

**T.C.
ONDOKUZ MAYIS ÜNİVERSİTESİ
LİSANSÜSTÜ EĞİTİM ENSTİTÜSÜ
KİMYA ANA BİLİM DALI**



**SUBSTİTUE ANİLİN TÜREVLERİ İÇEREN OKSİM
BİLEŞİKLERİ VE BAZI METAL KOMPLEKSLERİNİN
SENTEZİ VE SPEKTROSKOPİK ÖZELLİKLERİNİN
İNCELENMESİ**

Doktora Tezi

Taşkın BASILI

Danışman
Prof. Dr. Mustafa MACİT

SAMSUN
2022

BİLİMSEL ETİĞE UYGUNLUK BEYANI

Hazırladığım Yüksek Lisans tezinin bütün aşamalarında bilimsel etiğe ve akademik kurallara riayet ettiğimi, çalışmada doğrudan veya dolaylı olarak kullandığım her alıntıya kaynak gösterdiğimi ve yararlandığım eserlerin Kaynaklar'da gösterilenlerden oluştuğunu, her unsurun enstitü yazım kılavuzuna uygun yazıldığını ve TÜBİTAK Araştırma ve Yayın Etiği Kurulu Yönetmeliği'nin 3. bölüm 9. maddesinde belirtilen durumlara aykırı davranılmadığını taahhüt ve beyan ederim.

Etik Kurul Gerekli mi ?

Evet ☐ (Gerekli ise ekler kısmına ekleyiniz)

Hayır ☒

İmza

/ / 20...

Taşkın BASILI

TEZ ÇALIŞMASI ÖZGÜNLÜK RAPORU BEYANI

Tez Başlığı: SUBSTITUE ANİLİN TÜREVLERİ İÇEREN OKSİM BİLEŞİKLERİ VE BAZI METAL KOMLEKSLERİNİN SENTEZİ VE SPEKTROSKOPİK ÖZELLİKLERİNİN İNCELENMESİ

Yukarıda başlığı belirtilen tez çalışması için şahsım tarafından 23.06.2022 tarihinde intihal tespit programından alınmış olan özgünlük raporu sonucunda;

Benzerlik oranı : % 12

Tek kaynak oranı : % 1 çıkmıştır.

İmza

/ / 20...

Prof. Dr. Mustafa MACİT

ÖZET

SUBSTITUTE ANİLİN TÜREVLERİ İÇEREN OKSİM BİLEŞİKLERİ VE BAZI METAL KOMPLEKSLERİNİN SENTEZİ VE SPEKTROSKOPİK ÖZELLİKLERİNİN İNCELENMESİ

Taşkın BASILI
Ondokuz Mayıs Üniversitesi
Lisansüstü Eğitim Enstitüsü
Kimya Ana Bilim Dalı
Doktora, Ağustos/2022
Danışman: Prof. Dr. Mustafa MACİT

Oksim bileşikleri kimya, tıp, eczacılık, ve askeri alanlar gibi birbirinden farklı geniş uygulama alanlarına sahip olması nedeniyle son yıllarda üzerine çok fazla çalışmalar yapıldığı bir bileşik sınıfı olmuştur. Özellikle yapılarında bulunan substitute grupların farkedirilebilir ve bu gruplara bağı olarak kimyasal özelliklerinde meydana gelen değişimlerin incelenebilir olmaları oksim bileşikleri üzerine farklı çalışmaların yapılmasına olanak sağlamıştır. Aynı şekilde oksim bileşiklerinin bazı geçiş metalleri ile verdikleri komplekslerin kararlı yapıda olmaları da yapılan çalışmaların sayısını ve türünü çoğaltmıştır.

Yapılan bu tez çalışmasında oksim sınıfına ait vic-dioksım bileşiklerinin farklı fenilamino bileşikleri ile reaksiyonları sonucunda beş farklı yeni oksim ligandları sentezlenmiştir. Bu ligandların Ni(II), Cu(II) ve Co(II) kompleksleri elde edilmiştir. Sentezlenen ligand ve metal komplekslerinin yapıları spektroskopik yöntemlerle aydınlatılmıştır.

Yapılan deneysel çalışmalar sonucunda elde edilen fenilamino glioksım türevi içeren vic-dioksım ligandlarının metanol, etanol gibi organik polar çözücülerde çözünürlüğünün yüksek olduğunun, buna karşılık komplekslerin çözünürlüğünün ise düşük olduğu belirlenmiştir. Komplekslerin erime noktasının sentezlenen ligandlara göre çok yüksek olduğu belirlenmiştir. Elementel analiz, spektroskopik yöntemler, ve manyetik moment analizi kullanılarak elde edilen sonuçlara göre sentezlenen Ni(II) ve Cu(II) komplekslerinin kare düzlem geometriye, Co(II) komplekslerinin ise oktahedral geometriye sahip oldukları anlaşılmıştır.

Anahtar Sözcükler: Oksim, Amin bileşikleri, Metal kompleksleri, Spektroskopi

ABSTRACT

SYNTHESIS OF OXIME COMPOUNDS CONTAINING SUBSTITUTED ANILINE DERIVATIVES AND THEIR SOME METAL COMPLEXES AND INVESTIGATION OF THEIR SPECTROSCOPIC PROPERTIES

Taşkın BASILI
Ondokuz Mayıs University
Institute of Graduate Studies
Department of Chemistry
Ph.D., February/2022
Supervisor: Prof. Dr. Mustafa MACİT

Oxime compounds have become a class of compounds on which a lot of work has been done in recent years, as they have wide application areas such as chemistry, medicine, pharmacy and military fields. In particular, the fact that the substituent groups in their structures can be differentiated and the changes in their chemical properties can be studied depending on these groups, allowing different studies to be carried out on oxime compounds. Likewise, the stable nature of the complexes of oxime compounds with some transition metals has expanded the number and type of studies.

In this thesis, five different oxime ligands were synthesized as a result of the reactions of vic-dioxime compounds belonging to the oxime class with phenylamine compounds containing different phenoxy groups. Ni(II), Cu(II) and Co(II) complexes of these ligands were obtained. The structures of the synthesized ligand and metal complexes were elucidated by spectroscopic methods.

As a result of the experimental studies, it was observed that the solubility of vic-dioxime ligands containing phenylamino derivatives is high in organic polar solvents such as methanol and ethanol, whereas the solubility of the complexes is low. It was determined that the melting point of the complexes was very high compared to the synthesized ligands. According to the results obtained by using elemental analysis, spectroscopic methods, and magnetic moment analysis, it was understood that the synthesized Ni(II) and Cu(II) complexes have square plane geometry and Co(II) complexes has octahedral geometry

Keywords: Oximes, Amine Compounds, Metal Complexes, Spectroscopy

ÖN SÖZ VE TEŞEKKÜR

Doktora tez çalışmasına başladığım zaman, yaptığım tez çalışması ile birlikte hayat adına değerli ve önemli dersler alacağımın farkında değildim. Nitekim şu an elimde yaptığım tezim, çalışmalarım ve iyi veya kötü etiketi konulmaksızın bazı hayat derslerim var. Geriye dönüp baktığımda teşekkür etmem gereken o kadar çok değerli insan var ki, buraya nasıl sığdıracağımı bilemiyorum.

Akademik alanda, tez çalışmamım en başından beridir bilgi ve tecrübeleri ile bana yol gösteren, yön veren ve benimle paylaşan değerli Juri üyelerim Prof. Dr. Hasan İÇBUDAK'a, Prof. Dr. Yıldırar TOPÇU'ya; laboratuvarını ve tecrübelerini benimle paylaşan Prof. Dr. Erbil AĞAR'a; bana yardımlarını esirgemeyen Prof. Dr.Cihan KANTAR'a, Prof Dr. Ömer ANDAÇ'a, Prof. Dr. İbrahim KANİ'ye, Prof.Dr. Halil BERBER'e ve üzerimde emeği olan Ondokuz Mayıs Üniversitesi Kimya Bölümü'nün değerli öğretim üyeleri'ne ve bana sağladığı imkan ve kolaylıklardan dolayı Kimya Bölüm Başkanlığı'na teşekkürü borç bilirim ve saygılarımı sunarım.

Destekleri ve varlıklarıyla Doç.Dr. Semih GÖRDÜK'E, Dr. Öğretim Üyesi Nihal ERMİŞ'e, Arş. Gör. Serbay GÖKÇİMEN'e, Arş. Gör. Onur Erman DOĞAN'a, Dr. Rukiye ZENGİN'e, Öğretmen Ayşe KUZUCU'ya ve Dr. Hakan YILMAZ'a;

Neşeleriyle, sevinçleriyle ve varlıklarıyla, hayatımın güzel renkleri olan, mutluluğumda büyük paylara sahip, beni hep destekleyen, en zor ve en mutlu anlarımda yanımda duran ve benim için değerleri ölçülemez olan çok sevdiğim dostlarım, arkadaşlarım; Uzman Dr. Öğretim Üyesi Seyhan Turna ÖZTÜRK'e, Dr. Öğretim Üyesi Seher MERAL'e, Arş. Gör. Elif KAYMAZLAR'a, Arş. Gör. İbrahim Mizan KAHYAOĞLU'na, Uzman Dr. H. Deniz ERTUĞRUL UYGUN'a, doktora öğrencisi Sedanur AYGÜN'e, Dr. Semanur YEŞİLBAĞ hocama, değerli hocam Eren BOZDOĞAN ve eşi Bahar BOZDOĞAN ve oğulları Aren BOZDOĞAN'a;

Uzun yıllardır benden sevgi, saygı ve desteğini hiç esirgemeyen, kalbimin bir olduğu sabırlı ve değerli dostum Doç. Dr. Metin GENÇTEN'e, eşi Merve GENÇTEN'e ve güzel kızları Eylül GENÇTEN'e;

Kendisini ne kadar anlatmaya çalışsamda bunu asla başaramayacağım, hayatın bir cilvesi gibi karşıma çıkan ve hayatıma deniz feneri misali yön veren sevgili dostum Mehmet TOKA'ya;

En içten dileklerimle teşekkür ederim. Sizleri çok seviyorum. İyi ki varsınız.

Ve tabi ki;

Yıllardır beni ayakta tutmaya çalışan, ben vazgeçsem de benden vazgeçmeyen, bir baba şefkati ile beni saran, sadece çalışmalarımda değil bana her anlamda destek olan, yön veren, kalbi güzel değerli HOCAM PROF. DR. MUSTAFA MACİT'e ve bu vesile ile değerli ailesine çok ama çok teşekkür ederim. Biliyorum ki ne yaparsam yapayım hocamın emeklerini asla ödeyemem. İyi ki varsınız hocam.

Son olarak, hayatta ki en büyük şansım değerli Ailem. En büyük iki kahramanım ANNEM ve BABAM ve aslan parçam COCOM. Sizin varlığınızın ve uzakta da olsak hep benimle olduğunuzu bilmek. Bu mutluluğu sayfalarca yazsam yetmez. Sizi çok seviyorum ihtiyarlarım ve aslan parçam. İyi ki benim ailemsiniz.

Ama bugün ama ileride bir gün bu tezi alıp okuyan kimse, bilmelisin ki sende iyi ki varsın. Saygılarımla...

TAŞKIN BASILI

İÇİNDEKİLER

TEZ KABUL VE ONAYI	i
BİLİMSEL ETİĞE UYGUNLUK BEYANI	ii
TEZ ÇALIŞMASI ÖZGÜNLÜK RAPORU BEYANI	ii
ÖZET	iii
ABSTRACT	iv
ÖNSÖZ VE TEŞEKKÜR	v
İÇİNDEKİLER	vi
SİMGELER VE KISALTMALAR	vii
ŞEKİLLER DİZİNİ	viii
TABLolar DİZİNİ	ix
1. GİRİŞ	1
2. OKSİMLER.....	2
2.1. Oksimlerin Adlandırılması.....	2
2.2. Oksimlerin Genel Özellikleri	4
2.3. Oksimlerin Geometrik İzomerleri.....	5
2.4. Oksimlerin Spektroskopik İzomerleri.....	6
2.4.1. UV-VISIBLE Özellikleri	6
2.4.2. INFRARED (IR) Özellikleri.....	6
2.4.3. ¹ H-NMR Özellikleri	7
2.4.4. ¹³ C-NMR Özellikleri	7
2.5. Oksimlerin Eldesi.....	7
2.5.1. Aldehit ve Ketonlardan Oksim Eldesi	7
2.5.2. Primer Aminlerin Yükseltgenmesinden Oksim Eldesi	7
2.5.3. Ketiminlerden Oksim Eldesi.....	8
2.5.4. Disiyan-di-N-oksit Katılmasıyla Oksim Eldesi	8
2.5.5. Kloralhıdrattan Oksim Eldesi.....	9
2.6. Oksimlerin Reaksiyonları	9
2.6.1. Isı ve Işık Etkisi ile Reaksiyonları	9
2.6.2. Asitlerle Reaksiyonları.....	9
2.6.3. Nükleofillerle Reaksiyonları.....	10
2.6.4. Grignard Reaktifleri ile Reaksiyonları.....	10
2.6.5. İndirgenme Reaksiyonları	11
2.6.6. Beckmann Çevrilme Reaksiyonları	11
2.7. Oksim Ligandları	11
2.7.1. Monooksimler	11
2.7.2. Dioksimler.....	13
3. DENEYSEL KISIM.....	15
3.1. Ligandların Sentezi	15
3.1.1. Anti-kloroglioksimin Sentezi.....	15
3.1.2. Anti-dikloroglioksim Sentezi.....	16
3.1.3. Anti-2-fenoksifenilaminoglioksim Ligandının sentezi, (L ¹ H ₂).....	16
3.1.4. Anti-4-fenoksifenilaminoglioksimin Ligandının Sentezi, (L ² H ₂).....	17
3.1.5. Anti-di-4-fenoksifenilaminoglioksim Ligandının Sentezi (L ³ H ₂).....	18
3.1.6. Anti-4-(4-klorofenoksifenil)aminoglioksim Ligandının Sentezi (L ⁴ H ₂).....	19
3.1.7. Anti-di-4-(4-klorofenoksifenil)aminoglioksim Ligandının Sentezi (L ⁵ H ₂)	20
3.2. Komplekslerin Sentezi	22
3.2.1. Anti-bis[2-fenoksifenilaminoglioksimato] Nikel(II), Bakır(II) ve Kobalt(II) Komplekslerinin Sentezi.....	22
3.2.2. Anti-bis[2-fenoksifenilaminoglioksimato] Nikel(II), Bakır(II) ve Kobalt(II) Komplekslerinin Sentezi.....	24
3.2.3. Anti-bis[di(4-fenoksifenilamino)glioksimato] Nikel(II), Bakır(II) ve Kobalt(II) Komplekslerinin Sentezi.....	26

3.2.4. Anti-bis[(4-(4-klorofenoksifenilamino)glioksimato] Nikel(II), Bakır(II) ve Kobalt(II) Komplekslerinin Sentezi	28
3.2.5. Anti-bis[di(4-(4-klorofenoksifenilamino)glioksimato] Nikel(II), Bakır(II) ve Kobalt(II) Komplekslerinin Sentezi	30
4. BULGULAR, DEĞERLENDİRME VE TARTIŞMA.....	32
4.1. X-ışınları Tek Kristal Yöntemi ile Yapı Analizi.....	32
4.1.1. C ₁₄ H ₁₃ N ₃ O ₃ Kristalinin X-Işını Kırınımı Bulguları	32
4.2. Spektroskopik Değerlendirmeler	37
4.2.1. UV-Vis Spektrum Değerlendirmesi.....	37
4.2.2. IR Spektrum Değerlendirmesi	44
4.2.3. ¹ H-NMR Spektrum Değerlendirmesi	53
4.2.4. ¹³ C-NMR Spektrum Değerlendirmesi	60
4.2.5. Manyetik Duyarlılık Değerlendirmesi	65
5. SONUÇ	70
KAYNAKLAR	80
EKLER	84
ÖZ GEÇMİŞ.....	127

SİMGELER VE KISALTMALAR

$\bar{\nu}$	: Dalga Sayısı
λ	: Dalga Boyu
nm	: Nanometre
ϵ	: Molar Absorpsiyon Katsayısı
μ	: Manyetik Duyarlılık
δ	: Kimyasal Kayma
n	: Tek Elektron Sayısı
m	: Mili



ŞEKİLLER DİZİNİ

Şekil 2.1. Oksim bileşiklerinin genel gösterimi.....	2
Şekil 2.2. Aldoksimlerin isimlendirilmesi	2
Şekil 2.3. Ketoksimlerin isimlendirilmesi.....	2
Şekil 2.4. Monooksim ve vic-dioksimlerin genel gösterimi	3
Şekil 2.5. Monooksimlerin geometrik izomerlerinin isimlendirilmesi	3
Şekil 2.6. Vic-dioksimlerin geometrik izomerlerinin isimlendirilmesi.....	4
Şekil 2.7. Bazı vic-dioksim bileşiklerinin geometrik izomerlerinin erime noktaları	5
Şekil 2.8. Sin- izomerin anti- izomere dönüşümü.....	6
Şekil 2.9. Aldehit ve ketonlardan hidroksilamin katılması ile oksim eldesi	7
Şekil 2.10. Primer aminlerden oksim eldesi	8
Şekil 2.11. Ketiminlerden oksim eldesi	8
Şekil 2.12. Disiyan-di-N-oksit katılması ile oksim sentezi.....	8
Şekil 2.13. Kloralhidrattan oksim sentezi	9
Şekil 2.14. Benzofenonoksimin ısı etkisiyle bozunması.....	9
Şekil 2.15. Oksimlerin asitlerle reaksiyonu	10
Şekil 2.16. Oksimlerin nükleofillerle reaksiyonları	10
Şekil 2.17. Oksimlerin Grignard bileşikleri ile reaksiyonları	10
Şekil 2.18. Oksimlerin LiAlH_4 ile indirgenme reaksiyonu	11
Şekil 2.19. Oksimlerde Beckmann çevrilmesi reaksiyonu.....	11
Şekil 2.20. Karbonil oksimler	11
Şekil 2.21. Tetrahedral ve karedüzlem yapıdaki karbonil oksimlerin metal kompleksleri	12
Şekil 2.22. İmin-oksim ve metal kompleksleri	12
Şekil 2.23. Pridin oksim ve metal kompleksleri	13
Şekil 2.24. Hidroksi oksim-metal kompleksi.....	13
Şekil 2.25. Anti- ve amfi nikel dimetilglioksim kompleksleri.....	14
Şekil 2.26. Halkasal dioksim ligandları	14
Şekil 2.27. Fenilaminoglioksim ve fenildiaminoglioksim ligandları.....	14
Şekil 3.1. Amfi-kloroglioksimin sentezi	15
Şekil 3.2. Amfi-kloroglioksimden anti-kloroglioksimin sentezi.....	15
Şekil 3.3. Anti-dikloroglioksimin sentezi	16
Şekil 3.4. Anti-2-fenoksifenilaminoglioksim ligandının (L^1H_2) sentezi.....	17
Şekil 3.5. Anti-4-fenoksifenilaminoglioksim ligandının (L^2H_2) sentezi.....	18
Şekil 3.6. Anti-di-4-fenoksifenilaminoglioksim (L^3H_2) ligandının sentezi	19
Şekil 3.7. Anti-4-(4-klorofenoksifenil)aminoglioksim (L^4H_2) ligandının sentezi	20
Şekil 3.8. Anti-di-4-(4-klorofenoksifenil)aminoglioksim (L^5H_2) ligandının sentezi	21

Şekil 3.9. Anti-bis[2-fenoksifenilaminoglioksimato] Nikel(II), Bakır(II) ve Kobalt(II) komplekslerinin sentezi	22
Şekil 3.10. Anti-bis[4-fenoksifenilaminoglioksimato] Nikel(II), Bakır(II) ve Kobalt(II) komplekslerinin sentezi	24
Şekil 3.11. Anti-bis[di(4-fenoksifenilamino)glioksimato] Nikel(II), Bakır(II) ve Kobalt(II) komplekslerinin sentezi	26
Şekil 3.12. Anti-bis[(4-(4-klorofenoksifenilamino)glioksimato] Nikel(II), Bakır(II) ve Kobalt(II) komplekslerinin sentezi	28
Şekil 3.13. Anti-bis[di(4-(4-klorofenoksifenilamino)glioksimato] Nikel(II), Bakır(II) ve Kobalt(II) komplekslerinin sentezi	30
Şekil 4.1 C ₁₄ H ₁₃ N ₃ O ₃ kristalinin %30 olasılıklı ısısal elipsoitlerle çizilmiş ORTEP3 diyagramı	33
Şekil 4.2. C ₁₄ H ₁₃ N ₃ O ₃ kristalinin paket gösterimi.....	33
Şekil 4.3. C ₁₄ H ₁₃ N ₃ O ₃ kristalinin paketlenmesinde etkin olan hidrojen bağı etkileşimleri....	34
Şekil 4.4. C ₁₄ H ₁₃ N ₃ O ₃ bileşiğinin DFT metodu kullanılarak elde edilen optimize yapısı	34
Şekil 4.5. Macit ve arkadaşları tarafından sentezlenen aminoglioksim ligandları	37
Şekil 4.6. Kurtoğlu ve arkadaşları tarafından sentezlenen aminoglioksim ligandı	38
Şekil 4.7. Zülfikaroğlu ve arkadaşları tarafından sentezlenen aminoglioksim ligand ve kompleksler	39
Şekil 4.8. Tuyen ve arkadaşları tarafından sentezlenen aminoglioksim ligandları	47
Şekil 4.9. d ⁸ Elektron dağılımına sahip Ni ²⁺ komplekslerinin d elektronlarının kristal alan teorisine göre orbitallere yerleştirilmesi	67
Şekil 4.10. d ⁹ Elektron dağılımına sahip Cu ²⁺ komplekslerinin d elektronlarının kristal alan teorisine göre d orbitallerine yerleştirilmesi	67
Şekil 4.11. d ⁷ Elektron dağılımına sahip Co ²⁺ komplekslerinin d elektronlarının kristal alan teorisine göre d orbitallerine yerleştirilmesi	68
Şekil 5.1. L ¹ H ₂ ligandının optimize edilmiş molekül yapısı	72
Şekil 5.2. [Ni(L ¹ H ₂)] kompleksinin optimize edilmiş molekül yapısı	72
Şekil 5.4. [Co(L ¹ H ₂)(H ₂ O) ₂] kompleksinin optimize edilmiş molekül yapısı.....	73
Şekil 5.6. [Ni(L ² H ₂)] kompleksinin optimize edilmiş molekül yapısı	73
Şekil 5.7. [Cu(L ² H ₂)] kompleksinin optimize edilmiş molekül yapısı.....	74
Şekil 5.8. [Co(L ² H ₂)(H ₂ O) ₂] kompleksinin optimize edilmiş molekül yapısı.....	74
Şekil 5.9. L ³ H ₂ ligandının optimize edilmiş molekül yapısı	74
Şekil 5.12. [Co(L ³ H ₂)(H ₂ O) ₂] kompleksinin optimize edilmiş molekül yapısı.....	76
Şekil 5.13. L ⁴ H ₂ ligandının optimize edilmiş molekül yapısı	76
Şekil 5.14. [Ni(L ⁴ H ₂)] kompleksinin optimize edilmiş molekül yapısı.....	76
Şekil 5.16. [Co(L ⁴ H ₂)(H ₂ O) ₂] kompleksinin optimize edilmiş molekül yapısı	77
Şekil 5.17. L ⁵ H ₂ ligandının optimize edilmiş molekül yapısı	77
Şekil 5.18. [Ni(L ⁵ H ₂)] kompleksinin optimize edilmiş molekül yapısı.....	78
Şekil 5.19. [Cu(L ⁵ H ₂)] kompleksinin optimize edilmiş molekül yapısı	78
Şekil 5.20. [Co(L ⁵ H ₂)(H ₂ O) ₂] kompleksinin optimize edilmiş molekül yapısı	78

TABLÖLAR DİZİNİ

Tablo 2.1. Bazı monoksimlerin literatürde verilen pKa değerleri	4
Tablo 2.2. Bazı dioksimlerin literatürde verilen pKa değerleri	5
Tablo 3.1. Anti-2-fenoksifenilaminogliksim ligandının (L^1H_2) elementel analiz değerleri. 17	
Tablo 3.2. Anti-4-fenoksifenilaminogliksim ligandının (L^2H_2) elementel analiz sonuçları 18	
Tablo 3.3. Anti-di-4-fenoksifenilaminogliksimin (L^3H_2) ligandının elementel analiz değerleri	19
Tablo 3.4. Anti-4-(4-klorofenoksifenil)aminogliksim (L^4H_2) ligandının elementel analiz değerleri	20
Tablo 3.5. Anti-di-4-(4-klorofenoksifenil)aminogliksim (L^5H_2) ligandının elementel analiz değerleri	22
Tablo 3.6. $C_{28}H_{24}N_6O_6Ni$ bileşiğinin elementel analiz değerleri	23
Tablo 3.7. $C_{28}H_{24}N_6O_6Cu$ bileşiğinin elementel analiz değerleri.....	23
Tablo 3.8. $C_{28}H_{28}N_6O_8Co$ bileşiğinin elementel analiz değerleri.....	24
Tablo 3.9. $C_{28}H_{24}N_6O_6Ni$ bileşiğinin elementel analiz değerleri	25
Tablo 3.10. $C_{28}H_{24}N_6O_6Cu$ bileşiğinin elementel analiz değerleri.....	25
Tablo 3.11. $C_{28}H_{28}N_6O_8Co$ bileşiğinin elementel analiz değerleri.....	26
Tablo 3.12. $C_{52}H_{42}N_8O_8Ni$ bileşiğinin elementel analiz değerleri	27
Tablo 3.13. $C_{52}H_{42}N_8O_8Cu$ bileşiğinin elementel analiz değerleri.....	27
Tablo 3.14. $C_{52}H_{46}N_8O_{10}Co$ bileşiğinin elementel analiz değerleri	28
Tablo 3.15. $C_{28}H_{22}Cl_2N_6O_6Ni$ bileşiğinin elementel analiz değerleri	29
Tablo 3.16. $C_{28}H_{22}Cl_2N_6O_6Cu$ bileşiğinin elementel analiz değerleri.....	29
Tablo 3.17. $C_{28}H_{26}Cl_2N_6O_8Co$ bileşiğinin elementel analiz değerleri.....	29
Tablo 3.18. $C_{52}H_{38}Cl_4N_8O_8Ni$ bileşiğinin elementel analiz değerleri	31
Tablo 3.19. $C_{52}H_{38}Cl_4N_8O_8Cu$ bileşiğinin elementel analiz değerleri.....	31
Tablo 3.20. $C_{52}H_{42}Cl_4N_8O_{10}Co$ bileşiğinin elementel analiz değerleri	31
Tablo 4.1. $C_{14}H_{13}N_3O_3$ kristali için X-ışını kırınımı yapı arıtım verileri	35
Tablo 4.2. $C_{14}H_{13}N_3O_3$ kristali için hidrojen bağı geometri (Å, °).....	35
Tablo 4.3. $C_{14}H_{13}N_3O_3$ kristalinin moleküler geometrisine ait parametreler	36
Tablo 4.4. Macit ve arkadaşları tarafından sentezlenen ligand ve komplekslerine ait UV-Vıs değerleri	37
Tablo 4.5. Kurtoğlu ve arkadaşları tarafından sentezlenen ligand ve komplekslere ait UV-Vıs değerleri	38
Tablo 4.6. Zülfikaroğlu ve arkadaşları tarafından sentezlenen ligand ve komplekslerine ait UV-Vıs değerleri	39
Tablo 4.7. Yapılan tez çalışmasında sentezlenen ligand ve komplekslerinin UV-Vıs değerleri	42
Tablo 4.8. Zülfikaroğlu ve arkadaşları tarafından sentezlenen oksim ligand ve komplekslerinin IR-dalgasayısı değerleri (cm^{-1})	45

Tablo 4.9. Kurtoğlu ve arkadaşları tarafından sentezlenen oksim ligand ve komplekslerinin IR-dalgasayısı değerleri (cm ⁻¹)	46
Tablo 4.10. Tuyun ve arkadaşları tarafından sentezlenen oksim ligand ve komplekslerinin ortalama IR dalgasayısı değer aralığı (cm ⁻¹).....	47
Tablo 4.11. Macit ve arkadaşları tarafından sentezlenen oksim ligand ve komplekslerinin IR-dalgasayısı değerleri (cm ⁻¹)	48
Tablo 4.12. Tez çalışmasında sentezlenen ligand ve metal komplekslerinin IR dalgasayısı değerleri (cm ⁻¹)	52
Tablo 4.13. Macit ve arkadaşları tarafından sentezlenen ligandların ¹ H-NMR değerleri (ppm)	54
Tablo 4.14. Macit ve arkadaşları tarafından sentezlenen ligandların ¹ H-NMR değerleri (ppm)	54
Tablo 4.15. Kurtoğlu ve arkadaşları tarafından sentezlenen ligandların ¹ H-NMR değerleri (ppm)	55
Tablo 4.16. Tuyun ve arkadaşları tarafından sentezlenen ligandların ¹ H-NMR değerleri, (ppm)	56
Tablo 4.17. L ¹ H ₂ ligandına ait ¹ H-NMR spektrum değerleri, (ppm)	56
Tablo 4.18. L ² H ₂ ligandına ait ¹ H-NMR spektrum değerleri, (ppm)	57
Tablo 4.19. L ³ H ₂ ligandına ait ¹ H-NMR spektrum değerleri, (ppm)	58
Tablo 4.20. L ⁴ H ₂ ligandına ait ¹ H-NMR spektrum değerleri, (ppm)	59
Tablo 4.21. L ⁵ H ₂ ligandına ait ¹ H-NMR spektrum değerleri, (ppm)	60
Tablo 4.22. Kurtoğlu ve arkadaşları tarafından sentezlenen ligandın ¹³ C-NMR spektrum değerleri, (ppm)	61
Tablo 4.23. Tuyun ve arkadaşları tarafından yapılan çalışmada sentezlenen oksim bileşiklerine ait karakteristik ¹³ C-NMR degerleri.....	61
Tablo 4.24. L ¹ H ₂ ligandına ait ¹³ C-NMR spektrum değerleri, (ppm).....	62
Tablo 4.25. L ² H ₂ ligandına ait ¹³ C-NMR spektrum değerleri, (ppm).....	62
Tablo 4.26. L ³ H ₂ ligandına ait ¹³ C-NMR spektrum değerleri, (ppm).....	63
Tablo 4.27. L ⁴ H ₂ ligandına ait ¹³ C-NMR spektrum değerleri, (ppm).....	64
Tablo 4.28. L ⁵ H ₂ ligandına ait ¹³ C-NMR spektrum değerleri, (ppm).....	65
Tablo 4.29. Sentezlenen komplekslerin deneysel ve teorik manyetik moment değerleri, (BM)	166

1. GİRİŞ

Koordinasyon kimyası, 1800'li yılların sonlarında özellikle sentezlenen organik bileşiklerin bazı metal tuzları ile verdikleri reaksiyonlar sonucunda ortaya çıkmıştır. Özellikle, Alfred Werner 'in yaptığı çalışmalar koordinasyon kimyası alanında yapılmış olan çalışmalara öncülük etmiştir. Daha sonraki yıllarda keşfedilen yeni teoriler ışığında yapılan çalışmalarda, elektron verici donör atomlara sahip grupları içeren ligandlar ve bunların metal iyonu ile reaksiyonu sonucu elde edilen kompleks yapılar sentezlenmiş ve koordinasyon bileşikleri sınıfı oluşturulmuştur. Koordinasyon kimyası günümüzde kimya alanındaki birçok anabilim dalının ortak bir alanda yeni çalışmaların gerçekleşmesini sağlamıştır (Bolotin vd., 2016).

Koordinasyon bileşikleri içerisinde, özellikle schiff bazı ve oksim bileşikleri sentez mekanizmalarının anlaşılabilir ve farkedilabilir olmalarının sonucu olarak farklı tür ve sayıda sentezlenebilmeleri nedeniyle koordinasyon kimyasının en önemli ve üzerine en fazla çalışma yapılan bileşikler sınıfından biridir (Kaya vd., 2008).

Oksim bileşiklerinin analitik, biyokimyasal ve antimikrobiyal reaktif özelliklere sahip olmasının yanı sıra, sıvı kristal ve komplekslerin ise bazı boyalarda pigment olarak kullanıldığı görülür. α -Dioksim, α -ketoksim ve amino oksim gibi bileşiklerin geçiş metal tuzları ile renkli ve çözünürlüğü düşük şelat oluşturmaları, bu bileşiklerin farklı analitik amaçlarla kullanılmasını sağlamıştır. Özellikle vic-dioksimlerin metal komplekslerinin kararlı yapıda olmaları bu ligandlara olan ilgiyi artırmıştır (Karipcin ve Arabalı, 2006).

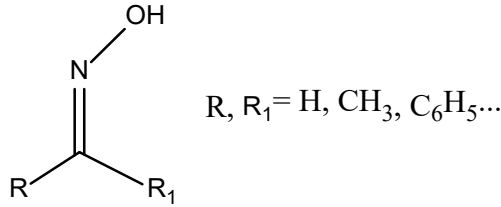
Oksim bileşik ve metal komplekslerinin sahip oldukları bazı terapatik etkiler nedeniyle, son yıllarda tıp alanında yapılan çalışmalarda kullanılmalarını sağlamıştır. Özellikle kanser hücrelerinin görüntülenmesi, asetilkolinesteraz enzimine olan etkisi nedeni ile kimyasal silah ve zirai ilaç zehirlenmelerine karşı anti-ajan, antibakteriyel ve anti-oksidan özellikleri nedeni ile ise pek çok araştırmaya konu oldukları görülür (Wei vd., 2021).

Yapılan bu tez çalışmasında anti-kloroglioksim, anti-dikloroglioksim bileşikleri fenilamin bileşikleri ile reaksiyona sokularak beş farklı vic-dioksim ligandı ve bu ligandların Ni(II), Cu(II) ve Co(II) kompleksleri sentezlendi. Sentezlenen bileşiklerin yapıları X-ışınları tek kristal yöntemi, elementel analiz, spektroskopi ve manyetik duyarlılık tekniklerinden yararlanılarak aydınlatılmıştır.

2. OKSİMLER

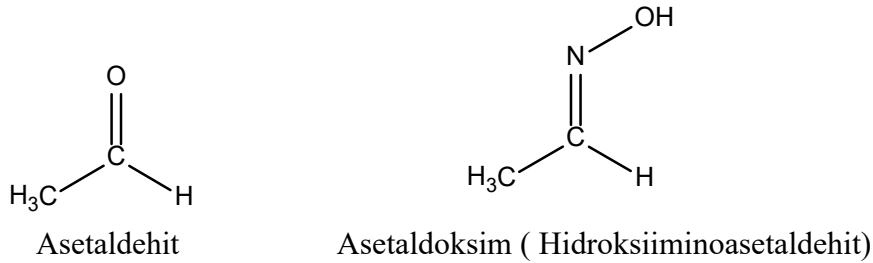
2.1. Oksimlerin Adlandırılması

Oksim bileşikleri imin bileşikleri sınıfında yer alan ve genel gösterimi $R_1R_2C=NOH$ şeklinde olan bileşiklerdir. Oksim ismi “oksi-imin” kelimelerinin kısaltılması ile oluşturulmuştur (Meyer ve Janny, 1882).

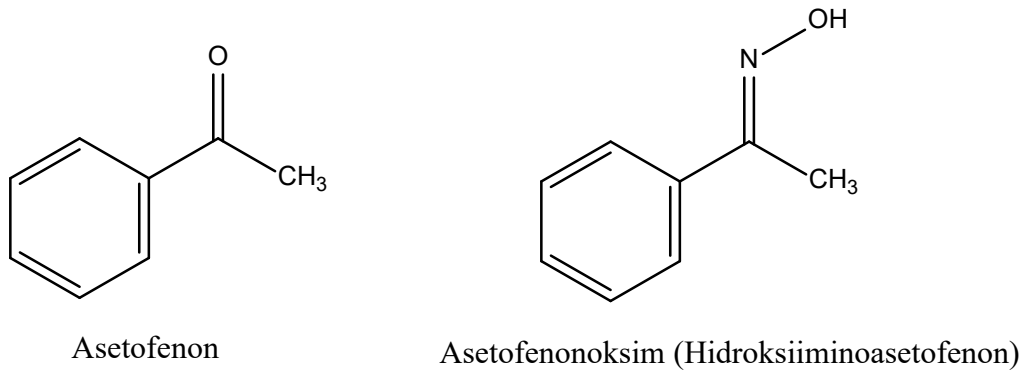


Şekil 2.1. Oksim bileşiklerinin genel gösterimi

Genel gösteriminde yer alan R grupları oksimlerin adlandırılmasında önemli bir rol oynamaktadır. Bu R gruplarından bir tanesi çoğunlukla hidrojen olup diğer R grubu oksimin eldesi için kullanılan bileşiklere göre eğer bir aldehit grubu ise bileşik “aldoksim”, bir keton grubu ise bileşik “ketoksim” olarak adlandırılır. Aynı şekilde -OH gruplarına sahip olduklarından dolayı “hidroksiimino” olarak da isimlendirilirler (Sandler ve Karo, 1972).

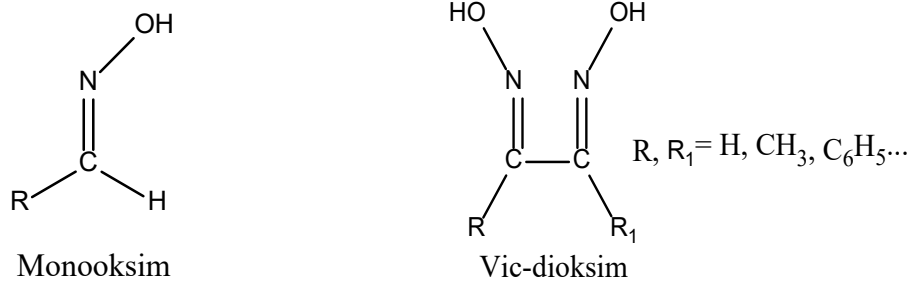


Şekil 2.2. Aldoksimlerin isimlendirilmesi



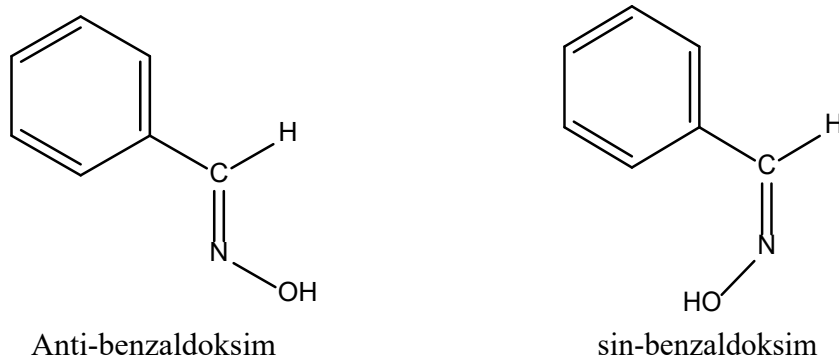
Şekil 2.3. Ketoksimlerin isimlendirilmesi

Oksimler, yapılarında bulunan oksim gruplarının sayısına göre mono veya dioksim şeklinde adlandırılırlar. Dioksimlerde bulunan iki oksim grubundan her biri birbiri ile bağ yapan komşu karbon atomları üzerinde bulunuyorsa, bu bileşikler komşu anlamına gelen vicinal kelimesinin kısaltması olan vic- ön eki kullanılarak, vic-dioksim şeklinde adlandırılırlar (Chakravorty, 1974)



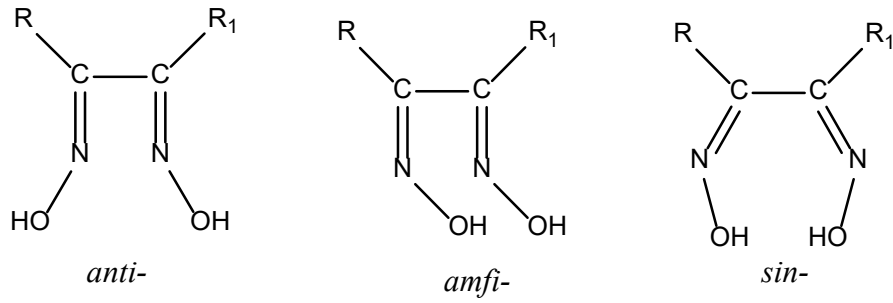
Şekil 2.4. Monooksim ve vic-dioksimlerin genel gösterimi

Oksim bileşiklerinin yapısında bulunan ve bileşiğe imin karakterini veren $C=N$ grubu çift bağ nedeniyle dönmeyi engellemektedir. Bu nedenle $-OH$ grubunun çift bağ etrafında yönlenmesi geometrik izomeriye neden olmaktadır. Bu özellik oksimlerin, geometrik izomerliğe göre de isimlendirilmesini sağlamaktadır. Monooksimlerde, iki tür geometrik izomer görülür ve izomerler sin- ve anti- ön eki kullanılarak adlandırılır (Ungnade vd., 1963).



Şekil 2.5. Monooksimlerin geometrik izomerlerinin isimlendirilmesi

Vic-dioksimlerde ise komşu karbon atomları üzerinde bulunan $-OH$ gruplarının birbirine göre yönlenmeleri üç farklı geometrik izomerizime neden olmaktadır. Bu izomerler sin-, anti- ve amfi- ön eki kullanılarak isimlendirilir (Kurtoğlu vd., 2006).



Şekil 2.6. Vic-dioksimlerin geometrik izomerlerinin isimlendirilmesi

2.2. Oksimlerin Genel Özellikleri

Oksimler renksiz ve su içerisinde çözünürlüğü düşük olan bileşiklerdir. Oksim bileşikleri yaklaşık 120-250 °C arasında bir erime sıcaklığına sahip olmakla beraber çoğunlukla erime noktalarında bozunmaktadırlar. Yapılarında bulunan farklı atom veya gruplar oksim bileşiklerine amfoterik karakter kazandırmaktadır. -OH grubunda bulunan protonlar oksim bileşiklerinin zayıf bazik özellik göstermelerini sağlarken, C=N çifte bağında bulunan azot atomu üzerindeki ortaklanmamış elektron çiftleri ise zayıf Lewis bazı özellik göstermelerine neden olmaktadır. Bu özelliklerinden dolayı zayıf asidik ve zayıf bazik çözeltilerde çözünürlükleri artmaktadır (Motaleb ve Selim, 2019). Çözelti ortamında monooksimlerin pKa değerlerinin 12-13, dioksimlerin ise 6-10 arasında olduğu görülür (Smith, 1996).

Tablo 2.1. Bazı monooksimlerin literatürde verilen pKa değerleri

Bileşik	pKa
Asetoksim	12.42
3-Pentanoksim	12.60
Asetaldehitoksim	12.30

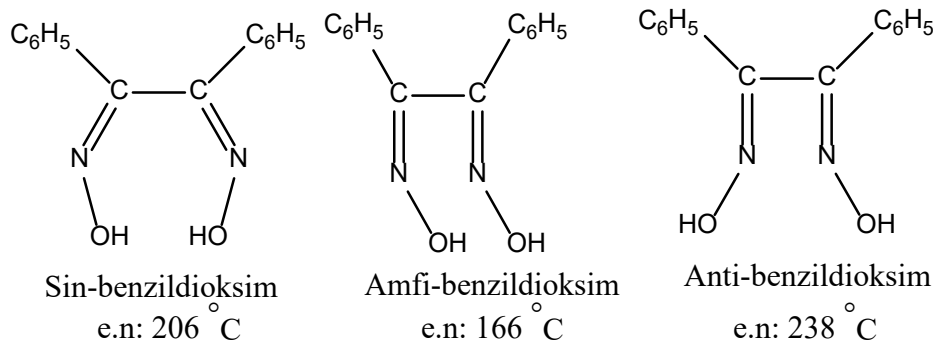
Tablo 2.2. Bazı dioksimlerin literatürde verilen pKa değerleri

Bileşik	pKa
Dihidroksiglioksim	6.81
Difenilglioksim	8.50
Glioksim	8.88
Dimetilglioksim	10.14

2.3. Oksimlerin Geometrik İzomerleri

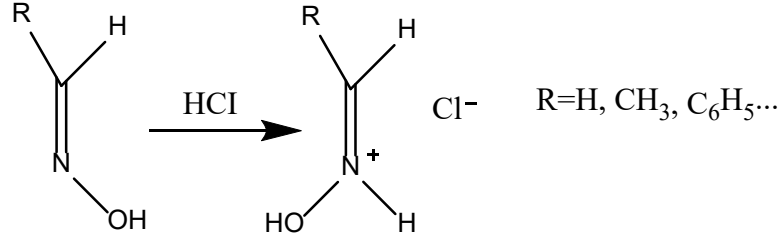
Oksimlerin yapısında bulunan C=N çifte bağı, bağ etrafındaki dönmeyi engellediği için geometrik izomerizme neden olmakta ve OH grubunun çifte bağa göre konumlanması bu izomerliğin türünü belirlemektedir (İrez ve Bekaroğlu, 1983).

İzomer yapılı oksim bileşiklerinde sin-, anti- ve amfi- izomerler arasında enerji farkları bulunmaktadır. Anti- izomerler, amfi- izomerlere göre daha düşük enerjiye sahiptirler. Bu nedenle amfi izomerler sıcaklık artışı ile kolayca bozunabilirler. Buna karşılık anti-izomerler daha kararlı bileşiklerdir. Bu farklılık izomerlerin erime noktalarında açık bir şekilde gözlenebilmektedir. Anti- izomer yapıda bulunan oksim bileşiklerinin erime sıcaklığının, diğer izomerik yapılara göre daha yüksek olduğu görülür (Gök vd., 1981)



Şekil 2.7. Bazı vic-dioksim bileşiklerinin geometrik izomerlerinin erime noktaları

Aldehit ve ketonlardan elde edilen oksim bileşiklerinin izomerlerinin enerjileri birbirlerine yakındır. Bu nedenle bu izomerler kolayca kendi aralarında birbirlerine dönüşebilmektedir. En kararlı izomerik yapı olan anti- izomer formu, amfi- ve sin- oksim bileşiklerinin hidroklorik asit ile reaksiyonları sonucunda, hidroklorür tuzu oluşumu üzerinden bu yapıya dönüştükleri görülür (Yıldırım vd., 2007)



Şekil 2.8. Sin- izomerin anti- izomere dönüşümü

2.4. Oksimlerin Spektroskopik Özellikleri

2.4.1. UV-VISIBLE Spektrumu

Literatürde yer alan oksim bileşiklerinin UV-Visible spektrumları incelendiğinde en belirgin ve karakteristik absorpsiyon bandı 250-300 nm aralığında gözlenen ve C=N grubunun $n \rightarrow \pi^*$ elektronik geçişine ait olan banddır. Oksim ligandlarının, geçiş metalleri ile oluşturdukları kompleksler $n \rightarrow \pi^*$ geçişine ait absorpsiyon bandlarının daha uzun dalga boylarına kaymalarına neden olmaktadır. Uv-Visible spektrumunda meydana gelen bu değişim komplekslerin sentezlendiğine dair en önemli kanıtlardan biridir (Dargelos ve Sandorfy, 1977)

Oksim metal komplekslerinin organik çözücülerde çözünürlüğünün düşük ve $d \rightarrow d$ geçişlerine ait absorpsiyon bandlarının şiddetlerinin zayıf olması, bu geçişlere ait absorpsiyon bandlarının gözlenmesini zorlaştırmaktadır (Macit, 1996).

2.4.2. INFRARED (IR) Spektrumu

Oksim bileşiklerinin IR spektrumları incelendiğinde, yapılarında bulunan fonksiyonel gruplara ait spesifik gerilim titreşim bandları sırasıyla C=N grubu için $1600-1700 \text{ cm}^{-1}$ aralığında, O-H grubu için $3200-3500 \text{ cm}^{-1}$ aralığında, N-O grubu için ise $850-950 \text{ cm}^{-1}$ aralığında gözlenmektedir. Komplekslerde koordinasyonun oksijen veya azot atomu üzerinde gerçekleşmesi durumuna göre, fonksiyonel grupların titreşim dalga sayılarında değişiklik gözlenmektedir (Lin vd., 1991).

2.4.3. ¹H-NMR Spektrumu

Monooksimlerde, O-H protonlarına ait ¹H-NMR pikleri yaklaşık 9.00-13.00 ppm arasında gözlenir. Dioksimlerde ise gözlenen ¹H-NMR pikleri izomerliğe göre farklılık göstermektedir. Anti- izomerlerde 10.00 ppm'in üzerinde tekli bir pik gözlenirken, amfi- ve sin- izomerlerde birbirlerine yakın iki ayrı pik gözlenir. Oksim bileşiklerinin NMR spektrumları elde edilirken ortama D₂O ilave edilirse bileşiklerdeki OH grupları üzerindeki protonlar, dötöryumla yer değiştirir ve ¹H-NMR piklerinin kaybolduğu görülür (Vasiltsov vd., 2009)

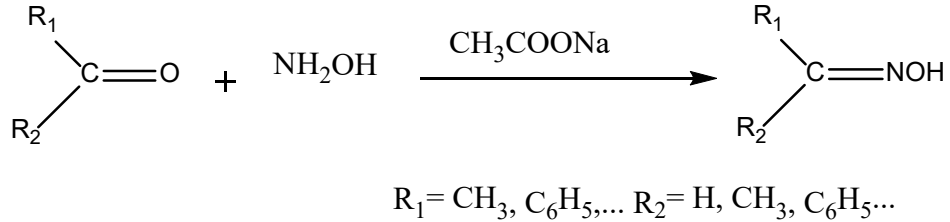
2.4.4. ¹³C-NMR Spektrumu

Oksim bileşiklerinde, C=N-OH grubu karbonunun karakteristik ¹³C-NMR pikleri, mono oksimler için 135-165 ppm aralığında gözlenirken, aminoglioksimler durumunda ise 140-155 ppm aralığında ortaya çıktıkları gözlenir (Pandiarajan, 1986)

2.5. Oksimlerin Eldesi

2.5.1. Aldehit ve Ketonlardan Oksim Eldesi

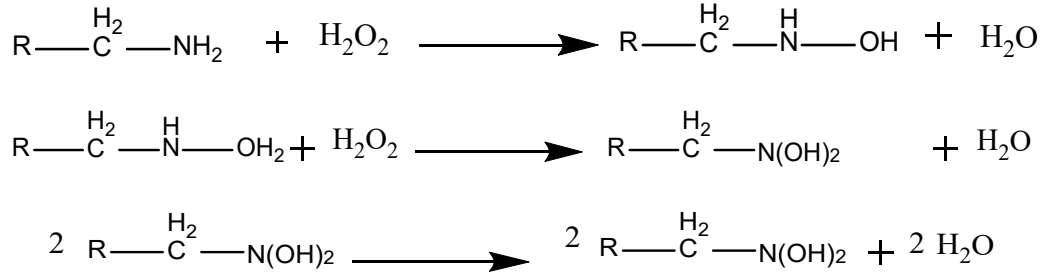
Oksimlerin eldesinde en fazla kullanılan sentez yöntemlerinden biridir. Aldehit ve ketonların hidroksilamin ile reaksiyonlarını sonucunda yeni oksim ligandları sentezlenebilmektedir (Damlımljanovic vd., 2006)



Şekil 2.9. Aldehit ve ketonlardan hidroksilamin katılması ile oksim eldesi

2.5.2. Primer Aminlerin Yükseltgenmesinden Oksim Eldesi

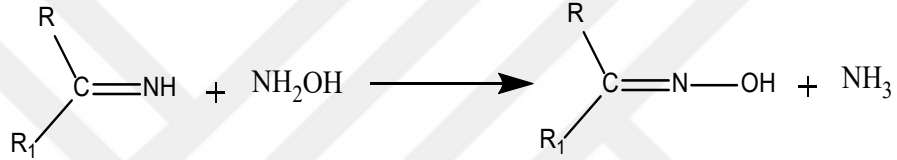
Primer aminlerin H₂O₂ veya Caros asidi (H₂SO₅) ile yükseltgenmesi sonucunda oksimler elde edilir (Constantinos vd., 2005; Suresh vd., 1995).



Şekil 2.10. Primer aminlerden oksim eldesi

2.5.3. Ketiminlerden Oksim Eldesi

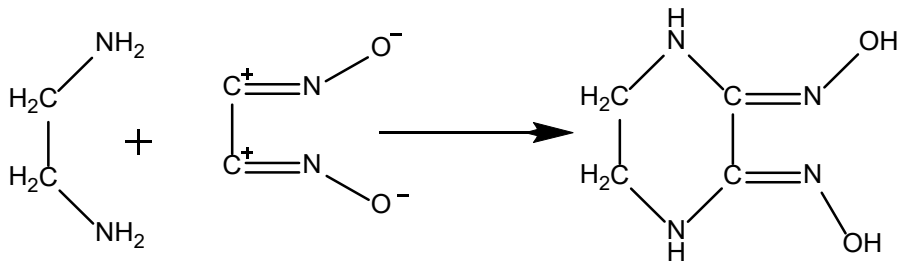
Sentez reaksiyonu keton bileşiklerinden oksim eldesine benzemektedir. Keton bileşiklerine göre ketiminlerden, oksim eldesi daha kolay bir yöntemdir (Mehrotra vd., 1975; Hasdemir, 2017)



Şekil 2.11. Ketiminlerden oksim eldesi

2.5.4. Disiyan-di-N-oksit Katılmasıyla Oksim Eldesi

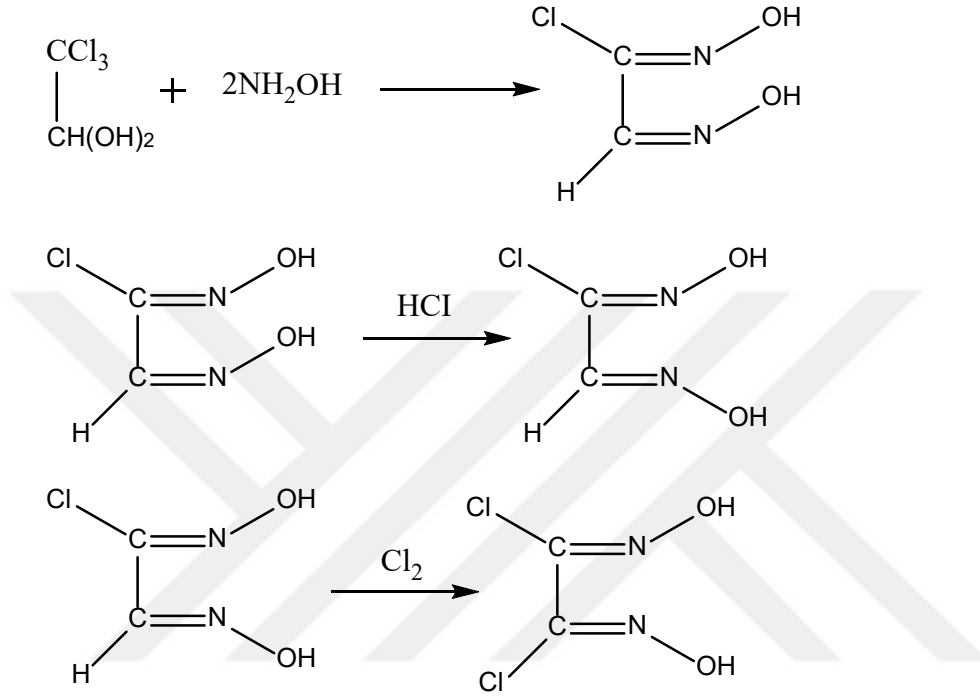
Bu sentez yönteminde, öncelikle gliksim bileşiğinin 0 °C 'nin altında kloroform gibi çözücüler içerisindeki süspansiyonu hazırlanır. Üzerine Na₂CO₃ sulu çözeltisinin ilave edilmesiyle disiyan-di-N-oksit ara ürünü elde edilir. Bu bileşiğin âmin veya diamin bileşikleriyle -10 °C 'nin altında gerçekleşen reaksiyonu sonucu oksim bileşikleri elde edilir. Disiyan-di-N-oksit kararsız bir bileşik olduğu için 0 °C 'nin üzerinde hızlı bir şekilde patlayarak bozunur. Bu nedenle bu yöntem verimli, ancak çok dikkatli bir sentez yoludur (Serin ve Bekaroğlu, 1983; Varvoglis, 1984).



Şekil 2.12. Disiyan-di-N-oksit katılması ile oksim sentezi

2.5.5. Kloralhidrattan Oksim Eldesi

Kloralhidratin, hidroksilamin hidroklorür ile reaksiyonu sonucunda dioksim bileşikleri elde edilmektedir. Bu yolla sentez, birkaç ara basamak sonucunda, anti-klorodiglioksim oluşumuna kadar yürütülebilir (Macit, 1996).

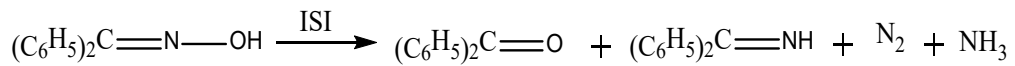


Şekil 2.13. Kloralhidrattan oksim sentezi

2.6. Oksimlerin Reaksiyonları

2.6.1. Isı ve Işık Etkisi ile Reaksiyonları

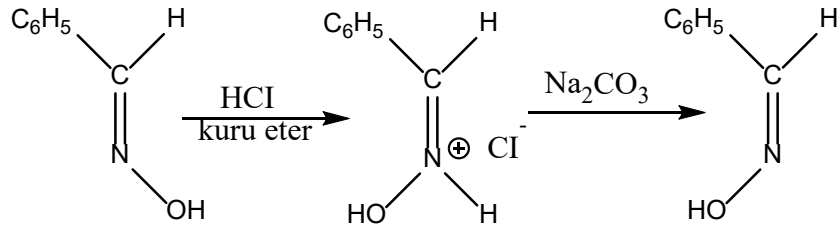
Oksimler kararlı bileşikler olmasına rağmen uzun süre ısı ve ışığa maruz kaldıklarında bozunarak azotlu anorganik ve karbonil bileşikleri oluştururlar. Isıtılan oksimler hızlı bir şekilde bozunur (Kurtoglu vd., 2006).



Şekil 2.14. Benzofenonoksimin ısı etkisiyle bozunması

2.6.2. Asitlerle Reaksiyonları

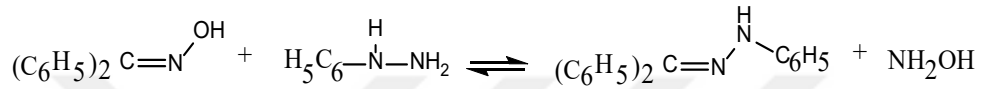
Oksimler, asitlere karşı dayanıklıdır. Buna karşılık mineral asitlerle tuzlarını oluştururlar. Oksimlerin izomer dönüşümü için asit etkisinden yararlanılır (Sahyoun, 2019).



Şekil 2.15. Oksimlerin asitlerle reaksiyonu

2.6.3. Nükleofillerle Reaksiyonları

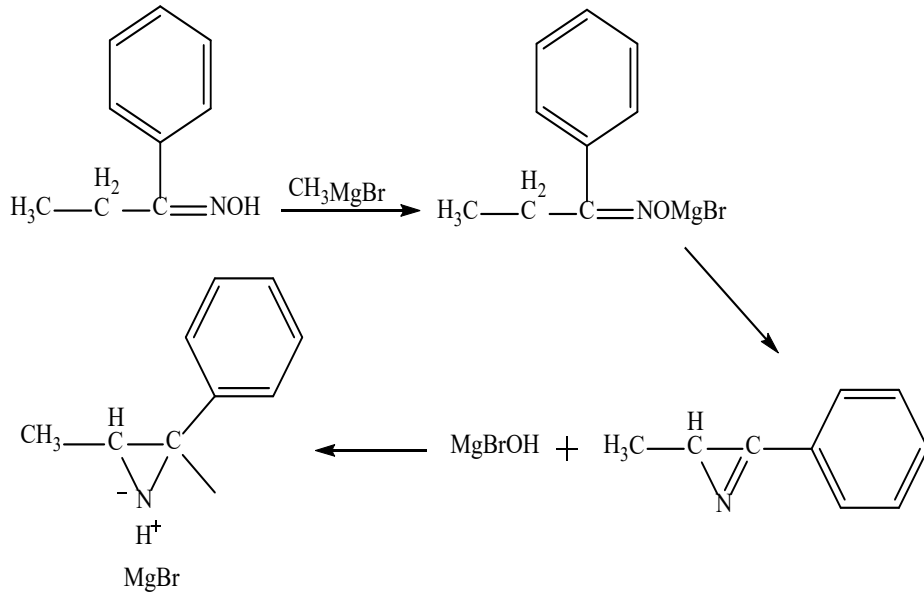
Oksimler, nükleofilik özelliği olan birçok reaktifle oksim karbonu üzerinden kolayca reaksiyon verebilir (Freeman,1973).



Şekil 2.16. Oksimlerin nükleofillerle reaksiyonları

2.6.4. Grignard Reaktifleri ile Reaksiyonları

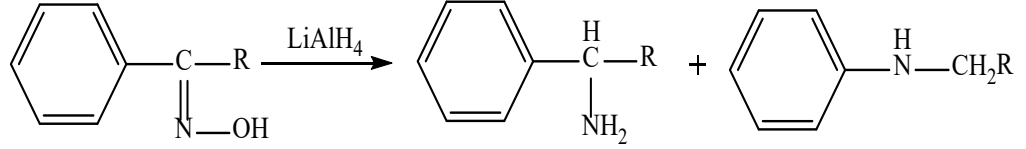
Oksim bileşikleri, Grignard reaktifleri ile reaksiyon verirler. Eğer, oksim bileşiği α -hidrojeni bulunduruyor ise, aziridin magnezyum türevleri elde edilir (Kukushin vd., 1996).



Şekil 2.17. Oksimlerin Grignard bileşikleri ile reaksiyonları

2.6.5. İndirgenme Reaksiyonları

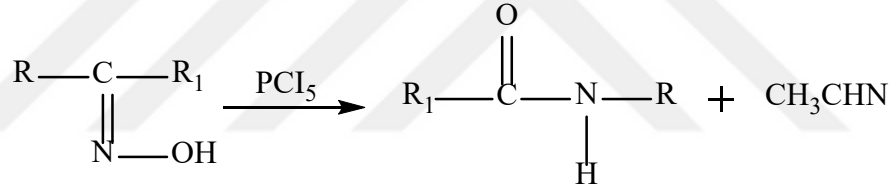
Oksimlerin yapısında bulunan C=N çifte bağı lityum alüminyum hidrür ve sodyum borhidrür gibi bileşikler kullanılarak indirgenebilirler. Bu reaksiyon sonucunda genellikle aminler, bazı durumlarda da hidroksil aminler veya azirinler oluşur (Kukushkin vd., 1996).



Şekil 2.18. Oksimlerin LiAlH₄ ile indirgenme reaksiyonu

2.6.6. Beckmann Çevrilme Reaksiyonları

Oksimler fosforpentaklorür, derişik sülfirik asit, asetik asit ve polifosforik asit gibi reaktiflerle muamele edildiğinde sübtitüe amidlere çevrilir. Bu reaksiyon “Beckmann çevrilmesi” olarak isimlendirilir (Mikhaleva, 2006).



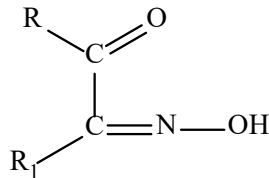
Şekil 2.19. Oksimlerde Beckmann çevrilmesi reaksiyonu

2.7. Oksim Ligandları

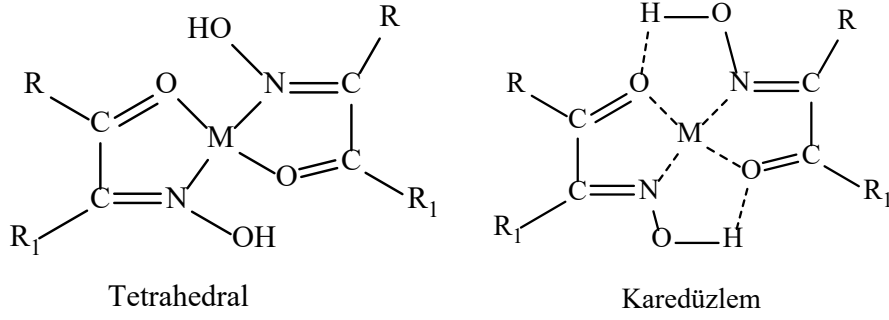
2.7.1. Monooksimler

2.7.1.1. Karbonil Oksimler

Oksim grubunun bulunduğu karbon atomuna komşu karbon atomu üzerinde, karbonil grubu bulunduran oksim bileşikleridir (Chakravorty, 1974).



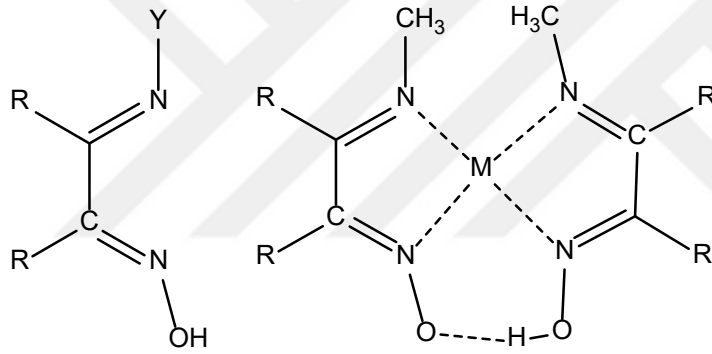
Şekil 2.20. Karbonil oksimler



Şekil 2.21. Tetrahedral ve karedüzlem yapıdaki karbonil oksimlerin metal kompleksleri

2.7.1.2. İmin Oksimler

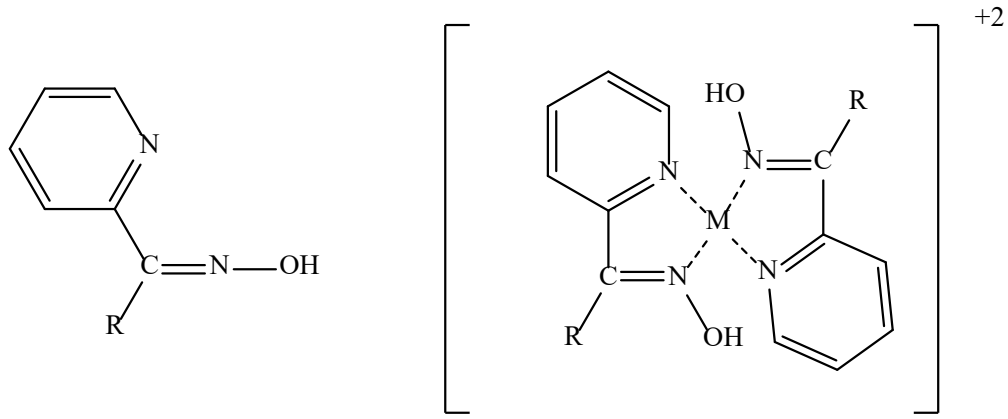
İmin oksimler, yapılarında schiff bazı bulunduran bileşiklerdir. Sahip oldukları elektron verici grup sayısına göre geçiş metalleri ile koordinasyonunda iki, üç, dört veya çok dişli ligant olarak davranabilirler ve farklı geometrilerde kompleksler oluştururlar (Çolak vd., 2009).



Şekil 2.22. İmin-oksım ve metal kompleksleri

2.7.1.3. Piridin Oksimler

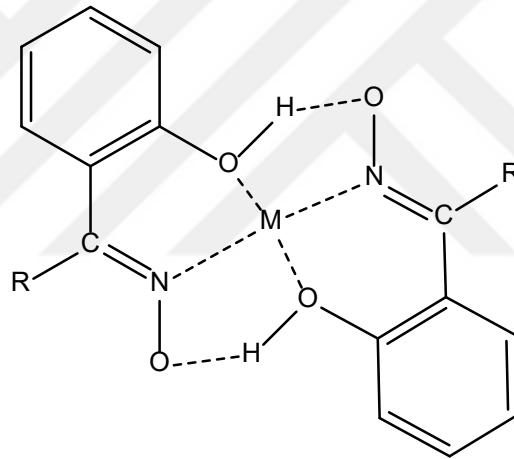
Pridin oksimler, halka ve oksim grubunda bulunan azotlar üzerinden metal atomuna koordine olurlar (Constantinos vd., 2005).



Şekil 2.23. Pridin oksim ve metal kompleksleri

2.7.1.4. Hidroksi Oksimler

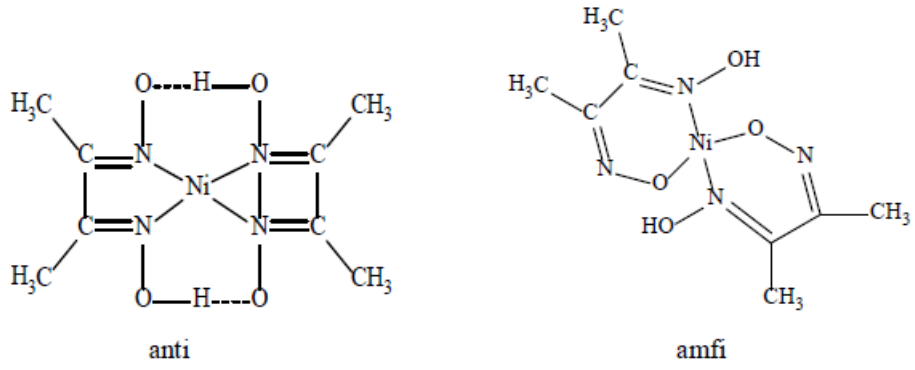
Hidroksi oksimler, metal atomuna oksijen ve azot atomu üzerinden koordine olarak iki dişli ligand olarak davranırlar (Tabolin vd., 2009; Szymanowski, 2009).



Şekil 2.24. Hidroksi oksim-metal kompleksi

2.7.2. Dioksimler

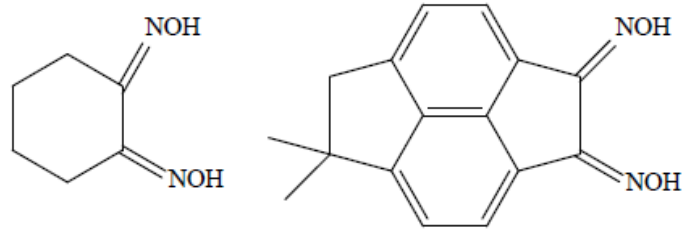
Yapısında reaksiyonda kullanılan reaktiflere bağlı olarak aynı veya farklı iki -C=N-OH grubu bulunduran bileşiklerdir. Komşu karbonlardaki oksim grupları, anti- veya amfi- izomer yapısına bağlı olarak metale, farklı atomlar üzerinden koordine olurlar. Anti-dioksim formundaki bileşikler metal atomuna C=N grubundaki azot atomları üzerinden koordine olurken, amfi- formdaki dioksim bileşiklerinde ise bu koordinasyon azot ve oksijen atomları üzerinden gerçekleşir. Bu nedenle anti formdaki oksim ligandlarının, Ni(II) kompleksleri kırmızı renkli olup kare düzlem geometriye sahiptir. Amfi izomer oksim ligandların Ni(II) kompleksleri sarı-yeşil renkte olup, tetrahedral geometriye sahiptirler (Motaleb ve Selim, 2019; Gök,1981).



Şekil 2.25. Anti- ve amfi nikel dimetilgliksim kompleksleri

2.7.2.1. Halkasal Dioksimler

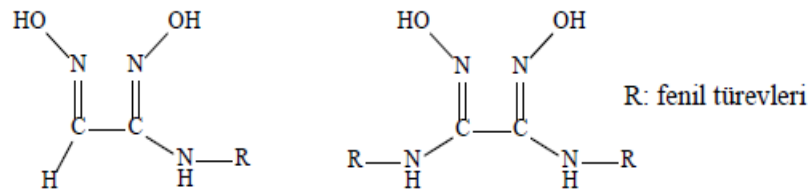
Bu moleküllerde, halka üzerinde birbirine komşu iki karbon atomu üzerinde oksim grubu bulunduran bileşiklerdir (Sukhorukov, 2011)



Şekil 2.26. Halkasal dioksim ligandları

2.7.2.2. Halkasal Olmayan Dioksimler

Kloro ve diklorogliksim bileşiklerinin NH_2 , $-\text{SH}$ ve OH grupları içeren bileşiklerle reaksiyonu sonucu elde edilen oksim bileşikleridir. Diklorogliksim bileşiğinden elde edilen oksimler simetrik yapıya sahiptirler (Macit vd., 1995).



Şekil 2.27. Fenilaminogliksim ve fenildiaminogliksim ligandları

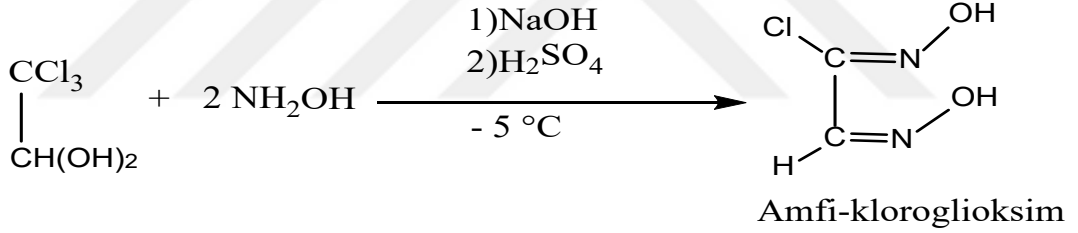
3. DENEYSEL KISIM

3.1. Ligandların Sentezi

3.1.1. Anti-klorogliksimin Sentezi

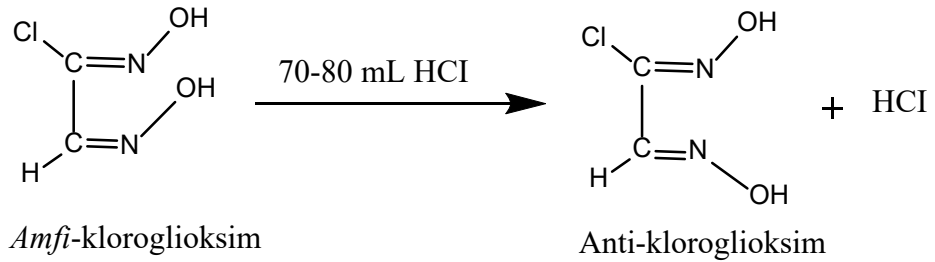
Anti-klorogliksim literatürde verildiği şekilde sentezlenmiştir (Macit, 1996).

1,75 mol (122 g) hidroksilamin hidroklorür 250 mL saf suda çözöldü. Bu çözöltiye, 0,88 mol (48 g) Na₂CO₃ yavaş bir şekilde karıştırılarak ilave edildi. Elde edilen renksiz çözöltiye 0,60 mol (100 g) kloralhidrat ilave edildi ve karıştırıldı. Karışım, bir gece buzdolabında bekletildikten sonra 2,7 mol (54 g) NaOH'un 160 mL saf sudaki çözöltisi -5 °C de karıştırılarak eklendi. Elde edilen krem kıvamındaki karışım sıvı azot ile soğutulduktan sonra 32-35 mL %98'lik H₂SO₄, ile muamele edildi. Bu işlem sonunda oluşan beyaz çökelek vakumda süzöldü ve oda sıcaklığında kurutuldu. Kurutulan çökelek dietileter ile ekstrakte edilerek, reaksiyon ortamında oluşan amfi-klorogliksim çözöcü fazına alındı. Eter fazı evaporatör yardımıyla uzaklaştırılarak elde edilen amfi-klorogliksim saf bir şekilde elde edildi.



Şekil 3.1. Amfi-klorogliksimin sentezi

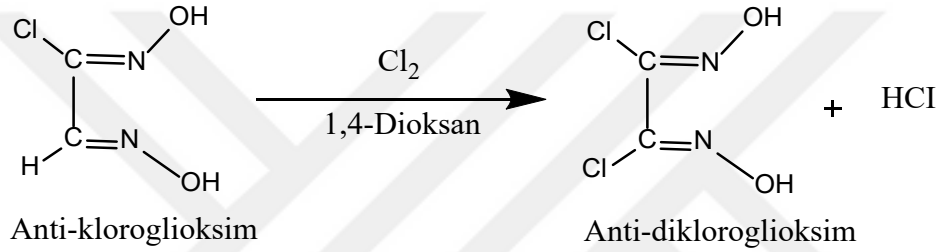
Amfi-klorogliksim bileşiği 70-80 mL %36,5'lik HCl çözöltisi ile muamele edilerek anti- formuna dönüştüröldü ve beyaz iğne seklinde kristaller elde edildi. Kristaller Goch krozesi kullanılarak süzöldü ve kurutuldu. Kurutulan beyaz kristaller kloroform ile yıkanarak saflaştırıldı. Elde edilen bileşiğin erime noktasının ve infrared spektrumunun literatür ile uyumlu olduğu görölmüştür (Witek vd., 1990).



Şekil 3.2. Amfi-klorogliksimden anti-klorogliksimin sentezi

3.1.2. Anti-diklorogliksim Sentezi

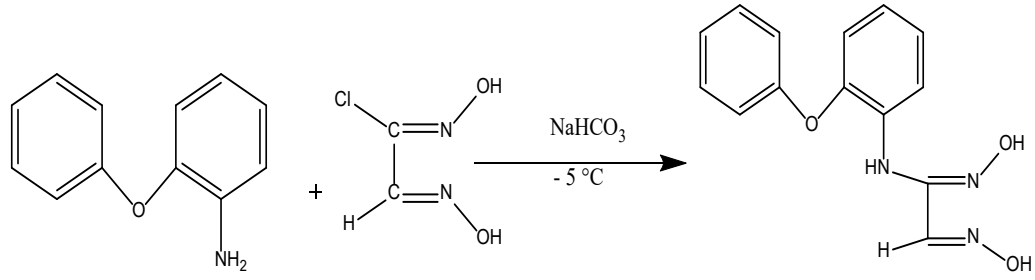
Elde edilen anti-klorogliksim, 75 mL dioksan 'da çözüldü. Karışımın sıcaklığı sıvı azot kullanılarak -5 °C'nin altına indirildikten sonra içerisinden klor gazı geçirildi. Reaksiyon verimini arttırmak için tepkime Uv ışığı altında gerçekleştirildi. Klor gazı geçirme işlemine reaksiyon karışımının rengi yeşile döndükten sonra 15 dakika daha devam edildi ve reaksiyon balonu tuz-buz banyosunda UV ışığı altında bekletildi. Anti-diklorogliksim beyaz kristaller halinde çökerek reaksiyon ortamından ayrıldı. Elde edilen kristaller süzülerek ayrıldı ve kurutuldu. Elde edilen anti-diklorogliksimin erime sıcaklığı 212-213 °C olarak gözlenmiş olup bu değer in literatürde verilen değer ile uyumlu olduğu görülmüştür (Andrianov vd.,1992).



Şekil 3.3. Anti-diklorogliksimin sentezi

3.1.3. Anti-2-fenoksifenilaminogliksim Ligandının sentezi, (L¹H₂)

1,15 g (6,2 mmol) 2-Fenoksianilin 15 mL etanolde çözüldü ve üzerine 0,76 g (6,2 mmol) anti-klorogliksimin 20 mL etanoldeki çözeltisi -5 °C de damla damla ilave edilerek karıştırıldı. Reaksiyon sırasında oluşan HCl nedeniyle deneysel ortamın düşen pH'ı. alkol-su karışımında hazırlanan 0,52 g (6,2 mmol) NaHCO₃ çözeltisinin ilavesi ile yükseltildi. Reaksiyon 5 saat tuz-buz banyosunda karıştırıldıktan sonra üzerine soğuk saf su ilave edildi ve bir süre daha karıştırma işlemine devam edildi. Vic-dioksim ligandlarının su içerisindeki çözünürlüğü düşük olduğundan dolayı sentezlenen oksim bileşiği beyaz çökelek halinde çöktürüldü ve süzülerek reaksiyon ortamından ayrıldı. Elde edilen ligand deiyonize su ile yıkandıktan sonra etanol içerisinde çözülerek kristallendirilmeye bırakıldı. Elde edilen kristallerin X-ışınları yöntemi ile yapısı aydınlatıldı



Şekil 3.4. Anti-2-fenoksifenilaminogliksim ligandının (L¹H₂) sentezi

Verim %70 olup, madde 144-148 °C sıcaklık aralığında bozunmaktadır.

Ligandın metanol, etanol, N,N'-dimetilformamid, dimetilsülfoksit gibi çözücüler içerisinde çözünürlüğü iyi, su içerisinde ise azdır.

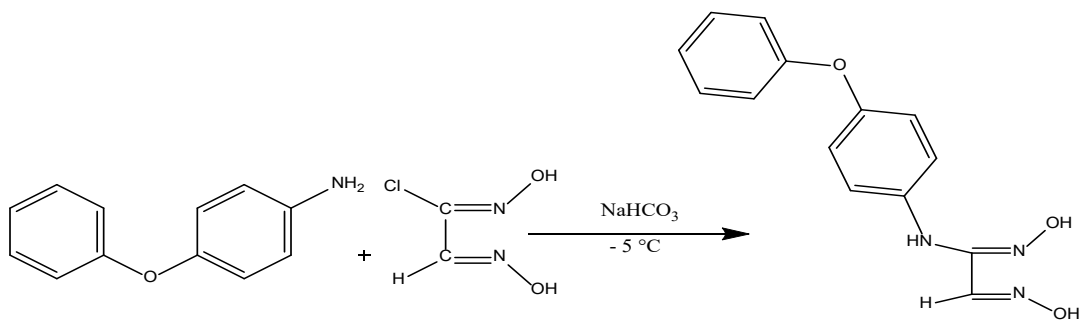
Bileşiğin kapalı formülü C₁₄H₁₃N₃O₃ olup, mol tartısı 271,27 g/mol 'dür. Formüle göre hesaplanan ve elementel analiz yöntemi ile bulunan % bileşim değerleri aşağıda verilmiştir:

Tablo 3.1. Anti-2-fenoksifenilaminogliksim ligandının (L¹H₂) elementel analiz değerleri

	% C	% H	% N
Hesaplanan	61,99	4,83	15,49
Bulunan	62,02	4,86	15,53

3.1.4. Anti-4-fenoksifenilaminogliksimin Ligandının Sentezi, (L²H₂)

1,15 g (6,2 mmol) 4-Fenoksianilin 15 mL etanolde çözüldü ve üzerine 0,76 g (6,2 mmol) anti-klorogliksimin 20 mL etanoldeki çözeltisi -5 °C de damla damla ilave edilerek karıştırıldı. Reaksiyon sırasında oluşan HCl nedeniyle deneysel ortamın düşen pH'ı. alkol-su karışımında hazırlanan 0,52 g (6,2 mmol) NaHCO₃ çözeltisinin ilavesi ile yükseltildi. Reaksiyon 5 saat tuz-buz banyosunda karıştırıldıktan sonra üzerine soğuk saf su ilave edildi ve bir süre daha karıştırma işlemine devam edildi. Vic-dioksim ligandlarının su içerisindeki çözünürlüğü düşük olduğundan dolayı sentezlenen oksim bileşiği beyaz çökelek halinde çöktürüldü ve süzülerek reaksiyon ortamından ayrıldı. Elde edilen ligand deiyonize su ile yıkandıktan sonra etanol içerisinde çözülerek kristallenmeye bırakıldı.



Şekil 3.5. Anti-4-fenoksifenilaminogliksim ligandının (L^2H_2) sentezi

Verim %76 olup, madde 148-152 °C sıcaklık aralığında bozunmaktadır.

Ligandın metanol, etanol, N,N'-dimetilformamid, dimetilsülfoksit gibi çözücüler içerisinde çözünürlüğü iyi, su içerisinde ise azdır.

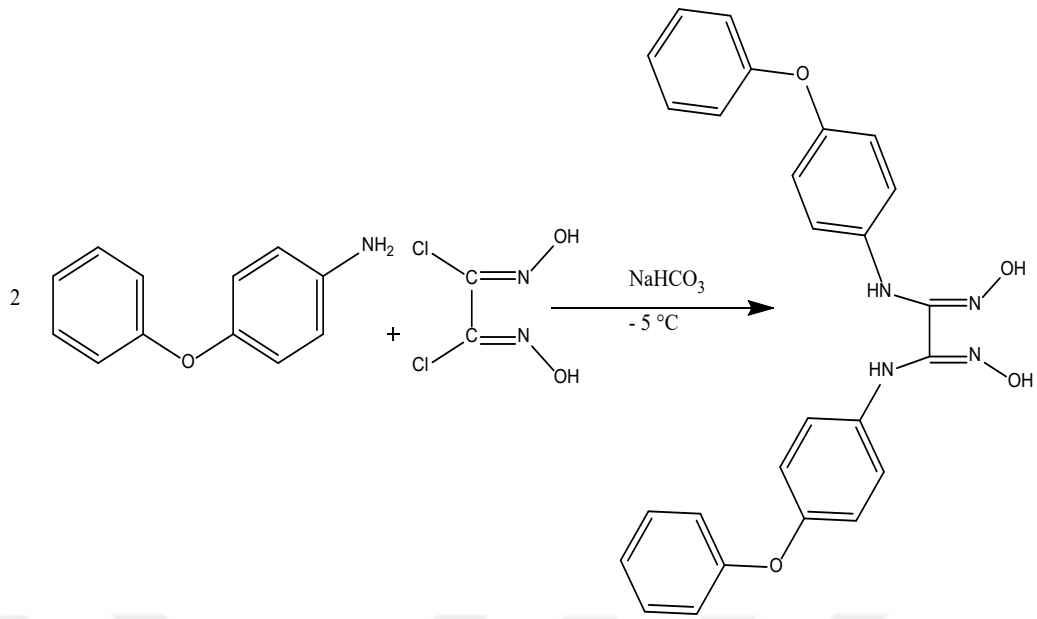
Bileşiğin kapalı formülü $C_{14}H_{13}N_3O_3$ olup, mol tartısı 271,27 g/mol 'dür. Formüle göre hesaplanan ve elementel analiz yöntemi ile bulunan % bileşim değerleri aşağıda verilmiştir:

Tablo 3.2. Anti-4-fenoksifenilaminogliksim ligandının (L^2H_2) elementel analiz sonuçları

	% C	% H	% N
Hesaplanan	61,99	4,83	15,49
Bulunan	62,07	4,89	15,61

3.1.5. Anti-di-4-fenoksifenilaminogliksim Ligandının Sentezi (L^3H_2)

1,15 g (6,2 mmol) 4-Fenoksianilin 15 mL etanolde çözüldü ve üzerine 0,48 g (3,1 mmol) anti-diklorogliksimin 20 mL etanoldeki çözeltisi -5 °C de damla damla ilave edilerek karıştırıldı. Reaksiyon sırasında oluşan HCl nedeniyle deneysel ortamın düşen pH 'ı alkol-su karışımında hazırlanan 0,52 g (6,2 mmol) $NaHCO_3$ çözeltisinin ilavesi ile yükseltildi. Reaksiyon 5 saat tuz-buz banyosunda karıştırıldıktan sonra üzerine soğuk saf su ilave edildi ve bir süre daha karıştırma işlemine devam edildi. Vic-dioksim ligandlarının su içerisindeki çözünürlüğü düşük olduğundan dolayı sentezlenen oksim bileşiği beyaz çökelek halinde çöktürüldü ve süzülerek reaksiyon ortamından ayrıldı. Elde edilen ligand deiyonize su ile yıkandıktan sonra etanol içerisinde çözülerek kristallenmeye bırakıldı. Ligandın toz halinde çöktüğü gözlemlendi.



Şekil 3.6. Anti-di-4-fenoksifenilaminogliksim (L^3H_2) ligandının sentezi

Verim % 68 olup, madde 162-166 °C sıcaklık aralığında bozunmaktadır.

Ligandın metanol, etanol, N,N'-dimetilformamid, dimetilsülfoksit gibi çözücüler içerisinde çözünürlüğü iyi, su içerisinde ise azdır.

Bileşiğin kapalı formülü $C_{26}H_{22}N_4O_4$ olup, mol tartısı 454,16 g/mol' dür. Formüle göre hesaplanan ve elementel analiz yöntemi ile bulunan % bileşim değerleri aşağıda verilmiştir:

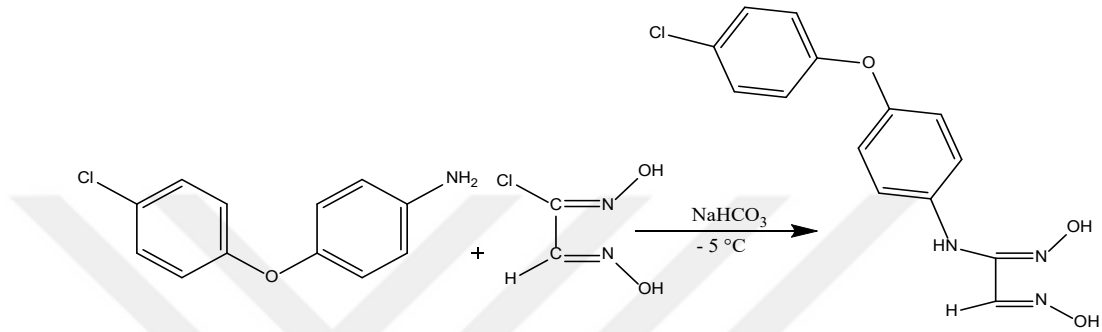
Tablo 3.3. Anti-di-4-fenoksifenilaminogliksimin (L^3H_2) ligandının elementel analiz değerleri

	% C	% H	% N
Hesaplanan	68,71	4,88	12,33
Bulunan	68,84	4,94	12,37

3.1.6. Anti-4-(4-klorofenoksifenil)aminogliksim Ligandının Sentezi (L^4H_2)

1,15 g (5,2 mmol) 4-(4-Klorofenoksi)anilin 15 mL etanolde çözüldü ve üzerine 0,64 g (5,2 mmol) anti-diklorogliksimin 20 mL etenoldeki çözeltisi -5 °C de damla damla ilave edilerek karıştırıldı. Reaksiyon sırasında oluşan HCl nedeniyle deneysel ortamın düşen pH'ı. alkol-su karışımında hazırlanan 0,44 g (5,2 mmol) $NaHCO_3$

çözültüsünün ilavesi ile yükseltildi. Reaksiyon 5 saat tuz-buz banyosunda karıştırıldıktan sonra üzerine soğuk saf su ilave edildi ve bir süre daha karıştırma işlemine devam edildi. Vic-dioksim ligandlarının su içerisindeki çözünürlüğü düşük olduğundan dolayı sentezlenen oksim bileşiği beyaz çökelek halinde çöktürüldü ve süzülerek reaksiyon ortamından ayrıldı. Elde edilen ligand deiyonize su ile yıkandıktan sonra etanol içerisinde çözülerek kristallendirilmeye bırakıldı. Ligandın toz halinde çöktüğü gözlemlendi.



Şekil 3.7. Anti-4-(4-klorofenoksifenil)aminogliksim (L⁴H₂) ligandının sentezi

Verim % 73 olup, madde 151-154 °C sıcaklık aralığında bozunmaktadır.

Ligandın metanol, etanol, N,N'-dimetilformamid, dimetilsülfoksit gibi çözücüler içerisinde çözünürlüğü iyi, su içerisinde ise azdır.

Bileşiğin kapalı formülü C₁₄H₁₂ClN₃O₃ olup, mol tartısı 305,05 g/mol 'dür. Formüle göre hesaplanan ve elementel analiz yöntemi ile bulunan % bileşim değerleri aşağıda verilmiştir:

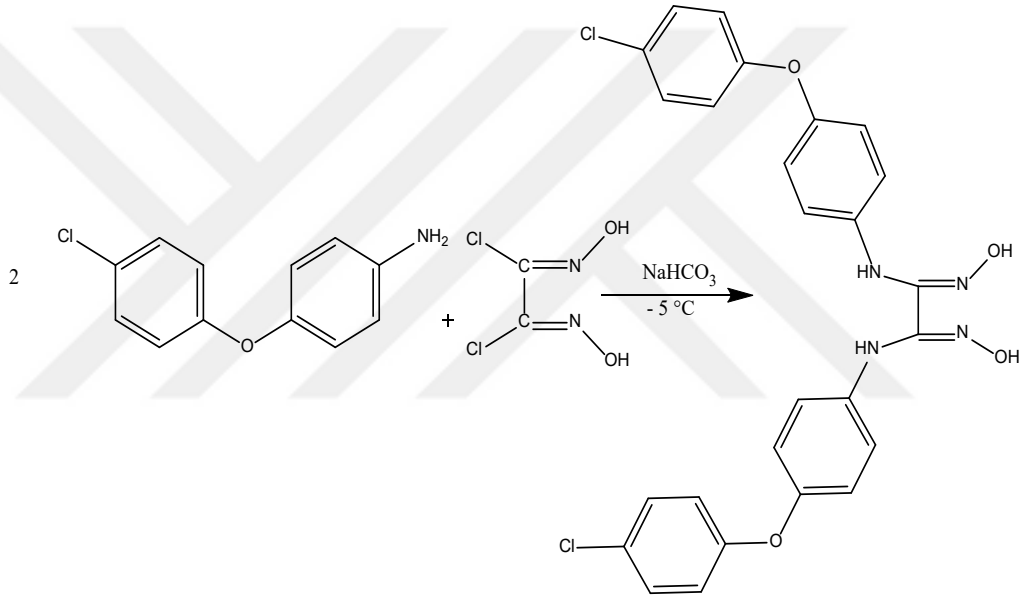
Tablo 3.4. Anti-4-(4-klorofenoksifenil)aminogliksim (L⁴H₂) ligandının elementel analiz değerleri

	% C	% H	% N
Hesaplanan	55,00	3,96	13,75
Bulunan	55,14	4,05	13,91

3.1.7. Anti-di-4-(4-klorofenoksifenil)aminogliksim Ligandının Sentezi (L⁵H₂)

1,15 g (5,2 mmol) 4-(4-Klorofenoksi)anilin 15 mL etanolde çözüldü ve üzerine

0,41 g (2,6 mmol) anti-diklorogliksimin 20 mL etenoldeki çözeltisi -5 °C de damla damla ilave edilerek karıştırıldı. Reaksiyon sırasında oluşan HCl nedeniyle deneysel ortamın düşen pH'ı. alkol-su karışımında hazırlanan 0,44 g (5,2 mmol) NaHCO₃ çözeltisinin ilavesi ile yükseltildi. Reaksiyon 5 saat tuz-buz banyosunda karıştırıldıktan sonra üzerine soğuk saf su ilave edildi ve bir süre daha karıştırma işlemine devam edildi. Vic-dioksim ligandlarının su içerisindeki çözünürlüğü düşük olduğundan dolayı sentezlenen oksim bileşiği beyaz çökelek halinde çöktürüldü ve süzülerek reaksiyon ortamından ayrıldı. Elde edilen ligand deiyonize su ile yıkandıktan sonra etanol içerisinde çözülerek kristallenmeye bırakıldı. Ligandın toz halinde çöktüğü gözlemlendi.



Şekil 3.8. Anti-di-4-(4-klorofenoksifenil)aminogliksim (L⁵H₂) ligandının sentezi

Verim % 71 olup, madde 173-177 °C sıcaklık aralığında bozunmaktadır.

Ligandın metanol, etanol, N,N'-dimetilformamid, dimetilsülfoksit gibi çözücüler içerisinde çözünürlüğü iyi, su içerisinde ise azdır.

Bileşiğin kapalı formülü C₂₆H₂₀Cl₂N₄O₄ olup, mol tartısı 522,08 g/mol 'dür. Formüle göre hesaplanan ve elementel analiz yöntemi ile bulunan % bileşim değerleri aşağıda verilmiştir:

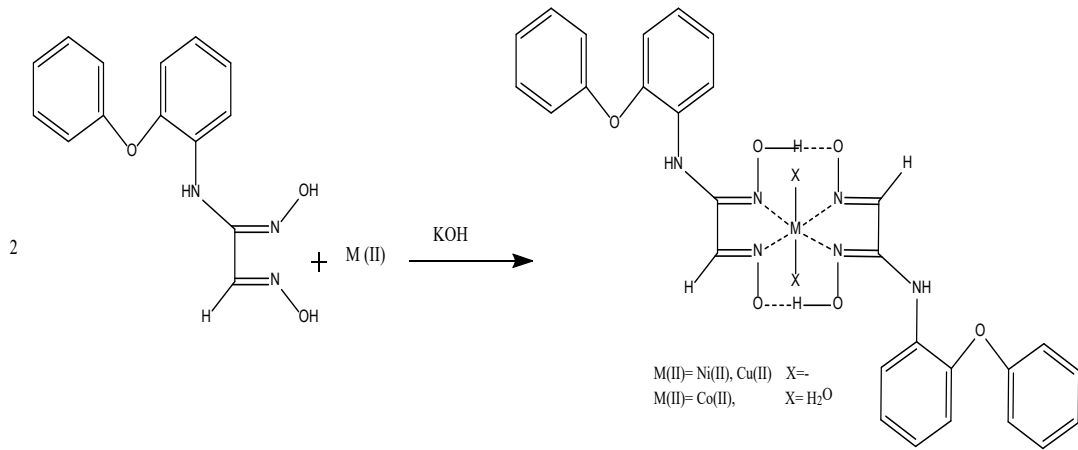
Tablo 3.5. Anti-di-4-(4-klorofenoksifenil)aminogliksim (L^5H_2) ligandının elementel analiz değerleri

	% C	% H	% N
Hesaplanan	59,67	3,85	10,71
Bulunan	59,82	3,94	10,87

3.2. Komplekslerin Sentezi

3.2.1. Anti-bis[2-fenoksifenilaminogliksimato] Nikel(II), Bakır(II) ve Kobalt(II) Komplekslerinin Sentezi

Ni(II), Cu(II) ve Co(II) komplekslerinin sırasıyla sentezi için 2,71 g (10 mmol) ligandın 40 mL etanoldeki çözeltisine, 1,24 g (5 mmol) $Ni(CH_3COO)_2 \cdot 4H_2O$, 0,998 g (5 mmol) $Cu(CH_3COO)_2 \cdot H_2O$ ve 1,24 g (5 mmol) $Co(CH_3COO)_2 \cdot 4H_2O$ 'ın etanol-su karışımındaki çözeltileri karıştırılarak damla damla ilave edildi. Reaksiyon oda sıcaklığında 2 saat karıştırıldıktan sonra, üzerine 0,5 mL %1'lik KOH ilave edilerek karıştırma işlemine 50-60 °C'de 7 saat daha devam edildi. Çökelek halinde elde edilen kompleksler süzülerek reaksiyon ortamından ayrıldı. Sentezlenen kompleksler sırasıyla sıcak etanol, metanol ve aseton ile birkaç kez yıkanarak saflaştırıldı.



Şekil 3.9. Anti-bis[2-fenoksifenilaminogliksimato] Nikel(II), Bakır(II) ve Kobalt(II) komplekslerinin sentezi

Kompleksler, N,N'-dimetilformamid ve dimetilsülfoksit içerisinde çözünmekte olup su ve etil alkol içerisinde çözünmemektedir.

[Ni(L¹H)₂] kompleksi kırmızı renklidir ve erime sıcaklığı 250 °C den yüksektir. Verim % 78 olup, hesaplanan mol ağırlığı 598,11 g/mol'dür.

Bileşiğin, C₂₈H₂₄N₆O₆Ni formülüne göre hesaplanan ve elementel analiz yöntemi ile bulunan % bileşim değerleri aşağıda verilmiştir:

Tablo 3.6. C₂₈H₂₄N₆O₆Ni bileşiğinin elementel analiz değerleri

	% C	% H	% N
Hesaplanan	56,12	4,04	14,03
Bulunan	56,17	4,09	14,12

[Cu(L¹H)₂] kompleksi yeşil renklidir ve erime sıcaklığı 250 °C den yüksektir. Verim % 62 olup, hesaplanan mol ağırlığı 603,10 g/mol 'dür.

Bileşiğin, C₂₈H₂₄N₆O₆Cu formülüne göre hesaplanan ve elementel analiz yöntemi ile bulunan % bileşim değerleri aşağıda verilmiştir:

Tablo 3.7. C₂₈H₂₄N₆O₆Cu bileşiğinin elementel analiz değerleri

	% C	% H	% N
Hesaplanan	55,67	4,00	13,91
Bulunan	55,81	4,07	14,12

[Co(L¹H)₂(H₂O)₂] kompleksi koyu kahve renklidir ve erime sıcaklığı 250 °C den yüksektir. Verim % 76 olup, hesaplanan mol ağırlığı 635,49 g/mol 'dür

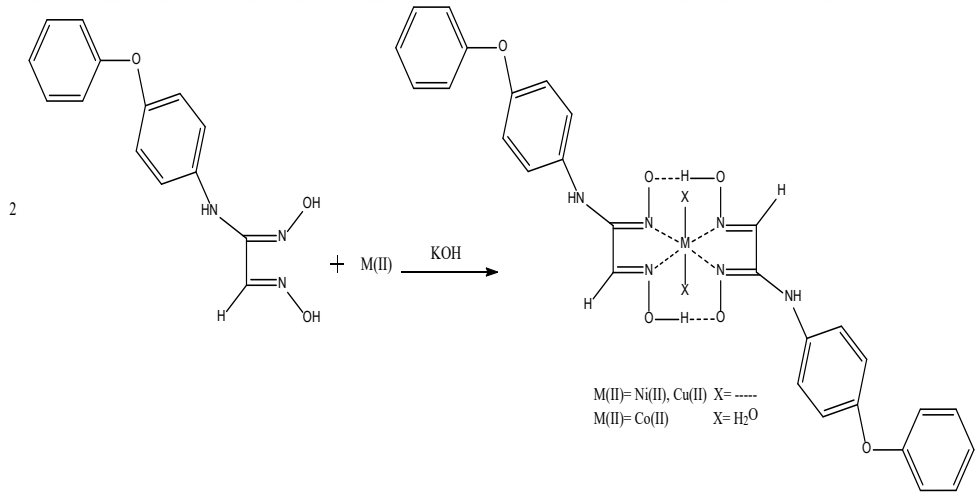
Bileşiğin, C₂₈H₂₈N₆O₈Co formülüne göre hesaplanan ve elementel analiz yöntemi ile bulunan % bileşim değerleri aşağıda verilmiştir:

Tablo 3.8. C₂₈H₂₈N₆O₈Co bileşiğinin elementel analiz değerleri

	% C	% H	% N
Hesaplanan	52,92	4,44	13,22
Bulunan	53,12	4,47	13,45

3.2.2. Anti-bis[2-fenoksifenilaminogliksimato] Nikel(II), Bakır(II) ve Kobalt(II) Komplekslerinin Sentezi

Ni(II), Cu(II) ve Co(II) komplekslerinin sırasıyla sentezi için 2,71 g (10 mmol) ligandın 40 mL etanoldeki çözeltisine, 1,24 g (5 mmol) Ni(CH₃COO)₂.4H₂O, 0,998 g (5 mmol) Cu(CH₃COO)₂.H₂O ve 1,24 g (5 mmol) Co(CH₃COO)₂.4H₂O'ın etanol-su karışımındaki çözeltileri karıştırılarak damla damla ilave edildi. Reaksiyon oda sıcaklığında 2 saat karıştırıldıktan sonra, üzerine 0,5 mL %1'lik KOH ilave edilerek karıştırma işlemine 50-60 °C'de 7 saat daha devam edildi. Çökelek halinde elde edilen kompleksler süzülerek reaksiyon ortamından ayrıldı. Sentezlenen kompleksler sırasıyla sıcak etanol, metanol ve aseton ile birkaç kez yıkanarak saflaştırıldı.



Şekil 3.10. Anti-bis[4-fenoksifenilaminogliksimato] Nikel(II), Bakır(II) ve Kobalt(II) komplekslerinin sentezi

Kompleksler, N,N'-dimetilformamid ve dimetilsülfoksit içerisinde çözünmekte olup su ve etil alkol içerisinde çözünmemektedir.

[Ni(L²H)₂] kompleksi kırmızı renklidir ve erime sıcaklığı 250 °C den yüksektir. Verim % 87 olup, hesaplanan mol ağırlığı 598,11 g/mol'dür.

Bileşğin, $C_{28}H_{24}N_6O_6Ni$ formülüne göre hesaplanan ve elementel analiz yöntemi ile bulunan % bileşim değerleri aşağıda verilmiştir:

Tablo 3.9. $C_{28}H_{24}N_6O_6Ni$ bileşğinin elementel analiz değerleri

	% C	% H	% N
Hesaplanan	56,12	4,04	14,03
Bulunan	56,23	4,15	14,19

$[Cu(L^2H)_2]$ kompleksi yeşil renklidir ve erime sıcaklığı 250 °C den yüksektir. Verim % 81 olup, hesaplanan mol ağırlığı 603,10 g/mol 'dür.

Bileşğin, $C_{28}H_{24}N_6O_6Cu$ formülüne göre hesaplanan ve elementel analiz yöntemi ile bulunan % bileşim değerleri aşağıda verilmiştir:

Tablo 3.10. $C_{28}H_{24}N_6O_6Cu$ bileşğinin elementel analiz değerleri

	% C	% H	% N
Hesaplanan	55,67	4,00	13,91
Bulunan	55,87	4,09	14,06

$[Co(L^2H)_2(H_2O)_2]$ kompleksi koyu kahve renklidir ve erime sıcaklığı 250 °C den yüksektir. Verim % 79 olup, hesaplanan mol ağırlığı 635,49 g/mol 'dür

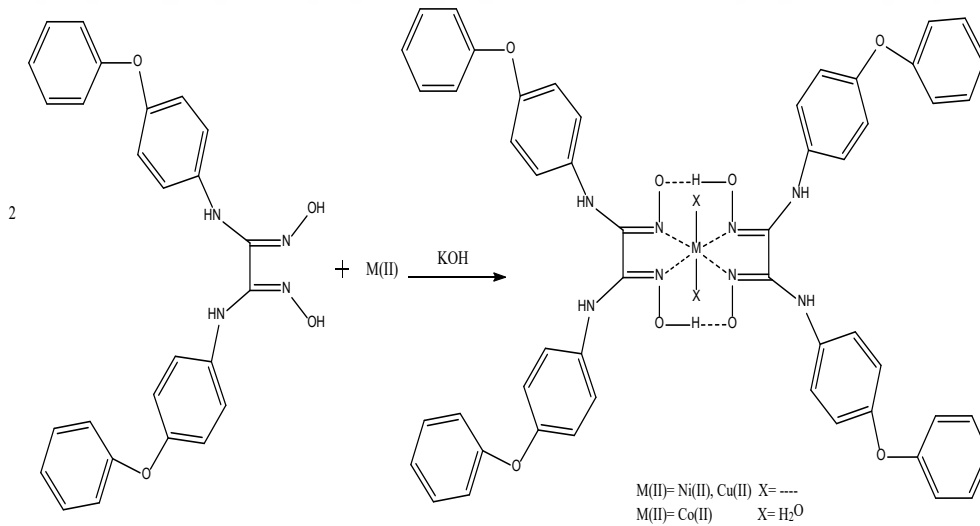
Bileşğin, $C_{28}H_{28}N_6O_8Co$ formülüne göre hesaplanan ve elementel analiz yöntemi ile bulunan % bileşim değerleri aşağıda verilmiştir:

Tablo 3.11. C₂₈H₂₈N₆O₈Co bileşiğinin elementel analiz değerleri

	% C	% H	% N
Hesaplanan	52,92	4,44	13,22
Bulunan	53,11	4.53	13,51

3.2.3. Anti-bis[di(4-fenoksifenilamino)glioksimato] Nikel(II), Bakır(II) ve Kobalt(II) Komplekslerinin Sentezi

Ni(II), Cu(II) ve Co(II) komplekslerinin sırasıyla sentezi için 4,54 g (10 mmol) ligandın 40 mL etanoldeki çözeltisine, 1,24 g (5 mmol) Ni(CH₃COO)₂.4H₂O, 0,998 g (5 mmol) Cu(CH₃COO)₂.H₂O ve 1,24 g (5 mmol) Co(CH₃COO)₂.4H₂O'ın etanol-su karışımındaki çözeltileri karıştırılarak damla damla ilave edildi. Reaksiyon oda sıcaklığında 2 saat karıştırıldıktan sonra, üzerine 0,5 mL %1'lik KOH ilave edilerek karıştırma işlemine 50-60 °C'de 7 saat daha devam edildi. Çökelek halinde elde edilen kompleksler süzülerek reaksiyon ortamından ayrıldı. Sentezlenen kompleksler sırasıyla sıcak etanol, metanol ve aseton ile birkaç kez yıkanarak saflaştırıldı.



Şekil 3.11. Anti-bis[di(4-fenoksifenilamino)glioksimato] Nikel(II), Bakır(II) ve Kobalt(II) komplekslerinin sentezi

Kompleksler, N,N'-dimetilformamidde ve dimetilsülfoksit içerisinde çözünmekte olup su ve etil alkol içerisinde çözünmemektedir.

[Ni(L³H)₂] kompleksi kırmızı renklidir ve erime sıcaklığı 250 °C den yüksektir.

Verim % 88 olup, hesaplanan mol ağırlığı 965,64 g/mol 'dür.

Bileşiğin, $C_{52}H_{42}N_8O_8Ni$ formülüne göre hesaplanan ve elementel analiz yöntemi ile bulunan % bileşim değerleri aşağıda verilmiştir:

Tablo 3.12. $C_{52}H_{42}N_8O_8Ni$ bileşiğinin elementel analiz değerleri

	% C	% H	% N
Hesaplanan	64,68	4,38	11,60
Bulunan	64,81	4,42	11,57

$[Cu(L^3H)_2]$ kompleksi yeşil renklidir ve erime sıcaklığı 250 °C den yüksektir. Verim %82 olup, hesaplanan mol ağırlığı 970,50 g/mol 'dür.

Bileşiğin, $C_{52}H_{42}N_8O_8Cu$ formülüne göre hesaplanan ve elementel analiz yöntemi ile bulunan % bileşim değerleri aşağıda verilmiştir:

Tablo 3.13. $C_{52}H_{42}N_8O_8Cu$ bileşiğinin elementel analiz değerleri

	% C	% H	% N
Hesaplanan	64,36	4,36	11,55
Bulunan	64,58	4,51	11,72

$[Co(L^3H)_2(H_2O)_2]$ kompleksi koyu kahve renklidir ve erime sıcaklığı 250 °C den yüksektir. Verim % 78 olup, hesaplanan mol ağırlığı 1001,91 g/mol 'dür.

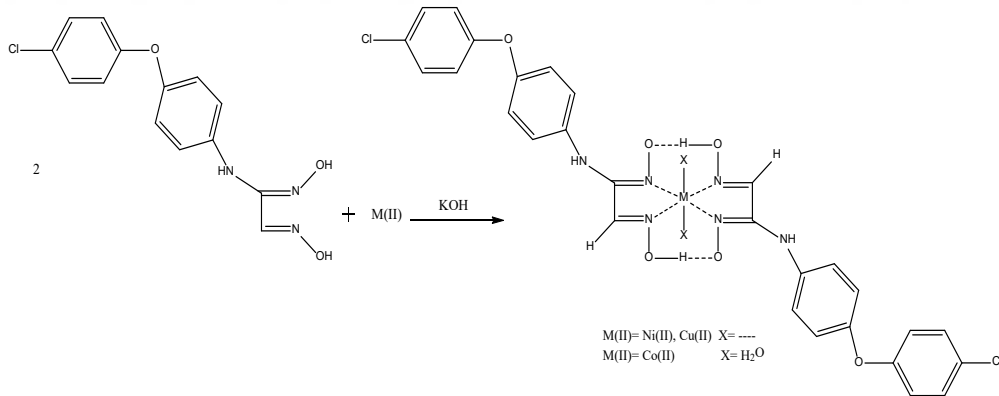
Bileşiğin, $C_{52}H_{46}N_8O_{10}Co$ formülüne göre hesaplanan ve elementel analiz yöntemi ile bulunan % bileşim değerleri aşağıda verilmiştir:

Tablo 3.14. C₅₂H₄₆N₈O₁₀Co bileşiğinin elementel analiz değerleri

	% C	% H	% N
Hesaplanan	62,34	4,63	11,18
Bulunan	62,58	4,72	11,24

3.2.4. Anti-bis[(4-(4-klorofenoksifenilamino)glioksimato] Nikel(II), Bakır(II) ve Kobalt(II) Komplekslerinin Sentezi

Ni(II), Cu(II) ve Co(II) komplekslerinin sırasıyla sentezi için 3,05 g (10 mmol) ligandın 40 mL etanoldeki çözeltisine, 1,24 g (5 mmol) Ni(CH₃COO)₂.4H₂O, 0,998 g (5 mmol) Cu(CH₃COO)₂.H₂O ve 1,24 g (5 mmol) Co(CH₃COO)₂.4H₂O'ın etanol-su karışımındaki çözeltileri karıştırılarak damla damla ilave edildi. Reaksiyon oda sıcaklığında 2 saat karıştırıldıktan sonra, üzerine 0,5 mL %1'lik KOH ilave edilerek karıştırma işlemine 50-60 °C'de 7 saat daha devam edildi. Çökelek halinde elde edilen kompleksler süzülerek reaksiyon ortamından ayrıldı. Sentezlenen kompleksler sırasıyla sıcak etanol, metanol ve aseton ile birkaç kez yıkanarak saflaştırıldı.



Şekil 3.12. Anti-bis[(4-(4-klorofenoksifenilamino)glioksimato] Nikel(II), Bakır(II) ve Kobalt(II) komplekslerinin sentezi

Kompleksler, N,N'-dimetilformamidde ve dimetilsülfoksit içerisinde çözünmekte olup su ve etil alkol içerisinde çözünmemektedir.

[Ni(L⁴H)₂] kompleksi kırmızı renklidir ve erime sıcaklığı 250 °C den yüksektir. Verim % 81 olup, hesaplanan mol ağırlığı 668,11 g/mol 'dür.

Bileşiğin, C₂₈H₂₂Cl₂N₆O₆Ni formülüne göre hesaplanan ve elementel analiz yöntemi ile bulunan % bileşim değerleri aşağıda verilmiştir:

Tablo 3.15. $C_{28}H_{22}Cl_2N_6O_6Ni$ bileşiğinin elementel analiz değerleri

	% C	% H	% N
Hesaplanan	50,34	3,32	12,58
Bulunan	50,68	3,39	12,67

$[Cu(L^4H)_2]$ kompleksi yeşil renklidir ve erime sıcaklığı $250\text{ }^{\circ}C$ den yüksektir. Verim % 82 olup, hesaplanan mol ağırlığı $671,96\text{ g/mol}$ 'dür.

Bileşiğin, $C_{28}H_{22}Cl_2N_6O_6Cu$ formülüne göre hesaplanan ve elementel analiz yöntemi ile bulunan % bileşim değerleri aşağıda verilmiştir:

Tablo 3.16. $C_{28}H_{22}Cl_2N_6O_6Cu$ bileşiğinin elementel analiz değerleri

	% C	% H	% N
Hesaplanan	49,97	3,30	12,49
Bulunan	50,17	3,41	12,56

$Co(L^4H)_2(H_2O)_2]$ kompleksi koyu kahve renklidir ve erime sıcaklığı $250\text{ }^{\circ}C$ den yüksektir. Verim %76 olup, hesaplanan mol ağırlığı $704,38\text{ g/mol}$ 'dür.

Bileşiğin, $C_{28}H_{26}Cl_2N_6O_8Co$ formülüne göre hesaplanan ve elementel analiz yöntemi ile bulunan % bileşim değerleri aşağıda verilmiştir:

Tablo 3.17. $C_{28}H_{26}Cl_2N_6O_8Co$ bileşiğinin elementel analiz değerleri

	% C	% H	% N
Hesaplanan	47,75	3,72	11,93
Bulunan	47,93	3,81	12,03

Tablo 3.18. $C_{52}H_{38}Cl_4N_8O_8Ni$ bileşiğinin elementel analiz değerleri

	% C	% H	% N
Hesaplanan	56,60	3,47	10,16
Bulunan	56,84	3,52	10,24

$[Cu(L^5H)_2]$ kompleksi yeşil renklidir ve erime sıcaklığı $250\text{ }^{\circ}C$ den yüksektir. Verim % 76 olup, hesaplanan mol ağırlığı $1105,08\text{ g/mol}$ 'dür.

Bileşiğin, $C_{52}H_{38}Cl_4N_8O_8Cu$ formülüne göre hesaplanan ve elementel analiz yöntemi ile bulunan % bileşim değerleri aşağıda verilmiştir:

Tablo 3.19. $C_{52}H_{38}Cl_4N_8O_8Cu$ bileşiğinin elementel analiz değerleri

	% C	% H	% N
Hesaplanan	56,36	3,46	10,11
Bulunan	56,51	3,52	10,25

$[Co(L^5H)_2(H_2O)_2]$ kompleksi koyu kahve renklidir ve erime sıcaklığı $250\text{ }^{\circ}C$ den yüksektir. Verim % 74 olup, hesaplanan mol ağırlığı $1139,69\text{ g/mol}$ 'dür.

Bileşiğin, $C_{52}H_{42}Cl_4N_8O_{10}Co$ formülüne göre hesaplanan ve elementel analiz yöntemi ile bulunan % bileşim değerleri aşağıda verilmiştir:

Tablo 3.20. $C_{52}H_{42}Cl_4N_8O_{10}Co$ bileşiğinin elementel analiz değerleri

	% C	% H	% N
Hesaplanan	54,80	3,71	9,83
Bulunan	54,89	3,79	9,91

4. BULGULAR, DEĞERLENDİRME VE TARTIŞMA

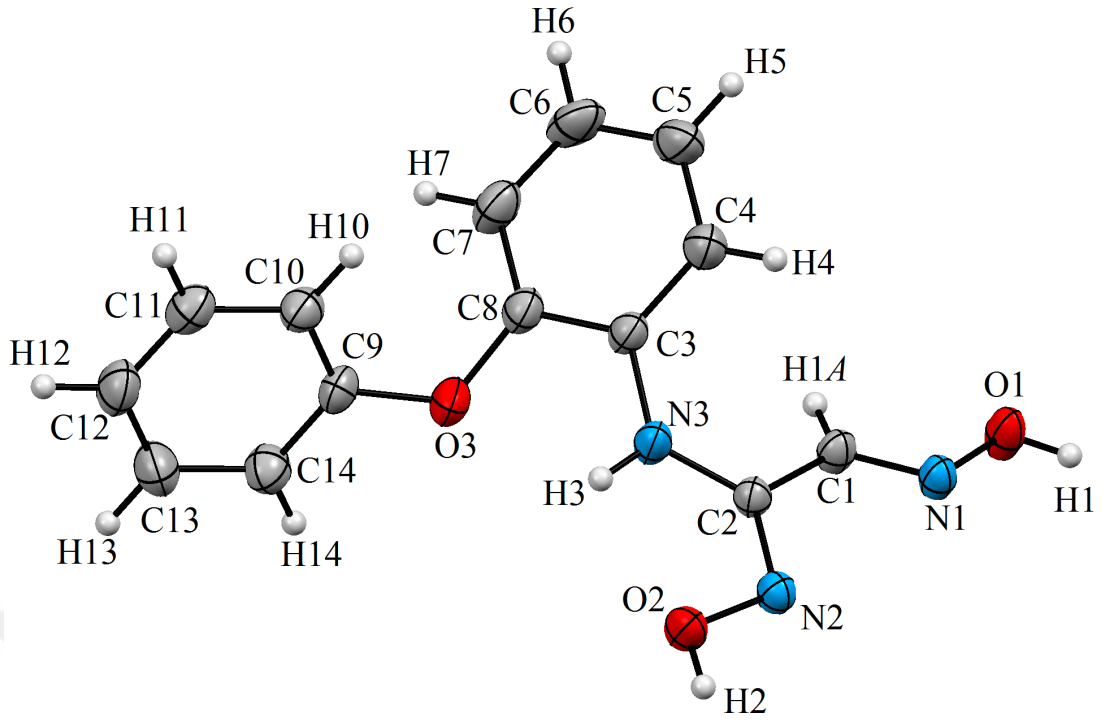
4.1. X-ışınları Tek Kristal Yöntemi ile Yapı Analizi

4.1.1. C₁₄H₁₃N₃O₃ Kristalinin X-Işını Kırınımı Bulguları

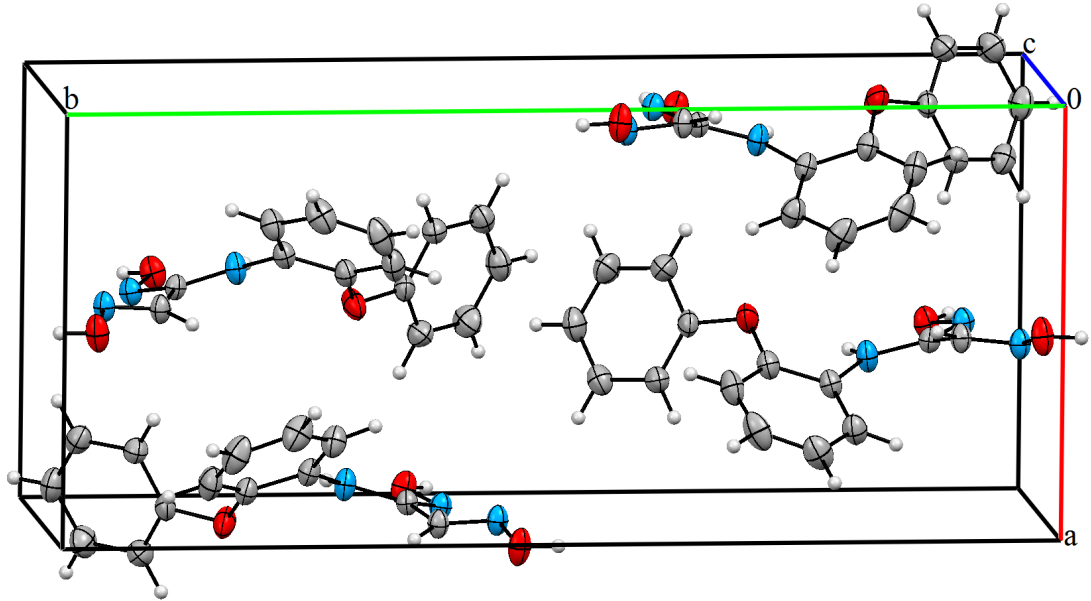
C₁₄H₁₃N₃O₃ kristalinin moleküler yapısını gösteren ortep çizimi Şekil 4.1’de verilmiştir. Kristal sistemi ortorombik yapıda olup uzay grubu *Pna2₁*’dir ve birim hücrede molekül sayısı (*Z*) dördttür. Kristalin veri toplama ve arıtımı sürecindeki ayrıntılar Tablo 4.1’de verilmiştir. Kristalin paket yapı gösterimi ve yapıdaki bazı hidrojen bağları sırasıyla Şekil 4.2 ve Şekil 4.3’de verilmiştir. Bileşiğin Gaussian 09w programı ile DFT/B3LYP yöntemi LanL2DZ baz seti kullanılarak elde edilen optimize yapısı Şekil 4.4’ te verilmiştir. Asimetrik birimde bir bağımsız molekül vardır. İki fenil halkası arasındaki dihedral açı 62,84(12)°’dir ve molekül düzlemsel değildir.

Molekülün kristal paketlenmesi moleküller arası hidrojen bağları ile gerçekleşmektedir. Kristalde, moleküller, O—H $\cdots$ O, O—H $\cdots$ N ve C—H $\cdots$ O hidrojen bağları ile üç boyutlu süpramoleküler yapı oluşturarak birbirlerine bağlanırlar. Kristal yapıda, O2—H2 $\cdots$ O1ⁱ, O1—H1 $\cdots$ N1ⁱⁱ, O1—H1 $\cdots$ N2ⁱⁱ ve C14—H14 $\cdots$ O2ⁱⁱⁱ moleküller arası hidrojen bağı vardır. Simetri kodları: (i) *x*, *y*, *z*+1; (ii) $-x+1$, $-y+1$, $z-1/2$; (iii) $x+1/2$, $-y+3/2$, *z*. Bu bağ ve elektrostatik Van der Waals çekim kuvveti ile kristal yapı bir arada durmaktadır. Bu hidrojen bağlarına ait D—H, H $\cdots$ A, D $\cdots$ A bağ uzunlukları ve D—H $\cdots$ A açısı Tablo 4.2’de verilmiştir. Kompleks için seçilmiş bazı geometrik parametreler Çizelge 4.3’de verilmiştir. Şekil 4.3 ise moleküllerin O2—H2 $\cdots$ O1ⁱ, O1—H1 $\cdots$ N1ⁱⁱ, O1—H1 $\cdots$ N2ⁱⁱ moleküller arası hidrojen bağı üzerinden birbirlerine bağlanmasını göstermektedir. C₁₄H₁₃N₃O₃ kristali için H atomunun bağlı olmadığı en kısa moleküller arası mesafe 2,780 (2) Å’dur [O2 $\cdots$ O1 (*x*, *y*, *z*+1) simetri kodu ile]. Aynı şekilde, H atomunun bağlı olduğu en kısa moleküller arası mesafe ise 1,96 Å’dur [H2 $\cdots$ O1 (*x*, *y*, *z*+1) simetri kodu ile].

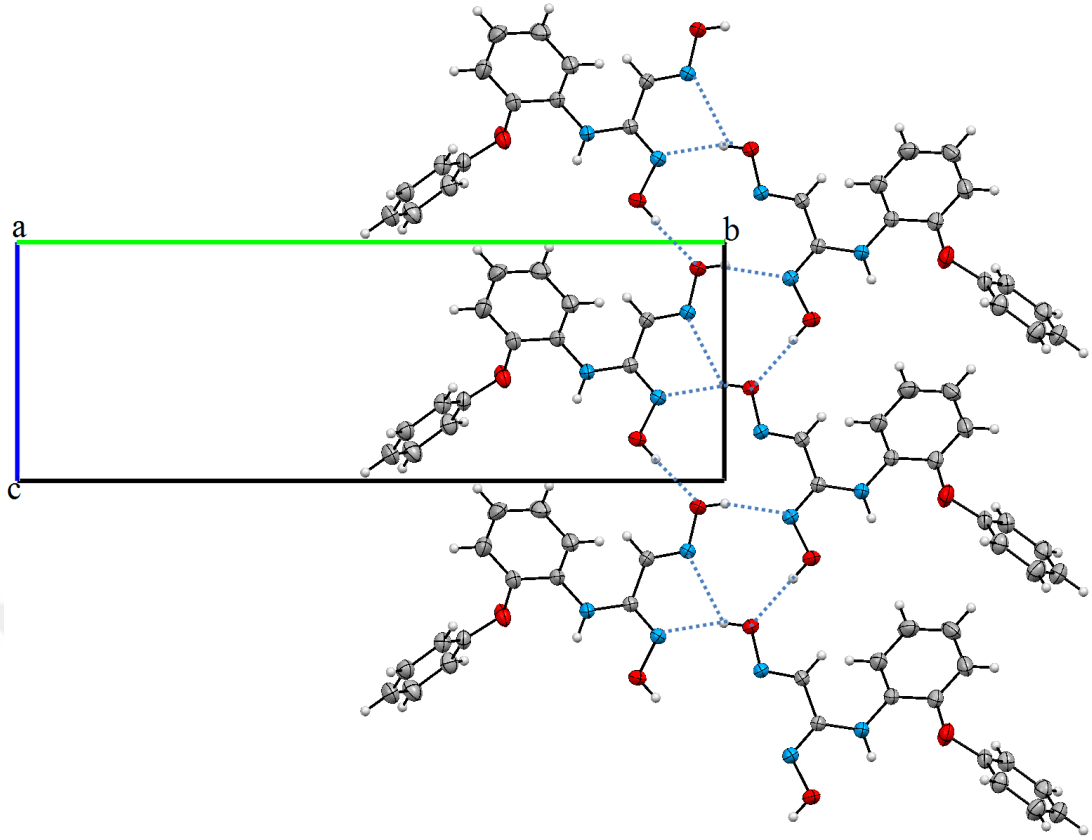
Tablo 4.3’de, C2—N3 ve C3—N3 bağ uzunlukları sırasıyla 1,361(3) ve 1,412(4) Å olarak verilmektedir. C8—O3 ve C9—O3 bağ uzunlukları sırasıyla 1,391(4) ve 1,394(3) Å değerleriyle tek bağ karakteri göstermektedir. Benzer şekilde, C1—N1 ve C2—N2 bağ uzunlukları 1,253(3) ve 1,293(3) Å değerleriyle çift bağ karakter özelliği göstermektedir.



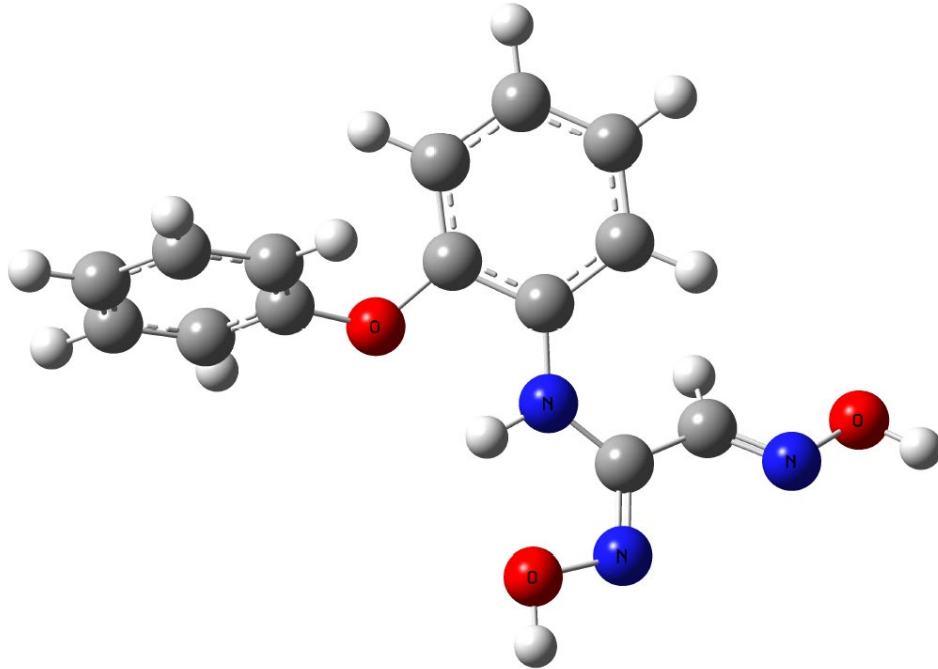
Şekil 4.1 $C_{14}H_{13}N_3O_3$ kristalinin %30 olasılıklı ısısal elipsoitlerle çizilmiş ORTEP3 diyagramı



Şekil 4.2. $C_{14}H_{13}N_3O_3$ kristalinin paket gösterimi



Şekil 4.3. $C_{14}H_{13}N_3O_3$ kristalinin paketlenmesinde etkin olan hidrojen bağı etkileşimleri



Şekil 4.4. $C_{14}H_{13}N_3O_3$ bileşiğinin DFT metodu kullanılarak elde edilen optimize yapısı

Tablo 4.1. C₁₄H₁₃N₃O₃ kristali için X-ışını kırınımı yapı arıtım verileri

Kimyasal Formül	C ₁₄ H ₁₃ N ₃ O ₃
Formül Ağırlığı (a. k. b.)	271,27
Sıcaklık (K)	296
Dalgaboyu (Å)	0,71073 Mo-K α
Kristal Sistemi	Ortorombik
Uzay Grubu	<i>Pna</i> 2 ₁
a (Å); b (Å); c (Å)	9,2611 (6); 21,2116 (14); 7,1572 (4)
α (°) ; β (°) ; γ (°)	90; 90; 90
Birim hücrenin hacmi (Å ³)	1405,98 (15)
Z	4
Hes. yoğunluk (mg.m ⁻³)	1,282
Soğurma katsayısı (mm ⁻¹)	0,09
Kristal boyutları (mm)	0,52 × 0,28 × 0,12
Difraktometre	STOE IPDS II
h, k, l aralığı	-11→9, -25→25, -8→8
θ veri toplama aralığı (°)	1,9 – 27,5
Toplam yansıma sayısı	6071
Bağımsız yansıma sayısı	2440
Gözlenen yansıma sayısı ($I > 2\sigma(I)$)	1692
R_{int} ; ωR	0,045; 0,062
GOOF=S	0,92
$\Delta\rho_{maks.}$; $\Delta\rho_{min.}$ (e/Å ³)	0,10; -0,07

Tablo 4.2. C₁₄H₁₃N₃O₃ kristali için hidrojen bağı geometrileri (Å, °)

D—H $\cdots$ A	D—H	H $\cdots$ A	D $\cdots$ A	D—H $\cdots$ A
O2—H2 $\cdots$ O1 ⁱ	0,82	1,96	2,780(2)	175
O1—H1 $\cdots$ N1 ⁱⁱ	0,82	2,41	2,952(3)	124
O1—H1 $\cdots$ N2 ⁱⁱ	0,82	2,00	2,793(3)	161
C14—H14 $\cdots$ O2 ⁱⁱⁱ	0,82	2,59	3,386(5)	144

Tablo 4.3. C₁₄H₁₃N₃O₃ kristalinin X-ışınları ve DFT metodu ile elde edilen geometrik parametreleri

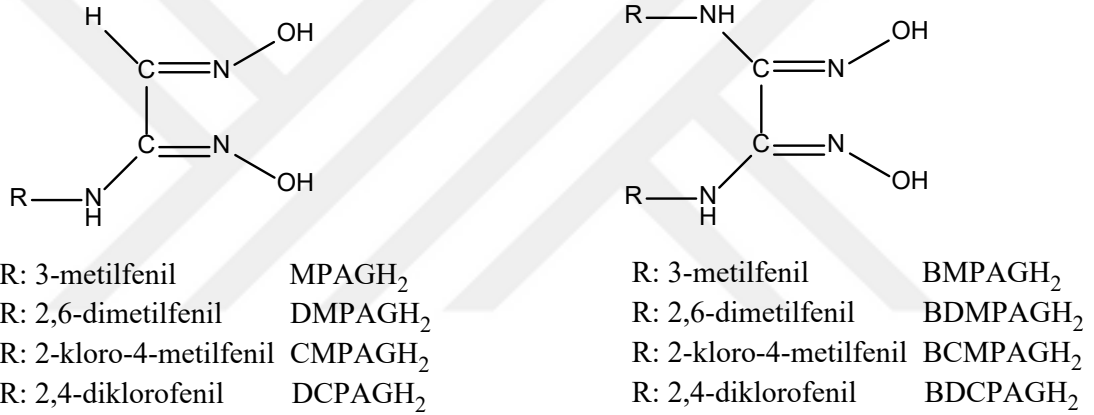
Parametreler	X-Ray	DFT	Parametreler	X-Ray	DFT
Bağ Uzunlukları (Å)			Bağ Açıları (°)		
N1—O1	1,398(3)	1,450	C8—O3—C9	120,3(3)	122,0
N2—O2	1,410(3)	1,469	C1—N1—O1	111,7(2)	109,5
C1—N1	1,253(3)	1,299	C2—N3—C3	125,8(2)	129,6
C2—N2	1,293(3)	1,322	C2—N2—O2	109,9(2)	108,2
C2—N3	1,361(3)	1,385	N2—C2—N3	123,9(2)	122,6
C3—N3	1,412(4)	1,407	N2—C2—C1	116,2(2)	116,9
C8—O3	1,391(4)	1,413	N3—C2—C1	119,8(2)	120,0
C9—O3	1,394(3)	1,415	C14—C9—C10	121,4(3)	121,3
C1—C2	1,466(4)	1,478	C14—C9—O3	114,6(3)	116,2
C3—C4	1,379(4)	1,412	C10—C9—O3	123,9(3)	122,3
C4—C5	1,378(4)	1,406	C4—C3—C8	118,7(3)	117,9
C5—C6	1,364(5)	1,406	C4—C3—N3	122,3(3)	125,1
C6—C7	1,375(5)	1,408	C8—C3—N3	118,9(3)	116,8
C7—C8	1,366(4)	1,399	C7—C8—O3	123,3(3)	123,6
C8—C3	1,382(4)	1,421	Torsiyon Açıları (°)	X-Ray	DFT
C9—C10	1,365(4)	1,407	O1—N1—C1—C2	175,7(3)	176,1
C10—C11	1,386(4)	1,406	N3—C2—C1—N1	156,8(3)	147,5
C11—C12	1,361(5)	1,409	N3—C3—C4—C5	176,8(3)	179,9
C12—C13	1,373(6)	1,408	O3—C9—C14—C13	176,3(3)	175,6
C13—C14	1,384(5)	1,407	C2—N3—C3—C8	141,6(3)	165,0
C14—C9	1,361(5)	1,404	C9—O3—C8—C3	136,3(3)	152,1

4.2. Spektroskopik Değerlendirmeler

4.2.1. UV-Vis Spektrum Değerlendirmesi

Sentezlenen ligand ve komplekslerin DMSO içerisinde 10^{-3} - 10^{-5} M aralıkdaki konsantrasyonlarda çözeltileri hazırlanarak UV-Vis spektrumları alınmıştır. Ligand ve metal komplekslerinin UV-Vis spektrumları literatürde verilen değerler ile karşılaştırılarak, elde edilen bileşiklerin yapıları hakkında destekleyici veriler elde edilmiştir.

Macit ve arkadaşları tarafından yapılan çalışmada substitute sekiz farklı oksim ligandı ve bu ligandların Co(II), Cu(II) ve Ni(II) kompleksleri sentezlenmiştir. Elde edilen ligand ve komplekslerin kimyasal yapıları şekil 4.5'te ve bu bileşiklere ait UV-Visible spektrum değerleri tablo 4.4'de verilmiştir (Macit vd.,1995).

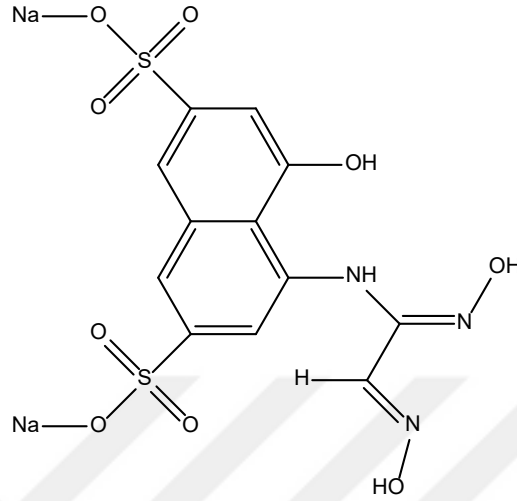


Şekil 4.5. Macit ve arkadaşları tarafından sentezlenen aminoglioksim ligandları

Tablo 4.4. Macit ve arkadaşları tarafından sentezlenen ligand ve komplekslerine ait UV-Vis değerleri

Bileşik	Dalga Boyu (nm)	ϵ (cm ⁻¹ .mol ⁻¹ .L)
MPAGH ₂	279,1	3207
DMPAGH ₂	279,0	4490
CMPAGH ₂	288,1	4490
DCPAGH ₂	280,9	4470
BMPAGH ₂	276,2	3300
BDMPAGH ₂	275,4	4374
BCMPAGH ₂	281,8	9234
BDCPAGH ₂	279,0	13004

Kurtoğlu ve arkadaşları tarafından yapılan çalışmada sulfonat grubu içeren aminogliksim türevi vic-dioksim ligandları ve metal kompleksleri sentezlenmiştir (Kurtoğlu vd., 2008). Yapılan çalışmada elde edilen bileşiklerin yapıları şekil. 4.6’da ve bu bileşiklere ait Uv-vis spektrum değerleri tablo 4.5’de verilmiştir.



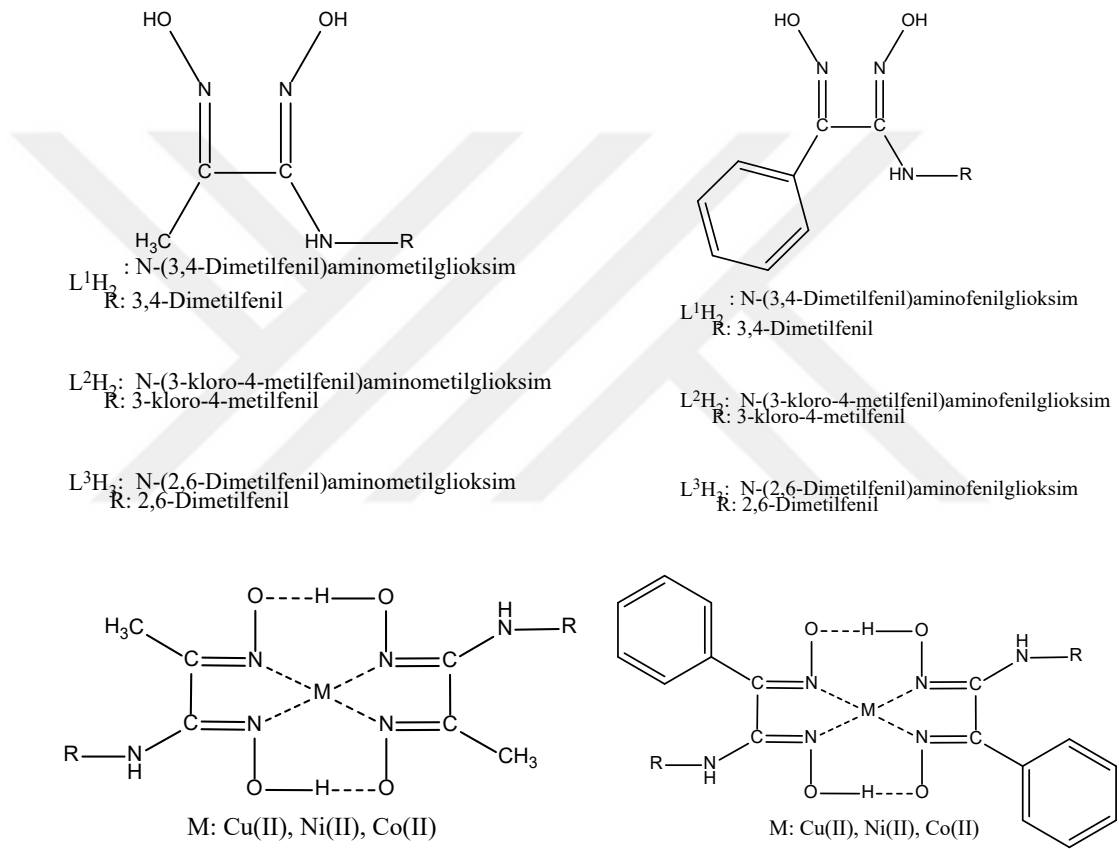
Şekil 4.6. Kurtoğlu ve arkadaşları tarafından sentezlenen aminogliksim ligandı

Tablo 4.5. Kurtoğlu ve arkadaşları tarafından sentezlenen ligand ve komplekslere ait UV-Vıs değerleri

Bileşik	Dalga Boyu (nm)	ϵ (cm ⁻¹ .mol ⁻¹ .L)
LH ₂	290	11750
	304	8700
	335	5720
[Ni(LH) ₂]	301	12800
	324	9100
	425	6200
[Cu(LH) ₂]	305	9050
	350	2350
[Zn(LH ₂)(OH) ₂]	280	11200
	290	8950
	547	18300
[Cd(LH ₂)(OH) ₂]	283	10900
	295	9150
	530	17500

Yapılan çalışmada ligand ve ligandın sentezlenen komplekslerin 280-450 nm arasında iki veya üç adet absorpsiyon bandı verdikleri görülmüştür. Bu absorpsiyon bandlarının ligandın kendi içerisinde spin izinli geçişler ile metalden ligandın bağ yapmayan orbitaline yük transfer geçişlerine karşılık geldiği belirtilmiştir.

Zülfikaroğlu ve arkadaşları tarafından yapılan çalışmada aminometil ve aminofenil grubu içeren altı farklı asimetrik vic- dioksim ligandı ve bu ligandların Co(II), Ni(II) ve C(II) kompleksleri sentezlenmiştir (Zülfikaroğlu vd., 2007).



Şekil 4.7. Zülfikaroğlu ve arkadaşları tarafından sentezlenen aminogliksim ligand ve kompleksler

Tablo 4.6. Zülfikaroğlu ve arkadaşları tarafından sentezlenen ligand ve komplekslerine ait UV-Vıs değerleri

Bileşik	$\pi \rightarrow \pi^*$ $n \rightarrow \pi^*$ (nm) ϵ (cm ⁻¹ .mol ⁻¹ .L)	Yük transfer (nm) ϵ (cm ⁻¹ .mol ⁻¹ .L)	d $\rightarrow$ d (nm) ϵ (cm ⁻¹ .mol ⁻¹ .L)	d $\rightarrow$ d (nm) ϵ (cm ⁻¹ .mol ⁻¹ .L)
L ¹ H ₂	222 (4270) 243 (8320) 303 (28540)			
(L ¹ H) ₂ Ni	221 (11840)	360 (3690)	¹ A _{1g} $\rightarrow$ ¹ B _{1g}	¹ A _{1g} $\rightarrow$ ¹ A _{2g}

	270 (7320)		458 (1280)	540 (650)
(L ¹ H) ₂ Cu	223 (16280) 302 (4200)	370 (2300)	² B _{1g} → ² A _{1g} 586(200)	
(L ¹ H) ₂ Co.2H ₂ O	223 (18840) 248 (4920) 290 (7620)			
L ² H ₂	231 (2140) 245 (4480) 291 (7250)			
(L ² H) ₂ Ni	228 (19980) 264 (15220)	363 (3020)	¹ A _{1g} → ¹ B _{1g} 455 (980)	¹ A _{1g} → ¹ A _{2g} 536 (200)
(L ² H) ₂ Cu	214 (18390) 275 (16010)	386 (3130)	² B _{1g} → ² A _{1g} 599 (740)	
(L ² H) ₂ Co.2H ₂ O	225 (26880) 272 (12780)	358 (5600)		
L ³ H ₂	221 (1450) 244 (4090) 290 (2480)			
(L ³ H) ₂ Ni	219 (19600) 274 (6880) 314 (3920)	356 (1900)	¹ A _{1g} → ¹ B _{1g} 444 (640)	¹ A _{1g} → ¹ A _{2g} 538 (310)
(L ³ H) ₂ Cu	226 (19140) 268 (7980)	374 (2400)	² B _{1g} → ² A _{1g} 602 (360)	
(L ³ H) ₂ Co.2H ₂ O	222 (18420) 257 (10560) 317 (4700)			
L ⁴ H ₂	238 (2550) 260 (1580) 290 (5270)			
(L ⁴ H) ₂ Ni	222 (19740) 262 (14800)	352 (4700)	¹ A _{1g} → ¹ B _{1g} 485 (840)	¹ A _{1g} → ¹ A _{2g} 559 (230)
(L ⁴ H) ₂ Cu	233 (19840) 280 (10560)	387 (3280)	² B _{1g} → ² A _{1g} 600 (640)	
(L ⁴ H) ₂ Co.2H ₂ O	222 (18020)	350 (4260)		

	264 (8160)			
	222 (2690)			
L^5H_2	245 (2920)			
	290 (4000)			
$(L^5H)_2Ni$	214 (21500) 265 (17700)	374 (2900)	$^1A_{1g} \rightarrow ^1B_{1g}$ 479 (800)	$^1A_{1g} \rightarrow ^1A_{2g}$ 553 (220)
$(L^5H)_2Cu$	231 (21200) 277 (18040)	452 (2780)	$^2B_{1g} \rightarrow ^2A_{1g}$ 628 (802)	
$(L^5H)_2Co.2H_2O$	222 (20200) 280 (10580)	358 (5760)		
L^6H_2	222 (950) 245 (2120) 290 (1720)			
$(L^6H)_2Ni$	225 (12560) 264 (13210) 327 (7220)		$^1A_{1g} \rightarrow ^1B_{1g}$ 464 (970)	$^1A_{1g} \rightarrow ^1A_{2g}$ 551 (460)
$(L^6H)_2Cu$	213 (18920) 272 (7600)	383 (1840)	$^2B_{1g} \rightarrow ^2A_{1g}$ 602 (410)	
$(L^6H)_2Co.2H_2O$	222 (1924) 272 (8140)	347 (4260)		

Elde edilen bileşiklerin Uv-Vis spektrumu incelendiğinde 213-280 nm arasında gözlenen bandlar $\pi \rightarrow \pi^*$ geçişine, 290-327 nm arasında gözlenen bandlar $n \rightarrow \pi^*$ geçişlerine aittir. Ni (II) komplekslerinin 444-485 nm aralığında verdiği bandlar $^1A_{1g} \rightarrow ^1A_{2g}$ ($b_{2g} \rightarrow b_{1g}^*$) geçişlerine ve 536-559 nm arasında verdiği bandlar ise $^1A_{1g} \rightarrow ^1B_{1g}$ ($a_{1g} \rightarrow b_{1g}^*$) geçişlerine ait olduğunu ve bu geçişlerin kare düzlem geometriyi desteklendiği belirtilmiştir. 352-374 nm arasında gözlenen bandlar yük transfer geçişleridir.

Cu (II) kompleksleri 586-628 nm arasında $^2B_{1g} \rightarrow ^2A_{1g}$ geçişlerine ait bandlar gözlenmiştir. Cu(II) kompleksleri için 370-452 nm, Co (II) komplekleri için 347-358 nm arasında yük transfer geçişleri gözlenmiştir.

Tez çalışmasında sentezlenen ligand ve komplekslere ait UV-Vis spektrumları ekler bölümünde, absorpsiyon değerleri ise tablo 4.7 verilmiştir.

Tablo 4.7. Yapılan tez çalışmasında sentezlenen ligand ve komplekslerinin UV-Vıs değerleri

Bileşik	$\pi \rightarrow \pi^*$ $\lambda_{\max}$, nm (ϵ , $\text{cm}^{-1} \cdot \text{M}^{-1} \cdot \text{L}$)	$n \rightarrow \pi^*$ $\lambda_{\max}$, nm (ϵ , $\text{cm}^{-1} \cdot \text{M}^{-1} \cdot \text{L}$)	Yük Transferi $\lambda_{\max}$, nm (ϵ , $\text{cm}^{-1} \cdot \text{M}^{-1} \cdot \text{L}$)	$d \rightarrow d$ $\lambda_{\max}$, nm (ϵ , $\text{cm}^{-1} \cdot \text{M}^{-1} \cdot \text{L}$)
L^1H_2	219(2136) 248(2951) 269 (9756)	299 (6587)	-	-
$[\text{Ni}(\text{L}^1\text{H})_2]$	222 (1368) 246 (1214) 272(5105)	326(2967)	383(1058)	477(520) $^1\text{A}_{1g} \rightarrow ^1\text{B}_{1g}$ 522 (260) $^1\text{A}_{1g} \rightarrow ^1\text{A}_{2g}$
$[\text{Cu}(\text{L}^1\text{H})_2]$	215 (2303) 250(2560) 279(4110)	-	391(1425)	-
$[\text{Co}(\text{L}^1\text{H})_2(\text{H}_2\text{O})_2]$	217 (1930) 248(2390) 277 (5490)	-	-	507 (627) $^4\text{T}_{1g}(\text{F}) \rightarrow ^4\text{A}_{2g}(\text{F})$
L^2H_2	221 (1057) 242(2067) 262(6062)	296(2863)	-	-
$[\text{Ni}(\text{L}^2\text{H})_2]$	219(2634) 241 (1945) 264(8198)	325(4045)	384(1533)	473(818) $^1\text{A}_{1g} \rightarrow ^1\text{B}_{1g}$ 552 (420) $^1\text{A}_{1g} \rightarrow ^1\text{A}_{2g}$
$[\text{Cu}(\text{L}^2\text{H})_2]$	221 (2539) 231(2777) 272(7661)	-	369(2585)	483(1027) $^2\text{B}_{1g} \rightarrow ^2\text{A}_{1g}$
$[\text{Co}(\text{L}^2\text{H})_2(\text{H}_2\text{O})_2]$	218 (1652) 238(2097) 265(5062)	308(3369)	-	-
L^3H_2	225(878) 235(820) 269(6838)	-	-	-
$[\text{Ni}(\text{L}^3\text{H})_2]$	227 (2905) 240(2868) 265(9722)	-	387(2735)	-
$[\text{Cu}(\text{L}^3\text{H})_2]$	218(2223) 222(1873) 235 (1954) 270(4046)	-	369(1360)	485(520) $^2\text{B}_{1g} \rightarrow ^2\text{A}_{1g}$

[Co(L ³ H) ₂ (H ₂ O) ₂]	210 (3464) 233(4465) 262(9442)	-	377(4009)	-
L ⁴ H ₂	209(1068) 234(1087) 262(5711)	292(2972)	-	-
[Ni(L ⁴ H) ₂]	207(1791) 232(2546) 263(6944)	323 (2693)	378(1127))	471(601) ¹ A _{1g} → ¹ B _{1g} 557 (34) ¹ A _{1g} → ¹ A _{2g}
[Cu(L ⁴ H) ₂]	224(1964) 235(2225) 262(8049)	285 (6682)	372 (1048)	-
[Co(L ⁴ H) ₂ (H ₂ O) ₂]	211(3255) 230(3386) 264(8480)	305(5204)	-	-
L ⁵ H ₂	212(686) 229(1727) 242 (1740)	270(8601)	-	-
[Ni(L ⁵ H) ₂]	225(1867) 242 (3172) 265(8960)	-	388 (1951)	-
[Cu(L ⁵ H) ₂]	212 (2122) 229 (3618) 272 (7821)	308 (3659)	-	-
[Co(L ⁵ H) ₂ (H ₂ O) ₂]	216 (2158) 241 (2860) 264 (6335)	308 (3207)	-	-

Ligand ve metal komplekslerinin UV-Vis spektrumlarında 258-270 nm arasında -C=N grubuna ait $\pi \rightarrow \pi^*$ geçişleri ve 281-286 nm arasında ise C=N, imin grubuna ait $n \rightarrow \pi^*$ geçişleri gözlenmiştir. 250 nm altında görülen absorpsiyon bantlarının ise benzen halkasına ait $\pi \rightarrow \pi^*$ geçişlerine ait olduğu belirlenmiştir. Sentezlenen ligandların nikel ve bakır komplekslerine ait elektronik spektrumlarında 360-382 nm arasında gerçekleşen absorpsiyonların liganddan metale yük aktarım geçişlerinden kaynaklandığı bilinmektedir. Aynı şekilde 470-560 nm arasında gözlenen zayıf geçişlerin d→d geçişlerine ait olup, Ni(II) kompleksleri için ¹A_{1g}→¹B_{1g} ve ¹A_{1g}→¹A_{2g}; Cu(II) kompleksleri için ²B_{1g}→²A_{1g} geçişlerine karşılık gelmektedir

Spektrumlardan elde edilen değerler incelendiğinde, absorpsiyon değerlerinin literatürde verilen değerler ile uyumlu olduğu görülmüştür.

4.2.2. IR Spektrum Değerlendirmesi

Sentezlenen ligand ve metal komplekslerin IR spektrumları ATR-FTIR tekniği kullanılarak alınmıştır. Elde edilen spektrumlardaki fonksiyonel gruplara ait titreşim frekansları, literatürde verilen değerler ile karşılaştırılarak, sentezlenen bileşiklerin yapıları hakkında destekleyici veriler elde edilmiştir.

Literatürde, aminofenil ve oksim bileşikleri kullanılarak sentezlenen ligandlara ait karakteristik IR titreşim değerleri, yapılan çalışma, makale ve tezlerden verilmiştir.

İrez ve bekaroğlu tarafından yapılan çalışmada, fenilamino türevi içeren vic-dioksim ligandı ve bu liganların Ni(II), Cu(II), Zn(II), Cd (II) ve Co(II) kompleksine ait IR-spektrum titreşim değerleri belirlenmiştir. Yapılan çalışmada, oksim ligandına ait karakteristik O-H, C=N ve N-O bağ titreşim gerilim değerleri sırasıyla 3233, 1630 ve 989 cm^{-1} 'de gözlenmiştir. Aromatik halkaya ait C-H gerilim titreşim değerleri 3100-3000 cm^{-1} arasında ve CH_2 grubuna ait C-H gerilmelerinin ise 2944-2824 cm^{-1} arasında titreşim dalga sayısına ait band verdikleri görülmüştür. Aynı çalışmada, nikel kompleksine ait IR spektrumu incelendiğinde, 3233 cm^{-1} 'de görülen O-H gerilimine ait titreşim bandının şiddetindeki azalma kompleksin sentezlendiğine dair önemli bir kanıt olduğu belirtilmiştir. N-O gerilme titreşiminin liganda göre biraz daha yüksek dalga sayılarına kayması ve C=N gerilme titreşiminin ise liganda göre biraz daha düşük dalga sayılarına kayması, kompleks yapı oluşmasında, oksim ligandlarının metale azot atomları üzerinden koordine olduğunu göstermektedir (İrez ve Bekaroğlu, 2006).

Zülfikaroğlu ve arkadaşları tarafından sentezlenen oksim bileşik ve metal komplekslerine ait IR-spektrumları incelendiğinde 3428-3340 cm^{-1} , 3490-3100 cm^{-1} , 1657-1634 cm^{-1} , 988-960 cm^{-1} 'de gözlenen piklerin sırasıyla N-H, O-H, C=N ve N-O gerilme titreşimlerine aittir. Metal komplekslerine ait 1807-1690 cm^{-1} 'de gözlenen zayıf titreşimlerin O-H...O hidrojen bağı köprüsüne ait olduğu ve C=N titreşim gerilmesinde meydana gelen değişimlerin metal komplekslerinin N atomu üzerinde koordine olduğunu kanıtlanmaktadır (Zülfikaroğlu vd., 2007).

Tablo 4.8. Zülfikaroğlu ve arkadaşları tarafından sentezlenen oksim ligand ve komplekslerinin IR-dalgasayısı değerleri (cm⁻¹)

Bileşik	$\nu_{(N-H)}$	$\nu_{(O-H)}$	$\nu_{(C=N)}$	$\nu_{(O-H \cdots O)}$	$\nu_{(N-O)}$
L ¹ H ₂	3405	3330-3310	1657	-	969
(L ¹ H) ₂ Ni	3285	-	1597	1745	995
(L ¹ H) ₂ Cu	3438	-	1640	1777	968
(L ¹ H) ₂ Co.2H ₂ O	-	3410-3267	1590	1730	998
L ² H ₂	3428	3200-3100	1656	-	961
(L ² H) ₂ Ni	3263	-	1603	1782	967
(L ² H) ₂ Cu	3429	-	1641	1701	970
(L ² H) ₂ Co.2H ₂ O	-	3460-3210	1590	1700	957
L ³ H ₂	3457	3380	1648	-	963
(L ³ H) ₂ Ni	3315	-	1590	1807	989
(L ³ H) ₂ Cu	3440	-	1625	1712	971
(L ³ H) ₂ Co.2H ₂ O	-	3590-3470	1593	1737	940
L ⁴ H ₂	3395	3200-3180	1641	-	967
(L ⁴ H) ₂ Ni	3328	-	1598	1774	961
(L ⁴ H) ₂ Cu	3436	-	1635	1750	998
(L ⁴ H) ₂ Co.2H ₂ O	-	3430-3380	1624	1724	1000
L ⁵ H ₂	3490	3340	1645	-	960
(L ⁵ H) ₂ Ni	3445	-	1635	1757	940
(L ⁵ H) ₂ Cu	3438	-	1605	1690	951
(L ⁵ H) ₂ Co.2H ₂ O	-	3510-3400	1588	1710	943
L ⁶ H ₂	3361	3320-3290	1634	-	988
(L ⁶ H) ₂ Ni	3314	-	1633	1764	1095

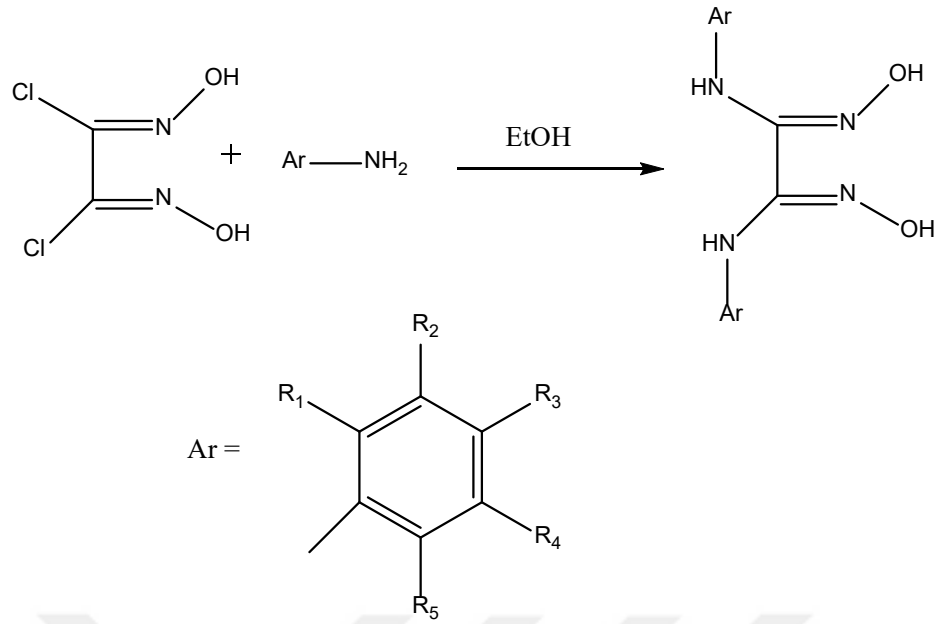
$(L^6H)_2Cu$	3490	-	1628	1697	1024
$(L^6H)_2Co.2H_2O$	-	3440-3380	1630	1701	1026

Kurtoğlu ve arkadaşları tarafından sentezlenen vic-dioksim ligand ve komplekslerine ait karakteristik İnfrared spektrum değerleri tablo 4.9 verilmiştir (Kurtoğlu vd., 2008).

Tablo 4.9. Kurtoğlu ve arkadaşları tarafından sentezlenen oksim ligand ve komplekslerinin IR-dalgasayısı değerleri (cm^{-1})

Bileşik	$\nu(N-H)$	$\nu(O-H)$	$\nu(C-H)$	$\nu(O-H \cdots O)$	$\nu(C=N)$	$\nu(N-O)$	$\nu(M-N)$
LH_2	3360	3246	3035	-	1637	955	-
$[Ni(LH)_2]$	3350	3226	3031	1715	1588	950	510
$[Cu(LH)_2]$	3355	3225	3029	1719	1593	945	465
$[Zn(LH_2)(OH)_2]$	3361	3235	3035	1705	1596	980	460
$[Cd(LH_2)(OH)_2]$	3362	3234	3040	1712	1620	993	475

Tuyun ve arkadaşları tarafından yapılan çalışmada birincil âmin bileşiklerinin dikloroglioksim ile reaksiyonu sonucu yeni tür vic-dioksim bileşikleri sentezlenmiştir. Sentezlenen bileşiklerin yapıları UV-Vis, İnfrared, 1H -NMR ve ^{13}C -NMR spektroskopisi ile aydınlatılmıştır (Tuyun vd., 2021).



Bileşik	R ₁	R ₂	R ₃	R ₄	R ₅
a	OMe	H	H	H	H
b	H	H	OMe	H	H
c	OEt	H	H	H	H
d	H	H	OEt	H	H
e	H	H	OBu ^t	H	H
f	OMe	H	OMe	H	H
g	H	OMe	OMe	OMe	H
h	OEt	H	H	OEt	H
i	H	OCH ₂ O	OCH ₂ O	H	H
j	H	OCH ₂ CH ₂ O	OCH ₂ CH ₂ O	H	H
k	i-propil	H	H	H	H
l	H	H	i-propil	H	H
m	H	H	N,N-dietyl	H	H

Şekil 4.8. Tuyen ve arkadaşları tarafından sentezlenen aminoglyoxim ligandları

Yapılan çalışmada tüm vic-dioksım ligandlara ait spesifik İnfrared pikleri için verilen titreşim frekanslarına ait ortalama değerler tablo 4.10’ da verilmiştir

Tablo 4.10. Tuyen ve arkadaşları tarafından sentezlenen oksım ligand ve komplekslerinin ortalama IR dalgasayısı değeri aralığı (cm⁻¹)

Bileşik	v(N-H)	v(O-H)	v(C=N)	v(N-O)
Oksim _{a-m}	3400-3350	3340-3260	1657-1620	969-928

Macit ve arkadaşları tarafından sentezlenen vic-dioksım ligand ve komplekslerine ait karakteristik İnfrared spektrum değerleri tablo 4.11’ de verilmiştir (Macit vd.,1995).

Tablo 4.11. Macit ve arkadaşları tarafından sentezlenen oksim ligand ve komplekslerinin IR-dalgasayısı değerleri (cm⁻¹)

Bileşik	$\nu_{(N-H)}$	$\nu_{(O-H)}$	$\nu_{(O-H \cdots O)}$	$\nu_{(C=N)}$	$\nu_{(N-O)}$
MPAGH ₂	3415	3320	-	1655	980
(MPAGH) ₂ Ni	3440	-	1710	1640	980
(MPAGH) ₂ Cu	3440	-	1705	1630	985
(MPAGH) ₂ Co	3460	-	1710	1620	980
DMPAGH ₂	3370	3330	-	1665	980
(DMPAGH) ₂ Ni	3360	-	1715	1630	995
(DMPAGH) ₂ Cu	3380	-	1705	1620	975
(DMPAGH) ₂ Co	3360	-	1700	1630	970
CMPAGH ₂	3370	3260	-	1660	980
(CMPAGH) ₂ Ni	3410	-	1730	1640	990
(CMPAGH) ₂ Cu	3420	-	1720	1635	995
(CMPAGH) ₂ Co	3420	-	1725	1630	985
DCPAGH ₂	3400	3210	-	1650	940
(DCPAGH) ₂ Ni	3410	-	1710	1620	995
(DCPAGH) ₂ Cu	3420	-	1720	1630	990
(DCPAGH) ₂ Co	3415	-	1715	1630	990
BMPAGH ₂	3410	3270	-	1630	960
(BMPAGH) ₂ Ni	3390	-	1715	1610	960
(BMPAGH) ₂ Cu	3410	-	1710	1620	965
(BMPAGH) ₂ Co	3410	-	1710	1620	950
BDMPAGH ₂	3390	3250	-	1620	960
(BDMPAGH) ₂ Ni	3360	-	1720	1610	980
(BDMPAGH) ₂ Cu	3420	-	1725	1610	980
(BDMPAGH) ₂ Co	3430	-	1710	1620	990
BCMPAGH ₂	3390	3240	-	1630	975
(BCMPAGH) ₂ Ni	3420	-	1730	1620	940
(BCMPAGH) ₂ Cu	3430	-	1720	1620	950
(BCMPAGH) ₂ Co	3410	-	1720	1615	960
BDCPAGH ₂	3400	3240	-	1630	975
(BDCPAGH) ₂ Ni	3440	-	1710	1620	995
(BDCPAGH) ₂ Cu	3410	-	1720	1625	990
(BDCPAGH) ₂ Co	3430	-	1715	1620	980

Yapılan tez çalışmasında sentezlenen ligand ve metal komplekslerinin elde edilen infrared spektrumları, literatürde bulunan karakteristik pikler üzerinden incelenmiştir.

Anti-2-fenoksifenilaminoglioksim ligandının (L^1H_2) IR spektrumu incelendiğinde 3415 cm^{-1} de gözlenen pikin N-H gerilmesine, 3339 cm^{-1} de gözlenen pikin O-H gerilmesine ait olduğu anlaşılmıştır. 1657 cm^{-1} 'de gözlenen pikin C=N grubuna ve 990 cm^{-1} 'de gözlenen pikin ise N-O grubuna ait titreşim pikleri olduğu belirlenmiştir.

$[Ni(L^1H)_2]$ kompleksine ait IR spektrumu incelendiğinde 3348 cm^{-1} 'deki pikin N-H gerilmesine, 1616 cm^{-1} 'deki pikin C=N gerilmesine, 1023 cm^{-1} 'civarında görülen pikin ise N-O grubuna ait olduğu anlaşılmıştır. 1753 cm^{-1} 'de görülen küçük omuz şeklindeki pik O...H-O hidrojen bağı köprüsüne ait olup, ligandın IR spektrumunda bulunan OH bandının kaybolması ve yerine hidrojen bağı köprüsünün ortaya çıkması kompleksin oluştuğunu göstermektedir.

$[Cu(L^1H)_2]$ kompleksine ait IR spektrumu incelendiğinde 3375 cm^{-1} 'deki görülen küçük pikin N-H gerilmesine, 1616 cm^{-1} 'deki pikin C=N gerilmesine, 1023 cm^{-1} 'civarında görülen pikin ise N-O grubuna ait olduğu anlaşılmıştır. 1748 cm^{-1} 'de görülen küçük omuz şeklindeki pik O...H-O hidrojen köprüsüne ait olup, ligandın IR spektrumunda bulunan OH bandının kaybolması ve yerine hidrojen bağı köprüsünün ortaya çıkması kompleksin oluştuğunu göstermektedir.

$[Co(L^1H)_2(H_2O)_2]$ kompleksine ait IR spektrumu incelendiğinde $3500-3100\text{ cm}^{-1}$ 'de geniş band aqua ligandının merkez atoma koordine olduğunu göstermektedir. 1586 cm^{-1} 'deki pikin C=N grubuna ve 1006 cm^{-1} 'de görülen pikin ise N-O grubuna ait olduğu anlaşılmıştır.

Anti-4-fenoksifenilaminoglioksim ligandının (L^2H_2) IR spektrumu incelendiğinde 3388 cm^{-1} 'de gözlenen pikin N-H gerilmesine, 3223 cm^{-1} ' de gözlenen pikin O-H gerilmesine ait olduğu anlaşılmıştır. 1689 cm^{-1} 'de gözlenen pikin C=N grubuna ve 1013 cm^{-1} 'deki pikin ise N-O grubuna ait gerilme titreşim pikleri oldukları belirlenmiştir.

$[Ni(L^2H)_2]$ kompleksine ait IR spektrumu incelendiğinde 3388 cm^{-1} 'deki pikin N-H gerilmesine, 1684 cm^{-1} 'deki pikin C=N gerilmesine, 1004 cm^{-1} 'civarında görülen pikin ise N-O grubuna ait olduğu bulunmuştur. 1740 cm^{-1} 'de görülen küçük omuz

şeklindeki pik $O\cdots H-O$ hidrojen köprüsüne ait olup, ligandın IR spektrumunda bulunan OH bandının kaybolması ve yerine hidrojen bağı köprüsünün ortaya çıkması kompleksin oluştuğunu göstermektedir.

$[Cu(L^2H)_2]$ kompleksine ait IR spektrumu incelendiğinde 3329 cm^{-1} 'deki görülen küçük pikin N-H gerilmesine, 1574 cm^{-1} 'deki pikin C=N gerilmesine, 1018 cm^{-1} 'de görülen pikin ise N-O grubuna ait olduğu anlaşılmıştır. 1799 cm^{-1} 'de görülen küçük omuz şeklindeki pik $O\cdots H-O$ hidrojen köprüsüne ait olup, ligandın IR spektrumunda bulunan OH bandının kaybolması ve yerine hidrojen bağı köprüsünün ortaya çıkması kompleksin oluştuğunu göstermektedir.

$[Co(L^2H)_2(H_2O)_2]$ kompleksine ait IR spektrumu incelendiğinde $3500-3100\text{ cm}^{-1}$ 'de geniş band aqua ligandının merkez atoma koordine olduğunu göstermektedir. 1590 cm^{-1} 'deki pikin C=N grubuna ve 1023 cm^{-1} 'de görülen pikin ise N-O grubuna ait olduğu belirlenmiştir.

Anti-di-4-fenoksifenilaminoglioksim ligandının (L^3H_2) IR spektrumu incelendiğinde 3377 cm^{-1} de gözlenen pikin N-H gerilmesine, 3181 cm^{-1} de gözlenen pikin O-H gerilmesine ait olduğu anlaşılmıştır. 1651 cm^{-1} 'deki pikin C=N grubuna ve 970 cm^{-1} 'deki pikin ise N-O gerilmesine ait oldukları belirlenmiştir.

$[Ni(L^3H)_2]$ ait IR spektrumu incelendiğinde 3322 cm^{-1} 'deki pikin N-H gerilmesine, 1590 cm^{-1} 'deki pikin C=N gerilmesine, 1014 cm^{-1} 'civarında görülen pikin ise N-O grubuna ait olduğu anlaşılmıştır. 1754 cm^{-1} 'de görülen küçük omuz şeklindeki pik $O\cdots H-O$ hidrojen köprüsüne ait olup, ligandın IR spektrumunda bulunan OH bandının kaybolması ve yerine hidrojen bağı köprüsünün ortaya çıkması kompleksin oluştuğunu göstermektedir.

$[Cu(L^3H)_2]$ kompleksine ait IR spektrumu incelendiğinde 3368 cm^{-1} 'deki pikin N-H gerilmesine, 1589 cm^{-1} 'deki pikin C=N gerilmesine, 1024 cm^{-1} 'civarında görülen pikin ise N-O grubuna ait olduğu anlaşılmıştır. 1714 cm^{-1} 'de görülen küçük omuz şeklindeki pik $O\cdots H-O$ hidrojen bağı köprüsüne ait olup, ligandın IR spektrumunda bulunan OH bandının kaybolması ve yerine hidrojen köprüsünün ortaya çıkması kompleksin oluştuğunu göstermektedir.

$[Co(L^3H)_2(H_2O)_2]$ kompleksine ait IR spektrumu incelendiğinde $3500-3100\text{ cm}^{-1}$ 'de geniş band aqua ligandının merkez atoma koordine olduğunu göstermektedir. 1589 cm^{-1} 'deki pikin C=N grubuna ve 1024 cm^{-1} 'de görülen pikin ise N-O grubuna ait

olduğu anlaşılmıştır.

Anti-4-(4-klorofenoksifenil)aminoglioksim ligandının (L^4H_2) IR spektrumu incelendiğinde 3362 cm^{-1} de gözlenen pikin N-H gerilmesine, 3227 cm^{-1} de gözlenen pikin O-H gerilmesine ait olduğu anlaşılmıştır. 1631 cm^{-1} 'de gözlenen pikin C=N ve 1009 cm^{-1} 'deki pikin ise N-O gerilmesine ait titreşim pikleri olduğu anlaşılmıştır.

$[Ni(L^4H)_2]$ kompleksine ait IR spektrumu incelendiğinde 3346 cm^{-1} deki pikin N-H gerilmesine, 1617 cm^{-1} deki pikin C=N gerilmesine, 1053 cm^{-1} civarında görülen pikin ise N-O grubuna ait olduğu anlaşılmıştır. 1715 cm^{-1} 'de görülen küçük omuz şeklindeki pik $O\cdots H-O$ hidrojen köprüsüne ait olup, ligandın IR spektrumunda bulunan OH bandının kaybolması ve yerine hidrojen bağı köprüsünün ortaya çıkması kompleksin oluştuğunu göstermektedir.

$[Cu(L^4H)_2]$ kompleksine ait IR spektrumu incelendiğinde 3252 cm^{-1} 'deki pikin N-H gerilmesine, 1670 cm^{-1} 'deki pikin C=N gerilmesine, 1009 cm^{-1} civarında görülen pikin ise N-O grubuna ait olduğu anlaşılmıştır.

$[Co(L^4H)_2(H_2O)_2]$ kompleksine ait IR spektrumu incelendiğinde $3500-3100\text{ cm}^{-1}$ 'de geniş band aqua ligandının merkez atoma koordine olduğunu göstermektedir. 1591 cm^{-1} 'deki pikin C=N grubuna ve 1013 cm^{-1} 'de görülen pikin ise N-O grubuna ait olduğu bulunmuştur.

Anti-di-4-(4-klorofenoksifenil)aminoglioksim ligandının (L^5H_2) IR spektrumu incelendiğinde 3394 cm^{-1} 'de gözlenen pikin N-H gerilmesine, 3197 cm^{-1} 'de gözlenen pikin O-H gerilmesine ait olduğu anlaşılmıştır. 1659 cm^{-1} 'deki pikin C=N ve 1009 cm^{-1} 'deki pikin ise N-O gerilmesine ait titreşim pikleri olduğu belirlenmiştir.

$[Ni(L^5H)_2]$ kompleksine ait IR spektrumu incelendiğinde 3353 cm^{-1} 'deki pikin N-H gerilmesine, 1576 cm^{-1} 'deki pikin C=N gerilmesine, 1011 cm^{-1} civarında görülen pikin ise N-O grubuna ait olduğu anlaşılmıştır. 1783 cm^{-1} 'de görülen küçük omuz şeklindeki pik $O\cdots H-O$ hidrojen köprüsüne ait olup, ligandın IR spektrumunda bulunan OH bandının kaybolması ve yerine hidrojen bağı köprüsünün ortaya çıkması kompleksin oluştuğunu göstermektedir.

$[Cu(L^5H)_2]$ kompleksine ait IR spektrumu incelendiğinde 3364 cm^{-1} 'deki pikin N-H gerilmesine, 1590 cm^{-1} 'deki pikin C=N gerilmesine, 1012 cm^{-1} civarında görülen pikin ise N-O grubuna ait olduğu anlaşılmıştır. 1761 cm^{-1} 'de görülen küçük omuz şeklindeki pik $O\cdots H-O$ hidrojen bağı köprüsüne ait olup, ligandın IR spektrumunda

bulunan OH bandının kaybolması ve yerine hidrojen köprüsünün ortaya çıkması kompleksin oluştuğunu göstermektedir.

$[\text{Co}(\text{L}^5\text{H})_2(\text{H}_2\text{O})_2]$ kompleksine ait IR spektrumu incelendiğinde $3500\text{-}3100\text{ cm}^{-1}$ 'de geniş band aqua ligandının merkez atoma koordine olduğunu göstermektedir. 1559 cm^{-1} 'deki pikin $\text{C}=\text{N}$ grubuna ve 1009 cm^{-1} 'de görülen pikin ise $\text{N}-\text{O}$ grubuna ait olduğu anlaşılmıştır.

Tablo 4.12. Tez çalışmasında sentezlenen ligand ve metal komplekslerinin IR dalgasayısı değerleri (cm^{-1})

Bileşik	$\nu_{\text{N-H}}$	$\nu_{\text{O-H}}$	$\nu_{\text{O-H}\cdots\text{O}}$	$\nu_{\text{N-O}}$	$\nu_{\text{C}=\text{N}}$	$\nu_{\text{C-H}}$ (arom.)
L^1H_2	3415	3339	-	992	1657	3100-3000
$[\text{Ni}(\text{L}^1\text{H})_2]$	3348	-	1753	1023	1616	3100-3000
$[\text{Cu}(\text{L}^1\text{H})_2]$	3375	-	1765	1023	1573	3100-3000
$[\text{Co}(\text{L}^1\text{H})_2(\text{H}_2\text{O})_2]$	3378	Geniş band	1748	1006	1586	3100-3000
L^2H_2	3388	3223	-	964	1660	3100-3000
$[\text{Ni}(\text{L}^2\text{H})_2]$	3263	-	1740	1004	1684	3100-3000
$[\text{Cu}(\text{L}^2\text{H})_2]$	3329	-	1799	1018	1574	3100-3000
$[\text{Co}(\text{L}^2\text{H})_2(\text{H}_2\text{O})_2]$	3371	Geniş band	1792	1023	1590	3100-3000
L^3H_2	3377	3181	-	970	1651	3100-3000
$[\text{Ni}(\text{L}^3\text{H})_2]$	3322	-	1754	1014	1590	3100-3000
$[\text{Cu}(\text{L}^3\text{H})_2]$	3368	-	1174	1024	1589	3100-3000
$[\text{Co}(\text{L}^3\text{H})_2(\text{H}_2\text{O})_2]$	3378	Geniş band	1864	1024	1589	3100-3000
L^4H_2	3362	3227	-	1009	1631	3100-3000
$[\text{Ni}(\text{L}^4\text{H})_2]$	3346	-	1715	1053	1617	3100-3000
$[\text{Cu}(\text{L}^4\text{H})_2]$	3252	-	-	1009	1670	3100-3000
$[\text{Co}(\text{L}^4\text{H})_2(\text{H}_2\text{O})_2]$	3362	Geniş band	-	1013	1591	3100-3000

L^5H_2	3394	3197	-	1009	1659	3100-3000
$[Ni(L^5H)_2]$	3353	-	1783	1011	1576	3100-3000
$[Cu(L^5H)_2]$	3364	-	1761	1012	1590	3100-3000
$[Co(L^5H)_2(H_2O)_2]$	3376	Geniş band	1790	1009	1559	3100-3000

Elde edilen ligand ve komplekslere ait IR spektrumlarında bulunan diğer karakteristik pikler; 3000 cm^{-1} civarında gözlenen aromatik C-H gerilmelerine, $1274\text{--}1240\text{ cm}^{-1}$ aralığında gözlenen aromatik C-O-C asimetric gerilmelerine ait piklerdir. Bununla birlikte literatürde belirtildiği üzere metal komplekslerinde C=N'e ait gerilme titreşiminin ve N-O grubuna ait gerilme titreşiminin liganda göre farklı dalga sayısına kayması, ligandların metal atomuna azot atomları üzerinden koordine olduğunu kanıtlamaktadır. Sentezlenen bileşiklerin IR değerlerinin verilen literatürde belirtilen değerler ile uyum içinde olduğu görülmüştür.

4.2.3. $^1\text{H-NMR}$ Spektrum Değerlendirmesi

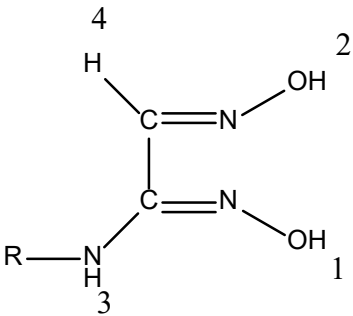
Sentezlenen ligandların $^1\text{H-NMR}$ spektrumları alınırken çözücü olarak DMSO kullanılmıştır.

Vic-dioksim bileşikleri için literatürde verilen $^1\text{H-NMR}$ spektrumları incelendiğinde sentezlenen oksim ligandlarının simetric veya asimetric çevreye sahip olmalarının -OH grubuna ait protonların pik değerlerini farklılaştırdığı görülmüştür. Asimetric gruplara sahip olan vic-dioksim ligandlarına ait -OH grubu protonlarının $9,50\text{--}11,30\text{ ppm}$ aralığında iki adet singlet pik verdiği görülmüştür. Simetric gruplara sahip olan oksim ligandlarında ise, her iki -OH grubuna ait protonların $9,50\text{--}11,30\text{ ppm}$ aralığında bir adet singlet pik verdikleri belirlenmiştir (Kurtoğlu vd., 2008; Tuyun vd., 2021).

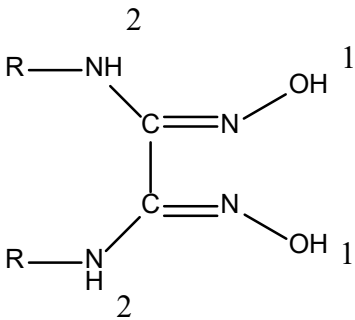
Anilin türevlerinin NH_2 gruplarına ait protonların $3\text{--}5\text{ ppm}$ aralığında rezonansa geldikleri gözlenirken oksim bileşiklerine ait NH gruplarının protonları $7\text{--}8\text{ ppm}$ aralığında rezonansa gelmektedir. Bu durum aminoglioksim bileşiğinin oluştuğunu göstermektedir (Bekaroğlu ve İrez, 1983; Sevindir vd., 1992; Deveci vd., 1995).

Macit ve arkadaşlarının, mono kloroglioksim ve dikloroglioksim kullanarak sentezledikleri vic-dioksim ligandlarının $^1\text{H-NMR}$ spektrumlarına ait değerler tablo 4.13 ve 4.14 'te verilmiştir.

Tablo 4.13. Macit ve arkadaşları tarafından sentezlenen ligandların ^1H -NMR değerleri (ppm)

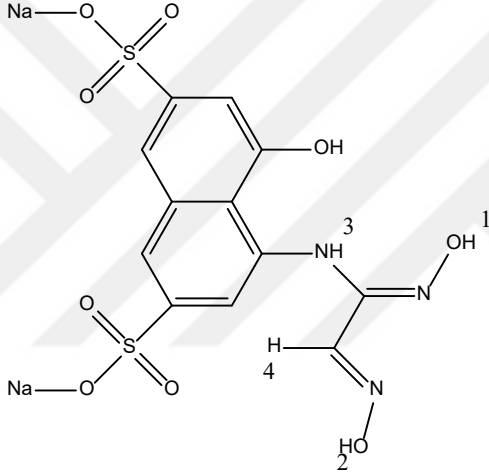
	
	δ , ppm
C=N-OH (1)	11,3
C=N-OH (2)	10,7
N-H (3)	7,8
C-H (4)	7,4
Aromatik H	6,6-7,0

Tablo 4.14. Macit ve arkadaşları tarafından sentezlenen ligandların ^1H -NMR değerleri (ppm)

	
	δ , ppm
C=N-OH (1)	10,2
N-H (2)	7,3
Aromatik H	6,7-7,1

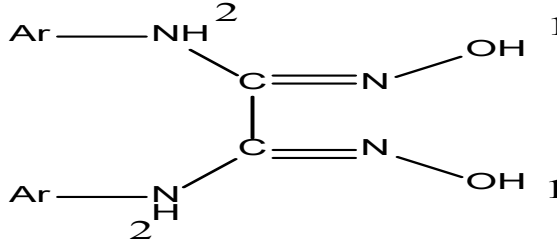
Kurtoğlu ve arkadaşları tarafından yapılan çalışmada elde edilen LH₂ ligandının ¹H-NMR spektrumu incelendiğinde 12,10 ve 11,60 ppm de gözlemlenen ve D₂O eklenmesi ile kaybolan piklerin, hidroksiimino (C=N-OH) grubuna ait protonlar için olduğu belirtilmiştir. İki ayrı singlet pikin varlığı, sentezlenen ligandın anti- izomer yapıda olduğunu kanıtlamaktadır. Sentezlenen nikel kompleksinin kırmızı renkli olmasıda elde edilen ligandın anti izomer yapıda olduğunu desteklemektedir. 8.75 ppm’de gözlenen pikin oksim grubuna bağlı azometin (HC=N-) grubuna ait olduğu anlaşılmıştır. 6,85-6,70 ppm aralığında görülen çoklu piklerin aromatik gruplara ait olduğu belirtilmiştir.

Tablo 4.15. Kurtoğlu ve arkadaşları tarafından sentezlenen ligandların ¹H-NMR değerleri (ppm)

	δ, ppm
C=N-OH (1)	12,10
C=N-OH (2)	11,60
C-H (3)	8,75
Aromatik	6,85-6,70

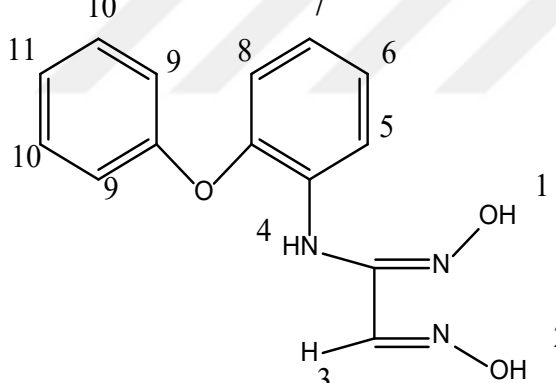
Tuyun ve arkadaşları tarafından yapılan çalışmada elde edilen ligandlara ait ¹H-NMR spektrumlarının ortalama ppm değerleri tablo 4.16’da verilmiştir.

Tablo 4.16. Tuyun ve arkadaşları tarafından sentezlenen ligandların ^1H -NMR değerleri, (ppm)

	
	δ , ppm
C=N-OH	10,15
=C-NH	8,17
Aromatik H	6,64-6,70

Yapılan tez çalışmasında elde edilen ligandlara ait ^1H -NMR spektrum ve pik değerleri tablolar halinde verilmiştir.

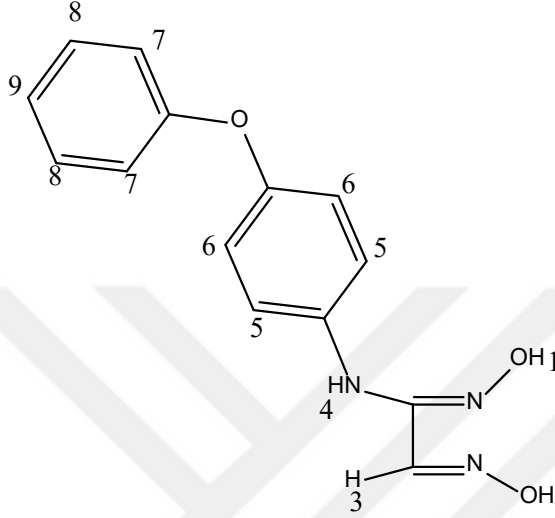
Tablo 4.17. L^1H_2 ligandına ait ^1H -NMR spektrum değerleri, (ppm)

		
	δ , ppm	İntegrasyon
H ₁	10,84	0,97~1,00
H ₂	11,41	0,96~1,00
H ₃	8,18	1,01~1,00
H ₄	8,70	0,97~1,00
H ₅ , H ₆ , H ₇ , H ₈ , H ₉ , H ₁₀ , H ₁₁	7,51-6,90(m)	8,93~9,00

Liganda ait ^1H -NMR spektrumunda, iki oksim grubuna ait OH protonları için 10,84 ve 11,41 ppm’lerde iki adet singlet pik gözlenmiştir. İki farklı pikin gözlenmesi,

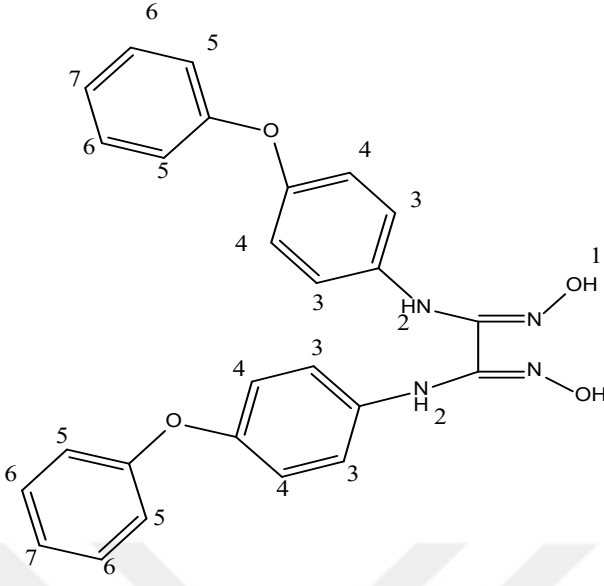
OH gruplarının farklı çevrelere ait olduğunu göstermektedir. OH gruplarından NH grubuna yakın olan daha düşük alanda rezonansa gelmektedir. Bununla birlikte, NH, H-C=N ve aromatik halkalara ait protonlar sırasıyla 8,70, 8,18, ve 7,51-6,90 kimyasal kayma değerlerinde gözlenmektedir.

Tablo 4.18. L²H₂ ligandına ait ¹H-NMR spektrum değerleri, (ppm)

	δ, ppm	İntegrasyon	
H ₁	10,68	1,04~1,00	
H ₂	11,37	1,01~1,00	
H ₃	8,18	0,96~1,00	
H ₄	8,81	1,00	
H ₅ , H ₆ , H ₇ , H ₈ , H ₉ ,	7,51-6,93	8,84~9,00	

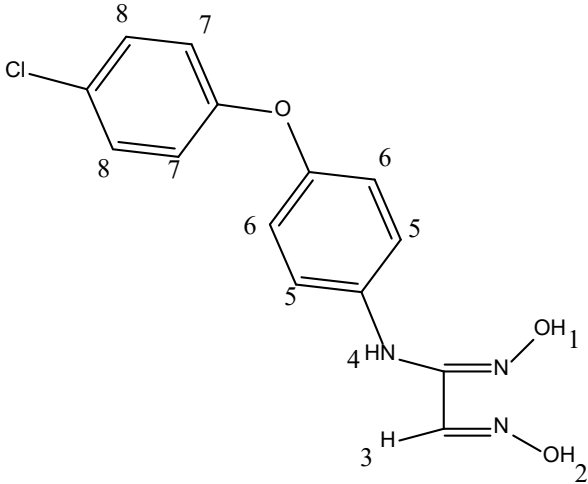
Liganda ait ¹H-NMR spektrumunda, iki oksim grubuna ait OH protonları için 10,68 ve 11,37 ppm’lerde iki adet singlet pik gözlenmiştir. İki farklı pikin gözlenmesi, OH gruplarının farklı çevrelere ait olduğunu göstermektedir. OH gruplarından NH grubuna yakın olanı daha düşük alanda rezonansa gelmektedir. Bununla birlikte, NH, H-C=N ve aromatik halkaya ait protonlar sırasıyla 8,81, 8,18 ve 7,51-6,93 kimyasal kayma değerlerinde gözlenmektedir.

Tablo 4.19. L^3H_2 ligandına ait 1H -NMR spektrum değerleri, (ppm)

			δ , ppm	İntegrasyon
H ₁			11,13	2,01~2,00
H ₂			9,07	1,99~2,00
H ₃ ,H ₄ , H ₅ , H ₆ , H ₇			7,77-6,94 (m)	19,02~18,00

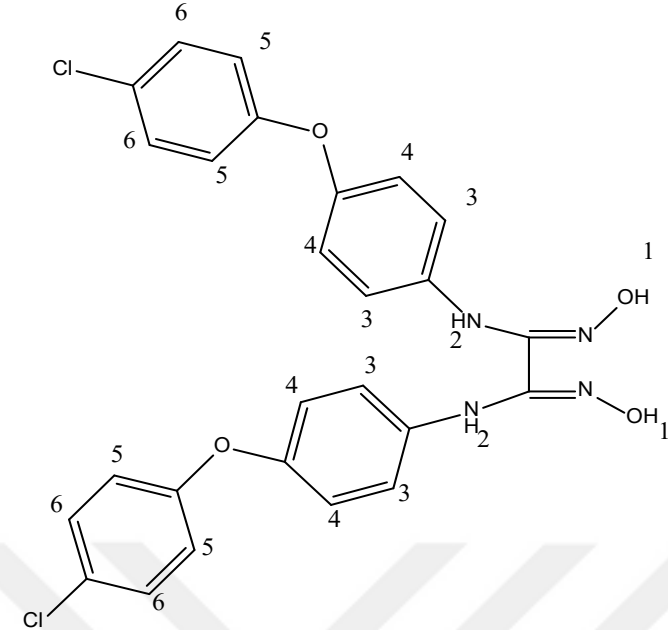
L^3H_2 ligandının 1H -NMR spektrumu incelendiğinde, OH grubuna ait protonların 11,13 ppm'de iki protona eşdeğer singlet pik verdiği gözlenmiştir. Aynı şekilde bileşiğe ait NH protonlarının 9,07 ppm'de iki protona eşdeğer singlet pik verdikleri belirlenmiştir. Ligandın yapısında yer alan aromatik gruba ait protonlar 7,77-6,94 kimyasal kayma değerleri arasında çoklu pikler halinde gözlenmiştir.

Tablo 4.20. L⁴H₂ ligandına ait ¹H-NMR spektrum değerleri, (ppm)

		
	δ(ppm)	İntegrasyon
H ₁	10,82	1,00
H ₂	11,40	1,00
H ₃	8,25	1,00
H ₄	8,92	0,91~1,00
H ₅ , H ₆ , H ₇ , H ₈	7,51-6,91	7,59~8,00

Liganda ait ¹H-NMR spektrumunda, iki oksim grubuna ait OH protonları için 10,82 ve 11,40 ppm’lerde iki singlet pik gözlenmiştir. İki farklı pikin gözlenmesi, OH gruplarının farklı çevrelere ait olduğunu göstermektedir. OH gruplarından NH grubuna yakın olanı daha düşük alanda rezonansa gelmektedir. Bununla birlikte, NH, H-C=N ve aromatik halkaya ait protonlar sırasıyla 8,92, 8,25 ve 7,51-6,91 kimyasal kayma değerlerinde gözlenmektedir.

Tablo 4.21. L⁵H₂ ligandına ait ¹H-NMR spektrum değerleri, (ppm)

				
			δ (ppm)	İntegrasyon
	H ₁		10,39	2,02~2,00
	H ₂		8,19	2,16~2,00
	H ₃ ,H ₄ , H ₅ , H ₆		7,37-6,78	15,56~16,00

L⁵H₂ ligandının ¹H-NMR spektrumu incelendiğinde, OH grubuna ait protonların 10,39 ppm'de iki protona eşdeğer singlet pik verdiği gözlenmiştir. Aynı şekilde bileşiğe ait NH protonlarının 8,19 ppm'de iki protona eşdeğer singlet pik verdikleri belirlenmiştir. Ligandın yapısında yer alan aromatik gruba ait protonlar 7,37-6,78 kimyasal kayma değerleri arasında çoklu pikler halinde gözlenmiştir.

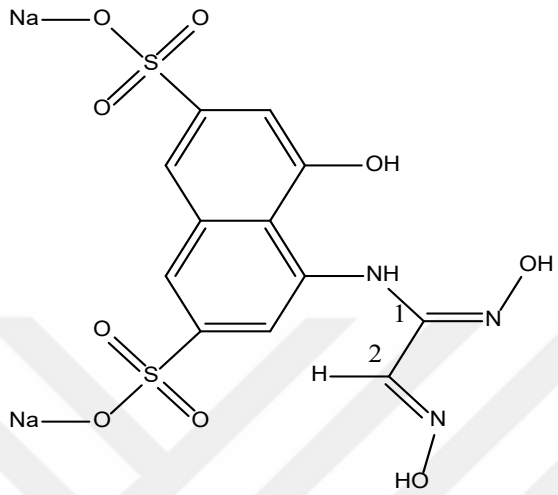
4.2.4. ¹³C-NMR Spektrum Değerlendirmesi

Sentezlenen fenilaminogliksim türevi oksimlerin ¹³C-NMR spektrumları DMSO çözücüsü kullanılarak alınmıştır.

Vic-dioksim bileşikleri için literatürde verilen ¹³C-NMR spektrumları incelendiğinde sentezlenen oksim ligandlarının simetrik veya asimetrik çevreye sahip olmalarının pik değerlerini farklandığı görülmüştür. Asimetrik gruplara sahip olan vic-dioksim ligandlarına ait -OH grubuna komşu karbon atomlarının 152-147 ppm aralığında iki adet singlet pik verdikleri görülmektedir. Simetrik gruplara sahip olan oksim ligandlarında ise her iki -OH grubunun bağlı olduğu karbonlar, 150-145 ppm aralığında bir adet singlet pik vermektedir (Deveci vd., 1995).

Kurtoğlu ve arkadaşlarının yaptıkları çalışmada, sentezlenen vic-dioksim ligandının ^{13}C -NMR spektrumlarına ait kimyasal kayma değerleri tablo 4.22’ de verilmiştir

Tablo 4.22. Kurtoğlu ve arkadaşları tarafından sentezlenen ligandın ^{13}C -NMR spektrum değerleri, (ppm)

		δ , ppm
-C=N-OH (1)	152,20	
-C=N-OH (2)	147,80	
Aromatik C	138,31-133,40	

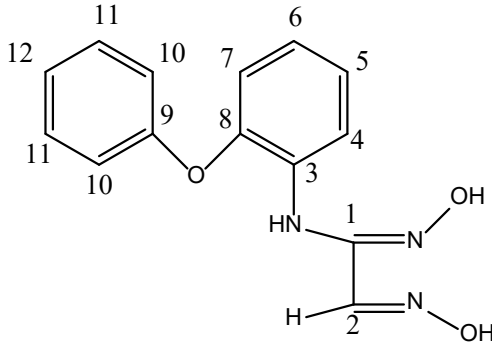
Tuyun ve arkadaşları tarafından yapılan çalışmada elde edilen vic-dioksimlere ait karbonların ortalama ^{13}C -NMR spektrum değerleri tablo.4.23’de verilmiştir.

Tablo 4.23. Tuyun ve arkadaşları tarafından yapılan çalışmada sentezlenen oksim bileşiklerine ait karakteristik ^{13}C -NMR degerleri

Bileşik	C=N-OH	Aromatik C
LH ₂	148,50-155.10	142.30-111.40

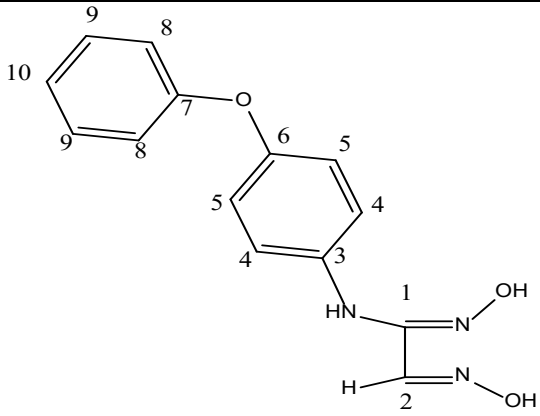
Yapılan tez çalışmasında elde edilen ligandlara ait ^{13}C -NMR spektrumve pik değerleri tablolar halinde verilmiştir.

Tablo 4.24. L¹H₂ ligandına ait ¹³C-NMR spektrum değerleri, (ppm)

		δ, (ppm)
C ₁	159,01	
C ₂	150,63	
Aromatik C (C ₃ -C ₁₂)	147,70-119,48	

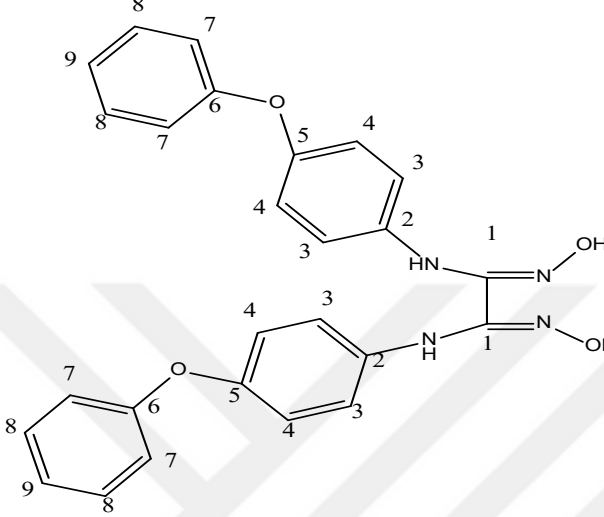
L¹H₂ ligandına ait ¹³C-NMR spektrumu incelendiğinde, iki oksim grubuna ait C=N karbon atomlarının sırasıyla 159,01 ve 150,63 ppm’lerde singlet pik verdikleri anlaşılmıştır. Ayrıca aromatik halkada bulunan karbon atomlarının varlığı 147,70-119,48 ppm arasında görülen çoklu pikler ile belirlenmiştir.

Tablo 4.25. L²H₂ ligandına ait ¹³C-NMR spektrum değerleri, (ppm)

		δ, (ppm)
C ₁	157,11	
C ₂	151,73	
Aromatik C (C ₃ -C ₁₀)	146,63-118,71	

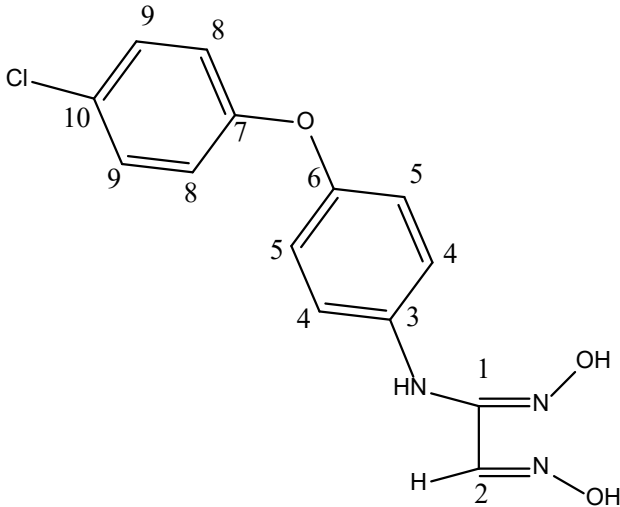
L^2H_2 ligandına ait ^{13}C -NMR spektrumu incelendiğinde, iki oksim grubuna ait $C=N$ karbon atomlarının sırasıyla 151,11 ve 151,73 ppm’lerde singlet pik verdikleri gözlenmiştir. Ayrıca aromatik halkada bulunan karbon atomlarının varlığı 147,70-119,48 ppm arasında görülen çoklu pikler ile belirlenmiştir.

Tablo 4.26. L^3H_2 ligandına ait ^{13}C -NMR spektrum değerleri, (ppm)

		δ , (ppm)
C_1		158,12
Aromatik C (C_2 - C_9)		151,89-118,03

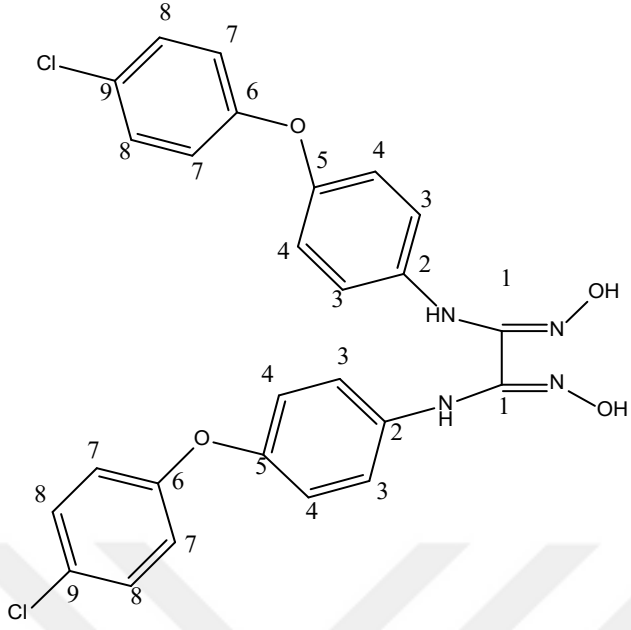
L^3H_2 ligandına ait ^{13}C -NMR spektrumu incelendiğinde, iki oksim grubuna ait $C=N$ karbon atomlarının 158,12 ppm’de singlet pik verdikleri gözlenmiştir. Ayrıca aromatik halkada bulunan karbon atomlarının varlığı 151,89-118,03 ppm arasında görülen çoklu pikler ile belirlenmiştir.

Tablo 4.27. L⁴H₂ ligandına ait ¹³C-NMR spektrum değerleri, (ppm)

		δ, (ppm)
C ₁	157,11	
C ₂	154,73	
Aromatik C (C ₃ -C ₁₀)	152,08-118,71	

L⁴H₂ ligandına ait ¹³C-NMR spektrumu incelendiğinde, iki oksim grubuna ait C=N karbon atomlarının sırasıyla 157,11 ve 154,73 ppm'lerde singlet pik verdikleri gözlenmiştir. Ayrıca aromatik halkada bulunan karbon atomlarının varlığı 152,08-118,71 ppm arasında görülen çoklu pikler ile belirlenmiştir.

Tablo 4.28. L⁵H₂ ligandına ait ¹³C-NMR spektrum değerleri, (ppm)

		δ(ppm)
C ₁		157,15
Aromatik C (C ₂ -C ₉)		152,01-120,64

L⁵H₂ ligandına ait ¹³C-NMR spektrumu incelendiğinde, iki oksim grubuna ait C=N karbon atomlarının 157,15 ppm'de singlet pik verdikleri gözlenmiştir. Ayrıca aromatik halkada bulunan karbon atomlarının varlığı 152,01-120,64 ppm arasında görülen çoklu pikler ile belirlenmiştir.

¹H-NMR spektrumları için verilen referans çalışmalardaki bileşiklerin ¹³C-NMR spektrumlarının, tez çalışması için sentezlenen ligandların ¹³C-NMR spektrum değerleri ile karşılaştırıldığında uyum içinde oldukları görülmüştür.

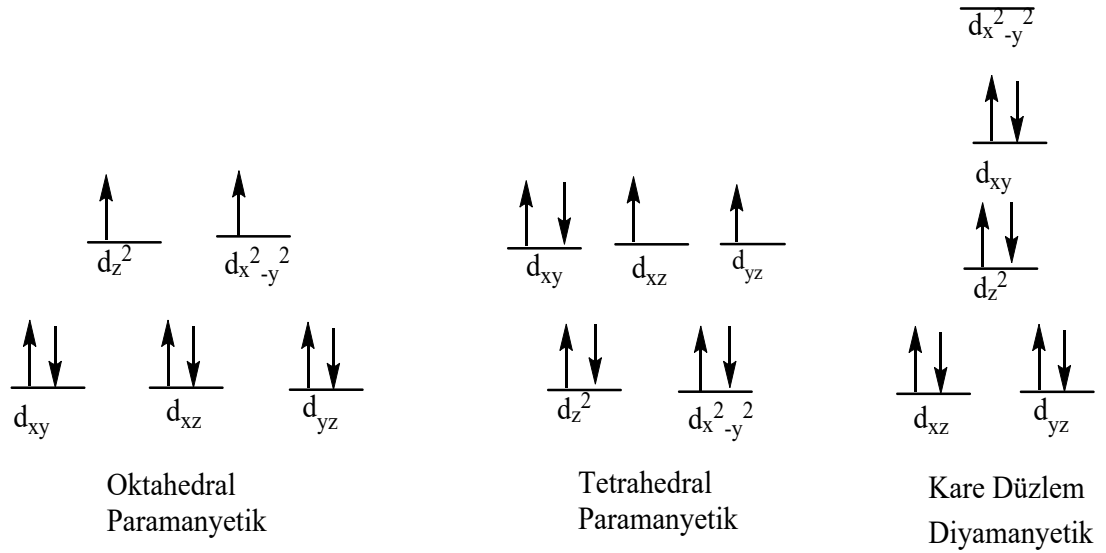
4.2.5. Manyetik Duyarlılık Değerlendirmesi

Yapılan tez çalışmasında sentezlenen komplekslerin geometrileri ve koordinasyon türlerini belirlemek amacıyla, manyetik duyarlılık analizleri yapılmış ve manyetik moment değerleri hesaplanmıştır. Hesaplanan manyetik moment değerleri teorik değerlerle karşılaştırılarak komplekslerdeki ortaklanmamış elektron sayıları yaklaşık olarak belirlenmiştir. Elde edilen sonuçlar üzerinde sentezlenen metal kompleksleri için geometriler önerilmiştir. Belirlenen bu değerler, önerilen kompleks geometrilerini desteklediği anlaşılmıştır.

Tablo 4.29. Sentezlenen komplekslerin deneysel ve teorik manyetik moment değerleri, (BM)

BİLEŞİK	μ_{den}	μ_{teo}	n
[Ni(L ¹ H) ₂]	0,03	0	0
[Cu(L ¹ H) ₂]	1,79	1,73	1
[Co(L ¹ H) ₂ (H ₂ O) ₂]	3,94	3,87	3
[Ni(L ² H) ₂]	0,12	0	0
[Cu(L ² H) ₂]	1,78	1,73	1
[Co(L ² H) ₂]	3,83	3,87	3
[Ni(L ³ H) ₂]	0,10	0	0
[Cu(L ³ H) ₂]	1,71	1,73	1
[Co(L ³ H) ₂ (H ₂ O) ₂]	3,91	3,87	3
[Ni(L ⁴ H) ₂]	0,12	0	0
[Cu(L ⁴ H) ₂]	1,69	1,73	1
[Co(L ⁴ H) ₂ (H ₂ O) ₂]	3,84	3,87	3
[Ni(L ⁵ H) ₂]	0,08	0	0
[Cu(L ⁵ H) ₂]	1,7	1,73	1
[Co(L ⁵ H) ₂ (H ₂ O) ₂]	3,93	3,87	3

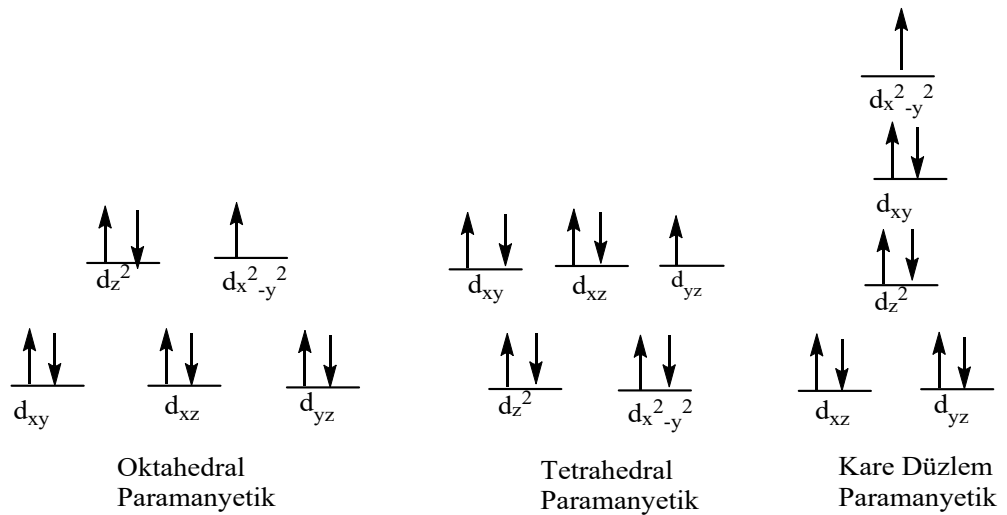
Tez çalışmasında sentezlenen Ni(II) komplekslerinin manyetik moment değerleri hesaplandığında sentezlenen komplekslerin ortaklanmamıs elektronlarının bulunmadığını ve diamanyetik oldukları görölmüştür. d⁸ Elektron dağılımına sahip olan Ni²⁺ iyonunun elektronlarının kristal alan teorisine göre üç farklı geometri için d orbitallerine yerleştirilmesi şekil 4.9’da gösterilmiştir.



Şekil 4.9. d^8 Elektron dağılımına sahip Ni^{2+} komplekslerinin d elektronlarının kristal alan teorisine göre orbitallere yerleştirilmesi

Elde edilen sonuçlara göre Ni(II) komplekslerinin diyamanyetik olabilmeleri için, geometrilerinin karedüzlem olması gerektiği belirlenmiştir. Bununla birlikte deneyler sırasında elde edilen Ni^{2+} komplekslerinin hepsinin kırmızı renkte olması komplekslerin karedüzlem geometride olduğunu kanıtlamaktadır.

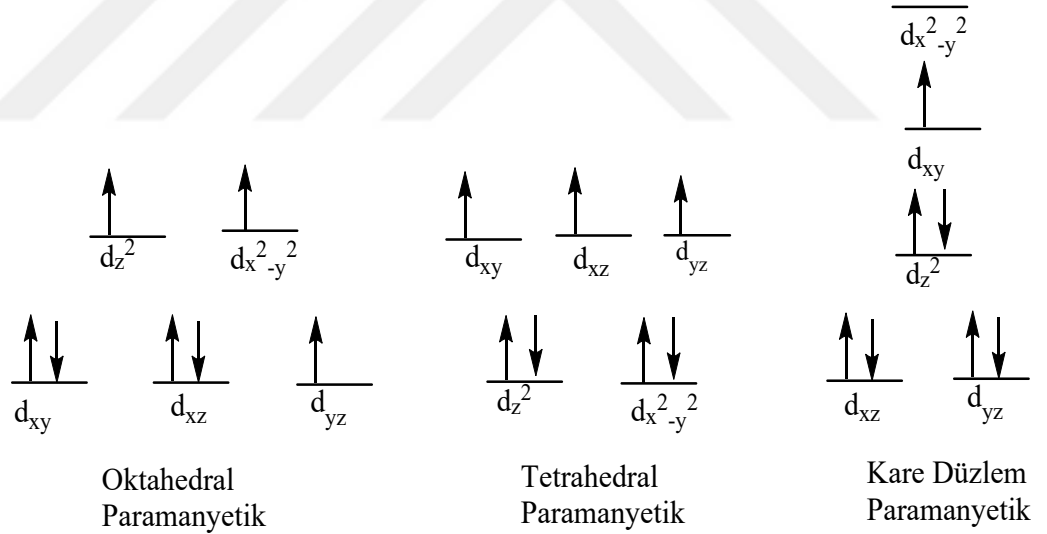
Cu(II) kompleksleri için hesaplanan manyetik moment değerleri incelendiğinde bakır komplekslerin paramanyetik olduğu gözlenmektedir. d^9 Elektron dizilimine Cu^{2+} iyonun elektronlarının kristal alan teorisine göre üç farklı geometri için d orbitallerine yerleştirilmesi Şekil 4.10' da gösterilmiştir.



Şekil 4.10. d^9 Elektron dağılımına sahip Cu^{2+} komplekslerinin d elektronlarının kristal alan teorisine göre d orbitallerine yerleştirilmesi

Şekil 4.10' da Cu^{2+} komplekslerinin kristal alandaki üç geometri için ortaklanmamış tek elektrona sahip ve paramanyetik yapıda oldukları görülmektedir. Ancak bakır komplekslerinin elementel analiz sonuçları incelendiğinde komplekslerin metal/ligand oranının 1:2 olduğu ve yapıda başka bir ligandın bulunmadığı görülmüştür. Bu nedenle kompleksin yapısının oktahedral geometri ile uyumlu olmadığı belirlenmiştir. Literatürde yapılarına çalışmalar, yeşil renkli bakır komplekslerinin bozulmuş kare düzlem-tetrahedral yapıda olduklarını göstermektedir (Taş vd., 2006; Fındık vd., 2020). Sentezlenen bakır komplekslerinin yeşil renkli olması komplekslerin kare düzlem-tetrahedral geometriye sahip olma ihtimalini desteklemektedir.

Co(II) komplekslerinin manyetik moment değerleri incelendiğinde, komplekslerin üç tane ortaklanmamış elektrona sahip olduğu ve paramanyetik özellik gösterdikleri gözlenmiştir. d^7 Elektron dağılımına sahip olan Co^{2+} iyonuna ait değerlik elektronlarının kristal alan teorisine göre üç farklı geometri için d orbitallerine yerleştirilmesi şekil 4.11'de gösterilmiştir.



Şekil 4.11. d^7 Elektron dağılımına sahip Co^{2+} komplekslerinin d elektronlarının kristal alan teorisine göre d orbitallerine yerleştirilmesi

Şekil 4.11'de görüldüğü üzere Co(II) komplekslerinin üç tane ortaklanmamış elektrona sahip olmaları nedeniyle kare düzlem geometriye sahip olamayacağı anlaşılmıştır. Çünkü kare düzlem yapıda bir tane ortaklanmamış elektron vardır. Elementel analiz sonuçları ve infrared spektrumunda $3500\text{-}3000\text{ cm}^{-1}$ arasında görülen geniş band Co(II) komplekslerinin oksim ligandı dışında 2 mol aqua ligandı ile de koordine olduğunu kanıtlamaktadır. Bu veriler sonucunda Co(II) komplekslerinin altılı

koordinasyon sahip olmaları nedeniyle oktahedral geometride oldukları anlaşılmıştır.



5. SONUÇ

Yapılan bu tez çalışmasında, fenilamino türevi içeren 5 farklı ve yeni vic-dioksim ligandı ile birlikte bu ligandların Ni(II), Cu(II) ve Co(II) kompleksleri sentezlenerek kimya literatürüne kazandırılmıştır. Elde edilen bileşiklerin yapıları çeşitli spektroskopi ve enstrümental teknikler kullanılarak aydınlatılmaya çalışılmıştır. Deneysel veriler, literatürde daha önce yapılmış olan çalışmalarda yayınlanan veriler ile karşılaştırmalı bir şekilde sunulmuştur. Elde edilen sonuçların literatürde yer alan çalışmalar ile uyumlu olduğu anlaşılmıştır.

Sentezlenen ligandlardan L^1H_2 ligandının tek kristali elde edilmiştir ve yapısı X-ışınları tekniği ile aydınlatılmıştır. Sentezlenen diğer ligandların tek kristalleri elde edilememesinden dolayı X-ışınları spektrometresinde toplanamamıştır.

Ligand ve komplekslerin UV-Visible spektrumlarının literatürde daha önce yayınlanmış oksim çalışmaları ile uyum içinde olduğu görülmüştür. 200-270 nm arasında gözlenen elektronik geçiş bandları $\pi \rightarrow \pi^*$ geçişlerine ait olup benzen halkasının karakteristik aromatiklik bandlarından ve C=N grubundaki geçişlerden kaynaklandığı belirlenmiştir. Metal komplekslerinin spektrumlarında, $n \rightarrow \pi^*$ geçişlerinin gözlemlendiği dalga boylarının liganda göre farklı olması, liganddan metale gerçekleşen yük aktarım geçişlerinin görülmesi ve özellikle d-d geçişlerinin gözlenmesi metal-ligand koordinasyonun gerçekleştiğini kanıtlamaktadır. Bakır komplekslerinde gözlenen $^2B_{1g} \rightarrow ^2A_{1g}$ geçişleri sentezlenen komplekslerin karedüzlem geometride olabileceği varsayımını kuvvetlendirmektedir.

FT-IR-spektrumları sentezlenen ligand ve kompleksler hakkında önemli veriler sunmaktadır. Ligandların IR-spektrumlarında amin bileşiklerinin karakteristik NH_2 gruplarına ait çift-diş şeklinde görülen N-H gerilmelerinin kaybolarak tek N-H gerilme titreşim piki vermesi ve O-H piklerinin gözlenmesi sentezlenen bileşiklerin yapılarını doğrulamaktadır. Aynı şekilde metal komplekslerinde O-H gerilmelerinin kaybolması ve C=N piklerinin dalga sayılarının ligandlara göre farklı dalga sayısına kayması metal atomlarının ligandlara koordine olarak kompleks oluşturdıklarını kanıtlamaktadır. Bu verilere ek olarak metal komplekslerinin spektrumlarında $1670-1820\text{ cm}^{-1}$ arası gözlenen omuz şeklinde pikler hidrojen bağı köprüsüne ait olup koordinasyon oluşumunun gerçekleştiğini desteklemektedir. IR spektrumlarda gözlemlenen en önemli diğer sonuç kobalt komplekslerine aittir. Kobalt komplekslerinin

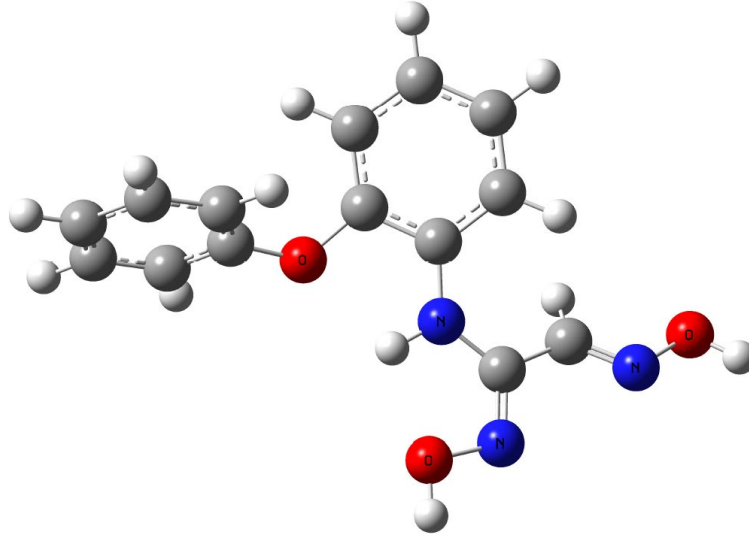
spektrumlarında geniş bandın gözlenmesi yapıya aqua ligandlarının koordine olduğunu düşündürmüştür. Nitekim Kobalt komplekslerine ait elemental analiz sonuçları kompleksin yapısında 2 mol aqua ligandının olduğu durumda büyük bir uyum göstermektedir. Ayrıca manyetik moment analiz sonuçları sentezlenen kobalt komplekslerinin kristal alan teorisine göre oktahedral geometride olduklarını kanıtlamış ve daha önce bulunan verileri desteklemiştir. Bu veriler sonucunda Kobalt komplekslerinin oktahedral yapıda oldukları anlaşılmıştır.

Optimize yapıları elde edilen bileşiklerin teorik infrared spektrumları DFT/B3LYP metodu LANL2DZ baz seti kullanılarak hesaplanmıştır. Spektrumlarda bulunan ve oksim bileşiklerine ait deneysel karakteristik pik değerleri, teorik pik değerleri tablolar halinde verilerek karşılaştırılmıştır.

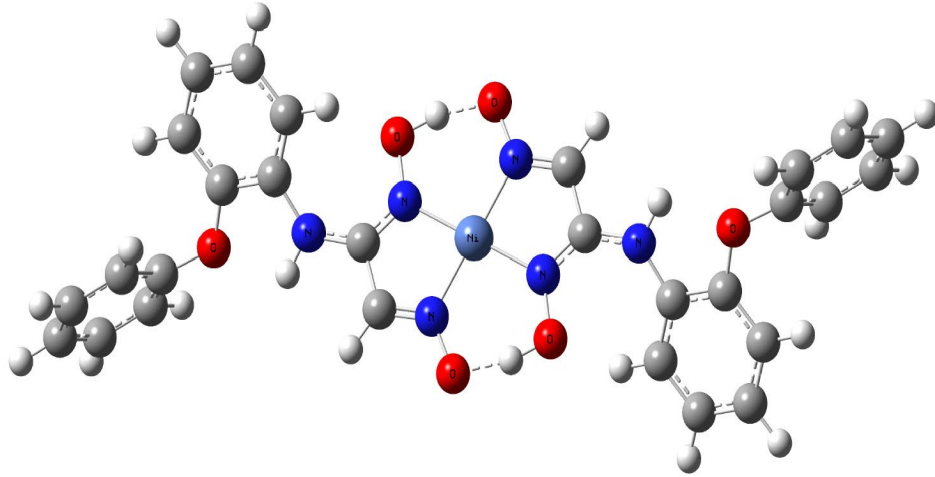
^1H -NMR ve ^{13}C -NMR spektrumlarında bulunan kimyasal kayma değerlerinin literatür değerleri ile uyumlu olduğu görülmüştür. Özellikle proton NMR spektrumlarında hesaplanan integrasyon değerleri sentezlenen ligandların yapısında bulunan proton sayıları büyük bir uyum göstermektedir. ^{13}C -NMR spektrumlarında gözlenen pik sayısı ligandların karbon sayısı ile uyum göstermektedir. ^1H -NMR spektrumlarında, L^1H_2 , L^2H_2 ve L^4H_2 ligandlarının oksimlere ait karakteristik OH protonlarının farklı kimyasal kayma değerlerinde toplamda iki adet pik verdikleri, buna karşılık L^3H_2 ve L^5H_2 ligandlarına ait OH protonlarının ise sadece bir adet tekli verdikleri gözlemlendi. Spektrumlarda gözlemlenen bu durum L^3H_2 ve L^5H_2 ligandlarının simetrik yapıda olduğunu ve bir mol glioksim ligandının iki mol fenilamin bileşiği ile reaksiyona girdiğini göstermektedir. Bununla birlikte bu ligandlara ait metal komplekslerinin Infrared spektrumları incelendiğinde titreşim piki sayısında belirlenen azalma komplekslerinde simetrik yapıda olduğunu kanıtlamaktadır.

Spektroskopik veriler elementel analiz ve manyetik moment analiz yöntemi ile desteklenmiştir. Deneysel elementel analiz ve manyetik moment analiz sonuçlarının hesaplanan teorik değerler ile uyum içinde olduğu anlaşılmıştır.

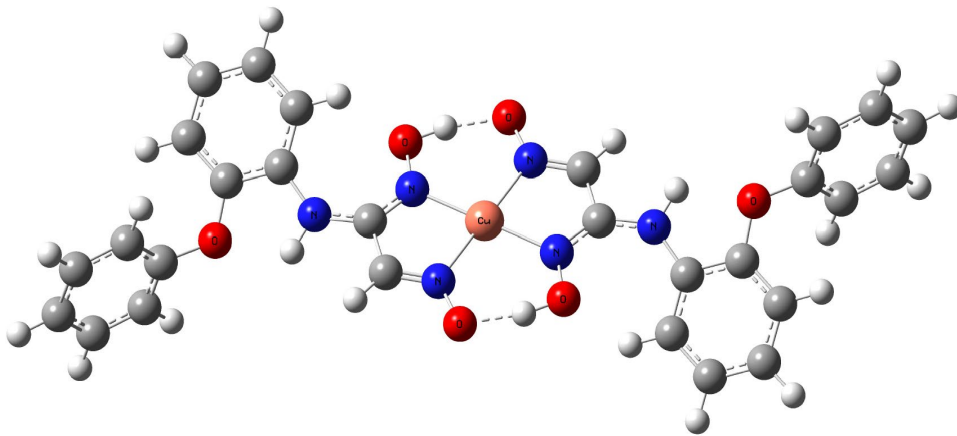
Elde edilen ligand ve komplekslerin optimize molekül geometrileri Gaussian 09w programı ile DFT/B3LYP metodu LANL2DZ baz seti kullanılarak elde edilmiştir. Bu amaçla ilk olarak bileşiklerin en kararlı konformasyonları MarvinSketch 21.11 programı ile hesaplandı. Elde edilen veriler üzerinden geometrik optimizasyon hesaplamaları yapıldı. Bu hesaplamalara göre sentezlenen ligand ve komplekslerin optimize molekül yapıları gösterilmiştir.



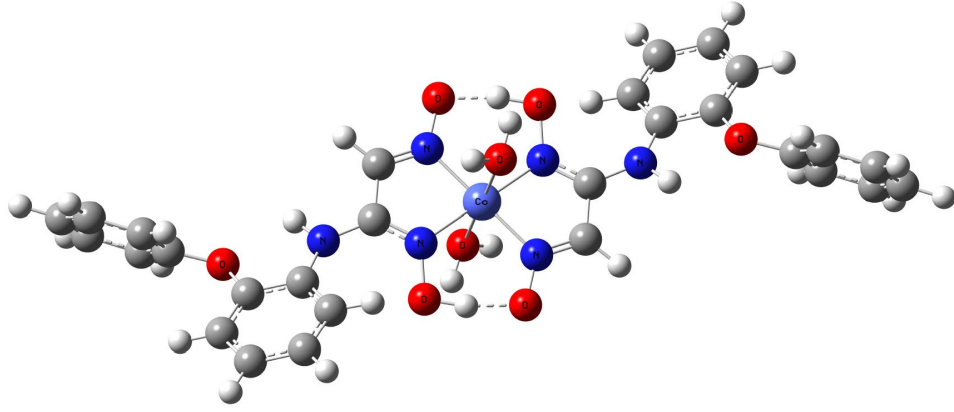
Şekil 1.1. L^1H_2 ligandının optimize edilmiş molekül yapısı



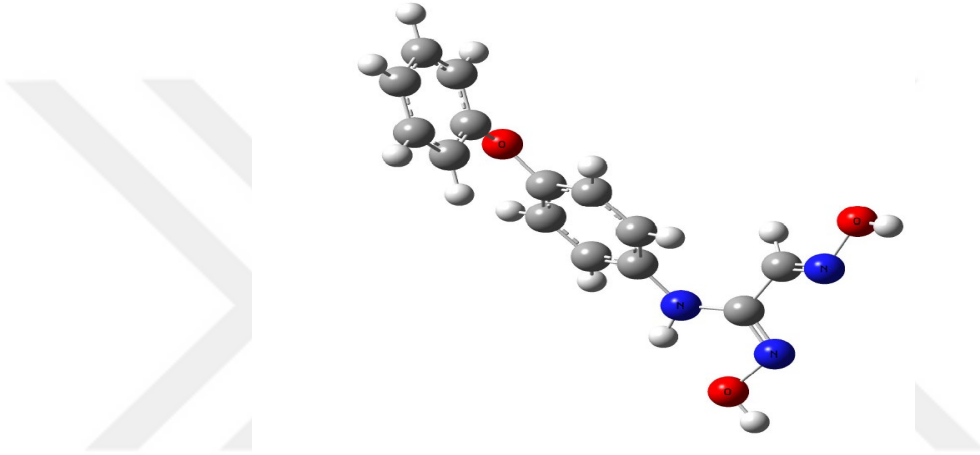
Şekil 2.2. $[Ni(L^1H)_2]$ kompleksinin optimize edilmiş molekül yapısı



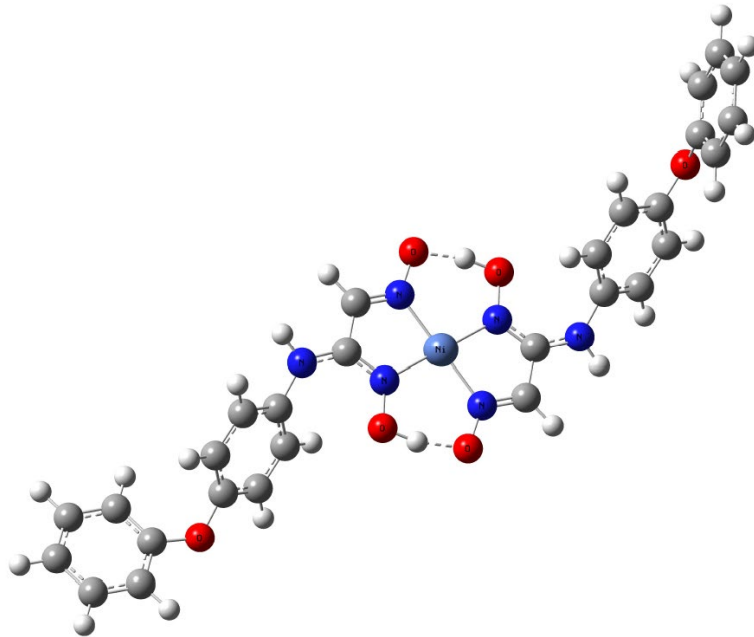
Şekil 3.3. $[Cu(L^1H)_2]$ kompleksinin optimize edilmiş molekül yapısı



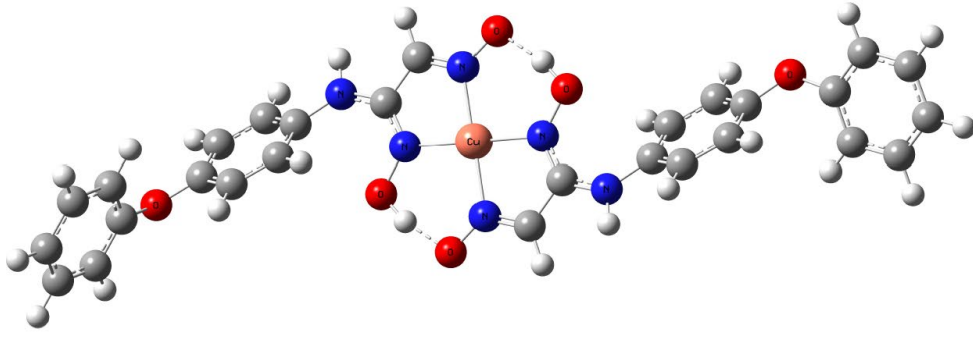
Şekil 4.3. $[\text{Co}(\text{L}^1\text{H})_2(\text{H}_2\text{O})_2]$ kompleksinin optimize edilmiş molekül yapısı



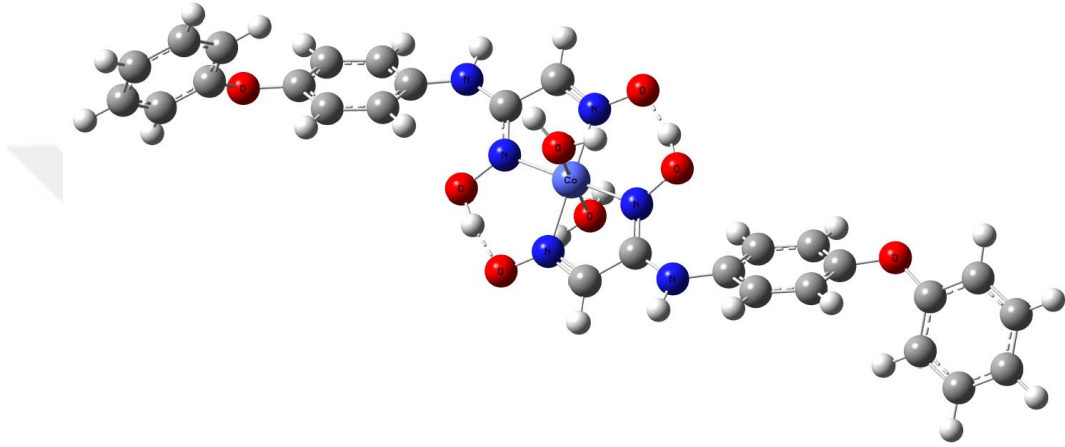
Şekil 5.6. L^2H_2 ligandının optimize edilmiş molekül yapısı



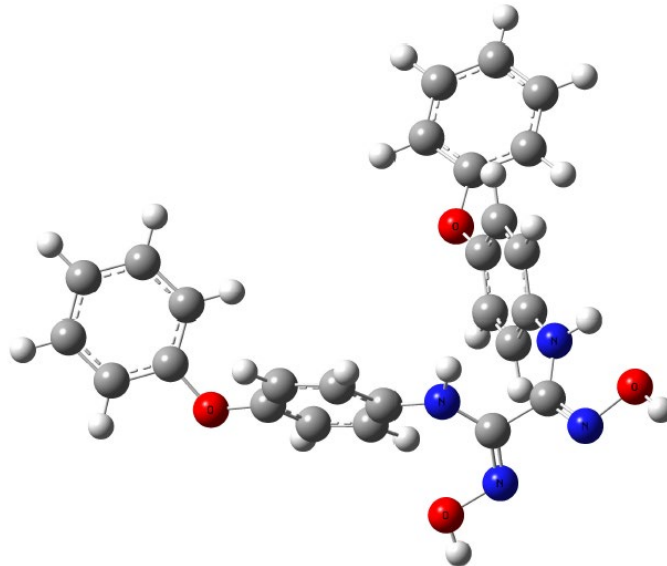
Şekil 7.4. $[\text{Ni}(\text{L}^2\text{H})_2]$ kompleksinin optimize edilmiş molekül yapısı



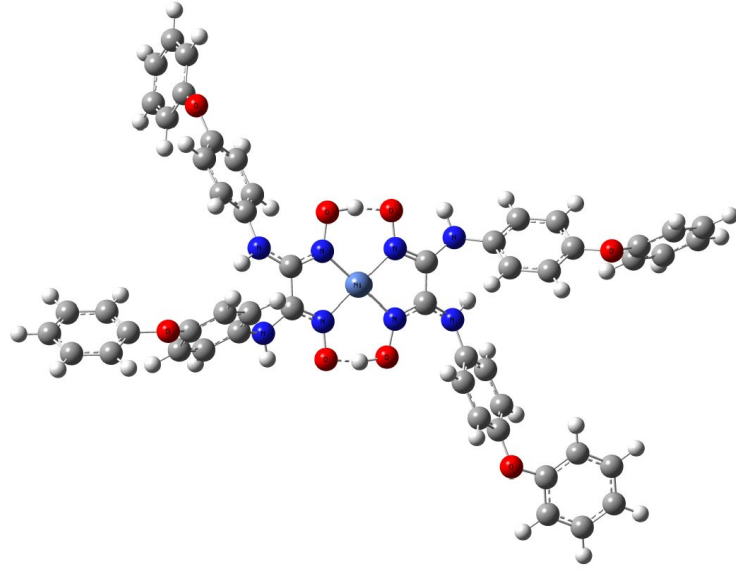
Şekil 8.5. $[\text{Cu}(\text{L}^2\text{H})_2]$ kompleksinin optimize edilmiş molekül yapısı



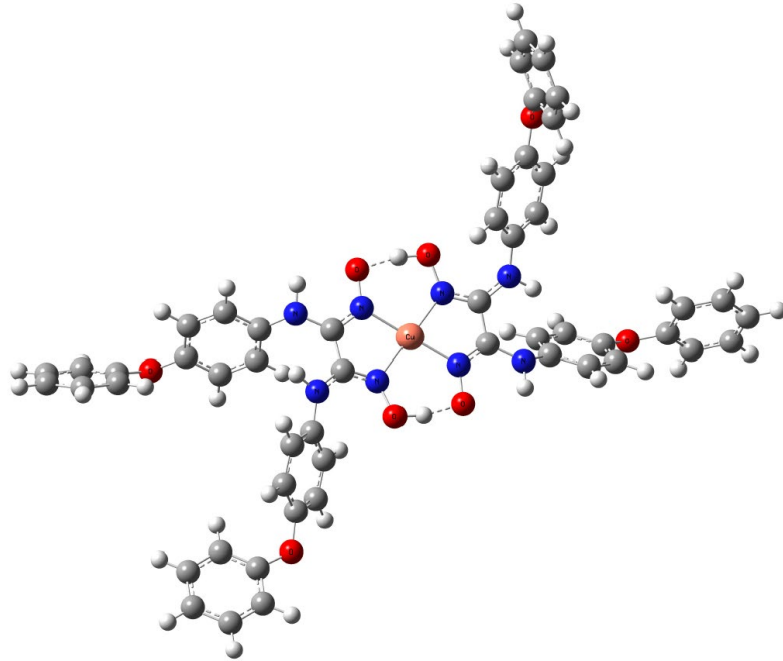
Şekil 9.6. $[\text{Co}(\text{L}^2\text{H})_2(\text{H}_2\text{O})_2]$ kompleksinin optimize edilmiş molekül yapısı



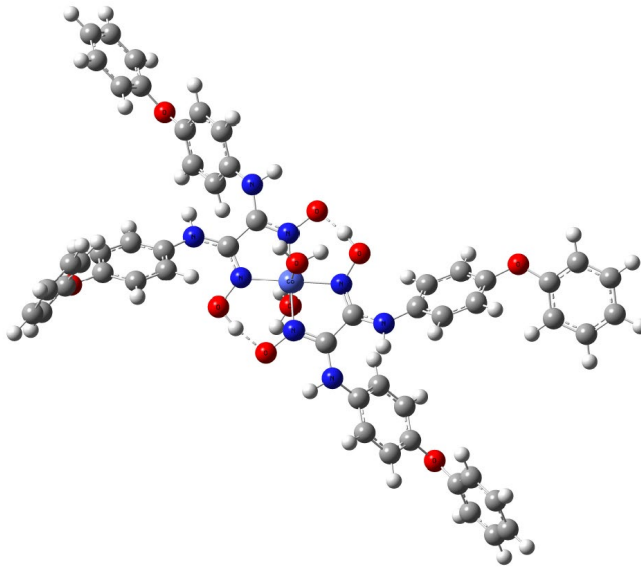
Şekil 10.7. L^3H_2 ligandının optimize edilmiş molekül yapısı



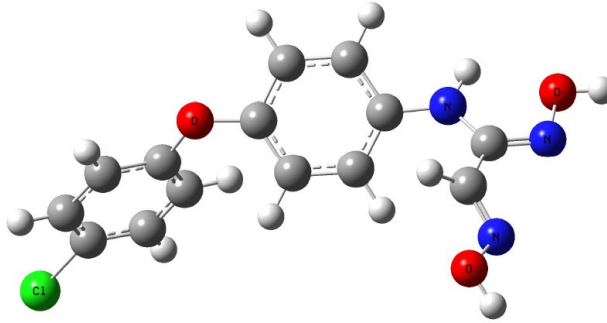
Şekil 11.12. $[\text{Ni}(\text{L}^3\text{H})_2]$ kompleksinin optimize edilmiş molekül yapısı



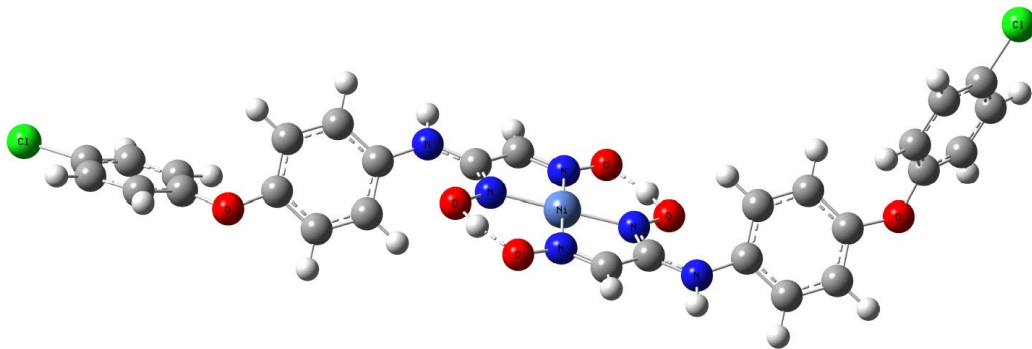
Şekil 13.14. $[\text{Cu}(\text{L}^3\text{H})_2]$ kompleksinin optimize edilmiş molekül yapısı



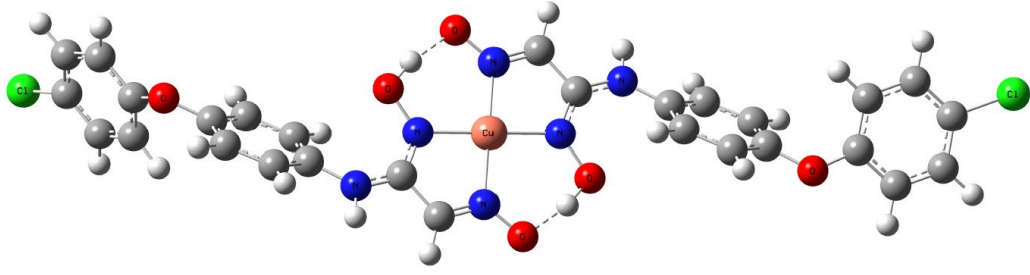
Şekil 15.16. $[\text{Co}(\text{L}^3\text{H})_2(\text{H}_2\text{O})_2]$ kompleksinin optimize edilmiş molekül yapısı



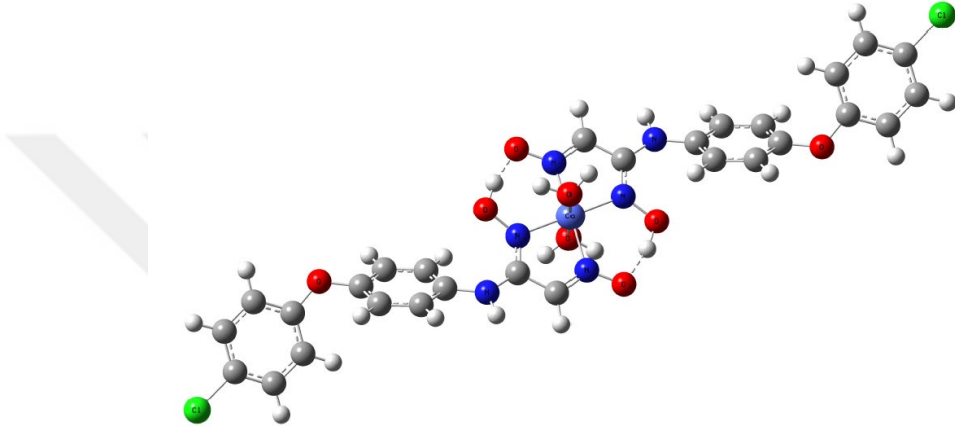
Şekil 17.18. L^4H_2 ligandının optimize edilmiş molekül yapısı



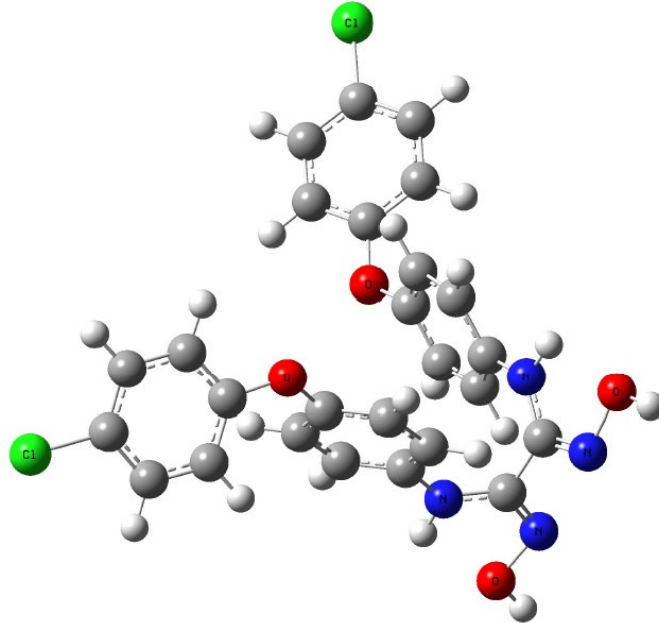
Şekil 19.20. $[\text{Ni}(\text{L}^4\text{H})_2]$ kompleksinin optimize edilmiş molekül yapısı



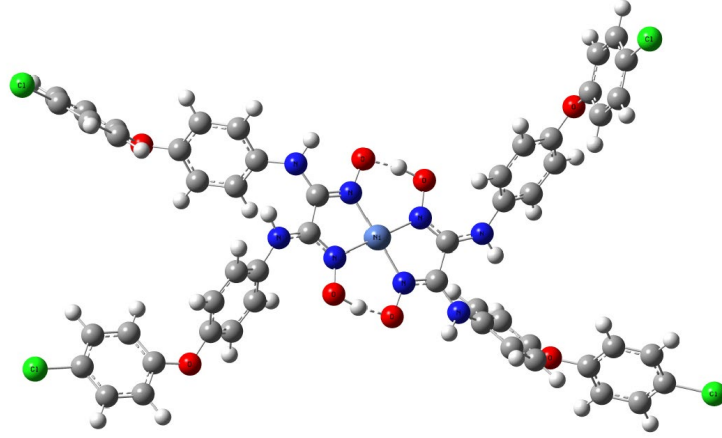
Şekil 21.22. $[\text{Cu}(\text{L}^4\text{H})_2]$ kompleksinin optimize edilmiş molekül yapısı



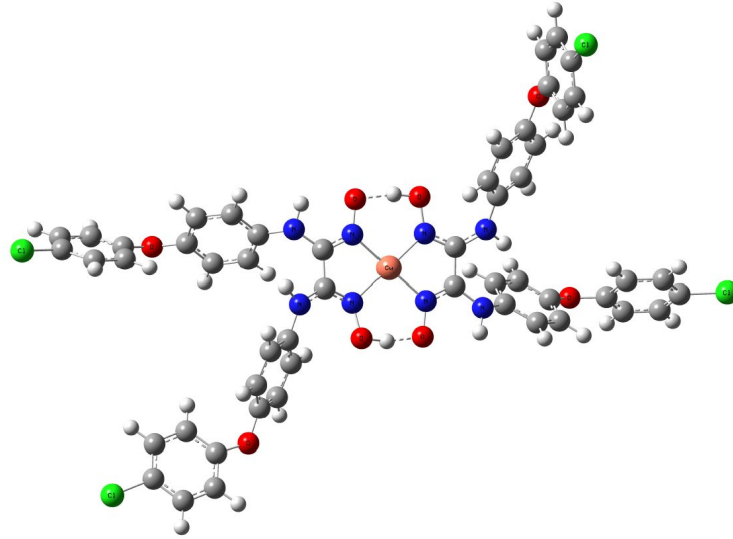
Şekil 23.24. $[\text{Co}(\text{L}^4\text{H})_2(\text{H}_2\text{O})_2]$ kompleksinin optimize edilmiş molekül yapısı



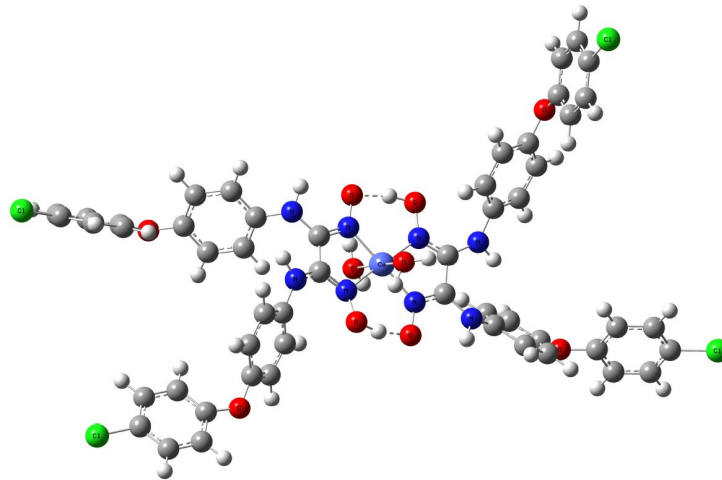
Şekil 25.26. L^5H_2 ligandının optimize edilmiş molekül yapısı



Şekil 27.28. $[\text{Ni}(\text{L}^5\text{H})_2]$ kompleksinin optimize edilmiş molekül yapısı



Şekil 29.30. $[\text{Cu}(\text{L}^5\text{H})_2]$ kompleksinin optimize edilmiş molekül yapısı



Şekil 31.8. $[\text{Co}(\text{L}^5\text{H})_2(\text{H}_2\text{O})_2]$ kompleksinin optimize edilmiş molekül yapısı

Oksim bileşikleri daha önce de belirtildiği gibi koordinasyon kimyası sınıfında yer alan bileşikler içerisinde önemi gün geçtikçe artan ve farklı uygulama alanlarındaki çalışmalar içinde yer bulmaya başlamışlardır. Özellikle tıp, kataliz gibi çalışma alanlarında, oksimlerle ilgili literatüre farklı ve yeni çalışmalar kazandırılmaya başlanmıştır. Aynı şekilde oksim metal komplekslerinin sahip oldukları yan gruplara bağlı olarak değişken indirgenme-yükseltgenme ve polimer oluşturabilme özelliklerine sahip olması, bu bileşiklerin elektrokimya ve sensör çalışmalarında kullanılmasını sağlamıştır.

Bu yeni gelişmeler ışığında bu tez çalışmasında sentezlenen oksim ligand ve metal kompleksleri farklı çalışmalarda uygulama imkânı bulmuşlardır. Elde edilen ligand ve metal komplekslerinin H_2O_2 bozunması üzerindeki etkileri incelenerek katalitik aktiviteleri araştırılmıştır. Aynı şekilde farklı bir çalışma grubu ile birlikte sıvı bataryalar için elde edilen metal kompleksleri ile yeni polimerler sentezlenmiş ve pil ara destek maddesi olarak kullanılarak elektrokimyasal özellikleri incelenmiştir. Bu iki alanda yapılan çalışmalar devam etmekte olup, elde edilen verilerin yakın zamanda literatüre kazandırılması planlanmaktadır.

Yapılan bu çalışmalara ek olarak sentezlenen bileşiklerin teorik kuantum ve spektroskopik hesaplamaları yapılmıştır. Elde edilen teorik ve deneysel spektroskopik veriler ve kuantum hesaplamaları literatüre sunulmuştur.

KAYNAKLAR

- Andrianov, V. and A. Ereemeev (1992). *Synthesis of Haloglyoximes*. Synthetic Communications, **22**(3): p. 453-457.
- Bekaroğlu Ö. and G. İrez (1983). "The synthesis and complex formation of some new substituted amino and diaminoglyoximes", *Synth. React. Inorg.Met.-Org. Chem.*, **13**(6), 781-797
- Bolotin, D. S., Bokach, N. A., & Kukushkin, V. Y. (2016). Coordination chemistry and metal-involving reactions of amidoximes: Relevance to the chemistry of oximes and oxime ligands. *Coordination Chemistry Reviews*, **313**, 62-93.
- Chakravorty, A. (1974). Structural chemistry of transition metal complexes of oximes. *Coordination Chemistry Reviews*, **13**(1), 1-46.
- Constantinos J. M., C. S. Theocharis, and P. P. Spyros (2005), "The coordination chemistry of pyridyl oximes", *Polyhedron*, **25**, 134-194
- Çolak T., A., İrez, G., Mutlu, H., Hökelek, T., & Caylak, N. (2009). A Co (III) complex with a tridentate amine-imine-oxime ligand from 1, 2, 3, 4-tetrahydroquinazoline: synthesis, crystal structure, spectroscopic and thermal characterization. *Journal of Coordination Chemistry*, **62**(6), 1005-1014.
- Damljanović, I., Vukićević, M., & Vukićević, R. D. (2006). A simple synthesis of oximes. *Monatshefte für Chemie/Chemical Monthly*, **137**(3), 301-305.
- Dargelos, A., & Sandorfy, C. (1977). The photoelectron and far-ultraviolet absorption spectra of simple oximes. *The Journal of Chemical Physics*, **67**(7), 3011-3013.
- Deveci, M. A., G. İrez, B. Mercimek, A. D. Bedük and N. Sarikavaldi (1995). *The Synthesis and Ni (II), Co (II) AND Cu (II) Complexes of Three New Unsymmetrical vic-Dioximes*. Synthesis and Reactivity in Inorganic and Metal-Organic Chemistry. **25**(10): p. 1699-1706.
- Findik, M., A. Ucar, E. Türkkan, S. Pehlivanoglu and E. Ozcan (2020). *Synthesis of anti-4-phenoxyphenylaminoglyoxime and its some transition metal complexes: Spectral, DFT, electrochemical and anticancer activity studies*. Journal of Molecular Structure, **1215**: p. 128190.
- Freeman, J. P. (1973). Less familiar reactions of oximes. *Chemical Reviews*, **73**(4), 283-292. doi:10.1021/cr60284a001
- Gaussian 16, Revision C.01, M. J. Frisch, G. W. Trucks, H. B. Schlegel, G. E. Scuseria, M. A. Robb, J. R. Cheeseman, G. Scalmani, V. Barone, G. A. Petersson, H. Nakatsuji, X. Li, M. Caricato, A. V. Marenich, J. Bloino, B. G. Janesko, R. Gomperts, B. Mennucci, H. P. Hratchian, J. V. Ortiz, A. F. Izmaylov, J. L. Sonnenberg, D. Williams-Young, F. Ding, F. Lipparini, F. Egidi, J. Goings, B. Peng, A. Petrone, T. Henderson, D. Ranasinghe, V. G. Zakrzewski, J. Gao, N. Rega, G. Zheng, W. Liang, M. Hada, M. Ehara, K. Toyota, R. Fukuda, J. Hasegawa, M. Ishida, T. Nakajima, Y. Honda, O. Kitao, H. Nakai, T. Vreven, K. Throssell, J. A. Montgomery, Jr., J. E. Peralta, F. Ogliaro, M. J. Bearpark, J. J. Heyd, E. N. Brothers, K. N. Kudin, V. N. Staroverov, T. A. Keith, R. Kobayashi, J. Normand, K. Raghavachari, A. P. Rendell, J. C. Burant, S. S. Iyengar, J. Tomasi, M. Cossi, J. M. Millam, M. Klene, C. Adamo, R. Cammi, J. W. Ochterski, R. L. Martin, K. Morokuma, O. Farkas, J. B. Foresman, and D. J. Fox, Gaussian, Inc., Wallingford CT, 2016.
- Gök Y. and Ö. Bekaroğlu, (1981), "The synthesis and complex formation of stereoisomers of some α -dioximes", *Synth. React. Inorg. Met.-Org. Chem.*, **11**(7), 621

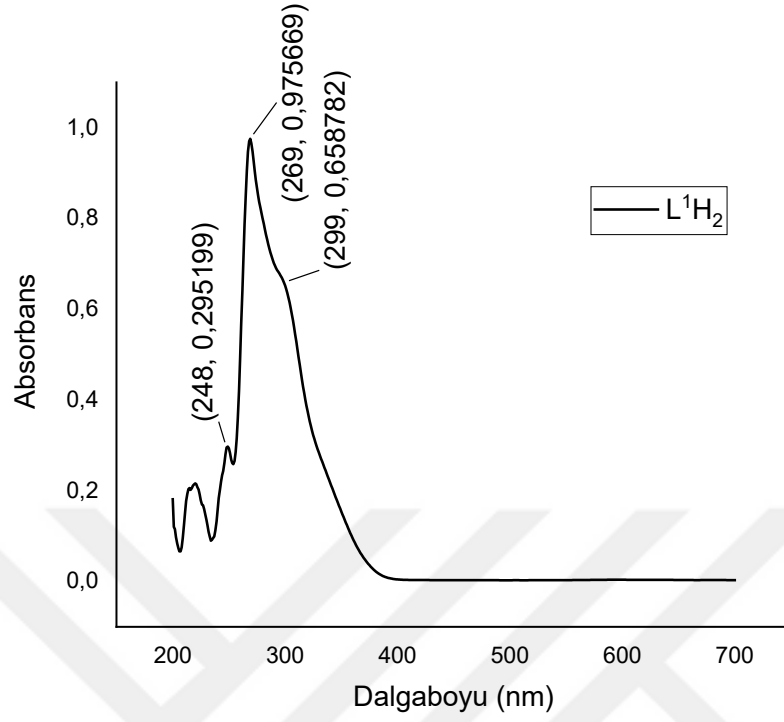
- Gök Y. and Ö. Bekaroğlu, (1981). Yeni α -dioksimlerin sentezleri, geometrik izomerleri ve bazı metallerle kompleks formasyonlarının incelenmesi, Doktora Tezi, Karadeniz Teknik Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü, Kimya Anabilim Dalı, Trabzon
- İrez, G., & Bekaroglu, Ö. (1983). The Synthesis and Complex Formation of Swe New Substituted Amino and Diaminoglyoximes. *Synthesis and Reactivity in Inorganic and Metal-Organic Chemistry*, 13(6), 781-797.
- İrez, G., & Bekaroglu, Ö. (2006). The Synthesis and Complex Formation of Swe New Substituted Amino and Diaminoglyoximes. *Synthesis and Reactivity in Inorganic and Metal-Organic Chemistry*, 13(6), 781-797. doi:10.1080/00945718308055884
- Hasdemir, B. (2017). *Synthesis and Characterization of Novel Aromatic substituted γ - and δ -Ketoxime esters*. Journal of the Turkish Chemical Society Section A: Chemistry, 4(2): p. 649-658.
- Karipcin, F., & Arabali, F. (2006). Synthesis and characterization of 4-arylamino-biphenylglyoximes and their complexes. *Journal of the Chilean Chemical Society*, 51(3), 982-985.
- Kaya, M., Yenikaya, C., Demir, İ., & Kalfa, O. M. (2008). Synthesis and characteristics of N-(glyoxyldioxime)-N'-(2-hydroxybenzylidene)-1,4-diaminonaphthalene and its metal complexes. *Russian Journal of General Chemistry*, 78(5), 939. doi:10.1134/S1070363208050186
- Kukushkin, V. Y., Tudela, D., & Pombeiro, A. J. (1996). Metal-ion assisted reactions of oximes and reactivity of oxime-containing metal complexes. *Coordination Chemistry Reviews*, 156, 333-362.
- Kurtoglu, M., Ispir, E., Kurtoglu, N., & Serin, S. (2008). Novel vic-dioximes: Synthesis, complexation with transition metal ions, spectral studies and biological activity. *Dyes and Pigments*, 77(1), 75-80. doi:10.1016/j.dyepig.2007.03.010
- Kurtoğlu M. ve S Serin, (2006), "Oksimler; sentezi, reaksiyonları ve metl kompleksleri", *KSU Fen ve Mühendislik Dergisi*, 9(2), 25-32
- Lin-Vien, D., Colthup, N. B., Fateley, W. G., & Grasselli, J. G. (1991). *The handbook of infrared and Raman characteristic frequencies of organic molecules*: Elsevier.
- 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, Kimya Anabilim Dalı, Samsun.
- Macit, M., Bati, B., & Özdemir, M. (1995). Synthesis of eight new substituted phenylamino and diaminoglyoximes and their complexes with some transition metals. *Synthesis and Reactivity in Inorganic and Metal-Organic Chemistry*, 25(10), 1733-1747.
- Mehrotra, R., Rai, A., Singh, A., & Bohra, R. (1975). Oxime and hydroxylamine derivatives of metals and metalloids. *Inorganica Chimica Acta*, 13, 91-103.
- Meyer, V. and A. Janny, *Ueber Stickstoffhaltige Acetonderivate*. Berichte der deutschen chemischen Gesellschaft, 1882. 15(1): p. 1164-1167.
- Mikhaleva, A. I., Zaitsev, A. B., & Trofimov, B. A. (2006). Oximes as reagents. *Russian chemical reviews*, 75(9), 797.
- Motaleb, M. A., & Selim, A. A. (2019). Dioximes: synthesis and biomedical applications. *Bioorganic chemistry*, 82, 145-155.

- Pandiarajan, K., Mohan, R. S., & Hasan, M. U. (1986). ^{13}C and ^1H NMR spectral studies of some piperidin-4-one oximes. *Magnetic resonance in chemistry*, 24(4), 312-316.
- Sahyoun, T., Arrault, A., & Schneider, R. (2019). Amidoximes and oximes: Synthesis, structure, and their key role as NO donors. *Molecules*, 24(13), 2470.
- S.R. Sandler and W. Karo (1972). CHAPTER 11 - Oximes, in *Organic Chemistry: A Series of Monographs*, , Editors., Academic Press. p. 365-405
- Serin, S., & Bekaroğlu, Ö. (1983). Synthesis and complex formation of stereoisomers of 1, 3-Diphenyl-2-thioxo-4, 5-bis (hydroxyimino)-Imidazoline. *Zeitschrift für anorganische und allgemeine Chemie*, 496(1), 197-204.
- Sevindir H. C., Özcan E., Mirazoğlu R., 1992. The. Synthesis of five new bis(amino-p-tolylglyoximes) and their polymeric metal complexes, *SYNTH. REACT. INORG.T-MET.-ORG. CHEM.*, 22(10), 1581-1589
- Smith P. A. S., (1966), The chemistry of open-chain organic nitrogen compounds, 2nd ed., New York, 29-68
- Suresh, S., Reni J., Jayachandran B., Pol A. V., Vinod M. P., Arumugam S., Sonawane H. R., Ravindranathan T., 1995. *Catalytic selective oxidation of amines with hydroperoxides over molecular sieves: Investigations into the reaction of alkylamines, arylamines, allylamines and benzylamines with H₂O₂ and TBHP over TS-1 and CrS-2 as the new catalyst*. Tetrahedron., **51**: p. 11305-11318.
- Sukhorukov, A.Y. and S.L. Ioffe (2011). *Chemistry of six-membered cyclic oxime ethers. Application in the synthesis of bioactive compounds*. Chemical reviews, **111**(8): p. 5004-5041.
- Szymanowski, J. (1993), *Hydroxyoximes and copper hydrometallurgy*. CRC press
- Tabolin, A.A., A.V. Lesiv, and S.L. Ioffe (2009). *Reaction of N, N-Dioxyenamines with Anhydrides of Carboxylic and Sulfonic Acids; A New Method for the Synthesis of α -Hydroxyoxime Derivatives*. Synthesis, p. 3099-3105.
- Taş, E., Çukurovali, A., & Kaya, M. (2006). Synthesis of a New Glyoxime Derivative, Characterization and Investigation of Its Complexes with Ni(II), Co(II), Cu(II) and UO₂(VI) Metals. *Journal of Coordination Chemistry*, 44(1-2), 109-117. doi:10.1080/00958979808022885
- Tuyun, A. F., Bayrak, N., Yıldırım, H., Yıldız, M., Mataracı-Kara, E., & Ozbek-Celik, B. (2021). Bis(Substituted Phenylamino)Glyoxime derivatives: Synthesis, characterization, and antimicrobial evaluation. *Journal of Molecular Structure*, 1242. doi:10.1016/j.molstruc.2021.130812
- Ungnade, H., Fritz, G., & Kissinger, L. (1963). Structure and physical properties of glyoximes. *Tetrahedron*, 19, 235-248.
- Vasil'tsov, A. M., Zhang, K., Ivanov, A. V., Ushakov, I. A., Afonin, A. V., Petrushenko, K. B., Trofimov, B. A. (2009). 1-Vinylpyrrole-2-carbaldehyde oximes: Synthesis, isomerization, and spectral properties. *Monatshefte für Chemie-Chemical Monthly*, 140(12), 1475-1480.
- Varvoglis, A. (1984). *Polyvalent iodine compounds in organic synthesis*. Synthesis, (09): p. 709-726.
- Wei, Z., Yang, J., Liu, Y., Nie, H., Yao, L., Yang, J., . . . Ouyang, Q. (2021). Molecular modeling-guided optimization of acetylcholinesterase reactivators: A proof for reactivation of covalently inhibited targets. *European journal of medicinal chemistry*, 215, 113286.
- Witek, S., T. Czekański, and A. Kaczmarek, (1990). On the Reaction of Chloroglyoximes with Aryl Isocyanates. *Journal für Praktische Chemie*, **332**(5): p. 731-736.

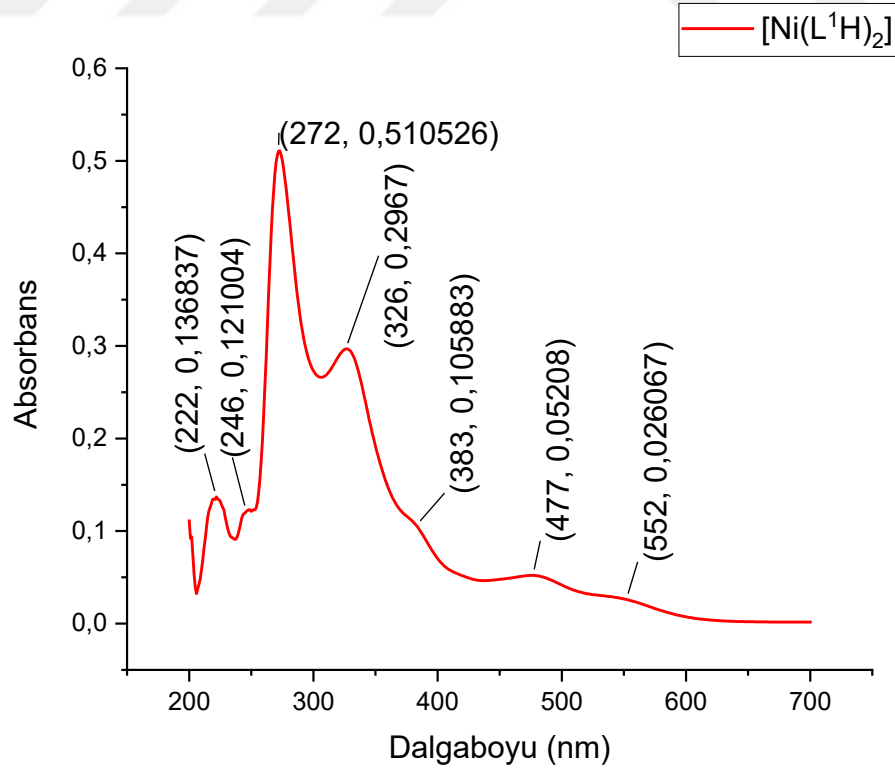
- Yildirim, B., Ozcan, E., & Deveci, P. (2007). New glyoximes derivatives and their transition metal complexes. *Координационная химия*, 33(6), 427-431.
- Zülfikaroğlu, A., Taş, M., Batı, H., & Batı, B. (2007). The Synthesis and Characterization of Substituted Aminomethylglyoximes and Aminophenylglyoximes and Their Complexes with Some Transition Metals. *Synthesis and Reactivity in Inorganic and Metal-Organic Chemistry*, 33(4), 625-638. doi:10.1081/sim-120020328



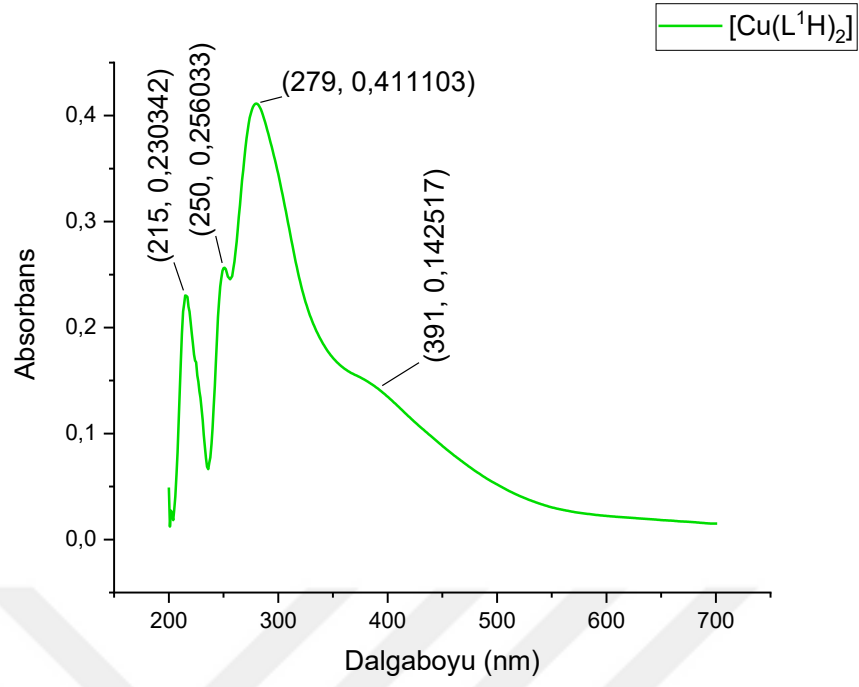
EKLER



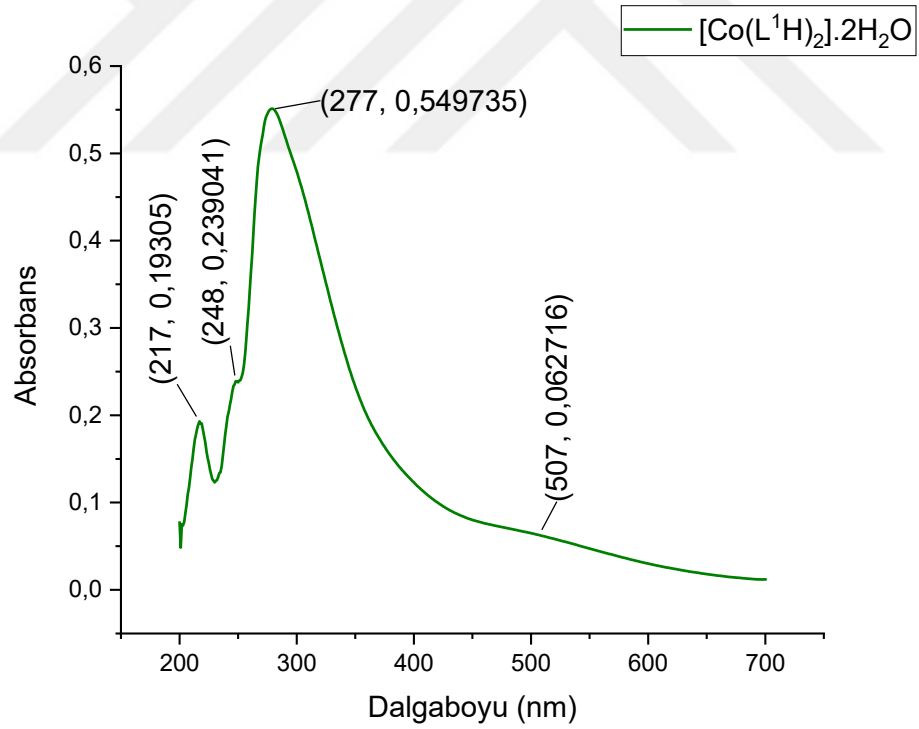
Ek 1.1. L^1H_2 ligandının UV-VIS spektrumu



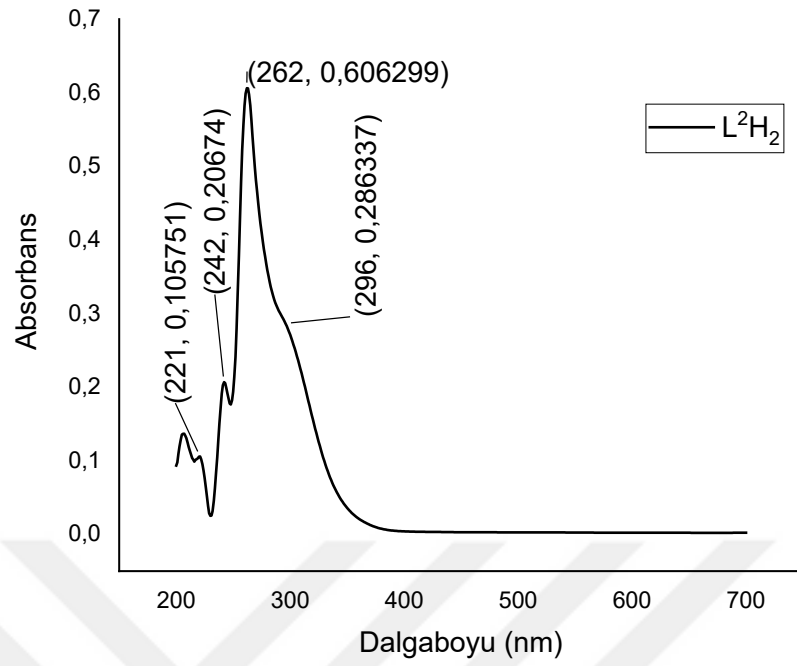
Ek 1.2. $[Ni(L^1H)_2]$ bileşiminin UV-VIS spektrumu



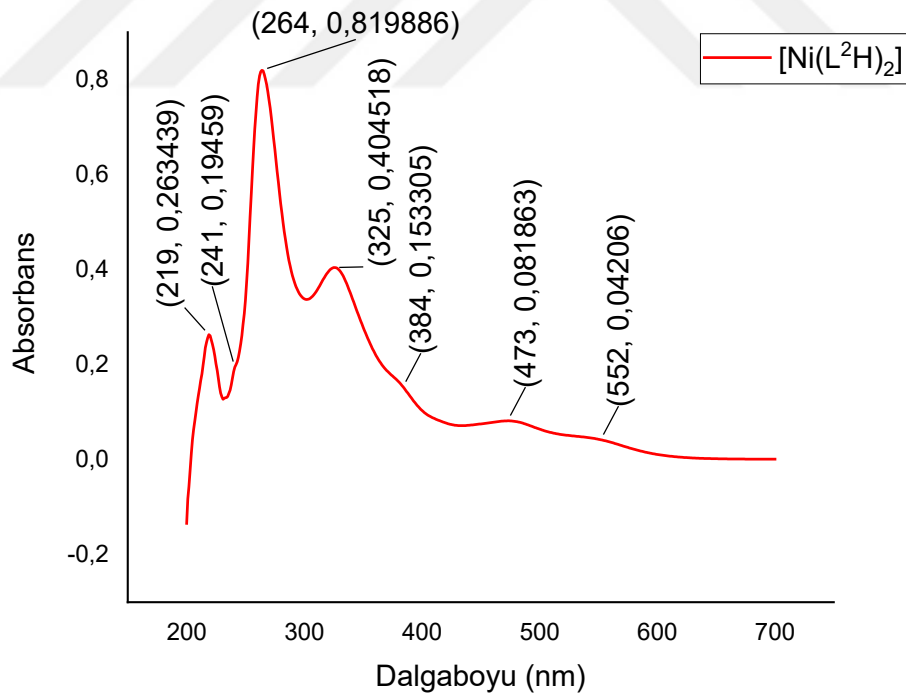
Ek 1.3. $[\text{Cu}(\text{L}^1\text{H})_2]$ bileşiğinin UV-VIS spektrumu



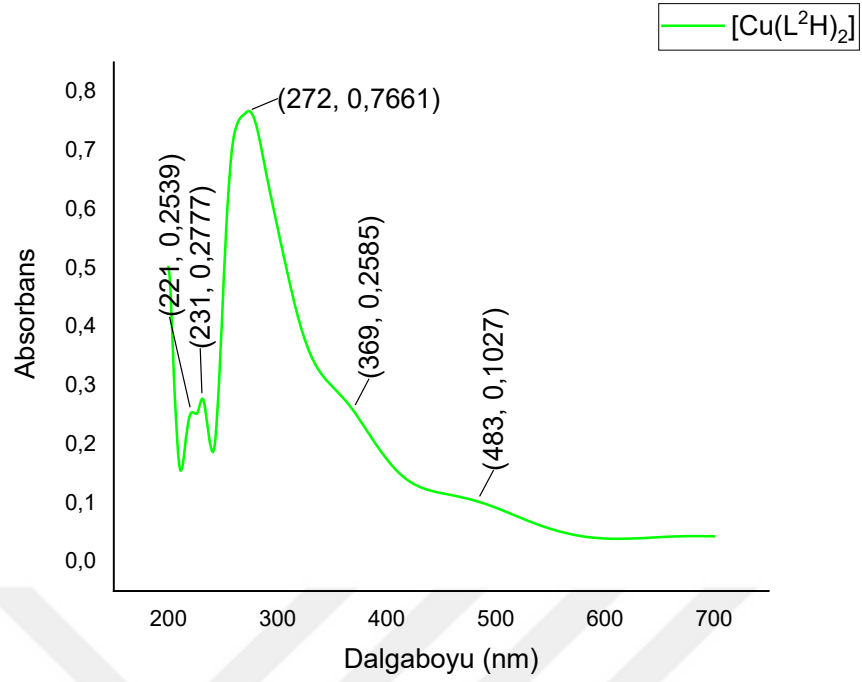
Ek 1.4. $[\text{Co}(\text{L}^1\text{H})_2(\text{H}_2\text{O})_2]$ bileşiğinin UV-VIS spektrumu



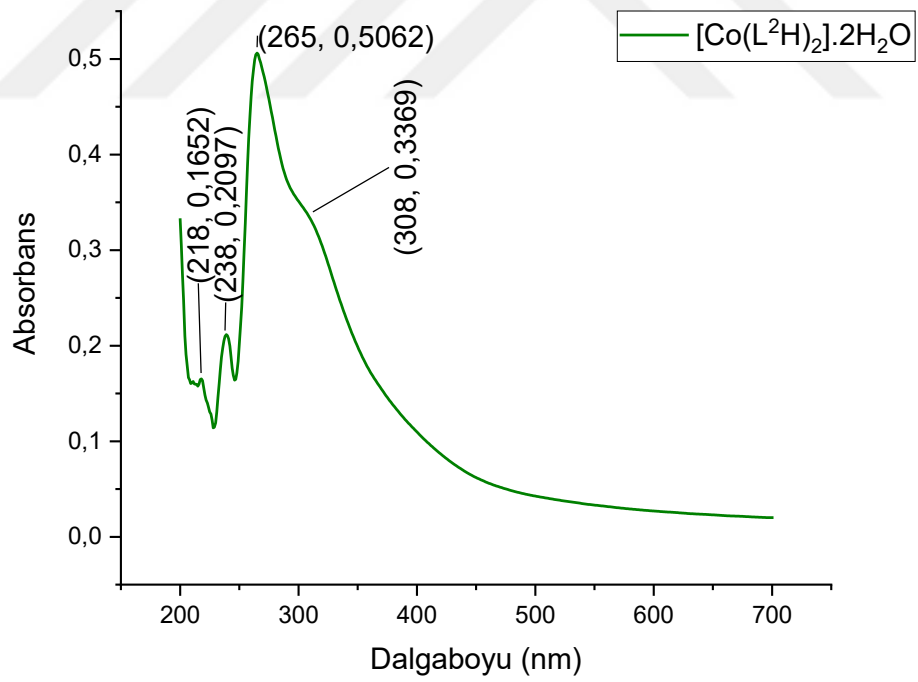
Ek 1.5. L^2H_2 ligandının UV-VIS spektrumu



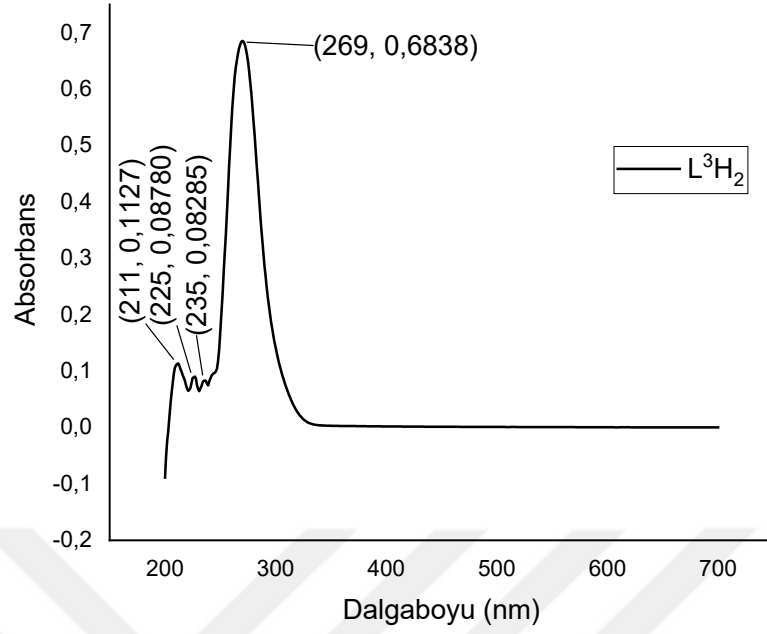
Ek 1.6. $[Ni(L^2H)_2]$ bileşğının UV-VIS spektrumu



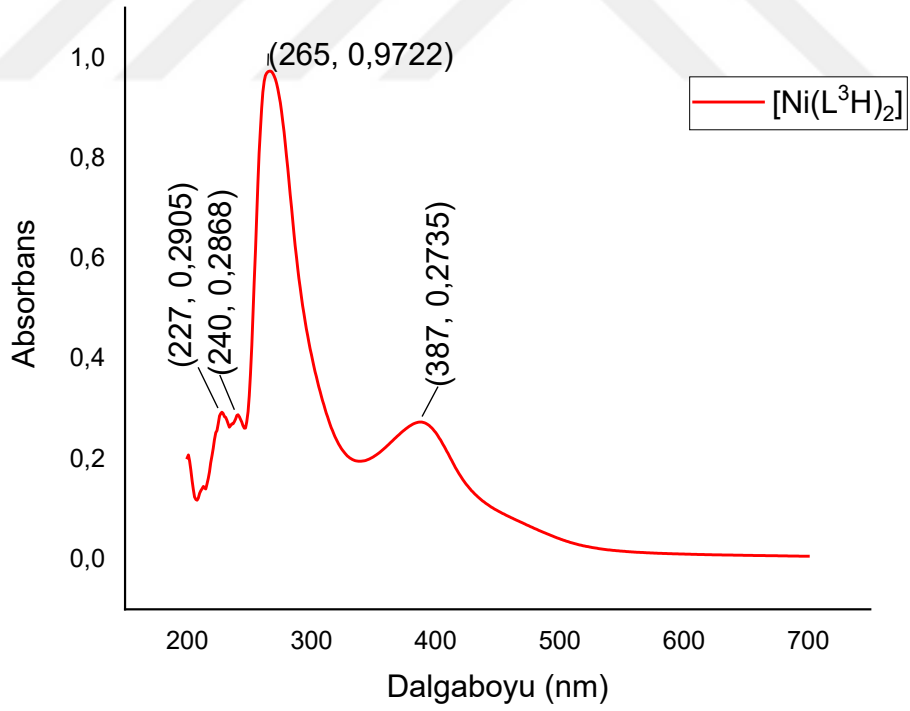
Ek 1.7. $[\text{Cu}(\text{L}^2\text{H})_2]$ bileşığının UV-VIS spektrumu



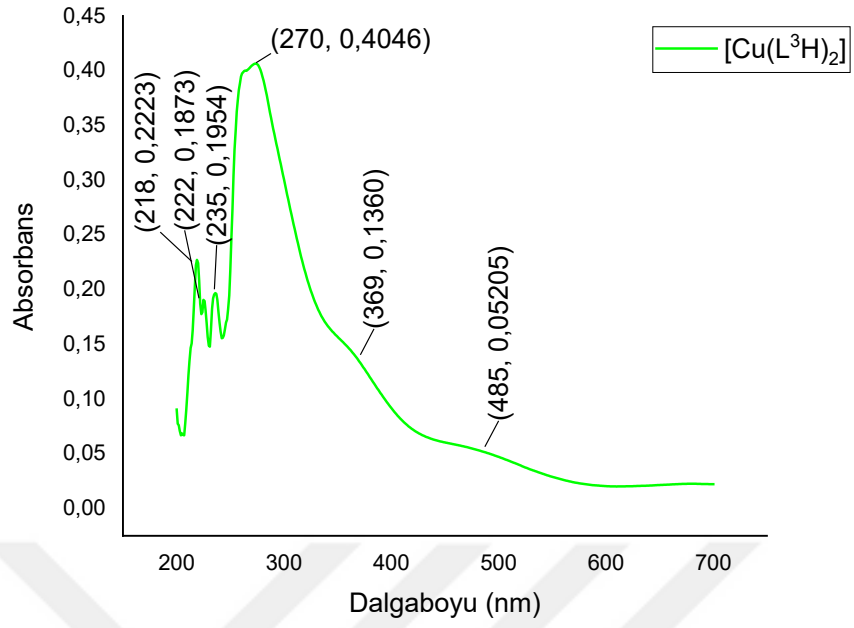
Ek 1.8. $[\text{Co}(\text{L}^2\text{H})_2(\text{H}_2\text{O})_2]$ bileşığının UV-VIS spektrumu



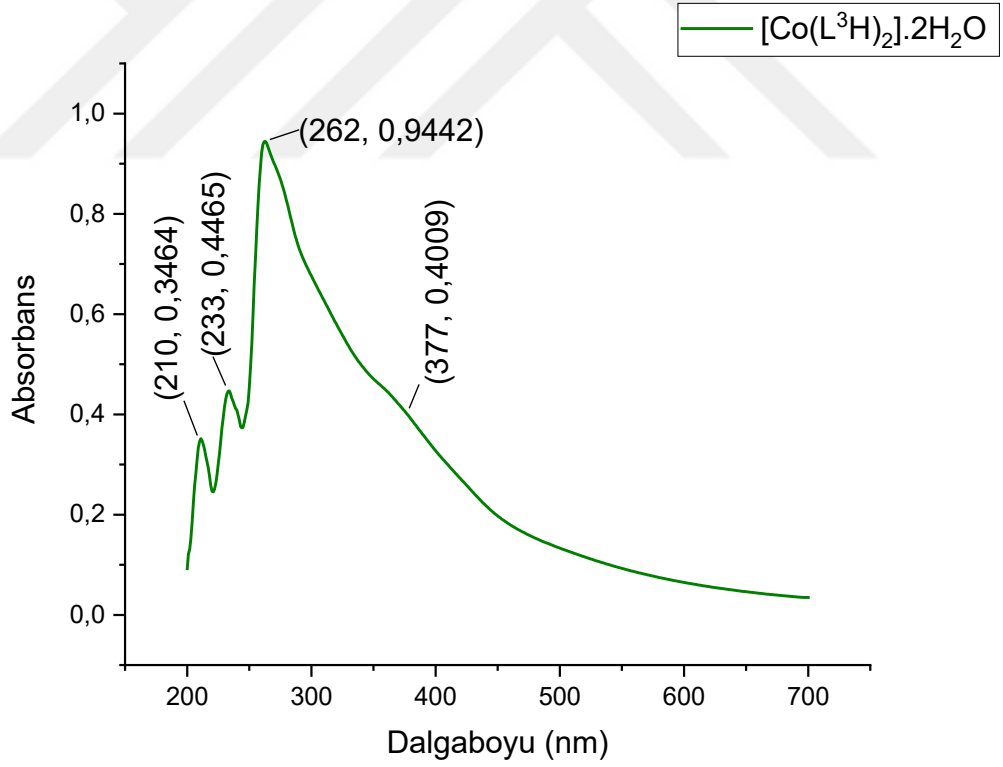
Ek 1.9. L^3H_2 ligandının UV-VIS spektrumu



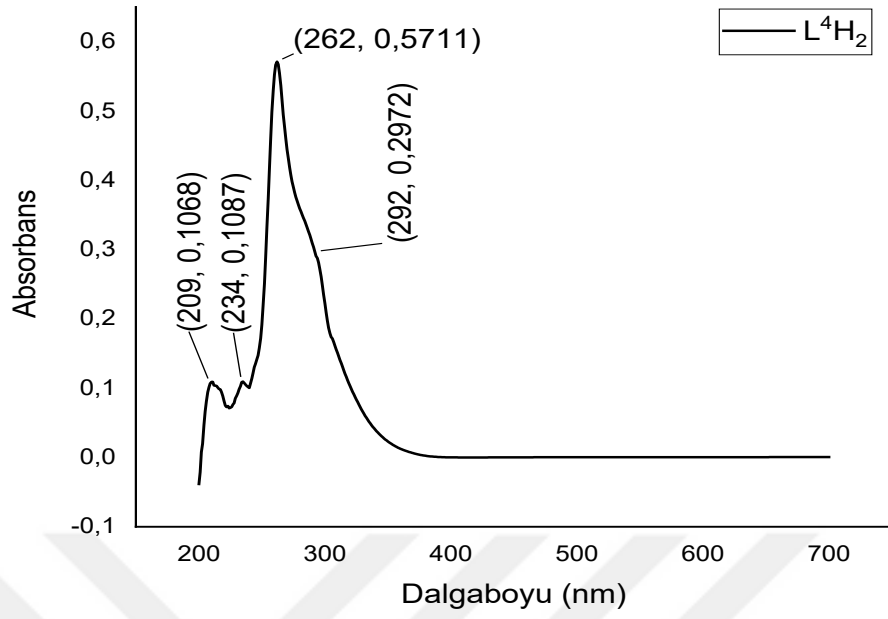
Ek 1.10. $[Ni(L^3H)_2]$ bileşığının UV-VIS spektrumu



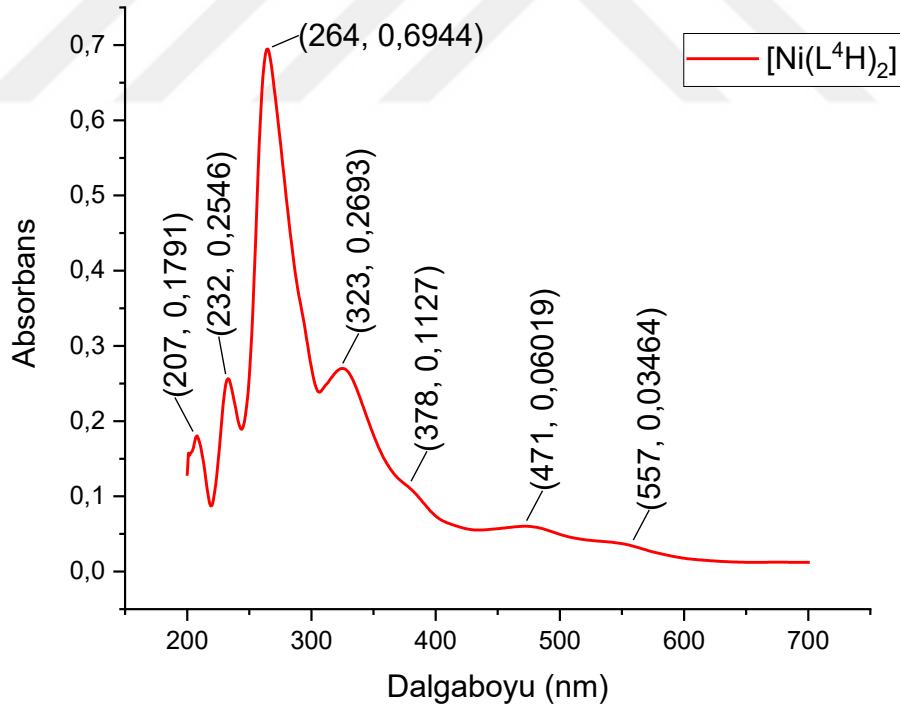
Ek 1.11. $[\text{Cu}(\text{L}^3\text{H})_2]$ bileşiminin UV-VIS spektrumu



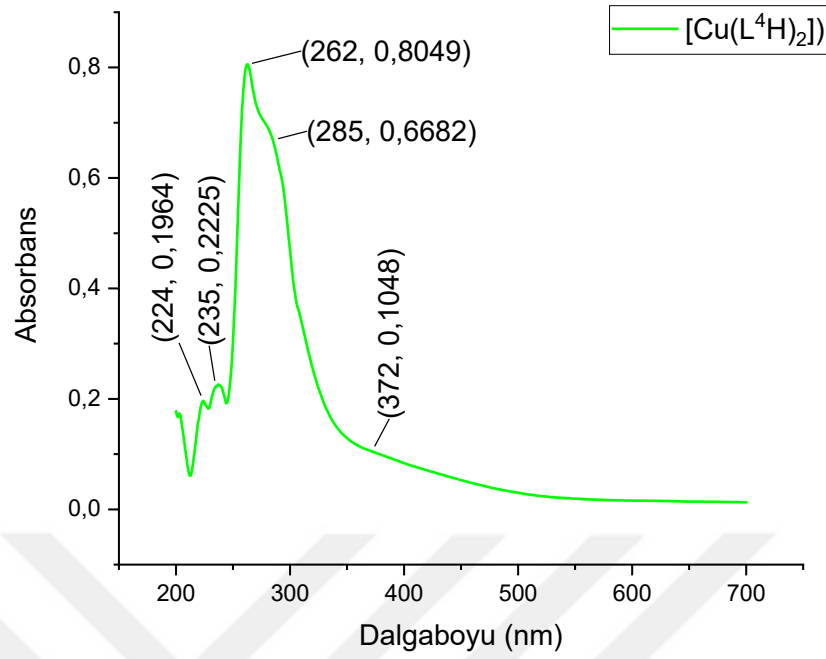
Ek 1.12. $[\text{Co}(\text{L}^3\text{H})_2(\text{H}_2\text{O})_2]$ bileşiminin UV-VIS spektrumu



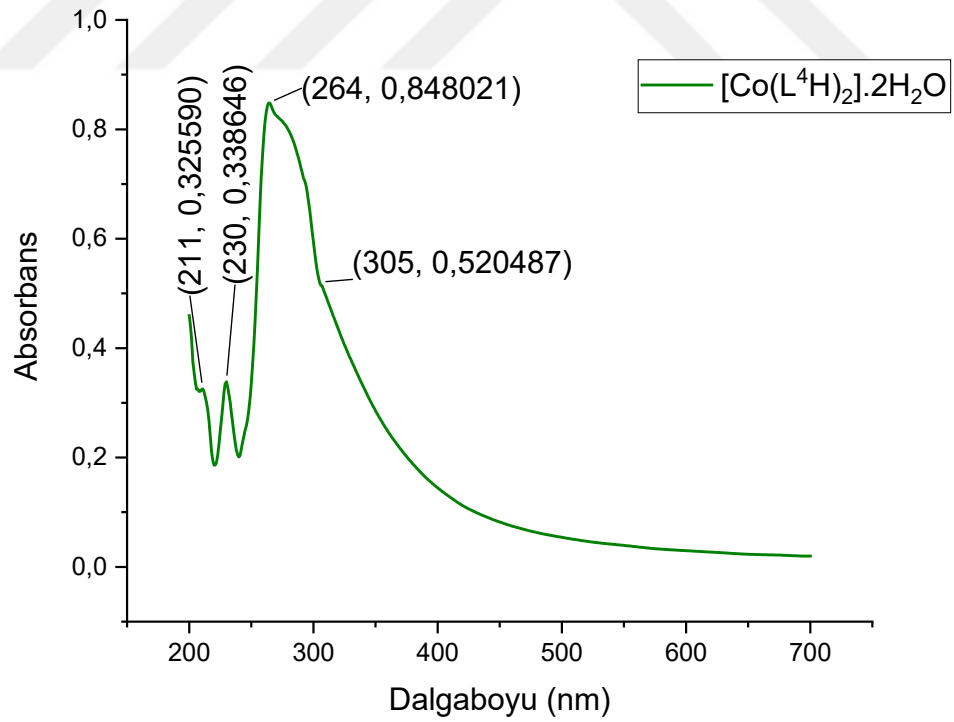
Ek 1.13. L^4H_2 ligandının UV-VIS spektrumu



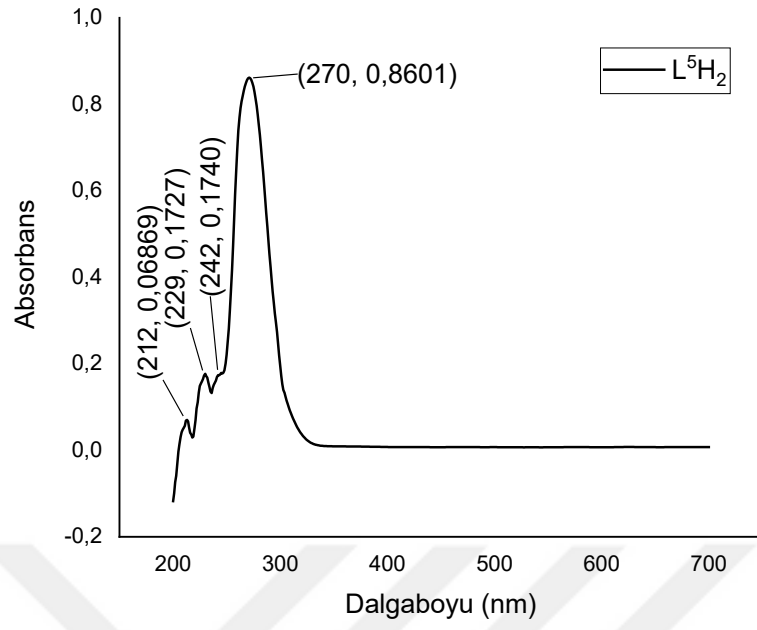
Ek 1.14. $[Ni(L^4H)_2]$ bileşiminin UV-VIS spektrumu



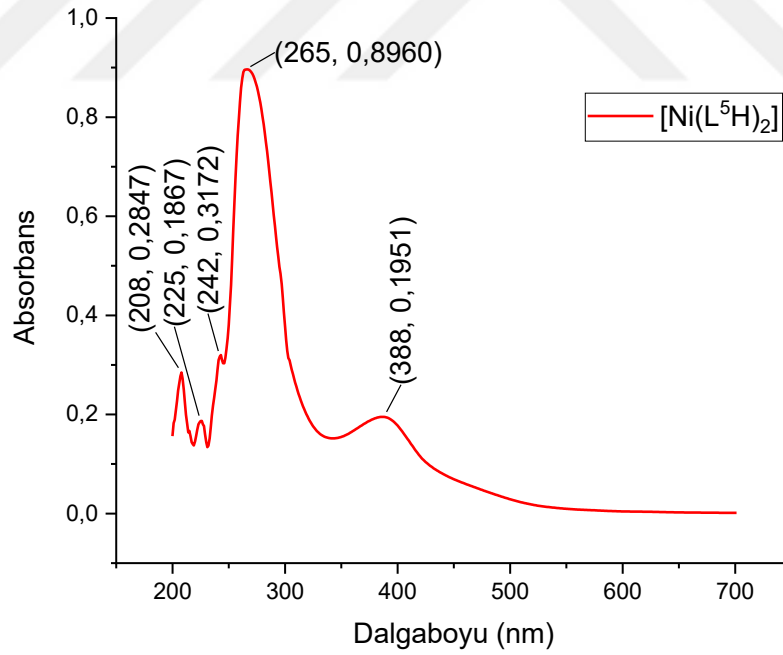
Ek 1.15. $[Cu(L^4H)_2]$ bileşığının UV-VIS spektrumu



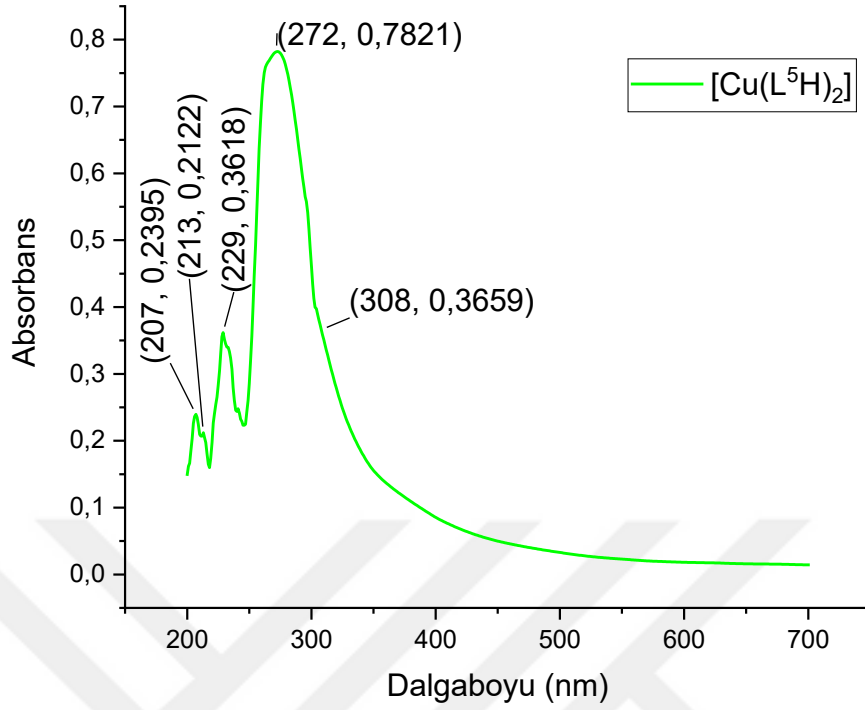
Ek 1.16. $[Co(L^4H)_2(H_2O)_2]$ bileşığının UV-VIS spektrumu



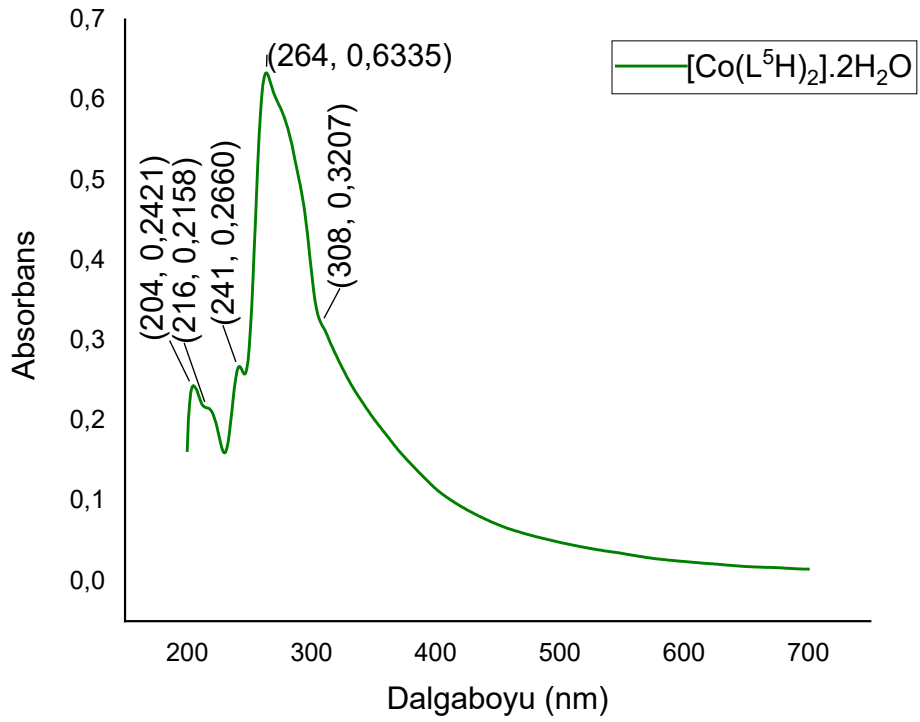
Ek 1.17. L^5H_2 ligandının UV-VIS spektrumu



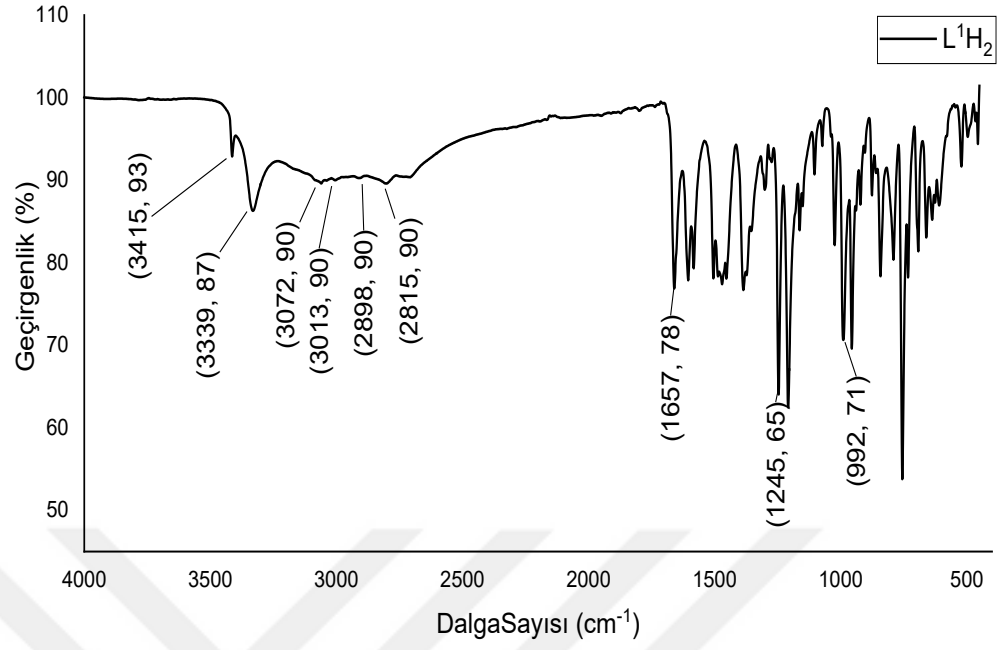
Ek 1.18. $[Ni(L^5H)_2]$ bileşığının UV-VIS spektrumu



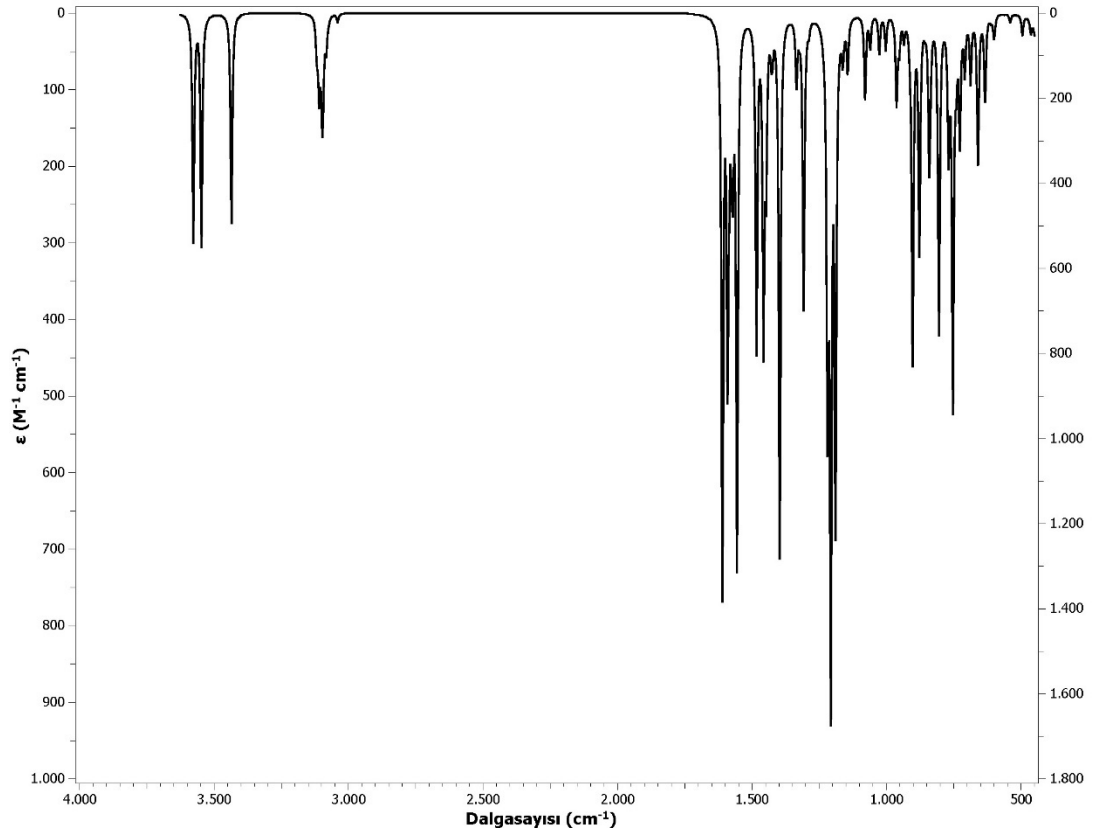
Ek 1.19. $[\text{Cu}(\text{L}^5\text{H})_2]$ bileşığının UV-VIS spektrumu



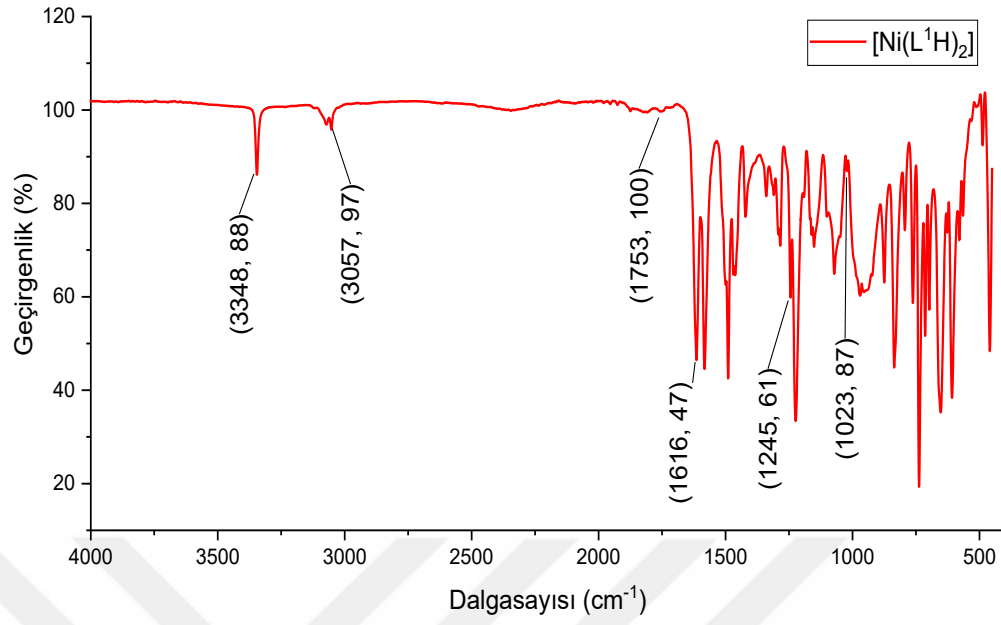
Ek 1.20. $[\text{Co}(\text{L}^5\text{H})_2(\text{H}_2\text{O})_2]$ bileşığının UV-VIS spektrumu



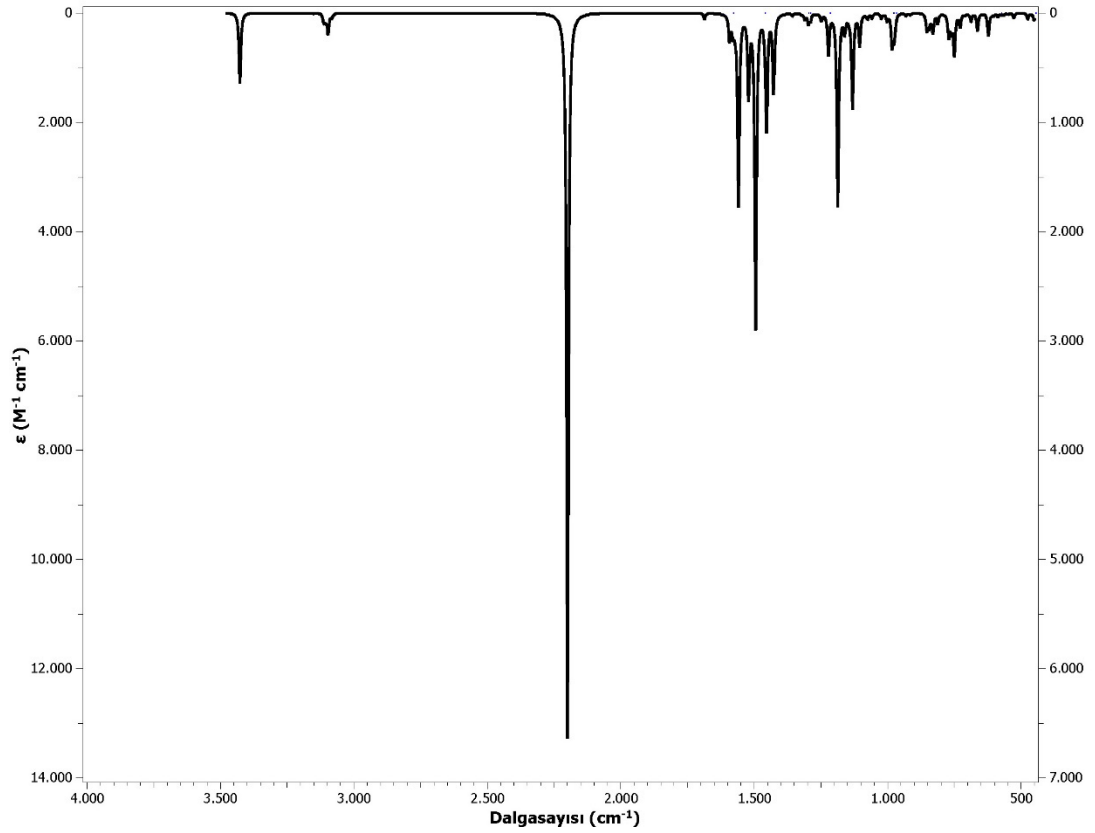
Ek 2.1. L¹H₂ ligandının deneysel FT-IR spektrumu



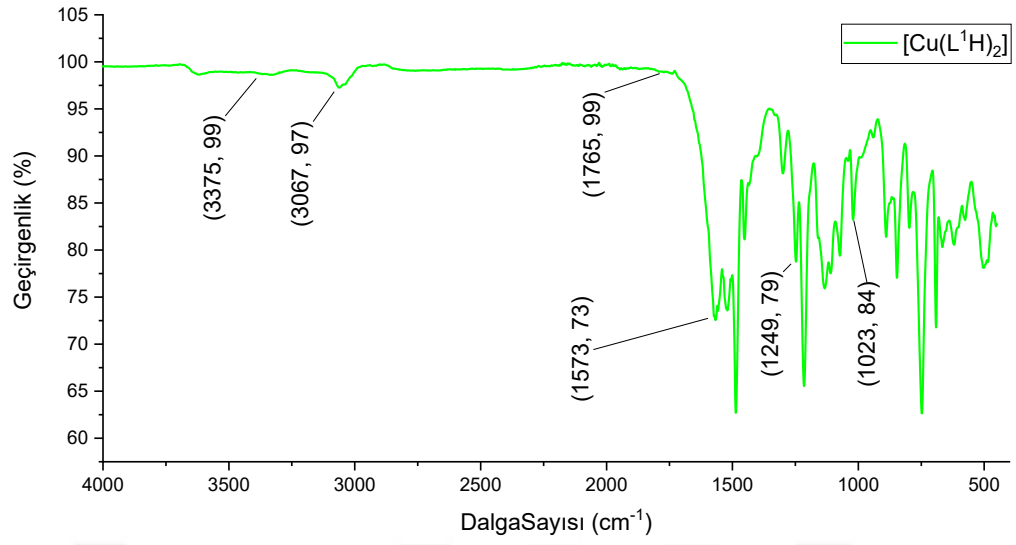
Ek 2.2. L¹H₂ ligandının teorik FT-IR spektrumu



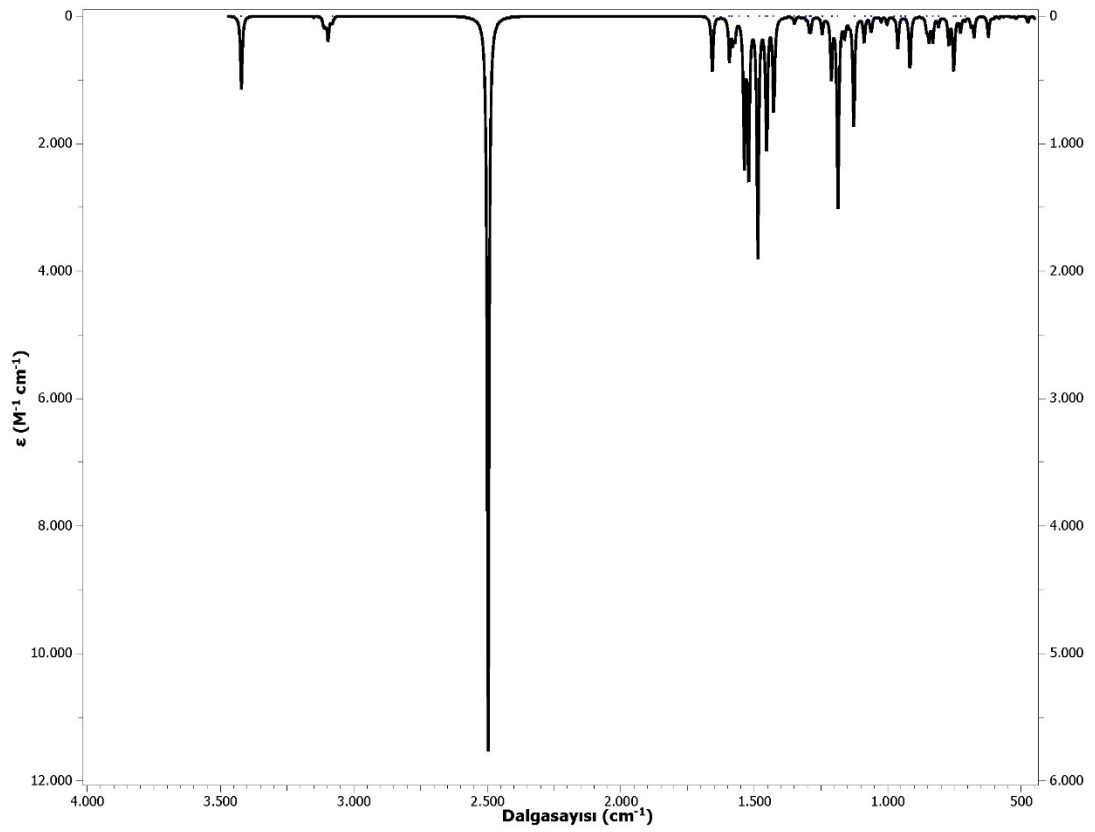
Ek 2.3. [Ni(L¹H)₂] bileşiğinin deneysel FT-IR spektrumu



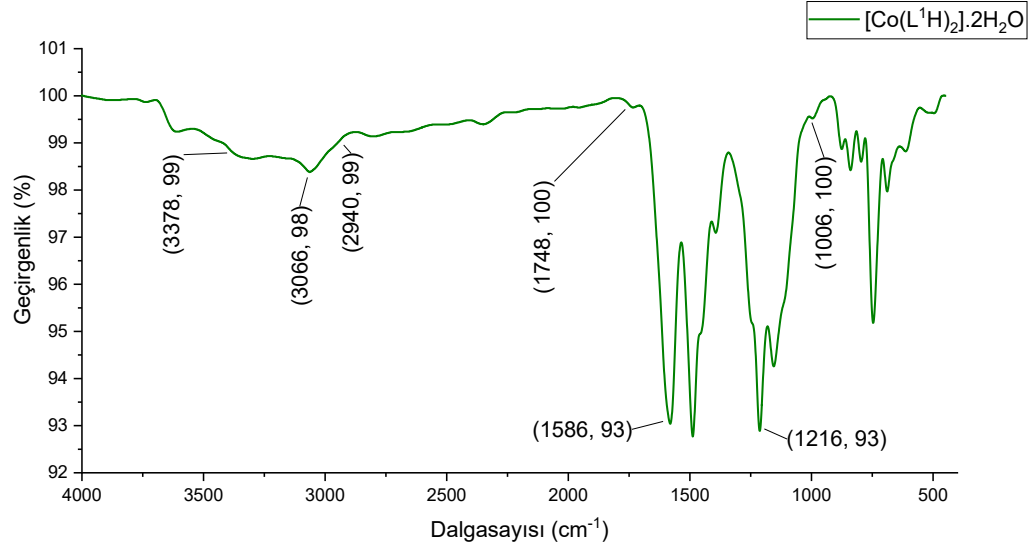
Ek 2.4. [Ni(L¹H)₂] bileşiğinin teorik FT-IR spektrumu



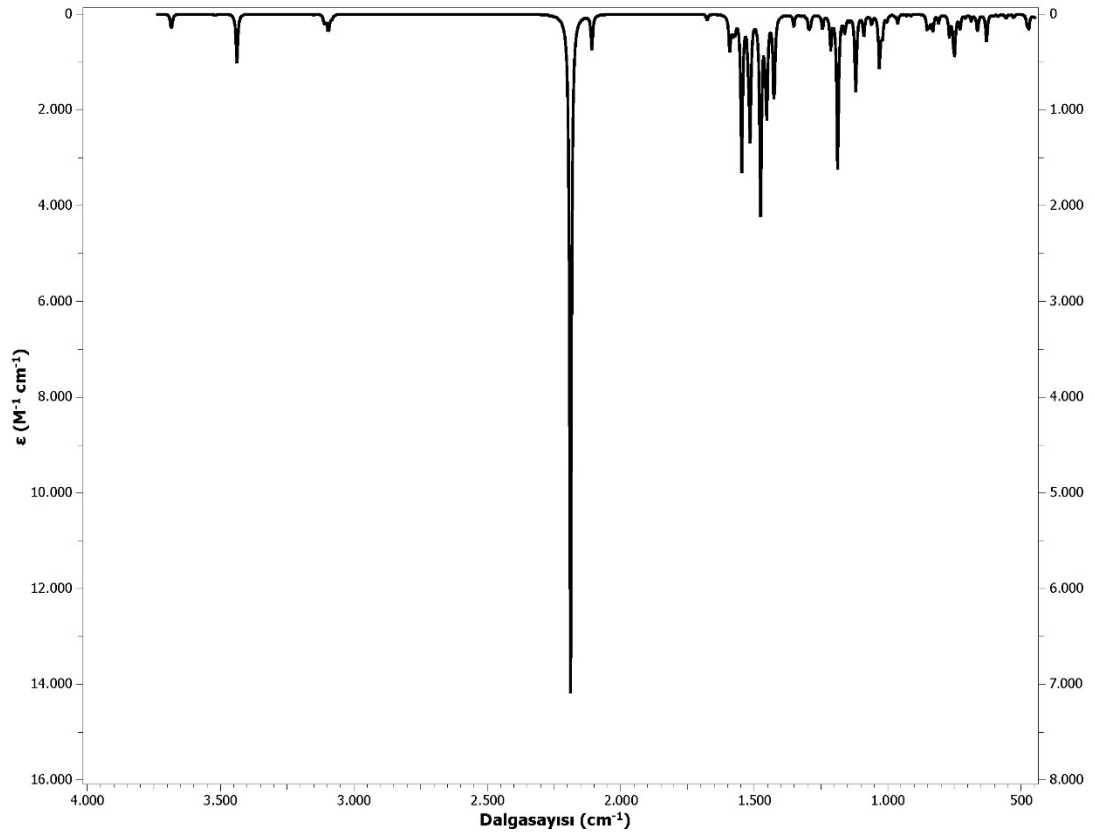
Ek 2.5. [Cu(L¹H)₂] bileşiğinin deneysel FT-IR spektrumu



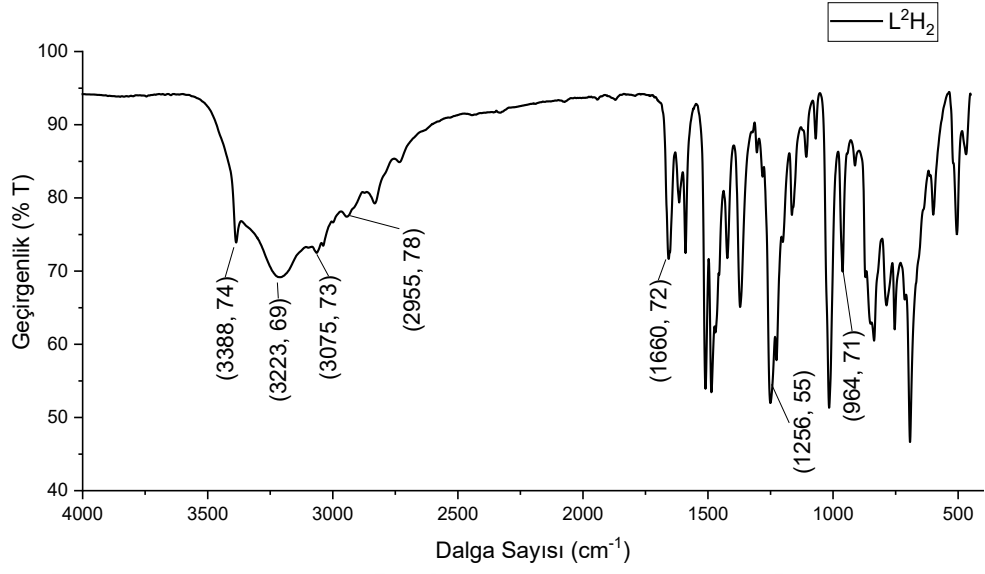
Ek 2.6. [Cu(L¹H)₂] bileşiğinin teorik FT-IR spektrumu



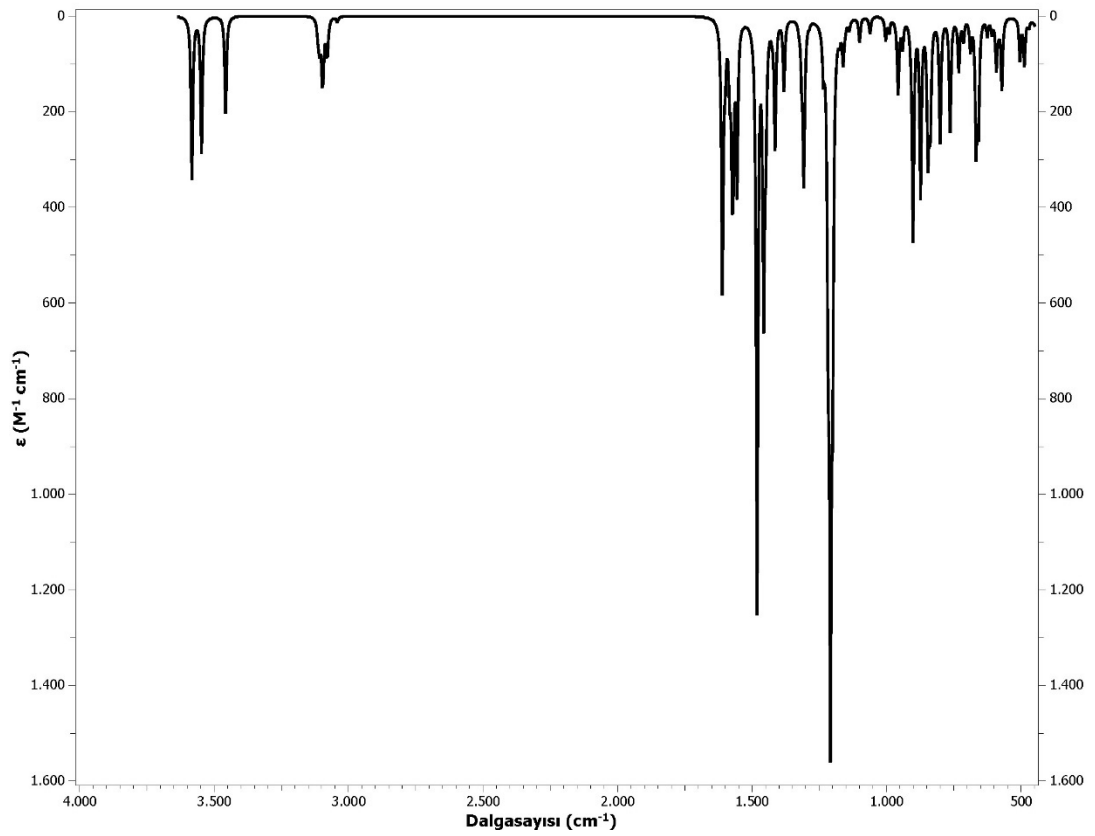
Ek 2.7. [Co(L¹H)₂(H₂O)₂] bileşiğinin deneysel FT-IR spektrumu



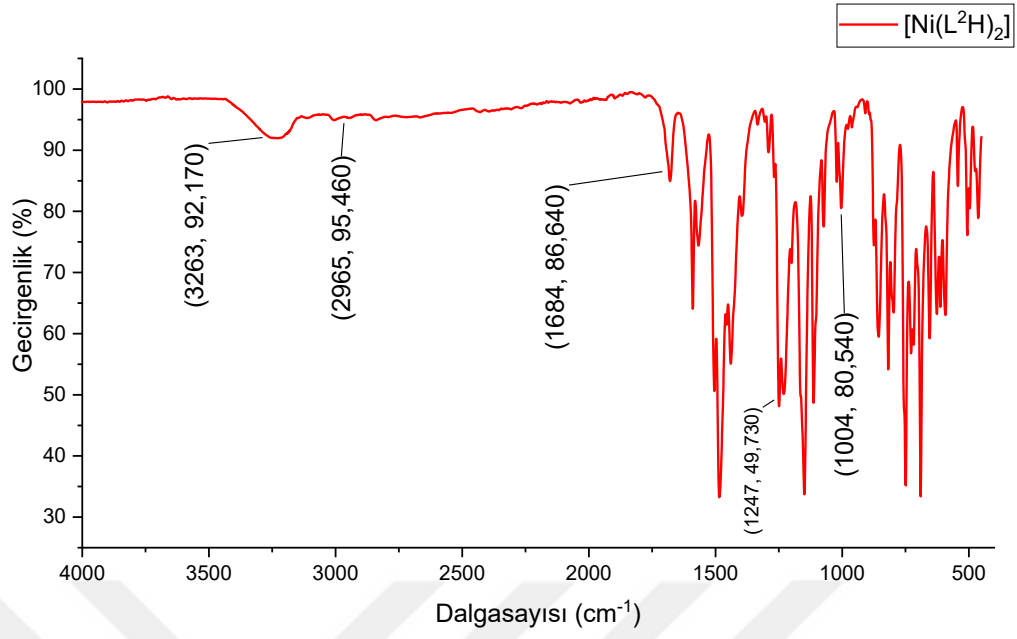
Ek 2.8. [Co(L¹H)₂(H₂O)₂] bileşiğinin teorik FT-IR spektrumu



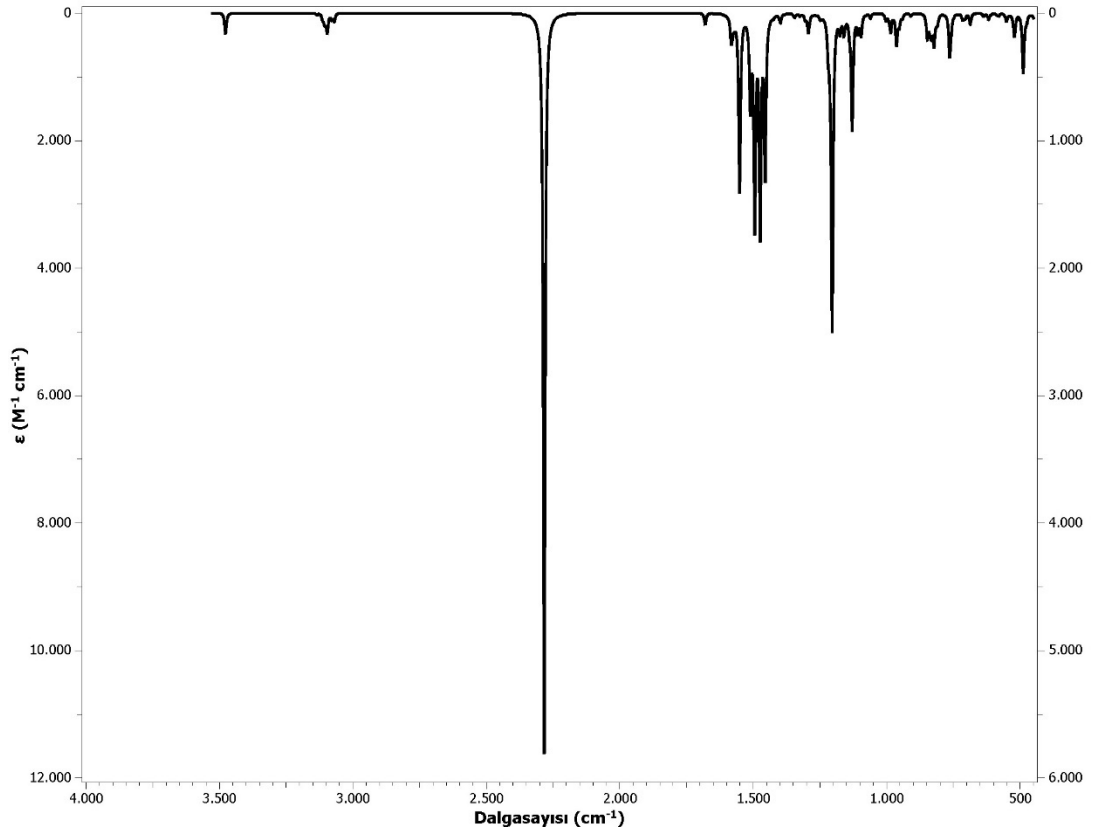
Ek 2.9. L^2H_2 ligandının deneysel FT-IR spektrumu



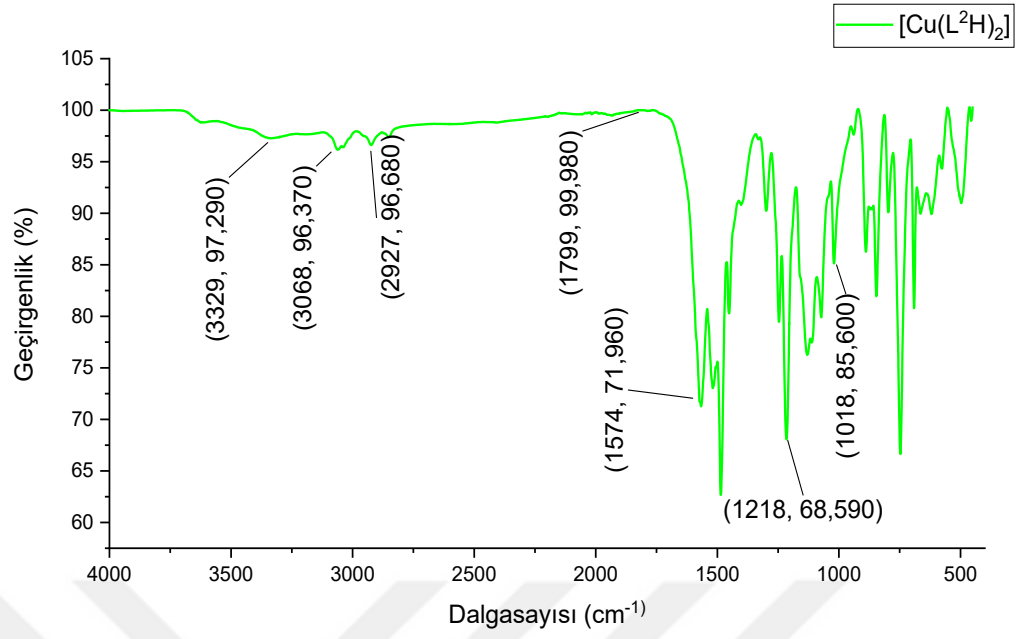
Ek 2.10. L^2H_2 ligandının teorik FT-IR spektrumu



Ek 2.11. $[\text{Ni}(\text{L}^2\text{H})_2]$ bileşiminin deneysel FT-IR spektrumu

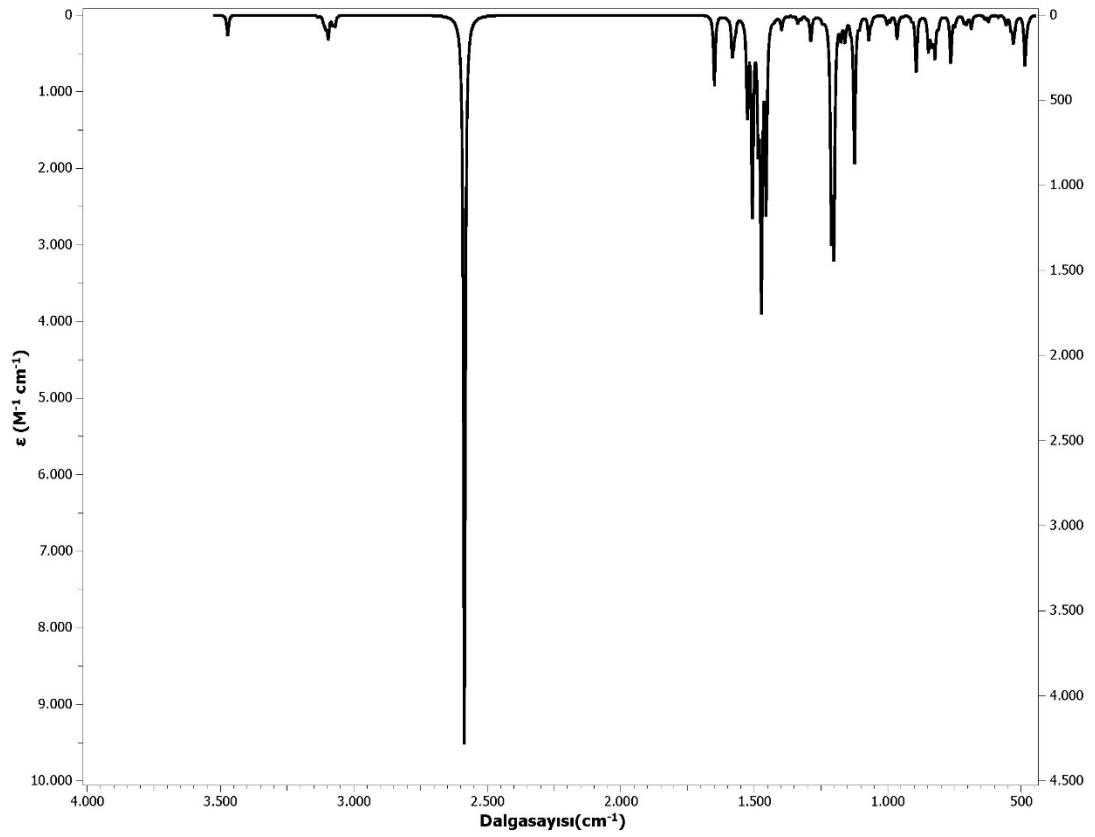


Ek 2.12. $[\text{Ni}(\text{L}^2\text{H})_2]$ bileşiminin teorik FT-IR spektrumu

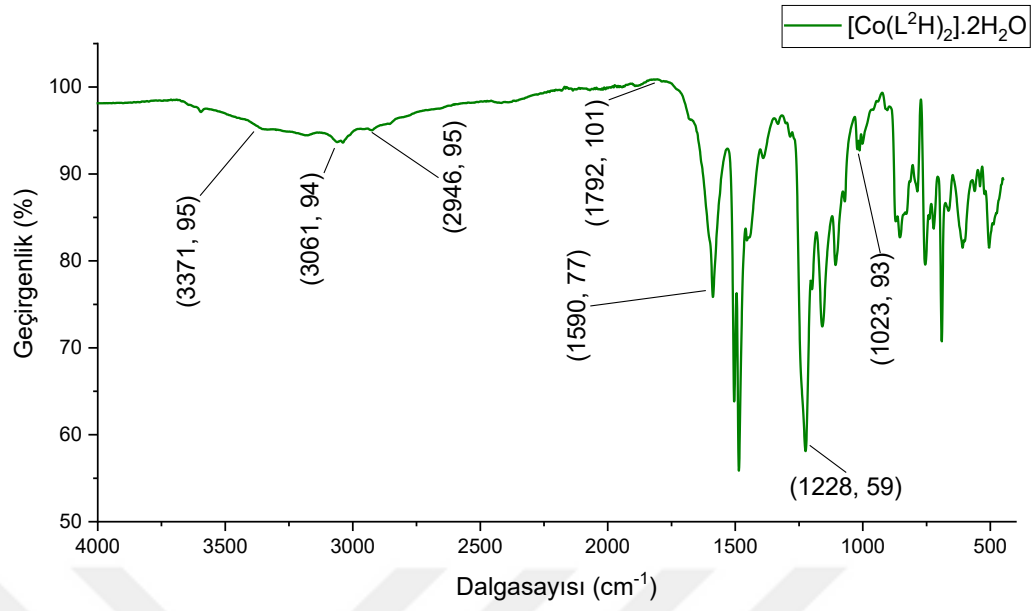


2.13. [Cu(L²H)₂] bileşiğinin deneysel FT-IR spektrumu

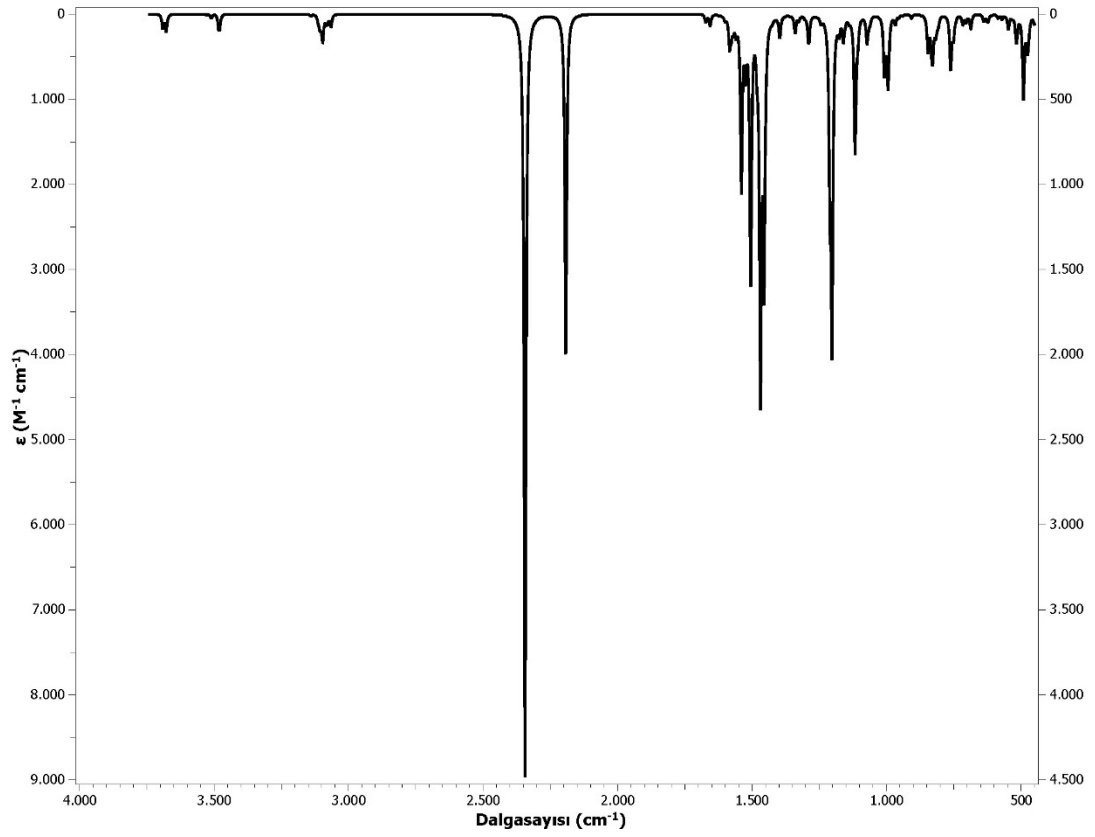
Ek



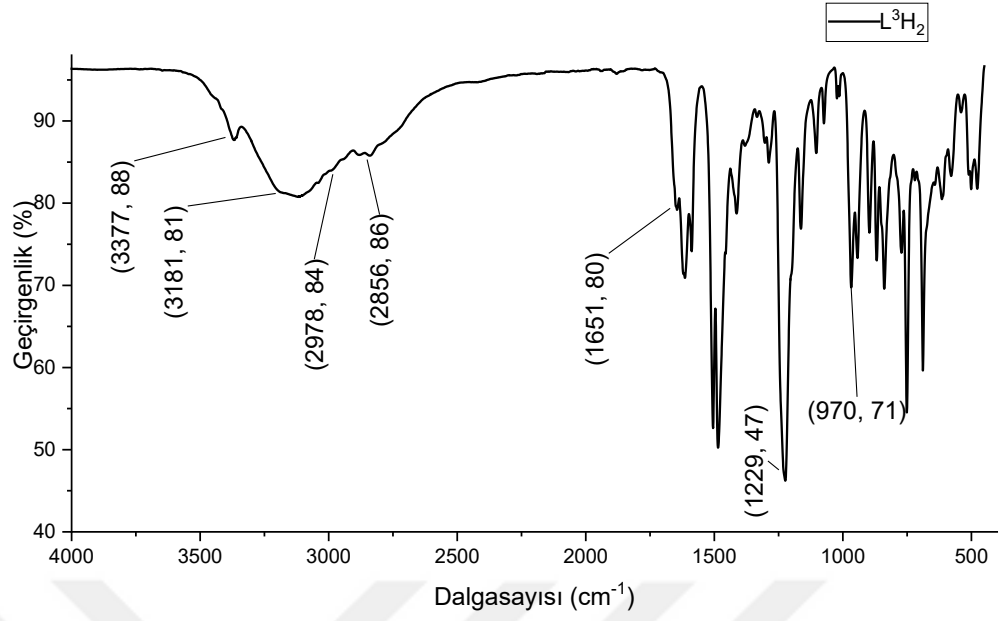
Ek 2.14. [Cu(L²H)₂] bileşiğinin teorik FT-IR spektrumu



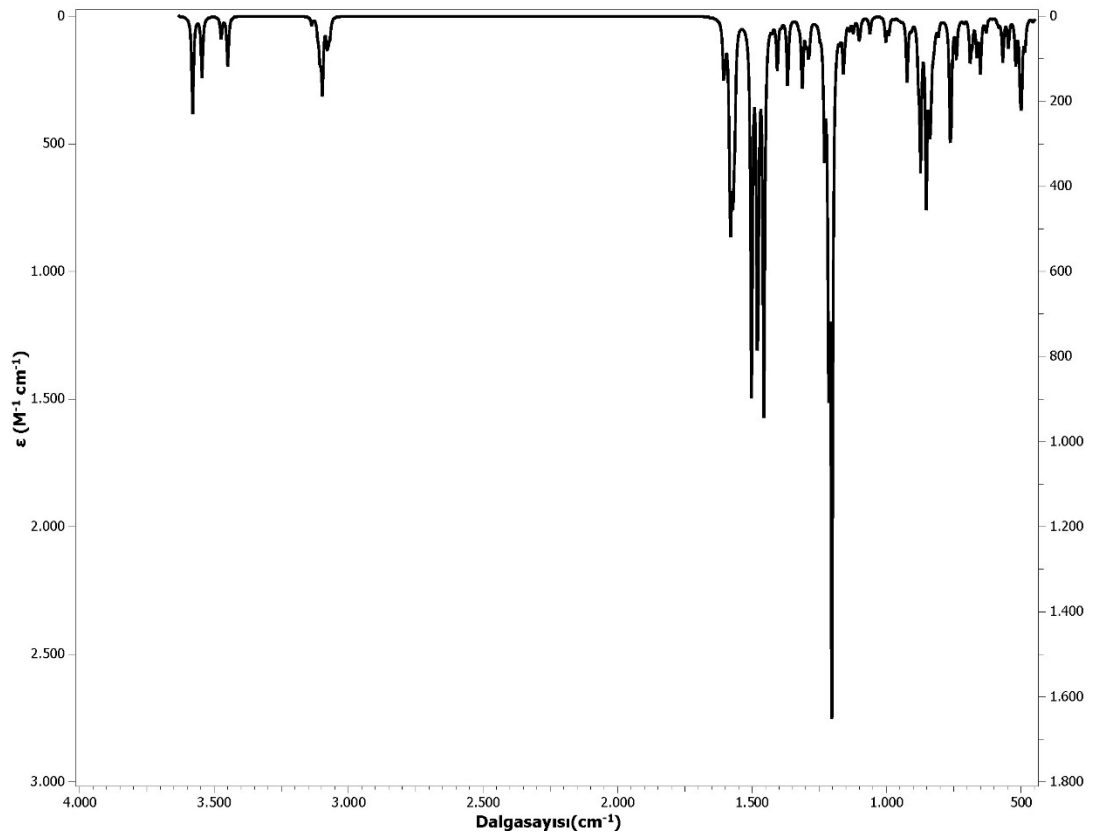
Ek 2.15. [Co(L²H)₂(H₂O)₂] bileşiğinin deneysel FT-IR spektrumu



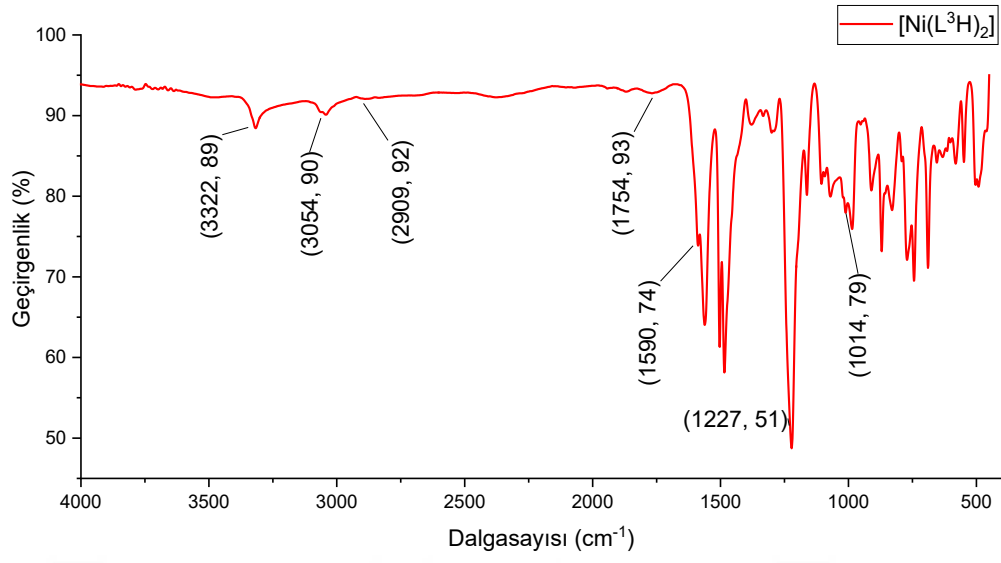
Ek 2.16. [Co(L²H)₂(H₂O)₂] bileşiğinin teorik FT-IR spektrumu



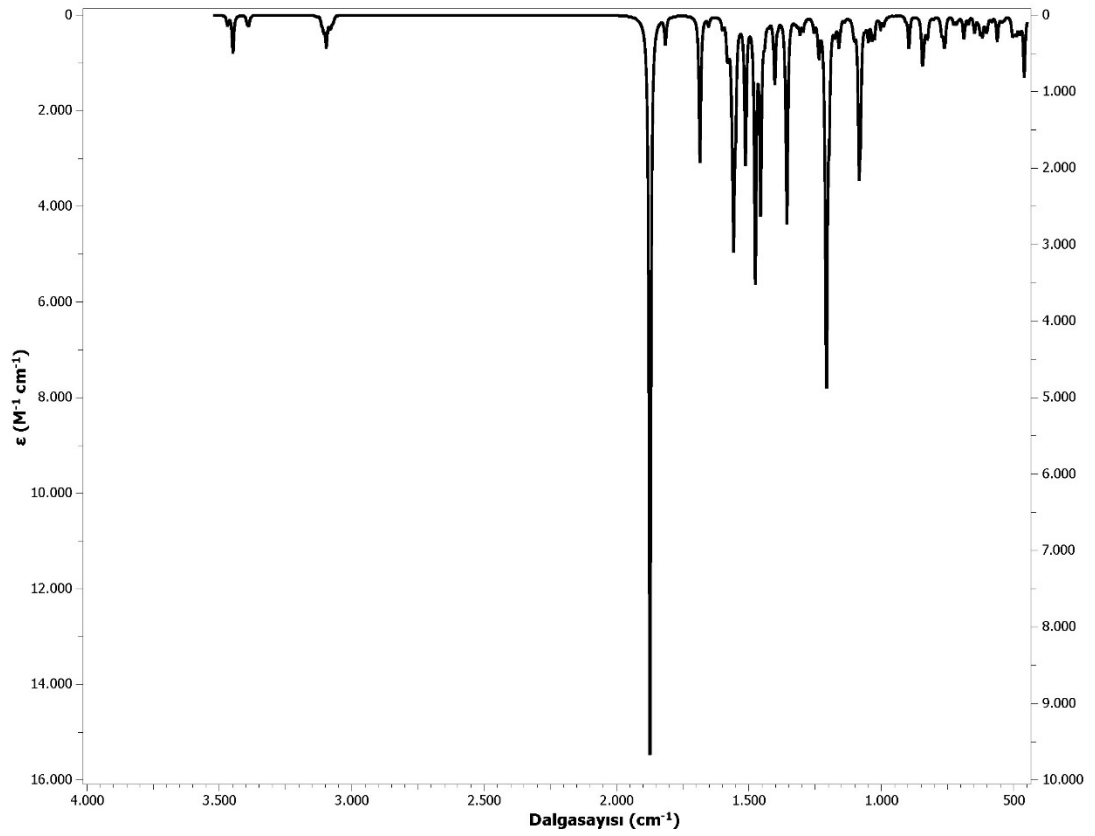
Ek 2.17. L^3H_2 ligandının deneysel FT-IR spektrumu



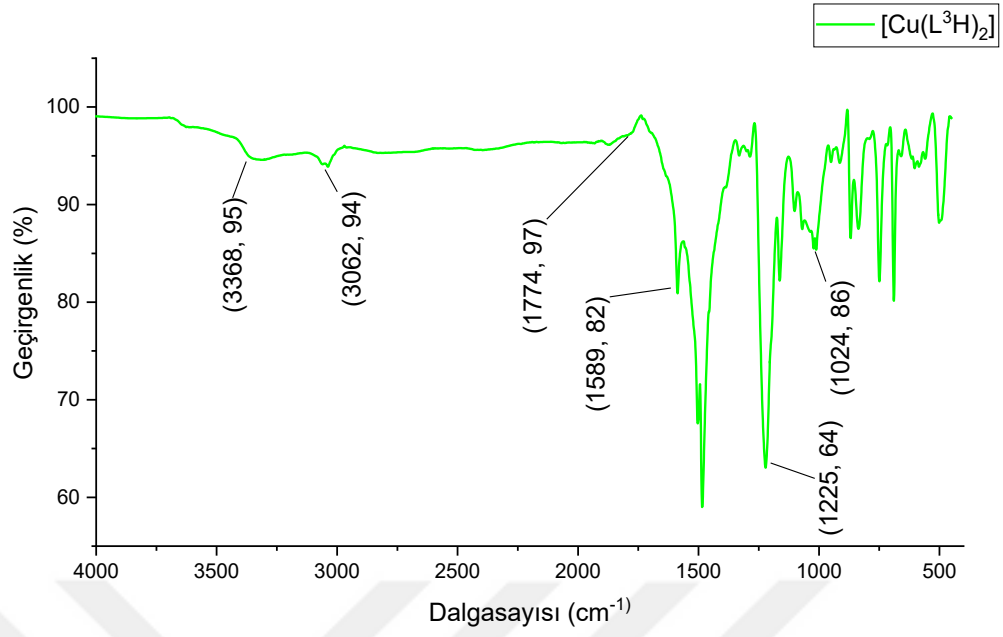
Ek 2.18. L^3H_2 ligandının teorik FT-IR spektrumu



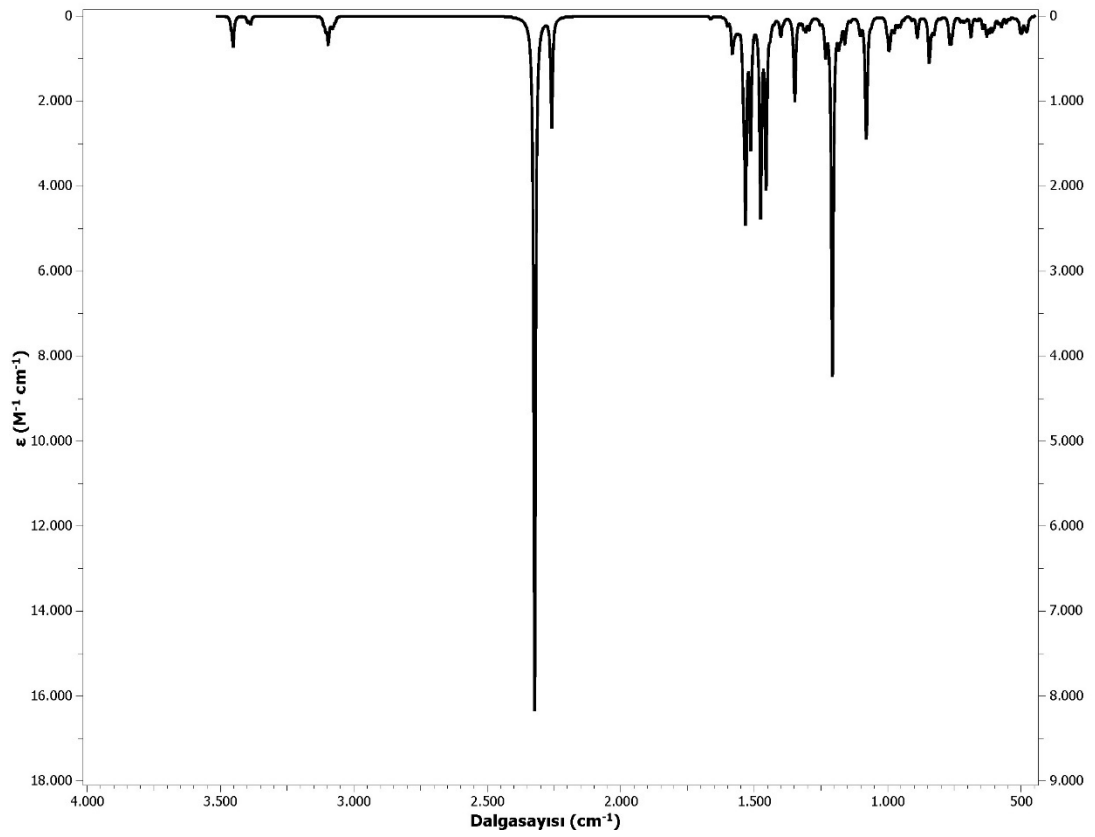
Ek 2.19. [Ni(L³H)₂] bileşiğinin deneysel FT-IR spektrumu



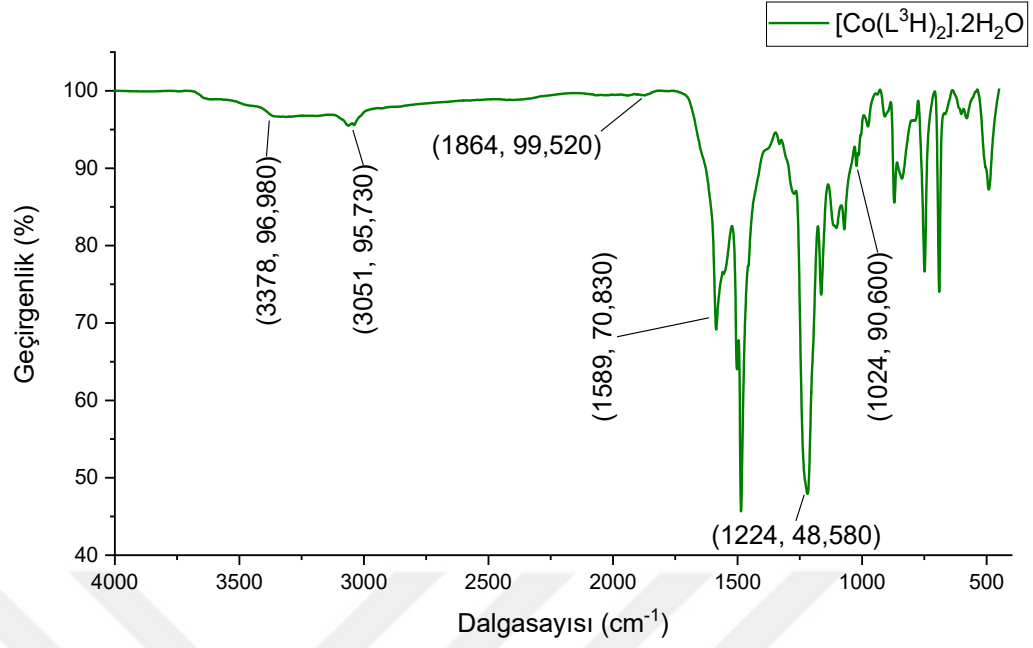
Ek 2.20. [Ni(L³H)₂] bileşiğinin teorik FT-IR spektrumu



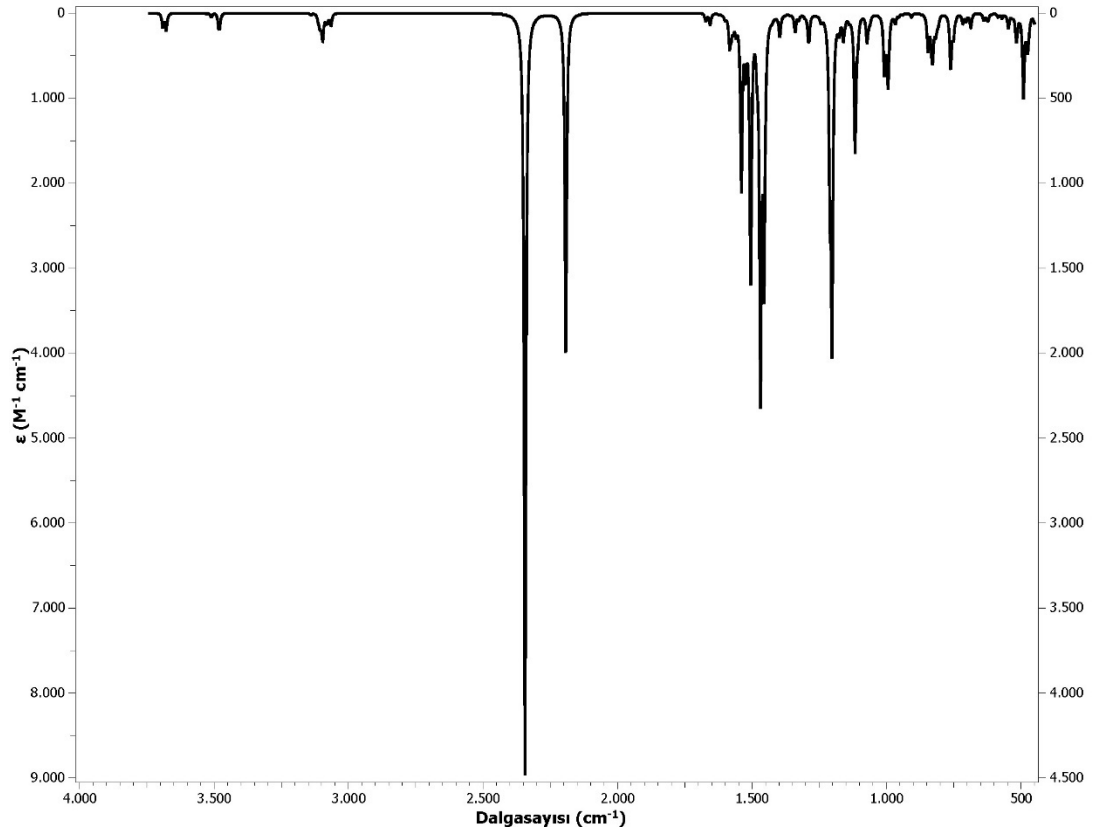
Ek 2.21. [Cu(L³H)₂] bileşiğinin deneysel FT-IR spektrumu



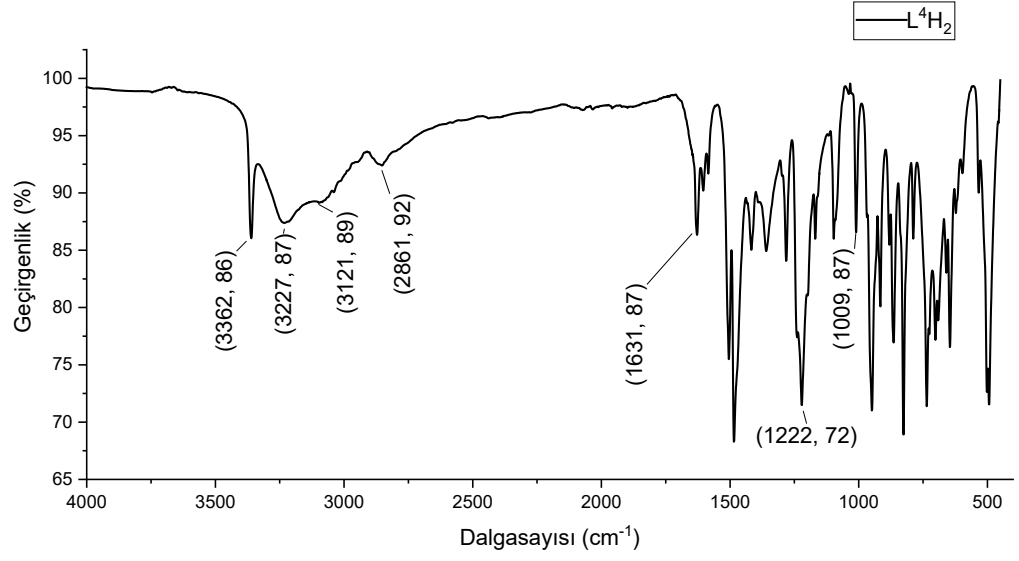
Ek 2.22. [Cu(L³H)₂] bileşiğinin teorik FT-IR spektrumu



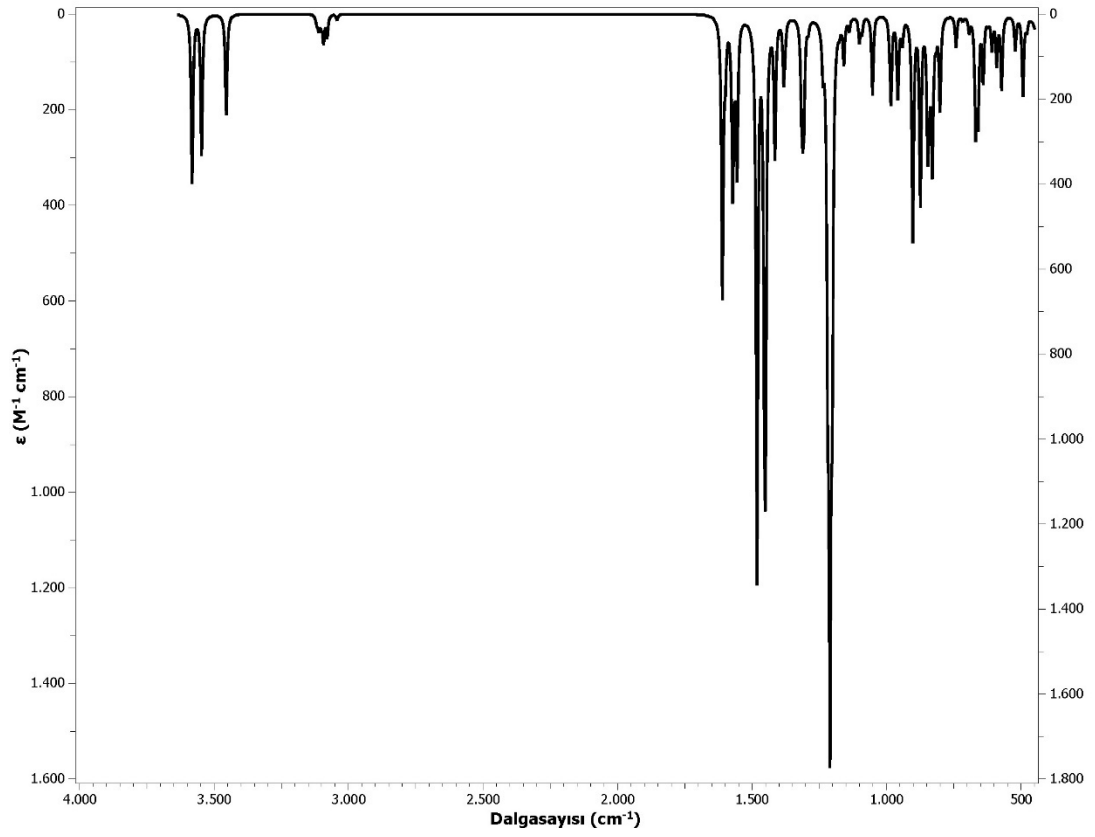
Ek 2.23. $[\text{Co}(\text{L}^3\text{H})_2(\text{H}_2\text{O})_2]$ bileşiğinin deneysel FT-IR spektrumu



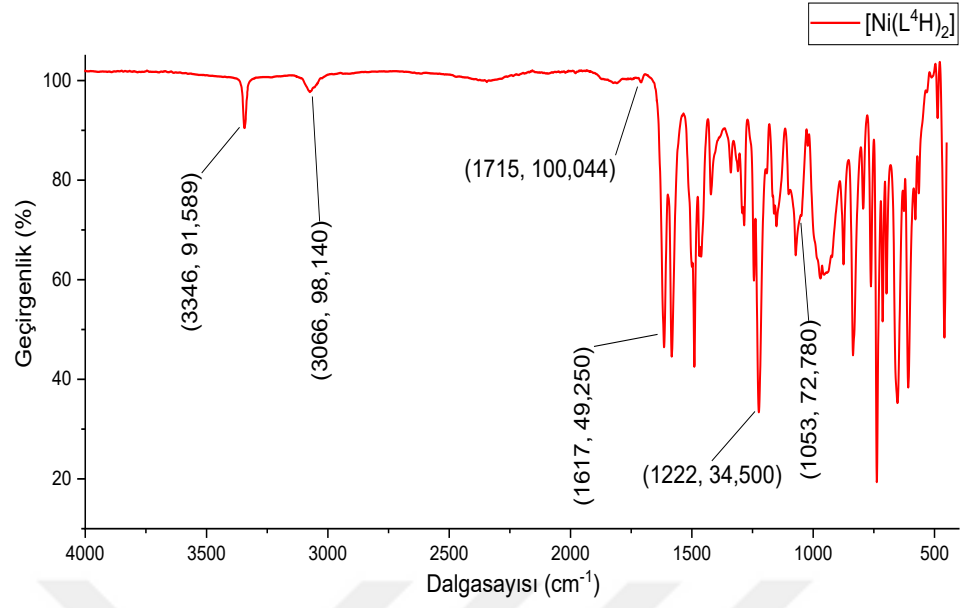
Ek 2.24. $[\text{Co}(\text{L}^3\text{H})_2(\text{H}_2\text{O})_2]$ bileşiğinin teorik FT-IR spektrumu



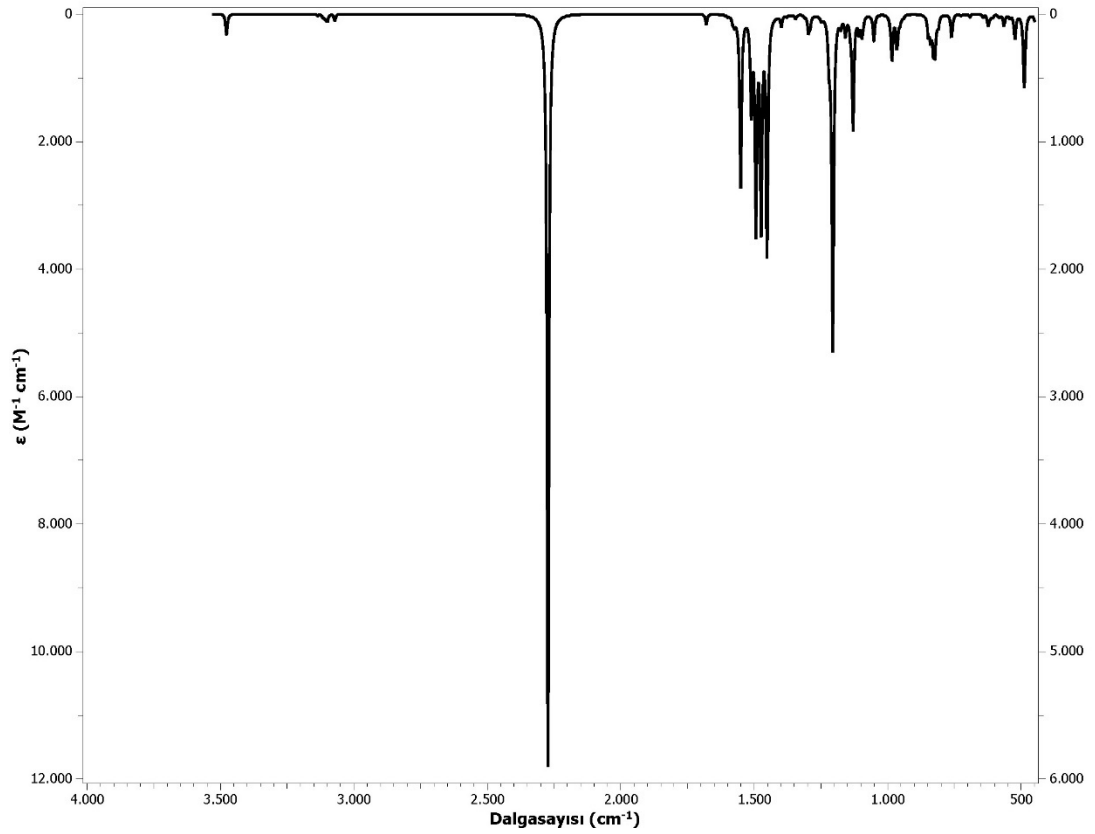
Ek 2.25. L^4H_2 ligandının deneysel FT-IR spektrumu



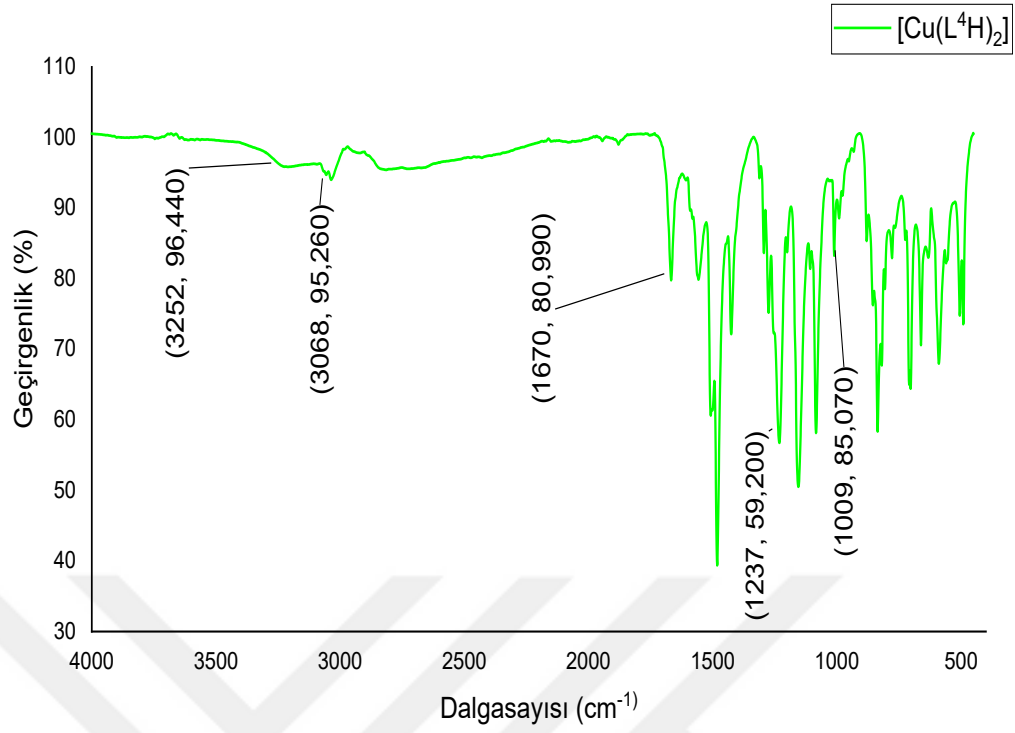
Ek 2.26. L^4H_2 ligandının teorik FT-IR spektrumu



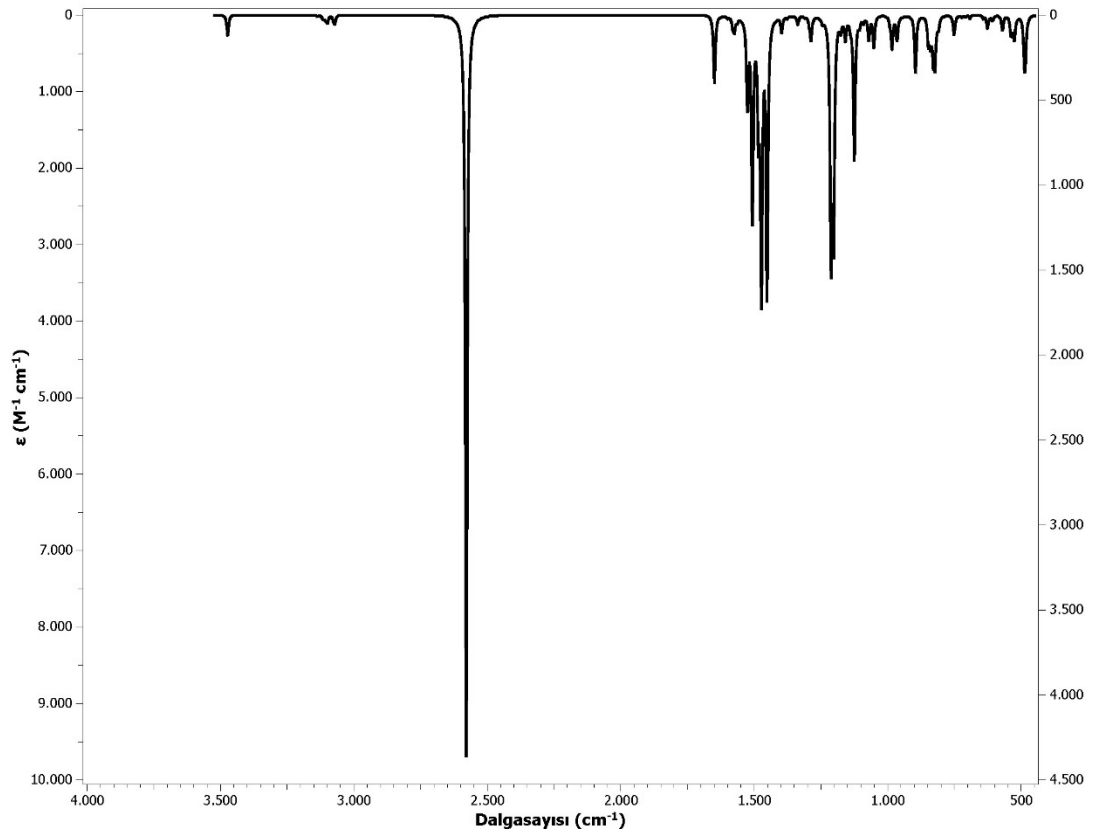
Ek 2.27. [Ni(L⁴H)₂] bileşiğinin deneysel FT-IR spektrumu



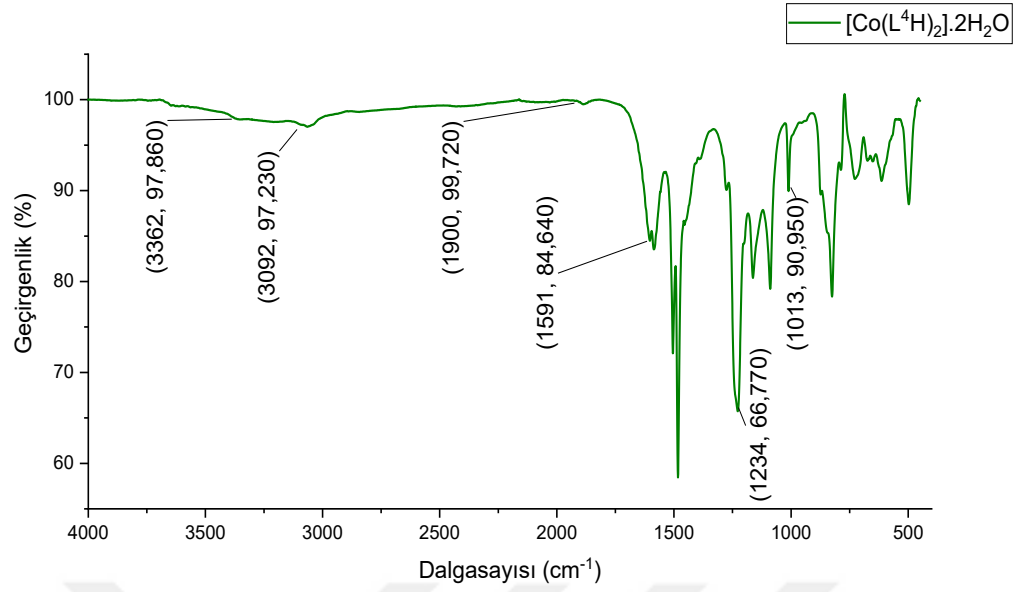
Ek 2.28. [Ni(L⁴H)₂] bileşiğinin teorik FT-IR spektrumu



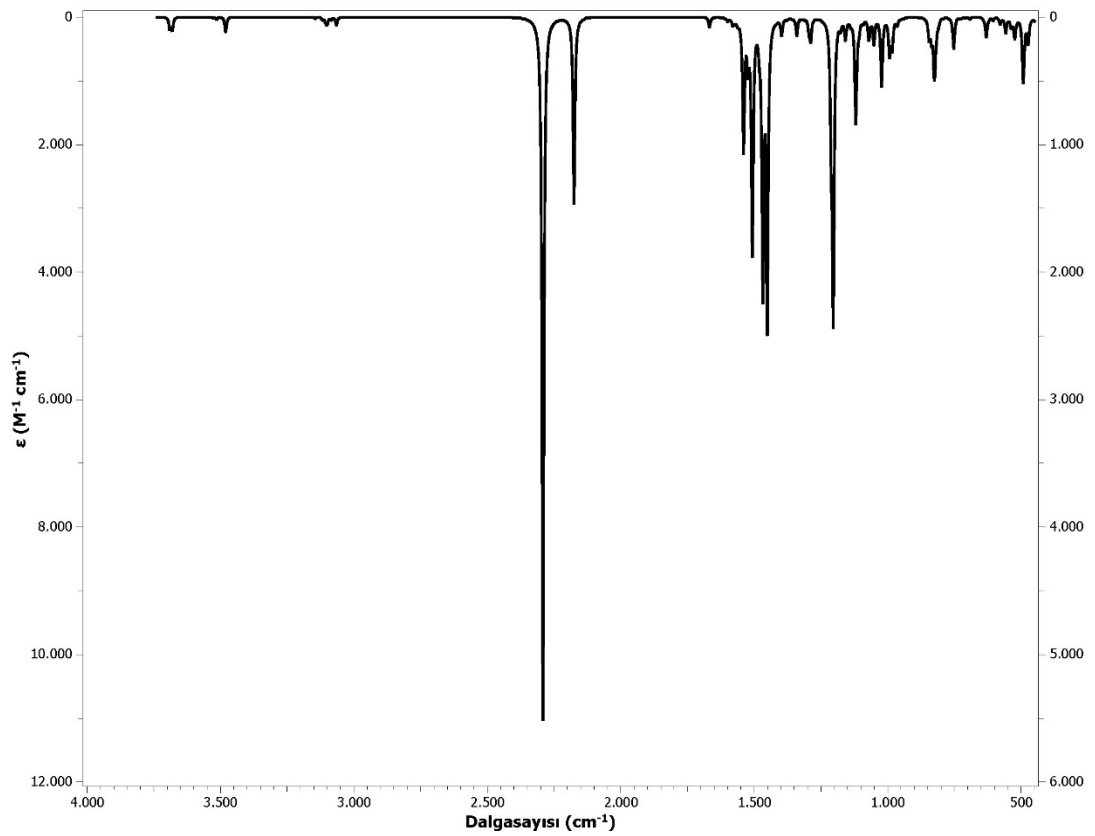
Ek 2.29. [Cu(L⁴H)₂] bileşiğinin deneysel FT-IR spektrumu



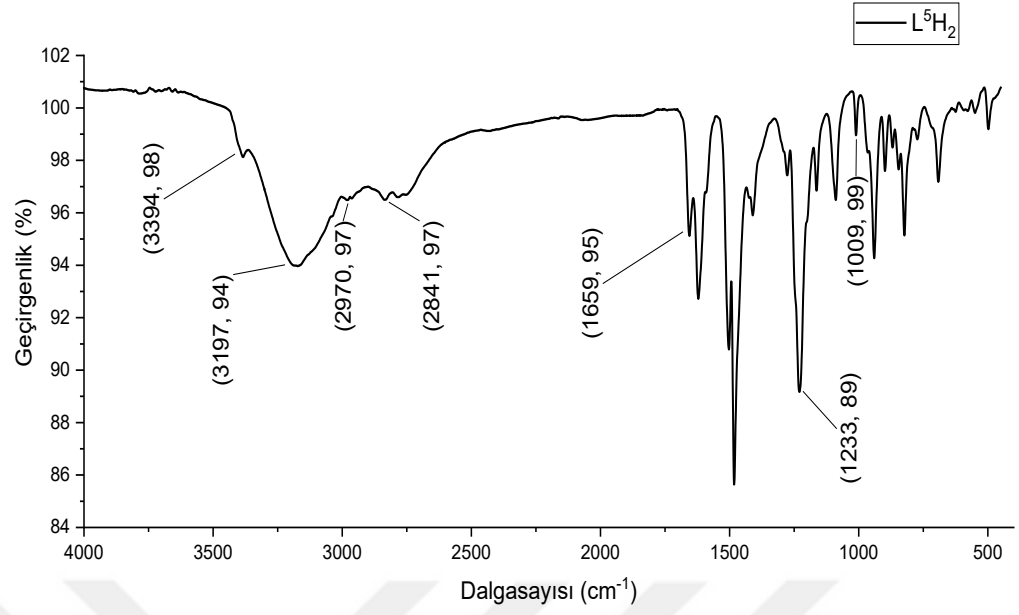
Ek 2.30. [Cu(L⁴H)₂] bileşiğinin teorik FT-IR spektrumu



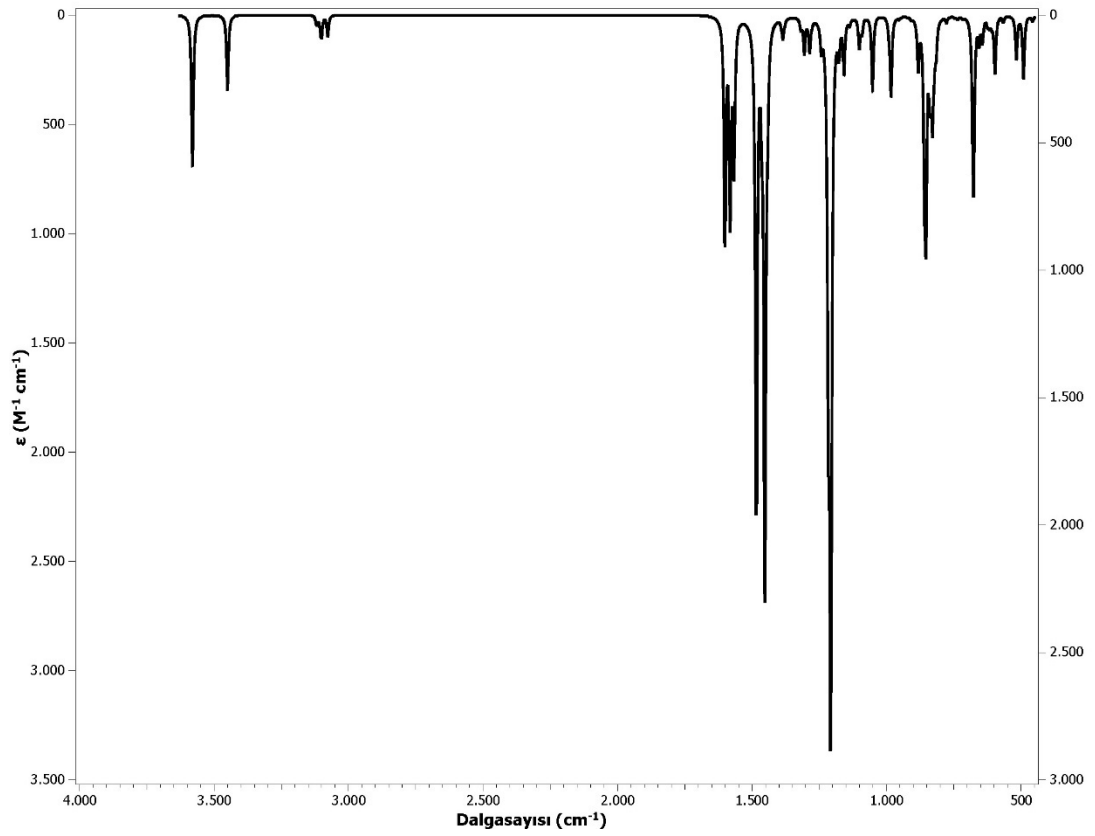
Ek 2.31. $[\text{Co}(\text{L}^4\text{H})_2(\text{H}_2\text{O})_2]$ bileşiminin deneysel FT-IR spektrumu



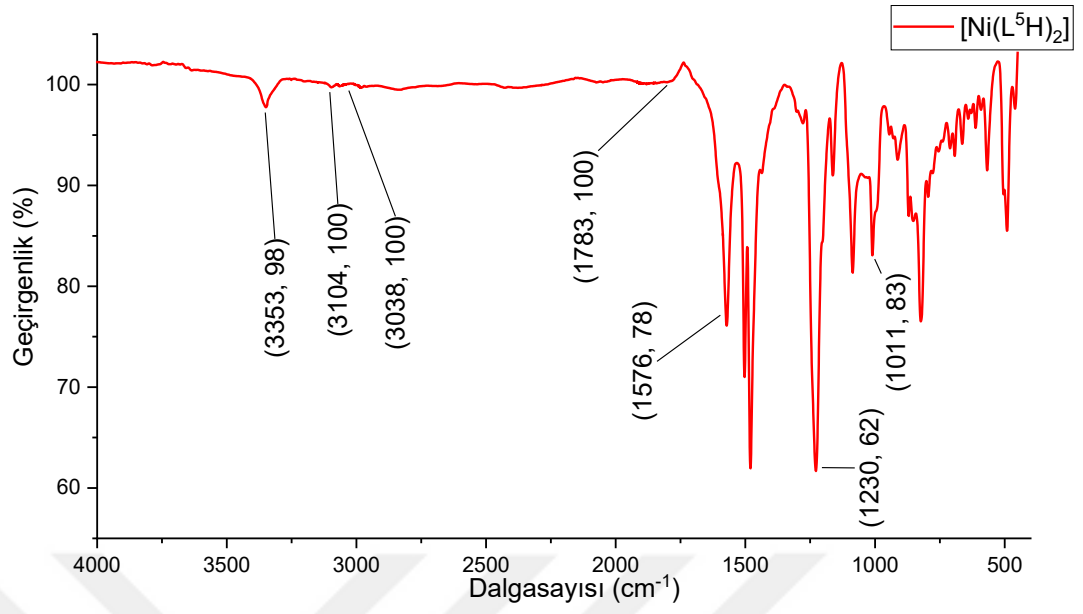
Ek 2.32. $[\text{Co}(\text{L}^4\text{H})_2(\text{H}_2\text{O})_2]$ bileşiminin teorik FT-IR spektrumu



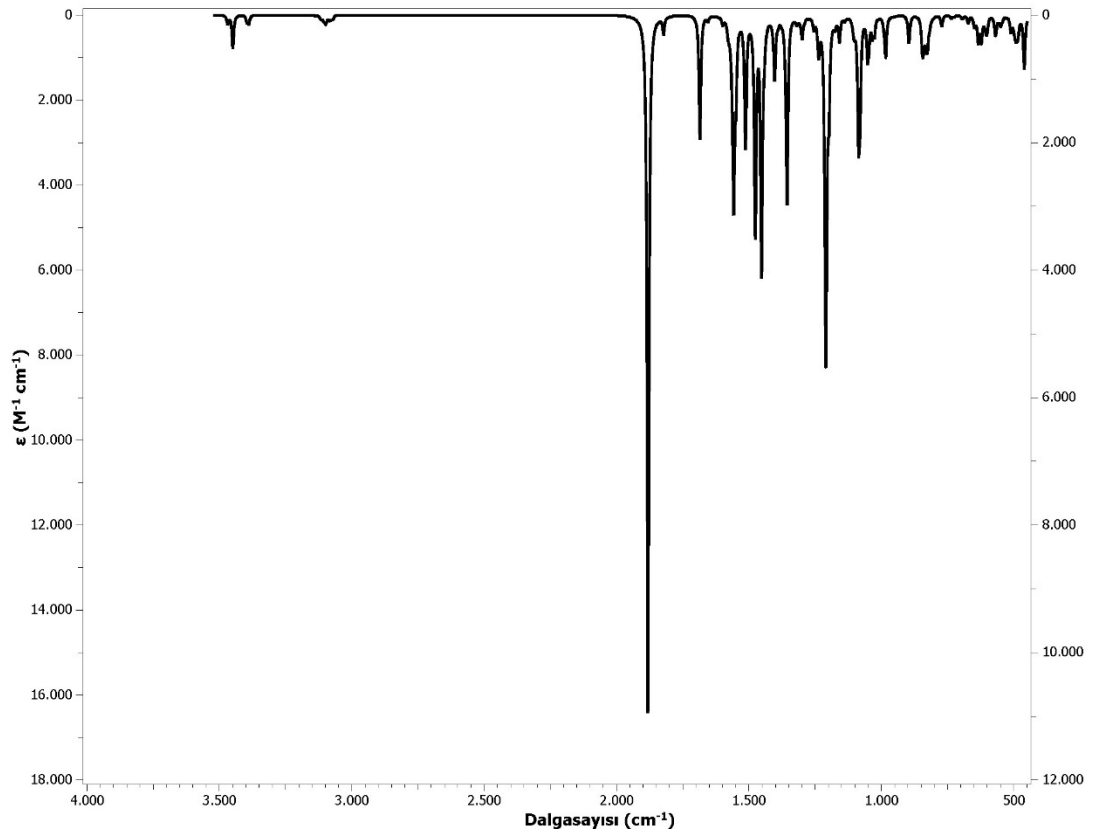
Ek 2.33. L⁵H₂ ligandının deneysel FT-IR spektrumu



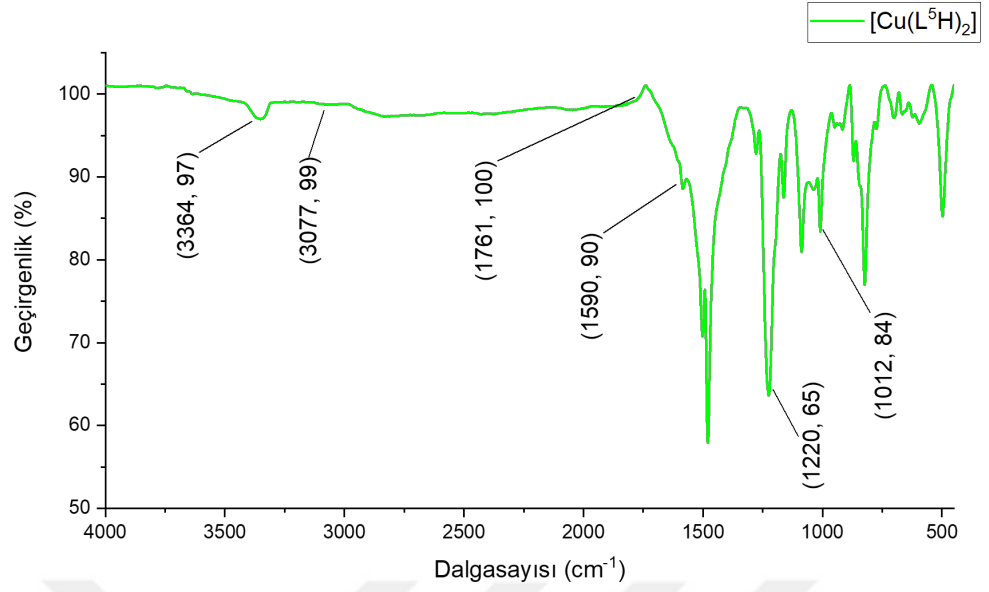
Ek 2.34. L⁵H₂ ligandının teorik FT-IR spektrumu



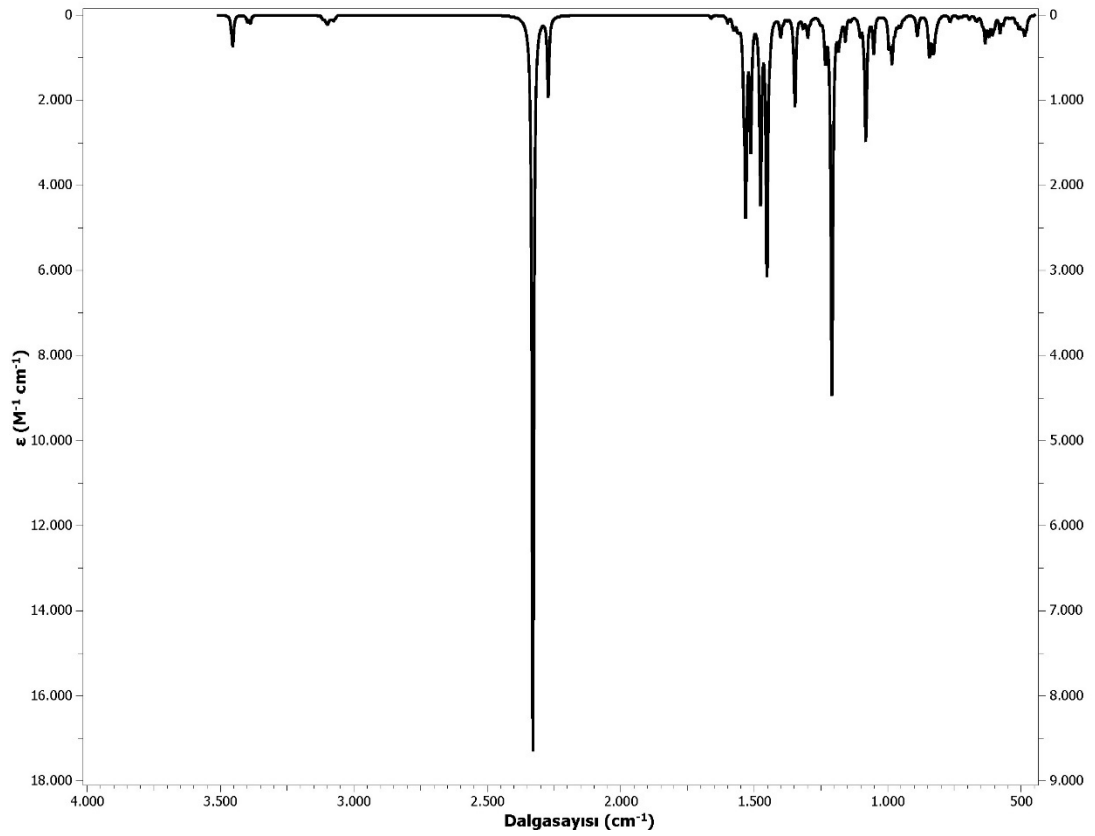
Ek 2.35. [Ni(L⁵H)₂] bileşiğinin deneysel FT-IR spektrumu



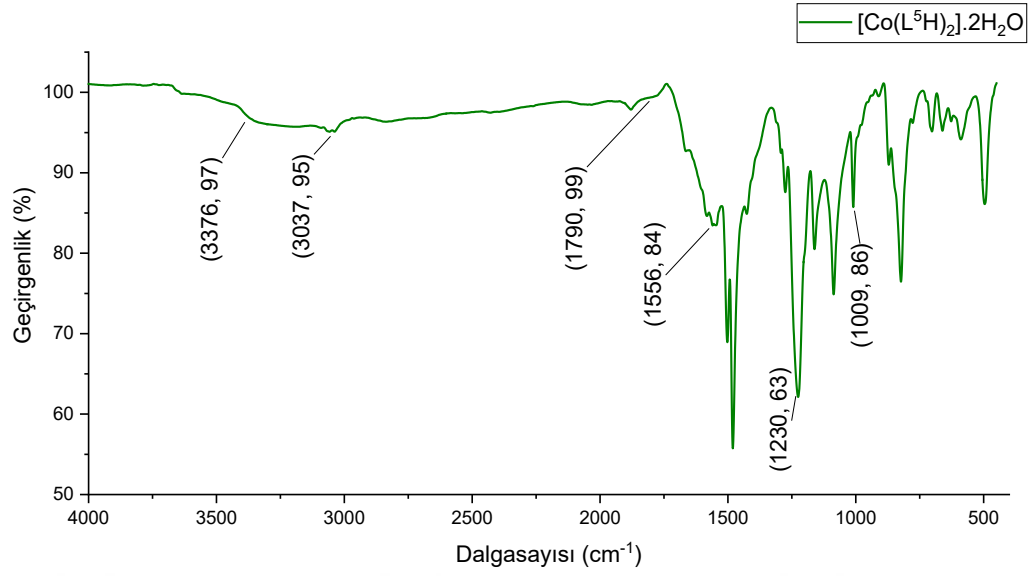
Ek 2.36. [Ni(L⁵H)₂] bileşiğinin teorik FT-IR spektrumu



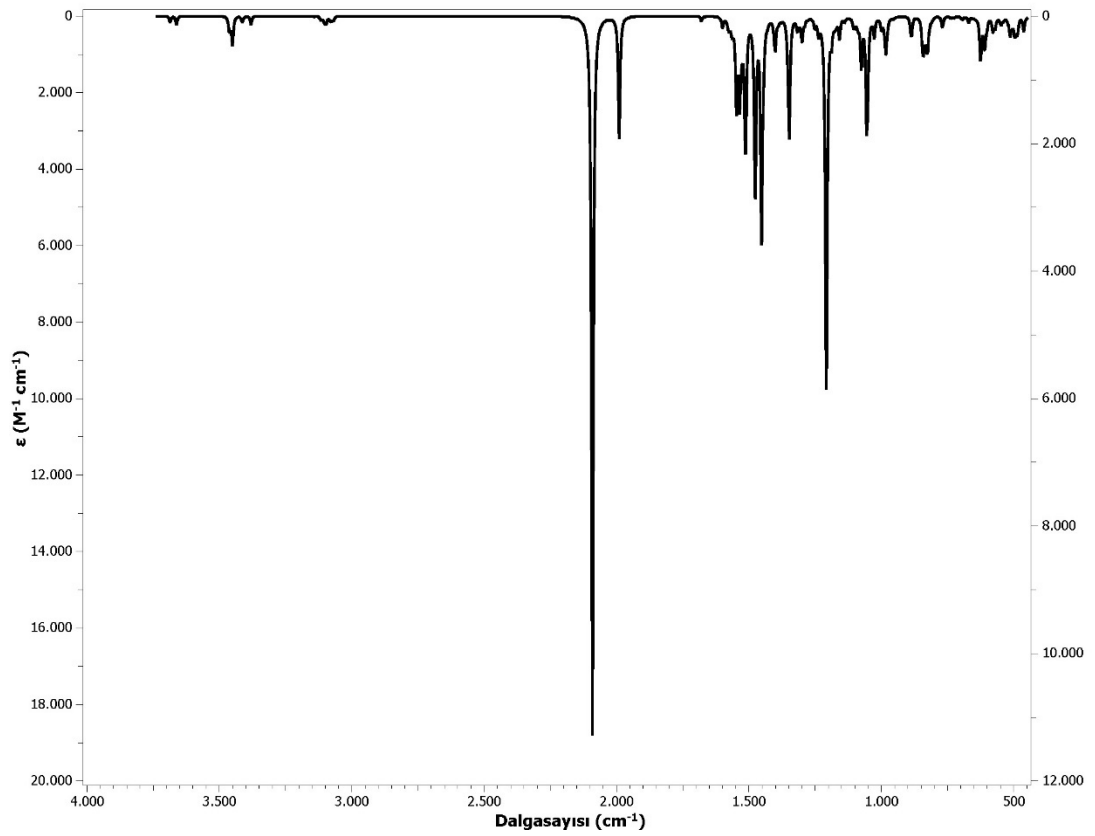
Ek 2.37. [Cu(L⁵H)₂] bileşiğinin deneysel FT-IR spektrumu



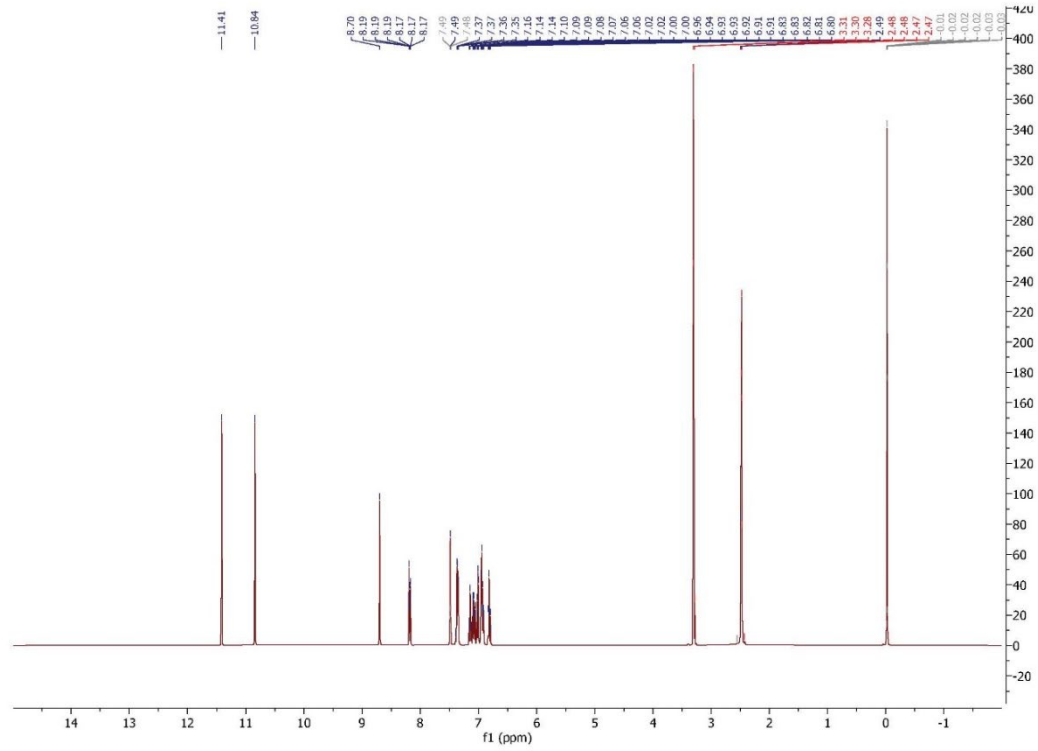
Ek 2.38. [Cu(L⁵H)₂] bileşiğinin teorik FT-IR spektrumu



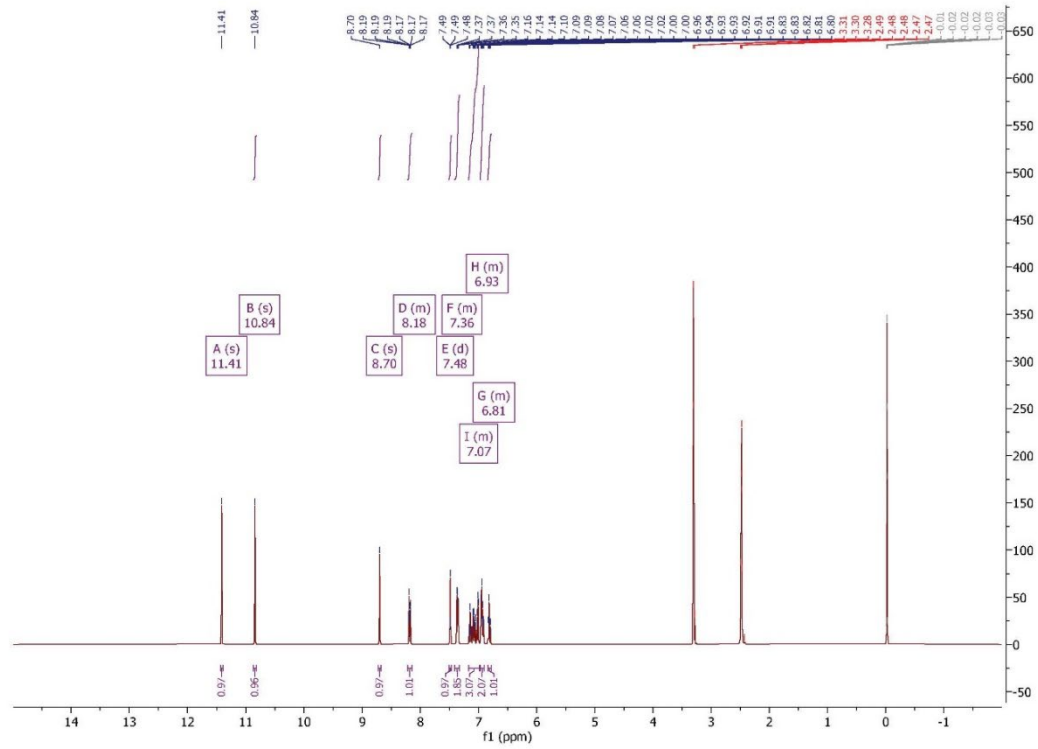
Ek 2.39. [Co(L⁵H)₂(H₂O)₂] bileşiğinin deneysel FT-IR spektrumu



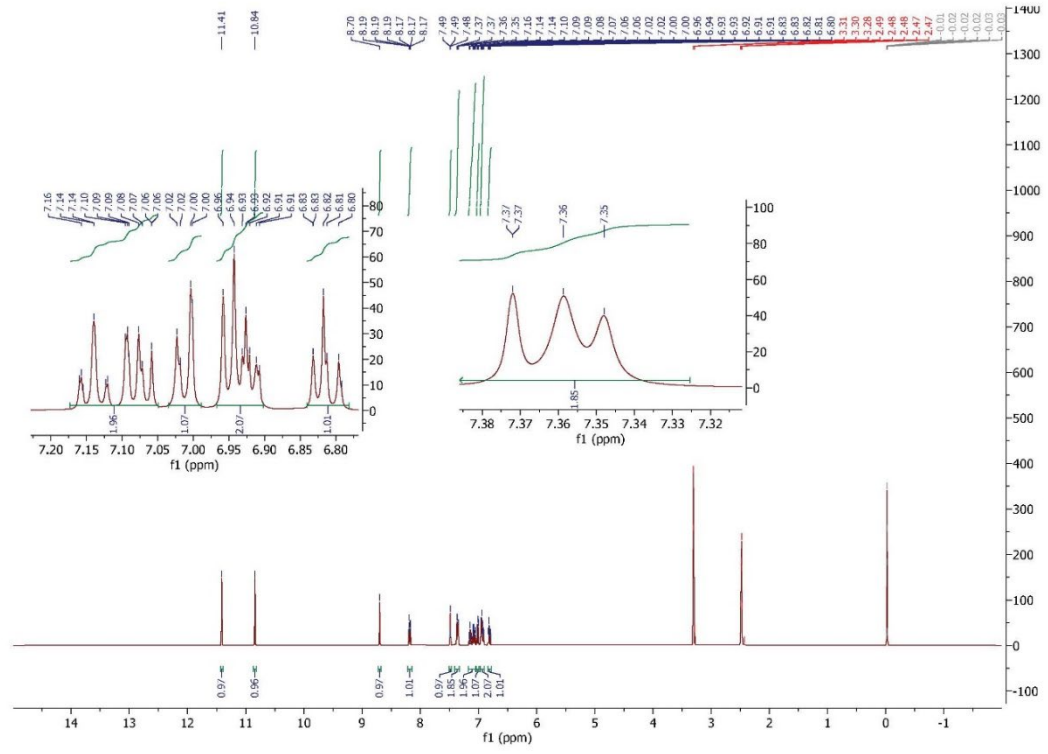
Ek 2.40. [Co(L⁵H)₂(H₂O)₂] bileşiğinin teorik FT-IR spektrumu



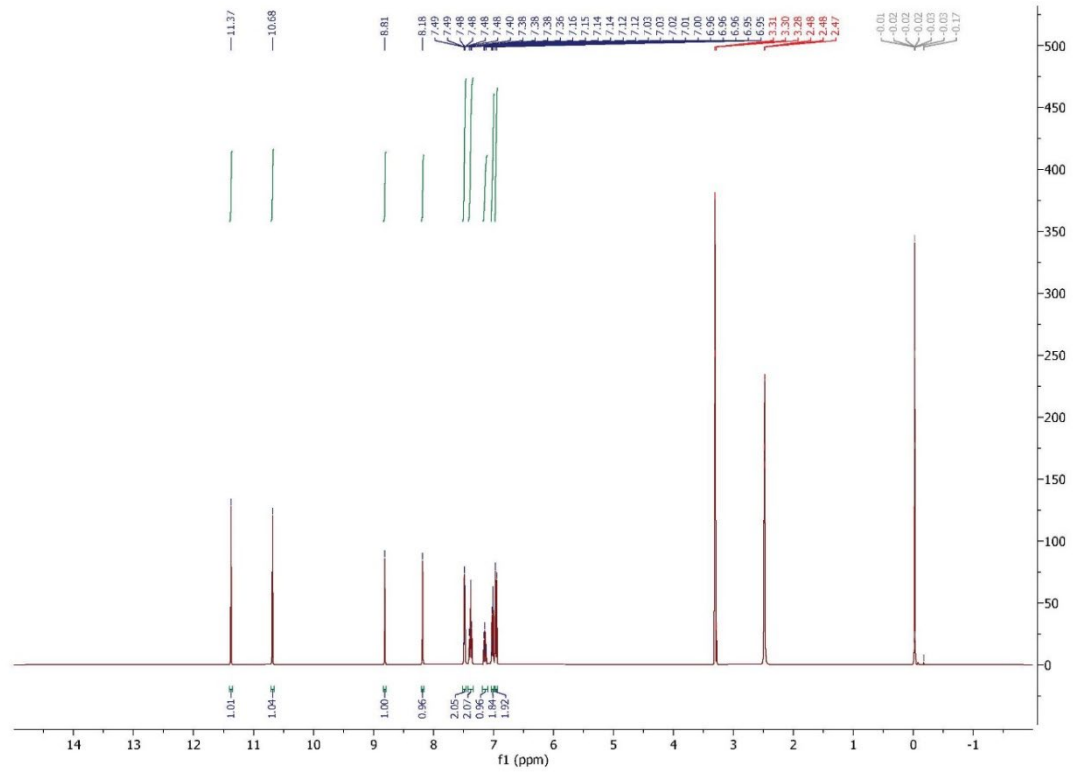
Ek 3.1 L^1H_2 ligandının ^1H -NMR spektrumu



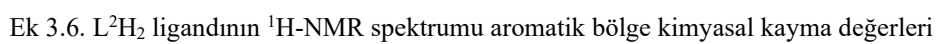
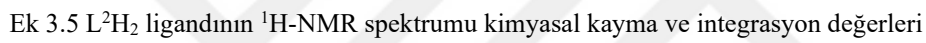
Ek 3.2 L^1H_2 ligandının ^1H -NMR spektrumu kimyasal kayma ve integrasyon değerleri

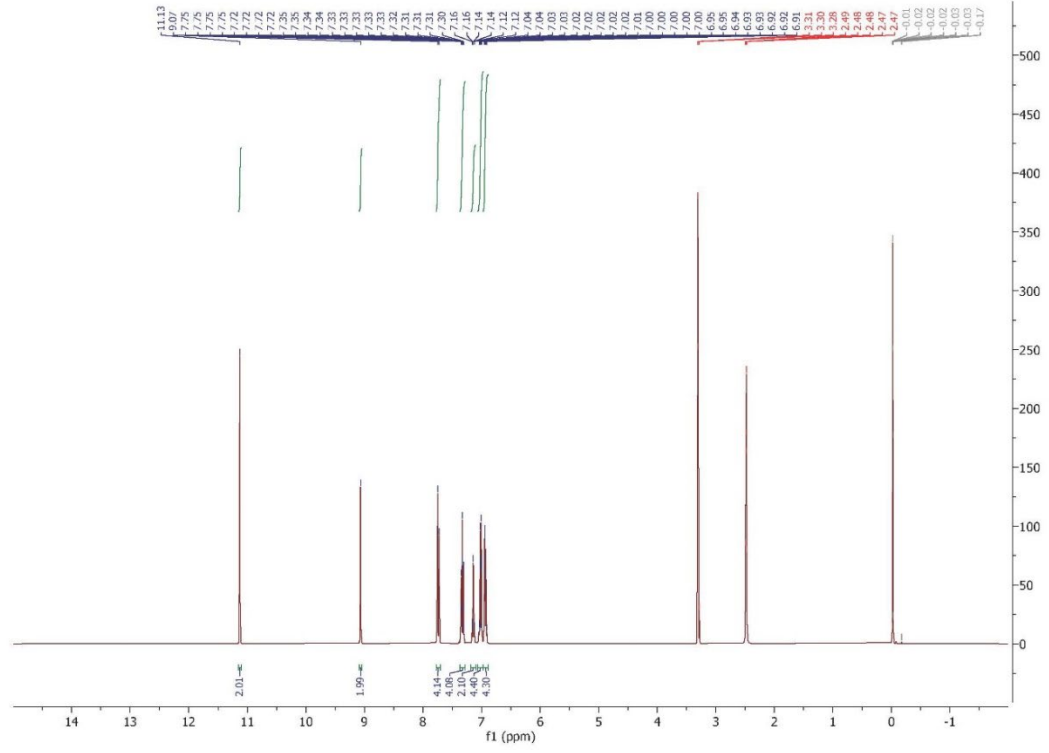


Ek 3.3. L^1H_2 ligandının ^1H -NMR spektrumu aromatik bölge kimyasal kayma değerleri

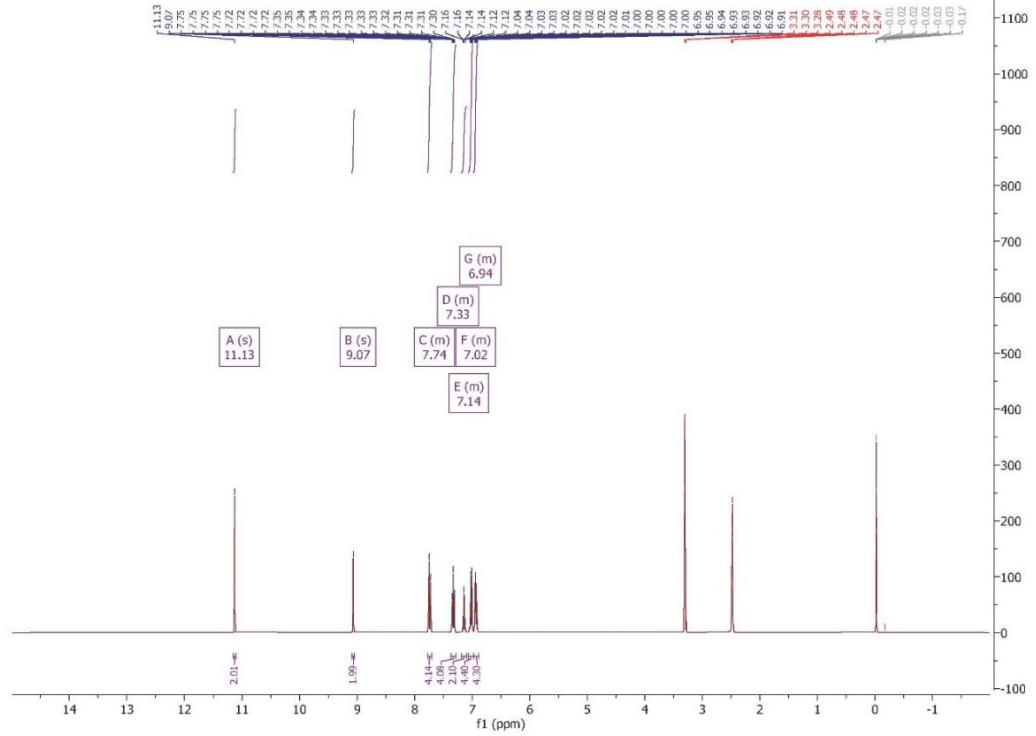


Ek 3.4 L^2H_2 ligandının ^1H -NMR spektrumu

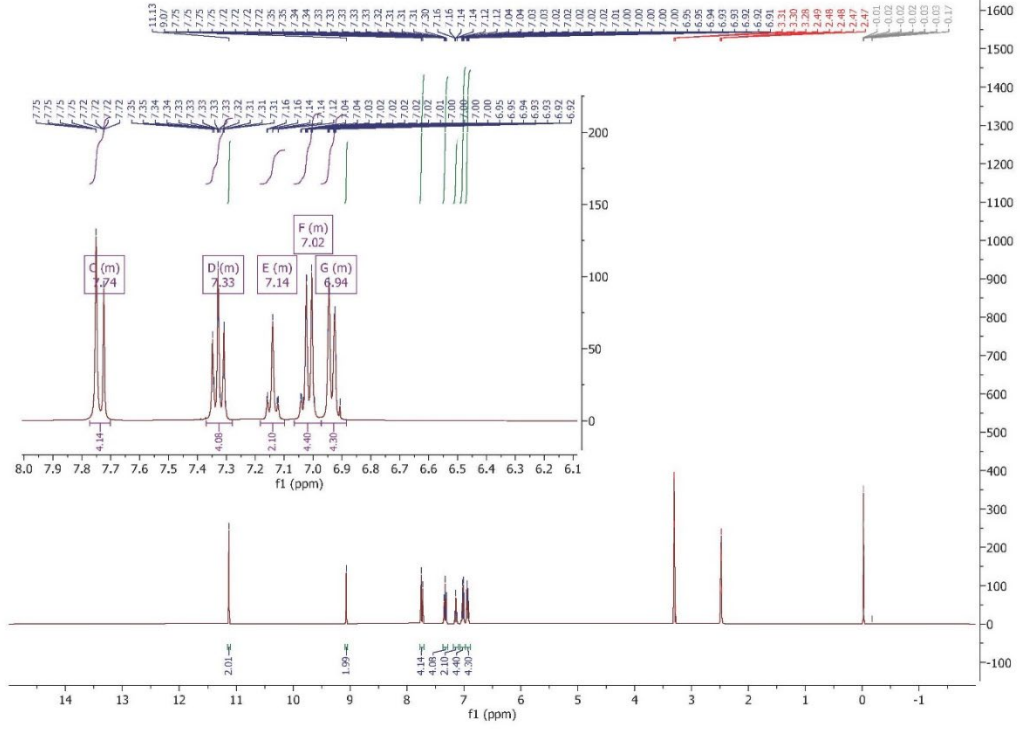




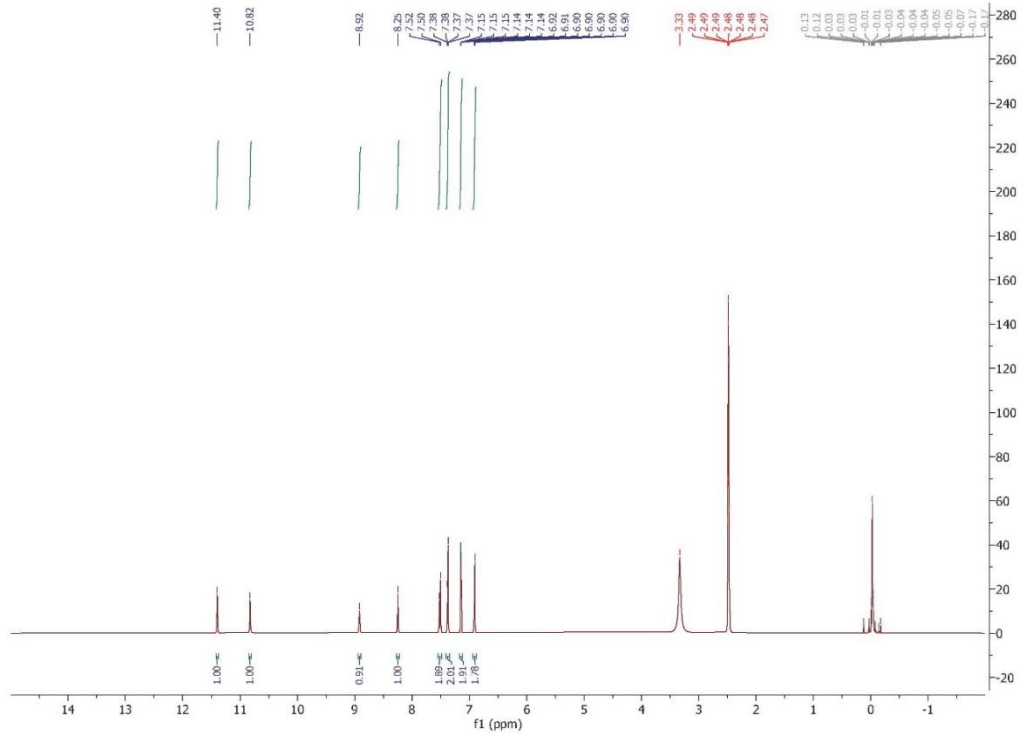
Ek 3.7. L^3H_2 ligandının ^1H -NMR spektrumu



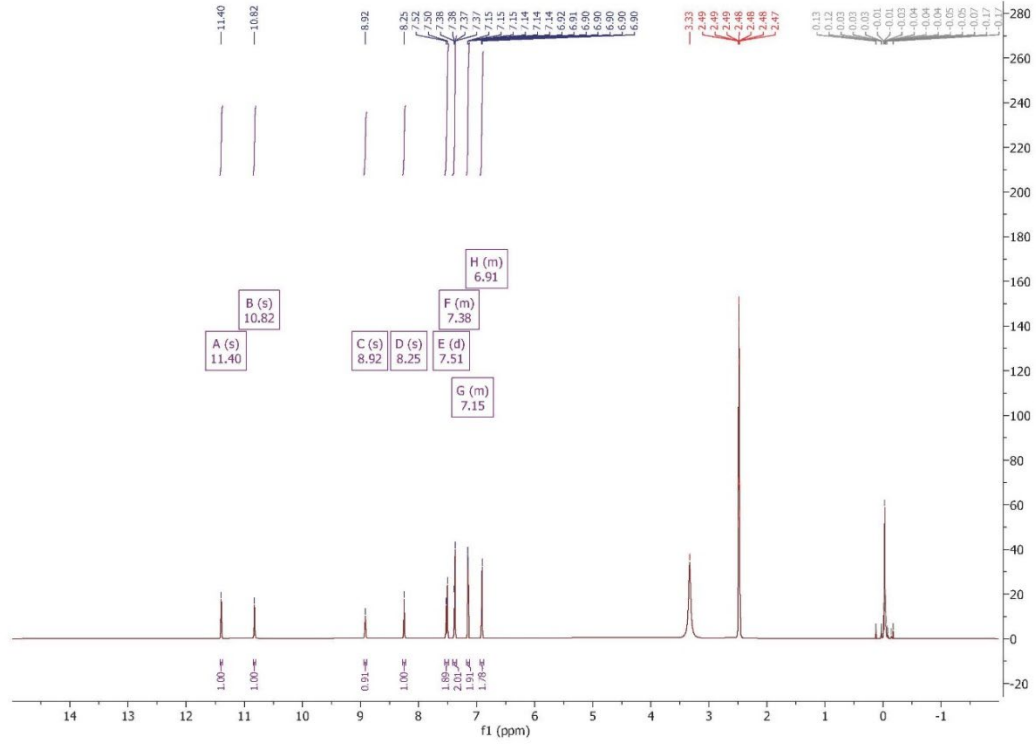
Ek 3.8. L^3H_2 ligandının ^1H -NMR spektrumu kimyasal kayma ve integrasyon değerleri



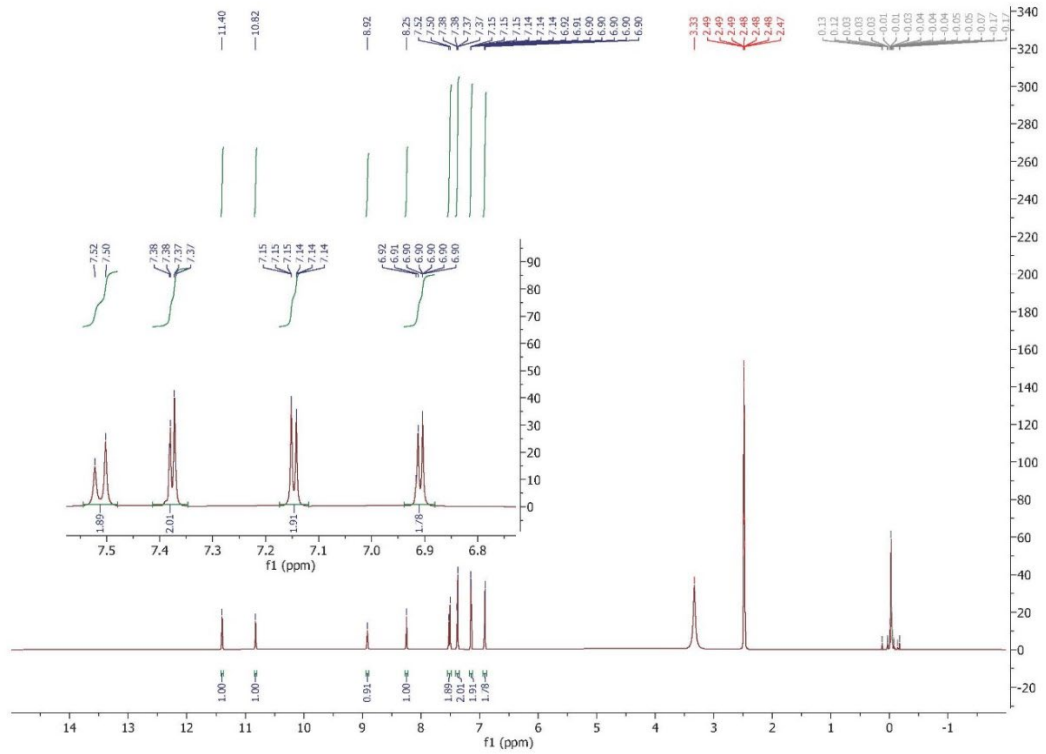
Ek 3.9. L³H₂ ligandının ¹H-NMR spektrumu aromatik bölge kimyasal kayma değerleri



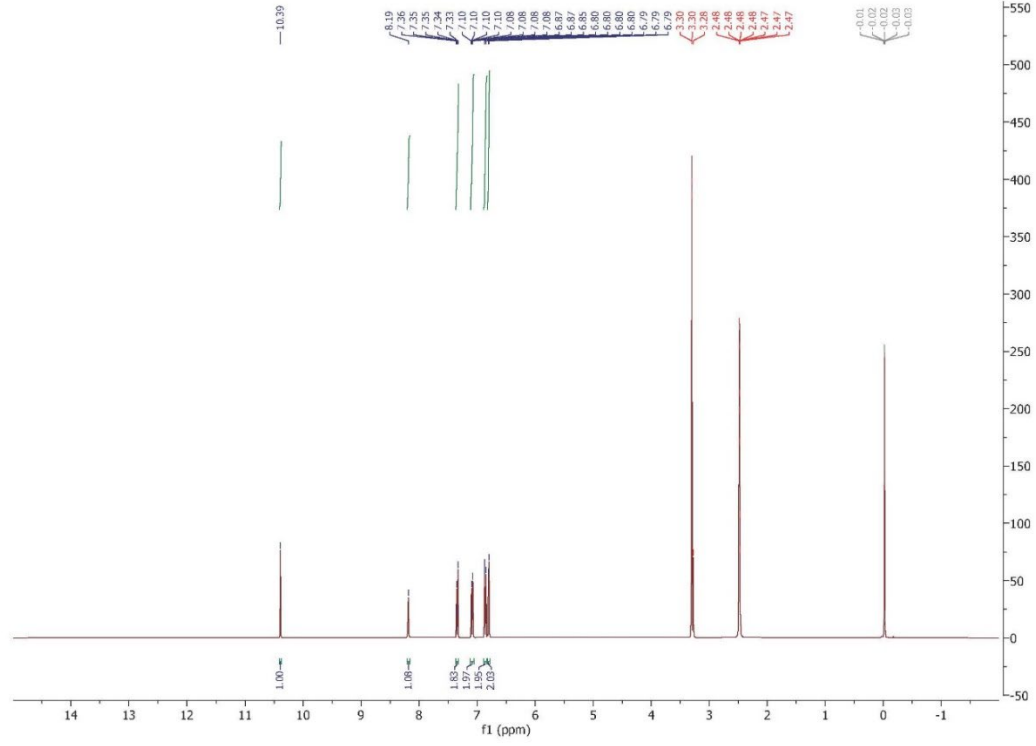
Ek 3.10. L⁴H₂ ligandının ¹H-NMR spektrumu



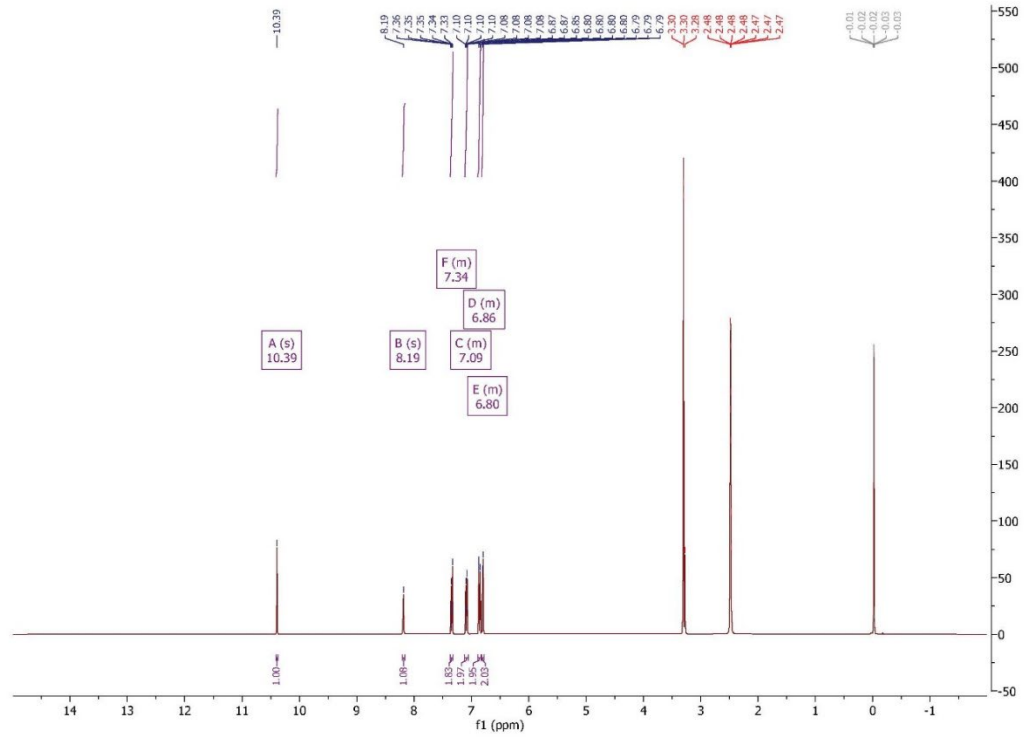
Ek 3.11. L^4H_2 ligandının ^1H -NMR spektrumu kimyasal kayma ve integrasyon değerleri



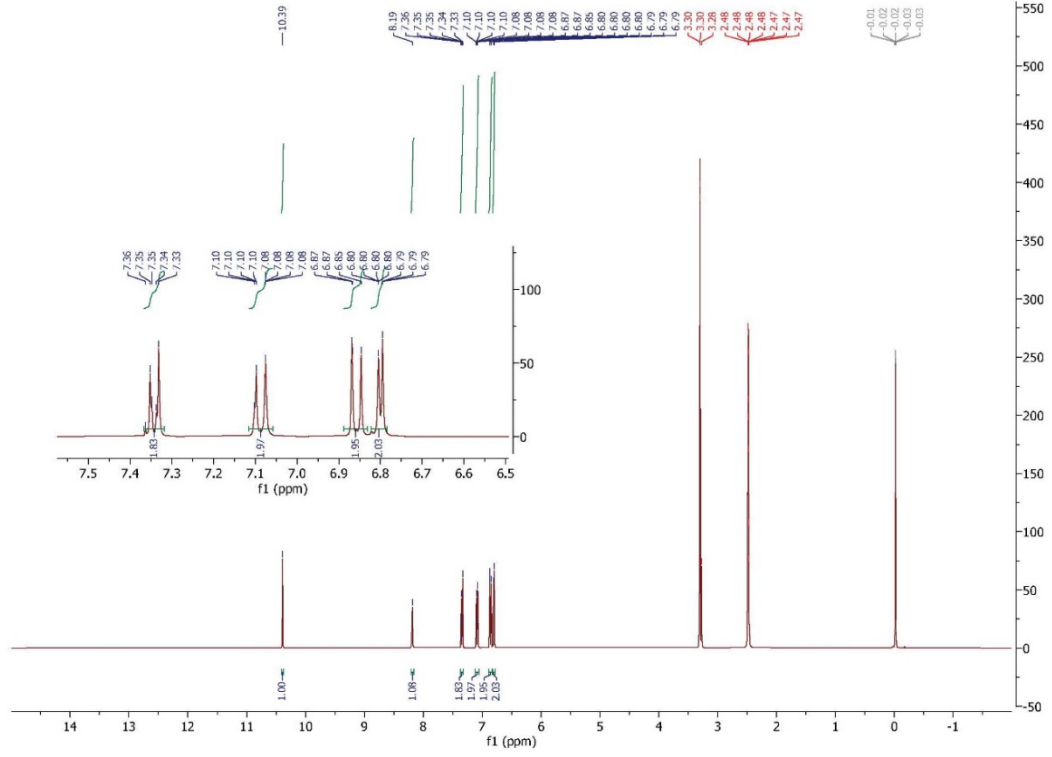
Ek 3.12. L^4H_2 ligandının ^1H -NMR spektrumu aromatik bölge kimyasal kayma değerleri



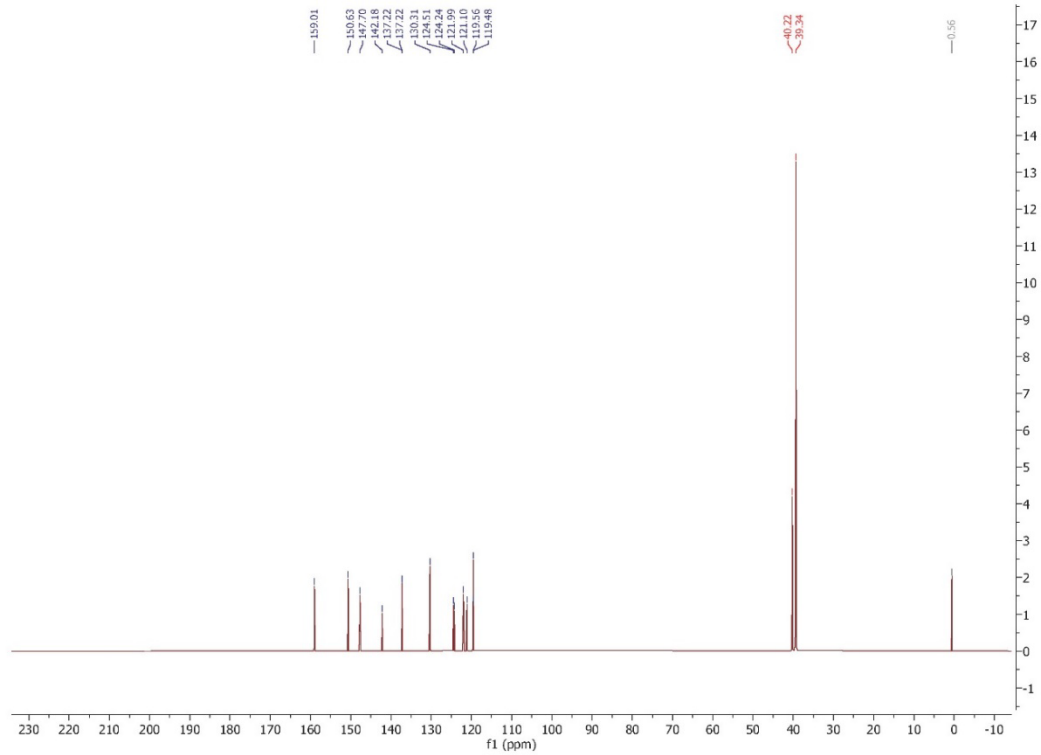
Ek 3.13. L^5H_2 ligandının ^1H -NMR spektrumu



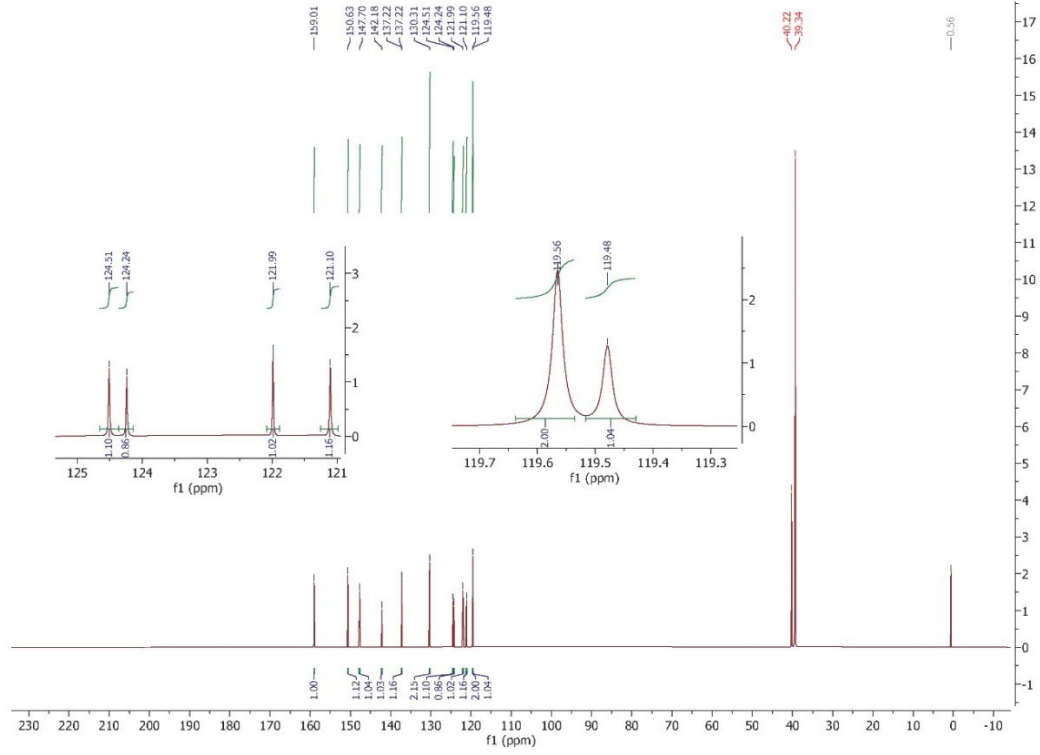
Ek 3.14. L^5H_2 ligandının ^1H -NMR spektrumu kimyasal kayma ve integrasyon değerleri



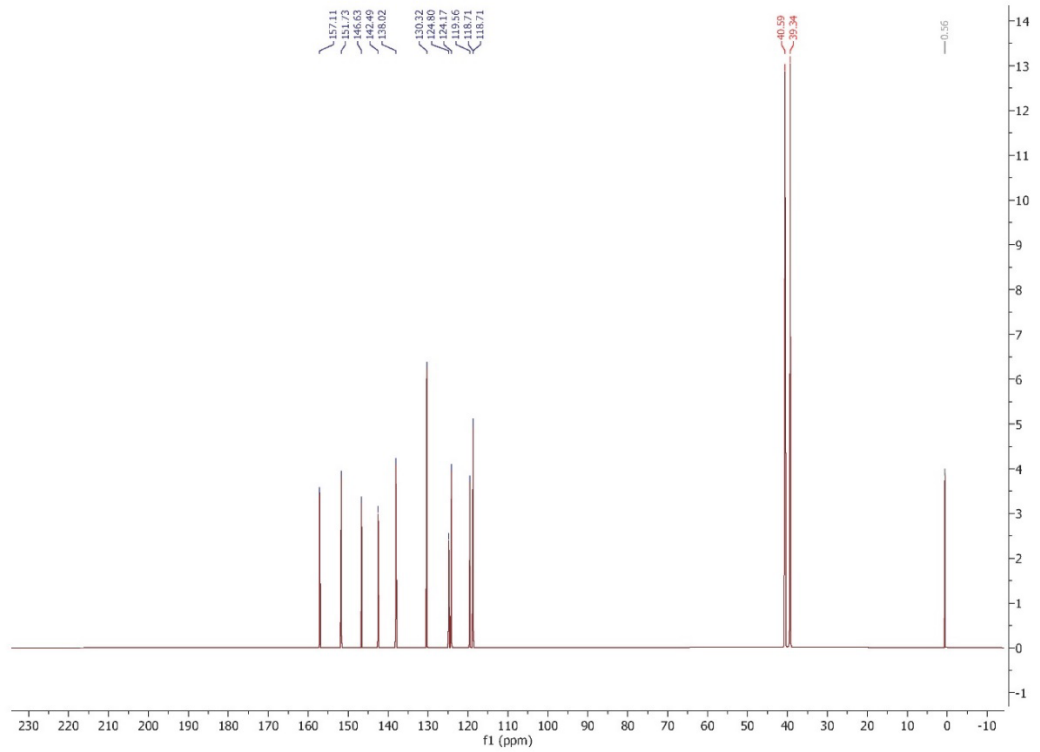
Ek 3.15. L^5H_2 ligandının ^1H -NMR spektrumu aromatik bölge kimyasal kayma değerleri



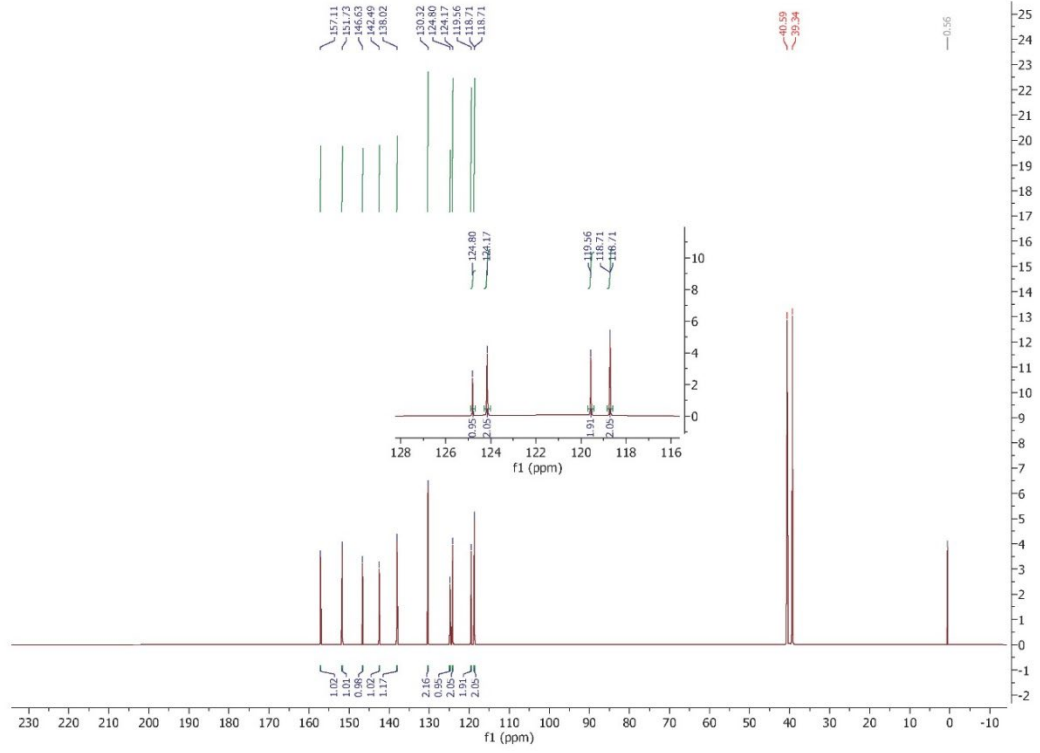
Ek 3.16. L^1H_2 ligandının ^{13}C -NMR spektrumu



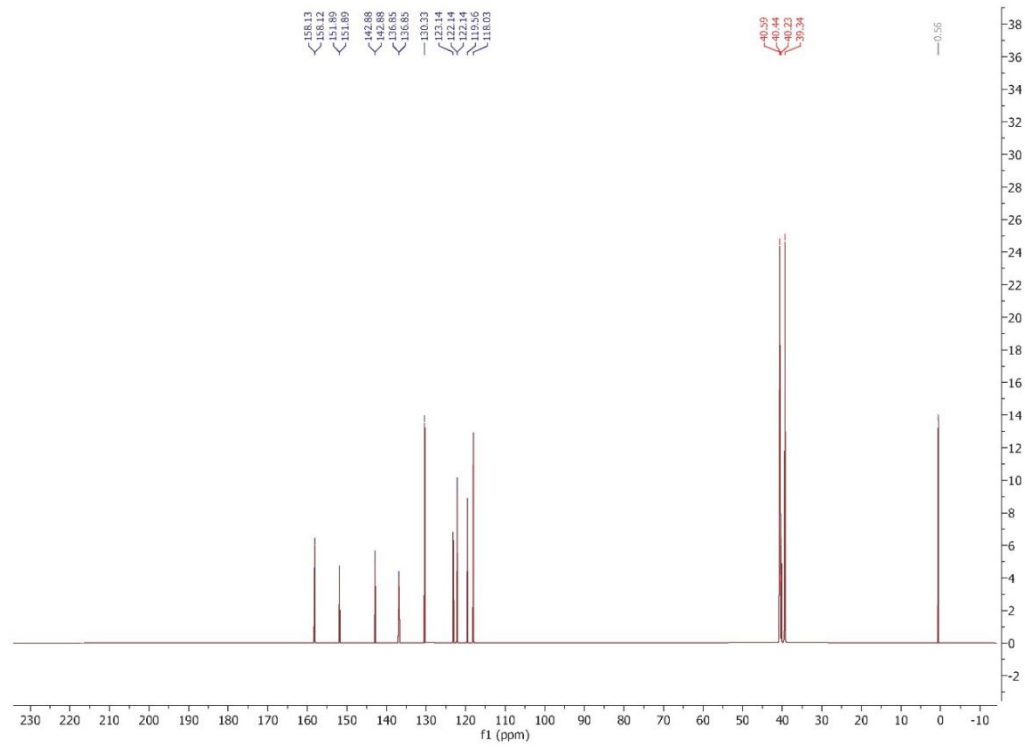
Ek 3.17. L¹H₂ ligandının ¹³C-NMR spektrumu aromatik bölge değerleri



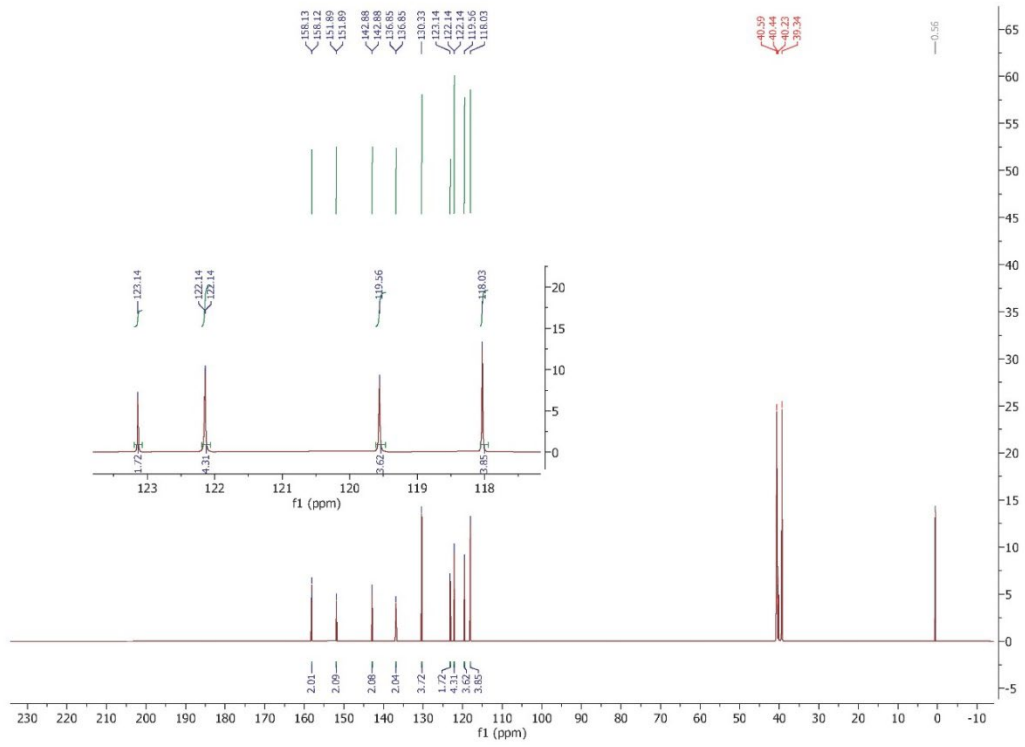
Ek 3.18. L²H₂ ligandının ¹³C-NMR spektrumu



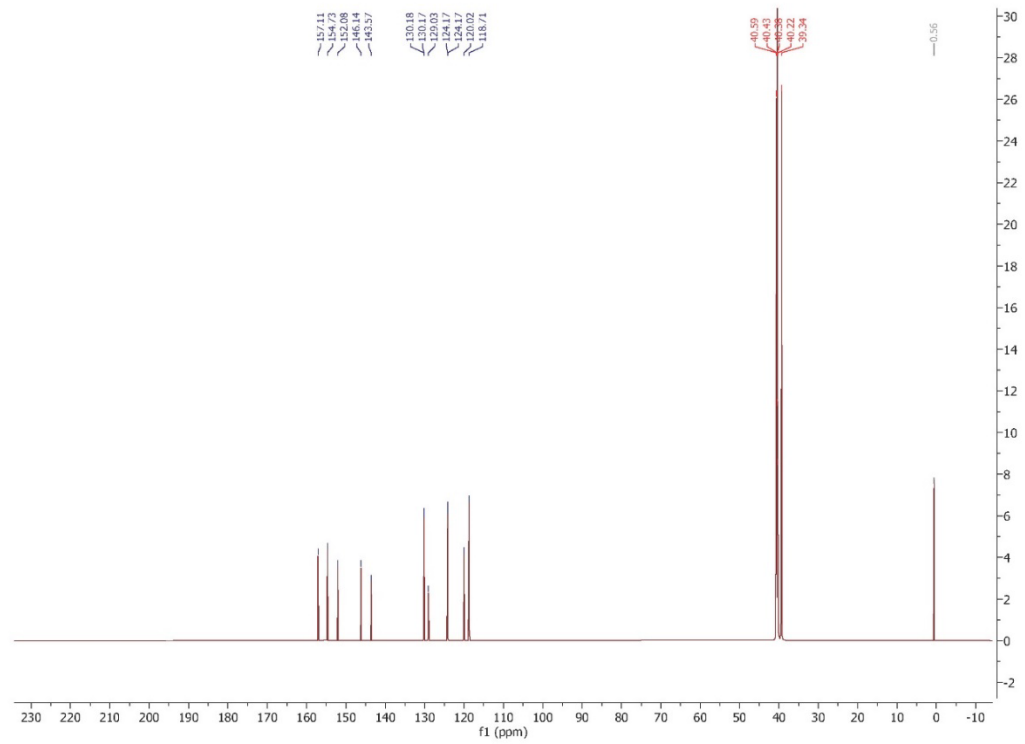
Ek 3.19. L²H₂ ligandının ¹³C-NMR spektrumu aromatik bölge değerleri



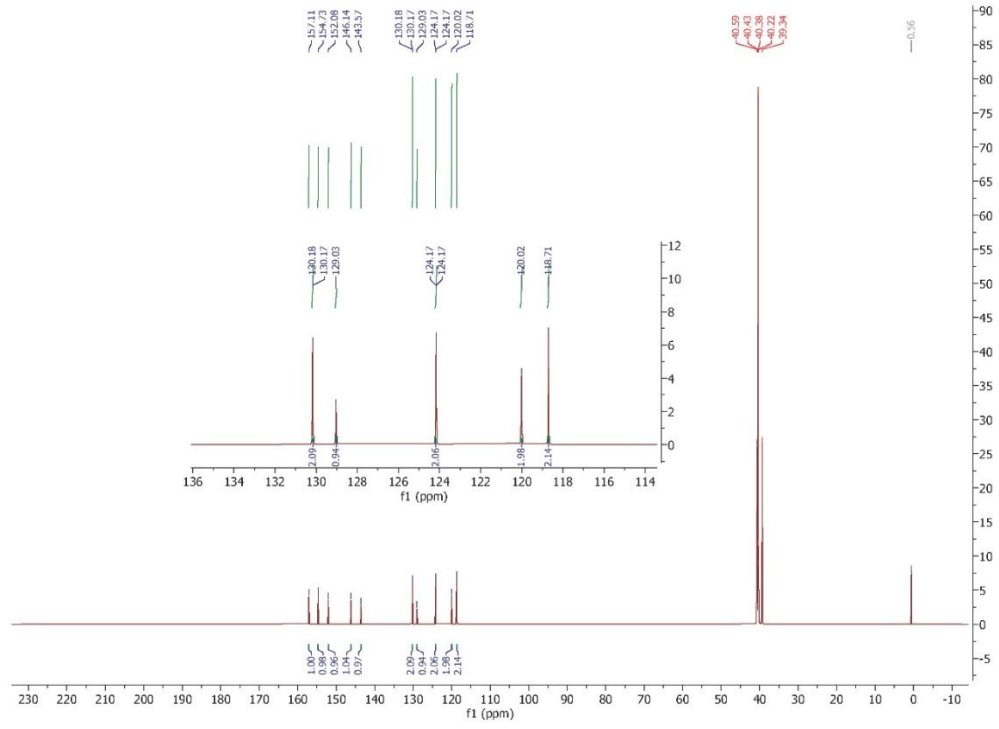
Ek 3.20. L³H₂ ligandının ¹³C-NMR spektrumu



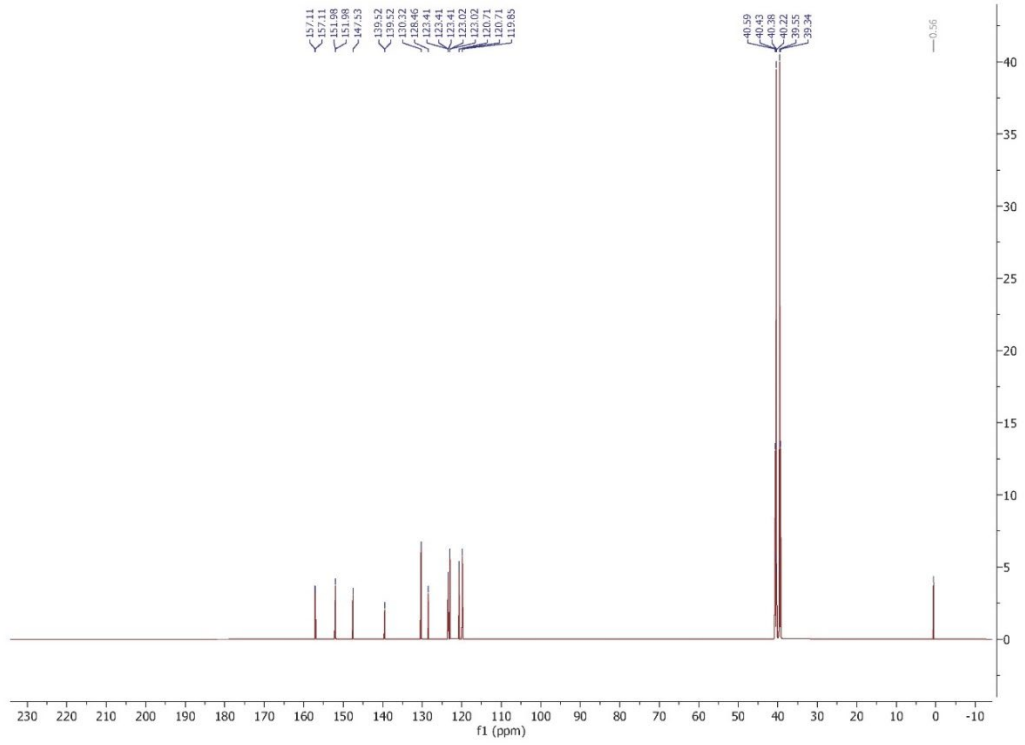
Ek 3.21 L³H₂ ligandının ¹³C-NMR spektrumu aromatik bölge değerleri



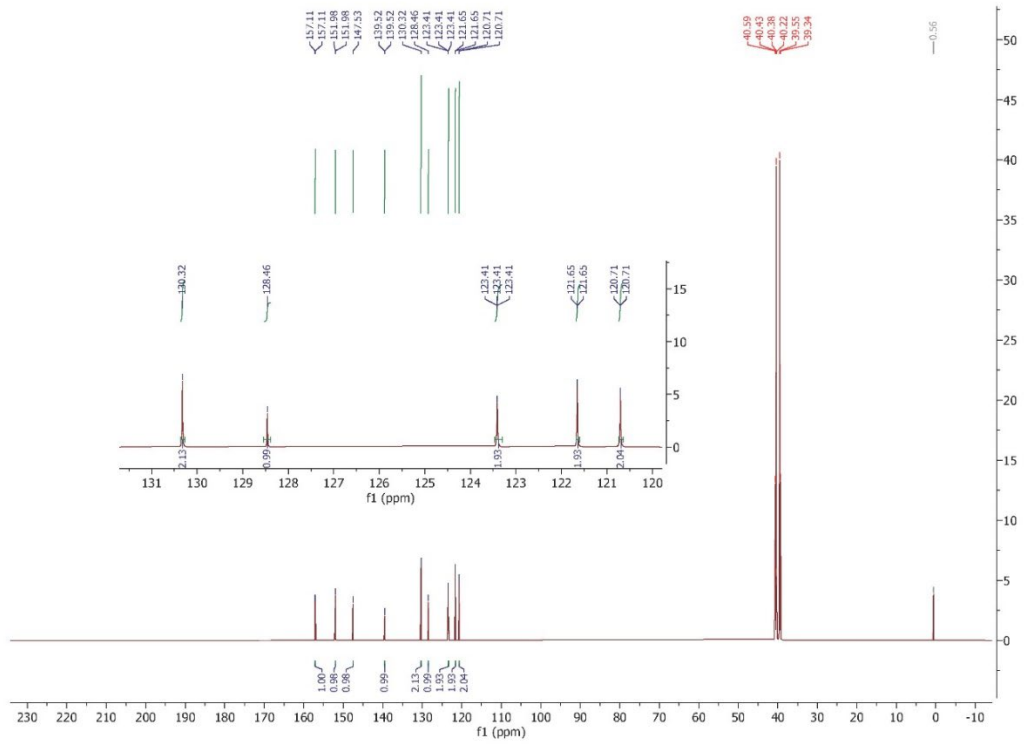
Ek 3.22 L⁴H₂ ligandının ¹³C-NMR spektrumu



Ek 3.23 L^4H_2 ligandının ^{13}C -NMR spektrumu aromatik bölge değerleri



Ek 3.24 L^5H_2 ligandının ^{13}C -NMR spektrumu aromatik bölge değerleri



Ek 3.25 L⁵H₂ ligandının ¹³C-NMR spektrumu aromatik bölge değerleri

ÖZ GEÇMİŞ

Taşkın Basılı Ümraniye Lisesi'ni bitirdikten sonra Eskişehir Anadolu Üniversitesi Fen Fakültesi Kimya bölümünden 10.06.2010 tarihinde mezun oldu. 2011 yılında OMÜ LEE Kimya Ana Bilim Dalı Yüksek Lisans programına girdi. 2014 yılında yüksek Lisans programını bitirerek 2014 yılında Kimya Anabilim Dalında ABD doktora programına başladı. Mezuniyetinden bu yana Araştırma Görevlisi olarak görev yapan Taşkın Basılı, orta derecede İngilizce bilmektedir. Temel ilgi alanları, bağlama çalmak, kitap okumaktır. (23.06.2022).

İletişim Bilgileri

ORCID ID : [https://orcid.org/ 0000-0003-2639-9278](https://orcid.org/0000-0003-2639-9278)

Yayınlar:

1. Synthesis, structural studies, Hirshfeld surface analysis, and molecular docking studies of a thiophene-based Schiff base compound. Sevgi Kansız, MohammadAzam, Taşkın Basılı, Seher Meral, Feyzi AlkımAktaş, SemanurYeşilbağ, Kim Min, Ayşen Alaman Ağar, Necmi Dege. Journal of Molecular Structure, 2022. 1265: p. 133477.
2. 2-Amino-4-nitro-phenol-1-(2,4,6-trihydroxy-phen-yl)ethanone (1/1). Can Kocabıyık, Hümeysra Paşaoğlu, Taşkın Basılı, Erbil Ağar. Acta Crystallogr Sect E Struct Rep Online, 2012. 68(Pt 5): p. o1527-8.
3. 2-Fenoksianilin türevi içeren oksim ligand ve metal komplekslerinin sentezi ve yapılarının spektroskopik ve tek kristal yöntemi ile aydınlatılması. Taşkın BASILI, Mustafa MACİT. 8th International Congress of Academic Research 22-24th June 2022 (Sözlü Sunum)
4. Aminofenil türevi içeren yeni oksim bileşiklerinin ve metal komplekslerinin sentezi ve yapılarının spektroskopik ve hesaplamalı kimya yöntemleri ile karşılaştırılması aydınlatılması. Taşkın BASILI, Mustafa MACİT. 8th International Congress of Academic Research 22-24th June 2022
5. Piperazin türevi içeren yeni vic-dioksim ligand ve metal komplekslerinin sentezi ve spektroskopik karakterizasyonları Maryam Hajimohammadlou, Taşkın BASILI, Mustafa MACİT. 9.Uluslararası Bilimsel Araştırmalar Kongresi 12-13 Aralık 2020
6. Synthesis and spectroscopic characterization of (1Z,2E)-N'-hydroxy-2-(hydroxyimino)-N-(4-phenoxyphenyl)acetimidamide and (1Z,2Z)-N'1,N'2-dihydroxy-N1,N2-bis(4-phenoxyphenyl)oxalimidamide and their complexes With some transition metals. Taşkın BASILI, Reyhan BAŞARAN, Mustafa MACİT. 1st International Balkan Chemistry Congress. 17-20 September 2018

7. Yeni oksim ligand ve metal komplekslerinin sentezi ve spektroskopik karakterizasyonları. Taşkın BASILI. 29. Ulusal Kimya Kongresi, 10-14 Eylül 2017
8. NOO Donör atomlu heterosiklik ligand bağlanmış Rh(I) kompleksinin sentezi ve olefinlerin transfer hidrojenasyonu tepkimelerine katalitik etkisinin incelenmesi, Taşkın BASILI, Özlem ATLIER, Mehmet KURTÇA, Hakan ÜNVER, Filiz YILMAZ, İbrahim KANİ. 24.Ulusal Kimya Kongresi 29 Haziran-2 Temmuz 2010
9. Synthesis and catalytic application of Rh(I) complex containing a S,O,S chelating heterocyclic ligand on the transfer hydrogenation of cinnamylaldehyde. Özlem ATLIER, Taşkın BASILI, Mehmet KURTÇA, Hakan ÜNVER, Filiz YILMAZ, İbrahim KANİ. 24.Ulusal Kimya Kongresi 29 Haziran-2 Temmuz 2010

