

T.C.
RECEP TAYYİP ERDOĞAN ÜNİVERSİTESİ
FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ
KİMYA ANABİLİM DALI

DOKTORA TEZİ

BAZI HETEROSİKLİK BİRİM İÇEREN Cu(II)
KOMPLEKSLERİNİN SENTEZİ, KARAKTERİZASYONU VE
KATEKOLAZ AKTİVİTELERİNİN BELİRLENMESİ

Ali ZENGİN

TEZ DANIŞMANI

Prof. Dr. Kerim SERBEST

JÜRİ ÜYELERİ

Prof. Dr. İsmail DEĞİRMENCİOĞLU

Prof. Dr. Kemal SANCAK

Prof. Dr. Cihan KANTAR

Dr. Öğr. Üyesi Kaan KARAOĞLU

RİZE-2020

Her Hakkı Saklıdır

ÖNSÖZ

Bu tez çalışması, Recep Tayyip Erdoğan Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü, Kimya Anabilim Dalı Doktora Programı'nda yapılmıştır. Bu çalışmada literatürde olmayan dört tanesi oksim ve dört tanesi salisilaldimin türevi olmak üzere sekiz adet ligand ve bu ligandların Cu(II) kompleksleri sentezlendi. Sentezlenen ligand ve komplekslerin yapıları FT-IR, UV-Vis, ¹H-NMR, kütle spektroskopisi, molar iletkenlik ve manyetik duyarlılık verileri ile karakterize edilmiştir. Sentezlenen Cu(II) komplekslerinin katekolaz aktiviteleri araştırıldı ve bir maddenin katekolaz aktivitesi tespit edildi.

Be tez kapsamında çalışmalarım süresince her zaman yanımda olan ve desteğini esirgemeyen saygıdeğer hocam, Sayın Prof. Dr. Kerim SERBEST'e sevgi ve şükranlarımı sunarım. Ligand sentezinde başlangıç maddelerini sağlayan Prof. Dr. Emre Menteşe ve Doç. Dr. Musa ÖZİL'e laboratuvar çalışmalarında ve tez yazımında destek olan Teknik Bilimler Meslek Yüksek Okulu Dr. Öğr. Üyesi Kaan KARAOĞLU'na, sentezlediğimiz maddelerin biyolojik aktifliklerinin belirlenmesi noktasında Doç. Dr. Özlem FAİZ ve Dr. Öğr. Üyesi Barbaros DİNÇER'e, çalışmalarımızda teorik hesaplamalar kısmında destek olan Dr. Öğr. Üyesi Mustafa EMİRİK'e ve kimya bölümünün akademik personeline teşekkür ederim.

Bu çalışmayı FDK-2018-965 numaralı proje olarak destekleyen Recep Tayyip Erdoğan Üniversitesi BAP Birimi'ne teşekkür ederim.

Yaşamım boyunca desteklerini esirgemeyen aileme, her zaman yanımda olan sevgili eşime, kızım Ayşenaz ve oğlum Hamdican'a teşekkür ederim.

Bu Doktora Tezi Recep Tayyip Erdoğan Üniversitesi BAP Birimi tarafından FDK-2018-965 nolu proje ile desteklenmiştir.

Ali ZENGİN

TEZ ETİK BEYANNAMESİ

Tarafımdan hazırlanan “Bazı Heterosiklik Birim İçeren Cu(II) Komplekslerinin Sentezi, Karakterizasyonu ve Katekolaz Aktivitelerinin Belirlenmesi” başlıklı bu tezi, Yükseköğretim Kurulu Bilimsel Araştırma ve Yayın Etiği Yönergesindeki hususlara uygun olarak hazırladığımı ve aksinin ortaya çıkması durumunda her türlü yasal işlemi kabul ettiğimi beyan ederim. 22/06/2020



Ali ZENGİN

Uyarı: Bu tezde kullanılan özgün ve/veya başka kaynaklardan sunulan içeriğin kaynak olarak kullanımı, 5846 sayılı Fikir ve Sanat Eserleri Kanunundaki hükümlere tabidir.

ÖZET

BAZI HETEROSİKLİK BİRİM İÇEREN Cu(II) KOMPLEKSLERİNİN SENTEZİ, KARAKTERİZASYONU VE KATEKOLAZ AKTİVİTELERİNİN BELİRLENMESİ

Ali ZENGİN

Recep Tayyip Erdoğan Üniversitesi
Fen Bilimleri Enstitüsü
Kimya Anabilim Dalı
Doktora Tezi
Danışmanı: Prof. Dr. Kerim SERBEST

Bu Doktora tezi kapsamında 2-[(2,3-(hidroksilamin) bütan-2-iden]hidrazinil}-1-(2-fenil-1H-benzimidazol-1-il) etanon (**1**), 2-[2-(3-klorobenzil)-1H-benzimidazol-1-il]-N'-[(2,3)-3-(hidroksil amin) butan-2-iden] asetohidrazid ligandının mikrodalga yardımı ile sentezi (**2**), N'-[(2,3)-3-(hidroksilamin) bütan-2-iden]-2-[(4-metil-5-fenil-4H-1,2,4-triazol-3-yl) sülfanil] asetohidrazit (**3**), N'-[(2,3)-3-(hidroksilamin) bütan-2-iden]-2-(2-metil-4-oksokinazolin-3(4H)-il) asetohidrazit (**4**), N'-[(1)-(2-hidroksifenil) metilen]-2-(2-fenil-1H-benzimidazol-1-il) asetohidrazit (**5**), 2-[2-(3-klorobenzil)-1H-benzimidazol-1-yl]-N'-[(1)-(2-hidroksifenil) metilen] asetohidrazit (**6**), N'-(2-hidroksibenzilen)-2-[(4-metil-5-fenil-4H-1,2,4-triazol-3-il)sulfanil]asetohidrazit (**7**) ve N'-(2-hidroksi benzilen)-2-(4-oksokinazolin-3(4H)-il) asetohidrazit (**8**) olmak üzere sekiz yeni çok fonksiyonlu ligand ve onların Cu(II) kompleksi (**1a-8a**) sentezlenmiştir. Bütün bileşiklerin yapıları IR, UV/Vis., NMR, kütle (H-ESI ve TOF), manyetik duyarlık, molar iletkenlik yöntemleri kullanılarak karakterize edildi. Elde edilen bütün bileşiklerin geometrik optimizasyonları, IR titreşim analizleri ve elektronik geçişler DFT yöntemi ile teorik olarak hesaplandı. Deneysel IR ve absorban spektrumundaki sinyaller elde edilen teorik veriler ışığında yorumlandı. Aynı zamanda bütün Cu(II) komplekslerinin katekolaz aktiviteleri test edildi. Katekol oksidaz aktivite çalışmalarında sadece kompleks **3a**'da aktivite gözlemlendi (çevrim sayısı 100.1 h⁻¹).

2020, 201 sayfa

Anahtar Kelimeler: Benzimidazol, Triazol, Oksim, Kinazolin, Katekolaz, Cu(II) Kompleksi

ABSTRACT

SYNTHESIS AND CHARACTERIZATION OF Cu(II) COMPLEXES CONTAINING SOME HETEROCYCLIC UNITS AND CATECHOLASE ACTIVITIES

Ali ZENGİN

Recep Tayyip Erdogan University
Graduate School of Natural and Applied Sciences
Department of Chemistry
Ph. D. Thesis
Supervisor: Prof. Dr. Kerim SERBEST

In this PhD thesis, eight novel multifunctional ligands, N'-[(2Z,3E)-3-(hydroxyimino)butan-2-ylidene]-2-(2-phenyl-1H-benzimidazol-1-yl) acetohydrazide (**1**), 2-[2-(3-chlorobenzyl)-1H-benzimidazol-1-yl]-N'-[(2,3)-3-(hydroxyimino) butan-2-ylidene] acetohydrazide (**2**), N'-[(2,3)-3-(hydroxyimino) butan-2-ylidene]-2-[(4-methyl-5-phenyl-4H-1,2,4-triazol-3-yl)sulfanyl] acetohydrazide (**3**), N'-[(2,3)-3-(hydroxyimino) butan-2-ylidene]-2-(2-methyl-4-oxoquinazolin-3(4H)-yl)acetohydrazide (**4**), N'-[(2-hydroxyphenyl) methylidene]-2-(2-phenyl-1H-benzimidazol-1-yl)acetohydrazide (**5**), 2-[2-(3-chlorobenzyl)-1H-benzimidazol-1-yl]-N'-[(2-hydroxyphenyl) methylidene] acetohydrazide (**6**), N'-[(2-hydroxyphenyl) methylidene]-2-[(4-methyl-5-phenyl-4H-1,2,4-triazol-3-yl) sulfanyl] acetohydrazide (**7**) ve N'-[(2-hydroxyphenyl) methylidene]-2-(2-methyl-4-oxoquinazolin-3(4H)-yl) acetohydrazide (**8**) and their Cu(II) complexes (**1a-8a**) were synthesized. The structural characterization of all the compounds were made by using IR, UV-Vis., NMR, mass, magnetic susceptibility, molar conductivity, The geometric optimizations, vibrational analysis and electronic transitions of all the compounds synthesized were calculated by DFT methods. Catecholase activities of the Cu(II) complexes were also tested and the results showed that only complex **3a** has the activity with turnover number, 100,1 h⁻¹.

2020, 201 pages

Key Words: Benzimidazole, Triazole, Oxime, Quinazoline, Catecholase, Cu(II) Complex

İÇİNDEKİLER

ÖNSÖZ	I
TEZ ETİK BEYANNAMESİ.....	II
ÖZET	III
ABSTRACT.....	IV
İÇİNDEKİLER	V
ŞEKİLLER DİZİNİ	VII
TABLolar DİZİNİ.....	X
SEMBOLLER ve KISALTMALAR DİZİNİ	XI
1. GENEL BİLGİLER	1
1.1. Giriş.....	1
1.2. Benzimidazoller	3
1.3. Triazoller.....	5
1.3.1. 1,2,3-Triazollerin Sentezi.....	8
1.3.2. 1,2,4-Triazollerin sentezi	9
1.4. Schiff Bazları (İminler).....	9
1.4.1. Schiff Bazlarında Tautomeri.....	10
1.4.2. Schiff Bazlarının Sentezi	11
1.4.2.1. Primer Aminden Meydana Gelen İminler.....	11
1.4.2.2. Anilinden Meydana Gelen İminler	11
1.4.2.3. Aminoasitlerden Meydana Gelen İminler.....	12
1.5. Azinler.....	12
1.6. Hidrazonlar.....	14
1.7. Oksimler.....	14
1.8. Salisilaldehit Türevi Schiff Bazları.....	16
1.9. Cu(II) Kompleksleri.....	17
1.10. Literatür Özeti	20
2. YAPILAN ÇALIŞMALAR	33
2.1. Deneysel Teknikler	33
2.2. Materyal	35
2.3. Ligandların (1-8) Sentezi	35

2.3.1.	2-[3-(hidroksilamin)butan-2-iden] hidrazinil]-1-(2-fenil-1H-benzimidazol-1-il) etanon ligandının sentezi (1)	35
2.3.2.	2-[2-(3-klorobenzil)-1H-benzimidazol-1-il]-N'[3-(hidroksilamin) butan-2-iden] asetohidrazid ligandının mikrodalga ile sentezi (2).....	36
2.3.3.	N'-[3-(hidroksilamin) butan-2-iden]-2-[(4-metil-5-fenil-4H-1,2,4-triazol-3-il)sülfanil] asetohidrazit ligandının sentezi (3)	37
2.3.4.	N'-[3-(hidroksilamin)butan-2-iden]-2-(2-metil-4-okso kinazolin- 3(4H)-il) aseo hidrazit ligandının sentezi (4)	37
2.3.5.	N'-[(2-hidroksifenil) metilen] -(2-fenil-1H-benzimidazol-1-il) asetohidrazit ligandının sentezi (5).....	38
2.3.6.	2-[2-(3-klorobenzil)-1H-benzimidazol-1-il]-N'-[(2-hidroksifenil) metilen] asetohidrazit ligandının sentezi (6)	38
2.3.7.	N'-(2-hidroksibenzilen)-2-[(4-metil-5-fenil-4H-1,2,4-triazol-3-il)sulfanil] aseo hidrazit ligantının sentezi (7)	39
2.3.8.	N'-(2-hidroksi benzilen)-2-metil-4-(oksokinazolin-3(4H)-il) aseo hidrazit ligandının sentezi (8).....	39
2.4.	Bakır(II) Komplekslerinin Sentezi.....	40
2.5.	Katekolaz Aktivitesi.....	42
2.6.	Teorik Çalışmalar.....	43
3.	BULGULAR.....	44
4.	TARTIŞMA ve SONUÇLAR.....	62
4.1.	IR Spektrumları ve Manyetik Momentler	63
4.2.	NMR Spektrumları.....	66
4.3.	Kütle Spektrumları.....	75
4.4.	Kinetik Çalışmalar	76
4.5.	Elektronik Spektrum	77
4.6.	Molar İletkenlik.....	82
5.	ÖNERİLER.....	83
	KAYNAKLAR	85
	EKLER.....	107
	ÖZGEÇMİŞ	201

ŞEKİLLER DİZİNİ

Şekil 1. Benzimidazol ve adenin yapısı.....	3
Şekil 2. Benzimidazol türevi solucan düşürücü bileşiklere örnekler.....	4
Şekil 3. 5,6- Dimetil benzimidazol ve Ciproflaxcin.....	5
Şekil 4. Benzimidazol çekirdeğinin sentez şeması.....	5
Şekil 5. Günümüzün önemli antimantar ilaçlarına örnekler.....	7
Şekil 6. 4-Aril-NH-1,2,3-triazollerin sentezi.....	8
Şekil 7. Alkil-1,2,3-triazol karboksilik asitlerin (ATCs) sentezi.....	8
Şekil 8. 1,2,4-Triazol bileşiğinin sentezi.....	9
Şekil 9. Schiff bazlarının genel gösterimi.....	9
Şekil 10. Keto-Enol tautomerisi.....	10
Şekil 11. Wang vd. tarafından bileşiklerde keto-enol tautomerisi.....	11
Şekil 12. Primer aminlerden Schiff bazı sentezi.....	11
Şekil 13. Anilinden Schiff bazı sentezi.....	12
Şekil 14. Aminoasitlerden Schiff bazı sentezi.....	12
Şekil 15. Azin ve azo bileşikleri.....	13
Şekil 16. Hidrazon ve azin sentezi.....	13
Şekil 17. Chen vd. tarafından sentezlenen asimetric azin bileşikleri.....	14
Şekil 18. Aldehit ve ketonlardan oksim sentezi.....	15
Şekil 19. Aldehit ve ketonlardan oksim sentezi.....	16
Şekil 20. Anbu vd. tarafından sentezlenen mononükleer Cu(II) kompleksi.....	20
Şekil 21. CuL varlığında 3,5-ditertbutil katekolün o-kinona oksidasyonu.....	21
Şekil 22. Buswas vd. tarafından sentezlenen dinükleer Cu(II) kompleksleri.....	21
Şekil 23. Kumar vd. tarafından sentezlenen bakır kompleksleri.....	22
Şekil 24. Karadeniz vd. tarafından sentezlenen Cu(II) kompleksleri.....	23
Şekil 25. Sobhani vd. tarafından sentezlenen ligantlar.....	23
Şekil 26. Sobhani vd. tarafından sentezlenen Cu(II) kompleksleri.....	24
Şekil 27. Taha vd. tarafından sentezlenen benzimidazol türevi bileşikler (1-20).....	24
Şekil 28. Yadav vd. tarafından sentezlenen benzimidazol türevleri (1- 20).....	26
Şekil 29. Mahmood vd. tarafından sentezlenen benzimidazol türevi Schiff bazı ve metal kompleksleri (M= Zn(II), Ni(II), Pd(II), Cu(II)).....	27
Şekil 30. Kolon kanserine karşı yüksek aktiviteye sahip benzimidazoller.....	27

Şekil 31. Göğüs kanserini inhibe eden benzimidazol türevi bileşik.....	28
Şekil 32. Alzheimer hastalığının tedavisinde alternatif olarak geliştirilen benzimidazoller.....	28
Şekil 33. Antibakteriyal etki gösteren benzimidazol.....	29
Şekil 34. Akın vd. tarafından sentezlenen tirosinaz inhibitörü.....	29
Şekil 35. Flukonazol benzeri triazol türevlerinin sentezi	30
Şekil 36. Hossain vd. tarafından sentezlenen Salisilaldehit türevi Schiff bazı.....	30
Şekil 37. Hossain vd. tarafından sentezlenen metal kompleksleri	31
Şekil 38. Muzammil vd. tarafından sentezlenen ligand başlangıç bileşiği.....	31
Şekil 39. Muzammil vd. tarafından sentezlenen Schiff bazı	31
Şekil 40. Muzammil vd. tarafından sentezlenen metal kompleksleri.....	31
Şekil 41. Pervaiz vd. tarafından sentezlenen Schiff bazı.....	32
Şekil 42. Pervaiz vd. tarafından sentezlenen metal kompleksleri. (M= Cu, Co, Mn ve Cd).....	32
Şekil 43. Çalışmada kullanılan hidrazit bileşiklerinin yapısı	35
Şekil 44. Bileşik 1'in sentez reaksiyonu.....	35
Şekil 45. Bileşik 2'nin sentez reaksiyonu	36
Şekil 46. Bileşik 3'ün sentez reaksiyonu	37
Şekil 47. Bileşik 4'ün sentez reaksiyonu	37
Şekil 48. Bileşik 5'in sentez reaksiyonu	38
Şekil 49. Bileşik 6'nın sentez reaksiyonu	38
Şekil 50. Bileşik 7'nin sentez reaksiyonu	39
Şekil 51. Bileşik 8'in sentez reaksiyonu	39
Şekil 52. Bileşik 1a'nın sentez reaksiyonu	40
Şekil 53. Bileşik 2a'nın sentez reaksiyonu	40
Şekil 54. Bileşik 3a'nın sentez reaksiyonu.....	41
Şekil 55. Bileşik 4a'nın sentez reaksiyonu.....	41
Şekil 56. Bileşik 5a'nın sentez reaksiyonu.....	41
Şekil 57. Bileşik 6a'nın sentez reaksiyonu.....	42
Şekil 58. Bileşik 7a'nın sentez reaksiyonu.....	42
Şekil 59. Bileşik 8a'nın sentez reaksiyonu.....	42
Şekil 60. Bileşik 8'e ait molekül yapısı	52
Şekil 61. Bileşik 8'e ait π π etkileşimleri	52
Şekil 62. Bileşik 8'e ait hidrojen bağı etkileşimleri	53

Şekil 63. Bileşik 1'in optimize edilmiş geometrisi	53
Şekil 64. Bileşik 1a'nın optimize edilmiş geometrisi	54
Şekil 65. Bileşik 2'nin optimize edilmiş geometrisi	54
Şekil 66. Bileşik 2a'nın optimize edilmiş geometrisi	55
Şekil 67. Bileşik 3'ün optimize edilmiş geometrisi	55
Şekil 68. Bileşik 3a'nın optimize edilmiş geometrisi	56
Şekil 69. Bileşik 4'ün optimize edilmiş geometrisi	56
Şekil 70. Bileşik 4a'nın optimize edilmiş geometrisi	57
Şekil 71. Bileşik 5'in optimize edilmiş geometrisi	57
Şekil 72. Bileşik 5a'nın optimize edilmiş geometrisi	58
Şekil 73. Bileşik 6'nın optimize edilmiş geometrisi	58
Şekil 74. Bileşik 6a'nın optimize edilmiş geometrisi	59
Şekil 75. Bileşik 7'nin optimize edilmiş geometrisi	59
Şekil 76. Bileşik 7a'nın optimize edilmiş geometrisi	60
Şekil 77. Bileşik 8'in optimize edilmiş geometrisi	60
Şekil 78. Bileşik 8a'nın optimize edilmiş geometrisi	61
Şekil 79. Sentezlenen N-Heterosiklik ligantlarda gözlenen tautomeri.....	67
Şekil 80. Salisilaldimin türevi ligantlarda muhtemel molekül içi hidrojen bağları.....	67
Şekil 81. Bileşik 1'in DMSO- d ₆ çözücüsünde alınan ¹ H NMR spektrumu	68
Şekil 82. Bileşik 2'nin DMSO-d ₆ çözücüsünde alınan ¹ H NMR spektrumu	69
Şekil 83. Bileşik 3'ün DMSO-d ₆ çözücüsünde alınan ¹ H NMR spektrumu	70
Şekil 84. Bileşik 4'ün a) DMSO-d ₆ b) D ₂ O çözücüsünde alınan ¹ H NMR spektrumu ..	71
Şekil 85. Bileşik 5'in DMSO-d ₆ çözücüsünde alınan ¹ H NMR spektrumu	72
Şekil 86. Bileşik 6'nın DMSO-d ₆ çözücüsünde alınan ¹ H NMR spektrumu	73
Şekil 87. Bileşik 7'nin DMSO-d ₆ çözücüsünde alınan ¹ H NMR spektrumu.....	74
Şekil 88. Bileşik 8'in a) DMSO-d ₆ b) D ₂ O çözücüsünde alınan ¹ H NMR spektrumu ...	75
Şekil 89. a) Substrat hız grafiği (Michaelis-Menten grafiği) b) Lineweaver-Burk dönüşüm hızı grafiği	76

TABLÖLAR DİZİNİ

Tablo 1. Taha vd. tarafından sentezlenen benzimidazol türevi bileşiklerin yapısı	25
Tablo 2. Çalışmada kullanılan cihazlar ve özellikleri	33
Tablo 3. Sentezlenen bileşiklerin bazı fiziksel ve analitik parametreleri.....	45
Tablo 4. Sentezlenen ligandların DMSO-d ₆ da alınan ¹ H NMR spektrumu verileri	46
Tablo 5. Sentezlenen bileşiklerin bazı karakteristik FT-IR sinyalleri (cm ⁻¹).....	47
Tablo 6. Bileşik 8'e ait kristal yapı verileri	49
Tablo 7. Bileşik 8'e ait bağ uzunlukları.....	50
Tablo 8. Bileşik 8'e ait bağ açıları	51
Tablo 9. Mono ve di nükleer Cu (II) kompleksleri için bazı katekolaz taklit aktivitelerinin rapor edilmiş çevrim sayıları.....	77

SEMBOLLER ve KISALTMALAR DİZİNİ

APT	Bağlı Proton Testi
Ar	Aromatik
Cp	Siklopentadienil
DMF	N,N-Dimetil-Formamit
DMSO	Dimetilsülfoksit
ϵ	Molar Absorpsiyon Katsayısı
HOMO	En Yüksek Enerjili Dolu Moleküler Orbital
IR	Kızıl Ötesi
İTK	İnce Tabaka Kromatografisi
LUMO	En Düşük Enerjili Boş Moleküler Orbital
MS/MS	Tandem Kütle Spektrometresi
N ₂	Azot Atmosferi
NMR	Nükleer Manyetik Rezonans
Sa	Saat
UV/vis	Mor Ötesi/ Görünür Bölge
β	Eğilme
Λ	Molar İletkenlik
μ_{eff}	Manyetik Moment
ν	Gerilme
τ	Düzlem İçi Torsiyonal
Υ	Düzlem Dışı Torsiyonal

1. GENEL BİLGİLER

1.1. Giriş

Kimyada sadece valans bağ teorisinin geçerli olduğu eski zamanlarda bazı maddeler kimyacılar çok karışık geldiğinden bunlara “kompleks bileşikler” olarak isimlendirildiler. Bu bileşikler büyük ölçüde kararlı, stokiyometrik olarak güvenilir bileşiklerdir, ancak bağımsız olarak kararlı olan başka kimyasal bileşiklerin kombinasyonlarıdır [1]. Günümüzde bu tür maddeler daha çok koordinasyon bileşikleri, bu bileşikleri inceleyen bilim dalına da “Koordinasyon Kimyası” denilmektedir.

Koordinasyon kimyası, kimya bilim dallarının ortak noktasında yer alan bir daldır. Bu nedenle gelişmesi çoğu zaman bu bilim dallarının gelişmesine bağlı kalmış ve gecikmiştir. Bu bilim dalının geç gelişmesinin bir başka nedeni valans teorisidir. Bu teoriye göre “her katyon sahip olduğu valans sayısı kadar anyonla bileşik verebilir”. Bu teori ile kısaca “koordinasyon sayısı” olarak bilinen bir sayıyı kabul etmiyordu. Halbuki koordinasyon kimyasının temelini bu sayı meydana getirmekteydi.

Koordinasyon kimyasının gelişmesini uzun yıllar engelleyen valans sayısı teorisi Werner teorisi ile aşılmıştır. Werner teorisinde bir katyonun valans sayısından başka bir de koordinasyon sayısının olabileğini gösterilmiştir. Bundan sonra G.N.Lewis tarafından valans ve koordinasyon sayılarının elektronik açıklamaları yapılmış ve N.V. Sidgwick tarafından da pek çok bileşiğin bağları açıklanmış ve bu durum böylece koordinasyon kimyasının önü açılmaya neden olmuştur.

Anorganik kimyanın önemli kısmını; yapıları, renkli olmaları, sayılarının fazla olması, kimyasal reaksiyonları ve manyetik özellikleri nedeniyle geniş bir araştırma alanına sahip koordinasyon bileşikleri meydana getirmektedir. Günümüzde; boyarmadde ve polimer teknolojisinde, tıpta biyolojik olayların açıklanmasında, ilaç sanayinde, suların sertliğinin giderilmesinde, dezenfektan ve antioksidan maddelerin sentezinde, tarım alanında, roket yakıtı hazırlanması gibi çeşitli kimyasal işlemlerde, biyolojik sistemlerde ve endüstri gibi birçok alanda koordinasyon bileşiklerinden faydalanılmaktadır [2].

Bir metal iyonunun inorganik veya organik iyonlarla, polar inorganik ve organik moleküllerle verdikleri katılma ürünlerine koordinasyon bileşikleri denir. Bu

bileşiklerdeki metal katyonuna merkez atomu denir. Koordinasyon bileşiklerinde katyon veya merkez atomuna bağlı olan yüklü veya yüksüz gruplara ligand adı verilir [3].

Koordinasyon kimyasının başlangıcı sayılabilecek yıllarda ligant olarak kullanılan H_2O , NH_3 , Cl^- gibi basit yapılı küçük molekül ve iyonların kullanıldığı görülmektedir. Kompleks bileşiklerin kimyasal özellikleri metalin elektron yapısı, yükü, molekülün geometrisi ve bağlı ligandların cinsi ve sayısına bağlı olarak değişmektedir.

Bazı elementler diğer elementlere göre daha temeldir ve bu elementlerin yaşamsal faaliyetler ile büyük bir ilgisi bulunmaktadır. Biyokoordinasyon kimyası, yaşamsal formlarda küçük miktarlarda bulunan ve hayati olan bu inorganik elementler ile ilgilenir. Dolayısıyla biyokoordinasyon kimyası inorganik kimya ve biyokimya bilim dalları arasında bir arayüz oluşturmaktadır. Biyolojik metaloenzimlerin aktif bölgesi için model bileşik olarak mononükleer ve dinükleer yapıda çok sayıda $Cu(II)$ kompleksi rapor edilmiştir [4]. Bakır içerenler arasında en iyi araştırılmış binükleer proteinler hemosiyanin, tirozinaz veya katekol oksidazdır. Tirozinaz hava ortamında monofenollerin o-difenollere yükseltgeyemesi (kresolaz aktivitesi) ve o-fenollerin (katekol) o-kinonlara yükseltgenmesini (katekolaz veya difenolaz aktivitesi) katalizler. Katekolazın kristal yapısı henüz belirlenmemiştir ancak "*Lycopus europaeus*" and "*Ipomoea batatas*" bitkilerinden elde edilen doğal katekolazın met formu üzerine yapılan spektroskopik çalışmalar, enzimin aktif merkezi aralarında 2.9 Å mesafe olan iki bakır içerdiğini ve her bir metalin dört N/O donör ligandlara bağlı olduğunu göstermiştir [5]. Krebs ve arkadaşları yakın zamanda tatlı patatesden "*Ipomoea batatas*" elde edilmiş katekol oksidazın deoksi, met ve inhibitör bağlı formları üzerine yaptıkları x-ışınları kristalografisi çalışmaları ile O_2 formunun dinükleer bakır merkezleri arasındaki mesafenin 3.8 Å olduğunu göstermiştir [6].

Ekonomi ve çevre açısından bakıldığında, organik maddelerin ılımlı şartlarda moleküler oksijen ile oksidasyonu, endüstriyel ve sentetik prosesler için önemli bir ilgi merkezidir. Farklı yapısal parametreleri ile katekolaz benzeri aktiviteye sahip model $Cu(II)$ bileşiklerine bir ilgi söz konusudur.

Benzimidazol, triazol, hidrazon, azin, Schiff bazı ve oksim gibi fonksiyonel grupların bir ya da birkaç tanesini bir arada içeren ligandların dizaynı ve bunların $Cu(II)$ komplekslerinin sentezi, yapısal karakterizasyonları ve katekolaz aktivitelerinin belirlenmesi ilginç olacaktır. Bu nedenle bu Doktora tezi kapsamında literatürdekilerden farklı yapısal özelliklere sahip sekiz yeni ligant ve onların $Cu(II)$ kompleksi

sentezlenmiştir. Elde edilen bileşiklerin yapısında bulunan ve bileşiğin kimyasal davranışında belirleyici olabileceği ön görülen bazı kimyasal yapılar hakkında kısa bilgiler vermekte yarar görülmektedir.

1.2. Benzimidazoller

İmidazol halkasının, 4. ve 5. konumlarından benzen halkasına bağlanması ile benzimidazol halkası oluşmuştur (Şekil 1). Bu yapı için ayrıca 1,3-benzodiazol adı da kullanılır, ancak en yaygın olarak kullanılan ismi ‘benzimidazol’ şeklindedir.



Benzimidazol

Adenin

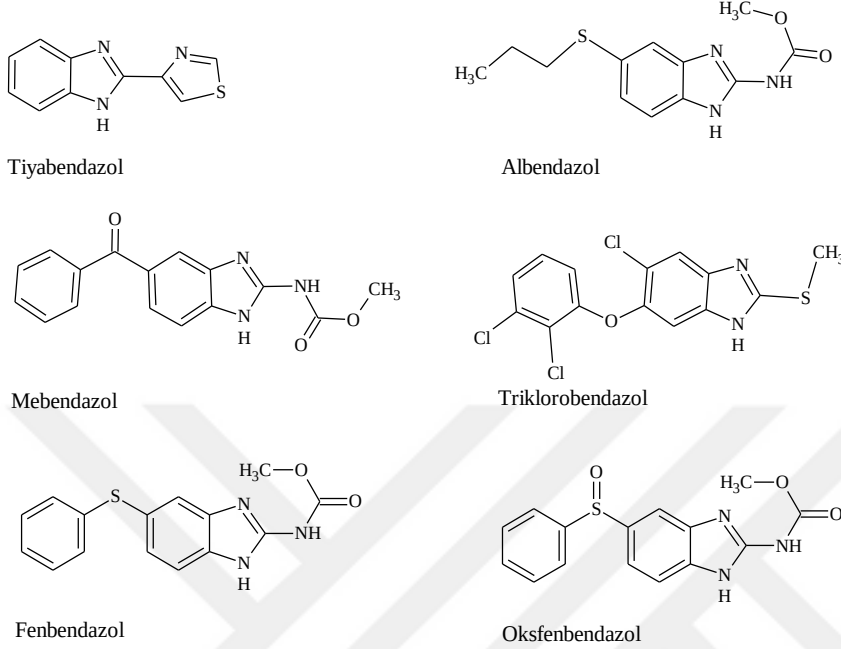
Şekil 1. Benzimidazol ve adenin yapısı

1944’de benzimidazolün adenine yapısal olarak benzerliğinin belirlenmesi, bakteri ve mantarların çoğalmasına karşı inhibisyon etkisinin gösterilmesi önemli bir ilgi çekmiştir [7]. Bundan kısa bir süre sonra benzimidazolün biyolojik etkisini gösteren önemli bir çalışma yayınlandı [8]. Bu keşif benzimidazol türevlerinin potansiyel ilaçlar olarak sentezlenmesine önemli bir teşvik olmuştur. Daha sonra yapılan çalışmaların bir sonucu olarak bazı benzimidazol türevi bileşikler antihelmintik tedavide yaygın bir şekilde kullanılmaya başlanmıştır [9,10].

Benzimidazol, farmasötik kimyada yaygın olarak kullanılan önemli bir heterosiklik bileşiktir [11,12]. Yapısal olarak purine benzer ve türevleri bakterinin hücre duvarı içindeki nükleik asit ve proteinlerin sentezinde belirgin bir inhibisyon meydana getiren ve sonuç olarak bakteri suşlarının büyümesini inhibe eden veya ölümüne neden olan purin ile yarışır [13,14].

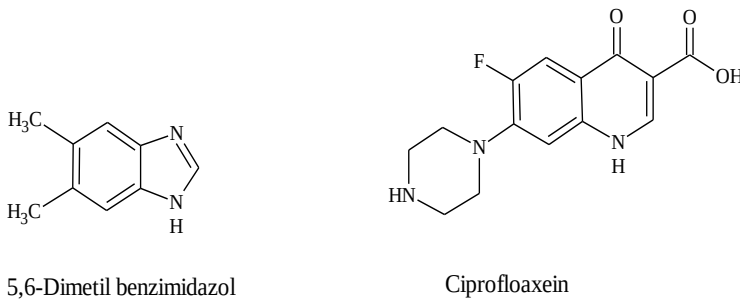
Benzimidazollerin biyolojik açıdan aktif bileşikler olduğu literatürden anlaşılmaktadır [15]. Bazı benzimidazol türevi bileşiklerin bakteri ve parazitlerin sebep olduğu enfeksiyonlara karşı etkili olduğu gösterilmiştir [16–18]. Bu nedenle son zamanlarda yeni ilaç etken maddeler geliştirilmesine yönelik yapılan araştırmalarda Şekil

2’de gösterilen benzimidazol birimi içeren koordinasyon bileşiklerinin tedavi edici potansiyeli taşıyacağı değerlendirilmektedir.



Şekil 2. Benzimidazol türevi solucan düşürücü bileşiklere örnekler

İlaçlarda geniş ölçüde kullanımları nedeniyle flor ve piperazin grupları tıbbi kimyada yaygın substitüenlerdir. Bu substitüentlerin molekülde yer alması biyolojik aktivitenin artırılmasında önemli rol oynadığı belirtilmektedir. Örneğin, Mebendazole, ticari olarak temin edilebilir bir ilaç olan ‘Vermox’ un yapısında bulunan ve antihelmintik ajan olarak tanınan sentetik bir benzimidazol türevidir [19] (Şekil 2). Siprofloksasin C6 pozisyonunda flor, C7 pozisyonunda da piperazin içeren ve en aktif antibiyotik ilaç olarak tanınmaktadır [20,21]. 5,6 Dimetil-1H-benzimidazol türevlerinde de tıbbi kimyada önemli bileşikler olduğu belirtilmektedir [22] (Şekil 3).

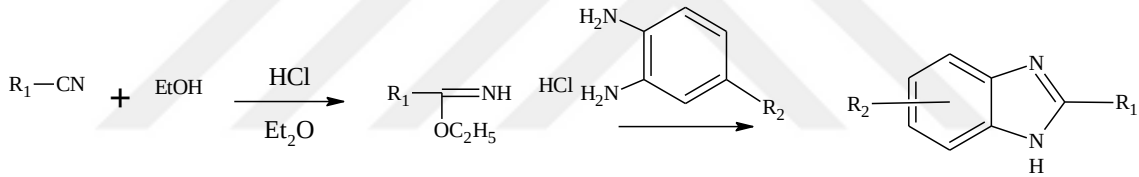


Şekil 3. 5,6- Dimetil benzimidazol ve Ciproflaxcin

Benzimidazol türevi bileşiklerin karboksilik asitlerden sentezine ilişkin literatüre kayıtlı pek çok yöntem olmasına rağmen iminoesterhidroklorürler varlığında sentezi yakın zamanda gerçekleştirilmiştir [23].

Bu çalışmanın ilk basamağında çeşitli nitril türevlerinden karşın olan iminoester hidroklorürler etil alkol varlığında dietil eter içerisinde $\text{HCl}_{(g)}$ geçirilerek Pinner yöntemine göre elde edilebilir [24].

Elde edilen iminoester hidroklorürler çeşitli orto-fenilen diamin türevleriyle metanol içerisinde etkileştirilerek karşın olan benzimidazol türevi bileşikler elde edilir. Benzimidazol halkasının oluştuğu basamakta R_2 grubunun 4- ve 5-pozisyonunda olma durumu söz konusudur, bu nedenle R_2 grubunun pozisyonu kesin olarak gösterilemez. Elde edilecek ürün izomer karışımı olabileceği gibi tek tip izomerde elde edilebilir. Elde edilen karışımın kromatografik teknikler ile ayırma ve saflaştırma işlemi yapılır. Örnek bir reaksiyon şeması Şekil 4’de gösterilmiştir.



Şekil 4. Benzimidazol çekirdeğinin sentez şeması

1.3. Triazoller

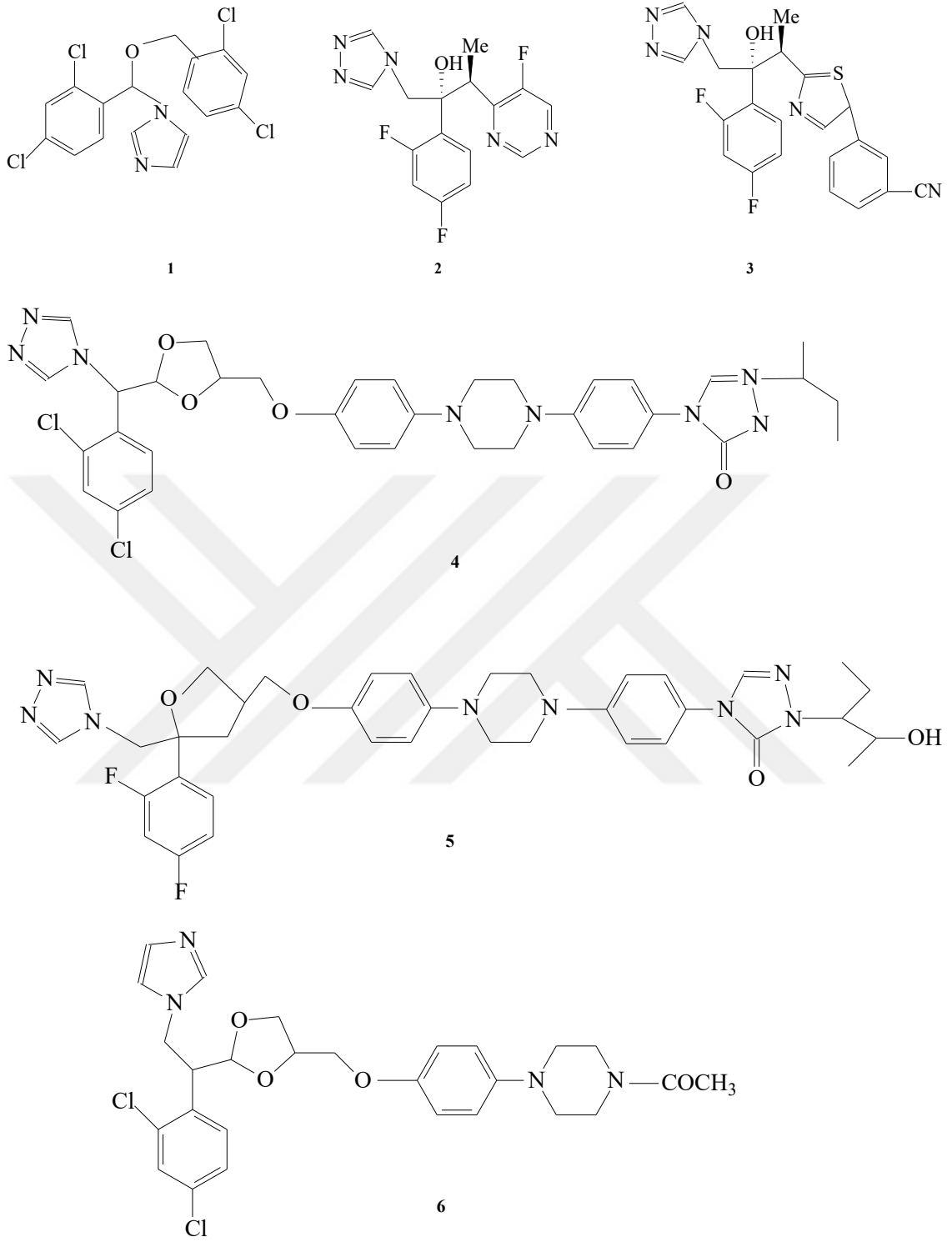
N-Heterosiklik bileşiklerin önemli bir sınıfını oluştururlar. Halkada bulunan azot atomlarının konumları farkına göre 1,2,3-triazoller ve 1,2,4-triazoller olmak üzere iki ayrı sınıfta incelenirler.

1,2,3-triazoller yapısal özellikleri ve çeşitli fonksiyonel gruplarla uyumluluğu yönünden bazı kimya dalları için ilgi duyulan organik bileşikler içerisinde yer alır. Bu bileşiklerin vücut dokularına fiziksel, kimyasal, biyolojik uyumu nedeniyle biyolojik aktif yapıların bir parçası haline gelmelerine neden olmuştur [25]. 1,2,3-triazollerin farklı pH değerlerindeki kararlılığı korozyon inhibitörleri olarak endüstriyel açıdan cazip kılınmasına neden olmaktadır [26]. 1,2,3-triazol halka sistemi, çok iyi bilinen bir farmakofordur [27,28]. N-Heterosiklik sınıftan olan triazoller Birleşik Devletler Gıda ve İlaç İdaresi (U.S. FDA) tarafından onaylı farmosetikler olarak ün yapmıştır [29]. 1,2,3-

Triazol birimi metabolik parçalanma, yükseltgen/indirgen koşullara kararlı olduğu ve biyomoleküler hedeflere bağlanmaya aktif olarak iştirak etmesi ve hidrojen bağı ve dipol etkileşimler ile çözünürlüğünü arttırması nedeniyle çekici bir bağlantı birimidir [30]. 1,2,3-triazollerin kanser [31], HIV [32], influenza [33], verem [34], sıtma [35], şark çıbanı (leishmaniasis) [36], iltihap [37], alerji [38], obeziteye [39], aynı zamanda bakteri enfeksiyonlarına karşı [40,41] etkili olmalarının yanında ağrı kesici [42] olduklarına dair pek çok literatür bulunmaktadır. 1,2,3-triazol türevi bileşiklerin yeni antibiyotiklerin keşfinde özel bir ilgiye sahip olmasına karşın anti-mantar aktiviteleri nadiren bildirilmektedir.

1,2,4-triazoller ve türevlerinin de antimikrobiyal, antimantar, antiviral, antitüberkuloz, gibi farmakolojik aktivitelerinin önemli olduğu bilinmektedir [43,44]. Öte yandan, 1,2,4-triazoller ilaçların farmakokinetik özelliklerini de arttırmak için kullanılır [45]. Anastrozol, letrozol, vorozol gibi meme kanseri tedavisinde kullanılan 1,2,4-triazol parçasını içeren ve piyasada ticari olarak satılan ilaçlara örnek teşkil eder. [46,47].

İmidazol ve onun izoesteri olarak nitelendirilen 1,2,4-triazol halka sistemlerini taşıyan bileşikler özellikle antimantar ilaçların yapısında ana çekirdek durumundaki hetero halkalı bileşikler arasında yer aldığı görülmektedir. Günümüzde kullanılan önemli antimantar ilaçlarına; mukonazol (1), vorikonazol (2), ravukonazol (3), itrakonazol (4), posakonazol (5), ketokonazol (6) örnek verilebilir [48–50] (Şekil 5).

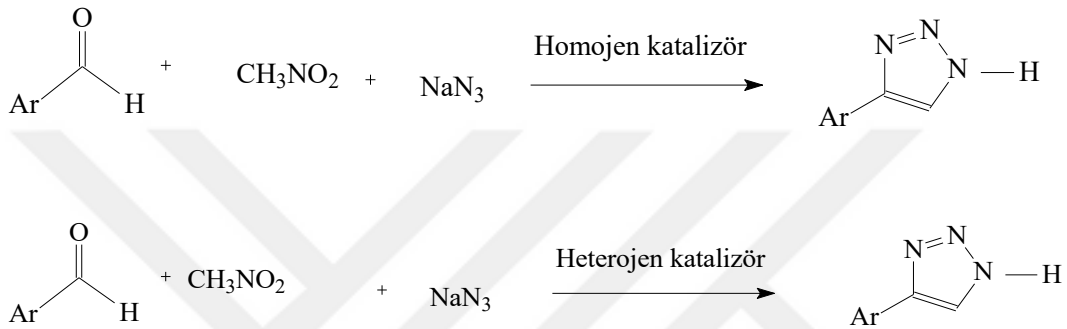


Şekil 5. Günümüzün önemli antimantar ilaçlarına örnekler

1.3.1. 1,2,3-Triazollerin Sentezi

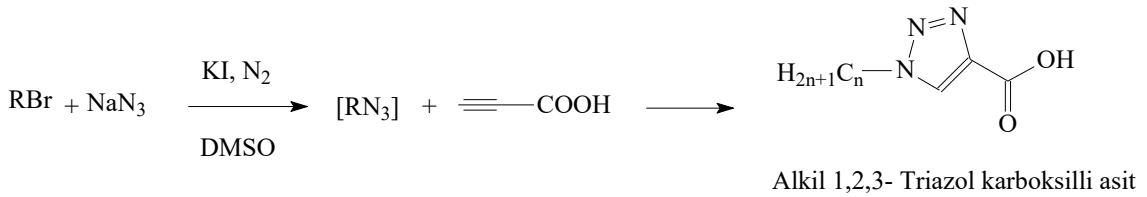
1,2,3-triazoller sodyum azit veya alkil azitlerin uygun başlangıç maddeleri ile klik reaksiyonu kullanılarak sentezlenebilir. Aşağıda bu senteze ilişkin bazı örnekler sunulmuştur.

Bir aldehit, bir nitroalkan ve sodyum azitten başlayarak 4-aril-NH-1,2,3-triazoller homojen ve heterojen katalizörler ile sentezlenebilir [51,52] (Şekil 6).



Şekil 6. 4-Aril-NH-1,2,3-triazollerin sentezi

Alkil azitlerin Alkinlere siklo katılma reaksiyonu ile de elde edilebilir. Aşağıda karboksilli asit substitue 1,2,3-triazol sentezi örneği verilmiştir.



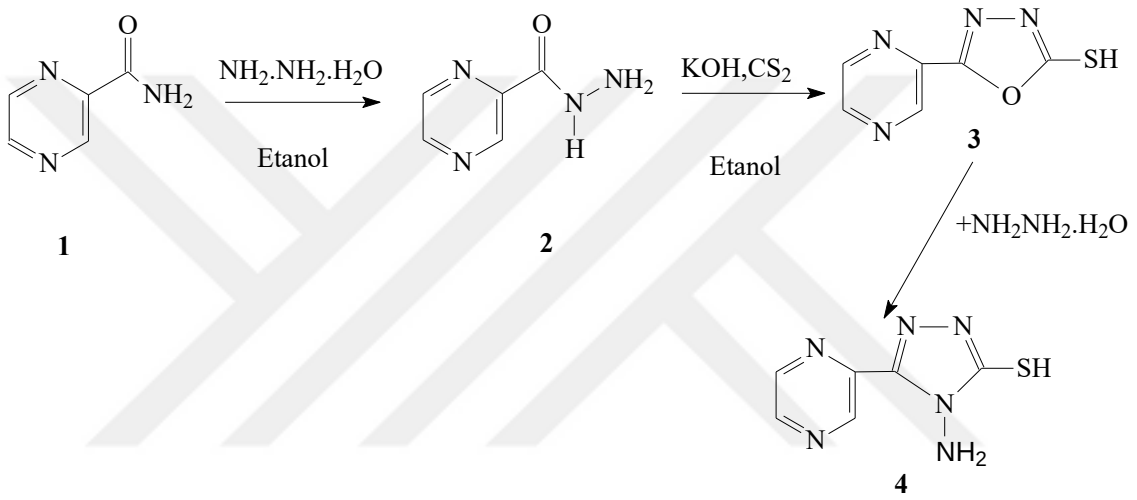
Şekil 7. Alkil-1,2,3-triazol karboksilik asitlerin (ATCs) sentezi

Yağ asitlerinin α - β -pozisyonlarındaki çift bağ cis-2-dodecenoic acid (BDSF)'in anti-mantar özelliği için hayati olduğu bulunmuştur [49,50,53,54]. Fu N. ve arkadaşları etkili anti-mantar ajanlar bulmak için hem 1,2,3-triazoller üzerine yapılan ve yukarıda verilen literatür çalışmalarından, hem de BDSF üzerine yaptıkları araştırma çalışmalarından esinlenerek maya tipi bir mantar olan *Candida albicans*'lara karşı yeni bir dizayn ilkesi olarak BDSF üzerindeki çift bağın 1,2,3-triazol birimi ile yer değiştirmesi üzerinde durmuştur (Şekil 7). Yakın benzer analoglar olduğundan, BDSF

deki çift bağ ile kimyasal kararlı heterosiklik 1H-1,2,3-triazol halkasının yer değiştirmesi 1,2,3-triazollerin tıbbi özelliklerini tehlikeye düşürmeyeceği düşünülmüştür.

1.3.2. 1,2,4-Triazollerin sentezi

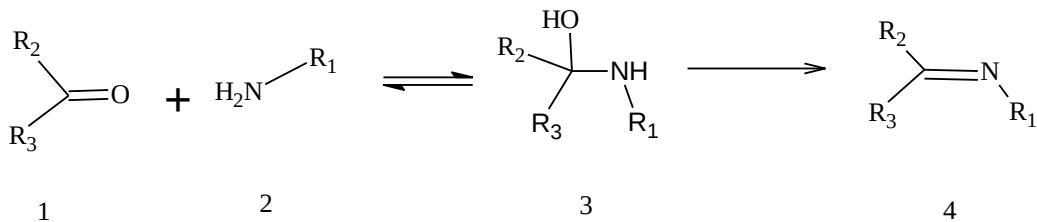
Amit türevi (1) nolu bileşik alkollü ortamda sulu hidrazin ile tepkimeye sokularak hidrazit (2) bileşiği elde edilir. Elde edilen hidrazit sonra alkollü ortamda potasyum hidroksit ve karbondisülfür ile tepkimeye sokularak 1,2,4-triazol bileşiği elde edilir (Şekil 8.)



Şekil 8. 1,2,4-Triazol bileşiğinin sentezi

1.4. Schiff Bazları (İminler)

Alman kimyacı Hugo Schiff tarafından 1864 yılında ilk kez sentezlendiğinden bu adı almıştır. H. Schiff, primer aminlerin aldehit ve ketonlarla kondensasyon reaksiyonu ile genel formülü $\text{R}-\text{C}=\text{N}-\text{R}_1$ olan Schiff bazlarını (iminler) elde etmiştir. Schiff bazları 1930 yılında koordinasyon kimyasında ligand olarak kullanılmaya başlanmıştır. Schiff bazlarının genel gösterimi Şekil 9’da gösterilmiştir.



Şekil 9. Schiff bazlarının genel gösterimi

Analitik Kimya ve Koordinasyon Kimyası açısından Schiff bazlarının ilk defa ligand olarak kullanılması önemlidir. Zira o zamana kadar sadece küçük molekülü olan NH_3 , $\text{H}_2\text{N-NH}_2$ ve CN^- gibi maddeler ligand olarak kullanılıyordu [3,55].

Aldehitler primer aminlerle reaksiyona girip Schiff bazlarını kolay bir şekilde oluştururken, bu işlem ketonlarda bir çok faktöre bağlıdır. Bu faktörlerden bazıları; katalizör seçimi, uygun pH, reaksiyonda oluşacak su ile azeotrop karışım veren bir çözücünün seçilmesi ve uygun reaksiyon sıcaklığı gibi söylenebilir.

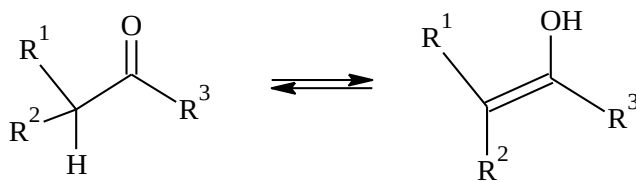
Schiff bazları bileşikleri azometin grubu ($-\text{CH}=\text{N}$) içermesiyle tanınır. Schiff bazları aldehid veya keton ile amin grubu içeren bileşiklerin kondenzasyon reaksiyonu ile sentezlenebilmekte [56,57] ve bir ligand olarak bağlanmasından dolayı koordinasyon kimyası alanında geniş bir araştırma ve kullanım alanı bulmuştur [58,59].

Aromatik aminler ile aldehitlerden oluşan Schiff bazlarının alifatik bileşiklerden oluşanlara göre daha kararlı ve hidrolize karşı dirençli oldukları bilinmektedir.

1.4.1. Schiff Bazlarında Tautomeri

Tautomeri, birbirine dönüşebilen bileşiklerin dengede bulunmasına verilen addır. Tautomeride rezonanstan farklı olarak atomlar da yer değiştirir. Tautomerler keto ve enol bileşikleri olduğu için bu olaya keto-enol tautomerisi denir.

Organik kimyada, keto-enol tautomerisi, bir keto formu (bir keton veya bir aldehit) ve bir enol (bir alkol) arasındaki kimyasal dengeyi ifade eder. Enol ve keto formlarının birbirlerinin tautomerleri olduğu söylenir. İki formun iç içe geçmesi bir alfa hidrojen atomunun hareketini ve bağ elektronlarının yeniden düzenlenmesini içerir. Bir karbonil grubu ($\text{C}=\text{O}$) içeren bir bileşik normal olarak, bir hidroksil ($-\text{OH}$) grubuna bitişik bir çift iki bağlı karbon atomu içeren bir enol tautomeri ($\text{C}-\text{OH}$) ile hızlı dengededir; Keto formu, çoğu keton için dengede baskındır. Bununla birlikte, enol formu bazı reaksiyonlar için önemlidir (Şekil 10).

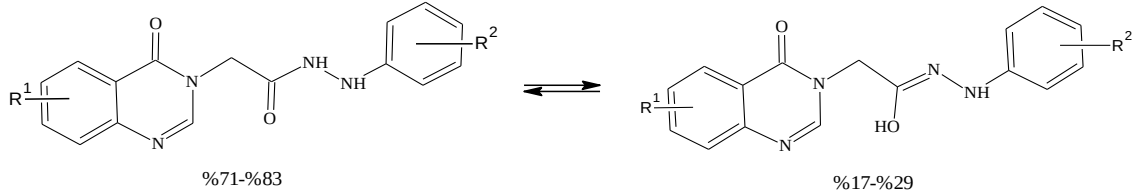


Keto formu

Enol formu

Şekil 10. Keto-Enol tautomerisi

Wang vd. bitki hastalıklarına karşı ilaç olarak kullanılan hidrazit parçası içeren yeni kinazolin-4 (3H) -on türevlerini sentezleyerek yapılarını aydınlatmışlardır [60]. Sentezlenen bileşiklere ait keto enol tautomerisi Şekil 11’de gösterilmektedir.



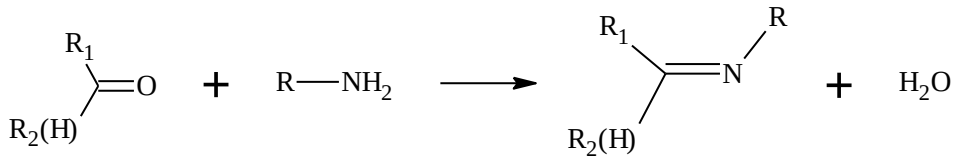
Şekil 11. Wang vd. tarafından bileşiklerde keto-enol tautomerisi

1.4.2. Schiff Bazlarının Sentezi

Schiff bazları türedikleri amin bileşiğine göre sınıflandırılabilir. Aşağıda bir kısım amin bileşiklerinden türeyen Schiff bazlarına örnekler verilmiştir:

1.4.2.1. Primer Aminden Meydana Gelen İminler

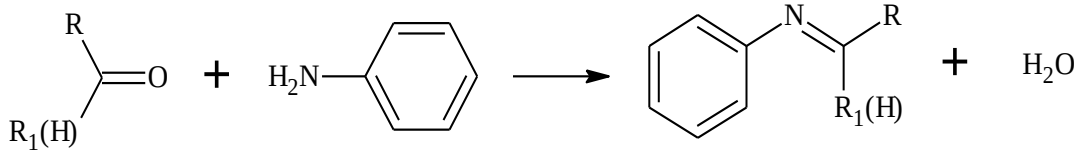
Aldehit veya ketonların primer aminlerle kondenzasyon tepkimesiyle Schiff bazı sentezlenebilir. Aşağıda bu senteze ilişkin bir örnek verilmiştir (Şekil 12).



Şekil 12. Primer aminlerden Schiff bazı sentezi

1.4.2.2. Anilinden Meydana Gelen İminler

Aldehit veya ketonların aromatik aminlerle kondenzasyon tepkimesiyle Schiff bazı sentezlenebilir. Aşağıda bu senteze ilişkin bir örnek verilmiştir (Şekil 13).



Şekil 13. Anilinden Schiff bazı sentezi

1.4.2.3. Aminoasitlerden Meydana Gelen İminler

Schiff bazları, aldehitlerin aminoasitlerle kondenzasyon reaksiyonu sonucu da oluşabilir. Aşağıda bu senteze ilişkin bir örnek verilmiştir(Şekil 14).

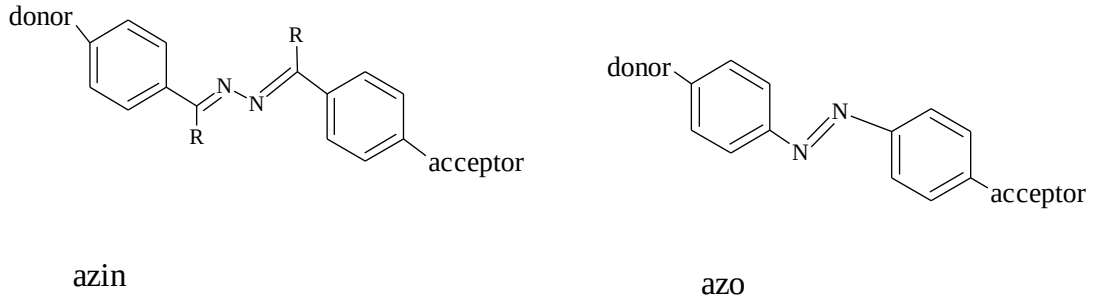


Şekil 14. Aminoasitlerden Schiff bazı sentezi

1.5. Azinler

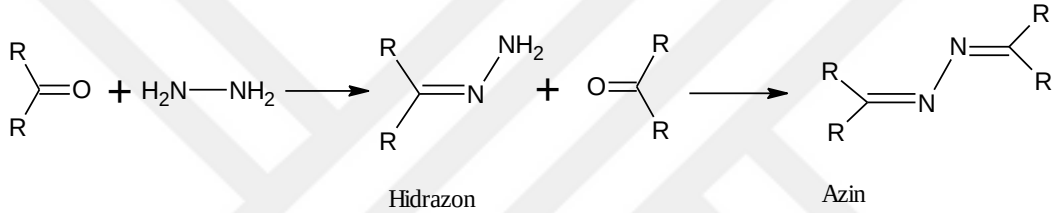
Azinler biyolojik, kimyasal ve fiziksel özelliklerinden dolayı önemlidir [61]. Yeni lineer olmayan optik materyaller olarak potansiyellerini keşfetmeye özellikle ilgi duyulmaktadır. NLO etkileri, iletişim ve hesaplama için ışık tabanlı teknolojilerin geliştirilmesinde merkezi bir rol oynamaktadır. Geleneksel olarak, NLO materyalleri inorganik kristaller olmuştur, ancak üstün mekanik özellikleri ve potansiyel olarak yüksek NLO cevabı nedeniyle organik NLO malzemelerini tanımlamak için çaba sarf edilmektedir. Bir geniş kapsamlı organik NLO malzemeleri asimetrik π -konjuge sistemlerden oluşur ve asimetrik azinler genel olarak bu sınıfa aittir. Asimetrik azinlerin sentezinde karşılaşılan önceki zorluklar aşılmış ve azinlerin optik özelliklerinin sistematik olarak incelenmesini mümkün kılmıştır.

Azinler 2,3-diazabutadienlerdir ve ayrıca N-N bağlı di iminler olarak düşünülebilir (Şekil 15). Simetrik ve asimetrik azinler, azinlerin, iki özdeş veya farklı karbonil bileşiklerinden türetilmiş olmasına bağlı olarak ayırt edilir.



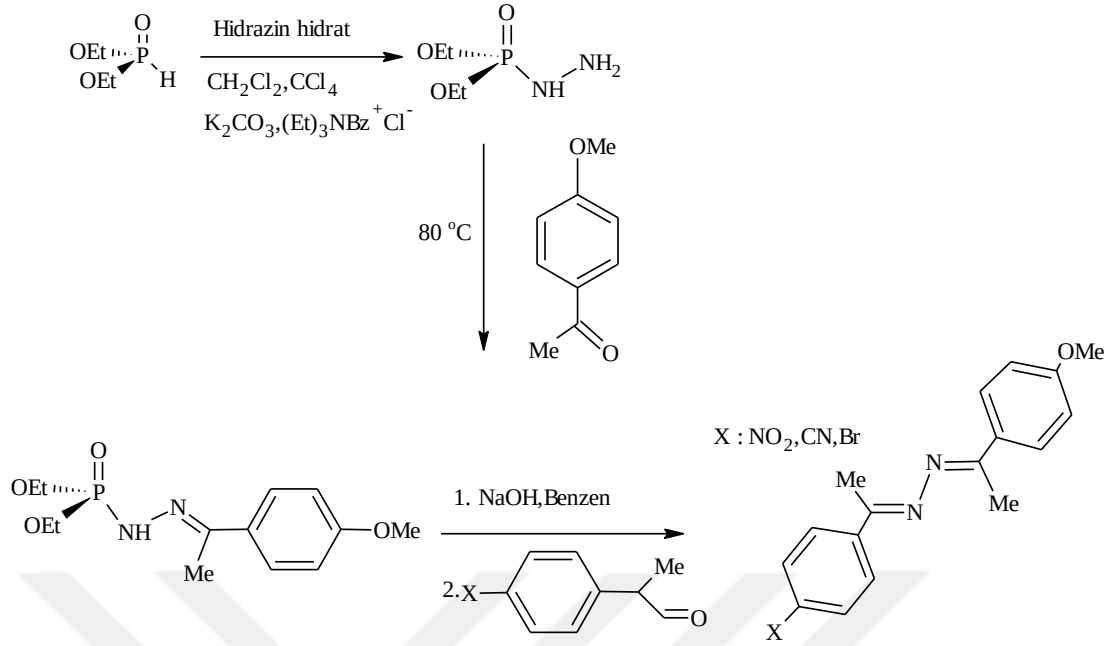
Şekil 15. Azin ve azo bileşikleri

Aldehit veya ketonların hidrazinle tepkimesinden hidrazon ve azin bileşikleri sentezlenebilir (Şekil 16).



Şekil 16. Hidrazon ve azin sentezi

Chen vd. simetrik azinlere odaklanarak sistematik olarak azinlerin stereokimya ve stereoelektroniklerini incelediler [62]. Bu çalışmada, karşılık gelen donör ve akseptör içeren asimetrik azinler D_{para} -Ph-CR=N-N=CR'-Ph'-A_{para} hakkında bilgi verdiler. Bu asimetrik azinler azin kimyasındaki regiokimyasal konularla ilgilidir ve yeni NLO materyalleri olarak söz sahibidirler. Azinler, her iki diaza sisteminde bağlı sp^2 -hibridize azot atomlarına sahip genişletilmiş π -sistemleri içerdiğinden, son derece başarılı organik NLO materyalleri olan azo bileşikleriyle yakından ilişkilidir (Şekil 17).



Şekil 17. Chen vd. tarafından sentezlenen asimetrik azin bileşikleri

1.6. Hidrazonlar

Hidrazonlar yüksek oranda reaktif bir azometin grubuna (CO-NH-N=CH) sahiptir ve yeni ilaç geliştirme için çok yararlı bileşiklerdir. Bu gruplar metal kompleksi [63], sensörler [64], anti mikrobiyal [65], anti mikrobakteriyel [66] gibi farmakolojik aktiviteler gibi birçok alanda hizmet vermektedir. Anti konvulsant [67], analjezik [68] ve anti inflamatuvar önemleri nedeniyle bu sınıf bileşikler için sentetik çabalar iyi çalışılmıştır. Yukarıda bahsedilen önemleri nedeniyle hidrazonların sentezine yoğun ilgi bulunmaktadır. Bu bileşikler, çözücüsüz ortamda veya metanol, etanol gibi organik çözücü ortamında ve glasiyel asetik asit varlığında hidrazitler ile aldehytlerin reaksiyonundan sentezlendiği rapor edilmektedir [69,70].

1.7. Oksimler

Oksimlerin biyolojik, endüstriyel, analitik ve anorganik kimyada farklı kullanım alanları bulunmaktadır. Koordinasyon kimyasında ilk defa Werner tarafından tanımlanmıştır. Fakat oksimlerle ilgili ilk çalışma Hantzsch tarafından yapılan doktora çalışması ile olmuştur. Oksimlerin koordinasyon kimyasında aktif olarak kullanılması ise

özellikle 1905 yılında Chugaev'in vic-dioksimleri tanımlaması ve Tschuagef'in gravimetrik analizinde dimetilglioksimi kullanmasıyla başlamıştır [22].

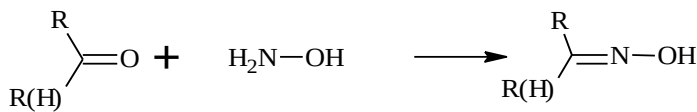
Oksimlerin (C=NOH) grubu bulunduran bileşikler olduğu bu tanımlardan da anlaşılmaktadır. Bu bileşikler mono, di, tri veya tetra oksimler şeklinde gruplandırılabilir.

Oksimler; yapısında karbon-azot çifte bağı bulunan, aldehit ve ketonların hidroksil aminle reaksiyonları sonucunda meydana gelen bileşiklerdir. Alfred Werner, Hantzsch ile yaptığı çalışmasında oksimlerin gözlenen izomerizasyonunun nedeninin, C=N grubuna çeşitli gurupların bağlanmasından doğan farklı uzaysal düzenlenmeler olduğunu ileri sürmüştür.

Oksimler şelat oluşturma, oksijen tutma, biyolojik olarak kendiliğinden parçalanabilme gibi özelliklere sahiptir. Genellikle erime sıcaklıklarında bozunurlar. Suda az çözünen renksiz maddelerdir [71,72]. Oksim ve hidrazon türevleri Schiff bazı sınıfındadırlar, analitik kimya ve farmakoloji alanlarında çeşitli uygulamalara sahiptirler. Aynı zamanda analjezik, antimikrobiyal, antitüberküloz, antikanser, antioksidan ve korozyon önleyici gibi çeşitli biyolojik aktiviteler gösterirler [73,74].

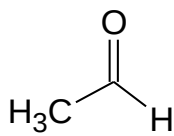
Oksimler yapılarında bulunan –OH grubundaki oynak protondan dolayı zayıf asidik, azometin (C=N) grubundaki azot atomu üzerindeki ortaklanmamış elektron çifti nedeniyle zayıf bazik özellik gösterirler. Bu nedenle de amfoter maddelerdir. Bazlıkları iminlerden daha azdır. Kuvvetli bazların seyreltik çözeltilerinde ve derişik mineral asitlerde çözünürler [71,72,75].

Oksimler, aldehit ve ketonların hidroksil aminle kondenzasyon tepkimesinden sentezlenebilir Şekil 18).

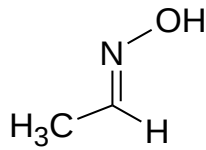


Şekil 18. Aldehit ve ketonlardan oksim sentezi

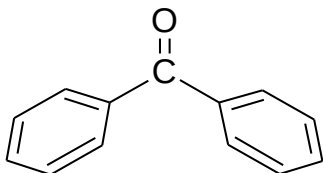
Oksimler adlandırılırken aldehit ve ketonların adlarının sonuna oksim getirilir. Örneğin asetaldoksim, benzofenonoksim, v.b. gibi (Şekil 19). Bugün ise keton veya aldehit ana grup olmak şartıyla “hidroksiimino” eki ile adlandırılır [75].



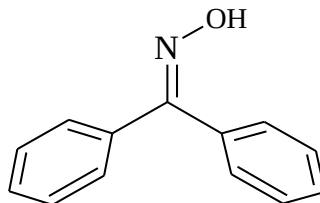
Asetaldehit



Asetaloksim (Hidroksiiminoasetaldehit)



Benzofenon



Benzofenonoksim (Hidroksiiminobenzofenon)

Şekil 19. Aldehit ve ketonlardan oksim sentezi

1.8. Salisilaldehit Türevi Schiff Bazları

Salisilaldehitin kimyasal adı 2-hidroksibenzaldehid veya orto-hidroksibenzaldehittir ve $C_7H_6O_2$ formülü ile gösterilen organik bir bileşiktir. Hidroksi aromatik aldehitler aromatik halkada bir hidroksil ve bir de aldehit fonksiyonel grubu olmak üzere iki fonksiyonel grubu taşıması nedeniyle, salisilaldehit, kimya endüstrisinin yanı sıra ilaç üretim şirketleri tarafından önemli bir ara madde olarak kullanılır [76,77]. Aynı zamanda parfüm, koku ve eczacılıkta da kullanılmaktadır. Schiff bazı ligandları bir primer aminin ve karbonil grubu içeren bir aktif maddenin kondenzasyonundan elde edilir ve azometin grubu ($HC=N-$) içerir. Salisilaldiminler fotokromizmin çok önemli örneğidirler. Fotokromizmde ışık absorpsiyonu molekül içi hidrojen transferi üzerinden enol-imin ve keto-amin tautomerleri arasında molekül içi dönüşüme neden olur. [78,79]. Ayrıca, substitue salisilaldehit türevi salisilaldiminler çeşitli biyolojik aktivitelerde yüksek etkinliğe sahiptir. Bu aktiviteler bu bileşikler ve kompleksleri üzerine yoğun araştırmalar yapılmasında önemli rol oynamaktadır [80–82]. Benzer şekilde Schiff bazlarının yapısında heteroatomların bulunması biyolojik aktiviteyi artırmaktadır [78,83].

1.9. Cu(II) Kompleksleri

Bakır, magnezyum, molibden, kalsiyum, demir, çinko, krom ve vanadyumun bazı metal-protein komplekslerinin, temel metalik elementler olduğu ve oksijen taşımaya, elektron transfer reaksiyonlarına veya iyonların depolanmasına katkıda bulunan geniş biyolojik aktivite sergilediği de bildirilmiştir. Bu nedenle bu metalleri içeren sistemlere büyük ilgi duyulmaktadır [84,85].

Bakır yaşam sistemlerinde birçok katalitik süreçten sorumlu önemli bir biyoelementtir [86]. Bakır, biyolojik sistemlerde bulunan enzimlerde bulunur [87].

Bakır kompleksleri taşıdığı özellikler nedeniyle biyoinorganik, kataliz ve manyetizma gibi pek çok alan için önemli bir molekül sınıfı oluşturur. Cu(II) kompleksleri, canlı organizmalardaki çok sayıda metaloproteinlerin aktif bölgelerinde elektron transferini içeren katalitik süreçlerde, bazı antitümör maddelerin reaksiyonları veya aktivasyonunda hayati bir rol oynadığından biyolojik sistemler ve insan için potansiyel uygulamalara sahiptir [88]. Gerçekten de bakır(II) şelatların biyolojik sistemler ile etkileşerek antineoplastik [89], anti bakteriyel, anti fungal [90,91] ve anti kanser aktivite [92] gösterdiği bulunmuştur. Bazı N, S, O / N, N-donör kenetleme maddeleri ile hazırlanan Cu(II) kompleksleri DNA baz çifti ile güçlü bağlanabilmesi nedeniyle iyi bir antikanser ajanıdır [93]. Ayrıca, organik kimyada alkolli aldehyt ve ketonlara oksidasyonunda katalizör olarak kullanılması nedeni ile Cu(II) kompleksleri endüstriyel açıdan da öneme sahiptir [94].

İnsan vücudundaki biyolojik süreçlerde çok az sayıda metalin çok önemli rol oynadığı bilinmektedir. Özellikle Zn(II) ve Cu(II) iyonları insan bedeninde en fazla bulunan ikinci ve üçüncü geçiş metalleridir. Bu metallerin çoğu enzimin ya etkin bölgesi ya da yapısal bileşeni olduğu bulunmuştur [84,95]. Schiff bazlarının metal kompleksleri; antibakteriyel, antifungal ve diğer biyolojik uygulamaları içeren çok sayıda uygulamaya sahiptir. Ayrıca klinik, analitik, endüstriyel sektörlerde ve katalizde de büyük ölçüde kullanılmaktadır [96]. Salisilaldehit ve o-fenilen diaminden türetilen Schiff bazının Pb(II) kompleksi hazırlanmış ve geometrisi araştırılmıştır [97,98]. Kudrat ve arkadaşları tarafından 2-amino fenol / 3-amino fenol ve salisilaldehitden türeyen Schiff bazı ligandı ve yardımcı bidentat bir ligandın yer aldığı karışık ligandlı Cu(II) kompleksleri sentezlenmiş ve karakterize edilmiştir [99]. Schiff bazları, koordinasyon kimyasındaki ligandların önemli bir sınıfıdır ve farklı alanlardaki yaygın uygulamalarda önemli bir rol

oyunlar [100,101]. Schiff bazı ligandları kullanılarak farklı elektronik yapılara sahip çok sayıda metal kompleksleri sentezlenmiştir [102,103]. Fevkelade antibakteriyel, antifungal ve antitümör aktiviteleri nedeniyle Schiff bazı metal kompleksleri son yıllarda, büyük ilgi görmektedir [81,104,105].

Kanser dünyadaki en önemli ölüm nedenleri arasındadır. Şüphe yok ki, kanserin biyolojisinin anlaşılmasında son yıllarda önemli gelişmeler olmaktadır. Kanser hücrelerinin önemli bir karakteristiği, çok yüksek hızda çoğalmasındır. Bu yüzden, çoğalmanın inhibe edilmesi kanserle mücadelede önemli bir stratejidir. Son yıllarda yeni, daha etkili ve seçimli anti kanser ajanların geliştirilmesi ve keşfine önemli bir ilgi söz konusudur [106]. Prof. Rosenberg'in Cis Platinin ($[Pt(NH_3)_2Cl_2]$) kanser hücrelerine etkisini keşfinden bu yana yıllar geçti [107,108]. Bu keşif tıbbi inorganik kimyanın ilerlemesini sağlamıştır. Tıbbi inorganik kimya, sadece antikanserojen ajanlar değil aynı zamanda tedavi edici uygulamalarda kullanılabilecek metal bazlı ilaçların dizayn ve keşfine odaklanmaktadır. Farklı metal iyonlarının çeşitli ligandlarla oluşturduğu metal komplekslerinin in vitro ortamda potansiyel aktiviteleri son zamanlarda geniş ölçüde incelenmektedir. Potansiyel uygulamalar enfeksiyon, iltihap ve hastalıklar üzerine geniş spektrumlu aktiviteleri kapsamaktadır [109,110].

Kullanılan antikanser ilaçların çoğu DNA'ya zarar veren ajanlardır [111]. Bu nedenle, DNA antikanser ilaçların hedefindeki en yaygın biyolojik yapı olarak kabul edilir. Genel olarak geçiş metal kompleksleri çift sarmal DNA'ya esas olarak 3 modda bağlanabilir. (a) Kovalent bağlanma örneğinin komplekteki labil bir ligandının DNA bazı azotu ile yer değiştirmesi (b) Kovalent olmayan etkileşimler, örneğin DNA – bazları arasındaki kompleksin $\pi \rightarrow \pi$ istiflenmesi, DNA fosfat grupları ve metal kompleksleri arasındaki Coulomb çekme kuvvetlerinden kaynaklanan elektrostatik etkileşimler, DNA sarmalının oluşuna van der Waals çekim kuvvetleri veya hidrojen bağlarının oluşumu ile bağlanma (mojor or minör groove bindings). (c) DNA çift sarmalını boyuna veya enine kesilmesi [112,113].

Sorenson'un öncü çalışması Cu(II) komplekslerinin potansiyel biyolojik aktiviteleri ile ilgili araştırmalarda muazzam bir ilerleme sağladı. Bakır, geçiş metalleri arasında insan vücudunda en fazla bulunan elementlerdendir ve insan fizyolojisinde çeşitli roller oynar, ve redoks süreçlerden sorumlu enzimlerin aktif merkezini oluşturur, çoğu fazlalığı veya eksikliği Wilson hastalığı veya Menkes sendromu gibi hastalığa neden olabilir [114,115]. Bakteriostatik etkisinin bir sonucu olarak hastane ve sağlık hizmetleri

ayarlamalarında temas yüzeyi üretiminde bakır kullanılır. Sitostatik, sitotoksik ve anti-neoplastik aktiviteleri nedeniyle “Casiopinas®” denilen üçlü Cu(II) komplekslerinin karışımı, klinikte denenmektedir [108]. Bakır(II) kompleksler, metal bazlı ilaçlar olarak ilgi çekicidirler çünkü: i) Başlangıç maddesi olarak kullanılan Cu(II) tuzları diğer metal tuzlarına göre daha ucuzdur. ii) Bazı antibakteriyel [116], antifungal [117], antiinflamatuvar [118], antiviral [119] ilaçların bakır(II) kompleksleri ilgili ilaçlara göre daha aktiftir [120]. Azot-donör ligandların bakır (II) komplekslerinin biyolojik aktivitesi orijinal ligandlardan daha yüksek bulunmuştur [121,122]. Tıbbi inorganik kimyada bakır(II) komplekslerinin antikanser [123], antifungal [124], antiinflamatuvar [125], antimikrobiyal [126] ve antioksidan [127] in vitro biyolojik aktivitelerini içeren çalışmalar dikkate değerdir.

Oksimler ve metal kompleksleri ilaçların, enzim inhibitörleri ve azot oksitlerin sentezinde ara ürün olarak kayda değer biyoaktivite gösterdikleri için çok ilgi çekmektedir [128]. Hafif asidik hidroksil gruplarının ve bazik azot atomlarının varlığı oksimleri amfoterik ligandlar yapar [129]. Yıllar içinde oksimler analitik olarak çok verimli kompleksleştirici maddeler olarak izolasyon, ayırma ve farklı metallerin çıkarılması için yaygın olarak kullanılmaktadır [130]. Çok sayıda alifatik ve aromatik oksim ligandlarının fungisidal, bakterisit, analjezik, antioksidan, antitümör, böcek öldürücü, antiviral, antimalaryal, antilepral özelliklere sahip olduğu gösterilmiştir [131,132]. Oksim tipi ligandlardan homo ve heteronükleer Cu(II) ve Ni(II) komplekslerin oluştuğu bildirilmiştir. Gözlenen IC₅₀ değerleri potansiyel antioksidan olduklarını gösterdi [132]. Tüm imine dayalı reaksiyonlar arasında oksimler en kararlı iminler olarak protein-protein etkileşimlerini analiz etme ve laboratuvar ortamında hücre görüntüleme gibi uygulamalarda yaygın olarak kullanım alanları bulunmuştur [133].

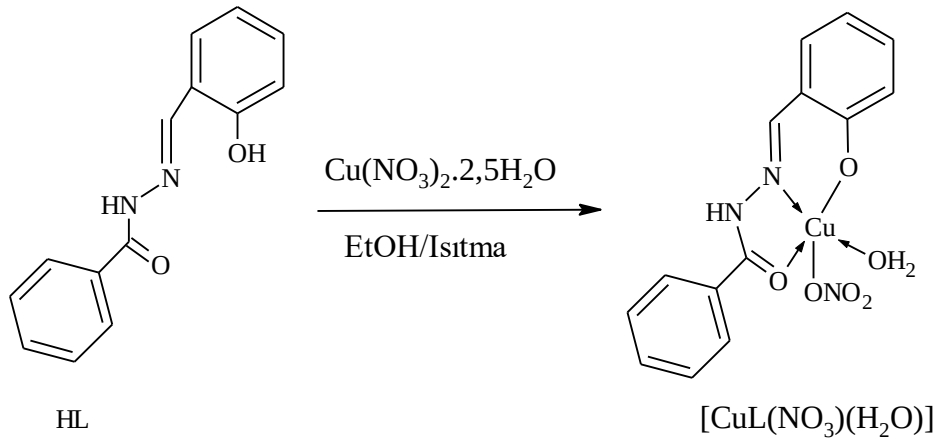
Bir amin bileşiği ve karbonilden elde edilen Schiff bazları azometin grubundaki azot atomu yoluyla metal iyonlarına koordine olur [134]. Azometinin (C = N) önemli antibakteriyel, biyolojik aktivitelere sahip olduğu rapor edilmiştir [135]. Fakat ligand ile bakır kompleksi gıda ve boya endüstrisinde, analitik kimya, kataliz, mantar öldürücü, zirai ilaç, anti-yanıcı aktivite, antiradikal faaliyetler ve biyolojik aktiviteler gibi geniş uygulama alanlarına sahiptir [136]. Schiff bazları ve metal kompleksleri koordinasyon kimyası alanının gelişiminde çok önemlidir. Bu komplekslerin antimikrobiyal aktivitelerinin yanında antikorozyf özellikleri de bilinmektedir [137,138]. Schiff bazlarının ve onların metal kompleksleri biyokimyasal [139], elektrokimyasal [140],

biyolojik antibakteriyel aktiviteler [141,142], redoks katalizörleri [143,144], olarak önemlidir. Klorofil, hemoglobin, karbonik anhidraz, vitamin B12, ksantin oksitler ve hemosiyanin, inorganik kimya ve biyoloji arasındaki yakın bağlantıyı gösterir [145,146]. Koordinasyon kimyası alanında Schiff bazları ligand olarak yaygın işlev görür [147,148]. Schiff bazlarının bir metal iyonu ile kompleks bileşiklerinin bazıları tarım ilacı olarak kullanılır [149].

1.10. Literatür Özeti

S. Anbu ve arkadaşları fenilkarbohidrazon türevi mononükleer Cu(II) kompleksinin DNA, BSA etkileşimlerini ve katekolaz benzeri aktivitesi üzerinde çalışmışlardır [150].

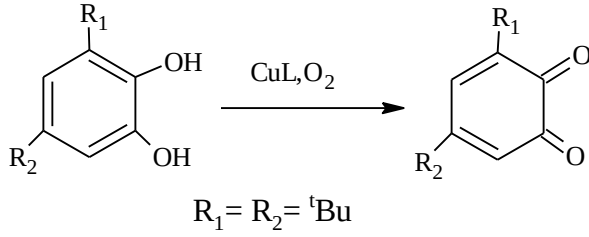
Bu çalışmada bir fenilkarbohidrazon türevi Schiff bazı (HL) ve mononükleer Cu(II) kompleksini sentezlediler (Şekil 20). Bileşiklerin yapılarını x-ışınları kristalografisi ile karakterize ettiler. Sentezledikleri Cu(II) kompleksinin DNA, BSA etkileşimleri ile aerobik koşullarda metanol ortamında substrat olarak 4-metil katekol, 3,5-ditertbutil katekol, 3-metoksi katekol ve 3-nitro katekol kullanılarak katekolaz aktivitelerini araştırdılar.



Şekil 20. Anbu vd. tarafından sentezlenen mononükleer Cu(II) kompleksi

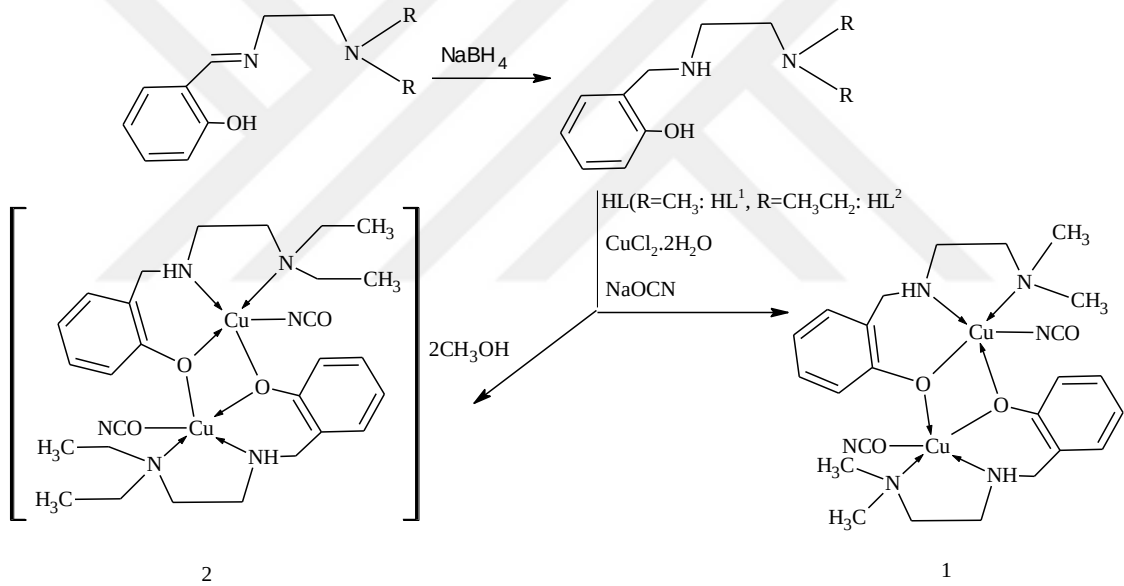
CuL kompleksinin katekolaz aktivitesi $\text{pH}=8$ 'de oda sıcaklığında metanol ortamında 4 farklı substrat ile karşılık gelen kinon türevinin 400 nm'de oluşacak pikin absorbansı ölçülerek yapılmıştır. Elde edilen veriler Michaelis-Menten eşitliği ile analiz edilmiş ve en yüksek aktivite substrat olarak 3,5-ditertbutil katekolün kullanıldığı

denemede elde edilmiştir (çevrim sayısı: $1,45 \times 10^4$) (Şekil 21).



Şekil 21. CuL varlığında 3,5-ditertbutil katekolün o-kinona oksidasyonu

A. Biswas ve arkadaşları sentezledikleri dinükleer Cu(II) komplekslerinin katekolaz aktivitelerini çalışmışlardır [151].



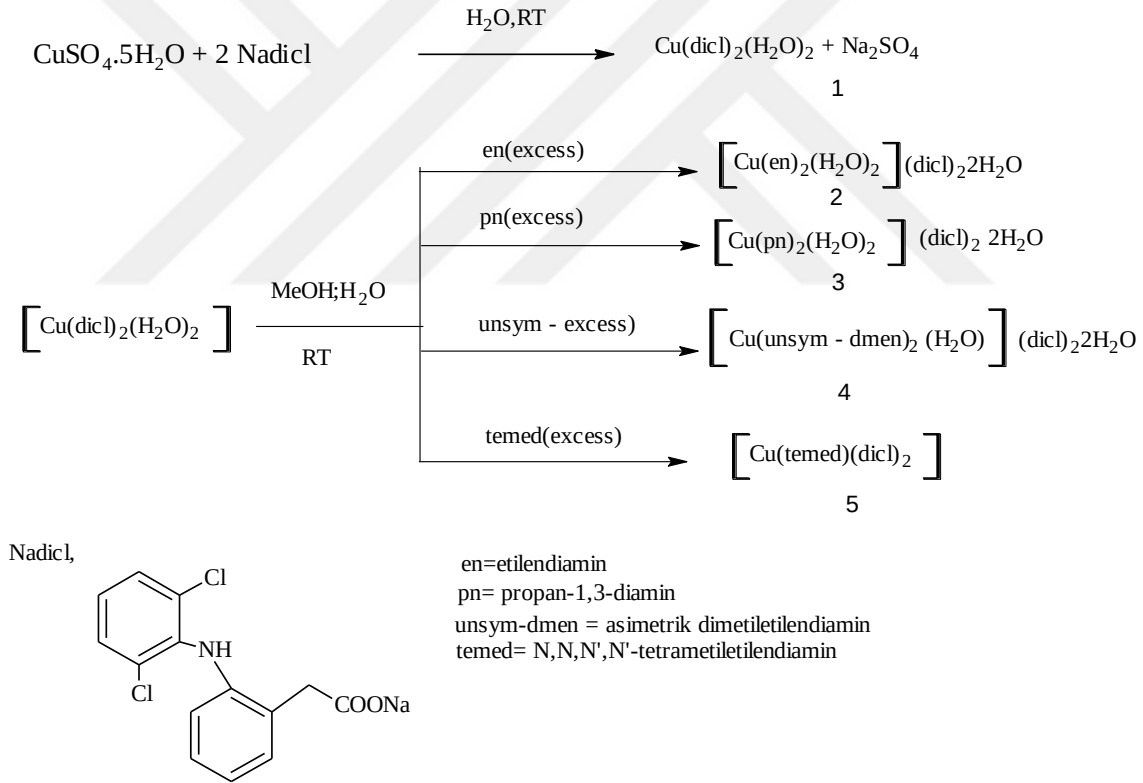
Şekil 22. Buswas vd.tarafından sentezlenen dinükleer Cu(II) kompleksleri

Üç dişli indirgenmiş Schiff bazı ligandları (HL^1 ve HL^2) kullanılarak iki fenoksit köprülü dinükleer Cu(II) komplekslerini (**1** ve **2**) sentezlediler (Şekil 22.) Komplekslerin yapılarını X ışını analizleri ve spektroskopik yöntemlerle karakterize ettiler. Sustrat olarak 3,5-Ditertbutilkatekol kullanılarak metanol ortamında **1** ve **2** nolu komplekslerin katekolaz aktivitelerini çalıştılar. **2** nolu kompleksin ($98,4 h^{-1}$), **1** nolu kompleksden daha yüksek bir katekolaz aktivitesi gösterdiğini tespit ettiler.

S. Kumar ve arkadaşları Cu(II) diklofenac komplekslerinin sentezi, albüminler ve DNA ile etkileşimi üzerinde çalışmalar yapmışlardır [152] (Şekil 23). Sentezlenen

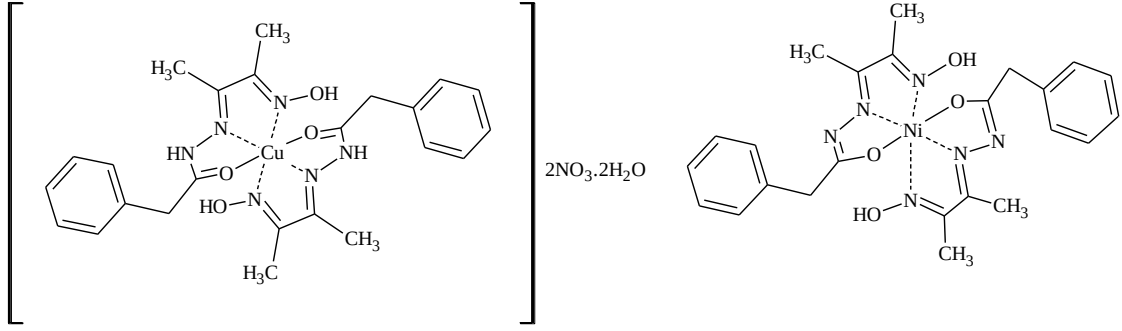
komplekslerin DNA ve BSA (Bovin Serum Albumin) bağlama aktivitelerini çalışmışlardır

Elde edilen bağlama sabitleri daha evvel rapor edilmiş Cu(II), Ni(II) ve Mn(II) komplekslerinin ile karşılaştırmışlardır. Yapılan çalışmaların sonucunda çalışılan komplekslerin interkalasyon ile DNA'ya steroid olmayan anti-inflamatuar ilaç etken maddesi (NSAID) sodyumdiklofenak'dan daha sıkı bağlandığı ortaya konulmuştur. Çalışılan komplekslerden $[Cu(pn)_2(H_2O)_2]$ yapısındaki 3 numaralı kompleks en yüksek bağlama sabitine sahip olduğu gösterilmiştir. Şekil 20'de gösterilen Diklofenak (Hdicl) yaygın olarak kullanılan ateş düşürücü, iltihap giderici ve ağrı kesici bir ilaçtır. Sodyum diklofenak (Nadicl) küçük eklem iltihaplarının tedavisinde kullanılan fenilalkanoik asit türevi bir iltihap giderici ağrı kesici (NSAID)'dir [153,154].



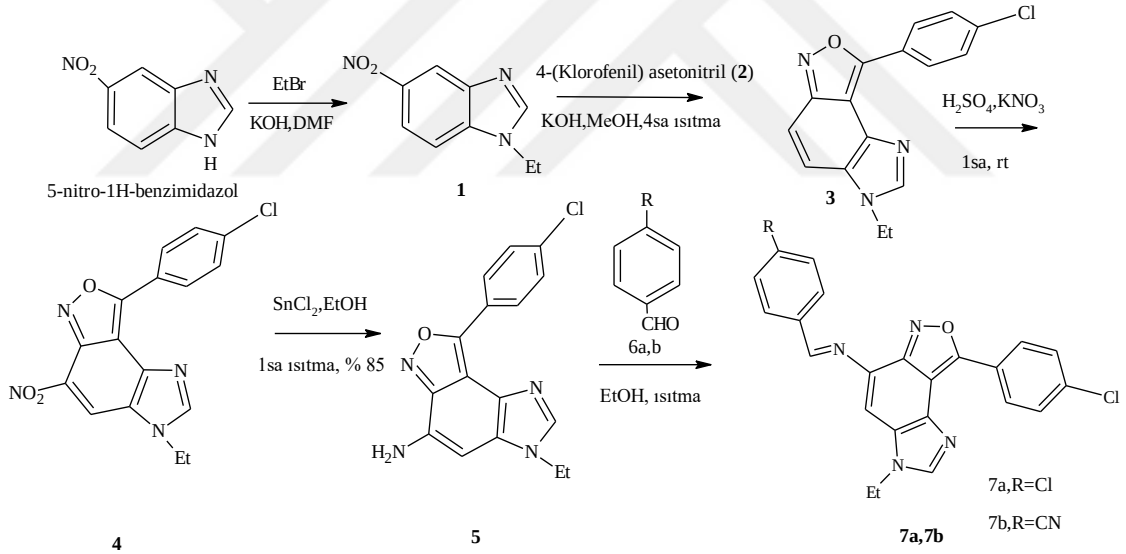
Şekil 23. Kumar vd. tarafından sentezlenen bakır kompleksleri

Karadeniz vd. Ni(II), Cu(II) komplekslerinin sentezi ve biyolojik aktiviteleri üzerine çalışmışlardır [155]. Komplekslerin yapıları Şekil 24'de gösterilmiştir. Komplekslerin antimikrobiyal, antioksidant aktiviteleri test etmişlerdir [156].

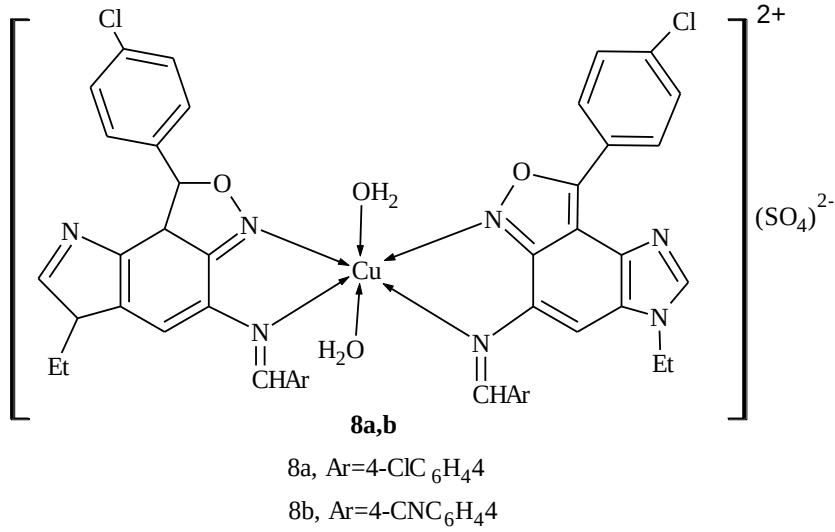


Şekil 24. Karadeniz vd. tarafından sentezlenen Cu(II) kompleksleri

Sobhani vd. yeni heterosiklik Schiff bazı ligandlarından Cu(II) komplekslerini sentezlemişler ve bu komplekslerin antibakteriyal aktivite gösterdiklerini tespit etmişlerdir [157]. Bu bileşikler küresel bir hastalık ve büyük bir halk sağlığı sorunu olabilecek bakterilere karşı direnç gösteren bileşikler olarak kabul edilmektedir. Bu nedenle, yeni antibiyotik etkili bileşiklerin araştırılması bu yüzyılın en önemli görevidir.



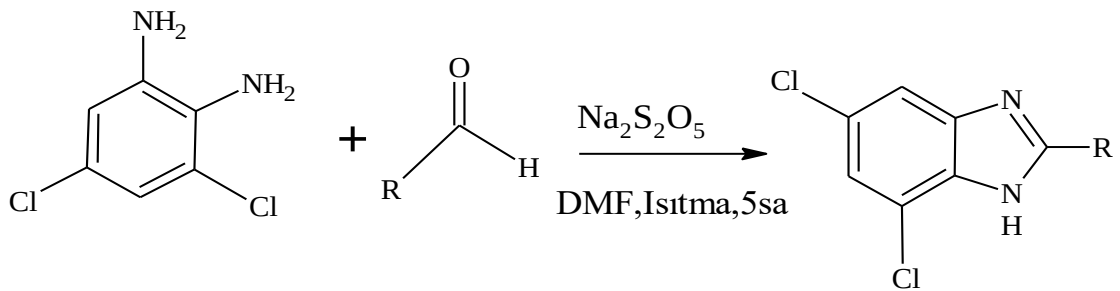
Şekil 25. Sobhani vd. tarafından sentezlenen ligantlar



Şekil 26. Sobhani vd. tarafından sentezlenen Cu(II) kompleksleri

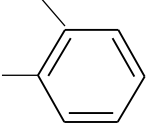
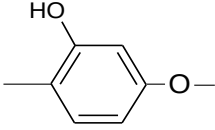
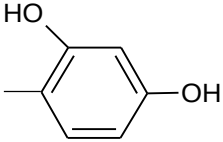
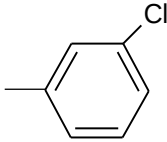
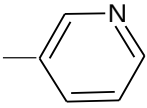
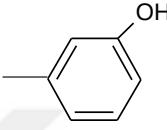
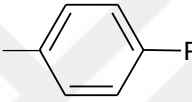
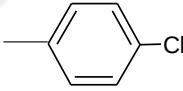
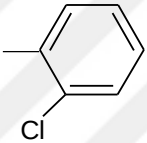
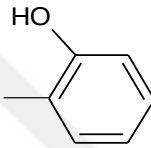
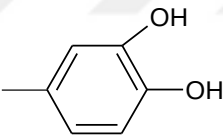
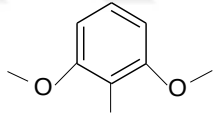
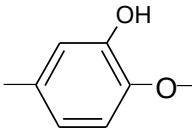
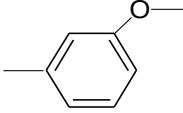
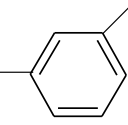
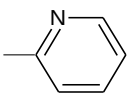
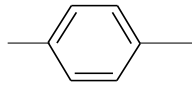
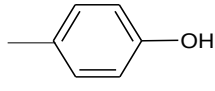
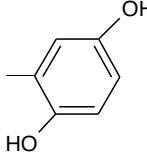
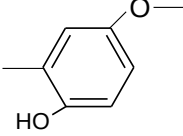
Şekil 25’de gösterilen 3, 4, 5 nolu bileşikler, 7a, b ligandlar ve Şekil 26’da gösterilen 8a, b, komplekslerinin antibakteriyel aktivitesi gram negatif bakteriyel (ATCC 27853 ve ATCC 25922) ve gram pozitif (Mikroorganizma kullanılarak MRSA ve ATCC 6633) bakterilere karşı incelenmiştir.

Antiglikan ajanların bulunması diyabeti tedavi etmek için çok önemlidir. Aktif antiglikan ajanların sayısını tespit etmek için yeni bileşikler tespit edilmiştir [158]. Taha vd. antiglikan ve antioksidan potansiyellerini araştırmak için 3,5-diklorobenzen-1,2-diamin ile aril aldehit muamele edilerek 20 adet benzimidazol türevi bileşik sentezlediler [159] (Şekil 27, Tablo 1) ve yapılarını spektroskopik yöntemlerle karakterize ettiler.



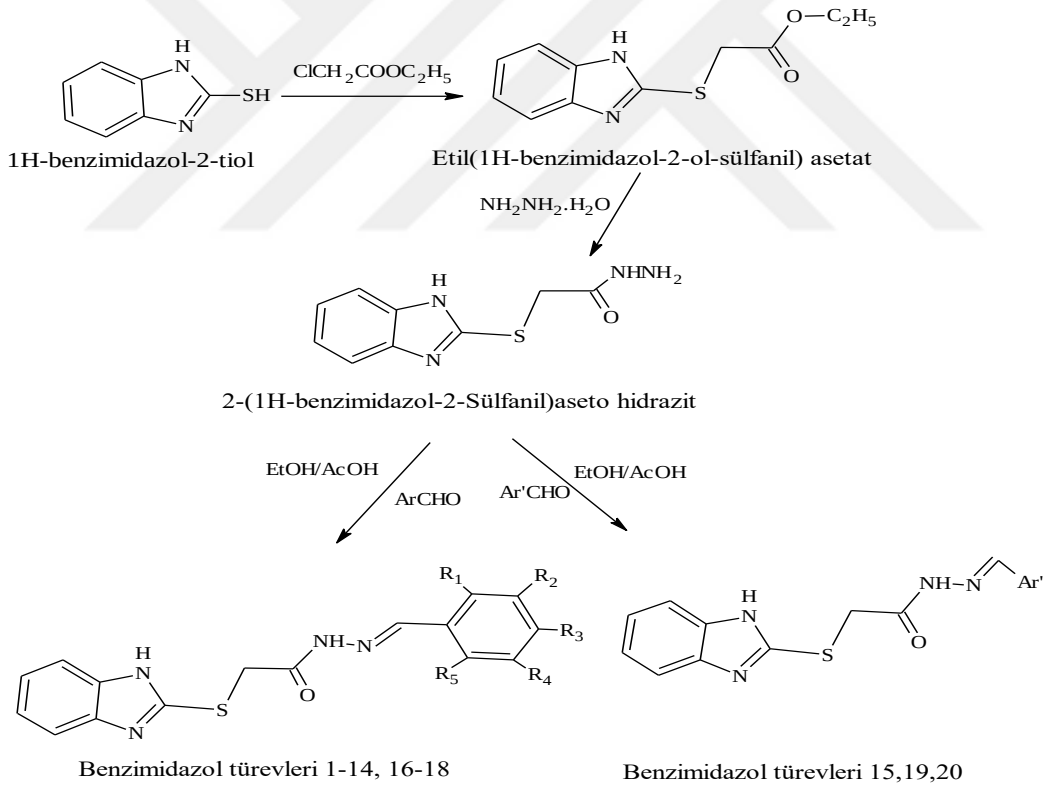
Şekil 27. Taha vd. tarafından sentezlenen benzimidazol türevi bileşikler (1-20)

Tablo 1. Taha vd. [159] tarafından sentezlenen benzimidazol türevi bileşiklerin yapısı

No	R	No	R
1		11	
2		12	
3		13	
4		14	
5		15	
6		16	
7		17	
8		18	
9		19	
10		20	

Sentezlenen tüm benzimidazol türevleri (1-20) antiglikasyon potansiyelleri için değerlendirilmiştir. Serideki bileşiklerden 2 ($IC_{50} = 240,50 \pm 1,30$ mM), 10 ($IC_{50} = 182,30 \pm 1,20$ mM) ve 19 ($IC_{50} = 288,60 \pm 1,30$ mM) numaralı bileşik en güçlü antiglikasyon gösterdi. Serideki bileşiklerin antioksidan aktivitelerini de değerlendirdiler. Bazı bileşikler aktivite gösterirken bazılarının inaktif olduğu gözlenmiştir. Benzer substitue grupların pozisyonundaki farklılıklar nedeniyle benzer bileşiklerin aktivitelerinde çok küçük farklılıklar gözlediler. Antioksidan aktivite çalışmalarının bütününe bakıldığında substitue grupların sayısı ve yerinin aktiviteyi etkileyen başlıca faktör olduğu gözlenmiştir [159].

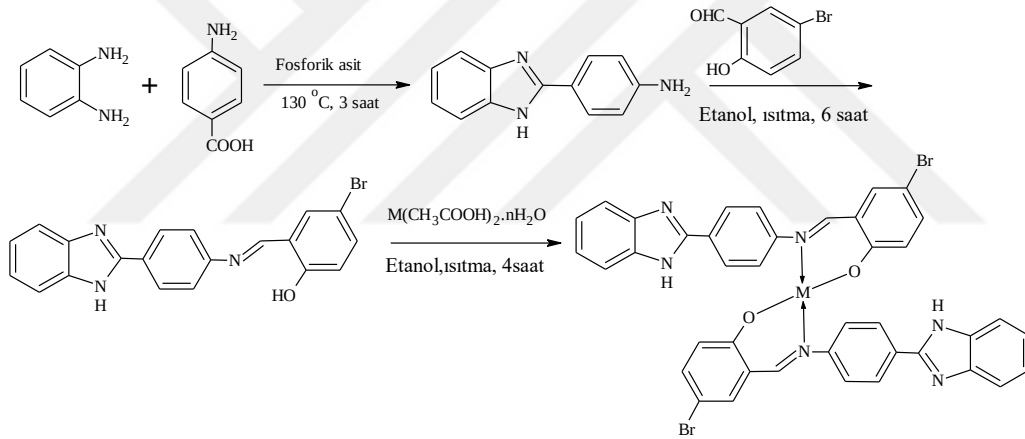
Yadav vd. Şekil 28'de verilen benzimidazol türevi bileşikleri sentezlediler. Daha sonra bu bileşiklerin antimikrobiyal, antitüberküloz ve antikanser aktiviteni çalışıp rapor etmişlerdir [160].



Şekil 28. Yadav vd. tarafından sentezlenen benzimidazol türevleri

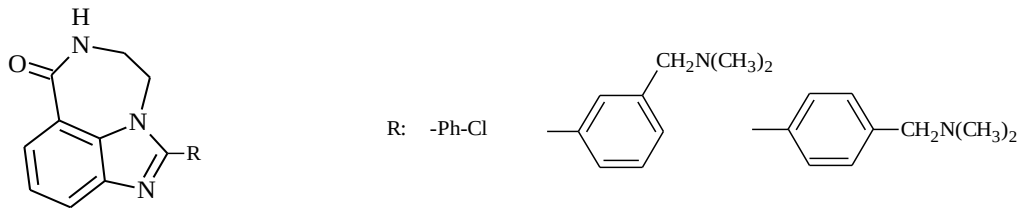
Piyasada yeni antibiyotik eksikliği göz önüne alındığında, bir kontrol edilemeyen dirençli patojen yayılma riskinin yüksek olduğu görülmektedir. Kronik enfeksiyonların görülme sıklığındaki artış, ilave bir sorunu oluşturur, çünkü bu hastalıkların çoğu, direnç

nedeniyle tedavi edilemezdir. Bakterilerin birçok olası hedefi vardır ve biri son zamanlarda çok dikkat çekmiş olan DNA'dır [161]. Böylece, birçok DNA bağlayıcı ilaç antimikrobiyal aktivite göstermiştir [162]. K. Mahmood ve arkadaşları benzimidazol türevi Schiff bazı metal komplekslerini sentezlemiş (Şekil 29) ve DNA bağlanması ve antibakteriyel etkinliği üzerinde çalışmışlardır [163]. Son yıllarda, literatürde benzimidazol türevi Schiff bazı metal komplekslerinin biyolojik uygulamaları üzerine özet bilgiler sunulmaktadır [164]. Böylece bu Schiff bazlarının Ag(I), Zn(II), Sn(II) ve Pd(II) kompleksleri etkin in vitro antimikrobiyal, antimantar ve antibakteriyel aktivitelere sahip olduğu ifade edilmektedir [165]. İlaveten bahsedilen Schiff bazlarındaki azometin ($-\text{CH}=\text{N}-$) fonksiyonel grubunun bu bileşiklerin çeşitli biyolojik aktivitelerinden sorumlu olduğu, serbest ligandlara göre metal komplekslerinde etkinliğin arttığı bulunmuştur.



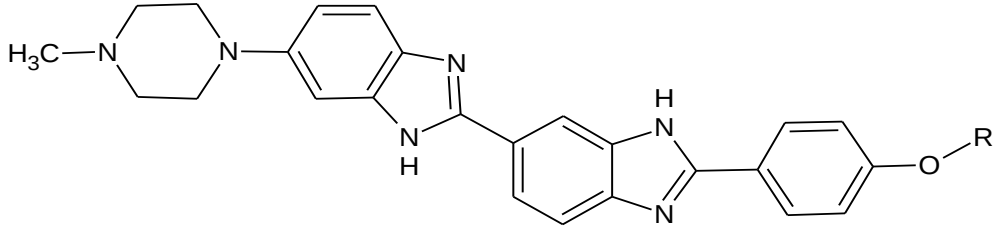
Şekil 29. Mahmood vd. tarafından sentezlenen benzimidazol türevi Schiff bazı ve metal kompleksleri (M= Zn(II), Ni(II), Pd(II), Cu(II))

Şekil 30'da gösterilen benzimidazol türevi bileşiklerin kolon kanserine karşı aktivitesi test edilmiş ve yüksek aktivite gösterdiği bildirilmiştir [166].



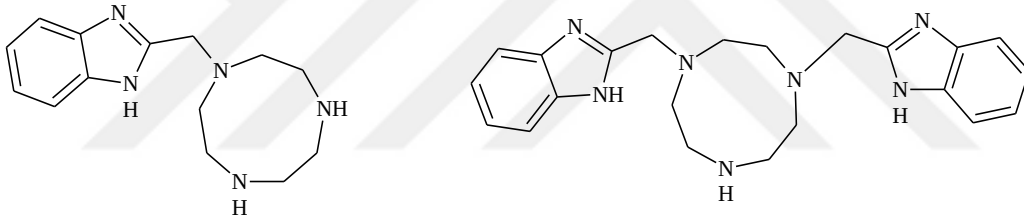
Şekil 30. Kolon kanserine karşı yüksek aktiviteye sahip benzimidazoller

Bir başka çalışmada ise Şekil 31’de gösterilen benzimidazol halkası içeren bileşiklerin göğüs kanseri üzerinde etkisi incelenmiş ve doza bağlı olarak olumlu sonuçlar verdiği bildirilmiştir [167].



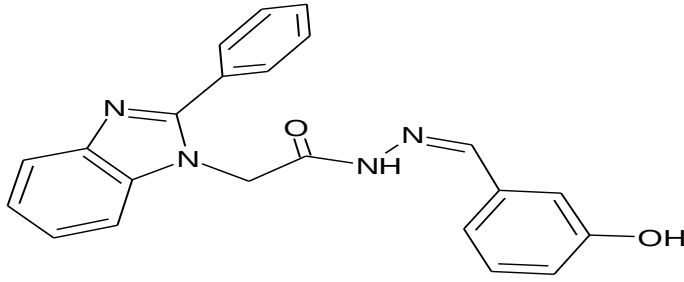
Şekil 31. Göğüs kanserini inhibe eden benzimidazol türevi bileşik

Yine Şekil 32’da gösterilen benzimidazol halkası içeren bileşikler günümüzün önemli hastalıklarından biri olan alzheimer hastalığının tedavisine alternatif bir ilaç olarak geliştirilmiştir [168].



Şekil 32. Alzheimer hastalığının tedavisinde alternatif olarak geliştirilen benzimidazoller

Benzimidazol halka sistemi üzerinde bugüne kadar yapılan çalışmalarda, antimikrobiyal etkisi açısından 1, 2 ve 5(6) konum süstitüsyonlarının önemli olduğu anlaşılmıştır. 1 ve 6 konumda alkil ve 5 konumunda nitro grubu taşıyan Benzimidazol türevlerinin mikroorganizmalara karşı etkili olduğu bildirilmiştir [169]. Bir başka çalışmada bir seri oksadiazolil-benzimidazol türevi bileşik sentezlenmiş yapılan antimikrobiyal incelemeler sonucunda 1 konumunda oksadiazol halkası taşıyan bileşiklerin *S. aureus* ve *E. coli*’e karşı antibakteriyel aktivite gösterdiği bildirilmiştir [170] (Şekil 33).

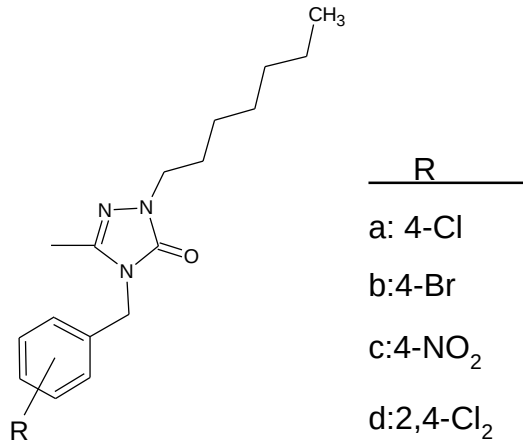


Şekil 33. Antibakteriyal etki gösteren benzimidazol

Bir başka çalışmada ise yine aynı araştırmacılar, sentezledikleri tiyazolil benzimidazol ve benzimidazoliltiyazolo [4,5-d] pirimidin türevlerinin laboratuvar ortamında antibakteriyel, antifungal aktivitelerini incelemiş ve test edilen bileşiklerin *Aspergillus niger* (MIK<50) ve *penicillium* türlerine karşı oldukça etkili olduklarını bildirmişlerdir [171].

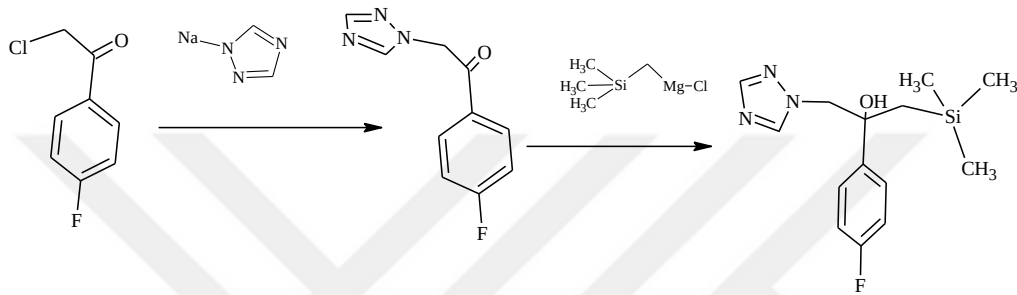
Yadav vd. proparjil substitüe kalkonlar ve organik azitlerin çevreci koşullarda klik reaksiyonu ile bazı florlanmış kalkon-1,2,3-triazol bileşiklerini sentezlemiş, kristal yapılarını çözümlemiş, moleküler yerleştirme ve antimikrobiyal potansiyeli üzerinde çalışmışlardır [172]. Antimikrobiyal aktivite çalışmalarında sentezlenen çoğu molekülün önemli bir aktivite gösterdiği ortaya konmuştur.

Tirosin bakır içeren metalo enzimler sınıfına ait bir enzimdir ve cildin radyasyona karşı korunmasına karşı görev yapar. Akın vd. bazı yeni 2,4,5 pozisyonunda substitüe 1,2,4-triazol-3-on türevlerini sentezlemiş ve tirosin inhibisyon etkilerini çalışmışlardır [173]. Şekil 34’de yapısı verilen en düşük IC₅₀ değerine (5mM) sahip triazol türevi bileşik en yüksek inhibisyon aktivitesini göstermiştir.



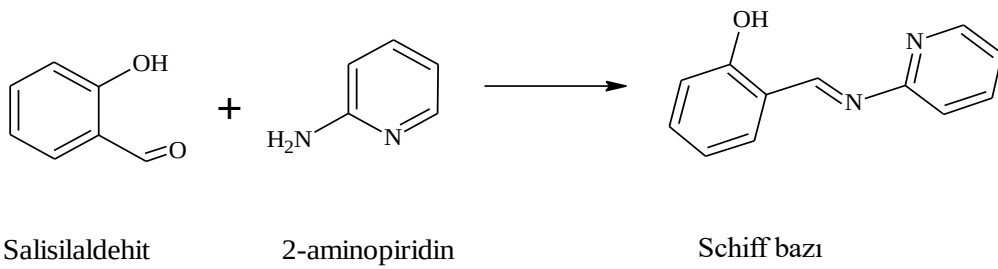
Şekil 34. Akın vd. tarafından sentezlenen tirosinaz inhibitörü

Senteze yönelik olarak yapılan çalışmalarda hemen hemen tüm triazol ve imidazol içerikli antimantar ilaçlarda triazol N-1 azotuna β - pozisyonunda bağlı bir hidroksi ya da epoksi yer almaktadır. Yani pek çok antimantar ilacın karbinol türevi olduğu dikkat çekmektedir. Buna yönelik bir çalışmada α -kloro asetofenon ile triazolün sodyum tuzunun reaksiyonundan bazı asetofenon türevleri elde edilmiş ve daha ileri basamaklarda grignard bileşikleri üzerinden flukonazol benzeri triazol türevlerinin sentezi gerçekleştirilmiştir [48,50,53] (Şekil 35).

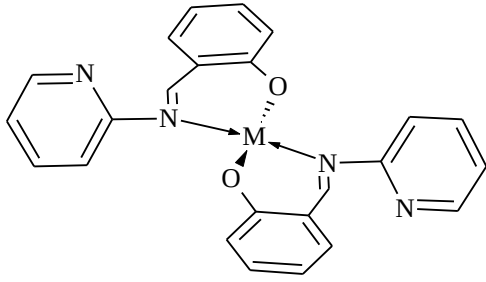


Şekil 35. Flukonazol benzeri triazol türevlerinin sentezi

Hossain vd. Şekil 36 ve 37’de gösterilen salisilaldehit türevi Schiff bazını ve metal komplekslerini sentezleyip mikrobiyal potansiyellerini incelediler. Cu (II) kompleksi, standart kanamisin ve ampisilin’e göre gram pozitif ve gram negatif patojen bakterilere karşı daha yüksek antimikrobiyal aktivite göstermiştir. Schiff bazı ile Ni (II), Co (II) ve Cd (II) kompleksleri, incelenen patojenik bakterilere karşı daha az antimikrobiyal aktivite sergiler [174].



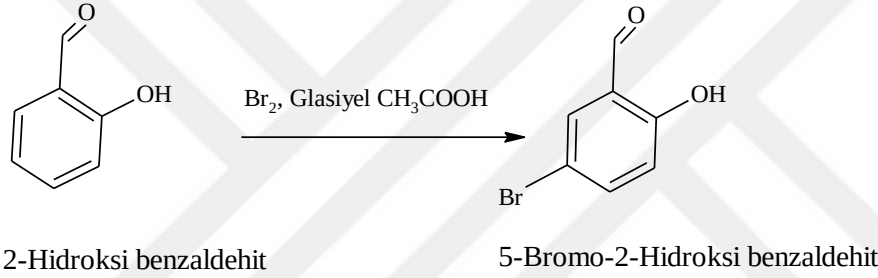
Şekil 36. Hossain vd. tarafından sentezlenen Salisilaldehit türevi Schiff bazı



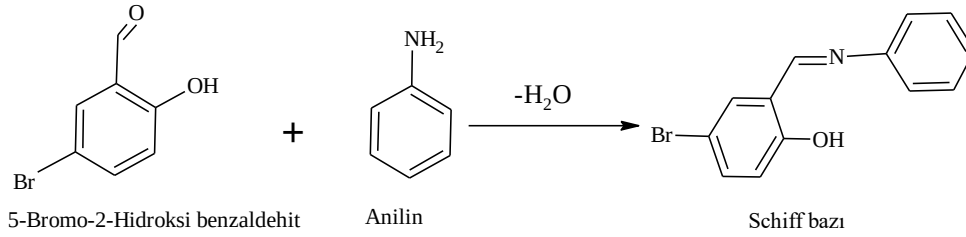
M= Ni(II), Cu(II), Co(II) ve Cd(II)

Şekil 37. Hossain vd. tarafından sentezlenen metal kompleksleri

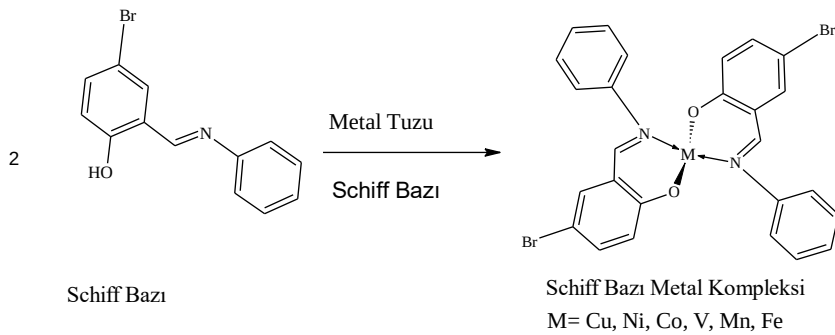
Muzammil vd. Şekil 38-40’de gösterilen Salisilaldehit türevi Schiff bazı ve bunun metal komplekslerini sentezleyip biyolojik uygulamaları üzerinde çalışmışlardır [175].



Şekil 38. Muzammil vd. tarafından sentezlenen ligand başlangıç bileşiği



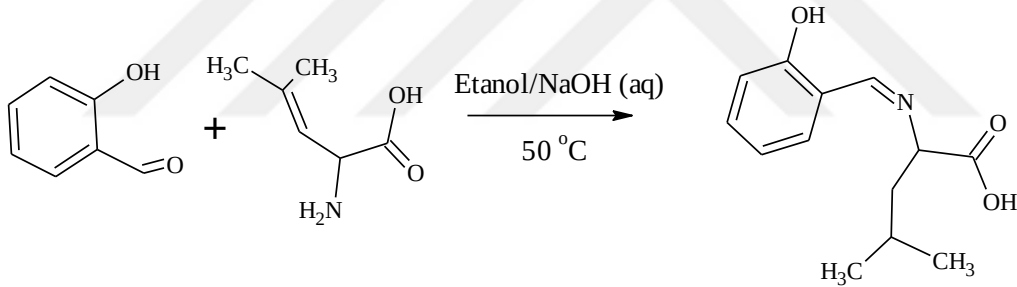
Şekil 39. Muzammil vd. tarafından sentezlenen Schiff bazı



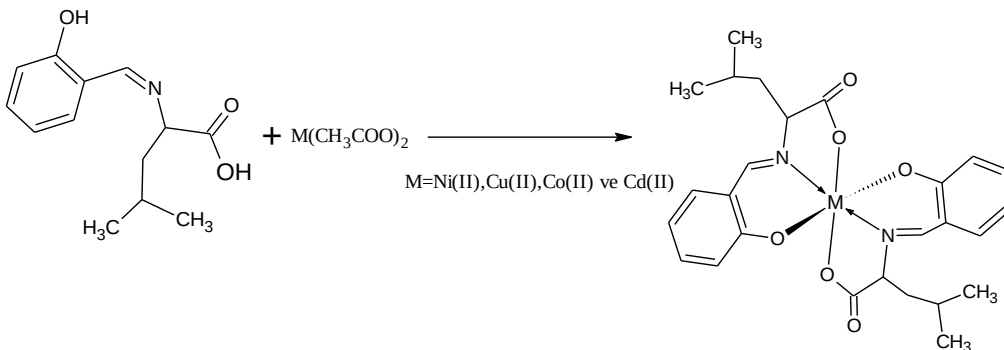
Şekil 40. Muzammil vd. tarafından sentezlenen metal kompleksleri

Schiff bazlarının etkili antimikrobiyal ajanlar olduğu görüldü. Bununla birlikte, metal kompleksinin antimikrobiyal potansiyeli oldukça yüksektir. Ligandlar ve metal kompleksleri *Escherichia coli* ve *B. megatherium*'a karşı çok iyi antimikrobiyal özellik göstermişlerdir.

Pervaiz vd. Şekil 41 ve 42' de gösterilen salisilaldehit türevi Schiff bazı ve metal kompleksleri sentezlemiş, yapılarını analitik ve fiziksel verilerle karakterize etmiş antimikrobiyal aktivitelerini araştırmışlardır [176]. Antibakteriyel ve antimantar aktivite için disk difüzyon yöntemi kullanılmıştır. Sentezlenen bileşiklerin kullanılan bakteri ve mantar suşlarına karşı etkinlikleri incelenmiştir. Antibakteriyel çalışmalarda elde edilen sonuçlar standart ilaç olan Rifampicin ile antimantar çalışmalardan elde edilen sonuçlar Fluconazol ile karşılaştırılmıştır. Sonuçlar iki değerlikli Cu, Co, Mn ve Cd komplekslerinin antimikrobiyal aktivitesinin ligandlarındakinden çok daha yüksek olduğunu göstermiştir. Maksimum antimikrobiyal aktivite Co(II) kompleksinde gözlenmiştir [177,178].



Şekil 41. Pervaiz vd. tarafından sentezlenen Schiff bazı



Şekil 42. Pervaiz vd. tarafından sentezlenen metal kompleksleri. (M= Cu, Co, Mn ve Cd)

2. YAPILAN ÇALIŞMALAR

Sentez, karakterizasyon ve ketekolaz aktivitesinin belirlenmesi sürecinde kullanılan cihazlar Tablo 2’de verilmiştir.

Tablo 2. Çalışmada kullanılan cihazlar ve özellikleri

Cihaz	Özellik
Erime noktası tayin cihazı	Stuart SMP30
IR spektrofotometresi	Perkin Elmer Spectrum 100
UV/vis spektrofotometresi	Spectroscan 60 DV
NMR spektrofotometresi	Agilenet Techonogies 400/54 400 MHz
Kütle spektrometresi	Thermo Scientific TSQ Quantum Access Max H-ESI MS/MS Bruker Microflex LT MALDI-TOF MS, GYTE Sherwood MKI

2.1. Deneysel Teknikler

İlk olarak literatürde var olan hidrazit türevi başlangıç bileşikleri çok basamaklı reaksiyonlardan literatürdeki yöntemlere göre hazırlandı. Daha sonra farklı N-Heterosiklik birimler içeren hidrazitlerin tercihen 2,3-bütandion monoksim ve salisilaldehit ile kondenzasyonundan literatürde olmayan hedef ligandlar sentezlendi. Reaksiyonlar mutlak alkol ortamında ılımlı reaksiyon sıcaklığında ve Schlenk sistemleri kullanılarak yapıldı. Tamamlanan reaksiyondan ele geçen ürünler fiziksel yöntemler ile ayrılarak saflaştırıldı. Elde edilen her bileşiğin yapısı fiziksel ve analitik yöntemler ile karakterize edildi.

Yapılan çalışmada, N-Heterosiklik birim içeren dördü oksim türevi, dördü de salisilaldimin türevi Schiff bazı ligandı olmak üzere sekiz yeni ligant sentezlendi. Daha sonra bu ligandların Cu(II) kompleksleri sentezlendi ve yapıları karakterize edildi. Bu bileşiklerin yapılarının aydınlatılmasında FT-IR, ¹H NMR, ¹³C NMR (APT), UV/vis, LC MS/MS, TOF, manyetik moment ölçümleri, molar iletkenlik teknikleri kullanılmıştır.

Koordinasyon bileşiklerinin manyetik duyarlılık ölçümleri sonucunda merkez atomda eşleşmemiş elektron sayısı ve merkez atomun geometrisi bulunabilmektedir. Sentezlenen Cu(II) komplekslerinin manyetik duyarlılık ölçümleri yapılarak bulunan değerler kompleks yapılarının belirlenmesinde değerlendirildi. Sentezlenen Cu(II) komplekslerinin manyetik moment değerleri Tablo 3’de gösterilmektedir. Ölçümler Gouy terazisi kullanılarak aşağıda gösterilen formüller kullanılarak manyetik moment (μ) ve eşleşmemiş elektron sayısı (n) bulunmaktadır. (Formül 1-4)

$$X_g = \frac{C_{ter} l (R - R_o)}{10^9 m} \quad (1)$$

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

$$X_M = : X_g M_A \quad (2)$$

X_M : Molar duyarlılık

M_A : Numunenin molekül ağırlığı

$$\mu = 2,828 \sqrt{X_M T} \quad (3)$$

μ : Bohr cinsinden manyetik moment

T : Sıcaklık (K)

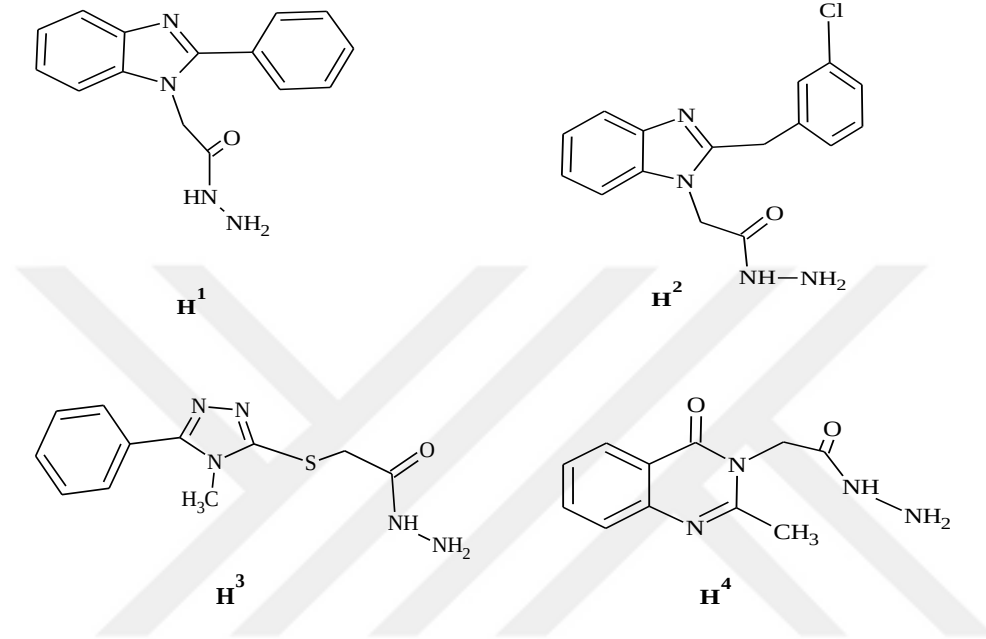
Yukarıda gösterilen formüller yardımıyla bulunan teorik ile değer eşleşmemiş elektron sayısı bulunur ve geometri belirlenir.

$$\mu = \sqrt{n(n + 2)} \quad (4)$$

n : Eşleşmemiş elektron sayısı

2.2. Materyal

Sentez reaksiyonlarında kullanılan 2,3-bütandion monoksim Merck firmasından temin edilmiştir. Hidrazit bileşikler iliteratüre kayıtlı yöntemler kullanılarak sentezlenmiştir [32,51,186–188,52,179–185] (Şekil 43).

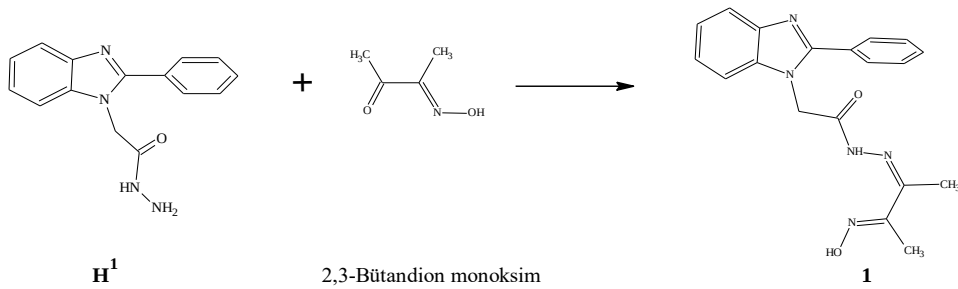


Şekil 43. Çalışmada kullanılan hidrazit bileşiklerinin yapısı

2.3. Ligandların (1-8) Sentezi

Benzimidazol türevi ligantların sentezinde mikrodalga ışıma ve klasik sentez yöntemleri kullanılmıştır [189,190].

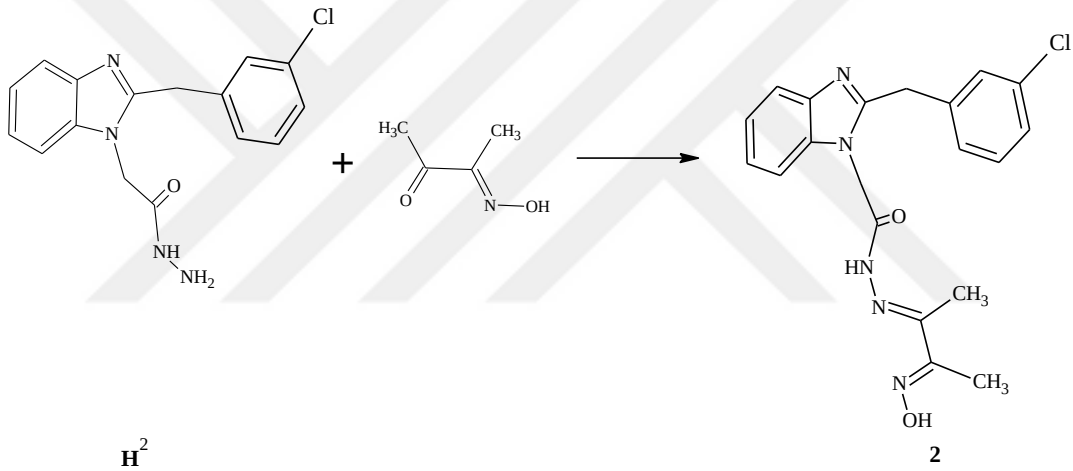
2.3.1. 2-[3-(hidroksilamin)butan-2-iden] hidrazinil]-1-(2-fenil-1H-benzimidazol-1-il) etanon ligandının sentezi (1)



Şekil 44. Bileşik 1'in sentez reaksiyonu

50 ml'lik bir balonda 2,3-bütandion monoksim (0,28 mmol; 0,028 g)'ın 10 ml mutlak alkoldeki çözeltisi üzerine 1-2 damla glasiyel asetik asit ilave edildi ve geri soğutucu altında azot atmosferinde 50 °C sıcaklıkta de 4 saat ısıtıldı ve sonra benzimidazol türevi hidrazid (H¹) bileşiği (0,18 mmol; 0,05 g) karışıma ilave edildi. Balon karışımına 5 ml mutlak alkol ilave edildi ve geri soğutucu altında azot atmosferinde 50 °C sıcaklıkta 14 gün süre ile karıştırıldı (Bu süre içerisinde balon karışımı TLC ile kontrol edildi) ve daha sonra balon karışımı buz su karışımına alındı ve karıştırıldı. Çöken kısım bir gün sonra süzüldü ve CaCl₂ üzerinden vakumda kurutuldu (Şekil 44).

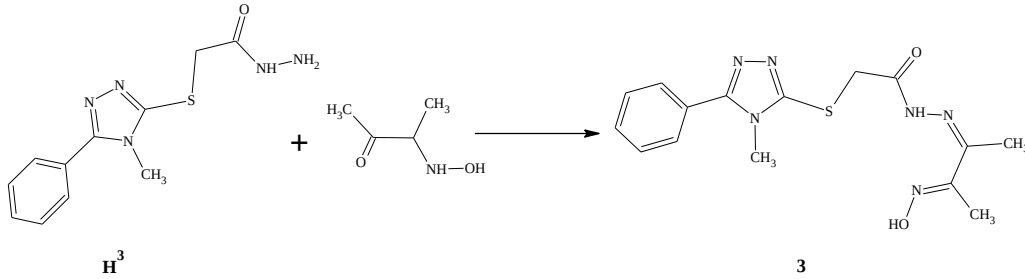
2.3.2. 2-[2-(3-klorobenzil)-1H-benzimidazol-1-il]-N'[3-(hidroksilamin) butan-2-iden] asetohidrazid ligandının mikrodalga ile sentezi (2)



Şekil 45. Bileşik 2'nin sentez reaksiyonu

50 ml'lik bir balona klorlu benzimidazol türevi hidrazit (H²) (1,25 mmol; 0,40 g)'ın 5 mL mutlak etanoldeki çözeltisi, ekivalent miktarda 2,3-butandion monoksim (1,25 mmol; 0,13 g) ve 1 mL buzlu asetik asit ilave edildi. Balon içeriğine 15 dakika süresince 125 °C'de 300 W gücünde mikrodalga ışıma uygulandı ve soğumaya bırakıldı. Soğuyan ürün buz su karışımına döküldü. Oluşan mikrokristalin katı vakumda süzülüp, eter ile yıkandıktan sonra CaCl₂ üzerinden vakumda kurutuldu (Şekil 45).

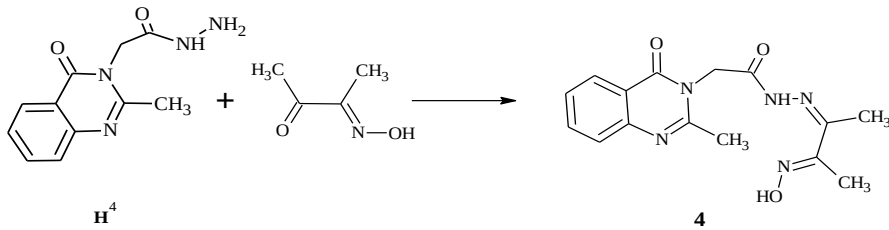
2.3.3. N'-[3-(hidroksilamin) butan-2-iden]-2-[(4-metil-5-fenil-4H-1,2,4-triazol-3-il)sülfanil] asetohidrazit ligandının sentezi (3)



Şekil 46. Bileşik 3'ün sentez reaksiyonu

50 ml'lik bir balona triazol türevi hidrazit (**H³**) (1,59 mmol; 0,420 g)'in 20 mL mutlak etanoldeki çözeltisi, ekivalent miktarda 2,3-bütandion monoksim (1,8 mmol; 0,182 g) ilave edildi. Balon içeriği azot atmosferinde 60 °C sıcaklıkta 72 saat karıştırıldı ve çöken kısım vakumda süzüldü. CaCl₂ üzerinden vakumda kurutuldu (Şekil 46).

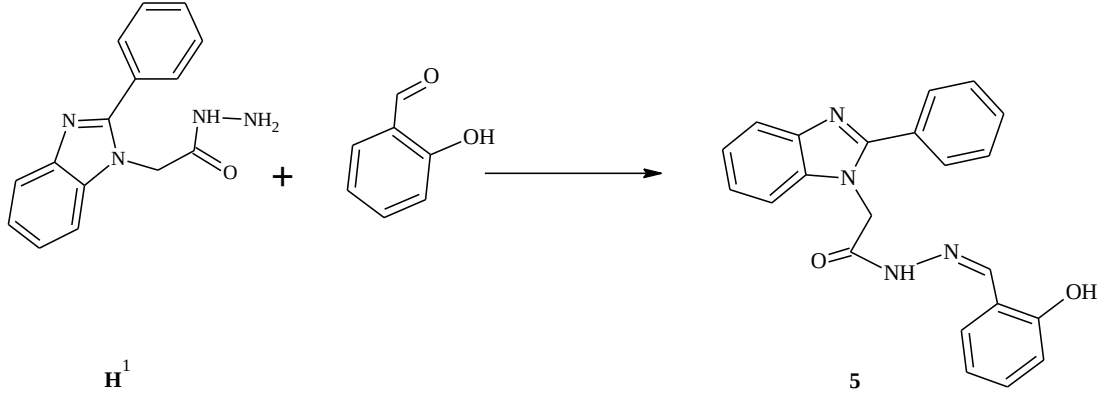
2.3.4. N'-[3-(hidroksilamin)butan-2-iden]-2-(2-metil-4-oksokinazolin- 3(4H)-il)aseto hidrazit ligandının sentezi (4)



Şekil 47. Bileşik 4'ün sentez reaksiyonu

50 ml'lik bir balona kinazolin türevi hidrazit (**H⁴**) (1,37 mmol; 0,300 g)'ün 5 mL mutlak etanoldeki çözeltisi, ekivalent miktarda 2,3-butandion monoksim (1,37 mmol (0,139 g) ve 1 mL buzlu asetik asit ilave edilir. Balon içeriğine 15 dakika süresince 125 °C'de 300 W gücünde mikrodalga ışıma uygulandı ve soğumaya bırakıldı. Soğuyan ürün suya döküldü, oluşan mikrokristalin katı vakumda süzülüp, eter ile yıkandıktan sonra CaCl₂ üzerinden vakumda kurutuldu (Şekil 47).

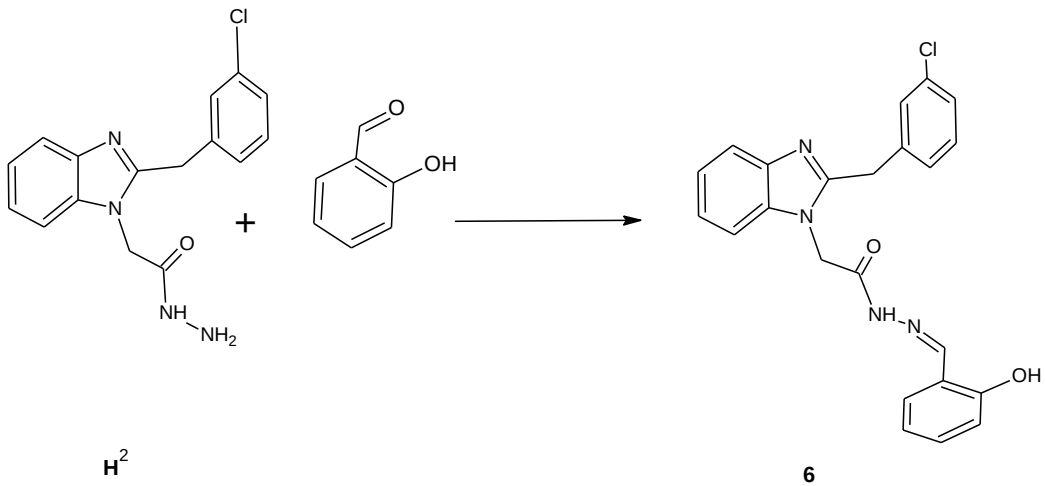
2.3.5. N'-[(2-hidroksifenil) metilen] -(2-fenil-1H-benzimidazol-1-il) asetohidrazit ligandının sentezi (5)



Şekil 48. Bileşik 5'in sentez reaksiyonu

50 ml'lik bir balona benzimidazol hidrazit (H^1) (0,75 mmol; 0,200 g) 3 ml salisilaldehit ile kuru kuruya geri soğutucu altında azot atmosferinde 120 °C'de 4 saat ısıtıldı. Sonra petrol eteri ilave edilerek karıştırıldı ve süzüldü. Kalıntı $CaCl_2$ üzerinden vakumda kurutuldu (Şekil 48).

2.3.6. 2-[2-(3-klorobenzil)-1H-benzimidazol-1-il]-N'-[(2-hidroksifenil) metilen] asetohidrazit ligandının sentezi (6)

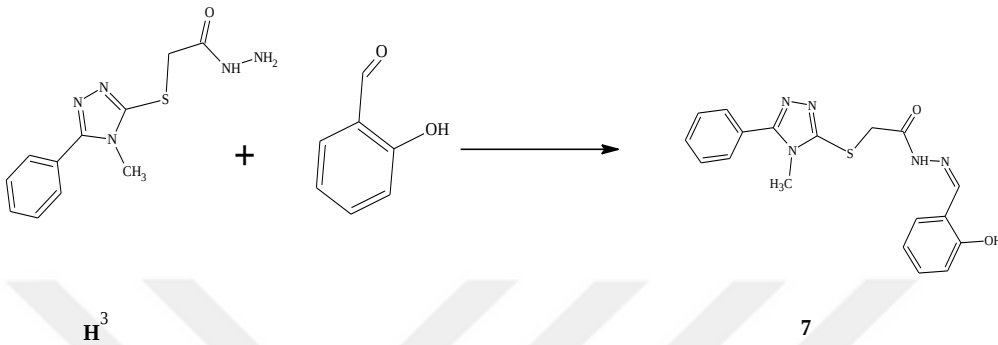


Şekil 49. Bileşik 6'nın sentez reaksiyonu

50 ml'lik bir balona klorlu benzimidazol türevi hidrazit (H^2) (0,64 mmol; 0,200 g) 3 ml salisilaldehit kuru kuruya geri soğutucu altında azot atmosferinde 120 °C'de 4 saat

ısıtıldı. Bu sürenin sonunda petrol eteri ilave edilerek karıştırıldı ve vakumda süzüldü. Kalıntı CaCl_2 üzerinden vakumda kurutuldu (Şekil 49).

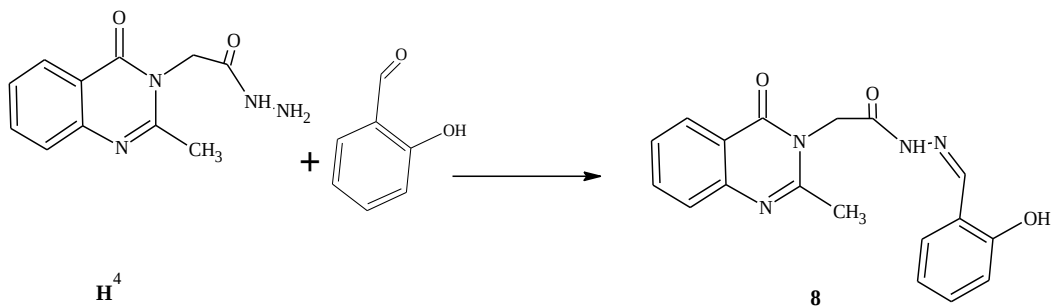
2.3.7. N'-(2-hidroksibenzilen)-2-[(4-metil-5-fenil-4H-1,2,4-triazol-3-il)sulfanil] aseto hidrazit ligantının sentezi (7)



Şekil 50. Bileşik 7'nin sentez reaksiyonu

50 ml'lik bir balona triazol türevi hidrazit (H^3) (0,76 mmol; 0,200 g) 3 ml salisilaldehit ile kuru kuruya geri soğutucu altında azot atmosferinde 120°C 'de 4 saat ısıtıldı. Sonra petrol eteri ilave edilerek karıştırıldı ve süzüldü. Kalıntı CaCl_2 üzerinden vakumda kurutuldu (Şekil 50).

2.3.8. N'-(2-hidroksi benzilen)-2-metil-4-(oksokinazolin-3(4H)-il) aseto hidrazit ligandının sentezi (8)



Şekil 51. Bileşik 8'in sentez reaksiyonu

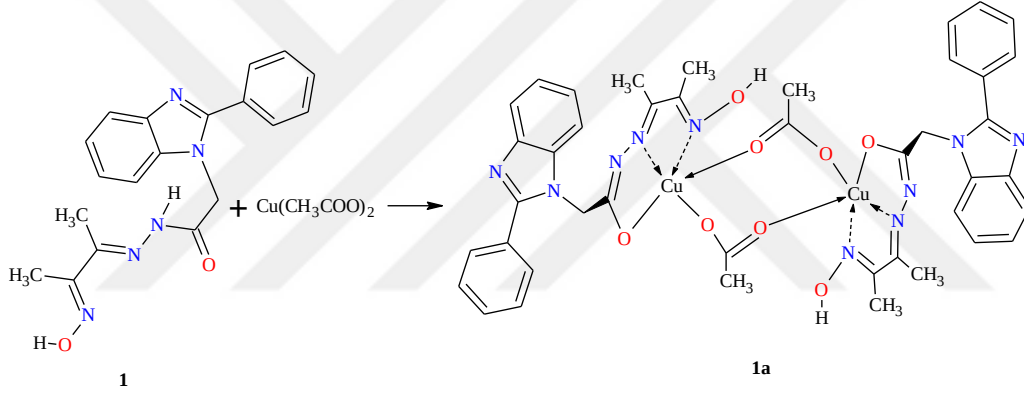
50 ml'lik bir balona kinazolin türevi hidrazit (H^4) (0,92 mmol; 0,200 g) 3 ml salisilaldehit ile kuru kuruya geri soğutucu altında azot atmosferinde 120°C 'de 4 saat ısıtıldı. Sonra petrol eteri ilave edilerek karıştırıldı ve süzüldü. Kalıntı CaCl_2 üzerinden vakumda kurutuldu (Şekil 51).

2.4. Bakır(II) Komplekslerinin Sentezi

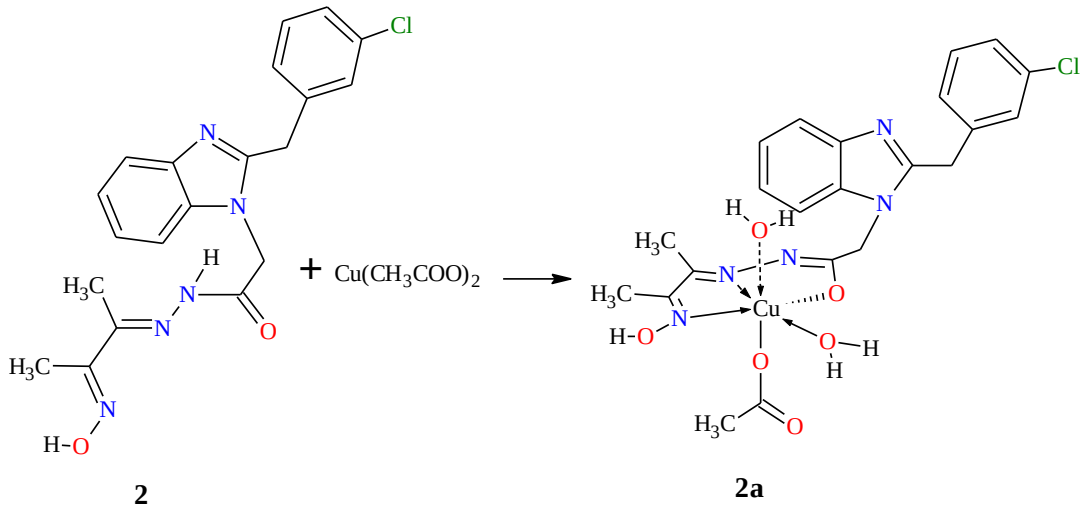
Elde edilen bütün ligandlar susuz Cu(II) aseatat ile muamele edilerek metal kompleksleri hazırlanmıştır. Komplekslerin sentezinde aşağıda verilen genel yöntem uygulanmıştır.

50 ml'lik bir balon içerisinde 1 mmol ligant 10 ml mutlak alkol çözücüsünde çözüldü/süspanse edildi. Sonra balona 1 mmol Cu(CH₃COO)₂'in 10 ml mutlak alkol çözeltisi ilave edildi. Balon karışımı geri soğutucu altında 50 °C sıcaklıkta 4 saat karıştırıldı. Çöken ürün vakumda süzülde ve CaCl₂ üzerinden vakumda kurutuldu.

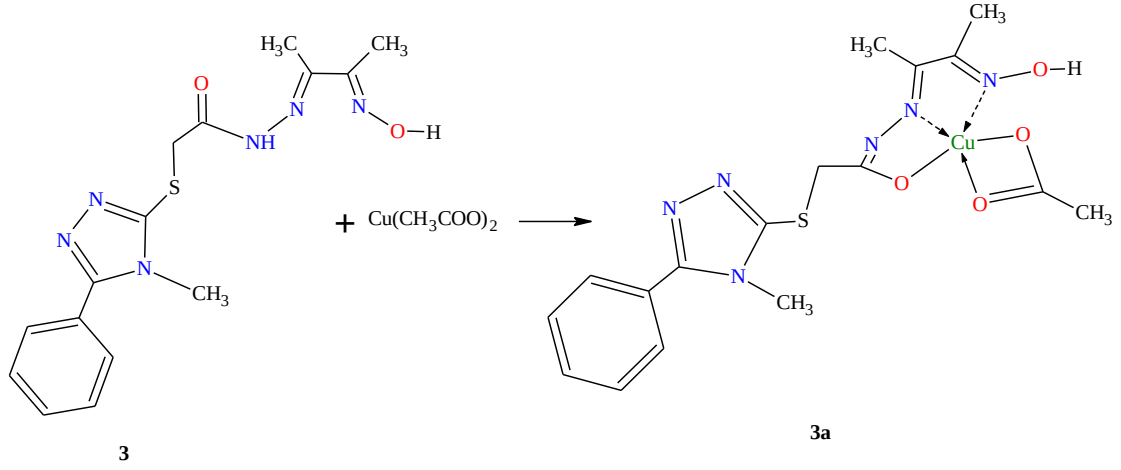
1-8 nolu ligantların Cu(CH₃COO)₂ ile oluşturdıkları komplekslerin sentez reaksiyonları Şekil 52-59'da gösterilmektedir.



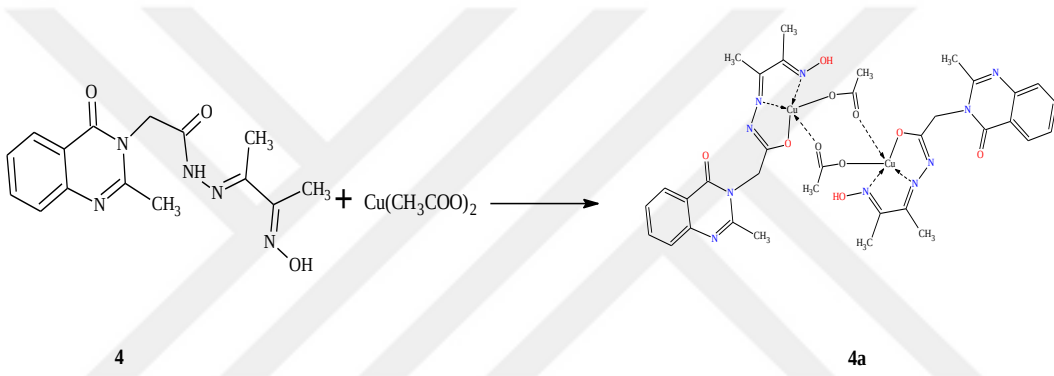
Şekil 52. Bileşik 1a'nın sentez reaksiyonu



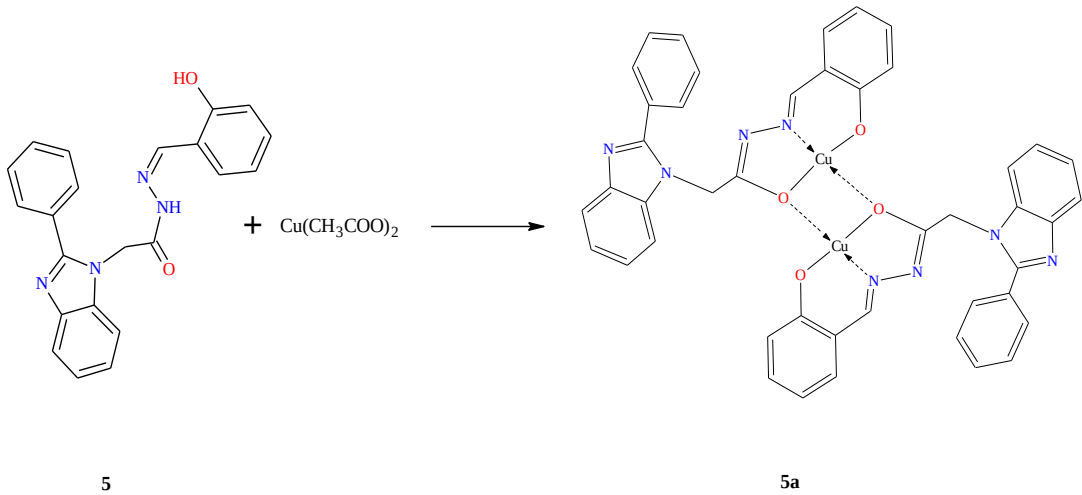
Şekil 53. Bileşik 2a'nın sentez reaksiyonu



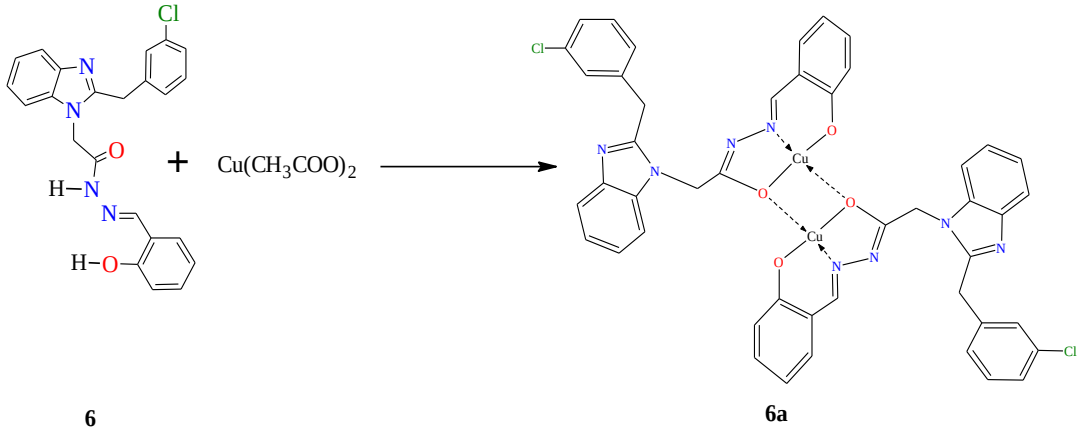
Şekil 54. Bileşik **3a**'nın sentez reaksiyonu



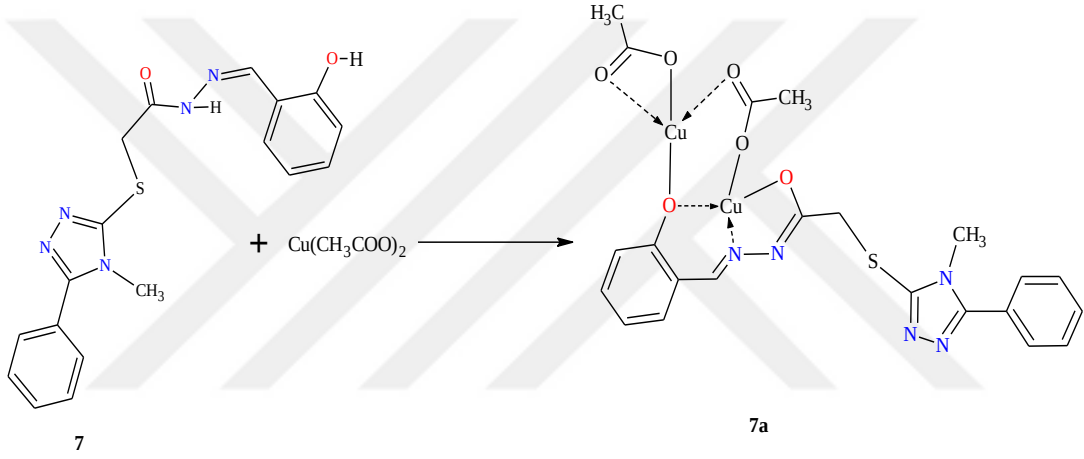
Şekil 55. Bileşik **4a**'nın sentez reaksiyonu



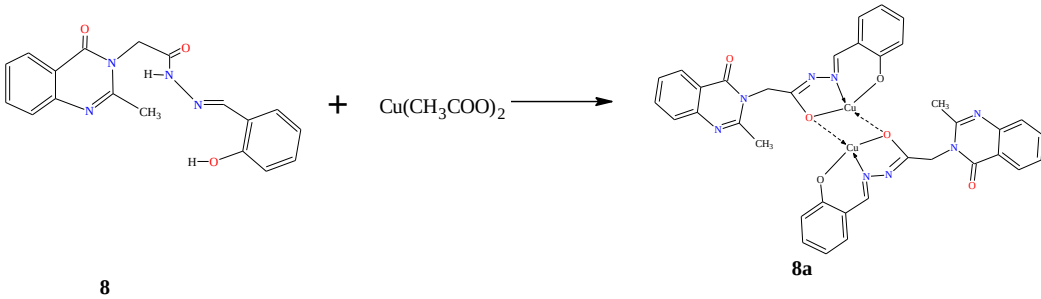
Şekil 56. Bileşik **5a**'nın sentez reaksiyonu



Şekil 57. Bileşik **6a**'nın sentez reaksiyonu



Şekil 58. Bileşik **7a**'nın sentez reaksiyonu



Şekil 59. Bileşik **8a**'nın sentez reaksiyonu

2.5. Katekolaz Aktivitesi

3,5-di-tert-bütil katekolün (3,5-DTBC) katalitik oksidasyonu ilgili katekol oksidaz taklit aktivitesinin taranması için o-kinon (3,5-DTBQ) model olarak seçildi. Katekolaz taklit aktivite, 3,5-di-tert-butilkinonun atmosfer koşullar altında 400 nm de absorbans

artışı takip edilerek spektrofotometrik olarak izlendi. Enzim aktivitesi çalışmaları komplekslerin DMSO çözeltileri kullanıldı. Tipik bir deneyde, 50 µL metal kompleksi çözeltisi final konsantrasyonu $\sim 10^{-5}$ M olacak şekilde bir kuvars küvet içindeki 900 µL 3,5-DTBC'nin O₂-doymuş DMF çözeltisi (1.67×10^{-4} den 8.63×10^{-3} 'e değişen konsantrasyonlarda)'ne ilave edilir. Daha sonra bu çözeltiye 50 µL sulu TRIS pH 8.0 tamponu (50 mM) 24 °C'de ilave edildi. 3,5- DTBQ için DMSO'daki $\epsilon = 2818 \text{ M}^{-1} \text{ cm}^{-1}$ kullanılarak reaksiyon hızı A/s'den M/s'ye dönüştürüldü [191]. Kinetik çalışmalar Michaelis-Menten yaklaşımı temelinde gerçekleştirildi ve elde edilen sonuçlar Lineweaver-Burk eğrisinden değerlendirildi.

2.6. Teorik Çalışmalar

Bütün teorik hesaplamalar için yoğunluk fonksiyoneli teorisi (DFT) hesaplamaları Gaussian 03 programı [192], ile uygulandı. Gaz fazı moleküler yapı ve titreşim frekansları; bakır atomu için Hay and Wadt'in [193] lanL2DZ /ECP seti ve C, H, N, O atomları için standart 6-311++ G(d,p) baz seti [194,195] kullanılarak hesaplandı. Hayali frekans gözlenmemesi optimize geometrik yapının potansiyel enerji yüzeyindeki minimumunda kararlı olduğunu doğrular.

Bütün bileşiklerdeki elektronik uyarılmalar, DMSO çözücüsü içerisinde ve aynı temel baz seti ve CPCM çözücü modeli kullanılarak zaman bağımlı yoğunluk fonksiyoneli teorisi (TDDFT) ile hesaplandı [196].

Hesaplamanın geometrik ve elektronik sonuçlarını görsel hale getirmek için Gaussview programı kullanıldı [197]. UV-vis spektrumundaki absorpsiyon bantlarının uyarılma enerjilerini tanımlayabilmek ve ligand molekülü ve metal iyonunun her bir molekül orbitale fraksiyonel katkısını hesaplamak için GAUSSSUM 3.0 kullanıldı [198].

3. BULGULAR

Sentezlenen tüm bileşiklerin yapılar için belirlenen fiziksel ve analitik verileri Tablo 3’de gösterilmiştir. ^1H -NMR spektrumları DMSO- d_6 çözücüsünde alınmıştır. Sentezlenen ligandların ^1H -NMR verileri Tablo 4’de ve ^{13}C NMR spektrumları Ek 53-60’da gösterilmiştir. Sentezlenen bileşiklerin FT-IR spektrumları ATR ve KBr disk teknikleri kullanılarak alınmış ve analiz için karakteristik titreşim frekansları değerlendirilmiştir. Sentezlenen ligand ve Cu(II) komplekslerinin deneysel ve teorik FT-IR spektrumları Tablo 5’de, deneysel FT-IR spektrumları Ek 5-20’de gösterilmektedir. Ayrıca sentezlenen tüm bileşiklerin deneysel ve teorik FT-IR spektrumlarının detaylı olarak gösterildiği tablolar Ek 61-68’de yer almaktadır. Sentezlenen ligandların kütle spektrumları ESI (electron spray ionization), komplekslerin kütle spektrumları ise MALDI-TOF tekniği kullanılarak alınmıştır. Sentezlenen ligandların kütle spektrumları ile Cu(II) komplekslerinin MALDI-TOF spektrumları Ek 21-44’de, UV/Vis spektrumları Ek 45-52’de gösterilmiştir.

Komplekslerin katekolaz aktiviteleri de incelenmiştir. Sentezlenen bileşiklerden sadece triazol birimi içeren oksim türevi ligandın mononükleer Cu(II) kompleksi (**3a**)’nin katekolaz aktivitesi gösterdiği belirlenmiştir (çevrim sayısı 100,1 h^{-1}). Sentezlenen diğer komplekslerde aktivite gözlenememiştir.

Sentezlenen bileşiklerden sadece **8** nolu bileşik metanol:etil asetat çözücü karışımından kristallendirildi. Kristal yapısının çözümlenmesinden elde edilen veriler Tablo 6-8’de verilmiştir. **8** nolu bileşiğe ait molekül yapısı Şekil 60’da, π - π etkileşimleri Şekil 61’de ve hidrojen bağı etkileşimleri Şekil 62’de gösterilmiştir.

Sentezlenen ligand ve Cu(II) komplekslerinin geometrik optimizasyonlarından elde edilen üç boyutlu yapıları Şekil 63-78’de gösterilmiştir.

Tablo 3. Sentezlenen bileşiklerin bazı fiziksel ve analitik parametreleri

Kod	Molekül Formülü	[M] ⁺ , Hesaplanan (g/mol)	[M] ⁺ , Deneysel (m/z)	Verim (%)	Bozunma (°C)	Renk	μ _{eff} (B.M.)	Λ (S m ⁻¹)
1	C ₁₉ H ₁₉ N ₅ O ₂	349,3	350,3 ^a	82	235	Renksiz	-	-
1a	C ₄₂ H ₄₂ Cu ₂ N ₁₀ O ₈	941,9	883,7 ^b	56	263	Yeşil	1,75	0,01
2	C ₂₀ H ₂₀ ClN ₅ O ₅	397,9	398,0 ^a	85	256	Renksiz	-	-
2a	C ₂₂ H ₂₆ ClCuN ₅ O ₆	555,5	556,6 ^a	65	262	Yeşil	1,92	0,01
3	C ₁₅ H ₁₈ N ₆ O ₂ S	346,4	346,8 ^a	85	210	Renksiz	-	-
3a	C ₁₇ H ₂₀ CuN ₆ O ₄ S	468,0	409,8 ^b	62	220	Yeşil	1,72	0,01
4	C ₁₅ H ₁₇ N ₅ O ₃	315,3	316,0 ^a	72	255	Renksiz	-	-
4a	C ₃₄ H ₃₈ Cu ₂ N ₁₀ O ₁₀	873,8	814,8 ^b	63	280	Yeşil	1,70	3,00
5	C ₂₂ H ₁₈ N ₄ O ₂	370,4	370,9 ^a	70	191	Renksiz	-	-
5a	C ₄₄ H ₃₂ Cu ₂ N ₈ O ₄	863,9	863,9	43	>300	Yeşil	1,78	22,20
6	C ₂₃ H ₁₉ ClN ₄ O ₂	418,9	418,9	82	235	Renksiz	-	-
6a	C ₄₆ H ₃₄ Cl ₂ Cu ₂ N ₈ O ₄	960,8	959,1 ^e	85	295	Yeşil	1,66	3,00
7	C ₁₈ H ₁₇ N ₅ O ₂ S	367,4	368,0 ^a	82	200	Renksiz	-	-
7a	C ₂₂ H ₂₁ Cu ₂ N ₅ O ₆ S	610,6	919,8 ^c	70	240	Yeşil	1,62	4,00
8	C ₁₈ H ₁₆ N ₄ O ₃	336,3	337,0 ^a	85	247	Renksiz	-	-
8a	C ₃₆ H ₂₈ Cu ₂ N ₈ O ₆	795,7	793,8 ^d	53	>300	Yeşil	2,21	4,00

^a[M+H]⁺, ^b[M-CH₃COO]⁻, ^c[M-(CH₃COO)⁻+(HL⁻)+H]⁺, ^d[M-2H]⁺, ^e[M-H]⁺

Tablo 4. Sentezlenen ligandların DMSO-d₆ da alınan ¹H NMR spektrumu verileri

1	2	3	4
11,61(y.s.,1H,-C=N-OH); 11,04-10,87 (s., 1H, =N-NH); 7,75-7,25(m.,9H, Ar-H); 5,44-5,16 (s., O=C-CH ₂); 2,11-1,89 (m.,6H,-CH ₃)	11,64 (y.s.,1H,-C=N-OH); 10,89-10,82 (s.,1H, =N-NH); 7,57-7,17 (m.,8H, Ar-H); 5,38-5,12 (s., O=C-CH ₂); 4,22 (s.,-CH ₂ -Ph) 2,10-1,91 (m.,6H,-CH ₃)	11,57 (y.s.,1H,-C=N-OH); 10,91-10,82 (s.,1H, =N-NH); 7,67,7,53 (s., 5H, Ar-H); 4,38-4,12(s.,O=C-CH ₂ -); 3,62(s., 3H,N-CH ₃) 2,03-1,95 (m., 6H, -CH ₃)	11,61(s.,1H, -C=N-OH); 11,14-10,91(s.,1H,=N-H); 8,10-7,51 (m.,4H, Ar-H); 5,28,-5,01 (s., O=C-CH ₂ -); * 2,51(s., 3H.,H ₃ C-Het.); 2,10-1,97 (m., 6H,-CH ₃)
5	6	7	8
12,10,11,70(s.1H,fenolik OH) 10,85-10,02 (s., 1H, =N-NH); 8,46,8,35 (s.,1H,HC=N-); 7,79-6,81 (m., 13H, Ar-H); 5,48- 5,05 (s., O=C-CH ₂);	12,01,11,66(s.1H,fenolik OH) 10,87-10,05(s.,1H,=N-NH); 8,45-8,34(s.,1H, HC=N-); 7,81-6,89(m.,12H,Ar-H); 5,48-5,06 (s., O=C-CH ₂) 4,29-4,25 (s., Ar-CH ₂)	11,93,11,57(s.1H,fenolik OH) 10,94-10,03(s., 1H, =N-NH); 8,38-8,29(s.,1H,HC=N-); 7,63-6,87 (m., 12H, Ar-H); 4,39- 4,03 (s., O=C-CH ₂); 3,31 (s.,N-CH ₃)	12,07,11,75(s.1H,fenolik OH) 10,91-10,06(s., 1H, =N-NH); 8,45-8,37(s.,1H, HC=N-); 8,09-6,86 (m., 8H, Ar-H); 5,28- 4,88 (s., O=C-CH ₂); 2,55-2,50 (s.,-CH ₃)

*DMSO-d₆'ın -CH₃ pikinin altında kalmaktadır. (s.: Singlet, y.s.: Yarılmış singlet, Ph: fenil, m.: multiplet)

Tablo 5. Sentezlenen bileşiklerin bazı karakteristik FT-IR sinyalleri (cm⁻¹)

Bileşik		v(NH)	v(OH)	v(C=O)	v(C=N)	v(C=C)	v _{as} (COO ⁻)	v _s (COO ⁻)	v(C-N)
1	D	3327	3107	1699	1613	1526	-	-	930
	T	3452	3343	1718	1592	1577,1569	-	-	936
1a	D	-	-	-	1614	1479,1458,1443	1502	1303	954
	T	3291	3094	-	1609	1482,1480	1518	1360	953
2	D	3189	3124	1688	1616	1468,1442,1424	-	-	938
	T	3274	3250	1687	1601	1561,1553,1540	-	-	936
2a	D	-	3200	-	1615	1465,146,1429	1521	1397	952
	T		3533,3425	-	1582	1465,1446			954
3	D	3250	3178	1663	1602	1478,1440	-	-	933
	T	3715	3246	1736	1601	1601,1478	-	-	913
3a	D		3408	-	1498	1622	1475	1376	987
	T		3245	-	1526	1588	1460	1395	-
4	D	3265	3160	1685-1663	1600	1573	-	-	939
	T	3317	3060	1672,1627	1582	1573	-	-	940
4a	D	-	3382	1679	1594	1594,1570	1594	1385	955
	T		3331	1652	1625	1574,1575	1595	1389	939
5	D	-	3189	1663	1607	1574	-	-	958
	T	3315	3654	1687	1591	1570,1569,1549	-	-	954
5a	D	-	-	-	1613	1464,1443	-	-	-
	T	-	-	-	1565	1476,1442	-	-	-

(D: Deneyisel, T: Teorik)

Tablo 5 (devamı). Sentezlenen bileşiklerin bazı karakteristik FT-IR sinyalleri (cm⁻¹)

Bileşik		$\nu(\text{NH})$	$\nu(\text{OH})$	$\nu(\text{C=O})$	$\nu(\text{C=N})$	$\nu(\text{C=C})$	$\nu_{\text{as}}(\text{COO-})$	$\nu_{\text{s}}(\text{COO-})$	$\nu(\text{C-N})$
6	D	3220	3159	1698	1606	1501,1482,1464	-	-	959
	T	3462	3267	1659	1568	1586,1578,1491	-	-	962
6a	D	-	-	-	1614	1544,1533,1515	-	-	956
	T	-	-	-	1564	1578,1577,1479	-	-	954
7	D	3210	3210	1698	1608	1566,1485	-	-	957
	T	3137	3244	1686	1588	1572,1490	-	-	-
7a	D	-	-	-	1597	1487,1469	1518	1448	969
	T	-	-	-	1585	1486,1235	1529	1448	969
8	D	3164	-	1703-1671	1611	1589,1563,1478	-	-	949
	T	3333	3242	1660,1622	1568	1586,1537,1527	-	-	945
8a	D	-	-	1666	1593	1570,1552,,1528	-	-	951
	T	-	-	1655,1650	1577	1571,1569,1529,1528	-	-	977

(D: Deneysel, T: Teorik)

Tablo 6. Bileşik 8'e ait kristal yapı verileri

	8
Molekül formülü	C ₁₈ H ₁₆ N ₄ O ₃
Molekül ağırlığı (g/mol)	336,35
Sıcaklık (K)	296,15
Kristal sistemi	monoklinik
Uzay grubu	P21/c
Birim hücre parametreleri	a/Å =11,963(6) b/Å =13,672(6) c/Å =10,020(5) $\alpha/^{\circ} = 90$ $\beta/^{\circ} = 100,40 (3)$ $\gamma/^{\circ} = 90$
Hacim/Å ³	1611,9(13)
Z	4
Yoğunluk (g/cm ³)	1,3859
Absorpsiyon verimi (μ/mm^{-1})	0,097
F(000)	704,3
Kristal büyüklüğü (mm ³)	0,20x0,19x0,25
Radyasyon	Mo K α ($\lambda = 0,71073$)
Verinin toplandığı Θ aralığı ($^{\circ}$)	3.46-56.94
İndeks aralığı	-15 $\leq h \leq 15$, -18 $\leq k \leq 18$, -13 $\leq l \leq 13$
Toplanan yansımalar	55830
Bağımsız yansımalar	4060 [$R_{\text{int}} = 0.0343$, $R_{\text{sigma}} = 0,0157$]
Veri/Sınır/Parametreler	4080/0/228
Goodness-of-fit on F ²	1,007

Tablo 6 (devamı). Bileşik 8'e ait kristal yapı verileri

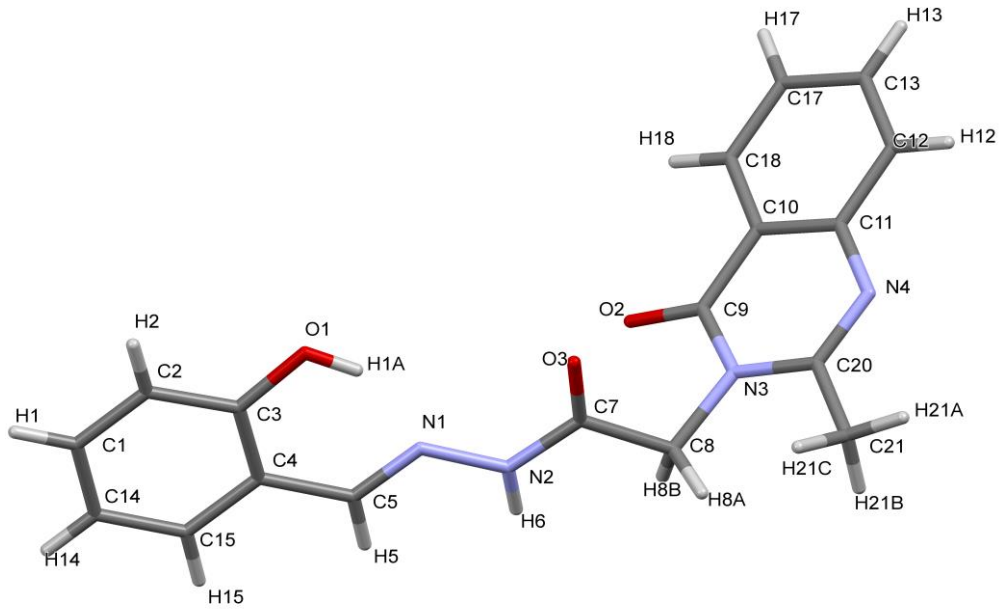
8	
Final R indeksi [$I \geq 2\sigma(I)$]	$R_1 = 0,0385$, $wR_2 = 0,0916$
Final R indeksi (tüm veriler)	$R_1 = 0,0580$, $wR_2 = 0,1076$
Pik ve çukur arasındaki en büyük fark ($e\text{\AA}^{-3}$)	0,23 ve 0,21

Tablo 7. Bileşik 8'e ait bağ uzunlukları

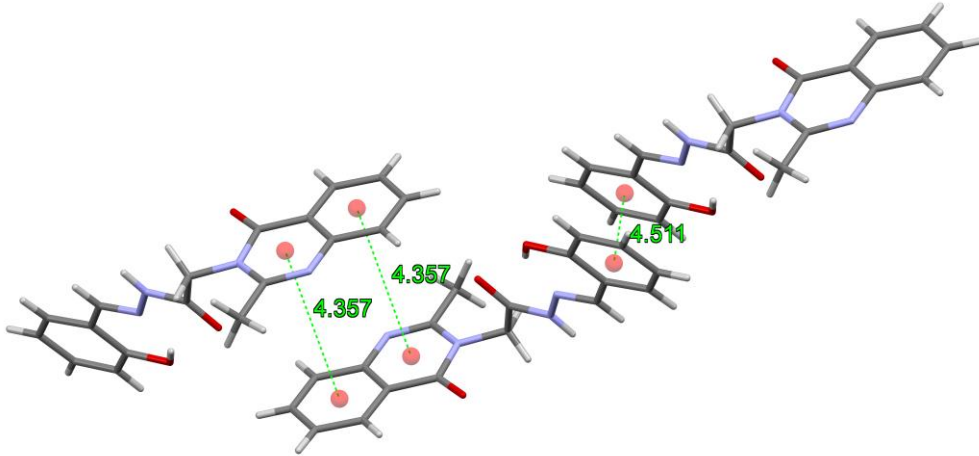
	Uzunluk ($\text{\AA}$)		Uzunluk ($\text{\AA}$)
O3–C7	1,2095 (16)	C7–C8	1,5156(19)
N1–C5	1,2698(17)	C9–C10	1,4442(19)
N1–N2	1,3715(15)	C9–O2	1,2183(16)
N3–C8	1,4621(17)	C10–C11	1,3899(19)
N3–C9	1,3876(19)	C10–C18	1,390(2)
N3–C20	1,3814(17)	C11–C12	1,3970(19)
C1–C2	1,365(3)	C11–N4	1,3835(19)
C1–C14	1,364(3)	C12–C13	1,365(2)
C2–C3	1,386(2)	C13–C17	1,386(3)
C3–C4	1,394(2)	C14–C15	1,375(2)
C3–O1	1,349(2)	C17–C18	1,365(2)
C4–C5	1,4472(19)	N4–C20	1,2954(17)
C4–C15	1,390(2)	C20–C21	1,480(2)
N2–C7	1,3457(16)		

Tablo 8. Bileşik 8'e ait bağ açıları

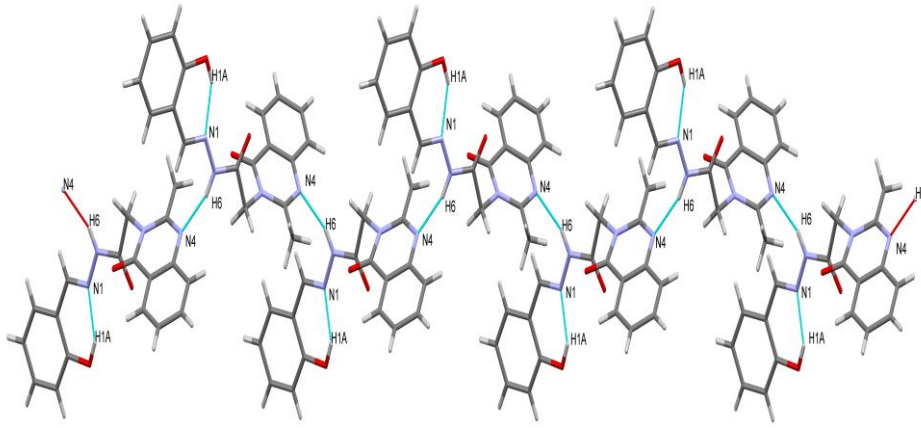
	Açı (°)		Açı (°)
N2–N1–C5	117,82 (11)	O2–C9–N3	119,92 (12)
C9–N3–C5	114,05 (10)	O2–C9–N3	124,74 (13)
C20–N3–C8	123,36 (12)	C11–C10–C9	118,56 (13)
C20–N3–C9	122,58 (11)	C18–C10–C9	120,71 (13)
C14–C1–C2	120,43 (17)	C18–C10–C11	120,71 (13)
C3–C2–C1	120,82 (19)	C12–C11–C10	118,65 (13)
C4–C3–C2	119,44 (16)	N4–C11–C12	119,15 (12)
O1–C3–C2	118,21 (16)	N4–C11–C12	119,15 (12)
O1–C3–C4	122,34 (13)	C13–C12–C11	119,88 (14)
C5–C4–C3	121,82 (13)	C17–C13–C12	121,22 (15)
C15–C4–C3	118,43 (13)	C15–C14–C1	119,71 (19)
C15–C4–C5	119,75 (14)	C14–C4–C5	121,14 (19)
C4–C5–N1	120,37 (13)	C18–C17–C13	119,67 (16)
C7–N2–N1	118,32 (10)	C17–C18–C10	119,86 (15)
N2–C7–O3	124,29 (12)	C20–N4–C11	119,03 (11)
C8–C7–O3	122,82 (11)	N4–C20–N3	122,17 (13)
C8–C7–N2	112,86 (11)	C21–C20–N3	118,97 (12)
C7–C8–N3	109,69 (11)	C21–C20–N4	118,86 (12)
C10–C9–N3	115,33 (11)		



Şekil 60. Bileşik 8'e ait molekül yapısı

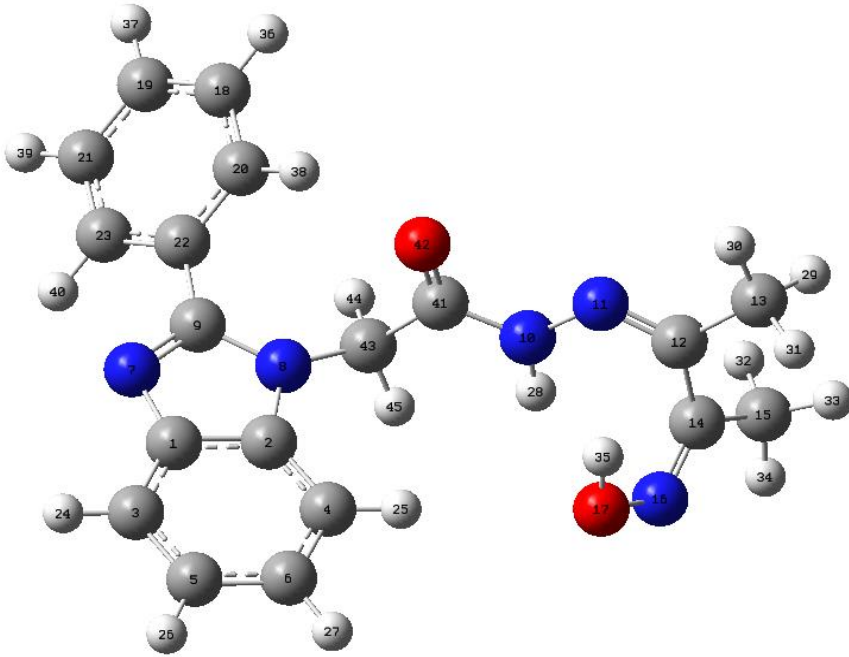


Şekil 61. Bileşik 8'e ait $\pi \cdots \pi$ etkileşimleri

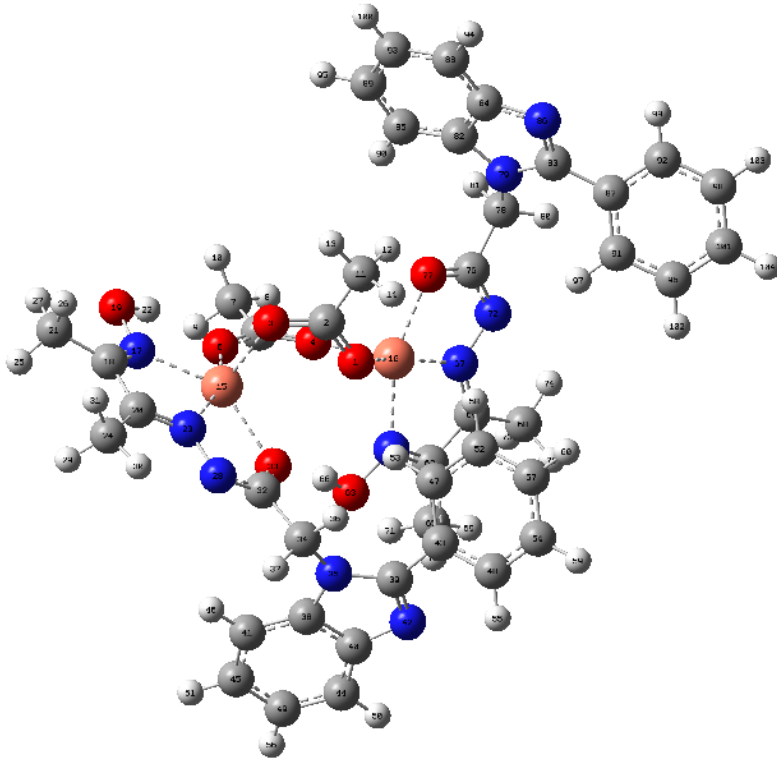


Şekil 62. Bileşik 8'e ait hidrojen bağı etkileşimleri

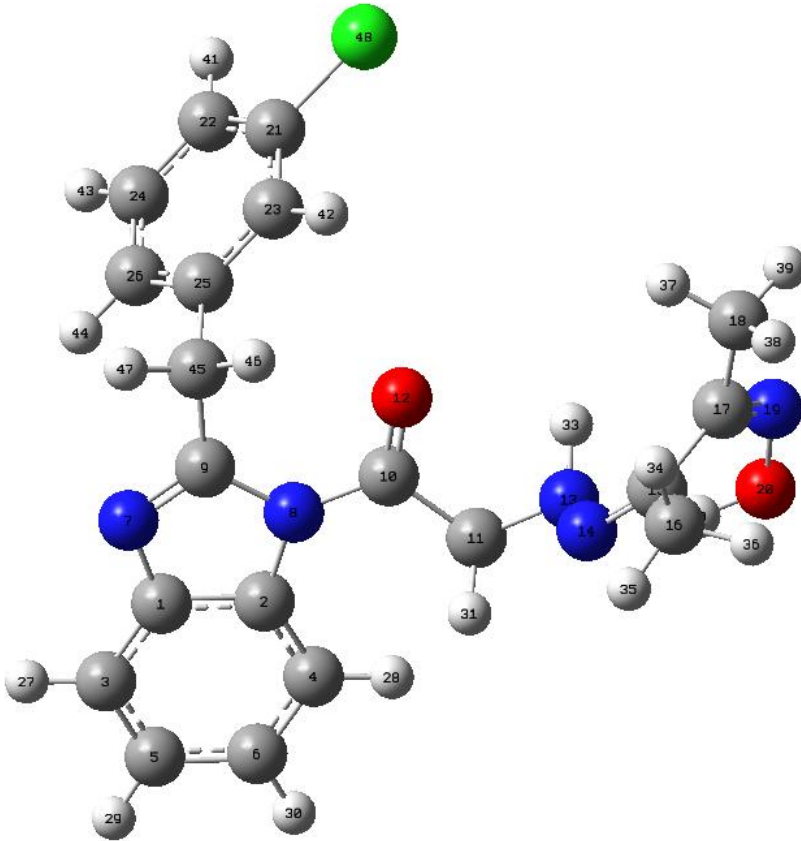
Sentezlenen ligand ve Cu(II) komplekslerinin geometrik optimizasyonlarından elde edilen üç boyutlu yapıları Şekil 63-78'de gösterilmiştir.



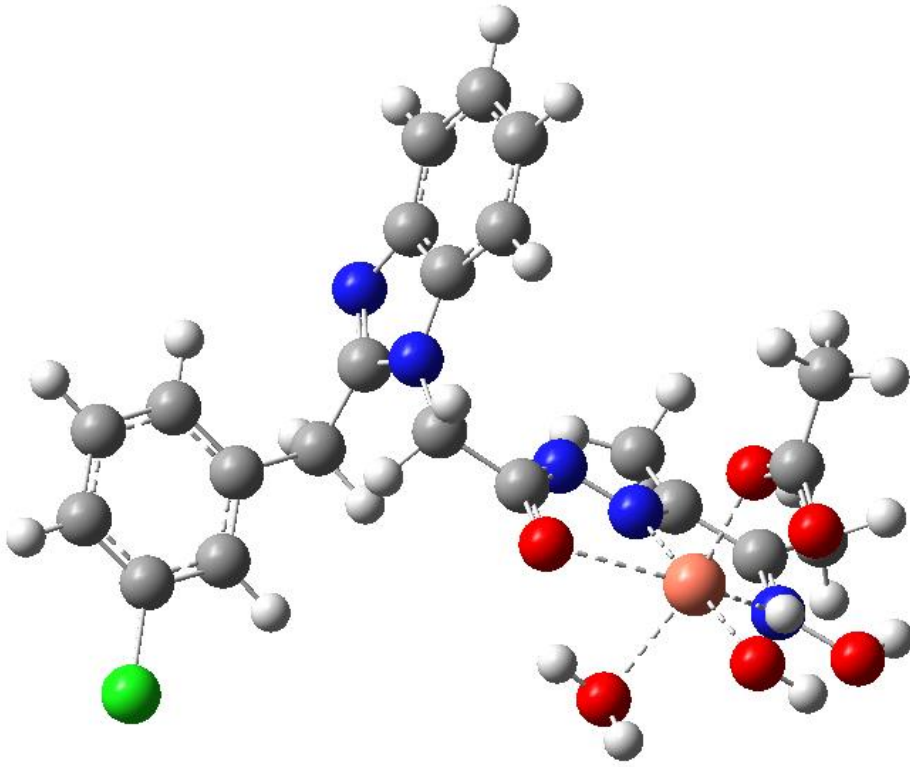
Şekil 63. Bileşik 1'in optimize edilmiş geometrisi



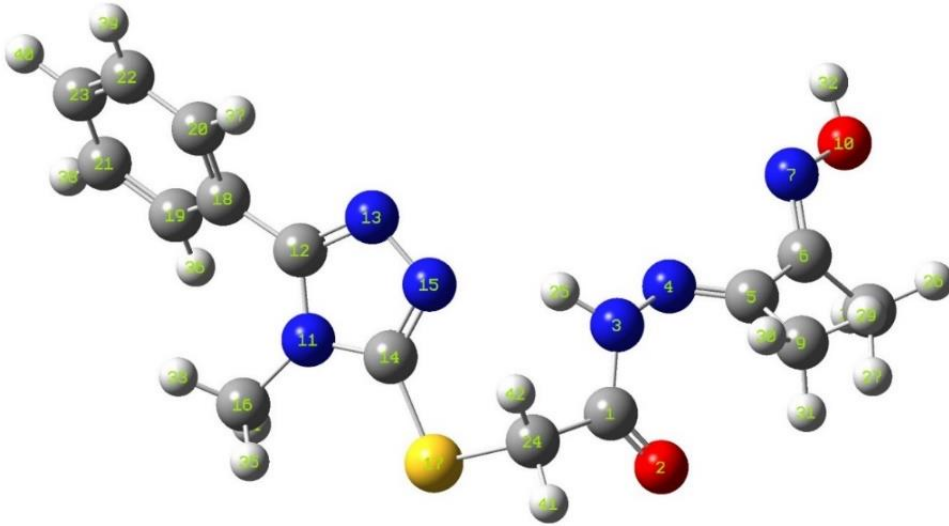
Şekil 64. Bileşik 1a'nın optimize edilmiş geometrisi



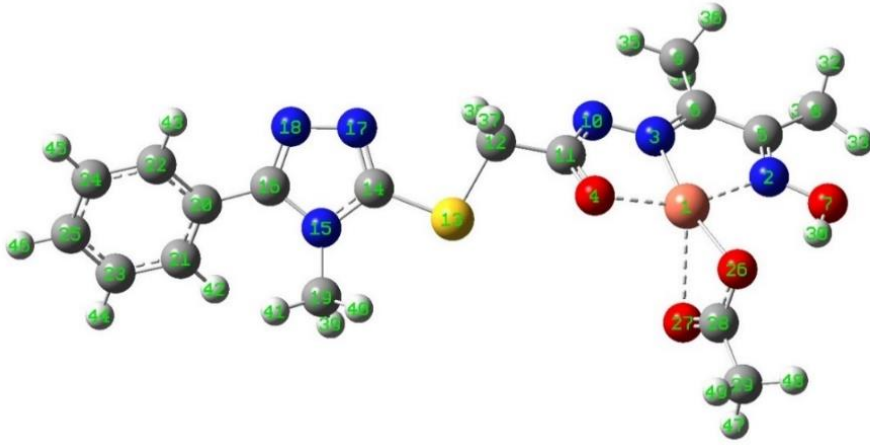
Şekil 65. Bileşik 2'nin optimize edilmiş geometrisi



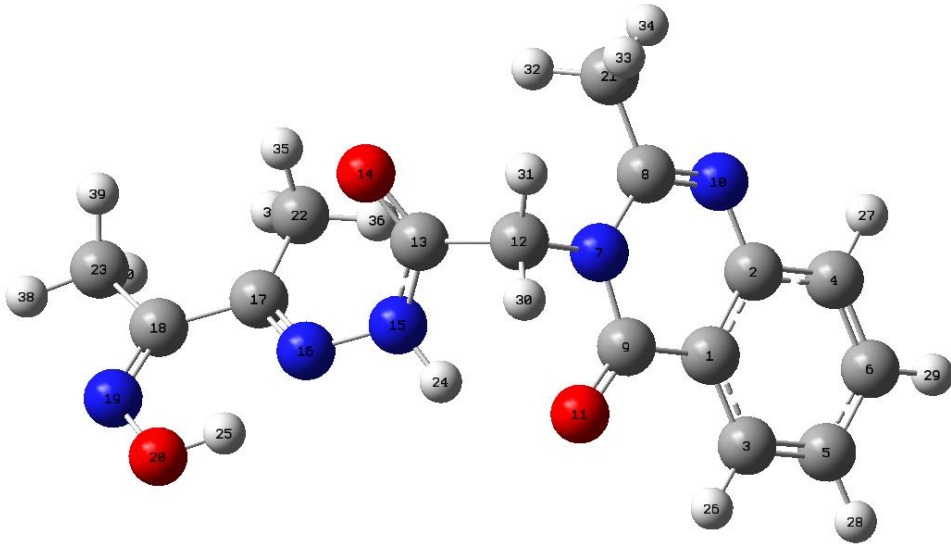
Şekil 66. Bileşik 2a'nın optimize edilmiş geometrisi



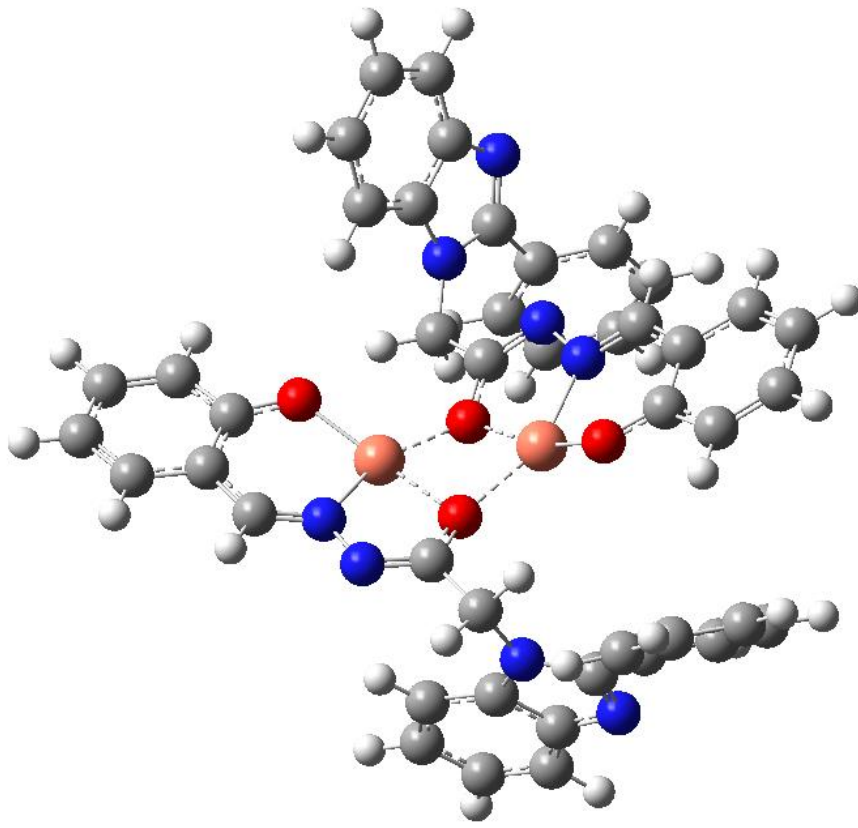
Şekil 67. Bileşik 3'ün optimize edilmiş geometrisi



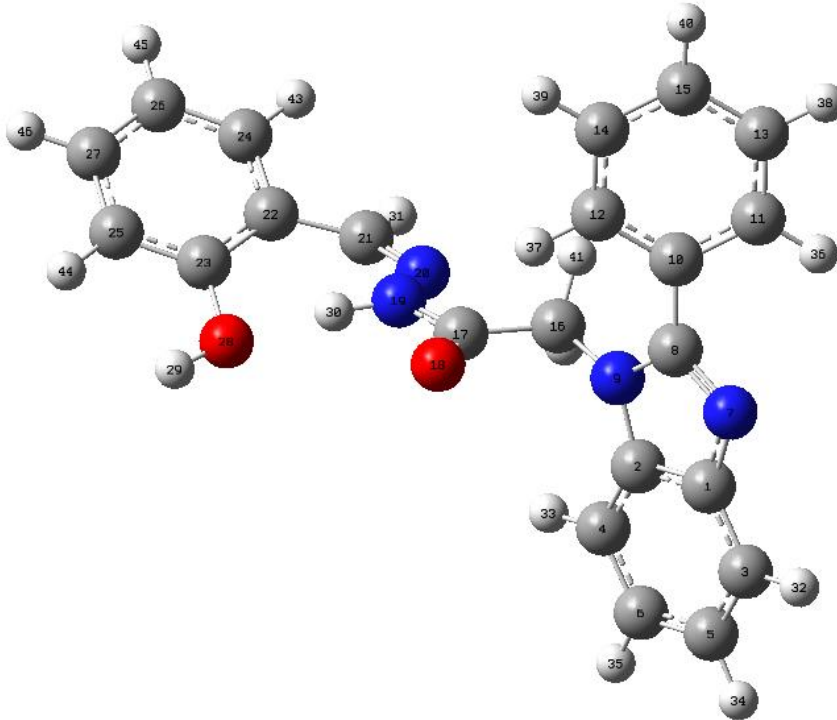
Şekil 68. Bileşik 3a'nın optimize edilmiş geometrisi



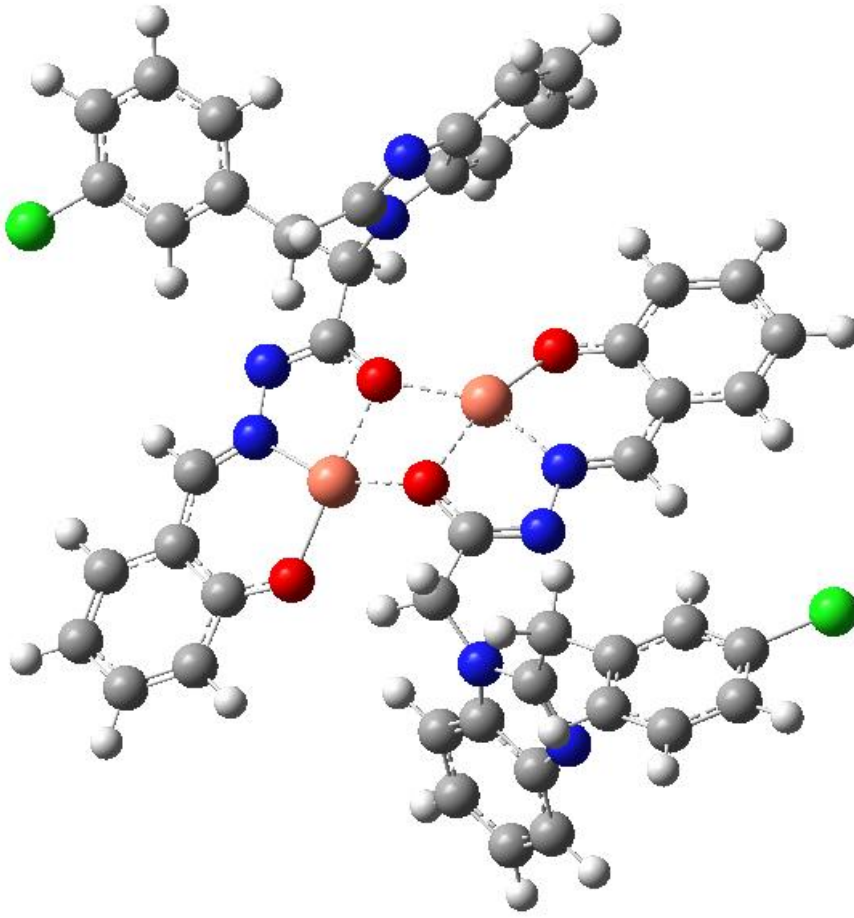
Şekil 69. Bileşik 4'ün optimize edilmiş geometrisi



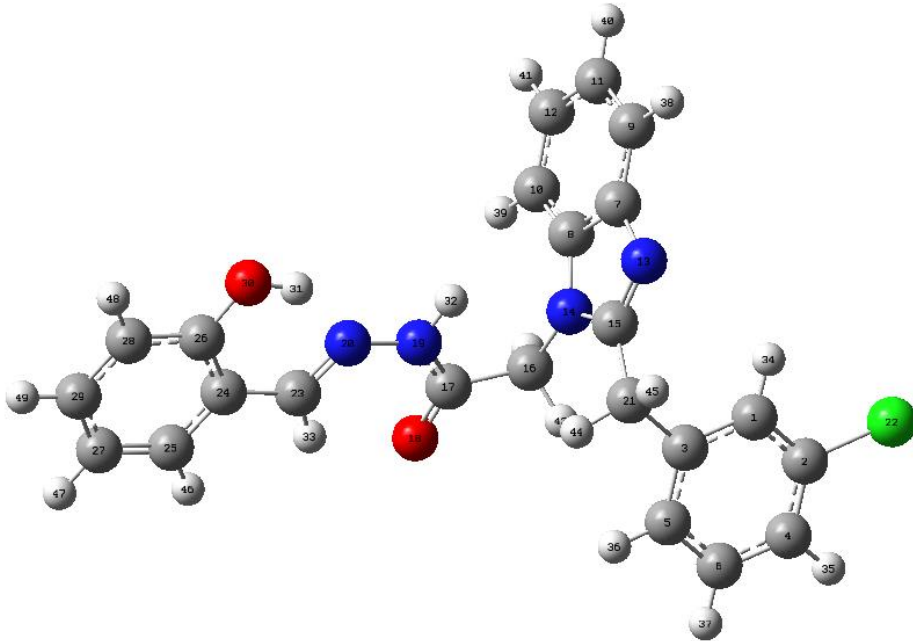
Şekil 70. Bileşik 4a'nın optimize edilmiş geometrisi



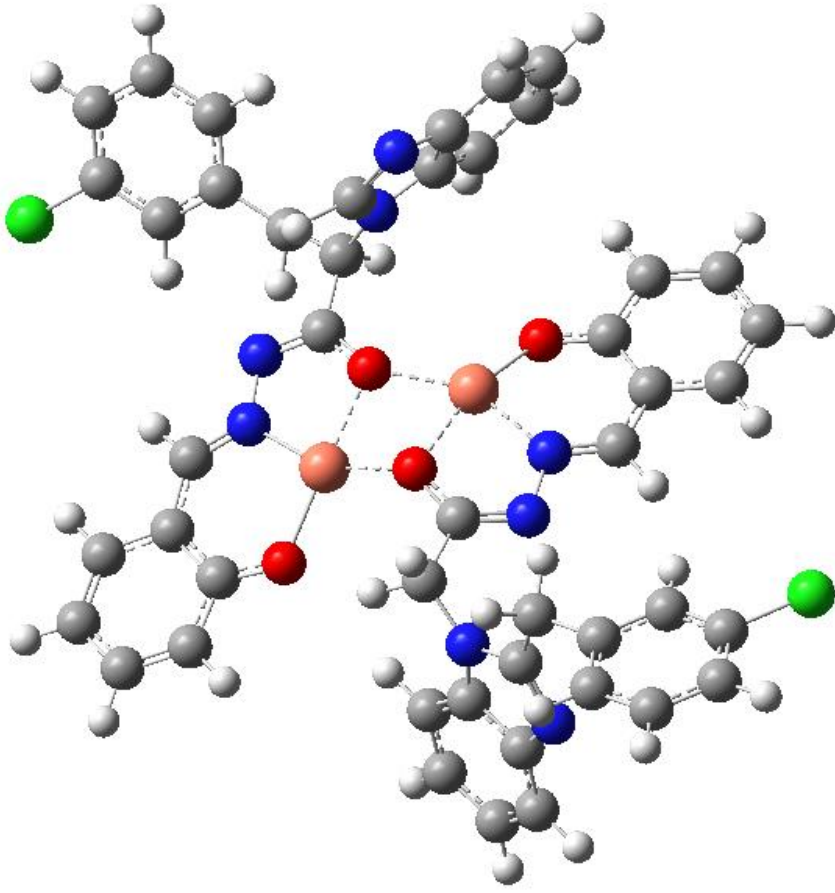
Şekil 71. Bileşik 5'in optimize edilmiş geometrisi



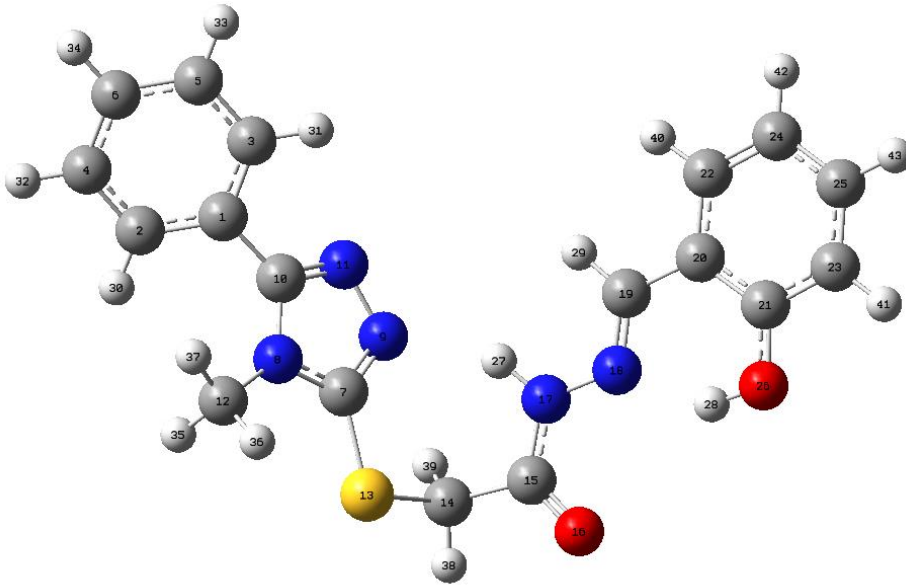
Şekil 72. Bileşik 5a'nın optimize edilmiş geometrisi



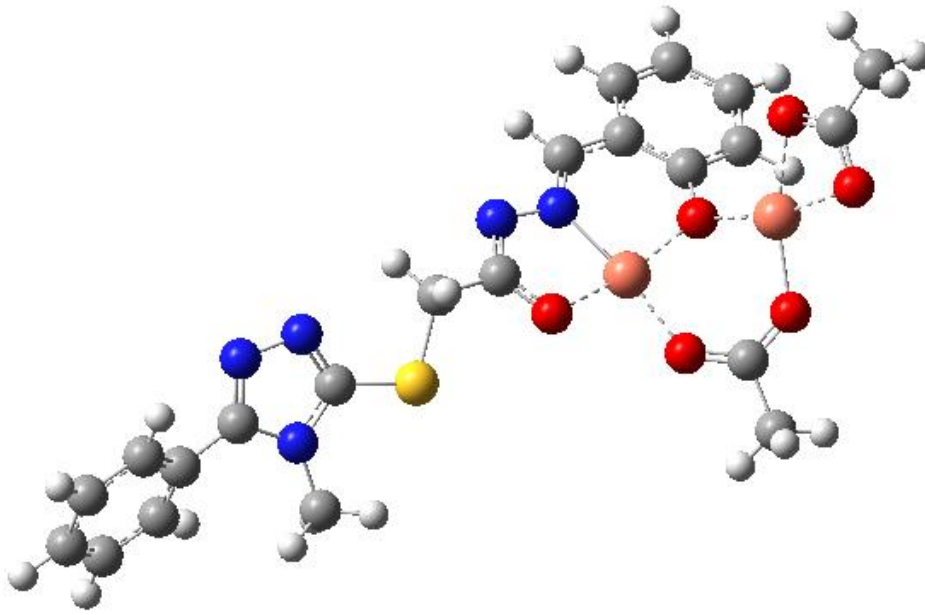
Şekil 73. Bileşik 6'nın optimize edilmiş geometrisi



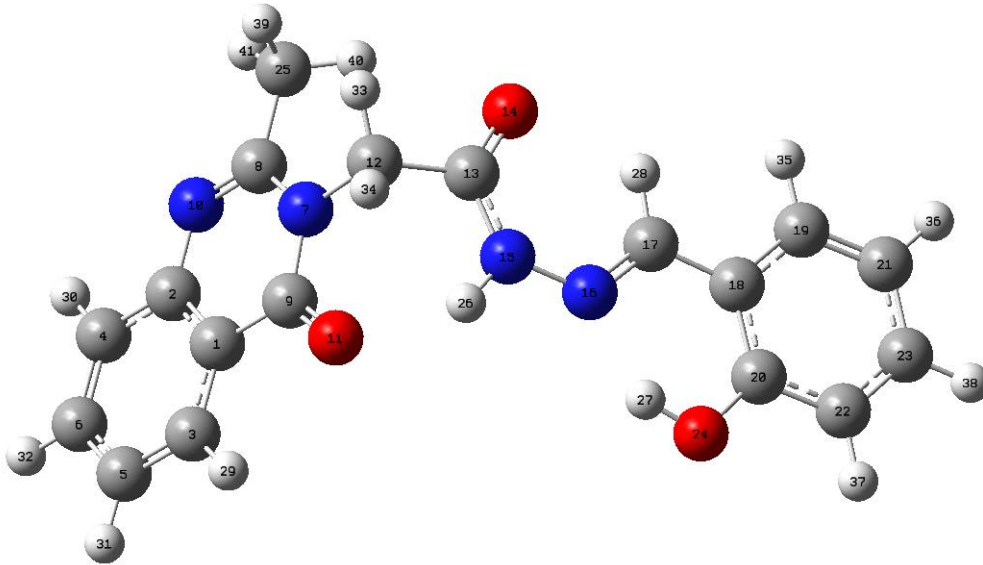
Şekil 74. Bileşik 6a'nın optimize edilmiş geometrisi



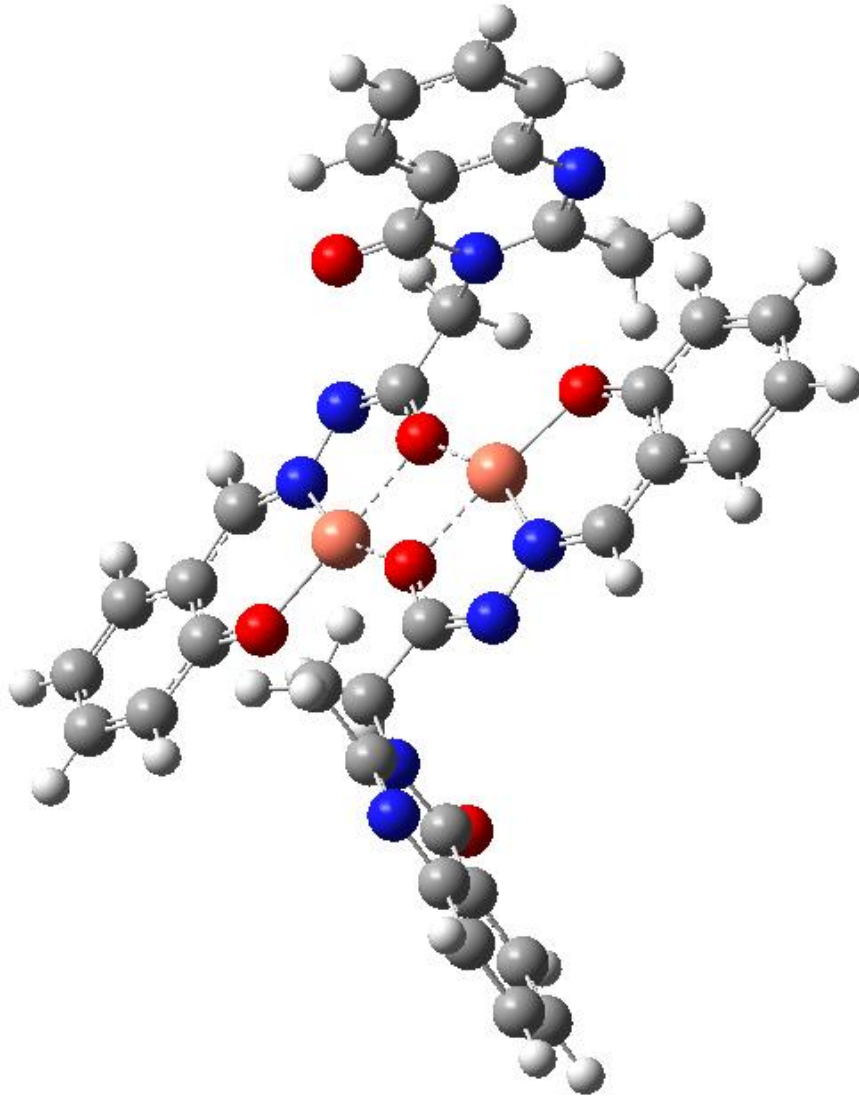
Şekil 75. Bileşik 7'nin optimize edilmiş geometrisi



Şekil 76. Bileşik 7a'nın optimize edilmiş geometrisi



Şekil 77. Bileşik 8'in optimize edilmiş geometrisi



Şekil 78. Bileşik **8a**'nın optimize edilmiş geometrisi

4. TARTIŞMA ve SONUÇLAR

Bu çalışmada başlangıç maddesi olarak kullanılan hidrazitler literatürde kayıtlı yöntemlerle sentezlendi [32,51,186–188,52,179–185]. Sentezlenen başlangıç hidrazit türevlerinden literatürde olmayan dördü oksim türevi ve dördü salisilaldimin türevi olmak üzere toplam sekiz yeni ligant sentezlendi (**1-8**). Sentezlenen bu ligandların susuz $\text{Cu}(\text{CH}_3\text{COO})_2$ ile 1:1 oranında tepkimesinden sekiz yeni bakır kompleksi(**1a-8a**) sentezlendi. Elde edilen ligand ve komplekslerin yapıları FT-IR, NMR, UV/vis, LC MS/MS, MALDI/Tof spektroskopik yöntemleri, molar iletkenlik, manyetik alınganlık verileri ve DFT hesaplamaları ile aydınlatıldı.

Elde edilen deneysel veriler ve teorik hesaplamalar ışığında komplekslerin geometrileri önerilmiştir. Buna göre; kompleks oksim türevi ligandların oluşturduğu **1a** ve **4a** komplekslerinin asetat iyonları ile köprü bağı yaparak dimerleşen yapıda ve Cu(II) merkezlerinin hafif bozulmuş karepiramit yapıda olduğu belirlendi. Salisilaldimin türevi ligandların komplekslerinde de (**5a**, **6a**, **8a**) enolat oksijeni üzerinden dimerleşme gözlemlendi ve her iki Cu(II) merkezinin hafif bozulmuş karedüzlem yapıda olduğu belirlendi. Oksim türevi ligandların oluşturduğu **2a** ve **3a** komplekslerinin mononükleer yapıda olduğu, **2a** kompleksi cis konumda bağlı iki su molekülü ile bozulmuş oktahedral bir geometri oluşturduğu, **3a** kompleksinde ise Cu(II) merkezinin biri düzlemde diğeri piramidin tepe noktasındaki asetat oksijenine bozulmuş karepiramidal yapıda bağlı olduğu belirlenmiştir [191]. Homo-dinükleer yapıdaki Cu(II) kompleksi (**7a**) için elde edilen veriler her iki bakır merkezinin de bozulmuş karedüzlem yapıda olduğunu işaret etmektedir.

Deneysel olarak elde edilen IR spektrumlarındaki sinyaller ve UV-vis spektrumundaki absorbanslara karşılık gelecek elektronik geçişleri yorumlamak için DFT hesaplamalarına başvuruldu. Optimize edilen moleküllerin bütün titreşimleri simule edilerek incelendi ve her bir molekül için elde edilen titreşim frekansları deneysel frekanslar ile birlikte ayrı ayrı tablolar halinde tezin ekinde verilmiştir. Elektronik geçişler için bütün moleküllerin HOMO-LUMO orbitalleri ve enerjileri dikkate alınarak deneysel spektrumdaki absorbansların hangi geçişlere karşılık olacağı hesaplanmış ve tezin ekinde sunulmuştur. Ekte verilen veriler değerlendirilerek spektrumlar tartışılmıştır.

Sentezlenen ligandların **(1-8)** ^{13}C NMR spektrumları tautomeri nedeniyle spektrumda gözlenen piklerin sayısı fazlalığından dolayı yorumlanamamıştır. Bu bileşiklerin ^{13}C NMR spektrumları Ek 53-60’ da gösterilmiştir.

4.1. IR Spektrumları ve Manyetik Momentler

Sentezlediğimiz ligand ve bakır komplekslerinin IR spektrumları genel olarak FT-ATR tekniği kullanılarak alınmıştır. Ligantların IR spektrumları başlangıç hidrazit bileşikleri ile karşılaştırılarak, bakır komplekslerinin spektrumları da ligantların spektrumları ile karşılaştırılarak değerlendirilmiştir. Ligand ve bakır komplekslerinin teorik IR spektrumları Gaussian 09 programı ile sınırlandırılmamış DFT metodu B3LYP yoğunluk fonksiyoneli kullanılarak hesaplanmıştır [198]. Deneysel olarak elde edilen spektrumlardaki sinyallere yapılan atamalar elde edilen teorik sinyaller detaylı olarak incelenerek yapıldı. Fonksiyonel gruplara ilişkin deneysel ve teorik IR verilerinin özeti Tablo 5’de sunulmuştur.

Benzimidazol türevi oksim ligandı **(1)**’nın FTIR spektrumunda 3327 cm^{-1} ’de görülen pik imin NH gerilmesi 3107 cm^{-1} piki oksim OH gerilmesi, 1699 cm^{-1} ’deki gerilme piki C=O gerilmesi, 1614 cm^{-1} ’de gözlenen pik ise imin grubuna (-C=N-NH) aittir [155,160,199,200]. Ligandın **(1)** Cu(II) kompleksi **(1a)**’da ligandın yapısında gözlenen OH grubuna ait gerilme bandı kaybolmuştur. Asetat iyonları tek dişli, iki dişli, köprü ve iyonik olmak üzere 4 farklı modda metale koordine olabilmektedir. 1502 ve 1303 cm^{-1} ’de gözlenen sinyaller sırasıyla asetat grubunun asimetrik ve simetrik gerilmelerine atfedilmiştir. Önerilen yapıda $920\text{-}720\text{ cm}^{-1}$ aralığında herhangi bir deformasyon bandının gözlenmemesi köprülü bağlanma modunu işaret etmektedir. Ayrıca $\Delta\nu = 1502\text{-}1303 = 199\text{ cm}^{-1}$ değeri köprülü bağlanma modunu desteklemektedir [201]. **1a** bileşiğinin bakır başına manyetik moment değeri 1,75 B.M. olarak ölçülmüştür ve eşleşmemiş tek elektron sistemi için uyumludur. Dolayısıyla diğer analitik ve fiziksel veriler deneysel ve teorik IR verileri ile beraber değerlendirildiğinde Şekil 52’de gösterilen yapıyı doğrulamaktadır. Detaylı atamalar için Ek 61’e bakınız.

Klor substitute benzimidazol türevi oksim ligandı **(2)**’nın FTIR spektrumunda 3189 cm^{-1} ’de görülen pik NH gerilmesine 3124 cm^{-1} ’de görülen pik oksim OH gerilmesine , 1688 cm^{-1} ’de görülen piki C=O gerilmesine 1615 cm^{-1} ’de görülen pik imin (-C=N-NH) grubuna aittir [155,202,203]. 2 ligandının Cu(II) kompleksi **(2a)**’nın NH ve C=O

gruplarına ait gerilme bantlarının kaybolması, Şekil 53’de gösterilen ve ligandın Cu(II) iyonuna enol-imin formu üzerinden bağlandığını doğrulamaktadır. Yaklaşık 3200 cm⁻¹ bölgesindeki zayıf yayvan bant oksim OH gerilmesine, 3500 cm⁻¹ bölgesindeki zayıf yayvan bant ise bağlı su moleküllerine atfedilmiştir [200]. Detaylı atamalar için Ek 62’e bakınız. **2a** bileşiğinde manyetik moment değeri 1,92 B.M. olarak ölçülmüştür.

Triazol türevi oksim ligandı (**3**)’nın FTIR spektrumunda 3250 cm⁻¹’de görülen pik imin NH gerilmesine, 3178 cm⁻¹’de görülen pik oksim OH gerilmesine, 1663 cm⁻¹’de görülen pik C=O gerilmesine, 1602 cm⁻¹’de görülen pik imin -(C=N-NH) grubuna aittir [191]. Triazol türevi oksim ligandı (**3**)’nın Cu(II) kompleksi (**3a**)’nın O-H grubuna ait gerilme piki ve karbonil piki kaybolmuş ve asetata atfedilebilecek yeni sinyaller (1622 cm⁻¹) gözlenmiştir [191]. Detaylı atamalar için Ek 63’e bakınız. **3a** bileşiğinde manyetik moment değeri 1,72 B.M. olarak ölçülmüştür.

Kinazolin türevi oksim ligandı (**4**)’nın FTIR spektrumunda 3265 cm⁻¹’de görülen pik NH gerilmesine, 3160 cm⁻¹’de görülen pik oksim OH gerilmesine, 1685-1663 cm⁻¹’de görülen pik C=O gerilmelerine, 1600 cm⁻¹’de görülen pik imin -(C=N-NH) grubuna atfedilmiştir [204]. Kinazolin türevi oksim ligandı (**4**)’nın Cu(II) kompleksinde (**4a**) NH ve OH pikleri kaybolmuştur. C=O piki 1679 cm⁻¹’de görülmüştür. Köprü asetatlarının asimetrik gerilmeleri ile C=C gerilmeleri 1594 cm⁻¹’de gözlenmiştir. Köprü asetatlarının simetrik gerilmeleri 1385 cm⁻¹’de görülmüştür ($\Delta\nu = 209 \text{ cm}^{-1}$) ve önerilen yapı ile uyumludur [201]. Detaylı atamalar için Ek 64’e bakınız. **4a** bileşiğinin bakır başına manyetik moment değeri 1,70 B.M. olarak ölçülmüştür ve eşleşmemiş tek elektron sistemi için uyumludur..

Benzimidazol türevi salisilaldimin ligandı(**5**)’nın FTIR spektrumunda 3189 cm⁻¹’de görülen pik fenolik OH gerilmesine atfedilmiştir [200]. NH gerilmelerinin bu pikin altında kaldığı düşünülmektedir. 1663 cm⁻¹’de görülen pik C=O gerilmesine, 1607 cm⁻¹’de görülen pik imin -(C=N-NH) gerilmelerine atfedilmiştir [142,205]. Benzimidazol türevi salisilaldimin ligandı (**5**)’nın Cu(II) kompleksi (**5a**)’nın bileşiğinde NH/ OH ve C=O gruplarına ait pikler kaybolmuştur. İmin gerilmelerinin şiddeti artmıştır ve daha yukarı frekansa (1613 cm⁻¹) kaymıştır [205]. Bu durum Cu(II) iyonunun liganda enolat anyonu, fenolik oksijen ve imin azotu üzerinden koordine göstermektedir. Asetat iyonlarına ait herhangi bir sinyalin görülmemesi kompleksin nötral doğasını doğrulamaktadır. Cu(II) iyonu başına hesap edilen manyetik moment değeri $3.57/2=1.78$

B.M. olarak ölçülmüştür ve bu değer dinükleer yapıyı desteklemektedir. Molar iletkenlik değeri de kompleksin nötral yapısını doğrular. Detaylı atamalar için Ek 65'e bakınız.

Klor substitute benzimidazol türevi salisilaldimin ligandı (6)'nın FTIR spektrumunda 3220 cm⁻¹'de görülen pik NH gerilmesine, 3159 cm⁻¹'de görülen pik fenolik OH gerilmesine, 1698 cm⁻¹'de görülen pik C=O gerilmesine, 1624 cm⁻¹'de görülen pik imin (C=N) gerilmesine atfedilmiştir [189,205]. Klor substitute benzimidazol türevi salisilaldimin ligandı (6)'nın Cu(II) kompleksinde (6a) başlangıç ligandında gözlenen NH, OH ve C=O grubuna ait pikler kaybolmuştur. İmin gerilmelerinin şiddeti artmıştır ve daha düşük frekansa (1614 cm⁻¹) kaymıştır. Bu durum Cu(II) iyonunun liganda enolat anyonu, fenolik oksijen ve imin azotu üzerinden koordine olduğunu göstermektedir. Asetat iyonlarına ait herhangi bir sinyalin görülmemesi kompleksin nötral doğasını doğrulamaktadır. Cu(II) iyonu başına hesap edilen manyetik moment değeri $3.12/2=1.66$ B.M. olarak ölçülmüştür ve bu değer dinükleer yapıyı desteklemektedir. Ayrıca, molar iletkenlik değeri de kompleksin nötral yapısını doğrulamaktadır. Detaylı atamalar için Ek 66'a bakınız.

Triazol türevi salisilaldimin ligandı (7)'nin FTIR spektrumunda 3210 cm⁻¹'de görülen yayvaan pik NH ve OH gerilmesine, 1684 cm⁻¹'de görülen pik C=O gerilmesine 1608 cm⁻¹'de görülen pik imin (C=N) gerilmesine atfedilmiştir [142]. Triazol türevi salisilaldimin ligandı (7)'nin Cu(II) kompleksinde (7a) başlangıç ligandında gözlenen NH, OH ve C=O grubuna ait pikler kaybolmuştur. İmin gerilmelerinin şiddeti artmış ve daha düşük frekansa (1597 cm⁻¹) kaymıştır. Bu durum Cu(II) iyonunun liganda enolat anyonu, fenolik oksijen ve imin azotu üzerinden bağlandığını göstermektedir. Asetat iyonlarının asimetrik, simetrik gerilmeleri sırasıyla 1518 ve 1448 cm⁻¹'de gözlenmiştir. Asimetrik, simetrik gerilmeleri arasındaki fark asetat iyonunun iki dişli olarak metale bağlandığını doğrulamaktadır ve önerilen yapıyla uyumlu olduğunu göstermektedir. Detaylı atamalar için Ek 67'e bakınız. Cu(II) iyonu başına hesap edilen manyetik moment değeri $3.2/2=1.6$ B.M. olarak ölçülmüştür ve bu değer dinükleer yapıyı desteklemektedir. Ayrıca, molar iletkenlik değeri de kompleksin nötral yapısını doğrulamaktadır.

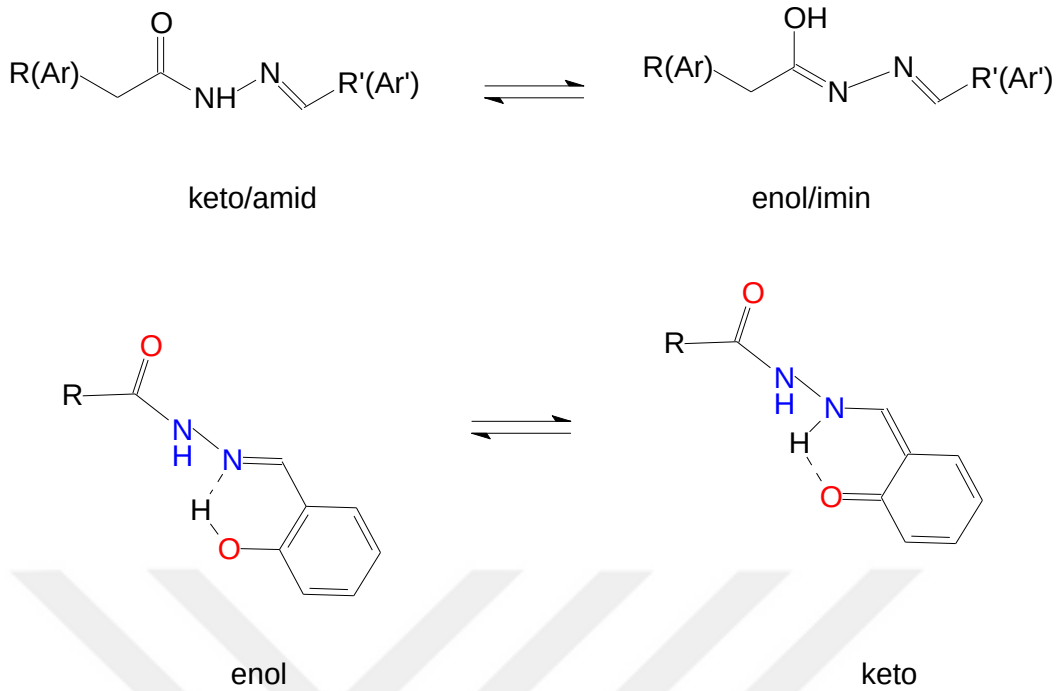
Kinazolin türevi salisilaldimin ligandı (8)'nin FTIR spektrumunda 3164 cm⁻¹'de görülen pik NH gerilmesine, 1703 ve 1671 görülen pikler C=O gerilmelerine, 1611 cm⁻¹'de görülen pik imin (C=N) gerilmesine aittir [60,205]. Fenolik OH gerilmeleri hidrojen bağları nedeniyle gözlenememiştir. Kinazolin türevi salisilaldimin ligandı (8)'in Cu(II) kompleksinde (8a) NH grubuna ait pik kaybolmuştur. Fenolik OH pikinin gözlenmemesi

ve 1666 cm^{-1} ’ de bir adet C=O gerilme piki gözlenmesi metalin liganda sırasıyla fenolik oksijen ve enolat anyonu üzerinden bağlandığını göstermektedir. Ayrıca 1611 cm^{-1} ’deki (C=N) imin sinyalinin 1593 cm^{-1} ’ e kayması imin azotunun metale koordinasyonuna atfedilmiştir. **8a** bileşiğinde manyetik moment değeri $4,42/2=2,21$ B.M. olarak ölçülmüştür. Deneysel ve teorik veriler değerlendirildiğinde Şekil 59 deki yapı önerilmiştir. Detaylı atamalar için Ek 68’e bakınız.

4.2. NMR Spektrumları

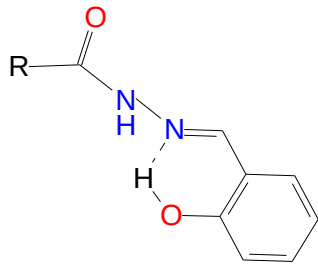
Sentezlenen ligandların (**1-8**) ^1H NMR ^{13}C NMR spektrumları DMSO- d_6 çözücüsünde alınmıştır. Bakır komplekslerinin ^1H NMR spektrumları paramanyetik doğaları sebebiyle alınamamıştır. Ligandların ^1H NMR önerilen yapılar ile uyumlu olarak gözlenen kimyasal kayma değerleri Tablo 4’de toplu olarak gösterilmiştir.

Elde edilen ligantların proton NMR spektrumları yapılarıdaki tautomeriyi net olarak ortaya koymaktadır. Gözlenen tautomeri genel olarak Şekil 79’da gösterilmiştir. Aynı protona ait singletlerin kimyasal kayma değerleri arasındaki farkın artışı tautomerinin etkisinin büyük olduğunu göstermektedir. Oksim türevi ligantlarda oksim OH proton tautomeriden hemen hemen hiç etkilenmeyeceği yapıdan anlaşılmakta ve dolayısıyla spektrumlarda asidik bölgede singlet yada yarılmış olarak gözlenen sinyal OH protonuna atanmıştır. NH proton ise iki ayrı singlet şeklinde gözlenmektedir. Buna göre, oksim türevi ligantlarda NH protonunun yaklaşık 11 ppm’lerde gözlendiğini görmekteyiz.



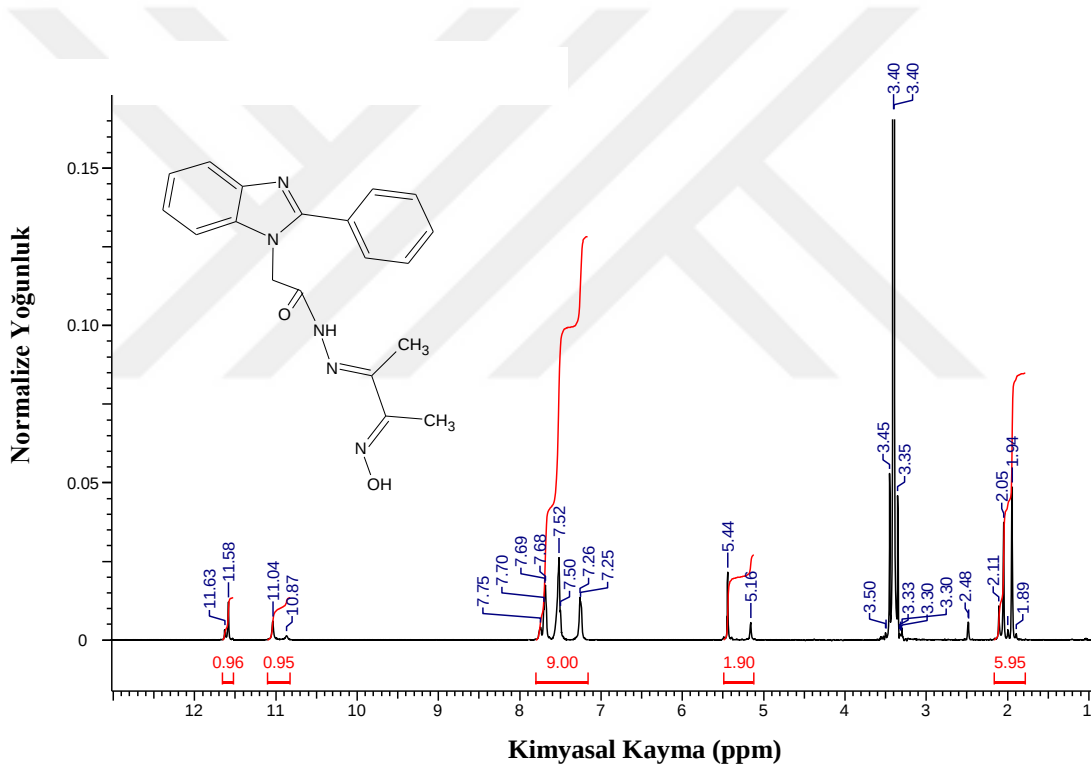
Şekil 79. Sentezlenen N-Heterosiklik ligantlarda gözlenen tautomeri.

Salisilaldimin türevi ligantlarda ise fenolik OH ve amidik NH protonlarının kimyasal kayma değerleri yukarıda verilen değerler baz alınarak ve tautomeri dikkate alınarak değerlendirilmiştir. Literatür incelendiğinde, salisilaldimin türevi bileşiklerde molekül içi hidrojen bağı ile altı üyeli bir şelat halkası meydana gelme ihtimali çok yüksek olduğundan (Şekil 80) fenolik OH protonlarının amidik NH protonlarından daha asidik olması ve dolayısıyla 11,5-12,2 ppm civarında olması beklenir [206]. Şekil 79’da verilen tautomeri nedeniyle salisilaldimin türevi ligantlarda hem amidic NH, hem de fenolik OH tautomeriye uğramaktadır. Ancak yukarıda belirtildiği üzere amidic NH’nın olduğu bölgede meydana gelen tautomerinin daha şiddetli olduğu görülmektedir. Bu nedenle bu ligantlardaki fenolik OH protonlarına ait sinyallerin de iki ayrı singlet şeklinde olduğu görülmektedir.

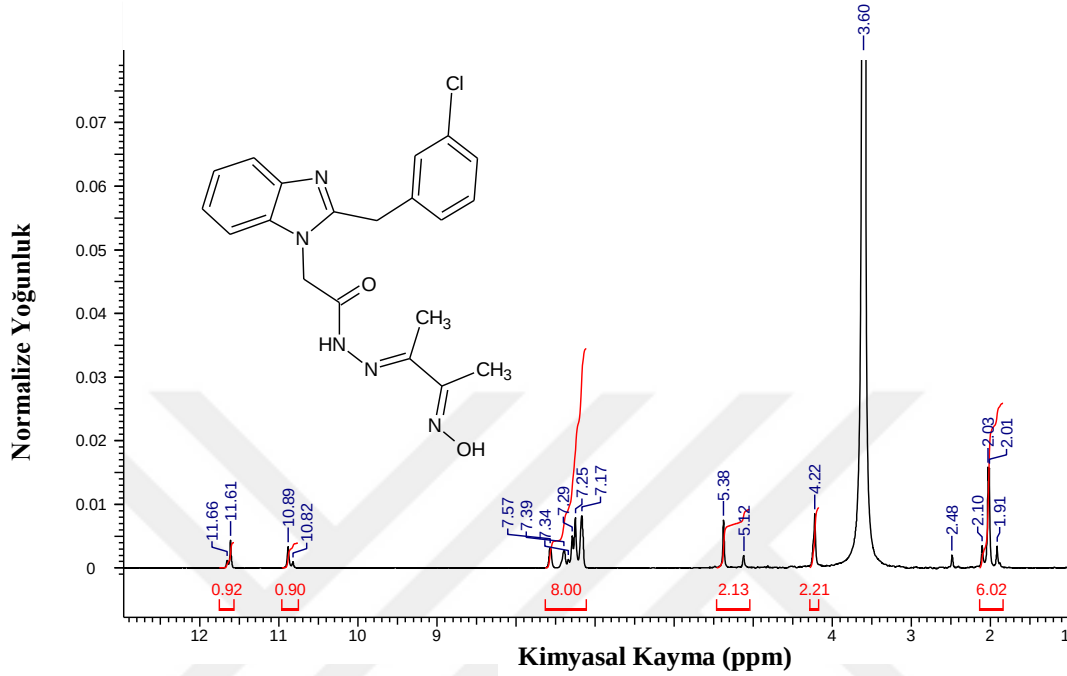


Şekil 80. Salisilaldimin türevi ligantlarda muhtemel molekül içi hidrojen bağları.

1 bileşiğinin ^1H NMR spektrumunda oksim OH protonu 11,61 ppm de yarılmış bir singlet olarak gözlenmiştir. Amidik NH protonu ise 11,04 ve 10,87 ppm de iki ayrı singlet olarak gözlenmiştir. Aromatik bölgede (7,75-7,25 ppm) dokuz protona karşılık gelen sinyaller gözlenmiştir. Alifatik CH_2 protonları 5,44 ve 5,16 ppm de iki ayrı singlet olarak gözlenmiştir. Yapıdaki tautomeri nedeniyle CH_3 protonlarının sinyallerinde (2,11-1,89 ppm) yarılma gözlenmiştir. NH ve alifatik CH_2 gruplarına ait sinyallerin iki ayrı singlet olarak gözlenmesi yapıdaki tautomeriyi net olarak ortaya koymaktadır. **1** bileşiğinin ^1H NMR spektrumu Şekil 81’de ve ^{13}C NMR spektrumu Ek 53’ de gösterilmektedir. Spektrumda gözlenen sinyaller ve integrasyon değerlerinin yapı ile uyumlu olduğu gözlenmiştir.

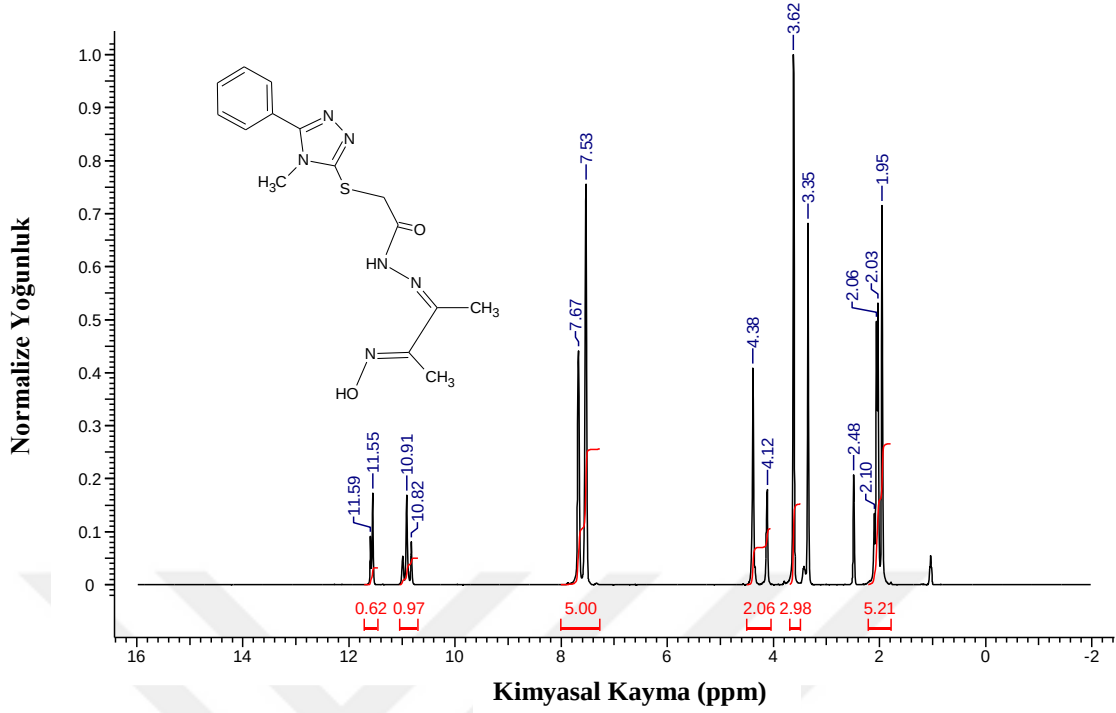


54’de gösterilmektedir. Spektrumda gözlenen sinyaller ve integrasyon değerlerinin yapı ile uyumlu olduğu gözlenmiştir.



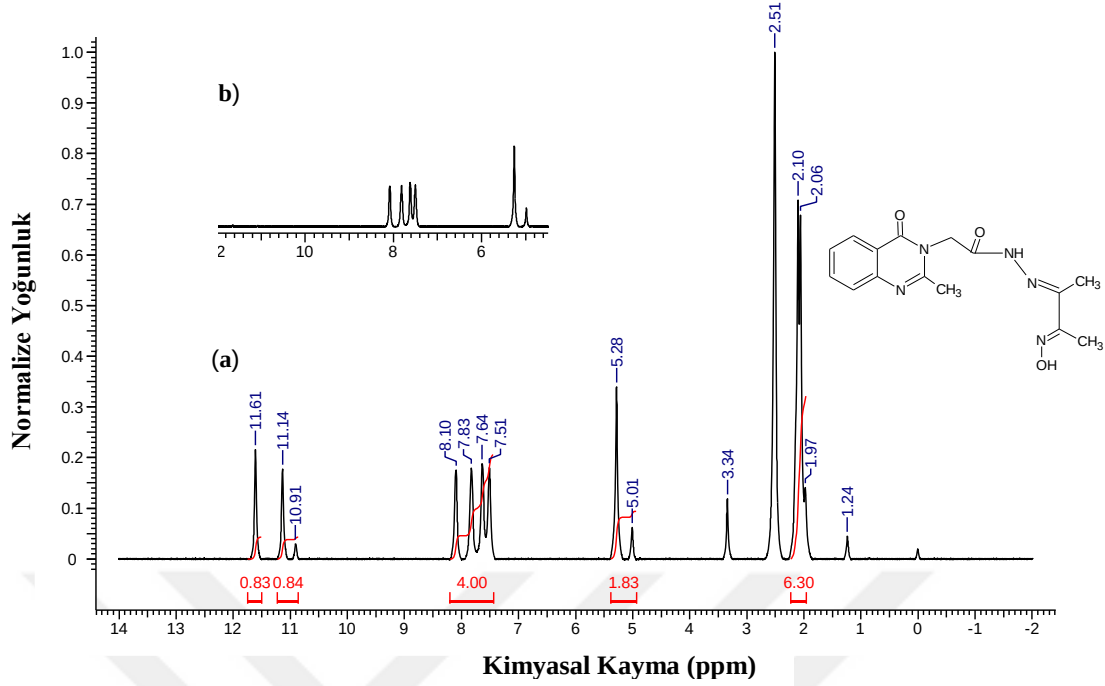
Şekil 82. Bileşik 2’nin DMSO-d₆ çözücüsünde alınan ¹H NMR spektrumu

3 bileşiğinin ¹H NMR spektrumunda hidroksit protonu 11,57 ppm de yarılmış bir singlet olarak gözlenmiştir. Amidik NH proton ise 10,91 ve 10,82 ppm’de gözlenmiştir. Aromatik protonlar 7,67 ve 7,53 ppm’de iki ayrı singlet şeklinde gözlenmiştir. Alifatik CH₂ protonları 4,38 ve 4,12 ppm de iki ayrı singlet, N- CH₃ protonları 3,62 ppm’de, N=C-CH₃ protonları ise 2,03-1,95 ppm’de gözlenmiştir. 3 bileşiğinin ¹H NMR spektrumu Şekil 83’de ve ¹³C NMR spektrumu Ek 55’de gösterilmektedir. Spektrumda gözlenen sinyallerin yeri, sayısı ve integrasyon değerleri yapı ile uyumludur.



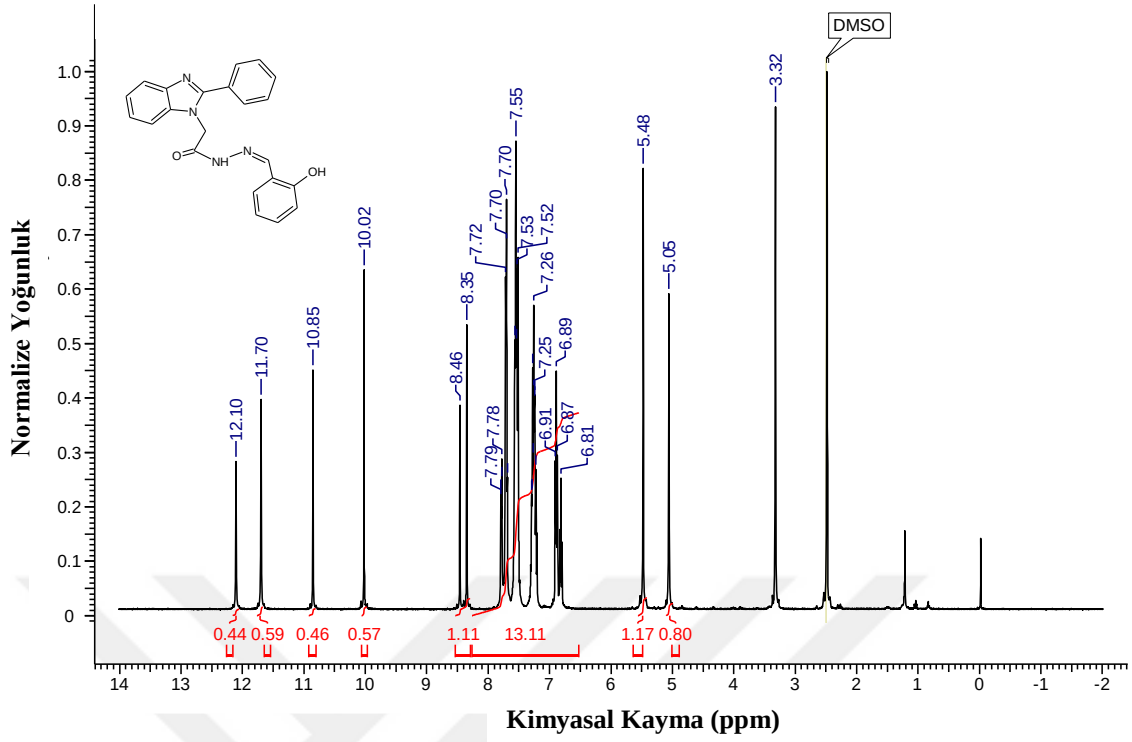
Şekil 83. Bileşik 3'ün DMSO-d₆ çözücüsünde alınan ¹H NMR spektrumu

4 bileşiğinin ¹H NMR spektrumunda oksim OH protonu 11,61 ppm'de singlet olarak gözlenmiştir. Amidik NH protonu 11,14 ve 10,91 ppm'de iki ayrı singlet olarak gözlenmiştir. Aromatik protonlar 8,10-7,51 ppm aralığında dört proton integrasyonunda gözlenmiştir. Alifatik CH₂ protonları 5,28 ve 5,01 ppm de iki ayrı singlet, kinazolin halkasına bağlı CH₃ protonları ise DMSO 'daki CH₃ pikleri ile çakışmış ve 2,51 ppm'de gözlenmiştir. N=C-CH₃ protonları ise 2,10-1,97 ppm aralığında çakışmış olarak gözlenmiştir. 4 bileşiğinin ¹H NMR spektrumu Şekil 84'de ve APT spektrumu Ek 56'da gösterilmektedir. Spektrumda gözlenen sinyallerin yeri ve sayısı yapı ile uyumlu olduğu gözlenmiştir.



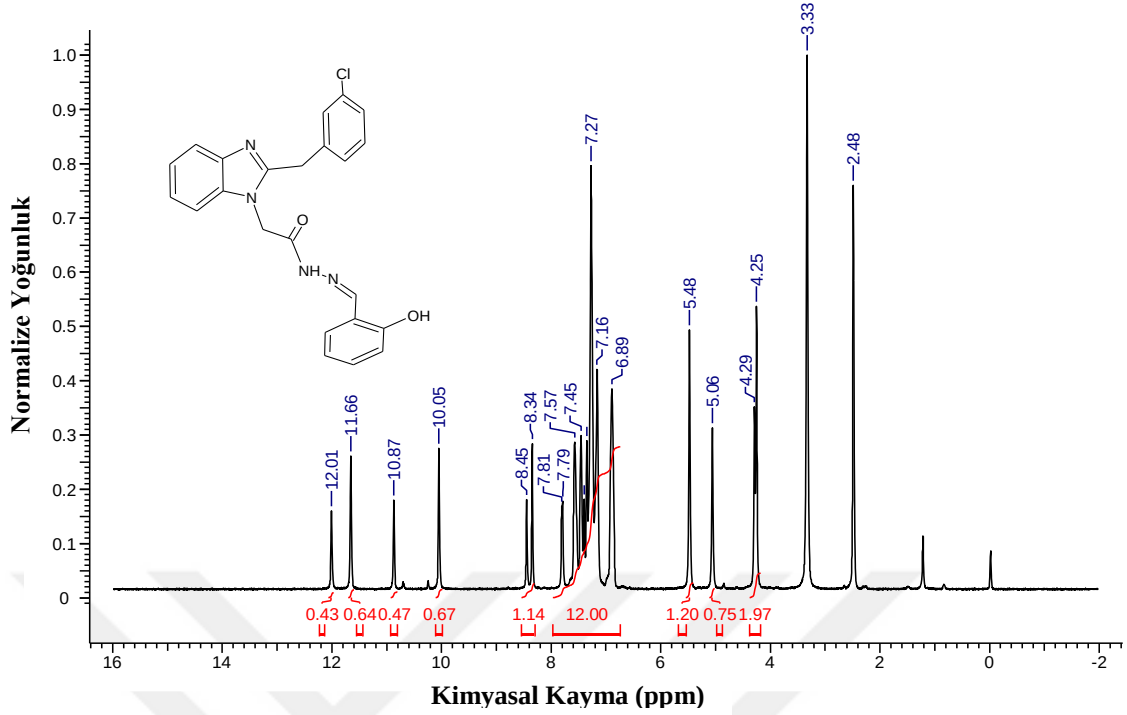
Şekil 84. Bileşik 4'ün a) $\text{DMSO}-d_6$ b) D_2O çözücüsünde alınan ^1H NMR spektrumu

5 nolu bileşiğin ^1H NMR spektrumunda fenolik hidroksit protonu 12,10 ve 11,70 ppm'de iki ayrı singlet, amidik NH protonu 10,85 ve 10,02 ppm de iki ayrı singlet olarak gözlenmiştir. İmin protonlarına ait sinyaller 8,46 ve 8,35 ppm de iki ayrı singlet şeklinde, aromatik protonlar ise 7,79-6,81 ppm aralığında ve on üç protona eşdeğer integrasyondaki sinyaller ile doğrulanmıştır. $\text{C}=\text{O}$ grubuna komşu alifatik CH_2 protonları 5,48 ve 5,05 ppm de iki singlet olarak gözlenmiştir. 5 bileşiğinin ^1H NMR spektrumu Şekil 85'de ve APT spektrumu Ek 57'de gösterilmektedir. Spektrumda gözlenen sinyallerin yeri ve sayısı yapı ile uyumlu olduğu gözlenmiştir.



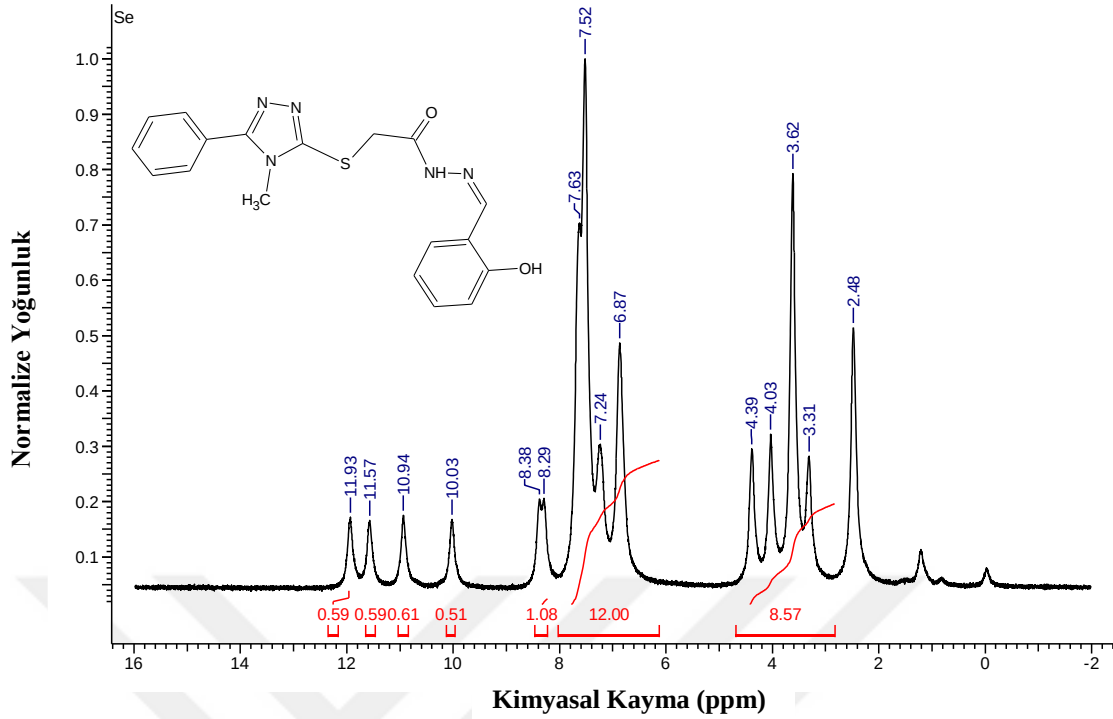
Şekil 85. Bileşik 5'in DMSO-d₆ çözücüsünde alınan ¹H NMR spektrumu

6 bileşiğinin ¹H NMR spektrumunda fenolik OH protonu 12,01 ve 11,66 ppm'de, amidic NH protonu 10,87 ve 10,05 ppm'de iki ayrı singlet olarak gözlenmiştir. Düşük alanda gözlenen bu asidik protonların döteryum ile yer değiştirdiği gözlenmiştir. İmin protonu 8,45 ve 8,34 ppm de, aromatik protonlar ise 7,81-6,89 ppm aralığında on iki protona eşdeğer integrasyonda gözlenmiştir. C=O grubuna komşu alifatik CH₂ protonları 5,48 ve 5,06 ppm de iki ayrı singlet olarak, benzene komşu alifatik CH₂ protonları ise 4,27 ppm de yarılmış bir singlet şeklinde gözlenmiştir. 6 bileşiğinin ¹H NMR spektrumu Şekil 86'da ve APT spektrumu Ek 58'de gösterilmektedir. Spektrumda gözlenen sinyallerin yeri, sayısı ve integrasyonların yapı ile uyumlu olduğu gözlenmiştir



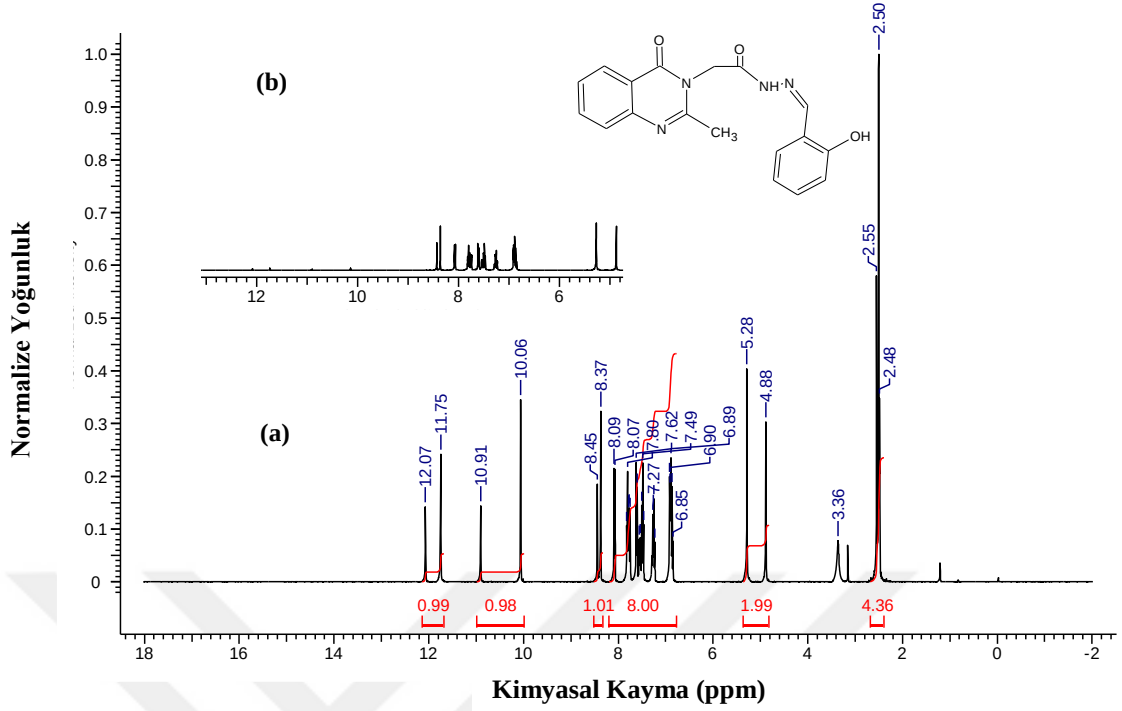
Şekil 86. Bileşik 6'nın DMSO-d₆ çözücüsünde alınan ¹H NMR spektrumu

7 bileşiğinin ¹H NMR spektrumunda fenolik OH protonu 11,93 ve 11,57 ppm'de iki ayrı singlet olarak gözlenmiştir. Tautomeriden dolayı benzer şekilde NH protonu da 10,94 ve 10,03 ppm'de iki ayrı singlet olarak gözlenmiştir. İmin protonu 8,38 ve 8,29 ppm'de, aromatik protonlar 7,63-6,87 ppm aralığında gözlenmiştir. C=O grubuna komşu alifatik CH₂ protonları 4,39 ve 4,03 ppm'de iki ayrı singlet olarak gözlenmiştir. N-CH₃ protonları ise çözücü protonları ile çakışmakta ve 3,31 ppm'de gözlenmiştir. 7 bileşiğinin ¹H NMR spektrumu Şekil 87'de ve APT spektrumu Ek 59'da gösterilmektedir. Spektrumda gözlenen sinyallerin yeri ve sayısı yapı ile uyumlu olduğu gözlenmiştir.



Şekil 87. Bileşik 7'nin DMSO-d₆ çözücüsünde alınan ¹H NMR spektrumu

8 bileşiğinin ¹H NMR spektrumunda fenolik hidroksit protonu 12,07 ve 11,75 ppm de iki ayrı singlet olarak gözlenmiştir. Amidik NH protonu da 10,91 ve 10,06 ppm'de iki ayrı singlet olarak gözlenmiştir. İmin protonu 8,41 ppm'de yarılmış/çakışmış bir singlet, sekiz proton integrasyonunda aromatik protonlar 8,09-6,86 ppm aralığında gözlenmiştir. C=O grubuna komşu alifatik CH₂ protonları 5,28 ve 4,88 ppm de iki ayrı singlet olarak gözlenmiştir. Kinazolin halkasına bağlı metil grubu protonları ise 2,50 ppm'de gözlenmektedir. **8** bileşiğinin ¹H NMR spektrumu Şekil 88'de ve APT spektrumu Ek 60'da gösterilmektedir. Spektrumda gözlenen sinyallerin yeri, sayısı ve integrasyonların yapı ile uyumlu olduğu gözlenmiştir.



Şekil 88. Bileşik **8**'in a) DMSO-d₆ b) D₂O çözücüsünde alınan ¹H NMR spektrumu

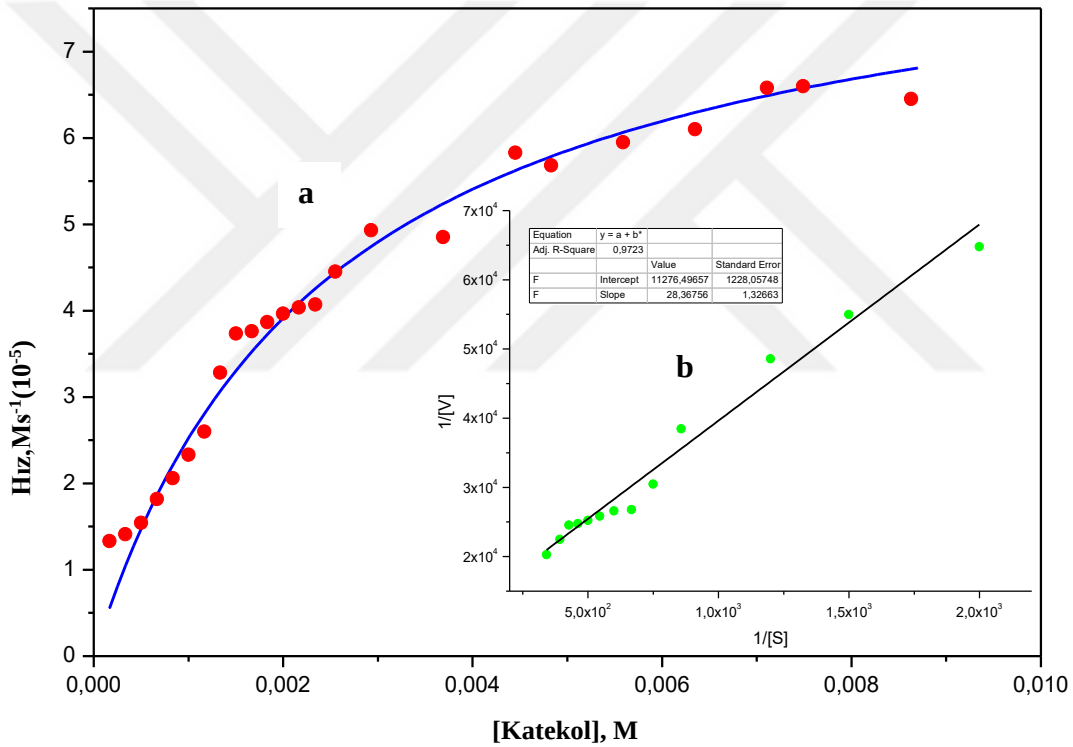
4.3. Kütle Spektrumları

Sentezlenen ligandların kütle spektrumları LC MS MS (H-ESI) tekniği ile üniversitemiz merkezi araştırma laboratuvarında, komplekslerin kütle spektrumları MALDI /TOF yöntemi ile Gebze Teknik Üniversite'nde alınmıştır. **1-8** bileşiklerinin kütle spektrumlarında sırasıyla m/z 350,3; 398,0; 346,8; 316,0; 370,9; 418,9; 367,9 ve 337,0 da görülen sinyaller [M+H]⁺ iyonuna atfedilmiştir. **1-8** bileşiklerinin kütle spektrumlarında sırasıyla m/z 883,7; 409,8 ve 814,8 de gözlenen sinyaller [M-(CH₃COO)]⁻ iyonuna, **5a** bileşiğinin kütle spektrumunda m/z 863,9 da gözlenen pik [M]⁺ iyonuna, **7a** bileşiğinin kütle spektrumunda m/z 919,8'de gözlenen sinyal [M-(CH₃COO⁻)+(HL⁻)+H]⁺ **2a ve 6a** bileşiklerinin kütle spektrumlarında sırasıyla m/z 556,6 ve 959,1'de gözlenen sinyaller [M+H]⁺ iyonuna, **2a ve 6a** bileşiklerinin kütle spektrumlarında sırasıyla m/z 793,8'de gözlenen pik [M-2H]⁺ iyonuna atfedilmiştir. Kütle spektrumlarında gözlenen pikler sentezlediğimiz ligand ve kompleksler için önerilen yapılar ile uyumludur. Sentezlenen ligand ve komplekslerin teorik ve deneysel kütle spektrum verileri Tablo 3'de gösterilmiştir.

4.4. Kinetik Çalışmalar

Sentezlenen Cu(II) komplekslerinin katekolaz aktiviteleri incelendi. Bu bileşiklerden sadece **3a** bileşiğinde aktivite gözlenmiştir.

Katekol oksidazın katekolaz aktivitesi reaksiyonu için 3,5-DTBC'nin katalitik oksidasyonu bir model olarak incelenmiştir. Katalitik aktivite Tris-HCl (50 mM) tamponu ile pH 8'e ayarlı DMSO ortamında 60 dakika boyunca 400 nm'de absorbanst artışı ile izlendi. Aerobik koşullar altında, doyma kinetiği 3,5-DTBC konsantrasyonlarına karşı başlangıç oranları için bulundu (Şekil 89).



Şekil 89. a) Substrat hız grafiği (Michaelis-Menten grafiği) b) Lineweaver-Burk dönüşüm hızı grafiği

$$\frac{1}{V} = \frac{K_m + [S]}{V_{max}[S]} = \frac{K_m}{V_{max}} \frac{1}{[S]} + \frac{1}{V_{max}}$$

Sonuçlar Lineweaver Burk grafiğinden elde edildi. $V_{max} = 8,74 \times 10^{-5} \text{ mol dm}^3 \text{ s}^{-1}$ ve $K_M = 2,47 \times 10^{-3} \text{ mol dm}^3$ olarak hesaplandı. Bulunan $100,1 \text{ h}^{-1}$ çevrim sayısı Tablo 9'da görüldüğü gibi literatür ile karşılaştırıldığında **3a** bileşiğinin bildirilen bazı mononükleer bakır(II) komplekslerinden daha yüksek çevrim sayısına sahip olduğu görülmektedir.

Tablo 9. Mono ve di nükleer Cu (II) kompleksleri için bazı katekolaz taklit aktivitelerinin rapor edilmiş çevrim sayıları

Kompleks	Çevrim sayısı (h ⁻¹)	Kaynak
Mono nükleer Cu(II)	6,00	[207]
	11,16	[208]
	13,32	[209]
Di nükleer Cu(II)	1,97	[210]
	15,84	[211]
	28,50	[211]
	54,70	[212]
	1,56x10 ⁴	[213]

4.5. Elektronik Spektrum

Sentezlenen ligand ve komplekslerin temel spektroskopik özellikleri hakkında bilgi edinebilmek için DMSO çözücü ortamında TD-DFT hesaplamaları CPCM metodu kullanılarak yapıldı. Deneysel absorpsiyon bantları teorik elektronik geçişler ve karakterleri bütün bileşikler için tablolar halinde sunuldu (Ek 69-76). Deneysel olarak elde edilen absorbans bantları teorik verilere dayalı olarak yorumlandı.

1 ligandının deneysel elektronik spektumunda 294 nm’de (2798 M⁻¹cm⁻¹) $\pi \rightarrow \pi^*$ geçiş karakterinde bir bant gözlenmiştir. 294 nm’deki gözlediğimiz bu bant 275 nm’deki H-1(A) $\rightarrow$ L+1(A) (44%), H-1(B) $\rightarrow$ L+1(B) (44%) ve 286 nm’deki HOMO(A) $\rightarrow$ L+1(A) (46%), HOMO(B) $\rightarrow$ L+1(B) (46%) teorik geçişlerine atfedilmiştir. **1** ligandının deneysel elektronik spektumunda 300 nm’de (4216 M⁻¹cm⁻¹) $\pi \rightarrow \pi^*$ geçiş karakterinde bir bant gözlenmiştir. 300 nm’deki gözlediğimiz bu bant 306 nm’deki HOMO(A) $\rightarrow$ LUMO(A) (50%), HOMO(B) $\rightarrow$ LUMO(B) (50%) teorik geçişine atfedilmiştir.

Kompleks **1a** sırasıyla 286,367,400 ve 610 nm’de ligand bazlı $\pi \rightarrow \pi^*$, $n \rightarrow d$ ve $\pi \rightarrow d$ geçişlerine ait absorpsiyon bantları vermiştir. Deneysel elektronik spektumunda 286 nm’de (9939 M⁻¹cm⁻¹) $\pi \rightarrow \pi^*$ geçiş karakterinde bir bant gözlenmiştir. 286 nm’deki gözlediğimiz bu bant, 289 nm’deki H-1(A) $\rightarrow$ L+3(A) (37%), H-1(B) $\rightarrow$ L+5(B) (38%) geçişine atfedilmiştir. Deneysel elektronik spektumunda 367 nm’de (9571 M⁻¹cm⁻¹) $n \rightarrow d$ geçiş karakterinde bir bant gözlenmiştir. 367 nm’deki gözlediğimiz bu bant, H-

18(B) $\rightarrow$ LUMO(B) (15%), H-11(B) $\rightarrow$ L+1(B) (10%), H-2(B) $\rightarrow$ L+2(B) (15%) geçişine atfedilmiştir. Deneysel elektronik spektrumunda 400 nm'de ($2664 \text{ M}^{-1}\text{cm}^{-1}$) $n \rightarrow d$ geçiş karakterinde bir bant gözlenmiştir. 400 nm'deki gözlediğimiz bu bant, H-13(B) $\rightarrow$ LUMO(B) (53%), H-10(B) $\rightarrow$ LUMO(B) (20%) geçişine atfedilmiştir. Deneysel elektronik spektrumunda 610 nm'de ($273 \text{ M}^{-1}\text{cm}^{-1}$) $\pi \rightarrow d$ geçiş karakterinde bir bant gözlenmiştir. 610 nm'deki gözlediğimiz bu bant, H-2(A) $\rightarrow$ LUMO(A) (13%), H-51(B) $\rightarrow$ L+1(B) (10%), H-2(B) $\rightarrow$ L+2(B) (11%) geçişine atfedilmiştir.

2 ligandının deneysel elektronik spektumunda 275 nm'de ($104 \text{ M}^{-1}\text{cm}^{-1}$) $\pi \rightarrow \pi^*$ geçiş karakterinde bir bant gözlenmiştir. 275 nm'deki gözlediğimiz bu bant 272 nm'deki H-2(A) $\rightarrow$ LUMO(A) (36%), H-2(B) $\rightarrow$ LUMO(B) (36%), 277 nm'deki H-1(A) $\rightarrow$ LUMO(A) (42%), H-1(B) $\rightarrow$ LUMO(B) (42%) ve 281 nm'deki HOMO(A) $\rightarrow$ LUMO(A) (46%), HOMO(B) $\rightarrow$ LUMO(B) (46%) teorik geçişlerine atfedilmiştir. 2 ligandının deneysel elektronik spektumunda 286 nm'de ($150 \text{ M}^{-1}\text{cm}^{-1}$) $\pi \rightarrow \pi^*$ geçiş karakterinde bir bant gözlenmiştir. 286 nm'deki gözlediğimiz bu bant 282 nm'deki HOMO(A) $\rightarrow$ LUMO(A) (46%), HOMO(B) $\rightarrow$ LUMO(B) (46%) teorik geçişine atfedilmiştir.

Kompleks **2a** sırasıyla 283 ve 363 nm'de ligand bazlı $n \rightarrow \pi^*$, $n \rightarrow d$ ve $\pi \rightarrow d$ geçişlerine ait absorpsiyon bantları vermiştir. Deneysel elektronik spektrumunda 283 nm'de ($12 \text{ M}^{-1}\text{cm}^{-1}$) $n \rightarrow \pi^*$ geçiş karakterinde bir bant gözlenmiştir. 283 nm'deki gözlediğimiz bu bant, 297 nm'deki H-6(A) $\rightarrow$ LUMO(A) (67%), H-5(B) $\rightarrow$ L+1(B) (12%) geçişine atfedilmiştir. Deneysel elektronik spektrumunda 363 nm'de ($38 \text{ M}^{-1}\text{cm}^{-1}$) $n \rightarrow d$ ve $\pi \rightarrow d$ geçiş karakterinde bantlar gözlenmiştir. 363 nm'deki gözlediğimiz bu bantlar, 362 nm'deki H-13(B) $\rightarrow$ LUMO(B) (17%), H-12(B) $\rightarrow$ LUMO(B) (34%) ve 470 nm'deki H-6(B) $\rightarrow$ LUMO(B) (12%), H-4(B) $\rightarrow$ LUMO(B) (73%) teorik geçişlerine atfedilmiştir.

3 ligandının deneysel elektronik spektumunda 270 nm'de ($433 \text{ M}^{-1}\text{cm}^{-1}$) $\pi \rightarrow \pi^*$ geçiş karakterinde bir bant gözlenmiştir. 270 nm'deki gözlediğimiz bu bant 270 nm'deki HOMO(A) $\rightarrow$ L+1(A) (47%), HOMO(B) $\rightarrow$ L+1(B) (47%) geçişi, 274 nm'deki HOMO(A) $\rightarrow$ LUMO(A) (10%), HOMO(B) $\rightarrow$ LUMO(B) (10%) ve 280 nm'deki H-1(A) $\rightarrow$ LUMO(A) (10%) ve H-1(B) $\rightarrow$ LUMO(B) (10%) geçişlerine atfedilmiştir.

Kompleks **3a** sırasıyla 280, 402 ve 624 nm'de ligand bazlı $\pi \rightarrow \pi^*$, $\pi \rightarrow d$ ve $d \rightarrow d$ geçişlerine ait absorpsiyon bantları vermiştir. Deneysel elektronik spektrumunda 280 nm'de ($3871 \text{ M}^{-1}\text{cm}^{-1}$) $\pi \rightarrow \pi^*$ geçiş karakterinde bir bant gözlenmiştir. 280 nm'deki

gözlediğimiz bu bant, 277 nm'deki HOMO(B) $\rightarrow$ L+2(B) (32%), HOMO(A) $\rightarrow$ L+1(A) (31%) , 280 nm'deki H-6(A) $\rightarrow$ LUMO(A) (15%), H-7(B) $\rightarrow$ L+1(B) (24%) ve 306 nm'deki H-9(B) $\rightarrow$ LUMO(B) (25%), H-7(B) $\rightarrow$ LUMO(B) (15%) teorik geçişlerine atfedilmiştir. Deneysel elektronik spektrumunda 402 nm'de ($2577 \text{ M}^{-1}\text{cm}^{-1}$) $\pi \rightarrow \pi^*$ geçiş karakterinde bir bant gözlenmiştir. 402 nm' deki gözlediğimiz bu bant, 399 nm'deki HOMO(A) $\rightarrow$ LUMO(A) (30%), 402 nm'deki HOMO(B) $\rightarrow$ L+1(B) (89%) ve 415 nm'deki HOMO(A) $\rightarrow$ LUMO(A) 68%) teorik geçişlerine atfedilmiştir. Deneysel elektronik spektrumunda 624 nm'de ($248 \text{ M}^{-1}\text{cm}^{-1}$) $\pi \rightarrow d$ geçiş karakterinde bir bant gözlenmiştir. 624 nm'deki gözlediğimiz bu bant, 567 nm'deki HOMO(B) $\rightarrow$ LUMO(B)71%), 590 nm'deki HOMO(B) $\rightarrow$ LUMO(B) (26%), H-7(B) $\rightarrow$ LUMO(B) 22%) ve ayrıca 726 nm'de ($146 \text{ M}^{-1}\text{cm}^{-1}$) H-3(B) $\rightarrow$ LUMO(B) (33%), H-4(B) $\rightarrow$ LUMO(B) (20%) d $\rightarrow$ d teorik geçişlerine atfedilmiştir.

4 ligandının deneysel elektronik spektumunda 270 nm'de ($1088 \text{ M}^{-1}\text{cm}^{-1}$) $\pi \rightarrow \pi^*$ geçiş karakterinde bir bant gözlenmiştir. 270 nm deki gözlediğimiz bu bant 276 nm'deki H-2(A) $\rightarrow$ LUMO(A) (26%), H-1(A) $\rightarrow$ LUMO(A) (14%) ve 286 nm'deki HOMO(A) $\rightarrow$ L+1(A) (42%), HOMO(B) $\rightarrow$ L+1(B) (42%) geçişleri geçişlerine atfedilmiştir.

Kompleks **4a** sırasıyla 295,344,361 ve 682 nm'de ligand bazlı n $\rightarrow\pi^*$ ve $\pi \rightarrow d$ geçişlerine ait absorpsiyon bantları vermiştir. Deneysel elektronik spektrumunda 295 nm'de ($9797 \text{ M}^{-1}\text{cm}^{-1}$) n $\rightarrow\pi^*$ geçiş karakterinde bir bant gözlenmiştir. 295 nm'deki gözlediğimiz bu bant, 314 nm'deki H-6(A) $\rightarrow$ L+1(A) (13%), H-5(A) $\rightarrow$ L+2(A) (11%), H-6(B) $\rightarrow$ L+1(B) (13%), H-5(B) $\rightarrow$ L+2(B) (11%), 322 nm'deki H-4(A) $\rightarrow$ L+2(A) (11%), H-4(B) $\rightarrow$ L+2(B) (11%) ve 327 nm'deki H-1(A) $\rightarrow$ L+1(A) (11%),H-1(B) $\rightarrow$ L+1(B) (11%) teorik geçişlerine atfedilmiştir. Deneysel elektronik spektrumunda 344 nm'de ($2954 \text{ M}^{-1}\text{cm}^{-1}$) n $\rightarrow\pi^*$ geçiş karakterinde bir bant gözlenmiştir. 344 nm'deki gözlediğimiz bu bant, 351 nm'deki H-4(A) $\rightarrow$ L+2(A) (13%), H-4(B) $\rightarrow$ L+2(B) (13%) teorik geçişine atfedilmiştir. Deneysel elektronik spektrumunda 361 nm'de ($3077 \text{ M}^{-1}\text{cm}^{-1}$) n $\rightarrow\pi^*$ geçiş karakterinde bir bant gözlenmiştir. 361 nm' deki gözlediğimiz bu bant, 375 nm'deki H-30(A) $\rightarrow$ LUMO(A) (18%), H-30(B) $\rightarrow$ LUMO(B) (18%) teorik geçişine atfedilmiştir. Deneysel elektronik spektrumunda 682nm'de ($358 \text{ M}^{-1}\text{cm}^{-1}$) $\pi \rightarrow d$ geçiş karakterinde bir bant gözlenmiştir. 682 nm'deki gözlediğimiz bu bant, 643 nm'deki H-23(A) $\rightarrow$ LUMO(A) (11%), H-23(B) $\rightarrow$ LUMO(B) (11%) teorik geçişine atfedilmiştir.

5 ligandının deneysel elektronik spektumunda 309 nm'de ($2955 \text{ M}^{-1}\text{cm}^{-1}$) $\pi \rightarrow \pi^*$ geçiş karakterinde bir bant gözlenmiştir. 309 nm'deki gözlediğimiz bu bant 268 nm'deki H-3(A) $\rightarrow$ LUMO(A) (37%), H-3(B) $\rightarrow$ LUMO(B) (37%) ve 292 nm'deki H-2(A) $\rightarrow$ LUMO(A) (21%), H-1(A) $\rightarrow$ LUMO(A) (24%), H-2(B) $\rightarrow$ LUMO(B) (21%), H-1(B) $\rightarrow$ LUMO(B) (24%) teorik geçişlerine atfedilmiştir. 5 ligandının deneysel elektronik spektumunda 337 nm'de ($9883 \text{ M}^{-1}\text{cm}^{-1}$) $\pi \rightarrow \pi^*$ geçiş karakterinde bir bant gözlenmiştir. 337 nm'deki gözlediğimiz bu bant 298 nm'deki HOMO(A) $\rightarrow$ LUMO(A) (49%), HOMO(B) $\rightarrow$ LUMO(B) (49%) teorik geçişine atfedilmiştir.

Kompleks 5a sırasıyla 298,397 ve 633 nm'de ligand bazlı $\pi \rightarrow \pi^*$, $\pi \rightarrow d$ ve $n \rightarrow d$ geçişlerine ait absorbsiyon bantları vermiştir. Deneysel elektronik spektrumunda 298 nm'de ($9792 \text{ M}^{-1}\text{cm}^{-1}$) $\pi \rightarrow \pi^*$ geçiş karakterinde bir bant gözlenmiştir. 298 nm'deki gözlediğimiz bu bant, 294 nm'deki H-7(A) $\rightarrow$ L+2(A) (11%), H-3(A) $\rightarrow$ L+3(A) (26%), H-7(B) $\rightarrow$ L+2(B) (11%), H-3(B) $\rightarrow$ L+3(B) (26%), 297 nm'deki H-7(A) $\rightarrow$ L+2(A) (29%), H-7(B) $\rightarrow$ L+2(B) (29%) ve 305 nm'deki H-7(A) $\rightarrow$ L+1(A) (40%), H-7(B) $\rightarrow$ L+1(B) (40%) teorik geçişlerine atfedilmiştir. Deneysel elektronik spektrumunda 397 nm'de ($2506 \text{ M}^{-1}\text{cm}^{-1}$) $\pi \rightarrow \pi^*$ geçiş karakterinde bir bant gözlenmiştir. 397 nm'deki gözlediğimiz bu bant, 355 nm'deki H-1(A) $\rightarrow$ L+1(A) (11%), H-1(B) $\rightarrow$ L+1(B) (11%) ve 384 nm'deki H-1(A) $\rightarrow$ L+1(A) (10%), H-1(B) $\rightarrow$ L+1(B) (10%) teorik geçişlerine atfedilmiştir. Deneysel elektronik spektrumunda 633 nm'de ($264 \text{ M}^{-1}\text{cm}^{-1}$) $\pi \rightarrow d$ geçiş karakterinde bir bant gözlenmiştir. 633 nm'deki gözlediğimiz bu bant, 580 nm'deki H-10(A) $\rightarrow$ LUMO(A) (10%), H-9(A) $\rightarrow$ LUMO(A) (22%), H-10(B) $\rightarrow$ LUMO(B) (10%), H-9(B) $\rightarrow$ LUMO(B) (22%) ve 615 nm'deki H-17(A) $\rightarrow$ LUMO(A) (11%), H-13(A) $\rightarrow$ LUMO(A) (23%), H-17(B) $\rightarrow$ LUMO(B) (11%), H-13(B) $\rightarrow$ LUMO(B) (23%) $n \rightarrow d$ teorik geçişlerine atfedilmiştir.

6 ligandının deneysel elektronik spektumunda 279 nm'de ($506 \text{ M}^{-1}\text{cm}^{-1}$) $\pi \rightarrow \pi^*$ geçiş karakterinde bir bant gözlenmiştir. 279 nm'deki gözlediğimiz bu bant 280 nm'deki H-3(A) $\rightarrow$ LUMO(A) (42%), H-3(B) $\rightarrow$ LUMO(B) (42%) teorik geçişine atfedilmiştir. 6 ligandının deneysel elektronik spektumunda 322 nm'deki ($241 \text{ M}^{-1}\text{cm}^{-1}$) $\pi \rightarrow \pi^*$ geçiş karakterinde bir bant gözlenmiştir. 322 nm'deki gözlediğimiz bu bant 322 nm'deki HOMO(A) $\rightarrow$ LUMO(A) (47%), HOMO(B) $\rightarrow$ LUMO(B) (47%) teorik geçişine atfedilmiştir.

Kompleks 6a sırasıyla 284,336 ve 607 nm'de ligand bazlı $\pi \rightarrow \pi^*$, $\pi \rightarrow d$ geçişlerine ait absorbsiyon bantları vermiştir. Deneysel elektronik spektrumunda 284 nm'de (9913

$M^{-1}cm^{-1}$) $\pi \rightarrow \pi^*$ geçiş karakterinde bir bant gözlenmiştir. 284 nm'deki gözlediğimiz bu bant, 301 nm'deki H-34(A) $\rightarrow$ LUMO(A) (25%), H-34(B) $\rightarrow$ LUMO(B) (25%) ve 304 nm'deki H-7(A) $\rightarrow$ L+1(A) (38%), H-7(B) $\rightarrow$ L+1(B) (38%) teorik geçişlerine atfedilmiştir. Deneysel elektronik spektrumunda 336 nm'de ($9891 M^{-1}cm^{-1}$) $\pi \rightarrow \pi^*$ geçiş karakterinde bir bant gözlenmiştir. 336 nm'deki gözlediğimiz bu bant, 355 nm'deki H-1(A) $\rightarrow$ L+1(A) (12%), H-1(B) $\rightarrow$ L+1(B) (12%) ve 382 nm'deki H-1(A) $\rightarrow$ L+1(A) (12%), H-1(B) $\rightarrow$ L+1(B) (12%) teorik geçişlerine atfedilmiştir. Deneysel elektronik spektrumunda 607 nm'de ($324 M^{-1}cm^{-1}$) $\pi \rightarrow d$ geçiş karakterinde bir bant gözlenmiştir. 607 nm'deki gözlediğimiz bu bant, 572 nm'deki H-17(A) $\rightarrow$ LUMO(A) (18%), H-17(B) $\rightarrow$ LUMO(B) (18%) teorik geçişine atfedilmiştir.

7 ligandının deneysel elektronik spektrumunda 284 nm'de ($9919 M^{-1}cm^{-1}$) $\pi \rightarrow \pi^*$ geçiş karakterinde bir bant gözlenmiştir. 284 nm'deki gözlediğimiz bu bant 285 nm'deki H-2(A) $\rightarrow$ LUMO(A) (43%), H-2(B) $\rightarrow$ LUMO(B) (43%) teorik geçişine atfedilmiştir. 7 ligandının deneysel elektronik spektrumunda 335 nm'deki ($9899 M^{-1}cm^{-1}$) $\pi \rightarrow \pi^*$ geçiş karakterinde bir bant gözlenmiştir. 335 nm'deki gözlediğimiz bu bant 325 nm'deki HOMO(A) $\rightarrow$ LUMO(A) (47%), HOMO(B) $\rightarrow$ LUMO(B) (47%) teorik geçişine atfedilmiştir.

Kompleks 7a sırasıyla 281, 336, 403 ve 656 nm'de ligand bazlı $\pi \rightarrow \pi^*$, $n \rightarrow \pi$, $\pi \rightarrow d$ ve $n \rightarrow d$ geçişlerine ait absorbsiyon bantları vermiştir. Deneysel elektronik spektrumunda 281 nm'de ($9736 M^{-1}cm^{-1}$) $\pi \rightarrow \pi^*$ geçiş karakterinde bir bant gözlenmiştir. 281 nm'deki gözlediğimiz bu bant, 279 nm'deki HOMO(A) $\rightarrow$ L+1(A) (16%), H-12(B) $\rightarrow$ L+1(B) (16%), H-6(B) $\rightarrow$ L+2(B) (23%), HOMO(B) $\rightarrow$ L+3(B) (16%) $\pi \rightarrow \pi^*$ geçişlerine atfedilmiştir. Deneysel elektronik spektrumunda 336 nm'de ($9896 M^{-1}cm^{-1}$) $\pi \rightarrow \pi^*$ geçiş karakterinde bir bant gözlenmiştir. 336 nm'deki gözlediğimiz bu bant, 308 nm'deki H-2(A) $\rightarrow$ LUMO(A) (25%), H-11(B) $\rightarrow$ L+1(B) (10%), H-10(B) $\rightarrow$ L+1(B) (15%), H-8(B) $\rightarrow$ L+1(B) (10%), H-2(B) $\rightarrow$ L+2(B) (26%) ve 349 nm'deki H-1(A) $\rightarrow$ LUMO(A) (20%), H-11(B) $\rightarrow$ LUMO(B) (10%), H-10(B) $\rightarrow$ LUMO(B) (10%), H-7(B) $\rightarrow$ L+1(B) (10%), H-1(B) $\rightarrow$ L+2(B) (19%) $\pi \rightarrow \pi^*$, $n \rightarrow \pi$, $\pi \rightarrow d$ teorik geçişlerine atfedilmiştir. Deneysel elektronik spektrumunda 403 nm'de ($2801 M^{-1}cm^{-1}$) $n \rightarrow d$ geçiş karakterinde bir bant gözlenmiştir. 403 nm'deki gözlediğimiz bu bant, 403 nm'de H-8(B) $\rightarrow$ LUMO(B) (47%), H-6(B) $\rightarrow$ LUMO(B) (12%), H-6(B) $\rightarrow$ L+1(B) (16%) teorik geçişine atfedilmiştir. Deneysel elektronik spektrumunda 656 nm'de ($156 M^{-1}cm^{-1}$) $\pi \rightarrow d$ geçiş karakterinde bir

bant gözlenmiştir. 656 nm'deki gözlediğimiz bu bant, 679 nm'deki HOMO(B)→LUMO(B) (89%) teorik geçişlerine atfedilmiştir.

8 ligandının deneysel elektronik spektumunda 287 nm'de (9939 M⁻¹cm⁻¹) $\pi \rightarrow \pi^*$ geçiş karakterinde bir bant gözlenmiştir. 287 nm'deki gözlediğimiz bu bant 282 nm'de H-2(A)→LUMO(A) (41%), H-2(B)→LUMO(B) (41%) teorik geçişine atfedilmiştir. **8** ligandının deneysel elektronik spektumunda 343 nm'deki (9448 M⁻¹cm⁻¹) $\pi \rightarrow \pi^*$ geçiş karakterinde bir bant gözlenmiştir. 343 nm'deki gözlediğimiz bu bant 323 nm'deki HOMO(A)→LUMO(A) (47%), HOMO(B)→LUMO(B) (47%) teorik geçişine atfedilmiştir.

Kompleks **8a** sırasıyla 363 ve 636 nm'de ligand bazlı $\pi \rightarrow \pi^*$, n→d ve $\pi \rightarrow d$ geçişlerine ait absorpsiyon bantları vermiştir. Deneysel elektronik spektrumunda 363 nm'de (9575 M⁻¹cm⁻¹) $\pi \rightarrow \pi^*$ geçiş karakterinde bir bant gözlenmiştir. 363 nm'deki gözlediğimiz bu bant, 299 nm'deki H-17(B)→L+1(B) (17%), H-15(B)→L+1(B) (33%), H-4(B)→L+2(B) (10%) n→d ve $\pi \rightarrow \pi^*$, 301 nm'deki H-2(A)→L+1(A) (14%), H-15(B)→L+1(B) (12%), H-14(B)→L+1(B) (20%), H-13(B)→L+1(B) (13%) 326 nm'deki H-17(B)→LUMO(B) (51%) ve 390 nm'deki H-8(B)→LUMO(B) (50%) n→d, $\pi \rightarrow \pi^*$ ve n→d teorik geçişlerine atfedilmiştir. Deneysel elektronik spektrumunda 636 nm'de (251 M⁻¹cm⁻¹) $\pi \rightarrow d$ geçiş karakterinde bir bant gözlenmiştir. 636 nm'deki gözlediğimiz bu bant, 577 nm'deki H-44(B)→LUMO(B) (17%) ve 646 nm'deki H-4(B)→LUMO(B) (20%), H-4(B)→L+1(B) (17%), H-1(B)→LUMO(B) (13%), HOMO(B)→L+1(B) (16%) teorik geçişlerine atfedilmiştir.

4.6. Molar İletkenlik

Molar iletkenlik verileri Λ_m 25 °C'de komplekslerin 10⁻³ M DMSO çözeltileri kullanılarak ölçülmüştür (Tablo 3). Bütün komplekslerin iletkenlik değerleri 0,01-22,20 $\Omega^{-1}\text{cm}^2\text{mol}^{-1}$ aralığında ölçülmüştür ve komplekslerin elektrolit olmayan doğasını doğrulamaktadır [214].

5. ÖNERİLER

Bu tez çalışması kapsamında literatürde kayıtlı olmayan ve benzimidazol, triazol, ve kinazolin heterosiklik birimlerini içeren dördü oksim türevi diğer dördü salisilaldimin türevi olmak üzere 8 (sekiz) ligant ve bu ligantların Cu(II) kompleksleri (**1a-8a**) sentezlenmiştir. Sentezlenen tüm bileşiklerin yapıları fiziksel, analitik yöntemler ve teorik hesaplamalar ile aydınlatılmıştır. Endüstriyel olarak, alkollerin kinona ucuz bir şekilde seçici oksidasyonu önemlidir ve antiferromagnetik dinükleer Cu(II) sistemi olan katekol oksidaz, aerobik koşullarda katekollerin ortokinonlara oksidasyonunu katalize eder. Bu nedenle, elde edilen komplekslerin katekolaz aktiviteleri incelenmiştir ve sadece triazol birimi içeren oksim türevi ligandın Cu(II) kompleksi (**3a**) aktivite gösterdiği tespit edilmiştir [191].

Katekolaz aktivitesi ile ilgili literatür incelendiğinde aktivitenin çeşitli faktörlere bağlı olarak ayarlanabilir olduğu görülmektedir. Bu faktörler; metal iyonu, metal iyonlarının kombinasyonları, ligandın çevresi, metal iyonlarının değeri ve koordinasyon bileşiğindeki merkezi atom sayısı olarak sıralanabilir. Çok sayıda çalışma olmasına rağmen koordinasyon bileşiğinin yapısı ile katekolaz aktivite arasındaki ilişki henüz makul bir açıklamaya muhtaçtır. Kinetik çalışmalardan elde edilen çevrim sayısı çalışılan kompleksin etkinliğini göstermektedir. Doğal enzime yakın veya daha yüksek çevrim sayısı elde etmek en önemli hedeftir. Yine literatüre bakıldığında aktivite testlerinde çevrim sayısı yaklaşık $1,0-10^4$ arasında değişen değerler elde edildiği görülmektedir. Dolayısıyla bu tez çalışmasında **3a** kompleksi için elde edilen çevrim sayısını ($100,1 \text{ h}^{-1}$) daha yüksek değerlere taşıyabilmek için sentezlenen bütün ligantların kobalt, nikel, mangan gibi bakırın dışındaki geçiş elementleri ile hazırlanan kompleksleri çalışılabilir. Ayrıca 1,2,4-triazol birimi içeren yapıda etkinlik tespit edilmiş olması dikkate alınarak, ligandın çevresi değiştirilebilir veya 1,2,3-triazol çekirdeği içeren benzeri yapılar ile Cu(II) kompleksleri denenebilir. Çeşitli biyomoleküller için etkili mimikler bulunması biyokoordinasyon kimyası alanında önemli bir araştırma konusudur. Bu tez kapsamında keyfi olarak katekol oksidaz enzimi model bileşik olarak seçilmiş ve katekolaz aktiviteler incelenmiştir. Süperoksit dismutazlar gibi başka model bileşikler seçilerek, sentezlenen bileşiklerin seçilen biyomolekölün aktivitesini taklit etme etkinliği de araştırılabilir.

Benzimidazol ve triazol türevi bileşiklerin geniş biyolojik aktivite gösterdiği ve günümüzde pek çok benzimidazol/triazol türevinin, ilaç etken madde olarak kullanılması bu bileşiklere olan ilgiyi artırmaktadır [8,37,215]. Artan kanser vakaları nedeniyle son birkaç on yılda antikanser ajanlara olan gereksinimler artmaktadır. Hali hazırda, kanser tedavisinde kullanılan pek çok ilaç bulunmaktadır. Ancak, bu ilaçların seçicilikleri düşük, yan etkileri yüksektir. Bu, üstesinden gelinmesi gereken bir meseledir ve dolayısıyla yüksek etkinlik, düşük yan etkiye sahip uygun ilaçların geliştirilmesi, günümüzün önemli uğraşlarındanıdır. Koordinasyon kimyası alanında yapılan kanserin kemoterapik tedavisine katkıyı ümit vaat eden çalışmalar önemli bir yer tutmaktadır. Çeşitli ligantların çeşitli metaller ile kombinasyonları ile hazırlanan kompleks bileşikler kullanılarak kanser hücrelerin kontrol dışı çoğalmasına karşı (antiproliferatif) etkileri ayarlanabilir [216]. Salisilaldehit (2-hidroksi benaldehit) bir aldehit ve bir de hidroksil olmak üzere iki fonksiyonel grup içermesi nedeniyle kimya endüstrisinin yanı sıra ilaç üretiminde şirketler tarafından önemli bir ara madde olarak kullanılır [77,78]. Son yıllarda, Schiff bazlarının metal kompleksleri, dikkat çekici antibakteriyel, antifungal ve antitümör aktiviteleri nedeniyle büyük ilgi görmüştür [81,104,105]. Literatürde HeLa ve A549 gibi hücre hatlarına cisplatinden daha etkili dinükleer Schiff bazı Cu(II) kompleksleri bulunmaktadır [216]. Dolayısıyla bu tez kapsamında hazırlanan özellikle dinükleer yapıdaki Cu(II) komplekslerinin antikanser özelliklerinin araştırılması ile bu alana katkı sağlanabilir.

Elde edilen ligand ve komplekslerin farmakoloji, tıp, optik, çevre kimyası, analitik kimyada, sensör yapımı, DVD, organik ışık yayan diyot (OLED)/ ışık yayan diyot (LED) yapımı gibi sayamayacağımız pek çok alanda kullanım potansiyeli vardır {Formatting Citation}. Elde edilen organik ligantların lantanit iyonları ile kompleksleri hazırlanarak floresan prob, luminesans materyal, floresan görüntüleme ve OLED gibi alanlarda kullanılabilirlikleri incelenebilir.

Uygulama alanlarına yönelik potansiyelin ortaya çıkarılmasına ilişkin yapılacak her bir çalışma başlı başına ayrı bir proje veya tez konusudur. Bu tür çalışmalardan elde edilecek olumlu sonuçların bilime ve ekonomiye katkısı çok yüksek olacaktır

KAYNAKLAR

- [1] Busch, D. H. (1993). The complete coordination chemistry one practioner's perspective. *Chemical Reviews*, 93, 847–860. <https://doi.10.1021/cr00019a001>.
- [2] Kuru Ü. A. (2018). Schiff bazı ve metal kompleksleri. Yüksek Lisans Tezi. Çukurova Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü, Adana, Türkiye, 66 s.
- [3] Gündüz T. (2005). Koordinasyon Kimyası. Gazi Kitabevi, 3. Baskı, ISBN: 9757313-30-0, 1-4 s.
- [4] Biswas, A., Das, L. K. and Ghosh, A. (2013). Solvomorphism and catecholase activities of bis (μ -phenoxido) dicopper(II) complexes. *Polyhedron*, 61(1), 253–261. <https://doi.10.1016/j.poly.2013.05.039>.
- [5] Reinhammer, B. (1984). Copper proteins and copper enzymes, *Boca Raton*, 3, 1–35.
- [6] Klabunde, T., Eicken, C., Sacchettini, J. C., Krebs, B., Henson, M. and Solomon, J. (2000). Crystal structure of a plant catechol oxidase containing a dicopper center. *Chemtracts*, 13, 97–102.
- [7] Woolley D.W. (1944). Some biological effects produced by benzimidazole and their reversal by purines. *Journal Biological Chemistry*, 152(2), 225–232.
- [8] Brown, G. C., Craig D. E. and Kandel A. (1953). Effect of benzimidazole on experimental poliomyelitis in mice and monkeys. *Proceedings Society Experimental Biological Medical*, 83(1), 20374. <https://doi.10.3181/00379727>
- [9] Matthews, C. J., Broughton, V., Bernardinelli, G. X., Brand, G., Willis, A. C. and Williams A. F (2003). Molecular bricklaying: The protonated benzimidazole moiety as a synthon for crystal engineering, *New Journal of Chemistry*, 27(2), 354–358. <https://doi.10.1039/b207073a>.
- [10] Roderick, W. R., Nordeen, C. W., Von Esch, A. M. and Appell, R. N. (1972). Bisbenzimidazole potent inhibitors of rhinoviruses. *Journal of Medical Chemistry*, 15, 655–658. <https://doi.10.1021/jm00276a023>.
- [11] Soderlind K. J., Gorodetsky, B., Singh, A.K., Bachur, N.R., Miller G. G. and Lown, J.W. (1999). Bis-benzimidazole anticancer agents: targeting human tumour helicases., *Anticancer Drug Design*, 14, 19-36.
- [12] Menteşe, E., Ülker, S. and Kahveci, B. (2015). Synthesis and study of α -glucosidase inhibitory, antimicrobial and antioxidant activities of aome benzimidazole derivatives containing triazole, thiadiazole, oxadiazole, and morpholine rings. *Chemistry of Heterocyclic Compounds*, 50(12), 1671-1682. <https://doi.10.1007/s10593-015-1637-1>.
- [13] Zhang, H. Z., Damu, G. L.V., Cai, G. X. and Zhou, C. H. (2013). Design, synthesis and antimicrobial evaluation of novel benzimidazole type of fluconazole analogues

- and their synergistic effects with chloromycin, norfloxacin and fluconazole. *European Journal of Medical Chemistry*, 64(1), 329–344. <https://doi.org/10.1016/j.ejmech.2013.03.049>.
- [14] Jeyakkumar, P., Zhang L., Avula, S. R. and Zhou, C. H. (2016). Design, synthesis and biological evaluation of berberine-benzimidazole hybrids as new type of potentially DNA-targeting antimicrobial agents. *European Journal of Medicinal Chemistry*, 122, 205–215. <https://doi.org/10.1016/j.ejmech.2016.06.031>.
- [15] Salahuddin, S. M. and Mazumder, A. (2017). Benzimidazoles: A biologically active compounds, *Arabian Journal of Chemistry*, 10, 157–173. <https://doi.org/10.1016/j.arabjc.2012.07.017>.
- [16] Keri R. S., Rajappa, C. K., Patil, S. A. and Nagaraja, B. M. (2016). Benzimidazole-core as an antimycobacterial agent. *Pharmacol Reports*, 68, 1254–1265. <https://doi.org/10.1016/j.pharep.2016.08.002>.
- [17] Furtado, L. F. V., De Paiva Bello, A. C. P. and Rabelo, É. M. L. (2016). Benzimidazole resistance in helminths: From problem to diagnosis. *Acta Tropical Journal*, 162, 95–102. <https://doi.org/10.1016/j.actatropica.2016.06.021>.
- [18] Keri, R. S., Hiremathad, A., Budagumpi, S. and Nagaraja, B. M. (2015). Comprehensive review in current developments of benzimidazole-based medicinal chemistry. *Chemical Biology and Drug Design*, 86, 799–845. <https://doi.org/10.1111/cbdd.12462>.
- [19] Kahveci B., Yilmaz, F., Menteşe, E. and Ülker, S. (2015). Microwave-assisted synthesis of some new coumarin derivatives including 1,2,4-triazol-3-one and investigation of their biological activities. *Chemistry of Heterocyclic Compounds*, 51(5), 447–456. <https://doi.org/10.1007/s10593-015-1714-5>.
- [20] Sanchez, J. P., Domagala, J. M., Hagen, S. E., Heifetz, C. L., Hutt, M. P., Nichols, J. B. and Trehan, A. K. (1988). Quinolone antibacterial agents: Synthesis and structure-activity relationships of 8-substituted quinoline-3-carboxylic acids and 1,8-Naphthyridine-3-carboxylic acids. *Journal of Medicinal Chemistry*, <https://doi.org/10.1021/jm00400a016>.
- [21] Aldred, K. J., Kerns, R. J. and Osherooff, N. (2014). Mechanism of quinolone action and resistance. 53, 1565–1574. *Biochemistry*, <https://doi.org/10.1021/bi5000564>.
- [22] Menteşe, E., Yılmaz, F., Emirik, M., Ülker, S. and Kahveci, B. (2018). Synthesis, molecular docking and biological evaluation of some benzimidazole derivatives as potent pancreatic lipase inhibitors. *Bioorganic Chemistry*, 76, 478–486. <https://doi.org/10.1016/j.bioorg.2017.12.023>.
- [23] Kahveci, B., Menteşe, E., Özil, M., Ülker, S. and Ertürk, M. (2013). An efficient synthesis of benzimidazoles via a microwave technique and evaluation of their biological activities. *Monatshefte Für Chemie*, 144, 993–1001. <https://doi.org/10.1007/s00706-012-0916-0>.

- [24] Pinner, A. (1892). *Die Imidoather Und Ihre Derivate*. Kessinger Publishing, LLC.
- [25] Singh, M. S., Chowdhury, S. and Koley, S. (2016). Advances of azide-alkyne cycloaddition-click chemistry over the recent decade. *Tetrahedron*, 72, 5257-5283. <https://doi.10.1016/j.tet.2016.07.044>.
- [26] Cruz-Gonzalez, D. Y., González-Olvera, R., Negrón-Silva, G.E., Lomas-Romero, L., Gutiérrez-Carrillo, A., Palomar-Pardavé, M. E., Romero-Romo, M. A., Santillan, R. and Uruchurtu, J. (2014). One-pot three-component synthesis of new mono- and bis-1,2,3-triazole derivatives of 2-benzimidazolethiol with a promising inhibitory activity against acidic corrosion of steel. *Synthesis*, 46(9), 1217-1233. <https://doi.10.1055/s-0033-1340863>.
- [27] Massarotti, A., Aprile, S., Mercalli, V., Del Grosso, E. G., Grosa, G., Sorba, G. and Tron, C. (2014). Are 1,4-and 1,5-disubstituted 1,2,3-triazoles good pharmacophoric groups. *ChemMedChem*, 9(11), 2497-2508. <https://doi.10.1002/cmdc.201402233>.
- [28] González-Calderón, D., Mejía-Dionicio, M. G., Morales-Reza, M.A., Ramírez-Villalva, A. M., Morales-Rodríguez, B., Jauregui-Rodríguez, E., Díaz-Torres, C. and González-Romero, A. (2016). Fuentes-benites, azide-enolate 1,3-dipolar cycloaddition in the synthesis of novel triazole-based miconazole analogues as promising antifungal agents. *European Journal of Medicinal Chemistry*, 112, 60-65. <https://doi.10.1016/j.ejmech.2016.02.013>.
- [29] Vitaku, E., Smith, D. T. and Njardarson J. T. (2014). Analysis of the structural diversity, substitution patterns, and frequency of nitrogen heterocycles among U.S. FDA approved pharmaceuticals. *Journal of Medicinal Chemistry*, 57, 10257-10274. <https://doi.10.1021/jm501100b>.
- [30] Kolb, H. C. and Sharpless, K. B. (2003). The growing impact of click chemistry on drug discovery, *Drug Discovery Today*, 8(24), 1128-1137. [https://doi.10.1016/S1359-6446\(03\)02933-7](https://doi.10.1016/S1359-6446(03)02933-7).
- [31] Ma L.-Y., Wang B., Pang, L.-P., Zhang, M., Wang, S.-Q., Zheng, Y.-C., Shao, K.-P., Xue, D.-Q. and Liu, H.-M. (2015). Design and synthesis of novel 1,2,3-triazole-pyrimidine-urea hybrids as potential anticancer agents. *Bioorganic and Medicinal Chemistry Letters*. 25(5), 1124-1128. <https://doi.10.1016/j.bmcl.2014.12.087>.
- [32] Aneja, R., Rashad A. A., Li, H., Kalyana Sundaram, R. V., Duffy, C., Bailey, L. and Chaiken, D. I. (2015). Peptide triazole inactivators of HIV-1 utilize a conserved two-cavity binding site at the junction of the inner and outer domains of Env gp120. *Journal of Medicinal Chemistry*, 58(9), 3843-3858. <https://doi.10.1021/acs.jmedchem.5b00073>.
- [33] Fraser, B. H., Hamilton, S., Krause-Heuer, A. M., Wright, P. J., Greguric, I., Tucker, S. P., Draffan, A. G., Fokin, V. V. and Sharpless, K. B. (2013). Synthesis of 1,4-triazole linked zanamivir dimers as highly potent inhibitors of influenza A and B. *Medicinal Chemistry Communications*, 4, 383-386. <https://doi.10.1039/C2MD20300F>.

- [34] Shaikh, M. H., Subhedar, D. D., Nawale, L., Sarkar, D. Kalam Khan, F. A., Sangshetti, J. N. and Shingate, B. B. (2015). 1,2,3-triazole derivatives as antitubercular agents: synthesis, biological evaluation and molecular docking study. *Medicinal Chemistry Communications*, 6(6), 1104-1116. <https://doi.org/10.1039/C5MD00057B>.
- [35] Kumar, K., Pradines, B., Madamet, M., Amalvict, R., Benoit, N. and Kumar, V. (2014). 1H-1,2,3-triazole tethered isatin-ferrocene conjugates: Synthesis and in vitro antimalarial evaluation. *European Journal of Medicinal Chemistry*, 87, 801-804. <https://doi.org/10.1016/j.ejmech.2014.10.024>.
- [36] De Andrade, P., Galo, O. A., Carvalho, M. R., Lopes, C. D., Carneiro, Z. A., Sesti-Costa, R., De Melo, E. B., Silva, J. S. and Carvalho, I. (2015). 1,2,3-triazole-based analogue of benznidazole displays remarkable activity against trypanosoma cruzi. *Bioorganic and Medicinal Chemistry*, 23(21), 6815-6826. <https://doi.org/10.1016/j.bmc.2015.10.008>.
- [37] Guimarães, T. T., Pinto, M., Lanza, J., Melo, M., Do Monte-Neto, R., De Melo, I., Diogo, T., Ferreira, V. F., Camara, C. A., Valença, W. O., De Oliveira, R. N., Frézard, F. and Da Silva Júnior, E.N. (2013). Potent naphthoquinones against antimony-sensitive and -resistant Leishmania parasites: Synthesis of novel α - and nor- α -lapachone-based 1,2,3-triazoles by copper-catalyzed azide-alkyne cycloaddition. *European Journal of Medicinal Chemistry*, 63, 523-530. <https://doi.org/10.1016/j.ejmech.2013.02.038>.
- [38] Tian, W. X., Yu, S., Ibrahim, M., Almonaofy, A., He, W. L., Hui, Q., Bo, Z., Li, B. and Xie, G. L. (2012). Copper as an antimicrobial agent against opportunistic pathogenic and multidrug resistant Enterobacter bacteria. *The Journal of Microbiological*, 50(4), 586-593. <https://doi.org/10.1007/s12275-012-2067-8>.
- [39] Kinfé, H. H., Belay, Y. H., Joseph, J. S. and Mukwevho, E. (2013). Evaluation of the Influence of thiosemicarbazone-triazole hybrids on genes implicated in lipid oxidation and accumulation as potential anti-obesity agents. *Bioorganic and Medicinal Chemistry Letters*, 23(19), 5275-5278. <https://doi.org/10.1016/j.bmcl.2013.08.028>.
- [40] Vijai Kumar Reddy T., Jyotsna, A., Prabhavathi Devi, B. L. A., Prasad, R. B. N., Poornachandra, Y. and Ganesh Kumar, C. (2016). Design, synthesis and in vitro biological evaluation of short-chain C12-sphinganine and its 1,2,3-triazole analogs as potential antimicrobial and anti-biofilm agents. *European Journal of Medicinal Chemistry*, 118, 98-106. <https://doi.org/10.1016/j.ejmech.2016.04.020>.
- [41] Singh, M. K., Tilak, R., Nath, G., Awasthi, S. K. and Agarwal, A. (2013). Design, synthesis and antimicrobial activity of novel benzothiazole analogs. *European Journal of Medicinal Chemistry*, 63, 635-644. <https://doi.org/10.1016/j.ejmech.2013.02.027>.
- [42] Diaz J. L., Christmann, U., Fernandez, A., Torrens, A., Port, A., Pascual, R., Alvarez, I., Burgueno J., Monroy, X., Montero, A., Balada, A., Vela, J. M. and Almansa, C. (2015). Synthesis and structure-activity relationship study of a new

- series of selective 1 receptor ligands for the treatment of pain: 4-aminotriazoles. *Journal of Medicinal Chemistry*, 58(5), 2441-2451 <https://doi.10.1021/jm501920g>.
- [43] Maddila, S. and Jonnalagadda, S. B. (2013). 1,2,4-triazoles: A review of synthetic approaches and the biological activity. *Letters Organic Chemistry*, 33(1), 33-54. <https://doi.10.1332/0305573052708474>.
- [44] Ozdemir, Y., Gultekin, E. and Bekircan, O. (2017). Synthesis and biological significances of new heterocyclic compounds containing 5-(4-chlorobenzyl)-3-(4-chlorophenyl)-1H-1,2,4-triazol ring. *Journal of the Chemical Society of Pakistan*, 39(6), 1055-1067.
- [45] Laverdiere, M., Bow, E. J., Rotstein, C., Autmizguine, J., Broady, R., Garber, G., Haider, S., Hussaini, T., Husain, S., Ovetchkine, P., Seki, J. T. and Théorêt, Y. (2014). Therapeutic drug monitoring for triazoles: A needs assessment review and recommendations from a canadian perspective. *Canadian Journal of Infectious Diseases Medical Microbiology*, 25(6), 327-343. <https://doi.10.1155/2014/340586>.
- [46] Nabholtz, J. M. A. (2008). Long-term safety of aromatase inhibitors in the treatment of breast cancer. *Therapeutics and Clinical Risk Management*, 4(1), 189–204.
- [47] Wouters, W., Snoeck, E. and De Coster, R. (1994). Vorozole, a specific non-steroidal aromatase inhibitor. *Breast Cancer Research and Treatment*, 30, 89–94.
- [48] Na, Y. M., Le Borgne, M., Pagniez, Le Baut, F. and Le Pape, G. P. (2003). Synthesis and antifungal activity of new 1-halogenobenzyl-3-imidazolylmethylindole derivatives. *European Journal of Medicinal Chemistry*, 38(1), 75-87. [https://doi.10.1016/S0223-5234\(02\)00005-3](https://doi.10.1016/S0223-5234(02)00005-3).
- [49] Narayanan, A., Chapman, D. R., Upadhyaya, S. P. and Bauer, L. (1993). Conversion of 4-amino-4H-1,2,4-triazole to 1,3-bis(1H-azol-1-yl)-2-aryl-2-propanols and 1-phenacyl-4-[(benzoyl or 4-toluenesulfonyl)-imino]-(1H-1,2,4-triazolium) ylides. *Journal of Heterocyclic Chemistry*, 30(5), 1405-1412. <https://doi.10.1002/jhet.5570300538>.
- [50] Düğdü, E. (1997). Keton fonksiyonlu bis 1,2,4-triazoller ve indirgenme reaksiyonları. Yüksek Lisans Tezi. Karadeniz Teknik Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü, Trabzon, Türkiye, 10 s.
- [51] González-Olvera, R., Vergara-Arenas, B. I., Negrón-Silva, G. E., Angeles-Beltrán, D. Lomas-Romero, L., Gutiérrez-Carrillo, A., Lara, V. H. and Morales-Serna, J. A. (2015). Synthesis of β -nitrostyrenes in the presence of sulfated zirconia and secondary amines. *RSC Advances*, 5(120), 99188-99192, <https://doi.10.1039/c5ra17168g>.
- [52] Demicheli, G., Maggi, R., Mazzacani, A., Righi, P., Sartori, G. and Bigi, F. (2001). Supported organic catalysts: Synthesis of (E)-nitrostyrenes from nitroalkanes and aromatic aldehydes over propylamine supported on MCM-41 silica as a reusable catalyst. *Tetrahedron Letters*, 42, 2401–2403. [https://doi.10.1016/S0040-4039\(01\)00156-3](https://doi.10.1016/S0040-4039(01)00156-3).

- [53] Itoh, H., Furukawa, Y., Tsuda, M. and Takeshiba, H. (2004). Synthesis and fungicidal activity of enantiomerically pure (R)- and (S)-silicon-containingazole fungicides. *Bioorganic and Medicinal Chemistry*, 12(13), 3561–3567. <https://doi.org/10.1016/j.bmc.2004.04.027>
- [54] Na, Y., Le, M., Pagniez, F. and Le, G. (2003). Synthesis and antifungal activity of new 1-halogenobenzyl-3-imidazolylmethylindole derivatives. *European Journal of Medicinal Chemistry*, 38(1), 75–87.
- [55] Göktekin, Ö. (2015). Oksim türevi simetrik olmayan azin ve komplekslerinin sentezi, karakterizasyonu, katekolaz aktivitelerinin incelenmesi. Yüksek Lisans Tezi. Recep Tayyip Erdoğan Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü, Rize, Türkiye, 23 s.
- [56] Chakraborty, H., Paul, N. and Rahman, M. L. (1994). Catalytic activities of Schiff base aquocomplexes of copper(II) towards hydrolysis of amino acid esters. *Transition Metal Chemistry*, 19(5), 524–526. <https://doi.org/10.1007/BF00136366>
- [57] Mohammed Hosny, N., Sherif, Y. E. and El-Rahman, A. A. (2008). Spectral characterization and anti-inflammatory activity of Schiff-base complexes derived from leucine and 2-acetylpyridine. *Journal of Coordination Chemistry*, 61(16), 2536–2548. <https://doi.org/10.1080/00958970801930047>
- [58] Reddy, P. R., Shilpa, A., Raju, N. and Raghavaiah, P. (2011). Synthesis, structure, DNA binding and cleavage properties of ternary amino acid Schiff base-phen/bipy Cu(II) complexes. *Journal of Inorganic Biochemistry*, 105(12), 1603–1612. <https://doi.org/10.1016/j.jinorgbio.2011.08.022>
- [59] Youssef, T. A. (2008). Reactions of chromium and molybdenum carbonyls with bis-(salicylaldehyde)-1,3-propylenediimine Schiff base. *Journal of Coordination Chemistry*, 61(5), 816–822. <https://doi.org/10.1080/00958970701436699>
- [60] Wang, X., Wang, M., Yan, J., Chen, M., Wang, A., Mei, Y. and Yang, C. (2018). Design, synthesis and 3d-qsar of new quinazolin-4(3H)-one derivatives containing a hydrazide moiety as potential fungicides. *Chemistry Select*, 3(38), 10663–10669. <https://doi.org/10.1002/slct.201801575>
- [61] Kolb, V. M., Kuffe, A. C., Sniwek, H. O. and Janota, T. E. (1989). On the mechanism of formation of azines from hydrazones. *Journal of Organic Chemistry*, 54(11), 2771–2775. <https://doi.org/10.1021/jo00272a064>
- [62] Chen, G. S., Ko, J., Barnes, C. L. and Glaser, R. (1995). Push-pull substitution versus intrinsic or packing related N-N gauche preferences in azines. Synthesis, crystal structures and packing of asymmetrical acetophenone azines. *Journal of Chemical Society Perkin Transactions*, 2311–2317.
- [63] Wilkinson, S. M., Sheedy, T. M. and New, E. J. (2016). Synthesis and characterization of metal complexes with Schiff base ligands. *Journal of Chemical Education*, 93(2), 351–354. <https://doi.org/10.1021/acs.jchemed.5b00555>

- [64] Pegu, R., Mandal, R., Guha, A. K. and Pratihar, S. (2015). A selective ratiometric fluoride ion sensor with a (2,4-dinitrophenyl)hydrazine derivative of bis(indolyl) methane and its mode of interaction. *New Journal of Chemistry*, 39(8), 5984-5990. <https://doi.org/10.1039/c4nj02223h>
- [65] Ajani, O. O., Obafemi, C. A., Nwinyi, O. C. and Akinpelu, D. A. (2010). Microwave assisted synthesis and antimicrobial activity of 2-quinoxalinone-3-hydrazone derivatives. *Bioorganic and Medicinal Chemistry*, 18(1), 214-221. <https://doi.org/10.1016/j.bmc.2009.10.064>
- [66] Cukurovali, A., Yilmaz, I., Gur, S. and Kazaz, C. (2006). Synthesis, antibacterial and antifungal activity of some new thiazolylhydrazone derivatives containing 3-substituted cyclobutane ring. *European Journal of Medicinal Chemistry*, 41(2), 201-207. <https://doi.org/10.1016/j.ejmech.2005.01.013>
- [67] Dimmock, J. R., Vashishtha, S. C. and Stables, J. P. (2000). Anticonvulsant properties of various acetylhydrazones, oxamoylhydrazones and semicarbazones derived from aromatic and unsaturated carbonyl compounds. *European Journal of Medicinal Chemistry*, 35(2), 241-248. [https://doi.org/10.1016/S0223-5234\(00\)00123-9](https://doi.org/10.1016/S0223-5234(00)00123-9)
- [68] Lima, P. C., Lima, L. M., Da Silva, K. C. M., Léda, P. H. O., De Miranda, A. L. P., Fraga, C. A. M. and Barreiro, E. J. (2000). Synthesis and analgesic activity of novel N-acylarylhydrazones and isosters, derived from natural safrole. *European Journal of Medicinal Chemistry*, 35(2), 187-203. [https://doi.org/10.1016/S0223-5234\(00\)00120-3](https://doi.org/10.1016/S0223-5234(00)00120-3)
- [69] Siddiqui, S. M., Salahuddin, A. and Azam, A. (2012). Synthesis, characterization and antiamebic activity of some hydrazone and azole derivatives bearing pyridyl moiety as a promising heterocyclic scaffold. *European Journal of Medicinal Chemistry*, 49, 411-416. <https://doi.org/10.1016/j.ejmech.2012.01.030>
- [70] Oliveira, P. F. M., Baron, M., Chamayou, A., André-Barrès, C., Guidetti, B. and Baltas, M. (2014). Solvent-free mechanochemical route for green synthesis of pharmaceutically attractive phenolhydrazones. *RSC Advances*, 4(100), 56736-56742. <https://doi.org/10.1039/c4ra10489g>
- [71] Bayır, Z. A. (1994). Yeni vic-dioksimlerin sentezi ve reaksiyonları. Doktora Tezi. İstanbul Teknik Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü, İstanbul, Türkiye, 93 s.
- [72] 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, Türkiye, 101 s.
- [73] Al-Ne'aimi, M. M. and Al-Khuder, M. M. (2013). Synthesis, characterization and extraction studies of some metal(II) complexes containing (hydrazoneoxime and bis-acylhydrazone) moieties. *Spectrochimica Acta Part A: Molecular and Biomolecular Spectroscopy*, 105, 365-373. <https://doi.org/10.1016/j.saa.2012.10.046>

- [74] Bielawski, K., Wołczyński, S. and Bielawska, A. (2004). Inhibition of DNA topoisomerase I and II, and growth inhibition of MDA-MB-231 human breast cancer cells by bis-benzimidazole derivatives with alkylating moiety. *Polish Journal of Pharmacology*, 56(3), 373-378.
- [75] A. Chakravorty, A. (1973). Introduction the name oxime is a contraction of oxygen, $=C=NOH$. The oxime group with a slightly basic nitrogen atom and a mildly acidic hydroxyt. *Coordination Chemistry Reviews*, 13(1), 1-46.
- [76] Blajovan, R. and Modra, D. (2013). The study synthesis of nifedipine calcium antagonist. *Annals of West University of Timisoara*, 22(2), 47-56.
- [77] Robinson, J. S. K. (1998). Formation of benzaldehyde by *Pseudomonas putida* ATCC 12633. *Applied Microbiology and Biotechnology*, 50(3), 353–358. <https://doi.org/10.1007/s002530051303>
- [78] Dueke-Eze, C. U., Fasina, T. and Idika, N. (2011). Synthesis, electronic spectra and inhibitory study of some salicylaldehyde Schiff bases of 2-aminopyridine. *African Journal of Pure and Applied Chemistry*, 5, 13–18.
- [79] Schilf, W., Szady-Chelminiecka, A., Grech, E., Przybylski, P. and Brzezinski, B. (2002). Spectroscopic studies of new Schiff and Schiff-Mannich bases of ortho-derivatives of 4-bromophenol. *Journal of Molecular Structure*, 643(1-3), 115–121. [https://doi.org/10.1016/S0022-2860\(02\)00412-X](https://doi.org/10.1016/S0022-2860(02)00412-X)
- [80] Prisakar, V. I., Tsapkov, V. I., Buracheeva, S. A., Byrké, M. S. and Gulya, A. P. (2005). Synthesis and antimicrobial activity of coordination compounds of copper with substituted salicylaldehyde thiosemicarbazones. *Pharmaceutical Chemistry Journal*, 39(6), 313–315.
- [81] Mohamed, G. G., Omar, M. M. and Ibrahim, A. A. (2009). Biological activity studies on metal complexes of novel tridentate Schiff base ligand. Spectroscopic and thermal characterization. *European Journal of Medicinal Chemistry*, 44(12), 4801–4812. <https://doi.org/10.1016/j.ejmech.2009.07.028>
- [82] Pelttari, E., Karhumäki, E., Langshaw, J. and Peräkylä, H. (2007). Antimicrobial properties of substituted salicylaldehydes and related. *Zeitschrift für Naturforschung - Section C Journal of Biosciences*, 62(8), 487-497.
- [83] Shi, L., Ge, H. M., Tan, S. H., Li, H. Q., Song, Y. C., Zhu, H. L. and Tan, R. X. (2007). Synthesis and antimicrobial activities of Schiff bases derived from 5-chloro-salicylaldehyde. *European Journal of Medicinal Chemistry*, 42(4), 558–564. <https://doi.org/10.1016/j.nec.2016.06.002>
- [84] Patel, R. N., Singh, N., Shukla, K. K., Chauhan, U. K., Niclós-Gutiérrez, J. and Castiñeiras, A. (2004). Magnetic, spectroscopic, structural and biological properties of mixed-ligand complexes of copper(II) with N,N,N',N'',N''- pentamethyldi ethylenetriamine and polypyridine ligands. *Inorganica Chimica Acta*, 357(9), 2469–2476. <https://doi.org/j.ica.2/10.1016004.02.033>

- [85] Singh, D. (2016). Phytochemical analysis and antimicrobial activity of chloroform extract of *abutilon indicum*. *American Journal of Applied Chemistry*, 4(6), 242. <https://doi.org/10.11648/j.ajac.20160406.14>
- [86] Clavadetscher, J., Hoffmann, S., Lilienkamp, A., Mackay, L., Yusop, R. M., Rider, S. A. and Bradley, M. (2016). Copper catalysis in living systems and in situ drug synthesis. *Angewandte Chemie International Edition*, 55(50), 15662-15666. <https://doi.org/10.1002/anie.201609837>
- [87] Scheiber, I. F., Mercer, J. F. B. and Dringen, R. (2014). Metabolism and functions of copper in brain. *Progress in Neurobiology*, 1-92. <https://doi.org/10.1016/j.pneurobio.2014.01.002>
- [88] Jia, L., Xu, J., Zhao, X., Shen, S., Zhou, T., Xu, Z. and Huang, J. (2016). Synthesis, characterization, and antitumor activity of three ternary dinuclear copper(II) complexes with a reduced Schiff base ligand and diimine coligands in vitro and in vivo. *Journal of Inorganic Biochemistry*, 159, 109-119. <https://doi.org/10.1016/j.jinorgbio.2016.02.033>
- [89] Loganathan, R., Ramakrishnan, S., Suresh, E., Palaniandavar, M., Riyasdeen, A. and Akbarsha, M. A. (2014). Mixed ligand μ -phenoxo-bridged dinuclear copper(II) complexes with diimine co-ligands: Efficient chemical nuclease and protease activities and cytotoxicity. *Dalton Transactions*, 43, 6177-6194. <https://doi.org/10.1039/c3dt52518j>
- [90] Čongrádyová, A., Jomová, K., Kucková, L., Kožíšek, J., Monco, J., Valko, M. and Andrea, M. (2014). Antimicrobial activity of copper(II) complexes. *Journal of Microbiology Biotechnology and Food Sciences*, 3, 67-71.
- [91] Urquiza, N. M., Islas, M. S., Ariza, S. T., Jori, N., Martínez Medina, J. J., Lavecchia, M. J. and Ferrer, E. G. (2015). Anti-thyroid and antifungal activities, BSA interaction and acid phosphatase inhibition of methimazole copper(II) complexes. *Chemico-Biological Interactions*, 229, 64-72. <https://doi.org/10.1016/j.cbi.2014.12.036>
- [92] Emam, S. M., El Sayed, I. E. T. and Nassar, N. (2014). Transition metal complexes of neocryptolepine analogues. Part I: Synthesis, spectroscopic characterization, and invitro anticancer activity of copper(II) complexes. *Spectrochimica Acta Part A, Molecular and biomolecular spectroscopy*, 138, 942-953 <https://doi.org/10.1016/j.saa.2014.03.114>
- [93] Rajarajeswari, C., Ganeshpandian, M., Palaniandavar, M., Riyasdeen, A. and Akbarsha, M. A. (2014). Mixed ligand copper(II) complexes of 1,10-phenanthroline with tridentate phenolate/pyridyl/(benz)imidazolyl Schiff base ligands: Covalent vs non-covalent DNA binding, DNA cleavage and cytotoxicity. *Journal of Inorganic Biochemistry*, 140, 255-268. <https://doi.org/10.1016/j.jinorgbio.2014.07.016>
- [94] Feng, Q. and Song, Q. (2014). Aldehydes and ketones formation: Copper-catalyzed aerobic oxidative decarboxylation of phenylacetic acids and α -hydroxyphenylacetic

acids. *Journal of Organic Chemistry*, 79(4), 1867-1871. <https://doi.org/10.1021/jo402778p>

- [95] Agwara, M. O., Ndifon, P. T., Ndosiri, N. B., Paboudam, A. G., Yufanyi, D. M. and Mohamadou, A. (2010). Synthesis, characterisation and antimicrobial activities of cobalt(II), copper(II) and zinc(II) mixed-ligand complexes containing 1,10-phenanthroline and 2,2'-bipyridine. *Bulletin of the Chemical Society of Ethiopia*, 24(3), 383–389.
- [96] Uddin, M. N. (2014). Metal complexes of Schiff bases derived from 2-thiophenecarboxaldehyde and mono/diamine as the antibacterial agents. *Modern Chemistry*, 2(2), 6-14. <https://doi.org/10.11648/j.mc.20140202.11>
- [97] Agents, A., Uddin, M. N., Salam, A. and Sultana, J. (2015). Pb(II) complexes of Schiff bases derived from benzoylhydrazine as the antibacterial agents. *Modern Chemistry*, 3(1), 7-14. <https://doi.org/10.11648/j.mc.s.2015030101.12>
- [98] Abdlsead, F. A. (2007). Preparation, characterization and antibacterial activity of some metal ion complexes. *Journal of Chemistry*, 4(4), 461–466.
- [99] Complex, C. I. I., Shampa, J. A., Islam, R., Hossain, S. and Rahman, G. T. (2017). Physiochemical and antibacterial activity investigation on noble Schiff base Cu(II) Complex. *American Journal of Heterocyclic Chemistry*, 3(4), 37-41. <https://doi.org/10.11648/j.ajhc.20170304.11>
- [100] Ran, X., Wang, L., Cao, D., Lin, Y., Hao, J. and Ii, N. (2011). Synthesis, characterization and in vitro biological activity of cobalt(II), copper(II) and zinc(II) Schiff base complexes derived from salicylaldehyde and D, L-selenomethionine. 25, 9–15. <https://doi.org/10.1002/aoc.1680>
- [101] Patel, K. M., Patel, K. N., Patel, N. H. and Patel, M. N. (2001). Synthesis, characterization, and antimicrobial activities of some transition metal complexes with a tridentate dibasic Schiff base and bidentate 2,2'-bipyridylamine. *Synthesis and Reactivity in Inorganic and Metal-Organic Chemistry*, 31(2), 239–246. <https://doi.org/10.1081/SIM-1000020432>
- [102] Venkataramanan, N. S., Kuppuraj, G. and Rajagopal, S. (2005). Metal-salen complexes as efficient catalysts for the oxygenation of heteroatom containing organic compounds - Synthetic and mechanistic aspects. *Coordination Chemistry Reviews*, 249(11–12), 1249–1268. <https://doi.org/10.1016/j.ccr.2005.01.023>
- [103] Moreno, D., Daier, V., Palopoli, C., Tuchagues, J. P. and Signorella, S. (2010). Synthesis, characterization and antioxidant activity of water soluble Mn(III) complexes of sulphonato-substituted Schiff base ligands. *Journal of Inorganic Biochemistry*, 104(5), 496–502. <https://doi.org/10.1016/j.jinorgbio.2009.12.016>
- [104] Abu-El-Wafa, S. M., El-Wakiel, N. A., Issa, R. M. and Mansour, R. A. (2005). Formation of novel mono- and multi-nuclear complexes of Mn(II), Co(II) and

- Cu(II) with bis azo-dianils containing the pyrimidine moiety: Thermal, magnetic and spectral studies. *Journal of Coordination Chemistry*, 58(8), 683–694. <https://doi.org/10.1080/00958970500048943>
- [105] Maurva, R. C., Mishra, D. D., Pandev, M., Shukla, P. and Rathour, R. (1993). Synthesis and spectral studies of octacogrdinated dioxouranium(VI) complexes with some schiff bases derived from 4-acetyl-2, 3-dimethyl-1-(4'-methylphenyl)-3-pyrazoline-5-one and aromatic amines. *Synthesis and Reactivity in Inorganic and Metal-Organic Chemistry*, 23(1), 161–174. <https://doi.org/10.1080/15533179308016625>
- [106] Pan, X. H., Liu, X., Zhao, B. X., Xie, Y. S., Shin, D. S., Zhang, S. L. and Miao, J. Y. (2008). 5-Alkyl-2-ferrocenyl-6,7-dihydropyrazolo[1,5-a]pyrazin-4(5H)-one derivatives inhibit growth of lung cancer A549 cell by inducing apoptosis. *Bioorganic and Medicinal Chemistry*, 16(20), 9093–9100. <https://doi.org/10.1016/j.bmc.2008.09.046>
- [107] Rosenberg, B., Van Camp, L. and Krigas, T. (1965). Inhibition of cell division in *Escherichia coli* by electrolysis products from a platinum electrode. *Nature*, 205(4972), 698-699. <https://doi.org/10.1038/205698a0>
- [108] Medici, S., Peana, M., Nurchi, V. M., Lachowicz, J. I., Crisponi, G. and Zoroddu, M. A. (2015). Noble metals in medicine: Latest advances. *Coordination Chemistry Reviews*, 284, 329-350. <https://doi.org/10.1016/j.ccr.2014.08.002>
- [109] Ronconi, L. and Sadler, P. J. (2007). Using coordination chemistry to design new medicines. *Coordination Chemistry Reviews*, 251(13-14), 1633-1648. <https://doi.org/10.1016/j.ccr.2006.11.017>
- [110] Nash, R. A. (2005). Metals in medicine. *Alternative Therapies in Health and Medicine*, 38(11), 1512-1531. [https://doi.org/10.1002/\(SICI\)1521-773](https://doi.org/10.1002/(SICI)1521-773)
- [111] Gurova, K. (2009). New hopes from old drugs: Revisiting DNA-binding small molecules as anticancer agents. *Future Oncology*, 5(10), 1685-1704. <https://doi.org/10.2217/fon.09.127>
- [112] Pindur, U., Jansen, M. and Lemster, T. (2005). Advances in DNA-ligands with groove binding, intercalating and/or alkylating activity: Chemistry, DNA-binding and biology. *Current Medicinal Chemistry*, 12(24), 2805-2847. <https://doi.org/10.2174/092986705774454698>
- [113] Zeglis, B. M., Pierre, V. C. and Barton, J. K. (2007). Metallo-intercalators and metallo-insertors. *Chemical Communications*, 44, 4565. <https://doi.org/10.1039/b710949k>
- [114] Chellan, P. and Sadler, P. J. (2015). The elements of life and medicines. *Philosophical Transactions of the Royal Society A: Mathematical, Physical and Engineering Sciences*, 373(2037), 140-182. <https://doi.org/10.1098/rsta.2014.0182>

- [115] Crisponi, G., Nurchi, V. M., Fanni, D., Gerosa, C., Nemolato, S. and Faa, G. (2010). Copper-related diseases: From chemistry to molecular pathology. *Coordination Chemistry Reviews*, 254(7–8), 876–889. <https://doi.org/10.1016/j.ccr.2009.12.018>
- [116] Fernandes, P., Sousa, I., Cunha-Silva, L., Ferreira, M., De Castro, B., Pereira, E. F. and Gameiro, P. (2014). Synthesis, characterization and antibacterial studies of a copper (II) lomefloxacin ternary complex. *Journal of Inorganic Biochemistry*, 131, 21–29. <https://doi.org/10.1016/j.jinorgbio.2013.10.013>
- [117] Chudzik, B., Tracz, I. B., Czernel, G., Fiołka, M. J., Borsuk, G. and Gagoś, M. (2013). Amphotericin B-copper(II) complex as a potential agent with higher antifungal activity against *Candida albicans*. *European Journal of Pharmaceutical Sciences*, 49(5), 850–857. <https://doi.org/10.1016/j.ejps.2013.06.007>
- [118] Gziut, M., MacGregor, H., Nevell, T., Mason, T., Laight, D. and Shute, J. K. (2013). Anti-inflammatory effects of tobramycin and a copper-tobramycin complex with superoxide dismutase-like activity. *British Journal of Pharmacology*, 168(5), 1165–1181. <https://doi.org/10.1111/bph.12018>
- [119] Nagaj, J., Starosta, R. and Jeżowska-Bojczuk, M. (2015). Acid–base characterization, coordination properties towards copper(II) ions and DNA interaction studies of ribavirin, an antiviral drug. *Journal of Inorganic Biochemistry*, 142, 68–74. <https://doi.org/10.1016/j.jinorgbio.2014.09.019>
- [120] Brewer, G. J. (2003). Copper in medicine. *Current Opinion in Chemical Biology*, 7, 207–212. [https://doi.org/10.1016/S1367-5931\(03\)00018-8](https://doi.org/10.1016/S1367-5931(03)00018-8)
- [121] Paterson, B. M. and Donnelly, P. S. (2011). Copper complexes of bis (thiosemicarbazones): From chemotherapeutics to diagnostic and therapeutic radiopharmaceuticals. *Chemical Society Reviews*, 40, 3005–3018. <https://doi.org/10.1039/c0cs00215a>
- [122] Santini, C., Pellei, M., Gandin, V., Porchia, M., Tisato, F. and Marzano, C. (2014). Advances in copper complexes as anticancer agents. *Chemical Reviews*, 114, 815–862. <https://doi.org/10.1021/cr400135x>
- [123] Zhang, W. C., Tang, X. and Lu, X. (2016). One-dimensional chiral copper (II) complexes with novel nano-structures and superior antitumor activity. *Journal of Inorganic Biochemistry*, 156, 105–112. <https://doi.org/10.1016/j.jinorgbio.2016.01.007>
- [124] Alomar, K., Landreau, A., Allain, M., Bouet, G. and Larcher, G. (2013). Synthesis, structure and antifungal activity of thiophene-2,3- dicarboxaldehyde bis(thiosemicarbazone) and nickel(II), copper(II) and cadmium(II) complexes: Unsymmetrical coordination mode of nickel complex. *Journal of Inorganic Biochemistry*, 126, 76–83. <https://doi.org/10.1016/j.jinorgbio.2013.05.013>
- [125] Hoonur, R. S., Patil, B. R., Badiger, D. S., Vadavi, R. S., Gudasi, K. B., Dandawate, P. R. and Nethaji, M. (2010). Transition metal complexes of 3-aryl-

- 2-substituted 1,2-dihydroquinazolin-4(3H)-one derivatives: New class of analgesic and anti-inflammatory agents. *European Journal of Medicinal Chemistry*, 45(6), 2277–2282. <https://doi.org/10.1016/j.ejmech.2010.01.072>
- [126] Beeton, M. L., Aldrich-Wright, J. R. and Bolhuis, A. (2014). The antimicrobial and antibiofilm activities of copper(II) complexes. *Journal of Inorganic Biochemistry*, 140, 167-172. <https://doi.org/10.1016/j.jinorgbio.2014.07.012>
- [127] Tolia, C., Papadopoulos, A. N., Raptopoulou, C. P., Psycharis, V., Garino, C., Salassa, L. and Psomas, G. (2013). Copper(II) interacting with the non-steroidal antiinflammatory drug flufenamic acid: Structure, antioxidant activity and binding to DNA and albumins. *Journal of Inorganic Biochemistry*, 123, 53-65. <https://doi.org/10.1016/j.jinorgbio.2013.02.009>
- [128] Galil, M. S. A., Al-hakimi, A. N., Alshwafy, R. Y., Ahmed, R., Okab, A. and Mutir, A. (2015). Synthesis , Structural Studies and Microbial Evaluation of Cu(II), Mn(II), Ni(II), Zn(II), Fe(III), Ru(III), VO(II), UO₂(II) complexes of tetradentate oxime-hydrazon ligand. *Journal Article*, 1(3), 95–102.
- [129] Chitrapriya, N., Mahalingam, V., Zeller, M., Lee, H. and Natarajan, K. (2010). Synthesis, characterization, DNA binding and cleavage studies of Ru(II) complexes containing oxime ligands. *Journal of Molecular Structure*, 984, 30-38. <https://doi.org/10.1016/j.molstruc.2010.09.004>
- [130] Dash, S. P., Pasayat, S., Saswati, Dash, H. R., Das, S., Butcher, R. J. and Dinda, R. (2012). Oxovanadium(V) complexes incorporating tridentate aroylhydrazon oximes: Synthesis, characterizations and antibacterial activity. *Polyhedron*, 31, 524-529. <https://doi.org/10.1016/j.poly.2011.10.017>
- [131] Hegde, D., Naik, G. N., Vadavi, R. S., Shyam Kumar, V., Barretto, D. A. and Gudasi, K. B. (2017). Transition metal complexes of N'-(2-(hydroxyimino) propanoyl) isonicotinohydrazide: Synthesis, characterization, DNA interaction and anticancer evaluation. *Inorganica Chimica Acta*, 461, 301-315. <https://doi.org/10.1016/j.ica.2017.02.034>
- [132] El-Tabl, A. S., Mohamed Abd El-Waheed, M., Wahba, M. A. and Abd El-Halim Abou El-Fadl, N. (2015). Synthesis, characterization, and anticancer activity of new metal complexes derived from 2-hydroxy-3-(hydroxyimino)-4-oxopentan-2-ylidene)benzohydrazide. *Bioinorganic Chemistry and Applications*, 2015, 1-14. <https://doi.org/10.1155/2015/126023>
- [133] Rashidian, M., Mahmoodi, M. M., Shah, R., Dozier, J. K., Wagner, C. R. and Distefano, M. D. (2013). A highly efficient catalyst for oxime ligation and hydrazone-oxime exchange suitable for bioconjugation. *Bioconjugate Chemistry*, 24, 334-342. <https://doi.org/10.1021/bc3004167>
- [134] Vigato, P. A., Tamburini, S., Inorganica, C. and Uniti, C. S. (2008). The challenge of cyclic and acyclic schiff bases and related derivatives. *Coordination Chemistry Reviews*, 248(2004), 1717–2128. <https://doi.org/10.1016/j.cct.2003.09.003>

- [135] Supuran, C. T., Barboiu, M., Luca, C., Pop, E., Brewster, M. E. and Dinculescu, A. (1996). Carbonic anhydrase activators syntheses of mono and bis pyridinium salt derivatives of 2-amino-5-(2-aminoethyl)- and 2-amino-5-(3-aminopropyl)-1,3,4-thiadiazole and their interaction with isozyme. *European Journal of Medicinal Chemistry*, 31(7–8), 597–606. [https://doi.org/10.1016/0223-5234\(96\)89555-9](https://doi.org/10.1016/0223-5234(96)89555-9)
- [136] Genin, M. J., Biles, C., Keiser, B. J., Poppe, S. M., Swaney, S. M., Tarpley, W. G. and Romero, D. L. (2000). Novel 1,5-diphenylpyrazole nonnucleoside HIV-1 reverse transcriptase inhibitors with enhanced activity versus the delavirdine-resistant P236L Mutant: Lead Identification and sar of 3 and 4 substituted derivatives. *Journal of Medicinal Chemistry*, 1034–1040.
- [137] Panchal, P. K., Pansuriya, P. B. and Patel, M. N. (2007). Study on increase in toxicity of Schiff bases on microorganism on chelation with metal. *Toxicological and Enviromental Chemistry*, 88(1), 57-64. <https://doi.org/10.1080/02772240600556439>
- [138] Aboaly, M. M. and Khalil, M. M. H. (2006). Synthesis and spectroscopic study of Cu(II), Ni(II), and Co(II) complexes of the ligand salicylidene-2-amino thiophenol. *Spectroscopy Letters*, 34(4), 495-504. <https://doi.org/10.1081/SL-100105095>
- [139] Eman, H., Khaled, H., Safaa, K. H. and Nabil, S. (2008). Synthesis, characterization and biological activity of some transition metal complexes with Schiff bases derived from 2-formylindole, salicylaldehyde, synthesis, characterization and biological activity of some transition metal complexes with Schiff bases. *Australian Journal of Basic and Applied Sciences*, 2(2), 210-220.
- [140] Rehman, W., Shehzadi, I., Muhammad, B., Hassan, Z., Shah, S. W. H. and Khan, S. (2010). Synthesis spectral characterization and antibacterial activity of some schiff base metal complexes. *Reviews in Inorganic Chemistry*, 30(3), 175–183. <https://doi.org/10.1515/revic.2010.30.3.175>
- [141] Raman, N. and Thangaraja, C. (2005). Synthesis and structural characterization of a fully conjugated macrocyclic tetraaza (14)-membered Schiff base and its bivalent metal complexes. *Transition Metal Chemistry*, 30, 317–322. <https://doi.org/10.1007/s11243-004-5831-8>
- [142] Fasina, T. M., Ogundele, O., Ejiah, F. N. and Dueke-Eze, C. U. (2012). Biological activity of copper(II), cobalt(II) and nickel(II) complexes of Schiff base derived from O-phenylenediamine and 5-bromosalicylaldehyde. *International Journal of Biological Chemistry*, 6(1), 24–30. <https://doi.org/10.3923/ijbc.2012.24.30>
- [143] Canpolat, E. and Kaya, M. (2006). Studies on mononuclear chelates derived from substituted Schiff-base ligands synthesis and characterization of a new 5-bromosalicyliden- p -aminoacetophenoneoxime and its complexes with Co(II), Ni(II), Cu(II) and Zn(II). *Journal of Coordination Chemistry*, 57(14), 1217-1223. <https://doi.org/10.1080/00958970412331285913>

- [144] Vedanayaki, S. and Sandhanamalar, D. (2010). Synthesis, structural characterization, thermal and antimicrobial evaluation of binuclear Cu(II), Ni(II) and Vo(IV) schiff base complexes. *International Journal of Pharmacy Technology*, 2, 1118–1132.
- [145] Sadeghi, S., Eslahi, M., Naseri, M. A., Naeimi, H., Sharghi, H. and Shameli, A. (2003). Copper ion selective membrane electrodes based on some Schiff base derivatives. *Electroanalysis*, 15(1516), 1327-1333. <https://doi.org/10.1002/elan.200302807>
- [146] Mashhadizadeh, M. H. (2003). Co²⁺ selective membrane electrode based on the Schiff base NADS. *Analytical and Bioanalytical Chemistry*, 375, 708–712. <https://doi.org/10.1007/s00216-002-1744-6>
- [147] Zhu, H. L., Tong, Y. X. and Chen, X. M. (2000). Influence of ligand backbones and counter ions on structures of helical silver(I) complexes with di-Schiff bases derived from phthalaldehydes and diamine. *Journal of the Chemical Society, Dalton Transactions*, 22, 4182–4186. <https://doi.org/10.1039/b005228k>
- [148] Pessoa, J. C., Cavaco, I., Correia, I., Costa, D., Henriques, R. T. and Gillard, R. D. (2000). Preparation and characterisation of new oxovanadium(IV) Schiff base complexes derived from salicylaldehyde and simple dipeptides. *Inorganica Chimica Acta*, 305(1), 7–13. [https://doi.org/10.1016/S0020-1693\(00\)00102-X](https://doi.org/10.1016/S0020-1693(00)00102-X)
- [149] Alcock, N. W., Cook, D. F., McKenzie, E. D. and Worthington, J. M. (1980). Metal(III) compounds of potentially septadentate [N₄O₃] ligands. Part II. Crystal and Molecular structures of [M(C₂₇H₂₄C₁₃N₄O₃)·3H₂O (M=Cr, Mn). *Inorganica Chimica Acta*, 38(1980), 107–112. [https://doi.org/10.1016/S0020-1693\(00\)91943-1](https://doi.org/10.1016/S0020-1693(00)91943-1)
- [150] Anbu, S., Paul, A., Ribeiro, A. P. C., Guedes da Silva, M. F. C., Kuznetsov, M. L. and Pombeiro, A. J. L. (2016). Biomolecular interaction, catecholase like activity and alkane oxidation in ionic liquids of a phenylcarbohydrazone-based monocopper(II) complex. *Inorganica Chimica Acta*, 450, 426-436. <https://doi.org/10.1016/j.ica.2016.06.005>
- [151] Biswas, A., Das, L. K. and Ghosh, A. (2013). Dicopper(II) complexes. *Polyhedron*, 61, 253–261. <https://doi.org/10.1016/j.poly.2013.05.039>
- [152] Kumar, S., Sharma, R. P., Venugopalan, P., Ferretti, V., Perontsis, S. and Psomas, G. (2018). Copper (II) diclofenac complexes: Synthesis, structural studies and interaction with albumins and calf-thymus DNA. *Journal of Inorganic Biochemistry*, 187, 97–108. <https://doi.org/10.1016/j.jinorgbio.2018.07.009>
- [153] Echenique-Errandonea, E., Oyarzabal, I., Cepeda, J., San Sebastian, E., Rodriguez-Diéguez, A. and Seco, J. M. (2017). Photoluminescence and magnetic analysis of a family of lanthanide(III) complexes based on diclofenac. *New Journal of Chemistry*, 41, 5467-5475. <https://doi.org/10.1039/c7nj00794a>
- [154] Weder, J. E., Hambley, T. W., Kennedy, B. J., Lay, P. A., Foran, G. J. and Rich,

- A. M. (2001). Determination of the structures of antiinflammatory copper (II) dimers of indomethacin by multiple-scattering analyses of X-ray absorption fine structure data. *Inorganic Chemistry*, 40, 1295-1302. <https://doi.org/10.1021/ic0007815>
- [155] Karadeniz, Ş., Ataoğlu, C. Y., Özen, T., Demir, R., Ögütçü, H. and Bati, H. (2019). Synthesis, characterization and biological activities of Ni(II), Cu(II) and UO₂(VI) complexes of N'-((2Z,3E)-3-(hydroxyimino)butan-2-ylidene)-2-phenylacetohydrazide. *Journal of Molecular Structure*, 1175, 39–48. <https://doi.org/10.1016/j.molstruc.2018.07.060>
- [156] Sari, N., Pişkin, N., Ögütçü, H. and Kurnaz, N. (2013). Spectroscopic characterization of novel d-amino acid-Schiff bases and their Cr(III) and Ni(II) complexes as antimicrobial agents. *Medicinal Chemistry Research*, 22, 580-587. <https://doi.org/10.1007/s00044-012-0039-5>
- [157] Sobhani, S., Pordel, M. and Beyramabadi, S. A. (2019). Design, synthesis, spectral, antibacterial activities and quantum chemical calculations of new Cu(II) complexes of heterocyclic ligands. *Journal of Molecular Structure*, 1175, 677–685. <https://doi.org/10.1016/j.molstruc.2018.08.034>
- [158] Ahmed, N. (2005). Advanced glycation endproducts-role in pathology of diabetic complications. *Diabetes Research and Clinical Practice*, 67, 3–21. <https://doi.org/10.1016/j.diabres.2004.09.004>
- [159] Taha, M., Mosaddik, A., Rahim, F., Ali, S., Ibrahim, M. and Almandil, N. B. (2018). Synthesis, antiglycation and antioxidant potentials of benzimidazole derivatives. *Journal of King Saud University-Science*, 32(1), 191-194. <https://doi.org/10.1016/j.jksus.2018.04.003>
- [160] Yadav, S., Narasimhan, B., Lim, S. M., Ramasamy, K., Vasudevan, M., Shah, S. A. A. and Mathur, A. (2017). Synthesis and evaluation of antimicrobial, antitubercular and anticancer activities of benzimidazole derivatives. *Egyptian Journal of Basic and Applied Sciences*, 5(1), 100–109. <https://doi.org/10.1016/j.ejbas.2017.11.001>
- [161] Lewis, K. (2013). Platforms for antibiotic discovery. *Nature Reviews Drug Discovery*, 12(5), 371–387. <https://doi.org/10.1038/nrd3975>
- [162] Bolhuis, A. and Aldrich-Wright, J. R. (2014). DNA as a target for antimicrobials. *Bioorganic Chemistry*, 55, 51–59. <https://doi.org/10.1016/j.bioorg.2014.03.009>
- [163] Mahmood, K., Hashmi, W., Ismail, H., Mirza, B., Twamley, B., Akhter, Z. and Baker, R. J. (2019). Synthesis, DNA binding and antibacterial activity of metal(II) complexes of a benzimidazole Schiff base. *Polyhedron*, 157, 326–334. <https://doi.org/10.1016/j.poly.2018.10.020>
- [164] Kumaravel, G. and Raman, N. (2017). A treatise on benzimidazole based Schiff base metal(II) complexes accentuating their biological efficacy: Spectroscopic evaluation of DNA interactions, DNA cleavage and antimicrobial screening.

Materials Science and Engineering C, 70, 184–194. <https://doi.org/10.1016/j.msec.2016.08.069>

- [165] Jiang, H. Y., Zhou, C. H., Luo, K., Chen, H., Lan, J. B. and Xie, R. G. (2006). Chiral imidazole metalloenzyme models: Synthesis and enantioselective hydrolysis for α -amino acid esters. *Journal of Molecular Catalysis A: Chemical*, 260(1–2), 288–294. <https://doi.org/10.1016/j.molcata.2006.07.034>
- [166] Skalitzky, D. J., Marakovits, J. T., Maegley, K. A., Ekker, A., Yu, X. H., Hostomsky, Z. and Olding, B. T. (2003). Tricyclic benzimidazoles as potent poly (ADP-ribose) polymerase-1 inhibitors. *Journal of Medicinal Chemistry*, 46(2), 210–213. <https://doi.org/10.1021/jm0255769>
- [167] Bielawski, K., Wołczyński, S. and Bielawska, A. (2004). Inhibition of DNA topoisomerase I and II, and growth inhibition of MDA-MB-231 human breast cancer cells by bis-benzimidazole derivatives with alkylating moiety. *Polish Journal of Pharmacology*, 56(3), 373–378.
- [168] Ji, H. F. and Zhang, H. Y. (2005). A new strategy to combat Alzheimer's disease. combining radical-scavenging potential with metal-protein-attenuating ability in one molecule. *Bioorganic and Medicinal Chemistry Letters*, 15(2005), 21–24. <https://doi.org/10.1016/j.bmcl.2004.10.047>
- [169] Abou-Shadi, H., El-Taliawi, G., Nabih, I., Kamel, M. M., Zayed, A. and Faddah, L. M. (1979). Synthesis and antibacterial activity of some nitrobenzimidazoles and 2(3H) benzimidazolones. *Pharmazie*, 34(9), 576.
- [170] Habib, N. S., Soliman, R., Ashour, F. A. and El-Taiebi, M. (1997). Synthesis and antimicrobial testing of 4H-1,2,4-triazole, 1,2,4-triazolo [3,4-b] [1,3,4]thiadiazole and 1,2,4-triazolo [3,4-b] [1,3,4] thiadiazine derivatives of 1H-benzimidazole. *Die Pharmazie*, 52(11), 844–847.
- [171] Habib, N. S., Rida, S.M., Badamey, E. A. M., Fahmy, H. T. Y. and Ghazlan, H. A. (1997). Synthesis and biological investigations of some novel thiazolylbenzimidazoles, and benzimidazolyl-thiazolo[4,5-d] pyrimidines. *Pharmazie*, 346–350.
- [172] Yadav, P., Lal, K., Kumar, L., Kumar, A., Kumar, A., Paul, A. K. and Kumar, R. (2018). Synthesis, crystal structure and antimicrobial potential of some fluorinated chalcone-1,2,3-triazole conjugates. *European Journal of Medicinal Chemistry*, 155, 263–274. <https://doi.org/10.1016/j.ejmech.2018.05.055>
- [173] Akın, Ş., Demir, E. A., Colak, A., Kolcuoglu, Y., Yildirim, N. and Bekircan, O. (2019). Synthesis, biological activities and molecular docking studies of some novel 2,4,5-trisubstituted-1,2,4-triazole-3-one derivatives as potent tyrosinase inhibitors. *Journal of Molecular Structure*, 1175, 280–286. <https://doi.org/10.1016/j.molstruc.2018.07.065>
- [174] Hossain, M., Bashar, A., Khan, N., Roy, P. K., Mannan, A., Ali, S. and Farooque, A. (2018). Physical and spectral characterization of Ni(II) Cu(II) Co(II) and Cd(II)

- complexes with Schiff base of salicylaldehyde and 2-aminopyridine towards potential. *Microbial Application*, 6(4), 147–155. <https://doi.org/10.11648/j.ajac.20180604.13>
- [175] Kuddushi, M. M. Y., Malek, M. A. H., Patidar, V. L., Patel, M. S., Patel, R. K. and Dave, R. H. (2018). Synthesis and characterization of schiff base aniline with 5-bromo -2- hydroxyl benzaldehyde and their metal complexes. *Research Article*, 9, 26026–26030. <https://doi.org/10.24327/IJRSR>
- [176] Pervaiz, M., Ahmad, I., Yousaf, M., Kirn, S. and Munawar, A. (2018). Synthesis, spectral and antimicrobial studies of amino acid derivative Schiff base metal (Co, Mn, Cu, and Cd) complexes *Spectrochimica acta part A: Molecular and Biomolecular Spectroscopy* Synthesis , spectral and antimicrobial studies of amino acid. *Spectrochimica Acta Part A: Molecular and Biomolecular Spectroscopy*, 206, 642–649. <https://doi.org/10.1016/j.saa.2018.05.057>
- [177] Kamal, T. (2017). High performance NiO decorated graphene as a potential H₂ gas sensor. *Journal of Alloys and Compounds*, 729, 1058–1063. <https://doi.org/10.1016/j.jallcom.2017.09.124>
- [178] Reddy, P. S. N. and Agarwala, B. V. (2013). Synthesis and reactivity in inorganic and metal-organic chemistry synthesis and characterization of new Schiff base complexes of 2-pyridinecarboxaldehyde and thiosemi-carbazides. *Journal Article*, 17(6), 37–41.
- [179] Naeimi, H., Rabiei, K., Rezaei, M. and Meshkani, F. (2013). Nanocrystalline magnesium oxide as a solid base catalyst promoted one pot synthesis of gem-dichloroaziridine derivatives under thermal conditions. *Journal of the Iranian Chemical Society*, 10, 161-167. <https://doi.org/10.1007/s13738-012-0137-9>
- [180] Yamaguchi, K., Noda, T., Higuchi, Y., Aoki, N., Yamaguchi, R., Kubo, M. and Hioki, H. (2014). Solid-phase synthesis of benzazoles, quinazolines, and quinazolinones using an alkoxyamine linker. *Tetrahedron Letters*, 55(2014), 5793-5797. <https://doi.org/10.1016/j.tetlet.2014.08.095>
- [181] Yu, J., Xu, J. and Lu, M. (2013). Copper-catalyzed highly efficient aerobic oxidative synthesis of benzimidazoles, benzoxazoles and benzothiazoles from aromatic alcohols under solvent-free conditions in open air at room temperature. *Applied Organometallic Chemistry*, 27(10), 606–610. <https://doi.org/10.1002/aoc.3039>
- [182] Abdollahi-Alibeik, M. and Moosavifard, M. (2010). FeCl₃-doped polyaniline nanoparticles as reusable heterogeneous catalyst for the synthesis of 2-substituted benzimidazoles. *Synthetic Communications*, 40(18), 2686–2695. <https://doi.org/10.1080/00397910903318658>
- [183] Subhashini, N. J. P., Boddu, L. and Amanaganti, J. (2014). Synthesis, characterization, and antimicrobial activity. *Russian Journal of General Chemistry*, 84(7), 1442–1449. <https://doi.org/10.1134/S1070363214070330>

- [184] Wu, L., Wang, X., Chen, Y., Huang, Q., Lin, Q. and Wu, M. (2016). 4-Aryl- NH -1,2,3-triazoles via multicomponent reaction of aldehydes, nitroalkanes, and sodium azide. *Synlett letter*, 27(3), 437–441. <https://doi.org/10.1055/s-0035-1560528>
- [185] Hu, Q., Liu, Y., Deng, X., Li, Y. and Chen, Y. (2016). Aluminium(III) chloride-catalyzed three-component condensation of aromatic aldehydes, nitroalkanes and sodium azide for the synthesis of 4-aryl-NH-1,2,3-triazoles. *Advanced Synthesis and Catalysis*, 358(10), 1689–1693. <https://doi.org/10.1002/adsc.201600098>
- [186] Sengupta, S., Duan, H., Lu, W., Petersen, J. L. and Shi, X. (2008). One step cascade synthesis of 4,5-disubstituted-1,2,3-(NH)-triazoles. *Organic Letters*, 10(7), 1493–1496. <https://doi.org/10.1021/ol8002783>
- [187] Wang, Q. and Shantz, D. F. (2010). Nitroaldol reactions catalyzed by amine-MCM-41 hybrids. *Journal of Catalysis*, 271(2), 170–177. <https://doi.org/10.1016/j.jcat.2010.01.010>
- [188] Sharma, K. K. and Asefa, T. (2007). Efficient bifunctional nanocatalysts by simple postgrafting of spatially isolated catalytic groups on mesoporous materials. *Angewandte Chemie-International Edition*, 46(16), 2879–2882. <https://doi.org/10.1002/anie.200604570>
- [189] Emirik, M., Karaoğlu, K., Serbest, K., Çoruh, U. and Vazquez Lopez, E. M. (2015). Two novel unsymmetrical ferrocene based azines and their complexing abilities towards Cu(II): Spectroscopy, crystal structure, electrochemistry and DFT calculations. *Polyhedron*, 88, 182–189. <https://doi.org/10.1016/j.poly.2014.12.044>
- [190] Karaoğlu, K., Serbest, K., Emirik, M. and Şahin, E. (2015). An unsymmetrical ferrocene based azine and its Cu(II) complex: Spectroscopy, crystal structure, electrochemistry and DFT calculations. *Journal of Organometallic Chemistry*, 775, 80–87. <https://doi.org/10.1016/j.jorgchem.2014.10.021>
- [191] Zengin, A., Karaoğlu, K., Emirik, M., Mentese, E. and Serbest, K. (2019). Mononuclear Cu(II) complex of an oxime ligand derived from N-Heterocyclic hydrazide: Synthesis, spectroscopy, electrochemistry, DFT calculations and catecholase activity. *Journal of Molecular Structure*, 1193, 444–449. <https://doi.org/10.1016/j.molstruc.2019.05.072>
- [192] Frisch, M. J., Trucks, G. W., Schlegel, H. B., Scuseria, G. E., Rob, M. A., Cheeseman, J. R., Montgomery J. A., Vreven, J. 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, Fukuda, K. 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., Bakken, V., Adamo, C., Jaramillo, J., Gomperts, R., Stratmann, R. E., Yazyev, O., Austin, A., Cammi, J. 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.,

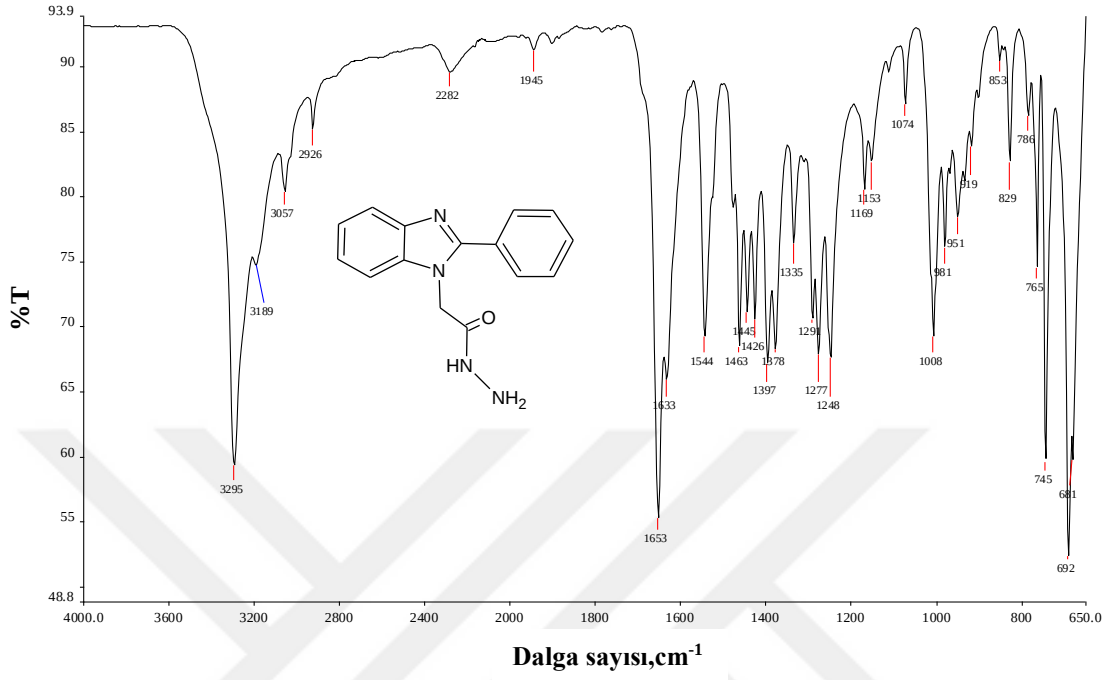
- Stefanov, B. B., Liu, G., Liashenko, A., Piskorz, P., Komaromi, I., Martin, R. L., Fox, D. J., Keith, T., Al-Laham, M. A., Peng, C. Y., Nanayakkara, A., Challacombe, M., Gill, P. M. W., Johnson, B., Chen, W., Wong, M. W., Gonzalez, C. and Pople, J. A. (2003). Gaussian 03, Gaussian, Inc., Wallingford, CT,
- [193] Hay, P. J. and Wadt, W. R. (1985). Ab initio effective core potentials for molecular calculations. Potentials for the transition metal atoms Sc to Hg. *The Journal of Chemical Physics*, 82(1), 270–283. <https://doi.org/10.1063/1.448799>
- [194] A Becke, A. D. (1993). A new mixing of hartree–fock and local density-functional theories browse. *Journal of Chemical Physics*, 1372(1393), 1372-1377. <https://doi.org/10.1063/1.464304>
- [195] Lee, C., Yang, W. and Parr, R. G. (1988). Development of the Colle-Salvetti correlation-energy formula into a functional of the electron density. *Physical Review B*, 37(2), 785–789. <https://doi.org/10.1103/PhysRevB.37.785>
- [196] Burke, K., Werschnik, J. and Gross, E. K. U. (2005). Time-dependent density functional theory: Past, present, and future. *Journal of Chemical Physics*, 123(6), 1–9. <https://doi.org/10.1063/1.1904586>
- [197] Dennington, R., Keith, T. and Millam, J. (2009). GaussView, Semichem Incorporated Shawnee Mission.
- [198] O’boyle, N. M., Tenderholt, A. L. and Langner, K. M. (2008). cclib: A library for package-independent computational chemistry algorithms. *Journal of Computational Chemistry*, 29(5), 839–845. doi:10.1002/jcc.20823.
- [199] Yadav, S., Lim, S. M., Ramasamy, K., Vasudevan, M., Shah, S. A. A., Mathur, A. and Narasimhan, B. (2018). Synthesis and evaluation of antimicrobial, antitubercular and anticancer activities of 2-(1-benzoyl-1H-benzo[d]imidazol-2-ylthio)-N-substituted acetamides. *Chemistry Central Journal*, 12(1), 1-14. <https://doi.org/10.1186/s13065-018-0432-3>
- [200] Subbaraj, P., Ramu, A., Raman, N. and Dharmaraja, J. (2014). Novel mixed ligand complexes of bioactive Schiff base (E)-4-(phenyl (phenylimino) methyl) benzene-1,3-diol and 2-aminophenol/2-aminobenzoic acid: Synthesis, spectral characterization, antimicrobial and nuclease studies. *Spectrochimica Acta-Part A: Molecular and Biomolecular Spectroscopy*, 117(2014), 65–71. <https://doi.org/10.1016/j.saa.2013.07.096>
- [201] Nakamoto, K. (2008). Infrared and Raman Spectra of Inorganic and Coordination Compounds. John Wiley and Sons, 4. Baskı, 252-253.
- [202] Emirik, M., Karaoğlu, K., Serbest, K., Menteşe, E. and Yilmaz, I. (2016). Ferrocenyl-substituted dinuclear Cu(II) complex: Synthesis, spectroscopy, electrochemistry, DFT calculations and catecholase activity. *Journal of Molecular Structure*, 1106, 331–342. <https://doi.org/10.1016/j.molstruc.2015.10.075>
- [203] Serbest, K., Göktekin, Ö., Karaoğlu, K., Zengin, A. and Çoruh, U. (2018). Oxime

- derivative unsymmetrical azine, its Ni(II), Cu(II) and Zn(II) complexes: Synthesis, spectroscopy and catecholase activity. *Heteroatom Chemistry*, 29(4), e21439. <https://doi.org/10.1002/hc.21439>
- [204] Nasr, T., Bondock, S. and Youns, M. (2014). Anticancer activity of new coumarin substituted hydrazide-hydrazone derivatives. *European Journal of Medicinal Chemistry*, 76, 539–548. <https://doi.org/10.1016/j.ejmech.2014.02.026>
- [205] Motahar Hossain, M. (2018). Preparation, physical characterization and antibacterial activity of Ni (II), Cu (II), Co (II), Cd (II), Zn (II) and Cr (III) Schiff base complex compounds. *Science Journal of Chemistry*, 6(2), 17. <https://doi.org/10.11648/j.sjc.20180602.11>
- [206] González-Hernández, A., León-Martínez, M. and Barba, V. (2019). Synthesis, characterization and structural analysis of bis-schiff bases using 3,3'-methylendianiline and salicylaldehyde derivatives. *Journal of Molecular Structure*, 1182(2019), 308–316. <https://doi.org/10.1016/j.molstruc.2019.01.061>
- [207] Panda, M. K., Shaikh, M. M., Butcher, R. J. and Ghosh, P. (2011). Functional mimics of catechol oxidase by mononuclear copper complexes of sterically demanding [NNO] ligands. *Inorganica Chimica Acta*, 372(1), 145–151. <https://doi.org/10.1016/j.ica.2011.01.081>
- [208] Marion, R., Zaarour, M., Qachachi, N. A., Saleh, N. M., Justaud, F., Floner, D. and Geneste, F. (2011). Characterization and catechol oxidase activity of a family of copper complexes coordinated by tripodal pyrazole-based ligands. *Journal of Inorganic Biochemistry*, 105(11), 1391–1397. <https://doi.org/10.1016/j.jinorgbio.2011.07.020>
- [209] Mistri, S., Paul, A., Bhunia, A., Manne, R. K., Santra, M. K., Puschmann, H. and Manna, S. C. (2016). A combined experimental and theoretical investigation on the Cu(II) sensing behavior of a piperazinyl moiety based ligand, and catecholase and biological activities of its Cu(II) complex in combination with pyridine 2,5-dicarboxylate. *Polyhedron*, 104, 63–72. <https://doi.org/10.1016/j.poly.2015.11.030>
- [210] Selmeczi, K., Réglér, M., Giorgi, M. and Speier, G. (2003). Catechol oxidase activity of dicopper complexes with N-donor ligands. *Coordination Chemistry Reviews*, 245(2003), 191-201. <https://doi.org/10.1016/j.cct.2003.08.002>
- [211] Neves, A., Rossi, L. M., Bortoluzzi, A. J., Szpoganicz, B., Wiezbicki, C., Schwingel, E. and Ostrovsky, S. (2002). Catecholase activity of a series of dicopper(II) complexes with variable Cu–OH (phenol) moieties. *Inorganic Chemistry*, 41(7), 1788–1794. <https://doi.org/10.1021/ic010708u>
- [212] Mukherjee, J. and Mukherjee, R. (2002). Catecholase activity of dinuclear copper(II) complexes with variable endogenous and exogenous bridge. *Inorganica Chimica Acta*, 337, 429–438. [https://doi.org/10.1016/S0020-1693\(02\)01106-4](https://doi.org/10.1016/S0020-1693(02)01106-4)
- [213] Adak, P., Das, C., Ghosh, B., Mondal, S., Pakhira, B., Sinn, E. and Chattopadhyay,

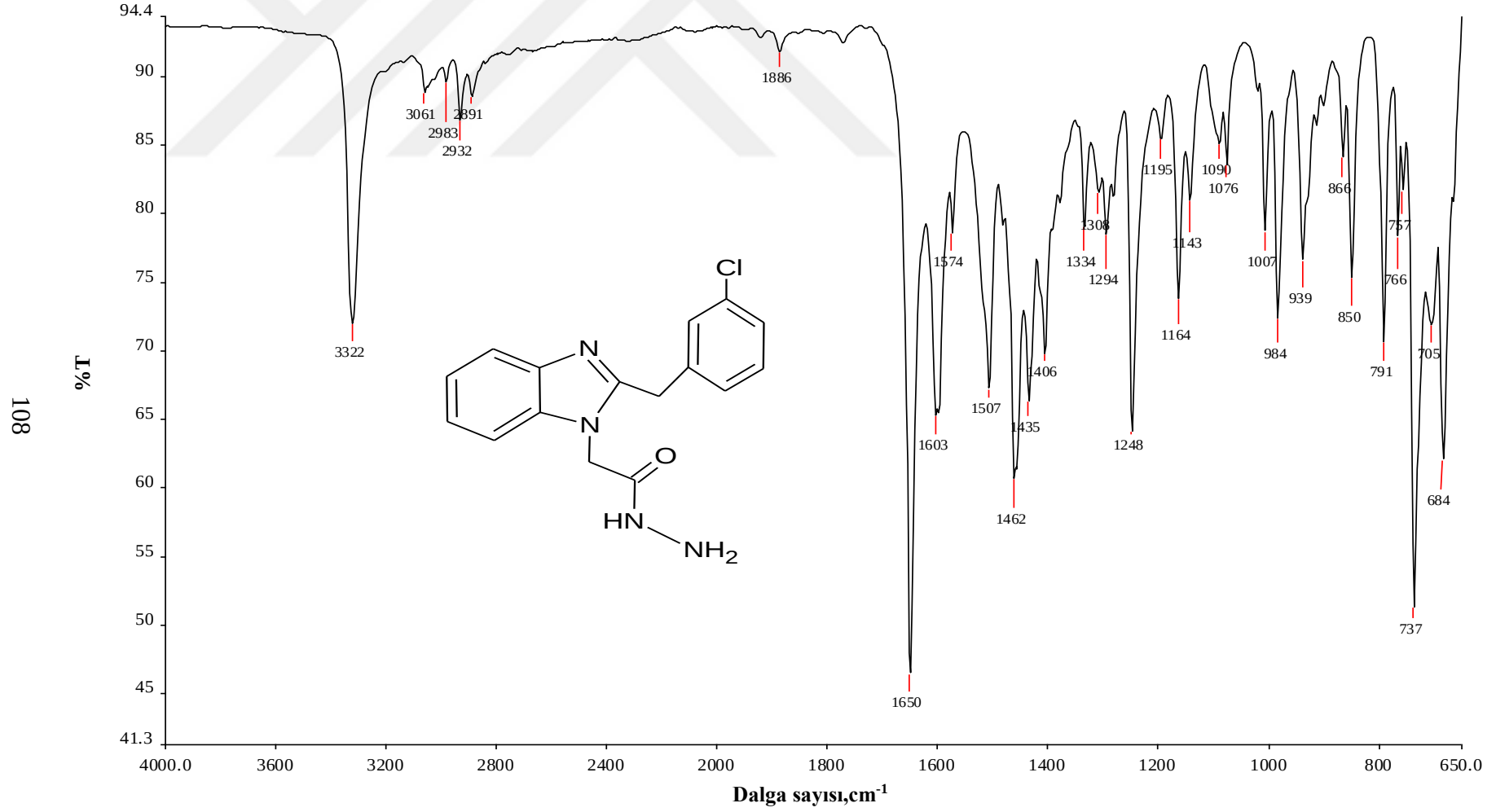
- S. K. (2016). Two pseudohalide-bridged Cu(II) complexes bearing the anthracene moiety: Synthesis, crystal structures and catecholase-like activity. *Polyhedron*, 119(2016), 39-48. <https://doi.org/10.1016/j.poly.2016.08.015>
- [214] Geary, W. J. (1971). The use of conductivity measurements in organic solvents for the characterisation of coordination compounds. *Coordination Chemistry Reviews*, 7(1), 81–122. [https://doi.org/10.1016/S0010-8545\(00\)80009-0](https://doi.org/10.1016/S0010-8545(00)80009-0)
- [215] Bansal, Y. and Silakari, O. (2012). The therapeutic journey of benzimidazoles. *Bioorganic and Medicinal Chemistry*, 20(2012), 6208-6236. <https://doi.org/10.1016/j.bmc.2012.09.013>
- [216] Ahamad, M. N., Iman, K., Raza, M. K., Kumar, M., Ansari, A., Ahmad, M. and Shahid, M. (2020). Anticancer properties, apoptosis and catecholase mimic activities of dinuclear cobalt(II) and copper(II) Schiff base complexes. *Bioorganic Chemistry*, 95(2020), 103561. <https://doi.org/10.1016/j.bioorg.2019.103561>

EKLER

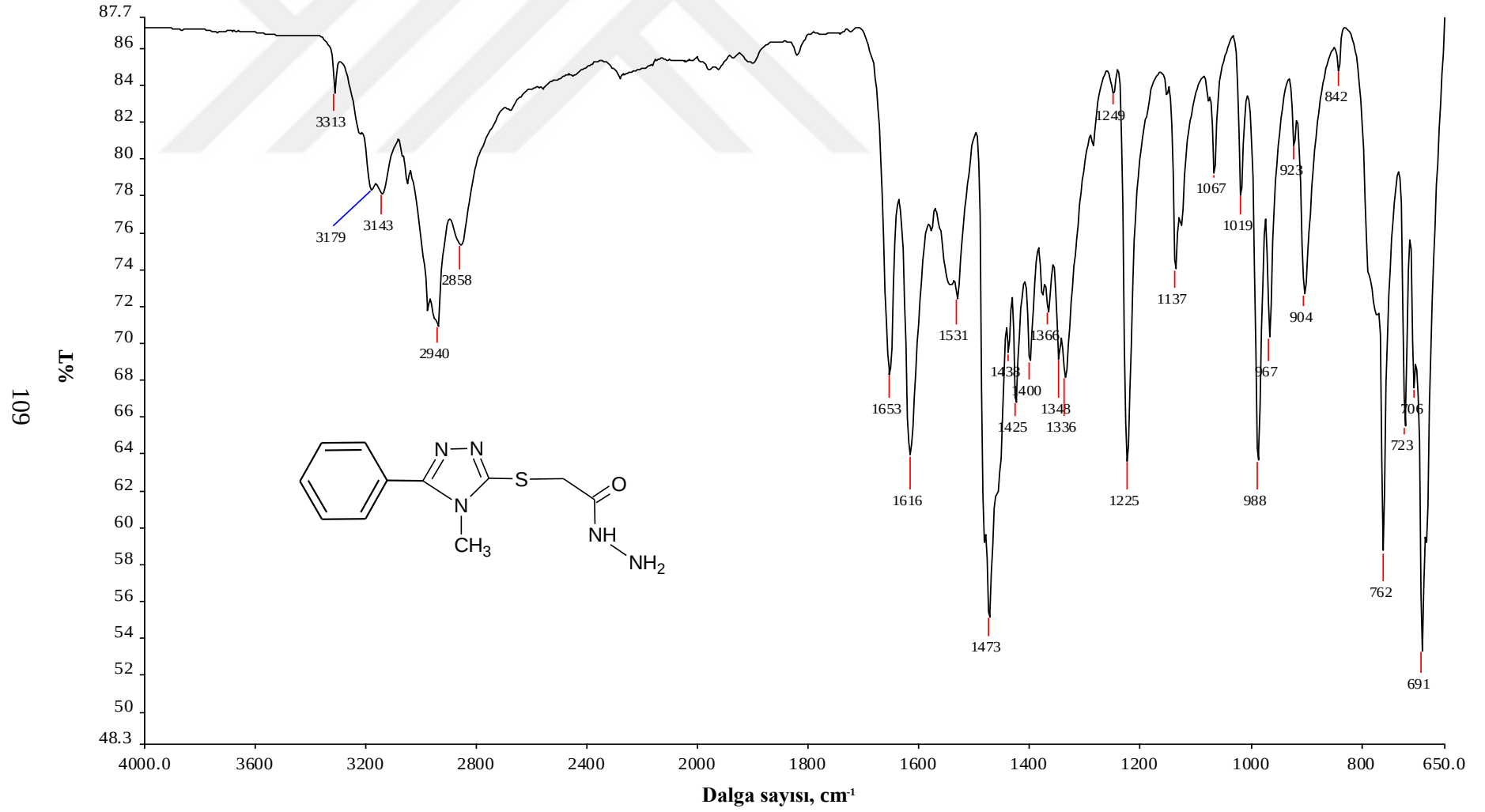
Ek 1. Bileşik **H¹**'in FT-IR spektrumu



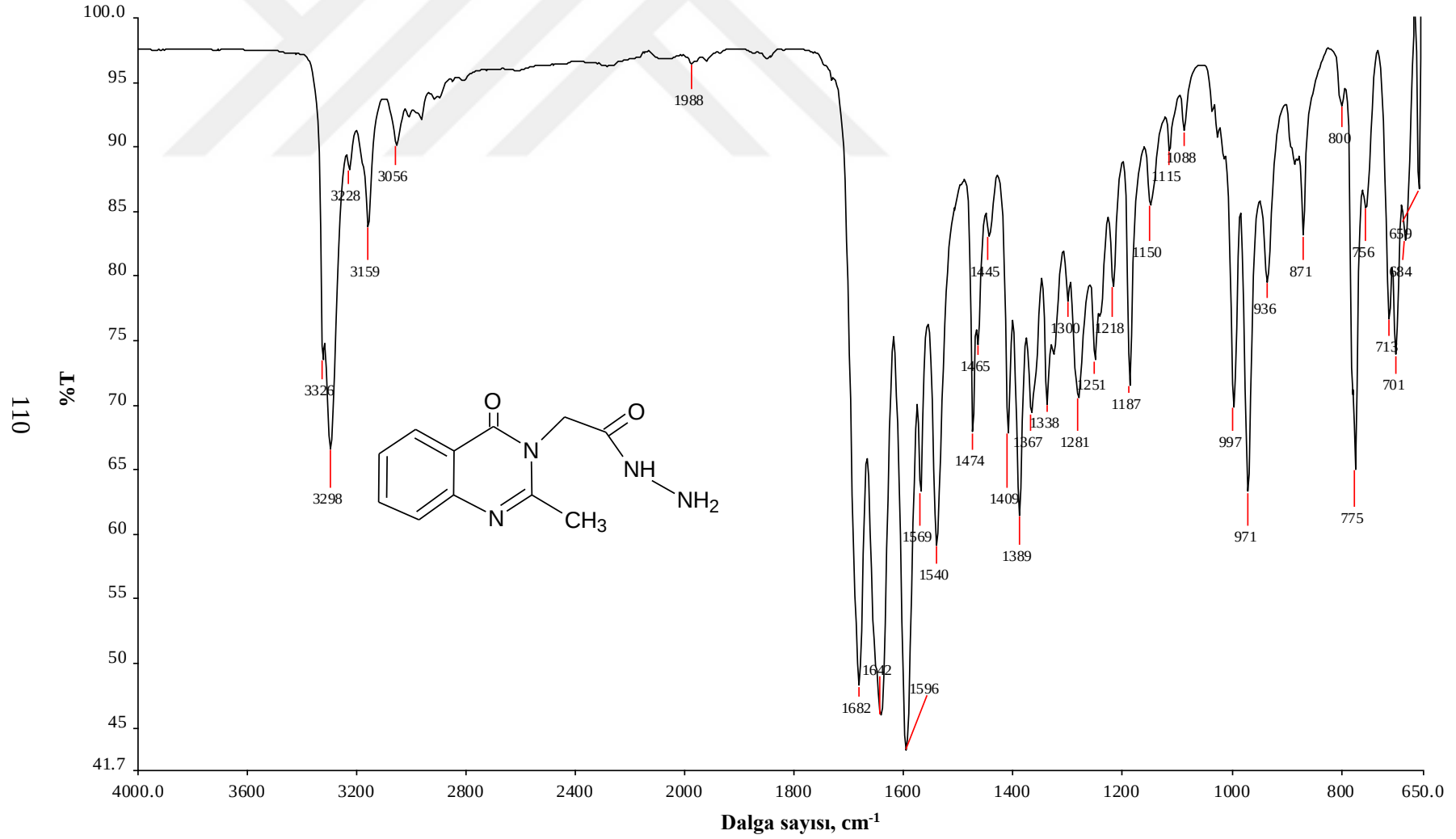
Ek 2. Bileşik H²' nin FT- IR spektrumu



Ek 3. Bileşik H³ⁱ ün FT-IR spektrumu

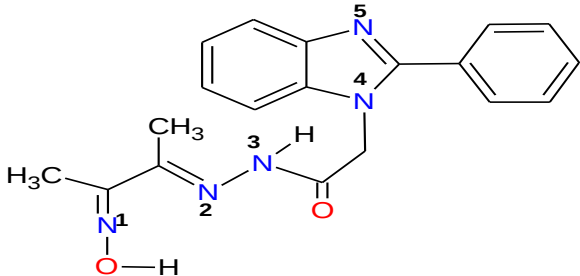


Ek 4. Bileşik H⁴'ün FT-IR spektrumu

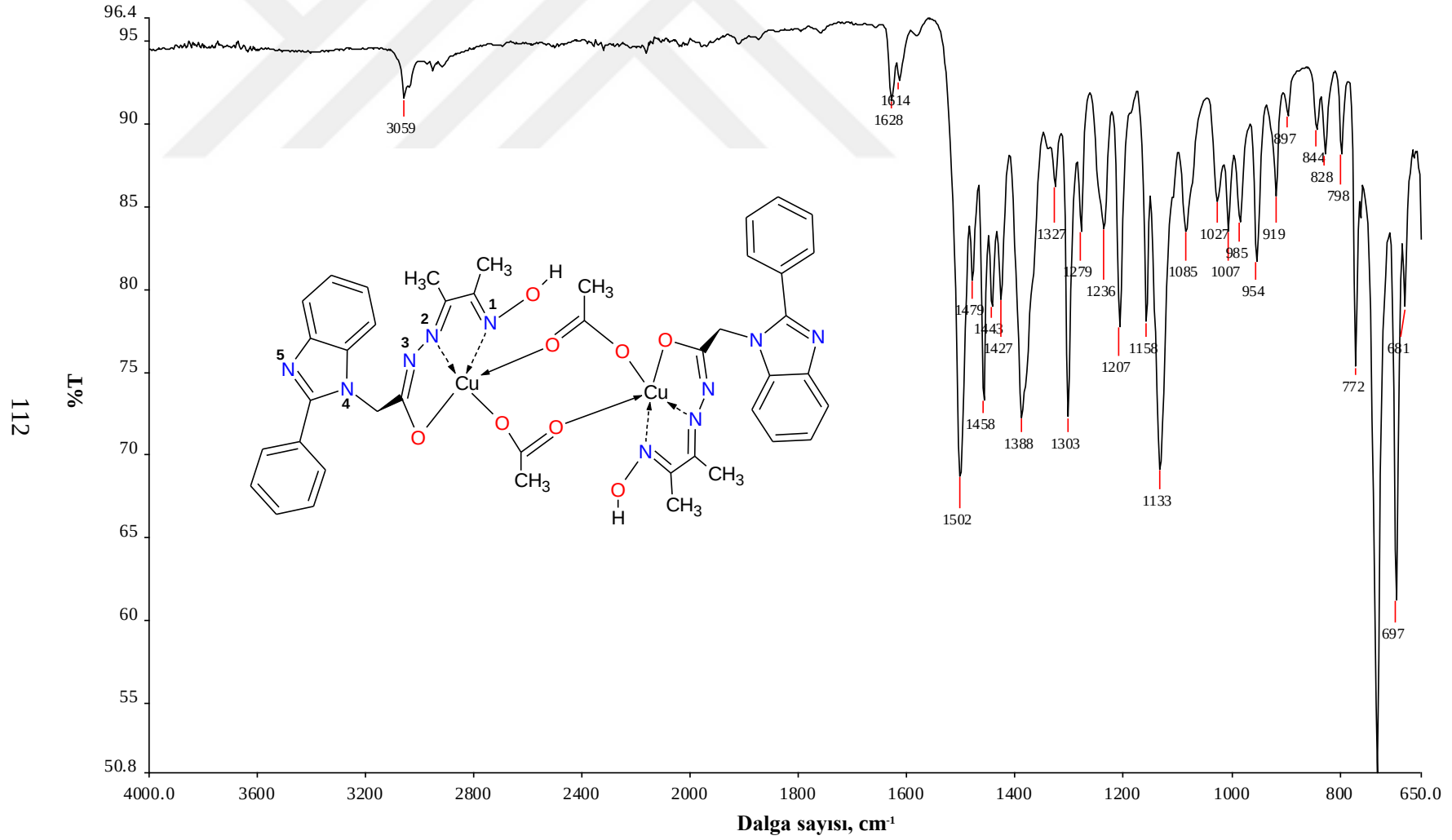


5. Bileşik 1'in FT-IR spektrumu

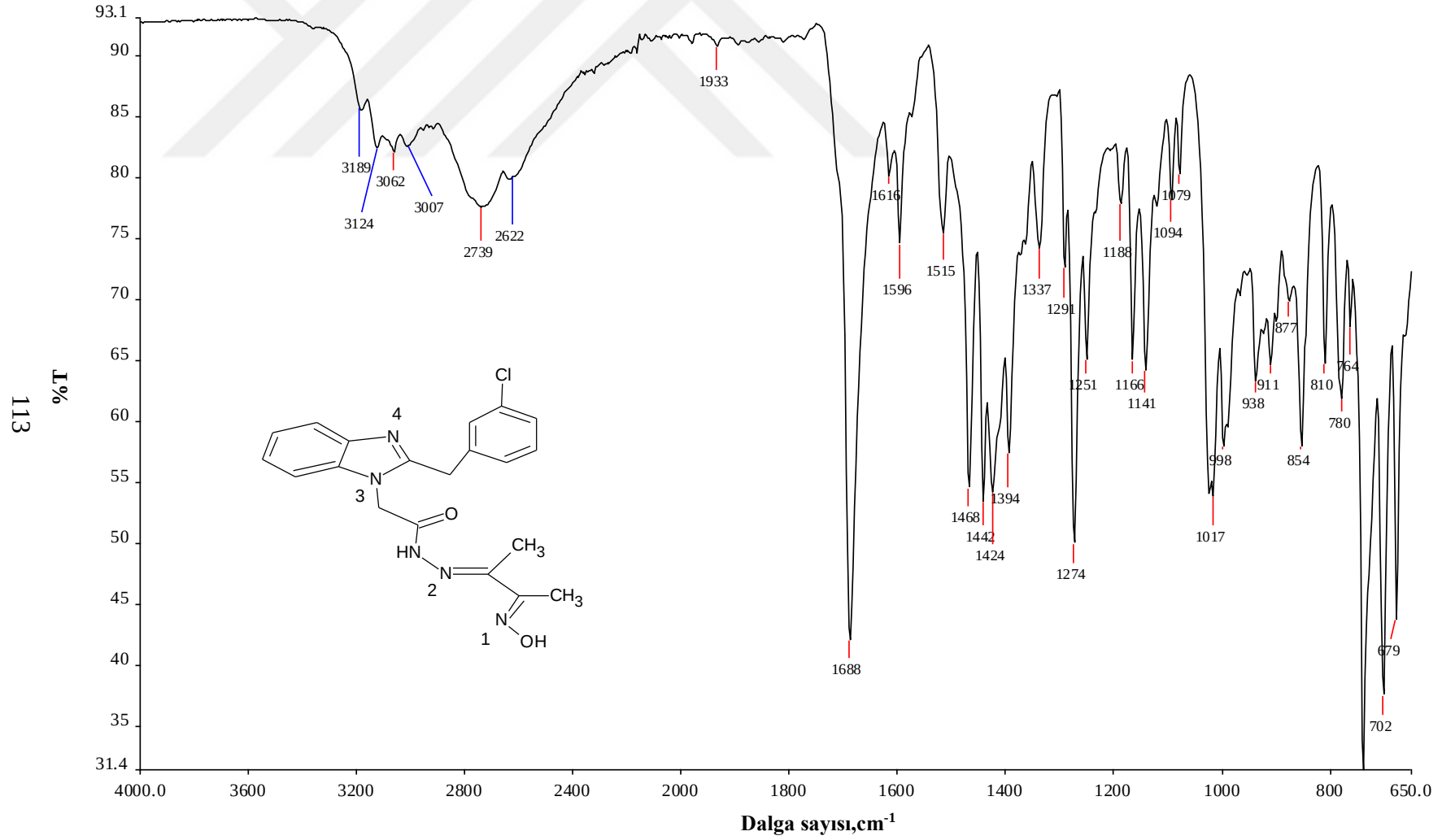
FT-IR spectrum of compound 1. The plot shows transmittance (%) on the y-axis (80 to 93.6) versus wavenumber (cm⁻¹) on the x-axis (4000 to 400). Key features include a broad O-H stretch around 3400 cm⁻¹, a sharp C-H stretch around 2900 cm⁻¹, a strong C=O carbonyl stretch around 1700 cm⁻¹, and a C=C alkene stretch around 1640 cm⁻¹. A specific peak at 1799 cm⁻¹ is highlighted with a red vertical line and labeled '1799'.



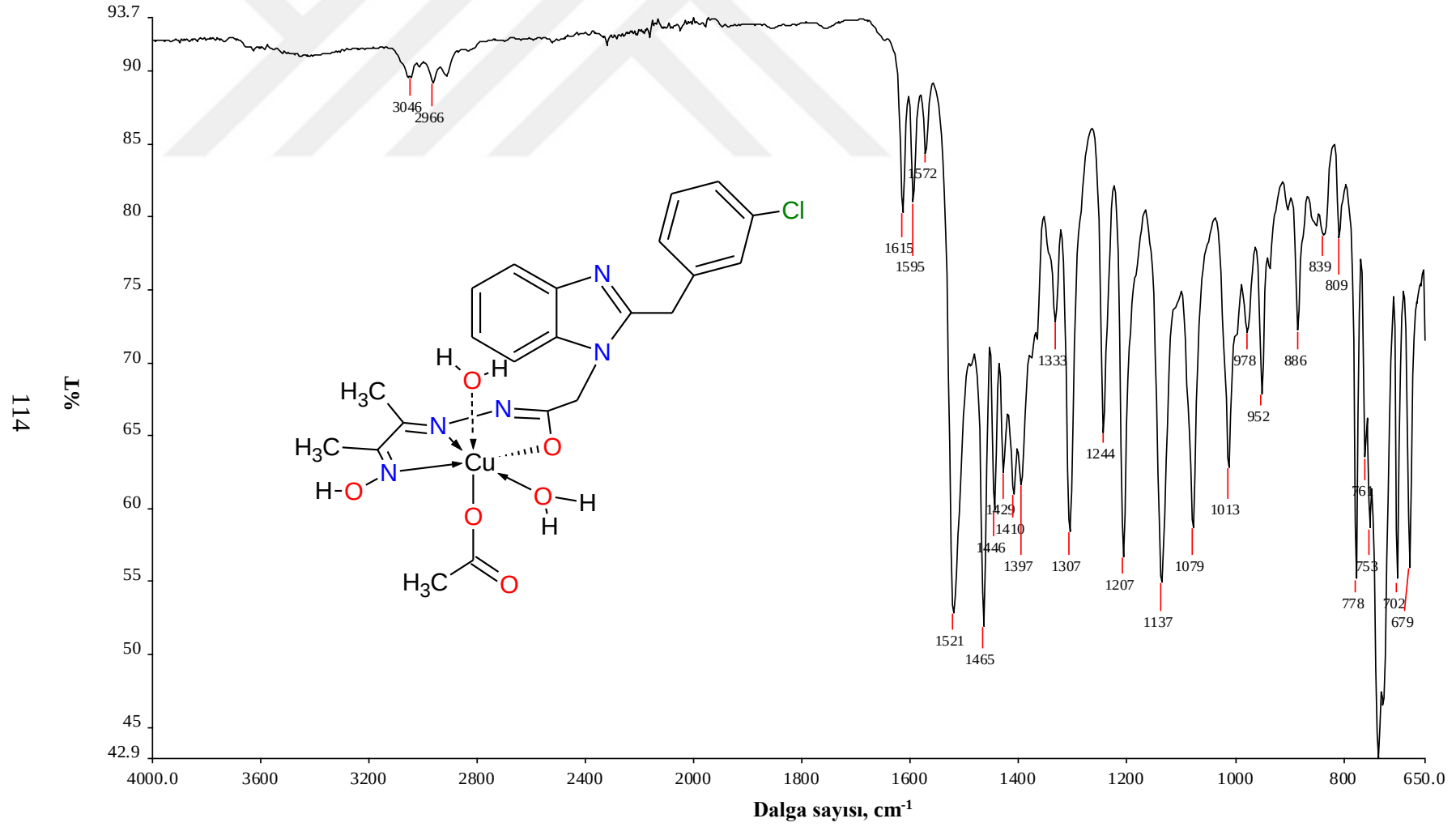
Ek 6. Bileşik 1a'nın FT-IR spektrumu



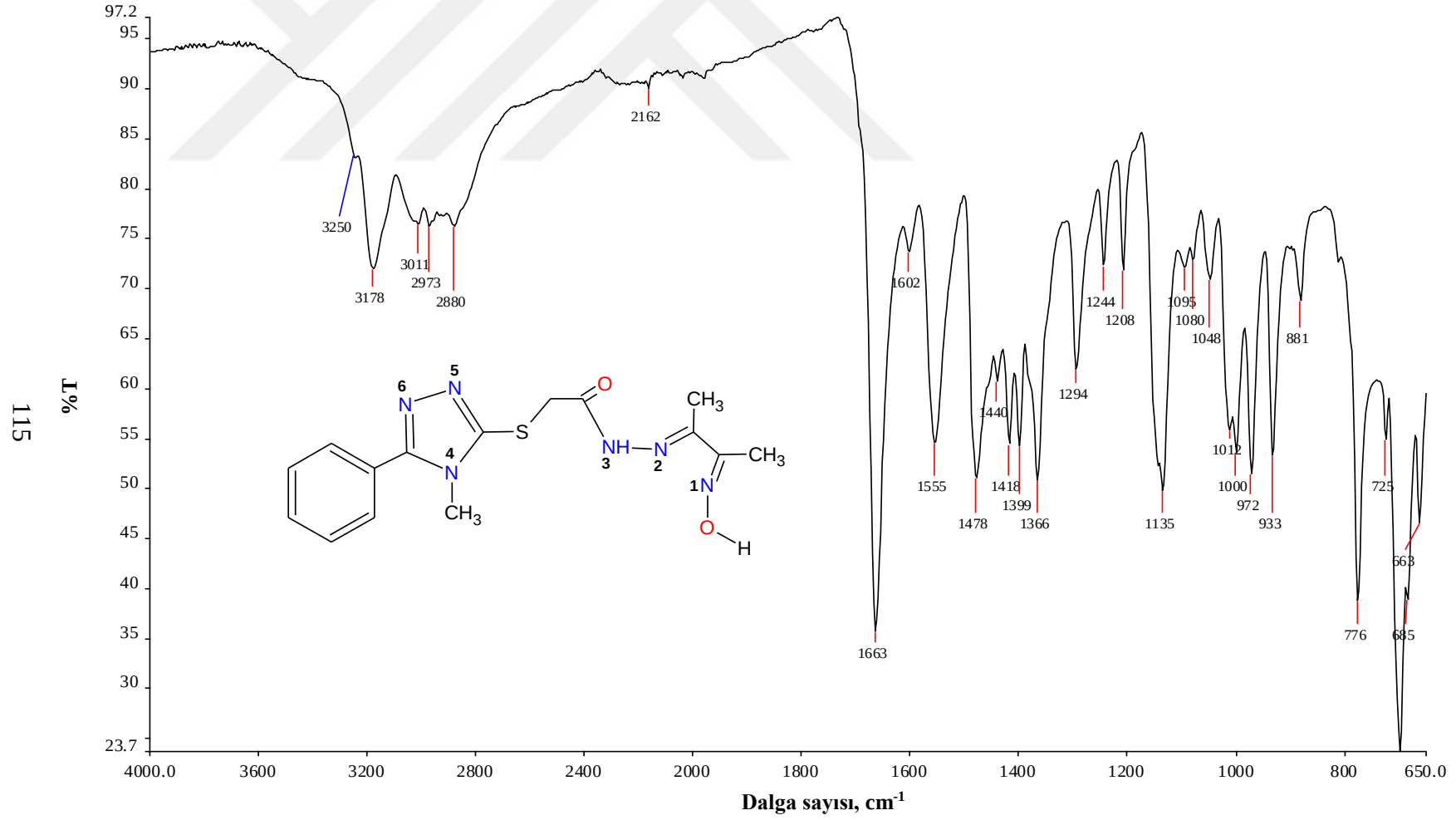
Ek 7. Bileşik 2'nin FT-IR spektrumu



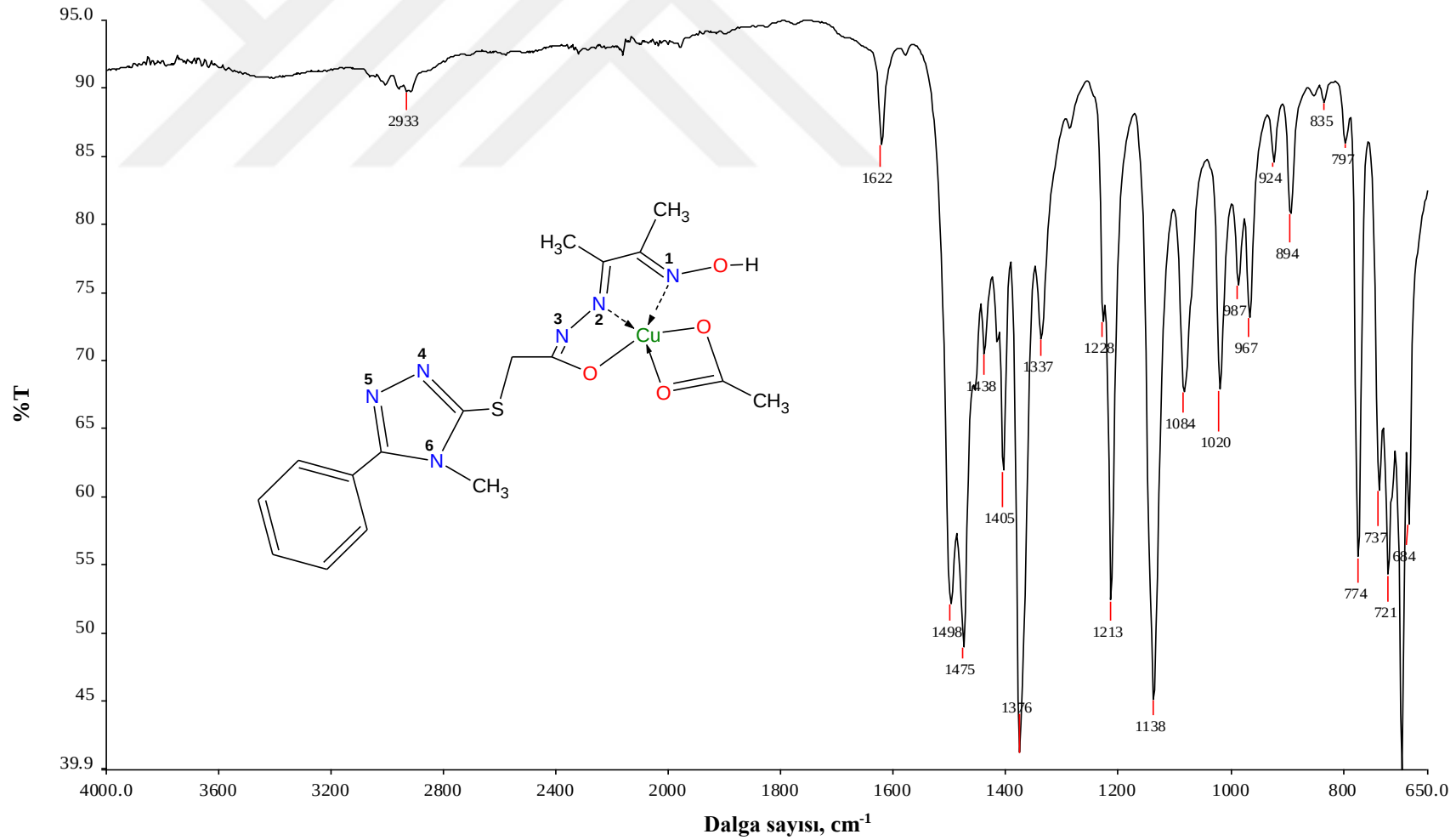
Ek 8. Bileşik 2a'nın FT-IR spektrumu



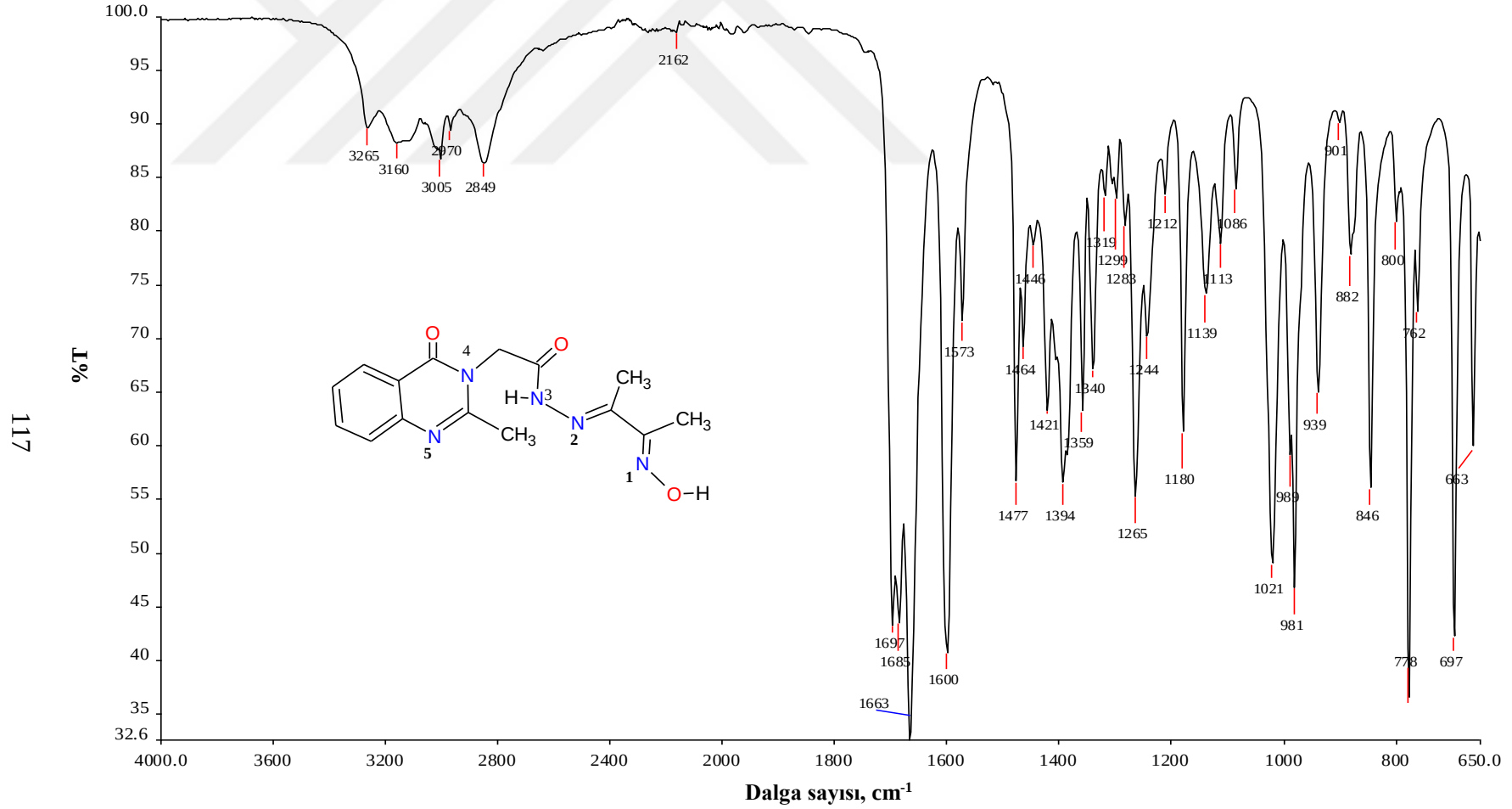
Ek 9. Bileşik 3'ün FT-IR spektrumu



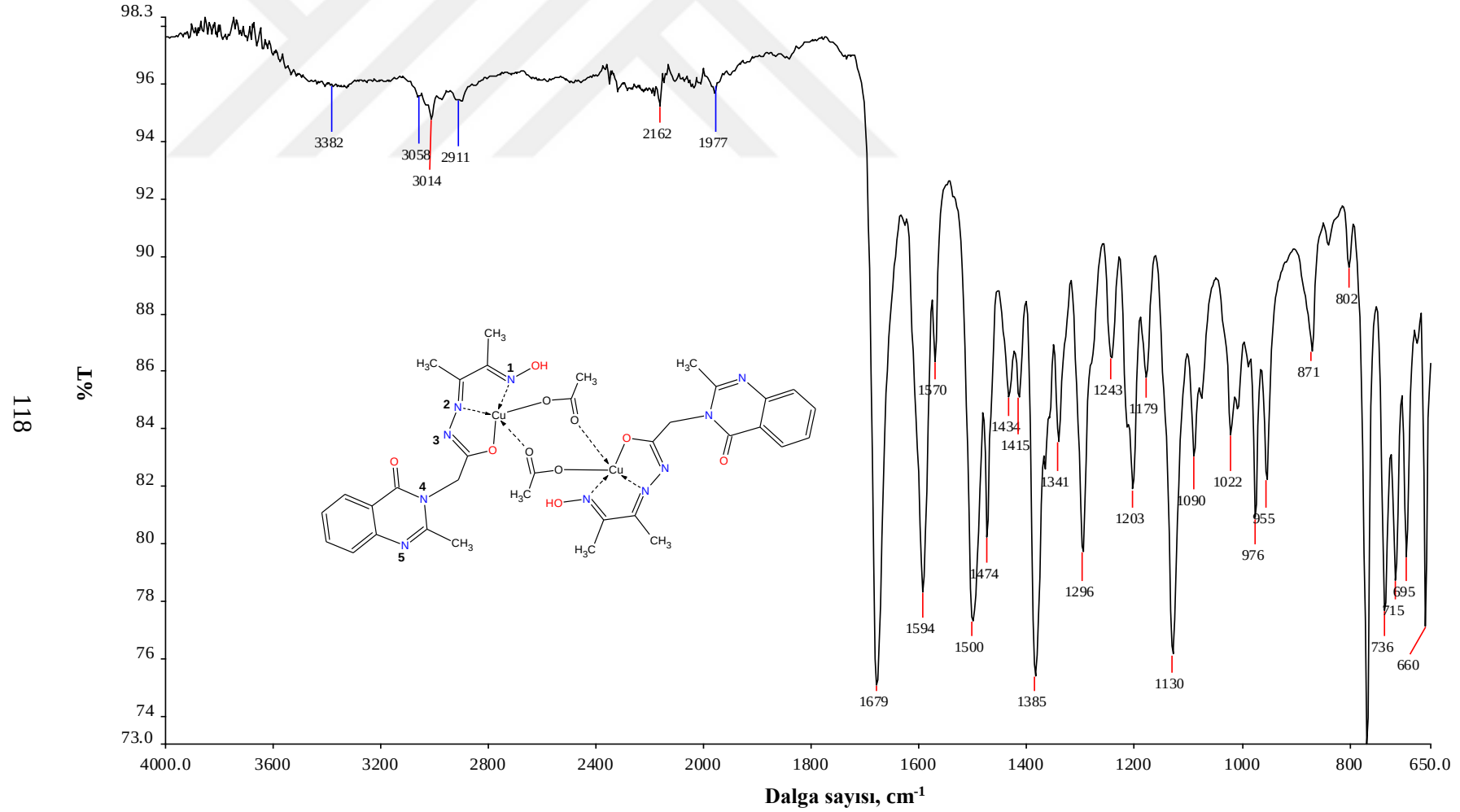
116



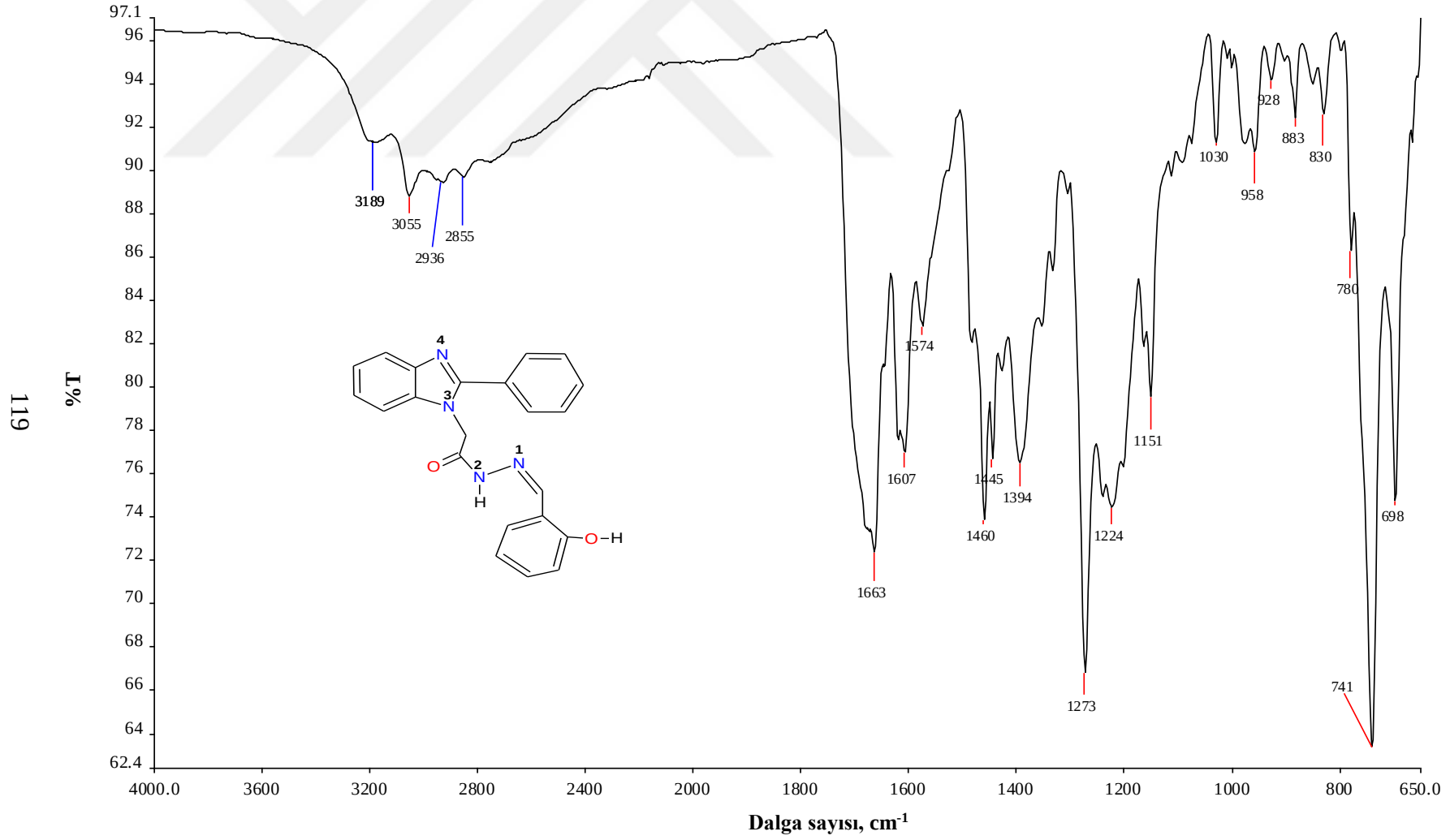
Ek 11. Bileşik 4'ün FT-IR spektrumu



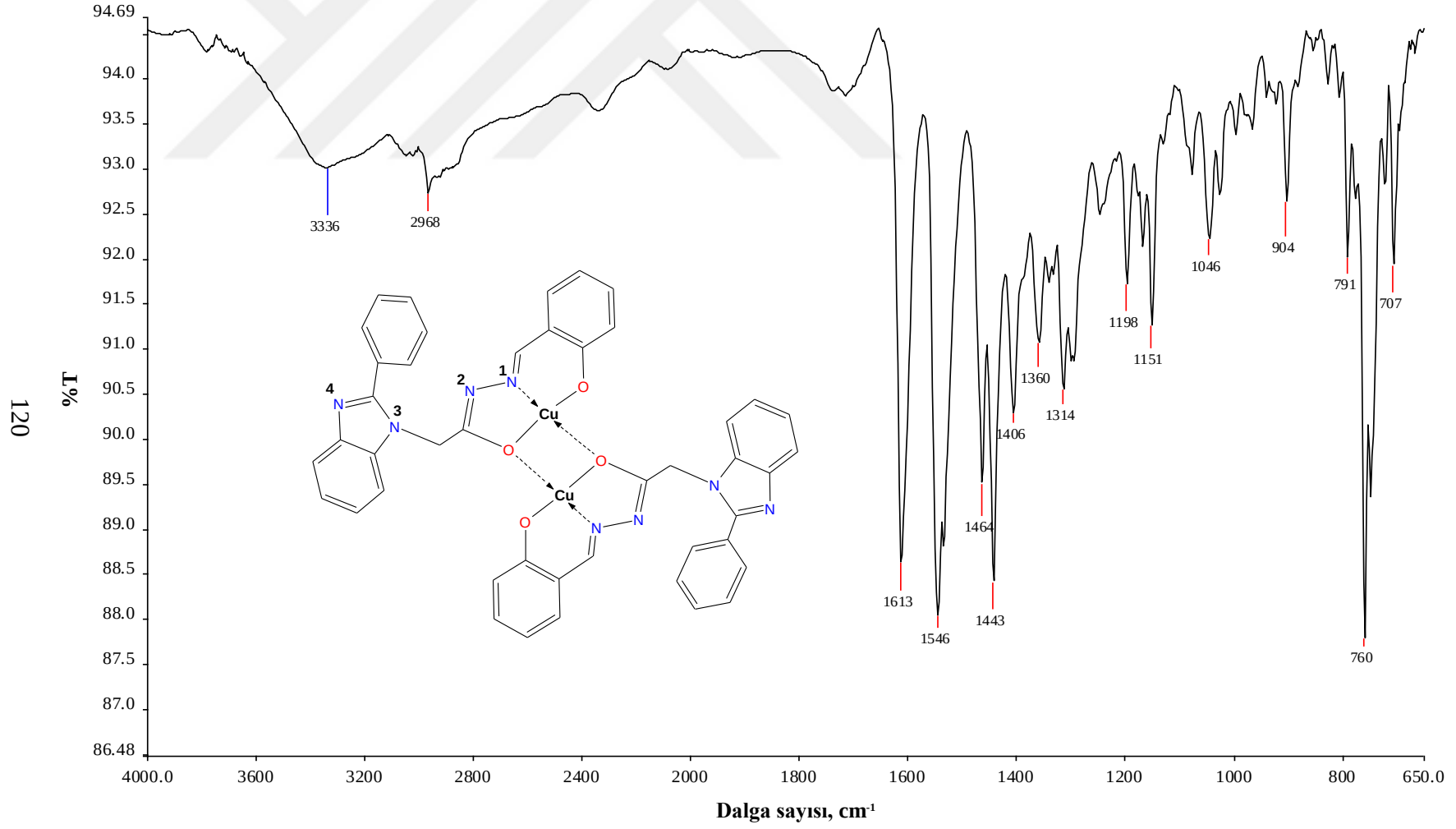
Ek 12. Bileşik 4a'nın FT-IR spektrumu



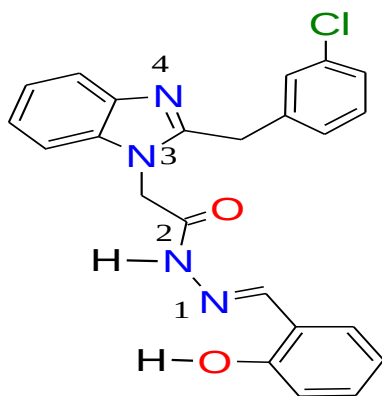
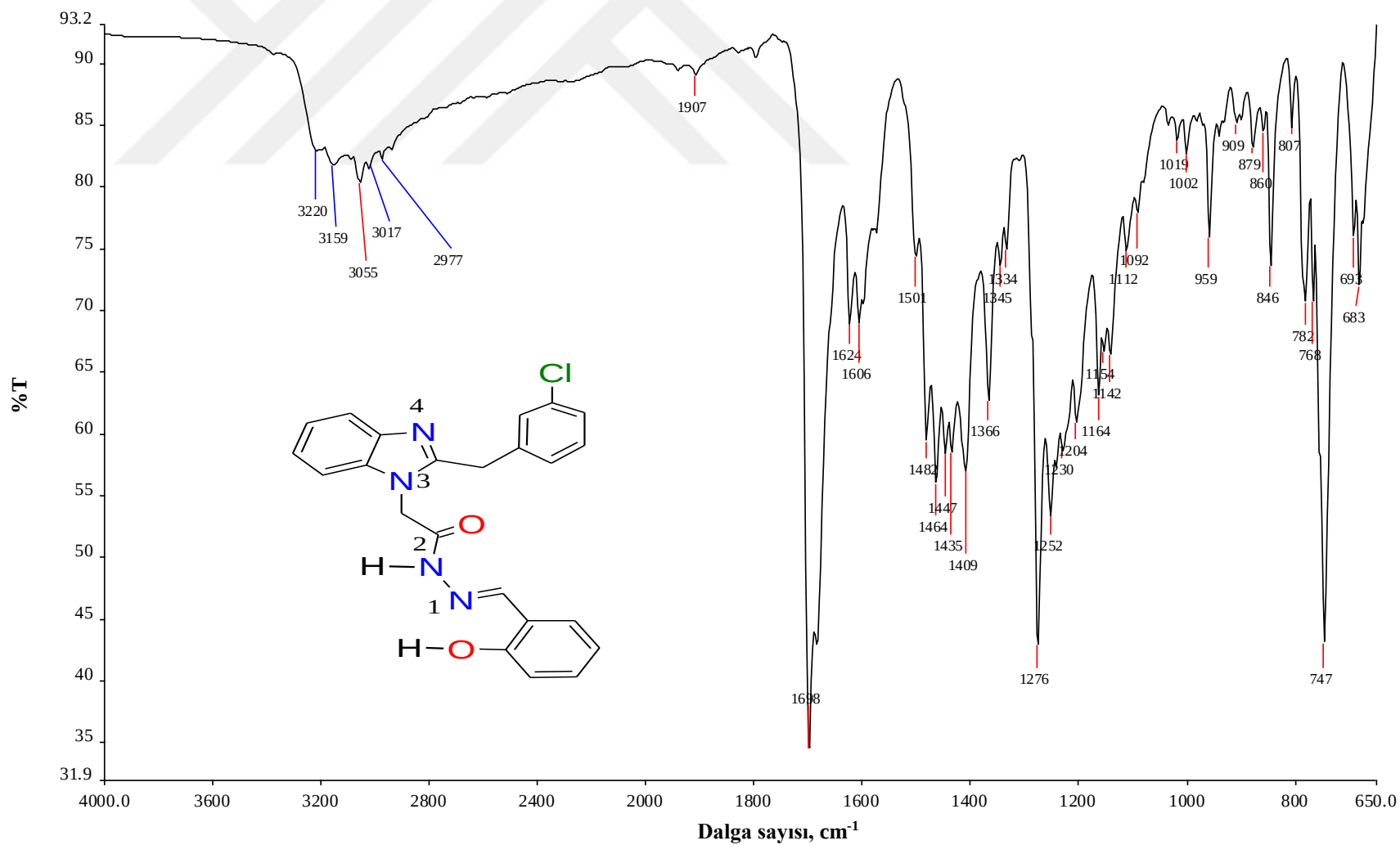
Ek 13. Bileşik 5'nin FT-IR spektrumu



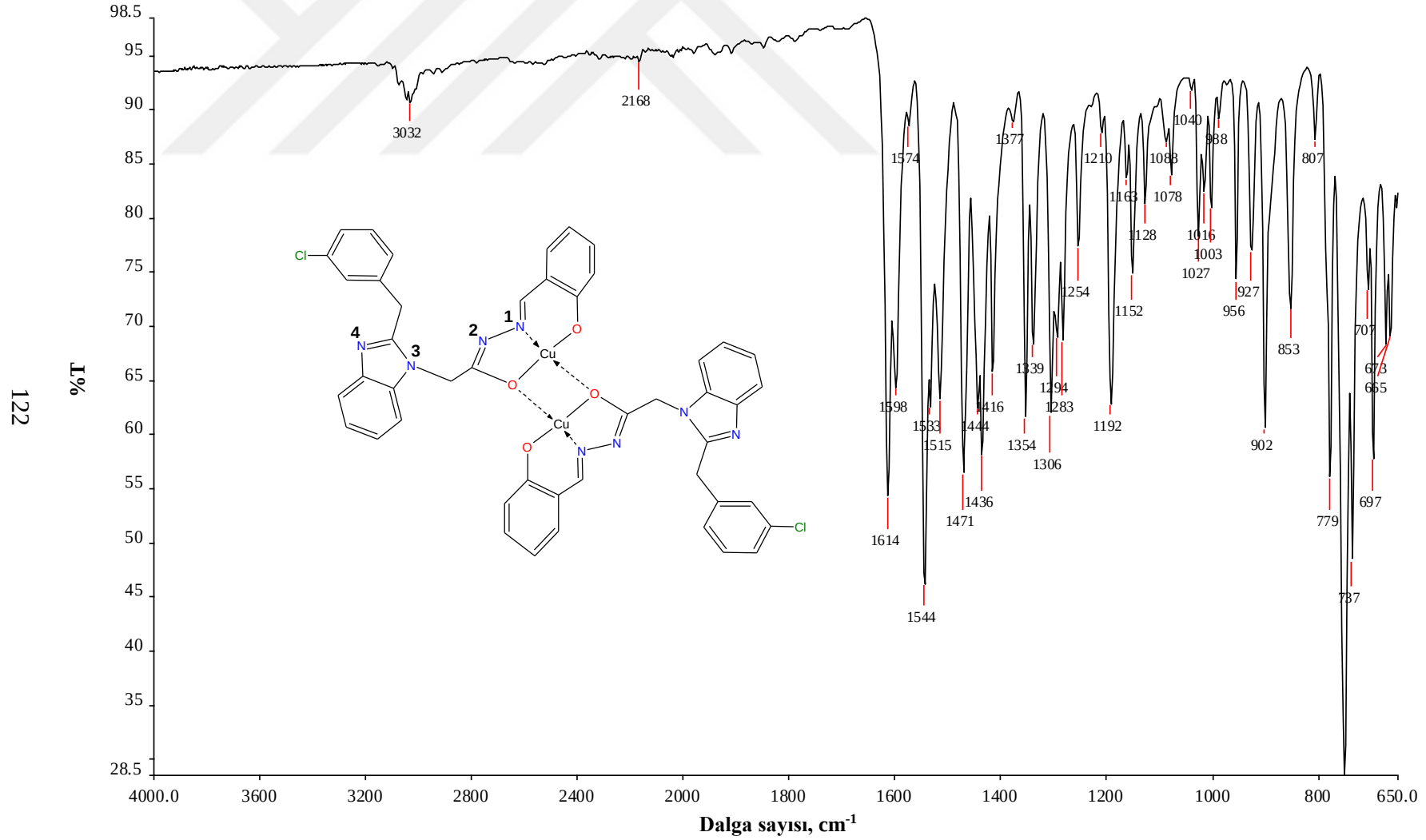
Ek 14. Bileşik 5a'nın FT-IR spektrumu



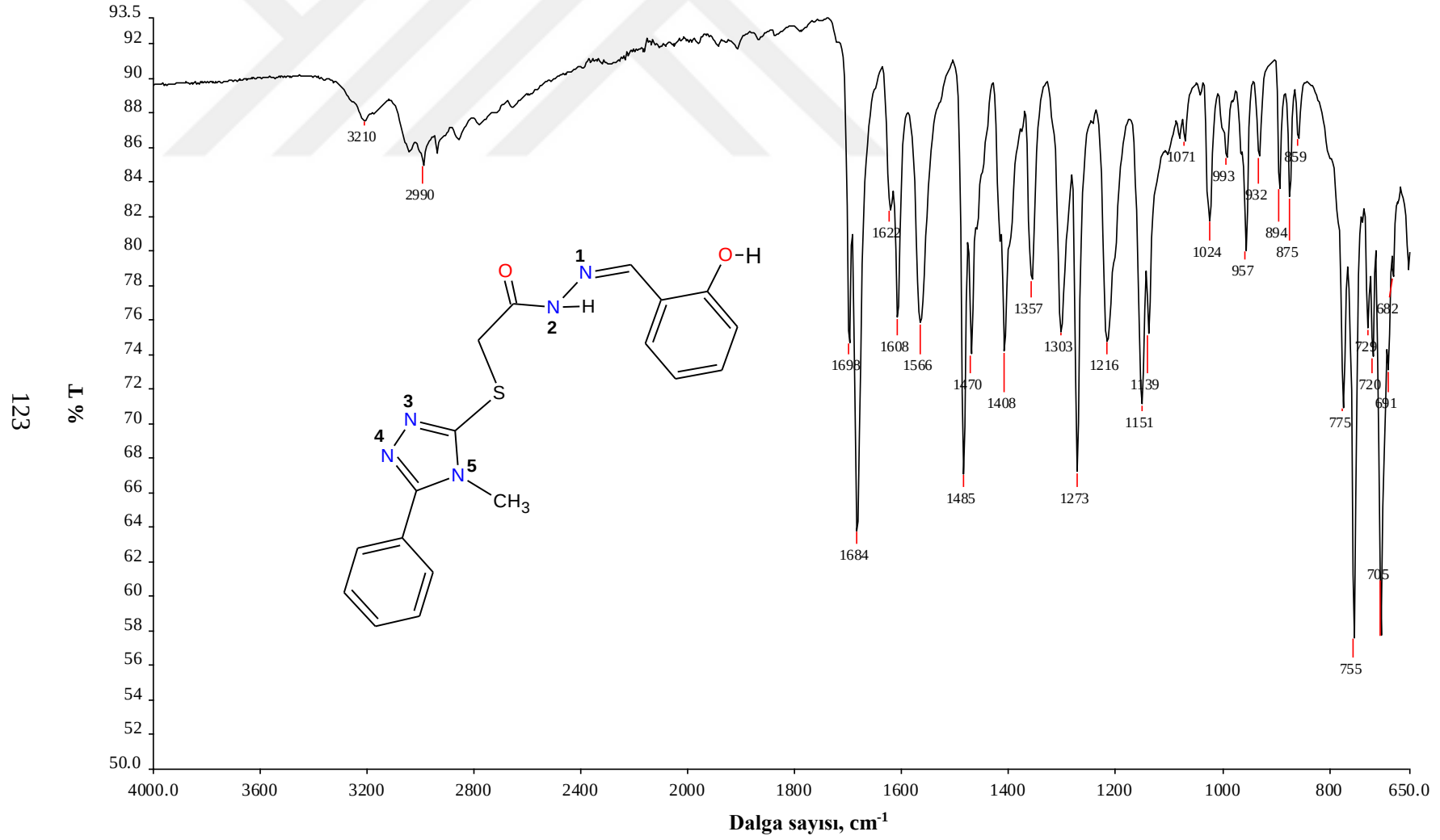
121



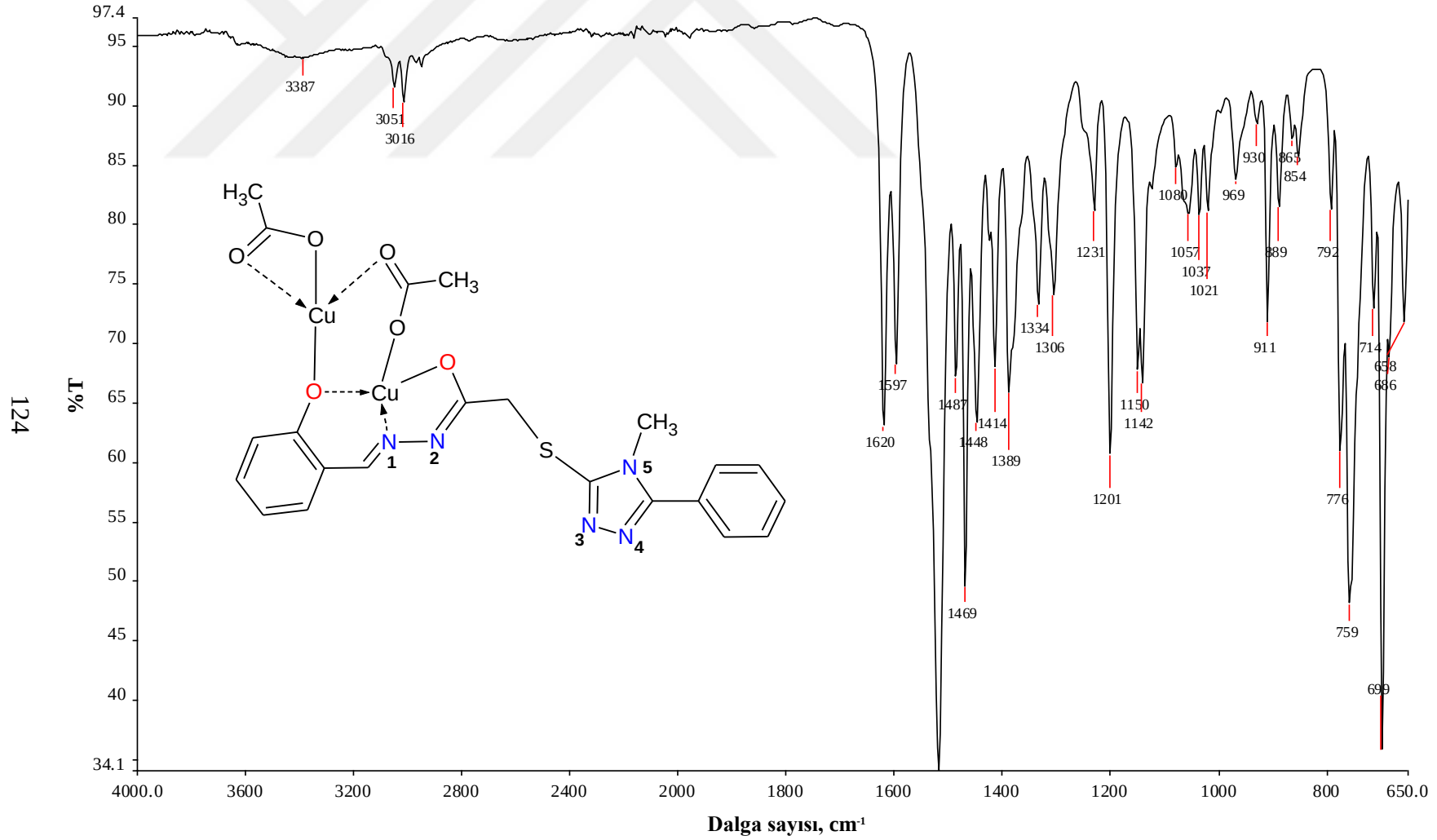
Ek 16. Bileşik 6a'nın FT-IR spektrumu



Ek 17. Bileşik 7'nin FT-IR spektrumu



Ek 18. Bileşik 7a'nın FT-IR spektrumu

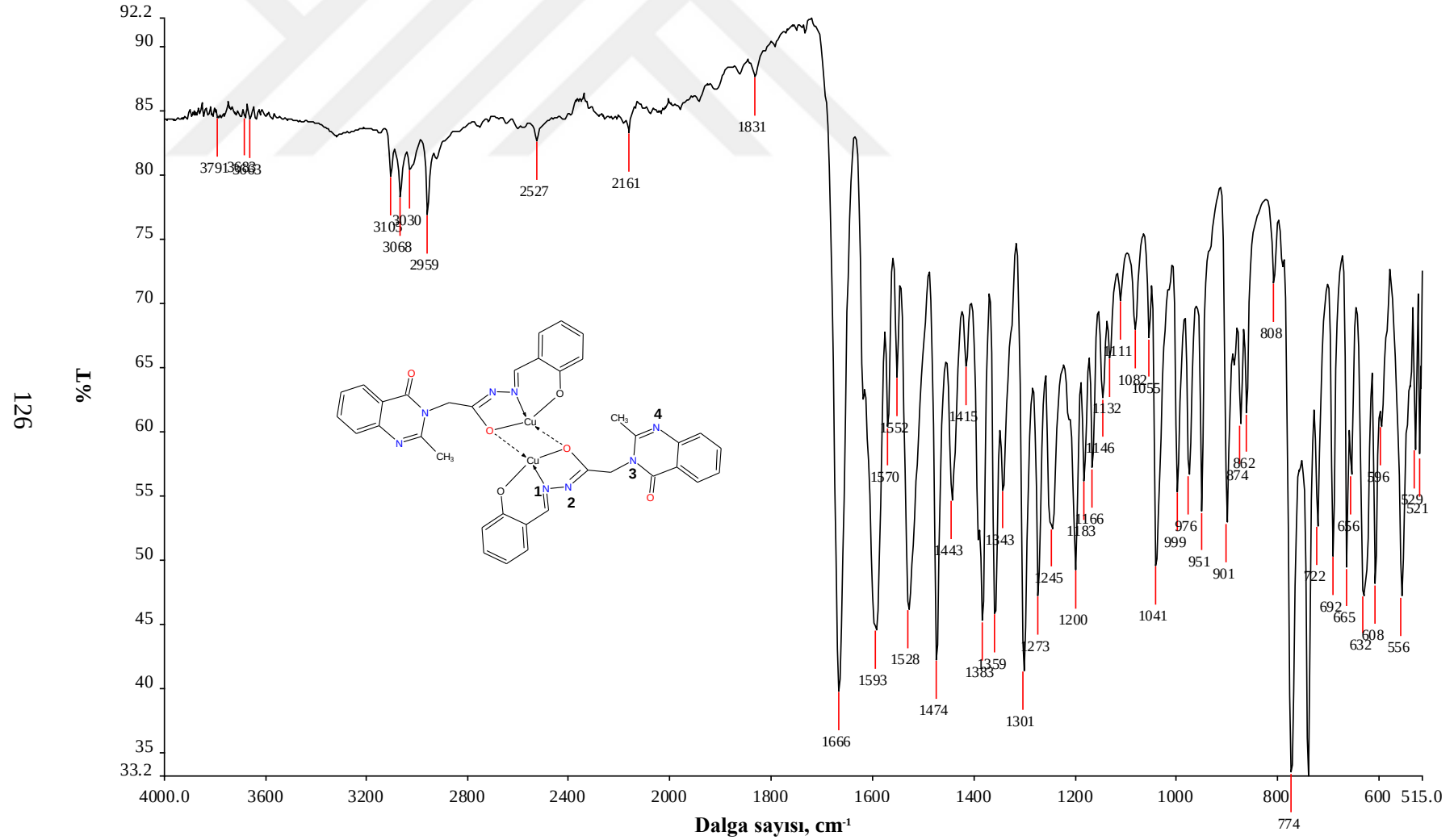


19. Bileşik 8'in FT-IR spektrumu

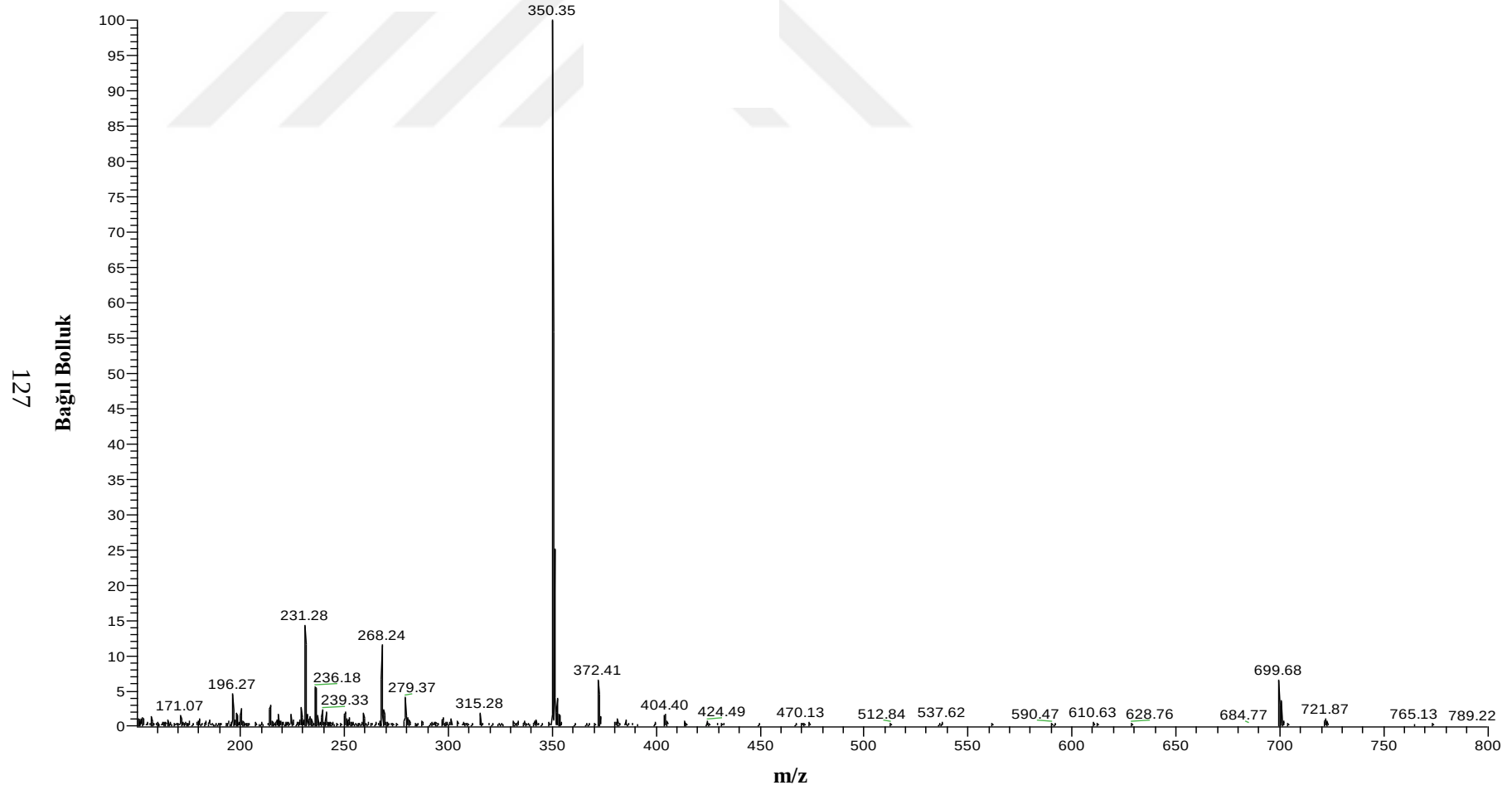
The FT-IR spectrum shows a broad absorption band around 3400 cm⁻¹, a sharp peak at approximately 1711 cm⁻¹ (labeled 2011), and several other peaks in the fingerprint region between 1500 and 400 cm⁻¹.



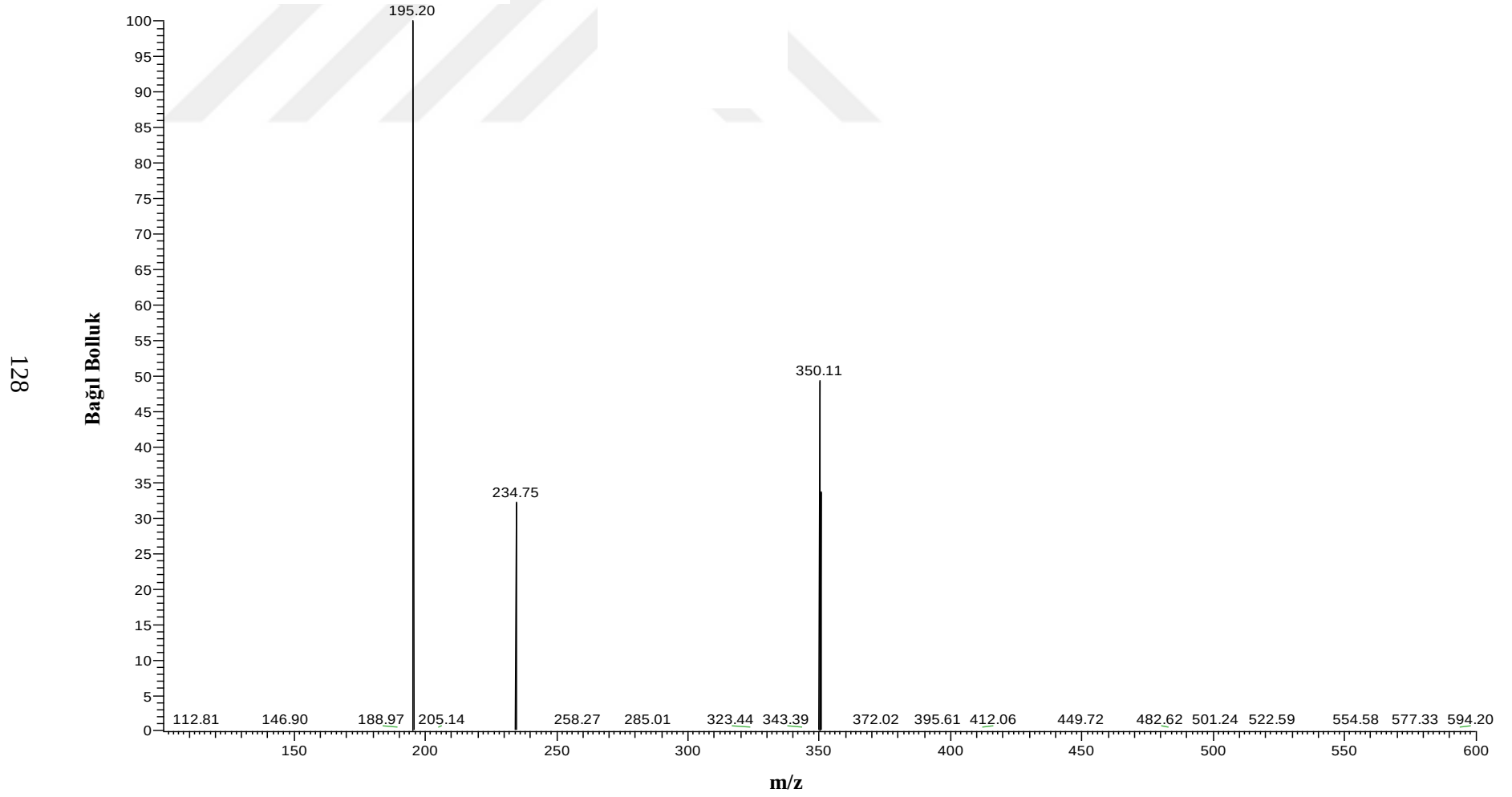
Ek 20. Bileşik **8a**'nın FT-IR spektrumu



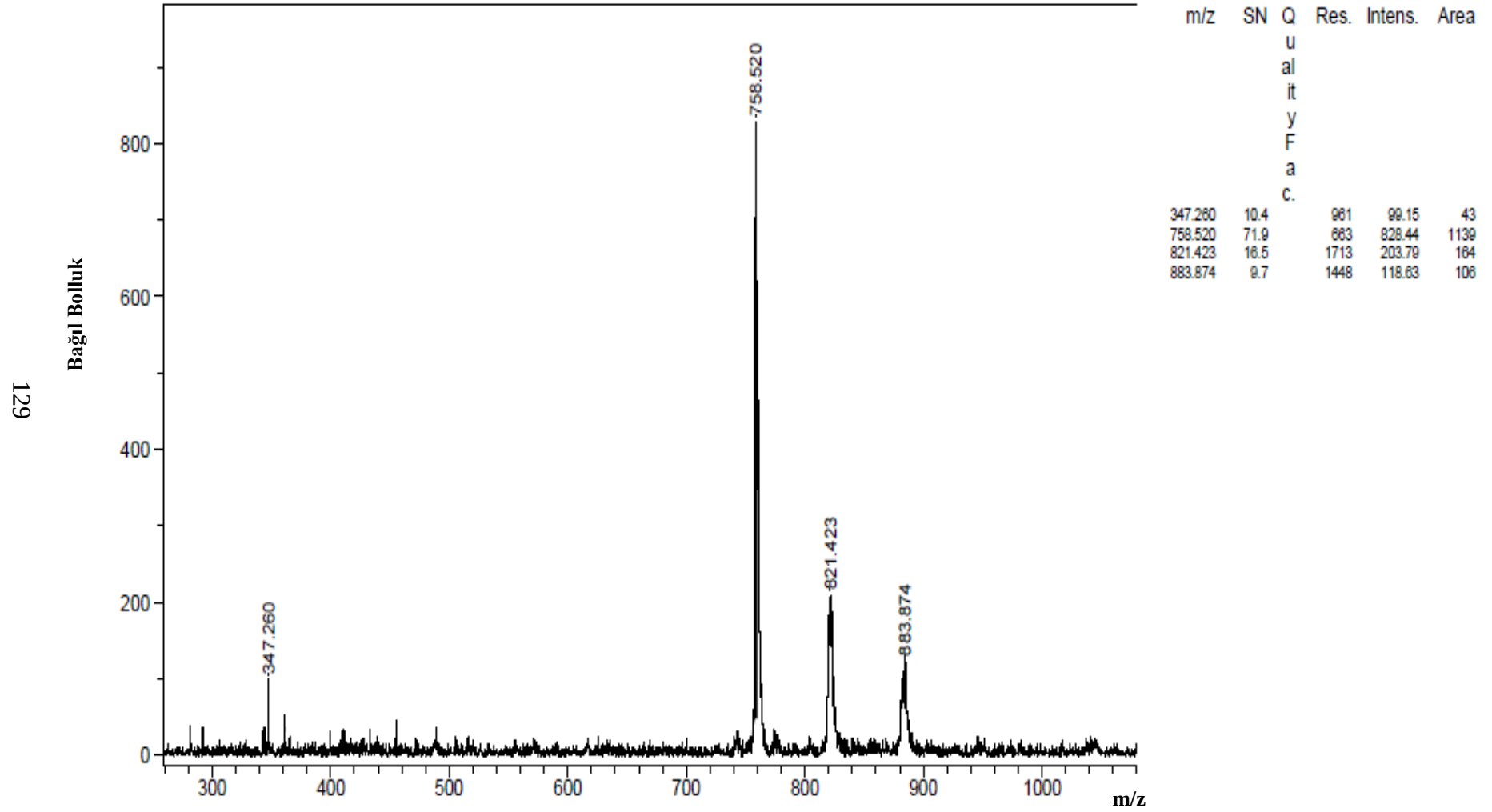
Ek 21. Bileşik 1'in H-ESI MS spektrumu



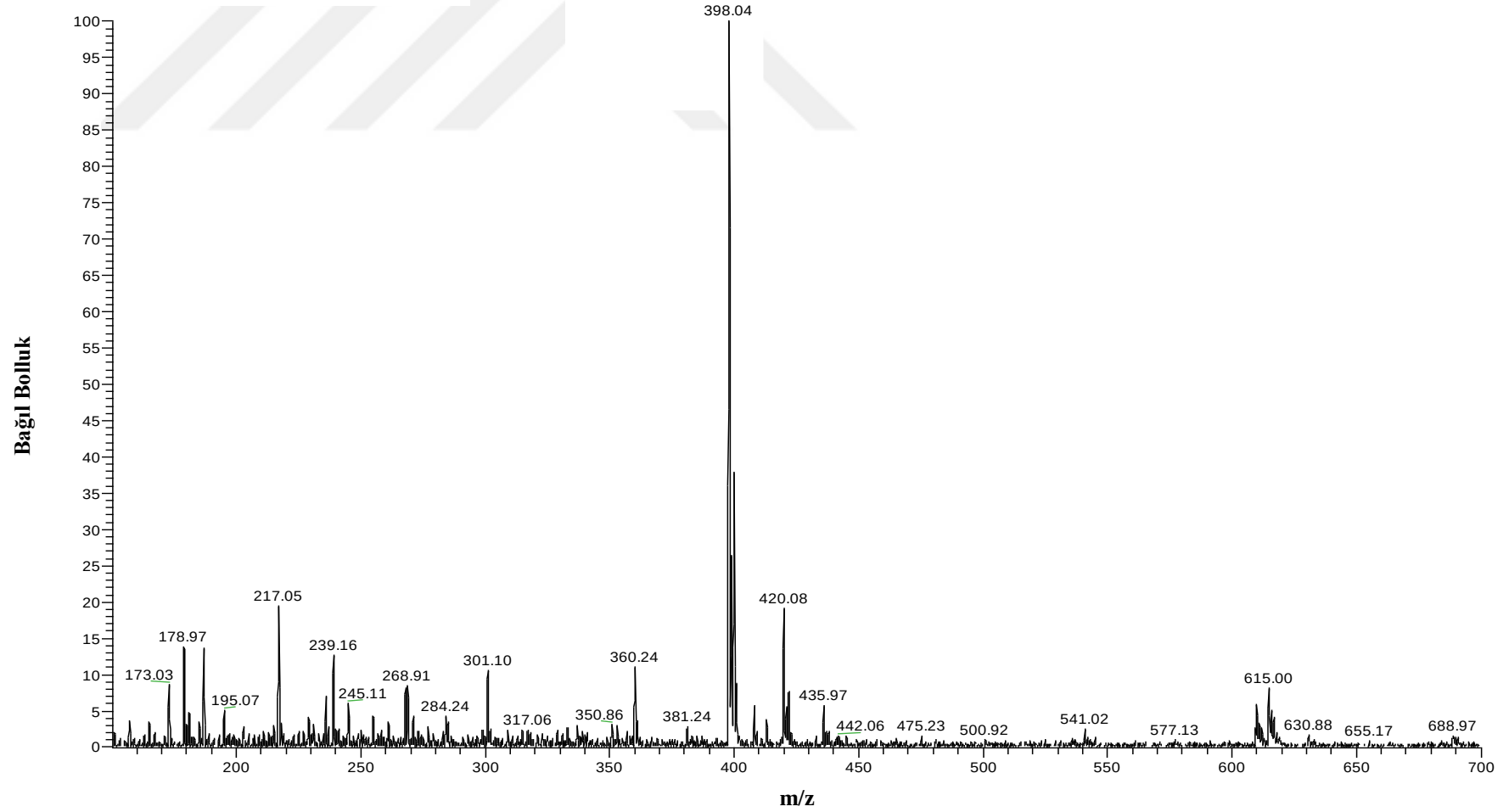
Ek 22. Bileşik 1'in H-ESI-MS/MS spektrumu



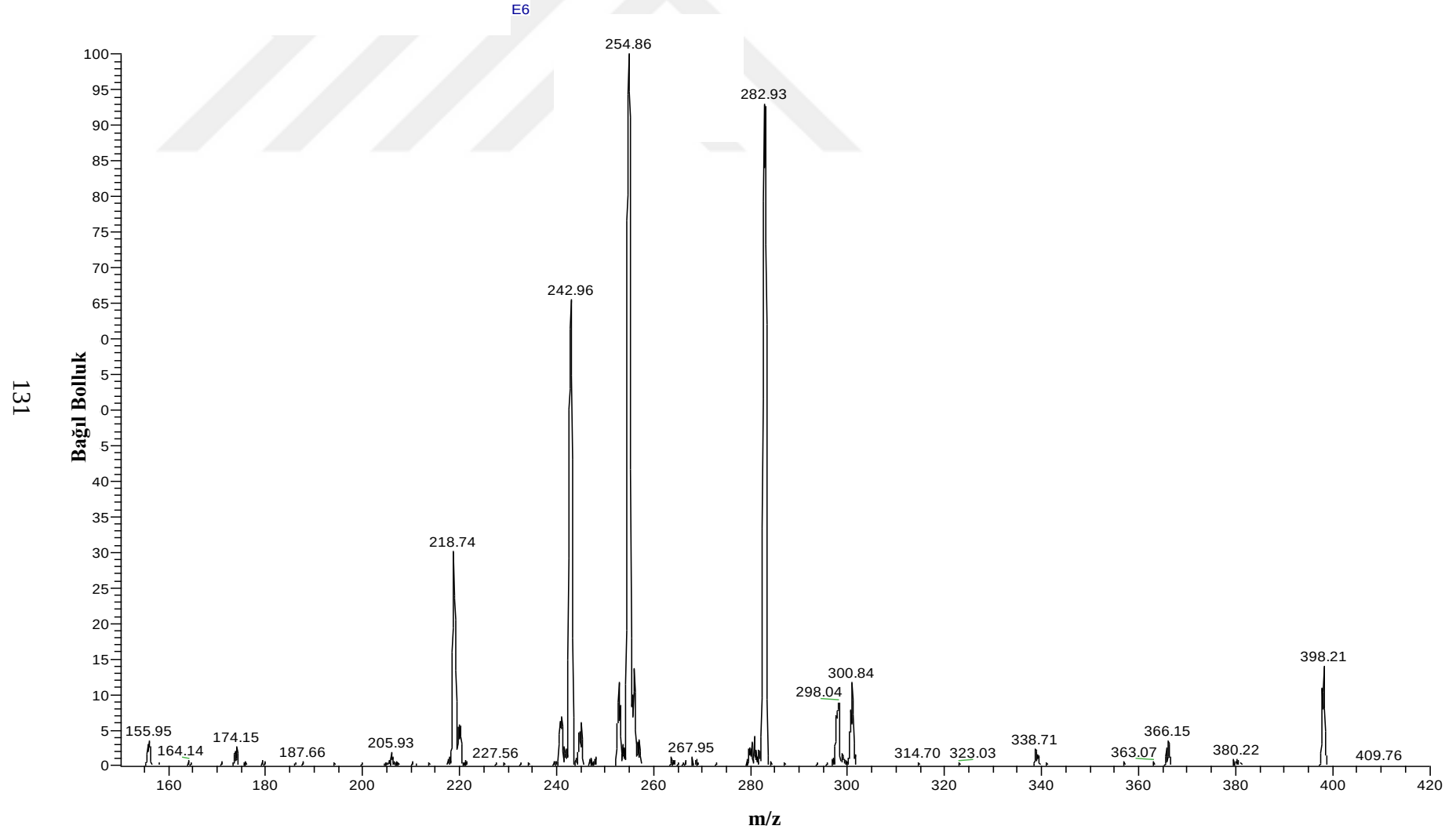
Ek 23. Bileşik 1a'nın MALDI-TOF/MS spektrumu



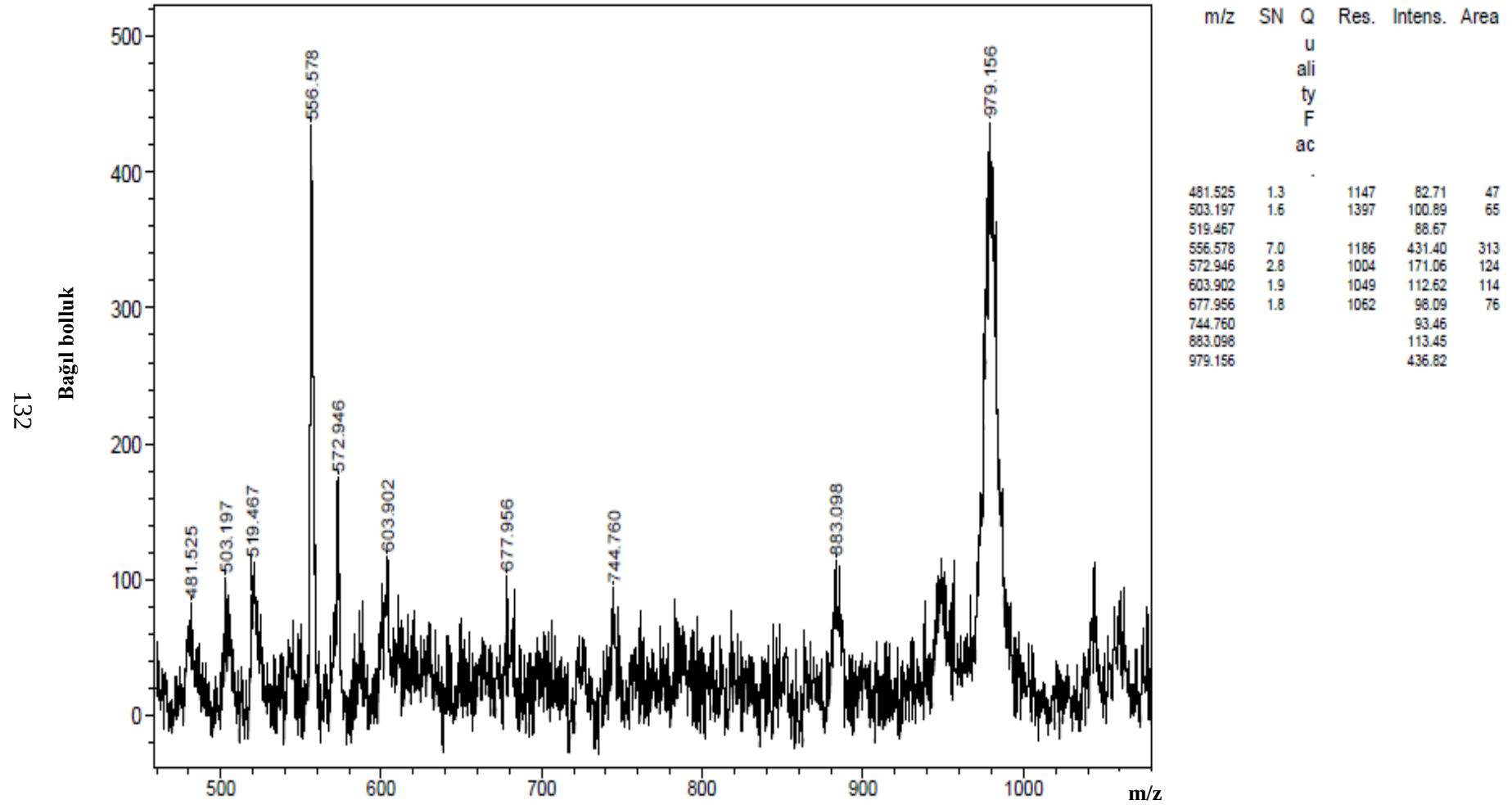
Ek 24. Bileşik 2'nin H-ESI-MS spektrumu



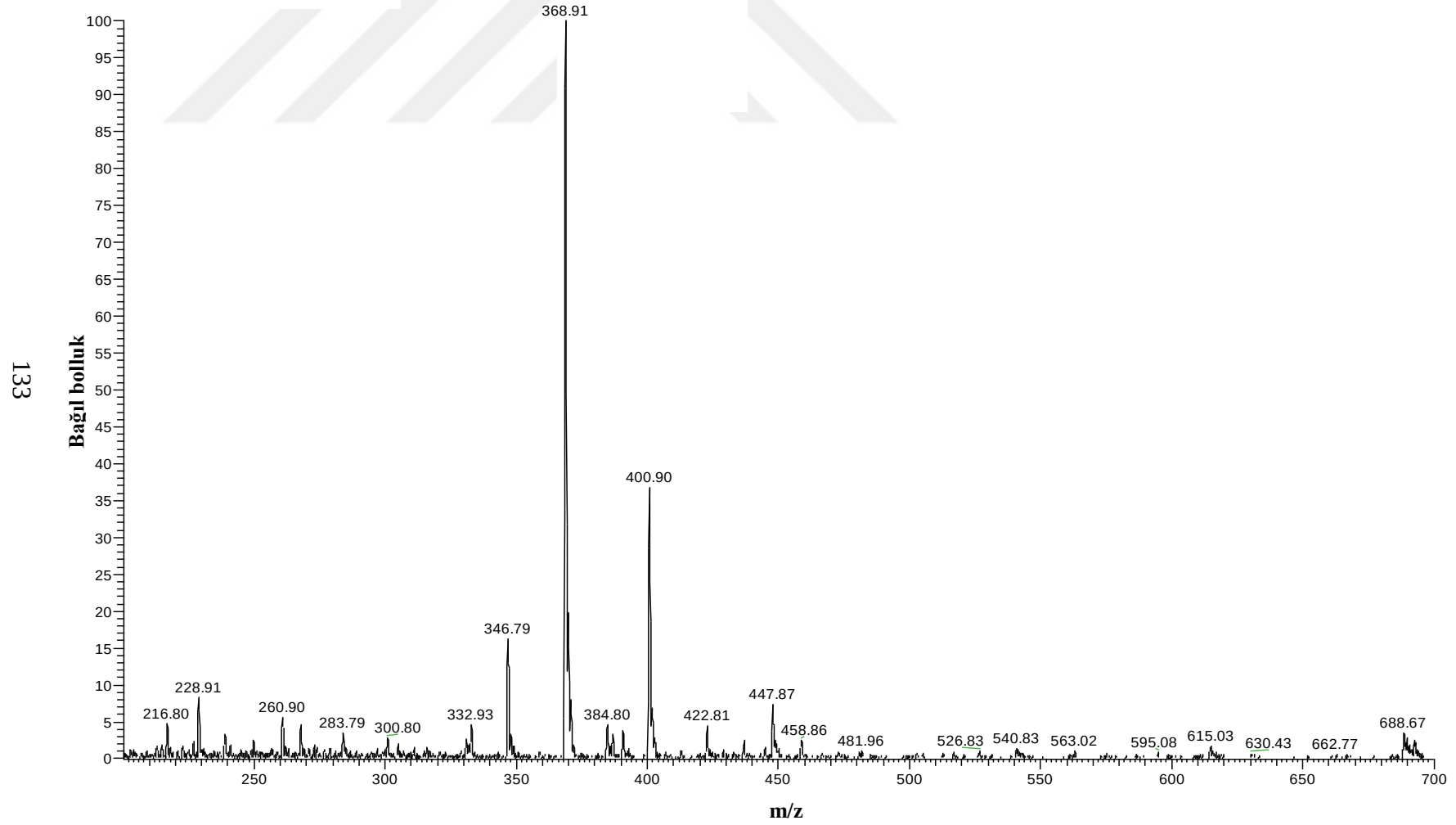
Ek 25. Bileşik 2'nin H-ESI-MS/MS spektrumu



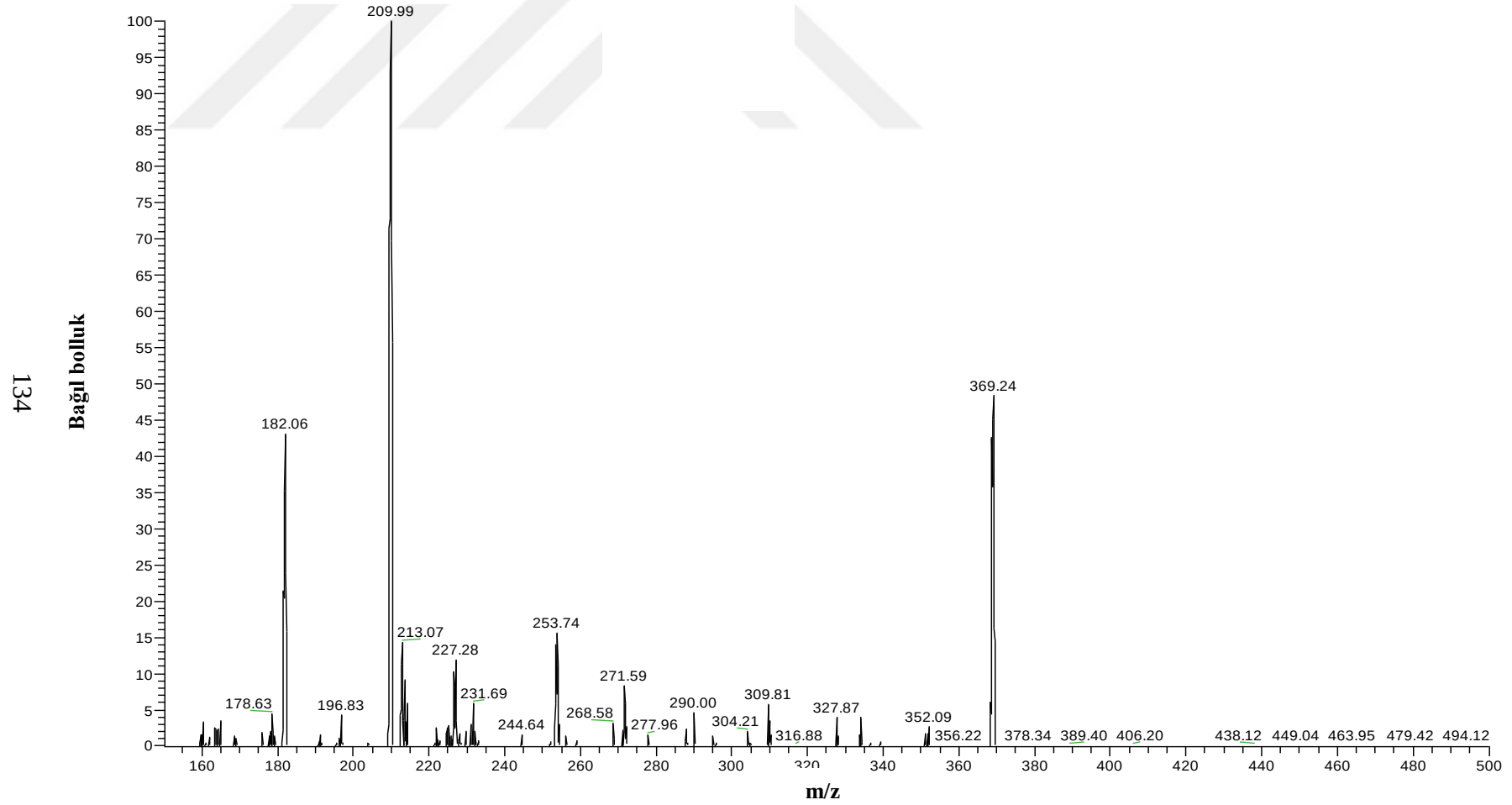
Ek 26. Bileşik 2a'nın MALDI-TOF/MS spektrumu



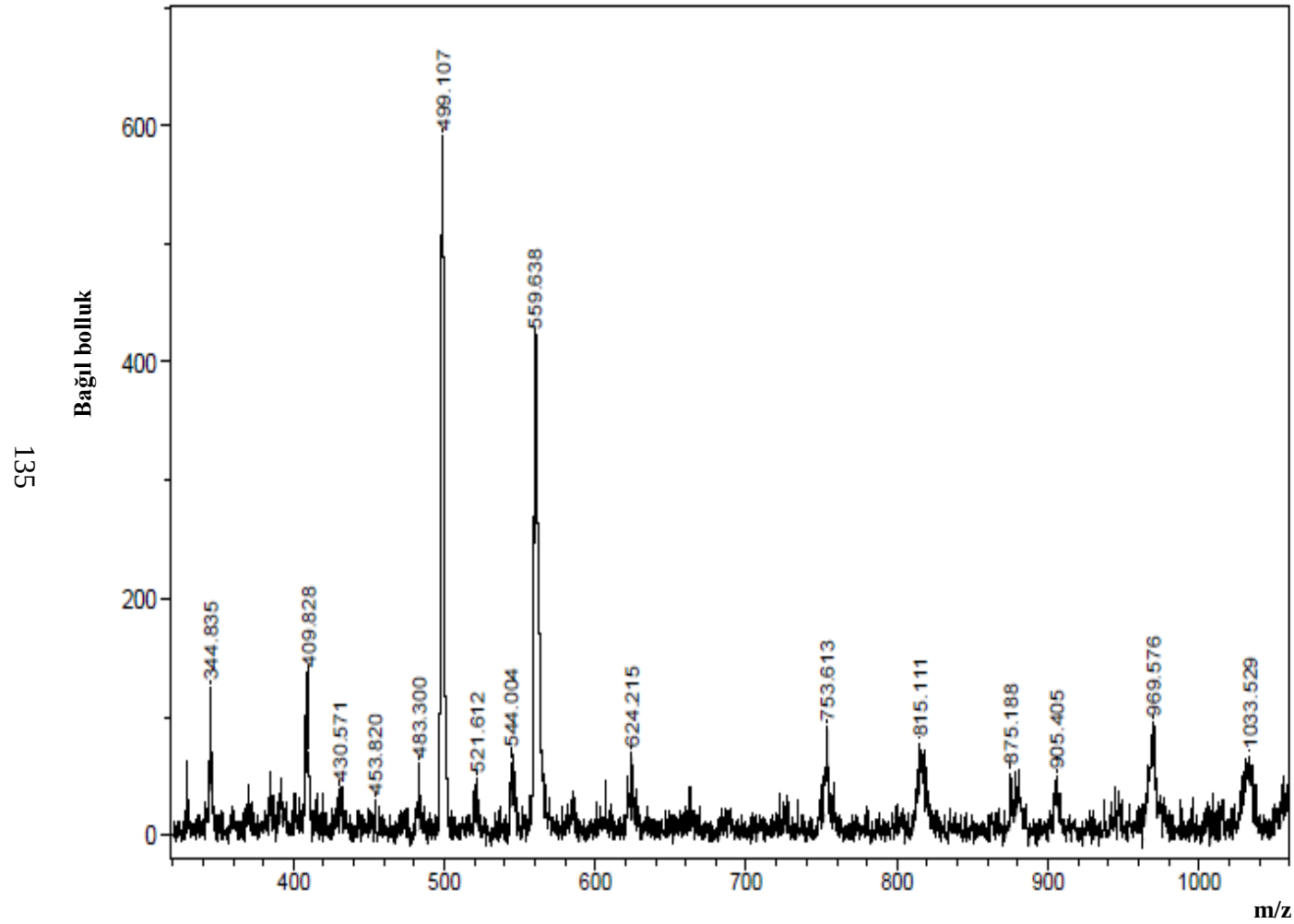
Ek 27. Bileşik 3'ün H-ESI-MS spektrumu



Ek 28. Bileşik 3'nin H-ESI-MS/MS spektrumu

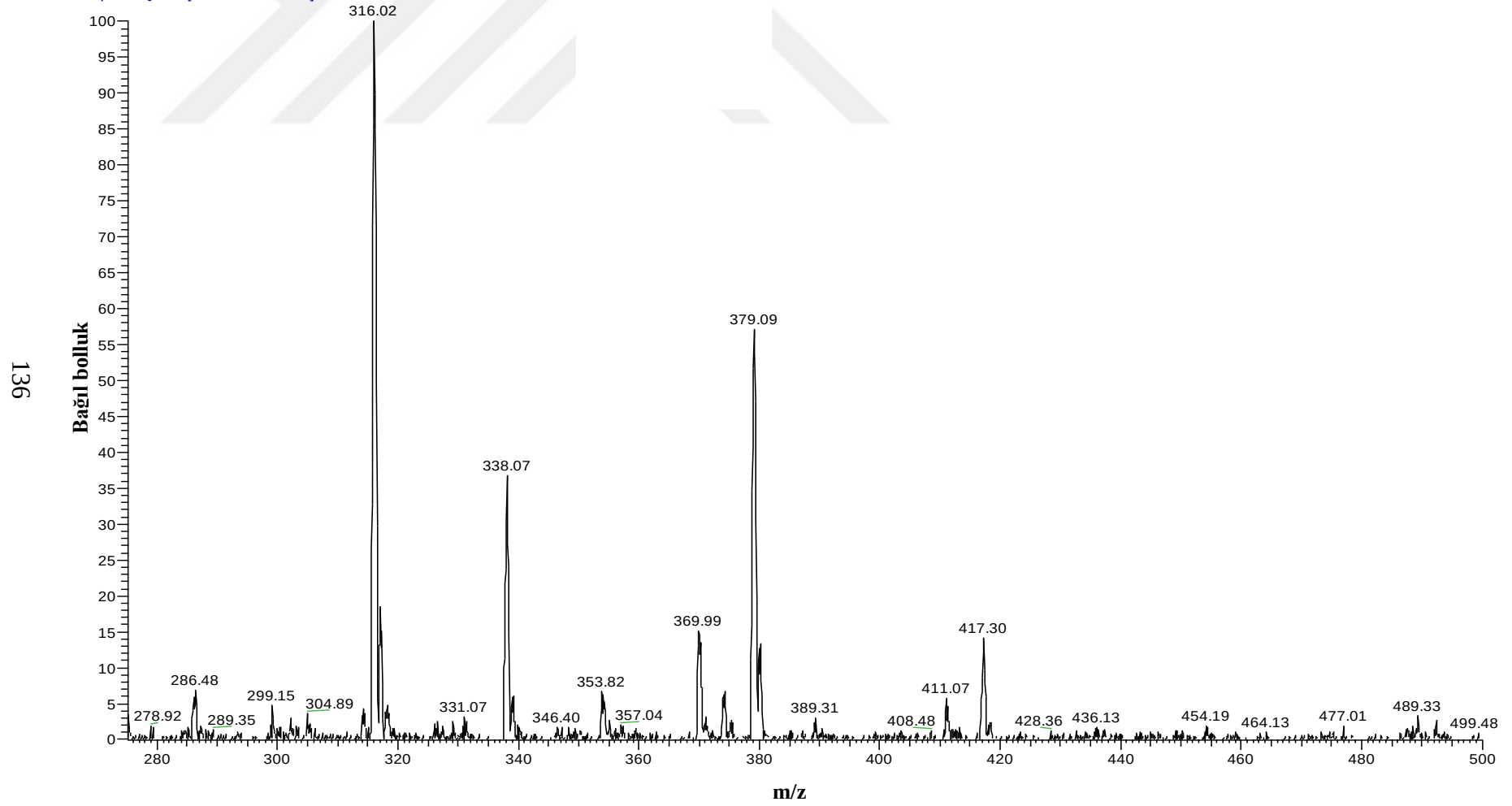


Ek 29. Bileşik 3a'nın MALDI-TOF/MS spektrumu

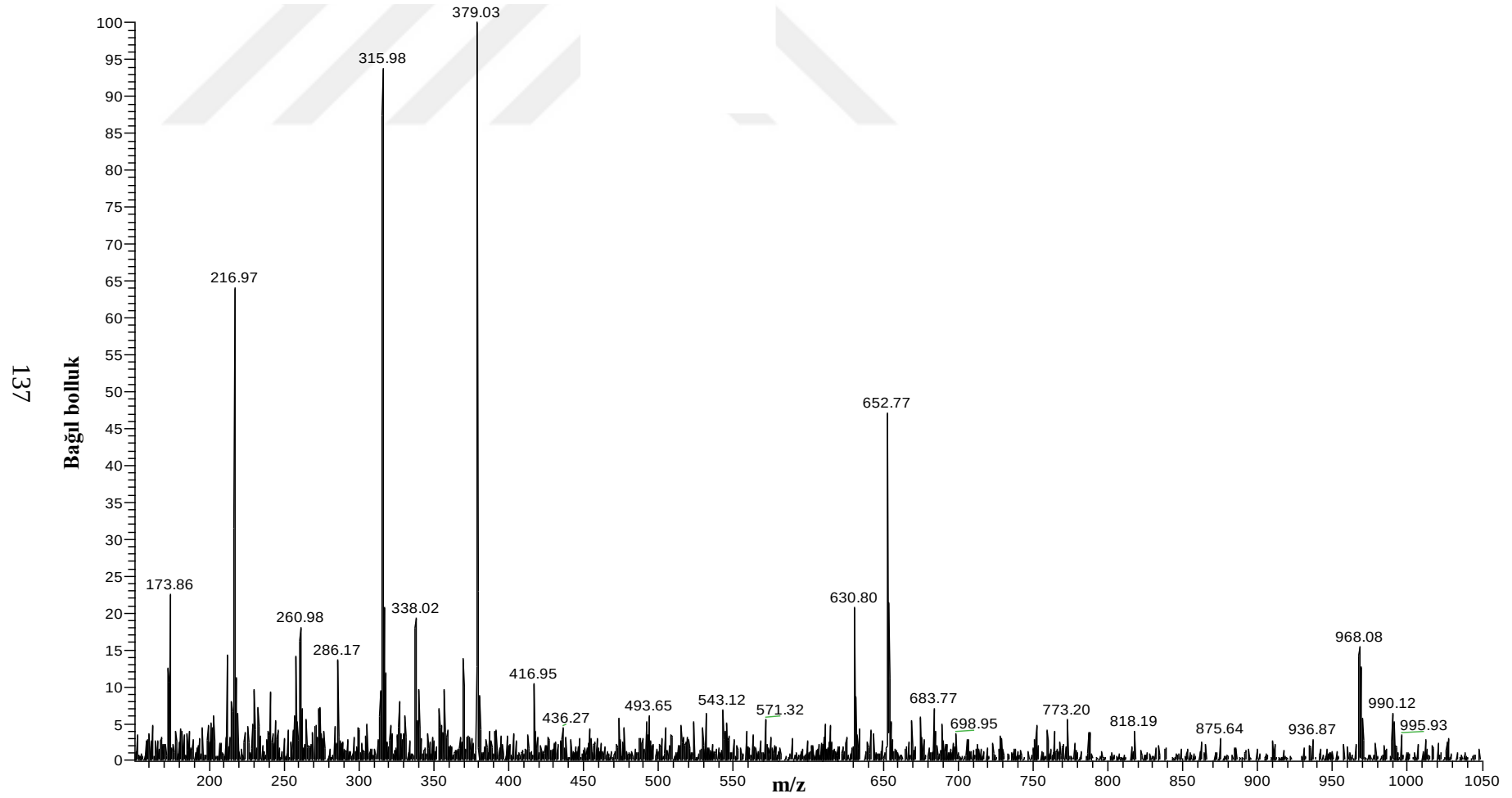


m/z	SN	Q u a l i t y F a c	Res.	Intens.	Area
344.835	6.3		1015	125.53	65
409.828				69.85	
430.571	2.0		1569	39.23	14
453.820	1.5		1283	29.13	11
483.300	3.1		998	60.26	39
499.107				590.95	
521.612	2.6		1632	48.33	23
544.004	3.4		1882	61.05	32
559.638				289.08	
624.215	3.9		1240	69.69	41
753.613	4.9		1452	91.90	81
815.111	4.0		1797	78.09	56
875.188	2.4		1924	52.31	31
905.405	2.3		1900	50.33	31
969.576	4.2		3343	94.63	46
1033.529	2.9		2326	66.47	55

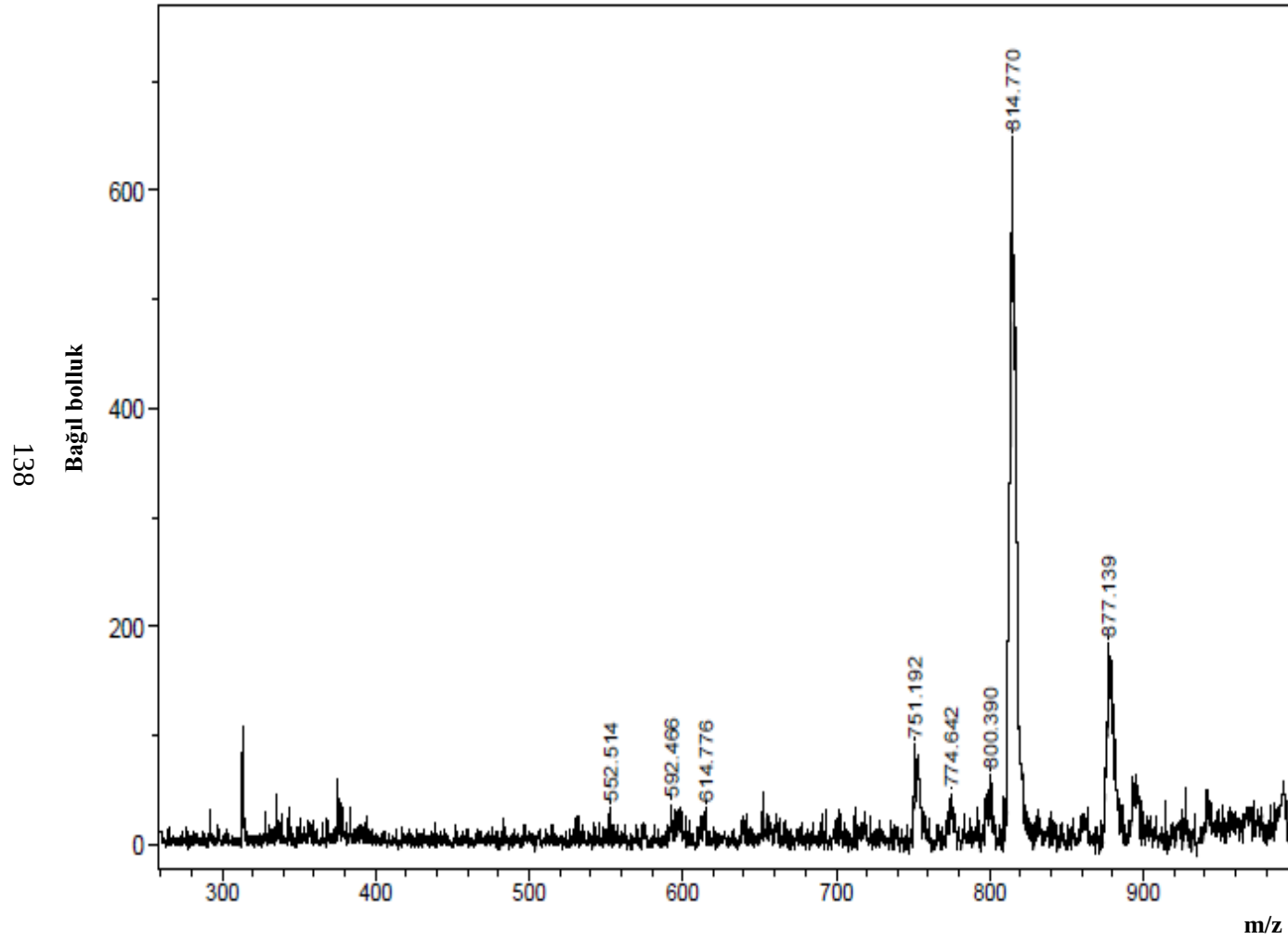
Ek 30. Bileşik 4'ün H-ESI-MS spektrumu



Ek 31. Bileşik 4'ün H-ESI-MS/MS spektrumu

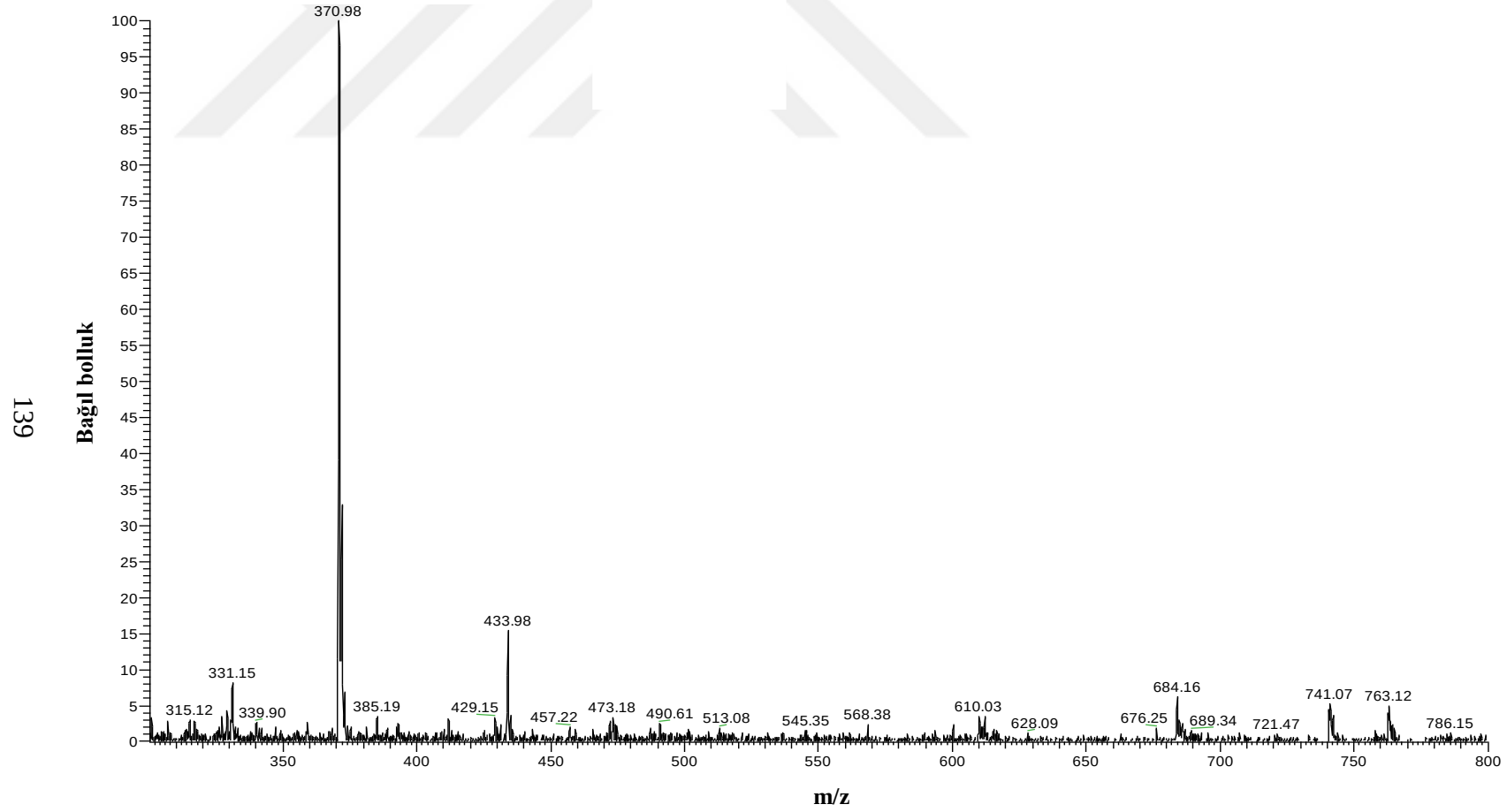


Ek 32. Bileşik 4a'nın MALDI-TOF/MS spektrumu

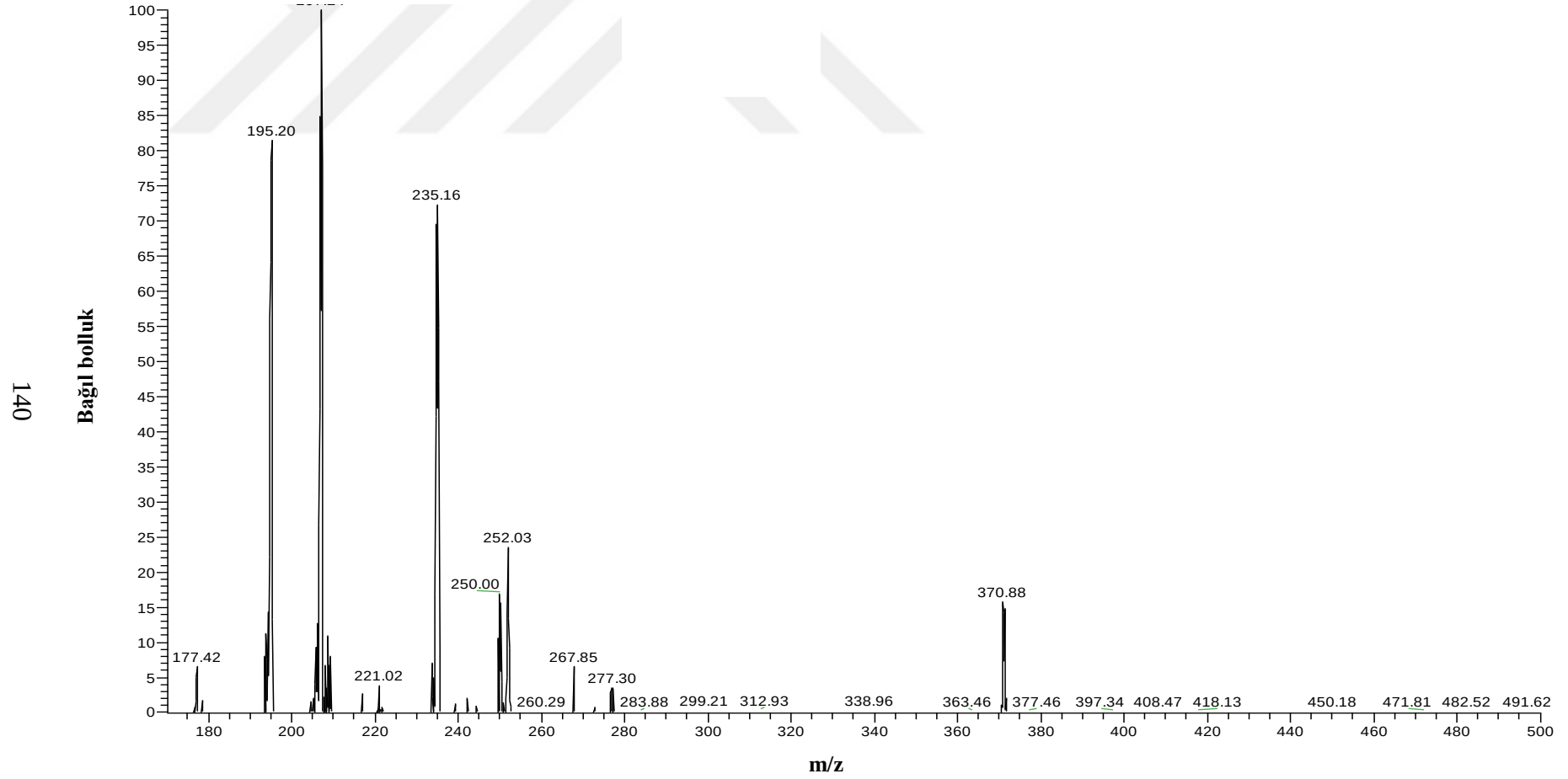


m/z	SN	Q u a l i t y F a c.	Res.	Intens.	Area
552.514	2.4		1031	32.45	19
592.466	2.5		992	36.27	26
614.776	2.1		985	32.83	23
751.192	4.3		895	91.78	95
774.642	2.1		797	46.40	44
800.390	2.7		2018	62.97	37
814.770	26.0		2160	648.55	473
877.139	6.9		2080	180.70	115

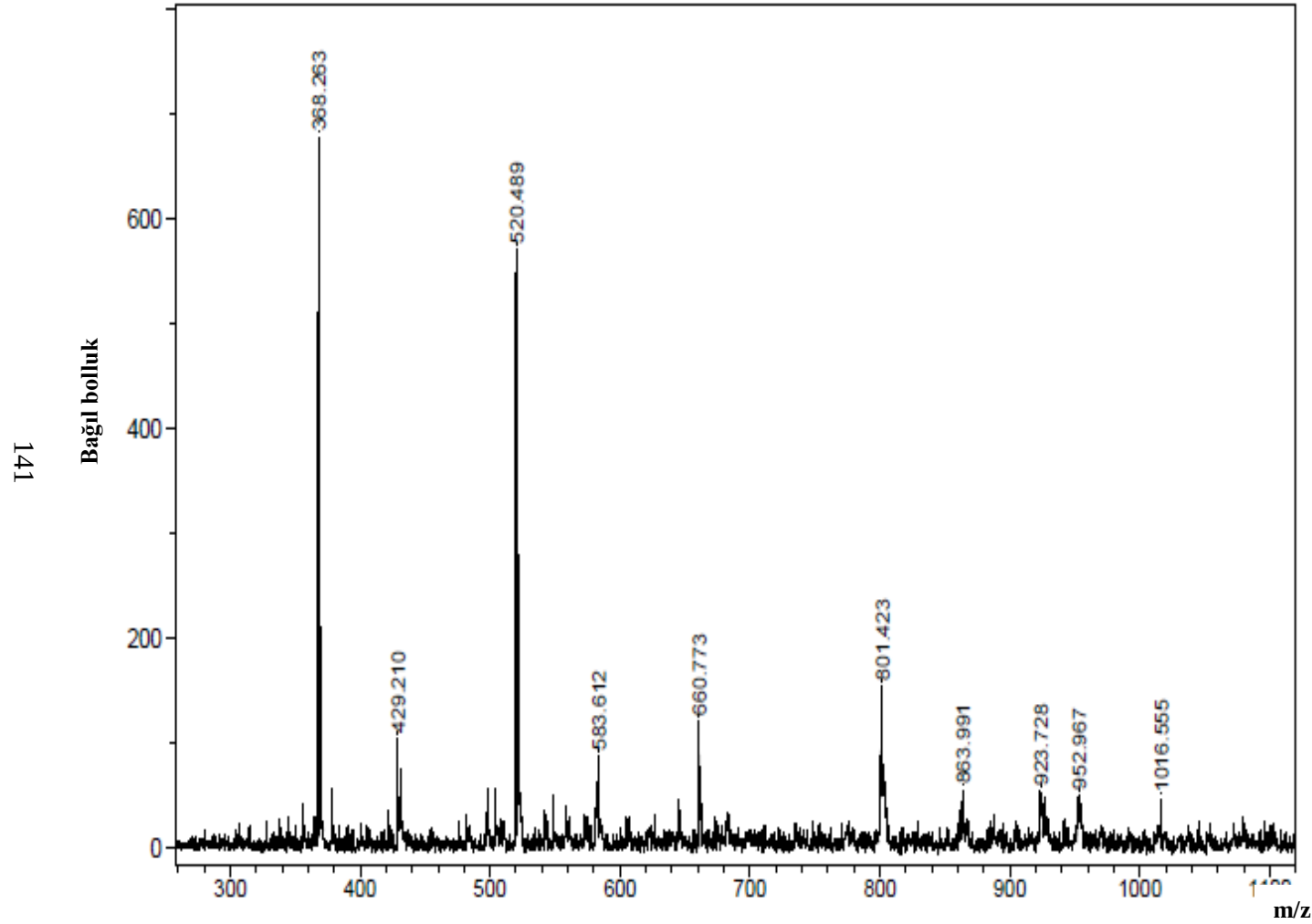
Ek 33. Bileşik 5'in H-ESI-MS spektrumu



Ek 34. Bileşik 5'in H-ESI-MS/MS spektrumu

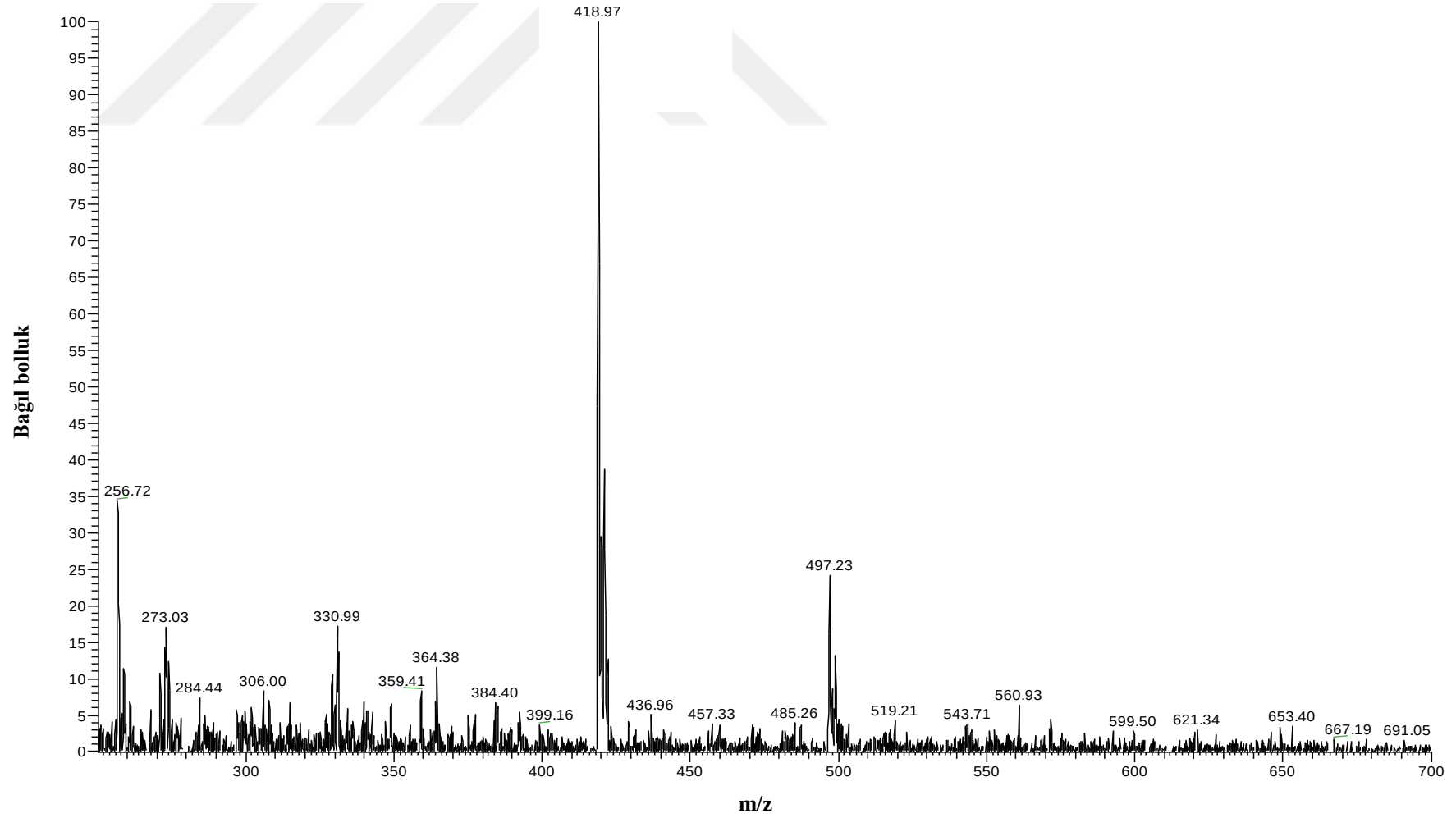


Ek 35. Bileşik 5a'nın MALDI-TOF/MS spektrumu

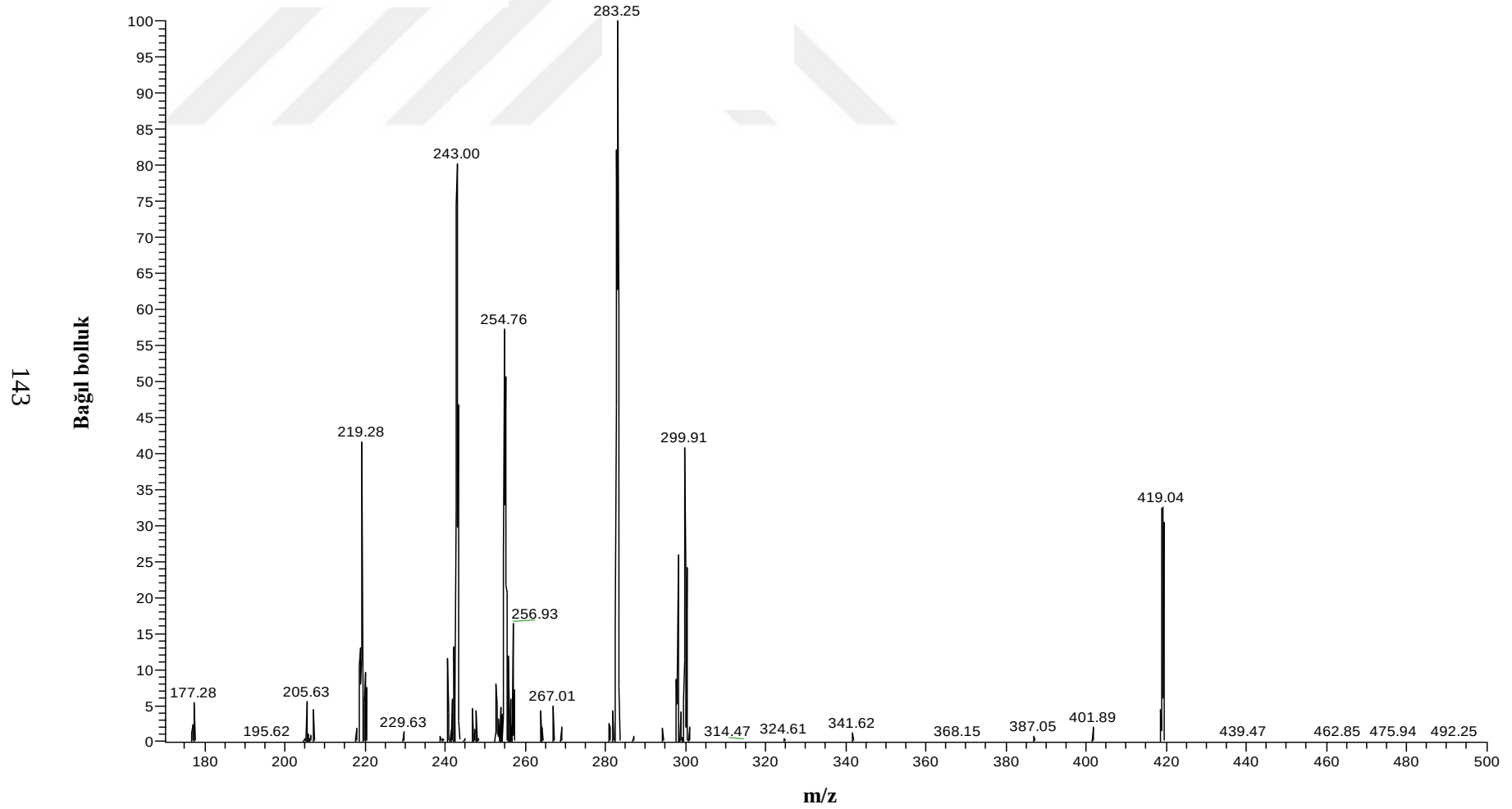


m/z	SN	Q	Res.	Intens.	Area
368.263	60.5		701	678.00	394
429.210	8.5		842	105.33	68
520.489	41.9		708	571.29	522
583.612	6.2		1613	87.05	46
660.773	8.3		1175	121.06	108
801.423	10.1		1179	153.94	186
863.991				55.91	
923.728	3.4		1738	53.73	41
952.967	3.2		1343	50.40	54
1016.555	3.0		1452	46.94	48

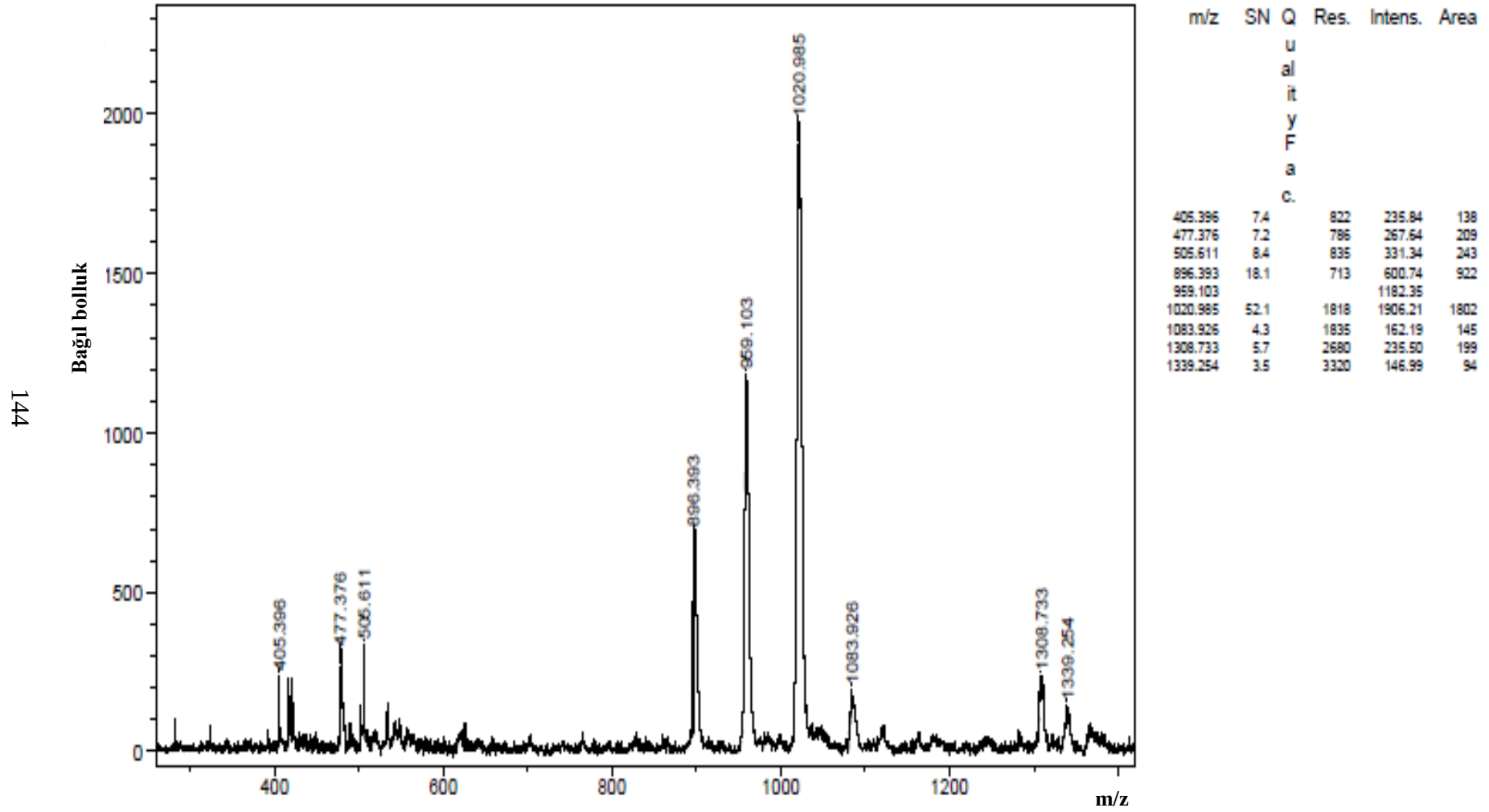
Ek 36. Bileşik 6'nın H-ESI-MS Spektrumu



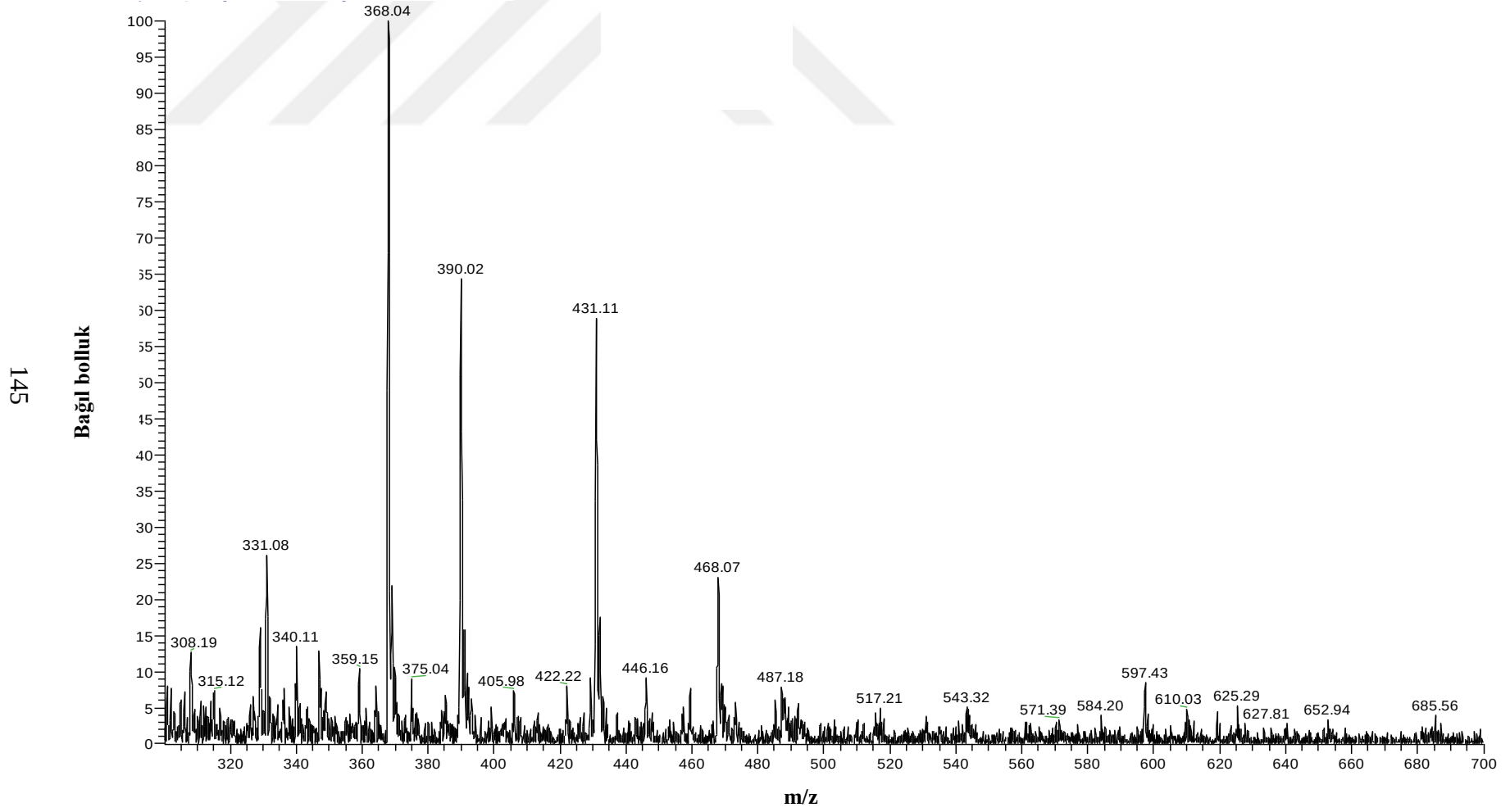
Ek 37. bileşik 6'nın H-ESI-MS/MS spektrumu



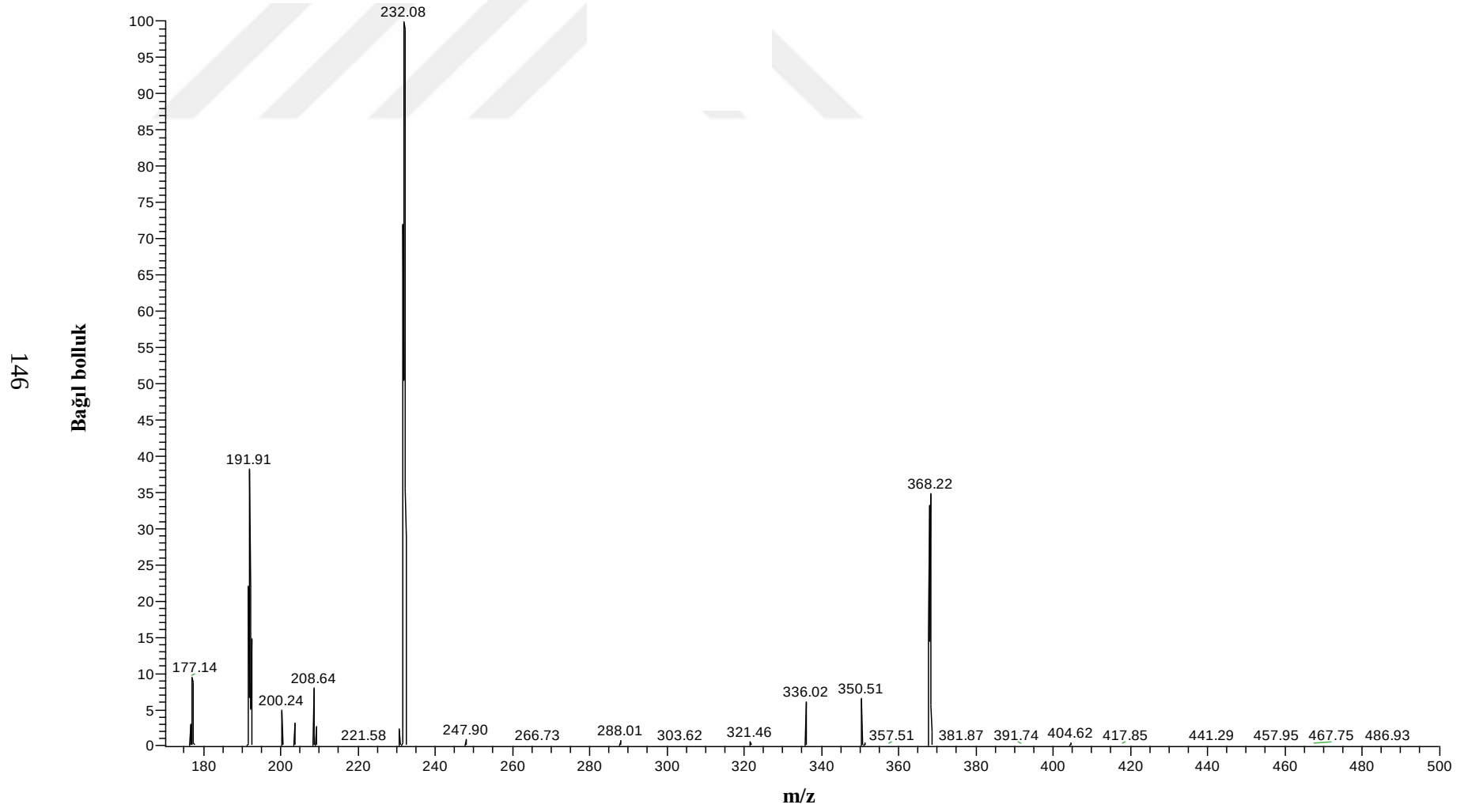
Ek 38. Bileşik 6a'nın MALDI-TOF/MS spektrumu



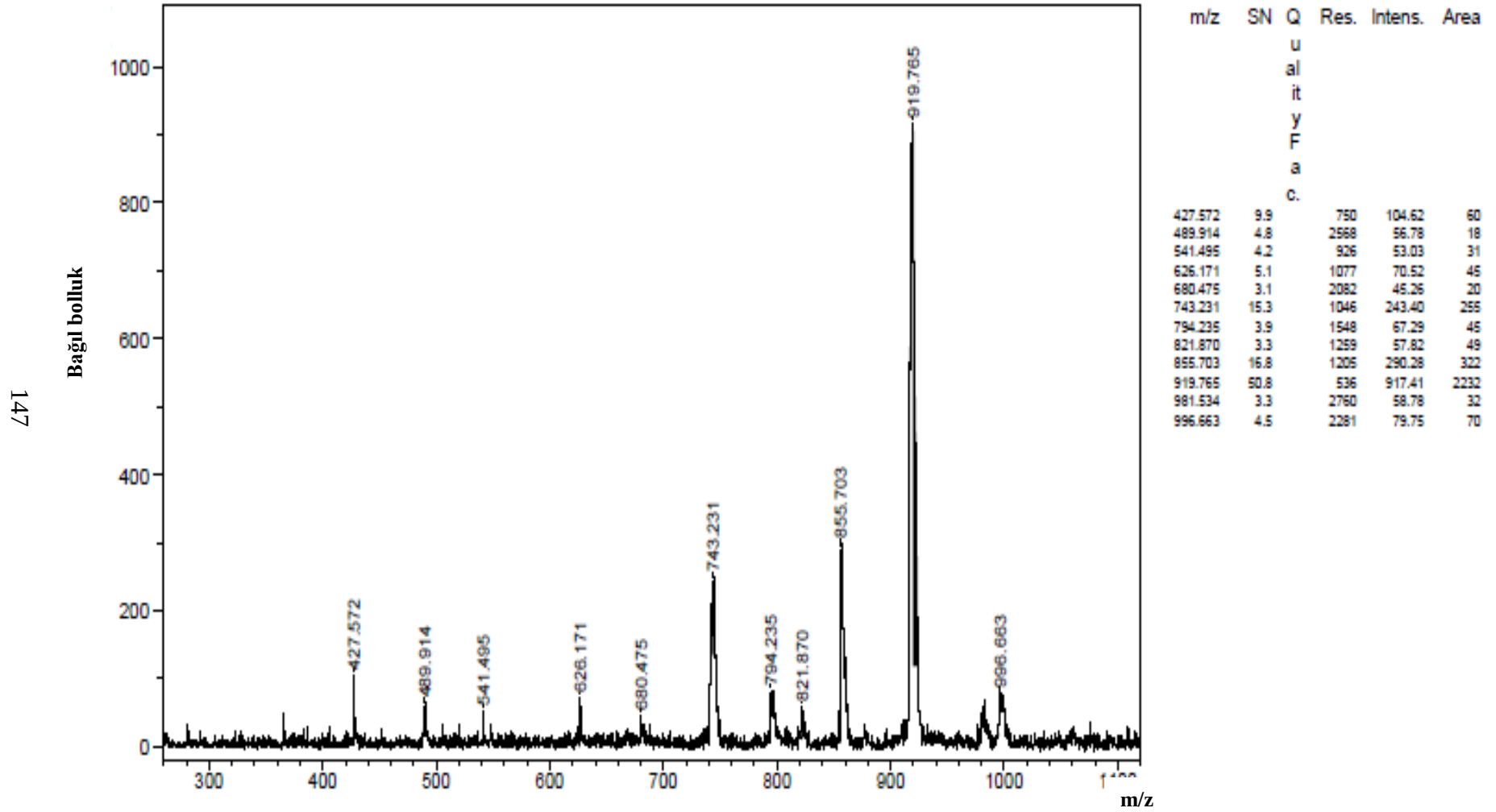
Ek 39. Bileşik 7'nin HS-ESI-MS spektrumu



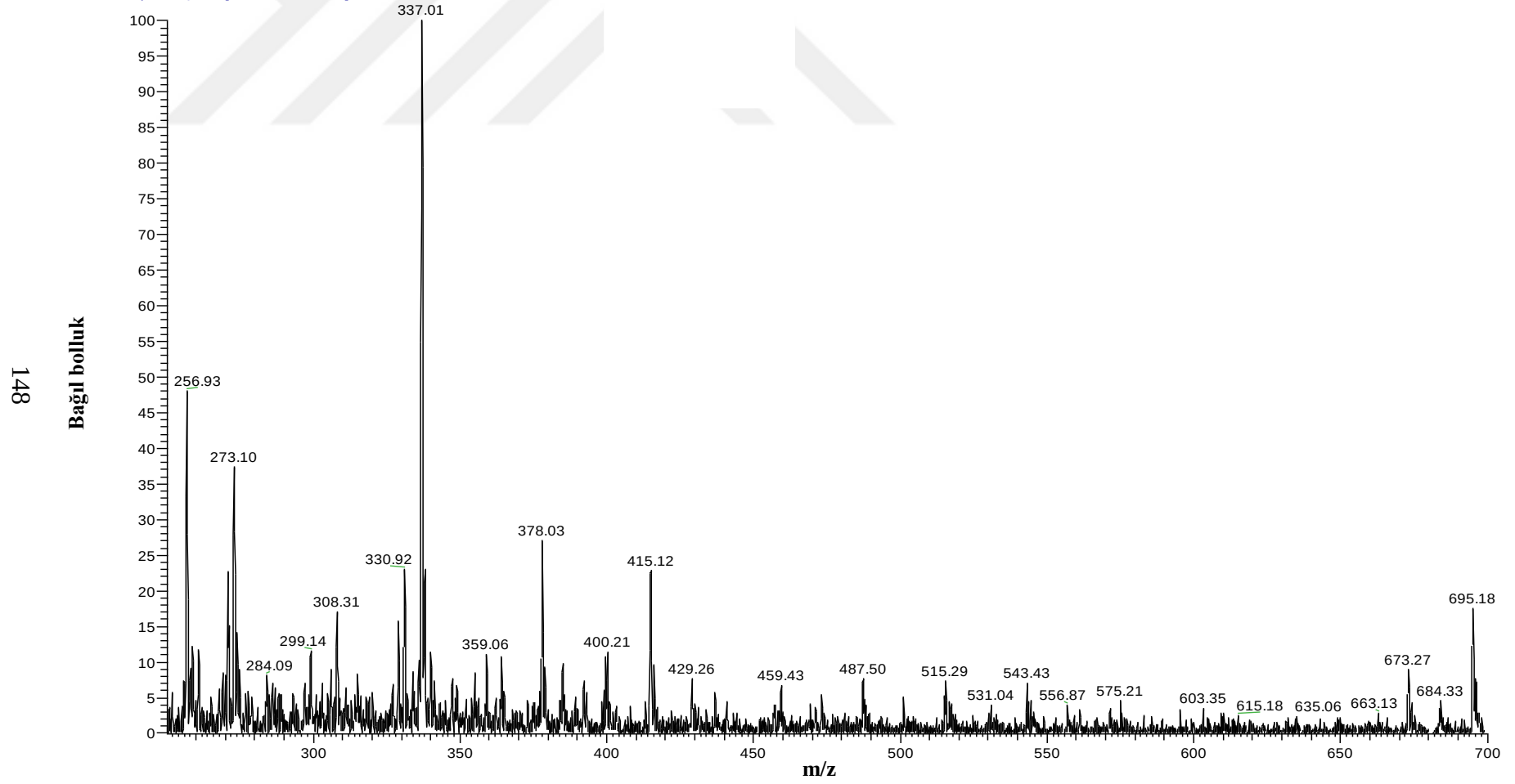
Ek 40. bileşik 7'nin H-ESI-MS/MS spektrumu



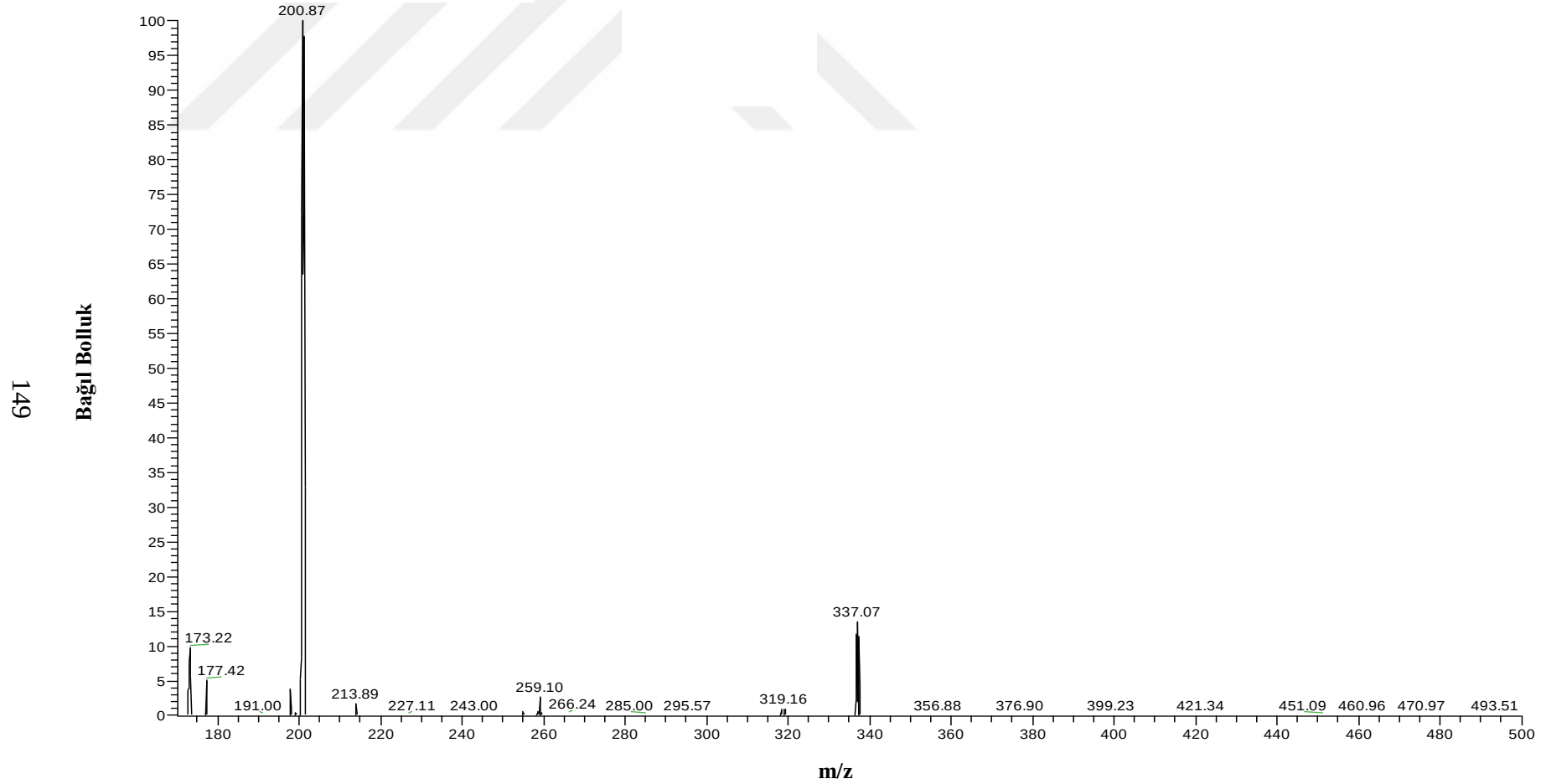
Ek 41. Bileşik 7a'nin MALDI-TOF/MS spektrumu



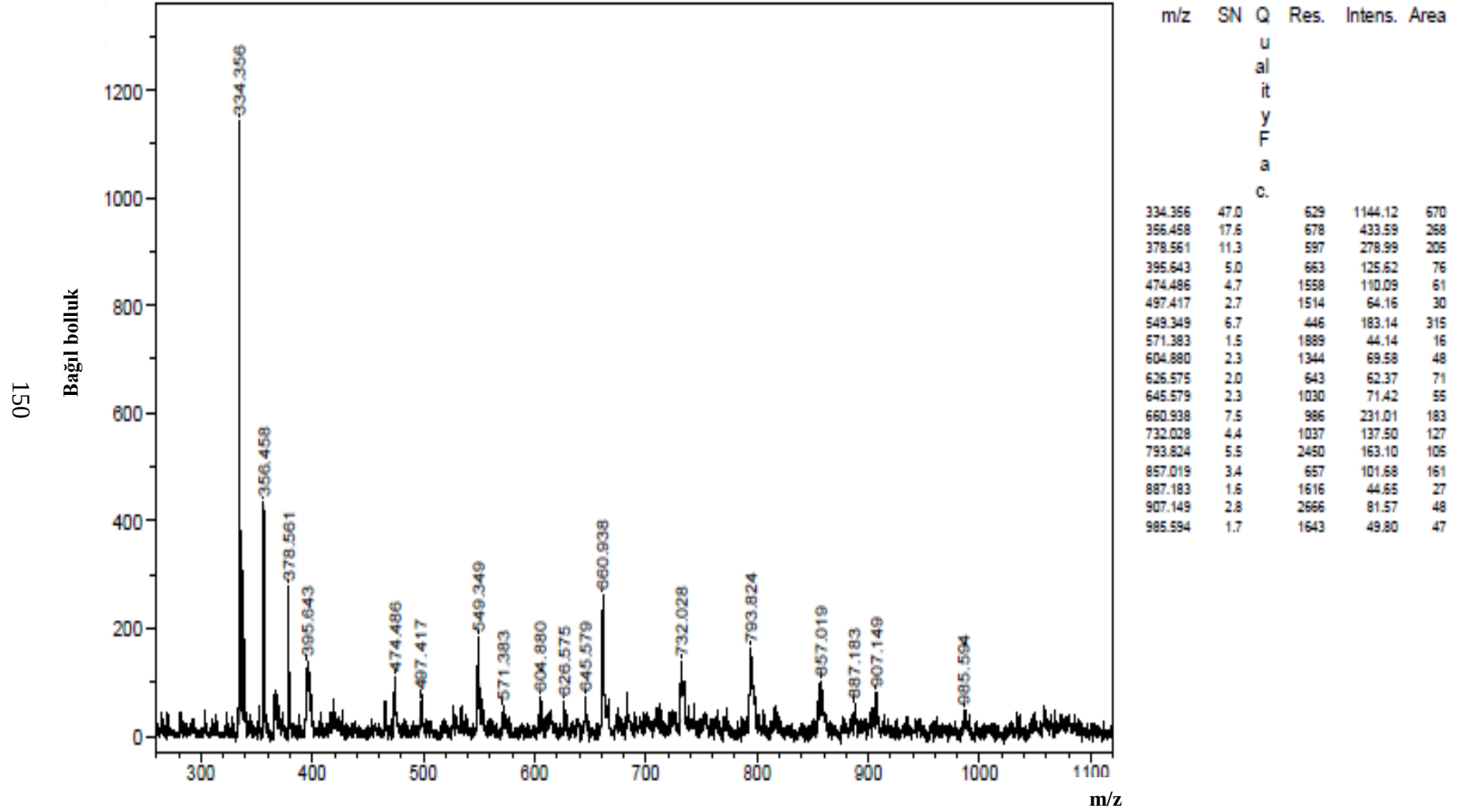
Ek 42. Bileşik 8'in H-ESI-MS spektrumu



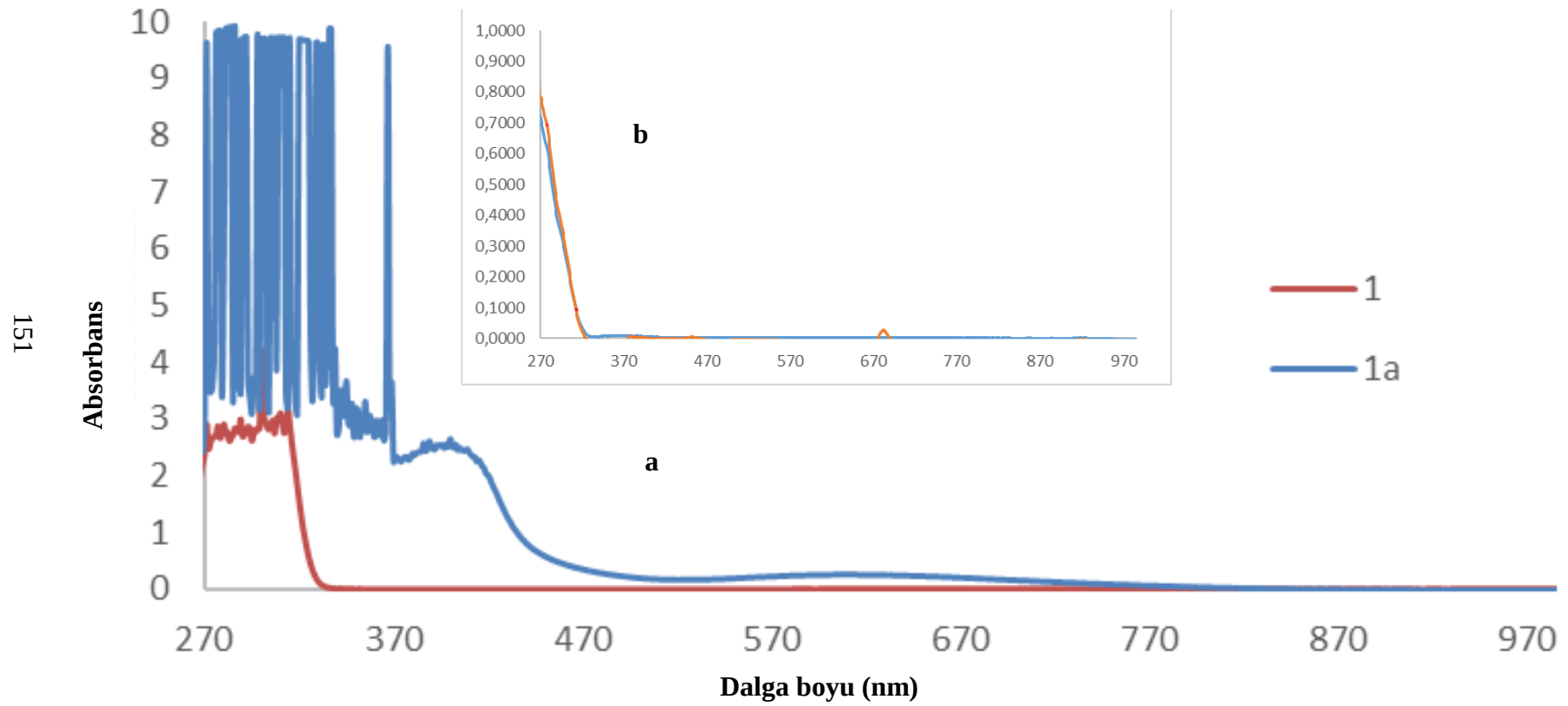
Ek 43. Bileşik **8**'in H-ESI-MS/MS spektrumu



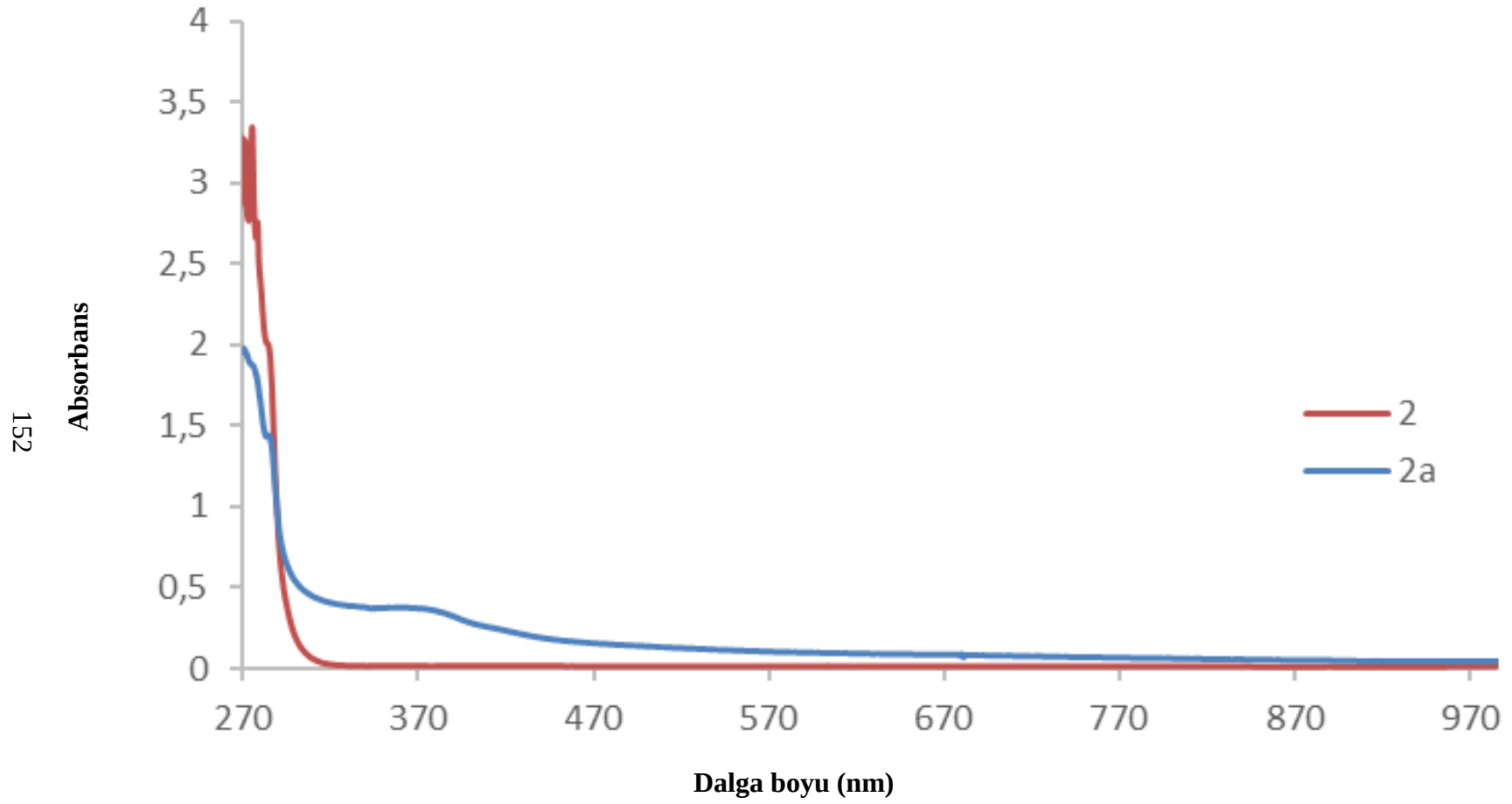
Ek 44. Bileşik 8a'nın MALDI-TOF/MS spektrumu



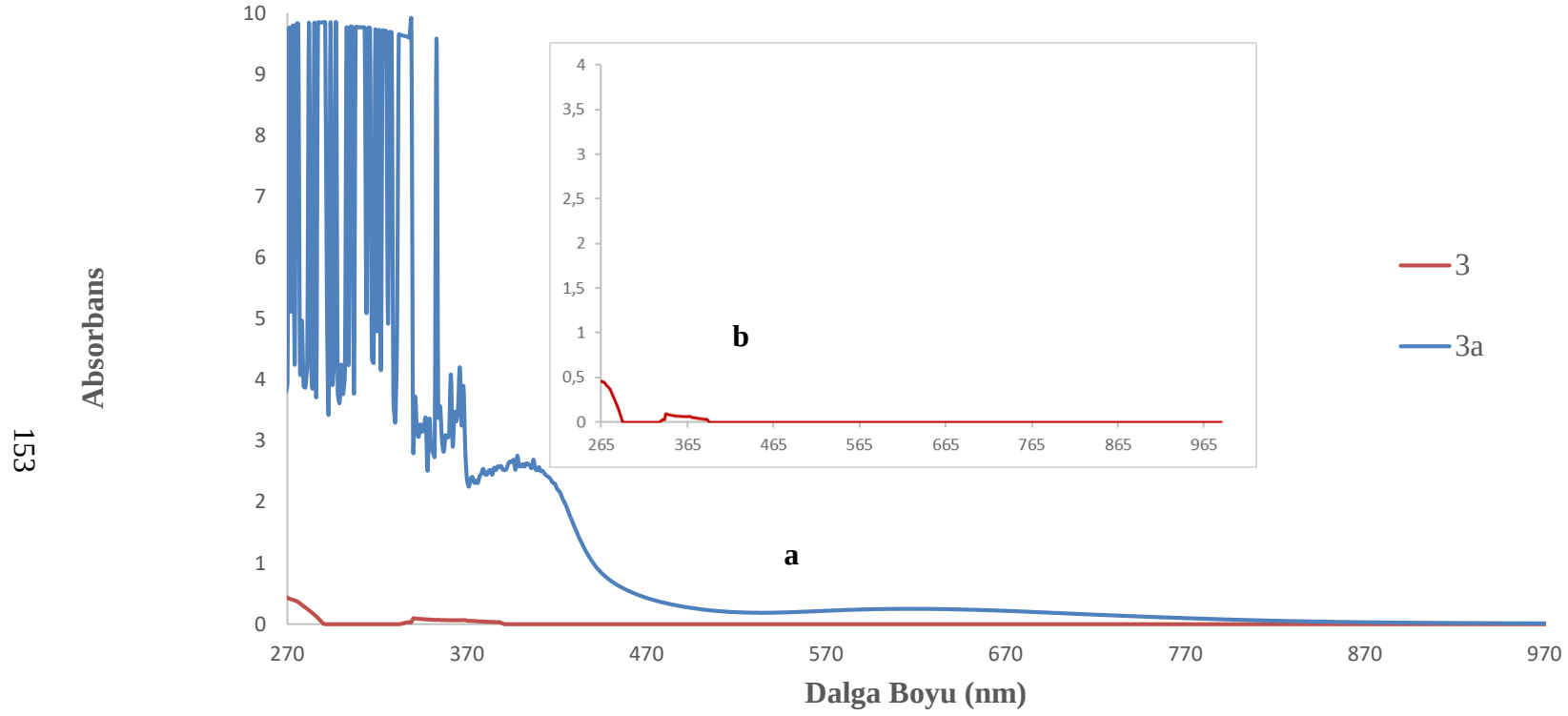
Ek 45. Bileşik **1** ve **1a**'nın 10^{-3} M (a) ve 10^{-5} M (b) DMSO çözütüsünde alınan UV/VIS spektrumları



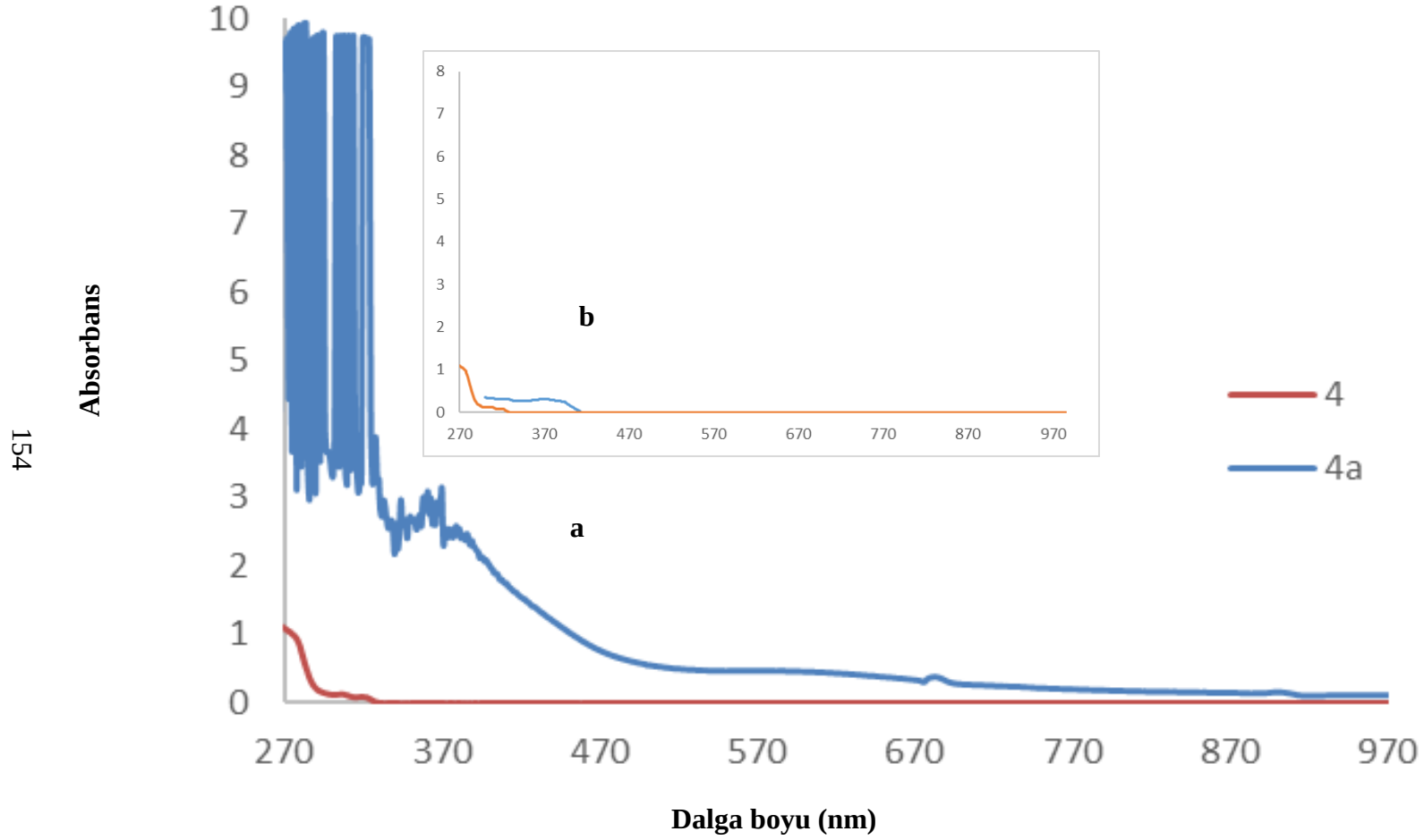
Ek 46. Bileşik 2 ve 2a'nın 10^{-3} M DMSO çözücüsünde alınan UV/VIS spektrumları



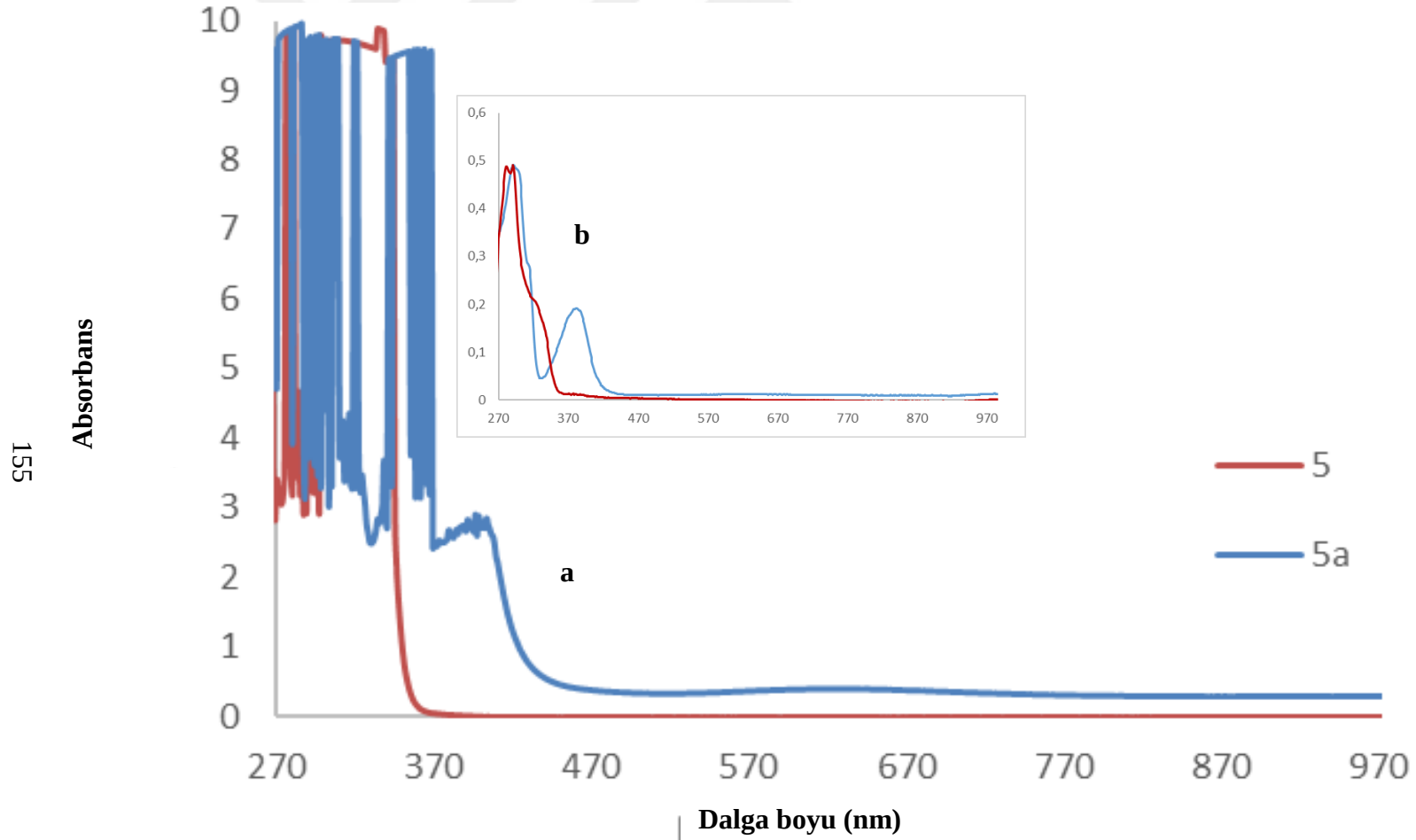
Ek 47. Bileşik 3 ve 3a'nın 10^{-3} M (a) ve 10^{-5} M (b) DMSO çözücüsünde alınan UV/VIS spektrumları



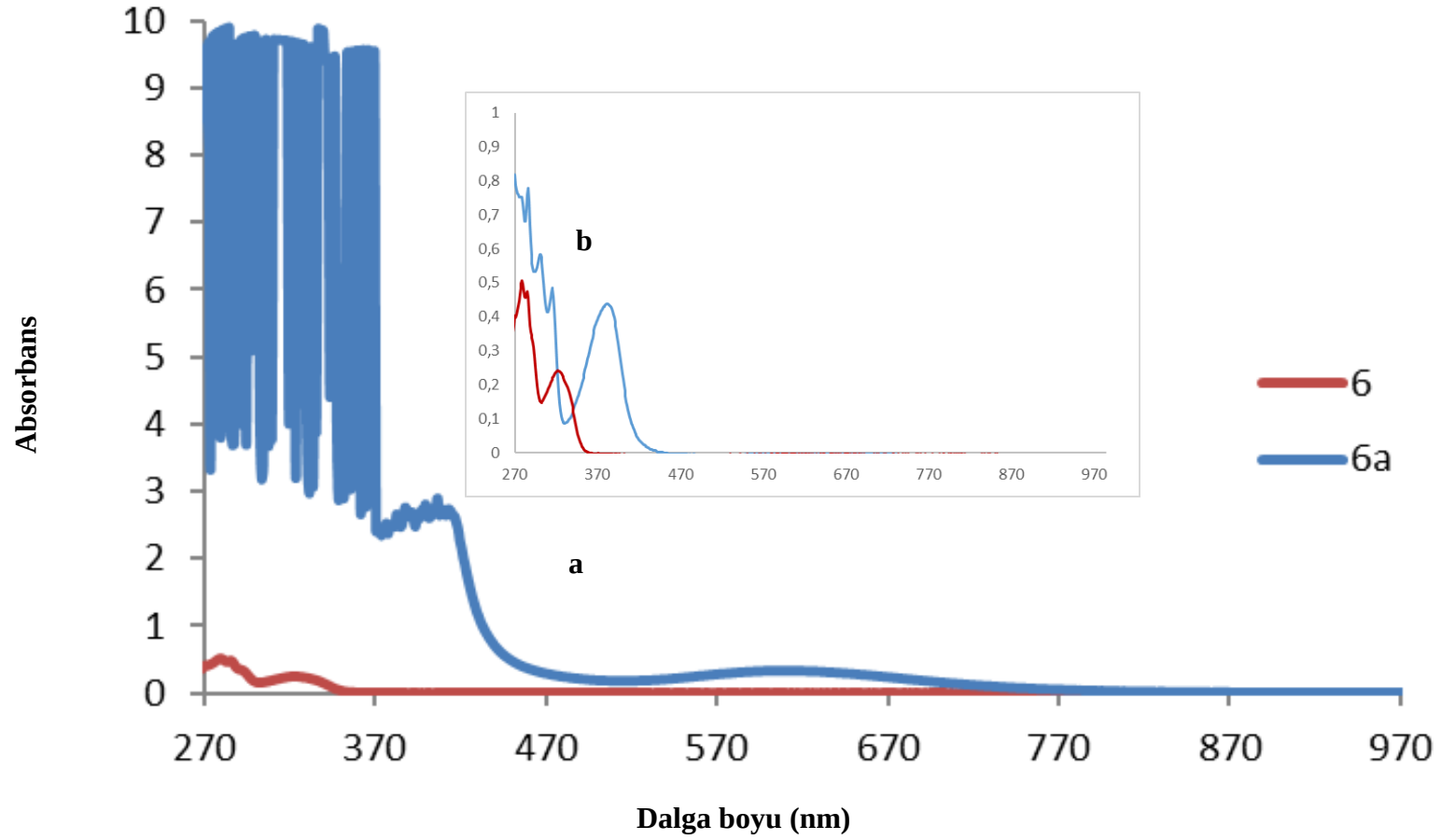
Ek 48. Bileşik **4** ve **4a**'nın 10^{-3} M (a) ve 10^{-5} M (b) DMSO çözücüsünde alınan UV/VIS spektrumları



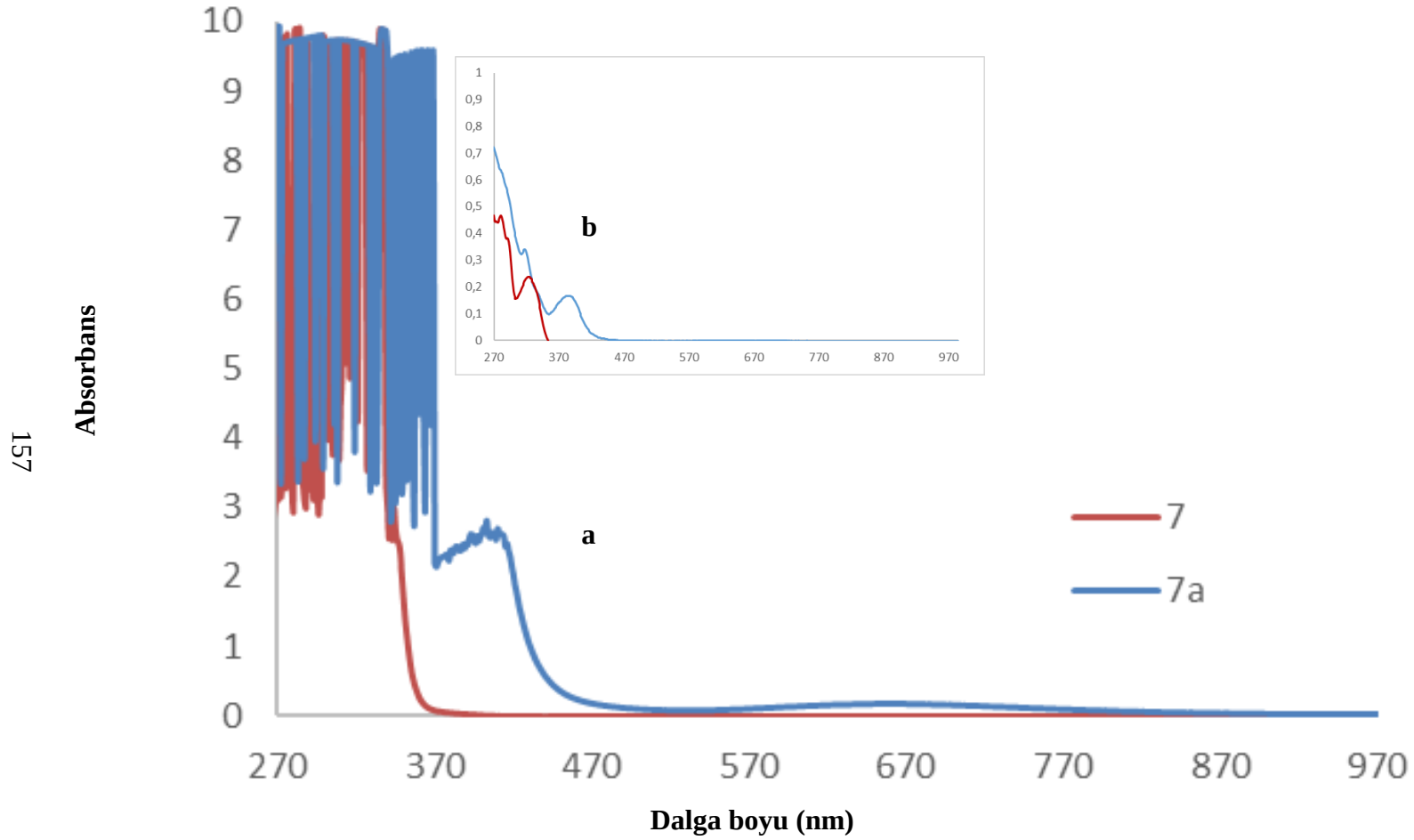
Ek 49. Bileşik 5 ve 5a'nın 10^{-3} M (a) ve 10^{-5} M (b) DMSO çözücüsünde alınan UV/VIS spektrumları



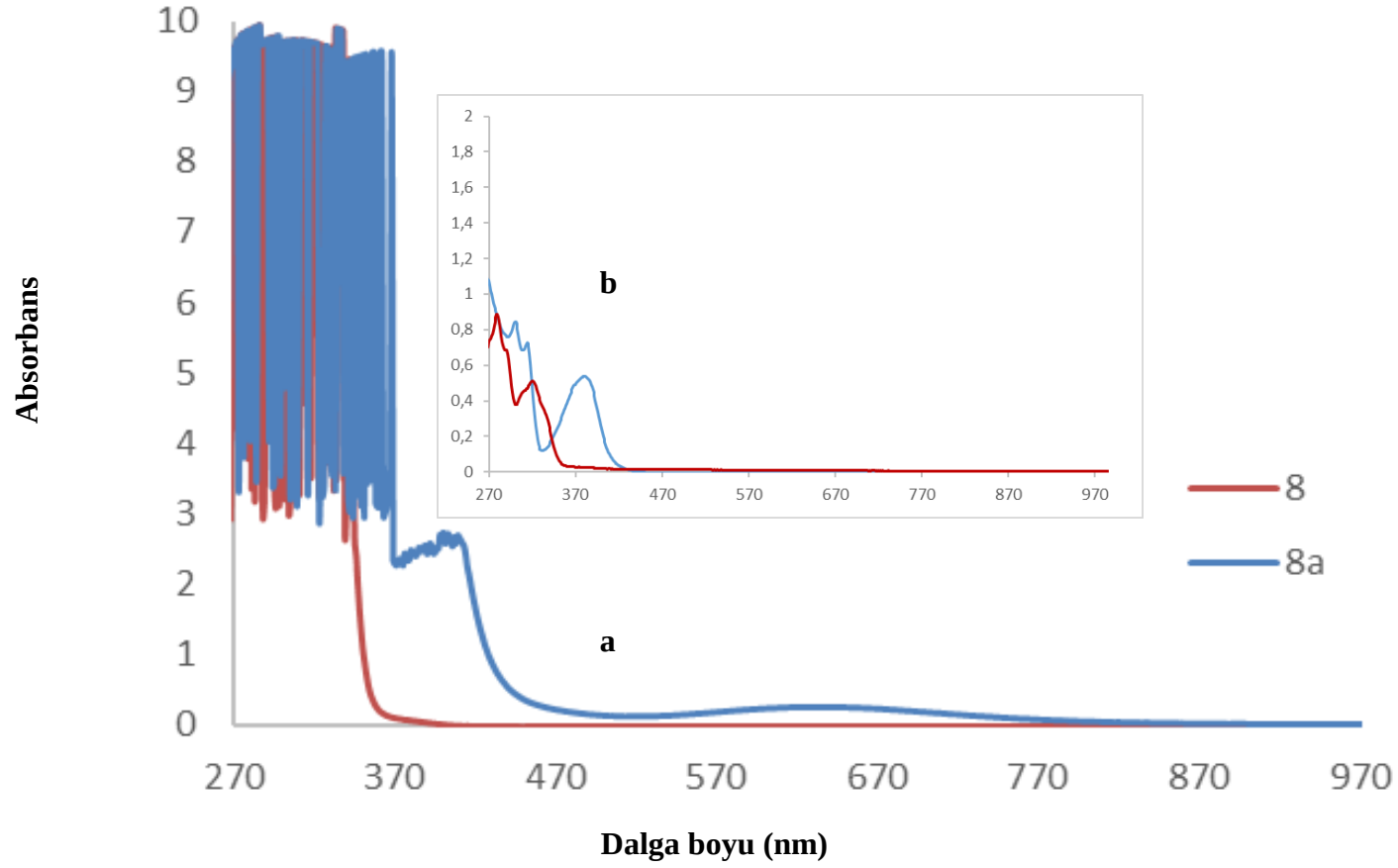
Ek 50. Bileşik **6** ve **6a**'nın 10^{-3} M (a) ve 10^{-5} M (b) DMSO çözücüsünde alınan UV/VIS spektrumları



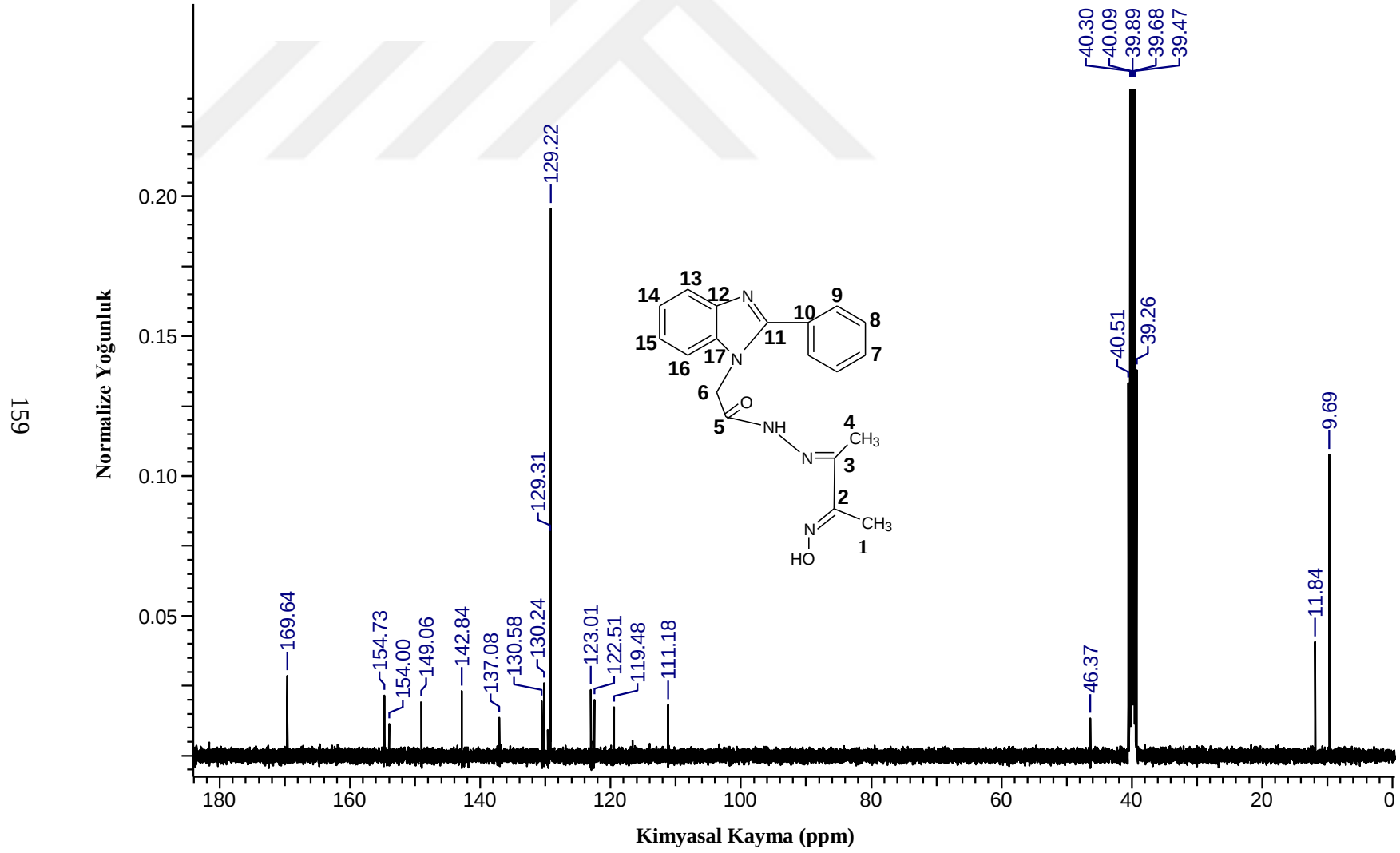
Ek 51. Bileşik 7 ve 7a'nın 10^{-3} M (a) ve 10^{-5} M (b) DMSO çözücüsünde alınan UV/VIS spektrumları



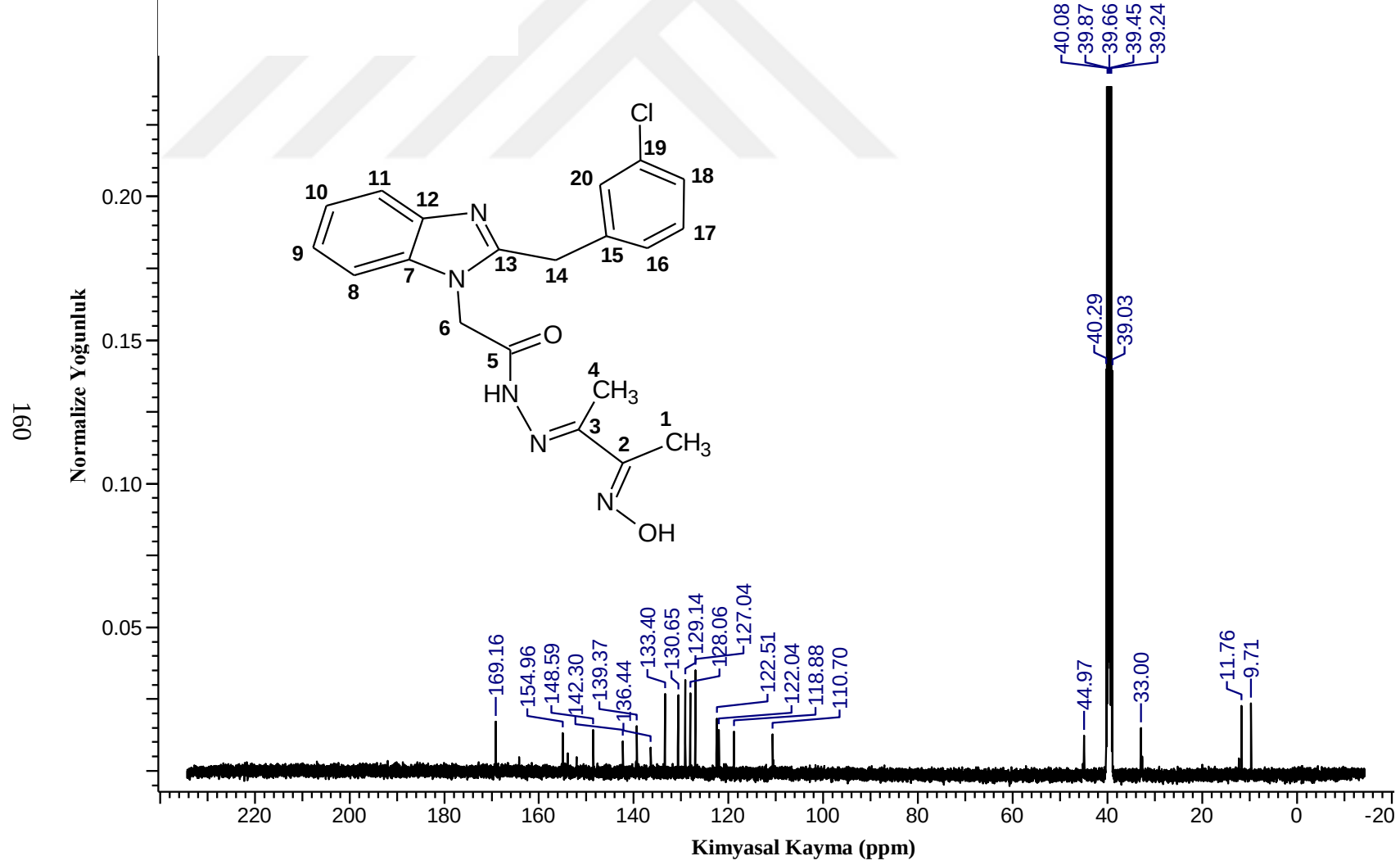
Ek 52. Bileşik **8** ve **8a**'nın 10^{-3} M (a) ve 10^{-5} M (b) DMSO çözücüsünde alınan UV/VIS spektrumları



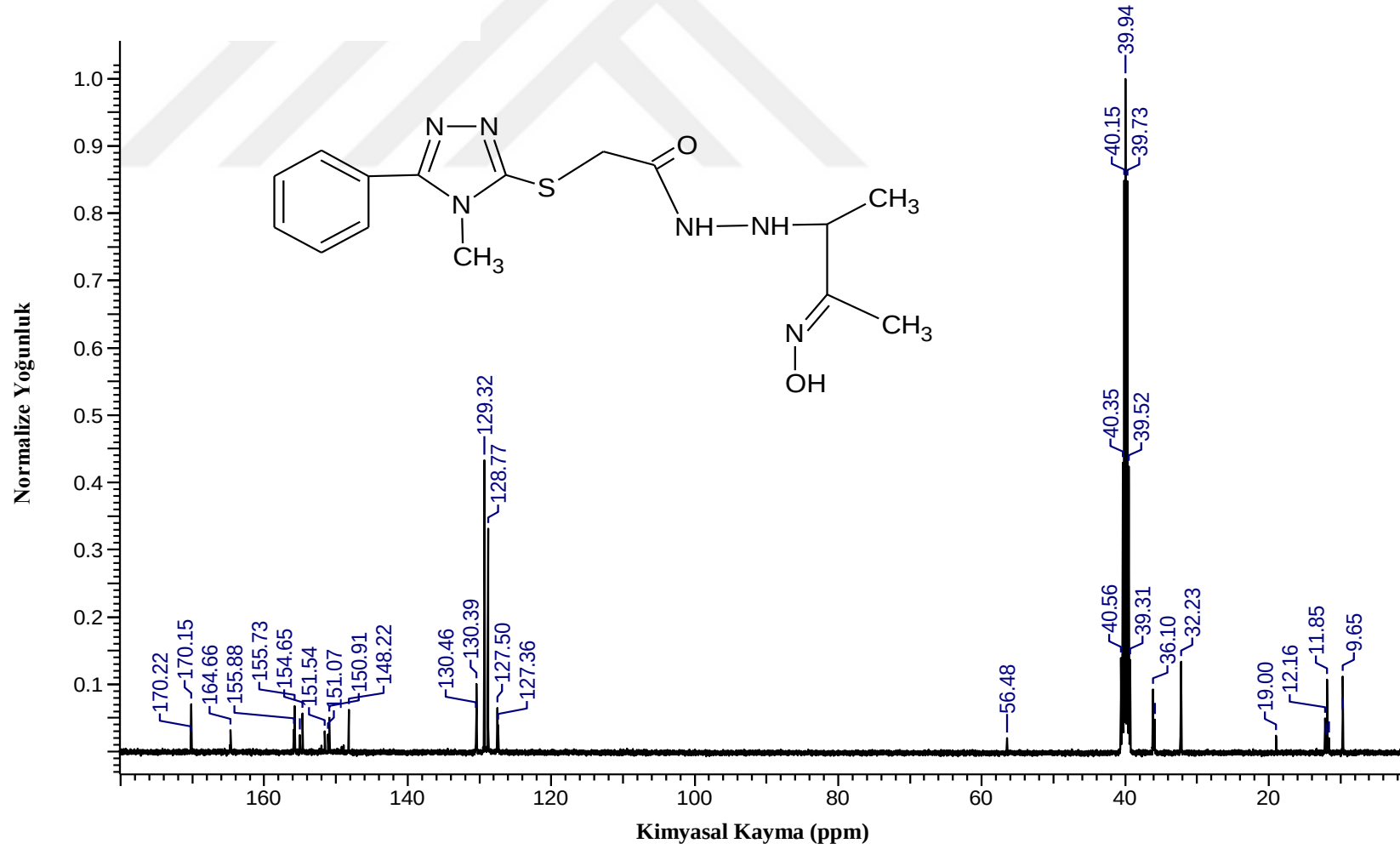
Ek 53. Bileşik 1'in DMSO-d₆ çözütüsünde alınan ¹³C NMR spektrumu



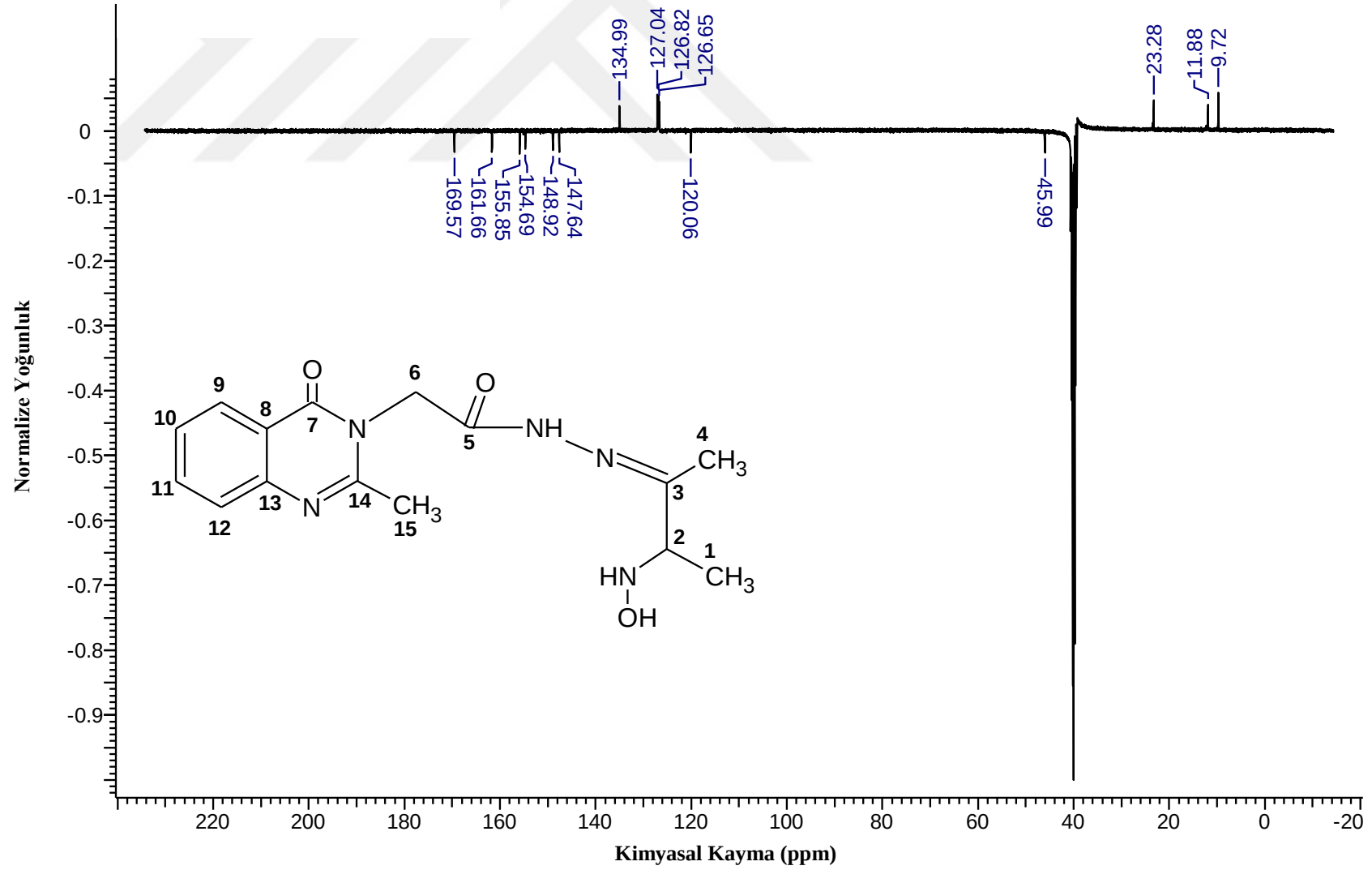
Ek 54. Bileşik 2'nin DMSO-d₆ çözücüsünde alınan ¹³C NMR spektrumu



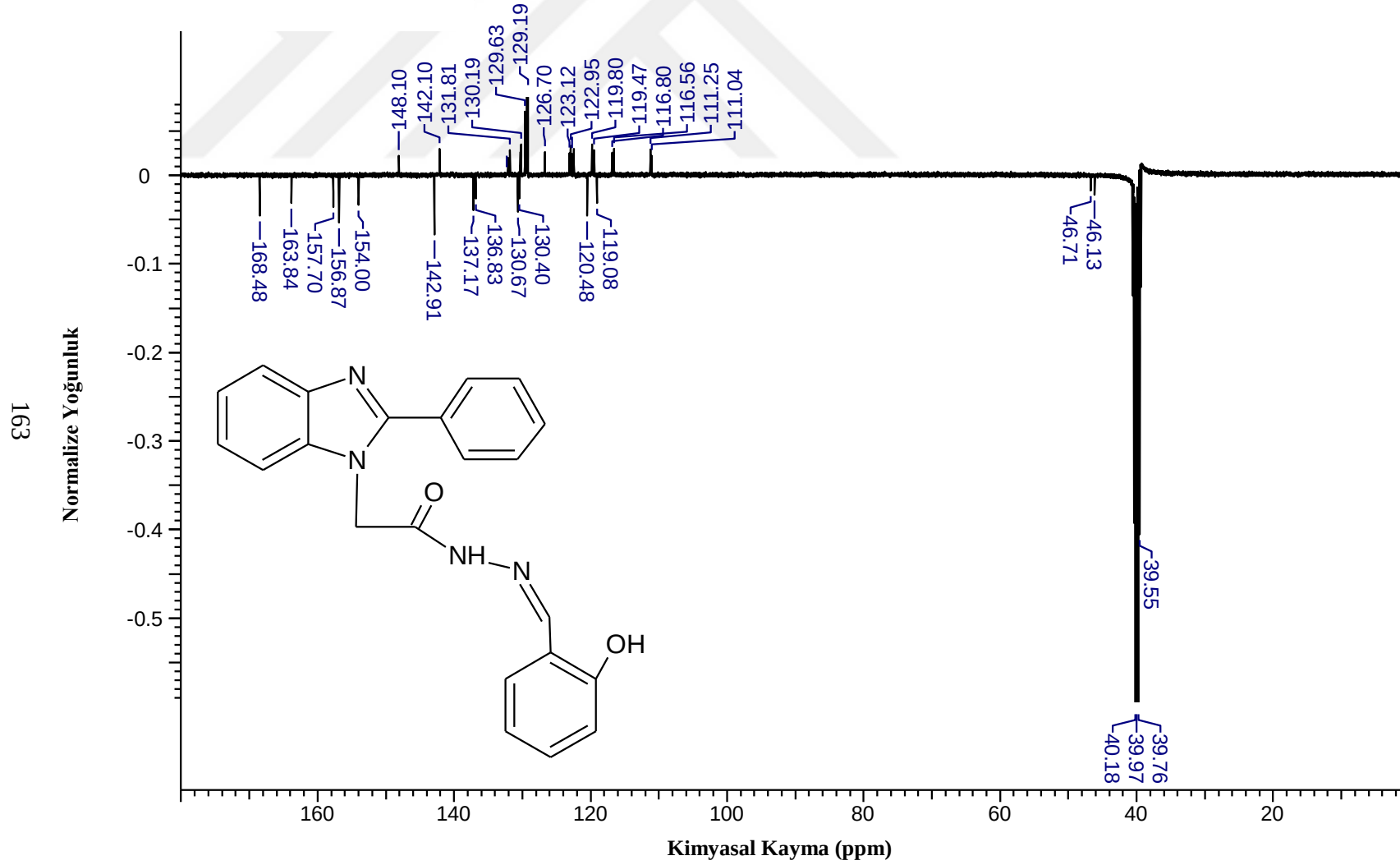
Ek 55. Bileşik 3'ün DMSO-d₆ çözucüsünde alınan ¹³C NMR spektrumu



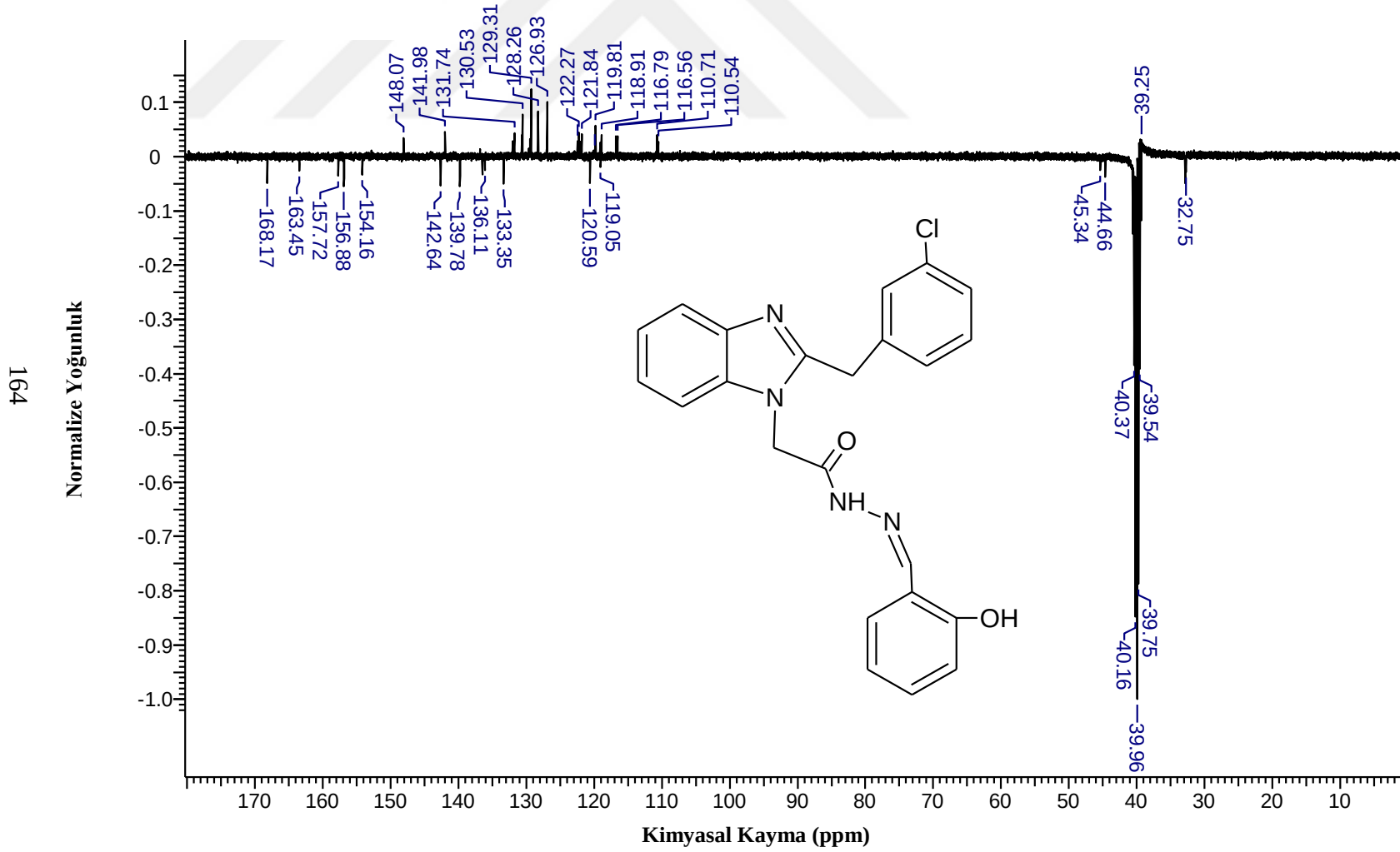
Ek 56. Bileşik 4'ün DMSO-d₆ çözücüsünde alınan APT spektrumu



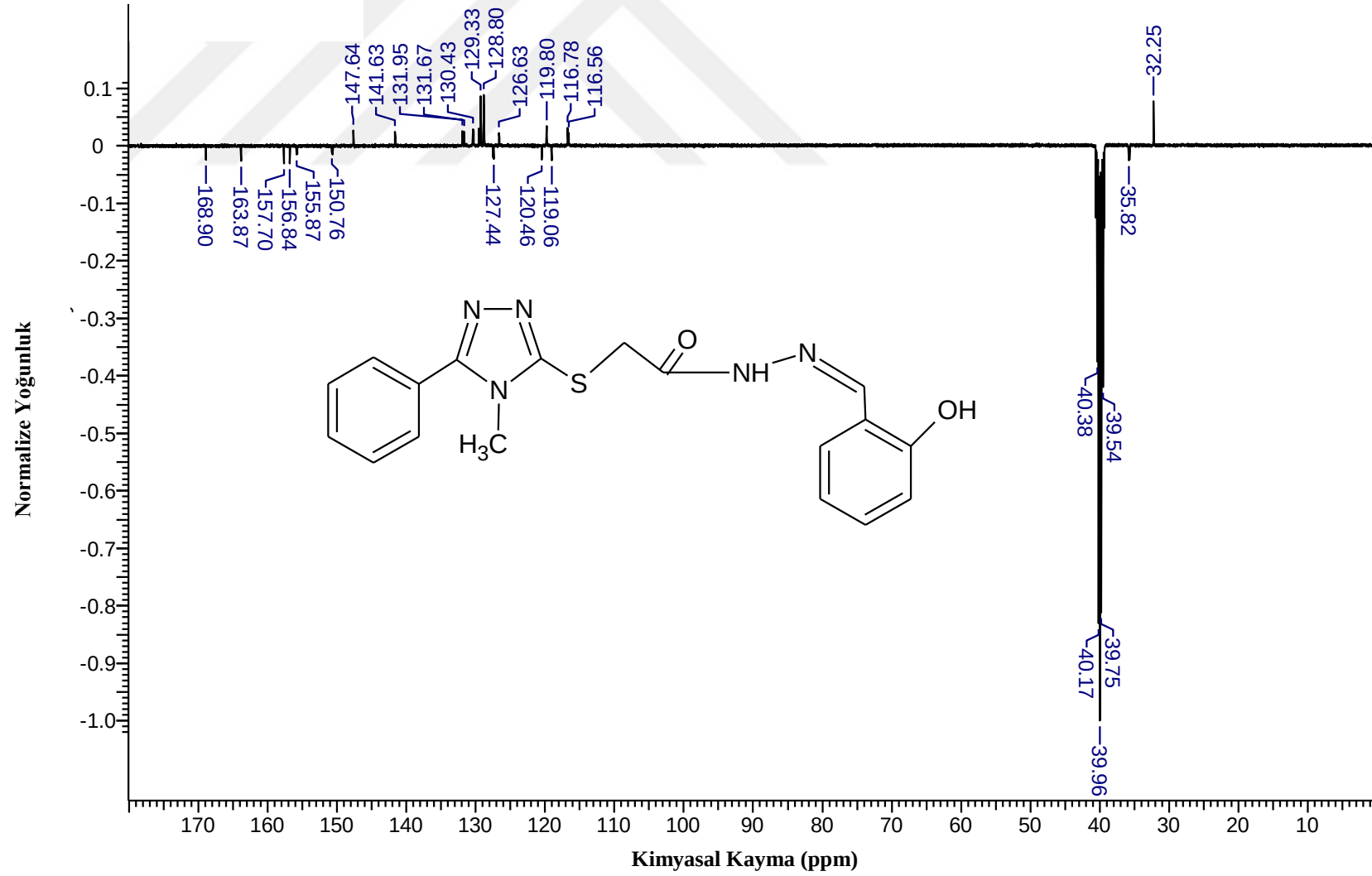
Ek 57. Bileşik 5'in DMSO-d₆ çözucüsünde alınan APT spektrumu



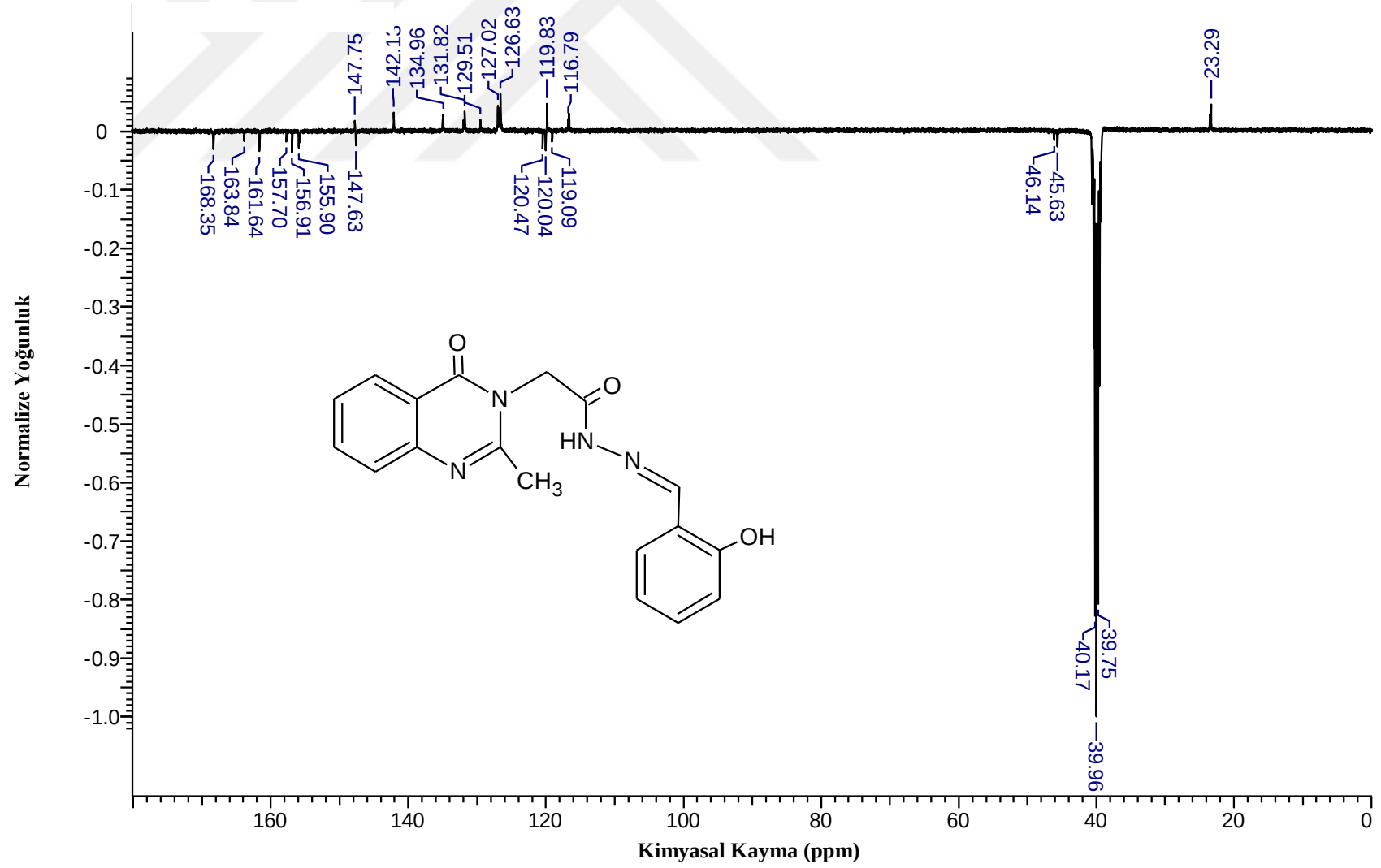
Ek 58. Bileşik 6'nın DMSO-d₆ çözücüsünde alınan APT spektrumu



Ek 59. Bileşik 7'nin DMSO-d₆ çözücüsünde alınan APT spektrumu



Ek 60. Bileşik 8'in DMSO-d₆ çözücüsünde alınan APT spektrumu



Ek 61. Bileşik **1** ve **1a'** ya ait deneysel ve teorik FT-IR verileri

1			1a		
Deneysel	Teorik	Üçlü	Deneysel	Teorik	Üçlü
2775	3452	v(OH,oksim) 100%		3291	v(OH,oksim) 99%
3327	3343	v(NH) 100%	*	3094	v(OH,oksim) 99%
	3056,3052,3047,3043			3060,3058,3056,3053,3052	
3107	3040,3032,3031,3024	v(CH,Ar) 96%	3059	3049,3048,3044,3043,3035	v(CH,Ar) 82%
	3021			3034,3033,3032,3023,3022	
1719,1699	1718	v(C=O) 87%	1628	1642	v(N ₁ C, N ₂ C,Oksim) 55% + β(HON) 18%
1613	1592	v(N ₁ C, Oksim) 80%	1614	1609	v(N ₁ C, N ₂ C,Oksim) 67% + β(HON) 10%
	1564	v(N ₂ C, Oksim) 77%	1502	1518	v _{as} (COO ⁻) 60%
	1577	v(C=C,Ar) 54%		1482	v(N ₄ C, N ₅ C) 14% + v(CC) 17%
1591	1569	v(C=C,Ar) 54%	1479	1480	v(N ₄ C, N ₅ C) 14% + v(CC) 19%
				1477	v(OC) 21% + v(N ₃ C) 14%
1526	1487	v(CC) 20% + β(HCC) 21% + β(HCC) 20%			
1464	1476	v(N ₃ C) 13% + β(HNN) 73%		1443	v(CC) 12% + β(HCC) 14% + β(HCC) 14%
1447	1447	v(N ₅ C) 17% + β(HCC) 28% + β(HCC) 20%	1443	1442	v(CC) 10% + β(HCC) 13% + β(HCC) 12%
1421	1417	β(HCH) 51%	1427	1427	β(HCH) 62%

Ek 61 (devamı). Bileşik 1 ve 1a' ya ait deneysel ve teorik FT-IR verileri

		1				1a
		1417	$\beta(\text{HCC})$ 24%			
1391		1407	$\beta(\text{HCH})$ 67%			
		1400	$\beta(\text{HCH})$ 54% + $\tau(\text{HCCN})$			
1360			10% + $\tau(\text{HCCN})$ 10%			
		1348	$\beta(\text{HCH})$ 49%	1388	1384	$\nu(\text{N}_3\text{C})$ 10% + $\beta(\text{HON})$
		1346	$\nu(\text{N}_4\text{C})$ 11% + $\beta(\text{HCH})$			47%
			17% + $\tau(\text{HCCN})$ 17%			
1332		1345	$\beta(\text{HCH})$ 53%			
		1335	$\nu(\text{N}_4\text{C})$ 18% + $\beta(\text{HCC})$		1335	$\nu(\text{N}_4\text{C}, \text{N}_5\text{C})$ 18% +
			14%			$\beta(\text{HCH})$ 11%
		1295	$\nu(\text{N}_4\text{C}, \text{N}_5\text{C Benzimidazol})$	1327		
			12% + $\nu(\text{C}=\text{C}, \text{Ar})$ 11%			
1275		1263	$\nu(\text{CC})$ 51%			
			$\nu(\text{N}_4\text{C}, \text{N}_5\text{C})$ 14% +		1330	$\nu(\text{N}_4\text{C}, \text{N}_5\text{C})$ 20% +
		1249	$\beta(\text{HCC})$ 19% + $\beta(\text{HCC})$			$\beta(\text{HCC})$ 12%
			11%			
1242		1229	$\nu(\text{CC})$ 41%	1303	1360	$\nu_s(\text{COO}^-)$
				1279	1298	$\nu(\text{CC})$ 11%
					1297	$\beta(\text{HCC})$ 31%
				1236		$\nu(\text{CC})$ 10% + $\nu(\text{N}_4\text{C}, \text{N}_5\text{C})$
					1247	12% + 0 19%

Ek 61 (devamı). Bileşik 1 ve 1a' ya ait deneysel ve teorik FT-IR verileri

1				1a			
	1227	$\nu(\text{CC})$ 10% + $\beta(\text{HCC})$ 13%	1207	1221	$\nu(\text{N}_4\text{C}, \text{N}_5\text{C})$ 15% + $\nu(\text{N}_4\text{C}, \text{N}_5\text{C})$ 14% + $\nu(\text{CC})$ 12%		
			1158	1218	$\nu(\text{N}_4\text{C}, \text{N}_5\text{C})$ 29% + $\beta(\text{HCC})$ 13%		
			1133	1163	$\nu(\text{NN})$ 17% + $\beta(\text{NCC})$ 15% + $\nu(\text{CC})$ 13%		
			1085	1131	$\nu(\text{CC})$ 16% + $\beta(\text{HCC})$ 12% + $\beta(\text{HCC})$ 15%		
			1027	1089	$\nu(\text{NN})$ 22% + $\nu(\text{ON})$ 44%		
				1027	$\beta(\text{HCH})$ 12% + $\tau(\text{HCCO})$ 18% + $\gamma(\text{COOC})$ 26%		
	1218	$\nu(\text{N}_5\text{C}, \text{Benzimidazol})$ 33% + $\beta(\text{HCC})$ 15%					
	1154	$\beta(\text{HCC})$ 65%	1007	1012	$\tau(\text{HCCN})$ 38%		
1168	1151	$\nu(\text{N}_3\text{C})$ 21% + $\beta(\text{HNN})$ 10%					
1139	1130	$\nu(\text{CC})$ 15% + $\beta(\text{HCC})$ 12% + $\beta(\text{HCC})$ 17%					
1117	1123	$\beta(\text{HCC})$ 29%	985	992	$\beta(\text{HCH})$ 10% + $\tau(\text{HCCN})$ 22% + $\tau(\text{HCCN})$ 33%		
	1112	$\nu(\text{NN})$ 10%					
1078	1080	$\nu(\text{NN})$ 12% + $\beta(\text{CCC})$ 10% + $\beta(\text{HCC})$ 33%	954	953	$\gamma(\text{OCNC})$ 11%		
1027	1020	$\tau(\text{HCCC})$ 23%		951	$\beta(\text{HCC})$ 12% + $\gamma(\text{OCNC})$ 20%		

Ek 61 (devamı). Bileşik 1 ve 1a' ya ait deneysel ve teorik FT-IR verileri

		1			1a
993	992	$\tau(\text{HCCC})$ 43%			
		$\beta(\text{CNC})$ 30% + $\beta(\text{HCC})$ 12% + $\beta(\text{CCC})$ 16%	919	918	$\nu(\text{CC})$ 28% + $\nu(\text{ON})$ 13%
984	984	$\tau(\text{HCCC})$ 40% + $\tau(\text{CCCC})$ 15%	897	898	$\tau(\text{HCCC})$ 80%
	973	$\nu(\text{CC})$ 10% + $\beta(\text{CCC})$ 16% + $\beta(\text{CCC})$ 21%	844	860	$\tau(\text{HONCu})$ 84%
948	968	$\tau(\text{HCCC})$ 78% + $\tau(\text{CCCC})$ 14%	828	832	$\tau(\text{HCCC})$ 72%
	957	$\tau(\text{HCCC})$ 69% + $\tau(\text{CCCC})$ 15%	798	794	$\nu(\text{CC})$ 29%
930	940	$\beta(\text{HCC})$ 10% + $\tau(\text{HCCN})$ 13%		791	$\nu(\text{CC})$ 35%
	936				$\beta(\text{NCN})$ 11% + $\beta(\text{NCC})$ 13%
	915	$\nu(\text{CC})$ 24%	772	765	$\tau(\text{CCCC})$ 22% + $\tau(\text{CNCN})$ 27% + $\gamma(\text{CCNC})$ 13%
	911	$\tau(\text{HCCC})$ 76%		740	$\tau(\text{HCCC})$ 16% + $\tau(\text{CCCC})$ 18% + $\tau(\text{CNCN})$ 25%
905	907	$\nu(\text{ON})$ 52%	732	736	
		$\tau(\text{HCCC})$ 28% + $\tau(\text{HCCN})$ 26% + $\tau(\text{HCCC})$ 28%	697	702	$\tau(\text{HONCu})$ 93%
856	862	$\nu(\text{NC})$ 11% + $\beta(\text{CCC})$ 22% + $\beta(\text{CCC})$ 20%	681	685	$\beta(\text{OCN})$ 11% + $\beta(\text{ONC})$ 17%
835	832	$\tau(\text{HCCC})$ 96%			

Ek 61 (devamı). Bileşik **1** ve **1a'** ya ait deneysel ve teorik FT-IR verileri

1		1a
		$\tau(\text{HCCC})$ 27% +
	823	$\tau(\text{HCCN})$ 39% +
		$\tau(\text{HCCC})$ 19%
775	773	$\nu(\text{CC})$ 10% + $\beta(\text{NCN})$
		26% + $\gamma(\text{OCNC})$ 17%
766	753	$\tau(\text{HCCC})$ 59% + $\gamma(\text{CCCC})$
		12%
		$\tau(\text{CCCC})$ 20% +
747	743	$\tau(\text{CNCN})$ 26% +
		$\gamma(\text{CCNC})$ 27%
	723	$\nu(\text{CC})$ 11%
		$\tau(\text{HCCC})$ 60% +
709	719	$\tau(\text{HCCN})$ 12% +
		$\gamma(\text{CNCC})$ 11%
696	686	$\tau(\text{HCCC})$ 11% +
		$\gamma(\text{NCNC})$ 27%
		$\tau(\text{HCCC})$ 15% +
	683	$\tau(\text{CCCC})$ 14% + $\tau(\text{CCCC})$
684		31%
	669	$\nu(\text{CC})$ 11% + $\beta(\text{CCC})$
		18%

v: gerilme; β : eğilme; τ : düzlem içi torsiyonal; γ : düzlem dışı torsiyonal,* : Belirlenemedi

Ek 62. Bileşik 2 ve 2a' ya ait deneysel ve teorik FT-IR verileri

2			2a		
Deneysel	Teorik	Üçlü	Deneysel	Teorik	Üçlü
3189	3274	v(NH) 90%		3661	v(OH) 95%
3124	3250	v(OH, oksim) 90%		3657	v(OH) 98%
3062	3096,3064,3059,3056,3045 3042,3032,3028	v(CH,Ar) 98%	*	3533	v(OH) 100%
3007	2994,2993,2992,2989,2944 2940,2928,2913,2895,2891	v(CH,alifatik) 99%		3425	v(OH) 96%
1688	1687	v(C=O) 87%		3060,3049,3044,3043 3039,3033,3029,3022	v(CH,Ar) 98%
1616	1601	v(N ₁ C, N ₂ C Oksim) 74%	3046,2966	3004,2971,2962,2946, 2939,2927,2926,2908, 2907,,2888,2880	v(CH,Alifatik) 99%
1596	1579	v(N ₄ C, N ₅ C Benzimidazol) 18% + v(CC) 11% + v(CC) 29%	1615	1582	v(N ₁ C,N ₂ C,Oksim) 76%
	1561	v(CC) 41%	1595	1579	v(CC) 63%
	1553	v(CC) 47%	1572	1568	β(HOH) 83%
1515	1542	v(N ₁ C, N ₂ C, Oksim) 70%		1519	v(N ₁ C, N ₂ C, N ₃ C Oksim) 32% +v(OC) 33% +v(N ₁ C, N ₂ C, N ₃ C 15%
	1540	v(CC) 46% + β(CCC) 11%	1521		v(N ₅ C) 42% +v(CC) 16% + β(NCN) 11% v(CC) 15% + β(HCC) 21% + β(HCC) 24% β(HCH) 64%
	1520	v(N ₅ C) 59%		1483	
1468	1451	β(HON) 10% + β(HNN) 56% + τ(HNNC) 16%	1465,1446	1443	
1442	1439	β(HCC) 59%	1429	1430	

Ek 62 (devamı). Bileşik 2 ve 2a' ya ait deneysel ve teorik FT-IR verileri

		2	2a
	1438	$\nu(\text{CC})$ 27% $\beta(\text{HCC})$ 23% + $\beta(\text{HCC})$ 22%	1410 1413 $\beta(\text{HCH})$ 52%
	1426	$\beta(\text{HON})$ 59%	1397 1401 $\beta(\text{HCH})$ 64% + $\tau(\text{HCCN})$ 13%
	1420	$\beta(\text{HCH})$ 73% + $\tau(\text{HCCC})$ 10%	1333 1337 $\beta(\text{HCH})$ 66%
	1417	$\beta(\text{HCC})$ 49%	1307 1306 $\nu(\text{N}_4\text{C}, \text{N}_5\text{C})$ 10% + $\beta(\text{HON})$ 12%
1424	1415	$\beta(\text{HON})$ 16% + $\beta(\text{HCH})$ 47% + $\tau(\text{HCCC})$ 10%	1244 1238 $\nu(\text{CC})$ 27% + $\beta(\text{HCC})$ 13%
	1411	$\beta(\text{HCH})$ 64%	1137 1139 $\beta(\text{HCC})$ 74% + $\nu(\text{CC})$ 10%
	1407	$\beta(\text{HCH})$ 60%	1079 1079 $\nu(\text{NN})$ 26%
	1402	$\beta(\text{HCH})$ 82%	1013 1018 $\beta(\text{HCH})$ 13% + $\tau(\text{HCCO})$ 46% + $\gamma(\text{OCOC})$ 24%
	1395	$\nu(\text{CC})$ 24% + $\beta(\text{HCC})$ 43%	978 979 $\nu(\text{CC})$ 18%
1394	1392	$\beta(\text{HCH})$ 59% + $\tau(\text{HCCN})$ 16%	952 954 $\tau(\text{HCCC})$ 73% + $\tau(\text{CCCC})$ 16%
	1346	$\beta(\text{HCH})$ 95%	886 885 $\nu(\text{OC})$ 25% + $\nu(\text{CC})$ 53%
1337	1343	$\beta(\text{HCH})$ 89%	839 839 $\nu(\text{CC})$ 10% + $\beta(\text{CCC})$ 13% + $\tau(\text{HCCC})$ 10%
1291	1289	$\beta(\text{HCC})$ 23% + $\tau(\text{HCCC})$ 17%	815 $\nu(\text{CC})$ 13% + $\beta(\text{CCC})$ 15%
1274	1278	$\nu(\text{CC})$ 27% + $\beta(\text{HCC})$ 17% + $\beta(\text{HCC})$ 39%	778 766 $\tau(\text{HCCC})$ 12%

Ek 62 (devamı). Bileşik 2 ve 2a' ya ait deneysel ve teorik FT-IR verileri

		2			2a
1251	1249	$\beta(\text{HCN})$ 20% + $\tau(\text{HCCN})$ 19%	761	765	$\tau(\text{HCCC})$ 13%
	1214	$\nu(\text{CC})$ 47% + $\beta(\text{HCN})$ 11%	751,753	753	$\nu(\text{CC})$ 14% + $\beta(\text{CCN})$ 11%
1188	1210	$\nu(\text{N}_4\text{C}, \text{N}_5\text{C}, \text{Benzimidazol})$ 32% + $\tau(\text{HCCC})$ 10%	702	704	$\beta(\text{HOH})$ 17% + $\tau(\text{HOCuO})$ 21% + $\tau(\text{HOCuO})$ 39%
1166	1155	$\nu(\text{CC})$ 29% + $\beta(\text{CCC})$ 14%	679	677	$\beta(\text{OCN})$ 11%
1141	1140	$\nu(\text{CC})$ 12% + $\beta(\text{HCC})$ 19% + $\beta(\text{HCC})$ 14%			
	1139	$\beta(\text{HCC})$ 59%			
1094	1092	$\nu(\text{N}_1\text{C}, \text{N}_2\text{C}, \text{Oksim})$ 27% + $\beta(\text{HCC})$ 10%			
1079	1078	$\nu(\text{CC})$ 10% + $\nu(\text{NC})$ 15% + $\beta(\text{HCC})$ 11%			
1017	1015	$\tau(\text{HCCC})$ 23%			
998	1000	$\nu(\text{CC})$ 47% + $\beta(\text{HCC})$ 16%			
	996	$\tau(\text{HCCC})$ 44%			
938	936	$\nu(\text{ON})$ 38% + $\tau(\text{HCCC})$ 10% + $\tau(\text{HCCC})$ 15%			
911	909	$\nu(\text{CC})$ 11% + $\tau(\text{HCCC})$ 20%			
877	879	$\beta(\text{CCC})$ 11% + $\tau(\text{HCCC})$ 18% + $\tau(\text{HCCC})$ 15%			
854	843	$\tau(\text{HCCC})$ 10%			
810	824	$\tau(\text{HCCC})$ 82%			
	822	$\nu(\text{CC})$ 17% + $\beta(\text{CCC})$ 19%			
780	780	$\nu(\text{NN})$ 14% + $\tau(\text{HNNC})$ 11%			
764	769	$\tau(\text{HCCC})$ 62%			
747	745	$\tau(\text{HNNC})$ 12%			
679	682	$\nu(\text{CC})$ 23% + $\tau(\text{HONC})$ 12%			

v: gerilme; β : eğilme; τ : düzlem içi torsiyonal; γ : düzlem dışı torsiyonal,* : Belirlenemedi

Ek 63. Bileşik 3 ve 3a' ya ait deneysel ve teorik FT-IR verileri

3			3a		
Deneysel	Teorik	Üçlü	Deneysel	Teorik	Üçlü
3250	3715	$\nu\text{O—H}$	3408*	3245	$\nu\text{O—H}$
3178	3246	$\nu\text{N—H}$			
3030	3084	$\nu_{\text{asim}}\text{C=Har}$	3050	3114	$\nu_{\text{asim}}\text{C—Har}$
	3054	$\nu_{\text{asim}}\text{C—H (C=OCH}_2\text{S)}$			
3011	3048	$\nu_{\text{asim}}\text{C—H (triazol-CH}_3\text{)}$		3063	$\nu_{\text{asim}}\text{C—H (asetat-CH}_3\text{)}$
	3035	$\nu_{\text{asim}}\text{C—H (oksim-CH}_3\text{)}$	3011, 3068	3060	$\nu_{\text{asim}}\text{C—H (oksim-CH}_3\text{)}$
2958	2986	$\nu_{\text{sim}}\text{C—H (C=OCH}_2\text{S)}$		3058	$\nu_{\text{asim}}\text{C—H (C=OCH}_2\text{S)}$
2921	2946	$\nu_{\text{sim}}\text{C—H (triazol-CH}_3\text{)}$		3050	$\nu_{\text{asim}}\text{C—H (triazol-CH}_3\text{)}$
2880	2932	$\nu_{\text{sim}}\text{C—H (oksim-CH}_3\text{)}$	2963, 2933	2986	$\nu_{\text{sim}}\text{C—H (C=OCH}_2\text{S)}$
1663	1736	$\nu\text{C=O}$		2957	$\nu_{\text{sim}}\text{C—H (asetat-CH}_3\text{)}$
	1624	$\nu\text{C=N (—OH)}$		2953	$\nu_{\text{sim}}\text{C—H (triazol-CH}_3\text{)}$
1602	1601	$\nu\text{C=Car}$		2949	$\nu_{\text{sim}}\text{C—H (oksim-CH}_3\text{)}$
	1593	$\nu\text{C=N (—NH)}$			
1555	1548	βNH	1599	1580	$\nu\text{C=N (—OH)}, \beta\text{O—H}$
1486	1474	$\beta\text{C—Har}$	1622	1588	$\nu\text{C=Car}$
1459	1465	$\beta\text{C—H (triazol-CH}_3\text{)}$	1526	1498	$\nu\text{C=N (—NH)}$
1441	1441	$\beta\text{C—H (oksim-CH}_3\text{)}$	1495	1455	$\beta\text{C—Har}$
1435	1431	$\beta\text{C—H (oksim-CH}_3\text{)}$	1460	1476	$\nu_{\text{asim}}(\text{COO-})$

Ek 63 (devamı). Bileşik 3 ve 3a' ya ait deneysel ve teorik FT-IR verileri

3			3a		
1419	1392	β C—H (triazol-CH ₃)	1395	1376	ν_{sim} (COO-)
1365	1334	β C—H (S—CH ₂)			
1348	1328	β C—Har			
1295	1295	ν C—C (C=N)			
1244	1245	Γ C—H (S—CH ₂)			
1144	1138	ν N—N			
1082	1062	β CN—NC (triazol)			
1049	1033	Γ C—H (oksim-CH ₃)			
1002	1011	β C—H (oksim-CH ₃)			
933	913	ν N—O			
721	707	Γ N—H			
696	690	Γ C=Car			

v: gerilme; β : eğilme; τ : düzlem içi torsiyonal; Υ : düzlem dışı torsiyonal,* : Belirlenemedi

Ek 64. Bileşik 4 ve 4a' ya ait deneysel ve teorik FT-IR verileri

4			4a		
Deneysel	Teorik	Üçlü	Deneysel	Teorik	Üçlü
3265	3317	v(NH) 99%	*	3331	v(OH, oksim) 100%
3160	3060	v(OH, oksim) 99%	3058	3057,3052,3039,3025,3024	v(CH, ar) 90%
2849	3056	v(CH, ar) 88%	3014	3013,3012,3011,3009,3008 3006,3003,2990,2976,2965 2961,2959,2957,2953,2949 2948,2945,2911,2906,2905 2902,2901	v(CH, alifatik) 97%
3005,2970	3056,3055,3043,3029	v(CH, ar) 100%	2910	2775	v(OH) 98%
	3036,3013,2996,2994,2976 2954,2947,2936,2915,2897 2889	v(CH, alifatik) 100%	1679	1652	v(C=O) 72% + β(CNC) 12%
				1625	v(N ₁ C, N ₂ C) 55% + β(HON) 18%
1685	1672	vC=O 78%	1594	1595	v _{asim} (COO ⁻) 60% + β(HON) 19%
1663	1627	vC=O 57% + β(CNC) 11%		1575	v(CC) 47%
1600	1582	v(N ₁ C, N ₂ C, N ₃ C, Oksim) 65%	1570	1574	v(CC) 47%
1573	1573	v(CC) 50%	1500	1528,1527	v(CC) 48%
1477	1480	v(N ₁ C,N ₂ C,N ₃ C Oksim) 14% + β(HNN) 51%	1474	1477	v(OC) 73%

Ek 64 (devamı). Bileşik 4 ve 4a' ya ait deneysel ve teorik FT-IR verileri

4				4a			
1464	1455	$\nu(\text{N1C}, \text{N2C}, \text{N3C} \text{ Oksim})$ 27% + $\beta(\text{HCH})$ 25% + $\beta(\text{HNN})$ 13%	1434	1436		$\nu(\text{CC})$ 10% + $\beta(\text{HCC})$ 12% + $\beta(\text{HCC})$ 14%	
1446	1435	$\beta(\text{HCC})$ 51% + $\beta(\text{CCC})$ 10% + $\nu(\text{N}_4\text{C}, \text{N}_5\text{C})$ 10%	1415	1415		$\beta(\text{HCH})$ 31% + $\beta(\text{HCH})$ 12%	
1421	1423	$\beta(\text{HCH})$ 64% + $\tau(\text{HCCN})$ 14%	1385	1389		$\beta(\text{HCH})$ 49% + $\tau(\text{HCCO})$ 11%	
1394	1397	$\beta(\text{HCH})$ 55% + $\tau(\text{HCCC})$ 10%	1341	1338		$\tau(\text{HCCO})$ 11%	
1359	1353	$\beta(\text{HCH})$ 79%	1296	1297		$\beta(\text{HCH})$ 78%	
1340	1339	$\beta(\text{HCH})$ 74%	1243	1246		$\nu(\text{OC})$ 39% + $\beta(\text{HCC})$ 10% + $\tau(\text{HCCO})$ 21%	
1319	1329	$\nu(\text{N4C}, \text{N5C})$ 14% + $\beta(\text{HCC})$ 25% + $\tau(\text{HCCN})$ 11%	1203	1207		$\nu(\text{CC})$ 13% + $\nu(\text{NC})$ 13% + $\beta(\text{HCC})$ 17%	
1299	1300	$\nu(\text{CC})$ 24% + $\tau(\text{HCCN})$ 20%	1179	1179		$\nu(\text{CC})$ 10% + $\beta(\text{HCC})$ 10%	
1265	1264	$\beta(\text{HCC})$ 11%	1130	1117		$\beta(\text{HCC})$ 41% + $\nu(\text{CC})$ 13% + $\beta(\text{HCC})$ 20%	
1244	1250	$\nu(\text{N4C}, \text{N5C})$ 13% + $\beta(\text{HCC})$ 14%	1090	1089		$\nu(\text{NN})$ 35% + $\nu(\text{ON})$ 19%	

Ek 64 (devamı). Bileşik 4 ve 4a' ya ait deneysel ve teorik FT-IR verileri

4			4a		
1212	1208	$\nu(\text{N}_4\text{C}, \text{N}_5\text{C})$ 21%	1022	1016	$\tau(\text{HCCN})$ 51% + $\gamma(\text{CNCC})$ 11%
1180	1165	$\nu(\text{N}_3\text{C}, \text{N}_4\text{C})$ 10%	976	977	$\tau(\text{HCCN})$ 14%
1139	1137	$\nu(\text{CC})$ 25%	955	961	$\tau(\text{HCCC})$ 72%
1113	1118	$\beta(\text{HCC})$ 52% + $\nu(\text{CC})$ 10%	871	859	$\nu(\text{N}_4\text{C})$ 12% + $\tau(\text{HCCO})$ 15%
1086	1082	$\beta(\text{HCC})$ 43% + $\beta(\text{CCC})$ 15% + $\nu(\text{CC})$ 10%	802	791	$\nu(\text{CC})$ 33%
1021	1018	$\tau(\text{HCCC})$ 11%	769	772	$\tau(\text{CCCC})$ 11% + $\gamma(\text{ONCC})$ 35%
989	998	$\nu(\text{CC})$ 68% + $\beta(\text{HCC})$ 11% + $\beta(\text{HCC})$ 12%	736	738	$\beta(\text{CCN})$ 13%
981	981	$\tau(\text{HCCN})$ 34% + $\nu(\text{NC})$ 11% + $\nu(\text{CC})$ 12%	715	720	$\beta(\text{NCN})$ 10% + $\beta(\text{CCN})$ 10% + $\beta(\text{NCC})$ 13%
939	940	$\nu(\text{CC})$ 14%	695	684	$\beta(\text{OCN})$ 11%
901	902	$\nu(\text{NN})$ 12%	660	666	$\beta(\text{OCN})$ 15% + $\gamma(\text{ONCC})$ 20%
882	856	$\tau(\text{HCCC})$ 67%			
846	845	$\nu(\text{NC})$ 10% + $\beta(\text{CCC})$ 26% + $\beta(\text{CCC})$ 12%			
800	780	$\gamma(\text{ONCC})$ 24%			
778	768	$\nu(\text{CC})$ 12% + $\gamma(\text{ONCC})$ 19%			
762	753	$\tau(\text{HCCC})$ 62% + $\gamma(\text{NCCC})$ 20%			
697	683	$\beta(\text{CCC})$ 11% + $\tau(\text{HNNC})$ 10%			
663	676	$\tau(\text{CCCC})$ 25% + $\gamma(\text{ONCC})$ 25%			

v: gerilme; β : eğilme; τ : düzlem içi torsiyonal; γ : düzlem dışı torsiyonal,* : Belirlenemedi

Ek 65. Bileşik 5 ve 5a' ya ait deneysel ve teorik FT-IR verileri

5			5a		
Deneysel	Teorik	Üçlü	Deneysel	Teorik	Üçlü
3189	3654	v(OH, fenolik) 100%	*	3063,3061,3057,3054,3052 3051,3050,3049,3046,3042 3037,3032,3028,3027,3025 3024,3022,,3021,3019 2975,2973,2931,2921	v(CH, ar) 91%
*	3315	v(NH) 100%			v(CH, alifatik) 92%
3055	3056,3055,3051,3043 3041,3040,3032,3030 3028,3022,3020,3013	v(CH, ar) 95%	2968	2972,2964	
2936	2990	v(CH, alifatik) 99%	1613	1565	v(N ₁ C, N ₂ C, Oksim) 18% + v(CC) 22% + v(CC) 14%
2855	2974,2936	v(CH, alifatik) 94%	1546	1546	β(CCC) 25% + β(CNC) 13% + β(CCN) 22%
1663	1687	v(C=O) 82%	1464	1476	v(N ₁ C, N ₂ C, Oksim) 14% + v(CC) 19% + β(HCC) 10%
1607	1591	v(N ₁ C, N ₂ C, Oksim) 69%	1443	1442	v(CC) 13% + β(HCC) 18% + β(HCC) 19%
1574	1577	v(N ₃ C, N ₄ C, Benzimidazol) 1406	1406	1404	β(HCC) 31%
	1570,1569,1549,1548	v(CC) 56% v(CC) 48%	1360	1369	β(HCC) 20%
1460	1463	β(HCC) 33% + β(HNN) 10%	1314	1309	v(OC) 11% + β(HCC) 10%
1445	1445	β(HCC) 24% + v(NC) 13% + β(HCC) 10%	1151	1151	β(HCC) 80%

Ek 65 (devamı). Bileşik 5 ve 5a' ya ait deneysel ve teorik FT-IR verileri

		5			5a
1394	1394	$\beta(\text{HCH})$ 50% + $\tau(\text{HCCN})$ 13% + $\tau(\text{HCCN})$ 19%	1046	1046	$\nu(\text{NC})$ 12% + $\beta(\text{NCN})$ 15%
1273	1263	$\nu(\text{CC})$ 41%	904	906	$\tau(\text{HCCC})$ 65% + $\tau(\text{HCCC})$ 24%
	1262	$\nu(\text{CC})$ 19% + $\beta(\text{HCC})$ 21%	791	800	$\beta(\text{CNC})$ 12%
1224	1216	$\nu(\text{N}_3\text{C}, \text{N}_4\text{C}, \text{Benzimidazol})$ 26% + $\beta(\text{HCC})$ 13% + $\beta(\text{HCC})$ 11%	760	766	$\nu(\text{CC})$ 12% + $\beta(\text{CNC})$ 12%
1151	1151	$\beta(\text{HCC})$ 89%	707	709	$\tau(\text{HCCC})$ 31% + $\tau(\text{CCCC})$ 45%
1030	1018	$\nu(\text{CC})$ 71%			
958	954	$\tau(\text{HCCC})$ 59%			
928	935	$\tau(\text{HCCC})$ 77% + $\tau(\text{CCCC})$ 13%			
883	898	$\tau(\text{HCCC})$ 57% + $\tau(\text{HCCN})$ 23%			
830	828	$\tau(\text{HCCC})$ 97%			
780	798	$\nu(\text{CC})$ 28%			
741	740	$\tau(\text{CCCC})$ 23% + $\tau(\text{CNCN})$ 23% + $\gamma(\text{CCNC})$ 18%			
698	702	$\tau(\text{HCCC})$ 10% + $\tau(\text{CCCC})$ 12% + $\tau(\text{CCCC})$ 10%			

ν : gerilme; β : eğilme; τ : düzlem içi torsiyonel; γ : düzlem dışı torsiyonel,* : Belirlenemedi

Ek 66. Bileşik 6 ve 6a' ya ait deneysel ve teorik FT-IR verileri

6			6a		
Deneysel	Teorik	Üçlü	Deneysel	Teorik	Üçlü
3220	3462	$\nu(\text{NH})$ 100%	3032	3067,3060,3059,3055 3053,3052,3051,3050 3049,3047,3045,3043 3041,3033,3030,3028 3027,3026,3023,3022 3021,3020 2976,2971,2967,2963 2957,2929,2923,2918 2918,2913,2875,2971	$\nu(\text{CH, ar})$ 93%
3159	3267	$\nu(\text{OH, fenolik})$ 99%	*		$\nu(\text{CH, alifatik})$ 99%
3055	3060,3060,3055,3054 3049,3048,3047,3040 3036,3030,3029,3027 3021,	$\nu(\text{CH, ar})$ 99%			
3017,2977	2951,2931,2907	$\nu(\text{CH, alifatik})$ 100%	1614	1564	$\nu(\text{N}_1\text{C, N}_2\text{C, Oksim})$ 20% + $\nu(\text{CC})$ 21% + $\nu(\text{CC})$ 13%
1698	1659	$\nu(\text{C=O})$ 79%	1598,1574 1544	1578,1577 1548	$\nu(\text{CC})$ 50% $\beta(\text{CCC})$ 11%
1624,1606	1568	$\nu(\text{N}_1\text{C, N}_2\text{C, Oksim})$ + $\nu(\text{CC})$ 10%	1533	1531	$\nu(\text{N}_1\text{C, N}_2\text{C, Oksim})$ 43% + $\beta(\text{HCC})$ 13%
1501	1586	$\nu(\text{CC})$ 37%	1515	1538	$\nu(\text{CC})$ 48% + $\beta(\text{CCC})$ 11%
	1578	$\nu(\text{CC})$ 59%	1471	1479	$\nu(\text{CC})$ 19%
			1444	1444	$\nu(\text{N}_1\text{C, N}_2\text{C, Oksim})$ 28% + $\beta(\text{HCH})$ 11%

Ek 66 (devamı). Bileşik 6 ve 6a' ya ait deneysel ve teorik FT-IR verileri

	6			6a		
	1491	$\nu(\text{N}_4\text{C})$ 48% + $\nu(\text{CC})$ 13%	1436	1440	$\beta(\text{HCC})$ 19% + $\beta(\text{HCC})$ 12% + $\beta(\text{HCC})$ 31%	
1482,1464,1447	1480	$\beta(\text{HNN})$ 57% + $\nu(\text{N}_1\text{C}, \text{N}_2\text{C})$ 10%	1416	1415	$\beta(\text{HCH})$ 75%	
	1453	$\beta(\text{HCC})$ 45% + $\beta(\text{HOC})$ 16%	1354	1369	$\beta(\text{HCC})$ 16%	
1435	1439	$\beta(\text{HCC})$ 45%	1339	1342	$\nu(\text{N}_3\text{C}, \text{N}_4\text{C})$ 18% + $\beta(\text{HCC})$ 15% + 0 11%	
1409	1411	$\beta(\text{HCH})$ 32% + $\beta(\text{HCC})$ 12% + $\beta(\text{HCC})$ 12%	1306	1305	$\nu(\text{N}_1\text{C}, \text{N}_2\text{C}, \text{Oksim})$ 11%	
1366	1371	$\beta(\text{HOC})$ 44% + $\beta(\text{HCC})$ 14%	1306	1305	$\nu(\text{CC})$ 12% + $\nu(\text{OC})$ 15%	
1345	1346	$\nu(\text{N}_3\text{C})$ 28% + $\beta(\text{HCN})$ 10%	1294	1303	$\nu(\text{CC})$ 10% + $\nu(\text{N}_1\text{C}, \text{N}_2\text{C}, \text{Oksim})$ 10%	
1334	1336	$\beta(\text{HCN})$ 30%	1283	1285,1283	$\nu(\text{OC})$ 17% + $\beta(\text{HCC})$ 11%	
1276	1277	$\beta(\text{HCC})$ 50% + $\nu(\text{CC})$ 33%	1254	1255	$\nu(\text{N}_3\text{C}, \text{N}_4\text{C})$ 17% + $\beta(\text{HCC})$ 29% + $\tau(\text{HCCC})$ 11%	
1252	1253	$\beta(\text{HCC})$ 46% + $\nu(\text{NC})$ 13% + $\nu(\text{CC})$ 10%	1210	1210	$\beta(\text{HCC})$ 36% + $\nu(\text{CC})$ 22%	
1230	1238	$\nu(\text{CC})$ 34% + $\beta(\text{HCC})$ 12% + $\tau(\text{HCCC})$ 12%	1163	1163	$\nu(\text{CC})$ 51% + $\beta(\text{HCC})$ 24%	
1204	1206	$\nu(\text{CC})$ 22% + $\beta(\text{HCC})$ 29% + $\nu(\text{OC})$ 10%	1152	1154	$\beta(\text{HCC})$ 36% + $\tau(\text{HCCC})$ 10% + $\tau(\text{HCCC})$ 17%	

Ek 66 (devamı). Bileşik 6 ve 6a' ya ait deneysel ve teorik FT-IR verileri

6				6a	
1164	1172	$\nu(\text{CC})$ 37%	1128	1128	$\nu(\text{CC})$ 18% + $\beta(\text{HCC})$ 13% + 0 28%
1154	1155	$\nu(\text{CC})$ 28% + $\beta(\text{HCC})$ 15% + $\beta(\text{CCC})$ 10%	1088	1099	$\nu(\text{CC})$ 19% + $\beta(\text{HCC})$ 18%
1142	1138	$\beta(\text{HCC})$ 69%	1078	1078	$\beta(\text{HCC})$ 23% + $\nu(\text{CC})$ 12% + $\beta(\text{CCC})$ 12%
1112	1110	$\beta(\text{HCC})$ 29%	1040	1051	$\nu(\text{CC})$ 37% + $\beta(\text{CCC})$ 10%
1092	1088	$\nu(\text{CC})$ 30% + $\beta(\text{HCC})$ 16% + $\beta(\text{HCC})$ 10%	1027	1028	$\nu(\text{CC})$ 23% + $\beta(\text{CCC})$ 11% + $\beta(\text{HCC})$ 10%
1019	1039	$\nu(\text{NN})$ 51% + $\nu(\text{CC})$ 15%	1016	1019	$\nu(\text{NN})$ 54% + $\nu(\text{CC})$ 10%
1002	1005	$\nu(\text{CC})$ 59% + $\beta(\text{HCC})$ 13%	1003	1000	$\nu(\text{NN})$ 46%
959	962	$\tau(\text{HCNN})$ 72%	990	990	$\nu(\text{CC})$ 34% + $\nu(\text{NN})$ 10%
	913	$\tau(\text{HCCC})$ 78%	986	986	$\beta(\text{CCC})$ 15%
909	912	$\tau(\text{HCCC})$ 38% + $\beta(\text{HCC})$ 10%	957	957	$\beta(\text{HCC})$ 22% + $\beta(\text{CCC})$ 20% + $\beta(\text{CCN})$ 15%
	878	$\tau(\text{HCCC})$ 65%	956	954	$\tau(\text{HCCC})$ 21% + $\tau(\text{HCCC})$ 52% + $\tau(\text{CCCC})$ 10%
879	874	$\tau(\text{HCCC})$ 58%	927	933	$\tau(\text{HCCC})$ 82% + $\tau(\text{CCCC})$ 12%
860	860	$\beta(\text{CCC})$ 39% + $\nu(\text{NC})$ 10%			$\tau(\text{HCCC})$ 16% + $\tau(\text{HCCC})$ 25% + $\tau(\text{HCCC})$ 30%

Ek 66 (devamı). Bileşik 6 ve 6a' ya ait deneysel ve teorik FT-IR verileri

6				6a			
846	845	$\beta(\text{CCC})$ 18% + $\nu(\text{CC})$ 16%	902	900		$\tau(\text{HCCC})$ 80%	
807	819	$\tau(\text{HCCC})$ 78%	853	848		$\nu(\text{CC})$ 10% + $\beta(\text{CCC})$ 10%	
782	770	$\nu(\text{OC})$ 11% + $\beta(\text{CCC})$ 29%	807	816		$\tau(\text{HCCC})$ 74%	
768	761	$\tau(\text{HCCC})$ 54%	779	775		$\tau(\text{HCCC})$ 12%	
747	745	$\nu(\text{NC})$ 22%	751	744		$\tau(\text{HCCC})$ 18% + $\tau(\text{CCCC})$ 26% + $\tau(\text{CNCC})$ 22%	
693	691	$\beta(\text{CCC})$ 21% + $\nu(\text{CC})$ 12% + $\beta(\text{CCC})$ 10%	737	734		$\tau(\text{HCCC})$ 68% + $\gamma(\text{OCCC})$ 26%	
683	676	$\nu(\text{ClC})$ 13% + $\beta(\text{CCC})$ 14%	707	710		0%	
			697	692		$\beta(\text{CCC})$ 10% + $\tau(\text{HCCC})$ 13%	
				668		$\tau(\text{CCCC})$ 62%	
			673	668		$\nu(\text{ClC})$ 15% + $\beta(\text{CCC})$ 14%	
			665	664		$\nu(\text{ClC})$ 11% + $\beta(\text{CCC})$ 10% + $\beta(\text{CCC})$ 25%	

ν : gerilme; β : eğilme; τ : düzlem içi torsiyonal; γ : düzlem dışı torsiyonal,* : Belirlenemedi

Ek 67. Bileşik 7 ve 7a' ya ait deneysel ve teorik FT-IR verileri

7			7a		
Deneysel	Teorik	Üçlü	Deneysel	Teorik	Üçlü
3210	3244	v(OH) 99%	3051	3058,3054,3048,3040,3031 3027,3026,3023,3022	v(CH,ar) 96%
3210	3137	v(NH) 99%	3016	3013,3008,3003,2980,2977 2975,2965,2942,2912,2911 2903	v(CH, 99% alifatik)
	3058,3053,3049,3047 3041,3032,3028,3025 3016 3012,3011,2973,2946 2910	v(CH, ar) 93%	1597	1585	v(N ₁ C, N ₂ C) 64%
			1518	1529	v _{asim} (COO-) 74%
2990	2920	v(CH, alifatik) 100%	1487	1486	v(N ₃ C, N ₄ C, N ₅ C) 21% +v(CC) 21%
1684	1686	v(C=O) 82%	1469	1473	v(N ₁ C, N ₂ C) 46% +v(OC) 16%
	1588	v(N ₁ C, N ₂ C) 53%	1448	1448	v _{sim} (COO-)
1622	1583	v(CC) 36% + v(N ₁ C, N ₂ C) 11%	1414	1417	β(HCH) 65% + τ(HCCO) 13%
1566	1572	v(CC) 29%	1389	1395	β(HCH) 67%
1485	1490	v(N ₃ C, N ₄ C, N ₅ C) 25% + v(CC) 21%	1334	1333	v(N ₃ C, N ₄ C, N ₅ C) 55%
1408	1404	β(HCC) 46%	1306	1301	v(N ₃ C, N ₄ C, N ₅ C) 18% +β(CNN) 11% + β(HCC) 11%

Ek 67 (devamı). Bileşik 7 ve 7a' ya ait deneysel ve teorik FT-IR verileri

7				7a			
1357	1361	$\beta(\text{HOC})$ 49% + $\beta(\text{HCC})$ 13%	1231	1235	$\beta(\text{HCC})$ 49% + $\nu(\text{CC})$ 16% + $\nu(\text{OC})$ 14%		
1303	1302	$\nu(\text{N}_3\text{C}, \text{N}_4\text{C}, \text{N}_5\text{C})$ 22% + $\beta(\text{CNN})$ 14% + $\beta(\text{HCC})$ 11%	1201	1204	$\nu(\text{OC})$ 28% + $\tau(\text{HCSC})$ 12%		
1273	1259	$\nu(\text{CC})$ 45%	1150,1142	1151	$\beta(\text{HCC})$ 75%		
1216	1217	$\tau(\text{HCSC})$ 38% + $\beta(\text{HCS})$ 22% + $\beta(\text{HCH})$ 14%	1080	1094	$\beta(\text{HCH})$ 19% + $\tau(\text{HCNC})$ 25% + $\tau(\text{HCNC})$ 41%		
1151	1151	$\beta(\text{HCC})$ 74%	1037	1041	$\nu(\text{NN})$ 19% + $\beta(\text{CNN})$ 21%		
1139	1132	$\beta(\text{HCC})$ 75%	1021	1022	$\tau(\text{HCCO})$ 45% + $\gamma(\text{COOC})$ 28% + $\beta(\text{HCH})$ 13%		
1071	1067	$\nu(\text{NN})$ 26% + $\beta(\text{HCS})$ 16%	969	969	$\beta(\text{CCC})$ 58% + $\nu(\text{CC})$ 25%		
1024	1018	$\nu(\text{NN})$ 43% + $\beta(\text{CCC})$ 11%	930	934	$\tau(\text{HCCC})$ 68%		
993	993	$\nu(\text{CC})$ 30% + $\nu(\text{NN})$ 12% + $\beta(\text{CCC})$ 26%	911	912	$\nu(\text{OC})$ 40% + $\nu(\text{CC})$ 31% + $\beta(\text{OCO})$ 11%		
957	959	$\nu(\text{CC})$ 26% + $\beta(\text{OCN})$ 15% + $\beta(\text{NNC})$ 13%	889	895	$\tau(\text{HCCC})$ 92%		
932	933	$\tau(\text{HCNN})$ 75%	863	866	$\beta(\text{CCC})$ 29% + $\nu(\text{OC})$ 10% + $\tau(\text{HCSC})$ 10%		
894	899	$\tau(\text{HCCC})$ 93%	854	827	$\tau(\text{HCCC})$ 70% + $\gamma(\text{OCCC})$ 13%		

Ek 67 (devamı). Bileşik 7 ve 7a' ya ait deneysel ve teorik FT-IR verileri

7				7a	
875	866	$\beta(\text{CCC})$ 14%	792,776	777	$\beta(\text{CCC})$ 12% + $\beta(\text{CCS})$ 10% + $\gamma(\text{OCNC})$ 15%
859	844	$\tau(\text{HCSC})$ 18% + $\beta(\text{HCS})$ 11%	759	759	$\beta(\text{OCN})$ 10% + $\beta(\text{CCS})$ 11%
775	756	$\tau(\text{HNNC})$ 27% + $\gamma(\text{OCNC})$ 20% + $\beta(\text{CCC})$ 10%	714	712	$\nu(\text{SC})$ 17% + $\beta(\text{OCN})$ 12% + $\tau(\text{HCCC})$ 14%
755	753	$\beta(\text{CCC})$ 18% + $\gamma(\text{OCNC})$ 15%	699	692	$\nu(\text{NC})$ 19% + $\beta(\text{CCC})$ 10% + $\tau(\text{CNNC})$ 13%
	750	$\tau(\text{HCCC})$ 56% + $\tau(\text{CCCC})$ 15%	686	682	$\beta(\text{CCC})$ 15% + $\tau(\text{CNNC})$ 29%
729	726	$\tau(\text{HCCC})$ 66% + $\tau(\text{HOCC})$ 16%	658	654	$\tau(\text{NCNN})$ 67% + $\gamma(\text{SNNC})$ 21%
720	717	$\tau(\text{HNNC})$ 41% + $\gamma(\text{OCNC})$ 15%			
705	701	$\tau(\text{CCCC})$ 61% + $\gamma(\text{OCCC})$ 21% + $\tau(\text{HCCC})$ 11%			
691	696	$\tau(\text{CNNC})$ 20% + $\nu(\text{NC})$ 16%			
682	682	$\nu(\text{SC})$ 21% + $\beta(\text{OCN})$ 13%			

v: gerilme; β : eğilme; τ : düzlem içi torsiyonel; γ : düzlem dışı torsiyonel,* : Belirlenemedi

Ek 68. Bileşik **8** ve **8a**' ya ait deneysel ve teorik FT-IR verileri

8			8a		
Deneysel	Teorik	Üçlü	Deneysel	Teorik	Üçlü
3164	3333	$\nu(\text{NH})$ 99%	3068	3060,3057,3053,3052,3051,3048,3040,3025 3024,3018 3012,3011,3006,2992	$\nu(\text{CH, ar})$ 100%
*	3242	$\nu(\text{OH})$ 99%	3030	2982,2956,2955,2953 2945,2900,2899	$\nu(\text{CH, alifatik})$ 99%
2983	3059,3055,3053,3047 3043	$\nu(\text{CH, ar})$ 85%	1666	1655	$\nu(\text{C=O})$ 74% + $\beta(\text{CNC})$ 11%
2893	3037,3029,3028,3020 3014,2957,2956,2896	$\nu(\text{CH, alifatik})$ 99%	1593	1650	$\nu(\text{C=O})$ 75% + $\beta(\text{CNC})$ 12%
1703	1660	$\nu(\text{C=O})$ 66% $\nu(\text{C=O})$ 52% +	1577	1577	$\nu(\text{N}_1\text{C, N}_2\text{C})$ 44%
1671	1622	$\nu(\text{N}_3\text{C, N}_4\text{C})$ 10% + $\beta(\text{CNC})$ 13%	1573	1573	$\nu(\text{N}_1\text{C, N}_2\text{C})$ 52%
1611	1568	$\nu(\text{N}_1\text{C, N}_2\text{C})$ 34% + $\nu(\text{CC})$ 10%	1570	1571	$\nu(\text{N}_1\text{C, N}_2\text{C})$ 11% + $\nu(\text{CC})$ 14% + $\nu(\text{CC})$ 11%
1589	1586	$\nu(\text{CC})$ 35% + $\beta(\text{HOC})$ 10%	1528	1569	$\nu(\text{CC})$ 51%
1563	1564	$\nu(\text{N}_3\text{C, N}_4\text{C})$ 51% + $\nu(\text{OC})$ 13%	1528	1529	$\nu(\text{CC})$ 39%
1478	1537	$\nu(\text{CC})$ 18%	1528	1528	$\nu(\text{CC})$ 36% + $\beta(\text{CCC})$ 27%

Ek 68 (devamı). Bileşik 8 ve 8a' ya ait deneysel ve teorik FT-IR verileri

8					8a		
1439	1527	$\nu(\text{CC})$ 36% $\beta(\text{CCC})$ 25%	+		1522	$\nu(\text{N}_1\text{C}, \text{N}_2\text{C})$	66%
	1424	$\beta(\text{HCH})$ 67% $\tau(\text{HCCN})$ 17%	+	1474	1491	$\nu(\text{CC})$	31%
1418	1422	$\beta(\text{HCH})$ 57%		1443	1436	$\nu(\text{CC})$ 13% $\beta(\text{HCC})$ 16% $\beta(\text{HCC})$ 20%	+ +
1392	1374	$\beta(\text{HOC})$ 43% $\beta(\text{HCC})$ 14%	+	1415	1414	$\beta(\text{HCH})$	51%
1378	1356	$\beta(\text{HCH})$ 79%		1383	1376	$\beta(\text{HCH})$ 46% $\tau(\text{HCCO})$ 11% $\tau(\text{HCCO})$ 14%	+ +
1364	1339	$\beta(\text{HCN})$ 51%		1359	1360	$\nu(\text{CC})$ 12% + $\beta(\text{HCC})$ 21% $\beta(\text{HCH})$ 20%	
1345	1328	$\tau(\text{HCCN})$ 26% $\nu(\text{N}_3\text{C}, \text{N}_4\text{C})$ 10% $\beta(\text{HCH})$ 12%	+	1343	1340	$\beta(\text{HCC})$	20%
	1304	$\nu(\text{CC})$ 54%		1301	1300	$\nu(\text{CC})$	70%
1306	1300	$\tau(\text{HCCN})$ 19% $\nu(\text{CC})$ 14% + $\nu(\text{CC})$ 10%	+	1273	1269	$\nu(\text{OC})$ 32% + $\beta(\text{HCC})$ 13%	
1271	1267	$\beta(\text{HCC})$ 34%		1245	1242	$\nu(\text{OC})$ 38% $\tau(\text{HCCO})$ 11%	+
1236	1248	$\nu(\text{OC})$ 21%		1200	1208	$\beta(\text{HCC})$	14%
1206	1206	$\beta(\text{HCC})$ 15% $\nu(\text{CC})$ 10%	+	1183	1184	$\nu(\text{NC})$ 11% $\beta(\text{HCC})$ 11%	+

Ek 68 (devamı). Bileşik 8 ve 8a' ya ait deneysel ve teorik FT-IR verileri

8				8a	
1187	1178	$\nu(\text{CC})$ 40%	1166	1167	$\nu(\text{CC})$ 46% + $\beta(\text{HCC})$ 11% + $\beta(\text{HCC})$ 10%
1153	1141	$\nu(\text{N}_3\text{C})$ 18% + $\beta(\text{HCC})$ 11% + $\nu(\text{CC})$ 10%	1146	1148	$\nu(\text{CC})$ 12% + $\nu(\text{N}_3\text{C})$ 19% + $\beta(\text{HCC})$ 11%
1128	1125	$\beta(\text{HCC})$ 80% + $\nu(\text{CC})$ 10%	1132	1129	$\beta(\text{HCC})$ 81%
1103	1118	$\beta(\text{HCC})$ 53% + $\nu(\text{CC})$ 10%	1111	1118	$\beta(\text{HCC})$ 60% + $\nu(\text{CC})$ 15%
1086	1089	$\nu(\text{CC})$ 17% + $\beta(\text{HCC})$ 14% + $\beta(\text{HCC})$ 10%	1082	1082	$\beta(\text{HCC})$ 37%
1041,1032	1018	$\tau(\text{HCCN})$ 17%	1055	1055	$\nu(\text{NC})$ 14%
	1014	$\tau(\text{HCCN})$ 44% + $\beta(\text{HCH})$ 13% + $\gamma(\text{CNNC})$ 11%	1041	1051	$\nu(\text{N}_3\text{C})$ 16% + $\beta(\text{HCC})$ 10%
966	966	$\tau(\text{HCCC})$ 85%	976	977	$\nu(\text{CC})$ 11% + $\tau(\text{HCCN})$ 16% + $\tau(\text{HCCN})$ 19%
949	945	$\tau(\text{HCCC})$ 71% + $\tau(\text{CCCC})$ 12%	951	955	$\tau(\text{HCCC})$ 73% + $\tau(\text{CCCC})$ 12%
	944	$\tau(\text{HCCC})$ 76% + $\tau(\text{CCCC})$ 10%	901	912	$\tau(\text{HCCC})$ 88%
904	911	$\tau(\text{HCCC})$ 80%	874	876	$\beta(\text{CCC})$ 37% + 0 11%

Ek 68 (devamı). Bileşik **8** ve **8a'** ya ait deneysel ve teorik FT-IR verileri

8					8a		
884,873	867	β (CCC) 26% β (CCN) 10%	+	862	855	τ (HCCC) 77%	
856	856	τ (HCCC) 76% γ (NCCC) 11%	+	808	830	τ (HCCC) 74% γ (OCCC) 16%	+
806,787	784	β (CCC) 14% γ (ONCC) 11%	+	774	773	β (CCC) 10%	
778	769	γ (ONCC) 25% τ (HCCC) 11%	+	741	750	τ (HCCC) 50% γ (NCCC) 20%	+
	756	τ (HNNC) 24% τ (HCCC) 11%	+	722	721	τ (HCCC) 37% τ (CCCC) 49%	+
752	751	τ (HCCC) 29% τ (CNCC) 14%	+	692	698	ν (CC) 11% + β (CCC) 10% + β (CCC) 13%	
735	732	τ (HCCC) 55% τ (HNNC) 19%	+	665	673	τ (HCCC) 24% γ (ONCC) 37%	+
714	719	τ (HOCC) 42% τ (HNNC) 19%	+	632	631	β (CCC) 11% β (CCC) 24% β (CCC) 11%	+
694	695	β (CCC) 11% γ (ONCC) 34%	+				
662	677	τ (HCCC) 25% τ (CCCC) 10%	+				

v: gerilme; β : eğilme; τ : düzlem içi torsiyonal; γ : düzlem dışı torsiyonal,* : Belirlenemedi

Ek 69. Bileşik **1** ve **1a**'ya ait deneysel ve teorik elektronik geçişler

Dalga Boyu, λ (nm)		Salınım	Ana Katkı	Karakter
Deneysel	Teorik	Gücü (f)		
$\epsilon(\text{M}^{-1}\text{cm}^{-1})$				
1				
294(2798)	275	0,079	H-1(A) $\rightarrow$ L+1(A) (44%)	$\pi\rightarrow\pi^*$
	286	0,669	H-1(B) $\rightarrow$ L+1(B) (44%) HOMO(A) $\rightarrow$ L+1(A) (46%) HOMO(B) $\rightarrow$ L+1(B) (46%)	$\pi\rightarrow\pi^*$
300(4216)	306	0,010	HOMO(A) $\rightarrow$ LUMO(A) (50%) HOMO(B) $\rightarrow$ LUMO(B) (50%)	$\pi\rightarrow\pi^*$
1a				
286(9939)	289	0,576	H-1(A) $\rightarrow$ L+3(A) (37%) H-1(B) $\rightarrow$ L+5(B) (38%)	$\pi\rightarrow\pi^*$
367(9571)	364	0,0383	H-18(B) $\rightarrow$ LUMO(B) (15%) H-11(B) $\rightarrow$ L+1(B) (10%) H-2(B) $\rightarrow$ L+2(B) (15%)	$n\rightarrow d$
400(2664)	418	0,029	H-13(B) $\rightarrow$ LUMO(B) (53%) H-10(B) $\rightarrow$ LUMO(B) (20%)	$\pi\rightarrow d$
610(273)	628	0,003	H-2(A) $\rightarrow$ LUMO(A) (13%) H-51(B) $\rightarrow$ L+1(B) (10%) H-2(B) $\rightarrow$ L+2(B) (11%)	$\pi\rightarrow d$

Ek 70. Bileşik 2 ve 2a'ya ait deneysel ve teorik elektronik geçişler

Dalga Boyu, λ (nm)		Salınım Gücü (f)	Ana Katkı	Karakter
Deneysel $\epsilon(M^{-1}cm^{-1})$	Teorik			
2				
275(3342)	273	0,104	H-2(A) $\rightarrow$ LUMO(A) (36%) H-2(B) $\rightarrow$ LUMO(B) (36%)	$\pi\rightarrow\pi^*$
	277	0,035	H-1(A) $\rightarrow$ LUMO(A) (42%) H-1(B) $\rightarrow$ LUMO(B) (42%)	$\pi\rightarrow\pi^*$
286(1788)	282	0,150	HOMO(A) $\rightarrow$ LUMO(A) (46%) HOMO(B) $\rightarrow$ LUMO(B) (46%)	$\pi\rightarrow\pi^*$
2a				
283(1430)	298	0,012	H-6(A) $\rightarrow$ LUMO(A) (67%) H-5(B) $\rightarrow$ L+1(B) (12%)	$\pi\rightarrow\pi^*$
363(377)	362	0,038	H-13(B) $\rightarrow$ LUMO(B) (17%) H-12(B) $\rightarrow$ LUMO(B) (34%)	$\pi\rightarrow\pi^*$
	471	0,045	H-6(B) $\rightarrow$ LUMO(B) (12%) H-4(B) $\rightarrow$ LUMO(B) (73%)	$\pi\rightarrow d$

Ek 71. Bileşik 3 ve 3a'ya ait deneysel ve elektronik geçişler

Dalga Boyu, λ (nm)		Salınım	Ana Katkı	Karakter
Deneysel	Teorik	Gücü (f)		
$\epsilon(M^{-1}cm^{-1})$				
3				
	270	0,431	HOMO(A) $\rightarrow$ L+1(A) (47%) HOMO(B) $\rightarrow$ L+1(B) (47%) H-1(A) $\rightarrow$ LUMO(A) (31%) H-1(B) $\rightarrow$ LUMO(B) (31%)	
270(433)	274	0,119	HOMO(A) $\rightarrow$ LUMO(A) (10%) HOMO(B) $\rightarrow$ LUMO(B) (10%) HOMO(A) $\rightarrow$ LUMO(A) (31%) HOMO(B) $\rightarrow$ LUMO(B) (31%)	$\pi \rightarrow \pi^*$
	280	0,067	H-1(A) $\rightarrow$ LUMO(A) (10%) H-1(B) $\rightarrow$ LUMO(B) (10%)	
3a				
	277	0,503	HOMO(B) $\rightarrow$ L+2(B) (32%) HOMO(A) $\rightarrow$ L+1(A) (31%)	
280(272)	280	0,016	H-6(A) $\rightarrow$ LUMO(A) (15%) H-7(B) $\rightarrow$ L+1(B) (24%)	$\pi \rightarrow \pi^*$
	306	0,136	H-9(B) $\rightarrow$ LUMO(B) (25%) H-7(B) $\rightarrow$ LUMO(B) (15%)	
	399	0,003	H-2(A) $\rightarrow$ LUMO(A) (55%) HOMO(A) $\rightarrow$ LUMO(A) (30%)	$\pi \rightarrow \pi^*$
402(2577)				
	402	0,004	HOMO(B) $\rightarrow$ L+1(B) (89%)	
	415	0,002	HOMO(A) $\rightarrow$ LUMO(A) (68%)	
	567	0,0007	HOMO(B) $\rightarrow$ LUMO(B) 71%	$\pi \rightarrow d$
624(248)	590	0,006	HOMO(B) $\rightarrow$ LUMO(B) (26%) H-7(B) $\rightarrow$ LUMO(B) 22%	
	726	0,005	H-3(B) $\rightarrow$ LUMO(B) (33%) H-4(B) $\rightarrow$ LUMO(B) (20%)	$d \rightarrow d$

Ek 72. Bileşik 4 ve 4a'ya ait deneysel ve teorik elektronik geçişler

Dalga Boyu, λ (nm)		Salınım Gücü (f)	Ana Katkı	Karakter
Deneysel $\epsilon(M^{-1}cm^{-1})$	Teorik			
4				
270(1088)	276	0,229	H-2(A) $\rightarrow$ LUMO(A) (26%) H-1(A) $\rightarrow$ LUMO(A) (14%)	$\pi\rightarrow\pi^*$
	286	0,083	HOMO(A) $\rightarrow$ L+1(A) (42%) HOMO(B) $\rightarrow$ L+1(B) (42%)	
4a				
295(9797)	314	0,089	H-6(A) $\rightarrow$ L+1(A) (13%) H-5(A) $\rightarrow$ L+2(A) (11%) H-6(B) $\rightarrow$ L+1(B) (13%) H-5(B) $\rightarrow$ L+2(B) (11%)	$\pi\rightarrow\pi^*$
	322	0,131	H-4(A) $\rightarrow$ L+2(A) (11%) H-4(B) $\rightarrow$ L+2(B) (11%)	
	327	0,306	H-1(A) $\rightarrow$ L+1(A) (11%) H-1(B) $\rightarrow$ L+1(B) (11%)	
344(2954)	351	0,086	H-4(A) $\rightarrow$ L+2(A) (13%) H-4(B) $\rightarrow$ L+2(B) (13%)	$\pi\rightarrow\pi^*$
361(3077)	375	0,072	H-30(A) $\rightarrow$ LUMO(A) (18%) H-30(B) $\rightarrow$ LUMO(B) (18%)	$\pi\rightarrow\pi^*$
682(358)	643	0,043	H-23(A) $\rightarrow$ LUMO(A) (11%) H-23(B) $\rightarrow$ LUMO(B) (11%)	$\pi\rightarrow d$

Ek 73. Bileşik 5 ve 5a'ya ait deneysel ve teorik elektronik geçişler

Dalga Boyu, λ (nm)		Salınım Gücü (f)	Ana Katkı	Karakter	
Deneysel $\epsilon(M^{-1}cm^{-1})$	Teorik				
5					
309(2955)	268	0,342	H-3(A) $\rightarrow$ LUMO(A) (37%) H-3(B) $\rightarrow$ LUMO(B) (37%) H-2(A) $\rightarrow$ LUMO(A) (21%) H-1(A) $\rightarrow$ LUMO(A) (24%)	$\pi\rightarrow\pi^*$	
	292	0,344	H-2(B) $\rightarrow$ LUMO(B) (21%) H-1(B) $\rightarrow$ LUMO(B) (24%)		
	337(9883)	297	0,018		HOMO(A) $\rightarrow$ LUMO(A) (49%) HOMO(B) $\rightarrow$ LUMO(B) (49%)
5a					
298(9792)	294	0,528	H-7(A) $\rightarrow$ L+2(A) (11%) H-3(A) $\rightarrow$ L+3(A) (26%) H-7(B) $\rightarrow$ L+2(B) (11%) H-3(B) $\rightarrow$ L+3(B) (26%)	$\pi\rightarrow\pi^*$	
	297	0,106	H-7(A) $\rightarrow$ L+2(A) (29%) H-7(B) $\rightarrow$ L+2(B) (29%)		
	305	0,476	H-7(A) $\rightarrow$ L+1(A) (40%) H-7(B) $\rightarrow$ L+1(B) (40%)		
	397(2506)	355	0,253		H-1(A) $\rightarrow$ L+1(A) (11%) H-1(B) $\rightarrow$ L+1(B) (11%)
384		0,094	H-1(A) $\rightarrow$ L+1(A) (10%) H-1(B) $\rightarrow$ L+1(B) (10%)		
633(264)		580	0,0108	H-10(A) $\rightarrow$ LUMO(A) (10%) H- 9(A) $\rightarrow$ LUMO(A) (22%) H-10(B) $\rightarrow$ LUMO(B) (10%) H-9(B) $\rightarrow$ LUMO(B) (22%)	$\pi\rightarrow d$
	616	0,013	H-17(A) $\rightarrow$ LUMO(A) (11%) H-13(A) $\rightarrow$ LUMO(A) (23%) H-17(B) $\rightarrow$ LUMO(B) (11%) H-13(B) $\rightarrow$ LUMO(B) (23%)	$\pi\rightarrow d$	

Ek 74. Bileşik 6 ve 6a'ya ait deneysel ve teorik elektronik geçişler

Dalga Boyu, λ (nm)		Salınım	Ana Katkı	Karakter
Deneysel	Teorik	Gücü (f)		
$\epsilon(M^{-1}cm^{-1})$				
6				
279(506)	280	0,509	H-3(A) $\rightarrow$ LUMO(A) (42%) H-3(B) $\rightarrow$ LUMO(B) (42%)	$\pi\rightarrow\pi^*$
322(241)	322	0,372	HOMO(A) $\rightarrow$ LUMO(A) (47%), HOMO(B) $\rightarrow$ LUMO(B) (47%)	$\pi\rightarrow\pi^*$
6a				
284(9913)	301	0,099	H-34(A) $\rightarrow$ LUMO(A) (25%) H-34(B) $\rightarrow$ LUMO(B) (25%)	$\pi\rightarrow\pi^*$
	305	0,527	H-7(A) $\rightarrow$ L+1(A) (38%) H-7(B) $\rightarrow$ L+1(B) (38%)	
336(9891)	355	0,308	H-1(A) $\rightarrow$ L+1(A) (12%) H-1(B) $\rightarrow$ L+1(B) (12%)	$\pi\rightarrow\pi^*$
	382	0,119	H-1(A) $\rightarrow$ L+1(A) (12%) H-1(B) $\rightarrow$ L+1(B) (12%)	
607(324)	572	0,015	H-17(A) $\rightarrow$ LUMO(A) (18%) H-17(B) $\rightarrow$ LUMO(B) (18%)	$\pi\rightarrow d$

Ek 75. Bileşik 7 ve 7a'ya ait deneysel ve teorik elektronik geçişler

Dalga Boyu, λ (nm)		Salınım	Ana Katkı	Karakter
Deneysel	Teorik	Gücü (f)		
$\epsilon(M^{-1}cm^{-1})$				
7				
284(9919)	285	0,410	H-2(A) $\rightarrow$ LUMO(A) (43%) 2(B) $\rightarrow$ LUMO(B) (43%)	H- $\pi\rightarrow\pi^*$
335(9899)	325	0,433	HOMO(A) $\rightarrow$ LUMO(A) (47%) HOMO(B) $\rightarrow$ LUMO(B) (47%)	$\pi\rightarrow\pi^*$
7a				
281(9736)	279	0,425	HOMO(A) $\rightarrow$ L+1(A) (16%) H-12(B) $\rightarrow$ L+1(B) (16%) H-6(B) $\rightarrow$ L+2(B) (23%) HOMO(B) $\rightarrow$ L+3(B) (16%)	$\pi\rightarrow\pi^*$
	308	0,191	H-11(B) $\rightarrow$ L+1(B) (10%) H-10(B) $\rightarrow$ L+1(B) (15%) H-8(B) $\rightarrow$ L+1(B) (10%) H-2(B) $\rightarrow$ L+2(B) (26%)	$\pi\rightarrow\pi^*$
336(9896)	349	0,12	H-1(A) $\rightarrow$ LUMO(A) (20%) H-1(B) $\rightarrow$ L+2(B) (19%) H-11(B) $\rightarrow$ LUMO(B) (10%) H-10(B) $\rightarrow$ LUMO(B) (10%) H-7(B) $\rightarrow$ L+1(B) (10%)	$\pi\rightarrow d$
403(2801)	403	0,106	H-8(B) $\rightarrow$ LUMO(B) (47%) H-6(B) $\rightarrow$ LUMO(B) (12%) H-6(B) $\rightarrow$ L+1(B) (16%)	n $\rightarrow$ d
656(156)	679	0,002	HOMO(B) $\rightarrow$ LUMO(B) 89%)	$\pi\rightarrow d$

Ek 76. Bileşik **8** ve **8a**'ya ait deneysel ve teorik elektronik geçişler

Dalga Boyu, λ (nm)		Salınım Gücü (f)	Ana Katkı	Karakter
Deneysel	Teorik			
$\epsilon(M^{-1}cm^{-1})$				
8				
287(9939)	282	0,499	H-2(A) $\rightarrow$ LUMO(A) (41%) H-2(B) $\rightarrow$ LUMO(B) (41%)	$\pi\rightarrow\pi^*$
343(9448)	323	0,389	HOMO(A) $\rightarrow$ LUMO(A) (47%) HOMO(B) $\rightarrow$ LUMO(B) (47%)	$\pi\rightarrow\pi^*$
8a				
	299	0,273	H-17(B) $\rightarrow$ L+1(B) (17%) H-15(B) $\rightarrow$ L+1(B) (33%) H-4(B) $\rightarrow$ L+2(B) (10%)	n $\rightarrow$ d $\pi\rightarrow\pi^*$
			H-2(A) $\rightarrow$ L+1(A) (14%)	$\pi\rightarrow\pi^*$
363(9575)	301	0,180	H-15(B) $\rightarrow$ L+1(B) (12%) H-14(B) $\rightarrow$ L+1(B) (20%) H-13(B) $\rightarrow$ L+1(B) (13%)	n $\rightarrow$ d $\pi\rightarrow$ d
	326	0,151	H-17(B) $\rightarrow$ LUMO(B) (51%)	n $\rightarrow$ d
	390	0,180	H-8(B) $\rightarrow$ LUMO(B) (50%)	n $\rightarrow$ d
636(251)	646	0,0005	H-4(B) $\rightarrow$ LUMO(B) (20%) H-4(B) $\rightarrow$ L+1(B) (17%) H-1(B) $\rightarrow$ LUMO(B) (13%) HOMO(B) $\rightarrow$ L+1(B) (16%)	$\pi\rightarrow$ d

ÖZGEÇMİŞ

1974 yılında Trabzon'un Of İlçesi'nde doğdu. İlköğrenimini Kireçli Köyü ilk okulunda, ortaokul ve liseyi Hayrat Lisesi'nde tamamladı. Lisans eğitimini Karadeniz Teknik Üniversitesi Fen Edebiyat Fakültesi Kimya Bölümü'nde 1995 yılında, Yüksek Lisans eğitimini 1999 yılında tamamladı. 1995-1999 yılları arasında KTÜ Fen Bilimleri Enstitüsü Kimya Anabilim Dalında araştırma görevlisi olarak görevlendirildi. 1999 yılında KTÜ Rize Meslek Yüksek Okulu'na öğretim Görevlisi olarak atandı. 2014-2017 yılları arasında Recep Tayyip Erdoğan Üniversitesi Teknik Bilimler Meslek Yüksek Okulunda müdür yardımcılığı, 2013-2014 ve 2017-2018 yılları arasında Bitkisel ve Hayvansal Üretim Bölüm Başkanlığı görevlerini yürüttü. 2015 yılında RTEÜ Fen Bilimleri Enstitüsü Kimya Anabilim Dalında başladığı doktora öğretimine devam etmektedir. 2018 yılı Haziran ayından itibaren Pazar Meslek Yüksek Okulu Bitkisel ve Hayvansal Üretim Bölümü Çay Tarımı ve İşleme Teknolojisi Programına Öğretim Görevlisi olarak kadrosu aktarıldı ve halen aynı görevine devam etmektedir. Yabancı dili ingilizcedir. Evli ve iki çocuk babasıdır.