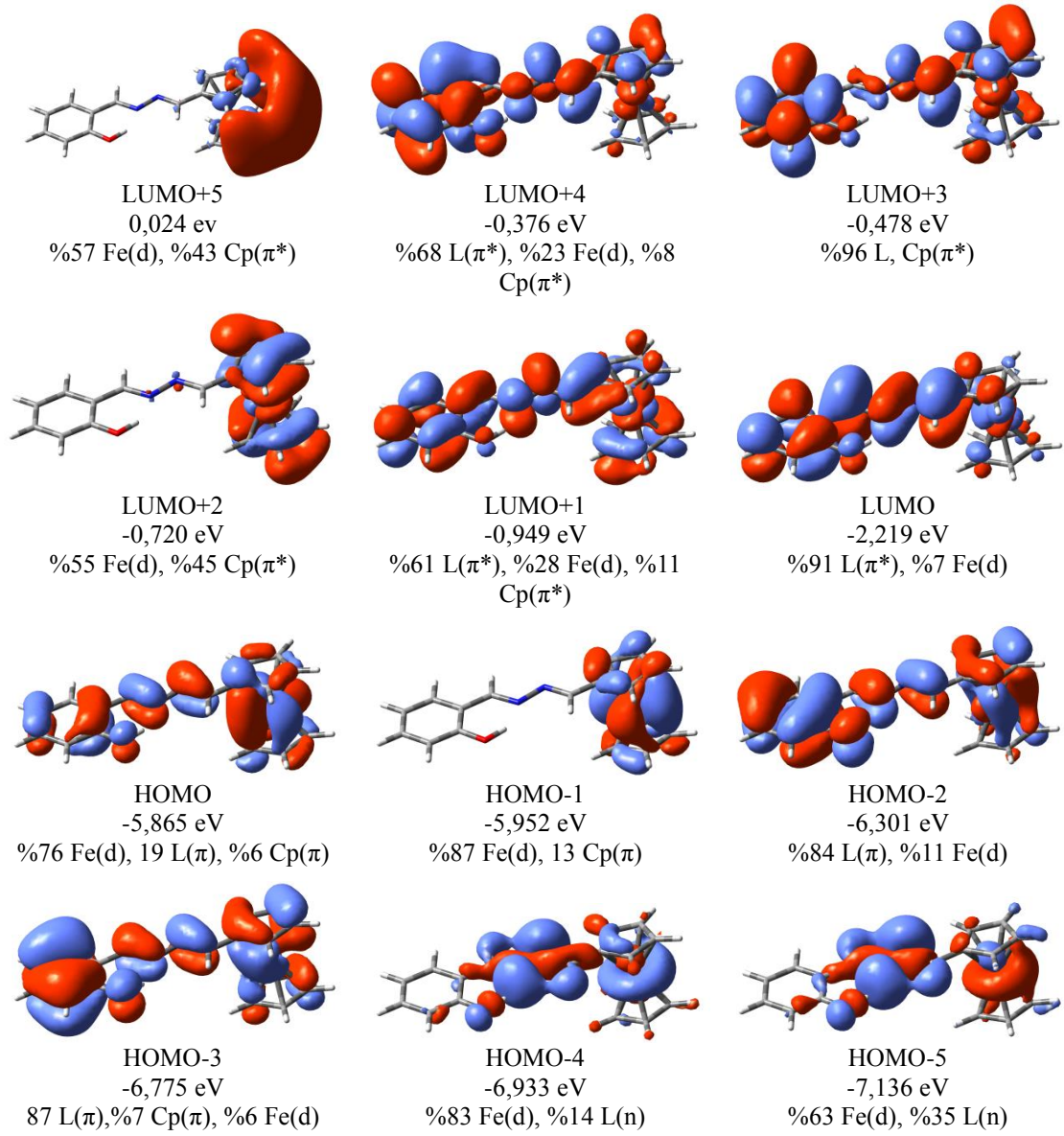
1a kompleksinin geometrik optimize yapısı, bağ açıları ve bağ uzunlukları bakımından X-ışınları tek kristal çalışmalarından elde edilen verileri ile karşılaştırıldı ve sonuçlar Tablo 3.3'de verilmiştir.

Tablo 3.3. 1a bileşiminin bazı teorik ve deneysel bağ uzunlukları ve bağ açıları.

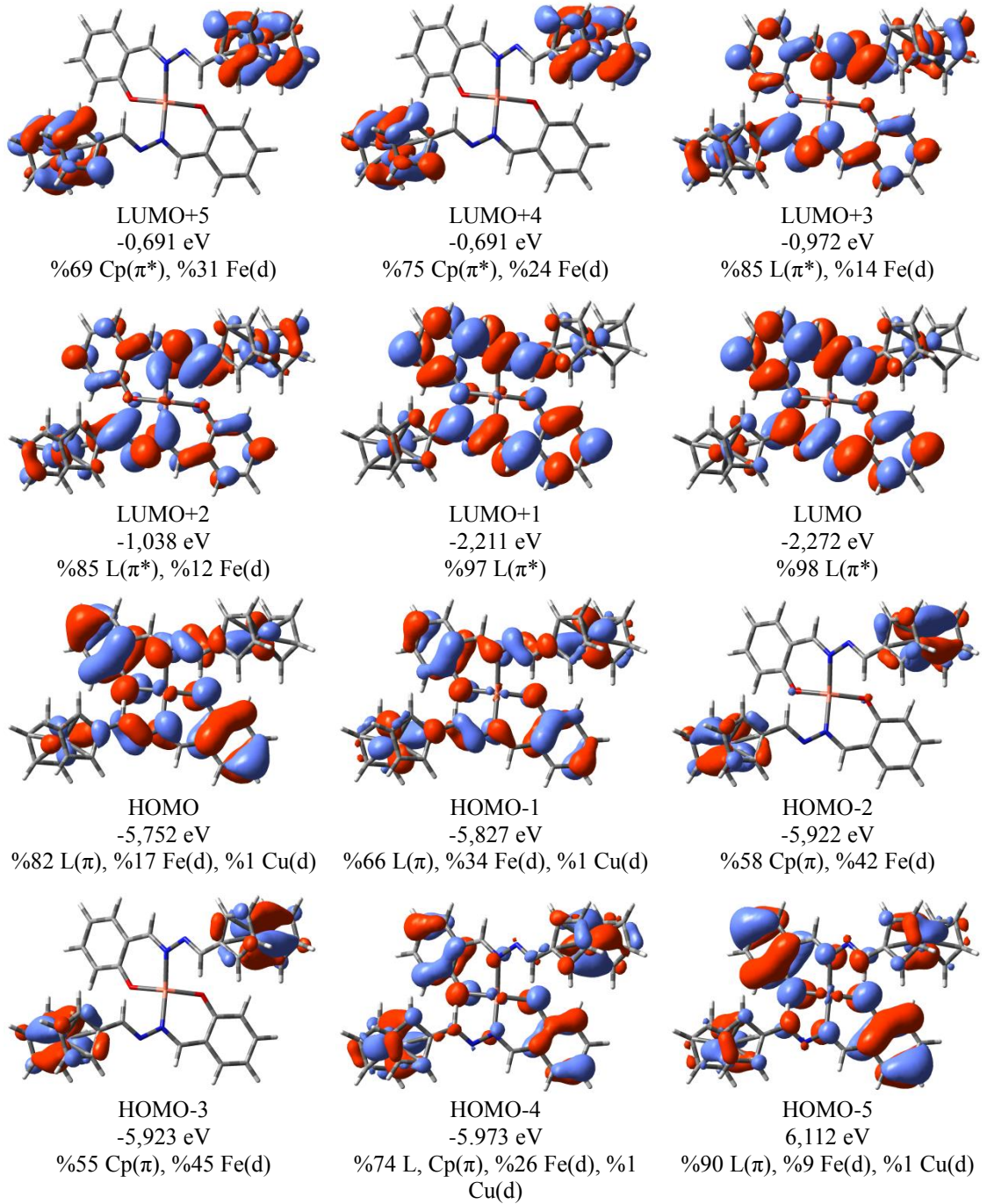
Bağ	Teorik Bağ Uzunluğu	Deneysel Değer
O ₂₆ -Cu ₇₅	1,939	1,893
N ₁₃ -Cu ₇₅	2,051	1,980

Bağ	Teorik Bağ Açısı	Deneysel Değer
O ₂₆ -Cu ₇₅ -O ₆₃	143,415	148,10
O ₂₆ -Cu ₇₅ -N ₅₀	98,222	93,00
N ₅₀ -Cu ₇₅ -N ₁₃	145,920	157,30

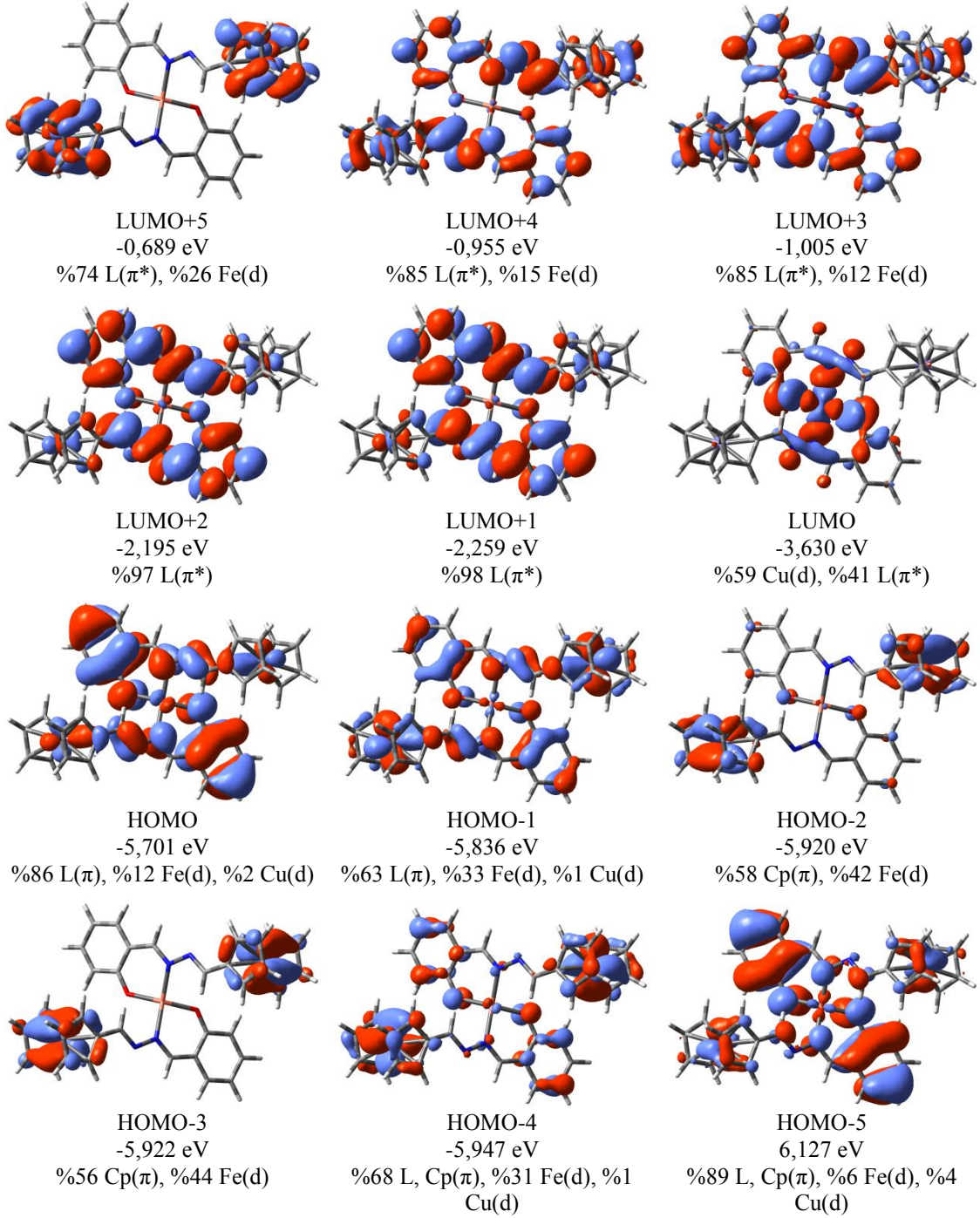
Bileşiklerin sınır molekül orbitalleri Gaussview 5 programı ile görselleştirilmiş ve Şekil 3.14-Şekil 3.16'da verilmiştir.



Şekil 3.14. 1 bileşiğinin sınır orbitalleri ve enerji seviyeleri.



Şekil 3.15. 1a bileşiğinin α sınır orbitalleri ve enerji seviyeleri.

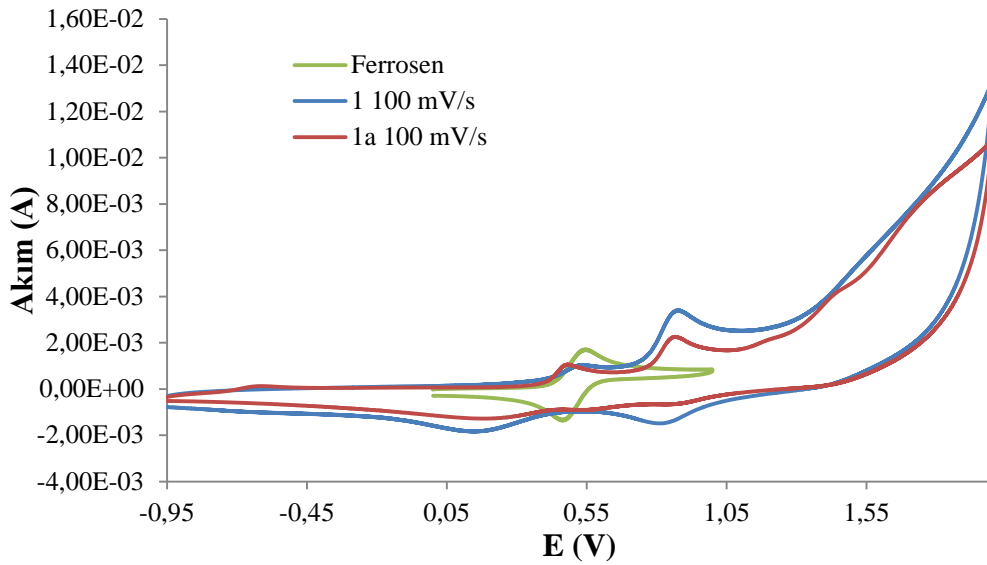


Şekil 3.16. 1a bileşiğinin β sınır orbitalleri ve enerji seviyeleri.

Tablo 3.4. 1 ve 1a bileşiklerinin deneysel ve teorik elektronik geçişleri.

Dalga Boyu, λ (nm)		Salınım Gücü (f)	Ana Katkı	Karakter
Deneysel	Teorik			
1				
305	309,42	0,4186	H-3→LUMO (90%)	L(π)→L(π^*)
	345,21	0,2742	H-2→LUMO (26%)	L(π)→L(π^*)
341	360,22	0,5486	H-2→LUMO (66%) HOMO→LUMO (28%)	L(π)→L(π^*) L(π)→L(π^*)
	399,52	0,0529	HOMO→LUMO (40%)	L(π)→L(π^*)
478	507,47	0,0091	H-1→L+2 (38%)	Fe(d)→Fe(d)
	614,51	0,0124	H-1→L+2 (30%) HOMO→L+1 (26%)	Fe(d)→Fe(d) Fe(d)→L(π^*)
1a				
404	399,80	0,0626	β -H-1→ β -L+2 (48%) α -H-1→ α -L+2 (38%)	Fe(d)→L(π^*)
	403,47	0,0190	α -H-1→ α -LUMO (36%) α -HOMO→ α -L+1 (18%)	Fe(d)→L(π^*)
404	421,05	0,1922	α -HOMO→ α -LUMO(37%) β -HOMO→ β -L+2 (23%)	L(π)→L(π^*) L(π)→L(π^*)
	422,30	0,0583	β -HOMO→ β -L+1 (43%) α -HOMO→ α -LUMO(37%)	L(π)→L(π^*)
478	509,78	0,0050	β -H-7→ β -LUMO (63%)	L(π)→Cu(d)
	576,77	0,0308	β -H-4→ β -LUMO (15%) β -H-24→ β -LUMO (15%) β -H-7→ β -LUMO (14%) β -H-19→ β -LUMO (12%) β -H-10→ β -LUMO (12%)	L(π)→Cu(d)
704	608,00	0,0177	β -H-3→ β -L+5 (8%) α -H-3→ α -L+4 (7%) α -H-2→ α -L+5(7%) β -H-2→ β -L+6 (7%)	Fe(d)→L(π^*)
	712,47	0,0120	β -HOMO→ β -LUMO(54%)	L(π)→Cu(d)
704	720,21	0,0233	β -H-10→ β -LUMO (30%) β -H-26→ β -LUMO (22%)	Cu(d)→Cu(d)

1 ve **1a** bileşiklerinin elektrokimyasal özellikleri dönüşümlü voltametri (CV) tekniği kullanılarak incelenmiş, sürecin difüzyon kontrollü gerçekleştiği bulunmuş ve sonuçlar Şekil 3.17, Şekil 3.18 ve Tablo 3.5’de verilmiştir.



Şekil 3.17. **1** ve **1a** bileşiklerinin voltamogramı.

Dönüşümlü voltametri çalışmaları **1a** kompleksinin **1** ligandına göre daha kolay yükseltgenildiğini göstermektedir ve durum teorik çalışmalar ile uyum içerisindedir. **1** ligandının voltamogramında 0,537 V'da tersinmez dönüşümlü bir yükseltgenme ve bunun karşılığı 0,147 V'da indirgenme piki gözlenmiştir. **1** ligandı için ayrıca 0,874 V'da yükseltgenme 0,808 V'da indirgenme yarı tersinir dönüşümlü pikleri gözlenmiştir. **1a** kompleksi 0,485 V'da yükseltgenme ve 0,125 V'da indirgenme karşılığı olan tersinmez dönüşümlü redoks özellikleri sergilemektedir. **1a** kompleksi için ayrıca 0,871 V'da yükseltgenme 0,842 V'da indirgenme yarı tersinir dönüşümlü pikleri gözlenmiştir (Ek Şekil 6.1).

Tablo 3.5. **1** ve **1a** bileşiklerinin CV analiz sonuçları.

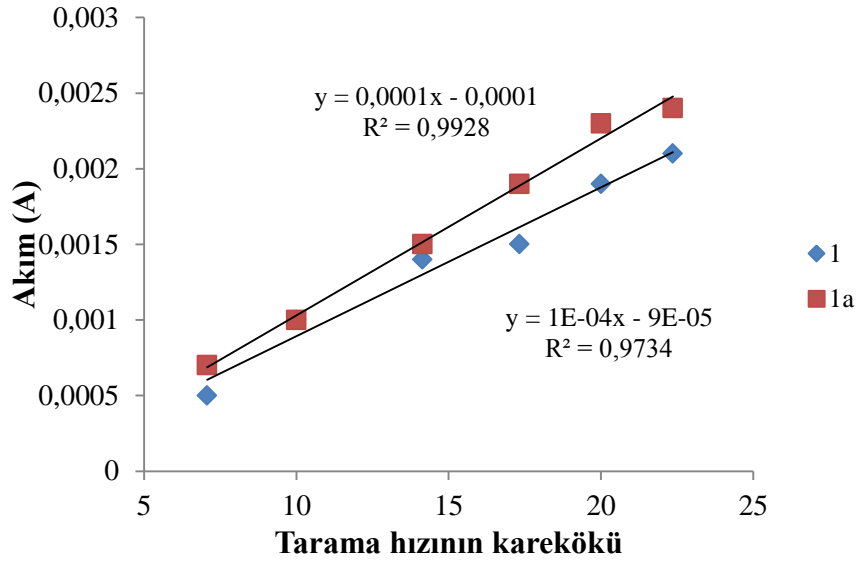
Bileşik	E_{pa}^a (V)	E_{pc}^b (V)	$E_{1/2}^c$ (V)	ΔE_p^d (V)
Fc	0,545	0,465	0,505	0,080
1	0,537	0,147	0,342	0,390
	0,874	0,808	0,841	0,066
1a	0,485	0,125	0,305	0,360
	0,871	0,842	0,857	0,290

^a E_{pa} : anodik oksidasyon potansiyeli

^b E_{pc} : katodik redüksiyon potansiyeli

^c $E_{1/2}$: yarı-dalga potansiyeli, $E_{1/2}=(E_{pa} + E_{pc})/2$

^d ΔE_p : $E_{pa} - E_{pc}$



Şekil 3.18. 1 ve 1a için tarama hızının karekökü ile yükseltgenme akımının değişimi.

3.2. 2-[(1E)-[(E)-2-(ferrosenilmetiliden)hidrazin-1-iliden]metil]naftol (2) ve Cu(II) Kompleksi (2a)

2 ve 2a bileşiklerinin yapıları IR, UV/Vis., ¹H ve APT NMR, kütle, TG/DTA yöntemleri kullanılarak analiz edilmiş ve sonuçlar Tablo 3.6'da verilmiştir.

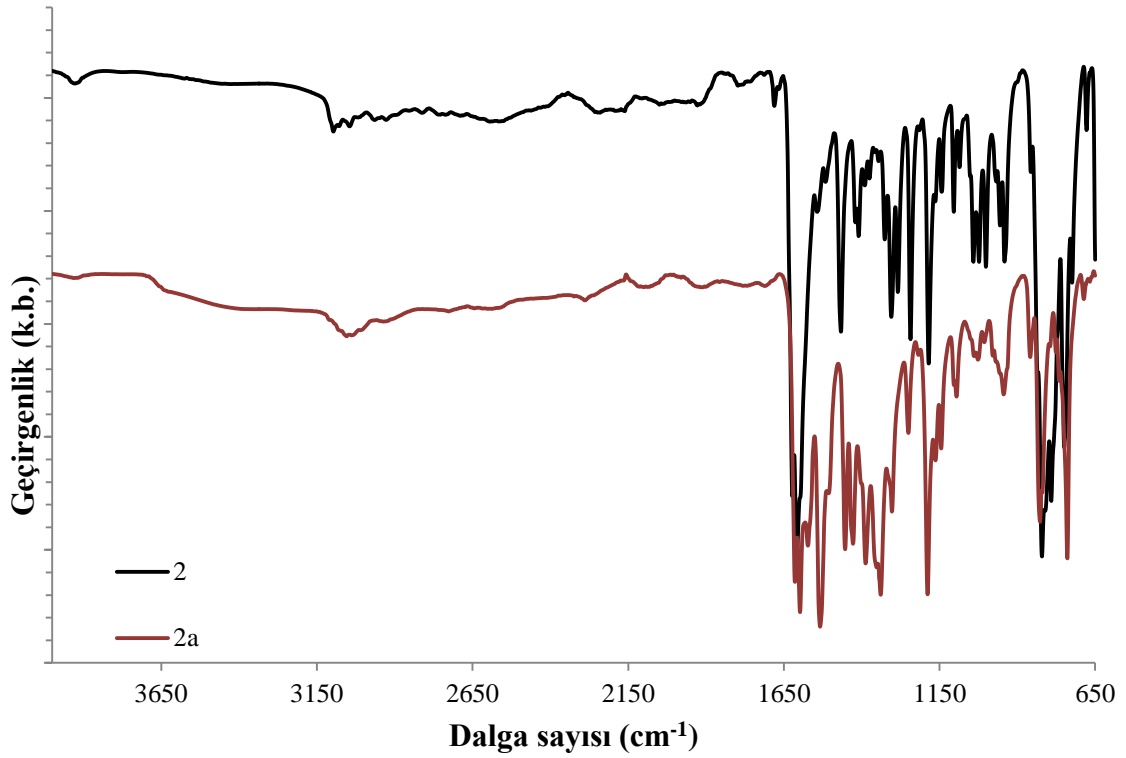
Tablo 3.6. 2 ve 2a bileşiklerine ait deneysel veriler.

	2	2a
Kapalı Formül	C ₂₂ H ₁₈ FeN ₂ O	C ₄₄ H ₃₄ CuFe ₂ N ₄ O ₂ .4H ₂ O
M.A (g/mol)	Teorik : 382,236 Deneysel: 383,160; [M+H] ⁺	Teorik : 826,002
Elementel Analiz	Teorik : C (% 69,13), H (% 4,75), N (% 7,33) Deneysel: C (% 69,56), H (% 4,88), N (% 7,21)	Teorik : C (% 58,85), H (% 4,71), N (% 6,24) Deneysel: C (% 58,77), H (% 4,41), N (% 6,45)
E.N. (°C)	151	172 (bozunma)
Verim (%)	20	79
FT-IR (cm ⁻¹)	1621 (-C=N-N=C-), 1605, 1580, 1465 (Ar-H ve Cp-H), 1183 (C-O)	1614 (-C=N-), 1597 (-C=N→Cu), 1572, 1533, 1453, 1427 (Ar-H ve Cp-H), 1188 (C-O)
¹ H NMR (δ, ppm):	13,902 (s., 1H, PhO-H); 9,624 (s., 1H, Ph-HC=N-); 8,599 (s., 1H, Fc-HC=N-); 8,168 (d., j= 8,8 Hz, 1H, Ar-H); 7,845 (d., j= 8,8 Hz, 1H, Ar-H); 7,791 (d., j= 8 Hz, 1H, Ar-H); 7,547 (t., j= 7,6 Hz, 1H, Ar-H); 7,376 (t., j= 7,6 Hz, 1H, Ar-H); 7,240 (d., j= 8,8 Hz, 1H, Ar-H); 4,784 (s., 2H, Cp-H); 4,543 (s., 2H, Cp-H); 4,275 (s., 5H, Cp-H)	-
APT NMR (δ, ppm):	163,124; 160,219; 159,107; 133,885; 132,724; 129,071; 128,207; 127,664; 123,557; 120,223; 119,070; 108,485; 71,582; 69,527; 68,999	-

Tablo 3.6'nin devamı.

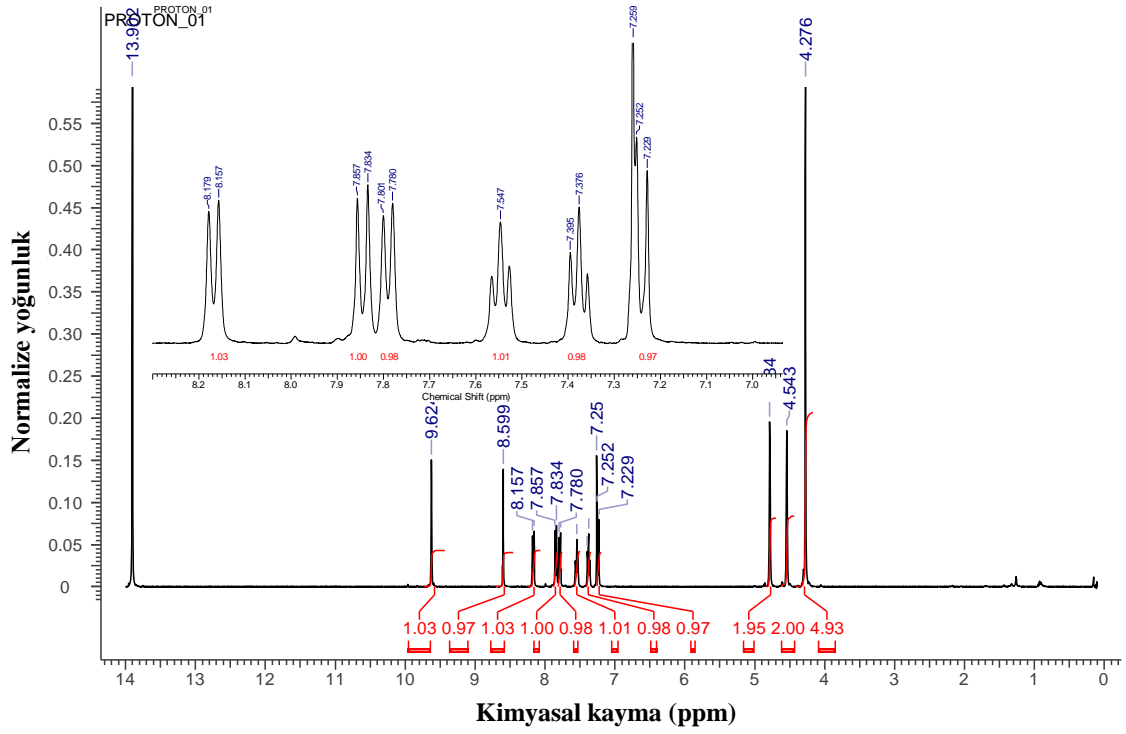
	2	2a
UV/Vis. (nm; ϵ : $M^{-1} cm^{-1}$)	319; 31129 330; 36322 388; 38909 431; 14464 474; 6877	246; 38673 257; 37153 325; 24046 374; 19018 425; 10934 470; 6518
μ (B.M.)	Diamanyetik	1,56
TG/DTA (%)	17,6; FeO	27,8; $CuFe_2O_4$
Λ ($\Omega^{-1} cm^2 mol^{-1}$)	0,0	1,6

2 ligandının FT-IR spektrumu incelendiğinde hidroksil grubuna ait belirgin gerilme bandı gözlenmemiştir. **2** bileşiğinin FT-IR spektrumunda $1622 cm^{-1}$ 'de naftalen birimine ait aromatik C=C gerilmeleri, $1607 cm^{-1}$ 'de azin zincir gerilmeleri, $1580 cm^{-1}$ 'de karakteristik aromatik halka gerilme pikleri ve $1183 cm^{-1}$ 'de C—O gerilme piki gözlenmiştir. Cu(II) iyonu ile koordinasyon sonucunda azin zincir gerilmesi, koordine imin $1597 cm^{-1}$ ve koordine olmayan imin gerilmesi $1614 cm^{-1}$ şeklinde iki banda ayrılmış, ayrıca koordinasyon sonucu aromatik halka gerilmelerinde $1533 cm^{-1}$ değerine ve C—O gerilmesinde $1188 cm^{-1}$ değerine kayma gözlenmiştir. **2** ligandında $1283 cm^{-1}$ 'de gözlenen (ν O—Ph) gerilmeleri, koordinasyon sonucunda frekansı $1249 cm^{-1}$ 'e kaymıştır (El-Sayed vd., 2002). Koordinasyon sonucunda ayrıca $1243 cm^{-1}$ 'de gözlenen imin grubu eğilmelerine ait [$\delta(N=C-H)$] ve $1085 cm^{-1}$ 'deki [$\gamma(N=C-H)$] titreşim modları daha düşük frekanslara kaymıştır (Issa vd., 2008). Şekil 3.19'da **2** ve **2a** bileşiklerinin FT-IR spektrumları verilmiştir.

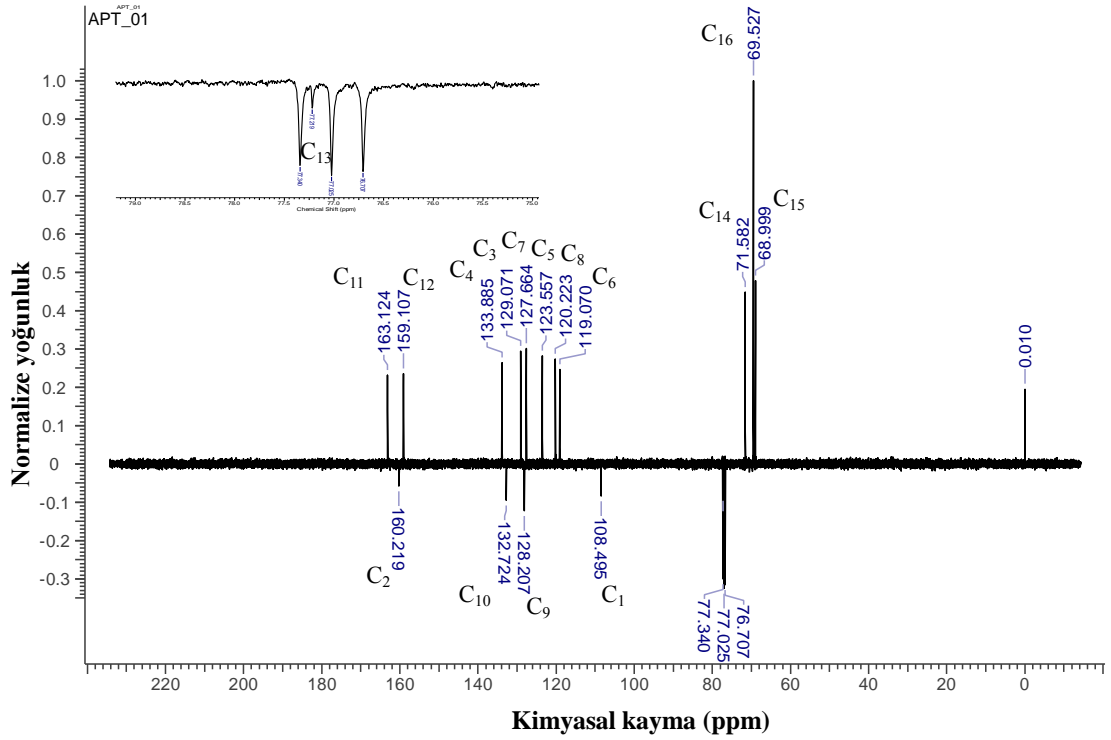


Şekil 3.19. 2 ve 2a bileşiklerinin FT-IR spektrumları.

2 ligandının ^1H ve ^{13}C NMR analizleri CDCl_3 çözücüsünde TMS referansına göre analiz edilmiştir (Şekil 3.20). ^1H NMR spektrumunda fenolik hidrojen piki 13,902 ppm de keskin bir pik olarak gözlenmiş ve bu pikin D_2O ilavesi ile kaybolduğu bulunmuştur. İmin gruplarına (H_{11} ve H_{12}) ait olan sinyaller sırası ile 9,624 ve 8,599 ppm kimyasal kayma değerinde singletler şeklinde gözlenmiştir. 8,168 ppm'de H_4 protonuna ait bir dublet ($J= 8,8$ Hz), 7,845 ppm'de H_5 protonuna ait bir dublet ($J= 8,8$ Hz), 7,791 ppm'de H_8 protonuna ait bir dublet ($J= 8,0$ Hz), 7,547 ppm'de H_7 protonuna ait bir triplet ($J= 7,6$ Hz), 7,376 ppm'de H_6 protonuna ait bir triplet ($J= 7,6$ Hz) ve 7,240 ppm'de H_3 protonuna ait bir dublet ($J= 8,8$ Hz) gözlenmiştir. Ferrosen birimi için, substitüe siklopentadienil halkasına ait protonlar 4,784 ve 4,543 ppm'de singletler şeklinde çıkmışlardır. Sübstitüe olmayan siklopentadienil halkası 4,276 ppm'de keskin singlet pik vermiştir. 2 bileşiğine ait ^{13}C NMR spektrumu Şekil 3.21'de gösterilmiştir, gözlenen sinyallerin yeri ve sayısı yapı ile uyumlu olduğu gözlenmiştir.



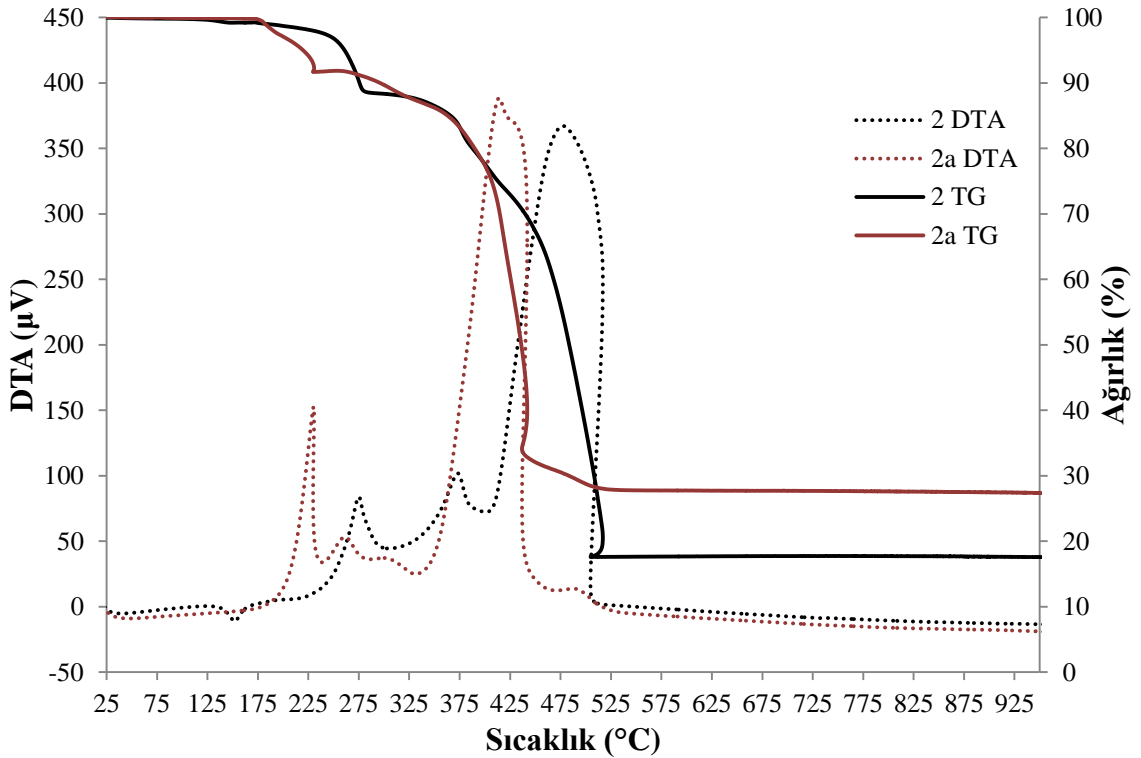
Şekil 3.20. **2** bileşiğinin CDCl₃ çözücüsünde alınan ¹H NMR spektrumu.



Şekil 3.21. **2** bileşiğinin CDCl₃ çözücüsündeki APT spektrumu.

2 ve **2a** bileşiklerinin TG/TGA eğrileri Şekil 3.22'de verilmiştir. **2** ligandı 151,3 °C'de erimiş ve 217 °C'de bozunmaya başlamış ve bozunma üç basamakta gerçekleşmiştir. Birinci bozunma basamağı 217-304 °C aralığında (DTA_{maks}, 274 °C),

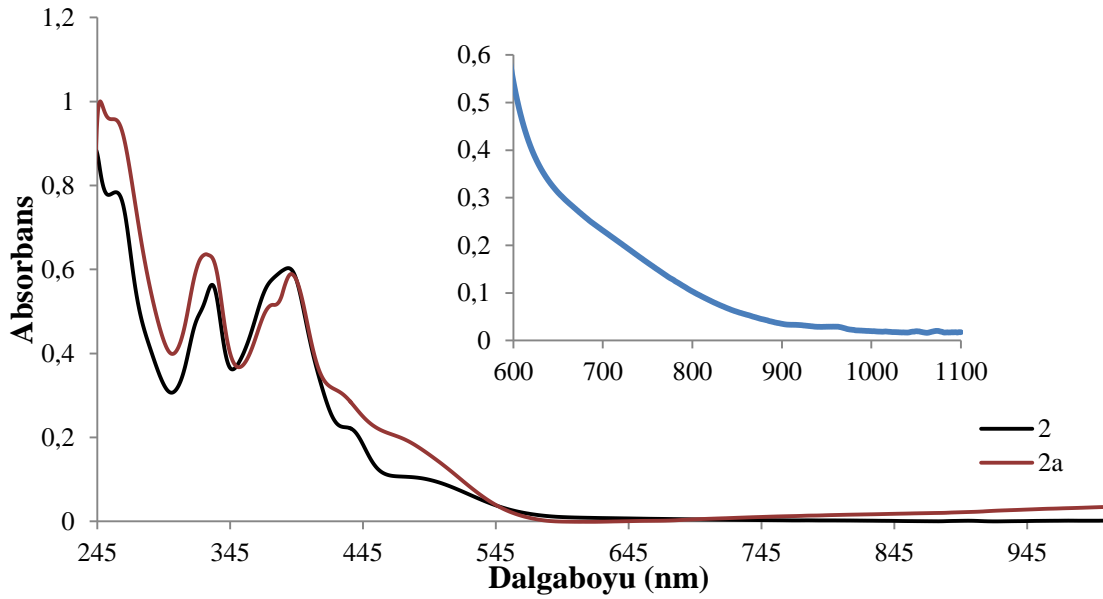
ikinci bozunma basamağı 325-394 °C aralığında (DTA_{maks}, 374 °C) ve ana bozunma basamağı olan üçüncü basamak 405-528 °C aralığında (DTA_{maks}, 477 °C) gerçekleşmiştir. FeO olarak yorumlanan metal oksit kalıntısı % 17,6 oranındadır ve bu sonuç hesap edilen teorik değer (% 18,8) ile uyum içerisindedir. **2a** kompleksi 169 °C'de bozunmaya başlamakta ve dolayısıyla **2** ligandından termal olarak daha kararsızdır. Bozunma **2a** kompleksi için beş basamakta gerçekleşmiş; bu basamaklar sırasıyla 169-237 °C aralığında (DTA_{maks}, 230 °C), 240-284 °C aralığında (DTA_{maks}, 251 °C), 293-331 °C aralığında (DTA_{maks}, 300 °C), ana bozunma basamağı 341-452 °C aralığında (DTA_{maks}, 415 °C) ve son basamak 425-525 °C aralığında (DTA_{maks}, 488 °C) gerçekleşmektedir. CuFe₂O₄ olarak yorumlanan metal oksit kalıntısı % 27,8 oranındadır ve bu sonuç % 29,0 teorik değeri ile uyum içerisindedir. Yapılan TG analizleri **2a** kompleksinin 1:2 metal/ligant oranına sahip olduğunu göstermektedir.



Şekil 3.22. **2** ve **2a** bileşiklerinin TG/DTA termal eğrileri.

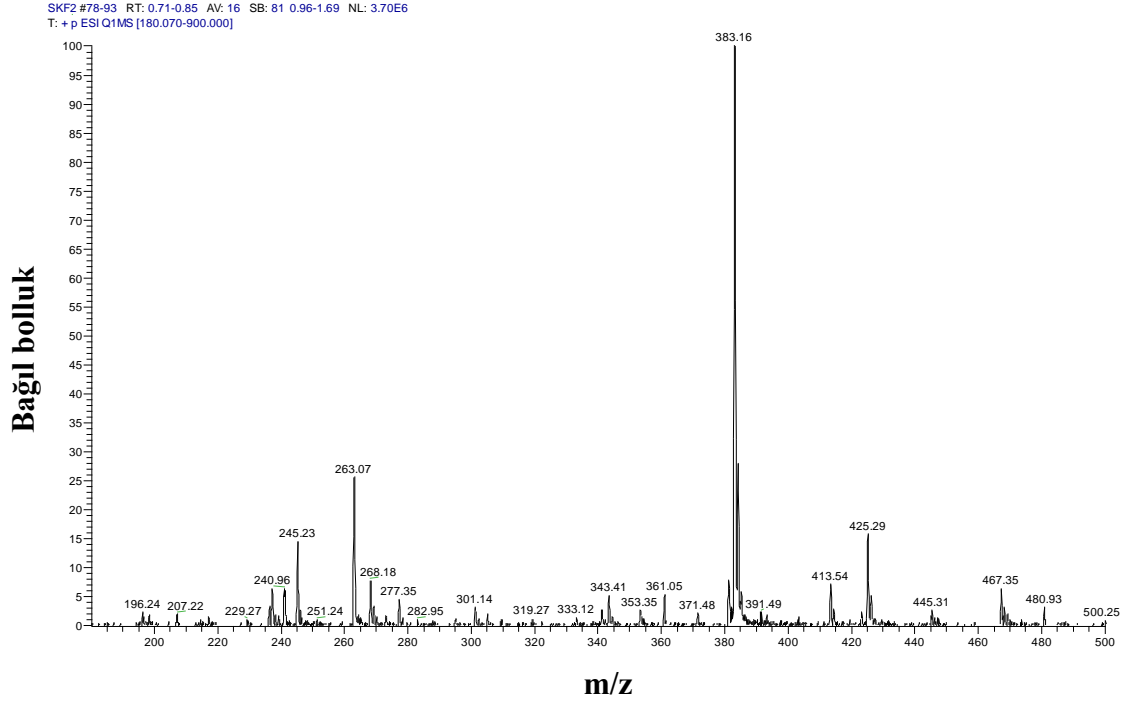
2 ligandının UV/vis spektrumu 250-1100 nm aralığında $1,55 \cdot 10^{-5}$ M kloroform çözeltilisinde alınmış, 258 nm ($50567 \text{ M}^{-1} \text{ cm}^{-1}$), 319 nm ($31129 \text{ M}^{-1} \text{ cm}^{-1}$), 330 nm ($36322 \text{ M}^{-1} \text{ cm}^{-1}$), 388 nm ($38909 \text{ M}^{-1} \text{ cm}^{-1}$), 431 nm ($14464 \text{ M}^{-1} \text{ cm}^{-1}$) ve 474 nm ($6877 \text{ M}^{-1} \text{ cm}^{-1}$)'de altı geçiş gözlenmiştir (Şekil 3.23). Cu(II) ile koordinasyon sonucunda bu piklerin yerlerinde önemli bir değişiklik olmamış ancak ϵ değerleri sırasıyla 246 nm

(38673 M⁻¹ cm⁻¹), 257 nm (37153 M⁻¹ cm⁻¹), 325 nm (24046 M⁻¹ cm⁻¹), 374 nm (19018 M⁻¹ cm⁻¹), 425 nm (10934 M⁻¹ cm⁻¹) ve 470 nm (6518 M⁻¹ cm⁻¹) olarak bulunmuştur (Şekil 3.23). Spektrumda ligant merkezli geçişlerin Cu(II) iyonuna ait d-d geçişlerini baskılamasından dolayı bu geçişleri görebilmek için **2a** bileşiğinin yaklaşık 100 kat derişik çözeltisi (1,14 10⁻³ M) hazırlanmış ve 600-1100 nm aralığında UV/Vis. spektrumu alınmıştır. 710 nm ($\epsilon = 246 \text{ M}^{-1} \text{ cm}^{-1}$) dolaylarında omuz şeklinde çıkan pikin bozunmuş kare düzlem geometrideki Cu(II) iyonuna ait d-d geçişlerinden ileri geldiği düşünülmektedir (Sundaravel vd., 2009). Bu bantlara ait olası elektronik geçişlerin karakterleri kuantum kimyasal hesaplamalar ile açıklanmış ve sonuçlar Tablo 3.9'de verilmiştir. Teorik incelemeler **2** ligandı için 474 nm'deki pikin 614, 504 ve 407 nm'deki üç geçiş sistemini içerdiğini göstermiştir. Bu geçişler ağırlıklı olarak ferrosen merkezindeki MLCT geçişlerine karşılık gelmektedir.

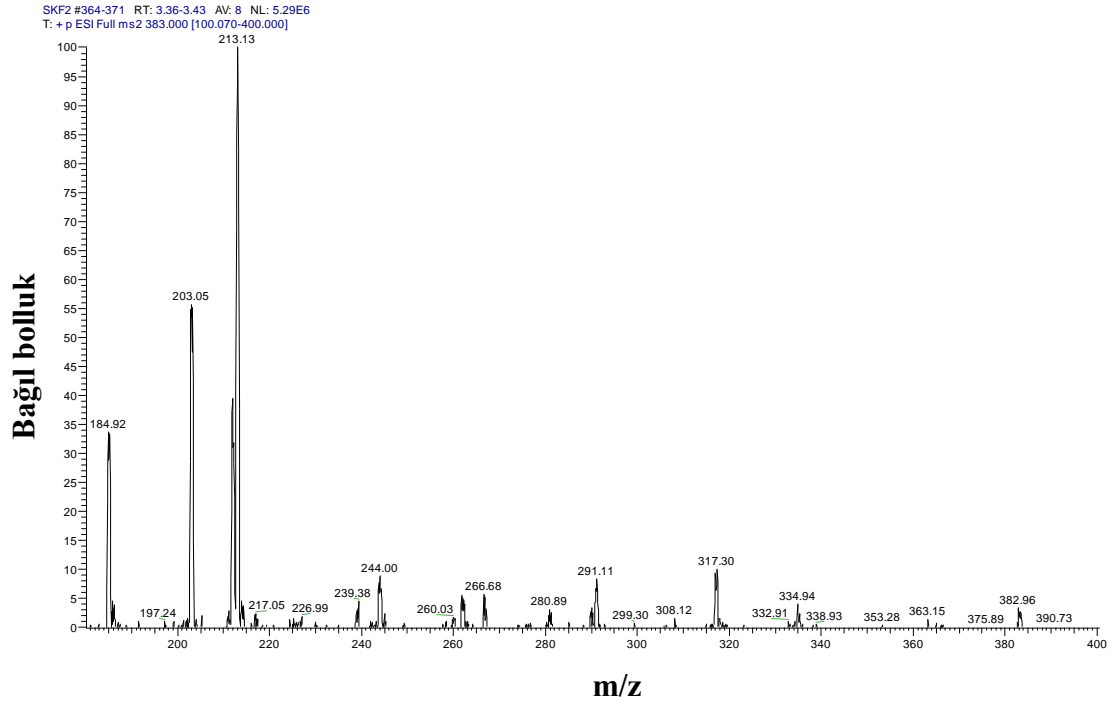


Şekil 3.23. **2** ve **2a** bileşiklerinin UV/Vis spektrumları.

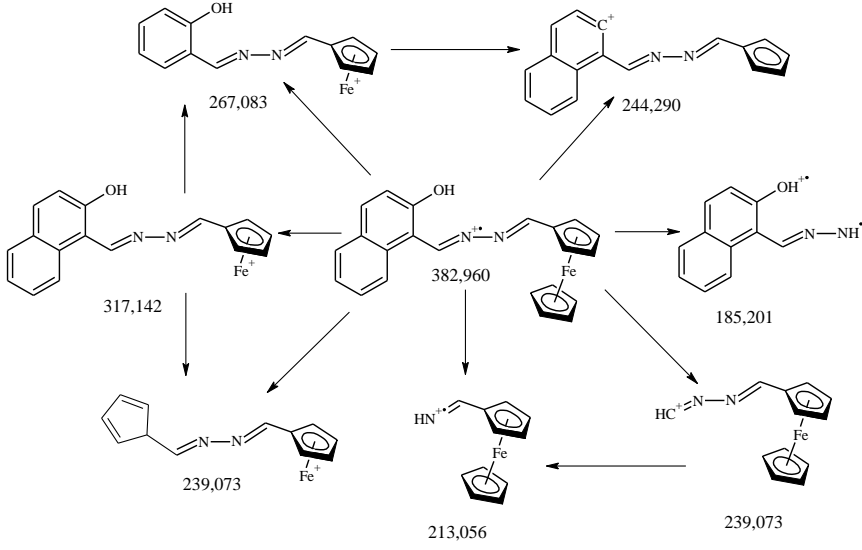
2 bileşiğinin metanol mobil fazında MS spektrumu Şekil 3.24'de ve 3,5 kV enjeksiyon voltajı 27 V parçalama enerjisi kullanılarak alınan MS-MS spektrumu Şekil 3.25'de verilmiştir. Ayrıca **2** bileşiğinin deneysel ve teorik izotop dağılımları uyum içerisindedir. MS/MS verileri analiz edilerek, molekülün parçalanma mekanizması türetilmiş ve Şekil 3.26'da verilmiştir.



Şekil 3.24. 2 bileşiğinin H-ESI MS spektrumu.

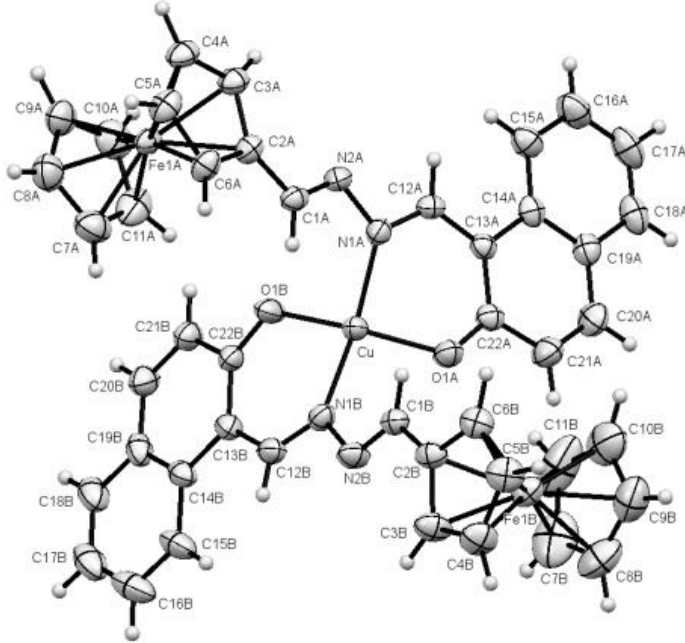


Şekil 3.25. 2 bileşiğinin H-ESI MS/MS spektrumu.

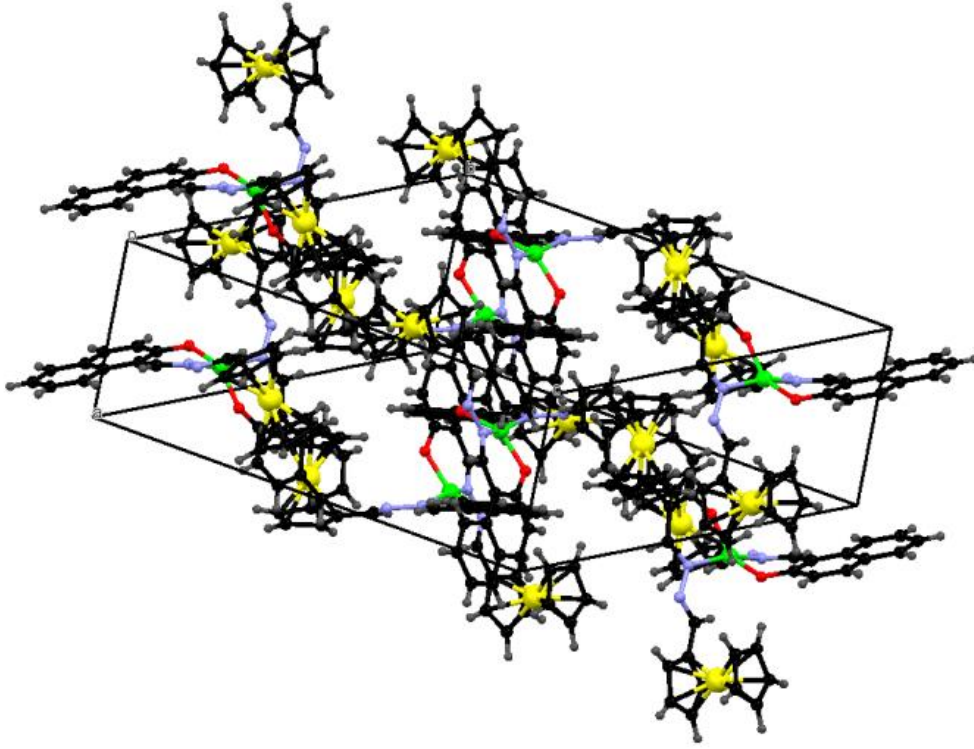


Şekil 3.26. 2 bileşiğinin önerilen MS/MS parçalanması.

2a bileşiğinin X-ışınları kristal çözümü yapılmış (Tablo 3.7), ORTEP diyagramları Şekil 3.27 ve Şekil 3.28’de verilmiştir.



Şekil 3.27. 2a bileşiğinin ORTEP görüntüsü.



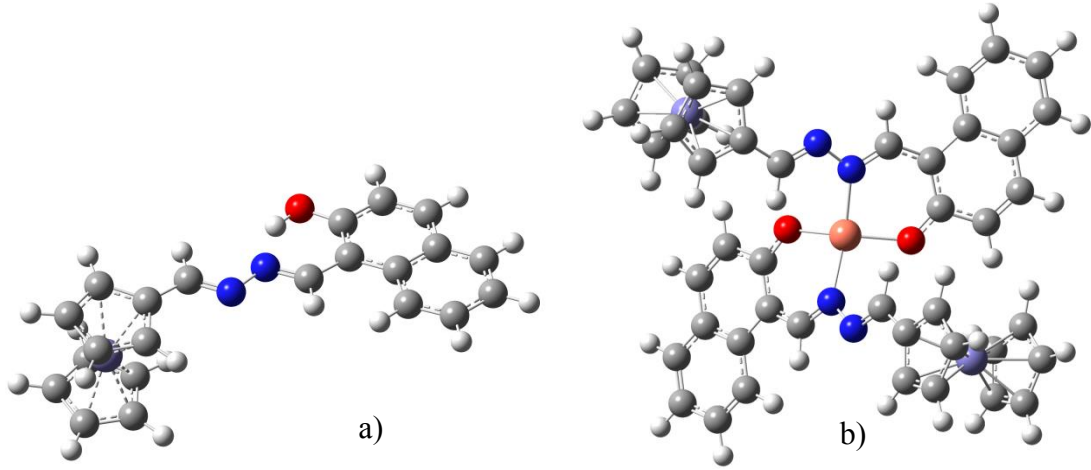
Şekil 3.28. **2a** bileşiğinin birim hücre yapısı.

2a bileşiği için tek kristal X-ışınları kırınımı yöntemi ile elde edilen bağ uzunluklarının; Cu—O(1A) 1,908 Å, Cu—N(1A) 1,950 Å, Cu—O(1) 1,896 Å, Fe(1A)—C(2A) 2,040 Å, Fe(1B)—C(2B) 2,026Å, O(1)—C(22B) 1,302 Å, N(1A)—C(12A) 1,310 Å, ferrosen birimi için ortalama halka metal merkez uzaklığının Fe(1)-C(C5H5) için 1,645 Å ve Fe(2)-C(C5H4) için 1,645 Å olduğu bulunmuştur. Bağ açılarının O(1)—Cu—N(1B) 91,1°, O(1)—Cu—O(1A) 144,9°, N(1A)—Cu—O(1) 92,2°, N(1B)—Cu—O(1A)—C(22A) 164,2°, O(1)—Cu—N(1A)—C(12A) 115,8°, O(1)—Cu—O(1A)—C(22A) 60,9°, O(1A)—Cu—O(1)—C(22B) 71,9°, O(1)—Cu—N(1A)—C(12A) -115,8°, N(1B)—Cu—O(1)—C(22B) -33,5° olduğu bulunmuştur. Ayrıca, **2a** kompleksinde ferrosen birimlerinin düzlemsellikten 0,9-1,2° sapma gösterdiği ve η^5 modunda oldukları bulunmuştur.

Tablo 3.7. 2a bileşğine ait kristal yapı verileri.

	2a
Molekül formülü	C ₄₄ H ₃₆ Cu Fe ₂ N ₄ O ₂
Molekül ağırlığı	828.01
Sıcaklık	293(2)
Dalgaboyu	1,54178
Kristal sistemi	Monoklinik
Uzay grubu	P 2(1)/c
Birim hücre parametreleri	a = 7.4376(2) Å b = 21.6379(5) Å c = 21.7795(5) Å $\alpha = 90^\circ$ $\beta = 92.5610(10)^\circ$ $\gamma = 90^\circ$
Hacim	3501.55(15) Å ³
Z	4
Yoğunluk (hesaplanan)	1,5707 g/cm ³
Absorpsiyon verimi	76.251 cm ⁻¹
<i>F</i> (000)	1700
Verinin toplandığı θ aralığı	2.88-68.40 °
İndis aralığı	$-8 \leq h \leq 8, -25 \leq k \leq 25, -26 \leq l \leq 24$
Toplanan yansımalar	33108
Bağımsız yansımalar	6326
Çözümleme metodu	Full-matrix least-squares on <i>F</i> ²
Goodness-of-fit on <i>F</i> ²	1,052
Final <i>R</i> indisi [<i>I</i> >2 θ (<i>I</i>)]	R1 = 0.0636, wR2 = 0.1754
Pik ve çukur arasındaki en büyük fark	1.154 ve -0.926 e Å ⁻³

2a kompleksinde, azin ligandının trans konumda yönlenerak Cu(II) merkezine bağlandığı ve Cu(II) iyonunun bozunmuş kare düzlem geometride olduğu bulunmuştur. **2** ve **2a** bileşiklerinin geometrileri DFT yöntemi kullanılarak hesaplanmış ve optimize geometriler Şekil 3.29’da verilmiştir.



Şekil 3.29. 2 (a) ve 2a (b) bileşiklerinin teorik geometrileri.

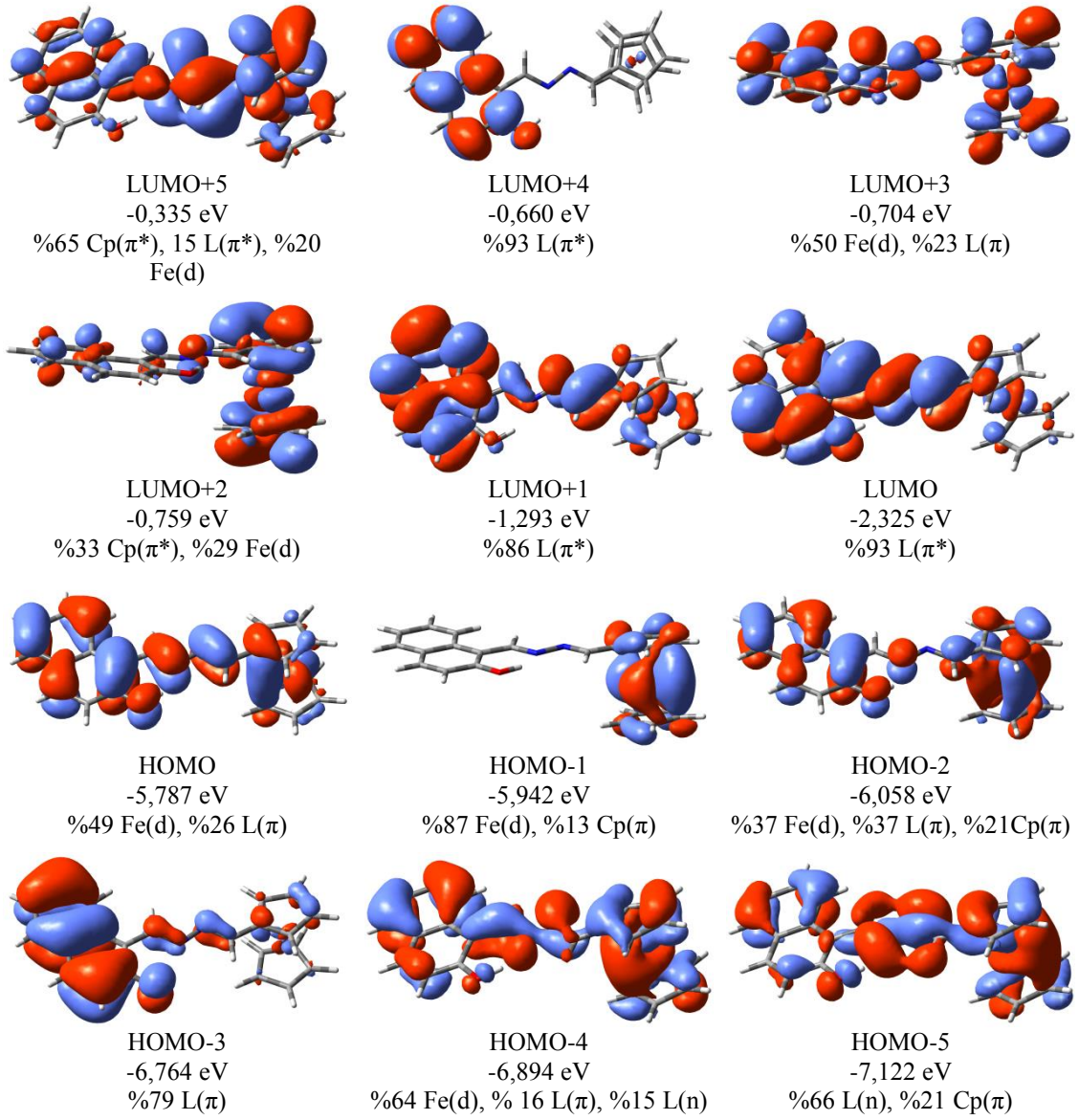
2a kompleksinin yapısı bağ açıları ve bağ uzunlukları bakımından incelenmiş sonuçlar benzer yapıdaki deneysel veriler (Dong vd., 2012) ile kıyaslanarak Tablo 3.8’de verilmiştir.

Tablo 3.8. 2a bileşiğinin optimize geometrisine ait bazı bağ uzunlukları ve açıları.

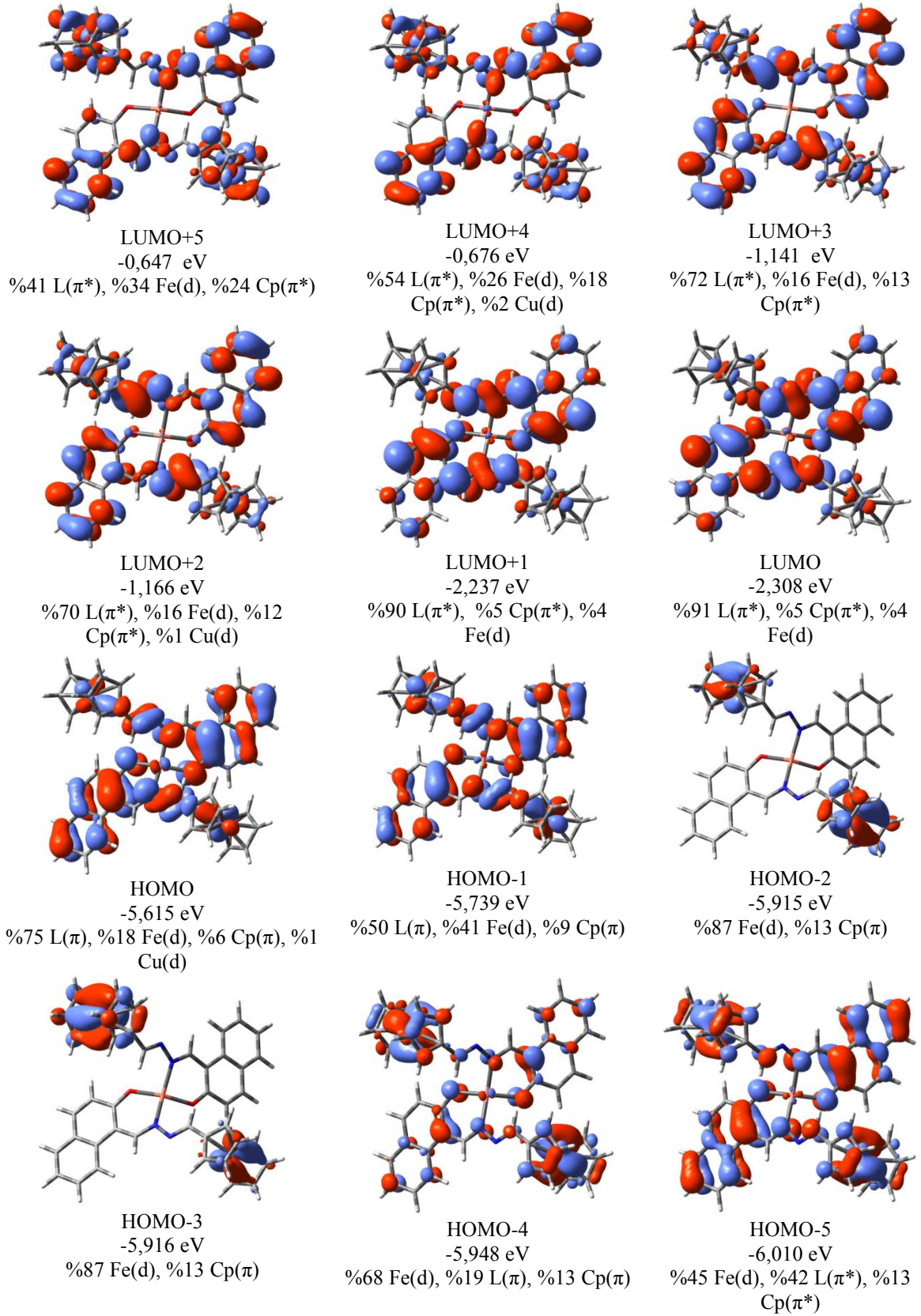
Bağ	Teorik Bağ Uzunluğu	Deneysel Değer
O ₄₃ -Cu ₅₅	1,927	1,908
N ₄₀ -Cu ₅₅	2,065	1,970

Bağ	Teorik Bağ Açısı	Deneysel Değer
O ₄₃ -Cu ₅₅ -O ₁₆	146,765	144,900
O ₄₃ -Cu ₅₅ -N ₁₃	97,169	97,800

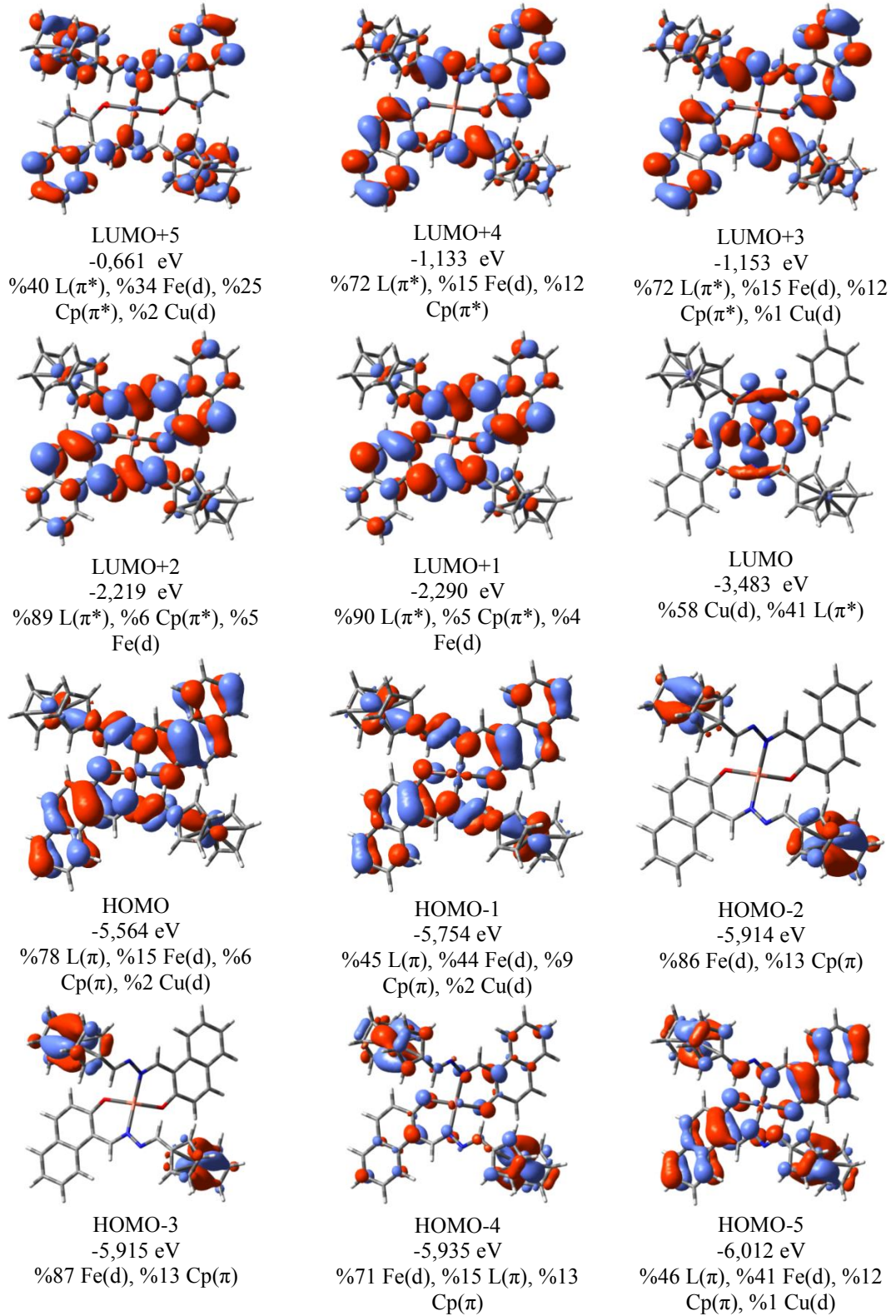
Bileşiklerin sınır orbitalleri Gaussview 5 programı ile görselleştirilmiş ve Şekil 3.30-Şekil 3.32’de verilmiştir.



Şekil 3.30. 2 bileşiğinin sınır orbitalleri ve enerji seviyeleri.



Şekil 3.31. 2a bileşiğinin α sınır orbitalleri ve enerji seviyeleri.



Şekil 3.32. 2a bileşiğinin β sınır orbitalleri ve enerji seviyeleri.

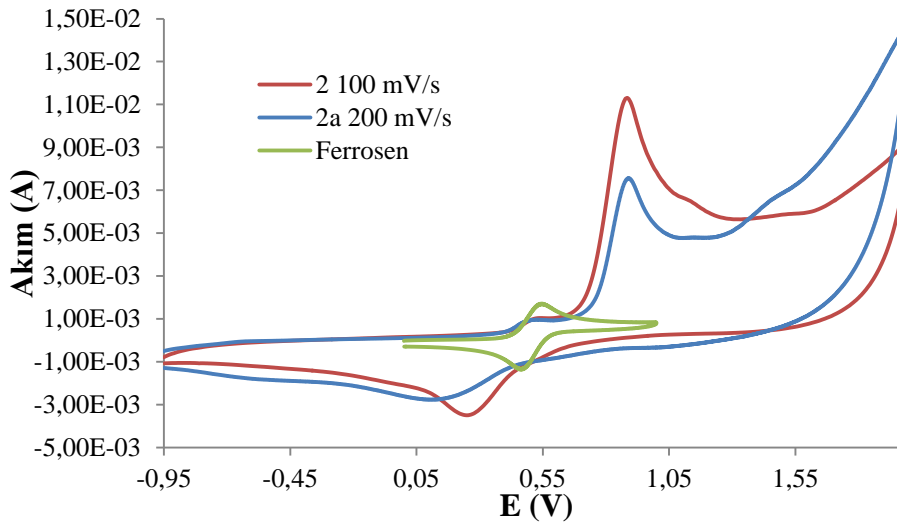
Tablo 3.9. 2 ve 2a bileşiklerinin deneysel ve teorik elektronik geçişleri.

Dalga Boyu, λ (nm)		Salımm Gücü (f)	Ana Katkı	Karakter
Deneysel	Teorik			
2				
259	259,24	0,0470		Fe(d),L(π) \rightarrow Fe(d), Cp(π)
	267,64	0,1020	H-2 \rightarrow L+2 (% 37) HOMO \rightarrow L+5 (% 24)	Fe(d) \rightarrow Cp(π^*) Fe(d) \rightarrow Cp(π^*)
	270,79	0,0400		
319	292,19	0,0130		
	300,89	0,2370	H-5 \rightarrow LUMO (% 35) HOMO \rightarrow L+1 (% 26)	L(n) \rightarrow L(π^*) Fe(d) \rightarrow L(π^*)
	307,90	0,2370		
330	322,24	0,1620	H-3 \rightarrow LUMO (% 63)	L(π) \rightarrow L(π^*)
388	390,06	0,5420	H-2 \rightarrow LUMO (% 63)	Fe(d),L(π) \rightarrow L(π^*)
474	407,32	0,3060	HOMO \rightarrow LUMO (% 60)	Fe(d) \rightarrow L(π^*)
	504,53	0,0140	H-1 \rightarrow L+3 (% 30)	Fe(d) \rightarrow Fe(d)
	614,33	0,0160	H-1 \rightarrow L+3 (% 26)	Fe(d) \rightarrow Fe(d)
2a				
325	311,40	0,0735	β -HOMO \rightarrow β -L+3 (48%)	L(π) \rightarrow L(π^*)
	328,75	0,2022	α -H-7 \rightarrow α -LUMO (28%) β -H-7 \rightarrow β -L+1 (28%)	L(π) \rightarrow L(π^*)
	341,16	0,0436	β -H-20 \rightarrow β -LUMO (47%)	L(π) \rightarrow L(π^*)
	346,82	0,0554	β -H-16 \rightarrow β -LUMO (87%)	Fe(d), L(π) \rightarrow Cu(d)
	349,93	0,0145	β -H-15 \rightarrow β -LUMO (36%) α -H-8 \rightarrow α -L+1 (31%)	Fe(d), L(π) \rightarrow Cu(d)
	355,92	0,1178	α -H-8 \rightarrow α -LUMO (24%)	L(π) \rightarrow L(π^*)
374	361,05	0,785	β -H-19 \rightarrow β -LUMO (28%)	Fe(d) \rightarrow L(π^*)
	375,25	0,0107	β -H-5 \rightarrow β -L+2 (62%) β -H-4 \rightarrow β -L+1 (23%)	Fe(d) \rightarrow L(π^*)
	414,81	0,0454	α -H-7 \rightarrow α -LUMO (10%) α -H-1 \rightarrow α -LUMO (15%)	L(π) \rightarrow L(π^*) Fe(d), L(π) \rightarrow L(π^*)
425	417,06	0,0904	α -H-1 \rightarrow α -LUMO (11%) β -H-10 \rightarrow β -LUMO (39%) β -H-1 \rightarrow β -L+1 (14%)	Fe(d), L(π) \rightarrow L(π^*) L(π) \rightarrow Cu(d) Fe(d), L(π) \rightarrow L(π^*)
	426,29	0,0256	α -H-1 \rightarrow α -LUMO (30%) α -HOMO \rightarrow L+1 (39%)	Fe(d), L(π) \rightarrow L(π^*)
	429,48	0,1895	α -HOMO \rightarrow α -L+1 (14%) β -HOMO \rightarrow β -L+2 (48%)	Fe(d), L(π) \rightarrow L(π^*)
	441,49	0,0779	α -HOMO \rightarrow α -LUMO (43%) β -HOMO \rightarrow β -L+1 (47%)	L(π) \rightarrow L(π^*)

Tablo 3.9'un devamı.

Dalga Boyu, λ (nm)		Salınım Gücü (f)	Ana Katkı	Karakter
Deneysel	Teorik			
470	476,93	0,0037	β -H-19 $\rightarrow\beta$ -LUMO (10%) β -H-6 $\rightarrow\beta$ -LUMO (56%)	L(π) \rightarrow Cu(d)
	499,13	0,0225	α -H-2 $\rightarrow\alpha$ -L+7 (7%) β -H-3 $\rightarrow\beta$ -L+6 (5%)	Fe(d) \rightarrow Fe(d), L(π^*)
710	574,50	0,0326	β -H-6 $\rightarrow\beta$ -LUMO (23%) β -H-4 $\rightarrow\beta$ -LUMO (21%)	L(π) \rightarrow Cu(d)
	655,79	0,0215	β -H-29 $\rightarrow\beta$ -LUMO (18%) β -H-10 $\rightarrow\beta$ -LUMO (14%) β -H-4 $\rightarrow\beta$ -LUMO (19%)	L(π) \rightarrow Cu(d) L(π) \rightarrow Cu(d) Fe(d) \rightarrow Cu(d)
	663,44	0,0301	β -H-4 $\rightarrow\beta$ -LUMO (47%) β -HOMO $\rightarrow\beta$ -LUMO(15%)	Fe(d) \rightarrow Cu(d) Fe(d), L(π) \rightarrow Cu(d)
	838,69	0,001	β -H-1 $\rightarrow\beta$ -LUMO (32%)	Fe(d), L(π) \rightarrow Cu(d)
	1364,85	0,0016	β -HOMO $\rightarrow\beta$ -LUMO(76%)	Fe(d), L(π) \rightarrow Cu(d)

2 ve **2a** bileşiklerinin elektrokimyasal özellikleri dönüşümlü voltametri (CV) tekniği kullanılarak incelenmiş, sürecin difüzyon kontrollü gerçekleştiği bulunmuş ve sonuçlar Şekil 3.33, Şekil 3.34 ve Tablo 3.10'da verilmiştir.

**Şekil 3.33.** **2** ve **2a** bileşiklerinin voltamogramı.

Dönüşümlü voltametri çalışmaları **2a** kompleksinin **2** ligandına göre daha kolay yükseltgenildiğini göstermektedir ve bu durum teorik çalışmalar ile uyum içerisindedir. **2** ligandı voltamogramında 0,514 V'da tersinmez dönüşümlü bir yükseltgenme ve bunun karşılığı 0,248 V'da indirgenme piki gözlenmiştir. **2** ligandı için ayrıca 0,882 V'da

dönüşümsüz yükseltgenme piki gözlenmiştir. **2a** 0,510 V'da yükseltgenme ve 0,170 V'da indirgenme karşılığı olan tersinmez geri dönüşümlü redoks özellikleri göstermiştir. **2a** kompleksi için ayrıca 0,871 V'da geri dönüşümsüz yükseltgenme piki gözlenmiştir (Ek Şekil 6.2).

Tablo 3.10. **2** ve **2a** bileşiklerinin CV analiz sonuçları.

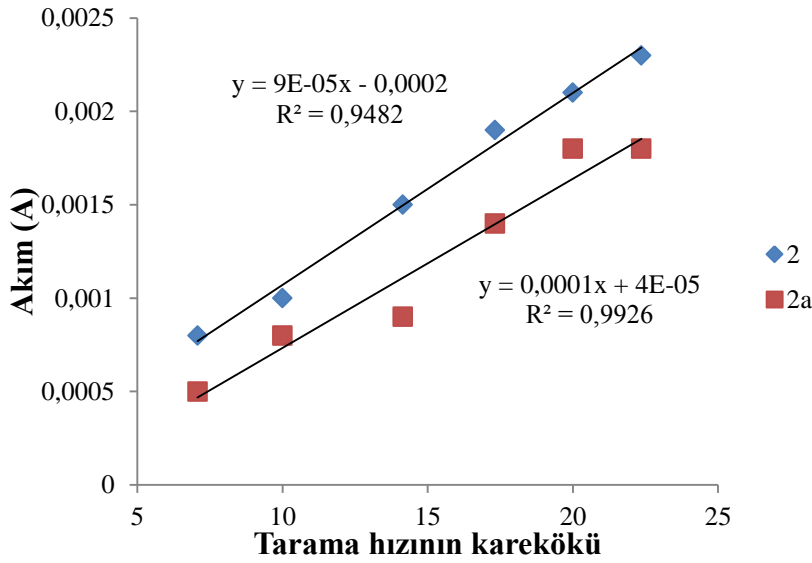
Bileşik	E_{pa}^a (V)	E_{pc}^b (V)	$E_{1/2}^c$ (V)	ΔE_p^d (V)
Fc	0,545	0,465	0,505	0,080
2	0,514 0,882	0,248	0,381	0,266
2a	0,510 0,871	0,170	0,340	0,340

^a E_{pa} : anodik oksidasyon potansiyeli

^b E_{pc} : katodik redüksiyon potansiyeli

^c $E_{1/2}$: yarı-dalga potansiyeli, $E_{1/2}=(E_{pa} + E_{pc})/2$

^d ΔE_p : $E_{pa} - E_{pc}$



Şekil 3.34. **2** ve **2a** için tarama hızının karekökü ile yükseltgenme akımının değişimi.

3.3. 2-[(1E)-[(E)-2-(ferrosenilmetiliden)hidrazin-1-iliden]metil]5-bromofenol (3) ve Cu(II) Kompleksi (3a)

3 ve 3a bileşiklerinin yapıları IR, UV/Vis., ¹H ve APT NMR, kütle, X-ışınları kristalografisi, TG/TDA yöntemleri kullanılarak analiz edilmiş ve sonuçlar Tablo 3.11’de verilmiştir.

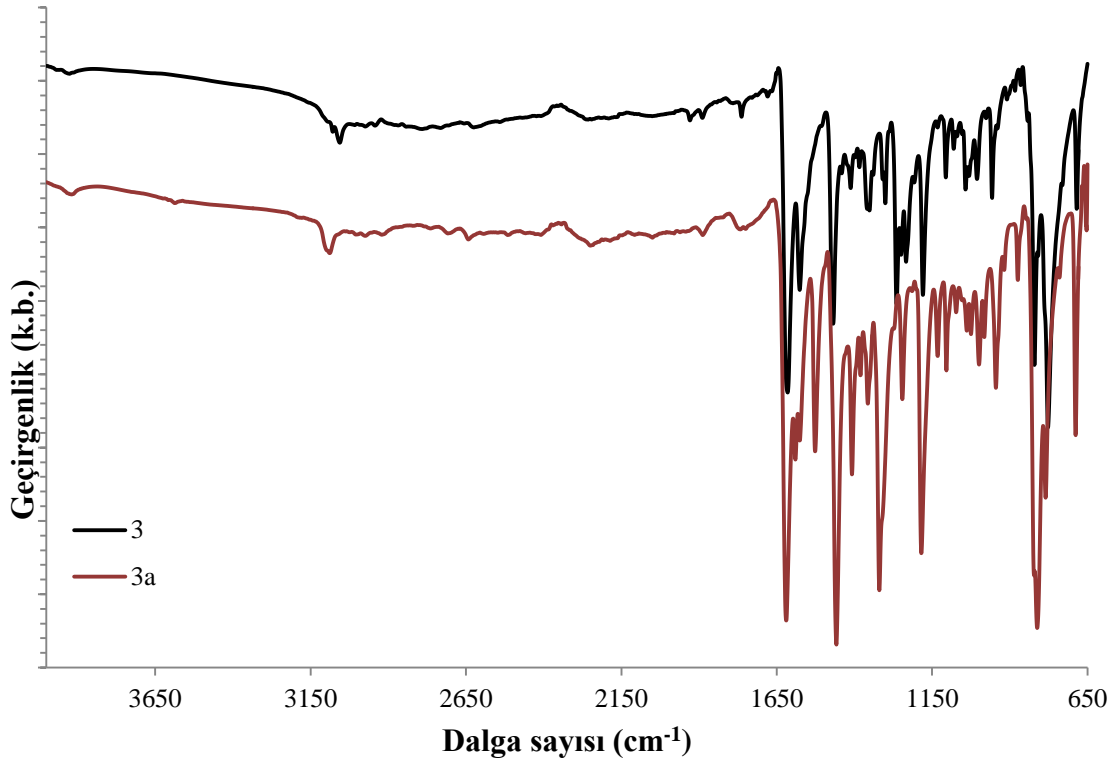
Tablo 3.11. 3 ve 3a bileşiklerine ait deneysel veriler.

	3	3a
Kapalı Formül	C ₁₈ H ₁₅ BrFeN ₂ O	C ₃₆ H ₂₈ Br ₂ CuFe ₂ N ₄ O ₂
M.A (g/mol)	Teorik : 411,073 Deneysel: 412,110 [M+H] ⁺	Teorik : 883,677 Deneysel: 883,417
Elementel Analiz	Teorik: C (% 52,59), H (% 3,68), N (% 6,81) Deneysel: C (% 52,67), H (% 3,63), N (% 6,74)	Teorik: C (% 48,93), H (% 3,19), N (% 6,34) Deneysel: C (% 48,82), H (% 3,32), N (% 6,40)
E.N. (°C)	161	212 (bozunma)
Verim (%)	22	54
FT-IR (cm ⁻¹)	1614 (-C=N-N=C-), 1575, 1468 (Ar-H ve Cp-H), 1179 (C-O)	1619 (-C=N-), 1589 (-C=N→Cu), 1575, 1525, 1458 (Ar-H ve Cp-H), 1184 (C-O)
¹ H NMR (δ, ppm):	11,622 (y.s., 1H, PhO-H); 8,588 (s., 1H, -HC=N-Fc); 8,551 (s., 1H, Fc-HC=N-); 7,424 (m., 2H, AR-H); 6,920 (d., j= 8 Hz, 1H, Ar-H); 4,753 (s., 2H, Cp-H); 4,545 (s., 2H, Cp-H); 4,261 (s., 5H, Cp-H)	-
APT NMR (δ, ppm):	164,914; 161,259; 158,704; 134,997; 134,006; 119,756; 118,975; 111,077; 71,958; 69,704; 69,305.	-
UV/Vis. (nm; ε: M ⁻¹ cm ⁻¹)	303; 49290 351; 34730 483; 6250	302; 31698 352; 19422 483; 4283

Tablo 3.11'in devamı.

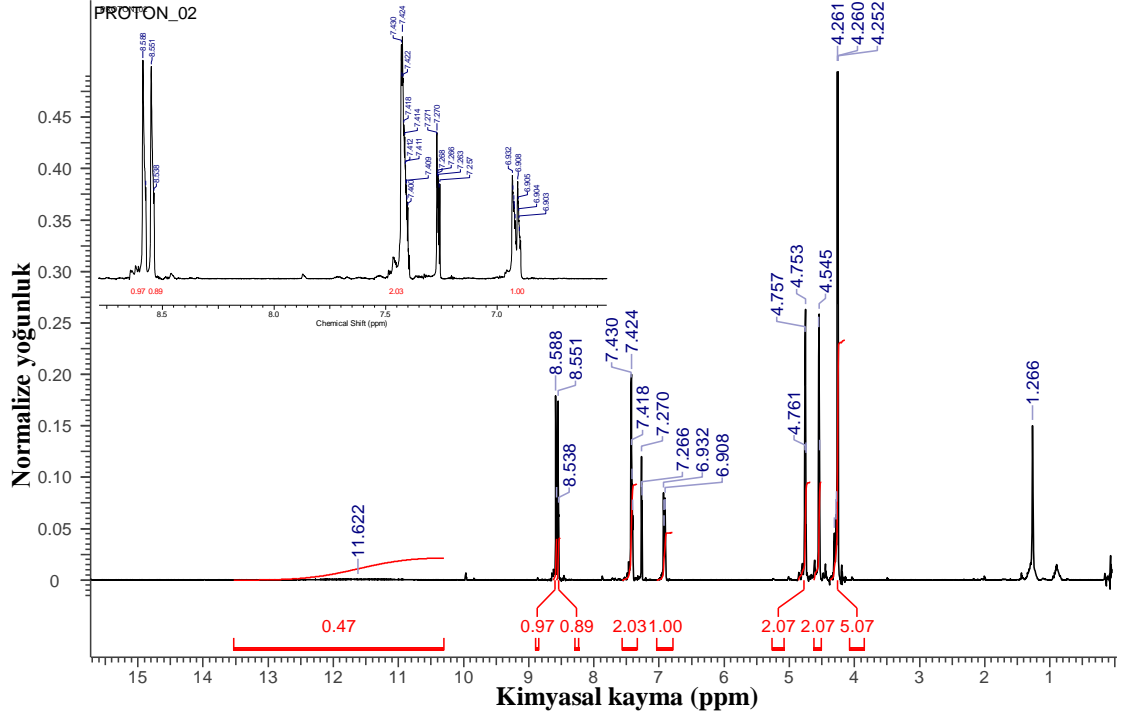
	3	3a
μ (B.M.)	Diamanyetik	1,56
TG/DTA (%)	19,0; FeO	28,8; CuFe ₂ O ₄
Λ ($\Omega^{-1} \text{ cm}^2 \text{ mol}^{-1}$)	0,0	0,0

3 ligandının FT-IR spektrumu incelendiğinde 3055–2725 cm^{-1} aralığında yayvan bir bant olarak fenolik O–H gerilmesi, 1614 cm^{-1} 'de keskin azin zincir gerilmeleri, 1575 karakteristik aromatik C=C ve 1179 cm^{-1} 'de C–O gerilme pikleri gözlenmiştir. Cu(II) iyonu ile koordinasyon sonucunda O–H grubuna ait gerilme bandı kaybolmuş, azin zincir gerilmesi koordine imin 1598 cm^{-1} ve koordine olmayan imin gerilmesi 1619 cm^{-1} şeklinde iki banda ayrılmış, ayrıca koordinasyon sonucu aromatik halka gerilmelerinde 1525 cm^{-1} değerine ve C-O gerilmesinde 1184 cm^{-1} değerine kaydığı gözlenmiştir. **3** ligandında 1264 cm^{-1} 'de gözlenen (ν O-Ph) gerilmesi koordinasyon sonucunda 1246 cm^{-1} 'e kaymıştır (El-Sayed vd., 2002). Ayrıca 1300 cm^{-1} 'de gözlenen $\delta(\text{COH})$ gerilmelerinin Cu(II) merkez ile koordinasyon sonucunda kaybolduğu gözlenmiştir (Abou-Melha, 2008). Koordinasyon sonucunda ayrıca 1233 cm^{-1} 'de gözlenen imin grubu eğilmelerine ait [$\delta(\text{N}=\text{C}-\text{H})$] ve 957 cm^{-1} 'deki [$\gamma(\text{N}=\text{C}-\text{H})$] titreşim modları daha düşük frekanslara kaymışlardır (Issa vd., 2008). Şekil 3.35'de **3** ve **3a** bileşiklerinin FT-IR spektrumları verilmiştir.

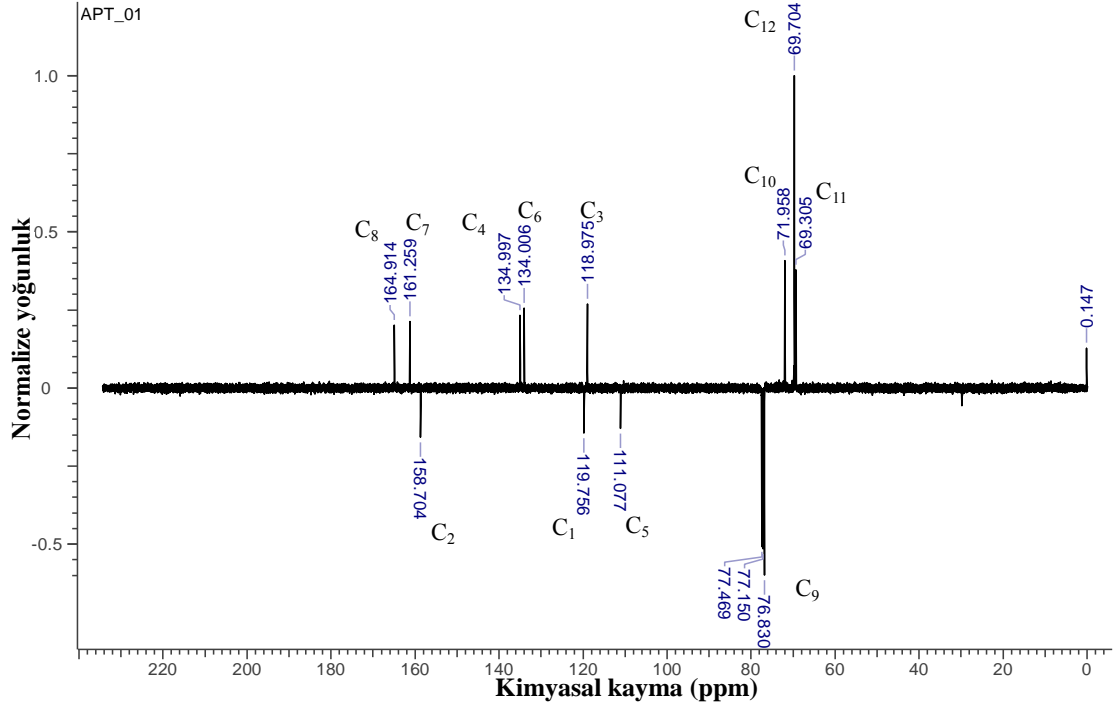


Şekil 3.35. **3** ve **3a** bileşiklerinin FT-IR spektrumları.

3 ligandının ^1H ve ^{13}C NMR analizleri CDCl_3 çözücüsünde TMS referansına göre analiz edilmiştir (Şekil 3.36). ^1H NMR spektrumunda fenolik hidrojen piki yayvan bir band şeklinde 11,622 ppm'de gözlenmiş ve bu pikin D_2O ilavesi ile kaybolduğu bulunmuştur. İmin protonlarına (H_7 , H_8) ait olan sinyaller sırasıyla 8,588 ve 8,551 ppm kimyasal kayma değerinde singletler şeklinde gözlenmiştir. H_4 ve H_6 protonları 7,424 ppm'de multipler ve H_3 protonu 6,920 ppm'de dublet ($J= 9,6$ Hz) şeklinde gözlenmiştir. Ferrosen birimi için süstitüe siklopentadienil halkasına ait protonlar 4,753 ve 4,545 ppm'de singlet şeklinde çıkmışlardır. Süstitüe olmayan siklopentadienil halkası 4,261 ppm'de keskin singlet pik vermiştir. **3** bileşiğinin ^{13}C NMR spektrumu Şekil 3.37'de gösterilmiştir, gözlenen sinyallerin yeri ve sayısı yapı ile uyumlu olduğu gözlenmiştir.



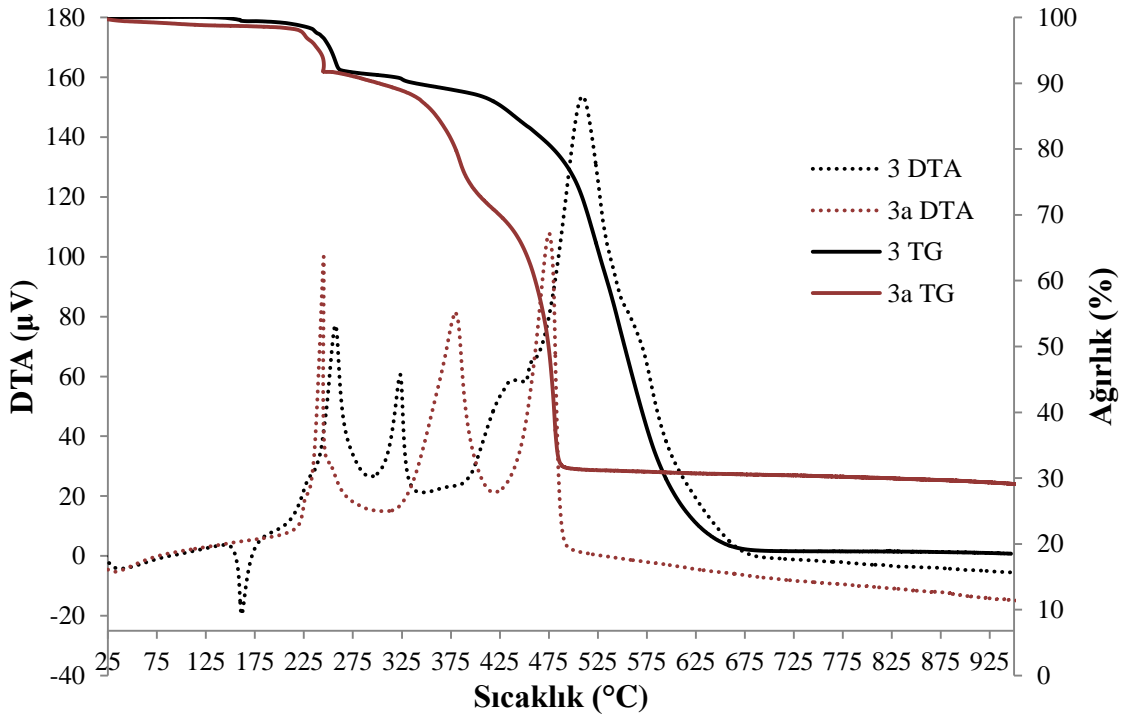
Şekil 3.36. 3 bileşiğinin $CDCl_3$ çözücüsünde alınan 1H NMR spektrumu.



Şekil 3.37. 3 bileşiğinin $CDCl_3$ çözücüsündeki APT spektrumu.

3 ve 3a bileşiklerinin TG/TGA eğrileri Şekil 3.38'de verilmiştir. 3 ligandı 161,3 °C'de erimiş ve 206 °C'de bozunmaya başlamış ve bozunma dört basamakta gerçekleşmiştir. Birinci bozunma basamağı 206-286 °C aralığında (DTA_{maks} , 257 °C),

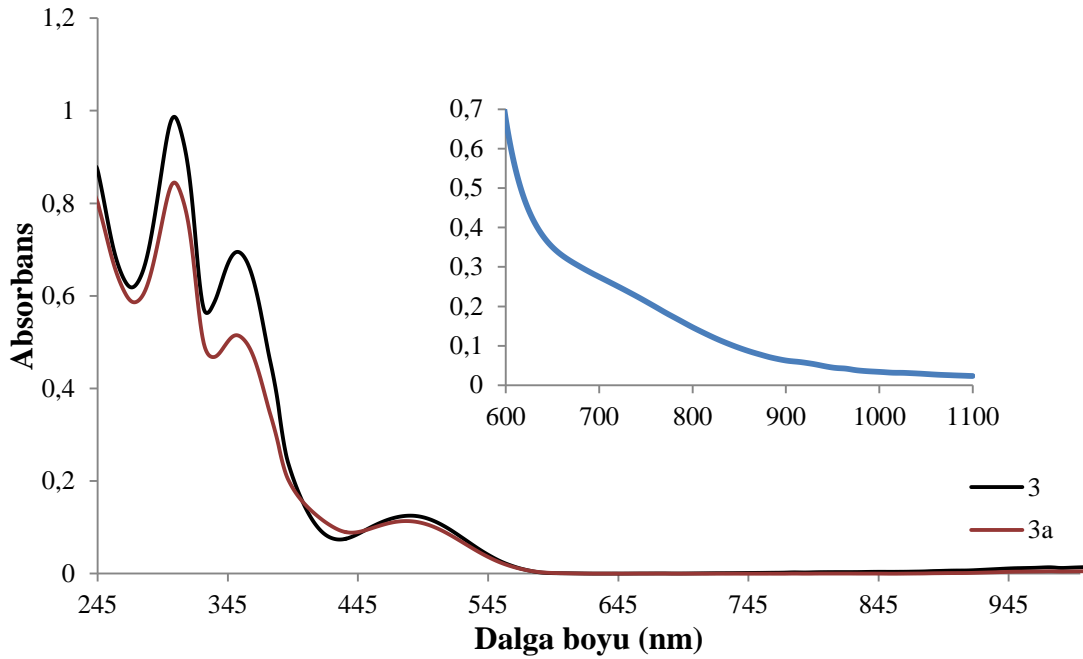
ikinci basamak 299-342 °C aralığında (DTA_{maks} , 323 °C), üçüncü basamakta 383-451 °C aralığında (DTA_{maks} , 436 °C) ve ana bozunma basamağı olan dördüncü basamak 451-696 °C aralığında (DTA_{maks} , 508 °C) gerçekleşmiştir. FeO olarak yorumlanan metal oksit kalıntısı % 19,0 oranındadır ve bu sonuç % 17,6 teorik değeri ile uyum içerisindedir. **3a** kompleksinin 213 °C'de bozunduğu ve dolayısıyla **3** ligandından termal olarak daha kararlı olduğu gözlenmiştir. Bozunma **3a** kompleksi için üç basamakta gerçekleşmekte; bu basamaklar sırasıyla 213-289 °C aralığında (DTA_{maks} , 245 °C), 317-416 °C aralığında (DTA_{maks} , 379 °C) ve ana bozunma basamağı olan üçüncü basamakta 426-531 °C aralığında (DTA_{maks} , 474 °C) gerçekleşmektedir. $CuFe_2O_4$ olarak yorumlanan metal oksit kalıntısı % 28,8 oranındadır ve bu sonuç % 27,3 teorik değeri ile uyum içerisindedir. Yapılan TG analizleri **3a** kompleksinin 1:2 metal/ligant oranına sahip olduğu göstermektedir.



Şekil 3.38. **3** ve **3a** bileşiklerinin TG/DTA termal eğrileri.

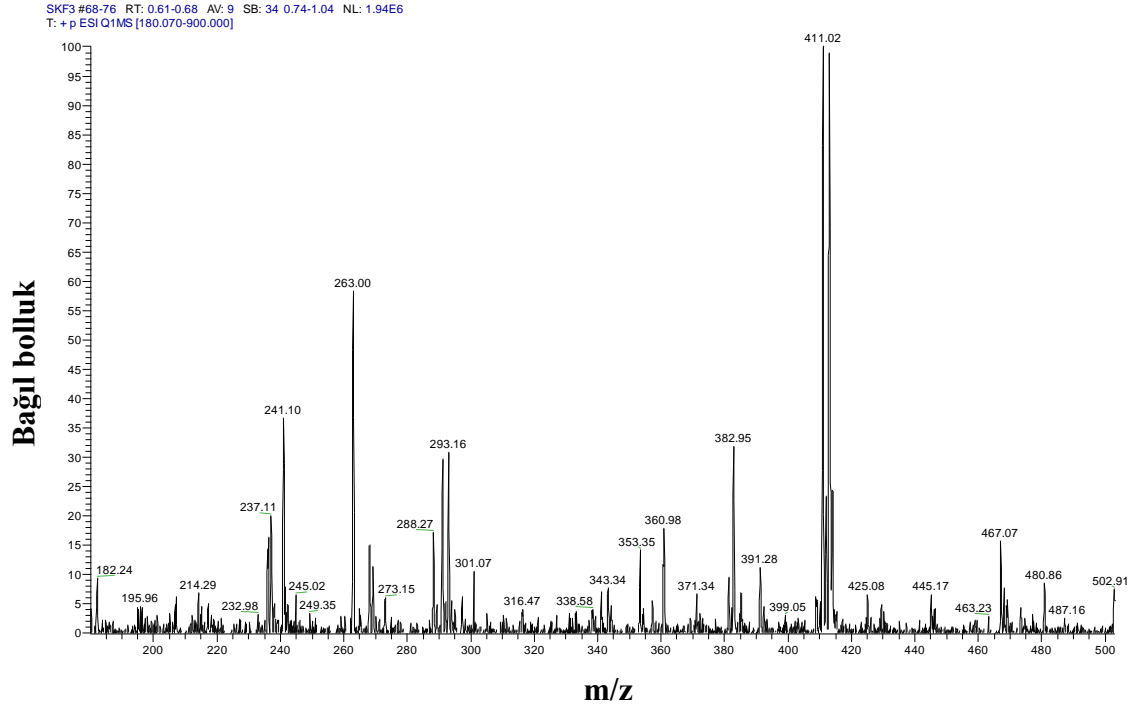
3 ligandının UV/vis spektrumu 250-1100 nm aralığında 2×10^{-5} M kloroform çözeltilisinde alınmış, 303 nm ($49290 \text{ M}^{-1} \text{ cm}^{-1}$), 351 nm ($34730 \text{ M}^{-1} \text{ cm}^{-1}$), 483 nm ($6250 \text{ M}^{-1} \text{ cm}^{-1}$)'de üç geçiş gözlenmiştir. Cu(II) ile koordinasyon sonucunda bu piklerin yerlerinde önemli bir değişiklik olmamış ancak ϵ değeri sırasıyla 331698, 19422 ve $4283 \text{ M}^{-1} \text{ cm}^{-1}$ olarak bulunmuştur (Şekil 3.39). Spektrumda ligant merkezli geçişlerin

Cu(II) iyonuna ait d-d geçişlerini baskılamasından dolayı bu geçişleri görebilmek için **3a** bileşiğinin $1,13 \cdot 10^{-3}$ M kloroform çözeltisi hazırlanmış ve 600-1100 nm aralığında UV/Vis. spektrumu alınmıştır. DFT hesaplamaları ışığında 713nm ($\epsilon = 228 \text{ M}^{-1} \text{ cm}^{-1}$) dolaylarında omuz şeklinde çıkan pikin LMCT geçişlerine karşılık geldiği düşünülmektedir. Bu bantlara ait olası elektronik geçişlerin karakterleri kuantum kimyasal hesaplamalar ile açıklanmış ve sonuçlar Tablo 3.14’de verilmiştir.

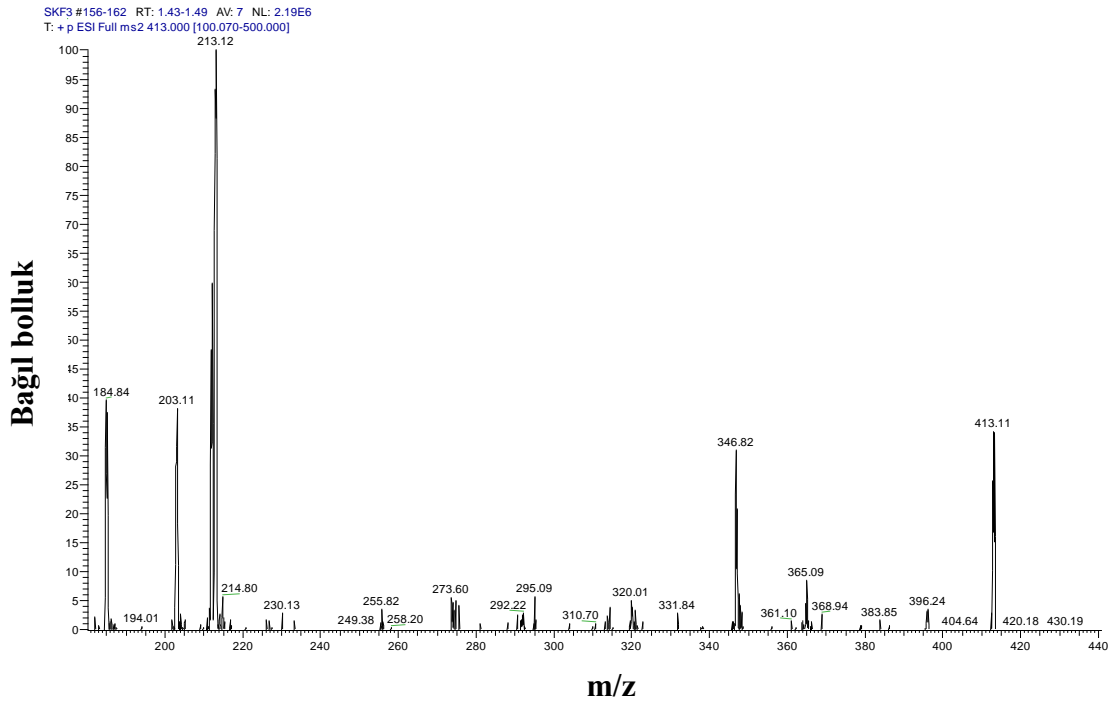


Şekil 3.39. **3** ve **3a** bileşiklerinin UV/Vis spektrumları.

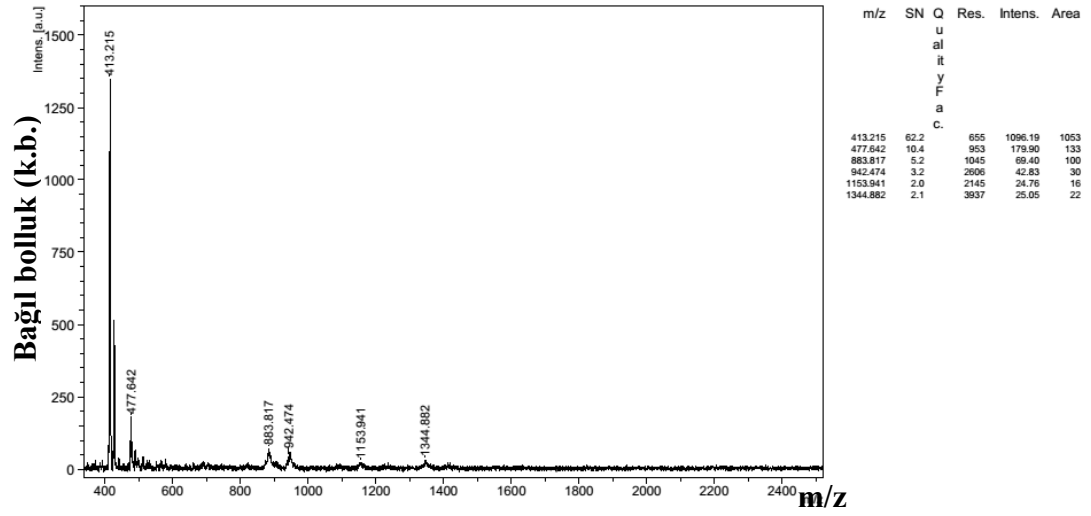
3 bileşiğinin metanol mobil fazında alınan MS spektrumu Şekil 3.40’da verilmiştir, bileşik ^{79}Br ve ^{81}Br izotoplarının bağlı bolluklarına uygun şekilde $[\text{M}]^+$ ve $[\text{M}+2]^+$ m/z değerlerine karşılık gelen kütle pikleri vermiştir. **3** bileşiğinin 3,5 kV enjeksiyon voltajı 20 V parçalama enerjisi kullanılarak alınan MS/MS spektrumu Şekil 3.41’de ayrıca verilmiştir. MS/MS verileri analiz edilerek, molekülün parçalanma mekanizması türetilmiş ve Şekil 3.43’de verilmiştir.



Şekil 3.40. 3 bileşiğinin H-ESI Ms spektrumu.



Şekil 3.41. 3 bileşiğinin H-ESI MS/MS spektrumu.

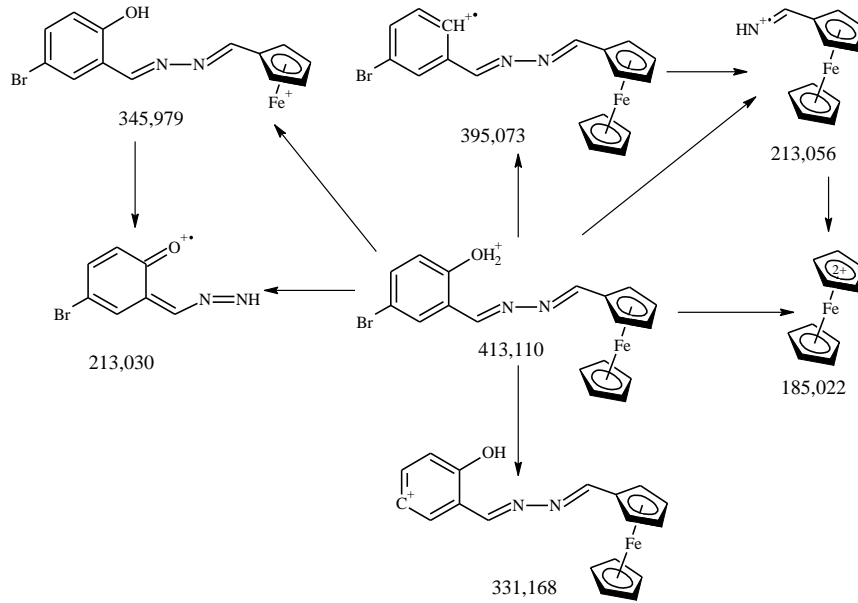


Date of Acquisition 2014-02-18T23:07:31.000

File Name D:\Data\bcosuit\SKF3-Cu_DHB\0_B711

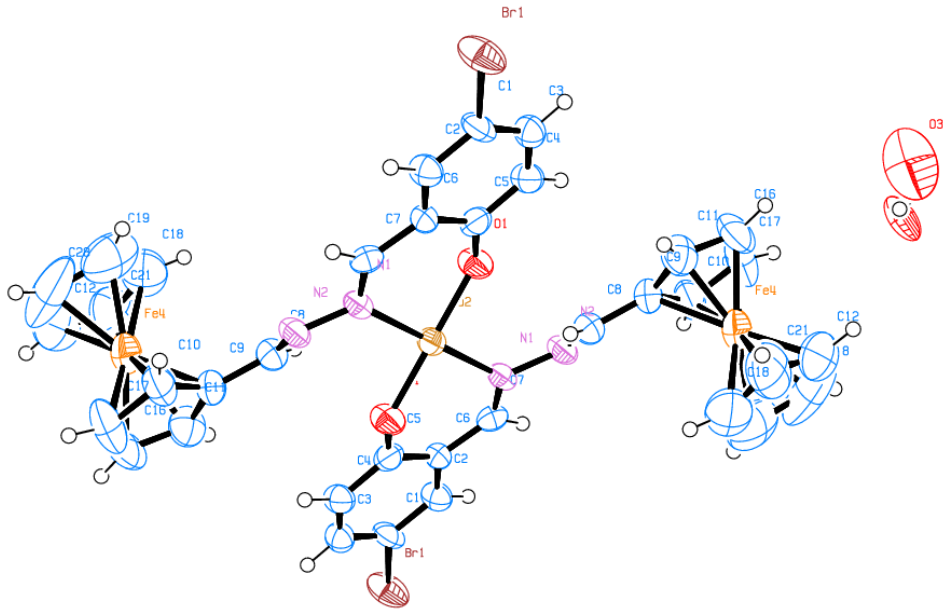
Performed by
Date / SignViewed by
Date / Sign


Şekil 3.42. 3a bileşiğinin MALDI-TOF/MS spektrumu.

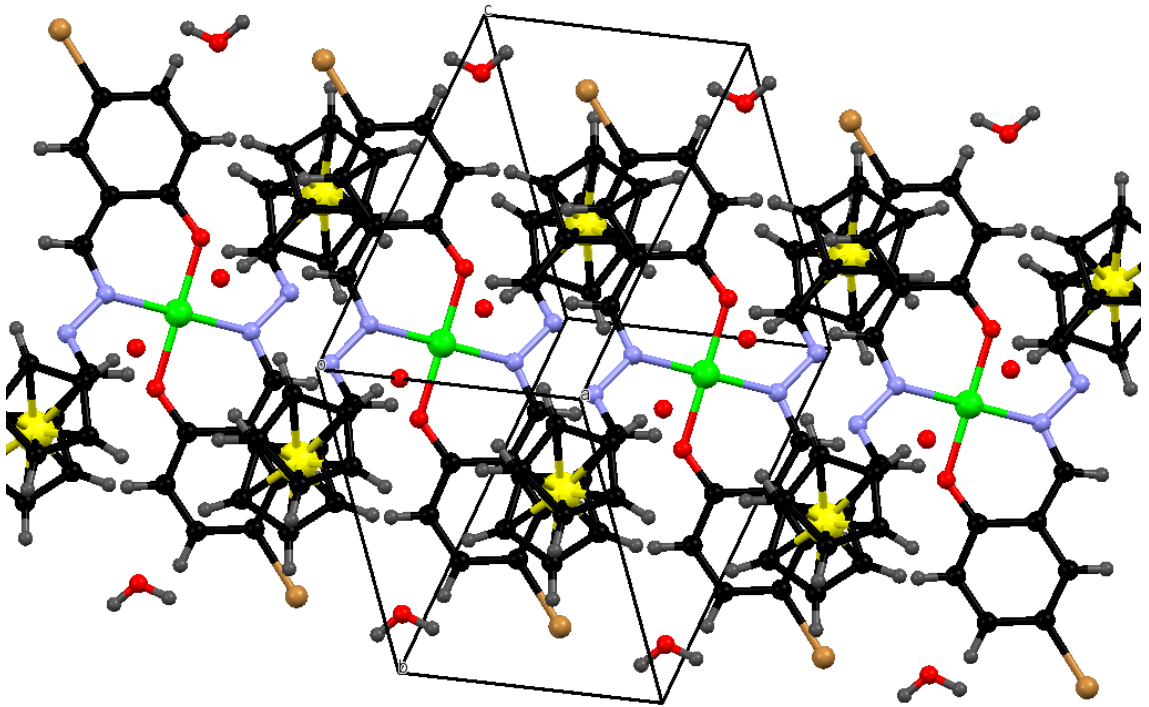


Şekil 3.43. 3 bileşiğinin önerilen MS/MS parçalanması.

3a kompleksinin X-ışınları kristal çözümü yapılmış (Tablo 3.12), ORTEP diyagramı Şekil 3.44 ve Şekil 3.45’de verilmiştir.



Şekil 3.44. 3a bileşiğinin ORTEP diyagramı.



Şekil 3.45. 3a bileşiğinin birim hücre yapısı.

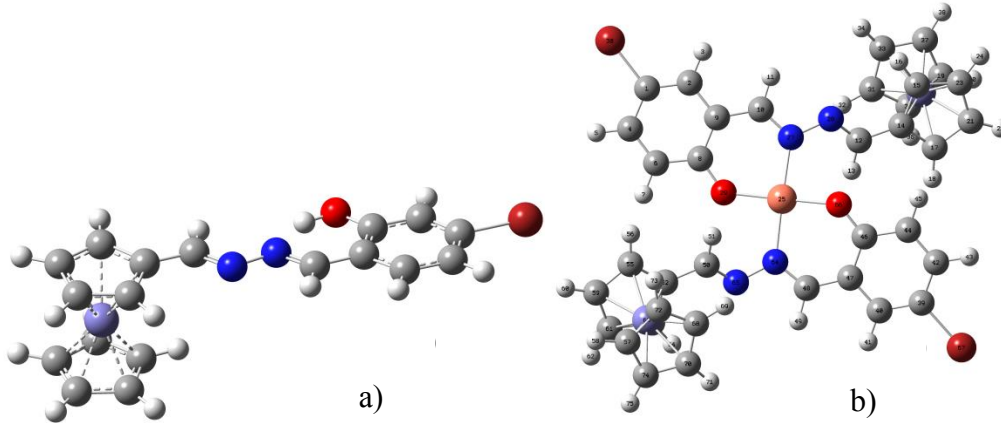
3a bileşiği için tek kristal X-ışınları kırınımı yöntemi ile elde edilen bağ uzunluklarının; Cu—O(1) 1,887 Å, Cu—N(1A) 2,025 Å, Cu—O(1) 1,887 Å, Fe(4)—C(9) 2,070 Å, Fe(4)—C(9) 2,070 Å, O(1)—C(5) 1,300 Å, N(1)—C(7) 1,290 Å, ferrosen birimi için ortalama halka metal merkez uzaklığının Fe(1)-C(C5H5) için 1,647 Å ve Fe(2)-C(C5H4) için 1,664 Å olduğu bulunmuştur. Bağ açılarının O(1)—Cu—N(1)

89,9°, O(1)—Cu—O(1) 180°, N(1)—Cu—O(1) 90,1°, N(1)—Cu—O(1)—C(5) 147,2°, O(1)—Cu—N(1)—C(7) -150,4°, O(1)—Cu—N(1)—C(7) 150,4°, N(1)—Cu—O(1)—C(5) -32,8° olduğu bulunmuştur. Ayrıca, **3a** kompleksinde ferrosen birimlerinin düzlemsellikten 2,4° sapma gösterdiği ve η^5 modunda oldukları bulunmuştur.

Tablo 3.12. **3a** bileşiğine ait kristal yapı verileri.

	3a
Molekül formülü	C ₃₆ H ₃₂ Br ₂ CuFe ₂ N ₄ O ₆
Molekül ağırlığı	951,72
Sıcaklık	293(2) K
Dalgaboyu	0,71073 Å
Kristal sistemi	Triclinic
Uzay grubu	<i>P</i> -1
Birim hücre parametreleri	<i>a</i> = 6,3617(5) Å <i>b</i> = 8,3976(6) Å <i>c</i> = 18,4576(13) Å α = 87,961(6)° β = 83,385(6)° γ = 72,174(5)°
Hacim	932,47(12) Å ³
<i>Z</i>	1
Yoğunluk (hesaplanan)	1,695 g / cm ³
Absorpsiyon verimi	3,525 mm ⁻¹
<i>F</i> (000)	475
Kristal	blok; kırmızı
<i>Veri toplama için</i> θ aralığı	2,22-26,0
İndis aralığı	-7 ≤ <i>h</i> ≤ 7, -10 ≤ <i>k</i> ≤ 10, -22 ≤ <i>l</i> ≤ 22
Toplanan yansımalar	3662
Bağımsız yansımalar	13126
Çözümleme metodu	Full-matrix least-squares on <i>F</i> ²
Goodness-of-fit on <i>F</i> ²	1,034
Final <i>R</i> indisi [<i>I</i> > 2 θ (<i>I</i>)]	<i>R</i> 1 = 0,0813, <i>wR</i> 2 = 0,1851
Pik ve çukur arasındaki en büyük fark	1,244 ve -0,660 e Å ⁻³

3a bileşiğinin geometrik optimizasyonu ile elde edilen yapı ile X-ışınları kırınımı yöntemi ile elde edilen yapı arasındaki uyum bağ açıları göz önüne alınarak araştırılmış ve %98 oranında uyum gözlenmiştir, Şekil 3.46'da verilmiştir. **3a** kompleksinde, azin ligandının trans konumda yönlendirilerek Cu(II) merkezine bağlandığı ve Cu(II) iyonunun kare düzlem geometride olduğu bulunmuştur.



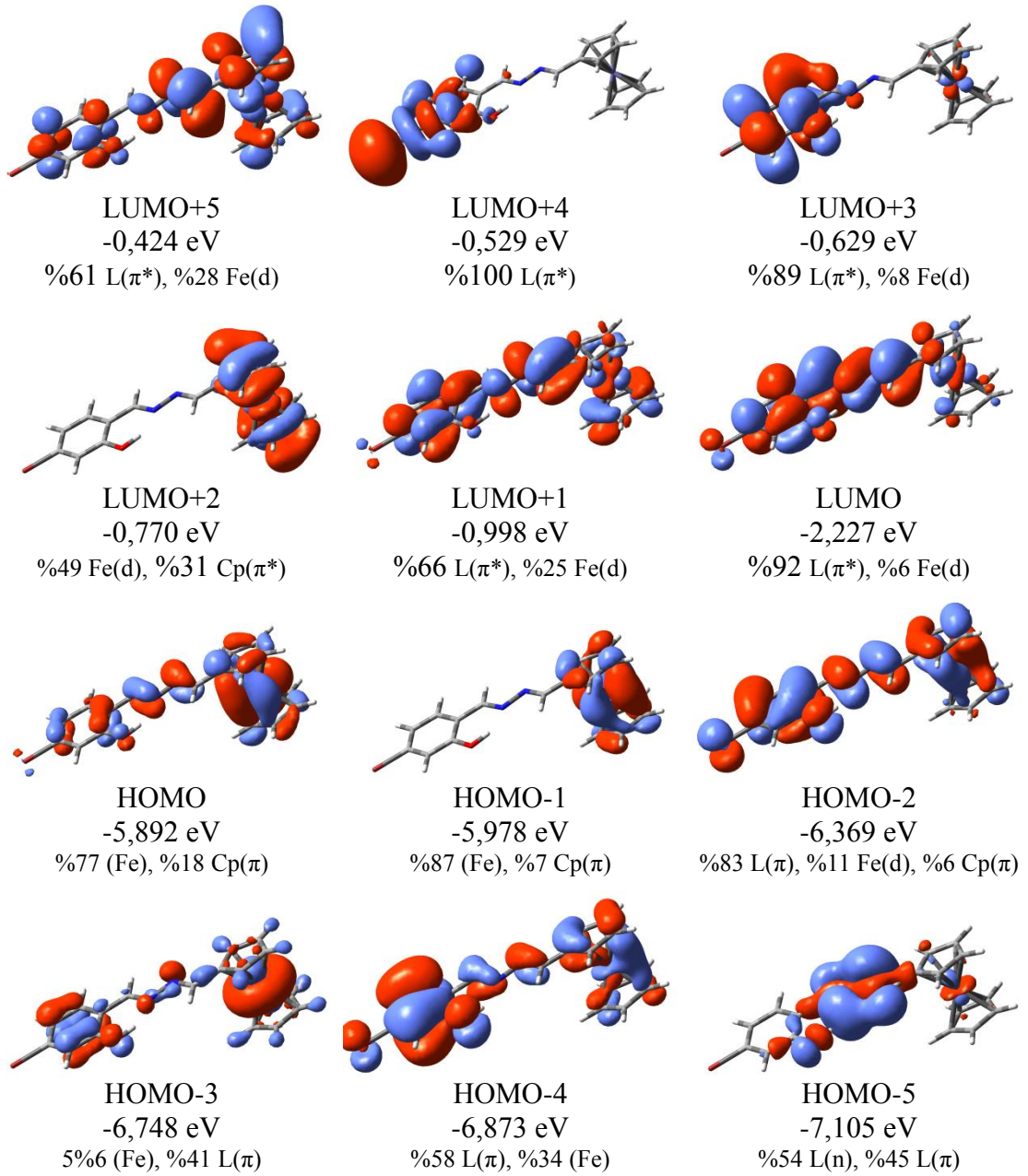
Şekil 3.46. **3** (a) ve **3a** (b) bileşiklerinin teorik geometrileri.

3a kompleksinin geometrik optimize yapısı, bağ açıları ve bağ uzunlukları bakımından X-ışınları tek kristal çalışmalarından elde edilen verileri ile karşılaştırıldı ve sonuçlar Tablo 3.13'de verilmiştir.

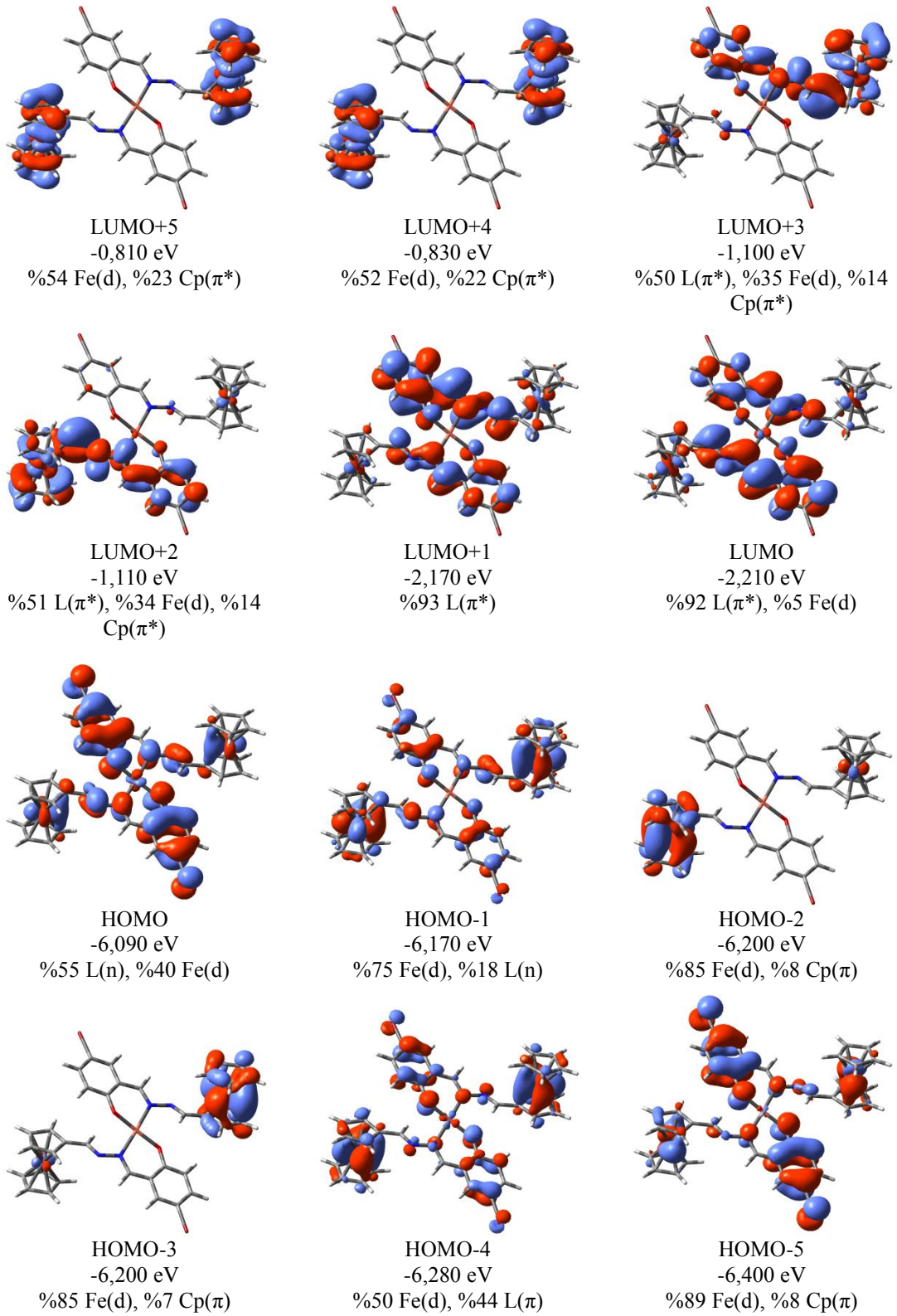
Tablo 3.13. **3a** bileşiğinin optimize geometrisine ait bazı bağ uzunlukları ve açıları.

Bağ	Teorik Bağ Uzunluğu	Deneyisel Değer
O ₂₉ -Cu ₂₅	1,913	1,887
N ₂₇ -Cu ₂₅	2,026	2,025
Bağ	Teorik Bağ Açısı	Deneyisel Değer
O ₂₉ -Cu ₂₅ -O ₆₆	174,376	180,00
O ₂₉ -Cu ₂₅ -N ₆₄	91,397	89,90
N ₂₇ -Cu ₂₅ -N ₆₄	174,491	180,00

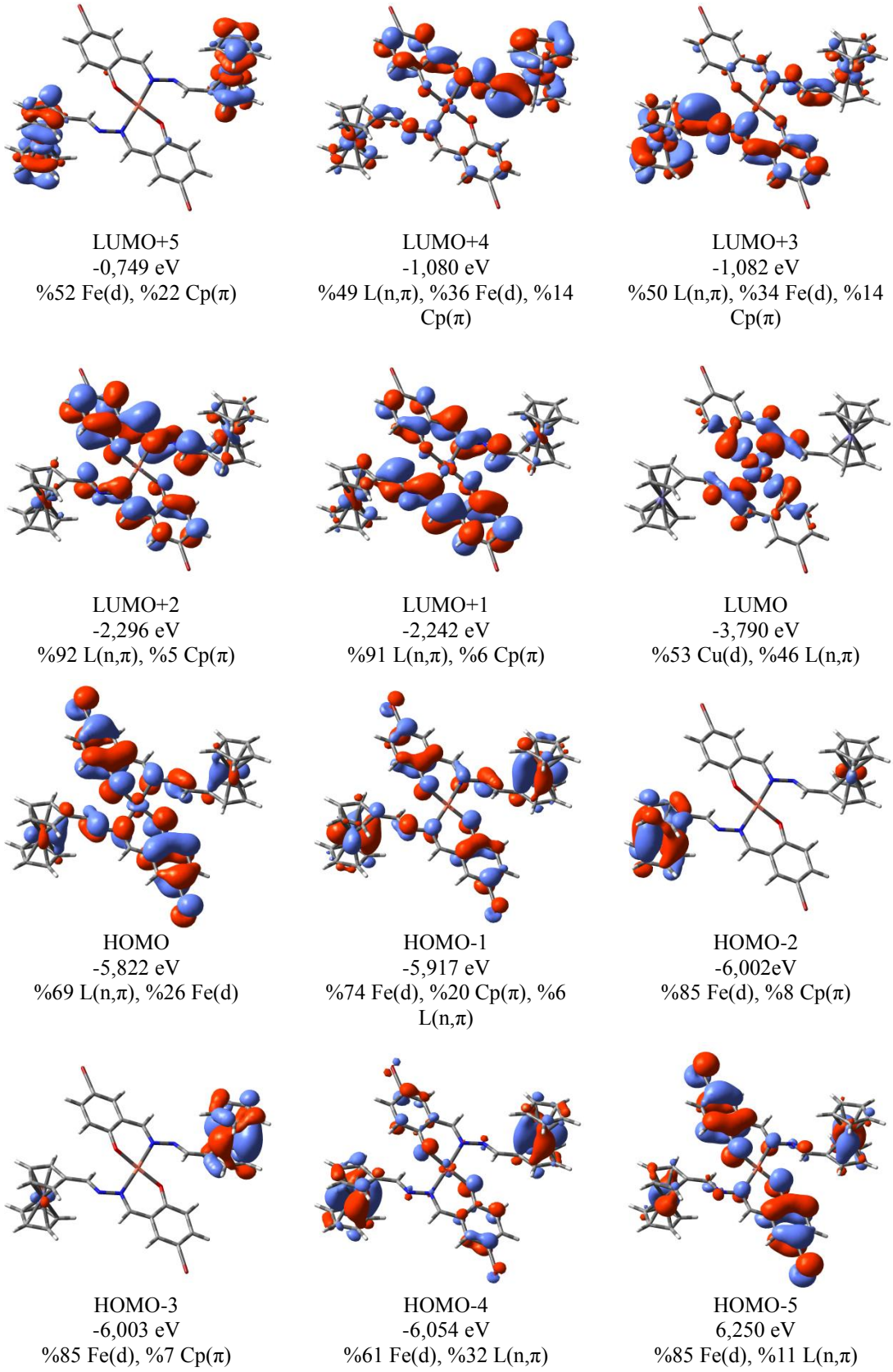
Bileşiklerin sınır moleküler orbitalleri Gaussview 5 programı ile görselleştirilmiş ve Şekil 3.47-Şekil 3.49'da verilmiştir.



Şekil 3.47. 3 bileşiğinin sınır orbitalleri ve enerji seviyeleri.



Şekil 3.48. **3a** bileşiğinin α sınır orbitalleri ve enerji seviyeleri.



Şekil 3.49. 3a bileşiğinin β sınır orbitalleri ve enerji seviyeleri.

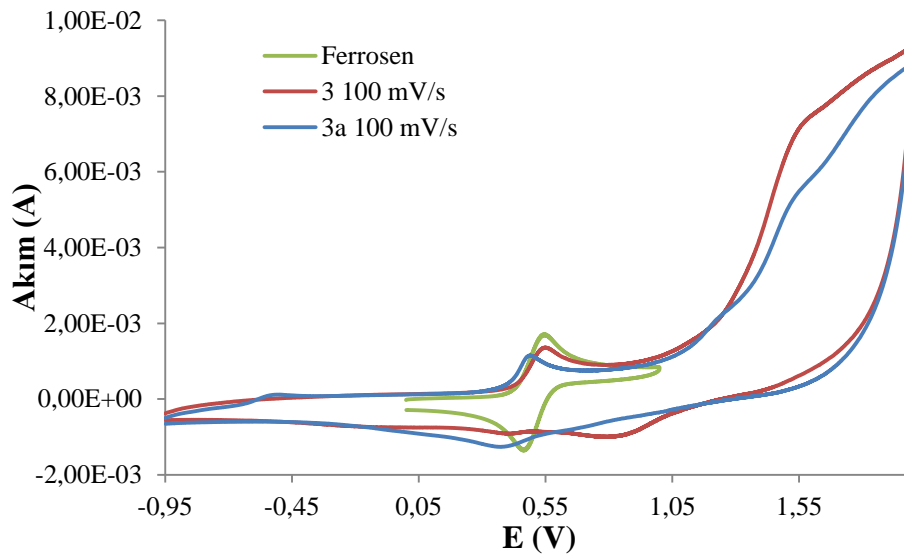
Tablo 3.14. 3 ve 3a bileşiklerinin deneysel ve teorik elektronik geçişleri.

Dalga Boyu, λ (nm)		Salınım Gücü (f)	Ana Katkı	Karakter
Deneysel	Teorik			
3				
306	293,14	0,0122	H-5→LUMO (79%)	L(n)→L(π^*)
	306,72	0,2427	H-4→LUMO (53%) H-3→LUMO (39%)	L(π)→L(π^*) Fe(d)→L(π^*)
351	347,16	0,4875	H-2→LUMO (67%)	L(π)→L(π^*)
	363,97	0,6136	H-2→LUMO (26%) HOMO→LUMO (23%)	L(π)→L(π^*)d→ π^*
483	404,16	0,0753	HOMO→LUMO (46%) H-1→L+2 (13%)	Fe(d)→L(π^*) Fe(d)→Fe(d)
	492,13	0,0010	HOMO→L+2 (39%)	Fe(d)→Fe(d)
	502,98	0,0116	H-1→L+2 (34%)	Fe(d)→Fe(d)
	611,99	0,0153	H-1→L+2 (26%) HOMO→L+1 (25%) HOMO→LUMO (20%)	Fe(d)→Fe(d) Fe(d)→L(π^*) Fe(d)→L(π^*)
3a				
302	293,35	0,1035	α -H-11→ α -LUMO (16%)	L(π)→L(π^*)
	303,98	0,3517	β -H-10→ β -L+1 (15%)	L(π)→L(π^*)
	310,62	0,2005	α -H-9→ α -LUMO (11%) β -H-12→ β -LUMO (33%)	L(π)→L(π^*) L(π)→Cu(d)
	324,05	0,2923	β -H-16→ β -LUMO (33%) β -H-13→ β -LUMO (25%)	L(π)→Cu(d)
352	346,61	0,0103	α -H-7→ α -LUMO (17%) α -H-4→ α -L+1 (20%)	L(π)→L(π^*)
	358,32	0,0063	α -H-2→ α -L+1 (11%) β -H-2→ β -L+2 (11%)	Fe(d)→L(π^*)
	357,89	0,0415	β -H-4→ β -L+1 (21%) α -H-4→ α -LUMO (19%)	Fe(d)→L(π^*) Fe(d)→L(π^*)
	371,05	0,0704	α -H-1→ α -LUMO (41%)	Fe(d)→L(π^*)
483	399,42	0,3176	α -H-4→ α -L+1 (10%) α -HOMO→ α -L+1 (12%) β -HOMO→ β -L+2 (30%)	Fe(d)→L(π^*) L(π)→L(π^*) L(π), Fe(d)→L(π^*)
	457,57	0,0055	β -H-5→ β -LUMO (89%)	Fe(d)→Cu(d)

Tablo 3.14'ün devamı.

Dalga Boyu, λ (nm)		Salınım Gücü (f)	Ana Katkı	Karakter
Deneysel	Teorik			
	489,53	0,0017	β -H-4 \rightarrow β -LUMO (33%) β -HOMO \rightarrow β -LUMO (40%)	Fe(d) \rightarrow Cu(d) L(π) \rightarrow Cu(d)
713	705,65	0,0027	α -H-6 \rightarrow α -L+3 (9%) β -H-6 \rightarrow β -L+4 (8%)	Fe(d) \rightarrow L(π^*), Fe(d)
	708,88	0,0032	α -H-6 \rightarrow α -L+2 (9%) β -H-6 \rightarrow β -L+3 (7%)	Fe(d) \rightarrow L(π^*), Fe(d) Fe(d) \rightarrow L(π^*), Fe(d)

3 ve **3a** bileşiklerinin elektrokimyasal özellikleri dönüşümlü voltametri (CV) tekniği kullanılarak incelenmiş, sürecin difüzyon kontrollü gerçekleştiği bulunmuş ve sonuçlar Şekil 3.50, Şekil 3.51 ve Tablo 3.15'de verilmiştir.



Şekil 3.50. **3** ve **3a** bileşiklerinin voltamogramı.

Dönüşümlü voltametri çalışmaları **3a** kompleksinin **3** ligandına göre daha kolay yükseltgenildiğini göstermektedir ve bu durum teorik çalışmalar ile uyum içerisindedir. **3** ligandının voltamogramında 0,548 V'da yükseltgenme ve bunun karşılığı 0,406 V'da indirgenme yarı tersinir dönüşümlü pikleri gözlenmiştir. **3** ligandında ayrıca 0,808 V'da dönüşümsüz indirgenme piki gözlenmiştir. **3a** kompleksinde ise 0,489 V'da yükseltgenme ve 0,373 V'da indirgenme pikleri gözlenmiş, farklı tarama hızlarında yapılan dönüşümlü voltametri deneyleri sonucunda sürecin yarı tersinir dönüşümlü olduğu bulunmuştur (Ek Şekil 6.3).

Tablo 3.15. 3 ve 3a bileşiklerinin CV analiz sonuçları.

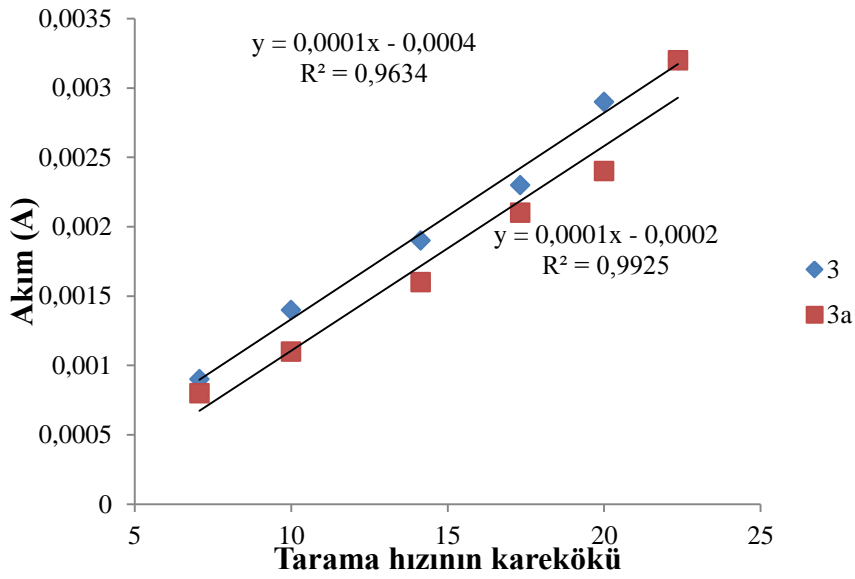
Bileşik	E_{pa}^a (V)	E_{pc}^b (V)	$E_{1/2}^c$ (V)	ΔE_p^d (V)
Fc	0,545	0,465	0,505	0,080
3	0,548	0,406 0,808	0,477	0,142
3a	0,489	0,373	0,431	0,128

^a E_{pa} : anodik oksidasyon potansiyeli

^b E_{pc} : katodik redüksiyon potansiyeli

^c $E_{1/2}$: yarı-dalga potansiyeli, $E_{1/2}=(E_{pa} + E_{pc})/2$

^d ΔE_p : $E_{pa} - E_{pc}$



Şekil 3.51. 3 ve 3a için tarama hızının karekökü ile yükseltgenme akımının değişimi.

3.4. 2-[(1E)-[(E)-2-(ferrosenilmetiliden)hidrazin-1-iliden]metil]piridin (4) ve Cu(II) Kompleksi (4a)

4 ve 4a bileşiklerinin yapıları IR, UV/Vis., ¹H ve APT NMR, kütle ve TG/DTA yöntemleri kullanılarak analiz edilmiş ve sonuçlar Tablo 3.16'da verilmiştir.

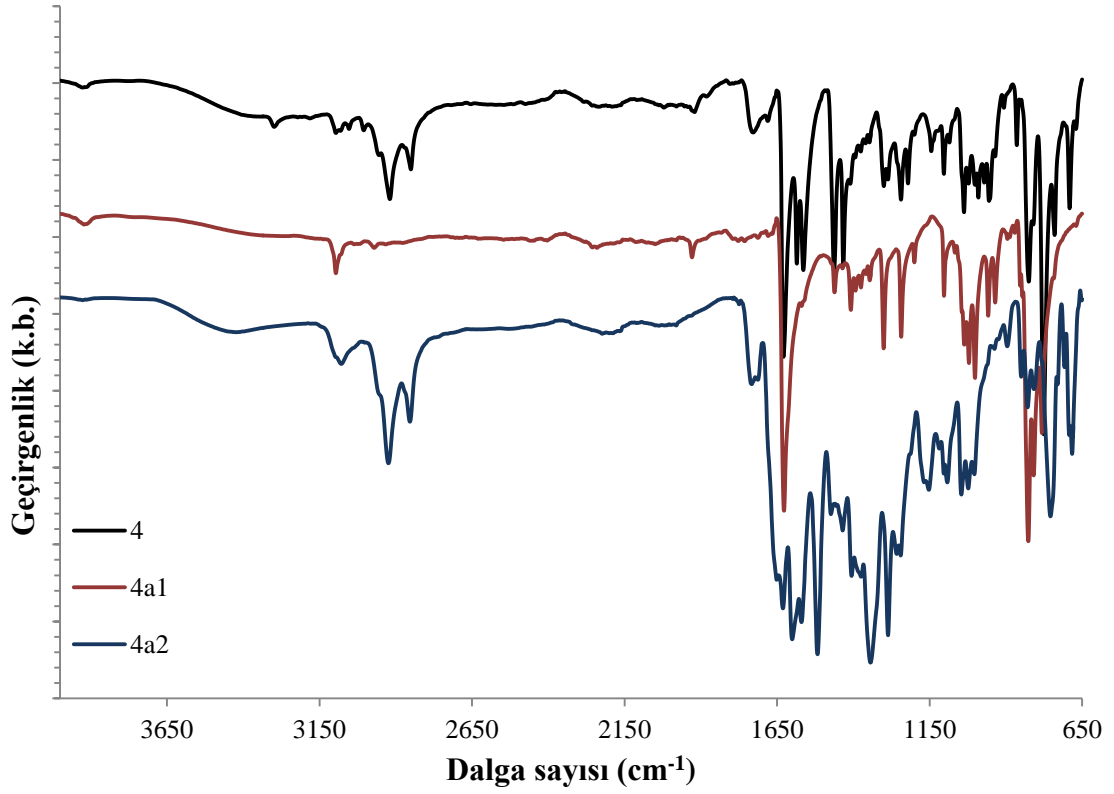
Tablo 3.16. 4 ve 4a bileşiklerine ait deneysel veriler.

	4	4a¹ ve 4a²
Kapalı Formül	C ₁₇ H ₁₅ FeN ₃	4a¹ : C ₂₂ H ₂₀ Fe ₂ N ₂ 4a² : C ₂₀ H ₂₂ Cu ₂ N ₄ O ₈
M.A (g/mol)	Teorik: 317,166 Deneysel: 318,050; [M+H] ⁺	Teorik : 4a¹ :424,097 4a² :573,502 Deneysel: 4a¹ : 426,904;[M+H] ⁺ 4a² :575,795; [M+H] ⁺
Elementel Analiz	Teorik: C (% 64,38), H (% 4,77), N (% 13,25) Deneysel: C (% 64,24), H (% 4,75), N (% 13,32)	Teorik: 4a¹ : C (% 62,31), H (% 4,75), N (% 6,61) Deneysel: 4a¹ : C (% 59,43), H (% 4,96), N (% 6,59) Teorik: 4a² : C (% 41,89), H (% 3,87), N (% 9,77) Deneysel: 4a² : C (% 42,91), H (% 4,29), N (% 9,65)
E.N. (°C)	114 (bozunma)	4a² için; 95 (bozunma)
Verim (%)	53	4a² için; 42
FT-IR (cm ⁻¹)	1625 (-C=N-N=C-), 1586, 1565, 1468 (Ar-H ve Cp-H)	1651 (ν _{asim} CH ₃ COO ⁻), 1630 (-C=N-), 1600 (-C=N→Cu), 1569 (ν _{sim} CH ₃ COO ⁻), 1517, 1473 (Ar-H ve Cp-H), 1184 (C-O)
¹ H NMR (δ, ppm):	8,662 (d., J=4,0 Hz, 1H, Ar-H); 8,602 (s., 1H, HC=N-Fc); 8,472 (s., 1H, Fc-HC=N); 8,049 (d., J= 7,2 Hz, 1H, Ar-H); 7,899 (t., J= 7,6 Hz, 1H, Ar-H); 7,476 (t., J= 6,0 Hz, 1H, Ar-H); 4,779 (s., 2H, Cp-H); 4,565 (s., 2H, Cp-H); 4,246 (s., 5H, Cp-H)	-
APT NMR (δ, ppm):	165,079; 159,664; 153,289; 150,280; 137,406; 125,565; 121,569; 77,591; 71,882; 69,765; 69,457	-

Tablo 3.16'nin devamı.

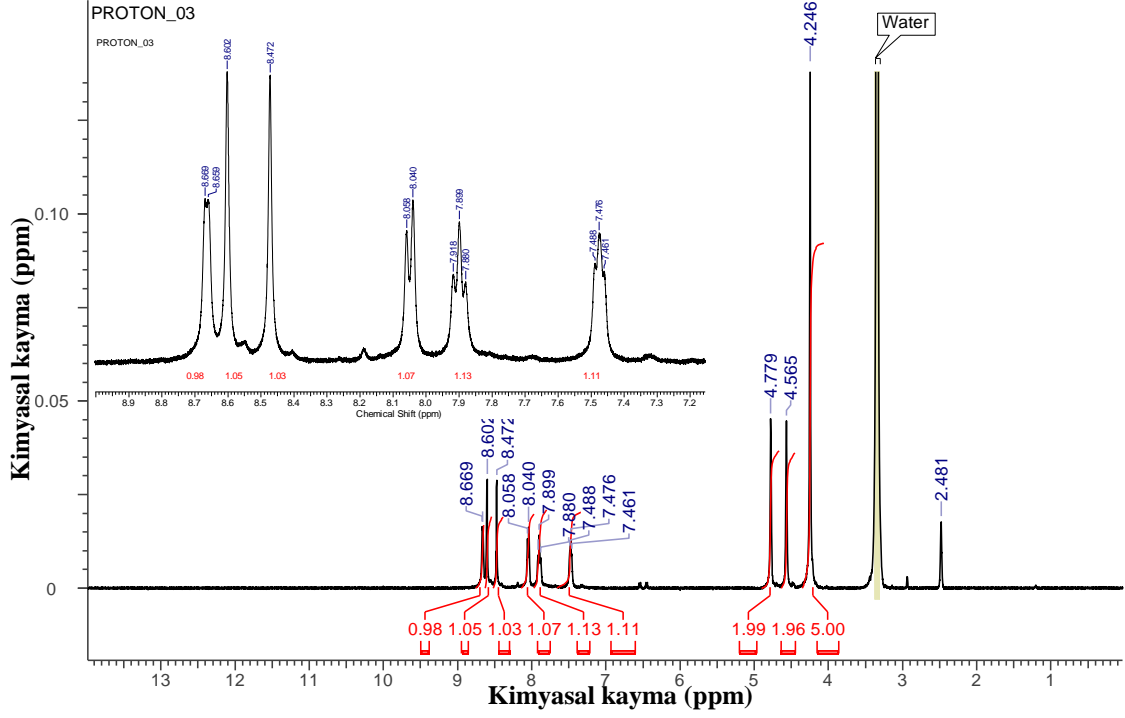
	4	4a¹ ve 4a²
UV/Vis. (nm; ϵ : M ⁻¹ cm ⁻¹)	310; 20992 376; 4921 487; 2035	257; 46755 329; 18260 375; 13375 474; 3072
μ (B.M.)	Diamanyetik	1,10 (4a²)
TG/DTA (%)	17,0; Fe	29,4; CuO
Λ (Ω^{-1} cm ² mol ⁻¹)	2,0	0,0 (4a¹) 1,1 (4a²)

4 ligandının FT-IR spektrumu incelendiğinde, 1630 cm⁻¹'de keskin azin zincir gerilmeleri, 1586 ve 1565 cm⁻¹'de karakteristik aromatik halka gerilme pikleri gözlenmiştir. Cu(CH₃COOH)₂.H₂O ile reaksiyonunda, Cu(II) merkezinin katalitik etkisiyle **4** ligandı kendi içerisinde yeniden düzenlenmiş ve bunun sonucunda iki farklı bileşik izole edilmiştir. Bu bileşikler **4a¹** ve **4a²** olarak adlandırılmıştır. Hedeflenen **4a** kompleksini elde edebilmek amacıyla kompleksleşme reaksiyonu azot atmosferi altında susuz Cu(CH₃COOH)₂ kullanılarak oda sıcaklığında tekrarlanmıştır. Cu(II) iyonu ile reaksiyonu sonucunda elde edilen **4a¹** yapısının IR spektrumunda, 1627 cm⁻¹'de keskin azin zinciri gerilmeleri, 1461-1346 cm⁻¹ aralığında ferrosenil grubuna ait C=C gerilmeleri ve ayrıca ferrosenil grubuna ait 1001 cm⁻¹'de düzlem içi CH eğilmeleri (β_{CH}) ve 826 cm⁻¹'de düzlem dışı CH gerilmeleri (γ_{CH}) gözlenmiştir (Nefedov, 2011). **4a²** yapısı incelendiğinde 1651 ve 1343 cm⁻¹'de asetat grubuna ait asimetrik ve simetrik gerilmeler gözlenmiştir. Bu bantlar için $\Delta[v_{asim}(CO_2^-) - v_{sim}(CO_2^-)] = 308$ cm⁻¹ değeri, asetat gruplarının Cu(II) merkezine tek dişli koordinasyonuna için verilen literatür verisi ile uyumludur (Nakamoto, 2009). **4a²** yapısında ayrıca azin zinciri gerilmeleri, koordine olmayan (C=N) ve koordine (C=N→Cu) azin olmak üzere iki banda ayrılmış ve bu bantlar sırasıyla 1630 ve 1600 cm⁻¹'de gözlenmiştir. Kompleksleşme ile ayrıca aromatik halka gerilmeleri 1517 cm⁻¹ değerine kaymıştır. Şekil 3.52'de **4**, **4a¹** ve **4a²** bileşiklerinin FT-IR spektrumları verilmiştir.

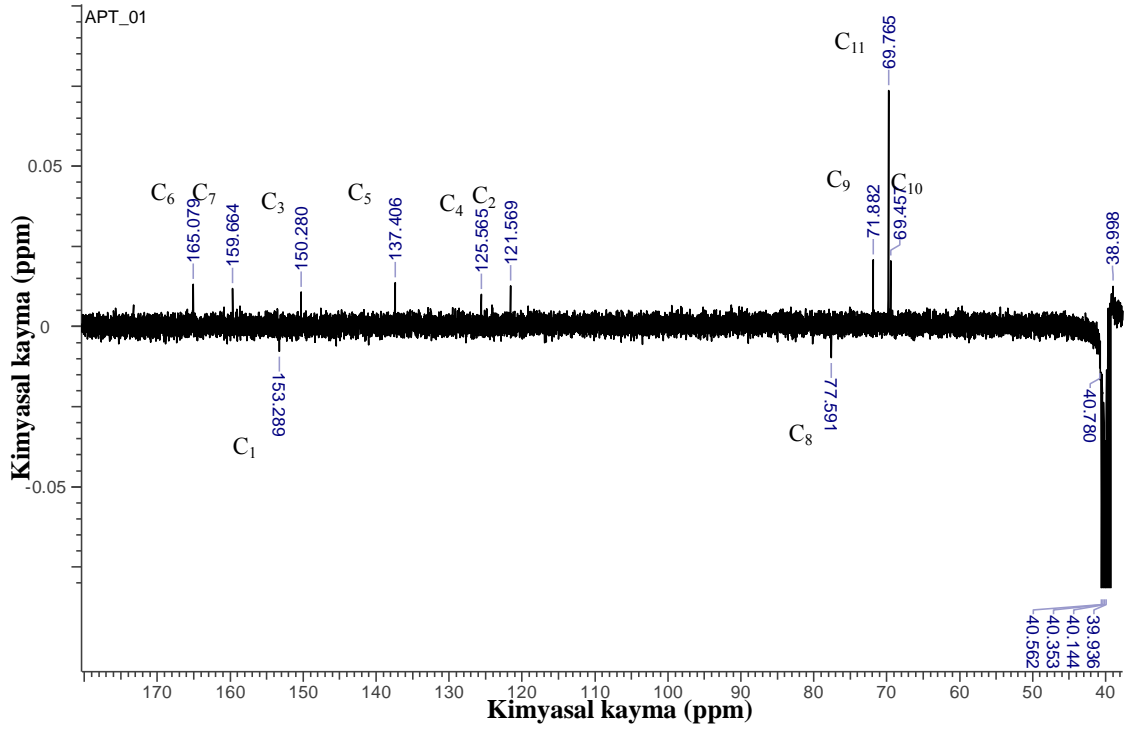


Şekil 3.52. 4 ve 4a bileşiklerinin FT-IR spektrumları.

4 ligandının ^1H ve ^{13}C NMR analizleri DMSO- d_6 çözücüsünde TMS referansına göre analiz edilmiştir (Şekil 3.53). İmin protonlarına (H_6 , H_7) ait olan sinyaller sırası ile protonu 8,602 ve 8,472 ppm kimyasal kayma değerinde singletler şeklinde gözlenmiştir. H_5 ve H_2 protonları 8,664 ve 8,049 ppm'de dublet (sırasıyla $J= 6$ ve $7,2$ Hz), H_3 ve H_4 protonları 7,476 ve 7,899 ppm'de triplet (sırasıyla $J= 6$ ve $7,2$ Hz) şeklinde gözlenmiştir. Ferrosen birimine ait süstitüe siklopentadienil halkası protonları 4,779 ve 4,565 ppm'de singlet şeklinde gözlenmişlerdir. Süstitüe olmayan siklopentadienil halkası 4,246 ppm'de keskin singlet pik vermiştir. 4 bileşiğinin ^{13}C NMR spektrumu Şekil 3.54'de gösterilmiş, gözlenen sinyallerin yeri ve sayısı yapı ile uyumlu olduğu gözlenmiştir.



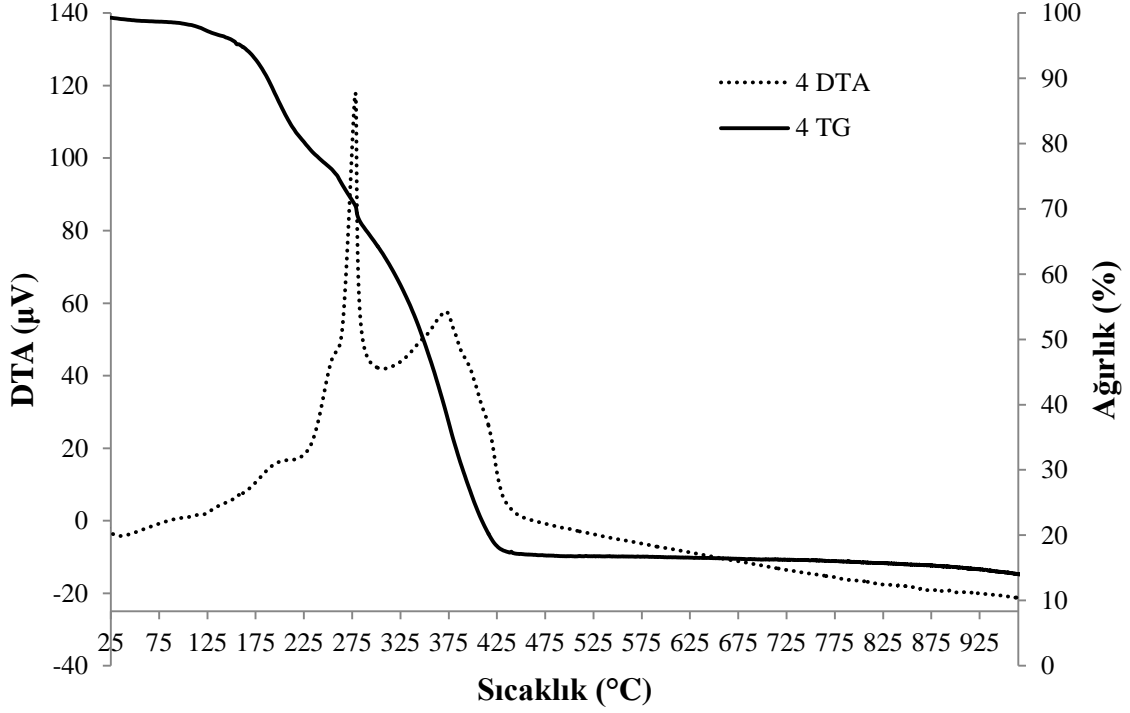
Şekil 3.53. 4 bileşiğinin DMSO-d₆ çözücüsünde alınan ¹H NMR spektrumu.



Şekil 3.54. 4 bileşiğinin DMSO-d₆ çözücüsündeki APT spektrumu.

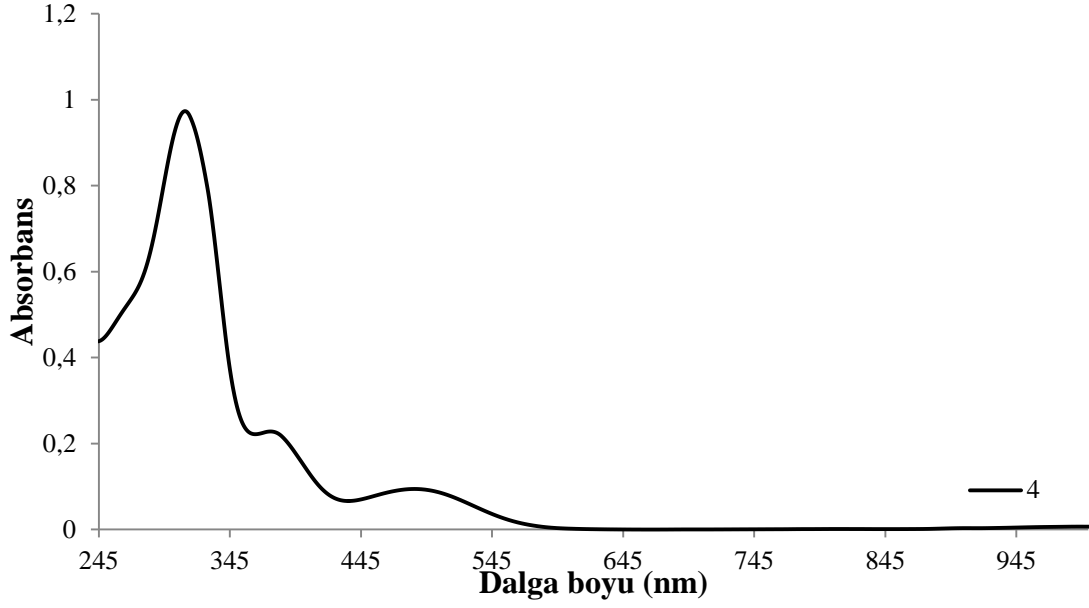
4 bileşiğinin TG/TGA eğrileri Şekil 3.55’de verilmiştir. 4 ligandının 114 °C’de bozunmaya başladığı ve bozunmanın üç basamakta gerçekleştiği gözlenmiştir. Birinci basamakta bozunma 114-208 °C aralığında (DTA_{maks}, 199 °C), ikinci basamak 221-

299 °C aralığında (DTA_{maks} , 278 °C), üçüncü basamakta 317-456 °C aralığında (DTA_{maks} , 372 °C) gerçekleşmiştir. Fe olarak yorumlanan (Broadbent vd., 1967; Barreiro vd., 2006; Leonhardt vd., 2006) metal oksit kalıntısı % 17,0 oranındadır ve bu sonuç hesap edilen teorik değer (% 17,6) ile uyum içerisindedir.



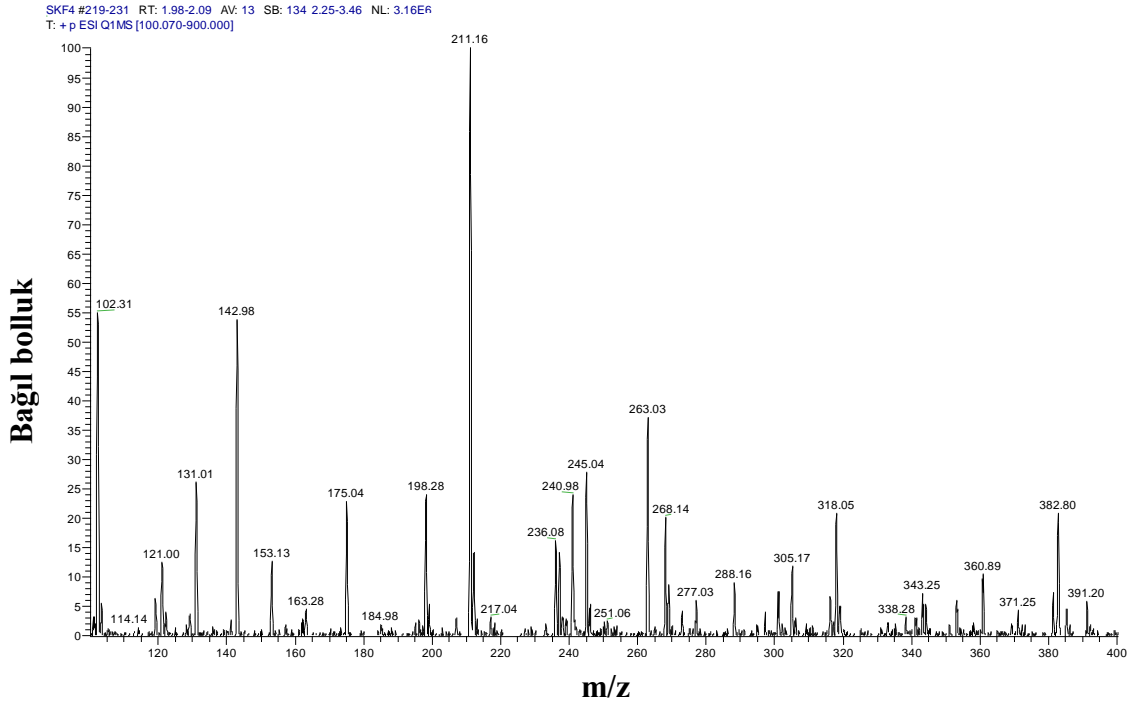
Şekil 3.55. 4 bileşiğinin TG/DTA termal eğrileri.

4 ligandının UV/vis spektrumu 235-1100 nm aralığında $4,65 \cdot 10^{-5}$ M kloroform çözeltilisinde alınmış, 310 nm ($20992 \text{ M}^{-1} \text{ cm}^{-1}$), 376 nm ($4921 \text{ M}^{-1} \text{ cm}^{-1}$), 487 nm ($2035 \text{ M}^{-1} \text{ cm}^{-1}$)'de üç geçiş gözlenmiştir. DFT hesaplamaları sonuçlarına göre, 4 bileşiği için bu geçişlerin ilk ikisinin molekül içi $\pi \rightarrow \pi^*$ ve $n \rightarrow \pi^*$ geçişleri, üçüncü geçişin ise ferrosenil birimindeki MLCT geçişleri olduğu sonucuna varılmıştır (Şekil 3.56). Bu bandlara ait olası elektronik geçişlerin karakterleri kuantum kimyasal hesaplamalar ile açıklanmış ve sonuçlar Tablo 3.17'de verilmiştir.

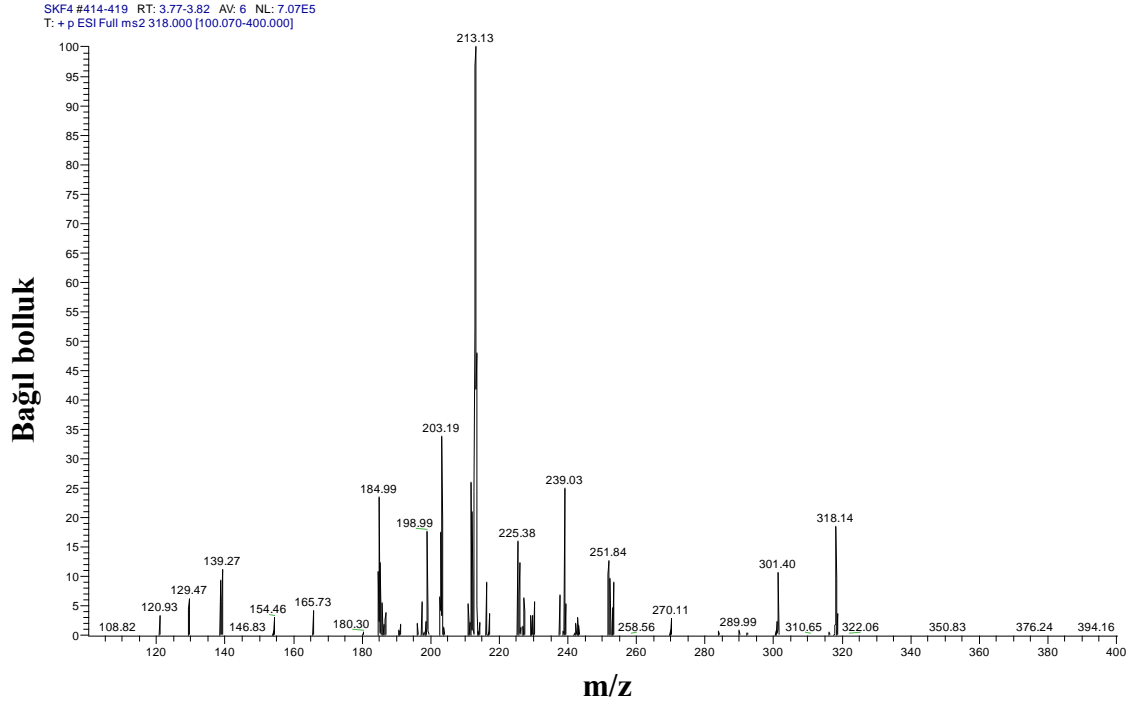


Şekil 3.56. 4 bileşiğinin UV/Vis spektrumu.

4 bileşiğinin metanol mobil fazında MS spektrumu Şekil 3.57'de ve 3,5 kV enjeksiyon voltajı 25 V parçalama enerjisi kullanılarak alınan MS/MS spektrumu Şekil 3.58'de verilmiştir. Ayrıca 4 bileşiğinin deneysel ve teorik izotop dağılımları uyum içerisindedir. MS/MS verileri analiz edilerek, molekülün parçalanma mekanizması türetilmiş ve Şekil 3.61'de verilmiştir.

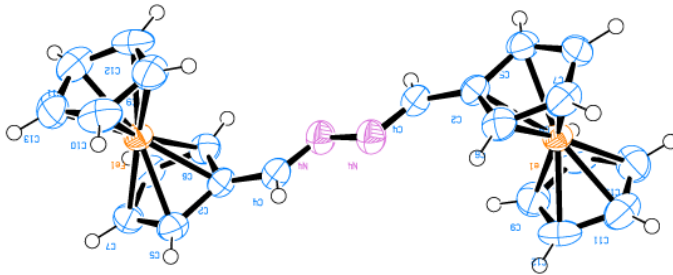


Şekil 3.57. 4 bileşiğinin H-ESI MS spektrumu.

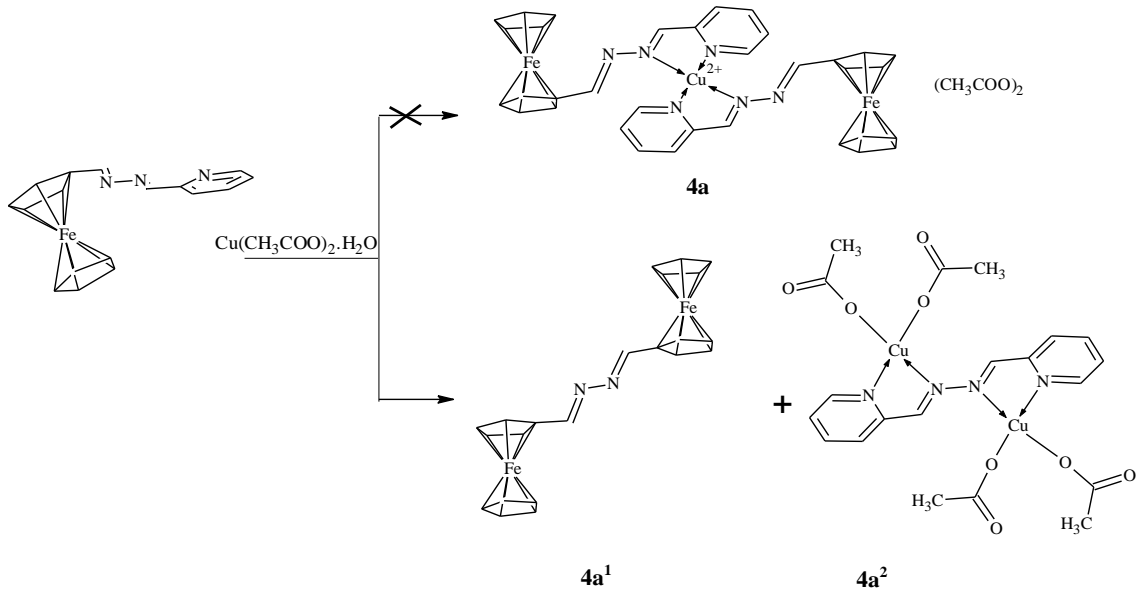


Şekil 3.58. 4 bileşiğinin H-ESI MS/MS spektrumu.

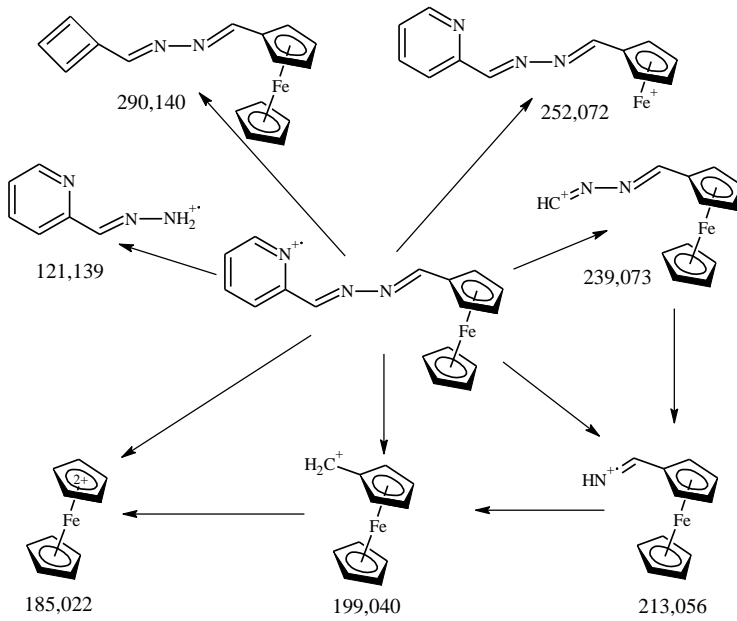
Yapılan çalışmalar sonucunda 4 bileşiğinin molekül yapısı spektroskopik olarak aydınlatılmış ve sentez reaksiyonu ile Şekil 2.18'de verilmiştir. 4 ligandının Cu(II) iyonu ile reaksiyonu sonucunda ligandın kendi içerisinde dönüşüme uğradığı ve karşılık gelen (2,3-diazabuta-1,3-dien)ferrosenofan, **4a¹** (Yamin ve Ali, 2003) (Şekil 3.59) ve [(E)-(2-Piridil)methylidenamino](2-piridilimino)metan-di-Cu(II) asetat bileşiğinin (Şekil 3.60) oluştuğu belirlenmiştir. **4a²** bileşiğinin yapısı IR, UV/Vis., elementel analiz ve kütle spektrometrisi yöntemleri kullanılarak aydınlatılmıştır.



Şekil 3.59. (2,3-diazabuta-1,3-dien)ferrosenofan Schiff bazı bileşiği.

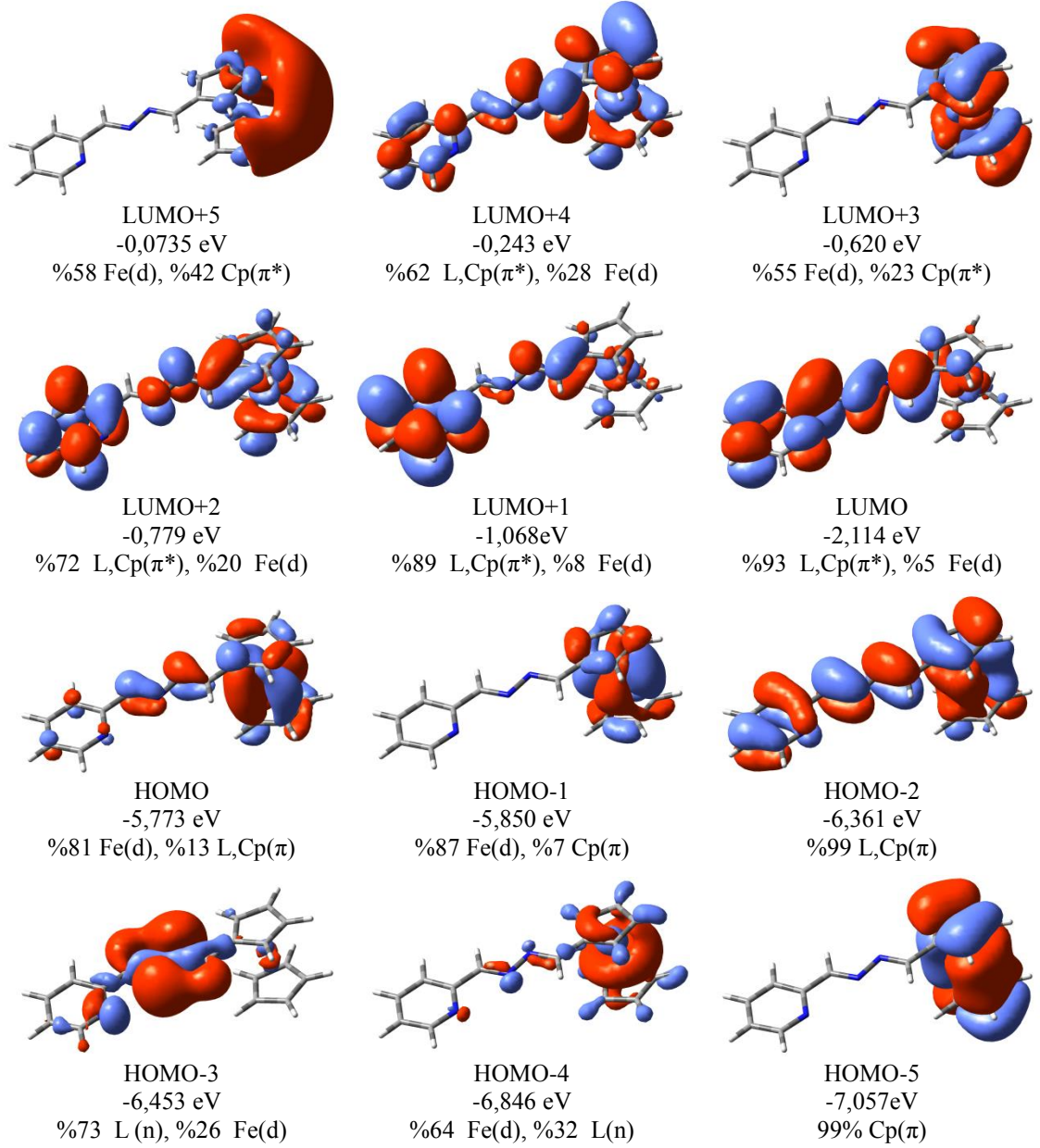


Şekil 3.60. Cu²⁺ iyonu etkisiyle simetrik **4a¹** ve **4a²** bileşiklerinin oluşumu.



Şekil 3.61. **4** bileşiği için önerilen MS/MS parçalanması.

4 bileşiğinin sınır moleküler orbitalleri Gaussview 5 programı ile görselleştirilmiş ve Şekil 3.62’de verilmiştir.

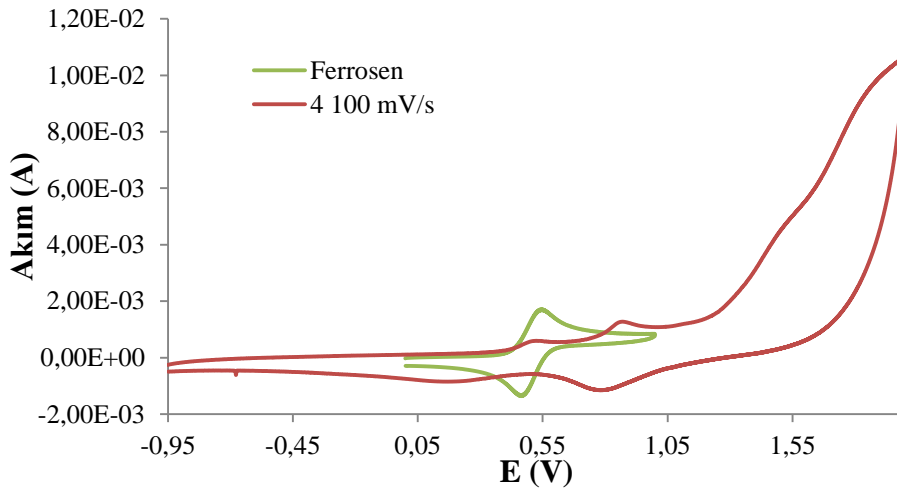


Şekil 3.62. 4 bileşiğinin sınır orbitalleri ve enerji seviyeleri.

Tablo 3.17. 4 bileşiğinin deneysel ve teorik elektronik geçişleri.

Dalga Boyu, λ (nm)		Salınım Gücü (f)	Ana Katkı	Karakter
Deneysel	Teorik			
4				
	289,17	0,0421	HOMO \rightarrow L+1 (48%)	Fe(d) \rightarrow L(π^*)
310	290,65	0,0128	H-1 \rightarrow L+1 (41%), HOMO \rightarrow L+1 (21%)	Fe(d) \rightarrow L(π^*)
	333,88	0,9250	H-2 \rightarrow LUMO (89%)	L(π) \rightarrow L(π^*)
	362,84	0,1580	H-4 \rightarrow LUMO (20%) HOMO \rightarrow LUMO(17%)	Fe(d) \rightarrow L(π^*)
376	368,40	0,0288	H-3 \rightarrow LUMO (70%) H-4 \rightarrow LUMO (11%)	L(n) \rightarrow L(π^*) Fe(d) \rightarrow L(π^*)
	401,19	0,0005	H-1 \rightarrow LUMO (57%) H-4 \rightarrow L+3 (16%)	Fe(d) \rightarrow L(π^*) Fe(d) \rightarrow L(d)
	408,04	0,0565	HOMO \rightarrow LUMO(50%) H-1 \rightarrow L+3 (13%)	Fe(d) \rightarrow L(π^*) Fe(d) \rightarrow L(d)
487	505,09	0,0090	H-1 \rightarrow L+3 (38%) H-4 \rightarrow L+2 (10%)	Fe(d) \rightarrow L(d) Fe(d) \rightarrow L(π^*)
	615,21	0,0127	H-1 \rightarrow L+3 (29%) HOMO \rightarrow LUMO(20%)	Fe(d) \rightarrow L(d) Fe(d) \rightarrow L(π^*)

4 bileşiğinin elektrokimyasal özellikleri dönüşümlü voltametri (CV) tekniği kullanılarak incelenmiştir, sürecin difüzyon kontrollü gerçekleştiği bulunmuş ve sonuçlar Şekil 3.63, Şekil 3.64 ve Tablo 3.18’de verilmiştir.

**Şekil 3.63.** 4 bileşiğinin voltamogramı.

4 bileşiminin voltamogramında 0,528 V'da yükseltgenme ve 0,160 V'da indirgenme tersinmez dönüşümlü pikleri gözlenmiştir. Ayrıca 0,867/0,780 V redoks çiftinin dönüşümlü ve tersinir olduğu bulunmuştur. (Ek Şekil 6.4).

Tablo 3.18. 4 bileşiminin CV analiz sonuçları.

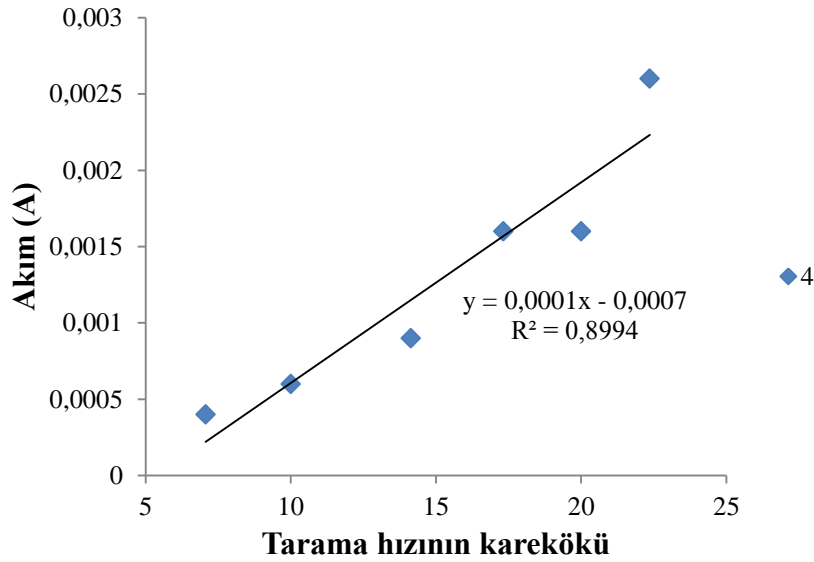
Bileşik	E_{pa}^a (V)	E_{pc}^b (V)	$E_{1/2}^c$ (V)	ΔE_p^d (V)
Fc	0,545	0,465	0,505	0,080
4	0,528	0,160	0,314	0,369
	0,867	0,780	0,824	0,087

^a E_{pa} : anodik oksidasyon potansiyeli

^b E_{pc} : katodik redüksiyon potansiyeli

^c $E_{1/2}$: yarı-dalga potansiyeli, $E_{1/2}=(E_{pa} + E_{pc})/2$

^d ΔE_p : $E_{pa} - E_{pc}$



Şekil 3.64. 4 için tarama hızının karekökü ile yükseltgenme akımının değişimi.

3.5. 2-[(1E)-[(E)-2-(ferrosenilmetiliden)hidrazin-1-iliden]metil]-5-nitrofenol (5) ve Cu(II) Kompleksi (5a)

5 ve 5a bileşiklerinin yapıları IR, UV/Vis., ¹H ve APT NMR, kütle ve TG/DTA yöntemleri kullanılarak analiz edilmiş ve sonuçlar Tablo 3.19’da verilmiştir.

Tablo 3.19. 5 ve 5a bileşiklerine ait deneysel veriler.

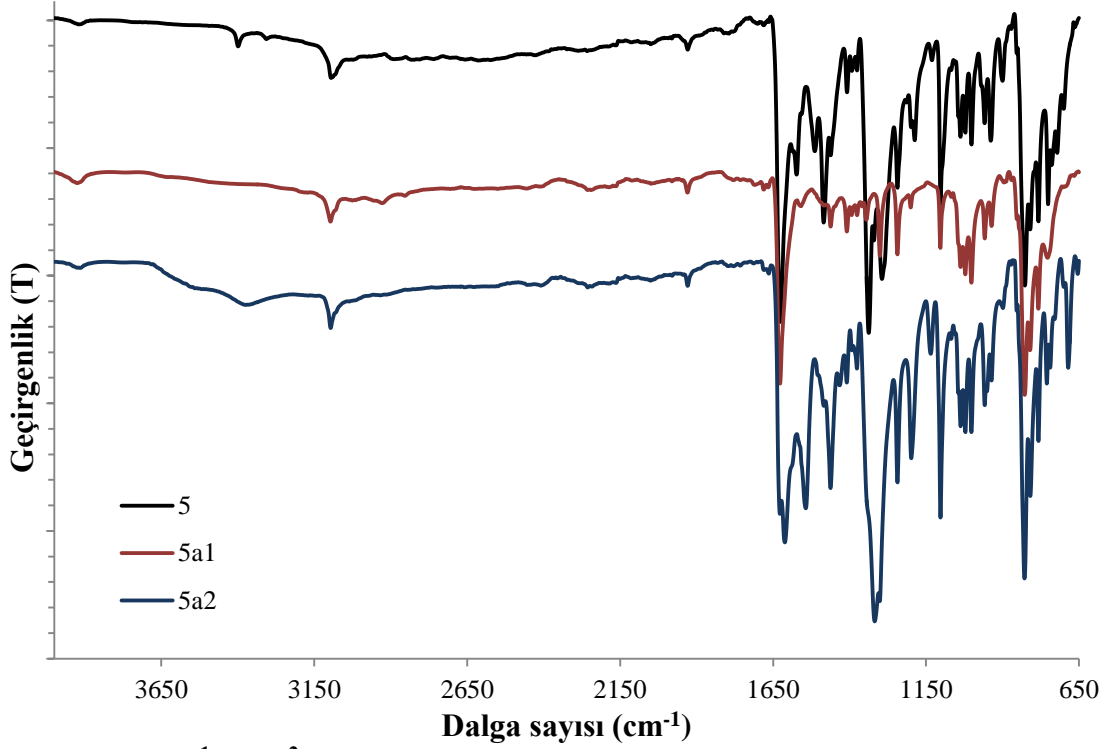
	5	5a¹ ve 5a²
Kapalı Formül	C ₁₈ H ₁₅ FeN ₃ O ₃	5a¹ : C ₂₂ H ₂₀ Fe ₂ N ₂ 5a² : C ₁₈ H ₁₄ Cu ₂ N ₂ O ₁₀
M.A (g/mol)	Teorik : 377,175 Deneysel: 378,250; [M+H] ⁺	Teorik : 5a¹ : 424 5a² : 573 Deneysel: 5a¹ : 427,023 5a² : 578,519
Elementel Analiz	Teorik : C (% 57,32), H (% 4,01), N (% 11,14) Deneysel: C (% 57,28), H (% 4,03), N (% 11,08)	Teorik : 5a¹ : C (% 62,31), H (% 4,75), N (% 6,61) Deneysel: 5a¹ : C (% 58,37), H (% 4,93), N (% 6,15) Teorik : 5a² : C (% 37,70), H (% 2,46), N (% 9,77) Deneysel: 5a² : C (% 38,42), H (% 2,78), N (% 9,13)
E.N. (°C)	221 (bozunma)	5a² için; 203 (bozunma)
Verim (%)	17	5a² için; 69
FT-IR (cm ⁻¹)	1626 (-C=N-N=C-), 1571, 1482 (Ar-H ve Cp-H), 1512, 1341 (-NO ₂), 1186 (C-O)	5a² için; 1628 (-C=N-), 1613 (-C=N→Cu), 1582, 1461 (Ar-H ve Cp-H), 1547, 1342 (-NO ₂)
¹ H NMR (δ, ppm):	12,840 (s., 1H, Ph-OH); 8,710 (s., 1H, HC=N-Fc); 8,580 (s., 1H, Fc-HC=N); 8,290 (s., 1H, Ar-H); 7,235 (d., j= 8,8 Hz, 1H, Ar-H); 7,090 (d., j= 9,2 Hz, 1H, Ar-H); 4,770 (s., 2H, Cp-H); 4,580 (s., 2H, Cp-H); 4,270 (s., 5H, Cp-H)	-
APT NMR (δ, ppm):	165,850; 164,790; 160,460; 140,470; 127,81; 127,530; 117,710; 117,680	-

Tablo 3.19'un devamı.

	5	5a¹ ve 5a²
UV/Vis. (nm; ε: M ⁻¹ cm ⁻¹)	291; 36500 349; 17740 373; 10992 474; 3086	290; 25958 312; 28117 372; 8290 483; 3562
μ (B.M.)	Diamanyetik	2,28
TG/DTA (%)	20,5; FeO	33,4; Fe ₂ O ₄
Λ (Ω ⁻¹ cm ² mol ⁻¹)	0,0	0,0 (5a¹) 6,1 (5a²)

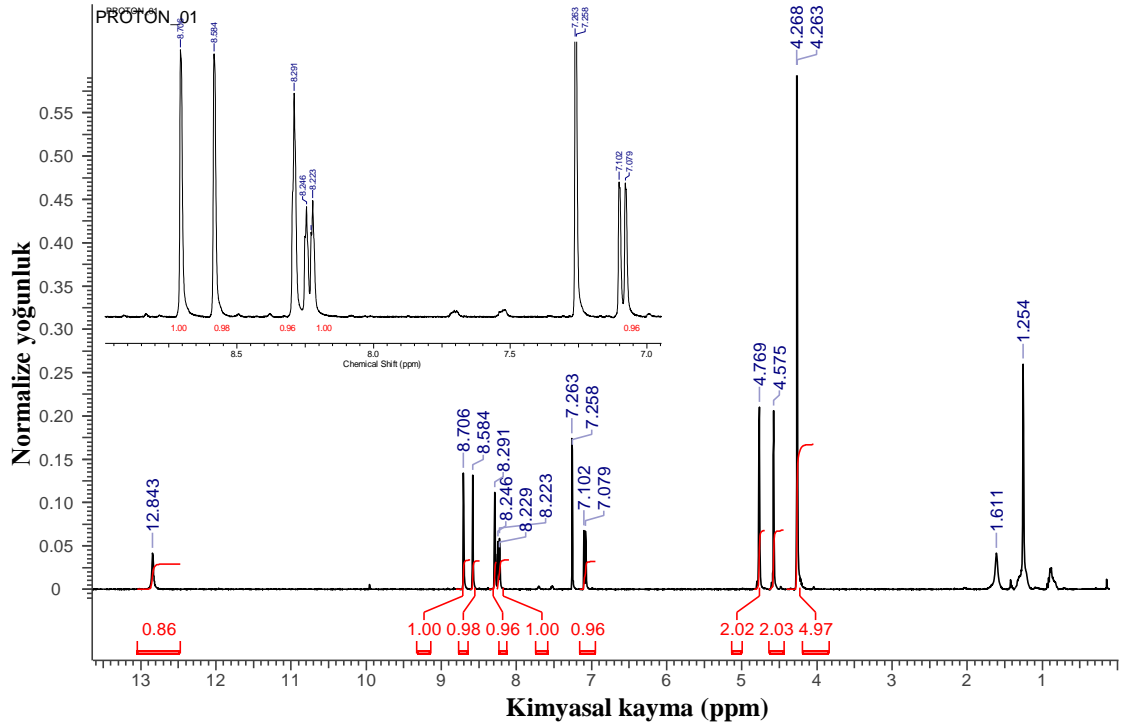
5 ligandının FT-IR spektrumu incelendiğinde 3075–2450 cm⁻¹ aralığında yayvan bir bant olarak fenolik O–H gerilmesi, 1626 cm⁻¹'de keskin azin zincir gerilmeleri, 1573 ve 1513 cm⁻¹'de karakteristik aromatik halka ve 1186 cm⁻¹'de C–O gerilme pikleri gözlenmiştir. Ayrıca, nitro grubuna ait asimetric ve simetric N=O gerilmeleri sırasıyla 1484 ve 1337 cm⁻¹'de gözlenmiştir. **5** ligandının Cu(CH₃COOH)₂.H₂O ile reaksiyonunda, Cu(II) iyonunun katalitik etkisiyle **5** ligandı kendi içerisinde yeniden düzenlenmiş ve bunun sonucunda iki farklı bileşik izole edilmiştir. Bu bileşikler **5a¹** ve **5a²** olarak adlandırılmıştır. Hedeflenen **5a** kompleksini elde edebilmek amacıyla kompleksleşme reaksiyonu azot atmosferi altında susuz Cu(CH₃COOH)₂ kullanılarak oda sıcaklığında tekrarlanmış ve aynı ürünlerin oluştuğu tespit edilmiştir. Analiz sonuçları ferrosen türevi bileşikler için detaylı olarak incelenmiştir. Cu(II) iyonu ile reaksiyonu sonucunda elde edilen **5a¹** yapısının IR spektrumunda, 1627 cm⁻¹'de keskin azin zinciri gerilmeleri, 1461-1345 cm⁻¹ aralığında ferrosenil grubuna ait C=C gerilmeleri ve ayrıca ferrosenil grubuna ait 1001 cm⁻¹'de düzlem içi CH eğilmeleri (β_{CH}) ve 827 cm⁻¹'de düzlem dışı CH gerilmeleri (γ_{CH}) gözlenmiştir (Nefedov, 2011). **5a²** yapısı incelendiğinde 1612 ve 1546 cm⁻¹'de asetat grubuna ait asimetric ve simetric gerilmeler gözlenmiştir. Bu bantların Δ[v_{asim}(CO₂⁻)- v_{sim}(CO₂⁻)] = 66 cm⁻¹ değeri asetat gruplarının Cu(II) merkezine çift dişli koordinasyonuna karşılık gelen literatür verisi uyum içerisinde (Nakamoto, 2009). **5a²** yapısında ayrıca azin zinciri gerilmeleri, koordine olmayan (C=N) ve koordine (C=N→Cu) azin olmak üzere iki banda ayrılmış ve koordine olmayan imin gerilmesi 1628 cm⁻¹'de gözlenmiş, ancak koordine imin gerilmesi asetat grubu gerilmelerinin altında kaldığından gözlenememiştir. Nitro grubuna ait asimetric ve simetric N=O gerilmeleri sırasıyla 1445 ve 1317 cm⁻¹'de

gözlenmiştir Kompleksleşme ile ayrıca aromatik kalkan gerilmeleri 1545 cm^{-1} değerine kaymıştır. Şekil 3.65’de **5**, **5a¹** ve **5a²** bileşiklerinin FT-IR spektrumları verilmiştir.

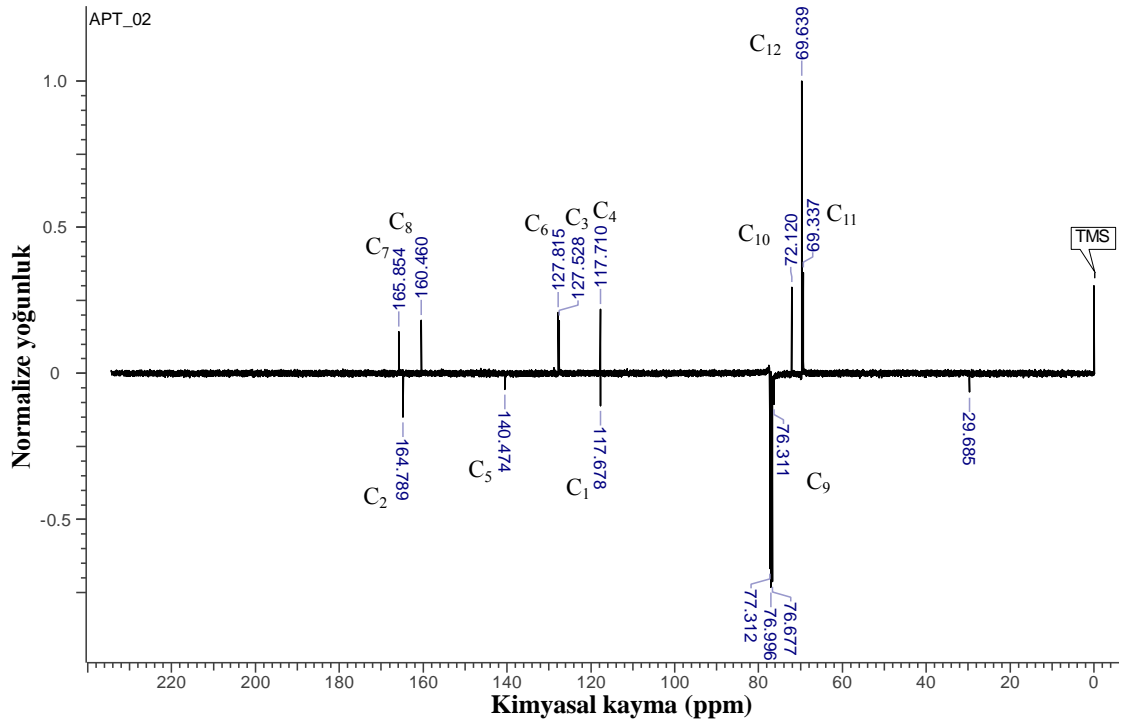


Şekil 3.65. **5**, **5a¹** ve **5a²** bileşiklerinin FT-IR spektrumları.

5 ligandının ^1H ve ^{13}C NMR analizleri CDCl_3 çözücüsünde TMS referansına göre analiz edilmiştir Şekil 3.66. ^1H NMR spektrumunda fenolik hidrojen piki yayvan bir band şeklinde $12,843\text{ ppm}$ ’de gözlenmiş ve bu pikin D_2O ilavesi ile kaybolduğu gözlenmiştir. İmin protonlarına (H_7 , H_8) ait olan sinyaller sırası ile $8,706$ ve $8,584\text{ ppm}$ kimyasal kayma değerinde singlet şeklinde gözlenmiştir. H_6 protonu $8,291\text{ ppm}$ ’de singlet, H_3 ve H_4 protonları $8,235$ ve $7,091\text{ ppm}$ ’de dubletler ($J= 9,2\text{ Hz}$) şeklinde gözlenmiştir. Ferrosen birimine ait süstitüe siklopentadienil halkası protonları $4,769$ ve $4,575\text{ ppm}$ ’de singlet şeklinde gözlenmiştir. Süstitüe olmayan siklopentadienil halkası protonları $4,268\text{ ppm}$ ’de keskin singlet pik şeklinde gözlenmiştir. **5** bileşiğinin ait ^{13}C NMR spektrumu Şekil 3.67’de gösterilmiştir, gözlenen sinyallerin yeri ve sayısı yapı ile uyumlu olduğu gözlenmiştir.



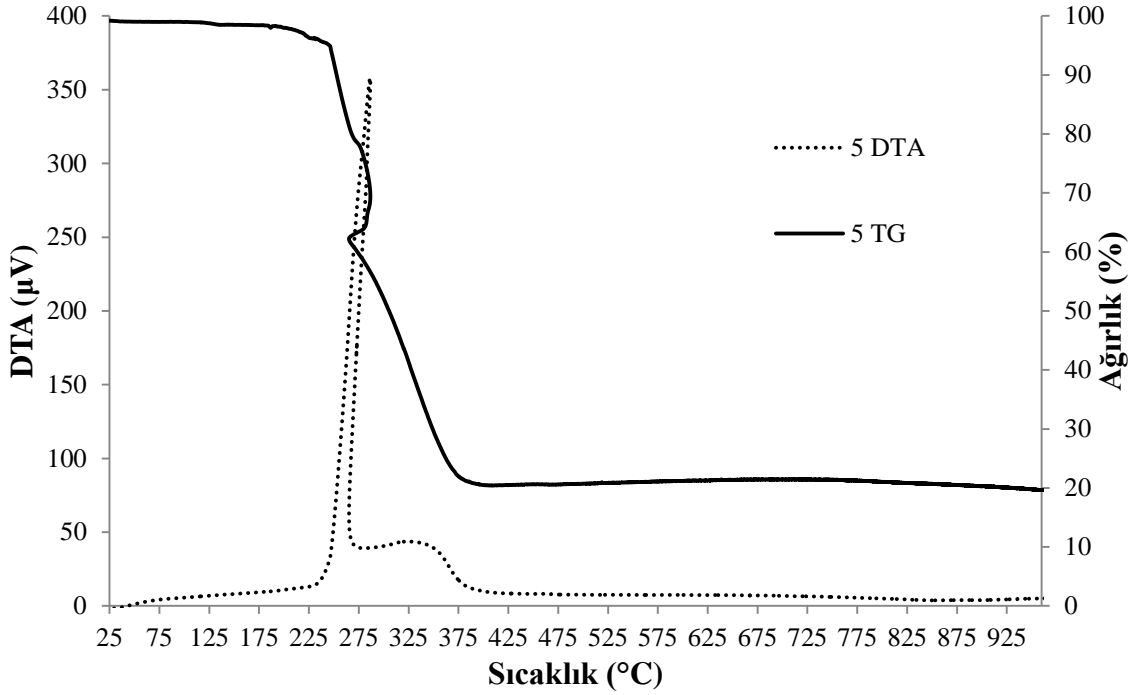
Şekil 3.66. 5 bileşiğinin $CDCl_3$ çözücüsünde alınan 1H NMR spektrumu.



Şekil 3.67. 5 bileşiğinin $CDCl_3$ çözücüsündeki APT spektrumu.

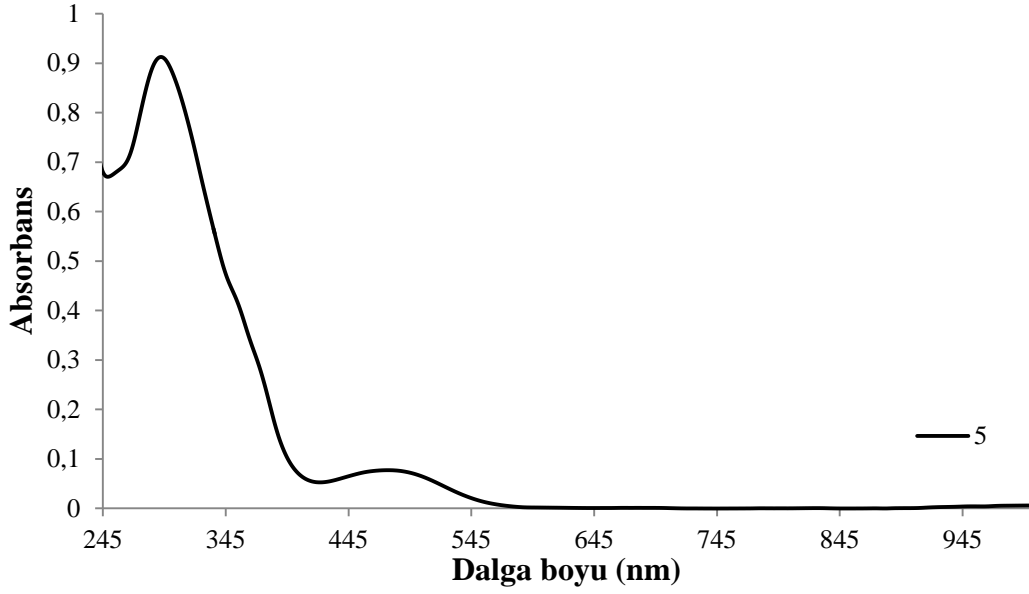
5 bileşiğinin TG/TGA eğrileri Şekil 3.68'de verilmiştir. 5 ligandı 221 °C'de bozunmuş ve bu hızlı yanma sonucu meydana gelen ısı değişimi DTA eğrisinde sapmaya neden olmuştur. Birinci basamakta bozunma 221-280 °C aralığında (DTA_{maks} ,

285 °C), ikinci basamak 306-419 °C aralığında (DTA_{maks} , 327 °C) gerçekleşmiştir. FeO olarak yorumlanan metal oksit kalıntısı % 20,5 oranındadır ve bu sonuç % 19,10 teorik değeri ile uyum içerisindedir.



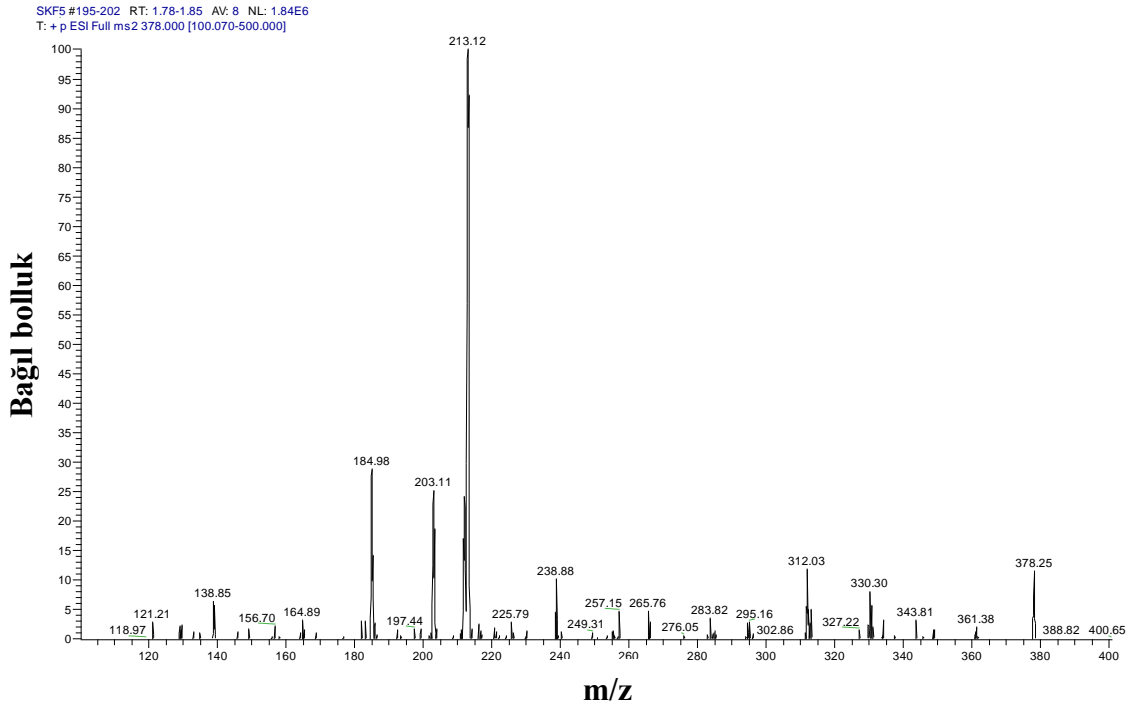
Şekil 3.68. 5 bileşiğinin TG/DTA termal eğrileri.

5 ligandının UV/vis spektrumu $2,510^{-5}$ M kloroform çözeltisinde 235-1100 nm aralığında alınmış, içerisinde 349 nm ($17740 M^{-1} cm^{-1}$) ve 373 nm ($10992 M^{-1} cm^{-1}$)'de iki omuz bulunduran 291 nm ($36500 M^{-1} cm^{-1}$)'de geniş bir bant ve 474 nm ($3086 M^{-1} cm^{-1}$)'de ikinci bir bant gözlenmiştir (Şekil 3.69). Bu bantlara ait olası elektronik geçişlerin karakterleri kuantum kimyasal hesaplamalar ile açıklanmış ve sonuçlar Tablo 3.20'de verilmiştir.



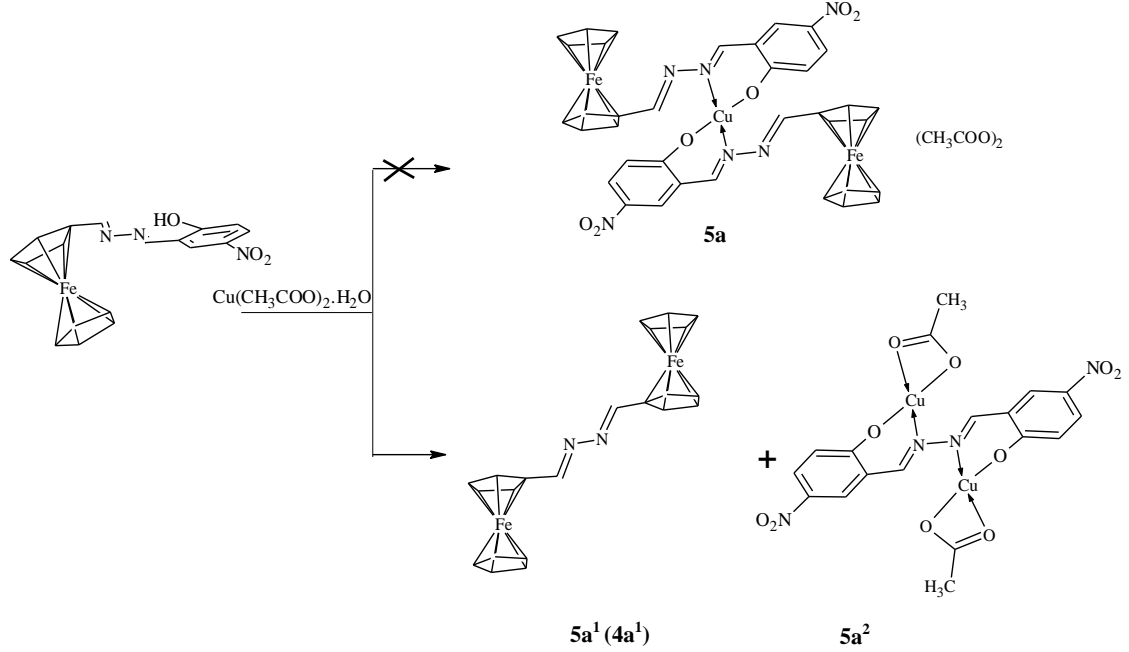
Şekil 3.69. 5 bileşiğinin UV/Vis spektrumları.

5 bileşiğinin metanol mobil fazında 3,5 kV enjeksiyon voltajı 25 V parçalama enerjisi kullanılarak alınan MS/MS spektrumu Şekil 3.70'de verilmiştir. Ayrıca 5 bileşiğinin deneysel ve teorik izotop dağılımları uyum içerisindedir. MS/MS verileri analiz edilerek, molekülün parçalanma mekanizması türetilmiş ve Şekil 3.72'de verilmiştir.

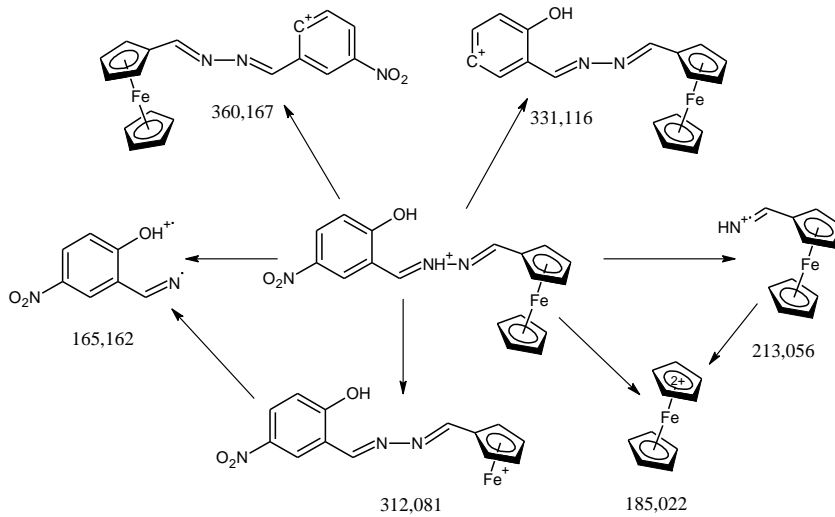


Şekil 3.70. 5 bileşiğinin H-ESI MS/MS spektrumu.

Yapılan spektroskopik çalışmalar sonucunda **5a** bileşiğinin molekül yapısı belirlenmiş ve sentez reaksiyonu Şekil 2.19'da verilmiştir. Yapılan spektroskopik çalışmalar sonucunda **5a¹** yapısının **4a¹** yapısı ile özdeş olduğu bulunmuş ve reaksiyon şeması Şekil 3.71'de verilmiştir.

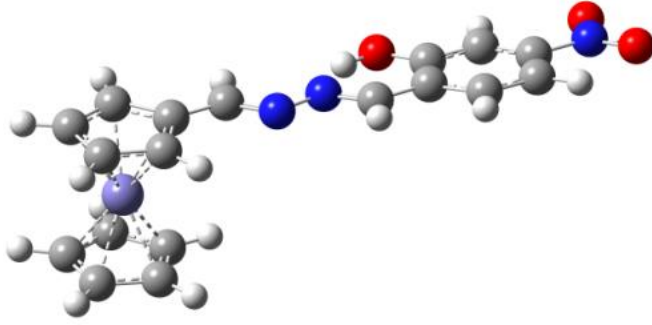


Şekil 3.71. **5a¹** ve **5a²** bileşiklerinin sentez reaksiyonu.



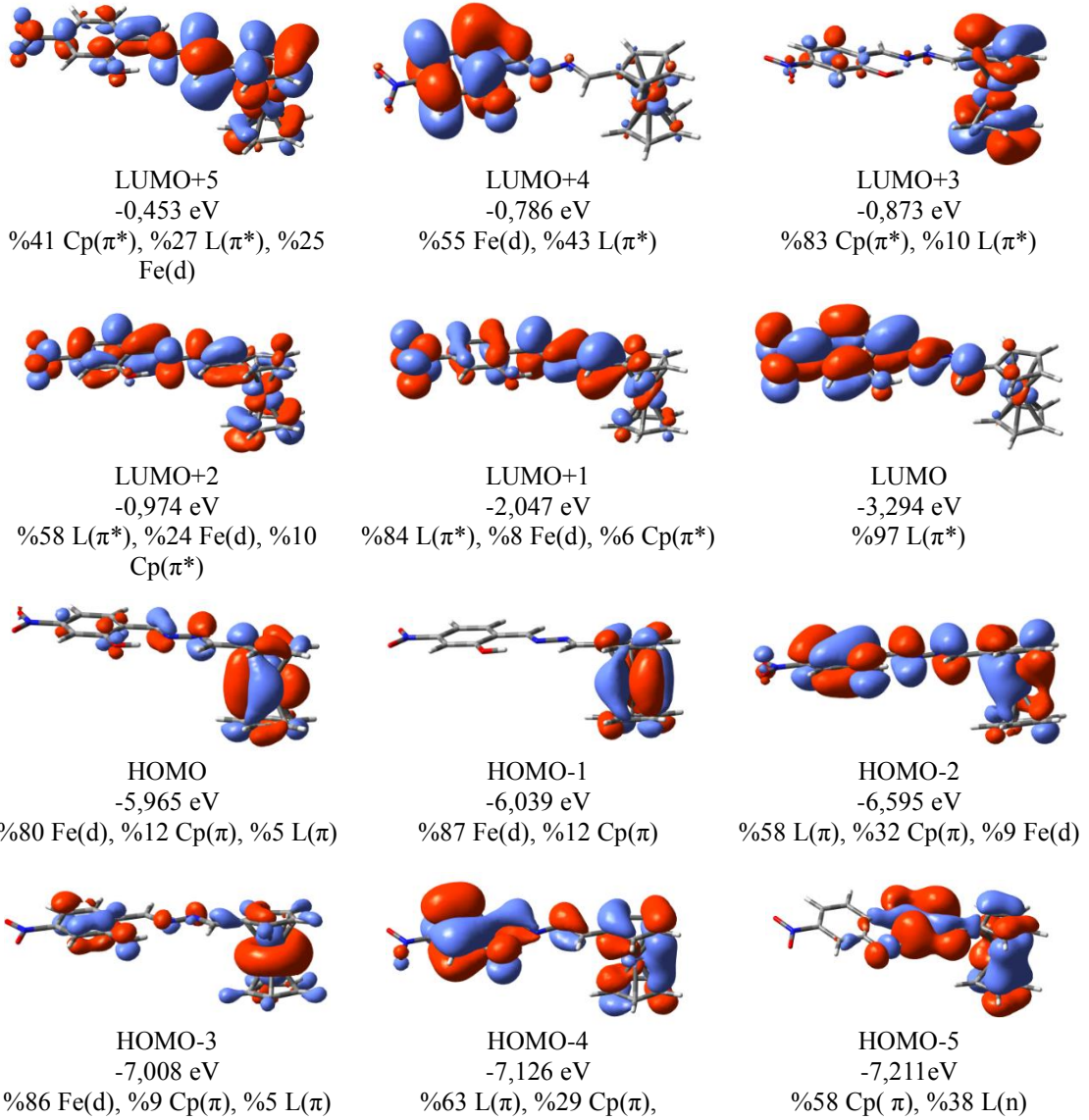
Şekil 3.72. **5** bileşiği için önerilen MS/MS parçalanması.

5 bileşiğinin geometrisi DFT yöntemi kullanılarak hesaplanmış ve optimize geometri Şekil 3.73'de verilmiştir.



Şekil 3.73. 5 bileşiğinin teorik geometrisi.

5 bileşiğinin sınır moleküler orbitalleri Gaussview 5 programı ile görselleştirilmiş ve Şekil 3.74’de verilmiştir.

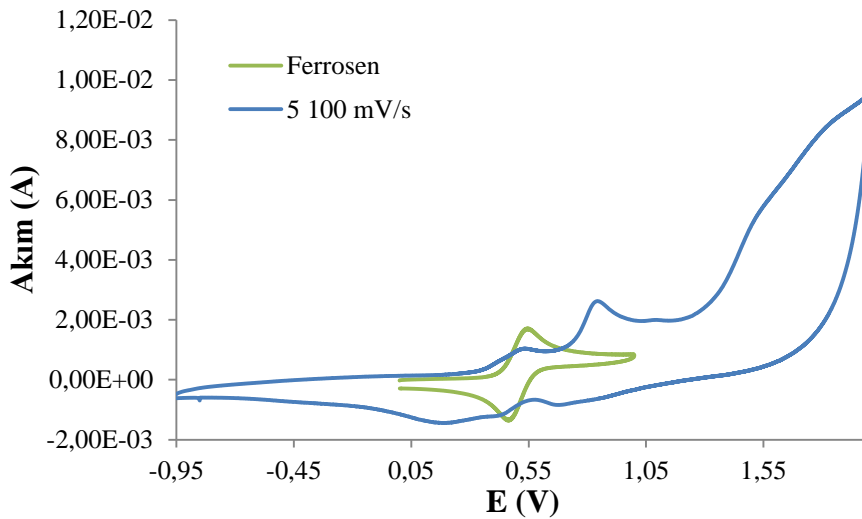


Şekil 3.74. 5 bileşiğinin sınır orbitalleri ve enerji seviyeleri.

Tablo 3.20. **5** bileşiğinin deneysel ve teorik elektronik geçişleri.

Dalga Boyu, λ (nm)		Salınım Gücü (f)	Ana Katkı	Karakter
Deneysel	Teorik			
5				
291	309,10	0,3405	H-2→L+1 (% 89)	L(π)→L(π^*)
349	337,10	0,0421	HOMO→L+1 (% 36) HOMO→L+5 (% 17)	Fe(d)→ L(π^*) Fe(d)→ Cp(π^*)
373	375,42	0,2203	H-4→LUMO (% 85)	L(π)→L(π^*)
	430,57	0,4683	H-2→LUMO (% 92)	L(π)→L(π^*)
	523,49	0,0684	HOMO→LUMO (% 41) H-1→L+4 (% 39)	Fe(d)→L(π^*) Fe(d)→Fe(d), L(π^*)
474	632,12	0,0418	HOMO→LUMO (% 27) H-1→L+4 (% 19) HOMO→L+2 (% 18) HOMO→L+1 (% 15)	Fe(d)→L(π^*) Fe(d)→Fe(d),L(π^*) Fe(d)→L(π^*), Fe(d) Fe(d)→ L(π^*)

5 bileşiğinin elektrokimyasal özellikleri dönüşümlü voltametri tekniği kullanılarak incelenmiş, sürecin difüzyon kontrollü gerçekleştiği bulunmuş ve sonuçlar Şekil 3.75, Şekil 3.76 ve Tablo 3.21’de verilmiştir.



Şekil 3.75. **5** bileşiğinin voltamogramı.

5 ligandının voltamogramında 0,534 V’da tersinmez dönüşümlü yükseltgenme ve 0,409 V’da indirgenme pikleri gözlenmiştir. **5** ligandı ayrıca 0,842 V’da yükseltgenme ve 0,679 V’da indirgenme redoks çifti vermiş ve bu süreç de tersinmez dönüşümlü

şekilde gerçekleşmiştir. **5** ligandı için ayrıca 0,187 V'da dönüşümsüz indirgenme piki gözlenmiştir (Ek Şekil 6.5).

Tablo 3.21. **5** ve **5a** bileşiklerinin CV analiz sonuçları.

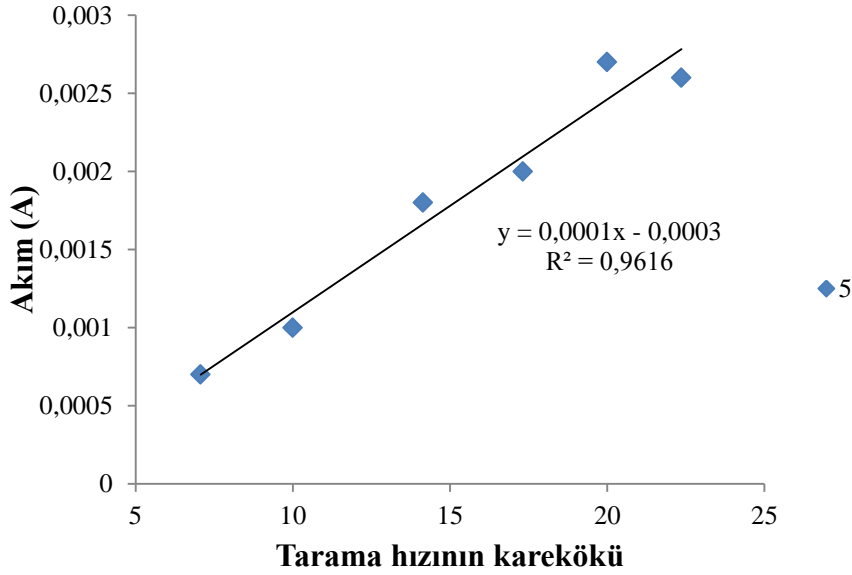
Bileşik	E_{pa}^a (V)	E_{pc}^b (V)	$E_{1/2}^c$ (V)	ΔE_p^d (V)
Fc	0,545	0,465	0,505	0,080
5	0,534	0,409	0,472	0,125
	0,842	0,679	0,761	0,163
	-	0,187	-	-

^a E_{pa} : anodik oksidasyon potansiyeli

^b E_{pc} : katodik redüksiyon potansiyeli

^c $E_{1/2}$: yarı-dalga potansiyeli, $E_{1/2}=(E_{pa} + E_{pc})/2$

^d ΔE_p : $E_{pa} - E_{pc}$



Şekil 3.76. **5** bileşiği için tarama hızının karekökü ile yükseltgenme akımının değişimi.

3.6. 1-[(E)-Ferrosenilmetilidenhidrazino]-2-{2-[(o-klorofenil)metil]-1,3-diaza-1H-inden-1-il}-1-etanon (6) ve Cu(II) Kompleksi (6a)

6 ve 6a bileşiklerinin yapıları IR, UV/Vis., ¹H ve APT NMR, kütle ve TG/DTA yöntemleri kullanılarak analiz edilmiş ve sonuçlar Tablo 3.22’de verilmiştir.

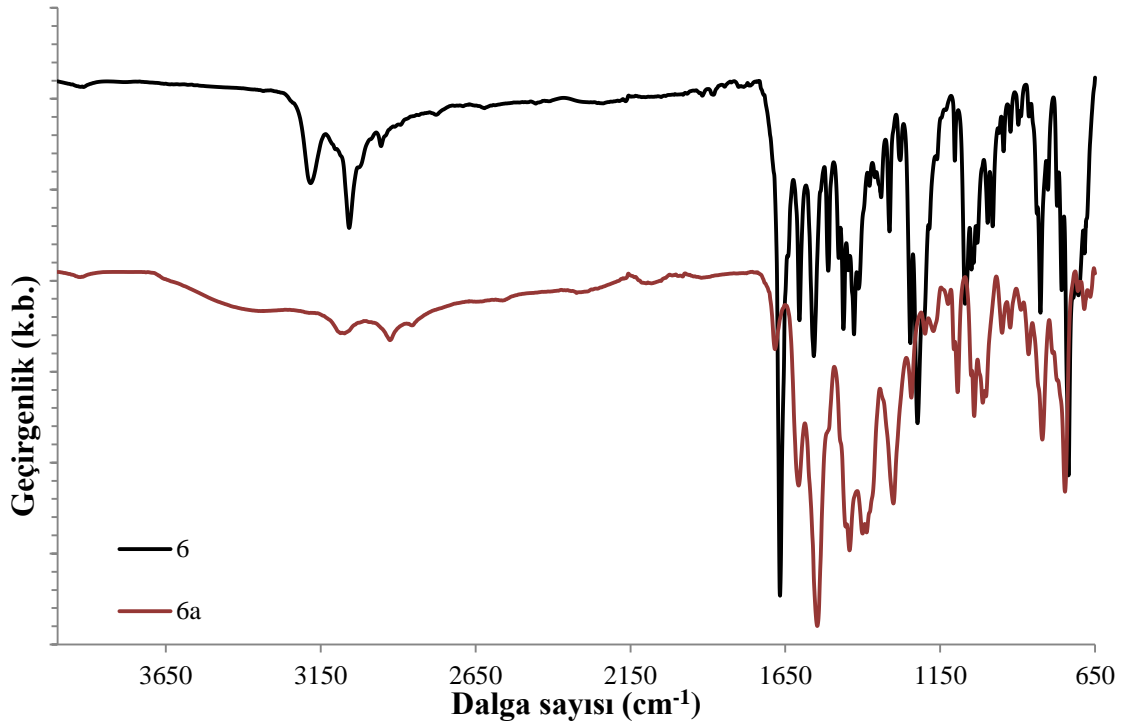
Tablo 3.22. 6 ve 6a bileşiklerine ait deneysel veriler.

	6	6a
Kapalı Formül	C ₂₇ H ₂₃ ClFeN ₄ O	C ₅₈ H ₅₀ Cl ₂ Cu ₂ Fe ₂ N ₈ O ₆ .4H ₂ O
M.A (g/mol)	Teorik : 510,795 Deneysel: 511,450; [M+H] ⁺	Teorik : 1336,816 Deneysel: 1357,977 [M+Na] ⁺
Elementel Analiz	Teorik : C (% 63,49), H (% 4,54), N (% 10,97) Deneysel: C (% 63,38), H (% 4,51), N (% 10,82)	Teorik : C (% 52,11), H (% 4,37), N (% 8,38) Deneysel: C (% 51,52), H (% 4,23), N (% 7,24)
E.N. (°C)	225	137 (bozunma)
Verim (%)	83	77
FT-IR (cm ⁻¹)	3182 (-NH), 1667 (C=O), 1604 (C=N-), 1558, 1511, 1462 (Ar-H ve Cp-H)	1607 (-C=N→Cu), 1546 (ν _{asim} COO ⁻), 1457, 1444 (C=C), 1400 (ν _{sim} COO ⁻)
¹ H NMR (δ, ppm):	11,629 (s., 1H, -OH); 11,517 (s., 1H, -NH); 8,166 ve 7,915 (s., 1H, Fc-HC=N); 7,585 (d., J=6,8 Hz, 1H, Ar-H); 7,503 (t., J= 8,4 Hz, 2H, Ar-H); 7,331 (m., 3H, Ar-H); 7,204 (t., J= 6,4 Hz, 2H, Ar-H); 5,397 ve 5,052 (s., 2H, -CH ₂); 4,708 ve 4,670 (s., 2H, -CH ₂); 4,470 (s., 2H, Cp-H); 4,367 (s., 2H, Cp-H) ve 4,260 (s., 5H, Cp-H)	-
APT NMR (δ, ppm):	167,822; 153,670; 145,752; 142,747; 136,576; 135,158; 133,768; 132,008; 129,756; 129,164; 127,839; 122,381; 121,921; 119,066; 110,715; 79,327; 70,637; 69,583; 68,253; 44,532 ve 31,404	-
UV/Vis. (nm; ε: M ⁻¹ cm ⁻¹)	271; 30053, 279; 34720 285; 31653, 292; 30869 347; 3365, 455; 1316	277; 54230, 284; 56484 294; 40338, 423; 5954

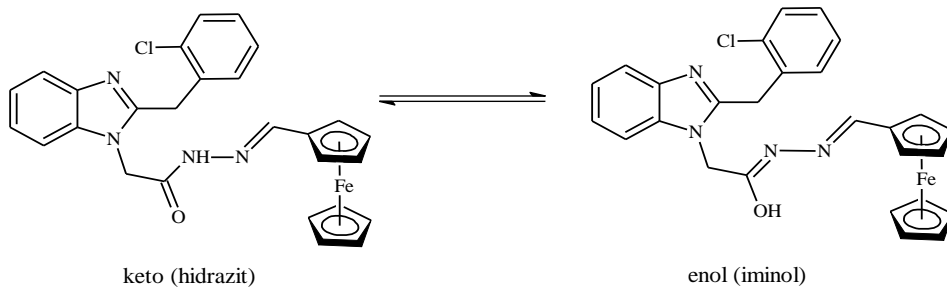
Tablo 3.22'nin devamı.

	6	6a
μ (B.M.)	Diamanyetik	1,65
TG/DTA (%)	18,5; Fe ₂ O ₃	22,5; Cu ₂ Fe ₂ O ₄
Λ (Ω^{-1} cm ² mol ⁻¹)	0,0	0,1

6 ligandının FT-IR spektrumu incelendiğinde 3182 cm⁻¹'de N—H gerilmesi, 1667 cm⁻¹'de keskin C=O gerilmesi, 1604 cm⁻¹'de C=N gerilmesi, 1558, 1511, 1477 cm⁻¹'de karakteristik aromatik C=C gerilmeleri gözlenmiştir. Cu(II) iyonu ile koordinasyon sonucunda N—H ve C=O gruplarına ait gerilme bantları kaybolmuş, imin gerilmesi 1607 cm⁻¹'e kaymıştır. Ayrıca asetat anyonuna ait gerilmeler ν_{asim} 1546 cm⁻¹ ve ν_{asim} 1400 cm⁻¹ şeklinde gözlenmiş ve Δ değeri 146 cm⁻¹ olarak bulunmuş. Bu değer asetat iyonlarının metal merkezler arasında köprü oluşturdıklarını göstermektedir (Nakamoto, 2009). Şekil 3.77'de **6** ve **6a** bileşiklerinin FT-IR spektrumları verilmiştir.



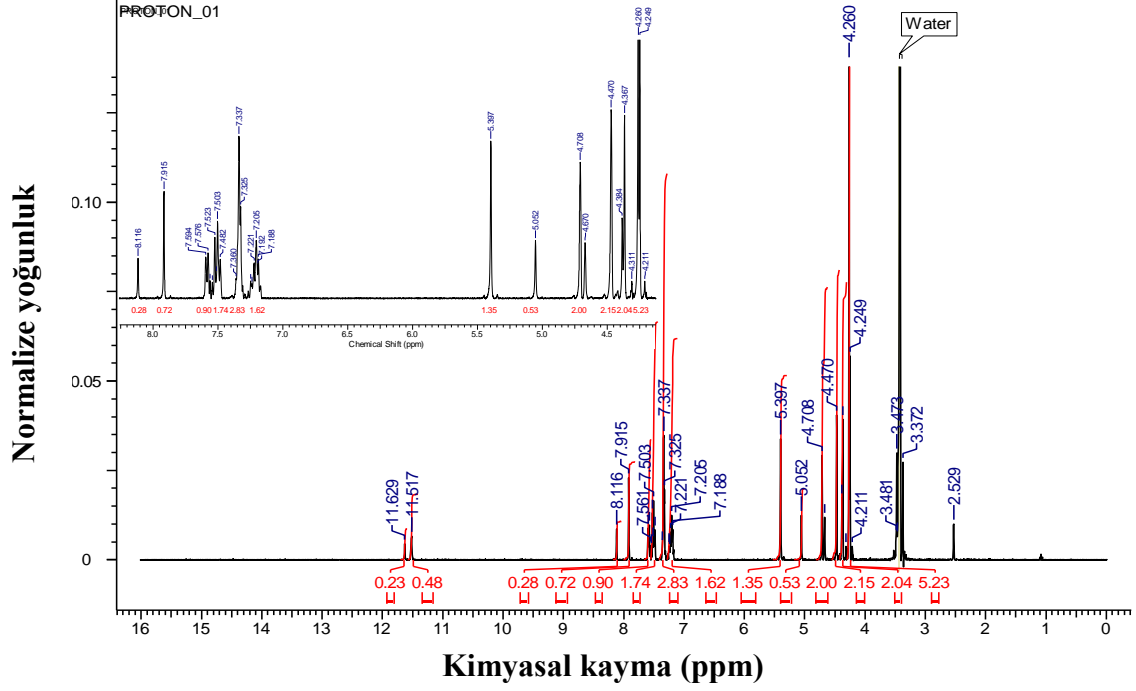
Şekil 3.77. **6** ve **6a** bileşiklerinin FT-IR spektrumları.



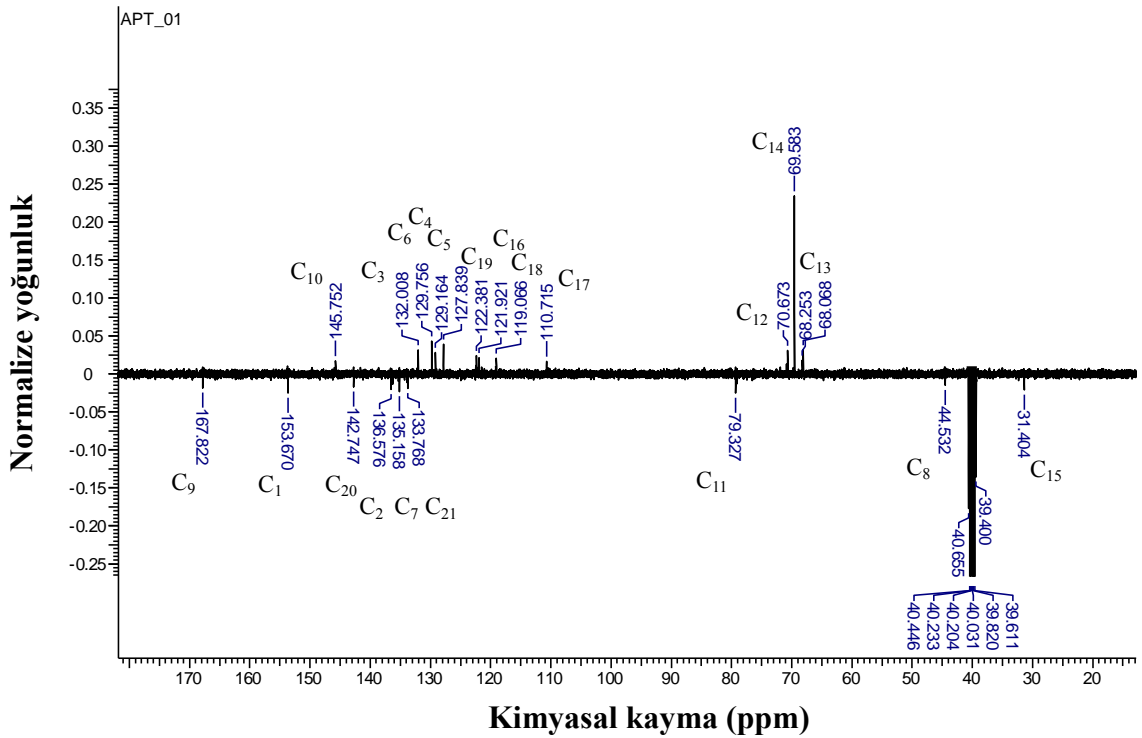
Şekil 3.78. 6 ligandında tautomerik denge.

6 ligandının ^1H ve ^{13}C NMR analizleri DMSO- d_6 çözücüsünde TMS referansına göre analiz edilmiştir (Şekil 3.79). 6 ligandında keto (hidrazit)-enol (iminol) tautomerisi görülmektedir (Şekil 3.78). Burada keto formunun amid $-\text{NH}$ grubuna ait protonu 11,517 ppm'de ve enol formunun $-\text{OH}$ protonu 11,629 ppm'de gözlenmiştir. Burada tautomerik formlara ait sinyallerin integrasyonundan formların bulunma yüzdesi hesaplanabilir (Serbest vd., 2008). Yapılan hesaplamalarda tautomerik karışımda yaklaşık olarak 71,8% keto (hidrazit), %28,2 enol (iminol) formunun bulunduğu hesap edilmiştir. Ferrosen birimine bağlı bulunan imin protonu hidrazit tautomerik formu için 7,915 ppm'de ve iminol tautomerik formu için 8,116 ppm'de gözlenmektedir.

6 ligandının aromatik protonları 7,188-7,561 ppm aralığında multipler şeklinde gözlenmiştir. CH_2 (H_8) grubu protonları 5,397 ve 5,052 ppm'de iki ayrı singlet olarak gözlenmiştir. Gözlenen singletlerin integrasyon oranları tautomerik karışım için yukarıda verilen değerler ile uyum içerisindedir. CH_2 (H_{15}) protonları 4,708 ppm'de singlet olarak gözlenmiştir. Ferrosen protonları H_{12} , H_{13} sırasıyla 4,423 ve 4,315 ppm'de singlet şeklinde çıkmışlardır. Substitüe olmayan siklopentadienil halkası 4,210 ppm'de keskin singlet pik vermiştir. 6 bileşiğine ait ^{13}C NMR spektrumu Şekil 3.80'de verilmiş ve gözlenen sinyallerin yeri ve sayısı yapı ile uyumlu olduğu gözlenmiştir.



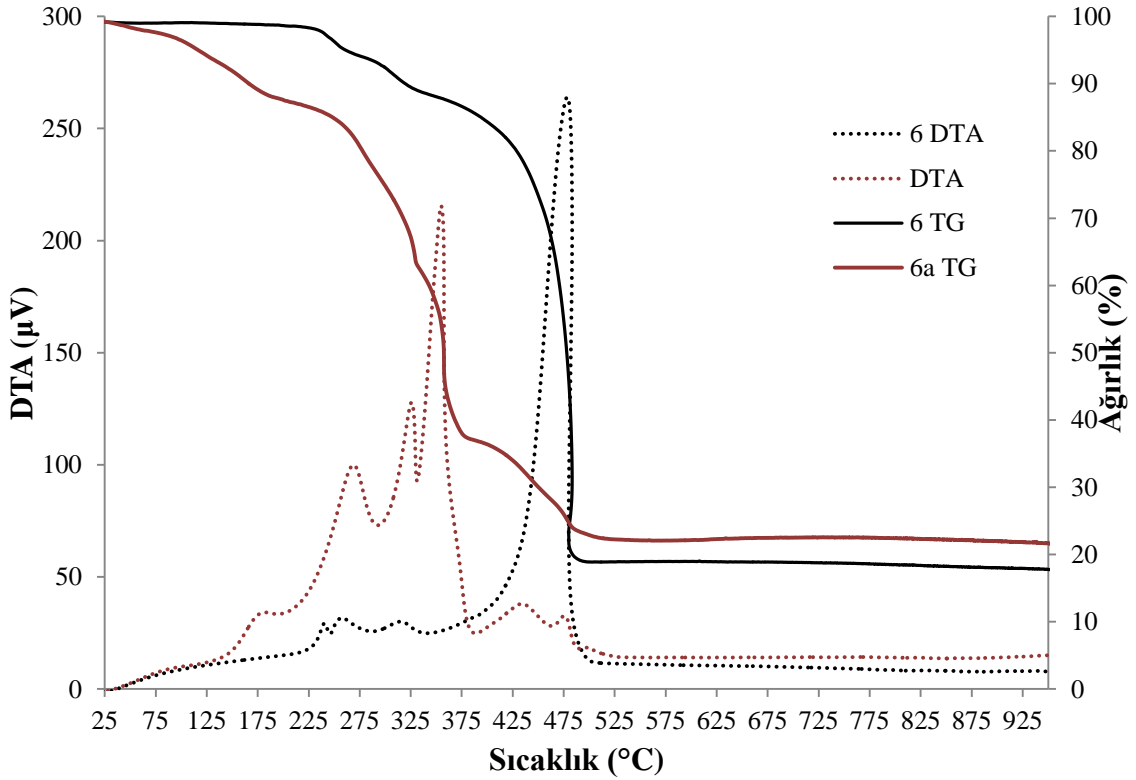
Şekil 3.79. 6 bileşiğinin DMSO-d₆ çözücüsünde alınan ¹H NMR spektrumu.



Şekil 3.80. 6 bileşiğinin DMSO-d₆ çözücüsünde alınan APT NMR spektrumu.

6 ve 6a bileşiklerinin TG/TGA eğrileri Şekil 3.81'de verilmiştir. 6 ligandı 225 °C'de bozunmuş ve bozunma dört basamakta gerçekleşmiştir. Birinci basamakta bozunma 225-246 °C aralığında (DTA_{maks}, 241 °C), ikinci basamak 245-286 °C

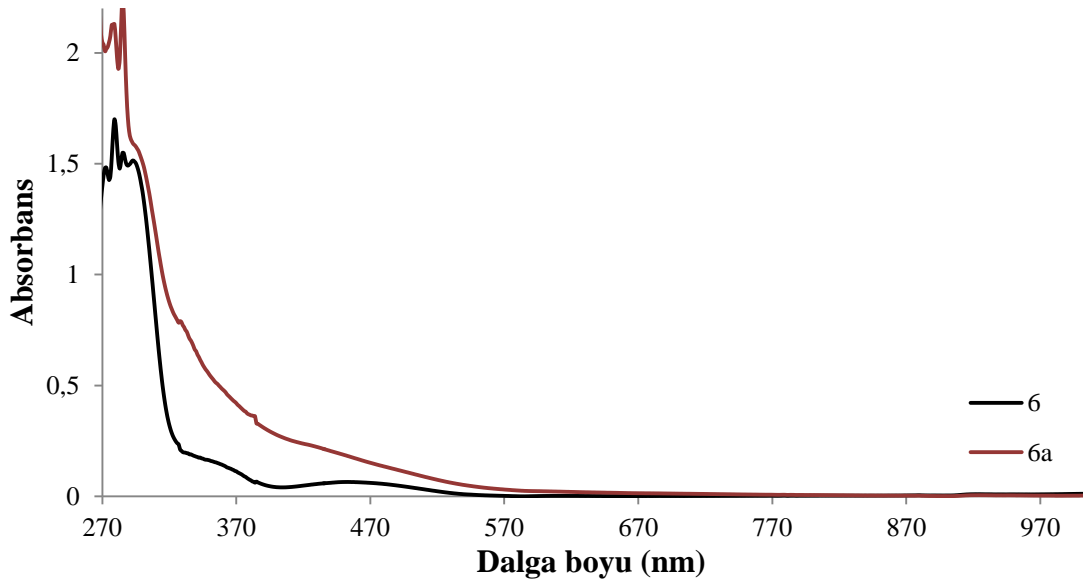
aralığında (DTA_{maks} , 258 °C), üçüncü basamakta 316-369 °C aralığında (DTA_{maks} , 344 °C) ve ana bozunma basamağı olan dördüncü basamakta 390-514 °C aralığında (DTA_{maks} , 477 °C) gerçekleşmiştir. Fe_2O_3 olarak yorumlanan metal oksit kalıntısı % 17,8 oranındadır ve bu sonuç % 15,7 teorik değeri ile uyum içerisindedir. **6a** kompleksi yapısında 120 °C'de % 5,4 kütle kaybına (teorik % 5,4) karşılık gelen 4 mol H_2O içermektedir. Ayrıca 137-196 °C aralığında % 6,8 kütle kaybına (teorik % 6,7) karşılık gelen asetat iyonunun uzaklaşması gözlenmiştir. Daha sonra bozunma, 221-530 °C aralığında (DTA_{maks} , 269; 326; 354; 434 ve 476°C) birbirine yakın beş bozunma basamağında gerçekleşmektedir. $Cu_2Fe_2O_4$ olarak yorumlanan metal oksit kalıntısı % 22,5 oranındadır ve bu değer teorik % 22,6 değeri ile uyum içerisindedir. Yapılan TG analizleri **6a** kompleksinin 4 mol kristal suyu içerdiği ve 1:1 metal/ligant oranına sahip olduğunu göstermektedir.



Şekil 3.81. 6 ve 6a bileşiklerinin TG/DTA termal eğrileri.

6 ligandının UV/vis spektrumu $4,8 \cdot 10^{-5}$ M DMF çözeltisinde 270-1100 nm aralığında alınmış, 271 nm ($30053 M^{-1} cm^{-1}$), 279 nm ($34720 M^{-1} cm^{-1}$), 285 nm ($31653 M^{-1} cm^{-1}$), 292 nm ($30869 M^{-1} cm^{-1}$), 347 nm ($3365 M^{-1} cm^{-1}$) ve 455 nm ($1316 M^{-1} cm^{-1}$)'de altı geçiş vermektedir. Cu(II) ile koordinasyon sonucunda elektronik geçişler 277

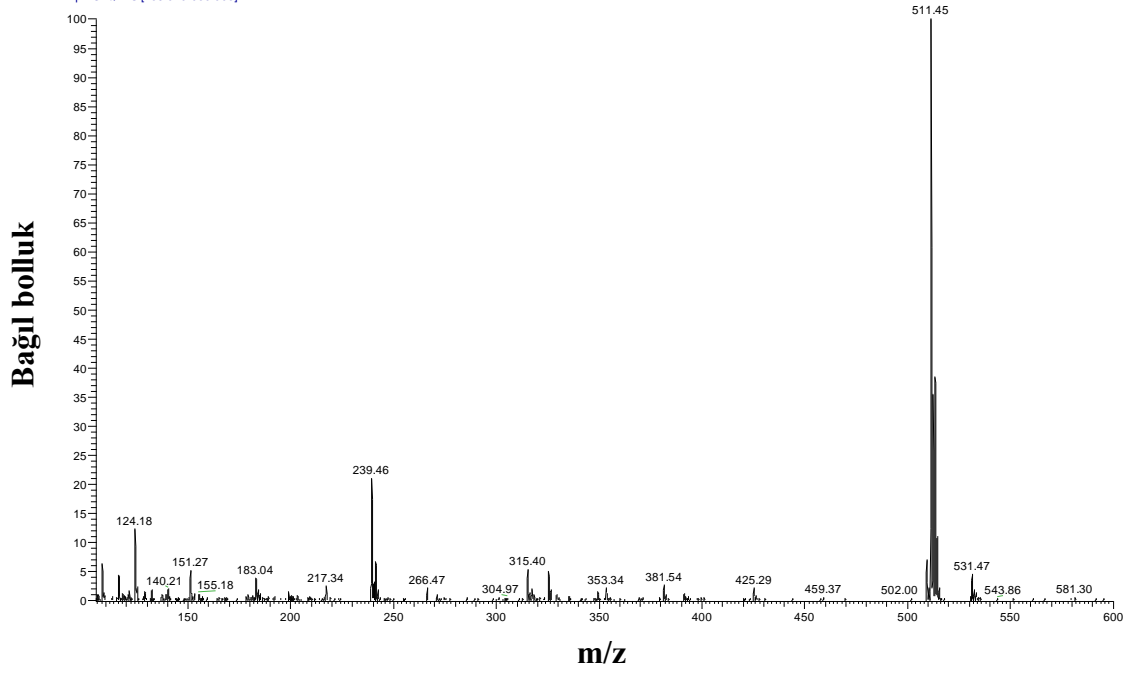
nm ($54230 \text{ M}^{-1} \text{ cm}^{-1}$), 284 nm ($56484 \text{ M}^{-1} \text{ cm}^{-1}$), 294 nm ($40338 \text{ M}^{-1} \text{ cm}^{-1}$) ve 423 nm ($5954 \text{ M}^{-1} \text{ cm}^{-1}$)’de gözlenmiştir (Şekil 3.82). Bu bantlara ait olası elektronik geçişlerin karakterleri kuantum kimyasal hesaplamalar ile açıklanmış ve sonuçlar Tablo 3.24’de verilmiştir. Metal komplekslerinin elektronik geçişlerini açıklamak için teorik çalışmalarda ilk 60 singlet uyarılmış hal hesaplanmıştır. Ancak bu sınırdaki uyarılmış haller elektronik yapıyı aydınlatmada yetersiz kalmış ve ilk 150 singlet uyarılmış hal hesaplanmıştır.



Şekil 3.82. **6** ve **6a** bileşiklerinin UV/Vis. spektrumları.

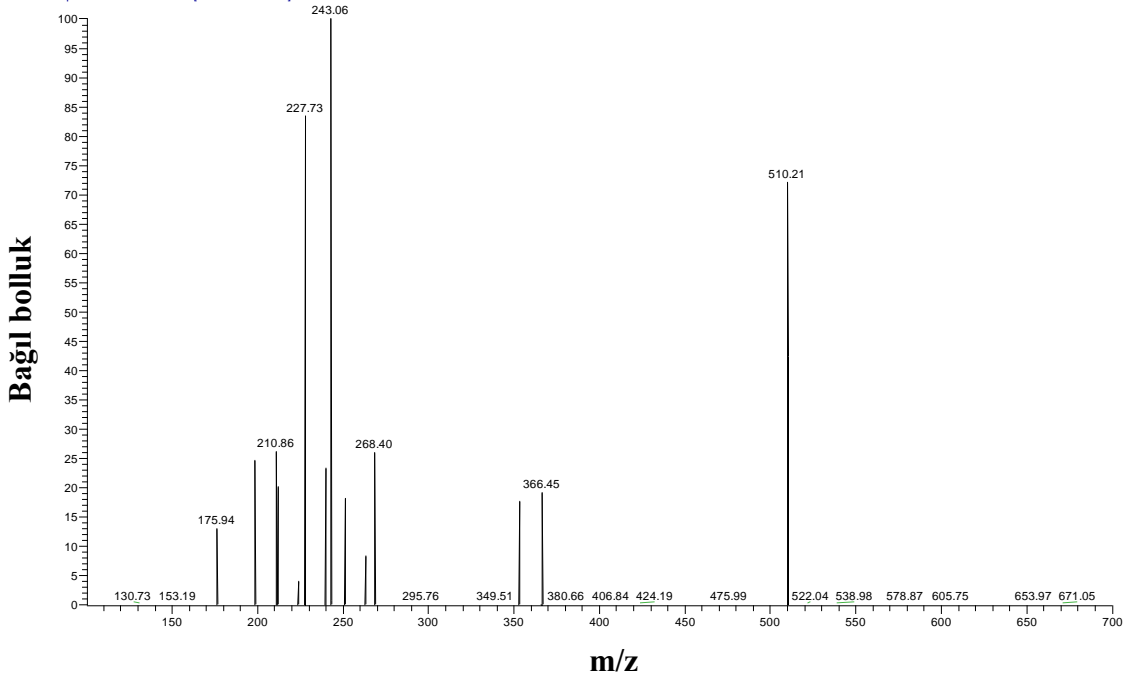
6 bileşiğinin metanol mobil fazında MS spektrumu Şekil 3.83’de ve 3,5 kV enjeksiyon voltajı 30 V parçalama enerjisi kullanılarak alınan MS/MS spektrumu Şekil 3.84’de verilmiştir. Ayrıca **6** bileşiğinin deneysel ve teorik izotop dağılımları uyum içerisindedir. MS/MS verileri analiz edilerek, molekülün parçalanma mekanizması türetilmiş ve Şekil 3.86’da verilmiştir.

KEF1 #42-50 RT: 0.39-0.46 AV: 9 SB: 24 0.27-0.38, 0.48-0.57 NL: A.37F6
T: +p ESI Q1MS [105.070-600.000]

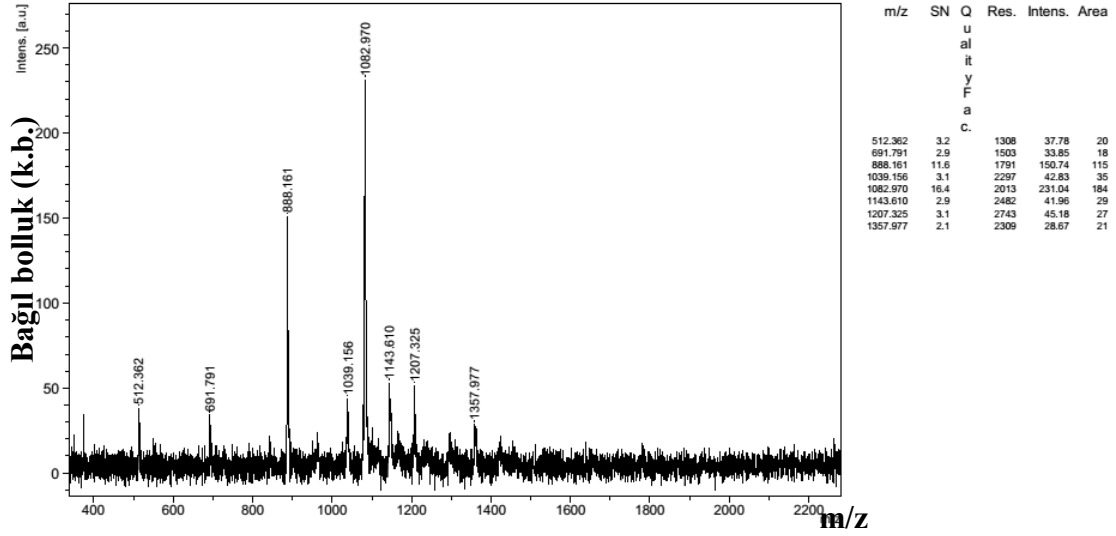


Şekil 3.83. 6 bileşiğinin H-ESI MS spektrumu.

KEF1 #139-159 RT: 1.28-1.49 AV: 21 NL: 1.45E4
T: +p ESI Full ms2 511.000 [100.070-700.000]



Şekil 3.84. 6 bileşiğinin H-ESI MS/MS spektrumu.



Date of Acquisition 2014-02-18T22:59:49.000

File Name D:\Data\bcosut\KEF1-Cu_DHB\0_A9\1

Performed by

Viewed by

Date / Sign

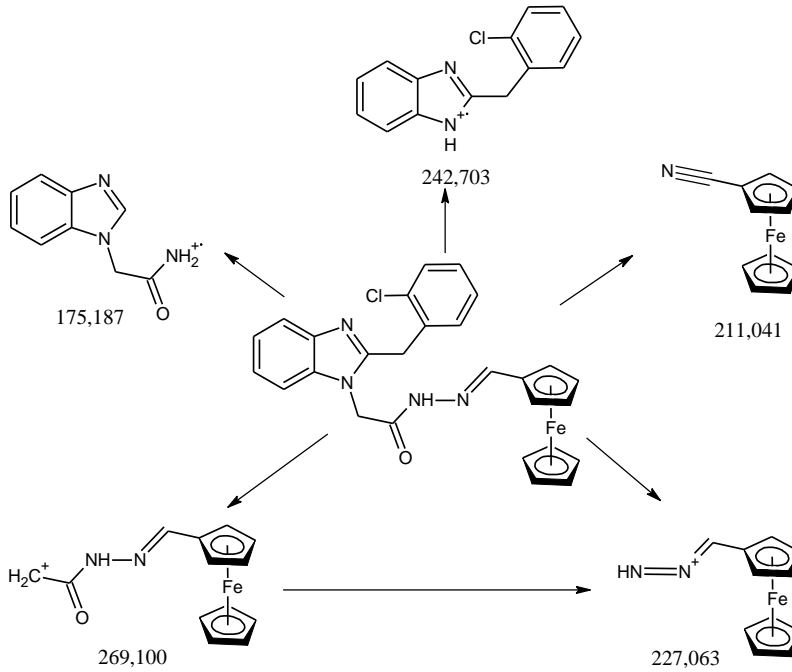
Date / Sign



printed:2/18/2014 11:00:07 PM

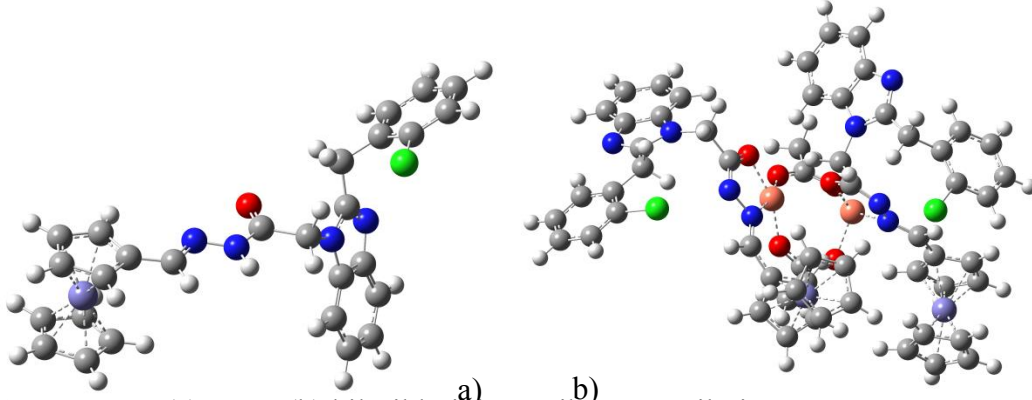
Şekil 3.85. 6a bileşiğinin MALDI-TOF/MS spektrumu.

Yapılan spektroskopik çalışmalar, molar iletkenlik, manyetik moment ölçümleri ve DFT hesaplamaları sonucunda **6a** kompleksinin, Cu(II) iyonlarının bozunmuş karedüzlem geometride ve asetat iyonlarının metal merkezler arasında köprü oluşturduğu dimerik yapıda olduğu önerilmektedir.



Şekil 3.86. 6 bileşiği için önerilen MS/MS parçalanması.

6 ve 6a bileşiklerinin geometrileri DFT yöntemi kullanılarak hesaplanmış optimize geometrileri Şekil 3.87’de verilmiştir.



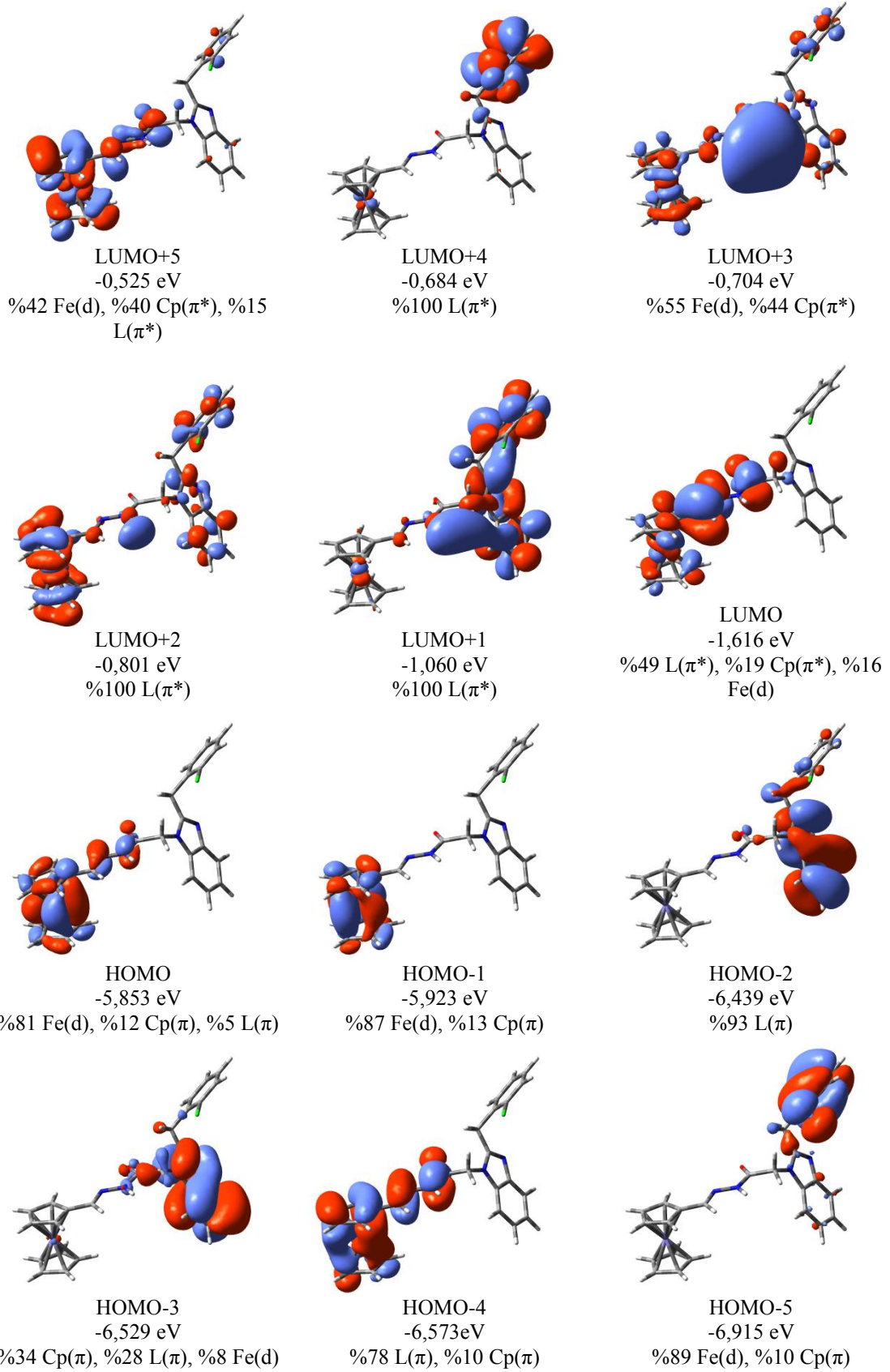
Şekil 3.87. 6 (a) ve 6a (b) bileşiklerinin teorik geometrileri.

6a kompleksinin geometrik optimize yapısı bağ açıları ve bağ uzunlukları bakımından benzer yapıların X-ışınları kırınımı verileri ile (Youngme vd., 2007; Sathyadevi vd., 2014) kıyaslanarak incelenmiş sonuçlar Tablo 3.23’de verilmiştir.

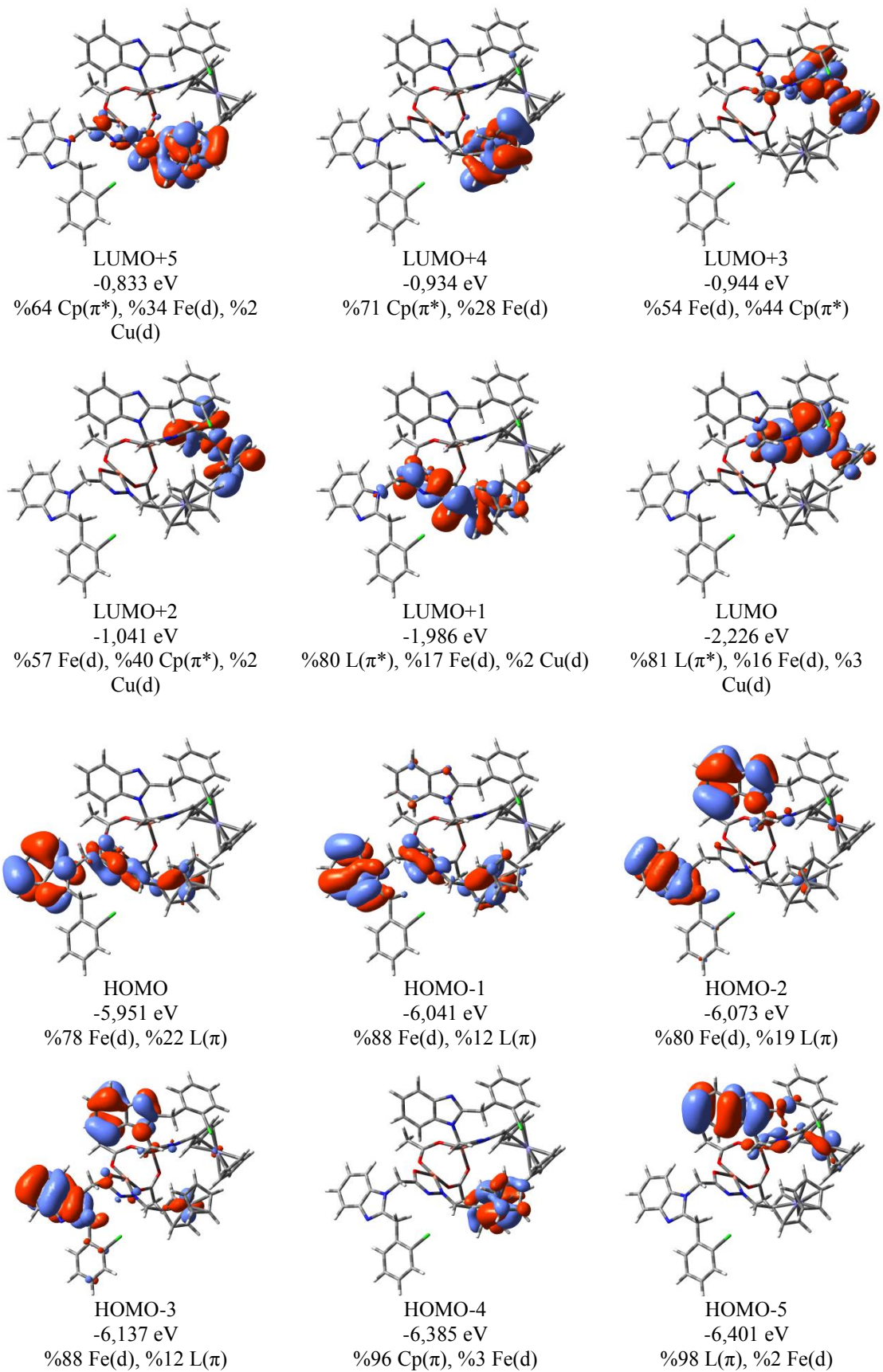
Tablo 3.23. 6a bileşiğinin optimize geometrisine ait bazı bağ uzunlukları ve açıları.

Bağ	Teorik Bağ Uzunluğu (Å)	Referans Değer(Å)
O ₂₁ -Cu ₅₈	2,277	2,010
N ₁₈ -Cu ₅₈	2,025	1,929
O ₆₉ -Cu ₅₈	2,050	1,973
Cu ₅₃ -Cu ₇₃	3,950	3,161

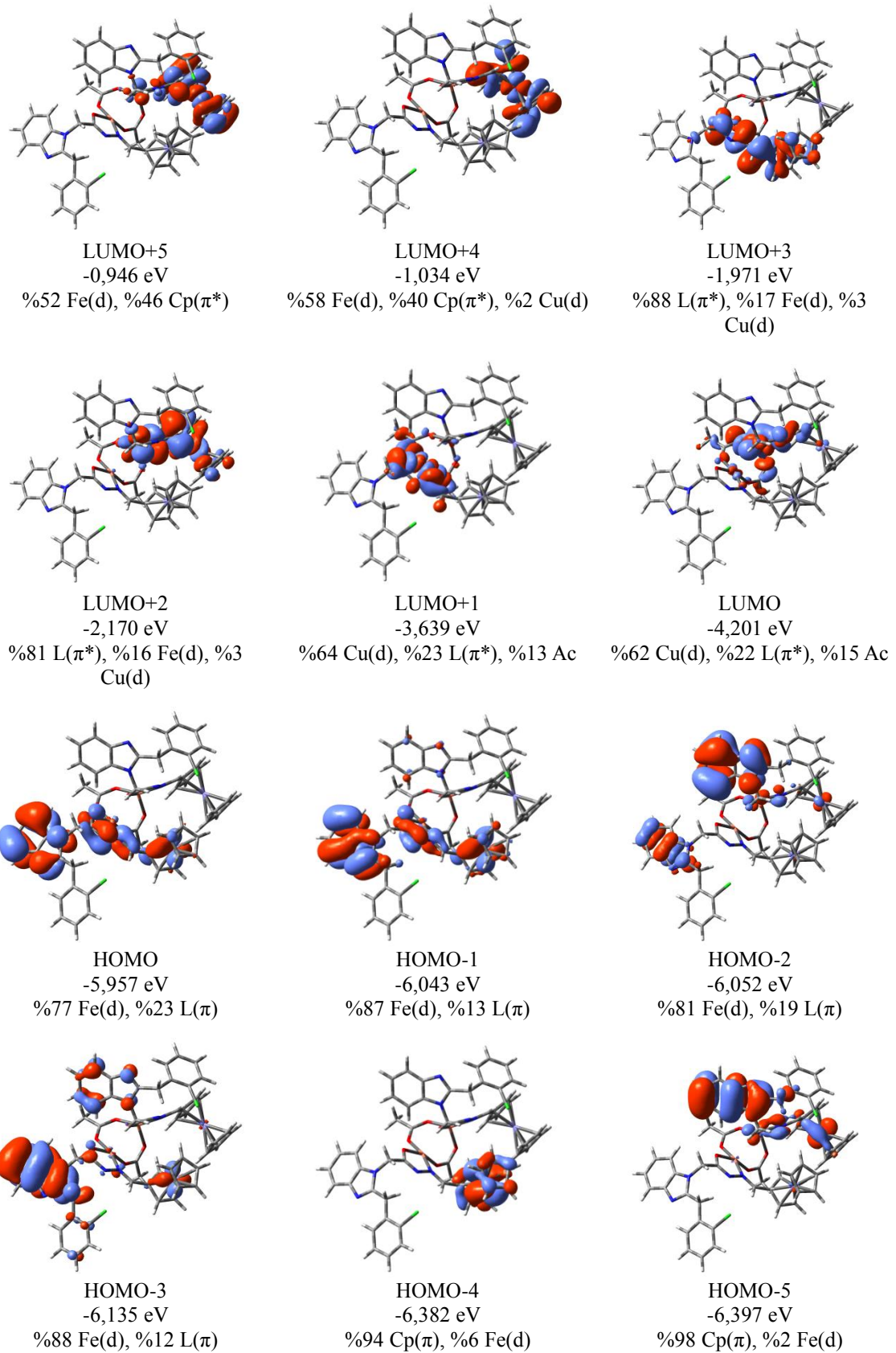
6 ve 6a bileşiklerinin sınır moleküler orbitalleri Gaussview 5 programı ile görselleştirilmiş ve Şekil 3.88-Şekil 3.90’da verilmiştir.



Şekil 3.88. 6 bileşiminin sınır orbitalleri ve enerji seviyeleri.



Şekil 3.89. 6a bileşiğinin α sınır orbitalleri ve enerji seviyeleri.



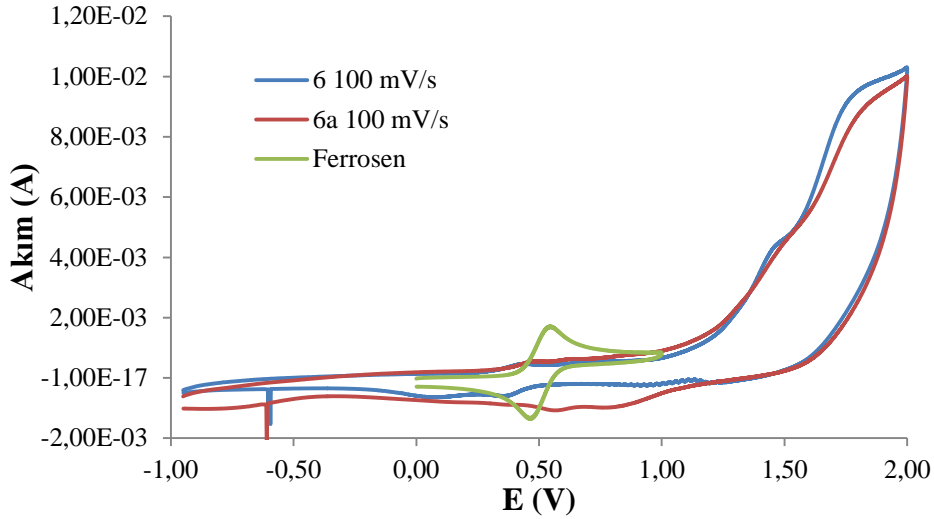
Şekil 3.90. 6a bileşiminin β sınır orbitalleri ve enerji seviyeleri.

Tablo 3.24. 6 ve 6a bileşiklerinin deneysel ve teorik elektronik geçişleri.

Dalga Boyu, λ (nm)		Salınım Gücü (f)	Ana Katkı	Karakter
Deneysel	Teorik			
6				
271	267,205	0,0162	H-7→LUMO (%41) H-5→LUMO (%25)	Fe(d) → L(π^*)
279	277,423	0,0094	H-4→LUMO (%75)	L, Cp(π) → L(π^*)
285	288,514	0,7424	H-4→LUMO (%73)	L, Cp(π) → L(π^*)
292	320,519	0,0994	HOMO→L+5(%52) HOMO→LUMO (%35)	Fe(d) → Fe(d), Cp(π^*) Fe(d) → L, Cp(π^*)
347	369,295	0,0004	H-5→L+3 (%49) H-1→LUMO (%27)	Fe(d) → Fe(d), Cp(π^*) Fe(d) → L, Cp(π^*)
455	380,527	0,0043	H-5→LUMO (%23) H-5→L+5 (%20) H-1→L+3 (%26) HOMO→LUMO (%20)	Fe(d) → L, Cp(π^*) Fe(d) → Fe(d), Cp(π^*) Fe(d) → Fe(d), Cp(π^*) Fe(d) → L, Cp(π^*)
	499,590	0,0032	H-5→LUMO (%19) H-5→L+5 (%25) H-1→L+3 (%35)	Fe(d) → L, Cp(π^*) Fe(d) → Fe(d), Cp(π^*) Fe(d) → Fe(d), Cp(π^*)
6a				
277		a	a	a
284		a	a	a
294	297,4077	0,0038	α -H-7→ α -L+1 (55%)	L(π) → L(π^*)
	300,5365	0,0372	α -H-20→ α -LUMO(11%)	L(π) → L(π^*)
	311,1953	0,1957	β -H-9→ β -L+2 (31%) α -H-9→ α -LUMO (16%)	L(π) → L(π^*)
	316,0583	0,1161	β -H-8→ β -L+2 (26%) β -H-7→ β -L+2 (23%)	L(π) → L(π^*)
	367,6522	0,0137	β -H-17→ β -L+1 (77%)	L(π) → Cu(d)
	397,8798	0,0106	β -H-28→ β -LUMO (41%)	L(π) → Cu(d)
	423	515,9952	0,0114	β -H-8→ β -L+1 (41%)
	549,1577	0,0088	β -H-4→ β -L+1 (71%)	L(π) → Cu(d)
	555,7797	0,006	β -H-5→ β -L+1 (70%)	L(π) → Cu(d)

a: Hesaplama sisteminde belirlenemedi

6 ve **6a** bileşiklerinin elektrokimyasal özellikleri dönüşümlü voltametri tekniği kullanılarak incelenmiş, sürecin difüzyon kontrollü gerçekleştiği bulunmuş ve sonuçlar Şekil 3.91-Şekil 3.92 ve Tablo 3.25’de verilmiştir.



Şekil 3.91. **6** ve **6a** bileşiklerinin voltamogramı.

6 ve **6a** bileşiklerin voltamogramı incelendiğinde **6** ligandının daha düşük potansiyelde yükseltlendiği görülmektedir. **6** ligandının voltamogramında 0,432 V’da tersinmez dönüşümlü yükseltgenme ve bunun karşılığı olan 0,361 V’da indirgenme pikleri gözlenmiştir. **6** ligandı ayrıca 0,075 V’da dönüşümsüz indirgenme piki vermiştir. **6a** kompleksinin voltamogramında 0,478/0,385 V ve 0,637/0,569 V’da yükseltgenme ve indirgenme pikleri, ayrıca 0,772 V’da dönüşümsüz indirgenme pikleri gözlenmiştir (Ek Şekil 6.6).

Tablo 3.25. **6** ve **6a** bileşiklerinin CV analiz sonuçları.

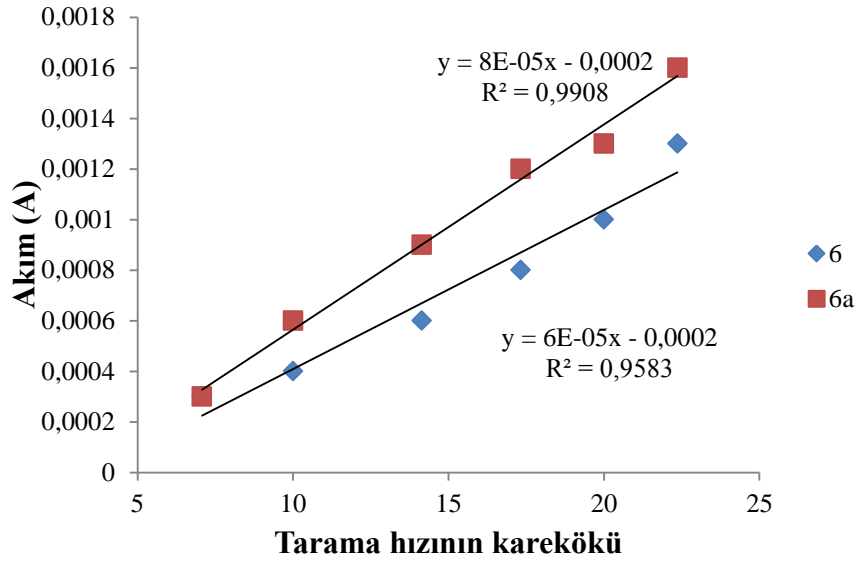
Bileşik	E_{pa}^a (V)	E_{pc}^b (V)	$E_{1/2}^c$ (V)	ΔE_p^d (V)
Fc	0,545	0,465	0,505	0,080
6	0,432	0,361	0,397	0,071
	-	0,075		
6a	0,478	0,385	0,432	0,093
	0,637	0,569	0,617	0,068
		0,772		

^a E_{pa} : anodik oksidasyon potansiyeli

^b E_{pc} : katodik redüksiyon potansiyeli

^c $E_{1/2}$: yarı-dalga potansiyeli, $E_{1/2}=(E_{pa} + E_{pc})/2$

^d ΔE_p : $E_{pa} - E_{pc}$



Şekil 3.92. 6 ve 6a için tarama hızının karekökü ile yükseltgenme akımının değişimi.

3.7. 1-[(E)-Ferrosenilmetilidenhidrazino]-2-{5,6-dikloro-2-[(o-klorofenil)metil]-1,3-diaza-1H-inden-1-il}-1-etanon (7) ve Cu(II) Kompleksi (7a)

7 ve 7a bileşiklerinin yapıları IR, UV/Vis., ¹H ve APT NMR, kütle, TG/DTA ve elementel analiz yöntemleri kullanılarak analiz edilmiş ve sonuçlar Tablo 3.26'da verilmiştir.

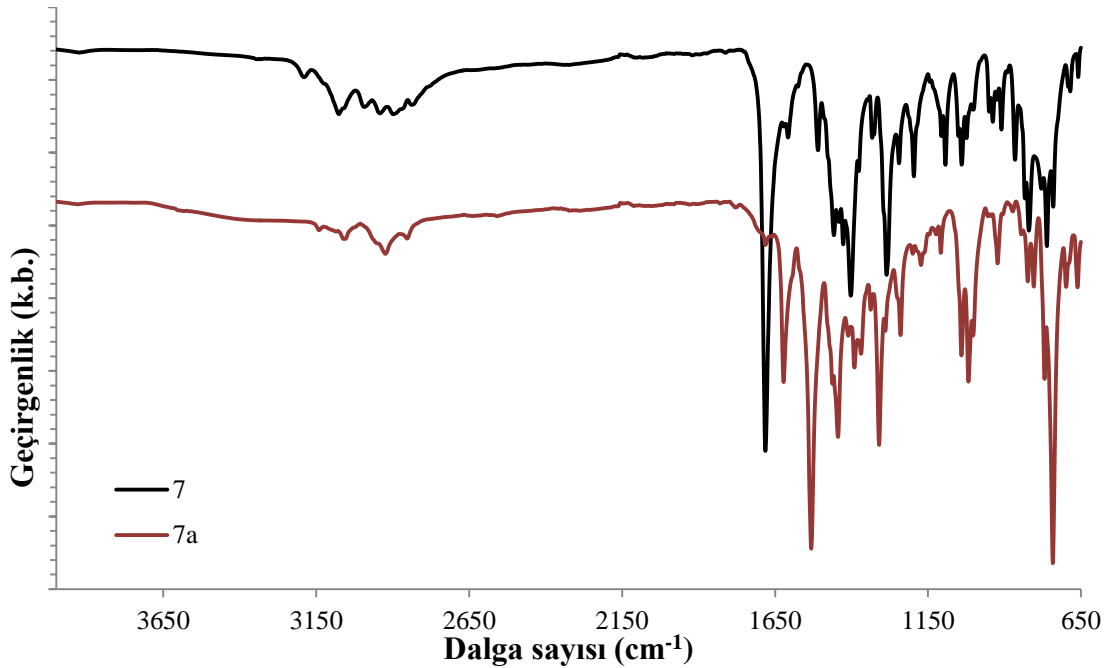
Tablo 3.26. 7 ve 7a bileşiklerine ait deneysel veriler.

	7	7a
Kapalı Formül	C ₂₇ H ₂₁ Cl ₃ FeN ₄ O	C ₅₈ H ₄₆ Cl ₆ Cu ₂ Fe ₂ N ₈ O ₆ .4H ₂ O
M.A (g/mol)	Teorik: 579,685 Deneysel: 579,410; [M+H] ⁺	Teorik : 1474,597 Deneysel: 1494,947 [M+Na] ⁺
Elementel Analiz	Teorik: C (% 55,94), H (% 3,65), N (% 9,67) Deneysel: C (% 55,81), H (% 3,59), N (% 9,62)	Teorik : C (% 47,24), H (% 3,69), N (% 7,60) Deneysel: C (% 48,43), H (% 3,63), N (% 7,70)
E.N. (°C)	202 (boz.)	155 (boz.)
Verim (%)	21	70
FT-IR (cm ⁻¹)	3076 (-NH), 1681 (C=O), 1607 (-C=N-), 1509, 1457, 1441 (Ar-H ve Cp-H)	1619 (-C=N→Cu), 1538 (ν _{asim} COO ⁻), 1456, 1438 (C=C), 1390 (ν _{sim} COO ⁻)
¹ H NMR (δ, ppm):	11,521 (s., 1H, -OH); 11,465 (s., 1H, -NH); 8,086 ve 7,964 (s., 1H, Fc-HC=N); 7,864 (m., 2H, Ar-H); 7,460 (m., 1H, Ar-H); 7,320 (b.s., 3H, Ar-H); 5,423 ve 5,080 (s., 2H, -CH ₂); 4,764 ve 4,642 (s., 2H, -CH ₂); 4,439 (s., 2H, Cp-H); 4,337 (s., 2H, Cp-H) ve 4,227 (s., 5H, Cp-H)	-
APT NMR (δ, ppm):	167,290; 156,332; 145,730; 142,096; 136,223; 134,414; 133,711; 131,965; 129,664; 129,238; 127,737; 124,381; 120,110; 112,775; 79,167; 70,533; 69,447 ve 67,932	-
UV/Vis. (nm; ε: M ⁻¹ cm ⁻¹)	274; 11219, 294; 16345 443; 430	270; 28504, 292; 41859 299; 39375, 453; 1475
μ (B.M.)	Diamanyetik	1,75

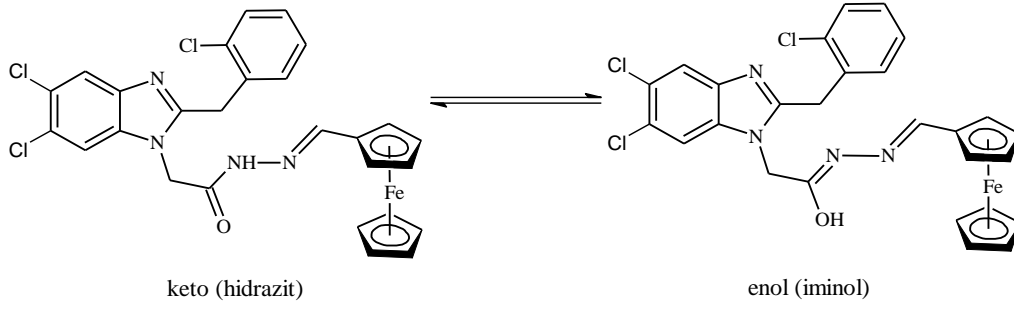
Tablo 3.26'nın devamı.

	7	7a
TG/DTA (%)	18,5; Fe ₂ O ₃	19,9; Cu ₂ Fe ₂ O ₄
Λ (Ω^{-1} cm ² mol ⁻¹)	10,16	2,9

7 ligandının FT-IR spektrumu incelendiğinde 3072 cm⁻¹'de N–H gerilmesi, 1683 cm⁻¹'de keskin C=O gerilmeleri, 1603 cm⁻¹'de C=N gerilmesi, 1507, 1456, 1427 cm⁻¹'de karakteristik aromatik C=C gerilmeleri gözlenmiştir. Cu(II) iyonuyla koordinasyon sonucunda N–H grubuna ait gerilme ve C=O gerilmesine ait pik kaybolmuş, 1622 cm⁻¹'de koordine imin grubuna ait pik gözlenmiştir. Ayrıca asetat anyonuna ait gerilmeler ν_{asim} 1531 cm⁻¹ ve ν_{asim} 1390 cm⁻¹ şeklinde gözlenmiş ve Δ değeri 141 cm⁻¹ olarak bulunmuş ve bu asetat iyonunun metal merkezler arasında köprü oluşturduklarını göstermektedir (Nakamoto, 2009). Şekil 3.93'de 7 ve 7a bileşiklerinin FT-IR spektrumları verilmiştir.



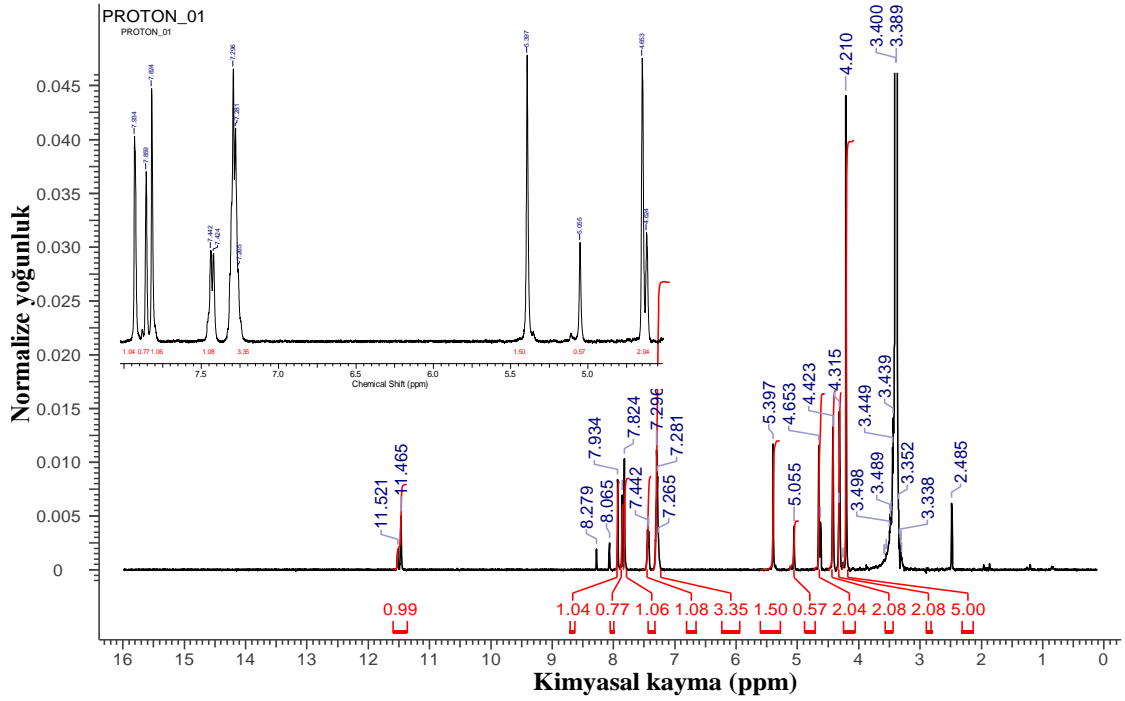
Şekil 3.93. 7 ve 7a bileşiklerinin FT-IR spektrumları.



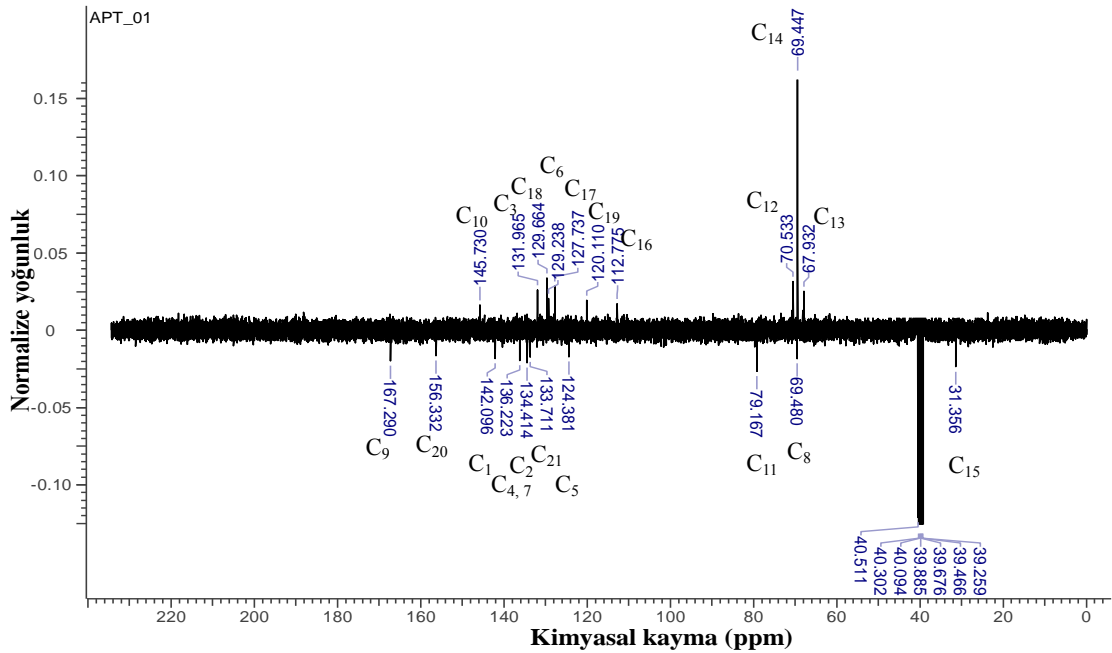
Şekil 3.94. 7 ligandında tautomerik denge.

7 ligandının ^1H ve ^{13}C NMR analizleri DMSO- d_6 çözücüsünde TMS referansına göre analiz edilmiştir Şekil 3.95. 7 ligandında keto (hidrazit)-enol (iminol) tautomerisi görülmektedir (Şekil 3.94). Burada keto formunun amid $-\text{NH}$ grubuna ait protonu 11,465 ppm'de ve enol formunun $-\text{OH}$ protonu 11,521 ppm'de gözlenmiştir. Burada tautomerik formlara ait sinyallerin integrasyonundan formların bulunma yüzdesi hesaplanabilir (Serbest vd., 2008). Yapılan hesaplamalarda tautomerik karışımda yaklaşık olarak 72,5% keto (hidrazit), %27,5 enol (iminol) formunun bulunduğu hesap edilmiştir. Ferrosen birimine bağlı bulunan imin protonu hidrazit tautomerik formu için 7,934 ppm'de ve iminol tautomerik formu için 8,065 ppm'de gözlenmektedir.

7 ligandının aromatik H_3 ve H_6 protonları sırası ile 7,589 ve 7,824 ppm'de singlet şeklinde, H_{16} protonu 7,433 ppm'de dublet ($J=7,2$ Hz) ve H_{17-20} protonları 7,296 ppm'de multipllet şeklinde gözlenmiştir. CH_2 (H_8) protonları 5,397 ve 5,055 ppm'de iki singlet şeklinde gözlenmiştir. Bu singletlerin integrasyonları tautomerik karışım için yukarıda verilen oranları doğrulamaktadır. Diğer CH_2 (H_{15}) protonları 4,653 ppm'de singlet olarak gözlenmektedir. Ferrosen birimine ait H_{12} , H_{13} protonları sırasıyla 4,423 ve 4,315 ppm'de singlet şeklinde gözlenmiştir. Substitüe olmayan siklopentadienil halkası 4,210 ppm'de keskin singlet pik vermiştir. 7 bileşiğine ait ^{13}C NMR spektrumu Şekil 3.95'da verilmiş ve gözlenen sinyallerin yeri ve sayısı yapı ile uyumlu olduğu gözlenmiştir.



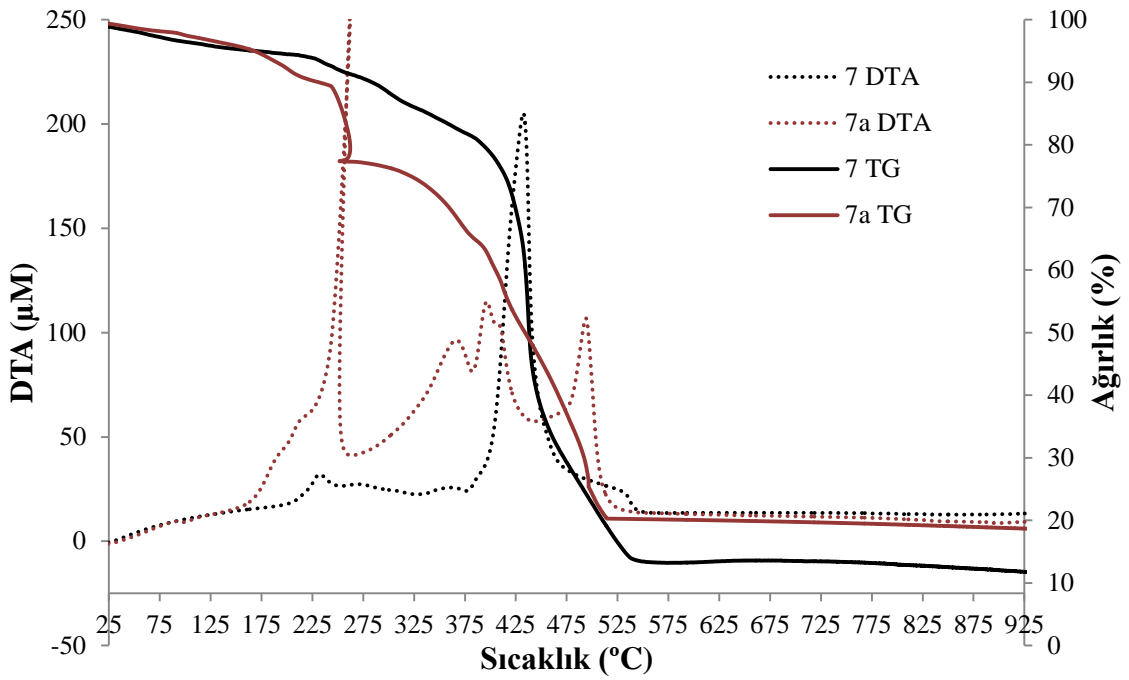
Şekil 3.95. 7 bileşiğinin DMSO-d₆ çözücüsünde alınan ¹H NMR spektrumu.



Şekil 3.96. 7 bileşiğinin DMSO-d₆ çözücüsünde alınan APT NMR spektrumu.

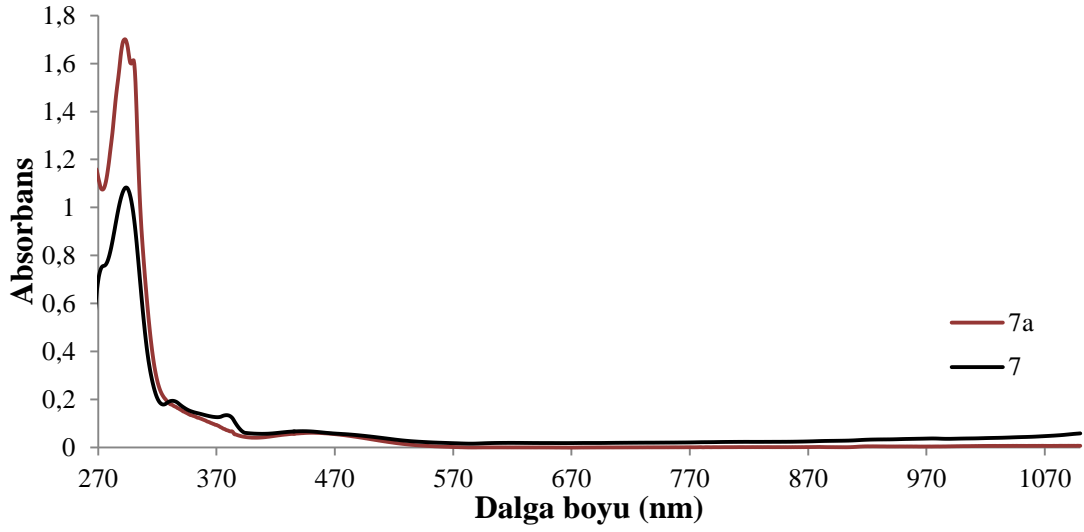
7 ve 7a bileşiklerinin TG/TGA eğrileri Şekil 3.97'de verilmiştir. 7 ligandı 202 °C'de bozunmuş ve bozunma iki basamakta gerçekleşmiştir; ilk basamak 202-249 °C aralığında (DTA_{maks}, 233 °C) ve ikinci basamak 261-570 °C (DTA_{maks}, 268; 361 ve 432 °C)'de gerçekleşmektedir. FeO olarak yorumlanan metal oksit kalıntısı % 13,2

oranındadır ve bu sonuç % 13,8 teorik değeri ile uyum içerisindedir. **7a** kompleksi 155 °C'de bozunmuş ve dolayısıyla **7** ligandından termal olarak daha karardır. Bozunma **7a** kompleksi için dört basamakta sırasıyla 155-274 °C aralığında (DTA_{maks}, 251 °C), 283-382 °C aralığında (DTA_{maks}, 367 °C), 382-444 °C aralığında (DTA_{maks}, 396, 409 °C) ve son basamak 474-548 °C aralığında (DTA_{maks}, 494 °C) gerçekleşmektedir. Cu₂Fe₂O₄ olarak yorumlanan metal oksit kalıntısı % 19,9 oranındadır ve bu değer teorik % 20,5 değeri ile uyum içerisindedir.



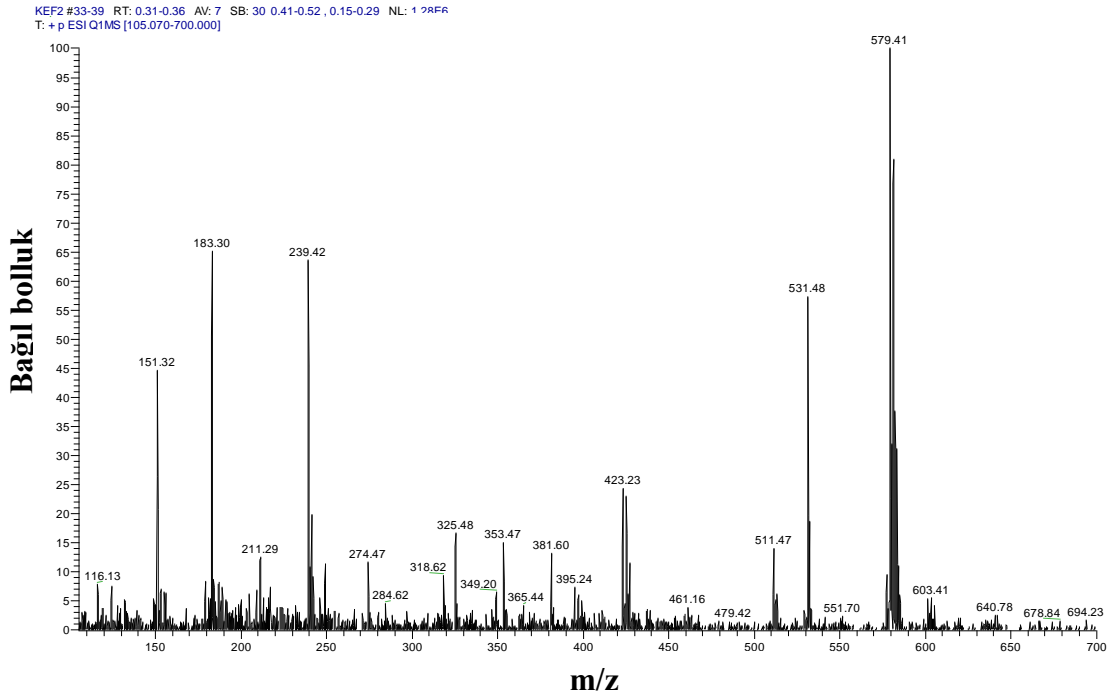
Şekil 3.97. **7** ve **7a** bileşiklerinin TG/DTA termal eğrileri.

7 ligandının UV/vis spektrumu $2,0 \cdot 10^{-5}$ M DMF çözeltisinde 270-1100 nm aralığında alınmış, 274 nm ($11219 \text{ M}^{-1} \text{ cm}^{-1}$), 294 nm ($16345 \text{ M}^{-1} \text{ cm}^{-1}$), ve 443 nm ($430 \text{ M}^{-1} \text{ cm}^{-1}$)'de dört geçiş vermektedir. Cu(II) ile koordinasyon sonucunda elektronik geçişler 270 nm ($28504 \text{ M}^{-1} \text{ cm}^{-1}$), 292 nm ($41859 \text{ M}^{-1} \text{ cm}^{-1}$), 299 nm ($39375 \text{ M}^{-1} \text{ cm}^{-1}$) ve 453 nm ($1475 \text{ M}^{-1} \text{ cm}^{-1}$)'de gözlenmiştir (Şekil 3.82). Bu bantlara ait olası elektronik geçişlerin karakterleri kuantum kimyasal hesaplamalar ile açıklanmış ve sonuçlar Tablo 3.24'de verilmiştir.

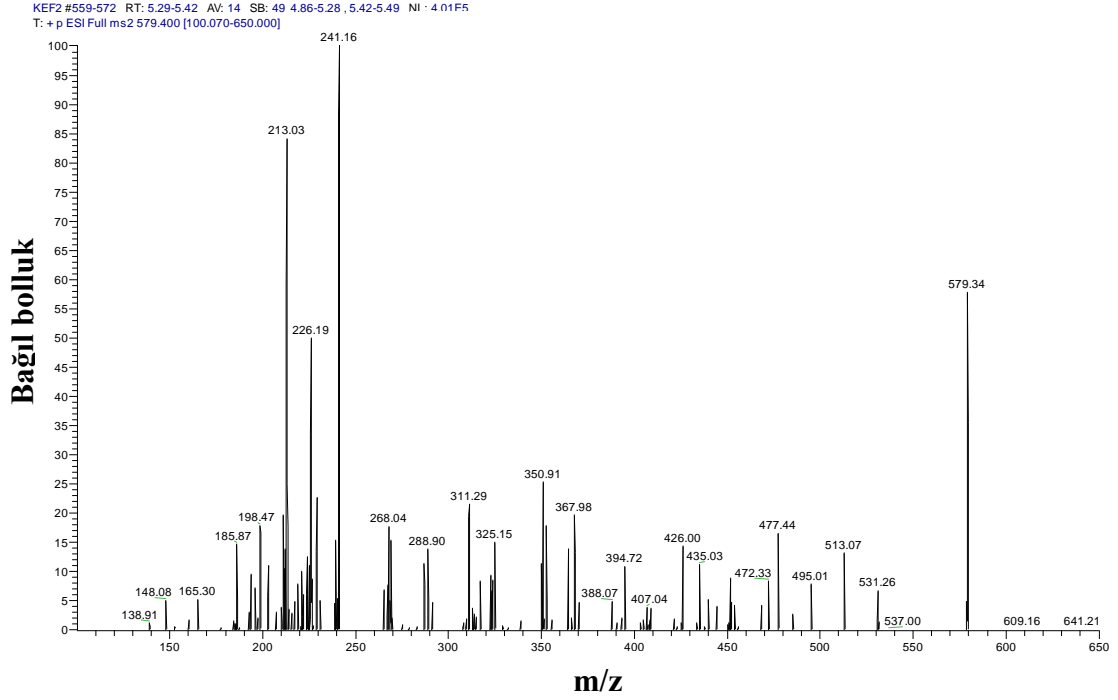


Şekil 3.98. 7 ve 7a bileşiklerinin UV/Vis. spektrumları.

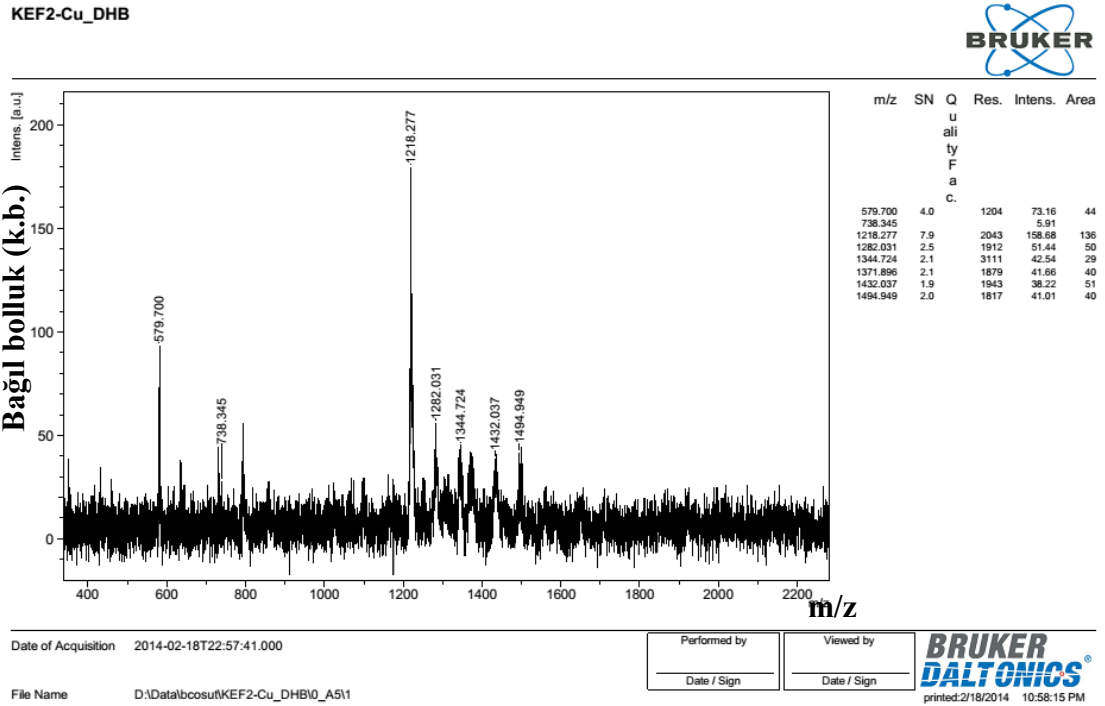
7 bileşiğinin metanol mobil fazında MS spektrumu Şekil 3.99'da ve 3,5 kV enjeksiyon voltajı 30 V parçalama enerjisi kullanılarak alınan MS/MS spektrumu Şekil 3.100'de verilmiştir. Ayrıca 7 bileşiğinin deneysel ve teorik izotop dağılımları uyum içerisindedir. MS/MS verileri analiz edilerek, molekülün parçalanma mekanizması türetilmiş ve Şekil 3.102'de verilmiştir.



Şekil 3.99. 7 bileşiğinin H-ESI MS spektrumu.



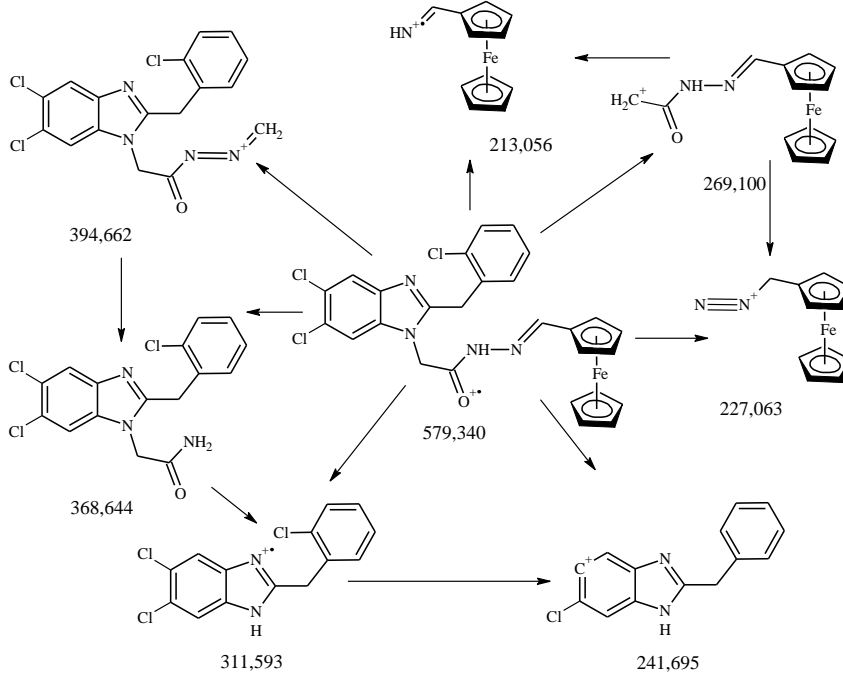
Şekil 3.100. 7 bileşiğinin H-ESI MS/MS spektrumu.



Şekil 3.101. 7a bileşiğinin MALDI-TOF/MS spektrumu.

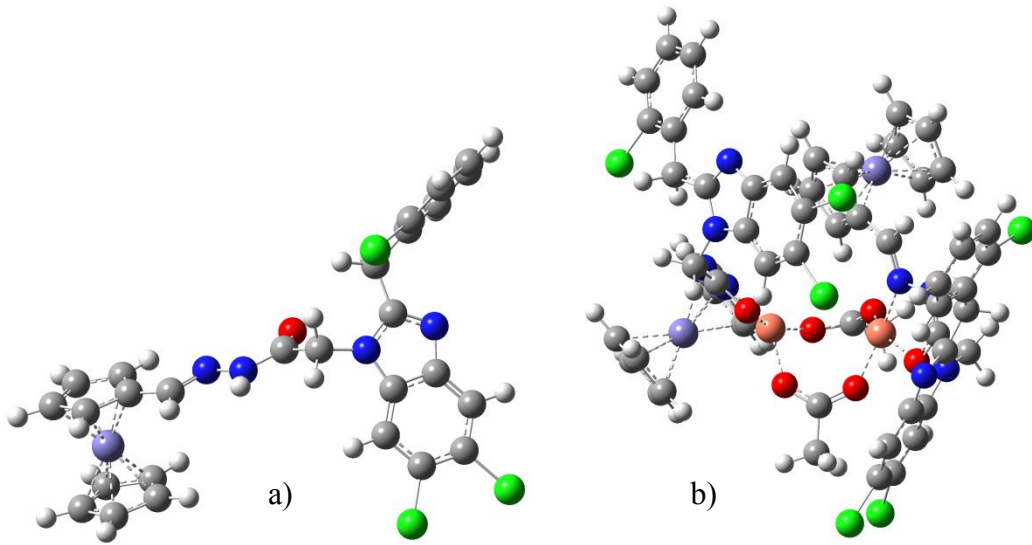
7 ve 7a bileşiklerinin molekül yapıları karakterizasyonunda spektroskopik çalışmalar, manyetik moment ölçümleri, molar iletkenlik verileri ve DFT hesaplamalarından yararlanılmıştır. Bu veriler ışığında 7a kompleksi için, Cu(II)

iyonlarının bozunmuş tetrahedral geometride bulunduğu ve asetat iyonlarının metal merkezler arasında köprü oluşturduğu dimerik bir yapı önerilmiştir.



Şekil 3.102. 7 bileşiği için önerilen MS/MS parçalanması.

7 ve 7a bileşiklerinin geometrileri DFT yöntemi kullanılarak optimize edilmiş geometrileri Şekil 3.103’de verilmiştir.



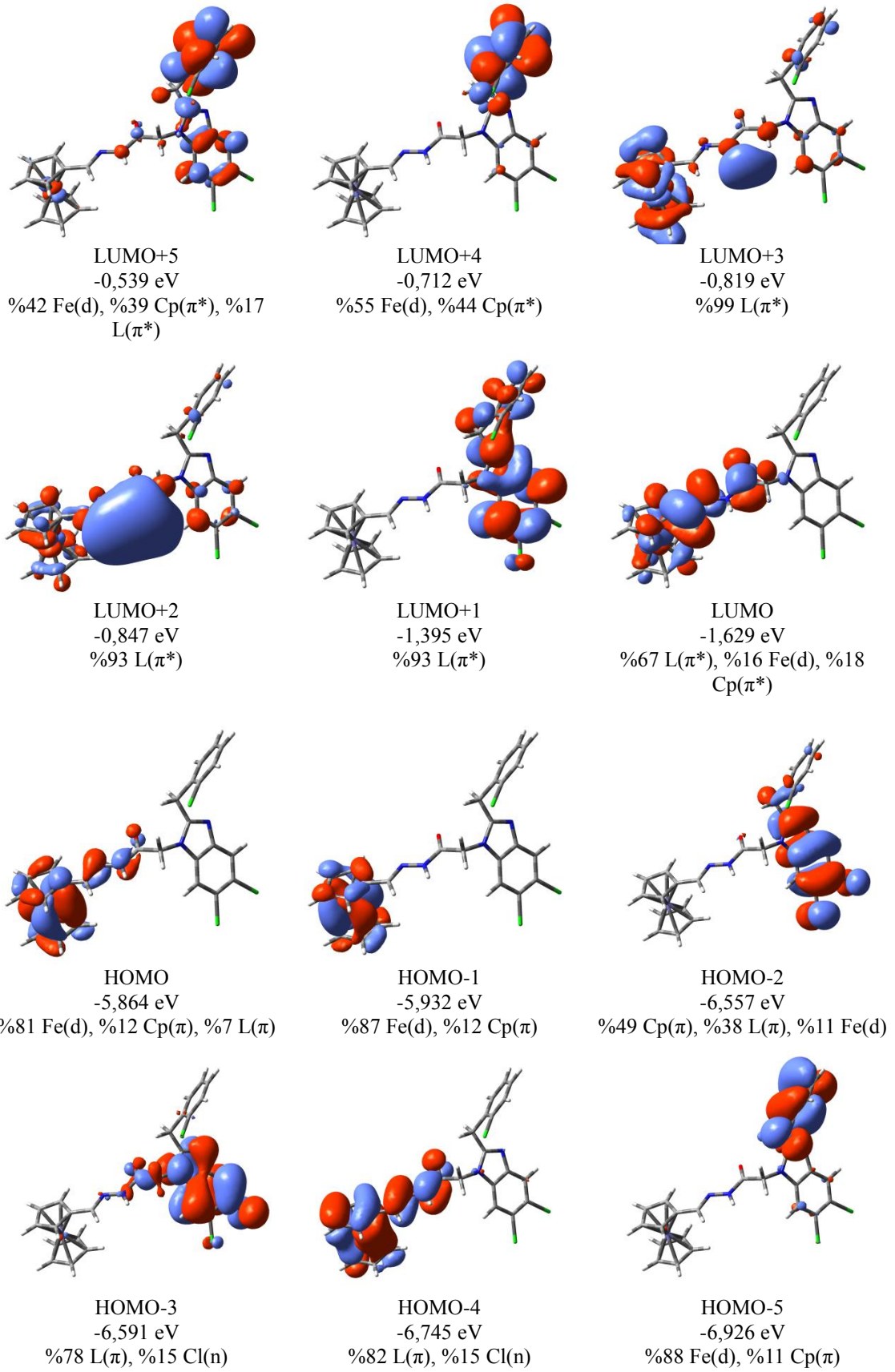
Şekil 3.103. 7 (a) ve 7a (b) bileşiklerinin teorik geometrileri.

7a kompleksinin geometrik optimize yapısı, bağ açıları ve bağ uzunlukları bakımından benzer yapıların X-ışınları kırınımı verileri ile (Youngme vd., 2007; Sathyadevi vd., 2014) kıyaslanarak incelenmiş sonuçlar Tablo 3.27’de verilmiştir.

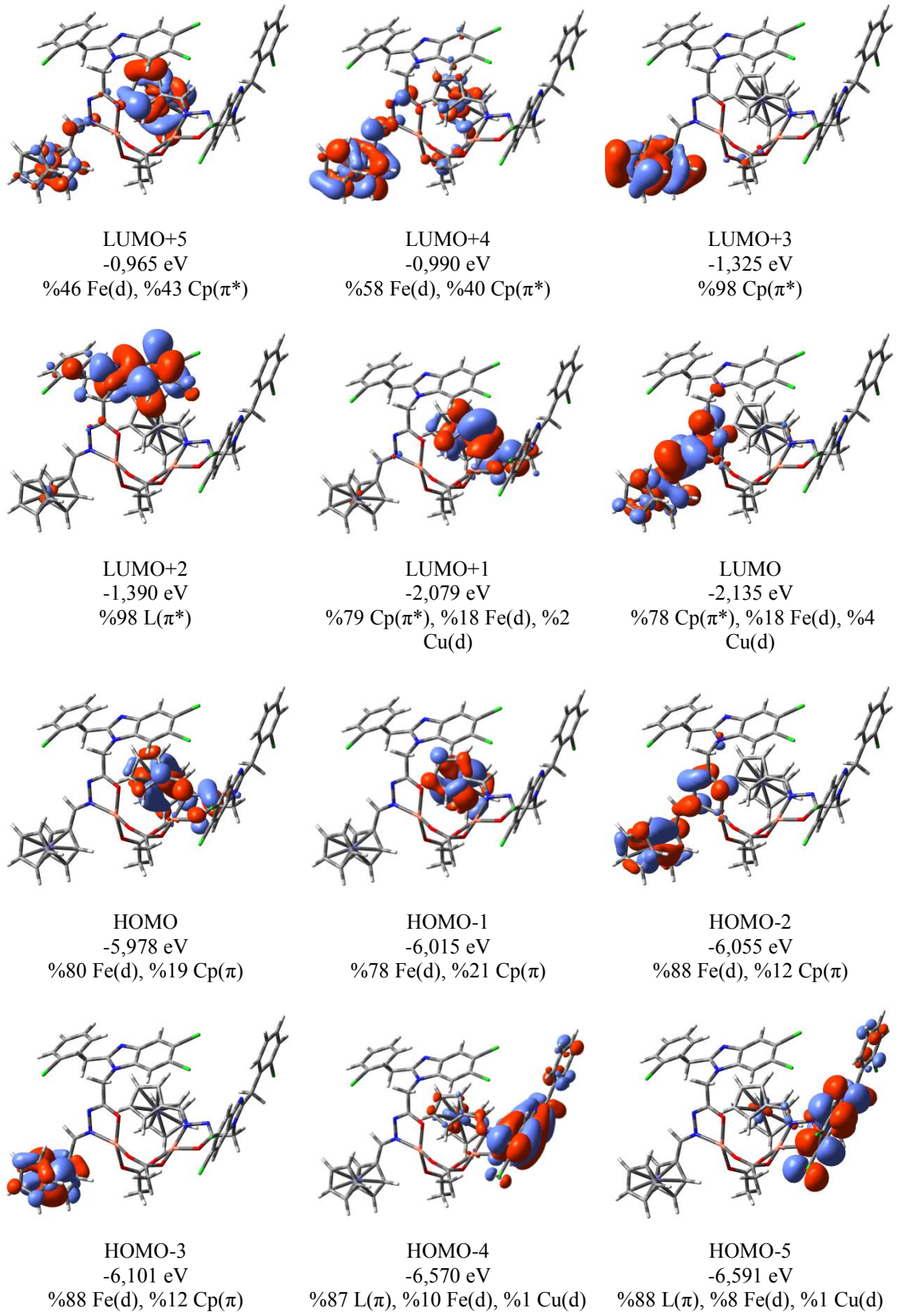
Tablo 3.27. **7a** bileşiğinin optimize geometrisine ait bazı bağ uzunlukları ve açıları.

Bağ	Teorik Bağ Uzunluğu	Referans Değer
O ₈₀ -Cu ₇₁	1,970	2,010
N ₇₇ -Cu ₇₁	2,077	1,929
O ₆₀ -Cu ₇₁	1,997	1,973
Cu ₅₆ -Cu ₇₁	3,913	3,161

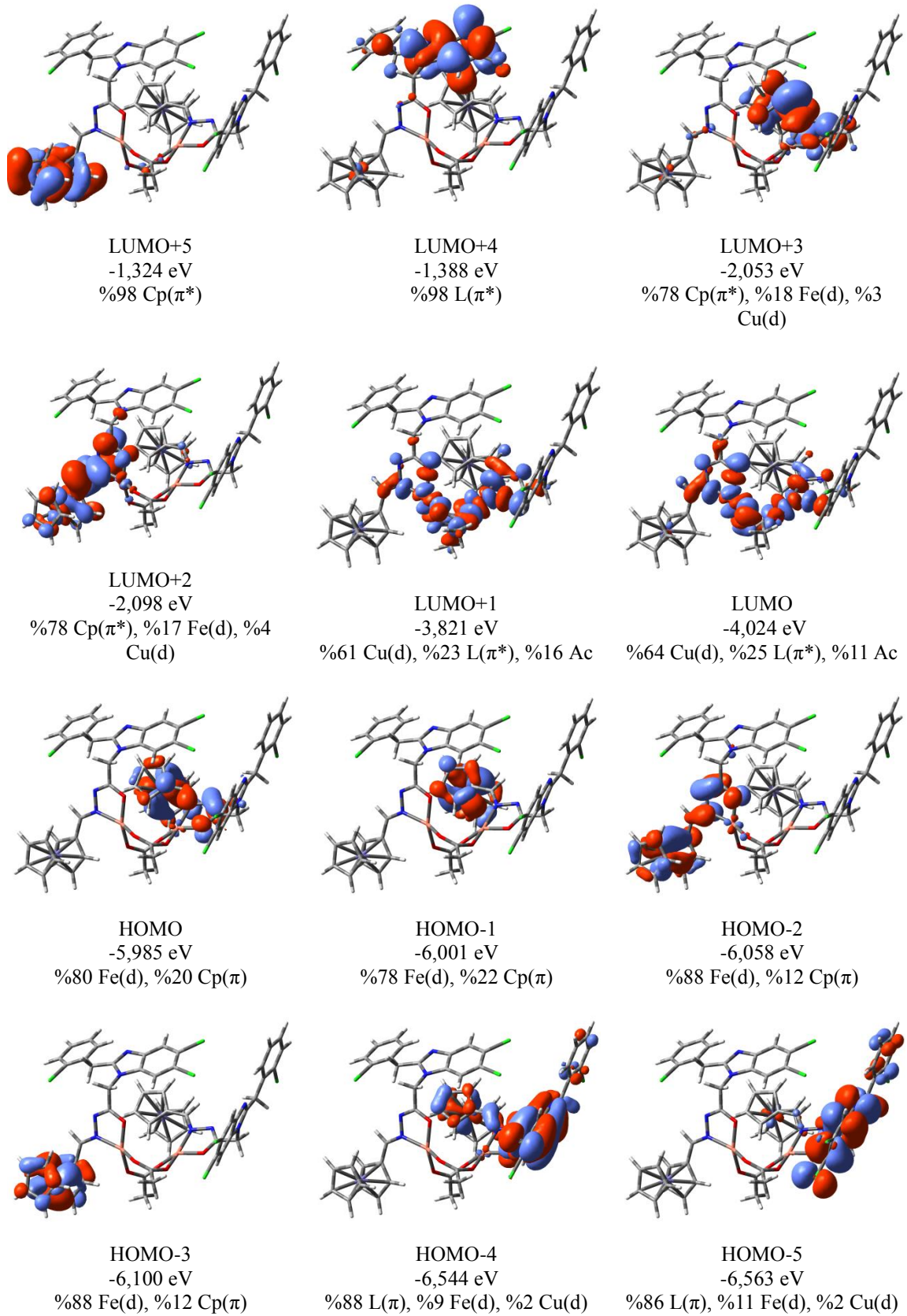
7 ve **7a** bileşiklerinin sınır moleküler orbitalleri Gaussview 5 programı ile görselleştirilmiş ve Şekil 3.104-Şekil 3.106’da verilmiştir.



Şekil 3.104. 7 bileşiminin sınır orbitalleri ve enerji seviyeleri.



Şekil 3.105. 7a bileşiğinin α sınır orbitalleri ve enerji seviyeleri.



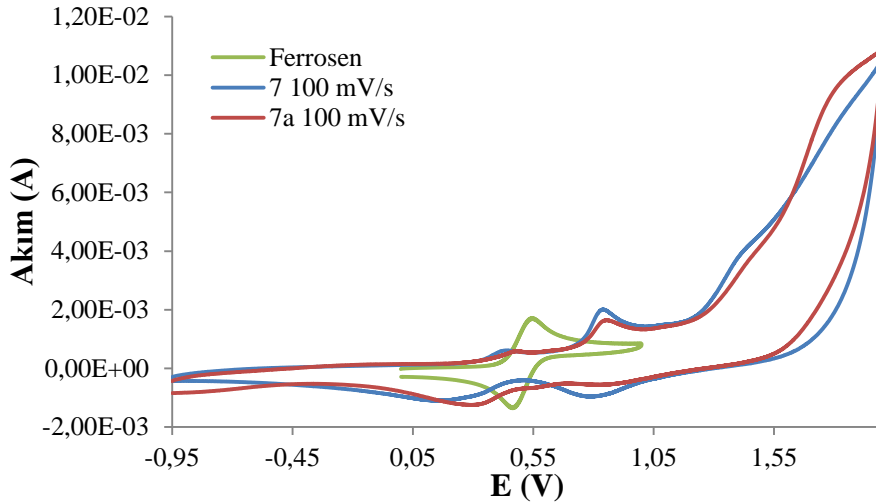
Şekil 3.106. 7a bileşiğinin β sınır orbitalleri ve enerji seviyeleri.

Tablo 3.28. 7 ve 7a bileşiklerinin deneysel ve teorik elektronik geçişleri.

Dalga Boyu, λ (nm)		Salınım Gücü (f)	Ana Katkı	Karakter
Deneysel	Teorik			
7				
294	271,471	0,2135	H-3 \rightarrow L+1 (% 58) H-4 \rightarrow L+1 (% 14)	L(π) \rightarrow L(π^*) L(π) \rightarrow L(π^*)
299	287,845	0,7584	H-2 \rightarrow LUMO (% 87)	Fe(d) \rightarrow Cp, L(π^*)
454	380,504	0,0044	H-5 \rightarrow LUMO (% 23) H-1 \rightarrow L+4 (% 26) HOMO \rightarrow LUMO (% 20)	Fe(d) \rightarrow Cp, L(π^*) Fe(d) \rightarrow Fe(d), Cp(π^*) Fe(d) \rightarrow L, Cp(π^*)
	499,208	0,0033	H-1 \rightarrow L+4 (% 33) H-5 \rightarrow L+5 (% 25) H-5 \rightarrow LUMO (% 19)	Fe(d) \rightarrow Fe(d), Cp(π^*) Fe(d) \rightarrow Fe(d), Cp(π^*) Fe(d) \rightarrow L, Cp(π^*)
7a				
270		a	a	a
	292,745	0,002	β -H-36 \rightarrow β -LUMO (38%)	L(π) \rightarrow Cu(d)
292			α -H-25 \rightarrow α -LUMO (17%)	L(π) \rightarrow L(π^*)
	293,799	0,001	α -H-15 \rightarrow α -LUMO (10%)	
	299,991	0,016	α -H-6 \rightarrow α -L+1 (15%) β -H-33 \rightarrow β -LUMO (13%)	L(π) \rightarrow L(π^*) L(π) \rightarrow Cu(d)
	300,333	0,0184	β -H-33 \rightarrow β -LUMO (49%)	L(π) \rightarrow Cu(d)
	304,321	0,0022	α -H-4 \rightarrow α -L+1 (44%)	L(π) \rightarrow L(π^*)
299	312,01	0,0425	β -H-32 \rightarrow β -L+1 (43%)	L(π) \rightarrow Cu(d)
	315,439	0,2589	β -H-32 \rightarrow β -LUMO (30%)	L(π) \rightarrow Cu(d)
	320,495	0,3388	β -H-32 \rightarrow β -LUMO (23%) β -H-5 \rightarrow β -L+2 (16%)	L(π) \rightarrow Cu(d) L(π) \rightarrow L(π^*)
	426,016	0,0091	β -H-18 \rightarrow β -LUMO (51%) β -H-13 \rightarrow β -L+1 (21%)	L(π) \rightarrow Cu(d)
	457,773	0,0095	β -H-21 \rightarrow β -LUMO (18%) β -H-11 \rightarrow β -LUMO (11%)	L(π) \rightarrow Cu(d)
453	465,211	0,0051	β -H-20 \rightarrow β -LUMO (24%) β -H-13 \rightarrow β -LUMO (19%)	L(π) \rightarrow Cu(d)
	472,156	0,0027	β -H-12 \rightarrow β -LUMO (77%)	Fe(d) \rightarrow Cu(d)
	531,638	0,0183	β -H-8 \rightarrow β -LUMO (37%) β -H-7 \rightarrow β -LUMO (16%) β -H-6 \rightarrow β -LUMO (29%)	L(π) \rightarrow Cu(d)

a: Hesaplama sistemince belirlenemedi

7 ve 7a bileşiklerinin elektrokimyasal özellikleri dönüşümlü voltametri tekniği kullanılarak incelenmiş, sürecin difüzyon kontrollü gerçekleştiği bulunmuş ve sonuçlar Şekil 3.107-Şekil 3.108 ve Tablo 3.29'da verilmiştir.



Şekil 3.107. 7 ve 7a bileşiklerinin voltamogramı.

7 ve 7a bileşiklerinin voltamogramı incelendiğinde 7 ligandının daha düşük potansiyelde yükseltildiği görülmektedir. 7 ligandının voltamogramında 0,439 V'da tersinmez dönüşümlü yükseltgenme ve 0,150V'da indirgenme pikleri gözlenmiştir. 7 ligandı ayrıca 0,839 V'da yükseltgenme ve 0,793 V'da indirgenme olmak üzere tersinir dönüşümlü redoks özellikleri göstermiştir. 7a kompleksi 0,475/0,279 V tersinmez dönüşümlü ve 0,852/0,804 V'da tersinir dönüşümlü redoks pikleri vermiştir (Ek Şekil 6.7).

Tablo 3.29. 7 ve 7a bileşiklerinin CV analiz sonuçları.

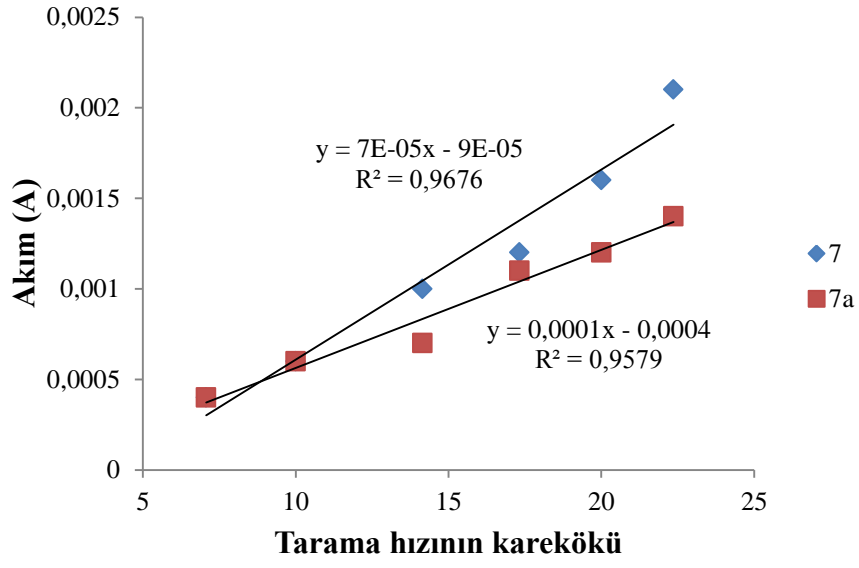
Bileşik	E_{pa}^a (V)	E_{pc}^b (V)	$E_{1/2}^c$ (V)	ΔE_p^d (V)
Fc	0,545	0,465	0,505	0,080
7	0,439	0,150	0,295	0,289
	0,839	0,793	0,816	0,046
7a	0,475	0,279	0,377	0,196
	0,852	0,804	0,828	0,048

^a E_{pa} : anodik oksidasyon potansiyeli

^b E_{pc} : katodik redüksiyon potansiyeli

^c $E_{1/2}$: yarı-dalga potansiyeli, $E_{1/2}=(E_{pa} + E_{pc})/2$

^d ΔE_p : $E_{pa} - E_{pc}$



Şekil 3.108. 7 ve 7a için tarama hızının karekökü ile yükseltgenme akımının değişimi.

3.8. 1-[(E)-Ferrosenilmetilidenhidrazino]-2-{2-[p-(triflorometil)fenil]-1,3-diaza-1H-inden-1-il}-1-etanon (8) ve Cu(II) kompleksi (8a)

8 ve 8a bileşiklerinin yapıları IR, UV/Vis., ¹H ve APT NMR, kütle, TG/DTA ve elementel analiz yöntemleri kullanılarak karakterize edilmiş ve sonuçlar Tablo 3.30'da verilmiştir.

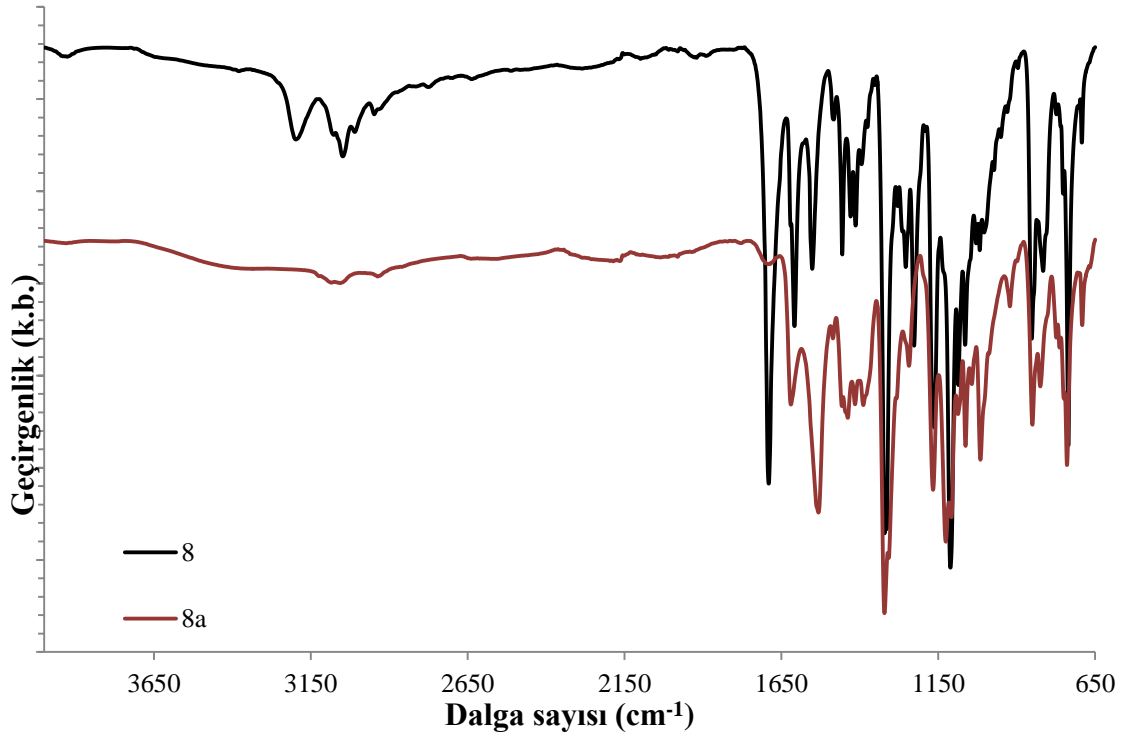
Tablo 3.30. 8 ve 8a bileşiklerine ait deneysel veriler.

	8	8a
Kapalı Formül	C ₂₇ H ₂₁ F ₃ FeN ₄ O	C ₅₈ H ₄₆ Cu ₂ F ₆ Fe ₂ N ₈ O ₆ .4H ₂ O
M.A (g/mol)	Teorik : 530,332 Deneysel: 531,540; [M+H] ⁺	Teorik : 1375,869 Deneysel: 1397,791 [M+Na] ⁺
Elementel Analiz	Teorik : C (% 61,15), H (% 3,99), N (% 10,56) Deneysel: C (% 61,12), H (% 3,91), N (% 10,47)	Teorik : C (% 50,63), H (% 3,96), N (% 8,14) Deneysel: C (% 51,36), H (% 3,68), N (% 8,19)
E.N. (°C)	217	203 (boz)
Verim (%)	63	60
FT-IR (cm ⁻¹)	3072 (-NH), 1682 (C=O), 1603 (-C=N-), 1507, 1456, 1427 (Ar-H ve Cp-H)	1619 (-C=N→Cu), 1533 (ν _{asim} COO ⁻), 1461, 1448 (C=C), 1390 (ν _{sim} COO ⁻)
¹ H NMR (δ, ppm):	11,613 (s., 1H, -OH); 11,473 (s., 1H, -NH); 8,025 (d., J= 8,4 Hz, 1H, Ar-H); 7,994 (d., J=8,4 Hz, 1H, Ar-H); 7,918 (t., J= 8,8 Hz, 1H, Ar-H); 7,856 (s., 1H, HC=N-Fc); 7,740 (d., J= 6,8 Hz, 1H, Ar-H); 7,585 (t., J= 7,2 Hz, 1H, Ar-H); 7,299 (d., J= 6,4 Hz, 1H, Ar-H); 5,435 ve 5,021 (s., 2H, CH ₂ -C=O); 4,623 (s., 2H, Cp-H); 4,400 (s., 2H, Cp-H) ve 4,199 (s., 5H, Cp-H)	-
APT NMR (δ, ppm):	167,821; 162,979; 152,626; 152,517; 149,751; 146,035; 142,830; 137,223; 136,861; 134,730; 130,260; 126,101; 126,064; 123,454; 122,785; 119,781; 111,356; 78,969; 70,575; 69,429; 67,966 ve 45,877	-
UV/Vis. (nm; ε: M ⁻¹ cm ⁻¹)	295; 25664, 450; 783	295; 31345, 425; 2018

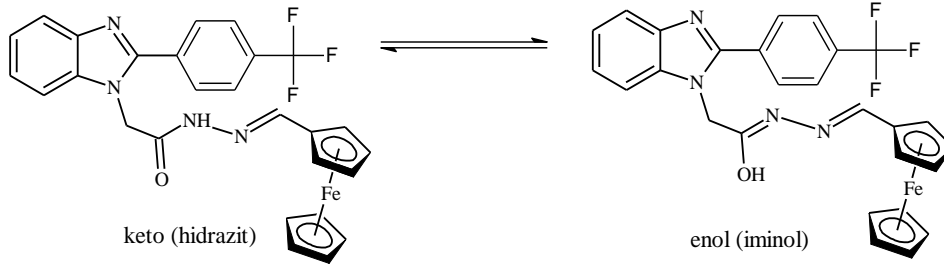
Tablo 3.30'un devamı.

	8	8a
μ (B.M.)	Diamanyetik	1,39
TG/DTA (%)	14,7; Fe ₂ O ₃	22,7; Cu ₂ Fe ₂ O ₄
Λ (Ω^{-1} cm ² mol ⁻¹)	2,04	0,0

8 ligandının FT-IR spektrumu incelendiğinde 3197 cm⁻¹'de N—H gerilmesi, 1690 cm⁻¹'de keskin C=O gerilmesi, 1608 cm⁻¹'de C=N gerilmesi, 1558, 1511, 1477 cm⁻¹'de karakteristik aromatik C=C gerilmeleri gözlenmiştir. Cu(II) iyonu ile koordinasyon sonucunda N—H ve C=O gruplarına ait gerilme bantları kaybolmuş, imin gerilmesi 1619 cm⁻¹'e kaymıştır. Ayrıca asetat anyonuna ait gerilmeler ν_{asim} 1533 cm⁻¹ ve ν_{sim} 1390 cm⁻¹ şeklinde gözlenmiş ve Δ değeri 143 cm⁻¹ olarak bulunmuş ve bu asetat iyonunun metal merkezler arasında köprü oluşturdıklarını göstermektedir (Nakamoto, 2009). Şekil 3.109'da **8** ve **8a** bileşiklerinin FT-IR spektrumları verilmiştir.

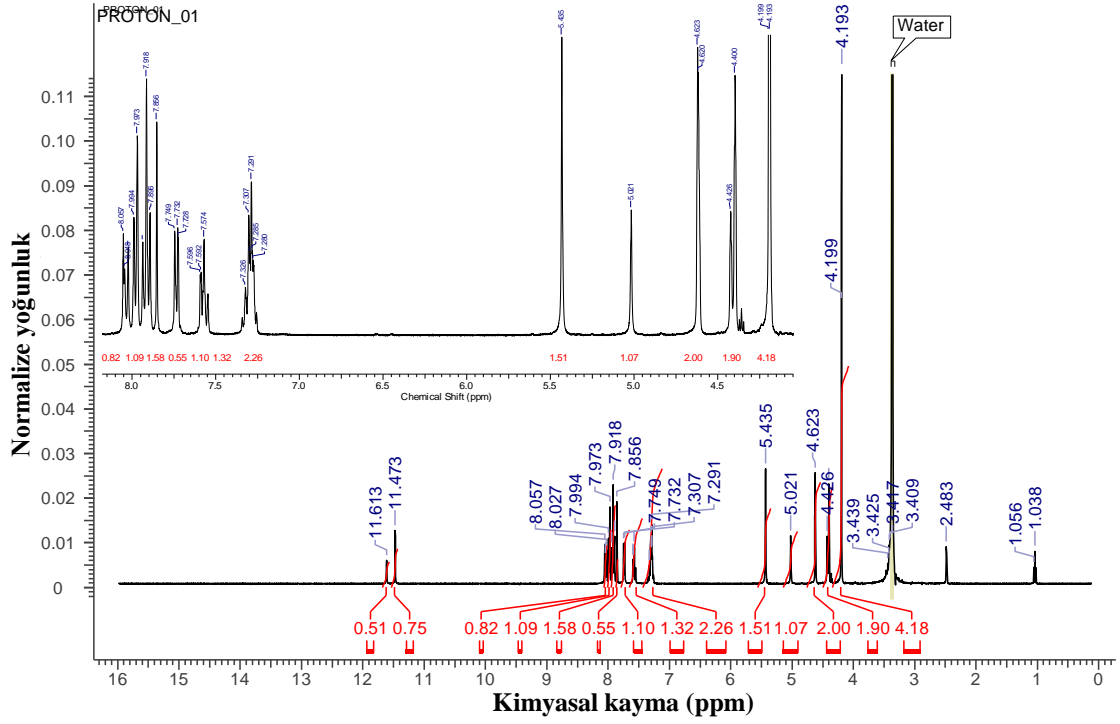


Şekil 3.109. 8 ve 8a bileşiklerinin FT-IR spektrumları.

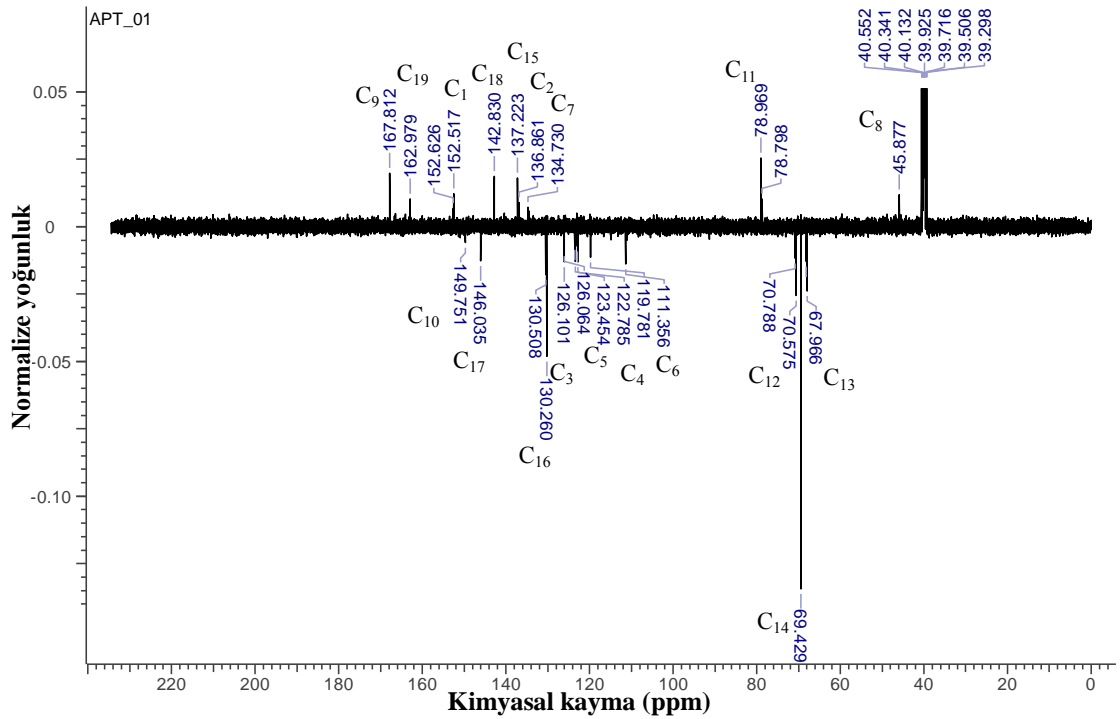


Şekil 3.110. **8** ligandında tautomerik denge.

8 ligandının ^1H ve ^{13}C NMR analizleri DMSO- d_6 çözücüsünde TMS referansına göre analiz edilmiştir (Şekil 3.111). **8** ligandında keto (hidrazit)-enol (iminol) tautomerisi görülmektedir (Şekil 3.110). Burada keto formunun amid $-\text{NH}$ grubuna ait protonu 11,473 ppm'de ve enol formunun $-\text{OH}$ protonu 11,613 ppm'de gözlenmiştir. Yapılan hesaplamalarda tautomerik karışımda yaklaşık olarak % 58,5 keto (hidrazit), % 45,5 enol (iminol) formunun bulunduğu hesap edilmiştir. Ferrosen birimine bağlı bulunan imin protonu hidrazit tautomerik formu için 7,973 ppm'de ve iminol tautomerik formu için 7,994 ppm'de gözlenmiştir. **8** ligandının aromatik protonlar; H_{17} 8,025ppm (d., $J= 8,4$ H), H_{16} 7,994 ppm (d., $J=8,4$ Hz), H_4 7,918 (t., $J= 8,8$ Hz), H_3 7,740 ppm (d., $J= 6,8$ Hz), H_5 7,585 ppm (t., $J= 7,2$ Hz) ve H_6 7,299 (d., $J= 6,4$ Hz) ppm de gözlenmiştir CH_2 protonları (H_8) 5,435 ve 5,021 ppm'de iki ayrı singlet olarak gözlenmiştir. Bu singletlerin integrasyonu tautomerik karışımdaki formların yukarıda verilen oranları doğrulamaktadır. Sübstitüe siklopentadienil birimi protonları 4,623 ve 4,400 ppm'de singlet şeklinde çıkmışlardır. Sübstitüe olamayan siklopentadienil halkası keskin 4,199 ppm'de singlet pik vermiştir. **8** bileşiğine ait ^{13}C NMR spektrumu Şekil 3.112'de verilmiş ve gözlenen sinyallerin yeri ve sayısı yapı ile uyumlu olduğu gözlenmiştir.



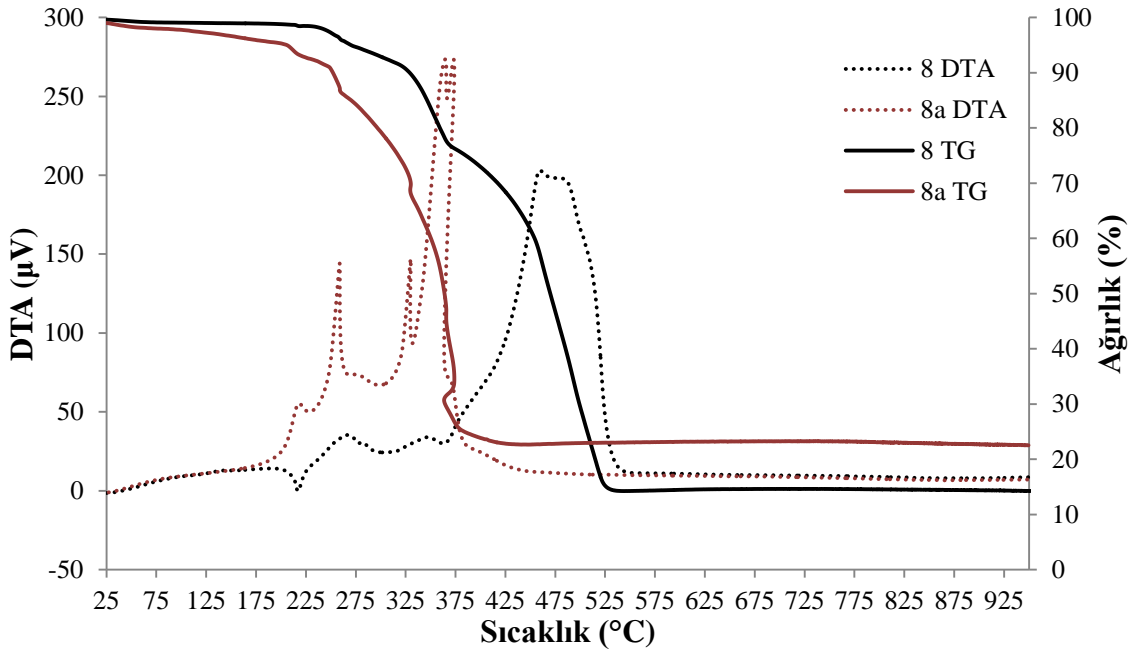
Şekil 3.111. 8 bileşiğinin DMSO-d₆ çözücüsünde alınan ¹H NMR spektrumu.



Şekil 3.112. 8 bileşiğinin DMSO-d₆ çözücüsünde alınan APT NMR spektrumu.

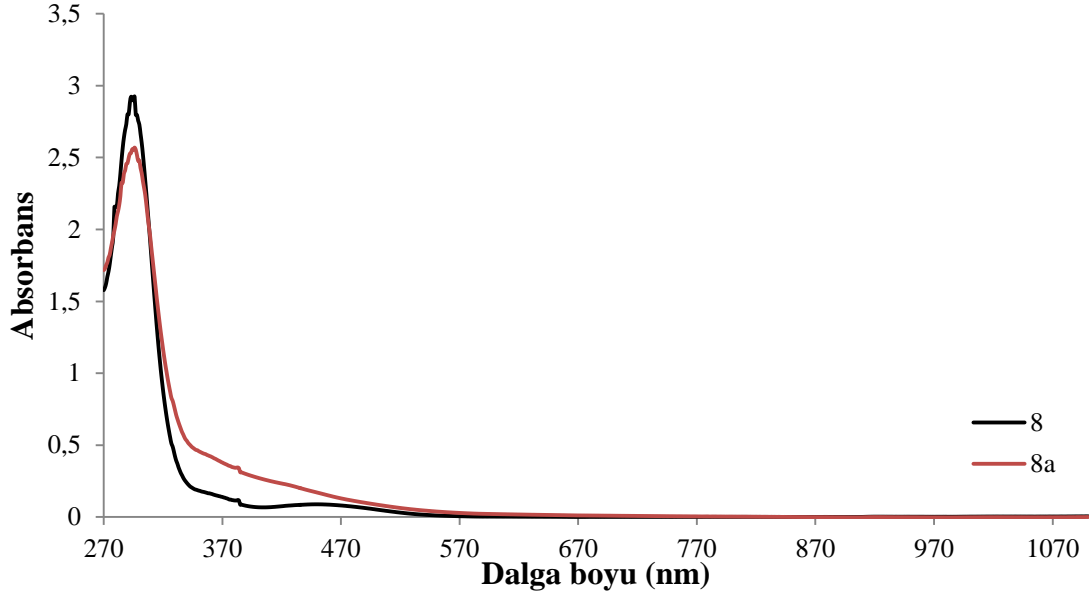
8 ve 8a bileşiklerinin TG/TGA eğrileri Şekil 3.113'de verilmiştir. 8 ligandı 217 °C'de erimiş 227 °C'de bozunmuş ve bozunma üç basamakta gerçekleşmiştir.

Birinci basamakta bozunma 227-277 °C aralığında (DTA_{maks} , 268 °C), ikinci basamak 312-378 °C aralığında (DTA_{maks} , 347 °C), üçüncü basamakta 378-600 °C aralığında (DTA_{maks} , 458 ve 482 °C) gerçekleşmiştir. Fe_2O_3 olarak yorumlanan metal oksit kalıntısı % 14,7 oranındadır ve bu sonuç % 15,1 teorik değeri ile uyum içerisindedir. **8a** kompleksinde 25-203 °C aralığında % 4,9 kütle kaybına (teorik % 5,2) karşılık gelen 4 mol H_2O yapıdan ayrılmaktadır. Ayrıca 203-268 °C (DTA_{maks} , 218 ve 259 °C) aralığında % 9,2 kütle kaybına (teorik % 8,9) karşılık gelen asetat iyonunun uzaklaşması gözlenmiştir. Asetat gruplarının uzaklaşmasını 306-460 °C (DTA_{maks} , 330; 365 ve 373 °C) aralığında organik yapının yanması takip etmiştir. $Cu_2Fe_2O_4$ olarak yorumlanan metal oksit kalıntısı % 22,7 oranındadır ve bu değer teorik % 22,00 değeri ile uyum içerisindedir. Yapılan TG analizleri **8a** kompleksinin 4 mol H_2O içerdiği ve 1:1 metal/ligant oranına sahip olduğu göstermektedir.



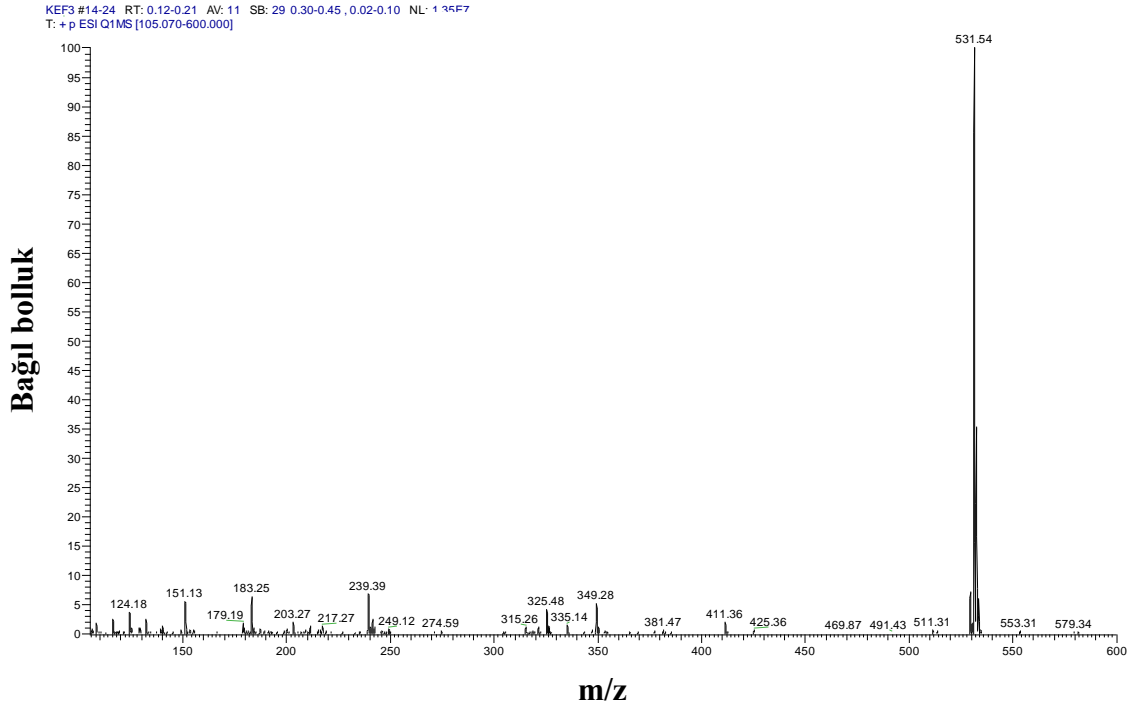
Şekil 3.113. **8** ve **8a** bileşiklerinin TG/DTA termal eğrileri.

8 ligandının UV/vis spektrumu $1,13 \cdot 10^{-4}$ M DMF çözeltisinde 270-1100 nm aralığında alınmış, 295 nm ($25664 M^{-1} cm^{-1}$) ve 450 nm ($783 M^{-1} cm^{-1}$)'de iki geçiş vermektedir (Şekil 3.114). Cu(II) ile koordinasyon sonucunda yüksek enerjili bandın pozisyonunda herhangi bir değişiklik gözlenmemiş ancak ferrosen birimine ait MLCT geçişlerine karşılık gelen düşük enerjili bant 425 nm ($2018 M^{-1} cm^{-1}$) bölgesine kaymıştır. Bu bantlara ait olası elektronik geçişlerin karakterleri kuantum kimyasal hesaplamalar ile açıklanmış ve sonuçlar Tablo 3.24'de verilmiştir.

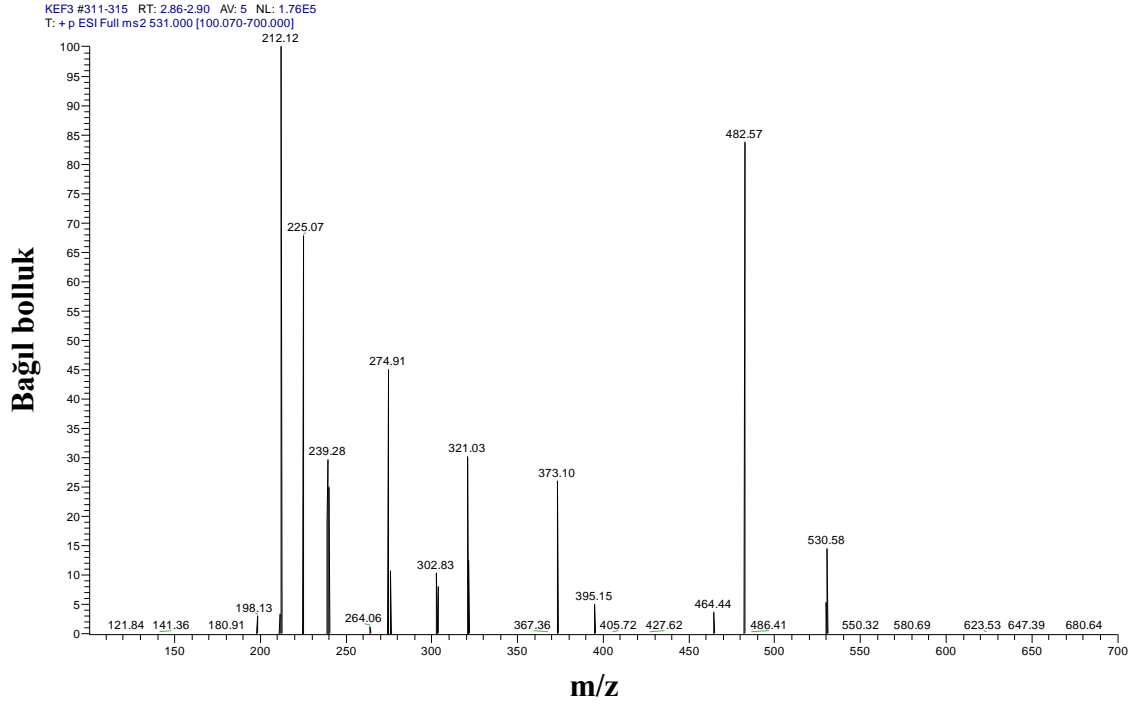


Şekil 3.114. **8** ve **8a** bileşiklerinin UV/Vis. spektrumları.

8 bileşiğinin metanol mobil fazında MS spektrumu Şekil 3.115'de ve 3,5 kV enjeksiyon voltajı 38 V parçalama enerjisi kullanılarak alınan MS/MS spektrumu Şekil 3.116'da verilmiştir. Ayrıca **8** bileşiğinin deneysel ve teorik izotop dağılımları uyum içerisindedir. MS/MS verileri analiz edilerek, molekülün parçalanma mekanizması türetilmiş ve Şekil 3.118'de verilmiştir.

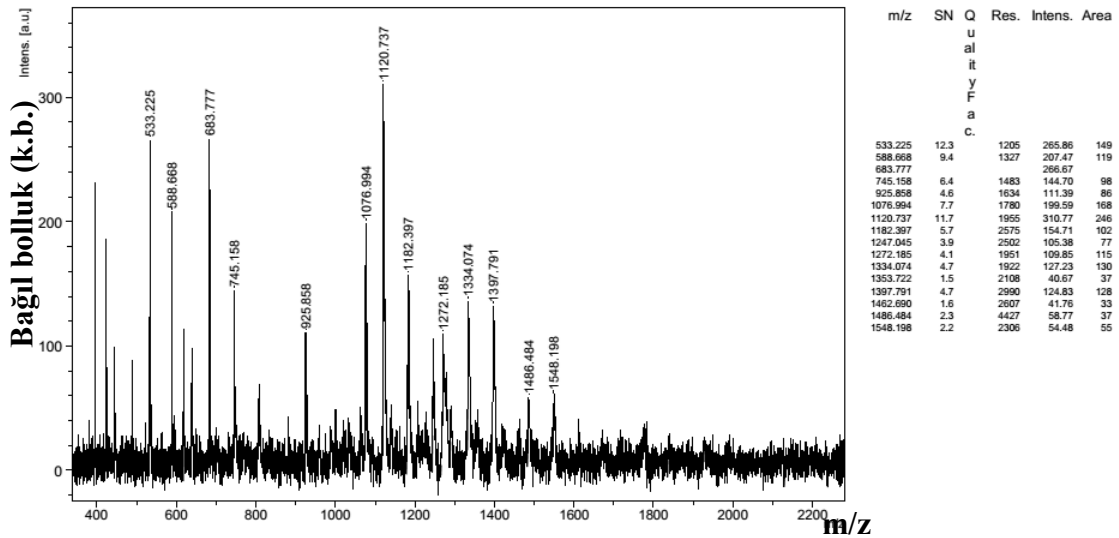


Şekil 3.115. **8** bileşiğinin H-ESI MS spektrumu.



Şekil 3.116. 8 bileşiğinin H-ESI MS/MS spektrumu.

KEF3-Cu_DHB



Date of Acquisition 2014-02-18T21:47:05.000

File Name D:\Data\bcosut\KEF3-Cu_DHB\0_AZ1

Performed by
Date / Sign

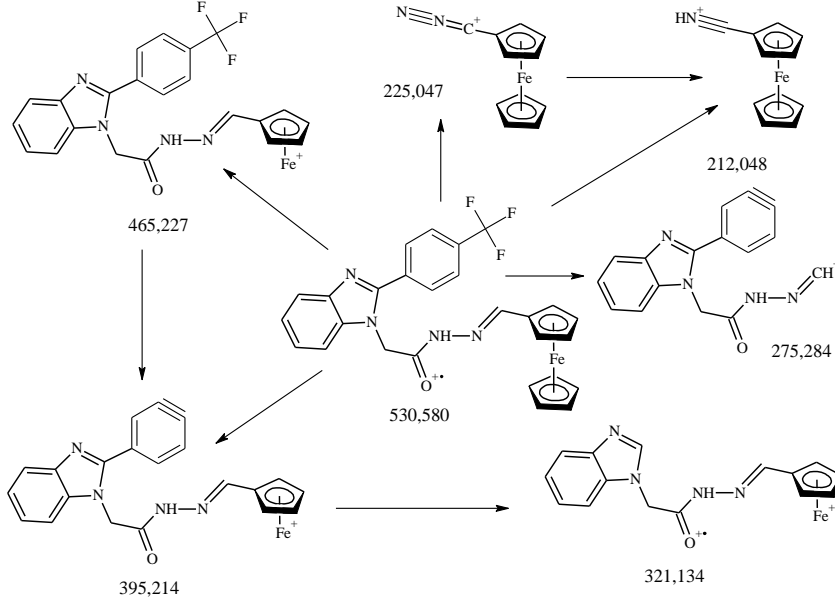
Viewed by
Date / Sign

BRUKER
DALTONICS®
printed:2/18/2014 9:49:08 PM

Şekil 3.117. 8a bileşiğinin MALDI-TOF/MS spektrumu.

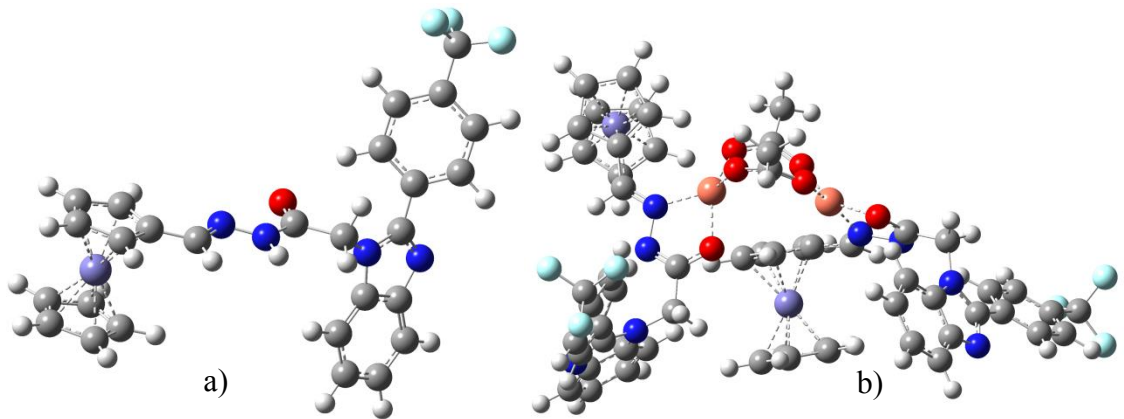
Yapılan spektroskopik çalışmalar, TG ve elementel analiz, manyetik moment ölçümleri, molar iletkenlik verileri ve DFT hesaplamaları ışığında **8** ve **8a** bileşiklerinin molekül yapıları karakterize edilmiştir. Elde edilen veriler ışığında **8a** kompleksi için,

Cu(II) iyonlarının bozunmuş karedüzlem geometride bulunduğu ve asetat iyonlarının metal merkezler arasında köprü oluşturduğu dimerik bir yapı önerilmiştir.



Şekil 3.118. 8 bileşiği için önerilen MS/MS parçalanması.

8 ve 8a bileşiklerinin geometrileri DFT yöntemi kullanılarak hesaplanmış ve optimize geometriler Şekil 3.119’da verilmiştir.



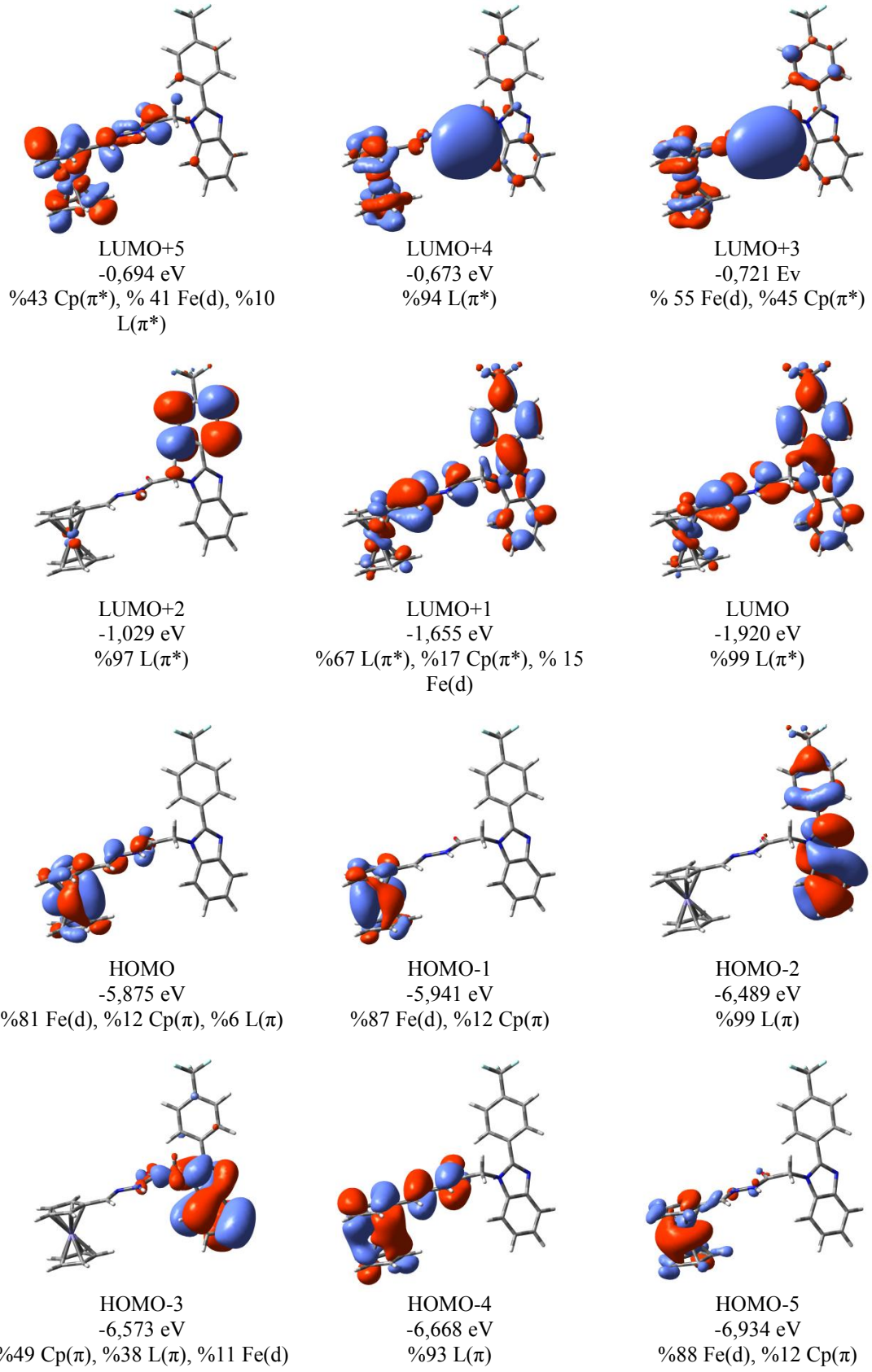
Şekil 3.119. 8 (a) ve 8a (b) bileşiklerinin teorik geometrileri.

8a kompleksinin yapısı bağ açıları ve bağ uzunlukları bakımından benzer yapıların X-ışınları kırınımı verileri ile (Youngme vd., 2007; Sathyadevi vd., 2014) kıyaslanarak incelenmiş sonuçlar Tablo 3.31’de verilmiştir.

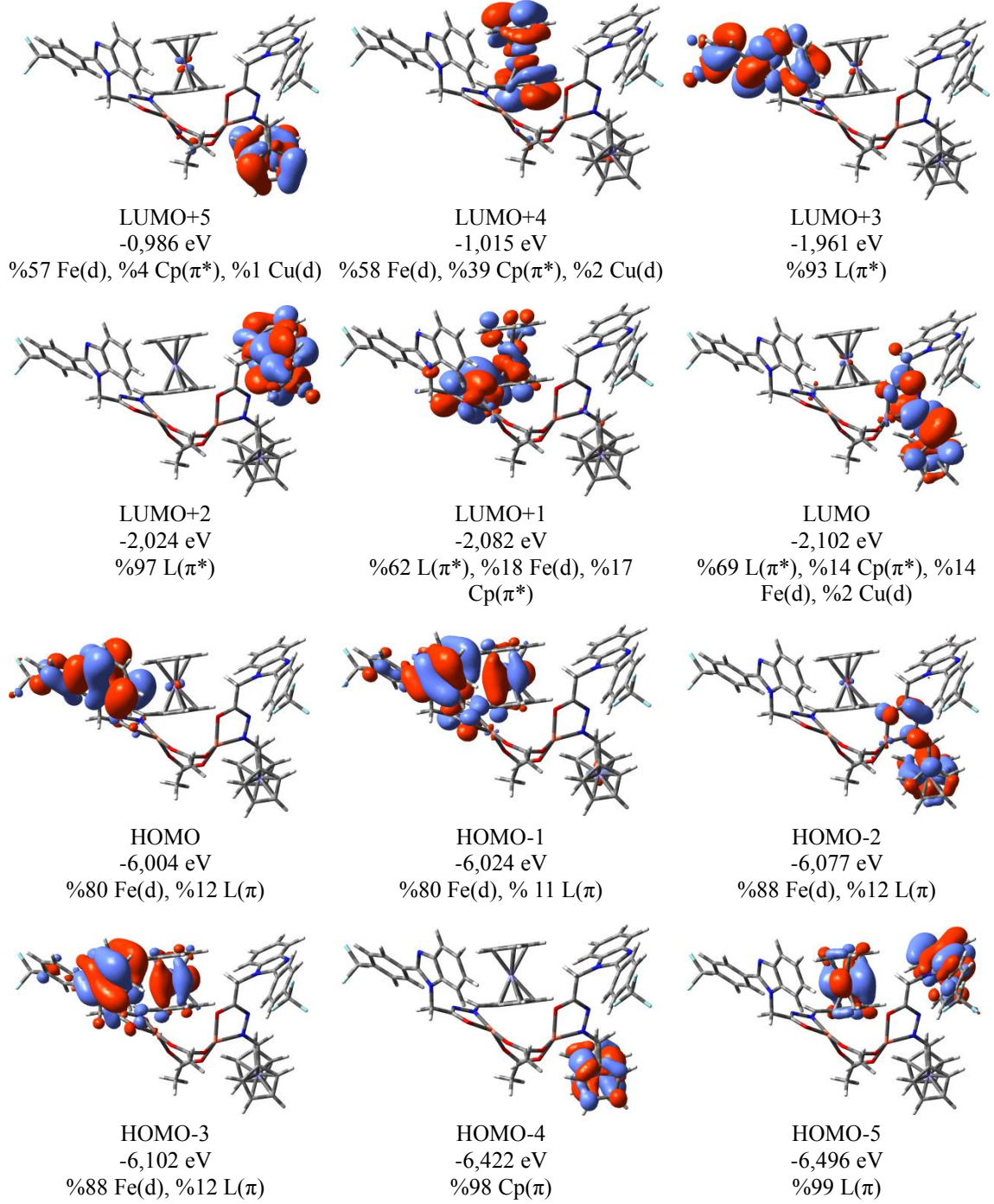
Tablo 3.31. 8a bileşiminin optimize geometrisine ait bazı bağ uzunlukları ve açıları.

Bağ	Teorik Bağ Uzunluğu (Å)	Referans Değer(Å)
O ₆₅ -Cu ₅₆	1,969	2,010
N ₆₂ -Cu ₅₆	2,086	1,929
O ₄₅ -Cu ₅₆	1,997	1,973
Cu ₄₁ -Cu ₅₆	3,885	3,161

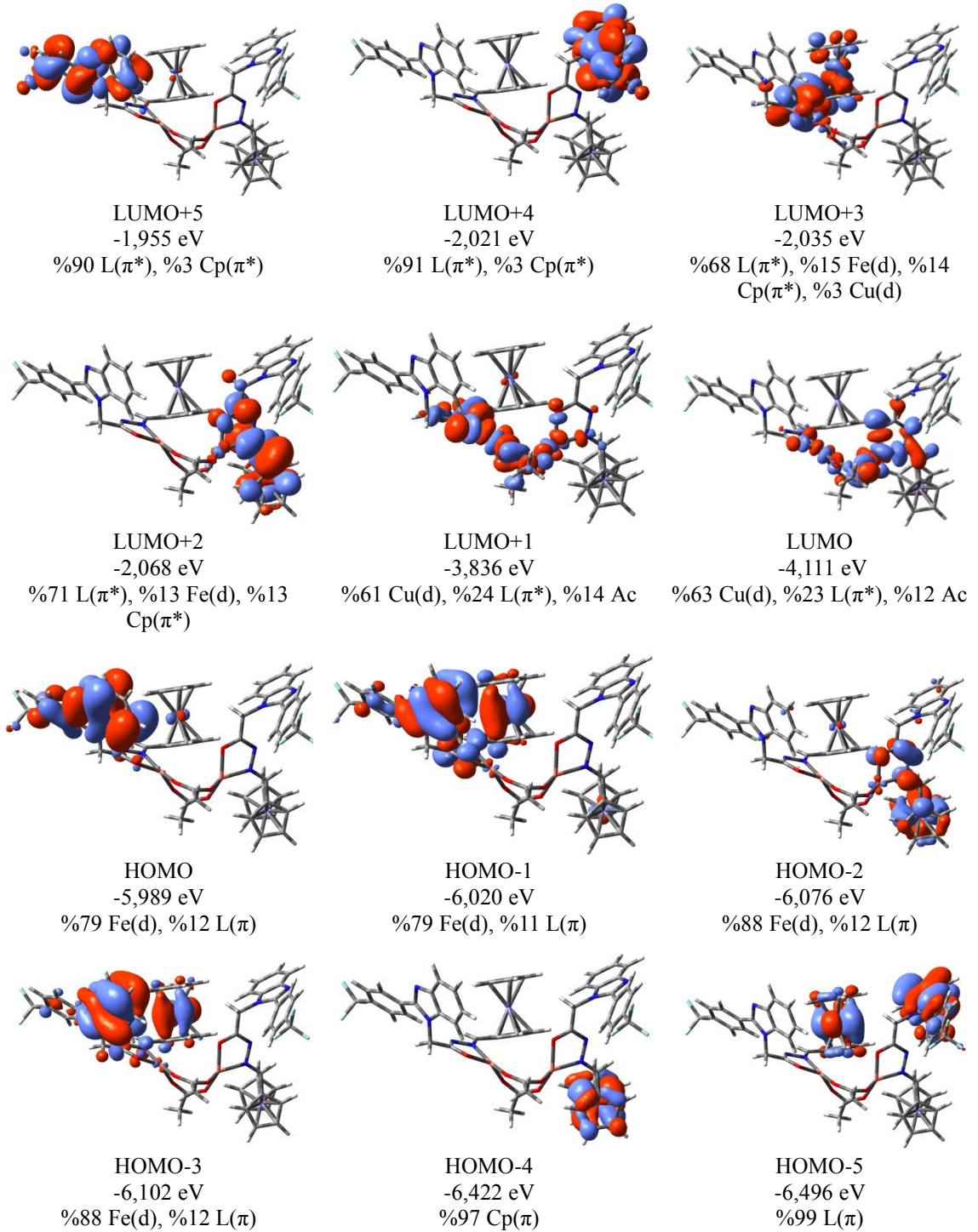
8 ve **8a** bileşiklerinin sınır moleküler orbitalleri Gaussview 5 programı ile görselleştirilmiş ve Şekil 3.120-Şekil 3.122’de verilmiştir.



Şekil 3.120. 8 bileşiğinin sınır orbitalleri ve enerji seviyeleri.



Şekil 3.121. 8a bileşiğinin α sınır orbitalleri ve enerji seviyeleri.

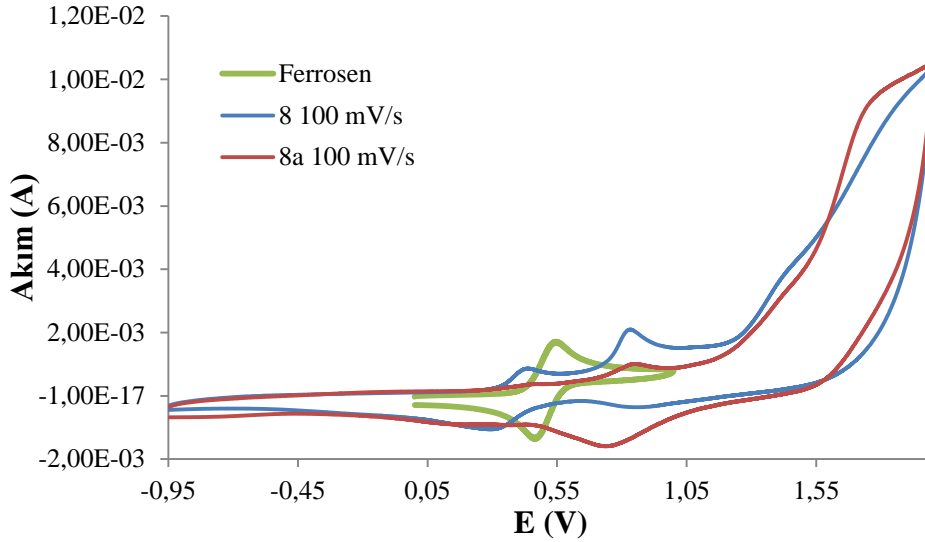


Şekil 3.122. 8a bileşiğinin β sınır orbitalleri ve enerji seviyeleri.

Tablo 3.32. 8 ve 8a bileşiklerinin deneysel ve teorik elektronik geçişleri.

Dalga Boyu, λ (nm)		Salınım Gücü (f)	Ana Katkı	Karakter
Deneysel	Teorik			
8				
	286,945	0,3851	H-3 \rightarrow L+1 (%58)	Cp, L(π) \rightarrow Cp, L(π^*)
	290,645	0,2894	H-3 \rightarrow LUMO (%70)	Cp, L(π) \rightarrow L(π^*)
			H-3 \rightarrow L+1 (%24)	Cp, L(π) \rightarrow Cp, L(π^*)
295	295,853	0,1412	H-4 \rightarrow LUMO (%90)	L(π) \rightarrow L(π^*)
	303,940	0,6243	H-2 \rightarrow LUMO (%96)	L(π) \rightarrow L(π^*)
	321,809	0,098	HOMO \rightarrow L+5 (%49)	Fe(d) \rightarrow Fe(d), Cp(π^*)
			HOMO \rightarrow L+1 (%36)	Fe(d) \rightarrow Fe(d), L, Cp(π^*)
450	381,018	0,0049	H-1 \rightarrow L+3 (%26)	Fe(d) \rightarrow Fe(d), Cp(π^*)
			H-5 \rightarrow L+1 (%22)	Fe(d) \rightarrow Fe(d), L, Cp(π^*)
			HOMO \rightarrow L+1 (%20)	Fe(d) \rightarrow Fe(d), L, Cp(π^*)
	499,590	0,0034	H-1 \rightarrow L+3 (%35)	Fe(d) \rightarrow Fe(d), Cp(π^*)
			H-5 \rightarrow L+5 (%25)	Fe(d) \rightarrow Fe(d), Cp(π^*)
8a				
295	308,102	0,2305	α -H-4 \rightarrow α -L+3 (39%)	L(π) \rightarrow L(π^*)
			β -H-4 \rightarrow β -L+5 (38%)	
	315,447	0,112	β -H-6 \rightarrow β -L+2 (12%)	L(π) \rightarrow L(π^*)
			β -H-4 \rightarrow β -L+2 (59%)	
	316,777	0,3219	α -H-7 \rightarrow α -L+1 (28%)	L(π) \rightarrow L(π^*)
			β -H-7 \rightarrow β -L+3 (21%)	
	317,816	0,1085	α -H-6 \rightarrow α -LUMO (16%)	L(π) \rightarrow L(π^*)
			α -H-4 \rightarrow α -LUMO (44%)	
	323,084	0,1889	α -H-6 \rightarrow α -LUMO (19%)	L(π) \rightarrow L(π^*)
			α -H-4 \rightarrow α -LUMO (36%)	
			β -H-6 \rightarrow β -L+2 (14%)	
			β -H-4 \rightarrow β -L+2 (11%)	
	339,476	0,0479	α -HOMO \rightarrow α -L+9 (17%)	Fe(d) \rightarrow L(π^*)
			β -H-3 \rightarrow β -L+3 (17%)	
			β -HOMO \rightarrow β -L+11 (18%)	
346,293	0,0816	α -H-1 \rightarrow α -LUMO (11%)	Fe(d) \rightarrow L(π^*)	
		α -H-1 \rightarrow α -L+7 (10%)		
		β -H-1 \rightarrow β -L+2 (14%)		
		β -H-1 \rightarrow β -L+3 (19%)		
		β -H-1 \rightarrow β -L+9 (10%)		
	351,188	0,0216	β -H-20 \rightarrow β -L+1 (24%)	L(π) \rightarrow Cu(d)
	363,940	0,025	β -H-25 \rightarrow β -LUMO (22%)	L(π) \rightarrow Cu(d)
			β -H-20 \rightarrow β -LUMO (22%)	
	370,232	0,0217	β -H-20 \rightarrow β -LUMO (41%)	L(π) \rightarrow Cu(d)
	376,289	0,011		L(π) \rightarrow Cu(d)
425			β -H-15 \rightarrow L+1 (46%)	
	385,736	0,0147	β -H-28 \rightarrow β -LUMO (19%)	L(π) \rightarrow Cu(d)
			β -H-19 \rightarrow β -LUMO (12%)	
	402,883	0,0352	β -H-14 \rightarrow β -L+1 (33%)	Cp(π) \rightarrow Cu(d)
	440,704	0,0104	β -H-15 \rightarrow β -LUMO (60%)	Cp(π) \rightarrow Cu(d)
			β -H-17 \rightarrow β -LUMO (19%)	L(π) \rightarrow Cu(d)
	455,737	0,012	β -H-17 \rightarrow β -L+1 (25%)	
	487,030	0,0109	β -H-10 \rightarrow β -LUMO (53%)	Fe(d) \rightarrow Cu(d)

8 ve **8a** bileşiklerinin elektrokimyasal özellikleri dönüşümlü voltametri tekniği kullanılarak incelenmiş, sürecin difüzyon kontrollü gerçekleştiği bulunmuş ve sonuçlar Şekil 3.107-Şekil 3.108 ve Tablo 3.29’da verilmiştir.



Şekil 3.123. **8** ve **8a** bileşiklerinin voltamogramı.

8 ve **8a** bileşiklerin voltamogramı incelendiğinde **8** ligandının daha düşük potansiyelde yükseltlendiği görülmektedir. **8** ligandının voltamogramında 0,435 V’da yarı tersinir dönüşümlü yükseltgenme ve 0,290V’da indirgenme pikleri gözlenmiştir. **8** ligandı ayrıca 0,847 V’da yükseltgenme ve 0,835 V’da indirgenme olmak üzere tersinir dönüşümlü redoks özellikleri göstermiştir. **8a** kompleksi 0,451/0,185 V tersinmez dönüşümlü ve 0,851/0,737V’da yarı tersinir dönüşümlü redoks pikleri vermiştir (Ek Şekil 6.8).

Tablo 3.33. **8** ve **8a** bileşiklerinin CV analiz sonuçları.

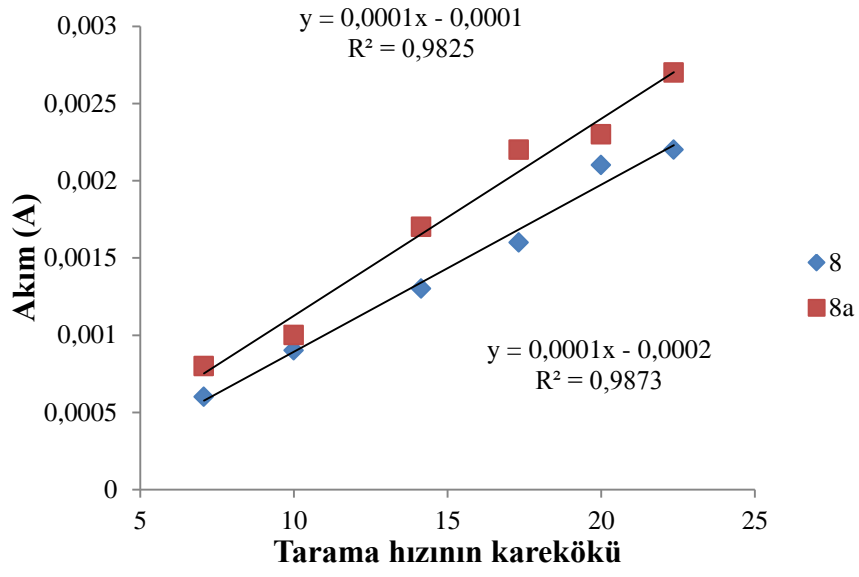
Bileşik	E_{pa}^a (V)	E_{pc}^b (V)	$E_{1/2}^c$ (V)	ΔE_p^d (V)
Fc	0,545	0,465	0,505	0,080
8	0,435	0,290	0,363	0,145
	0,847	0,835	0,841	0,008
8a	0,451	0,185	0,318	0,266
	0,851	0,737	0,794	0,114

^a E_{pa} : anodik oksidasyon potansiyeli

^b E_{pc} : katodik redüksiyon potansiyeli

^c $E_{1/2}$: yarı-dalga potansiyeli, $E_{1/2}=(E_{pa} + E_{pc})/2$

^d ΔE_p : $E_{pa} - E_{pc}$



Şekil 3.124. 8 ve 8a için tarama hızının karekökü ile yükseltgenme akımının değişimi.

4. SONUÇLAR ve ÖNERİLER

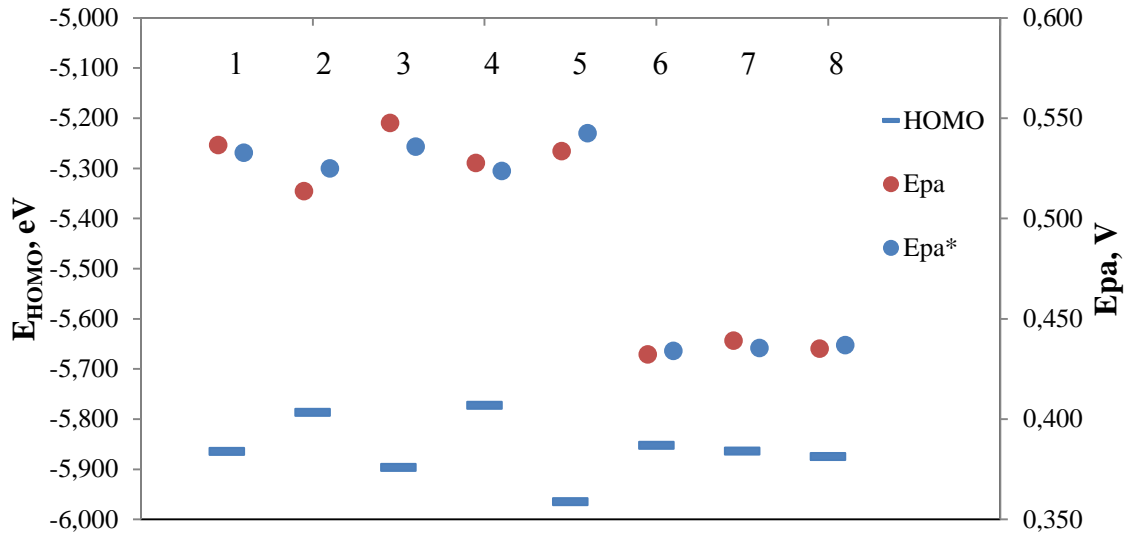
Tez çalışması kapsamında redoks aktif ferrosen birimi içeren beş adet yeni azin ve üç adet yeni hidrazit sentezlenmiştir. Hidrazit türevi ligantlarda keto/enol tautomerik dengesi gözlenmiş ve bu karışımın yüzde oranı NMR tekniği kullanılarak belirlenmiştir. Daha sonra ligantların $\text{Cu}(\text{CH}_3\text{COO})_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$ ile kompleksleşmeleri sonucu karşılık gelen 4 koordinasyonlu bakır komplekslerinin sentezi gerçekleştirilmiştir.

Sentezi gerçekleştirilen yapıların karakterizasyonu FT-IR, UV/vis., ^1H ve APT NMR spektroskopisi, H-ESI kütle spektrometrisi, TG ve elementel analiz, DFT hesaplamaları, X-ışınları kırınımı ve elementel analiz yöntemleri ile yapılmıştır.

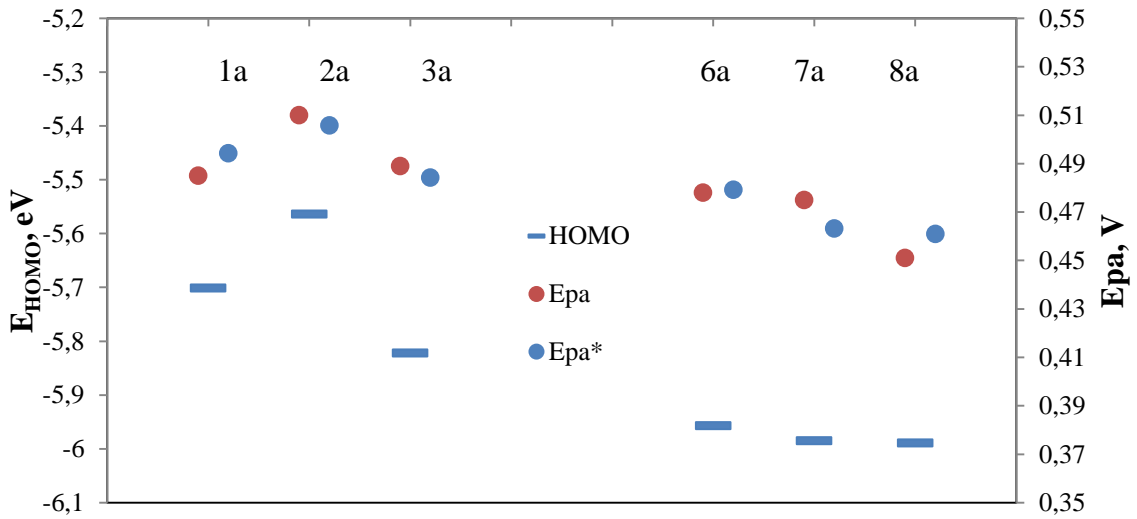
Çalışmada spektroskopik olarak yapının aydınlatılmasının yanı sıra elektronik özelliklerin belirlenmesi için DFT hesaplamalarından yararlanılmıştır. Yapılar için uygun temel setler ve fonksiyoneller bulunarak, deneysel sonuçlar ile yüksek uyumlu teorik sonuçlar elde edilmiş ve bu yöntemle X-ışını yapıları belirlenememiş komplekslerin geometrileri teorik olarak aydınlatılmıştır.

Sentezlenen bileşiklerin elektrokimyasal özellikleri CV tekniği ile incelenmiş ve bileşiklerde elektron aktarım sürecinin difüzyon kontrollü gerçekleştiği bulunmuştur. **1** bileşiğinin 0,841 V, **1a** bileşiğinin 0,857 V, **3** bileşiğinin 0,477 V, **3a** bileşiğinin 0,431 V, **4** bileşiğinin 0,824 V, **7** bileşiğinin 0,816 V, **7a** bileşiğinin 0,828 V, **8** bileşiğinin 0,841 V ve **8a** bileşiğinin 0,794 V yarı-dalga potansiyellerinde tersinir/yarı tersinir dönüşümlü redoks özellikleri gösterdikleri bulunmuştur.

DFT hesaplamaları yardımı ile ayrıca yapı-redoks aktivitesi arasında bir ilişki kurulmuştur. Teorik ve deneysel yükseltgenme potansiyelleri incelenirken benzer yapıda ligantlar ve kompleksler gruplandırılmış eV biriminde HOMO enerjilerine karşı volt biriminde E_p^a karşı grafiğe geçirilmiştir. Grafikten türetilen doğru denklemi ile karşılık gelen teorik yükseltgenme (E_p^{a*}) potansiyeli bulunmuştur.



Şekil 4.1. Ligantların HOMO enerjilerine karşılık gelen E_p^a ve E_p^{a*} potansiyelleri.



Şekil 4.2. Komplekslerin HOMO enerjilerine karşılık gelen E_p^a ve E_p^{a*} potansiyelleri.

Şekil 4.1’de görüldüğü gibi ligantlar için yapılan teorik hesaplamalar ile türetilen yükseltgenme potansiyelleri deneysel sonuçlar ile uyum içerisindedir. Ayrıca hesaplamalar sonucunda elde edilen HOMO moleküler orbital enerjisi ile deneysel yükseltgenme potansiyelleri uyum içerisindedir. Aynı şekilde metal kompleksleri için de deneysel ve teorik yükseltgenme potansiyellerinde benzer bir uyum yakalansa da yükseltgenme potansiyelleri ve HOMO orbital enerjileri arasında uyum yakalanamamıştır (Şekil 4.2).

Çalışmada **1a**, **2a** bileşiklerinin bozunmuş kare düzlem, **3a** bileşiğinin kare düzlem, **6a**, **7a** ve **8a** bileşiklerinin asetat köprülü bozunmuş tetrahedral geometride

oldukları bulunmuştur. Yapılan çalışmalarda **4** ve **5** ligantlarının Cu⁺² iyonunun katalitik etkisi ile kendi içerisinde çevrime uğradığı, (2,3-diazabuta-1,3-dien)ferrosenofan bileşiği ve karşılık gelen simetrik Schiff bazı Cu(II) komplekslerine dönüştükleri bulunmuştur.

Komplekslerin UV/Vis. spektrumları incelenmiş, teorik çalışmalar yardımı ile uyumlu bant atamaları yapılmıştır. Yüksek molar absorpsiyon katsayısına sahip ligant merkezli $\pi \rightarrow \pi^*$ geçişlerinin Cu(II) iyonuna ait d-d geçişlerini baskılamasından bu geçişler **6a**, **7a** ve **8a** kompleksleri için deneysel olarak belirlenememiştir.

Sentezlenen metal komplekslerinin termal kararlılıkları TG/DTA tekniği kullanılarak belirlenmiştir. Elde edilen bulgulardan ligantlar için **4**<**7**<**3**<**2**<**5**<**6**<**1**=**8**, ferrosen türevi Cu(II) kompleksleri için **6a**<**7a**<**2a**<**1a**<**8a**<**3a** termal kararlılık sırası elde edilmiştir.

Sentezlenen bileşiklerin DNA bağlanma aktiviteleri, antioksidan aktiviteleri 114Z059 numaralı TÜBİTAK projesi kapsamında incelenmiştir ve detaylı çalışmalar devam etmektedir (Gürcan, 2014). Çalışmada, farklı ferrosen ligandlarının bakır (II) komplekslerinin DNA'ya bağlanma kapasiteleri dana timus DNA'sı (CT-DNA) kullanılarak UV-Vis absorpsiyon titrasyonları, termal denatürasyon ve yarışmalı etidyum bromür bağlanması yöntemleri kullanılarak incelenmiş ve komplekslerin DNA'nın baz çiftleri arasına interkalasyon yoluyla yerleştiği belirlenmiştir. Komplekslerin metalonükleaz olarak değerlendirilebilmeleri için agaroz jel elektroforezi kullanılarak gerçekleştirilen hidrolitik kesim denemelerinde kesim etkinliğinin pH 5 ile pH 7 arasında değerlerde 50 mM TrisHCl tamponu ile oluşturulan ortamda yüksek olduğu ve nükleaz aktivitesinin konsantrasyon ve iyonik güce bağımlı olduğu ortaya konulmuştur. **4a**² kompleksi dışında; H₂O₂ (0.4 M), askorbik asit (2.5 mM) ve merkaptoetanol (0.4 M) gibi çeşitli aktivatörlerin varlığında gerçekleştirilen kesim denemelerinde önemli ölçüde aktivite artışı belirlenmiştir. **1a**, **2a** ve **5a**² komplekslerin nükleaz aktivitesinin ışık etkisiyle uyarıldığı belirlenmiştir. **4a**² ve **5a**² düşük 2,2-Difenil-2-pikril-hidrazil (DPPH) radikal süpürme aktivitesi gösterirken, diğer bileşikler yüksek süpürme aktivitesi göstermiştir. Bununla birlikte, özellikle **1a**'da belirgin olmak üzere (SC₅₀= 3.1 µM), tüm bileşiklerde yüksek süperoksit dismutaz (SOD) aktivitesi belirlenmiştir.

Sentezlenen bileşikler belirli potansiyel aralıklarda tersinir ve yarı tersinir dönüşümlü redoks potansiyelleri sergilemekte ve elektrokataliz, kimyasal sensör

geliştirilmesi gibi daha ileri elektroanalitik çalışmalar için kullanılacakları düşünülmektedir.

5. KAYNAKLAR

- Abou-Melha, K. S., 2008.** Transition Metal Complexes of Isonicotinic Acid (2-Hydroxybenzylidene)Hydrazide. *Spectrochimica Acta Part a-Molecular and Biomolecular Spectroscopy*, 70(1), 162-170. DOI: 10.1016/j.saa.2007.07.023.
- Abou-Melha, K. S., 2008.** Transition Metal Complexes of Isonicotinic Acid (2-Hydroxybenzylidene)Hydrazide. *Spectrochimica Acta Part A: Molecular and Biomolecular Spectroscopy*, 70(1), 162-170. DOI: 10.1016/j.saa.2007.07.023.
- Abuhijleh, A. L. and Khalaf, J., 2010.** Copper (Ii) Complexes of the Anti-Inflammatory Drug Naproxen and 3-Pyridylmethanol as Auxiliary Ligand. Characterization, Superoxide Dismutase and Catecholase – Mimetic Activities. *European Journal of Medicinal Chemistry*, 45(9), 3811-3817. DOI: 10.1016/j.ejmech.2010.05.031.
- Arai, M., Alavi, Y. I. H., Mendoza, J., Billker, O. and Sinden, R. E., 2004.** Isonicotinic Acid Hydrazide: An Anti-Tuberculosis Drug Inhibits Malarial Transmission in the Mosquito Gut. *Experimental Parasitology*, 106(1–2), 30-36. DOI: 10.1016/j.exppara.2004.01.002.
- Arjunan, V., Rani, T., Mythili, C. V. and Mohan, S., 2011.** Synthesis, Ftir, Ft-Raman, Uv-Visible, Ab Initio and Dft Studies on Benzohydrazide. *Spectrochimica Acta Part a-Molecular and Biomolecular Spectroscopy*, 79(3), 486-496. DOI: 10.1016/j.saa.2011.03.018.
- Arslan, T., 2005.** Schiff Bazları Ve Schiff Bazlarının Lantanit Kompleksleri Üzerine Deneysel Ve Teorik Çalışmalar. Doktora Tezi. Osmangazi Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü, Eskişehir, Türkiye, 136 sayfa.
- Atkinson, R. C. J. and Long, N. J., 2008.** Monodentate Ferrocene Donor Ligands. 1-32 s. P. Stepnicka (ed.), *Ferrocenes*, John Wiley & Sons, Ltd, ISBN: 9780470985663, 670 s.
- Atwood, D. A. and Harvey, M. J., 2001.** Group 13 Compounds Incorporating Salen Ligands. *Chemical Reviews*, 101(1), 37-52. DOI: 10.1021/Cr990008v.
- Barone, V. and Cossi, M., 1998.** Quantum Calculation of Molecular Energies and Energy Gradients in Solution by a Conductor Solvent Model. *Journal of Physical Chemistry A*, 102(11), 1995-2001.
- Barreiro, A., Hampel, S., Rummeli, M. H., Kramberger, C., Grüneis, A., Biedermann, K., Leonhardt, A., Gemming, T., Büchner, B., Bachtold, A. and Pichler, T., 2006.** Thermal Decomposition of Ferrocene as a Method for Production of Single-Walled Carbon Nanotubes without Additional Carbon Sources. *The Journal of Physical Chemistry B*, 110(42), 20973-20977. DOI: 10.1021/jp0636571.
- Basak, S., Chopra, D. and Rajak, K. K., 2008.** Synthesis, Structure and Characterization of Fac-[Re(Co)(3)](+) Complexes Derived from Hydrazone

Schiff Bases: Dft-Tddft Investigation on Electronic Structures. *Journal of Organometallic Chemistry*, 693(16), 2649-2656. DOI: 10.1016/j.jorganchem.2008.04.047.

Becke, A. D., 1993. A New Mixing of Hartree-Fock and Local Density-Functional Theories. *Journal of Chemical Physics*, 98(2), 1372-1377.

Berkem, A. R., 1996. Kimya Tarihine Toplu Bir Bakış. İstanbul Üniversitesi Basımevi, 242 s.

Broadbent, D., Dollimore, D. and Dollimore, J., 1967. The Thermal Decomposition of Oxalates. Part IX. The Thermal Decomposition of the Oxalate Complexes of Iron. *Journal of the Chemical Society A: Inorganic, Physical, Theoretical*, (0), 451-454. DOI: 10.1039/J19670000451.

Brooker, S., 2001. Complexes of Thiophenolate-Containing Schiff-Base Macrocycles and Their Amine Analogues. *Coordination Chemistry Reviews*, 222(1), 33-56. DOI: 10.1016/S0010-8545(01)00300-9.

Bryndal, I., Kucharska, E., Wandas, M., Lorenc, J., Hermanowicz, K., Maćzka, M., Lis, T., Marchewka, M. and Hanuza, J., 2014. Comprehensive Physicochemical Studies of a New Hybrid Material: 2-Amino-4-Methyl-3-Nitropyridinium Hydrogen Oxalate. *Spectrochimica Acta Part A: Molecular and Biomolecular Spectroscopy*, 117(0), 434-441. DOI: 10.1016/j.saa.2013.08.038.

Burke, K., Werschnik, J. and Gross, E. K. U., 2005. Time-Dependent Density Functional Theory: Past, Present, and Future. *Journal of Chemical Physics*, 123(6).

Bühl, M. and Kabrede, H., 2006. Geometries of Transition-Metal Complexes from Density-Functional Theory. *Journal of Chemical Theory and Computation*, 2(5), 1282-1290. DOI: 10.1021/ct6001187.

Camargo, T. P., Peralta, R. A., Moreira, R., Castellano, E. E., Bortoluzzi, A. J. and Neves, A., 2013. New Mononuclear Copper(I) Complex Based on a Salen Derivative Ligand with an Unusual Coordination and Its Catecholase Activity. *Inorganic Chemistry Communications*, 37(0), 34-38. DOI: 10.1016/j.inoche.2013.09.039.

Centore, R. and Garzillo, C., 1997. Structural and Theoretical Analysis of Some Mesogenic Azines Containing Strong Electron Donor-Acceptor Groups. *Journal of the Chemical Society. Perkin Transactions 2*, (1), 79-84.

Chohan, Z. H., Arif, M., Shafiq, Z., Yaqub, M. and Supuran, C. T., 2006. In Vitro Antibacterial, Antifungal & Cytotoxic Activity of Some Isonicotinoylhydrazide Schiff's Bases and Their Cobalt (II), Copper (II), Nickel (II) and Zinc (II) Complexes. *Journal of Enzyme Inhibition and Medicinal Chemistry*, 21(1), 95-103.

- Chohan, Z. H. and Praveen, M., 2001.** Synthesis, Characterization, Coordination and Antibacterial Properties of Novel Asymmetric 1,1'-Disubstituted Ferrocene-Derived Schiff-Base Ligands and Their Co(Ii), Cu(Ii) Ni(Ii) and Zn(Ii) Complexes. *Applied Organometallic Chemistry*, 15(7), 617-625. DOI: 10.1002/Aoc.179.
- Costamagna, J., Vargas, J., Latorre, R., Alvarado, A. and Mena, G., 1992.** Coordination Compounds of Copper, Nickel and Iron with Schiff Bases Derived from Hydroxynaphthaldehydes and Salicylaldehydes. *Coordination Chemistry Reviews*, 119(0), 67-88. DOI: 10.1016/0010-8545(92)80030-U.
- Creaven, B. S., Duff, B., Egan, D. A., Kavanagh, K., Rosair, G., Thangella, V. R. and Walsh, M., 2010.** Anticancer and Antifungal Activity of Copper(Ii) Complexes of Quinolin-2(1h)-One-Derived Schiff Bases. *Inorganica Chimica Acta*, 363(14), 4048-4058. DOI: 10.1016/j.ica.2010.08.009.
- da Silva, C. M., da Silva, D. L., Modolo, L. V., Alves, R. B., de Resende, M. A., Martins, C. V. B. and de Fátima, Á., 2011.** Schiff Bases: A Short Review of Their Antimicrobial Activities. *Journal of Advanced Research*, 2(1), 1-8. DOI: 10.1016/j.jare.2010.05.004.
- Dabbagh, H. A., Teimouri, A., Chermahini, A. N. and Shahraki, M., 2008.** Dft and Ab Initio Study of Structure of Dyes Derived from 2-Hydroxy and 2,4-Dihydroxy Benzoic Acids. *Spectrochimica Acta Part a-Molecular and Biomolecular Spectroscopy*, 69(2), 449-459. DOI: 10.1016/j.saa.2007.04.024.
- Datta, P., Sardar, D., Mitra, P. and Sinha, C., 2011.** Ir(I)–Carbonyl Complexes of Coumarinazoimidazoles: Synthesis Structure, Electrochemistry, Photophysical Properties and Dft Calculations. *Polyhedron*, 30(9), 1516-1523. DOI: 10.1016/j.poly.2011.03.021.
- Dhahagani, K., Mathan Kumar, S., Chakkaravarthi, G., Anitha, K., Rajesh, J., Ramu, A. and Rajagopal, G., 2014.** Synthesis and Spectral Characterization of Schiff Base Complexes of Cu(Ii), Co(Ii), Zn(Ii) and Vo(Iv) Containing 4-(4-Aminophenyl)Morpholine Derivatives: Antimicrobial Evaluation and Anticancer Studies. *Spectrochimica Acta Part A: Molecular and Biomolecular Spectroscopy*, 117(0), 87-94. DOI: 10.1016/j.saa.2013.07.101.
- Domb, A. J., Linden, G., Polacheck, I. and Benita, S., 1996.** Nystatin-Dextran Conjugates: Synthesis and Characterization. *Journal of Polymer Science Part a-Polymer Chemistry*, 34(7), 1229-1236. DOI: 10.1002/(Sici)1099-0518(199605)34:7<1229::Aid-Pola9>3.3.Co;2-R.
- Dong, X., Li, Y., Li, Z., Cui, Y. and Zhu, H., 2012.** Synthesis, Structures and Urease Inhibition Studies of Copper(Ii) and Nickel(Ii) Complexes with Bidentate N,O-Donor Schiff Base Ligands. *Journal of Inorganic Biochemistry*, 108(0), 22-29. DOI: 10.1016/j.jinorgbio.2011.12.006.

- Dziembowska, T., Szafran, M., Katrusiak, A. and Rozwadowski, Z., 2009.** Crystal Structure of and Solvent Effect on Tautomeric Equilibrium in Schiff Base Derived from 2-Hydroxy-1-Naphthaldehyde and Methylamine Studied by X-Ray Diffraction, Dft, Nmr and Ir Methods. *Journal of Molecular Structure*, 929(1–3), 32-42. DOI: 10.1016/j.molstruc.2009.04.001.
- El-Sayed, B. A., Abo Aly, M. M., Emara, A. A. A. and Khalil, S. M. E., 2002.** Synthesis and Structural Study of the Ligand O-Oh Acetophenone Azine and Its Cu(Ii), Ni(Ii), Co(Ii) and Zn(Ii) Complexes. *Vibrational Spectroscopy*, 30(1), 93-100. DOI: 10.1016/S0924-2031(02)00043-7.
- Emirik, M., 2012.** Kısmi Atomik Yük Hesaplama Metotlarının Elektrostatik Potansiyel Hesaplama Açısından Değerlendirilmesi Ve Elektronegativite Eşitleme Metodu (Eem) İle Kısmi Atomik Yük Hesaplamada Optimum Parametreler. Doktora Tezi. Karadeniz Teknik Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü, Trabzon, Türkiye, 163 sayfa.
- Frisch, M. J., Trucks, G. W., Schlegel, H. B., Scuseria, G. E., Robb, M. A., Cheeseman, J. R., Scalmani, G., Barone, V., Mennucci, B., Petersson, G. A., Nakatsuji, H., Caricato, M., Li, X., Hratchian, H. P., Izmaylov, A. F., Bloino, J., Zheng, G., Sonnenberg, J. L., Hada, M., Ehara, M., Toyota, K., Fukuda, R., Hasegawa, J., Ishida, M., Nakajima, T., Honda, Y., Kitao, O., Nakai, H., Vreven, T., Montgomery, J. A., Peralta, J. E., Ogliaro, F., Bearpark, M., Heyd, J. J., Brothers, E., Kudin, K. N., Staroverov, V. N., Kobayashi, R., Normand, J., Raghavachari, K., Rendell, A., Burant, J. C., Iyengar, S. S., Tomasi, J., Cossi, M., Rega, N., Millam, J. M., Klene, M., Knox, J. E., Cross, J. B., Bakken, V., Adamo, C., Jaramillo, J., Gomperts, R., Stratmann, R. E., Yazyev, O., Austin, A. J., Cammi, R., Pomelli, C., Ochterski, J. W., Martin, R. L., Morokuma, K., Zakrzewski, V. G., Voth, G. A., Salvador, P., Dannenberg, J. J., Dapprich, S., Daniels, A. D., Farkas, Foresman, J. B., Ortiz, J. V., Cioslowski, J. and Fox, D. J., 2009.** Gaussian 09, Revision B.01. Wallingford CT.
- GaussView, V., Dennington, R.; Keith, T.; Millam, 2009.** Gausswiev 5, Shawnee Mission KS. J. Semichem Inc.
- Grzegorzek, J., Mielke, Z. and Filarowski, A., 2010.** Cnnc Conformational Isomers of 2'-Hydroxyacetophenone Azine: Ftir Matrix Isolation and Dft Study. *Journal of Molecular Structure*, 976(1–3), 371-376. DOI: 10.1016/j.molstruc.2010.04.017.
- Gürcan, N., 2014.** Ferrosen Aktif Birimi İçeren Yeni Azin Türevlerinin DNA Bağlanma, DNA Kesim Ve Antioksidan Aktivitelerinin İncelenmesi. Yüksek Lisans Tezi. Karadeniz Teknik Üniversitesi, Sağlık Bilimleri Enstitüsü, Trabzon, Türkiye, 125 sayfa.
- Hariharan, P. C. and Pople, J. A., 1973.** The Influence of Polarization Functions on Molecular Orbital Hydrogenation Energies. *Theoretica chimica acta*, 28(3), 213-222. DOI: 10.1007/BF00533485.

- Hay, P. J. and Wadt, W. R., 1985.** Ab Initio Effective Core Potentials for Molecular Calculations. Potentials for the Transition Metal Atoms Sc to Hg. *The Journal of Chemical Physics*, 82(1), 270-283. DOI: 10.1063/1.448799.
- Hugo, S., 1864.** Mittheilungen Aus Dem Universitätslaboratorium in Pisa: Eine Neue Reihe Organischer Basen. *Justus Liebigs Annalen der Chemie*, 131(1), 118-119. DOI: 10.1002/jlac.18641310113.
- Irving, H. and Williams, R. J. P., 1953.** 637. The Stability of Transition-Metal Complexes. *Journal of the Chemical Society (Resumed)*, (0), 3192-3210. DOI: 10.1039/JR9530003192.
- Issa, R. M., Khedr, A. M. and Rizk, H., 2008.** 1h Nmr, Ir and Uv/Vis Spectroscopic Studies of Some Schiff Bases Derived from 2-Aminobenzothiazole and 2-Amino-3-Hydroxypyridine. *Journal of the Chinese Chemical Society*, 55(4), 875-884. DOI: 10.1002/jccs.200800131.
- Jain, M. P. and Kumar, S., 1979.** Condensation of Some Substituted Salicylaldehydes with Hydrazine. *Talanta*, 26(9), 909-910. DOI: 10.1016/0039-9140(79)80279-9.
- Kahveci, B., Mentese, E., Özil, M., Ülker, S. and Ertürk, M., 2013.** An Efficient Synthesis of Benzimidazoles Via a Microwave Technique and Evaluation of Their Biological Activities. *Monatshefte für Chemie - Chemical Monthly*, 144(7), 993-1001. DOI: 10.1007/s00706-012-0916-0.
- Karmakar, R., Choudhury, C. R., Batten, S. R. and Mitra, S., 2007.** Two New Copper(Ii) Complexes with the Shortest (N-N) Diazine Based Rigid Ligand: Example of Unusual Tridentate Coordination Mode. *Journal of Molecular Structure*, 826(2-3), 75-81. DOI: 10.1016/j.molstruc.2006.04.040.
- Khandar, A. A., Hosseini-Yazdi, S. A. and Zarei, S. A., 2005.** Synthesis, Characterization and X-Ray Crystal Structures of Copper(Ii) and Nickel(Ii) Complexes with Potentially Hexadentate Schiff Base Ligands. *Inorganica Chimica Acta*, 358(11), 3211-3217. DOI: 10.1016/j.ica.2005.04.028.
- Khodair, A. I. and Bertrand, P., 1998.** A New Approach to the Synthesis of Substituted 4-Imidazolidinones as Potential Antiviral and Antitumor Agents. *Tetrahedron*, 54(19), 4859-4872.
- Kolb, V. M., Kuffel, A. C., Spiwek, H. O. and Janota, T. E., 1989.** On the Mechanism of Formation of Azines from Hydrazones. *The Journal of Organic Chemistry*, 54(11), 2771-2775. DOI: 10.1021/jo00272a064.
- Kovac, V., Visnjevac, A., Ropic, V. and Kojic-Prodic, B., 2004.** Ferrocene Compounds. XI. Synthesis and Characterization of Ferrocene Schiff Bases. *Journal of Molecular Structure*, 687(1-3), 107-110. DOI: 10.1016/j.molstruc.2003.09.014.

- Lee, C. T., Yang, W. T. and Parr, R. G., 1988.** Development of the Colle-Salvetti Correlation-Energy Formula into a Functional of the Electron-Density. *Physical Review B*, 37(2), 785-789.
- Leonhardt, A., Hampel, S., Müller, C., Mönch, I., Koseva, R., Ritschel, M., Elefant, D., Biedermann, K. and Büchner, B., 2006.** Synthesis, Properties, and Applications of Ferromagnetic-Filled Carbon Nanotubes. *Chemical Vapor Deposition*, 12(6), 380-387.
- McCleverty, J. A. and Meyer, T. J., 2003.** *Comprehensive Coordination Chemistry II*. s. J.A. McCleverty and T.J. Meyer (ed), Volume 1: Fundamentals: Ligands, Complexes, Synthesis, Purification, and Structure, Pergamon, 978-0-08-043748-4, 806 s.
- McWeeny, R., 1989.** Valence Bond Theory. A Tribute to the Pioneers of 1927-1935 *Pure and Applied Chemistry*, 61(12), 2087-2101. DOI: 10.1351/pac198961122087.
- Menteşe, E., Karaali, N., Yılmaz, F., Ülker, S. and Kahveci, B., 2013.** Microwave-Assisted Synthesis and Biological Evaluation of Some Benzimidazole Derivatives Containing a 1,2,4-Triazol Ring. *Archiv der Pharmazie*, 346(7), 556-561. DOI: 10.1002/ardp.201300050.
- Menteşe, E. and Yılmaz, F., 2014.** A Rapid Protocol for the Synthesis of N-[2-(Alkyl/Aryl)-4-Phenyl-1himidazol-1-YI] Benzamides Viamicrowave Technique. *Current Microwave Chemistry*, 1(1), 47-51. DOI: 10.2174/2213335601999140221111915.
- Mochida, T., Shimizu, H., Suzuki, S. and Akasaka, T., 2006.** Synthesis and Properties of Azole-Substituted Ferrocenes. *Journal of Organometallic Chemistry*, 691(23), 4882-4889. DOI: 10.1016/j.jorganchem.2006.08.020.
- Muthuraman, M., Masse, R., Nicoud, J. F. and Desiraju, G. R., 2001.** Molecular Complexation as a Design Tool in the Crystal Engineering of Noncentrosymmetric Structures. Ideal Orientation of Chromophores Linked by O - H \cdots O and C - H \cdots O Hydrogen Bonds for Nonlinear Optics. *Chemistry of Materials*, 13(5), 1473-1479.
- Nakamoto, K., 2009.** *Infrared and Raman Spectra of Inorganic and Coordination Compounds-Part B*. John Wiley & Sons, Inc., 408 s.
- Nefedov, V. A., 2011.** Two Types of Protons in Ferrocene. *Russian Journal of General Chemistry*, 81(3), 517-520. DOI: 10.1134/S1070363211030121.
- Nursabah, S. and Gazi, İ., 2005.** Synthesis and Complex Formation of Some Novel Vic-Dioxime Derivatives of Hydrazones. *Turkish Journal of Chemistry*, 29, 107-115.

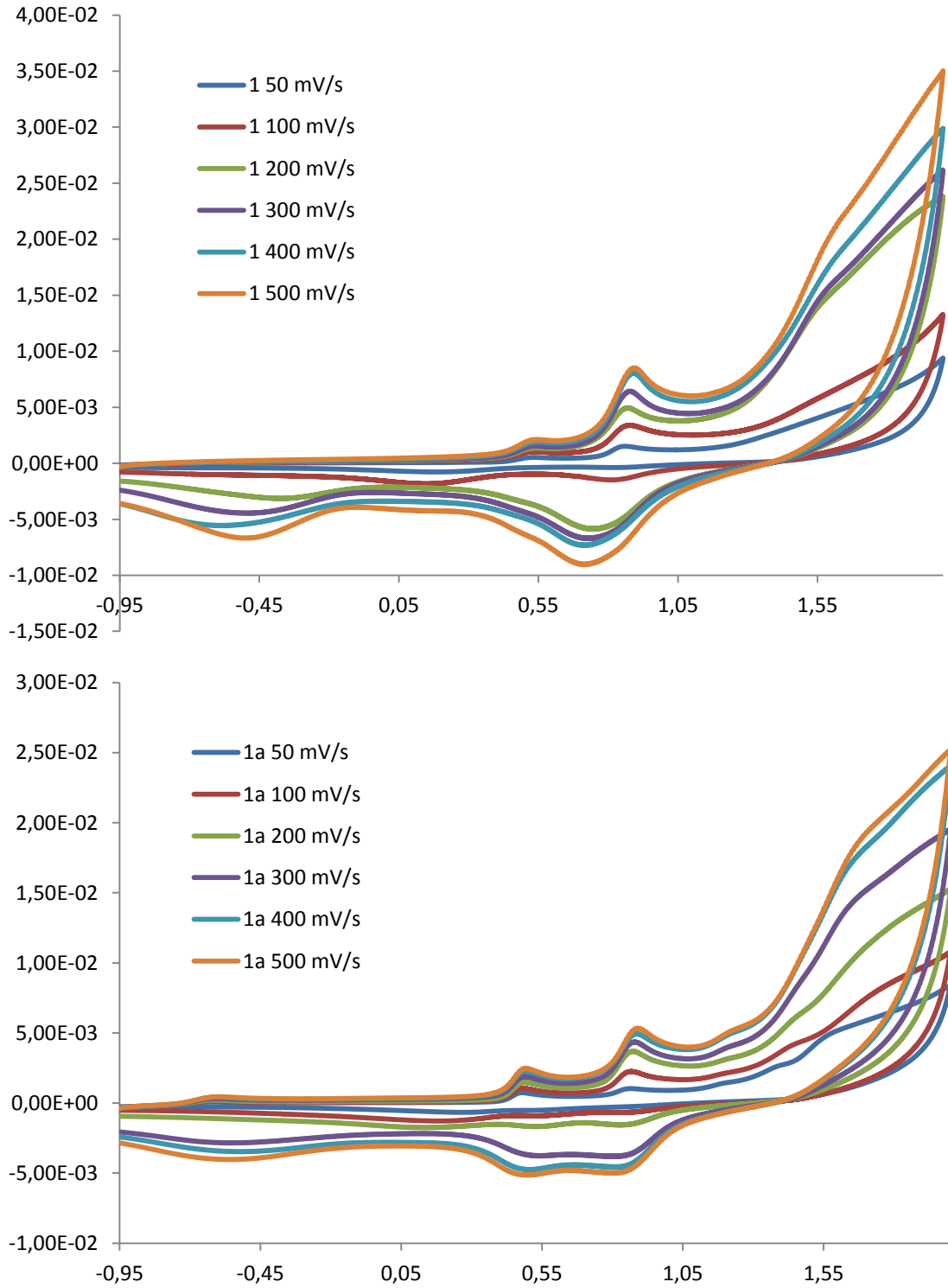
- O'Boyle, N. M., Tenderholt, A. L. and Langner, K. M., 2008.** Celib: A Library for Package-Independent Computational Chemistry Algorithms. *Journal of Computational Chemistry*, 29(5), 839-845.
- Osakada, K., Sakano, T., Horie, M. and Suzaki, Y., 2006.** Functionalized Ferrocenes: Unique Properties Based on Electronic Communication between Amino Group of the Ligand and Fe Center. *Coordination Chemistry Reviews*, 250(9–10), 1012-1022. DOI: 10.1016/j.ccr.2005.11.022.
- Ozek, A., Yuce, S., Albayrak, C., Odabasoglu, M. and Buyukgungor, O., 2004.** 1-[(3-Hydroxypyridin-2-Ylamino)Methylene]Naphthalen-2(1h)-One. *Acta Crystallographica Section E*, 60(3), o356-o358. DOI: 10.1107/S1600536804002971.
- Pauson, P. L., 1955.** Ferrocene and Related Compounds. *Quarterly Reviews, Chemical Society*, 9(4), 391-414. DOI: 10.1039/QR9550900391.
- Radecka-Paryzek, W., Patroniak, V. and Lisowski, J., 2005.** Metal Complexes of Polyaza and Polyoxaaza Schiff Base Macrocycles. *Coordination Chemistry Reviews*, 249(21–22), 2156-2175. DOI: 10.1016/j.ccr.2005.02.021.
- Rathelot, P., Vanelle, P., Gasquet, M., Delmas, F., Crozet, M. P., Timondavid, P. and Maldonado, J., 1995.** Synthesis of Novel Functionalized 5-Nitroisoquinolines and Evaluation of in-Vitro Antimalarial Activity. *European Journal of Medicinal Chemistry*, 30(6), 503-508. DOI: 10.1016/0223-5234(96)88261-4.
- Sallam, S., Orabi, A., El-Shetary, B. and Lentz, A., 2002.** Copper, Nickel and Cobalt Complexes of Schiff-Bases Derived from B-Diketones. *Transition Metal Chemistry*, 27(4), 447-453. DOI: 10.1023/A:1015085023602.
- Salman, S. R. and Kamounah, F. S., 2003.** Tautomerism in 1-Hydroxy-2-Naphthaldehyde Schiff Bases: Calculation of Tautomeric Isomers Using Carbon-13 Nmr. Spectroscopy, 17(4), 747-752. DOI: 10.1155/2003/531813.
- Sathyadevi, P., Krishnamoorthy, P., Butorac, R. R., Cowley, A. H. and Dharmaraj, N., 2014.** Novel Onn Pincer Type Copper(Ii) Hydrazide Complexes: An Investigation on the Effect of Electronegativity and Ring Size of Heterocyclic Hydrazides Towards Nucleic Acid/Protein Binding, Free Radical Scavenging and Cytotoxicity. *Inorganica Chimica Acta*, 409, Part B(0), 185-194. DOI: 10.1016/j.ica.2013.09.015.
- Serbest, K., Kayi, H., Er, M., Sancak, K. and Değirmenciöğlü, İ., 2008.** Ni(Ii), Cu(Ii), and Zn(Ii) Complexes of Tetradentate Schiff Base Containing Two Thiadiazoles Units: Structural, Spectroscopic, Magnetic Properties, and Molecular Modeling Studies. *Heteroatom Chemistry*, 19(7), 700-712. DOI: 10.1002/hc.20496.

- Shang, Y. F., Wang, Q. M., Zhu, M. L. and Zhang, Y. H., 2009.** 2-(Hydrazonomethyl)Phenol. *Acta Crystallographica Section E-Structure Reports Online*, 65, O3023-U2237. DOI: 10.1107/S1600536809045504.
- Shen, X., Miyashita, H., Qi, L., Zhu, D. R., Hashimoto, M. and Sakata, K., 2008.** Syntheses, Crystal Structure and Electrochemical Characterization of Ferrocene-Containing Nickel(Ii) Complexes with 4,11-Dihydro-5,7,12,14-Tetramethyldibenzo[B,I][1,4,8,11]Tetraazacyclotetradecine. *Polyhedron*, 27(14), 3105-3111. DOI: 10.1016/j.poly.2008.01.034.
- Siebert, U., Muller, T. J. and Swarts, J. C., 2013.** Synthesis and Electrochemical Properties of Ferrocene-Containing N-Allylcarbamates: Structure of Ch₂chch₂-Nhcoo-Ch₂fc. *Polyhedron*, 51(0), 41-45. DOI: 10.1016/j.poly.2012.12.013.
- Singh, K. S., Mozharivskyj, Y. A., Thone, C. and Kollipara, M. R., 2005.** New Mononuclear Ruthenium Complexes of Eta(5)-Cyclichydrocarbon Containing Azine Ligands: Syntheses, Spectral and Structural Studies. *Journal of Organometallic Chemistry*, 690(16), 3720-3729. DOI: 10.1016/j.jorganchem.2005.05.001.
- Singh, P. K. and Kumar, D. N., 2006.** Spectral Studies on Cobalt(Ii), Nickel(Ii) and Copper(Ii) Complexes of Naphthaldehyde Substituted Aroylhydrazones. *Spectrochimica Acta Part A: Molecular and Biomolecular Spectroscopy*, 64(4), 853-858. DOI: 10.1016/j.saa.2005.08.014.
- Singh, S. K., Chandra, M., Pandey, D. S., Puerta, M. C. and Valerga, P., 2004.** Helices of Ruthenium Complexes Involving Pyridyl-Azine Ligands: Synthesis, Spectral and Structural Aspects. *Journal of Organometallic Chemistry*, 689(22), 3612-3620. DOI: 10.1016/j.jorganchem.2004.08.026.
- Smith, A. G., Tasker, P. A. and White, D. J., 2003.** The Structures of Phenolic Oximes and Their Complexes. *Coordination Chemistry Reviews*, 241(1-2), 61-85. DOI: 10.1016/S0010-8545(02)00310-7.
- Sousa, C., Freire, C. and De Castro, B., 2003.** Synthesis and Characterization of Benzo-15-Crown-5 Ethers with Appended N₂ Schiff Bases. *Molecules*, 8(12), 894-900.
- Stratton, W. J. and Busch, D. H., 1958.** The Complexes of Pyridinaldazine with Iron(Ii) and Nickel(Ii). *Journal of the American Chemical Society*, 80(6), 1286-1289. DOI: 10.1021/ja01539a004.
- Sundaravel, K., Suresh, E. and Palaniandavar, M., 2009.** Synthesis, Structures, Spectral and Electrochemical Properties of Copper(Ii) Complexes of Sterically Hindered Schiff Base Ligands. *Inorganica Chimica Acta*, 362(1), 199-207. DOI: 10.1016/j.ica.2008.03.083.

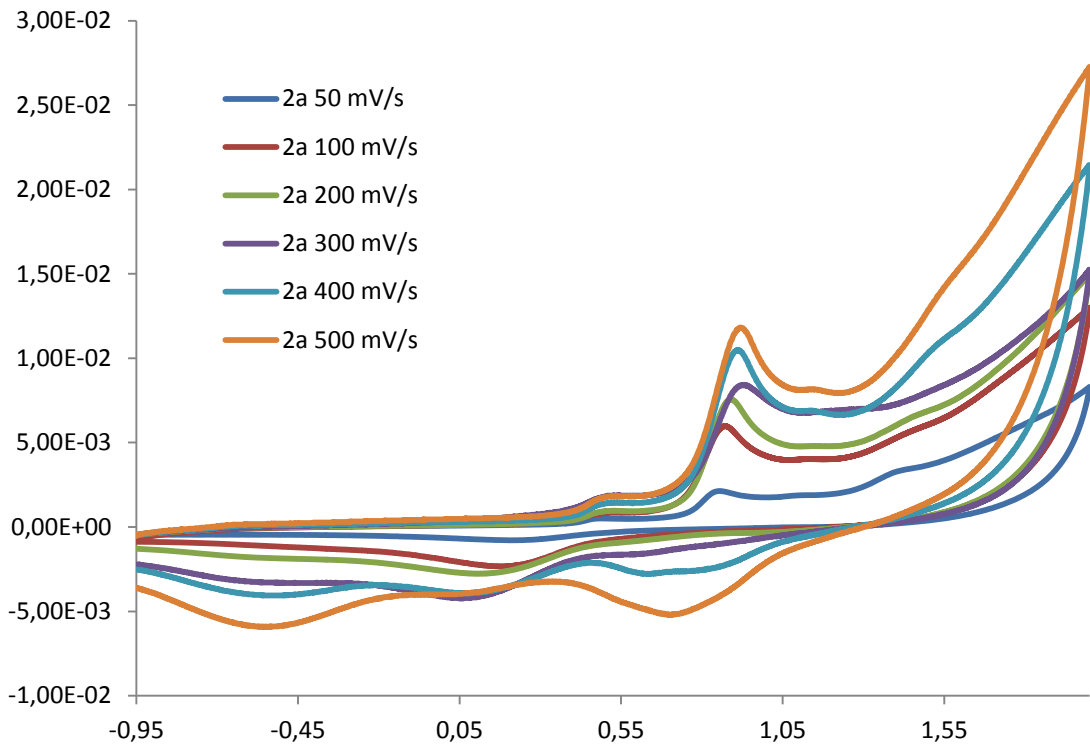
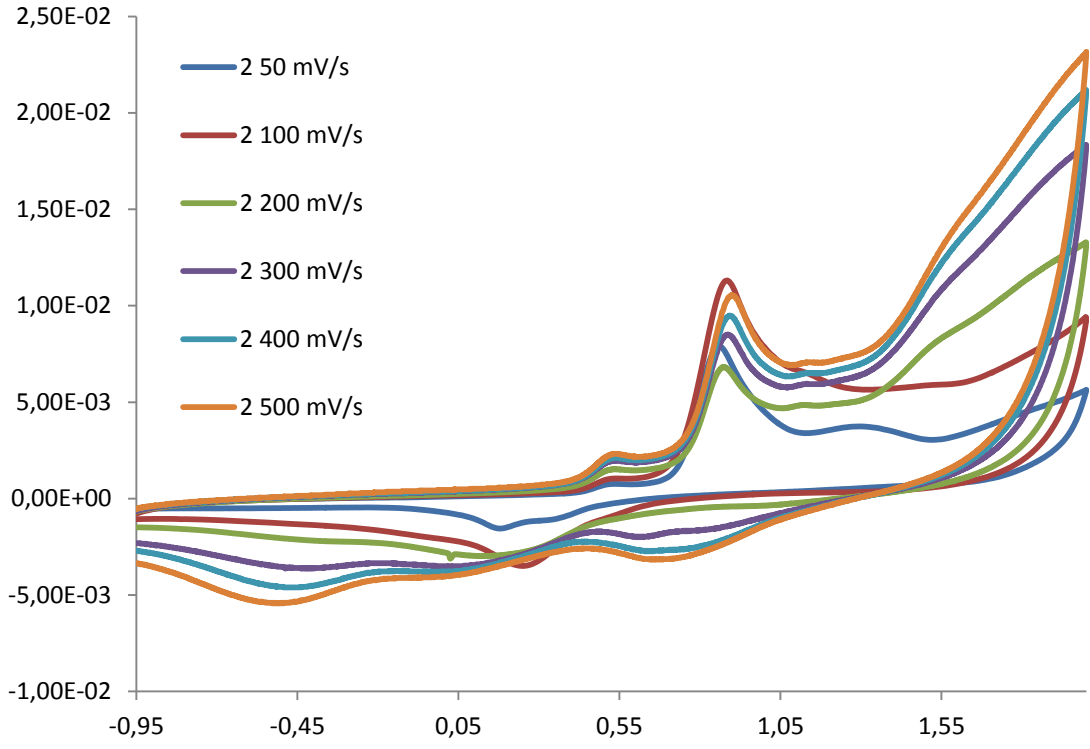
- Sundriyal, S., Sharma, R. K. and Jain, R., 2006.** Current Advances in Antifungal Targets and Drug Development. *Current Medicinal Chemistry*, 13(11), 1321-1335. DOI: 10.2174/092986706776873023.
- Tamboura, F. B., Diouf, O., Barry, A. H., Gaye, M. and Sall, A. S., 2012.** Dinuclear Lanthanide(III) Complexes with Large-Bite Schiff Bases Derived from 2,6-Diformyl-4-Chlorophenol and Hydrazides: Synthesis, Structural Characterization and Spectroscopic Studies. *Polyhedron*, 43(1), 97-103. DOI: 10.1016/j.poly.2012.06.025.
- Tas, E., Kilic, A., Konak, N. and Yilmaz, I., 2008.** The Sterically Hindered Salicylaldehyde Ligands with Their Copper(II) Metal Complexes: Synthesis, Spectroscopy, Electrochemical and Thin-Layer Spectroelectrochemical Features. *Polyhedron*, 27(3), 1024-1032. DOI: 10.1016/j.poly.2007.11.038.
- Thomas, T. T., 2008.** Hugo (Ugo) Schiff, Schiff Bases, and a Century of B-Lactam Synthesis. *Angewandte Chemie International Edition*, 47(6), 1016-1020. DOI: 10.1002/anie.200702965.
- Treutler, O. and Ahlrichs, R., 1995.** Efficient Molecular Numerical-Integration Schemes. *Journal of Chemical Physics*, 102(1), 346-354.
- URL-1.** http://www.maden.org.tr/resimler/ekler/1301141feffabac_ek.pdf (18.11.2014).
- URL-2.** http://www.uzaktanegitimplatformu.com/UEP/uep_yilisans/ey2/ey2_download/Practice%20Guide_Section%202_TGA.pdf (19.11.2014).
- Venkatachalam, T. K., Pierens, G. K., Campitelli, M. R. and Reutens, D. C., 2010.** Structural Investigation on Phenyl- and Pyridin-2-Ylamino(Methylene)Naphthalen-2(3h)-One. Substituent Effects on the Nmr Chemical Shifts. *Magnetic Resonance in Chemistry*, 48(8), 585-592. DOI: 10.1002/mrc.2626.
- Viñuelas-Zahinos, E., Luna-Giles, F., Torres-García, P. and Bernalte-García, A., 2009.** Synthesis, Characterization and Crystal Structure of a Novel Thiazoline/Thiazolidine Azine Ligand and Its Nickel, Copper and Zinc Complexes. *Polyhedron*, 28(18), 4056-4064. DOI: 10.1016/j.poly.2009.09.032.
- Wang, P., Klein, C., Humphry-Baker, R., Zakeeruddin, S. M. and Gratzel, M., 2005.** A High Molar Extinction Coefficient Sensitizer for Stable Dye-Sensitized Solar Cells. *Journal of the American Chemical Society*, 127(3), 808-809. DOI: 10.1021/Ja0436190.
- Wang, P. H., Keck, J. G., Lien, E. J. and Lai, M. M. C., 1990.** Design, Synthesis, Testing, and Quantitative Structure Activity Relationship Analysis of Substituted Salicylaldehyde Schiff-Bases of 1-Amino-3-Hydroxyguanidine Tosylate as New Antiviral Agents against Coronavirus. *Journal of Medicinal Chemistry*, 33(2), 608-614. DOI: 10.1021/Jm00164a023.

- Werner, H., 2012.** At Least 60 Years of Ferrocene: The Discovery and Rediscovery of the Sandwich Complexes. *Angewandte Chemie-International Edition*, 51(25), 6052-6058. DOI: 10.1002/anie.201201598.
- Wilkinson, G., Rosenblum, M., Whiting, M. C. and Woodward, R. B., 1952.** The Structure of Iron Bis-Cyclopentadienyl. *Journal of the American Chemical Society*, 74(8), 2125-2126. DOI: 10.1021/ja01128a527.
- Wolinski, K., Hinton, J. F. and Pulay, P., 1990.** Efficient Implementation of the Gauge-Independent Atomic Orbital Method for Nmr Chemical-Shift Calculations. *Journal of the American Chemical Society*, 112(23), 8251-8260.
- Wu, C.-Y., Chen, Y., Jing, S.-Y., Lee, C.-S., Dinda, J. and Hwang, W.-S., 2006.** Reactions of Diiron Nonacarbonyl with Pyrrolyl-, Pyridyl- and Thienyl-Substituted Azines: Nn Bond Cleavage, Cyclometallation and Cn Σ and Π -Bonding. *Polyhedron*, 25(15), 3053-3065. DOI: 10.1016/j.poly.2006.04.031.
- Yamin, B. M. and Ali, N. M., 2003.** [4](1)(2,3-Diazabuta-1,3-Diene)Ferrocenophane. *Acta Crystallographica Section E*, 59(3), m95-m96. DOI: 10.1107/S1600536803002691.
- Youngme, S., Chotkhun, T., Leelasubcharoen, S., Chaichit, N., van Albada, G. A., Viciano-Chumillas, M. and Reedijk, J., 2007.** An Unique Trinuclear Triply Bridged Cu(I) Compound Containing Double Acetato and Single Azido Bridges: Synthesis, X-Ray Structure and Magnetism of $[\text{Cu}_3(\text{Dpyam})_2(\text{M}1,1\text{-N}_3)_2(\text{M-CH}_3\text{COO-K-O}1)_2(\text{M-CH}_3\text{COO-K-O}1, \text{O}_2)_2] \cdot 2(\text{H}_2\text{O})$ (Dpyam=Di-2-Pyridylamine). *Inorganic Chemistry Communications*, 10(1), 109-113. DOI: 10.1016/j.inoche.2006.09.015.
- Zhao, Y. and Truhlar, D. G., 2008.** The M06 Suite of Density Functionals for Main Group Thermochemistry, Thermochemical Kinetics, Noncovalent Interactions, Excited States, and Transition Elements: Two New Functionals and Systematic Testing of Four M06-Class Functionals and 12 Other Functionals. *Theoretical Chemistry Accounts*, 120(1-3), 215-241.

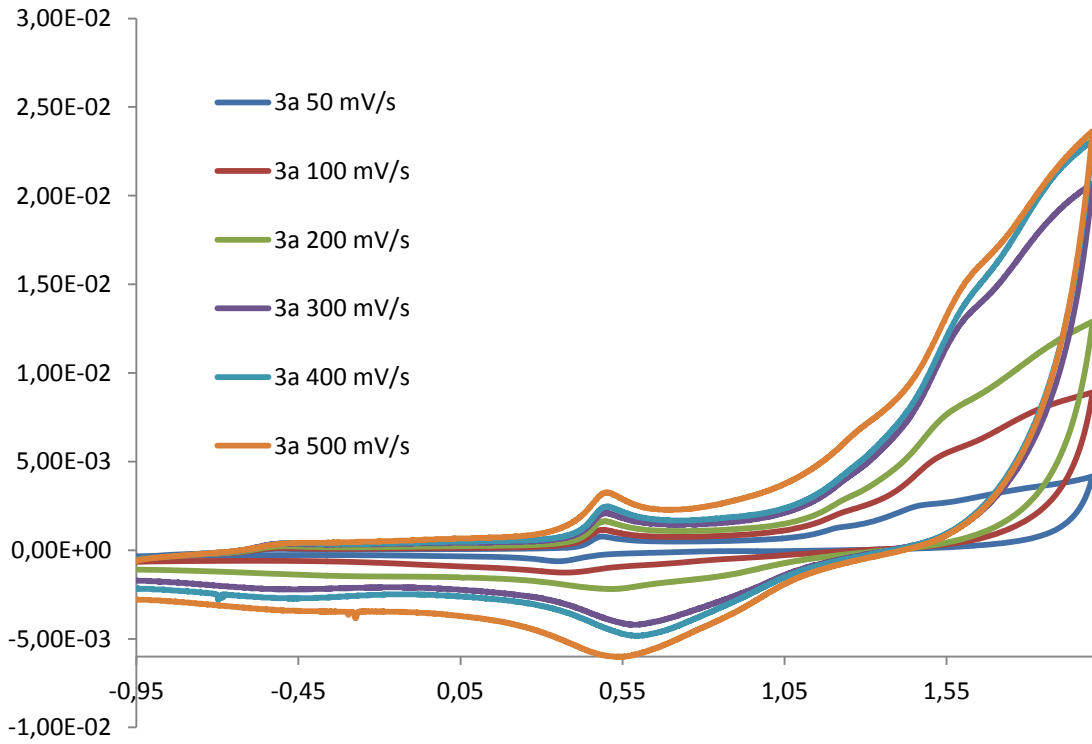
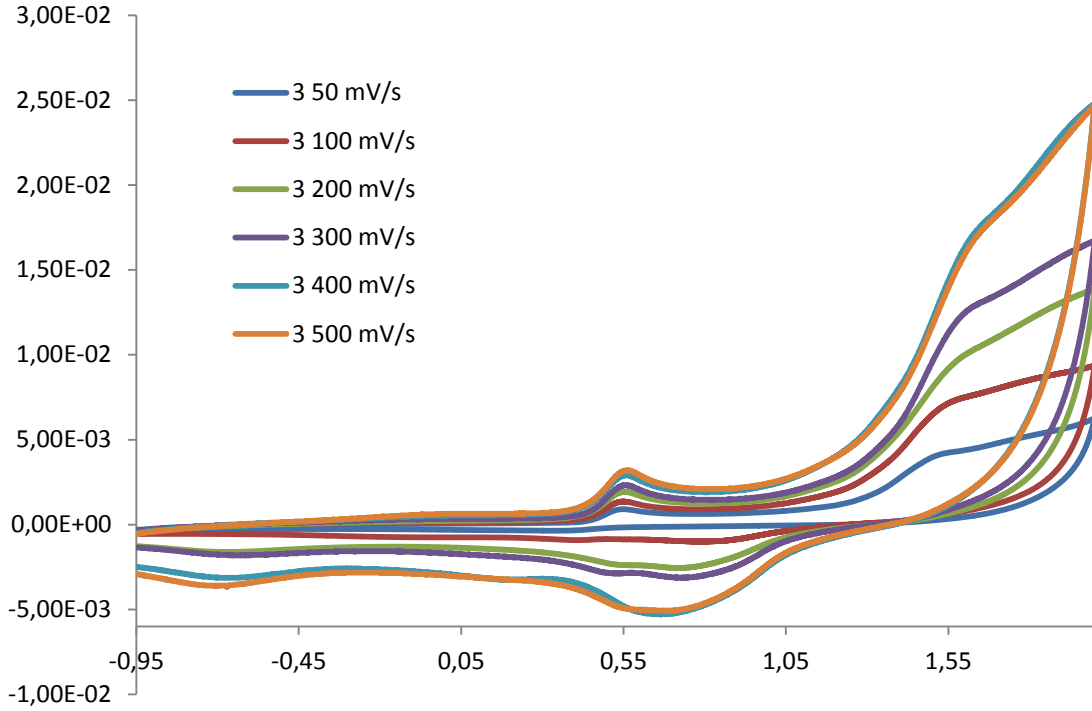
6. EKLER



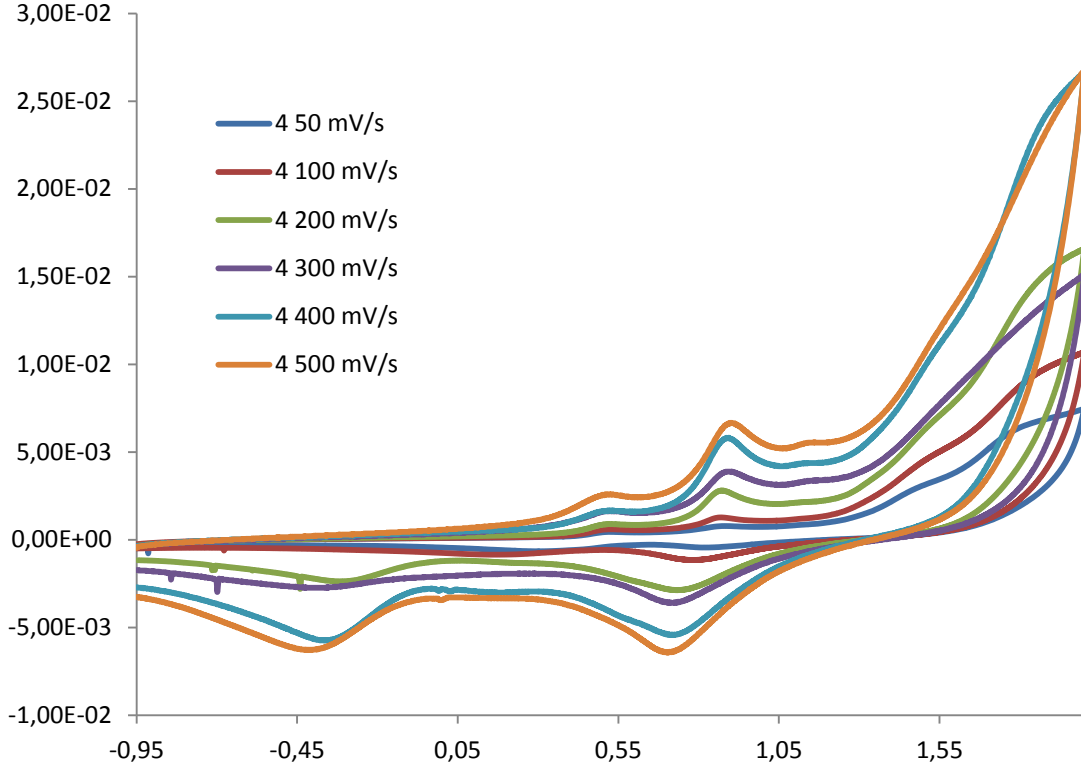
Ek Şekil 6.1. 1 ve 1a bileşiklerinin farklı tarama hızlarındaki voltamogramları.



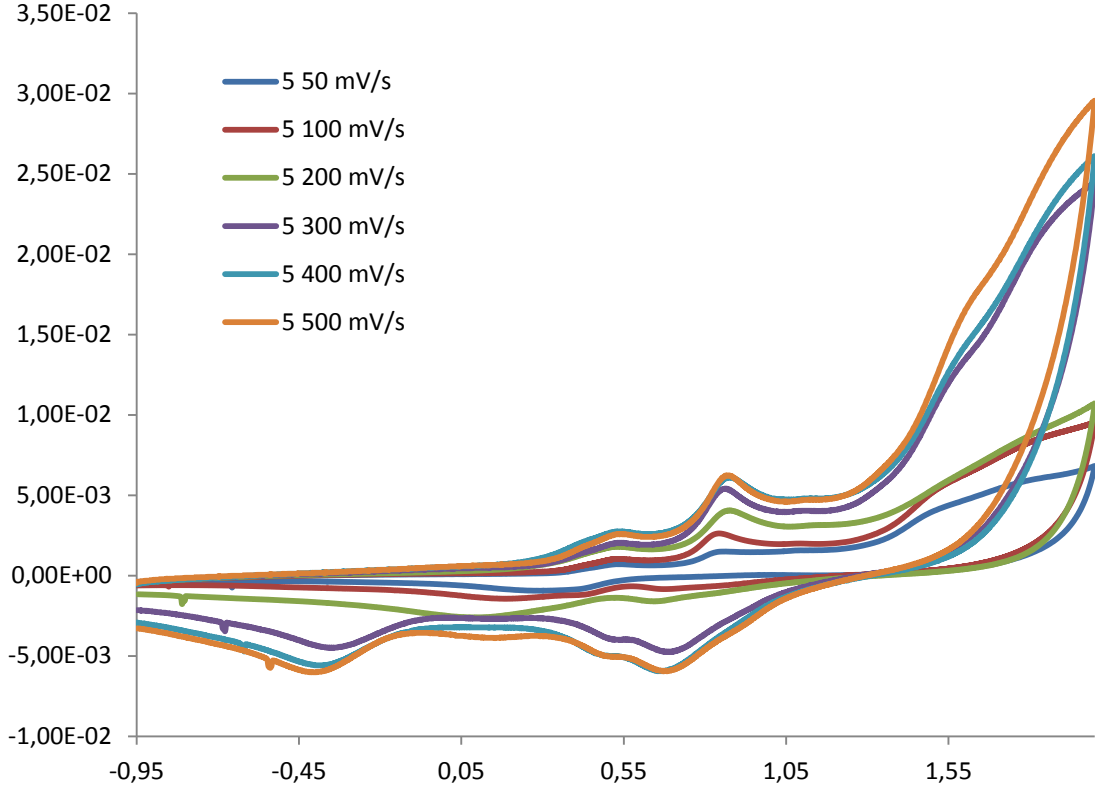
Ek Şekil 6.2. 2 ve 2a bileşiklerinin farklı tarama hızlarındaki voltamogramları.



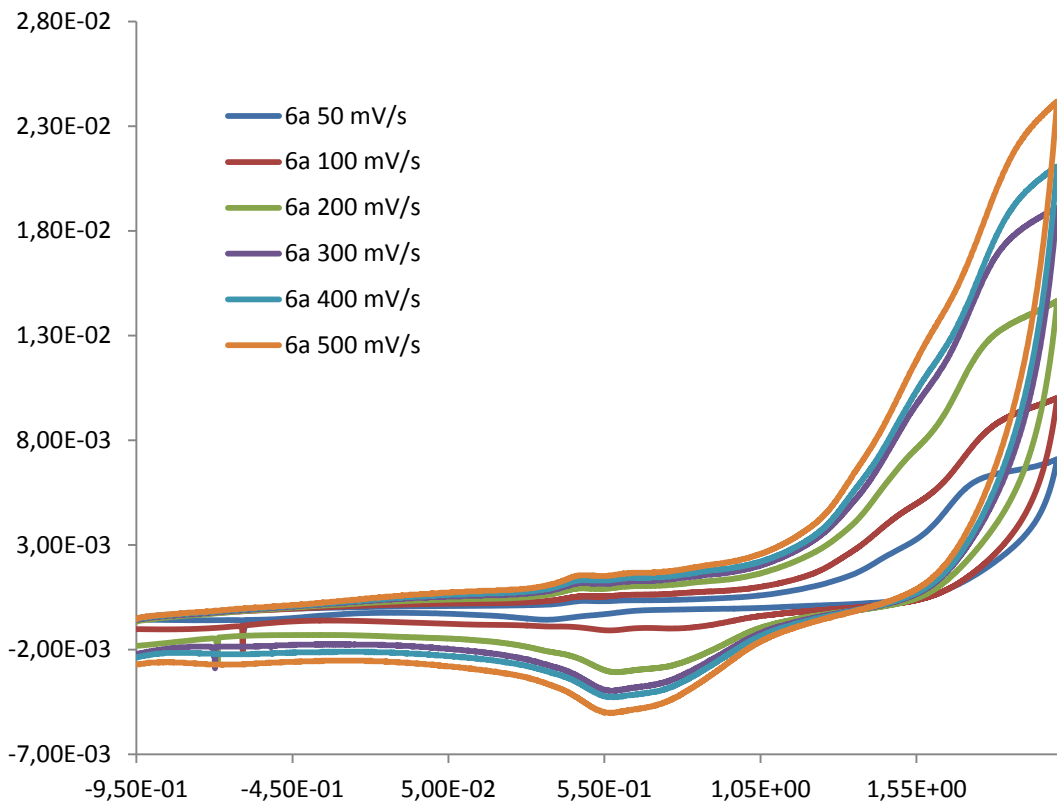
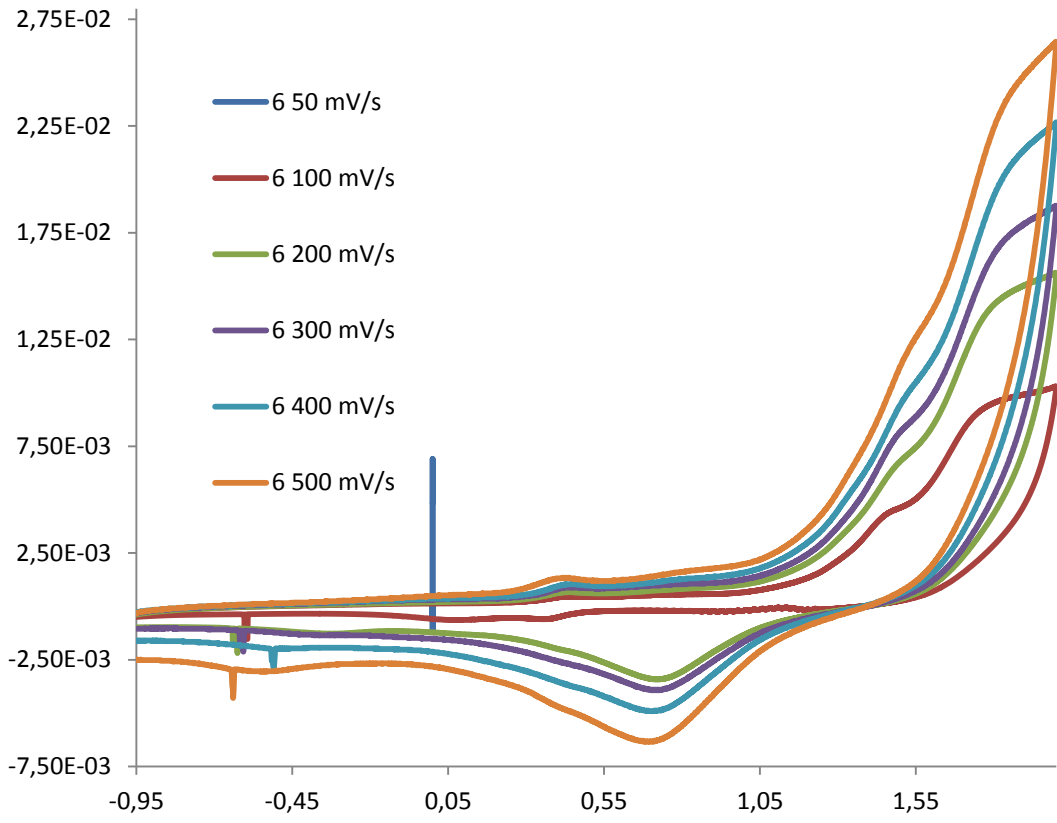
Ek Şekil 6.3. 3 ve 3a bileşiklerinin farklı tarama hızlarındaki voltamogramları.



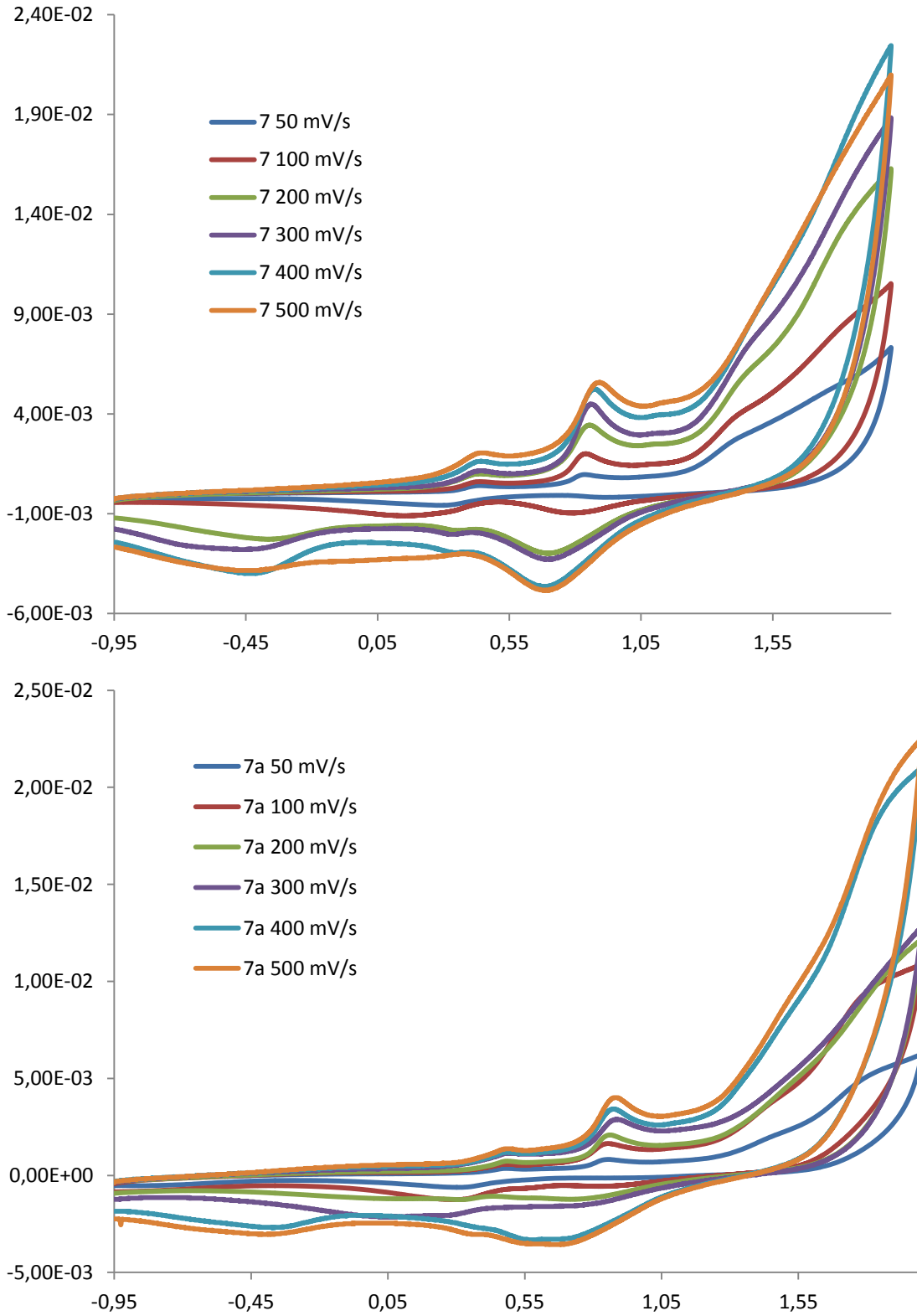
Ek Şekil 6.4. 4 bileşiğinin farklı tarama hızlarındaki voltamogramları.



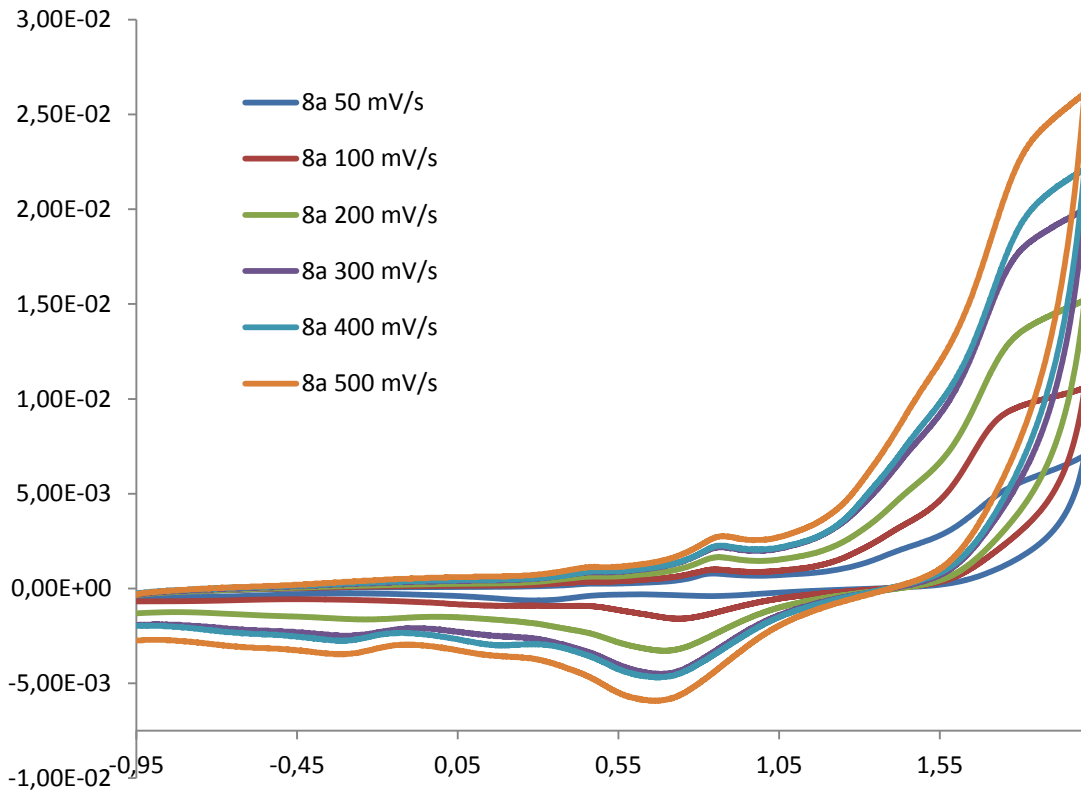
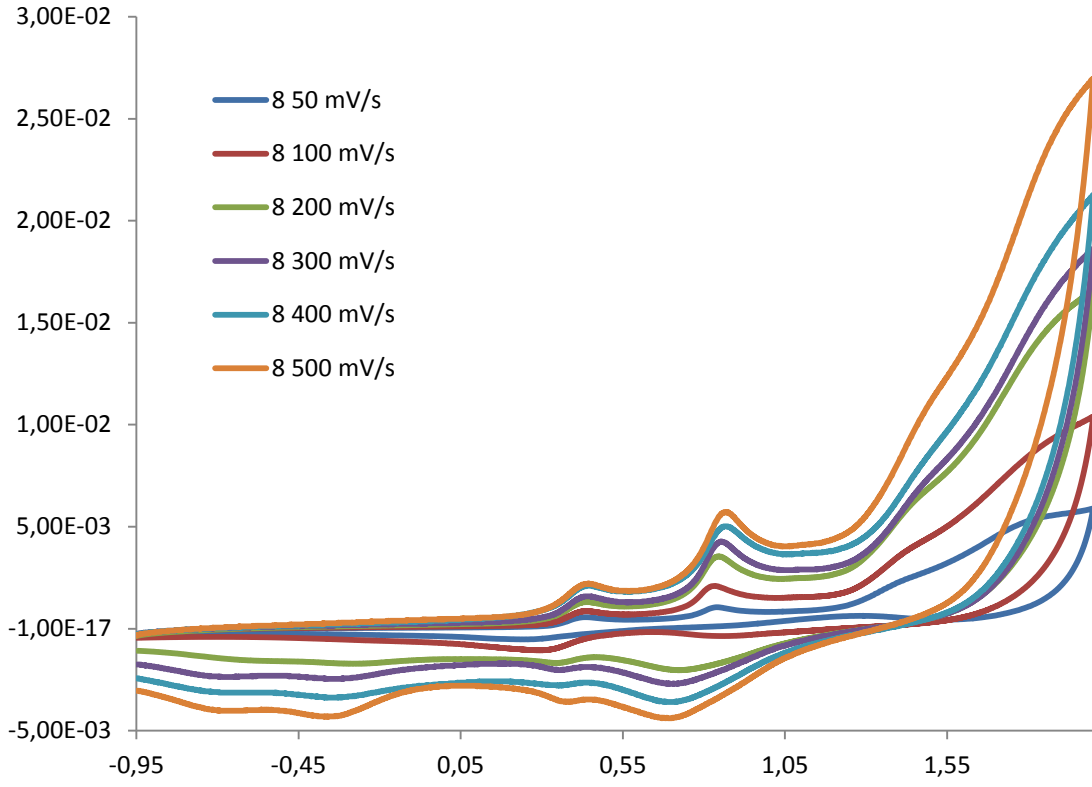
Ek Şekil 6.5. 5 bileşğinin farklı tarama hızlarındaki voltamogramları.



Ek Şekil 6.6. 6 ve 6a bileşiklerinin farklı tarama hızlarındaki voltamogramları.



Ek Şekil 6.7. 7 ve 7a bileşiklerinin farklı tarama hızlarındaki voltamogramları.



Ek Şekil 6.8. 8 ve 8a bileşiklerinin farklı tarama hızlarındaki voltamogramları.

ÖZGEÇMİŞ

1983 yılında İstanbul Sarıyer’de doğdu. İlköğrenimini Büyükdere Mehmet İpgin İlkokulu ve Ortaköy Kılıç Ali Paşa İlköğretim Okulu’nda, lise öğrenimini Sarıyer Vehbi Koç Vakfı Lisesi’nde tamamladı. 2002 yılında girdiği Karadeniz Teknik Üniversitesi Rize Fen Edebiyat Fakültesi Kimya Bölümü’nü 2006 yılında tamamladı ve aynı yıl yüksek lisans eğitimine başladı. 2007 yılında Rize Üniversitesi, Fen Edebiyat Fakültesi Kimya Bölümü’ne araştırma görevlisi olarak atandı ve hala Recep Tayyip Erdoğan Üniversitesi Kimya Bölümünde görevine devam etmektedir. Evli ve bir çocuk babasıdır.

Bu tez kapsamındaki çalışmaların bir kısmı Journal of Organometallic Chemistry dergisinde yayınlanmış ve bir kısmı IV. Ulusal Anorganik Kimya Kongresi’nde poster olarak sunulmuştur.

- 1- Kaan Karaoğlu, Kerim Serbest, Mustafa Emirik, Ertan Şahin, An Unsymmetrical Ferrocene Based Azine and Its Cu(II) Complex: Spectroscopy, Crystal Structure, Electrochemistry and DFT Calculations, Journal of Organometallic Chemistry, 775, 80-87 (2015).
- 2- Kaan KARAOĞLU, Kerim SERBEST, Ferrosen Birimi İçeren Salisilazin Bileşikleri, Bakır Komplekslerinin Sentezi ve Karakterizasyonu, IV. Ulusal Anorganik Kimya Kongresi, P220, Tokat, 2013.