

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



**PİPERAZİN GRUBU İÇEREN GLİOKSİM VE DİOKSİM
LİGANDLARI VE METAL KOMPLEKSLERİNİN SENTEZİ
VE YAPILARININ SPEKTROSKOPİK YÖNTEMLERLE
AYDINLATILMASI**

Yüksek Lisans Tezi

Maryam HAJİMOHAMMADLOU

Danışman

Prof. Dr. Mustafa MACİT

SAMSUN
2022

TEZ KABUL ve ONAYI

Maryam Hajimohammadlou tarafından, Prof. Dr. Mustafa Macit danışmanlığında hazırlanan “Piperazin Grubu İçeren Gliksim ve Dioksim Ligandları ve Metal Komplekslerinin Sentezi ve Yapılarının Spektroskopik Yöntemlerle Aydınlatılması” başlıklı bu çalışma, jürimiz tarafından -.2022 tarihinde yapılan sınav sonucunda oy birliği ile başarılı bulunarak Yüksek Lisans Tezi olarak kabul edilmiştir.

	Unvanı Adı Soyadı Üniversitesi Ana Bilim/Ana Sanat Dalı	İmza	Sonuç
Başkan	Prof. Dr. Zerrin HEREN Ondokuz Mayıs Üniversitesi Kimya Ana Bilim Dalı		<input checked="" type="checkbox"/> Kabul <input type="checkbox"/> Ret
Üye	Dr. Öğr. Üyesi Seher MERAL Ondokuz Mayıs Üniversitesi Kimya Ana Bilim Dalı		<input checked="" type="checkbox"/> Kabul <input type="checkbox"/> Ret
Üye	Doç. Dr. Mustafa MACİT Ondokuz Mayıs Üniversitesi Kimya Ana Bilim Dalı		<input checked="" type="checkbox"/> Kabul <input type="checkbox"/> Ret

Bu tez, Enstitü Yönetim Kurulunca belirlenen ve yukarıda adları yazılı jüri üyeleri tarafından uygun görülmüştür.

ONAY

25 / 02 / 2022

Prof. Dr. Ali BOLAT

Enstitü Müdürü

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

25 /2 / 2022

Maryam HAJIMOHAMMADLOU

TEZ ÇALIŞMASI ÖZGÜNLÜK RAPORU BEYANI

Tez Başlığı: Piperazin grubu içeren glioksim ve dioksim ligandları ve metal komplekslerinin sentezi ve yapılarının sprektroskopik yöntemlerle aydınlatılması

Yukarıda başlığı belirtilen tez çalışması için şahsım tarafından 21.12.2021 tarihinde intihal tespit programından alınmış olan özgünlük raporu sonucunda;

Benzerlik oranı : % 12

Tek kaynak oranı : % 1 çıkmıştır.

İmza

25 /2 / 2022

Prof. Dr. Mustafa MACİT

ÖZET

PİPERAZİN GRUBU İÇEREN GLİOKSİM ve DİOKSİM LİGANDLARI ve METAL KOMPLEKSLERİNİN SENTEZİ ve YAPILARININ SPEKTROSKOPİK YÖNTEMLERLE AYDINLATILMASI

Maryam HAJİMOHAMMADLOU

Ondokuz Mayıs Üniversitesi

Lisansüstü Eğitim Enstitüsü

Kimya Ana Bilim Dalı

Yüksek Lisans, Şubat/2022

Danışman: Prof. Dr. Mustafa MACİT

Farklı sentez yöntemlerinin geliştirilmesi ile birlikte, oksim bileşikleri üzerine daha fazla çalışma yapılmaya başlanmıştır. Oksim bileşiklerinin özellikle tıp alanında, kanser görüntüleme gibi önemli teşhislerde kullanımı üzerine yapılan çalışmalar, oksim bileşiklerine olan ilgiyi arttırmıştır. Günümüzde birçok araştırma grubu bu amaç doğrultusunda yeni tür oksim bileşiklerinin sentezi üzerine çalışmalar yürütmektedir.

Yapılan bu tez çalışmasında, iki farklı piperazin molekülünün, mono ve dikloro oksim bileşikleri ile tepkimeleri sonucunda yeni piperazin grubu içeren oksim ligandları sentezlenmiştir. Sentezlenen ligandların Ni(II), Cu(II), ve Co(II) kompleksleri elde edilmiş ve spektroskopik tekniklerle yapıları aydınlatılmıştır.

Yapılan deneysel çalışmalar sonucunda elde edilen piperazin grubu içeren dört farklı oksim ligandlarının, polar organik çözücülerde çözüldüğü, komplekslerin çözünürlüğünün ise ligandlara göre oldukça düşük olduğu gözlenmiştir. Spektroskopik teknik olarak, elementel analiz ve manyetik yöntemler kullanılarak Ni (II) ve Cu (II) komplekslerinin kare düzlem geometride oldukları belirlenmiştir. Diğer taraftan, Co (II) komplekslerinin ise yapılarında oksim ligandı ile birlikte iki mol suyun bulunduğu oktahedral geometriye sahip oldukları anlaşılmıştır.

Anahtar Sözcükler: Anti-kloroglioksim, Anti-dikloroglioksim, Piperazin, Kompleks, Spektroskopi

ABSTRACT

SYNTHESIS OF GLYOXIME AND DIOXIME LIGANDS CONTAINING PIPERAZINE GROUP AND ITS METAL COMPLEXES AND ELUCIDATE OF THEIR STRUCTURE BY SPECTROSCOPIC METHODS

Maryam HAJİMOHAMMADLOU
Ondokuz Mayıs University
Institute of Graduate Studies
Department of Chemistry
Master, February/2022
Supervisor: Prof. Dr. Mustafa MACİT

With development of different synthesis techniques, more studies on oxime compounds have been started. Studies on the use of oxime compounds in important areas such as cancer imaging in the field of clinical medicine have increased interest in oxime compounds. Currently, in accordance of this aim, many research groups are engaged in the study of the synthesis of new types of oxime compounds

In this thesis, as a result of the reaction of two different piperazine molecules with mono and dichloro oxime compounds, oxime ligands containing new piperazine derivative were synthesized. The Ni(II), Cu(II), and Co(II) complexes of the synthesized ligands were obtained and their structures were determined by spectroscopic techniques

At the end of the experimental studies, it was observed that four different oxime ligands containing piperazine derivatives were dissolved in polar organic solvents, and the solubility of the resulting complexes was very low compared to the ligands. By using spectroscopic techniques, elemental analysis and magnetic methods, it has been determined that Ni (II) and Cu (II) complexes have square plane geometry. On the other hand, the Co (II) complexes have understood to have octahedral geometry that included two moles of aqua together with oxime ligands in their structures

Keywords: Anti-chloroglyoxim, Anti-dichloroglyoxime, Piperazine, Complex, Spectroscopy

ÖNSÖZ VE TEŞEKKÜR

Tez çalışmam boyunca yapıcı tavsiyeleri, tecrübesi ile bana yol gösteren ve desteğini hiçbir şekilde esirgemeyen hocam Sayın Prof. Dr. Mustafa MACİT 'e çok teşekkür ederim. Ayrıca, çalışmalarımın aletsel analizlerinin yapılması, sonuçların tartışılması ve tez yazımında yaptığı katkılardan dolayı Araş. Gör. Taşkın BASILI 'ya çok teşekkür ederim.

Son olarak bana hayatın her aşamasında olduğu gibi, eğitimim sırasında da desteğini esirgemeyen en değerlim, canım anneme, babama, kardeşlerime sonsuz sevgi dolu teşekkürlerimi sunarım.

Maryam HAJİMOHAMMADLOU

İÇİNDEKİLER

TEZ KABUL VE ONAYI	i
BİLİMSEL ETİĞE UYGUNLUK BEYANI	ii
TEZ ÇALIŞMASI ÖZGÜNLÜK RAPORU BEYANI	ii
ÖNSÖZ VE TEŞEKKÜR	v
SİMGELER VE KISALTMALAR	viii
ŞEKİLLER LİSTESİ	ix
TABLolar DİZİNİ	xiii
1.GİRİŞ	1
2. OKSİMLER	3
2.1. Oksimlerin İsimlendirilmesi	3
2.2. Oksimlerin Genel Özellikleri	5
2.3. Oksimlerin Geometrik İzomerleri.....	6
2.4. Oksimlerin Spektroskopik Özellikleri	7
2.4.1. UV-VIS Özellikleri	7
2.4.2. kızıl Ötesi (IR) Özellikleri	7
2.4.3. ¹ H-NMR Özellikleri	8
2.4.4. ¹³ C-NMR Özellikleri.....	8
2.5. Oksimlerin Eldesi.....	8
2.5.1. Aldehit ve Ketonlardan Oksim Eldesi.....	8
2.5.2. Primer Aminlerin Yükseltgenmesinden Oksim Eldesi	8
2.5.3. Ketiminlerden Oksim Eldesi	9
2.5.4. Disiyan-di-N-oksit Katılmasıyla Oksim Eldesi	9
2.5.5. Kloralhidrattan Oksim Eldesi.....	10
2.6. Oksimlerin Tepkimleri.....	10
2.6.1. Isı ve Işık Etkisi ile Tepkimleri.....	10
2.6.2. Asitlerle Tepkimleri	10
2.6.3. Nükleofillerle Tepkimleri	11
2.6.4. Grignard Reaktifleri Tepkimleri	11
2.6.5. İndirgenme Tepkimleri	11
2.6.6. Beckmann Çevrilme Tepkimleri	12
2.7. Oksim Ligandları	12
2.7.1. Monooksimler	12
2.7.2. Dioksimler.....	14
3. MATERYAL VE YÖNTEM	16
3.1. Materyal	16

3.1.1. Kullanılan Kimyasallar	17
3.1.2. Kullanılan Cihazlar	16
3.2. Ligandların Sentezi	16
3.2.1. Anti-klorogliksimin Sentezi	16
3.2.2. Anti-diklorogliksim Sentezi	17
3.2.3. Anti-1-(2-metoksifenil)piperazingliksim - Ligandının Sentezi (L ¹ H ₂)	17
3.2.4. Anti-di(1-(2-metoksifenil)piperazin)gliksim - Ligandının Sentezi (L ² H ₂)	18
3.2.5. Anti-1-(5-kloro-2-metilfenil)piperazingliksim - Ligandının Sentezi (L ³ H ₂)	20
3.2.6. Anti-di(1-(5-kloro-2-metilfenil)piperazin)gliksim - Ligandının Sentezi (L ⁴ H ₂)	21
3.3. Komplekslerin Sentezi	22
3.3.1. Anti-bis[1-(2-metoksifenil)piperazingliksimato] Nikel(II), Bakır(II) ve Kobalt(II) Komplekslerinin Sentezi	22
3.3.2. Anti-bis[di(1-(2-metoksifenil)piperazin)gliksimato] Nikel(II), Bakır(II) ve Kobalt(II) Komplekslerinin Sentezi	24
3.3.3. Anti-bis[1-(5-kloro-2-metilfenil)piperazingliksimato] Nikel(II), Bakır(II) ve Kobalt(II) Komplekslerinin Sentezi	26
3.3.4. Anti-bis[1-(5-kloro-2-metilfenil)piperazingliksimato] Nikel(II), Bakır(II) ve Kobalt(II) Komplekslerinin Sentezi	28
4. BULGULAR, DEĞERLENDİRME VE TARTIŞMA.....	31
4.1. Spektroskopik Değerlendirmeler	31
4.1.1. UV-Vis Spektrum Değerlendirmesi	32
4.1.2. IR Spektrum Değerlendirmesi	37
4.1.3. ¹ H-NMR Spektrum Değerlendirmesi	44
4.1.4. ¹³ C-NMR Spektrum Değerlendirmesi	54
4.1.5. Manyetik Duyarlılık Değerlendirmesi	61
5. SONUÇ	66
KAYNAKLAR	67
EKLER	79
ÖZGEÇMİŞ.....	104

SİMGELER VE KISALTMALAR

en	: Erime noktası
$\bar{\nu}$: Dalga Sayısı
λ	: Dalga Boyu
nm	: Nanometre
ϵ	: Molar absorpsiyon katsayısı
μ	: Manyetik Duyarlılık
δ	: Kimyasal Kayma
n	: Tek elektron sayısı

ŞEKİLLER LİSTESİ

Şekil 2.1. Oksim bileşiklerinin genel gösterimi.....	3
Şekil 2.2. Monooksim ve vic-dioksimlerin genel gösterimi	3
Şekil 2.3. Aldoksimlerin isimlendirilmesi	4
Şekil 2.4. Ketoksimlerin isimlendirilmesi.....	4
Şekil 2.5. Monooksimlerin geometrik izomerlerinin isimlendirilmesi	4
Şekil 2.6. vic-Dioksimlerin geometrik izomerlerinin isimlendirilmesi (R, R ₁ = H, CH ₃ ,C ₆ H ₅ ..)	5
.....	5
Şekil 2.7. vic-Dioksimlerin geometrik izomerlerinin sembollerle gösterimi.....	5
Şekil 2.8. Bazı oksim bileşiklerinin geometrik izomerlerinin erime noktaları	7
Şekil 2.9. Sin- izomerin anti- izomere dönüşümü.....	7
Şekil 2.10. Aldehit ve ketonlardan hidroksilamin katılmasıyla oksim eldesi	8
Şekil 2.11. Primer aminlerden oksim eldesi	9
Şekil 2.12. Ketiminlerden oksim eldesi	9
Şekil 2.13. Disiyan-di-N-oksit katılmasıyla oksim sentezi.....	9
Şekil 2.14. Kloralhidrattan oksim sentezi	10
Şekil 2.15. Benzofenonoksimin ısı etkisiyle bozunması.....	10
Şekil 2.16. Oksimlerin asitlerle dönüşümü	11
Şekil 2.17. Oksimlerin nükleofillerle reaksiyonları	11
Şekil 2.18. Oksimlerin grignard bileşikleri ile reaksiyonları	11
Şekil 2.19. Oksimlerin LiAlH ₄ ile indirgenme reaksiyonu	12
Şekil 2.20. Oksimlerde Beckmann çevrilmesi reaksiyonunun genel gösterimi.....	12
Şekil 2.21. Karbonil oksimler	12
Şekil 2.22. Karbonil oksimlerin tetrahedral ve karedüzlem yapıdaki metal kompleksleri	12
Şekil 2.23. Nitrozofenol bileşiği ve Cu(II) ile verdiği tetrahedral kompleksi.....	13
Şekil 2.24. İmin oksim ve metal kompleksi.....	13
Şekil 2.25. Piridin oksim ve metal kompleksi	14
Şekil 2.26. Hidroksi oksim metal kompleksi	14
Şekil 2.27. <i>Anti</i> ve <i>amfi</i> nikel dimetilglioksim kompleksleri.....	15
Şekil 2.28. Halkasal dioksim ligandları	15
Şekil 2.29. Fenilaminoglioksim ve fenildiaminoglioksim ligandları.....	15
Şekil 3.1. Kloralhidrattan <i>amfi</i> -kloroglioksimin sentezi	17
Şekil 3.2. Kloralhidrattan <i>anti</i> -kloroglioksimin sentezi.....	17
Şekil 3.3. Kloralhidrattan <i>anti</i> -dikloroglioksimin sentezi.....	17
Şekil 3.4. Anti-1-(2-metoksifenil)piperazinglioksim ligandının (L ¹ H ₂) sentezi	18
Şekil 3.5. Anti-di (1-(2-metoksifenil)piperazin)glioksimin (L ² H ₂) ligandının sentezi	19
Şekil 3.6. Anti-1-(5-kloro-2-metilfenil)piperazinglioksim (L ³ H ₂) ligandının sentezi.....	20

Şekil 3.7. Anti-di (1-(5-kloro-2-metilfenil)piperazin)glioksim (L^4H_2) ligandının sentezi....	21
Şekil 3.8. Anti-bis[1-(2-metoksifenil)piperazinglioksimato]Nikel(II), Bakır(II) ve Kobalt(II) komplekslerinin sentezi	23
Şekil 3.9. Anti-bis[di(1-(2-metoksifenil)piperazin)glioksimato]Nikel(II), Bakır(II) ve Kobalt(II) komplekslerinin sentezi	25
Şekil 3.10. Anti-bis[1-(5-kloro-2-metilfenil)piperazinglioksimato] Nikel(II), Bakır(II) ve Kobalt(II) komplekslerinin sentezi	27
Şekil 3.11. Anti-bis[di(1-(5-kloro-2-metilfenil)piperazin)glioksimato] Nikel(II), Bakır(II) ve Kobalt(II) komplekslerinin sentezi	29
Şekil 4.1. d^8 elektron dağılımına sahip Ni^{2+} komplekslerinin değerlik elektronlarının kristal alan teorisine göre orbitallere yerleştirilmesi	63
Şekil 4.2. d^8 elektron dağılımına sahip Cu^{2+} komplekslerinin değerlik elektronlarının kristal alan teorisine göre orbitallere yerleştirilmesi	64
Şekil 4.3. d^8 elektron dağılımına sahip Co^{2+} komplekslerinin değerlik elektronlarının kristal alan teorisine göre orbitallere yerleştirilmesi	65
Şekil 4.4. L^1H_2 ligandına ait UV-Vis spektrumu ve absorpsiyon değerleri	69
Şekil 4.5. $[Ni(L^1H)_2]$ kompleksine ait UV-VIS spektrumu ve absorpsiyon değerleri	69
Şekil 4.6. $[Cu(L^1H)_2]$ kompleksine ait UV-VIS spektrumu ve absorpsiyon değerleri.....	70
Şekil 4.7. $[Co(L^1H)_2].2H_2O$ kompleksine ait UV-VIS spektrumu ve absorpsiyon değerleri. 70	
Şekil 4.8. L^1H_2 ligandı ve metal komplekslerine ait UV-VIS spektrumları ve absorpsiyon değerleri.....	71
Şekil 4.9. L^2H_2 ligandına ait UV-VIS spektrumu ve absorpsiyon değerleri	71
Şekil 4.10. $[Ni(L^2H)_2]$ kompleksine ait UV-VIS spektrumu ve absorpsiyon değerleri	72
Şekil 4.11. $[Cu(L^2H)_2]$ kompleksine ait UV-VIS spektrumu ve absorpsiyon değerleri.....	72
Şekil 4.12. $[Co(L^2H)_2].2H_2O$ kompleksine ait UV-VIS spektrumu ve absorpsiyon değerleri73	
Şekil 4.13. L^2H_2 ligandı ve metal komplekslerine ait UV-V spektrumları ve absorpsiyon değerleri.....	73
Şekil 4.14. L^3H_2 ligandına ait UV-Vis spektrumu ve absorpsiyon değerleri	74
Şekil 4.15. $[Ni(L^3H)_2]$ kompleksine ait UV-Vis spektrumu ve absorpsiyon değerleri	74
Şekil 4.16. $[Cu(L^3H)_2]$ kompleksine ait UV-Vis spektrumu ve absorpsiyon değerleri.....	75
Şekil 4.17. $[Co(L^3H)_2].2H_2O$ kompleksine ait UV-Vis spektrumu ve absorpsiyon değerleri 75	
Şekil 4.18. L^3H_2 ligandı ve metal komplekslerine ait UV-Vis spektrumları ve absorpsiyon değerleri.....	76
Şekil 4.19. L^4H_2 ligandına ait UV-Vis spektrumu ve absorpsiyon değerleri	76
Şekil 4.20. $[Ni(L^4H)_2]$ kompleksine ait UV-Vis spektrumu ve absorpsiyon değerleri	77
Şekil 4.21. $[Cu(L^4H)_2]$ kompleksine ait UV-Vis spektrumu ve absorpsiyon değerleri.....	77
Şekil 4.22. $[Co(L^4H)_2].2H_2O$ kompleksine ait UV-Vis spektrumu ve absorpsiyon değerleri 78	
Şekil 4.23. L^4H_2 ligandı ve metal komplekslerine ait UV-Vis spektrumları ve absorpsiyon değerleri.....	78
Şekil 4.24. Anti-1-(2-metoksifenil)piperazinglioksim ligandının (L^1H_2) FT-IR spektrumu 79	

Şekil 4.25. Anti-1-(2-metoksifenil)piperazinglioksım ligandının (L^1H_2) FT-IR spektrumuna ait pik değerleri.....	79
Şekil 4.26. $[Ni(L^1H)_2]$ kompleksine ait FT-IR spektrumu.....	80
Şekil 4.27. $[Ni(L^1H)_2]$ kompleksine ait FT-IR spektrumuna ait pik değerleri.....	80
Şekil 4.28. $[Cu(L^1H)_2]$ kompleksine ait FT-IR spektrumu.....	81
Şekil 4.29. $[Cu(L^1H)_2]$ kompleksine ait FT-IR spektrumuna ait pik değerleri.....	81
Şekil 4.30. $[Co(L^1H)_2].2H_2O$ kompleksine ait FT-IR spektrumu.....	82
Şekil 4.31. $[Co(L^1H)_2].2H_2O$ kompleksine ait FT-IR spektrumuna ait pik değerleri.....	82
Şekil 4.32. Anti-di (1-(2-metoksifenil)piperazin)glioksım ligandının (L^2H_2) FT-IR spektrumu.....	83
Şekil 4.33. Anti-di (1-(2-metoksifenil)piperazin)glioksım ligandının (L^2H_2) FT-IR spektrumuna ait pik değerleri.....	83
Şekil 4.34. $[Ni(L^2H)_2]$ kompleksine ait FT-IR spektrumu.....	84
Şekil 4.35. $[Ni(L^2H)_2]$ kompleksine ait FT-IR spektrumuna ait pik değerleri.....	84
Şekil 4.36. $[Cu(L^2H)_2]$ kompleksine ait FT-IR spektrumu.....	85
Şekil 4.37. $[Cu(L^2H)_2]$ kompleksine ait FT-IR spektrumuna ait pik değerleri.....	85
Şekil 4.38. $[Co(L^2H)_2].2H_2O$ kompleksine ait FT-IR spektrumu.....	86
Şekil 4.39. $[Co(L^2H)_2].2H_2O$ kompleksine ait FT-IR spektrumuna ait pik değerleri.....	86
Şekil 4.40. Anti-1-(5-kloro-2-metilfenil)piperazinglioksım (L^3H_2) FT-IR spektrumu.....	87
Şekil 4.41. Anti-1-(5-kloro-2-metilfenil)piperazinglioksım (L^3H_2) FT-IR spektrumuna ait pik değerleri.....	87
Şekil 4.42. $[Ni(L^3H)_2]$ kompleksine ait FT-IR spektrumu.....	88
Şekil 4.43. $[Ni(L^3H)_2]$ kompleksine ait FT-IR spektrumuna ait pik değerleri.....	88
Şekil 4.44. $[Cu(L^3H)_2]$ kompleksine ait FT-IR spektrumu.....	89
Şekil 4.45. $[Cu(L^3H)_2]$ kompleksine ait FT-IR spektrumuna ait pik değerleri.....	89
Şekil 4.46. $[Co(L^3H)_2].2H_2O$ kompleksine ait FT-IR spektrumu.....	90
Şekil 4.47. $[Co(L^3H)_2].2H_2O$ kompleksine ait FT-IR spektrumuna ait pik değerleri.....	90
Şekil 4.48. Anti-di (1-(5-kloro-2-metilfenil)piperazin)glioksım (L^4H_2) FT-IR spektrumu ...	91
Şekil 4.49. Anti-di (1-(5-kloro-2-metilfenil)piperazin)glioksım (L^4H_2)FT-IR spektrumuna ait pik değerleri.....	91
Şekil 4.50. $[Ni(L^4H)_2]$ kompleksine ait FT-IR spektrumu.....	92
Şekil 4.51. $[Ni(L^4H)_2]$ kompleksine ait FT-IR spektrumuna ait pik değerleri.....	92
Şekil 4.52. $[Cu(L^4H)_2]$ kompleksine ait FT-IR spektrumu.....	93
Şekil 4.53. $[Cu(L^4H)_2]$ kompleksine ait FT-IR spektrumuna ait pik değerleri.....	93
Şekil 4.54. $[Co(L^4H)_2].2H_2O$ kompleksine ait FT-IR spektrumu.....	94
Şekil 4.55. $[Co(L^4H)_2].2H_2O$ kompleksine ait FT-IR spektrumuna ait pik değerleri.....	94
Şekil 4.56. L^1H_2 ligandına ait ortalama 1H -NMR spektrum ve integrasyon değerleri.....	95
Şekil 4.57. L^1H_2 ligandının aromatik ve alkil grupları genişletilmiş bölge 1H -NMR spektrumuna ait değerleri.....	95

Şekil 4.58. L ² H ₂ ligandına ait ortalama ¹ H-NMR spektrum ve integrasyon değerleri.....	96
Şekil 4.59 L ² H ₂ ligandının aromatik ve alkil grupları genişletilmiş bölge ¹ H-NMR spektrum değerleri.....	96
Şekil 4.60. L ³ H ₂ ligandına ait ortalama ¹ H-NMR spektrum ve integrasyon değerleri.....	97
Şekil 4.61. L ³ H ₂ ligandının aromatik ve alkil grupları genişletilmiş bölge ¹ H-NMR spektrum değerleri.....	97
Şekil 4.62. L ⁴ H ₂ ligandının aromatik ve alkil grupları genişletilmiş bölge ¹ H-NMR spektrum değerleri.....	98
Şekil 4.63. L ⁴ H ₂ ligandının aromatik ve alkil grupları genişletilmiş bölge ¹ H-NMR spektrum değerleri.....	98
Şekil 4.64. L ¹ H ₂ ligandına ait ¹³ C-NMR spektrum değerleri.....	99
Şekil 4.65. L ¹ H ₂ ligandına ait ortalama ¹³ C-NMR spektrum değerleri.....	99
Şekil 4.66. L ² H ₂ ligandına ait ¹³ C-NMR spektrum değerleri.....	100
Şekil 4.67. L ² H ₂ ligandına ait ortalama ¹³ C-NMR spektrum değerleri.....	100
Şekil 4.68. L ³ H ₂ ligandına ait ¹³ C-NMR spektrum değerleri.....	101
Şekil 4.69. L ³ H ₂ ligandına ait ortalama ¹³ C-NMR spektrum değerleri.....	101
Şekil 4.70. L ⁴ H ₂ ligandına ait ¹³ C-NMR spektrum değerleri.....	102
Şekil 4.71. L ⁴ H ₂ ligandına ait ortalama ¹³ C-NMR spektrum değerleri.....	102

TABLULAR DİZİNİ

Tablo 2.1. Bazı dioksimlerin pKa değerleri.....	6
Tablo 2.2. Bazı monoksimlerin pKa değerleri.....	6
Tablo.3.1. Anti-1-(2-metoksifenil)piperazinglioksim ligandının (L ¹ H ₂) elementel analiz değerleri.....	18
Tablo 3.2. Anti-di (1-(2-metoksifenil)piperazin)glioksimin (L ² H ₂) elementel analiz değerleri.....	20
Tablo.3.3. Anti-1-(5-kloro-2-metilfenil)piperazinglioksim (L ³ H ₂) elementel analiz değerleri.....	21
Tablo 3.4. Anti-di (1-(5-kloro-2-metilfenil)piperazin)glioksim (L ⁴ H ₂) elementel analiz değerleri.....	22
Tablo 3.5. C ₂₆ H ₃₄ N ₈ O ₆ Ni bileşiğinin elementel analiz değerleri.....	23
Tablo 3.6. C ₂₆ H ₃₄ N ₈ O ₆ Cu bileşiğinin elementel analiz değerleri.....	24
Tablo 3.7. C ₂₆ H ₃₈ N ₈ O ₈ Co bileşiğinin elementel analiz değerleri.....	24
Tablo 3.8. C ₄₈ H ₆₂ N ₁₂ O ₈ Ni bileşiğinin elementel analiz değerleri.....	25
Tablo 3.9. C ₄₈ H ₆₂ N ₁₂ O ₈ Cu bileşiğinin elementel analiz değerleri.....	26
Tablo 3.10. C ₄₈ H ₆₆ N ₁₂ O ₁₀ Co bileşiğinin elementel analiz değerleri.....	26
Tablo 3.11. C ₂₆ H ₃₂ Cl ₂ N ₈ O ₄ Ni bileşiğinin elementel analiz değerleri.....	27
Tablo 3.12. C ₂₆ H ₃₂ Cl ₂ N ₈ O ₄ Cu bileşiğinin elementel analiz değerleri.....	28
Tablo 3.13. C ₂₆ H ₃₆ Cl ₂ N ₈ O ₆ Co bileşiğinin elementel analiz değerleri.....	28
Tablo 3.14. C ₄₈ H ₅₈ Cl ₄ N ₁₂ O ₄ Ni bileşiğinin elementel analiz değerleri.....	29
Tablo 3.15. C ₄₈ H ₅₈ Cl ₄ N ₁₂ O ₄ Cu bileşiğinin elementel analiz değerleri.....	30
Tablo 3.16. C ₄₈ H ₆₂ Cl ₄ N ₁₂ O ₆ Co bileşiğinin elementel analiz değerleri.....	30
Tablo 4.1. Kılıç ve arkadaşları tarafından sentezlenen ligand ve komplekslerine ait UV-VIS değerleri.....	31
Tablo 4.2. Macit ve arkadaşları tarafından sentezlenen ligand ve komplekslerine ait UV-VIS değerleri.....	33
Tablo 4.3. Yapılan çalışmada sentezlenen ligand ve komplekslerinin UV-VIS değerleri.....	34
Tablo 4.4. Yapılan çalışmada sentezlenen ligand ve komplekslerinin FT-IR değerleri.....	41
Tablo 4.5. Taner ve Arslan tarafından yapılan çalışmada sentezlenen ligandların ¹ H-NMR değerleri.....	43
Tablo 4.6. Taner ve Arslan tarafından yapılan çalışmada sentezlenen ligandların ¹ H-NMR değerleri.....	43
Tablo 4.7. Macit ve arkadaşları tarafından yapılan çalışmada sentezlenen ligandların ¹ H-NMR değerleri.....	44
Tablo 4.8. Macit ve arkadaşları tarafından yapılan çalışmada sentezlenen ligandların ¹ H-NMR değerleri.....	45
Tablo 4.9. L ¹ H ₂ ligandına ait ¹ H-NMR spektrum ve integrasyon değerleri.....	46
Tablo 4.10. L ² H ₂ ligandına ait ¹ H-NMR spektrum ve integrasyon değerleri.....	48
Tablo 4.11. L ³ H ₂ ligandına ait ¹ H-NMR spektrum ve integrasyon değerleri.....	50

Tablo 4.12. L ⁴ H ₂ ligandına ait ¹ H-NMR spektrum ve integrasyon değerleri.....	52
Tablo 4.13. Taner ve Arslan tarafından sentezlenen bileşiklerin ¹³ C-NMR spektrum değerleri	53
Tablo 4.14. Taner ve Arslan tarafından sentezlenen bileşiklerin ¹³ C-NMR spektrum değerleri	54
Tablo 4.15. Macit ve arkadaşları tarafından sentezlenen bileşiklerin ¹³ C-NMR spektrum değerleri.....	55
Tablo 4.16. Macit ve arkadaşları tarafından sentezlenen bileşiklerin ¹³ C-NMR spektrum değerleri.....	55
Tablo 4.17. L ¹ H ₂ ligandına ait ¹³ C-NMR spektrum değerleri.....	57
Tablo 4.18. L ² H ₂ ligandına ait ¹³ C-NMR spektrum değerleri.....	58
Tablo 4.19. L ³ H ₂ ligandına ait ¹³ C-NMR spektrum değerleri.....	59
Tablo 4.20. L ⁴ H ₂ ligandına ait ¹³ C-NMR spektrum değerleri.....	60
Tablo 4.21. Sentezlenen komplekslerin deneysel ve teorik manyetik moment değerleri	62

1.GİRİŞ

Koordinasyon kimyası, Organik ve İnorganik Kimyanın ortak çalışma alanı olup, temeli 1800’li yılların sonlarında atılmıştır. En önemli gelişme ise, Alfred Werner ‘in yaptığı çalışmaların öncülüğünde olmuştur. Daha sonraki yıllarda bu alanda yapılan yoğun çalışmalar, elektron verici atomlara sahip organik yapıların oluşturduğu ligandlar ve bunların metal iyonu ile reaksiyonu sonucu elde edilen kompleks yapılar sentezlenmiş ve koordinasyon bileşikleri sınıfı oluşturulmuştur (Demirbaş, 1988).

Koordinasyon bileşikleri endüstriyel alanda çok fazla kullanım alanı bulunmakta ve katalizör olarak oldukça yaygın kullanıldıkları bilinmektedir. Bu bileşiklerin sentezi, geliştirilmesi ve farklılaştırılması ise, koordinasyon kimyasının kendi içerisinde zamanla gelişen yeni teorilerin bir sonucu olmuştur (Demir, 2008).

Koordinasyon bileşikleri içerisinde, özellikle Schiff bazı ve oksim ligandlarının molekül yapılarında bulunan farklı kimyasal özellikler gösteren fonksiyonel gruplar nedeniyle önemleri anlaşılmış ve çok sayıda araştırmacının bu bileşikler üzerinde çalışmasına sebep olmuştur (Bekaroğlu, vd., 1983; Ahsen, vd., 1985).

Oksim bileşiklerinin analitik, biyokimyasal ve antimikrobiyal özelliklere sahip olmasının yanı sıra, sıvı kristal özellik gösterdiği 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, vd, 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).

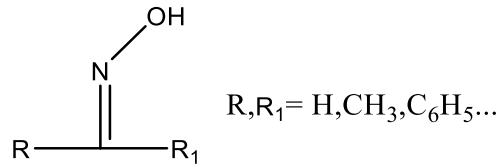
Yapılan bu tez çalışmasında anti-kloroglioksim, anti-dikloroglioksim ve bunların piperazin grubu bazı içeren bileşikleri ile hazırlanan dört farklı vic-dioksim ligandı ve bu ligandların Ni(II), Cu(II) ve Co(II) kompleksleri sentezlenmiştir.

Sentezlenen bu bileşiklerin yapıları spektroskopik yöntemlerden yararlanılarak aydınlatılmıştır.

2. OKSİMLER

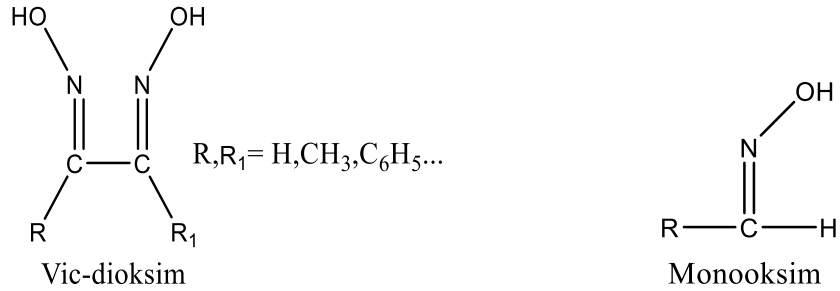
2.1. Oksimlerin İsimlendirilmesi

Oksimler, imin grubu bileşiklere benzer kimyasal yapılar olup, genel olarak hidroksilaminin aldehit ve ketonlarla verdikleri reaksiyon sonucu elde edilirler. Oksim şeklinde isimlendirmenin kullanımı ise, Alois Janny ile başlayıp, Alman organik kimyacı Victor Meyer ile devam eden, bu alandaki sentez çalışmalarında elde edilen bileşiklerin yapısındaki, oksi-imin kelimelerinden oluşturulan kısaltma kullanılmıştır (Meyer ve Janny, 1882). Genel yapısal gösterimleri aşağıdaki şekildedir.



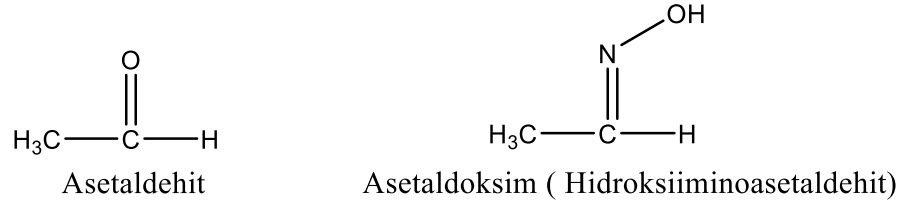
Şekil 2.1. Oksim bileşiklerinin genel gösterimi.

Oksimler, yapılarında bulunan oksim gruplarının sayısına göre mono veya dioksim şeklinde adlandırılır. Dioksimlerde iki oksim grubunun her biri, bağ yapan komşu karbon atomları üzerinde olduğunda, bu moleküller komşu anlamına gelen vicinal kelimesinin kısaltması olan vic- kullanılarak, vic-dioksim şeklinde adlandırılırlar (Chakravorty, 1973).

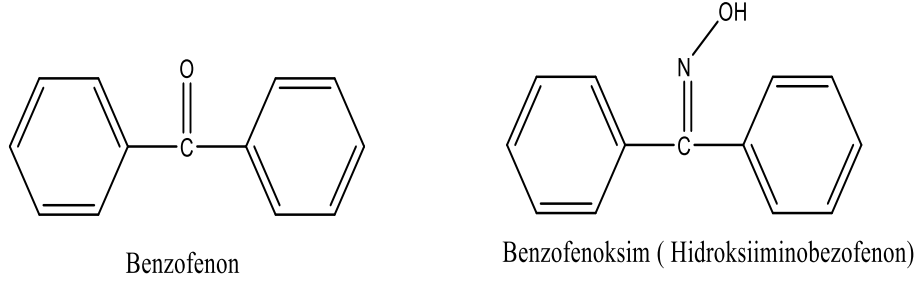


Şekil 2.2. Monooxime ve vic-dioksimlerin genel gösterimi

Oksim molekülleri isimlendirilirken sentezlendikleri bileşiklere göre de isimlendirilir. Aldehitlerden elde edilen oksim bileşikleri aldoksim, ketonlardan elde edilen oksimler ise ketoksim olarak adlandırılır. Farklı çalışmalarda, bu yapılar OH grubuna sahip olduklarından dolayı hidroksiimino olarak da adlandırıldıkları görülür (Singh, vd., 1978).

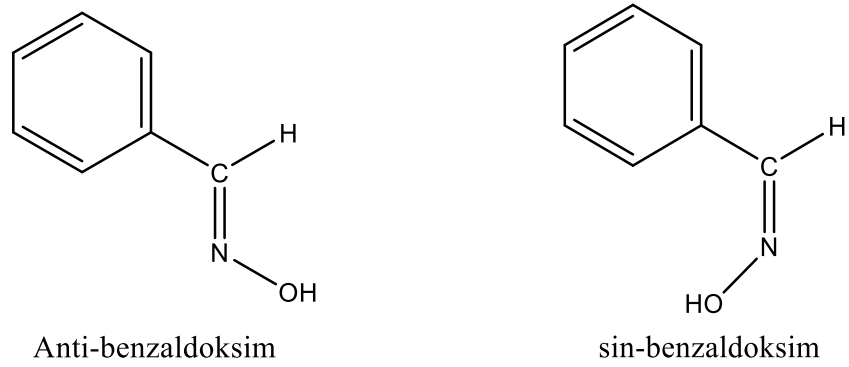


Şekil 2.3. Aldoksımlerin isimlendirilmesi



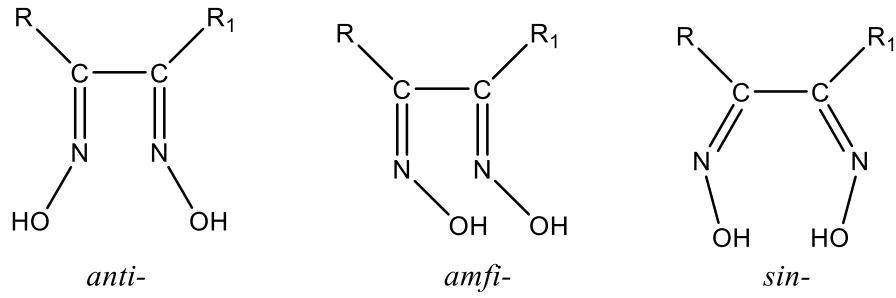
Şekil 2.4. Ketoksımlerin isimlendirilmesi

Oksım bileşiklerinin yapısındaki C=N çift bağının dönmeyi engellemesi nedeniyle -OH grubunun C=N çifte bağı etrafındaki yönlenmesi, geometrik izomeriye neden olmaktadır. Bu durumu vurgulamak için oksımler, geometrik izomerliğe göre isimlendirilir. Monooksımler, iki tür geometrik izomer durumu göstermeleri sebebiyle sin- ve anti- ön eki kullanılarak da adlandırıldıkları görülür (Kurtoglu vd., 2006).



Şekil 2.5. Monooksımlerin geometrik izomerlerinin isimlendirilmesi

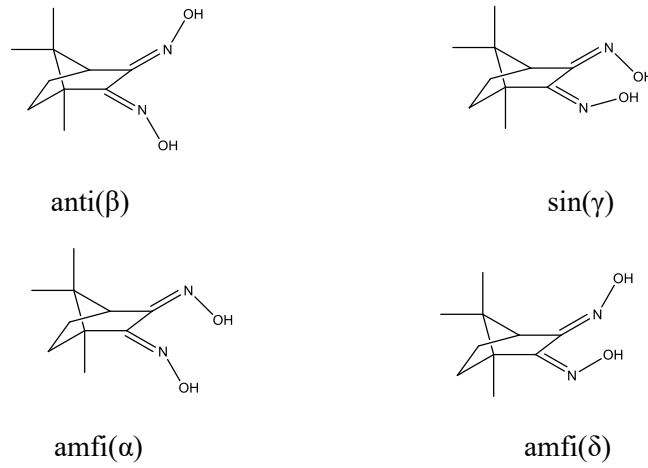
Komşu karbonlarda iki oksım yapısı bulunduran bileşiklerin -OH gruplarının birbirine göre yönlenmesi, üç tür geometrik izomer görülmesine sebep olur. Bu izomerler sin-, anti- ve amfi- ön eki kullanılarak isimlendirilir (Ahsen vd, 1985).



Şekil 2.6. vic-Dioksimlerin geometrik izomerlerinin isimlendirilmesi

(R, R₁ = H, CH₃, C₆H₅..)

Dioksim bileşiklerinde, izomer durumlarını ifade etme kolaylığı açısından, ‘‘OH ‘‘ yönlenmelerini sembollerle de belirtmek mümkündür (Sheung Man vd., 1978).



Şekil 2.7. vic-Dioksimlerin geometrik izomerlerinin sembollerle gösterimi

2.2. Oksimlerin Genel Özellikleri

Oksimler renksiz ve su içerisinde çözünürlüğü düşük olan bileşiklerdir. Yaklaşık, 150–200 °C sıcaklık aralığında erimekle beraber, çoğunlukla erime sıcaklıklarında bozdukları görülür. Molekül ağırlığı düşük olan oksim bileşikleri, genellikle sıvıdır ve uçuculuğu yüksektir. Aynı zamanda, yapılarındaki farklı atom veya gruplar nedeniyle, amfoterik özellik gösterirler. Zayıf asidik karakterleri, yapılarındaki -OH gruplarında bulunan protonlardan, aynı şekilde zayıf bazlık karakterleri ise, C=N çifte bağında bulunan azot atomu üzerindeki ortaklanmamış elektron çiftlerinden kaynaklanmaktadır. Amfoter olarak ifade edilen bu özelliklerinden dolayı zayıf asidik ve zayıf bazik çözeltilerde iyi çözünürler (Kurtoğlu ve Serin, 2006). Çözelti ortamında mono-oksimlerin pKa değerlerinin 12-13, dioksimlerin ise 6-10 arasında olduğu görülür (Smith, 1966).

Tablo 2.1. Bazı dioksimlerin pKa değerleri

Bileşik	pKa
Dihidroksiglioksim	6.81
Difenilglioksim	8.50
Glioksim	8.88
Dimetilglioksim	10.14

Tablo 1.2. Bazı monoksimlerin pKa değerleri

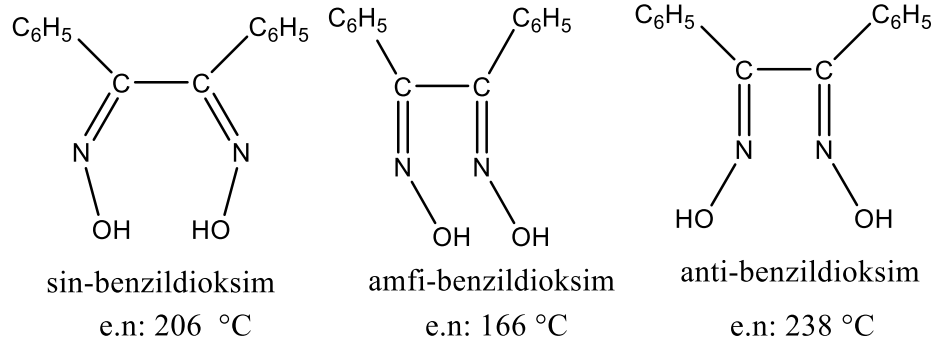
Bileşik	pKa
Asetoksim	12.42
3-Pentanoksim	12.60
Asetaldehitoksim	12.30

2.3. Oksimlerin Geometrik İzomerleri

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

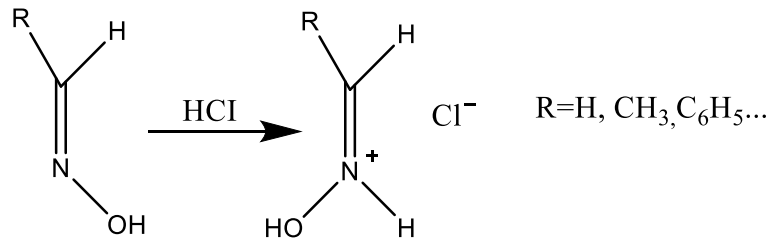
Oksimlerin sin-, anti- ve amfi- izomerlerinin varlığı, teorik olarak ilk Werner tarafından ortaya atılmış olduğu görülsede, ancak izomerik yapılar 1921 yılında Meisenheimer ve Theilacker tarafından kanıtlanabilmiştir (Kurtoğlu vd., 2006).

İzomer yapılı oksim bileşiklerinde sin-, anti- ve amfi- izomerler arasında enerji farkları bulunmaktadır. Anti- izomer, amfi 'ye göre daha düşük enerjiye sahiptir ve daha kararlıdır. Bu nedenle anti- izomer yapıda bulunan oksim bileşiklerinin erime sıcaklığının, diğer izomerik yapılara göre daha yüksek olduğu görülür (Gök, vd.,1981).



Şekil 2.8. Bazı oksim bileşiklerinin geometrik izomerlerinin erime noktaları

Aldehit ve ketonlardan elde edilen oksim bileşiklerinin izomerlerinin enerji yönünden kararlılıkları yakın olduğu için kolayca kendi aralarında birbirlerine dönüşebilmektedir. En kararlı izomerik yapı olan anti- izomer formu, amfi- ve sin-oksım bileşiklerinin hidroklorik asit ile reaksiyonları sonucunda, hidroklorür tuzu oluşumu üzerinden bu yapıya dönüştükleri görülür (Gök vd., 1981).



Şekil 2.9. Sin- izomerin anti- izomere dönüşümü

2.4.Oksimlerin Spektroskopik Özellikleri

2.4.1. UV-VIS Özellikleri

Oksim bileşiklerinin UV-Vis spektrumları incelendiğinde C=N grubunun $n \rightarrow \pi^*$ elektronik geçişine ait absorpsiyon bandı bütün oksim bileşikleri için karakteristik olup, 250-300 nm aralığında gözlenir. Bu özellikteki ligand yapıların, geçiş metaller ile oluşturdukları komplekslerde $n \rightarrow \pi^*$ geçişine ait absorpsiyon bandlarının uzun dalga boylarına kaydığı görülür. Elektronik geçişe ait bu dalga boylarında meydana gelen değişim, komplekslerin elde edildiğine dair en önemli kanıtlardan biridir (Macit, 1996).

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 (Bekaroğlu vd., 1983).

2.4.2. KIZIL ÖTESİ (IR) Özellikleri

Oksim bileşiklerinin IR spektrumları incelendiğinde, yapılarında bulunan

fonksiyonel gruplara ait spesifik gerilim titreşim bandlarından C=N grubu için 1600-1700 cm⁻¹ 'de, N-O grubu için 850-950 cm⁻¹ ' de ve O-H grubuna ait titreşim bandlarının ise 3200-3500 cm⁻¹ 'de gözleendiği anlaşılmaktadır. Komplekslerde koordinasyonun oksijen veya azot atomu üzerinde gerçekleşmesi durumuna göre, bu grupların titreşim dalga sayılarının bir miktar değiştii gözlenir (Keeney vd., 1984).

2.4.3. ¹H-NMR Özellikleri

Monooksimlerde, O-H protonlarına ait ¹H-NMR pikleri yaklaşık 9.00-13.00 ppm arasında gözlenir. Dioksimlerde gözlenen ¹H-NMR pikleri ise izomerliğe göre değişim göstermektedir. Amfi- izomerlerde O-H gruplarından biri, aynı bileşikteki diğer oksim azotu ile hidrojen bağı oluştururken, syn- izomerlerde ise, O-H grupları komşu oksijenle etkileşmektedir. Bu durumdan dolayı anti- izomerler için 10.00ppm'in üzerinde tek pik gözlenmesine karşılık, amfi- ve sin- izomerlerde birbirlerine yakın iki ayrı pik gözlenir. Bu bileşiklerdeki OH grupları üzerindeki protonlar, ortama D₂O ilave edilmesi durumunda, dötöryumla yer değiştirir ve ¹H-NMR piklerinin kaybolduğu görülür (Karataş vd., 1991).

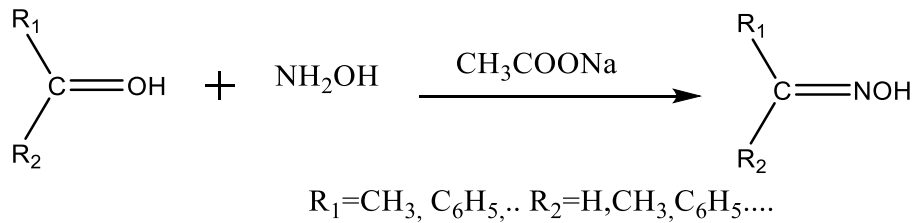
2.4.4. ¹³C-NMR Özellikleri

Oksim bileşiklerinde, C=N-OH grubu karbonunun karakteristik ¹³C-NMR piki, mono oksimler için 135-165 ppm aralığında gözlenirken, aminogliksimler durumunda ise 140-155 ppm aralığında ortaya çıktıkları gözlenir (Ertaş vd., 1987).

2.5.Oksimlerin Eldesi

2.5.1. Aldehit ve Ketonlardan Oksim Eldesi

Aldehit ve ketonların etil alkol içerisinde uygun pH ve sıcaklık şartlarında hidroksilamin ile reaksiyonlarından bazı yeni oksim ligandlarının sentezi gerçekleştirilmiştir (Constantinos, vd.,2005).

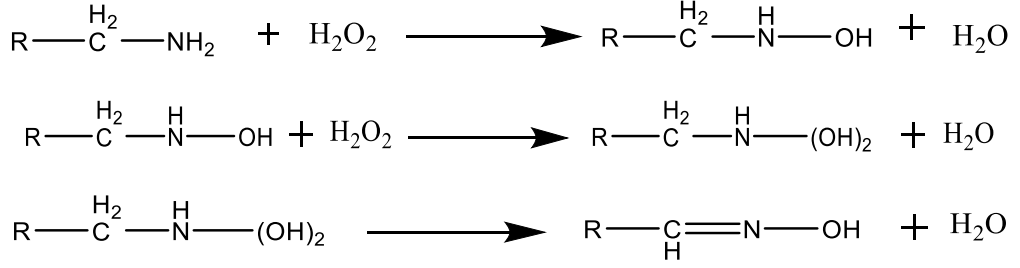


Şekil 2.10. Aldehit ve ketonlardan hidroksilamin katılmasıyla oksim eldesi

2.5.2. Primer Aminlerin Yükseltgenmesinden Oksim Eldesi

Primer aminlerin H₂O₂ veya Caros asidi (H₂SO₅) ile yükseltgenmesi ile oksimler

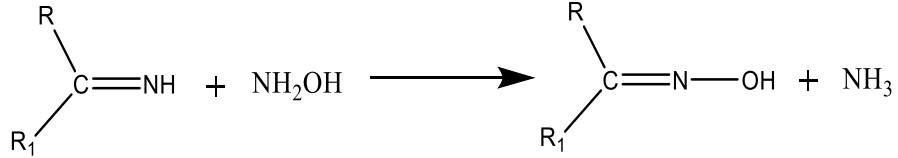
elde edilir (Constantinos, vd., 2005).



Şekil 2.11. Primer aminlerden oksim eldesi

2.5.3. Ketiminlerden Oksim Eldesi

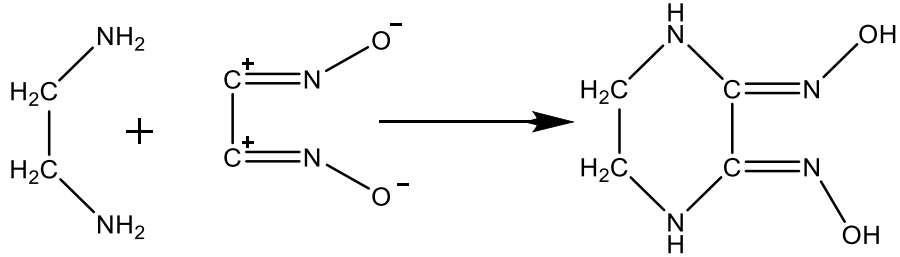
Oksimler ketiminlerden, keton bileşiklerine göre daha kolay elde edilir.



Şekil 3.12. Ketiminlerden oksim eldesi

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

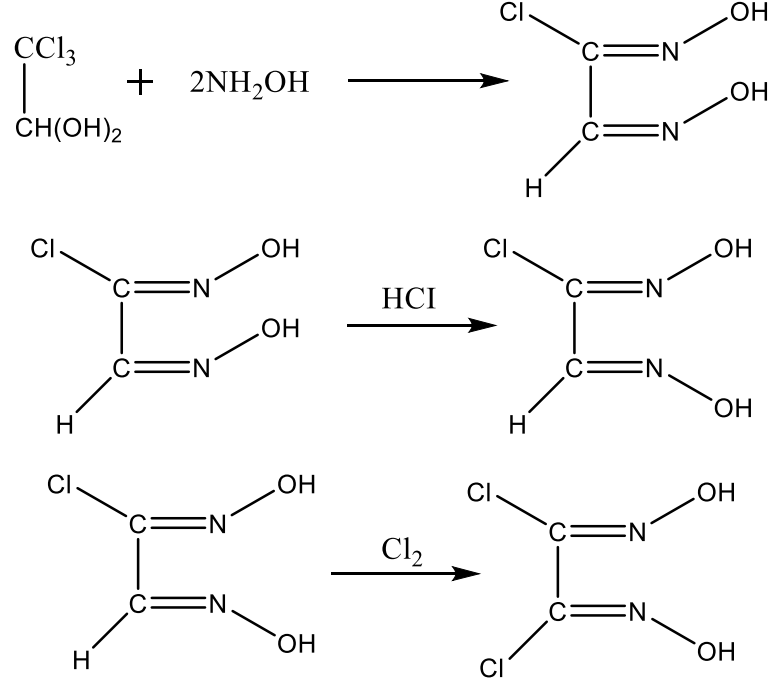
Bu sentez yönteminde, öncelikle gliksim bileşiğinin 0 °C 'nin altında kloroform gibi çözücüler içerisindeki süspansiyonu üzerine Na₂CO₃'nin sulu çözeltisinin ilave edilmesiyle disiyan-di-N-oksit ara ürünü elde edilir. Bu bileşiğin -10 °C 'nin altında amin veya diaminlerle olan sonucu ise oksimler elde edilir. Disiyan-di-N-oksit 0 °C 'nin üzerinde hızlı bir şekilde patlayarak bozunur. Bu nedenle bu yöntem verimli, ancak çok dikkatli bir sentez yoludur (Serin vd., 1983).



Şekil 2.13. Disiyan-di-N-oksit katılmasıyla oksim sentezi

2.5.5. Kloralhidrattan Oksim Eldesi

Kloralhidrattan, hidroksilamin hidroklorür ile reaksiyonundan dioksimlerin sentezi gerçekleştirilmektedir. Bu yolla sentez, birkaç ara basamak sonucunda, dikloro-antiglioksim oluşana kadar yürütülebilir (Macit, 1996).

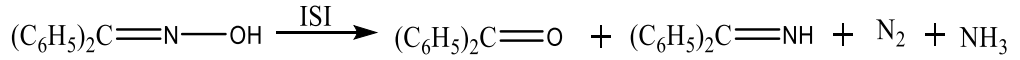


Şekil 2.14. Kloralhidrattan oksim sentezi

2.6. Oksimlerin Reaksiyonları

2.6.1. Isı ve Işık Etkisi ile Reaksiyonları

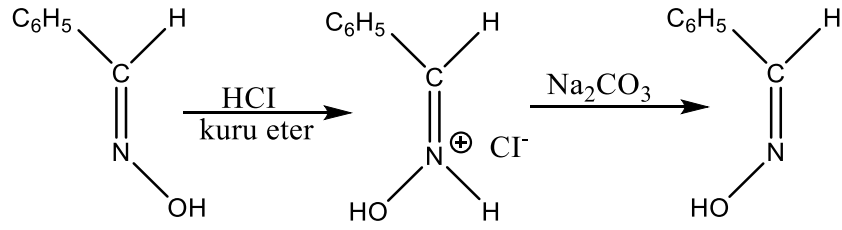
Oksimler kararlı bileşikler olmasına rağmen uzun süre ısı ve ışığa maruz kaldıklarında bozularak azotlu anorganik ve karbonil bileşikleri oluştururlar. Isıtılan oksimler hızlı bir şekilde bozunur (Kurtoğlu vd., 2006).



Şekil 2.15. Benzofenonoksimin ısı etkisiyle bozunması

2.6.2. Asitlerle Reaksiyonları

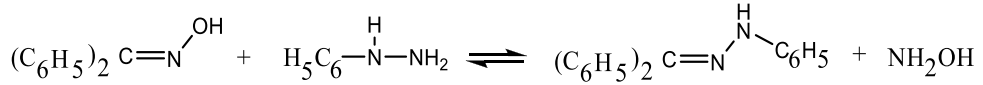
Oksimler, asitlere karşı dayanıklıdır. Buna karşılık mineral asitlerle tuzlarını oluştururlar. Oksimlerin izomer dönüşümü için asit etkisinden yararlanılır.



Şekil 2.16. Oksimlerin asitlerle dönüşümü

2.6.3. Nükleofillerle Reaksiyonları

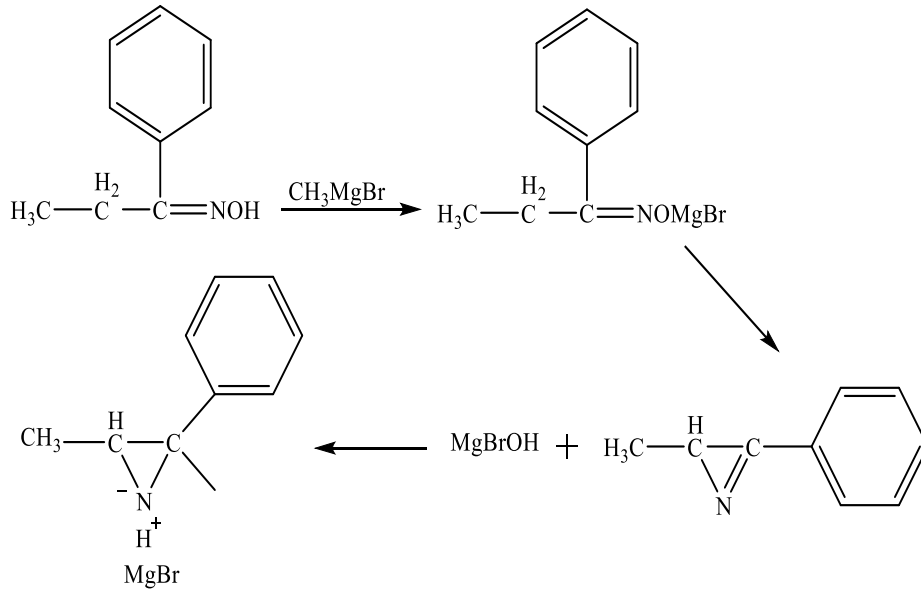
Oksimler, nükleofilik özelliği olan birçok bileşikle oksim karbonu üzerinden kolayca reaksiyon verebilir (Macit, 1996; Smith, 1966).



Şekil 2.17. Oksimlerin nükleofillerle reaksiyonları

2.6.4. Grignard Reaktifleri ile Reaksiyonları

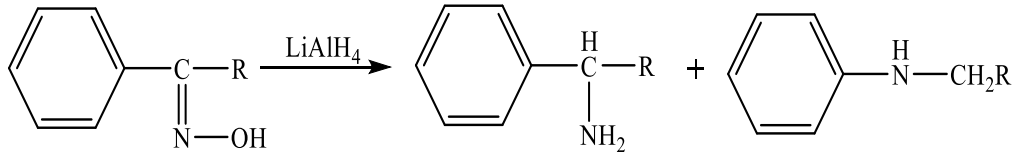
Oksim bileşikleri, Grignard reaktifleri ile reaksiyon verirler. Eğer, oksim bileşiği α -hidrojeni bulunduyorsa, aziridin magnezyum türevleri elde edilir (Kurtoğlu vd., 2006).



Şekil 2.18. Oksimlerin Grignard bileşikleri ile reaksiyonları

2.6.5. İndirgenme Reaksiyonları

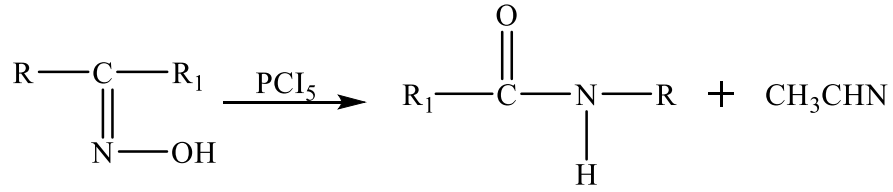
Oksimlerin yapısında bulunan C=N çifte bağı lityum alüminyum hidrür ve sodyum borhidrür gibi bileşikler kullanılarak indirgenebilirler. Bu reaksiyon sonucunda genellikle aminler, bazı durumlarda da hidroksil aminler veya azirinler oluşur (Hranisavljevic -Jacovljevic vd., 1963).



Şekil 2.19. 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 süstitüe amidlere çevrilir. Bu reaksiyon “Beckmann çevrilmesi” olarak isimlendirilir



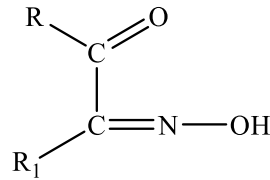
Şekil 2.20. Oksimlerde Beckmann çevrilmesi reaksiyonunun genel gösterimi

2.7. Oksim Ligandları

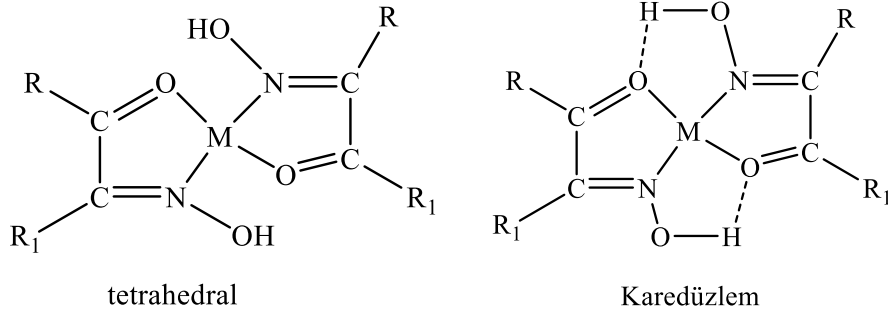
2.7.1. Monooksimler

2.7.1.1. Karbonil Oksimler

Komşu karbon atomu üzerinde, karboniloksim grubu bulunduran bileşikleridir (Chakravorty, 1974).



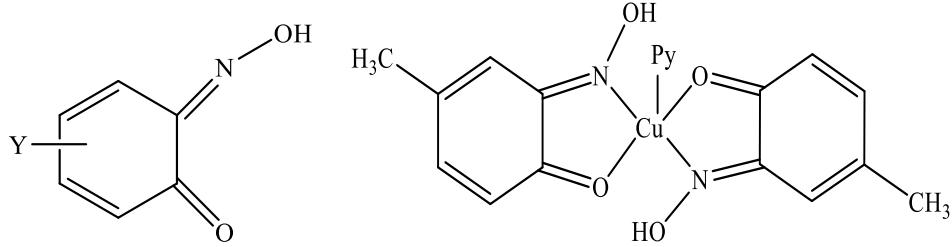
Şekil 2.21. Karbonil oksimler



Şekil 4.22. Karbonil oksimlerin tetrahedral ve karedüzlem yapıdaki metal kompleksleri

2.7.1.2. Nitrozofenoller

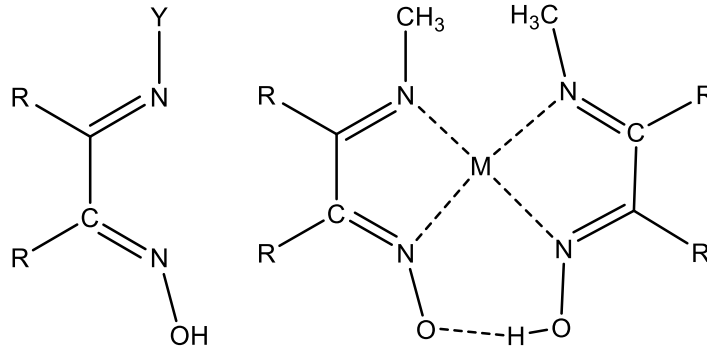
Halkalı yapıda olan nitrozofenol bileşikleri, bakır(II) katyonu ile tetrahedral geometrili kompleks verirler. Ancak ortama piridin ilavesi yapılırsa, elde edilen komplekslerin kare piramidal yapıda oldukları görülür (Chakravorty, 1974).



Şekil 2.23. Nitrozofenol bileşiği ve Cu(II) ile verdikleri tetrahedral kompleksi

2.7.1.3. İmin Oksimler

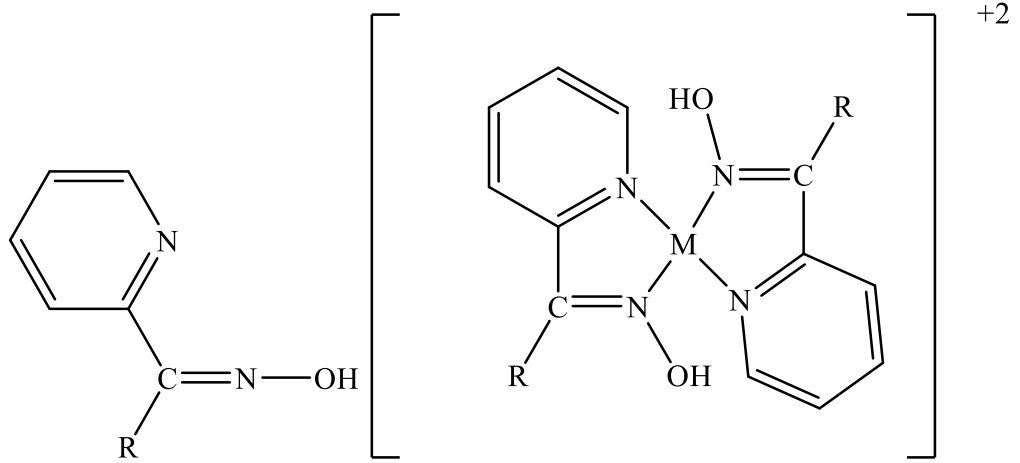
İmin oksimler, karbonil oksimlerin schiff bazlarıdır. İçerdikleri elektron verici grup sayısına göre geçiş metallere koordinasyonda iki, üç, dört veya çok dişli ligant olarak davranır ve farklı geometrilere kompleks oluştururlar (Chakravorty, 1974).



Şekil 2.24. İmin oksim ve metal kompleksi

2.7.1.4. Piridin Oksimler

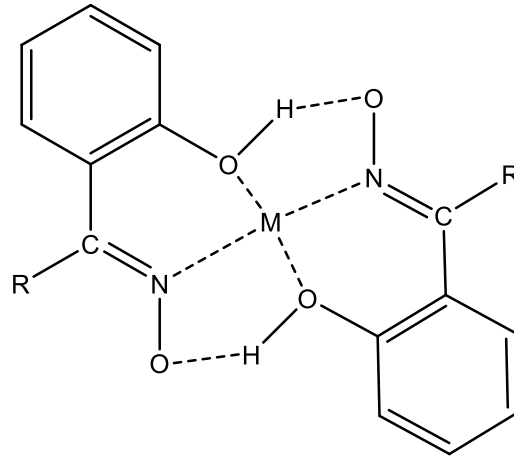
Pridin oksimlerin metallerle kompleks oluşumu, metale koordinasyon halka ve oksim grubunda bulunan azotlar üzerinden gerçekleşir (Constantinos, vd., 2005).



Şekil 2.25. Piridin oksim ve metal kompleksi

2.7.1.5. Hidroksi Oksimler

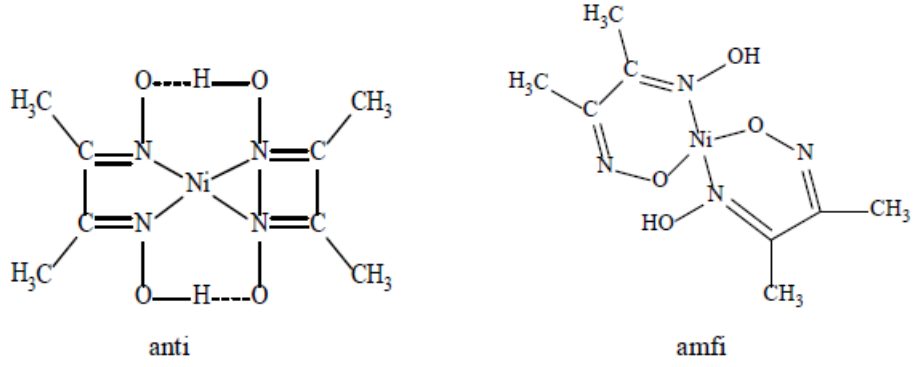
Hidroksi oksimler, oksijen ve azot atomu üzerinden iki dişli ligand olarak kompleksi oluşturmak üzere metale koordine olurlar (Chakravorty, 1974).



Şekil 2.26. Hidroksi oksim metal kompleksi

2.7.2. Dioksimler

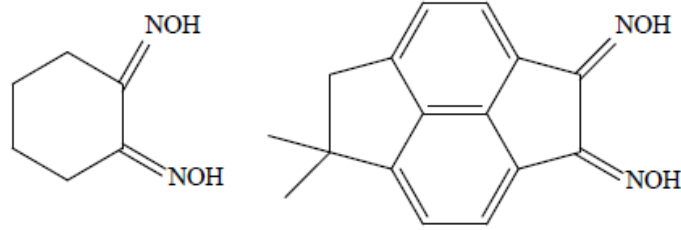
Yapısında iki $-C=N-OH$ grubu bulunduran bileşiklerdir. Komşu karbonlardaki oksim grupları, anti- veya amfi- izomer yapısına bağlı olarak metale, farklı atomlar üzerinden koordine olurlar. Anti-dioksim formundaki bileşiklerinin Ni(II) kompleksleri kırmızı renkli olup kare düzlem geometriye sahiptir. Ancak, amfi-formdaki dioksim bileşiklerinin nikel kompleksleri ise, sarı-yeşil renkte olup, nikel metale azot ve oksijen atomları üzerinden koordine olurlar (Gök, 1981).



Şekil 2.27. *Anti* ve *amfi* nikel dimetilgliksim kompleksleri

2.7.2.1. Halkasal Dioksimler

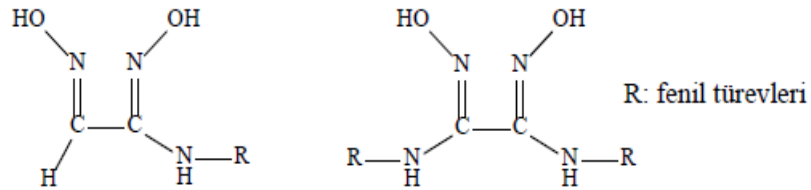
Bu moleküllerde, halka üzerinde birbirine komşu iki karbon atomu üzerinde oksim grubu bulunduran bileşiklerdir (Macit, 1986).



Şekil 2.28. Halkasal dioksim ligandları

2.7.2.2. Halkasal Olmayan Dioksimler

Bu tip oksim bileşikleri, kloro ve diklorogliksim bileşiğinin NH_2 , $-\text{SH}$ ve OH grupları içeren bileşiklerle tepkimleri sonucu elde edilir. Diklorogliksim bileşiğinden elde edilen oksimler simetrik yapıya sahiptirler (Macit, 1986).



Şekil 2.29. Fenilaminogliksim ve fenildiaminogliksim ligandları

3. MATERYAL VE YÖNTEM

3.1. Materyal

3.1.1. Kullanılan Kimyasallar

Bu çalışmada kullanılan kimyasal maddelerden, hidroksilamin hidroklorür, sodyum karbonat, kloralhidrat, sodyum hidroksit, sülfürik asit, sodyum sülfat, dietileter, hidroklorik asit, sodyum bikarbonat, bakır(II) asetat, nikel(II) asetat ve kobalt(II) asetat Merck firmasından, absoli etanol ise yerli firmadan temin edilmiştir.

3.1.2. Kullanılan Cihazlar

Yapılan bu tez çalışmasında sentezlenen ligand ve metal kompleksleri yapılarının kariktarizasyonu için spektroskopik yöntemler kullanılmıştır. Bu çalışmalardan elde edilen verilere ilave olarak, manyetik moment ve elementel analiz yöntemleri ile elde edilen sonuçlardan molekül yapılarının aydınlatılmasında yararlanılmıştır. Sentezlenen bileşiklerin UV-VIS spektrumu analizleri, Thermo Scientific Evolution 220 spektrometresi, Infrared spektrumu analizleri ise Spectrum two FT-IR spektrometresi ile Ondokuz Mayıs Üniversitesi Kimya Bölümünde, ¹H-NMR ve ¹³C-NMR spektrum analizleri Agilent 400/54 cihazı ve elementel analizleri Leco/Truespec Micro cihazı kullanılarak Rize R.T.E Üniversitesi Merkez Araştırma Laboratuvarlarında yapılmıştır.

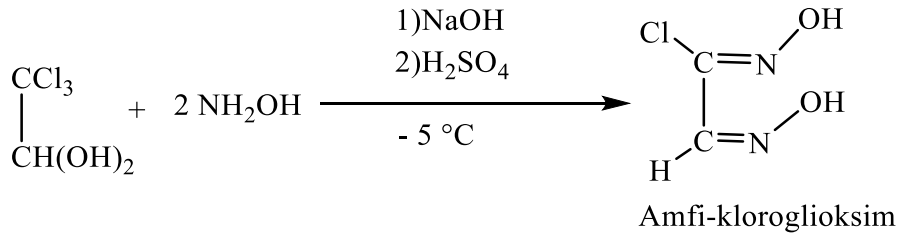
3.2. Ligandların Sentezi

3.2.1. Anti-kloroglioksimin Sentezi

Anti-kloroglioksim literatürde verilen yöntem kullanılarak iki basamakta sentezlenmiştir (Macit, 1996).

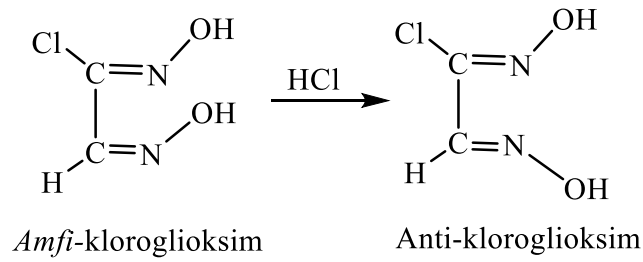
İlk basamakta, 61 g hidroksilamin hidroklorür 125 mL saf suda çözüldü. Bu çözeltiliye, 48 g susuz Na₂CO₃ yavaş yavaş ve karıştırılarak ilave edildi. Daha sonra katı halde 50 g kloralhidrat devamlı olarak karıştırılan bu çözeltinin üzerine yavaş bir şekilde ilave edildi. Karışım, bir gece buzdolabında bekletildikten sonra üzerine 54 g NaOH'un 80 mL saf sudaki çözeltisi, karışım sıcaklığı - 5 °C yi geçmeyecek şekilde karıştırılarak eklendi. Elde edilen karışımın üzerine 32-35 mL %98 'lik H₂SO₄ çözeltisi içeren ortamda sıcaklığı -5 °C 'yi geçmeyecek şekilde damlalar halinde ilave edildi. Oluşan çökelek hızlıca süzüldü ve kurutuldu. Kurutulan çökelek eter çözücüsüyle ekstrakte edilerek sentezlenen amfi-kloroglioksim organik faza alındı. Eter, vakum altında buharlaştırılarak ortamdaki uzaklaştırıldı ve böylece beyazımsı

kristalik amfi-klorogliksim katısı elde edildi.



Şekil 3.1. Kloralhidrattan *amfi*-klorogliksimin sentezi

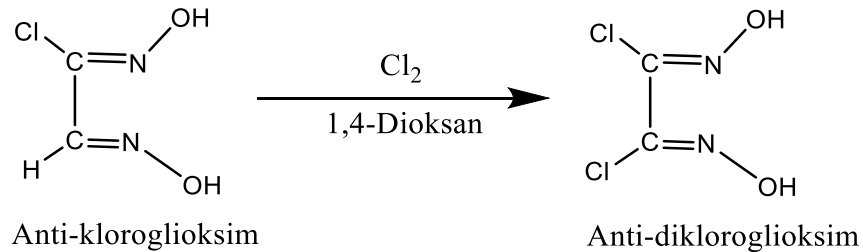
Amfi-klorogliksim üzerine %36,5 'luk HCl çözeltisinin miktarı (70 – 80 mL) ilave edilerek anti formuna dönüştürüldü. Dönüşüm tamamlandıktan sonra oluşan beyaz iğne şeklindeki kristalik katı süzüldü. Elde edilen ürün 15 mL kloroform içerisinde 30 dakika karıştırıldı, süzüldü ve kurutuldu. Erime noktası 137-141 °C'dir.



Şekil 3.2. Kloralhidrattan *anti*-klorogliksimin sentezi

3.2.2. Anti-diklorogliksim Sentezi

Elde edilen anti-klorogliksim, 70-80 mL dioksan 'da çözüldü ve - 5 °C sıcaklık altına karışım soğutuldu ve UV ışığı altına çözelti içerisinde klor gazı geçirildi. Beyaz kristaller halinde çöken anti-diklorogliksim, süzülerek ayrıldı ve kurutuldu. Elde edilen anti-diklorogliksimin erime sıcaklığı 212-213 °C olarak belirlenmiştir.

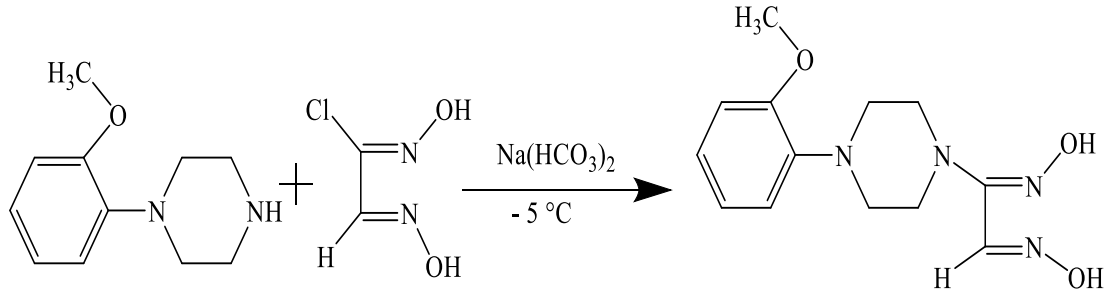


Şekil 3.3. Kloralhidrattan *anti*-diklorogliksimin sentezi

3.2.3. Anti-1-(2-metoksifenil)piperazingliksim Ligandının Sentezi (L¹H₂)

0,193 g 1-(2-metoksifenil)piperazin 20 mL etanolde çözüldü ve üzerine 0,122 g anti-klorogliksimin 15 mL etanol içerisindeki çözeltisi sürekli karıştırılarak, - 5 °C

nin altında damla damla ilave edildi. Karıştırma işlemine 1 saat daha devam edildi. Bu sırada deneysel ortamın düşen pH' sı 5-6 civarına yükselinceye kadar alkol-su karışımında hazırlanan Na(HCO₃)₂ çözeltisinden damla damla eklendi. Bir süre daha karıştırma işlemine devam edildi. Çözelti ortamına soğuk deiyonize su ilave edilerek sentezlenen ligandın reaksiyon ortamında çökmesi sağlandı. Çökelek süzüldü, soğuk deiyonize su ile yıkandı ve kurutuldu. Elde edilen ligand etanol içerisinde kristallendirildi.



Şekil 3.4. Anti-1-(2-metoksifenil)piperazinglioksım ligandının (L¹H₂) sentezi

Verim %72 olup, (L¹H₂) 151 °C 'de erime sıcaklığında bozunmaktadır. (L¹H₂) metanol, etanol, N,N'-dimetilformamid, dimetilsülfoksit gibi çözücülerde iyi, su içerisinde ise az çözünmektedir. Bileşiğin kapalı formülü C₁₃H₁₈N₄O₃ olup, mol tartısı 278,13 g/mol 'dür. Formüle göre hesaplanan ve elementel analizle bulunan % bileşim değerleri tabloda verilmiştir:

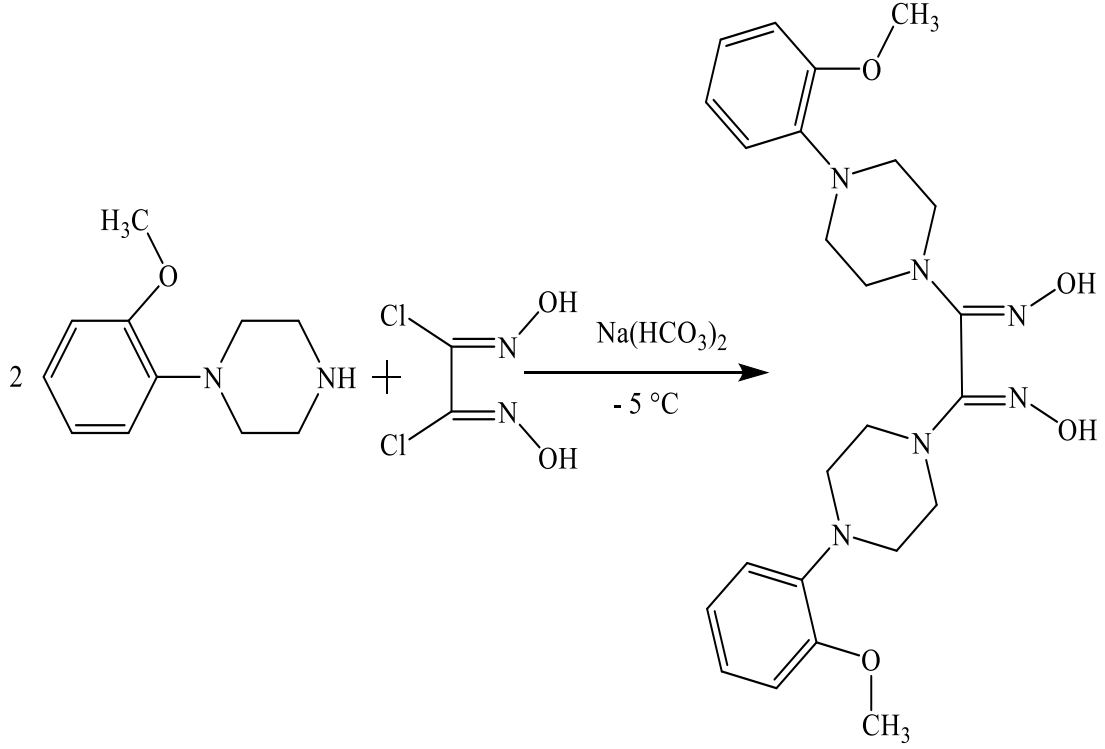
Tablo.3.1. Anti-1-(2-metoksifenil)piperazinglioksım ligandının (L¹H₂) elementel analiz değerleri

	% C	% H	% N
Hesaplanan	56.10	6.52	20.13
Bulunan	57.22	6.42	20.55

3.2.4. Anti-di(1-(2-metoksifenil)piperazin)glioksım(L²H₂) Ligandının Sentezi

0,193 g 1-(2-metoksifenil)piperazin 20 mL etanolde çözüldü ve üzerine 0,078 g anti-dikloroglioksımın 15 mL etanol içerisindeki çözeltisi sürekli karıştırılarak, - 5 °C sıcaklıkta damla damla ilave edildi. Karıştırma işlemine 1 saat daha devam edildi. Bu sırada deneysel ortamın düşen pH' sı 5-6 civarına yükselinceye kadar alkol-su

karışımında hazırlanan $\text{Na}(\text{HCO}_3)_2$ çözeltisinden damla damla eklendi. Bir süre daha karıştırma işlemine devam edildi. Çözelti ortamına soğuk deionize su ilave edilerek, elde edilen ligandın reaksiyon ortamında çökmesi sağlandı. Çökelek süzüldü ve soğuk deionize su ile yıkandı ve kurutuldu. Elde edilen ligand etanol içerisinde kristallendirildi.



Şekil 3.5. Anti-di (1-(2-metoksifenil)piperazin)glioksimin (L²H₂) ligandının sentezi

Verim %74 olup, madde 182 °C' de erime sıcaklığında bozunmaktadır.

Madde metanol, etanol, N,N'-dimetilformamid, diemetilsülfoksit gibi çözücülerde iyi, su içerisinde ise az çözünmektedir.

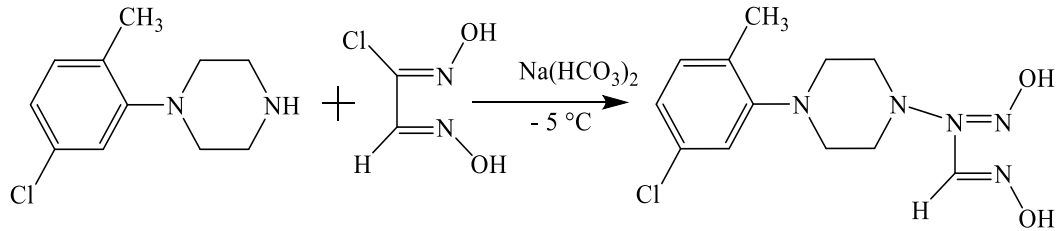
Bileşiğin kapalı formülü C₂₄H₃₂N₆O₄ olup, mol tartısı 468,24 g/mol 'dür. Formüle göre hesaplanan ve elementel analizle bulunan % bileşim değerleri aşağıda verilmiştir:

Tablo.3.2. Anti-di (1-(2-metoksifenil)piperazin)glioksimin (L²H₂) elementel analiz değerleri

	% C	% H	% N
Hesaplanan	61,52	6,88	17,94
Bulunan	62,25	6,96	18,15

3.2.5. Anti-1-(5-kloro-2-metilfenil)piperazinglioksim(L³H₂) Ligandının Sentezi

0,211 g 1-(5-kloro-2-metilfenil)piperazin 20 mL etanolde çözüldü ve üzerine 0,123g anti-dikloroglioksimin 15 mL etanol içerisindeki çözeltisi sürekli karıştırılarak, - 5 °C 'de damla damla ilave edildi. Karıştırma işlemine 1 saat daha devam edildi. Bu sırada deneysel ortamın düşen pH 'sı 5-6 civarına yükselinceye kadar alkol-su karışımında hazırlanan Na(HCO₃)₂ çözeltisinden damla damla eklendi. Bir süre daha karıştırma işlemine -5 °C sıcaklıkta devam edildi. Çözelti ortamına soğuk deionize su ilave edilerek elde edilen ligandın reaksiyon ortamında çökmesi sağlandı. Çökelek süzüldü ve soğuk deiyonize su ile birkaç kez yıkandı ve kurutuldu. Elde edilen ligand etil alkol içerisinde kristallendirildi.



Şekil 3.6. Anti-1-(5-kloro-2-metilfenil)piperazinglioksim (L³H₂) ligandının sentezi

Verim %78 olup, madde 162 °C' de erime sıcaklığında bozunmaktadır.

Madde metanol, etanol, N,N'-dimetilformamid , diemetilsülfoksit gibi yaygın çözücülerde iyi, saf su içerisinde ise az çözünmektedir.

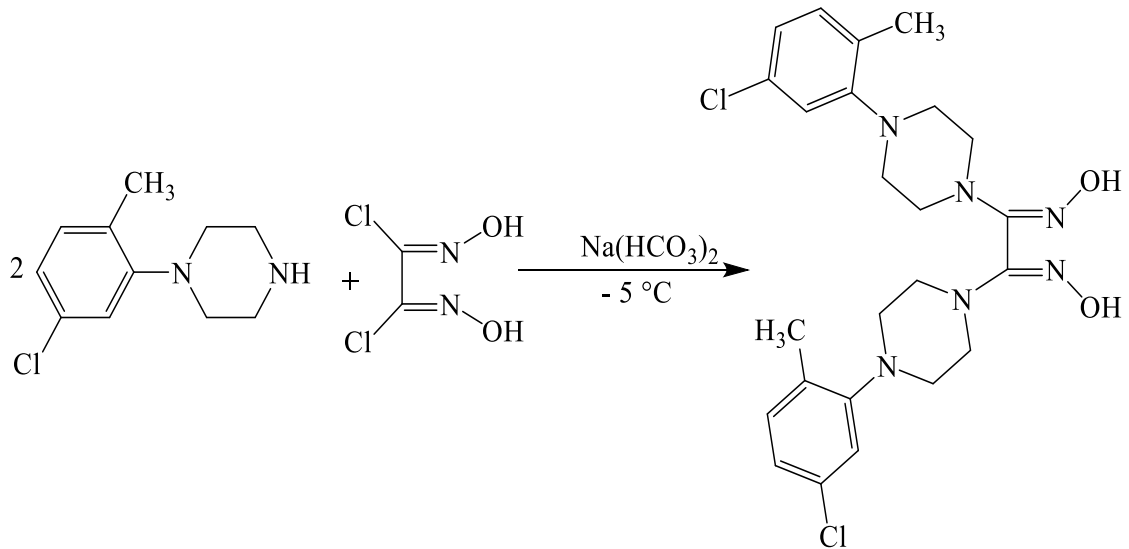
Bileşiğin kapalı formülü C₁₃H₁₇ClN₄O₂ olup, mol tartısı 296,10 g/mol' dür. Formüle göre hesaplanan ve elementel analizle bulunan % bileşim değerleri aşağıda verilmiştir:

Tablo.1.3. Anti-1-(5-kloro-2-metilfenil)piperazingliksim (L^3H_2) elementel analiz değerleri

	% C	% H	% N
Hesaplanan	52,68	5,77	18,88
Bulunan	53,78	5,89	19,27

3.2.6. Anti-di(1-(5-kloro-2-metilfenil)piperazin)gliksim (L^4H_2) Ligandının Sentezi

0,211g 1-(5-kloro-2-metilfenil)piperazin 20 mL etanolde çözüldü ve üzerine 0,078 g anti-diklorogliksimin 15 mL etanol içerisindeki çözeltisi sürekli karıştırılarak, - 5 °C sıcaklıkta damla damla ilave edildi. Karıştırma işlemine 1 saat daha devam edildi. Bu sırada deneysel ortamın düşen pH 'sı 5-6 civarına yükselineceye kadar alkol-su karışımında hazırlanan $Na(HCO_3)_2$ çözeltisinden damla damla eklendi. Bir süre daha karıştırma işlemine -5 °C de devam edildi. Çözelti ortamına soğuk deionize su ilave edilerek sentezlenen ligandının reaksiyon ortamında çökmesi sağlandı. Çökelek süzüldü ve soğuk deionize su ile birkaç kez yıkandı ve kurutuldu. Elde edilen ligand etil alkol içerisinde kristallendirildi.



Şekil 3.7. Anti-di (1-(5-kloro-2-metilfenil)piperazin)gliksim (L^4H_2) ligandının sentezi

Verim %73 olup, madde 193 °C 'de erime sıcaklığında bozunmaktadır.

Madde metanol, etanol, N,N'-dimetilformamid, diemetilsülfoksit gibi yaygın

çözücülerde su içerisinde ise az çözünmektedir.

Bileşiğin kapalı formülü $C_{24}H_{30}Cl_2N_6O_2$ olup, mol tartısı 504,18 g/mol 'dür. Formüle göre hesaplanan ve elementel analizle bulunan % bileşim değerleri aşağıda verilmiştir:

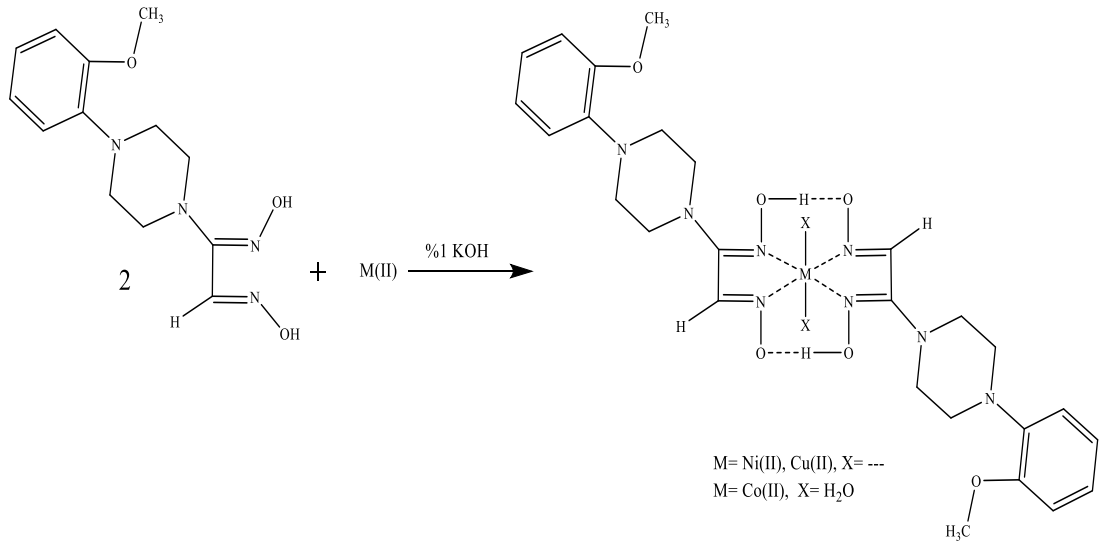
Tablo.3.4. Anti-di (1-(5-kloro-2-metilfenil)piperazin)glioksim (L^4H_2) elementel analiz değerleri

	% C	% H	% N
Hesaplanan	57,03	5,98	16,
Bulunan	58,14	6,09	16,94

3.3. Komplekslerin Sentezi

3.3.1. Anti-bis[1-(2-metoksifenil)piperazinglioksimato] Nikel(II), Bakır(II) ve Kobalt(II) Komplekslerinin Sentezi

Ni(II), Cu(II) ve Co(II) komplekslerinin sentezi için 5 mmol L^4H_2 ligandının 50 mL etanoldeki çözeltisine, $(CH_3COO)_2Ni \cdot 4H_2O$, $(CH_3COO)_2Cu \cdot H_2O$ ve $(CH_3COO)_2Co \cdot 4H_2O$ 'nun her birinin 2,5 mmol'ünün 20 mL etanol-su karışımındaki çözeltileri karıştırılarak damla damla ilave edildi. Oda şartlarında karıştırılmaya 2 saat daha devam edildi. Ortamın pH'sını 7 'ye yükseltmek için % 1'lik KOH çözeltisinden damla damla eklendi. Karışım 30-40 °C 'de 2 saat daha karıştırıldı ve süzüldü. Çökelek etil alkol ve su ile yıkandıktan sonra kurutuldu.



Şekil 3.8. Anti-bis[1-(2-metoksifenil)piperazinglioksimate] Nikel(II), Bakır(II) ve Kobalt(II) komplekslerinin sentezi

Kompleksler, N, N'-dimetilformamidde ve dimetilsulfoksitte çözünmekte olup su ve etil alkolde çözünmemektedir.

Gül kırmızısı renkteki $[\text{Ni}(\text{L}^1\text{H})_2]$ kompleksinin, erime sıcaklığı $250\text{ }^\circ\text{C}$ den yüksektir. Verim %89 olup, hesaplanan mol ağırlığı $612,19\text{ g/mol}$ 'dür.

Bileşiğin, $\text{C}_{26}\text{H}_{34}\text{N}_8\text{O}_6\text{Ni}$ formülüne göre hesaplanan ve elementel analizle bulunan % bileşim değerleri aşağıda verilmiştir:

Tablo.3.5. $\text{C}_{26}\text{H}_{34}\text{N}_8\text{O}_6\text{Ni}$ bileşiğinin elementel analiz değerleri

	% C	% H	% N
Hesaplanan	50,92	5,59	18,27
Bulunan	51,58	5,68	18,55

Yeşil renkli $[\text{Cu}(\text{L}^1\text{H})_2]$ kompleksinin, erime sıcaklığı $250\text{ }^\circ\text{C}$ den yüksektir. Verim %90 olup, hesaplanan mol ağırlığı $617,73\text{ g/mol}$ 'dür.

Bileşiğin, $\text{C}_{26}\text{H}_{34}\text{N}_8\text{O}_6\text{Cu}$ formülüne göre hesaplanan ve elementel analizle bulunan % bileşim değerleri tabloda verilmiştir:

Tablo.3.6. C₂₆H₃₄N₈O₆ Cu bileşiğinin elementel analiz değerleri

	% C	% H	% N
Hesaplanan	50,52	5,54	18,13
Bulunan	51,37	5,68	18,37

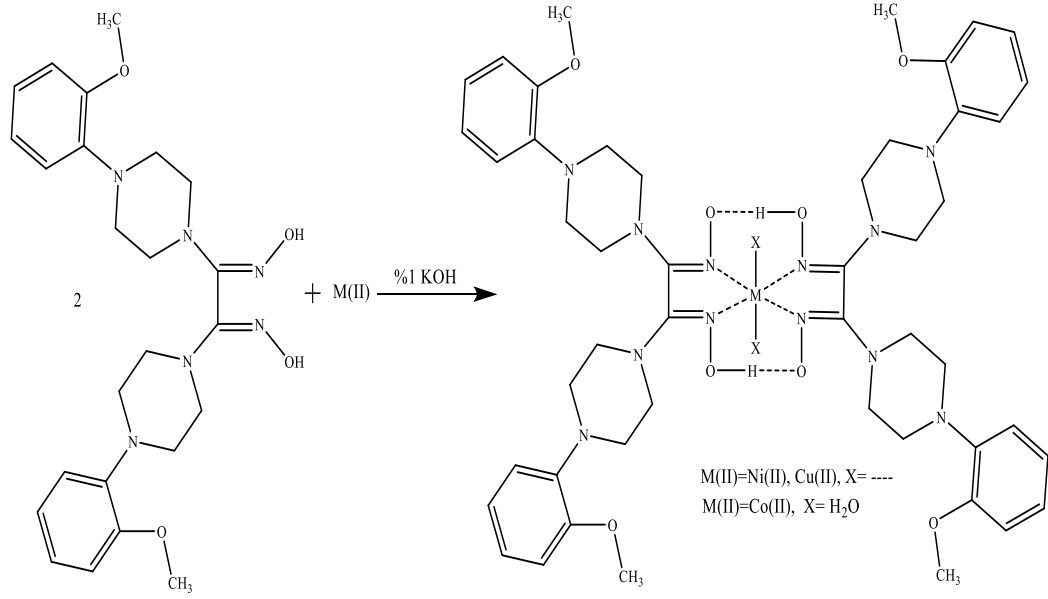
Koyu kahve renkli [Co(L¹H)₂].2H₂O kompleksinin, erime sıcaklığı 250 °C den yüksektir. Verim % 86 olup, hesaplanan mol ağırlığı 649,21 g/mol 'dür. Bileşiğin, C₂₆H₃₈N₈O₈Co formülüne göre hesaplanan ve elementel analizle bulunan % bileşim değerleri aşağıda verilmiştir:

Tablo.3.7. C₂₆H₃₈N₈O₈Co bileşiğinin elementel analiz değerleri

	% C	% H	% N
Hesaplanan	48,08	5,90	17,25
Bulunan	49,18	6,04	17,72

3.3.2. Anti-bis[di(1-(2-metoksifenil)piperazin)glioksimato] Nikel(II), Bakır(II) ve Kobalt(II) Komplekslerinin Sentezi

Ni(II), Cu(II) ve Co(II) komplekslerinin sentezi için 5 mmol L²H₂ ligandının 50 mL etanoldeki çözeltisine, (CH₃COO)₂Ni.4H₂O, (CH₃COO)₂Cu.H₂O ve (CH₃COO)₂Co.4H₂O'nun her birinin 2,5 mmol 'ünün 20 mL etanol-su karışımındaki çözeltileri karıştırılarak damla damla ilave edildi. Oda şartlarında karıştırılmaya 2 saat daha devam edildi. Ortamın pH'sını 7 ye yükseltmek için % 1 'lik KOH çözeltisi damla damla ilave edildi. Karışım 30-40 °C'de 2 saat daha karıştırıldı ve süzüldü. Çökelek etanol ve su ile yıkandıktan sonra kurutuldu.



Şekil 3.9. Anti-bis[di(1-(2-metoksifenil)piperazin)glioksimate] Nikel(II), Bakır(II) ve Kobalt(II) komplekslerinin sentezi

Kompleksler, N,N'-dimetilformamid ve dimetilsülfoksitte çözünmekte olup su ve etil alkolde çözünmemektedir. Gül kırmızısı renkli $[Ni(L^2H)_2]$ kompleksinin, erime sıcaklığı 250 °C den yüksektir. Verim % 89 olup, hesaplanan mol ağırlığı 992,41g/mol 'dür. Bileşiğin, $C_{48}H_{62}N_{12}O_8Ni$ formülüne göre hesaplanan ve elementel analizle bulunan % bileşim değerleri aşağıda verilmiştir:

Tablo.3.8. $C_{48}H_{62}N_{12}O_8Ni$ bileşiğinin elementel analiz değerleri

	% C	% H	% N
Hesaplanan	58,01	6,29	16,91
Bulunan	59,46	6,47	17,33

Yeşil renkli $[Cu(L^2H)_2]$ kompleksinin, erime sıcaklığı 250 °C den yüksektir. Verim %87 olup, hesaplanan mol ağırlığı 997,41 g/mol'dür. Bileşiğin, $C_{48}H_{62}N_{12}O_8Cu$ formülüne göre hesaplanan ve elementel analizle bulunan % bileşim değerleri aşağıda verilmiştir:

Tablo.3.9. C₄₈H₆₂N₁₂O₈ Cu bileşiminin elementel analiz değerleri

	% C	% H	% N
Hesaplanan	57,72	6,26	16,83
Bulunan	58,67	6,58	16,75

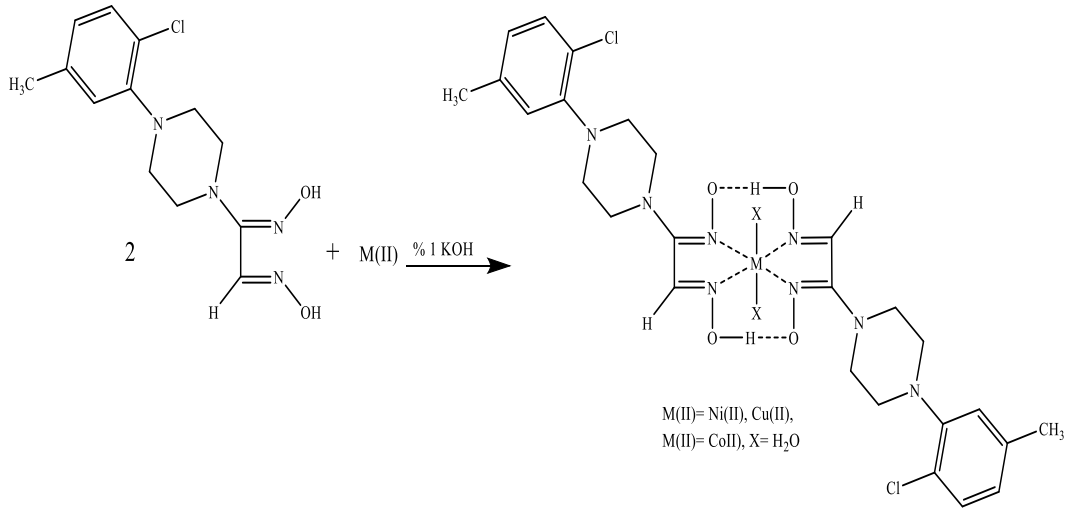
Koyu kahve renkli [Co(L²H)₂].2H₂O kompleksinin, erime sıcaklığı 250 °C den yüksektir. Verim %85 olup, hesaplanan mol ağırlığı 1029,43 g/mol'dür. Bileşimin, C₄₈H₆₆N₁₂O₁₀Co formülüne göre hesaplanan ve elementel analizle bulunan % bileşim değerleri aşağıda verilmiştir:

Tablo.3.10. C₄₈H₆₆N₁₂O₁₀Co bileşiminin elementel analiz değerleri

	% C	% H	% N
Hesaplanan	55,97	6,46	16,32
Bulunan	56,64	6,59	16,59

3.3.3. Anti-bis[1-(5-kloro-2-metilfenil)piperazinglioksimate] Nikel(II), Bakır(II) ve Kobalt(II) Komplekslerinin Sentezi

Ni(II), Cu(II) ve Co(II) komplekslerinin sentezi için 5 mmol L³H₂ ligandının 50 mL etanoldeki çözeltisine, (CH₃COO)₂Ni.4H₂O, (CH₃COO)₂Cu.H₂O ve (CH₃COO)₂Co.4H₂O'nun her birinin 2,5 mmol'ünün 20 mL etanol-su karışımındaki çözeltileri karıştırılarak damla damla ilave edildi. Oda şartlarında karıştırılmaya 2 saat daha devam edildi. Ortamın pH'sını 7' ye yükseltmek için %1'lik KOH çözeltisi damla damla eklendi. Karışım 30-40 °C 'de 2 saat daha karıştırıldı ve süzüldü. Çökelek etanol ve su ile yıkandıktan sonra kurutuldu.



Şekil 3.10. Anti-bis[1-(5-kloro-2-metilfenil)piperazinglioksimate] Nikel(II), Bakır(II) ve Kobalt(II) komplekslerinin sentezi

Kompleksler, N,N'-dimetilformamidde ve dimetilsülfoksitte çözünmekte olup su ve etil alkolde çözünmemektedir. Gül kırmızısı renkli $[Ni(L^3H)_2]$ kompleksinin, erime sıcaklığı 250 °C den yüksektir. Verim % 88 olup, hesaplanan mol ağırlığı 648,12g/mol 'dür.

Bileşiğin, $C_{26}H_{32}Cl_2N_8O_4Ni$ formülüne göre hesaplanan ve elementel analizle bulunan % bileşim değerleri aşağıda verilmiştir:

Tablo.3.11. $C_{26}H_{32}Cl_2N_8O_4Ni$ bileşiğinin elementel analiz değerleri

	% C	% H	% N
Hesaplanan	48,03	4,96	17,23
Bulunan	49,23	5,09	17,33

Yeşil renkli $[Cu(L^3H)_2]$ kompleksinin, erime sıcaklığı 250 °C den yüksektir. Verim % 87 olup, hesaplanan mol ağırlığı 653,12 g/mol 'dür.

Bileşiğin, $C_{26}H_{32}Cl_2N_8O_4Cu$ formülüne göre hesaplanan ve elementel analizle bulunan % bileşim değerleri aşağıda verilmiştir:

Tablo.3.12. $C_{26}H_{32}Cl_2N_8O_4Cu$ bileşiğinin elementel analiz değerleri

	% C	% H	% N
Hesaplanan	47,67	4,92	17,11
Bulunan	48,86	5,04	17,54

Koyu kahve renkli $[Co(L^3H)_2].2H_2O$ kompleksinin, erime sıcaklığı $250\text{ }^\circ C$ den yüksektir. Verim % 85 olup, hesaplanan mol ağırlığı $686,14\text{ g/mol}$ 'dür.

Bileşiğin, $C_{26}H_{36}Cl_2N_8O_6Co$ formülüne göre hesaplanan ve elementel analizle bulunan % bileşim değerleri aşağıda verilmiştir:

Tablo.3.13. $C_{26}H_{36}Cl_2N_8O_6Co$ bileşiğinin elementel analiz değerleri

	% C	% H	% N
Hesaplanan	45,49	5,29	16,32
Bulunan	46,28	5,38	16,59

3.3.4. Anti-bis[1-(5-kloro-2-metilfenil)piperazinglioksimato] Nikel(II), Bakır(II) ve Kobalt(II) Komplekslerinin Sentezi

Ni(II), Cu(II) ve Co(II) komplekslerinin sentezi için 5 mmol L^4H_2 ligandının 50 mL etanoldeki çözeltisine, $(CH_3COO)_2Ni.4H_2O$, $(CH_3COO)_2Cu.H_2O$ ve $(CH_3COO)_2Co.4H_2O$ 'nun her birinin $2,5\text{ mmol}$ 'ünün 20 mL etanol-su karışımındaki çözeltileri karıştırılarak damla damla ilave edildi. Oda şartlarında karıştırılmaya 2 saat daha devam edildi. Ortamın pH 'sını 7 ye yükseltmek için % 1 'lik KOH çözeltisi damla damla ilave edildi. Karışım $30-40\text{ }^\circ C$ 'de 2 saat daha karıştırıldı ve süzüldü. Çökelek etanol ve saf su ile yıkandıktan sonra kurutuldu.

Tablo.3.15. $C_{48}H_{58}Cl_4N_{12}O_4Cu$ bileşiminin elementel analiz değerleri

	% C	% H	% N
Hesaplanan	53,76	5,45	15,67
Bulunan	55,06	5,59	16,11

Koyu kahve renkli $[Co(L^4H)_2].2H_2O$ kompleksinin, erime sıcaklığı $250\text{ }^\circ\text{C}$ den yüksektir. Verim % 85 olup, hesaplanan mol ağırlığı 1108.45 g/mol 'dür.

Bileşimin, $C_{48}H_{62}Cl_4N_{12}O_6Co$ formülüne göre hesaplanan ve elementel analizle bulunan % bileşim değerleri aşağıda verilmiştir:

Tablo.3.16. $C_{48}H_{62}Cl_4N_{12}O_6Co$ bileşiminin elementel analiz değerleri

	% C	% H	% N
Hesaplanan	52,23	5,66	15,23
Bulunan	53,20	5,78	15,52

4. BULGULAR, DEĞERLENDİRME VE TARTIŞMA

4.1. Spektroskopik Değerlendirmeler

4.1.1. UV-VIS Spektrum Değerlendirmesi

Sentezlenen ligand ve komplekslerin DMSO içerisinde 10^{-3} - 10^{-5} M aralıkdaki derişimlerde 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.

Kılıç ve arkadaşlarının yaptıkları çalışmada sentezlenen piperazin türevi içeren oksim ligandları ve metal komplekslerinin DMSO çözücüsü içerisinde elde edilen UV-VIS spektrumlarına ait önemli absorpsiyon bantları tablo 4.1’de verilmiştir (Kılıç, vd., 2007).

Tablo 4.1. Kılıç ve arkadaşları tarafından sentezlenen ligand ve komplekslerine ait UV-VIS değerleri

BİLEŞİK	Dalga Boyu				
L^1H_2	228(5,56)	265(4,37)			
$[Co(L^1H_2)_2].2H_2O$	215(4,18)	260(3,71)	510(2,15)	680(1,78)	
$[Cu(L^1H_2)_2]$	227(4,74)	265 (3,84)	527(2,42)	628(2,11)	
$[Ni(L^1H_2)_2]$	217(3,89)	248(3,15)	470(2,85)	562(2,09)	
(L^2H_2)	210(5,44)	243(4,61)	275(3,75)		
$[Co(L^2H_2)_2].2H_2O$	211(5,34)	237(4,21)	276(3,36)	310(3,04)	643(1,89)
$[Cu(L^2H_2)_2]$	224(4,75)	240(4,13)	269(3,72)	638(2,03)	
$[Ni(L^2H_2)_2]$	234(5,19)	273(4,42)	472(3,18)	558(2,14)	
$[Co(L^3H_2)_2].2H_2O$	286(4,62)	346(3,21)	427(2,06)	638(1,84)	
$[Cu(L^3H_2)_2]$	276(4,18)	350*(3,83)	372(3,26)	445(2,74)	641(2,03)
$[Ni(L^3H_2)_2]$	273(4,73)	361*(4,30)	419(3,30)	562(2,13)	

Elde edilen spektrumlarda, L¹H₂ ligandı 228-265 nm arasında iki absorpsiyon bandı, L²H₂ ligandı ise 210-275 nm arasında üç absorpsiyon bandı gözlenmiştir. Gözlenen bu absorpsiyon bandlarının benzen halkasına ve -C=N grubuna ait $\pi \rightarrow \pi^*$ geçişine ait olduğu belirlenmiştir. 310-372 nm arasında görülen absorpsiyon bandlarının ligandlara ait $n \rightarrow \pi^*$ geçişlerinden kaynaklandığı belirlenmiştir. İlave olarak kompleks yapılarda, 419-527 nm arasında, metalden-liganda yük aktarım transferlerine ait absorpsiyon bandları olduğu ve zayıf metal d-d geçişlerine ait bandların ise 419-568 nm arasında ortaya çıktığı görülmüştür.

Macit ve arkadaşlarının hazırladığı piperazin türevi içeren oksim ligandları ve bu ligandların metal komplekslerine ait UV-VIS spektrum değerleri Tablo 4.2 'de verilmiştir (Macit, vd.,1998).

Tablo 4.2. Macit ve arkadaşları tarafından sentezlenen ligand ve komplekslerine ait UV-VIS değerleri

Bileşik	$\pi \rightarrow \pi^*$	$n \rightarrow \pi^*$	Yük Transferi
	λ_{\max} , nm	λ_{\max} , nm	
^a MPGH ₂	229 (6233)	281 (2402)	
^a BPGH ₂	210 (14283)	291 (3000)	
^b BMPGH ₂		233 (6516)	
^b BBPGH ₂		233 (9485)	
^c (MPGH) ₂ Ni	263 (27940)	317 (81640)	471 (3350)
^c (MPGH) ₂ Cu	241 (34700)	281 (29300)	
^d (MPGH) ₂ Co	265 (24280)	296 (16800)	
^c (BPGH) ₂ Ni	267 (22493)	323 (12892)	471 (2040)
^c (BPGH) ₂ Cu	245 (34200)	283 (27950)	
^d (BPGH) ₂ Co	264 (21600)	297 (129509)	
^c (BMPGH) ₂ Ni	261 (23500)	319 (133809)	471 (2150)
^c (BMPGH) ₂ Cu	245 (27200)	284 (15350)	
^d (BMPGH) ₂ Co	265 (25400)	299 (16350)	
^c (BBPGH) ₂ Ni	247 (18640)	313 (8860)	467 (1450)
^c (BBPGH) ₂ Cu	243 (29400)	285 (17600)	
^d (BBPGH) ₂ Co	265 (25600)	297 (17300)	

Taner ve arkadaşları tarafından yapılan çalışmada ise, piperazin türevi içeren oksim ligandları ve bu ligandların kompleksleri sentezlenmiş. Yapılan çalışmada 264 nm civarında gözlenen bandların $\pi \rightarrow \pi^*$ geçişlerine ait olduğu belirtilmiştir. Aynı

çalışmada sentezlenen nikel kompleksleri için ise sırasıyla 345-377 ve 417-474 nm civarlarında gözlenen absorpsiyon bandlarının ise $n \rightarrow \pi^*$ ve liganddan-metale yük transferine ait olduğu belirtilmiştir (Taner, vd., 2013).

Tez çalışmasında sentezlenen ligand ve komplekslere ait UV-VIS spektrumları ekler bölümünde, absorpsiyon bandlarına ait dalga boyudeğerleri Tablo 4.3 verilmiştir.

Tablo 4.3. Yapılan çalışmada sentezlenen ligand ve komplekslerinin UV-VIS değerleri

Bileşik	$\pi \rightarrow \pi^*$	$n \rightarrow \pi^*$	Yük Transferi
L ¹ H ₂	258(13100)	286 (6300)	
[Ni(L ¹ H) ₂]	262(57600)	323(29500)	382(1690)
[Cu(L ¹ H) ₂]	262(74700)	281(70200)	
[Co(L ¹ H) ₂].2H ₂ O	263(86900)	285(69700)	
L ² H ₂	261(92200)	288(43800)	
[Ni(L ² H) ₂]	260(57100)	286(39400)	388(1920)
[Cu(L ² H) ₂]	261(69600)	287(42700)	
[Co(L ² H) ₂].2H ₂ O	261(59800)	284(35700)	
L ³ H ₂	260(42100)	289(22600)	
[Ni(L ³ H) ₂]	261(20000)	287(48300)	379(7800)
[Cu(L ³ H) ₂]	263(67000)	277(63600)	
[Co(L ³ H) ₂].2H ₂ O	262(96500)	289(66700)	
L ⁴ H ₂	259(27000)	285(11100)	
[Ni(L ⁴ H) ₂]	261(93800)	291(31500)	367(7100)
[Cu(L ⁴ H) ₂]	261(62200)	287(22300)	
[Co(L ⁴ H) ₂].2H ₂ O	260(32000)	292(21000)	

Ligand ve metal komplekslerinin UV-Vis spektrumlarında 258-262 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 olarak görülmüştür. 250 nm altında görülen absorpsiyon bandları ise benzen halkasına ait $\pi \rightarrow \pi^*$ geçişlerine aittir. Sentezlenen ligandların nikel

komplekslerine ait spektrumlarda 367-382 nm’de gözlemlenen bandlar ise ligandan metale yük aktarım geçişlerine aittir. Spektrumlardan elde edilen değerler incelendiğinde, absorpsiyon değerlerinin literatürde verilen değerler ile uyumlu olduğu görülmüştür.

4.1.2. 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, piperazin ve oksim bileşikleri kullanılarak sentezlenen ligandlara ait karakteristik IR titreşim değerleri, çalışmalara ait yayınlanan makale ve tezlerden belirlenmiştir.

Yılmaz ve arkadaşları tarafından yapılan çalışmada, piperazin türevi içeren vic-dioksim ligandı ve bu liganların nikel 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 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 (Yılmaz, vd., 2010).

Kılıç ve arkadaşlarının, yaptıkları çalışmada piperazin türevi içeren üç farklı vic-dioksim ligandı ve metal komplekslerinin kızıl ötesi spektrumuna ait titreşim değerleri verilmiştir. Ligandlara ait O-H gerilme titreşimleri 3647-3110 cm^{-1} arasında titreşim dalga sayısına ait bandlar gözlenmiştir. Aynı şekilde, karakteristik C=N ve N-O gerilim titreşim dalga sayısına karşılık bandları ise 1638 cm^{-1} ve 988 cm^{-1} ’de gözlenmiştir. Komplekslere ait infrared spektrumları incelendiğinde ise N-O gerilme titreşiminin 964-990 cm^{-1} ve C=N gerilmelerinin ise 1615-1632 cm^{-1} arasında olduğu görülmüştür. Ligand yapılarındaki C=N ve N-O gerilme titreşimleri dalga sayılarında

meydana gelen bir miktar değişim ise, ligandların metal atomuna N atomları üzerinden koordine olduğunu göstermektedir. Metal komplekslerinde 1765-1700 cm^{-1} arasında omuz şeklinde görülen bandlar molekül içi hidrojen bağı oluşmasına ($\text{O-H}\cdots\text{O}$) ait eğilme titreşimleridir. Gözlenen bu eğilme titreşimleri, elde edilen komplekslerin kare düzlem ve oktahedral geometriye sahip olduklarını göstermektedir (Kılıç, vd., 2007).

Tez kapsamında sentezlenen anti-1-(2-metoksifenil)piperazinglioksim (L^1H_2) ligandına ait Şekil 4.24 'de verilen kızıl ötesi spektrumu incelendiğinde, liganda ait O-H gerilme titreşimi 3192 cm^{-1} , C=N gerilme titreşimi 1628 cm^{-1} ve N-O gerilme titreşiminin ise 999,7 cm^{-1} de titreşim rezonans bandı verdiği görülmüştür. Liganda ait aromatik C-H titreşim gerilimlerinin 3030-3060 cm^{-1} arasında ve CH_2 grubu C-H titreşim gerilimlerinin ise 2917-2816 cm^{-1} aralığında oldukları anlaşılmıştır.

$[\text{Ni}(\text{L}^1\text{H}_2)]$ kompleksine ait Şekil 4.26 'de verilen infrared spektrumu incelendiğinde C=N titreşim geriliminin 1566 cm^{-1} 'de, N-O gerilim titreşiminin ise 1031 cm^{-1} 'de band verdiği gözlenmiştir. L^1H_2 ligandına göre C=N ve N-O titreşim gerilimlerinin dalga sayılarında meydana gelen değişim, ligandın metale azot atomu üzerinden koordine olduğunu göstermektedir. Aromatik C-H gerilmeleri 3030-3056 cm^{-1} arasında ve CH_2 grubundaki C-H gerilimleri ise 2940-2829 cm^{-1} aralığında titreşim bandı vermiştir. Spektrumda 1743 cm^{-1} de görülen omuz şeklindeki zayıf pik, $\text{O-H}\cdots\text{O}$ eğilme titreşimine ait olup, nikel kompleksinin kare düzlem geometride olduğunu kanıtlamaktadır.

$[\text{Cu}(\text{L}^1\text{H}_2)]$ kompleksine ait, Şekil 4.28 'de verilen infrared spektrumu incelendiğinde C=N titreşim geriliminin 1548 cm^{-1} 'de, N-O titreşim geriliminin ise 1022 cm^{-1} 'de absorpsiyon bandı verdiği gözlenmiştir. L^1H_2 ligandında C=N ve N-O titreşim gerilimlerinin frekanslarında meydana gelen değişim ligandın metal atomuna N üzerinden koordine olduğunu göstermektedir. Ayrıca 1720 cm^{-1} görülen zayıf omuz şeklindeki absorpsiyon bandı, $\text{O-H}\cdots\text{O}$ eğilim titreşimine aittir. Yapıdaki aromatik C-H gerilimleri 3035-3081 cm^{-1} arasında olup, CH_2 grubundaki C-H gerilim titreşimleri ise 2940-2890 cm^{-1} aralığında gözlenmiştir.

$[\text{Co}(\text{L}^1\text{H}_2)].2\text{H}_2\text{O}$ kompleksine ait Şekil 4.30 'de verilen kızıl ötesi spektrumu incelendiğinde, C=N titreşim geriliminin 1600 cm^{-1} 'de, N-O grubunun ise 1018 cm^{-1} 'de titreşim gerilim bandı verdiği gözlenmiştir. L^1H_2 ligandına göre, C=N ve N-O titreşim gerilimlerinin dalga sayılarında meydana gelen değişimler ise ligandın metal

atomuna N üzerinden koordine olduğunu göstermektedir. Yapıdaki aromatik C-H gerilmeleri 3035-3068 cm^{-1} arasında ve CH_2 grubuna ait C-H gerilmelerinin ise 2923-2790 cm^{-1} aralığında titreşim bandı verdiği anlaşılmıştır. Kobalt kompleksinin infrared spektrumu $[\text{Ni}(\text{L}^1\text{H})_2]$ ve $[\text{Cu}(\text{L}^1\text{H})_2]$ komplekslerine ait infrared spektrumları ile karşılaştırıldığında en belirgin fark 3200-3600 cm^{-1} de görülen geniş ve yayvan absorpsiyon bandıdır. Bu band H_2O titreşim gerilimlerine ait olup, kompleks yapıda aqua grubununda bağlandığını kanıtlamaktadır. Ayrıca, 1789 cm^{-1} görülen zayıf omuz şeklindeki absorpsiyon piki O-H...O eğilme titreşimine aittir. Spektrumdan elde edilen veriler birleştirildiğinde molekül içi hidrojen bağının ve aqua grubunun varlığı kompleksin oktahedral geometride olabileceğini desteklemektedir.

Anti-di(1-(2-metoksifenil)piperazin)glioksimin (L^2H_2) ait Şekil 4.32 'de verilen kızıl ötesi spektrumu incelendiğinde liganda ait O-H geriliminin 3316 cm^{-1} , C=N titreşim gerilmesinin 1652 cm^{-1} ve N-O geriliminin ise 992,2 cm^{-1} de absorpsiyon yaptığı görülmüştür. Liganda ait aromatik C-H gerilimlerinin 3078-3010 cm^{-1} arasında ve CH_2 grubuna ait C-H gerilim titreşimlerinin ise 2978-2837 cm^{-1} aralığında absorpsiyon piki vermiş olduğu görülür.

$[\text{Ni}(\text{L}^2\text{H})_2]$ kompleksi için Şekil 4.34 'de verilen infrared spektrumu incelendiğinde C=N gerilim titreşimlerinin 1590 cm^{-1} 'de, N-O gerilim titreşimlerinin ise 1010 cm^{-1} 'de absorpsiyon piki verdiği gözlenmiştir. L^2H_2 ligandına göre C=N ve N-O gerilim titreşimlerinin dalga sayılarında meydana gelen değişim, ligandın metal atomuna N üzerinden koordine olduğunu göstermektedir. Yapıdaki aromatik C-H gerilim titreşimlerinin 3062-3004 cm^{-1} arasında ve CH_2 grubundaki C-H gerilmeleri ise 2930-2802 cm^{-1} aralığında titreşim absorpsiyon bandı vermiştir. Yapıda 1658 cm^{-1} de gözlenen omuz şeklindeki zayıf band, O-H...O eğilme titreşimine ait olup nikel kompleksi için düşünülen kare düzlem geometri ile uyum göstermektedir.

$[\text{Cu}(\text{L}^2\text{H})_2]$ kompleksine ait Şekil 4.36 'de verilen kızıl ötesi spektrumu incelendiğinde C=N gerilim titreşimlerinin 1593 cm^{-1} 'de, N-O titreşim gerilimlerinin ise 1022 cm^{-1} 'de titreşim absorpsiyon piki verdiği gözlenmiştir. L^2H_2 ligandına göre C=N ve N-O titreşim gerilmelerinin dalga sayılarında meydana gelen değişim ligandın metal atomuna N üzerinden koordine olduğunu göstermektedir. Yapıdaki aromatik C-H gerilmeleri 3065-2975 cm^{-1} arasında ve CH_2 grubuna ait C-H gerilim titreşim bandları ise 2940-2837 cm^{-1} aralığında görülmüştür.

[Co(L²H₂)]₂.2H₂O kompleksine ait Şekil 4.38 'de verilen infrared spektrumu incelendiğinde, C=N titreşim gerilim absorpsiyon bandının 1591 cm⁻¹'de, N-O titreşim gerilim bandının ise 1021 cm⁻¹'de titreşim absorpsiyon bandı verdiği gözlenmiştir. L²H₂ ligandına göre C=N ve N-O gerilim titreşimlerinin dalga sayılarında meydana gelen değişim, ligandın metale azot atomu üzerinden koordine olduğunu göstermektedir. Yapıdaki aromatik C-H gerilmeleri 3066-3000 cm⁻¹ arasında ve CH₂ grubuna ait C-H gerilim titreşimlerinin ise 2962-2843 cm⁻¹ aralığında gözlenmiştir. Kobalt kompleksinin infrared spektrumunun [Ni(L²H₂)] ve [Cu(L²H₂)] komplekslerine ait kızıl ötesi spektrumları ile karşılaştırıldığında en belirgin fark 3200-3600 cm⁻¹ de görülen geniş yayvan titreşim absorpsiyon bandıdır. Bu band, H₂O titreşim gerilimlerine ait olup yapıda H₂O ligandının bulunduğunu kanıtlamaktadır. Ayrıca, 1723 cm⁻¹ 'de görülen zayıf omuz şeklindeki titreşim absorpsiyon bandı O-H...O eğilme titreşimine aittir. Absorpsiyon spektrumundan elde edilen veriler birleştirildiğinde molekül içi hidrojen bağının ve H₂O ligandının varlığı, kompleks geometrisinin oktahedral olabileceğini desteklemektedir.

Anti-1-(5-kloro-2-metilfenil)piperazinglioksimin (L³H₂) Şekil 4.40 'de verilen infrared spektrumu incelendiğinde liganda ait O-H gerilim titreşiminin 3394 cm⁻¹ , C=N titreşim geriliminin 1649 cm⁻¹ ve N-O titreşim geriliminin ise 996 cm⁻¹ de titreşim absorpsiyonu yaptıkları görülmüştür. Liganda ait aromatik C-H gerilmelerinin 3074-3010 cm⁻¹ arasında ve CH₂ grubuna ait C-H gerilmeleri ise 2943-2820 cm⁻¹ aralığında titreşim absorpsiyon bandı verdiği görülür.

[Ni(L³H₂)] kompleksine ait, şekil 4.42'da verilen kızıl ötesi spektrumu incelendiğinde C=N titreşim absorpsiyon 1590 cm⁻¹ 'de, N-O titreşim geriliminin ise 1001 cm⁻¹'de titreşim geriliminin bandı verdiği gözlenmiştir. L³H₂ ligandında görülen, C=N ve N-O titreşim gerilimlerinin dalga sayılarında kompleks durumunda meydana gelen değişim, koordinasyonun metal atomuna N atomu üzerinden olduğunu göstermektedir. Ligand yapıdaki aromatik C-H gerilim titreşim dalga bandı 3068-3007cm⁻¹ ve CH₂ grubundaki C-H titreşim gerilimlerinin ise 2914-2840 cm⁻¹ aralığında absorpsiyon bandı vermiştir. Spektrumda gözlenen, 1741cm⁻¹ 'de omuz şeklinde zayıf titreşim absorpsiyon bandı O-H...O eğilme titreşimine ait olup, nikel kompleksi için düşünülen kare düzlem geometri ile uyum göstermektedir.

[Cu(L³H₂)] kompleksine ait Şekil 4.44 'te verilen kızıl ötesi spektrumu incelendiğinde C=N titreşim geriliminin 1593 cm⁻¹'de, N-O titreşim geriliminin ise

1022 cm^{-1} 'de titreşim absorpsiyon bandı verdiği gözlenmiştir. L^3H_2 ligandına göre C=N ve N-O titreşim gerilimlerinin dalga sayılarında meydana gelen değişim ligandının metal atomuna azot atomu üzerinden koordine olduğunu göstermektedir. Yapıdaki aromatik C-H titreşim gerilimi 3081-3000 cm^{-1} ve CH_2 grubuna ait C-H titreşim geriliminin ise 2940-2849 cm^{-1} aralığında ortaya çıkmıştır.

$[\text{Co}(\text{L}^3\text{H}_2)] \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ kompleksine ait şekil 4.46 'de verilen infrared spektrumu incelendiğinde, C=N titreşim gerilimi 1601 cm^{-1} 'de, N-O titreşim geriliminin ise 1019 cm^{-1} 'de titreşim absorpsiyon bandı verdiği gözlenmiştir. L^3H_2 ligandına göre C=N ve N-O titreşim gerilmelerinin dalga sayılarında meydana gelen değişim, ligandın metal atomuna azot üzerinden koordine olduğunu göstermektedir. Aromatik yapıdaki C-H gerilimi 3071-3000 cm^{-1} arasında ve CH_2 grubuna ait C-H gerilimleri ise 2946-2840 cm^{-1} aralığında titreşim absorpsiyon bandı vermiştir. Kobalt kompleksinin infrared spektrumu, $[\text{Ni}(\text{L}^1\text{H}_2)]$ ve $[\text{Cu}(\text{L}^1\text{H}_2)]$ komplekslerine ait infrared spektrumları ile karşılaştırıldığında en belirgin fark 3200-3600 cm^{-1} de görülen geniş yayvan titreşim absorpsiyon bandıdır. Bu band H_2O titreşim gerilimine ait olup, yapıda aqua ligandının bulunduğunu kanıtlamaktadır. Ayrıca 1725 cm^{-1} görülen zayıf omuz şeklindeki band O-H...O eğilme titreşimine aittir. Spektrumdan elde edilen veriler birleştirilinde molekül içi hidrojen bağının ve H_2O ligandının varlığı kompleksin geometrisinin oktahedral olabileceğini desteklemektedir.

Anti-di(1-(5-kloro-2-metilfenil)piperazin)glioksim (L^4H_2) 'e ait Şekil 4.48'te verilen infrared spektrumu incelendiğinde ligand yapısındaki O-H geriliminin 3306 cm^{-1} , C=N gerilim titreşiminin 1642 cm^{-1} ve N-O gerilim titreşiminin ise 986 cm^{-1} de absorpsiyon yaptığı görülmüştür. Ligand yapısındaki aromatik C-H gerilimlerinin 3071-3005 cm^{-1} arasında ve CH_2 grubuna ait C-H gerilmelerinin ise 2965-2834 cm^{-1} aralığında titreşim absorpsiyon bandı verdiği gözlenmiştir.

$[\text{Ni}(\text{L}^4\text{H}_2)]$ kompleksine ait, Şekil 4.50 'de verilen kızıl ötesi spektrumu incelendiğinde C=N gerilim titreşiminin 1593 cm^{-1} ve N-O gerilim titreşiminin ise 1012 cm^{-1} 'de titreşim gerilim bandı verdiği gözlenmiştir. Kompleksin, L^4H_2 ligandına göre C=N ve N-O titreşim gerilimlerinin dalga sayılarında meydana gelen değişim, ligandın metal atomuna N üzerinden koordine olduğunu göstermektedir. Molekül yapısındaki aromatik C-H gerilimleri 3071-3029 cm^{-1} ve CH_2 grubuna ait C-H gerilimleri ise 2952-2818 cm^{-1} aralığında gözlenmiştir. Kompleks yapıda 1748 cm^{-1} dalga sayısında zayıf omuz şeklinde görülen titreşim absorpsiyon bandı O-H...O

eğilme titreşimine ait olup nikel kompleksi için düşünülen kare düzlem geometri ile uyum göstermektedir.

[Cu(L⁴H)₂] kompleksine ait Şekil 4.52 'de verilen kızıl ötesi spektrumu incelendiğinde, C=N gerilim titreşimlerinin 1590 cm⁻¹ 'de, N-O gerilim titreşimlerinin 1032 cm⁻¹ 'de absorpsiyon bandı verdiği gözlenmiştir. L⁴H₂ ligandına göre C=N ve N-O gerilim titreşimlerinin dalga sayılarında meydana gelen değişim ligandın metal atomuna azot üzerinden koordine olduğunu göstermektedir. Yapıdaki aromatik C-H gerilim titreşimlerinin 3068-3023 cm⁻¹ arasında ve alifatik CH₂ grubuna ait C-H gerilim titreşimlerinin ise 2955-2820 cm⁻¹ aralığında titreşim absorpsiyon bandı verdiği gözlenmiştir.

[Co(L⁴H)₂].2H₂O kompleksine ait şekil 4.54 'de verilen infrared spektrumu incelendiğinde C=N gerilim titreşimlerinin 1590 cm⁻¹ 'de, N-O titreşimlerinin ise 1035 cm⁻¹ 'de titreşim absorpsiyonu yaptığı gözlenmiştir. Kompleks spektrumu incelendiğinde, L¹H₂ ligandında göre C=N ve N-O gerilim titreşimlerinin dalga sayılarında meydana gelen değişim, ligandın metale N atomları üzerinden koordine olduğunu göstermektedir. Yapıdaki aromatik C-H gerilim titreşimleri 3068-3017 cm⁻¹ arasında ve alifatik CH₂ grubuna ait C-H gerilim titreşimleri ise 2946-2820 cm⁻¹ aralığında titreşim absorpsiyon piki vermiştir. Kobalt kompleksinin infrared spektrumu, [Ni(L⁴H)₂] ve [Cu(L⁴H)₂] komplekslerine ait infrared spektrumları ile karşılaştırıldığında en belirgin fark 3200-3600 cm⁻¹ de görülen geniş yayvan absorpsiyon bandıdır. Bu, su molekülü gerilim titreşimlerine ait olup, yapıda H₂O ligandının bulunduğunu kanıtlamaktadır. Ayrıca, 1757 cm⁻¹ 'de görülen zayıf omuz şeklindeki absorpsiyon piki, O-H...O eğilme titreşimine aittir. Kompleks spektrumdan elde edilen veriler birleştirildiğinde molekül hidrojen bağının ve aqua ligandının varlığı, kompleksin oktahedral geometride olabileceği fikrini desteklemektedir.

Tablo 1.4. Yapılan çalışmada sentezlenen ligand ve komplekslerinin FT-IR değerleri

Bileşik	$\bar{\nu}(\text{OH})$	$\bar{\nu}$ (Aroatik C-H)	$\bar{\nu}$ (Alifatik C-H)	$\bar{\nu}$ (O-H..O)	$\bar{\nu}(\text{C=N})$	$\bar{\nu}(\text{N-O})$
L^1H_2	3282	3060-3030	2917-2816	-	1628	999
$[\text{Ni}(\text{L}^1\text{H}_2)]$		3030-3056	2940-2829	1743	1566	1031
$[\text{Cu}(\text{L}^1\text{H}_2)]$		3081-3035	2940-2890	1720	1548	1022
$[\text{Co}(\text{L}^1\text{H}_2)].2\text{H}_2\text{O}$		3070-3035	2957-2857	1789	1600	1018
(L^2H_2)	3316	3074-3010	3000-2837	-	1652	992
$[\text{Ni}(\text{L}^2\text{H}_2)]$		3062-3004	2930-2802	1658	1590	1010
$[\text{Cu}(\text{L}^2\text{H}_2)]$		3065-2975	2940-2837	-	1593	1022
$[\text{Co}(\text{L}^2\text{H}_2)].2\text{H}_2\text{O}$		3066-3000	2962-2843	1723	1591	1021
L^3H_2	3394	3074-3010	2943-2820		1649	996
$[\text{Ni}(\text{L}^3\text{H}_2)]$		3068-3007	2914-2840	1741	1590	1001
$[\text{Cu}(\text{L}^3\text{H}_2)]$		3081-3000	2940-2849		1593	1022
$[\text{Co}(\text{L}^3\text{H}_2)].2\text{H}_2\text{O}$		3071-3000	2946-2840	1725	1601	1019
L^4H_2	3306	3071-3005	2965-2834		1642	986
$[\text{Ni}(\text{L}^4\text{H}_2)]$		3071-3029	2952-2818	1748	1593	1012
$[\text{Cu}(\text{L}^4\text{H}_2)]$		3068-3023	2955-2820		1590	1032
$[\text{Co}(\text{L}^4\text{H}_2)].2\text{H}_2\text{O}$		3068-3017	2946-2820	1757	1590	1035

4.1.3. ¹H-NMR Spektrum Değerlendirmesi

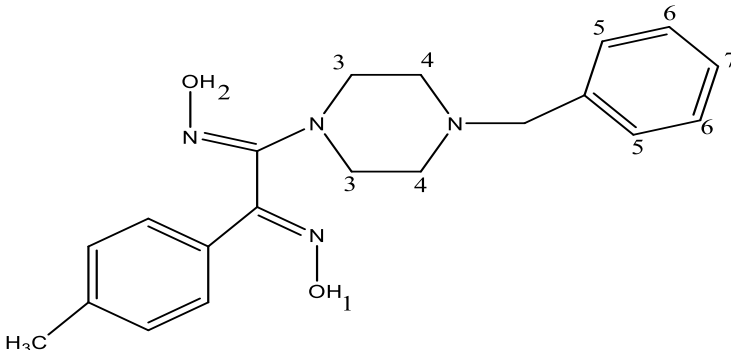
Sentezlenen piperazin türevi oksimlerin ¹H-NMR spektrumları DMSO_{d6} çözücüsü kullanılarak alınmıştır.

Vic-dioksim bileşikleri için literatürde verilen ¹H-NMR spektrumları incelendiğinde sentezlenen oksim ligandlarının simetrik veya asimetrik çevreye sahip olmalarının -OH grubuna ait protonların pik değerlerini farklılaştırdığı görülmüştür. Asimetrik gruplara sahip olan vic-dioksim ligandlarına ait -OH grubu protonlarının 9,50-11,30 ppm aralığında iki adet tekli pik verdiği görülmüştür. Simetrik gruplara sahip olan oksim ligandlarında ise, her iki -OH grubuna ait protonların 9,50-11,30 ppm aralığında bir adet tekli pik verdikleri belirlenmiştir (Kurtoğlu, vd., 2008; Tayfun, vd., 2021).

Sentezlenen ligandlara ait ekler kısmında verilen ¹H-NMR spektrumları incelendiğinde, spektrumlardan elde edilen değerler literatürde verilen değerler ile uyumlu olduğu gözlenmiştir.

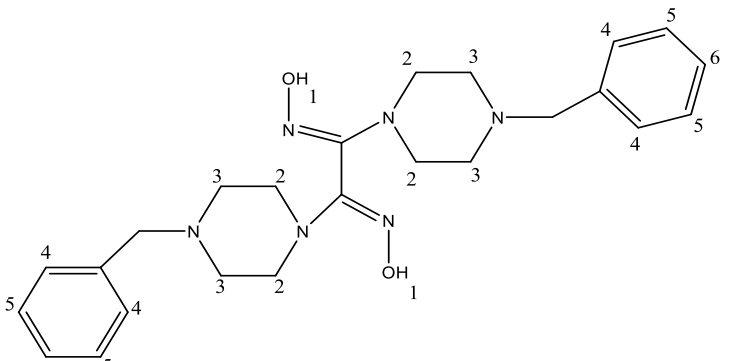
Taner ve arkadaşlarının, mono ve dikloroglioksim ile yapılan piperazin grubu içeren çalışmada, sentezlenen piperazin türevi vic-dioksim ligandlarının verdikleri ¹H-NMR spektrumlarına ait değerler Tablo 4.5 ve 4.6 'te verilmiştir (Taner, vd., 2013).

Tablo 4.5. Taner ve Arslan tarafından yapılan çalışmada sentezlenen ligandın ¹H-NMR değerleri



	δ, ppm
C=N-OH (1)	11,45
C=N-OH (2)	9,16
N-CH ₂ (3)	3,01
N-CH ₂ (4)	2,27
Aromatik H (5), (6), (7),	7,51-7,19

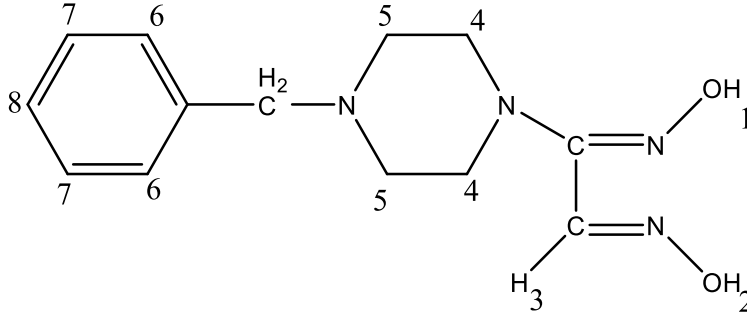
Tablo 4.6. Taner ve Arslan tarafından yapılan çalışmada sentezlenen ligandın ¹H-NMR değerleri



	δ, ppm
C=N-OH (1)	9,87
N-CH ₂ (2)	3,27
N-CH ₂ (3)	2,38
Aromatik H (4), (5), (6)	7,35-7,21

Macit ve arkadaşlarının yaptığı benzer bir çalışmada, piperazin türevi içeren vic-dioksim ligandları sentezlenmiştir (Macit, vd., 1998). Yapılan bu sentezlerde, vic-dioksim ligandlarının ¹H-NMR spektrumlarına ait değerler tablo 4.7 ve 4.8 'de verilmiştir.

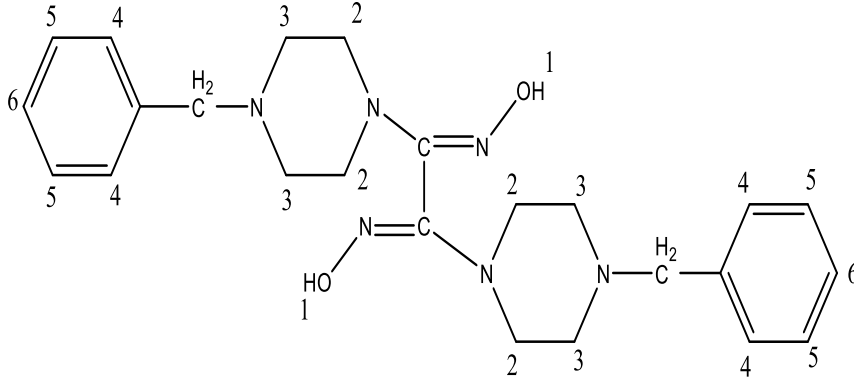
Tablo 4.7. Macit ve arkadaşları tarafından yapılan çalışmada sentezlenen ligandın ¹H-NMR değerleri



δ, ppm

C=N-OH (1)	11,7
C=N-OH (2)	10,4
N=C-H (3)	7,9
N-CH ₂ (4)	3,1
N-CH ₂ (5)	2,4
Aromatik H (6), (7), (8)	7,1-7,4

Tablo 4.8. Macit ve arkadaşları tarafından yapılan çalışmada sentezlenen ligandın $^1\text{H-NMR}$ değerleri



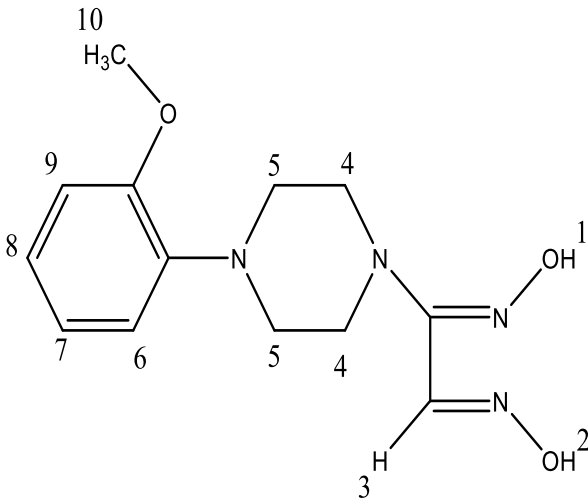
	δ , ppm
C=N-OH (1)	9,8
N-CH ₂ (2)	3,2
N-CH ₂ (3)	2,3
Aromatik H (4), (5), (6)	7,1-7,5

Yapılan çalışmalardaki literatür bulguları ile tez bileşiklerinden elde edilen $^1\text{H-NMR}$ değerleri, uyum açısından karşılaştırılarak bileşikler doğrulanmıştır.

Anti-1-(2-metoksifenil)piperazinglioksim ligandına (L^1H_2) ait $^1\text{H-NMR}$ spektrumu Şekil 4.56 'te görülmektedir. Çalışmada, elde edilen $^1\text{H-NMR}$ kimyasal kayma ve bu piklere ait integrasyon değerleri Tablo 4.9 'de verilmiştir. Ligandın $^1\text{H-NMR}$ spektrumlarından belirlenen protonlara ait integrasyon ve ortalama kimyasal kayma değerleri C=N-OH (H_1) ve C=N-OH (H_2) grup protonları için sırasıyla 11,72 ve 10,09 ppm 'de tekli iki pik şeklindedir. Bu iki protonun farklı kimyasal kayma değerlerinde olması, sentezlenen liganddaki OH gruplarının anti- konumlarda ancak, farklı çevrelere bağlı olduklarını göstermektedir. Yapıdaki, N=C-H (H_3) grubu protonu 7,95 ppm 'de tekli pik, benzen halkasına ait H_6 - H_7 - H_8 - H_9 aromatik protonlar ise 7,04-6,81 ppm aralığında çoklu pik vermiş oldukları görülür. Bu piklerin integrasyon değeri 4,07 olup sentezlenen ligand'da bulunan aromatik proton sayısı ile uyumludur.

Liganda ait N-CH₂ (H₄) ve N-CH₂(H₅) protonları ise sırasıyla 3,18 ve 2,96 ppm 'de rezonansa geldikleri gözlenmiştir. Piklere ait integrasyon değerleri 4,09 olup sentezlenen ligand'dakiN-CH₂ proton sayıları ile uyum göstermektedir. Ligandın O-CH₃ (H₁₀) grubuna ait protonlar 3,76 ppm 'de tekli pik vermektedir. Bu kimyasal kayma değeri, alkil grubunun bağlı olduğu oksijen atomunun elektronegatifliğinden kaynaklanmaktadır. Bu durumun alifatik alkil grubunun literatürde verilen değerlere göre, daha düşük alanda rezonansa gelmesine neden olduğu, rezonans değerlerinin ise literatür ile uyumlu olduğu anlaşılmıştır. Sentezlenen ligandın ¹H-NMR spektrumun genişletilmiş pik değerleri şekil 4. 57 'de verilmiştir.

Tablo 4.9. L¹H₂ ligandına ait ¹H-NMR spektrum ve integrasyon değerleri

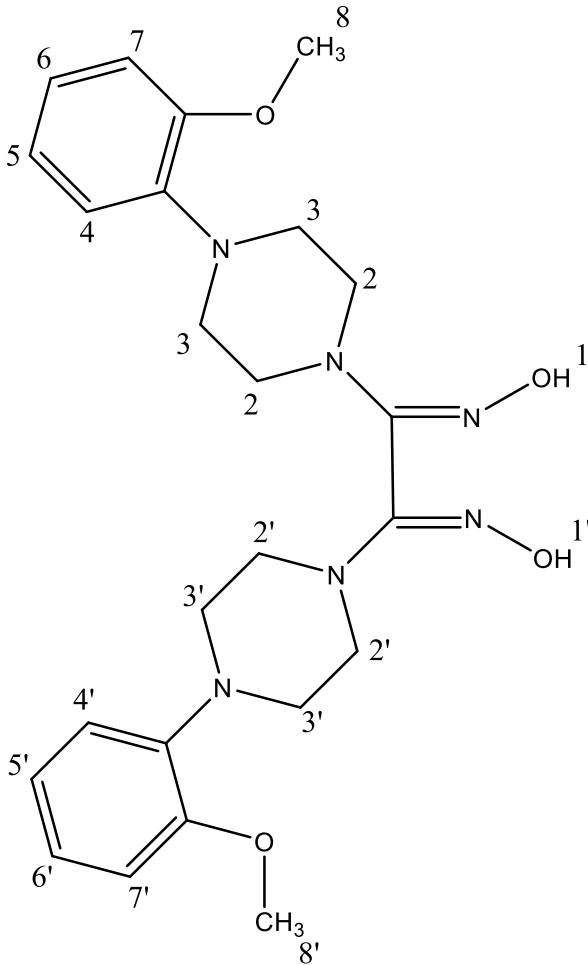


	δ ppm	Pik integ. ~ (Proton sayısı)
C=N-OH (H ₁)	11,74-11,70	1,00
C=N-OH (H ₂)	10,11-10,07	1,01~1,00
N=CH (H ₃)	7,96-7,94 (s)	1,04~1,00
N-CH ₂ (H ₄)	3,22-3,12 (d)	4,09~4,00
N-CH ₂ (H ₅)	3,01-2,92 (d)	4,09~4,00
Aromatik H (H ₆ , H ₇ , H ₈ , H ₉)	7,04-6,81 (m)	4,07~4,00
O-CH ₃ (H ₁₀)	3,80-3,70 (s)	2,78~ 3,00

s=singlet, d=dublet, m=multiblet

Anti-di(1-(2-metoksifenil)piperazin)glioksim ligandına (L^2H_2) ait 1H -NMR spektrumu Şekil 4.58 'te verilmiştir. Spektrumdan elde edilen pikler ve bu piklere ait integrasyon değerleri Tablo 4.10 'da verilmiştir. Sentezlenen bileşik protonlarına ait integrasyon ve ortalama kimyasal kayma değerleri spektrumda görüldüğü gibi C=N-OH (H_1) ve C=N-OH ($H_{1'}$) grup protonlar 9,91 ppm 'de tekli pik olarak çıkmıştır. Bu iki protonun aynı kimyasal kayma değerinde pik vermiş olması, sentezlenen anti-vicdioksim bileşiğinin simetrik ve benzer kimyasal çevreye sahip olduğunu göstermektedir. Ayrıca bu gruba ait proton integrasyonu yapıldığında 2,04 büyüklüğü, liganda ait iki proton sayısına eşdeğerdir. Benzen halkalarına ait H_4 , H_5 , H_6 , H_7 ve $H_{4'}$, $H_{5'}$, $H_{6'}$, $H_{7'}$ protonlar için 6,96-6,89 ppm aralığında çoklu pik gözlenmiştir. Bu piklerin integrasyon büyüklüğü 8,26 protona eşdeğer olup, sentezlenen ligand aromatik proton sayısı ile uyumludur. Liganda ait N-CH₂ ($H_2, H_{2'}$) ve N-CH₂ ($H_3, H_{3'}$) protonları ise sırasıyla 3,12 ve 2,94 ppm kimyasal kayma değerlerinde görülmüştür. Piklere ait integrasyon değerleri 8,21 olup sentezlenen ligandın N-CH₂ proton sayıları ile uyumludur. Ligandın O-CH₃ ($H_8, H_{8'}$) grubuna ait protonlar 3,76 ppm'de tekli pik vermektedir. Bu gruba ait protonların integrasyon değeri 6,24 olup, ligand yapısındaki O-CH₃ grubuna ait 6 protona eşdeğer ve gözlenen kimyasal kayma değerleri, literatür ile uyumludur. Sentezlenen ligandın 1H -NMR spektrumun genişletilmiş pik değerleri Şekil 4. 59 'de verilmiştir.

Tablo 4.10. L²H₂ ligandına ait ¹H-NMR spektrum ve integrasyon değerleri

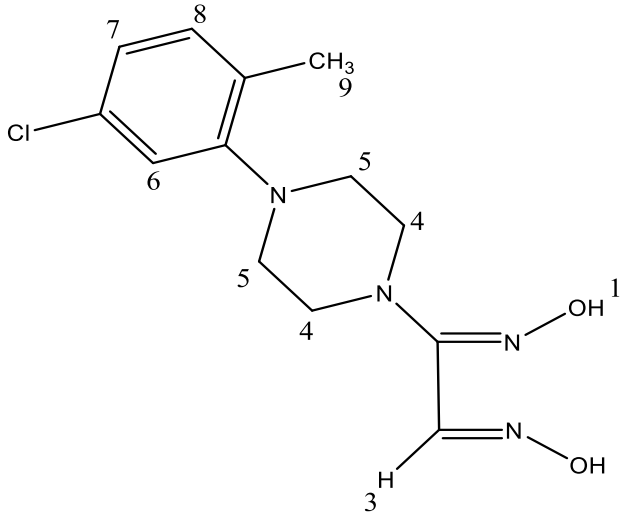


	δ ppm	Pik integ. ~ (Proton sayısı)
C=N-OH (H ₁ , H _{1'})	9,94-9,91 (s)	2,04~2,00
N-CH ₂ (H ₂ , H _{2'})	3,16-3,07 (m)	8,61~8,00
N-CH ₂ (H ₃ , H _{3'})	3,00-2,88 (m)	8,21~8,00
Aromatik H (H ₄ , H ₅ , H ₆ , H ₇ ve H _{4'} , H _{5'} , H _{6'} , H _{7'})	6,96-6,89 (m)	8,26~8,00
O-CH ₃ (H ₈ , H _{8'})	3,80-3,76 (s)	6,24~6,00

s=singlet, m=multiblet

Anti-1-(5-kloro-2-metilfenil)piperazinglioksim ligandına (L^3H_2) ait 1H -NMR spektrumu Şekil 4.60 'te görülmektedir. Spektrum incelenerek elde edilen pik ve bu piklere ait integrasyon değerleri ise Tablo 4.11 'ta verilmiştir. Liganda ait, spektrumda verilen protonlara ait integrasyon ve ortalama kimyasal kayma değerlerinin C=N-OH (H_1) ve C=N-OH (H_2) grup protonlar için sırasıyla 11,73 ve 10,12 ppm de tekli adet iki pik şeklinde olduğu görülür. Bu durum iki protonun farklı kimyasal çevreli ve ligandın anti- yapıda vic- dioksim bileşiği olduğunu göstermektedir. Molekülde, N=C-H (H_3) protonu 7,96 ppm 'de tekli pik vermiştir. Yapıda, benzen halkasına ait H_6 protonu 7,19-7,11 ppm aralığında, H_7 , H_8 protonları ise 7,01-6,95 ppm aralığında gözlenmiştir. Bu piklerin integrasyonu sırasıyla 0,98 ve 2,02 olup sentezlenen ligand'da bulunan aromatik proton sayısı ile uyumludur. Liganda ait, N-CH₂ (H_4) ve N-CH₂ (H_5) protonları sırası ile 3,19 ve 2,86 ppm kimyasal kayma değerlerinde gözlenmiştir. Piklere ait integrasyon değerleri 4,01 olup sentezlenen ligand'daki N-CH₂ proton sayıları ile uyum göstermektedir. Ligandın O-CH₃ (H_9) grubuna ait protonlar ise 2,20 ppm 'de tekli pik vermiştir. Elde edilen spektrum değerleri literatür ile uyum içindedir. Sentezlenen ligandın 1H -NMR spektrumun genişletilmiş pik değerleri Şekil 4. 61'de verilmiştir.

Tablo 4.11. L³H₂ ligandına ait ¹H-NMR spektrum ve integrasyon değerleri



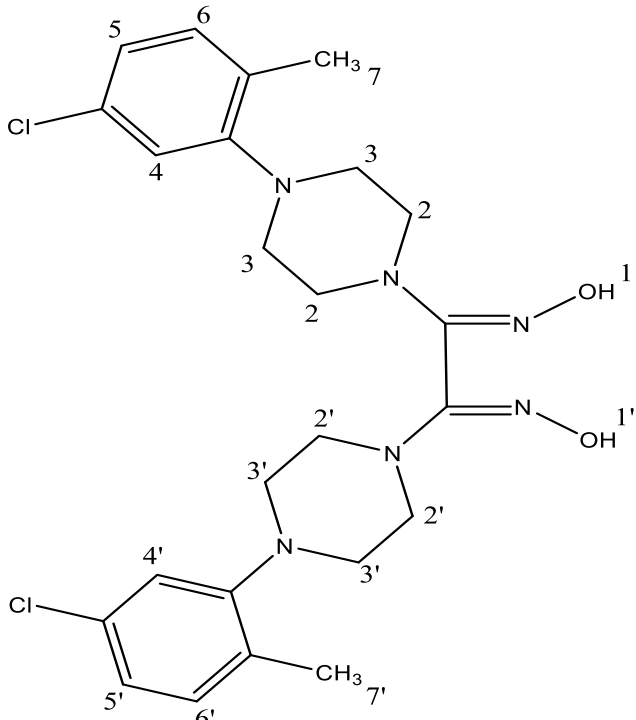
	δ ppm	Pik integ. ~(Proton sayısı)
C=N-OH (H ₁)	11,75-11,72 (s)	1,01~1,00
C=N-OH (H ₂)	10,13-10,11 (s)	0,98~1,00
N=C-H (H ₃)	7,98-7,95 (s)	1,00
N-CH ₂ (H ₄)	3,22-3,16 (m)	4,01~4,00
N-CH ₂ (H ₅)	2,90 -2,81 (m)	4,01~4,00
Aromatik H (H ₆)	7,19-7,11 (dd)	2,02~2,00
Aromatik H (H ₇ , H ₈)	7,01-6,95 (m)	0,98~1,00
CH ₃ (H ₉)	2,23-2,17 (s)	3,02~3,00

s=singlet, d=dublet, dd=dubletindubleti, m=multiblet

Anti-di(1-(5-kloro-2-metilfenil)piperazin)glioksim ligandına (L⁴H₂) ait ¹H-NMR spektrumu Şekil 4.62'de verilmiştir. Spektrum incelendiğinde elde edilen pik değerleri ve bu piklere ait integrasyonlar Tablo 4.12 'de verilmiştir. Liganda ait moleküldeki proton integrasyonu ve ortalama kimyasal kayma değerleri ise spektrumlarında, C=N-OH (H₁) ve C=N-OH (H₁') gruplarına ait protonların 9,98 ppm de tekli pik olarak görülmüştür. Bu iki protonun aynı kimyasal kayma değerinde pik vermesi sentezlenen anti- vic-dioksim bileşiğinin simetrik olduğunu göstermektedir. Ayrıca, bu gruba ait proton integrasyon değeri 2,02 büyüklüğünde olup iki proton sayısı ile uyumludur. Aromatik halkalarına ait H₄ ve H₄' protonlari için 7,17-7,15 ppm

aralığında tekli, H₅, H₆ ve H_{5'}, H_{6'} protonları için 7,01-6,99 ppm aralığında çoklu pikler gözlenmiştir. Bu piklerin toplam integrasyon değeri 5,96 olup sentezlenen ligand yapısındaki aromatik proton sayısı ile uyumludur. Liganda ait N-CH₂ (H₂, H_{2'}) ve N-CH₂ (H₃, H_{3'}) protonları için ise sırasıyla 3,13 ve 2,86 ppm'de kimyasal kayma değerleri gözlenmiştir. Bu protonlara ait integrasyon değerleri 8,12 ve 8,22 olup, ligand'daki N-CH₂ proton sayıları ile uyumludur. Ligandın CH₃ (H₇, H_{7'}) grubuna ait protonlar ise 2,21 ppm'de tekli pik vermektedir. Bu gruba ait protonların integrasyon değeri 5,81 olup, liganda ait CH₃ proton sayısının karşılığıdır. Yapılan çalışmada gözlenen bu kimyasal kayma değerlerinin literatür verileri ile uyumlu olduğu anlaşılmaktadır. Sentezlenen ligandın ¹H-NMR spektrumun genişletilmiş pik değerleri Şekil 4.63 'de verilmiştir.

Tablo 4.12. L⁴H₂ ligandına ait ¹H-NMR spektrum ve integrasyon değerleri



	δ ppm	Pik integ. ~ (Proton sayısı)
C=N-OH (H ₁ , H _{1'})	10,00-9,98 (s)	2,02~2,00
N-CH ₂ (H ₂ , H _{2'})	3,17-3,10 (m)	8,12~8,00
N-CH ₂ (H ₃ , H _{3'})	2,90-2,82 (m)	8,22~8,00
Aromatik H (H ₄ , H _{4'})	7,17-7,15 (dd)	1,85~2,00
Aromatik H (H ₅ , H ₆ ve H _{5'} , H _{6'})	7,01-6,97 (m)	4,11~4,00
CH ₃ (H ₇ , H _{7'})	2,24-2,18 (s)	5,81~6,00

s=singlet, d=dublet, dd=dubletindubleti, m=multiblet

4.1.4. ¹³C-NMR Spektrum Değerlendirmesi

Sentezlenen piperazin türevi oksimlerin ¹³C-NMR spektrumları DMSO_{d6} çözücüsü kullanılarak alınmıştır.

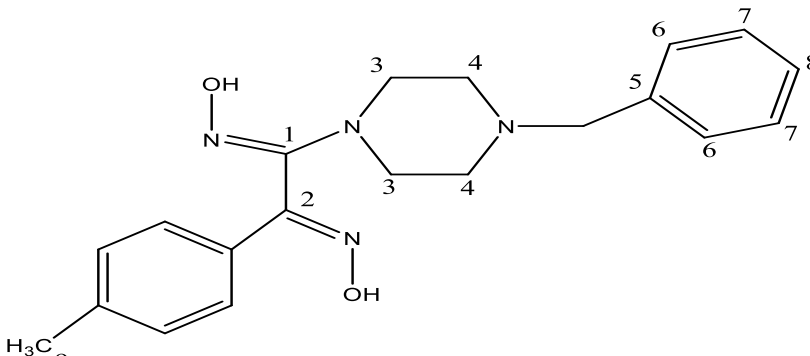
Vic-dioksım bileşikleri için literatürde verilen ¹³C-NMR spektrumları incelendiğinde sentezlenen oksim ligandlarının simetrik veya asimetrik çevreye sahip

olmalarının pik değerlerini farklandırđıęı görülmüştür. Asimetrik gruplara sahip olan vic-dioksim ligandlarına ait -OH grubuna komşu karbon atomlarının 152-147 ppm aralığında iki adet singlet pik verdikleri görülür. Simetrik gruplara sahip olan oksim ligandlarında ise her iki -OH grubunun bağlı olduğu karbonlar, 150-145 ppm aralığında bir adet singlet pik verir.

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

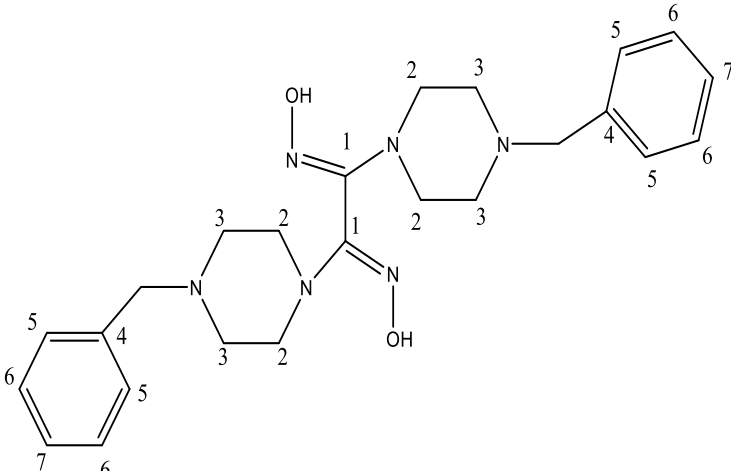
Taner ve arkadaşlarının yaptıkları mono ve dikloroglioksim yapılı piperazin grubu içeren çalışmalarında, sentezlenen piperazin türevi içeren vic-dioksim ligandlarının ¹³C-NMR spektrumlarına ait kimyasal kayma ve integrasyon değerleri Tablo 4.13 ve 4.14 'te verilmiştir (Taner, vd., 2013).

Tablo 4.13. Taner ve Arslan tarafından sentezlenen bileşiklerin ¹³C-NMR spektrum değerleri



	δ , ppm
-C=N-OH (C ₁)	155,73
-C=N-OH (C ₂)	150,27
N-CH ₂ (C ₃)	48,12
N-CH ₂ (C ₄)	46,55
Aromatik C (C ₅ ,C ₆ ,C ₇ , C ₈)	139,41-127,64
Ar-CH ₃ (C ₉)	21,67

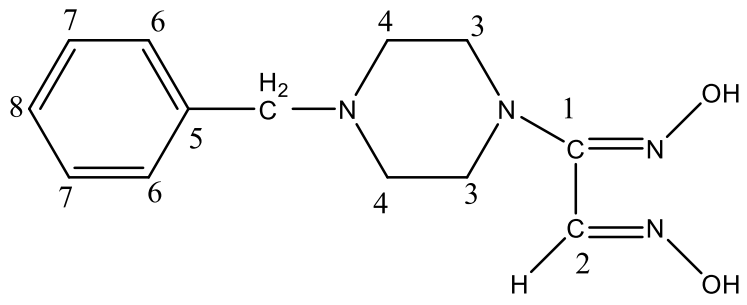
Tablo 4.14. Taner ve Arslan tarafından sentezlenen bileşiklerin ^{13}C -NMR spektrum değerleri



	δ , ppm
-C=N-OH (C ₁)	147,22
N-CH ₂ (C ₂)	48,17
N-CH ₂ (C ₃)	52,87
Ar-C (C ₄ ,C ₅ ,C ₆ ,C ₇)	138,77-127,15

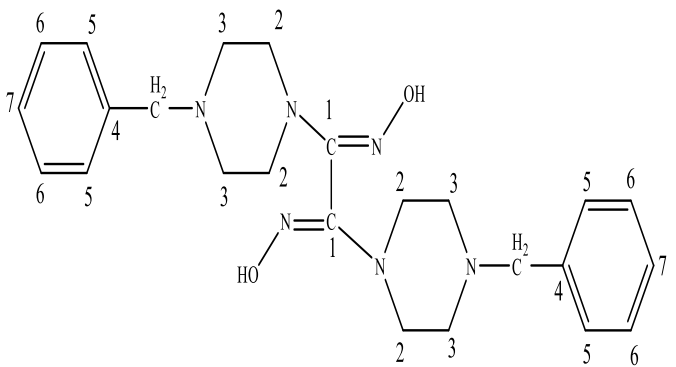
Referans olarak verilen diğer bir çalışmada, Macit ve arkadaşları tarafından, piperazin türevi içeren yeni bazı vic-dioksim ligandları sentezlenmiştir. Yapılan çalışmalardaki, vic-dioksim ligandlarının ^{13}C -NMR spektrumlarına ait değerler, Tablo 4.15 ve 4.16 'de verilmiştir (Macit, vd., 1998).

Tablo 4.15. Macit ve arkadaşları tarafından sentezlenen bileşiklerin ^{13}C -NMR spektrum değerleri



	δ , ppm
-C=N-OH (C ₁)	152,9
-C=N-OH (C ₂)	138,2
N-CH ₂ (C ₃)	47,5
N-CH ₂ (C ₄)	52,1
Ar C (C ₅ ,C ₆ ,C ₇ , C ₈)	137,7-126,9

Tablo 4.16. Macit ve arkadaşları tarafından sentezlenen bileşiklerin ^{13}C -NMR spektrum değerleri

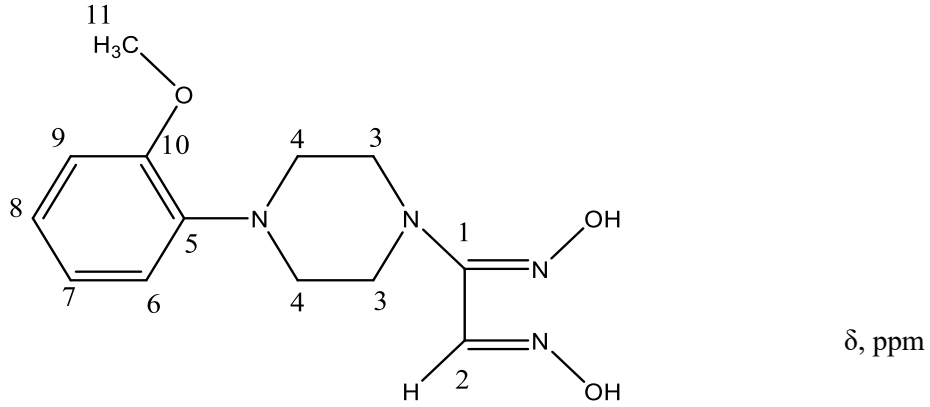


	δ , ppm
-C=N-OH (C ₁)	147,1
N-CH ₂ (C ₂)	47,2
N-CH ₂ (C ₃)	52,6
Ar C (C ₄ ,C ₅ ,C ₆ , C ₇)	137,6-126,9

Bu literatür çalışmaları, sentezi yapılan tez bileşiklerinin yapı doğrulamalarını desteklemek amaçlı kullanılmıştır.

Anti-1-(2-metoksifenil)piperazinglioksim ligandına (L^1H_2) ait ^{13}C -NMR spektrumu şekil 4.30 'te olup elde edilen pik değerleri Tablo 4.64 'de verilmiştir. Spektrumda ligand C=N-OH (C_1) ve C=N-OH (C_2) gruplarındaki karbon atomlarının ortalama kimyasal kayma değerleri, sırasıyla 153,53 ve 141,50 ppm olarak gözlenmiştir. Oksim gruplarının bağlı olduğu karbon atomlarının farklı kimyasal kayma değerlerinde pik vermesi, sentezlenen ligandın anti-izomer yapıda olduğunu, ve bu karbonların kimyasal çevrelerinin farklı olduğunu gösterir. Bileşikte, N-CH₂ (C_3) ve N-CH₂ (C_4) karbonlarının sırasıyla 48,43 ve 50,25 ppm'de tekli pik verdiği görülür. Moleküldeki benzen halkasına ait C_5 , C_6 , C_7 , C_8 , C_9 nolu karbon atomları ise 119,52-112,37 ppm aralığındaki kimyasal kayma değerlerinde rezonansa gelmiştir. Aynı şekilde aromatik halkaya ait C_{10} numaralı karbon atomunun rezonans piki 138,74ppm'de ortaya çıkmıştır. Ligandın yapısında bulunan CH₃ grubundaki C_{11} nolu karbon piki ise 55,81 ppm 'de görülmüştür.

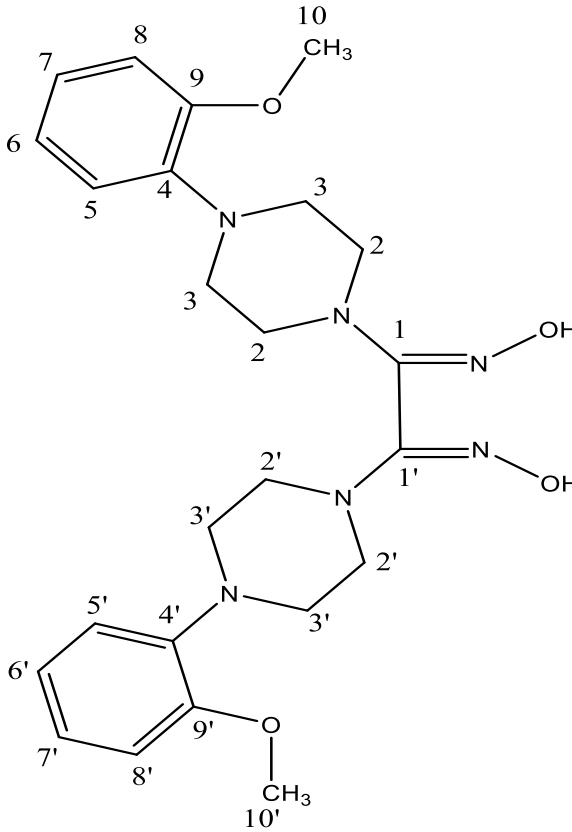
Tablo 4.17. L¹H₂ ligandına ait ¹³C-NMR spektrum değerleri



-C=N-OH (C ₁)	153,53
-C=N-OH (C ₂)	141,50
N-CH ₂ (C ₃)	48,43
N-CH ₂ (C ₄)	50,25
Aromatik C (C ₅ ,C ₆ ,C ₇ ,C ₈ ,C ₉)	119,52-112,37
Ar-C (C ₁₀)	138,74
O-CH ₃ (C ₁₁)	55,81

Anti-di(1-(2-metoksifenil)piperazin)gliksimin ligandına (L²H₂) ait ¹³C-NMR spektrumu 4.66 'de verilmiştir. Spektrum incelendiğinde elde edilen pik değerleri tablo 4.18 'de görülmektedir. Liganda ait verilen spektrumda, C=N-OH (C₁- C_{1'}) gruplarına ait karbon kimyasal kayma değerleri 147,14 ppm 'de tekli pik şeklinde görülmüştür. İki karbon atomunun tek bir değerde rezonansa gelmiş olması, sentezlenen ligandın simetrik yapıda olduğunu kanıtlamaktadır. Yapıdaki, N-CH₂ (C₂) ve N-CH₂ (C₃) karbonları sırasıyla 48,43 ve 50,25 ppm 'de tekli pik vermiştir. Bileşikte, benzen halkasına ait C₄, C₅, C₆, C₇, C₈, C₉ nolu karbon atomlarının ise 135,98-119,83 ppm aralığında rezonansa geldikleri görülmüştür. Ligandın yapısında bulunan CH₃ grubundaki C₁₀ nolu karbon ise 55,81 ppm 'de rezonans piki verdiği gözlenmiştir. Yapılan incelemeler sonucunda, L¹H₂ ve L²H₂ ligandların ¹³C-NMR spektrumlarının uyum içinde oldukları anlaşılmıştır.

Tablo 4.18. L²H₂ ligandına ait ¹³C-NMR spektrum değerleri

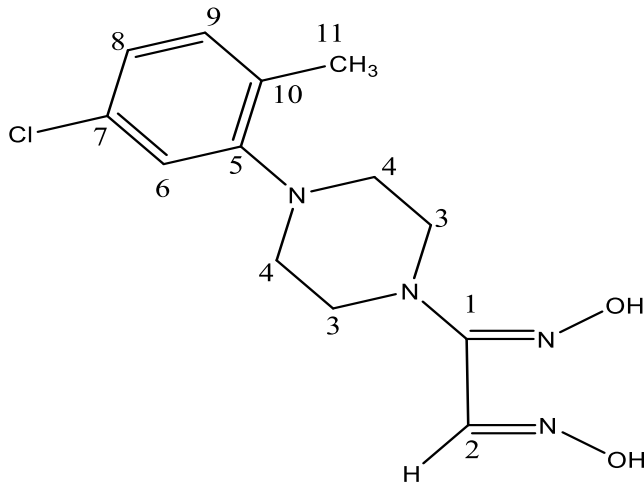


	δ, ppm
-C=N-OH (C ₁ - C _{1'})	147,14
N-CH ₂ (C ₂ - C _{2'})	48,43
N-CH ₂ (C ₃ - C _{3'})	50,25
Aromatik C (C ₄ , C ₅ , C ₆ , C ₇ , C ₈ , - C _{4'} , C _{5'} , C _{6'} , C _{7'} , C _{8'})	129,89-119,83
Ar-C (C ₉ - C _{9'})	135,98
O-CH ₃ (C ₁₁)	55,81

Anti-1-(5-kloro-2-metilfenil)piperazingliksim ligandına (L³H₂) ait ¹³C-NMR spektrumu Şekil 4.68 'te görülmektedir. Spektrum incelenerek elde edilen pik değerleri Tablo 4.19'te verilmiştir. Yapılan çalışmada, ligand için verilen spektrumda

görüldüğü gibi, karbonlara ait ortalama kimyasal kayma değerleri ppm olarak, C=N-OH (C₁) ve C=N-OH (C₂) grupları için sırasıyla 152,46 ve 141,51 ppm 'de iki pik verdikleri görülmüştür. Oksim grubuna bağlı karbon atomlarının farklı değerlerde pik vermesi, sentezlenen ligandın anti-izomerde olabileceği, ancak bu karbonların farklı kimyasal çevrelere sahip olduklarını kanıtlamaktadır. Bileşikte, N-CH₂ (C₃) ve N-CH₂ (C₄) karbonları için sırasıyla 48,43 ve 50,25 ppm'de tekli pik gözlenmiştir. Yapıdaki aromatik halkaya ait C₅, C₆, C₇, C₈, C₉ ve C₁₀ nolu karbon atomlarının 136,25-110,84 ppm aralığında rezonansa geldikleri anlaşılmıştır. Ligandın yapısında bulunan CH₃ grubu C₁₁ nolu karbon ise 23,34'de tek bir rezonans piki vermiş olduğu görülür.

Tablo 4.19. L³H₂ ligandına ait ¹³C-NMR spektrum değerleri



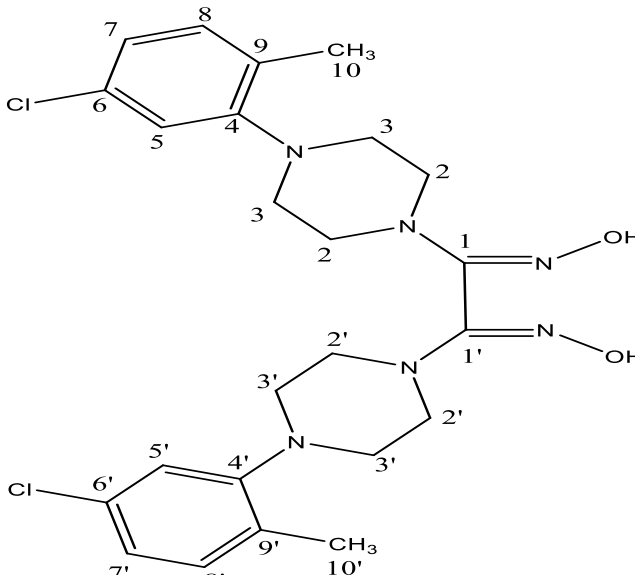
δ, ppm

-C=N-OH (C ₁)	152,46
-C=N-OH (C ₂)	141,51
N-CH ₂ (C ₃)	48,43
N-CH ₂ (C ₄)	50,25
Aromatik C (C ₅ ,C ₆ ,C ₇ ,C ₈ ,C ₉ , C ₁₀)	136,25-110,84
Ar-CH ₃ (C ₁₁)	23,34

Anti-di(1-(5-kloro-2-metilfenil)piperazin)glioksim ligandına (L⁴H₂) ait ¹³C-NMR spektrumu Şekil 4.69 'de görülmektedir. Spektrum incelenerek elde edilen pik değerleri Tablo 4.70 'de verilmiştir. Liganda ait verilen spektrumlarda görüldüğü gibi

C=N-OH (C₁- C_{1'}) gruplarına ait karbon pikleri 148,91 ppm de tekli pik olarak görülmüştür. İki karbon atomunun tek bir değerde rezonansa gelmesi sentezlenen ligandın simetrik yapıda olduğunu kanıtlamaktadır. Yapıda bulunan N-CH₂ (C₂, C_{2'}) ve N-CH₂ (C₃, C_{3'}) karbonlarının ise sırasıyla 50,68 ve 52,71 ppm'de tekli iki pik vermiş olduğu görülür. Moleküldeki aromatik halkaya ait C₄, C₅, C₆, C₇, C₈, C₉ ve C_{4'}, C_{5'}, C_{6'}, C_{7'}, C_{8'}, C_{9'} nolu karbon atomlarının 136,69-111,70 ppm aralığında rezonansa geldikleri anlaşılmıştır. Ligandın yapısında bulunan CH₃ grubuna ait C₁₀ nolu karbonun ise 25,30 ppm 'de pik verdiği görülür. L³H₂ ve L⁴H₂ ligandların ¹³C-NMR spektrumları incelendiğinde uyum içinde oldukları anlaşılmıştır.

Tablo 4.20. L⁴H₂ ligandına ait ¹³C-NMR spektrum değerleri



	δ, ppm
-C=N-OH (C ₁ - C _{1'})	148,91
N-CH ₂ (C ₂ - C _{2'})	50,68
N-CH ₂ (C ₃ - C _{3'})	52,71
Aromatik C (C ₄ ,C ₅ ,C ₆ ,C ₇ ,C ₈ ,C ₉ ve C _{4'} ,C _{5'} ,C _{6'} ,C _{7'} ,C _{8'} ,C _{9'})	136,69-111,70
Ar-CH ₃ (C ₁₀)	25,30

4.1.5. Manyetik Duyarlılık Değerlendirmesi

Sentezlenen komplekslerin manyetik duyarlılıkları ölçülerek manyetik momentleri hesaplanmıştır. Bu hesaplanan manyetik momentler teorik değerlerle karşılaştırılarak komplekslerdeki ortaklanmamış elektron sayıları belirlenmiştir. Belirlenen bu değerler, önerilen kompleks geometrilerini desteklediği anlaşılmıştır.

Evans yöntemiyle manyetik duyarlılık ölçümü için ilgili eşitlik ve hesaplamalar aşağıda verilmiştir.

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

X_g : Gram duyarlık

l : Numunenin yüksekliği (cm)

m : Numunenin ağırlığı (g)

R_o : Boş tüp için okunan değer

R : Numune doldurulduktan sonra okunan değer

C_{ter} : Terazinin kalibrasyon sabiti ($C=0,924$)

$$X_M = X_g M_A$$

M_A : Numunenin molekül ağırlığı

X_M : Molar duyarlık

$$\mu = 2,828 \sqrt{X_m T}$$

μ : Manyetik moment (Bohr Manyetonu)

T : Mutlak sıcaklık (K)

Teorik hesaplamalar ise aşağıda verilen formül ile yapılır:

$$\mu_s = \sqrt{n(n+2)} \quad (n: \text{Tek elektron sayısı})$$

n = Maddeki ortaklanmamış elektron sayısı

$n=1$ ise $\mu = 1,73 \mu_B$

$n=2$ ise $\mu = 2,83 \mu_B$

$n=3$ ise $\mu = 3,87 \mu_B$

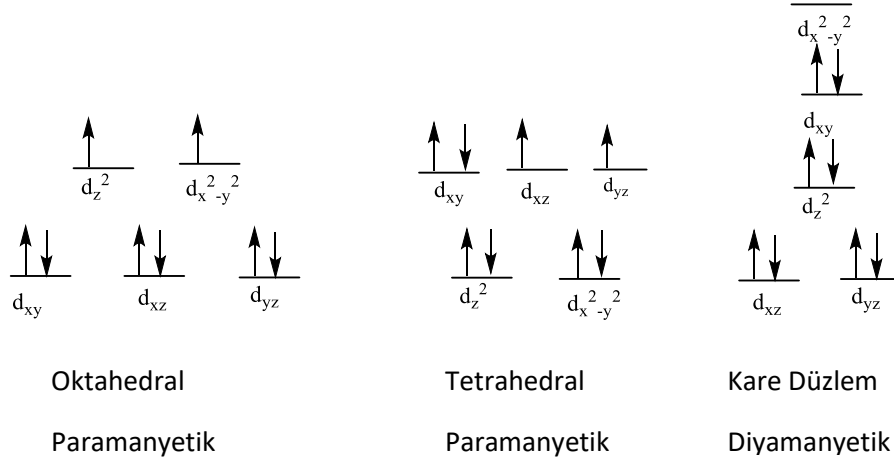
$n=4$ ise $\mu = 4,90 \mu_B$

Taş ve arkadaşlarının yaptıkları çalışmada, oksim ligandlarının Ni(II), Cu(II), Co(II) ve U(VI) metal kompleksleri sentezlemiştir (Taş, ve diğ., 2006). Çalışmada, Ni(II) komplekslerinin diamanyetik olup kare düzlem alanda yarılmaya uğradıkları, Cu (II) kompleksleri için bozulmuş kare düzlem-tetrahedral alanda yarılmaya uğradıkları ve Co(II) komplekslerinin ise oktahedral alanda yarılmaya uğradıkları belirlenmiştir.

Tablo 4.21. Sentezlenen Komplekslerin Deneysel ve Teorik Manyetik Moment Değerleri

BİLEŞİK	μ_{den}	μ_{teo}	N
[Ni(L ¹ H) ₂]	0,13	0	0
[Cu(L ¹ H) ₂]	1,79	1,73	1
[Co(L ¹ H) ₂].2H ₂ O	3,94	3,87	3
[Ni(L ² H) ₂]	0,12	0	0
[Cu(L ² H) ₂]	1,81	1,73	1
[Co(L ² H) ₂].2H ₂ O	3,91	3,87	3
[Ni(L ³ H) ₂]	0,10	0	0
[Cu(L ³ H) ₂]	1,78	1,73	1
[Co(L ³ H) ₂].2H ₂ O	3,89	3,87	3
[Ni(L ⁴ H) ₂]	0,12	0	0
[Cu(L ⁴ H) ₂]	1,81	1,73	1
[Co(L ⁴ H) ₂].2H ₂ O	3,91	3,87	3

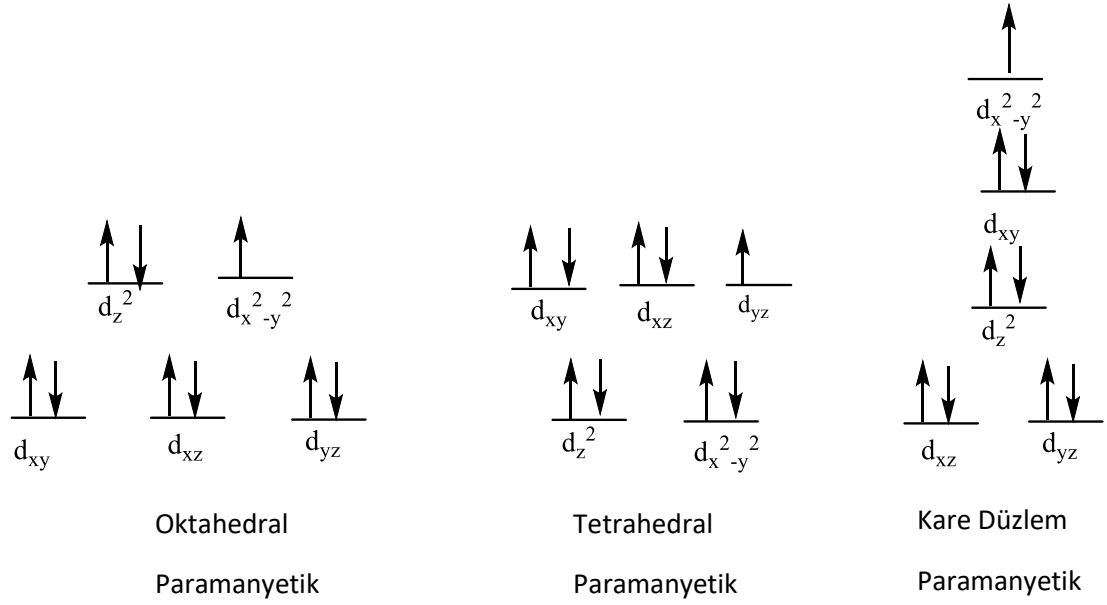
Elde edilen nikel komplekslerinin manyetik moment değerleri hesaplandığında sentezlenen komplekslerin diamanyetik oldukları ve ortaklanmamış elektronlarının bulunmadığını görülmüştür. Ni^{2+} iyonu d^8 elektron dağılımına sahip olup, bu elektronlar kristal alan teorisine göre orbitallere yerleştirilirse üç farklı geometri için elektron dizilimi şekil 4.1’de gösterilmiştir.



Şekil 4.1. d^8 elektron dağılımına sahip Ni^{2+} komplekslerinin değerlilik elektronlarının kristal alan teorisine göre orbitallere yerleştirilmesi

Elde edilen sonuçlara göre komplekslerin diyamanyetik olması için geometrinin karedüzlem olması gerekmektedir. Nitekim deneyler sırasında elde edilen Ni^{2+} komplekslerinin hepsi kırmızı renkte olup bu renk komplekslerin karedüzlem geometride olduğunu göstermektedir.

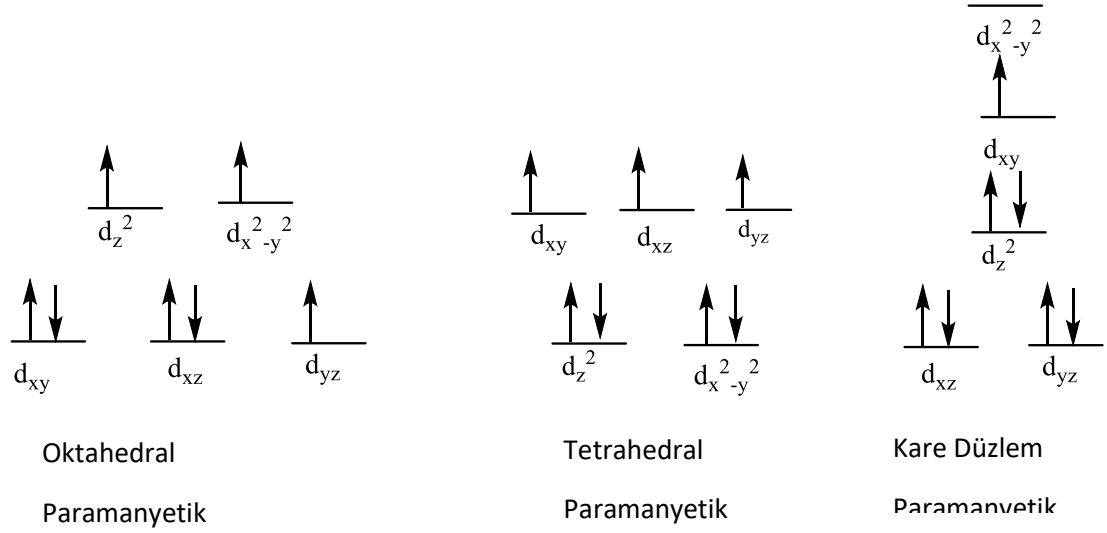
Cu^{2+} kompleksleri için hesaplanan manyetik moment değerlerine göre elde edilen komplekslerin paramanyetik olduğu gözlenmektedir. Deneysel ve teorik değerler arasında uyum söz konusudur. Cu^{2+} iyonu d^9 elektron dizilimine sahiptir ve bu dokuz elektron Şekil 4.2’de gösterildiği gibi kristal alan teorisine üç farklı geometri için orbitallere yerleştirildiğinde;



Şekil 4.2. d⁸ elektron dağılımına sahip Cu²⁺ komplekslerinin değerlilik elektronlarının kristal alan teorisine göre orbitallere yerleştirilmesi

Şekil 4.2 te görüldüğü gibi bir orbital dağılımı gözlenir. Elde edilen değerler her üç geometri için elde edilen elektron dağılımı ile uyumludur. Her üç geometride paramanyetik ve tek ortaklanmamış elektrona sahiptir. Ancak bakır komplekslerinin elementel analiz sonuçları Elemental analiz de belirte bilir ve yapıda başka bir ligandın bulunmadığını göstermektedir. Bu durumda kompleksin yapısı oktahedral geometriye uymamaktadır. Literatürde verilen sonuçlara göre yeşil renkli bakır komplekslerinin bozulmuş kare düzlem - tetrahedral yapıda olduklarını göstermektedir. Sentezlenen bakır komplekslerinin yeşil renkli olması elde edilen sonuçlarla uyumlu olduğunu göstermektedir.

Co²⁺ komplekslerinin manyetik moment değerleri incelendiğinde ise, komplekslerin üç tane ortaklanmamış elektrona sahip olduğu ve paramanyetik özellik gösterdikleri gözlenmektedir. Co²⁺ iyonu d⁷ elektron dağılımına sahip ve bu yedi elektron Şekil 4.3’de gösterildiği gibi kristal alan teorisine göre üç farklı geometri için orbitallere yerleştirilirse;



Şekil 4.3. d^8 elektron dağılımına sahip Co^{2+} komplekslerinin değerlilik elektronlarının kristal alan teorisine göre orbitallere yerleştirilmesi

şeklinde bir dağılım elde edilir. Sonuçlara göre $Co(II)$ kompleksleri üç tane ortaklanmamış elektrona sahip olup kare düzlem geometriye sahip olamayacağı anlaşılır. Çünkü kare düzlem yapıda bir tane ortaklanmamış elektron vardır. Elementel analiz sonuçları ve infrared spektrumunda $3500-3000\text{ cm}^{-1}$ arasında görülen geniş band $Co(II)$ komplekslerinin oksim ligandı dışında 2 mol aqua ligandı ile de koordine olduğunu kanıtlamaktadır. Sonuçta $Co(II)$ kompleksleri altılı koordinasyon göstermektedir ve bu nedenle geometrilerinin oktahedral olduğu anlaşılmıştır.

5. SONUÇ

Yapılan yüksek lisans çalışmasında anti-klorogliksim, anti-diklorogliksim ve piperazin türevi içeren bileşikler kullanılarak anti-1-(2-metoksifenil)piperazingliksim, anti-di(1-(2-metoksifenil)piperazin)gliksim, anti-1-(5-kloro-2-metilfenil)piperazingliksim, anti-di(1-(5-kloro-2-metilfenil)piperazin)gliksim olarak farklı dört oksim ligandı sentzlenmiş ve yapıları UV-Vis, IR, ¹H-NMR, ¹³C-NMR Spektrum değerlendirmeleri yapılarak aydınlatılmıştır. Bu ligandların anti-bis[1-(2-metoksifenil)piperazingliksimato] nikel(II), bakır(II) ve kobalt(II), anti-bis[di(1-(2-metoksifenil)piperazin)gliksimato] nikel(II), bakır(II) ve kobalt(II), anti-bis[di(1-(2-metoksifenil)piperazin)gliksimato] nikel(II), bakır(II) ve kobalt(II) ve anti-bis[1-(5-kloro-2-metilfenil)piperazingliksimato] nikel(II), bakır(II) ve kobalt(II) kompleksleri sentezlenmiş, yapıları UV-Vis, IR ve manyetik duyarlılık verileri kullanılarak aydınlatılmış ve komplekslerde metal:ligand oranının 1:2 olduğu anlaşılmıştır.

Oksim bileşiklerinin oluşturduğu kompleks yapılar, canlı hücrelerdeki benzer karmaşık yapıların aydınlatılması için model olarak ve ayrıca molekül yapılarındaki benzer aktif bölgelerin işlevlerinin ortaya konulması açısından önemli oldukları bilinmektedir. Dolayısıyla sentezlenen metal bileşiklerinin çeşitli endüstriyel alanlarda ve tıp alanında kullanılabilir hale getirilmesi durumunda ülkemize ekonomik ve bilimsel katkılar sağlaması mümkün olacaktır.

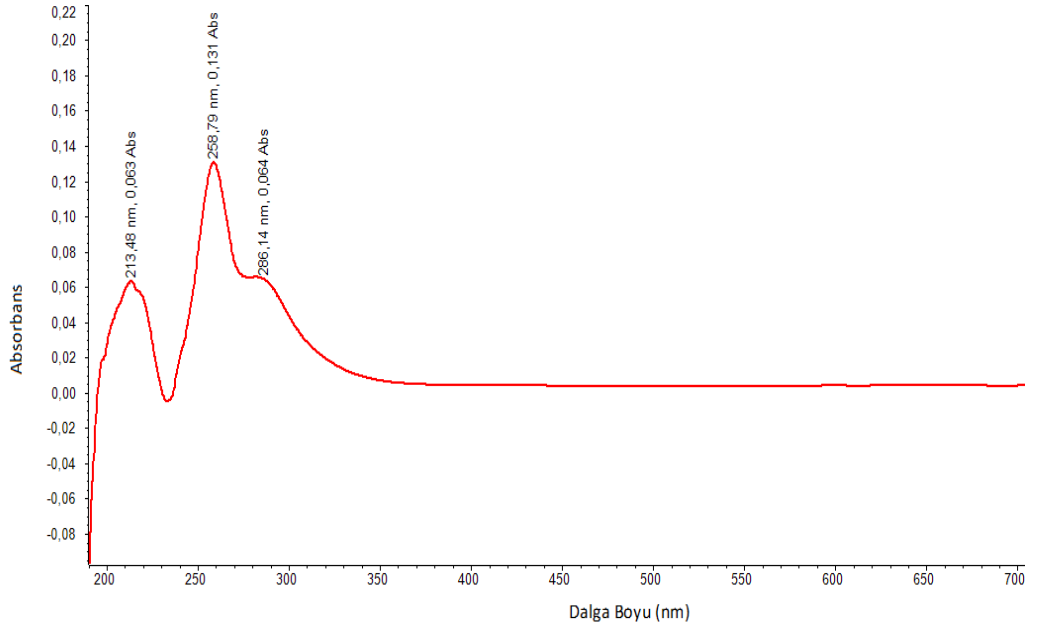
Son yıllarda oksim bileşikleri üzerine yapılan çalışmaların literatür taramaları, bu bileşiklerin kanser hücrelerinin görüntülenmesinde ve antibakteriyel etkilerinin incelenmesinde kullanıldıklarını göstermektedir. Gelecekte bu amaç doğrultusunda, sentezlenen ve sentezlenecek olan benzeri yeni oksim bileşiklerinin antibakteriyel etkiler, elde edilecek, bulgular ve sonuçlarının yayın olarak literatüre kazandırılması doğrultusunda çalışmaların yürütülmesi düşünülmektedir.

KAYNAKLAR

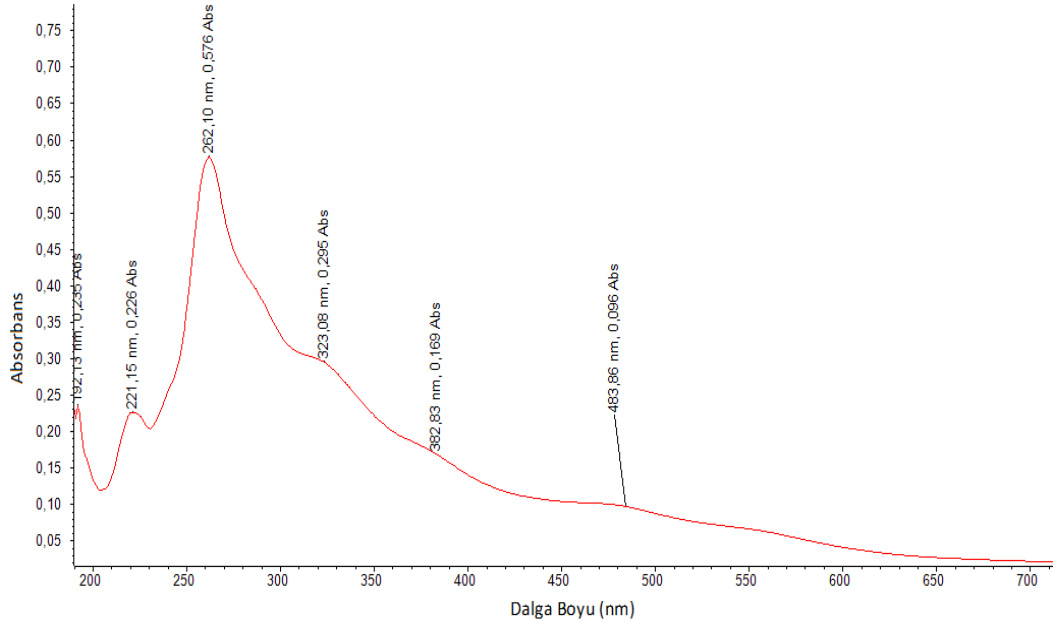
- Ahsen V. and Ö. Bekaroğlu, (1985), "Synthesis of 1,3-diphenyl-4,5-bis(hydroxyimino)imidazoline and its complexes with nickel(II), cobalt(II), copper(II), palladium(II), and uranyl(VI)", *Synth. React. Inorg. Metal Org. Chem.*, 15, 61.
- Bekaroğlu Ö. and G. İrez, (1983), "The synthesis and complex formation of some new substituted amino and diaminoglyoximes", *Synth. React. Inorg. Met.-Org. Chem.*, 13(6), 781-797.
- Chakravorty A., (1974), "Structural chemistry of transition metal complexes of oximes", *Coordination Chemistry Reviews*, 13, 1-46.
- Constantinos J. M., C. S. Theocharis, and P. P. Spyros, (2005), "The coordination chemistry of pyridyl oximes", *Polyhedron*, 25, 134-194.
- Demirbaş A., (1988), Yeni metal şelat bileşiklerindeki sentezi ve yapıların aydınlatılması, Yüksek Lisans Tezi, Karadeniz Teknik Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü, Kimya Anabilim Dalı, Trabzon.
- Demir M., (2008), Yeni oksim metal komplekslerinin sentezi ve karakterizasyonu ile mikrobiyolojik aktivitelerinin incelenmesi, Yüksek Lisans Tezi, Dumlupınar Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü, Kimya Anabilim Dalı, Kütahya.
- Ertaş M., Ahsen V. and Bekaroğlu Ö. , (1987), "Synthesis of bis(ferrocenylamino)glyoxime and its nickel(II), copper(II), cobalt(II) and uranyl(IV) complexes", *Journal of Organometallic Chemistry*, 333-383.
- Gök Y. and Bekaroğlu Ö., (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.
- Gök Y. and Bekaroğlu Ö., (1981), "The synthesis and complex formation of stereoisomers of some α -dioximes", *Synth. React. Inorg. Met.-Org. Chem.*, 11(7), 621.
- Hranisavljevic-Jacovljevic M., Pexjkovic I-Tadic and Stojiljkovic A. , (1963), "Thin-layer chromatography of isomeric oximes", *J. Chromatog.*, 12, 70.
- Karataş İ., G. İrez, M. Sezgin, H. I. Uçan and A. D. Bedük, (1991), "The synthesis of some new bis(1,2-dioximes) and their polymeric metal complexes", *Synth. React. Inorg. Met.-Org. Chem.*, 21, 1031.
- Karıpcın F. and F. Arabalı, (2006), "Synthesis and characterization of arylaminobiphenylglyoximes and their complexes", *Journal of the Chilean Chemical Society*, 51(3), 982-985.
- Keeney M. E., Asare K. A. and Woode K. A. , (1983), "Transition metal hydroxyoxime complexes", *Coordination Chemistry Reviews*, 59, 141-201.
- Kilic A., Tas E.,Gumgun B., and Yilmaz I., (2007), "The synthesis, spectroscopic and voltametric studies of new metal complexes containing three different vic-dioximes", *Journal of Coordination Chemistry*, 60(11), 1233-1246.
- Kurtoglu M., Ispir E.,Kurtoglu N. and Serin S., (2008), "Novel vic-dioximes: synthesis, complexation with transition metal ions, spectral studies and biological activity", *Dyes and Pigments*, 77(1), 75-80.
- Kurtoğlu M. ve Serin S , (2006), "Oksimler; sentezi, reaksiyonları ve metl kompleksleri", *KSU Fen ve Mühendislik Dergisi*, 9(2), 25-32.
- Sheung Man M.,Robert J.,Douglas P. and Robert JacobsonA. , (1978), "Unusual coordination of the alpha-dioxime ligand in bis(camphorquinonedioximato) nickel(II)" *Journal of the American Chemical Society*, 100, 22, 7068-7069.

- 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 H. and Bati B., (1998), "Synthesis and Spectroscopic characterization of four new substituted piperazineglyoximes and their complexes with some transition metals", *Synthesis and Reactivity in Inorganic and Metal-Organic Chemistry*, 28(5), 833-841.
- Singh R. B., Garg B. S. and Singh R. P., (1978), "Oximes as spectrometric reagents", A Review, *Tetrahedron*, 25, 425-444.
- Smith P. A. S., (1966), The chemistry of open-chain organic nitrogen compounds, 2nd ed., New York, 29-68
- Taner B., and Arslan U., (2013), "Preparation and spectral and biological investigation of vic-dioxime ligands containing piperazine moiety and their mononuclear transition-metal complexes", *Synthetic Communications*, 4(24), 3307-3314.
- Taş E., Çukurovalı A. and 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.
- Tuyun A. F., Bayrak N., Yıldırım H., Yıldız M., Mataracı-Kara E. and Ozbek-Celik B., (2021), "Bis(substitutedphenylamino)glyoxime derivatives: synthesis, characterization and antimicrobial evaluation", *Journal of Molecular Structure*, 1242.
- Wei Z., Yang J., Liu Y., Nie H., Yao L., Jun Y., Guo L., Zheng Z. and Ouyang O., (2021), "Molecular modeling-guided optimization of acetylcholin esterase reactivators: a proof for reactivation of covalently inhibited targets", *Eur. J. Med. Chem.* (1021).
- Yılmaz A., Taner B., Deveci P., Obalı A. Y., Arsalan U., Şahin E. and Özcan E., (2010), "Novel bioactive vic-dioxime ligand containing piperazine moiety: synthesis, x-ray crystallographic studies, 2D NMR applications and complexation with Ni(II)". *Polyhedron*, 29(15), 2991-2998.

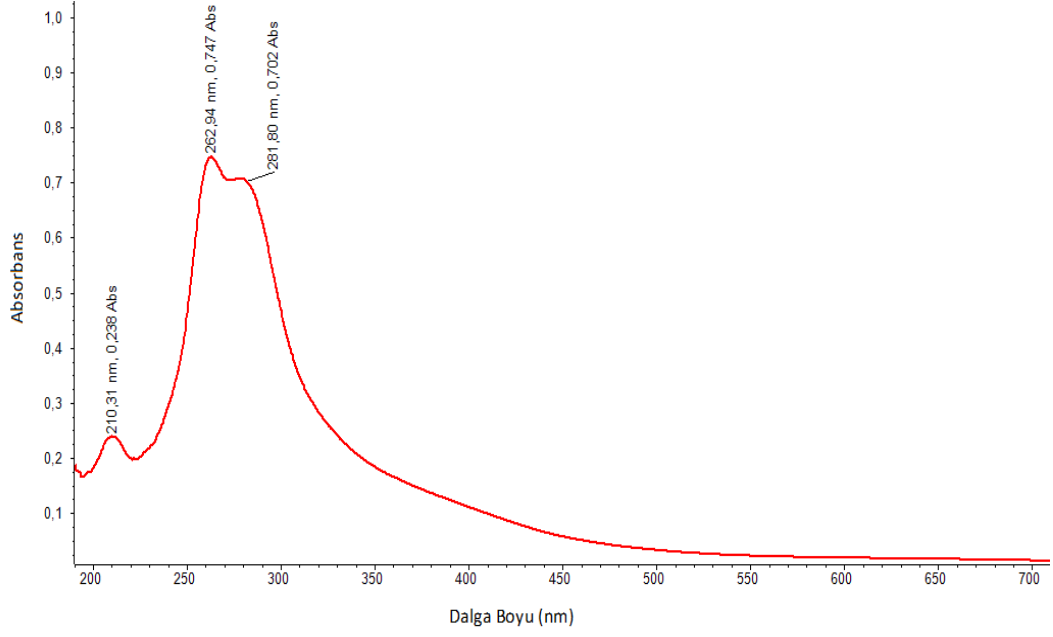
EKLER



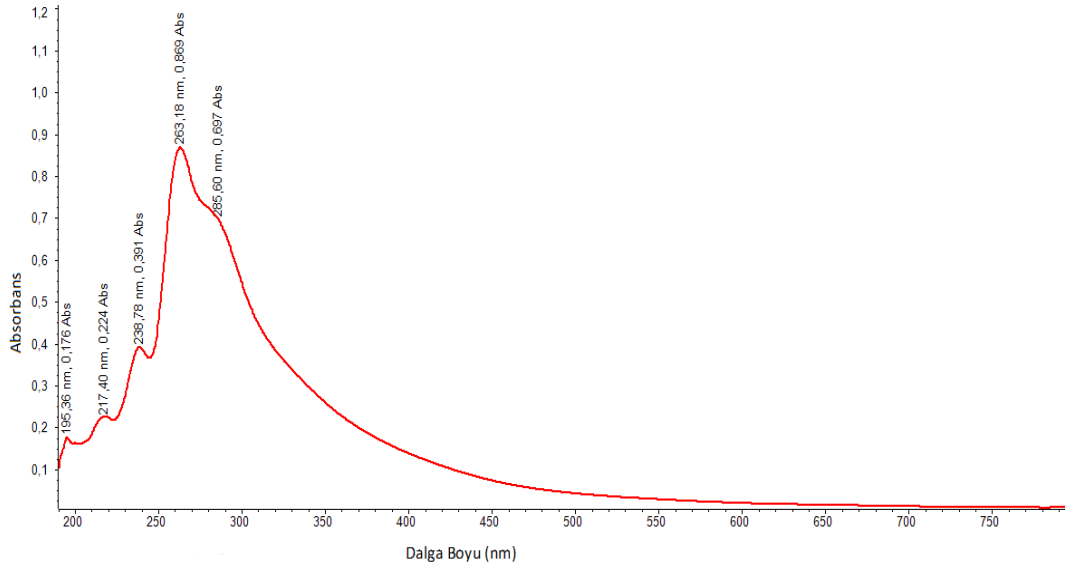
Şekil 4.4. L^1H_2 ligandına ait UV-VIS spektrumu ve absorpsiyon değerleri



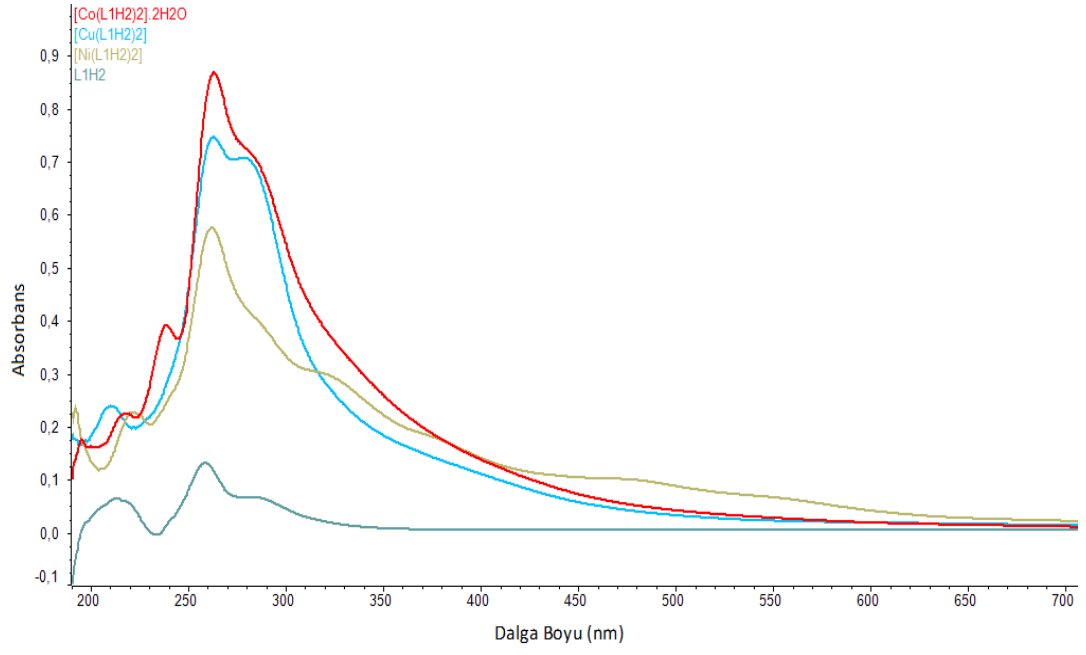
Şekil 4.5. $[Ni(L^1H_2)]$ kompleksine ait UV-VIS spektrumu ve absorpsiyon değerleri



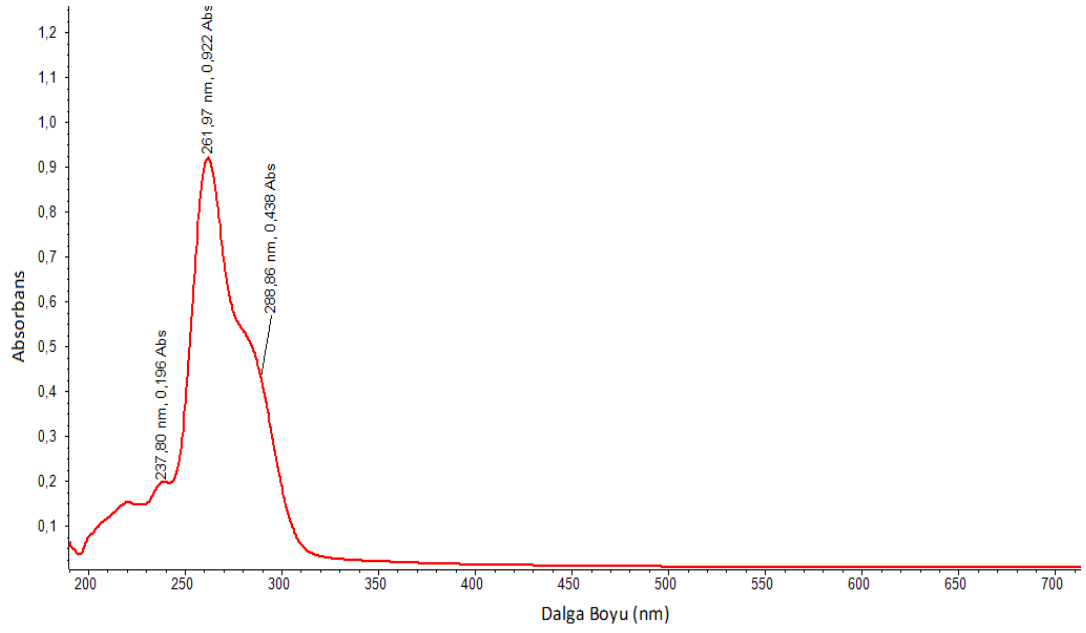
Şekil 4.6. [Cu(L¹H₂)] kompleksine ait UV-VIS spektrumu ve absorpsiyon değerleri



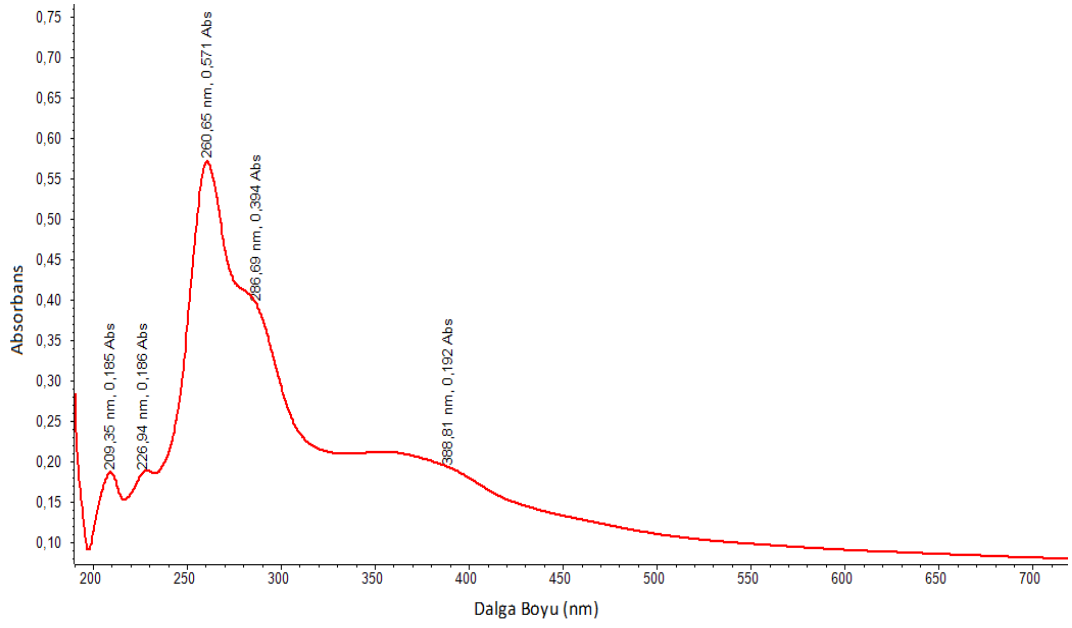
Şekil 4.7. [Co(L¹H₂)].2H₂O kompleksine ait UV-VIS spektrumu ve absorpsiyon değerleri



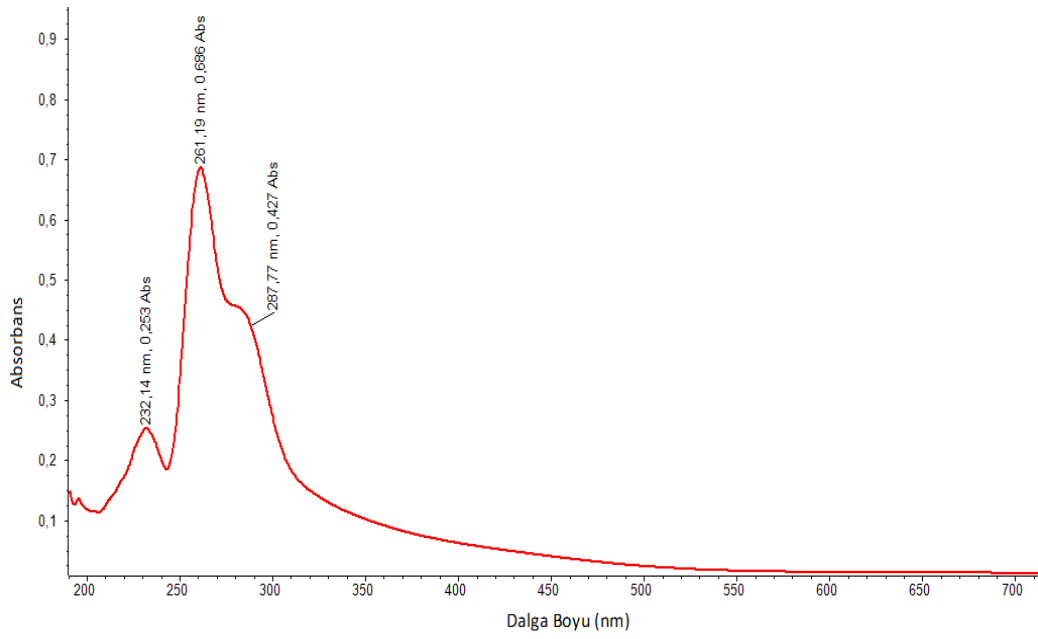
Şekil 4.8. L¹H₂ ligandı ve metal komplekslerine ait UV-VIS spektrumları ve absorpsiyon değerleri



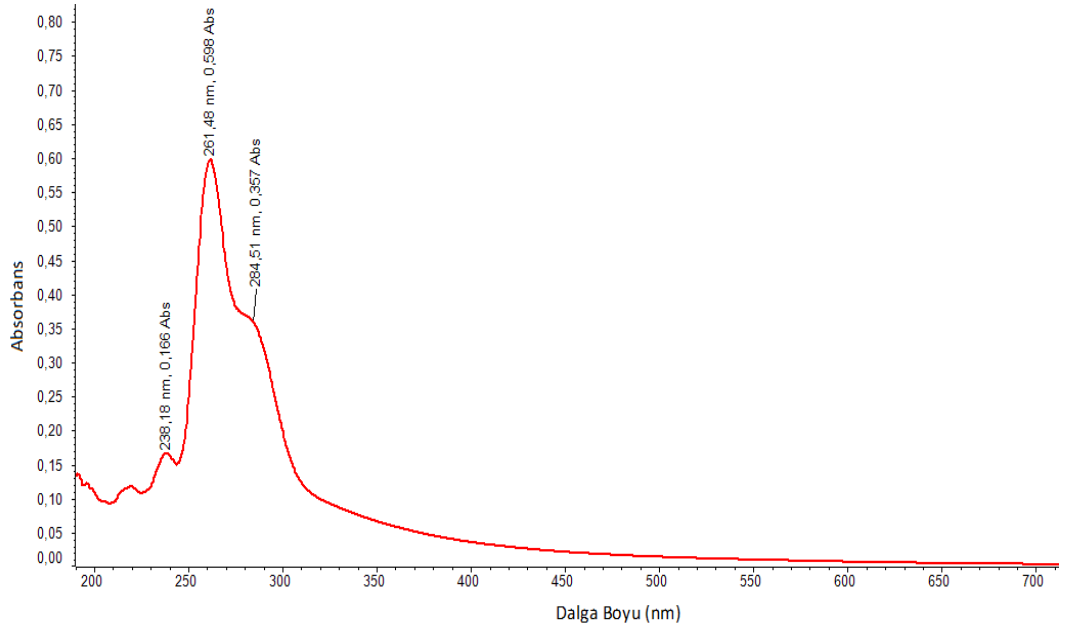
Şekil 4.9. L²H₂ ligandına ait UV-VIS spektrumu ve absorpsiyon değerleri



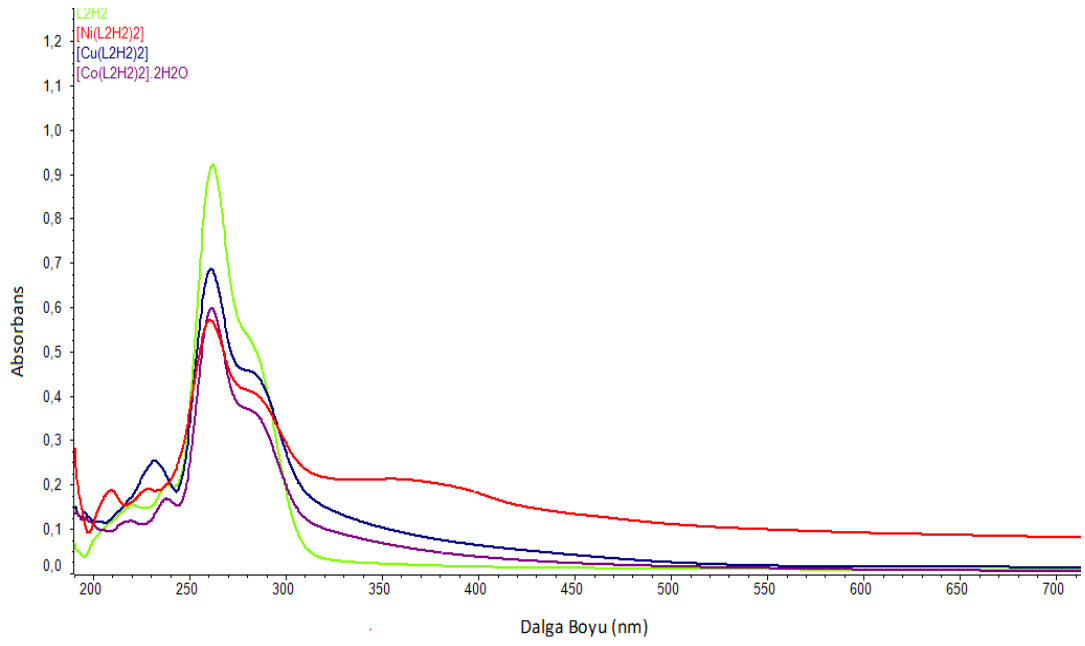
Şekil 4.10. $[\text{Ni}(\text{L}^2\text{H}_2)]$ kompleksine ait UV-VIS spektrumu ve absorpsiyon değerleri



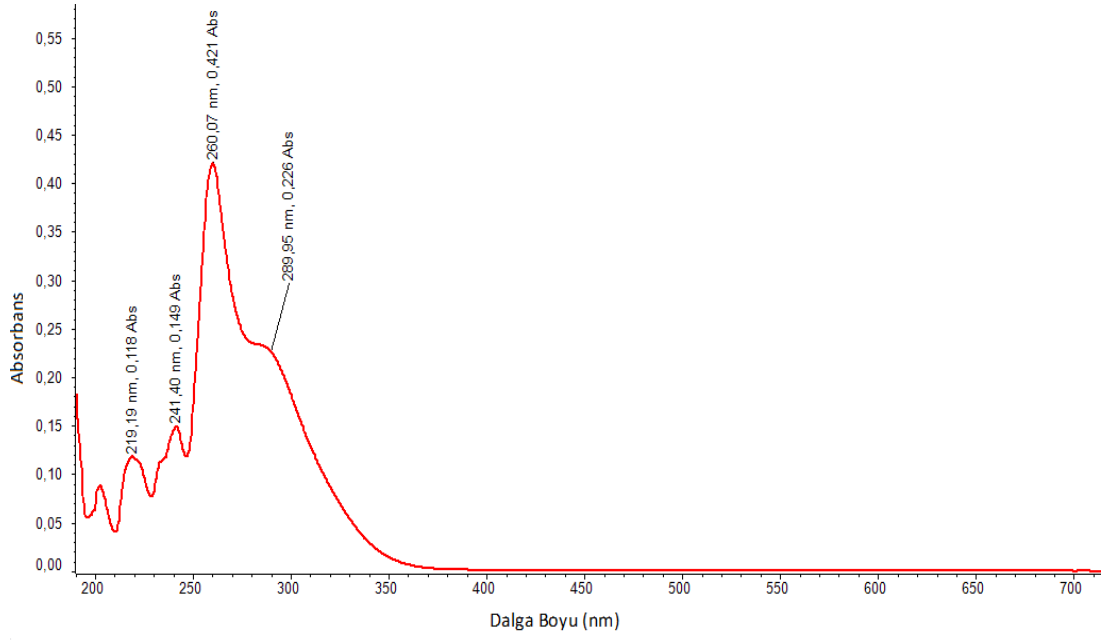
Şekil 4.11. $[\text{Cu}(\text{L}^2\text{H}_2)]$ kompleksine ait UV-VIS spektrumu ve absorpsiyon değerleri



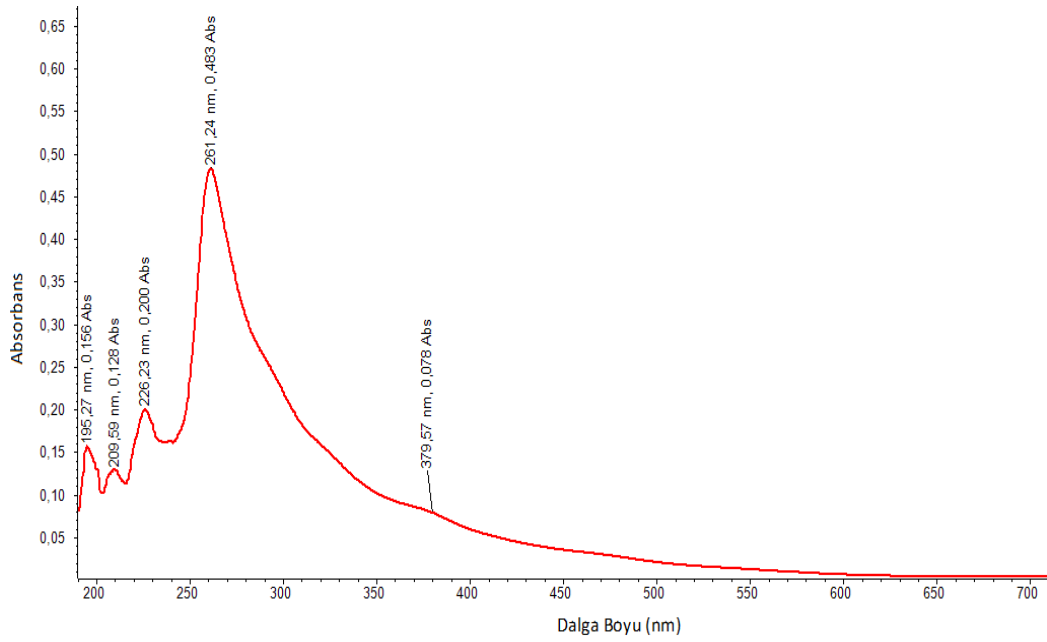
Şekil 4.12. $[\text{Co}(\text{L}^2\text{H}_2)] \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ kompleksine ait UV-VIS spektrumu ve absorpsiyon değerleri



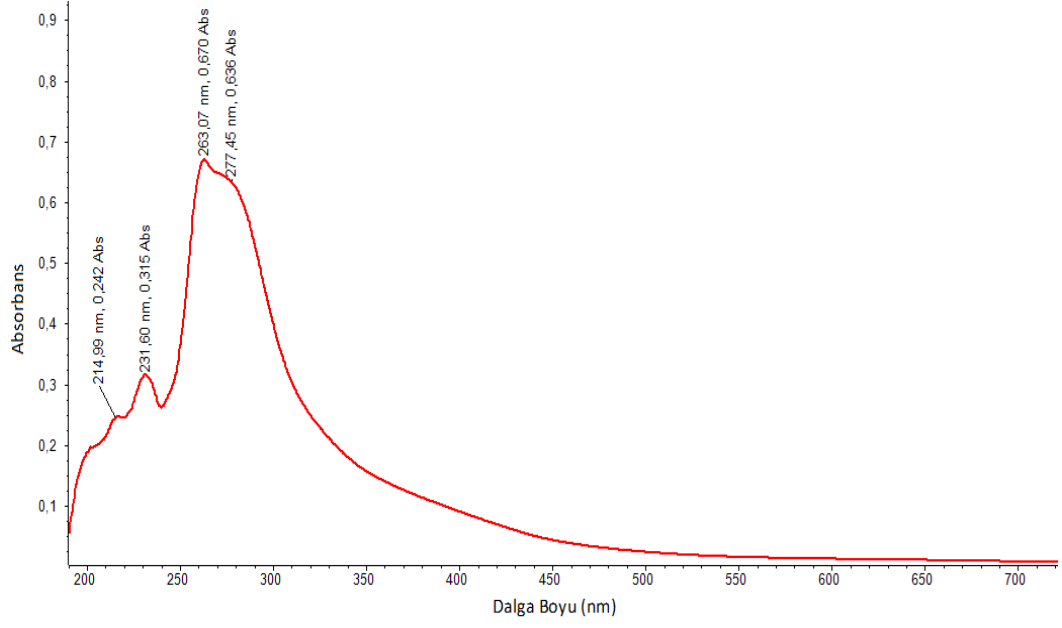
Şekil 4.13. L^2H_2 ligandı ve metal komplekslerine ait UV-VIS spektrumları ve absorpsiyon değerleri



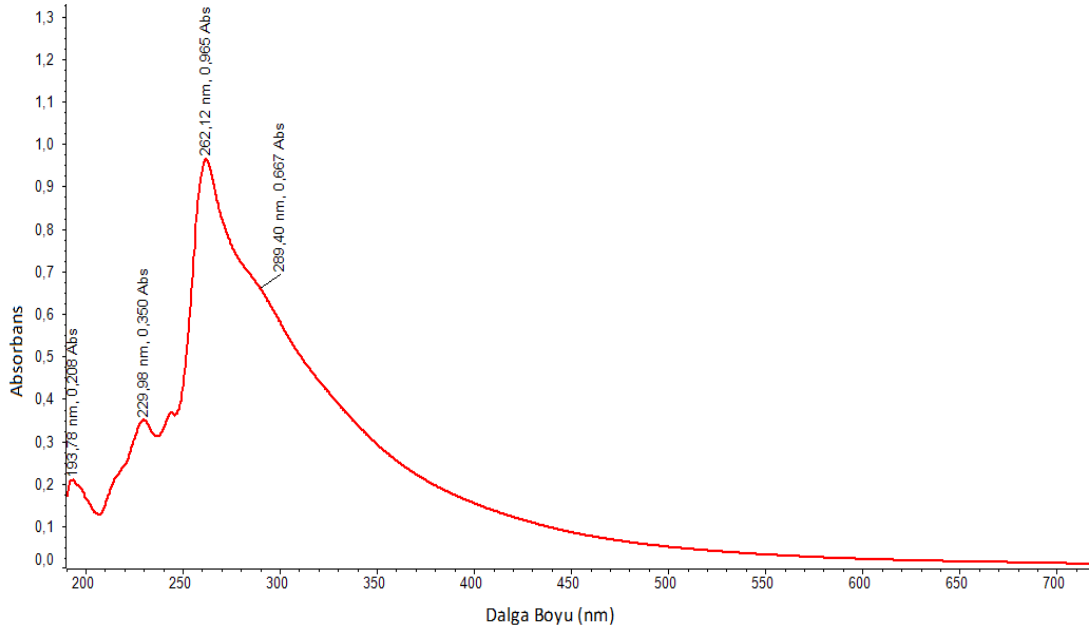
Şekil 4.14. L^3H_2 ligandına ait UV-VIS spektrumu ve absorpsiyon değerleri



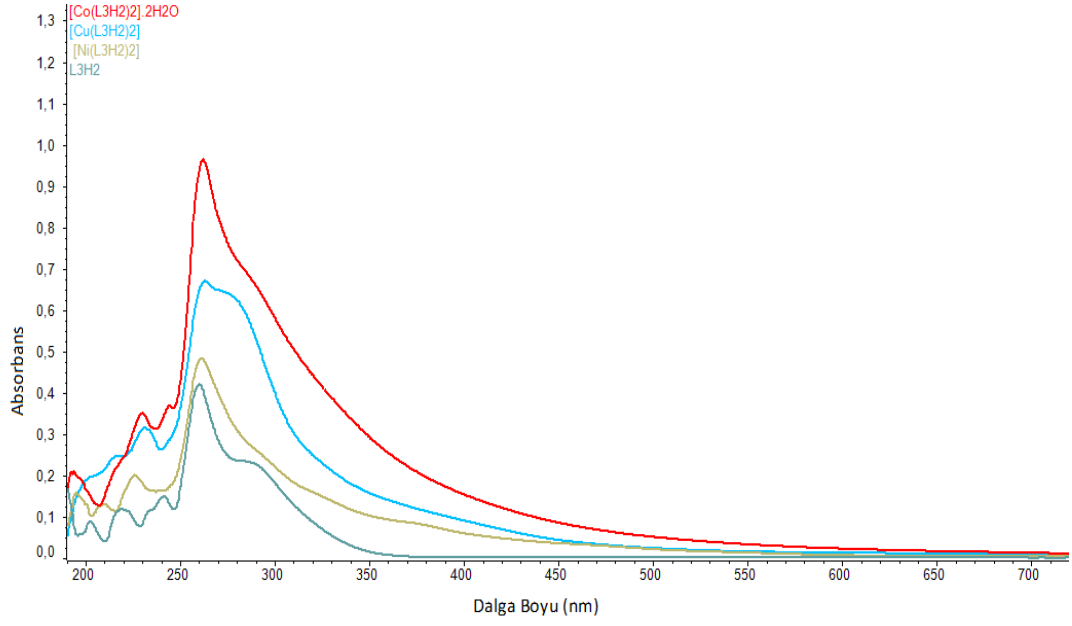
Şekil 4.15. $[Ni(L^3H_2)]$ kompleksine ait UV-VIS spektrumu ve absorpsiyon değerleri



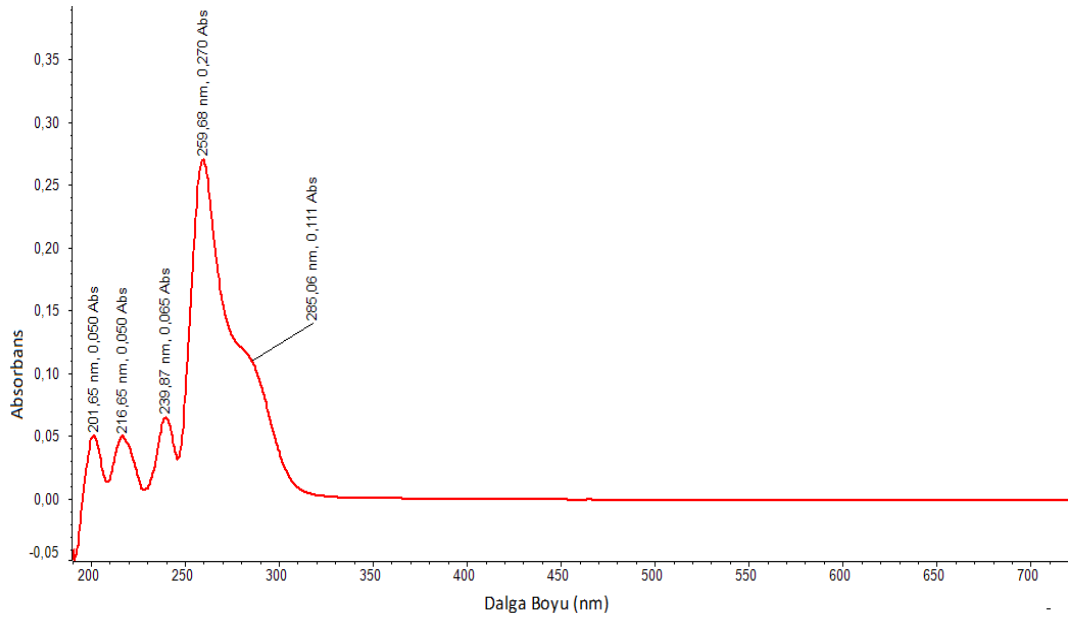
Şekil 4.16. $[Cu(L^3H_2)]$ kompleksine ait UV-VIS spektrumu ve absorpsiyon değerleri



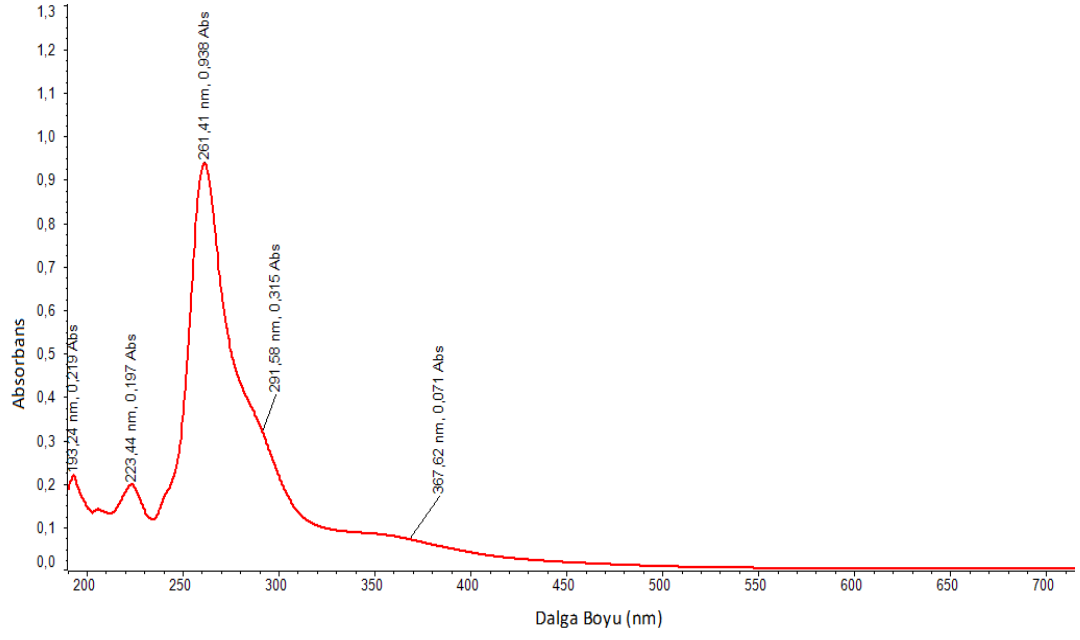
Şekil 4.17. $[Co(L^3H_2)].2H_2O$ kompleksine ait UV-VIS spektrumu ve absorpsiyon değerleri



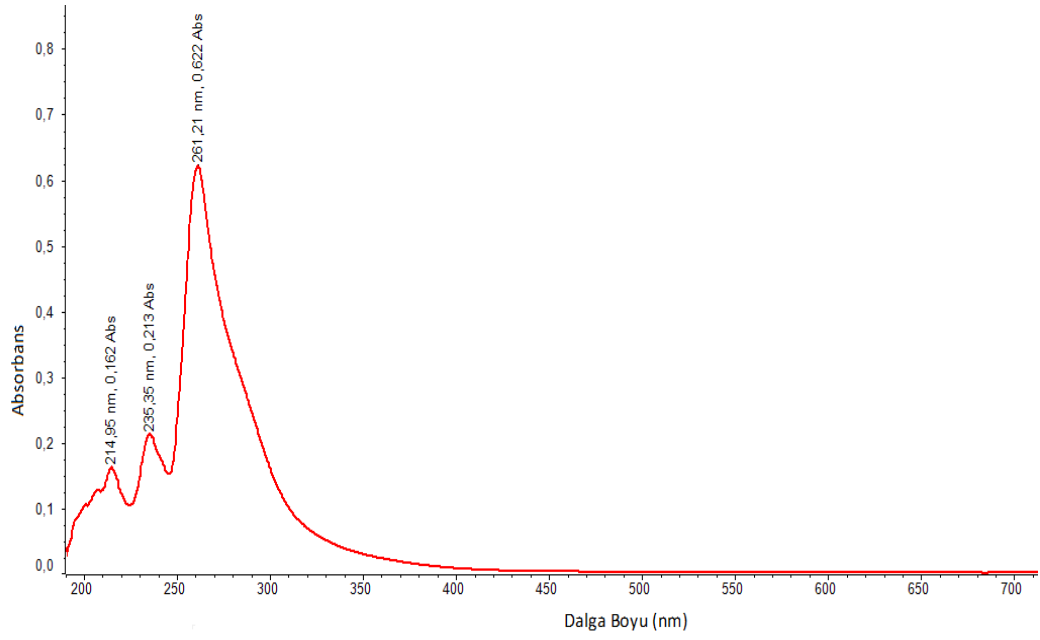
Şekil 4.18. L³H₂ ligandı ve metal komplekslerine ait UV-VIS spektrumları ve absorpsiyon değerleri



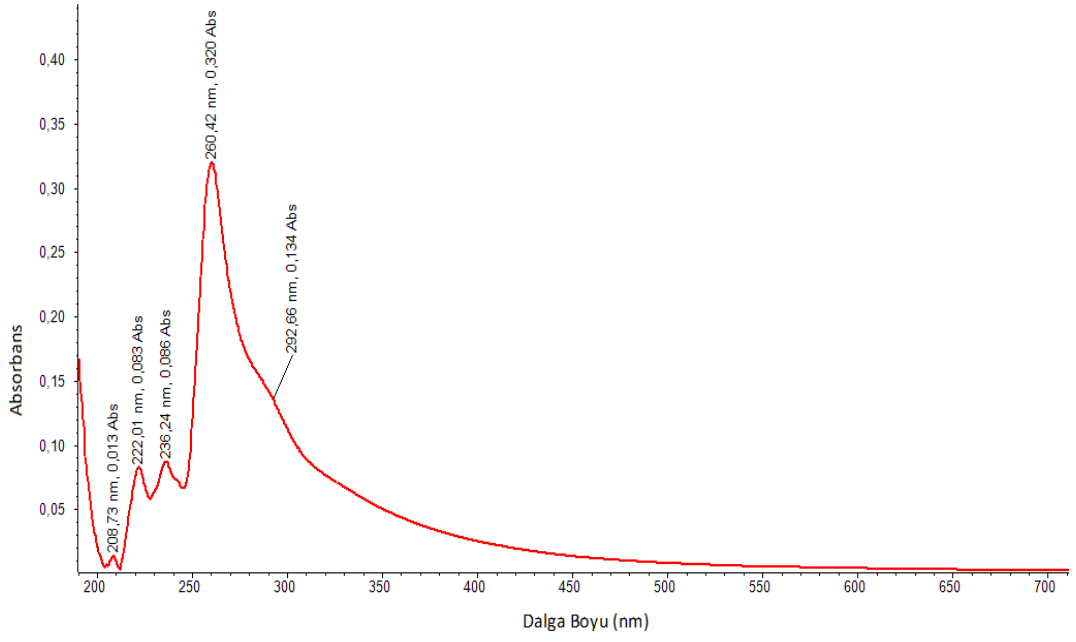
Şekil 4.19. L⁴H₂ ligandına ait UV-VIS spektrumu ve absorpsiyon değerleri



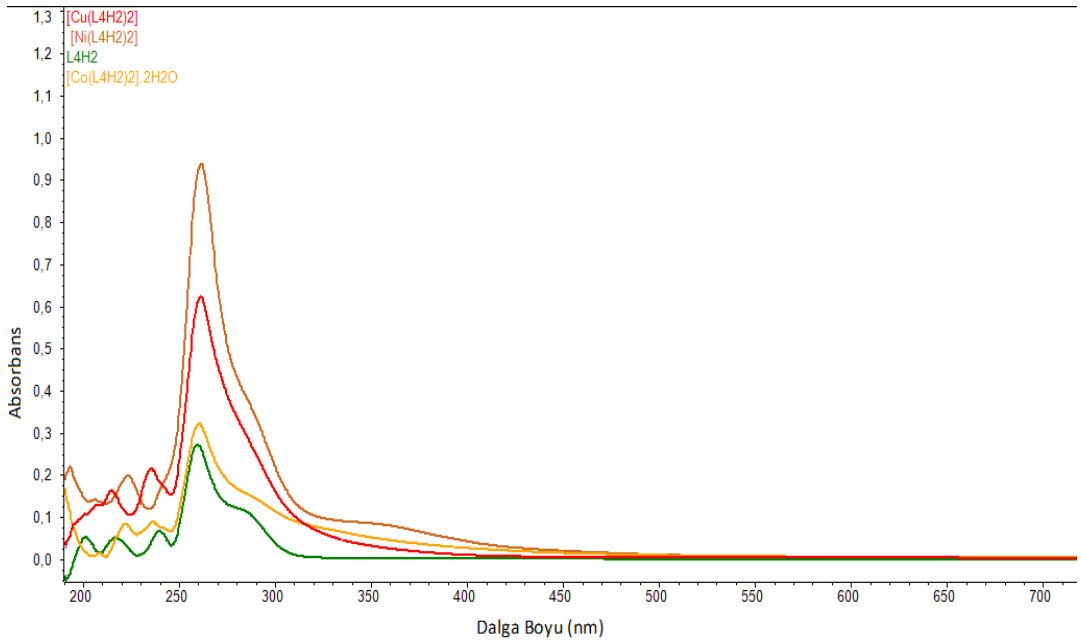
Şekil 4.20. $[\text{Ni}(\text{L}^4\text{H}_2)]$ kompleksine ait UV-VIS spektrumu ve absorpsiyon değerleri



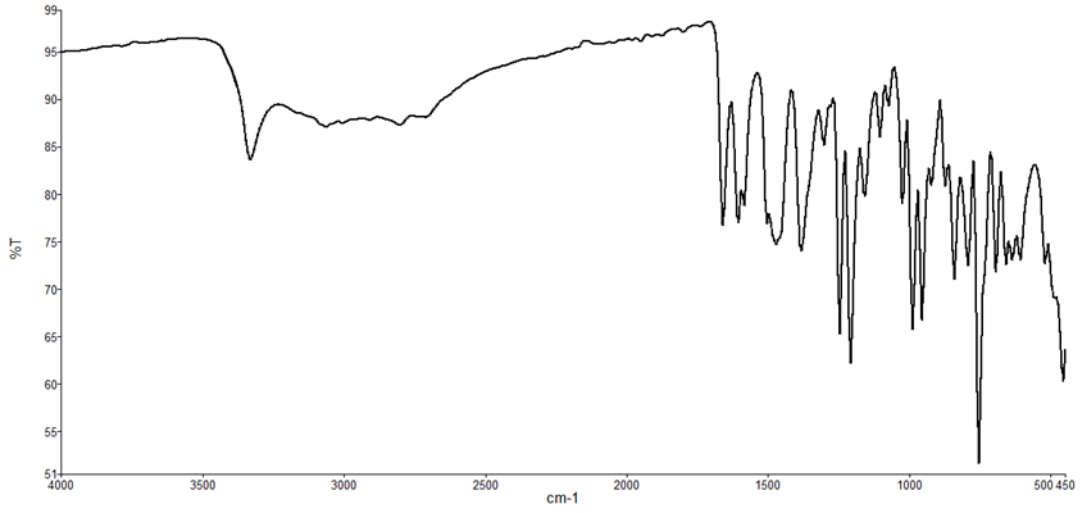
Şekil 4.21. $[\text{Cu}(\text{L}^4\text{H}_2)]$ kompleksine ait UV-VIS spektrumu ve absorpsiyon değerleri



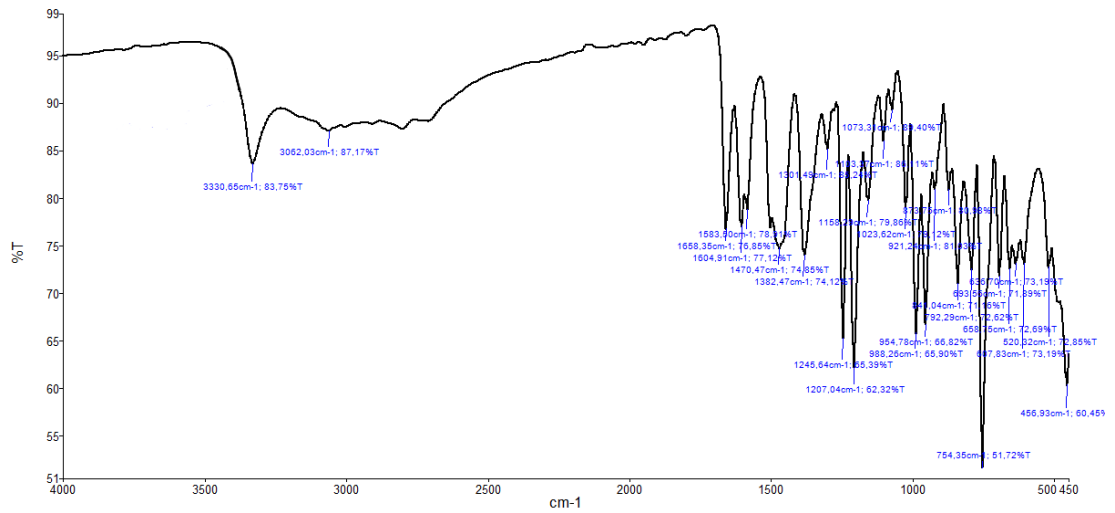
Şekil 4.22. [Co(L⁴H₂)]·2H₂O kompleksine ait UV-VIS spektrumu ve absorpsiyon değerleri



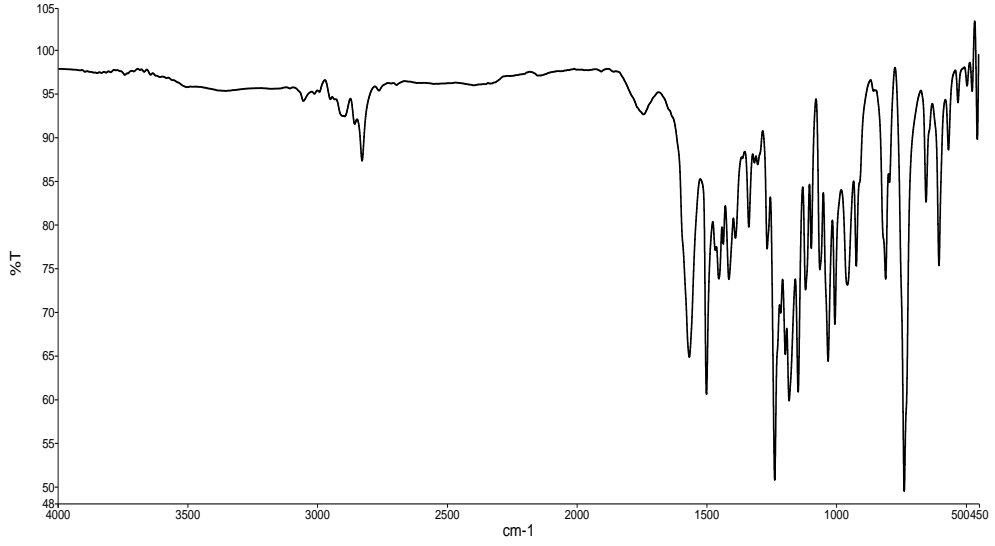
Şekil 4.23. L⁴H₂ ligandı ve metal komplekslerine ait UV-VIS spektrumları ve absorpsiyon değerleri



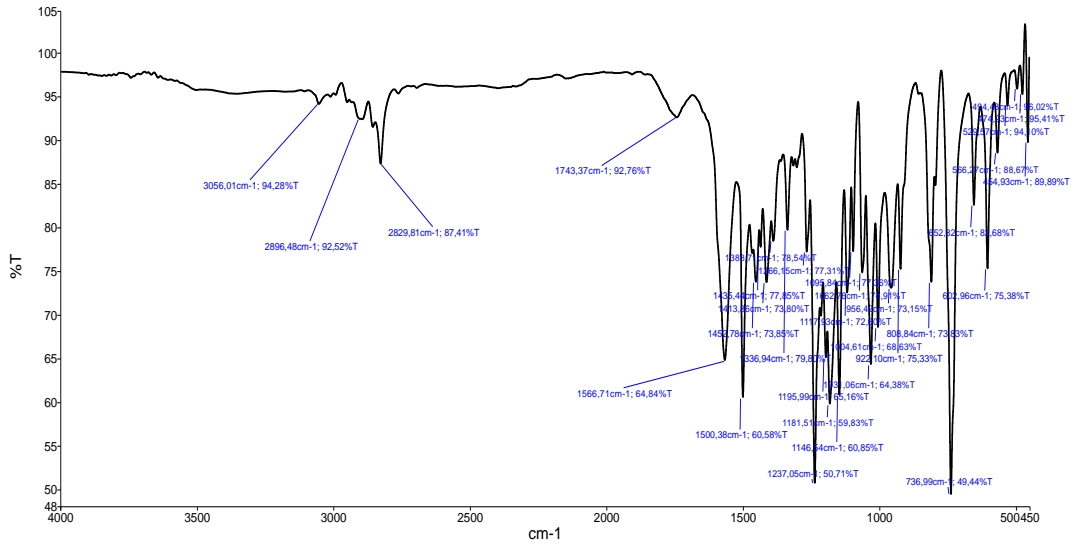
Şekil 4.24. Anti-1-(2-metoksifenil)piperazinglioksım ligandının (L^1H_2) FT-IR spektrumu



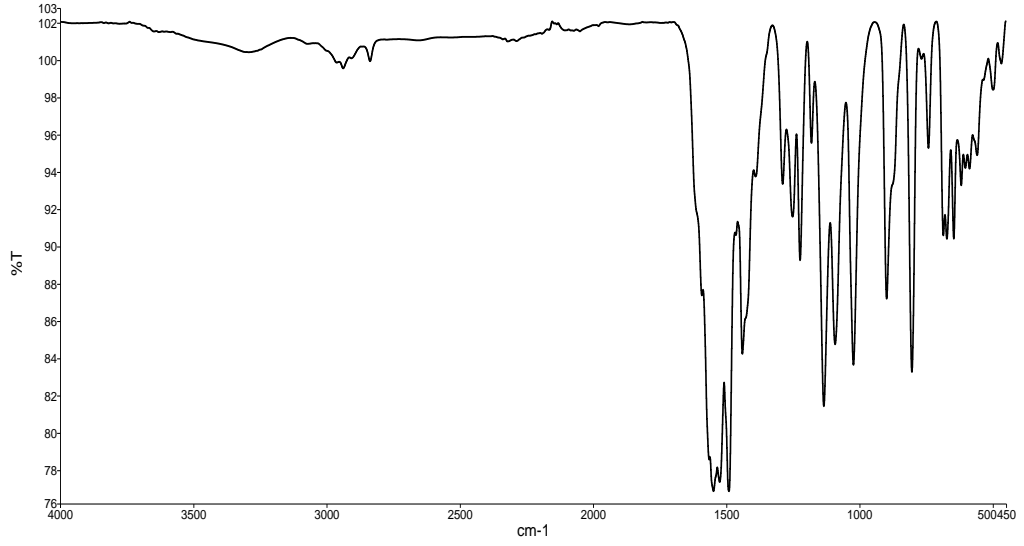
Şekil 4.25. Anti-1-(2-metoksifenil)piperazinglioksım ligandının (L^1H_2) FT-IR spektrumuna ait pik değerleri



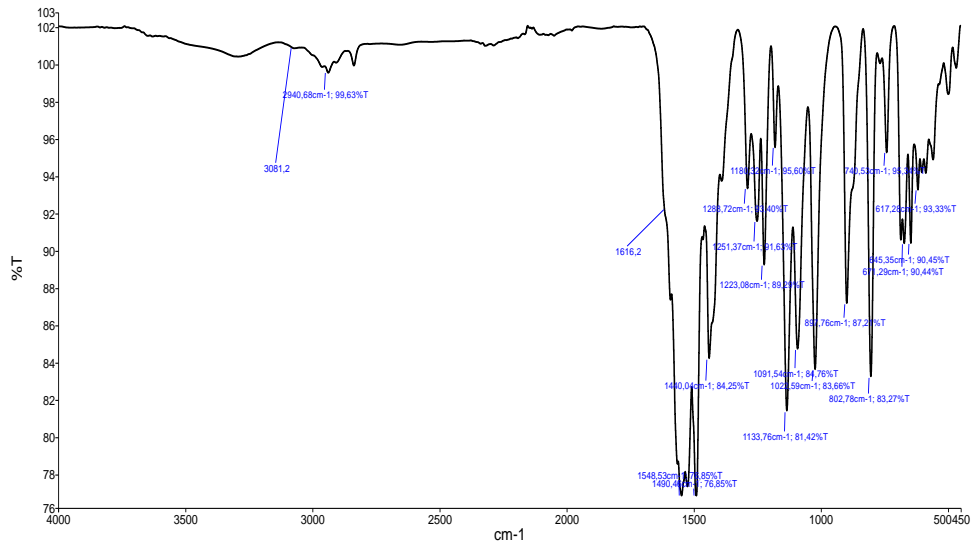
Şekil 4.26. [Ni(L¹H₂)] kompleksine ait FT-IR spektrumu



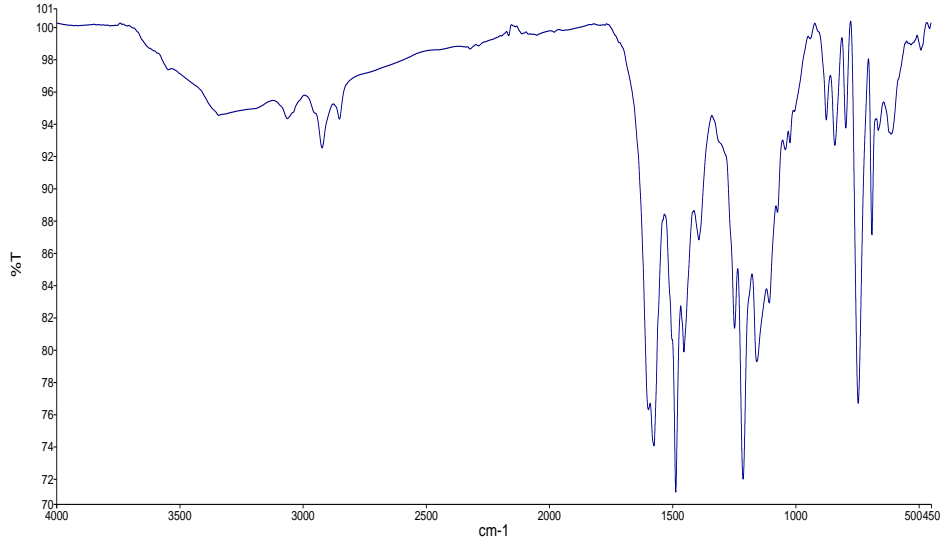
Şekil 4.27. [Ni(L¹H₂)] kompleksine ait FT-IR spektrumuna ait pik değerleri



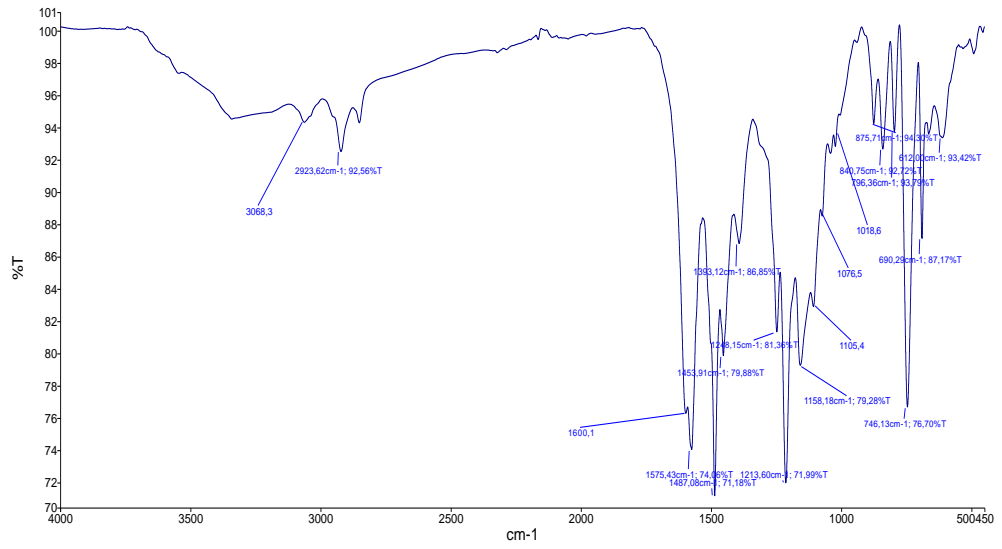
Şekil 4.28. [Cu(L¹H₂)] kompleksine ait FT-IR spektrumu



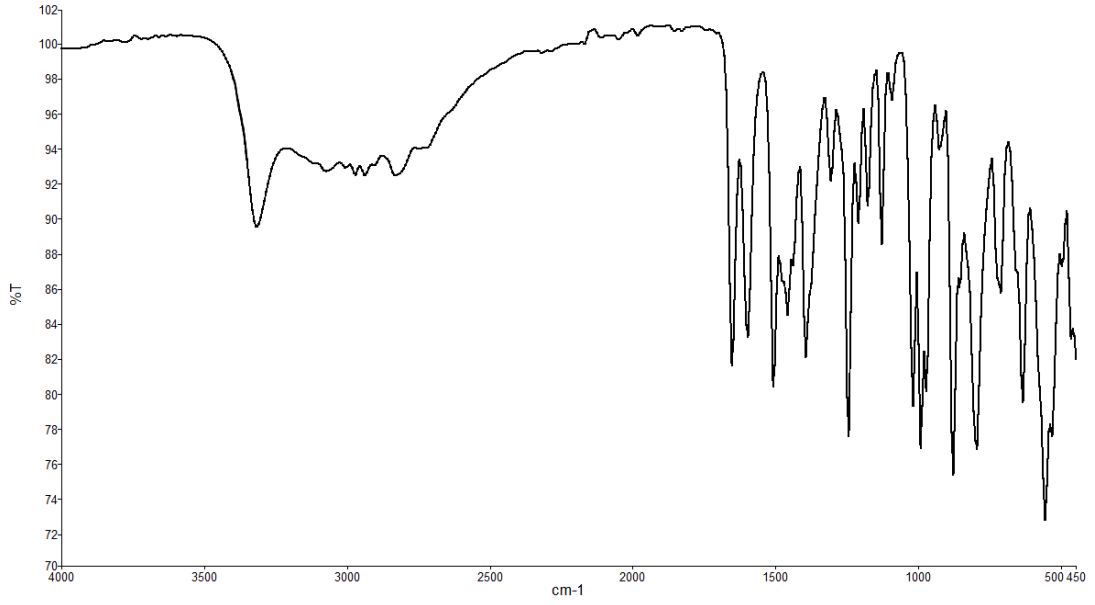
Şekil 4.29. [Cu(L¹H₂)] kompleksine ait FT-IR spektrumuna ait pik değerleri



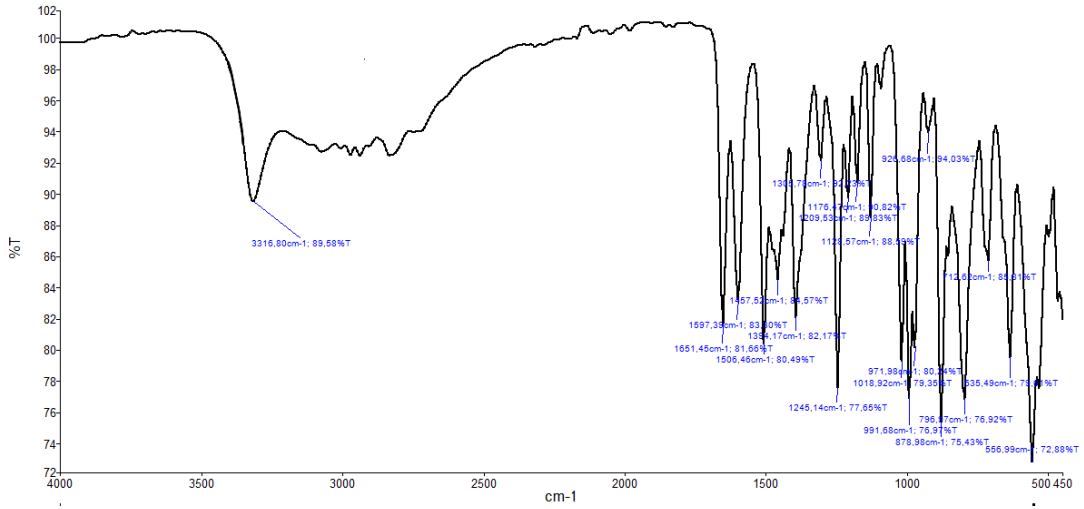
Şekil 4.30. $[\text{Co}(\text{L}^1\text{H}_2)].2\text{H}_2\text{O}$ kompleksine ait FT-IR spektrumu



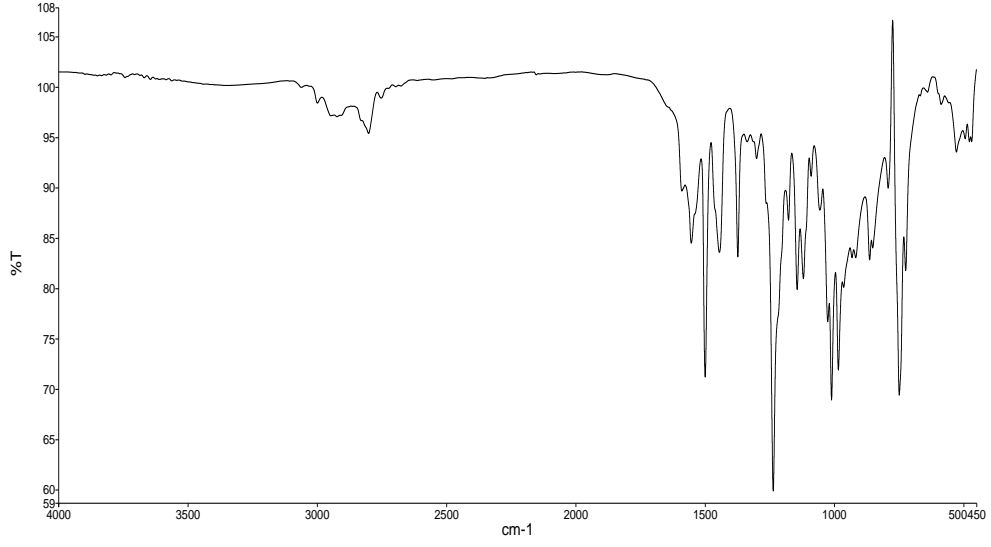
Şekil 4.31. $[\text{Co}(\text{L}^1\text{H}_2)].2\text{H}_2\text{O}$ kompleksine ait FT-IR spektrumuna ait pik değerleri



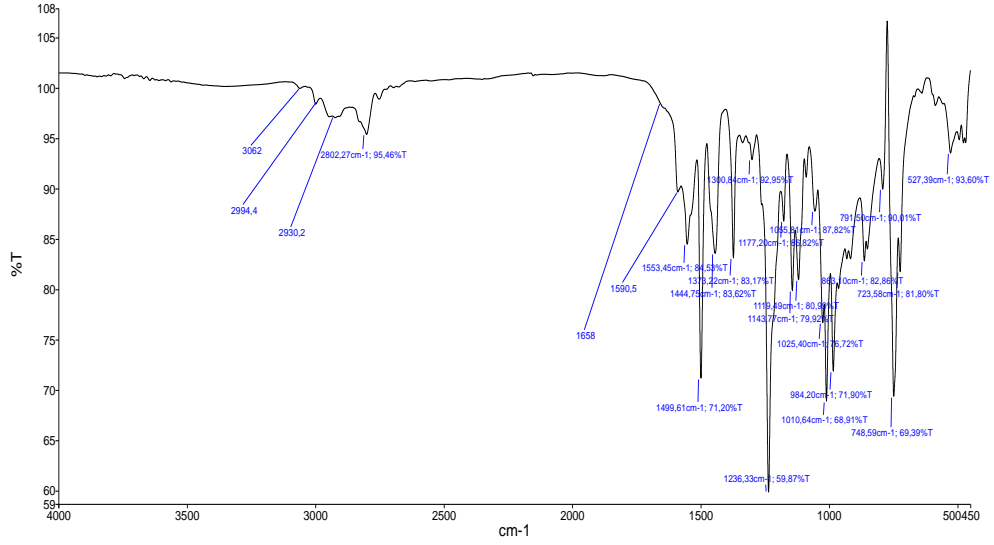
Şekil 4.32. Anti-di (1-(2-metoksifenil)piperazin)glioksim ligandının (L^2H_2) FT-IR spektrumu



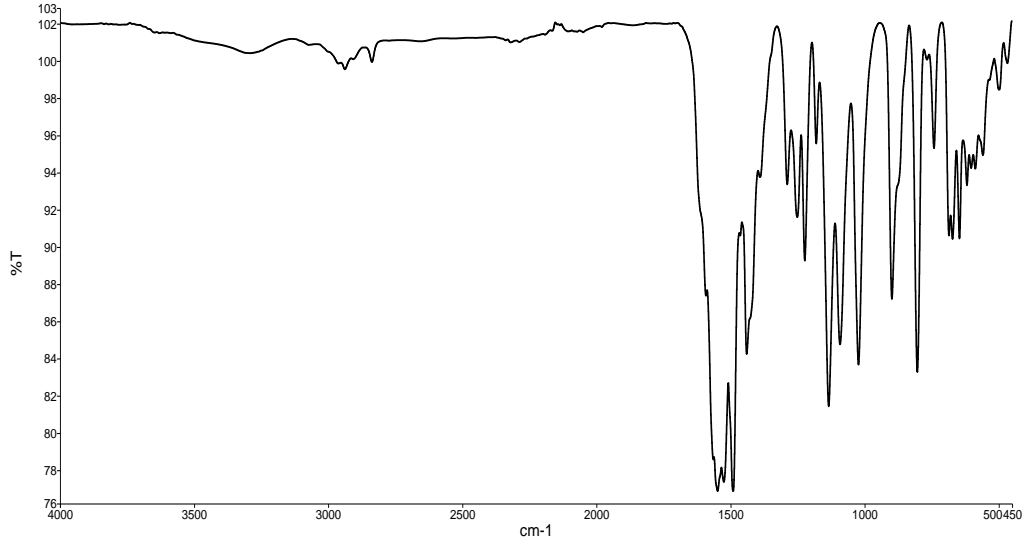
Şekil 4.33. Anti-di (1-(2-metoksifenil)piperazin)glioksim ligandının (L^2H_2) FT-IR spektrumuna ait pik değerleri



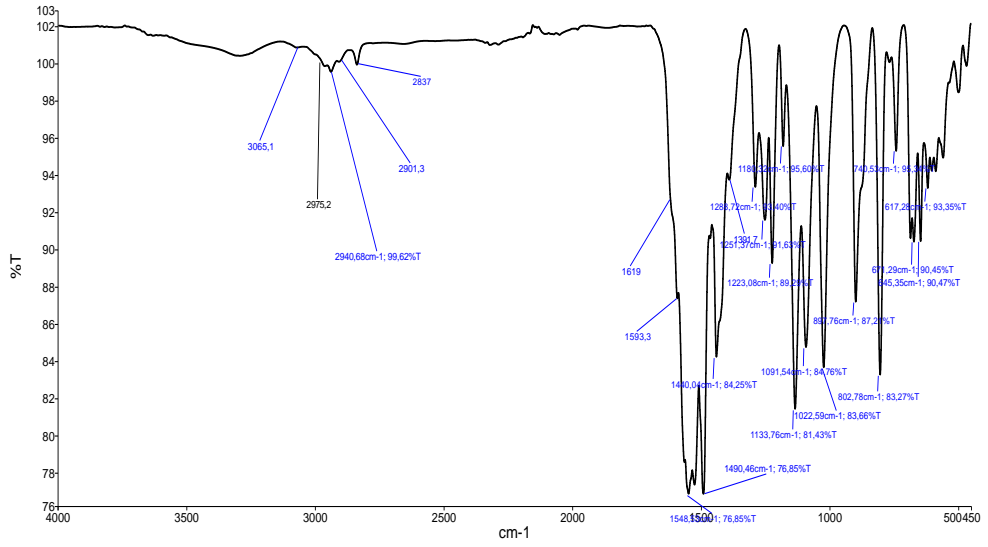
Şekil 4.34. $[\text{Ni}(\text{L}^2\text{H}_2)]$ kompleksine ait FT-IR spektrumu



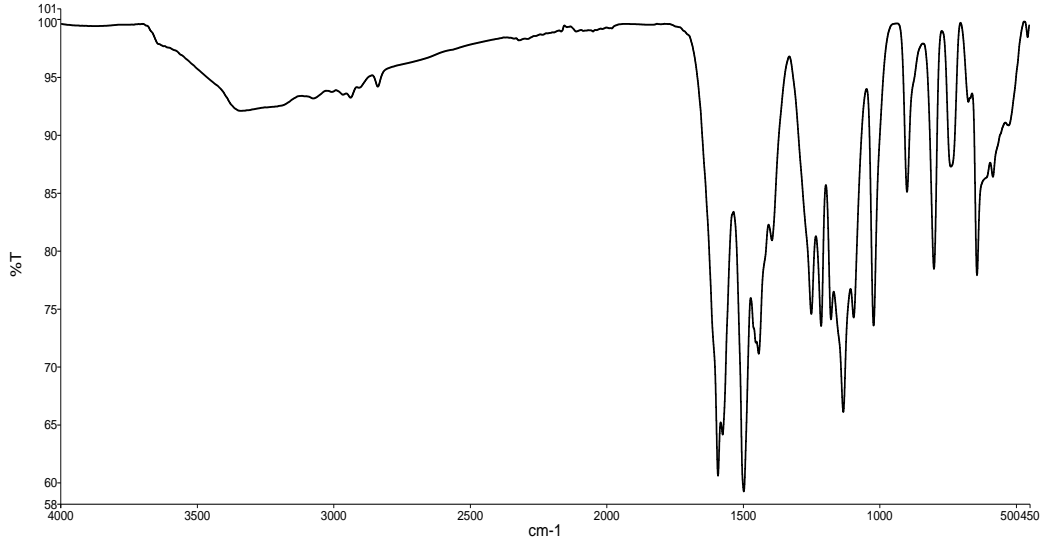
Şekil 4.35. $[\text{Ni}(\text{L}^2\text{H}_2)]$ kompleksine ait FT-IR spektrumuna ait pik değerleri



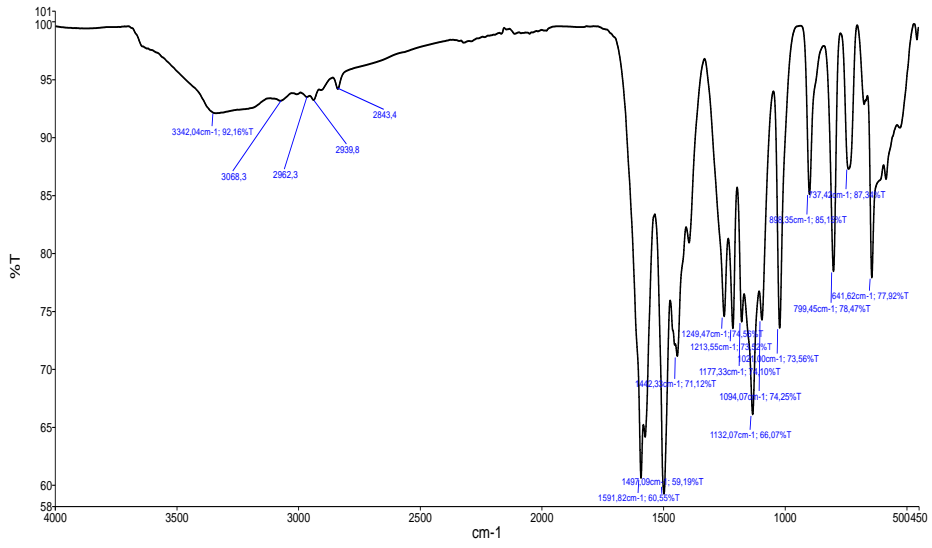
Şekil 4.36. [Cu(L²H₂)] kompleksine ait FT-IR spektrumu



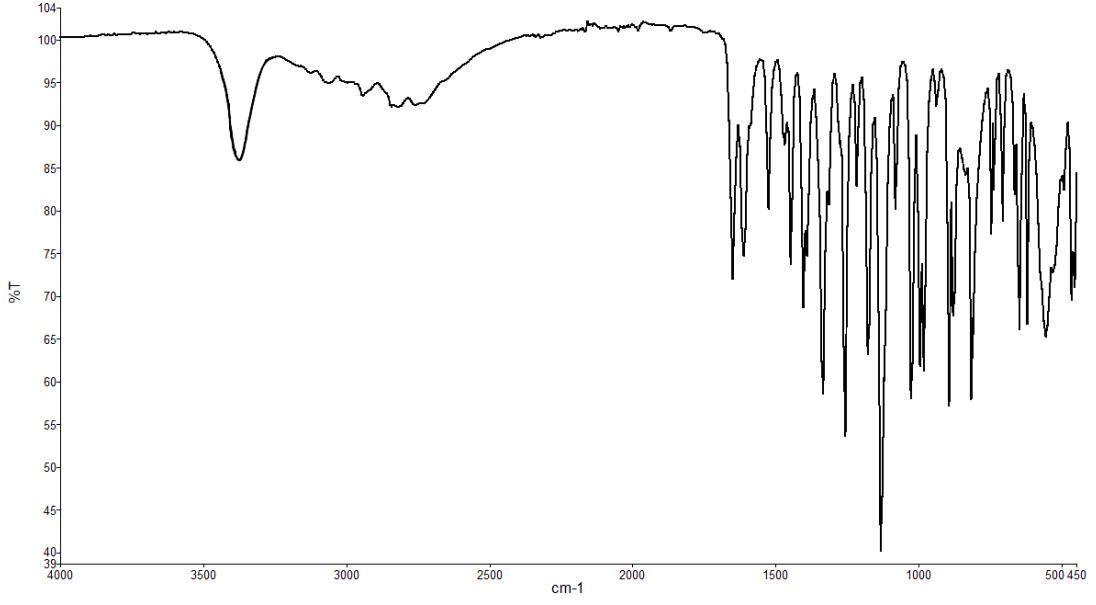
Şekil 4.37. [Cu(L²H₂)] kompleksine ait FT-IR spektrumuna ait pik değerleri



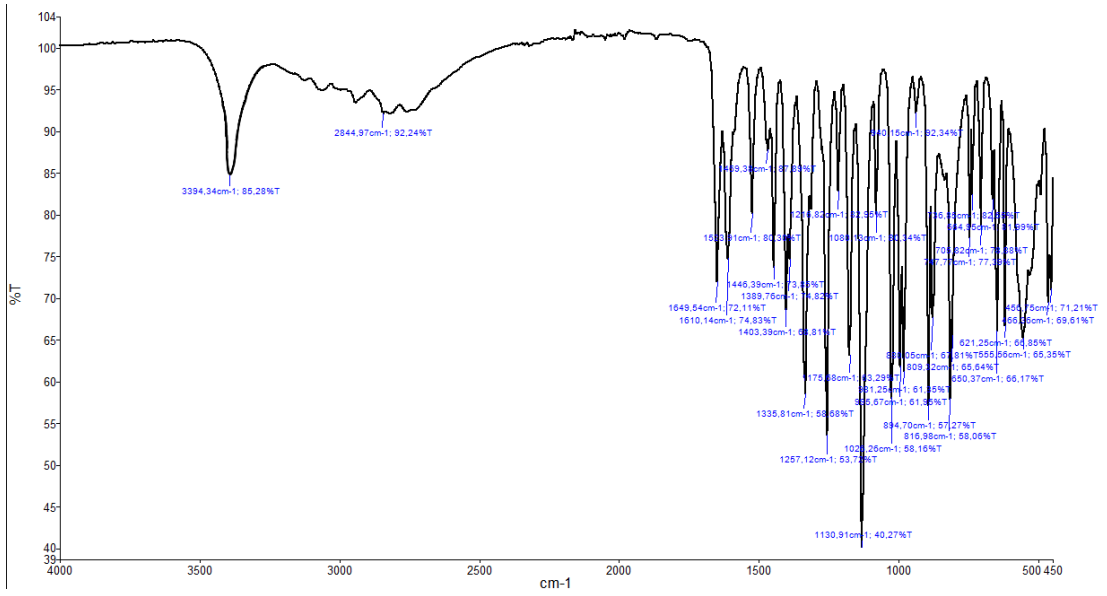
Şekil 4.38. $[\text{Co}(\text{L}^2\text{H}_2)].2\text{H}_2\text{O}$ kompleksine ait FT-IR spektrumu



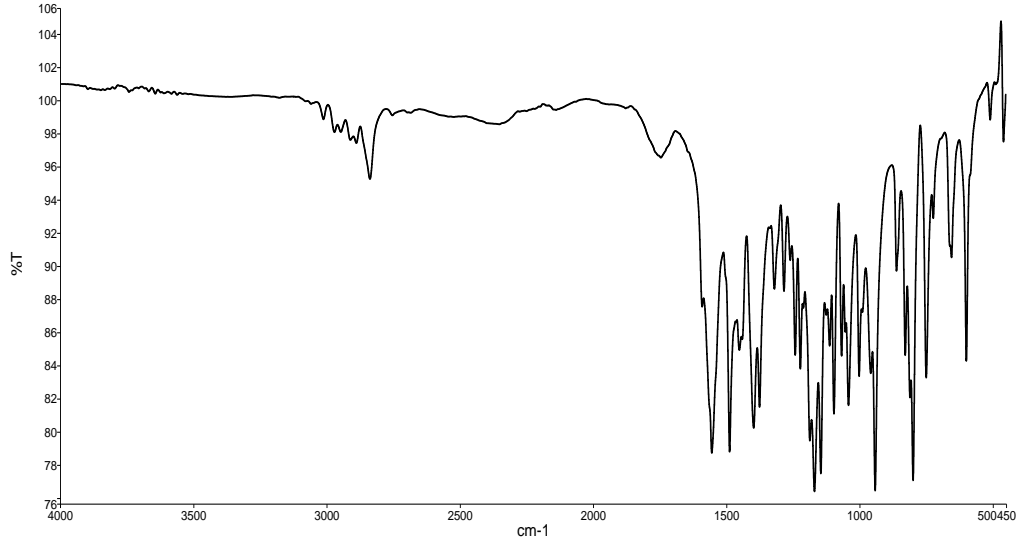
Şekil 4.39. $[\text{Co}(\text{L}^2\text{H}_2)].2\text{H}_2\text{O}$ kompleksine ait FT-IR spektrumuna ait pik değerleri



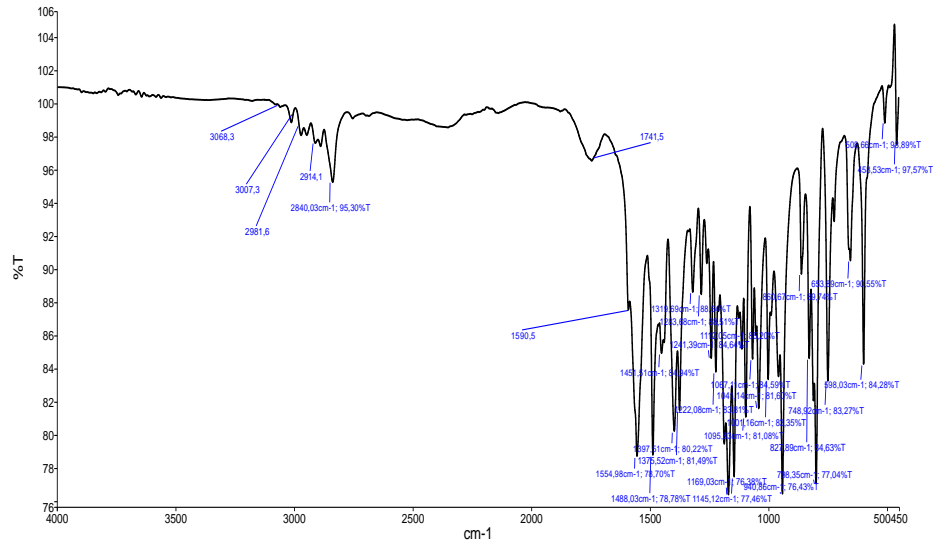
Şekil 4.40. Anti-1-(5-kloro-2-metilfenil)piperazingliksim (L^3H_2) FT-IR spektrumu



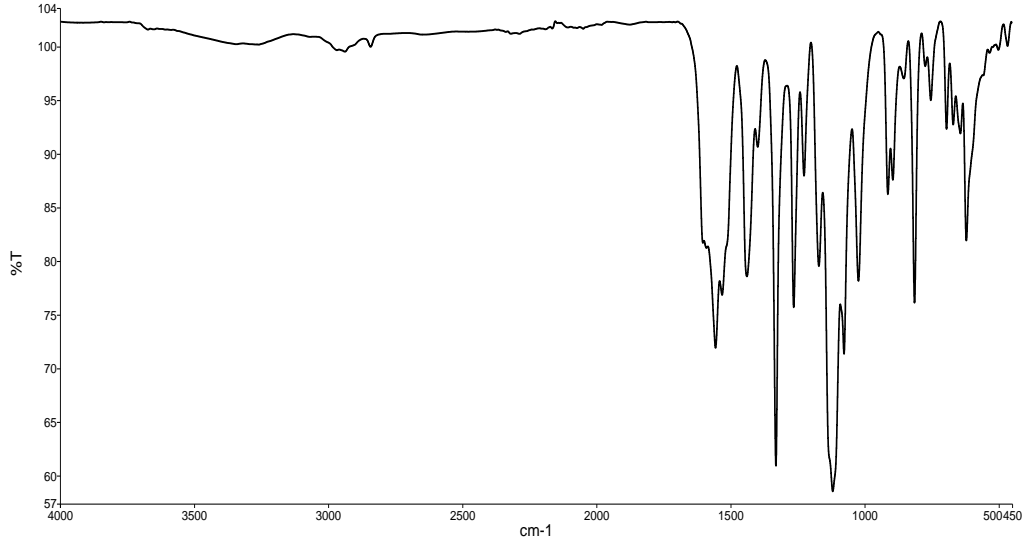
Şekil 4.41. Anti-1-(5-kloro-2-metilfenil)piperazingliksim (L^3H_2) FT-IR spektrumuna ait pik değerleri



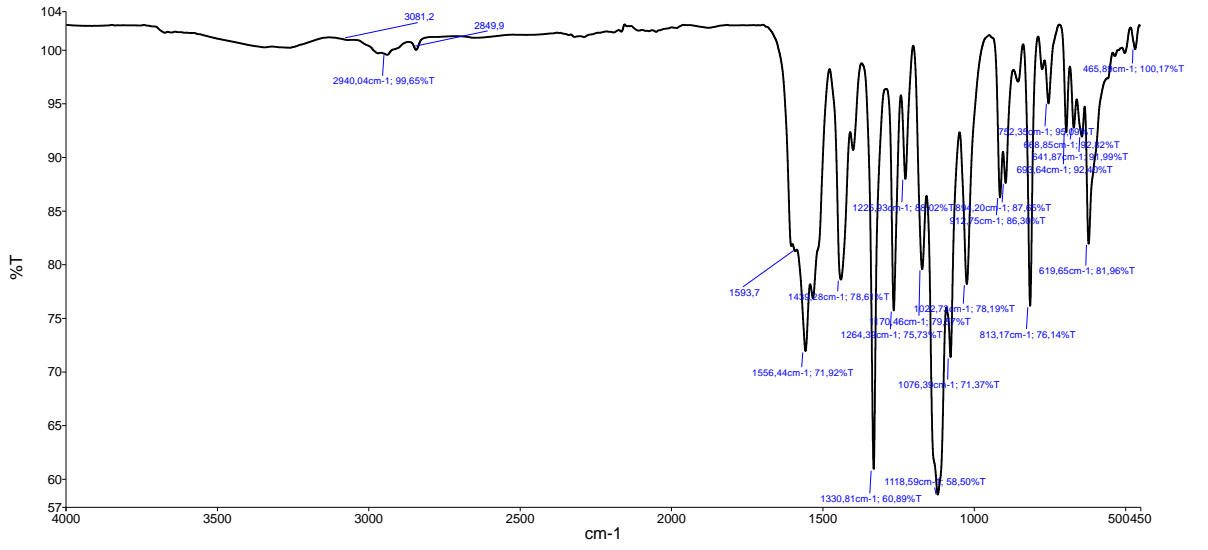
Şekil 4.42. $[\text{Ni}(\text{L}^3\text{H}_2)]$ kompleksine ait FT-IR spektrumu



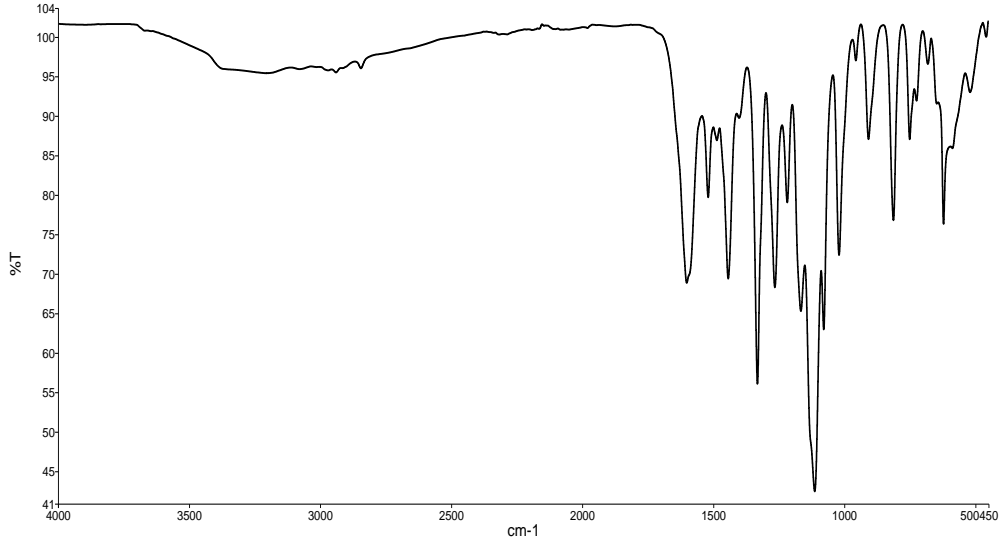
Şekil 4.43. $[\text{Ni}(\text{L}^3\text{H}_2)]$ kompleksine ait FT-IR spektrumuna ait pik değerleri



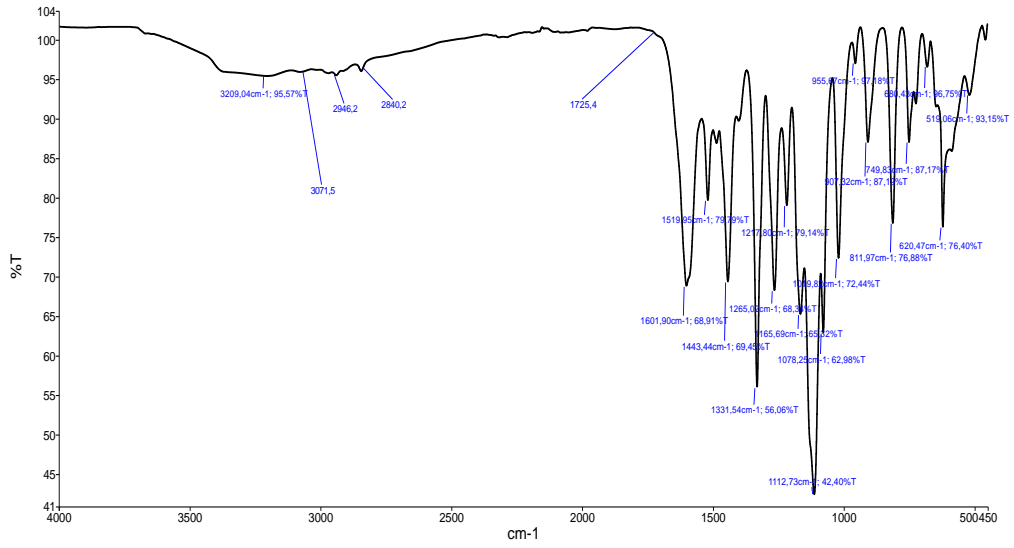
Şekil 4.44. $[\text{Cu}(\text{L}^3\text{H}_2)]$ kompleksine ait FT-IR spektrumu



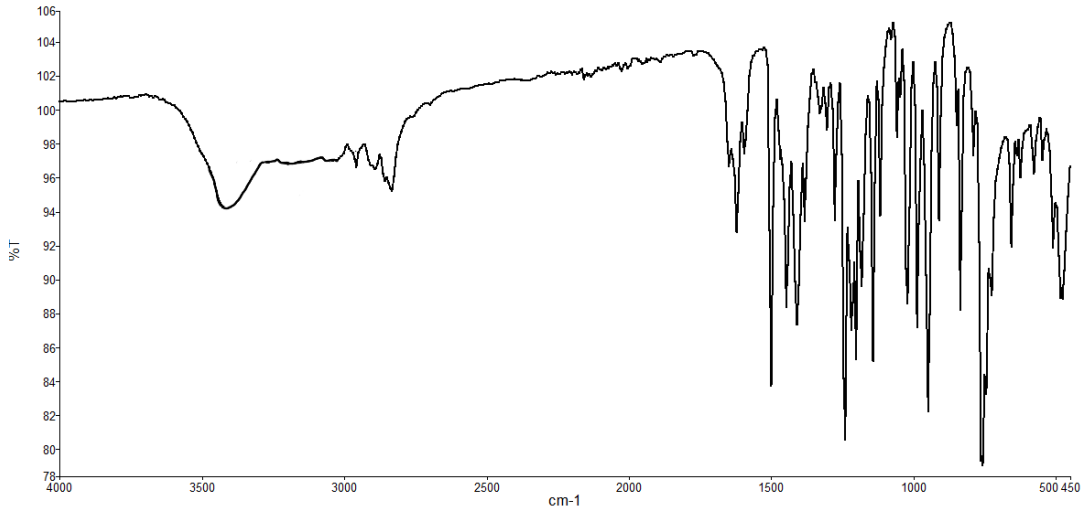
Şekil 4.45. $[\text{Cu}(\text{L}^3\text{H}_2)]$ kompleksine ait FT-IR spektrumuna ait pik değerleri



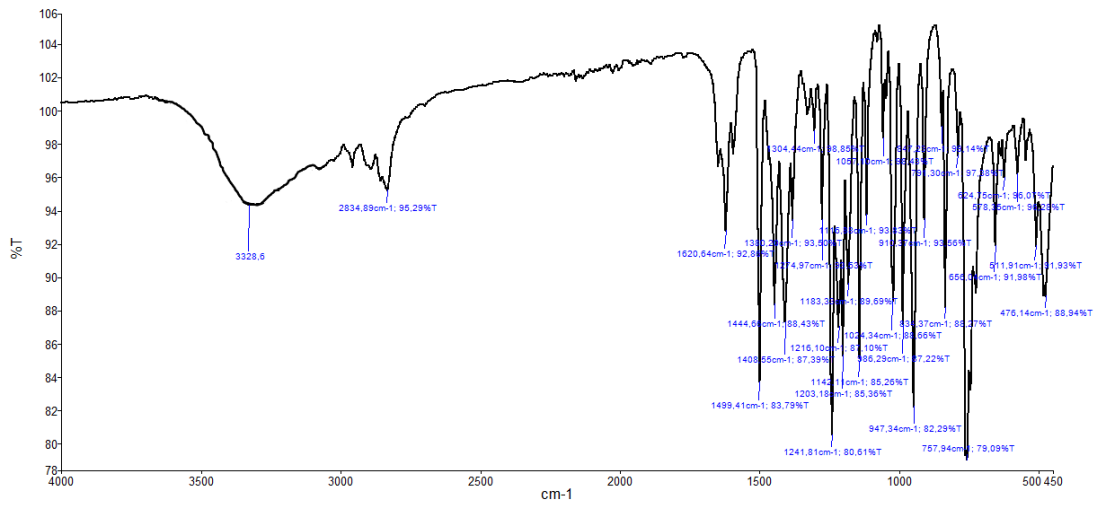
Şekil 4.46. $[\text{Co}(\text{L}^3\text{H}_2)].2\text{H}_2\text{O}$ kompleksine ait FT-IR spektrumu



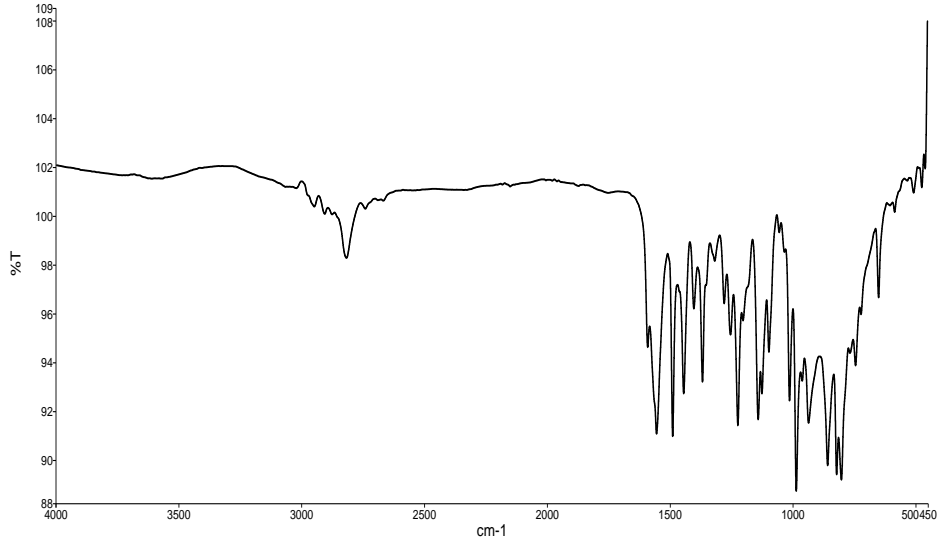
Şekil 4.47. $[\text{Co}(\text{L}^3\text{H}_2)].2\text{H}_2\text{O}$ kompleksine ait FT-IR spektrumuna ait pik değerleri



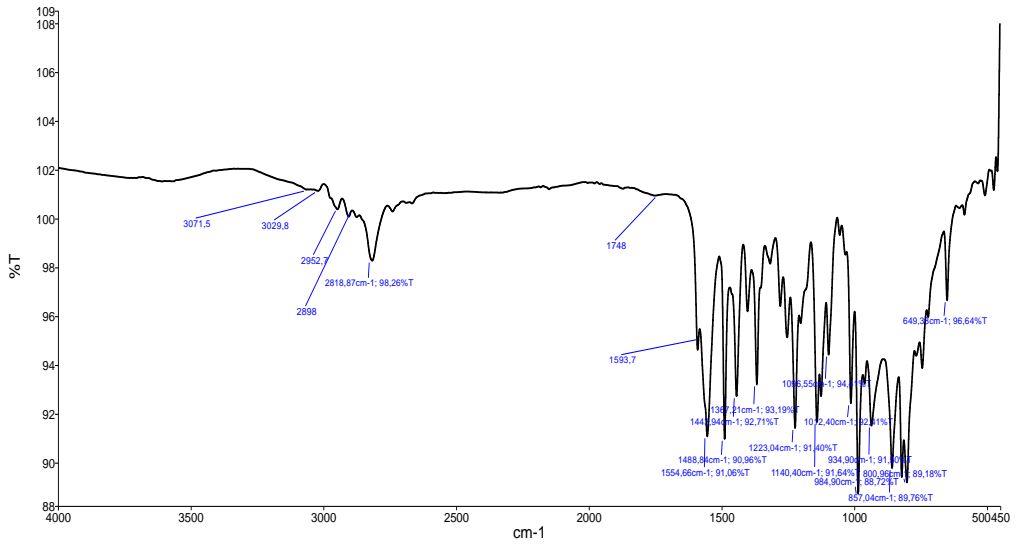
Şekil 4.48. Anti-di (1-(5-kloro-2-metilfenil)piperazin)gliksim (L⁴H₂) FT-IR spektrumuna ait pik değerleri



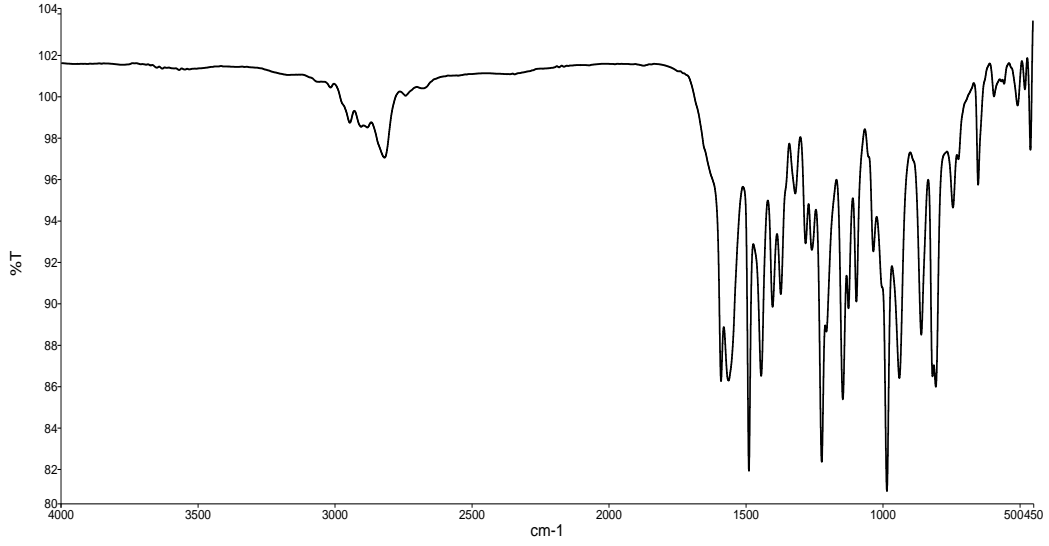
Şekil 4.49. Anti-di (1-(5-kloro-2-metilfenil)piperazin)gliksim (L⁴H₂)FT-IR spektrumuna ait pik değerleri



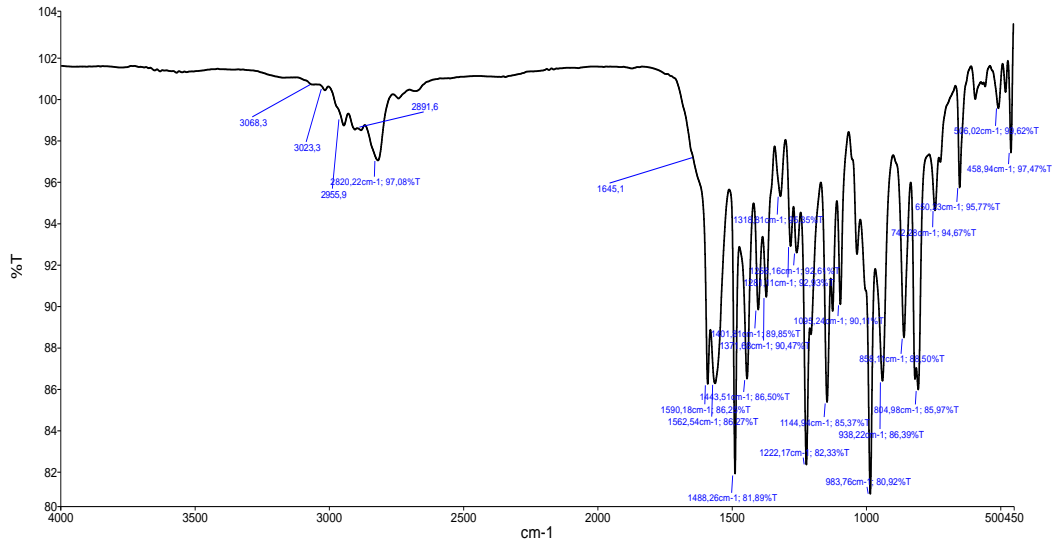
Şekil 4.50. $[\text{Ni}(\text{L}^4\text{H}_2)]$ kompleksine ait FT-IR spektrumu



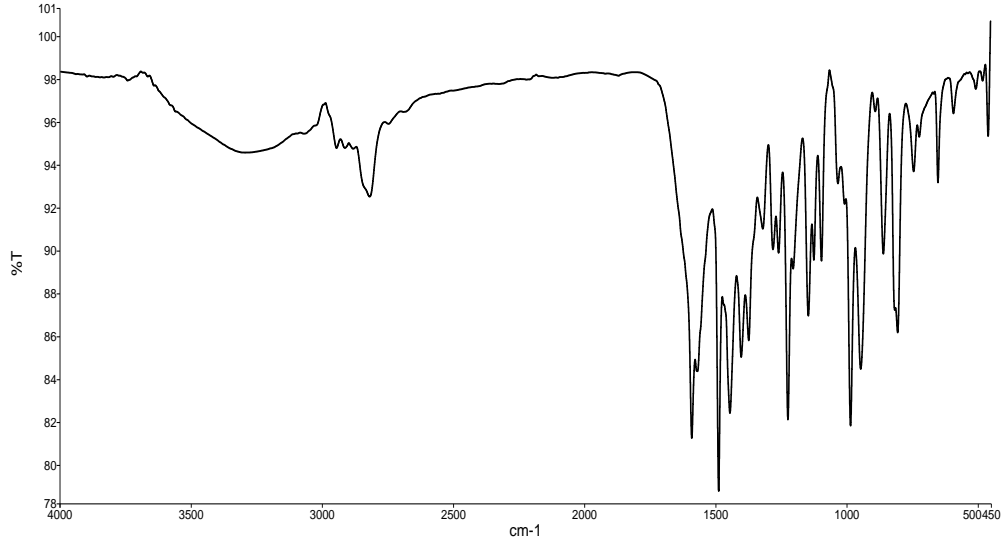
Şekil 4.51. $[\text{Ni}(\text{L}^4\text{H}_2)]$ kompleksine ait FT-IR spektrumuna ait pik değerleri



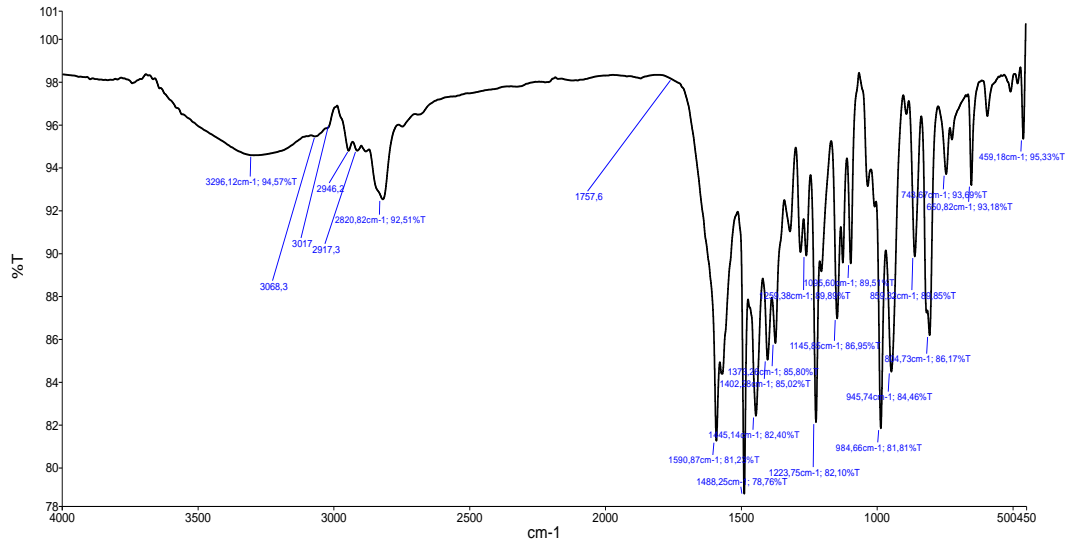
Şekil 4.52. [Cu(L⁴H₂)] kompleksine ait FT-IR spektrumu



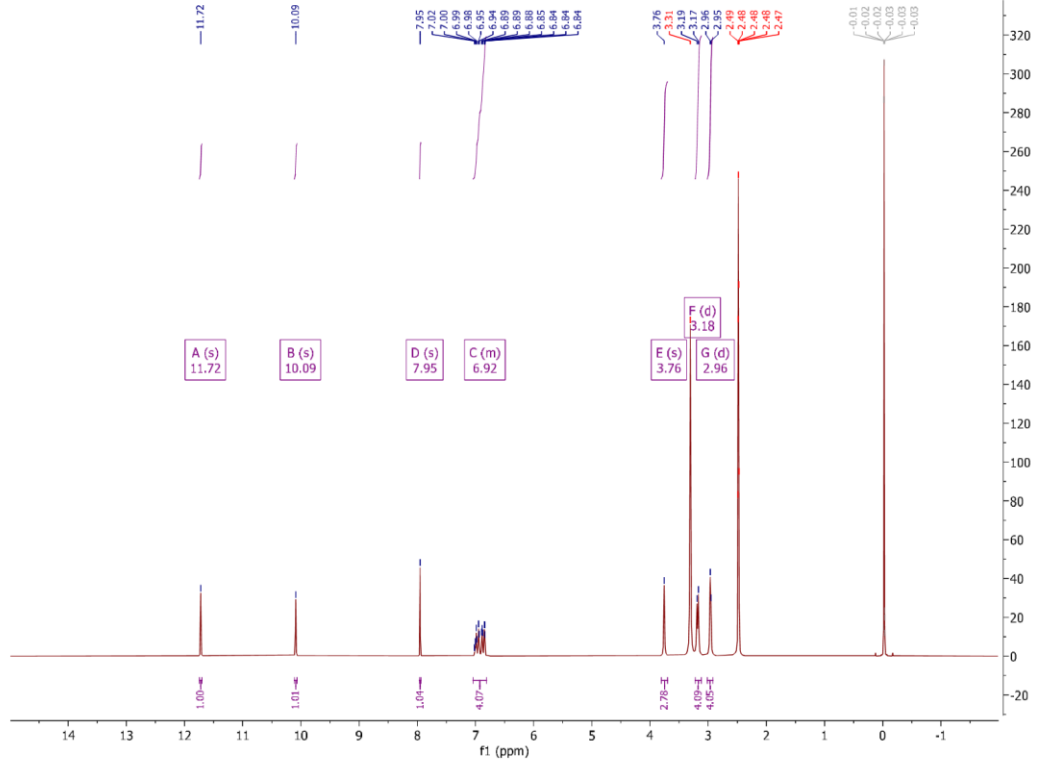
Şekil 4.53. [Cu(L⁴H₂)] kompleksine ait FT-IR spektrumuna ait pik değerleri



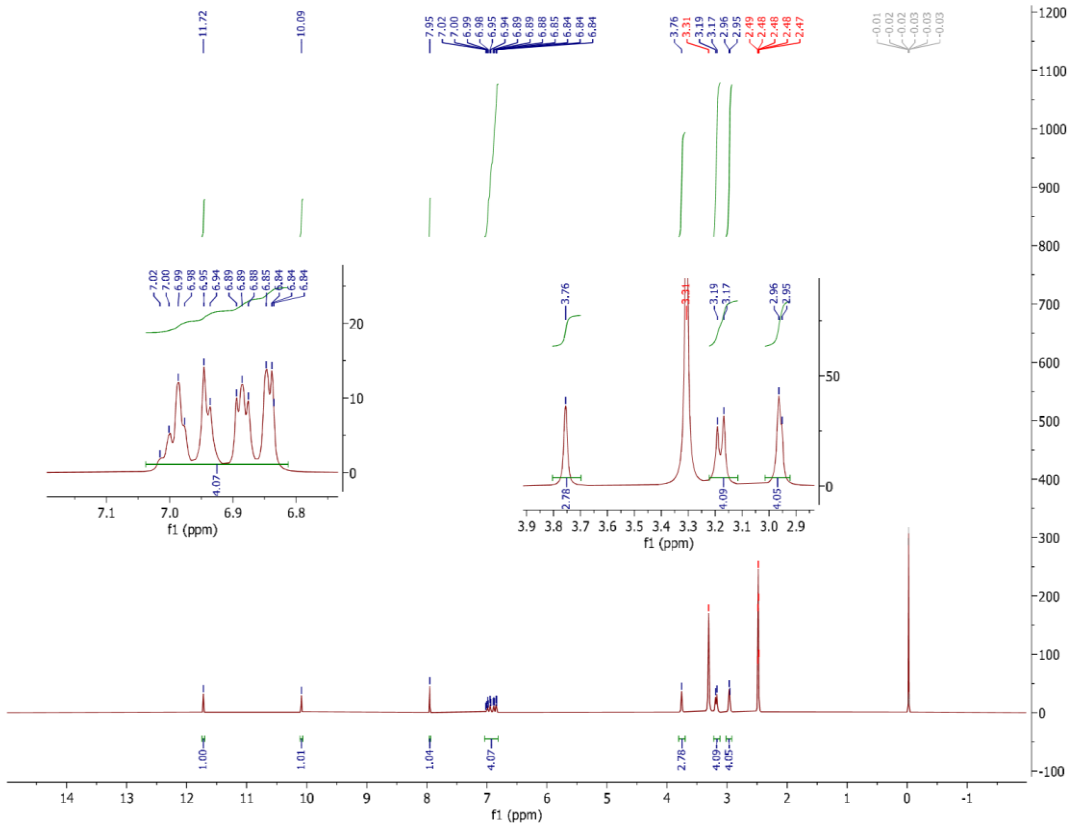
Şekil 4.54. $[\text{Co}(\text{L}^4\text{H}_2)].2\text{H}_2\text{O}$ kompleksine ait FT-IR spektrumu



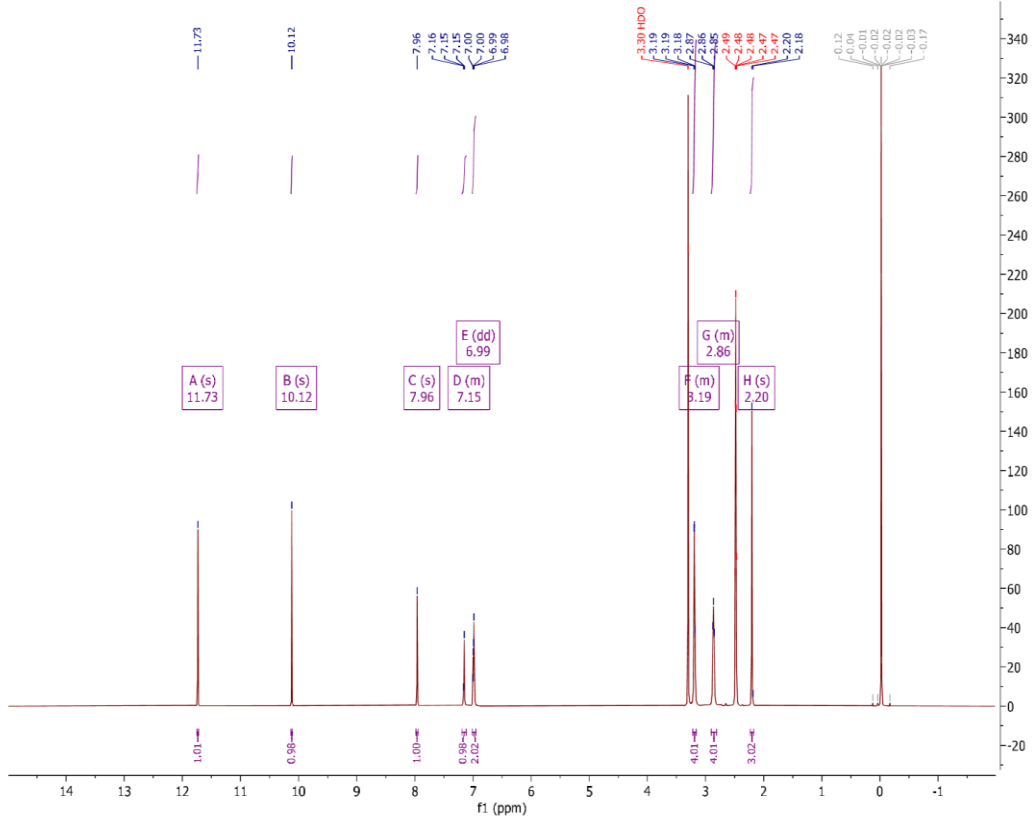
Şekil 4.55. $[\text{Co}(\text{L}^4\text{H}_2)].2\text{H}_2\text{O}$ kompleksine ait FT-IR spektrumuna ait pik değerleri



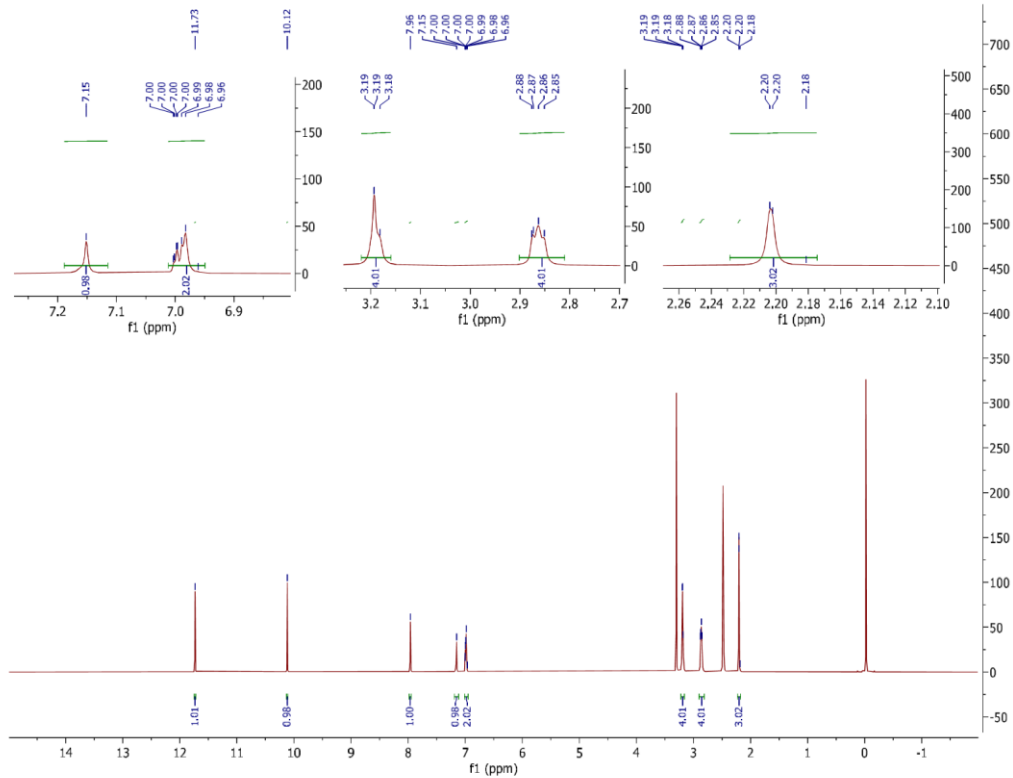
Şekil 4.56. L^1H_2 ligandına ait ortalama $^1\text{H-NMR}$ spektrum ve integrasyon değerleri



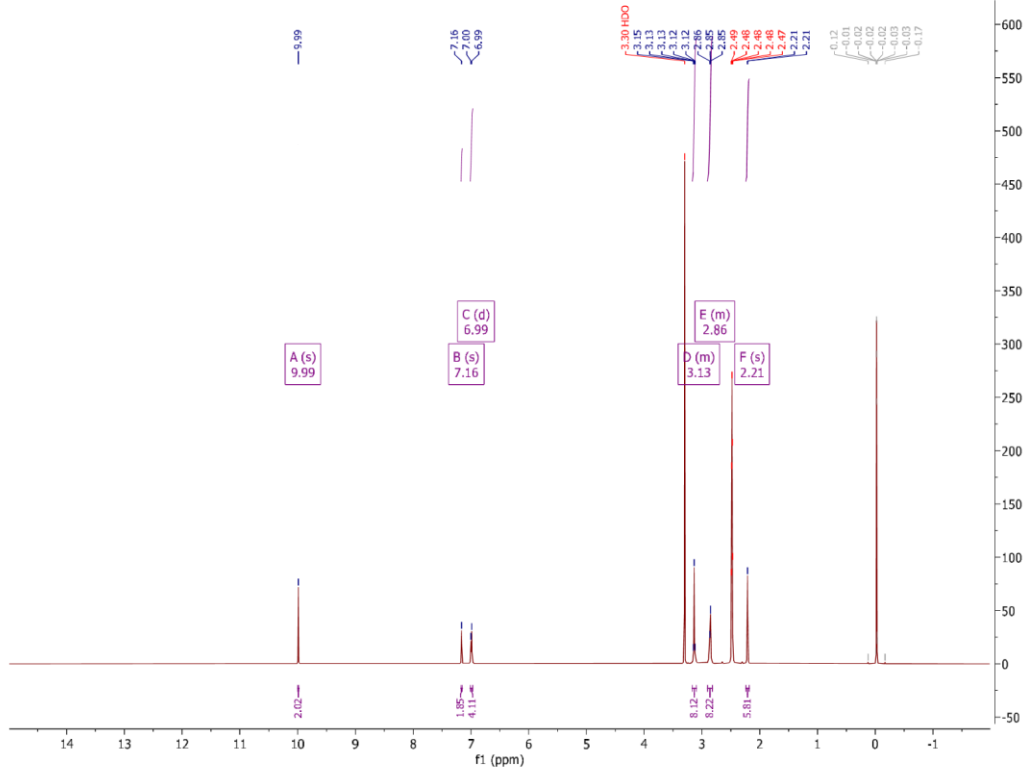
Şekil 4.57. L^1H_2 ligandının aromatik ve alkil grupları genişletilmiş bölge $^1\text{H-NMR}$ spektrum değerleri



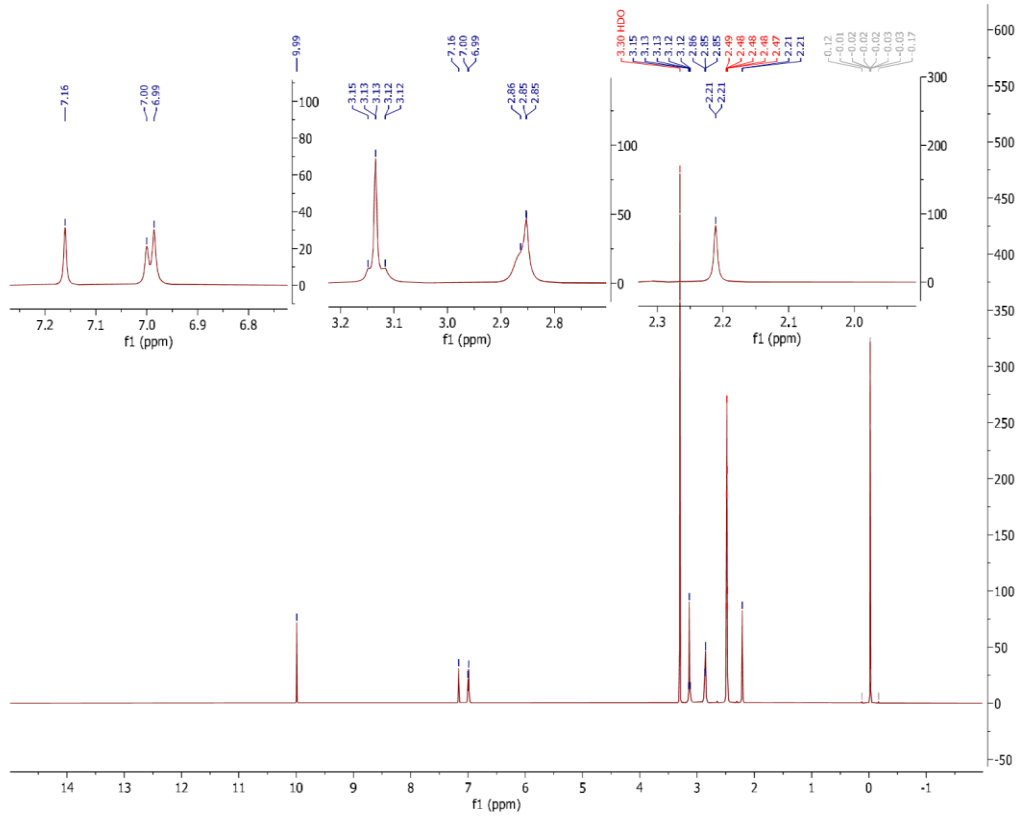
Şekil 4.60. L³H₂ ligandına ait ortalama ¹H-NMR spektrum değerleri



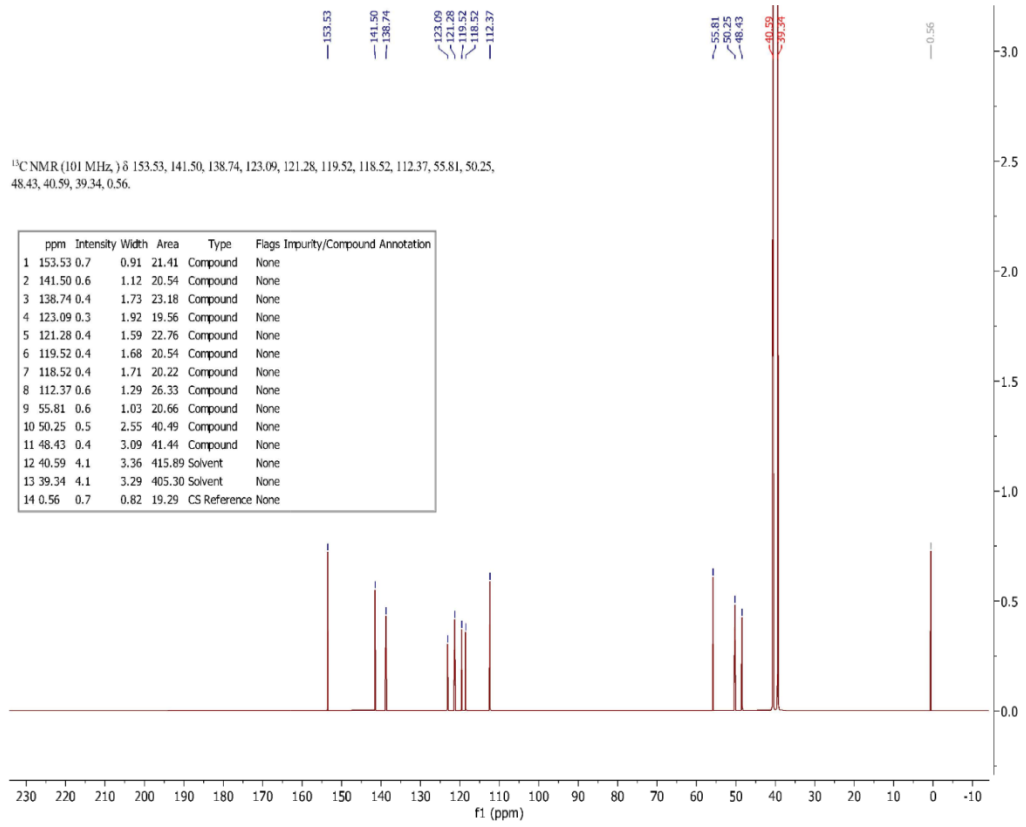
Şekil 4.61. L³H₂ ligandının aromatik ve alkil grupları genişletilmiş bölge ¹H-NMR spektrum değerleri



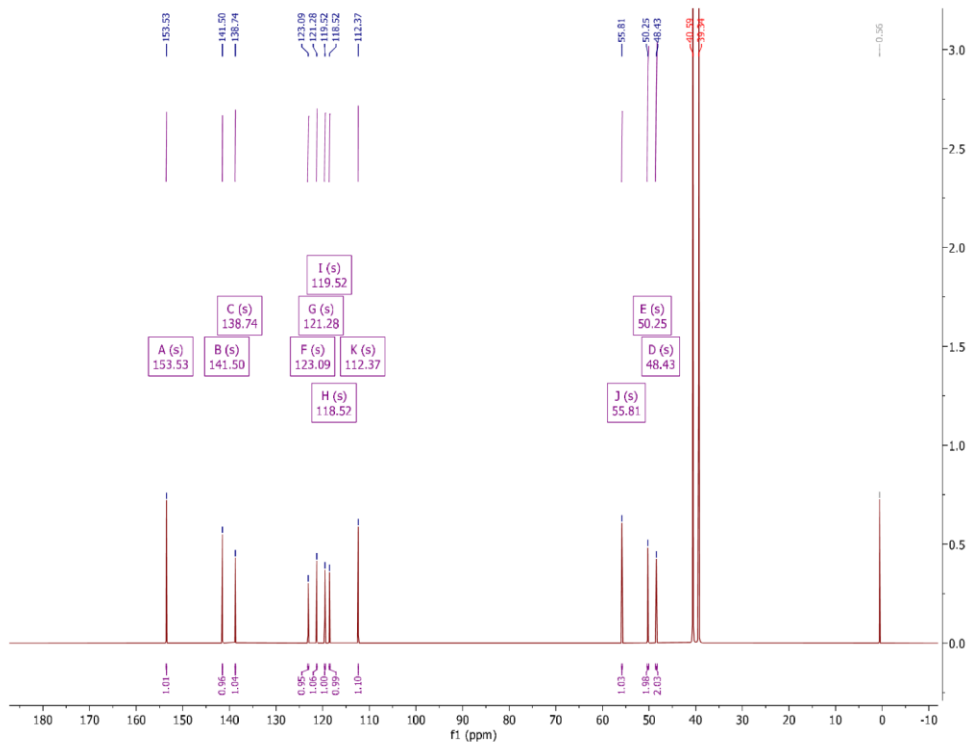
Şekil 4.62. L⁴H₂ ligandına ait ortalama ¹H-NMR spektrum ve interasyon değerleri



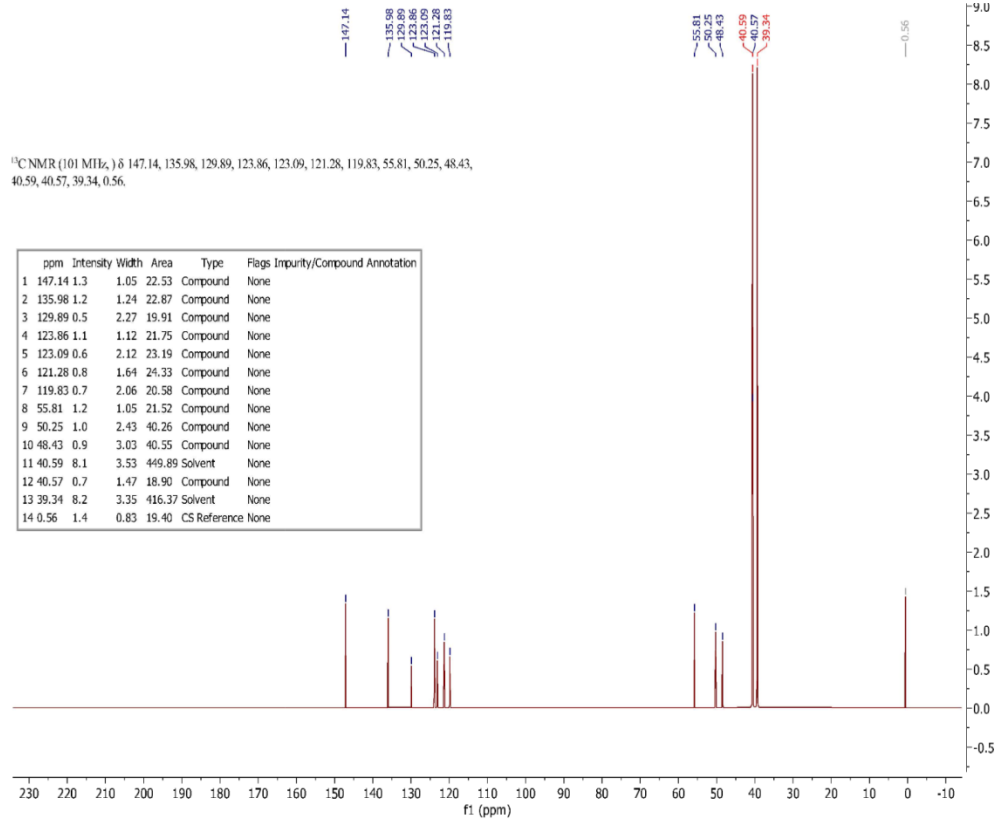
Şekil 4.63. L⁴H₂ ligandının aromatik ve alkil grupları genişletilmiş bölge ¹H-NMR spektrum değerleri



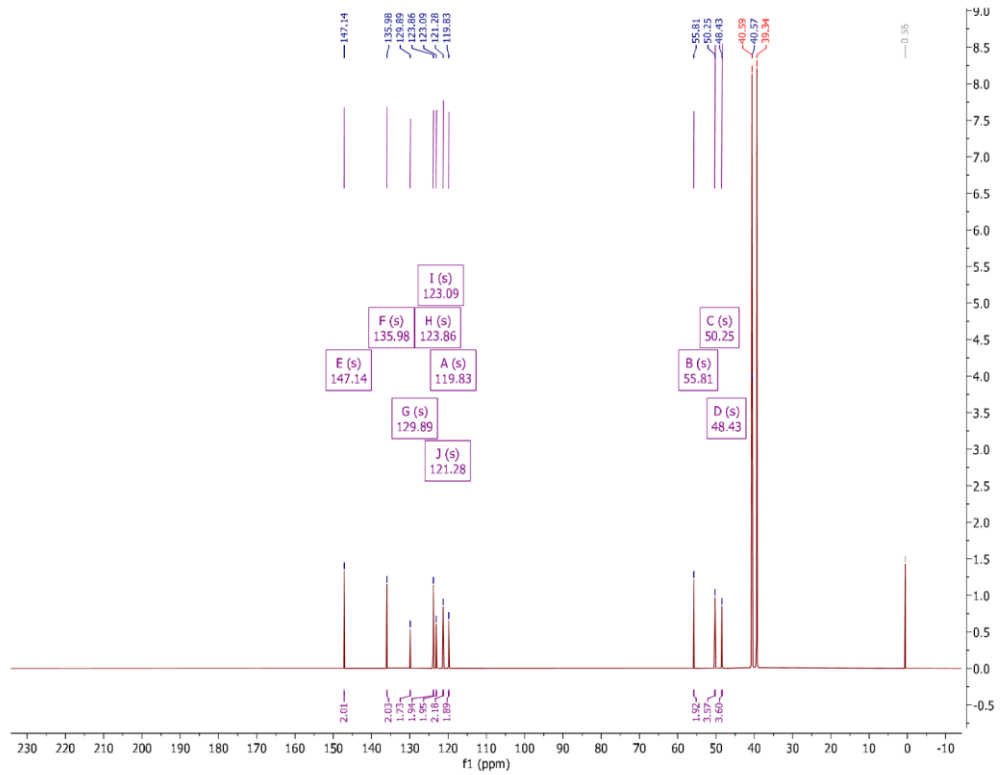
Şekil 4.64. L^1H_2 ligandına ait ^{13}C -NMR spektrum değerleri



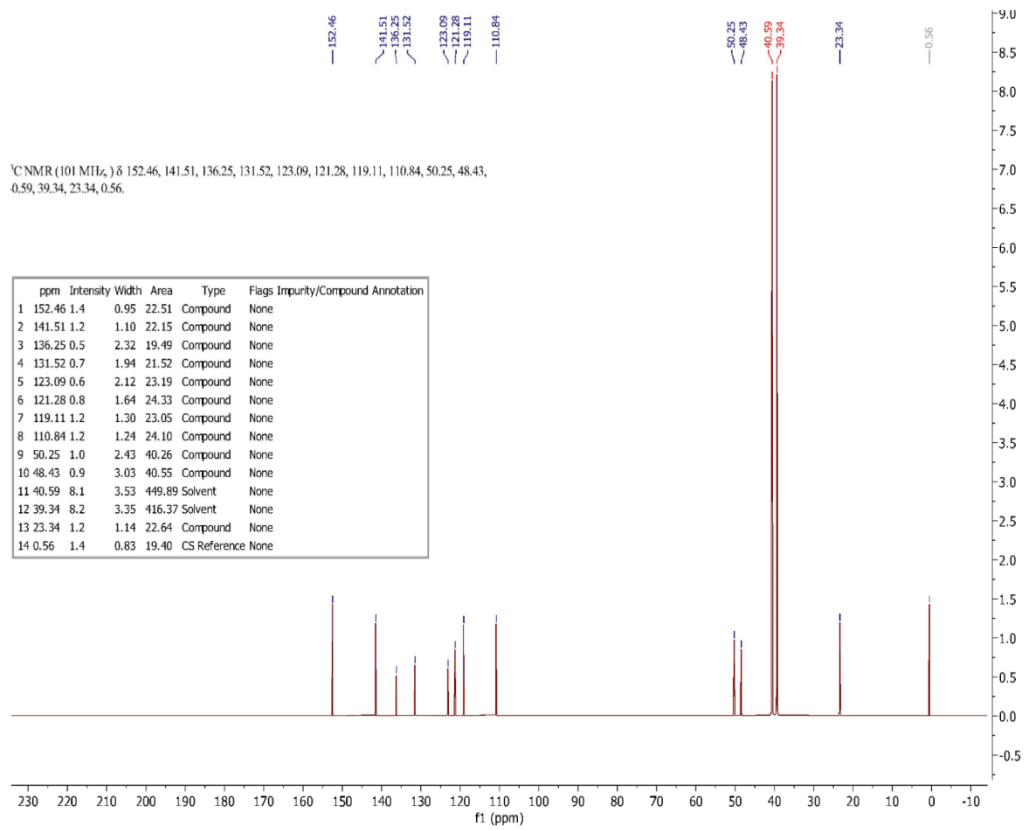
Şekil 4.65. L^1H_2 ligandına ait ortalama ^{13}C -NMR spektrum değerleri



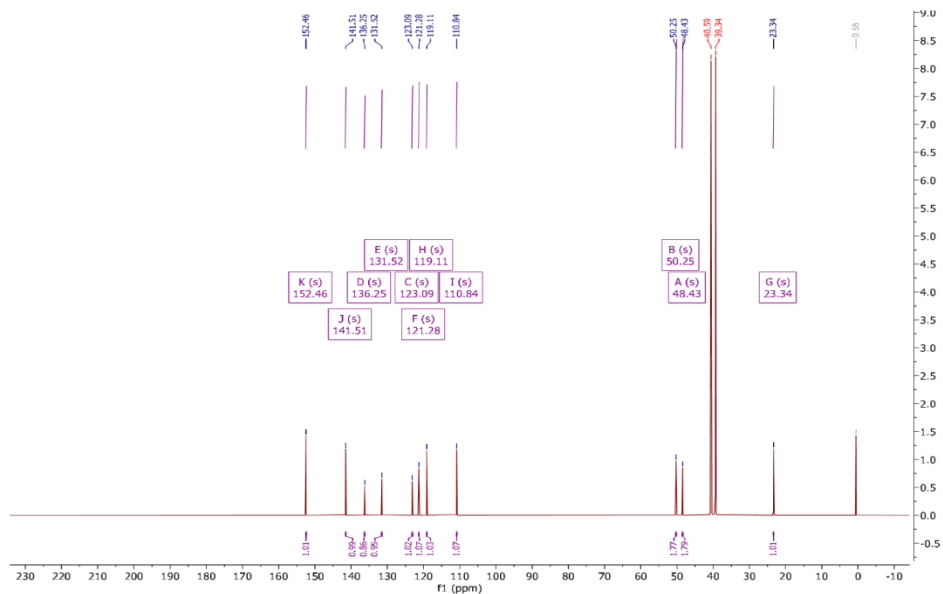
Şekil4.66. L^2H_2 ligandına ait ^{13}C -NMR spektrum değerleri



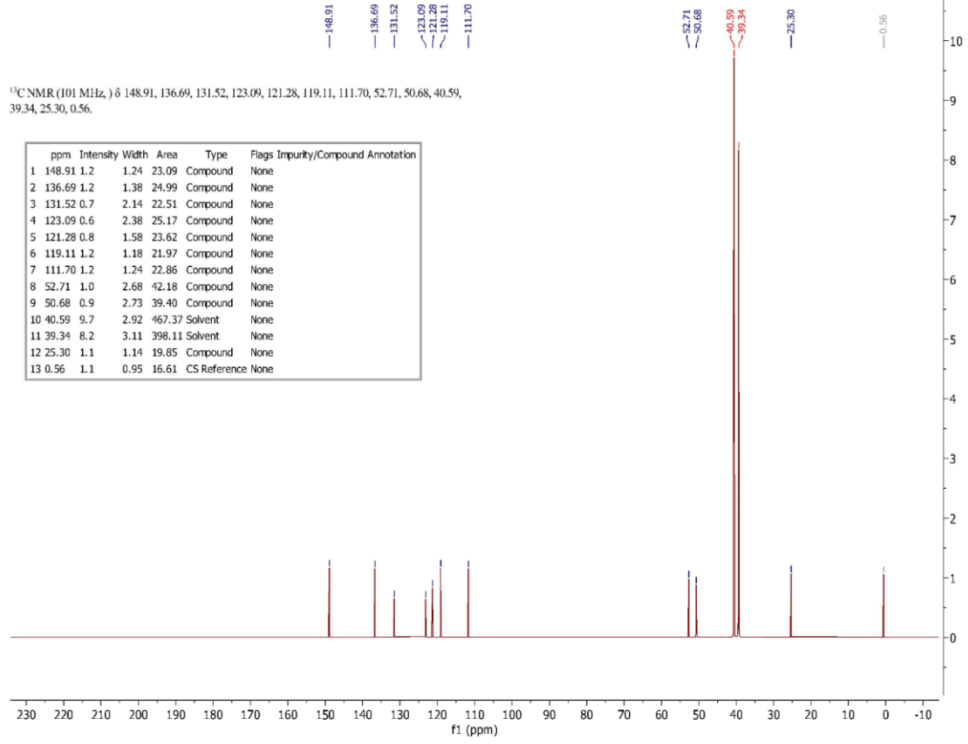
Şekil 4.67. L^2H_2 ligandına ait ortalama ^{13}C -NMR spektrum değerleri



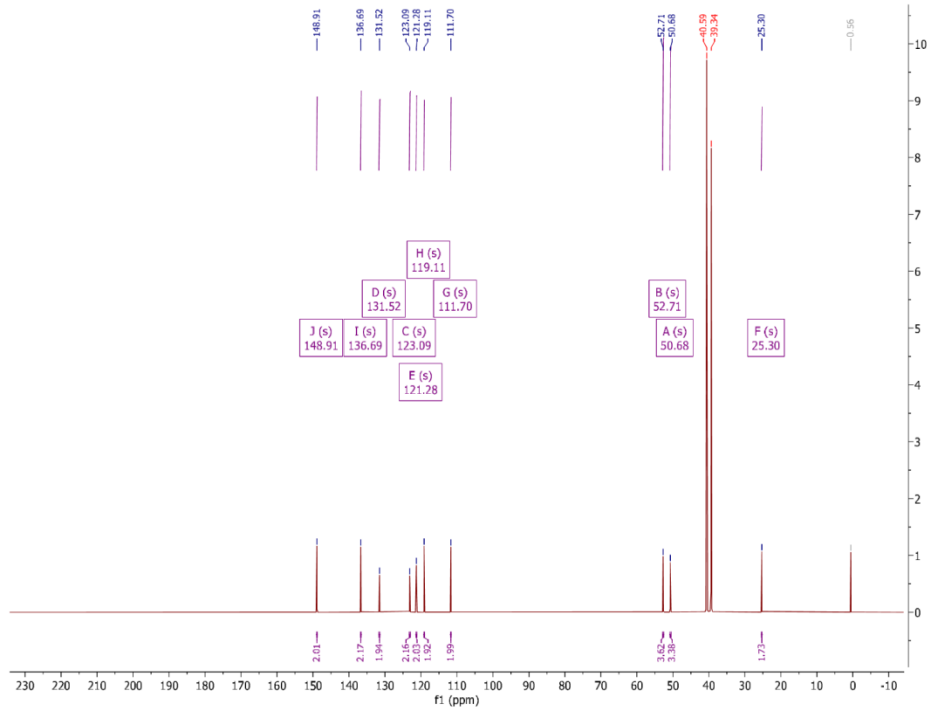
Şekil 4.68. L^3H_2 ligandına ait $^{13}\text{C-NMR}$ spektrum değerleri



Şekil 4.69. L^3H_2 ligandına ait ortalama $^{13}\text{C-NMR}$ spektrum değerleri



Şekil 4.70. L^4H_2 ligandına ait $^{13}\text{C-NMR}$ spektrum değerleri



Şekil 4.71. L^4H_2 ligandına ait ortalama $^{13}\text{C-NMR}$ spektrum değerleri

ÖZGEÇMİŞ

Maryam Hajimohammadlou, İRAN-Khoy Azad Üniversitesi Fen Edebiyat Fakültesi Kimya Bölümünden 2014 yılında mezun oldu. 2018 yılında Yüksek lisans, TÜRKİYE-Samsun Ondokuz Mayıs Üniversitesi Fen Edebiyat Fakültesi Kimya Anabilim Dalı'na girdi. Mezuniyetinden bu yana Yüksek lisans öğrencisi olarak görev yapan Maryam Hajimohammadlou, iyi derecede İngilizce, iyi derecede Türkçe ve Azerbaycanca ve farsca bilmektedir.

ORCID ID: <https://orcid.org/0000-0003-3230-7472>