T.C. PAMUKKALE ÜNİVERSİTESİ FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ KİMYA ANABİLİM DALI

## YENİ DÖRT DİŞLİ OKSİMLER İLE BAZI GEÇİŞ METAL KOMPLEKSLERİNİN SENTEZİ VE KARAKTERİZASYONU

YÜKSEK LİSANS TEZİ

SUZAN ERDOĞAN

DENİZLİ, KASIM 2019

T.C. PAMUKKALE ÜNİVERSİTESİ FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ KİMYA ANABİLİM DALI



## YENİ DÖRT DİŞLİ OKSİMLER İLE BAZI GEÇİŞ METAL KOMPLEKSLERİNİN SENTEZİ VE KARAKTERİZASYONU

## YÜKSEK LİSANS TEZİ

## SUZAN ERDOĞAN

DENİZLİ, KASIM 2019

SUZAN ERDOĞAN tarafından hazırlanan "YENİ DÖRT DİŞLİ OKSİMLER İLE BAZI GEÇİŞ METAL KOMPLEKSLERİNİN SENTEZİ VE KARAKTERİZASYONU " adlı tez çalışmasının savunma sınavı 21.11.2019 tarihinde yapılmış olup aşağıda verilen jüri tarafından oy birliği / oy çokluğu ile Pamukkale Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü Kimya Anabilim Dalı Yüksek Lisans Tezi olarak kabul edilmiştir.

Jüri Üyeleri

İmza

Danışman Prof. Dr. Emin KARAPINAR

Üye Dr. Öğr. Üyesi Hakan Can SÖYLEYİCİ

Üye Dr. Öğr. Üyesi Ahmet KAYA

Pamukkale Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü Yönetim Kurulu'nun  $\mathcal{O}_4/2/201$  tarih ve ...... sayılı kararıyla onaylanmıştır.

Prof. Dr. Uğur YÜCEL

Fen Bilimleri Enstitüsü Müdürü

Bu tez çalışması Pamukkale Üniversitesi Bilimsel Araştırma Projeleri Koordinasyon Birimi tarafından 2019FEBE019 nolu proje ile desteklenmiştir. Bu tezin tasarımı, hazırlanması, yürütülmesi, araştırmalarının yapılması ve bulgularının analizlerinde bilimsel etiğe ve akademik kurallara özenle riayet edildiğini; bu çalışmanın doğrudan birincil ürünü olmayan bulguların, verilerin ve materyallerin bilimsel etiğe uygun olarak kaynak gösterildiğini ve alıntı yapılan çalışmalara atfedildiğine beyan ederim.

SUZAN ERDOĞAN

### ÖZET

## YENİ DÖRT DİŞLİ OKSİMLER İLE BAZI GEÇİŞ METAL KOMPLEKSLERİNİN SENTEZİ VE KARAKTERİZASYONU

### YÜKSEK LİSANS TEZİ

### PAMUKKALE ÜNİVERSİTESİ FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ KİMYA ANABİLİM DALI (TEZ DANIŞMANI: PROF. DR. EMİN KARAPINAR) DENİZLİ, KASIM 2019

Yapılan bu çalışmada çıkış maddesi olarak asetofenon ve 4'- metilasetofenon nitrosolama yöntemi kullanılarak İzonitrosoasetofenon ve İzonitrosometil-p-tolil keton elde edildi. İzonitrosoasetofenon ve İzonitrosometil-p-tolil keton, 3,4diaminobenzofenon ile reaksiyona girerek iki yeni ligand sentezlenmiştir. Bu ligandlara Cu(II) metal tuzu eklenerek, 6 adet yeni homonükleer bakır(II) kompleksleri sentezlendi.

Elde edilen ligandların ve komplekslerin molekül yapıları, Elemental Analiz, FT-IR ve <sup>1</sup>H-NMR, <sup>13</sup>C-NMR, Manyetik Süsseptibilite, TG-DTA, LC-MS çalışmaları kullanılarak aydınlatılmıştır. Elde edilen teorik sonuçlar, deneysel sonuçlar ile kıyaslanarak olumlu sonuçlandığı görülmüştür.

ANAHTAR KELİMELER: Oksim, Bakır kompleksleri, Homonükleer kompleksler,

### ABSTRACT

### SYNTHESIS AND CHARACTERIZATION OF NEW TETRADENT OXIMINES AND SOME TRANSITION METAL COMPLEXES MASTER'S THESIS

### PAMUKKALE UNIVERSITY INSTITUTE OF SCIENCE DEPARTMEN OF CHEMISTRY (SUPERVISOR:PROF. DR. EMİN KARAPINAR ) DENİZLİ, NOVEMBER 2019

In this study, isonitrosoacetophenone and isonitrosomethyl-p-tolyl ketone were obtained using acetophenone and 4'-methylacetophenone nitrosation as starting material. Isonitrosoacetophenone and isonitrosomethyl-p-tolyl ketone reacted with 3,4-diaminobenzophenone to synthesize two new ligands. Cu (II) metal salt was added to these ligands to synthesize 6 new homonuclear copper (II) complexes.

Molecular structures of the obtained ligands and complexes, Elemental Analysis, FT-IR and <sup>1</sup>H-NMR, <sup>13</sup>C-NMR, Magnetic Susceptibility, TG-DTA, LC-MS were required. When the theoretical results were compared with the experimental results, it turned out to be positive.

### **KEYWORDS:** Oxime, Copper complexes, Homonuclear complexes

## İÇİNDEKİLER

<u>Sayfa</u>
DZETi
ii
CİNDEKİLER iii
çı (dekiler in in in in in in in in in in in in in
SEMBOL LISTESIx
DNSOZxi
. GİRİŞ1
2. GENEL BİLGİLER2
2.1 Oksimlerin Genel Özellikleri
2.2 Oksimlerin Spektroskopik Özellikleri
2.2.1 İnfrared (IR) Spektrumları
2.2.2 UV-Vis Spektrumları
2.2.3 <sup>1</sup> H-NMR ve <sup>13</sup> C-NMR Spektrumlar1
2.3 Oksimlerin Sentezi
2.3.1 Aldehit ve Ketonların Hidroksilamin ile Reaksiyonu Sonucu
Oksim Sentezi
2.3.2 Ketiminlerin Hidroksilamin ile Reaksiyonu Sonucu Oksim Sentezi4
2.3.3 Nitrosolama Yöntemi ile Oksim Sentezi
2.3.4 Alifatik Nitro Bileşiklerinin İndirgenmesi
2.3.5 Olefinlere NOCl Katılması
2.3.6 Friedel- Crafts Tipi Reaksiyonlardan Oksim Sentezi
2.3.7 Primer Aminlerin Yükseltgenmesinden Oksim Sentezi
2.3.8 Disiyan –di-N-oksit Katılma
2.3.9 Kloralhidrat ile Hidroksilamin Reaksiyonu
2.4 Oksimlerin Reaksiyonları
2.4.1 Isı ve ışık etkisi ile reaksiyonları
2.4.2 Asitlerle reaksiyon
2.4.3 Nükleofillerle reaksiyonları
2.4.4 Grignard reaktifleriyle reaksiyonları
2.4.5 Açilleme reaktifleri ile reaksiyonları
2.4.6 Diazonyum kenetlenme reaksiyonları
2.4.7 Halojenlenme reaksiyonları
2.4.8 İndirgenme reaksiyonları
2.4.9 Beckmann çevrilmesi
2.4.10 Ketimin oluşumu
2.4.11 Oksimlerin yükseltgenmesi
2.4.12 Hidroliz reaksiyonları
2.5 Literatür Taraması
8. MATERYAL METOT
S.1 Materyal
3.1.1Çalışmada Kullanılan Kimyasallar

3.1.2 Kullanılan Cihazlar	54
3.2 Deneysel Bölüm	55
3.2.1 Çıkış Maddelerinin Sentezi	55
3.2.2 Ligandların Sentezi	57
3.2.3 Komplekslerin Sentezi	59
4. SONUÇLÂRIN DEĞERLENDİRİLMESİ VE TARTIŞM	ИА64
4.1 Erime Noktası, Renk, Elementel Analiz ve Verim	Bulgularının
Değerlendirilmesi.	64
4.2 <sup>1</sup> H-NMR Spektrumu Verilerinin Değerlendirilmesi	66
4.3 <sup>13</sup> C-NMR Spektrumu Verilerinin Değerlendirilmesi	67
4.4 FT-IR Spektrumları	69
4.5 Kütle Spektrumları	73
4.5.1 Ligandların Kütle Spektrumlarının İncelenmesi	73
4.5.2 Termogravimetrik (TG-DTG) Analiz	77
4.6 Manyetik Süsseptibilite.	80
5. SONUÇ VE ÖNERİLER	81
6. KAYNAKLAR	
7. EKLER	
$FK A$ : Bulduğumuz $I^{1}$ - $I^{2} I$ igandlarının ve Komplekslerin	FT-IR
Snektrumları	91
FK B: Bulduğumuz I <sup>1</sup> -I <sup>2</sup> Ligandlarının 1H-NMR Snektru	mları 94
EK C: Bulduğumuz L <sup>1</sup> -L <sup>2</sup> Ligandlarının 13C-NMR Spektr	111a11
FK D: Bulduğumuz I <sup>1</sup> -I <sup>2</sup> Ligandlarının ve Bazı I C-MS K	Complekslerin
Snektrumları	05
8 ÖZGECMİS	98

## ŞEKİL LİSTESİ

## <u>Sayfa</u>

Şekil 2.1: Aldehit ve ketonların hidroksilamin ile reaksiyonu	4
Şekil 2.2: Ketiminlerden oksim eldesi	4
Şekil 2.3: Nitrosolama yöntei ile oksim sentezi	5
Şekil 2.4: Alifatik nitro bileşiklerinin indirgenmesi sonucu oksim sentezi	5
Şekil 2.5: Olefinlere NOCl katılması sonucu oksim sentezi	6
Şekil 2.6: Fumarik Asit'ten oksim eldesi	6
Şekil 2.7: Primer aminlerin yükseltgenmesi	7
Şekil 2.8: Di-siyan-di-N-oksit katılması ile oksim sentezi	7
Şekil 2.9: Kloralhidrat ile hidroksilamin reaksiyonu	8
Şekil 2.10: Oksimlerin 1sı etkisiyle ayrışması	8
Şekil 2.11: Aldoksimlerin HCl ile reaksiyonları	9
Şekil 2.12: Oksimlerin açilleme reaktifleriyle reaksiyonları	10
Şekil 2.13: Oksimlerin halojenlerle reaksiyonu	10
Şekil 2.14: Aromatik oksimlerin indirgenme reaksiyonları	11
Şekil 2.15: Ketimin oluşum reaksiyonu	12
Şekil 2.16: Oksimlerin yükseltgenme reaksiyonu	12
Şekil 2.17: Hidroliz reaksiyonu	12
Şekil 2.18: Dejan Premuzic ve diğ.(2017) tarafından sentezlenen ligandın	
molekül yapısı	13
Şekil 2.19: Uçan ve diğ. (2015) tarafından, isonitroso-2-asetilnaftalen'den	
türetilmiş Schiff bazının Ni(II), Cu(II) ve Zn(II) komplekslerinin sentezi	14
Şekil 2.20: Sarkar ve diğ. (2018) tarafından yapılan çalışmadaki ligand ve Ni(II)	
komplekslerinin hazırlanması	15
Şekil 2.21: OTAO, MHKO, HOIM ve OTHA'nın molekül, izomerler ve iyon	
türlerinin şematik gösterimi	17
Şekil 2.22: Mirkovic ve diğ. (2014) tarafından yapılan moleküler diyagram	
ve $[Cu_2 (OH)_2]^{2+}$ 'nin atom numaralandırma şeması	18
Şekil 2.23: Mirkovic ve diğ. (2014)'nin karşılaştırma için kullanılan katyonik	
komplekslerin yapısal formülleri	18
Şekil 2.24: CO <sub>2</sub> 'nin epoksitler ile siklik karbonatlara sabitlenmesi	19
Şekil 2.25: Kılıç ve diğ. (2016) tarafından önerilen monooksim ve dioksim	
ligandlarının (LH <sup>2</sup> ) sentezi	19
Şekil 2.26: Karadeniz ve diğ. (2018) tarafından yapılan çalışmanın kompleks	
yapısı	20
Sekil 2.27: Motaleb ve diğ. (2019) tarafından yapılan metal komplekslerinin	
önerilen yapısı, M=Co(II) veya Cu(II)	21
Sekil 2.28: Bolotin ve diğ. (2017) tarafından yapılan çalışmada, karbonil ve bir	
hidroksilamin ligandından oksimlerin üretiminin reaksiyon yolu	22
Şekil 2.29: Warad ve diğ. (2018) tarafından yapılan oksim ligandının sentezi ve	
komplekleri	23
Şekil 2.30: Prasad ve diğ. (2017) tarafından yapılan çalışmada, ITO/ APTES/	
3,5-BHNMABA elektrotunda bakır iyonunun redoks denklemi	24
-	

Sekil 2.31: Sentetik vol. Numaralandırma modeli, Amido-Imidol tatomer	
formları ve ligand için E & Z- izomerizmi	25
Sekil 2.33: $C_{14}H_{13}NO_3$ (2), $C_{16}H_{13}NO$ (3) ve $C_{14}H_{11}CIN_2O$ (4) sentezi	26
Sekil 2.34: Farah ve diğ (2014) tarafından hazırlanan $H_2L^1$ ve $H_2L^2$ ligandları	27
Sekil 2.35: Sorenson ve diğ. (2017) tarafından incelenen vapısal formlar	28
Sekil 2.36: Kücük ve diğ. (2017) tarafından sentezlenen ninaPh'ın kimvasal	
y	29
Sekil 2.37: Hesaplamalı verlestirme modelleri (Autodock / Vina vazılımını	
kullanarak). DNA (PDB kodu: 1BNA) ve ninapH arasındaki etkilesimi	29
Sekil 2.38: Jalaja ve diğ. (2017) tarafından yapılan Baslangıc molekülünün tüm	
hidroien sovutlamalarının BDE'si	30
Sekil 2.39: Pu ve diğ. (2017) tarafından yapılan calısmadaki Salamo tipi ligand	
olan H <sub>2</sub> L'nin sentetik volu	31
Sekil 2.40: Aboafia ve diğ. (2018) tarafından yapılan H <sub>2</sub> dhbh ligandının yapısı:	-
(a) keto-form. (b) enol	32
Sekil 2.41: Bülent Dede ve diğ. (2018) tarafından sentezlenen homodinükleer	
, Cu(II) kompleksinin vapısı	33
Sekil 2.42: Sheikhi ve diğ. (2017) tarafından yapılan çalışmada, I-Trans.	
I-Cis, II, III bilesiklerinin optimize edilmis moleküler yapıları	34
Sekil 2.43: El-Tabl ve dig. (2015) tarafından, 4,40-((4-nitro-1,2-fenilen) bis	
(azaniliden)) bis(3-(hidroksiimino) pentan-2-on) (H <sub>2</sub> L) ligandının hazırlanışı	35
Sekil 2.44: Cu (II), Co (II) ve Ni (II) komplekslerinin önerilen yapısı (2, 3, 4)	35
Şekil 2.45: Cu (II) komplekslerinin önerilen yapısı (5, 6, 7, 8)	36
Şekil 2.46: Cu(II) komplekslerinin önerilen yapısı (9,10)	37
Şekil 2.47: Jayaseelan ve diğ. (2016) tarafından yapılan İki set N <sub>2</sub> O <sub>2</sub> tetradentat	
bölgesi ligand ve metal kompleksleri ile Schiff bazı H4L tetra-baz sentezi	38
Şekil 2.48: Kılıç ve diğ. (2018) tarafından yapılan monoksim (1) ve dioksim	
ligandının (2) ve kobaloksim komplekslerinin (3-9) sentezi	39
Şekil 2.49: Yoshimura ve diğ. (2017) tarafından yapılan Hipervalent iyot (III)	
reaktifleri 2 kullanılarak aldimsimlerin 1 molekül içi oksidatif siklizasyonu	40
Şekil 2.50: Topal ve diğ. (2018) tarafından sentezlenen $H_2L^1$ ligandının sentezi	41
Şekil 2.51: Mono, homo-heterodinükleer bakır (II) ve homotrinükleer bakır (II)	
kompleksleri	41
Şekil 2.52: Jin ve diğ. (2018) çalışmalarındaki Asetaldehit ammoksimasyonunun	
asetaldehit ve TS-1 / H <sub>2</sub> O <sub>2</sub> sistemindeki yan ürünler ile reaksiyon yolu	42
Şekil 2.53: Kılıç ve diğ. (2015) tarafından yapılan çalışmada Önerilen çok	
çekirdekli kobaloksim komplekslerinin yapısı	43
Şekil 2.54: Debdulal Maity ve diğ. (2007) tarafından sentezlenen yeni bir	
trinükleer nikel (II) kompleksi	45
Şekil 2.55: Chen ve diğ. (2017) tarafından kullanılan bileşikler	46
Şekil 2.56: Mantrov ve diğ. (2019) çalışmalarındaki Hidroksilamin hidroklorürün	
2-kloroasetanilit'in reaksiyonu	46
Şekil 2.57: Setamdideh ve diğ. (2012) tarafından yapılan Çeşitli karbonil	
bileşiklerinin oksimasyonunu	47
Şekil 2.58: Organodikobaloksim kompleksin <sup>1</sup> H-NMR spektrumu DMSO ve H	
köprüsüne ait (O-H <sup></sup> O) yeni spektrumlar	48
Şekil 2.59: Dioksim ligandlarının $(L_1H_2)$ ve $(L_2H_2)$ sentezi	48

Şekil 2.60: Karabörk ve diğ. (2019) çalışmalarında a) Ticari olarak temin	
edilebilen fenolik oksim özütleyici örnekleri; b) Cu (II) komplekslerinin genel	
yapısı; ve c) hidrojen bağının içi ve destek kısmı	49
Şekil 2.61: Martinez ve diğ. (2017) yaptıkları, mpkoH ve karşılık gelen Harris	
notasyonunun koordinasyon modları ve ligandın sentezi	50
Sekil 2.62: Martinez ve diğ. (2018) çalışmalarındaki, 2-piridil oksimlerin	
koordinasyon modları ve karşılık gelen Harris notasyonu	51
Şekil 2.63: Kitiphaisalnont ve diğ. (2014) tarafından sentezlenen ligandın yapısı.	52
Şekil 2.64: Özdemir ve diğ. (2018) çalışmalarındaki nafimidon, denzimol yapısı	
ve bileşikleri	53
Sekil 2.65: Sentez ve moleküler vapı	53
Sekil 3.1: [L <sup>1</sup> ] bilesiğinin sentez reaksiyonu	55
Sekil 3.2: $[L^2]$ bilesiğinin sentez reaksiyonu	56
Sekil 3.3: [L <sup>1</sup> ] Bilesiğinin genel gösterimi	58
Sekil 3.4: [L <sup>2</sup> ] Bilesiğinin genel gösterimi	59
Sekil 3 5: [3 4-diaminobenzofenon-bis(İzonitrosoasetofenon)]'un mononükleer	0)
Cu(II) Kompleksi	60
Sekil 3 5a: [3 4-diaminobenzofenon-bis(İzonitrosometil-n-tolil keton)]'un	00
mononiikleer Cu(II) kompleksi	60
Sekil 3.6: [3.4-diaminobenzofenon-bis(İzonitrosoasetofenon)]'un homodinükleer	00
Cu(II) kompleksi	61
Sekil 3.62: [3.4_diaminohenzofenon_his(İzonitrosometil_n_Tolil Keton)]'un	01
homodiniikleer Cu(II) kompleksi	62
Sakil 2 7: [2 4 diaminohanzofanon his(İzonitrosonsotofanon)]'un homotrinükleor	02
Çu(II) komplaksi	63
Sakil 2 7a: [2 Adiaminahanzafanan his(İzanitrasamatil n Talil Vatan)]'un	05
Şekir 5./a: [5,401ammobenzorenon-bis(rzomtrosometri-p-10m Keton)] un	$\mathcal{C}^{2}$
$S_{2} = \frac{1}{1} \frac{1}{4} \frac{1}{1} \frac{1}$	03
Set $4.1$ : [L] Ingandinin H-NMR spektrumu	00
Şekil 4.2: [L] ligandinin C-NMR spekturmu	68
Sekil 4.3: [L] ligandinin FI-IK spektrumu	69
Şekil 4.4: [3,4-diaminobenzoienon-bis(Izonitrosometil-p-10iil Keton)] un	71
homodinukleer Cu(II) Kompleksinin FI-IR spektrumu	/1
Şekil 4.5: [L <sup>2</sup> ] ligandinin kütle spektrumu	74
Şekil 4.6. [L <sup>-</sup> ] ligandinin fragmantasyon ürünleri	76
$\begin{array}{l} \begin{array}{l} \begin{array}{l} \begin{array}{l} \begin{array}{l} \begin{array}{l} \\ \\ \end{array} \\ \\ \end{array} \\ \\ \end{array} \\ \\ \begin{array}{l} \\ \end{array} \\ \\ \end{array} \\ \\ \begin{array}{l} \\ \\ \end{array} \\ \\ \end{array} \\ \\ \begin{array}{l} \\ \\ \end{array} \\ \\ \end{array} \\ \\ \begin{array}{l} \\ \\ \end{array} \\ \\ \end{array} \\ \\ \begin{array}{l} \\ \\ \\ \end{array} \\ \\ \end{array} \\ \\ \begin{array}{l} \\ \\ \\ \end{array} \\ \\ \end{array} \\ \\ \begin{array}{l} \\ \\ \\ \end{array} \\ \\ \begin{array}{l} \\ \\ \\ \end{array} \\ \\ \end{array} \\ \\ \begin{array}{l} \\ \\ \\ \end{array} \\ \\ \begin{array}{l} \\ \\ \\ \end{array} \\ \\ \begin{array}{l} \\ \\ \\ \end{array} \\ \\ \end{array} \\ \\ \begin{array}{l} \\ \\ \\ \end{array} \\ \\ \begin{array}{l} \\ \\ \\ \end{array} \\ \\ \end{array} \\ \\ \begin{array}{l} \\ \\ \\ \end{array} \\ \\ \begin{array}{l} \\ \\ \\ \end{array} \\ \\ \begin{array}{l} \\ \\ \\ \end{array} \\ \\ \begin{array}{l} \\ \\ \\ \end{array} \\ \\ \end{array} \\ \\ \begin{array}{l} \\ \\ \\ \end{array} \\ \\ \begin{array}{l} \\ \\ \\ \end{array} \\ \\ \end{array} \\ \\ \begin{array}{l} \\ \\ \\ \end{array} \\ \\ \end{array} \\ \\ \begin{array}{l} \\ \\ \\ \end{array} \\ \\ \begin{array}{l} \\ \\ \\ \end{array} \\ \\ \end{array} \\ \\ \begin{array}{l} \\ \\ \\ \end{array} \\ \\ \end{array} \\ \\ \begin{array}{l} \\ \\ \end{array} \\ \\ \end{array} \\ \\ \begin{array}{l} \\ \\ \end{array} \\ \\ \end{array} \\ \\ \begin{array}{l} \\ \\ \end{array} \\ \\ \end{array} \\ \\ \end{array} \\ \\ \begin{array}{l} \\ \\ \end{array} \\ \\ \end{array} \\ \\ \end{array} \\ \\ \end{array} \\ \\ \begin{array}{l} \\ \\ \end{array} \\ \\ \end{array} \\ \\ \end{array} \\ \\ \end{array} \\ \\ \end{array} \\ \\ \end{array} \\ \\ \end{array} \\ \\ \end{array} \\ \\ \end{array} \\ \\ \end{array} \\ \\ \end{array} \\ \\ \end{array} \\ \\ \end{array} \\ \\ \end{array} \\ \\ \end{array} \\ \\ \end{array} \\ \\ \end{array} \\ \\ \end{array} \\ \\ \\ \end{array} \\ \\ \\ \end{array} \\ \\ \\ \end{array} \\ \\ \\ \end{array} \\ \\ \\ \end{array} \\ \\ \\ \\ \end{array} \\ \\ \\ \\ \end{array} \\ \\ \\ \end{array} \\ \\ \\ \\ \end{array} \\ \\ \\ \\ \\ \\ \end{array} \\$	77
Şekil 4.8:[L <sup>1</sup> ] ligandinin termal analız diyagramı	77
Şekil 4.9: [L <sup>1</sup> ] ligandının mononükleer kompleksinin termal analiz diyagramı	79
Şekil A.1: L <sup>2</sup> ligandının FT-IR spektrumu	90
Şekil A.2: [3,4-diaminobenzofenon-bis(Izonitrosoasetofenon]'un mononükleer	
Cu(II) kompleksinin FT-IR spektrumu.	90
Şekil A.3: [3,4-diaminobenzofenon-bis(Izonitrosoasetofenon]'un homodinükleer	
Cu(II) Kompleksinin FT-IR spektrumu	91
Şekil A.4: [3,4-diaminobenzofenon-bis(İzonitrosometil-p-Tolil Keton)]'un	
mononükleer Cu(II) Kompleksinin FT-IR spektrumu	91
Şekil A.5: [3,4-diaminobenzofenon-bis(izonitrosoasetofenon]'un homotrinükleer	
Cu(II) Kompleksinin FT-IR spektrumu	92
Şekil A.6: [3,4-diaminobenzofenon-bis(İzonitrosometil-p-Tolil Keton)]'un	
homotrinükleer Cu(II) Kompleksinin FT-IR spektrumu	92
Şekil B.1: L <sup>1</sup> ligandının <sup>1</sup> H-NMR spektrumu	93
Şekil C.1: L <sup>2</sup> ligandının <sup>13</sup> C-NMR spektrumu	93

Şekil D.1: [L <sup>2</sup> ] ligandının Kütle Spektrumu	94
Şekil D.2: C <sub>29</sub> H <sub>23</sub> CuN <sub>4</sub> O <sub>4</sub> .H2O kompleksinin Kütle Spektrumu	94
Şekil D.3: C <sub>41</sub> H <sub>29</sub> Cu <sub>2</sub> N <sub>6</sub> O <sub>4</sub> .2H <sub>2</sub> O kompleksinin Kütle Spektrumu	95
Şekil D.4: C <sub>31</sub> H <sub>27</sub> CuN <sub>4</sub> O <sub>4</sub> .2H <sub>2</sub> O kompleksinin Kütle Spektrumu	95
Şekil D.5: C <sub>43</sub> H <sub>33</sub> Cu <sub>2</sub> N <sub>6</sub> O <sub>4</sub> .2H <sub>2</sub> O kompleksinin Kütle Spektrumu	96
Şekil D.6: C <sub>62</sub> H <sub>50</sub> Cu <sub>3</sub> N <sub>8</sub> O <sub>8</sub> .3H <sub>2</sub> O kompleksinin Kütle Spektrumu	96

## TABLO LÍSTESÍ

### <u>Sayfa</u>

Tablo 4.1: $[L^1]$ ve $[L^2]$ ligandlarının analitik ve fiziksel verileri	65
Tablo 4.2: Komplekslerin analitik ve fiziksel verileri	66
Tablo 4.3: $[L^1]$ ve $[L^2]$ ligandlarının <sup>1</sup> H-NMR spektrum verileri ( $\delta$ , ppm)	68
Tablo 4.4: Ligandların 13C-NMR spektrum verileri (δ, ppm)	68
Tablo 4.5: [L1] ve [L2] ligandlarının karakteristik FT-IR değerleri (cm <sup>-1</sup> )	70
Tablo 4.6: Metal komplekslerin karakteristik FT- IR değerleri (cm <sup>-1</sup> )	72
Tablo 4.7: [L1] ve [L2] ligandlarının kütle spektrum verileri ve fragmantasyon	
ürünleri	73
Tablo 4.8: Komplekslerin kütle spektrum verileri	75
Tablo 4.9: [L <sup>1</sup> ] ligandının ve komplekslerin TGA	
verileri	81

## SEMBOL LİSTESİ

:	Açı bükülme titreşim hareketi
:	Bohr Magnetonu
:	Fosforik asit
:	Proton Nükleer Manyetik Rezonans Spektrometre
:	Karbon Nükleer Manyetik Rezonans Spektrometre
:	Fourier Dönüsümlü İnfrared Spektrofotometre
:	Termogravimetri-Diferansiyel Termogravimetri
:	Bozunma noktası
:	Gram
:	Sıvı kromatografisi kütle spektrometresi
:	Dimetilsülfoksit

### ÖNSÖZ

Bu yüksek lisans çalışmamın gerçekleştirilmesinde, değerli bilgilerini benimle paylaşan, kıymetli danışman hocam Prof. Dr. Emin KARAPINAR'a teşekkürü bir borç biliyor ve şükranlarımı sunuyorum. Yine çalışmamda konu, kaynak ve yöntem açısından bana sürekli yardımda bulunarak yol gösteren ve gelecekteki hayatında çok daha başarılı olacağına inandığım kıymetli Dr. Tufan TOPAL'a da sonsuz teşekkürlerimi sunarım.

Teşekkürlerin az kalacağı diğer üniversite hocalarımın da bana 4 yıllık üniversite hayatım boyunca kazandırdıkları her şey için ve beni gelecekte söz sahibi yapacak bilgilerle donattıkları için hepsine teker teker teşekkürlerimi sunuyorum. Son olarak hayatımda ve yüksek lisans çalışmamda maddi manevi tüm desteğini, bana olan güvenini benden esirgemeyen, beni bu günlere sevgi ve saygı kelimelerinin anlamlarını bilecek şekilde yetiştirerek getiren ve benden hiçbir zaman desteğini esirgemeyen bu hayattaki en büyük şansım olan başta annem Emine ERSÖZ olmak üzere aileme sonsuz teşekkürlerimi bir borç bilirim.

Suzan ERDOĞAN

### 1. GİRİŞ

Oksim kimyası, Tschugaef'in nikelin gravimetrik ölçümleri için ayıraç olarak dimetil glioksimi kullanılması ile keşfedilmiştir. İlerleyen yıllarda, analitik uygulamalar için oksim ligandlarına yönelik çalışmaların hızlı bir şekilde artmasına neden olmuştur. Günümüzde de bu sayede çok çeşitli oksim ligandları sentezlenmektedir (Bekaroğlu 1972).

Bu çalışmada çıkış maddesi olarak asetofenon ve 4'- metilasetofenon nitrosolama yöntemi kullanılarak İzonitrosoasetofenon ve İzonitrosometil-p-tolil keton elde edilmiştir. İzonitrosoasetofenon ve İzonitrosometil-p-tolil keton, 3,4diaminobenzofenon ile reaksiyona girerek iki yeni ligand sentezlenmiştir. Bu ligandlara Cu(II) metal tuzu eklenerek 6 adet yeni homonükleer bakır(II) kompleksleri sentezlenmiştir.

Çalışmanın devamı olarak; ligandların, metal ekstraksiyonunda kullanıp kullanılamayacaklarının araştırılması, polimer üretim çalışmaları, anti-tümör ve antikanser hücrelerine karşı aktivitelerinin belirlenmesi, diğer geçiş metalleri ile komplekslerinin sentezlenerek yapılarının aydınlatılma çalışmaları yapılabilir. Dolayısıyla sentezlenen metal bileşiklerinin çeşitli endüstriyel alanlarda ve tıp alanında kullanılabilir hale getirilmesi durumunda ülkemize sağlayacağı ekonomik ve bilimsel katkılar mümkündür.

Günümüzde oksimlerin ve sentezlenen komplekslerin, DNA bölünmesini ve kan damarlarını gevşetme özelliğinin olduğu da bilinmektedir. Bu nedenle NaOH bileşiğine ilişkin olarak artan sentetik çaba ve bilimsel bilginin artması, çeşitli tıp alanlarında yeni terapötik ilaçların geliştirilmesinde büyük umut verici olmuştur.

### 2. GENEL BILGILER

### 2.1 Oksimlerin Genel Özellikleri

Oksimler, genel formülü  $R_1R_2C$ =NOH olan iminlere ait kimyasal bileşiklerdir. Burada ki  $R_1$ , organik bir yan zincir olup;  $R_2$  ise bir aldoksim veya bir ketoksim olan hidrojen atomudur. Oksim adı, oksijen ve imin kelimelerinin bir kombinasyonundan türetilmiştir ve 19. yüzyıla kadar uzanmaktadır (Chakravorty 1974). Oksimler anorganik, organik, analitik, biyolojik ve endüstriyel kimyada yaygın bir şekilde kullanılmaktadır. Tschugaeft tarafından 1905 yıllarında yapılan çalışmalardan sonra Ni(II) metalinin dimetilglioksim ile verdiği kompleksin yapısı aydınlatılmış ve günümüze kadar farklı oksim ile geçiş metalleri arasında meydana gelen komplekslerin yapıları araştırılmıştır (Kurtoğlu 1999).

Oksimler çoğunlukla renksizdirler ve erime noktaları çok yüksek olmayan katı maddelerdir. Çok az miktarda suda çözünme gösterirler. Oksimlerin içerisinde sadece molekül ağırlıkları küçük olanlar uçucu özellik gösterirler (Singh ve ark. 2003).

Oksimler, amfoterik bir grup olan (C=NOH) ile karakterize edilmiştir. Çünkü hafif asidik hidroksil grubu ve hafif bazik nitrojen atomu içerir (Chakravorty 1974). Oksimlerin alifatik grubu, hidroliz işlemine benzer, hidrazonlardan daha çok dayanıklıdır. Yapılarında bulunan azometin grubundan dolayı zayıf bazik, hidroksil grubundan dolayı da zayıf asidik özellik gösterirler. Oksimler zayıf asidik özellik gösterdikleri için sulu NaOH'da çözünürler ve  $CO_2$  ile çökerler.

α-dioksimler sulu çözeltilerinde asidik özellik gösterirler. Basit oksimlerin pKa değerleri 10-12 arasında görülmektedir (Brady ve ark. 1929). pKa'sı 10,7 olarak bilinen dimetilglioksim, sulu çözeltide asidik özellik gösterir. Oksimler yapılarında bulundurdukları çift bağdan dolayı çok zayıf bazik özellik göstermektedirler. Hidroksil grubu, amin grubundan on kat daha az bazik özellik göstermektedir. Oksimler konsantre mineral asitlerinde çok çözünürler ve çoğu zaman su ile seyreltilerek çökerler, hidroklorür kristalleri meydana gelir.

Oksimler, analitik, biyokimyasal, antimantar, antibakteriyel, antimikrobiyal reaktifler ve aynı zamanda ağır metallerin ekstraksiyonu için yüksek bir yeteneğe sahip olduğundan bu alanlarda gittikçe daha önemli hale gelmektedirler. Oksimler, farmasötik sentez ve büyük ölçekli organik kimyasal yapılarda geniş kullanım alanına koordinasyon bileşiklerinin sahiptirler. Oksimlerin yapısal özellikleri ve komplekslerinin olağandışı reaktivite durumları da oldukça dikkat çeken bir özelliktir. Oksimlerin ayrıca DNA bölünmesini ve kan damarlarını gevşetme özelliğinin olduğu da bilinmektedir. Bu nedenle NaOH bileşiğine ilişkin olarak artan sentetik çaba ve bilimsel bilginin artması, çeşitli tıp alanlarında yeni terapötik ilaçların geliştirilmesinde büyük umut verici olmuştur (Motaleb 2019).

### 2.2 Oksimlerin Spektroskopik Özellikleri

Oksimlerin yapılarını aydınlatmak ve daha fazla bilgi edinmek için spektroskopik teknikler geliştirilmiştir.

### 2.2.1 İnfrared (IR) Spektrumları

Oksimlerin yapılarının aydınlatılmasında kullanılan en önemli bantlar; (O-H), (C=N) ve (N-O) gerilme bantlarıdır (Pretsch 1983).

### 2.2.2 UV-Vis Spektrumları

Oksimlerin UV-Vis Sspektrumlarına bakıldığında en önemli özelliği taşıyan bandı C=N grubunun n $\rightarrow \pi^*$  elektronik geçişine ait olan banttır.

## 2.2.3 <sup>1</sup>H-NMR ve <sup>13</sup>C-NMR Spektrumları

Hidroksil protonlarına ait <sup>1</sup>H-NMR spektrumları monooksimlerde yaklaşık olarak 9,00-13,00 ppm arasında gözlemlenmektedir (Karataş 1991).

Oksim ve imin grubuna ait karbon pikleri <sup>13</sup>C-NMR spektrumlarında en karakteristik özelliktedirler (Macit 1996).

### 2.3 Oksimlerin Sentezi

# 2.3.1 Aldehit ve Ketonların Hidroksilamin ile Reaksiyonu Sonucu Oksim Sentezi

Oksimler genelde aldehit ve ketonların hidroksilamin ile reaksiyonu sonucunda meydana gelir. Reaksiyon, alkollü ortamda oda sıcaklığında başlar ve kaynama sıcaklığına kadar ve uygun olan pH'larda gerçekleşir (Şekil 2.1) (Constantinos 2005).



Şekil 2.1: Aldehit ve ketonların hidroksilamin ile reaksiyonu

### 2.3.2 Ketiminlerin Hidroksilamin ile Reaksiyonu Sonucu Oksim Sentezi

Oksimleri basit bir şekilde elde etme yönteminden biri de ketiminler ile reaksiyonudur (Şekil 2.2) (Smith 1966). Ketiminlerin yapılarında –C=NH mevcuttur.

$$R_2C = NH + NH_2OH \longrightarrow R_2C = NOH + NH_3$$

### 2.3.3 Nitrosolama Yöntemi ile Oksim Sentezi

Ketonlardan α-ketoksimlerin hazırlanması, nitrosolama yöntemi uygulanarak mümkün hale getirilir (Şekil 2.3) (Thompson 1964).



Şekil 2.3: Nitrosolama yöntemi ile oksim sentezi

### 2.3.4 Alifatik Nitro Bileşiklerinin İndirgenmesi

α-hidrojen içeren nitro alkanların indirgenmesi ile oksimler meydana gelir. N-O veya N=O bağını içeren oksijen donörleri, örnek olarak nitro alkanlar, koordineli CO oksijenlenmesi ve CO<sub>2</sub>'e dönüşümü için kullanılır. Oksimlerin oluşumu demir karbonilleri tarafından aminlere R-NO<sub>2</sub>'nin indirgenmesi ara basamağı ile olur (Kukushkin 1999). Reaksiyonun ana ürünü olarak köprülü oksimato kompleksi oluşur (Şekil 2.4).



Şekil 2.4: Alifatik nitro bileşiklerinin indirgenmesi sonucu oksim sentezi

### 2.3.5 Olefinlere NOCl Katılması

Olefinlere NOCl katılması ile oluşan ilk madde  $\beta$ -halonitrozo bileşiğidir (Şekil 2.5). Bu ilk maddenin oluşması yalnızca birbirini izleyen C ve N atomları varlığında ve H atomu yok ise (a) meydana gelir. Eğer H atomu varsa (b) nitrozo bileşiği oksime tautomerize olur (Constantinos 2005).



Şekil 2.5: Olefinlere NOCl katılması sonucu oksim sentezi

### 2.3.6 Friedel- Crafts Tipi Reaksiyonlardan Oksim Sentezi

Kullanılan bu yöntem oksim eldesi için kısa bir yöntemdir. İhtiyaç duyulan reaktiflerin fazlalığından dolayı sık kullanılmaz (Şekil 2.6) (Gümüş 2001).

$$C_6H_6 + Hg(ONC)_2 \xrightarrow{AlCl_3, Hidroliz}{45-50 \circ C} HON \longrightarrow CH \longrightarrow C_6H_5$$

Şekil 2.6: Fumarik Asit'ten oksim eldesi

### 2.3.7 Primer Aminlerin Yükseltgenmesinden Oksim Sentezi

Primer aminler, sodyum tungstat varlığında ve alkollü ortamda hidrojen peroksit ile yükseltgenerek oksimleri oluştururlar (Şekil 2.7) (Serin 1980).

$$R_2C \longrightarrow NH_2 \xrightarrow{EtOH/H_2O_2} R_2CH=NOH$$

Şekil 2.7: Primer aminlerin yükseltgenmesi

### 2.3.8 Disiyan -di-N-oksit Katılma

Bu sentez yöntemi, dioksimlerin elde edilmesi için çok uygun olmasına rağmen tehlikelidir. Siyanogen-di-N-oksit ile tarihte ilk olarak 1911 senesinde çalışılmıştır. Grundmann ve çalışma arkadaşları tarafından aminlere ve 1,2-diaminlere siyanogendi-N-oksit katılmasından sübstitüe amin oksimler oluşturulmuştur (Şekil 2.8) (Grundmann 1965).



Şekil 2.8: Di-siyan-di-N-oksit katılması ile oksim sentezi

### 2.3.9 Kloralhidrat ile Hidroksilamin Reaksiyonu

Kloralhidrat ve hidroksilamin hidroklorürden yola çıkılarak kloroglioksim izomerleri meydana gelir (Şekil 2.9) (Hantzsch 1908, Britzinger 1952).

$$(HO)_2CH-CCI_3 + 2NH_2OH \longrightarrow I HON < CI HON < CI HON < CI HON < CI HON < CI HON < CI HON < CI HON < CI HON < CI HON < CI HON < CI HON < CI HON < CI HON < CI HON < CI HON < CI HON < CI HON < CI HON < CI HON < CI HON < CI HON < CI HON < CI HON < CI HON < CI HON < CI HON < CI HON < CI HON < CI HON < CI HON < CI HON < CI HON < CI HON < CI HON < CI HON < CI HON < CI HON < CI HON < CI HON < CI HON < CI HON < CI HON < CI HON < CI HON < CI HON < CI HON < CI HON < CI HON < CI HON < CI HON < CI HON < CI HON < CI HON < CI HON < CI HON < CI HON < CI HON < CI HON < CI HON < CI HON < CI HON < CI HON < CI HON < CI HON < CI HON < CI HON < CI HON < CI HON < CI HON < CI HON < CI HON < CI HON < CI HON < CI HON < CI HON < CI HON < CI HON < CI HON < CI HON < CI HON < CI HON < CI HON < CI HON < CI HON < CI HON < CI HON < CI HON < CI HON < CI HON < CI HON < CI HON < CI HON < CI HON < CI HON < CI HON < CI HON < CI HON < CI HON < CI HON < CI HON < CI HON < CI HON < CI HON < CI HON < CI HON < CI HON < CI HON < CI HON < CI HON < CI HON < CI HON < CI HON < CI HON < CI HON < CI HON < CI HON < CI HON < CI HON < CI HON < CI HON < CI HON < CI HON < CI HON < CI HON < CI HON < CI HON < CI HON < CI HON < CI HON < CI HON < CI HON < CI HON < CI HON < CI HON < CI HON < CI HON < CI HON < CI HON < CI HON < CI HON < CI HON < CI HON < CI HON < CI HON < CI HON < CI HON < CI HON < CI HON < CI HON < CI HON < CI HON < CI HON < CI HON < CI HON < CI HON < CI HON < CI HON < CI HON < CI HON < CI HON < CI HON < CI HON < CI HON < CI HON < CI HON < CI HON < CI HON < CI HON < CI HON < CI HON < CI HON < CI HON < CI HON < CI HON < CI HON < CI HON < CI HON < CI HON < CI HON < CI HON < CI HON < CI HON < CI HON < CI HON < CI HON < CI HON < CI HON < CI HON < CI HON < CI HON < CI HON < CI HON < CI HON < CI HON < CI HON < CI HON < CI HON < CI HON < CI HON < CI HON < CI HON < CI HON < CI HON < CI HON < CI HON < CI HON < CI HON < CI HON < CI HON < CI HON < CI HON < CI HON < CI HON < CI HON < CI HON < CI HON < CI HON < CI HON < CI HON < CI HON < CI HON < CI HON < CI HON < CI$$

Şekil 2.9: Kloralhidrat ile Hidroksilamin reaksiyonu

### 2.4 Oksimlerin Reaksiyonları

### 2.4.1 Isı ve ışık etkisi ile reaksiyonları

Oksimler kararlı madde olmasına rağmen, ısı ve ışıkta kısa sürede bozunma gösterirler. Isı ve ışıktan her ne kadar korunsalar dahi bozunmalar sonucunda gerçek karbonil bileşiği ve azotlu anorganik karışımları meydana getirirler (Şekil 2.10). Aşırı ısıtma sonucunda benzofenonoksim, benzofenon ve imin maddelerine ayrışmaları gözlemlenir (Demir 2008).

$$6(C_6H_5)_2C = NOH \rightarrow 5(C_6H_5)_2C = O + (C_6H_5)_2C = NH + 2N_2 + NH_3 + H_2O$$

Şekil 2.10: Oksimlerin ısı etkisiyle ayrışması

### 2.4.2 Asitlerle reaksiyon

Oksimler, kuvvetli mineral asitleriyle tuzlarını oluştururlar (Şekil 2.11). Bu oluşan tuzlar kolay bir şekilde izole edilebilirler. Oksimlerin izomer dönüşümlerinde asitlerin etkilerinden yararlanılır. Aldoksimlerin sin- izomerleri, HCl ile reaksiyona girerek anti- izomerlerinin hidroklorürlerini oluşturur.



Şekil 2.11: Aldoksimlerin HCl ile reaksiyonları

### 2.4.3 Nükleofillerle reaksiyonları

Nükleofilik özelliğe barındıran birçok reaktif, oksimler ile basit bir şekilde reaksiyona girebilirler. Öncelikli olarak oksim karbonunda, nükleofilik etki gerçekleşir. Fenilhidrazin'e benzer nükleofiller kullanılırsa, denge halindeki bu reaksiyon, reaktifin fazlası kullanıldığında bozunur (Macit 1996).

### 2.4.4 Grignard reaktifleriyle reaksiyonları

Grignard reaktifleri ile benzaldoksimler reaksiyona girerek çevrilme ürünlerini meydana getirirler. Bazı oksimler bu yöntem ile birlikte, aziridin magnezyum türevlerine dönüştürülmüştür (Demir 2008).

### 2.4.5 Açilleme reaktifleri ile reaksiyonları

Oksimlerin, açiller ile olan bileşiklerinin hepsi o-açil yapısında meydana gelir (Şekil 2.12). Birbirinden farklı geometrik izomeriye sahip oksimler, farklı izomeriye sahip olan açil türevlerini oluştururlar. Anti-izomerinin açil türevi, nitrili meydana getirirken, sin- izomerinin açil türevi ise, zayıf baz ile yeniden orijinal oksime dönüşür (Smith 1966).



Şekil 2.12: Oksimlerin açilleme reaktifleriyle reksiyonları

### 2.4.6 Diazonyum kenetlenme reaksiyonları

Bazik olan bir ortamda diazonyum bileşikleri, oksimlere karşı elektrofil davranışlarda bulunur. Reaksiyon ortamında bulunan bakır bileşikleri, oksim hidrojeninin diazonyum bileşiğininde aril grubu ile yer değiştirip, serbest radikal oluşturarak reaksiyonu devam ettirmektedir (Macit 1996).

### 2.4.7 Halojenlenme reaksiyonları

Elektrofilik reaktiflerin tepkimeleri genel olarak O ve N atomu üzerinden gerçekleşir. Buna rağmen halojenlenme reaksiyonları, oksim karbonundan gerçekleşmektedir (Çolak 1999). Bazı halkalı olan yapılarda, halojenlenme halkası ise bir hidrojen üzerinden gerçekleşebilmektedir (Şekil 2.13) (David 1982).



Şekil 2.13: Oksimlerin halojenlerle reaksiyonları

#### 2.4.8 Indirgenme reaksiyonları

İndirgeme işlemi yaparken genellikle lityum alüminyum hidrür ve sodyum borhidrür gibi metal hidrürleri kullanılır (Şekil 2.14) (Zhu 1994). Oksimlerin primer aminlere indirgenmesinde, lityum alüminyum hidrür en çok kullanılan indirgenlerdendir. Oksimlerin indirgenme reaksiyonları, ketonların indirgenmesinden daha uzun sürmektedir. Bu reaksiyon gerçekleşirken, lityum alüminyum hidrür ile tetrahidrofuran gibi çözücüler kullanılır. Reaksiyonun süresi, ısıya ve oksimin yapısına göre farklılık gösterir (March 1977).



Şekil 2.14: Aromatik oksimlerin indirgenme reaksiyonları

### 2.4.9 Beckmann çevrilmesi

Beckmann çevrilmesi, oksimlerin katalizlenmiş izomerizasyonu sonucu amide dönüşümüdür. Başta keto oksimler, sülfürik asit, hidroklorik asit, polifosforik asit gibi kuvvetli asitler ile birlikte çevrilmeye dönüşürler. Alkil veya aril grubu azot atomu üzerine göç ederler ve N sübstitüe amitler oluşur. Örnek olarak; asetofenonoksim derişik sülfürik asit ile beraber Beckmann çevrilmesine uğrayarak, asetanilidi oluşturur (Çakıcı 2009).

### 2.4.10 Ketimin oluşumu

Fotokimyasal yollarla aromatik ketoksimlerden ketimin meydana gelir. Oksimlerin açil türevleri de bu reaksiyonu oluştururlar. Ancak oksim eterler, bu reaksiyonu oluşturmazlar (Şekil 2.15) (Grellmann 1974).



Şekil 2.15: Ketimin oluşum reaksiyonu

### 2.4.11 Oksimlerin yükseltgenmesi

Oksimler, basit bir şekilde oksitlenebilen maddeler değildir. Oksimler, hidrolize uğramadıkları sürece Fehling ve Tollens reaktiflerini indirgeyemezler. Peroksitrifloro asetik asit ile ketoksimler nitroalkanlara dönüşürler (Şekil 2.16) (Papafil 1956).

$$R_2C \longrightarrow NOH \xrightarrow{F_3CCOOOH} [R_2C \longrightarrow NO_2H] \longrightarrow R_2HC \longrightarrow NO_2$$

Şekil 2.16: Oksimlerin yükseltgenme reaksiyonu

### 2.4.12 Hidroliz reaksiyonları

Oksimler, çift bağdan hidrolizlenerek, yapısına uygun aldehit ya da ketonları meydana getirir. Karbon-azot çifte bağının hidrolizi su katılımı ile başlayarak, azot grubunun ayrılması halinde devam eder (Şekil 2.17) (Bischoff 1980).



Şekil 2.17: Hidroliz reaksiyonu

### 2.5 Literatür Taraması

Dejan Premuzic ve diğ. (2017) tarafından yapılan çalışmada, yeni bir rijit tripodal oksim ligandının (Şekil 2.18) sentezi ve özellikleri bildirilmiştir. Ligand, hidroksil grupları ve üç intramoleküler O-H<sup>...</sup>N hidrojen bağı ile alternatif üç karbokim kolu olan bir tür floroglüsinolün elde edilmiştir. Moleküller arası O-H<sup>...</sup>O hidrojen bağları, karakteristik bir üç boyutlu ağın oluşumuyla sonuçlanmıştır. Bileşiğin yapısı ayrıca NMR, IR ve MS teknikleriyle analiz edilmiştir. Hem hidrojen bağının hem de incelenmekte olan ligandın konformasyon durumunun analizini gerçekleştirmek için DFT hesaplamaları kullanılmıştır. Ek olarak, çalışma, konformasyonel durum ve metal değiştirme işleminin, incelenen kısımlarda tatomerik dengeyi OH<sup>...</sup>N  $\iff$  O<sup>....+</sup>HN'yi etkilediği yönünde ele almaktadır.



Şekil 2.18: Dejan Premuzic ve diğ.(2017) tarafından sentezlenen ligandın molekül yapısı

Uçan ve diğ (2015) yaptıkları çalışmada, isonitroso-2-asetil naftalen ve 1,2fenilendiamin'den elde edilen Schiff bazı ile nikel (II), bakır (II) ve çinko (II) kompleksleri sentezlenmiştir (Şekil 2.19). Bileşikler, temel analizler, FT-IR, UV-Vis ve <sup>1</sup>H ve <sup>13</sup>C NMR spektrumları, iletkenlik ölçümleri, manyetik duyarlılık ölçümleri ve termal analiz ile karakterize edilmiştir. Sonuçlar, simetrik Schiff baz ligandının iki oksim oksijen atomu ve iki azometin azot atomu boyunca tetradentat koordinasyonunu göstermektedir. Molar iletkenlik verileri, sentezlenen komplekslerin elektrolit olmadığını göstermiştir.



Şekil 2.19: Uçan ve diğ (2015) tarafından, isonitroso-2-asetilnaftalen'den türetilmiş Schiff bazının Ni (II), Cu (II) ve Zn (II) komplekslerinin sentezi

Sarkar ve diğ. (2018) tarafından yapılan çalışmada, iki yeni nötr bir tetradentat monokondensif Schiff baz ligandı [Ni(L)Cl<sub>2</sub>] ve [Ni(L)(NCS)<sub>2</sub>] nikel(II) (Şekil 2.20), komplekslerini, 3-(2-(2-aminoetilamino))etilimino) bütan-2-on oksim (L) farklı fiziko kimyasal teknikleri kullanılarak sentezlenmiş ve element analizleri, spektroskopik (IR, Elektronik, NMR) yöntemleri, iletkenlik ve moleküler ölçümleri yapılarak karakterize edilmiştir. Kompleksin kristal yapısı, tek kristal X ışını kırınım yöntemi kullanılarak belirlenmiş ve bir NiN<sub>6</sub> koordinasyon yapısına sahip olan nikel (II) etrafındaki çarpık bir oktahedral geometriyi önermiştir. L ligandındaki koordine edilmemiş O-H grubu, koordine edilmiş tiyosiyanat kısmının S ucu ile H-bağlanma etkileşimlerine devam etmektedir. Bu H-bağlanma etkileşimleri 3.132 Å' nın O-S ayrımlarına yol açarak ve kristal paketlemede belirgin rol oynamıştır. Mononükleer birimlerin, O-H<sup>...</sup>S etkileşimleriyle birlikte etkileştirildiği ve son olarak bir 1D supramoleküler tabaka benzeri düzenlemeyle sonuçlandığı görülmüştür. DFT/TDDFT tabanlı teorik hesaplamalar da ligand ve optimize edilmiş geometrileri, elektronik geçişler ve moleküler enerji seviyeleri ile ilgili durumun tamamlanmasını amaçlayan kompleksler üzerinde yapılmıştır. Son olarak, komplekslerin stiren oksidasyonuna yönelik katalitik davranışları da ortaya çıkarılmıştır. Solventin etkisi, sıcaklığın ve zamanın etkisinin yanı sıra, substratın oksidana oranının etkisi gibi çeşitli reaksiyon koşulları, Ni(II) koordinasyon varlığının katalitik etkinliğini değerlendirmek için detaylı bir şekilde incelenmiştir.



Şekil 2.20: Sarkar ve diğ. (2018) tarafından yapılan çalışmadaki ligand ve Ni (II) komplekslerinin hazırlanması

Yang ve diğ. (2017) tarafından yapılan çalışmada, alifatik oksim türevleri  $C_7H_{15}CX=NOH$  (X: H, CH<sub>3</sub>, NH<sub>2</sub> veya OH) ticari olarak bakır(II) ekstraktanlar veya yüzdürme toplayıcıları olarak kullanılmıştır, Cu<sup>2+</sup> veya mineral yüzeylere karşı reaktivitelerinin gerçek yapısı hala belirleyici olmaya devam etmektedir. Yoğunluk

fonksiyonel teorisi (DFT) metodu kullanılarak, bu alifatik oksim türevlerinin yapıdüzeyinde reaktivitesi, B3LYP/6-311+G(d,p)değerlendirilmiştir. Sonuçlar, oktanaldoksim (OTAO), metil n-heptil ketoksim (MHKO), N-hidroksikotanimidamid (HOIM) ve n-oktanohidroksamik asidin (OTHA) baş grubundaki O veya N atomlarının kimyasal reaksiyon merkezi olduğunu belirtmiştir (Şekil 2.21). Alifatik oksim iyonik türlerin reaktivitesi, hidrojen atomunun metil, amino ve hidroksil ile yer değiştirmesiyle art arda artar. Bu, bakır türlerinin afinitesinin şu şekilde olduğunu Cu<sup>2+</sup>'ye OTHA>HOIM>OTAO>MHKO doğrudur. gösterir: Alifatik oksim türevlerinin malakitte yüzdürme performansı, tepkenliklerinin ve hidrofobikliklerinin bir araya geldiği etkiyle paralel olan OTHA> OTAO> HOIM> MHKO derecesindedir. Oluşturulan yapı-reaktivite ilişkisi, bakır iyonları veya bakır oksidemineralleri geri kazanmak için alifatik oksimlerin yapısal gereksinimlerinin atomik düzeyde anlaşılmasını sağlamıştır.











HOIM



Şekil 2.21: OTAO, MHKO, HOIM ve OTHA'nın molekül, izomerler ve iyon türlerinin şematik gösterimi

Mirković ve diğ. (2014), N<sub>4</sub> donör seti içeren 3,3'-(1,4-bütanedil-dinitrilo)bis-2 pentanon, 2,2'-dioksim (LH<sub>2</sub>) olan diimin-dioksim ligandı içeren 2 nolu donör seti; hidroksiimino-3-pentanon ve 1,4-diaminobutanin olarak iki şekilde bir protik ve aprotik bir çözücü içinde hazırlamıştır. Sentez, aprotik benzen (sırasıyla %78 ve %30) yerine bir protik çözücü (C<sub>2</sub>H<sub>5</sub>OH) kullanılarak gerçekleştirildiğinde (LH<sub>2</sub>) iminin daha yüksek bir verimi elde edilmiştir. Diimin-dioksimin Cu(II) metal kompleksi, 1:1 mol oranında LH<sub>2</sub>'nin perklorat tuzundan CH<sub>3</sub>OH'de (Şekil 2.22) sentezlenmiştir. İzole edilmiş kompleks, element analizi, IR spektroskopisi ve siklik voltametri ile karakterize edilmiştir. [Cu<sub>2</sub>(LH)<sub>2</sub>](ClO<sub>4</sub>)<sub>2</sub>'nin yapısı, tek kristalli X ışını difraksiyon analizi ile belirlenmiştir. Yapısal olarak ilişkili diimin-dioksim Cu(II) kompleksleri ile yapılan karşılaştırma, metalos döngüsü geometrisinde zayıf bir Cu<sup>...</sup>O (perklorat) etkileşiminin etkisini ortaya çıkarmıştır.



Şekil 2.22: Mirković ve diğ. (2014) tarafından yapılan moleküler diyagram ve  $[Cu_2(OH)_2]^{2+}$ 'nin atom numaralandırma şeması



Şekil 2.23: Mirković ve diğ. (2014)'nin karşılaştırma için kullandığı katyonik komplekslerin yapısal formülleri

Kılıç ve diğ. (2016) tarafından hazırlanan çalışmada, monooksim ve dioksim ligandının (LH<sub>2</sub>) 2-propanoil tiyofen'den keton olarak sentezlenmesi için basit ve hızlı bir yöntemle elde edilen (Şekil 2.25) altı yeni kobaloksim kompleksinden bahsedilmiştir. Bir dizi spektroskopik teknikle (<sup>1</sup>H- ve <sup>13</sup>C-NMR, FT-IR ve UV-Vis spektroskopisi, LC-MS ve erime noktası ve manyetik duyarlılık ölçümleri) ve elementel analiz ile karakterize edilmiştir. Genel moleküler formül [(LH)<sub>2</sub>Co(X)(B)] 'nin altı yeni oktahedral kobaloksim kompleksinin uygun sentezi (burada X=Cl, N<sub>3</sub> veya 1,2,3-triazol halkası ve B=1-amino-4 eksenel bir baz olarak metil-piperazin (AMP) veya 2-tiofen etilamin (TEA), optimum koşullar altında ve bir çözücü madde kullanmadan karşılık gelen beş üyeli siklik karbonatların elde edilmesi için epoksitlerin yeşil ev gazı CO<sub>2</sub> (Şekil 2.24) ile birleştirilmesi için gerçekleştirilmiştir. Ayrıca, sıcaklık, CO<sub>2</sub> basıncı ve zamanın beş üyeli siklik karbonatın verimi üzerindeki etkileri sistematik olarak incelenmiştir.



Şekil 2.24: CO<sub>2</sub>'nin epoksitler ile siklik karbonatlara sabitlenmesi





(a) n-C<sub>4</sub>H<sub>9</sub>ONO, C<sub>2</sub>H<sub>5</sub>ON, -5°C, (b) CH<sub>3</sub>COONa, NH<sub>2</sub>OH.HCl, EtOH, geri destilasyonu

Karadeniz ve diğ. (2018) tarafından yapılan bu çalışmada, yeni bir aroil hidrazon oksim, N'-((2Z,3E)-3-(hidroksiimino)bütan-2-iliden)-2 fenilaseto hidrazid ligandının (LH<sub>2</sub>), Ni(II) ile Co(II) kompleksleri sentezlenmiş ve karakterize edilmiştir. Elementel termal analizler, IR ve UV-Vis spektroskopisi, manyetik moment ve X ışını kırınımı ile ölçülmüştür. Bu bileşiklerin antimikrobiyal aktiviteleri, minimal inhibitör konsantrasyon metodu (MIC) kullanılarak test edilmiştir. Ligand içeren aroil hidrazon, oksim grupları ve Ni kompleksi (Şekil 2.26), triklinik sistemde ve *P*1 uzay grubunda kristalize olurken, Co kompleksi monoklinik sistemde ve C2/c uzay grubunda kristalize olmuştur. X ışını sonuçları, keto formundaki ligandın, enolik forma dönüştürüldüğü zaman koordinasyon oluşturduğunu göstermektedir. Element analizi verilerinden Co(II) kompleksinin stokiyometrisi 1:2 (metal/ligand), Ni(II) için 1:1 olarak bulunmuştur. IR spektrumları, ligandın monoanyonik NNO tridentat ve koordinasyon olarak hareket ettiğini, oksim azotu, imin azotu ve enolat oksijen atomları vasıtasıyla oluştuğunu göstermektedir.



Şekil 2.26: Karadeniz ve diğ. (2018) tarafından yapılan çalışmanın kompleks yapısı

Motaleb ve diğ. (2019) bu çalışmada, dioksimlerin, geçiş metalleri için analitik reaktifler olarak önemli özelliklere sahip olduklarını belirtilmiştir. Dioksimlerin metallerle kompleksleşme özellikleri; birçok araştırma sonucunda, antimikrobiyal ve
teranostik etkenler gibi çok çeşitli uygulamaları göstermiştir. Genel olarak dioksitlerin genel sentetik metotlarını ve dioksitlerin uygulamalarına (metal komplekslerinin uygulamaları) bir genel bakış sunmuştur (Şekil 2.27).



Şekil 2.27: Motaleb ve diğ. (2019) tarafından yapılan metal komplekslerinin önerilen yapısı, M = Co (II) veya Cu (II)

Bolotin ve diğ. (2017) tarafından yapılan çalışmada, oksimlerin metal içeren (diğer bir deyişle metal aracılı ve metal katalizli) reaksiyonları alanındaki son 10 ila 15 yıldaki gelişmeleri sınıflandırmakta ve özetlemektedir (Şekil 2.28). Bu reaksiyonlar doğada çeşitlilik gösterir ve oksim bazlı metal kompleksleri ve kafes bileşikleri, oksim işlevselleştirmeleri ve yeni organik grup sınıflarının, özellikle de küçük 3 üyeli halka sistemlerini kapsayan çok çeşitli heterosiklik sistemlerin hazırlanmasında kullanılır. Bunlar makro hetero döngülerdir. Bu değerlendirme, reaksiyon rotaları, mekanizmaları ve itici güçlere genel bir bakış sağlar ve çeşitli kimya alanlarında oksim türlerinin oluşumunda metal içeren dönüşüm potansiyelinin altını çizer ve ortaya çıkan varsayılan hedeflere dikkat çekmiştir.



**Şekil 2.28:** Bolotin ve diğ. (2017) tarafından yapılan çalışmada, karbonil ve bir hidroksilamin ligandından oksimlerin üretiminin reaksiyon yolu

Warad ve diğ. (2018) tarafından, dipiridin-2-ilmetanon oksim (C<sub>11</sub>H<sub>9</sub>N<sub>3</sub>O), di-2piridil keton kullanılarak hazırlanmıştır. Oksim ligandı ve nötr CuX<sub>2</sub> (oksim)<sub>2</sub> (X<sup>...</sup>Cl veya Br) kompleksleri (Şekil 2.29), IR, EI-MS, EA, UV-Vis, TG, <sup>1</sup>H-NMR gibi çeşitli spektroskopik tekniklerin yardımı ile tanımlanmıştır. Serbest oksim ligandı, X-ışını difraksiyon çalışmaları ile doğrulanmıştır. Oksim monoklinik uzay grubu  $P2_1$ /c'de kristalize olmuştur, hücre parametreleri a=8.8811 Å, b =10.6362 Å, c = 11.2050 Å, b =109.085 (4), V = 1000.26 (14) Å<sup>3</sup> ve Z=4'tür. Moleküler yapı, oksim grubunun hidroksil grubu ile piridin halkasının azotu arasında kuvvetli bir intramoleküler O-H/ N hidrojen bağı ile stabilize edilmiştir. Oksim yapısı XRD ile çözüldüğü için, bağ uzunluğu ve açıları gibi ligand yapı parametreleri DFT hesaplanmış, UV-TD-SCF ve Hirshfeld yüzeyinden MEP analizine maruz kalanlar ile karşılaştırılmıştır.



Şekil 2.29: Warad ve diğ. (2018) tarafından yapılan oksim ligandının sentezi ve kompleksleri

Prasad ve diğ. (2017) tarafından yapılan bu çalışmada, tetradentat ligand, 3,5-bis((((2-hidroksinaftalin-1-il)metilen)amino) benzoik asit (3,5-BHNMABA), bakır iyonunun tespiti için sentezlenmiştir (Şekil 2.30). Ligandın çözeltide floresansı, Cu(II) ile yaklaşık %72 ve Fe(II) ile yaklaşık %18 oranında giderilmiştir, ancak diğer metal iyonlarının yapılarından neredeyse hiç etkilenmemiştir. Ligand, indiyum kalay oksit elektrotu üzerine kendiliğinden monte edilmiş tek tabaka üzerine kimyasal olarak bağlanmıştır. Hazırlanan elektrot, metal iyonları için elektrokimyasal tanıma kabiliyetini sergilemiştir: Cu(II), elektrot üzerinde 3,5-BHNMABA ligandına seçici bir şekilde yakalanabilmiş, ancak Fe(II) ve diğer metal iyonları, elektrokimyasal tepki göstermemiştir. Sonuçlar Cu(II)'nin selekt koordinasyon bağlantısını hem çözeltide hem de elektrot üzerinde ligand ile diğer iyonlardan farklı olduğunu göstermektedir. 3,5-BHNMABA işlevli elektrotun suda Cu(II) 'nin seçici tespiti için uygun bir sensör olduğu sonucuna varılmıştır.



Şekil 2.30: Prasad ve diğ. (2017) tarafından yapılan çalışmada, ITO / APTES / 3,5-BHNMABA elektrotunda bakır iyonunun Redoks denklemi

Hegde ve diğ. (2017), yeni bir kenetleyici tetradentat ligandın, NO-(2hidroksiimino)propanoil)izonikotinohidrazit ve bunun geçiş metal kompleksleri, antikanser davranışı için sentezlenip ve değerlendirilmiştir. Ligand yapısı, tek kristalli Х kristallografisiyle belirlenmiştir. Tüm kompleksler 1\$1111 elementel, termogravimetrik analiz, IR, NMR, ESI kütle ve elektronik spektroskopik çalışmalar ile incelenmiştir. Ligand, her bir birim hücrede 4 ligand molekülüne sahip olan Cc uzay grubu ile monoklinik kafes yapısı sergilemiştir. İzomerizm (E ve Z), ligandda (Şekil 2.31), >C=N- fonksiyonel grubu boyunca sınırlı rotasyon nedeniyle gözlenmiştir. Ligand ve komplekslerin baldır-timus DNA (CT-DNA) ile etkileşimi, E koli DNA'sı ile absorpsiyon, emisyon, viskozite ve termal denatürasyon çalışmaları kullanılarak yoğun bir şekilde incelenmiştir. DNA ayrılma özellikleri, jel elektroforez metodu ile plazmid pBR322 DNA kullanılarak taranmıştır. Kompleksler, MCF-7, Mia-Pa-Ca-2 ve DU-145 gibi farklı kökenli insan kanser hücrelerine karşı in vitro antiproliferatif aktiviteleri için demir kompleksinin daha iyi antiproliferatif gösterdiği SRB (sülforhodamin B) testi kullanılarak değerlendirilmiştir.



Şekil 2.31: Sentetik yol, Numaralandırma modeli, Amido-Imidol tatomer formları ve ligand için E&Z izomerizmi

Dey ve diğ. (2017) tarafından yapılan çalışmada, üç oksim eter türevi, (E)-3metoksi-4-(prop-2-iniloksi)-benzaldehit-O-prop-2-inil-oksim  $(C_{14}H_{13}NO_3)$ (2),benzofenon-O-prop-2-inil-oksim (C<sub>16</sub>H<sub>13</sub>NO) (3) ve (E)-2-kloro-6-metilkinolin-3karbaldehit-O-prop-2-inil-oksim ( $C_{14}H_{11}CIN_2O$ ) (4) sentezlenmiş (Şekil 2.32) ve kristal yapılar belirlenmiştir. DFT'de 2-4'ün moleküler geometrileri kristalografik çalışmadan elde edilenlerle aynı şekilde optimize edilmiştir. Moleküller arası C-H.O, (aren) hidrojen bağları ve  $\pi^{...}\pi$  etkileşimleri C-H<sup>...</sup>N, C-H<sup>...</sup>Cl ve C-H<sup>...</sup> $\pi$ gösterilmiştir. Hirshfeld yüzey analizi, 2 ve 3 yapılarının ağırlıklı olarak H<sup>...</sup>H, H<sup>...</sup>C ve H<sup>...</sup>O ile bağlantıları nitelendirildiğini, ancak H<sup>...</sup>N ve H<sup>...</sup>Cl temaslarının bir miktar katkısının da 4'te gözlendiğini göstermiştir. 2-4'teki bağ bazlı entegrasyonlar, moleküler elektrostatik potansiyel (MEP) yüzeyleri hesaplanarak tamamlanmıştır. Moleküllerin elektronik yapıları, formaldehit-O-prop-2-inil-oksimin (1) her iki aldehit hidrojen atomunun iki benzen halkası ile ikame edildiği 3'teki tahmini bant boşluğunun, 2'den daha yüksek olduğunu ortaya koymaktadır. 4 yerine sadece bir aldehit hidrojen atomu yer almaktadır (Şekil 2.33).



Şekil 2.32: Dey ve diğ. (2017) tarafından yapılan çalışmadaki formaldehit O-prop-2inil oksimin kimyasal şeması (1)



**Şekil 2.33:**  $C_{14}H_{13}NO_3$  (2),  $C_{16}H_{13}NO$  (3) ve  $C_{14}H_{11}CIN_2O$  (4) sentezi

Farah ve diğ. (2014) tarafından hazırlanan bu çalışmada,  $[Ni(II)(H_2L^1)](CIO_4)_2$ ,  $(H_2L^1=3,8-dimetil-4,7-diaza-3,7-dekadien-2,9-dion dioksim) oksidasyonunun kinetiği <math>[Ni(II)(HL^2)]C1O_4$ ,  $(H_2L^2=3,9-dimetil-4,8-diaza-3,8-undekadien-2,10-dion dioksim)$  (Şekil 2.34) peroksodisülfat anyon (PADS) ile 298.0 K'da çalışılmıştır. Her iki Ni(II) kompleksinin oksidasyon kinetiği, kompleks konsantrasyonda birinci dereceden bulunmuştur. Her iki kompleks için sözde birinci dereceden hız sabitinin, kobs bağımlılığı, birinci dereceden bağımlı PDS konsantrasyonunu göstermiştir.

 $[Ni(II)(H_2L^1)]^{2+}$  oksidasyonunun kinetiği kompleks  $[H^+]$ 'ya 4,98-7,50 pH aralığında karmaşık bir bağımlılık gösterirken,  $[Ni(II)(HL^2)]^+$  0,02–7,76 pH aralığında pH'dan bağımsızdır. Her iki kompleks için de k<sub>obs</sub>'ların değeri, oran belirleme aşamasında zıt yüklü iyonların katılımı ile tutarlı olarak artan iyonik kuvvetle azalmıştır. İyonik kuvvetin etkisi,  $[Ni(II)(H_2L^1)]^{2+}$ -PDS reaksiyonu için  $[Ni(II)(HL^2)]$ -PDS reaksiyonundan daha belirgindir ve ikincisi daha yüksektir.



**Şekil 2.34:** Farah ve diğ. (2014) tarafından hazırlanan  $H_2L^1$  ve  $H_2L^2$  ligandları

Sørensen ve diğ. (2017) bu çalışmada, oksimlerin ( $R_1R_2C = NOH$ ), yaşamın bütün alemini temsil eden, azot içeren kimyasal bileşenler olduğunu söylemişlerdir. Bitkilerde oksimler, genel ve özel metabolizma açısından önemli metabolik çatallanma noktalarına yerleştirilmiştir. Bitki oksimlerinin çoğu, CYP79 ailesinden bir sitokrom P450'nin etkisiyle oluşturulan amino asitten türetilen metabolitlerdir. Oksimler, siyanojenik glukozitler, glukozinolatlar ve uçucular dahil olmak üzere bir dizi başka biyoaktif özelleşmiş metabolitler oksimlerden üretilmiştir. E konfigürasyonlu oksimler, Z-oksimlerle karşılaştırıldığında yüksek biyolojik aktiviteye sahiptir (Şekil 2.35). Oksim veya türevleri, büyüme düzenlenmesi, bitki defansı, tozlayıcı çekiciliği ve çevre ortamla bitki iletişiminde rol oynadığı gösterilmiştir veya önerilmiştir. Oksimden türetilen ürünler, endojen yolu aktivasyonu ile istek üzerine salınabilen reaktif oksijen türlerinin ve depolama bileşiklerinin indirgenmiş nitrojen söndürücüleri olarak görev yapabilir. Yüksek oranda biyoaktif moleküller olarak, kimyasal olarak sentezlenmiş oksitler birçok sektörde çok yönlü kullanım bulmuşlardır. Özellikle tarım ve tıp sektörlerinde kullanılmıştır. Bu makalede, bitkilerde oksimlerin yapısal çeşitliliği, oluşumu ve biyo senteziyle ilgili bir güncelleme sağlamış bitkisel ve özel metabolizmada kilit etkenler olarak rolleri tartışılmıştır.



Şekil 2.35: Sørensen ve diğ. (2017) tarafından incelenen yapısal formlar

Küçük ve diğ. (2017), (4-Nitro-fenil)-okzo-asetaldehit oksim (ninapH) (Şekil 2.36), bir oksime ve α-karbonil gruplarına sahip bir oksim türüdür. Bu molekül, literatür prosedüründen sentezlenmiştir. Yapısal özellikler ve konformasyonel davranışlar, 6-311++(d,p) temel seti ile birleştirilen B3LYP yöntemi ile yoğunluk fonksiyonel teorisi (DFT) kullanılarak incelenmiştir. Yapılanma çalışmaların sonucunda, uyuşmayan konformer belirlenmiş ve daha sonra bu molekül aynı temel

set ile optimize edilmiştir. Molekül üzerine kapsamlı teorik, deneysel ve yapısal çalışmalar, FT-IR, NMR ve UV -vis spektrometrisi ile yapılmıştır. Hesaplanan HOMO ve LUMO enerjileri, yükün molekül içinde transfer olduğunu göstermiştir. Birinci derece hiperpolarize edilebilirlik ve moleküler elektrostatik potansiyel (MEP) de yapılmıştır. ninapH'nin termodinamik özellikleri (ısı kapasitesi, entropi ve entalpi) farklı sıcaklıklarda, 100-1000 K olarak hesaplanmıştır. Ayrıca, moleküler yerleştirme çalışmaları, DNA ve protein yapıları (Protein Data Bank'tan indirilen) ile yapılmıştır (Şekil 2.37).



Şekil 2.36: Küçük ve diğ. (2017) tarafından sentezlenen ninapH'ın kimyasal yapısı



**Şekil 2.37:** Hesaplamalı yerleştirme modelleri (Autodock / Vina yazılımını kullanarak), DNA (PDB kodu: 1BNA) ve ninapH arasındaki etkileşimi

Jalaja ve diğ. (2017), 4-[2-(5-etilpiridin-2-il)etoksi]benzaldehit oksimin (Şekil 2.38) moleküler yapı, titreşim dalga sayıları, NLO, NBO, MEP, HOMO ve LUMO analizi rapor edilmiştir. Teorik olarak öngörülen geometrik parametreler XRD verileriyle uyumlu çıkmıştır. NBO analizini kullanarak, bağlanma karşıtı orbital ve

stabilizasyon enerjilerindeki elektron yoğunluğundaki değişim, hidrojen bağlanmış etkileşimlerin hiper konjugasyonunda açık bir stabilizasyon kanıtı vermek için hesaplanmıştır. Hesaplanan ilk hiperpolarize edilebilirlik, standart NLO materyali üreninkinin 46.761 katı çıkmıştır. Moleküler elektrostatik potansiyelde, fenil halkası, piridin halkası ve oksijen atomları en elektronegatif bölge ve OH grubundaki hidrojen atomu en elektropozitif bölgedir. ALIE yüzeyleri ve Fukui fonksiyonları, molekülün lokal reaktivite özellikleri ile ilgili bilgi elde etmek için hesaplanmıştır. Moleküler içi kovalent olmayan etkileşimler de aranmıştır. Otooksidasyon ve bozunma özelliklerini araştırmak için tüm tek siklik bağlar için bağ ayrışma enerjilerini hesaplanmıştır. Hangi atomların su molekülleri ile en belirgin etkileşime sahip olduğunu belirlemek için moleküler dinamik simülasyonları ve hesaplanan radyal dağılım fonksiyonlarını yapılmıştır. Moleküler yerleştirme çalışmaları, başlık bileşiğinin, yeni-kanserli ilacın geliştirilmesinde öncü bir bileşik olabileceğini göstermektedir.



Şekil 2.38: Jalaja ve diğ. (2017) tarafından yapılan başlangıç molekülünün tüm hidrojen soyutlamalarının BDE'si

Pu ve diğ. (2017) tarafından yapılan bu çalışmada , üç yeni solvent-indüklü Ni(II), [{Ni(L (CH<sub>3</sub>OH)}<sub>2</sub> ( $\mu$ -OAc)<sub>2</sub>Ni] (1), [{Ni (L) (C<sub>3</sub>H<sub>7</sub>OH)}<sub>2</sub> ( $\mu$ -OAc)<sub>2</sub>Ni] (2) ve [{NiL (H<sub>2</sub>O)} <sub>2</sub> ( $\mu$ -OAc)<sub>2</sub>Ni] (3) kimyasal formülüne sahip kompleks sentezlenmiş, Salamo tipi ligandın (Şekil 2.39) 4,4'-dinitro-2,2'- 1,2'-etilen-dioksi bis(nitrilometilidin)]difenol (H<sub>2</sub>L) farklı solventlerde Ni(II) asetat tetrahidrat elementel analizler, FT-IR, UV-Vis spektrumları ve X-ışını kristalografisi karakterize edilmiştir. X-ışını kristalografik analizleri, 1, 2 ve 3 komplekslerinin, üç Ni(II) atomu, iki tamamen ayrılmamış  $(L)^{2-}$  birim, iki µ-asetat iyonu ve iki koordineli çözücünün (metanol, n-propanol ve H<sub>2</sub>O) molekülleri, hafif çarpık oktahedral geometrileri oluşturmuştur. Ni(II) atomlarının hepsi heksa koordineli bu komplekslerde olmasına rağmen, kristalleri ve supramoleküler yapılarında çözücü etkileri nedeniyle belirgin farklılıklar göstermiştir. Kompleks 1, sonsuz bir 2D ağ yapısı oluşturmuştur. Hidrojen bağ etkileşimleri göstermiştir



Şekil 2.39: Pu ve diğ. (2017) tarafından yapılan çalışmadaki Salamo tipi ligand olan H<sub>2</sub>L'nin sentetik yolu

Aboafia ve diğ. (2018) tarafından yapılan çalışmada, yeni kompleksler [VO<sub>2</sub>(Hdhbh)] (1), [VO(phen)(dhbh)]1.5H<sub>2</sub>O (2), [Zn(Hdhbh)<sub>2</sub>] (3), [MoO<sub>2</sub>(dhbh)(D)]  $(D=H_2O(4) \text{ veya MeOH } (5)), [Ru(PPh_3)(dhbh)Cl(H_2O)] (6) \text{ ve } [Pd(Hdhbh)Cl]H_2O(7)$ (H2dhbh-Schiff bazı (Şekil 2.40)'dan türetilmiş) izole edilmiş ve IR, <sup>1</sup>H NMR, Kütle, UV-Vis ve ESR spektroskopisi ile karakterize edilmiştir. Ayrıca siklik voltametri, termal ve manyetik ölçümlerle araştırılmış ve karmaşık cis-[MoO<sub>2</sub>(dhbh)(H<sub>2</sub>O)] (4) yapısının yapısı X-ışını kristalografisi ile çözülmüştür. Analitik veriler H<sub>2</sub>dhbh'ın fenolat O, azometin N ve amid O / veya deprotonat amid O atomları aracılığıyla monobazik/ordibazik tridentat ligand gibi davrandığını göstermiştir. Komplekslerin DPPH antioksidan aktivitesi (2,2difenil-1-pikrilhidrazil) radikaline karşı değerlendirilmiş ve oksovanadyum (IV) kompleksinin (2), standart bir antioksidan olarak askorbik aside kıyasla en yüksek radikal temizleme kuvvetini gösterdiği bulunmuştur. Likit ve komplekslerinin DNA bağlanma özellikleri, elektronik spektroskopi ile birlikte, DNA elektroforezi ile DNA bölünmesiyle birlikte incelenmiştir; bunun sonuçları ayrıca vanadyum (IV) kompleksinin (2) diğer kompleksler arasında önemli bir oksidativeklasaj olduğunu da göstermiştir.



**Şekil 2.40:** Aboafia ve diğ. (2018) tarafından yapılan H<sub>2</sub>dhbh ligandının yapısı: (a) keto-form, (b) enol

Dede ve diğ. (2018), veni bir ligand [2-(bifenil-4-il)-2-(2-(1-(bifenil-4il)-2-(hidroksiimino)etilidenamino)etilamino)asetaldehitoksim] (BPHEO) ve homodinükleer Cu(II) kompleks  $[Cu_2(L)(H_2O)(phen)](ClO_4)_2$  (Şekil 2.41), bifenilden başlayarak hazırlanmış ve farklı fiziksel tekniklerle karakterize edilmiştir. Element analizi, ICP-OES, FT-IR, UV-molar iletkenlik, manyetik moment ölçümleri ve termal analiz çalışmaları komplekslerin karakterizasyonu için kullanılmıştır. Serbest ligand avrıca <sup>1</sup>H ve <sup>13</sup>C-NMR spektrumu ile karakterize edilmiştir. Element analizleri, metal kompleksinin stokiyometrik ve spektroskopik verileri, homodinükleer Cu(II) kompleksinin metal:ligand oranının 2:1 olduğunu ortaya koymuştur. Bu, BPHEO ve homodinükleer Cu(II) kompleksinin yapısal ve titreşimsel spektroskopik verileri DFT yöntemi ile hesaplanmış ve doğrulanmıştır. Ligandın kimyasal kaymaları (<sup>1</sup>H- ve <sup>13</sup>C-NMR) ayrıca, göstergeden bağımsız atomik orbital (GIAO) yöntemi kullanılarak hesaplanmıştır. Ayrıca sentezlenen kompleks, aerobik ortamda (katekolaz benzeri aktivite) 3,5-di-tertbütilkatekolün 3,5-di-tert-bütilkinona katalitik oksidasyonu ve hidrojen peroksitin su ve moleküler oksijene orantısızlaştırılması için katalizör olarak test edilmiştir. 1-metilimidazol (katalaz benzeri aktivite) varlığında yapılmıştır. Kompleksin orta katalitik aktivite gösterdiği ve seçilen enzimatik reaksiyonlar için katalizör olarak uygun olduğu tespit edilmiştir.



Şekil 2.41: Bülent Dede ve diğ. (2018) tarafından sentezlenen homodinükleer Cu (II) kompleksinin yapısı

Sheikhi ve diğ. (2017) bu çalışmada, polarizasyon, uyarılmış durumlar, FT-IR, <sup>1</sup>H, <sup>13</sup>C NMR, trans-cis (E/Z) izomerizasyon özellikleri ve üç yeni azomin boyasının termal ve elektriksel iletkenlik anizotropisi: 4-((E)-((4-((E)-)fenil)imino)metil) benzoik asit (I), 5-fenil-N-(pirimidin-2-il)izoksazol-3-karboksamid (II) ve (Z)-1-Polivinil alkol (PVA) matrisi varlığında (4-((E)-((4-fenilsiklopenta-1,4-dien-1il)metilen)amino)fenil) etanon oksim (III) incelenmiştir. Dimetilformamid (DMF) çözeltisindeki I, II ve III'ün absorpsiyon ölçüsü hesaplanmıştır (Şekil 2.42). UV/Vis spektral bölgelerinde boyaların emme dereceleri yorumlanmıştır. I, II ve III'ün E ve Z izomerleri için moleküler HOMO-LUMO, uyarma enerjileri ve osilatör kuvvetleri de hesaplanmış ve sunulmuştur. Bu yeni sentezlenmiş boyaları içeren PVA filmlerinin optik özellikleri araştırılmıştır. Elde edilen PVA-filmin polarizasyon verimi (PE), germe derecesi (Rs) %97-98'dir. Başlık bileşikleri içeren PVA filmlerinin ısıl ve elektrik iletkenliğinin anizotropisi de ölçülmüş ve tartışılmıştır.



Şekil 2.42: Sheikhi ve diğ. (2017) tarafından yapılan çalışmada, I-Trans, I-Cis, II, III bileşiklerinin optimize edilmiş moleküler yapıları

El-Tabl ve diğ. (2015), üçlü bakır (II) ve ikili bakır (II), nikel (II) ve kobalt (II) kompleksleri 4,4'-((4-nitro-1,2-fenilen)bis(azililiden))bis(3-(hidroksiimino) pentan-2on) (H<sub>2</sub>L) (Şekil 2.43) sentezlenmiş ve elementel, termal analizler, IR, UV-Vis , <sup>1</sup>H NMR spektroskopisi, iletkenlik ve manyetik moment ölçümleri yapılmıştır. Analitik ve spektral veriler, ligandın, metal iyonlarını içeren beş ve/veya altı halkayı oluşturan ayrıştırılmış oksim gruplarının iki-imin azotu, iki nitrojen ve/veya oksimato oksijen atomları vasıtasıyla metal iyonuna bağlanan dibazik tetradentat veya dibazik heksadentat görevi yaptığını göstermiştir. Kompleksler (Şekil 2.44, 2.45) ya tetragonal çarpık oktahedral (Şekil 2.46) ya da metal iyonlarının etrafındaki kare düzlemsel geometriyi benimsemişlerdir. Katı bakır(II) komplekslerinin ESR spektrumları, d<sup>9</sup> konfigürasyonunda karakteristiktir ve  $d_{(x2-y2)}$  toprak durumunun eksenel simetri tipine sahiptir. G değerleri, geometrinin oldukça iyonik veya kovalent bir ortama sahip olmasından dolayı dörtgen oktahedral geometri olduğunu doğrulamıştır. Hazırlanan bileşiklerin anti-mantar biyolojik aktivitesi, iyi difüzyon metodu kullanılarak çalışılmıştır. Elde edilen sonuçlar, ligandın biyolojik olarak aktif olmadığını, metal kompleksleri ligand ve standart anti-mantar ilacı (Amfoterisin B) 'den daha güçlü mantar öldürücüler olduğunu göstermiştir.



**Şekil 2.43:** El-Tabl ve diğ. (2015) tarafından, 4,40-((4-nitro-1,2-fenilen)bis(azaniliden))bis(3-(hidroksiimino)pentan-2-on) (H<sub>2</sub>L) ligandının hazırlanışı



Şekil 2.44: Cu (II), Co (II) ve Ni (II) komplekslerinin önerilen yapısı (2, 3, 4)





Şekil 2.45: Cu (II) komplekslerinin önerilen yapısı (5, 6, 7, 8)



Şekil 2.46: Cu (II) komplekslerinin önerilen yapısı (9, 10)

Jayaseelan ve diğ. (2016), yeni bir tetradentat binüklestre edici ligand [H<sub>2</sub>L], 1:4 mol oranında 3,3'-diaminobenzidin ve o-hidroksiasetotofenon arasındaki yoğunlaştırma ile sentezlenmiştir. Ligandın metal şelasyon ile reaksiyonu, genel formül [M<sub>2</sub>(L)]'nin bimoleküler komplekslerine yol açmıştır. Ligand ve metal kompleksleri (Şekil 2.47) elementel analiz, UV, IR, ile karakterize edilmiştir. 'H NMR, <sup>13</sup>C NMR, iletkenlik ölçümleri ve manyetik çalışmalarda yapılmıştır. İletkenlik deneylerinde, tüm metal şelatlar doğada elektrolitik değildir. Bağlanma bölgeleri, azometinin azot atomları ve fenolik grupların oksijen atomlarıdır. Anti-mikrobiyal aktiviteler bir gram-pozitif bakteriye (Streptococcus pyogenes) ve bir gram-negatif bakteriye (Klebsella pneumoniae) karşı taranmıştır. Anti-mantar aktivitesi, Asperigillus flavus'a karşı taranmıştır. Tüm kompleksler önemli anti-bakteriyel ve anti-mantar aktiviteler göstermiştir. DNA bağlama çalışmaları, elektronik spektroskopi, döngüsel voltametri çalışmaları ve viskozite ölçümleri ile yapılmıştır. Bu komplekslerin bölünme çalışmaları, peroksit varlığında jel elektroforez metodu ile araştırılmıştır. Tüm kompleksler verimli bir şekilde ayrılıp, kompleks DNA ile güçlü bir şekilde etkileşmiştir.



**Şekil 2.47:** Jayaseelan ve diğ. (2016) tarafından yapılan iki set N<sub>2</sub>O<sub>2</sub> tetradentat bölgesi ligand ve metal kompleksleri ile Schiff bazı H<sub>4</sub>L tetra-baz sentezi

Kılıç ve diğ. (2018) bu çalışmada, keton olarak 4-(4-hidroksifenil)-2bütanondan türetilmiş yeni bir monoksim ve simetrik olmayan dioksim ligand (LH<sub>2</sub>) (Şekil 2.48) optimum koşullar altında hazırlanmıştır. Daha sonra, kobaloksim kompleksleri (Şekil 2.48) [(LH)<sub>2</sub>ClCoB] (B=nötr baz:4-DAP=4(dimetilamino)piridin, 4-HP= 4-hidroksipiridin, 4-CP=4-kloropiridin, 4-MP=4metilpiridin, 4-EP-4-etilpiridin, 4-TBP-4-tert-bütilpiridin ve P-piridin) çeşitli eksenel gruplara göre, dioksimin doğrudan temasıyla iki boyunlu yuvarlak tabanlı bir reaksiyon şişesinde sentezlenmiştir. Hazırlanan dioksim ligand ve kobaloksim kompleksleri, NMR, FT-IR, UV-Vis ve LC-MS spektroskopisi, erime noktası ve manyetik duyarlılık ölçümleri ve ayrıca element analizi ile karakterize edilmiştir. Bu kobaloksim komplekslerinin koordinasyon kimyasının, 4-(4-hidroksifenil)-2bütanondan türetilen simetrik dioksim ligandının yapısı ile yakından ilişkili olarak Ayrıca, dikkat çekmiştir. spektroskopik sonuçlar, önerilen kobaloksim komplekslerinin altı koordine edilmiş bir tür ve oktahedral geometri olduğunu göstermiştir.



Şekil 2.48: Kılıç ve diğ. (2018) tarafından yapılan monoksim (1) ve dioksim ligandının (2) ve kobaloksim komplekslerinin (3-9) sentezi

Yoshimura ve diğ. (2017) bu çalışmada, hiper valent iyot reaktifleri tarafından desteklenen aldoksim veya ketoksim oksidatif reaksiyonlarına (Şekil 2.49) genel bir bakış sunduğunu açıklamıştır. Aldoksimlerin iyot (III) bileşikleriyle oksidasyonu, çeşitli nitrojen ve oksijen hetero döngülerine yol açan moleküller arası veya intramoleküler 1,3-dipolar siklo katılma reaksiyonları yoluyla uygun substratlarla reaksiyona girebilecek nitril oksitler üretmiştir (Şekil 2.49). Hipervalent iyot reaktifleri ayrıca, moleküler siklizasyon reaksiyonları yoluyla karşılık gelen heterosiklik ürünleri üreten ketoksimlerle reaksiyona girebilir. Son zamanlarda, aldoksimlerin oksidatif siklizasyon reaksiyonları, hipervalent iyodin aktif türlerinin aracılık ettiği katalitik koşullar altında gerçekleştirilmiştir.



**Şekil 2.49:** Yoshimura ve diğ. (2017) tarafından yapılan hipervalent iyot (III) reaktifleri 2 kullanılarak aldomsimlerin 1 molekül içi oksidatif siklizasyonu

Topal ve diğ. (2018) bu makalede, izo nitroso metil-p-tolil ketonun [HL] sentezini başlangıç bileşiği olarak almaktadır ve sonra yeni oksim ligandını, 1,2diaminobenzen [H<sub>2</sub>L<sup>1</sup>] ile reaksiyonundan hazırlamıştır (Şekil 2.50). (1E, 2E, 1'E, 2'E) - 3,3'-bis [(4-tolil keton) - (1,2 fenilen diimin)], asetaldehit dioksim ligandı; metal komplekslerini sentezlemek için kullanılmıştır. Komplekslerin (Şekil 2.51) yapıları; FT-IR, elementel analiz, manyetik moment ölçümleri, molar iletkenlik, kütle spektrumları ve TGA çalışmaları ile aydınlatılmıştır. Serbest ligand ayrıca <sup>13</sup>C ve <sup>1</sup>H-NMR spektrumları ile aydınlatılmıştır. Komplekslerin spektroskopik ve stokiyometrik verileri kullanılan kompleksler için, mononükleer bakır (II) kompleksinin metal:ligand oranının 1:1, bu oran homo ve hetero dinükleer bakır (II) kompleksinde 2:1 ve trinükleer bakır (II) kompleksinde 3:2'dir. Tüm bu veriler bize önerilen yapının elde edilen verilerle tutarlı olduğunu göstermektedir.



**Şekil 2.50:** Tufan Topal ve diğ. (2018) tarafından sentezlenen  $H_2L^1$  ligandının sentezi



Şekil 2.51: Mono, homo-heterodinükleer bakır (II) ve homotrinükleer bakır (II) kompleksler

Jin ve diğ. (2018) bu çalışmada, bir katalizör olarak TS-1 ve bir oksidan olarak H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> kullanılarak asetaldehitin oksime emoksasyonu için kalitatif bir analiz incelemiştir. Hidroksilamin mekanizmasına göre, sıcaklık, H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>/asetaldehit, NH<sub>3</sub>/asetaldehit ve TS-1 miktarının TS-1'in katalitik özellikleri üzerindeki etkileri ayrıntılı olarak incelenmiştir. Sonuçlar, sıcaklığın ana ve yan reaksiyonları belirlediğini ve amonyağın alkali bir ortam sağladığını göstermiştir. Optimize edilmiş reaksiyon koşulları altında, asetaldehit dönüşümü ve asetaldehit oksim seçiciliği sırasıyla %89.5 ve %82.7'ye ulaşabilmiştir. FT-IR, XRD, BET ve XRF'in kapsamlı sonuçları, TS-1'in devre dışı bırakılmasının yapısal hasardan değil karbon birikiminden kaynaklandığını açıklamıştır. Katalizör, sıcaklık belirli bir minimum değeri aştığında kalsinasyonla yeniden üretilebilinmiştir. Ortalama olarak, reaksiyon mekanizması hidroksilamin üretme prosedürünün reaksiyonun kontrol basamağı olduğunu ve reaksiyonun tamamının hidroksilamin yoluna gittiğini göstermektedir (Şekil 2.52).



Şekil 2.52: Jin ve diğ. (2018) çalışmalarındaki asetaldehit ammoksimasyonunun asetaldehit ve TS-1/H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> sistemindeki yan ürünler ile reaksiyon yolu

Kılıç ve diğ. (2015) bu makalede, dioksime dayalı yapısal olarak benzer çok çekirdekli kobaloksim kompleksleri, çeşitli eksenel gruplara göre trinükleer kompleksler olarak sentezlenmiş ve karakterize edilmiştir. Çok çekirdekli kobaloksim kompleksleri, <sup>1</sup>H, <sup>13</sup>C-NMR, FT-IR, UV-Vis, LC-MS spektrumları, erime noktası ve manyetik duyarlılık ölçümleri ile karakterize edilmiştir. Bu çok çekirdekli kobaloksim kompleksleri, optimize edilmiş koşullar altında ve herhangi bir çözücü kullanmadan,

CO<sub>2</sub> ve epoksitlerden siklik karbonatların sentezine başarıyla uygulanmıştır. Elde edilen çok çekirdekli kobaloksim kompleksleri, bir ko-katalizör olarak piridin varlığında CO<sub>2</sub>'nin farklı epoksitlere siklo eklenmesi için iyi bir katalizörlerdir (Şekil 2.53). Ek olarak, epoksitlerin, bazların, sıcaklık, basınç ve zamanın siklik karbonatların verimi üzerindeki etkileri araştırılmıştır.



Şekil 2.53: Kılıç ve diğ. (2015) tarafından yapılan çalışmada önerilen çok çekirdekli kobaloksim komplekslerinin yapısı

Maity ve diğ. (2007) çalışmalarında, yeni bir trinükleer nikel (II) kompleksi,  $[Ni_3(L)_2(H_2O)_2](Cl_4)_2$  (Şekil 2.54); (H<sub>2</sub>L=4-[2-(3-hidroksi-1-metil-büt-2-enil diamino)-fenil imino]-pentan-2-on oksim) yapısal olarak sentezlenmiş ve karakterize edilmiştir. Komplekste, oksim ve ketonik köprüler yardımıyla iki kare düzlemsel birim tarafından ortada bir oktahedral Ni (II) merkezi belirlenmiştir.



**Şekil 2.54:** Debdulal Maity ve diğ. (2007) tarafından sentezlenen yeni bir trinükleer nikel (II) kompleksi

Bu çalışmada, simetrik olmayan bir ligand, 4-[2-(3-hidroksi-1-metil-büt-2-enil diamino)fenilimino]-pentan-2-on oksim (H<sub>2</sub>L) ile yeni bir trinükleer Ni (II) kompleksinin sentezi, spektroskopik karakterizasyonu ve kristal yapısını rapor edilmiştir. o-fenilendiamin, asetilaseton ve diasetil monoksim kısımları içeren üç çekirdekli kompleks içerisindeki köprüleme türü, köprüleyici oksijen atomlarının çok nadir bir asetilaseton biriminden geldiği anlamına gelmektedir.

Chen ve diğ. (2017) bu çalışmada, on iki siklanon O-(2-(3-aril-4-amino-4H-1,2,4-triazol-3-il)tiyo)asetil)oksim türevleri sentezlenmiş (Şekil 2.55) ve yapıları (IR, <sup>1</sup>H-NMR, <sup>13</sup>C-NMR, <sup>19</sup>F-NMR) ve elementel analizleri ile aydınlatılmıştır. Bunlar anti-mantar ve antibakteriyel etkinlikleri altı fungus (Gibberella zeae, Fusarium oxysporum, Clematis mandshurica, Phytophthora infestans, Paralepetopsis sasakii, Sclerotinia sclerotiorum) ve iki bakteri (Xanthomonas veya Xita Xi, Xanthomonas oryita sititu Xita, Xanthomonas oryita sititu, Xithomonas oryza pita Citri Xa, Xanthomonas oryza pri Citriya XVO. )dir. Sonuçlar, bileşiklerin çoğunun iyi antibakteriyel aktiviteler sergilediğini göstermiştir. Bunlar arasında, bileşikler 6d, 6g, 6h ve 6j, *Xoo* ve *Xcc*'ye karşı ticari etken olarak tiodiazol-bakırdan daha iyi antibakteriyel faaliyetler göstermiştir.



Şekil 2.55: Chen ve diğ. (2017) tarafından kullanılan bileşikler

Mantrov ve diğ. (2019) bu çalışmada, bazların varlığında 3 eşdeğer hidroksilamin hidroklorür ile α-karboksilik asit amitlerin reaksiyonları, halojen atomunun nükleofilik sübstitüsyon ürünlerinin oluşumundan gelen oksimetrelerin oksitlenmelerini içermiştir. Bu tek kap dönüşümü, 80 °C'de çeşitli aprotik çözücülerde veya etanolde gerçekleştirilmiştir. Solvent olarak dimetil sülfoksit, oksidasyon ürünleri için en yüksek seçiciliği sağlamıştır. N-ikameli 2-(hidroksiimino) karboksilik asit amitlerin verimleri %22 ila 92 arasında değişmektedir.



Şekil 2.56: Mantrov ve diğ. (2019) çalışmalarındaki hidroksilamin hidroklorürün 2kloroasetanilit'in reaksiyonu

Setamdideh ve diğ. (2012), çeşitli karbonil bileşiklerinin oksimasyonunu, DOWEX(R)50WX4/NH<sub>2</sub>OH·HC1 (Şekil 2.57) sistemi ile verimli bir şekilde gerçekleştirilmiştir. Reaksiyonlar, aldehidlerin Z-aldoksimasyon izomerlerini ve asetofenon türevlerinin *E*-oksidasyonunu mükemmel bir selektif olarak vermek için etanolde gerçekleştirilmiştir. Bileşiklerin iki karbonil grubu ile oksidasyonu seçici olarak bir karbonil kısmı üzerinde gerçekleştirilmiştir. Ayrıca, aldehitlerin ketonlar üzerindeki oksidasyonu bu sistem tarafından başarıyla gerçekleştirilmiştir.



E-izomer (%81-98)

Ar: Ph, 4-MePh, 4-MeOPh



# Şekil 2.57: Setamdideh ve diğ. (2012) tarafından yapılan çeşitli karbonil bileşiklerinin oksimasyonunu

Kılıç ve diğ. (2017) çalışmalarında, 12 yeni kobaloksim/organoid kobaloksim kompleksinde N<sub>4</sub>-oksim çekirdeğine bağlı iki kobalt merkezine eksenel olarak koordine edilmiş çeşitli ligandlar (Şekil 2.59), NMR (<sup>1</sup>H ve <sup>13</sup>C), UV-Görünür, FT-IR, LC-MS, molar iletkenlik analizi, erime noktası ve elementel analiz ile manyetik duyarlılık deneyleri ile sentezlenmiş ve karakterize edilmiştir. Spektroskopik sonuçlar yeni kobaloksim/organoid kobaloksim komplekslerinin oluşumunu <sup>1</sup>H-NMR kobaloksim komplekslerinin göstermiştir. Kobaloksim/organoid spektrumunda (C=N---OH) spektrumları ortadan kalkarken, ligand gruplarının intramoleküler yapıya dönüştüğünü gösteren 20.18-18.33 ppm aralığında H köprüsü'ne ait (O-H...O) yeni spektrumlar gözlenmiştir (Şekil 2.58). Dikobaloksim türleri, organoid kobaloksimlerin siklik voltammogramlarının zayıf olduğu için organoid kobaloksim türevlerine kıyasla daha iyi bir siklik voltammogram verdiği gözlemlenmiştir. Bu muhtemelen, büyük ölçüde stabilize olan organoid kobaloksimlerindeki R gruplarının artan vericiliği nedeniyledir. Organoid kobaloksim, diğer kobaloksim komplekslerine kıyasla çok daha iyi katalitik aktivite göstermiştir.



**Şekil 2.58:** Organodikobaloksim kompleksin 1H-NMR spektrumu DMSO ve H köprüsü'ne ait (O–H<sup>…</sup>O) yeni spektrumlar



Şekil 2.59: Dioksim ligandlarının (L1H2) ve (L2H2) sentezi

Karabörk ve diğ. (2019) bu çalışmada, diazo grupları (-N=N-) içeren dört yeni fenolik oksim ligandlarını (HL10x – HL40x) sentezleyerek, ağır metal iyonlarının [Cu(II), Ni(II) ve Zn(II)] sıvı-sıvı ekstraksiyonu için kullanılmıştır. Yeni bileşikler analitik ve spektroskopik yöntemlerle tanımlanmıştır. HL10x-HL30x'un katı hal yapıları, tek kristalli X ışını difraksiyon çalışmaları ile belirlenmiştir. Bileşiklerin Hirshfeld yüzey analizi, farklı moleküller arası temasların yapıların stabilitesine katkısını belirlemek için yapılmıştır. HL10x – HL40x ligandları, Cu(II) iyonu için Ni(II) ve Zn(II) iyonlarından daha yüksek ekstraksiyon performansı göstermiştir. pH'ın ekstraksiyon kapasitesi üzerindeki etkisi araştırılmış ve oksim bileşikleri düşük pH değerlerinde yüksek ekstraksiyon kapasitesi göstermiştir. Yerdeğiştirme gruplarının (fenol halkasının meta konumunda) ekstraksiyon üzerindeki etkileri araştırılmıştır. Oksim ligandları içinde, HL30x bileşiği Cu(II) iyonları için daha yüksek ekstraksiyon kapasitesi sergilemiştir. HL30x'un daha iyi ekstraksiyon değeri, daha stabil komplekslerle sonuçlanan zayıf hidrojen bağı tipi etkileşimlere bağlanır.



Şekil 2.60: Karabörk ve diğ. (2019) çalışmalarında; a) Ticari olarak temin edilebilen fenolik oksim özütleyici örnekleri; b) Cu(II) komplekslerinin genel yapısı; ve
c) hidrojen bağının içi ve destek kısmı

Martínez ve diğ. (2017) bu çalışmada, metil(2-piridil)keton oksim ligand (mpkoH) [Cu<sub>3</sub>(OH)(ClO<sub>4</sub>)<sub>2</sub>(mpko)<sub>3</sub>].CH<sub>3</sub>OH ve [Cu(ClO<sub>4</sub>)(mpko)(mpkoH)]<sub>n</sub> içeren iki yeni bakır (II) kompleksi Cu(ClO<sub>4</sub>)<sub>2</sub> ve mpkoH'den farklı metal-ligand molar oranlarında hazırlanmıştır (Şekil 2.44). Ek olarak, [Cu{(mpko)<sub>2</sub>BF<sub>2</sub>}(H<sub>2</sub>O)](BF<sub>4</sub>), (mpko)<sub>2</sub>BF<sub>2</sub> bileşiği, oksimin florobrat ürünüdür]Cu(Cl<sub>4</sub>)<sub>2</sub>, Cu(BF<sub>4</sub>)<sub>2</sub> ile değiştirilirken elde edilmiştir). İlk bileşik, bir {Cu<sub>3</sub>( $\mu$ 3-OH)}<sup>5+</sup> çekirdeğe sahip izole edilmiş bir üçgendir, oysa ikinci bileşik, anyonik mpko köprüleri ile bağlanmış bir Cu(II) iyonları zinciridir. İlk bileşik, güçlü antiferromagnetik rekabet eden etkileşimlerin yanı sıra antisimetrik değiş tokuş sergilemiştir. Öte yandan, ikinci bileşikte çok zayıf ferromanyetik etkileşimler bulunmuştur. Bu bileşiklerin manyetik özellikleri manyetik ölçümler ve EPR spektrumları ile analiz edilmiştir.



Şekil 2.61: Martínez ve diğ. (2017) yaptıkları, mpkoH ve karşılık gelen Harris notasyonunun koordinasyon modları ve ligandın sentezi

Martinez ve diğ. (2018) bu çalışmada, 2-piridil oksimler ile iki yeni değerlikli demir  $[Fe(mpko)_3Fe(H_2O)_2(NO_3)](NO_3) \cdot 2H_2O$ kompleksi, (mpko-=metil(2piridil)ketonoksim)  $[{Fe(dpko)_3}_2Fe](ClO_4)\cdot 4H_20$ (dpko-=bis(2ve piridil)ketonoksim), Fe(III)'ün metanol içindeki mpkoH ile ve Fe(II)'nin dpkoH ile metanol içindeki reaksiyonu ile metanol/su karışımında hazırlanmıştır. Dinükleer Fe(II) (düşük dönüşlü) Fe(III) (yüksek dönüşlü) ve trinükleer Fe(II) (düşük dönüşlü) Fe(III) (yüksek dönüşlü) Fe(II) (düşük dönüşlü) katyonları sırasıyla ilk ve ikinci kristal yapıda mevcuttur. İlk yapıdaki moleküller arası hidrojen bağları, komşu Fe(III) merkezleri çiftleri arasında zayıf antiferromagnetik etkileşimlere neden olur ve bu da tek iyonlu sıfır alanlı bölme etkisinin gözlemlenmesini sağlamıştır.



Şekil 2.62: Martinez ve diğ. (2018) çalışmalarındaki, 2-piridil oksimlerin koordinasyon modları ve karşılık gelen Harris notasyonu

Kitiphaisalnont ve diğ. (2014) bu çalışmada, bir ligandın 3,3'-(1,4bütandiildinitro)bis(2-bütanon)dioksim (BnH<sub>2</sub>) ve CuCl'nin bir reaksiyonu yeşil [Cu (H<sub>2</sub>dmg)Cl( $\mu$ -Cl)]<sub>2</sub>,1 vermiştir. Dimetilglioksim (H<sub>2</sub>dmg) ve Cu(II) iyonları 1, reaksiyon sırasında yerinde üretilmiş ve iki kat kloro köprülü Cu(II) dimerleri oluşturmuştur. Bakır iyonunun etrafındaki geometri çarpık kare piramidal yapı şeklindedir. Zayıf moleküller arası hidrojen bağları 1D yapısı veren 1'de gözlenmiştir. O2-O1 = 2.922 ve O4-O3 = 2.910 A'nın iki O-O mesafesinin varlığı, bu zayıf moleküller arası hidrojen bağlarının eşdeğer olmadığını göstermiştir. Dolayısıyla, 3302 ve 3216 cm<sup>-1</sup>'de gerilen O-H'nin ikilisi gözlenmiştir.



Şekil 2.63: Kitiphaisalnont ve diğ.(2014) tarafından sentezlenen ligandın yapısı

Özdemir ve diğ. (2018) çalışmalarında, 15 yeni oksim eter türevi sentezlemiş ve antikonvülsan aktiviteleri vivo olarak taranmıştır. Bileşikler, çeşitli alkil halojenürlerin 1-(2-naftil)-2-(1H-imidazol-1-il)etanonoksim ile reaksiyonu ile sentezlenmiştir. Antikonvülsan aktiviteleri, akut (maksimal elektroşok, subkutan metrazol [SCM] ve 6 Hzseizure testi) ve kronik (kornea-kindled fare) nöbet modelleri kullanılarak belirlenmiş, nörotoksik etkileri, Epilepsi Tedavi Tarama Programına göre davranış toksisitesi modelleri ile değerlendirilmiştir. Bütün bileşikler testlerden en az birinde koruyucudur. Kantifikasyon çalışmaları, bazı aktif bileşiklere uygulanmış ve intraperitoneal ED<sub>50</sub> değerleri farelerde, 25.48-99.56 mg/kg bulunmuştur. Bileşiklerin bazı farmakokinetik özellikleri, silikoda tahmin edilmiş ve SCM aktivitelerine ilişkin olası antikonvülsan mekanizmalarına ilişkin içgörü sağlamak için moleküler yerleştirme çalışmaları yapılmıştır.



Şekil 2.64: Özdemir ve diğ. (2018) çalışmalarındaki nafimidon, denzimol yapısı ve bileşikleri



Şekil 2.65: Sentez ve moleküler yapılar

## **3. MATERYAL METOT**

## 3.1 Materyal

## 3.1.1 Çalışmada Kullanılan Kimyasallar

Çalışma esnasında kullanılan kimyasal maddeler Fluka, Merck ve Sigma Aldrich adlı firmalardan temin edilmiştir. Deneylerde sodyum metali, bütil nitrit, dietil eter, etanol, metanol, asetofenon, asetik asit, 3,4-diaminobenzofenon, trietilamin ( $ET_3N$ ), Cu(ClO<sub>4</sub>)<sub>2</sub>.6H<sub>2</sub>O, 1,10-fenantrolin monohidrat, P<sub>2</sub>O<sub>5</sub>, CaCl<sub>2</sub> kullanılmıştır. Kristallendirme işlemleri sırasında etil alkol kullanılıp, sentezleme işleminde mutlak etil alkol kullanılmıştır.

## 3.1.2 Kullanılan Cihazlar

**Erime Noktası Tayini:** Stuart SMP10 Model (Pamukkale Üniversitesi Fen Edebiyat Fakültesi Kimya Bölümü/DENİZLİ)

**Termal Analiz:** Seiko SII TG/DTA 7200 Model (Mehmet Akif Ersoy Üniversitesi, Bilimsel ve Teknoloji Uygulama ve Araştırma Merkezi/BURDUR)

**Manyetik Süsseptibilite:** Sherwood Scientific MX1 Model Gouy Terazisi (Pamukkale Üniversitesi Fen Edebiyat Fakültesi Kimya Bölümü/DENİZLİ)

<sup>13</sup>C NMR Spektrofotometresi: Bruker AVANCE III 400 MHz Model (Giresun Üniversitesi Merkezi Araştırma Laboratuvarı Uygulama ve Araştırma Merkezi/ GİRESUN) <sup>1</sup>H NMR Spektrofotometresi: Bruker AVANCE III 400 MHz Model (Giresun Üniversitesi Merkezi Araştırma Laboratuvarı Uygulama ve Araştırma Merkezi/ GİRESUN)

**FT-IR Spektrofotometresi:** Perkin Elmer FTIR-Spectrometer Spectrum Two Model (Pamukkale Üniversitesi Fen Edebiyat Fakültesi Kimya Bölümü/DENİZLİ)

**Kütle Spektrofotometresi:** Thermo TSQ Quantum Access Max. (Pamukkale Üniversitesi İleri Teknoloji Uygulama ve Araştırma Merkezi

## 3.2 Deneysel Bölüm

#### 3.2.1 Çıkış Maddelerinin Sentezi

## 3.2.1.1 İzonitrosoasetofenon'un Sentezi:

Literatür bilgilerinden yola çıkarak, asetofenondan izonitrosoasetofenon sentezlenmiştir (Uçan 1989), (Karapınar 2002) (Şekil 3.1).



Şekil 3.1:  $[L^1]$  bileşiğinin sentez reaksiyonu

Bu deneyde, 2,5 g (0,1 mol) sodyum metali reaktör içinde, 50 mL mutlak etanolde çözüldü.

-15 °C'ye getirilen ve devamlı karışan madde üzerine 11,70 mL (0,1 mol) bütil nitrit yavaş yavaş yaklaşık 1 saat içinde damlatıldı. Madde 30 dakika kadar aynı sıcaklıkta karıştırılmaya bırakıldı. Üzerine 11,67 mL (0,1 mol) asetofenon yaklaşık 1 saat damlatıldı. 30 dakika kadar karışmaya bırakıldı. Bu karışım oda sıcaklığına

getirildi. Kırmızı renkli kristaller oluşturmaya başlayan madde bir gün boyunca dinlenmeye bırakıldı. 50 ml dietil eter ile kırmızı renkli madde yıkandı ve eterin tamamen uzaklaşmasından sonra, asgari miktardaki saf su ile madde iyice çözüldü. Çözelti üzerine asetik asit eklenerek pH: 4,5-5'e kadar asitlendirildi. Oluşan beyaz çözelti süzülerek saf su ile birkaç defa yıkandı. Çökelek 1/2 etanol-su karışımda 50-60°C arasına getirilerek kristallendirildi. Oluşan beyaz iğne şeklindeki kristaller 60°C etüvde kurutuldu.

**Verim** : 11,56 g (%78)

Erime Noktası : 128°C

İzonitrosoasetofenon suda çözünmez, etanolde çözünür.

## 3.2.1.2 İzonitrosometil-p-Tolil Keton'un Sentezi:

Kaynak bilgilerinden yola çıkılarak, 4'- metilasetofenondan, izonitrosometil-ptolil keton sentezlenmiştir (Sevindir 1992), (Karapınar 2002) (Şekil 3.2).



**Şekil 3.2:** [L<sup>2</sup>] bileşiğinin sentez reaksiyonu

Bu deneyde, 2,5 g (0,1 mol) sodyum metali reaktör içinde, 50 mL mutlak etanolde çözüldü.

-15°C'ye getirilen ve devamlı karışan madde üzerine 11,70 mL (0,1 mol) bütil nitrit yavaş yavaş yaklaşık 1 saat içinde damlatıldı. Madde 30 dakika kadar aynı sıcaklıkta karıştırılmaya bırakıldı. Üzerine 13,36 mL (0,1 mol) 4-metilasetofenon
yaklaşık 1 saat damlatıldı. 30 dakika kadar karışmaya bırakıldı. Bu karışım oda sıcaklığına getirildi. Kırmızı renkli kristaller oluşturmaya başlayan madde bir gün boyunca dinlenmeye bırakıldı. 50 mL dietil eter ile kırmızı renkli madde yıkandı ve eterin tamamen uzaklaşmasından sonra, asgari miktardaki saf su ile madde iyice çözüldü. Çözelti üzerine asetik asit eklenerek pH: 4,5-5'e kadar asitlendirildi. Oluşan beyaz çözelti süzülerek saf su ile birkaç defa yıkandı. Çökelek 1/2 etanol-su karışımda 50-60°C arasına getirilerek kristallendirildi. Oluşan beyaz iğne şeklindeki kristaller 60°C etüvde kurutuldu.

**Verim** : 9,12 g (%68)

Erime Noktası : 108-110°C

İzonitrosometil-p-tolil keton suda çözünmez, etanolde çözünür.

#### 3.2.2 Ligandların Sentezi

#### **3.2.2.1** [3,4-diaminobenzofenon-bis(izonitrosoasetofenon)][L<sup>1</sup>]

Elde edilen 2 mmol izonitrosoasetofenon 30 mL mutlak etanolde çözüldü. Çözelti magnetik çözelti ile karıştırılarak, 15 mL mutlak etanolde çözülen 1 mmol 3,4diaminobenzofenon çözeltisi damla damla ilave edildi. Elde edilen çözelti 3 saat geri soğutucuda kaynaltıldı. Çözeltiye kaynama esnasında ince tabaka kromatografisi uygulanarak reaksiyon takip edildi. 3 saat sonunda reaksiyona giren ürün evaporatörde uçuruldu. Elde edilen ürün 1/1 alkol-su karışımında kristallendirildi. Kristaller süzülerek 55 °C etüvde ve P<sub>2</sub>O<sub>5</sub> üzerinde kurutuldu.



**Şekil 3.3:** [L<sup>1</sup>] bileşiğinin genel gösterimi

Verim	:%78
Erime Noktası	: 127-129 °C
Kütle	: C <sub>29</sub> H <sub>22</sub> N <sub>4</sub> O <sub>3</sub> için;
	Hesaplanan (ESI) m/z : 474,51 g/mol
	Bulunan (ESI) m/z: 476,40 g/mol
IR	: 3207 (-OH), 1673,7 (C=N), 1595,6 (C=N), 969,1 (=N-O-)

## **3.2.2.2** [3,4-diaminobenzofenon-bis(izonitrosometil-p-Tolil keton)][L<sup>2</sup>]

Elde edilen 2 mmol izonitrosometil-p-tolil keton 30 mL mutlak etanolde çözüldü. Çözelti magnetik çözelti ile karıştırılarak, 15 mL mutlak etanolde çözülen 1 mmol 3,4-diaminobenzofenon çözeltisi damla damla ilave edildi. Elde edilen çözelti 3 saat geri soğutucuda kaynaltı. Çözeltiye kaynama esnasında ince tabak kromatografisi uygulanarak reaksiyon takip edildi. 3 saat sonunda reaksiyona giren ürün evaporatörde uçuruldu. Elde edilen ürün 1/1 alkol-su karışımında kristallendirildi. Kristaller süzülerek 55 °C etüvde ve P<sub>2</sub>O<sub>5</sub> üzerinde kurutuldu.



Şekil 3.4: [L<sup>2</sup>] bileşiğinin genel gösterimi

Verim	: %88
Erime Noktası	: 169°C
Kütle	: C <sub>31</sub> H <sub>26</sub> N <sub>4</sub> O <sub>3</sub> için,
	Hesaplanan (ESI) m/z: 502,56 g/mol
	Bulunan (ESI) m/z: 503,33 g/mol
IR	: 3051,8 (-OH), 1648,5 (C=N), 1594,8 (C=N), 970,8 (=N-O-)

## 3.2.3 Komplekslerin Sentezi

#### 3.2.3.1 Mononükleer Cu(II) Komplekslerinin [CuH<sub>2</sub>L] Sentezi

1 mmol Cu(ClO<sub>4</sub>)<sub>2</sub>.6H<sub>2</sub>O 10 mL metanolde çözülerek, yine 1 mmol olan ve 10 mL de çözülen liganda magnetik karıştırıcıda karıştırmak suretiyle damla damla ilave edildi. Oluşan çözelti 1 saat geri soğutucuda kaynatıldı. Çözeltiye kaynama esnasında ince tabaka kromatografisi uygulanarak reaksiyonu takip edildi. 1 saat sonra alınan sıcak çözelti evaporatörde uçuruldu. Geriye kalan katı madde alınarak saf su ile yıkandı ve süzüldü. Süzülen madde 55°C etüvde ve P<sub>2</sub>O<sub>5</sub> üzerinde kurutuldu. Sentezlenen mononükleer Cu(II) kompleksleri aşağıda belirtilmiştir.



**Şekil 3.5:** [3,4-diaminobenzofenon-bis(İzonitrosoasetofenon)]'un mononükleer Cu(II) Kompleksi



**Şekil 3.5a:** [3,4-diaminobenzofenon-bis(İzonitrosometil-p-tolil keton)]'un Mononükleer Cu(II) Kompleks

#### 3.2.3.2 Homodinükleer Cu(II) Komplekslerinin [Cu(H<sub>2</sub>L)Cu(phen)] Sentezi

1 mmol mononükleer bakır kompleksi, 20 mL metanolde çözülür. Üzerine 1 mmol trietilamin (ET<sub>3</sub>N) ilave edilerek 30 dakika boyunca karıştırıldı. Bu karışımın üzerine ayrı ayrı 10'ar mL metanolde çözülen 1 mmol Cu(ClO<sub>4</sub>)<sub>2</sub>.6H<sub>2</sub>O ve 1 mmol 1,10-fenantrolin monohidrat çözeltileri damla damla ilave edildi. Oluşan çözelti 3 saat geri soğutucuda kaynatıldı. Kaynama esnasında ince tabaka kromatografisi ile reaksiyon takip edildi. 3 saat sonunda alınan çözelti evaporatörde uçuruldu. Kalan katı madde alınarak saf suda yıkandı ve süzüldü. Madde 55°C etüvde ve P<sub>2</sub>O<sub>5</sub> üzerinde kurutuldu. Sentezlenen homodinükleer Cu(II) kompleksleri aşağıda verilmiştir.



Şekil 3.6: [3,4-diaminobenzofenon-bis(İzonitrosoasetofenon)]'un homodinükleer Cu(II) Kompleksi



Şekil 3.6a: [3,4-diaminobenzofenon-bis(İzonitrosometil-p-Tolil Keton)]'un homodinükleer Cu(II) Kompleksi

## 3.2.3.3 Homotrinükleer Cu(II) Komplekslerinin [Cu<sub>3</sub>(H<sub>2</sub>L)<sub>2</sub>] Sentezi

1 mmol mononükleer bakır kompleksi, 25 mL metanolde çözülür. Üzerine 1 mmol trietilamin ( $ET_3N$ ) ilave edilerek 1 saat boyunca karıştırıldı. Bu karışımın üzerine ayrı ayrı 10 mL metanolde çözülen 0,5 mmol Cu( $CIO_4$ )<sub>2</sub>.6H<sub>2</sub>O çözeltisi damla damla ilave edildi. Oluşan çözelti 5 saat geri soğutucuda kaynatıldı. Kaynama esnasında ince tabaka kromatografisi ile reaksiyon takip edildi. 5 saat sonunda alınan çözelti evaporatörde uçuruldu. Kalan katı madde alınarak saf suda yıkandı ve süzüldü. Madde 55°C etüvde ve P<sub>2</sub>O<sub>5</sub> üzerinde kurutuldu. Sentezlenen homodinükleer Cu(II) kompleksleri aşağıda verilmiştir.



**Şekil 3.7:** [3,4-diaminobenzofenon-bis(İzonitrosoasetofenon)]'un homotrinükleer Cu(II) Kompleksi



Şekil 3.7a: [3,4diaminobenzofenon-bis(İzonitrosometil-p-Tolil Keton)]'un homotrinükleer Cu(II) Kompleksi

## 4. SONUÇLARIN DEĞERLENDİRİLMESİ VE TARTIŞMA

Bu çalışmada kullanılan oksim türevli maddeler deneysel kısımdaki gibi sentezlenmiştir. Yapıların ve sonuçların sonucu daha önceki verilerle karşılaştırılarak doğruluğu saptanmıştır. Oksim türevlerini sentezlemek için nitrosolama yolu ile 4'-metilasetofenon ve asetofenon elde edilmiştir. Elde edilen bu bileşiklerin erime noktaları belirtildiği üzere 108 ve 128°C olarak bulunmuştur. Başlangıç maddelerinin hepsinin FT-IR, <sup>1</sup>H-NMR, <sup>13</sup>C-NMR ve LC-MS ölçümleri yapılmıştır. Buna göre de ligandların sentezinde kullanılmıştır.

İzonitrosoasetofenon ve izonitrosometil-p-tolil keton bileşiklerini aromatik amin olan 3,4-diaminobenzofenon ile reaksiyona sokulmuştur ve iki yeni ligand elde edilmiştir. Bu ligandlara Cu(II) metal tuzu ilave edilerek altı yeni homo bakır(II) kompleksi elde edilmiştir. Sentezlenen bu ligandların ve kompleks yapıların erime noktaları, FT-IR, <sup>1</sup>H-NMR, <sup>13</sup>C-NMR, LC-MS, manyetik süsseptibilite ve TGA ölçümleri yapılmıştır. Bazı ligandların ve komplekslerin FT-IR spektrumları Ek A'da, <sup>1</sup>H-NMR ve <sup>13</sup>C-NMR spektrumları sırasıyla Ek B ve Ek C'de, LC-MS spektrumları ise Ek D'de gösterilmiştir.

# 4.1 Erime Noktası, Renk, Elementel Analiz ve Verim Bulgularının Değerlendirilmesi

Sentezlenen  $[L^1]$  ve  $[L^2]$  ligandlarının verimleri, erime noktaları, renkleri ve kütle spektrum değerleri (Tablo 4.1)'de gösterilmiştir.

Bileşik	E.N.(°C)	(%)Verim	Renk	Kütle
$C_{29}H_{22}N_4O_3$	129	84	Koyu sarı	474,51
$[L^{1}](1)$				
$C_{31}H_{26}N_4O_3$	169	72	Kahverengi	502,56
$[L^2]$ (5)				

**Tablo 4.1:**  $[L^1]$  ve  $[L^2]$  ligandlarının analitik ve fiziksel verileri

 $[L^1]$  ve  $[L^2]$  ligandlarının verimleri sırası ile %84 ve %72 olarak hesaplanmıştır. En düşük verim %72 ile  $[L^2]$  ligandına aittir. En yüksek verim ise %84 ile  $[L^1]$  ligandına aittir. Deneysel olarak bulunan elementel analiz sonuçları, teorik olarak bulunan elementel analiz sonuçları birbiri ile uyum içerisindedir. Sentezlenen komplekslerin verimleri, renkleri, manyetik süsseptibilite ve kütle spektrum verileri (Tablo 4.2)'de verilmiştir. Komplekslerin verimleri sırası ile %28-43-34-23-32-29 değerlerindedir.  $[L^1]$  ve  $[L^2]$  ligandlarının erime noktaları sırası ile 129-169°C'de gözlemlenir. Komplekslerde ise erime noktası sırası ile 132-139-145-169-178-176°C'de gözlemenmiştir.  $[L^1]$  ve  $[L^2]$  ligandları etanol, metanol, kloroform, DMSO çözünürken, aseton, diklorometan da az çözünür, hekzan ve eter de çözünürken, diklorometan ve etonolde az çözünür, etil asetat, eter, su ve hekzanda çözünürken, göstermezler.

Bileşik	E.N. (°C)	(%)Verim	Renk	Kütle
$C_{29}H_{23}CuN_4O_4$	132	28	Açık	555,06
(2)			Kahve	
$C_{41}H_{29}Cu_2N_6O_4$	139	43	Açık	798,81
(3)			Yeşil	
$C_{58}H_{42}Cu_3N_8O_8$	145	34	Gri	1169,64
(4)				
$C_{31}H_{27}CuN_4O_4$	169	23	Açık	583,12
(6)			Kahve	
$C_{43}H_{33}Cu_2N_6O_4$	178	32	Yeşil	826,87
(7)				
$C_{62}H_{50}Cu_3N_8O_8$	176	29	Açık	1225,74
(8)			Yeşil	

Tablo 4.2: Komplekslerin analitik ve fiziksel verileri

## 4.2 <sup>1</sup>H-NMR Spektrumu Verilerinin Değerlendirilmesi

Sentezlediğimiz yeni nesil oksim içerikli ligandların <sup>1</sup>H- spektrumları Kloroform-d<sub>6</sub> çözücüsünde çözülerek alınmıştır. Bu ligandların [3,4-diaminobenzofenon-bis(izonitrosoasetofenon) ve 3,4-diaminobenzofenonbis(izonitrosometil-p-Tolil Keton)] proton NMR spektrumları değerlendirildiğinde (-OH)<sub>oksim</sub> kimyasal kayma değerleri 9.41 ve 9.43 (2H) ppm de iki protona karşılık gelen singlet pik olarak gözlemlenmiştir. Diğer piklerin değerlendirilmesi hidroksil grubu alarak hesaplanmıştır. Literatürde çıkan O-H pikleri ile protonları baz karşılaştırıldığında sonucun benzer şekilde çıktığı gözlenmektedir.  $L^1-L^2$  ligandlarının aromatik pikleri değerlendirildiğinde ise 8.29-7.54 ile 8.27-7.41 ppm de multiplet olarak çıkmıştır. (Şekil 4.1) ve (Şekil B.1)'de tüm protonlara ait pikler, (Tablo 4.3)'de ise protonlara ait rezonans değerleri gösterilmiştir. Yine aromatik halka yapısındaki 3, 4 ve 5 no'lu protonların en yüksek kaymaya uğradığını, bunun diamin ve izonitrosoasetofenonda bulunan aromatik halkaya bağlı protonların yüksek bir rezonans etki oluşturduğu düşünülmektedir.



**Şekil 4.1:** L<sup>2</sup> ligandının <sup>1</sup>H-NMR spektrumu

Ligandlardaki (-CH) protonlarına ait pikler ise  $[L^1]$  bileşiği için 8.52 (2H) ppm,  $[L^2]$  bileşiği için 8.50 (2H) ppm'de yine iki protona karşılık gelecek şekilde singlet pik olarak gözlenmiştir (Şahin ve diğ. 2007; Chai ve diğ. 2015; Karapınar 2005). Her iki ligandta simetrik yapılı özellik gösterdiği için (O-H), (H-C=N) ve izonitrosoasetofenondaki aromatik yapılı protonlar eş ve singlet pik olarak spektrumda gözlemlenmiştir. (Uçan ve diğ. 2005).  $[L^2]$  ligandına ait aromatik halkaya bağlı (-CH<sub>3</sub>) grubuna ait protonların piki ise 2,49 (3H) ppm'de singlet olarak gözlenmiştir.

Bileşikler	O-H <sub>(oksim)</sub>	C-H <sub>(aromatik)</sub>	(H-C=N)	(-CH <sub>3</sub> )
$C_{29}H_{22}N_4O_3$	9,41	8.29-7.54	9,41	-
$[L^{1}](1)$				
$C_{31}H_{26}N_4O_3$	9,43	8.27-7.41	9,43	2,49
$[L^2]$ (5)				

**Tablo 4.3:**  $L^1$  ve  $L^2$  ligandlarının <sup>1</sup>H-NMR spektrum verileri ( $\delta$ , ppm)

(\*) δ<sub>cözücü</sub> : CDCl<sub>3</sub>: 7.24 ppm

## 4.3 <sup>13</sup>C-NMR Spektrumu Verilerinin Değerlendirilmesi

Sentezlenen ligandların <sup>13</sup>C-NMR spektrumları Kloroform-d<sub>6</sub> çözücüsünde çözülerek alınmıştır. [3,4-diaminobenzofenon-bis(izonitrosoasetofenon) ve 3,4-diaminobenzofenon-bis(izonitrosometil-p-Tolil Keton)] <sup>13</sup>C-NMR spektrumları değerlendirildiğinde 195 ppm'de birer pik gözlenmiştir. Düşük bölgede ortaya çıkan bu pikler karbonil karbonuna aittir. [L<sup>1</sup>] ve [L<sup>2</sup>] ligandlarının oksim karbonuna ait pikler değerlendirildiğinde [L<sup>1</sup>] için 148 ppm, [L<sup>2</sup>] için 144 ppm'de iki oksim karbonuna, (-C=N) imin karbonuna ait pikler ise 153 ppm'de denk gelen singlet pik olarak gözlemlenmiştir. Aromatik halkadaki karbonları ise [L<sup>1</sup>] için 145-127 ppm, [L<sup>2</sup>] için 144-127 ppm değerleri arasında gözlenmiştir.

Ligandların simetrik olmasından dolayı, izonitrosoasetofenon türevlerindeki aromatik halka yapısındaki karbonlar singlet pik olarak gözlemlenmiştir.  $[L^2]$  ligandına ait aromatik halkaya bağlı (-CH<sub>3</sub>) grubuna ait karbonun piki ise 21 ppm'de gözlenmiştir (Bilgin ve Gök 2001).

İzonitrosoasetofenon türevleri ile diaminin kondenzasyon reaksiyonu sonucu oluşan  $[L^1]$  ve  $[L^2]$  bileşiğinin <sup>13</sup>C-NMR spektrumları (Şekil 4.2) ve (Şekil C.1)'de rezonans değerleri ise (Tablo 4.1)'de gösterilmiştir.



Şekil 4.2: L<sup>1</sup> ligandının <sup>13</sup>C-NMR spektrumu

**Tablo 4.4:** Ligandların <sup>13</sup>C-NMR spektrum verileri (δ, ppm)

Bileşikler	C=O	C=N <sub>(imin)</sub>	C=N <sub>(oksim)</sub>	C <sub>(aromatik)</sub>	(-CH <sub>3</sub> )
$C_{29}H_{22}N_4O_3$	195	153	148	145-125	-
$[L^{1}](1)$					
$C_{31}H_{26}N_4O_3$	195	153	144	144-127	21
$[L^2]$ (5)					

(\*) δ<sub>çözücü</sub>: CDCl<sub>3</sub>:77.23 ppm

### 4.4 FT-IR Spektrumları

 $[L^1]$  ve  $[L^2]$  ligandlarının (IR) spektrum değerleri (Tablo 4.5)'de, komplekslerin ise (Tablo 4.6)'da gösterilmiştir.

Dioksimin 3416-3288 cm<sup>-1</sup> deki piki yapıdaki (O-H) bandını göstermektedir. Sentezlediğimiz  $[L^1]$  ve  $[L^2]$  ligandlarının FT-IR spektrumlarına bakıldığında (O-H) pikleri, kompleks oluşumu ile birlikte mononükleer Cu(II) (2),(6), de 3051,8-3673,6 cm<sup>-1</sup>, homodinükleer Cu(II) (3), (7) de 3695,8-3610,2 cm<sup>-1</sup>, homotrinükleer Cu(II) (4),(8) de ise 3876,3-3660,2 cm<sup>-1</sup> aralığına kaymış veya H<sub>2</sub>O pikleri ortaya çıkmıştır (Dede 2007). Bu oluşan yeni bantlar, mononükleer Cu(II) homo-heterodinükleer Cu(II) ve homotrinükleer Cu(II) komplekslerine metal iyonlarının koordine kovelent bağlarla yapıya bağlandığını göstermektedir.

 $[L^1]$  ve  $[L^2]$  ligandlarına ait FT-IR spektrumu (Şekil 4.3)'de ve (Şekil A.1)'da gösterilmiştir. 1673,7 -1651,9 cm<sup>-1</sup> bandından gözlenen  $[L^1]$  ve  $[L^2]$  ligandlarına ait imin grubuna ait (C=N) gerilme titreşimleri metal tuzları ile kompleksleşmesi sonucunda gerilme titreşimlerinde azalma gözlemlenmiş, pikler daha yüksek alana kaymıştır. Benzer bir şekilde 1595,6-1568,7 cm<sup>-1</sup> de ortaya çıkan oksim grubuna ait (C=N) gerilme titreşimleri  $[L^1]$  ve  $[L^2]$  ligandlarının kompleks oluşumu ile birlikte gerilme titreşimlerinde azalma gelerek pikler daha yüksek alana kaymıştır.



**Şekil 4.3:** L<sup>1</sup> ligandının FT-IR spektrumu

Metal-azot (M-N) bağının imin ve oksim grubuyla oluşturduğu kompleksleşmeyle birlikte bu kaymanın oluştuğu gözlenmiştir. (Topal 2016). Ayrıca spektrumda 969,1-967,8 cm<sup>-1</sup> de karakteristik (=N-O) grubuna ait piki de gözlenmektedir (Iskander 2000). Metal tuzlarının ilavesiyle 1456,4-1415.7 cm<sup>-1</sup> aralığına kaydığı gözlenmiştir.

Ligandlar	( <b>O-H</b> )	(C=N) <sub>(imin)</sub>	(C=N) <sub>(oksim)</sub>	(= <b>N-O</b> )
$C_{29}H_{22}N_4O_3$	3287,0	1649,7	1595,0	971,0
$[L^{1}](1)$				
$C_{31}H_{26}N_4O_3$	3051,8	1651,9	1568,7	967,8
$[L^2]$ (5)				

**Tablo 4.5:**  $[L^1]$  ve  $[L^2]$  ligandlarının karakteristik FT-IR değerleri (cm<sup>-1</sup>)

Oksim ligandının metal iyonları ile koordinasyonundan sonra titreşim frekanslarında düşük frekanslara doğru kaymalar gözlenmiştir. Gerilme titreşimleri arasında çıkarken bu bileşiklere diamin katılması ile pikler daha düşük alana kaydığı gözlemlenmektedir.

Komplekslerin (2) (Şekil A.2) ve (8) (Şekil A.6) spektrumunda 1111,6-1048,5/1033,3-884,0/684,4-619,9 aralıklarındaki bandlar perklorat iyonunun tipik karakteristik iyonlarını göstermektedir (Rosenthall 1973).

Komplekslerde (2) (Şekil A.2) ve (8) (Şekil A.6)'in metal-oksijen için 576,2-530,9 cm<sup>-1</sup> ve metal-azot için 495,0-485,3 cm<sup>-1</sup> aralığında ortaya çıkan (M-O) ve (M-N) karakteristik pikleri gözlenmiştir bu bize metal iyonunun azot ve oksijen atomları üzerinden koordine olduklarını göstermektedir.

Ek olarak homodinükleer (3) (Şekil A.3) ve (7) (Şekil 4.4) komplekslerinde gözlenen 716,6-703,4, 1456,4-1415,7'de ortaya çıkan bantlar ise 1,10-fenantrolin grubuna ait olup önerilen yapıyı doğrulamaktadır (Topal 2016). Bütün bu veriler Cu(II) iyonlarının, oksim ligandının dönor atomları olan N4 sistemi ile koordinasyona girdiginin bir delili olarak gösterilebilir ve IR verileri ile önerilen yapılar uyuşmaktadır denilebilir (Blinch 1958).



**Şekil 4.4:** [3,4-diaminobenzofenon-bis(İzonitrosometil-p-Tolil Keton)]'un homodinükleer Cu(II) Kompleksinin FT-IR spektrumu

Kompleksler	(OH veya H <sub>2</sub> O)	(C=N) <sub>(imin)</sub>	(C=N) <sub>(oksim)</sub>	(N-O)	(ClO <sub>4</sub> )	(M-O)	(M-N)
$C_{29}H_{23}CuN_4O_4$ (2)	3051,8	1650,1	1592,3	1448,1	1111,6	530,9	495,3
					884,0		
					619,9		
$C_{41}H_{29}Cu_2N_6O_4$ (3)	3695,8	1651,0	1595,6	1456,4	1053,4	576,2	492,1
					1033,2		
					684,2		
$C_{58}H_{42}Cu_3N_8O_8$ (4)	3876,3	1650,7	1595,6	1453,2	1054,1	576,2	498,5
					1033,3		
					684,4		
$C_{31}H_{27}CuN_4O_4$ (6)	3673,6	1651,8	1573	1417,6	1048,7	534,1	488,8
					932,18		
					653		
$C_{43}H_{33}Cu_2N_6O_4$ (7)	3610,2	1651,8	1536,9	1415,7	1048,5	537,9	485,3
					967,4		
					623,5		
$C_{62}H_{50}Cu_3N_8O_8$ (8)	3660,2	1651,6	1537,6	1415,9	1048,8	538	485
					967,6		
					653		

 Tablo 4.6: Metal komplekslerin karakteristik FT-IR değerleri (cm<sup>-1</sup>)

## 4.5 Kütle Spektrumları

## 4.5.1 Ligandların Kütle Spektrumlarının İncelenmesi

Ligandların LC-MS/MS ile metanol içerisinde alınan kütle spektrumları Ek-D'de verilmektedir. Ligandların [3,4-diaminobenzofenon-bis(İzonitrosoasetofenon) ve 3,4-diaminobenzofenon-bis(İzonitrosometil-p-Tolil Keton)] teorik molekül ağırlıkları değerleri 474,5 ve 502,5 g/mol olup, kütle spektrumlarında molekül iyon pikleri 476,4  $[M+2]^+$  ve 503,3  $[M+1]^+$ 'de çıkmıştır.

[L<sup>1</sup>] ligandına ait parçalanma ürünleri (Şekil 4.6)'da gösterilmiştir. Ligandın kütle spektrumları değerlendirildiğinde teorik olarak hesaplanan moleküler pik sinyallari ile deneysel olarak bulunan sinyalleri birbiri ile uyum içersindedir. (Şekil 4.5) ve (Şekil D.1)'de bu ligandların kütle spektrumları gösterilmektedir. (Tablo 4.7)'de ligandların kütle spektrum verileri ve fragmantasyon ürünleri gösterilerek yapının parçalanması sonucu oluşacak en muhtemel yapıyı göstermektedir.

Bileşiğin	Bileşiğin mol	Kütlesi (g)	m/e	(%)	Fragment
Formülü	Hesaplanan	Deneysel		Bağıl Bolluk	(Tahmini Molekül Yapıları)
Cao Hao N/Oa	474 51	476.40	476.4	45	$[M+2]^+$ C <sub>22</sub> H <sub>22</sub> N <sub>2</sub> O <sub>2</sub>
$[L^{1}](1)$	77,51	470,40	419,1	5	$[M+2]^{+}C_{29}H_{22}N_4O_3$
			381,3	78	$[M-7]^+ C_{27}H_{20}N_2O$
			313,2	15	$[M+1]^+ C_{21}H_{16}N_2O$
$C_{31}H_{26}N_4O_3$	502,56	503,33	503,33	52	$[M+1]^{+} C_{31}H_{26}N_4O_3$
$[L^2]$ (5)			354,4	16	$[M-1]^+ C_{24} H_{22} N_2 O$
			314,3	100	$[M-4]^+ C_{21} H_{18} N_2 O$
			238,2	2	$[M+5]^+ C_{15}H_{14}N_2O$

**Tablo 4.7:**  $[L^1]$  ve  $[L^2]$  ligandlarının kütle spektrum verileri ve fragmantasyon ürünleri

 $\label{eq:main_state} \begin{array}{l} [L^1] \mbox{ ligandum fragmantasyon ürünleri 419,1, $[M+3]^+ $C_{29}H_{22}N_4O_3 \%5, $381,3, $[M-7]^+ $C_{27}H_{20}N_2O \%78, $313,2 $[M+1]^+ $C_{21}H_{16}N_2O \%15, $iken $[L^2]$ ligandum fragmantasyon ürünleri 354,4, $[M-1]^+ $C_{24}H_{22}N_2O \%16, $314,3, $[M-4]^+ $C_{21}H_{18}N_2O \%100, $238,2 $[M+5]^+ $C_{15}H_{14}N_2O \%2, $olarak parçalanma ürünleri vermiştir. } \end{array}$ 

[L<sup>1</sup>] ligandının mononükleer kompleksi için  $C_{29}H_{23}CuN_4O_4.H_2O$  (2) (m/z, ESI) 556,07[M+4]<sup>+'</sup>de, dinükleer kompleksi için  $C_{41}H_{29}Cu_2N_6O_4.2H_2O$  (3) (m/z, ESI) 817,84[M+2]<sup>+'</sup>de, trinükleer kompleksi için ise  $C_{58}H_{42}Cu_3N_8O_8.2H_2O$  (4) (m/z, ESI) 1171,65[M+3]<sup>+'</sup>de iyon pikleri gözlenmiştir (Şekil 4.10).



Şekil 4.5: [L<sup>1</sup>] ligandının Kütle Spektrumu

 $[L^{2}] ligandının mononükleer kompleksi için C_{31}H_{27}CuN_{4}O_{4}.2H_{2}O (6) (2) (m/z, ESI) 602,14[M+2]<sup>+'</sup>de, dinükleer kompleksi için C_{43}H_{33}Cu_{2}N_{6}O_{4}.2H_{2}O (7) (m/z, ESI) 845,89[M+5]<sup>+'</sup>de, trinükleer kompleksi için ise C_{62}H_{50}Cu_{3}N_{8}O_{8}.3H_{2}O (8) (m/z, ESI) 1245,78[M+3]<sup>+''</sup>de iyon pikleri gözlenmiştir (Şekil D.1).$ 

Komplesklere ait kütle spektrumları (Şekil 4.12), (Şekil D.2), (Şekil D.3), (Şekil D.4), (Şekil D.5) ve (Şekil D.6)'da gösterilmiştir. Teorik verilerle deneysel verilerin örtüşmesi komplekslerin oluştuğuna ait en büyük delillerden biridir. LC-MS/MS pozitif scan moduna alınarak komplekslerden perklorat iyonları ayrıldığında kalan molekül ağırlığının sinyali moleküler pik sinyali olarak kabul edilmiştir. Molekül piklerinin bağıl bollukları (%74-%2) arasında değişim göstermiştir.

Kompleksler bağıl bolluklarına göre değerlendirildiğinde (2), (7) ve (8) nolu bileşiklerin kararsız bir yapıda olduğu yüksek sıcaklık (300°C) ve kapiler voltaj altında kolay paçalanabildiğini göstermektedir. Mononükleer Cu(II) komplekslerinde moleküler iyon piki komplekste bir mol bakırın, bir mol ligandın ve yapıya bağlı olan hidrat veya koordinasyon suyunun varlığına işaret etmektedir. Dinükleer bakır komplekslerinde iki mol bakırın, bir mol 1,10-fenantrolin molekülü ve yapıya koordine kovalent bağlarla bağlı olan hidrat veya koordinasyon suyunu göstermektedir. Trinükleer bakır komplekslerinde ise üç mol bakırın, iki mol ligandın ve yine yapıya bağlı olan hidrat veya koordinasyon suyunu göstermektedir. Bu verilere göre LC-MS/MS spektrumları önerilen yapıyı desteklemektedir. (Topal 2016).

Bileşiğin Formülü	Bil	Bağıl	
	Mol Küt	lesi (g/mol)	Bolluk
	Hesaplanan	Deneysel	(70)
$C_{29}H_{23}CuN_4O_4.H_2O$	556,07	560,68 (M+4)	15
(2)			
$C_{41}H_{29}Cu_2N_6O_4.2H_2O$	817,84	819,35 (M+2)	74
(3)			
$\begin{array}{c} C_{58}H_{42}Cu_{3}N_{8}O_{8}.2H_{2}O\\ (4)\end{array}$	1171,65	1174,05 (M+3)	48
C <sub>31</sub> H <sub>27</sub> CuN <sub>4</sub> O <sub>4</sub> .2H <sub>2</sub> O (6)	602,14	604,23 (M+2)	38
$\begin{array}{c} C_{43}H_{33}Cu_2N_6O_4.2H_2O\\ (7)\end{array}$	845,89	850,16 (M+5)	15
$\begin{array}{c} C_{62}H_{50}Cu_{3}N_{8}O_{8}.3H_{2}O\\ (8)\end{array}$	1245,78	1248,69 (M+3)	2

Tablo 4.8: Komplekslerin kütle spektrum verileri



(m/z, ESI) h=474,5 (476,4 Bağıl Bolluk= %45)





(m/z, ESI) h=416,5 (419,1 Bağıl Bolluk=%5)

(m/z, ESI) h=312,3 (313,2 Bağıl Bolluk= %15)



(m/z,ESI) h=388,4 (381,3 Bağıl Bolluk= %78)

# Şekil 4.6: [L<sup>1</sup>] ligandının fragmantasyon ürünleri



Şekil 4.7: C<sub>58</sub>H<sub>42</sub>Cu<sub>3</sub>N<sub>8</sub>O<sub>8</sub>.2H<sub>2</sub>O kompleksinin Kütle Spektrumu

## 4.5.2 Termogravimetrik (TG-DTG) Analiz

Sentezlenen 2 adet ligandın ve 6 adet kompleksin termogravimetrik analizleri kuru hava atmosferinde, 25-1000°C sıcaklık aralığında 20°C/dak ısıtma hızı ve referans olarak  $\alpha$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> kullanarak gerçekleştirilmiştir.



Şekil 4.8: [L<sup>1</sup>] ligandının Termal Analiz Diyagramı

 $[L^1]$  ligandının termik analiz diyagramları incelendiğinde bozunmanın 101°C de başladığı ilk basamakta 2 OH grubunun parçalanması gözlenmiştir. İlk bozunma basamağının karakteristik piki  $[L^1]$  için 101-221°C sıcaklık aralığında 166°C'dedir (Şekil 4.8). İkinci basamak için 221-477 °C sıcaklık aralığında 377 °C'de, bozunmanın tamamlandığı, bu basamakta 4 CN, Ar<sub>amin</sub> ve 2 asetofenon grubunun ayrıldığı ve bozunmanın tamamlandığı görülmektedir (Karapınar ve diğ. 2013). Liganda ait TGA verileri (Tablo 4.9)'de verilmiştir.

		G 111		% K :: 1	%	Toplam	Toplam	
	D	SICAKIIK	A 1	Kutle	Kutle	kutle	kutle	D
<b>D</b> 11 111	Bozunma	Araligi	Ayrılan	kaybi	kaybi	kaybi	kaybi	Bozunma
Bilesikler	basamagı	(°C)	grup	Bul.	Hes.	Bul.	Hes.	ürünlerı
1		101-221						
[L']	1	(+)	-	-	-	-	-	
		221-477						
	2	(-)	-	-	-	99.71	100	
		98-226						
$C_{29}H_{23}CuN_4O_4.H_2O$	1	(+)	$H_2O$	2,96	3,13	-	-	
		226-405						
	2	(-)	-	-	-	-	-	
		405-756						
	3	(-)	-	-	-	85,71	86,15	CuO
$C_{41}H_{29}Cu_2N_6O_4.$		35-119						
$2H_2O$	1	(+)	H2O	2,04	2,20	-	-	
_		119-196						
	2	(+)	H2O	1,96	2,20	-		
		196-476						
	3	(-)	-	-	-	-		
		476-796						
	4	(-)	-	-	-	81,23	80,56	2 CuO
		112-203						
$C_{58}H_{42}Cu_3N_8O_8$	1	(+)	2.H2O	2,76	2,98			
		203-456						
	2	(-)	-	-	-			
								Bozunma
		456-						Devam
	3	1000 (-)	-	-	-	-	80,25	ediyor

**Tablo 4.9:** [L<sup>1</sup>] ligandının ve komplekslerinin TGA verileri

(+): Endotermik; (-): Ekzotermik; \*:Matematiksel çarpı işareti



**Şekil 4.9:** [L<sup>1</sup>] ligandının mononükleer kompleksinin Termal Analiz Diyagramı

 $C_{29}H_{23}CuN_4O_4.H_2O$  (2) mononükleer kompleksinin üç basamakta bozunduğu görülmektedir. İlk basamakta 226°C'ye kadar toplam tahmini %2,96'luk kütle kaybı ile 1 mol koordinasyon suyunun ayrıldığı düşünülmektedir (hesaplanan kütle kaybı =%3,13) (Şekil 4.9). İkinci basamakta 226-405°C ve üçüncü basamakta 405-756°C sıcaklık aralıklarında 2 mol 4'-izonitrosoasetofenon, 4 CN, Ar<sub>amin</sub> ve kalan grupların parçalanması gerçekleşerek bir mol CuO kaldığı düşünülmektedir. Tahmini toplam kütle kaybı %85,71 (hesaplanan toplam kütle kaybı=86,15).

 $C_{41}H_{29}Cu_2N_6O_4.2H_2O$  (3) homodinükleer kompleksinin 4. basamakta bozunduğu görülmektedir. İlk basamakta 35-119°C'ye kadar tahmini %2,04'lük kütle kaybı ile bir mol hidrat suyunun ayrıldığı görülmektedir (hesaplanan kütle kaybı= %2,20). İkinci basamakta 119-196°C'ye kadar tahmini %1,96'lik kütle kaybı ile 1 mol koordinasyon suyunun yapıdan ayrıldığı düşünülmektedir (hesaplanan kütle kaybı= %2,20). Üçüncü ve dördüncü basamakta ise 196-476°C ve 476-796°C arasında tahmini %81,2'lük kütle kaybı ile yapıdan 2 mol 4'-izonitrosoasetofenon, 1 mol 1,10-fenantrolin, 4 CN, Ar<sub>amin</sub> ve kalan organik grupların parçalanması gerçekleşerek iki mol CuO kaldığı düşünülmektedir. Tahmini toplam kütle kaybı %81,23 (hesaplanan toplam kütle kaybı= 80,56).

C<sub>58</sub>H<sub>42</sub>Cu<sub>3</sub>N<sub>8</sub>O<sub>8</sub> (4) homotrinükleer kompleksinin termal olarak üç basamakta bozunduğu görülmektedir. İlk basamakta 112–203°C sıcaklık aralığında tahmini %2,76'lik kütle kaybı ile kompleksteki iki mol koordinasyon suyunun ayrıldığı düşünülmektedir (hesaplanan kütle kaybı= %2,98). İkinci basamakta 203-456°C ve üçüncü basamakta 456-1000°C sıcaklık aralığında 4 mol 4'-izonitrosoasetofenon, 2 mol Ar<sub>amin</sub>, 8 CN ve diğer organik grupların ayrıldığı düşünülmektedir (hesaplanan kütle kaybı= %80,25). 1000°C'de bozunmanın devam ettiği görülmektedir.

Tüm komplekslerin termogravimetrik analizleri alınmış olup, bileşiklerin yapılarında bulunan perkloratlar (güçlü patlayıcı özellik gösteren iyonik yapı) nedeniyle bazı komplekslerin son kalıntıları belirlenememiştir. Termik analiz verileri ile yapıda bulunan hidrat ve koordinasyon sularının tayin edilmesinde ve miktarlarının belirlenemesinde (TG-DTG) grafiklerinden efektif bir şekilde yararlanılmıştır.

## 4.6 Manyetik Süsseptibilite

Mononükleer Cu(II) komplekslerinin (2) ve (6) manyetik susseptibilite değerleri 1,84-1,72 B.M olarak tespit edilmiştir. Tek atoma karşılık gelen 1,73 B.M değerine göre yakınlık göstermektedir. Dinükleer Cu(II) komplekslerinin manyetik susseptibilite değerleri (3), (7) 2,05-2,14 B.M olarak bulunmuştur. Bu değerler dinükleer bakır kompleksleri için beklenen 2,83 B.M değerinden düşük d<sup>9</sup> elektron düzenine sahip bakır iyonunun 1,73 B.M olan değerinden yüksektir (Güp ve Kırkan 2006).

Trinükleer Cu(II) komplekslerinin (4) ve (8) manyetik susseptibilite değerleri 1,56-1,45 değerleri bulunmuştur. Bu değerler dinükleer komplekslere benzer olarak trinükleer bakır komplekslerinde de düşük çıkmıştır. İki ve üç bakır içeren komplekslerde manyetik susseptibilite değerlerinin düşük çıkması antiferromanyetik etkileşimden kaynaklanmaktadır (Patel 2007). Bu durumun nedeni olarak oksimato ve oksamidato köprülü ligandların di- ve trinükleer komplekslerde moleküller arası spin etkisinden kaynaklandığı düşünülmektedir (Topal 2016).

## 5. SONUÇ VE ÖNERİLER

Çalışmamızda 2 adet  $L^1$  ve  $L^2$  ligandları elde edilerek, bu ligandların mono, di ve trinükleer Cu(II) kompleksleri sentezlenmiştir. Tümünün yapısıda spektroskopik yöntemlerle aydınlatılmıştır.

Sentezlediğimiz ligandların ve komplekslerin kütle spektrumları ile bulunan iyon pikleri ile moleküler pik sinyallerinin birbiri ile uyum halinde olması tahmini yapının doğruluğunu açıklamaktadır. Sentezlediğimiz metal komplekslerinin spektroskopik ve stokiyometrik bilgilerine bakıldığında homodinükleer ve heterodinükleer komplekslerdeki Cu(II) iyonu, imin ve oksim grubunda bulunan azot atomlarıyla koordine bağ oluşturmuş, ikinci metal iyonu [M: Cu(II)] ise oksijen atomlarına koordine bağlanarak ve bir 1,10-fenantrolinin azot atomlarıyla köprü meydana getirmiştir. Homotrinükleer Cu(II) komplekslerinde ise üçüncü Cu(II) iyonu, iki mononükleer Cu(II) kompleksin dianyonik oksijen atomlarıyla koordine olmuştur.

L<sup>1</sup> ve L<sup>2</sup> ligandlarının teorik ve deneysel verileri doğrultusunda NMR spektrum korelasyon katsayıları değerlendirildiğinde, <sup>13</sup>C-NMR kimyasal kayma değerlerine bakıldığında <sup>1</sup>H-NMR değerlerine göre daha başarılı sonuçlar elde edilmiştir.

Kısacası bu çalışmada, literatürde kaydına rastlanmayan 2 yeni ligand ve 6 adet metal kompleksi sentezlenmiş ve sentezlenen ligand ve komplekslerin yapıları elementel analiz, manyetik susseptibilite, <sup>1</sup>H- ve <sup>13</sup>C-NMR, FT-IR, LC-MS ve TG-DTG çalışmalarıyla aydınlatılmıştır.

Bu çalışmanın devamı olarak; ligandların, metal ekstraksiyonunda kullanıp kullanılamayacaklarının araştırılması, polimer üretim çalışmaları, anti-tümör ve antikanser hücrelerine karşı aktivitelerinin belirlenmesi, diğer geçiş metalleri ile komplekslerinin sentezlenerek yapılarının aydınlatılma çalışmaları yapılabilir. Dolayısıyla sentezlenen metal bileşiklerinin çeşitli endüstriyel alanlarda ve tıp alanında kullanılabilir hale getirilmesi durumunda ülkemize sağlayacağı ekonomik ve bilimsel katkılar mümkündür. Günümüzde oksimlerin ve sentezlenen komplekslerin, DNA bölünmesini ve kan damarlarını gevşetme özelliğinin olduğu da bilinmektedir. Bu nedenle NaOH bileşiğine ilişkin olarak artan sentetik çaba ve bilimsel bilginin artması, çeşitli tıp alanlarında yeni terapötik ilaçların geliştirilmesinde büyük umut verici olmuştur.

## 6. KAYNAKLAR

Aboafia S.A., Elsayed S.A., El-Sayed A.K.A., El-Hendawy A.M.," New Transition Metal Complexes of 2,4-dihydroxybenzaldehyde Benzoylhydrazone Schift Base (H<sub>2</sub>dhbh): Synthesis, Spectroscopic Characterization, DNA Binding/Cleavage and Antioxidant Activity", Chemistry Department, *Faculty of Science, Damietta University* 34517, Egypt, (2018).

Bekaroğlu, Ö., Koordinasyon Kimyası, İ.Ü. Kimya Fakültesi Yayını, İstanbul, 1972

Bilgin, A., Gök, Y., "Synthesis and Characterization of A New Dioxime and Its Cobalt(III) complexes as Vitamin  $B_{12}$  Models", *Synth. React. Inorg. and Met.-Org. Chem.*, 31 (9), 1717-1730, (2001).

Bischoff, A.C., ve Nastvogel, O., "Diphenyl  $\alpha$ ,  $\chi$  ve  $\alpha$ ,  $\beta$  diacipiperazine", *Ber. Dtsch. Chem. Ges.*, 23,2027-2037, (1980).

Blinc, R., ve Hadzi, D., J. Chem. Soc. A, 4356, (1958).

Bolotin D.S., Bokach N. A., Demakova M. Y., Kukushkin V. Y., "Metal-Involving Synthesis And Reactions of Oximes", Institute of Chemistry, *Saint Petersburg, Russian Federation*, (2017).

Brady, O.L., Chokshi, N.M., " The Isomerism of The Oximes", *Journal Chemical Society*, 2271-2274, (1929).

Britzinger, H. and Titzmann, R., "Notiz Über Einige Halogenierte Aliphatische Oxime", *Chemische Berichte*, 85 (4), 344-345, (1952).

Chai, L. Q., Zhang, H. S., Huang, J. J., Zhang, Y. L., "An unexpected Schiff base-type Ni(II) complex: Synthesis, crystal structures, fluorescence, electrochemical property and SOD-like activities", *Spectrochimica Acta Part A: Molecular and Biomolecular Spectroscopy*, 137, 661–669, (2015).

Chakravorty, A., "Structural Chemistry of Transition Oximes", *Coordination Chemistry Rev.*, 13(1), 1-46, (1974).

Chen M., Chen L., Zhu X., Wang X., Li Q., Zhang J., Lu D., Xue W., "Synthesis and Biological Activities of Cyclanone O-(2-(3-aryl-4-amino-4H-1,2,4-triazol-3yl)thio)acetyl) oxime Derivatives'', *Center for Research and Development of Fine Chemicals, Guizhou University*, China, (2017).

Constantinos, J. M., Stamatatos, T. C., Perlepes, S.P., "The coordination chemistry of pyridyl oximes, Polyhedron", 25, 134–194, (2005).

Çakıcı, H.T., "Hidrazon Taşıyan Oksim Türevlerinin Metal Komplekslerinde Yapı Aydınlatılması", Yüksek Lisans Tezi, *Adnan Menderes Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü Kimya Anabilim Dalı*, 143, Aydın, (2009).

Çolak, A.T., "Schiff Bazı Sentezinde Template Etki", Yüksek Lisans Tezi, Kahramanmaraş Sütçü İmamoğlu Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü Kimya Anabilim Dalı, 57, Kahramanmaraş, (1999).

David, S.L., "Preparation of 2-halo-3-nitro-5 Acyl Thiopens and Intermediate Compounds", *United State Patent Number*, 4, 366-321, (1982).

Dede B., Özen N., Görgülü G., "Synthesis, Characterization, Theoretical Calculations and Enzymatic Activities of Novel Diimine-dioxime Ligand and Its Homodinuclear Cu(II) Complex", *Suleyman Demirel University, Faculty of Sciences and Arts, Department of Chemistry*, Isparta, Turkey, (2018).

Dede, B., "Çok Dişli Dioksimler ve Bunların Bazı Komplekslerinin Sentezi ve Karakterizasyonu", Doktora Tezi, *Süleyman Demirel Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü Kimya Anabilim Dalı*, Isparta, (2007).

Demir, M., "Yeni Oksim-Metal Komplekslerinin Sentezi ve Karakterizasyonu ile Mikrobiyolojik Aktivitelerinin İncelenmesi", Yüksek Lisans Tezi, *Dumlupınar Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü Kimya Anabilim Dalı*, Kütahya, 97, (2008).

Dey T., Praveena K.S.S., Pal S., Mukherjee A. K., "Three Oxime Ether Derivatives: Synthesis, Crystallographic Study, Electronic Structure and Molecular Electrostatic Potential Calculation", *Department of Pyhsics and Department of Chemistry, NMR Degree and PG Collage*, India, (2017).

El-Tabl A.S., Shakdofa M.M.E., Whaba M.A., "Synthesis, Characterization and Fungicidal Activity of Binary and Ternary Metal (II) Complexes Derived From 4,4'- ((4-nitro-1,2-phenylene)bis(azanylylidene))bis(3-(hydroxyimino)pentan-2-one)", *Depertmant of Chemistry, Menoufia University*, Egypt, (2015).

Farah S.F.A., Sulfab Y., "Kinetics and Mechanism of Oxidation of Some Nickel (II) imine- Oxime Complexes by Peroxodisulfate in Aqueous Acidic Solutions", *Springer Science+Business Media Dordrecht*, (2014).

Grellmann, K.H., and Tauer, E., "The Photochemical Formation of Ketimine from Aromatic Ketoximes Tetrahedron Letters", 15:42, 3704-3710, (1974).

Grundmann, C. ve Dean, J. M., "Nitrile Oxides. V. Stable Aromatic Nitrile Oxides1, 2, *The Journal of Organic Chemistry*", 30 (8), 2809-2812, (1965).

Gümüş, G., "Oksimler'in Renkli Sıvı Kristal Özelliği Gösteren Metal Komplekslerinin Sentezi", Yüksek Lisans Tezi, *Gebze Ileri teknoloji Enstitüsü Mühendislik ve Fen Bilimleri Enstitüsü*, Gebze, (1999).

Güp, R., Kırkan, B., "Synthesis and Spectroscopic Studies of Mixed-Ligand and Polymeric Dinuclear Transition Metal Complexes with Bis-acylhydrazone Tetradentate Ligands and 1,10-Phenanthroline", *Spectrochim. Acta Part A*, 64, 809–815, (2006).

Hantzsch, A., "Uber Stereoisomeriz Bei Glyoximen Der Fettreihe", Ber. Dtsch. Chem. Ges., 105, 705 p., (1908).

Hedge D., Naik G. N., Vadavi R.S., Kumar V.S., Barnetto D. A., Gudasi K. B., "Transition Metal Complexes of N'-(2-(hydroxyimino)propanoyl) Isonicotinohydrazide: Synthesis, Characterization, DNA Interaction and Anticancer Evaluation", *Depertment of Chemistry*, India, (2017).

Iskander, M.F., Khalil, T.E., Werner, R., Haase, W., Svoboda, I., ve Fuess, H., "Synthesis, reactivity and magnetochemical studies on copper(II) complexes derived from N-salicylidenearoylhydrazines. X-ray structure of [mononitratoOO(-1)(Nsalicylidenatobenzoylhydrazine)ONO(-1)]copper(II) monohydrate", *Polyhedron*, 19, 949-958, (2000).

Jalaja K., Mary Y.S., Panicker C.Y., Armakovic S., Armakovic S.J., Sagar B.K., Girisha M., Yathirajan H.S., Alsenoy C.V., "Spectroskopic Characterization of 4-[2-(5-Ethylpridin-2-yl)ethoxy] benzaldehyde Oxime and Investigation of Its Reactive Properties by DFT Calculations and Molecular Dynamics Simulations", *Department of Physics, IES Collega of Enginering, Chittilappilly, Thrissur, Kerala*, India, (2017).

Jayaseelan P., Akila E., Rani U., Rajavel R., "Synthesis, Spectral Characterization, Electrochemical, Anti-microbial, DNA Binding and Cleavage Studies of New Binuclear Schift Base Metal (II) Complexes Derived From o-hydroxyacetophenone", *Department of Chemistry, Periyar University*, India, (2016).

Jin H., Meng C., He G., Guo X., Yang S., "Green Synthesis of Acetaldehyde Oxime Using Ammonia Oxidation In The TS-1, H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> System", *Reaction Kinetics, Mechanism and Catalysis, Akademiai Kiado*, Budapest, Hungary, (2018).

Karabörk M., Kırpık H., Sayın K., Köse M., "New diazo- Containing Phenolic Oximes: Structural Characterization, Computational Studies, and Solvent Extraction of Cu(II), Ni(II), and Zn(II) Ions", *Department of Chemistry, Turkey*, (2019).

Karadeniz Ş., Ataol Ç.Y., Şahin O., İdil Ö., Batı H., "Synthesis, Structure Studies and Antimicrobial Activity of N'-((2Z, 3E)-3-(hydroxyimino)butan-2-ylidine)-2-phenylacetohydrazide and Its Co(II), Ni(II) Complexes", *Journal of Molecular Structure*, (2018).

Karapınar, E., "Synthesis and Characterization of a New (E,E)-Dioxime and its Homonuclear Complexes", *Journal of Inclusion Phenomena and Macrocyclic Chemistry*, 53, 171-175, (2005).

Karapınar, E., Karabulut, O. and Karapinar N., "Thermal, Electrical, and Optical Properties of Synthesized (1*E*, 2*E*)-(4-bromophenyl)(hydroxyimino)acetaldehyde Oxime Complexes", *Journal of Chemistry*, (2013).

Karapınar, E., "Makrosiklik Glioksim Eterler İle Komplekslerinin Sentezi ve Bazı Özelliklerinin İncelenmesi", Doktora Tezi, *Selçuk Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü Kimya Anabilim Dalı*, Konya, (2002).

Karataş İ., İrez G., Sezgin M., Uçan H.İ., and Bedük A.D., "The Synthesis of Some New Bis(1,2-dioximes) and Their Polymeric Metal Complexes", *Synth. Reach. Inorg. Met.- Org. Chem.*, 21, 1031, (1991).

Kılıç A., Akdağ S., Aytar E., Durgun M., Ulusoy M., "Desing, Synthesis and Characterization of Novel Dioxime Ligand-Based Cobaloxime Compounds For Application in to Coupling of CO<sub>2</sub> with Epoxides", *New J. Chemical*, (2016).

Kılıç A., Durgun M., Yorulmaz N., Yavuz R., "The Synthesis and Investigation of Different Cobaloximines by Spectroscopic Methods", *Harran University, Art and Science Faculty, Chemistry Department*, Sanlıurfa, (2018).

Kılıç A., Fırat H., Aytar E., Durgun M., Baytak A.K., Aslanoğlu M., and Ulusoy M., "Dicobaloxime/organodicobaloximes bridged by different axial groups: synthesis, characterization, spectroscopy, and catalysis", *Department of Chemistry, Faculty of Arts and Sciences, Harran University*, Sanlıurfa, Turkey, (2017).

Kılıç A., Keleş A., Aytar E., Durgun M., Ulusoy M., "Synthesis of The Multinuclear Cobaloxime Complexes Via Click Chemistry as Catalysts for The Formation of Cyclic Carbonates from Carbon Dioxide and Epoxides", *Chemistry Department, Harran University, Osmanbey Campus*, Sanlıurfa, Turkey, (2015).

Kitiphaisalnont P., Boonyang U., Boonperm K., Siripaisarnpipat S., "Unexpected Formation of Copper Dimethylglyoxime Dimer from The Reaction of Cuprous Chloride and Tetradentate Buthylene – Bridged Diimine Dioxime Ligand", *Division of Physical Science, Faculty of Science and Technology, Huachiew Chalermprakiet University*, Somutprakan, Thailand, (2015).

Kukushkin V.Y., Pombeiro A.J.L., " Oxime and Oximate Metal Complexes: Uncoventional Synthesis and Reactivity", Coord. Chem. Rev., 181, 147-175, (1999).

Kurtoğlu, M., "Noniyonik Grup İçeren Yeni Oksim Bileşiklerin Metal Komplekslerinin Sentezlenmesi ve Karakterizasyonu", Doktora Tezi, *Çukurova Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü Kimya Anabilim Dalı*, Adana, (1999).

Küçük İ., Kaya Y., Kaya A.A., "Structural, Spectroscopic (FT-IR, NMR, UV-Visible), Nonlinear Optical (NLO), Cytotoxic and Molecular Docking Studies of 4-nitroisonitrosa Acetophenone (ninapH) by DFT Method'', *Fac. Nat. Sci. Architecture and Engn. Dept. Chem.*, 16190, Bursa, Turkey, (2017).

Macit, M., "Bazı Yeni Sübstitüe 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,101s., (1996).

Maity D., Mucherjee P., Glash A., Drew M.G.B., Mukhopadhyay G., "A Novel Trinuclear Nickel(II) Complex of An Unsymmetrical Tetradentate Ligand Involving Bridging Oxime and Acetylacetone Functions", *Department of Chemistry, Presidency College*, Kolkata, India, (2008).

Mantrov S.N., Lapina Y.M., Shukhtina F.A., "New Synthesis of 2-Oxoalkanamide Oximes", *Russian Journal of Organic Chemistry, Mendeleev University of Chemical Technology of Russia*, Moscow, Russia, (2019).

March, J., "Advanced Organic Chemistry: Reactions, Mechanisms and Structure", 2rd Edition, McGraw-Hill, New York, (1977).

Martínez L., Arizaga L., Armentano D., Lloret F., Gonzalez R., Kremer C., Chiozzone R., " Synthesis, Characterization and Magnetic Properties of Mixed- Valence Iron Complexes with 2-pyridyl Oximes", *Journal of Coordination Chemistry, Area Quimica Inorganica, DEC, Universidad de la Republica*, Montevideo, Uruguay, (2018).

Martínez L., Bazzicalupi C., Bianchi A., Lloret F., Gozalez R., Kremer C., Chiozzone R., "Structural and Magnetic Properties of Polynuclear Oximate Copper Complexes With Different Topologies", *Area Quimica İnorganica, DEC, Fakultad de Quimica, Universidad de la Republica*, Montevideo, Uruguay, (2017).

Mirković M., Nicolic N., Mijin D., Ivic M.A., Kapor A., Tomic Z.D., "Syntesis, characterization and Crystal Structure Of Cu(II) Complex with ADiimine-dioxime Ligand,  $[Cu_2(LH)_2](ClO_4)_2$  Influence on The Weak Cu<sup>...</sup>O (Pherchlorat) Interaction on The Structure of The Cu<sub>2</sub>N<sub>2</sub>O<sub>2</sub> Metallocycle'', Belgrade, Serbia, (2014).

Motaleb M. A., Selim A. A., "Dioximes: Synthesis and Biomedical Applications" *Compounds Department*, Cairo, Egypt, (2019).

Özdemir Z., Sarı S., Karakurt A., Dalkara S., "Synthesis, Anticonvulsant Screening, and Molecular Modeling Studies of New Arylalkylimidazole Oxime Ether Derivatives", *Faculty of Pharmacy, Department of Pharmaceutical Chemistry, Inonu University*, Malatya, Turkey, (2018).

Papafil, M.A., Kleinstein, A., and Macovei, A., "The Colometric Determination of Copper with diphenyl-di-o-tolyl-oximidine", *Analele Stiint University Alexandru Ioan Cuza Lisa*, Section, I (N.S.), 2, 241-250, (1956).

Patel, R.N., Singh, N., Gundla, V.L.N., Chauhan, U.K., "Copper(II) Complexes of Tridentate *N*,*N*,*N*',*N*'',*N*''-Pentamethyldiethylenetriamine: Superoxide Dismutase and Inhibitory Activity Against Bacteria and Fungi'', *Spectrochim. Acta Part A*, 66, 726–731, (2007).

Premuzic D., Filarowski A., Holynska M., "Structure and properties of a new rigid tripodal oxime ligand", *Journal of Moleculer Structure*, (2017).

Pretsch E., Clerk T., Seibl J., and Simon W., "Tables of Spectral Data for Structure Determination of Organic Compounds", Berlin, (1983).

Pu L. Long H., Zhang Y., Bai V., Dong W., "Three New Salamotype Homotrinuclear Nickel(II) Complexes Possessing Solvent Effects: Syntheses, Structures and Fluorescence Properties", *Collega od Science, Gansu Agricultural University*, Lazhou, Gansu, China, (2017).

ReddyPrasad P., Imae T., "Selective Detection of Copper Ion In Water By Tetradentate Ligand Sensor", *Graduate Institute of Applied Science and Technology*, *National Taiwan University of Science and Technology*, Taiwan, (2017).

Rosenthall, M.R., T. Chem. Edu., 50, 331, (1973).

Sarkar S., Nag K.S., Chattopadhyay A.P., Dey K., "Synthesis, Structure and Catalytic Activities of Nickel (II) Complexes Bearing N<sub>4</sub> Tetradentate Schift Base Ligand", *Deparment of Chemistry*, India, (2018).

Serin, S., "1,3-difenil-2-thioksa-4,5-bis(hidroksimino 1,2,4,5-tetrahidroimidozol eldesi, Geometrik izomerleri ve Bazı Transzisyon Metalleri ile Kompleks Formasyonları", Doktora Tezi, *Karadeniz Teknik Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü*, Trabzon, (1980).

Setamdideh D., Esmaeilzadeh B.K., and S., "Synthesis of Oximes with NH<sub>2</sub>OH.HCl/DOWEX (R) 50WX4 System", *Department of Chemistry, Faculty of Sciences, Mahabad Branch, Islamic Azad University*, Mahabad, (2012).

Sevindir, E., "Değişik Substituent İhtiva eden Eden <u>vic-</u>Dioksimlerin Sentezi ve Bunların Bazı Geçiş Metal Komplekslerinin İncelenmesi", Doktora Tezi, *Selçuk Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü Kimya Anabilim Dalı*, Konya, (1992).

Sheikhi M., Shahab S., Filippovich L., Yahyari H., Dikusar E., Khaleghlan M., "New Derivatives of (E,E)-azomethines: Desing, Quantum Chemical Modeling, Spectroscopic (FT-IR, UV/Vis, Polarization) Studies, Synthesis and Their Applications: Experimental and Theoretical Investigations", *Young Researchers and Elite Club, Gorgan Branch Islamic Azad University*, Gorgan, Iran, (2018).

Singh, M.S., Sing, P.K., "Sythesis and Reactivity in Inorganic and Metal- Organic Chemistry", (2003).

Smith, P.A.S., "The Chemistry of Open-chain Organic Nitrogen Compounds: Derivatives of oxidized nitrogen: hydrazines to nitrates", 2, 28-68, New York, (1966).

Sørensen M., Neilson E.H.J., Moller B.L., "Oximes: Unnecognized Chameleons in General and Specialized Plant Metabolism", *University of Coppenhag, Thorvaldsensvej 40*, Copenhagen, Denmark, (2017).

Şahin, M., Koçak, N., Uçan, H. İ., Deveci, M. A., "Synthesis of Iminooxime Derivatives and Investigation of Their Complexes", *Russ. J. of Coord. Chem.*, 33 (9), 680-684, (2007).

Thompson, M. C. and Busch, D. H., "Reactions of Coordination Ligands. VI. Metal Ion Control in the Synthesis of Planar Nickel(II) Complexes of  $\alpha$ -Diketo-bis-mercaptoimines", *J. Am. Chem. Soc.*, 86 (2), 213-217, (1964).

Topal T., "Oksim Grubu İçeren Çok Dişli Yeni Ligandlar ve Metal Komplekslerinin Sentezi", Doktora Tezi, *Pamukkale Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü Kimya Anabilim Dalı*, Denizli, (2016).

Topal T., Karapınar E., "Synthesis and Characterization of New Homo and Heteronuclear Schift Base Copper (II) Complexes", *Department of Chemistry*, *Pamukkale University*, Denizli, Turkey, (2018).

Uçan S.Y., Uçan M., Demir İ., "Synthesis and Characterization of Some Metal Complexes of Isonitroso-2-acetylnaphthalene Derivative", *Department of Chemistry, Faculty of Arts and Sciences*, Niğde University, (2015).

Uçan, S. Y., "İminooksimli Schiff Bazlarının Sentezi ve Geçiş Metal Komplekslerinin İncelenmesi", Doktora Tezi, *Niğde Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü Kimya Anabilim Dalı*, Niğde, (2002).

Uçan, S. Y., Uçan, M., Mercimek, B., "Synthesis and Characterization of New Schiff Bases and Their Cobalt(II), Nickel(II), Copper(II), Zinc(II), Cadmium(II) and Mercury(II) Complexes", *Synth. React. Inorg. Met.-Org. Chem.*, 35 (5), 417-421, (2005).

Warad I., Abdoh M., Ali A.A., Shivalingegowda N., Kumara K., Zarrouk A., Lokanath N. K., "Synthesis, Spectra and X-ray Crystallography of Dipyridin-2-yl methanone Oxime and Its CuX<sub>2</sub> (Oxime)<sub>2</sub> Complexes: Thermal, Hirshfeld Surface and DFT Analysis", *Journal of Molecular Structure*, (2018).

Yang X., Liu S., Liu G., Zhong H., " A DFT Study On The Structure-Reactivity Relationship of Aliphatic Oxime Derivatives as Copper Chelating Agents and Malachite Flotation Collectors", *Collage of Chemistry and Chemical Engineering, Central South University*, China, (2017).

Yoshimura A., Zhdankin V.V., "Oxidation Cyclizations of Oximes Using Hypervalent Iodine Reagents", *Department of Chemistry Southern Methodist University*, Dallas, Texas, USA, (2017).

Zhu, Q.C., Hutchins, R.O., and Hutchins M.K., "Asymmetric Reductions of Carbon-Nitrogen", (1994).

## 7. EKLER

EK A: Bulduğumuz L<sup>1</sup>-L<sup>2</sup> Ligandlarının ve Komplekslerin FT-IR Spektrumları



Şekil A.1: L<sup>2</sup> ligandının FT-IR spektrumu



Şekil A.2: [3,4-diaminobenzofenon-bis(İzonitrosoasetofenon]'un mononükleer Cu(II) Kompleksinin FT-IR spektrumu



**Şekil A.3:** [3,4-diaminobenzofenon-bis(İzonitrosoasetofenon]'un homodinükleer Cu(II) Kompleksinin FT-IR spektrumu



Şekil A.4: [3,4-diaminobenzofenon-bis(İzonitrosometil-p-Tolil Keton)]'un mononükleer Cu(II) Kompleksinin FT-IR spektrumu


**Şekil A.5:** [3,4-diaminobenzofenon-bis(izonitrosoasetofenon]'un homotrinükleer Cu(II) Kompleksinin FT-IR spektrumu



**Şekil A.6:** [3,4-diaminobenzofenon-bis(İzonitrosometil-p-Tolil Keton)]'un homotrinükleer Cu(II) Kompleksinin FT-IR spektrumu

EK B: Bulduğumuz L<sup>1</sup>-L<sup>2</sup> Ligandlarının 1H-NMR Spektrumları



**Şekil B.1:** L<sup>1</sup> ligandının <sup>1</sup>H-NMR spektrumu

EK C: Bulduğumuz L<sup>1</sup>-L<sup>2</sup> Ligandlarının 13C-NMR Spektrumları



Şekil C.1: L<sup>2</sup> ligandının <sup>13</sup>C-NMR spektrumu

EK D: Bulduğumuz  $L^1$ - $L^2$  Ligandlarının ve Bazı Komplekslerin LC-MS Spektrumları



Şekil D.1: [L<sup>2</sup>] ligandının Kütle Spektrumu



Şekil D.2: C<sub>29</sub>H<sub>23</sub>CuN<sub>4</sub>O<sub>4</sub>.H2O kompleksinin Kütle Spektrumu



Şekil D.3: C41H29Cu2N6O4.2H2O kompleksinin Kütle Spektrumu



Şekil D.4: C<sub>31</sub>H<sub>27</sub>CuN<sub>4</sub>O<sub>4</sub>.2H<sub>2</sub>O kompleksinin Kütle Spektrumu



Şekil D.5: C43H33Cu2N6O4.2H2O kompleksinin Kütle Spektrumu



Şekil D.6: C<sub>62</sub>H<sub>50</sub>Cu<sub>3</sub>N<sub>8</sub>O<sub>8</sub>.3H<sub>2</sub>O kompleksinin Kütle Spektrumu

## 8. ÖZGEÇMİŞ

lletişim Adresi	: Pamukkale Universitesi Fen-Edebiyat Fakultesi Kimya Bölümü 20070 Pamukkale/DENİZI İ
İlətisim Adrasi	· Pamukkale Üniversitesi Fen Edebiyat Fakültesi Kimva
Elektronik posta	: suzan_erdogan@hotmail.com.tr
Lisans Üniversite	: Pamukkale Üniversitesi
Doğum Yeri ve Tarihi	: Uşak 31.12.1992
Adı Soyadı	: Suzan ERDOĞAN

Sentezi ve Homonükleer Bakır(II) Kompleksleri'', Hitit Üniversitesi, İnorganik Kimya Kongresi, 19-22 Haziran 2019, Çorum,117, 2019.