

**ANKARA ÜNİVERSİTESİ  
FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ**

**YÜKSEK LİSANS TEZİ**

**ONNO TİPİ HETERO-NÜKLEER SCHIFF BAZI KOMPLEKSLERİNDE  
İKİNCİ METAL İYONUNUN ETKİSİNİN DENEYSEL VE TEORİK  
İNCELENMESİ**

**Arda ATAKOL**

**KİMYA ANABİLİM DALI**

**ANKARA  
2014**

**Her hakkı saklıdır.**

## **ETİK**

Ankara Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü tez yazım kurallarına uygun olarak hazırladığım bu tez içindeki bütün bilgilerin doğru ve tam olduğunu, bilgilerin üretilmesi aşamasında bilimsel etiğe uygun davrandığımı, yararlandığım bütün kaynakları atıf yaparak belirttiğimi beyan ederim.

13.01.2015

Arda Atakol

## ÖZET

Yüksek Lisans Tezi

### HETERO-DİNÜKLEER KOMPLEKSLERDE İKİNCİ METAL ATOMUNUN ETKİSİNİN TEORİK VE DENEYSEL OLARAK İNCELENMESİ

Arda ATAKOL

Ankara Üniversitesi  
Fen Bilimleri Enstitüsü  
Kimya Anabilim Dalı

Danışman: Yard. Doç. Dr. Hasan NAZIR

Mononükleer Schiff bazı kompleksi, {N,N'-bis(salisiliden)-1,3-propandiaminato Ni(II)} (NiL) ve bu kompleksin yapısına çinko atomunun dahil edilmesiyle elde edilen hetero-dinükleer kompleks, {bis(N,N'-dimetilformamit)[μ-N,N'-bis(salisiliden)-1,3-propandiaminato] Ni(II)} dikloroçinko (NiLZnCl<sub>2</sub>) hazırlandı. Sentezlenen bileşiklerin kimyasal yapılarının belirlenmesi için element analizi, FTIR, <sup>1</sup>H-NMR, TGA çalışmaları yapıldı, NiLZnCl<sub>2</sub> kompleksinin X-ışınları kırınımı ile moleküler yapısı belirlendi. . Bileşiklerin döngüsel voltametri ile elektrokimyasal, ultraviyole spektrofotometri ile de absorpsiyon özellikleri tespit edildi. Daha sonra deneysel olarak elde edilen bulgular teorik hesaplamalar ile ilişkilendirilerek yorumlandı. Bu amaçla NiL kompleksinin teorik olarak hesaplanmış optimize yapısı ve NiLZnCl<sub>2</sub> kompleksinin X-ışınları ile belirlenmiş yapısı üzerinden moleküler orbital hesaplamaları yapıldı. Döngüsel voltametri ve UV-VIS spektroskopisi çalışmasından elde edilen sonuçlarda çinko atomunun yapıya eklenmesiyle ortaya çıkan, elektronik yapı ve kimyasal özelliklerdeki farklılıklar teorik hesaplamaların sonuçları analiz edilerek yorumlandı. Teorik çalışmada elektron yoğunluk fonksiyonel teori'nin 6.31G baz kümesi kullanıldı.

**Ocak 2015, 45 sayfa**

**Anahtar Kelimeler:** Schiff bazı kompleksleri, hetero-dinükleer kompleksler, DFT, döngüsel voltametri, UV-VIS absorpsiyon spektrofotometri, X-ışınları kırınım

## ABSTRACT

M.Sc. Thesis

### EXPERIMENTAL AND THEORETICAL INVESTIGATION OF THE EFFECT OF THE SECOND METAL ATOM IN HETERO-DINUCLEAR COMPLEXES

Arda ATAKOL

Ankara University  
Graduate School of Natural and Applied Sciences  
Chemistry Department

Supervisor: Yard. Doç. Dr. Hasan NAZIR

The mononuclear Schiff base complex, {N,N'-bis(salicylidene)-1,3-propanediaminato Ni(II)} (NiL), and the hetero-dinuclear complex, {bis(N,N'-dimethylformamide)[ $\mu$ -N,N'-bis(salicylidene)-1,3-propanediaminato] Ni(II)} dichloro zinc (NiLZnCl<sub>2</sub>) which was obtained by the addition of Zinc atom to the structure of the former were synthesized. Elemental analysis, FTIR, <sup>1</sup>H-NMR, TGA studies were conducted to determine the chemical structures of synthesized compounds. The molecular structure of NiLZnCl<sub>2</sub> was revealed by means of X-Ray diffraction. Cyclic voltametry was employed to determine the electrochemical properties of the compounds whereas UV-VIS spectrophotometry was used to investigate the absorption behaviour. The experimental findings were then linked up with the theoretical computations and interpreted accordingly. In this fashion, molecular orbital computations were conducted for the computed, optimized structure of NiL and the X-Ray structure of NiLZnCl<sub>2</sub>. The different characteristics in the results of cyclic voltametry and UV-VIS absorption studies were explained by analyzing the findings of the theoretical computations.

**January 2014, 45 pages**

**Key Words:** Schiff base complexes, hetero-dinuclear complexes, DFT, cyclic voltametry, UV-VIS absorption spectrophotometry, X-Ray diffraction

## TEŞEKKÜR

Yüksek lisans çalışmam boyunca, her konuda, hem rehberim hem de çalışma arkadaşım olmayı başarabilen çok değerli danışmanım Yard. Doç. Dr. Hasan NAZIR'a (Ankara Üniversitesi Fen Fakültesi Kimya Bölümü);

Her zaman bir amirden önce bir ağabey olan saygıdeğer müdürüm Dr. Metehan ÇALIŞ'a;

Bana doğaya dair tüm meraklarımı aşılayan ve her takıldığımda ilk aradığım insanlar olan sevgili annem ve babama;

Hayatımla birlikte bu çalışmanın da doğal ortağı olan, her aşamada yanımda yürüyen, arkamda duran eşime çok teşekkür ederim.

Bu tez çalışması projelendirilerek “AUBAP 13L4240012” kodu ile Ankara Üniversitesi Bilimsel Araştırma Projeler Müdürlüğü tarafından desteklenmiştir.

Arda Atakol

İstanbul, Ocak 2015

## İÇİNDEKİLER

### TEZ ONAY SAYFASI

|                                                                                                                                                                               |     |
|-------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|-----|
| ETİK.....                                                                                                                                                                     | i   |
| ÖZET.....                                                                                                                                                                     | ii  |
| ABSTRACT .....                                                                                                                                                                | iii |
| TEŞEKKÜR .....                                                                                                                                                                | iv  |
| SİMGELER ve KISALTMALAR DİZİNİ .....                                                                                                                                          | vii |
| 1. GİRİŞ.....                                                                                                                                                                 | 1   |
| 2. KURAMSAL TEMELLER.....                                                                                                                                                     | 3   |
| 2.1 Sentez, Yapı ve Karakterizasyona Odaklanmış Çalışmalar .....                                                                                                              | 3   |
| 2.2 Hetero-dinükleer Komplekslerin Çeşitli Özelliklerine Odaklanmış Çalışmalar .....                                                                                          | 4   |
| 2.3 Moleküler Hesaplama Çalışmaları .....                                                                                                                                     | 6   |
| 2.4 Deneysel İncelemeler ile Kuramsal Hesaplamaları Birleştiren Çalışmalar .....                                                                                              | 7   |
| 3. MATERYAL VE YÖNTEM.....                                                                                                                                                    | 9   |
| 3.1 Kimyasal Maddeler ve Cihazlar .....                                                                                                                                       | 9   |
| 3.1.1 Kullanılan kimyasal maddeler .....                                                                                                                                      | 9   |
| 3.1.2 Kullanılan cihazlar .....                                                                                                                                               | 9   |
| 3.2 Yöntem .....                                                                                                                                                              | 10  |
| 3.2.1 N,N'-bis(salisiliden)-1,3-propandiamin (H <sub>2</sub> L) ligandının sentezi .....                                                                                      | 10  |
| 3.2.2 [N,N'-bis(salicylidene)-1,3-propane-diaminato]nickel(II) (NiL) mononükleer kompleksinin sentezi .....                                                                   | 11  |
| 3.2.3 {Bis(N,N-dimetilformamit)[μ-N,N'-bis(salisiliden)-1,3-propan-diaminato] nikel(II)} dikloroçinko(II) (NiLZnCl <sub>2</sub> ) hetero-dinükleer kompleksinin sentezi ..... | 13  |
| 3.3 Teorik Hesaplamalar .....                                                                                                                                                 | 15  |
| 4. ARAŞTIRMA BULGULARI .....                                                                                                                                                  | 16  |
| 4.1 Mor Ötesi – Görünür Bölge Spektrofotometri Bulguları.....                                                                                                                 | 16  |
| 4.2 Potansiyometrik Bulgular.....                                                                                                                                             | 18  |
| 4.3 X-Işınlari Kırınım Bulguları .....                                                                                                                                        | 20  |
| 4.4 Hesaplamalı Kimya Bulguları.....                                                                                                                                          | 23  |
| 5. SONUÇLAR VE TARTIŞMA .....                                                                                                                                                 | 32  |

|                                                                     |           |
|---------------------------------------------------------------------|-----------|
| <b>5.1 Çalışılan Malzemelerin Karakterizasyonu .....</b>            | <b>32</b> |
| <b>5.2 Mor Ötesi Görünür Bölge Spektrofotometri Çalışması .....</b> | <b>33</b> |
| <b>5.3 Potansiyometrik Çalışma.....</b>                             | <b>34</b> |
| <b>5.4 Hesaplamalı Kimya Çalışması .....</b>                        | <b>35</b> |
| <b>5.5 Sonuç .....</b>                                              | <b>40</b> |
| <b>KAYNAKLAR .....</b>                                              | <b>41</b> |
| <b>ÖZGEÇMİŞ</b>                                                     |           |

## SİMGELER DİZİNİ

|                   |                                   |
|-------------------|-----------------------------------|
| Å                 | Angstrom, $1,0 \times 10^{-10}$ m |
| CDCl <sub>3</sub> | Döteryumlanmış kloroform.         |
| η                 | Sertlik                           |
| μ                 | Kimyasal potansiyel               |
| ν                 | Dalga sayısı                      |
| ω                 | Elektrofillik katsayısı           |

### Kısaltmalar

|                      |                                                                                                      |
|----------------------|------------------------------------------------------------------------------------------------------|
| ONNO                 | Aktif bölgesi iki oksijen iki azottan oluşan dört dişli ligand                                       |
| ATR                  | Sönümlenmiş toplam yansıma (Attenuated Total Reflection)                                             |
| CV                   | Döngüsel voltametri (Cyclic voltametry)                                                              |
| DFT                  | Elektron yoğunluk fonksiyonel teori (Density functional theory)                                      |
| DMF                  | Dimetil formamit                                                                                     |
| FTIR                 | Fourier dönüşümlü kızılötesi spektroskopisi (Fourier transform infrared spectroscopy)                |
| <sup>1</sup> H-NMR   | Proton nükleer manyetik rezonans spektroskopisi                                                      |
| HOMO                 | En yüksek enerjili dolu moleküler orbital (Highest occupied molecular orbital)                       |
| H <sub>2</sub> L     | N,N'-bis(salisiliden)-1,3-propandiamin                                                               |
| LUMO                 | En düşük enerjili boş moleküler orbital (Lowest unoccupied molecular orbital)                        |
| NiL                  | [N,N'-bis(salicylidene)-1,3-propane-diaminato] nikel(II)                                             |
| NiLZnCl <sub>2</sub> | { Bis(N,N-dimetilformamit)[μ-N,N'-bis(salisiliden)-1,3-propan-diaminato] nikel(II)} dikloroçinko(II) |
| TDDFT                | Zamana bağlı yoğunluk fonksiyonel teori (Time dependant density functional theory)                   |
| TGA                  | Termogravimetrik analiz                                                                              |
| UV-Vis               | Morötesi ve görünür bölge                                                                            |
| XRD                  | X-Işınlari kırınımı                                                                                  |



## ŞEKİLLER DİZİNİ

|                                                                                                                                               |    |
|-----------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|----|
| Şekil 3.1 H <sub>2</sub> L ligandının sentezi ve açık formülü.....                                                                            | 10 |
| Şekil 3.2 H <sub>2</sub> L ligandının IR absorpsiyon spektrumu .....                                                                          | 11 |
| Şekil 3.3 NiL mononükleer kompleksinin sentezi .....                                                                                          | 12 |
| Şekil 3.4 NiL kompleksinin IR absorpsiyon spektrumu .....                                                                                     | 12 |
| Şekil 3.5 NiL kompleksinin termogramı.....                                                                                                    | 13 |
| Şekil 3.6 NiLZnCl <sub>2</sub> hetero-dinükleer kompleksinin sentezi.....                                                                     | 13 |
| Şekil 3.7 NiLZnCl <sub>2</sub> kompleksinin IR absorpsiyon spektrumu.....                                                                     | 14 |
| Şekil 3.8 NiLZnCl <sub>2</sub> kompleksinin termogramı .....                                                                                  | 15 |
| Şekil 4.1 H <sub>2</sub> L ligandının UV-Vis Spektrumu .....                                                                                  | 17 |
| Şekil 4.2 NiL mononükleer kompleksinin UV-Vis spektrumu.....                                                                                  | 17 |
| Şekil 4.3 NiLZnCl <sub>2</sub> hetero-dinükleer kompleksinin UV-Vis spektrumu.....                                                            | 18 |
| Şekil 4.4 H <sub>2</sub> L ligandının voltamogramı .....                                                                                      | 19 |
| Şekil 4.5 NiL mononükleer kompleksinin voltamogramı.....                                                                                      | 19 |
| Şekil 4.6 NiLZnCl <sub>2</sub> hetero-dinükleer kompleksinin voltamogramı .....                                                               | 20 |
| Şekil 4.7 NiLZnCl <sub>2</sub> hetero-dinükleer kompleksinin ORTEP III gösterimi.....                                                         | 21 |
| Şekil 4.8 NiL kompleksinin DFT yaklaşımı ile 6-31G(d) teori seviyesinde<br>optimizasyonu sonucu elde edilen yapı.....                         | 23 |
| Şekil 4.9 NiL kompleksinin LUMO enerji düzeyi.....                                                                                            | 25 |
| Şekil 4.10 NiL kompleksinin HOMO enerji düzeyi .....                                                                                          | 25 |
| Şekil 4.11 NiL kompleksinin LUMO (a) ve HOMO (b) enerji seviyelerine nikel, azot,<br>oksijen ve ligand katkıları .....                        | 26 |
| Şekil 4.12 NiLZnCl <sub>2</sub> kompleksinin DFT yaklaşımı ile 6-31G(d) teori seviyesinde<br>optimizasyonu sonucu elde edilen yapı.....       | 27 |
| Şekil 4.13 NiLZnCl <sub>2</sub> kompleksinin LUMO enerji düzeyi .....                                                                         | 29 |
| Şekil 4.14 NiLZnCl <sub>2</sub> kompleksinin HOMO enerji düzeyi .....                                                                         | 29 |
| Şekil 4.15 NiLZnCl <sub>2</sub> kompleksinin LUMO (a) ve HOMO (b) enerji seviyelerine nikel,<br>çinko, azot, oksijen ve ligand katkıları..... | 30 |
| Şekil 4.16 NiLZnCl <sub>2</sub> kompleksinin kuramsal UV-Vis spektrumu.....                                                                   | 31 |
| Şekil 5.1 L, NiL ve NiLZnCl <sub>2</sub> bileşiklerinin UV-VIS spektrumlarının üst üste<br>çakıştırılması ile elde edilen grafik .....        | 33 |

|                                                                                                                                                  |    |
|--------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|----|
| Şekil 5.2 L, NiL ve NiLZnCl <sub>2</sub> bileşiklerinin döngüsel voltamogramlarının üst üste<br>çakıştırılması ile elde edilmiş grafik .....     | 35 |
| Şekil 5.3 NiLZnCl <sub>2</sub> kompleksine ait deneysel ve teorik UV-Vis spektrumlarının üst üste<br>çakıştırılması ile elde edilen grafik ..... | 36 |
| Şekil 5.4. a. NiL ve b. NiLZnCl <sub>2</sub> 'nin elektrostatik potansiyel (esp) yük yoğunluğu<br>değişimi .....                                 | 37 |
| Şekil 5.5 NiL ve NiLZnCl <sub>2</sub> komplekslerinin enerji diyagramları .....                                                                  | 38 |

## ÇİZELGELER DİZİNİ

|                                                                                                                                       |    |
|---------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|----|
| Çizelge 4.1 NiLZnCl <sub>2</sub> kompleksinin kristal özellikleri ve ölçüm değişkenleri .....                                         | 22 |
| Çizelge 4.2 Koordinasyon küresi çevresindeki atomlar arası bağ uzunlukları (Å) ve bağ açıları (°).....                                | 22 |
| Çizelge 4.3 NiL kompleksinin optimize yapısında koordinasyon küresi etrafındaki atomlar arası bağ uzunlukları ve bağ açıları .....    | 24 |
| Çizelge 4.4 NiL için hesaplanan önemli kuramsal değişkenler .....                                                                     | 24 |
| Çizelge 4.5 NiLZnCl <sub>2</sub> için hesaplanan önemli kuramsal değişkenler.....                                                     | 28 |
| Çizelge 5.1 NiL ve NiLZnCl <sub>2</sub> için hesaplanan moleküler orbitallere farklı türlerden gelen katkıların karşılaştırması ..... | 39 |
| Çizelge 5.2 NiL ve NiLZnCl <sub>2</sub> için kuramsal reaktivlik değişkenleri.....                                                    | 40 |

## 1. GİRİŞ

İlk defa 1864 yılında Hugo Schiff tarafından aldehit-amin kondensasyon reaksiyonlarının ürünleri olarak elde edilen Schiff bazları, koordinasyon kimyasında en yaygın ligand malzeme tipleri arasında göze çarpar (Tidwell, 2007). Temelde Schiff bazları, yapısında azometin veya imin bağı adı verilen en az bir karbon-azot çift bağı ( $C=N$ ) bulunduran ve çift bağı azotun bir aril veya alkil grubuna bağlı olduğu bileşiklerdir (Anonymous 1997). Azota bağlı olan zincirden ötürü Schiff bazları kararlı birer imindir ve iminik azot atomu  $\pi$ -akseptörü özelliktedir. Koordinasyon kimyası alanındaki yaygınlıkları da bu özelliklerinden ve kolay sentezlenmelerinden ileri gelir (Hernandez-Morina ve Mederos 2003). Schiff bazları ilk olarak 1930'lu yılların başında P. Pfeiffer tarafından ligand olarak kullanılmış ve bu tarihten sonra Koordinasyon kimyası literatürlerinde sürekli kullanılan bir madde sınıfı haline gelmiştir, (Pfeiffer vd. 1933). Bir bileşiğin Schiff bazı olarak değerlendirilmesi için bahsedilen özellikleri yeterli olmakla birlikte, birçok Schiff bazı halka yapılar ve başka donör atomlar içerir (O, S, P, vb.). Schiff bazları sentezinde aldehit ve amin bileşikleri uygun pozisyonlarda ve çok sayıda donör atom içerecek şekilde seçildikleri takdirde çok farklı yapılarda şelatlaştırıcı ligandlar hazırlanabilmektedir, bu ligandlar arasında ON tipinde iki dişli (Holm 1961, Chacravorty ve Holm 1964, Fernandez vd. 1987, Tatar-Yıldırım 2002), ONN veya ONO) tipinde 3 dişli (Maggio vd. 1974, Gündüz and Atakol 1989, Kabak vd. 1995, Tahir vd. 1996), ONNO tipinde dört dişli (Drew vd. 1985, Yao vd. 1997, de Castro vd. 2001, Kurtaran vd. 2003 Atakol vd. 2006) farklı yapılarda beş ve altı dişli ligandlar üretebilmek mümkündür. Bu türevsel esneklik sayesinde kazandıkları özelliklerin yanı sıra, Schiff bazları, biyolojik malzemelere de hem yapı hem de kimya olarak benzeyen ve biyokimyasal tepkimelerin anlaşılmasına yardımcı olan bileşiklerdir (Vigato ve Tamburini 2004).

Enzimlerin katalitik etkinliğini taklit edebilen in-vitro sistemler yaratma isteği, uygun derinlikte ve çapta boşluklara sahip ev sahibi-misafir (host-guest) kompleksleri elde edilmesi konulu araştırmalarda itici güç olmuştur. Enzim tepkimelerinin ilk ara basamağı böyle kompleks yapılarıdır. Bu hedefe doğru, araştırmacılar, özellikle iki metal iyonu arasındaki uzaklığın 3 ila 6 Å aralığına düştüğü Schiff bazı-geçiş metali dinükleer

komplekslerinin sentezlenmesi üzerinde yoğunlaşmıştır. Çünkü belirtilen aralıkta metal iyonları arasında doğrudan bir etkileşim beklenmemekle birlikte, substrat ikisiyle de aynı anda etkileşme şansına sahiptir. Araştırmalar göstermiştir ki uygun uzaklık ve geometrik yapıda yerleşmiş metal atomu çiftleri belli reaksiyonları tekil metal merkezlere oranla daha iyi ve farklı mekanizmalar üzerinden yönlendirebilmektedir. Bahsi geçen enteresan özellikleri sayesinde di-nükleer Schiff bazı kompleksleri, farklı karmaşıklıkta belirli moleküllerin aktivasyon, taşıma ve ayrılma olaylarını; nötral ve yüklü türlerin seçici tanınması; belirli yüzeylerin modifikasyonu ile ilgili doğru bilimsel yaklaşım oluşturmak açısından büyük önem taşıyan bileşiklerdir (Vigato ve Tamburini 2003).

Bu çalışmanın amacı yapıya eklenen ikinci metal atomunun kompleksin absorpsiyon ve yükseltgenme-indirgenme özelliklerine etkisini deneysel ve teorik olarak araştırmaktır. Bu amaçla yukarıda bahsi geçen özellikleri gösteren *hetero*-dinükleer Schiff bazı kompleksi, {bis(N,N'-dimetilformamit)[ $\mu$ -N,N'-bis(salisiliden)-1,3-propandiaminato] Ni(II)} dikloroçinko (NiLZn) ve mononükleer öncülü {N,N'-bis(salisiliden)-1,3-propandiaminato Ni(II)} (NiL) sentezlenmiştir. Bu tez kapsamında sentezlenen bileşiklerin kimyasal yapılarının belirlenmesi için element analizi, FTIR, <sup>1</sup>H-NMR, TGA çalışmaları yapılmış, NiLZn kompleksinin X-ışınları kırınımı (XRD) ile moleküler yapısı belirlenmiştir. Bileşiklerin döngüsel voltametri (CV) ile elektrokimyasal, morötesi görünür bölge spektrofotometri (UV-VIS) ile de absorpsiyon özelliklerindeki değişim belirlenmiştir.

Deneysel olarak elde edilen bulgular teorik hesaplamalar ile de ilişkilendirilerek yorumlanmıştır. Bunun için NiLZn kompleksinin XRD sonuçlarından ortaya çıkarılmış molekül yapısına ait veriler kullanılarak NiL ve NiLZn komplekslerinin yapıları teorik olarak optimize edilmiştir. Elde edilen optimize molekül yapısı için moleküler orbital hesaplamaları yapılmıştır. CV ve UV-VIS çalışmasından elde edilen sonuçlarda çinko atomunun yapıya eklenmesiyle ortaya çıkan elektronik yapı ve kimyasal özelliklerdeki farklılıklar teorik hesaplamaların sonuçları analiz edilerek yorumlanmıştır.

## 2. KURAMSAL TEMELLER

Bilgisayar ile hesaplamaların kimya alanına girdiği 1996 yılından bugüne kadar literatürde çok sayıda teorik çalışma yapılmıştır. Bu çalışmaların neredeyse tamamına yakın bir kısmı organik veya iyonik bileşikler üzerine gerçekleştirilmiş ve yayınlanmış çalışmalardır. Koordinasyon bileşikleri üzerine yayınlanmış çalışmaların sayısı oldukça sınırlıdır.

Bununla birlikte literatürde, bu tezin konusu olan komplekslere benzer bileşikler içeren bazı çalışmalar bulunmaktadır. Sentezde, indirgenme-yükseltgenme özelliklerinin ve bant aralıklarının belirlenmesinde benimsenen yöntemler koordinasyon kimyası alanında yıllardan beri temel kabul edilen yöntemlerdir. Kuramsal incelemelerde benimsenen DFT ve TD-DFT hesaplama yaklaşımları da bağımsız olarak birçok çalışmaya konu olmuştur. Ancak heterodinükleer komplekslerde ikinci metal atomunun kompleksin spektral ve elektrokimyasal davranışlarına etkisini yorumlamak için hesaplamalı kimyanın kullanılması yeni bir yaklaşımdır ve literatürde benzerine az rastlanmaktadır. Tezin bu bölümünde yapılan çalışmayla ilişkilendirilen literatür girdilerinin özetleri sunulmuştur.

### 2.1 Sentez, Yapı ve Karakterizasyona Odaklanmış Çalışmalar

Garg ve Kumar'ın 2003 tarihli çalışmalarında N,N'-disalisiliden-1,2-fenilendiamin, N,N'-disalisiliden-3,4-diaminotoluen, 4-nitro-N,N'-disalisiliden-1,2-fenilendiamin ve N,N'-disalisiliden etilendiamin ligandları ve bu ligandların Ni(II) kompleksleri hazırlanmış; kompleksler element analizi, UV-Vis, IR ve <sup>1</sup>H-NMR spektroskopi yöntemleri, termal analiz ve manyetik süseptibilite ölçümleri ile incelenmiştir. Sunulan spektral bulgular bu tez çalışmasında hazırlanan mononükleer NiL kompleksi için elde edilen sonuçlarla paralellik göstermektedir.

2003 tarihinde yayınlanan ve bu tezde hazırlanan hetero-dinükleer kompleksin çeşitli türevlerini de içeren bir çalışmada N,N'-bis(salisiliden)-1,3-diaminopropan ve N,N'-bis(salisilidene)-2,2'-dimetil-1,3-diaminopropan ligandları kullanılarak bir seri Ni(II) ve

Zn(II) dinükleer kompleks hazırlanmış, bu kompleksler element analizi, IR spektroskopi ve termogravimetrik analiz yöntemleri ile incelenmiştir. Aralarından üçünün XRD ile yapısı aydınlatılmış ve nikelin kare piramit koordinasyon içinde olduğu; kare piramit koordinasyon oluşumunun ortamdaki metil piridin/Ni derişim oranına bağı olduğu ortaya çıkarılmıştır (Atakol vd. 2003).

Zn(II) ve Nd(III) ile oluşturulan bir grup kompleksin nükleer dizilişteki farklılıkların yol açtığı yakın IR bölge lüminesans özelliklerindeki değışikliklerin incelendiğı çalışmada N,N'-bis(salisiliden)fenilen-1,2-diamin ligandının Zn(II) mononükleer kompleksinden yola çıkılarak hetero-trinükleer  $Zn_2Nd$  ve hetero-dinükleer  $ZnNd$  kompleksleri sentezlenmiştir. Üründeki değışikliğe sebep olan unsur kullanılan neodim sağılayıcı reaktif olmuştur.  $Nd(NO_3)_3 \cdot 6H_2O$  kullanıldığında hetero-trinükleer kompleks,  $NdCl_3 \cdot 6H_2O$  kullanıldığında hetero-dinükleer kompleks elde edilmiştir (Weixu vd. 2011).

## **2.2 Hetero-dinükleer Komplekslerin Çeşitli Özelliklerine Odaklanmış Çalışmalar**

Hetero-dinükleer komplekslerin biyolojik aktivitesi üzerinde duran bir çalışmada 3,4:9,10-dibenzo-1,12-[N,N'bis{4-metil-1-oksa)-6, 6'-formil}-2-benzildiaza]-5,8-dioksasiklotetradekan ligandı ile hazırlanan mononükleer ve homo-binükleer Ni(II) ile heterodinükleer Zn(II)Ni(II) kompleksleri sentezlenmiş ve bu komplekslerin fosfataz enziminin etkin bölgesinin katalitik aktivitesini taklit etme özellikleri incelenmiştir. Mononükleer kompleksin yapısı XRD ile aydınlatılmıştır. Döngüsel voltametri çalışması sonucu elde edilen bulgular elektrokimyasal indirgenme sürecinin mononükleer ve hetero-dinükleer komplekslerde tersinmez olduğunu, homo-binükleer komplekste kuasi-tersinir olduğunu ve bu kompleks için yükseltgenme sürecinin tersinmez olduğunu ortaya çıkarmıştır. Komplekslerin 4-nitrofenil fosfatın hidroliz reaksiyonunda katalitik aktivitesi ölçülmüş ve mekanizmaların pseudo-birinci derece olduğu; mononükleer kompleks reaksiyonu için hız sabitinin  $2 \times 10^{-5} s^{-1}$  mertebesinde, homo-binükleer ve hetero-dinükleer kompleks reaksiyonları için hız sabitlerinin ise  $8 \times 10^{-4} s^{-1}$  mertebesinde olduğu gözlenmiştir (Parimala ve Kandaswamy 2003).

Yine biyolojik reaksiyonlara değinen bir çalışmada N,N'-bis(3-etoksisalisiliden)-1,3-propandiamin; N,N'-bis(2-hidroksinaftilmetiliden)-1,3-propandiamin; N,N'-bis(3-metoksisalisiliden)-1,3-propandiamin; N,N'-bis(salisiliden)-1,3-propandiamin ve N,N'-bis(salisiliden)-1,4-bütandiaminligandları ile bir grup Cu(II)-Zn(II) heterodinükleer kompleksi sentezlenmiş, IR ve <sup>1</sup>H-NMR spektroskopi yöntemleri ile karakterize edilmiş, XRD ile moleküler yapıları belirlenmiştir. Sonrasında hazırlanan komplekslerin *Helicobacter pylori* türünün üreaz enzim inhibisyonu araştırılmış ve iki tanesinin oldukça iyi inhibitörler olduğu belirlenmiş, gelecekte üreaz üreten bakterilere karşı potansiyel ajanlar olarak değerlendirilmeleri önerilmiştir. Ayrıca komplekslerin üreaz enziminin aktif bölgesine yerleşimi de kuramsal olarak modellenerek incelenmiştir (Zhong-Lu vd. 2011).

Schiff bazlarının heterodinükleer komplekslerinin enteresan manyetik özelliklerini konu alan bir çalışmada, simetrik olmayan polidentat Schiff bazları ile iki farklı Cu(II), Gd(III) kompleksi hazırlanmıştır. Çalışmanın amacı Cu(II)-Gd(III) çiftlerinin içsel olarak ferromanyetik olup olmadığını araştırmaktır. Bu kompleksler yapısal olarak diamin zincirlerinin uzunlukları ile birbirinden ayrılmaktadır. Yapısal çalışmalar göstermiştir ki iki komplekste de Cu(II) ve Gd(III) iyonları bir fenolik oksijen atomu ve bir oksimat (N-O) çifti ile köprülenmiştir. Oluşan yapının düzlemsel olmadığı ve uzun diamin zincirine sahip kompleksin düzlemsel yapıdan daha fazla sapmış olduğu tespit edilmiştir. İki kompleksten biri CuO<sub>2</sub>Gd köprü yapılı komplekslerdeki gibi ferromanyetik etkileşim göstermiş diğeri ise oldukça zayıf güçte olsa da beklenmedik şekilde antiferromanyetik etkileşim göstermiştir (Costes vd. 2000).

Bu alandaki diğeri bir çalışmada N,N'-2,2-dimetilpropilendi(3-metoksisalisiliden)iminat, tetrametilheptandionat ligandları ve köprü ligandı monometilkarbonat ile hazırlanan bakır-terbiyum heterodinükleer kompleksinin nadir görülen tekil molekül mıknatıs davranışı gösterdiği tespit edilmiş ve bu özelliğin sıcaklık bağımlılığı incelenmiştir (Costes vd. 2006).

Hirohiko Houjou ve diğeri yazarlar 2009 yılında yayınlanan çalışmalarında salisil grubu halkasının bir kenarını paylaşacak şekilde simetrik olarak birbirine bağlanmış yapışık-



ikiz bir Schiff bazı ligand ile Ni(II), Cu(II) ve Zn(II) iyonlarının ikili kümelerini içeren hetero-dinükleer ve homo-binükleer kompleksler hazırlamış ve bu komplekslerin elektronik spektrumlarını karşılaştırmıştır. Sonuçta hetero-dinükleer komplekslerin absorpsiyon eğrilerinin yaklaşık olarak homo-binükleer eşlerinin ortalaması olduğu sonucuna ulaşılmıştır. Spektrumların sistematik analizlerinin ligandın oluşturduğu  $\pi$ -konjüge sistem üzerinden zayıf kompleks içi etkileşimlere işaret ettiği belirtilmiştir.

### 2.3 Moleküler Hesaplama Çalışmaları

DFT ile hesaplanan orbital enerjilerinden bulunmuş moleküler özellikler üzerine bir çalışmada kovalent ve iyonik bağlar içeren çeşitli anorganik ve organik molekülleri içeren temsil edici atomik ve moleküler sistemler DFT yaklaşımı ile B3LYP metodu kullanılarak çalışılmıştır. Türlerine ait HOMO ve LUMO'ların Kohn-Sham enerjileri de hesaplanmıştır. DFT sonuçlarının baz kümesine çok bağlı oluşu ekonomik 6-31G\* baz kümesinin genel olarak HOMO ve LUMO enerjilerini hesaplamakta yeterli olduğunu göstermiştir. Doğrudan hesaplanan iyonlaşma potansiyeli, elektron afinitesi, elektronegativite, sertlik ve ilk elektron uyarılma enerjisi değerlerinin deney verileriyle uyum halinde olduğu bulunmuştur. Çalışmada hesaplanan HOMO enerjileri ile deneysel ve hesaplanan iyonizasyon potansiyelleri arasında genel bir lineer korelasyon bulunmuştur. Ayrıca hesaplanan LUMO enerjileri ile deneysel ve hesaplanan elektron afiniteleri; ortalama HOMO/LUMO enerjileri ile sertlik değerleri, hesaplanan bant aralığı ile ilk elektron uyarılma enerjisi değerleri arasında da uygulanabilir doğrusal ilişkiler tespit edilmiştir. Bu ilişkilerden yararlanarak hesaplanan HOMO ve LUMO enerjilerinin yarı-kantitatif olarak iyonlaşma potansiyeli, elektron afinitesi, elektronegativite, sertlik ve ilk uyarılma enerjisi değerlerini tahmin etmekte kullanılabileceği sonucuna varılmıştır (Chang-Guo vd. 2003).

Başka bir çalışmada moleküler orbital özdeğerlerinin (eigenvalue) hesaplanmasında DFT yaklaşımı içindeki baz kümelerinin karşılaştırması yapılmıştır. 11 baz kümesi ele alınmış, bunların, iyonizasyon potansiyeli, elektron afinitesi ve bant aralığı tahmin etmedeki yetenekleri hem DFT hem de TD-DFT yaklaşımları kullanılarak denenmiştir. Değişik kümelerin iyonizasyon potansiyelini 0.73 ile 4.41 eV mutlak hata ile hesapladığı tespit edilmiştir. Hiçbir fonksiyonel tarafından hesaplanan LUMO, elektron

afinitesini isabetli şekilde ortaya koyamamıştır. Fonksiyoneller HOMO ve LUMO özdeğerlerini hesaplamada yeterli isabeti sağlayamamaları da bant aralığını görece isabetli şekilde tahmin etmişlerdir. Tüm fonksiyonellerin TDDFT yaklaşımı ile kullanıldıklarında HOMO-LUMO aralıklarını isabetli şekilde hesapladığı görülmüştür (Zhang ve Musgrave 2006).

M.G.B. Drew'in çalışma grubu 2011 yılında gerçekleştirdikleri çalışmada N,N'-bis(salisiliden)-1,3-diaminopropan-Cu(II) kompleksinin NaClO<sub>4</sub> içeren bir ortamda Na<sup>+</sup> iyonu üzerine  $\mu$ -fenoksi köprüleri kurularak üç çekirdekli Cu<sup>II</sup>NaCu<sup>II</sup> çekirdek yapısında kompleksler hazırlamış bu kompleksleri deneysel olarak karakterize ettikten sonra Turbomole versiyon 5.7 program paketini kullanarak kompleksin formasyon entalpilerini hesaplamışlardır (Biswas vd. 2011). Bu çalışmada kompleksin geometrik optimizasyonu için R1-B97-D/def2-SVP kullanıldığı belirtilmiştir.

Yine M.G.B. Drew çalışma grubunun ONN tipinde üç dişli Schiff bazları ile iki çekirdekli Ni(II) kompleksleri hazırlanmış yine aynı Turbomole versiyon 5.7 paket programı kullanılarak DFT hesaplamaları yapılmıştır (Naiya vd. 2010). Bu çalışmada kompleks R1-BP86/def2-TZVP ile optimize edilmiş ancak program yardımıyla kompleksin geometrik özellikleri, hidrojen bağları belirlenmiş ve X-ray kristalografisinden elde edilen verilerle karşılaştırılmıştır.

## **2.4 Deneysel İncelemeler ile Kuramsal Hesaplamaları Birleştiren Çalışmalar**

Deney ile teori arasında sağlam bir bağ kuran örnek bir çalışmada duyarlaştırıcı olarak hazırlanmış çeşitli Ru(II) kompleksleri TiO<sub>2</sub> ince filmler üzerine monoprotonlanmış ve diprotonlanmış hallerinde adsorplanmış ve fotovoltaj verileri deneysel olarak toplanmıştır. Deneyde, bu duyarlaştırıcılar ile oluşturulan fotovoltaj hücreleri ile öğlen saat 1 güneşinde oldukça verimli bir enerji dönüşümü sağlandığı tespit edilmiştir. Daha sonra bu duyarlaştırıcılar kapsamlı bir DFT - TD-DFT çalışmasına alınmıştır. Teorik çalışmada çözelti içinde, terminal karboksil grupların protonlanmasının etkisi, karşı iyonların elektronik yapı üzerindeki etkisi ve boyaların optik özellikleri incelenmiştir. Hesaplanan absorpsiyon spektrumlarının deney ile uyum içinde olduğu dolayısıyla da hesaplama sonuçları kullanarak spektral özellikler üzerine yorum yapma olanağı

oluştugu bildirilmiştir. Kompleksler ile TiO<sub>2</sub> nanopartikül kenarlarının modellenmesi ile oluşturulan yapılarda moleküler orbitallerin hesaplanan yerleşimleri, boya ile duyarlaştırılmış güneş hücrelerinin verimliliği üzerine etkiyen elektronik faktörler ile ilgili ek bilgiler sunmuştur (Nazeeruddin vd. 2005).

2009 yılında yayınlanan başka bir çalışmada, salisil aldehit ve orto vanilin türevleri ile etilendiamin ve orto fenilendiaminden elde edilen Schiff bazları ve onların çinko kompleksleri deneysel ve kuramsal yöntemlerle organik ışık yayıcı diyot (OLED) olarak kullanılma potansiyelleri bağlamında incelenmiştir. Schiff bazları çözelti içinde, kompleksler ise ince film halinde izole edilerek absorpsiyon özellikleri incelenmiştir. Bileşikler element analizi, IR spektroskopi, kütle spektroskopi ile karakterize edilmiş ve uygun olanların XRD yöntemi ile yapıları belirlenmiştir. Ayrıca elektronik absorpsiyonları kuramsal olarak TD-DFT yaklaşımı ile incelenmiş ve çinko komplekslerinin ince filmlerinin çift çekirdekli susuz moleküller barındırdığı ortaya çıkarılmıştır. Bu durumun komplekslerin OLED heteroyapılar içinde taşıma ve lüminesans özellikleri düşünülürken hesaba katılması gerektiği sonucuna varılmıştır (Vladimirova vd. 2009).

### 3. MATERYAL VE YÖNTEM

#### 3.1 Kimyasal Maddeler ve Cihazlar

Bu bölümde çalışma boyunca faydalanan tüm kimyasal madde ve cihazlar marka, model gibi detaylarıyla birlikte verilmiştir.

##### 3.1.1 Kullanılan kimyasal maddeler

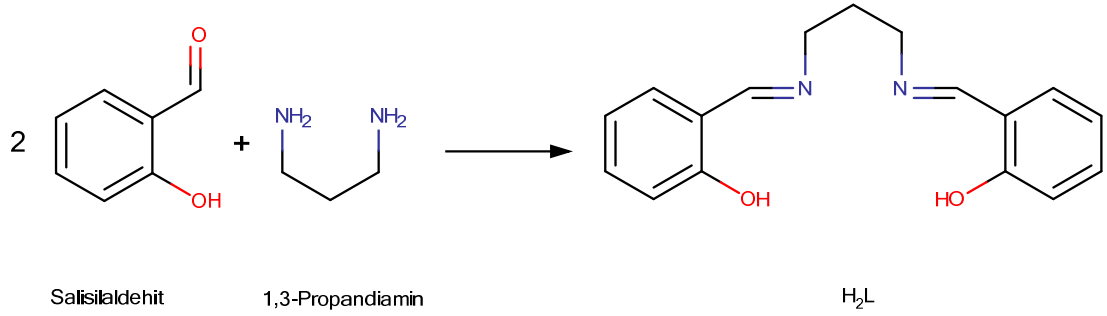
Bu tez çalışmasında, salisilaldehit (Merck- Schuchardt); 1,3-propandiamin (Merck), metanol (Merck), dimetilformamid (Sigma-Aldrich),  $\text{NiCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$  (Merck),  $\text{ZnCl}_2$  (Teknik) ticari halleriyle, saflaştırma yapılmadan kullanılmıştır.

##### 3.1.2 Kullanılan cihazlar

Sentezlenen bileşiklerin erime noktaları **Gallon Kamp erime noktası tayin cihazıyla** belirlendi; element analizleri için **LECO CHNS 932** model bir cihaz kullanıldı. Komplekslerdeki metal oranları **GBC Avanta PM** Atomik Absorpsiyon Spektrofotometre kullanılarak analiz edildi. Infrared spektroskopi çalışmaları için ATR (Attenuated Total Reflectance) ekipmanı ile donatılmış **Shimadzu IRAffinity-1** FTIR Spektrofotometre kullanıldı.  $^1\text{H}$ -NMR Spektrumları  $\text{CDCl}_3$  içinde **Bruker Ultrashield AV300** Spektrometre ile kaydedildi. Termogravimetrik analizler için **Shimadzu DTG-60H** termal analiz cihazı kullanıldı. UV ve Potansiyometrik ölçümler için sırasıyla **HITACHI UV Spectrophotometer** ve **CH Instruments 400A** potansiyostat cihazları kullanıldı. X-ışını çalışmalarında ise **Rigaku Single crystal-XRD** cihazı kullanıldı.

## 3.2 Yöntem

### 3.2.1 N,N'-bis(salisiliden)-1,3-propandiamin (H<sub>2</sub>L) ligandının sentezi



Şekil 3.1 H<sub>2</sub>L ligandının sentezi ve açık formülü

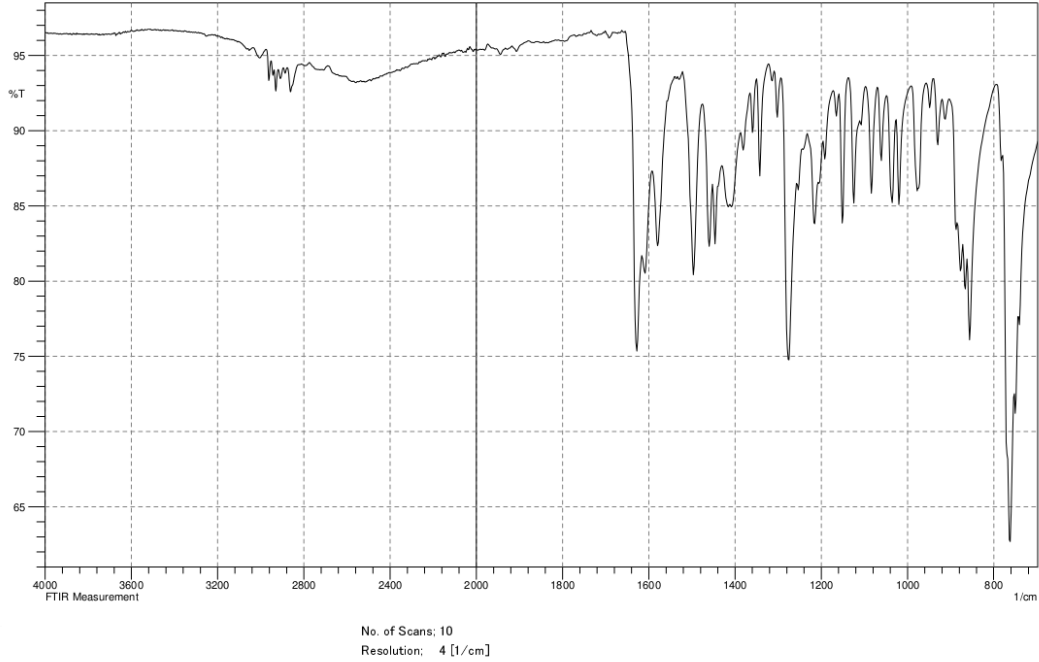
N,N'-bis(salisiliden)-1,3-propandiamin (H<sub>2</sub>L) ligandının sentezi ve açık formülü şekil 3.1’de gösterilmiştir. Yöntem aşağıda açıklanmıştır:

Geri soğutucu takılmış 100 mL’lik iki ağızlı bir balona 0,02 mol salisilaldehitin 40 mL metanoldeki çözeltisi konuldu ve kaynama sıcaklığına kadar ısıtıldı. Sonra 0,01 mol 1,3-propandiaminin 25 mL metanoldeki sıcak çözeltisi 1 dakika içinde ve iki kısım halinde ilave edildi. Karışım kaynama sıcaklığında 1 dakika kadar tutuldu ve ardından soğutuldu. Balon, ağzı kapalı olarak oda sıcaklığında bir gün bekletildi. Çöken Schiff bazı (sarı renkli) vakumda filtre edilerek elde edildi. Verim pratikçe %90’ın üzerindedir.

Ürünün karakterizasyonu için erime noktası 59 °C olarak belirlenmiş, element analizi, FTIR spektroskopi ve <sup>1</sup>H-NMR spektroskopi yöntemleri kullanılmıştır. İlgili bulgular aşağıda verilmiştir.

Element analizi sonuçları (teorik değerler parantez içinde verilmiştir): Molekülün kapalı formülü: C<sub>17</sub>H<sub>18</sub>N<sub>2</sub>O<sub>2</sub> Molekül ağırlığı: 282,343 g mol<sup>-1</sup>; C: %72,25 (%72,32); H: %6,32 (%6,43); N: %10,02 (%9,92).

IR spektrumunda (Şekil 3.2) gözlenen önemli bantlar,  $\nu(\text{cm}^{-1})$ : 1628  $\text{cm}^{-1}$  C=N gerilme bandı.

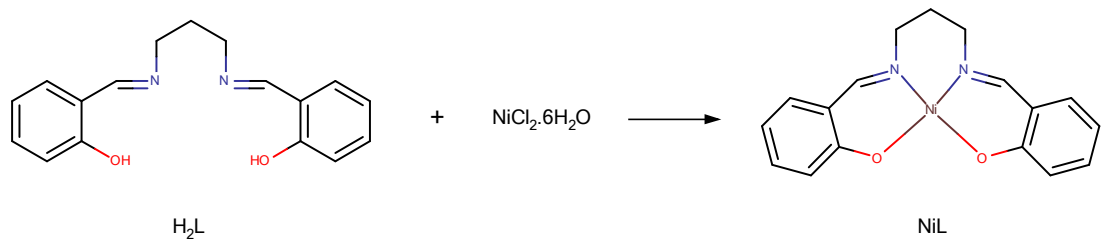


Şekil 3.2 H<sub>2</sub>L ligandının IR absorpsiyon spektrumu

<sup>1</sup>H-NMR spektrumunda gözlenen belirleyici pikler,  $\delta$  (ppm): 8,40 (singlet, OH); 7,35-7,26 (multiplet, 4H); 7,00-6,88 (multiplet, 4H); 3,76-3,72 (multiplet, 4H, CH<sub>2</sub>-CH<sub>2</sub>-CH<sub>2</sub>); 2,14 (quintet, 2H, CH<sub>2</sub>-CH<sub>2</sub>-CH<sub>2</sub>).

### 3.2.2 [N,N'-bis(salicylidene)-1,3-propane-diaminato]nickel(II) (NiL) mononükleer kompleksinin sentezi

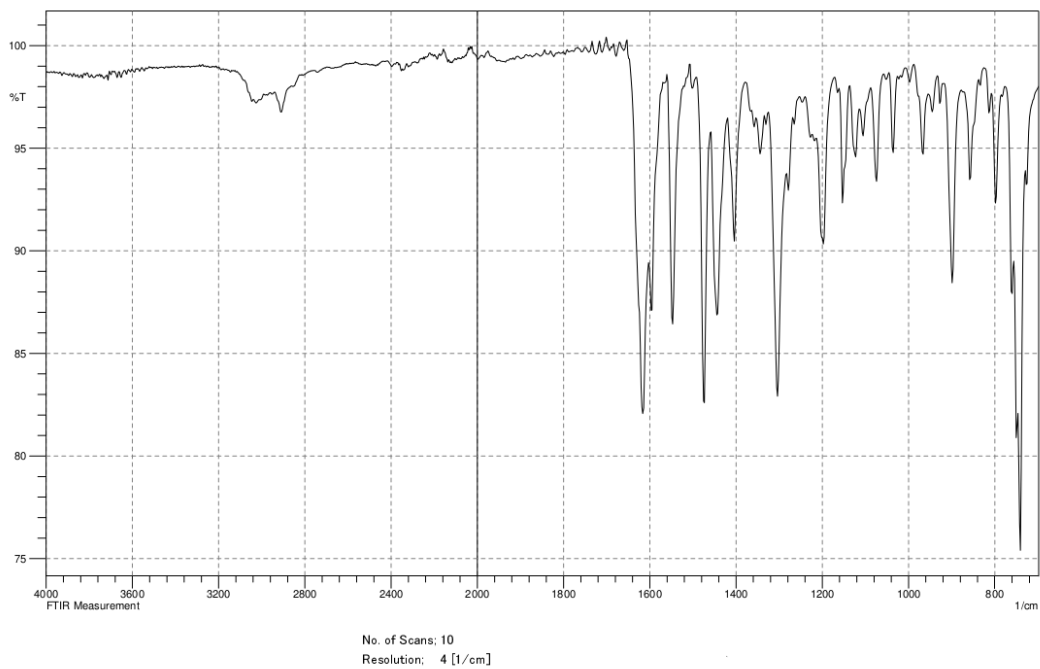
2,82 g (0,01 mol) H<sub>2</sub>L tartılarak 25 mL DMF içinde çözüldü. Çözeltiye 2,38 g (0,01 mol) NiCl<sub>2</sub>.6H<sub>2</sub>O'nun 25 mL DMF içindeki çözeltisi eklendi ve karıştırıldı. Karışım bir gün beklemeye bırakıldıktan sonra çöken [N,N'-bis(salicylidene)-1,3-propane-diaminato]nickel(II) (NiL, kahverengi) vakumda filtre edilerek elde edildi (Şekil 3.3). Ürünün karakterizasyonu için element analizi, IR spektroskopisi ve termogravimetrik analiz yöntemleri kullanılmıştır.



Şekil 3.3 NiL mononükleer kompleksinin sentezi

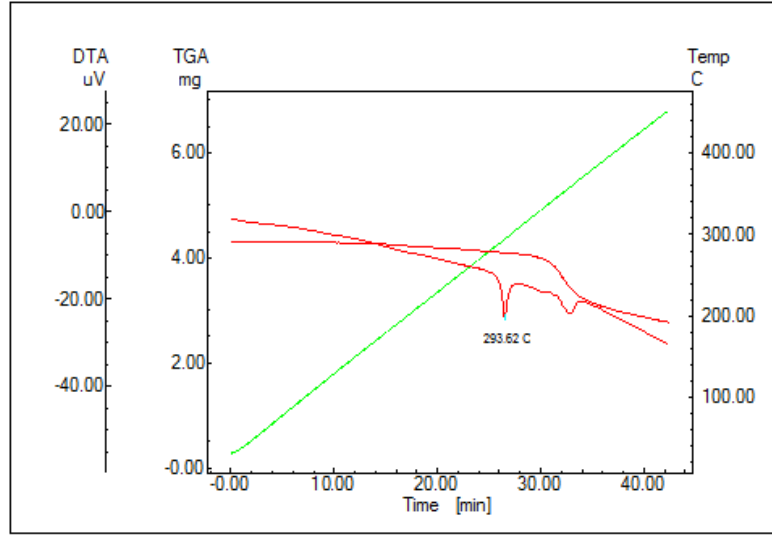
Element analizi sonuçları (teorik değerler parantez içinde verilmiştir): Molekülün kapalı formülü:  $\text{C}_{17}\text{H}_{16}\text{N}_2\text{O}_2\text{Ni}$  Molekül ağırlığı:  $339,020 \text{ g mol}^{-1}$ ; C: %60,39 (%60,23); H: %4,89 (%4,75); N: %8,41 (%8,26); Ni: %17,24 (%17,31).

IR spektrumunda (Şekil 3.4) gözlenen önemli bant,  $\nu(\text{cm}^{-1})$ : 1616 C=N gerilme bandı.



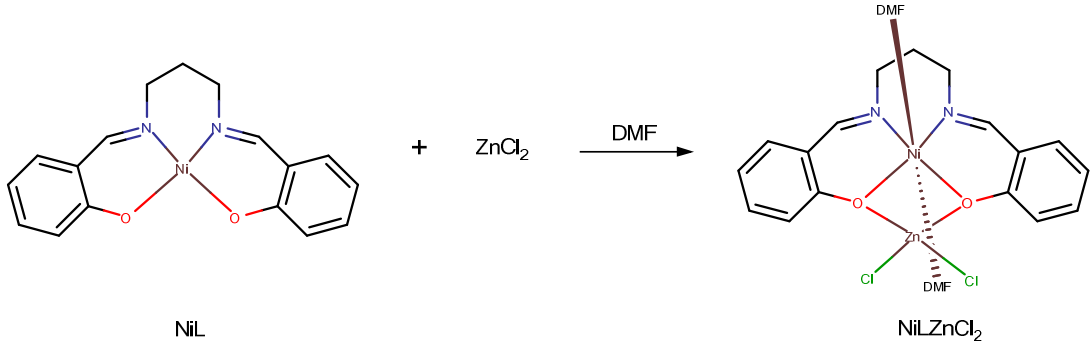
Şekil 3.4 NiL kompleksinin IR absorpsiyon spektrumu

Termogravimetrik analiz, NiL kompleksinin  $293^\circ\text{C}$ 'ta bozunduğunu göstermektedir (Şekil 3.5).



Şekil 3.5 NiL kompleksinin termogramı

### 3.2.3 {Bis(N,N-dimetilformamit)[μ-N,N'-bis(salisiliden)-1,3-propan-diaminato] nikel(II)} dikloroçinko(II) (NiLZnCl<sub>2</sub>) hetero-dinükleer kompleksinin sentezi



Şekil 3.6 NiLZnCl<sub>2</sub> hetero-dinükleer kompleksinin sentezi

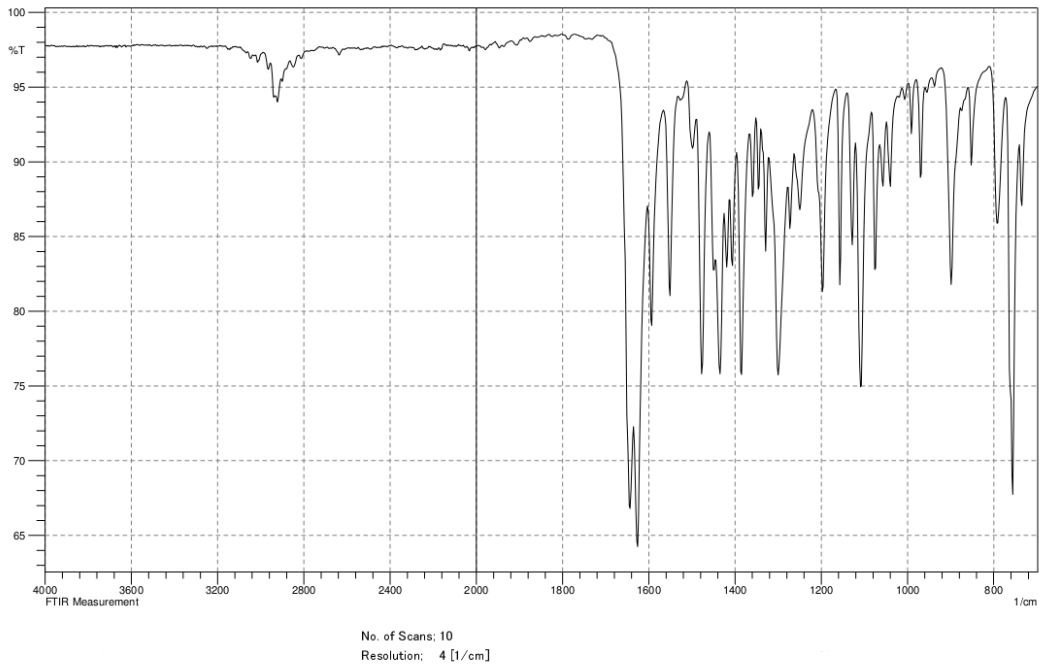
3,40 g (0,01 mol) NiL tartılarak 25 mL DMF içinde çözüldü. Çözeltiye 1,36 g (0,01 mol) ZnCl<sub>2</sub>'nin 25 mL DMF içindeki çözeltisi eklendi ve karıştırıldı. Karışım bir gün beklemeye bırakıldıktan sonra çöken {Bis(N,N-dimetilformamit)[μ-N,N'-bis(salisiliden)-1,3-propan-diaminato] nikel(II)} dikloroçinko(II) (NiLZnCl<sub>2</sub>, açık mavi) vakumda filtre edilerek elde edildi (Şekil 3.4). Ürünün karakterizasyonu için element



analizi, IR spektroskopi, termogravimetrik analiz ve X-ışınları kırınımı yöntemlerine başvurulmuştur.

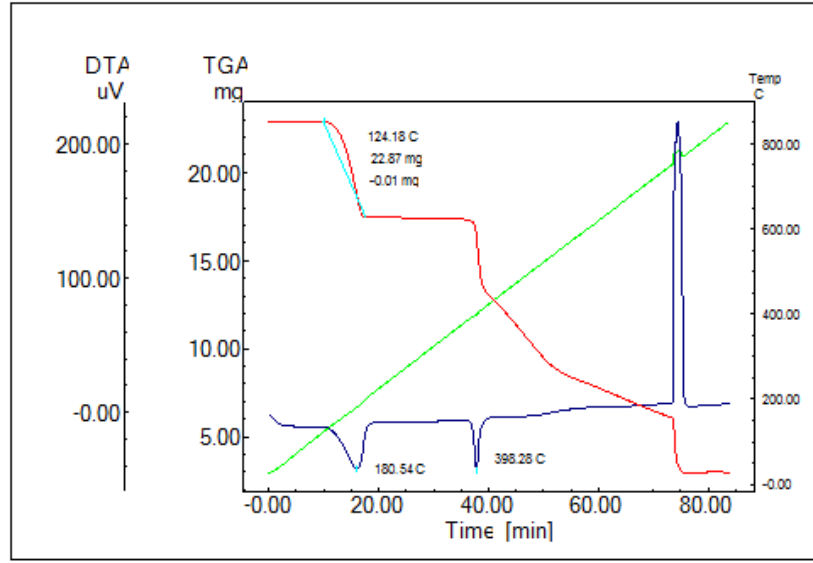
Element analizi sonuçları (teorik değerler parantez içinde verilmiştir): Molekülün kapalı formülü:  $C_{23}H_{23}N_3O_2NiZn$  Molekül ağırlığı:  $475,300 \text{ g mol}^{-1}$ ; C: %48,81 (%48,59); H: %3,99 (%4,08); N: %7,30 (%7,38); Cl: %12,76 (12,47).

IR spektrumunda (Şekil 3.7) gözlenen önemli bantlar,  $\nu(\text{cm}^{-1})$ : 1649 C-O gerilme ve 1630 C=N gerilme bantları.



Şekil 3.7 NiLZnCl<sub>2</sub> kompleksinin IR absorpsiyon spektrumu

Termogravimetrik analiz, NiLZnCl<sub>2</sub> kompleksinin 398°C'a kadar kararlı olduğunu ve kompleksinin oluşumu sırasında koordinasyona katılan iki DMF molekülünün 124 °C'ta yapıdan uzaklaştığı gözlenmektedir (Şekil 3.8).



Şekil 3.8 NiLZnCl<sub>2</sub> kompleksinin termogramı

### 3.3 Teorik Hesaplamalar

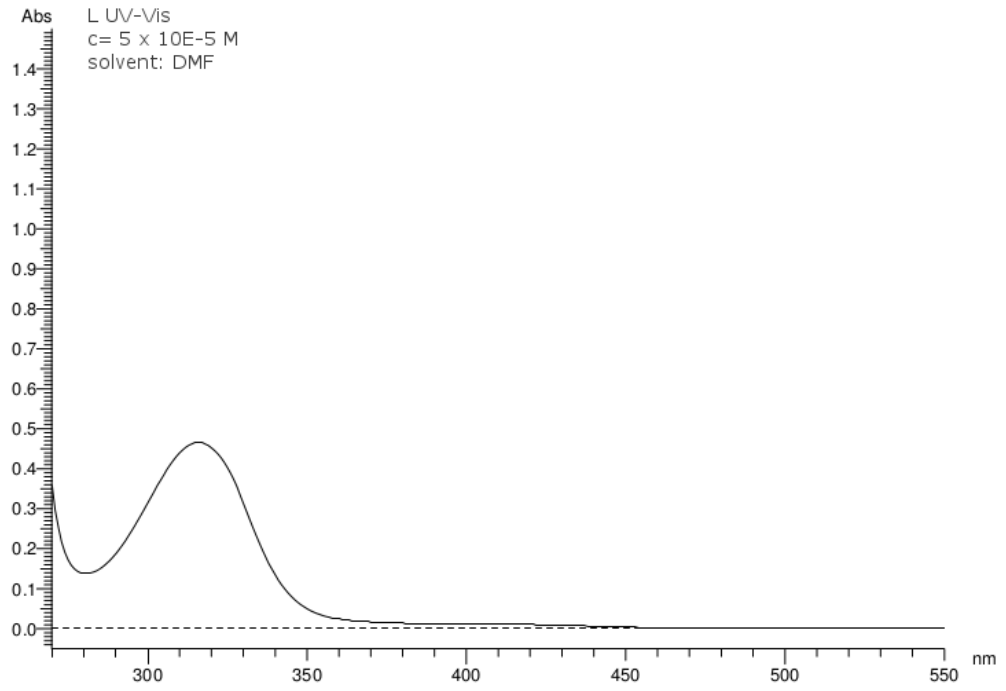
Teorik hesaplamalar, Gaussian 09W-B1 programı kullanılarak Elektron Yoğunluğu Fonksiyonel Teorisi (Density Functional Theory, DFT) modellemeleri altında 6-31G(d) baz seti (basis set) kullanılarak yapıldı. Moleküllerin (NiL ve NiLZnCl<sub>2</sub>) modellenmesinde X-ışını verileri kullanıldı. Hesaplama sonuçları GausView 5.0 programı ile değerlendirildi.

#### 4. ARAŞTIRMA BULGULARI

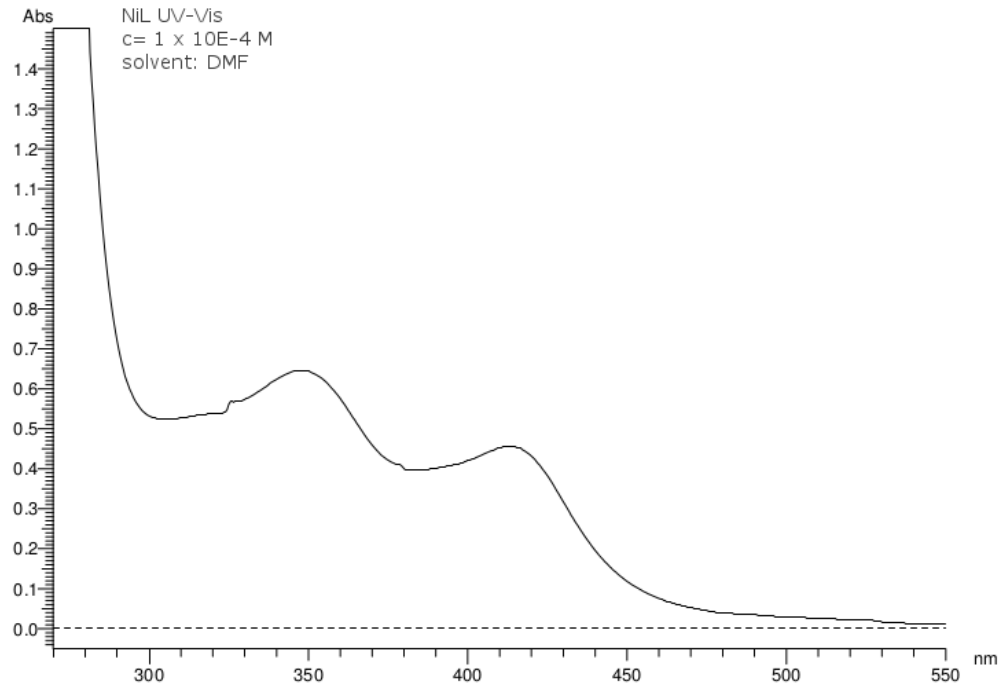
Tez çalışmasında sentezlenen  $H_2L$ ,  $NiL$  ve  $NiLZnCl_2$  bileşiklerinin absorpsiyon bant aralıklarının belirlenmesi amacıyla Mor Ötesi  $\square$  Görünür Bölge Spektrofotometri, yükseltgenme-indirgenme özelliklerinin belirlenmesi amacıyla da Döngüsel Voltametri ölçümleri yapılmıştır.  $NiLZnCl_2$  kompleksinin yapısı X-ışınları kırınımı çalışması ile ortaya konmuştur. Ayrıca  $NiL$  ve  $NiLZnCl_2$  komplekslerinin geometri optimizasyonu, HOMO-LUMO enerji hesaplamaları ve bu enerji seviyelerindeki element oranı katkıları hesaplanmıştır.  $NiLZnCl_2$  kompleksinin absorpsiyonundaki değişimi yorumlamak için ve kullanılan geometrik modelin doğru olduğunu göstermek için de  $NiLZnCl_2$  kompleksinin TD-DFT (Zamana Bağlı Elektron Yoğunluğu Fonksiyonel Teorisi, Time Dependent Density Functional Theory) hesaplaması yapılmıştır. Bu bölümde bahsi geçen bulgular ve çalışmaların detayları verilmiştir.

##### 4.1 Mor Ötesi – Görünür Bölge Spektrofotometri Bulguları

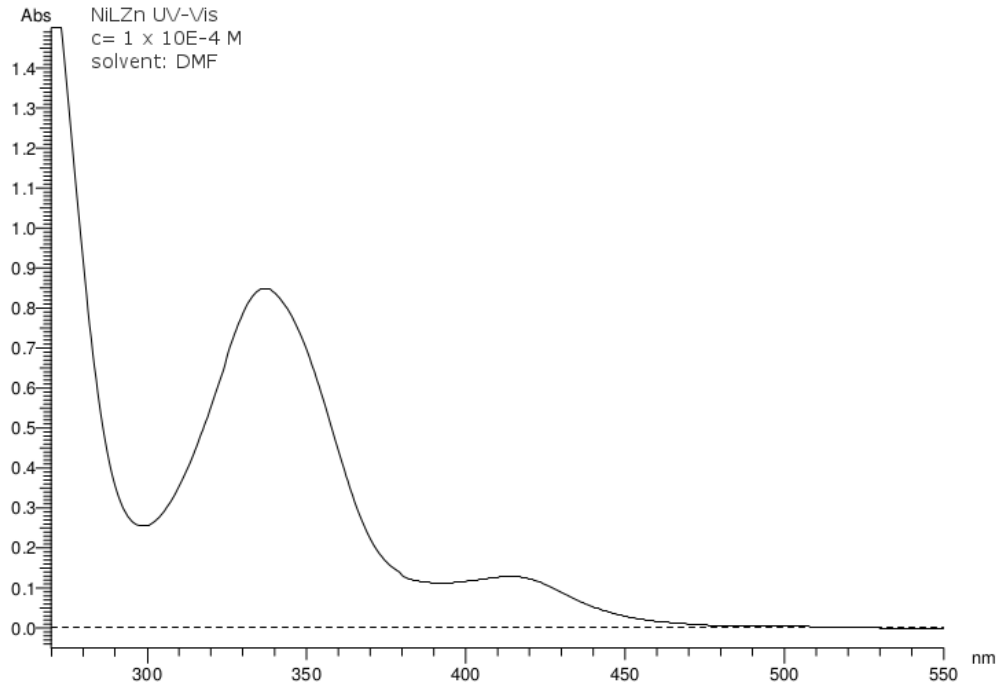
Sentezlenen  $H_2L$ ,  $NiL$  ve  $NiLZnCl_2$  bileşiklerinin UV-Vis spektrumları sırasıyla **şekil 4.1 - 4.3**'te verilmiştir. Bileşiklerin çözeltileri DMF içinde hazırlanmıştır.  $NiL$  ve  $NiLZnCl_2$  kompleksleri  $1 \times 10^{-4}$  mol/L derişimde kullanılmıştır.  $H_2L$ 'nin aynı derişimdeki absorpsiyon şiddetinin analiz için yüksek olduğu görüldüğünden  $H_2L$ 'nin  $5 \times 10^{-5}$  mol/L derişimdeki çözeltisi kullanılmıştır.



Şekil 4.1 H<sub>2</sub>L ligandının UV-Vis Spektrumu.



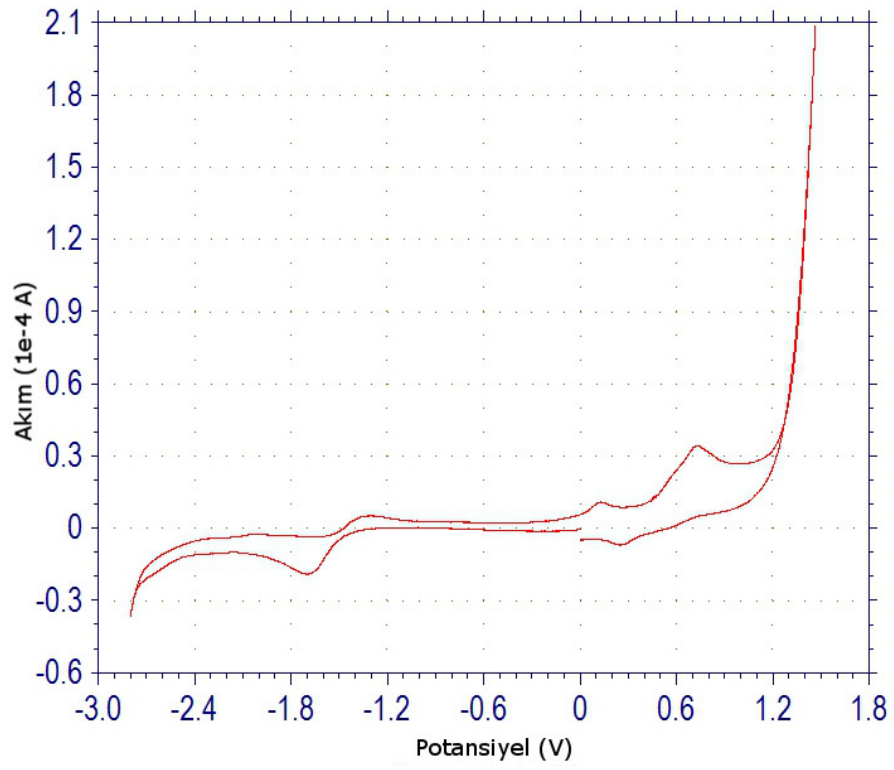
Şekil 4.2 NiL mononükleer kompleksinin UV-Vis spektrumu



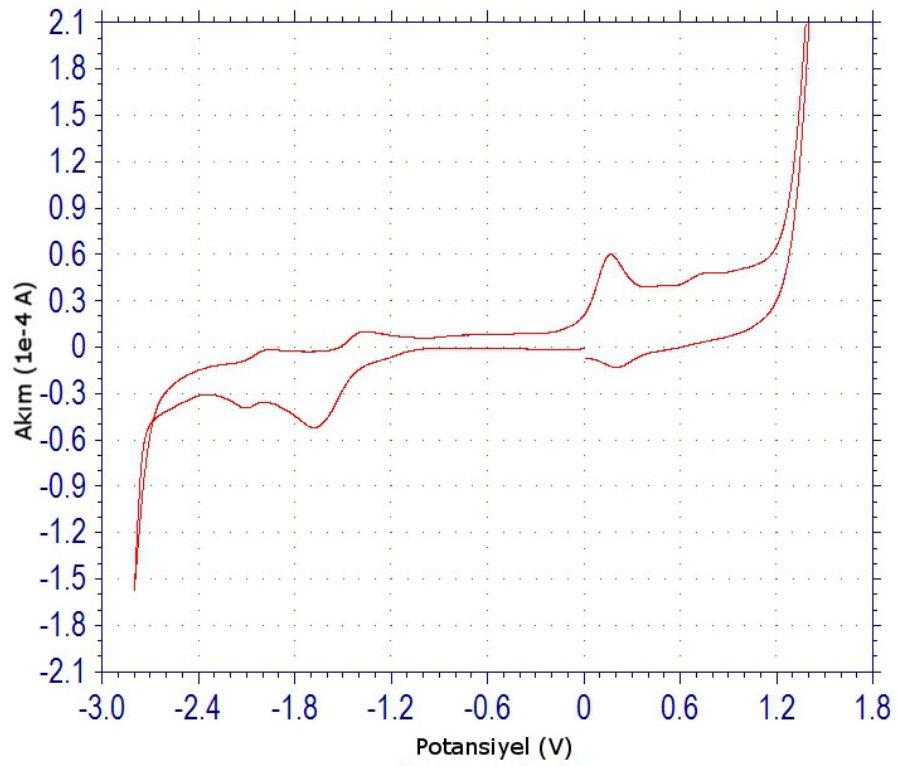
Şekil 4.3 NiLZnCl<sub>2</sub> hetero-dinükleer kompleksinin UV-Vis spektrumu

## 4.2 Potansiyometrik Bulgular

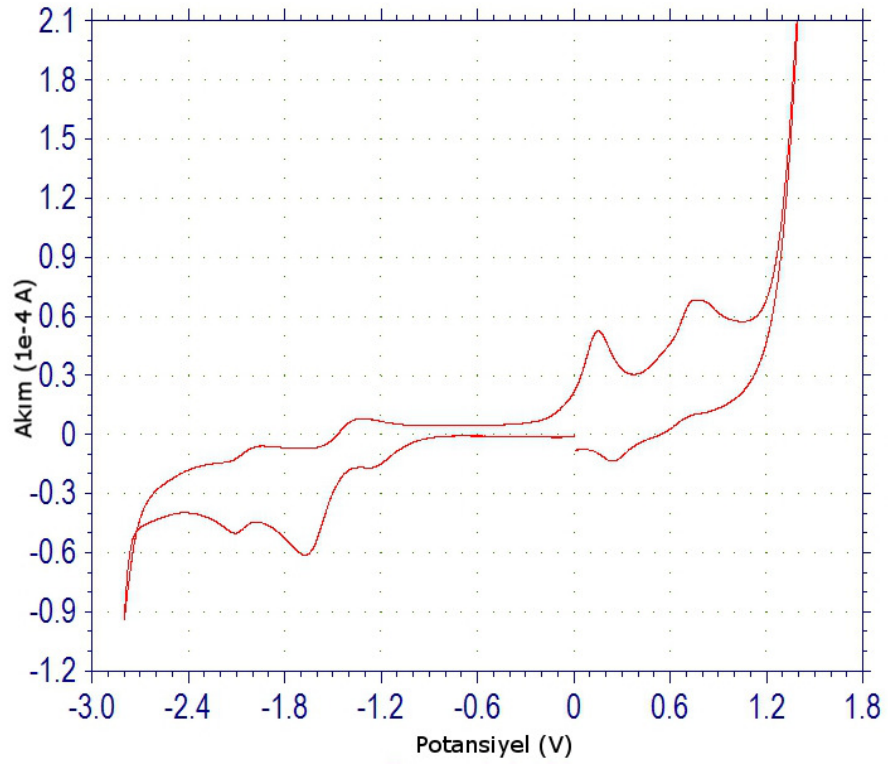
Sentezlenen bileşiklerin DMF içinde  $1 \times 10^{-4}$  mol/L derişimde çözeltileri hazırlanmış ve döngüsel voltametri ile yükseltgenme-indirgenme potansiyelleri incelenmiştir. Çalışmada platin karşıt elektrot, altın çalışma elektrodu ve Ag|Ag-tetrafloroborat referans elektrot kullanılmıştır. Potansiyel tarama -2,8 V ile +1,3 V aralığında ve 100 mV/s hızda yapılmıştır. Çalışmalarda elektrolit olarak tetrabütilamonyumtetrafloroborat, NBu<sub>4</sub>BF<sub>4</sub>, kullanılmıştır. H<sub>2</sub>L, NiL ve NiLZnCl<sub>2</sub> bileşiklerine ait voltamogramlar sırasıyla **şekil 4.4 - 4.6**'da verilmiştir.



Şekil 4.4  $H_2L$  ligandının voltamogramı



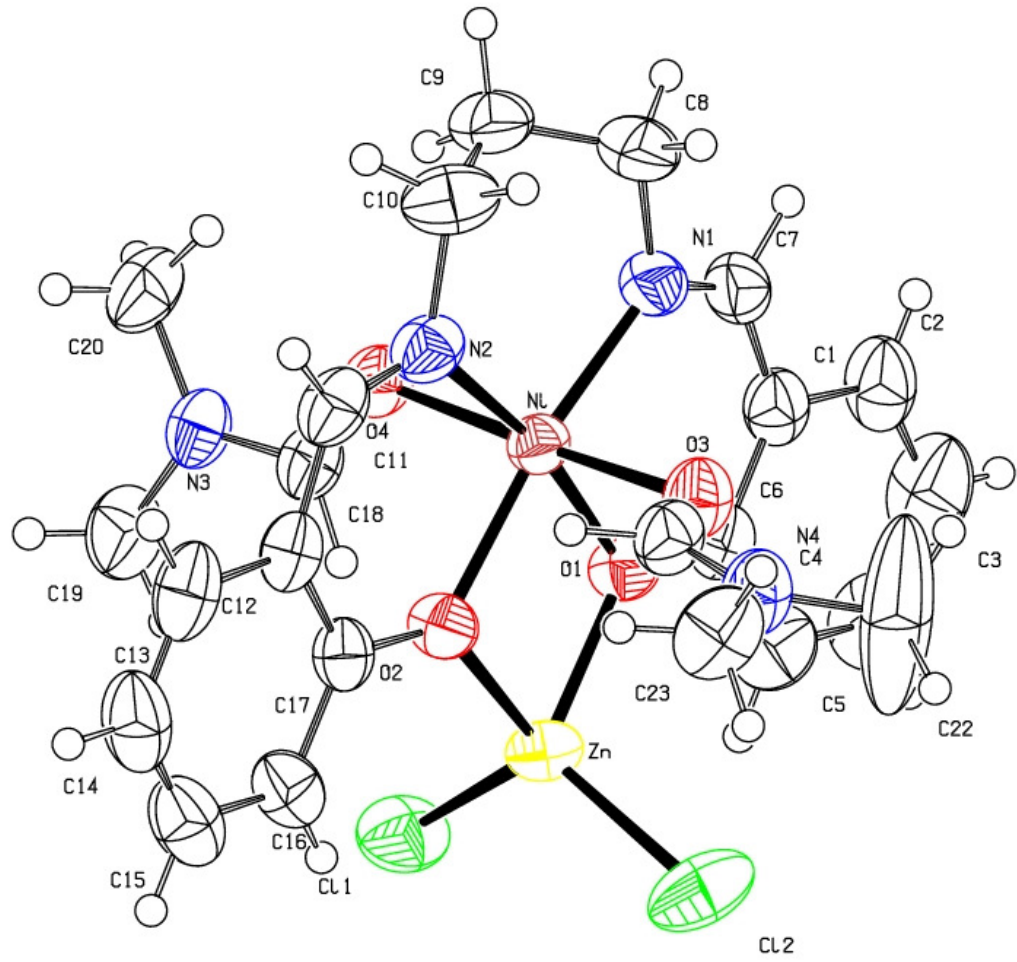
Şekil 4.5  $NiL$  mononükleer kompleksinin voltamogramı



Şekil 4.6 NiLZnCl<sub>2</sub> hetero-dinükleer kompleksinin voltamogramı

### 4.3 X-Işınları Kırınım Bulguları

Çalışmada NiLZnCl<sub>2</sub> *hetero*-dinükleer kompleksinin yapısı tek kristal X-Işınları kırınımı yöntemi kullanılarak belirlenmiştir. Elde edilen verilerden yararlanarak çizilen yapının ORTEP III gösterimi atomlara atanan numaralarla birlikte **şekil 4.7**'de verilmiştir. Şekildeki elipsoidler %50 olasılık seviyesi için çizilmiştir.



Şekil 4.7 NiLZnCl<sub>2</sub> hetero-dinükleer kompleksinin ORTEP III gösterimi

NiLZnCl<sub>2</sub> kompleks kristali monoklinik birim hücreye sahiptir ve birim hücre iki molekül içermektedir. Kompleksin detaylı kristal özellikleri ve ölçüm değişkenleri çizelge 4.1’de, koordinasyon küresi çevresindeki önemli bağ uzunlukları ve bağ açıları da çizelge 4.2’de verilmiştir. Ni(II) iyonu salisilaldehit ve dimetilformamit donörler arasında (bozulmuş) oktahedral koordinasyona sahiptir. Zn(II) iyonu ise fenolik oksijenler vasıtasıyla  $\mu$ -köprüsü oluşturmaktadır. Ni(II) ve Zn(II) metal iyonları arasındaki uzaklık 3.0864 Å olarak tespit edilmiştir.



Çizelge 4.1 NiLZnCl<sub>2</sub> kompleksinin kristal özellikleri ve ölçüm değişkenleri

|                                                            |                                                                                    |
|------------------------------------------------------------|------------------------------------------------------------------------------------|
| Kimyasal formül                                            | C <sub>23</sub> H <sub>30</sub> N <sub>4</sub> Cl <sub>2</sub> O <sub>4</sub> NiZn |
| Formül ağırlığı (g mol <sup>-1</sup> )                     | 621,49                                                                             |
| Sıcaklık (K)                                               | 293(2)                                                                             |
| Dalga boyu (Å)                                             | 0,71073                                                                            |
| Kristal sistemi                                            | Monoclinic                                                                         |
| Uzay grubu                                                 | <i>P</i> 2 <sub>1</sub> / <i>c</i>                                                 |
| a (Å)                                                      | 10,530(5)                                                                          |
| b (Å)                                                      | 15,165(5)                                                                          |
| c (Å)                                                      | 17,203(5)                                                                          |
| β (°)                                                      | 98,751(5)                                                                          |
| Hacim (Å <sup>3</sup> )                                    | 2715,1(18)                                                                         |
| Z                                                          | 2                                                                                  |
| Hesaplanan yoğunluk (g cm <sup>-3</sup> )                  | 1,520                                                                              |
| Absorpsiyon katsayısı (mm <sup>-1</sup> )                  | 1,809                                                                              |
| F(000)                                                     | 1280                                                                               |
| Kristal boyutları (mm)                                     | 0,20 x 0,15 x 0,13                                                                 |
| θ <sub>max</sub> (°)                                       | 30,57                                                                              |
| İndis aralığı                                              | -15 ≤ h ≤ 15 , -21 ≤ k ≤ 21 , -24 ≤ l ≤ 24                                         |
| Kullanılan yansıma sayısı                                  | 8263 (I ≥ 2σ(I))                                                                   |
| Parametre sayısı                                           | 336                                                                                |
| Örtüşme düzeyi                                             | 1,094                                                                              |
| Δρ <sub>min</sub> , Δρ <sub>max</sub> (e Å <sup>-3</sup> ) | -0,46; 0,33                                                                        |

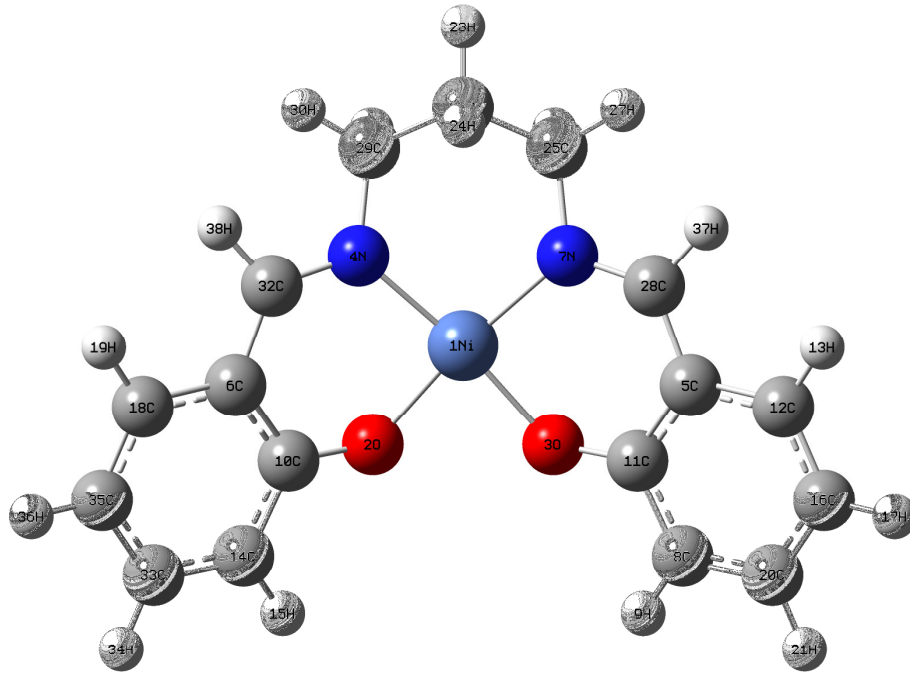
Çizelge 4.2 Koordinasyon küresi çevresindeki atomlar arası bağ uzunlukları (Å) ve bağ açıları (°)

| Atomlar | Bağ Uzunluğu (Å) | Atomlar    | Bağ Açıları (°) |
|---------|------------------|------------|-----------------|
| Ni-O1   | 2.021            | N1-Ni-N2   | 100,089         |
| Ni-O2   | 2.021            | N1-Ni-O1   | 90,356          |
| Ni-N1   | 2.018            | O1-Ni-O3   | 90,789          |
| Ni-N2   | 2.032            | O2-Ni-N2   | 90,729          |
| Ni-O3   | 2.138            | O1-Ni-O2   | 78,838          |
| Ni-O4   | 2.138            | O2-Ni-N1   | 169,181         |
| Ni-Zn   | 3.090            | Ni-O1-Zn   | 100,638         |
| Zn-O1   | 1.989            | Ni-O2-Zn   | 100,039         |
| Zn-O2   | 2.060            | Cl1-Zn-Cl2 | 118,571         |
| Zn-Cl1  | 2.234            | Cl1-Zn-O2  | 116,649         |
| Zn-Cl2  | 2.210            | O1-Zn-O2   | 79,943          |

#### 4.4 Hesaplamalı Kimya Bulguları

NiL ve NiLZnCl<sub>2</sub> kompleksleri için tüm hesaplamalar DFT yaklaşımı ile B3LYP/6-31G(d) baz seti kullanılarak yapılmıştır. Ayrıca NiLZnCl<sub>2</sub>'nin absorpsiyon hesaplamaları için de aynı teori seviyesinde TD-DFT yaklaşımı kullanılmıştır.

Optimizasyon hesaplamalarında NiLZnCl<sub>2</sub> kompleksinin X-ışını verileri başlangıç yapısı olarak kullanılmıştır ve her iki molekül için yüzey potansiyel enerji diyagramında (surface potential energy diagram) bir minimum bulunmuştur. İki molekül için de tespit edilen en kararlı yapının en düşük enerji seviyesinde olduğunu göstermek için frekans hesaplamaları yapılmış ve NIMAG (görüntü sayısı, number of images) değişkeninin 0 olduğu bulunmuştur. NiL için yapılan optimizasyon sonucu elde edilen yapı Şekil 4.8'de gösterilmiştir.



NiL kompleksinin optimizasyon sonucu elde edilen yapısındaki atomlar arası önemli bağ uzunlukları ve bağ açıları Çizelge 4.3'te, hesaplanan dipol momenti, HOMO-LUMO enerjileri ve koordinasyon küresini oluşturan atomların kısmi yükleri Çizelge 4.4'te verilmiştir.

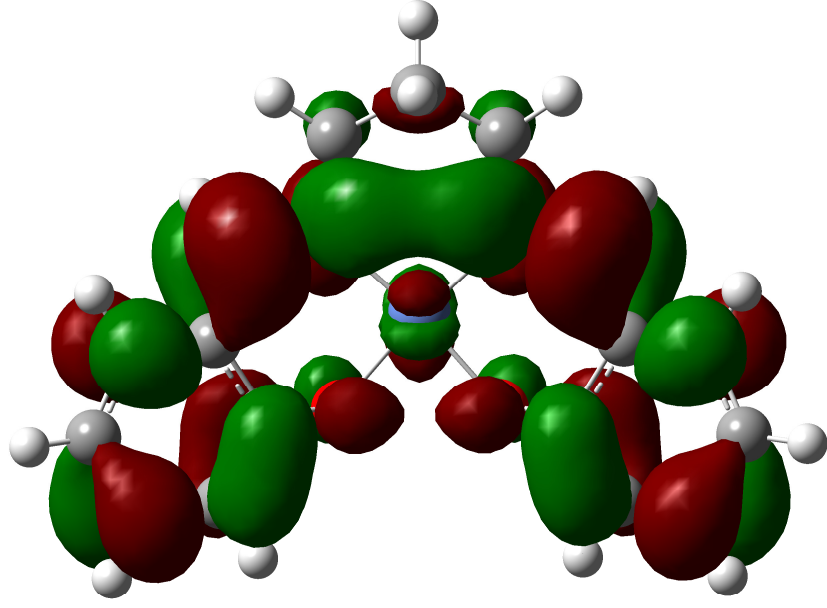
Çizelge 4.3 NiL kompleksinin optimize yapısında koordinasyon küresi etrafındaki atomlar arası bağ uzunlukları ve bağ açıları (Atomlara verilen numaralar Şekil 4.8'deki gösterimden alınmıştır.)

| Atomlar | Bağ Uzunluğu (Å) | Atomlar   | Bağ Açıları (°) |
|---------|------------------|-----------|-----------------|
| N4-Ni1  | 1,898            | N4-Ni1-N7 | 95,354          |
| O2-Ni1  | 1,840            | N1-Ni1-O1 | 82,387          |
|         |                  | N4-Ni1-O2 | 91,077          |

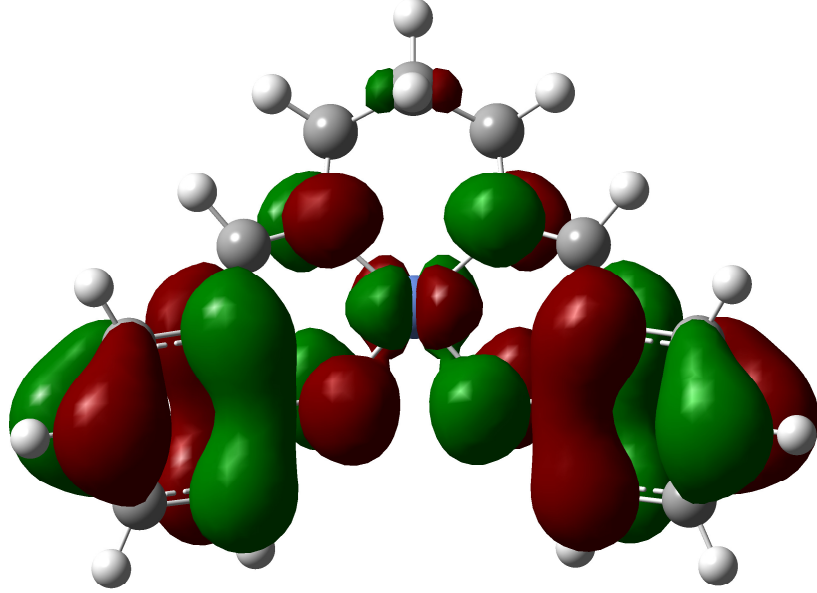
Çizelge 4.4 NiL için hesaplanan önemli kuramsal değişkenler

|                                                                                                                 |        |
|-----------------------------------------------------------------------------------------------------------------|--------|
| Dipol moment (Debye)                                                                                            | 5,618  |
| Moleküler Orbital Enerjileri (eV)                                                                               |        |
| LUMO+2                                                                                                          | -0,72  |
| LUMO+1                                                                                                          | -1,37  |
| LUMO                                                                                                            | -1,42  |
| HOMO                                                                                                            | -4,95  |
| HOMO-1                                                                                                          | -5,40  |
| HOMO-2                                                                                                          | -5,80  |
| Koordinasyona katılan atomların kısmi Mulliken yükleri<br>(Atomların numaralandırması için Şekil 4.8'e bakınız) |        |
| Ni1                                                                                                             | +0,691 |
| O2 ve O3                                                                                                        | -0,626 |
| N4 ve N7                                                                                                        | -0,492 |

NiL kompleksinin LUMO ve HOMO'su için oluşturulan görseller sırasıyla Şekil 4.9 ve 4.10'da verilmiştir.

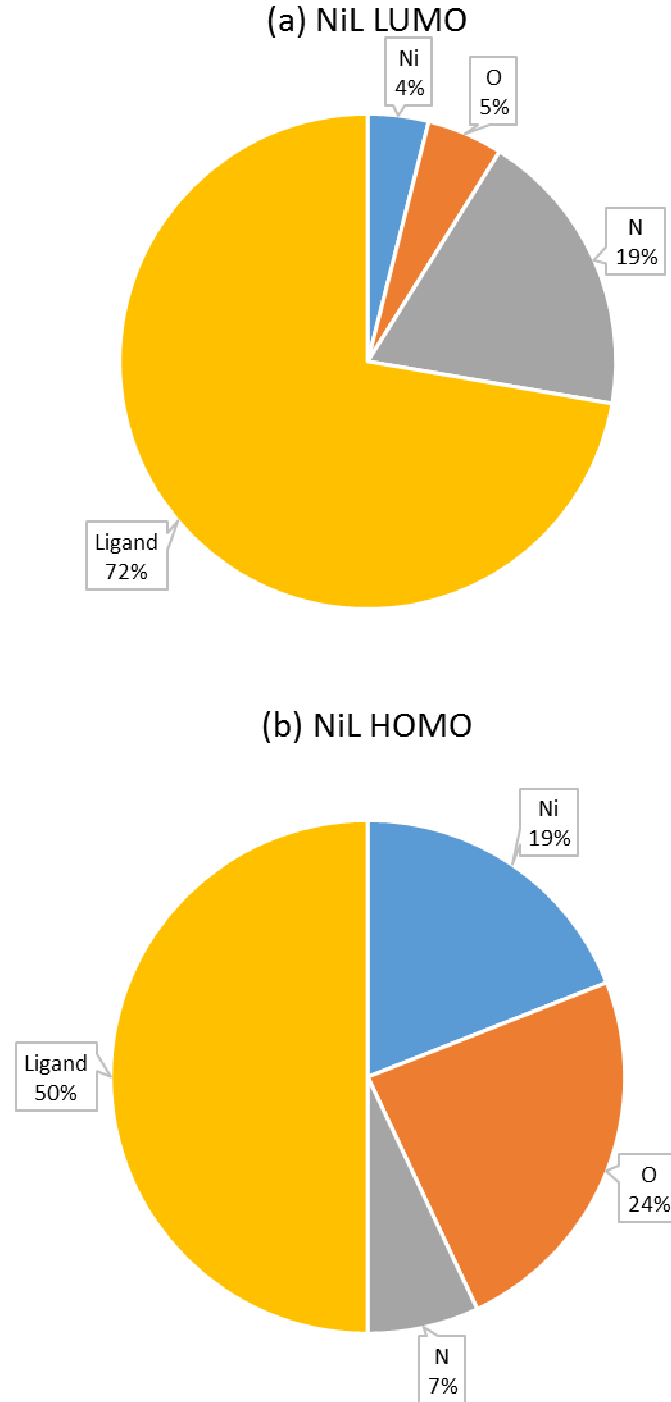


Şekil 4.9 NiL kompleksinin LUMO enerji düzeyi



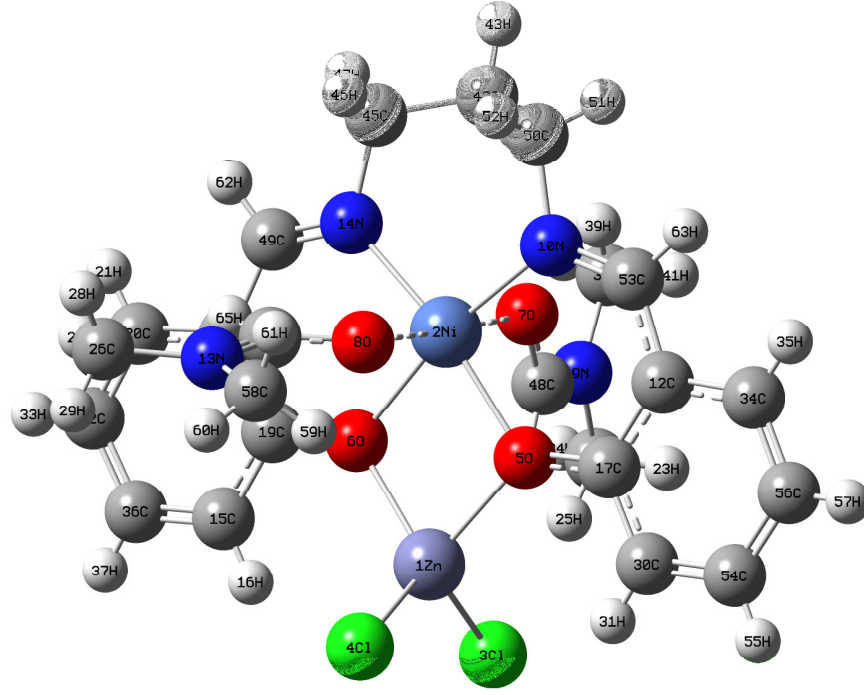
Şekil 4.10 NiL kompleksinin HOMO enerji düzeyi

NiL kompleksinin LUMO ve HOMO enerji düzeylerine nikel, azot, oksijen ve ligand, katkıları sırasıyla **şekil 4.11.a** ve **4.11.b**'de verilmiştir.



Şekil 4.11.a. NiL kompleksinin LUMO ve b. HOMO (b) enerji seviyelerine nikel, azot, oksijen ve ligand katkıları. Ligand, H2L'nin koordinasyona katılmayan kısmını ifade etmektedir.

NiLZnCl<sub>2</sub> kompleksi için yapılan hesaplamalarda, tek kristal X-ışınları kırınım ile elde edilmiş bağ uzunlukları ve bağ açıları kullanıldı. Bu hesaplamaların sonucunda elde edilen en düşük enerjili yapı **şekil 4.12**'de, dipol momenti, HOMO-LUMO enerjileri ve koordinasyon küresini oluşturan atomların kısmi yükleri ise çizelge 4.5'te verilmiştir.

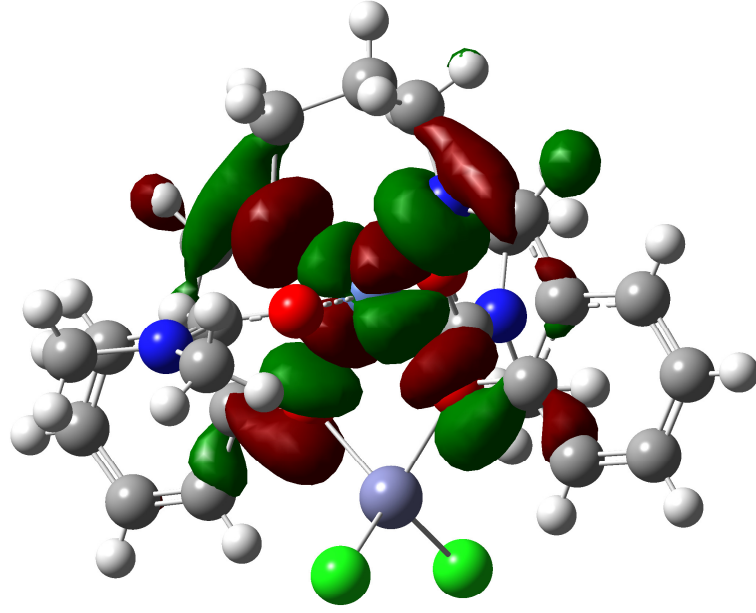


Şekil 4.12 NiLZnCl<sub>2</sub> kompleksinin DFT yaklaşımı ile 6-31G(d) teori seviyesinde optimizasyonu sonucu elde edilen yapı

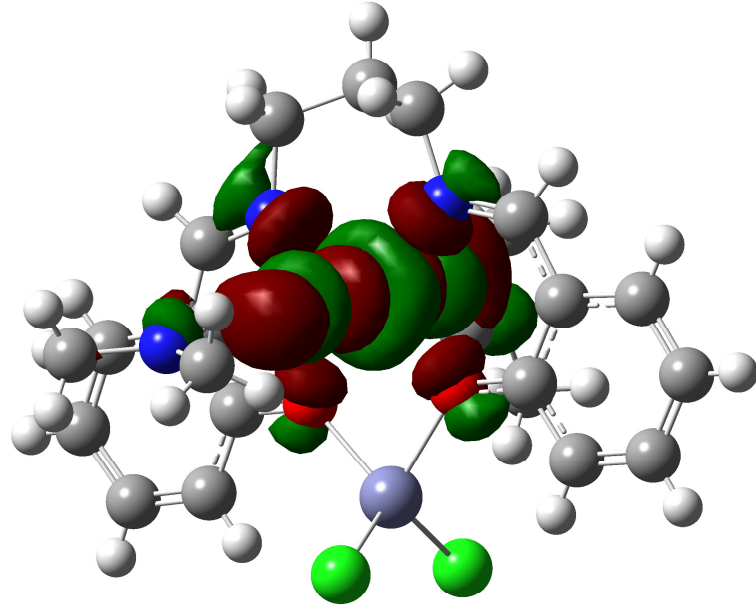
Çizelge 4.5 NiLZnCl<sub>2</sub> için hesaplanan önemli kuramsal değişkenler

|                                                                                                                   |        |
|-------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|--------|
| Dipol moment (Debye)                                                                                              | 14,657 |
| Moleküler Orbital Enerjileri (eV)                                                                                 |        |
| LUMO+2                                                                                                            | -1,18  |
| LUMO+1                                                                                                            | -1,50  |
| LUMO                                                                                                              | -1,67  |
| HOMO                                                                                                              | -3,99  |
| HOMO-1                                                                                                            | -5,15  |
| HOMO-2                                                                                                            | -5,52  |
| Koordinasyona katılan atomların kısmi Mulliken yükleri<br>(Atomların numaralandırması için Şekil 4.12'ye bakınız) |        |
| Ni                                                                                                                | +0,962 |
| O5                                                                                                                | -0,800 |
| O6                                                                                                                | -0,799 |
| O7                                                                                                                | -0,522 |
| O8                                                                                                                | -0,494 |
| N10                                                                                                               | -0,500 |
| N14                                                                                                               | -0,495 |
| Zn                                                                                                                | +0,695 |
| Cl3                                                                                                               | -0,536 |
| Cl4                                                                                                               | -0,511 |

NiLZnCl<sub>2</sub> kompleksinin LUMO ve HOMO enerji seviyelerine ait görseller sırasıyla **şekil 4.13** ve **4.14'**de verilmiştir.



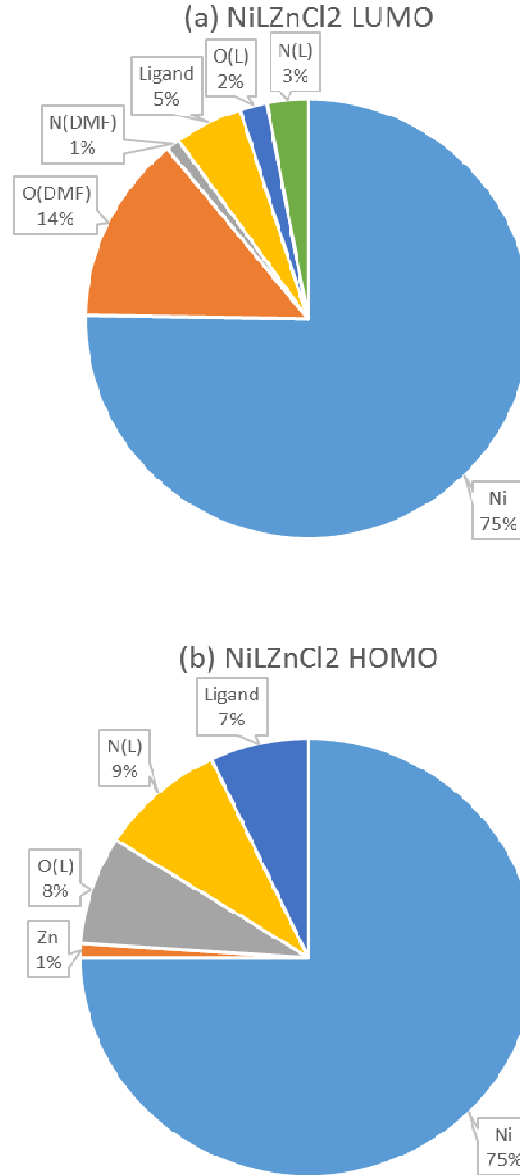
Şekil 4.13 NiLZnCl<sub>2</sub> kompleksinin LUMO enerji düzeyi



Şekil 4.14 NiLZnCl<sub>2</sub> kompleksinin HOMO enerji düzeyi

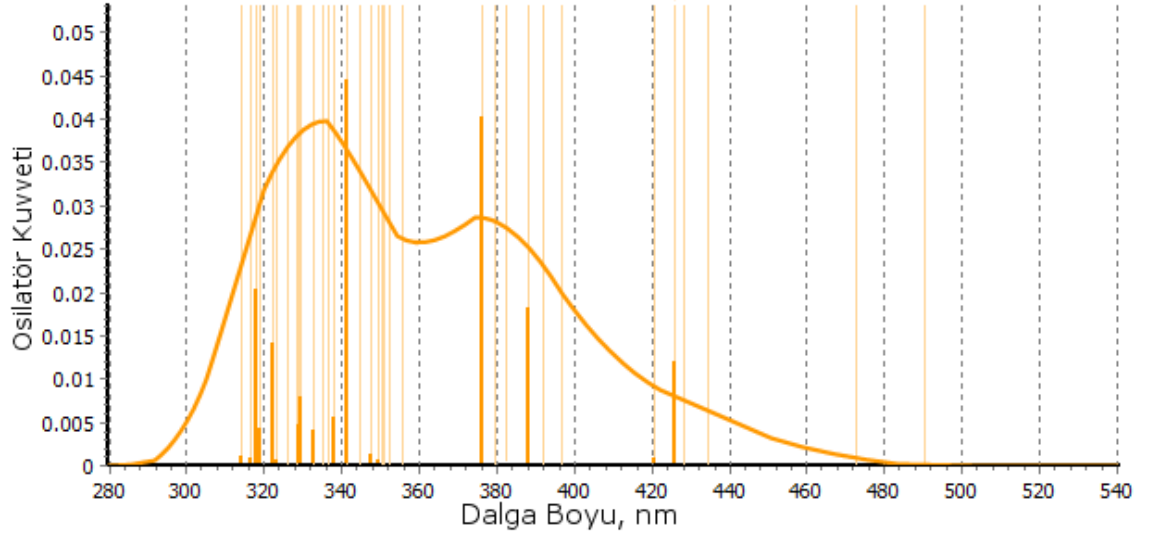


$\text{NiLZnCl}_2$  kompleksinin LUMO ve HOMO enerji seviyelerine nikel, çinko, azot, oksijen ve ligand katkıları sırasıyla **şekil 4.15.a** ve **4.15.b**'de verilmiştir.



Şekil 4.15  $\text{NiLZnCl}_2$  kompleksinin LUMO (a) ve HOMO (b) enerji seviyelerine nikel, çinko, azot, oksijen ve ligand katkıları. O(L) ve N(L) H2L ligandına, O(DMF) ve N(DMF) ise DMF moleküllerine ait türlerdir. Ligand, H2L'nin koordinasyona katılmayan kısmını ifade etmektedir.

NiLZnCl<sub>2</sub> kompleksinin absorpsiyon yorumunu yapabilmek için ve kullanılan geometrik modelin doğru olduğunu göstermek için yapılan TD-DFT hesaplamaları sonucunda elde edilen kuramsal UV-Vis spektrumu **şekil 4.16**'da verilmiştir.



Şekil 4.16 NiLZnCl<sub>2</sub> kompleksinin kuramsal UV-Vis spektrumu

## 5. SONUÇLAR VE TARTIŞMA

Bu bölümde tez çalışmada elde edilen bulgularla ilgili yorumlar ve ulaşılan sonuçlar ifade edilmiştir.

### 5.1 Çalışılan Malzemelerin Karakterizasyonu

Bütün bileşikler için bulunan C, H, N element yüzde oranları, hesaplanan değerlere kabul edilebilir hata sınırları içinde uyumaktadır.  $\text{NiLZnCl}_2$  hetero-dinükleer kompleksinin Ni ve Zn analizleri AAS ile gerçekleştirilmiştir ve bulunan değerler yapıdan beklenen yüzde oranlarla uyum içindedir.

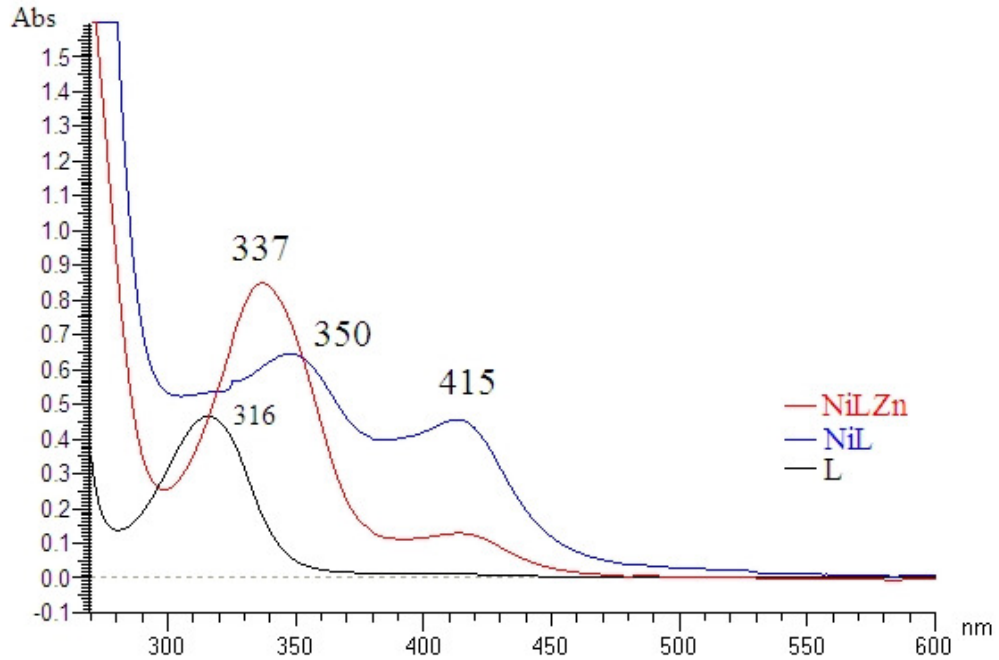
Bileşiklere ait IR spektrumlarında  $3080 - 3010 \text{ cm}^{-1}$  dalga sayısı aralığında gözlenen zayıf bantlar aromatik C-H gerilmelerinden kaynaklanmaktadır.  $2910 - 2810 \text{ cm}^{-1}$  aralığındaki bantlar ise alifatik C-H gerilme titreşimlerine aittir. Özellikle gözlenmesi beklenen C=N gerilme titreşimleri beklendikleri yerlerde (NiL için  $1616 \text{ cm}^{-1}$  ve  $\text{NiLZnCl}_2$  için  $1630 \text{ cm}^{-1}$ ) gözlenmiştir. Spektrumlarda C=N gerilmesi NiL kompleksinde  $12 \text{ cm}^{-1}$ ,  $\text{NiLZnCl}_2$  kompleksinde ise; NiL kompleksine karşı  $14 \text{ cm}^{-1}$  ve  $\text{H}_2\text{L}$  ligandına karşı  $2 \text{ cm}^{-1}$  kayma göstermiştir. Bu kaymalar azotun ortaklanmamış elektronlarının metal ile koordinasyona girmesinden kaynaklanmaktadır.

Sentezlenen  $\text{NiLZnCl}_2$  yapısını aydınlatmak için tek kristal XRD yönteminden faydalanılarak yapıyla ilgili kesin kanıt elde edilmiştir. Ligandın  $^1\text{H-NMR}$  spektrumu da beklenen yapıya işaret etmektedir. Ayrıca  $\text{NiLZnCl}_2$  için bulunan X-ışınları yapısı da ligandın yapısını doğrulamaktadır.

## 5.2 Mor Ötesi Görünür Bölge Spektrofotometri Çalışması

$\text{NiLZnCl}_2$  kompleksinde yapıya ikinci metal olarak eklenen Zn atomunun kompleksin absorpsiyon özelliklerine etkisinin daha kolay değerlendirilmesi amacıyla L, NiL ve  $\text{NiLZnCl}_2$  'nin absorpsiyon spektrumları üst üste çakıştırılarak şekil 5.1'de verilmiştir. İlk bakışta, ligandın 316 nm seviyesinde bir absorpsiyon bandı olduğu gözlenmektedir. Mononükleer Ni kompleksinde bu temel pikin absorpsiyonunun artarak düşük enerjili bölgeye (350 nm) kaydığı ve ayrıca 415 nm'de nikelin etkisiyle yeni bir absorpsiyon bandı ortaya çıktığı görülmektedir.

Diğer taraftan  $\text{NiLZnCl}_2$  için kaydedilen absorpsiyon bantlarının NiL ile benzerlik gösterdiği söylenebilir. Ancak heterodinükleer komplekste Zn etkisiyle 415 nm'deki absorpsiyonun azaldığı, 350 nm'deki absorpsiyonun hem yüksek enerjili bölgeye kaydığı (337 nm) hem de absorpsiyon şiddetinin arttığı gözlenmektedir.



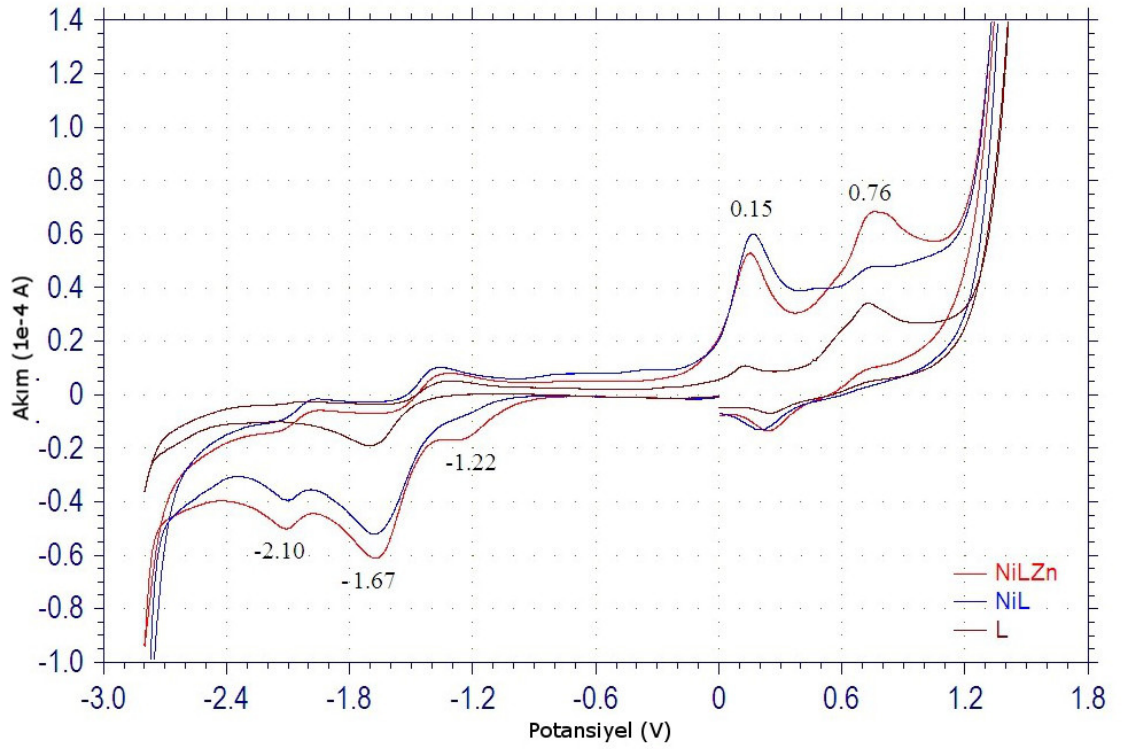
Şekil 5.1 L, NiL ve  $\text{NiLZnCl}_2$  bileşiklerinin UV-VIS spektrumlarının üst üste çakıştırılması ile elde edilen grafik

Sonuç olarak ikinci metal atomunun yapıya katılmasıyla, görünür bölgedeki absorpsiyonun azaldığı, UV bölgedeki absorpsiyonun ise arttığı gözlenmiştir. Temel

olarak Zn'nun *d* orbitallerinin tam olduğu dikkate alındığında, koordinasyon küresi etrafındaki elektron yük yoğunluğunun artması ve enerji düzeyleri arasındaki geçişlerin kolaylaşması dolayısıyla görünür bölgedeki absorpsiyonun artması gerektiği söylenebilir fakat tersi gözlenmiştir. Gözlenen bu yeni durumun açıklanması amacıyla kuramsal hesaplamalar yapılmıştır.

### 5.3 Potansiyometrik Çalışma

NiLZnCl<sub>2</sub> kompleksinde yapıya ikinci metal olarak eklenen Zn atomunun kompleksin indirgenme-yükseltgenme potansiyeli özelliklerine etkisinin değerlendirilmesi amacıyla L, NiL ve NiLZnCl<sub>2</sub>'nin döngüsel voltamogramları üst üste çakıştırılarak Şekil 5.2'de verilmiştir. Voltamogramlar incelendiğinde ligandın -1,67 V'ta bir indirgenme ve 0,15 V'ta düşük alanlı bir yükseltgenme piki, NiL kompleksinin ise -1,67 V ve -2,10 V'ta iki indirgenme ve 0,15 V'ta da yüksek alanlı bir yükseltgenme piki olduğu görülmektedir. NiLZnCl<sub>2</sub> kompleksi NiL ile aynı bölgelerde yükseltgenme ve indirgenme göstermekle beraber, -1,22 V'daki pik alanının artmış olduğu ve +0,76 V'ta farklı bir pik daha verdiği görülmektedir. Bu değişiklikler Zn yapıya eklendikten sonra ortaya çıkmaktadır. +0,76 V'taki pik Zn/Zn<sup>2+</sup> yükseltgenmesine ait olmakla beraber, -1,22 V'taki pikin yorumlanmaya ihtiyacı vardır. Kuramsal hesaplamalar bu yorumu yapabilmek için kullanılmıştır.

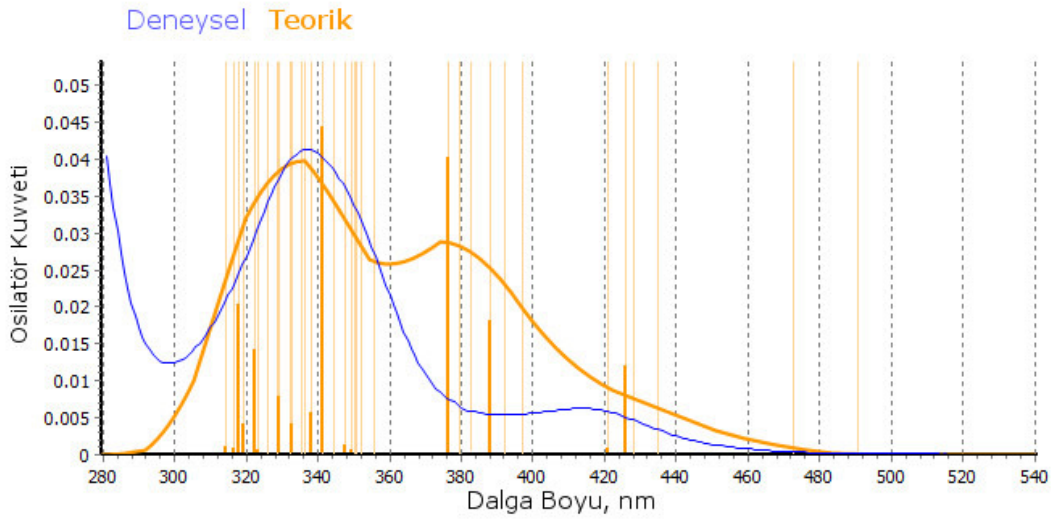


Şekil 5.2 L, NiL ve NiLZnCl<sub>2</sub> bileşiklerinin döngüsel voltamogramlarının üst üste çakıştırılması ile elde edilmiş grafik

#### 5.4 Hesaplamalı Kimya Çalışması

Bu bölümde, NiL ve NiLZnCl<sub>2</sub> için oluşturulan modeller ile yapılan teorik hesaplamaların deneysel verilerle tutarlılığı incelendikten sonra detaylarına değinilmiş ve ortaya çıkan sonuçlar yorumlanmıştır.

Kuramsal hesaplama sonuçları ve onlar kullanılarak yapılan tahmin ve analizler, ancak deneysel verilerle tutarlı olduklarında anlamlıdır. Bu nedenle, NiLZnCl<sub>2</sub> 'ye ait yapılan kuramsal hesaplamaların kabul edilebilir olduğunu göstermek için, uyarılmış hal (TD-DFT) hesaplamaları yapılarak teorik UV spektrumu hesaplanmış ve deneyde elde edilen spektrumla karşılaştırılmıştır (Şekil 5.3).



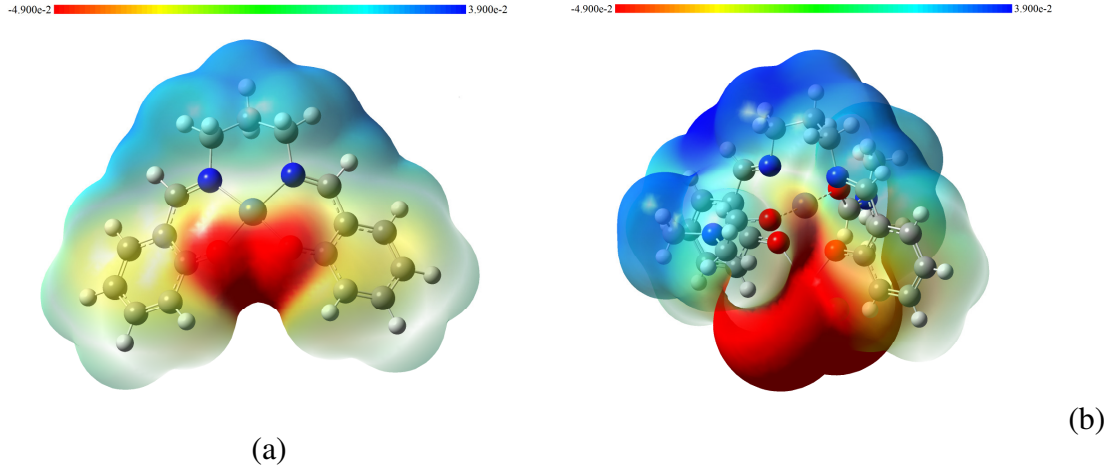
Şekil 5.3 NiLZnCl<sub>2</sub> kompleksine ait deneysel ve teorik UV-Vis spektrumlarının üst üste çakıştırılması ile elde edilen grafik

Şekil 5.3'den görüldüğü gibi, kuramsal olarak hesaplanan ve deneysel olarak bulunan UV spektrumları birbiriyle uyumludur. 300 – 380 nm ve 400-450 nm aralıklarındaki absorpsiyon bantlarının ikisi de model üzerinde yapılan hesaplarda ortaya çıkmıştır. Kuramsal spektrumda yer alan ancak deneyde gözlenmeyen 370 – 400 nm aralığındaki geçişlerin de yasaklı olduğu belirlenmiştir. UV spektrumlarının uyumluluğu, kuramsal hesaplamalarda kullanılan teori seviyesinin doğru seçildiğini ve hesaplama sonuçlarına dayalı yorumların kabul edilebilir olduğunu göstermektedir.

#### *Genel değerlendirme:*

NiL ve NiLZnCl<sub>2</sub> komplekslerinin geometri optimizasyonu sonuçları (Çizelge 4.4 ve Çizelge 4.5) birlikte değerlendirildiğinde, ilk bakışta söylenebilir olan sonuçlar: 1- NiL ve NiLZnCl<sub>2</sub> komplekslerinin dipol momentleri ( $\mu$ ) sırasıyla 5,618 ve 14,657 Debye olarak hesaplanmış, NiLZnCl<sub>2</sub> daha polar bir moleküldür, 2- Koordinasyon küresi etrafındaki O donörlerinin elektron yükü, yapıya Zn girdikten sonra artmıştır, 3-Ni'in koordinasyonu bozulmuş kare düzlem yapıdan oktahedral yapıya dönüşmüştür. 4- NiL ve NiLZnCl<sub>2</sub> komplekslerinin enerji bant aralıkları ( $\Delta E = E_{\text{LUMO}} - E_{\text{HOMO}}$ ) karşılaştırıldığında 1,255 eV'luk bir azalma gözlenmiştir.

Zn, Ni'e göre daha elektrofil karaktere sahiptir. Koordinasyon küresine eklendiğinde, molekülün elektrostatik yük yoğunluğu değişir ve molekülün polarlılığı artar (Şekil 5.4). Kırmızı elektronegatif ve mavi elektropozitifliği göstermek üzere şekil 5.4 incelendiğinde, NiLZnCl<sub>2</sub> kompleksinin daha polar olduğu görülecektir.



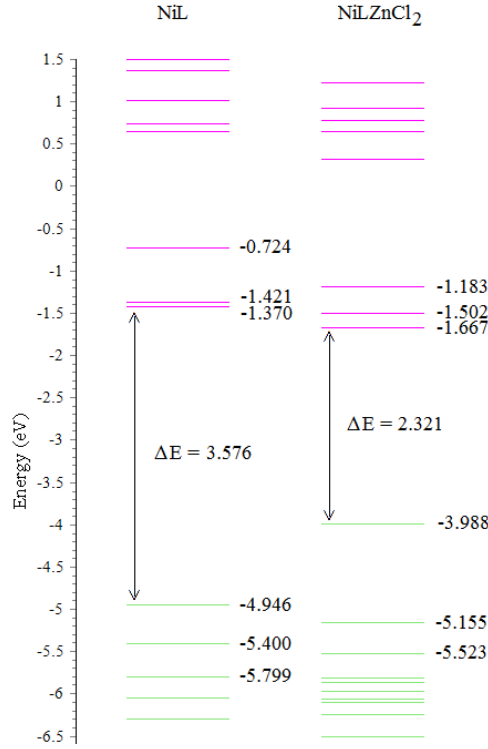
Şekil 5.4.a. NiL ve b. NiLZnCl<sub>2</sub>'nin elektrostatik potansiyel (esp) yük yoğunlu değişimi

NiL kompleksinde O2 ve O3 donörlerinin yük yoğunluğu -0,626 eV'dır (Çizelge 4.4). Zn, NiL kompleksinde O2 ve O3 oksijenlerinin  $\mu$ -köprüsü vermesiyle tetrahedral geometride koordine olmuştur. Bu yeni geometride O2 ve O3 oksijenleri iki elektropozitif merkezin, Ni ve Zn, ortak donörleridir. Dolayısıyla, bu yeni durum oksijenlerin yük yoğunluklarını da değiştirmiştir (artırmıştır); O5, 0,800 ve O6, 0,799 eV (Çizelge 4.5).

NiL'nin koordinasyon küresine Ni'e göre daha elektrofil bir atom olan çinkonun (+0.695, Çizelge 4.5) katılmasıyla, nikel etrafındaki donör grupların bağ uzunlukları artar (Çizelge 4.2) ve bağların elektron yoğunluğu azalır. Dolayısıyla NiLZnCl<sub>2</sub> dinükleer komplekste, nikelin koordinasyon küresinin bozulmuş kare düzlem geometriden (Şekil 4.8) altılı oktahedral geometriye (Şekil 4.12) çevrildiği ve oluşan elektron açlığının çözücü moleküllerinin (DMF) koordinasyona katılması ile giderildiği görülmektedir.



NiL ve NiLZnCl<sub>2</sub> komplekslerinin enerji düzeyleri karşılaştırmalı olarak Şekil 5.5'te verilmiştir. Şekilden de görüldüğü gibi Zn'nun yapıya katılması HOMO-LUMO enerji band aralıklarında 1,255 eV'luk bir azalmaya neden olmuştur.



Şekil 5.5 NiL ve NiLZnCl<sub>2</sub> komplekslerinin enerji diyagramları

#### UV spektrumlarının açıklanması:

NiL bozulmuş kare düzlem komplekste Ni'in koordinasyona katılan orbitallerinde  $d_{xz}$  (% 32) orbitalleri (Şekil 4.10) baskın karakterde iken, NiLZnCl<sub>2</sub> oktahedral komplekste  $d_z^2$  (%52) ve  $d_{x^2-y^2}$  (%31) orbitalleri (Şekil 4.14) baskın karakterdedir. Ancak oktahedral yapı iki organik molekülün (DMF) koordinasyona katılmasıyla oluşmaktadır. Hem  $d_z^2$  ve  $d_{x^2-y^2}$  orbitallerinin yüksek enerjili orbitaller oluşu, hem de DMF moleküllerinden Ni'e elektron aktarılması UV-VIS spektrumunda NiL kompleksine ait 350 nm dolaylarında görülen bandın NiLZn kompleksinde daha yüksek enerjide ve absorpsiyon şiddetinde görülmesini açıklamaktadır.

*Dönüştürümlü Voltamogramın açıklanması:*

Çizelge 5.1’de her iki kompleksin moleküler orbitallerine farklı türlerden kaynaklanan katkılar karşılaştırmalı olarak verilmiştir (Şekil 4.11 ve Şekil 4.15). Bu veriler molekül orbitallerindeki değişimin sayısal göstergeleri olarak değerlendirilebilir.

Çizelge 5.1 NiL ve NiLZnCl<sub>2</sub> için hesaplanan moleküler orbitallere farklı türlerden gelen katkılarının karşılaştırması

| Tür        | LUMO’ya katkı (%) |                      | HOMO’ya katkı (%) |                      |
|------------|-------------------|----------------------|-------------------|----------------------|
|            | NiL               | NiLZnCl <sub>2</sub> | NiL               | NiLZnCl <sub>2</sub> |
| Ni         | 4                 | 75                   | 19                | 75                   |
| O (Ligand) | 5                 | 2                    | 24                | 8                    |
| N (Ligand) | 19                | 3                    | 7                 | 9                    |
| O (DMF)    | -                 | 14                   | -                 | 0                    |
| N (DMF)    | -                 | 1                    | -                 | 0                    |

Mononükleer komplekste nikelin LUMO’ya katkısı %4, HOMO’ya katkısı %19 iken dinükleer komplekste nikel katkıları her iki orbitale de %75 mertebesinde. Bu bulgular döngüsel voltamogramlarda -1,22 V seviyesinde gözlenen nikel ait indirgenme bandının dinükleer komplekste neden büyüdüğünü; nikelin, kompleksin reaksiyonlardaki davranışı üzerine baskın hale gelmesi sonucu indirgenen Ni miktarının arttığını ortaya koyarak açıklıyor.

Ek olarak, yapıya çinkonun eklenmesiyle komplekslerin kimyasal etkinliği üzerinde kantitatif bir etki de söz konusudur. Bu değişiklikleri anlamayı kolaylaştırıcı teorik parametreler, her iki kompleks için de Çizelge 5.2’de verilmiştir.

Çizelge 5.2 NiL ve NiLZnCl<sub>2</sub> için kuramsal reaktiflik değişkenleri

|                            | <b>E(HOMO)(eV)</b> | <b>E(LUMO) (eV)</b> | <b>η</b> | <b>μ</b> | <b>ω</b> |
|----------------------------|--------------------|---------------------|----------|----------|----------|
| <b>NiL</b>                 | -4,95              | -1,42               | 1,77     | -3,19    | 2,87     |
| <b>NiLZnCl<sub>2</sub></b> | -3,99              | -1,67               | 1,16     | -2,83    | 3,45     |

Çizelgedeki ifadelerin açıklamaları aşağıdaki gibidir:

Sertlik (η): kimyasal sertliğin bir ifadesidir ve  $(E_{LUMO}-E_{HOMO})/2$  olarak hesaplanır.

Kimyasal potansiyel (μ): reaksiyona girme kolaylığının bir ifadesidir ve  $(E_{LUMO}+E_{HOMO})/2$  olarak hesaplanır.

Elektrofiliklik katsayısı (ω): reaksiyonlarda elektron isteğinin bir ifadesidir ve  $\mu^2/2\eta$  olarak hesaplanır.

## 5.5 Sonuç

Sonuç olarak, bu çalışmada mononükleer NiL kompleksi ve *hetero*-dinükleer NiLZnCl<sub>2</sub> kompleksi sentezlenmiş, elektronik geçiş yapıları ve indirgenme yükseltgenme özellikleri arasında karşılaştırma yapmak üzere her ikisi de döngüsel voltametri ve morötesi görünür bölge spektrofotometri yöntemleri ile incelenmiştir. NiLZnCl<sub>2</sub> kompleksinin molekül yapısının aydınlatılmasında XRD yöntemine başvurulmuştur. Komplekslerin bant aralıkları ve indirgenme bantları arasındaki farklanmayı açıklamak için bilgisayarlı kimya yöntemleri kullanılmıştır. Elde edilen kuramsal sonuçlar deneysel sonuçlarla uyum içinde olup, kompleksin moleküler orbitalleri üzerindeki değişiklikleri açıklamakta başarı ile kullanılmıştır.

## KAYNAKLAR

- Anonymous. 1997. Schiff Base, In: Compendium of Chemical Terminology 2nd Ed (the "Gold Book"), IUPAC, Blackwell Scientific Publications, Oxford.
- Atakol, O., Nazir, H., Arici, C., Durmus, S., Svoboda, I. and Fuess, H. 2003. Some new Ni ▪ Zn heterodinuclear complexes: square-pyramidal nickel(II) coordination, *Inorg Chim Acta*, 342, 295-300.
- Atakol, O., Boca, R., Ercan, I., Ercan, F., Fuess, H., Haase, W. and Herchel, R. 2006. Magnetic Properties of Trinuclear Ni-M-Ni Complexes, *Chem Phys Lett*, 423, 192-196.
- Chacravorty, A. and Holm, R. 1964. Studies on Ni(II) Complexes, *J Am Chem Soc*, 86, 3999-4005.
- Chang-Guo, Z., Nichols, J.A. and Dixon, D.A. 2003. Ionization potential, electron affinity, electronegativity, hardness, and electron excitation energy: Molecular properties from density functional theory orbital energies, *J Phys Chem*, 107, 4184-4195.
- Biswas, R., Drew, M.G.B., Estarellas, C., Frontera A., Ghosh, A. 2011. Synthesis and crystal structures of  $\mu$ -oxido- and  $\mu$ -hydroxido-bridged dinuclear iron(III) complexes with an  $N_2O$  donor ligand – A theoretical study on the influence of weak forces on the Fe-O-Fe bridging angle, *Eur J Inorg Chem*, 16, 2558-2566
- Chen, Y.N. Ge, Y.Y., Zhou, W., Ye, L.F., Gu, Z.G., Ma, G.Z., Li, W.S., Li, H. and Cai, Y.P. 2011. The first Mn-Zn heterometallic dinuclear compound based Schiff base ligand N,N'-bis(salicylidene)-1,3-diaminopropane, *Inorg Chem Comm*, 14, 1228-1232.
- Costes, J.P., Dahan, F., Dupuis, A. and Laurent, J.P. 2000. Is Ferromagnetism an Intrinsic Property of the CuII/GdIII Couple? 1. Structures and Magnetic Properties of Two Novel Dinuclear Complexes with a  $\mu$ -Phenolato- $\mu$ -Oximate (Cu,Gd) Core, *Inorg Chem*, 39(2), 169-173.
- Costes, J.P., Dahan, F. and Wernsdorfer, W. 2006. Heterodinuclear Cu-Tb Single-Molecule Magnet, *Inorg Chem*, 45, 5-7.
- De Castro, B., Freire, C., Teresa-Duarte, M., Minas da Piedade, M.F. and Santos I.C. 2001. Trans [N,N'-bis(salicylidene)cyclohexane-1,2-diamino]nickel(II)-chloroform(1/1), *Acta Cryst C*, C57, 370-372.
- Drew, M.G.B., Prasad, N.R. and Sharma, R.P. 1985. Structures of (N,N'-trimethylenedisalicylideneaminato)nickel(II) and (N,N'-trimethylenedisalicylideneaminato)copper(II), *Acta Cryst C*, C41, 1755-1758.

- Fernandez, G., Rozales Hoz, M.J., Rubiyo-Arroyo, M.F., Salcedo, R., Toskano, R.A. and Vela, A. 1987. Synthesis, crystal structure and EHMO calculation for Nickel(II) complexes derived from salicylaldehyde and 2-hydroxy-1-naphthaldehyde, *Inorg Chem*, 26, 349-357.
- Garg, B.S. and Kumar, D.N. 2003. Spectral studies of complexes of nickel(II) with tetradentate schiff bases having N2O2 donor groups, *Spectrochim Acta A*, 59(2), 229-234.
- Gündüz, T. and Atakol, O. 1989 Some Complexes of Nickel(II) with ONO Type Schiff Bases and Their Monodentate Monoligand Adducts Part I, *Synth React Inorg Met-Org Chem*, 441-451.
- Hernández-Molina, R. and Mederos, A. 2003. Acyclic and Macrocyclic Schiff Base Ligands, In: *Comprehensive Coordination Chemistry II*. Elsevier Science, 412, Amsterdam.
- Holm, R. 1961. Studies on Nickel(II) complexes II, *J Am Chem Soc*, 83, 4083-4090.
- Houjou, H., Ito, M. and Araki, K. 2009. Twin salphen: Asymmetric heterodinuclear complexes {MaMbL | Ma, Mb = Ni, Cu, Zn} of a symmetrically fused salphen ligand, *Inorg Chem*, 48(22), 10703-10707.
- Kabak, M., Elerman, Y., Özbey, S. and Atakol, O. 1995. Crystal structure of N-(2-thiophenyl)-salicylaldimino-piperidino-nickel(II) complex, *J Chem Cryst*, 25, 259-262.
- Kurtaran, R., Emregül, K.C., Arıcı, C., Ercan, F., Catalano, V.C., and Atakol, O. 2003. Synthesis and crystal structure of linear chain homotetranuclear complex with N3-, *Synth React Inorg Met-Org Chem*, 33, 281-290.
- Maggio, F., Pizzino, T. and Romano, C. 1974. Complexes of some first series transition metals formally tricoordinated, *Inorg Nuclear Chem Lett*, 10, 1005-1008.
- Naiya, S., Giri, S., Biswas, S., Drew, M.G.B. and Ghosh, A. 2014. Structural and theoretical investigation on two dinuclear Fe(III) complexes of tridentate NNO-donor Schiff base ligands, *Polyhedron*, 73, 139-145.
- Nazeeruddin, M.K., Angelis, F., Fantacci, S., Selloni, A., Viscardi, G., Liska, P., Ito, S., Takeru, B. and Gratzel M. 2005. Combined Experimental and DFT-TDDFT Computational Study of Photoelectrochemical Cell Ruthenium Sensitizers. *J Am Chem Soc*, 127(48), 16835-16847.
- Parimala, S. and Kandaswamy, M. 2003. Mononuclear, dinuclear nickel(II) and heterodinuclear Zn(II)Ni(II) complexes as models for the active site of phosphatase, *Inorg Chem*, 6(9), 1252-1254.

- Pfeiffer, P, Breith, E., Lübke, E. and Tsumaki, T. 1933, Tricyclische orthocondensierte nebenvalenzringe, *Annalen der Chemie*, 503, 84-127.
- Tahir, N. M., Ülkü, D., Atakol, O. and Kenar, A. 1996. (Cyclohexylamine-N)[2-[(2-thiophenyl)-iminomethyl] phenolato-O,N,S] nickel(II), *Acta Cryst C*, C52, 2178-2180.
- Tatar-Yıldırım, L., Emregül K.C., Kurtaran R. and Atakol, O. 2002. Structure and electrochemical behaviour of Bis[N-(4-methylphenyl)salicylalimine]copper(II), *Cryst Res Technol*, 37, 1344-1351.
- Tidwell, T.T. 2007. Hugo (Ugo) Schiff, Schiff Bases, and a Century of b-Lactam Synthesis, *Angew Chem Int Ed*, 46, 2-7.
- Vigato, P. A. and Tamburini, S. 2004. The challenge of cyclic and acyclic schiff bases and related derivatives, *Coord Chem Rev*, 248, 1717-2128.
- Vladimirova, K.G., Freidzon, A.Y., Kotova, O.V., Vaschenko, A.A., Lepnev, L.S., Bagatur'yants, A.A., Vitukhnovskiy, A.G., Stepanov, N.F. and Alfimov, M.V. 2009. Theoretical study of structure and electronic absorption spectra of some schiff bases and their zinc complexes, *Inorg Chem*, 48, 11123-11130.
- Weixu, F., Yani, H., Tao, W., Xingqiang, L., Jirong, S., Zhongning, C., Shunsheng, Z., Wai-Kwok, W. and Jones, R.A. 2011. Anion-induced near-infrared (NIR) luminescent Zn<sub>2</sub>Nd and ZnNd complexes based on the pure Salen-type Schiff-base ligand, *Inorg Chem*, 14(1), 75-78.
- Yao, H.H., Lo, J.M., Chen, B.H. and Lu, T.H., 1997, [N,N'-bis(salicylidene)-1,4-diiminobutane]copper(II), *Acta Cryst C*, C53, 1012-1013.
- Zhang, G. and Musgrave, C.B. 2006. Comparison of DFT methods for molecular orbital eigenvalue calculations, *J Phys Chem*, 111, 1554-1561.
- Zhong-Lu, Y., Yao, L., Zhang, N., Bo-Wen, D., Hui, S., Peng, H. and Che, W. 2011. Preparation and structural characterization of hetero-dinuclear Schiff base copper(II)–zinc(II) complexes and their inhibition studies on *Helicobacter pylori* urease, *Polyhedron*, 30(13), 2186-2194.

## ÖZGEÇMİŞ

Adı Soyadı : Arda ATAKOL  
Doğum Yeri : ALTINDAĞ  
Doğum Tarihi : 23.08.1987  
Medeni Hali : Evli  
Yabancı Dili : İngilizce

### Eğitim Durumu (Kurum ve Yıl)

Lise : Ankara Atatürk Anadolu Lisesi (2005)  
Lisans : Orta Doğu Teknik Üniversitesi Fen Edebiyat Fakültesi Kimya Bölümü (2012)  
Yüksek Lisans : Ankara Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü Kimya Anabilim Dalı (Eylül 2012 – Ocak 2015)

### Çalıştığı Kurum/Kurumlar ve Yıl

Türk Standardları Enstitüsü Yapı Malzemeleri Laboratuvarı Gebze Müdürlüğü (2013-2015)

### Yayınlar (SCI)

- Alkış, M., Oz, S., **Atakol, A.**, Yılmaz, N., Anlı, R.E. and Atakol, O. 2014. Investigation of heavy metal concentrations in some Turkish wines, J Food Compos Anal, 33, 105-110.
- Oz, S., Ergun, Ü., Yakut, M., Svoboda, I., **Atakol, A.**, İnal, E.K., Yılmaz, N. And Atakol, O. 2014. Synthesis, crystal structure, chromatographic separation and thermogravimetric investigation of a ONNO type asymmetric Schiff base and its trinuclear complexes, Koord Khim, 40(8), 571-582.
- Güneş, A., İnal, A., Taşkın, M.B., Şahin, O., Kaya, E.C. and **Atakol, A.** 2014. Effect of phosphorus-enriched biochar and poultry manure on growth and mineral composition of lettuce (Lactuca sativa L. cv.) grown in alkaline soil, Soil Use Manage, 30, 182-188.

Yılmaz, N., Oz, S., **Atakol, A.**, Svoboda, I., Aydın, B., Akay, M.A. and Atakol, O. 2014. An experimental and theoretical study toward the synthesis, structure and thermal decomposition of some phenyl tetrazoles, J Therm Anal Calorim, DOI: 10.1007/s10973-014-4243-z.

### **Ulusal Kongre Sunumları**

Karaman, G., **Atakol, A.**, Bora, S., Njie, N., Yıldırım, E., Bakırdere, S. ve Ataman, O.Y. 2009. Gıda örneklerinde ICPMS ile bor tayini, XI. Ulusal Spektroskopi Kongresi, Gazi Üniversitesi, Ankara.

### **Uluslararası Kongre Sunumları**

**Atakol, A.**, Kunduracı, M., Özkaramete, E., Yılmaz, N., Atakol, O. and Akay, M.A. 2012. Investigation of energetic benzaldoximes with thermoanalytical and computational methods, IV. EuCheMS, Prague.

Yılmaz, N., **Atakol, A.**, Kunduracı, M., Akay, M.A. and Atakol, O. 2013. Thermoanalytical investigation of new phenyl tetrazoles, 6<sup>th</sup> Black Sea Basin Conference on Analytical Chemistry, Trabzon.

**Atakol, A.** and Nazır, H. 2014. Experimental and theoretical approach towards the explanation of redox potentials of a Ni-Zn heter-nuclear complex, AACD 2014, Chios.

Özler-Yiğiter, A., Kunduracı-Atakol, M., **Atakol, A.**, Akay, M.A., İnal, E.K. and Atakol, O. 2014. The investigation of nitrogen rich hetero-ringed energetic materials having picryl group by liquid chromatography and thermal analysis methods, AACD 2014, Chios.

Kunduracı-Atakol, M., **Atakol, A.**, Özler-Yiğiter, A., Nazır, H., Özkaramete, E. and Atakol, O. 2014. The investigation of energetic materials prepared from diamines and picryl chloride by liquid chromatography and thermal analysis methods, AACD 2014, Chios.