

**BAZI YENİ İMİNOOKSİM-PALLADYUM(II) ve
PLATİN(II) KOMPLEKSLERİNİN YAPISAL ve
SPEKTROSKOPİK ÖZELLİKLERİNİN DENEYSEL ve
KURAMSAL İNCELENMESİ**

Yunus KAYA



T.C.
ULUDAĞ ÜNİVERSİTESİ
FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ

**BAZI YENİ İMİNOOKSİM-PALLADYUM(II) ve PLATİN(II)
KOMPLEKSLERİNİN YAPISAL ve SPEKTROSKOPİK
ÖZELLİKLERİNİN DENEYSEL ve KURAMSAL İNCELENMESİ**

Yunus KAYA

**Prof. Dr. Veysel T. YILMAZ
(Danışman)**

DOKTORA TEZİ
KİMYA ANABİLİM DALI

BURSA – 2014
Her Hakkı Saklıdır

TEZ ONAYI

Yunus KAYA tarafından hazırlanan “Bazı Yeni İminooksim-Palladyum(II) ve Platin(II) Komplekslerinin Yapısal ve Spektroskopik Özelliklerinin Deneysel ve Kuramsal İncelenmesi” adlı tez çalışması aşağıdaki jüri tarafından oy birliği/oy çokluğu ile Uludağ Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü Kimya Anabilim Dalı’nda **DOKTORA TEZİ** olarak kabul edilmiştir.

(Danışman : Prof. Dr. Veysel T. YILMAZ)

- | | |
|--|------|
| Başkan : Prof. Dr. Necati BEŞİRLİ
Uludağ Ü. Fen-Edebiyat Fakültesi,
Kimya Anabilim Dalı | İmza |
| Üye : Prof. Dr. Veysel T. YILMAZ
Uludağ Ü. Fen-Edebiyat Fakültesi,
Kimya Anabilim Dalı | İmza |
| Üye : Doç. Dr. Taner ARSLAN
Osmangazi Ü. Fen-Edebiyat Fakültesi,
Kimya Anabilim Dalı | İmza |
| Üye : Doç. Dr. Ali KARA
Uludağ Ü. Fen-Edebiyat Fakültesi,
Kimya Anabilim Dalı | İmza |
| Üye : Doç. Dr. Özgür ALVER
Anadolu Ü. Fen Fakültesi,
Fizik Anabilim Dalı | İmza |

Yukarıdaki sonucu onaylarım

Prof. Dr. Ali Osman DEMİR
Enstitü Müdürü
28/05/2014

U.Ü. Fen Bilimleri Enstitüsü, tez yazım kurallarına uygun olarak hazırladığım bu tez çalışmada;

- tez içindeki bütün bilgi ve belgeleri akademik kurallar çerçevesinde elde ettiğimi,
- görsel, işitsel ve yazılı tüm bilgi ve sonuçları bilimsel ahlak kurallarına uygun olarak sunduğumu,
- başkalarının eserlerinden yararlanılması durumunda ilgili eserlere bilimsel normlara uygun olarak atıfta bulunduğumu,
- atıfta bulunduğum eserlerin tümünü kaynak olarak gösterdiğimi,
- kullanılan verilerde herhangi bir tahrifat yapmadığımı,
- ve bu tezin herhangi bir bölümünü bu üniversite veya başka bir üniversitede başka bir tez çalışması olarak sunmadığımı

beyan ederim.

28/05/2014

İmza

ÖZET

Doktora Tezi

BAZI YENİ İMİNOOKSİM-PALLADYUM(II) ve PLATİN(II) KOMPLEKSLERİNİN YAPISAL ve SPEKTROSKOPİK ÖZELLİKLERİNİN DENEYSEL ve KURAMSAL İNCELENMESİ

Yunus KAYA

Uludağ Üniversitesi
Fen Bilimleri Enstitüsü
Kimya Anabilim Dalı

Danışman: Prof. Dr. Veysel T. YILMAZ

Bu çalışmada dört yeni iminooksim ligandı, fenil-(1-fenil-etilimino)etanal oksim (ffeioH), (2-hidroksi-etilimino)-2-fenil-etanal oksim (heifeoH), 2-(hidroksiimino)-1-feniletilden]asetohidrazon (hifeahH₂), (2-hidroksi-etilimino)-naftalin-2-il-etanal oksim (heineoH) ve bu dört ligandın palladyum(II) ve platin(II) iyonları ile oluşturduğu sekiz yeni kompleksi sentezlendi. Ligantların ve komplekslerin yapıları elementel analiz, IR, NMR ve UV-Gör bölge spektroskopi teknikleri ve X-ışını tek kristal kırınım yöntemi ile aydınlatıldı. Ayrıca ligant ve komplekslerin floresans özellikleri araştırıldı.

X-ışını kırınımı çalışmaları, ffeioH ligandının palladyum(II) ve platin(II) tuzları ile EtOH/su ortamında tepkimesi esnasında ligandın hidrolize uğradığını ve hidroliz ürünlerinin yapıya katıldığını gösterdi. HeifeoH ve heineoH ligantlarının palladyum(II) ve platin(II) iyonları ile beklenildiği gibi 1:2 metal:ligant oranında kare düzlem geometride kompleksler oluşturduğu ve ligantların oksim protonlarını kaybettiği belirlendi. Ayrıca, heifeoH ligandının palladyum(II) kompleksinin iki polimorf kristalleri farklı iki renkte ve şekilde olduğu gözlemlendi. Polimorf kristallerin, X-ışını kristal analizi ile C₁ ve C₁ nokta gruplarında olduğu belirlendi. Palladyum(II) kompleksinde polimorfizme hidroksietil grubunun farklı konformer yapılarının neden olduğu gözlemlendi. X-ışını tek kristal analiz sonuçları ile hifeahH₂ ligandının palladyum(II) ve platin(II) komplekslerinde, ligandın 1:2 metal:ligant oranında kompleksler oluşturduğu, ligandın birinin oksim diğerinin hidrazin protonunu kaybederek imin ve hidrazin azotlarından metal iyonlarına katılması ile beşli ve altılı iki şelat oluşturduğu belirlendi.

Yapısı aydınlatılan ligant ve komplekslerin kuramsal spektroskopik özellikleri (IR, NMR, UV-Görünür bölge ve floresans) incelendi. Tüm hesaplamalar Yoğunluk Fonksiyon Kuramı' na göre yapıldı. Optimizasyon, frekans ve NMR hesaplamalarında, ligantlar için 6-311++G(d,p) ve LANL2DZ taban kümeleri kullanılırken, kompleksler için LANL2DZ taban kümesi seçildi. UV-Gör bölge ve floresans spektrumları ZB-YFK/LANL2DZ yöntem ve taban kümesinde incelendi. Ligantların kuramsal izomer

çalışmaları 6-311++G(d,p) taban kümesinde yapıldı. Tek kristali elde edilemeyen heifeoH ligandı için konformer çalışmaları 6-31G(d) taban kümesinde yapılarak 1296 molekül arasından en olası geometri belirlendi. Ayrıca hifeahH₂ ligandının palladyum(II) ve platin(II) komplekslerinin beş farklı bağlanma izomer çalışması yapıldı.

FfeioH ligandının nötral ve asidik ortamdaki hidroliz mekanizması B3LYP/6-311G(d,p) yöntem ve taban kümesinde çalışıldı. Asidik ortamda yaklaşık 63 kJ/mol daha düşük aktivasyon enerjisi hesaplanan ffeioH molekülünün hidroliz tepkimesine göre sulu ortamda hidrolize uğrayabileceği belirlendi. Ligant ve komplekslerin normal koordinat analizi çalışmaları ile şiddeti 5' in üzerinde olan tüm titreşim modları işaretlendi. Moleküllerin deneysel UV-Gör bölge spektrumlarından ve kuramsal singlet-singlet enerji hesaplamalarından elektronik geçişlerin ligantlarda $\pi-\pi^*$, komplekslerde ise $\pi-\pi^*$, metalden-liganda (MLCT) ve liganttan-metale (LMCT) yük aktarım geçişlerinden kaynaklandığı belirlendi. Kompleksler oda sıcaklığında herhangi floresans özellik göstermezken, ffeioH ve heineoH ligantları zayıf floresans özellik göstermektedir. Kuramsal singlet-triplet enerji hesaplamaları ile de ligantlardaki floresans özelliklerin $\pi-\pi^*$ geçişlerinden kaynaklandığı belirlendi. Elektronik geçişlere katılan HOMO-LUMO orbitalleri görüntüldü.

Anahtar Kelimeler: İminooksim, Palladyum(II), Platin(II), Yoğunluk Fonksiyon Kuramı, IR, NMR, UV-Gör bölge, Floresans.

2014, xix + 268 sayfa.

ABSTRACT

PhD Thesis

EXPERIMENTAL and THEORETICAL STUDIES on STRUCTURES and SPECTROSCOPIC PROPERTIES OF SOME NEW IMINEOXIME-PALLADIUM(II) and PLATINUM(II) COMPLEXES

Yunus KAYA

Uludag University
Graduate School of Natural and Applied Sciences
Department of Chemistry

Supervisor: Prof. Dr. Veysel T. YILMAZ

In this study, four new imineoxime ligands, phenyl-[(1-phenylethyl)imino]-ethanal oxime (ppeioH), [(2-hydroxyethyl)imino]-2-phenyl-ethanal oxime (heieoH), (2-hydroxyethyl)imino-1-phenylethyldene]acetohydrazide (hipeahH₂) and (2-hydroxyethyl)-naphtalene-2-yl-ethanal oxime (heineoH), and their palladium(II) and platinum(II) complexes were synthesized. The ligands and their complexes were characterized by elemental analysis, IR, NMR and UV-Vis spectroscopy techniques, and X-ray single crystal diffraction method. Additionally, fluorescence properties of the ligands and complexes were investigated.

X-ray diffraction results demonstrated that the ppeioH ligand hydrolysed during its reaction with the palladium(II) and platinum(II) salts in the EtOH/water solution and the hydrolysed products participated in the structure of the complexes. It was found that the palladium(II) and platinum(II) complexes have a 1:2 metal:ligand ratio and square planar geometry. The ligands lost the oxime protons. Besides, cocrystallization of two polymorphs of the palladium(II) complex of the heieoH ligand was observed by the different colors and shapes of the crystals. They were identified by X-ray measurements with C_1 and C_i point groups. The polymorphism in the palladium(II) complex seems to be due to the orientation of the hydroxyethyl groups. X-ray diffraction results indicated that the palladium(II) and platinum(II) complexes of hipeahH₂ have a 1:2 metal:ligand ratio, the hydrazine and oxime protons of different ligands are lost and this result in the coordination of the ligands with five- and six-membered chelates.

The theoretical spectroscopic properties (IR, NMR, UV-Vis, fluorescence) of the ligands and complexes were investigated. All the calculations were carried out by Density Functional Theory (DFT). The LANL2DZ basis set was used for calculations of complexes, while the 6-311++G(d,p) and LANL2DZ basis sets for ligands. UV-Vis and fluorescence spectra were studied by the TD-DFT/LANL2DZ method. The 6-311++G(d,p) basis set was applied for the isomer studies of ligands. Conformer studies of heieoH ligand, which can not be obtained as a single crystal, were carried out with the 6-31G(d) basis set, and the geometry of the molecule was determined from those of

calculated 1296 molecules. Besides, the studies on the palladium(II) and platinum(II) complexes of hipeahH₂ ligand verified that there were five different isomers.

Hydrolysis mechanisms of ppeioH ligand in neutral and acidic solutions were studied using the B3LYP/6-311G(d,p) method. PpeioH molecule had around 63 kJ/mol lower activation energy in the acidic solution than that in the aqueous solution. Vibration modes of ligands and complexes with higher intensity than 5 were taken into consideration in normal coordinate analysis studies. From experimental UV-Vis spectra and theoretical singlet-singlet energy calculations, electronic transitions were assigned to $\pi-\pi^*$ transitions for ligands and $\pi-\pi^*$ transition, metal to ligand (MLCT) and ligand to metal (LMCT) charge transfer for complexes. While complexes presented no fluorescence at room temperature, ppeioH and heineoH ligands were weakly fluorescent. Theoretical singlet-triplet energy calculations demonstrated that fluorescence properties of ligands were related to $\pi-\pi^*$ transitions. Participation of HOMO-LUMO orbitals to electronic transitions was displayed.

Key Words: Imineoxime, Palladium(II), Platinum(II), Density Functional Theory, IR, NMR, UV-Vis, Fluorescence.

2014, xix + 268 pages.

TEŞEKKÜR

Tez çalıőmam sűresince bilgi ve tecrűbesiyle beni yűnlendiren ve çalıőmam boyunca maddi manevi desteęini hiçbir zaman esirgemeyen danıőman hocam sayın Prof. Dr. Veysel Turan YILMAZ' a sonsuz teőekkűrlerimi sunarım. Tez çalıőmam sűresince daima yanımda olan ve Uludaę Ŭniversitesi Fen Edebiyat Fakűltesi Kimya Bűlűmű olanaklarını sunan deęerli hocam Prof. Dr. Necati Beőirli' ye, çalıőmama birçok alanda katkı saęlayan deęerli hocam, aęabeyim Doç. Dr. Taner ARSLAN' a teőekkűrű bir borç bilirim. Çalıőmalarımın sentez aőamasında emeklerini esirgemeyen Ceyda İÇSEL' e, Doktora sűresince maddi destek saęlayan TŬBİTAK-BİDEB' e ve Uludaę Ŭniversitesi Bilimsel Araőtırma Projeleri Birimi' ne teőekkűr ederim. Yoęun tez çalıőması sűresince tűm sıkıntılarımda yanımda olan, benden manevi desteęini ve anlayıőını esirgemeyen sevgili eőim Yrd. Doç. Dr. Aslı A. KAYA' ya, bugűnlere gelmemde bűyűk emekleri olan ve maddi manevi desteklerini hiçbir zaman esirgemeyen aileme sonsuz teőekkűrlerimi sunarım.

Yunus KAYA

İÇİNDEKİLER

	Sayfa
ÖZET	i
ABSTRACT	iii
TEŞEKKÜR	v
İÇİNDEKİLER	vi
SİMGELER ve KISALTMALAR DİZİNİ	ix
ŞEKİLLER DİZİNİ	xi
ÇİZELGELER DİZİNİ	xvi
1. GİRİŞ	1
2. GENEL BİLGİLER	3
2.1. Oksimlerin Tarihçesi	3
2.1.1. İminooksimler	3
2.1.2. İminooksimlerin Genel Özellikleri	4
2.1.3. Ligant Olarak İminooksimler	5
2.1.4. Oksim ve İminooksim-Palladyum(II) ve Platin(II) Kompleksleri	7
2.2. Kuramsal Hesaplama Yöntemleri	11
2.2.1. Yoğunluk Fonksiyon Kuramı (YFK)	14
2.2.2. B3LYP Karma Yoğunluk Fonksiyonu	16
2.2.3. Temel Setler (Kümeler)	17
2.2.3.1. Minimal Taban Kümeler (STO-nG)	19
2.2.3.2. Bölünmüş Valans Taban Kümeler	19
2.2.3.3. Polarizasyon Fonksiyonları	20
2.2.3.4. Difüzyon Fonksiyonları	20
2.2.3.5. Üçüncü Sıra Atomlardan Sonraki Atomlar için Taban Kümeler	20
2.2.3.6. Açık ve Kapalı Kabuk Seçimi	20
2.2.4. Oksim ve İminooksim Komplekslerinin Kuramsal Çalışmaları	21
3. DENEYSEL VE KURAMSAL ÇALIŞMALAR	27
3.1. Deneysel Çalışmalar	27
3.1.1. Materyal	27
3.1.2. Yöntem	27
3.1.3. Ligantların Sentezi	28
3.1.4. Komplekslerin Sentezi	30
3.1.4.1. FfeioH Ligandının Palladyum(II) ve Platin(II) Komplekslerinin Sentezi ..	30
3.1.4.2. HeifeoH Ligandının Palladyum(II) ve Platin(II) Komplekslerinin Sentezi	32
3.1.4.3. Hifeah ₂ Ligandının Palladyum(II) ve Platin(II) Komplekslerinin Sentezi	33
3.1.4.4. HeineoH Ligandının Palladyum(II) ve Platin(II) Komplekslerinin Sentezi	35
3.1.5. X-ray Kristalografisi	36
3.2. Kuramsal Çalışmalar	41
3.2.1. Kullanılan Programlar	41
3.2.1.1. Gaussian 03W	41

3.2.1.2. Gauss View 3.0	41
3.2.1.3. Gauss Sum	42
3.2.1.4. Chemissian	42
3.2.1.5. VEDA 4	42
3.2.2. Hesaplamalarda Kullanılan Yöntem ve Taban Kümeler.....	43
4. BULGULAR ve TARTIŞMA	48
4.1. FfeioH Ligandı, Palladyum(II) ve Platin(II) Kompleksleri	48
4.1.1. Sentez	48
4.1.2. Tek Kristal X-ışını ve Optimize Molekül Yapılar	48
4.1.2.1. FfeioH Ligandının Molekül Yapısı	48
4.1.2.2. FfeioH Ligandının İzomer Çalışması	53
4.1.2.3. [Pd(ffeio)(inaf)]·DMSO ve [Pt(inaf)Cl(dmsO)] Komplekslerinin Molekül Yapıları.....	55
4.1.2.4. FfeioH Ligandının Hidroliz Mekanizması.....	64
4.1.3. Spektroskopik Özellikler	73
4.1.3.1. IR Spektroskopisi	73
4.1.3.2. NMR Spektroskopisi	91
4.1.3.3. UV-Gör Bölge Spektroskopisi.....	100
4.1.3.4. Floresans Spektroskopisi	110
4.2. HeifeoH Ligandı, Palladyum(II) ve Platin(II) Kompleksleri	113
4.2.1. Sentez	113
4.2.2. Tek kristal X-ışını ve Optimize Molekül Yapılar	114
4.2.2.1. HeifeoH Ligandının İzomer Çalışması.....	114
4.2.2.2. HeifeoH Ligandının Optimize Molekül Yapısı	116
4.2.2.3. [Pd(heifeo) ₂] ve [Pt(heifeo) ₂] Komplekslerinin Molekül Yapıları	119
4.2.3. Spektroskopik Özellikler	131
4.2.3.1. IR Spektroskopisi	131
4.2.3.2. NMR Spektroskopisi	140
4.2.3.3. UV-Gör Bölge Spektroskopisi	146
4.3. HifeahH ₂ Ligandı, Palladyum(II) ve Platin(II) Kompleksleri	156
4.3.1. Sentez	156
4.3.2. Tek Kristal X-ışını ve Optimize Molekül Yapılar	157
4.3.2.1. HifeahH ₂ Ligandının Molekül Yapısı	157
4.3.2.2. HifeahH ₂ Ligandının İzomer Çalışması	161
4.3.2.3. HifeahH ₂ Ligandının Tautomer Çalışması	163
4.3.2.4. [Pd(hifeahH) ₂] Kompleksinin Molekül Yapısı	164
4.3.2.5. [Pt(hifeahH) ₂] Kompleksinin Optimize Molekül Yapısı	171
4.3.2.6. [Pd(hifeahH) ₂] ve [Pt(hifeahH) ₂] Komplekslerinin Bağlanma İzomer Çalışması.....	173
4.3.3. Spektroskopik Özellikler	176
4.3.3.1. IR Spektroskopisi	176
4.3.3.2. NMR Spektroskopisi	184

4.3.3.3. UV-Gör Bölge Spektroskopisi	191
4.4. HeineoH Ligandı, Palladyum(II) ve Platin(II) Kompleksleri	202
4.4.1. Sentez	202
4.4.2. Tek kristal X-ışını ve Optimize Molekül Yapılar	203
4.4.2.1. HeineoH Ligandının Molekül Yapısı	203
4.4.2.2. HeineoH Ligandının İzomer Çalışması	209
4.4.2.3. [Pt(heineo) ₂] Kompleksinin Molekül Yapısı	210
4.4.2.4. [Pd(heineo) ₂] Kompleksinin Optimize Molekül Yapısı	215
4.4.3. Spektroskopik Özellikler	217
4.4.3.1. IR Spektroskopisi	217
4.4.3.2. NMR Spektroskopisi	230
4.4.3.3. UV-Gör Bölge Spektroskopisi	239
4.4.3.4. Floresans Spektroskopisi	248
5. SONUÇLAR ve ÖNERİLER	250
KAYNAKLAR	255
ÖZGEÇMİŞ	266

SİMGELER ve KISALTMALAR DİZİNİ

Simge	Açıklama
A	Absorbans (Soğurma)
Å	Angstrom
λ	Dalga Boyu
cm^{-1}	Frekans
g	Gram
a.u	Hartree Birimi
ν	Gerilme Titreşimi
δ	Düzlem İçi Eğilme Titreşimi
γ	Düzlem Dışı Eğilme Titreşimi
τ	Burkulma Titreşimi
ρ	Salınma Titreşimi
y	Yayvan Band
ş	Şiddetli Band
oş	Orta Şiddetli Band
z	Zayıf Band
çz	Çok Zayıf Band
δ	Kimyasal Kayma
ϵ	Molar Sönüm Katsayısı
Pd	Palladyum
Pt	Platin
Cu	Bakır
Zn	Çinko
Co	Kobalt
Na	Sodyum
Cd	Kadmiyum
Ni	Nikel
°C	Santigrad Derece
% T	Yüzde Geçirgenlik
Kısaltmalar	Açıklama
inafH	İzonitrozoasetofenon (Okso-fenil-asetaldehit oksim)
fea	1-feniletilamin
ffeieoH	Fenil-(1-fenil-etilimino)-etanal oksim
heifeoH	(2-Hidroksi-etilimino)-fenil-2-etanal oksim
hifeah ₂	2-(hidroksiimino)-1-feniletiliden]asetohidrazon
heineoH	(2-Hidroksi-etilimino)-naftalin-2-il-etanal oksim
fen	Fenil
YFK	Yoğunluk Fonksiyon Kuramı
ZB-YFK	Zamana Bağımlı Yoğunluk Fonksiyon Kuramı
HF	Hartree Fock
PED	Potansiyel Enerji Dağılımı
STO	Slater Tipi Orbitaler
GTO	Gaussian Tipi Orbitaler
B3LYP	LYP Korelasyon Enerjili Üç Parametrelili Becke Karma Modeli
IEFPCM	Integral Equation Formalism Polarizable Continuum Model

TS	Geçiş Hali (Transition State)
IN	Ara Ürün (Intermediate)
UV-Gör	UV-Görünür
ESR	Elektron Spin Rezonans
EtOH	Etanol
MeOH	Metanol
DMF	Dimetilformamit
DMSO	Dimetilsülfoksit
E.N	Erime Noktası
IR	Kızılötesi
NMR	Nükleer Manyetik Rezonans
EPR	Elektron Paramanyetik Rezonans
nm	Milyarda Bir Metre
M	Molarite
M _K	Molekül Kütlesi
mL	Mililitre

ŞEKİLLER DİZİNİ

	Sayfa
Şekil 2.1. İminooksimlerin genel yapısı	4
Şekil 2.2. (a) iki, (b) üç, (c) dört ve (d) altı dişli iminooksim ve metal kompleksleri	6
Şekil 2.3. İzonitrozoasetilaseton imin ligandının n-alkil türlerinin palladyum(II) komplekslerinin yapıları	7
Şekil 2.4. <i>Trans</i> -bis[(fenilazo)asetaldoksimato]platin(II) ve palladyum(II) komplekslerinin molekül yapıları	8
Şekil 2.5. Bis[4-bütilfenil 2-piridil keton oksimato]palladyum(II) kompleksinin molekül yapısı	9
Şekil 2.6. (a) $[Pd_3(\mu_3-O)]ClO_4 \cdot CH_3OH$ kompleksinin sentez şeması (b) $[Pd_3(\mu_3-O)]ClO_4 \cdot CH_3OH$ kompleksinin molekül yapısı	10
Şekil 2.7. $[PdLCI] \cdot H_2O$ kompleksinin molekül yapısı (L = $C_9H_{10}N_3O$).....	10
Şekil 2.8. Gaussian ve Slater tipi orbital fonksiyonlarının görünümü	18
Şekil 2.9. Kapalı ve Açık kabuk modellerinde elektronların orbitallere yerleşmesi	21
Şekil 2.10. $[Ni(TRISOXH_3)Cl_2]$ kompleksinin (a) molekül yapısı, (b) optimize yapısı (Yeşil: klor, koyu mavi: azot, kırmızı: oksijen, gri: karbon, beyaz: hidrojen ve açık mavi: nikel atomlarını göstermektedir).....	22
Şekil 2.11. 2-Siyano-2-(hidroksiimino)asetik asit ligandının Na(I), Ni(II) ve Cu(II) iyonları ile oluşturduğu komplekslerin önerilen yapıları	23
Şekil 2.12. Glioksilik asit oksim' in Cu(II), Zn(II), Ni(II), Co(II) ve Cd(II) iyonları ile oluşturduğu komplekslerin genel yapısı.....	24
Şekil 2.13. 1,2-Naftoquinon-1-oksimrodyum(III) kompleksinin optimize molekül yapısı	25
Şekil 2.14. Tetra((1-hidroksiimino-metilnaftalin-2-yil-oksi)metil)eten ligandının Cu(II), Ni(II) ve Zn(II) iyonları ile oluşturduğu kompleksin önerilen yapıları	26
Şekil 3.1. İminooksim ligantlarının sentez şeması	29
Şekil 3.2. $[Pd(ffeio)(inaf)]$ ve $[PtCl(inaf)(DMSO)]$ komplekslerinin sentez şemaları.....	31
Şekil 3.3. $[Pd(heifeo)_2]$ ve $[Pt(heifeo)_2]$ komplekslerinin sentez şeması	32
Şekil 3.4. $[Pd(hifeahH)_2]$ ve $[Pt(hifeahH)_2]$ komplekslerinin sentez şeması	34
Şekil 3.5. $[Pd(heineo)_2]$ ve $[Pt(heineo)_2]$ komplekslerinin sentez şeması.....	35
Şekil 3.6. İminooksim ligantlarının (a) konformer (b) konfigürasyon izomerleri ..	44
Şekil 4.1. FfeioH ligandının molekül yapısı.....	49
Şekil 4.2. FfeioH molekülleri arasındaki hidrojen bağları	51
Şekil 4.3. FfeioH ligandının optimize molekül yapısı	52
Şekil 4.4. FfeioH ligandının X-ışını kırınımı molekül geometrisi ile 6-311++G(d,p) taban kümesinde optimize edilen geometrisinin karşılaştırılması.....	53
Şekil 4.5. FfeioH molekülünün olası izomer yapıları	54
Şekil 4.6. (a) $[Pd(ffeio)(inaf)] \cdot DMSO$ ve (b) $[Pt(inaf)Cl(dmsO)]$ komplekslerin molekül yapıları	57
Şekil 4.7. $[Pd(ffeio)(inaf)] \cdot DMSO$ molekülleri arasındaki hidrojen bağları	60
Şekil 4.8. $[Pt(inaf)Cl(dmsO)]$ molekülleri arasındaki hidrojen bağları.....	61

Şekil 4.9. [Pd(ffeio)(inaf)]·DMSO ve [Pt(inaf)Cl(dmsO)] komplekslerinin optimize molekül yapıları.....	62
Şekil 4.10. [[Pd(ffeio)(inaf)]·DMSO ve [Pt(inaf)Cl(dmsO)] komplekslerinin X-ışını kırınımı molekül geometrileri ile LANL2DZ taban kümesinde optimize edilen geometrilerinin karşılaştırılması.....	63
Şekil 4.11. FfeioH ligandının hidroliz denge reaksiyonu.....	65
Şekil 4.12. FfeioH molekülünün nötral ortamdaki hidroliz mekanizması	66
Şekil 4.13. FfeioH molekülünün asidik ortamdaki hidroliz mekanizması.....	67
Şekil 4.14. FfeioH molekülünün nötral ortamdaki hidroliz ürünlerinin optimize yapıları ve Gibbs serbest enerjileri	68
Şekil 4.15. FfeioH molekülünün asidik ortamdaki hidroliz ürünlerinin optimize yapıları ve Gibbs serbest enerjileri	69
Şekil 4.16. FfeioH molekülünün nötral ve asidik ortamdaki hidroliz ürünlerinin reaksiyon koordinatlarına göre bağıl enerjileri.....	70
Şekil 4.17. İnafH ligandının IR spektrumu	75
Şekil 4.18. FfeioH ligandının IR spektrumu	77
Şekil 4.19. (a) [Pd(ffeio)(inaf)], (b) [Pt(inaf)Cl(dmsO)] komplekslerinin IR spektrumları.....	82
Şekil 4.20. İnafH ligandının deneysel ve kuramsal ¹ H ve ¹³ C NMR spektrumları ..	93
Şekil 4.21. FfeioH ligandının deneysel ve kuramsal ¹ H ve ¹³ C NMR spektrumları	94
Şekil 4.22. [Pd(ffeio)(inaf)]·DMSO kompleksinin deneysel ve kuramsal ¹ H ve ¹³ C NMR spektrumları	98
Şekil 4.23. [Pt(inaf)Cl(dmsO)] kompleksinin deneysel ve kuramsal ¹ H ve ¹³ C NMR spektrumları	99
Şekil 4.24. İnafH ve ffeioH ligantlarının DMSO içerisinde alınan ve hesaplanan UV-Gör bölge spektrumları.....	102
Şekil 4.25. İnafH ligandının elektronik geçişlere katılan molekül orbitalleri.....	103
Şekil 4.26. FfeioH ligandının elektronik geçişlere katılan molekül orbitalleri	103
Şekil 4.27. [Pd(ffeio)(inaf)] kompleksinin DMSO içerisinde alınan ve hesaplanan UV-Gör bölge spektrumları.....	104
Şekil 4.28. [Pd(ffeio)(inaf)] kompleksinin elektronik geçişlere katılan molekül orbitalleri.....	106
Şekil 4.29. [Pt(inaf)Cl(dmsO)] kompleksinin DMSO içerisinde alınan ve hesaplanan UV-Gör bölge spektrumu.....	107
Şekil 4.30. [Pt(inaf)Cl(dmsO)] kompleksinin elektronik geçişlere katılan molekül orbitalleri.....	110
Şekil 4.31. FfeioH ligandının floresans spektrumu.....	111
Şekil 4.32. FfeioH ligandında singlet-triplet geçişlerine katılan molekül orbitalleri.....	112
Şekil 4.33. HeifeoH ligandının kütle spektrumu	113
Şekil 4.34. HeifeoH ligandının olası izomer yapıları	114
Şekil 4.35. HeifeoH ligandının B3LYP/6-31G(d) yöntem ve taban kümesinde hesaplanan potansiyel enerji yüzeyi	116

Şekil 4.36. HeifeoH ligandının optimize molekül yapısı.....	117
Şekil 4.37. [Pt(heifeo) ₂] kompleksinin molekül yapısı.....	119
Şekil 4.38. (a) [Pd(heifeo) ₂] (C _i) (b) [Pd(heifeo) ₂] (C ₁) komplekslerinin molekül yapıları.....	120
Şekil 4.39. [Pd(heifeo) ₂] (C ₁) molekülleri arasındaki hidrojen bağları	125
Şekil 4.40. (a) [Pd(heifeo) ₂] (C _i), (b) [Pt(heifeo) ₂] molekülleri arasındaki hidrojen bağları	126
Şekil 4.41. [Pt(heifeo) ₂] kompleksinin optimize molekül yapısı	127
Şekil 4.42. (a) [Pd(heifeo) ₂] (C _i), (b) [Pd(heifeo) ₂] (C ₁) komplekslerinin optimize molekül yapıları.....	128
Şekil 4.43. [Pt(heifeo) ₂] kompleksinin X-ışını kırınımı molekül geometrisi ile LANL2DZ taban kümesinde optimize edilen geometrisinin karşılaştırılması	129
Şekil 4.44. (a) [Pd(heifeo) ₂] (C _i), (b) [Pd(heifeo) ₂] (C ₁) komplekslerinin X-ışını kırınımı molekül geometrileri ile LANL2DZ taban kümesinde optimize edilen geometrilerinin karşılaştırılması	130
Şekil 4.45. HeifeoH ligandının IR spektrumu	131
Şekil 4.46. (a) [Pd(heifeo) ₂], (b) [Pt(heifeo) ₂] komplekslerinin IR spektrumları....	135
Şekil 4.47. HeifeoH ligandının deneysel ve kuramsal ¹ H ve ¹³ C NMR spektrumları.....	140
Şekil 4.48. [Pd(heifeo) ₂] kompleksinin deneysel ve kuramsal ¹ H ve ¹³ C NMR spektrumları.....	143
Şekil 4.49. [Pt(heifeo) ₂] kompleksinin deneysel ve kuramsal ¹ H ve ¹³ C NMR spektrumları	144
Şekil 4.50. HeifeoH ligandının EtOH içerisinde alınan ve hesaplanan UV-Gör bölge spektrumları.....	147
Şekil 4.51. HeifeoH ligandının elektronik geçişlere katılan molekül orbitalleri	148
Şekil 4.52. [Pd(heifeo) ₂] kompleksinin elektronik geçişlere katılan molekül orbitalleri.....	151
Şekil 4.53. [Pd(heifeo) ₂] kompleksinin EtOH içerisinde alınan ve hesaplanan UV-Gör bölge spektrumları.....	152
Şekil 4.54. [Pt(heifeo) ₂] kompleksinin EtOH içerisinde alınan ve hesaplanan UV-Gör Bölge spektrumları.....	152
Şekil 4.55. [Pt(heifeo) ₂] kompleksinin elektronik geçişlere katılan molekül orbitalleri.....	155
Şekil 4.56. [Pt(hifeahH) ₂] kompleksinin kütle spektrumu	156
Şekil 4.57. HifeahH ₂ ligandının molekül yapısı	157
Şekil 4.58. HifeahH ₂ molekülleri arasındaki hidrojen bağları	159
Şekil 4.59. HifeahH ₂ ligandının optimize molekül yapısı	160
Şekil 4.60. HifeahH ₂ ligandının X-ışını kırınımı molekül geometrisi ile 6-311++G(d,p) taban kümesinde optimize edilen geometrisinin karşılaştırılması ..	161
Şekil 4.61. HifeahH ₂ ligandının optimize izomer yapıları	162
Şekil 4.62. HifeahH ₂ molekülünün optimize keto-enol yapıları	163
Şekil 4.63. [Pd(hifeahH) ₂] kompleksinin molekül yapısı	165

Şekil 4.64. [Pd(hifeahH) ₂] kompleksinin N1-Pd1-N4-N6-N2 düzlemine paralel görüntüsü	167
Şekil 4.65. [Pd(hifeahH) ₂] molekülleri arasındaki hidrojen bağları	168
Şekil 4.66. [Pd(hifeahH) ₂] kompleksinin optimize molekül yapısı	169
Şekil 4.67. [Pd(hifeahH) ₂] kompleksinin X-ışını kırınımı molekül geometrisi ile LANL2DZ taban kümesinde optimize edilen geometrisinin karşılaştırılması	170
Şekil 4.68. [Pt(hifeahH) ₂] kompleksinin optimize molekül yapısı	171
Şekil 4.69. [Pd(hifeahH) ₂] ve [Pt(hifeahH) ₂] kompleksleri için önerilen izomer yapılarının optimize geometrileri	174
Şekil 4.70. HifeahH ₂ ligandının IR spektrumu	176
Şekil 4.71. (a) [Pd(hifeahH) ₂] ve (b) [Pt(hifeahH) ₂] komplekslerinin IR spektrumları	180
Şekil 4.72. HifeahH ₂ ligandının deneysel ve kuramsal ¹ H ve ¹³ C NMR spektrumları	186
Şekil 4.73. [Pd(hifeahH) ₂] kompleksinin deneysel ve kuramsal ¹ H ve ¹³ C NMR spektrumları	187
Şekil 4.74. [[Pt(hifeahH) ₂] kompleksinin deneysel ve kuramsal ¹ H ve ¹³ C NMR spektrumları	188
Şekil 4.75. HifeahH ₂ ligandının EtOH içerisinde alınan ve hesaplanan UV-Gör bölge spektrumları	192
Şekil 4.76. HifeahH ₂ ligandının elektronik geçişlere katılan molekül orbitalleri	193
Şekil 4.77. [Pd(hifeahH) ₂] kompleksinin DMSO içerisinde alınan ve hesaplanan UV-Gör bölge spektrumları	196
Şekil 4.78. [Pd(hifeahH) ₂] kompleksinin elektronik geçişlere katılan molekül orbitalleri	197
Şekil 4.79. [Pt(hifeahH) ₂] kompleksinin DMSO içerisinde alınan ve hesaplanan UV-Gör bölge spektrumları	200
Şekil 4.80. [Pt(hifeahH) ₂] kompleksinin elektronik geçişlere katılan molekül orbitalleri	201
Şekil 4.81. [Pd(heineo) ₂] kompleksinin kütle spektrumu	202
Şekil 4.82. HeineoH ligandının molekül yapısı	203
Şekil 4.83. HeineoH molekülleri arasındaki hidrojen bağları	206
Şekil 4.84. HeineoH ligandının optimize molekül yapısı	207
Şekil 4.85. HeineoH ligandının X-ışını kırınımı molekül geometrisi ile 6-311G++(d,p) taban kümesinde optimize edilen geometrisinin karşılaştırılması ..	208
Şekil 4.86. HeineoH ligandının olası izomer yapıları	209
Şekil 4.87. [Pt(heineo) ₂] kompleksinin molekül yapısı	211
Şekil 4.88. [Pt(heineo) ₂] molekülleri arasındaki hidrojen bağları	213
Şekil 4.89. Pt(heineo) ₂] kompleksinin optimize molekül yapısı	214
Şekil 4.90. [Pt(heineo) ₂] kompleksinin X-ışını kırınımı molekül geometrisi ile LANL2DZ taban kümesinde optimize edilen geometrisinin karşılaştırılması	215
Şekil 4.91. [Pd(heineo) ₂] kompleksinin optimize molekül yapısı	215
Şekil 4.92. HeineoH ligandının IR spektrumu	217

Şekil 4.93. (a) [Pd(heineo) ₂] ve (b) [Pt(heineo) ₂] komplekslerinin IR spektrumları	224
Şekil 4.94. HeineoH ligandının deneysel ve kuramsal ¹ H ve ¹³ C NMR spektrumları.....	231
Şekil 4.95. [Pd(heineo) ₂] kompleksinin deneysel ve kuramsal ¹ H ve ¹³ C NMR spektrumları.....	237
Şekil 4.96. [Pt(heineo) ₂] kompleksinin deneysel ve kuramsal ¹ H ve ¹³ C NMR spektrumları.....	238
Şekil 4.97. HeineoH ligandının EtOH içerisinde alınan ve hesaplanan UV-Gör bölge spektrumları.	240
Şekil 4.98. HeineoH ligandının elektronik geçişlere katılan molekül orbitalleri.....	241
Şekil 4.99. (a) [Pd(heineo) ₂] ve (b) [Pt(heineo) ₂] komplekslerinin EtOH içerisinde alınan ve hesaplanan UV-Gör bölge spektrumları	246
Şekil 4.100. [Pd(heineo) ₂] kompleksinin elektronik geçişlere katılan molekül orbitalleri.....	247
Şekil 4.101. [Pt(heifeo) ₂] kompleksinin elektronik geçişlere katılan molekül orbitalleri.....	248
Şekil 4.102. HeineoH ligandında singlet-triplet geçişlerine katılan molekül orbitalleri	249

ÇİZELGELER DİZİNİ

	Sayfa
Çizelge 3.1. FfeieoH ligandı, [Pd(ffeieoH)(inaf)].DMSO ve [PtCl)(inaf)(DMSO] komplekslerinin kristalografik verileri	37
Çizelge 3.2. [Pd(heifeo) ₂] (C _i), [Pd(heifeo) ₂] (C ₁) ve [Pt(heifeo) ₂] komplekslerinin kristalografik verileri	38
Çizelge 3.3. HifeahH ₂ ligandı ve [Pd(hifeahH) ₂] kompleksinin kristalografik verileri.....	39
Çizelge 3.4. HeineoH ligandı ve [Pt(heineo) ₂] kompleksinin kristalografik verileri	40
Çizelge 4.1. FfeieoH ligandının deneysel ve kuramsal bağ uzunlukları ve açıları ..	50
Çizelge 4.2. FfeieoH ligandının hidrojen bağı parametreleri.....	51
Çizelge 4.3. FfeieoH ligandının izomer yapılarının bağıl enerji ve dipol moment değerleri.....	54
Çizelge 4.4. [Pd(ffeieo)(inaf)].DMSO kompleksinin deneysel ve kuramsal bağ uzunlukları ve açıları.....	58
Çizelge 4.5. [Pt(inaf)Cl(dmso)] kompleksinin deneysel ve kuramsal bağ uzunlukları ve açıları.....	59
Çizelge 4.6. FfeieoH molekülünün nötral ve asidik ortamdaki yapılarının bağıl enerjileri ve negatif frekans değerleri	70
Çizelge 4.7. İnafH ligandının deneysel ve kuramsal frekans değerleri ve işaretlemeleri	74
Çizelge 4.8. FfeieoH ligandının deneysel ve kuramsal frekans değerleri ve işaretlemeleri.....	76
Çizelge 4.9. [Pd(ffeieo)(inaf)] kompleksinin deneysel ve kuramsal frekans değerleri ve işaretlemeleri.....	83
Çizelge 4.10. [Pt(inaf)Cl(dmso)] kompleksinin deneysel ve kuramsal frekans değerleri ve işaretlemeleri	85
Çizelge 4.11. İnafH ligandının ¹ H ve ¹³ C NMR kimyasal kayma değerleri	91
Çizelge 4.12. FfeieoH ligandının ¹ H ve ¹³ C NMR kimyasal kayma değerleri.....	92
Çizelge 4.13. [Pd(ffeieo)(inaf)] kompleksinin ¹ H ve ¹³ C NMR kimyasal kayma değerleri	96
Çizelge 4.14. [Pt(inaf)Cl(dmso)] kompleksinin ¹ H ve ¹³ C NMR kimyasal kayma değerleri	97
Çizelge 4.15. İnafH ve ffeieoH ligantlarının UV-Gör bölgede meydana gelen elektronik geçişleri ve karakterleri	101
Çizelge 4.16. [Pd(ffeieo)(inaf)] kompleksinin UV-Gör bölgede meydana gelen elektronik geçişleri ve karakterleri	104
Çizelge 4.17. [Pd(ffeieo)(inaf)] kompleksinin HOMO, LUMO ve elektronik geçişlere katılan molekül orbitallerinin bileşimleri	105
Çizelge 4.18. [Pt(inaf)Cl(dmso)] kompleksinin HOMO, LUMO ve elektronik geçişlere katılan molekül orbitallerinin bileşimleri	107

Çizelge 4.19. [Pt(inaf)Cl(dmsO)] kompleksinin UV-Gör bölgede meydana gelen elektronik geçişleri ve karakterleri	108
Çizelge 4.20. FfeioH ligandının deneysel ve kuramsal floresans spektrum verileri	111
Çizelge 4.21. HeifeoH ligandının izomer yapılarının bağıl enerji ve dipol moment değerleri	115
Çizelge 4.22. HeifeoH ligandının kuramsal bağ uzunlukları ve açıları	118
Çizelge 4.23. [Pd(heifeo) ₂] (C ₁) kompleksinin deneysel ve kuramsal bağ uzunlukları ve açıları	121
Çizelge 4.24. [Pd(heifeo) ₂] (C _i) kompleksinin deneysel ve kuramsal bağ uzunlukları ve açıları	122
Çizelge 4.25. [Pt(heifeo) ₂] kompleksinin deneysel ve kuramsal bağ uzunlukları ve açıları	123
Çizelge 4.26. [Pd(heifeo) ₂] (C ₁), [Pd(heifeo) ₂] (C _i) ve [Pt(heifeo) ₂] komplekslerinin hidrojen bağı parametreleri	127
Çizelge 4.27. HeifeoH ligandının deneysel ve kuramsal frekans değerleri ve işaretlemeleri	132
Çizelge 4.28. [Pd(heifeo) ₂] ve [Pt(heifeo) ₂] komplekslerinin deneysel ve kuramsal frekans değerleri ve işaretlemeleri	136
Çizelge 4.29. HeifeoH ligandının ¹ H ve ¹³ C NMR kimyasal kayma değerleri	141
Çizelge 4.30. [Pd(heifeo) ₂] ve [Pt(heifeo) ₂] komplekslerinin ¹ H ve ¹³ C NMR kimyasal kayma değerleri	145
Çizelge 4.31. HeifeoH ligandının UV-Gör bölgede meydana gelen elektronik geçişleri ve karakterleri	147
Çizelge 4.32. [Pd(heifeo) ₂] kompleksinin UV-Gör bölgede meydana gelen elektronik geçişleri ve karakterleri	149
Çizelge 4.33. [Pd(heifeo) ₂] kompleksinin HOMO, LUMO ve elektronik geçişlere katılan molekül orbitallerinin bileşimleri	150
Çizelge 4.34. [Pt(heifeo) ₂] kompleksinin UV-Gör bölgede meydana gelen elektronik geçişleri ve karakterleri	153
Çizelge 4.35. [Pt(heifeo) ₂] kompleksinin HOMO, LUMO ve elektronik geçişlere katılan molekül orbitallerinin bileşimleri	154
Çizelge 4.36. HifeahH ₂ ligandının deneysel ve kuramsal bağ uzunlukları ve açıları	158
Çizelge 4.37. HifeahH ₂ ligandının hidrojen bağı parametreleri	159
Çizelge 4.38. HifeahH ₂ ligandının izomer yapılarının bağıl enerjileri ve dipol moment değerleri	162
Çizelge 4.39. HifeahH ₂ ligandının keto-enol yapılarının Gibbs serbest enerjileri, dipol momentleri ve tautomer denge sabiti	164
Çizelge 4.40. [Pd(hifeahH) ₂] kompleksinin deneysel ve kuramsal bağ uzunlukları ve açıları	166
Çizelge 4.41. [Pd(hifeahH) ₂] kompleksinin hidrojen bağı parametreleri	168

Çizelge 4.42. [Pt(hifeahH) ₂] kompleksinin deneysel ve kuramsal bağ uzunlukları ve açıları.....	172
Çizelge 4.43. [Pd(hifeahH) ₂] ve [Pt(hifeahH) ₂] komplekslerine ait optimize izomer yapılarının G ^o _{298,15} ve ΔG enerji değerleri	175
Çizelge 4.44. HifeahH ₂ ligandının deneysel ve kuramsal frekans değerleri ve işaretlemeleri	177
Çizelge 4.45. [Pd(hifeahH) ₂] ve [Pt(hifeahH) ₂] komplekslerinin deneysel ve kuramsal frekans değerleri ve işaretlemeleri.....	181
Çizelge 4.46. HifeahH ₂ ligandının ¹ H ve ¹³ C NMR kimyasal kayma değerleri	185
Çizelge 4.47. [Pd(hifeahH) ₂] ve [Pt(hifeahH) ₂] komplekslerinin ¹ H ve ¹³ C NMR kimyasal kayma değerleri	189
Çizelge 4.48. HifeahH ₂ ligandında UV-Gör bölgede meydana gelen elektronik geçişleri ve karakterleri	191
Çizelge 4.49. [Pd(hifeahH) ₂] kompleksinde UV-Gör bölgede meydana gelen elektronik geçişleri ve karakterleri	194
Çizelge 4.50. [Pd(hifeahH) ₂] kompleksinde HOMO, LUMO ve elektronik geçişlere katılan orbitallerinin bileşimleri	196
Çizelge 4.51. [Pt(hifeahH) ₂] kompleksinde UV-Gör bölgede meydana gelen elektronik geçişleri ve karakterleri	198
Çizelge 4.52. [Pt(hifeahH) ₂] kompleksinde HOMO, LUMO ve elektronik geçişlere katılan orbitallerinin bileşimleri	199
Çizelge 4.53. HeineoH ligandının deneysel ve kuramsal bağ uzunlukları ve açıları.....	204
Çizelge 4.54. HeineoH ligandının hidrojen bağı parametreleri	206
Çizelge 4.55. HeineoH ligandının izomer yapılarının bağıl enerji ve dipol moment değerleri.....	210
Çizelge 4.56. [Pt(heineo) ₂] kompleksinin deneysel ve kuramsal bağ uzunlukları ve açıları.....	212
Çizelge 4.57. [Pt(heineo) ₂] molekülünün hidrojen bağı parametreleri	212
Çizelge 4.58. [Pd(heineo) ₂] kompleksinin deneysel ve kuramsal bağ uzunlukları ve açıları	216
Çizelge 4.59. HeineoH ligandının deneysel ve kuramsal frekans değerleri ve işaretlemeleri	218
Çizelge 4.60. [Pd(heineo) ₂] ve [Pt(heineo) ₂] komplekslerinin deneysel ve kuramsal frekans değerleri ve işaretlemeleri	225
Çizelge 4.61. HeineoH ligandının ¹ H ve ¹³ C NMR kimyasal kayma değerleri	232
Çizelge 4.62. [Pd(heineo) ₂] ve [Pt(heineo) ₂] komplekslerinin ¹ H ve ¹³ C NMR kimyasal kayma değerleri.....	236
Çizelge 4.63. HeineoH ligandının UV-Gör bölgede meydana gelen elektronik geçişleri ve karakterleri	239
Çizelge 4.64. [Pd(heineo) ₂] kompleksinin UV-Gör bölgede meydana gelen elektronik geçişleri ve karakterleri	242

Çizelge 4.65. [Pt(heineo) ₂] kompleksinin UV-Gör bölgede meydana gelen elektronik geçişleri ve karakterleri	243
Çizelge 4.66. [Pd(heineo) ₂] kompleksinin HOMO, LUMO ve elektronik geçişlere katılan orbitallerinin bileşimleri	244
Çizelge 4.67. [Pt(heineo) ₂] kompleksinin HOMO, LUMO ve elektronik geçişlere katılan orbitallerinin bileşimleri	245
Çizelge 4.68. HeineoH ligandının deneysel ve kuramsal floresans spektrum verileri.....	249

1. GİRİŞ

İlk olarak 1882 yılında V. Meyer tarafından sentezlenen oksimler, 1905 yılında Tschugaeff'in nikelin gravimetrik ölçümleri için ayıraç olarak dimetilglioksim'i kullanmasıyla anorganik kimyacıların ilgisini çekmiştir (Meyer 1882, Tschugaeff 1905). Bu ilgi, sonraki yıllarda oksim ligantlarına yönelik çalışmaların hızla artmasına neden olmuş ve günümüze kadar çok çeşitli oksim ligantları ve kompleksleri sentezlenmiştir.

Oksimler, metallerin ayrımı ve tayininde (Duda ve ark. 1997), böcek ve tarım ilacı yapımında, yarı iletken üretiminde ve potansiyometrik titrasyonlarda kullanıldıkları gibi, B₁₂ vitamini için model bileşik olarak biyolojik mekanizmaların aydınlatılmasında (Chakravorty 1974, Yohannes ve ark. 1988) ve anti-tümör etkisinden dolayı kanser araştırmalarında kullanılmaktadır (Wang ve ark. 2001). Oksim bileşikleri şelat oluşturma, biyolojik olarak parçalanabilme, oksijen tutma özelliklerinin yanı sıra biyolojik ve fotokimyasal reaksiyonlardaki farklı etkinlikleriyle de tanınmaktadırlar. (Kurtoğlu ve Serin 2006).

Diğer taraftan moleküllerin elektronik enerjileri üzerine kuramsal çalışmalar 1926 yılında Alman fizikçi Schrödinger tarafından Schrödinger denkleminin ortaya atılması ile başlayıp günümüze kadar süregelmiştir (Schrödinger 1926). Bu süreçte denklemin çözümüne yönelik birçok yaklaşım ortaya atılmıştır. Bunlardan ilki 1929 yılında ortaya atılmış olan Hartree-Fock denklemidir (Hartree 1929, Fock 1930). Günümüzde en çok kullanılan yaklaşım ise Hohenberg ve Kohn tarafından 1964 yılında önerilmiş olan Yoğunluk Fonksiyon Teorisidir (Hohenberg ve Kohn 1964). 1998 yılında Kohn ve Pople'ın Yoğunluk Fonksiyon Teorisi ile Nobel Kimya Ödülünü kazanması ve son yıllarda bilgisayar biliminin hızla ilerlemesi bu alana olan ilgiyi artırmıştır.

Günümüzde kuramsal hesaplamalar ile moleküllerin yapısı, bağ uzunluk ve açıları gibi özelliklerine ulaşılabildiği gibi molekülün oluşum ısı, ısı kapasitesi, entropi, dipol moment, iyonlaşma potansiyeli, elektron yoğunluğu ve atomik yükler gibi birçok fizikokimyasal özellikleri de açıklanabilir.

Kuramsal hesaplamaların her çeşit moleküle uygulanışı en büyük avantajlarıdır. Ancak her yöntemin her zaman doğru sonuç vermeyeceği ve yöntemlerin sınırları iyi bilinmelidir. Bu nedenle kuramsal hesaplamalarda doğru yöntem seçilmesi önemlidir. Doğru yöntem seçildiğinde hesaplama sonuçları güvenilirdir ve deneysel olarak da ispatlanmasına gerek yoktur. Ancak hesaplamaları tamamen deneylerin yerini alan yöntemler olarak görmek yerine IR, NMR, kütle spektroskopisi vs. gibi moleküllerin yapısını ve özelliklerini anlamak için kullandığımız araç olarak görmek gerekir.

İlk zamanlarda daha çok küçük ve organik moleküller üzerine çalışmalar yapılıyor iken, teknoloji ve bilimdeki gelişmeler ile birlikte daha büyük ve ağır atom içeren moleküller de modellenmeye başlanmıştır. Son yıllarda literatürdeki kuramsal çalışmalara bakıldığında koordinasyon bileşiklerinin yoğun olarak çalışıldığı görülmektedir.

Kuramsal hesaplamalardaki bu ilerleme oksim ve iminooksim komplekslerinin yapılarının aydınlatılmasında ve spektroskopik özelliklerinin incelenmesinde kuramsal çalışmaları önemli hale getirmiştir. Kuramsal çalışmalar, koordinasyon bileşiklerinin sentezi sırasında ligandın hidrolize uğrayabilme derecelerini incelemeye kullanıldığı gibi yapısı aydınlatılan moleküllerin IR spektrumlarında titreşim kiplerinin atanması, NMR spektrumlarında hidrojen ve karbon atomlarının işaretlenmesi ve elektronik spektrumlarında meydana gelen elektronik geçişlerin incelenmesi gibi spektroskopik özelliklerinin desteklenmesinde kullanılabilir.

Oksimlerin palladyum(II) ve platin(II) iyonlarıyla oluşturduğu komplekslere literatürde oldukça rastlanmaktadır. Ancak palladyum(II) ve platin(II) iyonlarının iminooksim ligantlarıyla yapmış olduğu kompleksler birkaç taneyi geçmemektedir. Ayrıca, oksim ve iminooksim-palladyum(II) ve platin(II) kompleksleri üzerine kuramsal çalışmalara literatürde rastlanmamıştır. Bu nedenle bu tez çalışmasında metal iyonları olarak palladyum(II) ve platin(II) iyonları, ligant olarak ise farklı dallanmış gruplara sahip iminooksim ligantları seçilmiştir. Tez kapsamında dört yeni ligandın ve bu ligantların palladyum(II) ve platin(II) iyonları ile oluşturduğu sekiz kompleksin sentezlenmesi,

yapılarının aydınlatılması, spektroskopik özelliklerin deneysel ve kuramsal incelenmesi amaçlanmıştır.

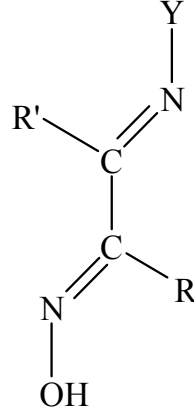
2. GENEL BİLGİLER

2.1. Oksimlerin Tarihçesi

Oksimler, yapısında $>C=NOH$ grubunu bulunduran bileşikler olup, aldehit ve ketonlara hidroksilamin katılmasıyla elde edilirler. Oksimler ilk olarak 1882 yılında Meyer tarafından sentezlenmiştir (Meyer 1882). Meyer, 1882 ve 1883 yıllarında öğrencisi Janny ile birlikte karbonil grubu içeren bileşiklerin hidroksil amin ile reaksiyonu sonucunda yapısında $>C=NOH$ grubu içeren bileşikleri sentezlemiştir. İlk çalışmasını aseton ve türevlerinin hidroksil amin ile reaksiyonu üzerine yapmış ve elde edilen bileşikleri ilk olarak oksimido veya oksim olarak isimlendirmiştir (Ramberg 2003). Oksimler ligant olarak ilk kez 1905 yılında Tschugaeff tarafından nikelin dimetilglioksim ile gravimetrik tayininde kullanılmıştır (Tschugaeff 1905). Bu gelişme ile birlikte oksim kimyası aktif hale gelmiş, oksimler üzerine birçok çalışma yapılmış ve birçok makale yayınlanmıştır. Bu çalışmaların arasında en ilgi çekenlerden biri Chacrovarty tarafından 1974 yılında yapılmıştır. Bu çalışma; vic-dioksim, kinonmonoksim, karboniloksim, iminooksim, piridinoksim, azooksim, hidroksioksim ve amidooksim gibi oksim türevlerinin derlemesinden oluşmaktadır (Chakravorty 1974).

2.1.1. İminooksimler

Karboniloksimlerin aminler ile tepkimesi sonucunda elde edilen iminooksimler, karbonil oksimlerin Schiff bazları olarak tanımlanırlar. Yapılarında hem oksim ($C=N-OH$), hemde oksime α konumundan bağlı imin ($C=N-Y$) gruplarını içerirler. İminooksimlerin genel yapıları Şekil 2.1' de gösterilmiştir. Bu genel yapıdaki Y tepkimede kullanılan amine bağlı gruptur. R ve R' ise karboniloksime bağlı gruplardır. Çıkış bileşiği olarak izonitrozoasetofenon türevleri kullanıldığında $R = H$ olur.



Şekil 2.1. İminooksimlerin genel yapısı

2.1.2. İminooksimlerin Genel Özellikleri

İminooksimler genellikle erime sıcaklığında bozunan, renksiz ve suda az çözünen bileşiklerdir (Bayır 1994, Macit 1996).

İminooksimler, metal iyonları ile güçlü şelat oluşturma, oksijen tutma ve biyolojik olarak kendiliğinden parçalanma gibi özelliklere sahiptir.

İminooksimler yapısındaki imin ve oksim azometin gruplarından dolayı zayıf bazik ve hidroksil grubundan dolayı zayıf asidik özellik gösteren amfoter maddelerdir (Chacravorty 1974, Bayır 1994, Macit 1996).

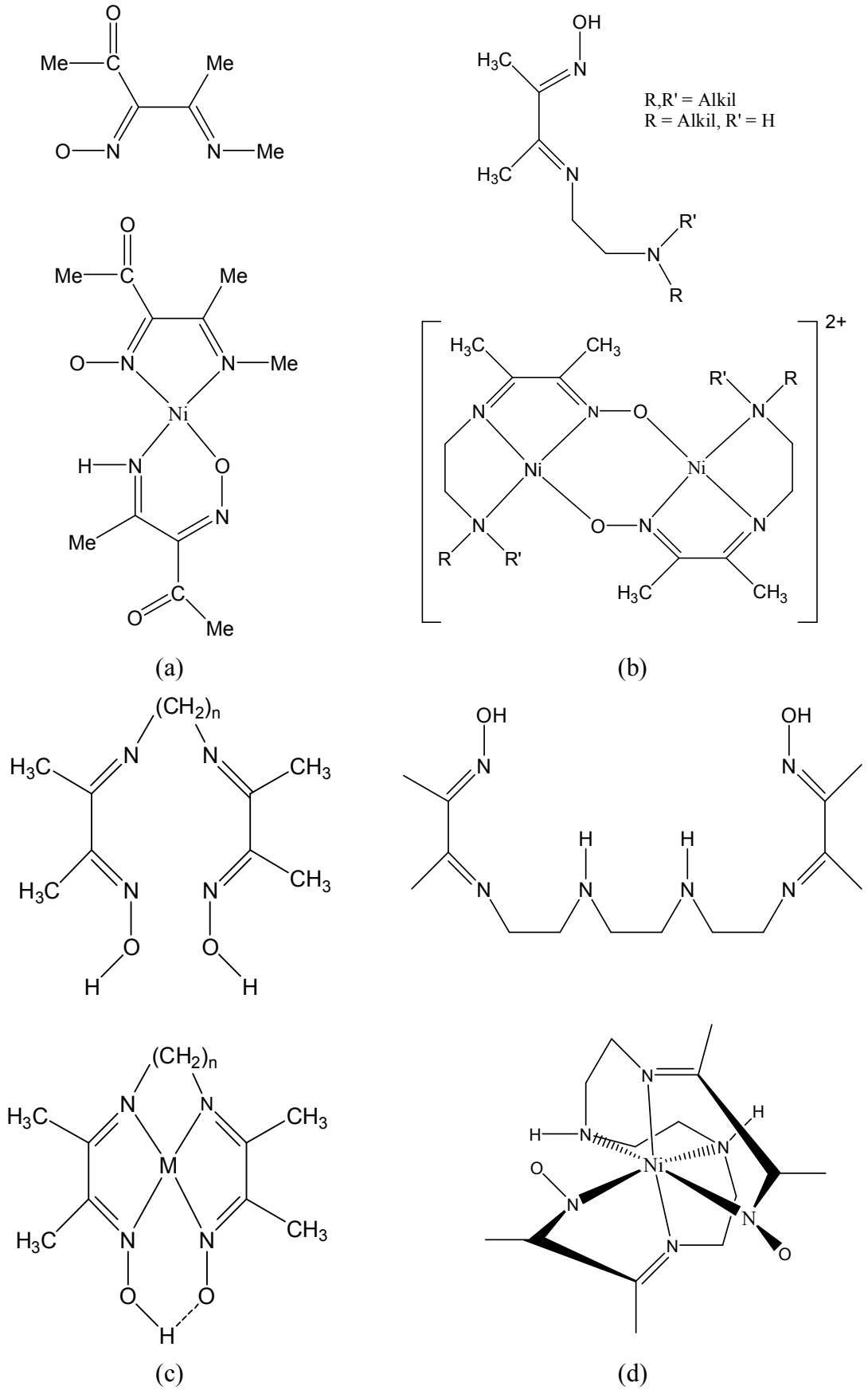
İminooksimler, yapısında elektronegatif oksijen ve azot atomlarına, elektropozitif hidrojen atomuna sahip olması nedeniyle molekül içi ve moleküller arası hidrojen bağı yapma özelliğine sahiptir.

2.1.3. Ligant Olarak İminooksimler

İminooksimler, genel olarak üzerinde ortaklanmamış elektron çifti olan imin ve oksim azot atomu ve oksim oksijenine sahiptir. Ayrıca tepkime esnasında kullanılan amin ve izonitrozoasetofenon türevlerine göre farklı ve daha fazla donör atoma sahip olabilmektedirler.

Literatürde genellikle kompleks oluşumu ile birlikte oksim protonunu kaybettiğine rastlansa da protonunu kaybetmeden metal iyonuna katılan oksimler de gözlenmiştir.

Oksimlerin metal kompleksleri üzerine Chacravorty 1974 yılında ‘Structural chemistry of transition metal complexes of oxime’ başlıklı bir makale yayınlamıştır. Chacravorty yapmış olduğu bu çalışmada iminooksimlerden de bahsetmiş ve özellikle çok dişli ligant özelliği gösteren iminooksimlere örnekler vermiştir. İminooksimlerin metal iyonuna en yaygın bağlanma şekli, oksim protonunu kaybettiği ve oksim, imin azotlarından metal iyonuna bağlanarak beşli şelat oluşturduğu yapısıdır (Chacravorty 1974, Lacey ve ark. 1970). Ayrıca iminooksimlerin sentezi esnasında tepkimeye giren amine göre üç, dört veya altı dişli ligant ve metal komplekslerinin de sentezlendiği görülmüştür (Chacravorty 1974, Graham Lappin ve ark. 1983, Allan ve ark. 1984). Literatürde gözlenen çok dişli iminooksim ligant ve komplekslerine birer örnek Şekil 2.2’ de verilmiştir.



Şekil 2.2. (a) İki, (b) üç, (c) dört ve (d) altı dişli iminooksim ve metal kompleksleri

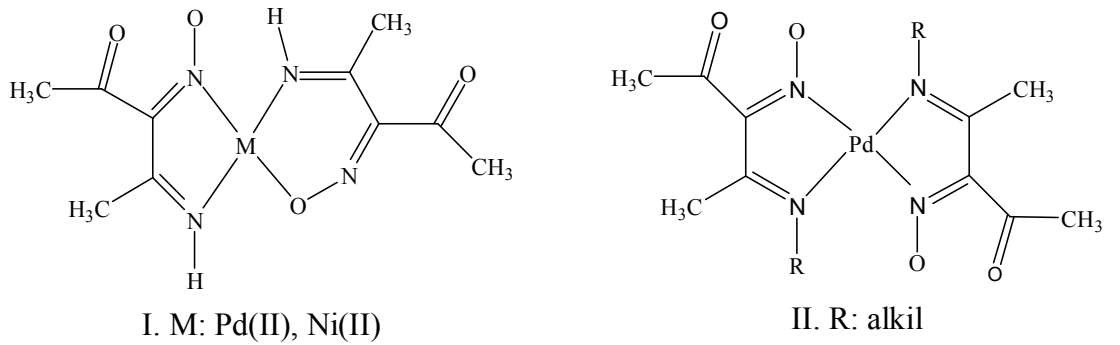
2.1.4. Oksim ve İminooksim-Palladyum(II) ve Platin(II) Kompleksleri

Literatürde oksim ve iminooksim ligantlarına ait binlerce kompleks rapor edilmiştir (Chacravorty 1974). Ancak palladyum(II) ve platin(II) iyonlarının oksim veya iminooksim ligantları ile oluşturduğu kompleksler sayıca fazla değildir.

Williams ve arkadaşları tarafından 1959 yılında sentezlenen bis[dimetilgilioksimato]palladyum(II) ve platin(II) kompleksleri literatürde ilk rastlanan oksim-palladyum(II) ve platin(II) kompleksleridir (Williams ve ark. 1959).

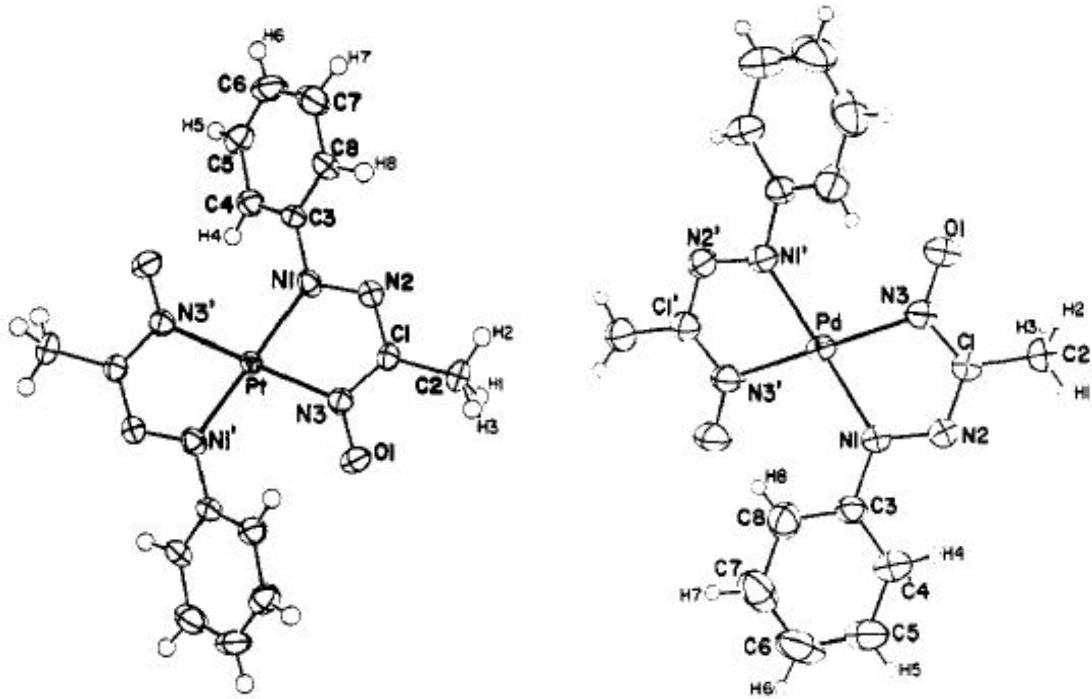
İminooksim ligantlarının palladyum(II) iyonu ile oluşturduğu ilk kompleks çalışması ise 1971 yılında White tarafından yapılmış olup, 3-hidroksiimino-2,4-dion bileşiğinin oksim türevlerinin palladyum(II) kompleksleridir. Bu çalışmada nitrik oksit ile bis(pentan-2,4-dionato)palladyum(II) kompleksinin tepkimesi sonucunda bis-(3-hidroksiiminopentan-2,4-dionato)palladyum(II) ve bis-(3-hidroksiiminopentan-2,4-dionato)palladyum(II) kompleks karışımları elde edilmiştir. Spektroskopik çalışmalar ile komplekslerin yapıları aydınlatılmıştır (White 1971).

İzonitrozoasetilaseton imin (Hiai, 4-imino-2,3-pentandion-3-oksim) dört donör atoma sahip olup sadece iki azot atomu üzerinden metal iyonuna koordine olmuştur. Bu çalışmada izonitrozoasetilaseton imin ligandının n-alkil türleri için bir dizi nikel(II) ve palladyum(II) kompleksleri sentezlenmiş ve yapısal karakterizasyonları yapılmıştır (Şekil 2.3) (Bose ve ark. 1973).



Şekil 2.3. İzonitrozoasetilaseton imin ligandının n-alkil türlerinin palladyum(II) komplekslerinin yapıları

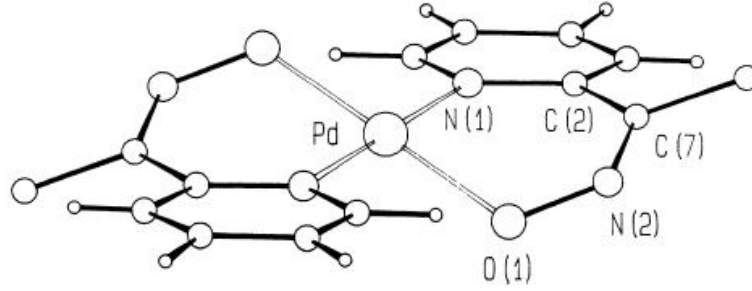
1984 yılında yapılmış olan bir çalışmada *trans*-bis[(fenilazo)asetaldoksimato]platin(II) ve palladyum(II) kompleksleri elde edilmiştir. Sentrosimetrik ve C_i nokta grubuna sahip kare düzlem yapılu platin(II) kompleksinde ayrı moleküllerin b eksenine göre birbirlerine paralel ve 3,956 Å uzaklıkta olduğu saptanmıştır. *Trans*-palladyum(II) kompleksinde şaşırtıcı bir sonuca ulaşılmış ve kare düzlem yapıdan tetrahedral yapıya sapma gözlenmiştir. İki düzlemsel şelat halka arasındaki dihedral açı 25,6° olarak ölçülmüştür (Şekil 2.4). Pd-Pd atomları arasındaki uzaklık 6,636 Å olarak belirlenmiştir (Bandyopadhyay ve ark. 1984).



Şekil 2.4. *Trans*-bis[(fenilazo)asetaldoksimato]platin(II) ve palladyum(II) komplekslerinin molekül yapıları

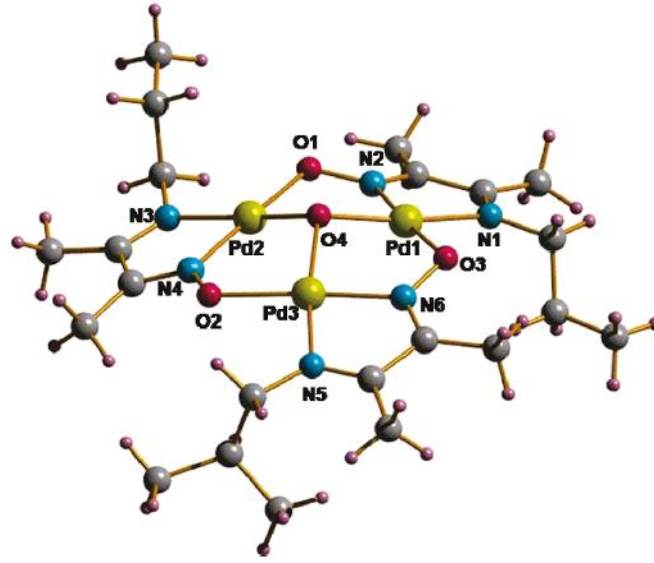
Şekil 2.5' te görünen bis(4-bütilfenil-2-piridil-keton-oksimato)palladyum(II) kompleksi, N,O bağlanma yapılu ilk kristal palladyum(II) kompleksidir. Çalışmada 4-bütil-2-piridinilketon bileşiğinin EtOH ortamında hidroksil amin ile tepkimesi sonucunda 4-bütilfenil-2-piridilketon oksim ligandı elde edilmiştir. Ligant ve palladyum(II) asetat, minimum asetonitril içerisinde çözüldükten sonra EtOH içerisinde 1,5 saat karıştırılarak bis(4-bütilfenil-2-piridil-keton-oksimato)palladyum(II) kompleksi sentezlenmiştir. Elde edilen kompleks etanol/kloroform içerisinde yeniden

kristallendirilmiştir. Piridinil keton oksimler genellikle N, N bağlanma yapısında olan ligantlardır. Ancak bu çalışmada da görüldüğü gibi, piridin ve oksim grupları birbirine *sin-* konumunda ve imin karbonlarına bağlı olan grupların sterik etkileri benzer olduğu zaman N,O bağlı kompleksler de elde edilebilmektedir (Carcelli ve ark. 1999).



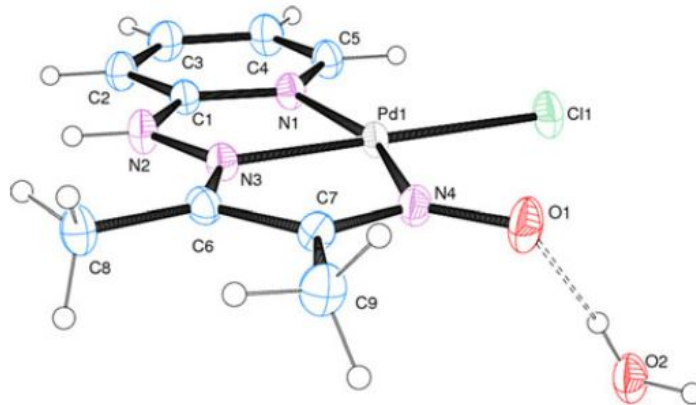
Şekil 2.5. Bis[4-bütülfenil 2-piridil keton oksimato]palladyum(II) kompleksinin molekül yapısı

2010 yılında Audhya ve arkadaşları tarafından yapılan bu çalışmada üç çekirdekli oksimato kompleks ailesine bir yenisi eklenmiştir. Çok ilginç bir yapıya sahip olan bu kompleksin X-ışını tek kristal analizi ile elde edilen molekül yapısı Şekil 2.6' da verilmiştir. Bu çalışmada 2,3-butandionmonooksim ve n-propil amin, metanol içerisinde yarım saat karıştırıldıktan sonra Et_3N , $\text{NaClO}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$ ve palladyum(II) asetatın ilave edilmesi ile iminooksim ligantlarının köprü ligant gibi davrandığı üç çekirdekli $[\text{Pd}_3(\mu_3\text{-O})]\text{ClO}_4 \cdot \text{CH}_3\text{OH}$ kompleksi elde edilmiştir. Komplekste iminooksim ligantları, imin ve oksim azotlarından bir palladyum(II) iyonuna bağlanırken, oksim oksijeninden diğer bir palladyum(II) iyonuna bağlanmaktadır. Oluşan kare düzlem yapıları üç palladyum(II) iyonunun ortasında köprü görevi gören oksijen atomunun komplekslere katılmasıyla tamamlanmaktadır (Audhya ve ark. 2010).



Şekil 2.6 . $[Pd_3(\mu_3-O)]ClO_4 \cdot CH_3OH$ kompleksinin molekül yapısı

Guhathakurta ve arkadaşları tarafından 2011 yılında yapılan başka bir çalışmada metanol içerisinde diasetilmonooksim ve hidrazin piridinin reaksiyonu sonucunda üç dişli ligant özelliği gösteren 2-hidroksiimin-3-(2-hidrazono-piridin)-butan (HL) ligandı elde edilmiştir. Bu ligant, IR, 1H NMR ve UV-Gör bölge spektrumları ile karakterize edilmiştir. HL ligandının $Na_2[PdCl_4]$ tuzunun metanol içerisinde tepkimesi ile tek çekirdekli palladyum(II) kompleksi ($[PdLCl] \cdot H_2O$) elde edilmiştir. Kompleksin yapısı X-ışını kristal analiz, elementel analiz, IR, iletkenlik ve UV-Gör bölge teknikleriyle aydınlatılmıştır. HL ligandı oksim, imin ve piridin azotlarından palladyum(II) iyonuna bağlanmış ve kare düzlem yapı klorür anyonu ile tamamlanmıştır (Şekil 2.7) (Guhathakurta ve ark. 2011).



Şekil 2.7. $[PdLCl] \cdot H_2O$ kompleksinin molekül yapısı (L = $C_9H_{10}N_3O$)

2.2. Kuramsal Hesaplama Yöntemleri

İki atom, aralarındaki net çekici etkileşme kuvveti sebebiyle birleşerek bir molekül meydana getirir. Oluşturulan molekülün kararlı olabilmesi için atomlar birbirine çekici bir kuvvet ile bağlanmalıdırlar. Moleküller, molekülü oluşturan atomlar arasında elektron paylaşımı (elektron ortaklaşması) sonucunda, yani molekülü oluşturan atomların elektron bulutlarının diğer çekirdeklerle etkileşimi ya da elektron alışverişi sonucunda veya (+) ve (-) yüklü taneciklerin (iyonların) elektriksel çekim kuvvetiyle oluşur.

Moleküller birden fazla atom ve çok sayıda elektron içerdiğinden, molekül yapısı hakkında sayısal hesaplar yapmak oldukça zordur. Ancak, kuantum mekaniksel teori uygulanarak nicel bilgilere ulaşılabilir.

Molekül yapısının tanımlanması, yalıtılmış atomların tanımlanmasından daha karmaşıktır. Elektron ve çekirdeklerin birbirlerine uyguladıkları kuvvetlerin karşılaştırılabilir oranda olması nedeniyle elektronların kütesinin, çekirdeklerin kütesinden çok daha küçük olması bu problemi basit hale getirmektedir. Bununla birlikte, çekirdeklerin hareketi elektronların hareketinden çok daha yavaş olduğundan, çekirdekler molekül içinde sabit konumdadır denilebilir. Çekirdeklerdeki nötronlar yüksüz olduklarından elektronlarla etkileşmezler fakat molekül içindeki her atom çekirdeği ile çekirdek kuvvetleri vasıtasıyla kuvvetli etkileşmeye girerler.

Kuantum teorisinin geliştirilmesinden hemen sonra, kuantum mekanik kanunları atom ve moleküllere uygulanmaya başlanmıştır. Prensip olarak, kuantum teorisi ile bir molekülün bütün kimyasal özellikleri hesaplanabilir. Aslında bir bileşiğin yapısı ve kimyası deneysel yöntemlerle belirlenebilir, ancak hesaplama yolu ile öngörünün yapılabilmesi çok yararlıdır ve pek çok uygulama alanı bulmuştur. Örneğin farmakolojide yeni ilaçların geliştirilmesinde yaygın olarak kullanılmaktadır. Kimyacılar, bilgisayar kullanarak sentezden önce ilaçların yapıları hakkında önbilgiye sahip olurlar, ilaçta istenen özellikleri belirler, sonra bu özelliklere uygun sentezleri gerçekleştirirler. Bu da para ve zaman kaybını önler.

Molekül Modelleme yazılımları kimyacılar araştırmalarında çok yardımcı olurlar. Bu programlar vasıtasıyla moleküller, bilgisayar ekranında döndürerek değişik açılardan görülebilir, geometrileri ve izomerik yapıları belirlenebilir, enerjileri tayin edilebilir, IR, NMR ve UV-Gör bölge spektrumları çizilebilir, moleküler orbital diyagramları elde edilebilir (Beyoglu 2008).

Deneysel çalışmalarını desteklemek ya da deneysel çalışma yapmadan elde edilecek sonuçları önceden tahmin edebilmek amacıyla, hesaplamalı yöntemleri kullanacak olan teorik araştırmacılar için pek çok farklı seçenek vardır (Kucuk 2009).

Bilgisayar hesaplamalı moleküler spektroskopi, bir simülasyon yöntemi olup fizik yasalarını esas alarak, moleküler yapıyı, kimyasal reaksiyonları spektroskopik büyüklükten tayin etmede kullanılır. Bu yaklaşım da moleküler mekanik ve elektronik yapı kuramları olarak ikiye ayrılır.

Moleküler mekanik hesaplamaları, moleküler yapının basit klasik mekanik modelinin oluşturulmasına dayanır. Bu modelin bazı moleküllere uygulanması başarılı sonuçlar vermiştir (Cook 1974). Moleküler Mekanik hesaplamaları yapan programlar bir kimyasal sistemdeki atomlar arasındaki etkileşimleri klasik mekanik kuralları ile tanımlar. Bu programlar oldukça hızlıdır ve temel haldeki bir sistemin enerjisini kolaylıkla hesaplayabilirler. Ancak doğru değerden sapmalar tartışmalıdır. Moleküler mekanik metodlarının en önemli dezavantajlarından birisi moleküler sistemin elektronik yapıya bağlı olan özellikleri ya da diğer bir ifadeyle elektronik yapı hakkında bilgi verememesidir.

Diğer taraftan elektronik yapı kuramı içerisinde; yarı deneysel (semi-empirical) moleküler orbital yöntemleri, ab initio yöntemleri ve Yoğunluk Fonksiyon Kuramı (YFK) yer alır. Bu yöntemlerin her birisinin avantajlı ya da dezavantajlı olduğu durumlar mevcuttur.

Elektronik yapı metodlarında kuantum mekaniksel yasalar kullanılır. Kuantum mekaniğine göre bir molekülün enerjisi Schrodinger denklemi ile verilir. Çok küçük

sistemler hariç Schrodinger denkleminin tam çözümü mümkün değildir. Bu nedenle simülasyonla yaklaşık çözümler yapılır.

Yarı-deneysel metotlar, Schrödinger eşitliğinde yaklaşımı basitleştirmek için, deneysel verilerden türetilen parametreler kullanılarak karakterize edilir. Böylece, görece olarak pahalı değildir ve çok büyük moleküllere pratik olarak uygulanabilir. Yarı deneysel metotların birçok çeşidi bulunmakla birlikte en iyi bilinenleri, AM1, PM3 ve MNDO metotlarıdır. Bu metotlar daha çok organik moleküller için geliştirilmiştir.

Ab initio moleküler orbital yöntemleri kuantum mekaniksel yöntemlere dayanır ve bu yöntemler ile elektronik yapı ve buna bağlı özellikler hesaplanabilir (Hehre ve ark. 1986). Hesaplama süresi oldukça fazladır. Hesaplama süresini azaltmak için bazı basitleştirmeler yapılabilir (Parr 1964, Carsky ve Urban 1980). Ancak böyle bir yol moleküler yapıyla ilgili bilgilerde çok az da olsa sapmaya neden olabilir.

Ab initio metotlarda, hesaplanan molekül için ışık hızı, Planck sabiti, elektronların hızı ve kütlesi gibi temel fiziksel büyüklükler hariç deneysel değerler kullanılmaz. Ab initio metotları, zor matematiksel hesaplamaların bir serisini kullanarak, Schrödinger eşitliğinin çözümünü arar. Yarı deneysel ve ab initio metotları hesaplama fiyatı ve sonucun hassasiyeti arasında birbirinden ayrılır. Yarı-deneysel hesaplama, oldukça ucuz ve moleküler sistemin uygun kalitatif tanımlarını sağlar ve iyi parametreler kullanıldığı zaman sistemin yapısı ve enerjinin kantitatif yorumunu hassas yapabilir. Tersine, ab initio hesaplamaları, geniş aralıktaki sistem için yüksek kaliteli kantitatif yorumlar sağlar ve herhangi bir özel sistemle sınırlandırılmamıştır (Hehre ve ark. 1986).

Yakın zamanlarda, elektronik yapı metotlarının üçüncüsü olan, YFK geniş bir şekilde kullanılmaya başlanmıştır. Ayrıntılı olarak Kesim 2.2.1' de incelenecek olan bu yöntem birçok yönüyle ab initio yöntemlerine benzerdir. YFK hesaplamaları ab initio yöntemlerine göre daha ilgi çekicidir. Çünkü bu model elektron korelasyon etkisini içerir ve daha kısa sürede hesaplama yapar. Bir moleküler sistemdeki elektronlar diğerinin hareketini etkiler. Hartree Fock (HF) hesaplamaları bu etkiyi ortalama bir etki

olarak düşünür ve ortalama elektron yoğunluğu kabul eder. Oysa elektron korelasyonu içeren yöntemler, zıt spinli elektron çiftlerinin ani etkileşimlerini hesaba katar.

Moleküllerin titreşim spektrumların ve kuvvet alanlarının kuantum mekaniksel ab initio yöntemler ile hesaplanması Pulay'ın 1969 yılında yaptığı klasik çalışmasına dayanır. Bu çalışmada; kuvvet veya gradyent metodu denilen bir metot önerilmiştir. Bu metot çok atomlu moleküllerin kuvvet alanlarının hesaplanmasında gerçekçi bir yaklaşımdır. Pulay'ın bu çalışmasında atomlara etki eden kuvvetlerin ab initio metotlarda analitik olarak elde edilebileceği gösterilmiş ve bunu Hartree Fock elde etmiştir.

İkinci ve daha üst mertebeden analitik türevlerin elde edilmesi kuantum mekaniksel hesaplama yöntemleri için çok büyük bir gelişme olmuştur. 1970-1980'li yıllarda, hesaplanan enerji ifadesinin 1. ve 2. analitik türevleri alınarak moleküllere ait spektroskopik büyüklükler belirlenmiştir. Birinci türevlerin hesaplanması sonucunda geometrik optimizasyon yapılır. İkinci türevler bize kuvvet sabitini dolayısıyla titreşim frekanslarını verir. IR şiddetleri ise hesaplama zamanı açısından fazla maliyetli olmaması için dipol momentlerin türevinden bulunur. Günümüzde kuantum mekaniksel yöntemler ile hesaplama yapan GAUSSIAN XX, GAMESS, HONDO, QCHEM gibi paket programlar kullanılır (Kutlu 2007).

2.2.1. Yoğunluk Fonksiyon Kuramı (YFK)

Yoğunluk Fonksiyon Kuramı (YFK), ab initio yönteminde kullanılan enerji ifadesini hesaplamaları zorlaştırmayacak şekilde biraz değiştirerek Hartree Fock yönteminin eksikliklerini gidermeye çalışır. X terimi yerine toplam elektron yoğunluğunu (ρ) simgeleyen iki yeni fonksiyon kullanılır. Bu fonksiyonlara yoğunluk fonksiyonları denir.

$$E_{DFT} = \sum P_{\mu\nu} H_{\mu\nu} + \sum P_{\mu\nu} P_{\lambda\sigma} J_{\mu\nu\lambda\sigma} + E_X(\rho) + E_k(\rho) + V \quad (2.1)$$

$E_X(\rho)$: Değişim terimi

$E_k(\rho)$: Korelasyon terimi

YFK yönteminde yoğunluk fonksiyonelleri ab initio yöntemindeki temel fonksiyonlara benzerler. Gerçek yoğunlukları tam olarak bilinen basit model sistemlerinin yoğunluğunu elde edebilecek şekilde uygun parametreler kullanılarak türetilirler. Programlarda birçok standart fonksiyonel hazır olarak bulunur. Bunların BLYP, B3LYP gibi kısaltılmış isimleri vardır.

Birçok molekül için, YFK metodunun HF hesaplamalarını büyük ölçüde hassaslaştırdığı gözlenmiştir. YFK, ab initio yöntemine nazaran daha az bilgisayar zamanı kullandığından ve daha büyük moleküllere de uygulanabildiğinden son yıllarda çok popüler olmuştur.

YFK, atom ve moleküllerin elektronik yapılarını tespit etmek için ortaya çıkmış bir yaklaşımdır. 1980'lerin sonlarına doğru ve 1990'larda çok ilgi görmeye başlamış ve önemli gelişmeler kaydedilmiştir. Bu teorinin HF yaklaşımından farkı şudur: HF teorisinde çok elektronlu dalga fonksiyonu Slater determinantı ile ifade edilir. Slater determinantı tek elektronlu N tane dalga fonksiyonunu kapsayacak şekilde kurulur (N = moleküldeki elektron sayısı) ve N-elektronlu dalga fonksiyonu hesaplanır. YFK yaklaşımı da tek elektronlu dalga fonksiyonlarını kullanır. Ancak, yalnızca toplam elektronik enerjiyi ve elektronik yoğunluk dağılımını hesaplamaya çalışır. YFK'nın temelindeki fikir, toplam elektronik enerji ile toplam elektronik yoğunluk arasında bir ilişkinin var olduğudur. 1964'te Hohenberg ve Kohn bir sistemin temel durum enerjisi ve diğer özelliklerinin elektron yoğunluğu ile tanımlanabileceğini gösterdiler. Yani enerji, E, elektron yoğunluğunun $\rho(r)$ tek bir fonksiyoneliidir.

Günümüzde YFK metotları elektronik enerjiyi birkaç terimin toplamı olarak tanımlarlar.

$$E = E_T + E_V + E_J + E^{XC} \quad (2.2)$$

E_T = Elektronların hareketinden ortaya çıkan kinetik enerjiye ait terim

E_V = Çekirdek-elektron çekimlerine ve çekirdek çiftlerinin itmesine ait potansiyel enerjiyi tanımlayan terim

E_J = Elektron-elektron itmesine ait terim

E^{XC} = Geriye kalan diğer elektron-elektron etkileşimlerini kapsar. Kısaca değişim-korelasyon terimi olarak adlandırılır.

E^{XC} terimi genellikle "değişim" ve "korelasyon" olarak iki kısma ayrılır.

$$E^{XC}(\rho) = E^X(\rho) + E^C(\rho) \quad (2.3)$$

Bu denklemdeki her terim yine birer fonksiyoneldir. $E^X(\rho)$ değişim fonksiyoneli, $E^C(\rho)$ ise korelasyon fonksiyonelidir. Bu fonksiyonellerin iki çeşidi vardır.

1. Lokal fonksiyoneller: Bunlar yalnızca elektron yoğunluğuna, ρ , bağlıdır.
 2. Gradient-düzeltilmiş fonksiyoneller: Bunlar hem ρ , hem de onun gradientine, $\nabla\rho$, bağlıdır.
- Lokal olmayan fonksiyoneller olarak da adlandırılırlar.

Yukarıdaki gibi bir değişim fonksiyoneli korelasyon fonksiyoneli ile çiftleştiren yaklaşımlar saf YFK yöntemleridir. Örneğin, çok yaygın bilinen BLYP fonksiyoneli, Becke'nin gradient-düzeltilmiş değişim fonksiyoneli, Lee, Yang ve Parr'ın gradient düzeltilmiş korelasyon fonksiyoneli ile çiftleştirmiştir.

2.2.2. B3LYP Karma Yoğunluk Fonksiyonu

HF kuramı ilgi enerjilerini dikkate almadığından, değiş tokuş enerjisi için iyi sonuç vermez. Ancak, kinetik enerji için uygun bir ifade verir. YFK yönteminde ise, değiş tokuş ve ilgi enerjileri için daha iyi bir ifade verir. Bu nedenle, tam enerji ifadesi için sadece HF ya da sadece YFK modelleri yerine, bu modellerin her ikisinin enerji ifadelerinin toplam elektron enerjisi ifadesinde kullanılmaları sonucu karma modeller üretilmiştir. Bu modeller, toplam enerji, bağ uzunlukları, iyonizasyon enerjileri gibi birçok büyüklükleri, tek başına bir modelden daha iyi hesaplamaktadır. Bu karma yöntemlerden sık kullanılanlardan birisi Becke-tipi 3-parametrelili Yoğunluk Fonksiyonu Kuramıdır ve Lee-Yang-Parr modelini içerir. Bu karma modelde, Çeşitli enerji ifadelerini birleştirerek yeni bir enerji ifadesi elde edilir. Becke, değiş tokuş ve ilgi enerjisi (E^{XC}) için aşağıdaki karma modeli önermiştir.

$$E_{karma}^{XC} = c_{HF} E_{HF}^X + c_{DFT} E_{DFT}^{XC} \quad (2.4)$$

Burada c ' ler sabitlerdir. Bu modelde, değiş tokuş ilgi enerjisi,

$$E_{B3LYP}^{XC} = E_{LDA}^X + c_0(E_{HF}^X - E_{LDA}^X) + c_1\Delta E_{B88}^X + E_{VWN3}^C + c_2(E_{LYP}^C - E_{VWN3}^C) \quad (2.5)$$

biçiminde ifade edilir. Burada c_0 , c_1 ve c_2 katsayıları, deneysel değerlerden sağlanmış sabitlerdir ve değerleri sırası ile 0,2, 0,72 ve 0,81' dir. Buna göre, B3LYP modelinde bir molekülün toplam elektron enerji ifadesi,

$$E_{B3LYP} = E_T + E_V + E_J + E_{B3LYP}^{XC} \quad (2.6)$$

biçiminde olur (Becke 1993, Kurt 2003, Bahat 2000).

2.2.3. Temel Setler (Kümeler)

Roothan 1951 yılında HF orbitallerinin, bilinen bazı fonksiyon kümelerinin lineer kombinasyonları şeklinde yazılabileceğini önerdi.

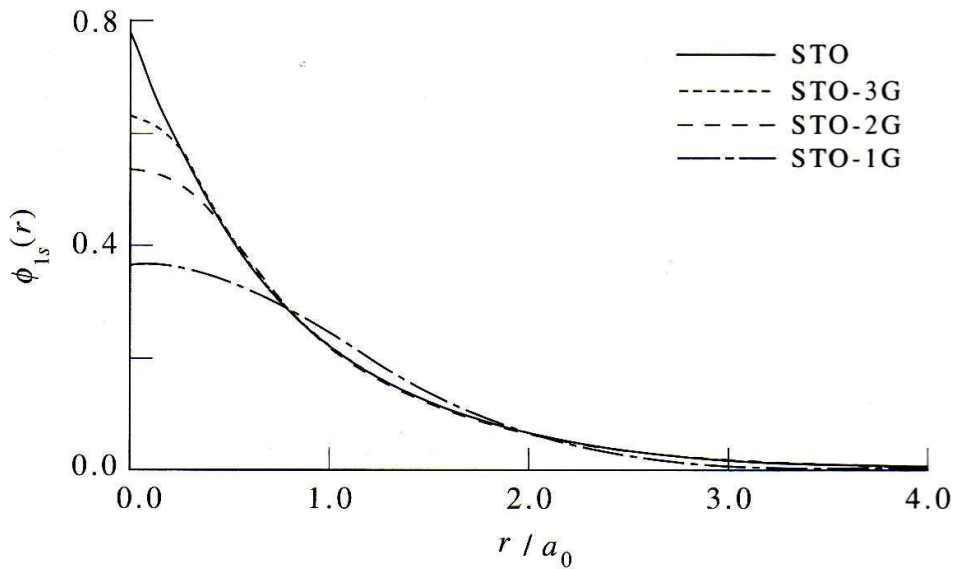
$$f = \sum_i a_i x_i \quad (2.7)$$

f HF molekül orbitali, a_i sabit katsayı ve x_i fonksiyon kümelerini ifade eder. Bu fonksiyon kümelerine temel kümeler veya temel setler denir. İki fonksiyon çeşidi vardır;

- 1- Slater tipi orbital fonksiyonları (STO)
- 2- Gaussian tipi orbital fonksiyonları (GTO)

STO ve GTO fonksiyonlarının bazı avantaj ve dezavantajları bulunmaktadır. STO fonksiyonlarının en büyük avantajı, HF denkleminin çözümünde iyi bir yaklaşım elde etmek için çok az sayıda STO fonksiyonunun lineer kombinasyonlarının alınmasının yeterli olmasıdır. STO fonksiyonları kullanılarak oluşturulan atom ve moleküler fonksiyonlar ile çekirdeğe yakın bölgelerde elektronların davranışları oldukça iyi bir şekilde hesaplanabilir, atom ve moleküllerin çekirdeğinden uzakta bulunan dış kısımdaki elektron yoğunluk dağılımı iyi bir şekilde tarif edilebilir. Bu nedenle, STO fonksiyonları 60 yıldır kuramsal çalışmalarda en çok kullanılan fonksiyonlar arasındadır. Ancak, bu fonksiyonlar ile çok merkezli moleküler integrallerin hesaplanması oldukça zordur ve çok zaman almaktadır. Bu problemi iyi bir yaklaşım ile

çözmek için GTO fonksiyonları kullanılmaktadır. Bu tip fonksiyonlar, elektronların davranışlarını çekirdeğe yakın ve uzak mesafelerde iyi bir şekilde tanımlayamamasına rağmen molekül integralleri oldukça kolay ve hızlı bir şekilde hesapladığı için tercih edilir. Son yıllarda bilgisayar biliminin gelişmesiyle daha sık ve çok GTO fonksiyonları kullanılarak bu problem de çözülmeye çalışılmaktadır. Sonuç olarak, GTO ile integraller daha hızlı hesaplanabildiği için bu tip fonksiyonlar daha popüler olarak kullanılmaktadır. Şekil 2.8' de Gaussian ve Slater tipi orbital fonksiyonları görülmektedir.



Şekil 2.8. Gaussian ve Slater tipi orbital fonksiyonlarının görünümü

Molekül orbiallerin yaklaşık olarak oluşturulabilmesi için moleküldeki her bir atoma bir grup temel fonksiyonu karşılık getirilerek temel kümeleri oluşturulmalıdır. Teorik bir hesaplama, bir teorik model ve bir temel set kombinasyonundan oluşur. Kullanılan her bir model ve temel set çifti Schrödinger eşitliğine farklı bir yaklaşımı temsil eder (Foresman ve Frisch 1996). Kullanılan taban kümenin genişliğine bağlı olarak yapılan hesaplamalarda daha doğru sonuçlar elde edilebilir.

2.2.3.1. Minimal Taban Kümeler (STO-nG)

En basit temel küme çeşididir. Minimal temel setler sabit büyüklükte atomik orbitalleri kullanır, Slater ve Gaussian tipi orbital fonksiyonlarının karışımından oluşur. Genel olarak STO-nG olarak sembolleşir. STO: Slater tipi orbitalini, G: Gaussian tipi orbitali ve n: Kaç tane gaussian fonksiyonu olduğunu gösterir. En çok kullanılanı STO-3G' dir. Minimum taban kümeler, elektronların tümünü bulundurabilecek ve küresel simetriyi sağlayabilecek minimum sayıda orbital kullanır. Minimum taban kümelerin bir çok eksiklikleri vardır. Bunlar küresel simetriye sahip olmayan atomlardan oluşan moleküllerin tanımlanması iyi olmayacaktır ve hatalar getirecektir. Diğer bir eksiği ise oksijen flor gibi periyodun sonundaki atomları içeren moleküller için problem oluşturur. Böyle atomlar daha çok elektron taşıdıkları halde periyodun başındaki atomlarla aynı sayıda temel fonksiyonlarla tanımlanır.

2.2.3.2. Bölünmüş Valans Taban Kümeler

Minimum taban kümenin eksikliği, valans taban fonksiyonlarının iki küme oluşturularak yazılması ile giderilebilir. Bu yöntemde, valans taban kümenin bölünmesinde iç kabuk atomik orbitalleri bir fonksiyonu, valans atomik orbitalleri iki fonksiyonu ile gösterilir. Bu tür temel setlere ikili bölünmüş taban küme denir. Örnek olarak, 3-21G ve 6-31G taban kümeleri verilebilir. Örneğin 3-21G temel seti, iç kabuk orbitallerinin üç ilkel gaussian fonksiyonunun kombinasyonundan oluştuğunu, valans orbitallerinin her biri için iki temel fonksiyonunun (iç ve dış fonksiyon) ve bu temel fonksiyonlardan birinin iki diğerinin bir ilkel gaussian fonksiyonundan oluştuğunu ifade eder. Benzer şekilde üçlü bölünmüş valans kümelerde (6-311G gibi) ise valans orbitallerinin her biri için üç temel fonksiyon tanımlanır. Böyle temel setler elektron korelasyon yöntemlerinde, elektronlar arasındaki etkileşimin tanımlanmasında yararlıdır.

2.2.3.3. Polarizasyon Fonksiyonları

Minimum taban kümenin diğer bir eksikliği de ana grup ağır atomlara d tipi fonksiyonun, hidrojene ise p tipi fonksiyonun ilavesi ile giderilebilir. Bölünmüş valans taban kümeleri orbitalin boyutunun değişmesine izin verir, ancak şeklinin değişmesine izin vermez. Polarize fonksiyonları, her bir atomun tanımına, temel durum için gerekli olan açısal momentumu olan orbitalleri ilave ederek sınırlamayı kaldırır. Örneğin; 6-31G(d,p) taban kümesinde ağır atomlara d fonksiyonu ve hidrojen atomlarına p fonksiyonlarını ilave edilmektedir.

2.2.3.4. Difüzyon Fonksiyonları

Bunlar geniş s ve p tipi fonksiyonlardır. Orbitallerin uzayın daha büyük bölgesinde bulunmasına izin verir. Difüz fonksiyonlu taban kümeleri elektronların göreceli olarak çekirdekten uzak oldukları sistemler için önemlidir. Ortaklanmamış elektronu bulunan moleküllerin, özellikle anyonların ve uyarılmış sistemlerin daha iyi tarif edilebilmesi için kullanılır. Bir temel kümeyle difüzyon fonksiyonları eklenmişse + işareti ile gösterilir (6-31+G gibi) (Atkins ve Friedman 1997, Jensen 1999).

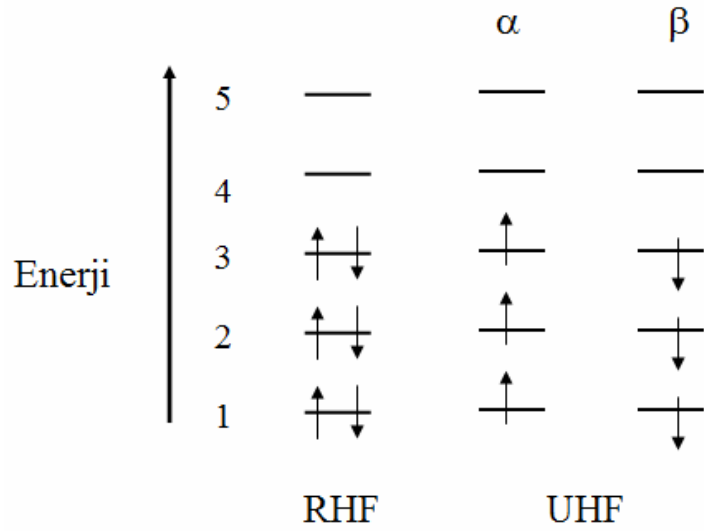
2.2.3.5. Üçüncü Sıra Atomlardan Sonraki Atomlar için Taban Kümeler

Periyodik tablonun üçüncü sırasından sonraki atomlar için taban kümeler oldukça farklıdır. Çok büyük çekirdeklere çekirdeğe yakın elektronlara, yaklaşık olarak etkili çekirdek potansiyeli (ECPs) gibi muamele edilir. Bu muamele, bu atomlar için önemli olan bazı göreceli etkileri içerir. LANL2DZ taban kümesi bunların en iyi bilinenidir (Dimoglo ve Kandemirli 2005).

2.2.3.6. Açık ve Kapalı Kabuk Seçimi

Bir molekülün hesaplamalarında yöntem ve taban küme belirlendikten sonra, elektron spininin nasıl ele alınacağını gösteren kapalı/açık kabuk modellerinden birisinin seçilmesi gerekmektedir. Bu iki seçenek sırası ile sınırlandırılmış ve sınırlandırılmamış hesaplamalar olarak ta bilinir. Kapalı kabuk modelinde molekülün elektron sayısının

çift olması ve bunların zıt spinli çiftler olarak bulunması söz konusudur. Kapalı kabuk hesaplamalarında elektron çifti aynı yörüngede yer almaya zorlanır. Açık kabuk modeli ise genellikle elektron sayısı çift olmayan moleküllerde kullanılmakla birlikte Şekil 2.9’ da görüldüğü gibi spin yukarı ve spin aşağı (α ve β) durumdaki elektronlar için farklı yörüngeler kullanılır.



Şekil 2.9. Kapalı ve Açık kabuk modellerinde elektronların orbitallere yerleşmesi

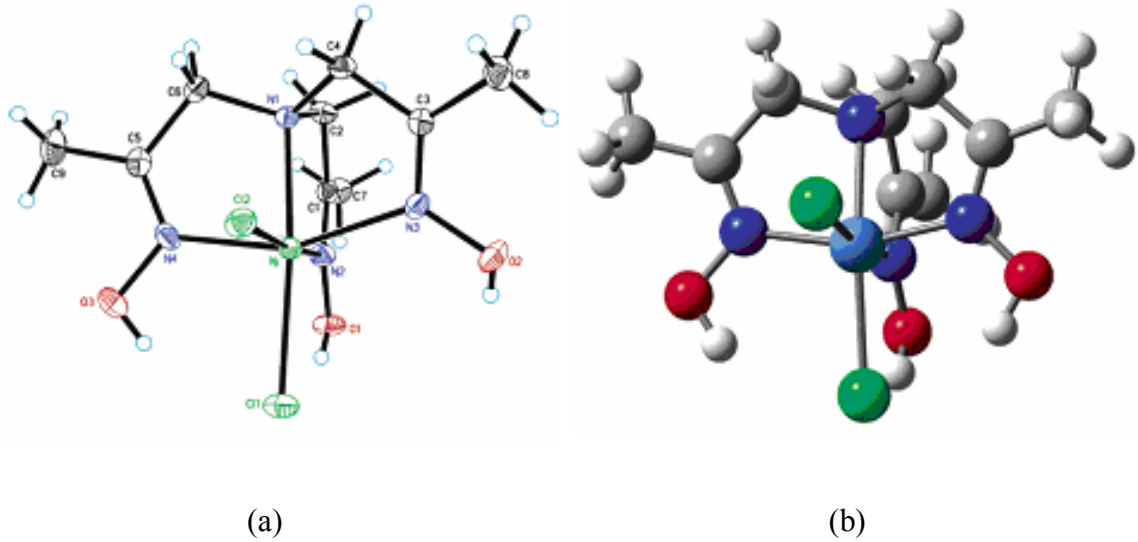
Gaussian programında açık kabuk hesapları U anahtar sözcüğü ile ve kapalı kabuk hesapları R anahtar sözcüğü ile belirlenir (Foresman ve Frisch 1996).

2.2.4. Oksim ve İminooksim Komplekslerinin Kuramsal Çalışmaları

Oksim ve iminooksim ligantlarının metal iyonları ile oluşturduğu komplekslerin kuramsal çalışmalarına literatürde çok az rastlanmamaktadır.

Jones ve Baldwin' in 2004 yılında yapmış olduğu bir çalışmada tris(1-propan-2-onil-oksım)-aminnikel(II) diklorür ($[\text{Ni}(\text{TRISOXH}_3)\text{Cl}_2]$) kompleksinin X-ışını kristal koordinatlarından yola çıkılarak kuramsal çalışmaları yapılmıştır. Kompleksin sentezi ve kristal yapısı Goldcamp ve arkadaşları tarafından 2002 yılında literatüre kazandırılmıştır (Goldcamp ve ark. 2003). Bu kompleksin optimizasyon ve frekans çalışmaları, HF ve YFK/B3LYP yöntem ve 6-311G, 6-311G(d) ve 6-311G++(d,p) taban kümeleri kullanılarak yapılmıştır. Kompleksin kristal analizinden elde edilen bağ

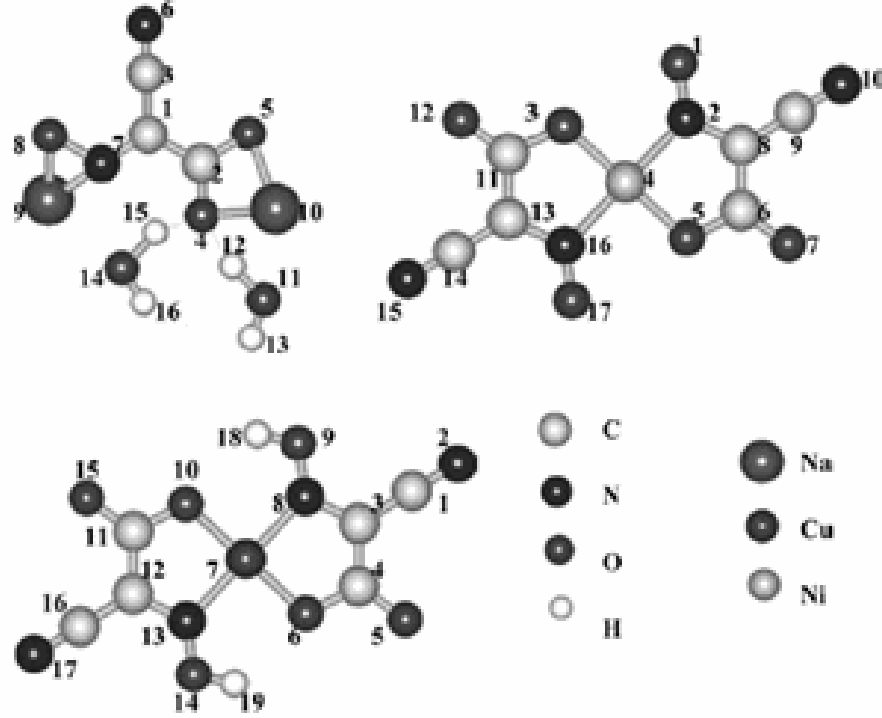
uzunlukları ve açılara en yakın sonuç B3LYP/6-31G(d)&6-311++G(d,p) yöntem ve karışık taban kümesinde elde edilmiştir. Bağ uzunlukları deneysel değerlere %99 oranında yakınlık göstermektedir. Kompleksin hesaplanan frekans değerleri için, B3LYP/6-31G(d)&6-311++G(d,p) yöntem ve taban kümesinde skala faktörü türetilmiştir (Şekil 2.10) (Jones ve Baldwin 2004).



Şekil 2.10. [Ni(TRISOXH₃)Cl₂] kompleksinin (a) molekül yapısı, (b) optimize yapısı (Yeşil: klor, koyu mavi: azot, kırmızı: oksijen, gri: karbon, beyaz: hidrojen ve açık mavi: nikel atomlarını göstermektedir)

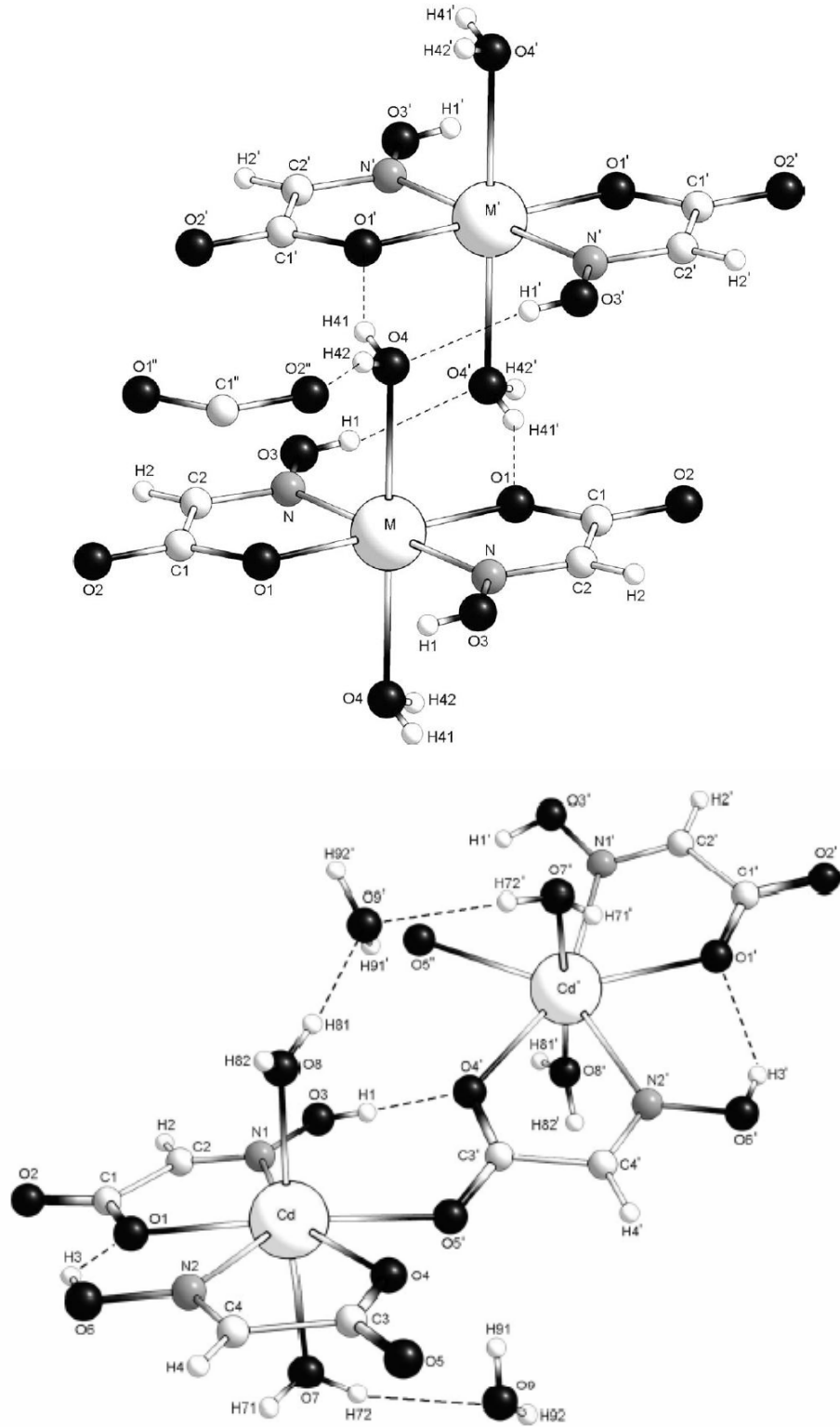
2005 yılında Malek ve arkadaşları tarafından literatüre kazandırılan bir başka çalışmada 2-siyano-2-(hidroksiimino)asetik asit ligandının Na(I), Ni(II) ve Cu(II) iyonları ile kompleksleri sentezlenmiştir. Komplekslerin yapıları IR, raman ve EPR spektroskopi teknikleri ile karakterize edilerek önerilmiştir (Şekil 2.11). Ligant oksim azotu ve karboksilat oksijeninden Ni(II) ve Cu(II) iyonlarına bağlanarak şelat oluşturmuştur. Na(I) kompleksinde ise ligant oksim azot ve oksijeninden bir sodyum iyonuna ve karboksilat oksijenlerinden ikinci sodyum iyonuna bağlanarak iki çekirdekli kompleks oluşturmuştur. Önerilen geometriler Gaussian programında modellenerek, optimizasyon, atomik yükler, PED analizi ile titreşim frekans değerleri, IR ve raman spektrumları YFK/B3LYP/6-311G++(d,p) ve LANL2DZ yöntem ve taban kümesinde hesaplanmıştır. B3LYP/6-311G++(d,p) yöntem ve taban kümesinde hesaplanan titreşim frekanslarından OH gerilme titreşim frekansları 0,953, OH gerilme titreşimi dışındaki

diğer titreşim frekansları 0,983 skala faktörü kullanılarak elde edilmiş ve deneysel değerleri ile karşılaştırılmıştır (Malek ve ark. 2005).



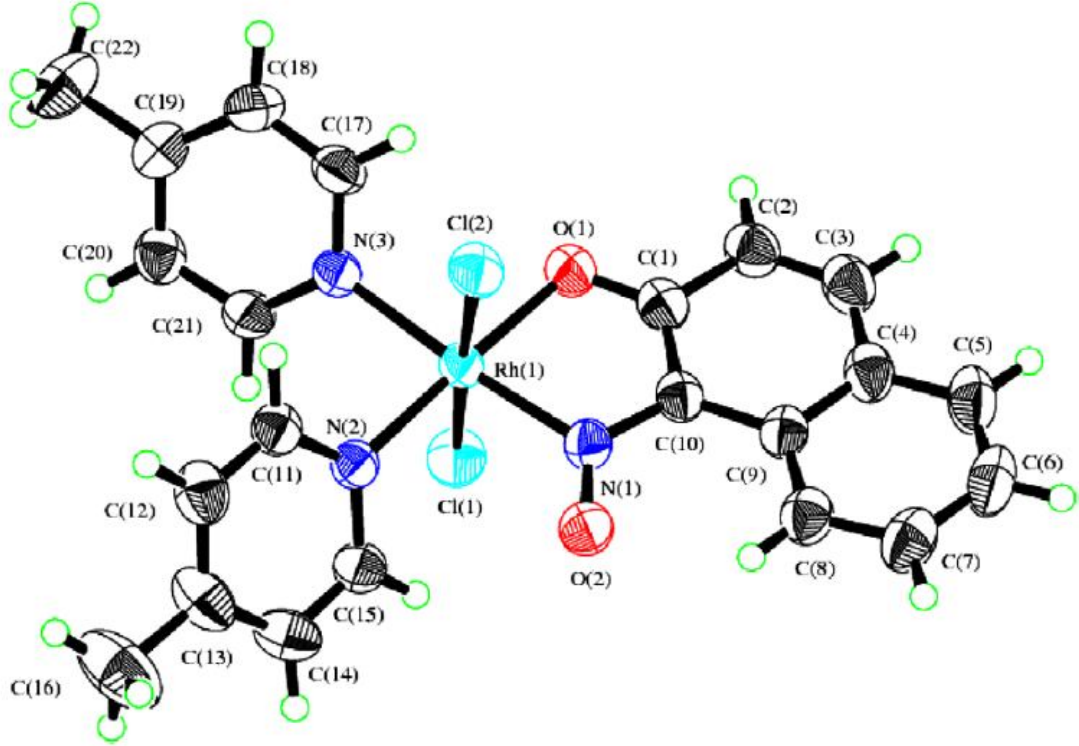
Şekil 2.11. 2-Siyano-2-(hidroksiimino)asetik asit ligandının Na(I), Ni(II) ve Cu(II) iyonları ile oluşturduğu komplekslerin önerilen yapıları

Genel molekül yapısı Şekil 2.12' de gösterilen kompleksler, glioksilik asit oksimin (gaoH_2) Cu(II), Zn(II), Ni(II), Co(II) ve Cd(II) iyonları ile tepkimesi sonucunda elde edilmiştir. İki dişli ligant özelliği gösteren gaoH_2 , Cu(II), Zn(II), Ni(II) ve Co(II) komplekslerine oksim azotu ve karbonil oksijeninden bağlanırken, Cd(II) kompleksinde karbonil oksijenlerinden bağlanmıştır. Ligant ve komplekslerin enerji ve frekans hesaplamaları YFK/B3LYP/6-31++G(d,p) taban kümesi kullanılarak yapılmıştır (Georgieva ve ark. 2006).



Şekil 2.12. Gliksilik asit oksim' in Cu(II), Zn(II), Ni(II), Co(II) ve Cd(II) iyonları ile oluşturduğu komplekslerin genel yapısı (M: Cu(II), Zn(II), Ni(II) ve Co(II))

2010 yılında yapılmış olan bu çalışmada ise 1,2-naftoquinon-1-oksime rodium(III) kompleksi sentezlenmiştir. Sentezlenen bu kompleks X-ışını kristal analizi, kütle spektrumu, ¹H-¹H COSY NMR, IR ve UV-Gör bölge spektroskopik teknikleri ile analiz edilmiş, siklik voltametri yöntemi ile kompleksin elektronik davranışları incelenmiştir (Şekil 2.13).

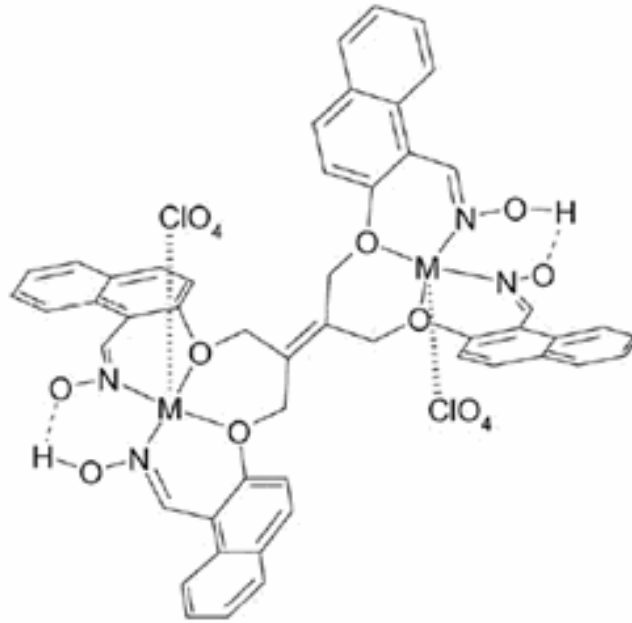


Şekil 2.13. 1,2-Naftoquinon-1-oksime rodium(III) kompleksinin optimize molekül yapısı

Çalışmada YFK/B3LYP yöntemi ve C, H, N,O ve Cl için 6-31G, Rh için LANL2DZ taban kümesi kullanılarak, sınırlandırılmaksızın optimizasyon ve frekans hesaplamaları yapılmıştır. Optimize molekülün negatif frekans değerinin olmaması en uygun yapıda optimize edildiğini göstermektedir. Optimize molekülün ZB-YFK yöntemi ile kloroform içerisindeki singlet ve triplet spin halleri hesaplanmıştır. Molekülün ZB-YFK çalışmaları ile UV-Gör bölge spektrumuna ait düşük enerjili (488-490 nm) geçişlerin, $d\pi(\text{Rh}) \rightarrow \pi^*(1-\text{nqo})$, MLCT, metalden liganta yük transfer geçişleri ve $p\pi(\text{Cl}) \rightarrow \pi^*(1-\text{nqo})$, LLCT, liganttan liganta yük transfer geçişleri olduğu belirlenmiştir (Liu ve ark. 2010).

Kuramsal çalışmalar üzerine incelediğimiz son çalışmada, tetra((1-hidroksiimino-metilnaftalin-2-yil-oksi)metil)eten (thimnyome) bileşiği sentezlenmiştir. Bu bileşiğe ait Cu(II), Ni(II) ve Zn(II) kompleksleri elde edilerek yapıları, elementel analiz, IR, ^1H ve ^{13}C NMR, UV-Gör bölge, kütle spektrumları, molar iletkenlik ve manyetik ölçüm teknikleri ile belirlenmiştir (Şekil 2.14). Komplekslerin tek kristalleri elde edilemediği için spektroskopik karakterizasyonları desteklemek amacıyla kuramsal çalışmalar yapılmıştır.

Ligant iki oksijen atomundan ve iki oksim azotundan metale bağlanarak iki metal iyonu arasında köprü görevi görmektedir. Metal iyonlarına aksiyel konumunda ClO_4^- anyonları katılarak koordinasyon tamamlanmıştır. Ligandın en kararlı izomeri B3LYP/6-31G(d) taban kümesinde optimize edilmiştir. Tüm kompleksler ise B3LYP/LANL2DZ taban kümesinde hesaplanmıştır. Metal ve ligant arasında elektron hareketini gözlemek için NBO yük dağılımları ve karakteristik HOMO-LUMO orbitalleri araştırılmıştır (Serbest ve ark. 2010).



M: Cu, Ni ve Zn

Şekil 2.14. Tetra((1-hidroksiimino-metilnaftalin-2-yil-oksi)metil)eten ligandının Cu(II), Ni(II) ve Zn(II) iyonları ile oluşturduğu kompleksin önerilen yapıları

3. DENEYSEL VE KURAMSAL ÇALIŞMALAR

3.1. Deneysel Çalışmalar

3.1.1. Materyal

Ligantların ve komplekslerin sentezinde, Merck, Sigma, Aldrich, Riedel ve Acros marka sodyum metali, bütülnitrit, asetofenon, 2-asetilnaftalin, 1-feniletülamın, monoetanölamın, asetilhidrazın, asetikasit, $K_2[PtCl_4]$, $Na_2[PdCl_4]$, sodyumhidroksit, EtOH, MeOH, DMSO, dietileter, kloroform, aseton, asetonitril, hekzan, heptan ve DMF kullanıldı.

3.1.2. Yöntem

1. Ligant ve komplekslerin elementel (C, H ve N) analizleri Costech marka Elementel Analiz cihazı ile BUTAL' de (TÜBİTAK Bursa Test ve Analiz Laboratuvarı) yapıldı.
2. IR spektrumları $4000-400\text{ cm}^{-1}$ frekans aralığında KBr ve $400-220\text{ cm}^{-1}$ frekans aralığında CsI pelletleri oluşturularak Thermo Nicolet 6700 FT-IR spektrofotometresi ile Uludağ Üniversitesi Kimya Bölümü' nde alındı.
3. 1H NMR ve ^{13}C NMR spektrumları Varian Mercuryplus Spektrometresi ile, çözücü olarak DMSO- d_6 ve $CDCl_3-d_1$ ve iç standart olarak TMS kullanılarak Uludağ Üniversitesi Kimya Bölümü' nde alındı.
4. UV-Gör bölge soğurma spektrumları GBC Cintra 303 UV Spektrofotometresi ile Uludağ Üniversitesi Kimya Bölümü' nde alındı.
5. Ligantların floresans spektrumları Varian Cary Eclipse Luminesans Spektrofotometresi ile Uludağ Üniversitesi Kimya Bölümü' nde alındı.
6. Erime noktaları tayininde Büshi B-540 erime noktası tayin cihazı kullanılarak, ölçümler Uludağ Üniversitesi Kimya Bölümü' nde yapıldı.
7. Tek kristali elde edilen ligant ve komplekslerin X ışını çalışmaları STOE IPDS-II difraktometresi ile Ondokuz Mayıs Üniversitesi Fizik Bölümü'nde ve Bruker Smart Apex II Quazar difraktometresi ile Gebze Yüksek Teknoloji Enstitüsü' nde yapıldı.

3.1.3. Ligantların Sentezi

Ligantların sentezi 100 mL iki boyunlu bir balon içerisinde, balonun birinci boynuna CaCl₂ tüpü ve ikinci boynuna damlatma hunisi yerleştirilerek yapıldı. 5 mmol (0,745 g) izonitrozoasetofenon (inafH) balon içerisinde 10 mL mutlak EtOH ile çözüldü. 5 mmol amin (0,605 g 1-feniletilamin, 0,305 g monoetanolamin, 0,370 g asetilhidrazin) bir beher içerisinde, 5 mL mutlak EtOH ile çözüldükten sonra damlatma hunisine alınarak, karboniloksim çözeltisi üzerine 20 dakika içerisinde ilave edildi. Son ligandın sentezinde karbonil oksim olarak inafH yerine 5 mmol 0,996 g izonitrozoasetilnaftalin (inanH) ve amin yerine de monoetanolamin alınarak aynı işlem gerçekleştirildi. Çözeltiler yaklaşık üç saat boyunca oda sıcaklığında karıştırıldı. Karıştırma işlemi sonlandırıldıktan sonra karanlık bir ortamda kristallenmeye bırakıldı. İki gün sonunda oluşan şeffaf kristaller süzülerek açık havada kurutuldu. (Şekil 3.1).

Fenil-(1-fenil-etilimino)etanal oksim (ffeieoH)

Erime noktası: 136,0 °C, verim: % 61, M_K=252,3 gmo⁻¹, C₁₆H₁₆N₂O için Hesaplanan: %C = 76,16; %H = 6,34; %N = 11,10. Bulunan: %C = 76,36; %H = 6,29; %N = 10,98.

IR titreşim frekansları (KBr pellet; cm⁻¹); v(OH): 3244y, v(CH): 3026-2973z, v(CN)_{im.}: 1612ş, v(CN)_{oks.}, 1597ş, v(NO): 998ş.

¹H NMR (400 MHz, DMSO-d₆, 298 K, δ/ppm): 11,79 (s, 1H); 7,88 (s, 1H); 7,44–7,10 (m, 10H); 4,45 (m, 1H); 1,33–1,31 (d, 3H).

¹³C NMR (100 MHz, DMSO-d₆, 298 K, δ/ppm): 164,3; 152,6; 145,1–126,9; 60,8; 24,6.

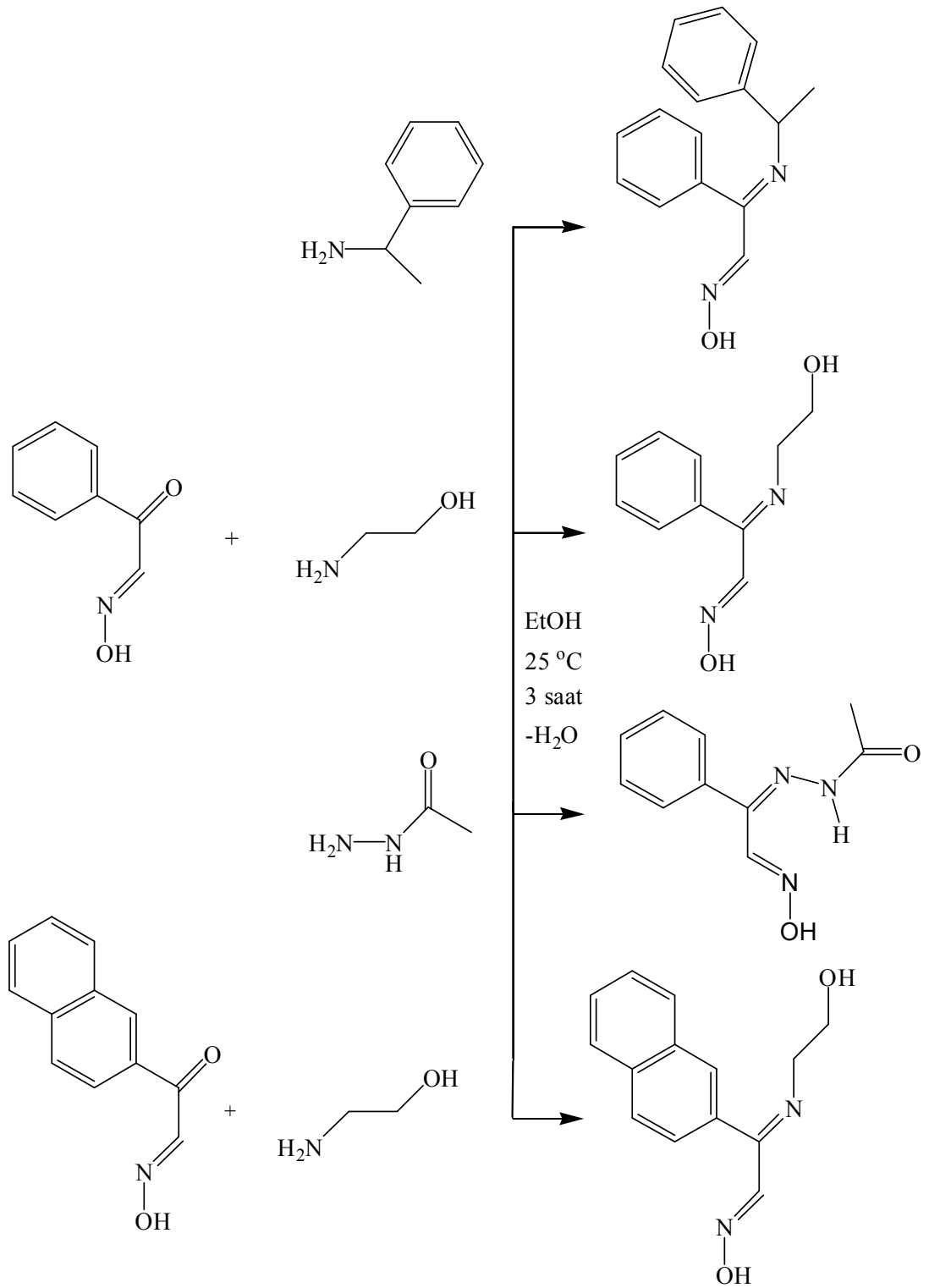
(2-Hidroksi-etilimino)-2-fenil-etanal oksim (heifeoH)

Erime noktası: 134,1 °C, verim: % 87, M_K = 192,2 gmo⁻¹, C₁₀H₁₂N₂O₂ için Hesaplanan: %C = 62,49; %H = 6,29; %N = 14,57. Bulunan: %C = 61,80; %H = 6,16; %N = 14,36, ESI-MS, (m/z) = 192,6 [M]⁺.

IR titreşim frekansları (KBr pellet; cm⁻¹); v(OH): 3429y, 3213oş, v(CH): 3154-2751z, v(CN)_{im.}: 1624ş, v(CN)_{oks.}, 1597ş, v(NO): 985ş.

¹H NMR (400 MHz, DMSO-d₆, 298 K, δ/ppm): 11,70 (s, 1H); 7,82 (s, 1H); 7,43–7,15 (m, 7H); 4,57 (s, 1H); 3,60–3,56 (m, 2H); 3,36–3,05 (m, 2H).

¹³C NMR (100 MHz, DMSO-d₆, 298 K, δ/ppm): 166,3; 161,3; 152,5–128,2; 61,5; 56,2



Şekil 3.1. İminooksim ligantlarının sentez şeması

2-(hidroksiimino)-1-feniletilden/asetohidrazon (hifeahH₂)

Erime noktası: 156,9 °C, verim: % 91, $M_K = 205,21 \text{ g mol}^{-1}$, $C_{10}H_{11}N_2O_2$ için Hesaplanan: %C = 58,53; %H = 5,40; %N = 20,48. Bulunan: %C = 59,30; %H = 5,13; %N = 20,41.

IR titreşim frekansları (KBr pellet; cm^{-1}): $\nu(\text{OH})$: 3252y, $\nu(\text{NH})$: 3155oş, $\nu(\text{CH})$: 3062-2913z, $\nu(\text{CO})$: 1700oş, $\nu(\text{CN})$: 1661ş, 1494oş, $\nu(\text{NO})$: 906ş.

$^1\text{H-NMR}$ (400 MHz, DMSO- d_6 , 298 K, δ/ppm): 12,30 (s, 1H); 10,76 (s, 1H); 8,29 (s, 1H); 7,67–7,42 (m, 5H); 2,46 (s, 3H).

$^{13}\text{C-NMR}$ (100 MHz, DMSO- d_6 , 298 K, δ/ppm): 176,0; 145,1; 137,4; 136,4–126,4; 20,1.

(2-Hidroksi-etilimino)-naftalin-2-il-etanal oksim (heineoH)

Erime noktası: 144,5 °C, verim: % 73, $M_K=242,27 \text{ g mol}^{-1}$, $C_{14}H_{14}N_2O_2$ için Hesaplanan: %C=69,41; %H=5,82; %N=11,56. Bulunan: %C=69,49; %H=5,61; %N=11,21.

IR titreşim frekansları (KBr pellet; cm^{-1}): $\nu(\text{OH})$: 3384y, 3215oş, $\nu(\text{CH})$: 3136-2859z, $\nu(\text{CN})_{\text{im.}}$: 1613ş, $\nu(\text{CN})_{\text{oks.}}$, 1593ş, $\nu(\text{NO})$: 994ş.

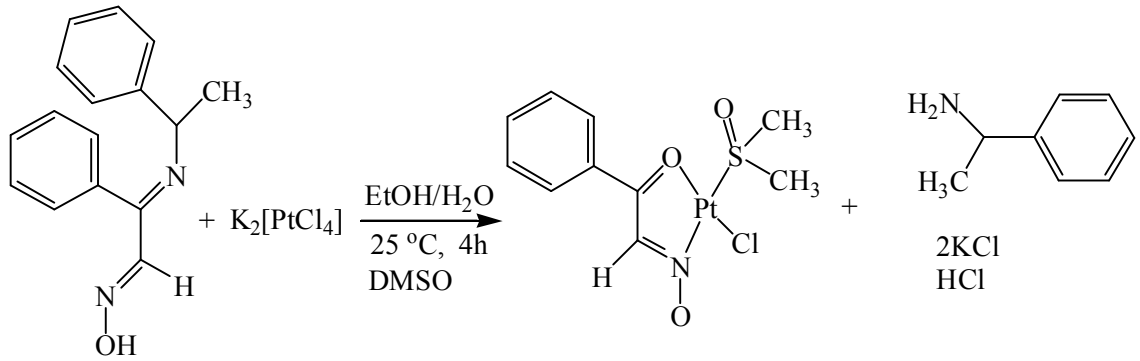
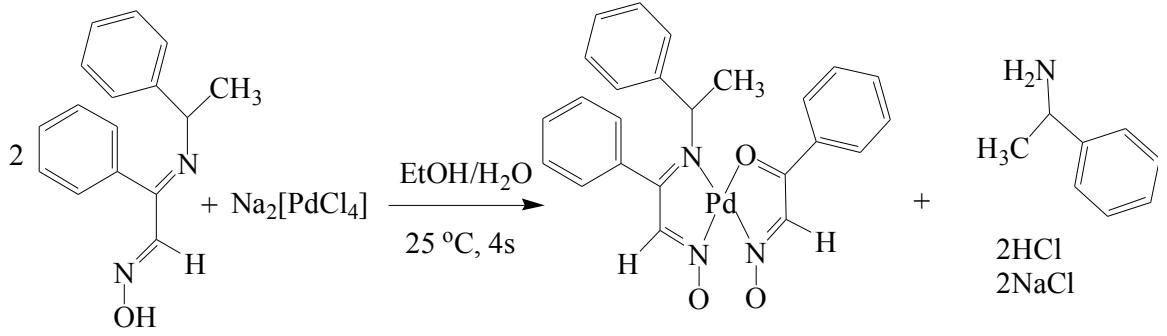
$^1\text{H-NMR}$ (400 MHz, DMSO- d_6 , 298 K, δ/ppm): 11,70 (s, 1H); 7,48 (s, 1H); 8,01-7,30 (m, 7H); 4,58 (s, 1H); 3,63-3,59 (m, 2H); 3,40-3,35 (m, 2H).

$^{13}\text{C-NMR}$ (100 MHz, DMSO- d_6 , 298 K, δ/ppm): 166,2; 161,0; 152,7-126,0; 61,5; 56,4.

3.1.4. Komplekslerin Sentezi

3.1.4.1. FfeioH Ligandının Palladyum(II) ve Platin(II) Komplekslerinin Sentezi

Komplekslerin sentezi palladyum(II) ve platin(II) tuzlarının suda iyi çözünmesinden dolayı EtOH/su ortamında gerçekleştirildi. 0,147 g, 0,5 mmol $\text{Na}_2[\text{PdCl}_4]$ ve 0,208 g, 0,5 mmol $\text{K}_2[\text{PtCl}_4]$ metal tuzları, 0,126 g, 0,5 mmol ffeioH ligandı ile 4 saat karıştırılması sonucunda palladyum(II) kompleksi için kavuniçi, platin(II) kompleksi için siyah çökeltiler elde edildi. Çökeltiler süzüldükten sonra açık havada kurutuldu. Toz kompleksler DMSO çözeltisinden yeniden kristallendirildi (Şekil 3.2).



Şekil 3.2. [Pd(ffeo)(inaf)] ve [PtCl(inaf)(DMSO)] komplekslerinin sentez şemaları

[Pd(ffeo)(inaf)]: Bozunma sıcaklığı: 141,7–143,4 °C, verim: % 83, $M_K = 505,9 \text{ g mol}^{-1}$, $C_{24}H_{21}N_3O_3Pd$ için Hesaplanan: %C = 56,98; %H = 4,18; %N = 8,31. Bulunan: %C = 56,18; %H = 4,42; %N = 7,98.

IR titreşim frekansları (KBr pellet; cm^{-1})^a; $\nu(\text{CH})$: 3067-2974z, $\nu(\text{CO})$: 1632z, $\nu(\text{CN})_{\text{im}}$: 1623z, $\nu(\text{CN})_{\text{oks}}$, 1598z, $\nu(\text{NO})$: 1238oş.

^1H NMR (400 MHz, DMSO-d₆, 298 K, δ/ppm): 8,35 (s, 1H); 8,03 (s, 1H); 7,73–7,18 (m, 15H); 4,84 (m, 1H); 1,88–1,79 (d, 3H).

^{13}C NMR (100 MHz, DMSO-d₆, 298 K, δ/ppm): 175,9; 160,9; 142,0; 139,6; 135,1–126,2; 60,1; 19,9.

[PtCl(inaf)(DMSO)]: Bozunma sıcaklığı: 167,3–169,1 °C, verim: % 78, $M_K = 499,9 \text{ g mol}^{-1}$, $C_{16}H_{17}N_2O_2PtCl$ için Hesaplanan: %C = 38,43; %H = 3,40; %N = 5,61. Bulunan: %C = 38,74; %H = 3,08; %N = 5,80.

IR titreşim frekansları (KBr pellet; cm^{-1})^a; $\nu(\text{CH})$: 3093-2942z, $\nu(\text{CO})$: 1629z, $\nu(\text{CN})_{\text{oks.}}$: 1599z, $\nu(\text{NO})$: 1231oş.

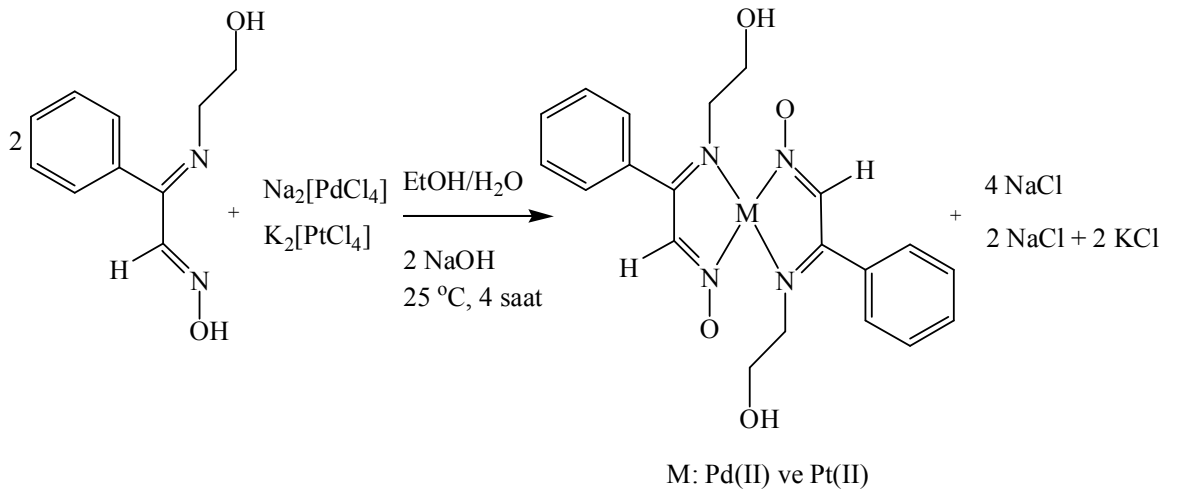
^1H NMR (400 MHz, DMSO-d₆, 298 K, δ/ppm): 8,29 (s, 1H); 7,61–7,26 (m, 6H); 2,63 (s, 6H).

^{13}C NMR (100 MHz, DMSO-d₆, 298 K, δ/ppm): 178,2; 143,0; 135,9–126,2; 40,6.

^aDalga sayısı (ν): cm^{-1} ; y: yayvan, çş: çok şiddetli, ş: şiddetli, oş: orta şiddetli, z: zayıf, çz: çok zayıf, om: omuz.

3.1.4.2. HeifeoH Ligandının Palladyum(II) ve Platin(II) Komplekslerinin Sentezi

0,192 g, 1 mmol heifeoH ligandının 30 mL EtOH içerisindeki çözeltisi, 0,147 g, 0,5 mmol $\text{Na}_2[\text{PdCl}_4]$ ve 0,208 g, 0,5 mmol $\text{K}_2[\text{PtCl}_4]$ metal tuzlarının 10 mL sulu çözeltisine damla damla ilave edildi. Çözelti karışımlarına 0,04'er g, 1 mmol NaOH ilave edilerek 4 saat karıştırıldı. Her iki kompleks için de kahverengi çökeltiler elde edildi. Çökeltiler süzülüp açık havada kurutulduktan sonra EtOH çözeltisinden yeniden kristallendirildi (Şekil 3.3).



Şekil 3.3. $[\text{Pd}(\text{heifeo})_2]$ ve $[\text{Pt}(\text{heifeo})_2]$ komplekslerinin sentez şeması

[Pd(heifeo)₂]: Bozunma sıcaklığı: 202,4–212,0 °C, verim: % 76, M_K = 488,8 g mol⁻¹, C₂₀H₂₂N₄O₄Pd için Hesaplanan: %C = 49,14; %H = 4,54; %N = 11,46. Bulunan: %C = 48,96; %H = 4,32; %N = 11,43.

IR titreşim frekansları (KBr pellet; cm⁻¹)^a; ν(OH): 3438y, ν(CH): 3056-2878z, ν(CN)_{imin}: 1623m, ν(CN)_{oks.}, 1570m, ν(NO): 1217ş.

¹H NMR (400 MHz, DMSO-d₆, 298 K, δ/ppm): 7,90 (s, 1H); 7,45–7,22 (m, 5H); 4,38 (s, 1H); 3,87 (m, 2H), 3,69 (m, 2H).

¹³C NMR (100 MHz, DMSO-d₆, 298 K, δ/ppm): 175,91; 145,69; 131,70–127,21; 63,35; 50,87.

[Pt(heifeo)₂]: Bozunma sıcaklığı: 258,7–264,2 °C, verim: % 73, M_K = 577,5 g mol⁻¹, C₂₀H₂₂N₄O₄Pt için Hesaplanan: %C = 41,60; %H = 3,84; %N = 9,70. Bulunan: %C = 41,52; %H = 3,69; %N = 9,66.

IR titreşim frekansları (KBr pellet; cm⁻¹)^a; ν(OH): 3430y, ν(CH): 3049-2878z, ν(CN)_{im.}: 1624m, ν(CN)_{oks.}, 1570m, ν(NO): 1214ş.

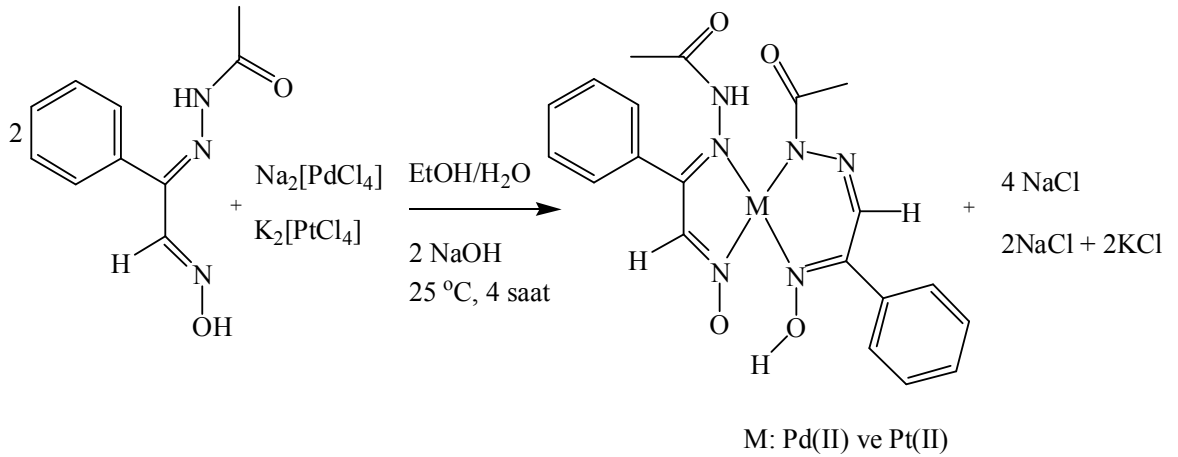
¹H NMR (400 MHz, DMSO-d₆, 298 K, δ/ppm): 7,67 (s, 1H); 7,51–7,35 (m, 5H); 3,42 (s, 1H); 4,12 (m, 2H), 3,83 (m, 2H).

¹³C NMR (100 MHz, DMSO-d₆, 298 K, δ/ppm): 177,72; 146,52; 131,31–127,46; 63,38; 52,32.

^aDalga sayısı (ν): cm⁻¹; y: yayvan, çş: çok şiddetli, ş: şiddetli, oş: orta şiddetli, z: zayıf, çz: çok zayıf, om: omuz.

3.1.4.3. HifeahH₂ Ligandının Palladyum(II) ve Platin(II) Komplekslerinin Sentezi

0,205 g, 1 mmol hifeahH₂ ligandının 30 mL EtOH içerisindeki çözeltisi, 0,147 g, 0,5 mmol Na₂[PdCl₄] ve 0,208 g, 0,5 mmol K₂[PtCl₄] metal tuzlarının 10 mL sulu çözeltisine damla damla ilave edildi. Çözelti karışımlarına 0,04'er g 1 mmol NaOH ilave edilerek 4 saat karıştırıldı. Çözeltilerin hacmi 10–15 mL oluncaya kadar uçurularak kristallenmeye bırakıldı. İki günün sonunda palladyum(II) kompleksinin turuncu kristalleri elde edilirken, tüm kristal yöntem ve çözücü sistemleri denenmesine rağmen platin(II) kompleksinin uygun tek kristalleri elde edilemedi (Şekil 3.4).



Şekil 3.4. [Pd(hifeahH)₂] ve [Pt(hifeahH)₂] komplekslerinin sentez şeması

[Pd(hifeahH)₂]: Bozunma sıcaklığı: 177,0–181,4 °C, verim: % 87, M_K = 514,82 g mol⁻¹, C₂₀H₂₀N₆O₄Pd için Hesaplanan: %C = 46,66; %H = 3,92; %N = 16,32. Bulunan: %C = 46,72; %H = 4,03; %N = 16,25.

IR titreşim frekansları (KBr pellet; cm⁻¹)^a; ν(NH): 3238oş, ν(CH): 3056-2933z, ν(CO): 1687oş, ν(CN): 1619oş, 1581z, 1555z, ν(NO): 1177oş, 1072z.

¹H NMR (400 MHz, DMSO-d₆, 298 K, δ/ppm): 14,07 (s, 1H); 12,07 (s, 1H); 7,97 (s, 1H); 7,83–7,19 (m, 10H); 2,44 (m, 3H), 2,29 (m, 3H).

¹³C NMR (100 MHz, DMSO-d₆, 298 K, δ/ppm): 181,03; 136,72; 136,03; 135,49–126,03; 23,97.

[Pt(hifeahH)₂]: Bozunma sıcaklığı: >300 °C, verim: % 78, M_K = 603,50 g mol⁻¹, C₂₀H₂₂N₄O₄Pt için Hesaplanan: %C = 39,80; %H = 3,34; %N = 13,93. Bulunan: %C = 39,79; %H = 3,21; %N = 15,02. ESI-MS, (m/z) = 604,7 [M+1]⁺.

IR titreşim frekansları (KBr pellet; cm⁻¹)^a; ν(NH): 3236z, ν(CH): 3059-2921z, ν(CO): 1667oş, ν(CN):, 1617oş, 1597oş, 1557oş, ν(NO): 1180oş, 1073oş.

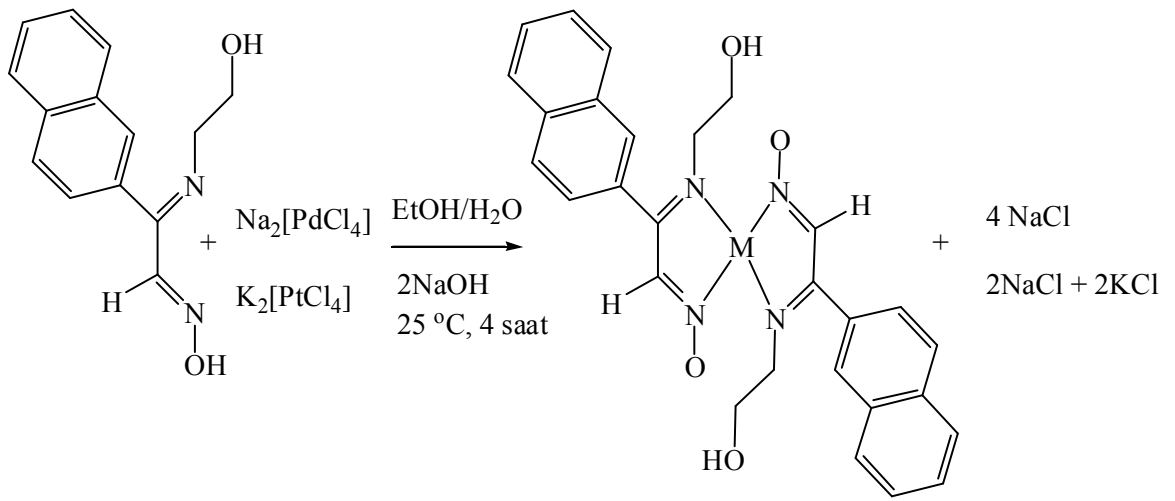
¹H NMR (400 MHz, DMSO-d₆, 298 K, δ/ppm): 12,01 (s, 1H); 10,02 (s, 1H); 7,83 (s, 1H); 7,64–7,26 (m, 10H); 2,03 (m, 3H), 2,02 (m, 3H).

¹³C NMR (100 MHz, DMSO-d₆, 298 K, δ/ppm): 182,32; 136,53; 135,88; 134,96–129,43; 21,13.

^aDalga sayısı (ν): cm⁻¹; y: yayvan, çş: çok şiddetli, ş: şiddetli, oş: orta şiddetli, z: zayıf, çz: çok zayıf, om: omuz.

3.1.4.4. HeineoH Ligandının Palladyum(II) ve Platin(II) Komplekslerinin Sentezi

0,147 g, 1 mmol $\text{Na}_2[\text{PdCl}_4]$ ve 0,208 g, 0,5 mmol $\text{K}_2[\text{PtCl}_4]$ metal tuzları, 0,242 g, 1 mmol heineoH ligandı ve 0,04 g 1 mmol NaOH ile 40 mL EtOH/ H_2O ortamında 4 saat karıştırılması ile palladyum(II) kompleksi için kavuniçi, platin(II) kompleksi için kahverengi çökeltiler elde edildi. Çökeltiler süzildükten sonra açık havada kurutuldu. $[\text{Pt}(\text{heineo})_2]$ kompleksi EtOH çözücüsünden kristallendirilirken $[\text{Pd}(\text{heineo})_2]$ kompleksinin uygun tek kristalleri elde edilemedi (Şekil 3.5).



Şekil 3.5. $[\text{Pd}(\text{heineo})_2]$ ve $[\text{Pt}(\text{heineo})_2]$ komplekslerinin sentez şeması

$[\text{Pd}(\text{heineo})_2]$: Bozunma sıcaklığı: 184,3–193,1 °C, verim: % 86, $M_K = 588,9 \text{ g mol}^{-1}$, $\text{C}_{28}\text{H}_{26}\text{N}_4\text{O}_4\text{Pd}$ için Hesaplanan: %C = 57,10; %H = 4,45; %N = 9,51. Bulunan: %C = 57,86; %H = 4,51; %N = 9,40. ESI-MS, (m/z) = 589,9 $[\text{M}+1]^+$.

IR titreşim frekansları (KBr pellet; cm^{-1})^a; $\nu(\text{OH})$: 3381y, $\nu(\text{CH})$: 3054-2868z, $\nu(\text{CN})$: 1624oş, 1598oş, $\nu(\text{NO})$: 1187oş

^1H NMR (400 MHz, DMSO- d_6 , 298 K, δ/ppm): 7,19 (s, 1H); 8,11–7,56 (m, 7H); 3,62 (t, 2H), 3,69 (m, 2H), 4,83 (s, 1H).

^{13}C NMR (100 MHz, DMSO- d_6 , 298 K, δ/ppm): 177,32; 142,04; 133,70–125,33; 60,82; 55,78.

[Pt(heineo)₂]: Bozunma sıcaklığı: 243,2–247,7 °C, verim: % 81, M_K = 677,22 g mol⁻¹, C₂₈H₂₆N₄O₄Pt için Hesaplanan: %C = 49,66; %H = 3,87; %N = 8,27. Bulunan: %C = 49,60; %H = 3,72; %N = 8,32.

IR titreşim frekansları (KBr pellet; cm⁻¹)^a; ν(OH): 3432y, ν(CH): 3055-2848z, ν(CN): 1625oş, 1597oş, ν(NO): 1190oş.

¹H NMR (400 MHz, DMSO-d₆, 298 K, δ/ppm): 8,19 (s, 1H); 8,15–7,59 (m, 7H); 3,64 (t, 2H), 3,73 (m, 2H), 4,82 (s, 1H).

¹³C NMR (100 MHz, CDCl₃-d₁, 298 K, δ/ppm): 177,78; 146,84; 133,52–124,87; 61,73; 49,61.

^aDalga sayısı (ν): cm⁻¹; y: yayvan, çş: çok şiddetli, ş: şiddetli, oş: orta şiddetli, z: zayıf, çz: çok zayıf, om: omuz.

3.1.5. Tek Kristal X-ışını Kristalografisi

Uygun tek kristalleri elde edilen ffeieoH, hifeahH₂, heineoH ligantlarının, [Pd(ffeieo)(inaf)].DMSO, [PtCl(inaf)(DMSO)], [Pd(heifeo)₂] (C_i), [Pd(heifeo)₂] (C₁), [Pt(heifeo)₂], [Pd(hifeahH)₂] ve [Pt(heineo)₂] komplekslerinin kristal ve molekül yapıları X-ışını kırınım tekniği ile aydınlatıldı. [Pt(inaf)Cl(dmsO)] kompleksinin X-ışını kristal analizi ise Bruker Smart Apex II Quazar difraktometresi ile Gebze Yüksek Teknoloji Enstitüsü'nde, diğer ligant ve komplekslerin X-ışını kristal analizleri STOE IPDS-II difraktometresi ile Ondokuz Mayıs Üniversitesi Fizik Bölümü'nde gerçekleştirildi. Ligant ve komplekslere ait kristalografik veriler, ffeieoH, [Pd(ffeieo)(inaf)].DMSO ve [Pt(inaf)Cl(dmsO)] molekülleri için Çizelge 3.1' de, [Pd(heifeo)₂] (C_i), [Pd(heifeo)₂] (C₁) ve [Pt(heifeo)₂] molekülleri için Çizelge 3.2' de, hifeahH₂ ve [Pd(hifeahH)₂] molekülleri için Çizelge 3.3' de, heineoH ve [Pt(heineo)₂] molekülleri için Çizelge 3.4' te verilmiştir.

Çizelge 3.1. FfeieoH ligandı, [Pd(ffeieoH)(inaf)].DMSO ve [PtCl)(inaf)(DMSO] komplekslerinin kristalografik verileri

	FfeieoH	[Pd(ffeieoH)(inaf)].DMSO	[PtCl)(inaf)(DMSO]
Kimyasal formül	C ₁₆ H ₁₆ N ₂ O	C ₂₄ H ₂₁ N ₃ O ₃ PdC ₂ H ₆ OS	C ₁₀ H ₁₂ ClNO ₃ PtS
Formül kütlesi	252,31	583,97	456,81
Kristal sistemi	Monoklinik	Triklinik	Monoklinik
Uzay grubu	<i>P2₁/c</i>	<i>P$\bar{1}$</i>	<i>P2₁/c</i>
<i>a</i> (Å)	12,3416(7)	9.936(5)	7,5802(6)
<i>b</i> (Å)	9,5990(6)	11.701(5)	16,7971(13)
<i>c</i> (Å)	11,9750(7)	12.030(5)	10,3241(8)
α (°)	90,00	103.729(5)	90
β (°)	92,417(4)	100.791(5)	105,779(4)
γ (°)	90,00	103.179(5)	90
Birim hücre hacmi V (Å) ³	1417,38(15)	1279.1(10)	1264,99(17)
Birim hücredeki molekül sayısı (Z)	4	2	4
Hesaplanan yoğunluk D _x (g cm ⁻³)	1,182	1,516	2,399
Elektron sayısı <i>F</i> (000)	536	596	856
Çizgisel soğurma katsayısı μ (mm ⁻¹)	0,075	0.844	11,462
Kristal boyutları (mm)	0,73;0,47;0,13	0,26;0,24;0,15	0,22;0,15;0,09
Veri toplama sıcaklığı, T (K)	293(2)	293(2)	120(2)
T _{min.} ; T _{mak.}	0,95;0,99	0,78; 0,92	0,23;0,43
h, k, l aralığı (°)	-15/15, -12/12, -14/4	-12/12,-14/14,-14/14	-8/9,-20/20,-12/12
$\theta_{min.}$; $\theta_{mak.}$ aralığı (°)	1,65;28,03	1,80; 27,95	2,40; 31,61
Toplanan yansıma sayısı	12659	18596	19587
Bağımsız yansıma	2932[<i>R</i> _{int} = 0,0281]	5027[<i>R</i> _{int} = 0,0664]	2586[<i>R</i> _{int} = 0,0233]
Gözlenen yansıma (>2sigma)	2124	3469	2502
Parametre sayısı	177	316	156
<i>R</i> ₁ [<i>I</i> >2 σ]	0,0395	0,0327	0,0164
<i>wR</i> ₁	0,1054	0,0545	0,0451
S	1,065	0,818	1,095
$\Delta\rho_{min.}$; $\Delta\rho_{mak.}$ (e/Å ³)	-0,108;0,106	-0,385;0,334	-0,829;1,052

Çizelge 3.2. [Pd(heifeo)₂] (C_i), [Pd(heifeo)₂] (C₁) ve [Pt(heifeo)₂] komplekslerinin kristalografik verileri

	[Pd(heifeo) ₂]		[Pt(heifeo) ₂]
Kimyasal formül	C ₂₀ H ₂₂ N ₄ O ₄ Pd-(C ₁)	C ₂₀ H ₂₂ N ₄ O ₄ Pd-(C _i)	C ₂₀ H ₂₂ N ₄ O ₄ Pt
Formül kütlesi	488,82	488,82	577,51
Kristal sistemi	Triklinik	Triklinik	Triklinik
Uzay grubu	$P\bar{1}$	$P\bar{1}$	$P\bar{1}$
<i>a</i> (Å)	9,5814(6)	7,0512(5)	7,0321(4)
<i>b</i> (Å)	9,8395(6)	8,9066(6)	8,8592(6)
<i>c</i> (Å)	10,8162(6)	9,3199(6)	9,3023(6)
α (°)	106,132(5)	67,664(5)	67,948(5)
β (°)	95,289(5)	70,303(5)	70,444(5)
γ (°)	90,444(5)	85,779(6)	85,420(5)
Birim hücre hacmi V (Å) ³	974,79(10)	508,72(6)	505,45(6)
Birim hücredeki molekül sayısı (Z)	2	1	1
Hesaplanan yoğunluk D _x (g cm ⁻³)	1,665	1,596	1,897
Elektron sayısı <i>F</i> (000)	496	248	280
Çizgisel soğurma katsayısı μ (mm ⁻¹)	0,987	0,946	6,974
Kristal boyutları (mm)	0,47 x 0,20 x 0,02	0,22 x 0,18 x 0,12	0,77 x 0,40 x 0,06
Veri toplama sıcaklığı, T (K)	296(2)	296(2)	296(2)
T _{min.} ; T _{mak.}	0,4521; 0,9190	08105; 0,9211	0,1032; 0,7093
<i>h</i> , <i>k</i> , <i>l</i> aralığı (°)	-12/12, -12/12, -13/13	-8/8, -11/11, -11/11	-8/8, -9/11, -11/11
$\theta_{min.}$; $\theta_{mak.}$ aralığı (°)	2,98; 26,50	3,07; 26,49	3,08; 26,50
Toplanan yansıma sayısı	18596	2100	8978
Bağımsız yansıma	4042 [<i>R</i> _{int} = 0,0553]	2100 [<i>R</i> _{int} = 0,0583]	2092 [<i>R</i> _{int} = 0,0157]
Gözlenen yansıma (>2sigma)	3362	2083	2092
Parametre sayısı	264	134	133
<i>R</i> ₁ [<i>I</i> >2σ]	0,0416	0,0401	0,0125
<i>wR</i> ₁	0,0677	0,1057	0,0308
S	1,079	1,077	1,159
$\Delta\rho_{min.}$; $\Delta\rho_{mak.}$ (e/Å ³)	-0,813; 0,514	-1,205; 0,785	-0,758; 0,432

Çizelge 3.3. HifeahH₂ ligandı ve [Pd(hifeahH)₂] kompleksinin kristalografik verileri

	HifeahH ₂	[Pd(hifeahH) ₂]
Kimyasal formül	C ₁₀ H ₁₁ N ₃ O ₂	C ₂₀ H ₂₀ N ₆ O ₄ Pd
Formül kütlesi	205,22	514,82
Kristal sistemi	Monoklinik	Triklinik
Uzay grubu	C2/c	<i>P</i> $\bar{1}$
<i>a</i> (Å)	11,2627(6)	8,8819(7)
<i>b</i> (Å)	9,4650(4)	10,2597(8)
<i>c</i> (Å)	19,9543(9)	12,0191(9)
α (°)	90,000	81,656(6)
β (°)	105,375(4)	87,583(6)
γ (°)	90,000	77,367(6)
Birim hücre hacmi V (Å) ³	2051,03(17)	1057,36(14)
Birim hücredeki molekül sayısı (Z)	8	2
Hesaplanan yoğunluk D _x (g cm ⁻³)	1,329	1,617
Elektron sayısı <i>F</i> (000)	864	520
Çizgisel soğurma katsayısı μ (mm ⁻¹)	0,096	0,917
Kristal boyutları (mm)	0,52 x 0,38 x 0,17	0,24 x 0,12 x 0,05
Veri toplama sıcaklığı, T (K)	293(2)	296(2)
T _{min.} ; T _{mak.}	0,9557; 0,9827	0,9101; 0,9724
h, k, l aralığı (°)	-14/14, -11/11, -24/24	-11/11, -12/12, -15/15
$\theta_{min.}$; $\theta_{mak.}$ aralığı (°)	2,12; 26,50	2,48; 26,50
Toplanan yansıma sayısı	15083	9882
Bağımsız yansıma	2124 [<i>R</i> _{int} = 0,0716]	4346 [<i>R</i> _{int} = 0,0539]
Gözlenen yansıma (>2sigma)	1707	3468
Parametre sayısı	139	290
<i>R</i> ₁ [<i>I</i> >2 σ]	0,0643	0,0431
<i>wR</i> ₁	0,1255	0,0842
S	1,100	1,046
$\Delta\rho_{min.}$; $\Delta\rho_{mak.}$ (e/Å ³)	-0,402; 0,474	-0,829; 0,670

Çizelge 3.4. HeineoH ligandı ve [Pt(heineo)₂] kompleksinin kristalografik verileri

	HeineoH	[Pt(heineo) ₂]
Kimyasal formül	C ₁₄ H ₁₄ N ₂ O ₂	C ₂₈ H ₂₆ N ₄ O ₄ Pt
Formül kütlesi	242,27	677,22
Kristal sistemi	Monoklinik	Monoklinik
Uzay grubu	<i>P</i> ₁ 2 ₁ / <i>n</i> ₁	<i>P</i> 2 ₁ / <i>c</i>
<i>a</i> (Å)	7,5832(6)	12,6574(11)
<i>b</i> (Å)	6,7365(6)	8,6281(5)
<i>c</i> (Å)	23,0848(17)	11,7025(11)
α (°)	90,00	90,00
β (°)	97,37(5)	102,63(7)
γ (°)	90,00	90,00
Birim hücre hacmi V (Å) ³	1169,52(16)	1247,09(18)
Birim hücredeki molekül sayısı (Z)	4	2
Hesaplanan yoğunluk D _x (g cm ⁻³)	1,376	1,805
Elektron sayısı <i>F</i> (000)	512	664
Çizgisel soğurma katsayısı μ (mm ⁻¹)	0,094	5,67
Kristal boyutları (mm)	0,26;0,19;0,10	0,37;0,20;0,04
Veri toplama sıcaklığı, T (K)	120(2)	296
T _{min.} ; T _{mak.}	0,87;0,99	0,271;0,755
h, k, l aralığı (°)	-8/9, -8/7, -27/27	-15/15, -10/10, -14/14
$\theta_{min.}$; $\theta_{mak.}$ aralığı (°)	1,78;25,05	2,4;28,0
Toplanan yansıma sayısı	7522	7688
Bağımsız yansıma	2048[R _{int} = 0,0275]	2580[R _{int} = 0,060]
Gözlenen yansıma (>2sigma)	1816	1679
Parametre sayısı	165	173
R ₁ [<i>I</i> >2 σ]	0,0362	0,027
wR ₁	0,0850	0,063
S	1,122	0,97
$\Delta\rho_{min.}$; $\Delta\rho_{mak.}$ (e/Å ³)	-0,162;0,187	-0,91;1,38

3.2. Kuramsal Çalışmalar

3.2.1. Kullanılan Programlar

3.2.1.1. Gaussian 03W

Bu çalışmada Gaussian 03W paket programı kullanılmıştır (Frish ve ark 2004). Gaussian 03W, moleküler mekanik, yarı-deneysel ve ab initio yöntemleri içeren oldukça kapsamlı bir programdır. Her üç yöntem için de çok sayıda teori ve temel set seçeneğine sahiptir. Gaussian 03W programı ile atom ve moleküllerin enerjileri hesaplanabilir, geometrik optimizasyonları yapılabilir, enerjiye bağlı olan titreşim frekansları, kuvvet sabitleri ve dipol momentleri hesaplanabilir. Program, potansiyel enerji yüzeyinde dolaşarak minimumları, geçiş hallerini ve tepkime güzergâhını tarayabilir. Molekül dalga fonksiyonunun kararlılığını test edebilir. Ayrıca IR ve raman spektrumları, termokimyasal özellikleri, bağ ve tepkime enerjileri, molekül orbitalleri, atom yükleri, çok kutuplu momentler, NMR ve manyetik duyarlılık titreşimsel şiddetleri, elektron ilgisi ve iyonlaşma enerjileri, kutuplanabilirlik ve hiper kutuplanma, elektrostatik potansiyel ve elektron yoğunluğu gibi pek çok özelliğin atomlar ve moleküller için hesaplanmasına olanak tanır. Tüm bu özellikler gaz fazında, çözelti içinde ve kristal yapılarında hesaplanabilir. Hesaplamalarda atom veya molekülün temel hali ya da uyarılmış hali kullanılabilir.

3.2.1.2. Gauss View 3.0

Gaussian paket programlarının giriş (input) dosyalarını hazırlamak ve gaussian çıktılarını görselleştirmek için hazırlanmış bir grafik ara yüzdür. Gauss View molekülleri görsel hale getirir onları istediğimiz gibi döndürmemize, hareket ettirmemize ve moleküllerde değişiklik yapmamıza olanak sağlar (Dennington ve ark 2003). Ayrıca karmaşık hesaplamalar için dahi kolaylıkla giriş dosyaları hazırlamamızı sağlar. Gaussian 03 programı tarafından hesaplanan sonuçları grafiksel olarak incelememize olanak sağlar. Bu sonuçlar; optimize edilmiş moleküler yapılar, moleküler orbitaller, elektrostatik potansiyel yüzeyi, atomik yükler, IR, raman, NMR,

ESR spektrumları, titreşim frekanslarına bağlı normal mod animasyonları gibi sıralanabilir.

3.2.1.3. Gauss Sum

Noel O'Boyle tarafından yazılan ve doktora öğrencisi Prof. Han Vos' un grubu tarafından geliştirilen Gauss Sum programı ile kimyasal moleküllerin Gauss 03W programı ile hesaplanan çıkış dosyaları hakkında faydalı bilgiler görselleştirilebilmektedir (O'Boyle ve ark. 2008). Program ile hesaplanan çıkış dosyalarından UV-Gör, IR, raman spektrumları, molekül orbital seviyeleri ve molekül orbital katkıları v.s. gibi birçok bilgiye ulaşılabilmektedir.

3.2.1.4. Chemissian

Chemissian, moleküllerin elektronik yapı ve özelliklerinin bir analiz aracıdır. Program ile moleküler orbital enerji seviyeleri incelenebilir ve diyagramları işlenebilir. Deneysel ve kuramsal UV-Gör bölge spektrumlarının, elektronik/spin yoğunluk haritalarının görselleştirilmesi, grafik ara yüzeylerinin oluşturulması ve yayına sunulmasını sağlar.

3.2.1.5. VEDA 4 (Vibrational Energy Distribution Analysis)

Moleküllerin IR ve raman aktif tüm titreşim hareketlerinin tanımlanması normal koordinat analizleri (PED) ile yapılabilmektedir. Bu alanda 1970 yılından beri birçok program yazılmıştır. Bu programlardan ilki 1970 yılında Balga tarafından yazılmış ve Lapinski tarafından geliştirilmiştir (Lapinski ve Pongor 1994, Lapinski ve Nowak 2009). Bu programın hesaplamalarındaki eksiklikler 1990 yılına gelindiğinde VEDA 4 programının yazılması ile giderilmeye çalışılmıştır. Sürekli gelişen bu program ile şuanda 240' a kadar atom içeren moleküllerin normal koordinat analizleri doğru bir şekilde yapılabilmektedir (Jamróz 2013).

3.2.2. Hesaplamalarda Kullanılan Yöntem ve Taban Kümeler

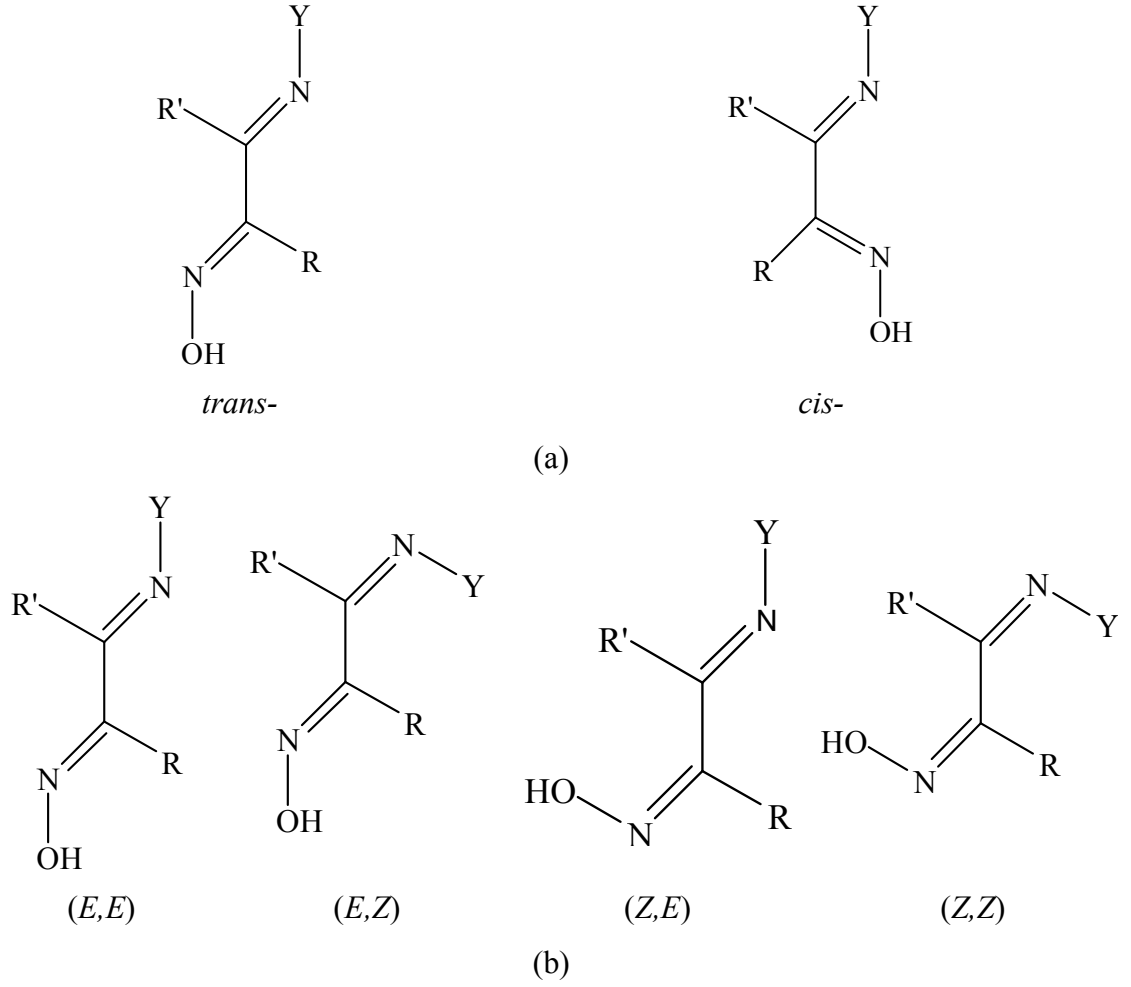
Ligant ve kompleks moleküllerine ait tüm hesaplamalar Gaussian 03W programında yapılmıştır. Moleküllerin ve hesaplama sonuçlarının görselleştirilmesinde Gauss View programı kullanılmıştır. Hesaplamalarda yöntem olarak YFK/B3LYP seçilmiştir. Kuramsal hesaplamalar, ligant molekülleri için iyi sonuç vermesinden dolayı 6-311++G(d,p) ve kompleks moleküllerinin hesaplamaları ile karşılaştırabilmesi için LANL2DZ taban kümelerinde, kompleks molekülleri için ise LANL2DZ taban kümesinde yapılmıştır. Optimize moleküllerin izomer çalışmaları, frekans, NMR ve enerji hesaplamaları yapılmıştır.

HeifeoH molekülünün uygun tek kristali elde edilememiş ve atomlar arasındaki bağ uzunlukları ve açıları deneysel olarak belirlenememiştir. Molekülün en uygun geometrisinin belirlenmesi için N1-C7-C10-N2 ve C7-N1-C8-C9 atomları arasındaki dihedral açıları -180° ile 180° arasında 10° ar derece 10° ar derece artırılarak toplam 1296 geometrinin potansiyel enerji yüzeyi taranmıştır ve en kararlı yapı belirlenmiştir. Hesaplamalar 6-31G(d) taban kümesinde yapılmıştır. FfeioH ve heifeoH moleküllerinin izomer çalışmaları 6-311++G(d,p) taban kümesinde yapılmıştır.

İzomer çalışmaları Şekil 3.6' da görüldüğü gibi her bir molekül için sekiz farklı geometri üzerinden yapılmıştır. Bu geometriler;

- 1- Çifte bağların konumunun birbirlerine göre aynı yönde (cis-) veya zıt yönde (trans-) olması (Sanz ve ark. 1999),
- 2- Oksim hidroksil grubunun karbona bağlı gruplardan büyük olanı ile aynı yönde (Z) veya zıt yönde (E) bulunması (Patai 1970),
- 3- İmin grubu etrafında ağır grupların aynı yönde (Z) veya zıt yönde (E) olması (Sanz ve ark. 1999) durumlarına göre üç farklı şekilde incelenebilir.

Tüm moleküllerin frekans hesaplamaları da yapılmış ve tüm frekansların pozitif olduğu belirlenmiştir. Bu sonuç, önerilen tüm izomer yapılarının en olası geometride optimize olduklarını göstermektedir.



Şekil 3.6. İminooksim ligantlarının (a) konformer (b) konfigürasyon izomerleri

N atomlu bir molekülün, N tane atomunun 3 boyutlu kartezyen yer değiştirmeleri $3N$ tane iç serbestlik derecesi verir, ve;

$$\Gamma_{ic} = 3N \quad (3.1)$$

şeklinde yazılır.

Bir molekülün sahip olduğu kinetik ve potansiyel enerjilerine göre 3 tip hareketi (öteleme, dönme ve titreşim) söz konusudur. O halde bir molekülün sahip olduğu titreşim modları,

$$\Gamma_{tir.} = \Gamma_{ic} - \Gamma_{öt.} - \Gamma_{dön.} \quad (3.2)$$

olarak bulunur. Her molekül için öteleme modları sayısı 3 ve açısız moleküller için dönme modları sayısı 3 ise, açısız moleküllerdeki titreşim modları sayısı,

$$\Gamma_{\text{tir.}} = 3N-6 \quad (3.3)$$

olur.

Ligant ve kompleks moleküllerinin deneysel IR spektrumları 4000-400 cm^{-1} aralığında KBr ve 400-225 cm^{-1} aralığında CsI pelletleri hazırlanarak alınmıştır. Ligant moleküllerinin frekans hesaplamaları 6-311++G(d,p) taban kümesinde komplekslerin ise LANL2DZ taban kümesinde yapılmıştır. FfeieoH ligandının frekans hesaplamaları iki taban kümesinin karşılaştırılması için LANL2DZ taban kümesinde de yapılmıştır. Deneysel spektrumlarda moleküllere ait tüm titreşim modlarını gözlemek mümkün değildir. Özellikle parmak izi bölgesinde (1500–220 cm^{-1}) bandların üst üste çakışmasından dolayı, gözlenen band sayısı beklenenden daha azdır. Aynı zamanda bu bölgeye düşen bandların hangi titreşimlere karşılık geldiğini belirlemekte çok kolay değildir. Bu nedenle, kuramsal IR hesaplamaları moleküldeki titreşim türlerini belirlemede önemlidir. Moleküllerin VEDA 4 programı ile normal koordinat analizleri yapılarak tüm titreşim modları işaretlenmiştir.

Tüm moleküller gaz fazı ortamında ve harmonik osilatör modeline göre hesaplanmıştır. Hesaplamalarda kullanılan yöntem ve taban kümelerde bazı kabullenmeler (Born-oppenheimer gibi) yapıldığı için hesaplanan frekans değerleri her zaman beklenenden yüksek çıkmaktadır (Foresman ve Frisch 1993). Bu nedenle, hesaplanan frekans değerleri belirli skala faktörleri ile çarpılmaktadır. Yapılan çalışmada, 6-311++G(d,p) taban kümesinde 4000–1700 cm^{-1} arasında hesaplanan dalga sayıları 0,958 ve 1700-400 cm^{-1} arasında hesaplanan dalga sayıları 0,958 skala faktörü ile çarpılmıştır (Usha Rani ve ark. 2010, Lopes Jesus ve ark. 2006). FfeieoH ligandının LANL2DZ taban kümesindeki hesaplamaları için 0,9614 (Scott ve Radom 1996) skala faktörü kullanılmıştır. Komplekslerin LANL2DZ taban kümesinde yapılan hesaplamaları için skala faktörü Jones ve arkadaşlarının 2006 yılında yapmış oldukları çalışmada olduğu gibi modifiye dalga sayısı-doğrusal-skalanlama (WLS) yaklaşımına göre belirlenmiştir (Jones ve ark. 2006). Kompleks moleküllerinin deneysel ve hesaplanan frekans değerlerine WLS yaklaşımı uygulanması ile 4000–225 cm^{-1} aralığı iki kısımda incelenerek aşağıdaki denklemler elde edilmiştir;

[Pd(ffei eo)(inaf)],

$$y = 0,7328x + 682,47 \quad (R^2 = 0,98, 4000-1700 \text{ cm}^{-1}) \quad (3.4)$$

$$y = 1,0222x - 63,91 \quad (R^2 = 0,99, 1700-250 \text{ cm}^{-1}) \quad (3.5)$$

[PtCl(inaf)(DMSO)],

$$y = 0,8425x + 330,09 \quad (R^2 = 0,96, 4000-1700 \text{ cm}^{-1}) \quad (3.6)$$

$$y = 0,9559x + 40,71 \quad (R^2 = 0,92, 1700-250 \text{ cm}^{-1}) \quad (3.7)$$

[Pd(heifeo)₂],

$$y = 1,0165x - 240,91 \quad (R^2 = 0,96, 4000-1700 \text{ cm}^{-1}) \quad (3.8)$$

$$y = 1,0203x - 39,47 \quad (R^2 = 0,96, 1700-225 \text{ cm}^{-1}) \quad (3.9)$$

[Pt(heifeo)₂],

$$y = 1,0109x - 228,04 \quad (R^2 = 0,96, 4000-1700 \text{ cm}^{-1}) \quad (3.10)$$

$$y = 1,0287x - 50,14 \quad (R^2 = 0,96, 1700-225 \text{ cm}^{-1}) \quad (3.11)$$

[Pd(hifeahH)₂],

$$y = 1,3967x - 1472,2 \quad (R^2 = 0,98, 4000-1700 \text{ cm}^{-1}) \quad (3.12)$$

$$y = 1,01x - 41,618 \quad (R^2 = 0,99, 1700-250 \text{ cm}^{-1}) \quad (3.13)$$

[Pt(hifeahH)₂],

$$y = 1,5546x - 1981,0 \quad (R^2 = 0,98, 4000-1700 \text{ cm}^{-1}) \quad (3.14)$$

$$y = 0,9761x + 6,0197 \quad (R^2 = 0,99, 1700-250 \text{ cm}^{-1}) \quad (3.15)$$

[Pd(heineo)₂],

$$y = 0,9978x - 172,3 \quad (R^2 = 0,97, 4000-1700 \text{ cm}^{-1}) \quad (3.16)$$

$$y = 1,0265x - 49,718 \quad (R^2 = 0,98, 1700-225 \text{ cm}^{-1}) \quad (3.17)$$

[Pt(heineo)₂],

$$y = 1,1078x - 529,11 \quad (R^2 = 0,97, 4000-1700 \text{ cm}^{-1}) \quad (3.18)$$

$$y = 1,0311x - 54,997 \quad (R^2 = 0,98, 1700-225 \text{ cm}^{-1}) \quad (3.19)$$

Eşitlik 3.4–3.19 kullanılarak kuramsal frekans değerleri hesaplanmış ve listelenmiştir.

Kimyasal kayma değeri, atom çekirdeği üzerindeki elektron bulutunun uyguladığı perdelemenin bir standarda karşı bağıl yoğunluğu ölçülerek hesaplanabilir. Önce bileşiğin, sonra aynı temel sette referans bileşiğin (TMS, CS₂, Na₂SO₄ gibi) manyetik perdeleme (ppm) değerleri hesaplanarak, aralarındaki farktan kimyasal kayma değeri bulunur.

$$\delta = \sigma - \sigma_{\text{ref}} \quad (3.20)$$

Gaussian 03 programında kimyasal kayma değerlerinin hesaplanması için CSGT (Continuous Set of Gauge Transformations) (Keith ve ark. 1993, Cheeseman ve ark. 1996) ve GIAO (Gauge-Independent Atomic Orbital) (Dodds ve ark. 1977, Wolinski ve ark. 1990) yöntemleri mevcuttur. Tüm ligant ve komplekslerin kimyasal kayma değerlerinin hesaplanmasında daha popüler olan GIAO yöntemi kullanılmıştır.

Deneysel spektrumlar DMSO ve kloroform çözücülerinde alındığından ligant ve komplekslerin hesaplamalarında IEFPCM yöntemi, DMSO ve kloroform çözücülerini kullanılmıştır. Referans olarak TMS dikkate alınmıştır.

Molekül orbital analizleri moleküllerdeki elektronik geçişlerin içeriğini anlamak açısından oldukça önemlidir. Moleküllerin kuramsal olarak enerji hesaplamalarının yapılması ile molekülde meydana gelebilecek olası tüm elektronik geçişler ve bu geçişlere karşılık gelen geçiş türleri incelenebilir.

Ligant ve komplekslerin enerji hesaplamaları ZB-YFK/B3LYP/LANL2DZ yöntem ve taban kümesinde yapılmıştır. Deneysel UV-Gör bölge spektrumları DMSO ve EtOH ortamlarında alındığı için, kuramsal hesaplamalarda da IEFPCM yöntemi, DMSO ve EtOH çözücülerini kullanılmıştır. Deneysel değerler ile kuramsal hesaplanan değerler arasında 1-40 nm kadar farklılıklar gözlenmiştir. Bunun nedeni, hesaplamalarda tek ve izole moleküller kullanılıyor olması ve moleküller arasındaki etkileşimlerin dikkate alınmamasından kaynaklanmaktadır (Sancak ve ark. 2010, Fonseca ve ark. 2010). Elektronik geçişler ligantlarda singlet-singlet ve ilk 12 geçiş için, komplekslerde ise singlet-singlet ve ilk 48 geçiş için hesaplanmıştır. Elektronik geçişlerde şiddeti 0,03' ten daha büyük olan geçişler dikkate alınmış ve listelenmiştir.

Ligantların deneysel floresans spektrumları 1×10^{-3} M DMSO ve EtOH çözeltileri hazırlanarak alınmıştır. Kuramsal olarak ise ilk 24 singlet-triplet geçişleri için ZB-YFK/B3LYP/LANL2DZ yöntem ve taban kümesi kullanılarak incelenmiştir. Kuramsal hesaplamalar IEFPCM yönteminde ve ligantların deneysel olarak alındığı çözücüde yapılmıştır.

4. BULGULAR ve TARTIŞMA

4.1. FfeieoH Ligandı, Palladyum(II) ve Platin(II) Kompleksleri

4.1.1. Sentez

İzonitrozoasetofenon (inafH) ile 1-feniletilamin (fea)'in mutlak EtOH ortamında tepkimesi sonucunda yaklaşık %61 verimle ffeieoH ligandı elde edilmiştir. Palladyum(II) ve platin(II) komplekslerinin sentezi EtOH/su ortamında gerçekleştirilmiş ve yüksek verimde (sırasıyla %83 ve %78) kompleksler elde edilmiştir. Ligant ve kompleksler DMSO, DMF, asetonitril, diklorometan, kloroform, aseton gibi çözücülerde çözünürken, EtOH ve MeOH içerisinde az çözünmekte, su, hekzan ve heptan içerisinde de çözünmemektedir.

FfeieoH ligandı, palladyum(II) ve platin(II) kompleksleri X-ışını kristal analizi, IR, ¹H NMR, ¹³C NMR, UV-Gör bölge spektroskopisi ve elementel analiz teknikleri kullanılarak karakterize edilmiştir.

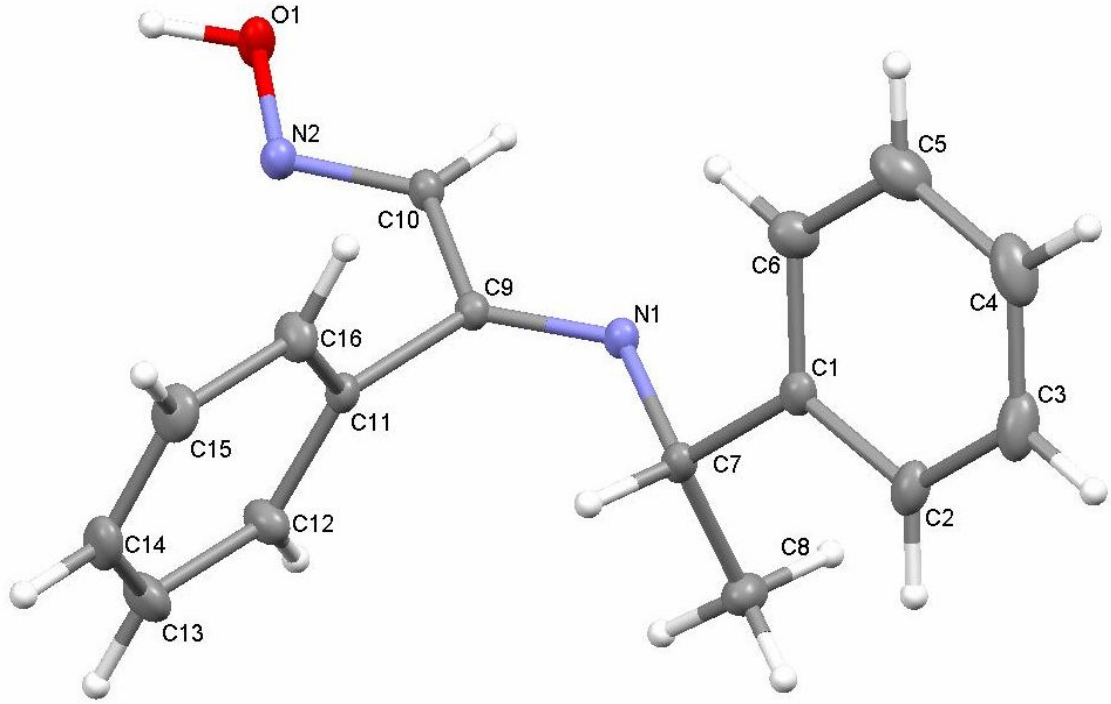
Komplekslerin karakterizasyonu sonucunda elde edilen yapılar incelendiğinde, her iki komplekste de ffeieoH ligandının hidrolize uğraması ile inafH ve fea bileşiklerine geri döndüğü, bu bileşiklerin de koordinasyona katıldığı belirlenmiştir (Şekil 3.2). Komplekslerin sentezi esnasında ortamda ligandın çıkış maddesi (inafH) olmamasına rağmen komplekslerin yapısında bulunması, Schiff bazlarının oluşum reaksiyonlarının denge tepkimesi olduğu ve sulu ortamda denge sabitine de bağlı olarak çıkış maddelerine geri dönebileceği ile açıklanabilir. FfeieoH ligandının kararlılığı ve denge sabiti kuramsal olarak Kesim 4.1.2.4' te incelenecektir.

4.1.2. Tek Kristal X-ışını ve Optimize Molekül Yapılar

4.1.2.1. FfeieoH Ligandının Molekül Yapısı

FfeieoH ligandı EtOH içerisinde kristallendirilerek yapısı X-ışını kristal analizi ile aydınlatılmıştır. FfeieoH ligandının monoklinik sitemde kristallendiği ve her bir birim

hücreinde 4 molekül olduğu belirlenmiştir. Asimetrik olan ffeioH ligandı, C_1 simetri grubunda organik bir moleküldür (Şekil 4.1).



Şekil 4.1. FfeioH ligandının molekül yapısı

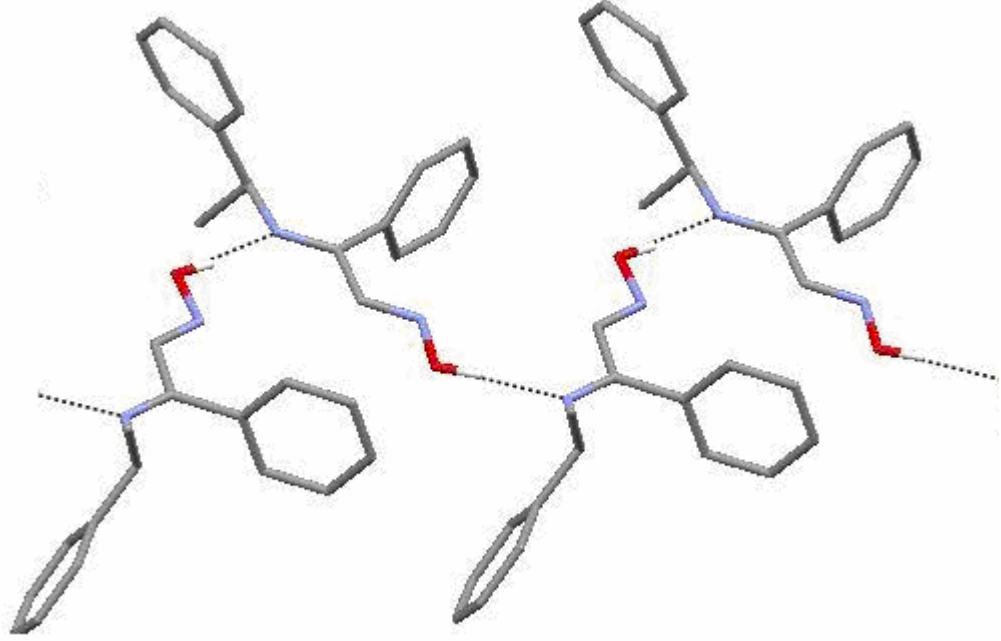
FfeioH ligandının imin grubuna ait $C9=N1$ bağ uzunluğu $1,280(15)$ Å ve oksim grubuna ait $C10=N2$ bağ uzunluğu $1,275(15)$ Å olarak ölçülmüştür. Oksim grubunun $N2-O1$ bağı ise $1,382(13)$ Å olarak belirlenmiştir. $C9-N1-C7$ ve $C10-N2-O1$ bağ açıları sırası ile $121,1(10)^\circ$ ve $111,4(10)^\circ$ olarak ölçülmüştür. Bu sonuçlar $N1$ ve $N2$ atomlarının sp^2 hibritleşmesi yaptığını göstermektedir. Ligandın seçilmiş diğer bağ uzunlukları ve açıları Çizelge 4.1’ de verilmiştir. FfeioH ligandının, oksim ve imin çift bağlarının konumuna göre *trans*-, imin ve oksim çift bağlarının etrafındaki grupların önceliğine göre ise, her iki çift bağ için *E* (Alm. entgegen = karşıt) izomer yapısında olduğu belirlenmiştir (Şekil 4.1).

FfeioH molekülünde iki imin bağının aynı düzlem üzerinde olduğu ve $N1-C9-C10-N2$ düzleminin $C11-C16$ fenil halkası ile arasında $85,98^\circ$, $C1-C6$ fenil halkası ile arasında $69,33^\circ$ lik açılar oluşturduğu belirlenmiştir.

Çizelge 4.1. FfeioH ligandının deneysel ve kuramsal bağ uzunlukları ve açıları

	Deneysel	6-311++G(d,p)	LANL2DZ
Bağ Uzunlukları (Å)			
C1-C2	1,385(19)	1,397	1,411
C2-C3	1,379(3)	1,395	1,408
C3-C4	1,356(3)	1,393	1,408
C4-C5	1,384(4)	1,395	1,409
C5-C6	1,388(3)	1,394	1,406
C1-C6	1,378(2)	1,399	1,412
C1-C7	1,512(2)	1,525	1,532
C7-C8	1,521(2)	1,541	1,550
C9-C10	1,461(17)	1,476	1,482
C9-C11	1,494(16)	1,502	1,505
C11-C12	1,367(2)	1,398	1,412
C12-C13	1,382(2)	1,393	1,406
C13-C14	1,351(3)	1,394	1,409
C14-C15	1,363(3)	1,394	1,408
C15-C16	1,388(2)	1,394	1,407
C11-C16	1,371(2)	1,399	1,413
C7-N1	1,470(16)	1,461	1,481
C9-N1	1,280(15)	1,280	1,305
C10-N2	1,275(15)	1,276	1,302
N2-O1	1,382(13)	1,396	1,450
O1-H	0,890(2)	0,964	0,981
r ²		0,9615	0,9626
Bağ Açıları (°)			
C1-C2-C3	121,1(19)	120,8	120,7
C2-C1-C7	120,8(14)	119,8	119,9
C2-C3-C4	120,6(19)	120,1	120,1
C3-C4-C5	119,6(2)	119,5	119,5
C4-C5-C6	119,6(2)	120,3	120,3
C6-C1-C7	121,3(13)	121,4	121,1
C6-C1-C2	117,8(15)	118,7	119,0
C1-C6-C5	121,1(19)	120,5	120,4
N1-C7-C1	109,6(11)	109,7	110,0
N1-C7-C8	106,6(12)	107,8	107,0
C1-C7-C8	114,7(11)	111,3	110,9
C9-N1-C7	121,1(10)	121,8	123,3
N1-C9-C10	117,0(10)	114,9	113,7
N1-C9-C11	125,1(11)	126,6	126,8
C10-C9-C11	117,9(10)	118,4	119,5
C9-C10-N2	118,9(10)	120,9	121,8
C12-C11-C16	119,3(12)	119,2	119,1
C12-C11-C9	120,9(12)	120,5	120,7
C16-C11-C9	119,9(12)	120,3	120,2
C11-C12-C13	120,5(16)	120,4	120,4
C12-C13-C14	120,1(18)	120,2	120,2
C13-C14-C15	120,3(15)	119,7	119,7
C14-C15-C16	120,0(17)	120,2	120,1
C11-C16-C15	119,9(16)	120,4	120,5
C10-N2-O1	111,4(10)	111,3	110,0
r ²		0,9356	0,9304

FfeioH molekülleri arasında Şekil 4.2' de görüldüğü gibi her bir molekülün oksim protonu ile diğer molekülün imin azot atomu arasında hidrojen bağı bulunmaktadır. Moleküldeki oksim protonunun komşu molekülün imin azotu ile oluşturduğu H-O····N hidrojen bağının uzunluğu 1,87 Å olarak ölçülmüştür. H-O····N hidrojen bağının açısı ise 173.1°(19) olarak belirlenmiştir. FfeioH molekülünün hidrojen bağlarına ait diğer uzunluk ve açı değerleri Çizelge 4.2' de verilmiştir.



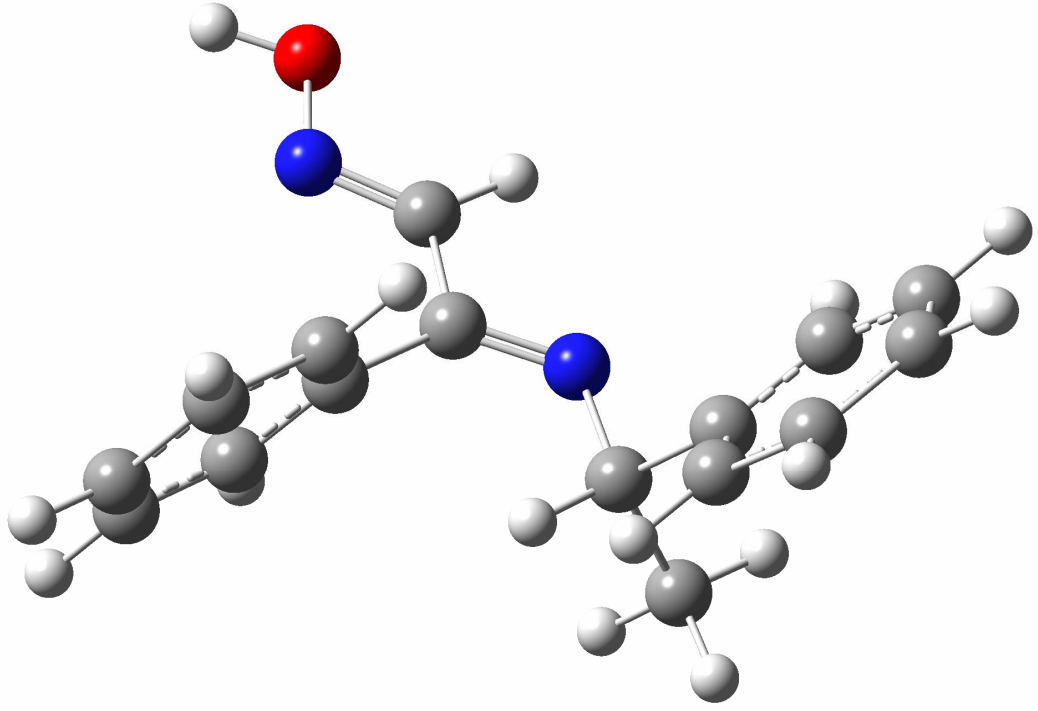
Şekil 4.2. FfeioH molekülleri arasındaki hidrojen bağları

Çizelge 4.2. FfeioH ligandının hidrojen bağı parametreleri

V-H···A	V-H (Å)	H···A (Å)	V····A (Å)	<(V-H···A) (°)
O1-H1···N1	0.89(2)	1.87(2)	2.756(14)	173.1(19)

Simetri kodu: $-x+1, y+1/2, -z+1/2$

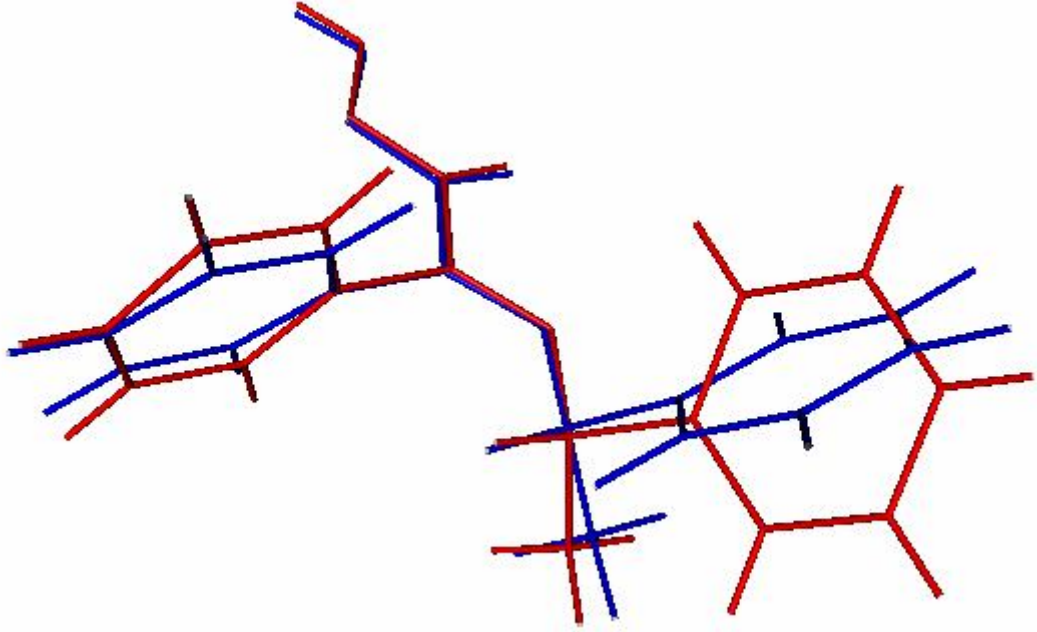
FfeioH molekülünün optimizasyonu B3LYP/6-311++G(d,p) ve LANL2DZ yöntem ve taban kümelerinde, gaz fazı ortamında ve tek molekül için yapılmıştır. Molekülün giriş geometrisi olarak kristal verilerinden elde edilen koordinatlar kullanılmıştır. FfeioH molekülünün optimize yapısı Şekil 4.3' te gösterilmektedir. Molekülün hesaplanan bağ uzunlukları ve açıları Çizelge 4.1' de listelenmiştir.



Şekil 4.3. FfeioH ligandının optimize molekül yapısı

1,280(15) ve 1,275(15) Å olarak ölçülen C9=N1 ve C10=N2 bağ uzunlukları 6-311++G(d,p) taban kümesinde 1,280 ve 1,276 Å, LANL2DZ taban kümesinde 1,305 ve 1,302 Å olarak hesaplanmıştır (Kandemirli ve ark. 2009). Bu bağların özellikle 6-311++G(d,p) taban kümesindeki hesaplamaları, deneysel ölçülen değerlerine çok yakındır. Deneysel ve kuramsal bağ uzunluğu hesaplamalarında en büyük farklılık oksim O-H bağında gözlenmiştir. Deneysel 0,89(2) Å değerinde ölçülen bağ uzunluğu her iki taban küme için sırasıyla 0,964 ve 0,981 Å değerlerinde hesaplanmıştır. Hesaplanan değerlerin deneysel değerlerden yüksek çıkması, hesaplamaların tek molekül ve gaz fazı için yapılarak moleküller arası etkileşimlerin hesaplamaya katılmamasından kaynaklanmaktadır. Ligandın bağ uzunluklarının (O-H bağı hariç) ve bağ açılarının deneysel ve kuramsal değerleri karşılaştırıldığında uyum içerisinde olduğu görülmektedir. Ligandın optimizasyon hesaplamalarında 6-311++G(d,p) taban kümesinin LANL2DZ taban kümesine göre daha iyi sonuçlar verdiği belirlenmiştir. Özellikle bağ uzunluklarında, donör atomların içerisinde bulunduğu bağların hesaplamalarında bu fark daha iyi gözlenmektedir. FFeioH molekülünün optimize molekül yapısında N1-C9-C-10-N2 düzlemi ile C11-C16 fenil halkası arasında 72,90° ve C1-C6 fenil halkası arasında ise 72,90°' lik açılar oluşturduğu hesaplanmıştır.

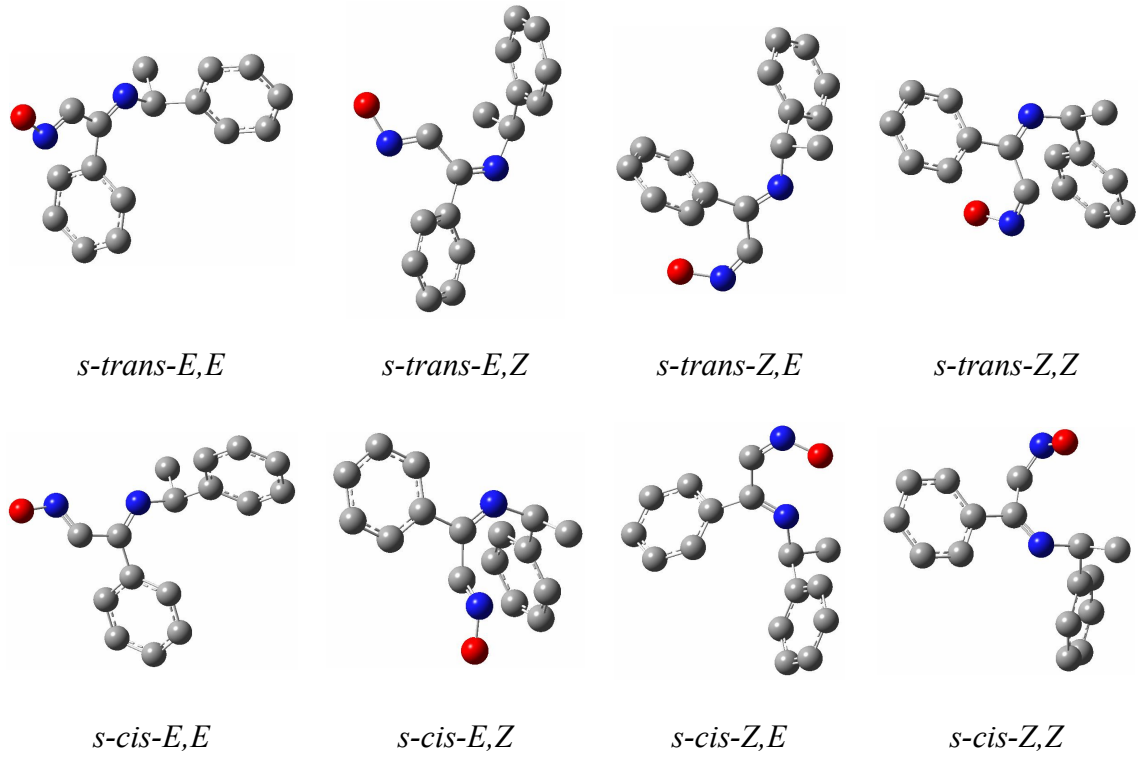
FfeioH ligandının molekül ve optimize geometrilerinin karşılaştırılması Şekil 4.4' te verilmiştir. Molekül ve optimize geometriler arasındaki en büyük farklılık C1-C6 fenil halkasında gözlenmiştir.



Şekil 4.4. FfeioH ligandının X-ışını kırınımı molekül geometrisi ile 6-311++G(d,p) taban kümesinde optimize edilen geometrisinin karşılaştırılması (Kırmızı: molekül geometrisi, mavi: optimize molekül geometrisi)

4.1.2.2. FfeioH Ligandının İzomer Çalışması

Tüm izomer yapıları B3LYP/6-311++G(d,p) yöntem ve taban kümesinde optimize edilmiş ve frekans hesaplamaları yapılmıştır. Tüm frekans değerlerinin pozitif olması bütün izomer yapılarının en olası geometride optimize olduklarını göstermektedir. Optimize edilmiş tüm geometriler Şekil 4.5' te verilmiştir ve bu geometrilerin hesaplanmış enerji değerlerinin karşılaştırılması Çizelge 4.3' te yapılmıştır.



Şekil 4.5. FfeioH molekülünün olası izomer yapıları

Çizelge 4.3. FfeioH ligandının izomer yapılarının bağıl enerji ve dipol moment değerleri

İzomer	Dihedral Açısı (N1-C9-C10-N2)	E (a.u)	ΔE (kJ/mol)	Dipol Moment (debye)
<i>s-trans-E,E</i>	177,64	-804,2077	0,000	1,9123
<i>s-trans-E,Z</i>	152,16	-804,1971	27,826	1,2855
<i>s-trans-Z,E</i>	162,06	-804,1933	37,741	4,9202
<i>s-trans-Z,Z</i>	148,39	-804,1930	38,557	0,9298
<i>s-cis-E,E</i>	34,41	-804,2007	18,375	2,0893
<i>s-cis-E,Z</i>	77,78	-804,1961	30,451	0,9201
<i>s-cis-Z,E</i>	2,33	-804,2074	0,786	5,5861
<i>s-cis-Z,Z</i>	53,02	-804,1962	30,188	2,8763

İminooksimler, imin gruplarının aynı yönde veya zıt yönde olmalarına göre *trans-* veya *cis-* olarak isimlendirilmektedirler. Ancak imin grupları arasındaki dihedral açılar tam olarak 180° veya 0° olmamalarından dolayı *transoid-* (*s-*) veya *cisoid-* (*s-*) olarak isimlendirilmeleri daha doğru olmaktadır (Piron ve ark. 2009).

FfeioH ligandının molekül yapısı 8 izomer yapısı ile karşılaştırıldığında, kuramsal olarak optimize edilen izomer yapıları arasında enerjisi en düşük olan yapının, molekül

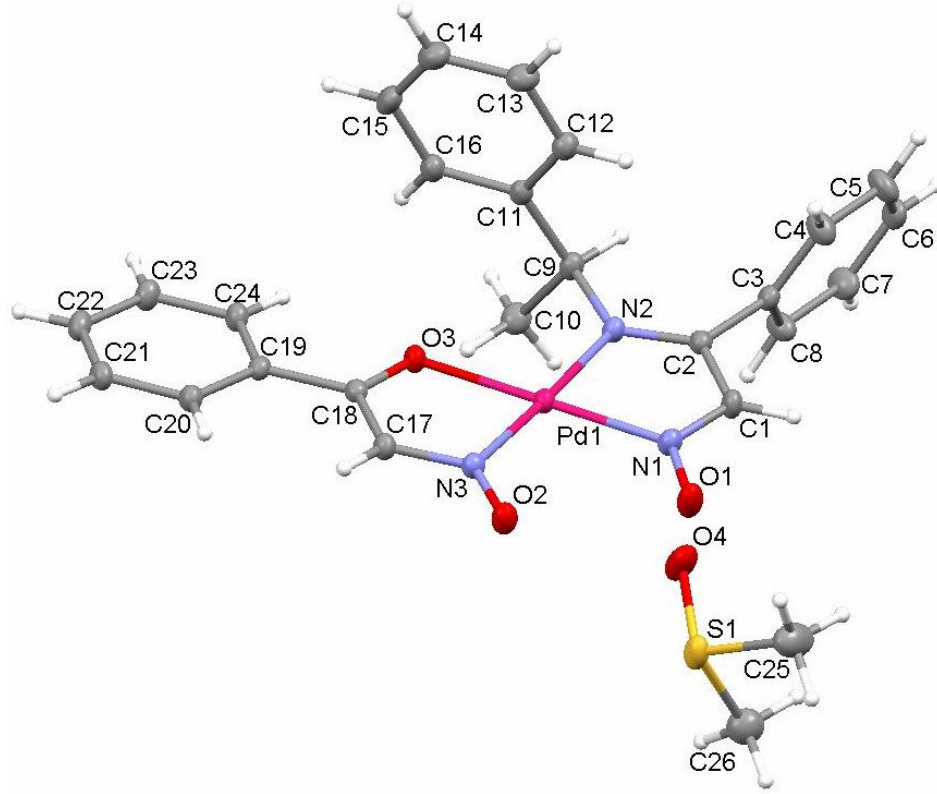
geometrisine en yakın olduğu belirlenmiştir. En kararlı izomer olan *s-trans-E,E* izomerinin, *s-cis-Z,E* yapısından 0,786 kJ/mol daha kararlı olduğu ve en kararsız izomer yapısı ile arasında 38,557 kJ/mol enerji farkı olduğu belirlenmiştir.

4.1.2.3. [Pd(ffeio)(inaf)]·DMSO ve [Pt(inaf)Cl(dmsO)] Komplekslerinin Molekül Yapıları

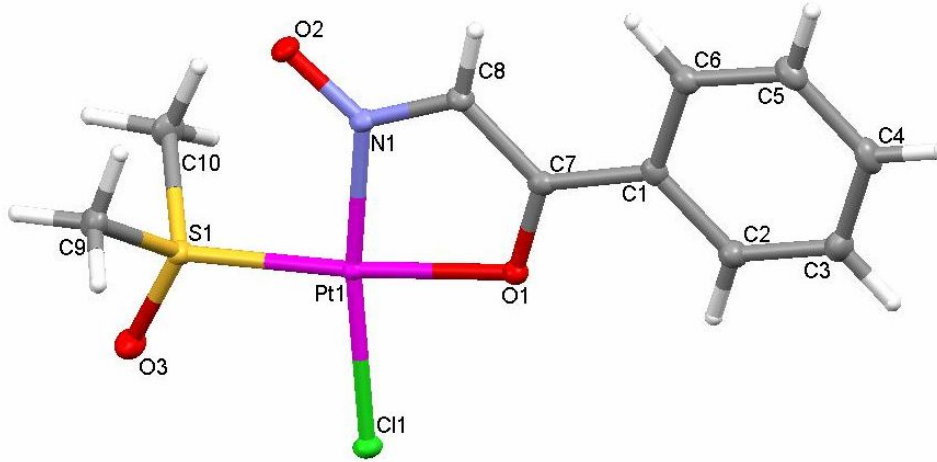
[Pd(ffeio)(inaf)]·DMSO ve [Pt(inaf)Cl(dmsO)] kompleksleri DMSO içerisinde kristallendirilerek yapıları X-ışını analizleri ile aydınlatılmıştır. [Pd(ffeio)(inaf)]·DMSO kompleksi triklinik, [Pt(inaf)Cl(dmsO)] kompleksi ise monoklinik kristal sisteminde kristallenmiştir. 52 atomdan oluşan [Pd(ffeio)(inaf)] ve 29 atomdan oluşan [Pt(inaf)Cl(dmsO)] molekülleri asimetrik bir yapıya sahip olup, C_1 nokta grubundadır (Şekil 4.6).

N-O bağ uzunlukları ffeioH ligandı için 1,383(13) Å ölçülmüş ve inafH ligandı için literatürden 1,378(15) Å (Raston ve ark. 1978) olduğu belirlenmiştir. [Pd(ffeio)(inaf)]·DMSO kompleksinde gözlenen N-O bağları 1,259(3) ve 1,243(3) Å iken [Pt(inaf)Cl(dmsO)] kompleksinde 1,267(3) Å değerindedir. Her iki kompleks oluşumunda da oksim protonlarını kaybettiğinden N-O bağlarında beklenildiği gibi kısalma gözlenmiştir (Pal ve ark. 1995). Oksim komplekslerinde N-O bağının uzunluğu genellikle 1,3 Å' dan daha uzun gözlenmektedir (Chacrovarty, 1974). Ancak, [Pd(ffeio)(inaf)]·DMSO ve [Pt(inaf)Cl(dmsO)] komplekslerinde N-O bağı biraz daha kısa (~1,26 Å) gözlenmiştir (Bandyopadhyay ve ark. 1984). [Pd(ffeio)(inaf)]·DMSO kompleksinde, ffeioH ligandı imin ve oksim azot atomlarından, inafH ligandı ise karbonil oksijeni ve oksim azotundan yapıya katılmaktadır. [Pt(inaf)Cl(dmsO)] kompleksinde ise inafH ligandı karbonil oksijeni ve oksim azotundan metal iyonuna bağlanmaktadır. FfeioH ligandında 1,280(15) ve 1,275(15) Å değerlerinde ölçülen imin ve oksim C=N bağ uzunlukları, [Pd(ffeio)(inaf)]·DMSO kompleksinde sırası ile 1,293(15) ve 1,314(15) Å olarak belirlenmiştir. InafH ligandında karbonil (C=O) ve oksim C=N bağ uzunlukları literatürde sırası ile 1,218 ve 1,257 Å olarak verilmiştir (Raston ve ark. 1978). Bu bağlar, [Pd(ffeio)(inaf)]·DMSO kompleksinde 1,267(4) ve 1,336(4) Å, [Pt(inaf)Cl(dmsO)] kompleksinde 1,284(3) ve 1,329(4) Å değerlerinde ölçülmüştür. Bu sonuçlar ligantların donör atomlarından kompleksleşmeye katılması ile

imin, oksim ve karbonil çift bağlarının zayıfladığını göstermektedir (Audhya ve ark. 2010). Ligantların donör atomları ile metal iyonları arasında oluşturduğu koordine kovalent bağlar incelendiğinde, [Pd(ffeieo)(inaf)]·DMSO kompleksinde metal-imin azotu arasındaki bağ uzunluğu 2,034(3) Å (Audhya ve ark. 2010), metal-oksım azotları arasındaki bağ uzunlukları 1,989(3) ve 2,014(3) Å (Williams ve ark. 1959, Hussain ve Schlemper 1979, May ve ark. 1980, Bandyopadhyay ve ark. 1984, Ryabov ve ark. 1992, Pal ve ark. 1996, Selvakumar ve ark. 1997, Carcelli ve ark. 1999, Dodoff ve ark. 2009, Audhya ve ark. 2010, Guhathakurta ve ark. 2011, Griffith ve ark. 2012), metal-karbonil oksijeni arasındaki bağ uzunluğu ise 2,051(2) Å olarak gözlenmiştir. [Pt(inaf)Cl(dms0)] kompleksinde metal-oksım azotu arasındaki bağ uzunluğu 1,989(2) Å (Phelps ve ark. 1976, Nordquest ve ark. 1976, Bandyopadhyay ve ark. 1984, Kukushkin ve ark. 1997, Ling ve ark. 2000, Ryabov ve ark. 2002, Quiroga ve ark. 2007, Scaffidi-Domianello ve ark. 2010), metal-karbonil oksijeni arasındaki bağ uzunluğu 2,057(2) Å, metal-klor arasındaki bağ uzunluğu 2,301(7) Å ve metal-DMSO kükürdü arasındaki bağ uzunluğu 2,206(7) Å olarak ölçülmüştür (Melenson ve Rochon 1975, 1977, 1978, Caruso ve ark. 1980, Rochon ve ark. 1985, Annibale ve ark. 1986, Ryabov ve ark. 1997, Kukushkin ve ark. 1999, Dyksterhouse ve ark. 2000, Sacht ve ark. 2000, Arvanitis ve ark. 2000, Fontes ve ark. 2001, Rochon ve Priqueler 2004). Ölçülen tüm metal-donör atom arasındaki bağ uzunlukları literatürdeki benzer moleküllerin değerleriyle uyum içerisindedir (Audhya ve ark. 2010, Bandyopadhyay ve ark. 1984, Kukushkin ve ark. 1999).



(a)



(b)

Şekil 4.6. (a) $[Pd(ffeieo)(inaf)] \cdot DMSO$ ve (b) $[Pt(inaf)Cl(dmsO)]$ komplekslerin molekül yapıları

$[Pd(ffeieo)(inaf)] \cdot DMSO$ ve $[Pt(inaf)Cl(dmsO)]$ komplekslerinin X-ışını kristal analizinden ve optimize molekül yapısından elde edilen bağ uzunlukları ve açıları Çizelge 4.4 ve 4.5' te listelenmiştir.

Çizelge 4.4. [Pd(ffeieo)(inaf)]·DMSO kompleksinin deneysel ve kuramsal bağ uzunlukları ve açıları

	Deneysel	LANL2DZ		Deneysel	LANL2DZ
Bağ Uzunlukları (Å)			Bağ Açıları (°)		
C1-C2	1,422(4)	1,436	C1-C2-C3	118,7(3)	117,4
C2-C3	1,491(4)	1,497	C3-C4-C5	120,5(4)	120,4
C3-C4	1,367(4)	1,414	C5-C6-C7	119,9(3)	119,7
C4-C5	1,381(5)	1,406	C6-C7-C8	120,7(4)	120,2
C5-C6	1,353(5)	1,408	C3-C8-C7	119,9(3)	120,4
C6-C7	1,352(5)	1,408	C4-C3-C8	119,0(3)	119,1
C7-C8	1,381(5)	1,406	C2-C3-C8	119,6(3)	119,5
C3-C8	1,367(4)	1,417	C11-C12-C13	120,7(3)	120,9
C9-N2	1,477(4)	1,484	C12-C11-C9	122,5(3)	121,4
C2-N2	1,293(4)	1,332	C13-C14-C15	120,1(4)	119,2
C1-N1	1,314(4)	1,351	C16-C11-C9	119,6(3)	120,2
N1-O1	1,259(3)	1,284	C16-C11-C12	117,9(3)	118,2
C9-C10	1,505(4)	1,546	C11-C16-C15	121,5(3)	121,0
C9-C11	1,520(4)	1,540	C17-C18-C19	122,3(3)	122,9
C11-C12	1,378(4)	1,412	C21-C22-C23	120,2(3)	119,9
C12-C13	1,388(5)	1,407	C24-C19-C20	119,3(3)	119,3
C13-C14	1,352(5)	1,407	C18-C19-C24	118,6(3)	118,6
C14-C15	1,374(5)	1,406	C2-N2-C9	122,1(3)	124,2
C15-C16	1,376(4)	1,407	C1-C2-N2	116,3(3)	117,1
C11-C16	1,378(4)	1,413	C3-C2-N2	125,1(3)	125,5
C17-C19	1,402(4)	1,420	C1-N1-O1	122,3(3)	122,5
C18-C19	1,478(4)	1,482	C2-C1-N1	117,1(3)	116,8
C19-C20	1,392(4)	1,416	C11-C9-N2	108,7(3)	110,7
C20-C21	1,386(4)	1,404	C10-C9-N2	109,8(3)	109,4
C21-C22	1,365(5)	1,409	C11-C9-C10	116,0(3)	114,2
C22-C23	1,375(5)	1,410	C19-C18-O3	118,1(3)	118,1
C23-C24	1,376(4)	1,403	C18-C17-N3	115,7(3)	116,0
C19-C24	1,379(4)	1,416	C17-C18-O3	119,6(3)	119,0
C18-O3	1,267(3)	1,313	C17-N3-O2	120,8(3)	120,5
C17-N3	1,336(4)	1,366	N1-Pd1-N2	80,3(11)	80,2
N3-O2	1,243(3)	1,280	N1-Pd1-N3	101,1(12)	100,7
Pd1-N2	2,034(3)	2,081	N3-Pd1-O3	79,9(10)	79,1
Pd1-N1	1,989(3)	2,034	N2-Pd1-O3	98,8(10)	100,0
Pd1-N3	2,014(3)	2,065	N2-Pd1-N3	177,2(11)	179,0
Pd1-O3	2,051(2)	2,110	N1-Pd1-O3	178,7(11)	178,1
r ²	0,9958		r ²	0,9728	

Çizelge 4.5. [Pt(inaf)Cl(dmsö)] kompleksinin deneysel ve kuramsal bağ uzunlukları ve açıları

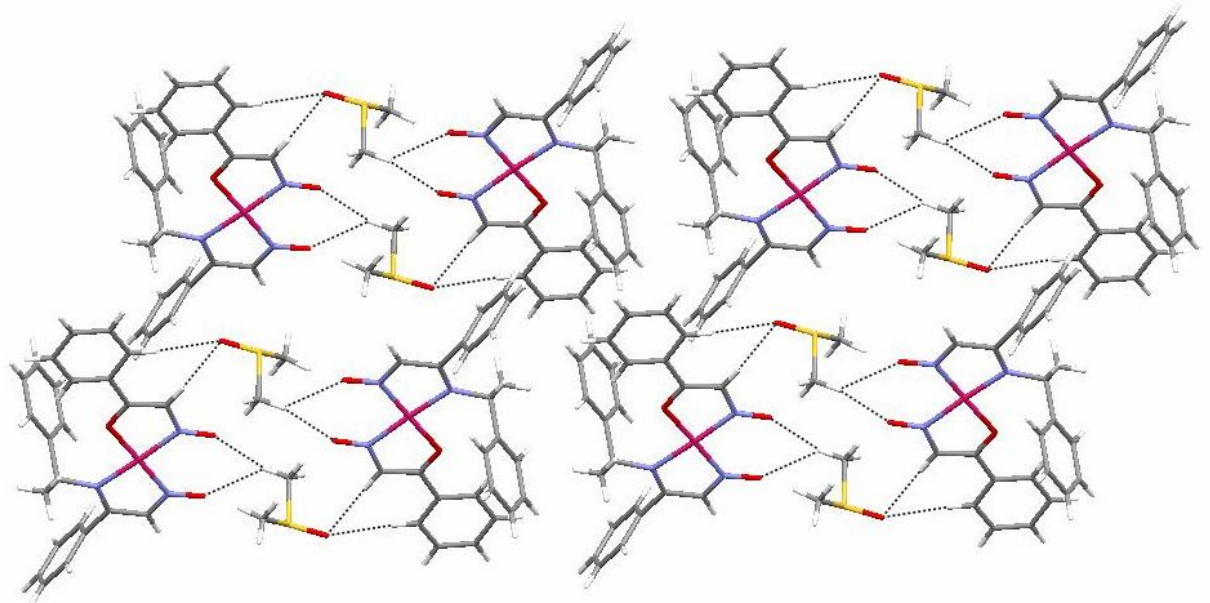
	Deneysel	LANL2DZ		Deneysel	LANL2DZ
Bağ uzunlukları (Å)			Bağ Açıları (°)		
C1–C2	1,398(5)	1,418	C1–C2–C3	120,7(3)	120,1
C2–C3	1,376(5)	1,402	C3–C4–C5	119,7(3)	120,1
C3–C4	1,394(5)	1,410	C1–C6–C5	119,8(3)	120,1
C5–C6	1,384(4)	1,403	C2–C1–C6	119,1(3)	119,5
C1–C6	1,403(4)	1,418	C6–C1–C7	121,2(3)	121,9
C1–C7	1,467(4)	1,470	C2–C1–C7	119,8(3)	118,5
C7–C8	1,413(4)	1,424	C1–C7–O1	118,9(3)	117,6
C7–O1	1,284(3)	1,321	C1–C7–C8	122,6(3)	124,9
C8–N1	1,329(4)	1,359	C7–C8–N1	115,4(3)	114,9
N1–O2	1,267(3)	1,303	C8–C7–O1	120,0(3)	120,8
S1–O3	1,463(2)	1,663	C8–N1–O2	118,5(3)	117,5
C9–S1	1,767(3)	1,893	N1– Pt1–O1	79,9(9)	79,6
C10–S1	1,771(3)	1,893	N1– Pt1–S1	96,1(7)	96,1
Pt1–N1	1,989(2)	2,024	N1– Pt1–Cl1	171,4(7)	173,0
Pt1–O1	2,057(2)	2,046	O1– Pt1–S1	175,7(6)	175,7
Pt1–Cl1	2,301(7)	2,387	O1– Pt1–Cl1	91,7(6)	93,5
Pt1–S1	2,206(7)	2,427	S1– Pt1–Cl1	92,4(3)	92,4
r ²	0,9977		r ²	0,9983	

[Pd(ffeio)(inaf)]·DMSO ve [Pt(inaf)Cl(dmsö)] komplekslerinde, palladyum(II) ve platin(II) iyonlarına bağlı atomlar arasındaki açılar 79,6°-100,7° aralığında gözlenmiş olup ligantların sterik etkisine bağlı olarak bozunmuş kare düzlem yapıdadır. Kare düzlem yapılar, [Pd(ffeio)(inaf)]·DMSO kompleksinde çift dişli ffeio ve inaf ligantları ile oluşurken, [Pt(inaf)Cl(dmsö)] kompleksinde inaf molekülünün yanında klorür ve DMSO molekülü ile tamamlanmaktadır.

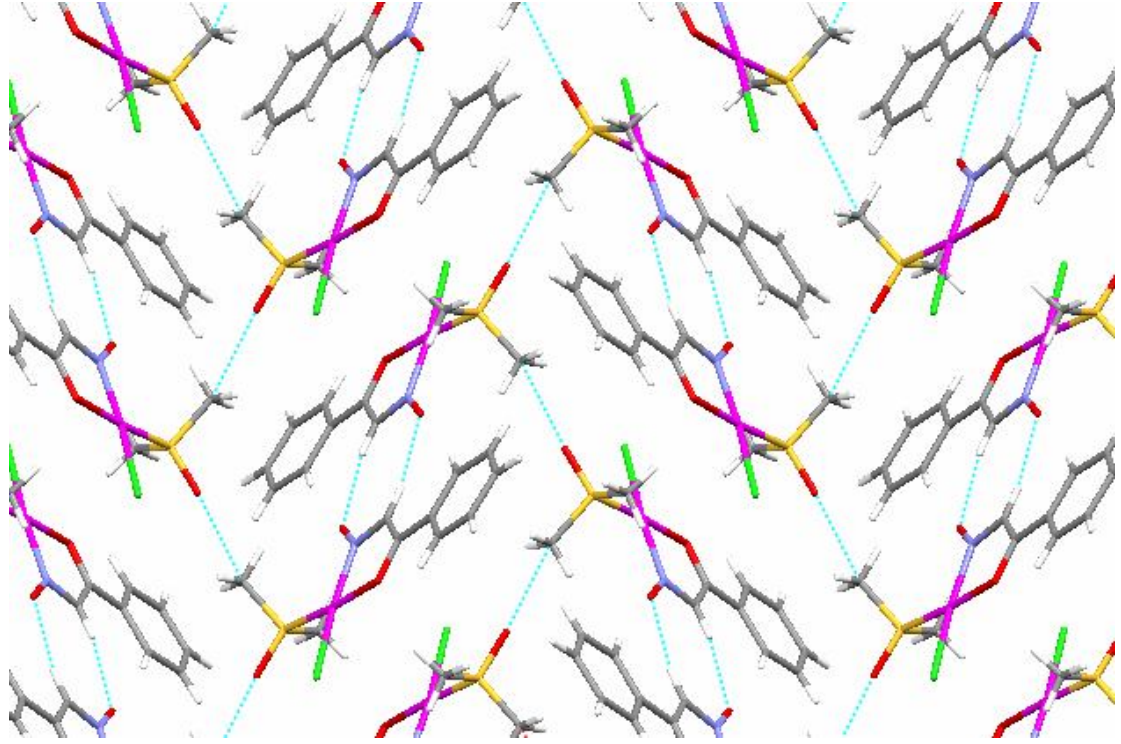
Toz halde elde edilen [Pd(ffeio)(inaf)]·DMSO kompleksinin DMSO ortamından kristallendirilmesi sonucunda, herbir molekül başına bir DMSO molekülü koordinasyon küresinin dışında olacak şekilde yapıya katıldığı belirlenmiştir. Bu moleküller kristal sisteminde moleküller arasında köprü görevi görmektedirler. [Pd(ffeio)(inaf)]·DMSO molekülleri arasında iki tür zayıf C–H·····O hidrojen bağı gözlenmektedir (C·····O = 3,26-3,39 Å). Bu zayıf hidrojen bağları, (i) Metil hidrojen atomları ile DMSO, iminooksim ve karboniloksimin oksim oksijen atomları arasında ve (ii) karboniloksimin fenil hidrojenleri ile DMSO molekülünün oksijen atomları arasındadır (Şekil 4.7). Ayrıca bazı iminooksim fenil hidrojenlerinin katıldığı ve komşu karbonil oksim fenil

halkası ile arasında C–H··· π zayıf etkileşimleri ($C\cdots C_g = 3,73 \text{ \AA}$, C_g : fenil halkasının merkezi) de gözlenmiştir. Komşu moleküllerin palladyum(II) iyonları arasındaki en kısa uzaklık $9,936 \text{ \AA}$ değerinde ölçülmüş olup, aralarında Pd-Pd etkileşimi bulunmamaktadır.

[Pt(inaf)Cl(dmsu)] kompleks moleküllerinde, inaf molekülünün aldehit hidrojeni ve DMSO metil hidrojenleri ile inaf ve DMSO oksijen atomları arasında zayıf C–H···O etkileşimleri vardır (Şekil 4.8). Ayrıca, DMSO metil hidrojenleri ile inaf fenil halkası arasında C–H··· π ($C\cdots C_g = 3,00 \text{ \AA}$, C_g : inaf fenil halkası) zayıf etkileşimleri bulunmaktadır. Komşu kompleks moleküllerinin platin(II) iyonları arasındaki en kısa uzaklık $10,324 \text{ \AA}$ değerinde olup, aralarında Pt-Pt etkileşimi bulunmamaktadır.



Şekil 4.7. [Pd(ffieio)(inaf)]·DMSO molekülleri arasındaki hidrojen bağları

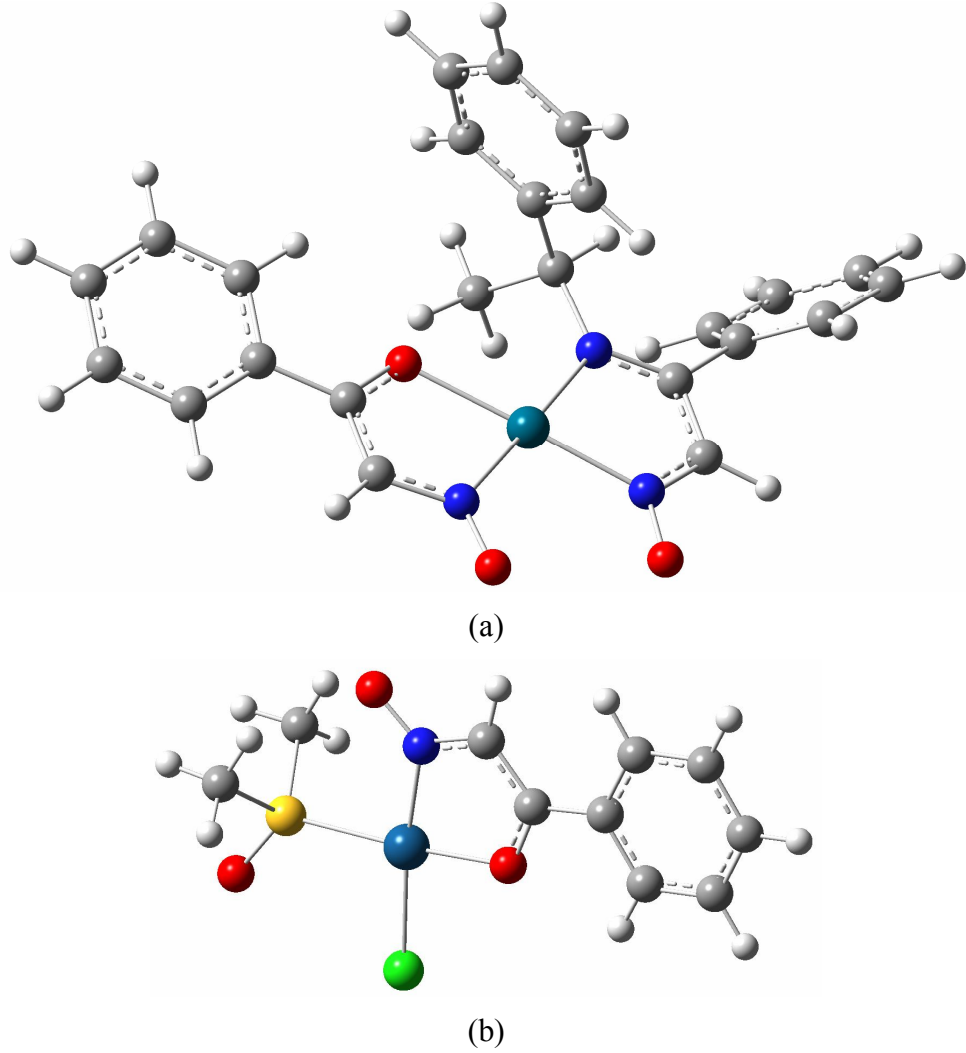


Şekil 4.8. [Pt(inaf)Cl(dmsO)] molekülleri arasındaki hidrojen bağları

[Pd(ffeio)(inaf)]·DMSO ve [Pt(inaf)Cl(dmsO)] komplekslerinin optimizasyonu, moleküllerin kristal verilerinden elde edilen koordinatlar kullanılarak B3LYP/LANL2DZ yöntem ve taban kümesinde yapılmıştır. [Pd(ffeio)(inaf)]·DMSO kompleksinin optimizasyonunda koordinasyon küresinin dışındaki DMSO molekülü hesaplamalara katılmamıştır (Salehzadeh ve ark. 2008). [Pd(ffeio)(inaf)] ve [Pt(inaf)Cl(dmsO)] komplekslerinin optimize molekül yapıları Şekil 4.9’ da, moleküllere ait hesaplanan bağ uzunlukları ve açıları Çizelge 4.6 ve 4.7’ de verilmiştir.

[Pd(ffeio)(inaf)] kompleksinde karbonil (C=O), iki imin ve oksim C=N bağları sırası ile 1,336, 1,351, 1,332 ve 1,313 Å, palladyum(II) iyonu ile donör atomlar arasında oluşan bağlar ise, Pd-N1, Pd-N2, Pd-N3 ve Pd-O3 sırası ile 2,034, 2,081, 2,065 ve 2,110 Å olarak hesaplanmıştır. Palladyum(II) kompleksinin bağ uzunluklarında en büyük sapma Pd-O3 bağında gözlenmiş olup deneysel değerden 0,059 Å daha uzun hesaplanmıştır. Merkez metal iyonunun donör atomlar ile oluşturduğu açılar, 79,1°-

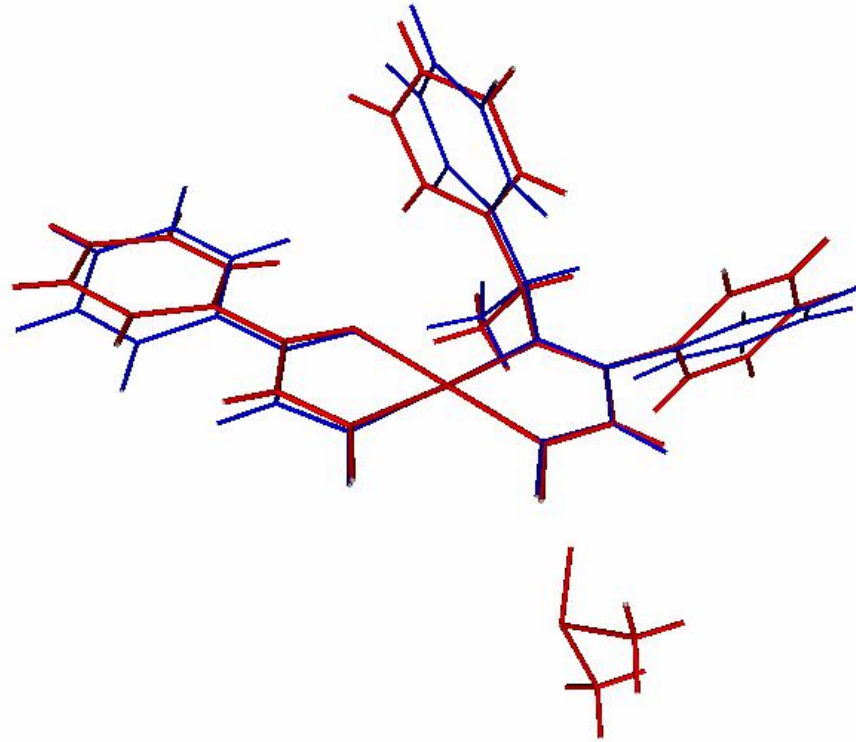
100,7° aralığında hesaplanmıştır. Bağ açılarındaki en büyük sapma ise N2-Pd-O3 bağ açısında olup deneysel değerden 1,2° farklılık göstermektedir.



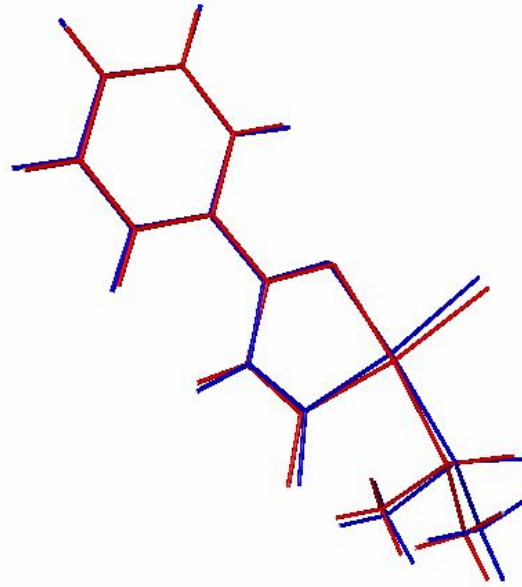
Şekil 4.9. [Pd(ffeieo)(inaf)]·DMSO ve [Pt(inaf)Cl(dmsO)] komplekslerinin optimize molekül yapıları

[Pt(inaf)Cl(dmsO)] kompleksinde karbonil (C=O) ve oksim C=N bağları 1,321 ve 1,359 Å değerlerinde hesaplanmıştır. Koordinasyonu tamamlayan diğer gruplar ile metal iyonu arasındaki bağlar, Pt-Cl1 bağı 2,387 Å ve Pt-S1 bağı 2,427 Å olarak belirlenmiştir. Platin(II) kompleksinin bağlarında en büyük sapmalar kükürt atomunun bulunduğu bağlarda gözlenmiştir. Pt-S1 bağındaki sapma miktarı 0,221 Å' dur. Benzer şekilde koordinasyona katılan DMSO molekülünün S=O çift bağı 1,463 Å olarak ölçülmüş, 1,663 Å değerinde hesaplanmıştır. Sülfonil bağının deneysel ve kuramsal değeri arasında 0,200 Å farklılık gözlenmiştir. Platin(II) iyonu etrafındaki açılar ise,

79,9°-96,1° aralığında hesaplanmıştır. En büyük sapma O1-Pt-Cl1 bağ açısında gözlenmiş olup deneysel değerden 1,8° farklılık göstermektedir.



(a)



(b)

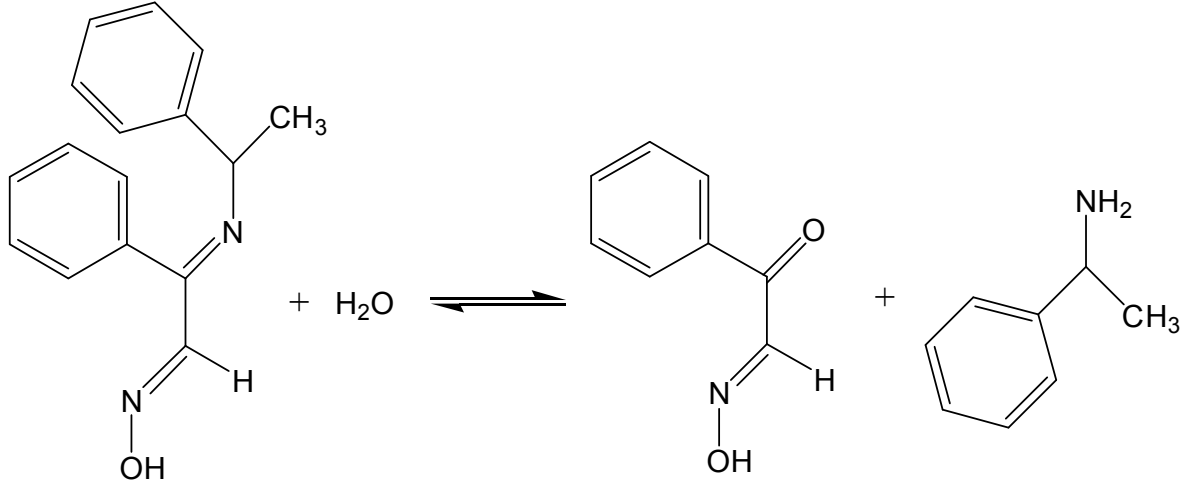
Şekil 4.10. [Pd(ffeieo)(inaf)]·DMSO ve [Pt(inaf)Cl(dmsO)] komplekslerinin X-ışını kırınımı molekül geometrileri ile LANL2DZ taban kümesinde optimize edilen geometrilerinin karşılaştırılması (Kırmızı: X-ışını molekül yapısı, Mavi: Optimize molekül yapısı)

Komplekslerin X-ışını kristal analizinden elde edilen molekül yapısı ile hesaplanan molekül yapısının oryantasyonuna bakıldığında hesaplanan moleküllerin gerçek yapılara oldukça yakın olduğu görülmektedir (Şekil 4.10). [Pd(ffeieo)(inaf)] kompleksindeki en büyük sapma fenil gruplarının dihedral açılarında gözlenirken, [Pt(inaf)Cl(dmsO)] kompleksinde ise kükürt atomunun bulunduğu bağ açlarına bağlı sapmalar belirlenmiştir.

4.1.2.4. FfeieoH Ligandının Hidroliz Mekanizması

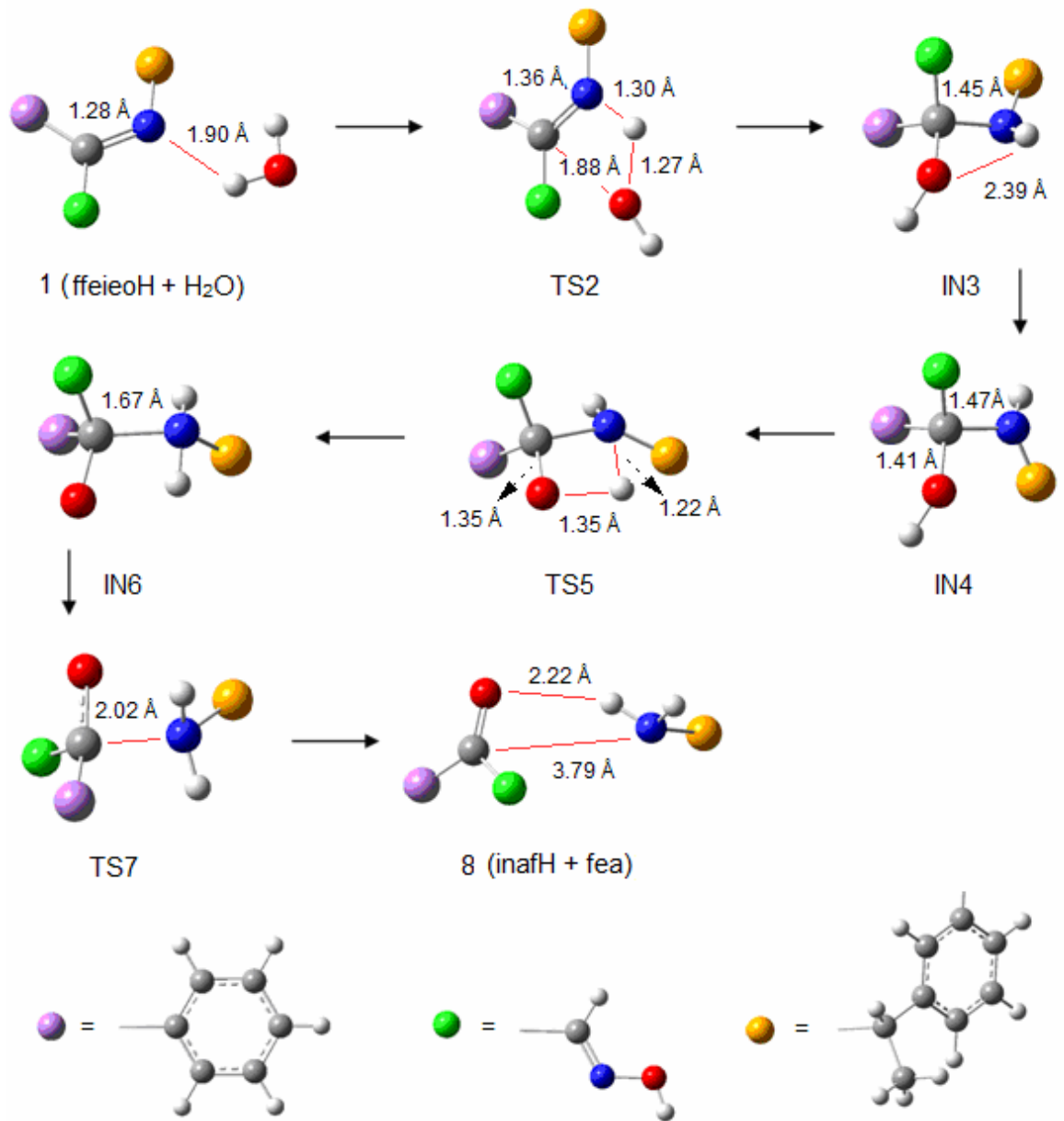
FfeieoH ligandının EtOH/su ortamında palladyum(II) ve platin(II) iyonları ile oluşturduğu komplekslerin yapıları aydınlatıldığında beklenen komplekslerin oluşmadığı görülmüştür. Komplekslerin 1:1 veya 1:2 metal:ligant oranında iminooksim-palladyum(II) ve platin(II) komplekslerini oluşturması beklenirken, palladyum(II) kompleksinde, ffeieoH ve inafH ligantlarının dörtlü koordinasyonu ile [Pd(ffeieo)(inaf)]·DMSO kompleksinin, platin(II) kompleksinde ise inafH, DMSO ve klor ligantlarının dörtlü koordinasyonu ile [Pt(inaf)Cl(dmsO)] kompleksinin oluştuğu gözlenmiştir. Bu sonuçlara göre kompleks oluşumu esnasında ffeieoH ligandının hidrolize uğradığı ve çıkış maddelerine geri dönerek metal iyonuna katıldığı belirlenmiştir.

İminooksim ligantları, karboniloksimlerin primer aminlerle reaksiyonu sonucunda yapısından bir mol su ayrılması ile oluşmaktadır (Chacrovarty 1974). Bu reaksiyonun bir denge reaksiyonu olduğu literatürden bilinmektedir (Erdtman ve ark. 2011) (Şekil 4.11). Denge reaksiyonunun sağ tarafında bulunan suyun aşırı reaksiyon ortamında bulunduğu takdirde iminooksim ligandının miktarını azaltıcı yönde etki yapar. İminooksim miktarının düşmesi, çıkış maddeleri olan inafH ve fea ligantlarının oluşması ve miktarlarının artması anlamına gelmektedir (ffeieoH molekülünün denge sabitinin büyüklüğü önemlidir). Bu nedenle, denge reaksiyonunun daha iyi anlaşılması ve oluşan komplekslerin açıklanabilmesi için, ffeieoH ligandının hidroliz mekanizması ve denge sabiti kuramsal yollarla incelenmiştir (Erdtman ve ark 2011, Önal ve ark. 2010).

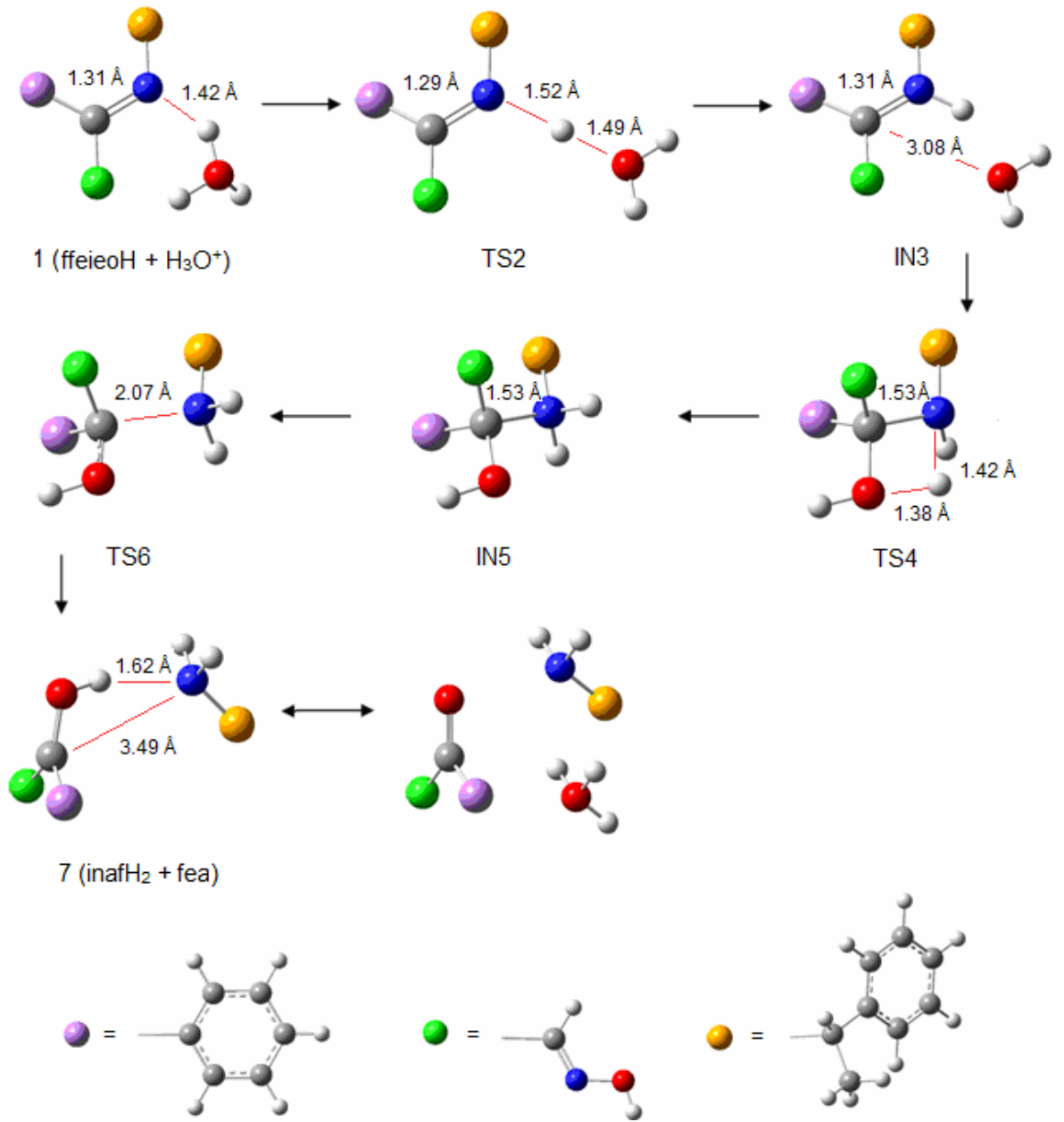


Şekil 4.11. FfeioH ligandının hidroliz denge reaksiyonu

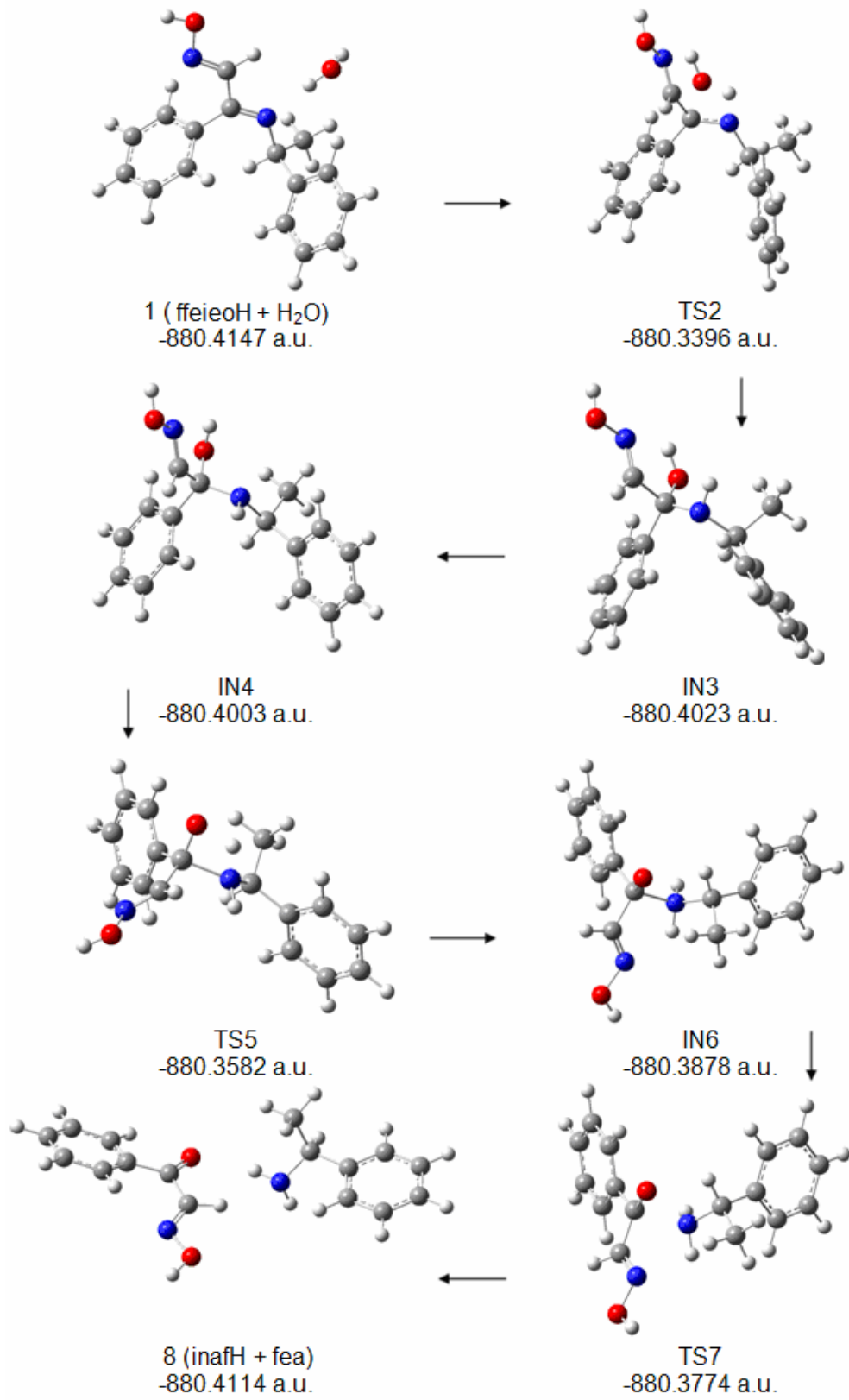
Ligandın hidroliz denge reaksiyonu için nötral ve asidik ortamda iki mekanizma (ara ürünler ve geçiş yapıları) önerilmiştir. Önerilen bu mekanizmalar Şekil 4.12 ve 4.13’ te verilmiştir. Bütün önerilen geometrilerin optimizasyonu ve frekans hesaplamaları YFK/B3LYP yöntemi ve 6-311G(d,p) taban kümesinde yapılmıştır. Geçiş ürünlerinin tek negatif frekansa sahip olmasının yanı sıra, IRC hesaplamalarının da yapılması ile yapılarının en uygun geçiş molekülleri olduğu ispatlanmıştır. Optimizasyon hesaplarının tümü gaz fazı ortamında yapılarak, EtOH ortamında enerji hesaplamaları yapılmıştır. Optimize edilen moleküller ve Gibbs serbest enerjileri Şekil 4.14 ve 4.15’ te verilmiştir, ürünlerin bağıl enerjileri ise Çizelge 4.6’ da listelenmiştir. Nötral ve asidik ortamdaki hidroliz ürünlerinin reaksiyon koordinatlarına göre bağıl enerji değerlerinin karşılaştırılması Şekil 4.16’ da yapılmıştır.



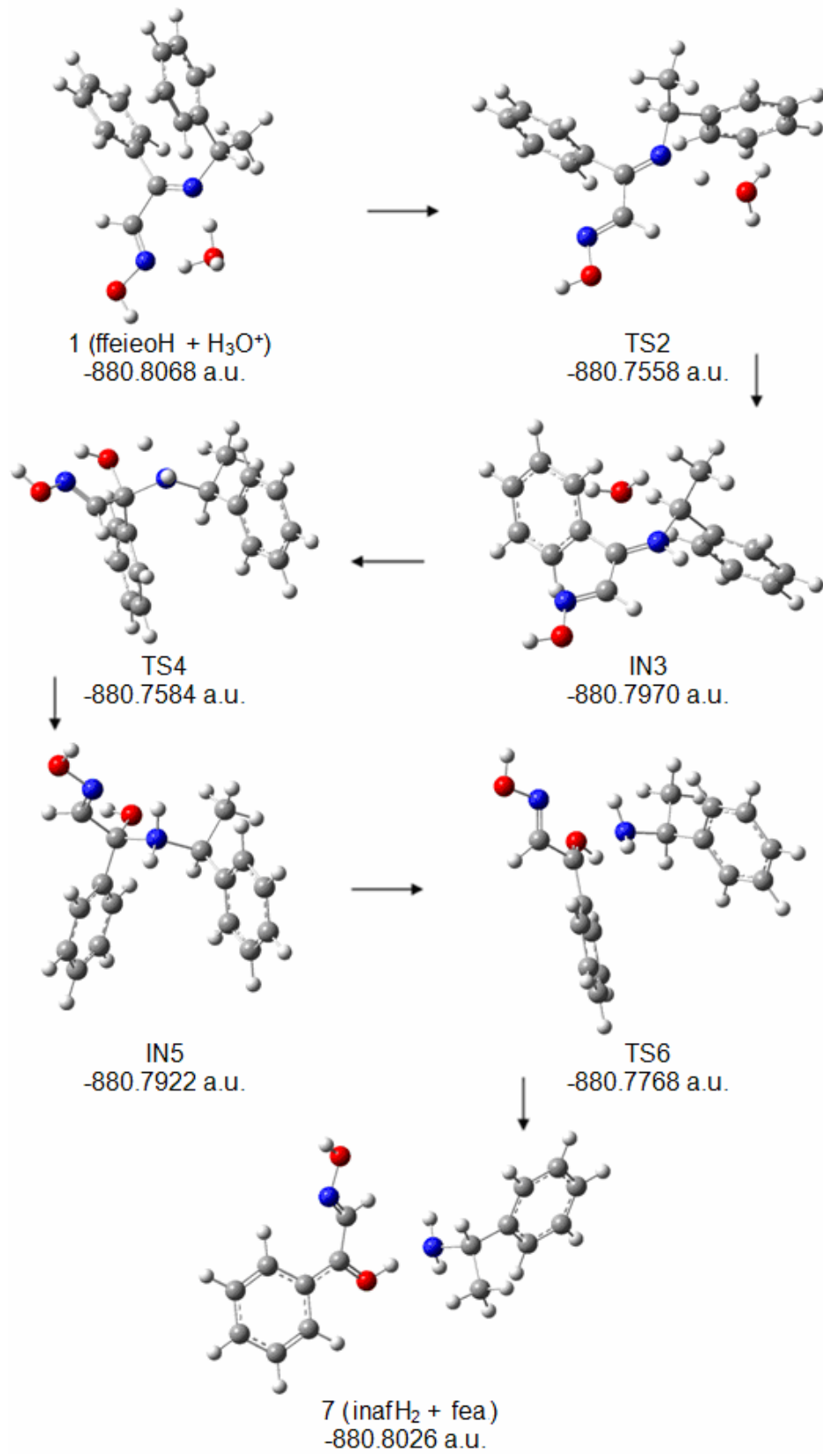
Şekil 4.12. FfeioH molekülünün nötral ortamdaki hidroliz mekanizması



Şekil 4.13. FfeioH molekülünün asidik ortamdaki hidroliz mekanizması



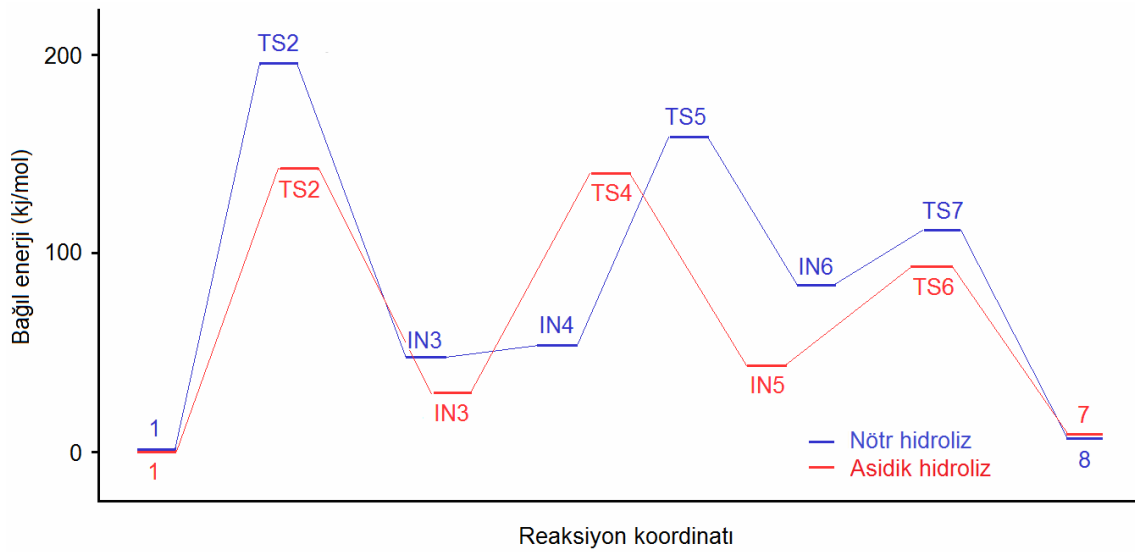
Şekil 4.14. FfeioH molekülünün nötral ortamdaki hidroliz ürünlerinin optimize yapıları ve Gibbs serbest enerjileri



Şekil 4.15. FfeioH molekülünün asidik ortamdaki hidroliz ürünlerinin optimize yapıları ve Gibbs serbest enerjileri

Çizelge 4.6. FfeieoH molekülünün nötral ve asidik ortamdaki yapılarının bağıl enerjileri ve negatif frekans değerleri

Molekül	Bağıl enerji (kJmol ⁻¹)	Negatif frekans (cm ⁻¹)
Nötral ortamda hidroliz		
1 (ffeieoH+H ₂ O)	0,00	-
TS2	196,98	-1942
IN3	32,52	-
IN4	37,77	-
TS5	148,20	-1629
IN6	70,56	-
TS7	97,84	-251
8 (inafH+fea)	8,66	-
Asidik ortamda hidroliz		
1 (ffeieoH+H ₃ O ⁺)	0,00	-
TS2	133,77	-1561
IN3	25,70	-
TS4	126,95	-1616
IN5	38,30	-
TS6	78,69	-174
7 (inafH ₂ +fea)	11,02	-



Şekil 4.16. FfeieoH molekülünün nötral ve asidik ortamdaki hidroliz ürünlerinin reaksiyon koordinatlarına göre bağıl enerjileri

Nötral Çözeltideki Hidroliz

FfeioH molekülünün hidroliz mekanizması üç basamakta gerçekleşmektedir; İlk basamakta karbinolamin ara ürünü oluşmaktadır, ikinci basamakta karbinolaminin çevrilme basamağı vardır, son basamakta ise karbinolaminin ayrışması ile karboniloksim (inafH) ve 1-fenilettilamin (fea) oluşmaktadır (Şekil 4.12). Karbinolamin oluşum basamağında, başlangıç molekülleri çözelti ortamında ffeioH molekülünün azot atomu ile suyun hidrojen atomu arasında uzunluğu 1,90 Å olan hidrojen bağı ile bir arada etkileşim halinde modellenmiştir. Daha sonra su molekülü imin karbonuna nükleofilik saldırı yaparak dört üyeli halka oluşturan geçiş ürünü (TS2) üzerinden karbinolamin oluşturmaktadır (IN3). İlk basamağın aktivasyon enerjisi 198,98 kJ/mol olarak hesaplanmıştır. Oluşan araürün (IN3) çıkış maddelerinden (ffeioH + H₂O) 32,52 kJ/mol daha yüksek enerjilidir. İlk basamakta CN bağı 1,28 Å'dan 1,45 Å'a uzamıştır. Bu durum da, bağı zayıflayarak çift bağdan tek bağ karakterine dönüştüğünü göstermektedir. İkinci basamakta, IN3 araürünüden 5,25 kJ/mol daha yüksek enerjide olan IN4 ara ürünü oluşmaktadır. Bu enerji farkı, çevrilme ile hidrojen bağının ortadan kalkması ile açıklanabilir. Son basamakta ise oksijene bağlı diğer hidrojen de TS5 geçiş yapısı üzerinden azota bağlanarak önce IN6 araürün ve daha sonra azot atomunun karbon atomundan ayrılması ile ürünler (inafH + fea) oluşmaktadır. Son basamaktaki proton transferinin aktivasyon enerjisi 148,20 kJ/mol olarak hesaplanmıştır. İlk basamak ile zayıflayan imin bağı son basamakta da 1,45 Å' dan 3,79 Å'a uzamıştır. Buda, imin bağının ortadan kalkarak yerine karbonil bağının oluştuğunu göstermektedir. Reaksiyon sonucunda reaktanlar (ffeioH + H₂O) ile ürünler (inafH + fea) arasındaki serbest enerji değişiminin (ΔG) 8,66 kJ/mol olduğu belirlenmiştir.

Asidik Çözeltideki Hidroliz

Genel olarak hidroliz tepkimesinde asidik ortamdaki aktivasyon enerjisi nötral ortamdaki aktivasyon enerjilerine göre daha düşük olmaktadır (Terada ve ark. 2007). Asidik ortamdaki hidroliz mekanizması ile nötral ortamdaki hidroliz mekanizması karşılaştırıldığında, asidik ortamdaki hidroliz tepkimesinin aktivasyon enerjisinin 63,21 kJ/mol daha düşük olduğu görülmüştür. Asidik ortamdaki ilk basamak, ffeioH

molekülünün imin azotunun protonlanmasından oluşmaktadır (1, TS2, IN3) . İkinci basamakta, su molekülü karbon atomuna nükleofilik olarak saldırılmaktadır. Saldırı sonucunda pozitif yüklü oksijen atomuna sahip kararsız geçiş ürünü (TS4) ve hemen proton transferi ile karbinolamin (IN3) araürünü oluşur. IN5 oluşurken imin CN bağ uzunluğu 1,31 Å' dan 1,53 Å' a uzamaktadır. Son olarak imin CN bağının ayrışması ile protonlanmış karboniloksim (inafH₂) ve 1-feniletanolamin (fea) oluşmaktadır. Protonlanmış karboniloksim sulu ortamda kolayca protonunu vererek karboniloksim ve hidronyum iyonuna dönüşmektedir. Asidik çözelti içerisinde ffeieoH molekülünün hidroliz reaksiyonunun serbest enerji değişimi (ΔG) 11,02 kJ/mol olarak hesaplanmıştır.

Nötral ve Asidik Ortamdaki Hidroliz Reaksiyonlarının Denge Sabitleri

Bir reaksiyonun termodinamik özellikleri; entalpi, entropi, Gibbs serbest enerji ve denge sabiti değerleri aşağıdaki genel formüller ile verilmektedir (Benjamine ve ark. 2010);

$$E_0 = E_{el} + ZPE \quad (4.1)$$

$$E = E_0 + E_v + E_\gamma + E_t \quad (4.2)$$

$$H = E + RT \quad (4.3)$$

$$G = H - TS \quad (4.4)$$

E_{el} : Molekülün toplam elektronik enerjisi

ZPE : Sıfır nokta enerjisi

E_0 : ZPE ile düzeltilmiş enerji

E : Termal enerji

H : Entalpi

G : Gibbs serbest enerjisi

$$\Delta G = G_{ürünler} - G_{reaktanlar} \quad (4.5)$$

$$K_T = \exp\left(-\frac{\Delta G}{RT}\right) \quad (4.6)$$

$$T = 298,15 \text{ K}, R = 8,314 \text{ joule/molK}$$

$$pK_T = -\log K_T \quad (4.7)$$

Bir reaksiyonun denge sabiti için öncelikle reaksiyonun Gibbs serbest enerji değişiminin belirlenmesi gerekmektedir (4.5). Reaksiyonların toplam serbest enerji değişimleri 4.6 eşitliğinde yerine yazılarak hidroliz denge sabitleri bulunabilir. FfeioH molekülünün nötral ve asidik ortamdaki serbest enerji değişimleri sırası ile 8,66 ve 11,02 kJ/mol olarak belirlenmişti. Bu enerji değerleri eşitlik 4.6 da yerine konularak denge sabitleri (K_T) sırası ile 0,030 ve 0,012 olarak hesaplanmıştır.

Bu sonuçlar, ffeioH molekülünün sulu ortamda çalışıldığında suyun miktarına bağlı olarak hidrolize uğrayabileceğini ve ortamda hidroliz ürünlerinin de (inafH ve fea) bulunabileceğini göstermektedir. Böylece, sulu ortamda sentezlenen koordinasyon bileşiklerinde, ffeioH ligandının yanı sıra hidroliz ürünlerinin de yapıya katılabileceği kanıtlanmış olur.

4.1.3. Spektroskopik Özellikler

4.1.3.1. IR Spektroskopisi

İnafH ve FfeioH Ligantlarının IR Spektrumları

Ligantların deneysel spektrumları KBr (4000–400 cm^{-1} aralığı için) ve CsI (400–220 cm^{-1} aralığı için) pelletler hazırlanarak alınmıştır. İnafH ve ffeioH ligantlarının CsI pellet hazırlanarak alınan spektrumlarında 400–220 cm^{-1} frekans aralığında önemli şiddette bandlar gözlenmemiştir. Deneysel spektrumlarda moleküllere ait tüm titreşim modlarını gözlemek mümkün değildir. Özellikle parmak izi bölgesinde (1500–220 cm^{-1}) bandların üst üste çakışmasından dolayı, gözlenen band sayısı beklenenden daha azdır. Aynı zamanda bu bölgeye düşen bandların hangi titreşimlere karşılık geldiğini belirlemekte çok kolay değildir. Bu nedenle, kuramsal IR hesaplamaları moleküldeki titreşim türlerini belirlemede önemlidir. Sırası ile 18 ve 35 atomdan oluşan inafH ve ffeioH moleküllerinin 48 ve 99 titreşim modu vardır.

İnafH ligandının titreşim modları, oksim bileşikleri için belirleyici fonksiyonel gruplara ait titreşim frekansları olan OH, NO ve CN gerilme titreşimleri ile karbonil grubunun CO gerilme titreşimidir. İnafH ligandında νOH titreşimi 3268 cm^{-1} , νCO , νCN ve νNO titreşimleri sırasıyla 1677 cm^{-1} , 1593 cm^{-1} ve 985 cm^{-1} de gözlenmiştir. Bu gruplar sırası ile, 6-311++ G (d,p) taban kümesinde, 3652 cm^{-1} , 1709 cm^{-1} , 1623 cm^{-1} ve 1020 cm^{-1} , LANL2DZ taban kümesinde 3491 cm^{-1} , 1601 cm^{-1} , 1585 cm^{-1} ve 999 cm^{-1} değerlerinde hesaplanmıştır. İnafH ligandının işaretlenmiş diğer tüm titreşim frekansları Çizelge 4.7' de ve IR spektrumu Şekil 4.17' de verilmiştir.

Çizelge 4.7. İnafH ligandının deneysel ve kuramsal frekans değerleri ve işaretlemeleri

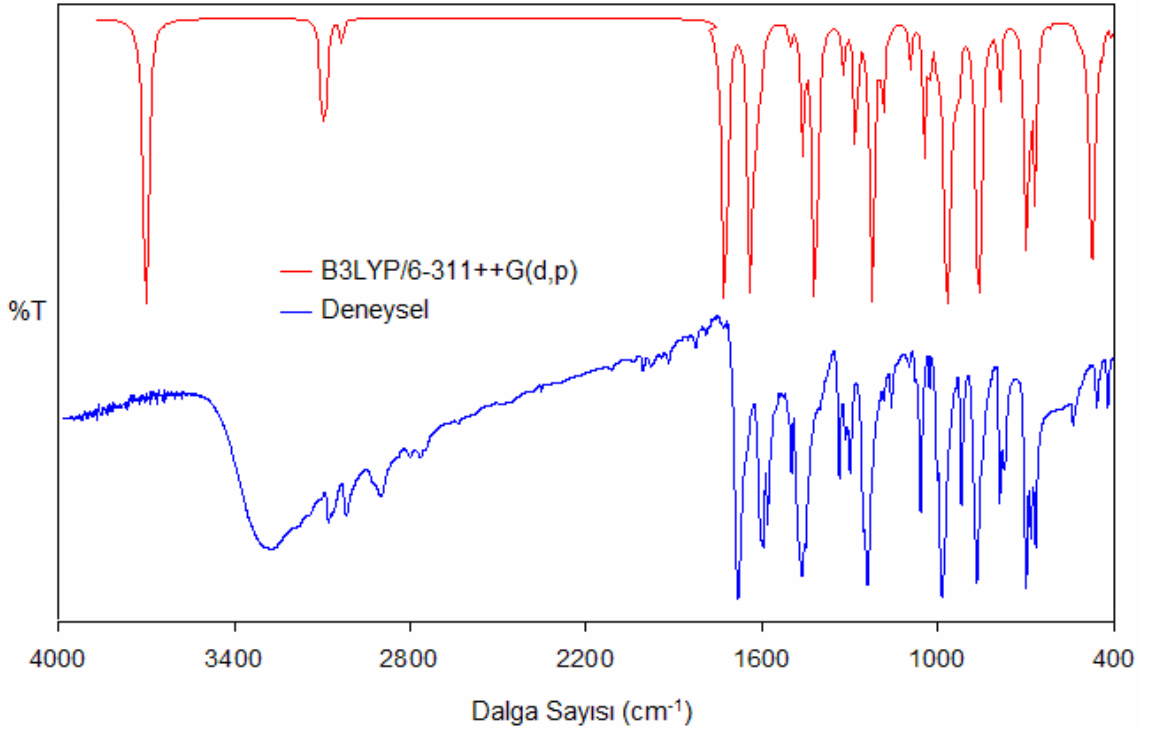
Den. ^a	6-311++G(d,p)			LANL2DZ			Grup ^{c,d} (PED>10)
	Skalasız	Skala ^b	I_{IR}	Skalasız	Skala ^b	I_{IR}	
3268y	3812	3652	166	3631	3491	107	νOH (100)
3068z	3194	3060	10	3231	3106	19	$\nu\text{CH}_{\text{fen}}$ (87)
3009z	3185	3051	18	3220	3096	26	$\nu\text{CH}_{\text{fen}}$ (93)
2891z	3126	2995	5	3180	3057	5	$\nu\text{CH}_{\text{CHNOH}}$ (88)
1677ş	1747	1709	165	1665	1601	81	νCO (56), νCN (25)
1593ş	1659	1623	114	1649	1585	63	νCN (29), νCO (14)
				1624	1561	23	$\nu\text{CC}_{\text{fen}}$ (43), νCO (12)
1588oş	1637	1601	27				$\nu\text{CC}_{\text{fen}}$ (67)
	1617	1581	5				$\nu\text{CC}_{\text{fen}}$ (54)
1460ş	1478	1445	27	1476	1419	28	$\delta\text{CH}_{\text{fen}}$ (52)
1334oş	1437	1405	158	1430	1375	141	δOH (43), $\delta\text{CH}_{\text{CHNOH}}$ (32)
1238ş	1296	1267	30	1275	1226	41	δOH (13), $\delta\text{CH}_{\text{CHNOH}}$ (69)
	1240	1213	135	1266	1217	175	$\delta\text{CH}_{\text{fen}}$ (35), $\gamma\text{C-C}$ (18)
1156oş	1202	1176	17	1225	1178	7	$\delta\text{CH}_{\text{fen}}$ (75)
	1060	1037	24				νNO (17), $\nu\text{C-C}$ (32), $\nu\text{C-N}$ (12), $\delta\text{CH}_{\text{fen}}$ (10)
985ş	1043	1020	8	1039	999	5	νNO (47), $\nu\text{C-C}$ (16), $\nu\text{C-N}$ (12), $\delta\text{CC}_{\text{fen}}$ (10)
918oş	982	960	192	953	916	117	νNO (17), $\nu\text{C-C}$ (18), $\gamma\text{CH}_{\text{CHNOH}}$ (14)
				966	929	26	$\gamma\text{CH}_{\text{CHNOH}}$
865ş	873	854	173	853	820	190	νNO (27), $\nu\text{C-C}$ (24), $\gamma\text{CH}_{\text{fen}}$ (47)
772oş	802	784	14	824	792	34	$\gamma\text{CH}_{\text{fen}}$ (25), $\gamma\text{CH}_{\text{CHNOH}}$ (34)
683ş	712	696	66	725	697	91	$\gamma\text{CH}_{\text{fen}}$ (17), $\gamma\text{CH}_{\text{CHNOH}}$ (23)
667oş	683	668	41	681	655	50	$\gamma\text{CC}_{\text{fen}}$ (43), $\gamma\text{CH}_{\text{CHNOH}}$ (38)
461z	484	473	135	490	471	190	γOH (50)
	0,9937			0,9971			r^2

^a y: yayvan, ş: şiddetli, oş: orta şiddetli, z: zayıf, çz: çok zayıf

^b Skala faktörü: 6-311++G(d,p) taban kümesinde, 4000–1700 cm^{-1} aralığı için 0,958; 1700–400 cm^{-1} aralığı için 0,978. LANL2DZ taban kümesinde 4000–400 cm^{-1} aralığı için 0,9614.

^c ν : gerilme, δ : düzlem içi eğilme, γ : düzlem dışı eğilme, τ : burkulma, ρ : salınma, fen = fenil.

^d PED analizi 6-311++G(d,p) taban kümesinde yapılmıştır.



Şekil 4.17. İnafH ligandının IR spektrumu

FfeioH ligandının IR spektrumunda en önemli bandlar oksim ve imin gruplarından kaynaklanan νOH , $\nu\text{CN}_{\text{imin}}$, $\nu\text{CN}_{\text{oksim}}$ ve νNO titreşimleridir. Bu bandlar sırası ile 3241 cm^{-1} , 1612 cm^{-1} , 1597 cm^{-1} ve 999 cm^{-1} frekans değerlerinde gözlenmiştir. Tüm bu titreşim frekansları literatürdeki benzer iminooksim molekülleri ile uyum içerisindedir (Gök ve Serin 1998, Macit ve ark. 1998). FfeioH ligandına ait νOH , $\nu\text{CN}_{\text{imin}}$, $\nu\text{CN}_{\text{oksim}}$ ve νNO titreşimleri 6-311++G(d,p) taban kümesinde, sırası ile, 3662 cm^{-1} , 1646 cm^{-1} , 1629 cm^{-1} ve 969 cm^{-1} , LANL2DZ taban kümesinde, sırası ile, 3546 cm^{-1} , 1588 cm^{-1} , 1573 cm^{-1} ve 914 cm^{-1} frekans değerlerinde hesaplanmıştır. FfeioH ligandının işaretlenmiş diğer tüm titreşim frekansları Çizelge 4.8'de ve IR spektrumu Şekil 4.18'de verilmiştir.

Çizelge 4.8. FfeieoH ligandının deneysel ve kuramsal frekans değerleri ve işaretlemeleri

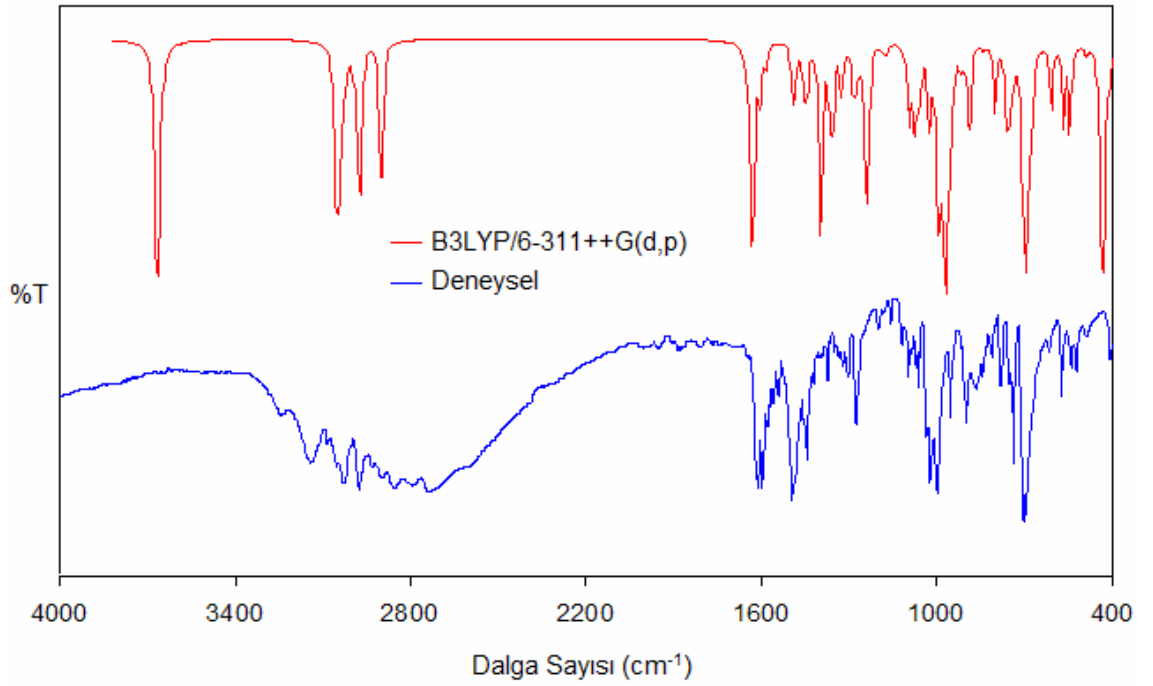
Den. ^a	6-311++G(d,p)			LANL2DZ			Grup ^{c,d} (PED>10)
	Skalasız	Skala ^b	<i>I</i> _{IR}	Skalasız	Skala	<i>I</i> _{IR}	
3241	3823	3662	150	3688	3546	90	vOH (100)
3084	3194	3060	12	3222	3098	31	vCH _{fen} (88)
3051	3192	3058	7	3219	3095	32	vCH _{fen} (90)
3048	3184	3050	26	3212	3088	22	vCH _{fen} (92)
3026	3172	3039	23	3203	3079	34	vCH _{fen} (94)
2974	3125	2994	6	3174	3051	5	vCH _{CHNOH} (100)
2931	3110	2979	16	3153	3031	24	v _a CH _{CH3} (95)
	3099	2969	34	3139	3018	45	v _a CH _{CH3} (93)
2898	3030	2903	26	3047	2929	33	v _s CH _{CH3} (99)
2872	3021	2894	18	3040	2923	22	vCH _{NCHCH3} (98)
1612	1683	1646	7	1652	1588	15	vCN _{imin} (71), vCN _{oksim} (13)
1597	1666	1629	91	1636	1573	32	vCN _{oksim} (68)
	1642	1606	8	1632	1569	12	vCC _{fen} (30)
1558	1623	1587	3	1619	1557	29	vCC _{fen} (50)
1494	1524	1490	13	1525	1466	21	δCH _{fen} (49)
1451	1522	1489	3	1524	1465	10	δCH _{fen} (51)
1445	1487	1454	6	1516	1457	5	δCH _{CH3} (67)
1420	1482	1449	7	1507	1449	5	δCH _{CH3} (11), δCH _{fen} (21)
1374	1428	1397	64	1412	1357	31	δOH (49), δCH _{CHNOH} (24)
1320	1387	1356	22	1398	1344	49	δCH _{fen} (14), δCH _{NCHCH3} (43), δCH _{CH3} (10)
1303	1357	1327	10	1366	1313	19	δCH _{fen} (10), δCH _{NCHCH3} (27), δCH _{CH3} (11)
1273	1312	1283	8	1314	1263	17	γCH _{NCHCH3} (21), γCH _{CH3} (18), δCH _{fen} (14)
	1266	1238	54	1250	1202	43	δOH (26), δCH _{CHNOH} (57)
1069	1117	1092	19	1125	1082	22	δOH (16), δCH _{CHNOH} (10), vC–C (26)
1022	1020	998	33	1020	981	7	vNO (10), vC–C (13), vC–N (12), δCC (14)
	1002	980	7	1013	974	6	γCH _{CH3} (67)
999	991	969	171	951	914	108	vNO (55), γCH _{CH3} (14)
918	979	957	10	992	954	21	γCH _{CHNOH} (87)
898	911	891	17	901	866	52	γCH _{CH3} (15), γCH _{fen} (18)
782	821	803	12	825	793	16	γCH _{fen} (12), δCCN (27)
755	788	771	5	798	767	47	γCH _{fen} (37)
704	758	741	8	757	728	20	ρ _r CH _{CH3} (28), γCH _{CHNOH} (16), δCC (14)
695	719	703	15	732	704	11	γCC _{CCNC} (27), γCC _{fen} (13)
684	713	697	100	731	703	131	γCH _{fen} (37), γCC _{fen} (12)
679	712	696	13	711	684	14	γCH _{fen} (11), γCC _{fen} (40)
669	694	679	24	690	663	20	γCC _{fen} (52)
573	621	607	11	622	598	13	γCC _{fen} (26)
540	581	568	17	579	557	20	γCCN (27)
523	558	546	21	563	541	21	γCC _{fen} (15), γCCN (27)
489	502	491	5	491	472	5	δNO (14)
406	443	433	112	441	424	173	γOH (91)
	0,9954			0,9975			r ²

^a y: yayvan, ş: şiddetli, oş: orta şiddetli, z: zayıf, çz: çok zayıf

^b Skala faktörü: 6-311++G(d,p) taban kümesinde, 4000–1700 cm⁻¹ aralığı için 0,958; 1700–400 cm⁻¹ aralığı için 0,978. LANL2DZ taban kümesinde 4000–400 cm⁻¹ aralığı için 0,9614.

^c v: gerilme, δ: düzlem içi eğilme, γ: düzlem dışı eğilme, τ: burkulma, ρ: salınma, fen = fenil.

^d PED analizi 6-311++G(d,p) taban kümesinde yapılmıştır.



Şekil 4.18. ffeioH ligandının IR spektrumu

Kuramsal ve deneysel titreşim frekansları arasında en büyük farklılık OH gerilme titreşiminde gözlenmiştir. Bu farklılık, kristal ortamında OH protonunun güçlü hidrojen bağlarına katılması ve gerilme titreşimlerinin deneysel olarak daha düşük değerde gözlenmesinden kaynaklanmaktadır. Gaz fazı hesaplamalarında tek bir molekül hesaplandığı ve hidrojen bağları hesaba katılmadığı için hesaplanan frekans değerleri çok daha yüksek çıkmıştır. Frekans hesaplarında diğer titreşim frekanslarının deneysel ve kuramsal değerlerinin uyum içinde olduğu ve 0,9951–0,9975 korelasyon sabitlerine sahip olduğu belirlenmiştir. Ligantların özellikle ν_{CO} , $\nu_{CN_{imin}}$ ve $\nu_{CN_{oksim}}$ gerilme titreşimlerinin 6-311++G(d,p) taban kümesinde yapılan hesaplamaların LANL2DZ taban kümesinde hesaplanana göre deneysel değerlere daha yakın sonuç verdiği belirlenmiştir. Bu nedenle, ffeioH molekülünün normal koordinat analizi 6-311++G(d,p) taban kümesinde yapılmıştır.

ffeioH Ligandının Normal Koordinat Analizi

ffeioH ligandının VEDA programı ile incelenen frekans değerleri sonucunda elde edilen veriler Çizelge 4.8' in en sağındaki sütununda yer almaktadır.

OH Titreşimleri

OH grubuna sahip bir molekülün bu bağa ait üç tür titreşimi gözlenmektedir; Bunlar, gerilme titreşimleri, düzlem içi eğilme ve düzlem dışı eğilme titreşimleridir. OH grubuna ait titreşim hareketleri çevresel etmelere oldukça bağlıdır. Örneğin gerilme titreşimleri hidrojen bağı varlığında daha düşük frekanslara kaymakta ve soğurma bandı daha yayvan gözlenmektedir. FfeioH molekülünde, oksim grubunun OH gerilme titreşimi 3620 cm^{-1} olarak hesaplanmış ve 3241 cm^{-1} değerinde gözlenmiştir. Bu titreşim hareketi tamamen (%100) OH grubunun gerilme titreşimine aittir. Frekans hesaplamalarında genellikle en büyük sapmanın gözlemlendiği bu frekans değeri moleküller arası hidrojen bağlarından kaynaklanmaktadır. Literatürde genellikle $3670\text{--}3580\text{ cm}^{-1}$ aralığında hesaplanan oksim OH gerilme titreşimleri 3250 cm^{-1} civarlarında gözlenmektedir (Arjunan ve ark. 2011). Oksim OH grubunun düzlem içi eğilme titreşimleri $1397, 1283, 1238$ ve 1092 cm^{-1} frekans değerlerinde işaretlenirken $1374, 1273$ ve 1069 cm^{-1} değerlerinde gözlemiştir. OH grubunun düzlem dışı eğilme titreşimleri genellikle 500 cm^{-1} ' in altında gözlenmektedir (Stepanenko ve ark. 2001). Oksim OH grubu için 433 cm^{-1} değerinde işaretlenen düzlem dışı eğilme titreşim frekansı deneysel olarak 406 cm^{-1} değerinde gözlenmiştir.

CH Titreşimleri

Aromatik CH gerilme titreşimleri $3100\text{--}3000\text{ cm}^{-1}$ aralığında zayıf ve çoklu soğurma bantları olarak gözlenmektedir. $3084\text{--}3026\text{ cm}^{-1}$ aralığında gözlenen dört soğuma bandı, $3060\text{--}3039\text{ cm}^{-1}$ aralığında dört soğurma bandı olarak işaretlenmiştir. $1490\text{--}1092\text{ cm}^{-1}$ aralığında işaretlenen yedi aromatik CH düzlem içi eğilme titreşimleri $1494\text{--}1069\text{ cm}^{-1}$ aralığında altı adet gözlenmiştir. Bu titreşimler literatürde $1500\text{--}1100\text{ cm}^{-1}$ aralığına gözlenmektedir (Jag 2001). Literatürde $1000\text{--}500\text{ cm}^{-1}$ aralığında gözlenen aromatik CH düzlem dışı eğilme titreşimleri ise $891\text{--}696\text{ cm}^{-1}$ frekans aralığında işaretlenmiştir. İşaretlenen tüm titreşim frekansları $898\text{--}679\text{ cm}^{-1}$ aralığında gözlenmiştir. (Sundaraganesan ve ark. 2007, Subramanian ve ark. 2009, Govindarajan ve ark. 2011).

FfeioH molekülünde üç tür alifatik CH grubu vardır. Bunlar, aldehitik CH, imin azotuna bağlı CH ve metil gruplarıdır. Aldehitik CH grubunun gerilme titreşimi 2974 cm^{-1} değerinde gözlenirken 2994 cm^{-1} değerinde işaretlenmiştir. Bu gruba ait diğer titreşim modlarından düzlem içi eğilme titreşimleri 1397, 1238 ve 1092 cm^{-1} değerlerinde işaretlenirken 1394 ve 1069 cm^{-1} değerlerinde gözlenmiştir. Düzlem dışı eğilme titreşimleri ise 957 ve 741 cm^{-1} değerlerinde hesaplanırken 918 ve 704 cm^{-1} değerlerinde gözlenmiştir. İmin grubuna bağlı CH gerilme titreşimi 2872 cm^{-1} , de gözlenirken 2894 cm^{-1} , de işaretlenmiştir. Düzlem dışı eğilme titreşimleri gözlenmeyen bu grubun üç düzlem içi eğilme titreşimi 1356–1283 cm^{-1} aralığında işaretlenip 1320–1273 cm^{-1} aralığında gözlenmiştir. Metil grubunun asimetric gerilme titreşimleri 2931 cm^{-1} değerinde gözlenirken 2979 ve 2969 cm^{-1} değerlerinde hesaplanmış, simetric gerilme titreşimi ise 2898 cm^{-1} değerinde gözlenirken 2903 cm^{-1} değerinde işaretlenmiştir. Düzlem içi eğilme titreşimleri 1445, 1420, 1320 ve 1303 cm^{-1} değerlerinde işaretlenmiş ve sırası ile 1454, 1449, 1356 ve 1327 cm^{-1} değerlerinde gözlenmiştir. 1283–891 cm^{-1} aralığında dört tane işaretlenen düzlem dışı eğilme titreşimleri 1273–898 cm^{-1} aralığında üç tane gözlenmiştir. Metil grubuna ait son eğilme titreşimi ise salınma hareketidir. 741 cm^{-1} değerinde işaretlenen bu titreşim modu 704 cm^{-1} , de gözlenmiştir. Özellikle eğilme titreşim hareketleri, aromatik ve alifatik CH gruplarının karışımları halinde gözlenmiştir (Çizelge 4.8). Aromatik ve alifatik CH titreşim hareketleri, molekülün sahip olduğu farklı gruplara bağlı substituent etkisine çok fazla bağlı olmamakla birlikte, gözlenen ve hesaplanan değerler literatür ile uyum içerisinde (Keşan ve ark. 2012, Xiao-Hong ve ark. 2011).

CC Titreşimleri

CC titreşim hareketleri için gerilme, düzlem içi eğilme ve düzlem dışı eğilme olmak üzere üç tür moddan bahsedebiliriz. Literatürde, CC gerilme titreşimleri 1650–1450 cm^{-1} aralığında gözlenmektedir (Sathyanarayana 2004). 1558 cm^{-1} değerinde gözlenen CC gerilme titreşimi, kuramsal olarak 1606 ve 1587 cm^{-1} değerlerinde işaretlenmiştir. Düzlem içi eğilme titreşimleri 1022 ve 704 cm^{-1} değerlerinde gözlenirken, 998 ve 741 cm^{-1} değerlerinde işaretlenmiştir. Düzlem dışı eğilme titreşimleri ise 695–523 cm^{-1} değerleri arasında altı tane gözlenirken 703–546 cm^{-1} değerleri arasında işaretlenmiştir.

Aromatik CC titreşim hareketleri literatürdeki benzer moleküllerin titreşimleri ile uyum içerisindedir (Govindarajan ve ark. 2011, Subramanian ve ark. 2011).

CN Titreşimleri

İminooksim molekülleri, oksim ve imin fonksiyonel gruplarının beraber olduğu bileşiklerdir. Moleküllerin yapısında iki tür CN titreşim modu vardır. Literatürde, iminooksim bileşiklerinde hangi grubun titreşimi daha yüksek frekansta olduğu hususunda çok fazla bir bilgi yoktur (Packard ve ark. 1998, Zangrando ve ark. 2003, Tazher ve ark. 2004). 1613 ve 1593 cm^{-1} değerlerinde gözlenen iki şiddetli soğurma bandının CN gruplarına ait olduğu bilinmektedir. Kuramsal hesaplamalar sonucunda 1646 cm^{-1} de hesaplanan titreşim modu $\nu\text{CN}_{\text{imin}}$ (71) + $\nu\text{CN}_{\text{oksim}}$ (13) karışımından ve 1629 cm^{-1} de hesaplanan diğer titreşim modu ise CN_{oksim} (68) grubunun titreşim hareketinden oluşmaktadır (Arjunan ve ark. 2011). Bu işaretlemelere göre 1612 cm^{-1} değerinde gözlenen titreşimin imin CN gerilme titreşimine ve 1597 cm^{-1} değerinde gözlenen titreşimin de oksim CN gerilme titreşimine ait olduğu söylenebilir. CN grubuna ait düzlem içi eğilme titreşimi 803 cm^{-1} , de işaretlenirken 782 cm^{-1} , de gözlenmiştir. 568 ve 546 cm^{-1} değerlerinde işaretlenen düzlem dışı eğilme titreşimleri 540 ve 523 cm^{-1} değerlerinde gözlenmiştir. Düşük frekanslarda molekülün birçok yerinde bükülmeler meydana geldiği için titreşim hareketleri genellikle karışım halinde gözlenmektedir.

NO Titreşimleri

Literatürde 1000–900 cm^{-1} aralığında çok şiddetli soğurma bandı veren bu grup, oksim bileşiklerinin IR titreşim spektrumları ile anlaşılmasını sağlayan en önemli belirteçtir (Stepanenko ve ark. 2001, Arjunan ve ark. 2011). FfeieoH ligandının oksim NO gerilme titreşimi 1022 ve 999 cm^{-1} değerlerinde gözlenmiş olup, 998 ve 969 cm^{-1} değerlerinde işaretlenmiştir. NO grubunun düzlem içi ve düzlem dışı eğilme titreşimleri 500 cm^{-1} değerinin altında ve bir kaç tür titreşim modunun karışımı halinde gözlenmektedir (Arjunan ve ark. 2011). Düzlem içi eğilme titreşimi 491 cm^{-1} değerinde işaretlenmiş

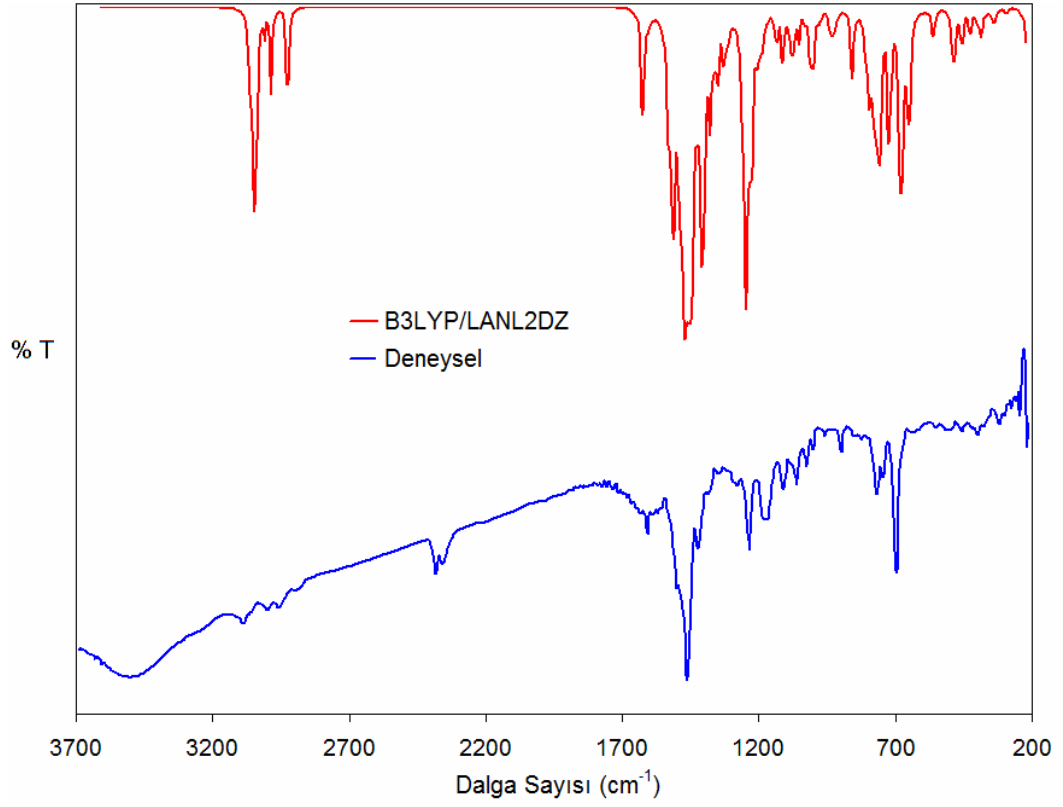
olup 489 cm^{-1} değerinde gözlenmiştir. Düzlem dışı eğilme titreşimin şiddeti 5' in altında olduğu için listeye alınmamıştır.

C–N ve C–C Titreşimleri

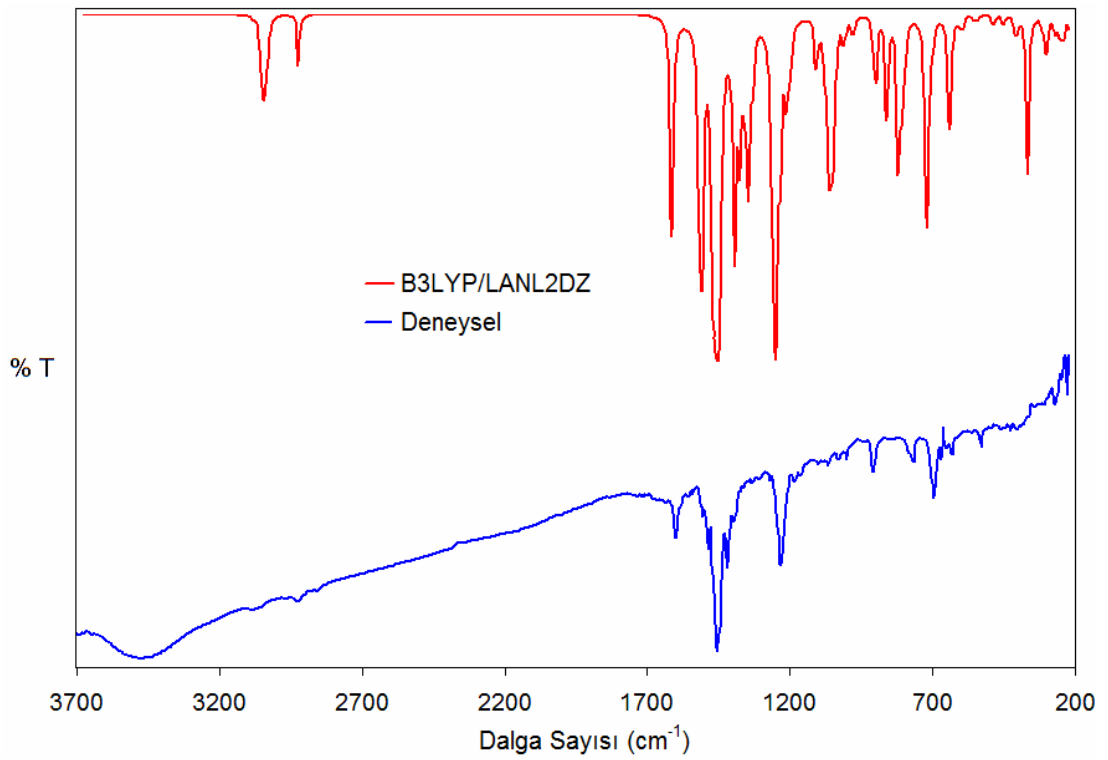
Deneysel olarak 1069 cm^{-1} değerinde gözlenen ve kuramsal olarak 1092 cm^{-1} değerinde işaretlenen bu titreşim modu δOH (16) + $\delta\text{CH}_{\text{CHNOH}}$ (10) + $\nu\text{C–C}$ (26) + $\delta\text{CH}_{\text{fen}}$ (10) karışımından oluşmaktadır. C–C gerilme titreşimine ait işaretlenen diğer frekans değeri 998 cm^{-1} , de hesaplanmış olup deneysel spektrumda 1022 cm^{-1} değerinde νNO , $\nu\text{C–N}$, δCC titreşim modları ile birlikte gözlenmiştir.

[Pd(ffeieo)(inaf)] ve [Pt(inaf)Cl(dmsO)] Komplekslerinin IR Spektrumları

[Pd(ffeieo)(inaf)] ve [Pt(inaf)Cl(dmsO)] komplekslerinin deneysel IR spektrumları $4000\text{--}225 \text{ cm}^{-1}$ aralığında KBr ve CsI pelletler hazırlanarak alınmıştır. Kuramsal IR hesaplamaları ise B3LYP/LANL2DZ yöntem ve taban kümesinde yapılmıştır. 52 atomdan oluşan [Pd(ffeieo)(inaf)] kompleksinin 150 titreşim kipinden 115 tanesi orta infrared bölgede 35 tanesi ise uzak infrared bölgede gözlenmektedir. [Pt(inaf)Cl(dmsO)] kompleksi ise 28 atomdan oluşmakta ve 78 titreşim kipinden 56 tanesi orta infrared bölgede, 22 tanesi uzak infrared bölgede band vermektedir. [Pd(ffeieo)(inaf)] ve [Pt(inaf)Cl(dmsO)] komplekslerinin deneysel ve kuramsal titreşim spektrumları Şekil 4.19' da karşılaştırılmıştır.



(a)



(b)

Şekil 4.19. (a) $[\text{Pd}(\text{ffeieo})(\text{inaf})]$, (b) $[\text{Pt}(\text{inaf})\text{Cl}(\text{dmsO})]$ komplekslerinin IR spektrumları

[Pd(ffeieo)(inaf)] ve [Pt(inaf)Cl(dmsO)] komplekslerinin gözlenen titreşim frekansları Çizelge 4.9 ve 4.10’ da listelenmiştir.

Çizelge 4.9. [Pd(ffeieo)(inaf)] kompleksinin deneysel ve kuramsal frekans değerleri ve işaretlemeleri

Deneysel ^a	Skalasız	Skala ^b	I_{IR}	Grup ^c (PED >10)	
3067z	3244	3060	12	$\nu\text{CH}_{\text{fen}}$ (87)	
3058z	3236	3054	23	$\nu\text{CH}_{\text{fen}}$ (90)	
	3233	3052	21	$\nu\text{CH}_{\text{fen}}$ (97)	
	3223	3044	33	$\nu\text{CH}_{\text{fen}}$ (98)	
	3222	3044	37	$\nu\text{CH}_{\text{fen}}$ (86)	
	3221	3043	19	$\nu\text{CH}_{\text{fen}}$ (89)	
3028z	3214	3038	30	$\nu\text{CH}_{\text{fen}}$ (91)	
	3213	3037	21	$\nu\text{CH}_{\text{fen}}$ (97)	
2974z	3137	2981	40	$\nu_a\text{CH}_{\text{metil}}$ (100)	
2929z	3058	2923	32	$\nu_s\text{CH}_{\text{metil}}$ (95)	
	3049	2917	14	$\nu\text{CH}_{\text{CHNO}}$ (94)	
1632oş	1652	1625	27	νCO (22), $\nu\text{CC}_{\text{fen}}$ (37)	
	1651	1624	15	$\nu\text{CC}_{\text{fen}}$ (28)	
1623oş	1557	1528	57	νCN (51), $\nu\text{CC}_{\text{fen}}$ (12)	
1598oş	1542	1512	124	$\nu\text{CC}_{\text{fen}}$ (28), $\delta\text{CH}_{\text{fen}}$ (21)	
	1534	1504	10	$\delta\text{CH}_{\text{metil}}$ (81)	
	1523	1493	33	$\delta\text{CH}_{\text{metil}}$ (25)	
1493ş	1520	1490	18	$\delta\text{CH}_{\text{fen}}$ (24), νCN (11), $\delta\text{CH}_{\text{metil}}$ (13)	
1455ş	1503	1472	328	$\nu\text{CC}_{\text{fen}}$ (20), $\delta\text{CH}_{\text{fen}}$ (26)	
	1495	1464	312	νCN (18), $\nu\text{CC}_{\text{fen}}$ (19), $\delta\text{CH}_{\text{CHNO}}$ (19)	
1419z	1482	1451	252	$\delta\text{CH}_{\text{fen}}$ (29), $\delta\text{CH}_{\text{CHNO}}$ (13)	
1396z	1476	1445	11	$\nu\text{CC}_{\text{fen}}$ (21), $\delta\text{CH}_{\text{CHNO}}$ (50)	
	1469	1438	99	$\delta\text{CH}_{\text{fen}}$ (34)	
	1442	1410	91	νCO (31), $\gamma\text{CH}_{\text{metil}}$ (10)	
	1439	1407	37	$\gamma\text{CH}_{\text{metil}}$ (40)	
	1433	1401	109	νCO (44)	
	1407	1374	50	νNO (45)	
	1384	1351	13	$\nu\text{CC}_{\text{fen}}$ (62), $\delta\text{CH}_{\text{fen}}$ (10)	
	1383	1350	18	$\delta\text{CH}_{\text{CHNC}}$ (46)	
	1271z	1360	1326	5	$\nu\text{CC}_{\text{fen}}$ (10), $\delta\text{CH}_{\text{fen}}$ (33)
		1356	1322	15	$\nu\text{CC}_{\text{fen}}$ (20), $\delta\text{CH}_{\text{fen}}$ (36)
1244z	1284	1249	87	νCN (35), $\delta\text{CH}_{\text{CHNO}}$ (24), δNCC (16)	
1228ş	1279	1243	218	νNO (10), $\nu\text{C-C}$ (19), $\delta\text{CH}_{\text{CHNO}}$ (32)	
	1266	1230	22	νNO (22), $\nu\text{C-C}$ (21), $\delta\text{CH}_{\text{CHNO}}$ (14)	
	1261	1225	54	νCN (60)	
1179z	1239	1203	13	$\nu\text{C-C}$ (33)	
	1226	1189	5	$\delta\text{CH}_{\text{fen}}$ (74)	

Deneysel ^a	Skalasız	Skala ^b	I_{IR}	Grup ^c (PED >10)
	1224	1187	12	δCH_{fen} (72)
	1173	1135	15	$\nu C-C$ (15), $\nu C-N$ (24), δCH_{fen} (10)
	1149	1111	19	γCH_{metil} (31), $\gamma CNCC$ (10)
	1115	1076	21	δCH_{fen} (42), νCC_{fen} (15)
	1108	1069	6	δCH_{fen} (23), νCC_{fen} (35)
	1090	1050	9	γCH_{metil} (23)
	1067	1027	5	$\nu C-C$ (17)
	1051	1010	5	$\nu C-C$ (23)
1019oş	1048	1007	11	νCC_{fen} (34), δCC_{fen} (14)
997oş	1041	1000	9	γCH_{fen} (12)
962oş	1039	998	8	γCH_{fen} (47)
921z	977	935	8	$\nu C-C$ (10), γCH_{fen} (44)
	966	924	9	γCH_{fen} (77)
	902	858	30	δNCC (27), δCC_{fen} (10)
768oş	852	807	18	γCH_{CHNO} (66)
	838	793	32	γCH_{CHNO} (61), $\gamma CNCC$ (13)
	831	786	11	δCC_{fen} (22)
	823	777	19	δCC_{fen} (22), $\tau HCCN$ (10)
744z	814	768	72	γCH_{fen} (47), γCH_{CHNO} (15)
	801	755	61	γCH_{fen} (42), γCH_{CHNO} (19)
	767	720	64	γCH_{fen} (36)
699ş	729	681	53	γCH_{fen} (29), γCC_{fen} (60)
	727	679	33	γCH_{fen} (34), γCC_{fen} (62)
	718	670	52	γCH_{fen} (43), γCC_{fen} (49)
670oş	699	651	24	νPdO (21), γOCC (10), γCC_{fen} (21)
	696	648	19	νPdN (17), γOCC (30), γCC_{fen} (21)
651z	690	641	9	γCC_{fen} (12)
617çz	611	561	8	νPdN (22), δONC (40)
	538	486	18	νPdO (16), γNCC (14)
536çz	531	479	7	$\gamma CNCC$ (28)
463z	511	458	11	νPdN (12), γCC_{fen} (27)
	479	426	8	$\gamma OPdCN$ (48)
	452	398	5	$\delta PdCN$ (14), γNCC (17)
332z	438	384	10	νPdN (14), γCC_{fen} (14), $\gamma CNCC$ (18)
	267	209	32	νPdN (20), $\delta PdCN$ (14)
0,9969				r^2

^a y: yayvan, ş: şiddetli, oş: orta şiddetli, z: zayıf, çz: çok zayıf

^b Skala faktörü: 4000–1700 cm^{-1} aralığı için, $y = 0,7328x + 682,47$; 1700–225 cm^{-1} aralığı için, $y = 1,0222x - 63,91$.

^c ν : gerilme, δ : düzlem içi eğilme, γ : düzlem dışı eğilme, τ : burkulma, fen = fenil.

Çizelge 4.10. [Pt(inaf)Cl(dmsö)] kompleksinin deneysel ve kuramsal frekans değerleri ve işaretlemeleri

Deneysel ^a	Skalasız	Skala ^b	<i>I</i> _{IR}	Grup ^c (PED >10)
	3281	3094	1	$\nu\text{CH}_{\text{CHNOH}}$ (98)
3089z	3254	3072	15	$\nu\text{CH}_{\text{fen}}$ (84)
	3238	3058	3	$\nu_a\text{CH}_{\text{metil}}$ (94)
	3237	3057	1	$\nu_a\text{CH}_{\text{metil}}$ (95)
3051oř	3236	3056	19	$\nu\text{CH}_{\text{fen}}$ (97)
	3227	3049	1	$\nu_a\text{CH}_{\text{metil}}$ (87)
	3226	3048	1	$\nu_a\text{CH}_{\text{metil}}$ (96)
3032z	3225	3047	22	$\nu\text{CH}_{\text{fen}}$ (95)
	3213	3037	5	$\nu\text{CH}_{\text{fen}}$ (85), $\nu\text{CH}_{\text{CHNOH}}$ (11)
	3202	3028	1	$\nu\text{CH}_{\text{fen}}$ (90)
2935oř	3088	2932	12	$\nu_s\text{CH}_{\text{CH}_3}$ (98)
	3087	2931	2	$\nu_s\text{CH}_{\text{CH}_3}$ (100)
1628oř	1650	1618	83	νCO (22), νCN (13), $\nu\text{CC}_{\text{fen}}$ (11)
	1624	1593	1	$\nu\text{CC}_{\text{fen}}$ (55)
1601oř	1543	1516	178	νCO (21), νCN (22), $\nu\text{CC}_{\text{fen}}$ (12)
1454ř	1496	1471	187	$\nu\text{CC}_{\text{fen}}$ (15), $\delta\text{CH}_{\text{fen}}$ (41)
	1489	1464	10	$\delta\text{CH}_{\text{metil}}$ (72)
	1485	1460	216	$\delta\text{CH}_{\text{metil}}$ (21)
1419oř	1480	1455	195	$\delta\text{CH}_{\text{metil}}$ (50)
	1477	1453	3	$\delta\text{CH}_{\text{metil}}$ (71)
	1468	1444	8	$\delta\text{CH}_{\text{metil}}$ (74)
	1420	1398	95	$\delta\text{CC}_{\text{fen}}$ (49)
	1402	1381	49	$\nu\text{CC}_{\text{fen}}$ (27), $\delta\text{CH}_{\text{fen}}$ (21)
	1388	1367	10	$\nu\text{CC}_{\text{fen}}$ (63), $\delta\text{CH}_{\text{fen}}$ (11)
	1373	1353	76	$\gamma\text{CH}_{\text{metil}}$ (58)
	1360	1341	6	$\gamma\text{CH}_{\text{metil}}$ (44)
	1352	1333	17	νCO (12), $\nu\text{CC}_{\text{fen}}$ (18), $\delta\text{CH}_{\text{fen}}$ (31)
	1270	1255	313	νCN (30), $\delta\text{CH}_{\text{CHNO}}$ (33)
1230ř	1250	1236	41	νNO (49), νCN (18), $\nu\text{C-C}$ (12)
1196z	1226	1213	30	$\delta\text{CH}_{\text{fen}}$ (72)
1119z	1210	1197	4	$\delta\text{CH}_{\text{fen}}$ (78)
	1118	1109	14	$\nu\text{CC}_{\text{fen}}$ (16), $\delta\text{CH}_{\text{fen}}$ (38)
	1092	1085	8	$\nu\text{CC}_{\text{fen}}$ (16), $\delta\text{CH}_{\text{fen}}$ (47), $\delta\text{CH}_{\text{CHNO}}$ (13)
1068oř	1083	1076	18	$\gamma\text{CH}_{\text{metil}}$ (72)
1014oř	1065	1059	101	$\gamma\text{CH}_{\text{metil}}$ (67)
	1059	1053	1	$\gamma\text{CH}_{\text{fen}}$ (87)
	1047	1042	14	$\delta\text{CC}_{\text{fen}}$ (52)
	1037	1032	1	$\gamma\text{CH}_{\text{fen}}$ (62)
	1020	1016	2	$\gamma\text{CH}_{\text{metil}}$ (60)
	1016	1012	6	$\delta\text{CC}_{\text{fen}}$ (57)
	989	986	3	$\gamma\text{CH}_{\text{fen}}$ (86)
	981	978	3	$\gamma\text{CH}_{\text{metil}}$ (49)

Deneysel ^a	Skalasız	Skala ^b	I_{IR}	Grup ^c (PED >10)
	903	904	21	γ OCC (37), δ CC _{fen} (16)
	891	892	1	γ CH _{fen} (76), γ CH _{CHNO} (16)
	860	863	26	γ CH _{CHNO} (75)
775z	816	821	75	γ CH _{fen} (42), γ CC _{fen} (14), γ CH _{CHNO} (16)
1160oş	798	804	23	ν SO (84)
	715	724	55	γ CH _{fen} (41), γ CC _{fen} (31)
671ş	709	718	53	δ CC _{fen} (26), ν PtO (31)
	695	705	4	γ OCC (39), γ CH _{fen} (33), γ CH _{CHNO} (12)
	635	648	2	ν SO (88)
	633	646	1	δ CC _{fen} (77)
633çz	628	641	37	ν PtN (19), δ CC _{fen} (15), δ ONC (15)
	594	609	2	ν SOsym. (88)
	584	599	4	δ NCC (27), δ OCC (14)
	535	552	2	γ ONC (63), γ CH _{fen} (21)
	467	487	3	γ CC _{fen} (61)
	430	452	2	δ CC _{fen} (13), δ NCC (28), δ OCC (19)
	415	437	1	γ CC _{fen} (59), γ CH _{fen} (26)
	385	409	8	δ PtNC (17), δ CC (35)
347z	343	369	20	ν PtS (41), δ CSPt (16), δ CSC (15), γ CPtCS (14)
	340	366	35	ν PtCl (80)
	288	316	2	ν PtN (31), ν PtCl (11), δ ONC (16), γ CPtCS (13)
	273	302	11	γ CSC (50)
	242	272	5	γ CSC (57), γ CPtCS (13)
	231	262	1	γ CC _{fen} (29), γ NCC (14), γ SNOPt (29)
0,9612			r^2	

^a y: yayvan, ş:şiddetli, oş: orta şiddetli, z: zayıf, çz: çok zayıf

^b Skala faktörü: 4000–1700 cm⁻¹ aralığı için, $y = 0,8425x + 330,09$; 1700–225 cm⁻¹ aralığı için, $y = 0,9559x + 40,71$.

^c ν : gerilme, δ : düzlem içi eğilme, γ : düzlem dışı eğilme, τ : burkulma, fen = fenil.

İminooksim (ffeioH) ve karboniloksım (inafH) ligantları ile metal iyonları arasında oluşan koordinasyon bileşiklerinin incelenmesinde belirleyici dört titreşim hareketi vardır. Bu titreşim hareketleri iminooksım molekülleri için oksım OH, imin ve oksım CN ve NO gruplarına ait gerilme titreşimleridir. Karboniloksım moleküllerinde ise oksım OH, CN ve NO ile karbonil (CO) gerilme titreşimleridir. Bu titreşim frekansları, ligandın kompleksleşmeye katılırken hangi donör atomdan metal iyonuna bağlandığını ve kompleks oluşumu esnasında oksım protonunu kaybedip kaybetmediğini yorumlamamıza yardımcı olmaktadır.

[Pd(ffeio)(inaf)] ve [Pt(inaf)Cl(dmsO)] komplekslerinde oksım protonunu kaybettiği için ν OH gerilme titreşimleri gözlenmemiştir. [Pd(ffeio)(inaf)] kompleksinde ν CO,

$\nu\text{CN}_{\text{imin}}$, $\nu\text{CN}_{\text{oksim}}$ gerilme titreşim bantları sırası ile 1632, 1623 ve 1597 cm^{-1} de ve νNO gerilme titreşim bandı 1228 cm^{-1} de gözlenmiştir. $[\text{Pt}(\text{inaf})\text{Cl}(\text{dms})]$ kompleksinde, inaf ligandının koordinasyona katılması ile oluşan νCO , νCN ve νNO gerilmeleri sırası ile 1628, 1601 ve 1230 cm^{-1} frekans değerlerinde gözlenmiştir. Her iki komplekste de νNO gerilme titreşimlerinin yaklaşık 230 cm^{-1} daha yüksek frekansa kayması kompleks oluşumu ile moleküllerin oksim protonlarını kaybettiğini ve NO bağının çift bağ karakterine yaklaştığını desteklemektedir (Carcelli ve ark. 1999). DMSO molekülünün sülfonil çift bağı 1100–1200 cm^{-1} aralığında şiddetli band vermektedir. $[\text{Pt}(\text{inaf})\text{Cl}(\text{dms})]$ kompleksinde, 1160 cm^{-1} değerinde gözlenen νSO gerilme titreşimi DMSO molekülünün yapıya katıldığını desteklemektedir. İnafH ligandında 1677 cm^{-1} değerinde gözlenen νCO gerilme titreşiminin komplekslerde 1628 ve 1632 cm^{-1} değerlerine, ffeioH ligandında 1612 cm^{-1} değerinde gözlenen $\nu\text{CN}_{\text{imin}}$ gerilme titreşiminin de 1623 cm^{-1} değerine kayması ligandların karbonil oksijeni ve imin azotundan kompleksleşmeye katıldığını desteklemektedir (Fonseca ve ark. 2010).

[Pd(ffeio)(inaf)] ve [Pt(inaf)Cl(dms)] Komplekslerinin Normal Koordinat Analizleri

CH Titreşimleri

$[\text{Pd}(\text{ffeio})(\text{inaf})]$ kompleksinde 3067, 3058 ve 3028 cm^{-1} değerlerinde gözlenen üç soğurma bandı, 3060-3037 cm^{-1} aralığında sekiz soğurma bandı olarak işaretlenmiştir. 2974 cm^{-1} değerinde gözlenen asimetric ve 2929 cm^{-1} de gözlenen simetric CH_3 gerilme titreşimleri sırası ile 2981 ve 2923 cm^{-1} değerlerinde işaretlenmiştir. Oksim grubuna bağlı diğer alifatik CH titreşimi ise 2917 cm^{-1} değerinde hesaplanmış ve deneysel olarak gözlenmemiştir. Çizelge 4.9 incelendiğinde, parmak izi bölgesindeki düzlem içi ve düzlem dışı CH eğilme titreşimlerinin oldukça fazla olduğu ve birkaç titreşim kipi ile birlikte gözlendiği görülmektedir. Bu nedenle, aromatik ve alifatik düzlem içi ve düzlem dışı eğilme titreşimleri toplu olarak sırası ile 1512–670 cm^{-1} ve 1419–437 cm^{-1} aralıklarında verilmiştir.

$[\text{Pt}(\text{inaf})\text{Cl}(\text{dms})]$ kompleksinde aromatik CH gerilme titreşimleri 3089, 3051 ve 3032 cm^{-1} de gözlenmiştir. Bu titreşimler kuramsal olarak 3072–3028 cm^{-1} aralığında beş

tane işaretlenmiştir. İnaf molekülündeki aldehit CH gerilme titreşim hareketi, 3094 cm^{-1} 'de ve ayrıca, aromatik CH gerilme titreşimi ile birlikte 3037 cm^{-1} 'de işaretlenmiştir. Deneysel olarak gözlenmemiştir. Metil grubunun asimetric ve simetric gerilme titreşimlerinden sadece 2935 cm^{-1} 'de simetric gerilme titreşimi gözlenmiştir. Bu titreşim modu, $3058\text{-}2931\text{ cm}^{-1}$ aralığında beş band olarak işaretlenmiştir. Aromatik ve alifatik düzlem için gerilme titreşimleri $1471\text{-}1081\text{ cm}^{-1}$ aralığında (Jag 2001), düzlem dışı eğilme titreşimleri ise $1353\text{-}724\text{ cm}^{-1}$ aralığında işaretlenmiştir (Sundaraganesan ve ark. 2007, Subramanian ve ark. 2009, Govindarajan ve ark. 2011).

CC Titreşimleri

[Pd(ffeieo)(inaf)] kompleksinde CC gerilme titreşimleri, 1625 cm^{-1} 'de karbonil gerilme titreşimi ile birlikte, 1528 cm^{-1} 'de imin gerilme titreşimi ile birlikte, 1472 , 1464 , 1445 , 1351 ve 1326 cm^{-1} değerlerinde CH eğilme titreşim hareketleri ile birlikte hesaplanmıştır. 1624 cm^{-1} değerinde ise sadece CC gerilme titreşim hareketi işaretlenmiştir. Düzlem içi eğilme titreşimi sadece 1019 cm^{-1} değerinde gözlenirken, 1007 , 858 ve 786 cm^{-1} değerlerinde hesaplanmıştır. Düzlem dışı eğilme titreşimleri ise 699 , 670 , 651 ve 463 cm^{-1} değerlerinde gözlenirken, $681\text{-}458\text{ cm}^{-1}$ aralığında 7 soğurma bandı olarak işaretlenmiştir.

[Pt(inaf)Cl(dmsO)] kompleksinde de karbonil, imin ve CH eğilme titreşim hareketlerinin yanında gözlenen CC gerilme titreşimi, ayrıca 1593 cm^{-1} değerinde de tek mod olarak işaretlenmiştir. 671 ve 633 cm^{-1} değerlerinde Pt-O ve Pt-N gerilme titreşimleri ile birlikte gözlenen CC düzlem içi eğilme titreşimleri, $1042\text{-}641\text{ cm}^{-1}$ aralığında altı soğurma bandı olarak, 775 cm^{-1} değerinde CH eğilme titreşimi ile birlikte gözlenen CC düzlem dışı eğilme hareketi ise $821\text{-}437\text{ cm}^{-1}$ aralığında dört soğurma bandı olarak işaretlenmiştir. Fenil grubuna ait C=C titreşim hareketleri literatürdeki benzer moleküllerin gerilme titreşimleri ile uyum içerisindedir (Govindarajan ve ark. 2011, Subramanian ve ark. 2011).

CO ve CN Titreşimleri

Koordinasyona iminooksim ligandının iki imin azotundan ve karboniloksimin karbonil oksijeni ve imin azotundan katılarak oluşan [Pd(ffeieo)(inaf)] kompleksinde CN gerilme titreşimleri 1623 ve 1493 cm^{-1} değerlerinde orta şiddette gözlenmiştir. Kuramsal olarak ise 1528, 1490, 1464 ve 1225 cm^{-1} değerlerinde işaretlenmiştir. 1625 cm^{-1} orta şiddette gözlen karbonil gerilme titreşimi ise 1632, 1410 ve 1401 cm^{-1} değerlerinde hesaplanmıştır. CN grubuna ait düzlem içi eğilme titreşimi 1244 cm^{-1} değerinde gözlenirken 1249, 1111 ve 858 cm^{-1} değerlerinde işaretlenmiştir. Düzlem dışı eğilme titreşimleri ise 536 ve 322 cm^{-1} , de gözlenirken 793-384 cm^{-1} aralığında dört band olarak hesaplanmıştır. Karbonil grubuna ait düzlem dışı eğilme titreşimi de 670 cm^{-1} de gözlenirken 651 cm^{-1} , de hesaplanmıştır. İmin ve karbonil gruplarının düzlem içi ve düzlem dışı eğilme titreşimleri, diğer titreşim kiplerinin yanında düşük şiddetlerde gözlenmiştir.

[Pt(inaf)Cl(dmsO)] kompleksinde 1628 cm^{-1} , de gözlenen ve 1618 cm^{-1} , de hesaplanan band ν_{CO} (22) + ν_{CN} (13) + $\nu_{\text{CC}_{\text{fen}}}$ (11) karışımından, 1601 cm^{-1} , de gözlenen ve 1516 cm^{-1} de işaretlenen band ise ν_{CO} (21) + ν_{CN} (22) + $\nu_{\text{CC}_{\text{fen}}}$ (12) karışımından oluşmaktadır. Ayrıca 1333 cm^{-1} , de karbonil ve 1255 cm^{-1} , de imin gerilme titreşimleri işaretlenmiş, deneysel olarak gözlenmemiştir. Karbonil grubunun düzlem içi eğilme titreşimi 904 cm^{-1} değerinde ve düzlem dışı eğilme titreşimleri 705 ve 599 cm^{-1} değerlerinde işaretlenmiş, deneysel olarak gözlenmemiştir. İmin grubunun düzlem içi eğilme titreşimi 633 cm^{-1} değerinde gözlenirken 641, 599 ve 452 cm^{-1} değerlerinde işaretlenmiştir. Deneysel olarak gözlenemeyen düzlem dışı eğilme titreşimi 522 cm^{-1} değerinde hesaplanmıştır.

NO Titreşimleri

NO gerilme titreşimleri, [Pd(ffeieo)(inaf)] kompleksinde 1228 cm^{-1} değerinde gözlenmiş olup 1243 ve 1230 cm^{-1} değerlerinde C-C gerilme titreşimi ve CH eğilme titreşimi ile birlikte işaretlenmiştir. [Pt(inaf)Cl(dmsO)] kompleksinde ise 1230 cm^{-1} değerinde gözlenen NO gerilme titreşimi 1236 cm^{-1} değerinde hesaplanmıştır. Bu

titreşim bandı ν_{NO} (49) + ν_{CN} (18) + $\nu_{\text{C-C}}$ (12) karışımından oluşmaktadır (Carcelli ve ark. 1999, Malek ve ark. 2005). Düzlem içi ve düzlem dışı eğilme titreşimleri ise imin grubunun düzlem içi ve düzlem dışı eğilme titreşimleri ile birlikte işaretlenmiştir.

C-N ve C-C Titreşimleri

Her iki komplekste de C-C gerilme titreşimleri NO gerilme titreşimleri ile birlikte düşük şiddetlerde (%10–14) gözlenmiştir. Ayrıca, [Pd(ffeio)(inaf)] kompleksinde 1179 ve 921 cm^{-1} değerlerinde gözlenen C-C gerilme titreşimleri 1203, 1135, 1027, 1010 ve 935 cm^{-1} değerlerinde hesaplanmıştır. C-N gerilme titreşimi ise 1135 cm^{-1} değerinde C-C gerilme titreşimi ile birlikte işaretlenmiştir.

Sülfonil (S=O) Titreşimi

DMSO molekülünün ligant olarak davranarak koordinasyona katıldığı [Pt(inaf)Cl(dms)] kompleksinde SO gerilme titreşimi 1160 cm^{-1} değerinde orta şiddette gözlenmiş, 804 cm^{-1} değerinde hesaplanmıştır. Kuramsal hesaplamalardaki deneysel sonuca en uzak hesaplama sülfonil gerilme titreşiminde gözlenmiştir. Yaklaşık olarak 350 cm^{-1} daha düşük hesaplanan bu titreşim frekansı, B3LYP/LANL2DZ yöntem ve taban kümesinde yapılan optimizasyon sonucunda SO çift bağının tekli bağ karakterinde optimize olmasından kaynaklanmaktadır. Tek bağ karakterinde gözlenen bu bağın bağ sabiti ve buna bağlı olarak frekans değeri beklenenden çok daha düşük hesaplanmıştır.

Pd-N, Pd-O, Pd-S ve Pd-Cl Titreşimleri

Metal-Ligant donör atomları arasında oluşan koordine kovalent bağların gerilme titreşimleri oldukça düşük şiddetlerde ve bir kaç tür titreşim hareketi ile birlikte gözlenmektedir. [Pd(ffeio)(inaf)] kompleksinde, ffeioH ligandının imin ve oksim azotlarından, inafH ligandının ise oksim azotu ve karbonil oksijeninden yapıya katılması ile iki tür (Pd-N ve Pd-O) titreşim modu gözlenmektedir. Pd-O gerilme titreşimi 670 cm^{-1} ' de gözlenirken 651 ve 486 cm^{-1} değerlerinde işaretlenmiştir. Pd-N

gerilme titreşimine ait dört titreşim bandı gözlenmiştir (617, 463, 332 ve 267 cm^{-1}). Düşük şiddetlerde gözlenen bu titreşim frekansları sırası ile 561, 458, 384 ve 209 cm^{-1} değerlerinde işaretlenmiştir (Donde ve Patil 2011). $[\text{Pt}(\text{inaf})\text{Cl}(\text{dms})]$ kompleksinde ise metal iyonuna dört farklı atom koordine olmuştur (Pt-O, Pt-N, PtS ve PtCl). İnaFH ligandının koordine olmasıyla oluşan Pt-O ve Pt-N bağlarına ait gerilme titreşimleri 671 ve 633 cm^{-1} değerlerinde gözlenmiş, sırası ile 718 ve 641 cm^{-1} değerlerinde hesaplanmıştır. Ayrıca, 316 cm^{-1} değerinde de Pt-N gerilme titreşimi işaretlenmiştir. Klor iyonunun koordinasyona katılması ile oluşan Pt-Cl bağına ait gerilme titreşimi 366 cm^{-1} değerinde işaretlenmiş, ancak deneysel olarak gözlenememiştir. 347 cm^{-1} değerinde zayıf band olarak gözlenen Pt-S gerilme titreşimi ise 369 cm^{-1} değerinde işaretlenmiştir (Kukushkin ve ark. 1999).

4.1.3.2. NMR Spektroskopisi

İnaFH ve FfeieoH Ligantlarının NMR Spektrumları

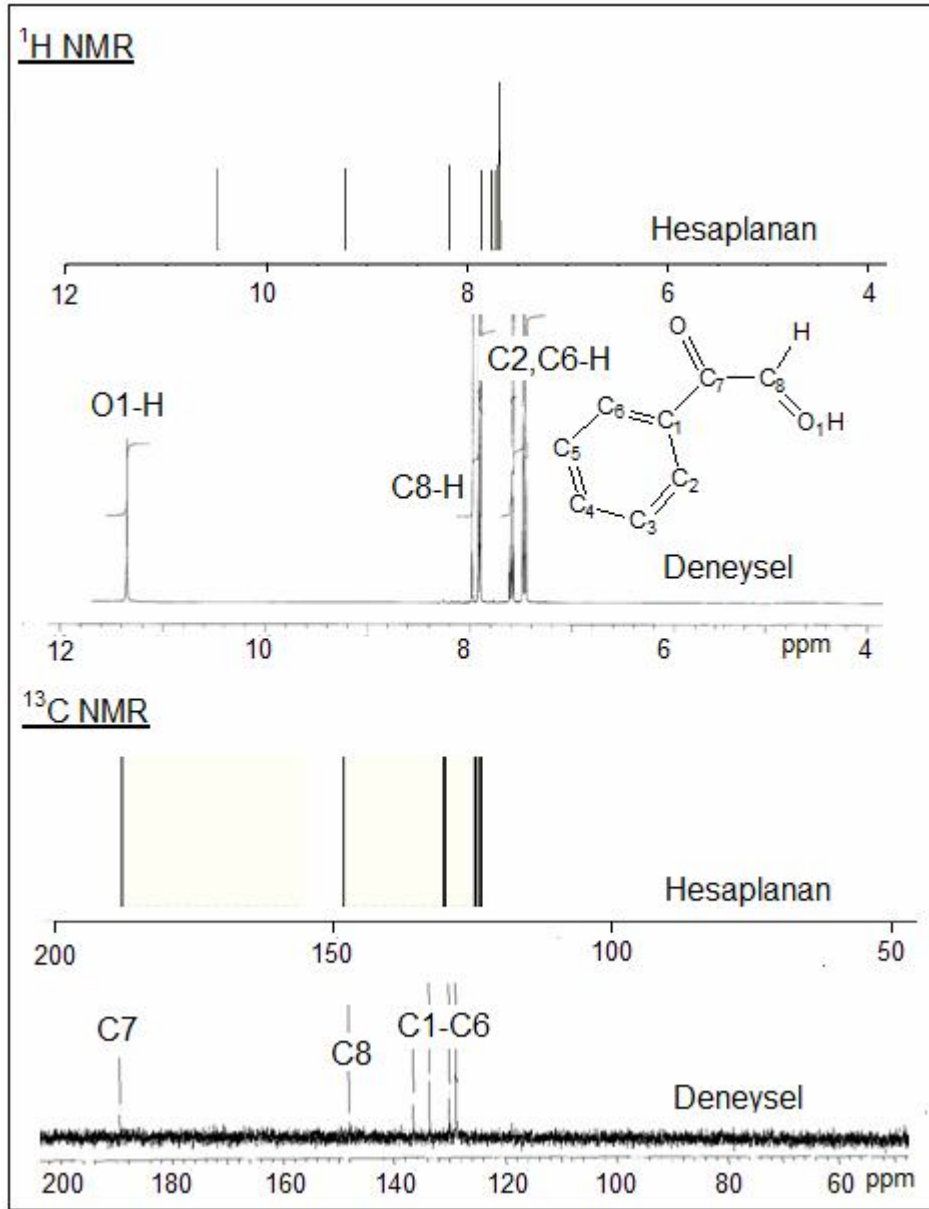
İnaFH ve ffeieoH ligantlarının DMSO içerisinde alınan ^1H ve ^{13}C NMR kimyasal kayma değerleri Çizelge 4.11 ve 4.12' de listelenmiştir. Deneysel ve kuramsal spektrumların karşılaştırması ise Şekil 4.20 ve 4.21' de verilmiştir. Ayrıca Şekil 4.20' de inafH molekülü için karbon atomlarının numaralandırması da görülmektedir.

Çizelge 4.11. İnaFH ligandının ^1H ve ^{13}C NMR kimyasal kayma değerleri

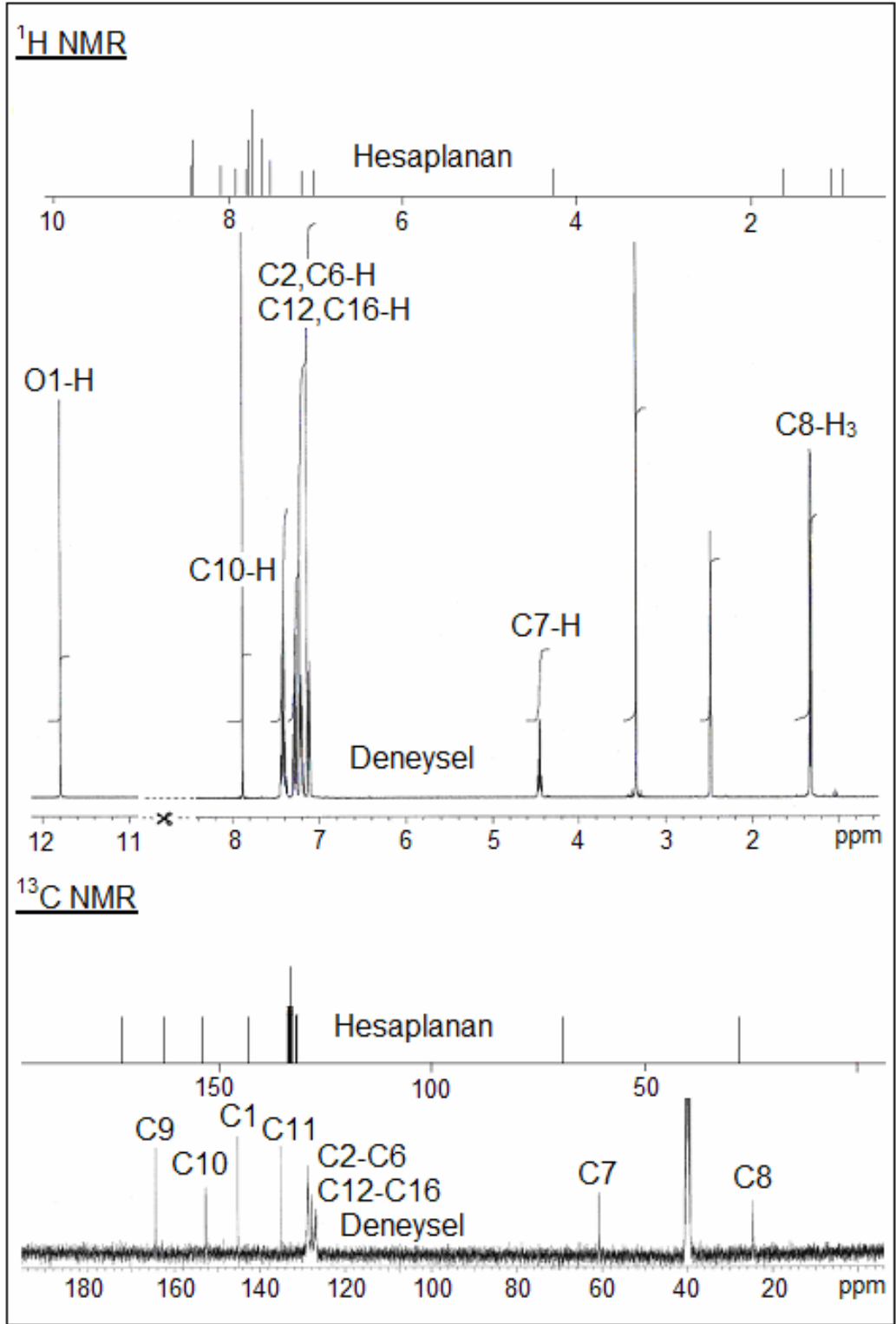
Atom	Deneysel	B3LYP/6-311++G(d,p)	LANL2DZ
^1H NMR			
O1-H	11,32	10,00	10,50
C8-H	7,98	9,28	9,21
C6-H		8,64	8,18
C4-H		8,46	7,76
C2-H	7,91-7,72	8,18	7,86
C3-H		8,05	7,71
C5-H		8,01	7,67
^{13}C NMR			
C7	188,64	193,10	187,71
C8	148,21	152,09	148,43
C1		142,43	130,30
C4	135,51-127,78	141,40	130,18
C6		135,81	124,62
C2		134,26	123,58
C5	135,51-127,78	134,89	123,93
C3		134,72	124,83

Çizelge 4.12. FfeieoH ligandının ^1H ve ^{13}C NMR kimyasal kayma değerleri

Atom	Deneyssel	B3LYP/6-311++G(d,p)	LANL2DZ
^1H NMR			
O1-H	11,79	8,09	8,30
C10-H	7,88	8,39	8,45
C6-H		8,42	7,73
C5-H		7,91	7,31
C13-H		7,79	7,35
C14-H		7,77	7,37
C15-H	7,44-7,10	7,72	7,29
C4-H		7,60	7,22
C3-H		7,61	7,26
C12-H		7,52	7,15
C16-H		7,15	6,67
C2-H		7,00	6,80
C7-H	4,45	4,25	3,90
C8-H		1,62	1,03
C8-H	1,32	1,07	0,52
C8-H		0,93	0,30
^{13}C NMR			
C9	164,27	172,69	162,91
C10	152,63	162,89	158,58
C1		153,89	140,73
C11		143,10	128,22
C12		134,02	124,70
C5	145,11-126,97	133,72	122,71
C16		133,44	123,09
C14		133,33	122,27
C6		133,33	122,11
C3		133,26	122,30
C13		133,01	121,83
C15	145,11-126,97	132,47	121,56
C4		132,02	120,03
C2		131,77	119,98
C7	60,74	69,87	64,83
C8	24,63	27,67	21,81



Şekil 4.20. InafH ligandının deneysel ve kuramsal ¹H ve ¹³C NMR spektrumları



Şekil 4.21. FfeioH ligandının deneysel ve kuramsal ¹H ve ¹³C NMR spektrumları

İnafH ligandında oksim protonu 11,31 ppm' de tekli, aromatik protonlar 7,92–7,72 ppm aralığında çoklu, aldehit protonu ise 7,98 ppm' de tekli sinyaller olarak gözlenmiştir. ¹³C NMR spektrumunda ise 188,6 ppm' de karbonil karbonu, 148,2 ppm' de oksim karbonu ve 135,5–127,8 ppm aralığında altı aromatik karbon olmak üzere toplam sekiz karbon sinyali belirlenmiştir. FfeioH ligandında ise oksim protonu 11,79 ppm' de ve aldehit protonu 7,88 ppm' de gözlenmiştir. 7,44–7,10 ppm aralığında aromatik protonlara ait sinyaller, 4,45 ppm ve 1,32 ppm' de alifatik protonlara ait sinyaller gözlenmiştir. 16 karbon atomlu ffeioH ligandında 162,8 ppm ve 154,6 ppm kimyasal kayma değerlerinde imin ve oksim karbonları sinyal vermiştir. Ayrıca, 144,6–126,6 ppm aralığında oniki aromatik ve 61,1 ile 24,3 ppm' de iki alifatik karbon sinyali gözlenmiştir.

İnafH ve ffeioH ligantlarının kuramsal ¹H ve ¹³C NMR spektrum hesaplamalarında 6-311++ G(d,p) ve LANL2DZ taban kümeleri kullanılmıştır. Her iki taban küme için ¹H ve ¹³C NMR spektrumları Çizelge 4.11 ve 4.12' de listelenmiştir. İnafH ve ffeioH ligantlarının oksim protonları, 6-311++G(d,p) taban kümesinde 10,00 ppm ve 8,09 ppm, LANL2DZ taban kümesinde 10,50 ppm ve 8,30 ppm olarak hesaplanmıştır. İnafH ve ffeioH ligantlarında O-H protonunun kimyasal kayma değerleri beklendiği gibi deneysel değerinden daha düşük çıkmıştır. İnafH ve ffeioH ligantlarında sırası ile 7,91–7,72 ppm ve 7,44–7,10 ppm aralıklarında gözlenen çoklu sinyaller, 6-311++G(d,p) taban kümesinde 8,64–8,01 ppm ve 8,42–7,00 ppm aralıklarında, LANL2DZ taban kümesinde 8,18–7,67 ppm ve 7,73–6,80 ppm aralıklarında hesaplanmıştır. Ligantların aromatik protonlarının hesaplanmasında LANL2DZ taban kümesinin deneysel değerlere daha yakın sonuç verdiği görülmektedir. Alifatik protonlar için ise 6-311++G(d,p) taban kümesindeki hesaplamaların LANL2DZ taban kümesindeki hesaplamalardan daha doğru sonuç verdiği Çizelge 4.12' de görülmektedir. İnaf ligandının karbonil karbonu (C7), oksim karbonu (C8), ffeioH ligandının imin karbonu (C9) ve oksim karbonu (C10) sırası ile 6-311++G(d,p) taban kümesinde, 193,1; 152,1; 172,6 ve 162,9 ppm, LANL2DZ taban kümesinde, 187,7; 148,4; 162,9 ve 158,6 ppm değerlerinde hesaplanmıştır. Bu değerler ile deneysel değerler karşılaştırıldığında LANL2DZ taban kümesindeki hesaplamaların deneysel değerlere daha yakın olduğu belirlenmiştir (Çizelge 4.11 ve 4.12).

[Pd(ffeieo)(inaf)] ve [Pt(inaf)Cl(dmsO)] Komplekslerinin NMR Spektrumları

[Pd(ffeieo)(inaf)]·DMSO ve [Pt(inaf)Cl(dmsO)] komplekslerinin ¹H ve ¹³C NMR spektrumları DMSO ortamında alınmıştır. [Pd(ffeieo)(inaf)] ve [Pt(inaf)Cl(dmsO)] komplekslerinin ¹H ve ¹³C NMR spektrumları Çizelge 4.13 ve 4.14’ te listelenmiştir. Deneysel ve kuramsal spektrumların karşılaştırılması ise Şekil 4.22 ve 4.23’ te yapılmıştır.

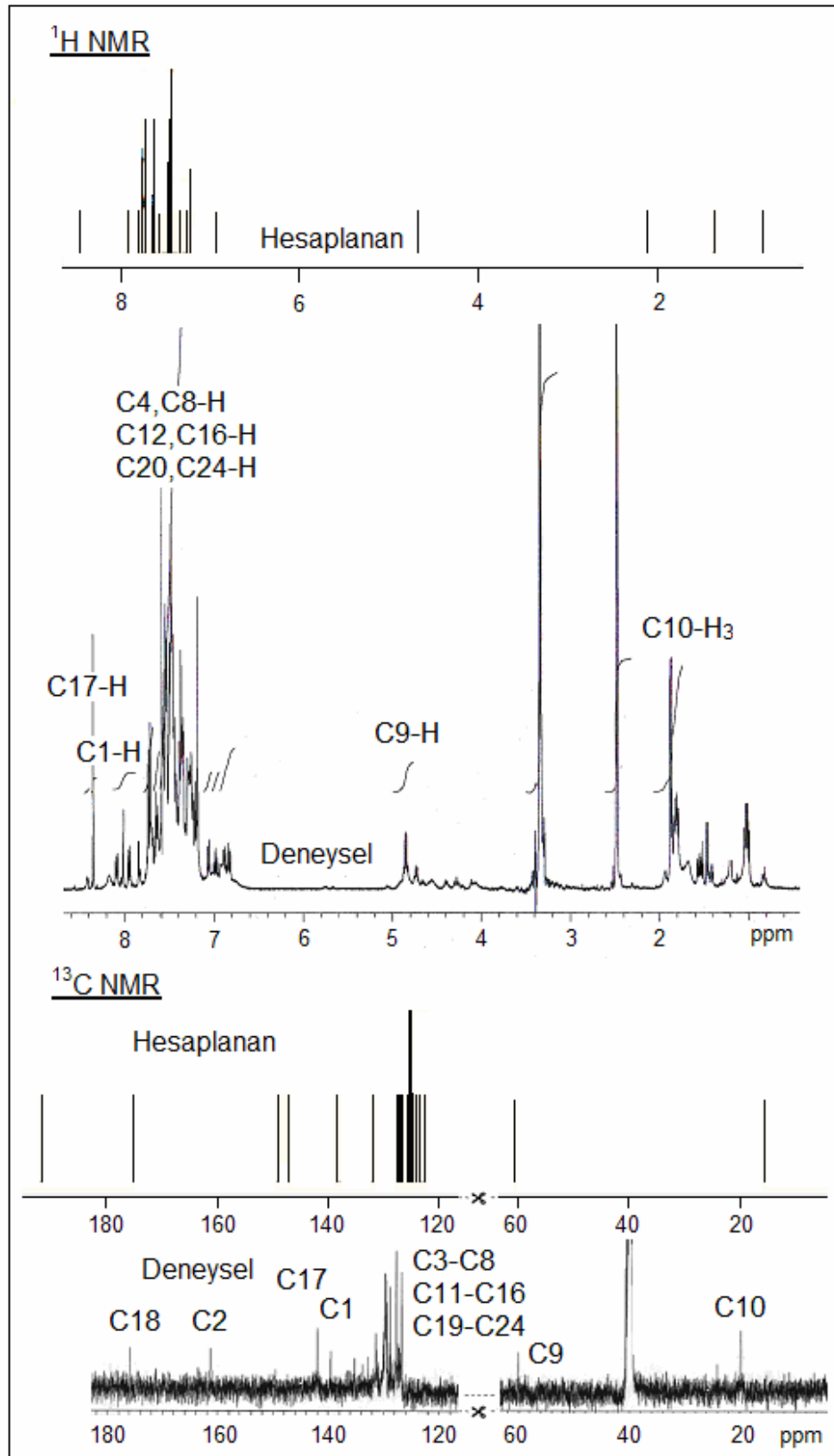
Çizelge 4.13. [Pd(ffeieo)(inaf)] kompleksinin ¹H ve ¹³C NMR kimyasal kayma değerleri

Atom	Deneysel	LANL2DZ
¹ H NMR		
C1-H	8,03 s	7,76
C6-H		7,72
C5-H		7,64
C7-H		7,64
C15-H		7,47
C16-H	7,73-7,18 m	7,46
C8-H		7,44
C13-H		7,33
C14-H		7,26
C4-H		7,21
C12-H		6,93
C9-H	4,84 m	4,68
C10-H ₃	1,84 d	1,43
C17-H	8,35 s	8,45
C24-H		7,92
C22-H		7,80
C23-H	7,73-7,18 m	7,64
C21-H		7,57
C20-H		7,47
¹³ C NMR		
C2	160,9	174,0
C1	139,6	145,5
C11	135,1-126,2	136,8
C6		125,8
C3		125,1
C8		124,1
C7		123,9
C4		123,7
C15	135,1-126,2	123,5
C5		123,2
C13		122,3
C12		121,8
C16		121,0
C14		120,1

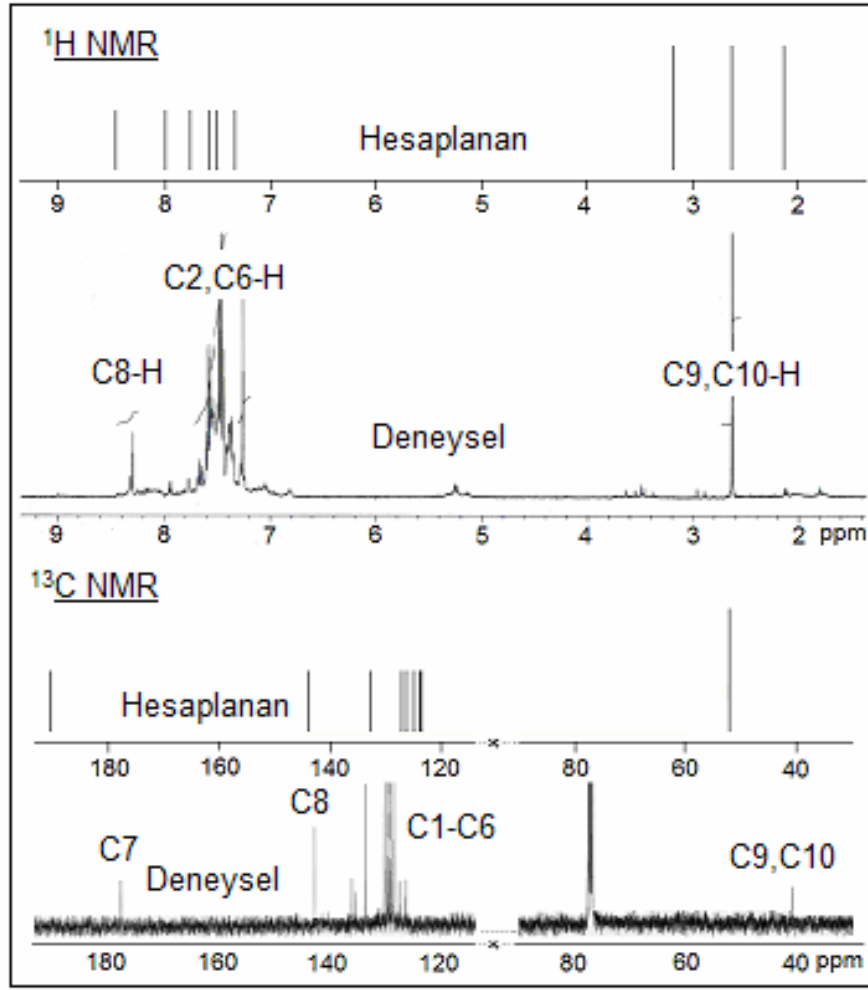
Atom	Deneysel	LANL2DZ
C9	60,1	60,1
C10	19,9	14,5
C18	175,9	190,9
C17	142,0	147,6
C22		130,4
C24		125,8
C19		125,3
C20	135,1–126,2	125,2
C23		123,7
C21		123,5

Çizelge 4.14. [Pt(inaf)Cl(dmsö)] kompleksinin ^1H ve ^{13}C NMR kimyasal kayma değerleri

Atom	Deneysel	LANL2DZ
^1H NMR		
C8-H	8,29 s	8,00
C2-H		8,46
C4-H		7,74
C3-H	7,61–7,26 m	7,58
C5-H		7,50
C6-H		7,31
C9-H ₃		2,58
C10-H ₃	2,63 s	2,74
^{13}C NMR		
C7	178,21	189,70
C8	143,04	143,23
C4		132,30
C6		125,89
C2		126,83
C3	135,85–126,16	124,73
C5		123,26
C1		123,05
C9		51,92
C10	40,62	52,04



Şekil 4.22. [Pd(ffeieo)(inaf)]·DMSO kompleksinin deneysel ve kuramsal ¹H ve ¹³C NMR spektrumları



Şekil 4.23. [Pt(inaf)Cl(dmsO)] kompleksinin deneysel ve kuramsal ^1H ve ^{13}C NMR spektrumları

Kompleksleşme sırasında ligantlar protonlarını kaybettiği için [Pd(ffeio)(inaf)]·DMSO kompleksinin ^1H NMR spektrumunda inafH ve ffeioH ligantlarının OH protonları gözlenmemiştir. Aldehit protonları 8,35 ve 8,03 ppm' de tekli sinyaller vermiştir (Kukishkin ve ark. 1999). Aromatik protonlar 7,73–7,18 ppm aralığında ve alifatik protonlar 4,88 ve 1,85 ppm değerlerinde çoklu sinyaller olarak gözlenmiştir. ^{13}C NMR spektrumları kompleks oluşumlarını desteklemek için önemlidir. [Pd(ffeiao)(inaf)] kompleksinde, sırası ile 175,5 ppm; 160,9 ppm; 142,0 ppm ve 139,6 ppm' de gözlenen sinyaller koordinasyona katılan karbonil, iki imin ve oksim gruplarına ait karbon atomlarının kimyasal kayma değerleridir. Ligantlarda 188,6 ppm; 162,9 ppm; 148,2 ppm ve 154,6 ppm' de gözlenen bu sinyaller kompleks oluşumu ile daha zayıf veya kuvvetli alana kaymışlardır. ^{13}C NMR spektrumundaki bu kayma ligantların

koordinasyona karbonil oksijeni, imin ve oksim azotlarından katıldığını desteklemektedir.

[Pd(ffeieo)(inaf)]·DMSO ve [Pt(inaf)Cl(dmsO)] komplekslerinin kuramsal hesaplamalarında LANL2DZ taban kümesi kullanılmıştır ve hesaplanan değerler Çizelge 4.13 ve 4.14' te listelenmiştir. [Pd(ffeieo)(inaf)]·DMSO kompleksinde 8,35 ppm ve 8,03 ppm' de gözlenen aldehit protonları (C17-H ve C1-H), 8,45 ppm ve 7,76 ppm' de, 7,73–7,18 ppm aralığında gözlenen aromatik protonlar ise 7,92–6,93 ppm aralığında hesaplanmıştır. Deneysel ve kuramsal ¹H NMR sinyallerinde 0,01–0,27 ppm aralığında farklılıklar bulunmaktadır. İminooksimler, yapısında kolaylıkla dönebilen sigma bağlarına sahip moleküllerdir. Bu nedenle, moleküller çözücü içerisinde dönebilmekte ve deneysel ¹H NMR spektrumlarında protonların kimyasal kayma değerleri ortalama değerler olarak gözlenmektedir. Kuramsal hesaplamalarda ise tek bir molekül ve sabit olarak hesaplandığından özellikle ¹H NMR spektrumlarının deneysel ve kuramsal değerlerinde farklılıklar gözlenmektedir (Giesen ve Zumbulyadis 2002, Moncef ve ark. 2011). Çözücü içerisindeki bu çevrilmeler karbon atomu çevresini daha az etkilemektedir. Bu nedenle, ¹³C NMR spektrumlarının deneysel ve kuramsal değerlerinin karşılaştırılması daha anlamlıdır. Koordinasyona katılan karbonil, imin ve oksim karbonları (C18, C2, C17, C1) sırası ile 190,9 ppm; 174,0 ppm; 147,6 ppm ve 145,5 ppm' de hesaplanmıştır. [Pt(inaf)Cl(dmsO)] kompleksinde hesaplanan ¹H ve ¹³C NMR spektrumları incelendiğinde, aldehit protonu (C8-H) 8,24 ppm, DMSO ligandının alifatik protonları (C9,10-H) 3,27–2,33 ppm, karbonil karbonu (C8) 190,5 ppm, oksim karbonu (C7) 144,4 ppm ve DMSO ligandının karbonları (C9 ve C10) yaklaşık 52,0 ppm kimyasal kayma değerlerinde hesaplanmıştır.

4.1.3.3. UV-Gör Bölge Spektroskopisi

İnafH ve FfeieoH Ligantlarının UV-Gör Bölge Spektrumları

İnafH ve ffeieoH ligantlarının DMSO ortamında alınan ve hesaplanan UV-Gör bölge spektrumlarında meydana gelebilecek olası elektronik geçişler ve karakterleri Çizelge 4.15' te listelenmiştir.

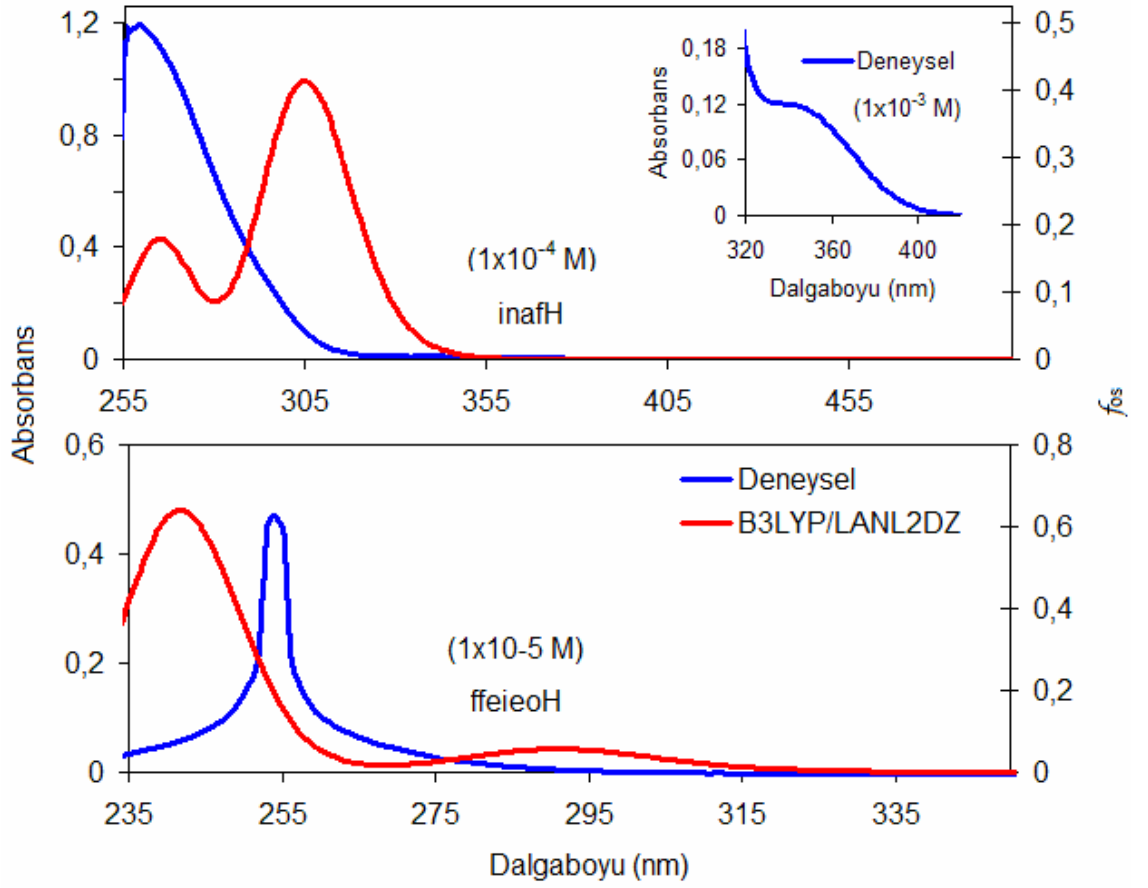
Çizelge 4.15. İnafH ve ffeieoH ligantlarının UV-Gör bölgede meydana gelen elektronik geçişleri ve karakterleri

Den. (nm)	ϵ^a	Hes. (nm)	f_{os}	Geçiş Yapıları ^b	Geçiş Karakterleri
İnafH					
344	0,012	305	0,3316	HOMO-1→LUMO (%56)	$\pi(\text{fenil}) \rightarrow \pi^*(\text{karboniloksim})$
		300	0,0870	HOMO-4→LUMO (%74)	$\pi(\text{oksim}) \rightarrow \pi^*(\text{karboniloksim})$
261	1,178	265	0,1782	HOMO-3→LUMO (%76)	$\pi(\text{karboniloksim}) \rightarrow \pi^*(\text{karboniloksim})$
		224	0,0331	HOMO→LUMO+1 (%65)	$\pi(\text{fenil}) \rightarrow \pi^*(\text{fenil})$
FfeieoH					
		293	0,0339	HOMO→LUMO (%91)	$\pi(\text{fenil}) \rightarrow \pi^*(\text{iminooksim})$
259	4,459	241	0,6388	HOMO-5→LUMO (%48)	$\pi(\text{iminooksim}) \rightarrow \pi^*(\text{iminooksim})$

^a $10^4, \text{ dm}^3 \text{ mol}^{-1} \text{ cm}^{-1}$

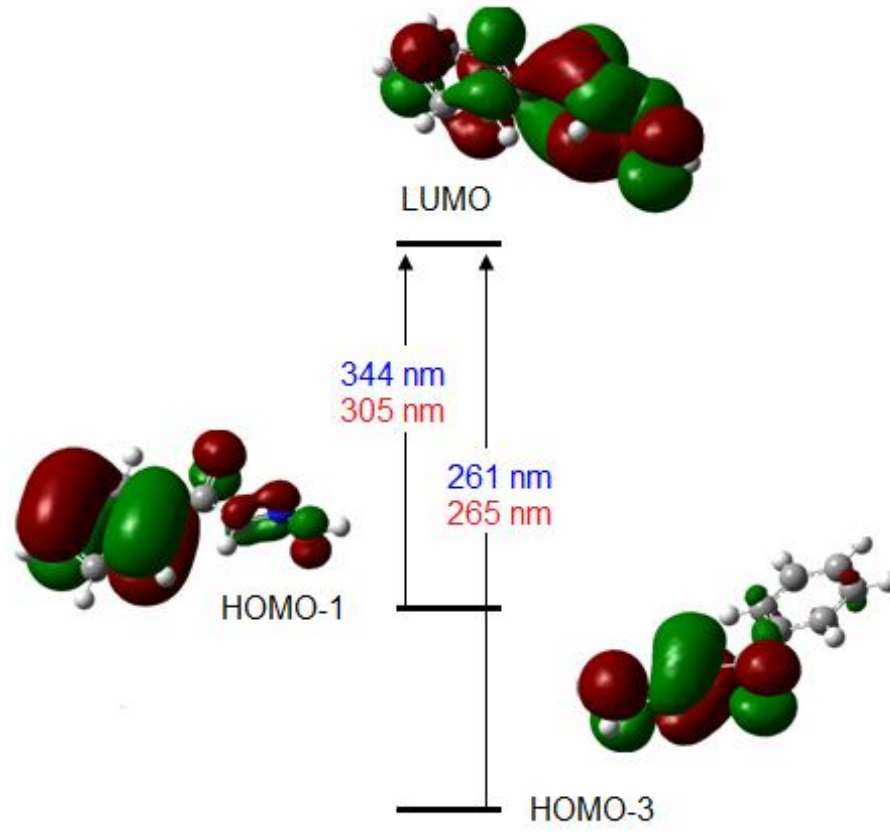
^bParantez içindeki değerler orbitaller arasındaki geçişlerin yüzde katkısını göstermektedir.

İnafH ve ffeieoH ligantlarında meydana gelen elektronik geçişler beklenildiği gibi mor ötesi bölgededir (Şekil 4.24). İnafH ligandında deneysel olarak 261 nm ($\epsilon = 1,178 \times 10^4 \text{ dm}^3 \text{ mol}^{-1} \text{ cm}^{-1}$) dalgaboyunda gözlenen ve kuramsal 265 nm ($f_{os} = 0,1782$) dalgaboyunda hesaplanan soğurma bandı [$\pi(\text{karboniloksim}) \rightarrow \pi^*(\text{karboniloksim})$] geçişinden kaynaklanmaktadır. Aynı zamanda, inafH ligandında 344 nm (hesaplanan; 305 nm, $f_{os} = 0,3316$) dalgaboyunda çok düşük molar sönüm katsayısına sahip ($\epsilon = 120 \text{ dm}^3 \text{ mol}^{-1} \text{ cm}^{-1}$) $\pi(\text{fenil}) \rightarrow \pi^*(\text{karboniloksim})$ geçişi gözlenmiştir. FfeieoH ligandında ise deneysel olarak maksimumu 259 nm ($\epsilon = 2,80 \times 10^4 \text{ dm}^3 \text{ mol}^{-1} \text{ cm}^{-1}$) olan bir soğurma bandı gözlenmiştir. Kuramsal olarak 241 nm ($f_{os} = 0,6052$) de hesaplanan bu geçiş HOMO-5 → LUMO (%48) orbitalleri arasında gerçekleşmektedir. HOMO-5 orbitali $\pi(\text{iminooksim})$ karakterli ve LUMO orbitali $\pi^*(\text{iminooksim})$ karakterli olduğundan meydana gelen bu geçiş $\pi(\text{iminooksim}) \rightarrow \pi^*(\text{iminooksim})$ geçiştir (Şekil 4.25).

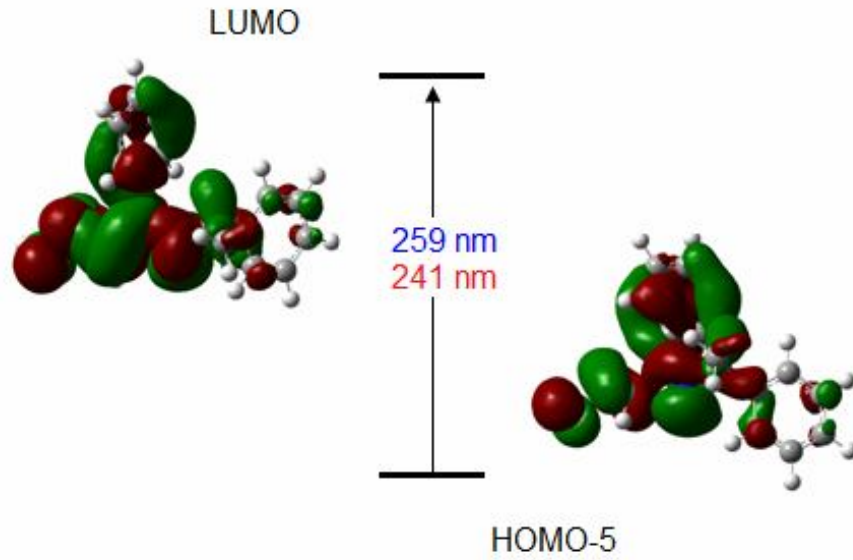


Şekil 4.24. İnafH ve ffeioH ligantlarının DMSO içerisinde alınan ve hesaplanan UV-Gör bölge spektrumları

İnafH ve ffeioH ligandlarında deneysel olarak gözlenen geçişlere katılan HOMO ve LUMO orbitalleri Şekil 4.25 ve 4.26’ da görüntülenmiştir.



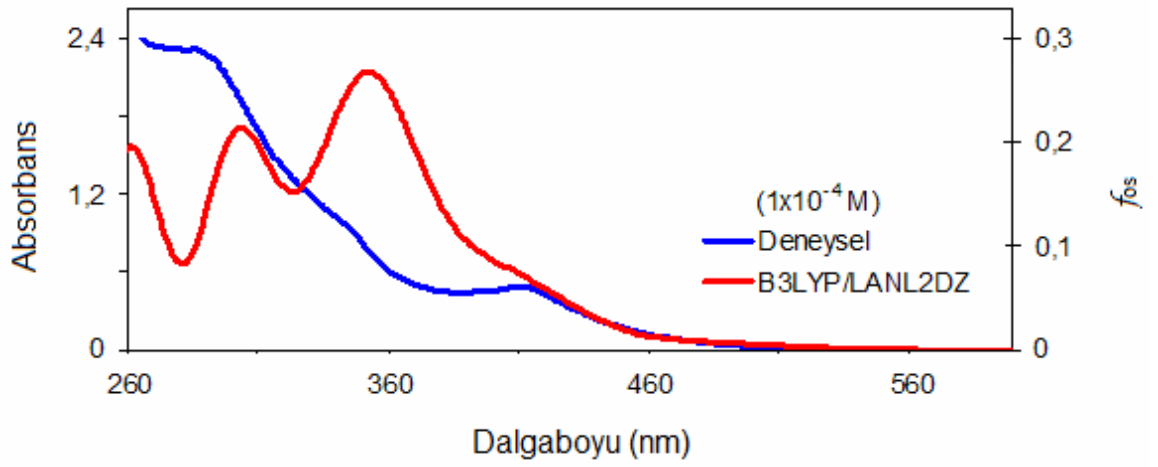
Şekil 4.25. InaffH ligandının elektronik geçişlere katılan molekül orbitalleri



Şekil 4.26. FfeioH ligandının elektronik geçişlere katılan molekül orbitalleri

[Pd(ffeieo)(inaf)] ve [Pt(inaf)Cl(dmsO)] Komplekslerinin UV-Gör Bölge Spektrumları

[Pd(ffeieo)(inaf)] kompleksinin DMSO içerisinde alınan deneysel ve kuramsal UV-Gör bölge spektrumlarının karşılaştırılması Şekil 4.27’ de, deneysel olarak UV-Gör bölgede gözlenen elektronik geçişlere ait molekül orbitallerinin bileşimi Çizelge 4.16’ da, spektrumlarda meydana gelebilecek olası elektronik geçişler ve karakterleri Çizelge 4.17’ de listelenmiştir.



Şekil 4.27. [Pd(ffeieo)(inaf)] kompleksinin DMSO içerisinde alınan ve hesaplanan UV-Gör bölge spektrumları

Çizelge 4.16. [Pd(ffeieo)(inaf)] kompleksinin HOMO, LUMO ve elektronik geçişlere katılan molekül orbitallerinin bileşimleri

	Pd	İmin	Oksim	Karbonil	Fenil
HOMO	6	18	56		
HOMO-1	21		61		
HOMO-5	11	5	58		
HOMO-6	12	5			49
LUMO			36	26	10
LUMO+1	5	26	31		
LUMO+2	41	9	22		

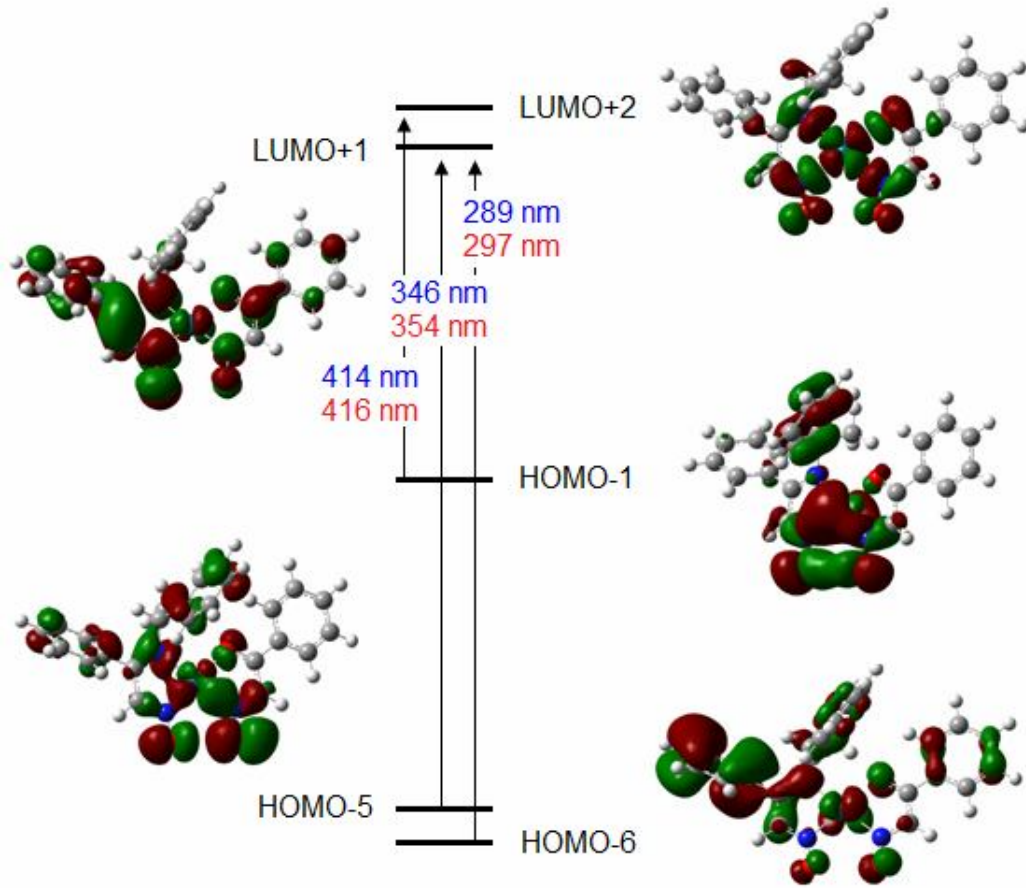
Çizelge 4.17. [Pd(ffeieo)(inaf)] kompleksinin UV-Gör bölgede meydana gelen elektronik geçişleri ve karakterleri

Den. (nm)	ϵ^a	Hes. (nm)	f_{os}	Geçiş Yapıları ^b	Geçiş Karakterleri
414	0,474	416	0,0736	HOMO-1→LUMO+2 (%35)	d(Pd)/ π (oksim)→d(Pd)/ π^* (oksim)
		388	0,0875	HOMO-2→LUMO (%44)	π (karboniloksim)→ π^* (ketooksim)
				HOMO→LUMO+1 (%23)	π (iminooksim)→ π^* (iminooksim)
		358	0,2676	HOMO-6→LUMO (%22)	π (fenil)→ π^* (karboniloksim)
HOMO→LUMO+1 (%23)	π (iminooksim)→ π^* (iminooksim)				
346	0,924	354	0,1110	HOMO-5→LUMO+1 (%40)	π (oksim)→ π^* (iminooksim)
		348	0,0368	HOMO-6→LUMO (%34)	π (fenil)→ π^* (karboniloksim)
		343	0,0360	HOMO-8→LUMO (%39)	π (fenil)→ π^* (karboniloksim)
				HOMO-7→LUMO (%14)	π (fenil)→ π^* (karboniloksim)
		307	0,1404	HOMO-11→LUMO (%12)	d(Pd)/ π (oksim) → π^* (karboniloksim)
		316	0,0357	HOMO-11→LUMO (%36)	d(Pd)/ π (oksim) → π^* (karboniloksim)
301	0,0830	HOMO-13→LUMO (%23)	d(Pd)/ π (karbonil) → π^* (karboniloksim)		
289	2,295	297	0,1240	HOMO-6→LUMO+1 (%55)	π (fenil)→ π^* (iminooksim)
		269	0,0637	HOMO-6→LUMO+2 (%19)	π (fenil)→ d(Pd)/ π^* (oksim)
		261	0,1553	HOMO-11→LUMO+1 (%20)	d(Pd)/ π (oksim)→ π^* (iminooksim)
HOMO-9→LUMO+2 (%14)	d(Pd)/ π (karbonil)→d(Pd)/ π^* (oksim)				

^a10⁴, dm³ mol⁻¹ cm⁻¹

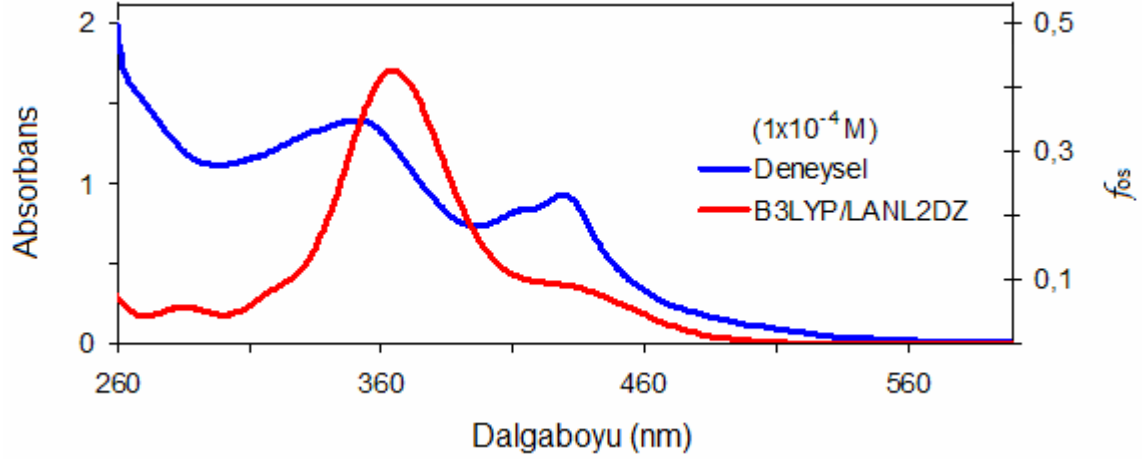
^bParantez içindeki değerler orbitaller arasındaki geçişlerin yüzde katkısını göstermektedir.

[Pd(ffei eo)(in af)] kompleksinin DMSO ortamında alınan elektronik spektrumunda 289-414 nm aralığında ve molar sönüm katsayısı, $\epsilon = 0,474 \times 10^4 - 2,295 \times 10^4 \text{ dm}^3 \text{ mol}^{-1} \text{ cm}^{-1}$ arasında üç soğurma bandı gözlenmiştir (Şekil 4.27). Görünür bölgede 414 nm ($\epsilon = 0,474 \times 10^4 \text{ dm}^3 \text{ mol}^{-1} \text{ cm}^{-1}$) dalgaboyunda gözlenen soğurma bandı, kuramsal olarak 416 nm ($f_{os} = 0,0736$) dalga boyunda gözlenmiştir. HOMO-1→LUMO+2 (%35) molekül orbitalleri arasında gerçekleşen bu geçiş, liganttan metale yük transfer, LMCT [$\pi(\text{oksim}) \rightarrow d_{xy}(\text{Pd})$] geçişinden kaynaklanmaktadır. 346 nm ($\epsilon = 0,924 \times 10^4 \text{ dm}^3 \text{ mol}^{-1} \text{ cm}^{-1}$) ve 289 nm ($\epsilon = 2,295 \times 10^4 \text{ dm}^3 \text{ mol}^{-1} \text{ cm}^{-1}$) dalgaboylarında gözlenen soğurma bandları kuramsal olarak 354 nm ($f_{os} = 0,1110$) ve 297 nm ($f_{os} = 0,1240$) dalgaboylarında hesaplanmıştır. HOMO-5→LUMO+1 (%40) ve HOMO-6→LUMO+1 (%55) orbitalleri arasında gerçekleşen bu geçişler [$\pi(\text{oksim}) \rightarrow \pi^*(\text{iminooksim})$] ve [$\pi(\text{fenil}) \rightarrow \pi^*(\text{iminooksim})$] geçişleridir (Fonseca ve ark. 2010). Elektronik geçişlere katılan molekül orbitalleri Şekil 4.28’ de resmedilmiştir



Şekil 4.28. [Pd(ffei eo)(in af)] kompleksinin elektronik geçişlere katılan molekül orbitalleri

[Pt(inaf)Cl(dms0)] kompleksinin DMSO içerisinde alınan deneysel ve kuramsal UV-Gör bölge spektrumlarının karşılaştırılması Şekil 4.29’ da, deneysel olarak UV-Gör bölgede gözlenen elektronik geçişlere ait molekül orbitallerinin bileşimi Çizelge 4.18’ de, meydana gelen olası elektronik geçişler ve karakterleri Çizelge 4.19’ da listelenmiştir.



Şekil 4.29. [Pt(inaf)Cl(dms0)] kompleksinin DMSO içerisinde alınan ve hesaplanan UV-Gör bölge spektrumu

Çizelge 4.18. [Pt(inaf)Cl(dms0)] kompleksinin HOMO, LUMO ve elektronik geçişlere katılan molekül orbitallerinin bileşimleri

	Pt	Oksim	Karbonil	Sülfonil	Klor	Fenil
HOMO	23	32			15	12
HOMO-1	23	16		29	15	
HOMO-3	22	17			35	11
HOMO-5	22	13	15	14		24
LUMO	7	24	30			12
LUMO+1	41	9	9	17	5	

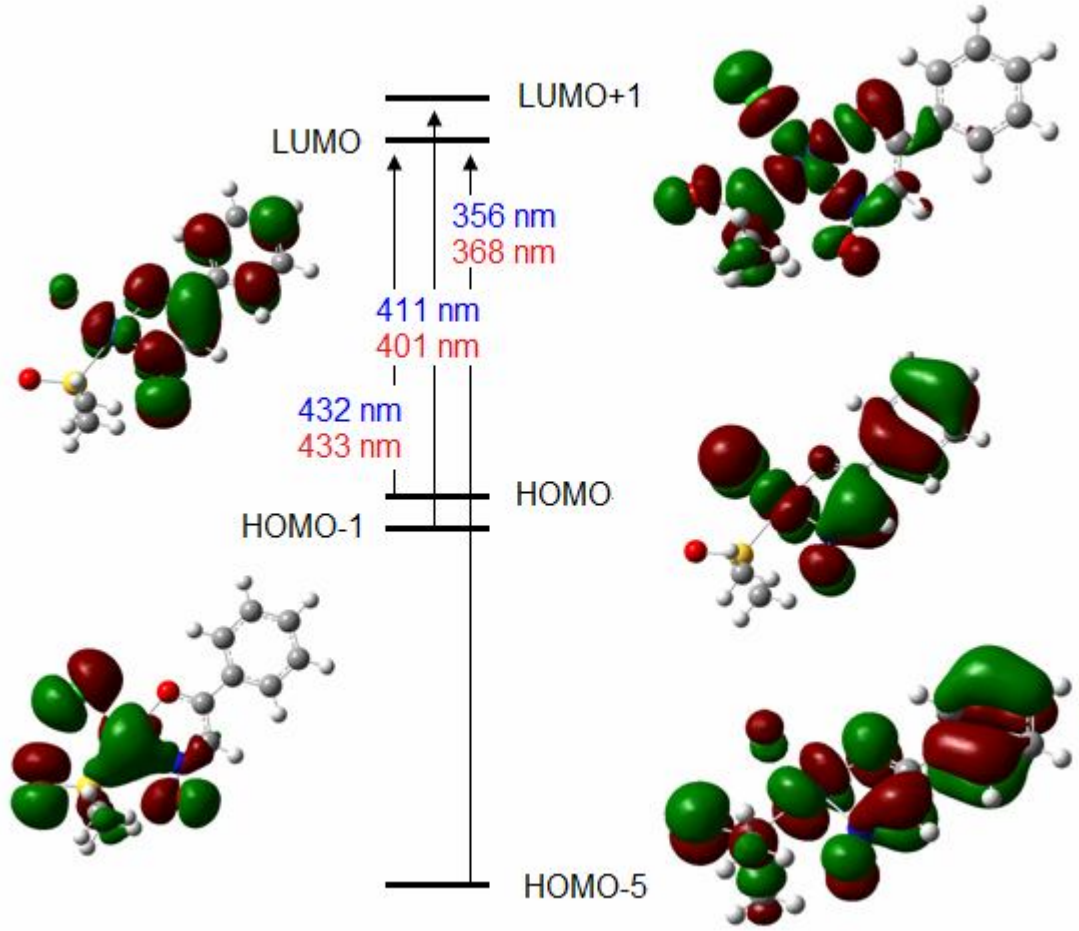
Çizelge 4.19. [Pt(inaf)Cl(dmsö)] kompleksinin UV-Gör bölgede meydana gelen elektronik geçişleri ve karakterleri

Den. (nm)	ϵ^a	Hes. (nm)	f_{os}	Geçiş Yapıları ^b	Geçiş Karakterleri
432	0,911	433	0,1202	HOMO→LUMO (%52)	d(Pt)/ π (oksim/Cl)→ π^* (karboniloksim)
				HOMO-3→LUMO (%12)	d(Pt)/ π (Cl)→ π^* (karboniloksim)
411	0,819	401	0,0325	HOMO-1→LUMO+1 (%33)	d(Pt)/ π (O(S=O))→d(Pt)
		381	0,0417	HOMO-2→LUMO (%77)	π (fenil)→ π^* (karboniloksim)
356	1,368	368	0,4250	HOMO-5→LUMO (%62)	d(Pt)/ π (karbonil)→ π^* (karboniloksim)
				HOMO→LUMO (%10)	d(Pt)/ π (oksim/Cl)→ π^* (karboniloksim)
		353	0,2216	HOMO-3→LUMO (%33)	d(Pt)/ π (Cl)→ π^* (karboniloksim)
				HOMO-8→LUMO+1 (%23)	d(Pt)/ π (oksim)→ d(Pt)
		349	0,0313	HOMO-7→LUMO (%91)	π (O(S=O))→ π^* (karboniloksim)
		320	0,1101	HOMO-4→LUMO+1 (%33)	d(Pt)/ π (Cl/O(S=O))→ d(Pt)
				HOMO-1→LUMO+1 (%33)	d(Pt)/ π (O(S=O))→d(Pt)
		288	0,0631	HOMO-9→LUMO (%30)	d(Pt)→ π^* (karboniloksim)
277	0,0381			HOMO-9→LUMO (%46)	d(Pt)→ π^* (karboniloksim)
				HOMO-10→LUMO (%10)	d(Pt)/ π (Cl)→ π^* (karboniloksim)

^a10⁴, dm³ mol⁻¹ cm⁻¹

^bParantez içindeki değerler orbitaller arasındaki geçişlerin yüzde katkısını göstermektedir.

[Pt(inaf)Cl(dmsO)] kompleksinin DMSO ortamında alınan elektronik spektrumunda ise, 356–432 nm aralığında ve molar sönüm katsayısı, $\epsilon = 0,819 \times 10^4 - 1,368 \times 10^4 \text{ dm}^3 \text{ mol}^{-1} \text{ cm}^{-1}$ arasında üç soğurma bandı gözlenmiştir (Şekil 4.29). Görünür bölgede 432 nm ($\epsilon = 0,911 \times 10^4 \text{ dm}^3 \text{ mol}^{-1} \text{ cm}^{-1}$) ve 411 nm ($\epsilon = 0,819 \times 10^4 \text{ dm}^3 \text{ mol}^{-1} \text{ cm}^{-1}$) dalgaboylarında gözlenen soğurma bandları, kuramsal olarak 433 nm ($f_{os} = 0,1202$) ve 401 nm ($f_{os} = 0,0325$) dalga boylarında hesaplanmıştır. 433 nm dalga boyunda hesaplanan ilk geçiş, HOMO→LUMO (%52) ve HOMO–3→LUMO (%12) orbitalleri arasında gerçekleşmekte ve metalden liganda yük transfer, MLCT [$d_{yz}(\text{Pt}) \rightarrow \pi^*(\text{karboniloksim})$] ve $\pi(\text{Cl}) \rightarrow \pi^*(\text{karboniloksim})$ geçişlerine karşılık gelmektedir. 401 nm’de hesaplanan ikinci geçiş ise, HOMO–1→LUMO+1 (%33) molekül orbitalleri arasında liganttan metale yük transfer, LMCT [$\pi(\text{O}(\text{S}=\text{O})) \rightarrow d_{x^2-y^2}(\text{Pt})$] geçişinden kaynaklanmaktadır (Şekil 4.30). 356 nm ($\epsilon = 1,368 \times 10^4 \text{ dm}^3 \text{ mol}^{-1} \text{ cm}^{-1}$) dalgaboyunda gözlenen soğurma bandı, kuramsal olarak 368 nm ($f_{os} = 0,4250$) dalgaboyunda hesaplanmıştır. HOMO–5→LUMO (%62) ve HOMO→LUMO (%10) orbitalleri arasında gerçekleşen bu geçişler, [$\pi(\text{karbonil}) \rightarrow \pi^*(\text{karboniloksim})$] ve [$d_{yz}(\text{Pt}) \rightarrow \pi^*(\text{karboniloksim})$] geçişleridir (Şekil 4.30) (Liu ve ark. 2010, Al-Noaimi ve ark. 2008, Holland ve ark. 2009). [Pt(inaf)Cl(dmsO)] kompleksinin deneysel olarak gözlenen geçişlere katılan HOMO ve LUMO orbitalleri Şekil 4.30’ da görüntülenmiştir.



Şekil 4.30. [Pt(inaf)Cl(dmsO)] kompleksinin elektronik geçişlere katılan molekül orbitalleri

4.1.3.4. Floresans Spektroskopisi

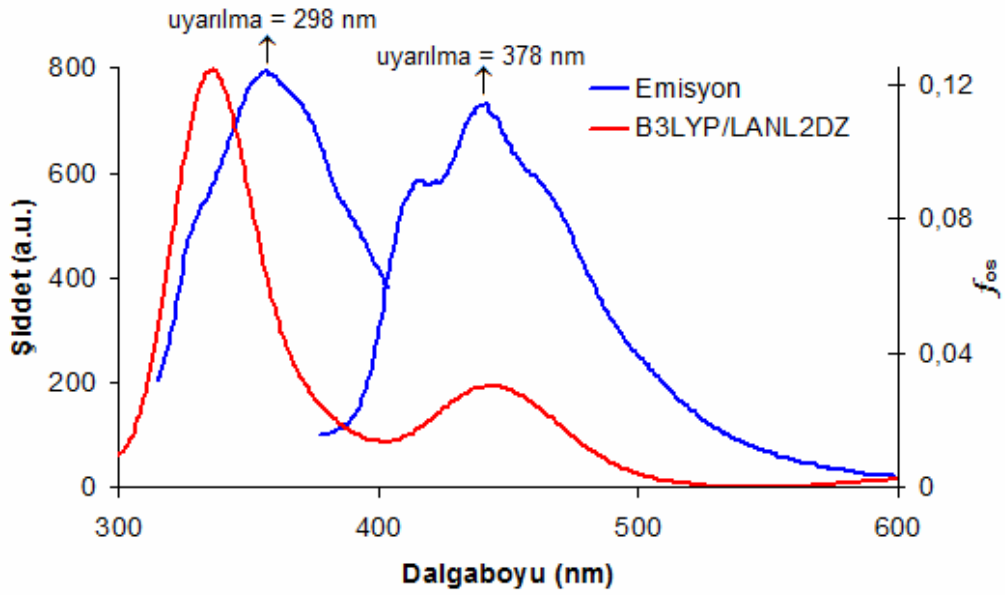
FfeioH ligandının deneysel floresans spektrumu 1×10^{-3} M DMSO çözeltisi hazırlanarak incelenmiş, kuramsal olarak aynı çözücüde ZB-YFK/B3LYP/LANL2DZ yöntem ve taban kümesi kullanılarak hesaplanmıştır.

FfeioH ligandının deneysel floresans spektrum verileri ve kuramsal hesaplanan singlet-triplet geçişlerine ait sonuçlar Çizelge 4.20' de listelenmiştir. Deneysel floresans spektrumu ve kuramsal singlet-triplet geçişlerine ait spektrum ise Şekil 4.31' de görülmektedir.

Çizelge 4.20. FfeieoH ligandının deneysel ve kuramsal floresans spektrum verileri

Uyarılma (nm)	Yayımla (nm)		f_{os}	Geçiş Yapıları Geçiş Türleri
	Deneysel (I) ^a	Kuramsal		
378	416 (582), 439 (785), 464 (581)	443	0.0757	HOMO(α) \rightarrow LUMO(α) (%78) π (iminooksim) \rightarrow π^* (iminooksim)
298	355 (727)	339	0.1245	HOMO-8(β) \rightarrow LUMO(β) (%61) π (fenil) \rightarrow π^* (iminooksim)

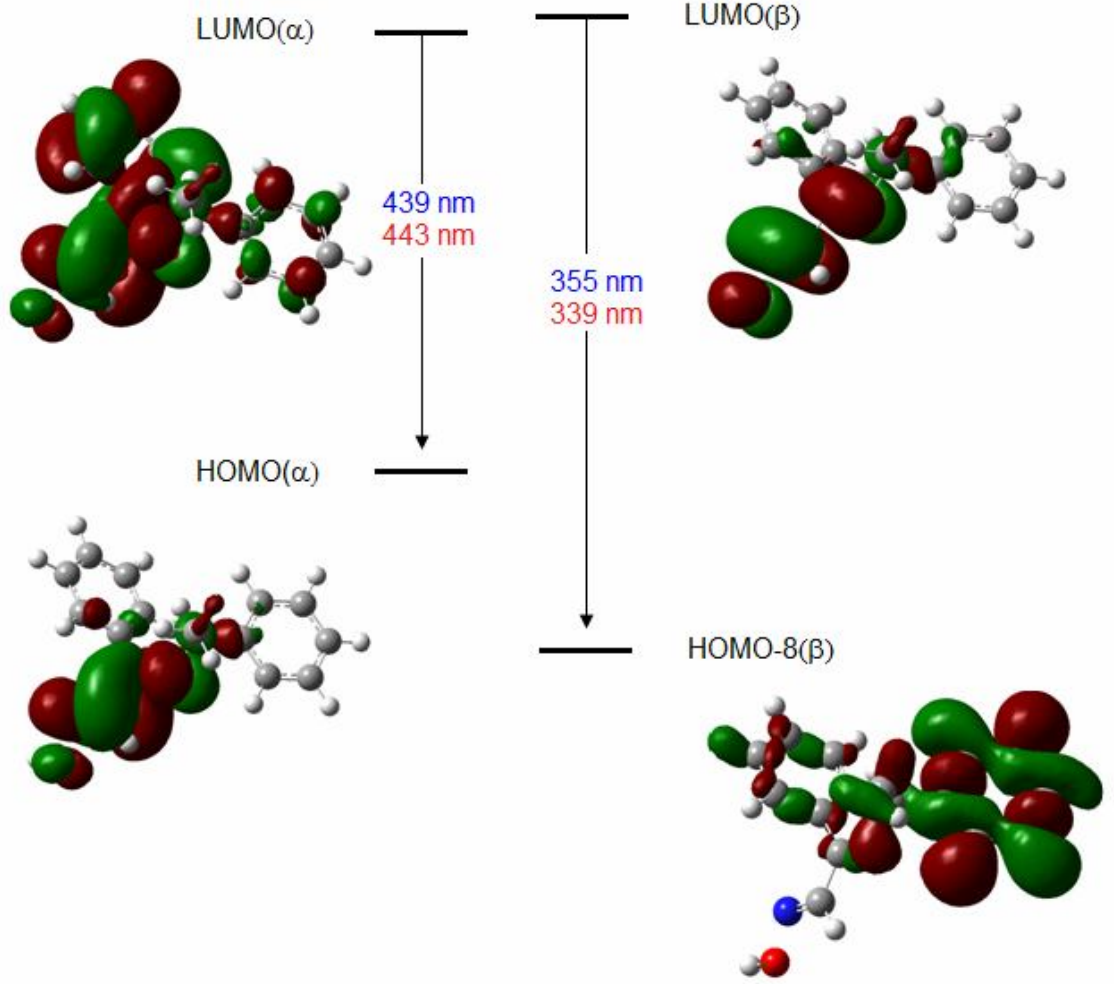
^a Parantez içindeki değerler a.u. biriminde şiddeti göstermektedir, I = Şiddet



Şekil 4.31. FfeieoH ligandının floresans spektrumu

FfeieoH ligandı UV-Gör bölgede soğurma yaptığı dalga boylarında uyarıldığında emisyon yapmadığı, ancak, 298 nm' de uyarıldığında 355 nm'de ve 378 nm' de uyarıldığında 416 ve 439 nm' de maksimumu olan ve 464 nm' de omuz şeklinde emisyon bandları verdiği gözlenmiştir. Kuramsal olarak ise singlet-triplet hesaplamalarında 339 ve 443 nm dalga boylarında geçişler hesaplanmıştır. Deneysel floresans spektrumunda meydana gelen emisyon bandlarının, direkt olarak kuramsal olarak singlet-triplet hesaplamalarında meydana gelen geçişlerden kaynaklandığı söylenemez. Ancak enerji hesaplamalarının yakınlık göstermesinden dolayı bu geçişlere karşılık geldiği kabul edilebilir (Farrell ve ark. 2001). 339 nm' de gerçekleşen emisyon bandı HOMO(α) \rightarrow LUMO(α) (%78) molekül orbitalleri arasında gerçekleşmiş olup [π (iminooksim) \rightarrow π^* (iminooksim)] geçişine karşılık gelmektedir. Emisyon bandı 443

nm’ de gerçekleşen ikinci geçiş ise HOMO-8(β) \rightarrow LUMO(β) (%61) orbitalleri arasında [π (fenil) $\rightarrow \pi^*$ (iminooksim)] geçişinden kaynaklanmaktadır. Geçişlere katılan molekül orbitalleri Şekil 4.32’ de görüntülenmiştir.

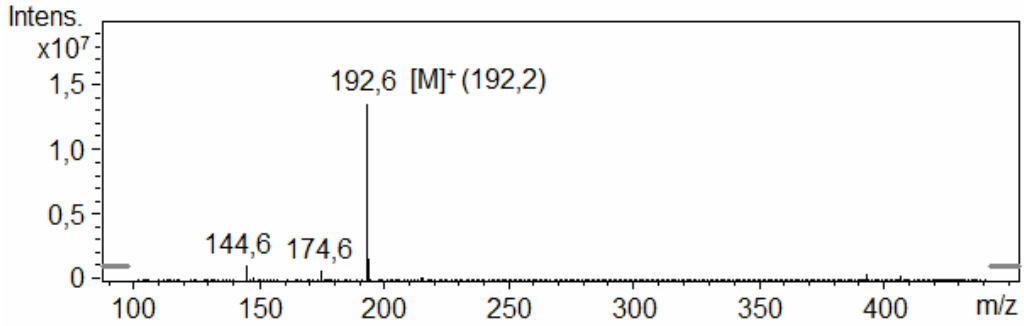


Şekil 4.32. FfeioH ligandında singlet-triplet geçişlerine katılan molekül orbitalleri

4.2. HeifeoH Ligandı, Palladyum(II) ve Platin(II) Kompleksleri

4.2.1. Sentez

İzonitrozoasetofenon (inafH) ile etanol amin (ea)' in mutlak EtOH ortamında tepkimesi sonucunda yaklaşık %87 verimle heifeoH ligandı elde edilmiştir. HeifeoH ligandının yapısı kütle, IR, ^1H NMR, ^{13}C NMR, UV-Gör bölge spektroskopisi ve elementel analiz teknikleri kullanılarak karakterize edilmiştir. Elementel analiz sonuçları ile önerilen yapı kütle spektrumu ile de desteklenmektedir (Şekil 4.33).



Şekil 4.33. HeifeoH ligandının kütle spektrumu

Palladyum(II) ve platin(II) kompleksleri EtOH/su ortamında sırasıyla %76 ve 73 verimler ile sentezlenmiştir. Ligant ve kompleksler DMSO, DMF, asetonitril, diklorometan, kloroform, aseton, EtOH ve MeOH içerisinde çözünürken, su, heksan ve heptan içerisinde çözünmemektedir.

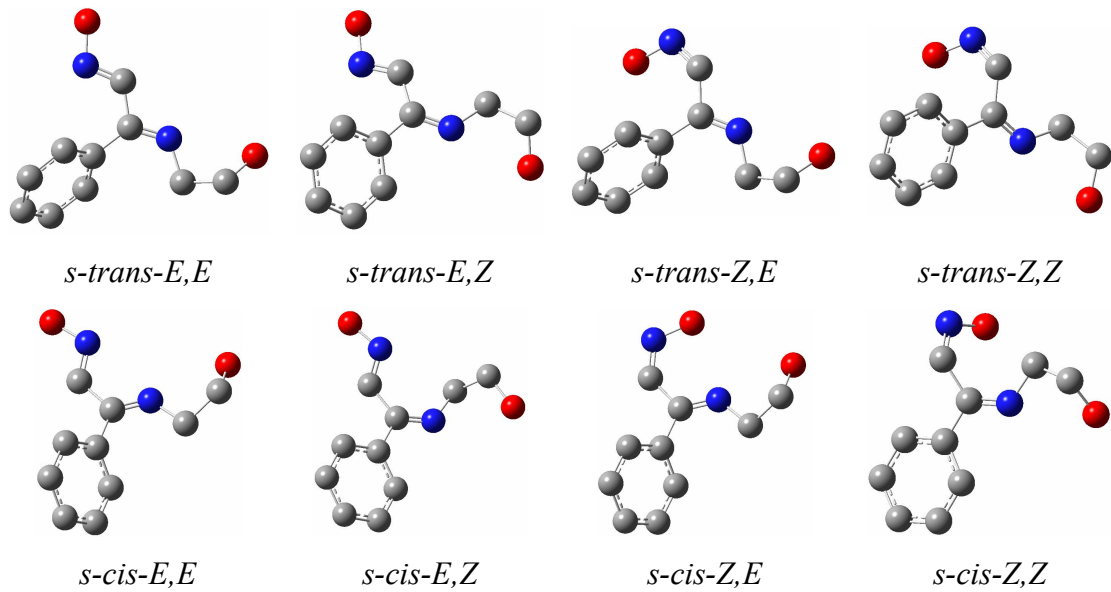
Palladyum(II) ve platin(II) komplekslerinin yapıları ise X-ışını kristal analiz, IR, ^1H NMR, ^{13}C NMR, UV-Gör bölge spektroskopisi ve elementel analiz teknikleri kullanılarak karakterize edilmiştir. X-ışını kristal ve elementel analiz sonuçlarına göre komplekslerin 1:2 metal:ligant oranında kompleksleşmeye katıldığı ve hidrolize uğramadığı belirlenmiştir.

4.2.2. Tek kristal X-ışını ve Optimize Molekül Yapılar

4.2.2.1. HeifeoH Ligandının İzomer Çalışması

Tek kristali elde edilemeyen heifeoH ligandının konfigürasyon ve konformer izomerleri ayrı ayrı çalışılarak en kararlı yapısı belirlenmiştir. İlk olarak iki çift bağın *cis*- veya *trans*- ve çift bağların etrafındaki grupların önceliğine göre *E* ve *Z* olma durumları incelenmiştir. İkinci olarak ise molekülün C7-C8 ve N2-C9 bağları etrafında dönmesine bağlı olarak konformasyon izomerleri çalışılmıştır.

İlk kısımda çalışılan sekiz geometri için frekans hesaplamaları da yapılmıştır. Tüm frekans değerlerinin pozitif olması tüm izomer yapılarının en olası geometride optimize olduklarını göstermektedir. Optimize edilen tüm geometriler Şekil 4.34' te verilmiştir.



Şekil 4.34. HeifeoH ligandının olası izomer yapıları

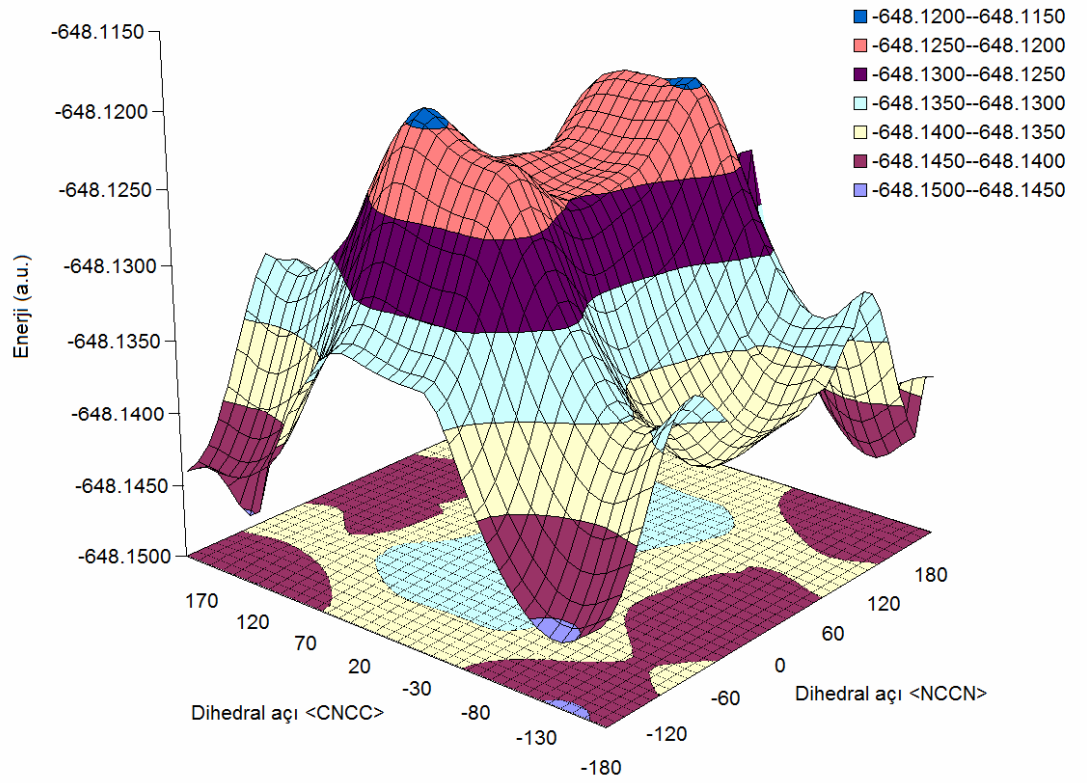
Optimize edilen moleküllerin hartree biriminde enerjileri, bağlı enerjileri (kJ/mol), dipol moment değerleri ve imin çifte bağları arasındaki dihedral açıları Çizelge 4.21' de listelenmiştir.

Çizelge 4.21. HeifeoH ligandının izomer yapılarının bağıl enerji ve dipol moment değerleri

İzomer	Dihedral açı (N2-C7-C8-N1)	E (a.u)	ΔE (kJ/mol)	Dipol moment (debye)
<i>s-trans-E,E</i>	176,37	-648,14582	0,0000	4,0083
<i>s-trans-E,Z</i>	161,63	-648,14359	5,8492	3,5885
<i>s-trans-Z,E</i>	158,08	-648,13853	19,1213	3,9561
<i>s-trans-Z,Z</i>	124,85	-648,13445	29,8229	2,4681
<i>s-cis-E,E</i>	-22,43	-648,13982	15,7377	3,8761
<i>s-cis-E,Z</i>	-46,61	-648,14268	8,2361	3,1664
<i>s-cis-Z,E</i>	-13,98	-648,13705	23,0033	3,6368
<i>s-cis-Z,Z</i>	60,87	-648,14286	7,7639	3,1963

HeifeoH ligandı için önerilen sekiz izomer yapısından *s-trans-E,E* izomeri referans olarak seçilmiş ve enerjisi 0,0000 kJ/mol alınmıştır. HeifeoH ligandının en kararlı halinin çifte bağların birbirine göre *trans*-, imin ve oksim çevresindeki grupların önceliğine göre *E* (Alm. entgegen = karşıt) konumunda olduğu belirlenmiştir. *s-trans-E,E* izomerinin en kararlı yapı olmasında, yapının *trans*- ve *E* konumunu benimsemesinin yanı sıra hidroksietil grubunun hidroksil hidrojeni ile imin azotu arasındaki hidrojen bağı da etkili olmuştur. *s-trans-E,E* izomerine en yakın kararlılıkta olan izomer *s-trans-E,Z* (5,8492 kJ/mol) ve en kararsız olan izomer ise *s-trans-Z,Z* (29,8229 kJ/mol)' dir.

Tek kristali elde edilemeyen heifeoH ligandında atomlar arasındaki bağ açıları, bağ uzunlukları ve dihedral açıları deneysel olarak belirlenememiştir. Molekülün konfigürasyon izomerinin belirlenmesinden sonra moleküldeki atomların uzaydaki yönelmelerinin ve buna bağlı olarak bağ ve dihedral açılarının da belirlenmesi önemlidir. HeifeoH ligandı özellikle C7-C8 ve N2-C9 bağlarının çevrilmesi ile birçok konformer yapısına sahiptir. Ligandın benimseyeceği en kararlı yapıyı belirlemek için bu çevrilmelerin de dikkate alınması gerekir. Bu nedenle, N2-C7-C8-N1 ve C7-N2-C9-C10 atomları arasındaki dihedral açıları -180° ile 180° arasında $10'$ ar derece $10'$ ar derece artırılarak toplam 1296 geometrinin potansiyel enerji profili taranmış ve en kararlı yapı belirlenmiştir. Tüm hesaplamalar B3LYP/6-31G(d) yöntem ve taban kümesinde gerçekleştirilmiştir. HeifeoH ligandının potansiyel enerji profilinin iki dihedral açığa göre değişimi Şekil 4.35' te verilmiştir.

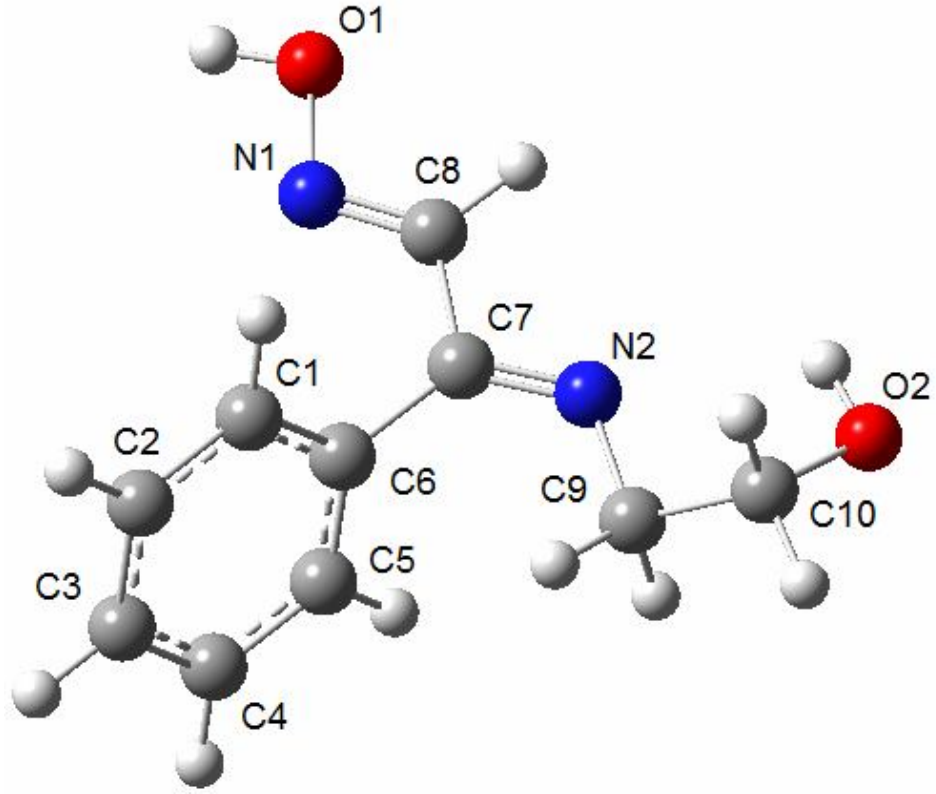


Şekil 4.35. HeifeoH ligandının B3LYP/6-31G(d) yöntem ve taban kümesinde hesaplanan potansiyel enerji yüzeyi

Şekil 4.35 incelendiğinde üç boyutlu eğrinin dört köşesinde enerjinin minimum olduğu görülmektedir. Bu sonuç, heifeoH ligandının en kararlı konformer yapısında N2-C7-C8-N1 ve C7-N2-C9-C10 atomları arasındaki dihedral açılarının yaklaşık olarak sırası ile $\pm 176,5^\circ$ ve $\pm 147,5^\circ$ olduğunu göstermektedir. Moleküldeki çifte bağlar arasındaki dihedral açının (N2-C7-C8-N1) 180° ye yakın olması *transoid* (*s-trans*) yapıyı desteklemektedir.

4.2.2.2. HeifeoH Ligandının Optimize Molekül Yapısı

HeifeoH ligandının izole edilmiş ortamdaki konfigürasyon ve konformer izomer çalışmaları sonucunda *s-trans-E,E* yapısında olduğu belirlenmiştir (Şekil 4.36).



Şekil 4.36. HeifeoH ligandının optimize molekül yapısı

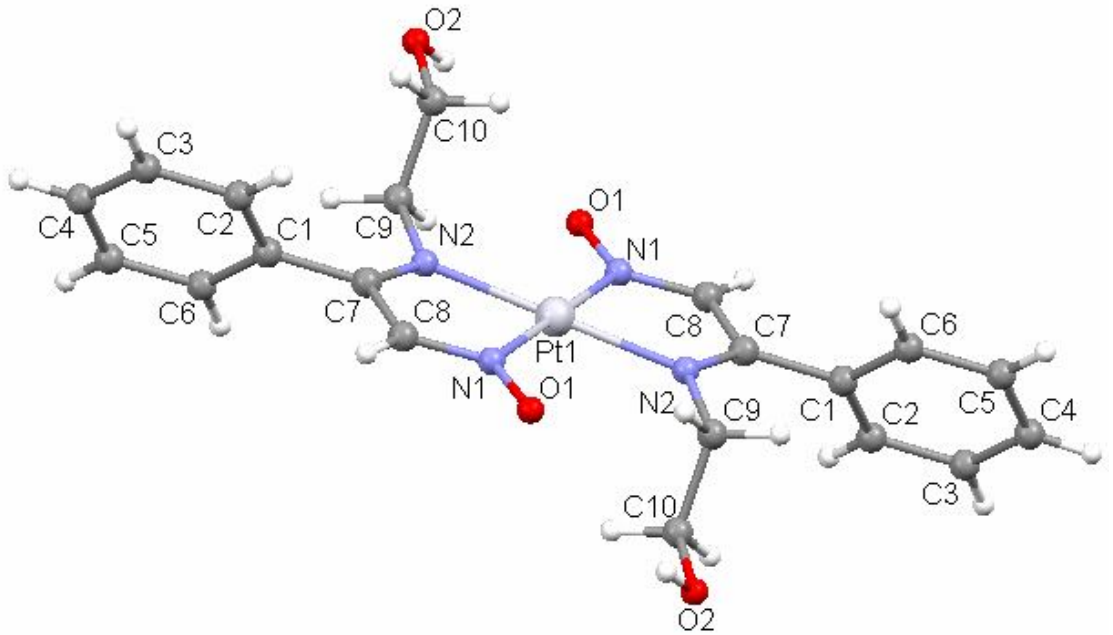
HeifeoH molekülünde imin çift bağları aynı düzlem üzerinde olduğu belirlenmiş ve N2-C7-C8-N1 atomları arasında oluşan dihedral açı $-176,76^\circ$, C7-N2-C9-C10 atomları arasında oluşan dihedral açı ise $-147,50^\circ$ olarak hesaplanmıştır. Molekülde fenil grubunun oluşturduğu düzlem ile N2-C7-C8-N1 düzlemi arasında oluşan açı ise $67,02^\circ$ olarak belirlenmiştir. Molekülde C=N bağları 6-311++G(d,p) taban kümesinde sırası ile 1,281 ve 1,276 Å olarak hesaplanmış olup, C9-N2 tekli bağından (1,455(2) Å) oldukça kısa oldukları gözlenmiştir. Bu bağ uzunlukları LANL2DZ taban kümesinde sırası ile 1,305 ve 1,302 Å değerlerinde hesaplanmıştır. C7-N2 ve C8-N1 bağ uzunlukları literatürdeki benzer oksim ve imin moleküllerinin C=N bağ uzunlukları ile uyum içerisindedir (Politzer ve ark. 2009, Yılmaz ve ark. 2010). Oksim grubunun N-O bağ uzunluğu 6-311++G(d,p) taban kümesinde 1,394 Å ve LANL2DZ taban kümesinde 1,477 Å olarak hesaplanmıştır. İmin azotlarının merkez olduğu C7-N2-C9 ve C8-N1-O1 atomları arasındaki bağ açıları ise sırası ile $122,2$ ve $111,3^\circ$ olarak hesaplanmıştır. HeifeoH ligandının hesaplanan diğer bağ uzunlukları ve açıları Çizelge 4.22' de listelenmiştir.

Çizelge 4.22. HeifeoH ligandının kuramsal bağ uzunlukları ve açıları

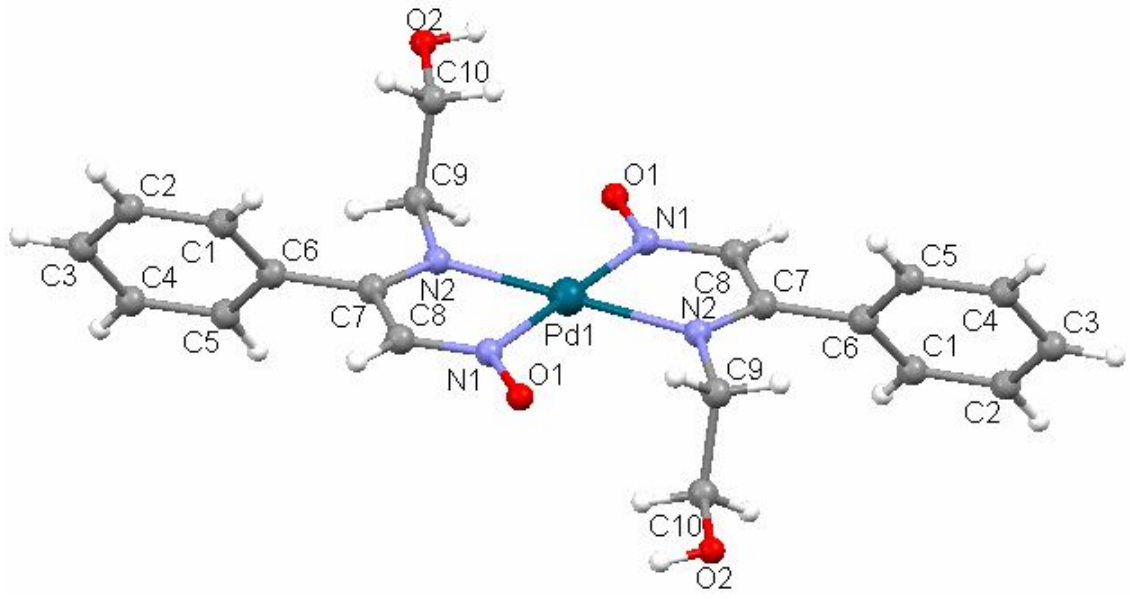
	6-311++G(d,p)	LANL2DZ
Bağ Uzunlukları (Å)		
C1-C2	1,393	1,406
C2-C3	1,394	1,409
C3-C4	1,394	1,408
C4-C5	1,393	1,406
C5-C6	1,399	1,414
C1-C6	1,399	1,413
C6-C7	1,499	1,503
C7-C8	1,475	1,482
C9-C10	1,530	1,541
C8-N1	1,276	1,302
C7-N2	1,281	1,305
C9-N2	1,455	1,474
N1-O1	1,394	1,447
O1-H	0,964	0,982
C10-O2	1,419	1,455
O2-H	0,966	0,984
Bağ Açılıarı (°)		
C1-C2-C3	120,2	120,3
C2-C3-C4	119,8	119,7
C3-C4-C5	120,1	120,1
C4-C5-C6	120,4	120,6
C1-C6-C7	120,6	120,8
C2-C1-C6	120,3	120,4
C7-C8-N1	120,9	121,8
C8-N1-O1	111,3	110,0
C6-C7-N2	125,9	126,2
C6-C7-C8	119,0	119,9
N2-C9-C10	108,3	107,2
C7-N2-C9	122,2	123,8
C9-C10-O2	111,7	110,6

4.2.2.3. [Pd(heifeo)₂] ve [Pt(heifeo)₂] Komplekslerinin Molekül Yapıları

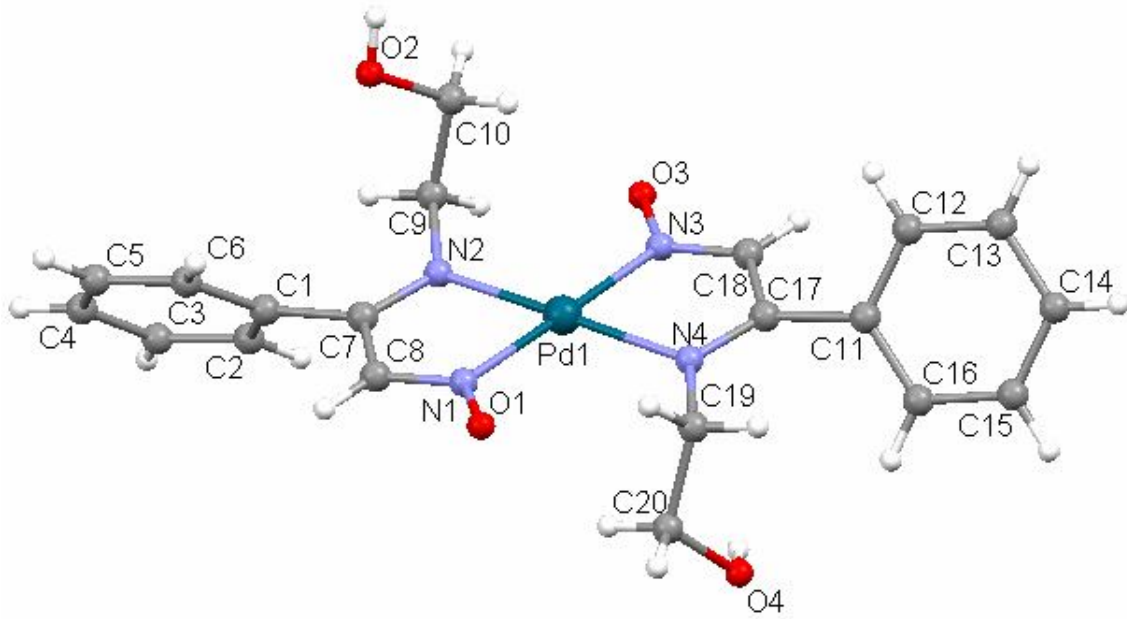
EtOH çözücüsü içerisinde yeniden kristallendirilen [Pt(heifeo)₂] kompleksinin kavuniçi renkli kristallerden, [Pd(heifeo)₂] kompleksinin ise kavuniçi ve sarı renkli iki farklı kristallerden oluştuğu gözlenmiştir. [Pd(heifeo)₂] kompleksi için her iki renkli kristallerin de X-ışını kristal analizleri yapılmıştır. Her iki kristalde de metal:ligant oranı 1:2' dir, ancak ligandın hidroksietil grubunun konformasyon yapısına bağlı olarak iki farklı nokta grubunda (C_1 ve C_i) polimorf kompleks kristalleri elde edilmiştir. Prizmatik yapıdaki [Pd(heifeo)₂] (C_i) kompleksinin birim hücresinde bir molekül bulunurken, plakalar halinde dizilen [Pd(heifeo)₂] (C_1) kompleksinin birim hücresinde iki molekül bulunmaktadır. Her üç komplekste triklinik sistemde ve $P\bar{1}$ uzay grubunda kristallenmiştir. Her üç molekülde de ligantlar *cis*- yapıyı benimsemiştir. 51 atomda oluşan [Pt(heifeo)₂] kompleksinin ve aynı kapalı formüle sahip iki farklı [Pd(heifeo)₂] komplekslerinin molekül yapıları Şekil 4.37 ve 4.38' de gösterilmiştir.



Şekil 4.37. [Pt(heifeo)₂] kompleksinin molekül yapısı



(a)



(b)

Şekil 4.38. (a) $[Pd(heifeo)_2] (C_i)$ (b) $[Pd(heifeo)_2] (C_1)$ komplekslerinin molekül yapıları

$[Pd(heifeo)_2] (C_i)$ ve $[Pt(heifeo)_2]$ kompleksleri, merkezi metal iyonu olan simetri merkezine sahip sentrosimetrik moleküllerdir. C_i nokta grubunda kristallenen bu iki kompleksdeki her iki ligandın da çevresi ve etkileşimi aynı olduğundan ligantlardaki aynı bağlar eşit uzunlukta ölçülmüştür. Ancak, $[Pd(heifeo)_2] (C_1)$ kompleksinde ligantların farklı yönelmelerinden dolayı bazı bağ uzunlukları farklılık göstermektedir.

[Pd(heifeo)₂] (C_i) kompleksinde her iki ligant için C9–C10–O2–H torsion açısı -96,70° ölçülürken [Pd(heifeo)₂] (C₁) kompleksinde her iki ligant için -170,53° ve -74,68° olmak üzere iki farklı değerde belirlenmiştir. [Pd(heifeo)₂] (C₁), [Pd(heifeo)₂] (C_i) ve [Pt(heifeo)₂] komplekslerinin bazı seçilmiş bağ uzunlukları ve açıları Çizelge 4.23-4.25’ te özetlenmiştir.

Çizelge 4.23. [Pd(heifeo)₂] (C₁) kompleksinin deneysel ve kuramsal bağ uzunlukları ve açıları

	Deneysel	LANL2DZ		Deneysel	LANL2DZ
Bağ Uzunlukları (Å)			Bağ Açıları (°)		
C1–C6	1,388(6)	1,411	C1–C6–C5	120,8(4)	120,3
C1–C2	1,398(5)	1,413	C2–C3–C4	120,4(4)	120,1
C3–C4	1,360(7)	1,408	C3–C2–C1	120,1(4)	120,3
C1–C7	1,487(5)	1,496	C2–C1–C7	120,7(3)	120,5
C7–C8	1,421(5)	1,442	C1–C7–N2	124,1(4)	125,2
C8–N1	1,320(5)	1,399	C1–C7–C8	118,5(3)	117,5
C7–N2	1,304(5)	1,326	C7–C8–N1	116,8(3)	116,7
C9–N2	1,472(5)	1,473	C8–N1–O1	121,5(3)	121,2
C9–C10	1,507(5)	1,531	C7–N2–C9	122,7(3)	123,4
C10–O2	1,410(5)	1,467	N2–C9–C10	110,6(3)	110,9
O2–H	0,820	0,979	C9–C10–O2	108,8(4)	107,1
N1–O1	1,267(4)	1,306	C11–C12–C13	120,6(4)	120,6
C11–C12	1,388(5)	1,417	C13–C14–C15	119,3(4)	119,6
C11–C16	1,382(6)	1,415	C15–C16–C11	120,0(4)	120,0
C13–C14	1,381(7)	1,409	C16–C11–C17	123,9(4)	122,9
C11–C17	1,491(5)	1,499	C11–C17–N4	128,8(3)	126,4
C17–C18	1,456(6)	1,445	C11–C17–C18	115,6(3)	116,8
C18–N3	1,300(5)	1,339	C17–C18–N3	117,4(4)	117,1
C17–N4	1,299(5)	1,331	C18–N3–O3	120,0(4)	121,1
C19–N4	1,467(5)	1,471	C17–N4–C19	122,8(3)	123,8
C19–C20	1,516(5)	1,545	N4–C19–C20	110,9(3)	111,5
C20–O4	1,416(4)	1,468	C19–C20–O4	114,0(3)	113,0
O4–H	0,820	0,980	N1–Pd1–N2	79,5(13)	79,1
N3–O3	1,285(4)	1,306	N2–Pd1–N3	99,9(14)	100,7
Pd1–N1	2,046(3)	2,080	N3–Pd1–N4	79,4(13)	79,1
Pd1–N2	2,043(3)	2,083	N4–Pd1–N1	101,2(13)	101,1
Pd1–N3	2,035(3)	2,077	N1–Pd1–N3	179,1(15)	178,8
Pd1–N4	2,059(3)	2,091	N2–Pd1–N4	178,1(11)	179,2
r ²		0,9835	r ²		0,9983

Çizelge 4.24. [Pd(heifeo)₂] (C_i) kompleksinin deneysel ve kuramsal bağ uzunlukları ve açıları

	Deneysel	LANL2DZ
Bağ Uzunlukları (Å)		
C1–C6	1,371(6)	1,414
C1–C2	1,382(8)	1,405
C2–C3	1,381(10)	1,409
C3–C4	1,364(9)	1,408
C4–C5	1,388(6)	1,406
C5–C6	1,389(6)	1,414
C6–C7	1,486(5)	1,496
C7–C8	1,439(5)	1,446
C8–N1	1,309(5)	1,336
C7–N2	1,281(5)	1,325
C9–N2	1,471(4)	1,473
C9–C10	1,520(6)	1,556
C10–O2	1,405(5)	1,449
O2–H	0,820	0,986
N1–O1	1,282(4)	1,311
Pd1–N1	2,039(3)	2,088
Pd1–N2	2,045(3)	2,084
r ²	0,9847	
Bağ Açılıarı (°)		
C6–C1–C2	119,4(5)	120,3
C1–C2–C3	121,2(5)	120,2
C2–C3–C4	119,3(4)	119,8
C3–C4–C5	120,2(5)	120,1
C4–C5–C6	120,0(4)	120,4
C5–C6–C7	120,6(3)	119,7
C1–C6–C7	119,6(4)	121,0
C6–C7–N2	126,1(3)	125,3
C6–C7–C8	117,0(3)	117,7
C7–C8–N1	116,4(3)	116,9
C5–C6–C1	119,7(4)	119,2
C8–N1–O1	120,9(3)	120,6
C7–N2–C9	121,8(3)	124,6
N2–C9–C10	109,8(3)	110,3
C9–C10–O2	109,8(4)	110,9
N1–Pd1–N2	79,1(11)	78,9
N2–Pd1–N1	100,9(11)	101,1
N1–Pd1–N1	180,0(1)	180,0
r ²		0,9975

Çizelge 4.25. [Pt(heifeo)₂] kompleksinin deneysel ve kuramsal bağ uzunlukları ve açıları

	Deneysel	LANL2DZ
Bağ Uzunlukları (Å)		
C1–C2	1,374(3)	1,414
C2–C3	1,384(5)	1,406
C3–C4	1,380(6)	1,408
C4–C5	1,370(5)	1,409
C5–C6	1,378(4)	1,405
C6–C1	1,390(3)	1,414
C1–C7	1,478(3)	1,493
C7–C8	1,428(3)	1,441
C8–N1	1,313(3)	1,337
C7–N2	1,299(3)	1,330
C9–N2	1,466(3)	1,476
C9–C10	1,517(3)	1,556
C10–O2	1,405(3)	1,449
O2–H	0,820	0,986
N1–O1	1,278(3)	1,313
Pt1–N1	2,025(18)	2,071
Pt1–N2	2,028(18)	2,071
r ²		0,9852
Bağ Açılıarı (°)		
C1–C2–C3	119,7(3)	120,4
C2–C3–C4	120,8(3)	120,1
C3–C4–C5	119,2(3)	119,8
C4–C5–C6	120,7(3)	120,2
C5–C6–C1	120,0(3)	120,3
C6–C1–C7	121,1(2)	121,1
C2–C1–C7	119,2(2)	119,6
C1–C7–N2	125,7(19)	125,5
C1–C7–C8	118,0(19)	118,2
C7–C8–N1	115,7(19)	116,2
C6–C1–C2	119,5(2)	119,2
C8–N1–O1	120,6(19)	120,3
C7–N2–C9	121,1(18)	123,7
N2–C9–C10	109,6(18)	110,5
C9–C10–O2	109,9(2)	110,8
N1–Pt1–N2	78,8(7)	78,5
N2–Pt1–N1	101,2(7)	101,5
N1–Pt1–N1	180,0(8)	180,0
r ²		0,9984

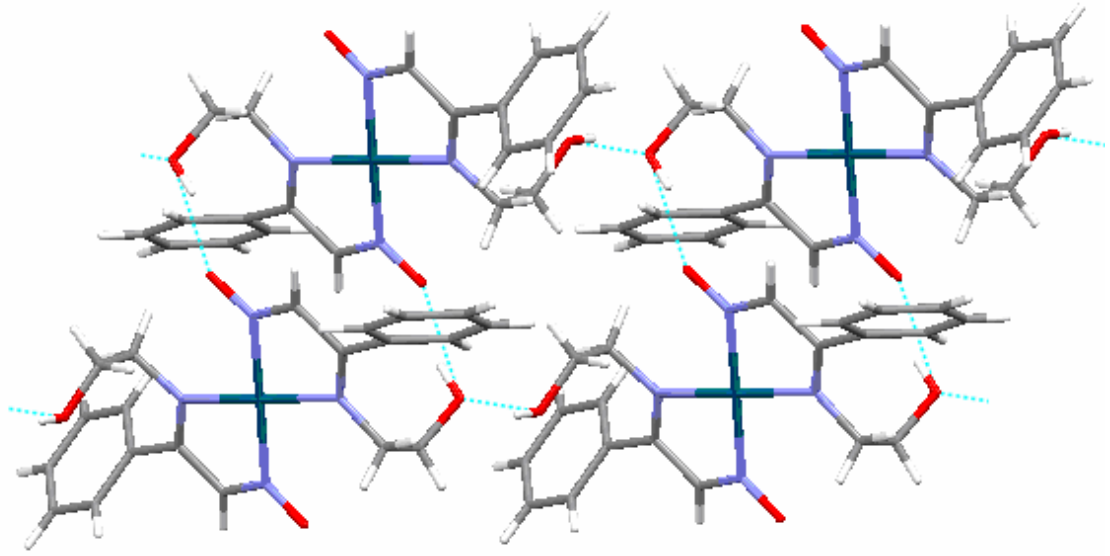
[Pd(heifeo)₂] (C₁) kompleksinde imin C=N bağ uzunlukları 1,304(5) ve 1,299(5) Å, oksim C=N bağ uzunlukları 1,320(5) ve 1,300(5) Å, oksim N-O bağ uzunlukları ise 1,267(4) ve 1,285(4) Å olarak belirlenmiştir. Hidroksietil grubuna ait O-H bağ uzunluğu her iki ligantta da 0,82 Å olarak ölçülmüştür. İki dişli iminooksim ligantlarının oluşturduğu şelat içi bağ açıları 79,5°(13) ve 79,4°(13), iki şelat arasındaki açılar ise 99,9°(14) ve 101,2°(13) olarak ölçülmüştür. Pd-N bağ uzunlukları 2,035-2,059 Å arasında belirlenmiştir (Hussain ve Schlemper 1979, Bandyopadhyay ve ark. 1984, Pal ve ark. 1996, Selvakumar ve ark. 1997, Guhathakurta ve ark. 2011).

[Pd(heifeo)₂] (C_i) kompleksinde imin C=N, oksim C=N ve N-O bağ uzunlukları sırası ile 1,281(5) Å, 1,309(5) Å ve 1,282(4) Å olarak ölçülmüştür. İminooksim ligandının oluşturduğu şelat içi bağ açısı 79,1°(11) ve şelatlar arasındaki açı 100,9°(11) olarak belirlenmiştir. Pd-N bağları ise 2,039(3) ve 2,045(3) Å olarak ölçülmüştür (Hussain ve Schlemper 1979, Bandyopadhyay ve ark. 1984, Pal ve ark. 1996, Selvakumar ve ark. 1997, Guhathakurta ve ark. 2011).

[Pt(heifeo)₂] kompleksinde ise imin C=N, oksim C=N ve N-O bağ uzunlukları sırası ile 1,299(3) Å, 1,313(3) Å ve 1,278(3) Å olarak ölçülmüştür (Pal ve ark. 1994). İminooksim ligandının oluşturduğu şelat içi bağ açısı 78,8°(11) ve şelatlar arasındaki açı 101,2°(11) olarak belirlenmiştir. Pd-N bağları ise 2,025(3) ve 2,028(3) Å olarak ölçülmüştür (Nordquest ve ark. 1976, Phelps ve ark. 1976, Bandyopadhyay ve ark. 1984, Kukushkin ve ark. 1997, Ryabov ve ark. 2002, Scaffidi-Domianello ve ark. 2010).

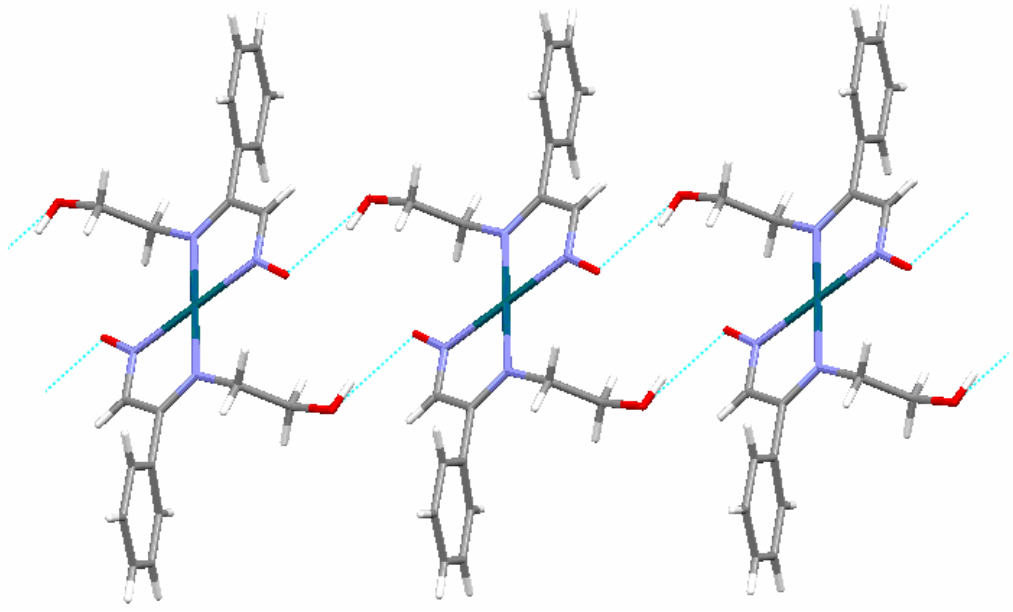
[Pd(heifeo)₂] (C₁) molekülündeki hidroksietil OH gruplarının farklı yönelmesi moleküller arasındaki hidrojen bağlarının incelenmesi ile açıklanabilir (Şekil 4.39). [Pd(heifeo)₂] (C₁) molekülünde iki farklı hidrojen bağı vardır; Bunlar, hidroksietil OH hidrojeni ile komşu molekülün hidroksietil OH oksijeni arasında (O-H····O_{hidroksietil}) ve hidroksietil OH hidrojeni ile oksim oksijeni (O-H····O_{oksim}) arasındadır. O-H····O_{hidroksietil} hidrojen bağının uzunluğu 2,029 Å ve OHO atomları arasındaki açı 165,45° olarak ölçülmüştür. O-H····O_{oksim} hidrojen bağının uzunluğu ise 1,895 Å ve OHO atomları arasındaki açı 160,70° olarak belirlenmiştir. Kompleksteki iki

hidroksietil grubunun farklı hidrojen bağları yapması sonucunda C9–C10–O2–H torsion açılarında fark oluşmuştur. Kuvvetli hidrojen bağları ile oluşan zincirler birbirlerine zayıf C-H···· π (C···Cg = 3,78 Å, Cg: fenil halkasının merkezi) ve C-H····O (C···O = 3,51–3,64 Å) van der Waals etkileşimleri ile bağlanmıştır. Her bir moleküldeki oksim oksijenlerinden biri hidroksietil OH hidrojeni ile hidrojen bağı oluştururken diğer oksim oksijeninin palladyum(II) iyonu ile etkileşime girdiği gözlenmiştir ve Pd····O_{oksim} arasındaki etkileşim 3,135 Å olarak ölçülmüştür.

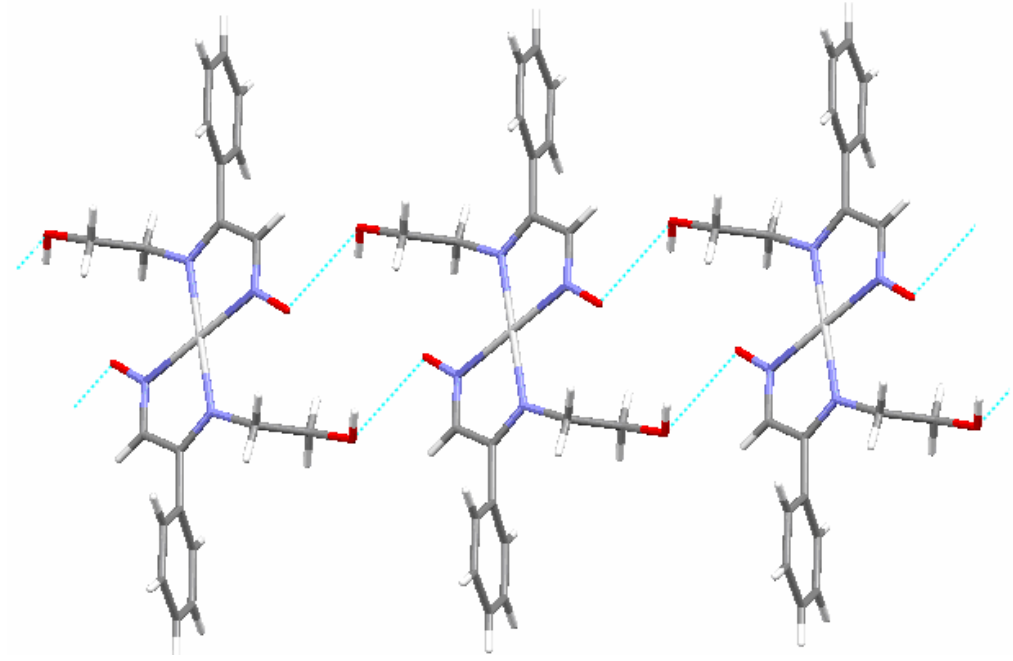


Şekil 4.39. [Pd(heifeo)₂] (C₁) molekülleri arasındaki hidrojen bağları

[Pd(heifeo)₂] (C_i) ve [Pt(heifeo)₂] molekülleri arasındaki hidrojen bağları Şekil 4.40' ta gösterilmiştir. Bir molekülün hidroksietil OH hidrojeni ile diğer bir molekülün oksim oksijeni arasında olmak üzere O-H····O_{hidroksietil} hidrojen bağları ile merdiven şeklinde zincirler oluşmuştur. Bu hidrojen bağının uzunluğu palladyum(II) kompleksinde 1,981 Å ve platin(II) kompleksinde 2,023 Å olarak ölçülmüştür. OHO atomları arasındaki açı ise palladyum(II) kompleksinde 159,21° ve platin(II) kompleksinde 124,81° olarak belirlenmiştir. Bu zincirler zayıf C-H····O etkileşimleri (C···O = 3,15–3,31 Å) ile birbirlerine bağlanmaktadır. [Pd(heifeo)₂] (C₁), [Pd(heifeo)₂] (C_i) ve [Pt(heifeo)₂] moleküllerinin hidrojen bağlarına ait diğer uzunluk ve açı değerleri Çizelge 4.26' da verilmiştir.



(a)



(b)

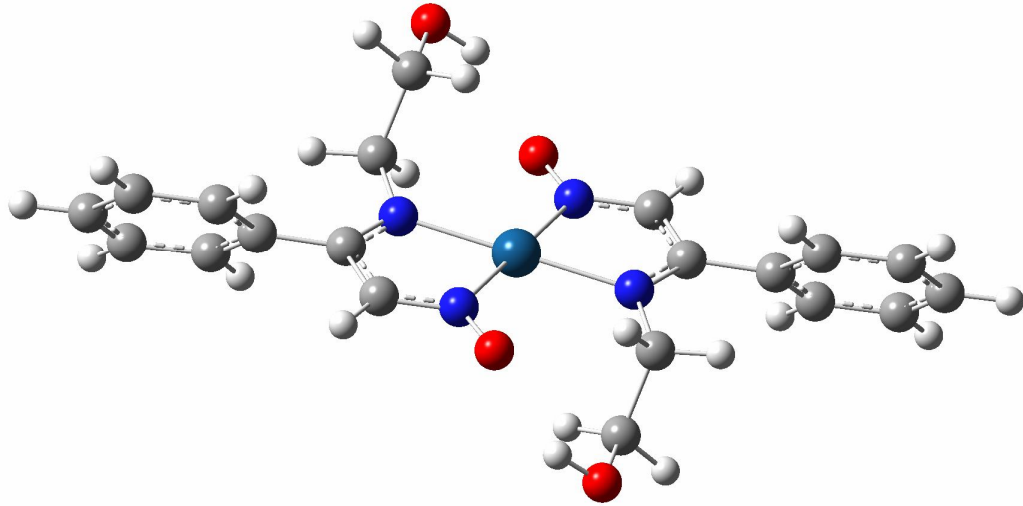
Şekil 4.40. (a) [Pd(heifeo)₂] (C_i), (b) [Pt(heifeo)₂] molekülleri arasındaki hidrojen bağları

Çizelge 4.26. [Pd(heifeo)₂] (C₁), [Pd(heifeo)₂] (C_i) ve [Pt(heifeo)₂] komplekslerinin hidrojen bağı parametreleri

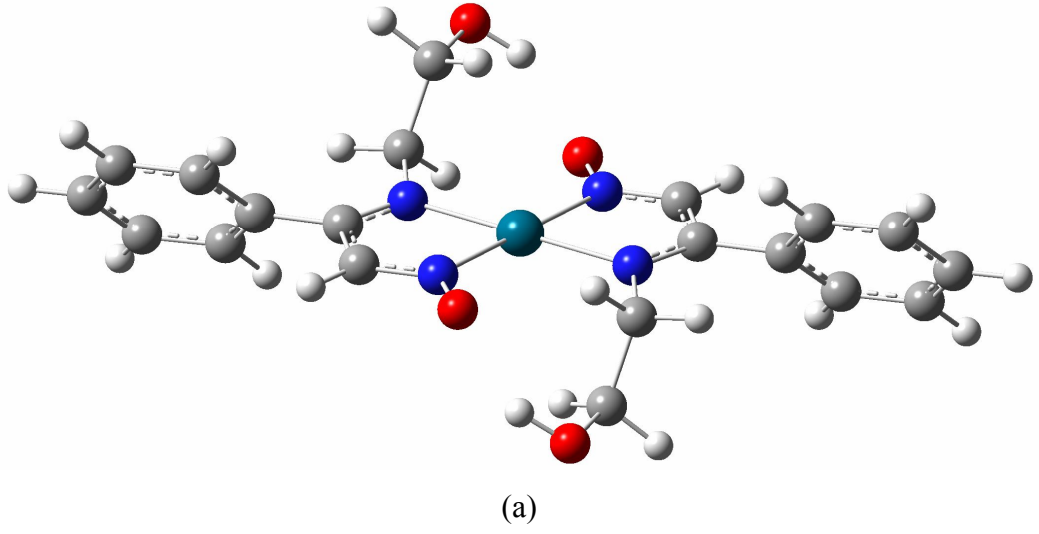
V-H...A	V-H (Å)	H...A (Å)	V...A (Å)	V-H...A (°)
[Pd(heifeo) ₂], C ₁				
O2-H2...O4 ⁱ	0,82	2,03	2,831(4)	165,5
O4-H2...O3 ⁱⁱ	0,82	1,90	2,683(4)	160,8
[Pd(heifeo) ₂], C _i				
O2-H2...O1 ⁱⁱⁱ	0,82	1,98	2,763(4)	159,3
[Pt(heifeo) ₂]				
O2-H2...O1 ^{iv}	0,82	2,20	2,755(3)	124,8

Simetri kodları: (i)x, y, -1+z; (ii)1-x, -y, 1-z; (iii)x, y+1, z; (iv)x, y-1, z.

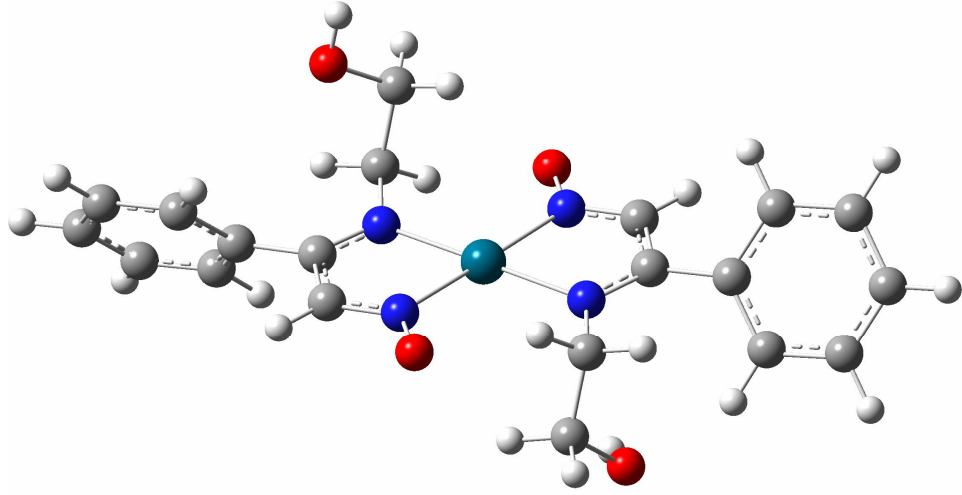
[Pd(heifeo)₂] (C_i), [Pd(heifeo)₂] (C₁) ve [Pt(heifeo)₂] komplekslerinin optimizasyonu B3LYP/LANL2DZ yöntem ve taban kümesinde, gaz fazı ortamında ve tek molekül için yapılmıştır. Molekülün giriş geometrisi olarak kristal verilerinden elde edilen koordinatlar kullanılmıştır. Komplekslerin optimize molekül yapıları Şekil 4.41 ve 4.42' de görülmektedir. Moleküllerin hesaplanan bağ uzunlukları ve açıları Çizelge 4.23-4.25' te listelenmiştir.



Şekil 4.41. [Pt(heifeo)₂] kompleksinin optimize molekül yapısı



(a)



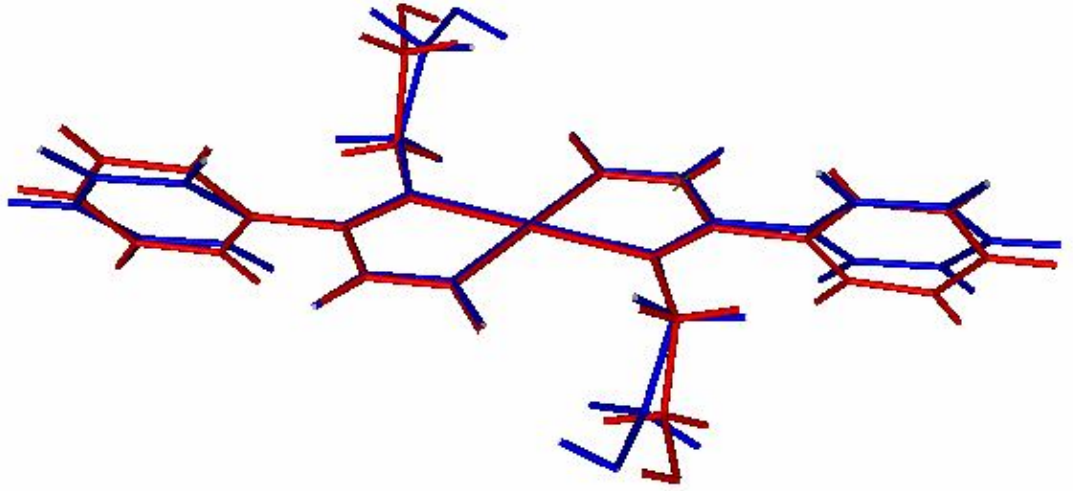
(b)

Şekil 4.42. (a) $[\text{Pd}(\text{heifeo})_2]$ (C_1), (b) $[\text{Pd}(\text{heifeo})_2]$ (C_1) komplekslerinin optimize molekül yapıları

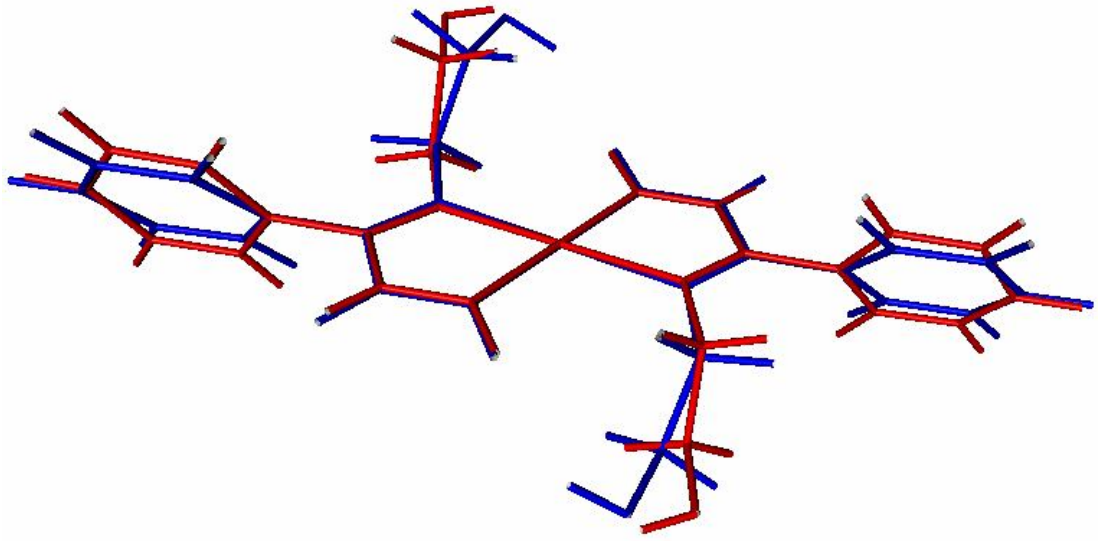
Ligant, metal iyonlarına imin ve oksim azotlarından bağlanmakta ve kompleks oluşumu esnasında protonunu kaybetmektedir. Bu nedenle, iminooksim ligantlarına ait komplekslerde imin $\text{C}=\text{N}$, oksim $\text{C}=\text{N}$ ve $\text{N}-\text{O}$ bağlarındaki değişimler önemlidir. Kuramsal hesaplamalar sonucunda elde edilen bağ uzunluklarının deneysel değerlerden $0,01-0,17 \text{ \AA}$ daha uzun hesaplandığı, ancak deneysel değerlere $r^2 = 0,9835-0,9852$ korelasyon sabiti ile uyumluluk gösterdiği görülmektedir. HeifeoH ligandında imin $\text{C}=\text{N}$, oksim $\text{C}=\text{N}$ ve $\text{N}-\text{O}$ bağ uzunlukları B3LYP/LANL2DZ yöntem ve taban kümesinde sırası ile $1,305$, $1,302$ ve $1,447 \text{ \AA}$ olarak hesaplanmıştır. Bu bağlar,

[Pd(heifeo)₂] (C_i) kompleksinde 1,325, 1,336 ve 1,311 Å; [Pd(heifeo)₂] (C₁) kompleksinde 1,326;1,331, 1,399;1,339 ve 1,306 Å; [Pt(heifeo)₂] kompleksinde ise 1,330, 1,337 ve 1,313 Å olarak hesaplanmıştır. Bu değerler imin ve oksim C=N bağlarının kompleks oluşumu ile zayıfladığını ve N-O bağının protonunu kaybederek çift bağ karakterine yaklaştığını desteklemektedir (Pal ve ark. 1994).

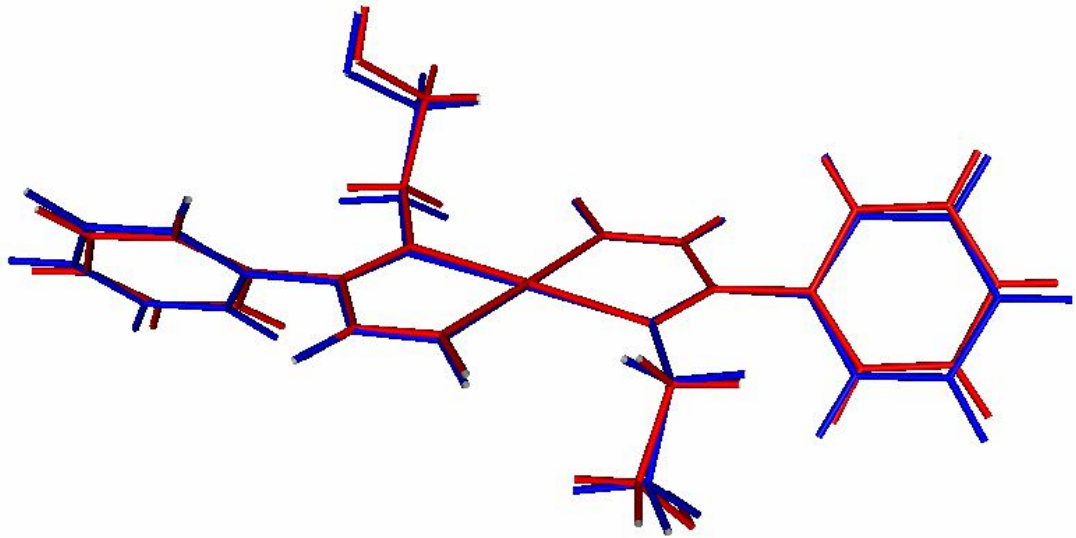
[Pd(heifeo)₂] (C_i), [Pd(heifeo)₂] (C₁) ve [Pt(heifeo)₂] komplekslerinin molekül ve optimize geometrilerinin karşılaştırılması Şekil 4.43 ve 4.44' te verilmiştir.



Şekil 4.43. [Pt(heifeo)₂] kompleksinin X-ışını kırınımı molekül geometrisi ile LANL2DZ taban kümesinde optimize edilen geometrisinin karşılaştırılması (Kırmızı: molekül geometrisi, mavi: optimize molekül geometrisi)



(a)



(b)

Şekil 4.44. (a) $[Pd(heifeo)_2]$ (C_i), (b) $[Pd(heifeo)_2]$ (C_1) komplekslerinin X-ışını kırınımı molekül geometrileri ile LANL2DZ taban kümesinde optimize edilen geometrilerinin karşılaştırılması (Kırmızı: molekül geometrisi, mavi: optimize molekül geometrisi)

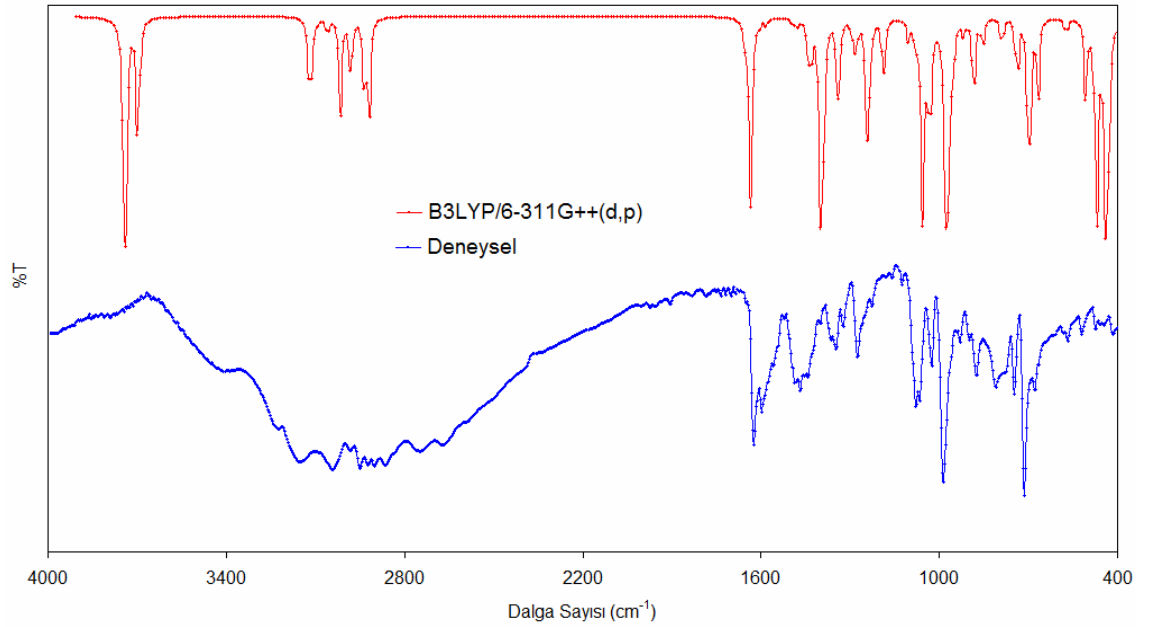
Molekül geometrileri arasındaki en büyük farklılık C_i nokta grubuna sahip $[Pd(heifeo)_2]$ ve $[Pt(heifeo)_2]$ komplekslerinde gözlenmiştir. C9-C10-O2-H torsion açısı $[Pd(heifeo)_2]$ (C_i) ve $[Pt(heifeo)_2]$ komplekslerinde sırasıyla $-96,7$ ve $-60,06^\circ$ değerlerinde ölçülmüş iken her iki komplekste yaklaşık olarak $-66,5^\circ$ hesaplanmıştır. Bu farklılık, moleküllerin optimizasyonunda hidroksietil OH hidrojeninin oksim oksijeni ile etkileşime girmesinden kaynaklanmaktadır.

4.2.3. Spektroskopik Özellikler

4.2.3.1. IR Spektroskopisi

HeifeoH Ligandının IR Spektrumu

Ligandın deneysel IR spektrumu KBr pellet hazırlanarak 4000–400 cm^{-1} aralığında alınmıştır. HeifeoH ligandının frekans hesaplamaları ise B3LYP/6-311++G(d,p) yöntem ve taban kümesinde yapılmıştır. HeifeoH ligandının deneysel ve kuramsal IR spektrumları Şekil 4.45’ te verilmiştir.



Şekil 4.45. HeifeoH ligandının IR spektrumu

HeifeoH ligandı düşük simetriye sahip olup sadece E (özdeşlik) elemanına sahip ve C_1 nokta grubunda olan organik bir moleküldür. 26 atomdan oluşan heifeoH ligandı A simetrisinde 72 titreşim kipine sahiptir. Bu 72 titreşim kipinin 59 tanesi orta infrared bölgede, 13 tanesi ise uzak infrared bölgededir. Moleküle ait tüm titreşim modları ve işaretlemeleri Çizelge 4.27’ de listelenmiştir.

Çizelge 4.27. HeifeoH ligandının deneysel ve kuramsal frekans değerleri ve işaretlemeleri

Deneysel ^a	Skalasız	Skala ^b	I_{IR}	Grup ^c (PED >10)
3429y	3777	3618	55	$\nu OH_{hidroksietil}$ (91)
3218z	3822	3661	143	νOH_{oksim} (95)
	3193	3059	9	νCH_{fen} (94)
3043z	3186	3052	19	νCH_{fen} (97)
3001z	3178	3045	12	νCH_{fen} (93)
	3125	2994	6	νCH_{HCNO} (99)
2946z	3081	2952	37	$\nu_a CH_2$ (85)
2907z	3046	2918	27	$\nu_a CH_2$ (91)
2897z	3001	2875	20	$\nu_s CH_2$ (95)
2881z	2983	2858	50	$\nu_s CH_2$ (84)
1624ş	1684	1647	13	νCN_{imin} (63), νCN_{oksim} (18)
1597ş	1671	1634	90	νCN_{oksim} (59), νCN_{imin} (12)
1468m	1473	1441	7	δCH_{fen} (54)
1437m	1464	1432	18	δCH_2 (76)
	1429	1398	69	$\delta OH_{hidroksietil}$ (25), δCH_{HCNO} (14)
1402çz	1425	1394	82	$\delta OH_{hidroksietil}$ (37), τCH_2 (37)
	1375	1345	9	$\delta OH_{hidroksietil}$ (19), τCH_2 (51)
1348z	1369	1339	23	$\delta OH_{hidroksietil}$ (24), τCH_2 (43)
	1307	1278	13	νCC_{fen} (31)
1275z	1272	1244	46	δOH_{oksim} (21), δCH_{HCNO} (46)
	1261	1233	20	τCH_2 (42), δCH_{HCNO} (14)
	1214	1187	26	$\delta OH_{hidroksietil}$ (45), τCH_2 (19)
	1128	1103	7	$\nu C-C$ (15), δCC_{fen} (10)
1078m	1079	1055	106	νCO (42), $\nu C-C$ (20)
1052m	1055	1032	49	$\nu C-N$ (37), τCH_2 (10)
1023ş	1047	1024	7	$\nu C-C$ (35), δCC_{fen} (11)
985ş	995	973	198	νNO (64), δCN (11)
	976	955	13	γCH_{HCNO} (79)
874m	904	884	32	νCO (16), $\nu C-C$ (41)
	873	854	10	$\nu C-N$ (13), τCH_2 (16)
808m	806	788	10	γCC_{fen} (14), γCH_{fen} (25)
	754	737	26	δCC_{fen} (24), $\nu C-C$ (15)
	719	703	19	γCN (43), δCC_{fen} (10)
713ş	712	696	47	γCH_{fen} (76)
677z	682	667	31	γCC_{fen} (54)
567z	585	572	6	δCN (34)
512z	519	508	28	δCO (14)
476çz	480	469	105	$\gamma OH_{hidroksietil}$ (35), γOH_{oksim} (11)
453çz	450	440	107	$\gamma OH_{hidroksietil}$ (17), γOH_{oksim} (65)
	441	431	44	δCO (16), $\gamma OH_{hidroksietil}$ (10)
0,9996			r^2	

^a y: yayvan, ş: şiddetli, oş: orta şiddetli, z: zayıf, çz: çok zayıf

^b Skala faktörü: 4000–1700 cm^{-1} aralığı için 0,958; 1700–400 cm^{-1} aralığı için 0,978.

^c ν : gerilme, δ : düzlem içi eğilme, γ : düzlem dışı eğilme, τ : burkulma, ρ : salınma, fen = fenil.

OH Titreşimleri

OH gerilme titreşimleri moleküldeki hidrojen bağlarından dolayı daha düşük frekansta ve yayvan soğurma bandı olarak gözlenmiştir. 3429 ve 3218 cm^{-1} değerlerinde gözlenen hidroksietil ve oksim OH gerilme titreşimleri 3618 ve 3661 cm^{-1} de hesaplanmıştır.

CH Titreşimleri

Aromatik CH gerilme titreşimleri 3043 ve 3001 cm^{-1} değerlerinde gözlenirken, 3059-3030 cm^{-1} aralığında hesaplanmıştır (Jag 2001). Aromatik CH eğilme titreşimleri, 1490-1068 cm^{-1} aralığında hesaplanırken sadece 1468 cm^{-1} değerinde gözlenmiştir. Düzlem dışı eğilme titreşimleri ise 808 ve 713 cm^{-1} değerlerinde gözlenirken 984-696 cm^{-1} aralığında altı soğurma bandı olarak hesaplanmıştır (Sundaraganesan ve ark. 2007, Subramanian ve ark. 2009, Govindarajan ve ark. 2011). Alifatik CH gerilme, düzlem içi eğilme ve düzlem dışı eğilme titreşimleri Çizelge 4.27' de işaretlenmiştir.

CC Titreşimleri

Molekülde aromatik CC gerilme titreşim frekansları 1605-1278 cm^{-1} aralığında dört soğurma bandı olarak, düzlem içi eğilme titreşim frekansları 995, 737 ve 617 cm^{-1} değerlerinde, düzlem dışı eğilme titreşimleri ise 667 ve 400 cm^{-1} değerlerinde hesaplanmıştır. HeifeoH molekülünün deneysel spektrumunda CC bağlarına ait sadece 677 cm^{-1} de düzlem dışı eğilme titreşimi gözlenmiştir.

CN Titreşimleri

İmin ve oksim CN gerilme titreşimleri sırası ile 1624 ve 1597 cm^{-1} değerlerinde şiddetli soğurma bandı olarak gözlenmiştir. Kuramsal olarak ise sırası ile 1647 ve 1634 cm^{-1} değerlerinde işaretlenmiştir (Arjunan ve ark. 2011). CN gerilme titreşimlerinin hesaplanan ve deneysel olarak gözlenen frekans değerlerinde 23 ve 37 cm^{-1} kadar farklılıklar gözlenmiştir. Deneysel ve hesaplanan değerler arasındaki bu farklılık hesaplamalarda hidrojen bağlarının hesaba katılmamasından kaynaklanmaktadır.

NO Titreşimleri

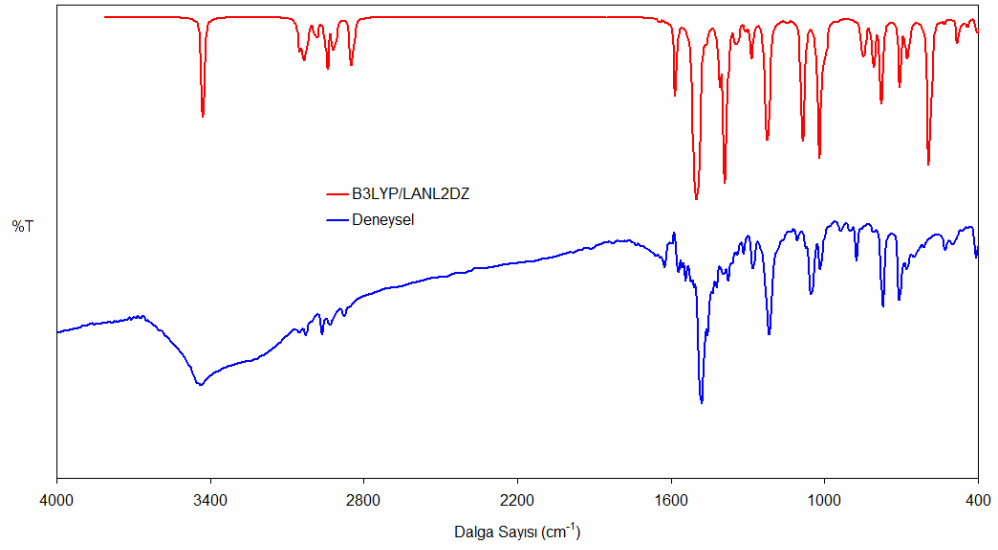
Oksim ligantlarında en belirleyici titreşim frekansı olan NO gerilme titreşim frekansı 985 cm^{-1} değerinde gözlenirken 973 cm^{-1} değerinde işaretlenmiştir (Stepanenko ve ark. 2001, Arjunan ve ark. 2011).

C-O, C-N ve C-C Titreşimleri

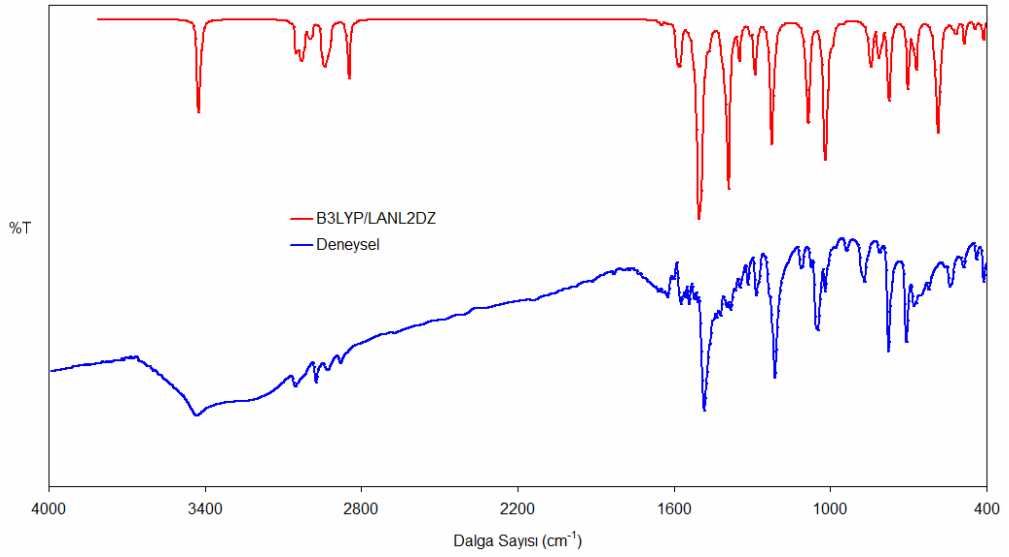
Moleküldeki tekli bağları oluşturan C-O, C-N ve C-C gerilme titreşimleri sırası ile 1078 , 1052 ve 1023 cm^{-1} değerlerinde gözlenmiş ve sırası ile 1055 , 1032 ve 1024 cm^{-1} değerlerinde hesaplanmıştır. Ayrıca C-C gerilme titreşimi 1103 ve 884 cm^{-1} değerlerinde de işaretlenmiş, sadece 874 cm^{-1} de gözlenmiştir.

[Pd(heifeo)₂] ve [Pt(heifeo)₂] Komplekslerinin IR Spektrumları

[Pd(heifeo)₂] ve [Pt(heifeo)₂] komplekslerinin deneysel IR spektrumları $4000\text{--}225\text{ cm}^{-1}$ aralığında KBr ve CsI pelletler hazırlanarak alınmıştır. Kuramsal IR hesaplamaları ise B3LYP/LANL2DZ yöntem ve taban kümesinde yapılmıştır. 51 atomdan oluşan komplekslerin 147 titreşim kipinden 111 tanesi orta infrared bölgede, 36 tanesi ise uzak infrared bölgede gözlenmiştir. [Pd(heifeo)₂] ve [Pt(heifeo)₂] komplekslerinin deneysel ve kuramsal titreşim spektrumları Şekil 4.46' da karşılaştırılmıştır.



(a)



(b)

Şekil 4.46. (a) $[\text{Pd}(\text{heifeo})_2]$, (b) $[\text{Pt}(\text{heifeo})_2]$ komplekslerinin IR spektrumları

$[\text{Pd}(\text{heifeo})_2]$ ve $[\text{Pt}(\text{heifeo})_2]$ komplekslerinin deneysel ve kuramsal frekans değerleri ve titreşim kiplerinin işaretlemeleri Çizelge 4.28' de listelenmiştir.

Çizelge 4.28. [Pd(heifeo)₂] ve [Pt(heifeo)₂] komplekslerinin deneysel ve kuramsal frekans değerleri ve işaretlemeleri

[Pd(heifeo) ₂]			[Pt(heifeo) ₂]			Grup ^c (PED>10; Pd/Pt)		
Den. ^a	Skala ^b	I _{IR}	Den. ^a	Skala ^b	I _{IR}			
3438y	3610	3429	144	3430y	3609	3420	143	vOH (91/100)
	3237	3050			10	3237	3044	5
3056z	3237	3050	39	3049z	3237	3044	45	vCH _{fen} (94/96)
3023z	3223	3035	34	3018z	3223	3030	47	vCH _{fen} (94/93)
	3223	3035	16		3223	3030	17	vCH _{fen} (92/98)
	3212	3024	12		3213	3020	9	vCH _{fen} (92/91)
	3212	3024	17		3213	3020	18	vCH _{fen} (92/93)
2962z	3174	2985	36	2970z	3185	2992	32	vCH _{metil} asym. (89/90)
2932z	3133	2944	84	2928z	3135	2941	94	vCH _{metil} asym. (99/99)
	3106	2916	60		3116	2922	52	vCH _{metil} sym. (93/99)
2878z	3037	2846	84	2878z	3041	2846	77	vCH _{metil} asym. (98/99)
1623oş	1590	1583	103	1624oş	1585	1580	105	vCN (57/51)
	1525	1516	36		1525	1519	22	δCH _{fen} (34/38)
	1523	1514	15		1524	1518	20	δCH _{metil} (35/29)
1570oş	1514	1505	463	1570oş	1511	1504	443	vCN (31/37), δCH _{metil} (26/35)
1481ş	1501	1492	266	1481ş	1502	1495	317	vCN (13/15), δCH _{metil} (35/28)
1434z	1473	1463	22	1433z	1473	1465	30	δCH _{fen} (31/17)
1397z	1421	1410	74	1396z	1423	1414	44	δOH (13/22), δCH _{metil} (10/11), τHCCN (43/39)
	1404	1393	13		1409	1399	47	γCH _{metil} (33/34)
1374z	1399	1388	326	1380z	1400	1390	319	δOH (27/28)
	1355	1343	44		1359	1348	46	γCH _{metil} (24/25), δOH (29/31), τHCCN (28/28)
	1318	1305	10		1320	1308	12	γCH _{metil} (67/65)
1279z	1297	1284	61	1283z	1300	1287	67	δCH _{CHNO} (30/30), vCN (20/21)
	1248	1234	24		1250	1236	5	vNO (34/38), vCC _{fen} (13/12)
1217ş	1236	1222	286	1214ş	1237	1222	271	δCH _{fen} (46/57), vNO (26/29), vCC _{fen} (10/11)
	1226	1211	12		1226	1211	11	δCH _{fen} (84/84)
1107z	1111	1094	27	1111z	1112	1094	37	δCH _{fen} (10/10), vCC _{fen} (28/11)
1052oş	1101	1084	191	1047oş	1103	1085	183	δCH _{fen} (27/30), vCC _{fen} (22/24)
1016z	1041	1023	227	1013z	1040	1020	224	vC–C (11/21), vC–O (27/32)
	1027	1008	62		1031	1010	48	τHCCC (88/79)
	1016	997	19		1016	995	21	vC–C (31/33), δCC _{fen} (42/45)
939z	1011	992	17	939z	1011	990	14	vC–C (26/30), δCC _{fen} (42/44)
876z	874	852	60	870z	873	848	57	γCH _{CHNO} (64/62)
	863	841	21		865	840	24	τHCCN (58/63)
	832	809	64		836	810	66	τHCCC (10/23), τCCCN (14/18)
773z	801	778	125	774oş	802	775	122	γCH _{fen} (44/34), τCCCN (11/18)
708z	731	706	93	708oş	731	702	93	γCH _{fen} (32/32), τCCCN (50/50)

[Pd(heifeo) ₂]			[Pt(heifeo) ₂]			Grup ^c		
Den. ^a	Skala ^b	I _{IR}	Den. ^a	Skala ^b	I _{IR}	(PED>10; Pd/Pt)		
	707	682	28	710	680	19	δCC _{fen} (12/10), γNCCC (24/22)	
678z	697	672	53	678z	699	669	57	δCC _{fen} (20/20)
608çz	620	593	236	613çz	625	593	60	γOH (26/24)
	611	584	64		616	584	227	vM–N (14/12), γOH (10/11)
531z	561	533	5	534z	564	530	6	vM–N (12/10)
484çz	511	482	28	482çz	526	491	17	δNMN. (12/10), γOMNC (46/33)
	496	467	10		519	484	27	γHCNO (21/23)
	474	444	15		483	447	13	γHCNO (25/14)
408z	434	403	26	410z	451	414	23	γOMNC (70/76)
309z	375	343	22	312z	379	340	22	δCCN. (11/14), vM–N (10/12)
	347	315	17		346	306	11	δCNC. (25/24)
	300	267	17		304	263	16	δCC _{fen} (25/25)
255z	250	216	18	251z	258	215	5	vM–N (18/21), δONC. (12/15)
	243	208	8		248	205	9	vM–N (39/22), δONC. (11/13)
	174	138	8		170	125	6	τCCNM (15/10)
	117	80	15		117	70	13	δNMN. (12/19), γNCCC (11/17)
0,9993				0,9993				r ²

^a y: yayvan, ş: şiddetli, oş: orta şiddetli, z: zayıf, çz: çok zayıf

^b Skala faktörü:

[Pd(heifeo)₂]; 4000–1700 cm⁻¹ aralığı için y = 1,0165x - 240,91; 1700–225 cm⁻¹ aralığı için y = 1,0203x - 39,465. [Pt(heifeo)₂]; 4000–1700 cm⁻¹ aralığı için y = 1,0109x - 228,04; 1700–225 cm⁻¹ aralığı için y = 1,0287x - 50,142.

^c v: gerilme, δ: düzlem içi eğilme, γ: düzlem dışı eğilme, τ: burkulma, fen = fenil.

Genel olarak [Pd(heifeo)₂] ve [Pt(heifeo)₂] komplekslerinin deneysel ve hesaplanan frekans değerlerinin uyum içerisinde olduğu gözlenmiştir.

OH Titreşimleri

[Pd(heifeo)₂] ve [Pt(heifeo)₂] komplekslerinin IR spektrumlarında 3600–3200 cm⁻¹ aralığında yayvan olarak gözlenen ve merkezi sırası ile 3438 ve 3430 cm⁻¹ olan bantlar hidroksietil grubundan kaynaklanmaktadır. Hidroksietil grubunun OH bağına ait gerilme titreşimi kuramsal olarak her iki komplekste sırası ile 3429 ve 3420 cm⁻¹ değerlerinde hesaplanmıştır. Moleküller izole ortamda ve tek molekül olarak hesaplanmasına rağmen deneysel ve kuramsal değerlerin uyum içerisinde olması optimize edilen moleküllerin molekül içi hidrojen bağı yaparak daha düşük frekansta hesaplanması ile açıklanabilir.

[Pd(heifeo)₂] kompleksinde OH grubuna ait düzlem içi eğilme titreşimleri 1410 ve 1388 cm⁻¹ değerlerinde hesaplanırken 1397 ve 1374 cm⁻¹ değerlerinde gözlenmiştir, düzlem dışı eğilme titreşimleri ise 593 ve 584 cm⁻¹ değerlerinde hesaplanırken 608 cm⁻¹ de gözlenmiştir. [Pt(heifeo)₂] kompleksinde OH grubuna ait düzlem içi eğilme titreşimleri 1414 ve 1390 cm⁻¹ değerlerinde işaretlenirken 1396 ve 1380 cm⁻¹ değerlerinde ölçülmüştür, düzlem dışı eğilme titreşimleri ise 593 ve 584 cm⁻¹ değerlerinde hesaplanırken sadece 613 cm⁻¹ değerinde gözlenmiştir.

CH Titreşimleri

Komplekslerde 3056–2878 cm⁻¹ aralığında beşer tane CH gerilme titreşimleri gözlenmiştir ve kuramsal olarak 3050–2846 cm⁻¹ aralığında onar tane işaretlenmiştir. İşaretlenen bu titreşimler aromatik ve alifatik ($\nu\text{CH}_{\text{fen}}$ ve $\nu\text{CH}_{\text{metil}}$) CH gerilme titreşimlerine aittir.

Komplekslerde aromatik ve alifatik CH düzlem içi ve düzlem dışı eğilme titreşimleri parmak izi bölgesinde ve diğer titreşim modları ile birlikte gözlenmiştir. İşaretlenen tüm CH eğilme titreşim frekansları Çizelge 4.28’ de görülmektedir.

CN Titreşimleri

Komplekslerdeki imin ve oksim CN gerilme titreşimleri, palladyum(II) kompleksinde 1623 ve 1570 cm⁻¹, platin(II) kompleksinde 1624 ve 1570 cm⁻¹ değerlerinde orta şiddette gözlenmiştir. Oksim CN gerilme titreşimleri CH düzlem içi eğilme titreşimleri ile birlikte gözlenmiştir. Kuramsal olarak ise palladyum(II) kompleksinde 1583 ve 1505 cm⁻¹, platin(II) kompleksinde 1580 ve 1504 cm⁻¹ değerlerinde hesaplanmıştır (Jones ve ark. 2006, Georgieva ve ark. 2006, Malek ve ark. 2005). Deneysel ve kuramsal değerler arasında en farklı sonuçlar CN gerilme titreşimlerinde gözlenmiştir (gözlenen farklar; 66–41 cm⁻¹). İmin CN gerilme titreşimleri ligant ve komplekslerde aynı değerde gözlenirken, oksim CN gerilme titreşiminin her iki kompleksin oluşumunda da yaklaşık 27 cm⁻¹ daha düşük frekansa kaydığı belirlenmiştir.

İmin ve oksim CN grubuna ait eğilme titreşimleri her iki kompleks için de 841–680 cm^{-1} değerleri arasında düzlem dışı eğilme ve burkulma titreşimleri olarak işaretlenirken, palladyum(II) kompleksinde 773 cm^{-1} , platin(II) kompleksinde ise 774 cm^{-1} değerinde gözlenmiştir.

NO Titreşimleri

Ligantta 983 cm^{-1} de gözlenen NO gerilme titreşimi, $[\text{Pd}(\text{heifeo})_2]$ ve $[\text{Pt}(\text{heifeo})_2]$ komplekslerinde sırası ile 1217 ve 1214 cm^{-1} de gözlenmiştir. Kompleks oluşumu ile 237 ve 231 cm^{-1} kadar daha yüksek frekansa kayan NO gerilme titreşimleri, oksimin protonunu kaybettiğini ve bağın çift bağ karakterine yaklaştığını desteklemektedir (Thakkar ve ark. 1980). Bu bağ $[\text{Pd}(\text{heifeo})_2]$ ve $[\text{Pt}(\text{heifeo})_2]$ komplekslerinde 1222 cm^{-1} değerinde hesaplanmıştır (Carcelli ve ark. 1999, Malek ve ark. 2005).

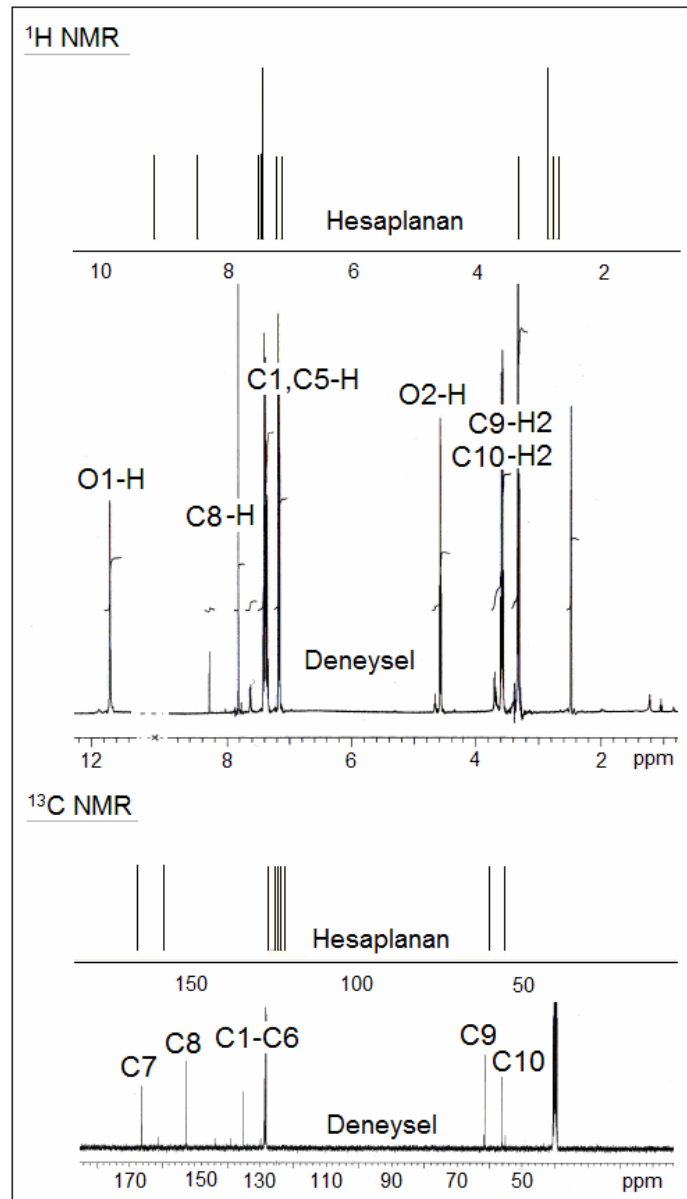
M-N Titreşimleri

$[\text{Pd}(\text{heifeo})_2]$ ve $[\text{Pt}(\text{heifeo})_2]$ komplekslerinde dört tane metal-azot koordine kovalent bağı vardır. Bu titreşim hareketleri beş farklı titreşim frekansında işaretlenmiştir. Her iki komplekste de 584 cm^{-1} değerinde işaretlenen $\nu\text{M-N}$ titreşimi palladyum(II) kompleksinde %14, platin(II) kompleksinde %12 oranında belirlenmiştir ve bu titreşim modunun yanında OH düzlem içi eğilme titreşim modu $[\gamma\text{OH} (10/11)]$ gözlenmiştir. Her iki komplekste de yaklaşık 532 ve 310 cm^{-1} değerlerinde gözlenen M-N gerilme titreşimleri ise yaklaşık 532 ve 342 cm^{-1} değerlerinde işaretlenmiştir. $\delta\text{ONC} (12/15)$ titreşim modu ile birlikte işaretlenen $\nu\text{M-N}$ titreşimi ise her iki komplekste de yaklaşık 253 cm^{-1} değerinde gözlenirken, 216 cm^{-1} olarak hesaplanmıştır. Palladyum(II) ve platin(II) komplekslerinde sırası ile 208 ve 205 cm^{-1} değerlerinde işaretlenen son M-N gerilme titreşimleri ONC (11/13) eğilme titreşimleri ile birlikte işaretlenmiş ve deneysel olarak gözlenememiştir. M–N titreşimlerine ait gerilme titreşimleri için gözlenen ve hesaplanan değerler literatür ile uyum içerisindedir (Donde ve Patil 2011).

4.2.3.2. NMR Spektroskopisi

HeifeoH Ligandının NMR Spektrumları

HeifeoH ligandının ^1H ve ^{13}C NMR spektrumları DMSO çözücüsü içerisinde alınmıştır. Kuramsal çalışmaları da B3LYP/6-311++G(d,p) ve LANL2DZ yöntem ve taban kümelerinde yapılmıştır. Elde edilen deneysel ve kuramsal spektrumların karşılaştırması Şekil 4.47' de verilmiştir, kimyasal kayma değerleri ise Çizelge 4.29' da listelenmiştir.



Şekil 4.47. HeifeoH ligandının deneysel ve kuramsal ^1H ve ^{13}C NMR spektrumları

Çizelge 4.29. HeifeoH ligandının ^1H ve ^{13}C NMR kimyasal kayma değerleri

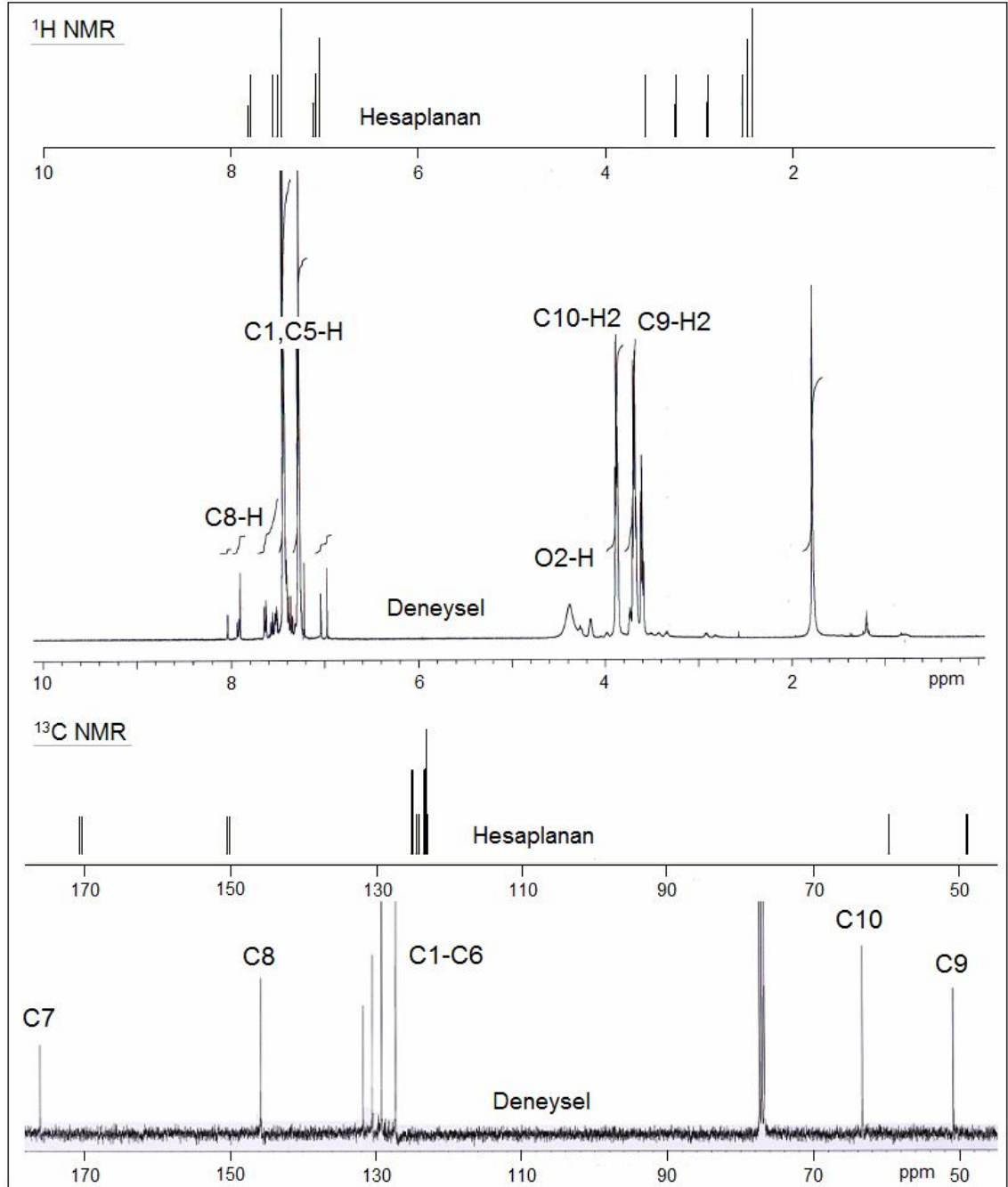
	Deneyssel	6-311++G (d,p)	LANL2DZ
^1H -NMR			
O1-H	11,70	8,95	9,17
C8-H	7,82	8,41	8,48
C1-H	7,17	7,61	7,22
C2-H	7,40	7,92	7,47
C3-H	7,34	7,89	7,52
C4-H	7,40	7,86	7,45
C5-H	7,17	7,59	7,13
O2-H	4,57	3,50	2,89
C9-H ₂	3,58	3,71	3,35
		3,17	2,70
C10-H ₂	3,21	3,68	2,89
		3,65	2,81
^{13}C -NMR			
C7	166,26	177,07	166,38
C8	152,55	161,79	158,73
C1	128,43	134,62	124,85
C2	128,22	133,72	122,03
C3	128,67	134,72	123,34
C4	128,22	133,72	122,03
C5	128,43	133,85	124,10
C6	135,07	141,49	127,08
C9	56,21	60,92	55,68
C10	61,45	66,81	60,48

HeifeoH molekülünün oksim ve hidroksietil protonları 11,70 ve 4,57 ppm' de gözlenmiştir. Beklenenden daha zayıf alanda gözlenen bu sinyaller molekülün güçlü hidrojen bağ veya bağları yaptığını göstermektedir. Bu protonlar, 6-311++G(d,p) taban kümesinde sırası ile 8,95 ve 3,50 ppm, LANL2DZ taban kümesinde 9,17 ve 2,89 ppm değerlerinde hesaplanmıştır. Aldehit protonu (C8-H) 7,82 ppm kimyasal kayma değerinde tekli sinyal verirken, 6-311++G(d,p) taban kümesinde 8,41 ppm ve LANL2DZ taban kümesinde 8,48 ppm değerlerinde hesaplanmıştır. Aromatik ve alifatik protonların deneysel ve kuramsal değerleri Çizelge 4.29' da listelenmiştir.

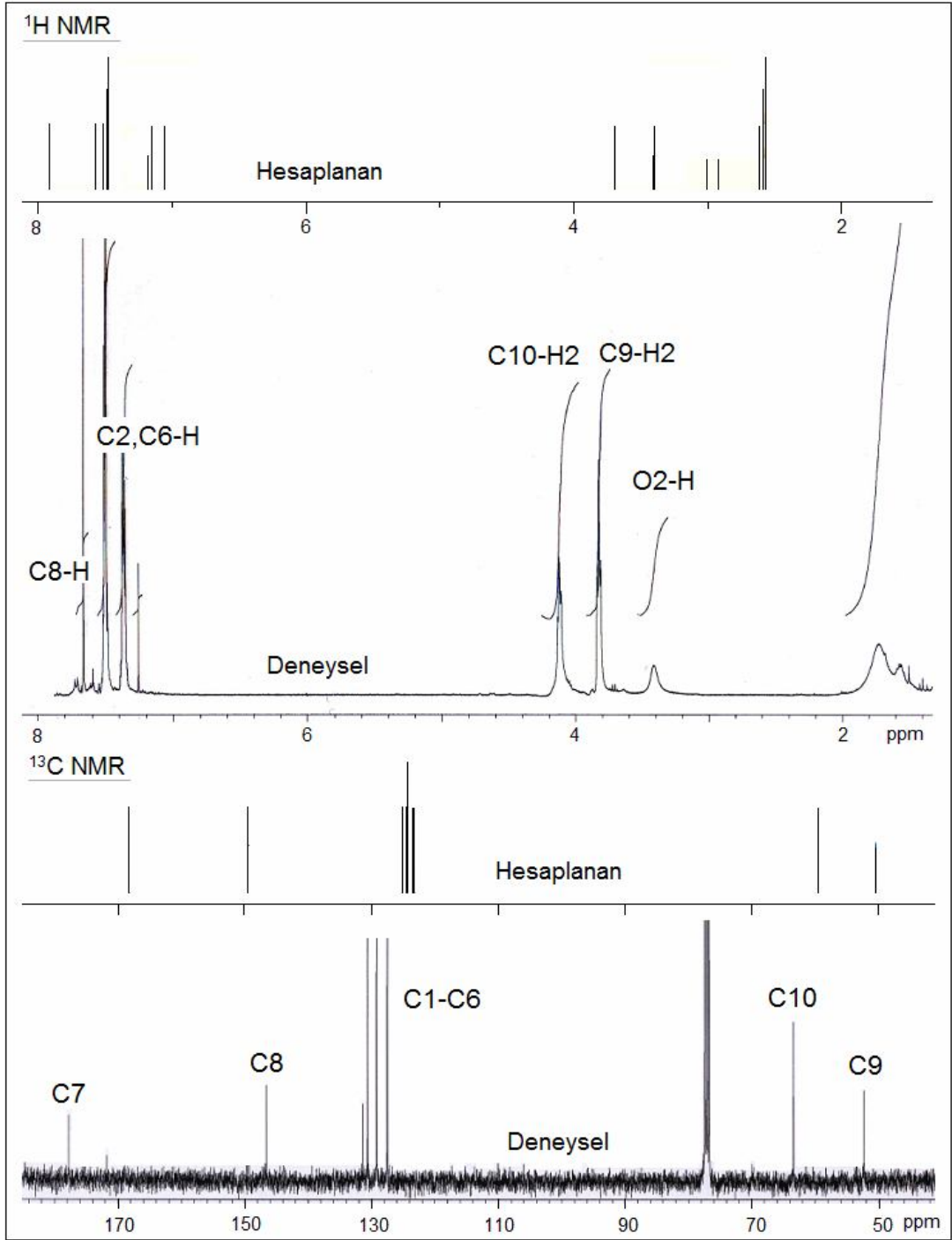
İminooksimlerin ^{13}C NMR spektrumlarında en önemli sinyaller, imin ve oksim karbonlarının kimyasal kayma değerleridir. Literatürde bu iki karbonun hangisinin daha zayıf alanda olduğu ile ilgili birçok farklı çalışma bulunmaktadır (Martin ve ark. 1998, Canpolat ve ark. 2007, Karaböcek ve ark. 2008). HeifeoH ligandında 166,26 ppm kimyasal kayma değerinde gözlenen sinyal, 6-311++G(d,p) taban kümesinde 177,07 ppm ve LANL2DZ taban kümesinde 166,38 ppm' de hesaplanmış olup imin karbonuna (C7) aittir. 152,55 ppm kimyasal kayma değerinde gözlenen sinyal ise 6-311++G(d,p) taban kümesinde 161,79 ppm ve LANL2DZ taban kümesinde 158,73 ppm' de işaretlenmiş olup oksim karbonuna (C8) ait olduğu belirlenmiştir (Polson ve ark. 1997, Canpolat ve ark. 2007). Hidroksietil grubunun karbonları (C9 ve C10) 61,45 ve 56,21 ppm' de gözlenirken, 6-311++G(d,p) taban kümesinde 66,81 ve 60,92 ppm, LANL2DZ taban kümesinde 60,48 ve 55,68 ppm kimyasal kayma değerlerinde hesaplanmıştır.

[Pd(heifeo)₂] ve [Pt(heifeo)₂] Komplekslerinin NMR Spektrumları

[Pd(heifeo)₂] ve [Pt(heifeo)₂] komplekslerinin ^1H ve ^{13}C NMR spektrumları kloroform çözücüsü içerisinde alınmıştır. Kuramsal çalışmaları da B3LYP/LANL2DZ yöntem ve taban kümesinde yapılmıştır. Deneysel ve kuramsal spektrumların karşılaştırması Şekil 4.48 ve 4.49' da gösterilmiştir. Kimyasal kayma değerleri ise Çizelge 4.30' da listelenmiştir.



Şekil 4.48. [Pd(heifeo)₂] kompleksinin deneysel ve kuramsal ¹H ve ¹³C NMR spektrumları



Şekil 4.49. [Pt(heifeo)₂] kompleksinin deneysel ve kuramsal ¹H ve ¹³C NMR spektrumları

Tablo 4.30. [Pd(heifeo)₂] ve [Pt(heifeo)₂] komplekslerinin ¹H ve ¹³C NMR kimyasal kayma değerleri

	[Pd(heifeo) ₂]		[Pt(heifeo) ₂]	
	Deneysel	LANL2DZ	Deneysel	LANL2DZ
¹ H-NMR				
C8-H	7,90	7,82	C8-H	7,67
C1-H		7,12	C2-H	7,05
C2-H		7,50	C3-H	7,50
C3-H	7,45-7,22	7,56	C4-H	7,51-7,35
C4-H		7,50	C5-H	7,50
C5-H		7,12	C6-H	7,15
O2-H	4,38	2,91	O2-H	3,42
C9-H ₂	3,87	3,58	C9-H ₂	4,12
		3,24		3,41
C10-H ₂	3,69	2,54	C10-H ₂	3,83
		2,43		2,58
¹³ C-NMR				
C7	175,91	170,43	C7	177,72
C8	145,69	150,30	C8	146,52
C6		124,95	C1	124,46
C1		123,20	C2	123,41
C2		123,53	C3	123,66
C3	131,70-127,21	125,13	C4	131,31-127,46
C4		123,26	C5	123,27
C5		124,47	C6	124,52
C9	50,87	48,66	C9	52,32
C10	63,35	59,59	C10	63,38

[Pd(heifeo)₂] ve [Pt(heifeo)₂] komplekslerinin oluşumu esnasında ligandın oksim protonunu kaybetmesi sonucunda NMR spektrumlarında 11-12 ppm civarında gözlenmesi beklenen tekli sinyal gözlenmemiştir. İminooksim ligantlarının birçok kararlı konformere sahip olduğunun önemi palladyum(II) kompleksinin iki nokta grubunda (C_i ve C₁) polimorf kristaller oluşturması ile daha iyi anlaşılmaktadır. İminooksim veya komplekslerinin çözücü ortamında, çözücü etkileşimlerine de bağlı olarak birçok konformer yapısında bulunabileceği görülmektedir. Bu nedenle deneysel ve kuramsal NMR kimyasal kayma değerleri arasında farklar gözlenebilmektedir

(Giesen ve Zumbulyadis 2002, Moncef ve ark. 2011). [Pd(heifeo)₂] ve [Pt(heifeo)₂] komplekslerinde aldehit protonu, C8-H sırası ile 7,90 ppm (hes. = 7,82 ppm) ve 7,67 ppm (hes. = 7,91 ppm), fenil protonları ise 7,45–7,22 ppm (hes. = 7,56–7,12 ppm) ve 7,51–7,35 ppm (hes. = 7,57–7,05 ppm) değerlerinde gözlenmiştir. C9-H₂ ve C10-H₂ protonları, [Pd(heifeo)₂] kompleksinde 3,87 ve 3,69 ppm değerlerinde gözlenirken, yaklaşık 3,41 ve 2,59 ppm değerlerinde hesaplanmıştır, [Pt(heifeo)₂] kompleksinde ise 4,12 ve 3,83 ppm değerlerinde ölçülmüş iken, kuramsal olarak yaklaşık 3,56 ve 2,60 ppm değerlerinde işaretlenmiştir.

HeifeoH ligandının imin ve oksim karbonlarına ait ¹³C NMR kimyasal kayma değerleri sırası ile 166,26 ve 152,55 ppm' de gözlenmişti. Bu karbonlar, [Pd(heifeo)₂] kompleksinde 175,91 ve 145,59 ppm değerlerinde, [Pt(heifeo)₂] kompleksinde ise 177,72 ve 146,52 ppm değerlerinde ölçülmüştür. İmin ve oksim karbonlarının daha zayıf ve kuvvetli alana kayması ligandın imin ve oksim azotlarından kompleks oluşumuna katıldığını desteklemektedir. İmin ve oksim karbonlarına ait kimyasal kayma değerleri kuramsal olarak, [Pd(heifeo)₂] kompleksinde 170,43 ve 150,30 ppm, [Pt(heifeo)₂] kompleksinde ise 168,28 ve 149,72 ppm değerlerinde hesaplanmıştır. Komplekslere ait diğer alifatik ve aromatik karbon atomlarının deneysel ve kuramsal kimyasal kayma değerleri Çizelge 4.30' da listelenmiştir.

4.2.3.3. UV-Gör Bölge Spektroskopisi

HeifeoH ligandının, [Pd(heifeo)₂] ve [Pt(heifeo)₂] komplekslerinin UV-Gör bölge spektrumları EtOH içerisinde alınmıştır. Kuramsal olarak ise ZB-YFK/B3LYP/LANL2DZ yöntem ve taban kümesi kullanılarak aynı çözücü ortamında hesaplanmıştır.

HeifaeoH Ligandının UV-Gör Bölge Spektrumu

HeifeoH ligandının deneysel ve kuramsal UV-Gör bölge spektrumlarında meydana gelebilecek olası elektronik geçişleri ve karakterleri Çizelge 4.31' de listelenmiştir.

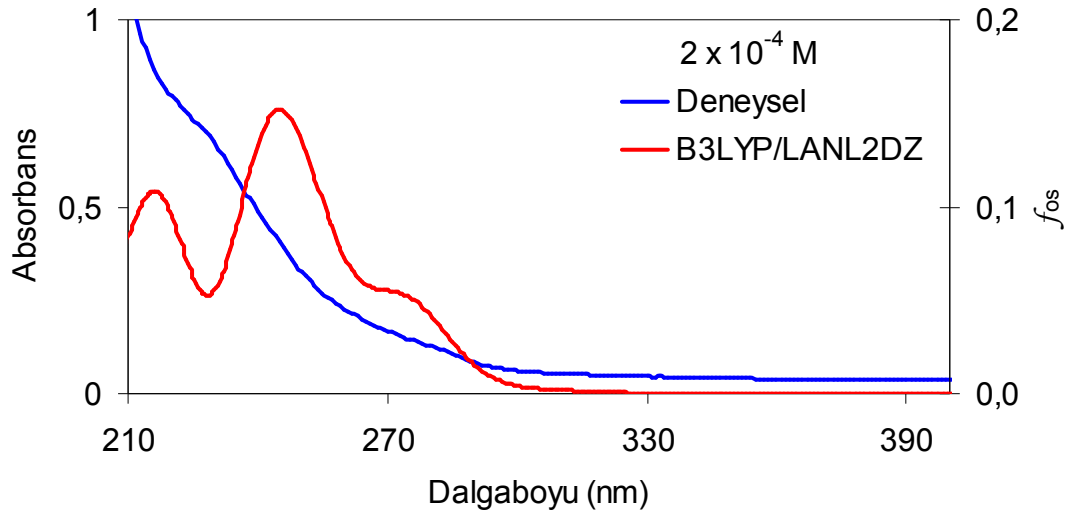
Çizelge 4.31. HeifeoH ligandının UV-Gör bölgede meydana gelen elektronik geçişleri ve karakterleri

Den. (nm)	ϵ^a	Hes. (nm)	f_{os}	Geçiş Yapıları ^b	Geçiş Karakterleri
286	0,121	275	0,0629	HOMO-3→LUMO (%46)	$\pi(\text{fenil/iminooksim}) \rightarrow \pi^*(\text{iminooksim})$
		255	0,0429	HOMO-4→LUMO (%39) HOMO-3→LUMO (%20)	$\pi(\text{hidroksietil}) \rightarrow \pi^*(\text{iminooksim})$ $\pi(\text{fenil/iminooksim}) \rightarrow \pi^*(\text{iminooksim})$
		249	0,1127	HOMO-4→LUMO (%83)	$\pi(\text{alkol}) \rightarrow \pi^*(\text{iminooksim})$
227	3,569	240	0,1514	HOMO-5→LUMO (%53)	$\pi(\text{oksim}) \rightarrow \pi^*(\text{iminooksim})$
		218	0,0956	HOMO→LUMO+1 (%40) HOMO-1→LUMO+1 (%31)	$\pi(\text{fenil}) / \pi(\text{iminooksim}) \rightarrow \pi^*(\text{fenil})$ $\pi(\text{fenil}) / \pi(\text{alkol}) \rightarrow \pi^*(\text{fenil})$
		213	0,0478	HOMO-1→LUMO+2 (%36)	$\pi(\text{fenil/hidroksietil}) \rightarrow \pi^*(\text{fenil})$
				HOMO→LUMO+2 (%33)	$\pi(\text{fenil/iminooksim}) \rightarrow \pi^*(\text{fenil})$
		211	0,0318	HOMO-1→LUMO+2 (%51)	$\pi(\text{fenil/hidroksietil}) \rightarrow \pi^*(\text{fenil})$
204	0,0489	HOMO-3→LUMO+1 (%40)	$\pi(\text{fenil/iminooksim}) \rightarrow \pi^*(\text{fenil})$		

^a $10^3, \text{ dm}^3 \text{ mol}^{-1} \text{ cm}^{-1}$

^bParantez içindeki değerler orbitaller arasındaki geçişlerin yüzde katkısını göstermektedir.

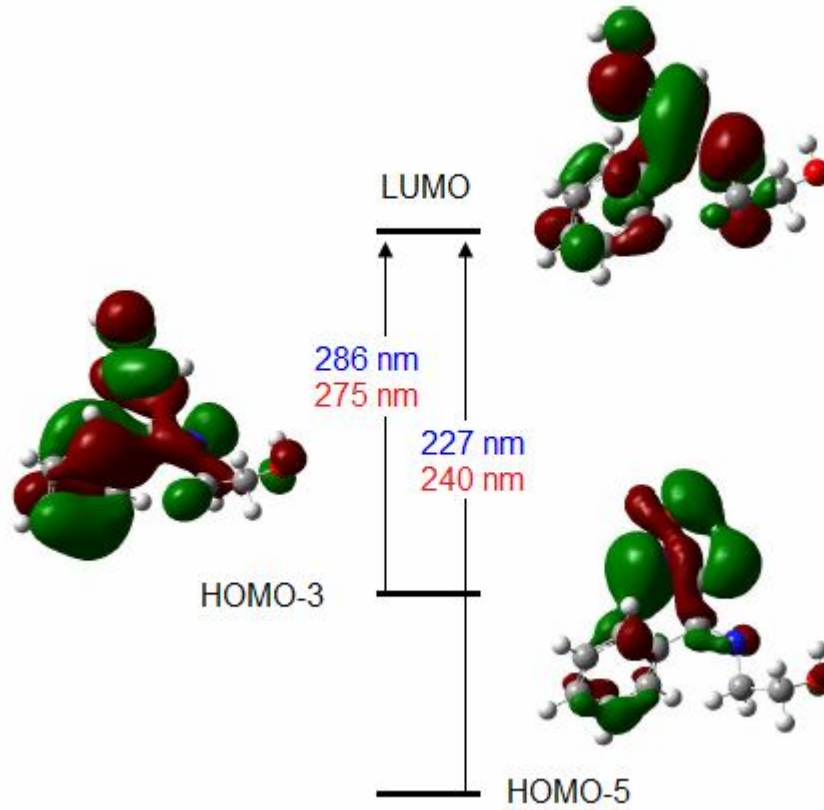
HeifeoH ligandının deneysel ve kuramsal UV-Gör bölge spektrumlarının karşılaştırılması Şekil 4.50' de yapılmıştır.



Şekil 4.50. HeifeoH ligandının EtOH içerisinde alınan ve hesaplanan UV-Gör bölge spektrumları

HeifeoH ligandının spektrumunda iki elektronik geçiş omuz şeklinde gözlenmiştir. Bu geçişlerden düşük enerjili olanı yaklaşık 286 nm' de ve çok düşük şiddette ($\epsilon = 121$

$\text{dm}^3\text{mol}^{-1}\text{cm}^{-1}$) gözlenmiştir. Daha yüksek enerjide olan geçiş ise 227 nm' de gözlenmiş ve bu soğurma bandının molar sönüm katsayısı $3569 \text{ dm}^3\text{mol}^{-1}\text{cm}^{-1}$ olarak belirlenmiştir. Bu geçişler sırası ile 275 ve 240 nm dalgaboylarında hesaplanmıştır. 275 nm de hesaplanan geçiş, HOMO-3→LUMO (%46) orbitalleri arasında olup $\pi(\text{fenil/iminooksim}) \rightarrow \pi^*(\text{iminooksim})$ geçişine karşılık gelmektedir. 240 nm' de hesaplanan diğer geçiş ise %53 oranında $\pi(\text{oksim}) \rightarrow \pi^*(\text{iminooksim})$ orbitalleri arasında gerçekleşmiştir. Bu geçişlere katılan molekül orbitalleri Şekil 4.51' de resmedilmiştir.



Şekil 4.51. HeifeoH ligandının elektronik geçişlere katılan molekül orbitalleri

[Pd(heifeo)₂] ve [Pt(heifeo)₂] Komplekslerinin UV-Gör Bölge Spektrumları

[Pd(heifeo)₂] kompleksinin deneysel ve kuramsal UV-Gör bölge spektrumunda meydana gelebilecek olası elektronik geçişleri ve karakterleri Çizelge 4.32' de listelenmiştir.

Çizelge 4.32. [Pd(heifeo)₂] kompleksinin UV-Gör bölgede meydana gelen elektronik geçişleri ve karakterleri

Den.(nm)	ϵ^a	Hes.(nm)	f_{os}	Geçiş Yapıları ^b	Geçiş Karakterleri
397	0,883	446	0,0300	HOMO → LUMO (%70)	d(Pd) / π (iminooksim) → π^* (iminooksim)
		366	0,0502	HOMO-1 → LUMO+2 (%52)	π (iminooksim) → d(Pd) / π^* (iminooksim)
				HOMO-2 → LUMO+1 (%27)	π (oksim) → π^* (iminooksim)
306	3,182	347	0,3322	HOMO-4 → LUMO (%83)	π (fenil) → π^* (iminooksim)
		343	0,1018	HOMO-2 → LUMO+2 (%63)	π (oksim) → d(Pd) / π^* (iminooksim)
		326	0,0569	HOMO-8 → LUMO (%36)	π (hidroksietil) → π^* (iminooksim)
				HOMO-10 → LUMO (%19)	d(Pd) / π (oksim) → π^* (iminooksim)
		318	0,0614	HOMO-10 → LUMO (%48)	d(Pd) / π (oksim) → π^* (iminooksim)
		281	0,0501	HOMO-7 → LUMO+1 (%70)	π (fenil) → π^* (iminooksim)
				HOMO-6 → LUMO+1 (%13)	
276	0,0620	HOMO-5 → LUMO+2 (%36)	π (fenil) → d(Pd) / π^* (iminooksim)		
262	4,699	266	0,2492	HOMO-7 → LUMO+2 (%18)	π (fenil) → d(Pd) / π^* (iminooksim)
				HOMO-5 → LUMO+2 (%15)	
		263	0,0935	HOMO-7 → LUMO+2 (%62)	π (fenil) → d(Pd) / π^* (iminooksim)
		261	0,0967	HOMO-14 → LUMO (%59)	d(Pd) → π^* (iminooksim)
		244	0,1141	HOMO → LUMO+3 (%74)	d(Pd) / π (iminooksim) → π^* (fenil)

^a10⁴, dm³ mol⁻¹ cm⁻¹

^bParantez içindeki değerler orbitaller arasındaki geçişlerin yüzde katkısını göstermektedir.

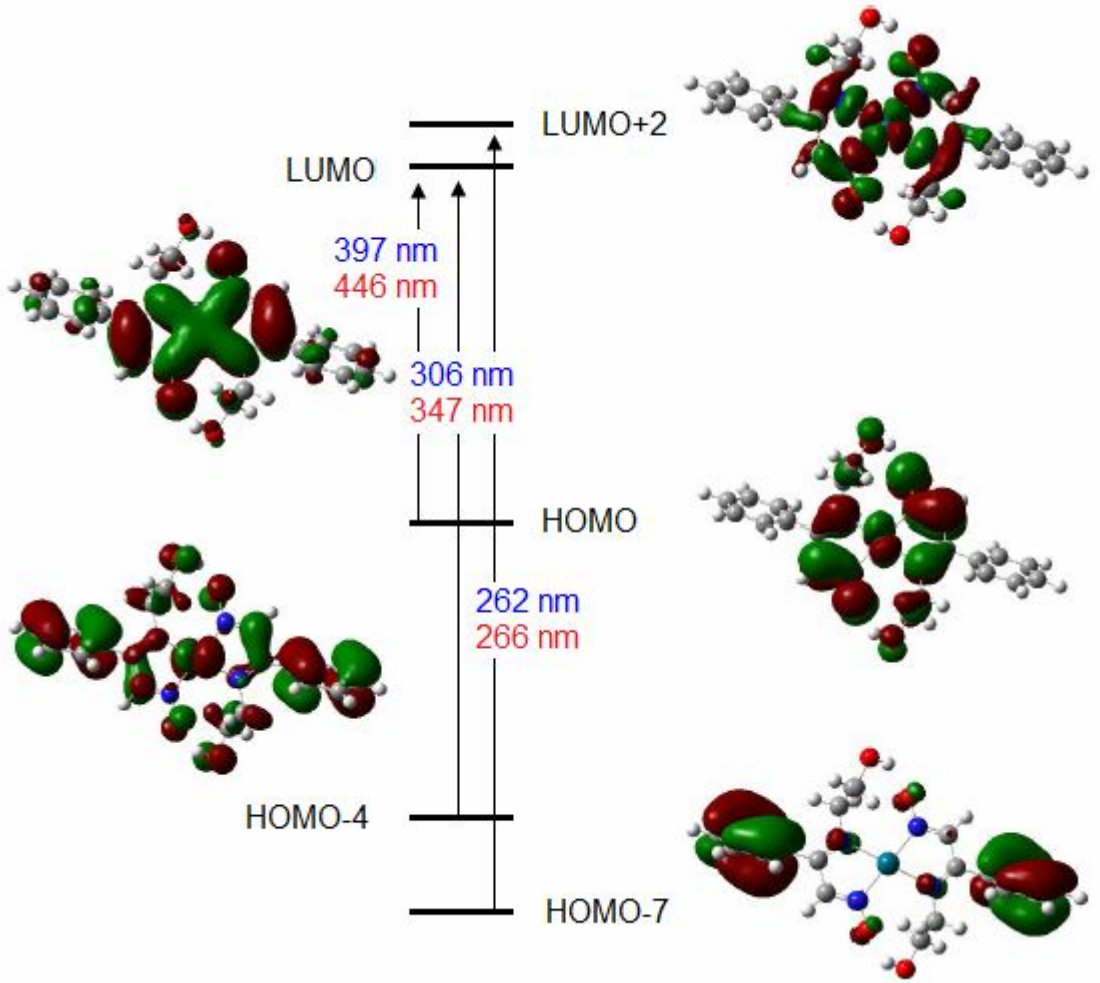
[Pd(heifeo)₂] kompleksinin UV-Gör bölge spektrumunda deneysel olarak üç soğurma bandı gözlenmiştir. 397 nm dalgaboyunda gözlenen ve 8830 dm³mol⁻¹cm⁻¹ molar sönüm katsayılı soğurma bandı 446 nm' de hesaplanmıştır. Bu soğurma bandı %70 oranında HOMO→LUMO orbitalleri arasında gerçekleşmiştir. HOMO ve LUMO molekül orbitallerini oluşturan atomik orbitallerin bileşimi doğal orbital analiz (NBO) çalışmaları ile belirlenmiştir (Çizelge 4.33). [Pd(heifeo)₂] kompleksinde HOMO orbitali %21 metal atomunun d orbitallerinden, %18 ve 55 imin ve oksim gruplarının π orbitallerinden oluşmaktadır. LUMO orbitali ise %36 ve 38 imin ve oksim gruplarının π orbitallerinden oluşurken, molekül orbitalinin oluşumuna %5 metal atomunun d orbitalleri katkı sağlamıştır. En düşük enerjide gözlenen bu geçiş d(Pd)/π(iminooksim)→π*(iminooksim) orbitalleri arasında olup MLCT ve π→π* geçişlerinin karışımından oluşmaktadır.

Çizelge 4.33. [Pd(heifeo)₂] kompleksinin HOMO, LUMO ve elektronik geçişlere katılan molekül orbitallerinin bileşimleri

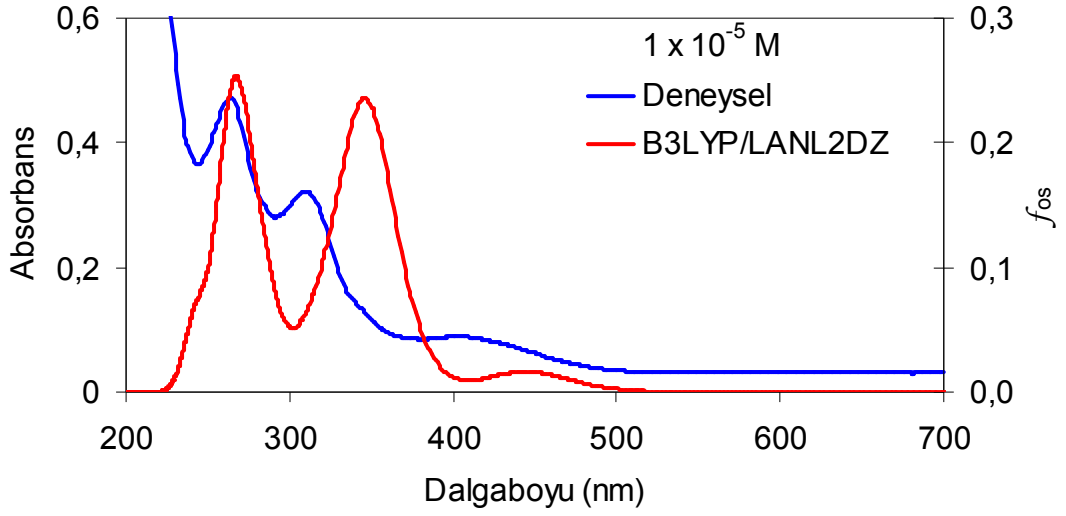
	Pd	İmin	Oksim	Hidroksietil	Fenil
HOMO	21	18	55		
HOMO-1		6	82		
HOMO-2			84		
HOMO-4	14				60
HOMO-5				16	69
HOMO-6					86
HOMO-7					74
HOMO-8				58	
HOMO-9				57	
HOMO-10	44		41		
HOMO-12	78				
HOMO-14	64			7	
LUMO	5	36	38		
LUMO+1	8	36	34		
LUMO+2	45	18	18		
LUMO+3					79

Deneysel olarak 306 ve 262 nm' de gözlenen diğer geçişler ise sırası ile 347 ve 266 nm' de oldukça yüksek şiddette ($f_{os} = 0,3322 - 0,2492$) hesaplanmıştır. 347 nm dalga

boyunda hesaplanan geçiş HOMO-4→LUMO orbitalleri arasında olup $\pi(\text{fenil}) \rightarrow \pi^*(\text{iminooksim})$ geçiştir. 266 nm' de hesaplanan geçiş ise HOMO-7→LUMO+2 (%18) ve HOMO-5→LUMO+2 (%15) orbitalleri arasında olup $\pi(\text{fenil}) \rightarrow d(\text{Pd})/\pi^*(\text{iminooksim})$ karakterlidir. $[\text{Pd}(\text{heifeo})_2]$ kompleksinin geçişlere katılan HOMO ve LUMO orbitallerinin resimleri Şekil 4.52' de, deneysel ve kuramsal UV-Gör bölge spektrumlarının karşılaştırılması Şekil 4.53' te verilmiştir.

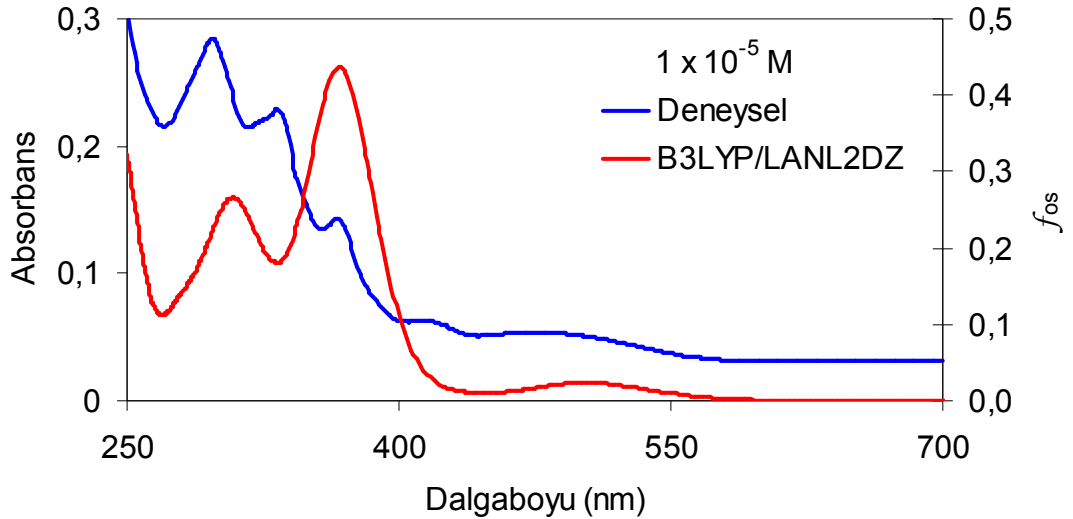


Şekil 4.52. $[\text{Pd}(\text{heifeo})_2]$ kompleksinin elektronik geçişlere katılan molekül orbitalleri



Şekil 4.53. [Pd(heifeo)₂] kompleksinin EtOH içerisinde alınan ve hesaplanan UV-Gör bölge spektrumları

[Pt(heifeo)₂] kompleksinin EtOH içerisinde alınan UV-Gör bölge spektrumu incelendiğinde, [Pd(heifeo)₂] kompleksinden farklı olarak iki soğurma bandı daha gözlenmiştir (Şekil 4.54). Bu geçişlerin ikisi düşük enerji ve şiddette olup 479 ve 410 nm' de, diğer üç geçiş ise 362, 331 ve 295 nm' de gözlenmiştir. Kuramsal hesaplamalarda ise üç maksimumu olan toplam on beş elektronik geçiş belirlenmiştir (Çizelge 4.34).



Şekil 4.54. [Pt(heifeo)₂] kompleksinin EtOH içerisinde alınan ve hesaplanan UV-Gör bölge spektrumları

Çizelge 4.34. [Pt(heifeo)₂] kompleksinin UV-Gör bölgede meydana gelen elektronik geçişleri ve karakterleri

Den.(nm)	ϵ^a	Hes.(nm)	f_{os}	Geçiş Yapıları ^b	Geçiş Karakterleri ^c		
479	0,540	503	0,0300	HOMO → LUMO (%83)	d(Pt) / π (iminooksim) → π^* (iminooksim)		
				HOMO-4 → LUMO (%35)	d(Pt) / π (fenil) → π^* (iminooksim)		
410	0,626	396	0,0300	HOMO-1 → LUMO+1 (%17)	π (iminooksim) → π^* (iminooksim)		
				HOMO-2 → LUMO+1 (%16)	π (oksim) → π^* (iminooksim)		
362	1,388	368	0,4329	HOMO-4 → LUMO (%57)	d(Pt) / π (fenil) → π^* (iminooksim)		
331	2,268	333	0,0376	HOMO-11 → LUMO (%42)	d(Pt) / π (oksim) → π^* (iminooksim)		
				HOMO-8 → LUMO (%24)	π (hidroksietil / oksim) → π^* (iminooksim)		
				314	0,1442	HOMO-12 → LUMO (%39)	d(Pt) → π^* (iminooksim)
						HOMO-2 → LUMO+1 (%11)	π (oksim) → π^* (iminooksim)
295	2,818	302	0,1403	HOMO-12 → LUMO (%46)	d(Pt) → π^* (iminooksim)		
				HOMO-11 → LUMO (%18)	d(Pt) / π (oksim) → π^* (iminooksim)		
		286	0,0770	HOMO-5 → LUMO+1 (%79)	π (fenil / hidroksietil) → π^* (iminooksim)		
		253	0,1723	HOMO → LUMO+3 (%86)	d(Pt) / π (iminooksim) → π^* (fenil)		
		243	0,1211	HOMO → LUMO+5 (%51)	d(Pt) / π (iminooksim) → π^* (fenil)		
				HOMO-2 → LUMO+2 (%17)	π (oksim) → d(Pt) / π^* (iminooksim)		
		242	0,1395	HOMO → LUMO+5 (%40)	d(Pt) / π (iminooksim) → π^* (fenil)		
233	0,0433	HOMO-16 → LUMO (%14)	π (hidroksietil / fenil) → π^* (iminooksim)				
				HOMO-16 → LUMO (%67)	π (hidroksietil / fenil) → π^* (iminooksim)		

^a10⁴, dm³ mol⁻¹ cm⁻¹, ^bParantez içindeki değerler orbitaller arasındaki geçişlerin yüzde katkısını göstermektedir.

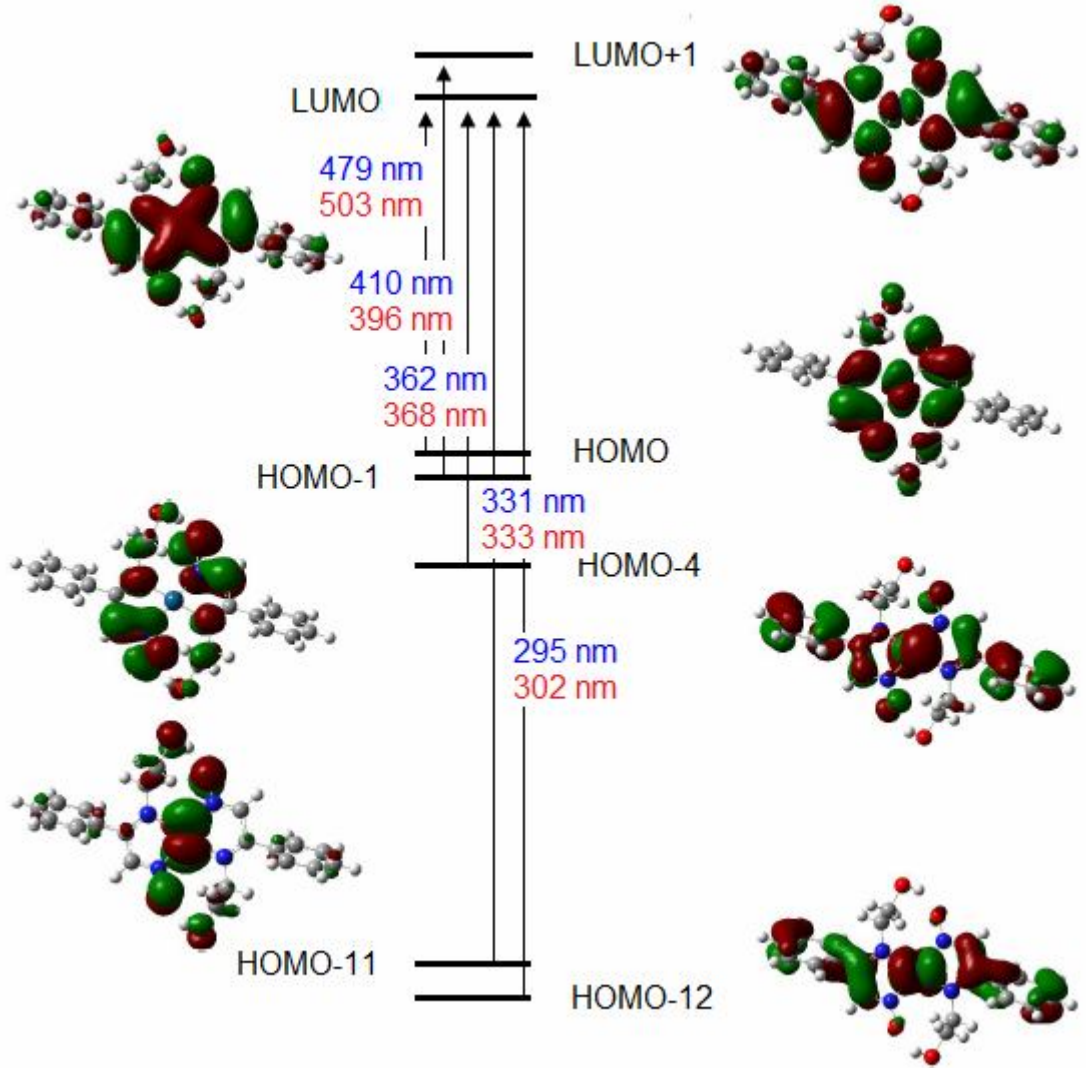
[Pt(heifeo)₂] kompleksinin elektronik geçişlere katılan HOMO ve LUMO orbitallerinin bileşimi Çizelge 4.35' te listelenmiştir.

Çizelge 4.35. [Pt(heifeo)₂] kompleksinin HOMO, LUMO ve elektronik geçişlere katılan molekül orbitallerinin bileşimleri

	Pt	İmin	Oksim	Hidroksietil	Fenil
HOMO	20	18	45		
HOMO-1		12	70		
HOMO-2			86		
HOMO-4	40				26
HOMO-5				17	68
HOMO-7					82
HOMO-8			20	51	
HOMO-10	37		42	10	
HOMO-11	68		18		
HOMO-12	61				
HOMO-16	12			39	12
LUMO	6	34	38		
LUMO+1	8	36	34		
LUMO+2	41	14	16		
LUMO+3					78
LUMO+4	7				74
LUMO+5					95

Maksimumu 479 nm' de gözlenen soğurma bandı kuramsal olarak 503 nm' de hesaplanmıştır. HOMO ve LUMO orbitalleri arasında gerçekleşen bu geçiş, HOMO orbitalinin %20 metal atomunun d orbitallerinden, %18 ve 45 imin ve oksim gruplarının π orbitallerinden ve LUMO orbitalinin %34 ve 38 imin ve oksim gruplarının π orbitallerinden oluşması nedeniyle, $d(\text{Pt})/\pi(\text{iminooksim}) \rightarrow \pi^*(\text{iminooksim})$ orbitalleri arasında olup MLCT ve $\pi \rightarrow \pi^*$ geçişlerinden kaynaklanmaktadır. 410 nm' de gözlenen ve 396 nm' de hesaplanan düşük enerjili diğer geçiş de MLCT ve $\pi \rightarrow \pi^*$ geçişlerine karşılık gelmektedir. 362 nm dalgaboyunda gözlenen ve 368 nm dalgaboyunda hesaplanan diğer bir geçiş %57 oranında HOMO-4 \rightarrow LUMO orbitalleri arasında gerçekleşmektedir. HOMO-4 orbitali %40 metal atomunun d orbitallerinden ve % 26 fenil grubunun π orbitallerinden oluşması ile bu soğurma bandı $d(\text{Pt})/\pi(\text{fenil}) \rightarrow \pi^*(\text{iminooksim})$ geçişlerinden kaynaklanmaktadır. Yüksek enerjili 331 ve 295 nm' de gözlenen, sırası ile 333 ve 302 nm' de hesaplanan diğer iki soğurma

bandının da MLCT ve $\pi \rightarrow \pi^*$ geçişlerinden kaynaklandığı Çizelge 4.34' ten belirlenmiştir. Bu sonuçlara göre [Pt(heifeo)₂] kompleksinde meydana gelen tüm elektronik geçişlerde veya geçişlere katılan molekül orbitallerinde metal iyonunun katkısının olduğu belirlenmiştir. Elektronik geçişlere katılan molekül orbitallerin resimleri de bu sonucu desteklemektedir (Şekil 4.55).



Şekil 4.55. [Pt(heifeo)₂] kompleksinin elektronik geçişlere katılan molekül orbitalleri

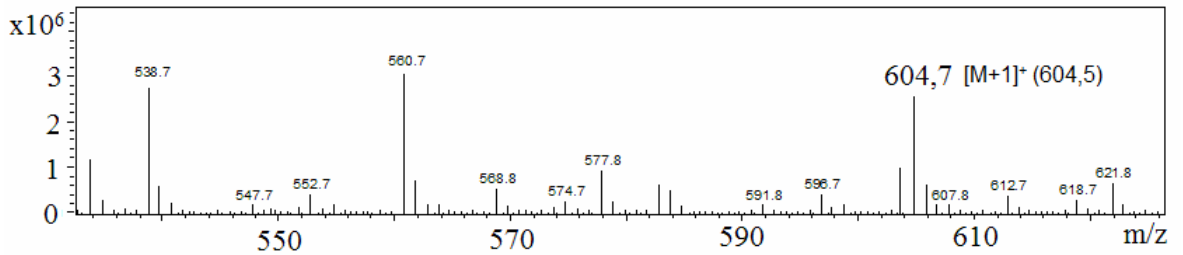
4.3. HifeahH₂ Ligandı, Palladyum(II) ve Platin(II) Kompleksleri

4.3.1. Sentez

İzonitrozoasetofenon (inafH) ile asetilhidrazin (ah)' in mutlak EtOH ortamında tepkimesi sonucunda yaklaşık %91 verimle hifeahH₂ ligandı elde edilmiştir. Palladyum(II) ve platin(II) kompleksleri EtOH/su ortamında sırası ile %87 ve 78 verimler ile sentezlenmiştir. Ligant DMSO, DMF, asetonitril, diklorometan, kloroform, aseton, EtOH ve MeOH içerisinde çözünürken, palladyum(II) ve platin(II) kompleksleri DMSO, DMF ve asetonitril içerisinde iyi, diklorometan, kloroform, aseton içerisinde az, EtOH ve MeOH içerisinde ise çok az çözünmektedir. Ligant ve kompleksler su, hekzan ve heptan içerisinde çözünmemektedir.

HifeahH₂ ligandı, palladyum(II) ve platin(II) kompleksleri, IR, NMR, UV-Gör bölge spektroskopisi ve elementel analiz teknikleri kullanılarak karakterize edilmiştir. Ayrıca, uygun tek kristali elde edilen hifeahH₂ ligandı ve palladyum(II) kompleksinin yapıları X-ışını tek kristal analizi ile aydınlatılmıştır. Palladyum(II) kompleksinin X-ışını kristal ve elementel analiz sonuçlarına göre ligandın 1:2 metal:ligant oranında kompleksleşmeye katıldığı ve hidrolize uğramadığı gözlenmiştir.

Tek kristali elde edilemeyen platin(II) kompleksinin molekül ağırlığı kütle spektrumu ile belirlenmiştir (Şekil 4.56). Platin(II) kompleksinin kütle spektrumu ve elementel analiz sonuçlarına göre palladyum(II) kompleksinde olduğu gibi ligandın 1:2 metal:ligant oranında kompleks oluşumuna katıldığı ve hidrolize uğramadığı düşünülmektedir. IR ve NMR spektrumları ile önerilen yapı kuramsal olarak ta desteklenmektedir.

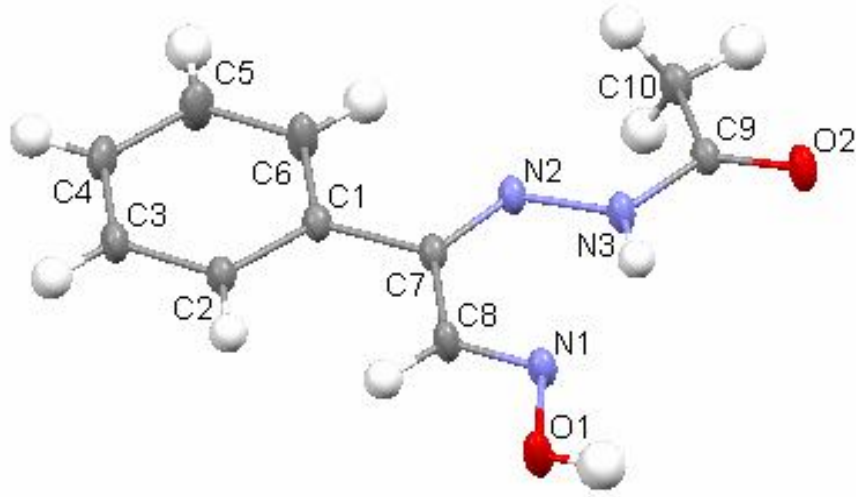


Şekil 4.56. [Pt(hifeahH)₂] kompleksinin kütle spektrumu

4.3.2. Tek kristal X-ışını ve Optimize Molekül Yapılar

4.3.2.1. HifeahH₂ Ligandının Molekül Yapısı

HifeahH₂ ligandı EtOH içerisinde yeniden kristallendirilerek X-ışını kırınım tekniği ile yapısı aydınlatılmıştır. Monoklinik sistemde kristallenmiş olan hifeahH₂ ligandının birim hücresinde 8 molekül bulunmaktadır. Yapısındaki hidrojen bağlarının etkisi ile asimetrik bir yapıya sahip olduğu belirlenmiştir. Aynı zamanda yapısında bulundurduğu molekül içi hidrojen bağı nedeni ile iki çifte bağın konumuna göre *cisoid-* yapıyı benimsediği görülmüştür (Şekil 4.57).



Şekil 4.57. HifeahH₂ ligandının molekül yapısı

HifeahH₂ molekülü iki boyutta C_s nokta grubunda gibi gözüксе de üç boyutta karbonil oksijeninin moleküller arası hidrojen bağı yapmasından dolayı asimetrik bir yapıyı benimsemiştir ve C₁ nokta grubundadır. Molekülde, fenil, imin ve oksim grupları aynı düzlem üzerindedir. Ancak, asetil grubunun bulunduğu düzlem (O2-C9-C10-H) ile N3-N2-C7-C8-N1-O1 düzlemi arasında 7,7°'lik bir açı oluşmuştur. İmin ve oksim gruplarına ait C=N bağları sırası ile 1,289(2) ve 1,265(2) Å ölçülmüştür. Hidrazin molekülleri için karakteristik olan N-N ve N-H bağ uzunlukları ise sırası ile 1,365(2) ve 0,86(1) Å olarak belirlenmiştir (Temel ve ark. 1996, Wang ve ark. 2011). Moleküle ait diğer bağ uzunlukları ve açıları Çizelge 4.36' da listelenmiştir.

Çizelge 4.36. HifeahH₂ ligandının deneysel ve kuramsal bağ uzunlukları ve açıları

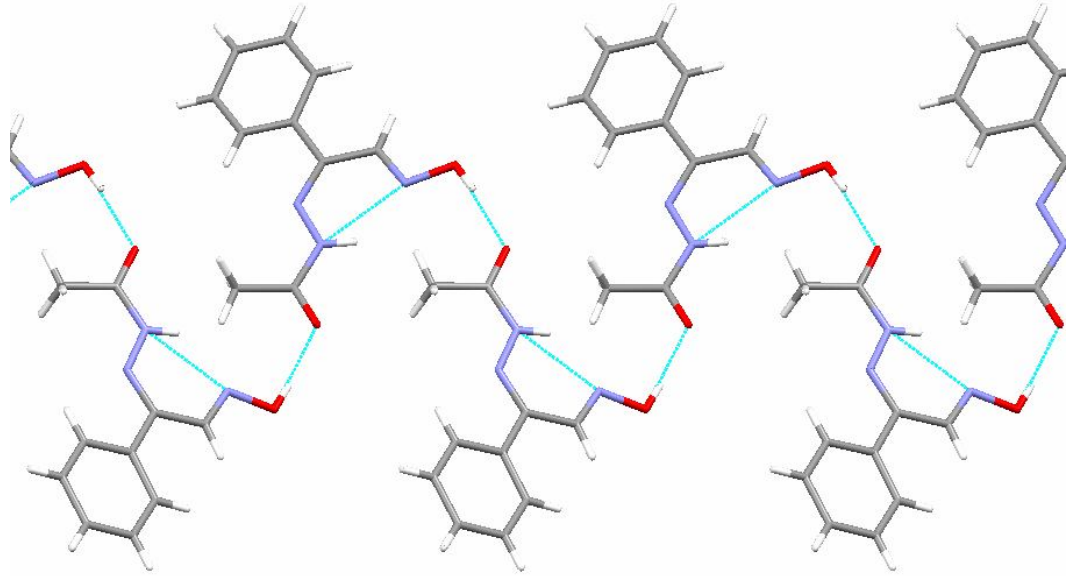
	Deneysel	6-311++G(d,p)	LANL2DZ
Bağ Uzunlukları (Å)			
C1-C2	1,381(2)	1,402	1,416
C1-C6	1,385(2)	1,403	1,416
C1-C7	1,490(2)	1,489	1,493
C2-C3	1,386(2)	1,393	1,407
C3-C4	1,360(3)	1,393	1,407
C4-C5	1,370(2)	1,395	1,410
C5-C6	1,374(3)	1,390	1,403
C7-C8	1,466(2)	1,468	1,473
C7-N2	1,289(2)	1,300	1,323
C8-N1	1,265(2)	1,283	1,309
C9-C10	1,489(2)	1,509	1,514
C9-N3	1,346(2)	1,393	1,403
C9-O2	1,233(2)	1,216	1,252
N1-O1	1,378(2)	1,393	1,440
N2-N3	1,365(2)	1,340	1,365
N3-H	0,860(1)	1,022	1,029
O1-H	0,820(1)	0,964	0,982
r ²		0,9717	0,9825
Bağ Açıları (°)			
C2-C1-C6	117,4(1)	118,4	118,4
C2-C1-C7	122,9(1)	121,3	121,7
C6-C1-C7	119,8(1)	120,2	119,9
C1-C2-C3	120,9(1)	120,8	120,7
C2-C3-C4	120,7(2)	120,2	120,3
C3-C4-C5	119,2(2)	119,5	119,4
C4-C5-C6	120,4(2)	120,3	120,3
C1-C6-C5	121,4(2)	120,7	120,8
C1-C7-C8	119,0(1)	117,2	118,0
C1-C7-N2	114,6(1)	116,3	116,4
C8-C7-N2	126,5(1)	126,5	125,5
C7-C8-N1	122,0(1)	122,7	121,9
C10-C9-N3	117,8(1)	117,0	117,3
C10-C9-O2	123,5(1)	124,2	124,4
N3-C9-O2	118,7(1)	118,8	118,4
C8-N1-O1	113,4(1)	111,5	110,6
C7-N2-N3	119,3(1)	120,8	120,5
C9-N3-N2	119,8(1)	121,5	120,8
C9-N3-H	120,1(1)	117,7	118,8
N2-N3-H	120,2(1)	120,8	120,4
N1-O1-H	109,4(1)	103,7	104,6
r ²		0,8952	0,9142

HifeahH₂ molekülleri molekül içi ve moleküller arası iki tür hidrojen bağı yapmaktadır (Şekil 4.58). Bunların ilki hidrazin grubunun hidrojeni (N-H) ile oksim azotu arasındaki molekül içi hidrojen bağıdır. Bu bağıın uzunluğu 1,978 Å olarak ölçülmüştür. N-H···N_{oksim} hidrojen bağıının açısı ise 133° olarak belirlenmiştir. Diğer hidrojen bağı, oksim hidrojeni ile bir başka molekülün karbonil oksijeni arasındadır. Moleküller arası hidrojen bağları ile Şekil 4.58’ de görüldüğü gibi zincir oluşturan hifeahH₂ molekülleri C-H···O (C·····O = 3,464 Å) zayıf van der Waals etkileşimleri ile üç boyutlu supramoleküler yapıyı oluşturmaktadır. HifeahH₂ molekülünün hidrojen bağlarına ait diğer uzunluk ve açı değerleri Çizelge 4.37’ de listelenmiştir.

Çizelge 4.37. HifeahH₂ ligandının hidrojen bağı parametreleri

V-H···A	V-H (Å)	H···A (Å)	V····A (Å)	<(V-H···A) (°)
N3-H···N1	0,86	1,978	2,637	133
O1-H···O2 ⁱ	0,82	1,864	2,673	169
C2-H···O1 ⁱⁱ	0,93	2,550	3,464	166

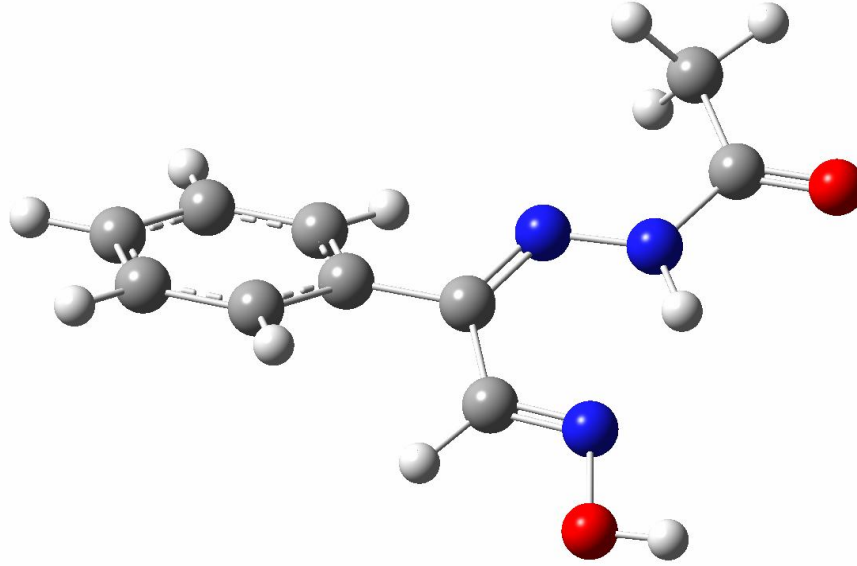
Simetri kodları: (i) ½-x, ½+y, ½-z; (ii)-x, 1-y, -z.



Şekil 4.58. HifeahH₂ molekülleri arasındaki hidrojen bağları

HifeahH₂ ligandının optimizasyonu B3LYP/6-311++G(d,p) ve LANL2DZ yöntem ve taban kümelerinde, gaz fazı ortamında ve tek molekül için yapılmıştır. Molekülün giriş

geometrisi olarak kristal verilerinden elde edilen koordinatlar kullanılmıştır. Ligandın B3LYP/6-311++G(d,p) yöntem ve taban kümesinde optimize edilen molekül yapısı Şekil 4.59' da görülmektedir. Molekülün hesaplanan bağ uzunlukları ve açıları Çizelge 4.38' de listelenmiştir.

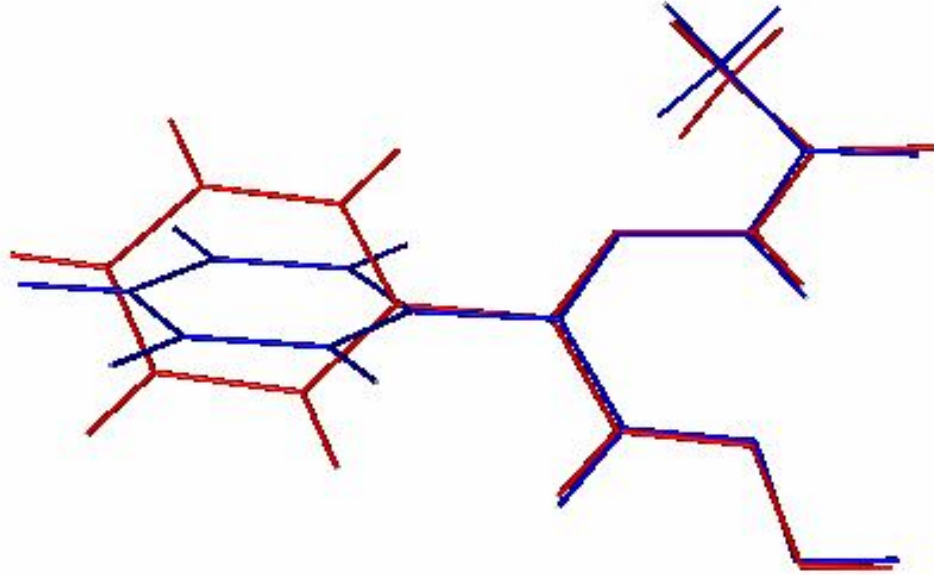


Şekil 4.59. HifeahH₂ ligandının optimize molekül yapısı

HifeahH₂ molekülünde, hesaplanan ve ölçülen bağ uzunluk ve açılarının oldukça uyumlu olduğu gözlenmiştir. Bağ uzunluklarındaki uyumu gösteren korelasyon sabitleri 6-311++G(d,p) taban kümesinde 0,9717 hesaplanırken, LANL2DZ taban kümesinde 0,9825 olarak belirlenmiştir. Deneysel ve kuramsal değerleri arasında daha düşük bir uyum gösteren bağ açıları ise her iki taban küme için sırası ile 0,8952 ve 0,9142 korelasyon sabitleri hesaplanmıştır. Deneysel ve hesaplanan değerler için uyumun LANL2DZ taban kümesinde 6-311++G(d,p) taban kümesine göre daha iyi olduğu görülse de, özellikle bağ uzunluğu hesaplarında 6-311++G(d,p) taban kümesindeki hesaplamaların deneysel değerlere daha yakın olduğu belirlenmiştir.

Bağ uzunluk ve açılarındaki en büyük sapmalar moleküldeki etkileşimlerin olduğu gruplarda gözlenmiştir. Bağ uzunluğundaki en büyük farklılık hidrazin grubunun N-H bağında hesaplanmış olup, 6-311++G(d,p) taban kümesinde 0,162 Å ve LANL2DZ taban kümesinde 0,169 Å olarak belirlenmiştir. Bağ açılarındaki en büyük farklılık ise

N1-O1-H bağ açısında gözlenmiş olup, her iki taban küme için sırası ile 5,7 ve 4,8° olarak belirlenmiştir.



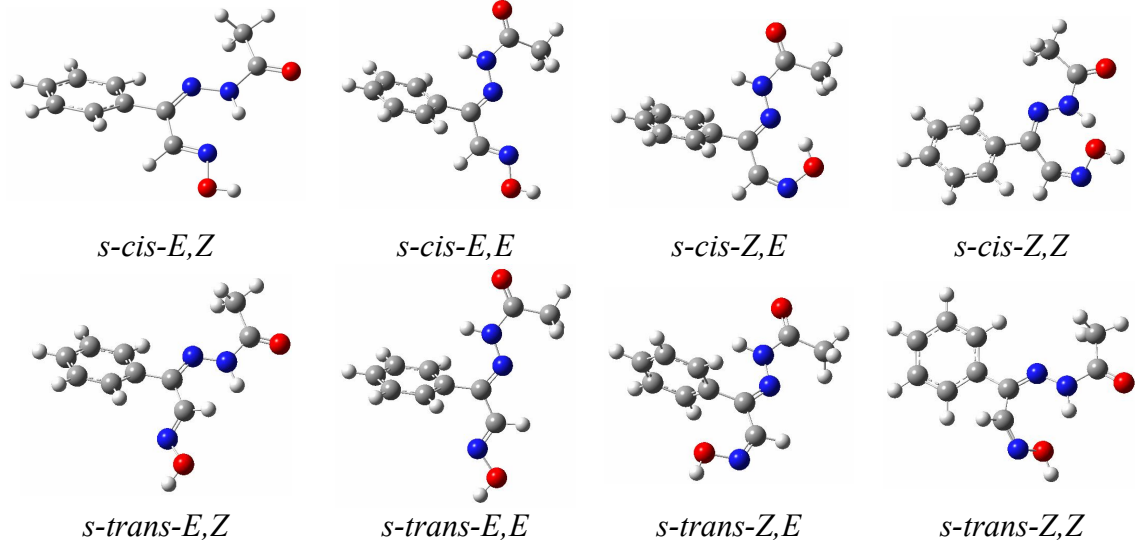
Şekil 4.60. HifeahH₂ ligandının X-ışını kırınımı molekül geometrisi ile 6-311++G(d,p) taban kümesinde optimize edilen geometrisinin karşılaştırılması (Kırmızı: molekül geometrisi, mavi: optimize molekül geometrisi)

HifeahH₂ molekülünün X-ışını kristal analizi sonucunda elde edilen geometrisinde fenil grubu, imin ve oksim grupları (N1-C8-C7-N2) ile aynı düzlemedir. Ancak optimize molekül geometrisinde bu iki düzlem arasında 31,15°' lik bir açı farkı oluşmuştur. HifeahH₂ ligandının molekül ve optimize geometrileri arasındaki en büyük farklılık fenil grubunda gözlenmiştir (Şekil 4.60).

4.3.2.2. HifeahH₂ Ligandının İzomer Çalışması

HifeahH₂ molekülünde, imin ve oksim C=N çifte bağlarının etrafındaki grupların önceliğine ve çifte bağların konumuna göre molekülün sekiz farklı izomeri vardır. Molekülün kristal yapısında sahip olduğu *cis*- izomer yapısını neden seçtiğini kuramsal enerji hesapları ile anlamak mümkündür. Bu nedenle moleküle ait 8 izomer geometrisinin optimizasyon ve frekans hesaplamaları yapılmıştır. Optimize edilen tüm geometriler Şekil 4.61' de verilmiştir. Optimize moleküllerin hartree biriminde

enerjileri, bağıl enerjileri (kJ/mol), dipol moment değerleri ve imin çifte bağları arasındaki dihedral açıları Çizelge 4.38' de listelenmiştir.



Şekil 4.61. HifeahH₂ ligandının optimize izomer yapıları

Tablo 4.38. HifeahH₂ ligandının izomer yapılarının bağıl enerjileri ve dipol moment değerleri

İzomer	Dihedral Açı (N1-C7-C10-N2)	E (a.u)	ΔE (kJ/mol)	Dipol Moment (debye)
<i>s-cis-E,Z</i>	6,54	-702,51714	0,0000	3,2991
<i>s-cis-E,E</i>	27,89	-702,50844	22,8197	3,5112
<i>s-cis-Z,E</i>	2,00	-702,50927	20,6426	4,3304
<i>s-cis-Z,Z</i>	51,50	-702,51076	16,7344	3,5498
<i>s-trans-E,Z</i>	-151,87	-702,50950	20,0393	3,7148
<i>s-trans-E,E</i>	-178,88	-702,51553	4,2229	3,2993
<i>s-trans-Z,E</i>	-179,77	-702,50939	20,3279	2,8600
<i>s-trans-Z,Z</i>	-51,51	-702,51076	16,7344	3,5447

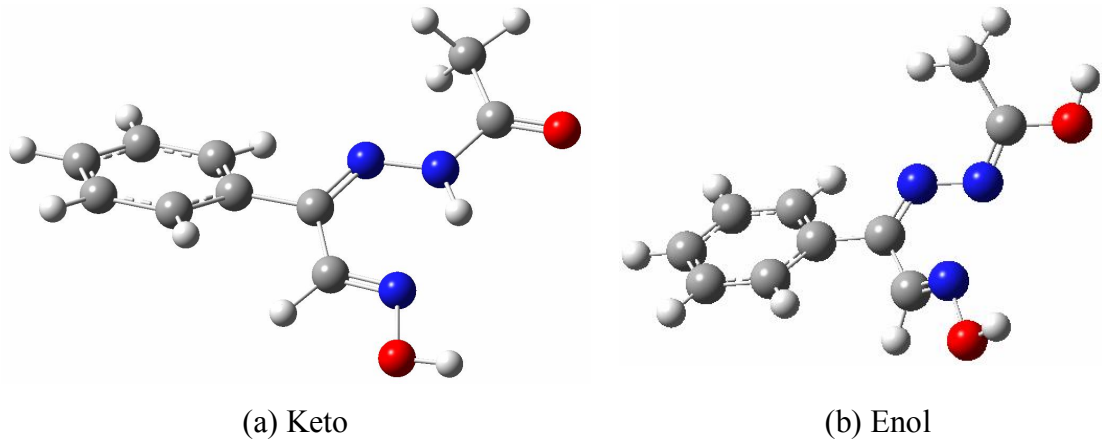
HifeahH₂ ligandı için önerilen sekiz izomer yapısından *s-cis-E,Z* izomeri referans olarak seçilmiştir ve enerjisi 0,0000 kJ/mol alınmıştır. HifeahH₂ ligandının en kararlı halinde çifte bağların birbirine göre *cis*- konumunda olduğu, oksim ve imin çevresindeki grupların önceliğine göre sırası ile *E* ve *Z* konumunda olduğu belirlenmiştir. Bu yapının en kararlı yapı olmasındaki en büyük neden hidrazin hidrojeni ile imin azotu arasında meydana gelen hidrojen bağıdır. *s-cis-E,Z* izomerine en yakın kararlılıkta olan izomer *s-*

trans-E,E (4,2229 kJ/mol) ve en kararsız olan izomer ise *s-cis-E,E* (22,8197 kJ/mol) olarak belirlenmiştir.

4.3.2.3. HifeahH₂ Ligandının Tautomer Çalışması

HifeahH₂ molekülü yapısında karbonil grubu ve α konumundaki karbon veya azot atomlarına bağlı hidrojen atomları bulundurmasından dolayı farklı tautomer yapılarına sahiptir (Tavakol ve Farrokhpour 2013). Bu tautomer yapıları arasında en olası iki yapı olan keto-enol molekülleri incelenmiştir. Bu bölümde molekülün bu iki tautomer yapısının kuramsal hesaplamaları yapılarak kararlılıkları ve denge sabiti belirlenmiştir.

Moleküller gaz fazı ortamında B3LYP/6-311++G(d,p) yöntem ve taban kümesinde optimize edilmiştir. Sentezin EtOH ortamında yapılmasından dolayı çözücü etkisinin de enerji hesaplarına katılması için IEFPCM yöntemi kullanılarak EtOH içerisinde hesaplamalar tekrarlanmıştır. Optimize molekül yapıları Şekil 4.62’ de verilmiştir. Moleküllerin gaz fazı ve EtOH içerisindeki Gibbs Serbest Enerjileri, dipol momentleri ve tautomer denge sabitleri Çizelge 4.39’ da özetlenmiştir.



Şekil 4.62. HifeahH₂ molekülünün optimize keto-enol yapıları

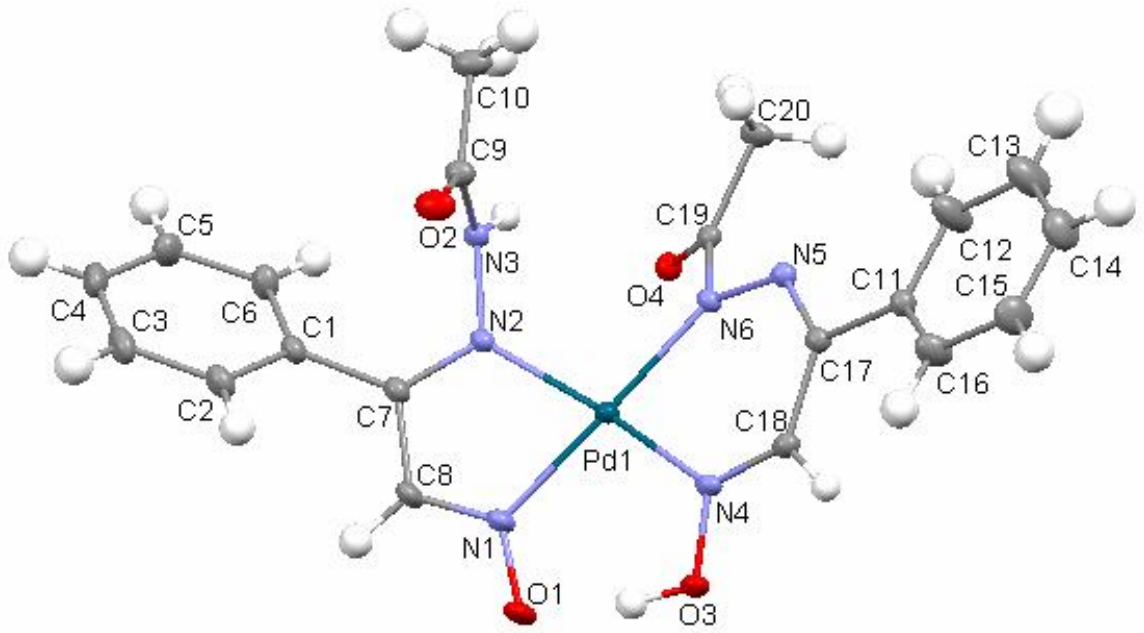
Çizelge 4.39. HifeahH₂ ligandının keto-enol yapılarının Gibbs serbest enerjileri, dipol momentleri ve tautomer denge sabiti

	Gaz fazı		EtOH	
	Keto	Enol	Keto	Enol
G (a.u.)	-702,35747	-702,32434	-702,38141	-702,35467
ΔG (kJ/mol)	0,0000	86,8983	0,0000	70,1377
Dipol moment (debye)	3,2991	3,0389	4,7169	3,8201
pK _{taut.}		15,22		12,29

HifeahH₂ molekülünün gaz fazı ve EtOH içerisindeki hesaplamaları keto formunun daha kararlı olduğunu göstermektedir. Keto formunun enol formuna göre gaz fazı ortamında 86,89833 kJ/mol, EtOH ortamında 70,1377 kJ/mol daha düşük enerjili olduğu hesaplanmıştır. Keto-enol tautomer denge sabiti, pK_{taut.}, gaz fazı ortamında 15,22 ve EtOH ortamında 12,29 olarak belirlenmiştir. Bu sonuca göre EtOH ortamında yaklaşık 10¹² molekülden sadece bir tanesi enol formunu seçmektedir.

4.3.2.4. [Pd(hifeahH)₂] Kompleksinin Molekül Yapısı

EtOH içerisinde yeniden kristallendirilen [Pd(hifeahH)₂] kompleksinin 1:2 metal:ligant oranında olduğu, oksim ve hidrazin azot atomlarından metal iyonuna katılarak beşli ve altılı iki şelat oluşturduğu belirlenmiştir. Molekül yapısı Şekil 4.63' te verilen [Pd(hifeahH)₂] kompleksi triklinik sistemde ve $P\bar{1}$ uzay grubunda kristallenmiştir. Birim hücrelerinde iki molekül bulunan kompleksin ilginç bir bağlanma özelliği gösterdiği görülmüştür. Her iki ligandın da hem oksim protonlarını kaybetmesi ve hem de metal iyonuna aynı hidrazin azotundan katılarak beşli iki şelat oluşturması beklenirken, ligandın birinin oksim protonunu kaybettiği ve beşli şelat oluşturduğu, diğerinin ise hidrazin protonunu kaybederek altılı şelat oluşturduğu gözlenmiştir. Ayrıca oksim oksijeni ve diğer ligandın oksim protonu arasında molekül içi hidrojen bağı olduğu belirlenmiştir. Bu durum genellikle *vic*-dioksimlerde gözlenen ve iminooksim komplekslerinde çok rastlanmamaktadır. Bu beklenmeyen durum kuramsal olarak Kesim 4.3.2.6' da incelenecektir.



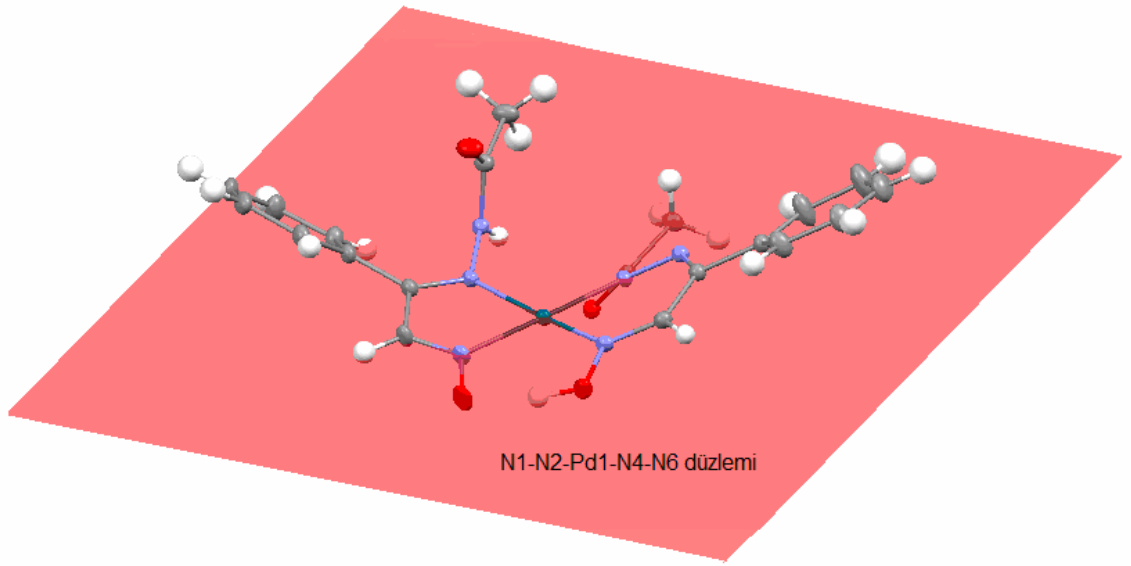
Şekil 4.63. [Pd(hifeahH)₂] kompleksinin molekül yapısı

[Pd(hifeahH)₂] kompleksinin beş atomlu şelat oluşturan liganttaki imin ve oksim C=N bağ uzunlukları sırası ile 1,307(6) ve 1,298(7) Å ölçülürken, altı atomlu şelat oluşturan liganttaki imin ve oksim C=N bağ uzunlukları sırası ile 1,279(6) ve 1,299(5) Å olarak belirlenmiştir. Kompleks oluşumuna katılan azot atomlarını içeren bu bağlar ligandın serbest haldeki değerlerine göre 18-34 Å daha uzun ölçülmüştür. Bu sonuç, bu bağların kompleks oluşumu ile zayıfladığını göstermektedir. Ayrıca kompleks oluşumu ile iminooksim ligantlarından birisinin oksim protonu kaybederek N1-O1 bağ uzunluğunun 1,302(5) Å değerine kısaldığı ve çift bağ karakterinin arttığı belirlenmiştir. [Pd(hifeahH)₂] molekülüne ait diğer bağ uzunluk ve açıları Çizelge 4.40' ta listelenmiştir.

Çizelge 4.40. [Pd(hifeahH)₂] kompleksinin deneysel ve kuramsal bağ uzunlukları ve açıları

	Deneysel	LANL2DZ		Deneysel	LANL2DZ
Bağ Uzunlukları (Å)			Bağ Açıları (°)		
C1-C2	1,379(7)	1,413	C2-C1-C6	118,0(4)	119,5
C1-C6	1,390(8)	1,414	C2-C1-C7	118,0(4)	119,9
C1-C7	1,470(7)	1,484	C1-C2-C3	120,8(5)	120,3
C2-C3	1,385(9)	1,405	C3-C4-C5	119,4(6)	119,8
C3-C4	1,360(1)	1,408	C1-C7-C8	118,9(4)	119,0
C4-C5	1,369(9)	1,410	C8-C7-N2	113,9(4)	114,9
C5-C6	1,363(8)	1,414	C7-C8-N1	115,9(4)	116,4
C7-C8	1,447(6)	1,447	C10-C9-N3	113,0(4)	113,7
C7-N2	1,307(6)	1,333	C10-C9-O2	124,7(4)	123,4
C8-N1	1,298(7)	1,323	N3-C9-O2	122,2(4)	122,9
C9-C10	1,498(6)	1,520	C12-C11-C16	115,0(5)	118,5
C9-N3	1,353(5)	1,394	C12-C11-C17	121,2(5)	120,4
C9-O2	1,212(6)	1,254	C16-C11-C17	123,7(4)	121,1
C11-C12	1,370(8)	1,416	C11-C12-C13	121,8(7)	120,7
C11-C16	1,362(8)	1,415	C13-C14-C15	118,8(7)	119,4
C11-C17	1,488(7)	1,495	C11-C17-C18	118,0(4)	117,4
C12-C13	1,380(1)	1,403	C11-C17-N5	115,4(4)	116,7
C13-C14	1,350(1)	1,410	C17-C18-N4	125,3(4)	125,3
C14-C15	1,327(9)	1,407	C20-C19-N6	119,6(4)	119,5
C15-C16	1,380(1)	1,407	C20-C19-O4	121,4(4)	119,6
C17-C18	1,451(5)	1,456	N6-C19-O4	119,1(4)	120,9
C17-N5	1,299(5)	1,318	C8-N1-O1	120,8(4)	120,5
C18-N4	1,279(6)	1,306	C7-N2-N3	117,4(3)	119,6
C19-C20	1,493(6)	1,520	C9-N3-N2	119,1(3)	122,2
C19-N6	1,384(5)	1,400	C9-N3-H	120,0(4)	123,6
C19-O4	1,233(5)	1,268	N2-N3-H	115,0(4)	109,9
N1-O1	1,302(5)	1,332	C18-N4-O3	114,5(3)	113,7
N1-Pd1	1,996(4)	2,059	C17-N5-N6	121,1(3)	124,0
N2-N3	1,403(4)	1,397	C19-N6-N5	111,3(3)	111,4
N2-Pd1	2,048(3)	2,101	N4-O3-H	106,0(3)	107,3
N3-H3	0,770(5)	1,033	N1-Pd1-N2	78,3(2)	77,3
N4-O3	1,366(4)	1,397	N1-Pd1-N4	95,3(2)	93,01
N4-Pd1	1,990(3)	2,051	N1-Pd1-N6	177,3(2)	176,5
N5-N6	1,352(5)	1,373	N2-Pd1-N4	167,7(1)	168,4
N6-Pd1	2,010(3)	2,104	N2-Pd1-N6	99,2(1)	103,9
O3-H1	0,930(6)	1,072	N4-Pd1-N6	87,3(1)	86,1
r ²		0,9670	r ²		0,9869

[Pd(hifeahH)₂] molekülünün Şekil 4.64’ te N1-N2-Pd1-N4-N6 düzlemine paralel çekilen görüntüsü verilmiştir. Moleküldeki her iki liganın farklı bağlanması ile asimetrik bir molekül oluştuğu görülmektedir. Asetil gruplarının birisi N1-N2-Pd1-N4-N6 düzleminin altına yönelirken diğeri düzlemin üzerine yönelmiş ve hidrojen bağlarının etkisiyle de farklı konfigürasyonları benimsemişlerdir. Her iki liganındaki fenil grupları da yine N1-N2-Pd1-N4-N6 düzleminde 41,20° ve 28,96°lik açılar ile yukarıya doğru yönelmiştir. Bu yönelim molekülün kayık şeklinde bir yapıda görünmesine neden olmuştur.



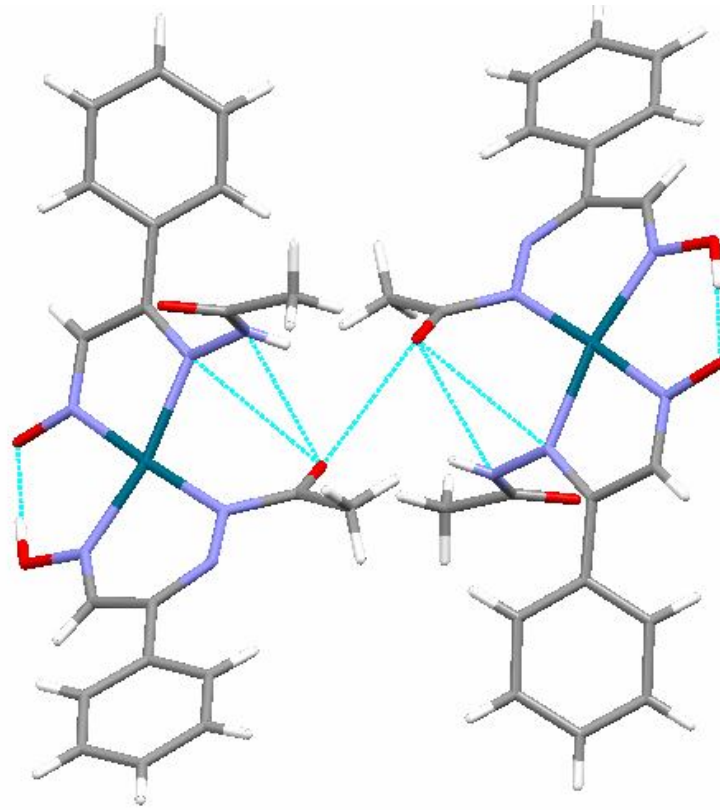
Şekil 4.64. [Pd(hifeahH)₂] kompleksinin N1-Pd1-N4-N6-N2 düzlemine paralel görüntüsü

[Pd(hifeahH)₂] molekülünün molekül içi ve moleküller arası hidrojen bağları Çizelge 4.41’ de özetlenmiş, moleküller arası hidrojen bağları ise Şekil 4.65’ de resmedilmiştir.

Çizelge 4.41. [Pd(hifeahH)₂] kompleksinin hidrojen bağı parametreleri

V-H···A	V-H (Å)	H···A (Å)	V···A (Å)	<(V-H···A) (°)
O3-H···O1	0,93(6)	1,561(6)	2,484(5)	170(5)
O3-H···N1	0,93(6)	2,227(5)	2,977(5)	137(4)
N3-H···O4 ⁱ	0,77(5)	2,361(5)	3,083(5)	157(5)
N3-H···O4	0,77(5)	2,367(5)	2,899(5)	127(5)
Zayıf hidrojen bağları				
C3-H···O2 ⁱⁱ	0,93	2,590	3,430(7)	151
C8-H···O1 ⁱⁱⁱ	0,93	2,410	3,289(6)	158
C10-H···O4 ⁱ	0,96	2,500	3,398(6)	156
C15-H···O2 ^{iv}	0,93	2,590	3,499(7)	166
C18-H···O4 ^v	0,93	2,590	3,313(5)	135

Simetri kodları: (i)1-x, 1-y, 1-z; (ii)-x, 1-y, 2-z; (iii)1-x, -y, 2-z; (iv)-x, -y, 1-z; (v)1-x, -y, 1-z.

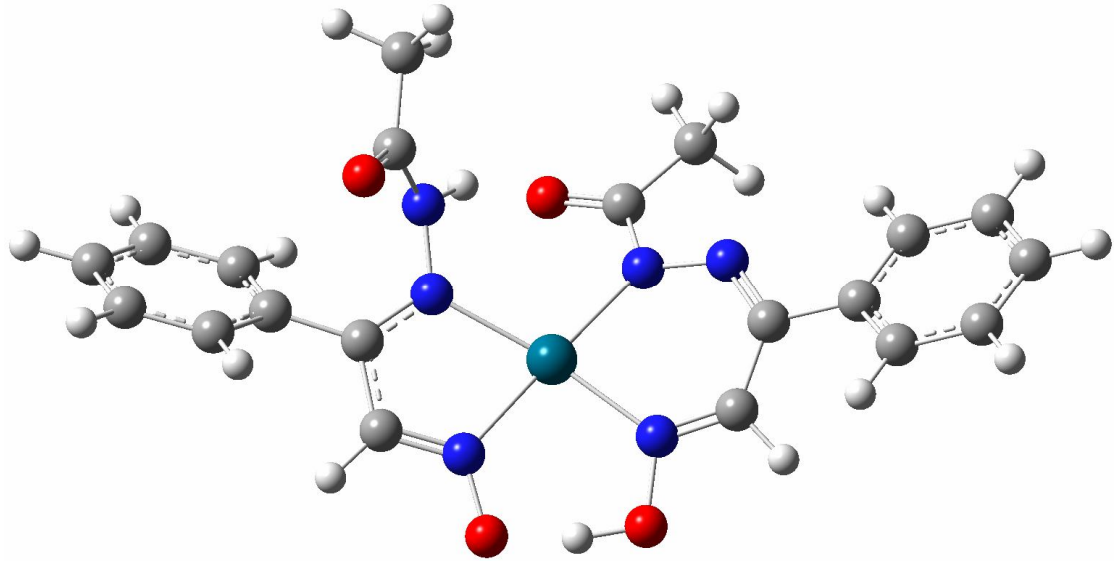


Şekil 4.65. [Pd(hifeahH)₂] molekülleri arasındaki hidrojen bağları

[Pd(hifeahH)₂] kompleksinde, bir tane moleküller arası üç tane de molekül içi olmak üzere toplam dört tip hidrojen bağı vardır. Molekül içi hidrojen bağlarının ilki oksim hidrojeni ile oksim oksijeni arasında (O3-H···O1) olup bağ uzunluğu 1,561(6) Å olarak ölçülmüştür. Diğer iki molekül içi hidrojen bağları O3-H···N1 ve N3-H···O4 bağlarıdır

ve kısmen daha zayıftır. Bu hidrojen bağlarının daha zayıf olması etkileşimdeki bağ açılarının $137,0(4)^\circ$ ve $127,0(5)^\circ$ olmaları ile de açıklanabilir. İki molekül arasında gerçekleşen N3-H...O4 hidrojen bağının uzunluğu $2,361(5)$ Å ölçülürken, hidrojen bağının açısı $157,0(5)^\circ$ olarak belirlenmiştir. Moleküldeki iki hidroksietil grubunun farklı hidrojen bağları yapması sonucunda C9–C10–O2–H torsion açılarında farklılık oluşmuştur. N3-H...O4 moleküller arası hidrojen bağı ile dimerik moleküller oluşmuştur. Bu dimerik moleküller de zayıf C-H...O van der Waals etkileşimleri ile birbirine bağlanarak molekülün supramoleküler yapısı oluşmuştur.

[Pd(hifeahH)₂] kompleksinin optimizasyonu B3LYP/LANL2DZ yöntem ve taban kümesinde, gaz fazı ortamında ve tek molekül için yapılmıştır. Molekülün giriş geometrisi olarak kristal verilerinden elde edilen koordinatlar kullanılmıştır. Kompleksin optimize molekül yapısı Şekil 4.66' da görülmektedir. Molekülün hesaplanan bağ uzunlukları ve açıları Çizelge 4.40' ta listelenmiştir.

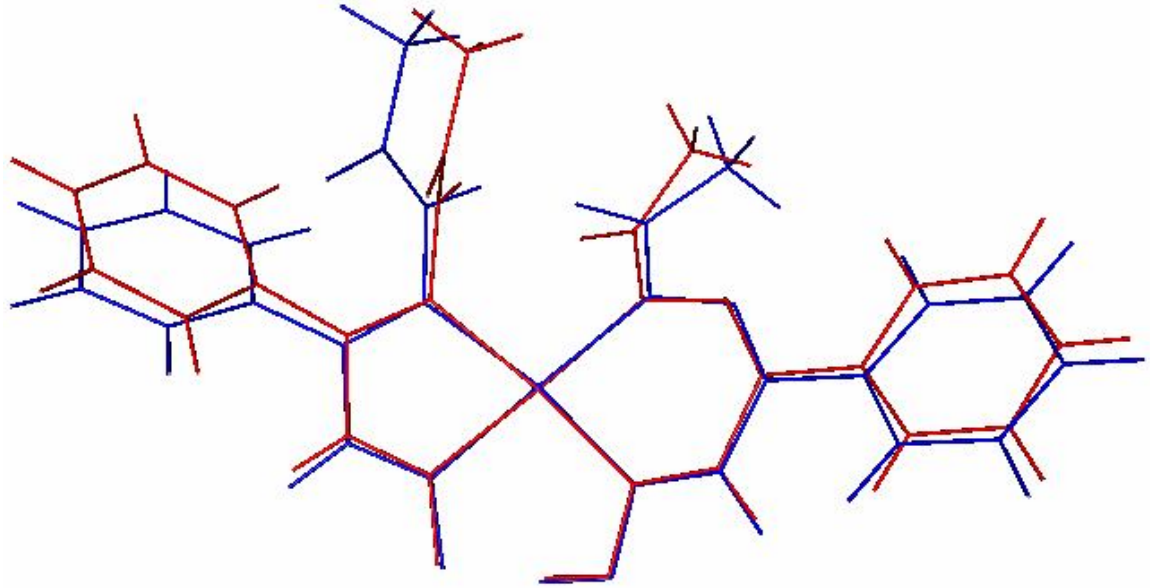


Şekil 4.66. [Pd(hifeahH)₂] kompleksinin optimize molekül yapısı

Kuramsal hesaplamalar sonucunda [Pd(hifeahH)₂] molekülü için elde edilen bağ uzunlukları deneysel değerlerden $0,01-0,26$ Å daha uzun hesaplanmış, korelasyon sabiti, $r^2 = 0,9670$ olarak belirlenmiştir. Bağ uzunluk ve açılarında en büyük sapmalar yine

moleküller arası etkileşimlerin olduğu gruplarda olmuştur. En büyük farklılıklar, N3-H bağ uzunluğunda (0,263 Å) ve N2–N3–H bağ açısında (5,1°) gözlenmiştir.

[Pd(hifeahH)₂] komplekslerinin molekül ve optimize geometrilerinin karşılaştırılması Şekil 4.67' de verilmiştir.

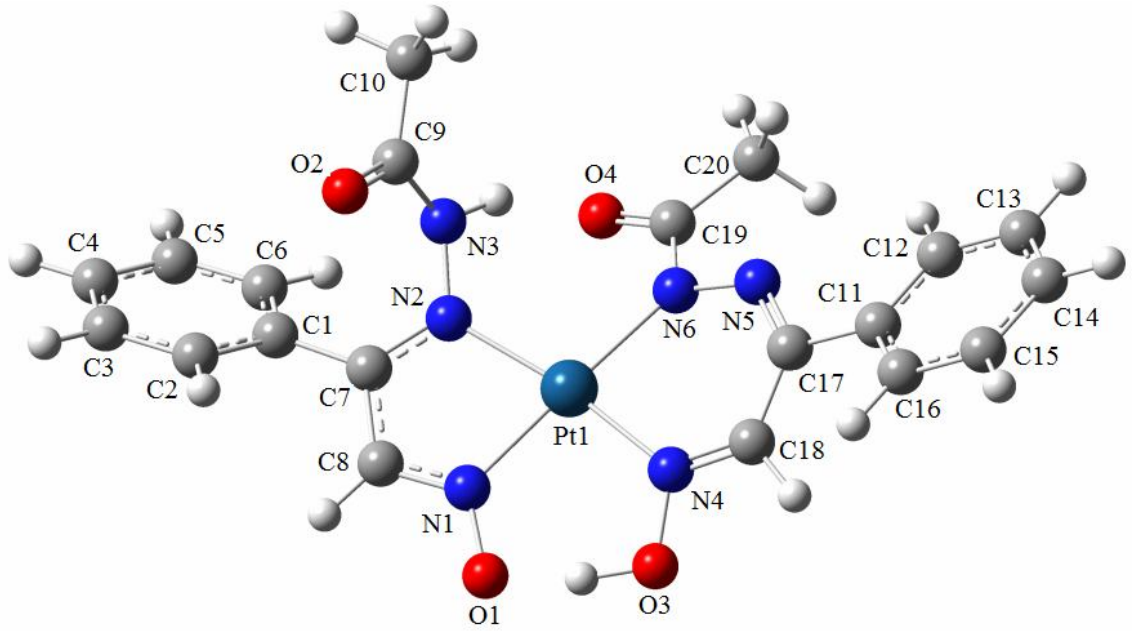


Şekil 4.67. [Pd(hifeahH)₂] kompleksinin X-ışını kırınımı molekül geometrisi ile LANL2DZ taban kümesinde optimize edilen geometrisinin karşılaştırılması (Kırmızı: molekül geometrisi, mavi: optimize molekül geometrisi)

[Pd(hifeahH)₂] molekülünün geometrisi ve optimize yapısı arasındaki farklılıklar Şekil 4.67' de görülmektedir. Molekülün katı fazında molekül içi ve moleküller arası bir çok etkileşim yapması, [Pd(hifeahH)₂] kompleksinin molekül ve optimize geometrisi arasında oldukça farklılıklara neden olmuştur. Optimize edilen molekül tek ve gaz fazı ortamında olduğu için sadece molekül içi etkileşimler hesaplamalarda rol almaktadır. Bu durum özellikle hidroksietil gruplarındaki torsiyon açılarında önemli farklılıklara neden olmuştur. Fenil gruplarında meydana gelen farklılıklar ise liganda göre daha küçüktür. Buda yine kompleks molekülleri arasındaki fenil gruplarının etkileşimlerinin liganttaki etkileşimlerden daha az olduğunu göstermektedir.

4.3.2.5. [Pt(hifeahH)₂] Kompleksinin Optimize Molekül Yapısı

[Pt(hifeahH)₂] kompleksinin optimizasyonu B3LYP/LANL2DZ yöntem ve taban kümesinde, gaz fazı ortamında ve tek molekül için yapılmıştır. Molekülün giriş geometrisi olarak [Pd(hifeahH)₂] kompleksinin kristal verilerinden elde edilen koordinatlar kullanılmış ve palladyum atomu yerine platin atomu yerleştirilmiştir. Kompleksin optimize molekül yapısı ve numaralandırılması Şekil 4.68' de görülmektedir. Molekülün hesaplanan bağ uzunlukları ve açıları Çizelge 4.42' de listelenmiştir.



Şekil 4.68. [Pt(hifeahH)₂] kompleksinin optimize molekül yapısı

Çizelge 4.42. [Pt(hifeahH)₂] kompleksinin deneysel ve kuramsal bağ uzunlukları ve açıları

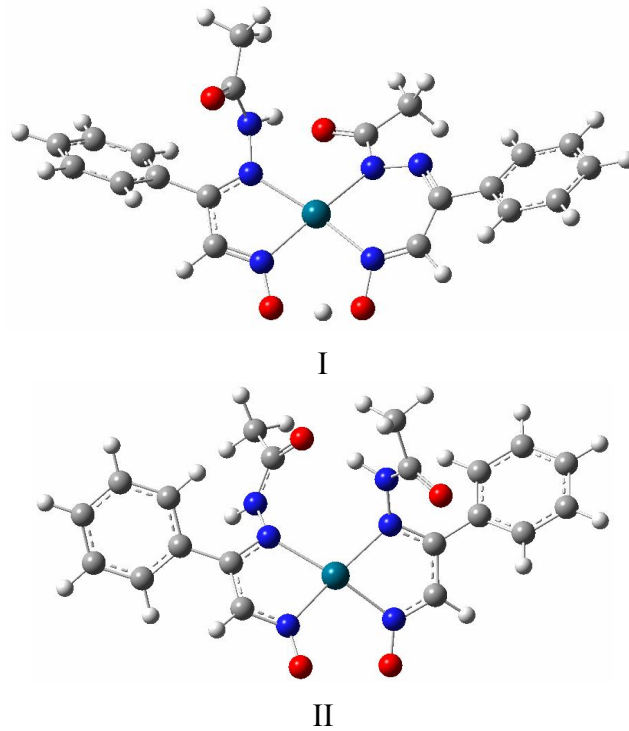
Bağ Uzunlukları (Å)	LANL2DZ	Bağ Açıları (°)	LANL2DZ
C1-C2	1,413	C2-C1-C6	119,5
C1-C6	1,414	C2-C1-C7	119,8
C1-C7	1,482	C1-C2-C3	120,3
C2-C3	1,405	C3-C4-C5	119,8
C3-C4	1,408	C1-C7-C8	119,7
C4-C5	1,410	C8-C7-N2	114,5
C5-C6	1,404	C7-C8-N1	115,6
C7-C8	1,439	C10-C9-N3	113,7
C7-N2	1,338	C10-C9-O2	123,3
C8-N1	1,326	N3-C9-O2	123,0
C9-C10	1,520	C12-C11-C16	118,6
C9-N3	1,392	C12-C11-C17	120,3
C9-O2	1,254	C16-C11-C17	121,1
C11-C12	1,415	C11-C12-C13	120,7
C11-C16	1,415	C13-C14-C15	119,4
C11-C17	1,495	C11-C17-C18	117,6
C12-C13	1,403	C11-C17-N5	116,7
C13-C14	1,411	C17-C18-N4	124,9
C14-C15	1,407	C20-C19-N6	119,4
C15-C16	1,407	C20-C19-O4	119,6
C17-C18	1,452	N6-C19-O4	121,0
C17-N5	1,319	C8-N1-O1	119,8
C18-N4	1,309	C7-N2-N3	118,8
C19-C20	1,519	C9-N3-N2	121,9
C19-N6	1,404	C9-N3-H	124,1
C19-O4	1,266	N2-N3-H	110,4
N1-O1	1,336	C18-N4-O3	113,1
N1-Pt1	2,039	C17-N5-N6	123,9
N2-N3	1,399	C19-N6-N5	110,7
N2-Pt1	2,074	N4-O3-H	107,3
N3-H	1,031	N1-Pt1-N2	77,2
N4-O3	1,399	N1-Pt1-N4	93,7
N4-Pt1	2,035	N1-Pt1-N6	176,4
N5-N6	1,377	N2-Pt1-N4	169,1
N6-Pt1	2,090	N2-Pt1-N6	103,3
O3-H	1,076	N4-Pt1-N6	86,2

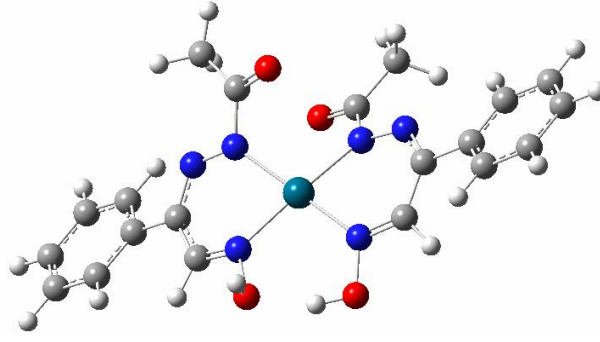
[Pt(hifeahH)₂] kompleksinde imin ve oksim gruplarına ait C=N çift bağ uzunlukları 1,309–1,338 Å aralığında hesaplanırken, karbonil (C=O) bağ uzunlukları 1,254 ve 1,266 Å olarak ölçülmüştür. Metal atomu ile azot atomları arasında olan koordine kovalent bağları 2,030–2,090 Å aralığında hesaplanırken [Pd(hifeahH)₂] kompleksinde Pd-N

koordine kovalent bağlarından daha kısa olduğu belirlenmiştir. [Pt(hifeahH)₂] kompleksinde iki molekül içi hidrojen bağı hesaplanmıştır. Bu bağlar; oksim hidrojeni ile oksim oksijeni (O3-H...O1) ve hidrazin hidrojeni ile karbonil oksijeni arasında (N3-H...O4) olup sırası ile 1,389 ve 1,661 Å olarak hesaplanmıştır.

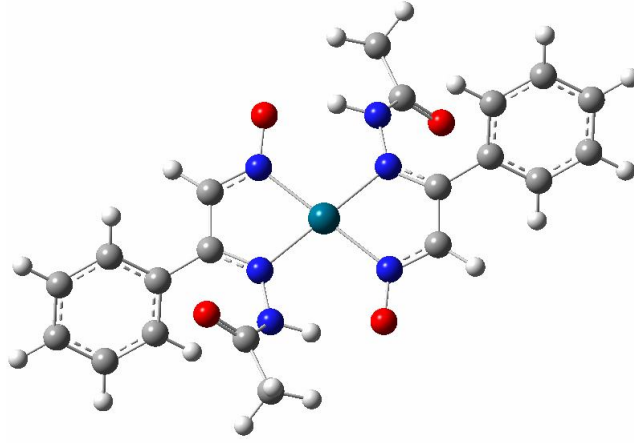
4.3.2.6. [Pd(hifeahH)₂] ve [Pt(hifeahH)₂] Komplekslerinin Bağlanma İzomer Çalışması

[Pd(hifeahH)₂] kompleksinin X-ışını kristal analizi sonucunda elde edilen molekül yapısında hifeahH₂ ligantlarının ilginç bağlanma yapıları gözlenmiştir. Molekülün daha simetrik yapıları benimsemesi beklenirken neden daha asimetrik bir yapıyı benimsediği kuramsal olarak incelenmiştir. Gerçekte molekülün böyle bir yapıyı benimsemesinde moleküller arası etkileşimlerin güçlü bir rol oydağı düşünülse de önerilen molekül geometrilerinin oluşum enerjilerin hesaplanması ile de molekülün kararlılığı desteklenebilmektedir. [Pd(hifeahH)₂] ve [Pt(hifeahH)₂] molekülleri için beş farklı bağlanma izomerleri önerilerek B3LYP/LANL2DZ yöntem ve taban kümesinde optimizasyonları yapılmıştır. Önerilen moleküllerin optimize geometrileri Şekil 4.69' da verilmiş olup, bağıl enerjilerinin karşılaştırılması Çizelge 4.43' te yapılmıştır.

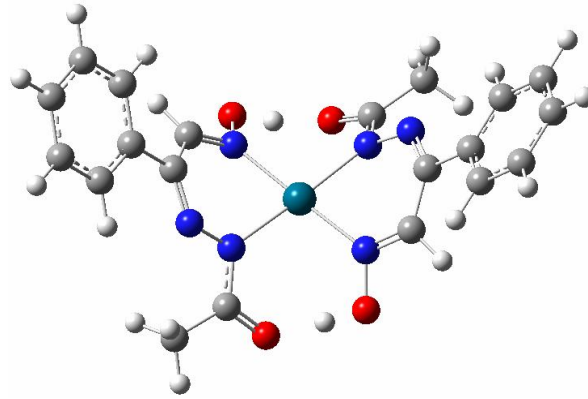




III



IV



V



Şekil 4.69. [Pd(hifeahH)₂] ve [Pt(hifeahH)₂] kompleksleri için önerilen izomer yapılarının optimize geometrileri

Çizelge 4.43. [Pd(hifeahH)₂] ve [Pt(hifeahH)₂] komplekslerine ait optimize izomer yapılarının G^o_{298,15} ve ΔG enerji değerleri

Molekül	[Pd(hifeahH) ₂]		[Pt(hifeahH) ₂]	
	G ^o _{298,15} (a.u.)	ΔG (kJ/mol)	G ^o _{298,15} (a.u.)	ΔG (kJ/mol)
I	-1529,729303	0,0000	-1522,165937	0,0000
II	-1529,695925	87,5488	-1522,131219	91,0636
III	-1529,689620	104,0865	-1522,122915	112,8450
IV	-1529,726852	6,4289	-1522,163190	7,2052
V	-1529,725775	9,2538	-1522,159380	17,1987

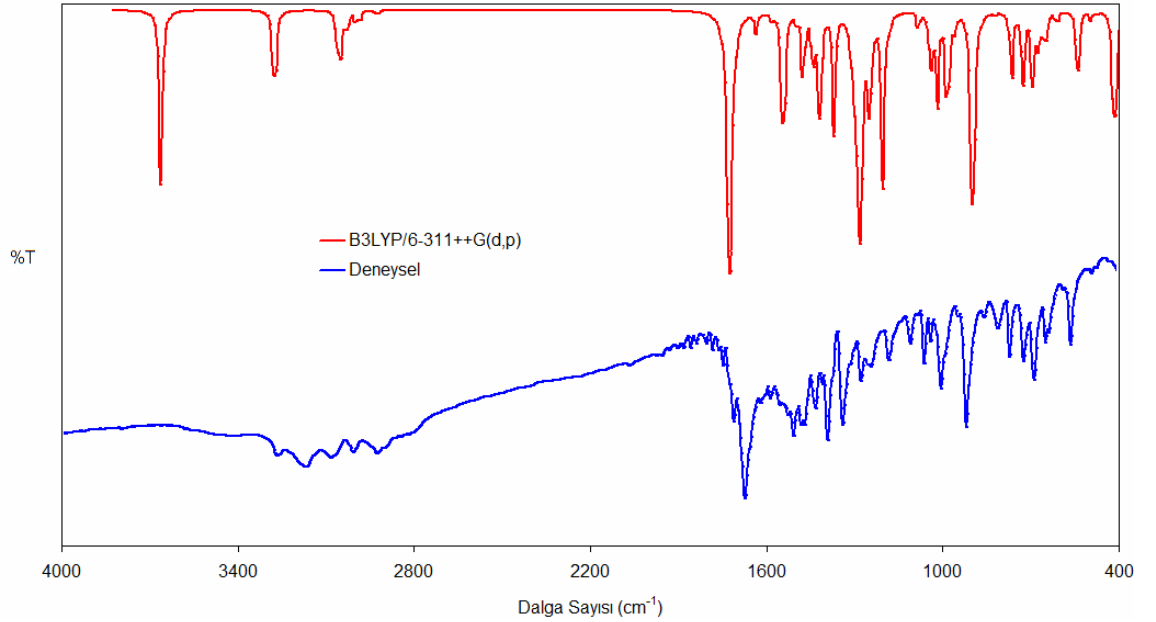
Her iki komplekste I molekülleri, [Pd(hifeahH)₂] kompleksinin kristal verilerinden yola çıkılarak optimize edilen geometrisidir. İminooksim ligantlarının oksim protonlarını kaybederek kompleks oluşumuna katılması ile iki adet beşli şelat oluşturması ve moleküldeki oksim protonlarının *cis*- (II) veya *trans*- (IV) konumunda olmaları da olasıdır. İki altı üyeli şelatların olduğu III ve V moleküllerinde ise hidrazindeki azota bağlı protonların yapıdan uzaklaşarak azot atomlarından kompleks oluşumuna katıldığı önerilmiştir. Moleküllerin optimizasyon ve frekans hesaplamaları sonucunda negatif frekanslara sahip olmadıkları ve en kararlı geometrilere optimize oldukları belirlenmiştir. Moleküllerin frekans çıkış dosyalarından Serbest oluşum enerjileri tabloya geçirilerek bağıl enerjileri hesaplanmıştır. Hesaplamalar sonucunda beklendiği gibi I yapısının en kararlı olduğu belirlenmiştir. Bu yapının kararlı olmasının sağlayan en önemli neden, gaz fazı hesaplamalarındaki iki molekül içi hidrojen bağıdır. Hesaplamadaki oksim hidrojeni ile oksim oksijeni arasındaki ve hidrazin protonu ile karbonil oksijeni arasındaki etkileşim yapının kararlılığını artırmıştır. Bu yapıya en yakın kararlılıkta *trans*- yapılarının olduğu, *cis*- yapılarının ise oldukça kararsız oldukları gözlenmiştir.

4.3.3. Spektroskopik Özellikler

4.3.3.1. IR Spektroskopisi

HifeahH₂ Ligandının IR Spektrumu

Ligandın deneysel IR spektrumu KBr pellet hazırlanarak 4000–400 cm⁻¹ aralığında alınmıştır. HifeahH₂ ligandının frekans hesaplamaları ise B3LYP/6-311++G(d,p) yöntem ve taban kümesinde yapılmıştır. HifeahH₂ ligandının deneysel ve kuramsal IR spektrumları Şekil 4.70' te verilmiştir.



Şekil 4.70. HifeahH₂ ligandının IR spektrumu

HifeahH₂ ligandı C₁ nokta grubunda düşük simetriye sahip olup 26 atomdan oluşmaktadır. HifeahH₂ ligandında A simetrisinde 72 titreşim modu vardır ve bu titreşim modlarının 58 tanesi orta infrared bölgede, 14 tanesi ise uzak infrared bölgededir. Moleküle ait tüm titreşim modları ve işaretlemeleri Çizelge 4.44' te listelenmiştir.

Çizelge 4.44. HifeahH₂ ligandının deneysel ve kuramsal frekans değerleri ve işaretlemeleri

Deneysel ^a	Skalasız	Skala ^b	Şiddet	Grup ^c (PED >10)
3252y	3819	3659	145	vOH(100)
3155oş	3415	3272	70	vNH(100)
3062z	3190	3056	17	vCH _{fen.} (86)
3051z	3180	3046	21	vCH _{fen.} (96)
	3155	3022	11	vCH _{CH₃} (93)
2996z	3127	2996	7	vCH _{HCNO} (99)
	3113	2982	5	vCH _{CH₃} (99)
2913z	3058	2930	5	vCH _{CH₃} (99)
1700oş	1763	1724	543	vCO(82)
1661ş	1671	1634	11	vCN _{oksim} (62), vCN _{imin} (11)
	1616	1580	5	vCC _{fen.} (45)
1494oş	1575	1540	125	vCN(59), δNH(15)
1463oş	1507	1474	48	δNH(15)
1459oş	1475	1443	17	vCC _{fen.} (10), δCH _{fen.} (36)
	1472	1440	12	δCH _{met.} (94)
	1465	1433	15	δCH _{met.} (75), τHCCN(10)
1420z	1448	1416	76	δOH(36), δCH _{HCNO} (33)
1378oş	1400	1369	81	δCH _{CH₃} (81)
1329oş	1333	1304	56	vCC _{fen.} (43)
1265oş	1312	1283	297	vCC _{fen.} (16), vC-N(11)
	1302	1273	92	vCN(11), vC-N(13), δOH(29), δCH _{HCNO} (24)
1232z	1276	1248	94	vC-C(27), δCH _{HCNO} (20)
1171z	1230	1203	143	vN-N(59)
1098z	1107	1083	10	vC-C(34), δCH _{fen.} (28)
1050z	1064	1041	44	vC-C(12), vNO(13), δCC(13)
995oş	1040	1017	55	vC-C(15), δCH _{vcc} (14), vNO(20), δC-C(12)
	1005	983	86	vC-C(10), vNO(25), δCN(12)
	981	959	8	γCH _{HCNO} (81)
906ş	917	897	240	vNO(25)
799çz	839	821	5	vC-N(20), vC-C(48)
762z	782	765	43	γCH _{fen.} (61), γCC(16)
712z	743	727	58	γCH _{HCNO} (84)
675oş	708	692	49	γCH _{fen.} (41), γCC _{fen.} (36)
	686	671	26	δCC(23)
639z	664	649	26	δCN(37)
	624	610	7	δCN(35), δNO(11)
555z	553	541	45	δCO(53), δCN(11)
	508	497	5	δCN(15), γCC(23)
	424	415	117	γOH(94)
	383	375	5	δCC(22), γCN(25)
	320	313	11	δCH(12), γCC(11), γCN(17)
	223	218	7	δCN(29), δCC(10), τONCC(12)
0,9937			r ²	

^a y: yayvan, ş:şiddetli, oş: orta şiddetli, z: zayıf, çz: çok zayıf

^b Skala faktörü: 4000–1700 cm⁻¹ aralığı için 0,958; 1700–400 cm⁻¹ aralığı için 0,978.

^c v: gerilme, δ: düzlem içi eğilme, γ: düzlem dışı eğilme, τ: burkulma, ρ: salınma, fen. = fenil.

NH ve OH Titreşimleri

NH ve OH gerilme titreşimleri moleküldeki molekül içi veya moleküller arası hidrojen bağlarından dolayı daha düşük frekanslarda bantlar vermekte ve deneysel ile kuramsal IR titreşim frekansları arasındaki en büyük farklar bu titreşim bantlarında gözlenmektedir. HifeahH₂ molekülünde N-H gerilmesi deneysel olarak orta şiddette ve 3252 cm⁻¹ frekans değerinde gözlenirken 3659 cm⁻¹'de hesaplanmıştır. Benzer şekilde oksim OH gerilme titreşimi 3155 cm⁻¹'de gözlenirken 3272 cm⁻¹'de işaretlenmiştir. Her iki titreşim bandının PED analizinden tamamen (%100) bu titreşim kiplerine ait olduğu belirlenmiştir.

CH Titreşimleri

Aromatik CH gerilme titreşimleri 3062 ve 3051 cm⁻¹ değerlerinde gözlenirken, 3067-3022 cm⁻¹ aralığında hesaplanmıştır (Jag 2001). Aromatik CH düzlem içi eğilme titreşimleri, 1495–1083 cm⁻¹ aralığında hesaplanırken sadece 1459 cm⁻¹ değerinde gözlenmiştir. Düzlem dışı eğilme titreşimleri ise 762 ve 675 cm⁻¹ değerlerinde gözlenirken 981-405 cm⁻¹ aralığında 7 soğurma bandı olarak hesaplanmıştır (Sundaraganesan ve ark. 2007, Subramanian ve ark. 2009, Govindarajan ve ark. 2011). Alifatik CH gerilme titreşimleri ise 2996 ve 2913 cm⁻¹ değerlerinde gözlenirken, 3022, 2996, 2982 ve 2930 cm⁻¹ değerlerinde işaretlenmiştir.

CC Titreşimleri

Molekülde aromatik CC gerilme titreşim frekansları 1604–1283 cm⁻¹ aralığında beş soğurma bandı olarak, düzlem içi eğilme titreşim frekansları 1041, 671 ve 618 cm⁻¹ değerlerinde, düzlem dışı eğilme titreşimleri ise 911-405 cm⁻¹ aralığında hesaplanmıştır. HifeahH₂ molekülünün deneysel spektrumunda CC bağlarına ait gerilme titreşimleri 1459, 1329 ve 1265 cm⁻¹'de, düzlem içi eğilme titreşimi 1050 cm⁻¹'de ve düzlem dışı eğilme titreşimleri 762 ve 675 cm⁻¹'de gözlenmiştir.

CO ve CN Titreşimleri

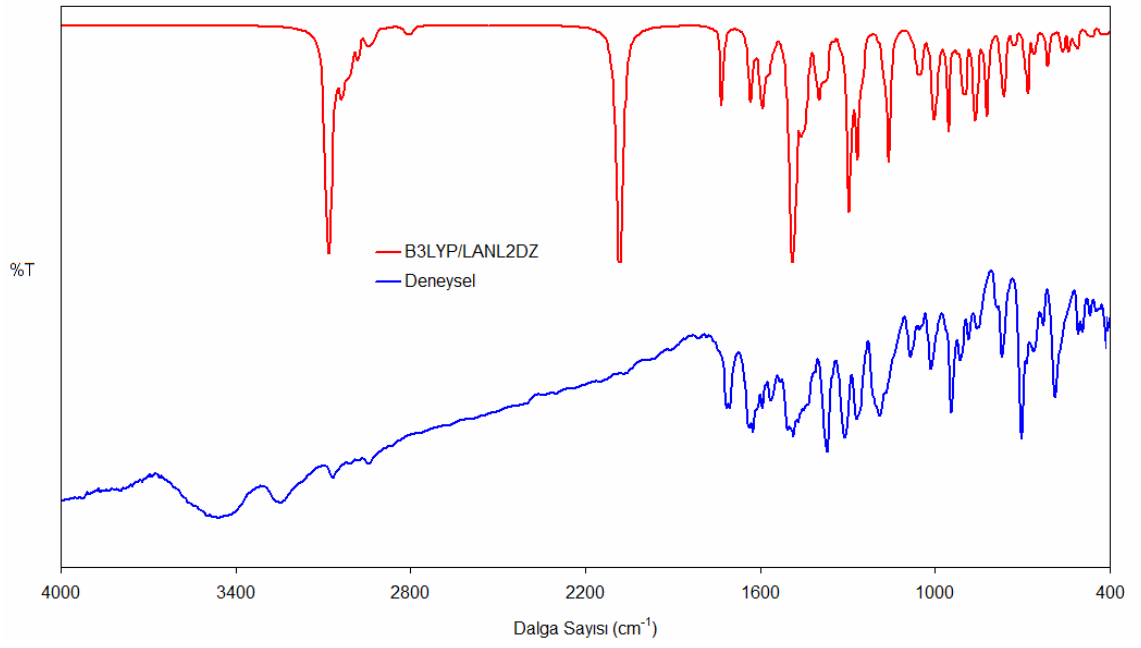
Molekül yapısında CO, imin CN ve oksim CN bağlarını bulundurmaktadır. Bu nedenle 1600–1700 cm^{-1} aralığının analizi önemlidir. Deneysel olarak 1700 cm^{-1} ' de orta şiddette gözlenen soğurma bandı 1724 cm^{-1} ' de hesaplanmıştır ve % 82 karbonil CO gerilme titreşiminden kaynaklanmaktadır. 1661 ve 1494 cm^{-1} değerlerinde oldukça şiddetli iki soğurma bandı daha gözlenmiştir. Normal koordinat analizinden (PED) bu iki bandın oksim ve imin CN bağlarının karışımından oluştuğu belirlenmiştir. Ayrıca 1494 cm^{-1} de gözlenen titreşim frekansına %15 NH eğilme titreşim frekansının da katkı sağladığı belirlenmiştir. Bu iki titreşim frekansı sırası ile 1634 ve 1540 cm^{-1} de hesaplanmıştır. HifeahH₂ molekülüne ait imin ve oksim CN gerilme titreşimlerinin literatür ile uyumlu olduğu görülmüştür (Arjunan ve ark. 2011).

NO Titreşimleri

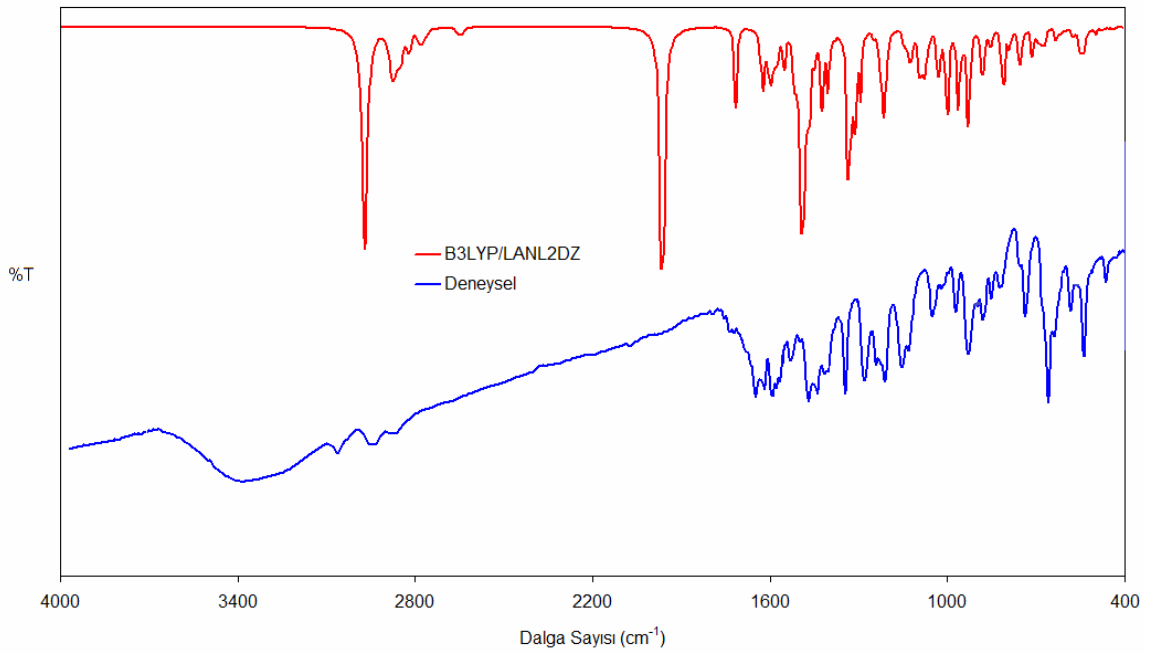
Oksim ligantlarında en belirleyici titreşim frekansı olan NO gerilme titreşim frekansı 906 cm^{-1} değerinde gözlenirken 897 cm^{-1} değerinde işaretlenmiştir (Stepanenko ve ark. 2001, Arjunan ve ark. 2011). Ayrıca 1041, 1017 ve 1005 cm^{-1} değerlerinde, farklı titreşim kipleri ile karışım halinde de NO gerilme titreşimlerinin olduğu belirlenmiştir.

[Pd(hifeahH)₂] ve [Pt(hifeahH)₂] Komplekslerinin IR Spektrumları

[Pd(hifeahH)₂] ve [Pt(hifeahH)₂] komplekslerinin deneysel IR spektrumları 4000–225 cm^{-1} aralığında KBr ve CsI pelletler hazırlanarak alınmıştır. Kuramsal IR hesaplamaları ise B3LYP/LANL2DZ yöntem ve taban kümesinde yapılmıştır. 51 atomdan oluşan komplekslerin 147 titreşim kipinden 115 tanesi orta infrared bölgede, 32 tanesi uzak infrared bölgede gözlenmiştir ve IR şiddeti 10' un üzerinde olan bandlar işaretlenmiştir. [Pd(hifeahH)₂] ve [Pt(hifeahH)₂] komplekslerinin deneysel ve kuramsal titreşim spektrumları Şekil 4.71' de karşılaştırılmıştır.



(a)



(b)

Şekil 4.71. (a) $[\text{Pd}(\text{hifeahH})_2]$ ve (b) $[\text{Pt}(\text{hifeahH})_2]$ komplekslerinin IR spektrumları

$[\text{Pd}(\text{hifeahH})_2]$ ve $[\text{Pt}(\text{hifeahH})_2]$ komplekslerinin deneysel ve kuramsal frekans değerleri ve titreşim kiplerinin işaretlemeleri Çizelge 4.45' te listelenmiştir.

Çizelge 4.45. [Pd(hifeahH)₂] ve [Pt(hifeahH)₂] komplekslerinin deneysel ve kuramsal frekans değerleri ve işaretlemeleri

[Pd(hifeahH) ₂]			[Pt(hifeahH) ₂]			Grup ^c		
Den. ^a	Skala ^b		<i>I</i> _{IR}	Den. ^a	Skala ^b		<i>I</i> _{IR}	(PED>10; Pd/Pt)
3238oş	3263	3085	645	3236z	3299	3148	556	vNH (97/99)
	3243	3057	12		3244	3062	10	vCH _{fen.} (89/87)
3056z	3238	3050	20	3059z	3238	3053	19	vCH _{fen.} (89/90)
	3027z	3229	3038		34	3025z	3229	3039
	3228	3036	22	3228	3037		21	vCH _{fen.} (89/88)
	3217	3021	27	3218	3022		27	vCH _{fen.} (98/98)
	3212	3014	33	3213	3014		34	vCH _{fen.} (96/91)
2994z	3191	2985	20	2993z	3190	2978	20	vCH _{CH₃asym.} (92/93)
	3167	2951	16		3167	2942	15	vCH _{CH₃asym.} (96/95)
2933z	3157	2937	11	2921z	3158	2928	10	vCH _{CH₃asym.} (98/97)
	2107	2086	1295		2056	2013	1236	vOH (91/88)
1704oş	1759	1735	93	1701z	1769	1733	113	vCN (10/12), δOH(77/76)
1687oş	1664	1639	119	1667oş	1664	1630	119	vCO (69/71), δCH _{HCNO} (12/10)
1619oş	1634	1609	40	1617z	1636	1603	71	vCO (13/12), vCN (11/12), vCC(25/26)
	1612oş	1622	1597		87	1597oş	1625	1592
1581z	1605	1579	73	1580oş	1606	1574	53	vCN (37/39), vCO (17/15)
1553z	1587	1561	29	1557oş	1581	1549	45	vCN (35/39)
	1536	1510	65	1529ş	1538	1507	65	vCN (36/35)
	1529	1503	30	1530	1499	20	δCH (61/63)	
1477oş	1517	1491	752	1485oş	1512	1482	59	vCN (39/41), δNH (11/10), δCH _{fen.} (10/10)
	1511	1484	44	1508	1478	816	δCH _{CH₃} (69/68) + τHCCN (25/27)	
	1501	1474	30	1501	1471	28	τCH (68/70), δCH _{CH₃} (15/16)	
	1490	1463	53	1489	1459	41	δNH (12/14), δCH _{CH₃} (34/37)	
1452oş	1483	1456	124	1453ş	1483	1454	122	δCH _{CH₃} (33/35)
	1474	1447	10	1474	1445	12	δCH _{fen.} (34/32)	
	1467	1440	65	1460	1431	28	vCN (13/14), δNH (13/14)	
1413z	1435	1408	86	1420z	1434	1406	84	δCH _{CH₃} (87/83)
	1427	1400	33	1430	1402	43	δCH _{CH₃} (96/91)	
	1419	1392	30	1426	1398	17	vCN (11/10), vCC (19/22)	
1360oş	1405	1377	84	1355oş	1407	1379	99	vCN (12/10), δCH _{fen.} (37/41)
1297oş	1327	1299	437	1286oş	1326	1300	374	vC-N (26/28), vC-C (12/10)
	1305	1276	55	1309	1284	58	vC-C (15/17), δCH (27/30)	
1254oş	1301	1272	128	1245oş	1302	1277	132	vC-C (30/32)
	1286	1257	92	1281	1256	96	vC-N (18/20)	
	1205	1175	75	1206	1183	18	vNO (15/13), vN-N (17/18)	
	1200	1170	18	1199	1176	58	vC-C (11/13), vN-N (42/45)	
1177oş	1190	1160	170	1180oş	1186	1164	168	vNO (41/44)
	1100	1069	29	1104	1084	31	δCH (28/27), δCN (18/20)	

[Pd(hifeahH) ₂]			[Pt(hifeahH) ₂]			Grup ^c (PED>10; Pd/Pt)		
Den. ^a	Skala ^b		I _{IR}	Den. ^a	Skala ^b		I _{IR}	
1072z	1087	1056	48	1073oş	1087	1067	39	vNO (27/30)
	1081	1050	24		1080	1060	17	δCH _{CH₃} (20/22), τHCCN (47/45), γOCNC (11/15)
	1056	1025	13		1053	1034	18	τHCCH (35/30)
1005z	1039	1008	98	1006oş	1044	1025	73	τHONPd (84/87)
	1030	999	25		1030	1011	21	vC-C (14/17), τHCCN (45/46)
	1027	996	33		1026	1007	41	vC-C (11/10), vNO (15/17), δCH(10/12)
931oş	990	958	124	929oş	979	962	52	τHNCC (35/38)
	956	924	26		953	936	32	γCH _{fen.} (51/47), γCH _{H₂CNO} (11/13)
900z	935	903	136	891z	939	923	117	vC-C (19/20), vNO (10/10), δCN(14/12)
874z	901	868	94	876z	901	885	104	vC-N (11/14), τHNCC (18/16)
	893	860	54		889	874	28	γCH _{H₂CNO} (59/63)
844z	858	825	124	841z	858	844	149	γNH (27/30), γCN (24/23), γCH(11/13)
	804	770	74		806	793	62	γCH _{fen.} (50/54), τCCC (19/21)
	803	769	39		804	791	47	γCH _{fen.} (46/45), γCC (11/13)
759z	766	732	26	761z	773	761	30	vC-C (10/10), vN-N (10/12), δCC (16/15), δCN (14/16)
690ş	725	691	54	688ş	724	713	55	γCH _{fen.} (31/33), γCH (57/54)
	722	688	49		722	711	47	γCH _{fen.} (34/38), γCH (52/50)
651z	699	664	24	654z	702	691	21	δCN (13/10), δCC (22/24)
	662	627	10		663	653	10	δCC (10/12), γCN (14/14)
575oş	652	617	31	579z	657	647	47	δHO (13/15), γCN (21/20)
	650	615	13		653	643	7	vC-C (12/12), δNO (18/17)
	605	569	11		610	601	11	γCO (48/51)
	602	566	23		608	599	28	γCH _{H₂CNO} (21/20), γOCNC (38/40)
	578	542	26		585	577	26	δCO (30/32), γOCNC (12/10)
496z	554	518	32	494z	563	556	27	δCO (19/20), δNO (12/10)
482z	515	479	13	484z	519	513	13	γCC (36/35), τNNCC (10/13)
	455	418	10		447	442	11	γCH _{H₂CNO} (10/13), γOMCN (39/37)
401z	413	376	46	412z	424	420	30	vMN (14/12)
373z	398	360	32	381z	409	405	22	vMN (17/19), γNMCN (10/12)
	218	179	12		258	258	5	τNNCC (13/15)
0,9986			0,9993			r ²		

^a y: yayvan, ş:şiddetli, oş: orta şiddetli, z: zayıf, çz: çok zayıf, M: Pd, Pt

^b Skala faktörü:

[Pd(hifeahH)₂]; 4000–1700 cm⁻¹ aralığı için y = 1,3967x – 1472,2; 1700–225 cm⁻¹ aralığı için y = 1,01x – 41,618. [Pt(hifeahH)₂]; 4000–1700 cm⁻¹ aralığı için y = 1,5546x – 1981,0; 1700–225 cm⁻¹ aralığı için y = 0,9761x + 6,0197.

^c v: gerilme, δ: düzlem içi eğilme, γ: düzlem dışı eğilme, τ: burkulma, fen. = fenil.

NH ve OH Titreşimleri

Deneysel spektrumda 3600-2000 cm^{-1} aralığında gözlenen yayvan bant moleküllerin kuvvetli hidrojen bağı yaptığını desteklemektedir. $[\text{Pd}(\text{hifeahH})_2]$ kompleksinde oksim hidrojeni ve diğer oksimin oksijeni arasında oluşan kuvvetli molekül içi hidrojen bağı 2086 cm^{-1} ' de, $[\text{Pt}(\text{hifeahH})_2]$ kompleksinin önerilen yapısı için ise 2013 cm^{-1} ' de hesaplanmıştır. $[\text{Pd}(\text{hifeahH})_2]$ ve $[\text{Pt}(\text{hifeahH})_2]$ komplekslerinde deneysel olarak sırası ile 3238 ve 3236 cm^{-1} ' de gözlenen N-H gerilme titreşimleri 3085 ve 3148 cm^{-1} ' de hesaplanmıştır. NH bandına ait düzlem içi eğilme titreşimleri $[\text{Pd}(\text{hifeahH})_2]$ kompleksinde 1477 cm^{-1} ' de gözlenirken, 1491 ve 1440 cm^{-1} ' de işaretlenmiştir. Bu titreşim modu, $[\text{Pt}(\text{hifeahH})_2]$ kompleksinin deneysel spektrumunda 1485 cm^{-1} ' de belirlenirken, 1482 ve 1431 cm^{-1} ' de hesaplanmıştır. Düzlem dışı eğilme titreşimi ise her iki kompleks için sırası ile 844 ve 841 cm^{-1} ' de zayıf birer bant verirken 825 ve 844 cm^{-1} ' de hesaplanmıştır.

CH Titreşimleri

Komplekslerde 3059–2921 cm^{-1} aralığında dörder tane CH gerilme titreşimleri gözlenmiş olup, kuramsal olarak 3062–2928 cm^{-1} aralığında dokuzar tane işaretlenmiştir. İşaretlenen bu titreşimler aromatik ve alifatik ($\nu\text{CH}_{\text{fen.}}$, CH_{HCNO} ve $\nu\text{CH}_{\text{CH}_3}$) CH gerilme titreşimlerine aittir.

CO ve CN Titreşimleri

$[\text{Pd}(\text{hifeahH})_2]$ ve $[\text{Pt}(\text{hifeahH})_2]$ komplekslerinde ikişer tane karbonil, imin ve oksim C=N bağları bulunmaktadır ve aynı tür bağların bile kimyasal çevreleri farklıdır. Bu nedenle kompleksin IR spektrumunda 1704–1535 cm^{-1} aralığında gözlenen ve 1735-1529 cm^{-1} aralığında işaretlenen dört gerilme titreşim bandı bu bağların farklı oranlardaki gerilme titreşimlerinin karışımlarından oluşmaktadır. Örneğin $[\text{Pd}(\text{hifeahH})_2]$ kompleksinde 1686 cm^{-1} ' de gözlenen ve 1639 cm^{-1} ' de işaretlenen titreşim bandı, %69 karbonil grubunun gerilme titreşiminden ve %12 alifatik CH grubunun düzlem içi eğilmesinden oluşmaktadır (Jones ve ark. 2006, Georgieva ve ark.

2006, Malek ve ark. 2005). Diğer titreşim frekanslarının normal koordinat analizleri de Çizelge 4.45' te verilmiştir.

NO Titreşimleri

Ligantta 906 cm^{-1} ' de gözlenen NO gerilme titreşimi $[\text{Pd}(\text{hifeahH})_2]$ kompleksinde 1177 ve 1072 cm^{-1} ' de, $[\text{Pt}(\text{hifeahH})_2]$ kompleksinde 1180 ve 1073 cm^{-1} ' de gözlenmiştir. Komplekslerin oluşumu ile yaklaşık 275 ve 170 cm^{-1} kadar daha yüksek frekansa kayan NO gerilme titreşimleri, ligandın birinin oksim protonunu kaybettiğini ve bağım çift bağ karakterine yaklaştığını, diğer oksim OH bağının zayıfladığını ve NO bağının biraz daha kuvvetlendiğini desteklemektedir (Thakkar ve ark. 1980). NO gerilme titreşimi komplekslerde 1160 - 1164 ve 1056 - 1064 cm^{-1} değerlerinde hesaplanmıştır (Carcelli ve ark. 1999, Malek ve ark. 2005). Ayrıca bu titreşim frekansları dışında diğer titreşim kipleri ile karışım halinde de NO gerilme titreşimleri işaretlenmiştir.

M-N Titreşimleri

$[\text{Pd}(\text{hifeahH})_2]$ ve $[\text{Pt}(\text{hifeahH})_2]$ komplekslerinde dörder tane M-N koordine kovalent bağları vardır. Metal ve ligant arasında oluşan bu bağlara ait zayıf bantlar, $[\text{Pd}(\text{hifeahH})_2]$ kompleksinde 401 ve 373 cm^{-1} ' de gözlenirken 376 ve 360 cm^{-1} ' de hesaplanmıştır. Bu bantlar, $[\text{Pt}(\text{hifeahH})_2]$ kompleksinde ise 412 ve 381 cm^{-1} değerlerinde belirlenirken, 420 ve 405 cm^{-1} ' de işaretlenmiştir.

4.3.3.2. NMR Spektroskopisi

HifeahH₂ Ligandının NMR Spektrumları

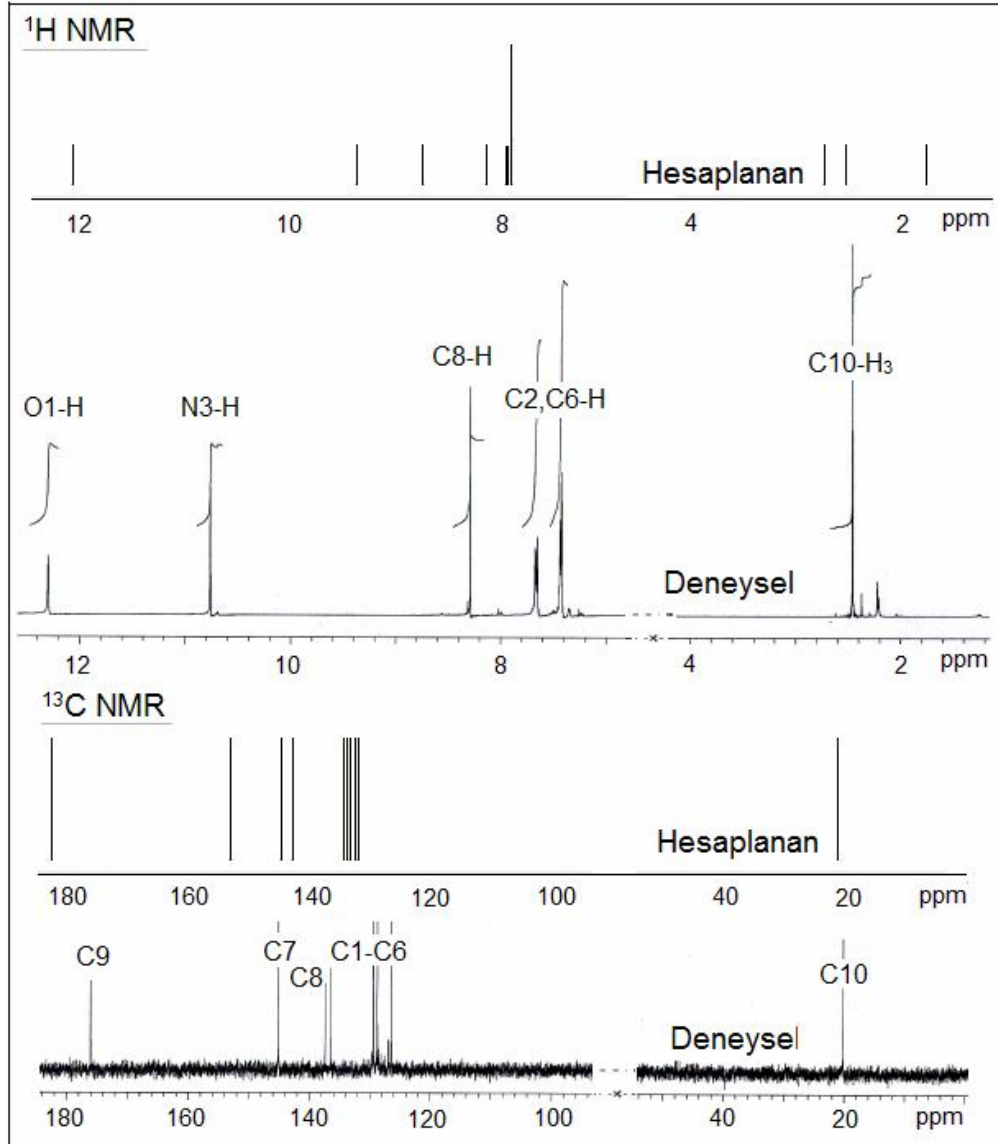
HifeahH₂ ligandının ^1H ve ^{13}C NMR spektrumları DMSO çözücüsü içerisinde alınmıştır. Kuramsal çalışmaları da B3LYP/6-311++G(d,p) ve LANL2DZ yöntem ve taban kümelerinde yapılmıştır. Elde edilen deneysel ve kuramsal spektrumların karşılaştırması Şekil 4.72' de gösterilmiş ve kimyasal kayma değerleri Çizelge 4.46' da listelenmiştir.

Çizelge 4.46. HifeahH₂ ligandının ¹H ve ¹³C NMR kimyasal kayma değerleri

	Deneyssel	6-311G++(d,p)	LANL2DZ
¹ H NMR			
N3-H	12,30	12,05	11,41
O1-H	10,76	9,34	9,78
C8-H	8,29	8,73	9,10
C6-H		8,12	7,83
C5-H		7,94	7,63
C2-H	7,70-7,42	7,93	7,57
C3-H		7,92	7,54
C4-H		7,89	7,48
		2,69	1,78
C10-H ₃	2,46	2,49	1,78
		1,73	1,21
¹³ C NMR			
C9	176,04	182,92	182,11
C8	145,13	153,69	153,74
C7	137,38	143,11	134,91
C1	136,41	145,04	130,76
C4	129,40	134,78	124,22
C5	128,79	134,21	123,92
C3	126,54	133,90	123,68
C6	128,76	132,79	121,61
C2	126,51	132,43	121,29
C10	20,12	21,64	14,88

HifeahH₂ molekülünün hidrazin ve oksim protonları 12,30 ve 10,76 ppm' de gözlenmiştir. Bu protonlar 6-311++G(d,p) taban kümesinde sırası ile 12,05 ve 9,34 ppm, LANL2DZ taban kümesinde 11,41 ve 9,78 ppm değerlerinde hesaplanmıştır. Aldehit protonu (C8-H) 8,29 ppm kimyasal kayma değerinde tekli sinyal verirken, 6-311++G(d,p) taban kümesinde 8,73 ppm ve LANL2DZ taban kümesinde 9,10 ppm' de hesaplanmıştır. Aromatik ve alifatik protonların deneysel ve kuramsal değerleri Çizelge 4.46' da listelenmiştir. HifeahH₂ ligandında 145,13 ppm kimyasal kayma değerinde gözlenen tekli sinyal, 6-311++G(d,p) ve LANL2DZ taban kümelerinde yaklaşık 153,71 ppm' de hesaplanmış olup oksim karbonuna (C8) aittir. 137,38 ppm kimyasal kayma değerinde gözlenen tekli sinyal ise 6-311++G(d,p) taban kümesinde 143,11 ppm ve LANL2DZ taban kümesinde 134,91 ppm' de işaretlenmiş olup imin karbonuna (C7)

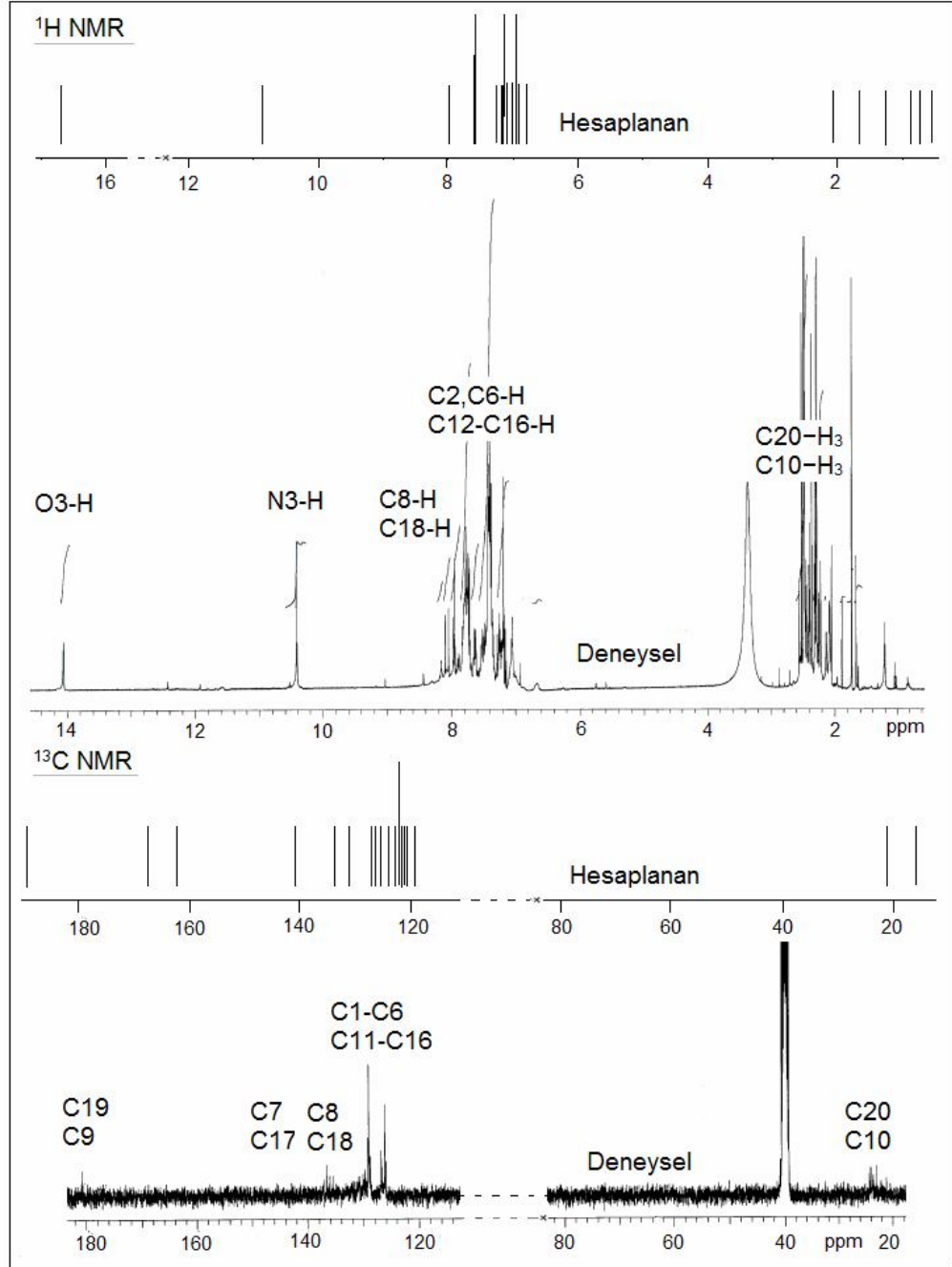
aittir (Polson ve ark. 1997, Canpolat ve ark. 2007). Moleküldeki karbonil karbonuna ait sinyal 176,04 ppm’ de gözlenirken her iki taban kümede sırası ile 182,92 ve 182,11 ppm’ de hesaplanmıştır. Hidrazin grubundaki metil karbonu, (C10) 20,12 ppm’ de gözlenirken, 6-311++G(d,p) taban kümesinde 21,64 ppm, LANL2DZ taban kümesinde 14,88 ppm kimyasal kayma değerlerinde hesaplanmıştır.



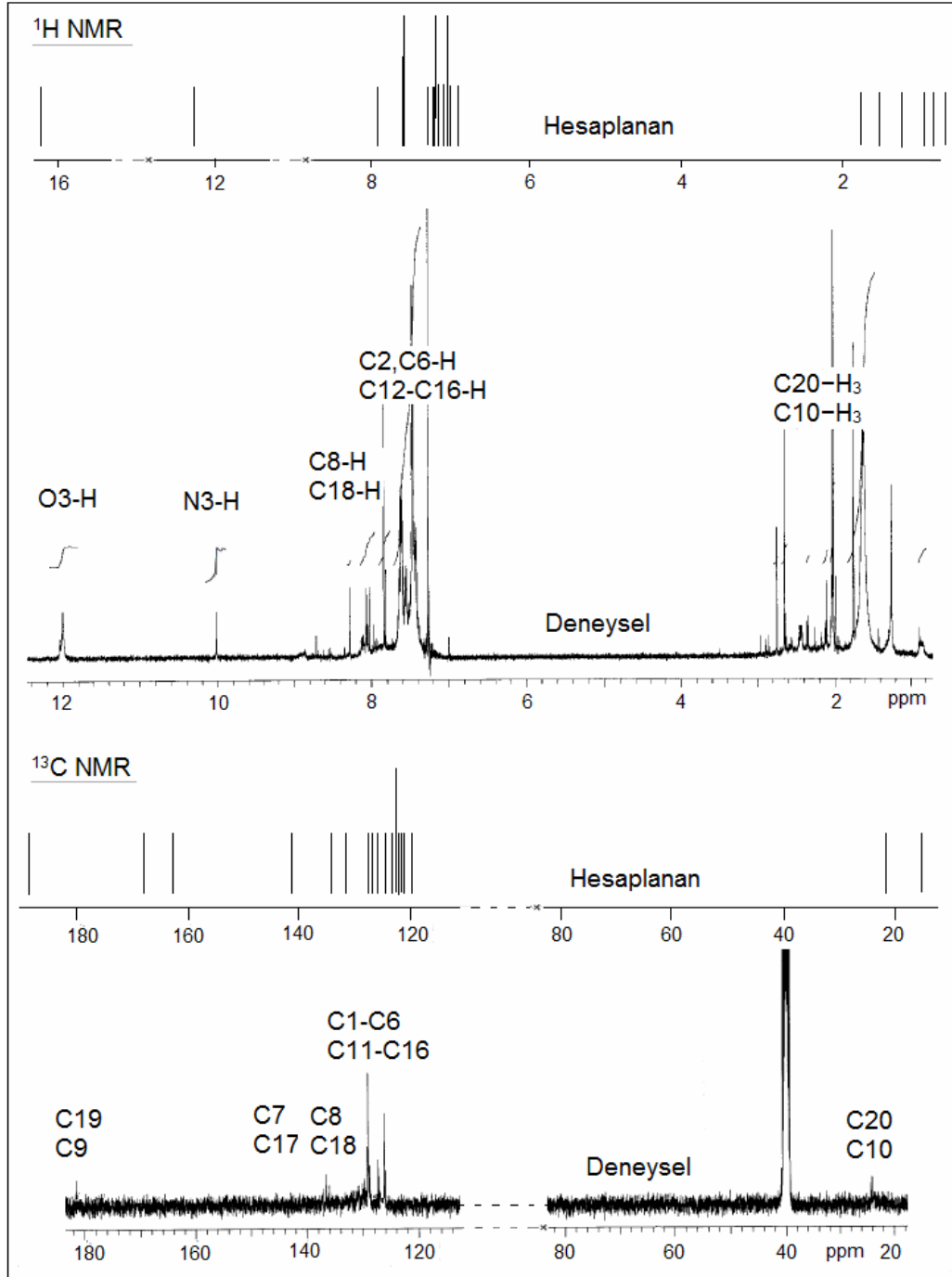
Şekil 4.72. Hifeah₂ ligandının deneysel ve kuramsal ¹H ve ¹³C NMR spektrumları

[Pd(hifeahH)₂] ve [Pt(hifeahH)₂] Komplekslerinin NMR Spektrumları

[Pd(hifeahH)₂] ve [Pt(hifeahH)₂] komplekslerinin ¹H ve ¹³C NMR spektrumları DMSO çözücüsü içerisinde alınmıştır. Kuramsal çalışmaları da B3LYP/LANL2DZ yöntem ve taban kümesinde yapılmıştır. Deneysel ve kuramsal spektrumların karşılaştırılması Şekil 4.73 ve 4.74' te, kimyasal kayma değerleri ise Çizelge 4.47' de verilmiştir.



Şekil 4.73. [Pd(hifeahH)₂] kompleksinin deneysel ve kuramsal ¹H ve ¹³C NMR spektrumları



Şekil 4.74. [Pt(hifeahH)₂] kompleksinin deneysel ve kuramsal ¹H ve ¹³C NMR spektrumları

Çizelge 4.47. [Pd(hifeahH)₂] ve [Pt(hifeahH)₂] komplekslerinin ¹H ve ¹³C NMR kimyasal kayma değerleri

	[Pd(hifeahH) ₂]		[Pt(hifeahH) ₂]	
	Deneysel	LANL2DZ	Deneysel	LANL2DZ
¹ H NMR				
O3-H	14,07	16,66	12,01	16,21
N3-H	10,87	12,42	10,02	12,27
C8-H	7,97	7,60	7,83	7,66
C18-H		7,98		7,97
C6-H		7,25		7,27
C2-H		7,15		7,21
C3-H		7,14		7,17
C4-H		7,09		7,10
C5-H	7,83–7,19	6,96	7,64–7,26	6,99
C15-H		7,02		7,00
C14-H		6,96		6,93
C13-H		6,91		6,88
C16-H		6,78		6,74
C12-H		7,58		7,61
C20-H ₃	2,44	1,67	2,03	1,73
C10-H ₃	2,29	0,72	2,02	0,79
¹³ C NMR				
C19	181,03	188,91	182,32	182,86
C9		162,04		161,78
C7	136,72	167,19	136,53	166,44
C17		133,62		135,01
C8	136,03	140,70	135,88	141,86
C18		127,01		128,12
C1		126,30		127,02
C2		125,48		125,85
C4		123,89		123,06
C3		122,81		122,88
C5		121,11		121,24
C6	135,49–126,03	121,70	134,96–129,43	121,83
C11		130,94		131,24
C13		121,88		122,04
C15		121,88		121,98
C12		120,73		120,68
C14		121,51		121,50
C16		119,10		119,24
C20	23,97	20,79	21,13	21,57
C10		15,92		17,76

[Pd(hifeahH)₂] ve [Pt(hifeahH)₂] komplekslerinin oluşumu esnasında ligantların birisi oksim protonunu diğeri hidrazin protonunu kaybederek kompleks oluşumuna katılmışlardır. Oksim protonu diğeri molekülün oksim oksijen atomu ile ve hidrazin hidrojeni de diğeri molekülün karbonil oksijeni ile molekül içi hidrojen bağı yapmıştır. Bu protonlar [Pd(hifeahH)₂] kompleksinde 14,07 ve 12,42 ppm değerlerinde gözlenirken, 16,66 ve 10,87 ppm değerlerinde hesaplanmıştır. [Pt(hifeahH)₂] kompleksinde ise 12,01 ve 10,02 ppm' de gözlenirken, 16,21 ve 12,27 ppm' de işaretlenmiştir. Oksime bağlı aldehitik protonlar ve aromatik protonlar komplekslerde on iki tane olmakla birlikte Şekil 4.73 ve 4.74' te de görüldüğü gibi birbiri içerisine karışmıştır. Bu protonlar [Pd(hifeahH)₂] ve [Pt(hifeahH)₂] komplekslerinde sırası ile 7,97-7,19 ve 7,83-7,26 ppm aralıklarında gözlenirken, 7,98-6,78 ve 7,97-6,74 ppm aralıklarında hesaplanmıştır. Hidroksietil grubundaki dört alifatik proton ise Çizelge 4.47' de de görüldüğü gibi yaklaşık 1 ppm daha yüksek alanda hesaplanmıştır. Bu durumun moleküllerin hidroksietil grubunun oldukça serbest ve çözelti ortamında çok rahat diğeri konformerlere dönüşebilmesinden kaynaklandığı düşünülmektedir. Ligant ve komplekslerin ¹³C NMR spektrumu incelendiğinde, ligatta 174,0; 145,1 ve 137,4 ppm' de gözlenen karbonil, imin ve oksim karbon atomlarının kimyasal kaymaları, [Pd(hifeahH)₂] kompleksinde sırası ile 181,03; 136,72 ve 136,03 ppm, [Pt(hifeahH)₂] kompleksinde ise 182,32; 136,53 ve 135,88 ppm' de gözlenmiştir. Ligantların metal iyonuna iki farklı şekilde bağlanması ile iki liganttaki aynı karbon atomlarının kimyasal kayma değerleri arasında fark gözlenmektedir. Özellikle imin karbonu etrafındaki yük yoğunluğunun değişmesi ile iki imin karbonu arasındaki fark yaklaşık 30 ppm hesaplanmıştır. 135,49-126,03 ppm aralığında gözlenen aromatik karbonlar, [Pd(hifeahH)₂] kompleksinde 130,94-119,10 ppm ve [Pt(hifeahH)₂] kompleksinde 131,24-119,24 ppm aralıklarında hesaplanmıştır. [Pd(hifeahH)₂] kompleksinde 20,79 ve 15,92 ppm, [Pt(hifeahH)₂] kompleksinde 21,57 ve 17,76 ppm değerlerinde hesaplanan hidroksietil karbonları, her iki kompleks için sırası ile 23,97 ve 21,57 ppm değerlerinde gözlenmiştir.

4.3.3.3. UV-Gör Bölge Spektroskopisi

HifeahH₂ ligandının UV-Gör bölge spektrumu EtOH içerisinde, [Pd(hifeahH)₂] ve [Pd(hifeahH)] komplekslerinin ise DMSO çözücüsünde alınmıştır. Kuramsal olarak ise ZB-YFK/B3LYP/LANL2DZ yöntem ve taban kümesi kullanılarak aynı çözücü ortamlarında hesaplanmıştır.

HifeahH₂ Ligandının UV-Gör Bölge Spektrumu

HifeahH₂ ligandının deneysel ve kuramsal UV-Gör bölge spektrumlarında meydana gelebilecek olası elektronik geçişleri ve karakterleri Çizelge 4.48' de listelenmiştir.

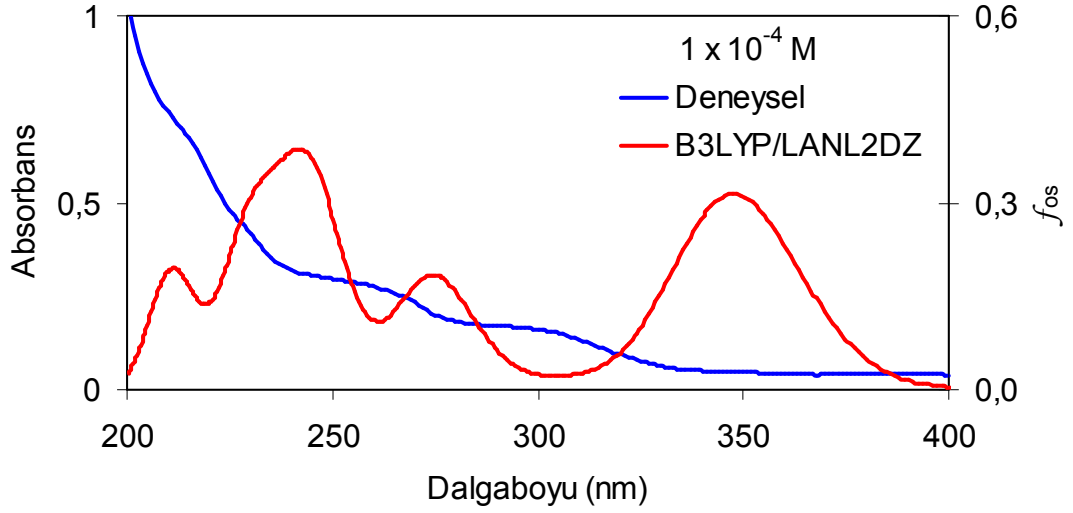
Çizelge 4.48. HifeahH₂ ligandında UV-Gör bölgede meydana gelen elektronik geçişleri ve karakterleri

Den. (nm)	ϵ^a	Hes. (nm)	f_{os}	Geçiş Yapıları ^b	Geçiş Karakterleri
298	0,8466	347	0,3138	HOMO→LUMO (%79)	$\pi(\text{fenil}) \rightarrow \pi^*(\text{karbonil})$
		274	0,1818	HOMO-2→LUMO (%75)	$\pi(\text{fenil})/\pi(\text{iminooksim}) \rightarrow \pi^*(\text{karbonil})$
253	1,2083	245	0,2379	HOMO→LUMO+1 (%61)	$\pi(\text{fenil}) \rightarrow \pi^*(\text{iminooksim})$
		243	0,0595	HOMO-6→LUMO (%78)	$\pi(\text{iminooksim}) \rightarrow \pi^*(\text{karbonil})$
		240	0,0569	HOMO→LUMO+2 (%58)	$\pi(\text{fenil}) \rightarrow \pi^*(\text{fenil})$
218	1,9816	229	0,2566	HOMO-5→LUMO (%72)	$\pi(\text{oksim}) \rightarrow \pi^*(\text{karbonil})$
		211	0,0857	HOMO-1→LUMO+1 (%38)	$\pi(\text{fenil}) \rightarrow \pi^*(\text{iminooksim})$
				HOMO→LUMO+2 (%21)	$\pi(\text{fenil}) \rightarrow \pi^*(\text{fenil})$
		210	0,1038	HOMO→LUMO+3 (%73)	$\pi(\text{fenil}) \rightarrow \pi^*(\text{imin}) / \pi^*(\text{karbonil})$
HOMO-2→LUMO+1 (%11)	$\pi(\text{fenil})/\pi(\text{iminooksim}) \rightarrow \pi^*(\text{iminooksim})$				

^a10⁴, dm³ mol⁻¹ cm⁻¹

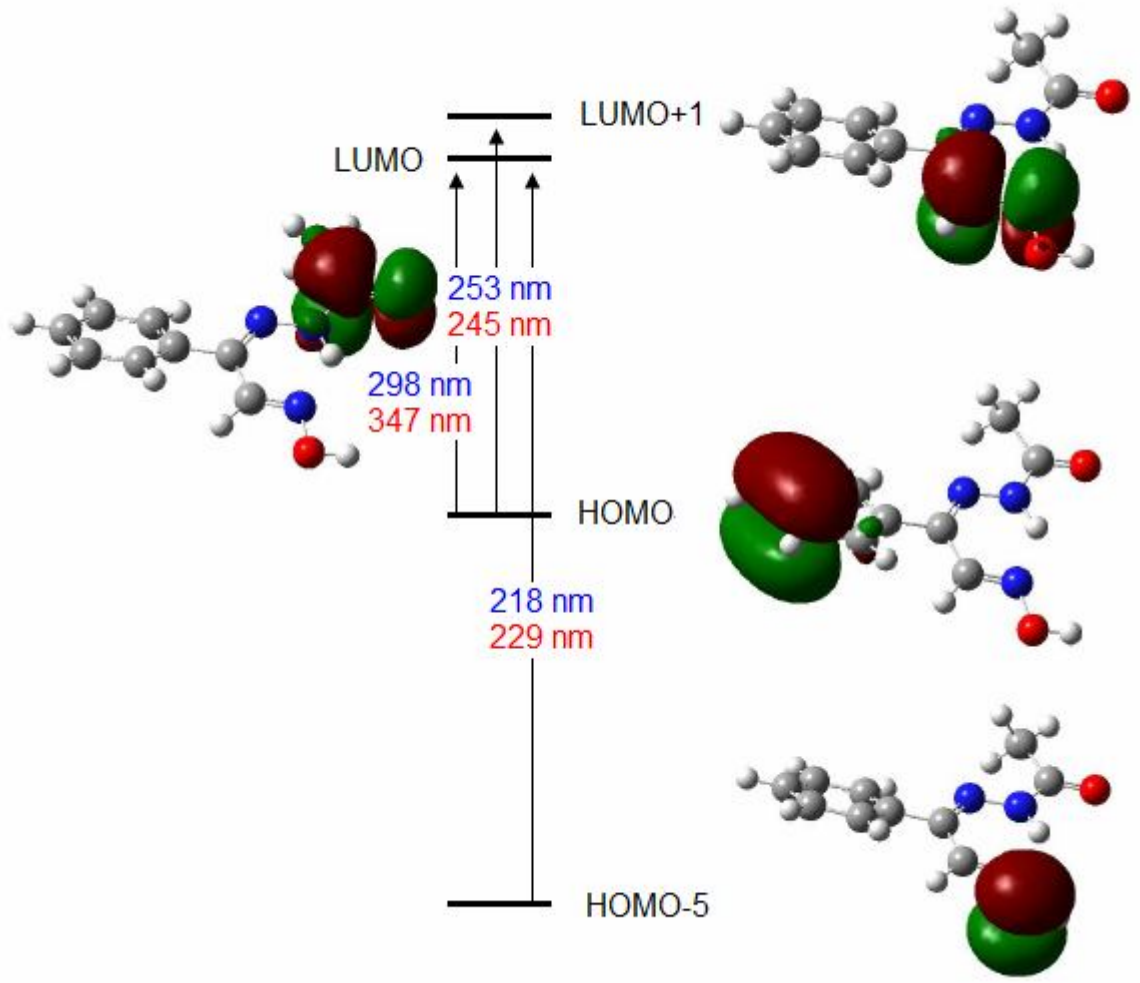
^bParantez içindeki değerler orbitaller arasındaki geçişlerin yüzde katkısını göstermektedir.

HifeahH₂ ligandının deneysel ve kuramsal UV-Gör bölge spektrumlarının karşılaştırılması Şekil 4.75' te yapılmıştır.



Şekil 4.75. HifeahH₂ ligandının EtOH içerisinde alınan ve hesaplanan UV-Gör bölge spektrumları

HifeahH₂ ligandının spektrumunda üç elektronik geçiş gözlenmiştir. Bu geçişlerden en düşük enerjili olanı yaklaşık 298 nm' de ($\epsilon = 0,8466 \times 10^4 \text{ dm}^3 \text{ mol}^{-1} \text{ cm}^{-1}$) belirlenmiştir. Diğer geçişler ise 253 ve 218 nm' de gözlenmiştir. Bu soğurma bantlarının molar sönüm katsayıları sırası ile $1,2083 \times 10^4$ ve $1,9816 \times 10^4 \text{ dm}^3 \text{ mol}^{-1} \text{ cm}^{-1}$ ' dir. Bu geçişler sırası ile 347, 245 ve 229 nm dalgaboylarında hesaplanmıştır. 347 nm de hesaplanan geçiş, HOMO \rightarrow LUMO (%79) orbitalleri arasında olup $\pi(\text{fenil}) \rightarrow \pi^*(\text{karbonil})$ geçişine karşılık gelmektedir ve osilatör gerilimi 0,3138 olarak belirlenmiştir. 245 nm' de hesaplanan ikinci geçiş ise %61 oranında $\pi(\text{fenil}) \rightarrow \pi^*(\text{iminooksim})$ orbitalleri arasında gerçekleşmiştir. En yüksek enerjili geçiş de %72 oranında HOMO-5 \rightarrow LUMO orbitalleri arasında olup $\pi(\text{oksim}) \rightarrow \pi^*(\text{karbonil})$ geçişine karşılık gelmektedir. Bu geçişlere katılan molekül orbitalleri Şekil 4.76' da resmedilmiştir.



Şekil 4.76. HifeahH₂ ligandının elektronik geçişlere katılan molekül orbitalleri

[Pd(hifeahH)₂] ve [Pt(hifeahH)₂] Komplekslerinin UV-Gör Bölge Spektrumları

[Pd(hifeahH)₂] kompleksinin deneysel ve kuramsal UV-Gör bölge spektrumunda meydana gelebilecek olası elektronik geçişleri ve karakterleri Çizelge 4.49’ da listelenmiştir.

Çizelge 4.49. [Pd(hifeahH)₂] kompleksinde UV-Gör bölgede meydana gelen elektronik geçişleri ve karakterleri

Den.(nm)	ϵ^a	Hes.(nm)	f_{os}	Geçiş Yapıları ^b	Geçiş Karakterleri
535	0,1864	512	0,0300	HOMO → LUMO (%91)	n(hidrazin)/π(iminooksim) → π*(iminooksim)
405	0,5630	415	0,0841	HOMO → LUMO+1 (%55), HOMO → LUMO+2 (%16)	n(hidrazin)/π(iminooksim) → d(Pd)/π*(iminooksim)
		392	0,0473	HOMO-3 → LUMO (%29), HOMO-1 → LUMO+2 (%25)	π(karbonil/iminooksim) → π*(iminooksim) n(hidrazin)/π(iminooksim) → d(Pd)/π*(iminooksim)
		370	0,0351	HOMO-1 → LUMO+1 (%57), HOMO-1 → LUMO+2 (%18)	n(hidrazin)/π(iminooksim) → d(Pd)/π*(iminooksim)
		363	0,0512	HOMO-3 → LUMO (%21)	π(karbonil/iminooksim) → π*(iminooksim)
315	1,1230	336	0,1541	HOMO-6 → LUMO (%29)	π(fenil) → π*(iminooksim)
		327	0,0837	HOMO-7 → LUMO (%21)	d(Pd)/π(karbonil/fenil) → π*(iminooksim)
		322	0,0435	HOMO-3 → LUMO+1 (%28), HOMO-2 → LUMO+1 (%13)	π(karbonil/iminooksim) → d(Pd)/π*(iminooksim)
		305	0,0483	HOMO-10 → LUMO (%29), HOMO-5 → LUMO+1 (%10)	d(Pd)/π(karbonil) → π*(iminooksim) d(Pd)/π(oksım/fenil) → d(Pd)/π*(iminooksim)
		276	0,0430	HOMO-12 → LUMO (%20), HOMO-11 → LUMO (%10)	d(Pd)/π(iminooksim) → π*(iminooksim)
		269	0,1350	HOMO → LUMO+3 (%22), HOMO-10 → LUMO+1 (%12)	n(hidrazin)/π(iminooksim) → π*(fenil) d(Pd)/π(karbonil) → d(Pd)/π*(iminooksim)
		266	0,1631	HOMO → LUMO+4 (%22), HOMO-10 → LUMO+1 (%11) HOMO-12 → LUMO+1 (%11)	n(hidrazin)/π(iminooksim) → π*(fenil/oksım) d(Pd)/π(karbonil) → d(Pd)/π*(iminooksim) d(Pd)/π(iminooksim) → d(Pd)/π*(iminooksim)
275	1,7190	261	0,1155	HOMO → LUMO+3 (%24), HOMO → LUMO+4 (%17)	n(hidrazin)/π(iminooksim) → π*(fenil)
		257	0,1847	HOMO-12 → LUMO+1 (%49), HOMO-12 → LUMO+2 (%10)	d(Pd)/π(iminooksim) → π*(iminooksim)
		252	0,1332	HOMO-1 → LUMO+3 (%34), HOMO-11 → LUMO+1 (%17)	n(hidrazin)/π(iminooksim) → π*(fenil) d(Pd)/π(oksım) → d(Pd)/π*(iminooksim)

^a10⁴, dm³ mol⁻¹ cm⁻¹

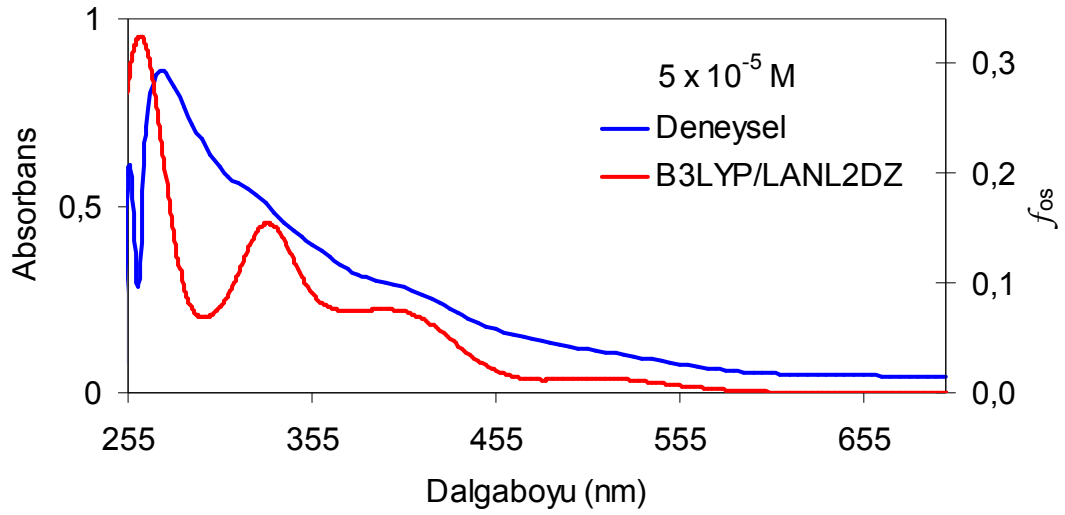
^bParantez içindeki değerler orbitaller arasındaki geçişlerin yüzde katkısını göstermektedir.

[Pd(hifeahH)₂] kompleksinin UV-Gör bölge spektrumunda deneysel olarak, 535, 405, 315 ve 275 nm' de dört soğurma bandı gözlenmiştir. 535 nm dalgaboyunda gözlenen ve 1864 dm³mol⁻¹cm⁻¹ molar sönüm katsayılı soğurma bandı 512 nm' de hesaplanmıştır. Bu soğurma bandı %91 oranında HOMO → LUMO orbitalleri arasında gerçekleşmiştir. HOMO ve LUMO molekül orbitallerini oluşturan atomik orbitallerin bileşimi doğal orbital analiz (NBO) çalışmaları ile belirlenmiştir (Çizelge 4.50). [Pd(hifeahH)₂] kompleksinde HOMO orbitali % 21 hidrazin atomunun n orbitallerinden, % 24, 14 ve 10 imin, oksim ve karbonil gruplarının π orbitallerinden oluşmaktadır. Metal atomunun d orbitallerinin molekül orbitaline katkısı %5' tir. LUMO orbitali ise % 29 ve 36 imin ve oksim gruplarının π orbitallerinden oluşurken, molekül orbitalinin oluşumuna % 5 metal atomunun d orbitalleri katkı sağlamıştır. En düşük enerjide gözlenen bu geçiş n(hidrazin)/π(iminooksim) → π*(iminooksim) orbitalleri arasında olup n→π* ve π→π* geçişlerinin karışımından oluşmaktadır. HOMO-LUMO+1 (%55) ve HOMO-LUMO+2 (%16) geçişlerinin karışımından oluşan ve 415 nm' de hesaplanan geçiş ise 405 nm' de gözlenmiştir. Bu geçişin molar soğurma katsayısı 5630 dm³mol⁻¹cm⁻¹ olarak hesaplanmıştır. Bu geçişin karakteri ise n(hidrazin)/π(iminooksim) → d(Pd)/π*(iminooksim) olarak belirlenmiştir.

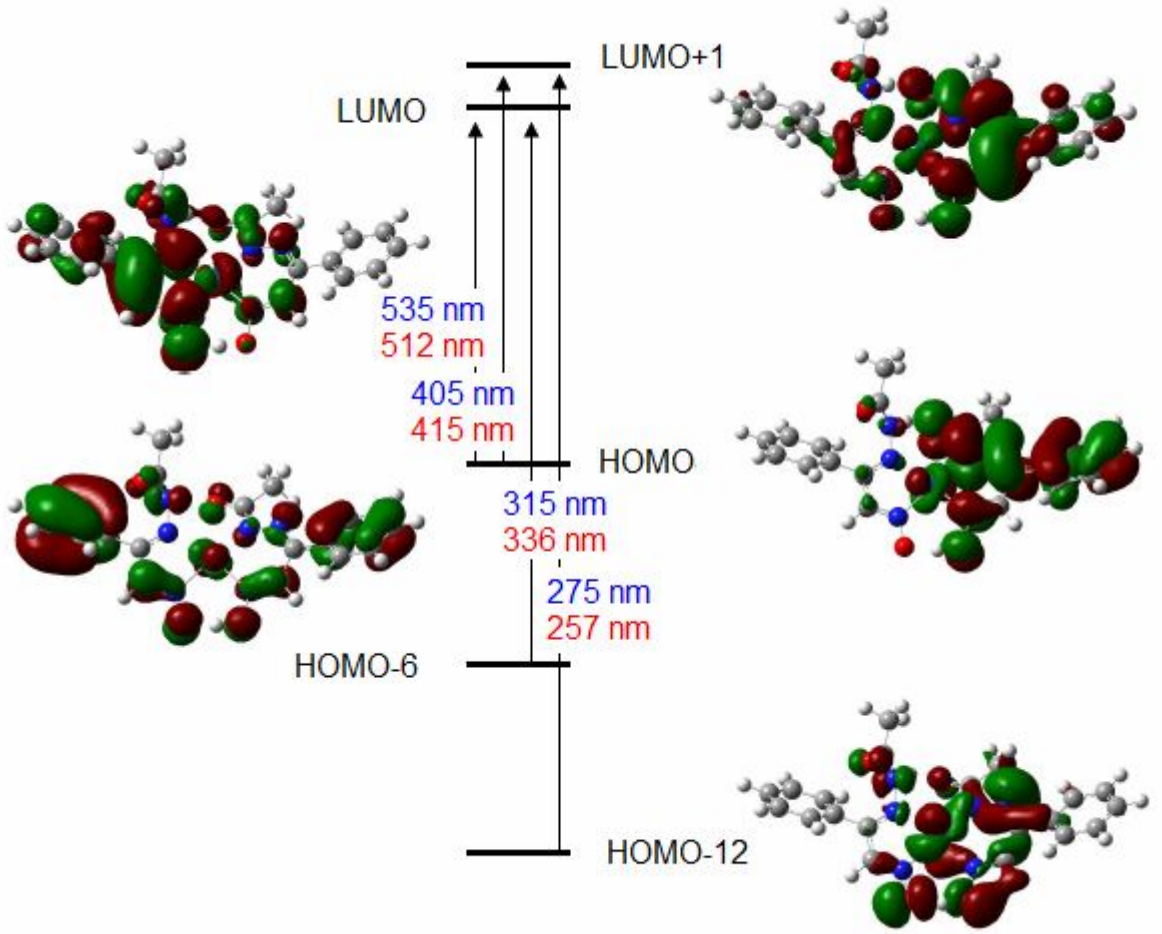
Deneysel olarak 315 ve 275 nm' de gözlenen diğer geçişler ise sırası ile 336 ve 257 nm' de oldukça yüksek şiddette ($f_{os} = 0,1541 - 0,1847$) hesaplanmıştır. 336 nm dalga boyunda hesaplanan geçiş HOMO-6 → LUMO orbitalleri arasında olup π(fenil)→π*(iminooksim) geçişidir. 257 nm' de hesaplanan en yüksek enerjili geçiş ise HOMO-12→ LUMO+1 (%49) ve HOMO-12 → LUMO+2 (%10) orbitalleri arasında olup d(Pd)/π(iminooksim)→π*(iminooksim) karakterlidir. Böylece, bu geçiş MLCT ve π→π* karışımından oluştuğu belirlenmiştir. [Pd(hifeahH)₂] kompleksinin deneysel ve kuramsal UV-Gör bölge spektrumunun karşılaştırılması Şekil 4.77' de, elektronik geçişlere katılan HOMO ve LUMO orbitallerinin resimleri Şekil 4.78' de görülmektedir.

Çizelge 4.50. [Pd(hifeahH)₂] kompleksinde HOMO, LUMO ve elektronik geçişlere katılan orbitallerinin bileşimleri

	Pd	Hidrazin	İmin	Oksim	Karbonil	Fenil
HOMO	6	21	24	14	10	6
HOMO-1	5	22	16	28	8	
HOMO-2		8	15	7	27	
HOMO-3		6	7	11	24	
HOMO-5	15			38		20
HOMO-6				5		51
HOMO-7	30				19	14
HOMO-10	21	12	6	5	17	
HOMO-11	23	12		35	5	
HOMO-12	28		16	33		
LUMO	5		29	36		
LUMO+1	10		23	30		
LUMO+2	36	8	9	23		
LUMO+3				6		59
LUMO+4				20		40



Şekil 4.77. [Pd(hifeahH)₂] kompleksinin DMSO içerisinde alınan ve hesaplanan UV-Gör bölge spektrumları



Şekil 4.78. [Pd(hifeahH)₂] kompleksinin elektronik geçişlere katılan molekül orbitalleri

[Pt(hifeahH)₂] kompleksinin deneysel ve kuramsal UV-Gör bölge spektrumunda meydana gelebilecek olası elektronik geçişleri ve karakterleri Çizelge 4.51’ de listelenmiştir.

Çizelge 4.51. [Pt(hifeahH)₂] kompleksinde UV-Gör bölgede meydana gelen elektronik geçişleri ve karakterleri

Den.(nm)	ϵ^a	Hes.(nm)	f_{os}	Geçiş Yapıları ^b	Geçiş Karakterleri
		485	0,1247	HOMO → LUMO (%91)	n(hidrazin)/ π (iminooksim) → π^* (iminooksim)
419	0,4338	411	0,1184	HOMO → LUMO+1 (%78)	n(hidrazin)/ π (iminooksim) → π^* (iminooksim)
		376	0,0379	HOMO-1 → LUMO (%68)	d(Pt)/ π (iminooksim) → π^* (iminooksim)
		330	0,0762	HOMO-6 → LUMO (%57)	π (fenil) → π^* (iminooksim)
326	0,8922	325	0,3266	HOMO-4 → LUMO (%35), HOMO-6 → LUMO (%20)	d(Pt)/ π (fenil) → π^* (iminooksim) π (fenil) → π^* (iminooksim)
		299	0,0663	HOMO-7 → LUMO+1 (%14), HOMO-10 → LUMO (%12)	π (karbonil/oksim) → π^* (iminooksim) d(Pt)/ π (iminooksim) → π^* (iminooksim)
		293	0,0337	HOMO-4 → LUMO+1 (%37), HOMO-8 → LUMO (%28)	d(Pt)/ π (fenil) → π^* (iminooksim)
		256	0,1422	HOMO-10 → LUMO+1 (%19), HOMO → LUMO+4 (%28), HOMO-13 → LUMO (%13)	d(Pt)/ π (iminooksim) → π^* (iminooksim) n(hidrazin)/ π (iminooksim) → π^* (fenil/oksim) d(Pt) → π^* (iminooksim)
274	1,9220	252	0,0413	HOMO-11 → LUMO+1 (%57)	n(hidrazin)/ π (karbonil) → π^* (iminooksim)
		249	0,3564	HOMO → LUMO+4 (%47)	n(hidrazin)/ π (iminooksim) → π^* (fenil/oksim)
		244	0,0373	HOMO-12 → LUMO+1 (%43)	d(Pt)/ π (iminooksim) → π^* (iminooksim)
		233	0,1446	HOMO-3 → LUMO+2 (%27)	π (iminooksim) → d(Pt)/ π^* (iminooksim)
		223	0,0580	HOMO-1 → LUMO+3 (%36), HOMO → LUMO+8 (%16)	d(Pt)/ π (iminooksim) → π^* (fenil/oksim) n(hidrazin)/ π (iminooksim) → π^* (karbonil)

^a10⁴, dm³ mol⁻¹ cm⁻¹

^bParantez içindeki değerler orbitaller arasındaki geçişlerin yüzde katkısını göstermektedir.

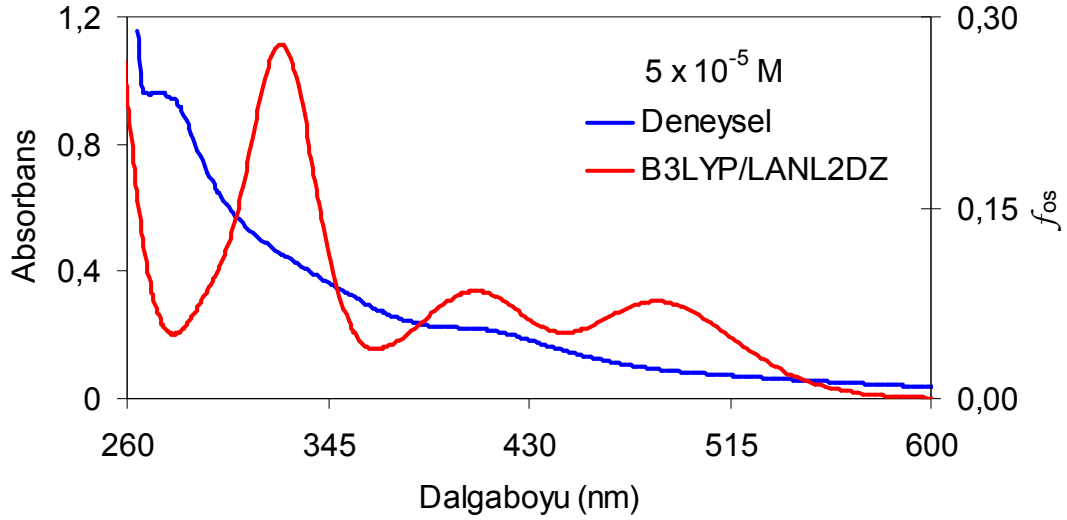
Çizelge 4.52. [Pt(hifeahH)₂] kompleksinde HOMO, LUMO ve elektronik geçişlere katılan orbitallerinin bileşimleri

	Pt	Hidrazin	İmin	Oksim	Karbonil	Fenil
HOMO	13	22	20	6	8	
HOMO-1	20		18	40		
HOMO-3	17	7	11	25	13	
HOMO-4	33					29
HOMO-6						86
HOMO-7	11	10		17	30	
HOMO-8	23				6	30
HOMO-10	30	6	6	18	15	
HOMO-11	9	31	8	6	18	
HOMO-12	18		20	29		
HOMO-13	60			6		
LUMO	7		30	29		
LUMO+1			26	39		
LUMO+2	34	6	9	20		
LUMO+3				26		51
LUMO+4				24		53
LUMO+5						94
LUMO+8	14				38	

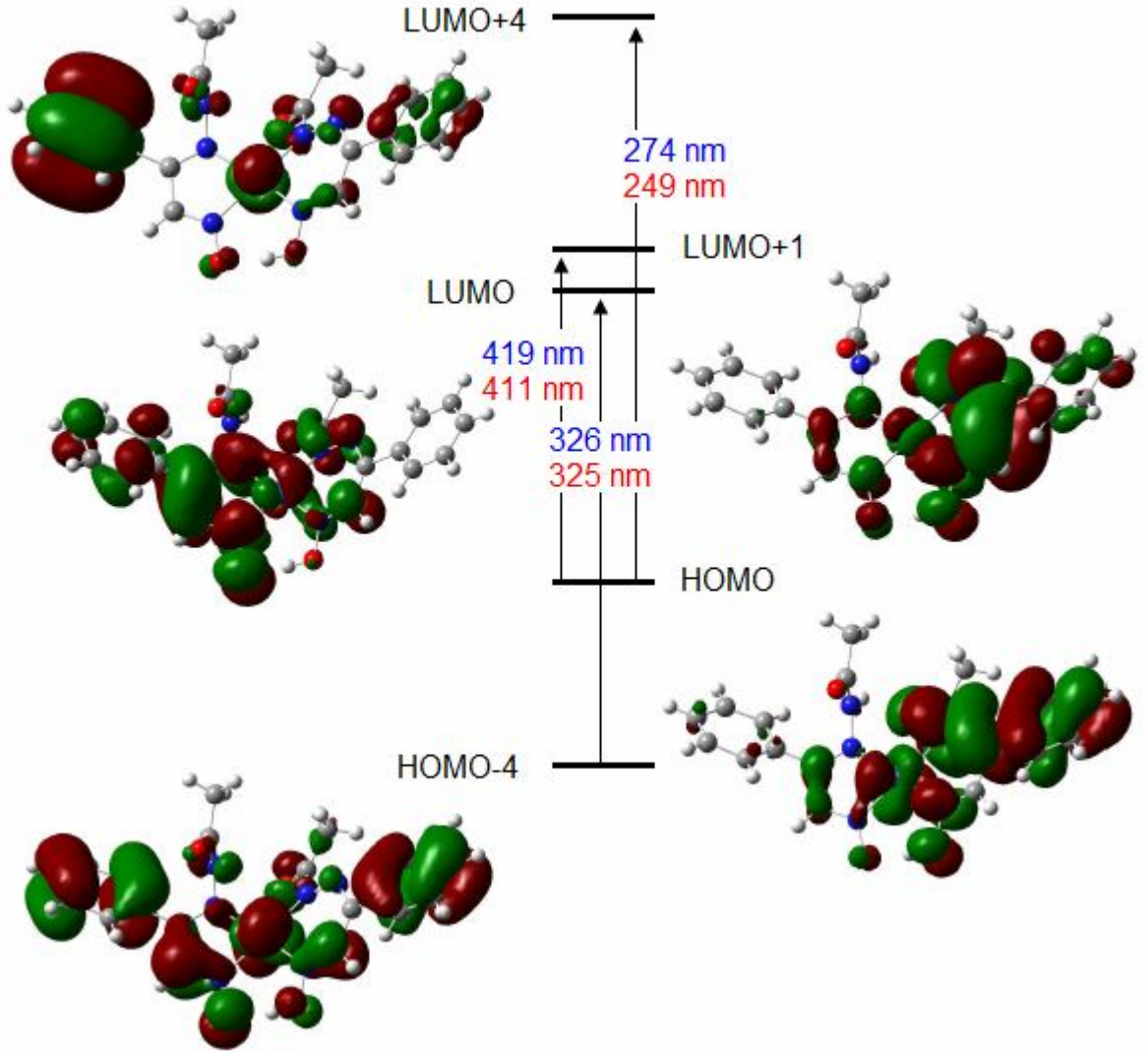
[Pt(hifeahH)₂] kompleksinin deneysel UV-Gör bölge spektrumunda omuz şeklinde iki soğurma bandı gözlenmiştir. 416 ve 326 nm dalgalı boylarında sırası ile 4338 ve 9822 dm³mol⁻¹cm⁻¹ molar sönüm katsayılı soğurma bandları 411 ve 325 nm dalgalı boylarında hesaplanmıştır. 411 nm’ de ve 0,1184 osilatör geriliminde hesaplanan soğurma bandı %78 oranında HOMO → LUMO+1 orbitalleri arasında gerçekleşmiştir. Bu orbitallerin ve elektronik geçişlere katılan diğer moleküler orbitallerin bileşimi Çizelge 4.52’ de listelenmiştir. [Pt(hifeahH)₂] kompleksinde HOMO orbitali % 22 hidrazin atomunun n orbitallerinden, % 20, 6 ve 8 imin, oksim ve karbonil gruplarının π orbitallerinden oluşmaktadır. Metal atomunun d orbitallerinin molekül orbitallerine katkısı % 13’ tür. LUMO orbitali ise % 30 ve 29 imin ve oksim gruplarının π orbitallerinden oluşurken, molekül orbitalinin oluşumuna % 7 metal atomunun d orbitalleri katkı sağlamıştır. En düşük enerjide gözlenen bu geçiş n(hidrazin)/π(iminooksim)→π*(iminooksim) orbitalleri arasında olup n→π* ve π→π* geçişlerinin karışımından oluşmaktadır. Daha yüksek enerjide 325 nm’ de hesaplanan diğer elektronik geçiş ($f_{os} = 0,3266$)

HOMO-4→LUMO (%35), HOMO-6→LUMO (%20) orbitallerinin karışımından oluşmaktadır. HOMO-4 orbitali % 33 metal atomunun d orbitallerinden ve % 29 fenil grubunun π orbitallerinden oluşurken, HOMO-6 orbitallerini % 86 fenil grubunun π orbitalleri oluşturmuştur. LUMO orbitalleri ise % 59 oranında iminooksim π^* orbitallerinden oluşur. Bu durumda % 35 oranında HOMO-4 → LUMO ve % 20 HOMO-6 → LUMO orbitalleri arasında gerçekleşen elektronik geçişin d(Pt)/ π (fenil)→ π^* (iminooksim) ve π (fenil)→ π^* (iminooksim) orbitalleri arasında olduğu, MLCT ve π → π^* geçişlerinin karışımından oluştuğu belirlenmiştir. Deneysel spektrumda 274 nm’ de gözlenen en son elektronik geçiş ise 249 nm’ de hesaplanmıştır. HOMO→LUMO+4 (%47) orbitallerinde gerçekleşen bu geçiş π → π^* geçişine karşılık gelirken, düşük oranda n→ π^* geçişleri de katkı sağlamıştır.

[Pt(hifeahH)₂] kompleksinin deneysel ve kuramsal UV-Gör bölge spektrumunun karşılaştırılması Şekil 4.79’ da, geçişlere katılan HOMO ve LUMO orbitallerinin resimleri Şekil 4.80’ de görülmektedir.



Şekil 4.79. [Pt(hifeahH)₂] kompleksinin DMSO içerisinde alınan ve hesaplanan UV-Gör bölge spektrumları

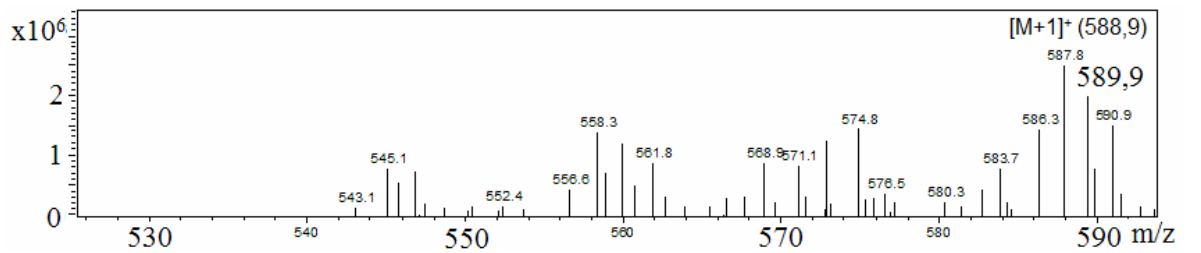


Şekil 4.80. [Pt(hifeahH)₂] kompleksinin elektronik geçişlere katılan molekül orbitalleri

4.4. HeineoH Ligandı, Palladyum(II) ve Platin(II) Kompleksleri

4.4.1. Sentez

İzonitrozoasetilnaftalin (inanH) ile monoetanolamin (ea)' in mutlak EtOH ortamında reaksiyonu sonucunda yaklaşık % 73 verimle heineoH ligandı elde edilmiştir. Palladyum(II) ve platin(II) komplekslerinin sentezi EtOH/su ortamında gerçekleştirilmiş ve yüksek verimde (sırası ile % 86 ve % 81) kompleksler elde edilmiştir. Ligant ve kompleksler DMSO, DMF, aseton, kloroform, diklorometan içerisinde iyi çözünürken, EtOH ve MeOH içinde az ve heksan, heptan, benzen, toluen, asetonitril içerisinde çözünmemektedir. HeineoH ligandının, palladyum(II) ve platin(II) komplekslerinin yapısı IR, ¹H NMR, ¹³C NMR, UV-Gör bölge spektroskopisi ve elementel analiz teknikleri kullanılarak karakterize edilmiştir. Ayrıca heineoH ligandı ve platin(II) kompleksinin yapısı X-ışını kırınım tekniği ile aydınlatılırken uygun tek kristali elde edilemeyen palladyum(II) kompleksinin kütlesi LC-MS tekniği ile belirlenmiştir (Şekil 4.81). Platin(II) kompleksinin X-ışını kristal ve elementel analiz sonuçlarına göre ligandın 1:2 metal:ligant oranında kompleksleşmeye katıldığı ve hidrolize uğramadığı belirlenirken, palladyum(II) kompleksinin elementel analiz ve kütle spektrumuna göre platin(II) kompleksinin molekül yapısı gibi olduğu düşünülmektedir. Palladyum(II) kompleksi için önerilen yapı IR ve NMR spektrumları ile de desteklenmektedir.

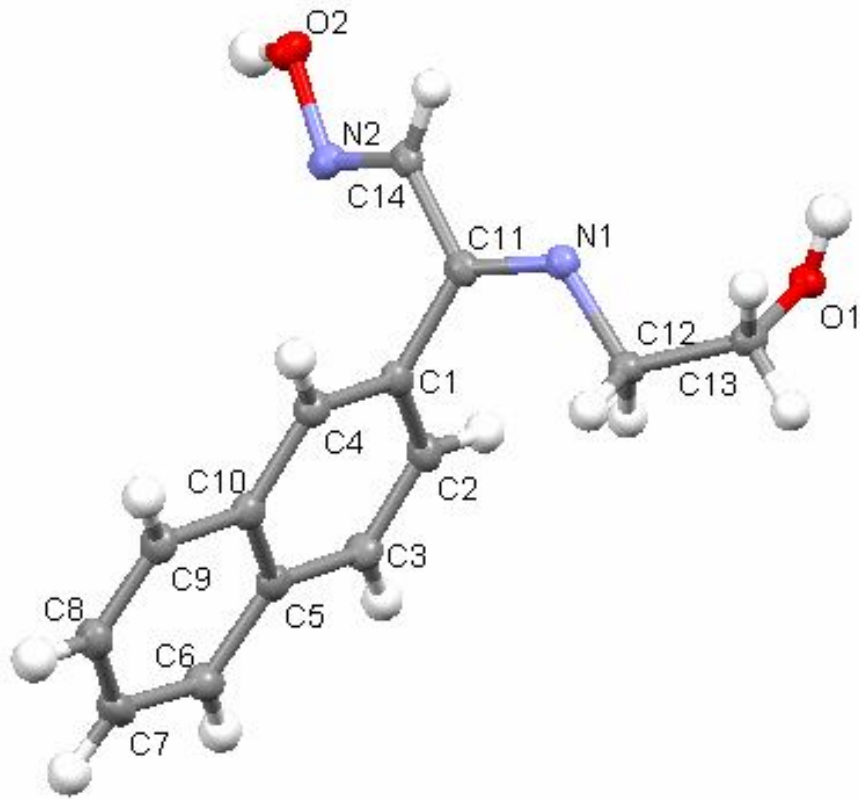


Şekil 4.81. [Pd(heineo)₂] kompleksinin kütle spektrumu

4.4.2. Tek kristal X-ışını ve Optimize Molekül Yapılar

4.4.2.1. HeineoH Ligandının Molekül Yapısı

HeineoH ligandı MeOH içerisinde yeniden kristallendirilerek yapısı X-ışını kristal analizi ile aydınlatılmıştır. HeineoH ligandı, birim hücreinde 4 molekül ile monoklinik sitemde P_12_1/n_1 uzay grubunda kristallenmiştir. Asimetrik olan heineoH ligandı C_1 simetri grubuna sahip 32 atomdan oluşan organik bir moleküldür (Şekil 4.82).



Şekil 4.82. HeineoH ligandının molekül yapısı

Şekil 4.82' de molekül yapısı görünen heineoH ligandı düzlemsel olmayıp C11-C14 bağının dönmesine bağlı olarak farklı konformasyonlarda bulunabilmektedir. HeineoH molekülünün imin ve oksim C=N bağları aynı düzlemde bulunmayıp C12-N1-C11 ve C14-N2-O2 atomlarını içeren düzlemler arasında $19,67^\circ$ lik bir açı bulunmaktadır. Yine farklı bir düzlemde bulunan naftalin grubunun, imin grubunun bulunduğu düzlem (C12-N1-C11) ile arasındaki dihedral açı $74,01^\circ$ ve oksim grubunun bulunduğu düzlem (C14-N2-O2) ile arasındaki dihedral açı $89,09^\circ$ olarak ölçülmüştür. HeineoH ligandında C=N

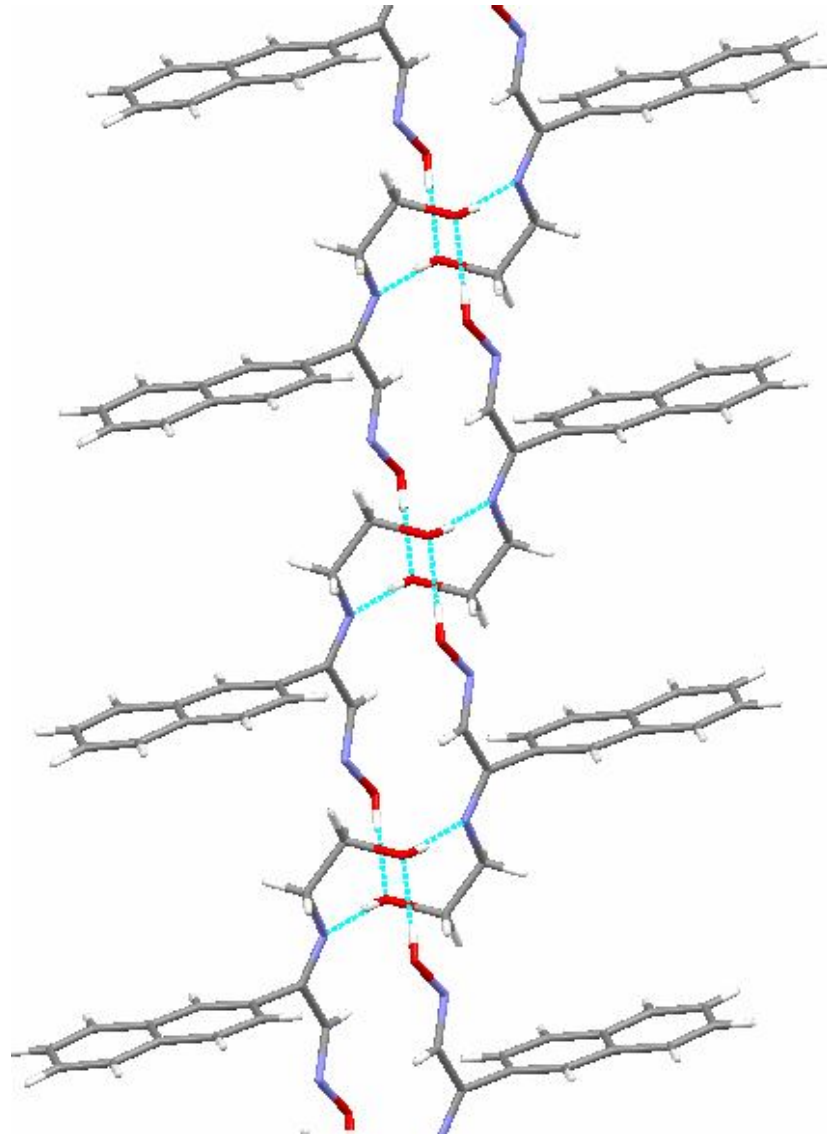
bağları sırası ile 1,281(2) ve 1,277(2) Å olarak ölçülmüş olup, C12–N1 tekli bağından (1,465(2)) oldukça kısadır. C11–N1 ve C14–N2 bağ uzunlukları literatürdeki benzer oksim ve imin moleküllerinin C=N bağ uzunlukları ile uyum içerisindedir (Politzer ve ark. 2009, Yılmaz ve ark. 2010). C11–N1–C12 ve C14–N2–O2 bağ açıları sırası ile 119,8(13)° ve 111,2(13)° olarak ölçülmüştür. Bu sonuçlar N1 ve N2 atomlarının sp² hibritleşmesi yaptığını göstermektedir. HeineoH ligandının diğer bağ uzunlukları ve açıları Çizelge 4.53' te verilmiştir.

Çizelge 4.53. HeineoH ligandının deneysel ve kuramsal bağ uzunlukları ve açıları

	Deneysel	6–311++G(d,p)	LANL2DZ
Bağ Uzunlukları (Å)			
C1–C2	1,418(2)	1,421	1,434
C2–C3	1,367(2)	1,372	1,385
C3–C5	1,416(2)	1,419	1,431
C5–C6	1,423(2)	1,419	1,430
C6–C7	1,367(2)	1,375	1,389
C7–C8	1,412(3)	1,415	1,429
C8–C9	1,366(2)	1,374	1,389
C9–C10	1,417(2)	1,420	1,431
C10–C4	1,421(2)	1,419	1,428
C4–C1	1,368(2)	1,377	1,393
C5–C10	1,421(2)	1,430	1,440
C1–C11	1,502(2)	1,499	1,503
C11–C14	1,469(2)	1,474	1,482
C11–N1	1,281(2)	1,281	1,306
C12–N1	1,465(2)	1,458	1,477
C12–C13	1,512(2)	1,526	1,536
C13–O1	1,432(19)	1,423	1,458
C14–N2	1,277(2)	1,276	1,302
N2–O2	1,393(17)	1,394	1,446
O2–H	0,840	0,964	0,982
r ²		0,9909	0,9707

	Deneysel	6-311++G(d,p)	LANL2DZ
Bağ Açıları (°)			
C1-C2-C3	120,0(15)	120,5	120,6
C2-C3-C5	121,0(16)	121,1	121,1
C3-C5-C6	122,1(15)	122,5	122,3
C5-C6-C7	120,5(16)	120,8	120,7
C6-C7-C8	120,3(15)	120,3	120,3
C7-C8-C9	120,7(15)	120,3	120,3
C8-C9-C10	120,3(16)	120,8	120,7
C9-C10-C4	122,0(15)	122,1	122,0
C10-C4-C1	120,9(15)	121,3	121,5
C3-C5-C10	119,1(14)	118,6	118,6
C4-C1-C2	120,3(15)	119,5	119,2
C2-C1-C11	121,3(14)	119,9	120,1
C4-C1-C11	118,4(14)	120,6	120,7
C1-C11-C14	118,8(13)	118,8	119,7
C1-C11-N1	124,5(15)	125,9	126,5
C11-N1-C12	119,8(13)	121,4	123,2
N1-C12-C13	110,2(13)	108,9	107,7
C12-C13-O1	110,8(12)	112,1	111,3
C11-C14-N2	118,6(14)	120,6	121,6
C14-N2-O2	111,2(13)	111,3	110,1
r^2		0,9404	0,9100

Her bir heineoH molekülü, hidroksietil ve oksim OH protonlarının verici olduğu, hidroksietil oksijeni ile imin azotunun alıcı olduğu iki moleküller arası hidrojen bağı yapmaktadır. Moleküller bu hidrojen bağları ile sarmal bir yapı oluşturmaktadır. Bu sarmal yapılar ise C-H...O (C...O = 3,441 ve 3,343 Å) ve C-H... π (C...Cg = 3,78 Å, Cg: fenil halkasının merkezi) van der Waals etkileşimleri ile bir arada tutulmaktadır (Şekil 4.83). HeineoH molekülünün hidrojen bağı parametreleri Çizelge 4.54' te listelenmiştir.



Şekil 4.83. HeineoH molekülleri arasındaki hidrojen bağları

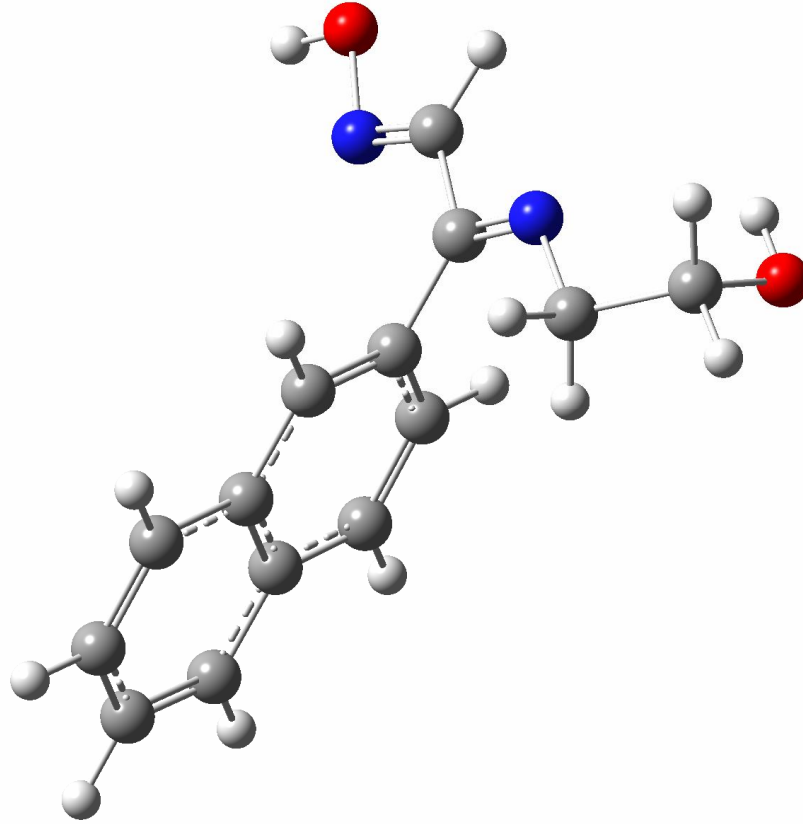
Çizelge 4.54. HeineoH ligandının hidrojen bağı parametreleri

V-H···A	V-H (Å)	H···A (Å)	V····A (Å)	<(V-H···A) (°)
O1-H···N1 ⁱ	0,840	1,899	2,735	173
O2-H···O1 ⁱⁱ	0,840	1,846	2,682	173

Simetri kodları: (i)1-x, 2-y, 2-z ; (ii)2-x, 2-y, 2-z.

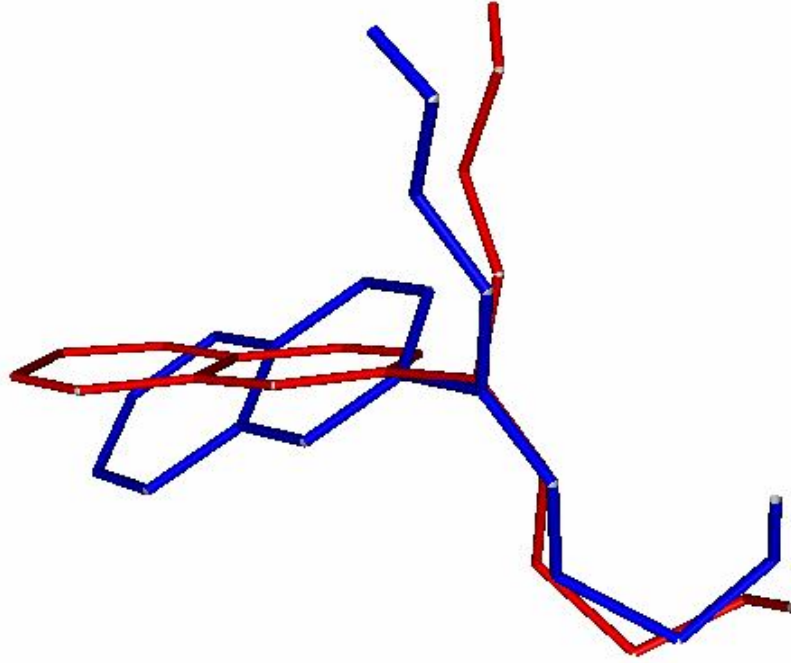
HeineoH ligandının optimizasyonu B3LYP/6-311G++(d,p) ve LANL2DZ yöntem ve taban kümelerinde, gaz fazı ortamında ve tek molekül için yapılmıştır. Molekülün giriş geometrisi olarak kristal verilerinden elde edilen koordinatlar kullanılmıştır. HeineoH ligandının optimize yapısı Şekil 4.84' te görülmektedir. Her iki taban kümede de

optimize edilen molekülün hesaplanan bağ uzunlukları ve açıları Çizelge 4.53' te listelenmiştir.



Şekil 4.84. HeineoH ligandının optimize molekül yapısı

HeineoH ligandının B3LYP/6-311G++(d,p) yöntem ve taban kümesinde optimize edilen molekül yapısı incelendiğinde, kristal analizinden elde edilen molekül geometrisinin aksine, C12-N1-C11-C14-N2-O2 atomları aynı düzlem üzerindedir. Bu farklılık, ligandın optimizasyonunun gaz fazında ve tek molekül için yapıldığından, moleküller arası etkileşimlerin dikkate alınmamasından kaynaklanmaktadır. Molekül yapısında imin grubunun, hidroksietil oksijen ve hidrojen atomlarının hidrojen bağına katılmasından dolayı C12-N1-C11 ve C12-N1-C11 düzlemleri arasında belli bir açı oluşmuştur. Düzlemsel naftalin grubu ile C12-N1-C11-C14-N2-O2 düzlemi arasında oluşan dihedral açı 6-311G++(d,p) taban kümesinde $71,96^\circ$ ve LANL2DZ taban kümesinde $55,51^\circ$ olarak belirlenmiştir. Bu sonuçlara göre, 6-311G++(d,p) taban kümesinde optimize edilen molekül geometrisinin LANL2DZ taban kümesinde optimize edilen geometriye göre X-ışını analizinden elde edilen molekül geometrisine daha yakın olduğu belirlenmiştir. (Şekil 4.85).



Şekil 4.85. HeineoH ligandının X-ışını kırınımı molekül geometrisi ile 6-311G++(d,p) taban kümesinde optimize edilen geometrisinin karşılaştırılması (Kırmızı: molekül geometrisi, mavi: optimize molekül geometrisi)

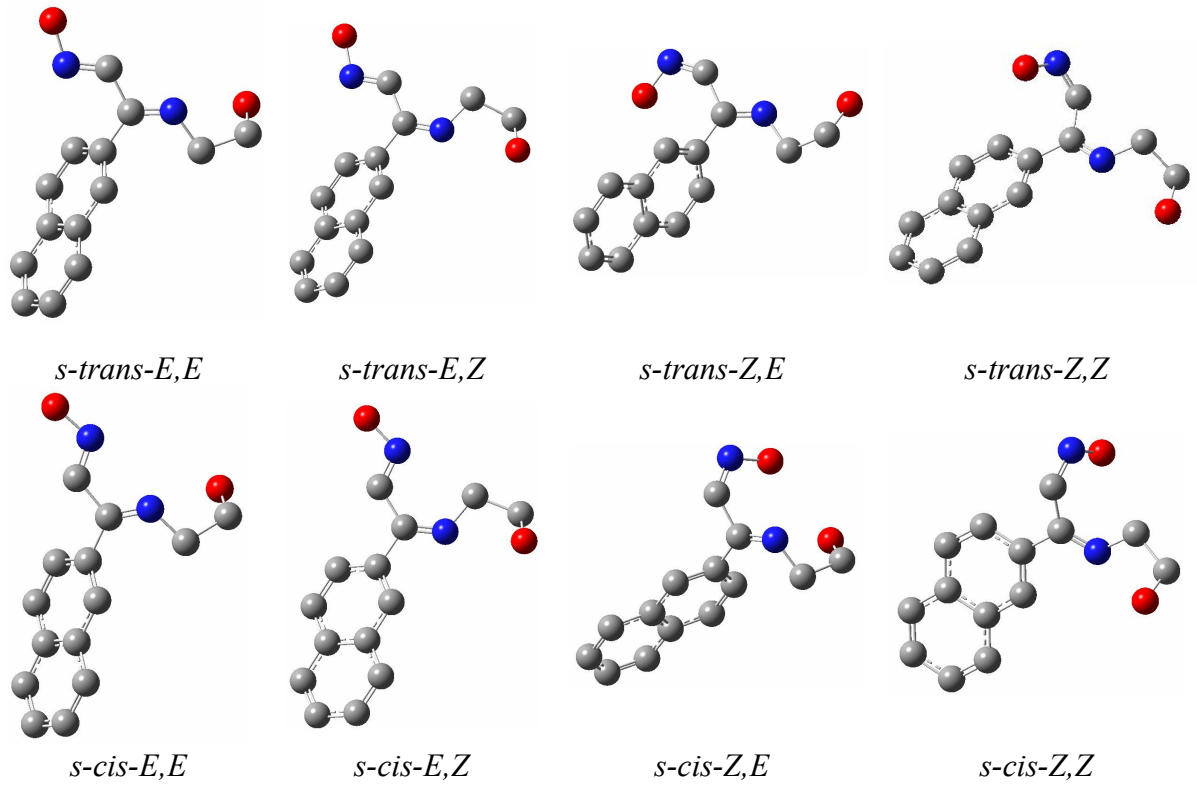
HeineoH ligandının molekül ve optimize geometrisi arasındaki en büyük farklılık naftalin grubunda gözlenmiştir. Bu farklılık, optimizasyon sırasında C1-C11 bağının çevrilmesi ile oluşmaktadır. Molekülde, $119,8(13)^\circ$ gözlenen C11-N1-C12 bağ açısının 6-311G++(d,p) taban kümesinde $121,4^\circ$ hesaplanması sonucunda hidroksietil grubunda deneysel ve kuramsal değerler arasında $1,6^\circ$ lik bir açı farkı belirlenmiştir. Özellikle hidroksietil grubunda oluşan açı farklılığı, tek ve izole ortamda optimize edilen moleküldeki hidroksietil OH protonunun imin azotuna yaklaşarak etkileşime girmesinden kaynaklanmaktadır.

C11-N1 ve C14-N2 bağlarının $1,281(2)$ ve $1,277(15)$ Å olarak ölçülen bağ uzunlukları, 6-311G++(d,p) taban kümesinde $1,281$ ve $1,276$ Å, LANL2DZ taban kümesinde $1,306$ ve $1,302$ Å olarak hesaplanmıştır. Bu bağların özellikle 6-311G++(d,p) taban kümesindeki hesaplamaları, deneysel ölçülen değerlerine çok yakındır. Deneysel ve kuramsal bağ uzunluğu hesaplamalarında en büyük farklılık oksim OH bağlarında gözlenmiştir. Deneysel $0,840(2)$ Å değerinde ölçülen bağ uzunlukları her iki taban küme için sırasıyla $0,965$ ve $0,982$ Å değerlerinde hesaplanmıştır. Bağ açılarındaki en

büyük farklılığın C11–C14–N2 atomları arasında olduğu belirlenmiş, deneysel ve kuramsal değerler arasında 6-311G++(d,p) taban kümesinde 1,6° ve LANL2DZ taban kümesinde 3,4° farklılık gözlenmiştir.

4.4.2.2. HeineoH Ligandının İzomer Çalışması

HeineoH ligandının tüm izomer yapıları B3LYP/6-311++G(d,p) yöntem ve taban kümesinde optimize edilmiş ve tüm frekans değerleri pozitif olarak hesaplanan optimize geometriler Şekil 4.86' da verilmiştir. Optimize edilen moleküllerin hartree biriminde enerjileri, bağıl enerjileri (kJ/mol), dipol moment değerleri ve imin çifte bağları arasındaki dihedral açıları Çizelge 4.55' de listelenmiştir.



Şekil 4.86. HeineoH ligandının olası izomer yapıları

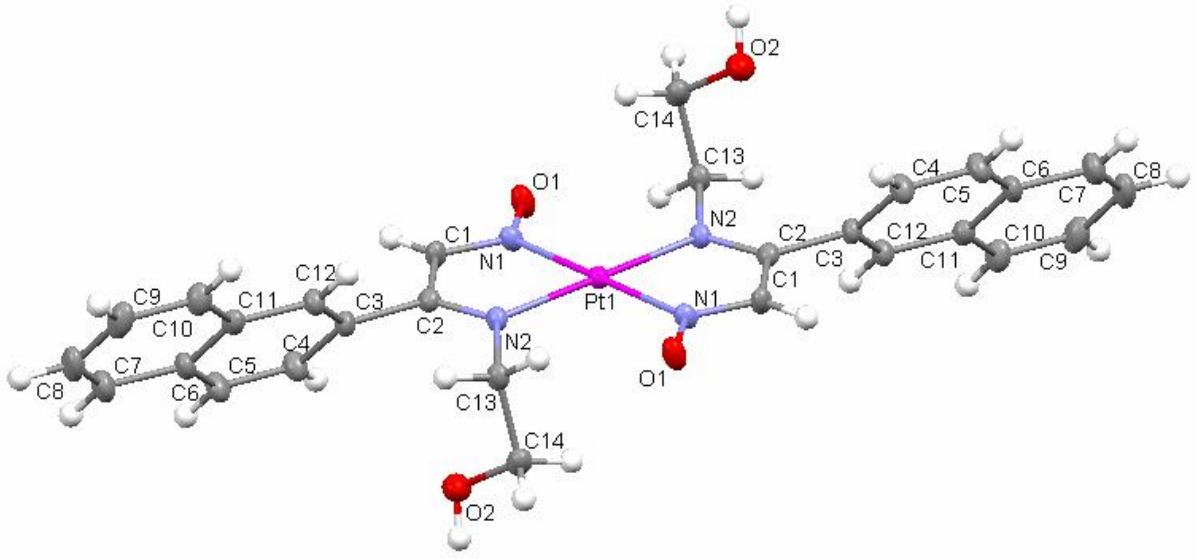
Çizelge 4.55. HeineoH ligandının izomer yapılarının bağıl enerji ve dipol moment değerleri

İzomer	Dihedral Açısı (N1-C11-C14-N2)	E (a.u)	ΔE (kJ/mol)	Dipol Moment (debye)
<i>s-trans-E,E</i>	-176,35	-801,78792	0,0000	3,4400
<i>s-trans-E,Z</i>	-176,86	-801,78707	2,2295	3,5386
<i>s-trans-Z,E</i>	155,89	-801,78236	14,5836	4,1374
<i>s-trans-Z,Z</i>	-125,62	-801,78403	10,2033	3,1636
<i>s-cis-E,E</i>	30,42	-801,78209	15,2918	3,3523
<i>s-cis-E,Z</i>	12,53	-801,78674	3,0951	3,1478
<i>s-cis-Z,E</i>	63,99	-801,78104	18,0459	1,7939
<i>s-cis-Z,Z</i>	63,43	-801,78486	8,0262	2,7464

HeineoH ligandı için önerilen sekiz izomer yapısından *s-trans-E,E* izomeri referans olarak seçilmiştir ve enerjisi 0,0000 kJ/mol olarak alınmıştır. En kararlı yapı olan *transoid* ve *E, E* konumundaki izomerin geometrisinin X-ışını sonucunda elde edilen molekül geometrisine en yakın yapı olduğu belirlenmiştir. Bu izomer yapısına kararlılık olarak en yakın olan izomer 2,2295 kJ/mol daha yüksek enerjide olup *s-trans-E,Z* izomeridir, en kararsız izomer ise 18,0459 kJ/mol gibi büyük enerji farkıyla *s-cis-Z,E* izomeridir.

4.4.2.3. [Pt(heineo)₂] Kompleksinin Molekül Yapısı

[Pt(heineo)₂] kompleksinde, heineoH ligandının oksim protonunu kaybettiği, imin ve oksim azotlarından kompleks oluşumuna katılarak 1:2 metal:ligant oranında kompleks oluşturduğu gözlenmiştir. Molekül yapısı Şekil 4.87' de verilen [Pt(heineo)₂] kompleksinin monoklinik sistemde ve *P2₁/c* uzay grubunda kristallendiği ve birim hücresinin iki kompleks molekülünden oluştuğu belirlenmiştir. Ligandın metal iyonuna katılmasıyla sentrosimetrik (*C_s*) moleküller oluşmuştur.



Şekil 4.87. [Pt(heineo)₂] kompleksinin molekül yapısı

[Pt(heineo)₂] kompleksinde beş atomlu eş iki şelat oluşmuştur ve bu şelatlardaki imin ve oksim C=N bağ uzunlukları sırası ile 1,321(7) ve 1,292(7) Å olarak ölçülmüştür. Kompleks oluşumuna katılan azot atomlarını içeren bu bağlar ligantın serbest haldeki değerlerine göre sırası ile 0,040 ve 0,015 Å daha uzun ölçülmüştür. Bu sonuç, bu bağların kompleks oluşumu ile zayıfladığını göstermektedir. Ayrıca kompleks oluşumu ile heineoH ligandı oksim protonunu kaybederek N1-O1 bağ uzunluğunun 1,284(6) Å değerine kısaldığı ve çift bağ karakterinin arttığı belirlenmiştir. [Pt(heineo)₂] molekülüne ait diğer bağ uzunlukları ve açıları Çizelge 4.56' da listelenmiştir.

[Pt(heineo)₂] molekülleri arasındaki hidrojen bağları Çizelge 4.57' de özetlenmiş, moleküller arasındaki hidrojen bağları ise Şekil 4.88' de resmedilmiştir.

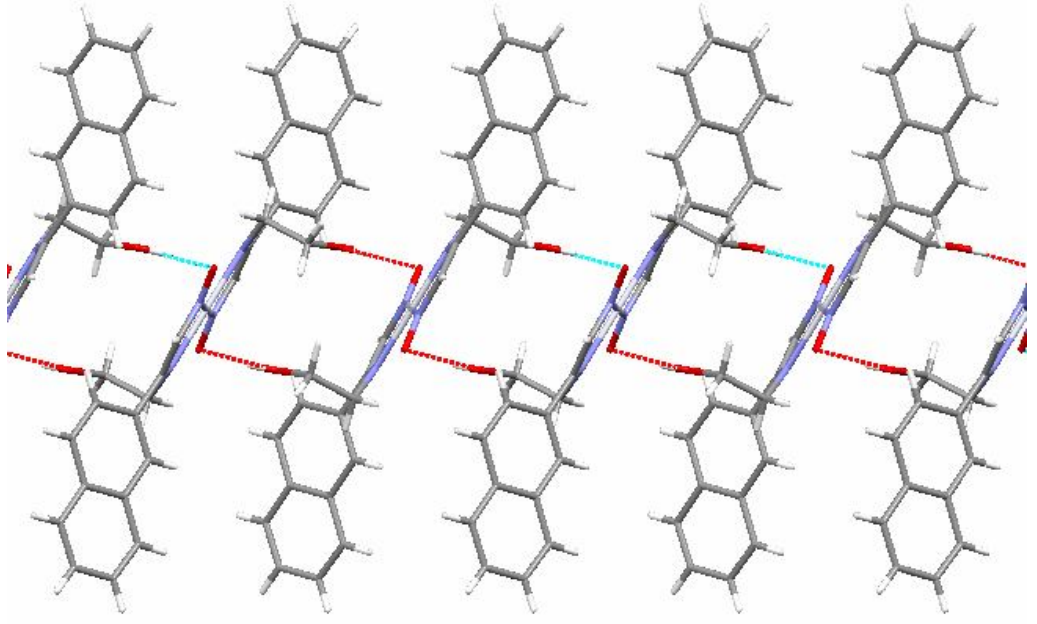
Çizelge 4.56. [Pt(heineo)₂] kompleksinin deneysel ve kuramsal bağ uzunlukları ve açıları

	Deneysel	LANL2DZ		Deneysel	LANL2DZ
Bağ Uzunlukları (Å)					
C1—N1	1,321(7)	1,340	C8—C9	1,397(11)	1,429
C1—C2	1,440(8)	1,438	C9—C10	1,369(9)	1,389
C2—N2	1,292(7)	1,330	C10—C11	1,421(8)	1,431
C2—C3	1,489(7)	1,493	C11—C12	1,410(7)	1,428
C3—C12	1,364(7)	1,393	C13—N2	1,473(7)	1,476
C3—C4	1,422(7)	1,432	C13—C14	1,509(8)	1,531
C4—C5	1,360(8)	1,386	C14—O2	1,420(8)	1,468
C5—C6	1,406(8)	1,431	O2—H2	0,84(2)	0,979
C6—C11	1,412(8)	1,441	N1—O1	1,284(6)	1,309
C6—C7	1,426(8)	1,430	N1—Pt1	2,023(4)	2,066
C7—C8	1,345(9)	1,389	N2—Pt1	2,025(4)	2,070
r ²		0,9858			
Bağ Açıkları (°)					
N1—C1—C2	115,0(5)	116,1	C12—C11—C6	118,8(5)	119,1
N2—C2—C1	116,3(5)	116,5	C12—C11—C10	122,6(5)	121,9
N2—C2—C3	127,2(5)	125,5	C6—C11—C10	118,5(5)	119,0
C1—C2—C3	116,4(5)	117,9	C3—C12—C11	121,2(5)	121,2
C12—C3—C4	119,6(5)	119,5	N2—C13—C14	110,3(5)	110,7
C12—C3—C2	121,8(5)	121,0	O2—C14—C13	107,7(5)	107,0
C4—C3—C2	118,5(5)	119,4	O1—N1—C1	119,2(5)	120,9
C5—C4—C3	120,2(5)	120,5	O1—N1—Pt1	126,2(4)	124,8
C4—C5—C6	120,9(6)	121,0	C1—N1—Pt1	114,6(4)	114,2
C5—C6—C11	119,3(5)	118,7	C2—N2—C13	121,0(5)	122,8
C5—C6—C7	121,8(6)	122,3	C2—N2—Pt1	115,0(4)	114,2
C11—C6—C7	118,9(6)	119,0	C13—N2—Pt1	123,4(4)	122,5
C8—C7—C6	120,9(7)	120,7	C14—O2—H2	110,0(8)	110,8
C7—C8—C9	120,6(6)	120,3	N1—Pt1—N2	101,1(2)	101,3
C10—C9—C8	120,7(6)	120,3	N1—Pt1—N2	78,9(2)	78,7
C9—C10—C11	120,3(6)	120,7	N2—Pt1—N2	180,0(1)	180,0
r ²		0,9966			

Çizelge 4.57. [Pt(heineo)₂] kompleksinin hidrojen bağı parametreleri

V—H···A	V—H (Å)	H···A (Å)	V····A (Å)	<(V—H···A) (°)
O2—H···O1 ⁱ	0,84(2)	1,95(4)	2,768(7)	163(11)
O2—H···N1 ⁱ	0,84(2)	2,63(7)	3,297(7)	138(9)

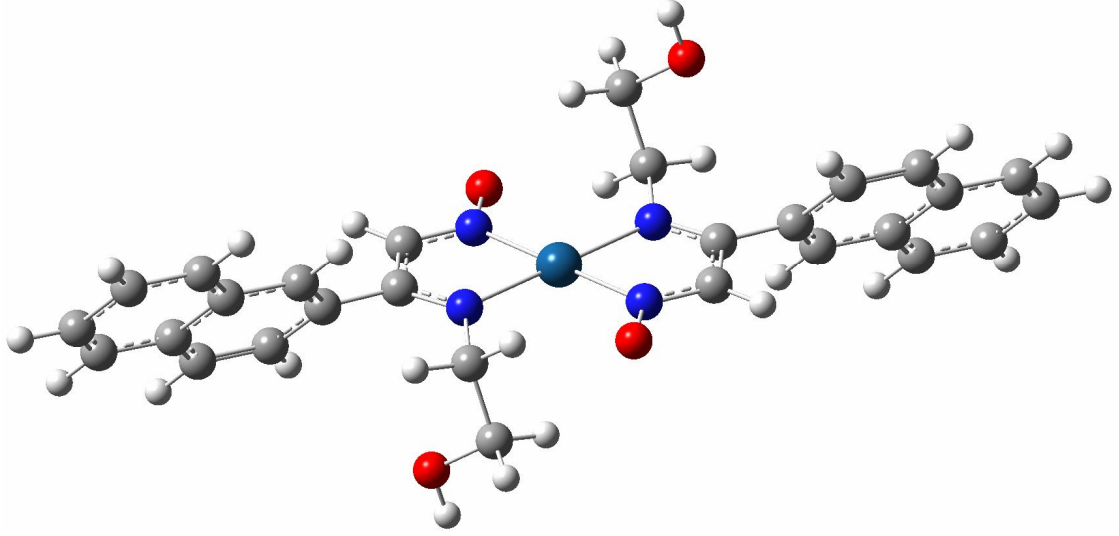
Simetri kodları: (i)1-x, y+1/2, -z+1/2.



Şekil 4.88. [Pt(heineo)₂] molekülleri arasındaki hidrojen bağları

[Pt(heineo)₂] kompleksinde her bir hidroksietil grubunun OH hidrojeni ile diğer molekülün oksim oksijeni arasında (O2-H···O1) kuvvetli hidrojen bağları ile zincirler oluşmuştur. Bu hidrojen bağlarının uzunluğu 1,95(4) Å ölçülürken, OHO hidrojen bağı açısı 163(11)^o dir. Ayrıca aynı hidrojenlerin diğer molekülün azot atomları ile 2,63(7) Å uzunluğunda daha zayıf etkileşimler oluşturduğu da belirlenmiştir. Hidrojen bağlarına ait diğer parametreler Çizelge 4.57’ de listelenmiştir.. Üç boyutlu molekül yapısı zayıf C-H·····O (C·····O = 3,562-2,298 Å) ve C-H·····π (C···Cg = 3,85 Å, Cg: fenil halkasının merkezi) van der Waals etkileşimleri ile tamamlanmaktadır.

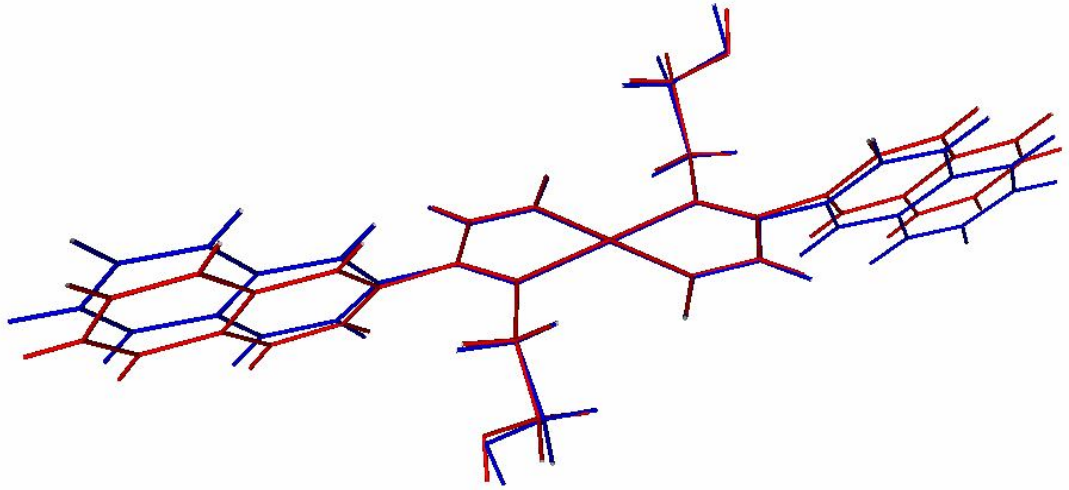
[Pt(heineo)₂] kompleksinin optimizasyonu B3LYP/LANL2DZ yöntem ve taban kümesinde, gaz fazı ortamında ve tek molekül için yapılmıştır. Molekülün giriş geometrisi olarak kristal verilerinden elde edilen koordinatlar kullanılmıştır. Kompleksin optimize molekül yapısı Şekil 4.89’ da görülmektedir. Molekülün hesaplanan bağ uzunlukları ve açıları Çizelge 4.56’ da listelenmiştir.



Şekil 4.89. [Pt(heineo)₂] kompleksinin optimize molekül yapısı

Kuramsal hesaplamalar sonucunda [Pt(heineo)₂] molekülü için elde edilen bağ uzunlukları deneysel değerlerden 0,01–0,14 Å daha uzun hesaplanmış, korelasyon sabiti, $r^2 = 0,9858$ olarak belirlenmiştir. Bağ uzunlukları arasındaki en büyük farklılık hidroksietil grubunun O-H bağ uzunluğunda gözlenmiştir. Bağ açılarındaki hesaplamalar bağ uzunluklarına göre daha iyi olup korelasyon sabiti 0,9966 olarak belirlenmiştir. Bağ açılarındaki en büyük sapma ise C2—N2—C13 bağ açısında (1,7°) gözlenmiştir.

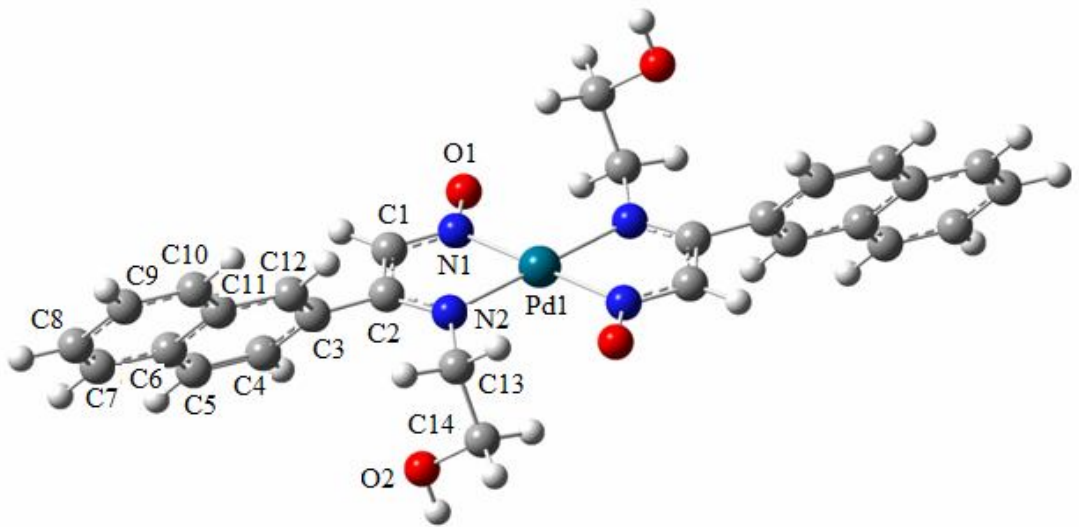
[Pt(heineo)₂] molekülünün geometrisi ve optimize yapısı arasındaki farklılıklar Şekil 4.90’ da görülmektedir. Molekülün katı fazında molekül içi ve moleküller arası birçok etkileşim yapması, [Pt(heineo)₂] kompleksinin molekül ve optimize geometrisi arasından naftalin gruplarında farklılığa neden olmuştur. Molekülde sadece moleküllerarası etkileşimlerin olması ve bu etkileşimlerin molekülün geometrisinde farklılık oluşturmaması, x-ışını kristal analizinden elde edilen molekül ve optimize geometrilerin birbirine oldukça yakın olmasını sağlamıştır.



Şekil 4.90. [Pt(heineo)₂] kompleksinin X-ışını kırınımı molekül geometrisi ile LANL2DZ taban kümesinde optimize edilen geometrisinin karşılaştırılması (Kırmızı: molekül geometrisi, mavi: optimize molekül geometrisi)

4.4.2.4. [Pd(heineo)₂] Kompleksinin Optimize Molekül Yapısı

[Pd(heineo)₂] kompleksinin optimizasyonu B3LYP/LANL2DZ yöntem ve taban kümesinde, gaz fazı ortamında ve tek molekül için yapılmıştır. Molekülün giriş geometrisi olarak [Pt(heineo)₂] kompleksinin kristal verilerinden elde edilen koordinatlar kullanılmış ve platin atomu yerine palladyum atomu yerleştirilmiştir. Kompleksin optimize molekül yapısı ve numaralandırılması Şekil 4.91' de görülmektedir. Molekülün hesaplanan bağ uzunlukları ve açıları ise Çizelge 4.58' de listelenmiştir.



Şekil 4.91. [Pd(heineo)₂] kompleksinin optimize molekül yapısı

Çizelge 4.58. [Pd(heineo)₂] kompleksinin deneysel ve kuramsal bağ uzunlukları ve açıları

	LANL2DZ	LANL2DZ
Bağ Uzunlukları (Å)		
C1—N1	1,339	C8—C9
C1—C2	1,443	C9—C10
C2—N2	1,326	C10—C11
C2—C3	1,496	C11—C12
C3—C12	1,392	C13—N2
C3—C4	1,432	C13—C14
C4—C5	1,386	C14—O2
C5—C6	1,431	O2—H2
C6—C11	1,441	N1—O1
C6—C7	1,430	N1—Pd1
C7—C8	1,389	N2—Pd1
Bağ Açılımları (°)		
N1—C1—C2	116,8	C12—C11—C6
N2—C2—C1	117,3	C12—C11—C10
N2—C2—C3	125,4	C6—C11—C10
C1—C2—C3	117,4	C3—C12—C11
C12—C3—C4	119,5	N2—C13—C14
C12—C3—C2	120,9	O2—C14—C13
C4—C3—C2	119,5	O1—N1—C1
C5—C4—C3	120,5	O1—N1—Pd1
C4—C5—C6	121,0	C1—N1—Pd1
C5—C6—C11	118,7	C2—N2—C13
C5—C6—C7	122,2	C2—N2—Pd1
C11—C6—C7	119,1	C13—N2—Pd1
C8—C7—C6	120,7	C14—O2—H2
C7—C8—C9	120,3	N1—Pd1—N2
C10—C9—C8	120,3	N1—Pd1—N2
C9—C10—C11	120,7	N2—Pd1—N2

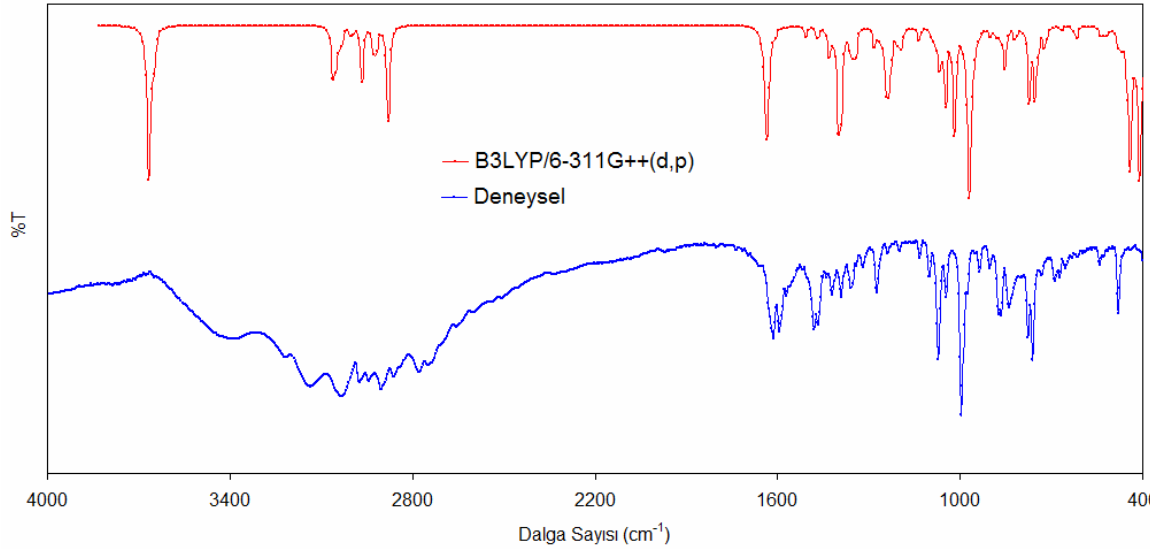
[Pd(heineo)₂] kompleksinde imin ve oksim gruplarına ait C=N bağ uzunlukları sırası ile 1,339 ve 1,326 Å olarak hesaplanmıştır. Metal atomu ile azot atomları arasında oluşan iki farklı uzunlukta koordine kovalent bağlar (Pd1-N1 ve Pd1-N2) ise 2,084 ve 2,079 Å olarak belirlenmiştir.

4.4.3. Spektroskopik Özellikler

4.4.3.1. IR Spektroskopisi

HeineoH Ligandının IR Spektrumu

Ligandın deneysel IR spektrumu KBr pellet hazırlanarak $4000-400\text{ cm}^{-1}$ aralığında alınmıştır. HeineoH ligandının frekans hesaplamaları ise B3LYP/6-311G++(d,p) yöntem ve taban kümesinde yapılmıştır. HeineoH ligandının deneysel ve kuramsal IR spektrumları Şekil 4.92' de karşılaştırılmıştır.



Şekil 4.92. HeineoH ligandının IR spektrumu

HeineoH ligandı düşük simetriye sahip olup sadece E (özdeşlik) elemanı vardır. Bu da C_1 simetri grubuna karşılık gelir. 32 atomdan oluşan heineoH ligandı A simetrisinde 90 titreşim moduna sahiptir. Bu 90 titreşim modunun 73 tanesi orta infrared bölgede, 17 tanesi ise uzak infrared bölgededir. Moleküle ait tüm titreşim modları ve işaretlemeleri Çizelge 4.59' da listelenmiştir.

Çizelge 4.59. HeineoH ligandının deneysel ve kuramsal frekans değerleri ve işaretlemeleri

Deneysel ^a	Skalasız	Skala ^b	I_{IR}	Grup ^c (PED >10)
3384y	3804	3644	29	$\nu OH_{hidroksietil}$ (100)
3215z	3820	3660	140	νOH_{oksim} (100)
3054oş	3190	3056	17	$\nu CH_{naf.91}$
	3188	3054	12	$\nu CH_{naf.79}$
	3177	3044	25	$\nu CH_{naf.98}$
3032oş	3164	3031	9	$\nu CH_{naf.93}$
2973oş	3126	2995	8	νCH_{HCNO} (99)
2943oş	3090	2960	33	$\nu_a CH_2$ (90)
2902oş	3045	2917	27	$\nu_a CH_2$ (93)
	3002	2876	44	$\nu_s CH_2$ (99)
2859oş	2999	2873	26	$\nu_s CH_2$ (95)
1613ş	1683	1646	13	νCN_{imin} (60), νCN_{oksim} (15)
1593ş	1668	1631	37	νCN_{oksim} (47), νCN_{imin} (15)
	1667	1630	73	$\nu CC_{naf.35}$, νCN_{imin} (16)
	1639	1603	5	$\nu CC_{naf.41}$
1480ş	1538	1504	6	$\nu CC_{naf.12}$, $\delta CH_{naf.10}$
	1500	1467	5	$\delta CH_{naf.88}$
1419oş	1457	1425	17	δCH_2 (32)
1389oş	1430	1399	67	δOH_{oksim} (46), δCH_{HCNO} (13)
	1420	1389	54	τCH_2 (28)
1357z	1384	1354	20	$\delta OH_{hidroksietil}$ (34), τCH_2 (14)
1319z	1372	1342	16	$\delta OH_{hidroksietil}$ (42), τCH_2 (13)
1273oş	1307	1278	15	$\nu C-C$ (27), $\delta CH_{naf.33}$
	1288	1260	5	$\delta CH_{naf.28}$, $\delta CC_{naf.10}$
1237z	1270	1242	36	δOH_{oksim} (18), δCH_{HCNO} (13)
	1260	1232	37	δCH_{HCNO} (38), τCH_2 (13)
	1248	1221	11	τCH_2 (27)
1196z	1226	1199	13	$\nu C-C$ (14), δCH_{naph} (21)
	1216	1189	10	$\delta OH_{hidroksietil}$ (20), τCH_2 (40)
1131z	1158	1133	8	$\delta CH_{naf.28}$
	1115	1090	9	δCN (18), τCH_2 (13)
1071ş	1093	1069	29	$\nu C-N$ (20), νCO (32)
1044z	1072	1048	55	νCO (20), $\nu C-C$ (11), τCH_2 (16)
	1041	1018	36	$\nu C-C$ (58)

Deneysel ^a	Skalasız	Skala ^b	I_{IR}	Grup ^c (PED >10)
	1039	1016	45	vC-N (22)
994çş	991	969	196	vNO(81), δCN(12)
	981	959	5	γCH _{naf.} (67)
963z	975	954	14	γCH _{HcNO} (63)
899z	917	897	6	γCH _{naf.} (38)
865oş	895	875	8	vC-C(34)
836oş	871	852	23	γCH _{naf.} (57)
	836	818	10	γCH _{naf.} (74)
777oş	789	772	50	γCC _{naf.} (13)
762ş	768	751	54	δCC _{naf.} (11)
	736	720	16	γCH _{naf.} (77)
	629	615	5	δCC _{naf.} (23)
	545	533	9	δCN(11)
	527	515	5	γCC _{naf.} (14)
	485	474	19	γCC _{naf.} (11)
478oş	453	443	90	γOH _{oksim} (56)
	450	440	59	γOH _{oksim} (40), γCC _{naf.} (10)
	420	411	140	γOH _{hidroksietil} (31)
	404	395	21	γCC _{naf.} (34)

^a y: yayvan, çş: çok şiddetli, oş: orta şiddetli, ş: şiddetli, z: zayıf

^b Skala faktörü: 4000-1700 cm⁻¹ aralığı için 0,958; 1700-400 cm⁻¹ aralığı için 0,978.

^c v: gerilme, δ: düzlem içi eğilme, γ: düzlem dışı eğilme, τ: burkulma; naf.: naftalin.

OH Titreşimleri

OH grubuna sahip bir molekülün OH bağına ait üç tür titreşimi gözlenmektedir; Bunlar, gerilme titreşimleri, düzlem içi eğilme ve düzlem dışı eğilme titreşimleridir. OH grubuna ait titreşim hareketleri çevresel etmelere oldukça bağlıdır. Örneğin; gerilme titreşimleri hidrojen bağı varlığında daha düşük frekanslara kaymakta ve soğurma bandı yayvan gözlenmektedir. HeineOH ligandında, oksim ve hidroksietil OH'ları olmak üzere iki hidroksil grubu bulunmaktadır. Oksim grubunun OH gerilme titreşimi 3660 cm⁻¹ ve hidroksietil grubunun OH gerilme titreşimi 3644 cm⁻¹ değerlerinde hesaplanmıştır. Bu iki gerilme titreşimi sırası ile 3215 ve 3384 cm⁻¹ değerlerinde gözlenmiştir. Bu titreşim modunun frekans hesaplamalarında genellikle en büyük sapmanın gözlenme nedeni moleküller arası hidrojen bağlarıdır. Literatürde genellikle 3670–3580 cm⁻¹ aralığında

hesaplanan oksim OH gerilme titreşimi 3250 cm^{-1} civarlarında gözlenmektedir (Arjunan ve ark. 2011). Oksim OH grubunun düzlem içi eğilme titreşimleri 1399 ve 1242 cm^{-1} frekans değerlerinde işaretlenirken 1389 ve 1237 cm^{-1} değerlerinde gözlenmiştir. Hidroksietil OH grubunun düzlem içi eğilme titreşimleri ise 1354 ve 1342 cm^{-1} frekans değerlerinde hesaplanırken 1357 ve 1319 cm^{-1} değerlerinde gözlenmiştir. OH grubunun düzlem dışı eğilme titreşimleri genellikle 500 cm^{-1} 'in altında gözlenmektedir (Stepanenko ve ark. 2001). Oksim OH grubu için 443 , 440 ve 411 cm^{-1} değerlerinde ve hidroksietil OH grubu için 372 cm^{-1} değerinde işaretlenen titreşim frekansları deneysel olarak gözlenmemiştir. Hesaplanan ve gözlenen değerler literatür ile uyum içerisindedir (Arjunan ve ark. 2011, Stepanenko ve ark. 2001).

CH Titreşimleri

Aromatik CH gerilme titreşimleri $3100\text{--}3000\text{ cm}^{-1}$ aralığında zayıf ve çoklu soğurma bantları olarak gözlenmektedir. 3054 cm^{-1} ve 3032 cm^{-1} 'de gözlenen iki soğuma bandı, $3056\text{--}3026\text{ cm}^{-1}$ aralığında 7 soğurma bandı olarak işaretlenmiştir. 1467 , 1432 , 1364 , 1278 , 1260 , 1199 , 1155 , 1146 ve 1133 cm^{-1} değerlerinde işaretlenen aromatik CH düzlem içi eğilme titreşimleri 1273 , 1196 ve 1131 cm^{-1} değerlerinde gözlenmiştir. Bu titreşimler literatürde $1500\text{--}1100\text{ cm}^{-1}$ aralığında gözlenmektedir (Jag 2001). Literatürde $1000\text{--}800\text{ cm}^{-1}$ aralığında gözlenen aromatik C–H düzlem dışı eğilme titreşimleri ise 972 , 959 , 947 , 897 , 855 , 852 , 819 ve 720 cm^{-1} frekans değerlerinde işaretlenmiştir. Düzlem dışı eğilme titreşimleri deneysel olarak 899 ve 836 cm^{-1} değerlerinde gözlenmiştir (Sundaraganesan ve ark. 2007, Subramanian ve ark. 2009, Govindarajan ve ark. 2011).

HeineoH ligandının yapısı incelendiğinde iki tür alifatik CH grubundan bahsedilebilir. Bunlar, aldehitik CH ve imine bağlı CH_2 gruplarıdır. Aldehitik CH grubunun gerilme titreşimi 2973 cm^{-1} değerinde gözlenirken 2995 cm^{-1} değerinde işaretlenmiştir. Bu gruba ait diğer titreşim modları düzlem içi ve düzlem dışı eğilme titreşimleri sırası ile 1232 ve 954 cm^{-1} değerlerinde işaretlenmiştir. Deneysel spektrumda ise sadece düzlem dışı eğilme titreşimi (963 cm^{-1}) gözlenmiştir. Aynı zamanda aldehitik CH grubunun diğer düzlem içi eğilme titreşim modlarının 1399 cm^{-1} (% 13) ve 1242 cm^{-1} (% 13)

değerlerinde düzlem içi OH eğilme titreşimi ile birlikte olduğu belirlenmiştir. CH₂ grubunun asimetric gerilme titreşimleri 2943 ve 2902 cm⁻¹ değerinde gözlenirken 2960 ve 2917 cm⁻¹ değerinde hesaplanmış, simetric gerilme titreşimi ise 2859 cm⁻¹ değerinde gözlenirken 2876 ve 2873 cm⁻¹ değerlerinde işaretlenmiştir. Düzlem içi eğilme titreşimleri 1465 ve 1425 cm⁻¹ değerlerinde işaretlenmiş ve sadece 1419 cm⁻¹ değerinde gözlenmiştir. CH₂ grubuna ait son titreşim modu ise liganttaki her iki CH₂ grubunun birlikte hareket ettiği burkulma hareketidir. Deneysel olarak gözlenemeyen bu titreşim hareketleri 1389, 1221, 1189 ve 862 cm⁻¹ değerlerinde hesaplanmıştır. Bu dört değer CH₂ grubunun baskın olduğu değerlerdir. Bunların dışında, özellikle hidroksietil OH grubunun düzlem içi eğilme titreşim hareketi ile birlikte de CH₂ grubunun burkulma hareketleri gözlenmiştir. Tüm bu değerler Çizelge 4.59' da verilmiştir. Aromatik ve alifatik CH titreşim hareketleri, molekülün sahip olduğu farklı gruplara bağlı substituent etkisine çok fazla bağlı olmamakla birlikte, gözlenen ve hesaplanan değerler literatür ile uyum içerisinde (Keşan ve ark. 2012, Xiao-Hong ve ark. 2011).

CC Titreşimleri

CC titreşim hareketleri için gerilme, düzlem içi eğilme, düzlem dışı eğilme ve burkulma olmak üzere dört tür moddan bahsedebiliriz. Literatürde, CC gerilme titreşimleri 1650–1450 cm⁻¹ aralığında (Sathyanarayana 2004) gözlenmektedir. 1480 cm⁻¹ değerinde gözlenen CC gerilme titreşimi, kuramsal olarak 1630, 1603, 1571, 1504 ve 1370 cm⁻¹ değerlerinde işaretlenmiştir. Düzlem içi eğilme titreşimi sadece 762 cm⁻¹ değerinde gözlenirken, 943, 765, 751, 667, 615 ve 511 cm⁻¹ değerlerinde işaretlenmiştir. Düzlem dışı eğilme titreşimleri ise 777 ve 478 cm⁻¹ değerlerinde gözlenirken 772, 622, 515, 474 ve 395 cm⁻¹ değerlerinde işaretlenmiştir. Son olarakta, τ CCC_{naf.} burkulma titreşim hareketleri 101–18 cm⁻¹ aralığında gözlenmiştir. Naftalin grubuna ait CC titreşim hareketleri literatürdeki benzer moleküllerin gerilme titreşimleri ile uyum içerisinde (Govindarajan ve ark. 2011, Subramanian ve ark. 2011).

CN Titreşimleri

1613 ve 1593 cm^{-1} değerlerinde gözlenen iki şiddetli soğurma bandı CN gruplarına ait olduğu literatürden bilinmektedir. Kuramsal hesaplamalar sonucunda 1646 cm^{-1} ' de hesaplanan titreşim modu $\nu\text{CN} (60)_{\text{imin}} + \nu\text{CN}_{\text{oksim}} (15)$ karışımından ve 1631 cm^{-1} ' de hesaplanan diğer mod ise $\nu\text{CN}_{\text{oksim}} (47) + \nu\text{CN}_{\text{imin}} (15)$ karışımından oluşmaktadır (Arjunan ve ark. 2011). Bu işaretlemelere göre 1646 cm^{-1} değerinde gözlenen titreşimin imin CN gerilme titreşimine ve 1631 cm^{-1} değerinde gözlenen titreşimin ise oksim CN gerilme titreşimine ait olduğu söylenebilir. CN grubuna ait düzlem içi ve düzlem dışı eğilme titreşimleri sırası ile 1090 ve 696 cm^{-1} değerlerinde işaretlenmiştir. CN grubuna ait diğer düzlem içi ve düzlem dışı eğilme titreşimleri Çizelge 4.59' da verilmiştir. Düşük frekanslarda molekülün birçok yerinde bükülmeler meydana geldiği için titreşim hareketleri genellikle karışım halinde gözlenmektedir.

NO Titreşimleri

Literatürde 1000–900 cm^{-1} aralığında çok şiddetli soğurma bandı veren bu grup, oksim bileşiklerinin IR titreşim spektrumları ile anlaşılmasını sağlayan en önemli belirteçtir (Stepanenko ve ark. 2001, Arjunan ve ark. 2011). HeineoH ligandının oksim NO gerilme titreşimi 994 cm^{-1} değerinde gözlenmiş olup, 969 cm^{-1} değerinde işaretlenmiştir. NO grubunun düzlem içi ve düzlem dışı eğilme titreşimleri 500 cm^{-1} değerinin altında ve bir kaç tür titreşim modunun karışımı halinde gözlenmektedir (Arjunan ve ark. 2011). Düzlem içi eğilme titreşimi 372 cm^{-1} değerinde işaretlenmiş olup OH düzlem dışı eğilme titreşimi ile birlikte gözlenmiştir (%19). Düzlem dışı eğilme titreşimi ise 220 cm^{-1} değerinde işaretlenmiştir.

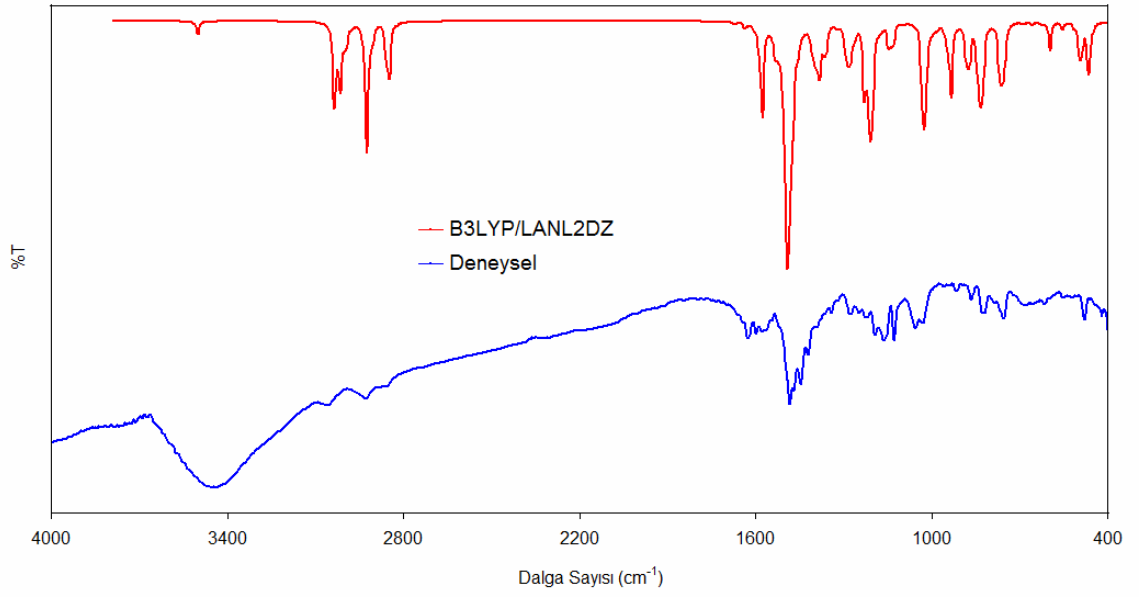
C–N, CO ve C–C Titreşimleri

Deneysel olarak 1071 cm^{-1} değerinde şiddetli soğurma bandı olarak gözlenen ve kuramsal olarak 1069 cm^{-1} değerinde işaretlenen bu titreşim modu $\nu\text{CO}(32) + \nu\text{C–N}(20)$ karışımından oluşmaktadır. C–N gerilme titreşimine ait işaretlenen diğer frekans değeri 1016 cm^{-1} ' de olup deneysel olarak gözlenmemiştir. CO gerilme titreşimi ise 1069 cm^{-1}

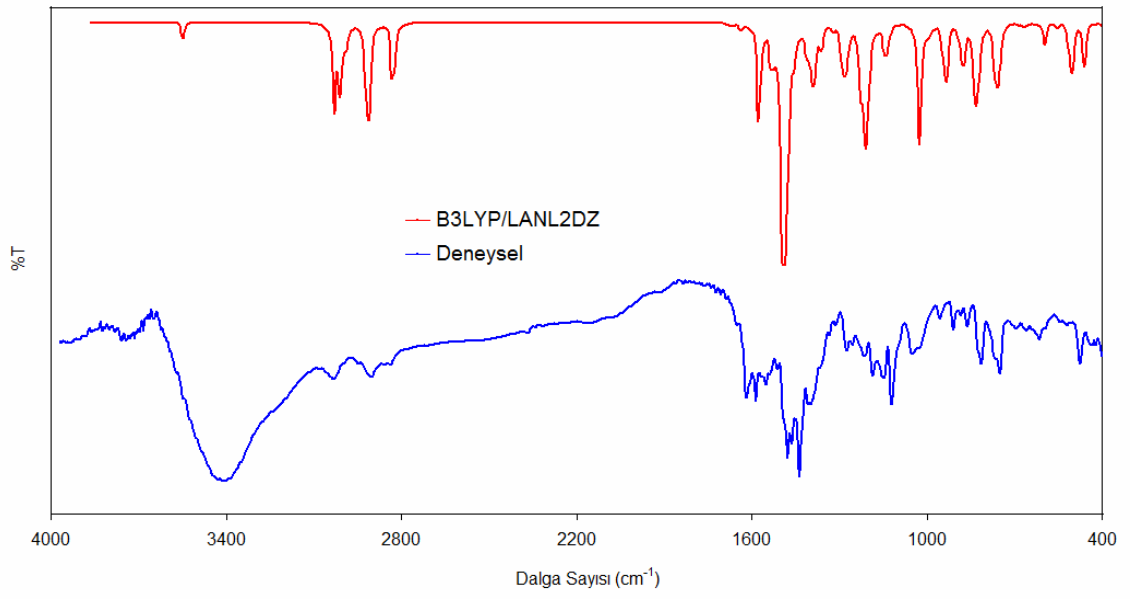
değerinin dışında 1048 cm^{-1} değerinde de işaretlenmiş ve 1044 cm^{-1} değerinde gözlenmiştir. 1278 , 1199 ve 1048 cm^{-1} değerlerinde işaretlenen, $\delta\text{CH}_{\text{naf}}$ eğilme ve $\nu\text{C}-\text{O}$ gerilme titreşim hareketleri ile birlikte düşük oranda (%27–11) hesaplanan C–C gerilme titreşimleri, ayrıca 1018 ve 875 cm^{-1} değerlerinde de işaretlenmiştir. Hesaplanan bu titreşim frekansları 1273 , 1196 , 1044 ve 865 cm^{-1} değerlerinde gözlenmiştir. Diğer tüm titreşim frekansları ve işaretlemeleri Çizelge 4.59' da listelenmiştir.

[Pd(heineo)₂] ve [Pt(heineo)₂] Komplekslerinin IR Spektrumları

[Pd(heineo)₂] ve [Pt(heineo)₂] komplekslerinin deneysel IR spektrumları $4000-225\text{ cm}^{-1}$ aralığında KBr ve CsI pelletler hazırlanarak alınmıştır. Kuramsal IR hesaplamaları ise B3LYP/LANL2DZ yöntem ve taban kümesinde yapılmıştır. 63 atomdan oluşan komplekslerin 183 titreşim kipinden 142 tanesi orta infrared bölgede, 41 tanesi uzak infrared bölgede gözlenmiştir ve IR şiddeti $10'$ un üzerinde olan bandlar işaretlenmiştir. [Pd(heineo)₂] ve [Pt(heineo)₂] komplekslerinin deneysel ve kuramsal titreşim spektrumları Şekil 4.93' te karşılaştırılmış ve titreşim frkanslarının işaretlemesi Çizelge 4.60' ta yapılmıştır.



(a)



(b)

Şekil 4.93. [Pd(heineo)₂] ve [Pt(heineo)₂] komplekslerinin IR spektrumları

Çizelge 4.60. [Pd(heineo)₂] ve [Pt(heineo)₂] komplekslerinin deneysel ve kuramsal frekans değerleri ve işaretlemeleri

	[Pd(heineo) ₂]			[Pt(heineo) ₂]			Grup ^c (PED>10; Pd/Pt)	
	Den. ^a	Skala ^b	I _{IR}	Den. ^a	Skala ^b	I _{IR}		
3381y	3698	3518	14	3432y	3699	3569	15	vOH(100/100)
3054z	3229	3050	82	3055z	3229	3048	81	vCH _{naf.} (81/80)
	3226	3047	7	3226	3045	27	vCH _{naf.} (86/85)	
	3225	3046	29	3226	3045	10	vCH _{naf.} (94/95)	
3027z	3210	3031	70	3022z	3210	3027	69	vCH _{naf.} (98/98)
	3194	3015	26	3195	3010	26	vCH _{naf.} (59/55)	
2933z	3118	2939	189	2926z	3124	2932	195	v _a CH ₂ (99/99)
	3110	2931	11					v _a CH ₂ (97)
2868z	3044	2865	108	2848z	3045	2844	106	v _s CH ₂ (98/99)
1631z	1647	1641	6	1632z	1648	1644	7	vCC _{naf.} (55/60)
1624oş	1592	1584	140	1625oş	1587	1581	142	vCN (62/60)
1598oş	1546	1537	45	1597oş	1545	1538	59	vCN (47/49)
	1513	1503	22		1514	1506	24	δCH _{naf.} (72/74)
	1510	1500	493	1484ş	1510	1502	310	δCH _{naf.} (21/20), τCH ₂ (10/10)
	1506	1496	163		1505	1497	252	τCH ₂ (71/67)
1464ş	1497	1487	328	1470ş	1498	1490	420	δCH _{naf.} (24/25), vCN (11/10)
1438oş	1469	1458	19	1442ş	1469	1460	28	δCH _{naf.} (17/15)
	1423	1411	34		1425	1414	46	vCC _{naf.} (32/36)
1388oş	1406	1394	69	1400oş	1408	1397	63	δCH _{naf.} (34/32), vCC _{naf.} (16/15)
	1396	1383	46		1398	1386	44	τCH ₂ (64/62)
	1379	1366	29		1379	1367	21	δCH _{naf.} (10/12), vCC _{naf.} (16/14)
	1312	1297	32		1312	1298	34	δCH _{naf.} (20/24)
1275z	1300	1285	39	1278z	1301	1286	50	δCH _{HCCNO} (13/17)
	1286	1270	27		1286	1271	24	δCH _{naf.} (22/20), vCN (11/12)
1214z	1248	1231	79	1221z	1249	1233	62	τCH ₂ (38/35), δCH _{HCCNO} (16/14)
	1235	1218	64		1238	1222	63	δOH(42/40), δCH _{HCCNO} (13/12)
1187oş	1226	1209	191	1190oş	1227	1210	177	vNO(36/38), δCH _{naf.} (18/20)
	1170	1151	22		1172	1153	24	vC-N(20/19), vC-C(19/20)
	1156	1137	36		1158	1139	33	vC-N(20/22), δCH _{naf.} (10/10)
1055oş	1054	1032	106	1055oş	1054	1032	97	vCO(36/33), vC-C(34/36)
	1048	1026	80		1050	1028	90	vCO(20/21), vC-C(30/28)
	1039	1017	16		1040	1017	7	τHCCC(95/96)
	1025	1002	12		1024	1001	12	γCH _{naf.} (67/69)
	1007	984	7		1007	983	7	γCH _{naf.} (65/63)

[Pd(heineo) ₂]			[Pt(heineo) ₂]			Grup ^c (PED>10; Pd/Pt)		
Den. ^a	Skala ^b	I _{IR}	Den. ^a	Skala ^b	I _{IR}			
	976	952	9	978	953	10	vC-C(17/14)	
	966	942	31	966	941	31	γCH _{naf} (57/60)	
	960	936	72	962	937	54	δCC _{naf} (19/17)	
863z	913	887	41	864z	913	886	40	γCH _{naf} (71/69), δCC _{naf} (10/10)
	899	873	41	901	874	36	vCO(30/31)	
	872	845	18	872	844	13	γCH _{naf} (32/30), γCH _{HCNO} (25/24)	
	866	839	56	867	839	54	γCH _{naf} (32/35)	
820oş	857	830	112	815oş	856	828	116	γCH _{HCNO} (43/41)
751oş	794	765	116	753oş	795	765	115	γCH _{naf} (55/50)
	781	752	26	782	751	32	δCC _{naf} (26/25)	
612z	629	596	31	614z	633	598	29	vM-N (26/27), γCC _{naf} (12/14)
	587	553	9	593	556	5	vM-N (15/12), γCC _{naf} (18/16)	
	546	511	7	549	511	21	δONC. (18/15)	
477oş	528	492	34	473oş	539	501	46	δCCN. (17/19)
	501	465	32	499	460	45	γCC _{naf} (24/25)	
				427	385	11	γCCCN(45/41)	
	410	371	8	418	376	9	τCCCC(39/37)	
	394	355	31	381	338	14	τCCCC(10/12), τNCCO(39/40)	
259z	269	226	56	254z	263	216	24	vM-N(18/20), τHOCC(14/13), δONC. (10/10)
	249	206	19	249	202	12	τNCCN(10/12)	
	237	194	256	223	175	287	γOH(65/63)	
0,9980			0,9986				r ²	

^a y: yayvan, çş: çok şiddetli, oş: orta şiddetli, ş: şiddetli, z: zayıf

^b Skala faktörü: [Pd(heineo)₂] için; 4000-1700 cm⁻¹ aralığı için y = 0,9978x – 172,3; 1700-225 cm⁻¹ aralığı için y = 1,0265x – 49,718, [Pt(heineo)₂] için; 4000-1700 cm⁻¹ aralığı için y = 1,1078x – 529,11; 1700-225 cm⁻¹ aralığı için y = 1,0311x – 54,997.

^c v: gerilme, δ: düzlem içi eğilme, γ: düzlem dışı eğilme, τ: burkulma

OH Titreşimleri

[Pd(heineo)₂] ve [Pt(heineo)₂] komplekslerinin oluşumu esnasında oksim protonunu kaybettiği için oluşan komplekslerde sadece hidroksietil OH grubu bulunmaktadır. Hidroksietil grubunun OH gerilme titreşimi, [Pd(heineo)₂] ve [Pt(heineo)₂] komplekslerinde sırası ile 3518 ve 3569 cm⁻¹ değerlerinde hesaplanırken, 3381 ve 3432 cm⁻¹ değerlerinde gözlenmiştir. Her iki komplekste de deneysel olarak gözlenemeyen

düzlem içi ve düzlem dışı eğilme titreşimleri sırası ile yaklaşık 1220 ve 160 cm^{-1} değerlerinde hesaplanmıştır.

CH Titreşimleri

Komplekslerde yaklaşık 3055 ve 3024 cm^{-1} ' de gözlenen iki soğuma bandı, 3050–3010 cm^{-1} aralığında beşer soğurma bandı olarak işaretlenmiştir. Literatürde 1500–1100 cm^{-1} aralığına gözlenen düzlem içi eğilme titreşimleri ise yaklaşık 1504–1138 cm^{-1} aralığında hesaplanmıştır (Jag 2001). Literatürde 1000–800 cm^{-1} aralığında gözlenen aromatik CH düzlem dışı eğilme titreşimleri ise 1001–765 cm^{-1} aralığında işaretlenmiştir. Düzlem dışı eğilme titreşimleri deneysel olarak [Pd(heineo)₂] kompleksinde 863 ve 751 cm^{-1} , [Pt(heineo)₂] kompleksinde ise 864 ve 753 cm^{-1} değerlerinde gözlenmiştir (Sundaraganesan ve ark. 2007, Subramanian ve ark. 2009, Govindarajan ve ark. 2011).

[Pd(heineo)₂] ve [Pt(heineo)₂] komplekslerinde ligant bozunmadan yapıya katıldığından alifatik CH₂ ve aldehitik CH grupları vardır. Komplekslerde aldehitik CH gerilme titreşimi, şiddeti 5' in altında olduğu için hesaplamalarda dikkate alınmamıştır. Bu grubua ait diğer titreşim modları düzlem içi ve düzlem dışı eğilme titreşimleri sırası ile [Pd(heineo)₂] kompleksinde 1285–1231 ve 845–830 cm^{-1} , [P(heineo)₂] kompleksinde 1286–1233 ve 844–828 cm^{-1} değerlerinde işaretlenmiştir. Deneysel spektrumda ise sırası ile [Pd(heineo)₂] kompleksi için 1275–1212 ve 820 cm^{-1} , [Pt(heineo)₂] kompleksinde ise 1276–1221 ve 815 cm^{-1} değerlerinde gözlenmiştir. [Pd(heineo)₂] ve [Pt(heineo)₂] komplekslerinde CH₂ grubunun asimetric gerilme titreşimleri sırası ile 2933 ve 2926 cm^{-1} değerlerinde gözlenirken 2939 ve 2932 cm^{-1} değerlerinde hesaplanmış, simetric gerilme titreşimleri ise 2868 ve 2848 cm^{-1} değerlerinde gözlenirken, 2865 ve 2844 cm^{-1} değerlerinde işaretlenmiştir. Komplekslerin CH₂ grubuna ait şiddeti 5' in üzerinde işaretlenen diğer titreşim modu ise liganttaki her iki CH₂ grubunun birlikte hareket ettiği burkulma hareketidir. Her iki komplekste de yaklaşık 1501–1384 cm^{-1} aralığında gözlenen bu titreşim modu genellikle diğer titreşim modları ile karışım halinde gözlenmiştir (Georgieva ve ark. 2006).

CC Titreşimleri

[Pd(heineo)₂] ve [Pt(heineo)₂] komplekslerinde CC gerilme titreşimleri genellikle düşük şiddette gözlenmektedir. Bu nedenle diğer titreşim modları ile birlikte hesaplanmaktadır. [Pd(heineo)₂] kompleksinde 1641–1366 cm⁻¹ aralığında dört titreşim modu olarak hesaplanan CC gerilme titreşimleri 1631 ve 1388 cm⁻¹ değerlerinde gözlenmiştir. [Pt(heineo)₂] kompleksinde ise 1644–1367 cm⁻¹ aralığında işaretlenen bu titreşim modu deneysel spektrumda 1632 ve 1400 cm⁻¹ değerlerinde belirlenmiştir. Düzlem içi eğilme titreşimi, [Pd(heineo)₂] ve [Pt(heineo)₂] komplekslerinde sadece 863 ve 864 cm⁻¹ değerlerinde gözlenirken, 937–751 cm⁻¹ aralığında üçer soğurma bandı olarak işaretlenmiştir. Düzlem dışı eğilme titreşimleri ise [Pd(heineo)₂] kompleksinde 612 cm⁻¹ değerinde gözlenmiş ve 596, 587, 465 cm⁻¹ değerlerinde işaretlenmiştir. [Pt(heineo)₂] kompleksinde ise 614 cm⁻¹ değerinde gözlenen bu titreşim modu, 598, 556 ve 460 cm⁻¹ değerlerinde işaretlenmiştir. Naftalin grubuna ait CC titreşim hareketleri literatürdeki benzer moleküllerin gerilme titreşimleri ile uyum içerisindedir (Govindarajan ve ark. 2011, Subramanian ve ark. 2011).

CN Titreşimleri

Koordinasyona iki imin azotundan katıldığı belirlenen ligandın CN gerilme titreşimleri 1613 (vCN_{imin}) ve 1593 cm⁻¹ (vCN_{oksim}) değerlerinde gözlenmiştir. İmin gerilme titreşimleri [Pd(heineo)₂] ve [Pt(heineo)₂] komplekslerinde ise yaklaşık 1625 ve 1598 cm⁻¹ değerlerinde belirlenmiştir. Komplekslerin oluşumu ile imin gerilme titreşiminin daha yüksek frekansa kaydığı belirlenirken, oksim CN gerilme titreşiminde önemli bir değişim gözlenmemiştir. Bu titreşim modları [Pd(heineo)₂] kompleksinde 1584 ve 1537 cm⁻¹ değerlerinde işaretlenirken, [Pt(heineo)₂] kompleksinde 1581 ve 1538 cm⁻¹ değerlerinde hesaplanmıştır. Kuramsal ve deneysel frekans değerlerindeki en büyük fark hidroksietil OH gerilme titreşiminden sonra bu titreşim modunda gözlenmiştir. CN grubuna ait düzlem içi ve düzlem dışı eğilme titreşimleri her iki komplekste de 511–192 ve 355–202 cm⁻¹ aralıklarında ikişer tane işaretlenirken, sadece düzlem dışı eğilme titreşimi gözlenmiştir ve [Pd(heineo)₂] kompleksinde 477 cm⁻¹, [Pt(heineo)₂]

kompleksinde ise 473 cm^{-1} ' de olduğu belirlenmiştir (Jones ve ark. 2006, Georgieva ve ark. 2006, Malek ve ark. 2005).

NO Titreşimleri

HeineoH ligandında oksim NO gerilme titreşimi çok şiddetli ve 994 cm^{-1} değerinde gözlenmiştir. $[\text{Pd}(\text{heineo})_2]$ ve $[\text{Pt}(\text{heineo})_2]$ komplekslerinde bu titreşim modunun şiddeti biraz düşerken, komplekslerde yaklaşık 190 cm^{-1} daha yüksek frekansa kayarak her iki kompleks için sırası ile 1187 ve 1190 cm^{-1} değerlerinde gözlenmiştir. Buda komplekslerin oluşumu ile ligandın oksim protonunu kaybettiğini ve NO bağının çift bağ karakteri gösterdiğini desteklemektedir. $[\text{Pd}(\text{heineo})_2]$ kompleksinde 1187 cm^{-1} değerinde gözlenen bu soğurma bandı 1209 cm^{-1} değerinde işaretlenirken, $[\text{Pt}(\text{heineo})_2]$ kompleksinde 1190 cm^{-1} ' de gözlenmiş ve 1210 cm^{-1} ' de hesaplanmıştır (Carcelli ve ark. 1999, Malek ve ark. 2005). Düzlem içi ve düzlem dışı eğilme titreşimleri şiddeti 5° in, normal koordinat analizinde titreşim moduna yaptığı katkı $\%10$ ' un altında ve diğer titreşim modları ile birlikte olduğu için $[\text{Pd}(\text{heineo})_2]$ ve $[\text{Pt}(\text{heineo})_2]$ komplekslerinde gözlenmemiştir.

C–N, CO ve C–C Titreşimleri

$[\text{Pd}(\text{heineo})_2]$ ve $[\text{Pt}(\text{heineo})_2]$ komplekslerinde kuramsal olarak yaklaşık 1152 ve 1138 cm^{-1} değerlerinde işaretlenen C–N gerilme titreşimleri deneysel olarak gözlenmemiştir. C–O gerilme titreşimi, $[\text{Pd}(\text{heineo})_2]$ kompleksinde 1032 ve 1026 cm^{-1} ' de C–C gerilme titreşimi ile birlikte, 873 cm^{-1} ' de ise yalnızca CO gerilme titreşimi işaretlenirken sadece 1055 cm^{-1} ' de gözlenmiştir. $[\text{Pt}(\text{heineo})_2]$ kompleksinde ise 1054 ve 1028 cm^{-1} değerlerinin dışında 874 cm^{-1} değerinde hesaplanmış ve 1055 cm^{-1} değerinde gözlenmiştir. C–C gerilme titreşimleri ise CO gerilme titreşimleri ile birlikte hesaplanan değerlerin dışında her iki kompleks için de yaklaşık 953 cm^{-1} değerinde de işaretlenmiştir. Kompleks moleküllerine ait diğer tüm titreşim modları Çizelge 4.60' ta verilmiştir.

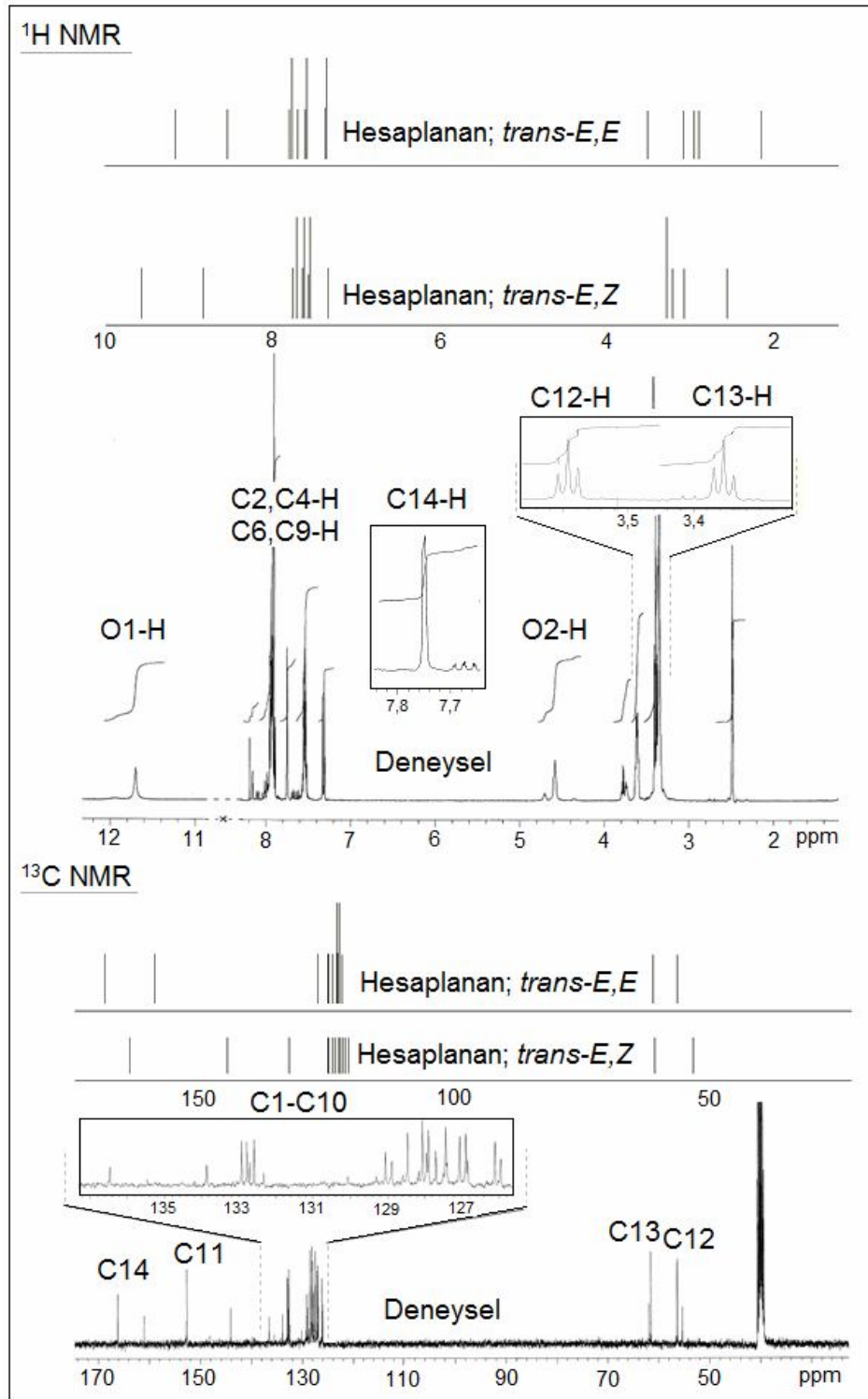
M–N Titreşimleri

Metal–Ligant donör atomları arasında oluşan koordine kovalent bağların gerilme titreşimleri oldukça düşük şiddetlerde ve bir kaç tür titreşim hareketi ile birlikte gözlenmiştir. Metal iyonunun imin ve oksim azotları ile oluşturduğu koordine kovalent bağlar, [Pd(heineo)₂] kompleksinde 612 ve 259 cm⁻¹, de gözlenmiş, 596 cm⁻¹, de % 26 ve 226 cm⁻¹, de % 18 oranlarında hesaplanmıştır. [Pt(heineo)₂] kompleksinde ise 614 ve 254 cm⁻¹, de gözlenirken, 598 cm⁻¹, de % 27 ve 216 cm⁻¹, de % 20 oranlarında işaretlenmiştir.

4.4.3.2. NMR Spektroskopisi

HeineoH Ligandının NMR Spektrumları

HeineoH ligandının ¹H ve ¹³C NMR spektrumları DMSO çözücüsü içerisinde alınmıştır. Şekil 4.94' te verilen spektrumlar incelendiğinde ligandın çözücü içerisinde düşük oranda (%13) bir başka izomer yapısına dönüştüğü görülmektedir. Kristal yapısı aydınlatılan heineoH ligandının *s-trans-E,E* izomer yapısında olduğu gerek molekül yapısından gerekse kuramsal çalışmalardan belirlenmiştir. Aynı zamanda ligandın *s-trans-E,E* izomerine çok yakın kararlılıkta *s-trans-E,Z* ($\Delta E = 2,2295$ kJ/mol) izomerinin olduğu da kuramsal hesaplamalardan belirlenmiştir. Bu enerji farkının çözücü ortamında karşılanabileceği göz önünde bulundurulursa spektrumda gözlenen ve yaklaşık %13 oranında bulunduğu hesaplanan izomer yapısının *s-trans-E,Z* izomerinin olabileceği düşünülmektedir. Deneysel olarak elde edilen spektrumdaki izomerin doğrulanabilmesi için *s-trans-E,Z* izomerinin de kuramsal NMR çalışmaları yapılmıştır. Her iki izomerin ¹H ve ¹³C NMR hesaplamalarında 6-311G++(d,p) ve LANL2DZ taban kümeleri kullanılmıştır. Elde edilen deneysel ve kuramsal spektrumların karşılaştırması Şekil 4.94' te ve kimyasal kayma değerleri Çizelge 4.61' de listelenmiştir.



Şekil 4.94. HeineoH ligandının deneysel ve kuramsal ¹H ve ¹³C NMR spektrumları

Çizelge 4.61. HeineoH ligandının ^1H ve ^{13}C NMR kimyasal kayma değerleri

	<i>s-trans-E,E</i>			<i>s-trans-E,Z</i>		
	Deneysel	6-311G++(d,p)	LANL2DZ	Deneysel	6-311G++(d,p)	LANL2DZ
^1H NMR						
O1-H	11,70	8,86	9,16	11,93	9,30	9,57
C14-H	7,75	8,55	8,52	8,16	8,93	8,83
C2-H		7,70	7,36		8,03	7,34
C3-H		8,59	7,80		8,33	7,62
C4-H		8,23	7,37		8,49	7,64
C6-H	7,95-7,32	8,46	7,77	8,01-7,51	8,46	7,72
C7-H		7,92	7,61		8,06	7,57
C8-H		7,98	7,59		8,01	7,56
C9-H		8,56	7,70		8,57	7,76
O2-H	4,58	2,72	2,16	4,70	3,10	2,56
C12-H ₂	3,61	4,43	3,10	3,78	4,14	3,28
		3,63	2,96		3,73	3,21
C13-H ₂	3,40	3,58	3,52	3,74	3,98	3,29
		3,39	2,90		3,89	3,08
^{13}C NMR						
C14	166,19	178,13	168,39	160,98	172,12	164,03
C11	152,65	162,77	158,82	144,08	148,51	144,56
C1	132,92	139,07	126,79	136,46	144,73	132,63
C5	132,78	138,08	125,00	133,87	139,32	124,98
C10	132,59	137,71	123,87	132,71	138,38	124,82
C2	128,06	131,15	123,12	129,06	133,23	124,11
C3	127,43	133,66	122,64	125,95	131,26	120,89
C4	128,46	133,32	124,79	128,88	134,40	123,54
C6	127,05	133,99	122,60	127,70	133,50	122,55
C7	127,90	132,26	123,07	128,15	132,07	122,11
C8	126,89	131,96	122,06	126,84	131,40	121,54
C9	126,10	135,33	122,94	127,95	133,93	122,92
C13	61,49	68,20	60,64	61,82	66,13	60,49
C12	56,36	61,55	56,23	55,36	56,46	53,14

s-trans-E,E izomeri:

Güçlü hidrojen bağları oluşturan oksim ve hidroksietil hidrojen atomlarının sinyalleri sırası ile 11,70 ve 4,58 ppm değerlerinde gözlenmiştir. Bu protonlar, hesaplamalarda tek

molekül için çalışıldığından deneysel değerlerinden daha düşük hesaplanmıştır (6-311G++(d,p) taban kümesi için 8,86 ve 2,72 ppm; LANL2DZ taban kümesi için 9,16 ve 2,16 ppm). Aldehit protonu, (C14-H) 7,75 ppm kimyasal kayma değerinde tekli sinyal verirken, 6-311G++(d,p) taban kümesinde 8,55 ppm ve LANL2DZ taban kümesinde 8,52 ppm kimyasal kayma değerlerinde hesaplanmıştır. Bu değer de yine deneysel değerinden oldukça uzak hesaplandığı görülmektedir. Aromatik ve alifatik protonların hesaplamalarının ise deneysel ve kuramsal hesaplamaları ile uyum içerisinde olduğu gözlenmiştir (Çizelge 4.61). HeineoH liagndında *s-trans-E,E* izomer yapısında 166,19 ppm de gözlenen sinyal, 6-311G++(d,p) taban kümesinde 178,13 ppm ve LANL2DZ taban kümesinde 168,39 ppm de hesaplanmış olup imin karbonuna (C14) aittir. 152,65 ppm kimyasal kayma değerinde gözlenen sinyal ise 6-311G++(d,p) taban kümesinde 162,77 ppm ve LANL2DZ taban kümesinde 158,82 ppm de hesaplanmış olup oksim karbonuna (C11) aittir. İmin grubuna bağlı hidroksietil grubunun karbonları (C13 ve C12) 61,49 ve 56,36 ppm' de tekli sinyaller olarak gözlenirken, 6-311G++(d,p) taban kümesinde 68,20 ve 61,55 ppm; LANL2DZ taban kümesinde 60,64 ve 56,23 ppm kimyasal kayma değerlerinde hesaplanmıştır.

s-trans-E,Z izomeri:

s-Trans-E,E izomerinin yanında çok zayıf sinyaller olarak gözlenen ve Şekil 4.94' teki spektrumlarda da görünen izomer yapısının hidrojen ve karbon sinyalleri Çizelge 4.61' de listelenmiştir. 11,93 ve 4,70 ppm kimyasal kayma değerinde gözlenen oksim ve hidroksietil hidroksil hidrojenleri 6-311G++(d,p) taban kümesinde sırası ile 9,30 ve 3,10 ppm; LANL2DZ taban kümesinde sırası ile 9,57 ve 2,56 ppm kimyasal değerinde hesaplanmıştır. Aldehit protonu, (C14-H) 8,16 ppm' de tekli sinyal olarak gözlenirken, 6-311G++(d,p) taban kümesinde 8,93 ppm ve LANL2DZ taban kümesinde 8,83 ppm kimyasal kayma değerinde hesaplanmıştır. Aromatik protonlar 8,01–7,51 ppm aralığında multipler olarak gözlenirken, 6-311G++(d,p) taban kümesinde 8,57–8,01 ppm aralığında, LANL2DZ taban kümesinde 7,76–7,34 ppm aralığında hesaplanmıştır. 160,9 ve 144,08 ppm' de gözlenen imin ve oksim karbonları (C14 ve C11), 6-311G++(d,p) taban kümesinde 172,12 ve 148,51 ppm' de; LANL2DZ taban kümesinde 164,0 ve 144,56 ppm' de hesaplanmıştır. Aromatik karbonlar 136,46–125,95 ppm

aralığında gözlenirken her iki taban kümede 144,73–131,26 ve 132,63–120,89 ppm aralıklarında hesaplanmıştır.

İminooksim ligantlarında özellikle ^{13}C NMR spektrumları için LANL2DZ taban kümesinin daha iyi sonuç verdiği gözlenmiştir. Bu nedenle Şekil 4.94' teki kuramsal spektrumlar LANL2DZ taban kümesinde hesaplanan spektrumlardır. Her iki izomer yapısında hesaplanan NMR spektrumlarının deneysel spektrum ile uyum içerisinde olduğu gözlenmiştir. Deneysel spektrumda *s-trans-E,Z* izomer yapısının ortamdaki miktarına bağlı olarak kimyasal kayma değerlerinin düşük şiddette gözlenirken, kuramsal hesaplamalar ise molekülün elektronik hesaplamalarına bağlı olarak hesaplandığı için her iki kompleksin şiddetleri benzerlik göstermiştir.

[Pd(heineo)₂] ve [Pt(heineo)₂] Komplekslerinin NMR Spektrumları

[Pd(heineo)₂] ve [Pt(heineo)₂] komplekslerinin ^1H NMR spektrumları DMSO ortamında alınırken, [Pd(heineo)₂] kompleksinin ^{13}C NMR spektrumu DMSO, [Pt(heineo)₂] kompleksinin ise kloroform içerisinde alınmıştır. Kuramsal hesaplamaları da LANL2DZ taban kümesinde ve deneysel olarak çalışılan çözücü ortamlarında hesaplanmıştır. Komplekslere ait ^1H ve ^{13}C NMR kimyasal kayma değerleri Çizelge 4.62' de listelenmiştir.

Ligandın ^1H NMR spektrumunda 11,70 ppm kimyasal kayma değerinde gözlenen oksim protonu palladyum(II) ve platin(II) komplekslerinin ^1H NMR spektrumunda gözlenmemiştir. Bu durum bize kompleksleşme esnasında oksimin protonunu kaybettiğini göstermektedir. Yine ligandın spektrumunda 4,58 ppm kimyasal kayma değerinde gözlenen hidroksietil OH protonu komplekslerin spektrumlarında yaklaşık 4,83 ppm de multipler olarak gözlenmiştir. Bu protonun döterolanmış hidrojen ile yer değiştirmesi hidroksietil hidroksil hidrojeninin kompleks oluşumu ile yerini koruduğunu doğrulamaktadır. OH kimyasal kayma değerinin liganda göre daha zayıf alana kayması protonun etrafındaki elektron yoğunluğunun azaldığını göstermektedir. Aromatik protonlar [Pd(heineo)₂] kompleksinde 8,11–7,56 ppm, [Pt(heineo)₂] kompleksinde 8,15–7,59 ppm aralıklarında multipler olarak gözlenmiştir. Alifatik protonlar ise

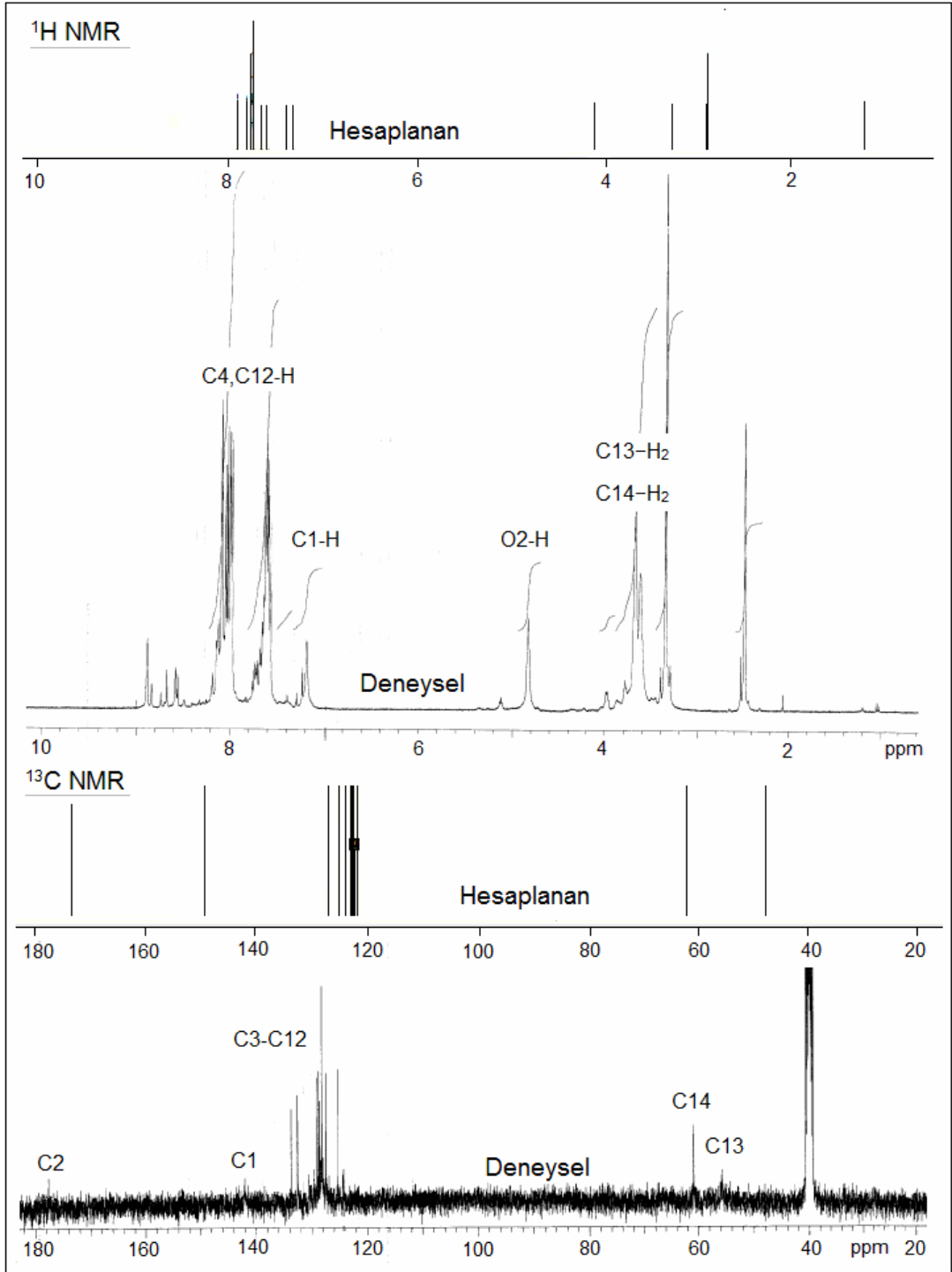
[Pd(heineo)₂] kompleksinde 3,69 ve 3,62 ppm, [Pt(heineo)₂] kompleksinde 3,73 ve 3,64 ppm kimyasal kayma değerlerinde gözlenmiştir. Kompleks oluşumu esnasında ligandın hidrolize uğramadığının en önemli kanıtı ¹³C NMR spektrumlarıdır. Ligantta gözlenen karbon sayısının komplekslerin spektrumlarında da korunması ligandın parçalanmadığını doğrulamaktadır. Ligantta 166,19 ve 152,65 ppm kimyasal kayma değerinde gözlenen imin ve oksim karbonları [Pd(heineo)₂] kompleksinde 177,32 ve 142,04 ppm, [Pt(heineo)₂] kompleksinde 177,78 ve 146,84 ppm de gözlenmiştir. İmin ve oksim karbon sinyallerinin daha zayıf ve kuvvetli alana kayması ligandın imin ve oksim azotlarından kompleks oluşuma katıldığını desteklemektedir. Naftalin grubuna ait 10 aromatik karbon atomu [Pd(heineo)₂] ve [Pt(heineo)₂] komplekslerinde sırası ile 133,70–125,33 ve 133,52–124,87 ppm aralıklarında gözlenmiştir. Ligandın hidroksietil grubuna ait alifatik karbon atomları da sırası ile 62 ve 57 ppm civarlarında gözlenmiştir.

Komplekslerin kuramsal ¹H NMR spektrumunda hidroksietil hidroksil hidrojeni 1,18 ppm kimyasal kayma değerinde hesaplanmıştır. Aromatik hidrojenler 7,84–7,32 ppm ve alifatik hidrojenler 3,82–2,85 ppm aralıklarında işaretlenmiştir. İminooksimler gibi konformer izomeri çok olan moleküllerin deneysel ve kuramsal NMR spektrumlarının karşılaştırılmasında çok dikkatli olunması gerekir. Çünkü deneysel ölçümlerde molekül çözelti içerisinde bir konformerinden diğerine çok rahat geçebiliyor iken kuramsal hesaplamalarda sabit ve tek bir molekülün hesaplaması yapılmaktadır. Bu nedenle özellikle ¹H NMR spektrumlarının karşılaştırılması oldukça güç olmaktadır (Giesen ve Zumbulyadis 2002, Moncef ve ark. 2001). [Pd(heineo)₂] kompleksinin ¹³C NMR spektrumlarında 173,37 ve 149,41 ppm kimyasal kayma değerinde hesaplanan imin ve oksim karbonları, [Pt(heineo)₂] kompleksinde 171,49 ve 148,56 ppm kimyasal kayma değerlerinde işaretlenmiştir. Alifatik ve aromatik karbon atomlarının kimyasal kayma değerleri ise Çizelge 4.62' de verilmiştir. Komplekslerin ¹H ve ¹³C NMR spektrumlarının deneysel ve kuramsal karşılaştırması Şekil 4.95 ve 4.96' da yapılmıştır.

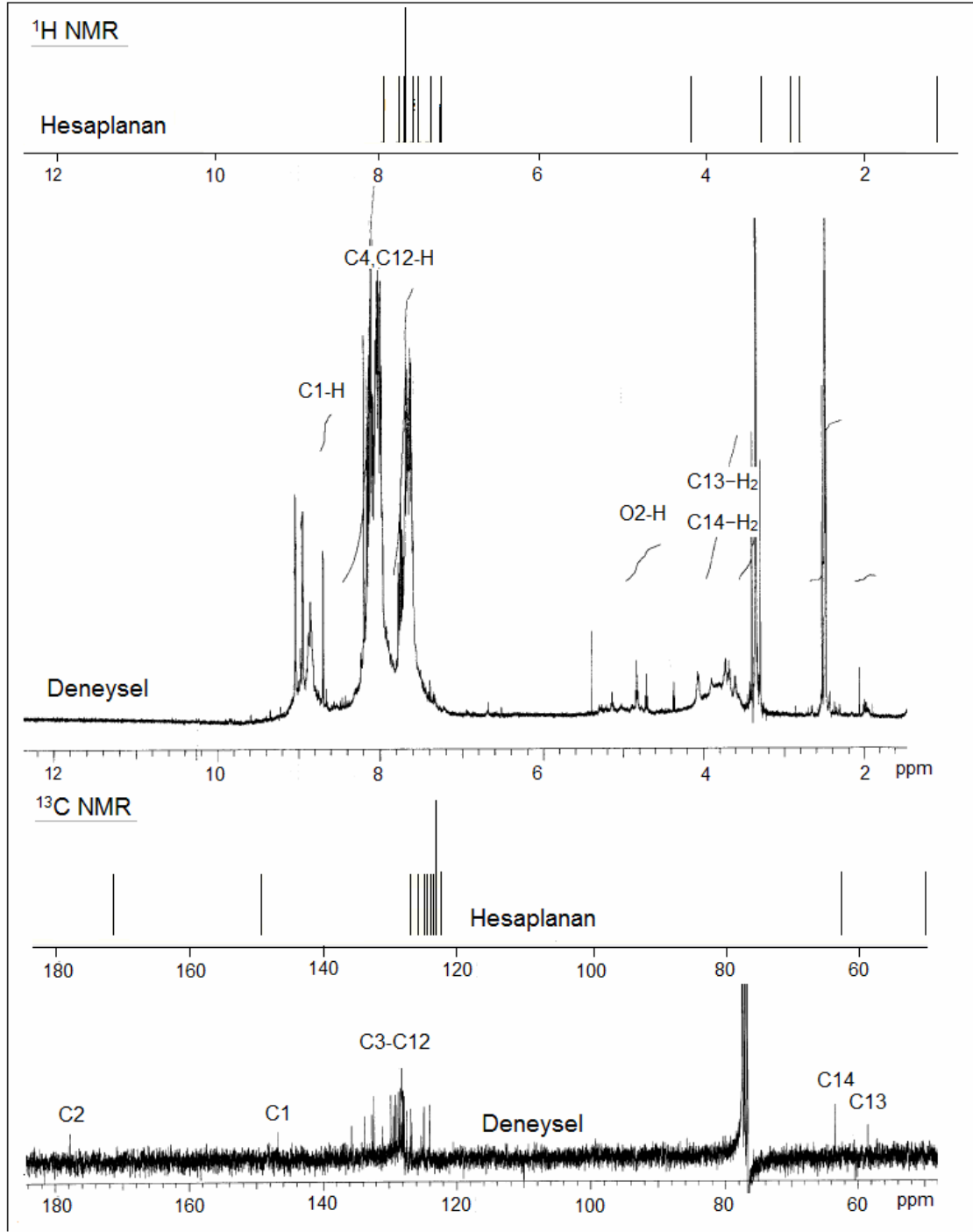
Çizelge 4.62. [Pd(heineo)₂] ve [Pt(heineo)₂] komplekslerinin ¹H ve ¹³C NMR kimyasal kayma değerleri

	[Pd(heineo) ₂]		[Pt(heineo) ₂] ^a	
	Deneysel	LANL2DZ	Deneysel	LANL2DZ
¹ H NMR				
C1-H	7,19	7,92	8,19	8,04
C5-H		7,82		7,84
C7-H		7,77		7,79
C10-H		7,75		7,76
C8-H	8,11-7,56	7,66	8,15-7,59	7,67
C9-H		7,60		7,62
C12-H		7,40		7,45
C3-H		7,32		7,34
C13-H ₂	3,62	3,67	3,64	3,82
C14-H ₂	3,69	2,85	3,73	2,96
O2-H	4,83	1,18	4,82	1,18
¹³ C NMR				
C2	177,32	173,37	177,78	171,49
C1	142,04	149,41	146,84	148,56
C3	133,70	127,14	133,52	126,27
C6	132,56	125,05	132,27	125,09
C12	130,54	124,02	129,77	124,28
C11	129,58	123,91	129,13	123,83
C5	129,03	123,07	128,81	123,21
C10	128,77	122,70	128,55	122,76
C7	128,58	122,48	128,35	122,52
C8	128,19	122,39	127,94	122,46
C4	127,45	122,23	127,80	122,40
C10	125,33	121,72	124,87	121,81
C14	60,82	61,24	63,38	61,73
C13	55,78	47,63	58,48	49,61

^a ¹H NMR spektrumu DMSO içerisinde, ¹³C NMR spektrumu kloroform içerisinde alınmıştır.



Şekil 4.95. [Pd(heineo)₂] kompleksinin deneysel ve kuramsal ¹H ve ¹³C NMR spektrumları



Şekil 4.96. [Pt(heineo)₂] kompleksinin deneysel ve kuramsal ¹H ve ¹³C NMR spektrumları

4.4.3.3. UV-Gör Bölge Spektroskopisi

HeineoH Ligandının UV-Gör Bölge Spektrumu

HeineoH ligandının EtOH ortamında alınan ve hesaplanan UV-Gör bölge spektrumlarında meydana gelebilecek olası elektronik geçişleri ve karakterleri Çizelge 4.63' te listelenmiştir.

Çizelge 4.63. HeineoH ligandının UV-Gör bölgede meydana gelen elektronik geçişleri ve karakterleri

Den. (nm)	ϵ^a	Hes. (nm)	f_{os}	Geçiş Yapıları ^b	Geçiş Karakterleri ^c
322	0,0648	352	0,0301	HOMO→LUMO (%97)	$\pi(\text{naf.}) \rightarrow \pi^*(\text{iminooksim})$
288	0,6290	297	0,0723	HOMO-1→LUMO (%69)	$\pi(\text{naf.}) \rightarrow \pi^*(\text{iminooksim})$
				HOMO-2→LUMO (%11)	$\sigma/\pi(\text{hidroksietil}) \rightarrow \pi^*(\text{iminooksim})$
		281	0,0662	HOMO→LUMO+1 (%86)	$\pi(\text{naf.}) \rightarrow \pi^*(\text{naf.})$
				274	0,0324
HOMO→LUMO+2 (%37)					
236	3,9563	249	0,1665	HOMO-3→LUMO (%51)	$\pi(\text{iminooksim}) \rightarrow \pi^*(\text{iminooksim})$
				HOMO-2→LUMO+1 (%18)	$\sigma/\pi(\text{hidroksietil}) \rightarrow \pi^*(\text{naf.})$
		245	0,0716	HOMO-2→LUMO+1 (%67)	$\sigma/\pi(\text{hidroksietil}) \rightarrow \pi^*(\text{naf.})$
				HOMO-3→LUMO+1 (%10)	$\pi(\text{iminooksim}) \rightarrow \pi^*(\text{naf.})$
		232	0,1814	HOMO-6→LUMO (%42)	$\pi(\text{naf.}) \rightarrow \pi^*(\text{iminooksim})$
				HOMO-3→LUMO+1 (%13)	$\pi(\text{iminooksim}) \rightarrow \pi^*(\text{naf.})$
223	9,1577	231	0,3440	HOMO-3→LUMO+1 (%27)	$\pi(\text{iminooksim}) \rightarrow \pi^*(\text{naf.})$
				HOMO-3→LUMO (%12)	$\pi(\text{iminooksim}) \rightarrow \pi^*(\text{iminooksim})$
		221	0,8961	HOMO-3→LUMO+1 (%30)	$\pi(\text{iminooksim}) \rightarrow \pi^*(\text{naf.})$
HOMO-1→LUMO+1 (%17)	$\pi(\text{naf.}) \rightarrow \pi^*(\text{naf.})$				

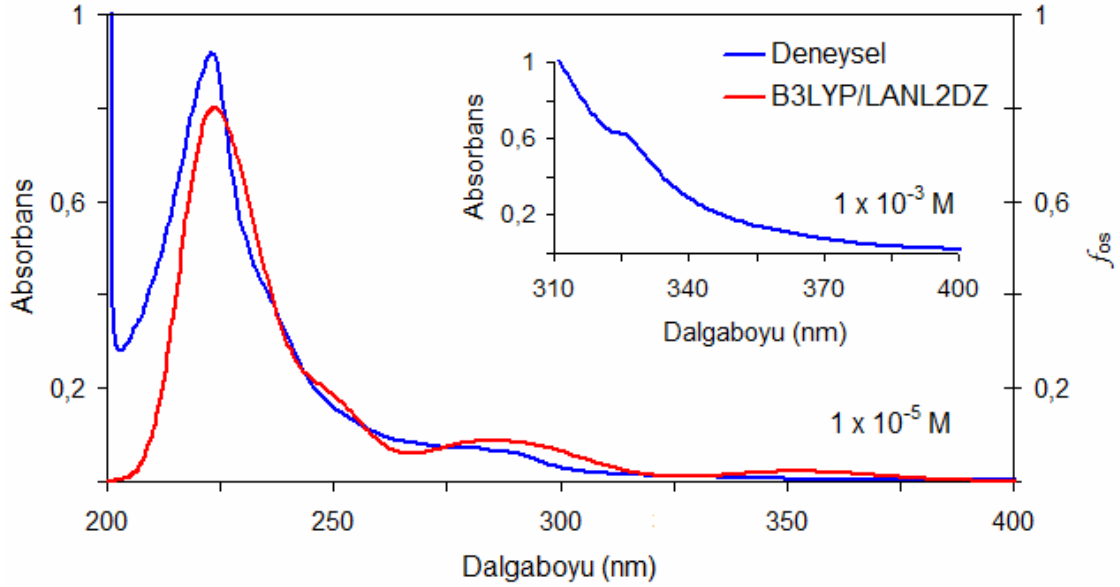
^a10⁴, dm³ mol⁻¹ cm⁻¹

^bParantez içindeki değerler orbitaller arasındaki geçişlerin yüzde katkısını göstermektedir.

^c naf. = naftalin

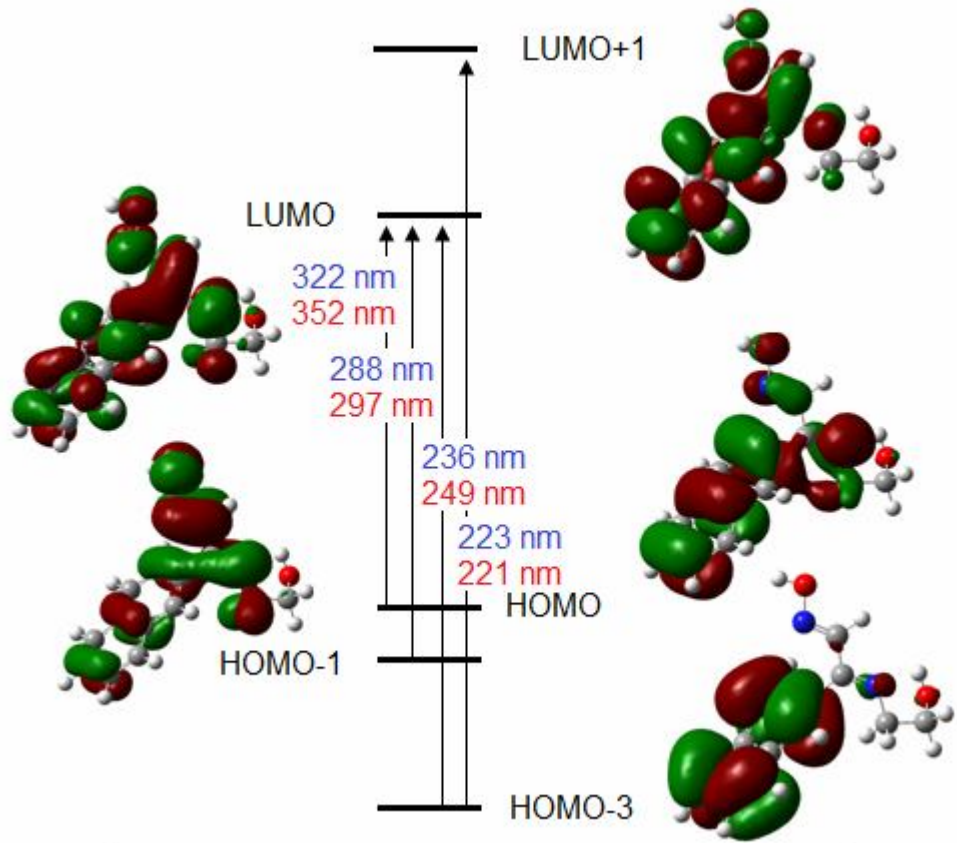
Şeffaf kristallerden oluşan heineoH ligandında mor ötesi bölgede dört maksimuma sahip soğurma bantları gözlenmiştir (Şekil 4.97). Bu soğurma bantlarından en düşük enerjili olanı, 322 nm dalgaboyunda ($\epsilon = 648 \text{ dm}^3 \text{ mol}^{-1} \text{ cm}^{-1}$) gözlenmiştir. Kuramsal olarak 352 nm dalgaboyunda ($f_{os} = 0,0301$) hesaplanan bu geçiş HOMO → LUMO

orbitalleri arasında gerçekleşmekte olup $\pi(\text{naf.}) \rightarrow \pi^*(\text{iminooksim})$ geçişine karşılık gelmektedir. 288 nm dalgaboyunda gözlenen ve $\epsilon = 6290 \text{ dm}^3\text{mol}^{-1}\text{cm}^{-1}$ soğurma katsayısına sahip bir diğer geçiş ise 297 nm dalgaboyunda ($f_{os}=0,0723$) hesaplanmıştır. Bu geçiş % 69 oranında HOMO-1 \rightarrow LUMO orbitalleri arasında gerçekleşirken % 11 oranında HOMO-2 \rightarrow LUMO orbitalleri arasında olmaktadır. Ancak ağırlıklı olarak $\pi(\text{naf.}) \rightarrow \pi^*(\text{iminooksim})$ geçişine karşılık geldiği söylenebilir. 39563 ve 91577 $\text{dm}^3\text{mol}^{-1}\text{cm}^{-1}$ gibi yüksek molar sönüm katsayısına sahip diğer geçişler, maksimumu sırası ile 236 ve 223 nm dalgaboylarında gözlenen, 249 ve 221 nm dalgaboylarında hesaplanmış, ağırlıklı olarak $\pi(\text{iminooksim}) \rightarrow \pi^*(\text{iminooksim})$ ve $\pi(\text{iminooksim}) \rightarrow \pi^*(\text{naf.})$ geçişlerine karşılık gelen $\pi \rightarrow \pi^*$ geçişleridir.



Şekil 4.97. HeineoH ligandının EtOH içerisinde alınan ve hesaplanan UV-Gör bölge spektrumları

HeineoH ligandının deneysel olarak gözlenen elektronik geçişlere katılan HOMO ve LUMO orbitalleri Şekil 4.98’ de görüntülenmiştir.



Şekil 4.98. HeineoH ligandının elektronik geçişlere katılan molekül orbitalleri

[Pd(heineo)₂] ve [Pt(heineo)₂] Komplekslerinin UV-Gör Bölge Spektrumları

[Pd(heineo)₂] ve [Pt(heineo)₂] komplekslerinin deneysel ve kuramsal UV-Gör bölge spektrumlarında meydana gelebilecek olası elektronik geçişleri ve karakterleri Çizelge 4.64 ve 4.65' te listelenmiştir.

Çizelge 4.64. [Pd(heineo)₂] kompleksinin UV-Gör bölgede meydana gelen elektronik geçişleri ve karakterleri

Den.(nm)	ϵ^a	Hes.(nm)	f_{os}	Geçiş Yapıları ^b	Geçiş Karakterleri ^c
412	0,8047	416	0,1891	HOMO-1→LUMO (%85)	$\pi(\text{naf.}) \rightarrow \pi^*(\text{iminooksim})$
		358	0,0758	HOMO-3→LUMO+2 (%47)	$\pi(\text{oksim}) \rightarrow d(\text{Pd})/\pi^*(\text{iminooksim})$
				HOMO-4→LUMO+2 (%12)	$\pi(\text{iminooksim}) \rightarrow d(\text{Pd})/\pi^*(\text{iminooksim})$
		346	0,0781	HOMO-4→LUMO+2 (%48)	$\pi(\text{iminooksim}) \rightarrow d(\text{Pd})/\pi^*(\text{iminooksim})$
317	2,6331			HOMO-2→LUMO+1 (%32)	$\pi(\text{naf.}) \rightarrow \pi^*(\text{iminooksim})$
		340	0,2103	HOMO-6→LUMO (%66)	$\pi(\text{naf.}) \rightarrow \pi^*(\text{iminooksim})$
		338	0,0766	HOMO-2→LUMO+1 (%40)	$\pi(\text{naf.}) \rightarrow \pi^*(\text{iminooksim})$
				HOMO-6→LUMO (%18)	
		325	0,0602	HOMO-10→LUMO (%52)	$d(\text{Pd})/\pi(\text{oksim}) \rightarrow \pi^*(\text{iminooksim})$
259	4,7821			HOMO-8→LUMO (%27)	$\pi(\text{hidroksietil}) \rightarrow \pi^*(\text{iminooksim})$
		308	0,0325	HOMO-12→LUMO (%44)	$d(\text{Pd}) \rightarrow \pi^*(\text{iminooksim})$
		292	0,2083	HOMO-11→LUMO (%48)	$d(\text{Pd}) \rightarrow \pi^*(\text{iminooksim})$
				HOMO→LUMO+3 (%25)	$\pi(\text{iminooksim}) \rightarrow \pi^*(\text{naf.})$
		286	0,0778	HOMO-7→LUMO+1 (%54)	$\pi(\text{naf.}) \rightarrow \pi^*(\text{iminooksim})$
		283	0,0477	HOMO-3→LUMO+4 (%61)	$\pi(\text{oksim}) \rightarrow \pi^*(\text{naf.})$
				HOMO-2→LUMO+4 (%15)	$\pi(\text{naf.}) \rightarrow \pi^*(\text{naf.})$
		282	0,1593	HOMO-7→LUMO+1 (%22)	$\pi(\text{naf.}) \rightarrow \pi^*(\text{iminooksim})$
		HOMO-1→LUMO+3 (%33)	$\pi(\text{naf.}) \rightarrow \pi^*(\text{naf.})$		
		265	0,0440	HOMO-7→LUMO+2 (%81)	$\pi(\text{naf.}) \rightarrow d(\text{Pd})/\pi^*(\text{iminooksim})$

^a10⁴, dm³ mol⁻¹ cm⁻¹

^bParantez içindeki değerler orbitaller arasındaki geçişlerin yüzde katkısını göstermektedir.

^cnaf. = naftalin

Çizelge 4.65. [Pt(heineo)₂] kompleksinin UV-Gör bölgede meydana gelen elektronik geçişleri ve karakterleri

Den.(nm)	ϵ^a	Hes.(nm)	f_{os}	Geçiş Yapıları ^b	Geçiş Karakterleri ^c
432	1,0080	446	0,1718	HOMO-1→LUMO (%83)	$\pi(\text{naf.}) \rightarrow \pi^*(\text{iminooksim})$
329	1,9361	358	0,2906	HOMO-5→LUMO (%56)	$d(\text{Pt}) \rightarrow \pi^*(\text{iminooksim})$
		339	0,1237	HOMO-2→LUMO+1 (%81)	$\pi(\text{naf.}) \rightarrow \pi^*(\text{iminooksim})$
		325	0,0394	HOMO-8→LUMO (%37)	$\pi(\text{hidroksietil}) \rightarrow \pi^*(\text{iminooksim})$
				HOMO-12→LUMO (%17)	$d(\text{Pt}) \rightarrow \pi^*(\text{iminooksim})$
		315	0,0490	HOMO-12→LUMO (%51)	$d(\text{Pt}) \rightarrow \pi^*(\text{iminooksim})$
		306	0,0532	HOMO→LUMO+2 (%48)	$d(\text{Pt})/\pi(\text{iminooksim}) \rightarrow \pi^*(\text{naf.})$
278	2,9746			HOMO-11→LUMO (%21)	$d(\text{Pt}) \rightarrow \pi^*(\text{iminooksim})$
		298	0,3678	HOMO→LUMO+2 (%46)	$d(\text{Pt})/\pi(\text{iminooksim}) \rightarrow \pi^*(\text{naf.})$
		286	0,0416	HOMO-15→LUMO (%34)	$d(\text{Pt}) \rightarrow \pi^*(\text{iminooksim})$
				HOMO-1→LUMO+2 (%18)	$\pi(\text{naf.}) \rightarrow \pi^*(\text{naf.})$
		284	0,0566	HOMO-15→LUMO (%44)	$d(\text{Pt}) \rightarrow \pi^*(\text{iminooksim})$
				HOMO-2→LUMO+3 (%16)	$\pi(\text{naf.}) \rightarrow \pi^*(\text{naf.})$
		282	0,1185	HOMO-7→LUMO+1 (%42)	$\pi(\text{naf.}) \rightarrow \pi^*(\text{iminooksim})$
		278	0,0456	HOMO-3→LUMO+3 (%65)	$\pi(\text{oksim}) \rightarrow \pi^*(\text{naf.})$
		274	0,0378	HOMO-7→LUMO+1 (%17)	$\pi(\text{naf.}) \rightarrow \pi^*(\text{iminooksim})$
				HOMO-1→LUMO+2 (%14)	$\pi(\text{naf.}) \rightarrow \pi^*(\text{naf.})$
		254	0,1002	HOMO→LUMO+5 (%92)	$(\text{Pt})/\pi(\text{iminooksim}) \rightarrow \pi^*(\text{naf.})$

^a10⁴, dm³ mol⁻¹ cm⁻¹

^bParantez içindeki değerler orbitaller arasındaki geçişlerin yüzde katkısını göstermektedir.

^cnaf. = naftalin

[Pd(heineo)₂] ve [Pt(heineo)₂] komplekslerinin deneysel olarak UV-Gör. bölgede gözlenen elektronik geçişlerine ait molekül orbitallerinin bileşiminin bilinmesi, elektronik geçişlerin karakterlerinin belirlenmesinde oldukça faydalı olmaktadır. Bu nedenle elektronik geçişleri tanımlamadan önce orbitallerin bileşimini belirlememiz gerekir. [Pd(heineo)₂] ve [Pt(heineo)₂] komplekslerinin elektronik geçişlere katılan HOMO ve LUMO orbitallerinin bileşimi Çizelge 4.66 ve 4.67’ de listelenmiştir.

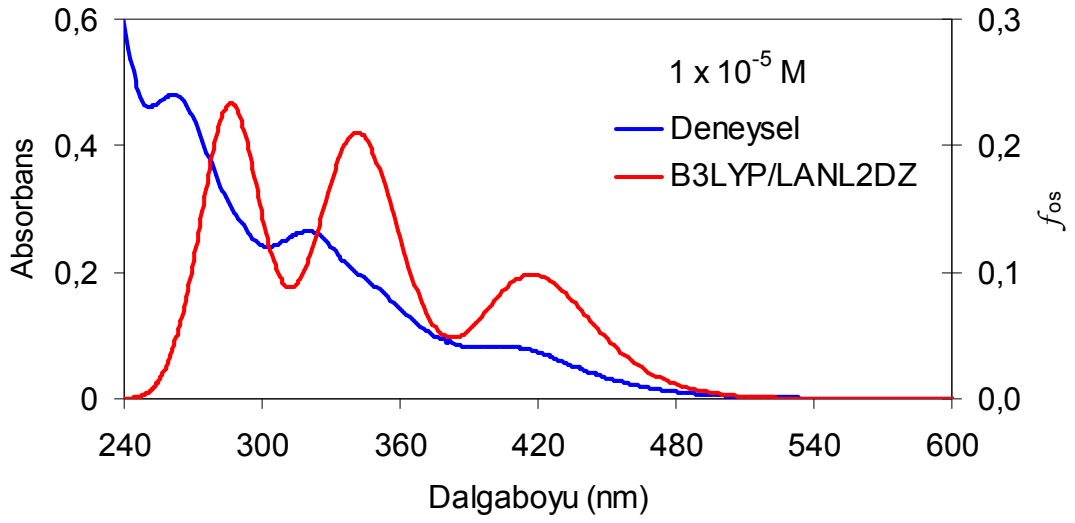
Çizelge 4.66. [Pd(heineo)₂] kompleksinin HOMO, LUMO ve elektronik geçişlere katılan orbitallerinin bileşimleri

	Pd	İmin	Oksim	Hidroksietil	Naftalin
HOMO	13	32	42		
HOMO-1					64
HOMO-2					60
HOMO-3			78		
HOMO-4		12	68		
HOMO-6	11				68
HOMO-7					89
HOMO-8				67	
HOMO-10	43		34		
HOMO-11	61	10			
HOMO-12	86		10		
LUMO		30	38		
LUMO+1	6	30	34		
LUMO+2	39	20	22		
LUMO+3					67
LUMO+4					62

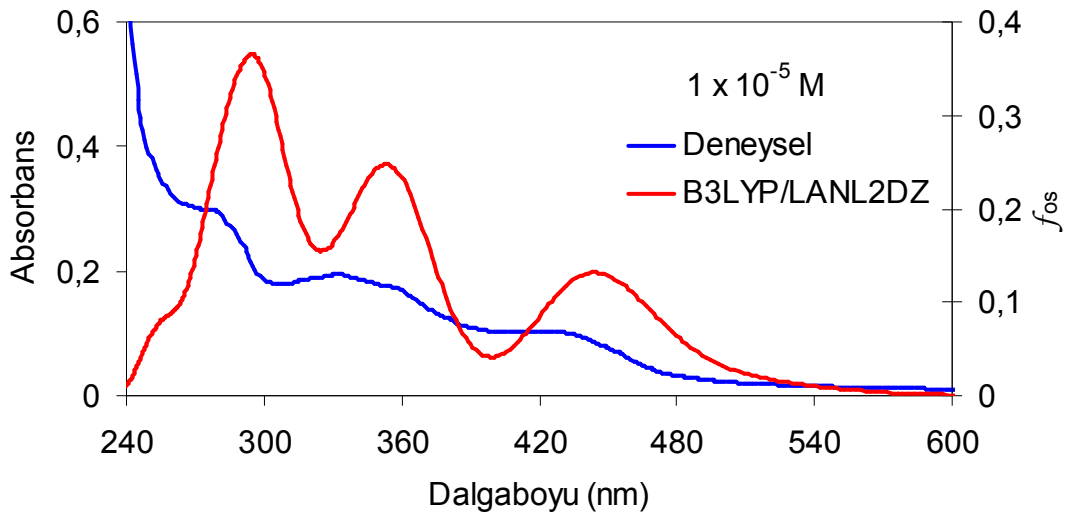
Çizelge 4.67. [Pt(heineo)₂] kompleksinin HOMO, LUMO ve elektronik geçişlere katılan orbitallerinin bileşimleri

	Pt	İmin	Oksim	Hidroksietil	Naftalin
HOMO	23	20	42		
HOMO-1					63
HOMO-2					63
HOMO-3		10	76		
HOMO-5	30		12		
HOMO-7					87
HOMO-8	11		12	49	
HOMO-11	51	10			
HOMO-12	82		12		
HOMO-15	71				
LUMO		28	38		
LUMO+1	8	30	34		
LUMO+2					63
LUMO+3					59
LUMO+5					86

[Pd(heineo)₂] ve [Pt(heineo)₂] komplekslerinin EtOH ortamında alınan elektronik spektrumlarında 259–432 nm aralığında ve molar sönüm katsayısı, $\epsilon = 8047\text{--}47821 \text{ dm}^3\text{mol}^{-1}\text{cm}^{-1}$ arasında üçer soğurma bandı gözlenmiştir (Şekil 4.99). [Pd(heineo)₂] ve [Pt(heineo)₂] komplekslerinde görünür bölgede sırası ile 412 ve 432 nm ($\epsilon = 8047$ ve $10080 \text{ dm}^3\text{mol}^{-1}\text{cm}^{-1}$) dalgaboylarında gözlenen soğurma bandları, kuramsal olarak 416 ve 446 nm ($f_{os} = 0,1891$ ve $0,1718$) dalgaboylarında hesaplanmıştır. HOMO-1→LUMO (Pd/Pt: % 85/83) molekül orbitalleri arasında gerçekleşen bu geçişler, HOMO orbitallerinin % 64 ve 63 naftalinin π orbitallerinden ve LUMO orbitallerinin % 68 ve 58 iminooksim π orbitallerinden oluşmasından dolayı $\pi(\text{naf.}) \rightarrow \pi^*(\text{iminooksim})$ geçişleridir.



(a)

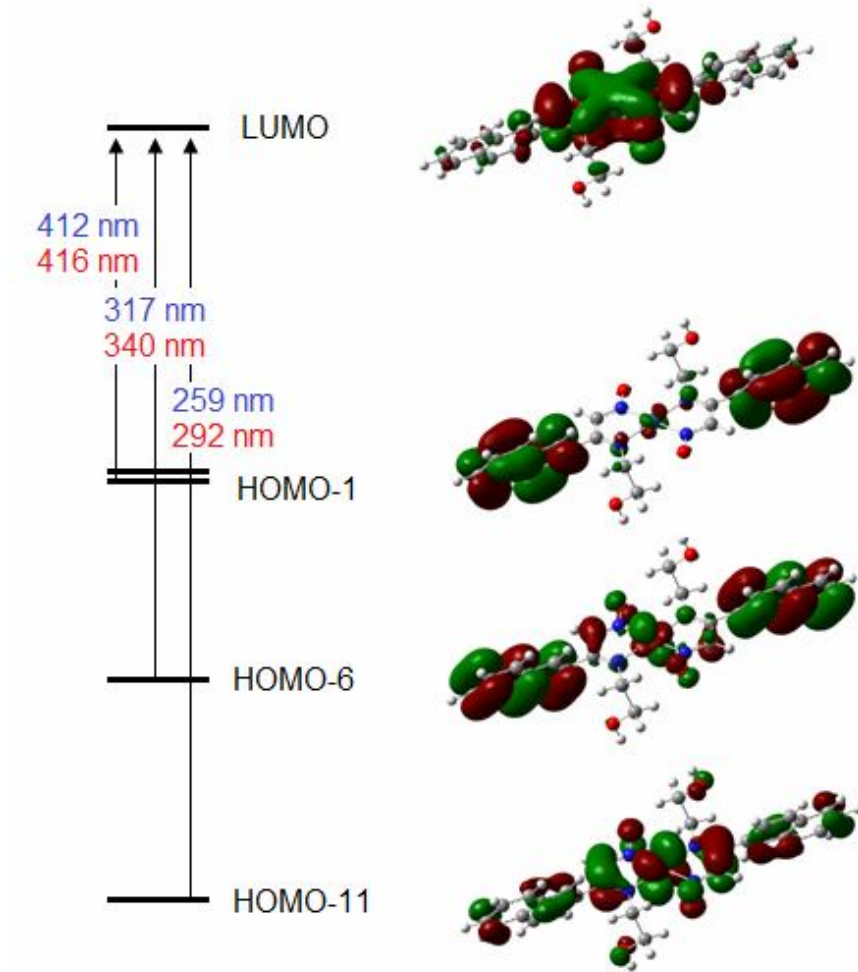


(b)

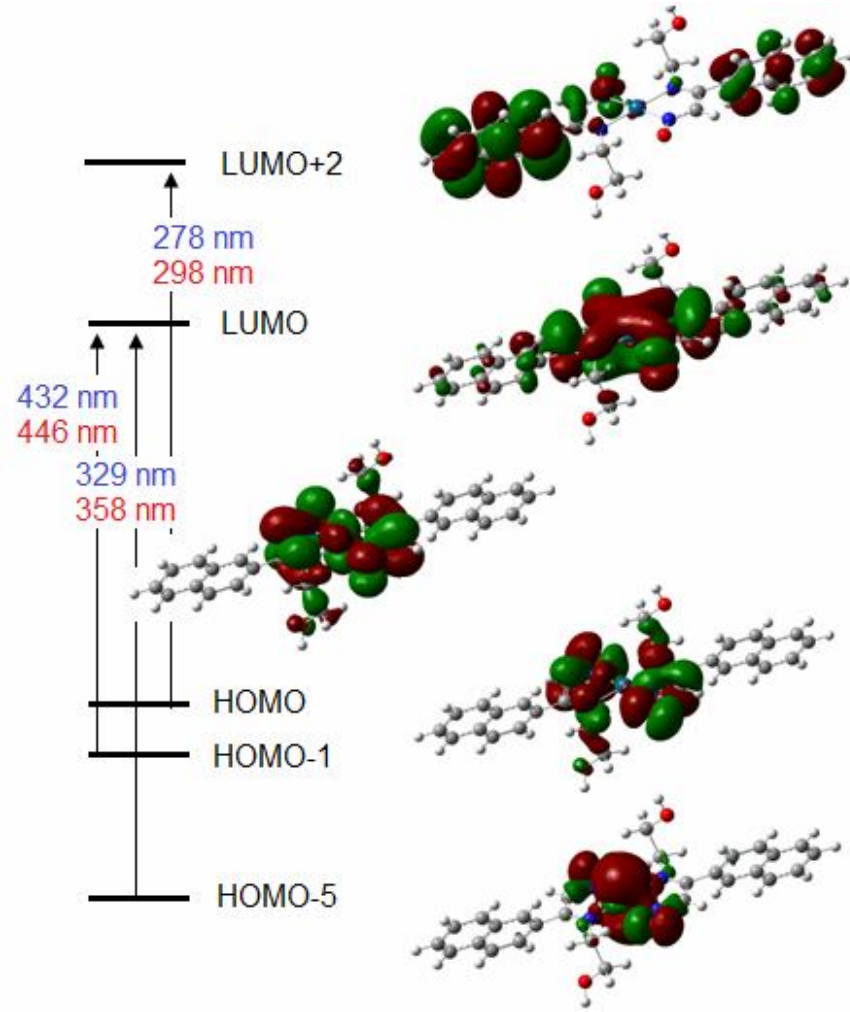
Şekil 4.99. (a) $[Pd(heineo)_2]$ ve (b) $[Pt(heineo)_2]$ komplekslerinin EtOH içerisinde alınan ve hesaplanan UV-Gör bölge spektrumları

$[Pd(heineo)_2]$ kompleksinde 317 nm ($\epsilon = 26331 \text{ dm}^3 \text{ mol}^{-1} \text{ cm}^{-1}$)’ de gözlenen, kuramsal olarak 340 nm ($f_{0s}=0,2513$)’ de hesaplanan diğer geçiş HOMO-6 \rightarrow LUMO (%66) orbitalleri arasında gerçekleşmekte ve $\pi(\text{naf.}) \rightarrow \pi^*(\text{iminooksim})$ geçişine karşılık gelmektedir. $[Pt(heineo)_2]$ kompleksinde ise 329 nm’ de gözlenen, 358 nm’ de hesaplanan elektronik geçiş HOMO-5 \rightarrow LUMO (%56) orbitalleri arasında olup,

$d(\text{Pt}) \rightarrow \pi^*(\text{iminooksim})$, metalden liganda yük transfer (MLCT) geçiştir. Mor ötesi bölgede gözlenen diğer soğurma bantları $[\text{Pd}(\text{heineo})_2]$ kompleksinde 259 nm’ de gözlenip 292 nm’ de hesaplanırken, $[\text{Pt}(\text{heineo})_2]$ kompleksinde 278 nm’ de belirlenip 298 nm’ de işaretlenmiştir. Bu elektronik geçişlere ait ϵ ve f_{os} değerleri Çizelge 4.64 ve 4.65’ te verilirken, MLCT ve LLCT geçişlerine karşılık gelmektedir. Bu elektronik geçişler literatürdeki benzer moleküllerin elektronik geçişleri ile uyum içerisindedir. (Fonseca ve ark. 2010, Liu ve ark. 2010, Al-Noaimi ve ark. 2008, Holland ve ark. 2009). $[\text{Pd}(\text{heineo})_2]$ ve $[\text{Pt}(\text{heineo})_2]$ komplekslerinin deneysel olarak gözlenen elektronik geçişlerine katılan HOMO ve LUMO orbitalleri Şekil 4.100 ve 4.101’ de görüntülenmiştir.



Şekil 4.100. $[\text{Pd}(\text{heineo})_2]$ kompleksinin elektronik geçişlere katılan molekül orbitalleri



Şekil 4.101. [Pt(heineo)₂] kompleksinin elektronik geçişlere katılan molekül orbitalleri

4.4.3.4. Floresans Spektroskopisi

HeineoH Ligandının Floresans Spektrumu

HeineoH ligandının deneysel floresans spektrumu 1×10^{-3} M EtOH çözeltisi hazırlanarak incelenmiştir. Kuramsal olarak ise, ilk 24 singlet-triplet geçişleri için ZB-YFK/B3LYP/LANL2DZ yöntem ve taban kümesi kullanılarak çalışılmıştır. Deneysel floresans spektrumu EtOH ortamında alındığı için, kuramsal hesaplamalarda da IEFPCM yöntemi ve EtOH çözücüsü kullanılmıştır. HeineoH ligandının deneysel floresans spektrum verileri ve kuramsal hesaplanan singlet-triplet geçişlerine ait sonuçlar Çizelge 4.68’ de listelenmiştir.

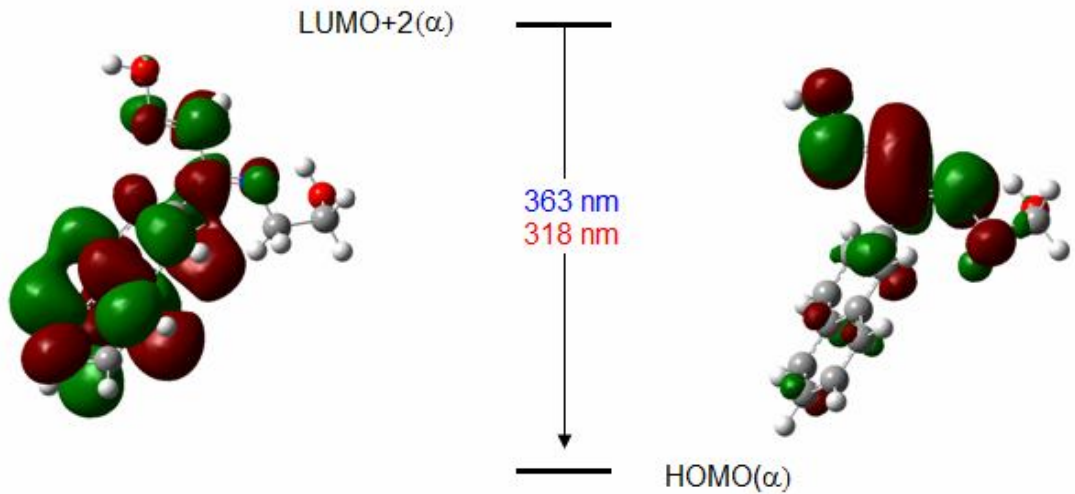
Tablo 4.68. HeineoH ligandının deneysel ve kuramsal floresans spektrum verileri

Uyarılma (nm)	Yayımla (nm)		f_{os}	Geçiş Yapıları ^a	Geçiş Türleri ^b
	Deneysel	Kuramsal			
333	363	595	0,0342	HOMO(α) \rightarrow LUMO(α) (%53)	π (iminooksim) $\rightarrow\pi^*$ (naf.)
		464	0,0681	HOMO(α) \rightarrow LUMO+1(α) (%61)	π (iminooksim) $\rightarrow\pi^*$ (naf.)
		338	0,0763	HOMO(α) \rightarrow LUMO+2(α) (%76)	π (iminooksim) $\rightarrow\pi^*$ (naf.)
		318	0,1803	HOMO(α) \rightarrow LUMO+3(α) (%47)	π (iminooksim) $\rightarrow\pi^*$ (iminooksim/naf.)

^a Parantez içindeki değerler a.u. biriminde şiddeti göstermektedir.

^b naf. = naftalin

HeineoH ligandının 333 nm dalgaboyunda uyarılması ile maksimumu 363 nm' de olan bir emisyon bandı gözlenmiştir. Kuramsal singlet-triplet hesaplamalarından ise şiddeti 0,03' ün üzerinde 4 geçiş belirlenmiştir. Tüm bu geçişler HOMO ve LUMO' nun alfa (α) orbitalleri arasında gerçekleşmekte ve $\pi\rightarrow\pi^*$ geçişlerinden kaynaklanmaktadır. Deneysel olarak 363 nm' de elde edilen emisyon bandı kuramsal olarak 318 nm' de işaretlenmiştir. Deneysel floresans spektrumunda meydana gelen emisyon bandlarının, direkt olarak kuramsal olarak singlet-triplet hesaplamalarında meydana gelen geçişlerden kaynaklandığı söylenemez. Ancak enerji hesaplamalarının yakınlık göstermesinden dolayı bu geçişlere karşılık geldiği kabul edilebilir (Farrell ve ark. 2001). Deneysel olarak gözlenen geçişlere katılan molekül orbitalleri Şekil 4.102' de görüntülenmiştir.

**Şekil 4.102.** HeineoH ligandında singlet-triplet geçişlerine katılan molekül orbitalleri

5. SONUÇLAR ve ÖNERİLER

1. Bu çalışmada dört yeni iminooksim ligandı (ffeieoH, heifeoH, hifeahH₂ ve heineoH) ve bu ligantların sekiz yeni palladyum(II) ve platin(II) kompleksleri sentezlendi. Ligant ve komplekslerin yapıları elementel analiz, IR, ¹H NMR, ¹³C NMR ve UV-Gör bölge spektroskopisi teknikleri ve X-ışını tek kristal kırınım yöntemi ile aydınlatıldı. Uygun tek kristali elde edilemeyen heifeoH ligandı, [Pt(hifeahH)₂] ve [Pd(heineo)₂] kompleksleri için LC-MS tekniği kullanılarak molekül kütlesi tayin edildi.
2. FfeieoH ligandının palladyum(II) ve platin(II) iyonları ile tepkimesinden oluşan komplekslerinin X-ışını tek kristal analizinden, ffeieoH molekülünün hidrolize uğradığı ve palladyum(II) kompleksinde ffeieoH ligandının yanında hidroliz ürünü olan inafH ligandının yapıya katıldığı, platin(II) kompleksinde ise inafH'ın koordinasyona katılmasının yanı sıra klorür ve DMSO ligantları ile koordinasyonun tamamlandığı belirlendi. HeifeoH, hifeahH₂ ve heineoH ligantlarının palladyum(II) ve platin(II) iyonları ile oluşturduğu komplekslerde beklenildiği gibi metal:ligant oranının 1:2 olduğu belirlendi.
3. Kompleks oluşumu esnasında, ffeieoH, heifeoH ve heineoH ligantları oksim protonlarını kaybederek imin ve oksim azot atomlarından, inafH ligandı da karbonil oksijen ve oksim azot atomlarından metal iyonuna bağlanarak çift dişli davranmaktadırlar. Ayrıca, iki hifeahH₂ ligandından bir tanesi oksim protonunu diğeri ise hidrazin protonunu kaybederek molekül içi hidrojen bağları yapmakta, palladyum(II) ve platin(II) iyonları ile oluşturduğu komplekslerde de beşli ve altılı iki şelat oluşturmaktadır.
4. FfeieoH, heifeoH, hifeahH₂ ve heineoH molekülleri için sekiz izomer yapısı çalışıldı. Ayrıca tek kristali elde edilemeyen heifeoH molekülü için N2-C7-C8-N1 ve C7-N2-C9-C10 atomları arasındaki dihedral açıları 10° ar derece değiştirilerek toplam 1296 molekül yapısı arasından en kararlı yapı belirlendi. FfeieoH, heifeoH ve heineoH molekülleri, çift bağların birbirine göre *trans*- ve her iki çift bağın etrafındaki grupların dizilimlerine göre *E,E* yapısını benimsemişlerdir. HifeahH₂ molekülü ise çift bağların birbirine göre *cis*- konumunda, oksim ve imin çevresindeki grupların önceliğine göre sırası ile *E* ve *Z* konumunda olduğu

belirlendi. Ayrıca, heifeoH molekülünün kararlı yapısında N2-C7-C8-N1 ve C7-N2-C9-C10 atomları arasındaki dihedral açılarının sırası ile $-176,5^\circ$ ve $-147,5^\circ$ olduğu belirlendi.

5. FfeioH molekülünün nötral ve asidik ortamlar için kuramsal hidroliz mekanizması çalışıldı. Nötral ortamda Gibbs serbest enerji değeri $8,66$ kJ/mol ve hidroliz denge sabiti $0,030$ hesaplanırken, asidik ortamda sırası ile $11,02$ kJ/mol ve $0,012$ olduğu belirlendi. Asidik ortamda hesaplanan aktivasyon enerjisi, nötral ortamda hesaplanandan yaklaşık 62 kJ/mol daha düşüktür.
6. Ligant ve komplekslerin kuramsal spektroskopik özellikleri (IR, NMR ve UV-Gör bölge) incelendi. Tüm hesaplamalarda Yoğunluk Fonksiyon Kuramı (YFK) kullanıldı.
7. Ligant ve komplekslerin $4000-220$ cm^{-1} aralığında IR spektrumları KBr ve CsI pelletler oluşturularak alındı. Ligantların kuramsal frekans hesaplamaları 6-311++G(d,p) ve LANL2DZ taban kümelerinde, komplekslerin ise LANL2DZ taban kümelerinde hesaplandı. Ligantlar için 6-311++G(d,p) taban kümesindeki hesaplamaların daha iyi sonuç verdiği belirlendi. VEDA programı kullanılarak ligant ve komplekslerin normal koordinat analizleri (PED) çalışıldı ve moleküllerde şiddeti 5° in üzerinde hesaplanan tüm titreşim modları işaretlendi. Tüm titreşim hareketlerine karşılık gelen titreşim türlerinin yüzdeleri belirlendi. Frekans hesaplamalarındaki en büyük hata hidroksil ve sülfonil gerilme titreşimlerinde gözlemlendi. Kompleks oluşumu ile protonunu kaybeden oksim moleküllerinde NO gerilme titreşimlerinin yaklaşık $200-250$ cm^{-1} daha yüksek frekansa kaydığı ve NO bağının çift bağ karakterine yaklaştığı gözlemlendi.
8. Ligant ve komplekslerin DMSO ve kloroform içerisinde alınan, aynı çözücüler içerisinde 6-311++G(d,p) ve LANL2DZ taban kümelerinde hesaplanan ^1H NMR ve ^{13}C NMR spektrumlarında TMS referans olarak kullanıldı. Moleküllerin çözücü ortamında sigma bağları etrafında kolayca çevrilmesinden dolayı hidrojen atomlarının kimyasal çevresi karbon atomlarına göre daha değişken özellik gösterir. Bu nedenle karşılaştırılan deneysel ve hesaplanan ^{13}C NMR spektrumlarının ^1H NMR spektrumlarına göre daha iyi sonuç verdiği belirlendi. Deneysel ve hesaplanan NMR spektrumlarındaki en büyük farklılık hidrojen bağı yapabilen OH protonlarında gözlemlendi. Ayrıca, kuramsal hesaplamalarda genel olarak LANL2DZ taban

kümesindeki hesaplamaların 6-311++G(d,p) taban kümesindeki hesaplamalardan daha iyi sonuç verdiği belirlendi.

9. Ligant ve komplekslerin UV-Gör bölge spektrumları 700-200 nm aralığı için incelendi. Deneysel ve kuramsal geçişler arasında 1-40 nm farklılıklar gözlemlendi. Bunun en önemli nedeni kuramsal hesaplamaların tek molekül için hesaplanırken moleküller arasındaki etkileşimlerin hesaba katılmamasıdır. Moleküllerde meydana gelen olası elektronik geçişler ve geçiş karakterleri belirlendi. Geçişlere katkı sağlayan molekül orbitalleri görüntüldü. Ligantlarda meydana gelen elektronik geçişlerin $\pi-\pi^*$, komplekslerde ise $\pi-\pi^*$ geçişlerine ilave olarak, görünür bölgede MLCT ve/veya LMCT yük transfer geçişlerinin olduğu belirlendi. FfeioH, heifeoH ve heineoH ligantlarının platin(II) komplekslerinde molekül orbitallerinin oluşumuna metal iyonunun d orbitallerinin de katkı sağladığı ve hemen hemen tüm geçişlerinde yük transfer geçişlerinin de olduğu belirlendi. HifeahH₂ ligandının palladyum(II) ve platin(II) komplekslerinde, molekül orbitallerinin oluşumuna hidrazin grubunun serbest elektronları da katkı sağlamıştır.
10. Aromatik halkaya sahip ligant ve komplekslerin floresans çalışmaları sonucunda ffeioH ve heineoH ligantların $\pi-\pi^*$ geçişlerinden dolayı floresans özellik gösterdiği belirlenirken, komplekslerde herhangi bir floresans özellik gözlemlenmedi.
11. Bu tez çalışmasında sentezlenen iminooksim-palladyum(II) ve platin(II) kompleksleri, bu güne kadar yapısı aydınlatılmış ilk iminooksim-palladyum(II) ve platin(II) kompleksleridir.
12. Tezde sunulan çalışmalar SCI tarafından taranan aşağıdaki uluslararası dergilerde yayımlandı.
 - **Kaya, Y., Yılmaz, V.T., Arslan, T., Buyukgungor, O. 2012.** Experimental and theoretical DFT studies of structure, spectroscopic and fluorescence properties of a new imine oxime derivative. *Journal of Molecular Structure*, 1024: 65-72.
 - **Kaya, Y., Iysel, C., Yılmaz, V.T., Buyukgungor, O. 2013.** A palladium(II) complex containing both carbonyl and imine oxime ligands: Crystal structure, experimental and theoretical UV-vis, IR and NMR studies. *Spectrochim Acta Part A*, 108: 133-140.
 - **Kaya, Y., Yılmaz, V.T. 2013.** Theoretical study of hydrolysis of an imine oxime in aqueous solution and crystal structure and spectroscopic characterization of a

- platinum(II) complex containing the hydrolysis product. *Structural Chemistry*, 25: 231-238.
- ▶ **Kaya, Y., Iysel, C., Yilmaz, V.T., Buyukgungor, O. 2014.** Palladium(II) and platinum(II) complexes of a new imineoxime ligand – Structural, spectroscopic and DFT/TDDFT studies. *Journal of Organometallic Chemistry*, 752: 83-90.
 - ▶ **Kaya, Y., Iysel, C., Yilmaz, V.T., Buyukgungor, O. 2014.** A combined experimental and theoretical investigation of a new imineoxime and its palladium(II) and platinum(II) complexes: Synthesis, structural characterization and spectroscopic properties. *Spectrochim Acta Part A*, accepted, in press.
13. Tezde sunulan çalışmaların bir kısmı aşağıdaki uluslar arası ve ulusal kongrelerde poster bildiri olarak sunuldu.
- ▶ **Kaya, Y., Yilmaz V.T.** Crystal structure, spectroscopic investigations and DFT/TD-DFT studies of palladium(II) complex containing imine oxime and carbonyl oxime. *2th International Conference on Computation for Science and Technology*, Niğde Üniversitesi, 2012, Niğde.
 - ▶ **Kaya Y., Yilmaz VT.** Karbonil Oksim İçeren Platin(II) Kompleksinin Kristal Yapısı, Spektroskopik Özellikleri ve DFT/TD-DFT Çalışmaları. *XIII. Ulusal Spektroskopi Kongresi*, Mehmet Akif Ersoy Üniversitesi, 15-18 Mayıs 2013, Burdur.
 - ▶ **Kaya Y., Yilmaz VT.** Yeni İminooksim-Palladyum(II) ve Platin(II) Komplekslerinin Sentezi, Kristal Yapıları ve DFT/TD-DFT Çalışmaları. *IV. Ulusal Spektroskopi Kongresi*, Gaziosmanpaşa Üniversitesi, 30 Mayıs-2 Haziran 2013, Tokat.
14. Bu konuda gelecekte yapılacak çalışmalarla ilgili olarak şunlar önerilebilir:
- ▶ FfeieoH ligandının hidrolize uğramadan oluşturabileceği palladyum(II) ve platin(II) kompleksleri elde edilip, kristal yapıları aydınlatılabilir.
 - ▶ Oksim bileşiklerinin oldukça fazla uygulama alanı vardır. Bunlardan en önemlisi ve son yıllarda yoğun bir şekilde çalışılan anti-kanser özellikleridir. Sentezlenen ve yapısı aydınlatılan komplekslerin anti-kanser özellikleri incelenebilir.
 - ▶ Ligant ve komplekslerin kuramsal olarak IR spektrumları incelenmiştir. Raman spektrumları da incelenerek IR inaktif olan modlar tanımlanabilir.
 - ▶ Oksim bileşikleri oldukça ilginç supramoleküler yapıya sahip moleküllerdir.

Özellikle molekül içi ve moleküller arası hidrojen bağları ile oluşturduğu yapılara literatürde oldukça rastlanmaktadır. Moleküller arası bu zayıf etkileşimler kuramsal olarak incelenerek moleküllerin sahip olduğu potansiyel genişletilebilir.

- ▶ Ligant ve komplekslerin DNA ile etkileşimleri deneysel ve kuramsal olarak incelenebilir.
- ▶ Literatürde iminooksim-palladyum(II) ve platin(II) komplekslerine çok az rastlanmaktadır. Palladyum(II) ve platin(II) iyonları ile kararlı kompleksler oluşturabilecek yeni iminooksim ligantları tasarlanabilir. Bu ligantların palladyum(II) ve platin(II) kompleksleri sentezlenerek, uygun tek kristali elde edilen komplekslerin yapıları X-ışını kristal analizi ile aydınlatılabilir. Sentezlenen komplekslerin kuramsal spektroskopik özellikleri incelenebilir.

KAYNAKLAR

Al-Noaimi, M., El-khateeb, M., Haddad, S. F., Sunjuk, M., Crutchley, R.J. 2008. Synthesis, structural characterization, and DFT investigation of azoimine-ruthenium complexes containing aromatic-nitrogen ligands. *Polyhedron*, 27: 3239–3246.

Allan, A.E., Lappin, A.G., Laranjeira, M.C.M. 1984. Redox of bis(2,9-dimethyl-4,7-bis(sulfonatophenyl)-1,10-phenanthroline)copper(II/I). Reactions with nickel oxime imine complexes. *Inorg. Chem.*, 23: 477–482.

Annibale, G., Cattalini, L., Canovese, L., Pitteri, B., Tripicchio, A., Tripicchio Camellini, M., Tobe, M.L. 1986. *J. Chem. Soc. Dalton Trans.*, 1101-1105.

Arjunan, V., Mythili, C.V., Mageswari, K., Mohan, S. 2011. Experimental and theoretical investigations of benzamide oksim. *Spectrochimica Acta Part A*, 79, 245–253.

Arvanitis, G.M., Holmes, C.E., Johnson, D.G., Berardini, M. 2000. *cis*-Dichloro(dimethyl sulfoxide-S)-(2-methoxypyridine-N)platinum(II). *Acta Crystallogr C*, 56: 1332–1333.

Atkins, P.W., Friedman, R.S. 1996. *Molecular Quantum Mechanics*. 3. Ed., Oxford 562 p.

Audhya, A., Bhattacharya, K., Maity, M., Chaudhury, M. 2010. Building metallacrown topology around a discrete [M(3)(μ (3)-O)] (M = Ni(II) and Pd(II)) core using oximate oxygen linkers: Synthesis, structures, and spectroscopic characterization of a new family of compounds with an inverse-9-MC-3 motif. *Inorg. Chem.*, 49: 5009–5015.

Bandyopadhyay, D., Bandyopadhyay, P., Chacrovarthy, A., Cotton F.A., Falvello, L.R. 1984. Structure of trans-bis(phenylazo)acetaldoximate)platinum(II) and-palladium(II): A case of nonplaner tetracoordination in a bis complex of palladium. *Inorg. Chem.*, 23: 1785–1787.

Bayır, Z.A. 1994. Yeni vic-dioksimlerin sentezi ve reaksiyonları, Doktora Tezi, İstanbul Teknik Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü, İstanbul, 93 s.

Becke, A.D. 1993. Density functional thermochemistry. III. The role of the exact Exchange. *J. Chem. Phys.*, 98: 5648–5660.

Benjamine, A.A., Lucie, B.A., Kone, M., Thomas, N’G.Y. 2010. Theoretical study of stability, tautomerism, equilibrium constants (pkT), activation energies and acidity of 6-thioxanthine in gas and aqueous phase by the Ab initio method and Functional Density Theory calculations. *European Journal of Scientific Research*. 44: 337–354.

Beyoğlu, N. 2008. Kaliks [4] aren bileşiminin ve türevlerinin sentez, Yüksek Lisans Tezi, Edirne, 37–39 s.

Bose, K.S., Sharma, B.C., Patel, C.C. 1973. Ambidentate coordination of isonitrosoacetylacetone imines in their nickel(II) and palladium(II) complexes. *Inorg. Chem.*, 12: 120–123.

Canpolat, E., Yazici, A., Kaya, M. 2007. Studies on mononuclear chelates derived from substituted Schiff-base ligands (Part 10): synthesis and characterization of a new 4-hydroxysalicylidene-p-aminoacetophenoneoxsim and its complexes with Co(II), Ni(II), Cu(II) and Zn(II). *Journal of Coordination Chemistry*, 60: 473–480.

Carcelli, M., Cozzini, P., Marroni, R., Pelagatti, P., Pelizzi, C., Sgarabotto, P. 1999. Unusual coordination mode of a 2-pyridyl ketone oxime ligand in bis(4-butylphenyl 2-pyridyl ketone oximate)palladium(II). *Inorg. Chim. Acta.*, 285: 138–141.

Carsky, P., Urban, M. 1980. Ab Initio calculations, Springer-Verlag.

Caruso, F., Spagna, R., Zambonelli, L. 1980. *trans*-Dichloro(dimethyl sulphoxide)(pyridine)platinum(II). *Acta Crystallogr B*, 36: 713–715.

Chacravorty, A. 1974. Structural chemistry of transition metal complexes of oximes. *Coordination Chemistry Reviews*, 13: 1–46.

Cheeseman, J. R., Trucks, G. W., Keith, T. A. and Frisch, M. J. 1996. A comparison of models for calculating nuclear magnetic resonance shielding tensors. *Journal of Chemical Physics*, 104: 5497–5509.

Cook, D.B. 1974. Ab-initio valence calculations in chemistry. John Wiley and Sons Inc. New York.

Dennington, R., Keith, T., Millam, J., Eppinnett, K., Hovel W.L. and Gilliland, R. 2003. GaussView, Version 3,07, Semichem, Inc., Shawnee Mission, KS.

Dimoglo, A., Kandemirli, F. 2005. Moleküler orbital teorisinin prensipleri ve uygulamaları. GYTE Basımevi, Gebze, Kocaeli.

Dodds J. L., McWeeny R. and Sadlej A. J. 1977. Self-consistent perturbation theory. Generalization for perturbation-dependent nonorthogonal basis set. *Molecular Physics*, 34: 1779–1791.

Dodoff, N.I., Kubiak, M., Kuduk-Jaworska, J., Mastalarz, A., Kochel, A., Vassilieva, V., Vassilev, N., Trendafilova, N., Georgieva, I., Lalia-Kantouri, M., Apostolova, M. 2009. Structure, NMR spectra and cytotoxic effect of palladium(II) and platinum(II) complexes of glyoxylic acid oxime. *Chemija.*, 20: 208–217.

Donde, K. J., Patil, V. R. 2011. Antimicrobial activity of transition metal complexes of ligands containing oxime and dioxime group. *J. Pharmacy.*, 4: 206–209.

Duda, A.M., Karaczyn, A., Kozlowsky, H., Fritsky, I.O., Glowiak, T., Prisyazhnaya, E.V., Sliva, T.Y., Swiatek-Kozlowska, J. 1997. Coordination of copper(II) and nickel(II) ions by novel open chain oxime ligand. *J. Chem. Soc., Dalton Trans.* 3853–3859.

Dyksterhouse, R.M., Howell, B.A., Squattrito, P.J. 2000. *cis*- and *trans*-Dichloro(3,6-dihydro-1,2-oxazine-N)(dimethyl sulfoxide-S)platinum(II). *Acta Crystallogr C*, 56: 64–66.

El Moncef, A., Zaballos, E., Zaragoza, R.J. 2011. Structural study of oxalamide compounds: ^1H , ^{13}C , and DFT calculations. *Tetrahedron*, 67: 3677–3684.

Erdtman, E., Bushnell, E. A.C., Gault, J. W., Eriksson, L. A. 2011. Computational studies on Schiff-base formation: Implications for the catalytic mechanism of porphobilinogen synthase. *Comp. Theor. Chem.*, 963: 479–489.

Farrell, I.R., Slageren, J., Zalis, Antonin Vlcek, Jr.S. 2001. Time-resolved emission spectra and TD-DFT excited-state calculations of $[\text{W}(\text{CO})_4(1,10\text{-phenanthroline})]$ and $[\text{W}(\text{CO})_4(3,4,7,8\text{-tetramethyl-1,10-phenanthroline})]$. *Inorg. Chim. Acta*, 315: 44–52.

Fock, V. Z. 1930. Naherungsmethode zur Losing des quanlenmechanischen Mehrkorperproblems. *Z. Phys.*, 61: 126–148.

Fonseca, J., Martinez, J., Cunha-Silva, L., Magalhaes, A. L., Duarte, M.T., Freire, C. 2010. Insights into electronic and structural properties of novel Pd(II) salen-type complexes, *Inorg. Chim. Acta*, 363: 4096–4107.

Fontes, P.S., Oskarsson, Å., Löqvist, K., Farrell, N. 2001. Synthesis, characterization, and reactivity of *trans*- $[\text{PtCl}(\text{R}'\text{R}''\text{SO})(\text{A})_2]\text{NO}_3$ ($\text{R}'\text{R}''\text{SO} = \text{Me}_2\text{SO}$, MeBzSO , MePhSO ; $\text{A} = \text{NH}_3$, py, pic). Crystal structure of *trans*- $[\text{PtCl}(\text{Me}_2\text{SO})(\text{py})_2]^+$. *Inorg. Chem.*, 40: 1745–1750.

Foresman, J.B., Frisch, F. 1996. Exploring chemistry with electronic structure methods, 2nd ed., Gaussian, Inc., Wallingford, CT.

Frisch, M.J., Trucks, G.W., Schlegel, H.B., Scuseria, G.E., Robb, M.A., Cheeseman, J.R., Montgomery Jr., J.A., Vreven, T., Kudin, K.N., Burant, J.C., Millam, J.M., Iyengar, S.S., Tomasi, J., Barone, V., Mennucci, B., Cossi, M., Scalmani, G., Rega, N., Petersson, G.A., Nakatsuji, H., Hada, M., Ehara, M., Toyota, K., Fukuda, R., Hasegawa, J., Ishida, M., Nakajima, T., Honda, Y., Kitao, O., Nakai, H., Klene, M., Li, X., Knox, J.E., Hratchian, H.P., Cross, J.B., Adamo, C., Jaramillo, J., Gomperts, R., Stratmann, R.E., Yazyev, O., Austin, A.J., Cammi, R., Pomelli, C., Ochterski, J.W., Ayala, P.Y., Morokuma, K., Voth, G.A., Salvador, P., Dannenberg, J.J., Zakrzewski, V.G., Dapprich, S., Daniels, A.D., Strain, M.C., Farkas, O., Malick, D.K., Rabuck, A.D., Raghavachari, K., Foresman, J.B., Ortiz, J.V., Cui, Q., Baboul, A.G., Clifford, S., Cioslowski, J., Stefanov, B.B., Liu, G., Liashenko, A., Piskorz, P., Komaromi, I., Martin, R.L., Fox, D.J., Keith, T., Al-Laham, M.A., Peng, C.Y., Nanayakkara, A., Challacombe, M., Gill, P.M.W.,

Johnson, B., Chen, W., Wong, M.W., Gonzalez, C., Pople, J.A. 2004. Gaussian 03, Revision C.02, Gaussian, Inc., Wallingford, CT.

Georgieva, I., Trendafilova, N., Bauer, G. 2006. Spectroscopic and theoretical study of Cu(II), Zn(II), Ni(II), Co(II) and Cd(II) complexes of glyoxilic acid oxime. *Spectrochim. Acta Part A*, 63: 403–415.

Giesen, D.J., Zumbulyadis, N. 2002. A hybrid quantum mechanical and empirical model for the prediction of isotropic ^{13}C shielding constants of organic molecules. *Phys. Chem. Chem. Phys.* 4: 5498–5507.

Goldcamp, M.J., Edison, S.E., Squires, L.N., Rosa, D.T., Vowels, N.K., Coker, N. L., Krause Bauer J.A. and Baldwin, M.J. 2003. Structural and spectroscopic studies of nickel(II) complexes with a library of bis(oxime)amine-containing ligands, *Inorg. Chem.*, 42: 717–728.

Govindarajan, M., Ganasan, K., Periandy, S., Karabacak, M. 2011. Experimental (FT-IR and FT-Raman), electronic structure and DFT studies on 1-methoxynaf.thalene. *Spectrochimica Acta Part A*, 79: 646–653.

Gök, Y., Serin S. 1988. Synthesis and complex formation of structural isomers 2,3 bis(hydroxyimino)-2,3-dihydro-4r-1,4-benzothiazine. *Synth. React. Inorg. Met.-Org. Chem.*, 18: 975–988.

Griffith, D.M., Bíró, L., Platts, J.A., Müller-Bunz, H., Farkas, E., Buglyó, P. 2012. Synthesis and solution behaviour of stable mono-, di- and trinuclear Pd(II) complexes of 2,5-pyridinedihydroxamic acid: X-ray crystal structure of a novel Pd(II) hydroxamato complex. *Inorg. Chim. Acta*, 380: 291–300.

Guhathakurta, Biswas, B. C. J., Naskar, P., Lu, L., Zhu, M. 2011. Synthesis and crystal structure of a complex of palladium(II) with 2-hydroxyimino-3-(2-hydrazonopyridyl)-butane. *J. Chem. Crystallogr.*, 41: 1355–1359.

Hartree, D.R. 1928. The Physical Interpretation of the Quantum Dynamics. *Proc. R. Soc. A*, 113: 621–641.

Hehre, W.J., Radom, L., Schleyer, P.V.R., Pople, J.A. 1986. Ab initio molecular orbital theory, Edition 1st, Publisher John Wiley.

Hohenberg, P., Kohn, W. 1964. Inhomogeneous Electron Gas. *Phys. Rev.*, 136: B864–871.

Holland, J.P., Barnard, P.J., Bayly, S. R., Dilworth, J. R., Green, J. C. 2009. Electronic absorption spectroscopy and time-dependent density functional theory calculations on the nickel(II) complex. *Inorg. Chim. Acta*, 362: 402–406.

Hussain, M.S., Schlemper, E.O. 1979. A Short intramolecular hydrogen bond: Crystal structure of a tetradentate α -amine oxime complex of palladium(II). *Inorg. Chem.* 18: 1116–1121.

Jag, M. 2001. Organic Spectroscopy-Principles and Applications, 2nd edn., Narosa Publishing House, New Delhi.

Jamróz, M.H. 2013. Vibrational energy distribution analysis (VEDA): Scopes and limitations. *Spectrochim. Acta Part A*, 114: 220–230.

Jensen, F. 1999. Introduction to computational chemistry, John Wiley&Sons, England, 429 p.

Jones, R.M., Baldwin, M.J. 2004. Development of a theoretical model of nickel(II) tris(oxime)amine dichloride with comparison to X-ray crystallography and vibrational spectroscopy. *J. Phys. Chem. A*, 108: 3537–3544.

Jones, R.M., Goldcamp, M.J., Krause, J.A., Baldwin, M.J. 2006. Theoretical, structural, and spectroscopic studies of a series of NiII(TRISOXH₃)X₂ complexes. *Polyhedron*, 25: 3145–3158.

Kandemirli, F., Arslan, T., Karadayı, N., Ebenso, E. E., Köksoy, B. 2009. Synthesis and theoretical study of 5-methoxyisatin-3-(N-cyclohexyl)- thiosemicarbazone and its Ni(II) and Zn(II) complexes. *J. Mol. Struc.*, 938: 89–96.

Karaböcek, N., Ekmek, P., Küçükdumlu, A., Karaböcek, S. 2009. Synthesis and characterization of Tetraoksim Ligand, Bis-[(2E,3E,2'E)-3,3'-(1,2-Phenylene-Dinitrilo)dibutan-2-One Dioksim] and Its Dinuclear and Tetranuclear Copper(II)/Nickel(II) Complexes. *Turk. J. Chem.* 33: 99–106.

Karabacak, M., Çınar, M., Kurt, M. 2010. DFT based computational study on the molecular conformation, NMR chemical shifts and vibrational transitions for N-(2-methylphenyl) methanesulfonamide and N-(3-methylphenyl) methanesulfonamide, *J. Mol. Struc.*, 968: 108–114.

Keith, T. A. and Bader, R. F. W. 1993. Calculation of magnetic response properties using a continuous set of gauge transformations. *Chemical Physics Letters*, 210: 223–231.

Keşan, G., Bağlayan, Ö., Parlak, C., Alver, Ö., Şenyel, M. 2012. FT-IR and Raman spectroscopic and quantum chemical investigations of some metal halide complexes of 1-phenylpiperazine. *Spectrochimica Acta Part A*, 88, 144–155.

Kukushkin, V.Yu., Nishioka, T., Tudela, D., Isobe, K., Kinoshita I. 1997. Hydrogen-Bonding Patterns in Oxime/Oximato Platinum(II) Species Providing the Formation of One-Dimensional Chains, Two-Dimensional Networks, and Cages. *Inorg. Chem.* 36: 6157–6165.

Kukushkin, Y.N., Krylov, V.K., Kaplan, S.F., Calligaris, M., Zangrando, E., Pombeiro, A.J.L., Kukushkin, V.Y. 1999. Different chlorination modes of oximes: chlorination of salicylaldoxime coordinated to palladium. *Inorg.Chim. Acta*, 285: 116–121.

Kurtoğlu, M., Serin, S. 2006. Oksimler; Sentezi, reaksiyonları ve metal kompleksleri. *KSÜ. Fen ve Mühendislik Dergisi*, 9: 25–32.

Kutlu, N. 2007. 4-Amino-1h-benzo[4,5]imidazo[1,2-A]pirimidin-2-one bileşiğinin koordinasyon modları ve titreşim frekanslarının Gaussian 03 ile incelenmesi, Yüksek Lisans Tezi, Isparta, 32–34, 36, 39–43 s.

Küçük V. 2009. Katin ve metil türevleri, piridin ve aldehit türevleri, hidroksi nitropiridin ve hidroksimetil nitropridin moleküllerinin Hartree-Fock (HF) ve Yoğunluk Fonksiyon Teori (DFT) metotlarıyla titreşim analizleri ve moleküler Yapıları.1, 4, 5–16. sayfalar, Doktora Tezi, Isparta.

Lacey, M.C., Macdonald, C.G., Shannon, J.S., Collin, P.J. 1970. Two modes of chelation in bis(4-iminopentane-2,3-dione 3-oximato)nickel(II). *Australian Journal of Chemistry*, 23: 2279–2286.

Lappin, A.G., Laranjeira, M.C.M., Peacock, R.D. 1983. Kinetics and mechanism of reduction of a nickel(IV) oxime-imine complex by Co(edta)²⁻. Stereospecific synthesis of a stereoselective oxidant. *American Chemical Society*, 22: 786–791.

Lapinski, L., Pongor, P. 1994. PED-program, Warsaw.

Lapinski, L., Nowak, M.J. 2009. BALGA – Computer Program for PED Calculation, Institute of Physics Polish Academy of Sciences, Warsaw.

Ling, E.C.H., Allen, G.W., Vickery, K., Hambley, T.W. 2000. The preparation, characterisation, and DNA adduct profile of 2-amino-2-methyl-3-butanoneoximedichloroplatinum(II), a platinum(II) complex designed to bind to GpA sequences of DNA. *J. Inorg. Biochem.* 78: 55–62.

Liu, Y.-N., Liang, W.-Z., Sang, X.-G., Huo, Y.-Q., Sze-to, L., Yung, K.-F., Liu, X.-X. 2010. Syntheses, characterizations and theoretical calculations of rhodium(III) 1,2-naphthoquinone-1-oxime complexes. *Inorg. Chim. Acta.*, 363: 949–956.

Lopes Jesus, A.J., Rosado, M.T.S., Reva, I., Fausto, R., Ermelinda Eusebio, M., Redinha J.S. 2006. Conformational study of monomeric 2,3-butanediols by matrix-isolation infrared spectroscopy and DFT calculations. *J. Phys. Chem. A*, 110: 4169–4179.

Macit, M. 1996. Bazı yeni substitue glioksim bileşikleri ve komplekslerinin sentezi ve N-(2,6-dimetilfenil)aminoglioksim ile nikel ve bakırın Spektrofotometrik Tayini, Doktora Tezi, Ondokuz Mayıs Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü, Samsun, 101 s.

Malek, K., Kozłowski, H., Proniewicz, L.M. 2005. Interaction of Na(I), Ni(II) and Cu(II) with 2-cyano-2-(hydroxyimino)acetic acid: Spectroscopic and theoretical studies, *Polyhedron*, 24: 1175–1184.

Man, M.S., Angelici, R.J., Powell, D., Jacobson, R.A. 1980. Coordination chemistry of bis(δ -camphorquinone dioximato)nickel(II) and -palladium(II). Reactions and structural studies of some M₃Ag₃ cluster complexes of camphorquinone dioxime. *Inorg. Chem.*, 19: 3121-3128.

Martin, J.D., Abboud, K.A., Dahmen, K.H. 1998. Characterization and crystal structure of nickel complexes of imin oximes containing tautomerized enolate ligands. *Inorg. Chem.* 37: 5811–5815.

Melanson, R., Rochon, F.D. 1975. The crystal structure of *cis*-dichlorobis(dimethylsulfoxide)platinum(II). *Can. J. Chem.*, 53: 2371-2374.

Melanson, R., Rochon, F.D. 1977. *cis*-Dichloro(dimethyl sulphoxide)(2-picoline)platinum(II). *Acta Crystallogr B*, 33: 3571–3571.

Melanson, R., Rochon, F.D. 1978. The crystal structure of *trans*-dichloro(dimethyl sulphoxide)(2-picoline)platinum(II). *Acta Crystallogr B*, 34: 1125–1127.

Meyer, V. 1882. Ueber Nitrosokörper und die Ketinbildung. *Ber.*, 15: 1047-1052.

Nordquest, K.W., Phelps, D.W., Little, W.F., Hodgson, D.J. 1976. Metal-Metal Interactions in Linear Chains. The Structure and Characterization of Bis(pyridine-2-carboxaldoximinato)platinum(II) Dihydrate. *Journal of the American Chemical Society*, 98: 1104–1107.

O'Boyle, N.M., Tenderholt, A.L., Langner, K.M. 2008. cclib: a library for package-independent computational chemistry algorithms. *J. Comp. Chem.*, 29: 839-845.

Önal, Z., Yildirim, I., Kandemirli, F., Arslan, T. 2010. Experimental and theoretical studies on the reactions of 1-amino-5-benzoyl-4-phenyl-1H-pyrimidine-2-one/-thione compounds with ethyl acetoacetate. *Struct Chem.*, 21: 809–816.

Özdemir, M. 2007. Benzensülfonikasit hidrazit'in konformasyon analizi, titreşim ve kimyasal kayma değerlerinin DFT metodu ile hesaplanması, *Yüksek Lisans Tezi*, G. Ü. Fen Bilimleri, Enstitüsü, Kimya Anabilim dalı, Ankara.

Quiroga, A.G., Cubo, L., de Blas, E., Aller, P., Navarro-Ranninger, C. 2007. Trans platinum complexes design: One novel water soluble oxime derivative that contains aliphatic amines in trans configuration. *J. Inorg. Biochem.* 101: 104–110.

Packard, A.B., Kronauge, J.F., Day, P.J. Treves, S.T. 1998. Synthesis and Biodistribution of ⁶⁴Cu-Labeled Monocationic Diiminedioxime Copper(II) Complexes. *Nuclear Medicine & Biology*, 25, 531–537.

Pal, C.K., Chattopadhyay, S., Sinha, C., Chacrovarty, A. 1996. A bis(azimine)palladium(II) system with 10 ligand π electrons. Synthesis, structure, serial redox and relationship to bis(azooximates) and other species, *Inorg. Chem.*, 35: 2442–2447.

Parr, R.G. 1964. The quantum theory of molecular electronic structure, N.Y. Benjamin.

Patai, S. 1970. For reviews on isomerizations about C=N bonds, The Chemistry of the Carbon–Nitrogen Double Bond. Wiley, New York.

Phelps, D.W., Little, W.F., Hodgson, D.J. 1976. Linear Metal Chain Complexes. Structural Characterization of Bis(pyridine-2-methylcarboxaldoximinato)platinum(II). *Inorganic Chemistry*, 15: 2263–2266.

Piron, F., Vanthuyne, N., Joulin, B., Naubron, J.V., Cismas, C., Terec, A., Varga, R.A., Roussel, C., Roncali, J., Grosu, I. 2009. Synthesis, Structural Analysis, and Chiral Investigations of Some Atropisomers with EE-Tetrahalogeno-1,3-butadiene Core. *J. Org. Chem.* 74, 9062–9070.

Politzer, P., Murray, J.S. 2009. The Chemistry of Hydroxylamines, Oksims and Hydroxamic Acids; Wiley: West Sussex, Chapter 2, pp 29–53.

Polson, S.M., Cini, R., Pifferi, C., Marzilli, L.G. 1997. Synthesis and X-ray Structures of Elusive Imine/Oxime-Type Organocobalt B₁₂ Complexes. NMR Study Suggesting Steric Strain within the Axially Ligated Benzimidazole. *Inorg. Chem.* 36: 314–322.

Ramberg, P.J. 2003. Chemical structure, spatial arrangement: The early history of stereochemistry. 1874–1914, Ashgate, Aldershot.

Raston, C.L., Sharma, R.P., Skelton, B.W., White, A.H. 1978. Crystal structures of 2-Hydroxyimino-1-phenylethan-1-one and ethyl 3-Oxo-2-sodiooxyiminobutanoate, *Aust. J. Chem.*, 31: 745–755.

Rochon, F.D., Priqueler, J.R.L. 2004. Novel mixed-ligand Pt(II) complexes: Synthesis, multinuclear magnetic resonance, and crystal structures of *cis*- and *trans*-Pt(R₂SO)(pyrazine)Cl₂. *Can. J. Chem.*, 82: 649–658.

Rochon, F.D., Kong, P.C., Melanson, R. 1985. Synthesis and structure of di- μ -hydroxo-bis[bis(dimethyl sulfoxide)platinum(II)] perchlorate. *Acta Crystallogr C*, 41: 1602–1605.

Ryabov, A.D., Kazankov, G.M., Panyashkina, I.M., Grozovsky, O.V., Dyachenko, O.G., Polyakov, V.A., Kuz'mina, L.G. 1997. Cycloplatination of aryl and ferrocenyl oximes by *cis*-[PtCl₂(OSMe₂)₂] affording expected platinum(II) and unexpected platinum(IV) products *J. Chem. Soc. Dalton. Trans.*, 4385–4391.

Ryabov, A.D., Kazankov, G.M., Yatsimirsky, A.K., Kuz'mina, L.G., Burtseva, O.Yu., Dvortsova, N.V., Polyakov, V.A. 1992. Synthesis by ligand exchange, structural characterization, and aqueous chemistry of ortho-palladated oximes. *Inorg. Chem.*, 31: 3083–3090.

Ryabov, A.D., Otto, S., Samuleev, P.V., Polyakov, V.A., Alexandrova, L., Kazankov, G.M., Shova, S., Revenco, M., Lipkowski, J., Johansson, M. H. 2002. Structural and Mechanistic Look at the Orthoplatination of Aryl Oximes by Dichlorobis(sulfoxide or sulfide)platinum(II) Complexes. *Inorg. Chem.* 41, 4286–4294.

Sacht, C., Datt, M.S., Otto, S., Roodt, A. 2000. Synthesis, characterisation and coordination chemistry of novel chiral N,N-dialkyl-N-menthyloxycarbonylthioures. Crystal and molecular structures of cis-(S,S)-[Pt(L)Cl(DMSO)]. (HL=N-morphonilno-N-(+)-(1R)-menthyloxycarbonylthiourea or (N,N-diethyl-N'-benzoylthiourea). *J. Chem. Soc. Dalton Trans.*, 4579–4586.

Sancak, K., Unver, Y., Tanak, H., Degirmencioglu, I., Dugdu, E., Er, M., Isik, S. 2010. The synthesis of some new imidazole and triazole derivatives: crystal Structure and DFT-TDDFT investigation on electronic structure. *J. Incl. Phenom. Macro. Chem*, 67: 325–334.

Sanz, D., Ponce, M. A., Claramunt, R. M., Fernandez-Castano, C., Foces-Foces, C., Elguero, J. 1999. Synthesis and structural studies of symmetric and unsymmetric adamantylmethyleazines. *J. Phys. Org. Chem.*, 12: 455–469.

Sathyanarayana, D.N. 2004. Vibrational Spectroscopy, Theory and Applications, New Age International Publishers, New Delhi.

Scaffidi-Domianello, Y.Yu., Meelich, K., Jakupec, M.A., Arion, V.B., Kukushkin, V.Yu., Galanski, M., Kepler, B.K. 2010. Novel Cis- and Trans-Configured Bis(oxime)platinum(II) Complexes: Synthesis, Characterization, and Cytotoxic Activity. *Inorg. Chem.* 49: 5669–5678.

Schrödinger, E. 1926. An undulatory theory of the mechanics of atoms and molecules. *Physical Review*, 28: 1049–1070.

Scott, A.P., Radom, L. 1996. Harmonic vibrational frequencies: An evaluation of Hartree–Fock, Møller–Plesset, Quadratic Configuration interaction, Density Functional Theory, and Semiempirical scale factors. *J. Phys. Chem.*, 100: 16502–16513.

Selvakumar, K., Vancheesan, S., Varghese, B. 1997. Synthesis and characterization of cyclopalladated complexes of oximes by ligand-exchange method. *Polyhedron* 16, 2257–2262.

Serbest, K., Karaoğlu, K., Erman, M., Er, M., Değirmencioglu, İ. 2010. Synthesis, characterization and properties of tetra((1-hydroxyimino-methylnaphthalen-2-yloxy)methyl)ethene and its homo-dinuclear metal complexes: A combined experimental and theoretical investigation. *Spectrochim. Acta Part A*, 77: 643–651.

Stepanenko, T., Lapinski, L., Nowak, M.J., Adamowicz, L. 2001. Infrared spectra of syn and anti isomers of benzaldoksim and pyridine-4-aldoksim: an experimental matrix isolation and theoretical density functional theory study. *Vibrational Spectroscopy*, 26: 65–82.

Subramanian, M.K., Anbarasan, P.M., Manimegalai, S. 2009. Molecular structure, NMR and vibrational spectral analysis of 2,4-difluorophenol by ab initio HF and density functional theory. *Journal of Raman Spectroscopy*, 40: 1657–1663.

Sundaraganesan, N., Anand, B., Meganathan, C., Joshua, B.D. 2007. FT-IR, FT-Raman spectra and ab initio HF, DFT vibrational analysis of 2,3-difluoro phenol. *Spectrochimica Acta Part A*, 68: 561–566.

Taşal, E., Sıdır, I., Gülseven, Y., Öğretir, C., Önkol, T. 2009. Experimental and density functional theory and ab initio Hartree-Fock study on the vibrational spectra of 5-chloro-6-(4-chlorobenzoyl)-2-benzothiazolinone molecule. *Spectrochim. Acta Part A*, 72: 801–810.

Tauzher, G., Dreos, R., Felluga, A., Marsich, N., Nardin, G., Randaccio L. 2004. Di-organocobalt complexes of macrocyclic ligands. *Inorganica Chimica Acta*, 357, 177–184.

Tavakol, H., Farrokhpour, H. 2013. DFT and MP2 study of low barrier proton transfer in hydrazide schiff base tautomers via water bridges and in the gas. *J Mol Model*. DOI 10.1007/s00894-013-1883-z.

Temel, A., Özbey, S., Ertan, N. 1996. Crystal Structure of Hydrazone Form of 1-Butyl-3-cyano-6-hydroxy-4-methyl-5-(2-thiazolylazo)-2-(1H)-pyridone. *Dyes and Pigments*. 32, 237-244.

Terada, M., Kanazawa, C., Yamanaka, M. 2007. Theoretical Studies of 5-exo Selective Intramolecular Cyclization of O-Alkynylbenzoic Acid Catalyzed by Organic Base. *Heterocycles*, 74: 819–825.

Thakkar, N.V., Haldar, B.C. 1980. Magnetic and spectral studies of somplexes of isonitroso-acetophenone (HINAP) with Ni(II), Pd(II) and Pt(II). *J. Inorg. Nucl. Chem.* 42: 843–849.

Tschugaeft, L. 1905. Ueber ein neues, empfindliches reagens auf nickel. *Ber. Dtsch. Chem. Ges.*, 38: 2520–2522.

Usha Rani, A., Sundaraganesan, N., Kurt, M., Cinar, M., Karabacak, M. 2010. FT-IR, FT-Raman, NMR spectra and DFT calculations on 4-chloro-N-methylaniline, *Spectrochim. Acta Part A*, 75: 1523–1529.

Wang, X.L., You, Z.L., Wang, C. 2011. Syntheses, Characterization and Crystal Structures of Two Isostructural Hydrazone Compounds N0-(3-Bromo-5-chloro-2-hydroxybenzylidene)-4-chlorobenzohydrazide Methanol Solvate and N0-(3,5-Dichloro-2-hydroxybenzylidene)-4-chlorobenzohydrazide Methanol Solvate. *J Chem Crystallogr.*41, 621-624.

White, D. A. 1971. Palladium(II) chelate complexes derived from 3-hydroxyiminopentane-2,4-dione and some related complexes. *J. Chem Soc A*, 233–243.

Williams, D. E., Wohlaer, G. Rundle, R.E. 1959. Crystal structure of nickel and palladium dimethylglyoximes. *Communication to the editor*, 8: 765–766.

Wolinski, K., Hinton, J.F., Pulay, P., 1990. Efficient implementation of the gauge-independent atomic orbital method for NMR chemical shift calculations. *J. Am. Chem. Soc.*, 112: 8251–8260.

Xiao-Hong, L., Xiao-Yang, G., Xian-Zhou, Z. 2011. Molecular structure and vibrational spectra of Benzophenone hydrazone molecule by density functional theory. *Computational and Theoretical Chemistry*, 976: 191–196.

Yilmaz, A., Taner, B., Deveci, P., Yilmaz Obali, A., Arslan, U., Sahin, E., Ucan, H.I., Ozcan, E. 2010. Novel bioactive vic-dioksim ligand containing piperazine moiety: Synthesis, X-ray crystallographic studies, 2D NMR applications and complexation with Ni(II). *Polyhedron*, 29: 2991–2998.

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

Zangrando, E., Trani, M., Stabon, E., Carfagna, C., Milani, B., Mestroni, G. 2003. Synthesis and Molecular Structures of Nickel(II) and Cobalt(III) Complexes with 2-(Arylimino)-3-(hydroxyimino)butane. *Eur. J. Inorg. Chem.*, 2683-2692.

Zhong, A., Chen, D., Lei, M. and Liu, S. 2008. Understanding the role of water in promoting E-isomer production and photochromism of solid schiff base: a DFT and TD-DFT study. *J. Theor. Comp. Chem.*, 7: 1071–1084.

ÖZGEÇMİŞ

Adı Soyadı : Yunus KAYA
Doğum Yeri ve Tarihi : Bursa 10.08.1982
Yabancı Dili : İngilizce

Eğitim Durumu

Lise : Bursa Anadolu İmam Hatip Lisesi, 2000
Lisans : Uludağ Üniversitesi Fen-Edebiyat Fakültesi
Kimya Bölümü, Bursa, 2004
Yüksek Lisans : Uludağ Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü
Bursa, 2006–2009
Doktora : Uludağ Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü,
Bursa, 2009-

Çalıştığı Kurum/Kurumlar ve Yıl : Uludağ Üniversitesi Fen Edebiyat Fakültesi,
Bursa, 2008-

İletişim (e-posta) : ykaya@uludag.edu.tr

Yayımları :

Taysioglu, A.A., Peksoz, A., Kaya, Y., Derebasi, N., Irez, G., Kaynak, G. 2009. GMI effect in CuO coated Co-based amorphous ribbons. *Journal of Alloys and Compounds*, 487: 38-41.

Kaya, Y., Mutlu, H., Irez, G. 2010. UV-Vis. Spectra and Fluorescence Properties of Two Imnooxime Ligands and Their Metal Complexes: Optical Band Gaps. *G.U. Journal of Science*, 23: 13-18.

Peksoz, A., Kaya, Y., Taysioglu, A.A., Derebasi, N., Kaynak, G. 2010. Giant magneto impedance effect in diamagnetic organic thin film coated amorphous ribbons. *Sensors and Actuators A-Physical*, 159: 69-72.

Taysioğlu, A.A., Kaya, Y., Peksoz, A., Akay, S.K., Derebası, N., Irez, G., Kaynak, G. 2010. Giant Magneto-Impedance Effect in Thin Zinc Oxide Coated on Co-Based (2705X) Amorphous Ribbons. *IEEE Transactions on Magnetics*, 46: 405-407.

Kaya, Y., Peksoz, A., Irez, G., Kaynak, G. 2010. Determination and analysis of dispersive optical constants of some organic thin films. *Journal of Optoelectronics and Advanced Materials*, 12: 948-952.

Kaya, Y., Irez, G., Mutlu, H. 2010. Synthesis, Characterization and Thermal Studies of A New Imine-Oxime Ligand and Its Cu (II), Ni (II), Co(III) and Zn (II) Complexes. *Assian Journal of Chemistry*, 22: 1813-1821.

Peksoz, A., Akay, S.K., Kaya, Y., Ovalioğlu, H., Kaynak, G., Yalciner, A. 2011. Analytical information on the asphaltenes from a few standard characterization techniques. *Energy Sources Part A-Recovery Utilization and Environmental Effects*, 33: 1474-1481.

Kaya, Y., Irez, G., Mutlu, H., Büyükgüngör, O. 2011. A Novel Reaction of α -Carbonyl Oxime and Amino Alcohol: Synthesis, Characterization, Crystal Structure and Thermal Studies of An Amido Alcohol, A New Oximino Alcohol Ligand and its Metal Complexes. *Synthesis and Reactivity in Inorganic, Metal-Organic, and Nano-Metal Chemistry*, 41: 754-762.

Guney, E., Kaya, Y., Yilmaz, V.T., Gumus, S. 2011. Synthesis, experimental and theoretical characterization of palladium(II) and platinum(II) saccharinate complexes with 2-(2-pyridyl)benzimidazole. *Spectrochimica Acta Part A-Molecular and Biomolecular Spectroscopy*, 79: 1171-1178.

Kaya, Y., Yilmaz, V.T., Arslan, T., Buyukgungor, O. 2012. Experimental and theoretical DFT studies of structure, spectroscopic and fluorescence properties of a new imine oxime derivative. *Journal of Molecular Structure*, 1024: 65-72.

Kaya, Y., Icel, C., Yilmaz, V.T., Buyukgungor, O. 2013. A palladium(II) complex containing both carbonyl and imine oxime ligands: Crystal structure, experimental and theoretical UV–vis, IR and NMR studies. *Spectrochim Acta Part A*, 108: 133-140.

Kaya, Y., Yilmaz, V.T. 2013. Theoretical study of hydrolysis of an imine oxime in aqueous solution and crystal structure and spectroscopic characterization of a platinum(II) complex containing the hydrolysis product. *Structural Chemistry*, 25: 231-238.

Kaya, Y., Icel, C., Yilmaz, V.T., Buyukgungor, O. 2013. Palladium(II) and platinum(II) complexes of a new imineoxime ligand – Structural, spectroscopic and DFT/TDDFT studies. *Journal of Organometallic Chemistry*, 752: 83-90.

Kaya, Y., Icel, C., Yilmaz, V.T., Buyukgungor, O. 2014. A combined experimental and theoretical investigation of a new imineoxime and its palladium(II) and platinum(II) complexes: Synthesis, structural characterization and spectroscopic properties. *Spectrochim Acta Part A*, accepted, in press.