

**T.C.  
NEVŞEHİR HACI BEKTAŞ VELİ ÜNİVERSİTESİ  
FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ**

**PİRİDİN TÜREVİ OKSİM LİGANDLARI VE BAZI  
AMİNOASİTLER İLE KARIŞIK LİGANDLI GEÇİŞ  
METAL KOMPLEKSLERİNİN SENTEZİ VE  
KARAKTERİZASYONU**

**Tezi Hazırlayan  
Ünal KORKMAZ**

**Tezi Yöneten  
Prof. Dr. Fatma KARİPCİN**

**Kimya Anabilim Dalı  
Yüksek Lisans Tezi**

**Haziran 2019  
NEVŞEHİR**



**T.C.  
NEVŞEHİR HACI BEKTAŞ VELİ ÜNİVERSİTESİ  
FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ**

**PİRİDİN TÜREVİ OKSİM LİGANDLARI VE BAZI  
AMİNOASİTLER İLE KARIŞIK LİGANDLI GEÇİŞ  
METAL KOMPLEKSLERİNİN SENTEZİ VE  
KARAKTERİZASYONU**

**Tezi Hazırlayan  
Ünal KORKMAZ**

**Tezi Yöneten  
Prof. Dr. Fatma KARİPCİN**

**Kimya Anabilim Dalı  
Yüksek Lisans Tezi**

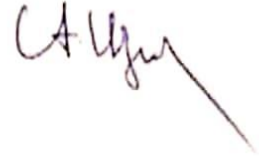
**Haziran 2019  
NEVŞEHİR**

Prof. Dr. Fatma KARIPCIN danışmanlığında Ünal KORKMAZ tarafından hazırlanan "Piridin Türevi Oksim Ligandları ve Bazı Aminoasitler ile Karışık Ligandlı Geçiş Metal Komplekslerinin Sentezi ve Karakterizasyonu" başlıklı bu çalışma, jürimiz tarafından Nevşehir Hacı Bektaş Veli Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü Kimya Anabilim Dalında **Yüksek Lisans Tezi** olarak kabul edilmiştir.

18062019

**JÜRİ**

Başkan : Prof. Dr. Aslıhan KARATEPE



Üye : Prof. Dr. Fatma KARIPCIN



Üye : Doç. Dr. Dilek NARTOP



**ONAY:**

Bu tezin kabulü Enstitü Yönetim Kurulunun 26/06/2019....tarih ve 39-360.... sayılı kararı ile onaylanmıştır.



## TEZ BİLDİRİM SAYFASI

Tez yazım kurallarına uygun olarak hazırlanan bu çalışmada yer alan bütün bilgilerin bilimsel ve akademik kurallar çerçevesinde elde edilerek sunulduğunu ve bana ait olmayan her türlü ifade ve bilginin kaynağına eksiksiz atıf yapıldığını bildiririm.

Ünal KORKMAZ



## TEŞEKKÜR

Bu alıŐma, BAP18F8 numaralı Bap Projesi ile desteklenmiştir. Proje için gerekli maddi desteği sağlayan, bütçenin kullanımında yardımcı olan Nevşehir Hacı Bektaş Veli Üniversitesi, Bilimsel AraŐtırmalar Birimi'ne teŐekkürlerimi sunarım.

Tez çalıŐmamın planlanmasında, yürütülmesinde ve sonuçlandırılmasında hoŐgörüsünü, ilgisini, hem maddi hem manevi desteğini esirgemeyen, her zaman engin bilgi ve tecrübelerini benimle paylaşan, saygı değer hocam sayın Prof. Dr. Fatma KARİPCİN' e sonsuz saygı ve teŐekkürlerimi sunarım.

Her daim yanımda hissettiğim, öğrenim hayatım boyunca maddi ve manevi desteğini esirgemeyen hiçbir fedakârlıktan kaçınmayarak beni bu günlere getiren, arkamda duran çok değerli aileme sonsuz teşekkür ederim.

# PIRIDİN TÜREVİ OKSİM LİGANDLARI VE BAZI AMİNOASİTLER İLE KARIŞIK LİGANDLI GEÇİŞ METAL KOMPLEKSLERİNİN SENTEZİ VE KARAKTERİZASYONU

(Yüksek Lisans Tezi)

Ünal KORKMAZ

NEVŞEHİR HACI BEKTAŞ VELİ ÜNİVERSİTESİ  
FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ

Haziran 2019

## ÖZET

Bu çalışmada, Friedel-Crafts açılasyonuna göre alüminyum klorür varlığında kloroasetil klorürün bifenil ile reaksiyonundan 4-(kloroasetil)bifenil hazırlandı. 4-Bifenilhidroksimoil klorür, 4-(kloroasetil)bifenilin, kuru HCl gazı varlığında izopentil nitrit ile reaksiyonu sonucu elde edildi. Oksim ligandları, 4-bifenilhidroksimoil klorür ve piridin türevlerinin kondenzasyon reaksiyonundan sentezlendi. Bu oksim ligandları L-fenilalanin, L-sistein amino asitleri ve metal(II) (M: Cu<sup>2+</sup>, Co<sup>2+</sup>, Ni<sup>2+</sup>) asetat tuzları ile reaksiyona sokularak karışık ligandlı kompleksler elde edildi. Sentezlenen komplekslerin yapıları elementel analiz, FT-IR, <sup>13</sup>C-NMR ve <sup>1</sup>H-NMR, ICP-MS, molar iletkenlik ve manyetik suseptibilite ölçümleri ile birlikte karakterize edildi. Bileşiklerin termal özellikleri TG/DTA analizleri ile incelendi.

**Anahtar Kelimeler:** Oksim, amino asit, metal kompleksi, karışık ligand, piridin

**Tez Danışmanı:** Prof. Dr. Fatma KARİPCİN

**Sayfa Adeti:** 76

**SYNTHESIS AND CHARACTERIZATION OF MIXED-LIGAND TRANSITION  
METAL COMPLEXES WITH PIRIDINE DERIVATIVES OXIME LIGANDS  
AND SOME AMINO ACIDS**

**(M. Sc. Thesis)**

**Ünal KORKMAZ**

**NEVŞEHİR HACI BEKTAŞ VELİ UNIVERSITY  
GRADUATE SCHOOL OF NATURAL AND APPLIED SCIENCES**

**June 2019**

**ABSTRACT**

In this study, 4-(chloroacetyl)biphenyl was prepared from the reaction of chloroacetyl chloride with biphenyl in the presence of aluminium chloride according to Friedel-Crafts acylation. 4-Biphenylhydroximoyl chloride was obtained by reacting 4-(chloroacetyl)biphenyl with isopentyl nitrite in the presence of dry HCl gas. Oxime ligands were synthesized from the condensation reaction of 4-biphenylhydroximoyl chloride and pyridine derivatives. These oxime ligands were reacted with L-phenylalanine, L-cysteine amino acids and metal(II) (M: Cu<sup>2+</sup>, Co<sup>2+</sup>, Ni<sup>2+</sup>) acetate salts to obtain mixed ligand complexes. The structures of the synthesized complexes were characterized by elemental analysis, FT-IR, <sup>13</sup>C-NMR and <sup>1</sup>H-NMR, ICP-MS, molar conductivity and magnetic susceptibility measurements. Thermal properties of the compounds have been investigated with TG/DTA analyses.

***Anahtar Kelimeler: Oxime, amino acid, metal complex, mixed ligand, pyridine***  
**Tez Danışmanı: Prof. Dr. Fatma KARİPCİN**  
**Sayfa Adeti: 76**



## İÇİNDEKİLER

ONAY.....	i
TEZ BİLDİRİM SAYFASI.....	ii
TEŞEKKÜR.....	iii
ÖZET .....	iv
ABSTRACT .....	v
ŞEKİL LİSTESİ.....	x
SİMGELER ve KISALTMALAR LİSTESİ.....	xiii
BÖLÜM 1	
GİRİŞ .....	1
BÖLÜM 2	
KURAMSAL BİLGİLER VE LİTERATÜR TARAMASI.....	2
2.1. Oksimler.....	2
2.1.1. Oksimlerin adlandırılması.....	2
2.1.2. Oksimlerin genel özellikleri.....	3
2.1.3. Oksimlerin geometrik izomerleri.....	3
2.1.4. Oksimlerin eldesi.....	4
2.1.4.1. Aldehit ve ketonlara hidroksilamin katılması .....	4
2.1.4.2. Primer aminlerin yükseltgenmesinden.....	4
2.1.4.3. Nitrosolama metodu ile.....	5
2.1.4.4. Ketiminlerin hidroksilamin ile reaksiyonundan.....	5
2.1.4.5. Kloralhidrat ile hidroksilaminin reaksiyonundan.....	5
2.1.4.6. Olefinlere NOCl katılmasıyla.....	5
2.1.4.7. Nitril oksit katılması.....	6
2.1.4.8. $\alpha$ -Ketoksimlerin hidroksilaminle reaksiyonu ile.....	6
2.1.5. Oksimlerin reaksiyonları.....	7
2.1.5.1. Isı ve ışık etkisiyle bozunması.....	7

2.1.5.2.	Asitlerle reaksiyonu .....	7	
2.1.5.3.	Oksimlerin yükseltgenmesi.....	7	
2.1.5.4.	Oksimlerin indirgenmesi.....	8	
2.1.5.5.	Beckmann çevrilme reaksiyonları.....	8	
2.1.5.6.	Grignard reaktifleriyle reaksiyonları.....	9	
2.1.5.7.	Alkilleme reaksiyonları.....	9	
2.1.5.8.	Oksimlerin klorlanması reaksiyonları.....	9	
2.1.5.9.	Açılma reaksiyonları.....	10	
2.1.6.	Oksimlerin metal kompleksleri.....	10	
2.1.7.	Oksimlerin kullanım alanları.....	11	
2.2.	Amino Asitler.....	12	
2.2.1.	Amino asitlerin yapıları.....	12	
2.3.	Literatür Taraması.....	14	
<b>BÖLÜM 3</b>			
<b>MATERYAL-YÖNTEM VE BULGULAR .....</b>			<b>17</b>
3.1.	Kullanılan Maddeler .....	17	
3.2.	Kullanılan Cihazlar .....	17	
3.3.	Çalışma Metodu.....	18	
3.4.	DeneySEL Bölüm .....	18	
3.4.1.	Ligand sentezi.....	18	
3.4.1.1.	4-(Kloroasetil)bifenil sentezi.....	18	
3.4.1.2.	4-Bifenilhidroksimoil klorür sentezi.....	19	
3.4.1.3.	4-(2-Amino-5-metilpiridinfenilaminoisonitrosoasetil)bifenil (HL <sup>1</sup> ) sentezi .....	21	
3.4.1.4.	4-(2-Amino-5-kloropiridinfenilaminoisonitrosoasetil)bifenil (HL <sup>2</sup> ) sentezi .....	23	

3.4.1.5.	4-(2-Amino-5-bromopiridinfenilaminoisonitrosoasetil)bifenil (HL <sup>3</sup> ) sentezi .....	25	
3.5. 1.	Metal komplekslerinin sentezi .....	28	
3.5.1.1.	Fenilalanin (phe) oksim komplekslerinin sentezleri .....	28	
3.5.1.2.	Sistein (sys) oksim komplekslerinin sentezleri .....	39	
<b>BÖLÜM 4</b>			
<b>SONUÇLAR VE TARTIŞMA.....</b>			<b>48</b>
4.1.	FT-IR Spektrumları .....	48	
4.2.	<sup>1</sup> H-NMR Spektrumları .....	49	
4.3.	<sup>13</sup> C-NMR Spektrumları .....	50	
4.4.	Termogravimetrik (TG/DTA) Analiz .....	50	
4.5.	Manyetik Suseptibilite .....	68	
4.6.	İletkenlik Ölçümleri .....	69	
4.7.	Sonuç ve Öneriler .....	69	
<b>KAYNAKLAR.....</b>			<b>70</b>
<b>ÖZGEÇMİŞ.....</b>			<b>76</b>

## TABLULAR LİSTESİ

Tablo 4.1. Ketoksim ligandlarının <sup>1</sup> H-NMR değerleri.....	49
Tablo 4.2. Komplekslerin termal analiz (TG/DTA) sonuçları.....	51

## ŞEKİLLER LİSTESİ

Şekil 2.1.	Bazı oksim bileşiklerinin adlandırılması.....	2
Şekil 2.2.	Monooksim ve vic-dioksimlerin genel yapısı.....	3
Şekil 2.3.	Benzaldoksimin geometrik izomerleri.....	3
Şekil 2.4.	Sin- oksim izomerinin HCl ile anti- izomere dönüşümü.....	4
Şekil 2.5.	Oksim grubu ile metaller arasındaki bağlanma şekilleri .....	10
Şekil 3.1.	4-(Kloroasetil)bifenilin FT-IR spektrumu .....	19
Şekil 3.2.	4- Bifenilhidroksimoil klorürün FT-IR spektrumu.....	20
Şekil 3.3.	4-(2-Amino-5-metilpiridinfenilaminoisonitrosoasetil)bifenilin FT-IR spektrumu.....	22
Şekil 3.4.	4-(2-Amino-5-metilpiridinfenilaminoisonitrosoasetil)bifenilin <sup>1</sup> H-NMR spektrumu.....	22
Şekil 3.5.	4-(2-Amino-5-kloropiridinfenilaminoisonitrosoasetil)bifenilin FT-IR spektrumu.....	24
Şekil 3.6.	4-(2-Amino-5-kloropiridinfenilaminoisonitrosoasetil)bifenilin <sup>1</sup> H-NMR spektrumu.....	24
Şekil 3.7.	4-(2-Amino-5-kloropiridinfenilaminoisonitrosoasetil)bifenilin <sup>13</sup> C-NMR spektrumu.....	25
Şekil 3.8.	4-(2-Amino-5-bromopiridinfenilaminoisonitrosoasetil)bifenilin FT-IR spektrumu.....	26
Şekil 3.9.	4-(2-Amino-5-bromopiridinfenilaminoisonitrosoasetil)bifenilin <sup>1</sup> H-NMR spektrumu.....	27
Şekil 3.10.	4-(2-Amino-5-bromopiridinfenilaminoisonitrosoasetil)bifenilin <sup>13</sup> C-NMR spektrumu.....	27

Şekil 3.11. [CuL <sup>1</sup> (phe)(H <sub>2</sub> O) <sub>2</sub> ] kompleksinin yapısı.....	28
Şekil 3.12. [CuL <sup>1</sup> (phe)(H <sub>2</sub> O) <sub>2</sub> ] kompleksinin FT-IR spektrumu.....	29
Şekil 3.13. [CuL <sup>2</sup> (phe)(H <sub>2</sub> O) <sub>2</sub> ] kompleksinin yapısı.....	29
Şekil 3.14. [CuL <sup>2</sup> (phe)(H <sub>2</sub> O) <sub>2</sub> ] kompleksinin FT-IR spektrumu.....	30
Şekil 3.15. [CuL <sup>3</sup> (phe)(H <sub>2</sub> O) <sub>2</sub> ] kompleksinin yapısı.....	30
Şekil 3.16. [CuL <sup>3</sup> (phe)(H <sub>2</sub> O) <sub>2</sub> ] kompleksinin FT-IR spektrumu.....	31
Şekil 3.17. [CoL <sup>1</sup> (phe)(H <sub>2</sub> O) <sub>2</sub> ] kompleksinin yapısı.....	32
Şekil 3.18. [CoL <sup>1</sup> (phe)(H <sub>2</sub> O) <sub>2</sub> ] kompleksinin FT-IR spektrumu.....	33
Şekil 3.19. [CoL <sup>2</sup> (phe)(H <sub>2</sub> O) <sub>2</sub> ] kompleksinin yapısı.....	33
Şekil 3.20. [CoL <sup>2</sup> (phe)(H <sub>2</sub> O) <sub>2</sub> ] kompleksinin FT-IR spektrumu.....	34
Şekil 3.21. [CoL <sup>3</sup> (phe)(H <sub>2</sub> O) <sub>2</sub> ] kompleksinin yapısı.....	34
Şekil 3.22. [CoL <sup>3</sup> (phe)(H <sub>2</sub> O) <sub>2</sub> ] kompleksinin FT-IR spektrumu.....	35
Şekil 3.23. [NiL <sup>1</sup> (phe)(H <sub>2</sub> O) <sub>2</sub> ] kompleksinin yapısı.....	36
Şekil 3.24. [NiL <sup>1</sup> (phe)(H <sub>2</sub> O) <sub>2</sub> ] kompleksinin FT-IR spektrumu.....	36
Şekil 3.25. [NiL <sup>2</sup> (phe)(H <sub>2</sub> O) <sub>2</sub> ] kompleksinin yapısı.....	37
Şekil 3.26. [NiL <sup>2</sup> (phe)(H <sub>2</sub> O) <sub>2</sub> ] kompleksinin FT-IR spektrumu.....	37
Şekil 3.27. [NiL <sup>3</sup> (phe)(H <sub>2</sub> O) <sub>2</sub> ] kompleksinin yapısı.....	38
Şekil 3.28. [NiL <sup>3</sup> (phe)(H <sub>2</sub> O) <sub>2</sub> ] kompleksinin FT-IR spektrumu.....	39
Şekil 3.29. [CuL <sup>1</sup> (sys)(H <sub>2</sub> O) <sub>2</sub> ] kompleksinin yapısı.....	39
Şekil 3.30. [CuL <sup>1</sup> (sys)(H <sub>2</sub> O) <sub>2</sub> ] kompleksinin FT-IR spektrumu.....	40
Şekil 3.31. [CuL <sup>2</sup> (sys)(H <sub>2</sub> O) <sub>2</sub> ] kompleksinin yapısı.....	41

Şekil 3.32. [CuL <sup>2</sup> (sys)(H <sub>2</sub> O) <sub>2</sub> ] kompleksinin FT-IR spektrumu.....	41
Şekil 3.33. [CuL <sup>3</sup> (sys)(H <sub>2</sub> O) <sub>2</sub> ] kompleksinin yapısı .....	42
Şekil 3.34. [CuL <sup>3</sup> (sys)(H <sub>2</sub> O) <sub>2</sub> ] kompleksinin FT-IR spektrumu.....	43
Şekil 3.35. [CoL <sup>1</sup> (sys)(H <sub>2</sub> O) <sub>2</sub> ] kompleksinin yapısı .....	43
Şekil 3.36. [CoL <sup>1</sup> (sys)(H <sub>2</sub> O) <sub>2</sub> ] kompleksinin FT-IR spektrumu.....	44
Şekil 3.37. [CoL <sup>2</sup> (sys)(H <sub>2</sub> O) <sub>2</sub> ] kompleksinin yapısı .....	45
Şekil 3.38. [CoL <sup>2</sup> (sys)(H <sub>2</sub> O) <sub>2</sub> ] kompleksinin FT-IR spektrumu.....	45
Şekil 3.39. [CoL <sup>3</sup> (sys)(H <sub>2</sub> O) <sub>2</sub> ] kompleksinin yapısı .....	46
Şekil 3.40. [CoL <sup>3</sup> (sys)(H <sub>2</sub> O) <sub>2</sub> ] kompleksinin FT-IR spektrumu.....	46
Şekil 4.1. [CuL <sup>1</sup> (sys)(H <sub>2</sub> O) <sub>2</sub> ] kompleksinin termal analiz diyagramı.....	54
Şekil 4.2. [CuL <sup>2</sup> (sys)(H <sub>2</sub> O) <sub>2</sub> ] kompleksinin termal analiz diyagramı.....	55
Şekil 4.3. [CuL <sup>3</sup> (sys)(H <sub>2</sub> O) <sub>2</sub> ] kompleksinin termal analiz diyagramı.....	56
Şekil 4.4. [CoL <sup>1</sup> (sys)(H <sub>2</sub> O) <sub>2</sub> ] kompleksinin termal analiz diyagramı.....	57
Şekil 4.5. [CoL <sup>2</sup> (sys)(H <sub>2</sub> O) <sub>2</sub> ] kompleksinin termal analiz diyagramı.....	58
Şekil 4.6. [CoL <sup>3</sup> (sys)(H <sub>2</sub> O) <sub>2</sub> ] kompleksinin termal analiz diyagramı.....	59
Şekil 4.7. [NiL <sup>1</sup> (sys)(H <sub>2</sub> O) <sub>2</sub> ] kompleksinin termal analiz diyagramı .....	60
Şekil 4.8. [NiL <sup>2</sup> (sys)(H <sub>2</sub> O) <sub>2</sub> ] kompleksinin termal analiz diyagramı .....	61
Şekil 4.9. [NiL <sup>3</sup> (sys)(H <sub>2</sub> O) <sub>2</sub> ] kompleksinin termal analiz diyagramı .....	62
Şekil 4.10. [CuL <sup>1</sup> (sys)(H <sub>2</sub> O) <sub>2</sub> ] kompleksinin termal analiz diyagramı.....	63
Şekil 4.11. [CuL <sup>2</sup> (sys)(H <sub>2</sub> O) <sub>2</sub> ] kompleksinin termal analiz diyagramı.....	64
Şekil 4.12. [CuL <sup>3</sup> (sys)(H <sub>2</sub> O) <sub>2</sub> ] kompleksinin termal analiz diyagramı.....	65

Şekil 4.13. $[\text{CoL}^1(\text{sys})(\text{H}_2\text{O})_2]$ kompleksinin termal analiz diyagramı .....	66
Şekil 4.14. $[\text{CoL}^2(\text{sys})(\text{H}_2\text{O})_2]$ kompleksinin termal analiz diyagramı .....	67
Şekil 4.15. $[\text{CoL}^3(\text{sys})(\text{H}_2\text{O})_2]$ kompleksinin termal analiz diyagramı .....	68



## SİMGELER VE KISALTMALAR LİSTESİ

FT-IR	Fourier dönüşümlü infrared spektrofotometresi
ICP-MS	İndüktif eşleşmiş plazma-Kütle spektrometresi
NMR	Nükleer manyetik rezonans spektroskopisi
TG-DTG	Termal gravimetri-Diferansiyel termal gravimetri
DMF	N,N-dimetilformamid
B.M.	Bohr manyetonu
mL	Mililitre
y (IR)	Yayvan
ş (IR)	Şiddetli
o (IR)	Orta
z (IR)	Zayıf

## BÖLÜM 1

### GİRİŞ

Koordinasyon kimyasında oksimler, 1905 yılında Tschugaeff'in dimetil glioksimi nikelin gravimetrik ölçümlerinde ayıraç olarak kullanmasıyla keşfedilmiştir. Tschugaef'in bu keşfi sonraki yıllarda ve günümüzde oksim ligandlarına yönelik çalışmaların hızla artmasının önünü açmış ve çeşitli oksim ligantları literatüre kazandırılmıştır [1]. Bu çalışmaların önemlilerinden biri Chakravorty'nin basit oksimlerin, karbonil, kinonmonoksim, piridin, hidroksi, azo, imin ve amidoksim yapıları üzerine yaptığı çalışmasıdır [2].

Oksim türevi ligandlar metallerle kolay bağ yapabilen bileşiklerdir. Bu özelliklerinden dolayı metallerin tayini ve ekstraksiyonunda, çevresel kirlilik oluşturan metallerin uzaklaştırılmasında geniş ölçüde kullanılmışlardır. Oksim bileşikleri şelat oluşturma, oksijen tutma, biyolojik olarak parçalanabilme özelliklerinin dışında biyolojik ve fotokimyasal reaksiyonlardaki etkinlikleriyle de dikkat çekmiştir.

Yapısında imin fonksiyonel grubu bulunduran oksim ligandları farklı donör atomları ile metal iyonlarına çeşitli şekillerde bağlanabildikleri için, farklı stokiometri, yapı ve manyetik özelliklere sahip mononükleer ya da polinükleer kompleksler meydana getirebilmektedirler.

Amino asitler proteinlerin en küçük yapıtaşlarıdır. Proteinler, amino asitlerin kovalent peptid bağlarla birbirine bağlanmasından meydana gelen polipeptid zincirlerinin uzayda üç boyutlu yapı oluşturarak biyomoleküler şekillenmesi olarak tanımlanır [3].

Yapılarında amino ve karbonil grubu bulunduran amino asitlerin bu grupları geçiş metalleri ile kolayca kompleks oluşturmalarını sağlamaktadır. Amino asitlerin ligand olarak kullanımı üzerine yapılan çalışmalar devam etmektedir [4].

Bu çalışmada, piridin türevi oksim ligandları ile L-fenilalanin ve L-sistein amino asitleri kullanılarak yeni oksim ve amino asit içeren karışık ligandlı metal kompleksleri sentezlenmiştir. Elde edilen bileşiklerin yapıları çeşitli spektroskopik ve fizikokimyasal analiz teknikleri ile aydınlatılmıştır.

## BÖLÜM 2

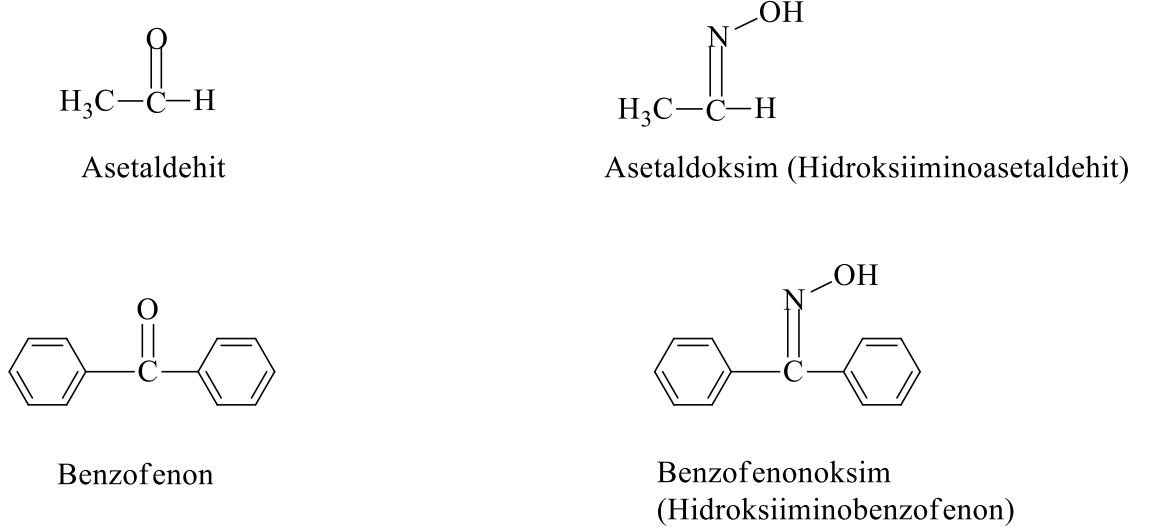
### KURAMSAL BİLGİLER VE LİTERATÜR TARAMASI

#### 2.1. Oksimler

Oksimler,  $-C=N-OH$  grubu içeren ve aldehit ya da ketonların kondenzasyon ürünü olan bileşikler olarak tanımlanabilir. Genel formülleri  $RCH=NOH$  ve  $R_1R_2C=NOH$  şeklinde yazılabilir [5, 6].

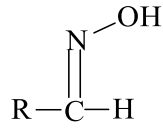
##### 2.1.1. Oksimlerin adlandırılması

Oksim bileşiklerinin adlandırılması onların elde ediliş yöntemlerine göre farklılık göstermektedir. Aldehitlerden elde edilen oksimlere aldoksim, ketonlardan elde edilen oksim bileşiklerine ise ketoksim adı verilmektedir [7]. Bazı kaynaklarda ise OH grubu bulduklarından bu bileşikler hidroksiimino olarak adlandırılmıştır. Şekil 2.1'de bazı oksim bileşiklerinin adlandırılması gösterilmiştir.

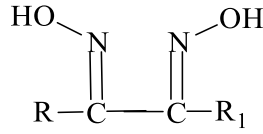


Şekil 2.1. Bazı oksim bileşiklerinin adlandırılması

Oksimler, yapılarında taşıdıkları oksim gruplarının sayısına göre de monooksim, dioksim isimlerini almaktadır. Dioksimlerde komşu karbon atomlarına iki oksim grubu bağlanmış ise bu tür dioksim yapılarına vicinal yada *vic*-dioksim denilmektedir (Şekil 2.2.) [2].



Monoksim



vic-Dioksim (R,R<sub>1</sub>= H, CH<sub>3</sub>, C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>,...)

Şekil 2.2. Monooksim ve vic-dioksimlerin genel yapısı

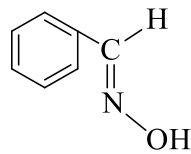
### 2.1.2. Oksimlerin genel özellikleri

Oksimler, suda az çözünen, renksiz ve erime sıcaklıklarında bozulan bileşiklerdir. Molekül ağırlığı düşük olan oksimler uçucudur. Oksijen tutma, biyolojik olarak parçalanabilme, şelat oluşturma gibi özelliklere sahiptirler. Yapısında azometin ( $>C=N-$ ) grubu bulunduran oksimler amfoter özellik gösterir. İminlerden daha az bazik olup seyreltik kuvvetli baz çözeltilerinde ve derişik mineral asitlerde çözümler. Derişik asit çözeltilerinde çözülebilen bu maddeler su ile çöktürülebilirler. Bu şekilde oksimler kristal halde hidroklorür tuzları olarak izole edilebilmektedir. Yapılarında oksijene bağlı hidrojen atomunu bulunmasından dolayı polar özellik gösterir ve hidrojen bağı oluşturabilirler [8-11].

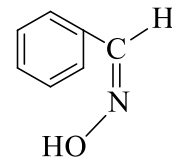
### 2.1.3. Oksimlerin geometrik izomerleri

Oksimlerin yapısındaki  $C=N$  çifte bağı geometrik izomeriye neden olmaktadır. Meyer oksimlerde *sin-*, *amfi-* ve *anti-* izomerlerin olduğunu ilk olarak ortaya atan bilim adamıdır. Bu teori Meisenheimer ve Theilacker tarafından yapılan çalışmalar sonucunda 1921 yılında deneysel olarak da ispatlanmıştır [12-13].

Oksimlerde geometrik izomeride karbon-azot çift bağı çevresindeki H ve OH grupları çift bağı düzleminin aynı tarafında ise *syn-*, ters tarafında ise *anti-* ön eki olarak adlandırma yapılır (Şekil 2.3).



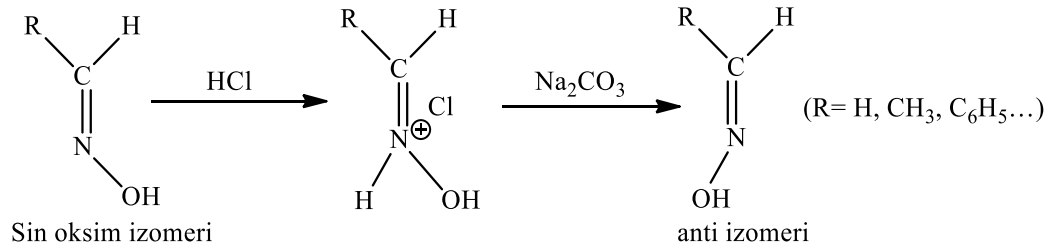
*sin*-benzaldoksim



*anti*-benzaldoksim

Şekil 2.3. Benzaldoksimin geometrik izomerleri

Aldoksim ve ketoksimlerin izomerleri genellikle bir tuz oluşumundan sonra kararlı olan *anti*- formuna dönüşürler. Bu reaksiyon Şekil 2.4'te gösterildiği gibi HCl katalizörlüğünde *amfi*- ve *sin*- izomerler reaksiyona girerek hidroklorür tuzu oluşturup *anti*- izomer dönüşümü sağlanmaktadır [14].



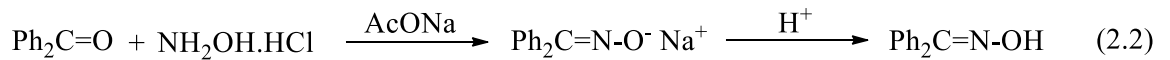
Şekil 2.4. Sin- oksim izomerinin HCl ile anti- izomere dönüşümü

Asimetrik grupların karbon atomuna bağlanması ile oluşan geometrik izomer oksimin asidik karakterinin farklılık göstermesini sağlar. Bu nedenle *anti*- izomer *amfi*- izomere göre daha asidik yapıdadır.

#### 2.1.4. Oksimlerin eldesi

##### 2.1.4.1. Aldehit ve ketonlara hidroksilamin katılması ile

Yeni oksim ligandlarını sentezlemek için en çok kullanılan yöntemlerden biri aldehit ve ketonlara hidroksilamin katılmasıdır. Alkollü ortamda, uygun pH ve sıcaklık şartlarında, oksimler aldehit ve ketonların hidroksilamin ile reaksiyonlarından elde edilmektedir [7,9].



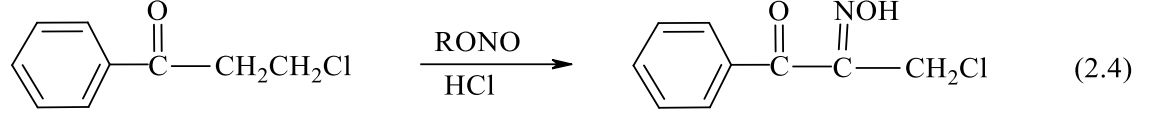
##### 2.1.4.2. Primer aminlerin yükseltgenmesinden

Primer aminler alkollü ortamda sodyum tungstat varlığında H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> ile yükseltgenirse oksimler elde edilir [15].



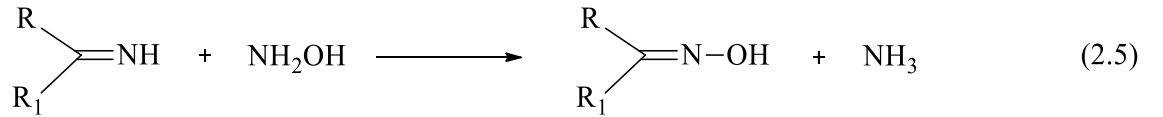
#### 2.1.4.3. Nitrosolama metodu ile

$\alpha$ -Ketoksimlerin diğeri adıyla izonitrozo oksimlerin aktif metilen gruplu bileşiklerden yararlanılarak hazırlanmasında kullanılan yöntemdir [16].



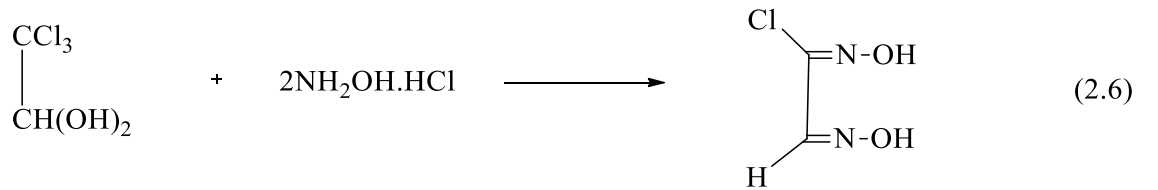
#### 2.1.4.4. Ketiminlerin hidroksilamin ile reaksiyonundan

Oksimler, ketonlara göre ketiminlerden daha kolay elde edilebilmektedir [4].



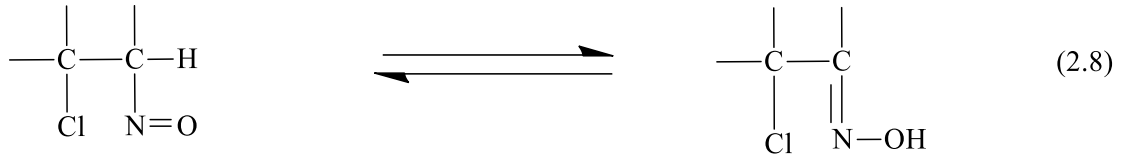
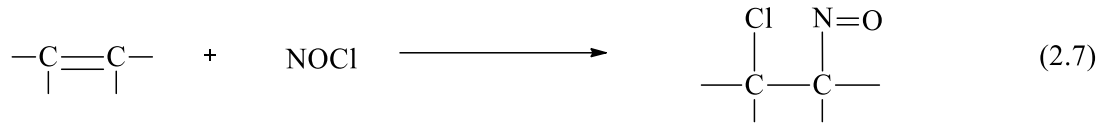
#### 2.1.4.5. Kloralhidrat ile hidroksilaminin reaksiyonundan

vic-Dioksimlerin önemli bir üyesi olan klorogliksim, kloralhidrat ile hidroksilaminin reaksiyonundan elde edilmektedir [9].



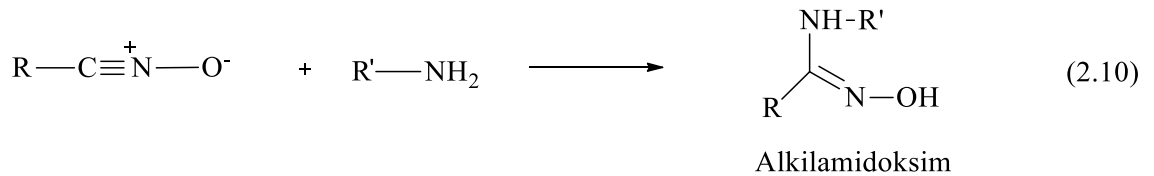
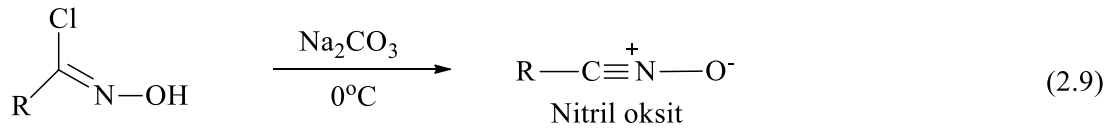
#### 2.1.4.6. Olefinlere NOCl katılmasıyla

Olefinlere NOCl katılmasında, olefinin yapısında çift bağ üzerinde bulunan tautomer yapıdaki hidrojen atomu oksim bileşimini oluşturmaktadır. Üzerinde hidrojen atomunun bulunmaması durumunda ise kararlı yapıda  $\beta$ -halonitroso bileşiği oluşur [6].



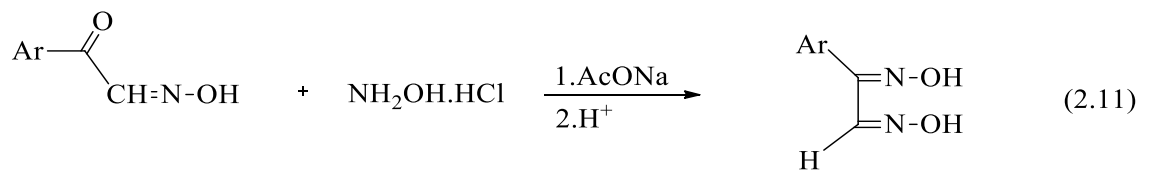
#### 2.1.4.7. Nitril oksit katılması

Nitril oksitler çözelti ortamında kararlı ve oldukça aktif maddelerdir. Soğukta ve bazik ortamda oksimlerin monoklorürlerinin reaksiyonundan elde edilirler. Nitril oksitlerin çözeltilerine mono ve diaminlerin katılmasıyla monoamidoksimler sentezlenir [16].

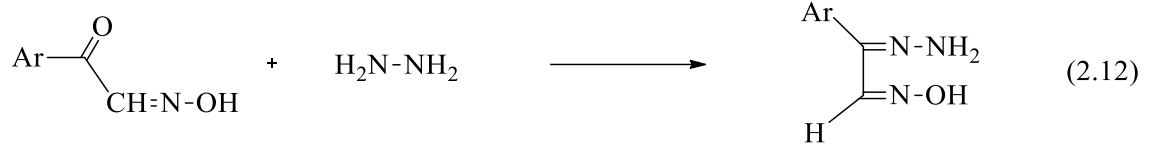


#### 2.1.4.8. $\alpha$ -Ketoksimlerin hidroksilaminle reaksiyonu ile

$\alpha$ -Ketoksimlerin karbonil grubunun hidroksilamin ile tepkimesinden vic-dioksimler elde edilmektedir.



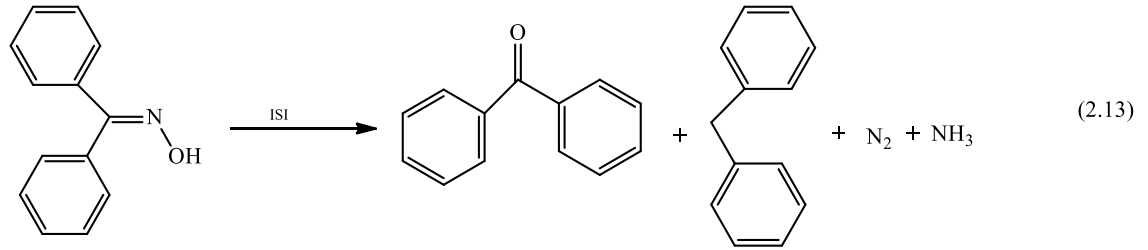
İzonitrozooksimler hidroksilamin ile olduğu gibi 1,3-propandiamin, hidrazin, dietilentriamin gibi bileşikler ile de imin grubu bulunduran oksim türevlerini oluştururlar.



## 2.1.5. Oksimlerin reaksiyonları

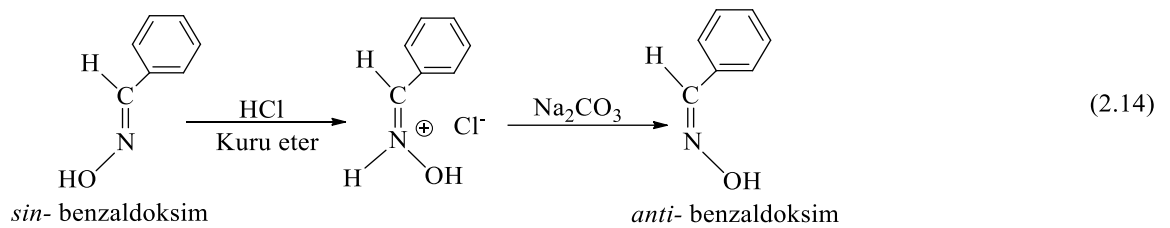
### 2.1.5.1. Isı ve ışık etkisiyle bozunması

Yüksek kararlılığa sahip oksim bileşikleri uzun süre ışık ve havada bulunan oksijene maruz bırakıldıklarında bazı bozunmalar meydana gelmektedir. Bu bozunmalar neticesinde genellikle bazı azotlu maddeler ve ana karbonil bileşiği oluşmaktadır [9].



### 2.1.5.2. Asitlerle reaksiyonu

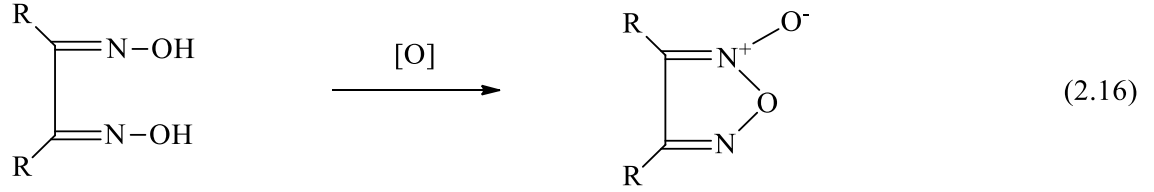
Oksimler, kuvvetli asitlerle tuzlarına izomerik dönüşüm yaparak HCl ortamında *sin*- ve *amfi*- izomerleri *anti* izomerlerine dönüşmektedir [17].



### 2.1.5.3. Oksimlerin yükseltgenmesi

Aldoksim bileşiklerindeki C-H bağı kararsız oksitlenme göstermektedir. Bu durum aldoksimlerden değişik ürünler oluşmasına neden olmaktadır. Örneğin, aldoksimler -78 °C de oksitlendiğinde nitril oksitler oluşur [12].

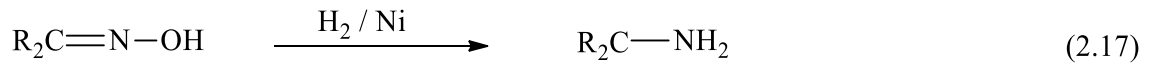




#### 2.1.5.4. Oksimlerin indirgenmesi

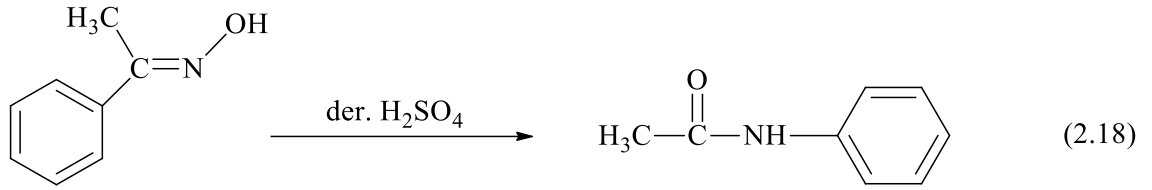
Oksimlerin indirgenmesi, imin basamağından başlayarak değişik reaktiflerin kullanımıyla primer aminlere kadar indirgenme şeklinde olmaktadır. İndirgenme sırasında hızlı gerçekleşmeyen reaksiyon, primer amin ile imin arasında bir denge oluşmaktadır. Bu denge sonucunda sekonder amin de oluşabilmektedir. Oksimler, Raney nikel,  $\text{LiAlH}_4$ , alkali ve eterli ortamdaki alüminyum amalgamı, çinko ile formik asit ve asetik asit, kalay klorür, kuru HCl, nikel-alüminyum alaşımları, paladyum ve platin katalizörlüğünde  $\text{H}_2$  gibi indirgeme reaktifleri kullanılarak indirgenebilmektedirler. Bu reaktiflerin karakteristik özelliklerine bağlı olmak koşulu ile  $-\text{N-OH}$ ,  $=\text{NH}$ ,  $-\text{NH}_2$  gruplarını bulduran bileşikler sentezlenebilmektedir [13].

*vic*-Dioksimler sodyum alkolat ile diaminlere, oksimler ise katalitik hidrojenleme ile hidroksil aminlere indirgenebilirler. Dialkilmonoksim  $\text{H}_2 / \text{Ni}$  (Raney Ni) varlığında indirgenmektedir [5].



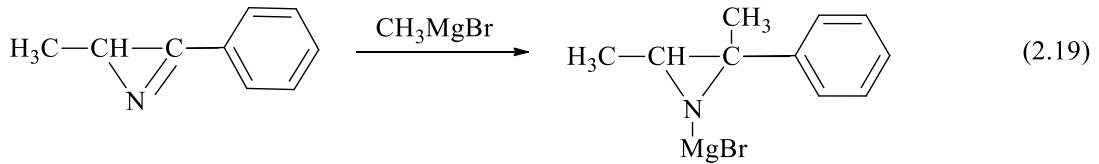
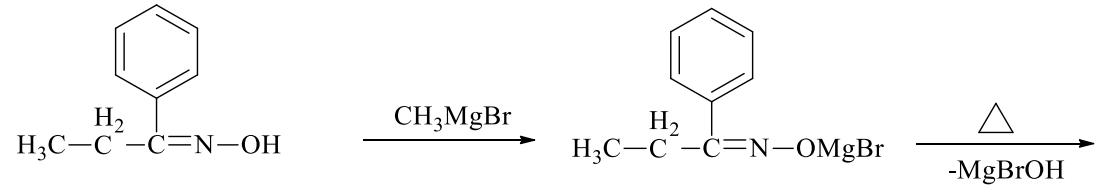
#### 2.1.5.5. Beckmann çevrilme reaksiyonları

Oksimler, derişik sülfirik asit, asetik asit, polifosforik asit, asetik anhidrit, fosforpentaklorür gibi çeşitli kimyasal maddelerle reaksiyona sokulduğunda süstitüe amidlere çevrilir. Bu reaksiyon ‘‘Beckmann Çevrilmesi’’ olarak adlandırılır [18].



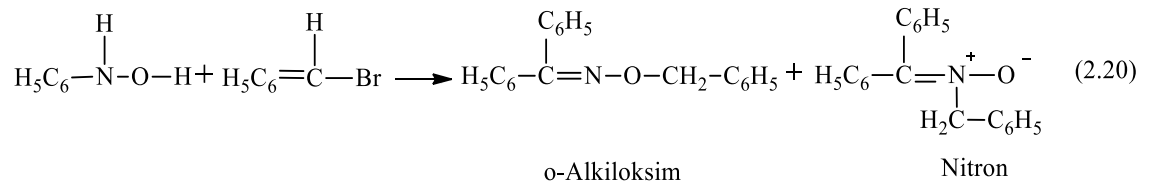
### 2.1.5.6. Grignard reaktifleriyle reaksiyonları

Grignard reaktifleri ve lityum alüminyum hidrürlerin oksimlerle reaksiyonundan aziridinler ve  $\alpha$ -aminoalkol oluşur. Aziridin veya  $\alpha$ -aminoalkol oluşumu hidroliz yöntemine bağlıdır. Örneğin,  $\alpha$ -hidrojeni bulunuyorsa, ürün olarak aziridin magnezyum türevleri elde edilmektedir [13].



### 2.1.5.7. Alkilleme reaksiyonları

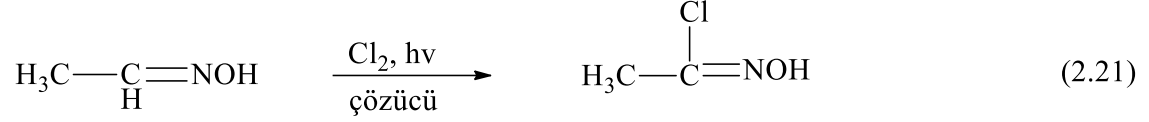
Oksimlerle, alkil halojenürlerle O-alkil türevlerini oluştururlar [19].



### 2.1.5.8. Oksimlerin klorlanması reaksiyonları

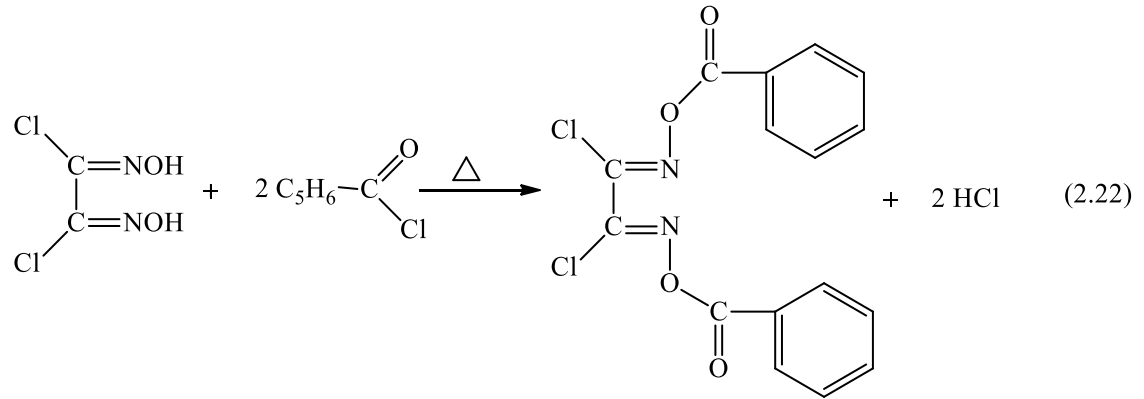
Oksimlerin O veya N atomlarına elektrofilik reaktifler etki etmektedirler. Halonitrozo bileşikleri, bu reaktiflerden biri olan halojenlerin, oksimlere etki etmesiyle oluşmaktadır. Fakat bu reaksiyonda elektrofilik reaktiflerin, oksijen ve azot atomlarının hangisine ilk

etkide bulunduğu net bir şekilde bilinmemektedir. Aldoksimlerin kloronitrozo bileşiği üzerinden klorlanması, hidroksamik asit klorürleri meydana gelmektedir [20,21].



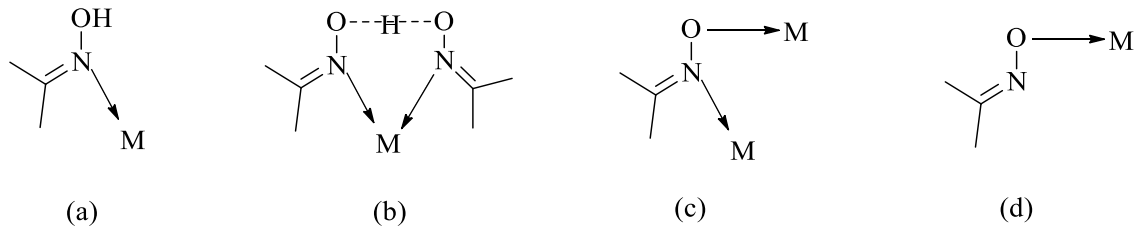
### 2.1.5.9. Açılma Reaksiyonları

Oksimler, açılma reaktifleriyle reaksiyon ortamında ürün olarak O-açıl türevlerini oluşturur. Bu reaksiyon genellikle kolay gerçekleşir. Ancak açılma reaktifinin kuvvetli asit karakteri göstermesi durumunda reaksiyon daha zor gerçekleşir. Bazı ortamda çok kararsız bileşikler olan alçil türevleri hidrolize uğrayarak oksimleri oluştururlar [22].



### 2.1.6. Oksimlerin metal kompleksleri

Geçiş metallere çoğu oksimler ile kararlı koordinasyon bileşikleri oluşturur. Koordinasyon bağı yapan bu bileşikler metallerle azot veya oksijen atomları üzerinden farklı şekillerde bağlanabilir. Bağlanmanın sayısına göre tek dişli veya çift dişli ligand olarak davranırlar [2].



Şekil 2.5. Oksim grubu ile metaller arasındaki bağlanma şekilleri

Şekil 2.5’de gösterildiği gibi (a) ve (b) bağlanma şekilleri oldukça yaygındır. (c) tipi bağlanma şekli ise genellikle polinükleer kompleks yapılarda görülmektedir. Son (d) tipi bağlanma komplekslerde az rastlanmaktadır. Ligand molekülünün içerdiği diğer gruplar oksim grubunun koordinasyon şeklini belirlemektedir [23].

### 2.1.7. Oksimlerin kullanım alanları

Oksim bileşikleri, biyolojik olarak parçalanabilme, şelat oluşturma, oksijen tutma gibi özelliklerinin yanında fotokimyasal ve biyolojik reaksiyonlara farklı etkilerde bulunabilmektedirler. Bu etkilerinden dolayı birçok alanda oksimler kullanılmaktadır. Son zamanlarda oksimler, tatlandırıcılarda, yakıtlarda oktan miktarının artırılmasında, kozmetik nemlendiricilerde, değerli metallerin geri kazandırılmasında, parfümlerde ve boyar maddeler için ara ürünler olarak kullanılmaktadır [24].

Ziraat alanında sulfonilüre içeren oksim eterler herbisid olarak, alkil-aril keton oksimler insektisid olarak kullanılmaktadır [25]. Bunun yanı sıra benzoïn oksim ve türevleri, fenil piridil ketoksimler ve onların O-asetil türevleri fungusid olarak bu alanda önemli rol almaktadır [26].

Deri sanayisinde, deri ve lifli malzemelerin yumuşaklığını artırıcı ve koruyucu olarak oksimler tercih edilmektedir [27].

Tıp alanında, 3-hidroksi-5-hidroksimetil-2-metilisonikotinaldoksım (Piridoksal oksim) ilaç olarak epilepsi tedavisinde, eritromisin oksimler ise antibiyotik olarak kullanılmaktadır [28]. Lokal anestezi ve analjezik olarak ameliyatlarda o-(W-aminoalkil) oksimler önemli rol oynamaktadır [29,30].

Parfüm endüstrisinde büyük öneme sahip oksimler, çiçek kokulu parfüm bileşenleri olarak kullanılmakta olup [31] 2-metilbütilaldehit oksim, isobütilaldehid oksim gibi sentezlenmiş olan oksimler ise tabiatta bulunan *Hedychium Coronarium* baharatının kokusuna yakın bir koku meydana getirmek için kullanılmaktadır [32].

Asetofenon oksimler, boya katkı maddesi olarak kullanılır [33]. Deterjan olarak kullanılan oksimler, endüstride polimerik malzemelerin yüksek sıcaklığa, gerilmeye, ışığa ve darbeye karşı olan dayanıklılığını artırmak için katkı maddesi olarak kullanılmaktadır [34].

Geçmişte türevlendirme yöntemi olarak karbonil grubunun varlığını kanıtlama amaçlı tercih edilen oksim bileşikleri, son dönemlerde karbonil grubunu koruma amaçlı yaygın bir şekilde kullanılmaktadır.

## 2.2. Amino asitler

Amino asitler, canlı organizmalarda bulunan en önemli organik bileşik olan proteinlerin yapı taşıdır. Proteinler amino asitlerin birbirlerine kovalent bağ ile bağlanması sonucu oluşur. Bu bağ bir amino asitin  $\alpha$ - karboksil grubu ile bir diğer amino asidin  $\alpha$ - amino grubu arasında bir  $H_2O$  molekülünün açığa çıkmasıyla oluşur ve peptid bağı olarak adlandırılmaktadır [35].

Organik bileşik olan amino asitler yapılarında hem amino grubu ( $-NH_2$ ) hem de karboksil grubu ( $-COOH$ ) bulundurlar. Bir veya daha fazla  $-NH_2$  ve  $-COOH$  grubu amino asitlerin yapısında olabilir [36].

Amino asitlerle ilgili ilk çalışmalar, 1806 yılında asparagin'in keşfedilmesiyle başlamıştır. Uzun yıllar bilim insanları bu yapıları aydınlatmak için çalışmalarda bulunmuşlardır. Bu çalışmalar ön görüldüğünden daha zor olmuş ve zaman almıştır. Örneğin, alifatik hidroksil grubu ihtiva eden treonin amino asidinin yapısı ancak 1938 yılında aydınlatılabilmektedir.

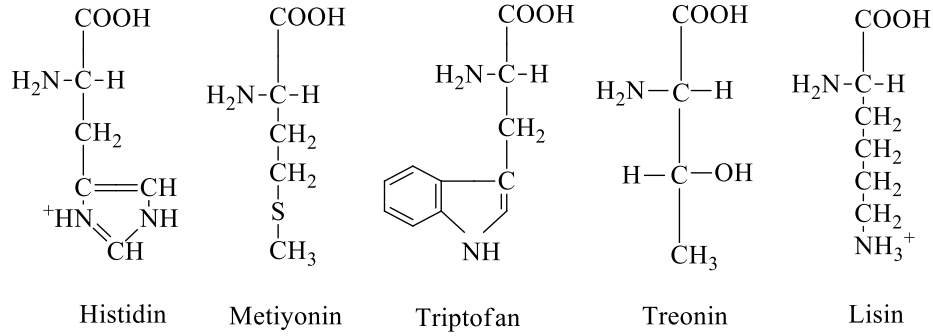
### 2.2.1. Amino asitlerin yapıları

Proteinlerin temel yapı taşı olan amino asitler, yapılarında  $\alpha$ -karbon atomuna bağlı ( $-NH_2$ ) amino grubu, ( $-COOH$ ) karboksil grubu, ( $-H$ ) hidrojen atomu ve ( $-R$ ) yan grubu bulundurlar. Yapılarında bulunan R grubu, aromatik yada heterosiklik halka, düz yada dallanmış alifatik grup veya hidrojen olabilmektedir [37].

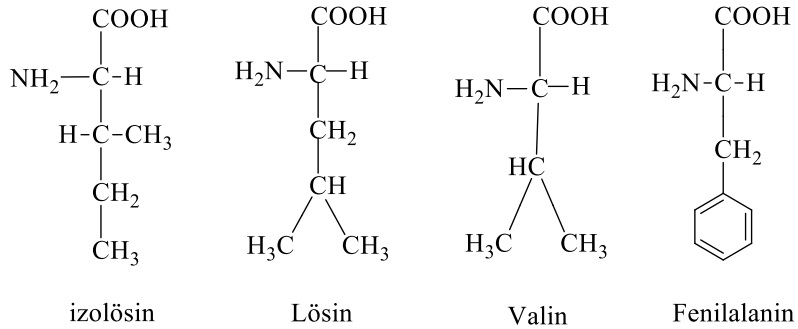


Proteinler, şekil, yük, büyüklük, hidrojen bağı yapma kapasitesi ve kimyasal aktivite

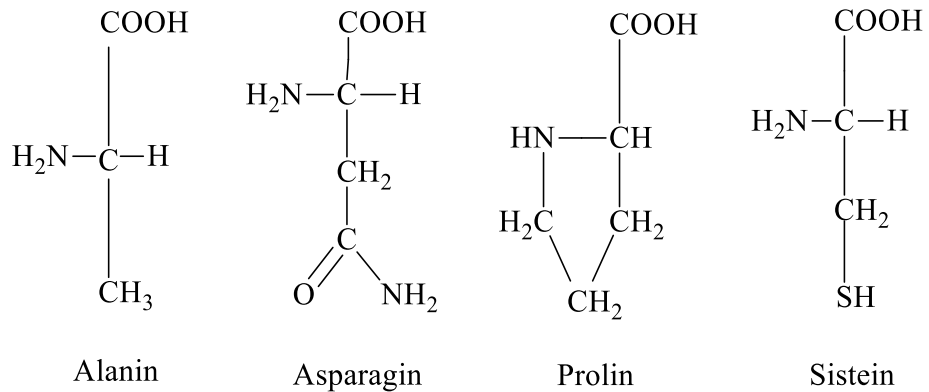
yönünden birbirlerinden farklı R gruplarını bulduran yirmi çeşit aminoasidi ihtiva eder. R grubunun farklılığına göre amino asitler esansiyel (temel) ve esansiyel olmayan (temel olmayan) olmak üzere iki grupta sınıflandırılır. Histidin, metiyonin, triptofan, trionin, lizin, izolösin, lösin, valin ve fenilalanin esansiyel olmayan amino asitlerdir. Bu aminoasitler insan vücudu tarafından üretilebilir [38].

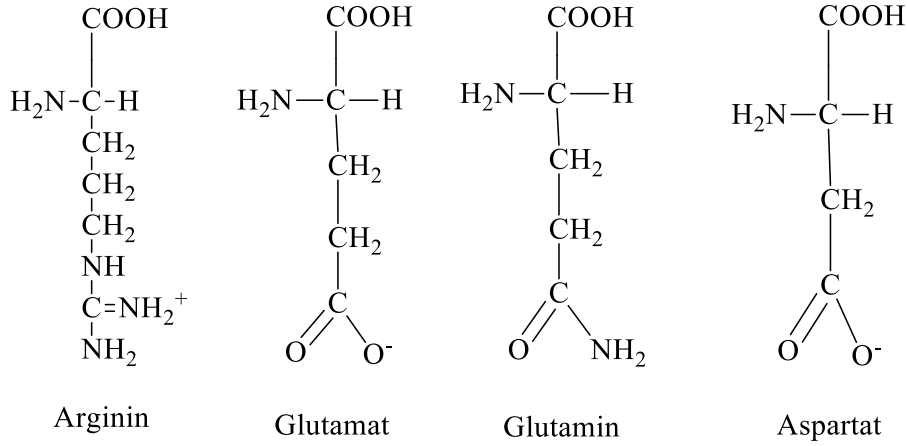
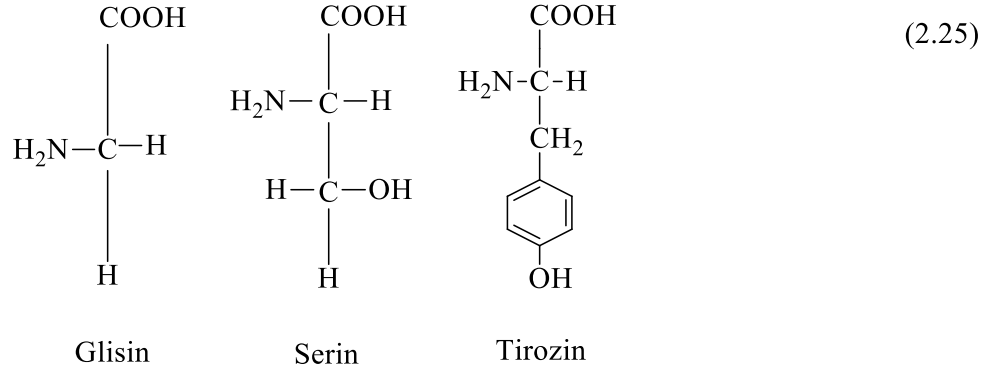


(2.24)



Alanin, asparagin, arjinin, prolin, sistein, glutamat, glutamin, aspartat, glisin, serin ve tirozin amino asitleri ise esansiyel amino asitlerdir ve insan vücudu tarafından üretilmez. Besinler yoluyla insan metabolizması bu amino asitleri alabilir [36].





### 2.3. Literatür taraması

Levin ve Hartung, yaptıkları çalışmada 4-(kloroasetil)bifenil [ $\text{C}_6\text{H}_5\text{-C}_6\text{H}_4\text{-CO-CH}_2\text{Cl}$ ] bileşiğini sentezleyerek karakteristik özelliklerini incelediler [39].

Leslie ve Turner, bifenil ve kloroasetil klorürden 4,4'-bis(kloroasetil)bifenil [ $\text{ClCH}_2\text{-CO-C}_6\text{H}_4\text{-C}_6\text{H}_4\text{-CO-CH}_2\text{Cl}$ ] bileşiğini Friedel-Crafts reaksiyonuna göre sentezlediler [40].

Karipcin ve arkadaşları, 4-(kloroasetil)bifenil ve 4-bifenilglioksilohidroksimoil klorürü sentezlediler. Daha sonra yaptıkları çalışmalarda ise bu bileşiğin amin türevleri olan 4-(N-alkilaminoisonitrosoasetil)bifenili ligand olarak sentezleyerek bakır(II), nikel(II), kobalt(II), kadmiyum(II), demir(II) ve çinko(II) gibi geçiş metalleri ile komplekslerini elde ettiler [41].

Batı ve arkadaşları, 1998 yılında yeni simetrik ve asimetrik substitue vic-dioksim bileşiklerini, anti-dikloroglioksim ve anti-kloro ile substitue aromatik aminlerin  $-10\text{ }^\circ\text{C}$ '

de reaksiyonlarından elde ettiler. Elde edilen bu oksim ligandlarının Cu(II), Co(II) ve Ni(II) metalleri ile komplekslerini sentezlediler ve spektroskopik yöntemler ile yapılarını aydınlatıldılar [42].

Sutradhar ve arkadaşları, üç dişli salisilhidrazon oksim ligandını kullanarak karışık ligandlı mononükleer oksovanadyum(V) komplekslerini sentezlediler. Sentezlenen komplekslerinin karakterizasyonunu yaptılar [43].

Serbest ve arkadaşları, 2001 yılında yaptıkları çalışmada, 3,3'-(1,3-propandiyldiimine)bis-(3-metil-2-bütanon)dioksim ligandı ile mononükleer ve dinükleer bakır(II) ve mangan(II) komplekslerini sentezlediler. Bu komplekslerin yapısını element analizi, FT-IR, UV-vis spektrumları, manyetik ölçümler yardımıyla yapılarını aydınlatıldılar. Ayrıca bileşiklerin süperoksit dismutaz aktivitesini incelediler [44].

Çolak ve çalışma arkadaşları, yeni oksim tipi ligandlarla bakır(II) ve nikel(II) komplekslerini elde ettiler. [45].

İnci, doktora çalışmasında fenantrolin türevi liganlar kullanarak amino asit içeren bakır(II) ve palladyum(II) komplekslerini sentezledi. Sentezlenen komplekslerin karakterizasyonu, dna/protein etkileşimlerini ve biyolojik özelliklerini inceledi [46].

Mahmoud ve arkadaşları, glisin amino asiti içeren karışık ligandlı geçiş metal komplekslerini sentezlediler. Bu komplekslerin yapısal karakterizasyonu, antimikrobiyal ve antikanser aktivite, anti-enflamatuar ilaç olarak kullanımı üzerine çalışmalar yaptılar [47].

Bağkesici, 2016 yılında yaptığı yüksek lisans tez çalışmasında 2-hidroksinaftilaldehit ve iki farklı aminoasit (glisin, fenilalanin) kullanılarak iki yeni karışık ligandlı kompleks sentezledi. Bu komplekslerin yapılarını aydınlatarak spektroskopik özelliklerini inceledi [48].

Abdel Rahman ve arkadaşları, yaptıkları çalışmada amino asit içeren karışık ligandlı Fe(II) komplekslerini elde ettiler. Bu komplekslerin yapılarının aydınlatıp antibakteriyel, antifungal ve DNA etkileşimi gibi biyokimyasal özelliklerini incelediler [49].



Annaraj ve çalışma arkadaşları, 2016 yılında yaptıkları çalışmalarda fenilalanin türevi ve diimin ligandlarından karışık ligandlı bakır(II) komplekslerini sentezlediler. Sentezlenen komplekslerin sitotoksik çalışmaları ve DNA / BSA bağlanma afinitesini incelediler [50].

Selvaganapathy ve arkadaşları, 2016 yılında yaptıkları çalışmalarda yeni sistein bazlı karışık ligand komplekslerini sentezlediler ve bu maddelerin spektroskopik özelliklerini incelediler [51].

Babu ve arkadaşları, heterosiklik bazlarla yeni karışık ligand bakır(II) komplekslerini sentezleyerek, bu komplekslerin karakterizasyonunu yaptılar ve DNA ile etkileşimlerini incelediler [52].

Özdemir, yaptığı çalışmalarda yeni amino asit Schiff bazlarının 6- aminopenisilanik asit ve 7-aminosefalosporik asit ile beta-laktam türevlerinin Pd(II) ile oluşturduğu kompleksleri sentezledi ve antimikrobiyal ve sitotoksik etkilerini inceledi [53].

Köse ve çalışma arkadaşları, yaptıkları çalışmalarda yeni O, O ve N, O tipi ligandlar ve Cu(II) ve Ni(II) komplekslerini sentezlediler. Kristal yapı, emisyon özellikleri ve süperoksit dismutaz mimetik çalışmalarla komplekslerin özelliklerini incelediler [54].

Öztoprak, yüksek lisans tez çalışmasında L-fenilalanin, L-trozin, L-sistein amino asitleri ve yeni bir oksim ligandı ile karışık ligandlı geçiş metal komplekslerini sentezledi ve spektroskopik özelliklerini inceledi [55]. Bu tür çalışmalar bulunmasına rağmen bu tez çalışmasında sentezlenen ligandlar ile yapılmış bir çalışma bulunmamaktadır.

## BÖLÜM 3

### MATERYAL-YÖNTEM VE BULGULAR

#### 3.1. Kullanılan Maddeler

Bu çalışmada kullanılan maddeler, Aldrich, Fluka ve Merck firmalarından temin edildi. Deneysel bölümde bifenil, alüminyum klorür, kloroasetil klorür, diklormetan, hidroklorik asit, kalsiyum klorür, kloroform, sülfürik asit, sodyum klorür, izopentil nitrit, metil alkol, etil alkol, dietil eter, hekzan, dimetilformamid, sodyum bikarbonat, 2-amino-5-metilpiridin, 2-amino-5-kloropiridin, 2-amino-5-bromopiridin, L-sistein, L-fenilalanin bakır(II) asetat monohidrat, kobalt(II) asetat tetrahidrat ve nikel(II) asetat tetrahidrat maddeleri kullanıldı.

#### 3.2. Kullanılan Cihazlar

<sup>1</sup>H-NMR Bruker AVANCE III 400 MHz FT-NMR spektrometresi  
ODTÜ Fen- Edebiyat Fakültesi Kimya Bölümü-ANKARA

IR Spektrofotometresi: Shimadzu IRPrestige-21 FT-IR spektrometresi  
Süleyman Demirel Üniversitesi Deneysel ve Gözlemsel Öğrenci Araştırma ve Uygulama Merkezi- ISPARTA

Termal Analiz: Shimadzu TG DTA 60 Termal Analiz Cihazı  
Nevşehir Hacıbektaş Veli Üniversitesi Bilim Teknoloji Uygulama ve Araştırma Merkezi- NEVŞEHİR

Elemental Analiz: LECO CHNS-932 Elemental Analiz Cihazı  
Süleyman Demirel Üniversitesi Deneysel ve Gözlemsel Öğrenci Araştırma ve Uygulama Merkezi- ISPARTA

Manyetik Susseptibilite: Alfa Manyetik Susseptibilite Cihazı  
Nevşehir Hacıbektaş Veli Üniversitesi Fen- Edebiyat Fakültesi Kimya Bölümü- NEVŞEHİR

ICP-Mass Spektrometresi: AGILENT 8800 TRIPLE QUAD ICP

Nevşehir Hacıbektas Veli Üniversitesi Bilim Teknoloji Uygulama ve Araştırma Merkezi-  
NEVŞEHİR

Erime Noktası Tayini: EZ-Melt Automated Melting Point Apparatus

Nevşehir Hacıbektas Veli Üniversitesi Fen- Edebiyat Fakültesi Kimya Bölümü-  
NEVŞEHİR

İletkenlik Ölçümleri: WTW COND 3110 SET1 İletkenlik ölçüm cihazı

Nevşehir Hacıbektas Veli Üniversitesi Fen- Edebiyat Fakültesi Kimya Bölümü-  
NEVŞEHİR

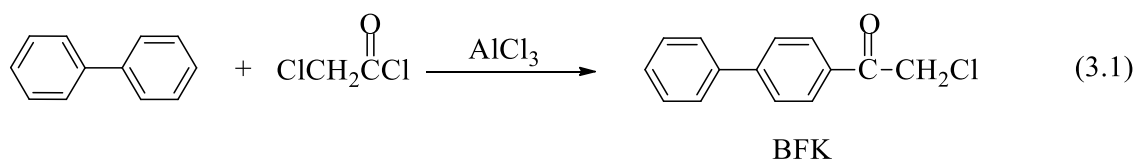
### 3.3. Çalışma Metodu

Bu çalışmada ilk olarak 4-(kloroasetil)bifenil maddesi, bifenilin Friedel-Crafts tepkimesi ile sentezlendi. Daha sonra oksim türevi olan 4-bifenilglioksilohidroksimoil klorür elde edildi [41]. Bu oksim bileşiğinin 2-amino-5-metilpiridin, 2-amino-5-kloropiridin, 2-amino-5-bromopiridin aminleriyle tepkimesinden çeşitli oksim ligandları elde edildi. Bu ligandlar ile beraber fenilalanin ve sistein amino asitleri kullanarak Cu(II), Co(II), Ni(II) asetat tuzları ile kompleksler sentezlendi. Elde edilen tüm maddelerin yapıları FT-IR, element analizi, iletkenlik ölçümleri, TG/DTA, <sup>1</sup>H-NMR, <sup>13</sup>C-NMR ve manyetik susseptibilite yöntemleri kullanılarak aydınlatıldı.

### 3.4. Deneysel Bölüm

#### 3.4.1. Ligand sentezi

##### 3.4.1.1. 4-(Kloroasetil)bifenil sentezi

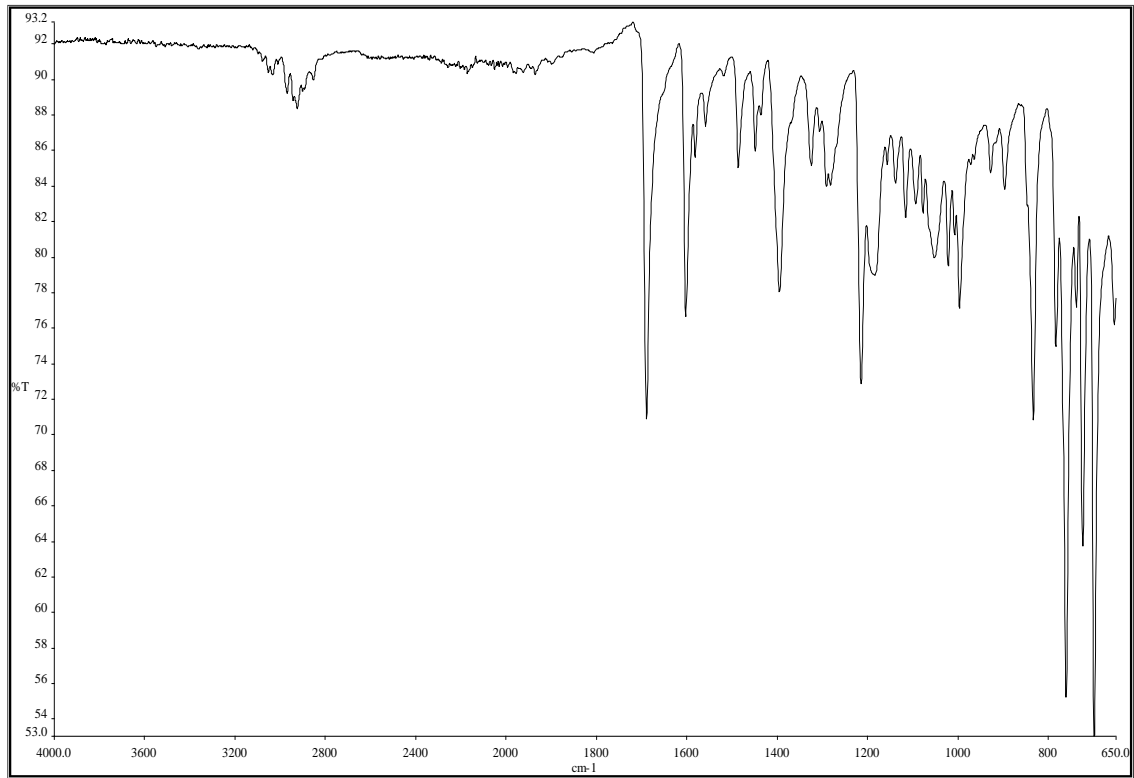


Bu madde literatürde belirtildiği gibi sentezlendi [41].

Alüminyum klorür (0,15 mol; 20 g) 35 mL diklormetan ile üç boyunlu balon içerisine eklendi. Üzerine 40 mL diklormetan içerisinde çözülen bifenil (0,15 mol; 23,13 g) eklendi. Hazırlanan çözelti -10° C'ye kadar soğutuldu. Damlatma hunisine 5 mL

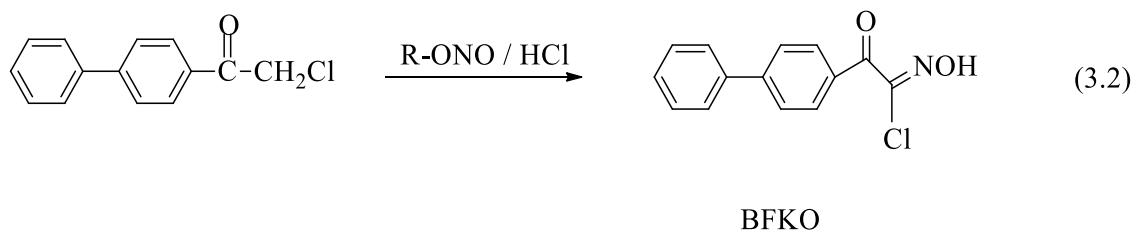
diklorometan ve 12 mL kloroasetil klorür konuldu. Damla damla yaklaşık 60 dakika boyunca üç boyunlu balondaki çözeltiye damlatıldı. Hazırlanan çözelti 4-5 saat 0° C de karıştırıldıktan sonra 5 mL hidroklorik asit ve buz karışımına eklenerek hidroliz edildi. Kloroform ile ekstraksiyon yapılan maddemiz organik faza alındı. 1-2 kez saf su ile yıkandı ve kalsiyum klorür ile kurutuldu. Kurutulan madde etil alkol ile kristallendirilerek saflaştırıldı.

Renk sarı, verim = %79,5, erime noktası = 114,6 °C, molekül ağırlığı = 230,5 g/mol, molekül formülü = C<sub>14</sub>H<sub>11</sub>OCl, IR (cm<sup>-1</sup>) (Şekil 3.1) Ar(C-H) 3052-3028z, 770ş, 688ş; alifatik (C-H) 2896z; C=O 1667ş; Ar(C=C) 1603o; C-C 1220o; C-Cl 850o.



Şekil 3.1. 4-(Kloroasetil)bifenilin FT-IR spektrumu

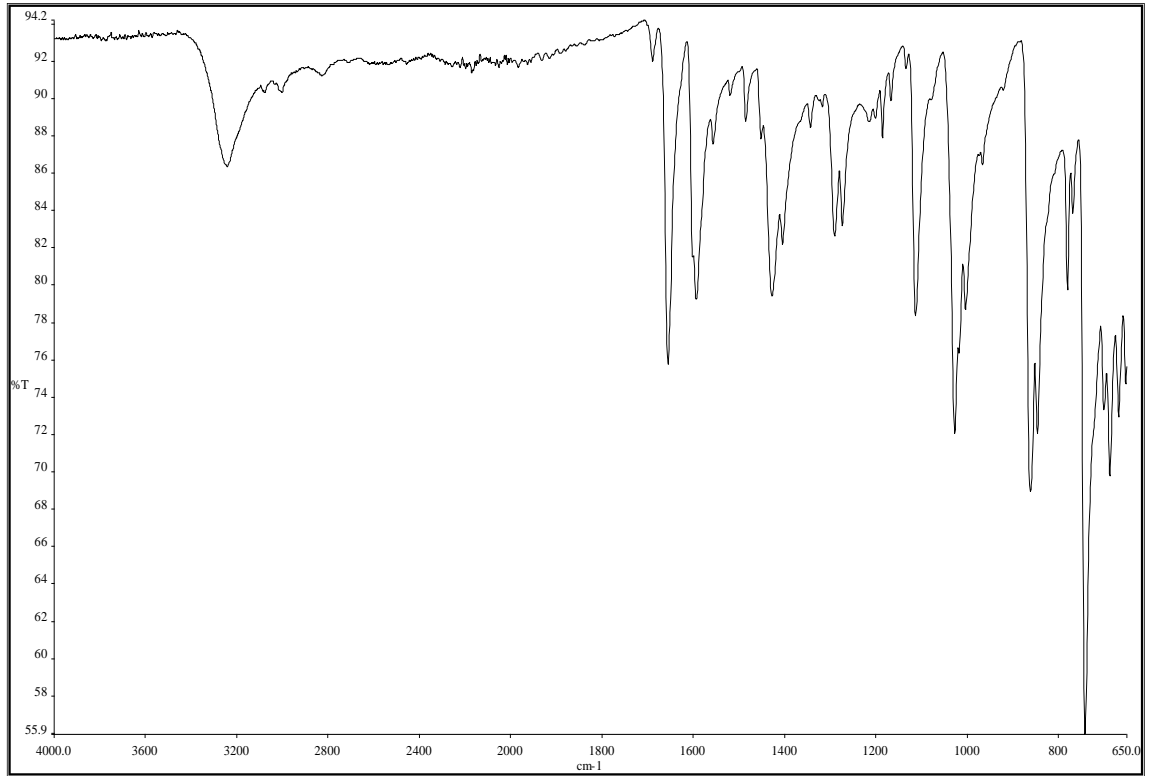
#### 3.4.1.2. 4-Bifenilhidroksimoil klorür sentezi



Bu madde de literatürde belirtildiği gibi elde edildi [41].

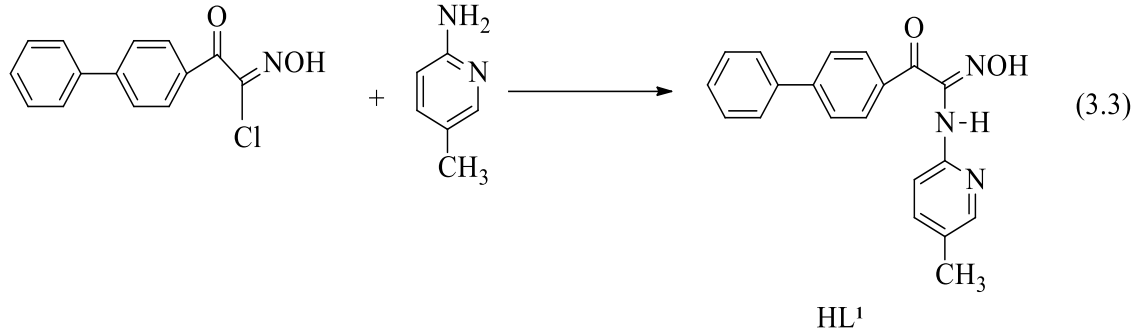
Üç boyunlu balonun içerisine 4-(kloroasetil)bifenil (0,01 mol; 2,303 g) ve 30 mL kloroform eklendi. Balonun bir boynuna içerisinde 2 mL izopentilnitrit bulunan damlatma hunisi, diğer boynuna sülfirik asit ve sodyum klorür reaksiyonundan oluşan hidrojen klorür gazının geçişini sağlayan bir adaptör yerleştirildi. Geri soğutucu altında karıştırılarak ortamdaki 10 dk kuru hidrojen klorür gazı geçirilerek ortam asidik yapıldıktan sonra damlatma hunisi açılarak izopentilnitrit damla damla eklendi. Bir gün soğukta bekletme sonucu çöken madde süzülerek etüvde kurutuldu. Eter-hekzan karışımı ile kristallendirilerek fosfor pentoksit üzerinde kurutuldu.

Renk krem, verim = %82, erime noktası = 169 °C, molekül ağırlığı = 259,5 g/mol, molekül formülü =  $C_{14}H_{10}O_2NCl$ , IR ( $cm^{-1}$ ) (Şekil 3.2) O-H 3251y; Ar(C-H) 3069z, 745o, 681ş; C=O 1654ş; C=N 1590o; C-C 1289o; C-Cl 857ş; N-OH 1032ş.



Şekil 3.2. 4- Bifenilhidroksimoil klorürün FT-IR spektrumu

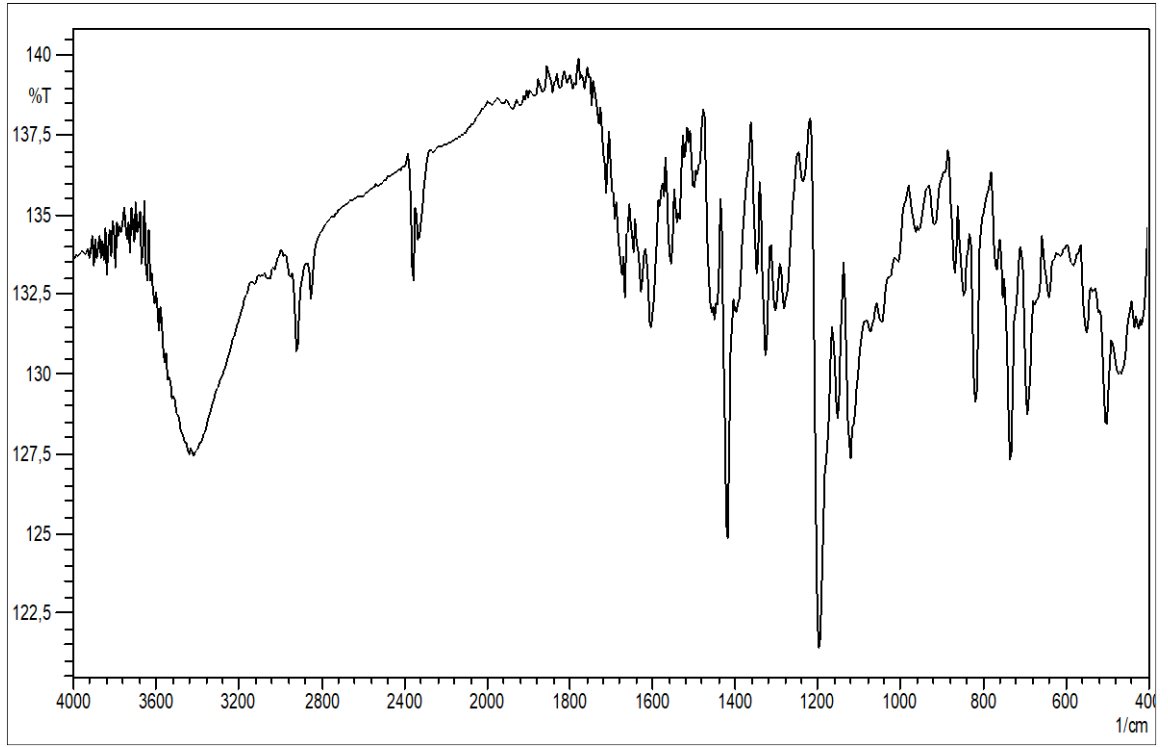
### 3.4.1.3. 4-(2-Amino-5-metilpiridinfenilaminoisonitrosoasetil)bifenil (HL<sup>1</sup>) sentezi



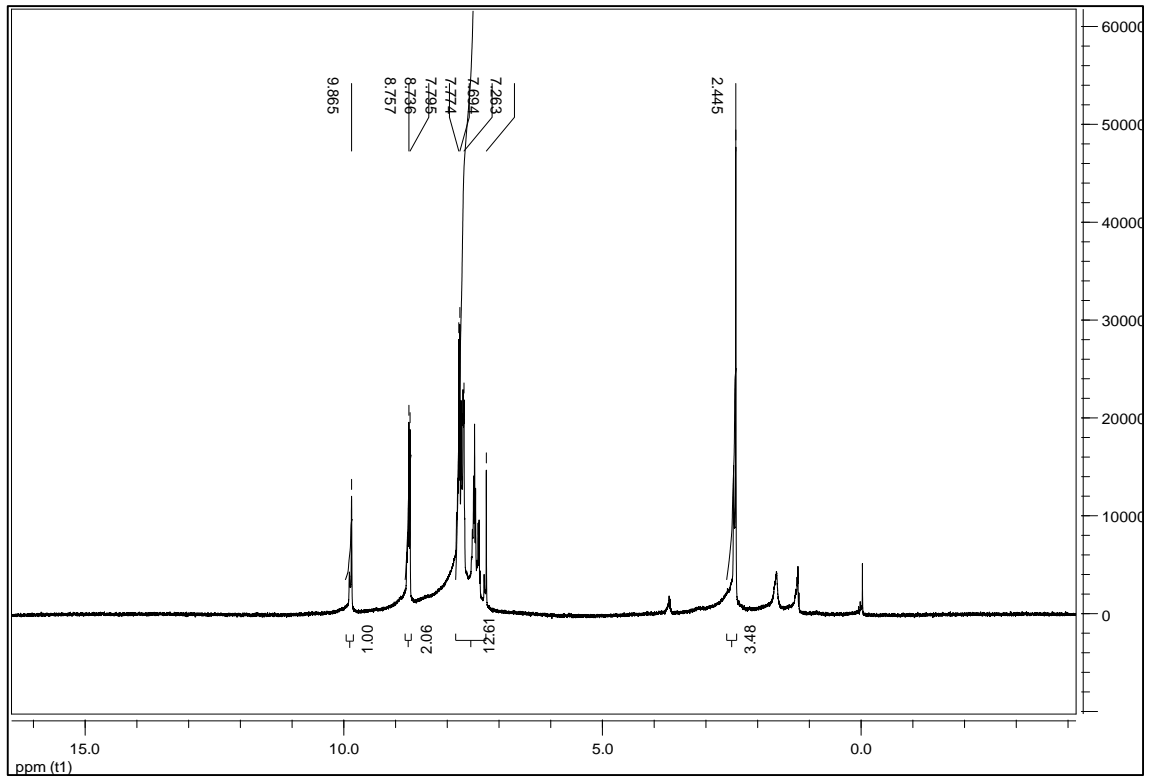
Bu madde benzer literatürlerden faydalanılarak sentezlendi [56].

BFKO (1,5 mmol; 0,38 g) 40 mL etil alkolde çözüldü. Üzerine 2-amino-5-metilpiridin (3,0 mmol; 0,32 g) 20 mL etanolde çözümlenerek damla damla eklendi. Çözelti 1 saat 0°C de, iki saat oda sıcaklığında olmak üzere 3 saat karıştırıldı. Sonra saf su ve %1'lik NaHCO<sub>3</sub> ile çöktürülerek süzöldü. Etil alkol ile kristallendirilerek P<sub>4</sub>O<sub>10</sub> üzerinde kurutuldu.

Renk haki, verim = %77, erime noktası = 245,7 °C, moleköl ağırlığı = 331,37 g/mol, moleköl formölü = C<sub>20</sub>H<sub>17</sub>N<sub>3</sub>O<sub>2</sub>, element analizi teorik (deneysel) %C: 59,11 (59,44); H: 5,13 (5,22); N: 9,51 (9,97); IR (cm<sup>-1</sup>) (Şekil 3.3) O-H 3421y, 819o; N-H 3279z; Ar(C-H) 3055z, 735o, 694o; alifatik (C-H) 2918z; C=O 1668o; C=N 1604o; Ar(C=C) 1419ş; C-O 1201ş; C-N 1151o; C-C 1120o; N-O 966z, <sup>1</sup>H-NMR(CDCl<sub>3</sub>) (Şekil 4.1) N-OH (s, 1H) 9,88 ppm; N-H (s, 1H) 7,26 ppm, Ar (C-H) (m, 12H) 7,40-8,77 ppm; alifatik (C-H) (s,3H) 2,45 ppm.

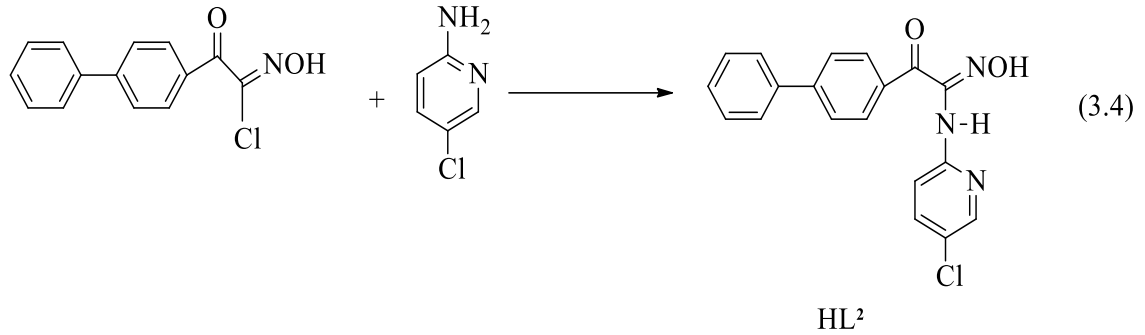


Şekil 3.3. 4-(2-Amino-5-metilpiridinfenilaminoisonitrosoasetil)bifenilin FT-IR spektrumu



Şekil 3.4. 4-(2-Amino-5-metilpiridinfenilaminoisonitrosoasetil)bifenilin <sup>1</sup>H-NMR spektrumu

#### 3.4.1.4. 4-(2-Amino-5-kloropiridinfenilaminoisonitrosoasetil)bifenil (HL<sup>2</sup>) sentezi

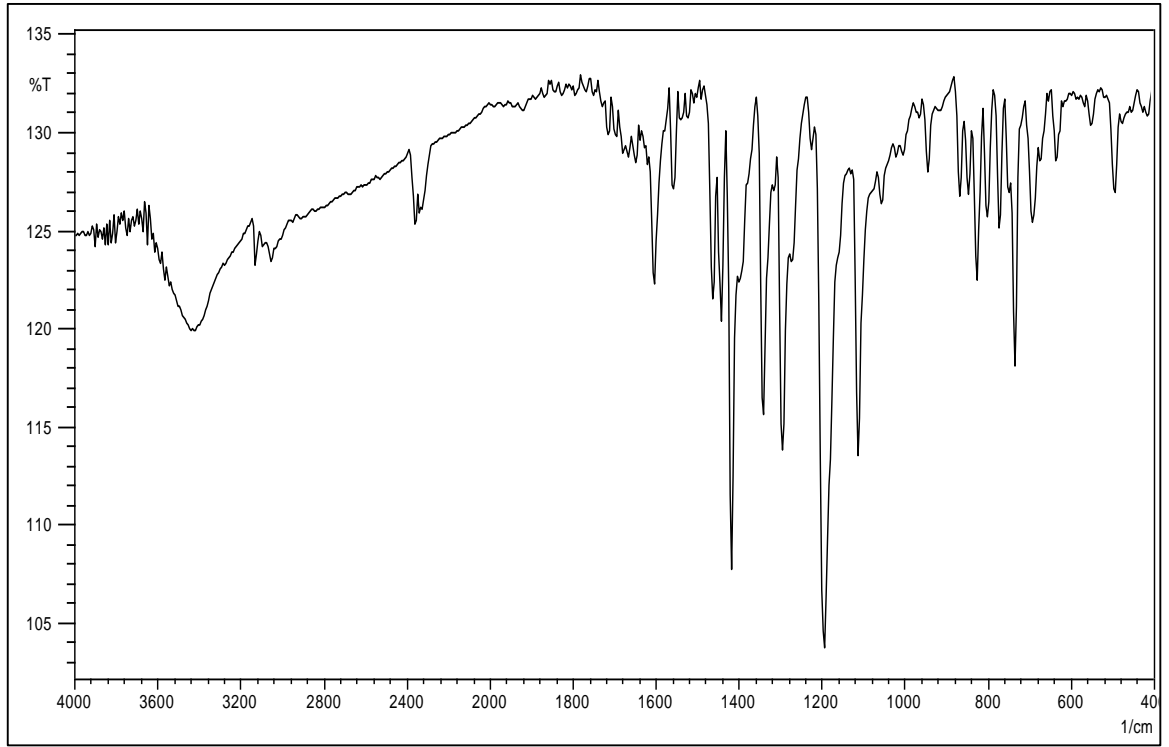


Bu madde benzer literatürlerden faydalanılarak sentezlendi [56].

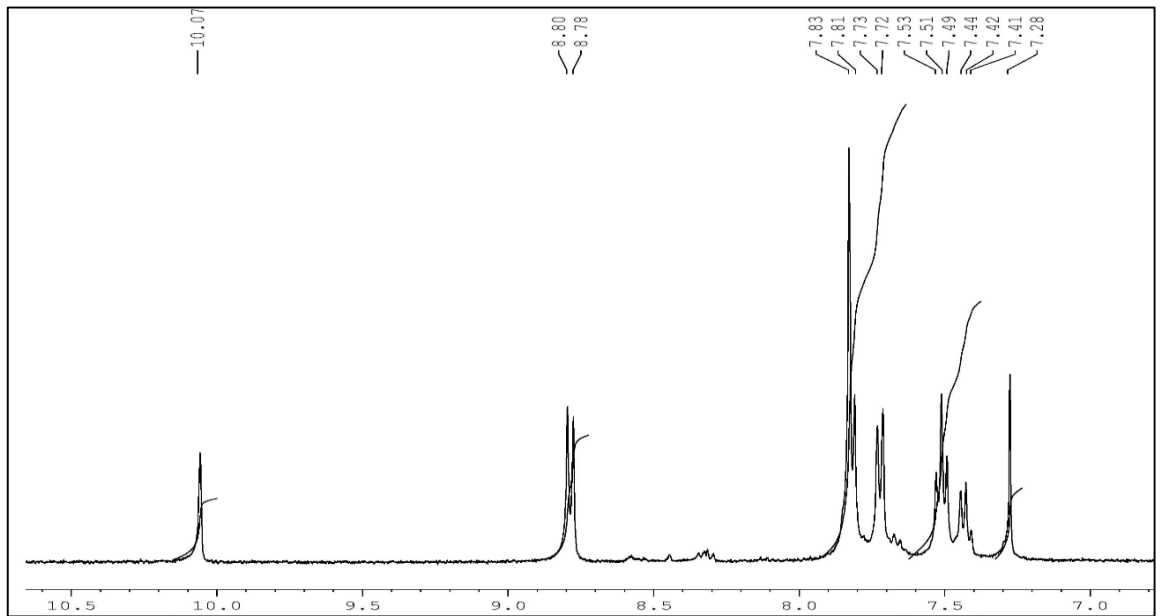
BFKO (1,5 mmol; 0,38 g) 40 mL etil alkolde çözüldü. Üzerine 2-amino-5-kloropiridin (3,0 mmol; 0,39 g) 20 mL etanolde çözülerek damla damla eklendi. Çözelti 1 saat 0°C de, iki saat oda sıcaklığında olmak üzere 3 saat karıştırıldı. Sonra saf su ve %1'lik NaHCO<sub>3</sub> ile çöktürülerek süzöldü. Etil alkol ile kristallendirilerek P<sub>4</sub>O<sub>10</sub> üzerinde kurutuldu.

Renk fıstık yeşili, verim = %80, erime noktası = 248,4°C, moleköl ağırlığı = 351,79 g/mol, moleköl formölü = C<sub>19</sub>H<sub>14</sub>N<sub>3</sub>O<sub>2</sub>Cl, element analizi teorik (deneysel) %C: 70,09 (69,87); H: 4,06 (4,01); N: 12,01(11,94); IR (cm<sup>-1</sup>) (Şekil 3.6) O-H 3425y, 828o; N-H 3263z; Ar(C-H) 3126z, 738o, 698o; alifatik (C-H) 3055z; C=O 1672z; C=N 1604o; Ar(C=C) 1418ş; C-O 1197ş; C-N 1114o; C-C 1056z; N-O 947z; <sup>1</sup>H-NMR(CDCl<sub>3</sub>) (Şekil 4.1) N-OH ( s, 1H) 10,07 ppm; N-H (s,1H) 7,28, Ar (C-H) (m, 12H) 7,41-8,80 ppm; <sup>13</sup>C-NMR (CDCl<sub>3</sub>) (Şekil 3.8), C(karbonil) 159,39 ppm, C(oksim) 153,10 ppm, C(aromatik) 124,50-144,56 ppm.

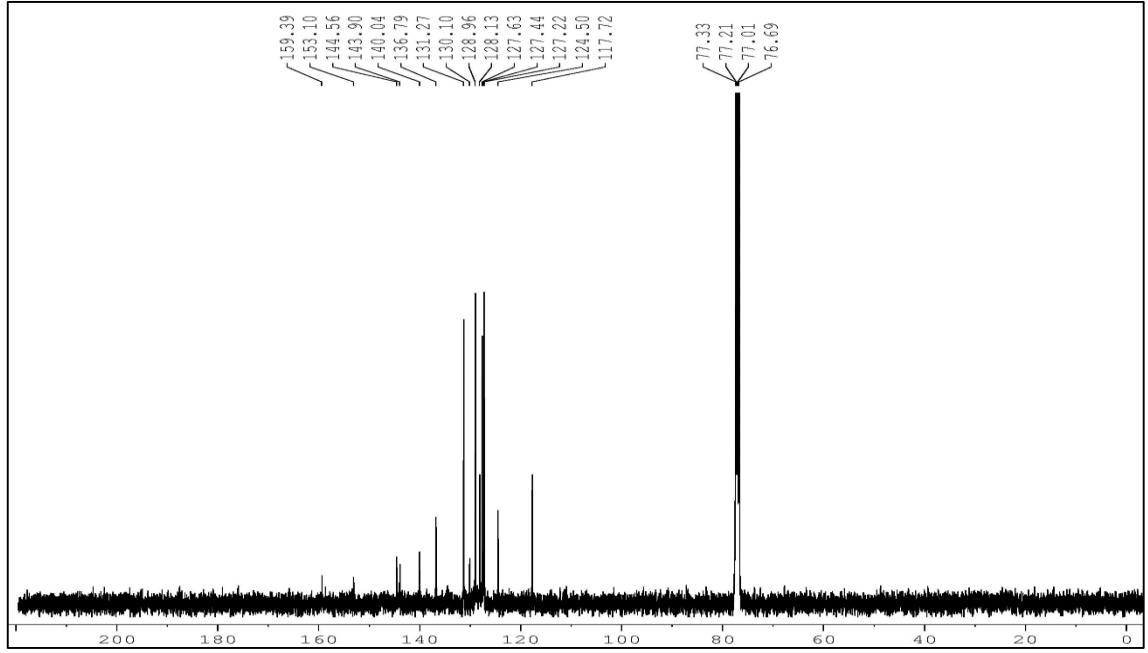




Şekil 3.5. 4-(2-Amino-5-kloropiridinfenilaminoisonitrosoasetil)bifenilin FT-IR spektrumu

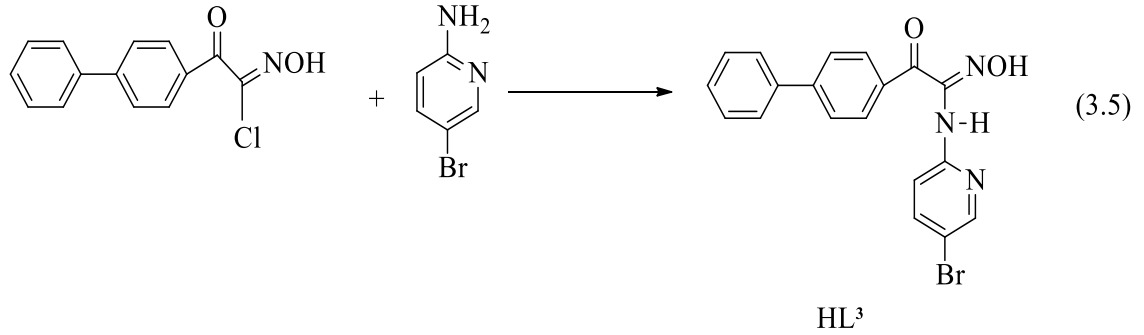


Şekil 3.6. 4-(2-Amino-5-kloropiridinfenilaminoisonitrosoasetil)bifenilin <sup>1</sup>H-NMR spektrumu



Şekil 3.7. 4-(2-Amino-5-kloropiridinfenilaminoisonitrosoasetil)bifenilin  $^{13}\text{C}$ -NMR spektrumu

### 3.4.1.5. 4-(2-Amino-5-bromopiridinfenilaminoisonitrosoasetil)bifenil ( $\text{HL}^3$ ) sentezi

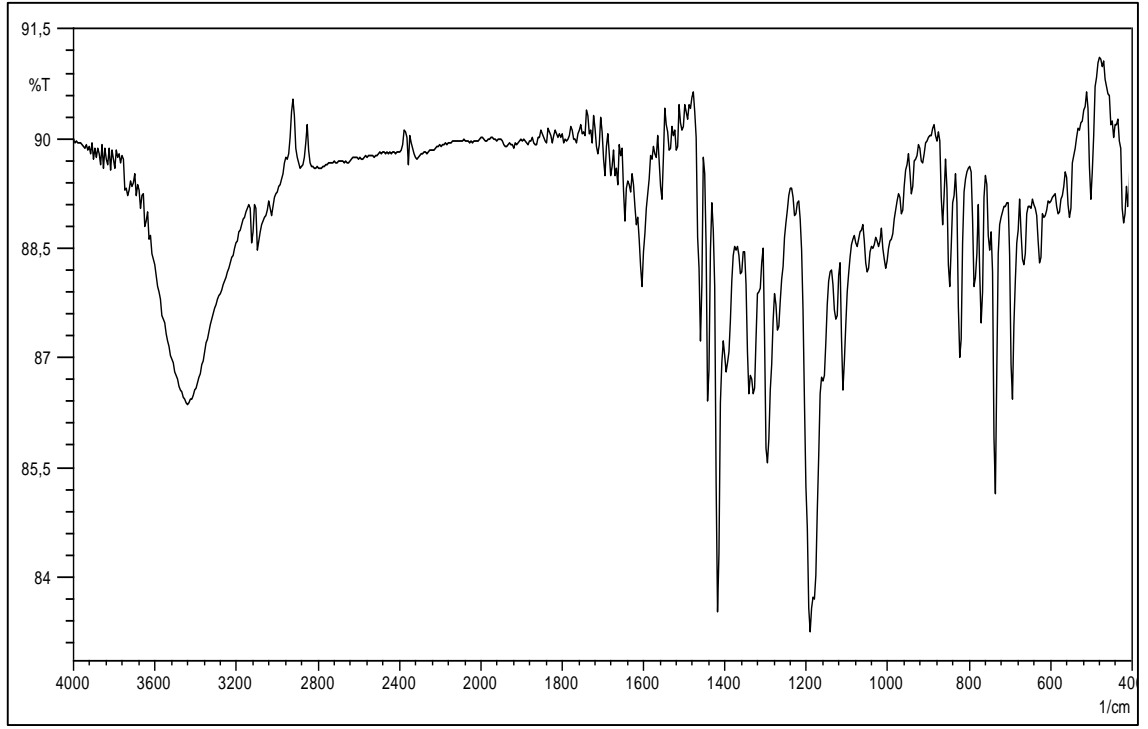


Bu madde benzer literatürlerden faydalanılarak sentezlendi [56].

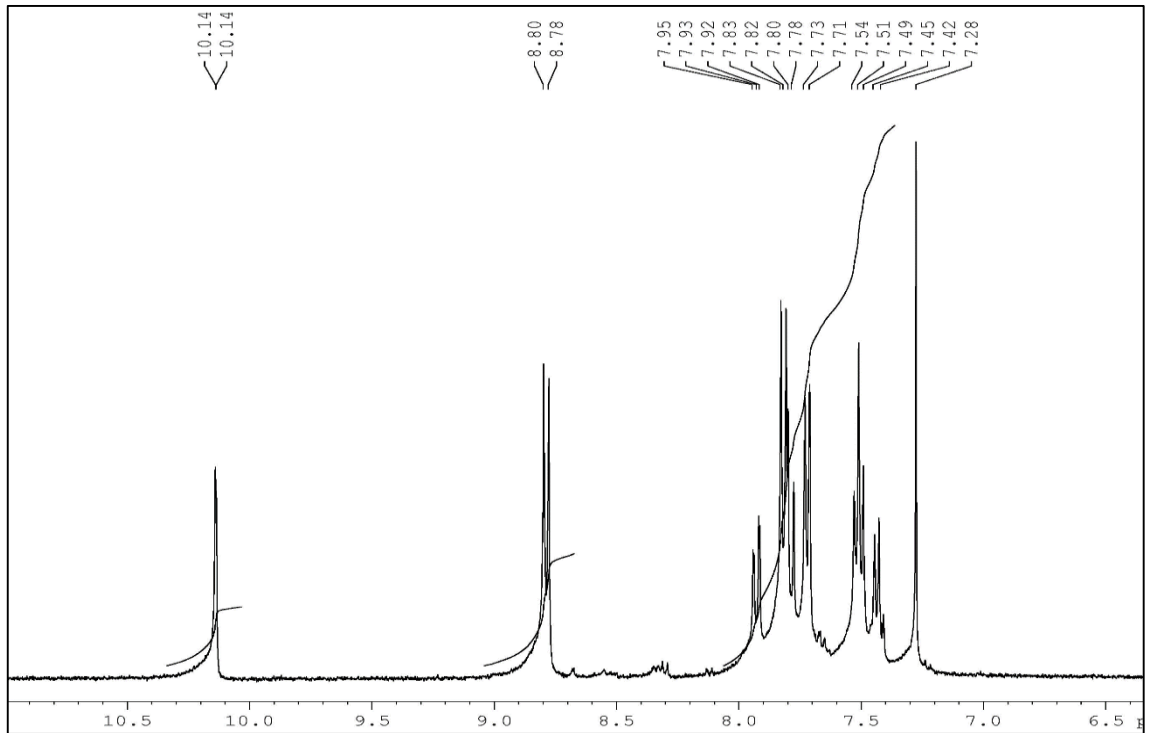
BFKO (1,5 mmol; 0,38 g) 40 mL etil alkolde çözüldü. Üzerine 2-amino-5-bromopiridin (3,0 mmol; 0,52 g) 20 mL etanolde çözülerek damla damla eklendi. Çözelti 1 saat  $0^\circ\text{C}$  de, iki saat de oda sıcaklığında olmak üzere 3 saat boyunca karıştırıldı. Daha sonra saf su ve %1'lik  $\text{NaHCO}_3$  ile çöktürülerek süzüldü. Etil alkol ile kristallendirilerek  $\text{P}_4\text{O}_{10}$  üzerinde kurutuldu.

Renk fıstık yeşili, verim = %82, erime noktası =  $238,4^\circ\text{C}$ , molekül ağırlığı = 396,24 g/mol, molekül formülü =  $\text{C}_{19}\text{H}_{14}\text{N}_3\text{O}_2\text{Br}$ , element analizi teorik (deneysel) %C: 61,96 (62,29); H: 3,46 (3,56); N: 10,53 (10,60); IR ( $\text{cm}^{-1}$ ) (Şekil 3.9) O-H 3439y, 825o; N-H 3263z; Ar(C-H) 3086z, 738o, 694o; alifatik (C-H) 3022z; C=O 1647o; C=N 1604o;

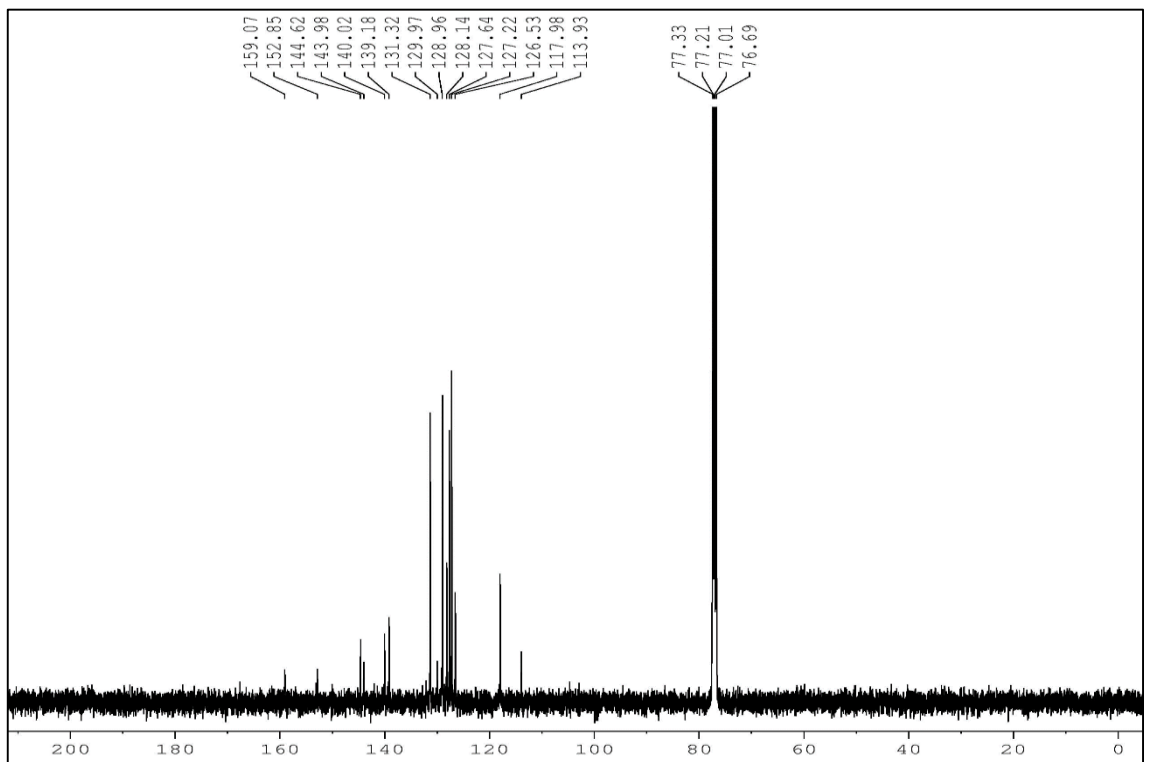
Ar(C=C) 1419 $\delta$ ; C-O 1192 $\delta$ ; C-N 1130 $\delta$ ; C-C 1112 $\delta$ ; N-O 1002 $\delta$ ,  $^1\text{H-NMR}(\text{CDCl}_3)$  (Şekil 4.1) N-OH (s, 1H) 10,07 ppm; N-H (s 1H) 7,28 ppm; Ar (C-H) (m, 12H) 7,42-8,80 ppm;  $^{13}\text{C-NMR}(\text{CDCl}_3)$  (Şekil 3.11), C(karbonil) 159,07 ppm, C(oksim) 152,85 ppm, C(aromatik) 117,98-144,62 ppm.



Şekil 3.8. 4-(2-Amino-5-bromopiridinfenilaminoisonitrosoasetil)bifenilin FT-IR spektrumu



Şekil 3.9. 4-(2-Amino-5-bromopiridinfenilaminoisonitrosoasetil)bifenilin  $^1\text{H}$ -NMR spektrumu

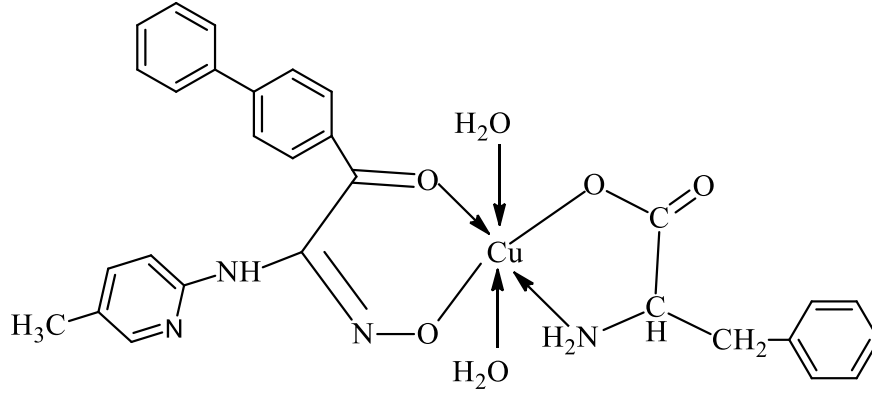


Şekil 3.10. 4-(2-Amino-5-bromopiridinfenilaminoisonitrosoasetil)bifenilin  $^{13}\text{C}$ -NMR spektrumu

### 3.5. 1. Metal Komplekslerinin Sentezi

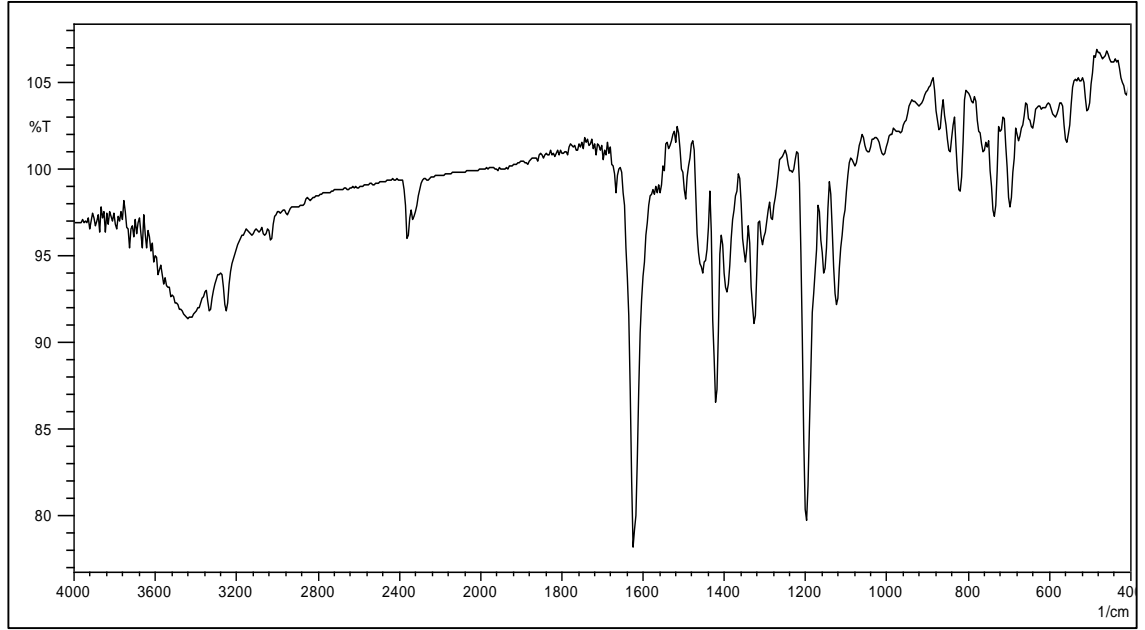
#### 3.5.1.1. Fenilalanin (phe) oksim komplekslerinin sentezleri

**[CuL<sup>1</sup>(phe)(H<sub>2</sub>O)<sub>2</sub>] kompleksi sentezi:** Cu(CH<sub>3</sub>COO)<sub>2</sub>·4H<sub>2</sub>O (1,5 mmol; 0,29 g) 50 mL ve HL<sup>1</sup> (1,5 mmol; 0,16 g) 30 mL etanolde ayrı ayrı çözüldü. İki çözelti N<sub>2</sub> gazı atmosferinde 30 dk boyunca geri soğutucu altında karıştırıldı. Üzerine 10 mL etanol içinde 1,5 mL 1 M etanolde 1M KOH çözeltisinde çözülen fenilalanin (1,5 mmol; 0,24 g) eklendi. Dört saat boyunca N<sub>2</sub> gazı atmosferinde, geri soğutucu altında karıştırılan çözelti soğuk etanol ve soğuk su ile yıkandı, P<sub>4</sub>O<sub>10</sub> üzerinde kurutuldu.



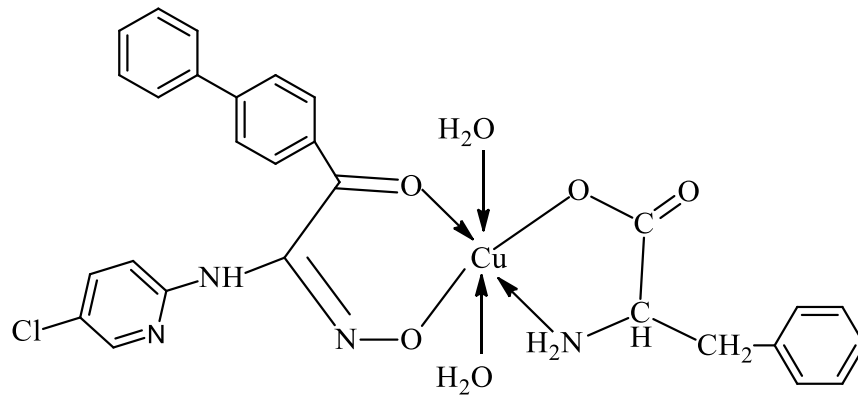
Şekil 3.11. [CuL<sup>1</sup>(phe)(H<sub>2</sub>O)<sub>2</sub>] kompleksinin yapısı

Renk haki, verim = % 73,4, erime noktası = 236,2 °C, molekül ağırlığı = 594,12 g/mol, molekül formülü = C<sub>29</sub>H<sub>30</sub>N<sub>4</sub>O<sub>6</sub>Cu, element analizi teorik (deneysel) %C: 58,63 (58,98); H: 5,09 (4,85); N: 9,43 (10,27); Cu: 10,07 (10,42), B.M<sub>(µeff)</sub> = 1,40, İletkenlik (Ω<sup>-1</sup>cm<sup>2</sup>mol<sup>-1</sup>) = 7,3, IR (cm<sup>-1</sup>) (Şekil 3.13) O-H 3437y, 821o; N-H 3253o; Ar(C-H) 3059z, 738o, 698o; alifatik (C-H) 3028z; C=O 1667z; C=N 1625ş; Ar(C=C) 1423ş; C-O 1202ş; C-N 1157z; C-C 1124o; N-O 1006z; M-N 504z; M-O 412z.



Şekil 3.12.  $[\text{CuL}^1(\text{phe})(\text{H}_2\text{O})_2]$  kompleksinin FT-IR Spektrumu

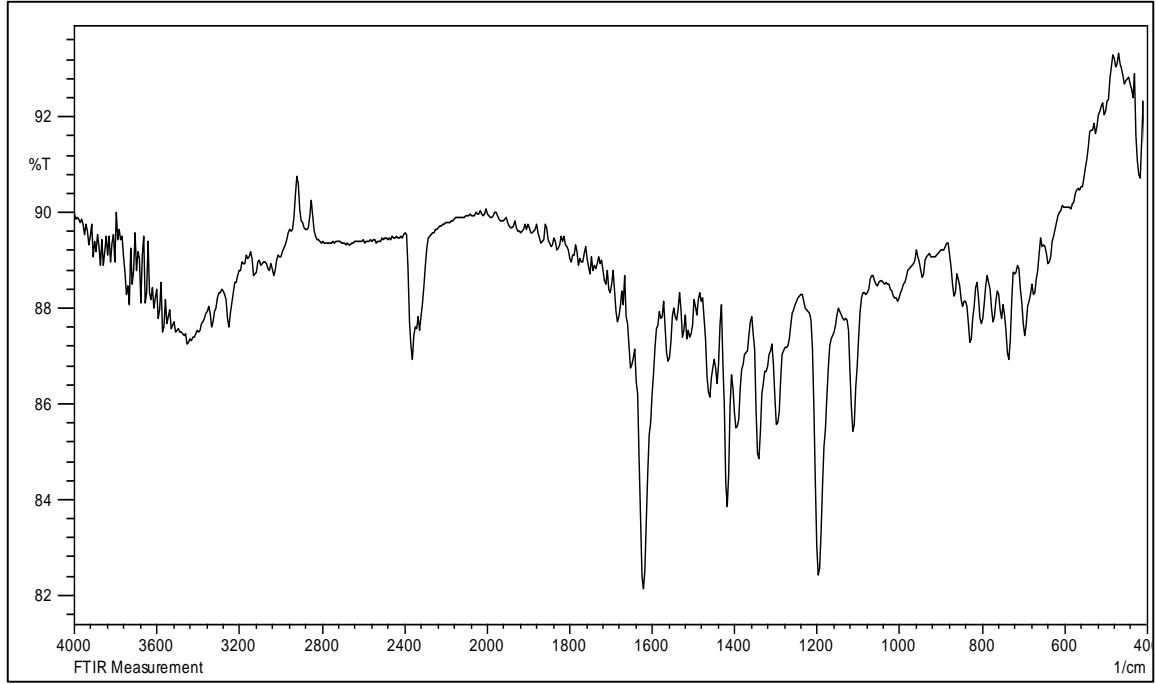
**$[\text{CuL}^2(\text{phe})(\text{H}_2\text{O})_2]$  kompleksi sentezi:**  $\text{Cu}(\text{CH}_3\text{COO})_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$  (1,5 mmol; 0,29 g) 50 mL ve  $\text{HL}^2$  (1,5 mmol; 0,19 g) 30 mL etanolde ayrı ayrı çözüldü. İki çözelti  $\text{N}_2$  gazı atmosferinde 30 dk boyunca geri soğutucu altında karıştırıldı. Üzerine 10 mL etanol içinde 1,5 mL 1 M etanolde 1M KOH çözeltisinde çözülen fenilalanin (1,5 mmol; 0,24 g) eklendi. Dört saat boyunca  $\text{N}_2$  gazı atmosferinde, geri soğutucu altında karıştırılan çözelti soğuk etanol ve soğuk su ile yıkandı,  $\text{P}_4\text{O}_{10}$  üzerinde kurutuldu.



Şekil 3.13.  $[\text{CuL}^2(\text{phe})(\text{H}_2\text{O})_2]$  kompleksinin yapısı

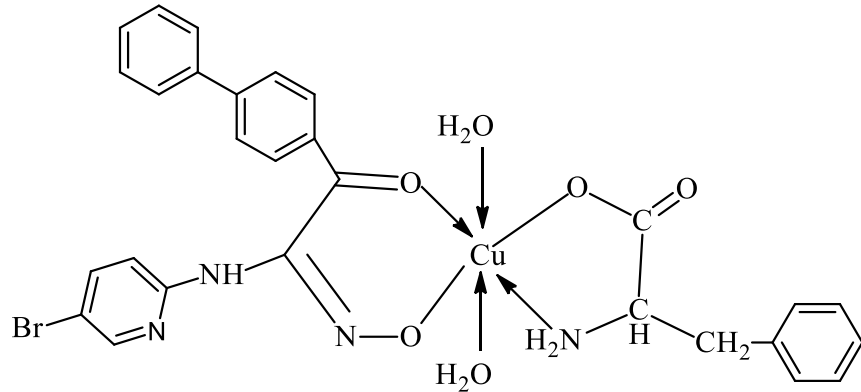
Renk fındık yeşili, verim = % 71,2, erime noktası = 241,3 °C, molekül ağırlığı = 614,54 g/mol, molekül formülü =  $\text{C}_{28}\text{H}_{27}\text{N}_4\text{O}_6\text{ClCu}$ , element analizi teorik (deneysel) %C: 54,72 (55,04); H: 4,43 (4,47); N: 9,12 (9,67); Cu: 10,34 (10,15),  $\text{B.M}_{(\mu\text{eff})} = 1,64$ , İletkenlik ( $\Omega^{-1}$

$^1\text{cm}^2\text{mol}^{-1}$ ) = 8,1, IR ( $\text{cm}^{-1}$ ) (Şekil 3.15) O-H 3458y, 827z; N-H 3334z, 3253z; Ar(C-H) 3116z, 738o, 698o; alifatik (C-H) 3028z; C=O 1653z; C=N 1625ş; Ar(C=C) 1421ş; C-O 1193ş; C-N 1139z; C-C 1112o; N-O 1002z.



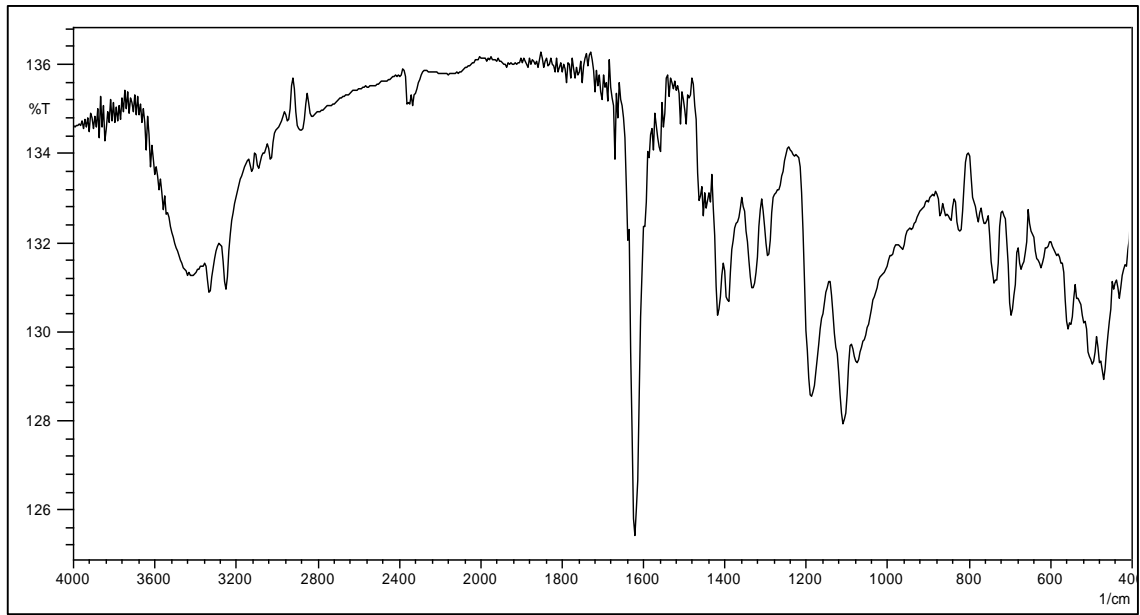
Şekil 3.14.  $[\text{CuL}^2(\text{phe})(\text{H}_2\text{O})_2]$  kompleksinin FT-IR Spektrumu

**$[\text{CuL}^3(\text{phe})(\text{H}_2\text{O})_2]$  kompleksi sentezi:**  $\text{Cu}(\text{CH}_3\text{COO})_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$  (1,5 mmol; 0,29 g) 50 mL ve  $\text{HL}^3$  (1,5 mmol; 0,26 g) 30 mL etanolde ayrı ayrı çözüldü. İki çözelti  $\text{N}_2$  gazı atmosferinde 30 dk boyunca geri soğutucu altında karıştırıldı. Üzerine 10 mL etanol içinde 1,5 mL 1 M etanolde 1M KOH çözeltisinde çözülen fenilalanin (1,5 mmol; 0,24 g) eklendi. Dört saat boyunca  $\text{N}_2$  gazı atmosferinde, geri soğutucu altında karıştırılan çözelti soğuk etanol ve soğuk su ile yıkandı,  $\text{P}_4\text{O}_{10}$  üzerinde kurutuldu.



Şekil 3.15.  $[\text{CuL}^3(\text{phe})(\text{H}_2\text{O})_2]$  kompleksinin yapısı

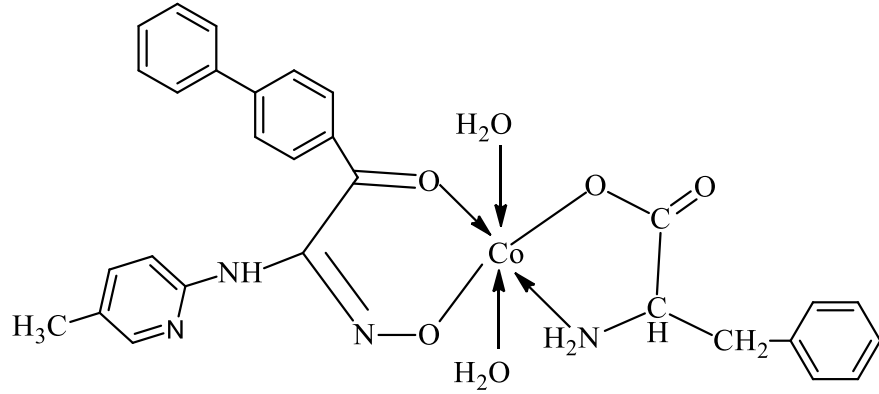
Renk koyu fıstık yeşili, verim = % 72,6, erime noktası = 251,2 °C, molekül ağırlığı = 658,99 g/mol, molekül formülü =  $C_{28}H_{27}N_4O_6BrCu$ , element analizi teorik (deneysel) %C: 51,03 (51,50); H: 4,13 (4,13); N: 8,50 (8,37); Cu: 9,64 (10,09),  $B.M_{(\mu\text{eff})} = 1,73$ , İletkenlik ( $\Omega^{-1}\text{cm}^2\text{mol}^{-1}$ ) = 12,6, IR ( $\text{cm}^{-1}$ ) (Şekil 3.17) O-H 3432y, 823z; N-H 3329z, 3253z; Ar(C-H) 3034z, 738o, 698o; alifatik (C-H) 2945z; C=O 1670z; C=N 1620ş; Ar(C=C) 1417o; C-O 1192ş; C-N 1161z; C-C 1109ş; N-O 968z.



Şekil 3.16.  $[CuL^3(phe)(H_2O)_2]$  kompleksinin FT-IR Spekturumu

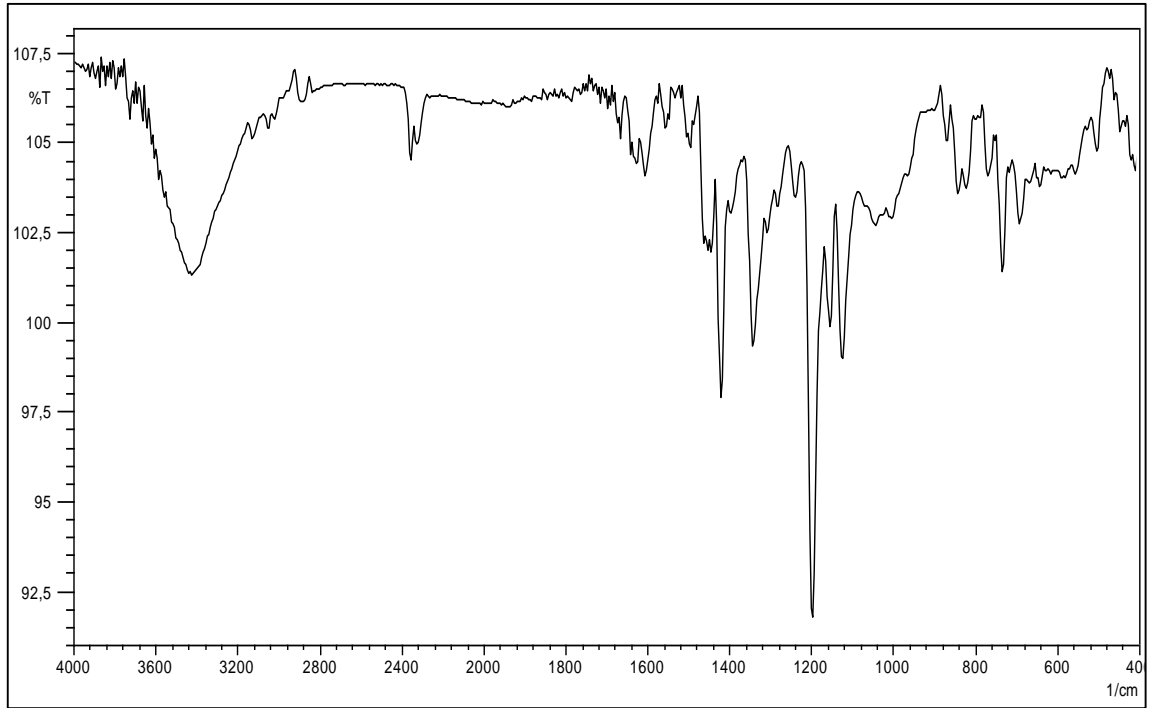
**[CoL<sup>1</sup>(phe)(H<sub>2</sub>O)<sub>2</sub>] kompleksi sentezi:**  $Co(CH_3COO)_2 \cdot 4H_2O$  (1,5 mmol; 0,37 g) 50 mL ve  $HL^1$  (1,5 mmol; 0,16 g) 30 mL etanolde ayrı ayrı çözüldü. İki çözelti  $N_2$  gazı atmosferinde 30 dk boyunca geri soğutucu altında karıştırıldı. Üzerine 10 mL etanol içinde 1,5 mL 1 M etanolde 1M KOH çözeltisinde çözülen fenilalanin (1,5 mmol; 0,24 g) eklendi. Dört saat boyunca  $N_2$  gazı atmosferinde, geri soğutucu altında karıştırılan çözelti soğuk etanol ve soğuk su ile yıkandı,  $P_4O_{10}$  üzerinde kurutuldu.





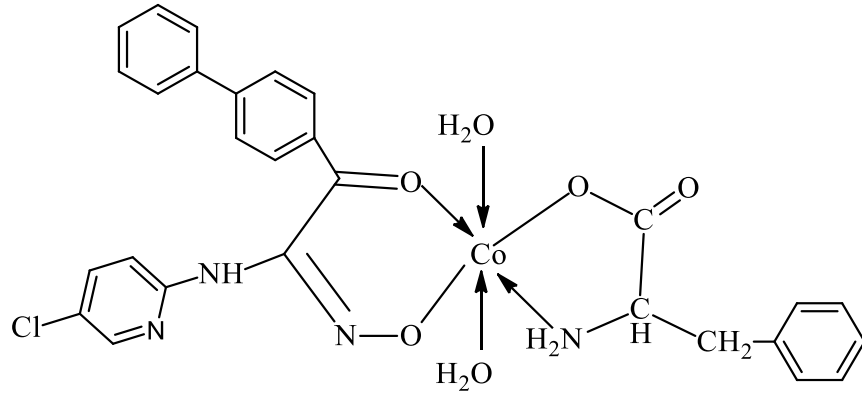
Şekil 3.17.  $[\text{CoL}^1(\text{phe})(\text{H}_2\text{O})_2]$  kompleksinin yapısı

Renk fıstık yeşili, verim = % 70,1, erime noktası= 268,3 °C, molekül ağırlığı = 589,50 g/mol, molekül formülü =  $\text{C}_{29}\text{H}_{30}\text{N}_4\text{O}_6\text{Co}$ , element analizi teorik (deneysel) %C: 59,09 (59,60); H: 5,13 (5,39); N: 9,50 (9,18); Co: 10,00 (9,70),  $B.M_{(\mu_{\text{eff}})} = 0,95$ , İletkenlik ( $\Omega^{-1}\text{cm}^2\text{mol}^{-1}$ ) = 6,7, IR ( $\text{cm}^{-1}$ ) (Şekil 3.19) O-H 3431y, 821o; N-H 3259z; Ar(C-H) 3042z, 734o, 694z; alifatik (C-H) 3014z; C=O 1664w; C=N 1625o,1606o; Ar(C=C) 1421ş; C-O 1197ş; C-N 1157o; C-C 1126o; N-O 1002z.



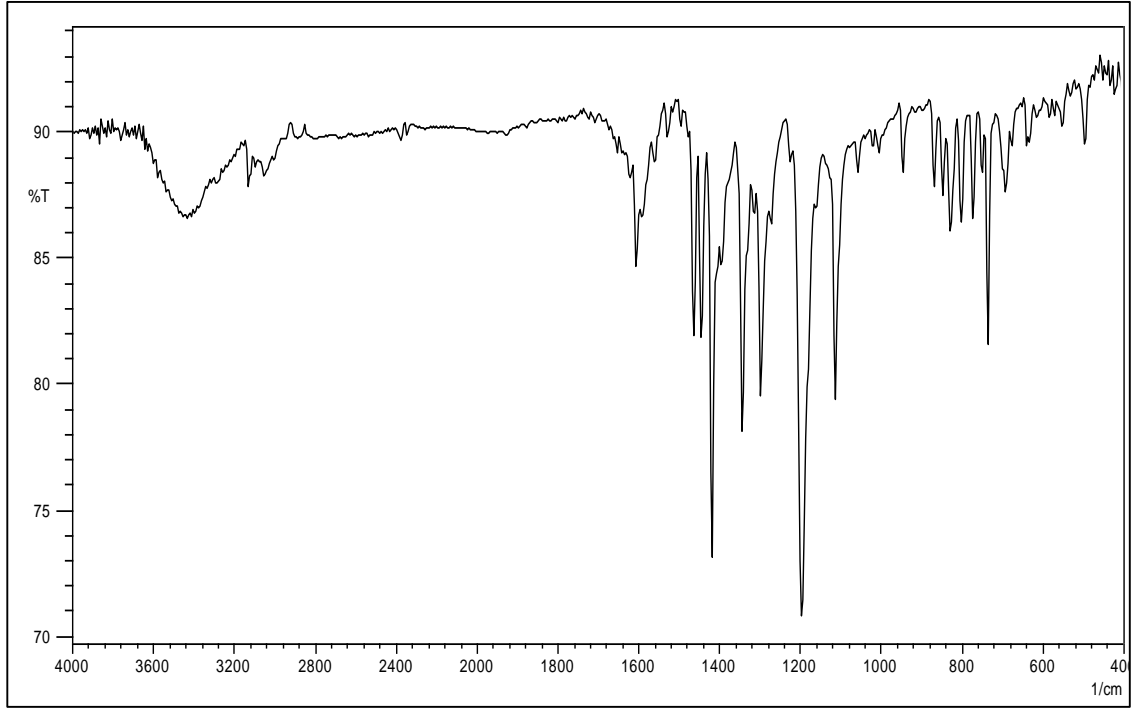
Şekil 3.18.  $[\text{CoL}^1(\text{phe})(\text{H}_2\text{O})_2]$  kompleksinin FT-IR Spektrumu

**[CoL<sup>2</sup>(phe)(H<sub>2</sub>O)<sub>2</sub>] kompleksi sentezi:** Co(CH<sub>3</sub>COO)<sub>2</sub>·4H<sub>2</sub>O (1,5 mmol; 0,37 g) 50 mL ve HL<sup>2</sup> (1,5 mmol; 0,19 g) 30 mL etanolde ayrı ayrı çözüldü. İki çözelti N<sub>2</sub> gazı atmosferinde 30 dk boyunca geri soğutucu altında karıştırıldı. Üzerine 10 mL etanol içinde 1,5 mL 1 M etanolde 1M KOH çözeltisinde çözülen fenilalanin (1,5 mmol; 0,24 g) eklendi. Dört saat boyunca N<sub>2</sub> gazı atmosferinde, geri soğutucu altında karıştırılan çözelti soğuk etanol ve soğuk su ile yıkandı, P<sub>4</sub>O<sub>10</sub> üzerinde kurutuldu.



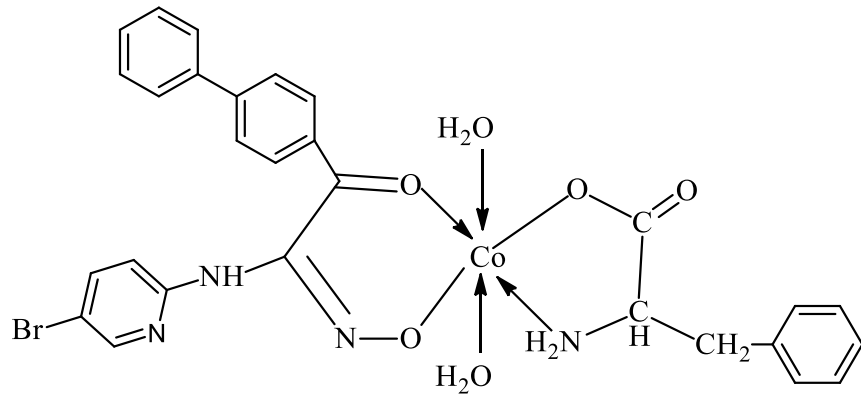
Şekil 3.19. [CoL<sup>2</sup>(phe)(H<sub>2</sub>O)<sub>2</sub>] kompleksinin yapısı

Renk açıkfıstık yeşili, verim = % 67,3, erime noktası= 255,4 °C, molekül ağırlığı = 609,92 g/mol, molekül formülü = C<sub>28</sub>H<sub>27</sub>N<sub>4</sub>O<sub>6</sub>ClCo, element analizi teorik (deneysel) %C: 55,14 (55,13); H: 4,46 (4,93); N: 9,19 (8,74); Co: 9,66 (9,96), B.M<sub>(μeff)</sub> = 1,58, İletkenlik (Ω<sup>-1</sup>cm<sup>2</sup>mol<sup>-1</sup>) = 8,1, IR (cm<sup>-1</sup>) (Şekil 3.21) O-H 3431y, 827o; N-H 3280z, 3130z; Ar(C-H) 3055z, 734o,; alifatik (C-H) 2953z; C=O 1653z; C=N 1606o; Ar(C=C) 1421ş; C-O 1193ş; C-N 1157z; C-C 1114ş; N-O 1006z.



Şekil 3.20.  $[\text{CoL}^2(\text{phe})(\text{H}_2\text{O})_2]$  kompleksinin FT-IR Spektrumu

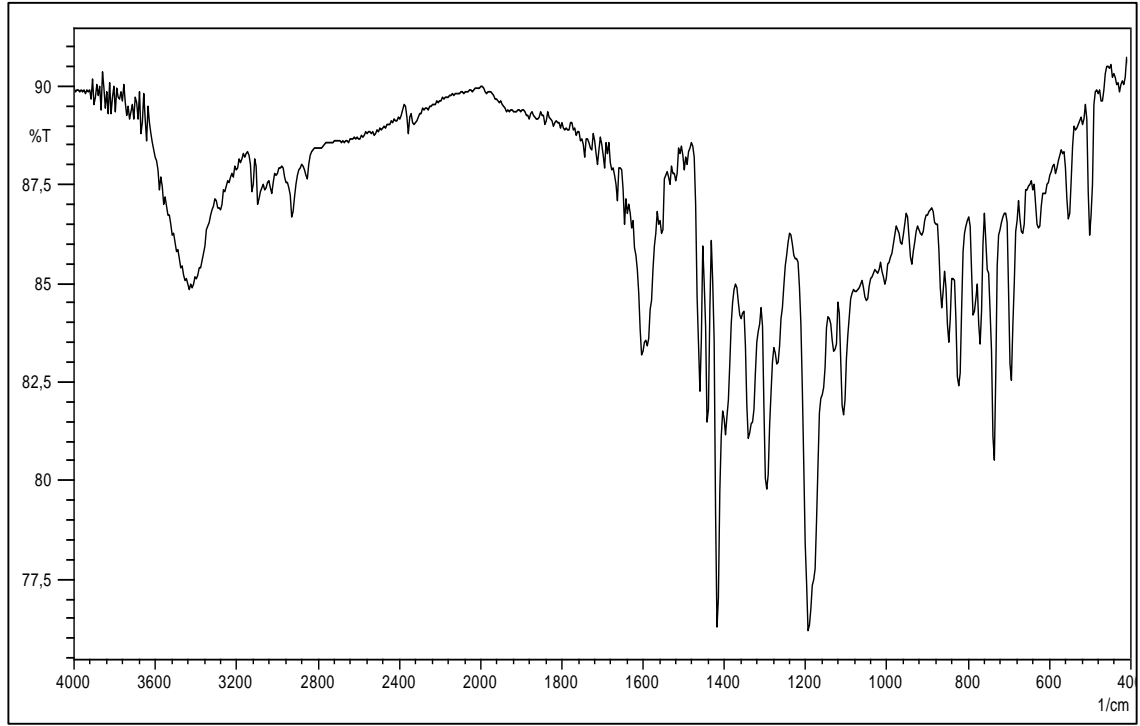
**$[\text{CoL}^3(\text{phe})(\text{H}_2\text{O})_2]$  kompleksi sentezi:**  $\text{Co}(\text{CH}_3\text{COO})_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$  (1,5 mmol; 0,37 g) 50 mL ve  $\text{HL}_3$  (1,5 mmol; 0,26 g) 30 mL etanolde ayrı ayrı çözüldü. İki çözelti  $\text{N}_2$  gazı atmosferinde 30 dk boyunca geri soğutucu altında karıştırıldı. Üzerine 10 mL etanol içinde 1,5 mL 1 M etanolde 1M KOH çözeltisinde çözülen fenilalanin (1,5 mmol; 0,24 g) eklendi. Dört saat boyunca  $\text{N}_2$  gazı atmosferinde, geri soğutucu altında karıştırılan çözelti soğuk etanol ve soğuk su ile yıkandı,  $\text{P}_4\text{O}_{10}$  üzerinde kurutuldu.



Şekil 3.21.  $[\text{CoL}^3(\text{phe})(\text{H}_2\text{O})_2]$  kompleksinin yapısı

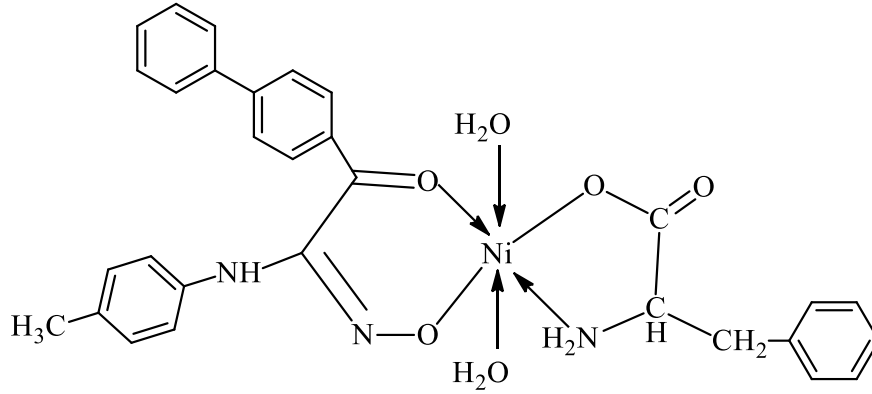
Renk Fıstık yeşili, verim = % 69,5, erime noktası= 230,1 °C, molekül ağırlığı = 654,37 g/mol, molekül formülü =  $\text{C}_{28}\text{H}_{27}\text{N}_4\text{O}_6\text{BrCo}$ , element analizi teorik (deneysel) %C: 51,39

(51,19); H: 4,16 (4,56); N: 8,56 (8,49); Co: 9,01 (8,89),  $B.M_{(\mu\text{eff})} = 1,32$ , İletkenlik ( $\Omega^{-1}\text{cm}^2\text{mol}^{-1}$ ) = 15,8, IR ( $\text{cm}^{-1}$ ) ( Şekil 3.23) O-H 3430y, 823o; N-H 3288z; Ar(C-H) 3082z, 735ş, 694o; alifatik (C-H) 2918z; C=O 1647z; C=N 1602o; Ar(C=C) 1417ş; C-O 1192ş; C-N 1130z; C-C 1109o; N-O 1006z.



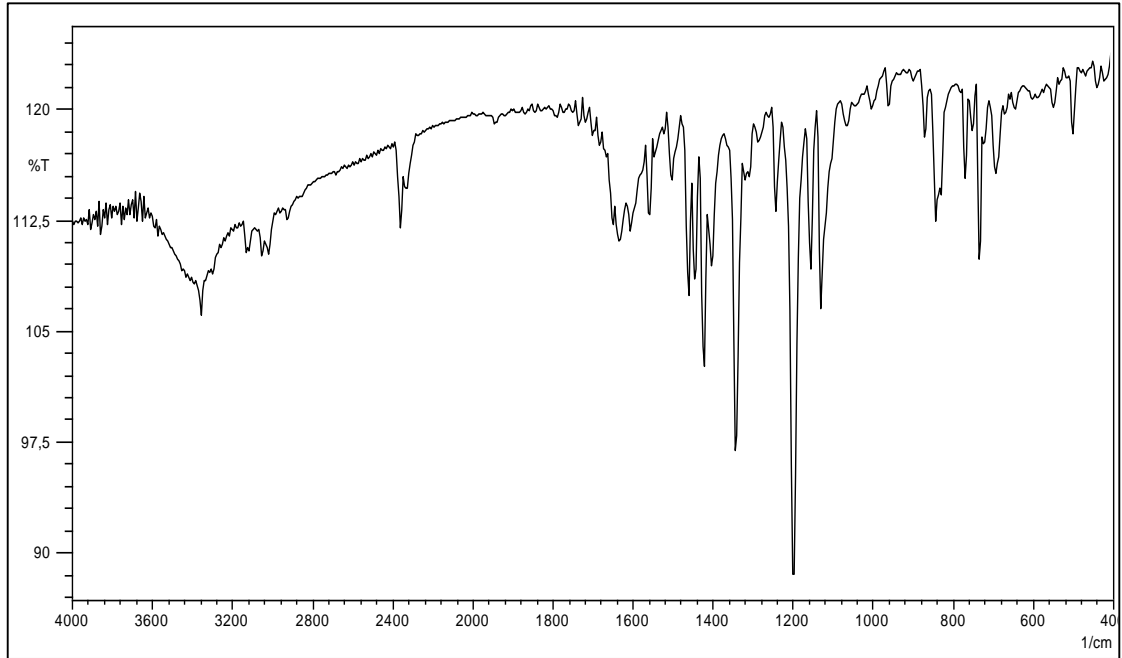
Şekil 3.22.  $[\text{CoL}^3(\text{phe})(\text{H}_2\text{O})_2]$  kompleksinin FT-IR Spektrumu

**$[\text{NiL}^1(\text{phe})(\text{H}_2\text{O})_2]$  kompleksi sentezi:**  $\text{Ni}(\text{CH}_3\text{COO})_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$  (1,5 mmol; 0,38 g) 50 mL ve  $\text{HL}^1$  (1,5 mmol; 0,16 g) 30 mL etanolde ayrı ayrı çözüldü. İki çözelti  $\text{N}_2$  gazı atmosferinde 30 dk boyunca geri soğutucu altında karıştırıldı. Üzerine 10 mL etanol içinde 1,5 mL 1 M etanolde 1M KOH çözeltisinde çözülen fenilalanin (1,5 mmol; 0,24 g) eklendi. Dört saat boyunca  $\text{N}_2$  gazı atmosferinde, geri soğutucu altında karıştırılan çözelti soğuk etanol ve soğuk su ile yıkandı,  $\text{P}_4\text{O}_{10}$  üzerinde kurutuldu.



Şekil 3.23.  $[\text{NiL}^1(\text{phe})(\text{H}_2\text{O})_2]$  kompleksinin yapısı

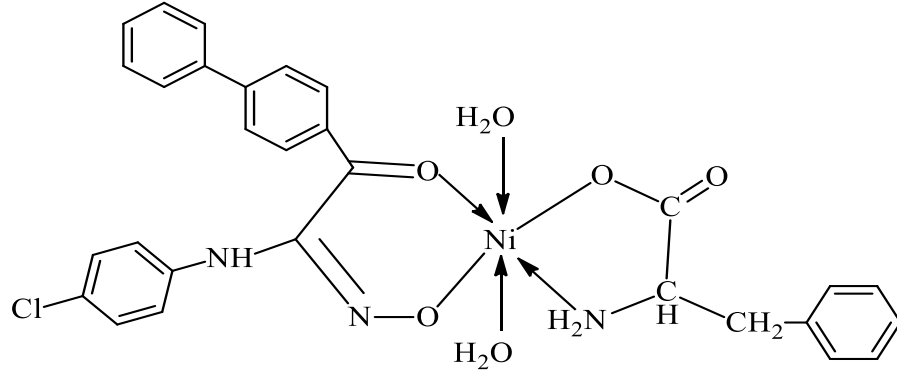
Renk çimen yeşili, verim = % 63,1, molekül ağırlığı = 589,27 g/mol, molekül formülü =  $\text{C}_{29}\text{H}_{28}\text{N}_3\text{O}_6\text{Ni}$ , element analizi teorik (deneysel) %C: 59,11 (59,44); H: 5,13 (5,22); N: 9,51 (9,97); Ni: 9,96 (10,34),  $B.M_{(\mu_{\text{eff}})} = 2,43$ , İletkenlik ( $\Omega^{-1}\text{cm}^2\text{mol}^{-1}$ ) = 9,3, IR ( $\text{cm}^{-1}$ ) (Şekil 3.25) O-H 3404y, 832o; N-H 3356z, 3294z; Ar(C-H) 3034z, 734o, 694z; alifatik (C-H) 2910z; C=O 1653z; C=N 1629o, 1602o; Ar(C=C) 1423ş; C-O 1201ş; C-N 1157o; C-C 1132o; N-O 1002z.



Şekil 3.24.  $[\text{NiL}^1(\text{phe})(\text{H}_2\text{O})_2]$  kompleksinin FT-IR Spektrumu

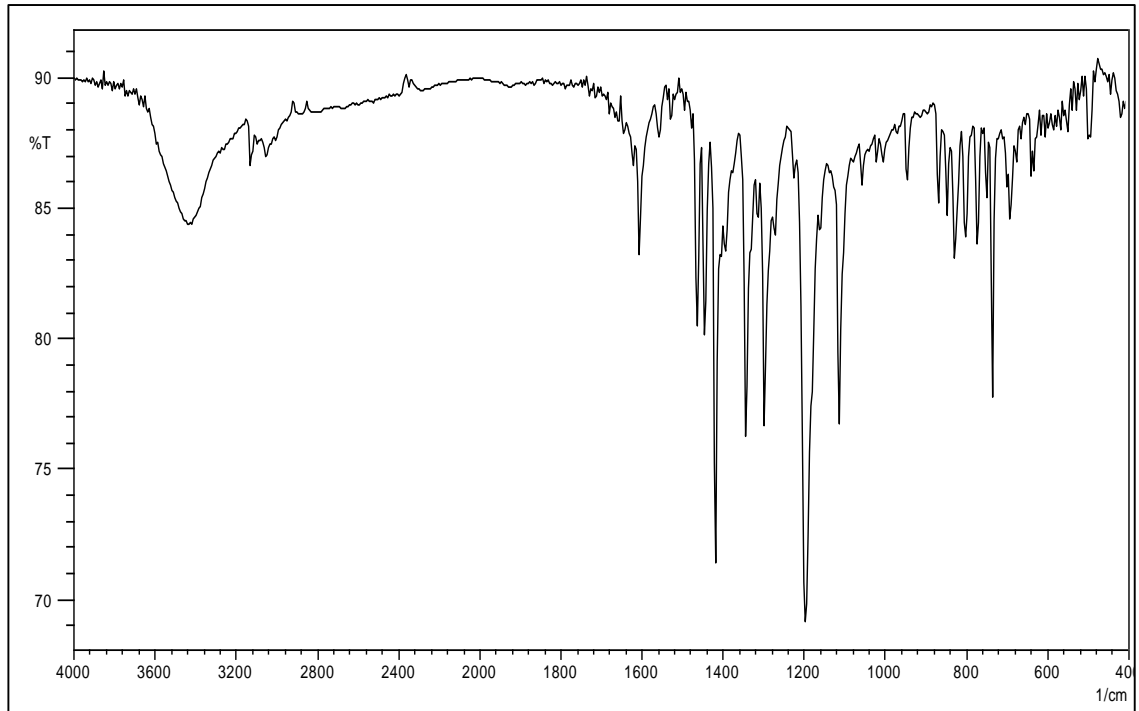
**$[\text{NiL}^2(\text{phe})(\text{H}_2\text{O})_2]$  kompleksi sentezi:**  $\text{Ni}(\text{CH}_3\text{COO})_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$  (1,5 mmol; 0,38 g) 50 mL ve  $\text{HL}^2$  (1,5 mmol; 0,19 g) 30 mL etanolde ayrı ayrı çözüldü. İki çözelti  $\text{N}_2$  gazı atmosferinde 30 dk boyunca geri soğutucu altında karıştırıldı. Üzerine 10 mL etanol

içinde 1,5 mL 1 M etanolde 1M KOH çözeltisinde çözülen fenilalanin (1,5 mmol; 0,24 g) eklendi. Dört saat boyunca N<sub>2</sub> gazı atmosferinde, geri soğutucu altında karıştırılan çözelti soğuk etanol ve soğuk su ile yıkandı, P<sub>4</sub>O<sub>10</sub> üzerinde kurutuldu.



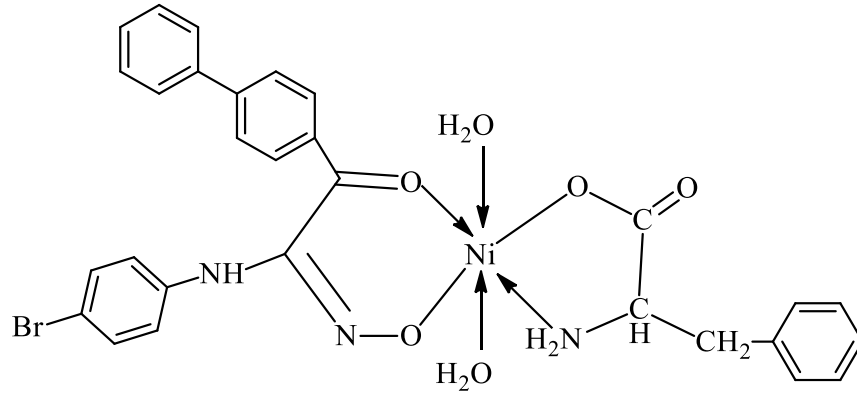
Şekil 3.25. [NiL<sup>2</sup>(phe)(H<sub>2</sub>O)<sub>2</sub>] kompleksinin yapısı

Renk çimen yeşili, verim = % 60,4, molekül ağırlığı = 609,68 g/mol, molekül formülü = C<sub>28</sub>H<sub>27</sub>N<sub>4</sub>O<sub>6</sub>ClNi, element analizi teorik (deneysel) %C: 55,16 (55,19); H: 4,46 (4,07); N: 9,19 (8,92); Ni: 9,63 (9,62), B.M<sub>(μ<sub>eff</sub>)</sub> = 1,98, İletkenlik (Ω<sup>-1</sup>cm<sup>2</sup>mol<sup>-1</sup>) = 10,3, IR (cm<sup>-1</sup>) (Şekil 3.27) O-H 3430y, 827o; N-H 3246z, 3130z; Ar(C-H) 3047z, 734ş, 694o; alifatik (C-H) 2953z; C=O 1660z; C=N 1602o; Ar(C=C) 1421ş; C-O 1193ş; C-N 1161z; C-C 1112o; N-O 1002z.



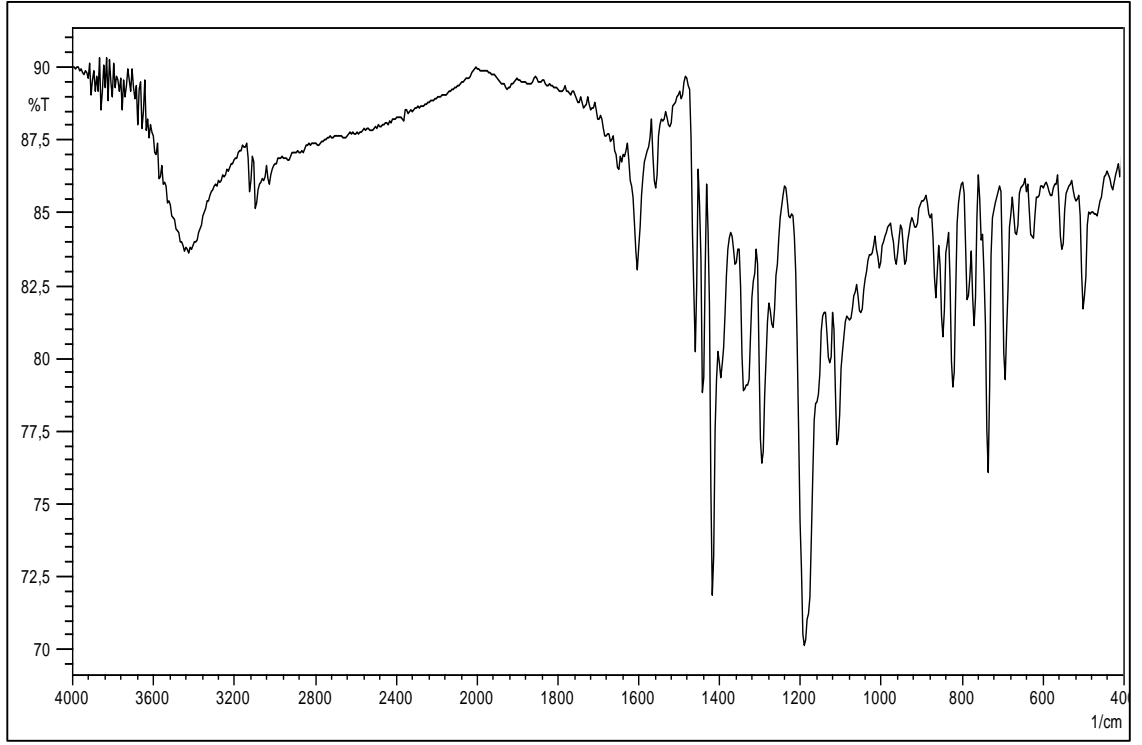
Şekil 3.26. [NiL<sup>2</sup>(phe)(H<sub>2</sub>O)<sub>2</sub>] kompleksinin FT-IR Spektrumu

**[NiL<sup>3</sup>(phe)(H<sub>2</sub>O)<sub>2</sub>] kompleksi sentezi:** Ni(CH<sub>3</sub>COO)<sub>2</sub>·4H<sub>2</sub>O (1,5 mmol; 0,38 g) 50 mL ve HL<sup>3</sup> (1,5 mmol; 0,26 g) 30 mL etanolde ayrı ayrı çözüldü. İki çözelti N<sub>2</sub> gazı atmosferinde 30 dk boyunca geri soğutucu altında karıştırıldı. Üzerine 10 mL etanol içinde 1,5 mL 1 M etanolde 1M KOH çözeltisinde çözülen fenilalanin (1,5 mmol; 0,24 g) eklendi. Dört saat boyunca N<sub>2</sub> gazı atmosferinde, geri soğutucu altında karıştırılan çözelti soğuk etanol ve soğuk su ile yıkandı, P<sub>4</sub>O<sub>10</sub> üzerinde kurutuldu.



Şekil 3.27. [NiL<sup>3</sup>(phe)(H<sub>2</sub>O)<sub>2</sub>] kompleksinin yapısı

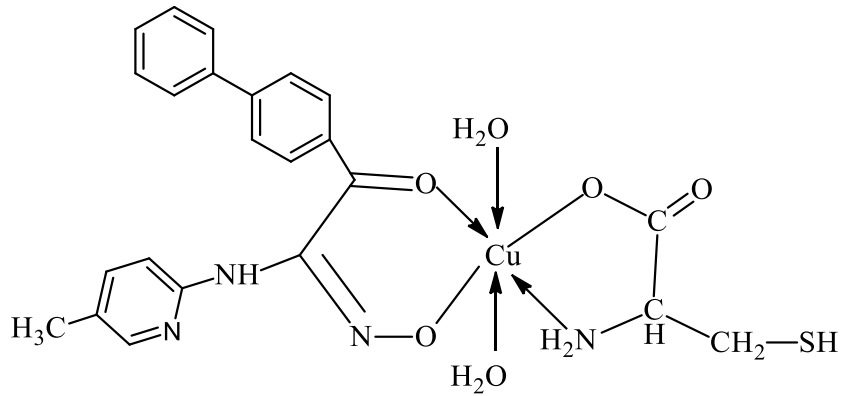
Renk çimen yeşili, verim = % 61,3, molekül ağırlığı = 654,13g/mol, molekül formülü = C<sub>28</sub>H<sub>27</sub>N<sub>4</sub>O<sub>6</sub>BrNi, element analizi teorik (deneysel) %C: 51,41 (51,56); H: 4,16 (4,41); N: 8,57 (8,78); Ni: 8,97 (8,56), B.M<sub>(μeff)</sub> = 2,70, İletkenlik (Ω<sup>-1</sup>cm<sup>2</sup>mol<sup>-1</sup>) = 8,7, IR (cm<sup>-1</sup>) (Şekil 3.29) O-H 3430y, 821o; N-H 3241z, 3122z; Ar(C-H) 3082z, 734o, 694o; alifatik (C-H) 3007z; C=O 1651z; C=N 1602o; Ar(C=C) 1417ş; C-O 1188ş; C-N 1132z; C-C 1109o; N-O 1102z.



Şekil 3.28.  $[\text{NiL}^3(\text{phe})(\text{H}_2\text{O})_2]$  kompleksinin FT-IR Spektrumu

### 3.5.1.2. Sistein (sys) oksim komplekslerinin sentezleri

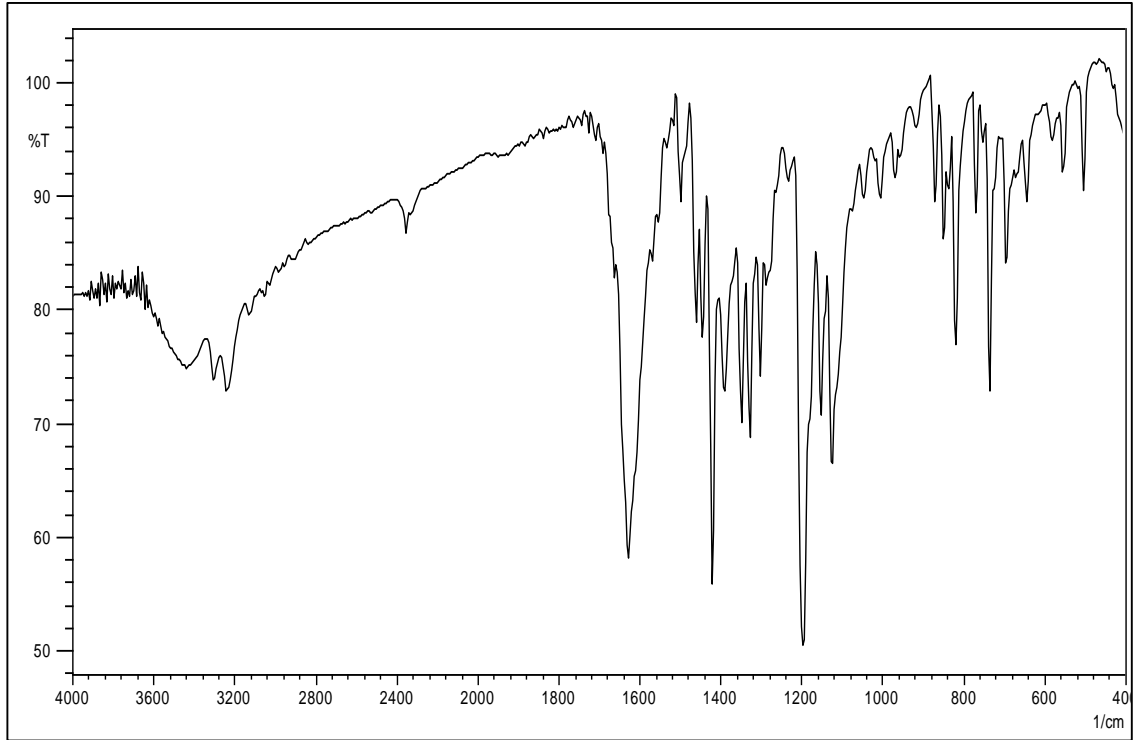
**$[\text{CuL}^1(\text{sys})(\text{H}_2\text{O})_2]$  kompleksi sentezi:**  $\text{Cu}(\text{CH}_3\text{COO})_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$  (1,5 mmol; 0,29 g) 50 mL ve  $\text{HL}^1$  (1,5 mmol; 0,16 g) 30 mL etanolde ayrı ayrı çözüldü. İki çözelti  $\text{N}_2$  gazı atmosferinde 30 dk boyunca geri soğutucu altında karıştırıldı. Üzerine 10 mL etanol içinde 1,5 mL 1 M etanolde 1M KOH çözeltisinde çözülen sistein (1,5 mmol; 0,18 g) eklendi. Dört saat boyunca  $\text{N}_2$  gazı atmosferinde, geri soğutucu altında karıştırılan çözelti soğuk etanol ve soğuk su ile yıkandı,  $\text{P}_4\text{O}_{10}$  üzerinde kurutuldu.



Şekil 3.29.  $[\text{CuL}^1(\text{sys})(\text{H}_2\text{O})_2]$  kompleksinin yapısı

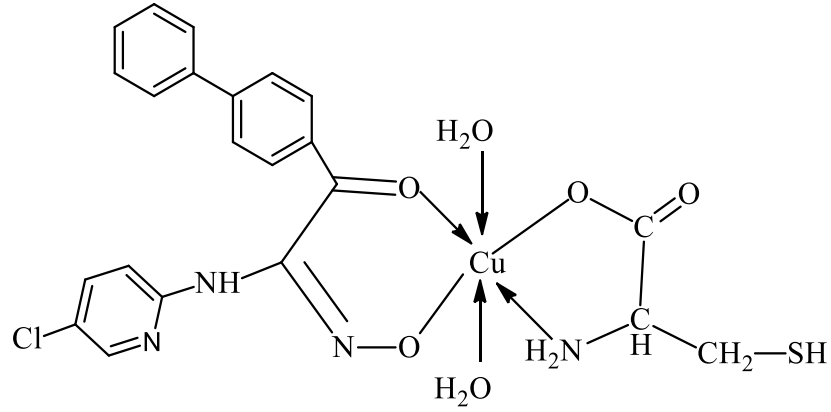


Renk fıstık yeşili, verim = % 72,4, erime noktası = 209,2°C, molekül ağırlığı = 550,09 g/mol, molekül formülü =  $C_{23}H_{26}N_4O_6SCu$  element analizi teorik (deneysel) %C: 50,22 (50,58); H: 4,76 (4,60); N: 10,19 (9,99); S: 5,83 (6,16); Cu: 11,55 (11,33),  $B.M_{(\mu_{eff})} = 1,36$ , İletkenlik ( $\Omega^{-1}cm^2mol^{-1}$ ) = 6,9, IR ( $cm^{-1}$ ) (Şekil 3.31) O-H 3425y, 815o; N-H 3298z; Ar(C-H) 3120z, 736ş, 698o; alifatik (C-H) 2981z; S-H 2837; C=O 1668o; C=N 1625ş; Ar(C=C) 1423ş; C-O 1197ş; C-N 1152o; C-C 1130o; N-O 1005z.



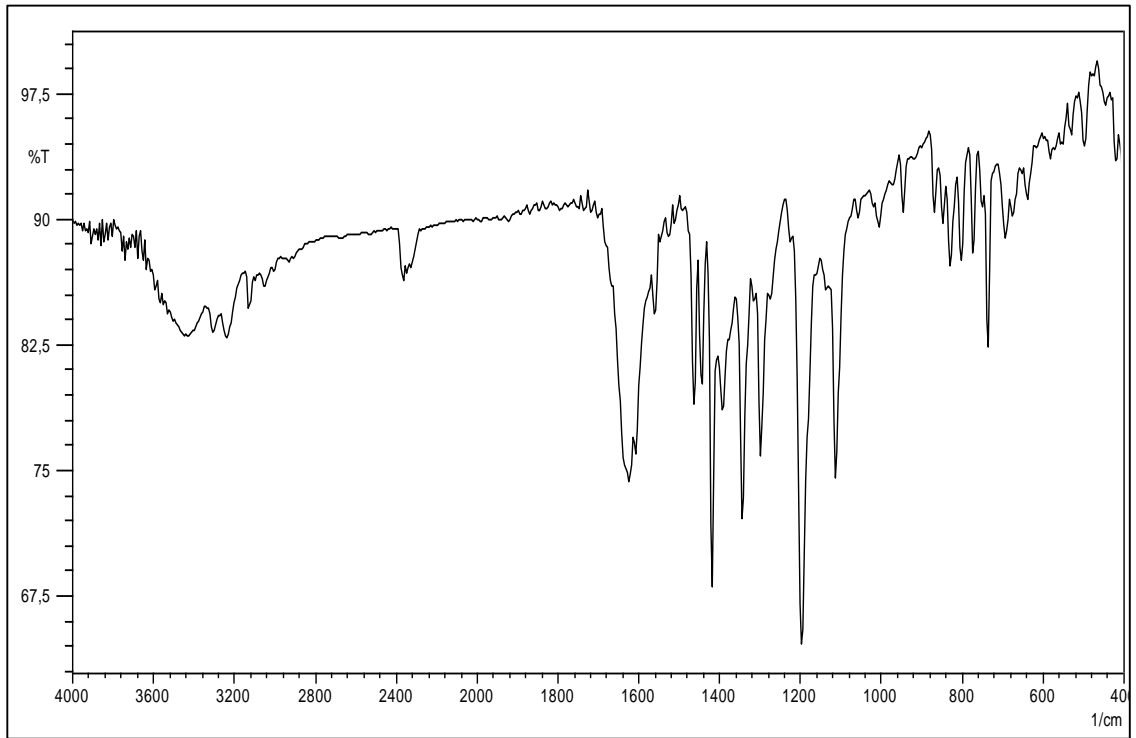
Şekil 3.30.  $[CuL^1(sys)(H_2O)_2]$  kompleksinin FT-IR Spektrumu

**$[CuL^2(sys)(H_2O)_2]$  kompleksi sentezi:**  $Cu(CH_3COO)_2 \cdot 4H_2O$  (1,5 mmol; 0,29 g) 50 mL ve  $HL^2$  (1,5 mmol; 0,19 g) 30 mL etanolde ayrı ayrı çözüldü. İki çözelti  $N_2$  gazı atmosferinde 30 dk boyunca geri soğutucu altında karıştırıldı. Üzerine 10 mL etanol içinde 1,5 mL 1 M etanolde 1M KOH çözeltisinde çözülen sistein (1,5 mmol; 0,18 g) eklendi. Dört saat boyunca  $N_2$  gazı atmosferinde, geri soğutucu altında karıştırılan çözelti soğuk etanol ve soğuk su ile yıkandı,  $P_4O_{10}$  üzerinde kurutuldu.



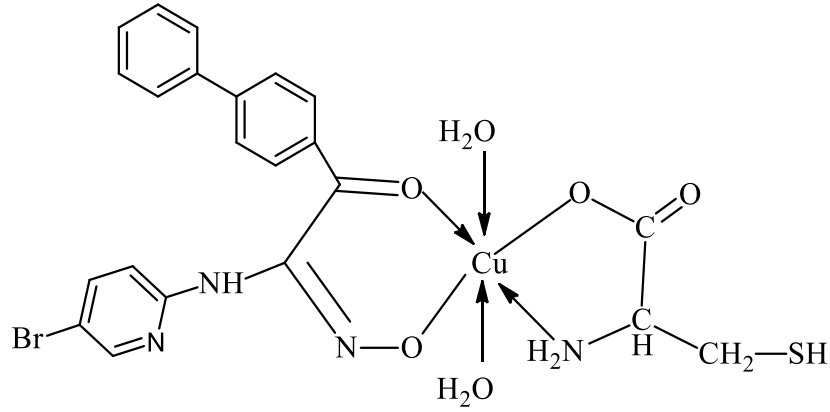
Şekil 3.31.  $[\text{CuL}^2(\text{sys})(\text{H}_2\text{O})_2]$  kompleksinin yapısı

Renk fıstık yeşili, verim = % 70,6, erime noktası = 227,8 °C, molekül ağırlığı = 570,51 g/mol, molekül formülü =  $\text{C}_{22}\text{H}_{23}\text{N}_4\text{O}_6\text{SClCu}$  element analizi teorik (deneysel) %C: 46,32 (45,93); H: 4,06 (3,84); N: 9,82 (9,75); S: 5,62 (5,06); Cu: 11,14 (11,65),  $B.M_{(\mu_{\text{eff}})} = 1,65$ , İletkenlik ( $\Omega^{-1}\text{cm}^2\text{mol}^{-1}$ ) = 7,1, IR ( $\text{cm}^{-1}$ ) (Şekil 3.33) O-H 3439y, 827z; N-H 3302z, 3222z; Ar(C-H) 3047z, 735o, 694o; alifatik (C-H) 2918z; S-H 2877z; C=O 1670z; C=N 1625o 1606o; Ar(C=C) 1421ş; C-O 1197ş; C-N 1136z; C-C 1114ş; N-O 1006z.



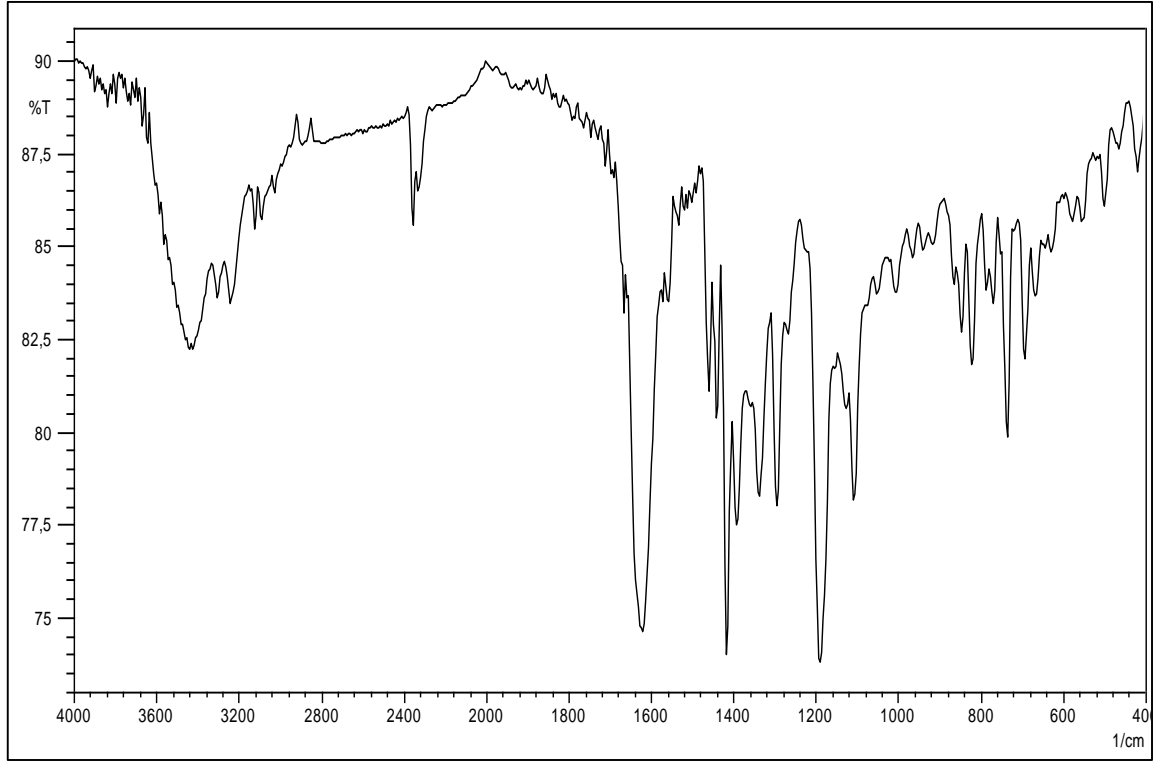
Şekil 3.32.  $[\text{CuL}^2(\text{sys})(\text{H}_2\text{O})_2]$  kompleksinin FT-IR Spektrumu

**[CuL<sup>3</sup>(sys)(H<sub>2</sub>O)<sub>2</sub>] kompleksi sentezi:** Cu(CH<sub>3</sub>COO)<sub>2</sub>·4H<sub>2</sub>O (1,5 mmol; 0,29 g) 50 mL ve HL<sup>3</sup> (1,5 mmol; 0,26 g) 30 mL etanolde ayrı ayrı çözüldü. İki çözelti N<sub>2</sub> gazı atmosferinde 30 dk boyunca geri soğutucu altında karıştırıldı. Üzerine 10 mL etanol içinde 1,5 mL 1 M etanolde 1M KOH çözeltisinde çözülen sistein (1,5 mmol; 0,18 g) eklendi. Dört saat boyunca N<sub>2</sub> gazı atmosferinde, geri soğutucu altında karıştırılan çözelti soğuk etanol ve soğuk su ile yıkandı, P<sub>4</sub>O<sub>10</sub> üzerinde kurutuldu.



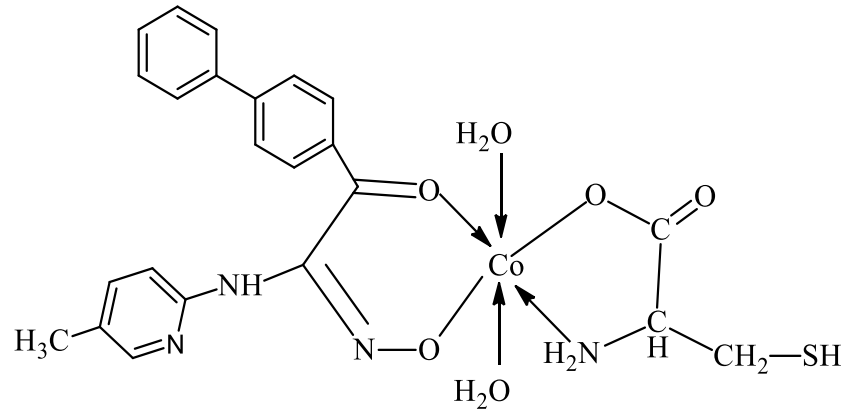
Şekil 3.33. [CuL<sup>3</sup>(phe)(H<sub>2</sub>O)<sub>2</sub>] kompleksinin yapısı

Renk açık fıstık yeşili, verim = % 71,2, erime noktası = 223,7 °C, molekül ağırlığı = 614,96 g/mol, molekül formülü = C<sub>22</sub>H<sub>23</sub>N<sub>4</sub>O<sub>6</sub>SBrCu element analizi teorik (deneysel) %C: 42,97 (42,90); H: 3,77 (3,51); N: 9,11 (9,04); S: 5,21 (4,85); Cu: 10,33 (10,59), B.M<sub>(μeff)</sub> = 1,41 İletkenlik (Ω<sup>-1</sup>cm<sup>2</sup>mol<sup>-1</sup>) = 9,1, IR (cm<sup>-1</sup>) (Şekil 3.35) O-H 3425y, 823o; N-H 3307z, 3240z; Ar(C-H) 3028z, 738o, 698z; alifatik (C-H) 2958z; S-H 2883z; C=O 1670z; C=N 1625ş; Ar(C=C) 1417ş; C-O 1192ş; C-N1132z; C-C1109o; N-O1006z.



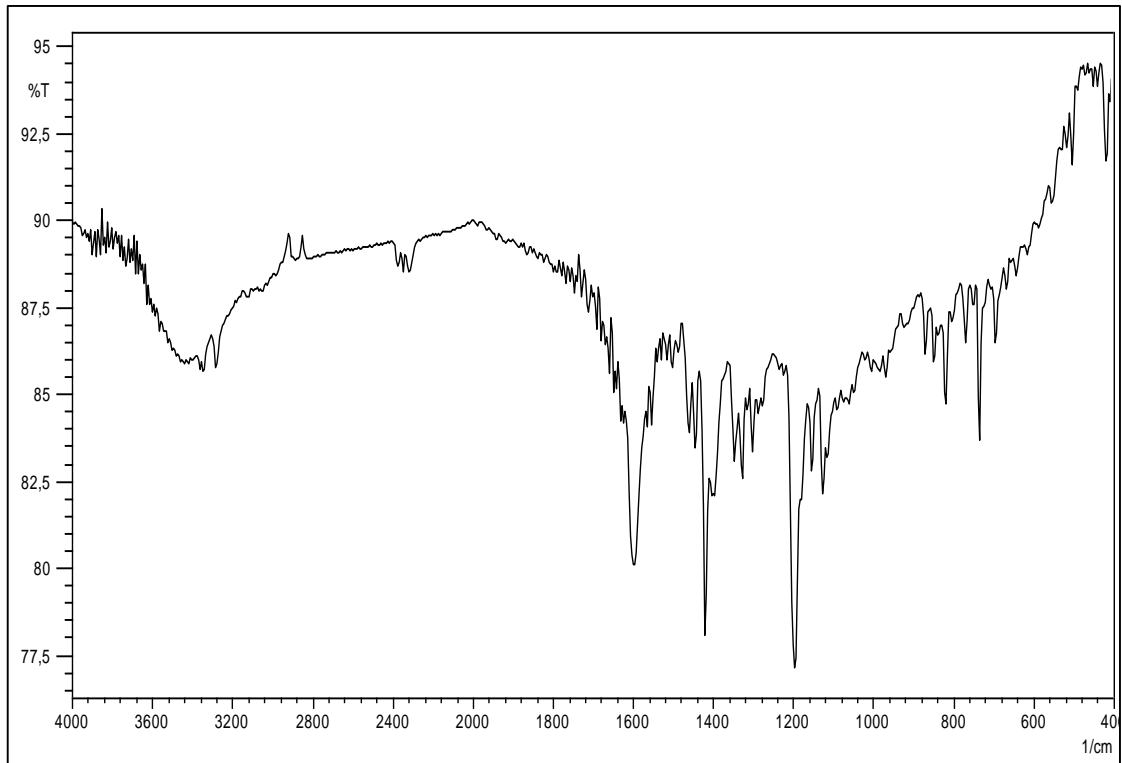
Şekil 3.34. [CuL3(sys)(H<sub>2</sub>O)<sub>2</sub>] kompleksinin FT-IR Spekturumu

**[CoL<sup>1</sup>(sys)(H<sub>2</sub>O)<sub>2</sub>] kompleksi sentezi:** Co(CH<sub>3</sub>COO)<sub>2</sub>·4H<sub>2</sub>O (1,5 mmol; 0,37 g) 50 mL ve HL<sup>1</sup> (1,5 mmol; 0,16 g) 30 mL etanolde ayrı ayrı çözüldü. İki çözelti N<sub>2</sub> gazı atmosferinde 30 dk boyunca geri soğutucu altında karıştırıldı. Üzerine 10 mL etanol içinde 1,5 mL 1 M etanolde 1M KOH çözeltisinde çözülen sistein (1,5 mmol; 0,18 g) eklendi. Dört saat boyunca N<sub>2</sub> gazı atmosferinde, geri soğutucu altında karıştırılan çözelti soğuk etanol ve soğuk su ile yıkandı, P<sub>4</sub>O<sub>10</sub> üzerinde kurutuldu.



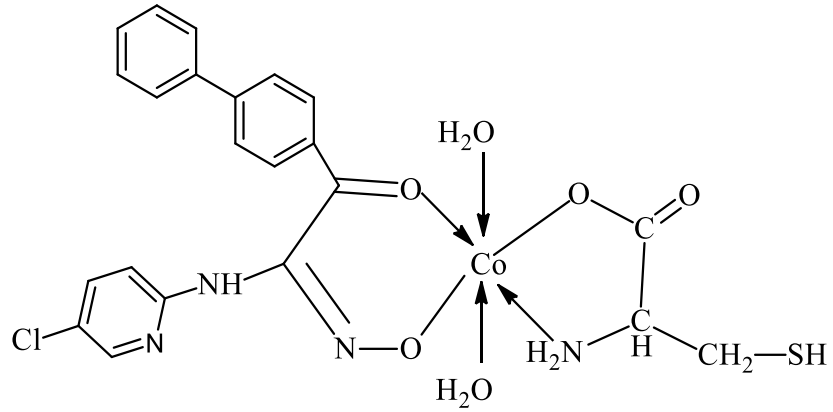
Şekil 3.35. [CoL<sup>1</sup>(sys)(H<sub>2</sub>O)<sub>2</sub>] kompleksinin yapısı

Renk açık fıstık yeşili, verim = % 69,2, erime noktası= 245,3 °C, molekül ağırlığı = 565,04 g/mol, molekül formülü =  $C_{22}H_{23}N_4O_6SClCo$ , element analizi teorik (deneysel) %C: 50,64 (50,85); H: 4,80 (4,64); N: 10,27 (10,50); S: 5,88 (6,09); Co: 10,80 (11,02),  $B.M_{(eff)} = 3,83$ , İletkenlik ( $\Omega^{-1}cm^2mol^{-1}$ ) = 8,2, IR ( $cm^{-1}$ ) ( Şekil 3.37) O-H 3439y, 821z; N-H 3350z, 3280z; Ar(C-H) 3061z, 735o, 694z; alifatik (C-H) 2985z; S-H 2891z; C=O 1665z; C=N 1602ş; Ar(C=C) 1421ş; C-O1197ş; C-N 1153o; C-C 1122o; N-O 989z.



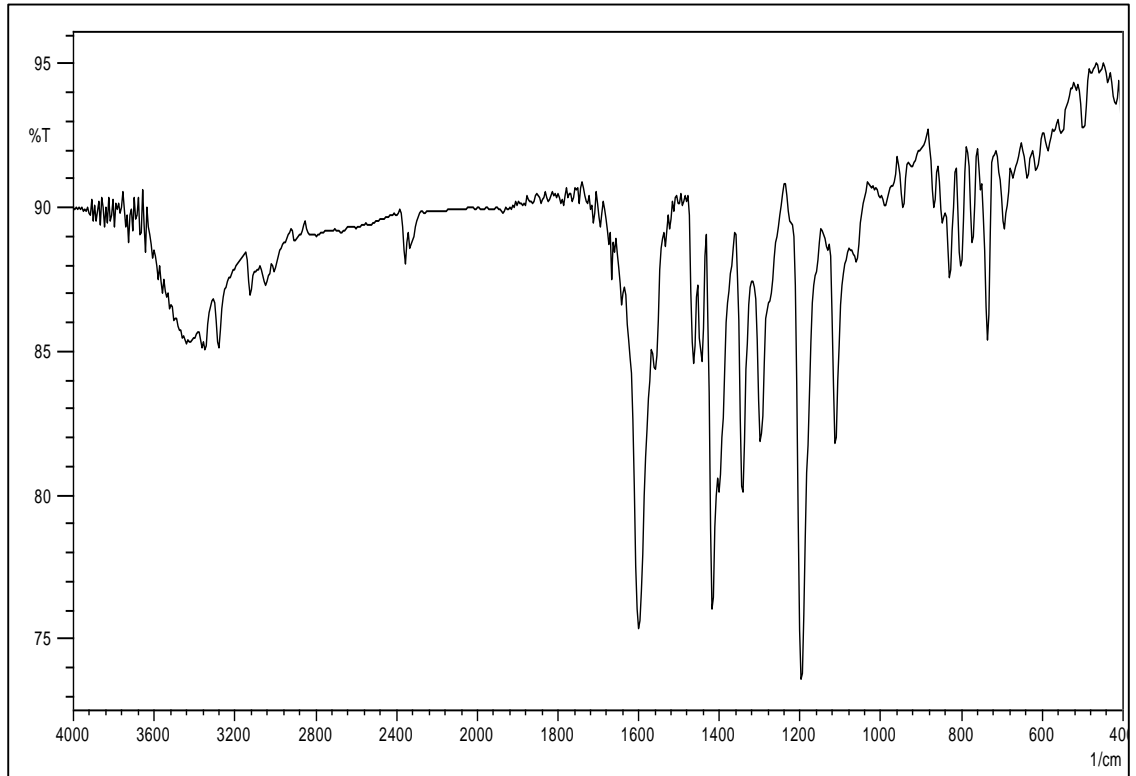
Şekil 3.36.  $[CoL^1(sys)(H_2O)_2]$  kompleksinin FT-IR Spektrumu

**$[CoL^2(sys)(H_2O)_2]$  kompleksi sentezi:**  $Co(CH_3COO)_2 \cdot 4H_2O$  (1,5 mmol; 0,37 g) 50 mL ve  $HL^2$  (1,5 mmol; 0,19 g) 30 mL etanolde ayrı ayrı çözüldü. İki çözelti  $N_2$  gazı atmosferinde 30 dk boyunca geri soğutucu altında karıştırıldı. Üzerine (1,5 mL 1 M) KOH çözeltisi varlığında 10 mL etanol içinde çözülen sistein (1,5 mmol; 0,18 g) eklendi. Dört saat boyunca  $N_2$  gazı atmosferinde, geri soğutucu altında karıştırılan çözelti soğuk etanol ve soğuk su ile yıkandı,  $P_4O_{10}$  üzerinde kurutuldu.



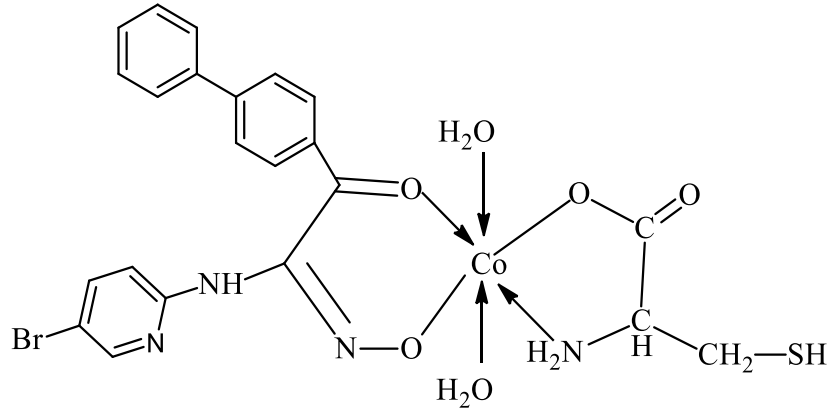
Şekil 3.37.  $[\text{CoL}^2(\text{sys})(\text{H}_2\text{O})_2]$  kompleksinin yapısı

Renk açık fıstık yeşili, verim = % 66,3, erime noktası= 242,1°C, molekül ağırlığı = 565,89 g/mol, molekül formülü =  $\text{C}_{22}\text{H}_{23}\text{N}_4\text{O}_6\text{SClCo}$ , element analizi teorik (deneysel) %C: 46,69 (47,08); H: 4,10 (4,07); N: 9,90 (9,93); S: 5,67 (5,97); Co: 10,41 (10,04),  $B.M_{(\mu\text{eff})} = 3,60$ , İletkenlik ( $\Omega^{-1}\text{cm}^2\text{mol}^{-1}$ ) = 7,0, IR ( $\text{cm}^{-1}$ ) (Şekil 3.39) O-H 3425y, 827o; N-H 3356z, 3280z, 3122z; Ar(C-H) 3047z, 738o, 698z; alifatik (C-H) 2993z S-H 2897z; C=O 1664z; C=N 1602ş; Ar(C=C) 1413ş; C-O1193ş; C-N 1136z; C-C 1112o; N-O 995z.



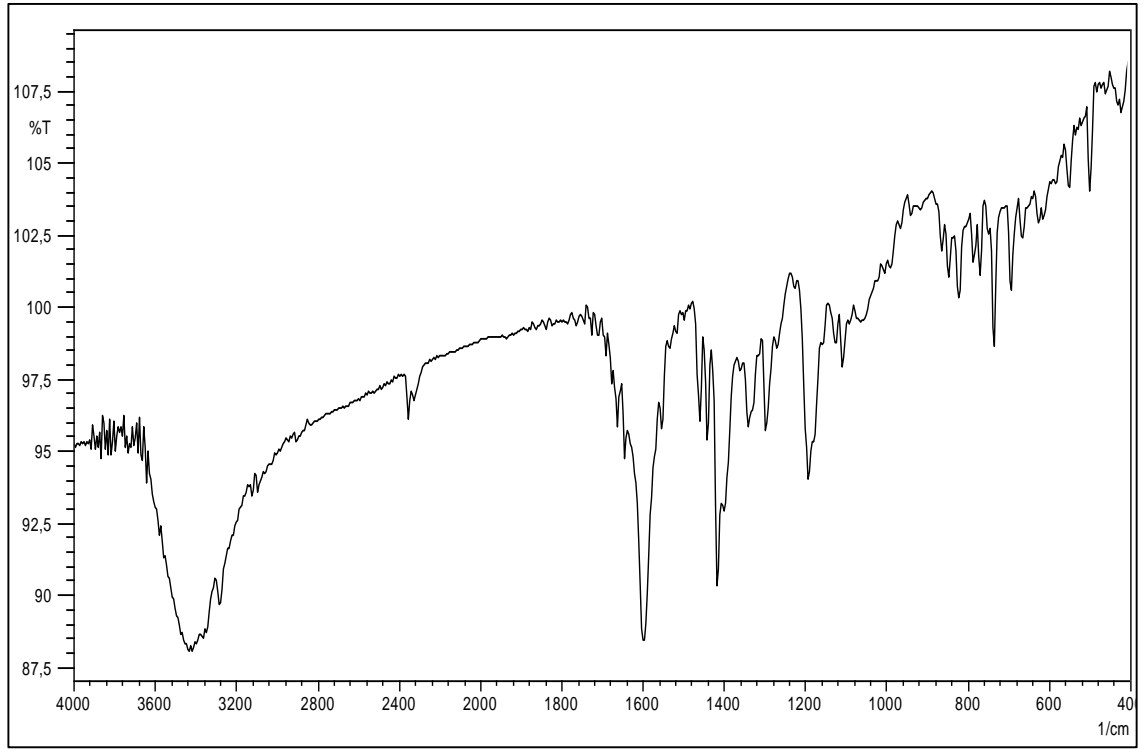
Şekil 3.38.  $[\text{CoL}^2(\text{sys})(\text{H}_2\text{O})_2]$  kompleksinin FT-IR Spektrumu

**[CoL<sup>3</sup>(sys)(H<sub>2</sub>O)<sub>2</sub>] kompleksi sentezi:** Co(CH<sub>3</sub>COO)<sub>2</sub>·4H<sub>2</sub>O (1,5 mmol; 0,37 g) 50 mL ve HL<sup>3</sup> (1,5 mmol; 0,26 g) 30 mL etanolde ayrı ayrı çözüldü. İki çözelti N<sub>2</sub> gazı atmosferinde 30 dk boyunca geri soğutucu altında karıştırıldı. Üzerine 10 mL etanol içinde 1,5 mL 1 M etanolde 1M KOH çözeltisinde çözülen sistein (1,5 mmol; 0,18 g) eklendi. Dört saat boyunca N<sub>2</sub> gazı atmosferinde, geri soğutucu altında karıştırılan çözelti soğuk etanol ve soğuk su ile yıkandı, P<sub>4</sub>O<sub>10</sub> üzerinde kurutuldu.



Şekil 3.39. [CoL<sup>3</sup>(sys)(H<sub>2</sub>O)<sub>2</sub>] kompleksinin yapısı

Renk açık fıstık yeşili, verim = % 68,2, erime noktası = 257,6 °C, molekül ağırlığı = 610,34 g/mol, molekül formülü = C<sub>22</sub>H<sub>23</sub>N<sub>4</sub>O<sub>6</sub>SBrCo, element analizi teorik (deneysel) %C: 43,29 (43,71); H: 3,80 (3,74); N: 9,18 (9,19); S: 5,25 (5,41); Co: 9,66 (9,52), B.M<sub>(μ<sub>eff</sub>)</sub> = 3,07, İletkenlik (Ω<sup>-1</sup>cm<sup>2</sup>mol<sup>-1</sup>) =9,0, IR (cm<sup>-1</sup>) (Şekil 3.41) O-H 3425y, 821o; N-H 3280z; Ar(C-H) 3082z, 734o, 694z; alifatik (C-H) 2904z; S-H 2883z; C=O 1653z; C=N 1598ş; Ar(C=C) 1417ş; C-O1193ş; C-N 1126z; C-C 1112o; N-O 1002z.



Şekil 3.40. [CoL<sup>3</sup>(sys)(H<sub>2</sub>O)<sub>2</sub>] kompleksinin FT-IR Spektrumu



## BÖLÜM 4

### SONUÇLAR VE TARTIŞMA

Bu çalışmada, Friedel-Crafts açılasyonuna göre alüminyum klorür varlığında kloroasetil klorürün bifenil ile reaksiyonundan 4-(kloroasetil)bifenil hazırlandı. 4-bifenilhidroksimoil klorür, 4-(kloroasetil)bifenilin, kuru HCl gazı varlığında isopentil nitrit ile reaksiyonu sonucu elde edildi [57]. Oksim ligandları, 4-bifenilhidroksimoil klorür ve piridin türevi aminlerin kondenzasyon reaksiyonundan sentezlendi. Oksim ligandları ile beraber ikincil ligand olarak fenilalanin ve sistein amino asitleri kullanılarak Cu(II), Co(II) ve Ni(II) geçiş metalleri ile karışık ligandlı kompleksler sentezlendi.

Metal komplekslerinin element analiz cihazı ile C, H, N ve S tayini, ICP-MS ile metal tayini, FT-IR spektroskopisi, manyetik susseptibilite, iletkenlik ölçümleri ve TG/DTA analizlerinden yararlanılarak yapıları aydınlatıldı. Oksim ligandlarının yapı aydınlatılmasında <sup>1</sup>H-NMR ve <sup>13</sup>C-NMR spektrumlarından da faydalanıldı. Sentezlenen bileşiklerin yapılarındaki hesaplanan C, H, N, S, Cu, Co ve Ni yüzdelerinin, element analiz ve ICP-MS sonuçları ile uyum içinde olduğu gözlemlendi.

#### 4.1. FT-IR Spektrumları

Oksim ligandının ve amino asit bağlı Cu(II), Co(II) ve Ni(II) geçiş metallerinin ayrı ayrı FT-IR spektrumları alındı ve elde edilen sonuçlar Bölüm 3.4' de belirtildi. Ligandın ve metal komplekslerinin FT-IR spektrumları literatürde bulunan benzer bileşiklerin spektrumlarıyla karşılaştırılıp yapıları açıklandı.

Ligandın FT-IR spektrumu incelendiğinde 3251 cm<sup>-1</sup> de ν(O-H) piki çıkarken, komplekslerin spektrumunda bu pikin 3437-3458 cm<sup>-1</sup> arasına kaydığı gözlemlendi. OH grubunun daha düşük frekansları metal komplekslerinde suyun koordinasyona katıldığını göstermektedir. Ayrıca metal komplekslerinde 815-821 cm<sup>-1</sup> arasında oluşan yeni bantlar koordine suyun gerilme titreşim değerlerini göstermektedir [58]. Koordinasyona dahil olmuş su molekülleri termal gravimetrik analiz yöntemiyle de desteklenmiştir.

Ligandlarda 1647-1672 cm<sup>-1</sup>' de gözlenen C=O piki metal komplekslerinde 1653-1670 cm<sup>-1</sup>' aralığında çıkmıştır. C=O bandının daha düşük bölgeye kayması karbonil grubunda bulunan oksijenin koordinasyona dahil olduğunu göstermektedir [58].

Ligandlarda  $1604\text{ cm}^{-1}$  de ortaya çıkan C=N titreşimleri, komplekslerde  $1606\text{-}1620\text{ cm}^{-1}$  aralığında görülmüştür. Ligandın oksim grubu merkez metal atomuna oksijen atomundan bağlanmaktadır. Oksim grubunun metal ile kompleks oluşturması azot atomu üzerinden değil de, oksijen atomu üzerinden olduğu için C=N gerilme titreşimlerinde kompleks oluşumu ile belirgin bir değişim gözlenmemektedir [59].

Ligandların spektrumunda  $\nu(\text{N-O})$  titreşimleri  $947\text{-}1002\text{ cm}^{-1}$  aralığında güçlü bir pik olarak görülmüştür. Komplekslerin IR spektrumlarına bakıldığında ise, N-O gerilme titreşim frekansı spektrumlarında yaklaşık olarak  $4\text{-}48\text{ cm}^{-1}$  aralığında daha düşük frekansa kaymıştır. Bu değişim oksim grubunun oksijen atomu ve metal arasında koordinasyon bağı oluştuğunu göstermektedir [60].

Sentezlenen ligandların N-H gerilme titreşimlerinin  $3329\text{-}3334\text{ cm}^{-1}$  aralığında ortaya çıktığı ve kompleks oluşumuna N-H grubu direkt olarak katılmadığı için, komplekslerde NH gerilme titreşimlerinde çok fazla kayma görülmediği anlaşılmaktadır [4].

#### 4.2. $^1\text{H-NMR}$ Spektrumları

Piridin ligandlarının  $^1\text{H-NMR}$  spektrumu  $\text{CDCl}_3$  çözücü kullanılarak alınmıştır.

Tablo 4.1. Ketoksim ligandlarının  $^1\text{H NMR}$  değerleri

Bileşik	N-OH (ppm)	N-H (ppm)	C-H <sub>aromatik</sub> (ppm)	C-H <sub>alifatik</sub> (ppm)
HL <sup>1</sup>	9,88 (s 1H)	7,26 (s 1H)	7,40-8,77 (m 12H)	2,45 (s 3H)
HL <sup>2</sup>	10,07 (s 1H)	7,28 (s 1H)	7,41-8,80 (m 12H)	-
HL <sup>3</sup>	10,14 (s 1H)	7,28(s 1H)	7,42-8,80 (m 12H)	-

Oksim ligandlarının  $^1\text{H-NMR}$  spektrumu (Bölüm 3) incelendiğinde  $9,88\text{-}10,07\text{ ppm}$  (1 H) aralığında oksim protonuna ait singlet pikler gözlenmektedir. N-H protonuna ait singlet pik  $7,28\text{ ppm}$  (1 H) de ortaya çıkmıştır. Aromatik C-H protonlarına ait multipler pikler ise  $7,41\text{-}8,80\text{ ppm}$  (12 H) aralığında gözlemlenmiştir [60].

### 4.3. <sup>13</sup>C-NMR Spektrumları

Ligandların <sup>13</sup>C-NMR spektrumu CDCl<sub>3</sub> çözücüsü kullanılarak alınmıştır.

4-(2-Amino-5-kloropiridinfenilaminoisonitrosoasetil)bifenilin <sup>13</sup>C-NMR spektrumu (Şekil 3.8) incelendiğinde 159,39 ppm deki pik karbonil karbonuna aittir. 153,10 ppm deki çıkan pik oksim karbonunu göstermekte, 124,50-144,56 ppm arasında çıkan pikler aromatik karbonlara, 117,72 ppm de görülen pik Cl'a bağlı C atomunun komşu C atomuna, 77,33 ppm de çıkan pik NH<sub>2</sub>'ye bağlı C atomunun komşu C atomuna, 77,21 ppm de ortaya çıkan pikler NH<sub>2</sub>'ye bağlı C atomuna, 77,01 ppm de görülen pik piridin halkasındaki N atomuna bağlı C atomuna, 76,69 ppm de ortaya çıkan pik ise Cl'a bağlı C atomuna aittir.

4-(2-Amino-5-bromopiridinfenilaminoisonitrosoasetil)bifenilin <sup>13</sup>C-NMR spektrumu (Şekil 3.11) incelendiğinde 159,07 ppm deki pik karbonil karbonuna aittir. 152,85 ppm deki çıkan pik oksim karbonunu göstermekte, 117,98-144,62 ppm arasında çıkan pikler aromatik karbonlara, 113,93 ppm de görülen pik Cl'a bağlı C atomunun komşu C atomuna, 77,33 ppm de görülen pik NH<sub>2</sub>'ye bağlı C atomunun komşu C atomuna, 77,21 ppm de gözlenen pikler NH<sub>2</sub>'ye bağlı C atomuna, 77,01 ppm de görülen pik piridin halkasındaki N atomuna bağlı C atomuna, 76,69 ppm de görülen pik ise Br'a bağlı C atomuna aittir.

### 4.4. Termogravimetrik (TG/DTA) Analiz

Cu(II), Co(II) ve Ni(II) geçiş metallerinin karışık ligandlı komplekslerinin termogravimetrik analizleri, oda sıcaklığı ile 1000°C arasında ve azot atmosferi altında gerçekleştirildi.

Metal komplekslerinin termogravimetrik analiz diyagramları incelendiği zaman (Tablo 4.1) genellikle 1000°C' de TG hesaplamalarına göre kalıntı olarak metal ve metal oksit kaldığı gözlemlenmektedir. Bazı komplekslerde ise 1000°C'de bozunma devam etmektedir.

Tablo 4.2. Komplekslerin termal analiz (TG/DTA) sonuçları

<b>Kompleks</b>	<b>TG aralığı (°C)</b>	<b>DTAmax (°C)</b>	<b>Teorik (Deneysel, %) Kütle kaybı</b>	<b>Değişim</b>	<b>Kalıntı</b>
[CuL <sup>1</sup> (phe)(H <sub>2</sub> O) <sub>2</sub> ]	21-240	220	26,0 (25,7)	2 H <sub>2</sub> O molekülünün ve piridin halkasının yapıdan ayrılması	
	240-1000		70,7 (70,3)	Organik grupların yapıdan ayrılması	Cu
[CuL <sup>2</sup> (phe)(H <sub>2</sub> O) <sub>2</sub> ]	21-230		26,3 (26,1)	2 H <sub>2</sub> O molekülünün ve piridin halkasının yapıdan ayrılması	
	230-1000	240	32,6 (31,7)	Organik grupların yapıdan ayrılması	Bozunma devam ediyor
[CuL <sup>3</sup> (phe)(H <sub>2</sub> O) <sub>2</sub> ]	21-245		5,4 (5,1)	2 H <sub>2</sub> O molekülünün yapıdan ayrılması	
	245-1000	250	74,6 (74,2)	Organik grupların yapıdan ayrılması	Bozunma devam ediyor
[CoL <sup>1</sup> (phe)(H <sub>2</sub> O) <sub>2</sub> ]	21-265		5,7 (5,1)	2 H <sub>2</sub> O molekülünün yapıdan ayrılması	
	265-1000	270	73,7 (72,8)	Organik grupların yapıdan ayrılması	Bozunma devam ediyor
[CoL <sup>2</sup> (phe)(H <sub>2</sub> O) <sub>2</sub> ]	21-310	270	6,8 (5,7)	2 H <sub>2</sub> O molekülünün yapıdan ayrılması	
	310-1000		44,3 (43,9)	Organik grupların yapıdan ayrılması	Bozunma devam ediyor
[CoL <sup>3</sup> (phe)(H <sub>2</sub> O) <sub>2</sub> ]	21-280	250	26,4 (26,1)	2 H <sub>2</sub> O molekülü ve piridin halkasının yapıdan ayrılması	
	280-1000		68,5 (67,7)	Organik grupların yapıdan ayrılması	Co

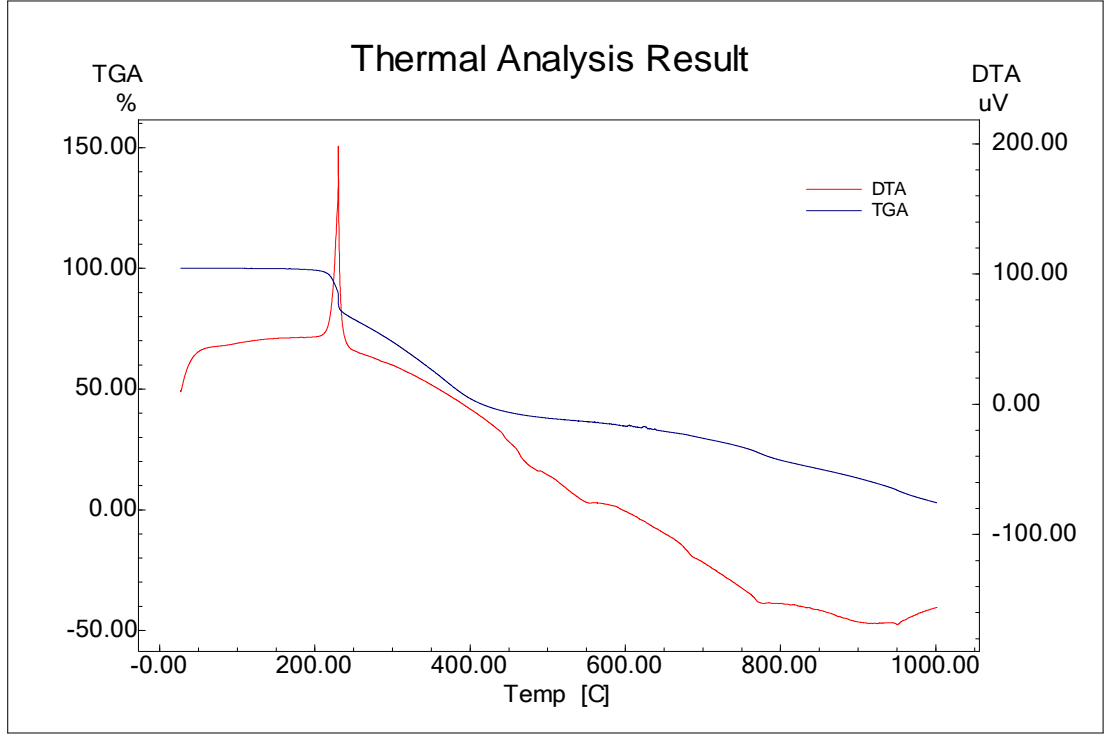
Tablo 4.2. Komplekslerin termal analiz (TG/DTA) sonuçları aynı tablo (devam)

[NiL <sup>1</sup> (phe)(H <sub>2</sub> O) <sub>2</sub> ]	21-280	265	26,7 (25,4)	2 H <sub>2</sub> O molekülü ve piridin halkasının yapıdan ayrılması	
	280-1000		41,2 (40,1)	Organik grupların yapıdan ayrılması	NiO
[NiL <sup>2</sup> (phe)(H <sub>2</sub> O) <sub>2</sub> ]	21-268	265	26,4 (25,7)	2 H <sub>2</sub> O molekülü ve piridin halkasının yapıdan ayrılması	
	268-1000		31,8 (31,5)	Organik grupların yapıdan ayrılması	NiO
[NiL <sup>3</sup> (phe)(H <sub>2</sub> O) <sub>2</sub> ]	21-325	265	26,2 (25,8)	2 H <sub>2</sub> O molekülü ve piridin halkasının yapıdan ayrılması	
	325-1000		53,8 (52,4)	Organik grupların yapıdan ayrılması	Bozunma devam ediyor
[CuL <sup>1</sup> (sys)(H <sub>2</sub> O) <sub>2</sub> ]	21-325	225	26,4 (25,6)	2 H <sub>2</sub> O molekülü ve piridin halkasının yapıdan ayrılması	
	325-1000		48,4 (47,6)	Organik grupların yapıdan ayrılması	Bozunma devam ediyor
[CuL <sup>2</sup> (sys)(H <sub>2</sub> O) <sub>2</sub> ]	21-250	225	26,5 (25,6)	2 H <sub>2</sub> O molekülü ve piridin halkasının yapıdan ayrılması	
	250-1000		25,4 (25,1)	Organik grupların yapıdan ayrılması	Bozunma devam ediyor
[CuL <sup>3</sup> (sys)(H <sub>2</sub> O) <sub>2</sub> ]	21-250	240	26,3 (26,1)	2 H <sub>2</sub> O molekülü ve piridin halkası yapıdan ayrılması	
	250-1000		23,1 (22,3)	Organik grupların yapıdan ayrılması	Bozunma devam ediyor

Tablo 4.2. Komplekslerin termal analiz (TG/DTA) sonuçları aynı tablo (devam)

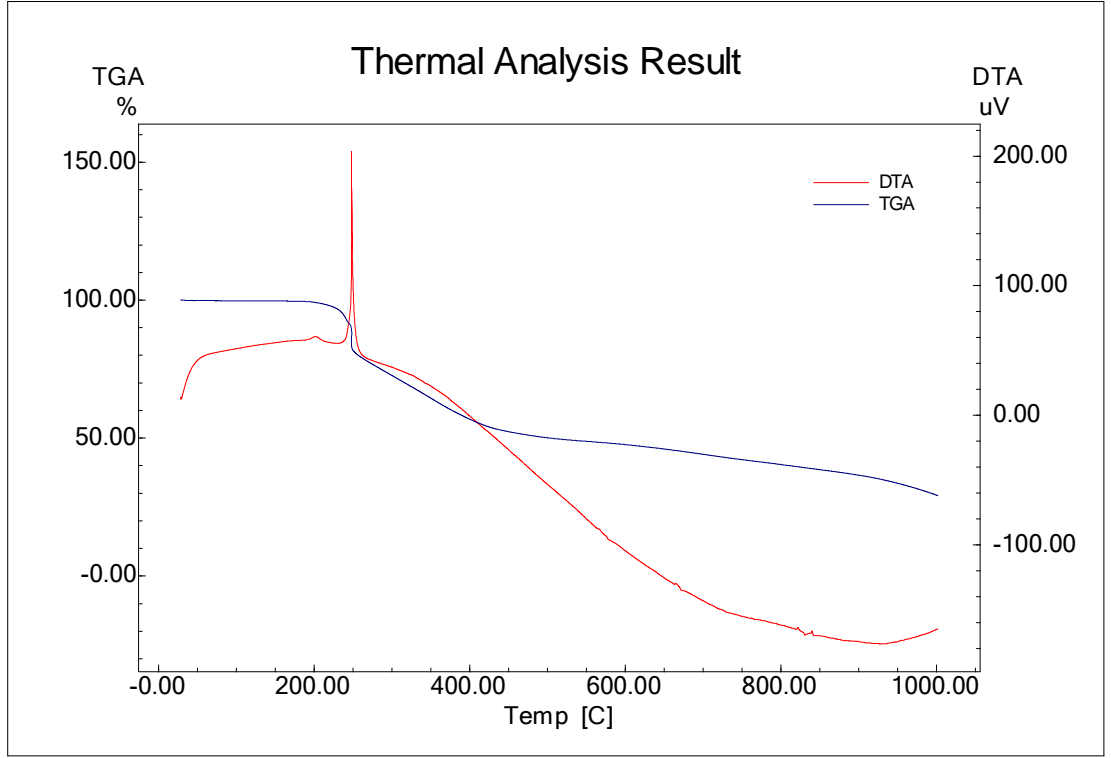
[CoL <sup>1</sup> (sys)(H <sub>2</sub> O) <sub>2</sub> ]	21-310	260	6,1 (6,0)	2 H <sub>2</sub> O molekülünün yapıdan ayrılması	
	310-1000		71,6 (71,2)	Organik grupların yapıdan ayrılması	Bozunma devam ediyor
[CoL <sup>2</sup> (sys)(H <sub>2</sub> O) <sub>2</sub> ]	21-300	265	26,3 (25,8)	2 H <sub>2</sub> O molekülü ve piridin halkasının yapıdan ayrılması	
	300-1000		51,7 (51,2)	Organik grupların yapıdan ayrılması	Bozunma devam ediyor
[CoL <sup>3</sup> (sys)(H <sub>2</sub> O) <sub>2</sub> ]	21-300	270	26,1 (25,8)	2 H <sub>2</sub> O molekülü ve piridin halkasının yapıdan ayrılması	
	300-1000		68,8 (68,4)	Organik grupların yapıdan ayrılması	Co

[C<sub>29</sub>H<sub>30</sub>N<sub>4</sub>O<sub>6</sub>Cu] genel formülüne sahip [CuL<sup>1</sup>(phe)(H<sub>2</sub>O)<sub>2</sub>] kompleksinin termal analiz diyagramındaki (Şekil 4.1) ilk basamakta 21-240°C sıcaklık aralığında tahmini % 26,0'lik kütle kaybı ile 2 H<sub>2</sub>O molekülünün ve piridin halkasının yapıdan ayrıldığını göstermektedir (hesaplanan kütle kaybı= % 25,7). İkinci basamakta ise 240-1000°C sıcaklık arasında % 70,7' lük kütle kaybı organik grupların yapıdan uzaklaşmasına karşılık gelmektedir (hesaplanan kütle kaybı= %70,3). Son olarak molekülde Cu kalmıştır.



Şekil 4.1.  $[\text{CuL}^1(\text{phe})(\text{H}_2\text{O})_2]$  kompleksinin termal analiz diyagramı

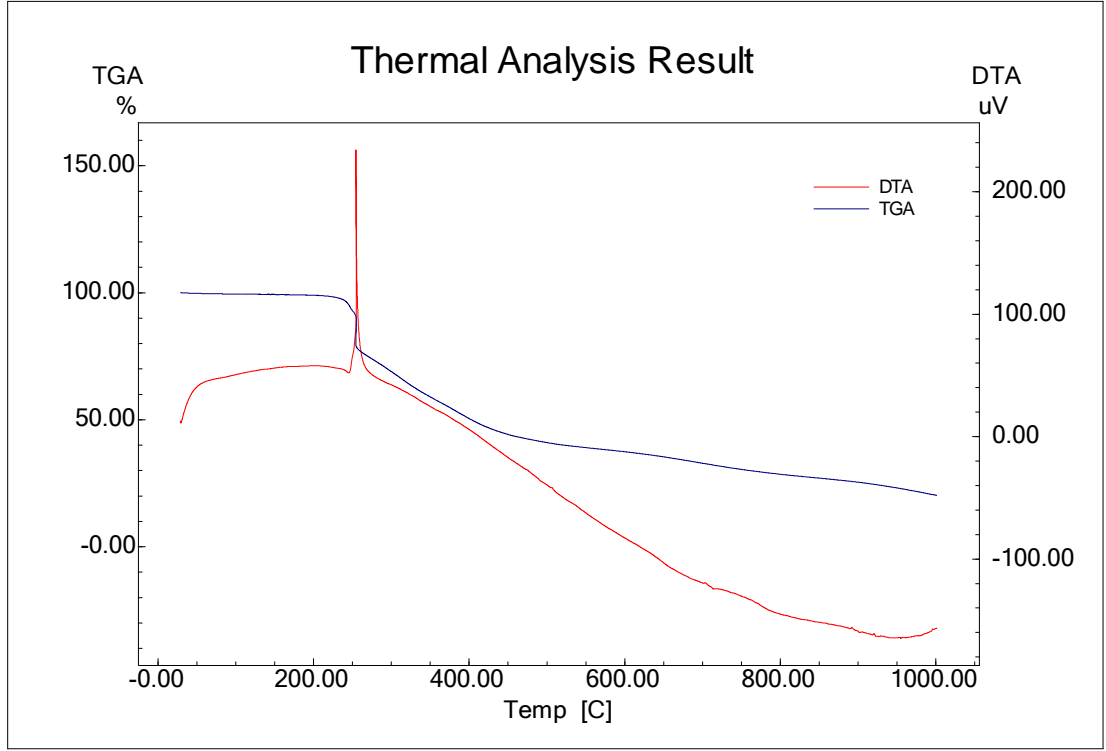
$[\text{C}_{28}\text{H}_{27}\text{N}_4\text{O}_6\text{ClCu}]$  genel formülüne sahip  $[\text{CuL}^2(\text{phe})(\text{H}_2\text{O})_2]$  kompleksinin termal analiz diyagramındaki (Şekil 4.2) ilk basamakta 21-230°C sıcaklık aralığında tahmini % 26,3'lük kütle kaybı ile 2  $\text{H}_2\text{O}$  molekülünün ve piridin halkasının yapıdan ayrıldığını göstermektedir (hesaplanan kütle kaybı = % 26,1). İkinci basamakta ise 230-1000°C sıcaklık arasında % 32,6' lük kütle kaybı organik grupların yapıdan uzaklaşmasını göstermektedir (hesaplanan kütle kaybı = %31,7). 1000°C den sonra bozunma devam etmektedir.



Şekil 4.2.  $[\text{CuL}^2(\text{phe})(\text{H}_2\text{O})_2]$  kompleksinin termal analiz diyagramı

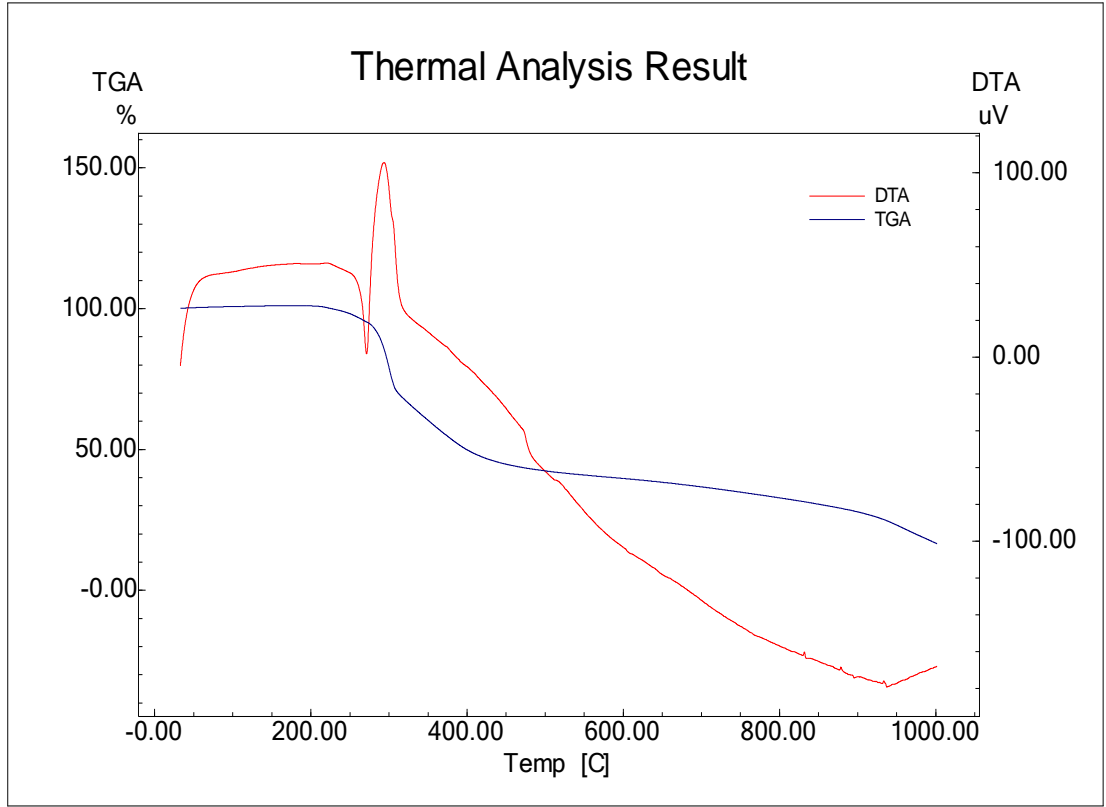
$[\text{C}_{28}\text{H}_{27}\text{N}_4\text{O}_6\text{BrCu}]$  genel formülüne sahip  $[\text{CuL}^3(\text{phe})(\text{H}_2\text{O})_2]$  kompleksinin termal analiz diyagramındaki (Şekil 4.3) ilk basamakta 21-245°C sıcaklık aralığında tahmini % 5,4 (hesaplanan kütle kaybı = %5,1)'lük kütle kaybı ile 2 tane su molekülü yapıdan ayrıldığı, ikinci basamakta ise 245-1000°C sıcaklık arasında tahmini % 74,6' lik kütle kaybı (hesaplanan kütle kaybı = %74,2) ile kalan organik grupların yapıdan ayrıldığı görülmektedir. Üçüncü basamakta ise bozunmanın devam ettiği gözlemlenmektedir.





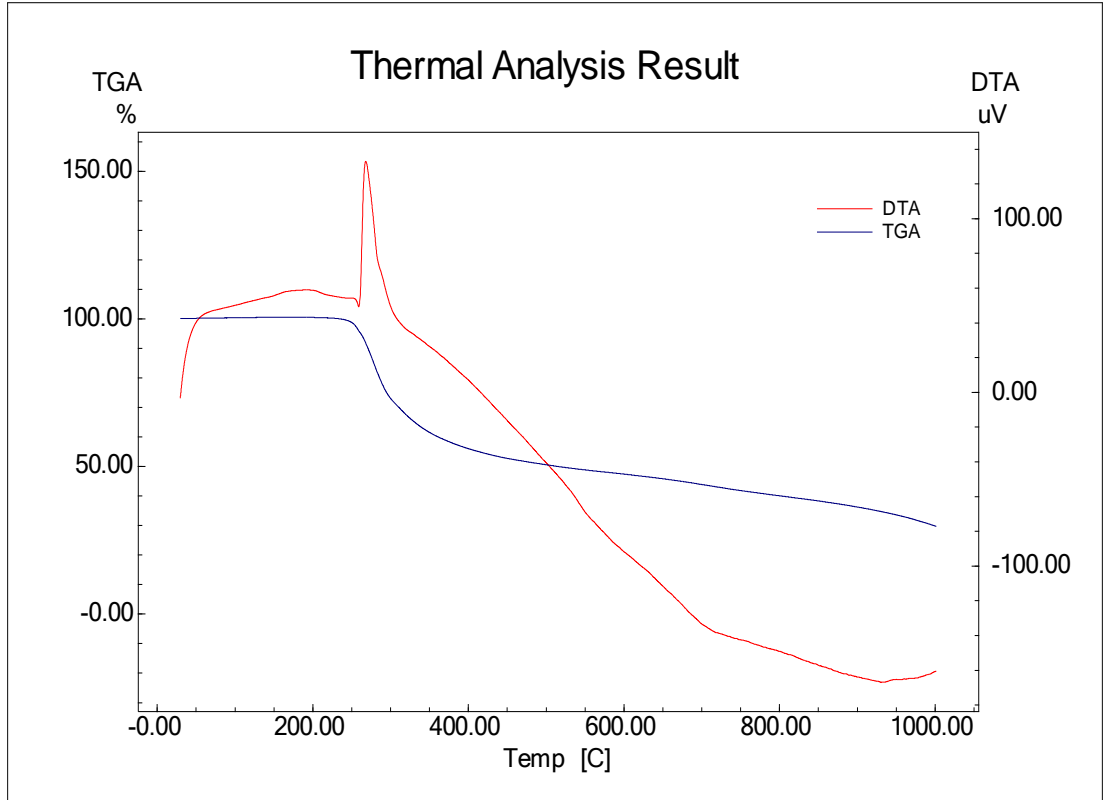
Şekil 4.3.  $[\text{CuL}^3(\text{phe})(\text{H}_2\text{O})_2]$  kompleksinin termal analiz diyagramı

$[\text{C}_{29}\text{H}_{30}\text{N}_4\text{O}_6\text{Co}]$  genel formülüne sahip  $[\text{CoL}^1(\text{phe})(\text{H}_2\text{O})_2]$  kompleksinin termal analiz diyagramındaki (Şekil 4.4) ilk basamakta 21-265°C sıcaklık aralığında tahmini % 5,7'lik kütle kaybı ile 2 mol su molekülünün yapıdan uzaklaştığını göstermektedir (hesaplanan kütle kaybı = %5,1). İkinci basamakta ise 265-1000°C sıcaklık aralığında, % 73,7'lik kütle kaybı ligand moleküllerinin yapıdan ayrılmasına karşılık gelmektedir (hesaplanan kütle kaybı = %72,8). Üçüncü basamakta ise bozunmanın devam ettiği gözlemlenmektedir.



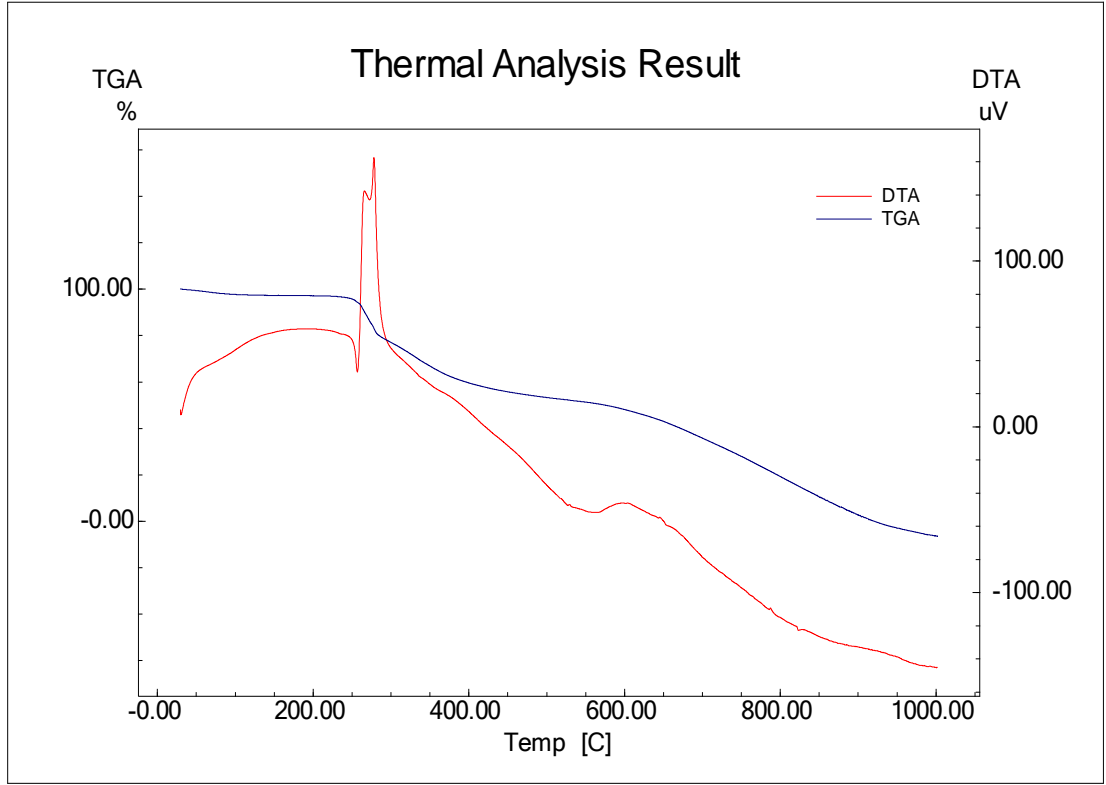
Şekil 4.4.  $[\text{CoL}^1(\text{phe})(\text{H}_2\text{O})_2]$  kompleksinin termal analiz diyagramı

$[\text{C}_{28}\text{H}_{27}\text{N}_4\text{O}_6\text{ClCo}]$  genel formülüne sahip  $[\text{CoL}^2(\text{phe})(\text{H}_2\text{O})_2]$  kompleksinin termal analiz diyagramındaki (Şekil 4.5) ilk basamakta 21-310°C sıcaklık aralığında tahmini % 26,3'lük kütle kaybı ile 2  $\text{H}_2\text{O}$  molekülü ve piridin halkasının yapıdan uzaklaştığını göstermektedir (hesaplanan kütle kaybı = %25,8). İkinci basamakta ise 310-1000°C sıcaklık arasında % 51,7' lik kütle kaybı organik grupların yapıdan ayrılmasına karşılık gelmektedir (hesaplanan kütle kaybı = %51,2). Üçüncü basamakta ise bozunmanın devam ettiği gözlemlenmektedir.



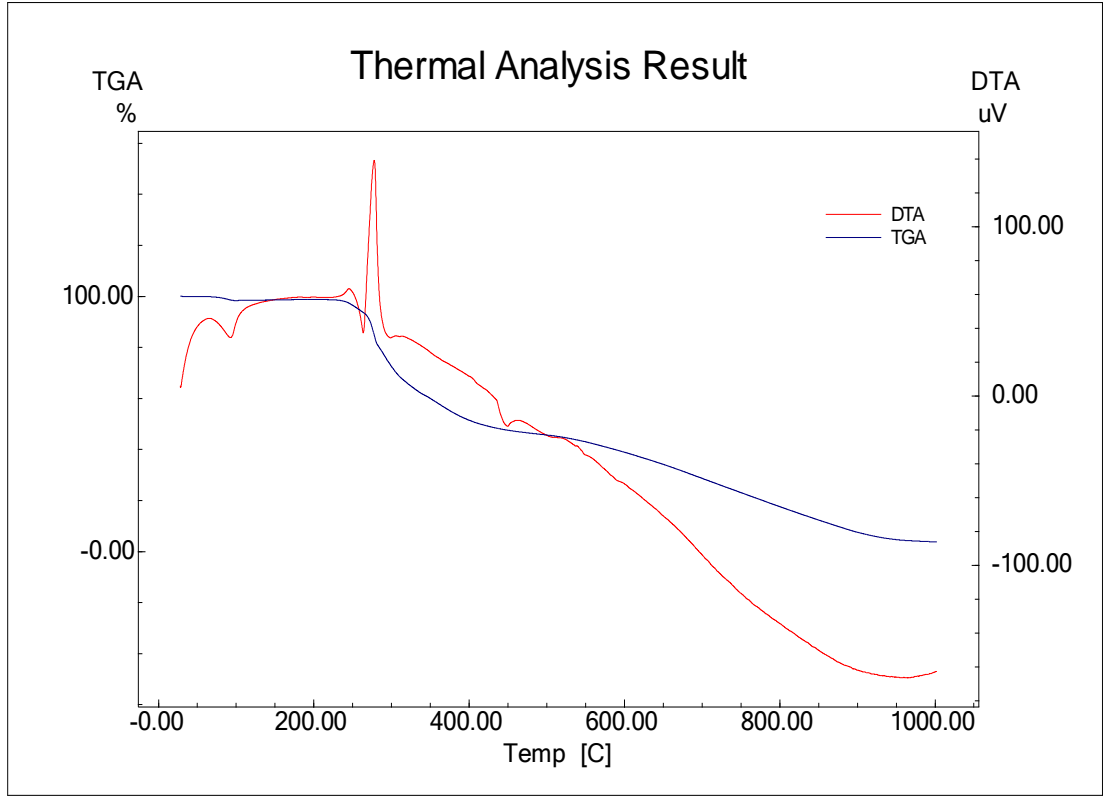
Şekil 4.5.  $[\text{CoL}^2(\text{phe})(\text{H}_2\text{O})_2]$  kompleksinin termal analiz diyagramı

$[\text{C}_{28}\text{H}_{27}\text{N}_4\text{O}_6\text{BrCo}]$  genel formülüne sahip  $[\text{CoL}^3(\text{phe})(\text{H}_2\text{O})_2]$  kompleksinin termal analiz diyagramındaki (Şekil 4.6) ilk basamakta 21-280°C sıcaklık aralığında tahmini % 26,4'lik kütle kaybı 2 mol su molekülünün ve piridin halkasının yapıdan ayrıldığını göstermektedir (hesaplanan kütle kaybı = % 26,1). İkinci basamakta 280-1000°C sıcaklık arasında % 68,5' lik kütle kaybı ise organik grupların yapıdan ayrılmasına karşılık gelmektedir (hesaplanan kütle kaybı = % 67,7). Son olarak molekülde Co kalmıştır.



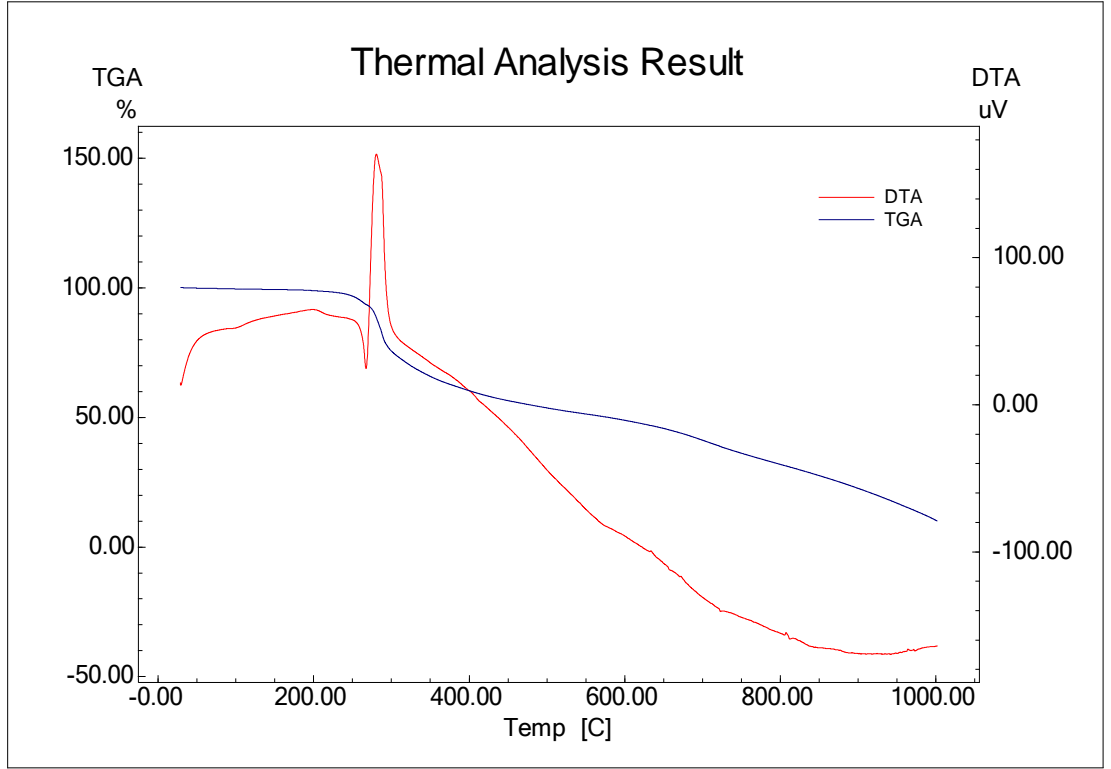
Şekil 4.6.  $[\text{CoL}^3(\text{phe})(\text{H}_2\text{O})_2]$  kompleksinin termal analiz diyagramı

$[\text{C}_{29}\text{H}_{28}\text{N}_3\text{O}_6\text{BrNi}]$  genel formülüne sahip  $[\text{NiL}^1(\text{phe})(\text{H}_2\text{O})_2]$  kompleksinin termal analiz diyagramındaki (Şekil 4.7) ilk basamakta 21-280°C sıcaklık aralığında tahmini % 26,7'lük kütle kaybı ile 2  $\text{H}_2\text{O}$  molekülü, piridin halkası yapıdan ayrıldığını göstermektedir (hesaplanan kütle kaybı = %25,4). İkinci basamakta 280-1000°C sıcaklık arasında % 41,2' lük kütle kaybı organik grupların yapıdan ayrılmasına karşılık gelmektedir (hesaplanan kütle kaybı = %40,1). Son olarak molekülde  $\text{NiO}$  kalmıştır.



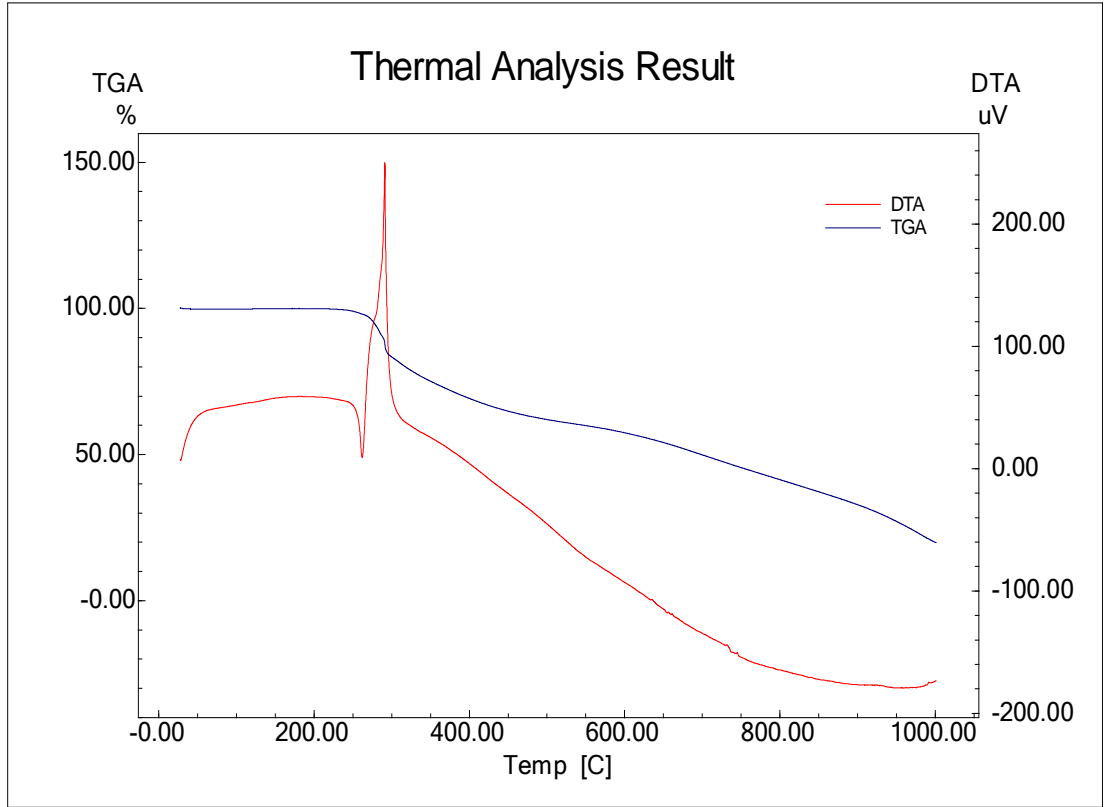
Şekil 4.7.  $[\text{NiL}^1(\text{phe})(\text{H}_2\text{O})_2]$  kompleksinin termal analiz diyagramı

$[\text{C}_{28}\text{H}_{27}\text{N}_4\text{O}_6\text{ClNi}]$  genel formülüne sahip  $[\text{NiL}^2(\text{phe})(\text{H}_2\text{O})_2]$  kompleksinin termal analiz diyagramında (Şekil 4.8) ilk basamakta 21-268°C sıcaklık aralığında tahmini % 26,4'lük kütle kaybı ile 2 mol su, piridin halkası ve fenilalanin molekülünün yapıdan uzaklaştığını göstermektedir (hesaplanan kütle kaybı = % 25,7). İkinci basamakta ise 268-1000°C sıcaklık aralığında % 31,8' lik kütle kaybı, organik grupların yapıdan ayrılmasına karşılık gelmektedir (hesaplanan kütle kaybı = %31,5). Son olarak molekülde NiO kalmıştır.



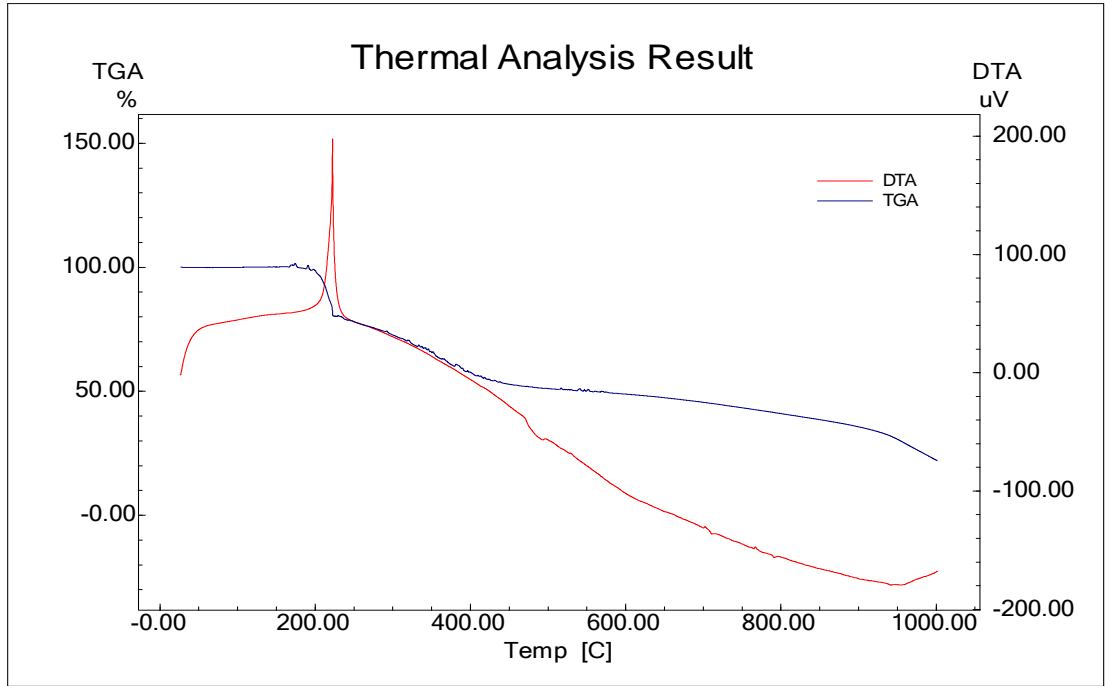
Şekil 4.8.  $[\text{NiL}^2(\text{phe})(\text{H}_2\text{O})_2]$  kompleksinin termal analiz diyagramı

$[\text{C}_{28}\text{H}_{27}\text{N}_4\text{O}_6\text{BrNi}]$  genel formülüne sahip  $[\text{NiL}^3(\text{sys})(\text{H}_2\text{O})_2]$  kompleksinin termal analiz diyagramındaki (Şekil 4.9) ilk basamakta 21-325°C sıcaklık aralığında tahmini % 26,2'lük kütle kaybı ile 2 mol su ve piridin halkasının yapıdan uzaklaştığını göstermektedir (hesaplanan kütle kaybı = %25,8). İkinci basamakta ise 325-1000°C sıcaklık arasında % 53,8' luk kütle kaybı ise organik grupların yapıdan ayrılmasına karşılık gelmektedir (hesaplanan kütle kaybı = %52,4). Üçüncü basamakta ise bozunmanın devam ettiği gözlemlenmektedir.



Şekil 4.9.  $[\text{NiL}^3(\text{phe})(\text{H}_2\text{O})_2]$  kompleksinin termal analiz diyagramı

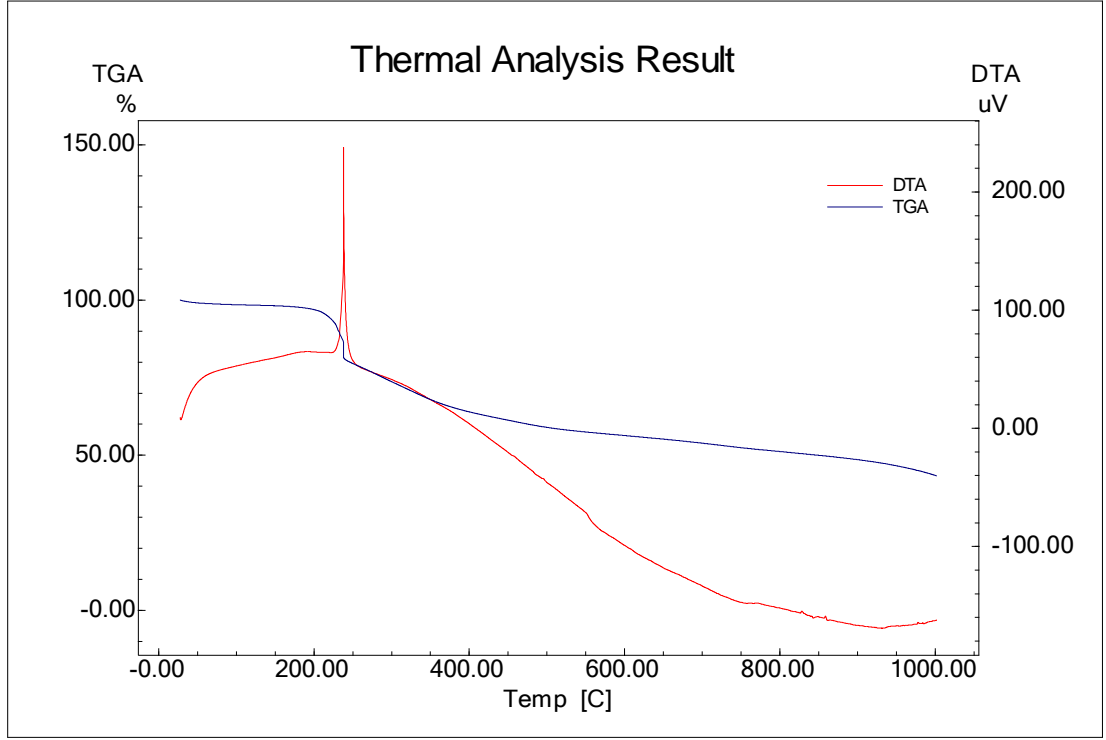
$[\text{C}_{23}\text{H}_{26}\text{N}_4\text{O}_6\text{SCu}]$  genel formülüne sahip  $[\text{CuL}^1(\text{sys})(\text{H}_2\text{O})_2]$  kompleksinin termal analiz diyagramında (Şekil 4.10) ilk basamakta 21-325°C sıcaklık aralığında tahmini % 26,4'lik kütle kaybı, 2 mol su ve piridin halkasının yapıdan ayrıldığını göstermektedir (hesaplanan kütle kaybı = %25,6). İkinci basamakta ise 325-1000°C sıcaklık arasında % 48,4' lik kütle kaybı, organik grupların yapıdan ayrılmasına karşılık gelmektedir (hesaplanan kütle kaybı = %47,6). Üçüncü basamakta ise bozunmanın devam ettiği gözlemlenmektedir.



Şekil 4.10.  $[\text{CuL}^1(\text{sys})(\text{H}_2\text{O})_2]$  kompleksinin termal analiz diyagramı

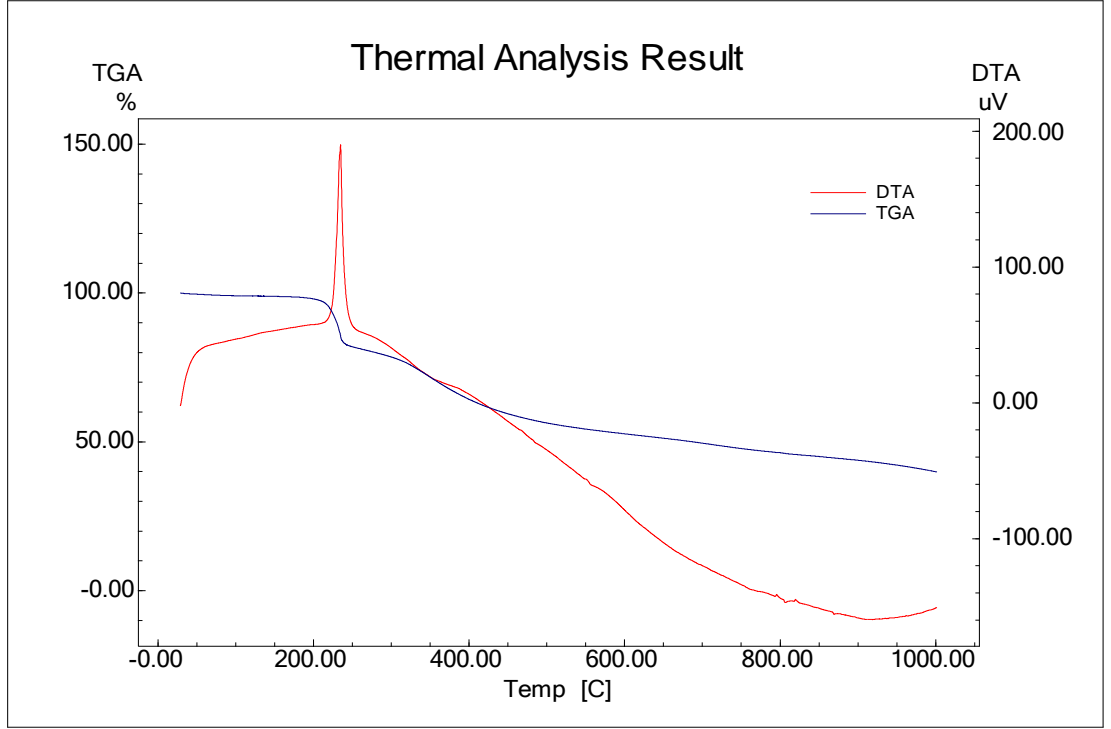
$[\text{C}_{22}\text{H}_{23}\text{N}_4\text{O}_6\text{SClCu}]$  genel formülüne sahip  $[\text{CuL}^2(\text{sys})(\text{H}_2\text{O})_2]$  kompleksinin termal analiz diyagramındaki (Şekil 4.11) ilk basamakta 21-250°C sıcaklık aralığında tahmini % 26,5'lik kütle kaybı ile 2 mol su ve molekülü ve piridin halkasının yapıdan uzaklaştığını göstermektedir (hesaplanan kütle kaybı = %25,6). İkinci basamakta ise 250-1000°C sıcaklık arasında %25,4' lik kütle kaybı ise organik grupların yapıdan kopmasına karşılık gelmektedir (hesaplanan kütle kaybı = %25,1). Üçüncü basamakta ise bozunmanın devam ettiği gözlemlenmektedir.





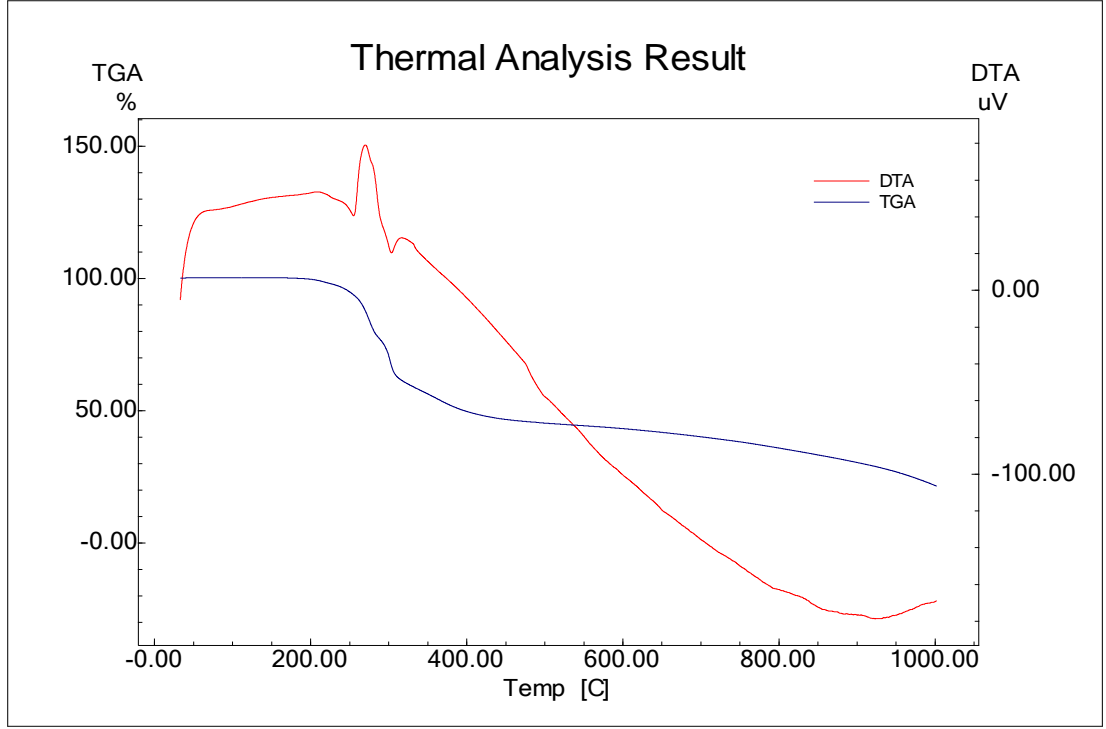
Şekil 4.11.  $[\text{CuL}^2(\text{sys})(\text{H}_2\text{O})_2]$  kompleksinin termal analiz diyagramı

$[\text{C}_{22}\text{H}_{23}\text{N}_4\text{O}_6\text{SBrCu}]$  genel formülüne sahip  $[\text{CuL}^3(\text{sys})(\text{H}_2\text{O})_2]$  kompleksinin termal analiz diyagramındaki (Şekil 4.12) ilk basamakta 21-250°C sıcaklık aralığında tahmini % 26,3'lik kütle kaybı 2 mol su ve piridin halkasının yapıdan ayrıldığını göstermektedir (hesaplanan kütle kaybı = %26,1). 250-1000°C sıcaklık arasında %23,1' luk kütle kaybı ise organik grupların yapıdan kopmasına karşılık gelmektedir (hesaplanan kütle kaybı = %22,3). Üçüncü basamakta ise bozunmanın devam ettiği gözlemlenmektedir.



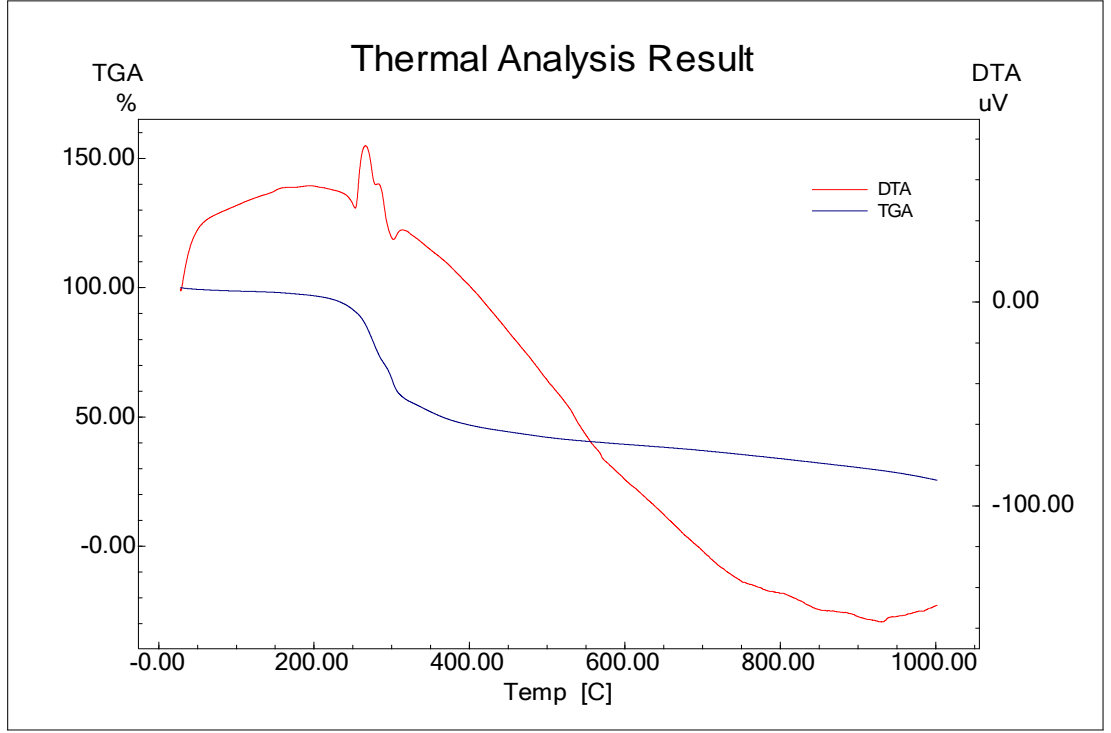
Şekil 4.12.  $[\text{CuL}^3(\text{sys})(\text{H}_2\text{O})_2]$  kompleksinin termal analiz diyagramı

$[\text{C}_{22}\text{H}_{23}\text{N}_4\text{O}_6\text{SClCo}]$  genel formülüne sahip  $[\text{CoL}^1(\text{sys})(\text{H}_2\text{O})_2]$  kompleksinin termal analiz diyagramındaki (Şekil 4.12) ilk basamakta 21-310°C sıcaklık aralığında tahmini % 6,1'lik kütle kaybı 2 mol su molekülünün yapıdan ayrıldığını göstermektedir (hesaplanan kütle kaybı = %6,0). 310-1000°C sıcaklık arasında %71,6' luk kütle kaybı ise organik grupların yapıdan kopmasına karşılık gelmektedir (hesaplanan kütle kaybı = %71,2). Üçüncü basamakta ise bozunmanın devam ettiği gözlemlenmektedir.



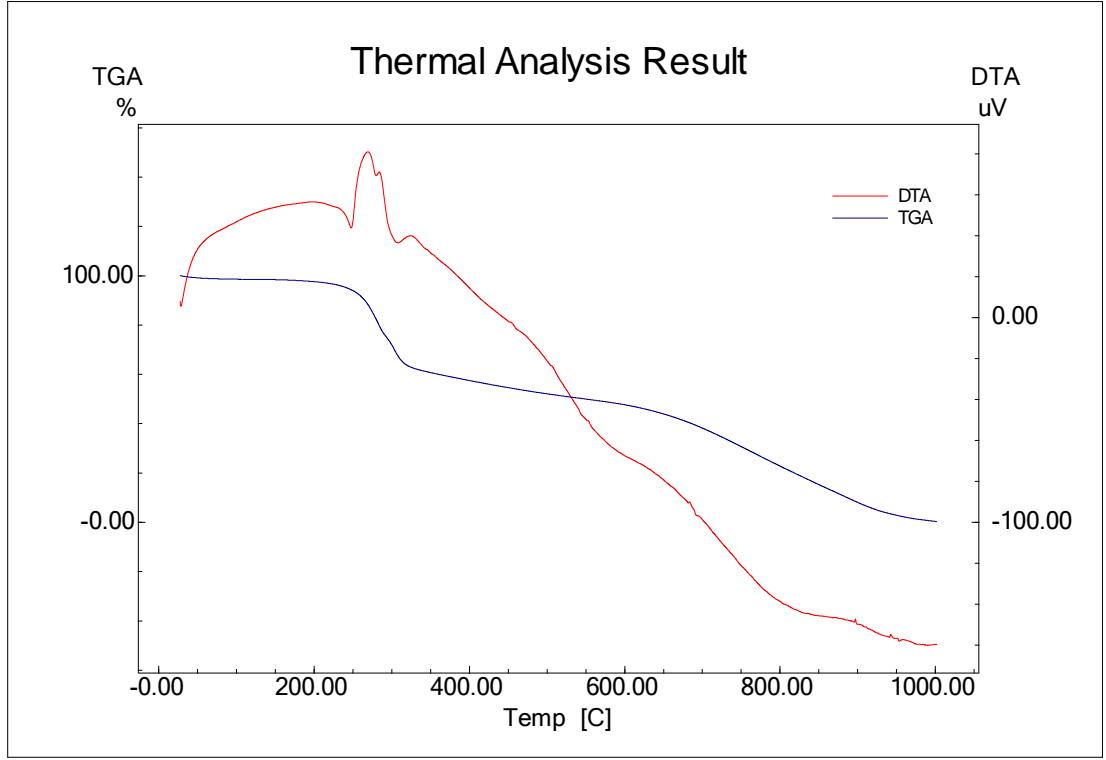
Şekil 4.13.  $[\text{CoL}^1(\text{sys})(\text{H}_2\text{O})_2]$  kompleksinin termal analiz diyagramı

$[\text{C}_{22}\text{H}_{23}\text{N}_4\text{O}_6\text{SClCo}]$  genel formülüne sahip  $[\text{CoL}^2(\text{sys})(\text{H}_2\text{O})]$  kompleksinin termal analiz diyagramındaki (Şekil 4.12) ilk basamakta 21-300°C sıcaklık aralığında tahmini % 26,3'lik kütle kaybı, 2 mol su ve piridin halkasının yapıdan ayrıldığını göstermektedir (hesaplanan kütle kaybı = %25,8). 300-1000°C sıcaklık arasında %51,7' luk kütle kaybı ise organik grupların yapıdan kopmasına karşılık gelmektedir (hesaplanan kütle kaybı = %51,2). Üçüncü basamakta ise bozunmanın devam ettiği gözlemlenmektedir.



Şekil 4.14.  $[\text{CoL}^2(\text{sys})(\text{H}_2\text{O})_2]$  kompleksinin termal analiz diyagramı

$[\text{C}_{22}\text{H}_{23}\text{N}_4\text{O}_6\text{SBrCo}]$  genel formülüne sahip  $[\text{CoL}^3(\text{sys})(\text{H}_2\text{O})_2]$  kompleksinin termal analiz diyagramındaki (Şekil 4.13) ilk basamakta 21-300°C sıcaklık aralığında tahmini % 26,1'lik kütle kaybı, 2 mol su ve piridin halkasının yapıdan ayrıldığını göstermektedir (hesaplanan kütle kaybı = %25,8). 300-1000°C sıcaklık arasında %68,8' luk kütle kaybı ise organik grupların yapıdan kopmasına karşılık gelmektedir (hesaplanan kütle kaybı = %68,4). Son olarak molekülde Co kalmıştır.



Şekil 4.15.  $[\text{CoL}^3(\text{sys})(\text{H}_2\text{O})_2]$  kompleksinin termal analiz diyagramı

#### 4.5. Manyetik Suseptibilite

Manyetik suseptibilite ölçümleri, komplekslerin geometrik yapısı hakkında bilgi vermektedir. Sentezlenen komplekslerin manyetik suseptibilite değerleri oda sıcaklığında ölçüldü.

Cu(II) komplekslerinin manyetik suseptibilite değerleri ise 1,36-1,73 B.M. arasında değişmektedir, bu değerlerde oktahedral bakır(II) kompleksleri için hesaplanan ve tek çiftleşmemiş elektronun teorik manyetik suseptibilite değerine karşılık gelen 1,73 B.M. değerine uymaktadır. Co(II) komplekslerinin manyetik suseptibilite değerleri 0,95-3,83 B.M. arasında değişmektedir. Bu değerler düşük spin  $d^7$  oktahedral (1,73 B.M.) ya da yüksek spin  $d^7$  oktahedral (3,83 B.M.) Co(II) komplekslerinin teorik değerlerine uymaktadır. Ni(II) komplekslerinin manyetik suseptibilite değerleri 2,43-2,80 B.M. arasında çıkmıştır. Ölçülen değerler oktahedral Ni(II) kompleksleri için beklenen 2,83 B.M. değeriyle uyum içindedir [61].

#### 4.6. İletkenlik Ölçümleri

Sentezlenen bütün komplekslerin iletkenlikleri DMF ile  $1 \times 10^{-3} \text{M}$ 'lık çözeltileri hazırlanarak oda sıcaklığında ölçüldü. Komplekslerin molar iletkenlikleri ölçüldüğünde değerlerin  $6,7-15,8 \Omega^{-1} \text{cm}^2 \text{mol}^{-1}$  arasında değiştiği, bu yüzden komplekslerin elektrolit olmadıkları tespit edildi [62].

#### 4.7. Sonuç ve Öneriler

- Bu çalışmada, iki dişli oksim ligandı, L-fenilalanin ve L-sistein amino asitleri ligand olarak kullanılarak Cu(II), Co(II) ve Ni(II) metalleri ile karışık ligandlı metal kompleksleri sentezlendi. Stokiyometrilere ICP ve elementel analiz, spektroskopik özellikleri IR,  $^{13}\text{C}$ -NMR ve  $^1\text{H}$ -NMR spektroskopileri, manyetik özellikleri manyetik susseptibilite ölçümleri, termal özellikleri TG/DTA tekniği ile, elektrolitik özellikleri de iletkenlik ölçümleriyle belirlendi.
- Komplekslerin hesaplanan manyetik momentlerinin teorik değerler ile uyumlu olduğu görüldü.
- Komplekslerin FT-IR spektrumları incelendiğinde, bantların kaybolması, yeni bantların oluşması, bantların yüksek veya düşük alana kayması metal iyonlarının ligand ile koordinasyon bağı oluşturduğunu göstermektedir.
- Komplekslerin termogravimetrik analiz diyagramlarında görülen kütle kayıplarının önerilen yapıyla uyum içinde olduğu ve  $1000^\circ\text{C}$ 'de maddelerin parçalanarak geriye metal oksit ve metal sülfürlerinin kaldığı belirlendi.
- DMF içerisinde iletkenlikleri ölçülen komplekslerin nötral olduğu görüldü.
- Komplekslerin yapılarının aydınlatılmasına yönelik yapılan çalışmalarda elde edilen veriler, literatür bilgileri ile değerlendirildiğinde komplekslerin oktahedral geometrili yapıda olduğu önerildi.
- Bu çalışmada komplekslerin tamamı toz şeklinde elde edilmiştir ve X ışınları tek kristal çalışmaları için uygun kristaller elde edilememiştir. Farklı kristallendirme teknikleri ile farklı çözücü veya çözücü karışımları kullanılarak uygun kristaller elde edilmeye çalışılacak, uygun kristaller elde edilmesi durumunda komplekslerin yapılarının kesin olarak aydınlatılması için X ışınları tek kristal çalışması yapılacaktır.
- Antibakteriyal ve antifungal etkinlikleri incelenecektir.

## KAYNAKLAR

1. Tschugaeff, L., Gasteff, A., “Zur Kenntnis Cholesterins. I. Anwendung der Xanthogen-reaktion” *Ber. Dtsch. Chem. Ges.*, 42 (3), 4631–4634, 1909.
2. Chakravorty A., “Structural chemistry of transition metal complexes of oximes”, *Coord. Chem.Rev.*, 25(2), 86-87, 1974.
3. Zheng, J., Lin, M., “Silver(I) complexes of 2,4-dihydroxybenzaldehyde–amino acid Schiff bases Novel noncompetitive a-glucosidase inhibitors” *Bioorg. Med. Chem. Lett.*, 25(2), 2156–2161, 2015.
4. Tidjani, R. N., Bensiradj, N. E., Djebbar, S., Benali-Baitich, O., “Synthesis, characterization, electrochemical studies and DFT calculations of amino acids ternary complexes of copper(II) with isonitrosoacetophenone. Biological activities”, *J. Mol. Struct.*, 1075, 255-257, 2014.
5. Dede B., “Çok Dişli Dioksimler ve Bunların Bazı Komplekslerinin Sentezi ve Karakterizasyonu”, *Süleyman Demirel Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü, Doktora tezi*, s. 56-58, Isparta, 2007.
6. Başkan, O., “Yeni bir oksim bazı ve Cu(II), Ni(II), Co(II) komplekslerinin sentezi ve karakterizasyonu”, *Karadeniz Teknik Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü, Yüksek Lisans Tezi*, s. 25-27, Trabzon, 2010.
7. Singh R. B., Garg B. S., Singh R. P., “Oximes as spectrometric reagents- a review”, *Talanta*, 26(6), 425-444, 1979.
8. Bayır, Z. A., “Yeni vic-Dioksimlerin Sentezi ve Reaksiyonları”, *İstanbul Teknik Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü, Doktora Tezi*, s. 93, İstanbul, 1994.
9. Macit, M., “Bazı yeni substitue glioksim bileşikleri ve komplekslerinin sentezi ve n-(2,6-dimetilfenil)aminoglioksim ile nikel ve bakırın spektrofotometrik tayini”, *Ondokuz Mayıs Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü, Doktora Tezi*, s. 101, Samsun, 1996.
10. Kusai, A., Vincent, G., Magali A., Pascal, R., Gilles, B., “Complexes of thiophene-2,3-dicarboxaldehyde bis(oxime) (2,3BTCOH<sub>2</sub>) with nickel(II) and copper(II): Synthesis, characterization, crystal structure of 2,3BTCOH<sub>2</sub>. Rearrangement reaction with nickel(II) bromide” *Inorg. Chim. Acta*, 392, 433–439, 2012.
11. Karıpcin, F. “Bis(Fenilglioksim)Metan Türevleri ve Metal Komplekslerin Sentezi”, *Selçuk Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü, Doktora Tezi*, Konya, 2001.

12. Jung, E. A., Sheby, M. G., Han, S. H., Park, B. K., Han, J. K., Son, S. U., Kim, C. G., Chung, T. M., "Synthesis of novel tin complexes using functionalized oxime ligands" *Inorg. Chim. Acta*, 446, 1-5, 2012.
13. Oruç, H., "Aminoasit İçeren Schiff Bazı Ligandlarının Metal Komplekslerinin Sentezi ve Karakterizasyonu", *Fırat Üniversitesi Fen Bilimleri Üniversitesi, Yüksek Lisans Tezi*, s.27, Elazığ, 2015.
14. Gök Y., Bekaroğlu Ö., "The synthesis and complex formation of stereoisomers of some  $\alpha$ -dioximes", *Synth. React. Inorg. Met.-Org. Chem.*, 11(7), 621-631, 1981.
15. Kukushkin V. Y., Pombeiro J. L., "Oxime and Oximate Metal Complexes: Unconventional Synthesis and Reactivity" *Coord. Chem. Rev.*, 181, 147-175, 1999.
16. Grundmann, C., Grünanger, P., "The Nitrile Oxides" *Springer-Verlag Berlin Heidelberg*, Berlin, 1971.
17. Gök, Y., Serin S., "Synthesis and Complex Formation of Structural Isomers 2,3 Bis(Hydroxyimino)-2,3-Dihydro-4-1,4-Benzothiazine", *Synth. React. Inorg. Met.-Org. Chem.* 18(10), 975-988, 1988.
18. Tüzün, C., "Organik Reaksiyon Mekanizmaları, 3. Baskı", , *Palme Yayıncılık*, s. 331, Ankara. 1999.
19. Şahin, S., "Bazı Fenilgliksimlerin Metal Komplekslerinin İncelenmesi", *Selçuk Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü, Yüksek Lisans Tezi*, s. 36-38, Konya, 2006.
20. Kaya, Y. "Oksimlerin ve  $\alpha$ -karbonil oksimlerin indirgenmesi ile amin ve  $\alpha$ -amino alkollerin elde edilmesi, elde edilen bu aminler ile iki yeni iminooksim ligantlarının ve bazı metal komplekslerinin sentezlenmesi, yapılarının aydınlatılması", *Uludağ Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü, Yüksek Lisans Tezi*, s.12-14, Bursa, 2009.
21. Marck, J., "Advance Organic Chemistry 6th. ed., *A John Wiley & Sons, Inc., Publication*, New Jersey, 2007.
22. Freeman, P.J., "Less Known Reactions of Oximes", *Chem. Rev.*, 93(4), 214-221, 1979.
23. Schrauzer, G. N., Kohnle, E. J., "Coenzyme B12-modelle", *Chem. Ber.*, 97, 3056-3064, 1964.
24. Kurtoğlu M., Serin S., "Oksimler; Sentezi, Reaksiyonları ve Metal Kompleksleri", *Ksu Fen ve Mühendislik Dergisi*, 9(2), 25-32, 2006.



25. Massolini, G., Kitsos, M., Gandini, C., Coccialanza, G., “Fungicidal activity of a serie of phenyl pyridyl ketoximes and their O-acetyl derivatives”, *Pestic. Biochem. Physiol.*, 26(2), 209-214,1989.
26. Li, H., Rao, P. N. P., Habeeb, A. G., Knaus, E. E., “Design, Syntheses, and Evaluation of 2,3-Diphenylcycloprop-2-En-1-Ones and Oxime Derivatives as Potential Cyclooxygenase-2 (COX-2) Inhibitors with Analgesic-Antiinflammatory Activity”, *Drug Dev. Res.*, 57, 6-17, 2002.
27. Pham H. C., Chanvattey S., Azum M. C., Duch K. P., “Researches on the pharmacology of drivatives with oxime function: 3-hydroxy-5-hydroxy methyl-2-methyl isonicotinaldoxime” *Therapie*, 25(3), 539-552, 1970.
28. Kurihara T., Takeda H., Ishizawa F., C. A., “Synthesized from reaction of same quinoline and quinoxaline amines (4-aminoquinaldine, 2-aminobenzothiazole, 2-amino-4-phenyl thiazole, 6-amino-quinoxaline) with this two oxime chloride.” *Pharm. Chem. J.*, 27, 145-152, 1980.
29. Gümüş, G “Oksimler’in Renkli Sıvı Kristal Özelliği Gösteren Metal Komplekslerinin Sentezi”, *Gebze Yüksek Teknoloji Enstitüsü Mühendislik ve Fen Bilimleri Enstitüsü, Yüksek Lisans Tezi*, s. 42, Gebze, 1999.
30. Pravin, M. B., Bhushan, M. K., “Microwave promoted regeneration of carbonyl compounds from oximes using silica supported chromium trioxide” *Tetrahedron Lett.*, 39(32), 5867-5868, 1998.
31. Edery, H., Schatzberg, P. G., “Pyridine-2-Aldoxime Methiodide and Diacetyl Monoxime against Organophosphorus Poisoning” *Science*, 128, 1137-1138, 1958.
32. Purtaş, F., “Suda çözünebilir yeni vic-dioksim ligandı ve bazı metal komplekslerinin sentezi” *Kahramanmaraş Sütçü İmam Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü, Yüksek lisans tezi*, s.10, Kahramanmaraş, 2006.
33. Küçükdumlu, A., “Bazı oksim ve Schiff bazları ile metal komplekslerinin incelenmesi”, *Karadeniz Teknik Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü, Doktora Tezi*, s.21, Trabzon, 2010.
34. Sikder, A. K., Pandey, K. S., Jaiswal, D. K., Kumar, D., Husain, K., Bhattacharya, R., Das Gupta, S. “The 3,3'-bis-pyridinium mono-oximes as antidotes against organophosphorous intoxication”, *J. Pharm. Pharmacol.*, 44(12), 1038-1040, 1992.
35. Tüzün, C., “Organik Reaksiyon Mekanizmaları, 3. Baskı”, *Palme Yayıncılık*, s. 331, Ankara,1999.

36. Keha, E. E., Küfreviođlu, Ö. İ., “Biyokimya, 8. Baskı” *Aktif Yayınevi*, s. 35-36, 54-55, Ankara, 2011.
37. Keha, E. E., Küfreviođlu, Ö. İ., “Biyokimya, 8. Baskı” *Şafak Yayınevi*, s. 41, 44-45, Erzurum, 1997.
38. Nelson, D., Cox, M. M., “Lehninger Biyokimyannın İlkeleri, 5. Baskı”, Çeviri Editörü, Y. Murat Elçin, *Palme Yayınevi*, s. 255-270, Ankara, 2016.
39. Levin, N., Hartung, W. H., “Amino alcohols arylglyoxylohydroxamyl chlorides”, *J. Org. Chem.*, 7, 408-415, 1942.
40. Lesslie, M. S., Turner, E. E., “Catalytic dehalogenation by tetrahydronaphthalenes in presence of copper”, *J. Chem. Soc.*, 281-285, 1932.
41. Karıpcin, F., Arabalı, F., “Synthesis and characterization of new ketooximes and their complexes”, *Russ. J. Inorg. Chem.*, 51(9), 1467-1472, 2006.
42. Batı, B., Taş, M., Zülfikarođlu, A., “The Synthesis and Characterization of Substituted Aminomethylglyoximes and Aminophenylglyoximes and Their Complexes with Some Transition Metals” *Synth. React. Inorg. Met.-Org. Chem.*, 33(4), 625-638, 2007.
43. Sutradhar, M., Barman, T. R., Ghosh, S., Michael, G. B., “Synthesis and characterization of mixed-ligand complexes using a precursor mononuclear oxidovanadium(V) complex derived from a tridentate salicylhydrazone oxime ligand” *J. Mol. Struc.*, 1037, 276–282, 2013.
44. Serbest, K., Çolak, A., Güner, S., Karaböcek, S., Kormalı, F., “Copper(II)-Manganese(II)Complexes of 3,3’-(1,3-propanediylimine)bis-3-methyl-2-butanone dioxime with Superoxide Dismutase-Like Activity”, *Transition Met. Chem.*, 26, 625-629, 2001.
45. Çolak, A., Terzi, Ü., Col, M., Karaoglu, Ş. A., Karaböcek S., Küçükdumlu, A., Ayaz, F. A., “Synthesis and biological activities of substituted N'- benzoylhydrazone derivatives”, *Eur. J. Med. Chem.*” 45, 5169-5175, 2010.
46. İnci, D., “Bakır(II) ve Palladyum(II) İyonlarının Fenantrolin Türevleri ve Amino Asitler ile Oluşturduğu Komplekslerin Sentezi, Karakterizasyonu, Dna/Protein Etkileşimlerinin ve Biyolojik Özelliklerinin Araştırılması” *Uludağ Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü, Doktora Tezi*, s.34, Bursa, 2018.
47. Mahmoud, W. H., Gehad G. M., Maher, M. I., “Synthesis, structural characterization, in vitro antimicrobial and anticancer activity studies of ternary

- metal complexes containing glycine amino acid and the anti-inflammatory drug lornoxicam” *J. Mol. Struct.*, 1082, 12–22, 2015.
48. Bağkesici, U., “Amino Asitlerden Türetilen Bazı Schiff Bazlarının Sentezi ve Metal Komplekslerinin İncelenmesi” *Selçuk Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü, Yüksek Lisans Tezi*, s.41-43, Konya, 2016.
49. Abdel-Rahman L. H., Rafat M. E., Lobna A. E., Nassr, Ahmed M. A., Fakhr El-Din, L., “Metal based pharmacologically active agents: Synthesis, structural characterization, molecular modeling, CT-DNA binding studies and *in vitro* antimicrobial screening of iron(II) bromosalicylidene amino acid chelates” *Spectrochim. Acta, Part A*, 111, 266–276, 2013.
50. Annaraj, B. C., Balakrishnan, M. A., Neelakantan “Synthesis, structure information, DNA/BSA binding affinity and *in vitro* cytotoxic studies of mixed ligand copper(II) complexes containing a phenylalanine derivative and diimine co-ligands” *J. Photochem. Photobiol. A*, 160, 278–291, 2016.
51. Selvaganapathy, M., Pravin, N., Muniyandi, V., Nazeer, M., Raman, N., “Exploring the photochemosensitivity by novel cysteine-based mixed ligand complexes” *J. Photochem. and Photobio., B: Bio.*, 157, 77–88, 2016.
52. Babu, M. S., Redy, H., Krishna, K. G., “Synthesis, characterization, DNA interaction and cleavage activity of new mixed ligand copper(II) complexes with heterocyclic bases” *Polym. J.*, 26(3), 572-580, 2007.
53. Özdemir, Ö., “Yeni Yüksek Amino Asit Schiff Bazlarının 6- Aminopenisilanik Asit (6-Apa) Ve 7-Aminosefalosporik Asit (7-Aca) İle Beta-Laktam Türevlerinin ve Pd(II) Komplekslerinin Sentezlenmesi, Antimikrobiyal ve Sitotoksik Etkilerinin İncelenmesi” *Gazi Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü, Doktora tezi*, s.78, Ankara, 2015.
54. Köse, R., Güngör, S. A., Kariper, S., Köse, M., Kurtoglu, M., “Synthesis and characterization of nano-sized metal organic framework-5 (MOF-5) by using consecutive combination of ultrasound and microwave irradiation methods” *Inorg. Chim. Act.*, 462, 130–134, 2007.
55. Öztoprak U. T., “Amino Asitler ve Yeni Bir Oksim Ligandı ile Karışık Ligandlı Geçiş Metal Komplekslerinin Sentezi ve Karakterizasyonu” *Nevşehir Hacı Bektaş Veli Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü, Yüksek Lisans Tezi*, s. 43, Nevşehir, 2017.

56. İkrām, M., Rehman, S., Khan, A., Baker, R. J., Hofer, T. S., Subhan, F., Qayum, M., Faridoon, Schulzke, C., “Synthesis, characterization, antioxidant and selective xanthine oxidase inhibitory studies of transition metal complexes of novel amino acid bearing Schiff base ligand”, *Inorg. Chim. Acta*, 428, 117–126, 2015.
57. Sharaby C. M., Amine M. F., Hamed A. A., “Synthesis, structure characterization and biological activity of selected metal complexes of sulfonamide Schiff base as a primary ligand and some mixed ligand complexes with glycine as a secondary ligand”, *J. Mol. Struct.*, 1134, 208-216, 2017.
58. Cülü, B., “Siyano köprülü polinükleer oksim komplekslerinin sentezi ve karakterizasyonu”, *Süleyman Demirel Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü, Yüksek Lisans Tezi*, s.62, Isparta, 2010.
59. Dede B., Özmen İ., Karipcin F., “Synthesis, characterization, catalase functions and DNA cleavage studies of new homo and heteronuclear Schiff base copper(II) complexes”, *Polyhedron*, 28, 3967–3974, 2009.
60. Demetgül, C., Serin, S., “Synthesis and characterization of a new vic-dioxime derivative of chitosan and its transition metal complexes”, *Carbonhydr. Polym.*, 72, 506–512, 2008.
61. Karipcin, F., Karataş, I., Uçan, H. İ., “Some Polyamidoxime Derivatives and Their Metal Complexes”, *Turk. J. Chem.*, 27(4), 453-460, 2003.
62. Mandal, S., Karmakar, T. K., Ghosh, A., Fleck, M., Bandyopadhyay, D., “Synthesis, crystal structure and antibacterial activity of a group of mononuclear manganese(II) Schiff base complexes”, *Polym. J.*, 30 (5), 790–795, 2011.

## ÖZGEÇMİŞ

Ünal KORKMAZ 1990 yılında Keşan' da doğdu. İlk ve orta öğrenimini Keşan'da tamamladı. 2009 yılında kazandığı Nevşehir Hacı Bektaş Veli Üniversitesi Fen-Edebiyat Fakültesi Kimya Bölümünden 2014 yılında mezun oldu. Aynı sene Nevşehir Hacı Bektaş Veli Üniversitesi Eğitim Fakültesinde Pedagojik Formasyon eğitimi aldı. 2015 yılında lisans eğitimini tamamladığı Nevşehir Hacı Bektaş Veli Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü Kimya Ana Bilim Dalında Yüksek Lisansa başladı.

Adres: Barboros Hayrettin Paşa Mah. 2299. Sok. Esenyurt/İSTANBUL

Telefon: 0537 984 23 86

e-posta : [unalkorkmaz90@gmail.com](mailto:unalkorkmaz90@gmail.com)