T.C.
HARRAN ÜNİVERSİTESİ
FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ

YÜKSEK LİSANS TEZİ

FARKLI AKSİYAL GRUP İÇEREN KOBALOKSİM/ORGANOKOBALOKSİM BİLEŞİKLERİNİN SENTEZİ, KARAKTERİZASYONU VE SPEKTROSKOPİK ÖZELLİKLERİNİN İNCELENMESİ

Rahime YAVUZ

KİMYA ANABİLİM DALI

ŞANLIURFA
2017

Prof. Dr. Ahmet KILIÇ danışmanlığında, Rahime YAVUZ'un **"Farklı Aksiyal Grup İçeren Kobaloksim/Organokobaloksim Bileşiklerinin Sentezi, Karakterizasyonu ve Spektroskopik Özelliklerinin İncelenmesi''** konulu bu çalışma 07/09/2017 tarihinde aşağıdaki jüri tarafından oy birliği ile Harran Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü Kimya Anabilim Dalı'nda YÜKSEK LİSANS TEZİ olarak kabul edilmiştir.

İmza

Danışman : Prof. Dr. Ahmet KILIÇ …..…….

Üye : Doç. Dr. Nasrettin GENLİ …..…….

Üye : Yrd. Doç. Dr. Mustafa DURGUN …..…….

Bu Tezin Kimya Anabilim Dalında Yapıldığını ve Enstitümüz Kurallarına Göre Düzenlendiğini Onaylarım.

Prof. Dr. Halil Murat ALGIN
Enstitü Müdürü

Bu Çalışma HÜBAK tarafından desteklenmiştir.
Proje No: 16098

Not: Bu tezde kullanılan özgün ve başka kaynaktan yapılan bildirişlerin, çizelge, şekil ve fotoğrafların kaynak gösterilmeden kullanımı, 5846 sayılı Fikir ve Sanat Eserleri kanunundaki hükümlere tabidir.

İÇİNDEKİLER

Sayfa No

ÖZET…… i
ABSTRACT……. ii
TEŞEKKÜR…… iii
ŞEKİLLER DİZİNİ……. iv
SİMGELER DİZİNİ……... vi
1. GİRİŞ…… 1
1.1. Oksimler ……. 1
1.2. Kobaloksimler …… 2
2. ÖNCEKİ ÇALIŞMALAR ……. 6
3. MATERYAL ve YÖNTEM……. 21
3.1. Materyal…….. 21
3.1.1. Kullanılan araç ve gereçler……... 21
3.1.2. Kullanılan kimyasallar…….. 21
3.1.3. Kullanılan cihazlar…… 22
3.2. Yöntem…… 23
3.2.1. Asimetrik Dioksim ligandının hazırlanması…… 23
3.2.2. Kobaloksim Komplekslerinin (3-9) Sentezi……. 25
4. ARAŞTIRMA BULGULARI ve TARTIŞMA…… 35
5. SONUÇLAR ve ÖNERİLER……... 40
KAYNAKLAR…….. 42
ÖZGEÇMİŞ…….. 45
EKLER……... 46
EK 1 Sentezlenen Bileşiklerin FT-IR Spektrumları…….. 46
EK 2 Sentezlenen Bileşiklerin UV-Vis Spektrumları…… 49
EK 3 Sentezlenen Bileşiklerin ^{1}H ve ^{13}C NMR Spektrumları…….. 51
EK 4 Sentezlenen Bileşiklerin LC-MS Spektrumları…… 57

ÖZET

Yüksek Lisans Tezi

FARKLI AKSİYAL GRUP İÇEREN KOBALOKSİM/ORGANOKOBALOKSİM BİLEŞİKLERİNİN SENTEZİ, KARAKTERİZASYONU VE SPEKTROSKOPİK ÖZELLİKLERİNİN İNCELENMESİ

Rahime YAVUZ

Harran Üniversitesi
Fen Bilimleri Enstitüsü
Kimya Anabilim Dalı

Danışman: Prof. Dr. Ahmet KILIÇ
Yıl: 2017, Sayfa : 58

Bu tezde, önce keton olarak 4-(4-hidroksifenil)-2-butanondan monooksim **(1)** ve daha sonra dioksim ligandı **(L_1H_2) (2)** uygun koşullar altında ve %80-84 arasında verim ile sentezlendi. İkinci olarak, EtOH çözücüsü içinde farklı aksiyal nötral bazların varlığında $CoCl_2.6H_2O$ kullanılarak yapısal olarak farklı tek çekirdekli kobaloksim **(3-9)** kompleksler %62-72 arasında verimle elde edildi. Tüm bileşikler ^1H and ^{13}C-NMR, FT-IR, UV-Vis, LC-MS, erime noktası ölçümleri, manteyik duyarlılık ölçümleri ve elementel analiz ile karakterize edildi. Aksiyal nötral bazlar üzerinde farklı elektron çekici/elektron verici grupların olması spektroskopik özelliklerinde de yansıltıldığı gibi kobaloksim **(3-9)** komplekslerin elektronik özelliklerinde önemli değişiklikler yapmaktadır. Kobaloksim **(3-9)** komplekslerinin oluştuğunu gösteren karakteristik ^1H-NMR pikleri gözlenmiş olup, bu pikler tekli singlet rezonaslar olup 19.36-17.38 ppm çıkan ve molekül içi D_2O ile değişebilen H-köprü (O−*H*···O) rezonanslarına karşılık gelir. FT-IR spektrasında molekül içi hidrojen band (O−H···O) pikleri 1732-1721 cm^{-1} görüldü, bu da kobaloksim **(3-9)** komplekslerinin oluğtuğunu göstermektedir. Tüm bileşiklerin UV-Vis absorpsiyon spektrumları EtOH ve DMF içerisinde oda koşullarında ölçüldü. Ayrıca LC-MS spektrumları da kobaloksim **(3-9)** komplekslerinin oluştuğunun kanıtıdır ki bu da pik yerleri ve izotop dağılımı onları molekül ağırlığını belirtir.

ANAHTAR KELİMELER: Dioksim, kobaloksim kompleksler, sentez, karakterizasyon, spektroskopi, aksiyal nötral bazlar

ABSTRACT

MSc Thesis

THE SYNTHESIS, CHARACTERIZATION AND INVESTIGATION OF SPECTROSCOPIC PROPERTIES OF THE DIFFERENT AXIAL GROUPD CONTAINING COBALOXIME/ORGANOCOBALOXIME COMPOUNDS

Rahime YAVUZ

HarranUniversity
Graduate School of Natural and Applied Sciences
Department of Chemistry

Supervisor: Prof. Dr. Ahmet KILIÇ
Year: 2017, Page: 58

In this thesis, firstly the monooxime **(1)** from 4-(4-Hydroxyphenyl)-2-butanone as ketone and then dioxime ligand **(L_1H_2) (2)** have been synthesized under suitable conditions at range 84-80% yields. Secondly, the structurally different mononuclear cobaloxime **(3-9)** complexes were obtained using $CoCl_2.6H_2O$ in presence of different axial neutral bases in EtOH solvent and in range 72-62% yields, respectively. All compounds were characterized by ^1H and ^{13}C-NMR spectra, FT-IR spectra, UV-Vis spectra, LC-MS spectra, melting point measurements, magnetic susceptibility measurements and elemental analysis. The presence of different electron-withdrawing/electron-donor groups on the axial neutral bases significantly alters the electronic properties of the cobaloxime **(3-9)** complexes as reflected in their spectroscopic properties. The most characteristic ^1H NMR peaks that confirm the formation the cobaloxime **(3-9)** complexes were observed and identified singlet resonances at range 19.36-17.38 ppm attributed to intramolecular D_2O exchangeable H-bridge (O−*H*···O) resonance. In the FT-IR spectra, the appearance of the intermolecular hydrogen bond υ(O-H···O) peaks at around 1732-1721 cm^{-1}, confirm formation of the cobaloxime **(3-9)** complexes. The UV-Vis absorption spectra of all compounds in EtOH and DMF were measured at room temperature. The LC-MS spectrum has also provided evidence for the formation of the cobaloxime **(3-9)** complexes, which peak locations and the isotopic distributions confirming their molecular weights.

KEY WORDS: Dioxime, cobaloxime complexes, synthesis, characterization, spectroscopy, axial neutral bases

TEŞEKKÜR

Tezimi hazırlama aşamalarında; teori kısmında ve deneysel kısımlarda bana oldukça mesai ayıran ve büyük yardımları olan danışmanım **Prof. Dr. Ahmet KILIÇ**' a çok teşekkür ederim. Laboratuvar ortamında deneyler sırasında yardımlarını esirgemeyen İsmail ÖZASLAN'a teşekkür ederim.

Çalışmamıza maddi olarak destekte bulunan HÜBAK'a ve hep yanımda olan aileme çok teşekkür ederim.

ŞEKİLLER DİZİNİ

Sayfa No

Şekil 1.1. Kobaloksimlerin genel gösterimi 3
Şekil 2.1. Teorik çalışmalar için kullanılan Pd(II) ile Pt(II) metal komplekslerinin X-ışınları yapısı 6
Şekil 2.2. Katalaz gibi aktiviteleri ve teorik çalışmalarda kullanılan farklı kobaloksimler 7
Şekil 2.3. 1,3-bis(4-pyridil) propan köprülü dikobaloksim bileşikler 7
Şekil 2.4. Co(II) ve Fe(II) klatroşelat dioksim bileşikleri 8
Şekil 2.5. Protonun indirgenmesinde katalizör olarak kullanılan kobaloksim bileşiği 8
Şekil 2.6. Foto-izomerizasyon yoluyla fotokromik davranışları incelemek için tercih edilen kobaloksimler 9
Şekil 2.7. İlginç redoks özelliği gösteren naftalin tipi kobaloksimler 9
Şekil 2.8. Klik kimyası kullanılarak elde edilen kobaloksimler 10
Şekil 2.9. CO_2'nin halkalı karbonatlara dönüştürülmesinde kullanılan kobaloksim/organo kobaloksimler 11
Şekil 2.10. Klik kimyası ile elde edilen üç dallı kobaloksim bileşikler 12
Şekil 2.11. Çok çekirdekli kobaloksim bileşikleri 13
Şekil 2.12. Polimetilen köprülü dikobaloksimlerin molekül yapıları 14
Şekil 2.13. H_2 değerlendirilmesinde kobaloksim ve karbon nanotüplerin birlikte değerlendirilmesi 14
Şekil 2.14. Suzuki-Miyaura eşleşme reaksiyonların kullanılan Palladyum-oksim kompleksleri 15
Şekil 2.15. Elektrokatalitik olarak hidrojen eldesinde kullanılan heteroaksiyal kobaloksimler 15
Şekil 2.16. Farklı aksiyal N-ligand bağlanan ve fotokimyasal yöntem ile hidrojen üretiminde kullanılan kobaloksimler 16
Şekil 2.17. Bis(tiyofenil)glioksim ile pyrazin köprülü dikobaloksimler 16
Şekil 2.18. Akrifalvin ve $[Co^{III}(dmgh)_2(py)CI]$ bileşiklerinin yapısı 17
Şekil 2.19. Sudan H_2 gazı elde etmede kullanılan Renyum/Kobalt sistemi ve asitler 17
Şekil 2.20. Kobaloksim ile yapılan serbest radikal polimerizasyonu 18
Şekil 2.21. Fotokimyasal yöntem ile H_2 gazı eldesinde kullanılan bileşikler 18
Şekil 2.22. Elektrokimyasal yöntem ile H_2 gazı eldesinde kullanılan yüzeye aşılanmış polimer arayüzünde immobilize kobaloksimler 19
Şekil 2.23. Hidrojen gazı elde etmek için dört dişli makrosiklik kobalt kompleksi, $[Ru(bpy)_3]^{2+}$ ve sodyum askorbat/askorbik asit üçlü sistemi 20
Şekil 3.1. Asimetrik monooksim **(1)** maddesinin sentezi 23
Şekil 3.2. Asimetrik dioksim ligandının **(L_1H_2) (2)** sentezi 24
Şekil 3.3. $[(L_1H)_2ClCo(4\text{-}DAP)]$ **(3)** kobaloksim kompleksinin olası yapısı 26
Şekil 3.4. $[(L_1H)_2ClCo(4\text{-}HP)]$ **(4)** kobaloksim kompleksinin olası yapısı 27
Şekil 3.5. $[(L_1H)_2ClCo(4\text{-}KP)]$ **(5)** kobaloksim kompleksinin olası yapısı 28
Şekil 3.6. $[(L_1H)_2ClCo(4\text{-}MP)]$ **(6)** kobaloksim kompleksinin olası yapısı 30
Şekil 3.7. $[(L_1H)_2ClCo(4\text{-}EP)]$ **(7)** kobaloksim kompleksinin olası yapısı 31
Şekil 3.8. $[(L_1H)_2ClCo(4\text{-}TBP)]$ **(8)** kobaloksim kompleksinin olası yapısı 32
Şekil 3.9. $[(L_1H)_2ClCo(P)]$ **(9)** kobaloksim kompleksinin olası yapısı 34

SİMGELER DİZİNİ

CH_2Cl_2	Diklorometan
CH_3COONa	Sodyum asetat
$CHCl_3$	Kloroform
$CoCI_2.6H_2O$	Kobalt klorür
DMF	Dimetilformamit
DMSO	Dimetilsülfoksit
EtOH	Etilalkol
FT-IR	Infrared Spektroskopisi
LC-MS	Sıvı Kramotografisi - Kütle Spektroskopisi
$NH_2OH.HCI$	Hidroksilamin hidroklorür
NMR	Nükleer Manyetik Rezonans
THF	Tetra Hidrofuran
UV-Vis	Ultraviole-Görünür Alan Spektroskopisi

1. GİRİŞ

Dünyada sentetik ve endüstriyel kimya alanında yeni tür bileşiklerin sentezi, karakterizasyonu ve bu bileşiklerin kullanım alanları üzerindeki arayış sürekli olarak devam etmektedir. 21. yüzyılda sürekli olarak insanoğlu yeni problemlerle karşılaşmakta ve bu problemleri çözmek için bilim adamları sürekli olarak yeni araştırmalar yapmaktadır. Bu bilimsel çalışmalar sonucunda elde edilen veriler ve sonuçlar toplumun hizmetine sunmaktadırlar.

21. yüzyılda bilim adamlarının en çok araştırma yaptıkları alanlardan biride koordinasyon kimyasıdır. İlk olarak 1891 yılında Alfred Werner tarafından yapılan çalışmalarla ortaya çıkan ve 1913 yılında Nobel ödülü almasından sonra koordinasyon kimyasının önemi gittikçe artmaktadır. Bu alanda yapılan çalışmalar son yıllarda yeni Nobel ve diğer saygın bilimsel ödüllerinin koordinasyon kimyası alanından verilmesi üzerine bu alandaki araştırmaların daha da artmasına sebep olmuştur. Farklı organik ligandların farklı metalik iyonlarla farklı geometri meydana getirdiği bileşikleri içeren koordinasyon kimyası yeni ligand gruplarının ve bunların metal kompleksleri üzerindeki arayış devam etmektedir. Literatür incelendiği zaman bilim adamlarının üzerinde çalıştıkları bileşik grubundan biride oksim kimyasıdır.

1.1. Oksimler

Oksim/Oksimato kimyası ilk olarak Ni(II) dimetilglioksim kompleksinin Tschugaeff tarafından sentezlenmesi ortaya çıkmıştır (Tschugaeff, 1905). Farklı metabolizmalardaki Ko-enzim B_{12} vitamininin modelinden esinlenerek ortaya çıkan oksimler; zengin fizikokimyasal özellikleri, reaktif şekilleri ve tıp, bioorganik sistemler, kataliz, elektrokimyasal ve elektrooptik sensor alanındaki bir çok potansiyel uygulamalarından dolayı ilgi çekmektedir (Kilic ve ark., 2007). Bu uygulama alanları yanında oksimlerin diğer kullanım alanları şöyle sıralanabilir;

- Anti-oksidant ve polimer başlatıcı reaktifleri olarak,
- Yakıtlarda oktan miktarının artırılmasında,

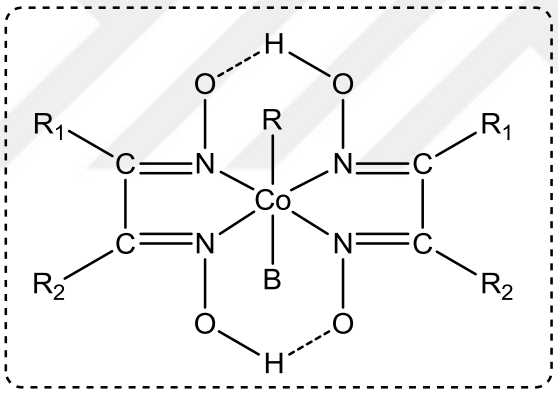
- Boyar maddelerde ara ürün olarak,
- Metallerin geri kazanılmasında,
- Deri ve dokuma sanayinde yumuşaklığı ve su geçirmeme özelliğini sağlamada,
- Böcek ilaçlarında,
- Bazı antibiyotik ilaçlarda (Örneğin, Sefalos Porinler),
- Hormonlarda,
- Fotoğrafçılıkta katkı maddeleri olarak,
- UV-stabilizatörlerinde,
- Tatlandırıcılarda,
- Parfümlerde

Oksimler C=N-OH grubu içeren ve oksi-imin adlarının kısaltılmasıyla elde edilen bir grup olup, genellikle aldehit ve ketonların hidroksiamin ile kondezasyonu sonucu elde edilirler. Oksimler aldehitlerden elde edilirse aldoksim, ketonlardan elde edilirse ketoksim diye sınıflandırılır. Oksimlerde imin (C=N) grubunun çevresindeki -OH grubunun konumu *anti*, *amfi* veya *syn* olarak adlandırılan geometrik izomeriye neden olmaktadır. İmin grubunun çift bağı etrafındaki dönme zorluğu nedeniyle bu üç izomerin ayrı ayrı birbirinden ayrılması mümkündür. Anti- formu en kararlı oksim kompleksleri oluştururken, amfi- formu en düşük kararlılıkta oksim kompleksleri meydana gelir. Buna karşılık sterik engellerden dolayı syn- formu kompleks oluşumunda fazla etkili değildir. Ayrıca *anti*- izomeri *amfi*- izomerinden daha asidiktir ve C=N grubundan dolayı da zayıf bazik özellik gösterirler. Fakat baz özelliği diğer iminlerden çok daha az olup, derişik mineral asitlerde çözünürler.

1.2. Kobaloksimler

Dioksim ligandların Co(III) iyonu ile meydana getirdiği kobaloksimler birçok uygulama alanlarında dolayı son 40 yıldır epey ilgi çekmektedir. [$RCo(L_2)B$] genel gösterimi ile ifade edilen kobaloksimler değişebilen ekvatoryal ve aksiyal gruplardan dolayı çok sayıda türevini sentezleme olasılığı vardır. Bu genel gösterimdeki R; kobalt ile σ-bağı yapan aksiyal organik bir grup, B; organik grup ile trans konumda

olan aksiyal baz, L ise monoanyonik dioksim ligandıdır. Ekvatoryal grup olarak kullanılan dioksim ligandlar glioksim (gH), dimetilglioksim (dmgH), 1,2-siklohekzadion dioksim (chgH), difenilglioksim (dpgH) gibi ticari olarak var olan maddeler olabileceği gibi, bilimsel araştırma laboratuarlarında sentezlenen farklı yapıdaki simetrik ve asimetrik dioksim ligandlarda tercih edilmektedir (Kumar and Seidel., 2013). Aksiyal konumdaki farklı kimyasal özellik gösteren nötral bazların Co(III) metal merkezine elektron verici atomlar üzerinden bağlanması sonucunda da bir farklı yapıdaki yeni kobaloksimlerin ortaya çıkmasına olanak sağlamaktadır. Ayrıca kobaloksim metal komplekslerde zayıf hidrojen (O−H···O) bağlarındaki H yerine BF_2 veya BPh_2 grupları bağlanarak da farklı yapıdaki kobaloksim metal kompleksleri elde edilmektedir. BF_2 veya BPh_2 grupları bağlanması sonucu elde edilen kobaloksimler özellikle ilginç özellik göstermesinde dolayı üzerinde çok sayıda çalışma yapılmaktadır.



Şekil 1.1. Kobaloksimlerin genel gösterimi

Kobaloksimlerde Co(III) atomu dört sp2 hibritleşmesi yapan farklı dioksim azot atomları ile kare düzlem geometrisinde kararlı bir yapı meydana getirir. Bununla birlikte kobaloksimlerle yapılan çalışmaların çoğunda pratik olarak yalnızca Co(III) komplekslerinin trans formu elde edilmiştir. Buna karşılık bilindiği kadarıyla cis formu içeren Co(III) komplekslerinin sayısı çok azdır (Uchida, 1985).

Kobaloksimler, bir güçlü bazın varlığında kobalt atomuna aksiyal konumda bağlı olan halojenürler yerine $NaBH_4$ yardımıyla aromatik veya alifatik alkil gruplarının bağlanması sonucu M-C içeren organokobaloksimler elde edilir. Farklı

yapıdaki alkil halojenürlerin bağlanması sonucu elde edilen organokobaloksimler organometalik kimya alanına yeni alternatif olarak yerini almıştır. Bu bileşiklerde aksiyal eksenlerdeki konuma nötral veya iyonik gruplar bağlanarak istenilen hedef moleküller sentezleme olanağı vardır.

Organokobaloksimlerde diğer önemli bir özellik ise; B_{12} vitamininin koenzimi gerekli kılan birçok enzimin işlevsel mekanizmasında Co-C bağının kırılması önemli rol oynar. Bu bağlamda organometalik Co-C bağının sterik ve elektronik özellikleri yanında karalılığı da aksiyal bazın neden olduğu *trans* etkisi ve aksiyal ligand üzerindeki ekvatoryal dioksimin oluşturduğu *cis* etkisi önemli rol oynar. Organokobaloksimlerdeki zayıf Co-C bağı görünür ışık ile apoenzim tarafından (B_{12} vitamininin aktivasyonuna benzer) homolotik kırılmaya uğrar ve bu kırılma sonucunda Co-C bağı içine moleküller oksijenin girmesi (Co-O-O-C) sonucu bu bileşiklerin reaktivitelerinin test edilmesinde kullanılır (Dutta, 1990).

Kobaloksim ve organokobaloksimlerin sentezlenmesi sonucunda uzun zamandan beri B_{12} vitaminin model bileşiği olarak, polimerizasyon katalizörü olarak, organik sentezlerde kalıp etkisi göstermesi, geçiş metallerde dioksijen taşıyıcısı olarak, suyun parçalanması sonucu hidrojen eldesi için oldukça etkili ve ucuz elektrokatalizör ve fotokatalizör olarak, metakrilatın ve stirenin zincir transfer polimerizasyonunda katalitik etki göstermesi ve hidrojenaz enzimleri için işlevsel model gibi değişik alanda kullanmalarının yanında hidrojenasyon, epoksidasyon ve siklopropanasyonda, kobaloksim/organokobaloksimler ideal katalizör sistemi olarak endüstride gelecekte önemli alternatifler sergileyeceklerine inanılmaktadır.

Kobaloksim ve organokobaloksimler ucuz yöntemler kullanılarak elde edilebileceği gibi ticari olarak da bazı maddelerin temini de mümkündür. Ucuz sentez yöntemleriyle türevlendirilebilecek (elde edilecek) olan bu maddeler endüstri için potansiyel katalizör olacağı düşünülebilir. Kobaloksim ve organokobaloksimler üzerinde istenilen alkil veya aromatik grupların takılabilmesi mümkündür, bu şekilde metal üzerinde arzu edilen elektronik ve sterik etkiler ayarlanabilecektir. Yapılan bu işlemler sonucunda en ideal katalizör tanımına uygun katalizörleri geliştirmek

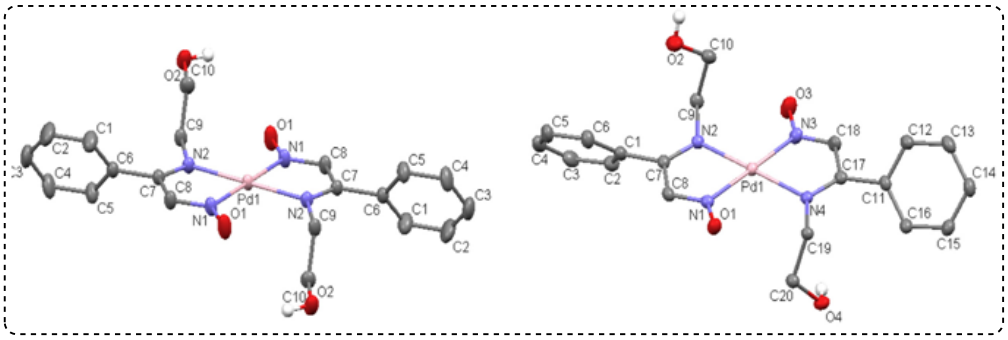
mümkün olacaktır. Bunun yanı sıra kobaloksim ve organokobaloksimlerin üzerine uygun sübstitüentlerin takılması suretiyle bu komplekslerin heterojenleştirme yoluna da gitmek mümkün olacaktır. Heterojen sistemlerin ortamdan kolay ayrılmaları, ve ürünlerde katalizör kirliliği bırakmaması gibi üstünlükler göz önüne alındığında çalışmanın önemi de artmaktadır.

Elde edilen bu bilgiler ışığında eldeki veriler kullanılarak yeni bileşiklerin sentezi ve uygulama alanlarının araştırılması giderek hala önemini korumaktadır. Bizde bu tez çalışmasında yeni bir organik ketondan yolla çıkarak iki basamakta yeni bir asimetrik dioksim ligandı elde edildi. Daha sonra bu dioksim ligandı ve farklı formlardaki nötral bazlar kullanılarak yeni bir seri kobaloksim metal kompleksler sentezlendi. Elde edilen bu yeni kobaloksimlerin yapıları farklı spektroskopik teknikleri kullanılarak aydınlatıldı. Daha sonra yapıları tam olarak belirlendikten sonra bu kobaloksimlerin uygulama alanları hakkında araştırmalar yapıldı.

2. ÖNCEKİ ÇALIŞMALAR

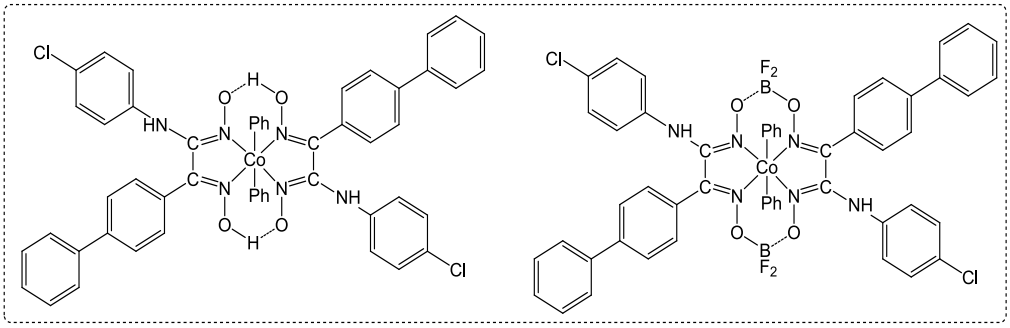
Kobaloksim bileşikleri ile ilgili detaylı bir araştırma ve inceleme yapıldığı zaman ekvatoryal ligand olarak simetrik/asimetrik dioksim ligandı, aksiyal ligand olarak farklı aksiyal nötral baz kullanıldığı bir çok bilimsel çalışma yapıldığı görülmektedir. Ayrıca elde edilen kobaloksimlerin çok farklı alandaki uygulamaları da mevcuttur. Bunun yannda ekvatoryal ligand olarak tercih edilen dioksimler genelde ticari olarak mevcut olan bileşikler kullanılmaktadır. Ancak farklı başlangıç maddelerinden çıkılarak yeni simetrik ve asimetrik dioksim ligandların elde edildiği çalışma sayısı sınırlıdır.

Kaya ve ark. (2014), (1E,2E)-[(2-hydroxyethyl)imino]-2-phenyl-ethanal oksim ligandı ve bu ligandın Pd(II) ile Pt(II) metal komplekslerini sentezleyerek, yapılarını elementel analiz, IR, NMR, UV-Vis, Kütle Spektroskopisi ve X ışınları yöntemi ile açıklamışlardır. Daha sonra DFT tekniğini kullanarak bu maddeler üzerinde teorik incelemeler yapmışlardır.



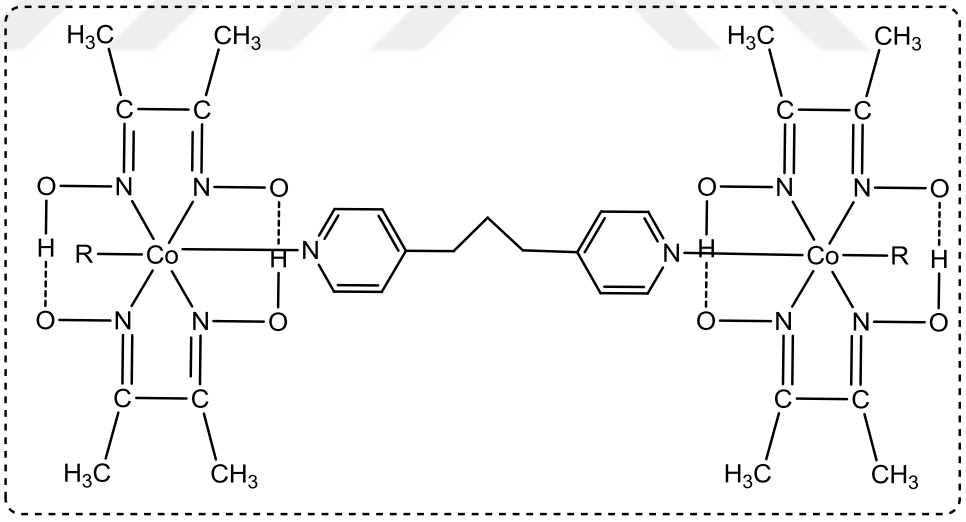
Şekil 2. 1. Teorik çalışmalar için kullanılan Pd(II) ile Pt(II) metal komplekslerinin X-ışınları yapısı

Karipcin ve ark. (2014), farklı yapıdaki yeni organokobaloksimleri sentezleyerek, bu bileşiklerin yapılarını detaylı olarak karakterize edilmesinden sonra katalaz-gibi aktiviteleri ve DFT yöntemini kullanarak teorik hesaplamalar gerçekleştirmişlerdir.



Şekil 2. 2. Katalaz-gibi aktiviteleri ve teorik çalışmalarda kullanılan farklı kobaloksimler

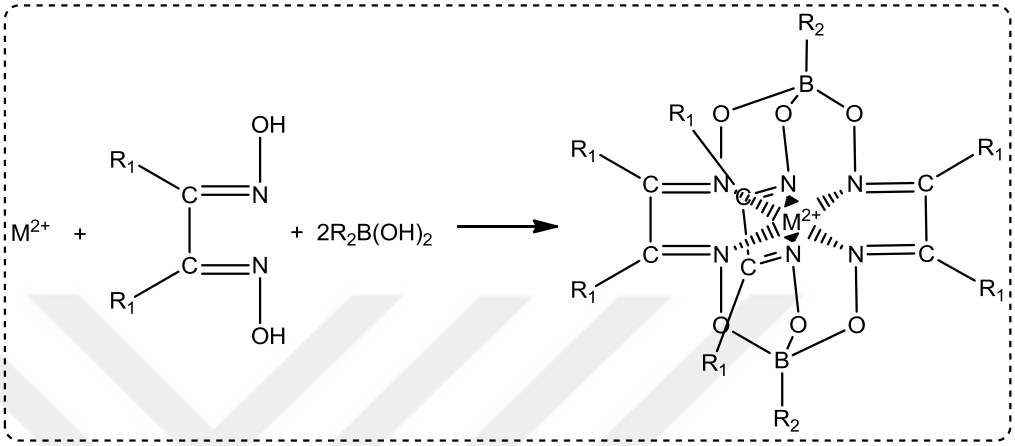
Yamuna ve ark. (2016), 1,3-bis(4-pyridil) propan köprülü dikobaloksimlerin sentezi, karakterizasyonu ve termal özelliklerini incelemiştir. Maddelerin yapılarını aydınlatılması için ^{1}H and ^{13}C NMR, Elementel analiz, UV-Vis, FT-IR ve X-ışınları kırınımı tekniklerini kullanmışlardır. Komplekslerin termal kararlılıkları ise Termogravimetrik (TGA) analiz ve Diferansiyel termal analiz (DTA) teknikleri kullanılmıştır. DSC incelemeleri sonucunda aksiyal konumdaki daha uzun alkil zincirleri içeren dikobaloksimlerin mezofazda olduğu belirlenmiştir.



Şekil 2. 3. 1,3-bis(4-pyridil) propan köprülü dikobaloksim bileşikler

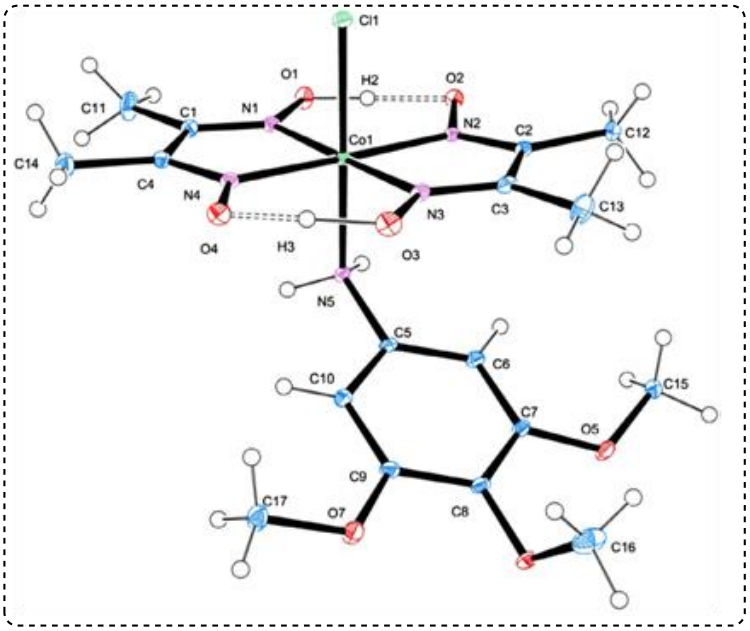
Voloshin ve ark. (2013), templet yöntemini kullanarak alkil boron bağlanmış paramanyetik Co(II) ve diyamanyetik Fe(II) klatro-şelatlar oksim bileşiğinin sentezini gerçekleştirerek, bunlarını X-ışınlarını yapısını, spektral ve elektrokimyasal özelliklerini detaylı olarak incelemiştir. EPR ve NMR sonuçları incelendiği zaman aksiyal alkil zincirlerin kobalt komplekslerin manyetik özellikleri üzerinde etkisinin

olmadığını, buna karşın oyuklu sübstitüentlerin spin yoğunluğunun dağılımını etkilediğini belirtlemişlerdir. CV verileri ise, elektron verici grupların oksitlenmiş maddeyi stabilize ettiğini ve indirgenmiş klatroşelat türlerini de stabilize ettiğini belirtmişlerdir.



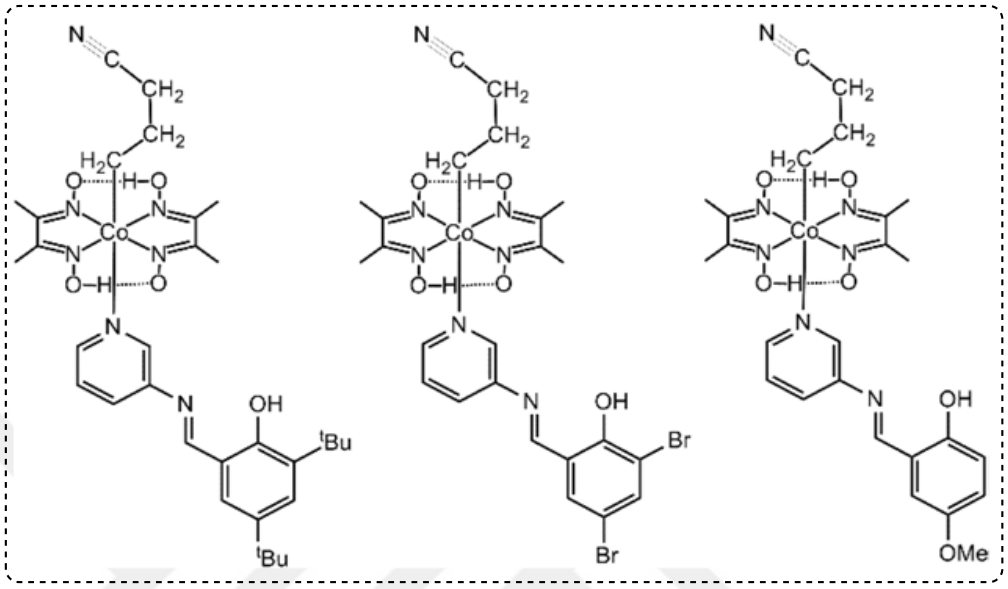
Şekil 2. 4. Co(II) ve Fe(II) klatroşelat dioksim bileşikleri

Fan ve ark. (2015), aksiyal ligand olarak anilin ve izotiyosiyanat bileşiklerini kullanarak farklı yapıdaki kobalt glioksimleri sentezleyip, protonun indirgenmesinde katalizör olarak kullanmışlardır. Katalitik sonuçları incelendiği zaman bu kobaloksimlerin proton indirgenmesinde iyi bir katalizör olduğu belirlenmiştir.



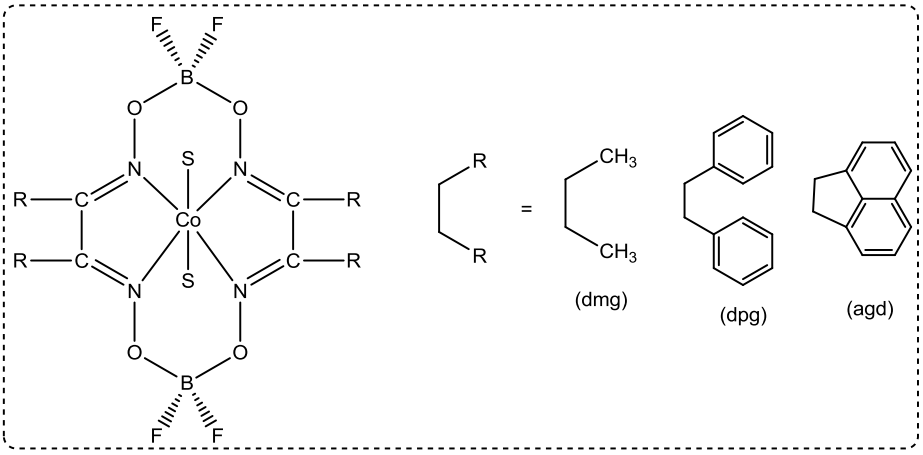
Şekil 2. 5. Protonun indirgenmesinde katalizör olarak kullanılan kobaloksim bileşiği

Sekine ve ark. (2017), 3-Siyanopropil ve Salisiliden-3-aminopiridin gruplarını içeren yeni kobaloksim komplekslerini kullanarak, foto-izomerizasyon yoluyla fotokromik davranışlarını incelemişlerdir. Bu amaç için kullanılan kobaloksimler Şekil 2. 6 verilmiştir.



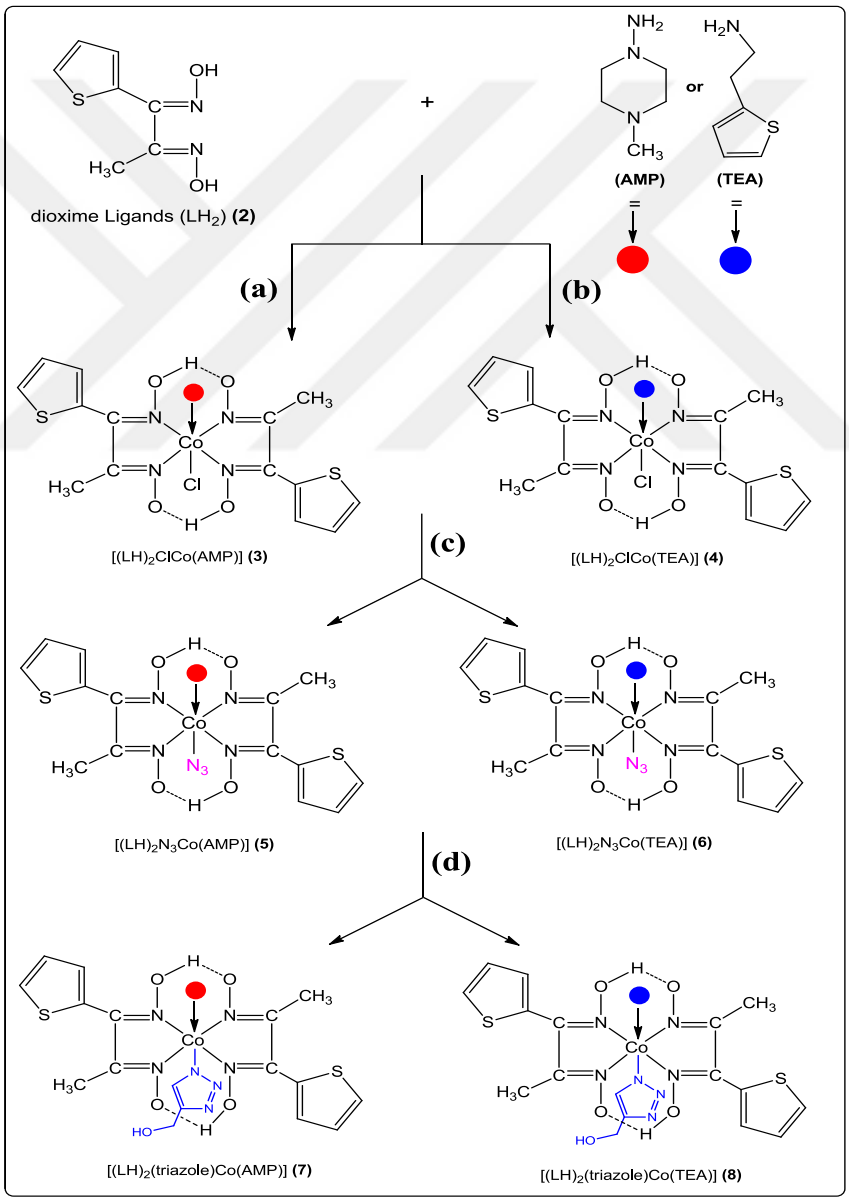
Şekil 2. 6. Foto-izomerizasyon yoluyla fotokromik davranışları incelemek için tercih edilen kobaloksimler

Rose ve ark. (2015), çok elektronlu indirgenmiş naftalin (BIAN) kobaloksimlerinin yapısal ve elektronik karakterizasyonu detaylı olarak incelemişlerdir. The BIAN tipi kobaloksimlerin redoks deposu olarak, çoklu elektron indirgemesi sırasında etkin bir elektron lavabo gibi davrandığını belirtmişlerdir.



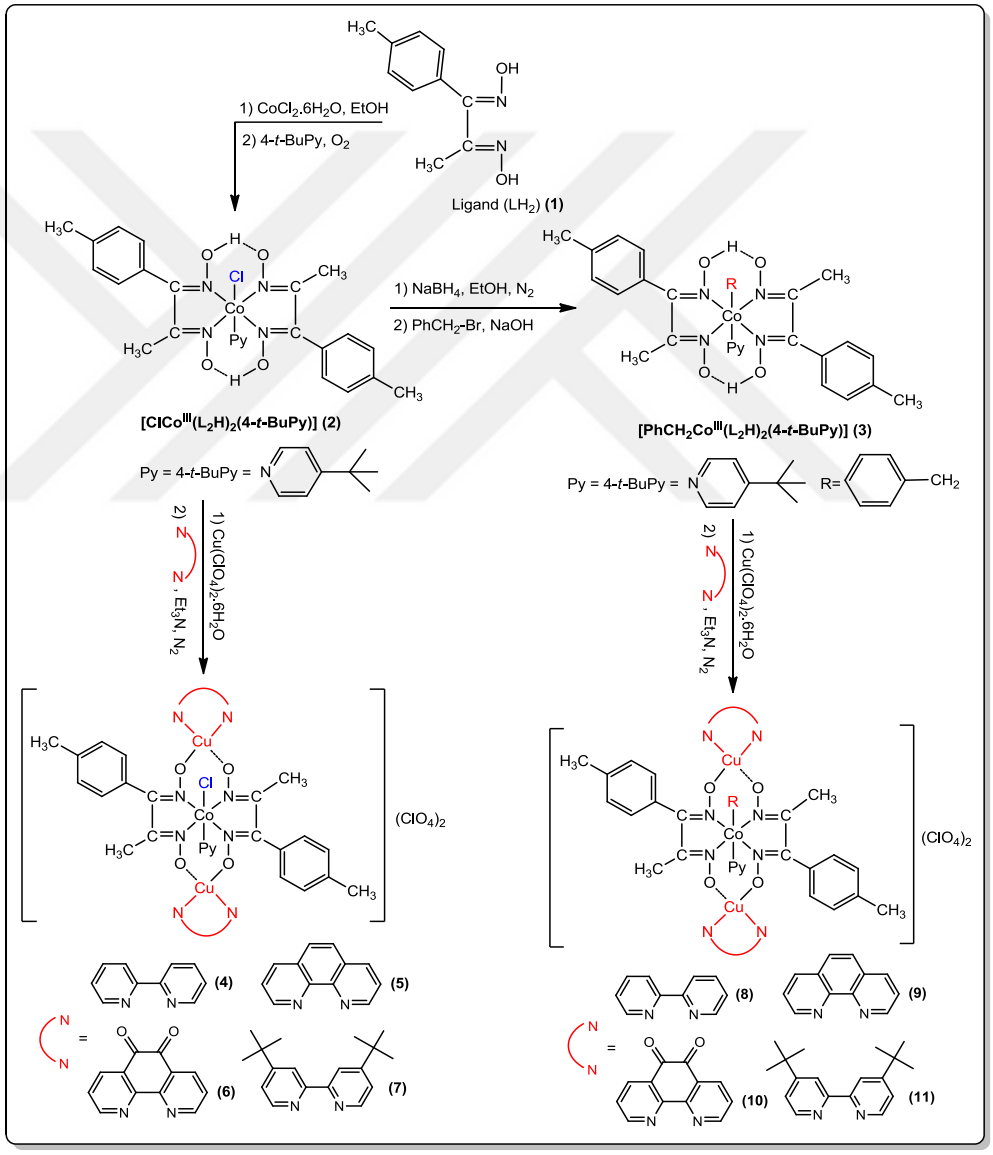
Şekil 2. 7. İlginç redoks özelliği gösteren naftalin tipi kobaloksimler

Kilic ve ark. (2016), klik kimyasını kullanarak aksiyal ligand olarak klor, azid, triazol ve farklı nötral bazları tercih ederek yeni kobaloksimler sentezlemişlerdir. Sentezi gerçekleştirilen bileşiklerin karakterizasyonu için ^{1}H and ^{13}NMR, FT-IR, UV-Vis, LC-MS, erime noktası, manyetik duyarlılık ölçümleri ve elementel analiz tekniklerini kullanmışlardır. Daha sonra yapısı detaylı aydınlatılan bu kobaoksimler, karbondioksitin (CO_2) farklı epoksitler ile tepkimesi sonucu halkalı karbonat dönüşümünde katalizör olarak test edildi. Katalitik sonuçlar incelendiği zaman bu kobaloksimlerin etkin ve kararlı katalizörler olduğu belirlendi.



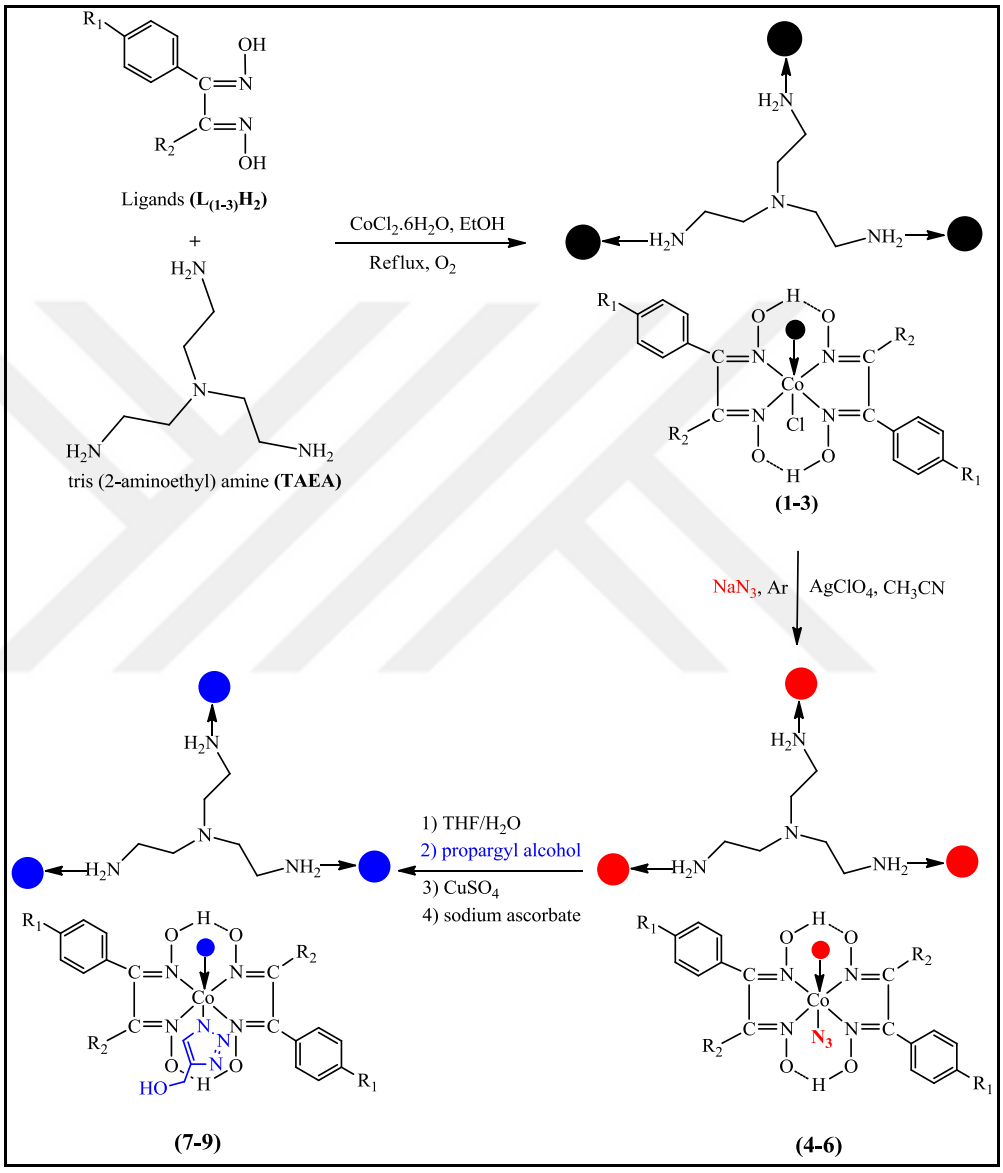
Şekil 2. 8. Klik kimyası kullanılarak elde edilen kobaloksimler

Kilic ve ark. (2014), asimetrik bir ketondan yolla çıkarak ilk önce yeni bir dioksim ligandı sentezleyip, daha sonra bu dioksim ligandı ile farklı nötral bazlar ve farklı aksiyal gruplar kullanarak yeni kobaloksim/organokobaloksim bileşiklerini sentezlemişlerdir. Yapısı yaygın spektroskopik tekniklerde aydınlatıldıktan sonra, bunların elektrokimyasal davranışlarını incelemişlerdir. Daha sonra bu kobaloksim/organokobaloksim bileşikleri CO_2'in organik halkalı karbonatlara dönüştürülmesinde katalizör olarak etkinliği incelenmişlerdir. Elde edilen katalik denemeler sonucunda bu bileşiklerin etkin birer katalizör olduğunu belirlemişlerdir.



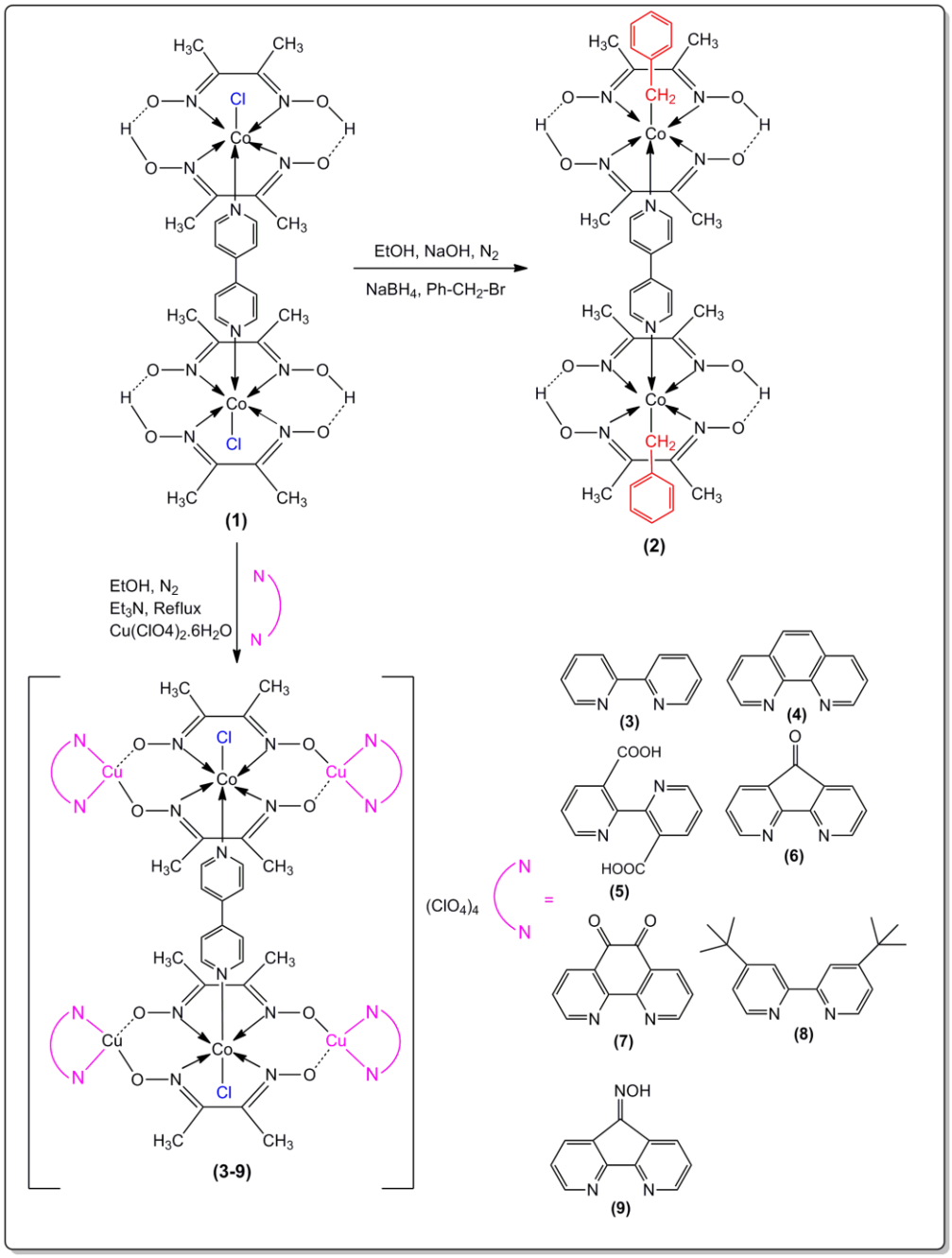
Şekil 2. 9. CO_2'nin halkalı karbonatlara dönüştürülmesinde kullanılan kobaloksim / organokobaloksimler

Kilic ve ark. (2015), yeni üç dallı kobaloksimlerin sentezini klik kimyasını kullanarak elde etmişlerdir. Daha sonra bunların spektroskopik özelliklerini farklı teknikler kullanarak incelemişlerdir. Daha sonra elde edilen kobaloksimlerin katalitik özelliklerini incelemişlerdir.



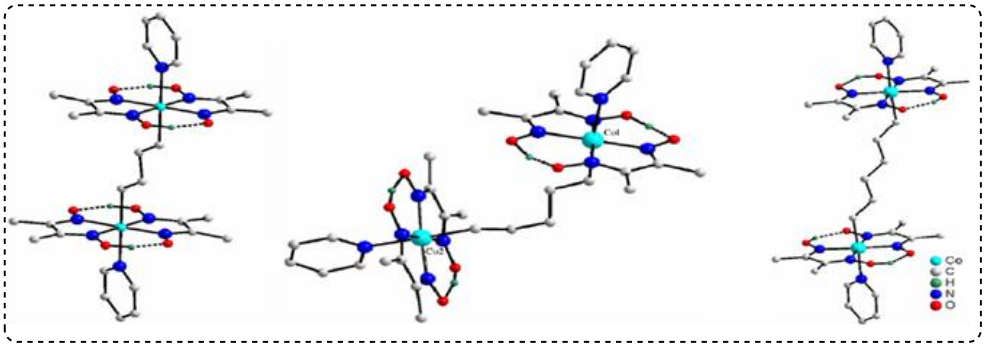
Şekil 2. 10. Klik kimyası ile elde edilen üç dallı kobaloksim bileşikler

Kilic ve ark. (2015), çok çekirdekli yeni bazı kobaloksimlerin sentez, karakterizasyon ve katalitik özelliklerini incelemişlerdir. Çok çekirdekli kobaloksimlerin, tek çekirdekli kobaloksimlere göre daha aktif katalitik özellik göstermediklerini ortaya koymuşlardır.



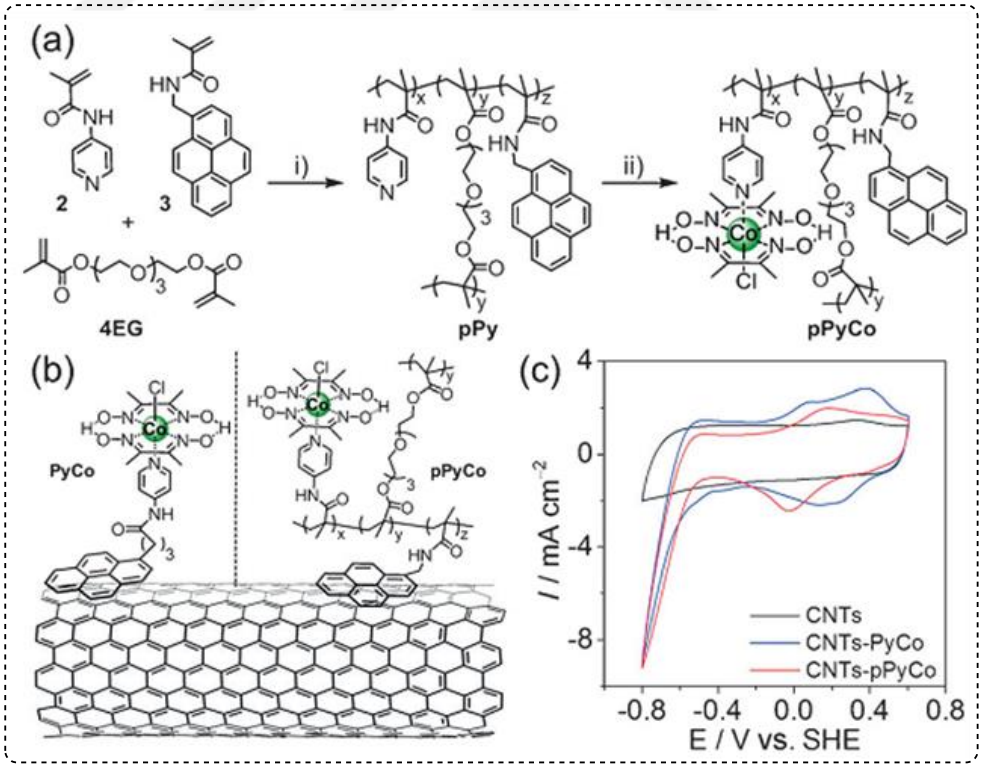
Şekil 2. 11. Çok çekirdekli kobaloksim bileşikleri

Gupta ve arkadaşları köprülü dikobaloksimlerin sentezi, yapı ve magnetik rezonans özellikler üzerinde incelemeler yapmışlardır (Gupta, 2011).



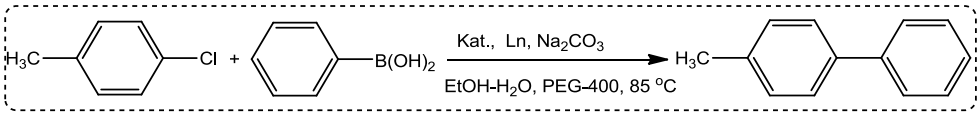
Şekil 2. 12. Polimetilen köprülü dikobaloksimlerin molekül yapıları

Reisner ve ark. (2016), bazı kobaloksim ve karbon nanatüpleri elektrod olarak kullanarak H_2 değerlendirme çalışmaları yapmışlardır. Bu çalışmada H_2 elde edilmesi çalışmalarında sadece kobaloksim kullanıldığı zaman verimin düşük olduğu, buna karşın kobaloksim ve karbon nanatüplerin elektrod birlikte kullanılması sonucu verimin daha yüksek olduğu belirlenmiştir.



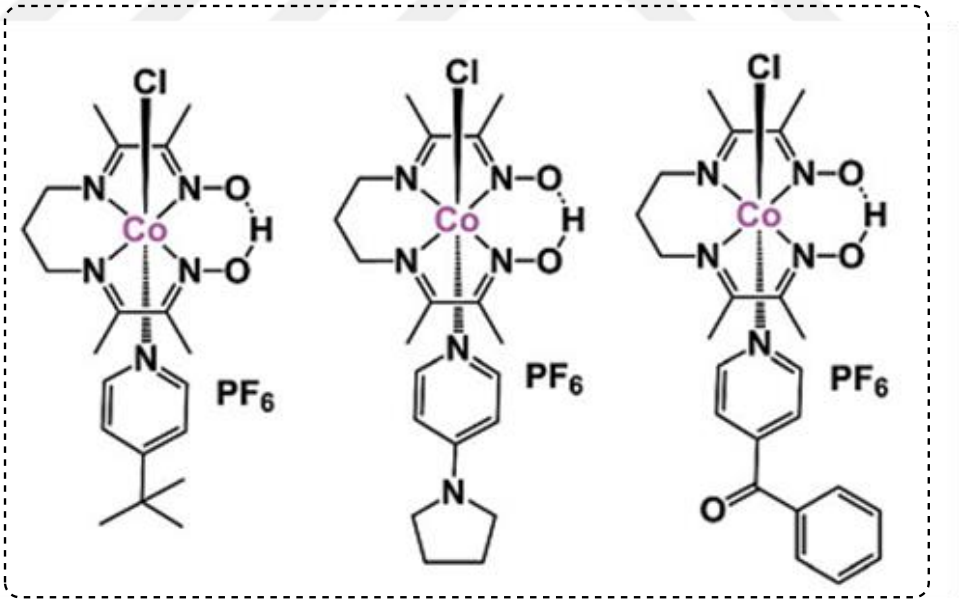
Şekil 2. 13. H_2 değerlendirilmesinde kobaloksim ve karbon nanatüplerin birlikte değerlendirilmesi

Sun ve ark (2017), farklı aldehitleri simetrik oksimlere dönüştürdükten sonra bu ligandları paladyum komplekslerini sentezlemişlerdir. Bu bileşiklerin yapılarını elementel analiz, FT-IR, NMR ve kütle spektroskopisi yöntemiyle belirledikten sonra aril klorürlerin Suzuki-Miyaura eşleşme reaksiyonlarında katalizör olarak test etmişlerdir. Katalitk sonuçlar incelendiği zaman simetrik ligand ve $PdCl_2$ varlığında çok iyi katalitik sonuçlar elde etmişlerdir.



Şekil 2. 14. Suzuki-Miyaura eşleşme reaksiyonların kullanılan Palladyum-oksim kompleskleri

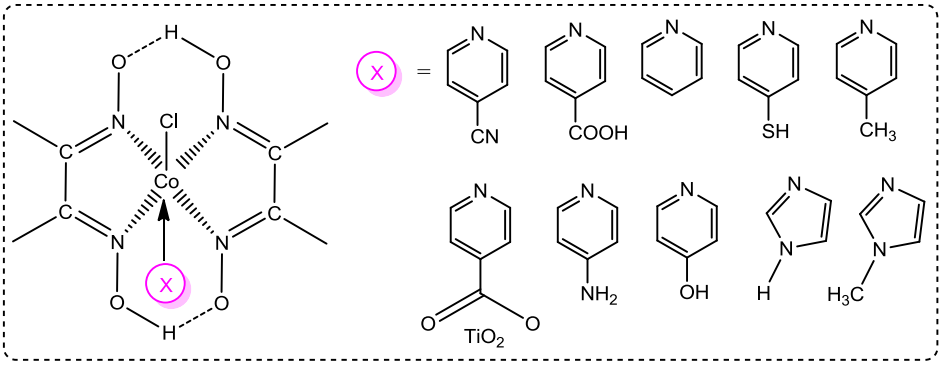
Verani ve ark. (2016), farklı heteroaksiyal grup içeren kobaloksim bileşiklerini sentezleyip, bunların hidrojen eldesindeki elektrokatalitik performansını incelemişlerdir. Ayrıca dönüşümlü voltammetri, NMR, EPR ve UV-Vis teknikleri ile spektroskopik özellikler belirlendikten sonra DFT yöntemiyle teorik hesaplamalarda gerçekleştirmişlerdir.



Şekil 2. 15. Elektrokatalitik olarak hidrojen eldesinde kullanılan heteroaksiyal kobaloksimler

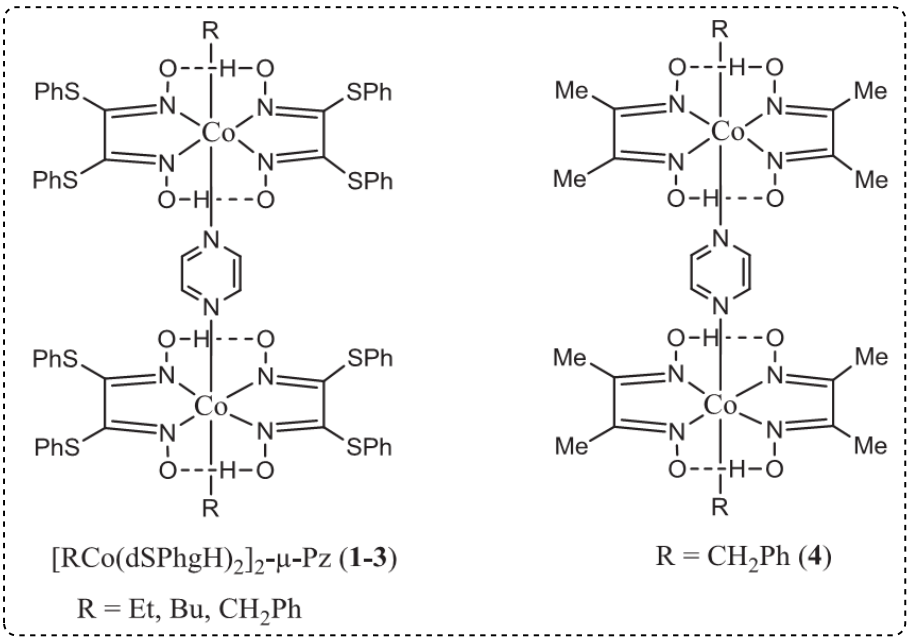
Artero ve ark. (2016), Yeni bazı kobaloksimlerin fotokimyasal yöntem ile hidrojen üretiminde kullanmışlardır. Bu çalışmada tercih edilen aksiyal N-ligandının

sistem kararlılığı üzerine etkisini incelemişlerdir. Bu çalışmada elektronca zengin N-methyl imidazole en etkin aksiyal baz olduğu belirlenmiştir.



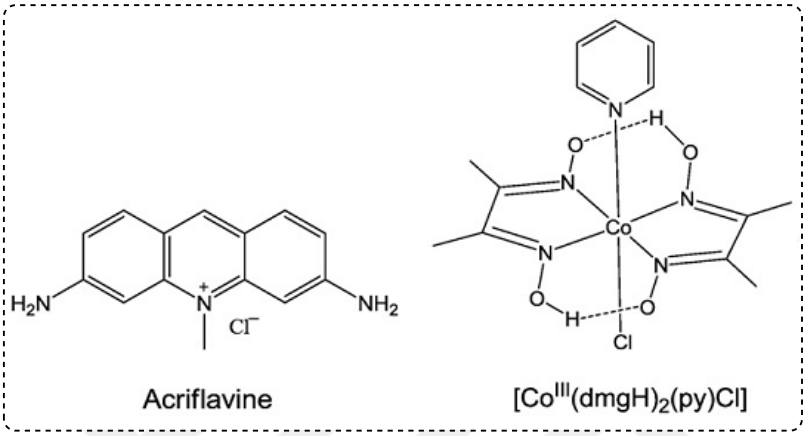
Şekil 2. 16. Farklı aksiyal N-ligand bağlanan ve fotokimyasal yöntem ile hidrojen üretiminde kullanılan kobaloksimler

Dutta ve ark. (2012), bis(tiyofenil)glioksim ile pyrazin köprülü dikobaloksimleri sentezleyip daha sonra bunların moleküller oksijenin yapısı girme çalışmalarını yapmışlardır. NMR ile ilk yapılan çalışma olup, daha sonra bu moleküllerin X-ışınları yapısı açıklandı. Dönüşümlü voltametri çalışması ile iki kobalt merkezinin farklı potansiyellerde iki ayrı birim olarak indirgenip oksitlendiğini göstermişlerdir.



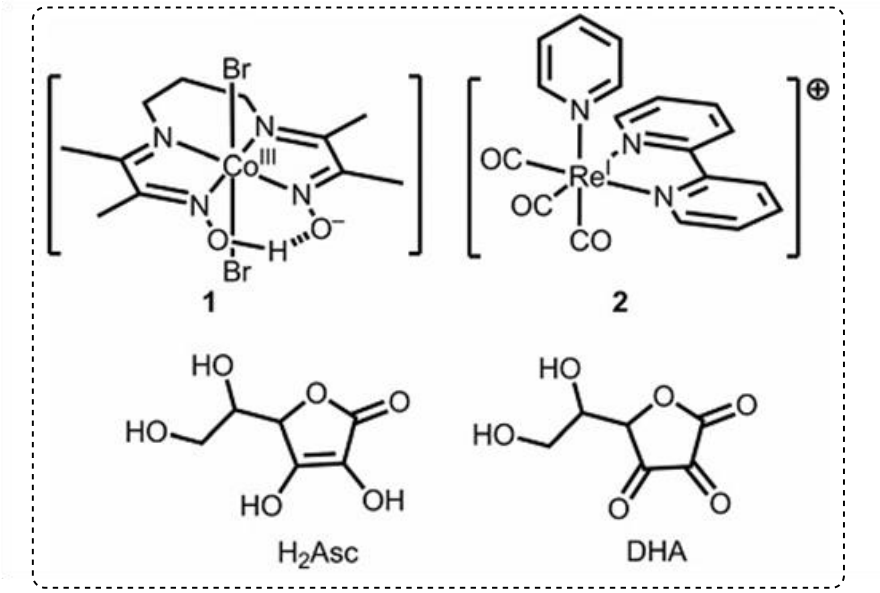
Şekil 2. 17. Bis(tiyofenil)glioksim ile pyrazin köprülü dikobaloksimler

Zhu ve ark. (2011), Akriflavin-kobaloksim-triethanolamin homojen fotokatalik sistemini suyun parçalanması için kullanarak, kobaloksim ve triethanolaminin çoklu etkisini incelemişlerdir. Burada kobaloksim katalizör, triethanolamin hidrojen kaynağı olarak tercih edilirken, Akriflavin ise suyun parçalanması için güçlü bir ışığa duyarlaştıcı olarak tercih edilmiştir.



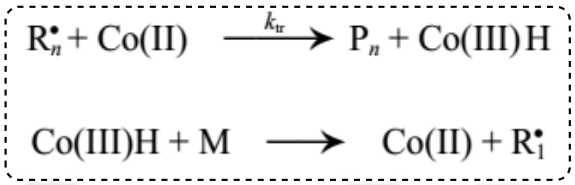
Şekil 2. 18. Akrifalvin ve $[Co^{III}(dmgh)_2(py)Cl]$ bileşiklerinin yapısı

Alberto ve ark. (2012), Asidik koşullar altında fotokatalitik yöntemle Renyum/Kobalt sistemini kullanarak sudan H_2 gazını elde etmişlerdir.



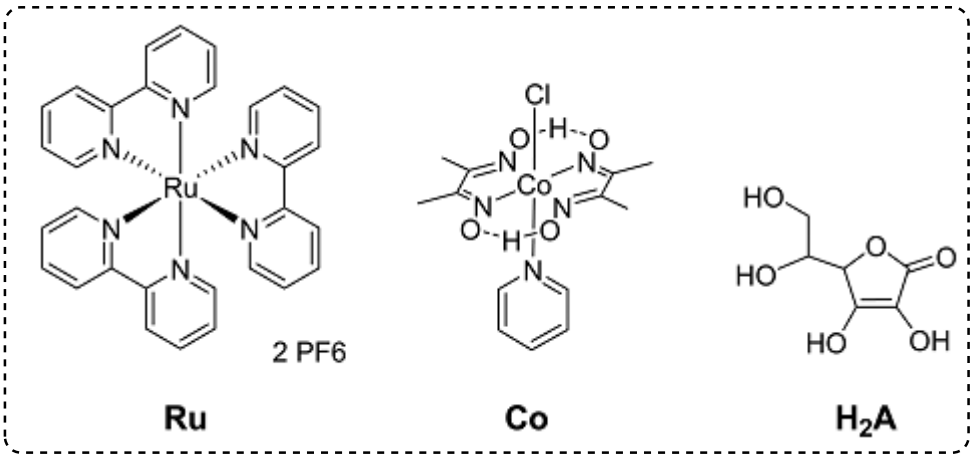
Şekil 2. 19. Sudan H_2 gazı elde etmede kullanılan Renyum/Kobalt sistemi ve asitler

Davis ve ark. (1999), Kobaloksim ile yapılan serbest radikal polimerizasyonda zincir transfer reaksiyonundaki monomerin rolü detaylı olarak çalışmışlardır. Bu çalışmada ilk olarak Kobaloksim Co(II) kompleksi, ölü bir polimer zinciri Pn ve bir Co(III)H ara maddesini üreten büyüyen bir radikal zincir olan radikalden bir hidrojen atomu çıkarmaktadır. Daha sonra ise Co(III)H ara maddesi monomer molekülü M ile tepkimeye girerek monomerik bir serbest radikal ve orijinal Co (II) kompleksini üretir.



Şekil 2. 20. Kobaloksim ile yapılan serbest radikal polimerizasyonu

Natali (2017), moleküler kobalt katalizörü ile ışık kaynaklı ve fotokimyasal yöntem ile hidrojen gazı eldesinde pH'ın anahtarın rolü üzerinde çalışmıştır. Bu çalışmada pH bağlı etkisini ölçmek için üç bileşenli sistem olarak $Ru(bpy)_3^{2+}$ duyarlılaştırıcı olarak, kobaloksim hidrojen çıkarıcı katalizör olarak ve askorbik asit ise donor grubu olarak tercih edilmiştir.

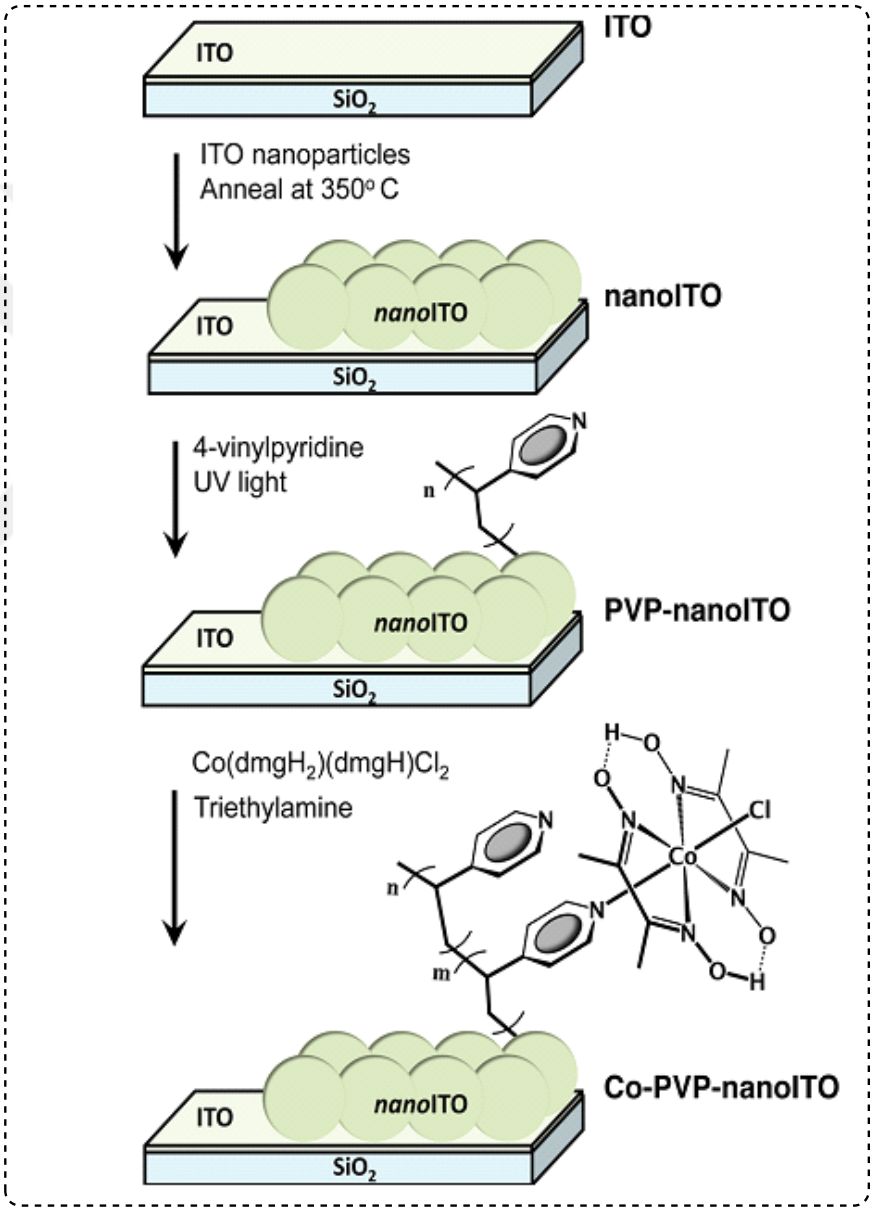


Şekil 2. 21. Fotokimyasal yöntem ile H_2 gazı eldesinde kullanılan bileşikler

Shen ve ark. (2016), CdS nanokristallerinde hidrojen üretimi için suni fotosentezi katalize eden kobaloksim koenzimi bileşiklerini çalışmışlardır. Bu çalışmada ilk önce nano boyutlardaki CdS sentezlenmiş ve duyarlaştırıcı olarak, kobaloksim $(Co(dmgBF_2)_2(H_2O)_2$ kompleksi katalizör olarak ve laktik asit ise

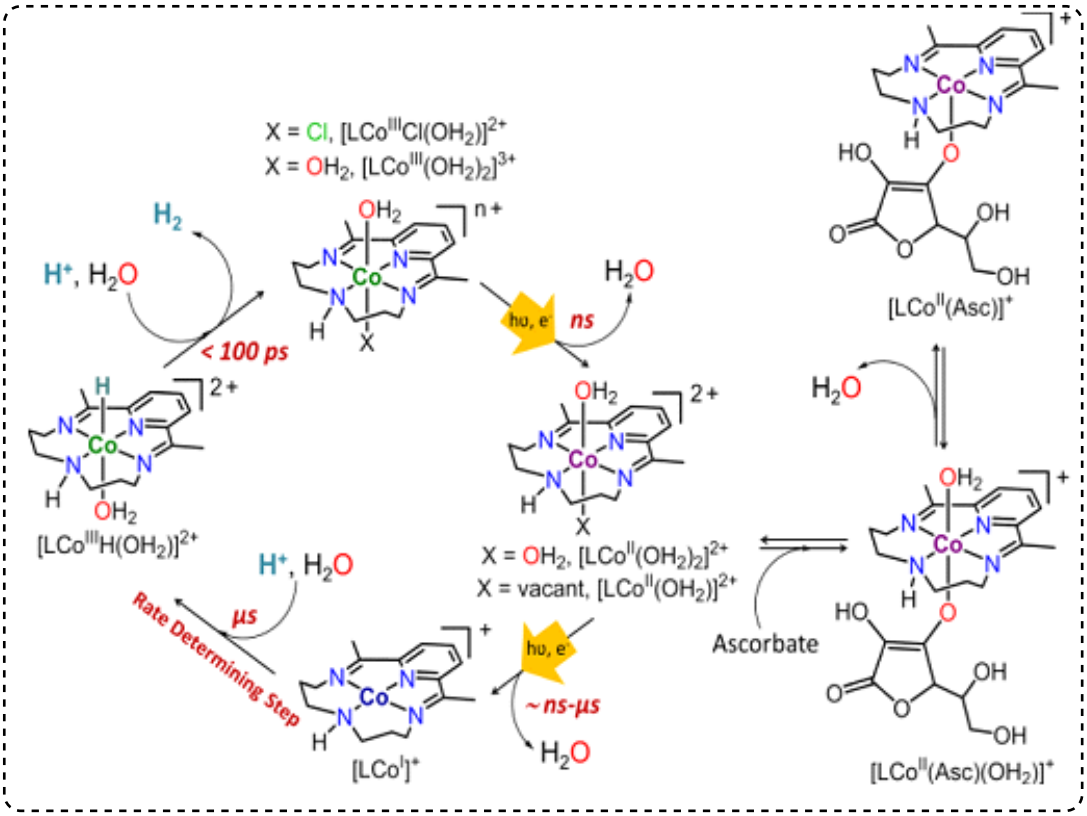
elektron donor olarak tercih edilmiştir. Hidrojen gazı elde edilmesi için yapılan bu çalışmada CdS/Co/LA sisteminin oldukça etkin bir sistem olduğu ortaya çıkmıştır.

Moore ve ark. (2016), Yüzeye aşılanmış polimer arayüzünde immobilize edilen hidrojen gazı üretemi için katalizör olarak tercih edilen kobaloksimlerin elektrokatalitik ve optik özelliklerini detaylı olarak incelemişlerdir.



Şekil 2. 22. Elektrokimyasal yöntem ile H_2 gazı eldesinde kullanılan ve yüzeye aşılanmış polimer arayüzünde immobilize kobaloksimler

Moonshiram ve ark. (2016), Su içinde protonun indirgenme katalizörü olarak kobaloksimlerin yapısal ve elektronik konfigürasyonları ile ilgili çalışma yapmışlardır. Bu çalışmada X-ışınları geçici absorbsiyon spektroskopisi (X-TAS) tekniği kullanılmış olup, hidrojen gazı elde etmek için dört dişli makrosiklik kobalt kompleksi, $[Ru(bpy)_3]^{2+}$ ve sodyum askorbat/askorbik asit üçlü sistemi tercih etmişlerdir.



Şekil 2. 23. Hidrojen gazı elde etmek için dört dişli makrosiklik kobalt kompleksi, $[Ru(bpy)_3]^{2+}$ ve sodyum askorbat/askorbik asit üçlü sistemi

3. MATERYAL ve YÖNTEM

3.1. Materyal

3.1.1. Kullanılan araç ve gereçler

- Cam materyal olarak; beherler, erlenmayerler, çeşitli ebatlarda balonlar, damlatma hunileri, değişik soğutucular, ayırma hunileri, huniler, büretler, geri soğutucular, tıpalar, havasız ortam için cam malzemeler.
- Manyetik ve mekanik karıştırıcılar, manyetik balıklar.
- Soğutucu olarak kriyostat, buzdolabı.
- Sıcaklık ölçümleri için -30 ile 360 ^{o}C arasını gösteren dijital termometre.
- Isıtma için; su banyoları ve ısıtıcılı mantolar.
- 0,1 ile 1 ml arasında otomotik pipet ve pipet uçları.
- UV-Vis Spektroskopisi için Quartz Küvetler.
- Erime noktası ölçümleri için kılcal tüpler
- FT-IR Spektroskopisi ölçümleri için özel saat camı
- Kristallendirme için özel kapaklı şişeler

3.1.2. Kullanılan kimyasallar

- Sodyum metali
- n-butilnitrit
- 4-(4-Hidroksi fenil)-2-butanon
- Asetik asit
- Hidroksilamin hidroklorür ($NH_2OH.HCI$)
- Sodyum asetat (CH_3COONa)
- Kobalt klorür ($CoCI_2.6H_2O$)
- 4-(Dimetilamino) piridin
- 4-Hidroksi piridin

- 4-Kloro piridin
- 4-Metil piridin
- 4-Etil piridin
- 4-Tert-butil piridin
- Piridin
- Dietil Eter, Diklorometan (CH_2Cl_2), Saf su (H_2O), Hekzan, Aseton, Etanol, Dimetilformamid (DMF), ve Kloroform ($CHCl_3$)
- Kimyasal maddeler Merck, Fluka ve Aldrich firmalarından alınmıştır ve alındığı şekilde kullanılmıştır.

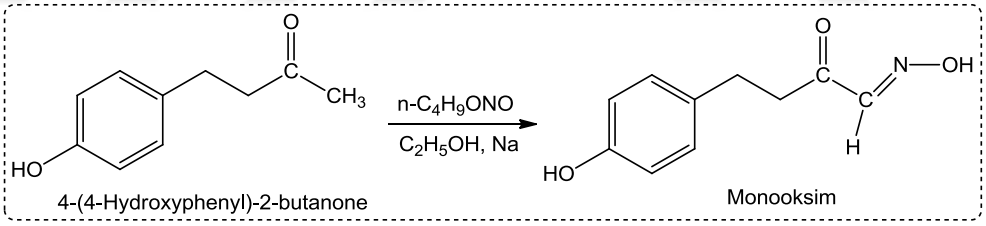
3.1.3. Kullanılan cihazlar

- **^{1}H NMR:** Bruker 300 MHz Ultrashield TMNMR Spektrometre veya Agilent 400 MHz NMR
- **^{13}C NMR:** Bruker 300 MHz Ultrashield TMNMR Spektrometre veya Agilent 400 MHz NMR
- **FT-IR:** Perkin Elmer spektrum RXI FT-IR spektrometre.
- **UV-Vis Spektrometresi:** Perkin Emler Lambda 25 UV-Vis Spektrofotometre.
- **Erime Noktası Tayin Cihazı:** Stuart Scientific Melting Point Apparatus.
- **Hassas Terazi:** Sartorius BP 110 S.
- **LC-MS:** Agilent LC/MSD LC-MS/MS spektrometre
- **Elementel Analiz:** CHNS-932 (LECO) Elementel Analiz Cihazı
- **Rotary Evaporator:** Buchi Rotavapor-Waterbath R-114.

3.2.Yöntem

3.2.1. Asimetrik Dioksim ligandının hazırlanması

Monooksim Sentezi (1): İlk önce kriyostatın sıcaklığı < -5 ^{o}C ayarlanılır ve 8,4 g sodyum metali 200 ml etil alkol içerisine aktarıldı sonra kriyostat ile dışarıdan soğutulup sodyum metali tamamen çözününceye kadar karıştırıldı ve karışıma 32 g (0,31 mol) n-butilnitrit ilave edildi. Bu işlemden sonra 50 g (0,31 mol) 4(4-Hydroxyphenyl)-2-butanone alınarak spatülle azar azar 30-35 dakika içerisinde ilave edildi. Sıcaklık < -5 arasında tutulmak koşulu ile reaksiyon 3 saat karıştırıldıktan sonra kriyostat kapatıldı, karışım oda sıcaklığına gelene kadar karıştırılmaya devam edildi ve karışımımız behere aktarılarak iki gün dinlenmeye bırakıldı. Oluşan maddemiz çeker ocakta fazla etonalünden uzaklaştırılıp oda koşullarında kurumaya bırakıldı. Elde edilen kahverengi kristaller eterle birkaç kez yıkandıktan sonra az miktarda su ile çözüldü. Çözeltiye asetik asit ilave edildi ve oluşan çökelekler süzüldü. Oluşan kristaller oda şartlarında kurumaya bırakıldı.

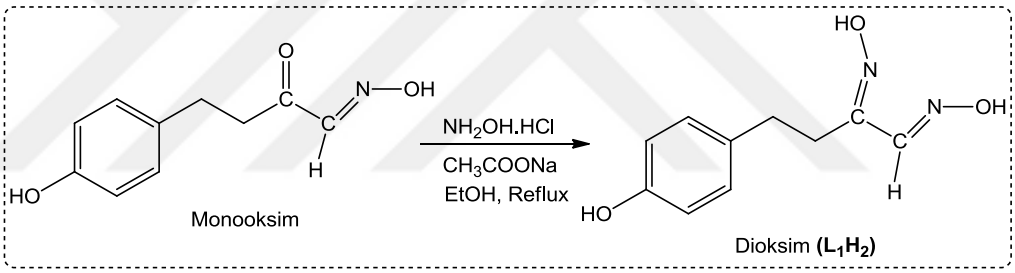


Şekil 3. 1. Asimetrik monooksim maddesinin sentezi

Spektroskopik sonuçlar: Renk: Kahve, Verim (%): 84, E.N: 65 ^{o}C, Kapalı formülü [$C_{10}H_{11}NO_3$] (F.W: 193.2 g/mol): Teorik: C, 62.17; H, 5.74; N, 7.25. Deneysel: C, 62.14; H, 5.71; N, 7.22. FT-IR (υ_{max}/cm^{-1}): 3368 υ(O-H), 3020 υ(Ar-CH), 2949-2861 υ(Alif-CH), 1696 υ(C=O), 1617 υ(C=N), 1594-1511 υ(C=C), 1228 υ(N-O). ^{1}H-NMR (DMSO-d_6, TMS, 300 MHz, δ ppm): 9.62 (s, 1H, C=N-O*H*), 8.46 (s, 1H, *H*C=N), 6.96 (d, 2H, J= 8.4 Hz, Ar-C*H*), 6.64 (d, 2H, J= 8.1 Hz, Ar-C*H*), 5.56 (s, 1H, Ar-O*H*), 2.64 (t, 2H, J= 5.7 Hz, CH_2-C*H*$_2$) ve 2.06 (s, 2H, C*H*$_2$-CH_2). ^{13}C-NMR (DMSO-d_6, TMS, 75 MHz, δ ppm): 208.34 (*C*=O), 155.40 (*C*=NOH), 175.15, 130.98, 128.97 ve 115.04 (Ar-*C*H), 44.53 (CH_2-*C*H$_2$) ve 29.70 (*C*H$_2$-CH_2).

UV-Vis (λ_{max}, nm, * = omuz pik): 224, 278 ve 324* (C_2H_5OH); 238, 282 ve 328* (DMF). LC-MS (Scan ES^+): m/z (%) 193.2 $[M]^+$.

Asimetrik Dioksim (L_1H_2) Ligandının Sentezi (2): 250 mL Etil alkol çözeltisine 5,33 g (0,08 mol) hidroksilamin hidroklorür ($NH_2OH.HCI$) ve 10,53 g (0,08 mol) sodyum asetat (CH_3COONa) ilave edildi ve çözünene kadar karıştırıldı. Oluşan bu çözeltiye 14,19 g (0,08 mol) önceki basamakta elde edilen asimetrik monooksimin etil alkoldeki çözeltisi damlatma hunisi ile damlatılarak geri soğutucu altında 6 saat kaynatıldı ve reaksiyon bittiği TLC ile anlaşıldıktan sonra çözeltideki etil alkolün fazlası uzaklaştırıldı. Daha sonra madde diklorometan-aseton (1/2) karışımından kristallendirildi. Oluşan kahverengi kristaller süzülerek oda şartlarında kurumaya bırakıldı. Elde edilen asimetrik dioksim ligandı **(L_1H_2)** Etanol, Dietil eter, Aseton ve suda çözündüğü gözlemlenirken, diklorometan ve hekzanda çözünmediği belirlendi.



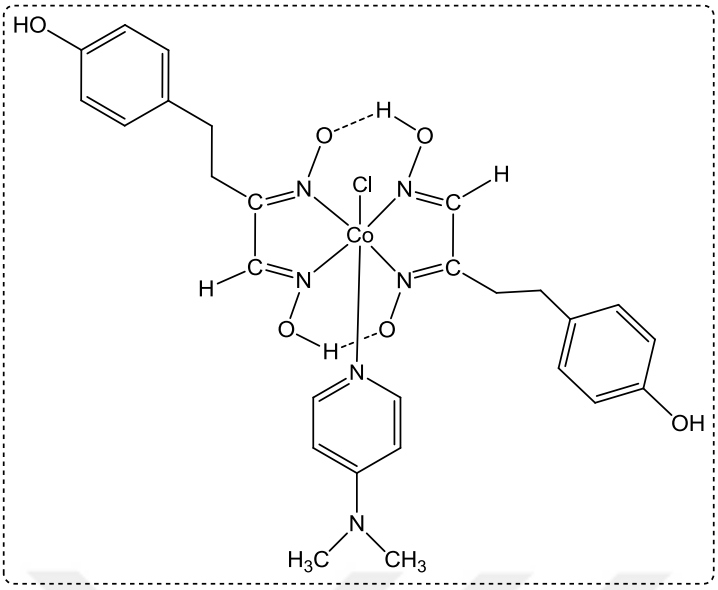
Şekil 3.2. Asimetrik dioksim ligandının **(L_1H_2)** sentezi

Spektroskopik sonuçlar: Renk: Koyu kahve, verim (%): 80, E.N: 62 ^oC, Kapalı formülü $[C_{10}H_{12}N_2O_3]$ (F.W: 208.2 g/mol): Teorik: C, 57.68; H, 5.81; N, 13.45. Deneysel: C, 57.65; H, 5.78; N, 13.41 %. FT-IR (υ_{max}/cm^{-1}): 3378 ve 3271 υ(O-H), 3021 υ(Ar-CH), 2961-2852 υ(Alif-CH), 1635 υ(C=N), 1550-1509 υ(C=C), 1233 υ(N-O). ^{1}H-NMR (DMSO-d_6, TMS, 300 MHz, δ ppm): 10.32 (s, 2H, C=N-O*H*), 8.56 (s, 1H, *H*C=N), 6.95 (d, 2H, J= 8.4 Hz, Ar-C*H*), 6.67 (d, 2H, J= 8.7 Hz, Ar-C*H*), 5.02 (s, 1H, Ar-O*H*), 2.65 (t, 2H, J= 5.6 Hz, CH_2-C*H*$_2$) ve 2.32 (t, 2H, J= 5.6 Hz, C*H*$_2$-CH_2). ^{13}C-NMR (DMSO-d_6, TMS, 75 MHz, δ ppm): 155.62 ve 154.61 (*C*=NOH), 173.49, 131.08, 128.95 ve 115.05 (Ar-*C*H), 31.24 (CH_2-*C*H_2) ve 22.70 (*C*H_2-CH_2). UV-Vis (λ_{max}, nm, * = omuz pik): 226, 281 ve 318* (C_2H_5OH); 252, 281 ve 325* (DMF). LC-MS (Scan ES^+): m/z (%) 208.2 $[M]^+$.

3.2.2. Kobaloksim Komplekslerinin (3-9) Sentezi

[(L$_1$H)$_2$ClCo(4-DAP)] (3): İki boyunlu ve 100 ml'lik reaksiyon balona 1.0 g (4.8 mmol) asimetrik dioksim **(L$_1$H$_2$)** ligandının 50 ml %99.5'lik etil alkol çözeltisi eklendi. Daha sonra manyetik karıştırıcı altında sürekli karışan bu çözeltiye 0.60 g (2.4 mmol) $CoCl_2.6H_2O$'nın 30 ml etil alkol çözeltisi eklendi ve çözelti renginin hemen koyu yeşile döndüğü gözlendi. Karışım bu şartlar altında 5 saat daha kaynatıldı. Daha sonra karışım oda sıcaklığına gelinceye kadar karıştırılmaya devam edildi. Oda şartlarına gelen çözeltiye basit bir pompa ile reaksiyon ortamına 25 dakika hava pompalandı. Hava pompalanması yapıldıktan sonra çözeltiye 0.33 g (2.4 mmol) 4-(Dimetilamino) piridin **(4-DAP)** ilave edildi ve manyetik karıştırıcı ile 30 dakika boyunca karıştırıldı ve çözeltinin renginin kahveye döndüğü görüldü. Daha sonra çözeltiye 5 ml su eklendi ve Co^{+2}'nin Co^{+3} yükseltgenmesi için ortama hava pompası ile 24 saat boyunca hava gönderildi. Elde edilen çözeltiye kloroform ilave edildi ve metal tuzunun reaksiyona girmeyen kısımları çözeltiden giderildi. Çözücüler ortamdan uzaklaştırıldıktan sonra elde edilen kahve renkli kobaloksim EtOH-$CHCl_3$ (2/1) çözücü karışımında kristallendirildi. Daha sonra kobaloksim birkaç kez n-hekzan ve dietil eterde yıkandıktan sonra açık havada kurutuldu.

Spektroskopik Sonuçlar: Renk: Kahve, verim: % 68, E.N: >300 ^oC, Kapalı formül: [$C_{27}H_{32}N_6O_6ClCo$] (M.A: 631.0 g/mol): Teorik: C, 51.40; H, 5.11; N, 13.32. Deneysel: C, 51.37; H, 5.14; N, 13.29 %. μ_{eff} = Dia, FT-IR (υ_{max}/cm^{-1}): 3547 υ(O-H), 3014 υ(Ar-CH), 2960-2861 υ(Alif-CH), 1732 υ(O−H···O), 1613 υ(C=N), 1564-1443 υ(C=C), 1231 υ(N-O) ve 532 υ(Co-N). ^{1}H-NMR (DMSO-d_6, TMS, 300 MHz, δ ppm): 18.68 (s, 2H, O−*H*···O), 9.36 (s, 2H, *H*C=N), 7.70 (s, 4H, Ar-C*H*), 6.90 (s, 4H, Ar-C*H*), 6.69 (s, 4H, Ar-C*H*), 4.52 (s, 2H, Ar-O*H*), 1.75 (s, 4H, CH_2-C*H*$_2$), 1.29 (s, 4H, C*H*$_2$-CH_2) ve 0.87 (s, 6H, N-(C*H*$_3$)$_2$). UV-Vis (λ_{max}, nm, * = omuz pik): 228, 260, 280 ve 551* (C_2H_5OH); 234, 248, 269 ve 597* (DMF). LC-MS (Scan ES$^+$): m/z (%) 631.1 $[M]^+$.

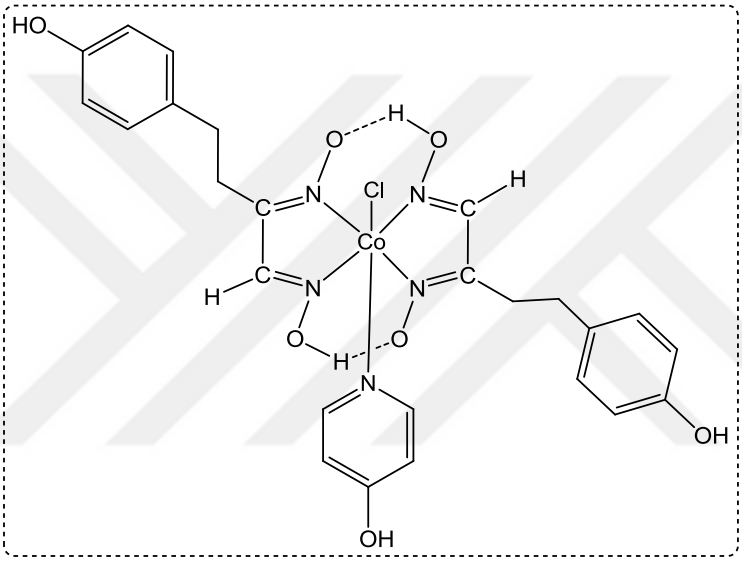


Şekil 3. 3. $[(L_1H)_2ClCo(4\text{-}DAP)]$ **(3)** kobaloksim kompleksinin olası yapısı

[(L₁H)₂ClCo(4-HP)] (4): İki boyunlu ve 100 ml'lik reaksiyon balona 1.0 g (4.8 mmol) asimetrik dioksim **(L_1H_2)** ligandının 40 ml %99.5'lik etil alkol çözeltisi eklendi. Daha sonra manyetik karıştırıcı altında sürekli karışan bu çözeltiye 0.60 g (2.4 mmol) $CoCl_2.6H_2O$'nın 25 ml etil alkol çözeltisi eklendi ve çözelti renginin hemen koyu yeşile döndüğü gözlendi. Karışım bu şartlar altında 6 saat daha kaynatıldı. Daha sonra karışım oda sıcaklığına gelinceye kadar karıştırılmaya devam edildi. Oda şartlarına gelen çözeltiye basit bir pompa ile reaksiyon ortamına 30 dakika hava pompalandı. Hava pompalanması yapıldıktan sonra çözeltiye 0.25 g (2.4 mmol) 4-Hidroksi piridin **(4-HP)** ilave edildi ve manyetik karıştırıcı ile 40 dakika boyunca karıştırıldı ve çözeltinin renginin kahveye döndüğü görüldü. Daha sonra çözeltiye 5 ml su eklendi ve Co^{+2}'nin Co^{+3} yükseltgenmesi için ortama hava pompası ile 18 saat boyunca hava gönderildi. Elde edilen çözeltiye kloroform ilave edildi ve metal tuzunun reaksiyona girmeyen kısımları çözeltiden giderildi. Çözücüler ortamdan uzaklaştırıldıktan sonra elde edilen kahve renkli kobaloksim EtOH-$CHCl_3$ (2/1) çözücü karışımında kristallendirildi. Daha sonra kobaloksim birkaç kez n-hekzan ve dietil eterde yıkandıktan sonra açık havada kurutuldu.

Spektroskopik Sonuçlar: Renk: Kahve, verim: % 66, E.N: >300 ^oC, Kapalı formül: $[C_{25}H_{27}N_5O_7ClCo]$ (M.A: 603.9 g/mol): Teorik: C, 49.72; H, 4.51; N, 11.60.

Deneysel: C, 49.70; H, 4.48; N, 11.57 %. μ_{eff} = Dia, FT-IR (υ_{max}/cm^{-1}): 3553 υ(O-H), 3086 υ(Ar-CH), 2969-2874 υ(Alif-CH), 1724 υ(O−H···O), 1625 υ(C=N), 1566-1445 υ(C=C), 1234 υ(N-O) ve 504 υ(Co-N). ^{1}H-NMR (DMSO-d_6, TMS, 300 MHz, δ ppm): 18.42 (s, 2H, O−*H*···O), 8.35 (s, 2H, *H*C=N), 7.76 (s, 4H, Ar-C*H*), 7.01 (s, 4H, Ar-C*H*), 6.68 (s, 4H, Ar-C*H*), 4.26 (s, 2H, Ar-O*H*), 1.73 (s, 4H, CH_2-C*H*$_2$), 1.28 (s, 4H, C*H*$_2$-CH_2) ve 0.89 (s, 1H, Ar-O*H*). UV-Vis (λ_{max}, nm, * = omuz pik): 225, 254 ve 268 (C_2H_5OH); 235, 249, 272 ve 640* (DMF). LC-MS (Scan ES^+): m/z (%) 603.8 $[M]^+$.

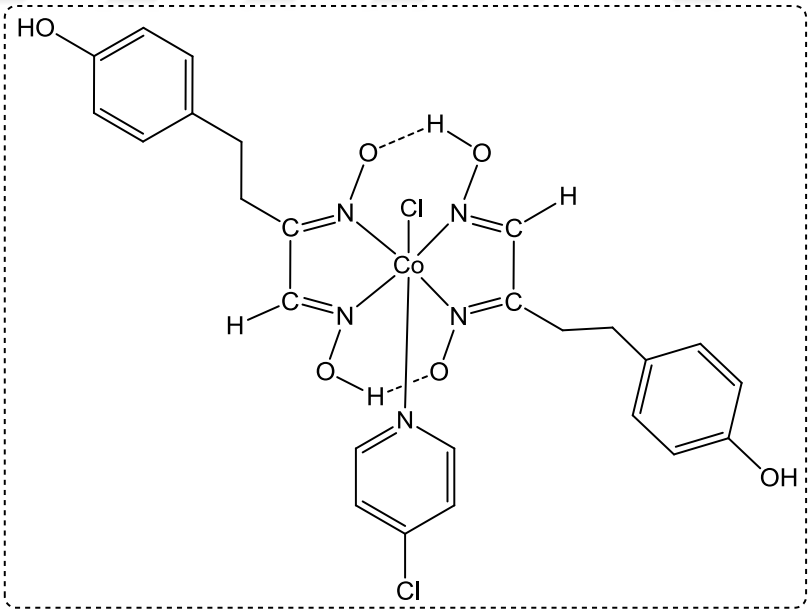


Şekil 3. 4. $[(L_1H)_2ClCo(4\text{-}HP)]$ **(4)** kobaloksim kompleksinin olası yapısı

[(L$_1$H)$_2$ClCo(4-KP)] (5): İki boyunlu ve 100 ml'lik reaksiyon balona 1.0 g (4.8 mmol) asimetrik dioksim **(L_1H_2)** ligandının 45 ml %99.5'lik etil alkol çözeltisi eklendi. Daha sonra manyetik karıştırıcı altında sürekli karışan bu çözeltiye 0.60 g (2.4 mmol) $CoCl_2.6H_2O$'nın 30 ml etil alkol çözeltisi eklendi ve çözelti renginin hemen koyu yeşile döndüğü gözlendi. Karışım bu şartlar altında 5 saat daha kaynatıldı. Daha sonra karışım oda sıcaklığına gelinceye kadar karıştırılmaya devam edildi. Oda şartlarına gelen çözeltiye basit bir pompa ile reaksiyon ortamına 30 dakika hava pompalandı. Hava pompalanması yapıldıktan sonra çözeltiye 0.36 g (2.4 mmol) 4-Kloro piridin **(4-KP)** ilave edildi ve manyetik karıştırıcı ile 45 dakika boyunca karıştırıldı ve çözeltinin renginin kahveye döndüğü görüldü. Daha sonra çözeltiye 5 ml su eklendi ve Co^{+2}'nin Co^{+3} yükseltgenmesi için ortama hava pompası

ile 20 saat boyunca hava gönderildi. Elde edilen çözeltiye kloroform ilave edildi ve metal tuzunun reaksiyona girmeyen kısımları çözeltiden giderildi. Çözücüler ortamdan uzaklaştırıldıktan sonra elde edilen kahve renkli kobaloksim EtOH-$CHCl_3$ (2/1) çözücü karışımında kristallendirildi. Daha sonra kobaloksim birkaç kez n-hekzan ve dietil eterde yıkandıktan sonra açık havada kurutuldu.

Spektroskopik Sonuçlar: Renk: Açık kahve, verim: % 62, E.N: >300 ^oC, Kapalı formül: [$C_{25}H_{26}N_5O_6Cl_2Co$] (M.A: 622.3 g/mol): Teorik: C, 48.25; H, 4.21; N, 11.25. Deneysel: C, 48.22; H, 4.18; N, 11.23 %. μ_{eff} = Dia, FT-IR (υ_{max}/cm^{-1}): 3547 υ(O-H), 3023 υ(Ar-CH), 2965-2857 υ(Alif-CH), 1724 υ(O−H···O), 1611 υ(C=N), 1536-1448 υ(C=C), 1233 υ(N-O) ve 516 υ(Co-N). ^{1}H-NMR (DMSO-d_6, TMS, 300 MHz, δ ppm): 18.79 (s, 2H, O−*H*···O), 8.86 (s, 2H, *H*C=N), 7.70 (s, 4H, Ar-C*H*), 6.85 (s, 4H, Ar-C*H*), 6.66 (s, 4H, Ar-C*H*), 4.14 (s, 2H, Ar-O*H*), 1.36 (s, 4H, CH_2-CH_2) ve 0.88 (s, 4H, CH_2-CH_2). UV-Vis (λ_{max}, nm, * = omuz pik): 226, 256* ve 284 (C_2H_5OH); 232, 251, 267 ve 642* (DMF). LC-MS (Scan ES^+): m/z (%) 622.4 $[M]^+$.

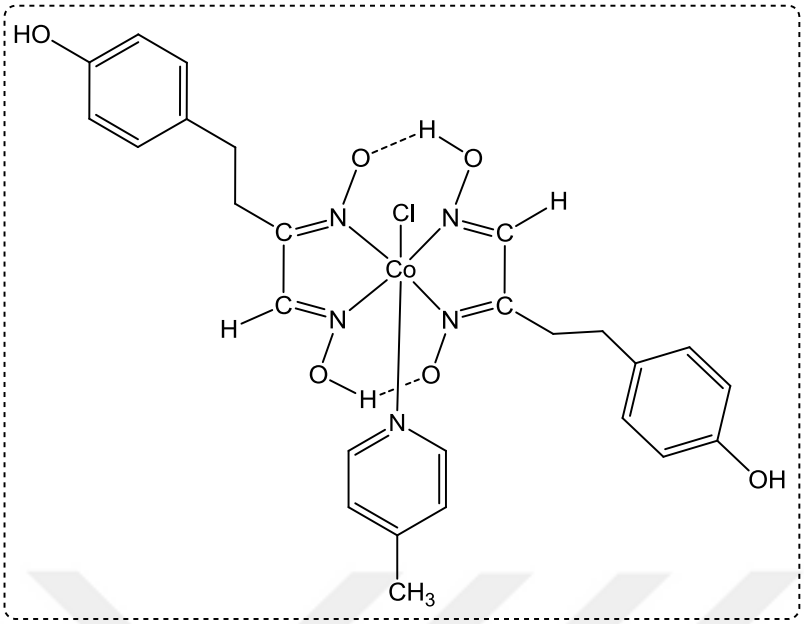


Şekil 3. 5. [$(L_1H)_2$ClCo(4-KP)] **(5)** kobaloksim kompleksinin olası yapısı

[(L₁H)₂ClCo(4-MP)] (6): İki boyunlu ve 100 ml'lik reaksiyon balona 1.0 g (4.8 mmol) asimetrik dioksim **(L_1H_2)** ligandının 60 ml %99.5'lik etil alkol çözeltisi

eklendi. Daha sonra manyetik karıştırıcı altında sürekli karışan bu çözeltiye 0.60 g (2.4 mmol) $CoCl_2.6H_2O$'nın 30 ml etil alkol çözeltisi eklendi ve çözelti renginin hemen koyu yeşile döndüğü gözlendi. Karışım bu şartlar altında 5 saat daha kaynatıldı. Daha sonra karışım oda sıcaklığına gelinceye kadar karıştırılmaya devam edildi. Oda şartlarına gelen çözeltiye basit bir pompa ile reaksiyon ortamına 30 dakika hava pompalandı. Hava pompalanması yapıldıktan sonra çözeltiye 0.23 g (2.4 mmol) 4-Metil piridin **(4-MP)** ilave edildi ve manyetik karıştırıcı ile 50 dakika boyunca karıştırıldı ve çözeltinin renginin kahveye döndüğü görüldü. Daha sonra çözeltiye 5 ml su eklendi ve Co^{+2}'nin Co^{+3} yükseltgenmesi için ortama hava pompası ile 24 saat boyunca hava gönderildi. Elde edilen çözeltiye kloroform ilave edildi ve metal tuzunun reaksiyona girmeyen kısımları çözeltiden giderildi. Çözücüler ortamdan uzaklaştırıldıktan sonra elde edilen kahve renkli kobaloksim EtOH-$CHCl_3$ (2/1) çözücü karışımında kristallendirildi. Daha sonra kobaloksim birkaç kez n-hekzan ve dietil eterde yıkandıktan sonra açık havada kurutuldu.

Spektroskopik Sonuçlar: Renk: Kahve, verim: % 69, E.N: >300 ^oC, Kapalı formül: $[C_{26}H_{29}N_5O_6ClCo]$ (M.A: 601.9 g/mol): Teorik: C, 51.88; H, 4.86; N, 11.66. Deneysel: C, 51.84; H, 4.82; N, 11.64 %. μ_{eff} = Dia, FT-IR (υ_{max}/cm^{-1}): 3553 υ(O-H), 3012 υ(Ar-CH), 2962-2856 υ(Alif-CH), 1721 υ(O−H···O), 1612 υ(C=N), 1553-1449 υ(C=C), 1235 υ(N-O) ve 507 υ(Co-N). ^{1}H-NMR (DMSO-d_6, TMS, 300 MHz, δ ppm): 18.24 (s, 2H, O−*H*···O), 9.26 (s, 2H, *H*C=N), 7.71 (s, 4H, Ar-C*H*), 6.98 (s, 4H, Ar-C*H*), 6.68 (s, 4H, Ar-C*H*), 4.16 (s, 2H, Ar-O*H*), 1.72 (s, 4H, C*H*$_2$-CH_2), 1.30 (s, 4H, CH_2-C*H*$_2$) ve 0.87 (s, 3H, C-C*H*$_3$). UV-Vis (λ_{max}, nm): 224, 255 ve 286 (C_2H_5OH); 236, 258, 286ve 680 (DMF). LC-MS (Scan ES^+): m/z (%) 602.9 $[M+H]^+$.

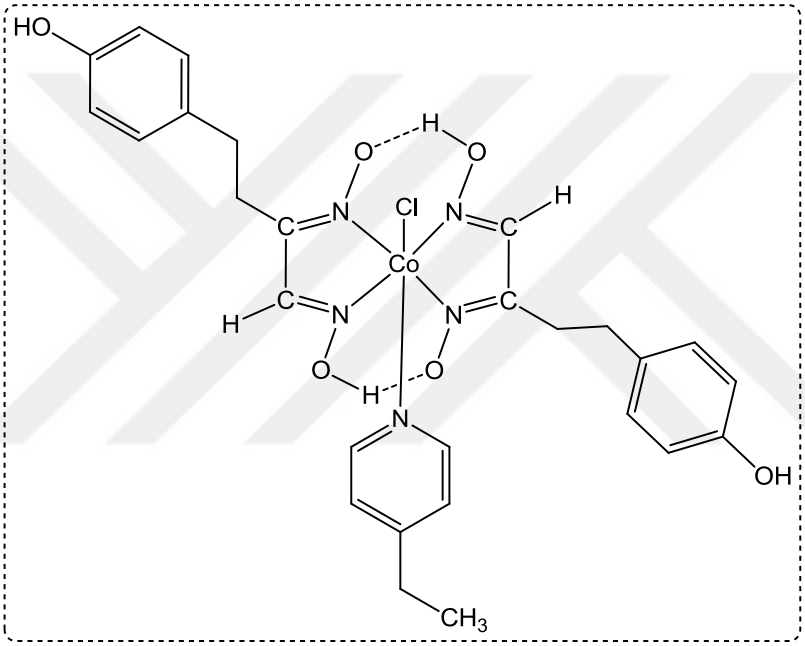


Şekil 3. 6. $[(L_1H)_2ClCo(4\text{-MP})]$ **(6)** kobaloksim kompleksinin olası yapısı

[(L₁H)₂ClCo(4-EP)] (7): İki boyunlu ve 100 ml'lik reaksiyon balona 1.0 g (4.8 mmol) asimetrik dioksim **(L_1H_2)** ligandının 60 ml %99.5'lik etil alkol çözeltisi eklendi. Daha sonra manyetik karıştırıcı altında sürekli karışan bu çözeltiye 0.60 g (2.4 mmol) $CoCl_2.6H_2O$'nın 30 ml etil alkol çözeltisi eklendi ve çözelti renginin hemen koyu yeşile döndüğü gözlendi. Karışım bu şartlar altında 5 saat daha kaynatıldı. Daha sonra karışım oda sıcaklığına gelinceye kadar karıştırılmaya devam edildi. Oda şartlarına gelen çözeltiye basit bir pompa ile reaksiyon ortamına 40 dakika hava pompalandı. Hava pompalanması yapıldıktan sonra çözeltiye 0.27 g (2.4 mmol) 4-Etil piridin **(4-EP)** ilave edildi ve manyetik karıştırıcı ile 30 dakika boyunca karıştırıldı ve çözeltinin renginin kahveye döndüğü görüldü. Daha sonra çözeltiye 5 ml su eklendi ve Co^{+2}'nin Co^{+3} yükseltgenmesi için ortama hava pompası ile 24 saat boyunca hava gönderildi. Elde edilen çözeltiye kloroform ilave edildi ve metal tuzunun reaksiyona girmeyen kısımları çözeltiden giderildi. Çözücüler ortamdan uzaklaştırıldıktan sonra elde edilen kahve renkli kobaloksim EtOH-$CHCl_3$ (2/1) çözücü karışımında kristallendirildi. Daha sonra kobaloksim birkaç kez n-hekzan ve dietil eterde yıkandıktan sonra açık havada kurutuldu.

Spektroskopik Sonuçlar: Renk: Kahve, verim: % 68, E.N: >300 ^oC, Kapalı formül: $[C_{27}H_{31}N_5O_6ClCo]$ (M.A: 616.0 g/mol): Teorik: C, 52.65; H, 5.07; N, 11.37.

Deneysel: C, 52.62; H, 5.02; N, 11.34 %. μ_{eff} = Dia, FT-IR (υ_{max}/cm^{-1}): 3548 υ(O-H), 3020 υ(Ar-CH), 2960-2854 υ(Alif-CH), 1729 υ(O−H···O), 1616 υ(C=N), 1554-1442 υ(C=C), 1231 υ(N-O) ve 518 υ(Co-N). ^{1}H-NMR (DMSO-d_6, TMS, 300 MHz, δ ppm): 19.36 (s, 2H, O−*H*···O), 9.23 (s, 2H, *H*C=N), 7.72 (s, 4H, Ar-C*H*), 7.01 (s, 4H, Ar-C*H*), 6.67 (s, 4H, Ar-C*H*), 4.15 (s, 2H, Ar-O*H*), 2.07 (s, 2H, C*H*$_2$-CH$_3$), 1.74 (s, 4H, C*H*$_2$-CH$_2$), 1.29 (s, 4H, CH$_2$-C*H*$_2$) ve 0.88 (s, 3H, CH$_2$-C*H*$_3$). UV-Vis (λ_{max}, nm): 228, 256 ve 293 (C_2H_5OH); 242, 256, 274 ve 680 (DMF). LC-MS (Scan ES$^+$): m/z (%) 617.1 $[M+H]^+$.

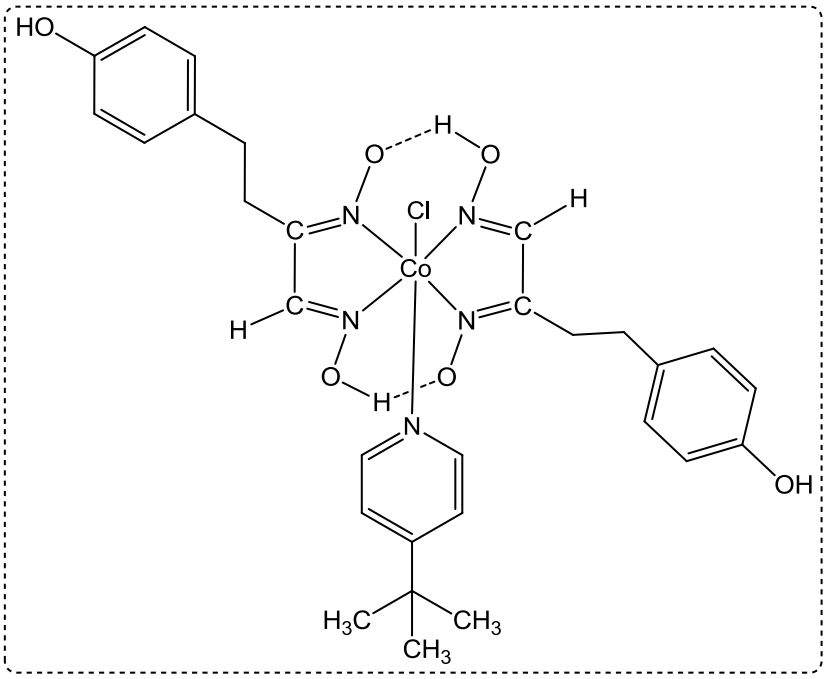


Şekil 3. 7. $[(L_1H)_2ClCo(4\text{-}EP)]$ **(7)** kobaloksim kompleksinin olası yapısı

[(L$_1$H)$_2$ClCo(4-TBP)] (8): İki boyunlu ve 100 ml'lik reaksiyon balona 1.0 g (4.8 mmol) asimetrik dioksim **(L$_1$H$_2$)** ligandının 50 ml %99.5'lik etil alkol çözeltisi eklendi. Daha sonra manyetik karıştırıcı altında sürekli karışan bu çözeltiye 0.60 g (2.4 mmol) $CoCl_2.6H_2O$'nın 30 ml etil alkol çözeltisi eklendi ve çözelti renginin hemen koyu yeşile döndüğü gözlendi. Karışım bu şartlar altında 7 saat daha kaynatıldı. Daha sonra karışım oda sıcaklığına gelinceye kadar karıştırılmaya devam edildi. Oda şartlarına gelen çözeltiye basit bir pompa ile reaksiyon ortamına 50 dakika hava pompalandı. Hava pompalanması yapıldıktan sonra çözeltiye 0.35 g (2.4 mmol) 4-Tert-butil piridin **(4-TBP)** ilave edildi ve manyetik karıştırıcı ile 35 dakika

boyunca karıştırıldı ve çözeltinin renginin kahveye döndüğü görüldü. Daha sonra çözeltiye 5 ml su eklendi ve Co^{+2}'nin Co^{+3} yükseltgenmesi için ortama hava pompası ile 24 saat boyunca hava gönderildi. Elde edilen çözeltiye kloroform ilave edildi ve metal tuzunun reaksiyona girmeyen kısımları çözeltiden giderildi. Çözücüler ortamdan uzaklaştırıldıktan sonra elde edilen koyu kahve renkli kobaloksim EtOH-$CHCl_3$ (2/1) çözücü karışımında kristallendirildi. Daha sonra kobaloksim birkaç kez n-hekzan ve dietil eterde yıkandıktan sonra açık havada kurutuldu.

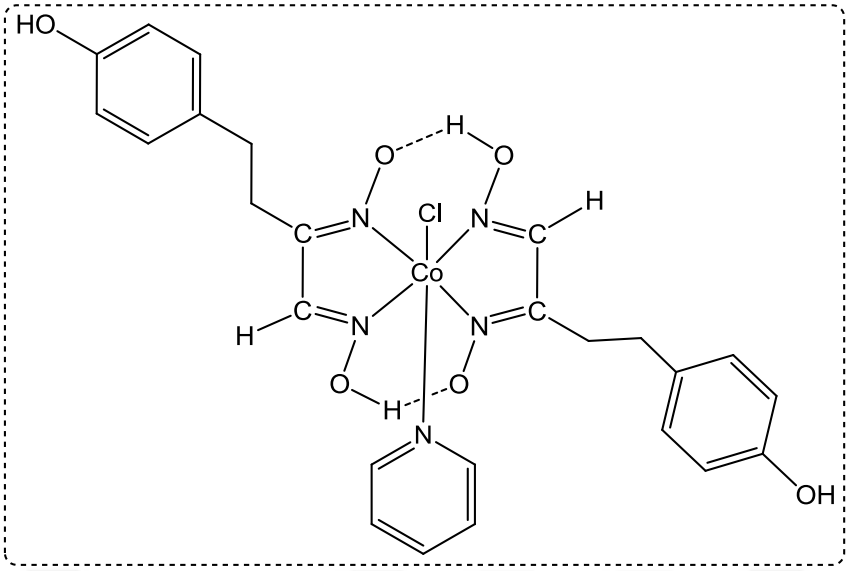
Spektroskopik Sonuçlar: Renk: Koyu kahve, verim: % 72, E.N: >300 ^oC, Kapalı formül: $[C_{29}H_{35}N_5O_6ClCo]$ (M.A: 644.0 g/mol): Teorik: C, 54.09; H, 5.48; N, 10.87. Deneysel: C, 54.06; H, 5.44; N, 10.84 %. μ_{eff} = Dia, FT-IR (υ_{max}/cm^{-1}): 3547 υ(O-H), 3047 υ(Ar-CH), 2962-2864 υ(Alif-CH), 1722 υ(O−H···O), 1613 υ(C=N), 1553-1426 υ(C=C), 1230 υ(N-O) ve 526 υ(Co-N). ^{1}H-NMR (DMSO-d_6, TMS, 300 MHz, δ ppm): 17.38 (s, 2H, O−*H*···O), 9.26 (s, 2H, *H*C=N), 7.71 (s, 4H, Ar-C*H*), 6.84 (s, 4H, Ar-C*H*), 6.65 (s, 4H, Ar-C*H*), 4.15 (s, 2H, Ar-O*H*), 1.70 (s, 4H, C*H*$_2$-CH_2), 1.31 (s, 4H, CH_2-C*H*$_2$) ve 0.89 (s, 9H, C-(C*H*$_3$)$_3$). UV-Vis (λ_{max}, nm, * = omuz pik): 226, 254, 284 ve 326 (C_2H_5OH); 249, 272, 594 ve 675* (DMF). LC-MS (Scan ES^+): m/z (%) 644.1 $[M]^+$.



Şekil 3. 8. $[(L_1H)_2ClCo(4\text{-}TBP)]$ **(8)** kobaloksim kompleksinin olası yapısı

[(L$_1$H)$_2$ClCo(P)] (9): İki boyunlu ve 100 ml'lik reaksiyon balona 1.0 g (4.8 mmol) asimetrik dioksim **(L$_1$H$_2$)** ligandının 50 ml %99.5'lik etil alkol çözeltisi eklendi. Daha sonra manyetik karıştırıcı altında sürekli karışan bu çözeltiye 0.60 g (2.4 mmol) $CoCl_2.6H_2O$'nın 30 ml etil alkol çözeltisi eklendi ve çözelti renginin hemen koyu yeşile döndüğü gözlendi. Karışım bu şartlar altında 5 saat daha kaynatıldı. Daha sonra karışım oda sıcaklığına gelinceye kadar karıştırılmaya devam edildi. Oda şartlarına gelen çözeltiye basit bir pompa ile reaksiyon ortamına 45 dakika hava pompalandı. Hava pompalanması yapıldıktan sonra çözeltiye 0.19 g (2.4 mmol) Piridin **(P)** ilave edildi ve manyetik karıştırıcı ile 45 dakika boyunca karıştırıldı ve çözeltinin renginin kahveye döndüğü görüldü. Daha sonra çözeltiye 5 ml su eklendi ve Co^{+2}'nin Co^{+3} yükseltgenmesi için ortama hava pompası ile 16 saat boyunca hava gönderildi. Elde edilen çözeltiye kloroform ilave edildi ve metal tuzunun reaksiyona girmeyen kısımları çözeltiden giderildi. Çözücüler ortamdan uzaklaştırıldıktan sonra elde edilen koyu kahve renkli kobaloksim EtOH-$CHCl_3$ (2/1) çözücü karışımında kristallendirildi. Daha sonra kobaloksim birkaç kez n-hekzan ve dietil eterde yıkandıktan sonra açık havada kurutuldu.

Spektroskopik Sonuçlar: Renk: Koyu kahve, verim: % 70, E.N: >300 ^oC, Kapalı formül: [$C_{25}H_{27}N_5O_6ClCo$] (M.A: 587.9 g/mol): Teorik: C, 51.07; H, 4.63; N, 11.91. Deneysel: C, 51.04; H, 4.59; N, 11.94 %. μ_{eff} = Dia, FT-IR (υ_{max}/cm^{-1}): 3550 υ(O-H), 3040 υ(Ar-CH), 2982-2869 υ(Alif-CH), 1721 υ(O−H···O), 1618 υ(C=N), 1558-1438 υ(C=C), 1234 υ(N-O) ve 524 υ(Co-N). ^{1}H-NMR (DMSO-d_6, TMS, 300 MHz, δ ppm): 19.08 (s, 2H, O−*H*···O), 9.34 (s, 2H, *H*C=N), 7.74 (s, 4H, Ar-C*H*), 6.90 (s, 4H, Ar-C*H*), 6.61 (s, 4H, Ar-C*H*), 4.27 (s, 2H, Ar-O*H*), 2.12 (s, 4H, C*H*$_2$-CH_2), 1.73 (s, 4H, CH_2-C*H*$_2$). UV-Vis (λ_{max}, nm, * = omuz pik): 224, 252, 286 ve 536 (C_2H_5OH); 242, 274, 606 ve 673* (DMF). LC-MS (Scan ES$^+$): m/z (%) 587.8 $[M]^+$.



Şekil 3. 9. $[(L_1H)_2ClCo(P)]$ **(9)** kobaloksim kompleksinin olası yapısı

4. ARAŞTIRMA BULGULARI ve TARTIŞMA

Burada hazırlanan tez çalışmasında keton olarak 4-(4-Hidroksi fenil)-2-butanon başlangıç maddesi seçildi. Daha sonra 4-(4-Hidroksi fenil)-2-butanon, n-butil nitrit ve metalik sodyum kullanılarak tek basamakta etil alkol çözücüsünde monooksim **(1)** %84 verimle elde edildi. Sentezlenen monooksim **(1)** yapısı farklı spektroskopik tekniklerle belirlendikten sonra CH_3COONa (sodyum asetata) ve $NH_2OH.HCl$ (hidroksilamin hidroklorür) maddelerinin etil alkol çözücüsü içindeki reaksiyonu sonucu asimetrik dioksim **(L_1H_2)** ligandı %80 verimle elde edildi. Daha sonra asimetrik dioksim ligandı **(2)**, $CoCl_2.6H_2O$ tuzu ve farklı yapıdaki elektron çekici/verici grup içeren nötral aksiyal bazların reaksiyonu sonucu kobaloksim **(3-9)** kompleksler sentezlendi. Sentezlenen asimetrik dioksim ligandı **(2)** ve bu ligandın tek çekirdekli kobaloksim **(3-9)** komplekslerin yapıları NMR spektroskopisi, FT-IR spektroskopisi, UV-Vis spektroskopisi, elementel analiz, erime noktası ölçümleri, kütle spektroskopisi (LC-MS) ve manyetik duyarlılık teknikleri ile aydınlatıldı. Asimetrik dioksim ligand **(2)** ve bu ligandın tek çekirdekli kobaloksim **(3-9)** komplekslerinin tek kristalini elde etmek için farklı çözücüler içinde kristallendirme işlemleri yapılmasına rağmen uygun kristal yapılar elde edilemedi. Ancak diğer spektroskopik yöntemlerle yapılan analizler sonucunda yapıların büyük olasılıkla önerilen şekilde olduğu belirlendi.

Asimetrik dioksim ligandı **(2)** ve bu ligandın tek çekirdekli kobaloksim komplekslerinin **(3-9)** FT-IR spektrumları üzerinde yapılan incelemeler sonucunda asimetrik dioksim **(L_1H_2)** ligandının Co(III) merkezine bağlandığını ve hedeflenen farklı yapıdaki kobaloksim komplekslerinin **(3-9)** oluştuğunu göstermiştir (Ek Şekil 1.1.-1.6.). FT-IR spektumlarını incelendiği zaman monooksimin **(1)**, dioksim ligandına **(2)** dönüştüğünü gösteren en önemli bulgu monooksim **(1)** spektrumunda 1696 cm^{-1} de ortaya çıkan υ(C=O) pikinin dioksim ligand **(2)** spekrumunda kaybolmasıdır. Bu sonuç göstermiştir ki υ(C=O) titreşimine ait pik yerine υ(C=N-OH) titreşim piki gözlenmiştir. Asimetrik dioksim ligandı **(2)** ve bu ligandın tek çekirdekli kobaloksim komplekslerinin **(3-9)** infrared spektrumları kıyaslandığı

zaman dioksim ligandına **(2)** ait bazı piklerin kaybolduğu, bazı titreşim piklerinin ise kompleksleşmeden sonra düşük veya yüksek frekansa kayma gösterdiği belirlendi. Dioksim ligadının **(2)** *para* konumunda bulunan υ(O-H) pikine ait gerilme titreşimi 3378 cm^{-1} ortaya çıkarken, Co(III) iyonu ile meydana gelen kobaloksim komplekslerinde **(3-9)** bu pikin 3553-3547 cm^{-1} arasına kaydığı gözlendi. Dioksim ligadının **(2)** kobaloksim komplekslerine **(3-9)** dönüştüğünün en önemli göstergesi, asimetrik dioksim ligandı **(2)** için 1635 cm^{-1} de ortaya çıkan υ(C=N) pikine ait titreşim bandı, kompleksleşmeden sonra 1625-1611 cm^{-1} aralığında ortaya çıkmasıdır (Özcan ve ark., 2010). Kobaloksim komplekslerinin sentezlendiğini gösteren bir diğer kanıt ise dioksim ligandının **(2)** FT-IR spektrumunda 3271 cm^{-1} de gözlenen υ(C=N-OH) pikine ait gerilme pikinin kobaloksim komplekslerde **(3-9)** kaybolması, bunun yerine 1732-1721 cm^{-1} aralığında υ(O–H···O) grubuna ait yeni piklerin ortaya çıkmasıdır (Ahsen ve ark., 2008). Sentezlenen asimetrik dioksim **(2)** ve bu ligandın tek çekirdekli kobaloksim komplekslerinin **(3-9)** infrared spektrumlarında gözlenen bir diğer önemli pik ise 1235-1230 cm^{-1} aralığında ortaya çıkan υ(N-O) grubuna ait eğilme pikidir. Ayrıca bir diğer önemli karakteristik infrared piki ise dioksim ligandının N_4 atomu veya aksiyal konumda bulunan elektron çekici/verici nötral amin gruplarının üzerinden kobalt merkezine bağlanması sonunu ortaya çıkan pikler ise 532-504 cm^{-1} aralığında gözlenmiştir. Diğer FT-IR sonuçlar Materyal ve Yöntem kısmında verilmiş olup, tüm sonuçlar incelendiğinde sonuçların önerilen yapılarla uyumlu olduğu görülmüştür.

Bu çalışmada sentezlenen asimetrik dioksim **(L_1H_2)** ligandı, bu ligandın tek çekirdekli oktahedral geometrideki kobaloksim **(3-9)** komplekslerinin UV-Vis çalışmaları Lambert-Beer yasasına göre ve 2.10^{-5}-2.10^{-7} mol L^{-1} derişim aralığında EtOH ve DMF çözücüleri içinde 200-1100 nm dalga boyu aralığında incelenmiştir. Sentezlenen maddelerin elektronik spektrumları (Ek Şekil 2.1.-2.4.) incelendiğinde önerilen yapıyı destekleyen UV-Vis absorpsiyon bandlarının olduğu görülmüştür. Dioksim **(L_1H_2)** ligandı ile bu ligandın tek çekirdekli kobaloksim **(3-9)** komplekslerinin UV-Vis absorpsiyon spektrumları kıyaslandığı zaman aromatik halkalar ve imin (C=N) gruplarının konjügasyonu sonunucu ortaya çıkan $\pi \rightarrow \pi^*$ yada $n \rightarrow \pi^*$ geçişleri benzer absorpsiyon bandları verdiği gözlendi. Aromatik halka

ve imin (C=N) gruplarının konjügasyonu sonunucu ortaya çıkan $\pi \rightarrow \pi^*$ yada $n \rightarrow \pi^*$ geçişleri, dioksim **(L_1H_2)** ligandı ile bu ligandın tek çekirdekli kobaloksim **(3-9)** kompleksleri için DMF çözücüsü içinde 232-325 nm aralığında band verirken, Etanol içersinde ise 224-326 nm aralığında elektronik geçişler sonucu absorpsiyon bandları gözlendi (Milione ve ark., 2015). Genelde yasaklı geçişler olduğu ve düşük molar absorpsiyon katsayısından dolayı ancak derişik konsantrasyonlarda gözlenen d-d geçişleri, oktahedral geometriye ve +3 yükseltgenme basamağına sahip Co kaynaklı olup, bu çalışmada sentezlenen kobaloksim kompleksler **(3-9)** için DMF içerisinde 594-680 nm ve Etanol içersinde ise 551-536 nm aralığında gözlendi.

Sentezlenen dioksim **(L_1H_2)** ligand ile bu ligandın farklı aksiyal nötral bazların bağlandığı kobaloksim **(3-9)** komplekslerin NMR sonuçları kıyaslandığı zaman monooksim **(1)**, dioksim ligand **(2)** ve kobaloksim **(3-9)** komplekslerin oluştuğu ve önerilen yapılarla uyumlu olduğu belirlendi (Ek Şekil 3.1.-3.11.). Bu tez çalışmasının ilk basamağı olan monooksim **(1)** bileşiğinin DMSO-d_6 çözücüsü (300 MHz) içinde alınmış olan ^{1}H-NMR spektrumları incelendiği zaman, bu bileşiğin oluştuğunu gösteren en önemli sonuçlar 9.62 ppm gözlenen ve (C=N–O*H*) grup protonuna ait kimyasal kayma ile 8.46 ppm gözlenen ve (*H*C=N) grup protonuna kimyasal kayma değerleridir. Ayrıca diğer protonlara ait kimyasal kayma değerlerinin gözlenmiş olması olası yapının oluştuğunu göstermektedir. ^{13}C-NMR spektrumları incelendiği zaman; en spesifik rezonans 208.34 ppm çıkan ve karbonil karbonuna (*C*=O) ait pik gözlenmiş olmasıdır. Bununla birlikte oksim grubunun oluştuğunu gösteren pikinde 155.40 ppm de gözlenmesi yapının oluştuğunun kanıtıdır. Diğer karbonlara ait rezonanslar da beklenildiği bölgede çıkmış olması yapının oluştuğunu gösteren diğer kanıtlardır. Çalışmanın ikinci basamağınında sentezlenen dioksim **(2)** ligandının NMR spektrumları incelendiği zaman monooksim **(1)** bileşiğinde 1 (bir) protona karşılık gelen (C=N-O*H*) grubu protunun bu bileşik için 10.32 ppm ve singlet olarak 2 (iki) protonluk bir integral alana karşılık geldiği gözlendi. Ayrıca diğer karakteristik bir kimayasal kayma olan imin (*H*C=N) grubuna ait proton ise 8.56 ppm de gözlendi. Monooksim **(1)** bileşiğinde 208.34 ppm çıkan ve karbonil karbonuna (*C*=O) ait pik bu bileşiğin ^{13}C-NMR spektrumunda kaybolduğu, bunun yerine dioksim gruplarına (*C*=N-OH) ait iki farklı karbon sinyali 155.62 ve

154.61 ppm de gözlendi. Dioksim **(2)** ligandının diğer proton ve karbon sinyalleri de hedeflenen bileşiğin sentezlendiğini göstermektedir. Asimetrik dioksim ligandı **(2)**, $CoCl_2.6H_2O$ ve 7 farklı nötral baz kullanılarak sentezlenen kobaloksim **(3-9)** komplekslerinin yapıları DMSO-d_6 çözücüsü içinde alınmış olan ^1H ve ^{13}C-NMR sonuçları ile uyumlu olduğu tespit edildi. Kobaloksim **(3-9)** komplekslerinin NMR spektrumları incelendiği zaman bu komplekslerin oluştuğunu gösteren en önemli kanıt, dioksim ligandın **(2)** 10.32 ppm de pik veren ve (C=N–O*H*) gruplarından kaynaklanan kimyasal kaymaların kaybolması, bundan farklı olarak 19.36-17.38 ppm aralığında ve H-köprüsündeki (O−*H*···O) protonlardan kaynaklanan yeni rezonansların görülmesidir (Yamuna ve ark., 2016). Bununla birlikte dioksim ligandın **(2)** imin (*H*C=N) grubuna ait proton 8.56 ppm de piki tespit edilirken, kobaloksim komplekslerde **(3-9)** bu kimyasal kayma değeri 9.36-8.35 ppm aralığına kaydığı görüldü. Elde edilen bu NMR sonuçlarına göre kompleksleşmenin Co(III) merkezi ile imin (C=N) grubunun azot atomu üzerinde olduğunu gösteren bir kanıttır. Kobaloksim komplekslerin diğer protonlarına karşılık gelen kimyasal kayma değerleri önerilen yapı uygun olduğu ve bu değerler Materyal ve Yöntem kısmında verilmiştir. ^{13}C NMR spektrumları incelendiği zaman en karakteristik karbon pikinin imin (C=N) grublarından kaynaklanan kimyasal kayma değerleri olduğu ve bu piklere karşılık gelen kimayasal kayma değeri dioksim ligandı **(2)** için 155.62 ve 154.61 ppm de gözlendi.

Bu tez çalışmasında sentezi gerçekleştirilen asimetrik dioksim ligandı **(L_1H_2)** ve bu ligandın kobaloksim komplekslerinin **(3-9)** yapılarını aydınlatmak için başvurduğumuz yöntemlerden biride LC-MS yöntemidir (Ek Şekil 4.1.-4.4.). LC-MS spektrumları incelendiği zaman yapısı önerilen bileşiklere karşılık gelen moleküller iyon piklerinin çıktığı gözlendi. Burada elde edilen spektrum verilerine göre dioksim ligandı **(L_1H_2)** için moleküller iyon piki 208.2 $[M]^+$ de gözlendi. Bu değer ile teorik değer uyumlu olduğu görüldü. Bununla birlikte kobaloksim **(3-9)** kompleksleri için moleküller iyon pikleri sırasıyla; **3** kompleksi için 630.9 $[M]^+$, **4** kompleksi için 603.8 $[M]^+$, **5** kompleksi için 622.4 $[M]^+$, **6** kompleksi için 602.9 $[M+H]^+$, **7** kompleksi için 617.1 $[M+H]^+$, **8** kompleksi için 644.1 $[M]^+$ ve **9** kompleksi için 578.8 $[M]^+$ de gözlendi. Bu sonuçlar ışığında kobaloksim **(3-9)** komplekslerinin

deneysel moleküller iyon piki ile teorik moleküller iyon pikleri uyumlu oldu ve önerilen yapıların uygun olduğu söylenebilir.

Bu çalışmada yapıları farklı spektroskopik yöntemlerle açıklanan kobaloksim **(3-9)** komplekslerinin manyetik moment ölçümleri katı halde ve oda koşullarında gerçekleştirildi. Yapılan ölçümler sonucunda komplekslerin tek çekirdekli oktahedral geometride ve kobalt merkezinin +3 oksidasyon halinde olduğu görüldü.

5. SONUÇLAR ve ÖNERİLER

Son yıllarda kobaloksimlerle ilgili yayınlanan çalışmalar incelendiği zaman bu bileşiklerin farklı yapıdaki simetrik veya asimetrik ligand bağlı bileşiklerin çok sayıda olduğu görülmektedir. Genellikle yayınlanan çalışmalarda çoğunlukla ticari olarak satılan ve yapısı bilinen dioksim ligandlarının tercih edildiği görülmektedir. Buna karşın bu çalışmamızda yeni bir ketondan yolla çıkarak iki basamakta yeni bir monooksim **(1)** ve asimetrik dioksim **(2)** ligandı sentezlenmiştir. Daha sonra orijinal olan bu dioksim **(2)** ligandı ve farklı elektron çekici/elektron verici grup içeren nötral aksiyal bazlar kullanılarak literatürde yer almayan yeni kobaloksim **(3-9)** komplekslerinin sentezi gerçekleştirilmiştir.

Bu çalışmada monooksim **(1)** ve asimetrik dioksim **(2)** ligandı ile bu ligandın farklı aksiyal bazların bağlandığı kobaloksim **(3-9)** komplekslerinin yapıları ^{1}H ve ^{13}C-NMR spektroskopisi, FT-IR spektroskopisi, UV-Vis spektroskopisi, Elementel analiz, Erime noktası ölçümleri, Kütle spektroskopisi, Manyetik Duyarlılık ölçümleri ile aydınlatılmıştır. Yapıları farklı tekniklerle aydınlatılan bu bileşiklerin önerilen yapılarla uyumlu olduğu belirlendi.

Sentezi gerçekleştirilen ve yapısı detaylı olarak açıklanan bu kobaloksim kompleksler uzun zamandan beri B_{12} vitaminin model bileşiği olarak çalışılmaktadır. Bunun yanında polimerizasyon katalizörü olarak, organik sentezlerde kalıp etkisi göstermesi, geçiş metallerde dioksijen taşıyıcısı olarak, suyun parçalanması sonucu hidrojen eldesi için oldukça etkili ve ucuz elektrokatalizör ve fotokatalizör olarak, metakrilatın ve stirenin zincir transfer polimerizasyonunda katalitik etki göstermesi ve hidrojenaz enzimleri için işlevsel model gibi değişik alanda kullanılırlar. Ayrıca son zamanlarda yapılan çalışmalarda da görüldüğü üzere bu bileşiklerin sera etkisi nedeniyle dünyaya büyük zarar veren karbondioksitin (CO_2) faydalı ürünlere dönüştürülmesinde ve organik tepkimelerde C_1 kaynağı olarak kullanılmasında etkin ve kararalı katalizör görevi gördüğü belirlenmiştir.

Bu tez sonucunda sentezi gerçekleştirilen ve yapısı farklı spektroskopik tekniklerle açıklanan kobaloksim **(3-9)** komplekslerinin sırasıyla; anti-oksidant ve polimer başlatıcı reaktifleri olarak, yakıtlarda oktan miktarının artırılmasında, boyar maddelerde ara ürün olarak, metallerin geri kazanılmasında, deri ve dokuma sanayinde yumuşaklığı ve su geçirmeme özelliğini sağlamada, böcek ilaçlarında, bazı antibiyotik ilaçlarda (Örneğin, Sefalos Porinler), hormonlarda, fotoğrafçılıkta katkı maddeleri olarak, UV-stabilizatörlerinde, tatlandırıcılarda, parfümlerde ve katalizör olarak ve diğer başka birçok alanda kullanılacağını düşünmekteyiz. Ayrıca bu çalışma kapsamında elde edilen veriler ışığında yeni yüksek lisans/doktora öğrencilerinin kaliteli lisansüstü tezlerin yazılmasında katkısı olacaktır. Ayrıca çıkan sonuçların da kimya alanında bilinen ve saygın olan bilimsel dergilerde ve bilimsel kongrelerde yayınlanması düşünülmektedir.

KAYNAKLAR

BASU, D., MAZUMDER, S., NIKLAS, J., BAYDOUN, H., WANNIARACHCHI, D., SHI, X., STAPLES, R.J., POLUEKTOV, O., SCHLEGEL, H.B., and VERANI, C., 2016. Evaluation of the coordination preferences and catalytic pathways of heteroaxial cobalt oximes towards hydrogen generation. Chem. Sci., 7:3264-3278.

DUTTA, G., GUPTA, B. D., 2011. Cobaloximes with mixed dioximes having C and S side chains: Synthesis, structure and reactivity. Journal of Organometallic Chemistry, 696(14):2693-2701.

DUTTA, G., MANDAL, D., GUPTA, B. D., 2012. Pyrazine bridged dicobaloximes with bis(thiophenyl)glyoxime and their molecular oxygen insertion. Journal of Organometallic Chemistry, 706-707:30-36.

ERDEM-TUNÇMEN, M., KARIPCIN, F., ATIS, M., PERÇIN-OZKORUCUKLU, S., 2014. New organocobaloxime derivatives e Synthesis, characterization, catalase-like activity and DFT studies. Journal of Organometallic Chemistry, 756:10-18.

FAN, W.Y., TAN, Z.B., KOH, J. I., 2015. Proton reduction using cobalt glyoximes with isothiocyanate and aniline axial ligands. Polyhedron, 96:38-43.

GONG, L., WANG, L., LI, H., WANG, L., ZHAO, J., ZHU, Z., 2011. Acriflavine cobaloxime-triethanolamine homoeneous photo catalytic system for water splitting and the multiple effects of cobaloxime end triethanolamine. Catal. Commun., 12:1099-1103.

GUPTA, B. D., YAMUNA, R., SINHG, V., TIWARI, U., BARCLAY, T., CORDES, W., 2011. Organocobaloximes with Mixed Dioxime EquatorialLigands: A Convenient One Pot Synthesis. X-Ray Crystal Structures of $BnCo^{III}$(Dmgh)(Dpgh)Py and $BnCo^{III}$(Chgh)(Dpgh)Py. Journal of Organometallic Chemistry, 627(1):80-92.

GUTTENTAG, M., RODENBERG, A., KOPELENT, R., PROBST, B., BUCHWALDER, C., BRANDSTATTER, M., HAMM, P., and ALBERTO, R., 2012. Photocatalytic H_2 Production with a Rhenium/Cobalt System in Water under Acidic Conditions. Eur. J. Inorg. Chem., 59-64.

HEUTS, JOHAN P. A., FORSTER, D. J., DAVIS, T. P., 1999. The role of monomer in the chain transfer reaction in cobaloxime mediated free-radical polymerization. Macromol. Rapid Commun., 20:299-302.

KAYA, Y., ICSEL, C., YILMAZ, V. T., BUYUKGUNGOR, O., 2014. Palladium(II) and platinum(II) complexes of a new imineoxime ligand-Structural, spectroscopic and DFT/time- dependent (TD) DFT studies. Journal of Organometallic Chemistry, 752:83-90.

KILIC, A., AKDAG, S., AYTAR E., DURGUN M., and ULUSOY M., 2016. Design synthesis and characterization of novel dioxime ligand-based cobaloxime compounds for application in the coupling of CO_2 with epoxides. New J. Chem., 40:7901-7910.

KILIC, A., KELES, A., AYTAR, E., DURGUN, M., and ULUSOY, M., 2015. Synthesis of the Multinuclear Cobaloxime Complexes via Click Chemistry as Catalysts for the Formation of Cyclic Carbonates from Carbon Dioxide and Epoxides. J. Chem. Sci., 127(9):1665-1674.

KILIC, A., KILIC, M.V., ULUSOY, M., DURGUN, M., AYTAR, E., DAGDEVREN, M., YILMAZ, I., 2014. Ketone synthesized cobaloxime/organocobaloxime catalysts for cyclic carbonate synthesis from $CO_2$and epoxides: Characterization and electrochemistry. Journal of Organometallic Chemistry, 767:150-159.

KILIC, A., TAS, E., GUMGUM, B., and YILMAZ, I., 2007. The Synthesis, Spectroscopic and Voltametric Studies of New Metal Complexes Containing Three Different vic- Dioximes. J. Coord. Chem., 60(11):1233-1246.

KUMAR, S., SEIDEL, R.W., 2013. Ligand-bridged bicobaloximes synthesized by ligand replacement: Synthesis, structure and characterization. Inorganic Chemistry Communications, 27:1-4.

MOONSHIRAM, D., GIMBERT-SURINNACH, C., GUDA, A., PICON, A., LEHMANN, C. S., ZHANG, X., DOUMY, G., MARCH, A.M., BENET-BUCHHOLZ, J., SOLDATOV, A., LLOBET, A., and SOUTHWORTH S. H., 2016. Tracking the Structural and Electronic Configurations of a Cobalt Proton Reduction Catalyst in Water. J. Am. Chem. Soc., 138:10586-10596.

NATALI, M.,2017. Elucidating the Key Role of pH on Light-Driven Hydrogen Evolution by a Molecular Cobalt Catalyst. ACS Catal., 7:1330-1339.

NIU, F., SHEN, S., ZHANG, N., CHEN, J., GUO, L., 2016. Cobaloxime coenzyme catalyzing artificial photosynthesis for hydrogen generation over CdS nanocrystals. Applied Catalysis B Environmental, 199:134-141.

PANAGIOTOPOULOS, A., LADOMENUO, K., SUN, D., ARTERO, V., and COUTSOLELOS, A.G., 2016. Photochemical hydrogen production and cobaloximes: the influence of the cobalt axial N-ligand on the system stability. Dalton Trans., 45(15):6732-6738.

REUILLARD, B., WARNAN, J., LEUNG, J. J., WAKERLEY, D. W., and REISNER, E., 2016. A Poly(cobaloxime)/Carbon Nanotube Electrode: Freestanding Buckypaper with Polymer Enhanced H2-Evolution Performance. Angew. Chem. Int. Ed., 55:1-7.

SONG, J., ZHAO, H., LIU, Y., HAN, H., LI, Z., CHU, W., and SUN, Z., 2017. Efficient symmetrical bidentate dioxime ligandaccelerated homogeneous palladium-catalyzed Suzuki–Miyaura coupling reactions of aryl chlorides. New J. Chem., 41:372-376.

STRIANESE, M., MIRRA, S., BERTOLASI, V., MILIONE, S., and PELLECCHIA, C., 2015. Organometallic sulfur complexes: reactivity of the hydrogen sulfide anion with cobaloximes. New J. Chem., 39:4093-4099.

TSCHUGAEFF, L.,1905. Ber. Dtsch. Chem. Ges, 38:2520-2522.

UCHIDA, Y., OHASHI, Y., SASADA., 1985. Structure and absolute configuration of (+)589-(2-cyanoethyl)bis[(E,E)-1-phenyl-1,2-propanedione dioximato N,N'](pyridine)cobalt(III), $[Co(C_3H_4N)(C_9H_9N_2O_2)_2(C_5H_5N)]$, Acta Crystallogr., C, 41:25.

VOLOSHIN, Y. Z., LEBEDEV, A. Y., NOVIKOV, V. V., DOLGANOV, A. V., VOLOGZHANINA, A. V., LEBED, E. G., PAVLOV, A. A., STARIKOVA, Z. A., BUZIN, M. I., BUBNOV, Y. N., 2013. Template synthesis, X-ray structure, spectral and redox properties of the paramagnetic alkylboron-capped cobalt(II) clathrochelates and their diamagnetic iron(II)-containing analogs. Inorganica Chimica Acta, 399:67-78.

WADSWORTH, B. L., BEILER, A. M., KHUSNUTDINOVA, D., JACOB, S. I., and MOORE, G. F., 2016. Electrocatalytic and Optical Properties of Cobaloxime Catalysts Immobilized at a Surface-Grafted Polymer Interface. ACS Catal., 6:8048-8057.

WILLIAMS, O. M., COWLEY, A. H., and ROSE, M. J., 2015. Structural and electronic characterization of multi-electron reduced naphthalene (BIAN) cobaloximes. Dalton Trans, 44:13017-13029.

YAMAZAKI, Y., SEKINE, A., and UEKUSA, H., 2017. In Situ Control of Photochromic Behavior through Dual Photo-Isomerization Using Cobaloxime Complexes with Salicylidene-3-aminopyridine and 3‑ Cyanopropyl Ligands. Cryst. Growth Des., 17:19-27.

YAMUNA, R., SARATH, S., KUBANDIRAN, K., UMADEVI, M., CHAKKARAVARTH, G., 2016. Synthesis, characterization and thermal studies of 1,3-bis(4-pyridyl) propane bridged dicobaloximes. J. Organomet. Chem., 811:40-47.

YILMAZ, A., TANER, B., DEVECI, P., YILMAZ OBALI, A., ARSLAN, U., ŞAHİN, E., UÇAN, H. İ., ÖZCAN, E., 2010. Novel bioactive vic-dioxime ligand containing piperazine moiety: Synthesis, X-ray crystallographic studies, 2D NMR applications and complexation with Ni(II). Polyhedron., 29:2991-2998.

YUKSEL, F., GUREK, A. G., DURMUS, M., GUROL, I., AHSEN, V., JEANNEAU, E., LUNEAU, D., 2008. New insight in coordination of vic-dioximes: Bis and tris(E,E-dioximato)Ni(II) complexes. Inorganica Chimica, 361:2225-2235.

ÖZGEÇMİŞ

KİŞİSEL BİLGİLER

Adı Soyadı	**:**	**Rahime YAVUZ**
Uyruğu	**:**	**T.C**
Doğum Yeri ve Tarihi	**:**	**Dörtyol/03.05.1993**
Telefon	**:**	**05427707215**
Faks	**:**	
e-mail	**:**	**rahimeyvz@gmail.com**

EĞİTİM

Derece		**Adı, İlçe, İl**	**Bitirme Yılı**
Lise	**:**	**Dörtyol Lisesi-Hatay**	**2009**
Üniversite	**:**	**Harran Üniversitesi, Fen-Edb. Fak. Kimya Bölümü Ş.Urfa**	**2014**
Yüksek Lisans	**:**	**Harran Üniversitesi, Fen-Bilimleri Enstitüsü-Ş.Urfa**	**2017**
Doktora	**:**		

İŞ DENEYİMLERİ

Yıl	**Kurum**	**Görevi**
2015-2017	**Milli Eğitim Müdürlüğü**	**Öğretmen**

UZMANLIK ALANI
Kobaloksimler, Spektroskopi, Sentez

YABANCI DİLLER
İngilizce

BELİRTMEK İSTEĞİNİZ DİĞER ÖZELLİKLER

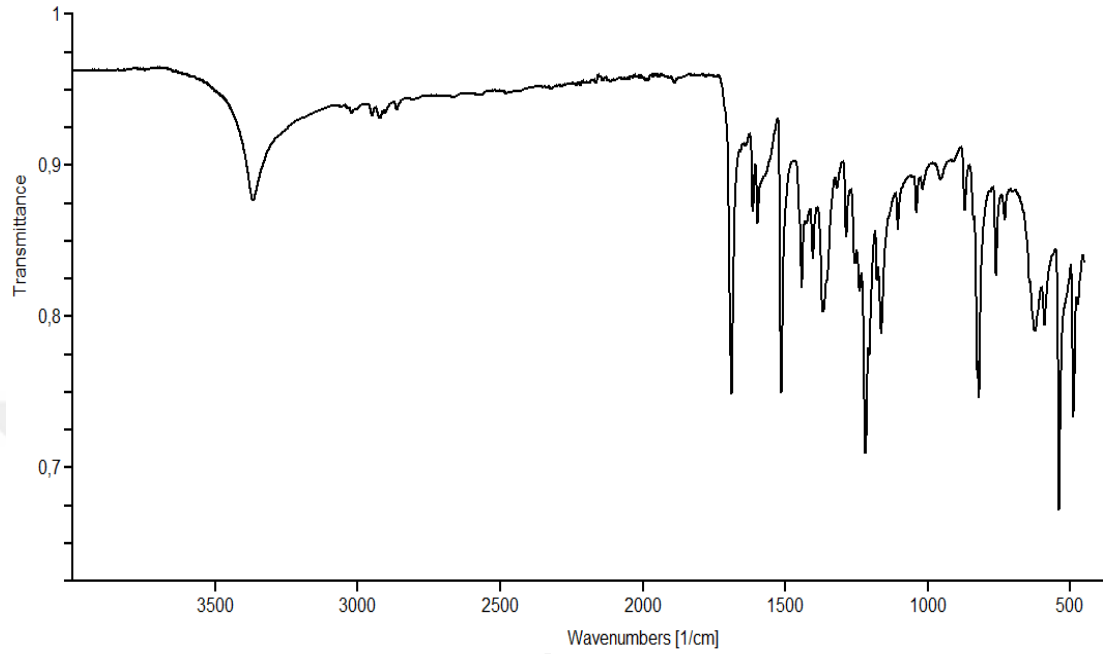
Uluslararası Katılımlı VI. Ulusal Anorganik Kimya/Mehmet Akif Ersoy Üniversitesi-BURDUR 2017

YAYINLAR

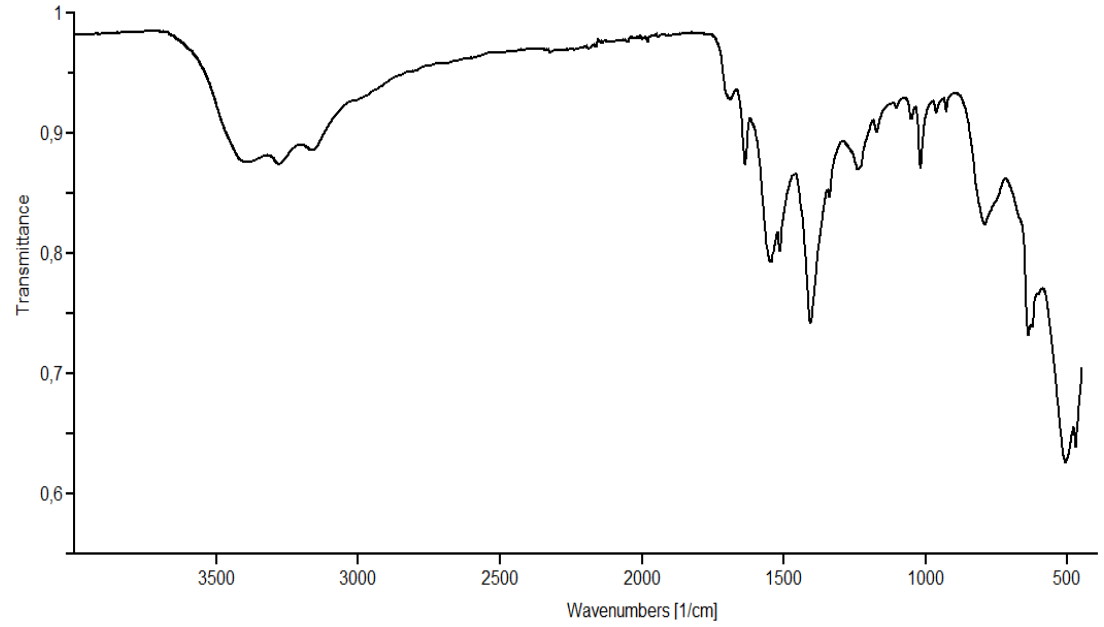
Ahmet KILIÇ, **Mustafa DURGUN, Emine AYTAR, Rahime YAVUZ ''CO_2'nin** organik ürünlere dönüştürülmesinde yeni bir katalizör grubu: kobaloksim/organokobaloksimler'' *Uluslararası Katılımlı VI. Ulusal Anorganik Kimya Kongresi, Burdur/Türkiye, Sayfa No: 142, 2017.*

EKLER

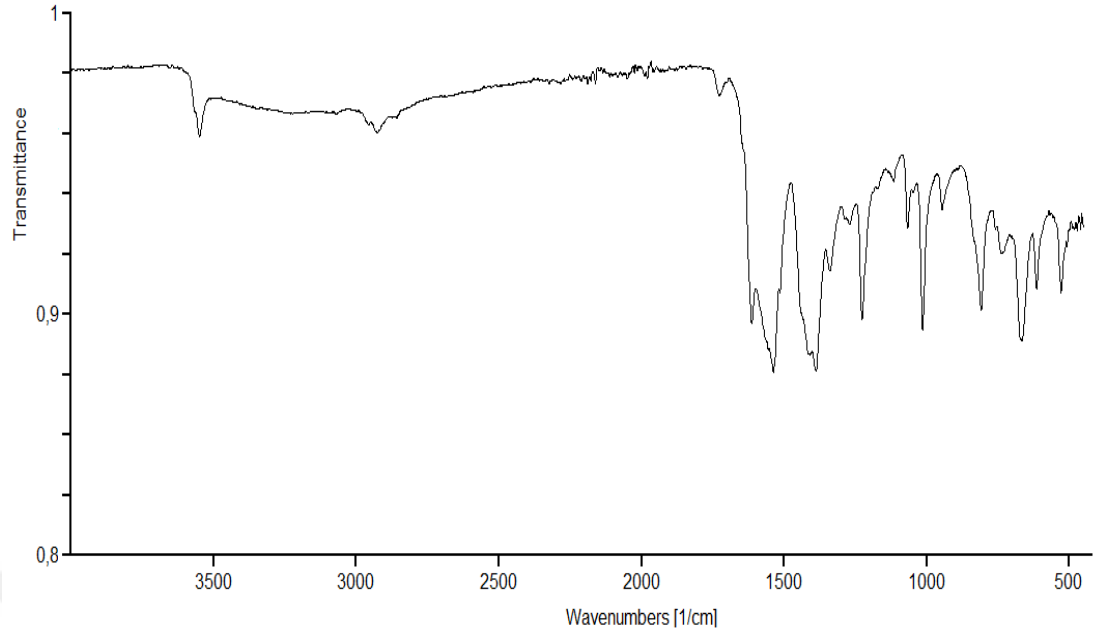
EK 1 Sentezlenen Bileşiklerin FT-IR Spektrumları



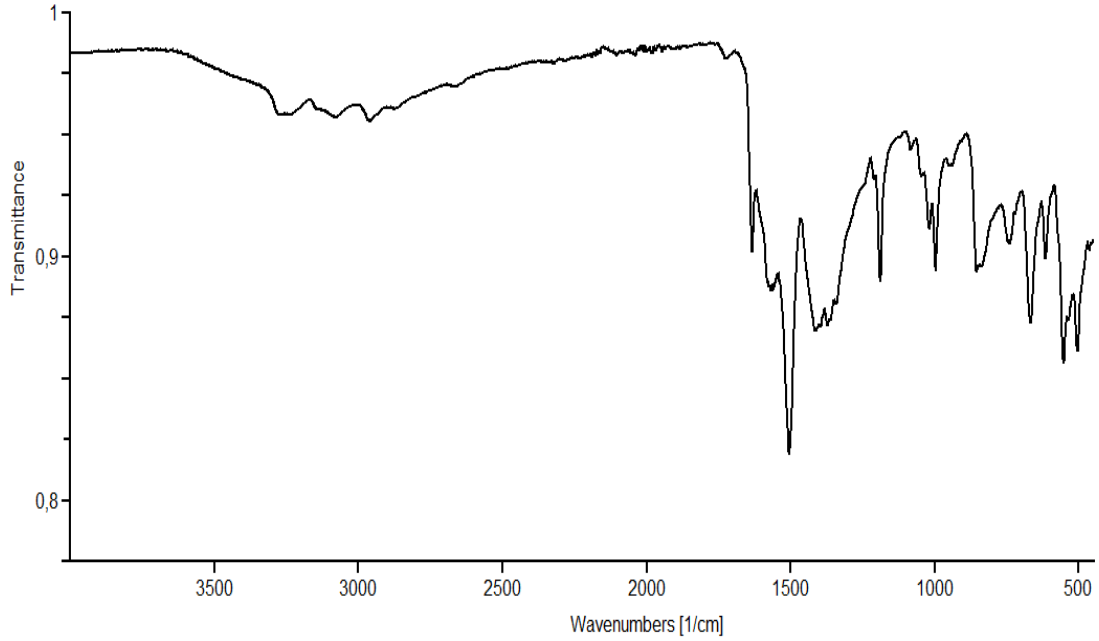
Ek Şekil 1. 1. Monooksim **(1)** bileşiğinin FT-IR spektrumu



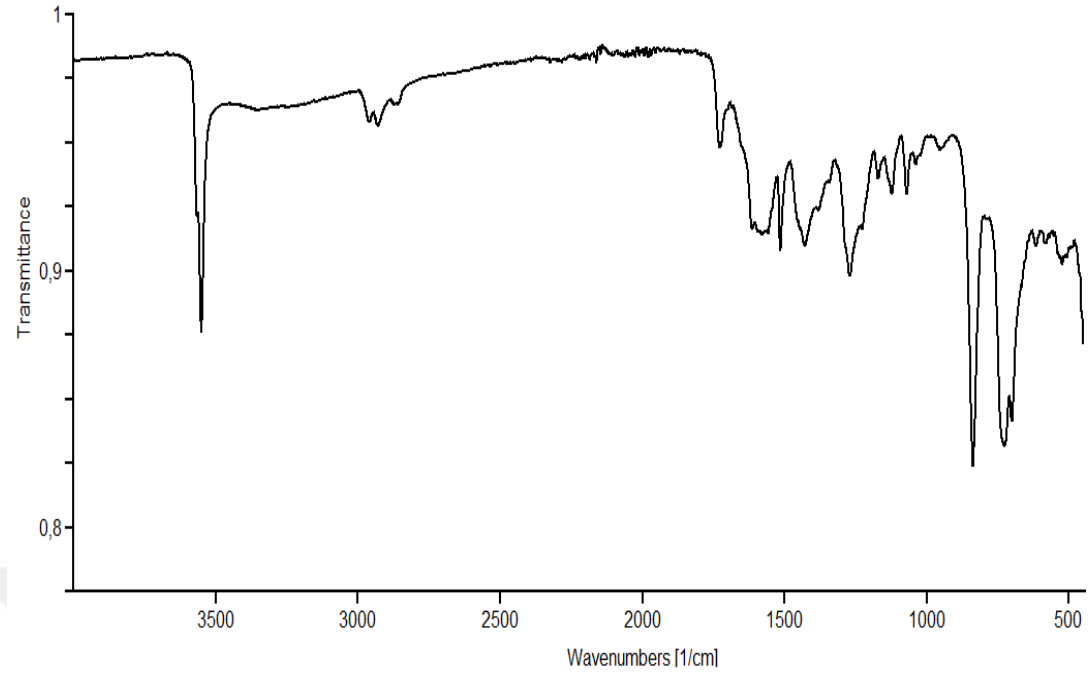
Ek Şekil 1. 2. Dioksim **(2)** ligandının FT-IR spektrumu



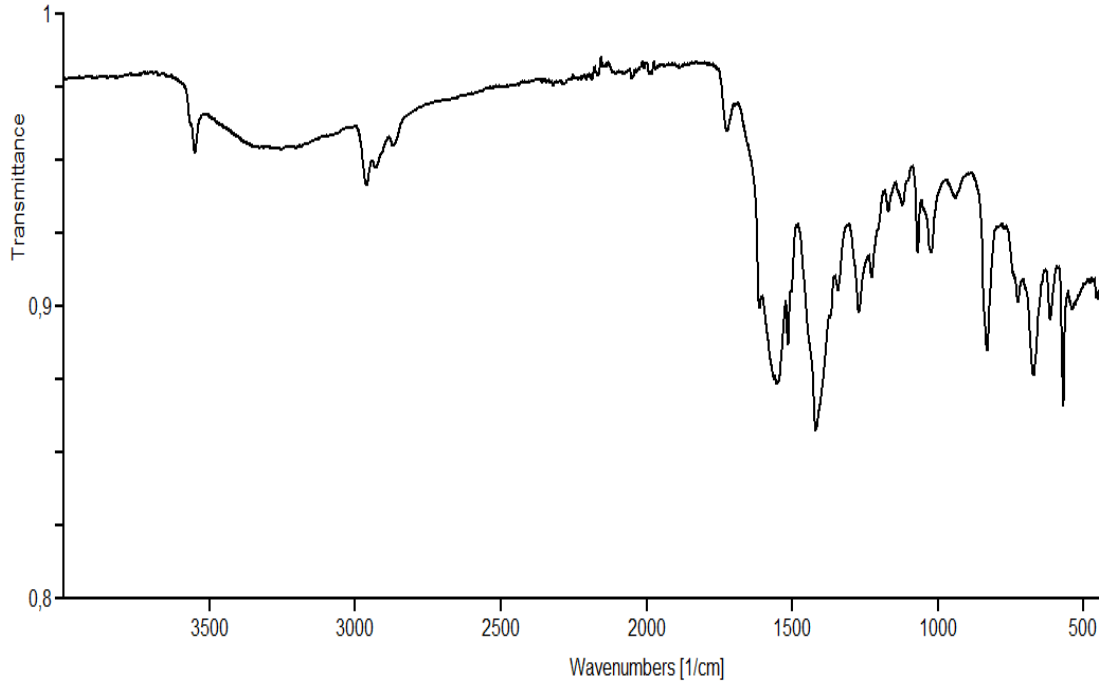
Ek Şekil 1. 3. $[(L_1H)_2ClCo(4\text{-}DAP)]$ **(3)** kobaloksim kompleksinin FT-IR spektrumu



Ek Şekil 1. 4. $[(L_1H)_2ClCo(4\text{-}HP)]$ **(4)** kobaloksim kompleksinin FT-IR spektrumu

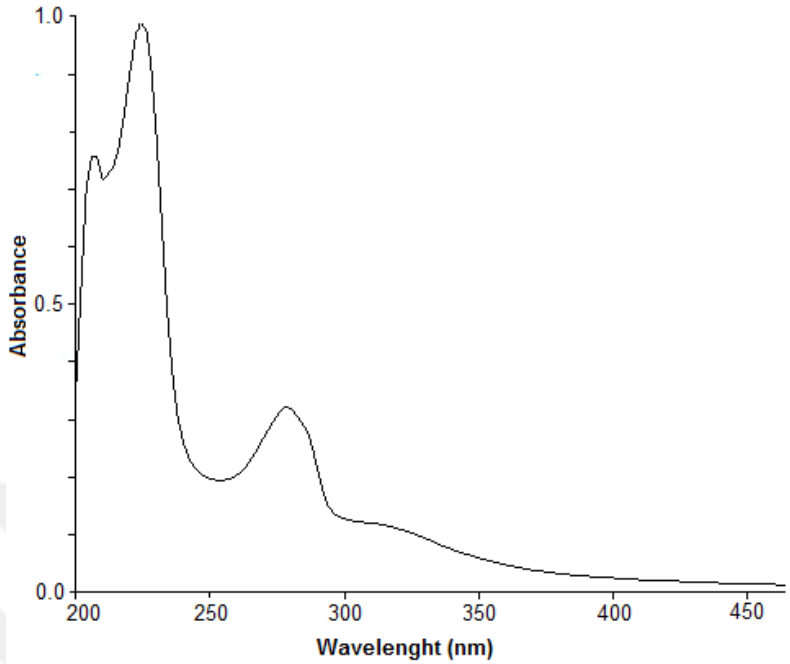


Ek Şekil 1. 5. $[(L_1H)_2ClCo(4\text{-}EP)]$ **(7)** kobaloksim kompleksinin FT-IR spektrumu

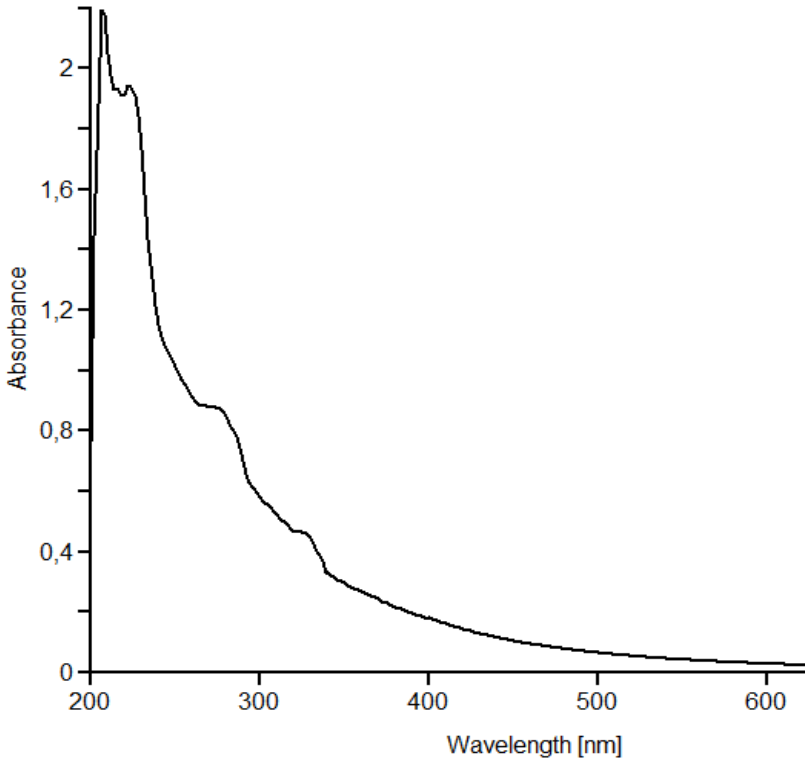


Ek Şekil 1. 6. $[(L_1H)_2ClCo(4\text{-}TBP)]$ **(8)** kobaloksim kompleksinin FT-IR spektrumu

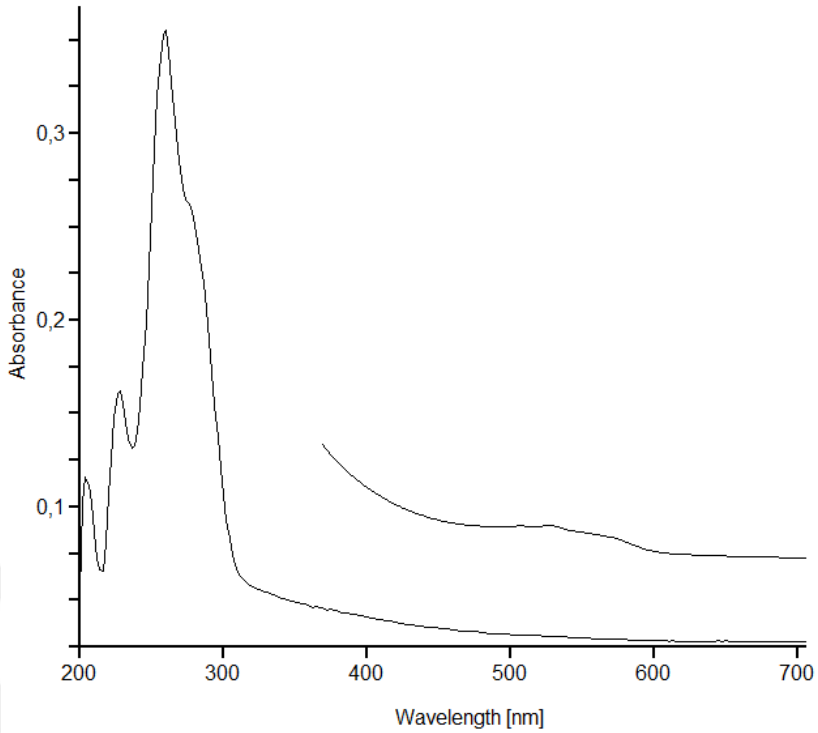
EK 2 Sentezlenen Bileşiklerin UV-Vis Spektrumları



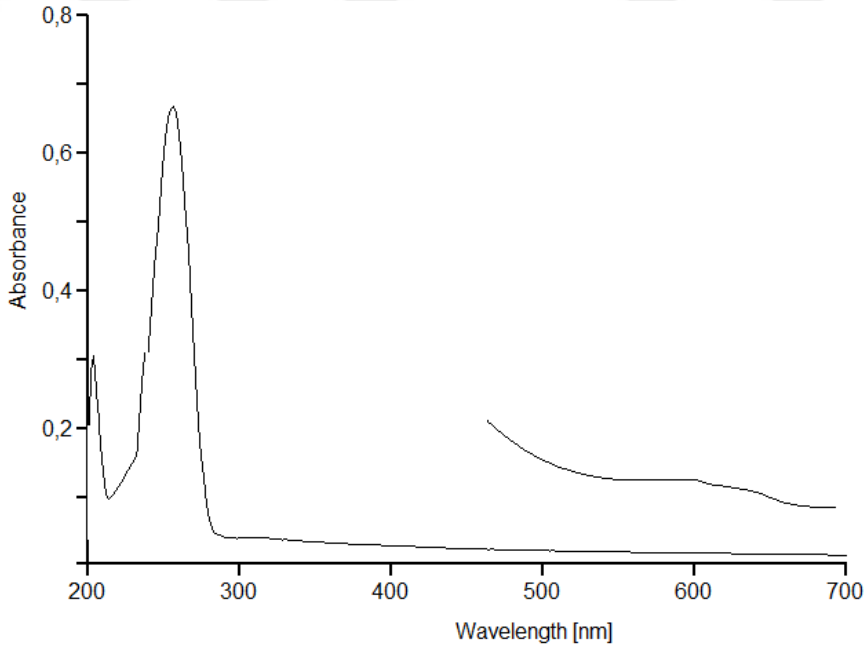
Ek Şekil 2. 1. Monooksim **(1)** bileşiğinin EtOH çözücüsündeki UV-Vis spektrumu



Ek Şekil 2. 2. Dioksim **(2)** bileşiğinin DMF çözücüsündeki UV-Vis spektrumu

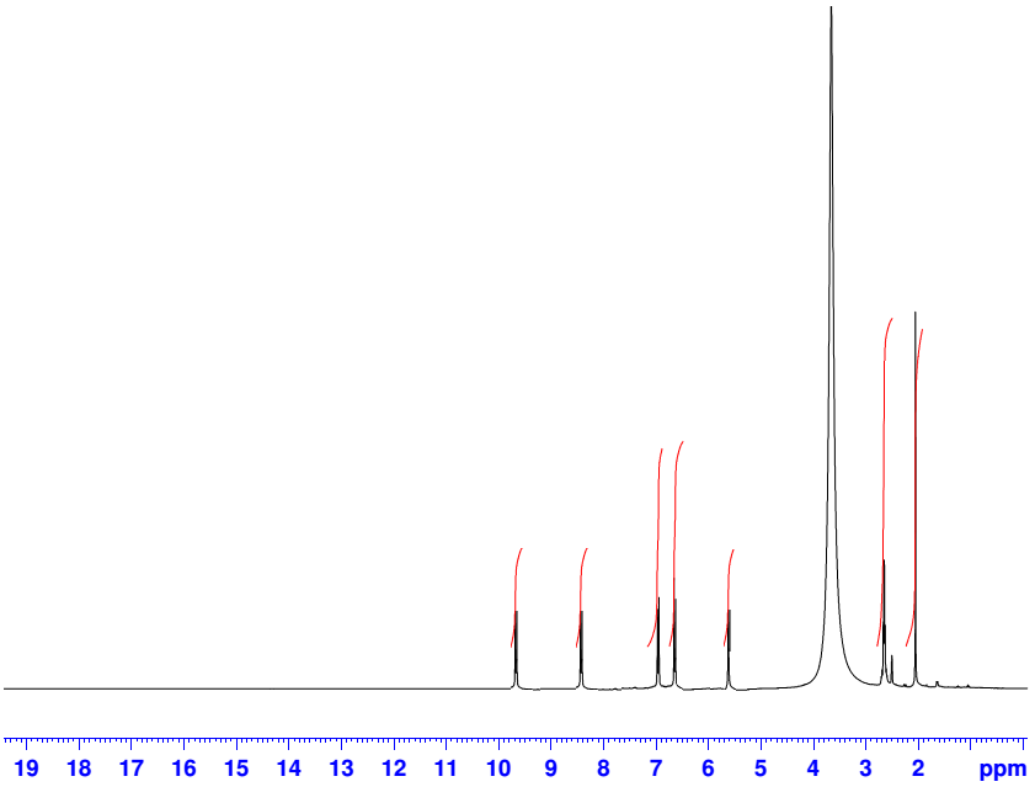


Ek Şekil 2. 3. $[(L_1H)_2ClCo(4\text{-}DAP)]$ **(3)** kompleksinin EtOH çözücüsündeki UV-Vis spektrumu

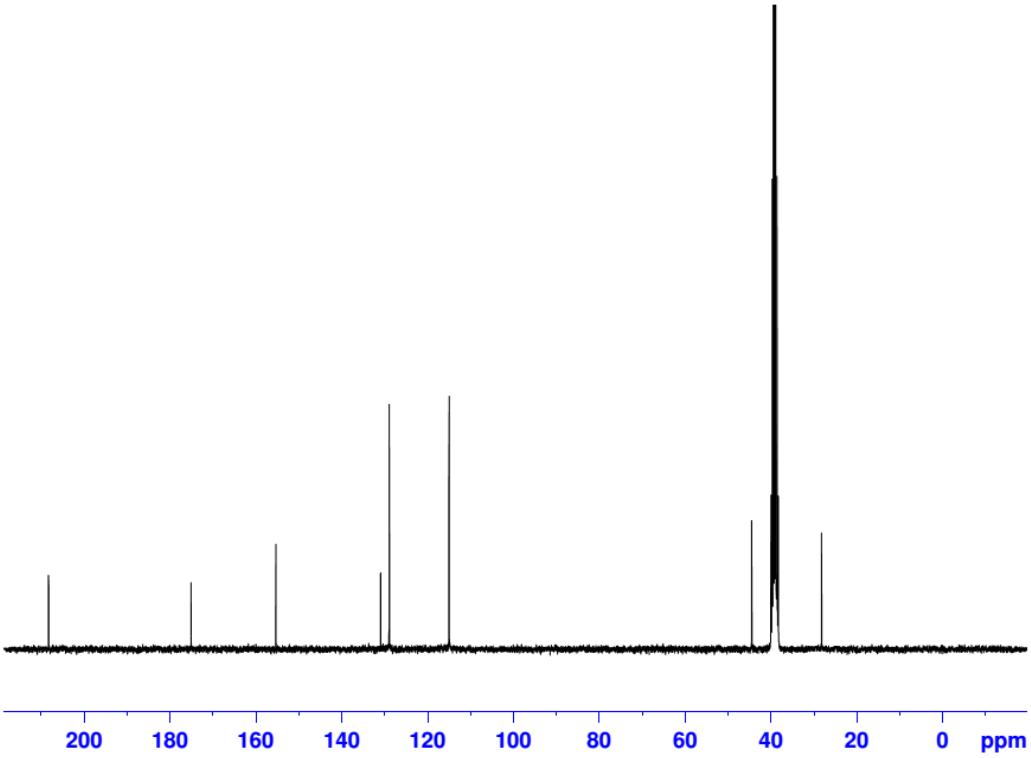


Ek Şekil 2. 4. $[(L_1H)_2ClCo(4\text{-}HP)]$ **(4)** kompleksinin DMF çözücüsündeki UV-Vis spektrumu

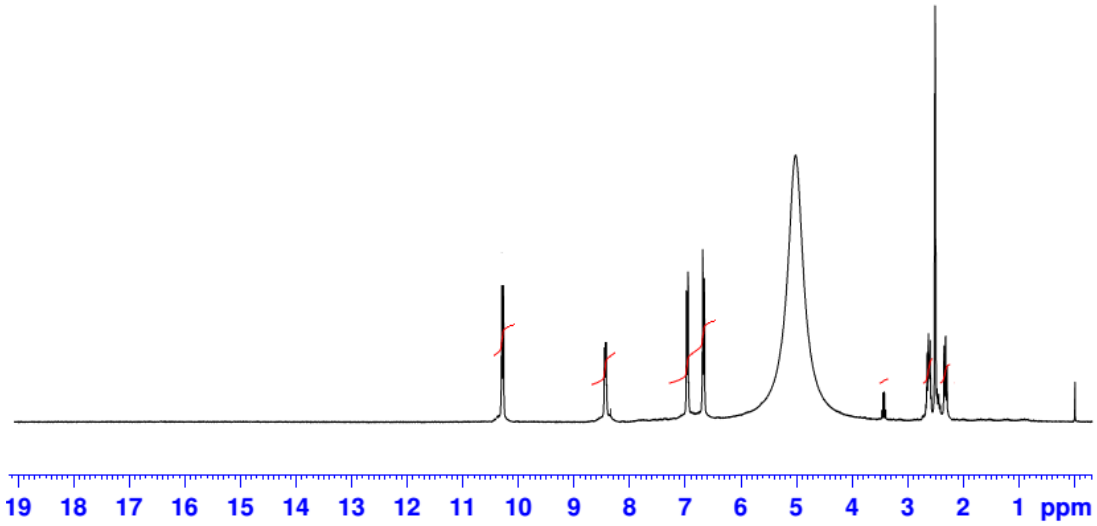
EK 3 Sentezlenen Bileşiklerin ^{1}H ve ^{13}C NMR Spektrumları



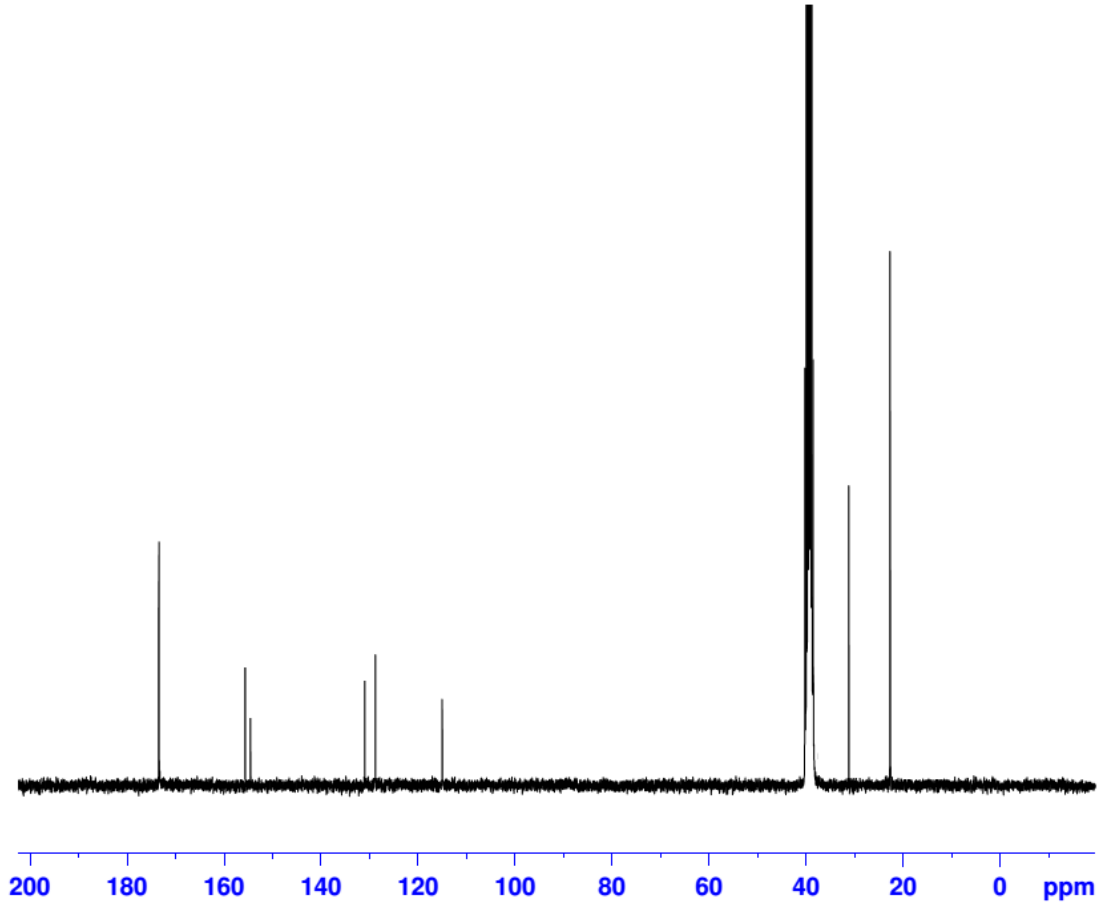
Ek Şekil 3. 1. Monooksim **(1)** bileşiğinin ^{1}H NMR spektrumu



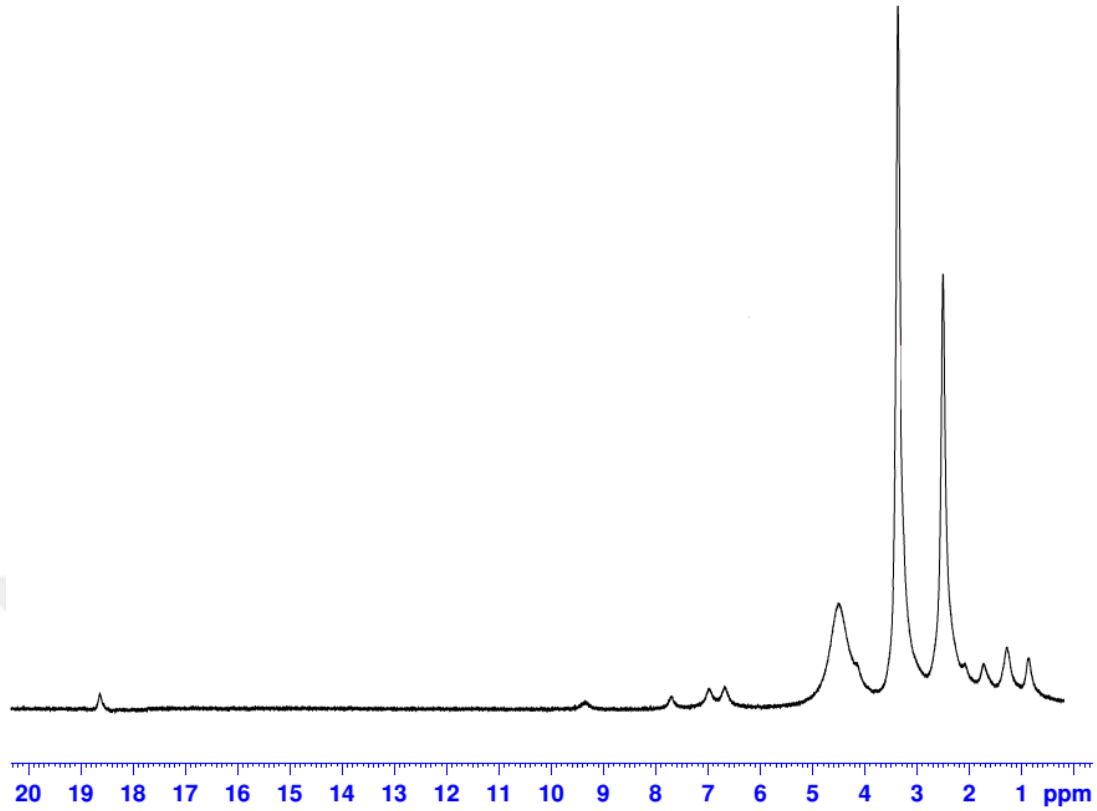
Ek Şekil 3. 2. Monooksim **(1)** bileşiğinin ^{13}C NMR spektrumu



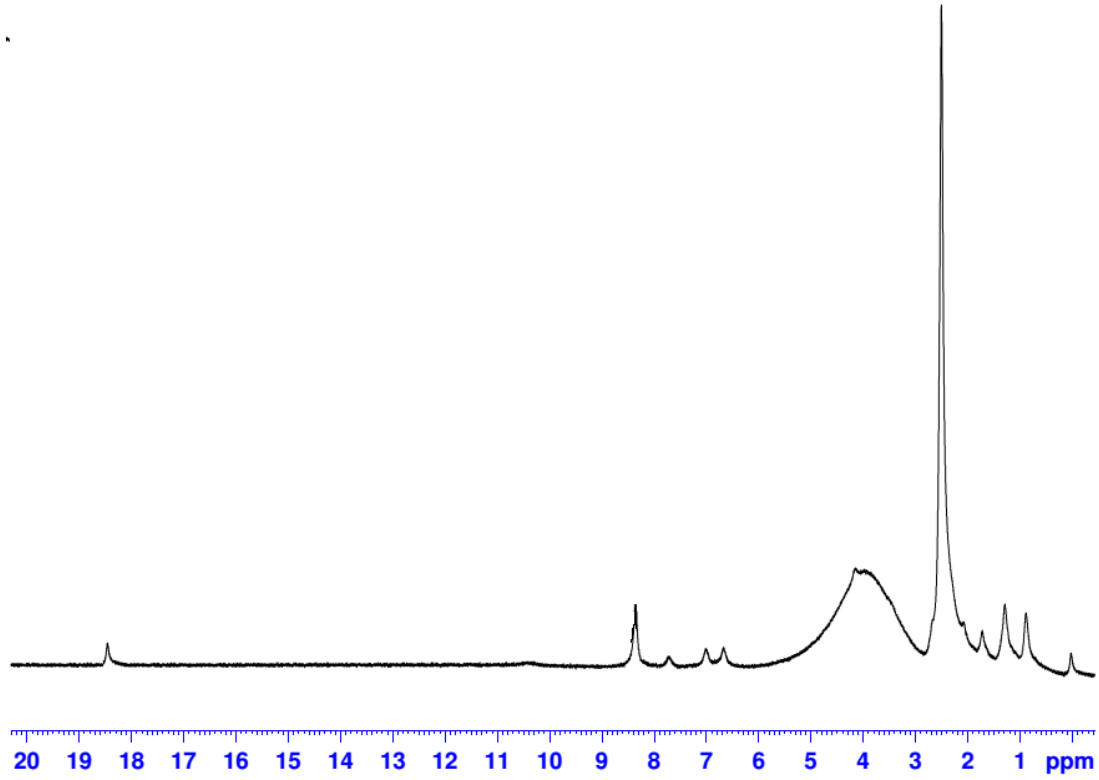
Ek Şekil 3. 3. Dioksim **(2)** ligandının ^{1}H NMR spektrumu



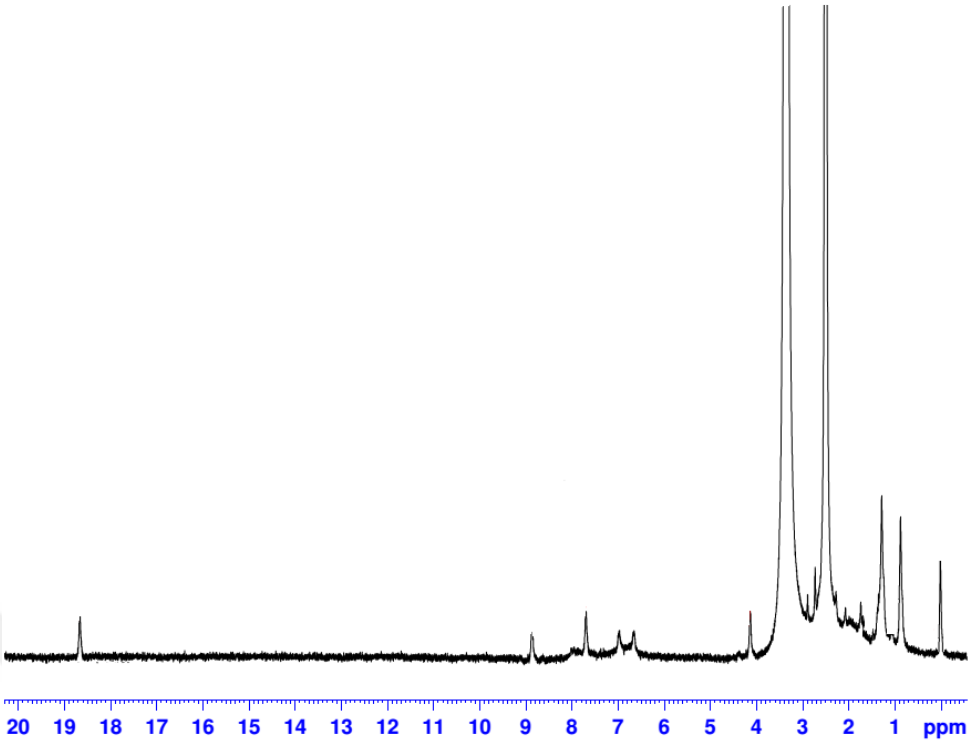
Ek Şekil 3. 4. Dioksim **(2)** ligandının ^{13}C NMR spektrumu



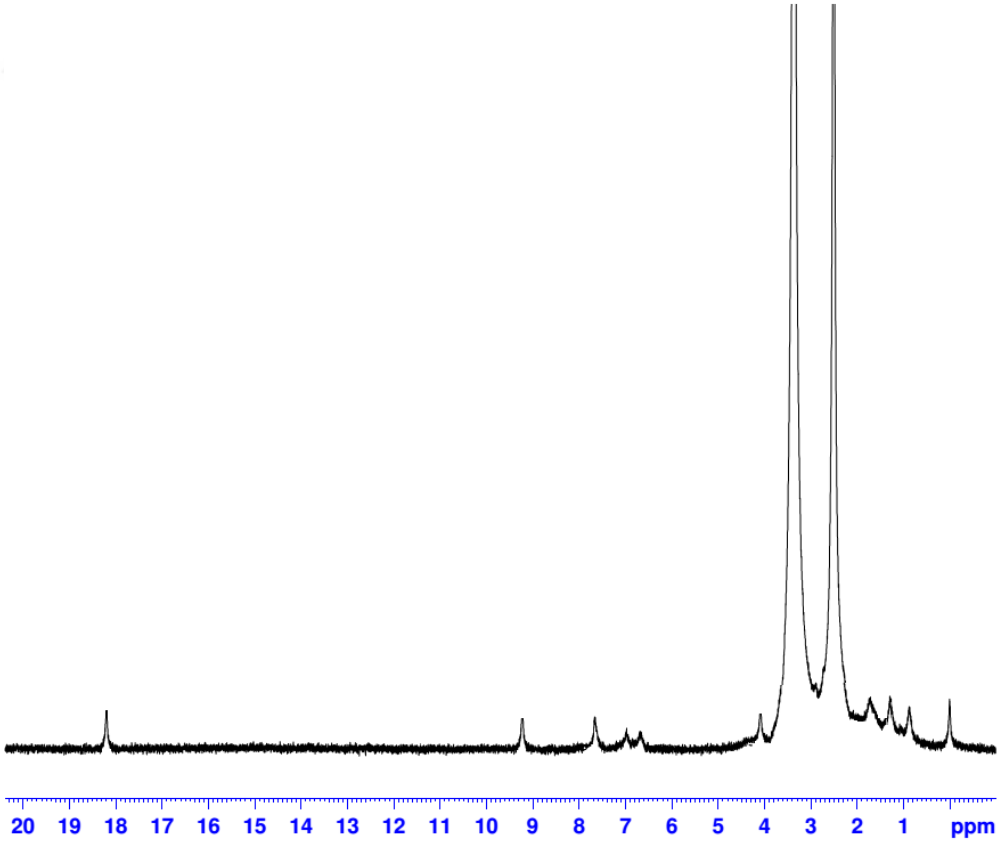
Ek Şekil 3. 5. $[(L_1H)_2ClCo(4\text{-}DAP)]$ **(3)** kompleksinin ^1H NMR spektrumu



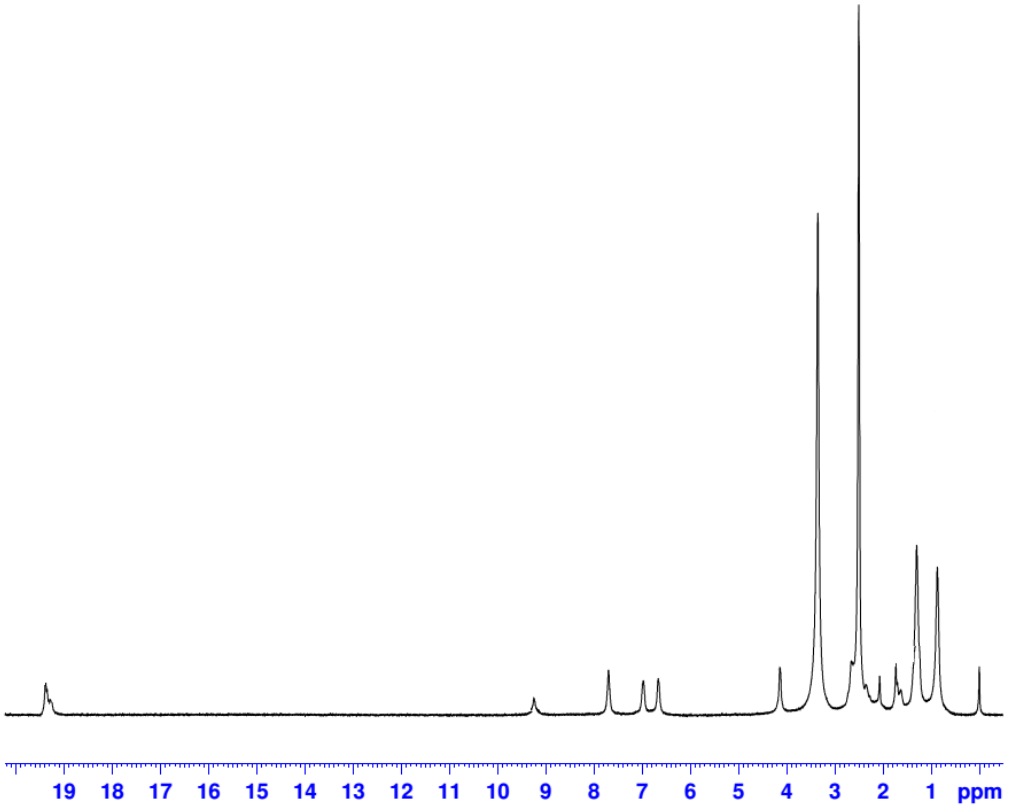
Ek Şekil 3. 6. $[(L_1H)_2ClCo(4\text{-}HP)]$ **(4)** kompleksinin ^1H NMR spektrumu



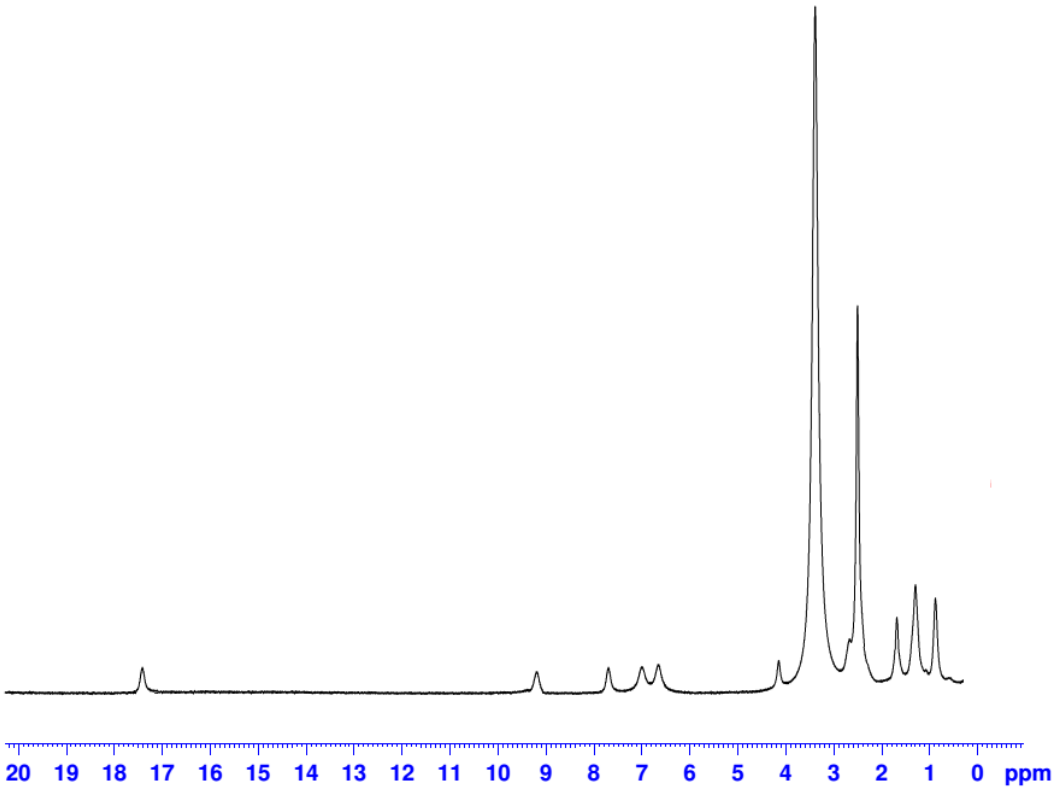
Ek Şekil 3. 7. $[(L_1H)_2ClCo(4\text{-}KP)]$ **(5)** kompleksinin ^1H NMR spektrumu



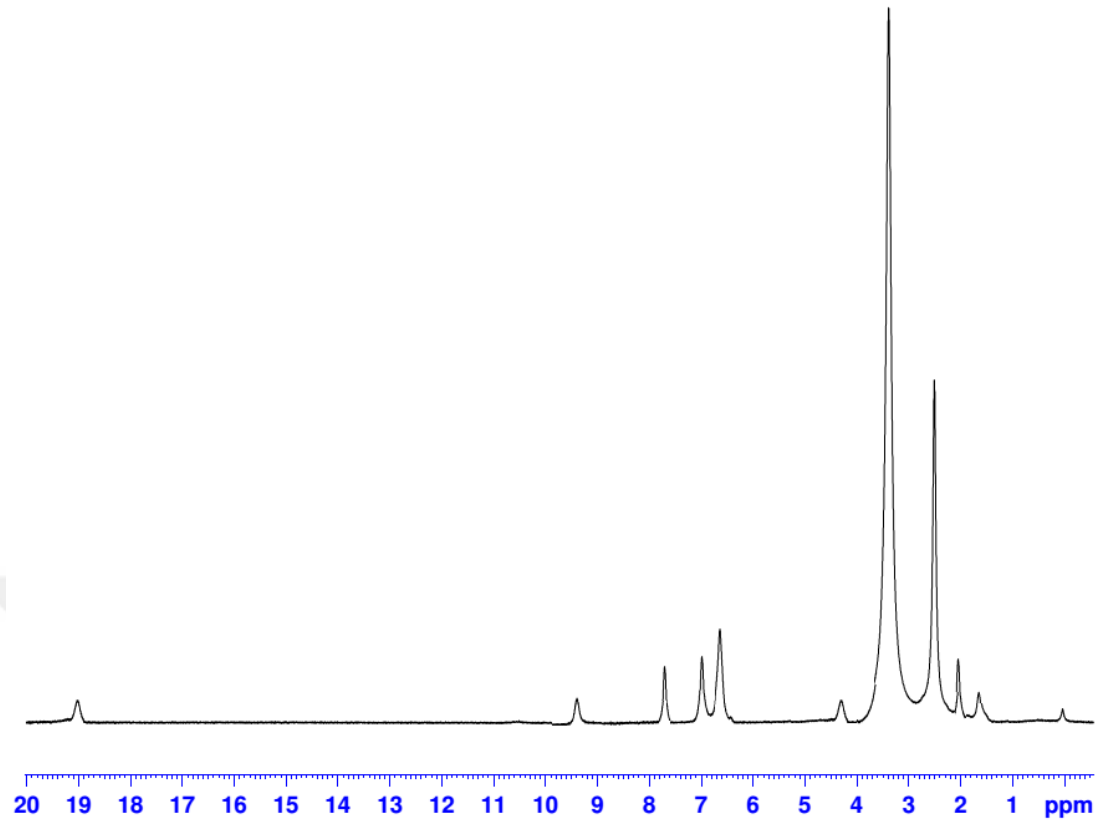
Ek Şekil 3. 8. $[(L_1H)_2ClCo(4\text{-}MP)]$ **(6)** kompleksinin ^1H NMR spektrumu



Ek Şekil 3. 9. $[(L_1H)_2ClCo(4\text{-}EP)]$ **(7)** kompleksinin ^1H NMR spektrumu

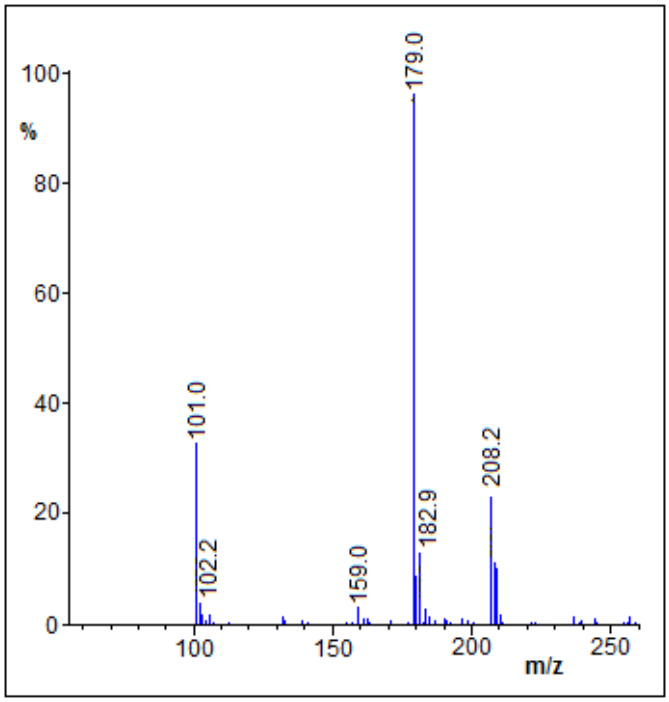


Ek Şekil 3. 10. $[(L_1H)_2ClCo(4\text{-}TBP)]$ **(8)** kompleksinin ^1H NMR spektrumu

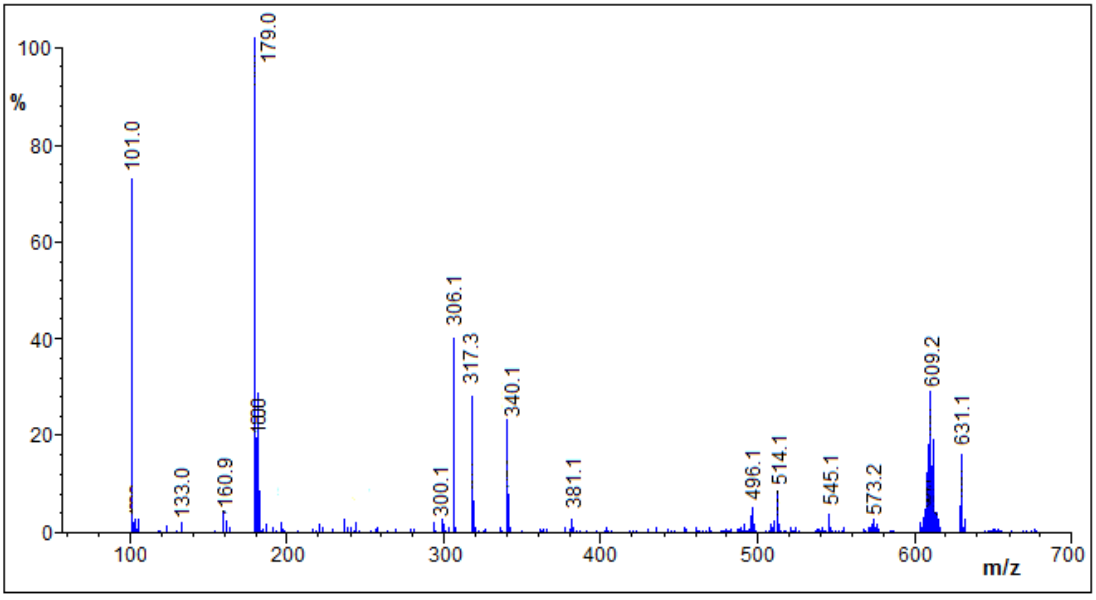


Ek Şekil 3. 11. $[(L_1H)_2ClCo(4\text{-}P)]$ **(9)** kompleksinin ^1H NMR spektrumu

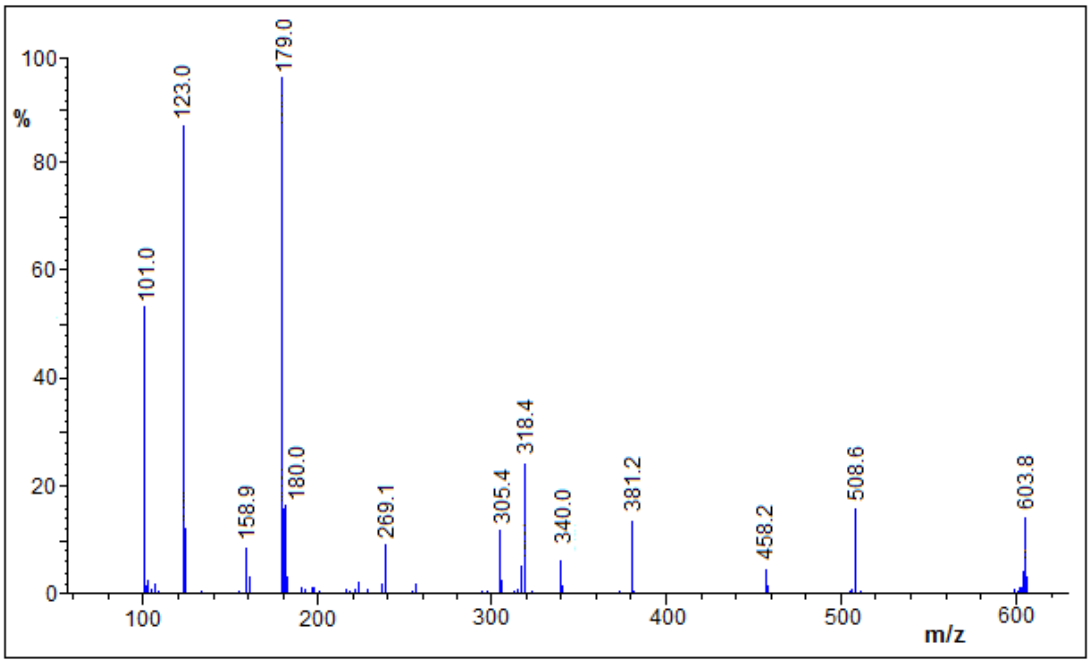
EK 4 Sentezlenen Bileşiklerin LC-MS Spektrumları



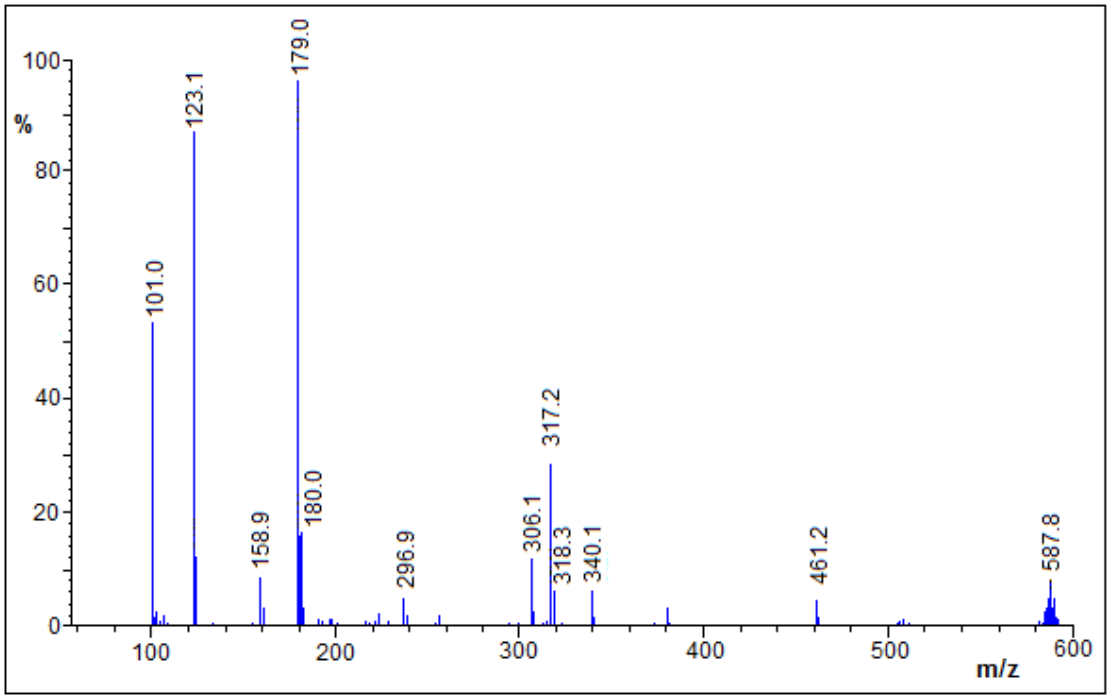
Ek Şekil 4. 1. Asimetrik dioksim **(2)** ligandının LC-MS spektrumu



Ek Şekil 4. 2. $[(L_1H)_2ClCo(4\text{-}DAP)]$ **(3)** kompleksinin LC-MS spektrumu



Ek Şekil 4. 3. $[(L_1H)_2ClCo(4\text{-}HP)]$ **(4)** kompleksinin LC-MS spektrumu



Ek Şekil 4. 4. $[(L_1H)_2ClCo(4\text{-}P)]$ **(9)** kompleksinin LC-MS spektrumu