

T.C.
FIRAT ÜNİVERSİTESİ
FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ

**1,10-FENANTROLİNİN İMİDAZOL TÜREVLERİ İLE BAZI
GEÇİŞ METAL KOMPLEKSLERİNİN SENTEZİ VE
İNCELENMESİ**

Mesut GÖMLEKSİZ

DOKTORA TEZİ
KİMYA ANABİLİM DALI

ELAZIĞ, 2007

T.C.
FIRAT ÜNİVERSİTESİ
FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ

**1,10-FENANTROLİNİN İMİDAZOL TÜREVLERİ İLE BAZI
GEÇİŞ METAL KOMPLEKSLERİNİN SENTEZİ VE
İNCELENMESİ**

Mesut GÖMLEKSİZ

Doktora Tezi
Kimya Anabilim Dalı

Bu tez, 21/05/2007 tarihinde aşağıda belirtilen jüri tarafından oybirliği/oyçokluğu ile başarılı / başarısız olarak değerlendirilmiştir.

Danışman: Prof. Dr. Cihan ALKAN

Üye: Prof. Dr. Mustafa BOYBAY

Üye: Prof. Dr. Mustafa ARSLAN

Üye: Prof. Dr. Yusuf ATICI

Üye: Doç. Dr. Hamdi TEMEL

Bu tezin kabulü, Fen Bilimleri Enstitüsü Yönetim Kurulu'nun/...../..... tarih ve sayılı kararıyla onaylanmıştır.

TEŞEKKÜR

Bu çalıőmanın planlanması ve yürütülmesinde, çalıőmalarım süresince benden her türlü ilgi ve hoşgörüsünü esirgemeyen tez danışmanım Sayın Prof. Dr. Cihan ALKAN'na teşekkürü bir borç bilirim.

Doktora çalıőmam süresince benden yardımlarını esirgemeyen Kimya Bölümü'ndeki bütün hocalarıma teşekkür ederim.

Mesut GÖMLEKSİZ

İÇİNDEKİLER

	<u>Sayfa No</u>
İÇİNDEKİLER	I
ŞEKİLLERİN LİSTESİ	IV
TABLoların LİSTESİ.....	VII
ÖZET	IX
ABSTRACT.....	X
1. GİRİŞ	1
2. GENEL BİLGİLER	2
2.1. İmidazoller	2
2.1.1. İmidazollerin Genel Özellikleri.....	2
2.1.1.1. Adlandırma ve Tautomerlik.....	2
2.1.1.2. İmidazol Halkasının Bazlık Özelliği	2
2.1.1.3. İmidazolün Fiziksel Özellikleri	3
2.1.2. İmidazol ve Türevlerinin Sentez Yöntemleri.....	3
2.1.2.1. α -Dikarbonil Bileşiklerinden.....	3
2.1.2.2. Glioksal, Amonyak, Formaldehit Karışımının Isıtılmasından.....	4
2.1.2.3. α -Halogenoketonlardan.....	4
2.1.2.4. α -Aminoketonlardan	5
2.1.2.5. 1,2-Diaminlerin Karboksilli Asitlerle Reaksiyonundan.....	5
2.1.2.6. 1,2-Diaminlerin Aldehitlerle Reaksiyonundan.....	5
2.1.3. İmidazol ve Türevlerinin Literatürdeki Önemi	6
2.2. 1,10-Fenantrolin ve Türevleri	7
3. MATERYAL VE METOD	11
3.1. Kullanılan Araç ve Gereçler	11
3.2. Kullanılan Kimyasal Malzemeler	11
3.3. Çözücülerin Saflaştırılması.....	11
3.3.1. Metanolün Saflaştırılması.....	11
3.3.2. Etanolün Saflaştırılması	11
3.4. Analiz ve Ölçümler.....	12
3.4.1. Spektroskopik Ölçümler.....	12
3.4.2. Manyetik Süseptibilite Ölçümleri.....	12
3.4.3. Komplekslerin Molar İletkenlik Ölçümleri	12
3.4.4. Termal Özelliklerin İncelenmesi.....	12
3.5. Deneysel Kısım	13

3.5.1. 1,10-Fenantrolin 5,6-dionun Sentezi	13
3.5.2. 2-(2-metoksifenil)-1H-imidazo[4,5-f][1,10]fenantrolin (L ₁) Ligandının Sentezi	13
3.5.3. 2-p-tolil-1H-imidazo[4,5-f][1,10]fenantrolin (L ₂) Ligandının Sentezi.....	14
3.5.4. 4-Bromo-2-(1H-imidazo[4,5-f][1,10]fenantrolin-2-il)fenol (L ₃) Ligandının Sentezi.....	14
3.5.5. 2-(1H-imidazo[4,5-f][1,10]fenantrolin-2-il)-5-metoksifenol (L ₄) Ligandının Sentezi.....	15
3.5.6. [Cu ₂ (L ₁) ₂ Cl ₄]. H ₂ O Kompleksinin Sentezi	15
3.5.7. Ni ₂ (L ₁) ₂ Cl ₄ .H ₂ O Kompleksinin Sentezi	15
3.5.8. [Co(L ₁) ₂ Cl ₂].2H ₂ O Kompleksinin Sentezi.....	15
3.5.9. [Cd ₂ (L ₁) ₂ Cl ₄] Kompleksinin Sentezi.....	16
3.5.10. [Cu(L ₂) ₂ Cl ₂].2H ₂ O Kompleksinin Sentezi.....	16
3.5.11. Ni(L ₂) ₂ Cl ₂ .2H ₂ O Kompleksinin Sentezi.....	16
3.5.12. [Co(L ₂) ₂ Cl ₂].H ₂ O Kompleksinin Sentezi.....	16
3.5.13. [Cd ₂ (L ₂) ₂ Cl ₄] Kompleksinin Sentezi	17
3.5.14. [Cu(L ₃) ₂ Cl ₂] Kompleksinin Sentezi.....	17
3.5.15. [Ni ₂ (L ₃) ₂ Cl ₄] Kompleksinin Sentezi	17
3.5.16. [Co(L ₃) ₂ Cl ₂].H ₂ O Kompleksinin Sentezi	17
3.5.17. [Cd(L ₃) ₂ Cl ₂] Kompleksinin Sentezi.....	17
3.5.18. [Cu(L ₄) ₂ Cl ₂] Kompleksinin Sentezi.....	18
3.5.19. [Ni(L ₄) ₂ (H ₂ O) ₂].Cl ₂ .H ₂ O Kompleksinin Sentezi	18
3.5.20. [Co(L ₄) ₂ Cl ₂].H ₂ O Kompleksinin Sentezi.....	18
3.5.21. [Cd(L ₄) ₂ Cl ₂] Kompleksinin Sentezi.....	18
4. BULGULAR VE TARTIŞMA	20
4.1. 1,10-Fenantrolin-5,6-dionun Karakterizasyonu	20
4.2. 2-(2-metoksifenil)-1H-imidazo[4,5-f][1,10]fenantrolin (L ₁) Ligandının Karakterizasyonu	20
4.3. 2-p-tolil-1H-imidazo[4,5-f][1,10]fenantrolin (L ₂) Ligandının Karakterizasyonu	23
4.4. 4-Bromo-2-(1H-imidazo[4,5-f][1,10]fenantrolin-2-il)fenol (L ₃) Ligandının Karakterizasyonu	25
4.5. 2-(1H-imidazo[4,5-f][1,10]fenantrolin-2-il)-5-metoksifenol (L ₄) Ligandının Karakterizasyonu	27

4.6. [Cu ₂ (L ₁) ₂ Cl ₄].H ₂ O Kompleksinin Karakterizasyonu.....	29
4.7. Ni ₂ (L ₁) ₂ Cl ₄].H ₂ O Kompleksinin Karakterizasyonu.....	32
4.8. [Co(L ₁) ₂ Cl ₂].2H ₂ O Kompleksinin Karakterizasyonu	34
4.9. [Cd ₂ (L ₁) ₂ Cl ₄] Kompleksinin Karakterizasyonu.....	37
4.10. [Cu(L ₂) ₂ Cl ₂].2H ₂ O Kompleksinin Karakterizasyonu	39
4.11. Ni(L ₂) ₂ Cl ₂].2H ₂ O Kompleksinin Karakterizasyonu	42
4.12. [Co(L ₂) ₂ Cl ₂].H ₂ O Kompleksinin Karakterizasyonu	44
4.13. [Cd ₂ (L ₂) ₂ Cl ₄] Kompleksinin Karakterizasyonu.....	47
4.14. [Cu(L ₃) ₂ Cl ₂] Kompleksinin Karakterizasyonu	49
4.15. [Ni ₂ (L ₃) ₂ Cl ₄] Kompleksinin Karakterizasyonu	51
4.16. [Co(L ₃) ₂ Cl H ₂ O]Cl Kompleksinin Karakterizasyonu.....	53
4.17. [Cd(L ₃) ₂ Cl ₂] Kompleksinin Karakterizasyonu	56
4.18. [Cu(L ₄) ₂ Cl ₂] Kompleksinin Karakterizasyonu	58
4.19. [Ni(L ₄) ₂ (H ₂ O) ₂]Cl ₂ .H ₂ O Kompleksinin Karakterizasyonu.....	60
4.20. [Co(L ₄) ₂ Cl ₂].H ₂ O Kompleksinin Karakterizasyonu.....	63
4.21. [Cd(L ₄) ₂ Cl ₂] Kompleksinin Karakterizasyonu	66
KAYNAKLAR.....	68

ŞEKİLLERİN LİSTESİ

	<u>Sayfa No</u>
Şekil 2.1. İmidazol halkasının numaralandırılması.....	2
Şekil 2.2. İmidazol halkasında tautomerlik.....	2
Şekil 2.3. İmidazol halkasının protonlanması.....	3
Şekil 2.4. İmidazol anyon'unun gösterimi.....	3
Şekil 2.5. İmidazol halkasında hidrojen bağlarının oluşumu.....	3
Şekil 2.6. α -Dikarbonil bileşiklerinden imidazol eldesi.....	4
Şekil 2.7. Glioksaldan imidazol eldesi.....	4
Şekil 2.8. α -Halogenoketonlardan imdazol eldesi.....	4
Şekil 2.9. α -Aminoketonlardan imidazol eldesi.....	5
Şekil 2.10. 1,2-diaminlerin karboksilli asitlerle reaksiyonundan imidazol eldesi.....	5
Şekil 2.11. 1,2-diaminlerin aldehitlerle reaksiyonundan imidazol eldesi.....	5
Şekil 2.12. 1,10-fenantrolinin açık formülü.....	7
Şekil 2.13. tpphz ligandının yapısı.....	7
Şekil 2.14. $[\text{Ru}(\text{phen})_2(6\text{-R-dppz})]^{+2}$ (R= -OH, -NO ₂) kompleksinin yapısı.....	8
Şekil 2.15. 1,3-bis(1,10) fenantrolin-(5,6-d) imidazol-2-il benzen bileşiğinin yapısı.....	8
Şekil 2.16. $[(\text{VO}_2)(\text{IPHTA})(\text{phen})_2]\text{SO}_4$ kompleksinin yapısı.....	8
Şekil 2.17. $[\text{Ni}(\text{dmp})\text{Cl}_2]_2$ kompleksinin yapısı.....	9
Şekil 2.18. $[\text{Ni}(\text{dmp})\text{Br}_2]_2$ kompleksinin yapısı.....	9
Şekil 2.19. $[\text{Cu}_2(\text{phen})_2\text{Cl}_4]$ kompleksinin yapısı.....	9
Şekil 2.20. $(\text{CuL}^3\text{Cl})_2$ kompleksinin yapısı.....	10
Şekil 2.21. Oksim türevi ve fenantrolin ligandlarının Cu(II) kompleksinin yapısı.....	10
Şekil 4.1. 1,10- fenantrolin-5,6-dionun yapısı.....	20
Şekil 4.2. 1,10-fenantrolin-5,6-dion bileşiğinin IR spektrumu.....	20
Şekil 4.3. 2-(2-metoksifenil)-1H-imidazo[4,5-f][1,10]fenantrolin (L ₁) ligandının yapısı.....	20
Şekil 4.4. L ₁ ligandının IR spektrumu.....	21
Şekil 4.5. L ₁ ligandının ¹ H-NMR spektrumu.....	22
Şekil 4.6. L ₁ ligandının UV-görünür bölge spektrumları.....	22
Şekil 4.7. 2-p-tolil-1H-imidazo[4,5-f][1,10]fenantrolin (L ₂) ligandının yapısı.....	23
Şekil 4.8. L ₂ ligandının IR spektrumu.....	23
Şekil 4.9. L ₂ ligandının ¹ H-NMR spektrumu.....	24
Şekil 4.10. L ₂ ligandının UV-görünür bölge spektrumları.....	24
Şekil 4.11. 4-bromo-2-(1H-imidazo[4,5-f][1,10]fenantrolin-2-il)fenol (L ₃) ligandının yapısı.....	25

Şekil 4.12. L ₃ ligandının IR spektrumu.....	25
Şekil 4.13. L ₃ ligandının ¹ H-NMR spektrumu	26
Şekil 4.14. L ₃ ligandının UV-görünür bölge spektrumları.....	27
Şekil 4.15. 2-(1H-imidazo[4,5-f][1,10]fenantrolin-2-il)-5-metoksifenol (L ₄) ligandının yapısı.....	27
Şekil 4.16. L ₄ ligandının IR spektrumu.....	28
Şekil 4.17. L ₄ ligandının ¹ H-NMR spektrumu	28
Şekil 4.18. L ₄ ligandının UV-görünür bölge spektrumları.....	29
Şekil 4.19. [Cu ₂ (L ₁) ₂ Cl ₄].H ₂ O kompleksinin yapısı.....	29
Şekil 4.20. [Cu ₂ (L ₁) ₂ Cl ₄].H ₂ O kompleksinin IR spektrumu.....	29
Şekil 4.21. [Cu ₂ (L ₁) ₂ Cl ₄].H ₂ O kompleksinin UV-görünür bölge spektrumları.....	31
Şekil 4.22. [Cu ₂ (L ₁) ₂ Cl ₄].H ₂ O kompleksinin TGA eğrisi	31
Şekil 4.23. Ni ₂ (L ₁) ₂ Cl ₄].H ₂ O kompleksinin yapısı.....	32
Şekil 4.24. Ni ₂ (L ₁) ₂ Cl ₄].H ₂ O kompleksinin IR spektrumu.....	32
Şekil 4.25. [Ni ₂ (L ₁) ₂ Cl ₄].H ₂ O kompleksinin UV-görünür bölge spektrumları	34
Şekil 4.26. [Ni ₂ (L ₁) ₂ Cl ₄].H ₂ O kompleksinin TGA eğrisi	34
Şekil 4.27. [Co(L ₁) ₂ Cl ₂].2H ₂ O kompleksinin yapısı	34
Şekil 4.28. [Co(L ₁) ₂ Cl ₂].2H ₂ O kompleksinin IR spektrumu	35
Şekil 4.29. [Co(L ₁) ₂ Cl ₂].2H ₂ O kompleksinin UV-görünür bölge spektrumları.....	36
Şekil 4.30. [Co(L ₁) ₂ Cl ₂].2H ₂ O kompleksinin TGA eğrisi.....	36
Şekil 4.31. [Cd ₂ (L ₁) ₂ Cl ₄] ve tek merkezli kompleks için önerilen yapılar	37
Şekil 4.32. [Cd ₂ (L ₁) ₂ Cl ₄] kompleksinin IR spektrumu.....	37
Şekil 4.33. [Cd ₂ (L ₁) ₂ Cl ₄] kompleksinin TGA eğrisi	39
Şekil 4.34. [Cu(L ₂) ₂ Cl ₂].2H ₂ O kompleksinin yapısı	39
Şekil 4.35. [Cu(L ₂) ₂ Cl ₂].2H ₂ O kompleksinin IR spektrumu.....	39
Şekil 4.36. [Cu(L ₂) ₂ Cl ₂].2H ₂ O kompleksinin UV-görünür bölge spektrumları.....	41
Şekil 4.37. [Cu(L ₂) ₂ Cl ₂].2H ₂ O kompleksinin TGA eğrisi.....	41
Şekil 4.38. [Ni(L ₂) ₂ Cl ₂].2H ₂ O kompleksinin yapısı.....	42
Şekil 4.39. [Ni(L ₂) ₂ Cl ₂].2H ₂ O kompleksinin IR spektrumu.....	42
Şekil 4.40. [Ni(L ₂) ₂ Cl ₂].2H ₂ O kompleksinin UV-görünür bölge spektrumları.....	44
Şekil 4.41. [Ni(L ₂) ₂ Cl ₂].2H ₂ O kompleksinin TGA eğrisi	44
Şekil 4.42. [Co(L ₂) ₂ Cl ₂].H ₂ O kompleksinin yapısı	44
Şekil 4.43. [Co(L ₂) ₂ Cl ₂].H ₂ O kompleksinin IR spektrumu	45
Şekil 4.44. [Co(L ₂) ₂ Cl ₂].H ₂ O kompleksinin UV-görünür bölge spektrumları	46
Şekil 4.45. [Co(L ₂) ₂ Cl ₂].H ₂ O kompleksinin TGA eğrisi.....	46

Şekil 4.46. $[\text{Cd}_2(\text{L}_2)_2\text{Cl}_4]$ ve tek merkezli kompleks için önerilen yapılar	47
Şekil 4.47. $[\text{Cd}_2(\text{L}_2)_2\text{Cl}_4]$ kompleksinin IR spektrumu.....	47
Şekil 4.48. $[\text{Cd}_2(\text{L}_2)_2\text{Cl}_4]$ kompleksinin TGA eğrisi	48
Şekil 4.49. $[\text{Cu}(\text{L}_3)_2\text{Cl}_2]$ kompleksinin yapısı	49
Şekil 4.50. $[\text{Cu}(\text{L}_3)_2\text{Cl}_2]$ kompleksinin IR spektrumu	49
Şekil 4.51. $[\text{Cu}(\text{L}_3)_2\text{Cl}_2]$ kompleksinin UV-görünür bölge spektrumları	50
Şekil 4.52. $[\text{Cu}(\text{L}_3)_2\text{Cl}_2]$ kompleksinin TGA eğrisi.....	51
Şekil 4.53. $[\text{Ni}_2(\text{L}_3)_2\text{Cl}_4]$ kompleksinin yapısı.....	51
Şekil 4.54. $[\text{Ni}_2(\text{L}_3)_2\text{Cl}_4]$ kompleksinin IR spektrumu	51
Şekil 4.55. $[\text{Ni}_2(\text{L}_3)_2\text{Cl}_4]$ kompleksinin UV-görünür bölge spektrumları	53
Şekil 4.56. $[\text{Ni}_2(\text{L}_3)_2\text{Cl}_4]$ kompleksinin TGA eğrisi	53
Şekil 4.57. $[\text{Co}(\text{L}_3)_2\text{Cl H}_2\text{O}]\text{Cl}$ kompleksinin yapısı	53
Şekil 4.58. $[\text{Co}(\text{L}_3)_2\text{Cl H}_2\text{O}]\text{Cl}$ kompleksinin IR spektrumu.....	54
Şekil 4.59. $[\text{Co}(\text{L}_3)_2\text{Cl H}_2\text{O}]\text{Cl}$ kompleksinin UV-görünür bölge spektrumları	55
Şekil 4.60. $[\text{Co}(\text{L}_3)_2\text{Cl H}_2\text{O}]\text{Cl}$ kompleksinin TGA eğrisi.....	56
Şekil 4.61. $[\text{Cd}(\text{L}_3)_2\text{Cl}_2]$ kompleksinin yapısı	56
Şekil 4.62. $[\text{Cd}(\text{L}_3)_2\text{Cl}_2]$ kompleksinin IR spektrumu	56
Şekil 4.63. $[\text{Cd}(\text{L}_3)_2\text{Cl}_2]$ kompleksinin TGA şekli	58
Şekil 4.64. $[\text{Cu}(\text{L}_4)_2\text{Cl}_2]$ kompleksinin yapısı	58
Şekil 4.65. $[\text{Cu}(\text{L}_4)_2\text{Cl}_2]$ kompleksinin IR spektrumu	58
Şekil 4.66. $[\text{Cu}(\text{L}_4)_2\text{Cl}_2]$ kompleksinin UV-görünür bölge spektrumları	60
Şekil 4.67. $[\text{Cu}(\text{L}_4)_2\text{Cl}_2]$ kompleksinin TGA eğrisi.....	60
Şekil 4.68. $[\text{Ni}(\text{L}_4)_2(\text{H}_2\text{O})_2]\text{Cl}_2.\text{H}_2\text{O}$ kompleksinin yapısı.....	60
Şekil 4.69. $[\text{Ni}(\text{L}_4)_2(\text{H}_2\text{O})_2]\text{Cl}_2.\text{H}_2\text{O}$ kompleksinin IR spektrumu.....	61
Şekil 4.70. $[\text{Ni}(\text{L}_4)_2(\text{H}_2\text{O})_2]\text{Cl}_2.\text{H}_2\text{O}$ kompleksinin UV-görünür bölge spektrumları	62
Şekil 4.71. $[\text{Ni}(\text{L}_4)_2(\text{H}_2\text{O})_2]\text{Cl}_2.\text{H}_2\text{O}$ kompleksinin TGA eğrisi.....	63
Şekil 4.72. $[\text{Co}(\text{L}_4)_2\text{Cl}_2].\text{H}_2\text{O}$ kompleksinin yapısı	63
Şekil 4.73. $[\text{Co}(\text{L}_4)_2\text{Cl}_2].\text{H}_2\text{O}$ kompleksinin IR spektrumu	63
Şekil 4.74. $[\text{Co}(\text{L}_4)_2\text{Cl}_2].\text{H}_2\text{O}$ kompleksinin UV-görünür bölge spektrumları	65
Şekil 4.75. $[\text{Co}(\text{L}_4)_2\text{Cl}_2].\text{H}_2\text{O}$ kompleksinin TGA eğrisi.....	65
Şekil 4.76. $[\text{Cd}(\text{L}_4)_2\text{Cl}_2]$ kompleksinin yapısı	66
Şekil 4.77. $[\text{Cd}(\text{L}_4)_2\text{Cl}_2]$ kompleksinin IR spektrumu	66
Şekil 4.78. $[\text{Cd}(\text{L}_4)_2\text{Cl}_2]$ kompleksinin TGA eğrisi.....	67

TABLolar LİSTESİ

	<u>Sayfa No</u>
Tablo 4.1. L ₁ ligandının IR spektrum sonuçları	21
Tablo 4.2. L ₂ ligandının IR spektrum sonuçları	23
Tablo 4.3. L ₃ ligandının IR spektrumu sonuçları	26
Tablo 4.4. L ₄ ligandının IR spektrumu sonuçları	28
Tablo 4.5. [Cu ₂ (L ₁) ₂ Cl ₄].H ₂ O kompleksinin IR spektrum sonuçları	30
Tablo 4.6. [Cu ₂ (L ₁) ₂ Cl ₄].H ₂ O kompleksinin element analizi, molar iletkenlik ve manyetik moment değerleri	31
Tablo 4.7. Ni ₂ (L ₁) ₂ Cl ₄ .H ₂ O kompleksinin spektrum sonuçları	32
Tablo 4.8. [Ni ₂ (L ₁) ₂ Cl ₄].H ₂ O kompleksinin element analizi, molar iletkenlik ve manyetik moment değerleri	33
Tablo 4.9. [Co(L ₁) ₂ Cl ₂].2H ₂ O kompleksinin IR spektrum sonuçları	35
Tablo 4.10. [Co(L ₁) ₂ Cl ₂].2H ₂ O kompleksinin element analizi, molar iletkenlik ve manyetik moment değerleri	36
Tablo 4.11. [Cd ₂ (L ₁) ₂ Cl ₄] kompleksinin IR spektrum sonuçları	38
Tablo 4.12. [Cd ₂ (L ₁) ₂ Cl ₄] kompleksinin element analizi ve manyetik moment değerleri	38
Tablo 4.13. [Cu(L ₂) ₂ Cl ₂].2H ₂ O kompleksinin IR spektrum sonuçları	40
Tablo 4.14. [Cu(L ₂) ₂ Cl ₂].2H ₂ O kompleksinin element analizi, molar iletkenlik ve manyetik moment değerleri	40
Tablo 4.15. [Ni(L ₂) ₂ Cl ₂].2H ₂ O kompleksinin IR spektrum sonuçları	42
Tablo 4.16. [Ni(L ₂) ₂ Cl ₂].2H ₂ O kompleksinin element analizi, molar iletkenlik ve manyetik moment değerleri	43
Tablo 4.17. [Co(L ₂) ₂ Cl ₂].H ₂ O kompleksinin IR spektrum sonuçları	45
Tablo 4.18. [Co(L ₂) ₂ Cl ₂].H ₂ O kompleksinin element analizi, molar iletkenlik ve manyetik moment değerleri	46
Tablo 4.19. [Cd ₂ (L ₂) ₂ Cl ₄] kompleksinin IR spektrum sonuçları	47
Tablo 4.20. [Cd ₂ (L ₂) ₂ Cl ₄] kompleksinin element analizi ve manyetik moment değerleri	48
Tablo 4.21. [Cu(L ₃) ₂ Cl ₂] kompleksinin IR spektrumu sonuçları	49
Tablo 4.22. [Cu(L ₃) ₂ Cl ₂] kompleksinin element analizi, molar iletkenlik ve manyetik moment değerleri	50
Tablo 4.23. [Ni ₂ (L ₃) ₂ Cl ₄] kompleksinin IR spektrumu sonuçları	52

Tablo 4.24. $[\text{Ni}_2(\text{L}_3)_2\text{Cl}_4]$ kompleksinin element analizi, molar iletkenlik ve manyetik moment değerleri	52
Tablo 4.25. $[\text{Co}(\text{L}_3)_2\text{ClH}_2\text{O}]\text{Cl}$ kompleksinin IR spektrumu sonuçları	54
Tablo 4.26. $[\text{Co}(\text{L}_3)_2\text{ClH}_2\text{O}]\text{Cl}$ kompleksinin element analizi, molar iletkenlik ve manyetik moment değerleri	55
Tablo 4.27. $[\text{Cd}(\text{L}_3)_2\text{Cl}_2]$ kompleksinin IR spektrumu sonuçları	57
Tablo 4.28. $[\text{Cd}(\text{L}_3)_2\text{Cl}_2]$ kompleksinin element analizi ve manyetik moment değerleri	57
Tablo 4.29. $[\text{Cu}(\text{L}_4)_2\text{Cl}_2]$ kompleksinin IR spektrumu sonuçları	59
Tablo 4.30. $[\text{Cu}(\text{L}_4)_2\text{Cl}_2]$ kompleksinin element analizi, molar iletkenlik ve manyetik momentdeęerleri	59
Tablo 4.31. $[\text{Ni}(\text{L}_4)_2(\text{H}_2\text{O})_2]\text{Cl}_2\cdot\text{H}_2\text{O}$ kompleksinin IR spektrumu sonuçları	61
Tablo 4.32. $[\text{Ni}(\text{L}_4)_2(\text{H}_2\text{O})_2]\text{Cl}_2\cdot\text{H}_2\text{O}$ kompleksinin element analizi, molar iletkenlik ve manyetik moment değerleri.....	62
Tablo 4.33. $[\text{Co}(\text{L}_4)_2\text{Cl}_2]\cdot\text{H}_2\text{O}$ kompleksinin IR spektrumu sonuçları	64
Tablo 4.34. $[\text{Co}(\text{L}_4)_2\text{Cl}_2]\cdot\text{H}_2\text{O}$ kompleksinin element analizi, molar iletkenlik ve manyetik moment değerleri	64
Tablo 4.35. $[\text{Cd}(\text{L}_4)_2\text{Cl}_2]$ kompleksinin IR spektrumu sonuçları	66
Tablo 4.36. $[\text{Cd}(\text{L}_4)_2\text{Cl}_2]$ kompleksinin element analizi ve manyetik moment değerleri	67

ÖZET

Doktora Tezi

1,10-FENANTROLİNİN İMİDAZOL TÜREVLERİ İLE BAZI GEÇİŞ METAL KOMPLEKSLERİNİN SENTEZİ VE İNCELENMESİ

Mesut GÖMLEKSİZ

Fırat Üniversitesi

Fen Bilimleri Enstitüsü

Kimya Anabilim Dalı

2007, Sayfa : 72

Bu çalışmada 2-(2-metoksifenil)-1H-imidazo[4,5-f][1,10]fenantrolin (L_1), 2-p-tolil-1H-imidazo[4,5-f][1,10]fenantrolin (L_2), 4-bromo-2-(1H-imidazo[4,5-f][1,10]fenantrolin-2-il)fenol (L_3), 2-(1H-imidazo[4,5-f][1,10]fenantrolin-2-il)-5-metoksifenol (L_4) içeren organik ligandlar sentezlenmiştir. Daha sonra farklı metal klorürleri kullanılarak kompleksleri elde edildi.

Ligandların sentezi iki kademede gerçekleştirildi. Birinci kademede 1,10-fenantrolin, $HNO_3 + H_2SO_4$ karışımı ve katalizör olarak NaBr reaksiyon kabına konarak sonuçta 1,10-fenantrolin-5,6-dion elde edildi. İkinci kademede 1,10-fenantrolin-5,6-dion ile sırasıyla 2-metoksibenzaldehit, 4-metilbenzaldehyt, 5-bromsalisilaldehit, 2-hidroksi-4-metoksibenzaldehit reaksiyona sokularak L_1 , L_2 , L_3 ve L_4 ligandları elde edildi. Üçüncü kademe olarak da bu ligandları kullanarak Cu(II), Ni(II), Co(II), Cd(II), kompleksleri elde edildi.

Sentezlenen metal kompleksleri ve ligandların kimyasal yapıları, element analizi, IR, UV, 1H -NMR, TGA, molar iletkenlik, manyetik süseptibilite teknikleriyle tesbit edildi. Sentezlenen komplekslerin bozulmuş oktahedral ve bozulmuş kare piramit geometrik yapılarda oldukları tesbit edilmiştir.

Anahtar Kelimeler : 1,10-fenantrolin, 1,10-fenantrolin-5,6-dion, imidazol, kompleks.

ABSTRACT

PhD Thesis

SYNTHESIS AND INVESTIGATION OF IMIDAZOLE DERIVATIVES OF 1,10-PHENANTHROLINE WITH SOME OF THEIR TRANSITION METAL COMPLEXES

Mesut GÖMLEKSİZ

Fırat University

Graduate School of Natural and Applied Sciences

Department of Chemistry

2007, Page : 72

In this study, organic ligands including 1,10-phenanthroline, 2-(2-methoxyphenyl)-1H-imidazo[4,5-f][1,10]phenanthroline (L_1), 2-p-tolyl-1H-imidazo[4,5-f][1,10]phenanthroline (L_2), 4-bromo-2-(1H-imidazo[4,5-f][1,10] phenanthroline-2-yl)phenol (L_3), 2-(1H-imidazo[4,5-f][1,10] phenanthroline-2-yl)-5-methoxyphenol (L_4) have been synthesized. Then their metal complexes were prepared by using chlorides of different metals.

The synthesis of the ligands were carried out in two steps. At first step, 1,10-phenanthroline with $\text{HNO}_3+\text{H}_2\text{SO}_4$ and NaBr as catalyst were introduced to the reaction one by one and 1,10-phenanthroline-5,6-dione was obtained. As a result at second step, the 1,10-phenanthroline-5,6-dione with 2-methoxybenzaldehyde, 4-methylbenzaldehyde, 5-bromosalyslaldehyde, 2-hydroxy-4-methoxybenzaldehyde were introduced to reaction one by one. The obtained products are L_1 , L_2 , L_3 and L_4 ligands. At third step, by using these ligands, the Cu(II), Ni(II), Co(II), Cd(II) complexes were synthesized.

The chemical structure of the synthesized metal complexes and ligands were determined by means of elemental analysis, IR, UV, $^1\text{H-NMR}$, TGA, molar conductivimetry and magnetic susceptibility techniques. It is observed that the synthesized complexes have distorted octahedral and distorted square pyramidal geometrical structures.

Keywords: 1,10-phenanthroline, 1,10-phenanthroline-5,6-dione, imidazole, complexes

1. GİRİŞ

Kompleks bileşikler olarak isimlendirilen koordinasyon bileşikleri günümüzde oldukça büyük bir öneme sahiptir. Bir kompleksin oluşumu ve çeşitli özellikleri reaksiyona giren metal iyonunun elektronik konfigürasyonuna, koordinasyon sayısına ve donör olarak hareket eden ligandın taşıdığı aktif grup veya gruplar ile moleküldeki diğer atomlarla ilgili olarak elektron delokalizasyonuna bağlıdır. Bundan dolayı kompleks bileşikler organik ve anorganik karakterlerin bileşimi olarak ortaya çıkarlar [1]. Metal ile birleşebilen donör atomların sayısı azdır. Bunların en çok bilinenleri N, O ve S'dür [2]. Kompleks bileşiklerin koordinasyon sayısının 1'den 16'ya kadar değişebileceği söylenebilir de tipik koordinasyon bileşiklerinde bu sayı 2 ile 9 arasında değişir. 6 koordinasyonlu bileşikler en yaygın ve önemli olanıdır [3].

Kompleks bileşiklerin sentez ve karakterizasyonları, kullanım alanları ve farklı ortamlardaki davranışları bu bileşiklerin önemini artırmıştır [4]. Boyar madde ve polimer teknolojisinde, vücutta biriken zararlı maddelerin atılmasında, kanser tedavisinde, antioksidan, dezenfektan ve stabilizatör maddelerin sentezinde, roket yakıtı hazırlanmasında bu bileşiklerden büyük ölçüde yararlanılmaktadır [5–10]. Alışılmış silis türü yarıiletkenlerin üzeri kompleks maddelerle boyanarak verimleri iki-üç kat artırılabilir [11–13]. Bazı kompleksler sıcaklıkla değişebilen iletken özelliklere sahiptirler. Belirli bir sıcaklık aralığında yalıtkan olan kompleks, başka bir sıcaklıkta yarı iletken, iletken veya süper iletken özellikler gösterebilmektedir [14].

Elektroliz hücrelerinde katalitik özelliklerinden faydalanılarak güneş enerjisi, daha yüksek verimle elektrik veya hidrojen enerjisine dönüştürülebilmektedir [15].

Bu çalışmadaki amaç 1,10-fenantrolinin yeni imidazol türevlerini sentezleyerek farklı metallerle yaptıkları kompleks bileşiklerinin yapılarını aydınlatıp bu konuda yapılacak başka çalışmalara katkıda bulunmaktır.

Bu çalışma, Fırat Üniversitesi Bilimsel Araştırma Projeleri Yönetim Birimi (FÜBAP) tarafından 748 numaralı proje ile desteklenmiştir.

2. GENEL BİLGİLER

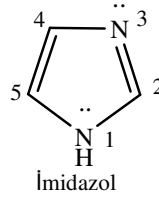
2.1. İmidazoller

İki azot içeren beş üyeli halkalara diazoller denir. 1,3 konumunda azot içeren 1,3 diazoller imidazol olarak bilinir.

2.1.1. İmidazollerin Genel Özellikleri

2.1.1.1. Adlandırma ve Tautomerlik

İmidazol'de halka üyelerinin numaralandırılması (Şekil 2.1)'de gösterildiği şekilde yapılır.



Şekil 2.1. İmidazol halkasının numaralandırılması.

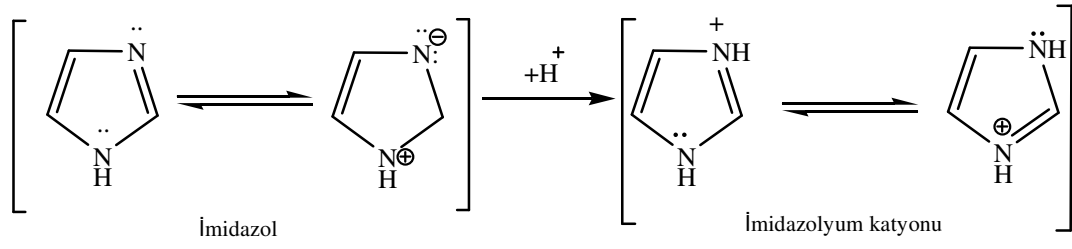
Asimetrik süstitüe türevlerinin adlandırılmasında halkadaki tautomeri dikkate alınmalıdır. Örneğin 4-metilimidazol ile 5-metil imidazol birbiri ile tautomerik bir denge oluşturur ve bunların birbirinden ayrılması olanaksızdır. Bu bileşiğin adlandırılması 4(5)-metilimidazol şeklinde yapılır (Şekil 2.2).



Şekil 2.2. İmidazol halkasında tautomerlik.

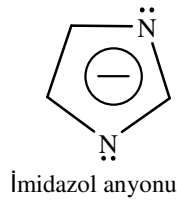
2.1.1.2. İmidazol Halkasının Bazlık Özelliği

İmidazol monobazik bir bileşik olup kuvvetli asitler ile azometin azotunda (N-3) protonlanır (Şekil 2.3).



Şekil 2.3. İmidazol halkasının protonlanması

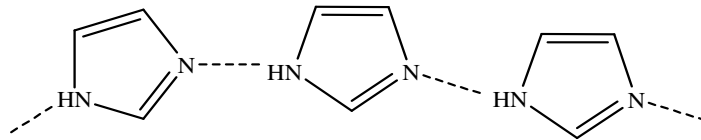
İmidazol zayıf bir baz olup, kuvvetli bazlarla tepkimeye girerek anyonlarını verir (Şekil 2.4) [16].



Şekil 2.4. İmidazol anyon'unun gösterimi.

2.1.1.3. İmidazolün Fiziksel Özellikleri

İmidazol halkasındaki N-H protonu gevşek olup moleküller arasında güçlü hidrojen bağları oluşturur (Şekil 2.5).



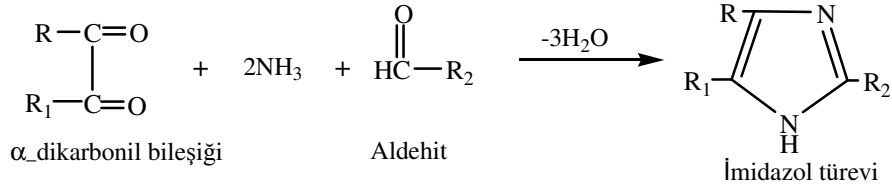
Şekil 2.5. İmidazol halkasında hidrojen bağlarının oluşumu.

İmidazolün bu özelliğinden dolayı kaynama noktası beklenenden yüksektir (Kaynama noktası: 256 °C), (Erime noktası: 90 °C) [17].

2.1.2. İmidazol ve Türevlerinin Sentez Yöntemleri

2.1.2.1. α -Dikarbonil Bileşiklerinden

α -Dikarbonil bileşiklerinin bir aldehit ve NH_3 ile bir arada reaksiyonundan imidazoller oluşur (Şekil 2.6).

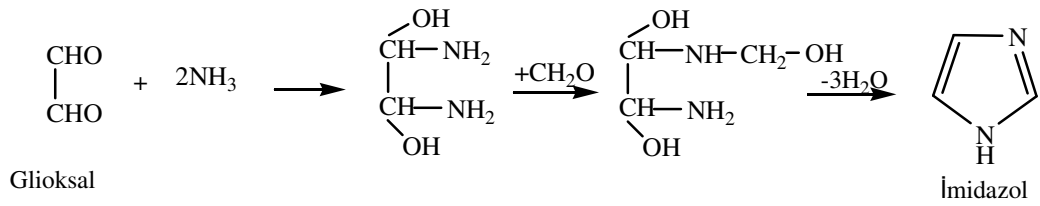


Şekil 2.6. α -Dikarbonil bileşiklerinden imidazol eldesi.

Bu reaksiyonda α -dikarbonil bileşiği olarak glioksal ($\text{R} = \text{H}$, $\text{R}_1 = \text{H}$) ve aldehit olarak da formaldehit kullanılması durumunda imidazol elde edilir. Bu nedenle imidazole glioksalin de denir.

2.1.2.2. Glioksal, Amonyak, Formaldehit Karışımının Isıtılmasından

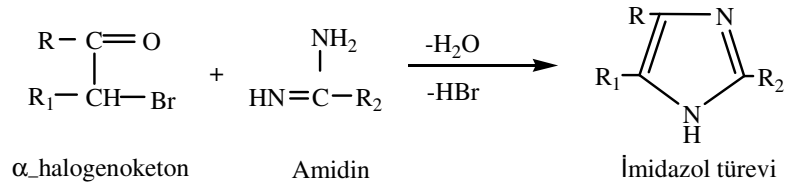
İmidazol, glioksal, amonyak, formaldehit karışımının ısıtılmasıyla da elde edilebilir. Reaksiyonun mekanizmasında iki amonyak molekülü aldehit gruplarına katılır, sonra $-\text{NH}_2$ 'lerden birine formaldehit eklenir ve oluşan bileşikten üç mol H_2O molekülü ayrılarak imidazol meydana gelir (Şekil 2.7).



Şekil 2.7. Glioksaldan imidazol eldesi.

2.1.2.3. α -Halogenoketonlardan

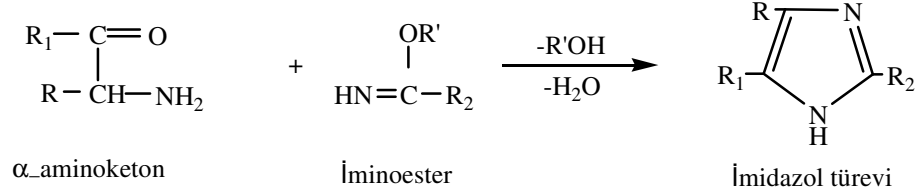
α -Halogenoketonların amidinler ile ısıtılması sonucu imidazoller elde edilebilir (Şekil 2.8).



Şekil 2.8. α -Halogenoketonlardan imidazol eldesi.

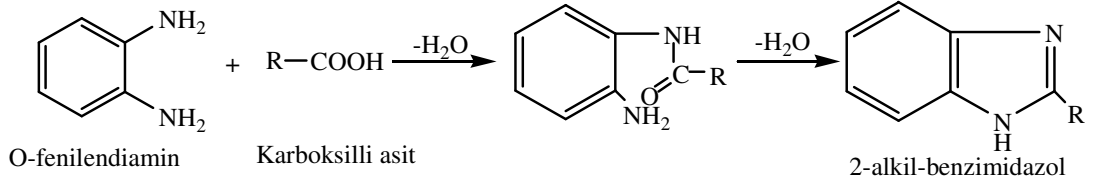
2.1.2.4. α -Aminoketonlardan

α -Aminoketonların iminoesterler ile reaksiyonu da bir imidazol oluşumu ile sonuçlanır (Şekil 2.9).



Şekil 2.9. α -Aminoketonlardan imidazol eldesi.

2.1.2.5. 1,2-Diaminlerin Karboksilli Asitlerle Reaksiyonundan

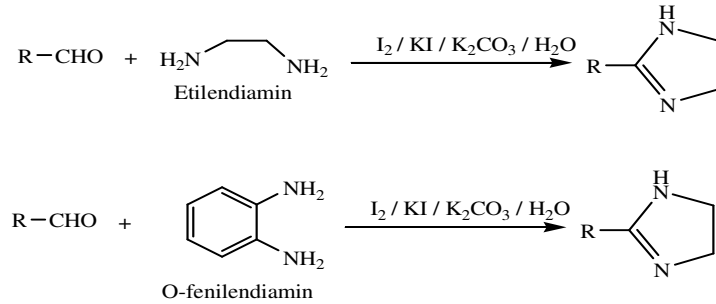


Şekil 2.10. 1,2-diaminlerin karboksilli asitlerle reaksiyonundan imidazol eldesi.

Yukarıda verilen (Şekil 2.10) reaksiyonda karboksilli asit olarak formik asit (R=H) kullanılması halinde benzimidazol oluşur [18].

2.1.2.6. 1,2-Diaminlerin Aldehitlerle Reaksiyonundan

1,2-diaminlerin aldehitlerle etkileşmesinden çok iyi verimle imidazol türevleri elde edilmiştir (Şekil 2.11) [19].



R= alkil ve aril grupları

Şekil 2.11. 1,2-diaminlerin aldehitlerle reaksiyonundan imidazol eldesi.

2.1.3. İmidazol ve Türevlerinin Literatürdeki Önemi

Birçok imidazol türevi büyük biyolojik önemi olan bileşiklerdir. Histidin (β -4-imidazolilalanin) önemli bir α -amino asittir. Histidin ile yakından ilgili bir hormon olan histamin (β -4-imidazoliletilamin)in birçok fizyolojik etkisi vardır ve insan vücudunda fazla miktarda bulunmasının allerjiye neden olduğu kabul edilir. Bu nedenle bu allerjiye karşı antihistaminik ilaçların sentezi önem kazanmıştır.

Pilokarpin, imidazol halkası içeren bir alkaloiddir. Metramidazol ise tıpta ilaç olarak kullanılan ve mikroorganizmalara karşı etkili olan bir bileşiktir. Bazı hayvanlarda metabolizmada oluşan bir ürün allantoin de bir imidazol türevidir [18].

İmidazol türevlerinin birçoğunun antibiyotik, antimikrobiyal, spasmolitik, antiviral, aktivitelere sahip oldukları belirlenmiştir. 1-(β -dimetilaminoetil) benzimidazol türevlerinin morfin benzeri analjezik aktiviteye sahip olduğu kanıtlanmıştır [20].

Benzimidazolün antibakteriyel, antifungal, antitüberküler, antikanser aktivitesi gibi farklı biyolojik aktiviteleri olan çok önemli heterosiklik halkaya sahip olduğu belirtilmiştir [21].

N9-imidazo-(1,2)-benzimidazol bileşiğinin, ratlarda kan trombositlerinin fonksiyonel aktiviteleri üzerinde çalışmalar yapılmış ve kan trombojenik potansiyelinde düşme görülmüştür. Kan trombosit toplanmasını inhibe ettiği gözlenmiştir [22].

Sentezlenen imidazol türevi metal komplekslerinin potansiyel hücre toksite aktivitesinin metal yapısına bağlı olduğu, tümör hücre şeritlerinde test edilerek belirlenmiştir [23].

Sitotoksik özellik gösteren birçok 1-aril-1H, 3H tiazolo [3,4-a] benzimidazol bileşiği bulunmuştur ve fenil halkasında C-1 üzerindeki halojenlerinin, antitümör aktivitesi ve seçiciliği üzerinde önemli etkilerinin olduğu bulunmuştur. İmidazol türevlerinin önemli ve seçici sitotoksikiteye sahip olduğu ileri sürülmüştür [24].

N'-(N,N-dialkilaminoetil) benzimidazol-5(6)-karboksiamid, önemli antimikrobiyal aktivite göstermiştir. Benzimidazol halkasının C-5 pozisyonunda amid yapısı bulunduran bileşikler, iyi aktivite göstermemiştir [25].

Benzimidazolün 1. pozisyonundaki nitrojen grubunun antiviral aktivite için etkili olmadığı görülmüş ve 2. pozisyonundaki süstitüellerin varlığındaki öneme dikkat çekilmiştir [26].

5-floro-2-(5'-nitro-2'-fural) benzimidazol (F-O-NO₂) ve 13 adet 5'-nitro süstitüeli benzimidazol türevlerinin, laboratuvar ve hücre içi koşullarında antibakteriyel aktivitelerinin tesbiti yapılmıştır. 5' pozisyonundaki NO₂ grubunun mikrobiyolojik aktiviteyi yükselttiği ve furanik türevlerinin tiyofenillere oranla daha aktif olduğu belirlenmiştir [27].

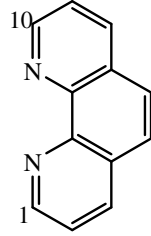
5-süstitüeli metil-2-aril ve 2-alkilbenzimidazol türevleri sentezlenmiş ve bu bileşiklerin gram-negatif bakteri ve gram-pozitif bakterilere karşı antimikrobiyal aktiviteleri

üzerinde çalışmalar yapılmıştır. Bu bileşiklerin bazıları antibakteriyel bazıları da antifungal aktivite göstermiştir [28].

OH grubu içeren benzimidazol türevi (HBB) bileşiğinin, inhibe edici özelliğinin polivirüslerin üremesini tamamiyle engellediği saptanmıştır [29].

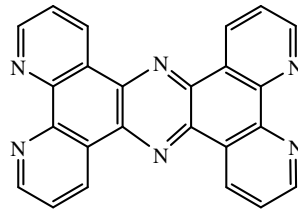
2.2. 1,10-Fenantrolin ve Türevleri

1,10-fenantrolin bileşiği (şekil 2.12) 1. ve 10. karbona bağlı azot atomlarından metale bağlanarak kompleks bileşikler oluşturmaktadır [30–39]. Ayrıca farklı konumlarına bağlanabilen bileşiklerle çok sayıda türevleri oluşturulup bunların metallerle kompleksleri elde edilebilmektedir [40–49].



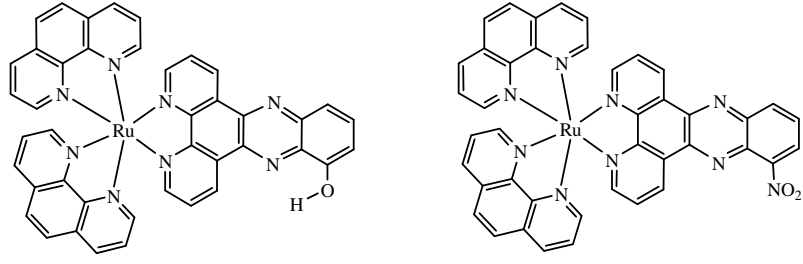
Şekil 2.12. 1,10-fenantrolinin açık formülü.

Joseph Bolger ve arkadaşları [50] Tetrapirido [3, 2 – a: 2',3'- c: 3'', 2''- h: 2''', 3'''- j] fenazin (tpphz) (Şekil 2.13) ligandını sentezlemiş, bu ligandın Ru(II) ve Os(II) komplekslerinin indirgen özellik taşıdıklarını tesbit etmişlerdir. Aynı komplekslerin DNA'da elektron ve proton transferi yaptığı, ligandlardaki azotların proton transferinde etkili olduğu belirtilmiştir.



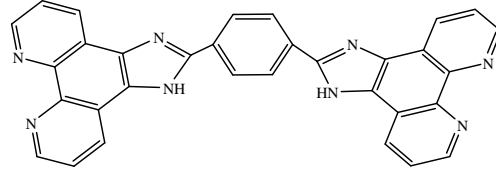
Şekil 2.13. tpphz ligandının yapısı.

Xue-Wen Liu ve arkadaşları [51] $[\text{Ru}(\text{phen})_2(6\text{-OH-dppz})]^{+2}$ ve $[\text{Ru}(\text{phen})_2(6\text{-NO}_2\text{-dppz})]^{+2}$ komplekslerini (Şekil 2.14) elde etmişlerdir. Aynı bileşiklerin elektrokimyasal analizleri yapılarak indirgen ve yükseltgen davranışları incelenmiştir.



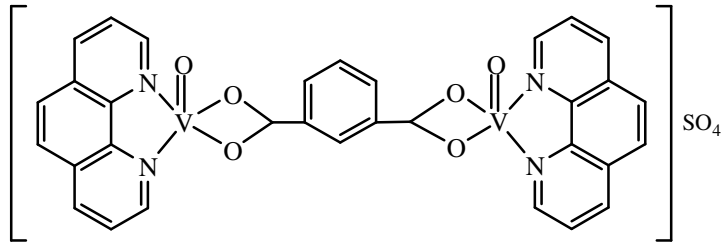
Şekil 2.14. $[\text{Ru}(\text{phen})_2(6\text{-R-dppz})]^{+2}$ ($\text{R} = -\text{OH}, -\text{NO}_2$) kompleksinin yapısı.

Hui Chao ve arkadaşları [52] tarafından 1,3-bis(1,10)fenantrolin-(5,6-d)imidazol-2-il benzen bileşiğinin (Şekil 2.15) rutenyum kompleksi sentezlenmiş, bu kompleksin asidik ve bazik karakterleri incelenmiştir.



Şekil 2.15. 1,3-bis(1,10) fenantrolin-(5,6-d) imidazol-2-il benzen bileşiğinin yapısı.

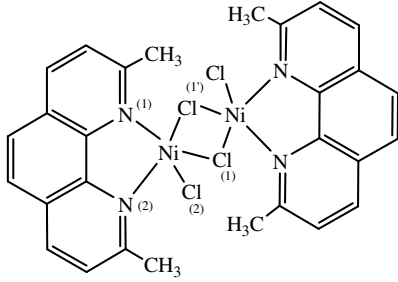
Yan-Tuan Li ve arkadaşları [53] tarafından 1,10-fenantrolin ve izoftalatın $[(\text{VO}_2)(\text{IPHTA})(\text{phen})_2]\text{SO}_4$ kompleksi (Şekil 2.16) sentezlenmiştir. Bu kompleksin (4–300 K) sıcaklık aralığındaki manyetik moment değerleri bulunarak kompleksin antiferromanyetik özellik gösterdiği tesbit edilmiştir. Ayrıca bu kompleksin UV-görünür bölge spektrumu incelenerek kare piramit yapıda olduğu belirlenmiştir.



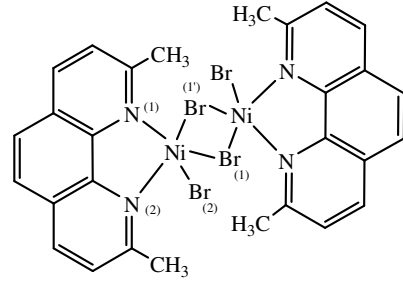
Şekil 2.16. $[(\text{VO}_2)(\text{IPHTA})(\text{phen})_2]\text{SO}_4$ kompleksinin yapısı.

Ray-J. Butcher ve arkadaşı [54] 2,9-dimetil-1,10-fenantrolin (dmp)nin Ni(II) komplekslerini sentezleyerek yapılarını X-ışını difraksiyonu ile aydınlatmışlardır. $[\text{Ni}(\text{dmp})\text{Cl}_2]_2$ kompleksinde (Şekil 2.17) Ni-N(1) bağı piramidin tepesi, $[\text{Cl}(1)-\text{Cl}(1')-\text{Cl}(2)-\text{N}(2)]$ ise

piramidin tabanı olarak düşünüldüğünde yapının kare piramit olduğu belirtilmiştir. Aynı şekilde $[\text{Ni}(\text{dmp})\text{Br}_2]_2$ kompleksinde de (Şekil 2.18) Ni-N(1) bağı piramidin tepesi, $[\text{Br}(1)-\text{Br}(1')-\text{Br}(2)-\text{N}(2)]$ ise piramidin tabanı olarak düşünüldüğünde yapının kare piramit olduğu, bununla birlikte her iki kompleks için üçgen bipiramit yapıların da oluştuğu belirtilmiştir.

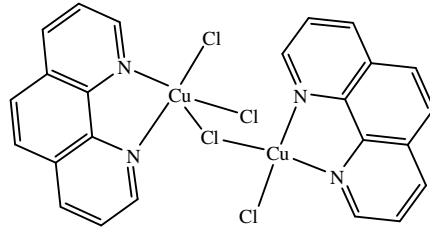


Şekil 2.17. $[\text{Ni}(\text{dmp})\text{Cl}_2]_2$ kompleksinin yapısı.



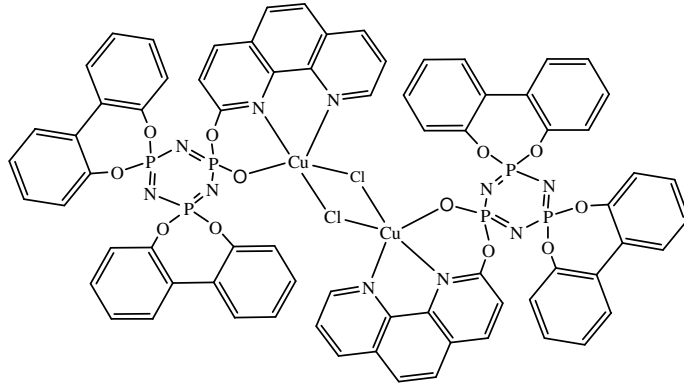
Şekil 2.18. $[\text{Ni}(\text{dmp})\text{Br}_2]_2$ kompleksinin yapısı.

Qian-qian Zhang ve arkadaşları [55] tarafından 1,10-fenantrolin (phen)in dimerik yapıda $[\text{Cu}_2(\text{phen})_2\text{Cl}_4]$ kompleksi (Şekil 2.19) sentezlenmiştir. Kompleksdeki dört koordinasyonlu Cu(II) atomunun bozulmuş kare düzlem yapıda, beş koordinasyonlu Cu(II) atomunun ise bozulmuş kare piramit yapıda olduğu X-ışını difraksiyonu yapı tayini ile açıklanmıştır.



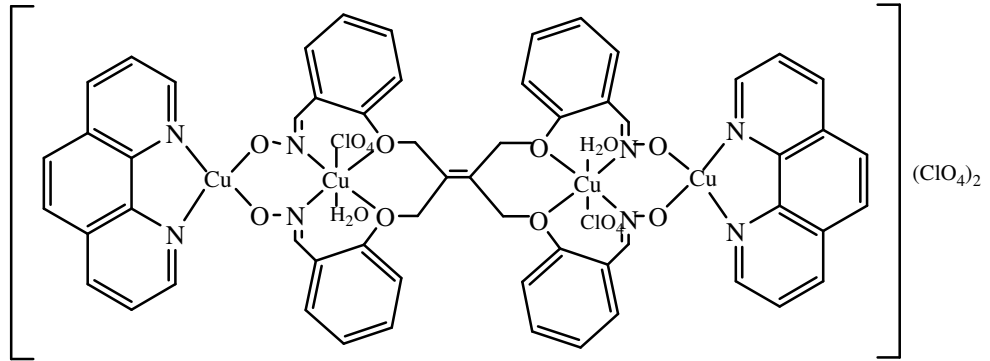
Şekil 2.19. $[\text{Cu}_2(\text{phen})_2\text{Cl}_4]$ kompleksinin yapısı.

Erich W. Ainscough ve arkadaşları [56] $(\text{CuL}^3\text{Cl})_2$ ($\text{L}^3 = [\text{N}_3\text{P}_3(2,2'\text{-dioksibifenil})_2$ (oksifenantrolin) $\text{O}]^-$) kompleksini (Şekil 2.20) sentezleyerek X-ışını difraksiyonu yöntemi ile kompleksin bozulmuş kare piramit yapıda olduğunu belirlemişlerdir.



Şekil 2.20. $(\text{CuL}^3\text{Cl})_2$ kompleksinin yapısı.

Serdar Karaböcek ve arkadaşları [57] oksim türevi ve fenantrolin ligandlarını kullanarak (Şekil 2.21)'deki Cu(II) kompleksini sentezlemişlerdir. Bu kompleksin yapısını elementel analiz, IR, UV, ESR, manyetik süseptibilite yöntemleriyle belirlemişlerdir. Kompleksin her bir Cu(II) atomu için manyetik moment değeri 1.46 B.M. olarak ölçülmüştür. Bu değerin Cu(II) komplekslerinde ölçülen değerlerden düşük çıkması, molekülde Cu(II) atomları arasındaki bağ oluşumuyla açıklanmıştır.



Şekil 2.21. Oksim türevi ve fenantrolin ligandlarının Cu(II) kompleksinin yapısı.

3. MATERYAL VE METOD

3.1. Kullanılan Araç ve Gereçler

1. Shimadzu TGA-50 cihazı.
2. Bruker ¹H-NMR-(300 MHz) spektrometresi.
3. FT-IR (Ati Unicam Mattson 1000 Series) spektrofotometresi.
4. Elementel analiz cihazı (Leco 932 CHNS-O).
5. Manyetik ve mekanik karıştırıcı.
6. Shimadzu UV-1700 spektrofotometresi.
7. Schmelzpuriktbestimer SMP II erime noktası cihazı.
8. Etüv
9. Elektronik terazi.
10. Christon marka manyetik süseptibilite cihazı.
11. (CMD 750 WPA) marka kondüktometri cihazı.
12. Çeşitli ebatlarda reaksiyon balonları, geri soğutucular, huniler ve beherler.

3.2. Kullanılan Kimyasal Malzemeler

1,10-fenantrolin (Merck), %95–97'lik sülfürikasit (Riedel), % 65'lik nitrikasit (Merck), sodyum bromür (Merck), diklormetan (Birpa), metanol (Delta), dimetilformamit (Riedel), etanol (Birpa), saf su, CdCl₂.H₂O (Merck), NiCl₂.6H₂O (Merck), CuCl₂.2H₂O (Merck), CoCl₂.6H₂O.

3.3. Çözücülerin Saflaştırılması

Deneyleerde kullanılan çözücüler literatürde belirtildiği gibi saflaştırıldı [58].

3.3.1. Metanolün Saflaştırılması

Metanol, CaO ile birlikte geri soğutucu altında kaynatıldıktan sonra destile edildi.

3.3.2. Etanolün Saflaştırılması

Etanol kurutulmuş bakırsülfat ile muamele edildikten sonra süzülüp metalik sodyum konarak destile edildi.

3.4. Analiz ve Ölçümler

3.4.1. Spektroskopik Ölçümler

IR spektrumları, Fırat Üniversitesi Fen-Edebiyat Fakültesi Kimya Bölümü'nde Ati-Lnicam Mattson 1000 Series FT-IR spektrofotometresi ile alındı. Maddeler KBr ile 10 ton/cm²' lik basınç altında disk haline getirilerek 4000–400 cm⁻¹ aralığında spektrumlar alındı.

NMR spektrumları İnönü Üniversitesi Bilimsel ve Teknoloji Merkez Araştırma Laboratuvarı'nda 300 MHz'de çekildi.

UV-görünür bölge spektrumları dimetilformamit çözeltisinde, Shimadzu UV–1700 spektrofotometresi ile Fırat Üniversitesi Fen-Edebiyat Fakültesi Kimya Bölümü'nde alındı.

3.4.2. Manyetik Süseptibilite Ölçümleri

Bu çalışmada Fırat Üniversitesi Fen-Edebiyat Fakültesi Kimya bölümü'nde bulunan Christison marka manyetik süseptibilite cihazı kullanılarak Gouy metodu ile manyetik süseptibilite değerleri ölçüldü.

3.4.3. Komplekslerin Molar İletkenlik Ölçümleri

İletkenlik ölçümleri, Fırat Üniversitesi Fen-Edebiyat Fakültesi Kimya Bölümü'nde CMD750 WPA marka kondüktometresi ile dimetilformamitte 10⁻³ M çözeltileri hazırlanarak ölçüldü.

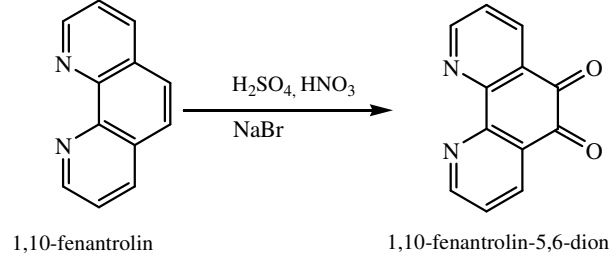
3.4.4. Termal Özelliklerin İncelenmesi

TGA ölçümleri Fırat Üniversitesi Fen-Edebiyat Fakültesi Kimya Bölümü'nde Shimadzu TA 60 ws cihazı kullanılarak komplekslerin içerdiği suyun, hidrat veya koordinasyon suyu halinde olup olmadığını ortaya koymak için yapıldı.

Komplekslerin termogramları, platin kapsül içerisinde 20 °C/dakika hızla, azot atmosferinde, 600 °C'ye kadar alındı. Bu ölçümlerde komplekslerin daha ileri sıcaklıklardaki bozunmaları hakkında yeterli bilgi elde edilememiştir.

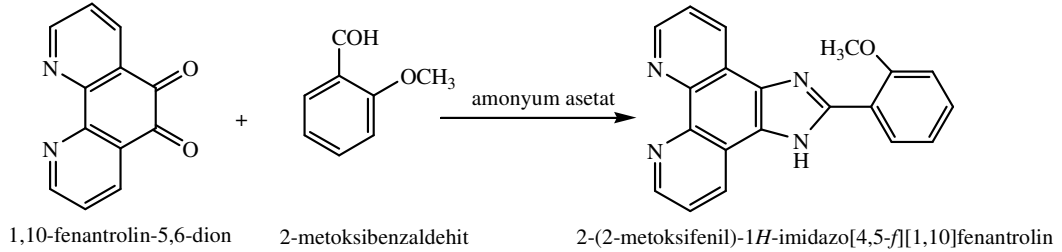
3.5. Deneysel Kısım

3.5.1. 1,10-Fenantrolin 5,6-dionun Sentezi



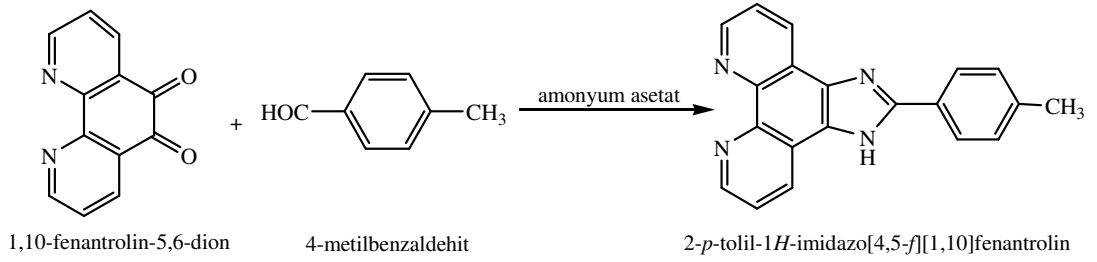
500 mL hacmindeki üç ağızlı bir reaksiyon balonuna geri soğutucu takıldı. 8 g 1,10-fenanthrolin balona konarak 100 mL % 95-97'lik H₂SO₄'de çözüldü. Reaksiyon balonu ısıtılarak 5 g NaBr eklendi. Bu sırada % 65'lik 50 mL HNO₃ 30 dakika süreyle damlatıldı. Damlatma sonunda reaksiyon balonu 2 saat kaynatıldı. Karışım 200 mL soğuk suya konup NaOH' in sulu çözeltisi ile pH 7 yapıldıktan sonra 500 mL diklormetan ile ekstraksiyon yapıldı. diklormetan evaporatörde uzaklaştırıldıktan sonra oluşan turuncu renkli katı madde 500 mL metanolde kristallendirilerek sarı renkli madde elde edildi. Etüvde 90 °C'de kurutuldu. Erime noktası 256 °C [59].

3.5.2. 2-(2-metoksifenil)-1H-imidazo[4,5-f][1,10]fenantrolin (L₁) Ligandının Sentezi



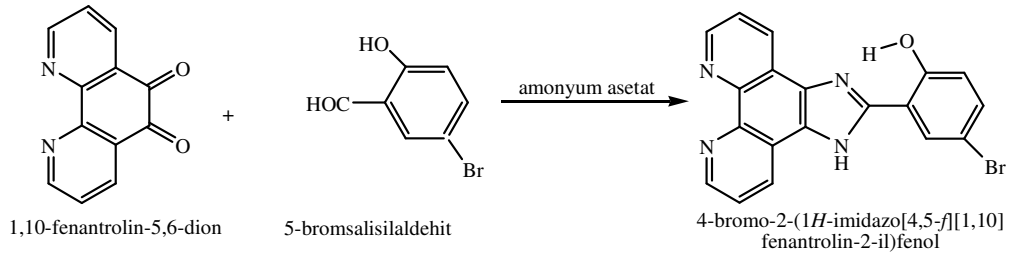
100 mL hacmindeki bir reaksiyon balonuna 1 mmol (0.2 g) 1,10-fenanthrolin-5,6-dion, 20 mmol (1.54 g) amonyum asetat ve 1.2 mmol (0.16 g) 2-metoksibenzaldehit konarak 25 mL buzlu asetik asitte 2 saat süreyle kaynatıldı. Oda sıcaklığına kadar soğutulan karışım 50 mL suya konarak amonyak ile pH 7 yapıldı. Oluşan sarı renkli çökelti süzüldü. 30 mL etanolde çözülerek silikajel üzerinden tekrar süzüldü. Süzüntü oda sıcaklığında bekletilince çöken sarı renkli madde süzülüp etanolle yıkandı. Etüvde 80 °C'de kurutuldu. Etanolde kristallendirilerek saflaştırıldı. Erime noktası 152 °C. Verim 0.1589 g (% 48).

3.5.3. 2-p-tolil-1H-imidazo[4,5-f][1,10]fenantrolin (L₂) Ligandının Sentezi



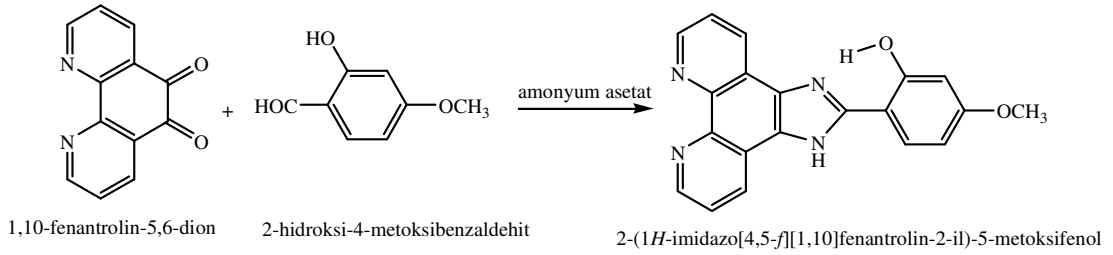
100 mL hacmindeki bir reaksiyon balonuna 2 mmol (0.4 g) 1,10-fenantrolin-5,6-dion, 40 mmol (3.1 g) amonyum asetat ve 2.3 mmol (0.27 g) 4-metilbenzaldehit konarak 30 mL buzlu asetik asitte 2 saat süreyle kaynatıldı. Oda sıcaklığına kadar soğutulan karışım 60 mL suya konarak amonyak ile pH 7 yapıldı. Oluşan sarı renkli çökelti süzüldü. 40 mL etanolde çözülerek silikajel üzerinden tekrar süzüldü. Süzüntü oda sıcaklığında bekletilince çöken sarı renkli madde süzülüp etanolle yıkandı. Etüvde 80 °C' de kurutuldu. Etanolde kristallendirilerek saflaştırıldı. Erime noktası > 330 °C. Verim 0.3840 g (% 62).

3.5.4. 4-Bromo-2-(1H-imidazo[4,5-f][1,10]fenantrolin-2-il)fenol (L₃) Ligandının Sentezi



100 mL hacmindeki bir reaksiyon balonuna 1 mmol (0.2 g) 1,10-fenantrolin-5,6-dion, 20 mmol (1.54 g) amonyum asetat ve 1.1 mmol (0.22 g) 5-bromosalisilaldehit konarak 25 mL buzlu asetik asitte 2 saat süreyle kaynatıldı. Oda sıcaklığına kadar soğutulan karışım 50 mL suya konarak amonyak ile pH 7 yapıldı. Oluşan sarı renkli çökelti süzüldü. 30 mL etanolde çözülerek silikajel üzerinden tekrar süzüldü. Süzüntü oda sıcaklığında bekletilince çöken sarı renkli madde süzülüp etanolle yıkandı. Etanolde kistallendirilerek saflaştırıldı. Etüvde 80 °C' de kurutuldu. Bozunma noktası 310 °C. Verim 0.3112 g (% 79).

3.5.5. 2-(1H-imidazo[4,5-f][1,10]fenantrolin-2-il)-5-metoksifenol (L₄) Ligandının Sentezi



100 mL hacmindeki bir reaksiyon balonuna 1 mmol (0.2 g) 1,10-fenantrolin-5,6-dion, 20 mmol (1.54g) amonyum asetat ve 1.1 mmol (0.167 g) 2-hidroksi-4-metoksibenzaldehit konarak 25 mL buzlu asetik asitte 2 saat süreyle kaynatıldı. Oda sıcaklığına kadar soğutulan karışım 50 mL suya konarak amonyak ile pH 7 yapıldı. Oluşan sarı renkli çökelti süzüldü. 30 mL etanolde çözülerek silikajel üzerinden tekrar süzüldü. Süzüntü oda sıcaklığında bekletilince çöken sarı renkli madde süzülüp etanolle yıkandı. Etanolde kristallendirilerek saflaştırıldı. Etüvde 80 °C'de kurutuldu. Bozunma noktası 260 °C. Verim 0.1467 g (% 43).

3.5.6. [Cu₂(L₁)₂Cl₄].H₂O Kompleksinin Sentezi

100 mL hacmindeki iki ağızlı bir reaksiyon balonuna 0.15 mmol (0.047 g) L₁ ligandı konarak 10 mL etanolde çözüldü. Isıtılarak 0.075 mmol (0.0125g) CuCl₂.H₂O'ün 10 mL etanoldeki açık yeşil renkli çözeltisi üzerine damlatıldığında yeşil renkli çökelti oluştu. 5 saat süreyle kaynatıldı. Oda sıcaklığına kadar soğutulduktan sonra oluşan yeşil renkli çökelti süzülerek etanolle yıkandı. Etanolde kristallendirilerek saflaştırıldı. Vakumlu etüvde 80 °C'de kurutuldu. Bozunma noktası 200 °C. Verim 0.0457 g (% 65).

3.5.7. Ni₂(L₁)₂Cl₄.H₂O Kompleksinin Sentezi

100 mL hacmindeki iki ağızlı bir reaksiyon balonuna 0.15 mmol (0.047 g) L₁ ligandı konarak 10 mL etanolde çözüldü. Isıtılarak 0.075 mmol (0.018 g) NiCl₂.6H₂O'ün 10 mL etanoldeki açık yeşil renkli çözeltisi üzerine damlatıldı. 10 saat süreyle kaynatıldı. Oda sıcaklığına kadar soğutulduktan sonra oluşan yeşil renkli çökelti süzülerek etanolle yıkandı. Etanolde kristallendirilerek saflaştırıldı. Vakumlu etüvde 80 °C'de kurutuldu. Bozunma noktası 120 °C. Verim 0.0404 g (% 58).

3.5.8. [Co(L₁)₂Cl₂].2H₂O Kompleksinin Sentezi

100 mL hacmindeki iki ağızlı bir reaksiyon balonuna 0.2 mmol (0.062 g) L₁ ligandı konarak 10 mL etanolde çözüldü. Isıtılarak 0.1 mmol (0.026 g) CoCl₂.6H₂O'ün 20 mL

etanoldeki mavi renkli çözeltisi üzerine damlatıldı. 24 saat süreyle kaynatıldı. Oda sıcaklığına kadar soğutulduktan sonra oluşan turuncu renkli çökelti süzgeç kâğıdından süzülerek etanolle yıkandı. Etanolde kristallendirilerek saflaştırıldı. Vakumlu etüvde 80 °C’de kurutuldu. Bozunma noktası 190 °C. Verim 0.0569 g (% 69).

3.5.9. [Cd₂(L₁)₂Cl₄] Kompleksinin Sentezi

100 mL hacmindeki iki ağızlı bir reaksiyon balonuna 0,2 mmol (0.062 g) L₁ ligandı konarak 10 mL etanolde çözüldü. Isıtılarak 0.1 mmol (0.02 g) CdCl₂.H₂O’ün 20 mL etanoldeki renksiz çözeltisi damlatıldı. Açık sarı renkli çökelti oluştu. 4 saat süreyle kaynatıldı. Oda sıcaklığına kadar soğutulduktan sonra çökelti süzülerek su ve etanolle yıkandı. Vakumlu etüvde 80 °C’ de kurutuldu. Erime noktası > 330 °C. 0.0764 g

3.5.10. [Cu(L₂)₂Cl₂].2H₂O Kompleksinin Sentezi

100 mL hacmindeki iki ağızlı bir reaksiyon balonuna 0.15 mmol (0.047 g) L₂ ligandı konarak 10 mL etanolde çözüldü. Isıtılarak 0.075 mmol (0.0125 g) CuCl₂.H₂O’ün 10 mL etanoldeki yeşil renkli çözeltisi üzerine damlatıldı. 20 saat süreyle kaynatıldı. Oda sıcaklığına kadar soğutulduktan sonra oluşan yeşil renkli çökelti süzülerek etanolle yıkandı. Etanolde kristallendirilerek saflaştırıldı. Vakumlu etüvde 80 °C’de kurutuldu. Bozunma noktası 310 °C. Verim 0.0284 g (% 48).

3.5.11. Ni(L₂)₂Cl₂].2H₂O Kompleksinin Sentezi

100 mL hacmindeki iki ağızlı bir reaksiyon balonuna 0.15 mmol (0.047 g) L₂ ligandı konarak 10 mL etanolde çözüldü. Isıtılarak 0.075 mmol (0.018 g) NiCl₂.6H₂O’ün 10 mL etanoldeki açık yeşil renkli çözeltisi üzerine damlatıldı. 26 saat süreyle kaynatıldı. Oda sıcaklığına kadar soğutulduktan sonra oluşan turuncu renkli çökelti süzgeç kâğıdından süzülerek etanolle yıkandı. Etanolde kristallendirilerek saflaştırıldı. Vakumlu etüvde 80 °C’de kurutuldu. Erime noktası > 330 °C. Verim 0.0383 g (% 65).

3.5.12. [Co(L₂)₂Cl₂].H₂O Kompleksinin Sentezi

100 mL hacmindeki iki ağızlı bir reaksiyon balonuna 0.15 mmol (0.047 g) L₂ ligandı konarak 10 mL etanolde çözüldü. Isıtılarak 0.075 mmol (0.019 g) CoCl₂.6H₂O’ün 10 mL etanoldeki mavi renkli çözeltisi üzerine damlatıldı. 24 saat süreyle kaynatıldı. Oda sıcaklığına kadar soğutulduktan sonra oluşan turuncu renkli çökelti süzgeç kâğıdından süzülerek etanolle yıkandı. Etanolde kristallendirilerek saflaştırıldı. Vakumlu etüvde 80 °C’de kurutuldu. Erime noktası > 330 °C. Verim 0.0322 g (% 56).

3.5.13. [Cd(L₂)₂Cl₄] Kompleksinin Sentezi

100 mL hacmindeki iki ağızlı bir reaksiyon balonuna 0.15 mmol (0.046 g) L₂ ligandı konarak 10 mL etanolde çözüldü. Isıtılarak 0.075 mmol (0.015 g) CdCl₂.H₂O'ün 15 mL etanoldeki renksiz çözeltisi damlatıldı. Açık sarı renkli çökelti oluştu. 4 saat süreyle kaynatıldı. Oda sıcaklığına kadar soğutulduktan sonra oluşan çökelti süzgeç kâğıdından süzülerek su ve etanolla yıkandı. Vakumlu etüvde 80 °C'de kurutuldu. Erime noktası >330 °C. 0.0533 g

3.5.14. [Cu(L₃)₂Cl₂] Kompleksinin Sentezi

100 mL hacmindeki iki ağızlı bir reaksiyon balonuna 0.2 mmol (0.078 g) L₃ ligandı konarak 10 mL dimetilformamitde sıcakta çözüldü. 0.1 mmol (0.017 g) CuCl₂.H₂O'ün 2 mL dimetilformamitdeki açık yeşil renkli çözeltisi üzerine damlatıldı. 80 °C'de 10 saat süreyle karıştırıldı. Oda sıcaklığında iki hafta bekletildi. Oluşan yeşil renkli çökelti süzülerek sırasıyla dimetilformamit, su ve etanol ile yıkandı. Vakumlu etüvde 100 °C'de kurutuldu. Bozunma noktası 320 °C. Verim 0.0476 g (% 52).

3.5.15. [Ni₂(L₃)₂Cl₄] Kompleksinin Sentezi

100 mL hacmindeki iki ağızlı bir reaksiyon balonuna 0.2 mmol (0.078 g) L₃ ligandı konarak 10 mL dimetilformamitde sıcakta çözüldü. 0.1 mmol (0.02 g) NiCl₂.6H₂O'ün 2 mL dimetilformamitdeki mavi renkli çözeltisi üzerine damlatıldı. 80 °C'de 10 saat süreyle karıştırıldı. Oda sıcaklığında iki hafta bekletildi. Oluşan turuncu renkli çökelti süzülerek sırasıyla dimetilformamit, su ve etanol ile yıkandı. Vakumlu etüvde 100 °C'de kurutuldu. Bozunma noktası 280 °C. Verim 0.0655 g (% 63).

3.5.16. [Co(L₃)₂ClH₂O]Cl Kompleksinin Sentezi

100 mL hacmindeki iki ağızlı bir reaksiyon balonuna 0.2 mmol (0.078 g) L₃ ligandı konarak 10 mL dimetilformamitde sıcakta çözüldü. 0.1 mmol (0.03 g) CoCl₂.6H₂O'ün 2 mL dimetilformamitdeki mavi renkli çözeltisi üzerine damlatıldı. 80 °C'de 24 saat süreyle karıştırıldı. Bulanık kırmızı renkli karışım oda sıcaklığında iki hafta bekletildi. Oluşan kahverengi renkli çökelti süzgeç kâğıdından süzülerek sırasıyla dimetilformamit, su ve etanol ile yıkandı. Vakumlu etüvde 100 °C'de kurutuldu. Bozunma noktası 240 °C. Verim 0.0493 g (% 53).

3.5.17. [Cd(L₃)₂Cl₂] Kompleksinin Sentezi

100 mL hacmindeki iki ağızlı bir reaksiyon balonuna 0.2 mmol (0.078 g) L₃ ligandı konarak 10 mL dimetilformamitde sıcakta çözüldü. 0.1 mmol (0.02 g) CdCl₂.H₂O'ün 2 mL

dimetilformamitdeki renksiz çözeltilisi üzerine damlatıldı. Sarı renkli çökelti oluştu. 80 °C’de 10 saat süreyle karıştırıldı. Oda sıcaklığında soğutulduktan sonra süzgeç kâğıdından süzüldü. Renksiz çökelti sırasıyla sıcak dimetilformamit, su ve etanolle yıkandı. Vakumlu etüvde 100 °C’de kurutuldu. Erime noktası > 330 °C. Verim 0.0733 g (% 76).

3.5.18. [Cu(L₄)₂Cl₂] Kompleksinin Sentezi

100 mL hacmindeki iki ağızlı bir reaksiyon balonuna 0.3 mmol (0.10 g) L₄ ligandı konarak 40 mL etanolde ısıtıldı. Üzerine 0.15 mmol (0.025 g) CuCl₂.H₂O’ün 20 mL etanoldeki açık yeşil renkli çözeltilisi damlatıldı. 24 saat süreyle kaynatıldığında yeşil renkli çökelti gözlemlendi. Oda sıcaklığına kadar soğutulduktan sonra yeşil renkli çökelti süzgeç kâğıdından süzülerek dimetilformamit ve etanolle yıkandı. Vakumlu etüvde 100 °C’de kurutuldu. Bozunma noktası 270 °C. Verim 0.0822 g (% 67).

3.5.19. [Ni(L₄)₂(H₂O)₂]Cl₂.H₂O Kompleksinin Sentezi

100 mL hacmindeki iki ağızlı bir reaksiyon balonuna 0.3 mmol (0.10 g) L₄ ligandı konarak 10 mL dimetilformamitde sıcakda çözüldü. 0.15 mmol (0.036 g) NiCl₂.6H₂O’ün 3 mL dimetilformamitdeki mavi renkli çözeltilisi üzerine damlatıldı. 80 °C’de 24 saat süreyle karıştırıldı. Oda sıcaklığında iki hafta bekletildi. Oluşan turuncu renkli çökelti süzgeç kâğıdından süzülerek sırasıyla dimetilformamit, su ve etanol ile yıkandı. Vakumlu etüvde 100 °C’de kurutuldu. Bozunma noktası 250 °C. Verim 0.0521 g (% 40).

3.5.20. [Co(L₄)₂Cl₂].H₂O Kompleksinin Sentezi

100 mL hacmindeki iki ağızlı bir reaksiyon balonuna 0.3 mmol (0.10 g) L₄ ligandı konarak 10 mL dimetilformamitde sıcakda çözüldü. 0.15 mmol (0.038 g) CoCl₂.6H₂O’ün 3 mL dimetilformamitdeki mavi renkli çözeltilisi üzerine damlatıldı. 80 °C’de 24 saat süreyle karıştırıldı. Bulanık kırmızı renkli karışım oda sıcaklığında iki hafta bekletildi. Oluşan kahverengi çökelti süzgeç kâğıdından süzülerek sırasıyla dimetilformamit, su ve etanol ile yıkandı. Vakumlu etüvde 100 °C’de kurutuldu. Bozunma noktası 280 °C. Verim 0.0574 g (% 46).

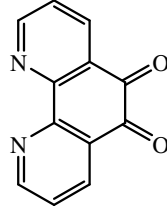
3.5.21. [Cd(L₄)₂Cl₂] Kompleksinin Sentezi

100 mL hacmindeki iki ağızlı bir reaksiyon balonuna 0.3 mmol (0.10 g) L₄ ligandı konarak 10 mL dimetilformamit’de sıcakda çözüldü. 0.15 mmol (0.03 g) CdCl₂.H₂O’ün 3 mL dimetilformamitdeki renksiz çözeltilisi üzerine damlatıldı. Sarı renkli çökelti oluştu. 80 °C’de 24 saat süreyle karıştırıldı. Oda sıcaklığında soğutulduktan sonra süzgeç kâğıdından süzüldü.

Renksiz çökelti sırasıyla sıcak dimetilformamit, su ve etanolle yıkandı. Vakumlu etüvde 100 °C'de kurutuldu. Erime noktası > 330 °C. Verim 0.0716 g (% 55).

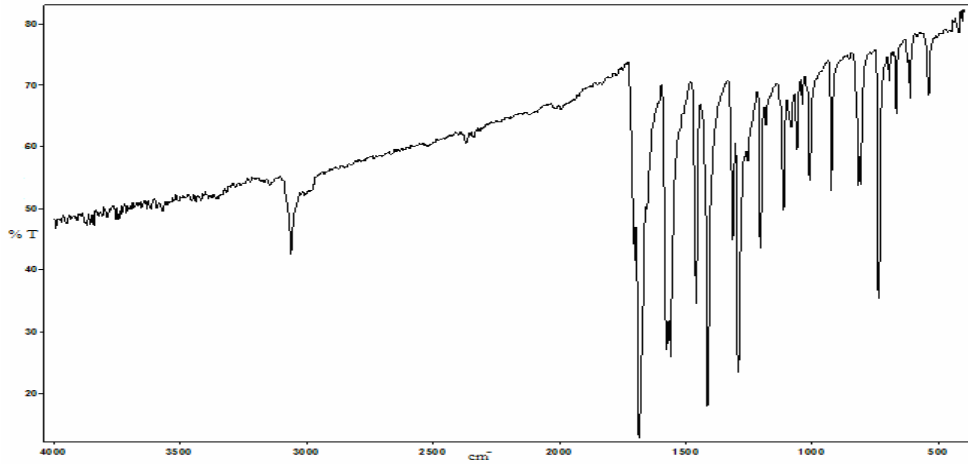
4. BULGULAR VE TARTIŞMA

4.1. 1,10-Fenantrolin-5,6-dionun Karakterizasyonu



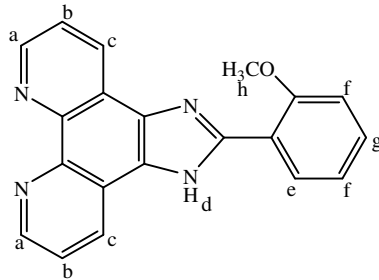
Şekil 4.1. 1,10- fenantrolin-5,6-dionun yapısı.

1,10-fenantrolin-5,6-dion bileşiğinin (Şekil 4.1) KBr diski yapılarak elde edilen IR spektrumlarına (Şekil 4.2) bakıldığında 1685 cm^{-1} 'de görülen keskin pik C=O yapısına aittir. Ayrıca 3062 cm^{-1} 'deki pik aromatik C-H gruplarının varlığını göstermektedir [60].



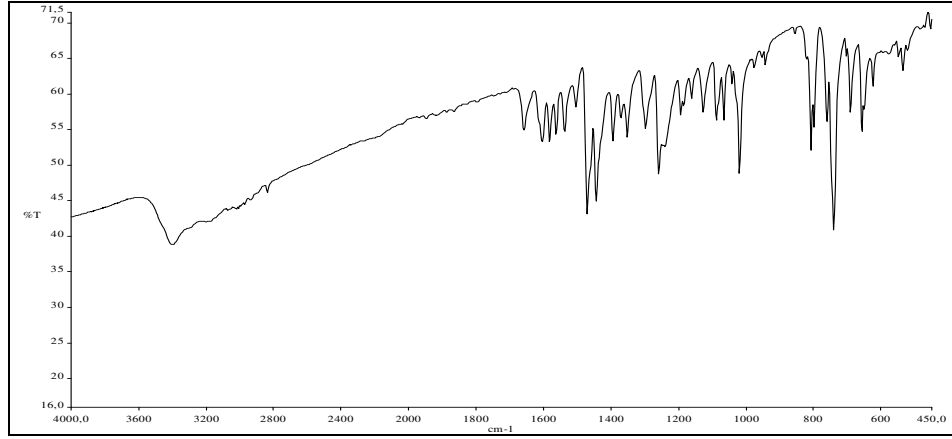
Şekil 4.2. 1,10-fenantrolin-5,6-dion bileşiğinin IR spektrumu.

4.2. 2-(2-metoksifenil)-1H-imidazo[4,5-f][1,10]fenantrolin (L₁) Ligandının Karakterizasyonu



Şekil 4.3. 2-(2-metoksifenil)-1H-imidazo[4,5-f][1,10]fenantrolin (L₁) ligandının yapısı.

L_1 bileşiminin (Şekil 4.3) IR spektrumunda (Şekil 4.4), (Tablo 4.1) 1685 cm^{-1} 'de bulunan C=O pikinin kaybolması ve 3395 cm^{-1} ile 1470 cm^{-1} 'de oluşan N-H imidazol pikleri yapının oluştuğunu göstermektedir. Moleküllerarası hidrojen bağından dolayı 3395 cm^{-1} 'de görülen gerilme titreşimi yayvan çıkmıştır. Ayrıca imidazol halkasındaki C=N bağına ait gerilme titreşimi 1604 cm^{-1} 'de bulunmaktadır [60, 61].

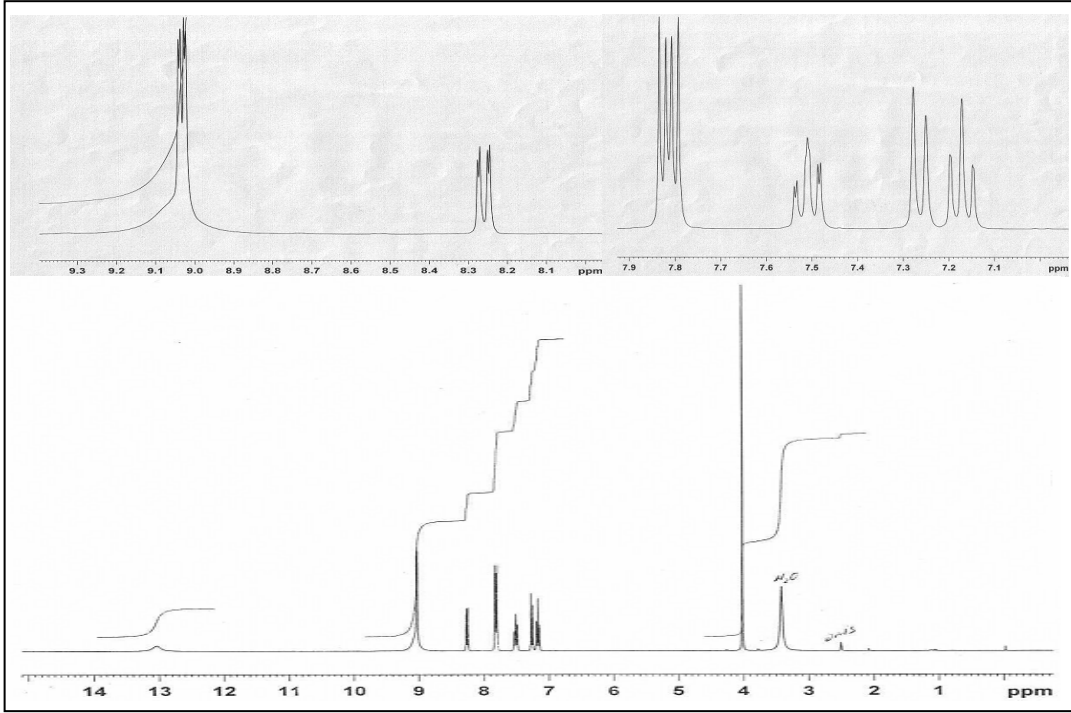


Şekil 4.4. L_1 ligandının IR spektrumu.

Tablo 4.1. L_1 ligandının IR spektrum sonuçları.

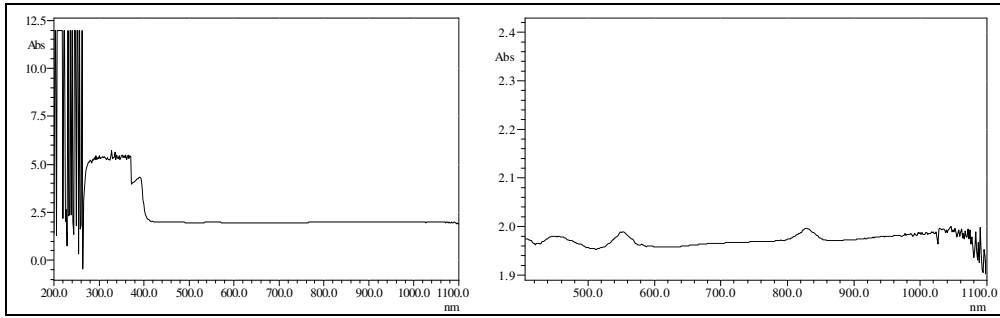
Fonksiyonel Grup	(cm^{-1})
N-H (gerilme)	3395 (yayvan)
Aromatik C-H (gerilme)	3065
Alifatik C-H (gerilme)	2835, 2934
C=N (gerilme), imidazol halkası	1604
Aromatik C=C (gerilme), fenantrolin C=N (gerilme)	1580, 1563, 1536, 1503
N-H (eğilme)	1470
Ar-O-CH ₃ (gerilme)	1259

$^1\text{H-NMR}$ (300 MHz, DMSO- d_6 , TMS, δ ppm) (Şekil 4.5); 13.044(1H, s, H_d), 9.13-8.97(2H, dd, H_a , $J = 1.5\text{ Hz}$), 8.28-8.23(2H, dd, H_b , $J = 7.6\text{ Hz}$, $J = 1.5\text{ Hz}$), 7.84-7.78(2H, dd, H_c , $J_{cb} = 8.1\text{ Hz}$, $J_{ca} = 4.2\text{ Hz}$), 7.55-7.47(1H, td, H_g , $J_{gf} = 15.7\text{ Hz}$, $J_{ge} = 1.5\text{ Hz}$), 7.29-7.24 (1H, d, H_e , $J = 8.1\text{ Hz}$), 7.19-7.14(2H, t, H_f , $J = 7.2\text{ Hz}$), 4.019(3H, s, H_h) [60, 62].



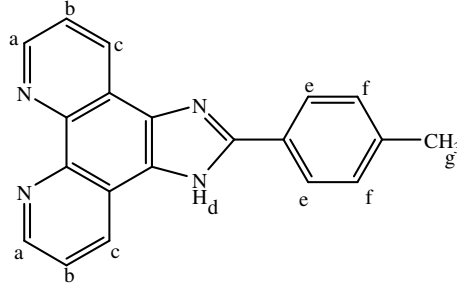
Şekil 4.5. L_1 ligandının ^1H -NMR spektrumu.

UV-görünür bölge spektrumunda (Şekil 4.6.) ligandın $\pi \rightarrow \pi^*$ ve $n \rightarrow \pi^*$ geçişlerine ait bandlar, 278–291 nm ($35971\text{--}26881\text{cm}^{-1}$) (yayvan), 391 nm (25575 cm^{-1}), 460 nm (21739 cm^{-1}) ve 553 nm (18083 cm^{-1})’de gözlenmektedir [60].



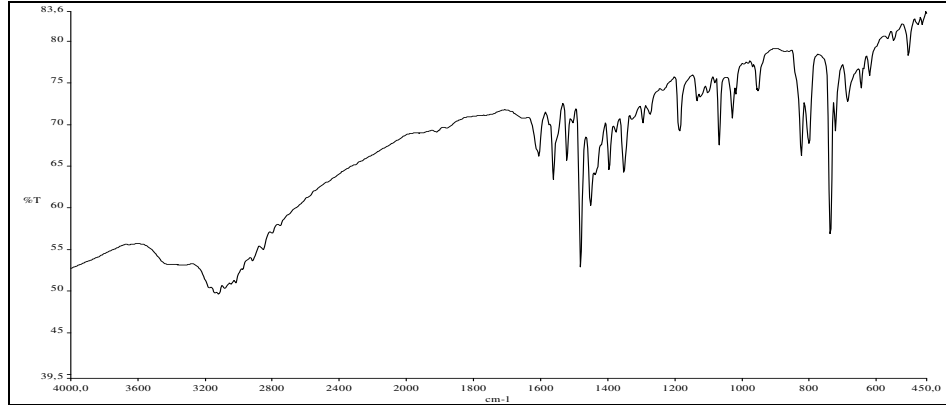
Şekil 4.6. L_1 ligandının UV-görünür bölge spektrumları.

4.3. 2-p-tolil-1H-imidazo[4,5-f][1,10]fenantrolin (L₂) Ligandının Karakterizasyonu



Şekil 4.7. 2-p-tolil-1H-imidazo[4,5-f][1,10]fenantrolin (L₂) ligandının yapısı.

L₂ bileşiğinin (Şekil 4.7) IR spektrumunda (Şekil 4.8), (Tablo 4.2) 1685 cm⁻¹'de bulunan C=O pikinin kaybolması ve 3150 cm⁻¹ ile 1481 cm⁻¹'de oluşan N-H imidazol pikleri yapının oluştuğunu göstermektedir. Moleküllerarası hidrojen bağından dolayı 3150 cm⁻¹'de görülen gerilme titreşimi yayvan çıkmıştır. Ayrıca imidazol halkasındaki C=N bağına ait gerilme titreşimi 1604 cm⁻¹'de bulunmaktadır [60, 61].

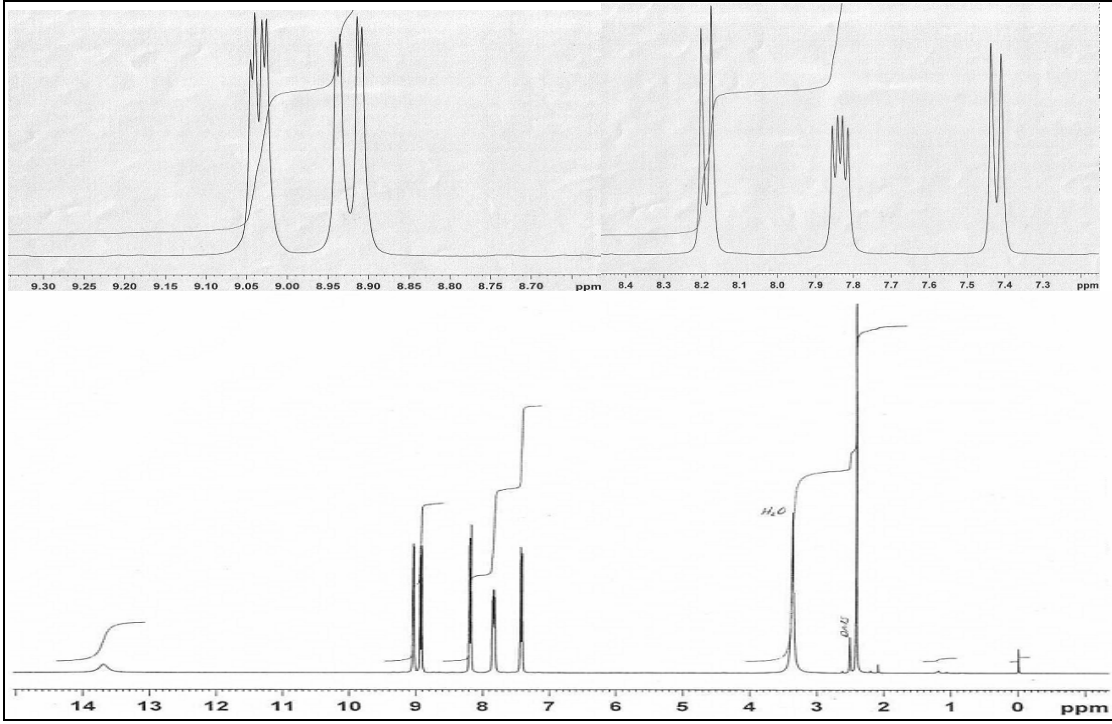


Şekil 4.8. L₂ ligandının IR spektrumu.

Tablo 4.2. L₂ ligandının IR spektrum sonuçları.

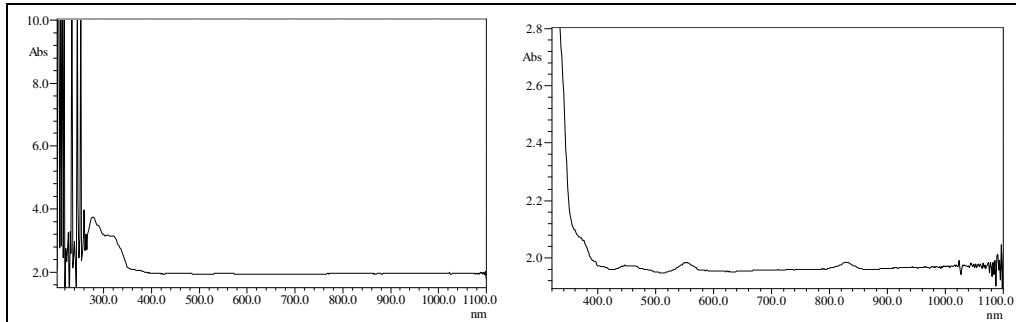
Fonksiyonel Grup	(cm ⁻¹)
N-H (gerilme)	3150 (yayvan)
Aromatik C-H (gerilme)	3010
Alifatik C-H (gerilme)	2851, 2912
C=N (gerilme), imidazol halkası	1604
Aromatik C=C (gerilme), fenantrolin C=N (gerilme)	1561, 1519, 1503
N-H (eğilme)	1481

$^1\text{H-NMR}$ (300 MHz, DMSO-d_6 , TMS, δ ppm) (Şekil 4.9); 13.686(1H, s, H_d), 9.05-9.01(2H, dd, H_a , $J_{ab} = 4.2$ Hz, $J_{ac} = 1.5$ Hz), 8.95-8.89(2H, dd, H_b , $J = 8.1$ Hz, $J = 1.8$ Hz), 8.21-8.16(2H, d, H_c , $J = 8.1$ Hz), 7.87-7.80(2H, m, H_f), 7.45-7.39(2H, d, H_e , $J = 8.1$ Hz), 2.41(3H, s, H_g) [60, 62].



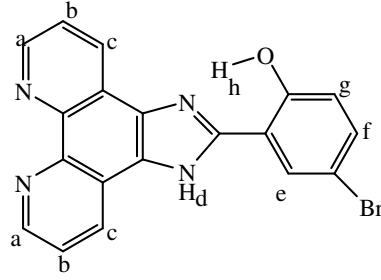
Şekil 4.9. L_2 ligandının $^1\text{H-NMR}$ spektrumu.

UV-görünür bölge spektrumunda (Şekil 4.10) ligandın $\pi \rightarrow \pi^*$ ve $n \rightarrow \pi^*$ geçişlerine ait bandlar, 278 nm (35971 cm^{-1}), 291nm (34364 cm^{-1}), 309 nm (32362 cm^{-1}), 320 nm (31250 cm^{-1}), 372 nm (26882 cm^{-1}), 445 nm (22472 cm^{-1}), 461 nm (21692 cm^{-1}) ve 550 nm (18182 cm^{-1})' de gözlenmektedir [60].



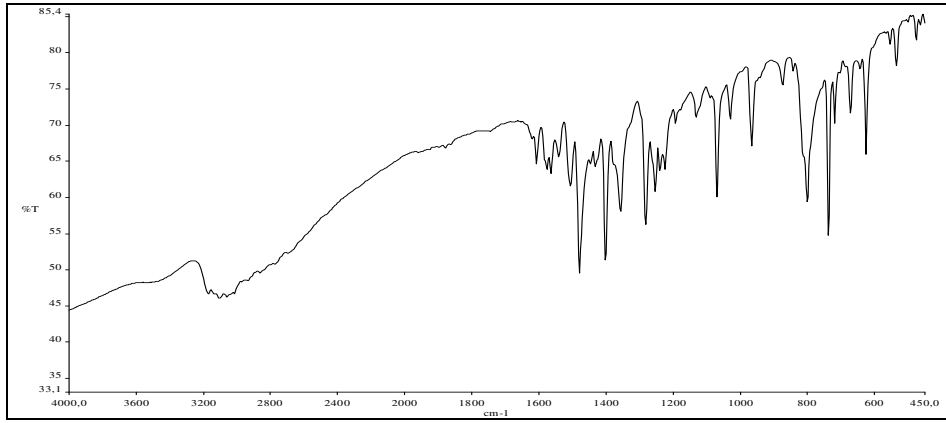
Şekil 4.10. L_2 ligandının UV-görünür bölge spektrumları.

4.4. 4-Bromo-2-(1H-imidazo[4,5-f][1,10]fenantrolin-2-il)fenol (L_3) Ligandının Karakterizasyonu



Şekil 4.11. 4-bromo-2-(1H-imidazo[4,5-f][1,10]fenantrolin-2-il)fenol (L_3) ligandının yapısı.

L_3 bileşiğinin (Şekil 4.11) IR spektrumunda (Şekil 4.12, Tablo 4.3) 1685 cm^{-1} 'de bulunan C=O pikinin kaybolması ve $3245\text{--}2420\text{ cm}^{-1}$ 'de N-H imidazol ve fenolik O-H pikleri yapının oluştuğunu göstermektedir. Fenolik yapıdaki H atomu ile imidazol halkasındaki C=N'un N atomu arasında oluşan molekül içi hidrojen bağından dolayı O-H gerilme titreşimi, N-H gerilme titreşimi ile birlikte yayvan band halinde çıkmıştır. Bu nedenle bu bölgede çıkan aromatik C-H gerilme titreşimlerine ait pikler gözlenememiştir. Ayrıca imidazol halkasındaki C=N bağına ait gerilme titreşimi 1607 cm^{-1} 'de gözlenmiştir [60, 61, 63, 64].

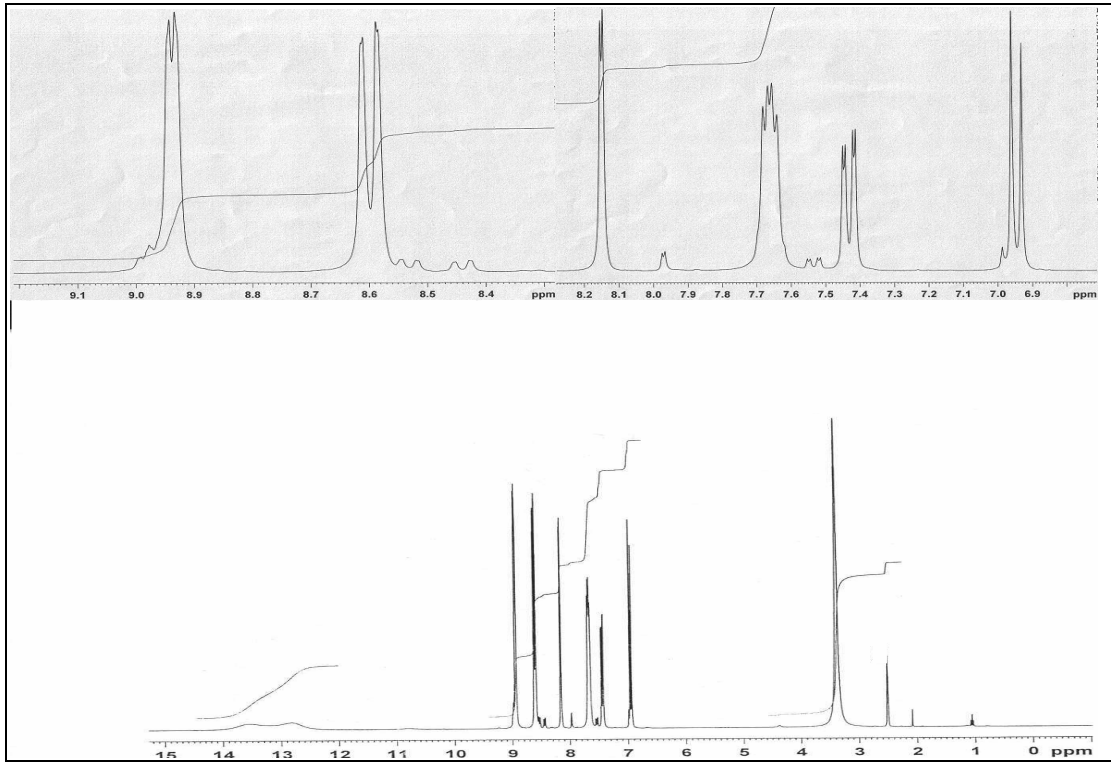


Şekil 4.12. L_3 ligandının IR spektrumu.

Tablo 4.3. L₃ ligandının IR spektrumu sonuçları.

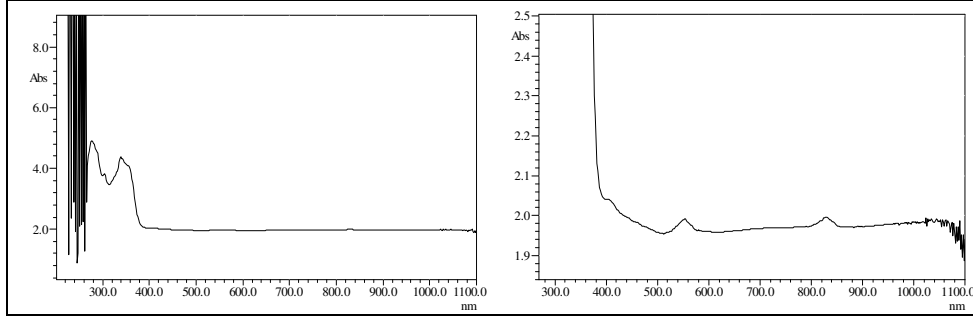
Fonksiyonel Grup	(cm ⁻¹)
N-H (gerilme) ve O—H·····N	3245–2420
C=N (gerilme), imidazol halkası	1607
Aromatik C=C (gerilme), fenantrolin C=N (gerilme)	1574, 1563, 1539, 1503
N-H (eğilme)	1478
O-H (eğilme), fenolik	1401

¹H-NMR (300 MHz, DMSO-d₆, TMS, δ ppm) (Şekil 4.13); 13.56 (1H, s, H_h), 12.82 (1H, s, H_d), 8.97–8.91 (2H, d, H_a, J = 2.7 Hz), 8.63–8.56 (2H, dd, H_b, J = 8.1 Hz, J = 1.2 Hz), 8.18–8.13 (1H, d, H_e, J = 2.4 Hz), 7.71–7.61 (2H, dd, H_c, J = 7.6 Hz, J = 4.2 Hz), 7.46–7.39 (1H, dd, H_f, J = 8.8 Hz, J = 2.1 Hz), 6.98–6.92 (1H, d, H_g, J = 8.7 Hz) [60, 62].



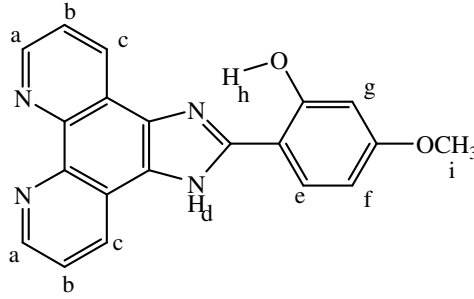
Şekil 4.13. L₃ ligandının ¹H-NMR spektrumu.

UV-görünür bölge spektrumunda (Şekil 4.14) ligandın $\pi \rightarrow \pi^*$ ve $n \rightarrow \pi^*$ geçişlerine ait bandlar, 277 nm (36101 cm⁻¹), 286 nm (34965 cm⁻¹), 303 nm (33003 cm⁻¹), 324 nm (30864 cm⁻¹), 337 nm (29674 cm⁻¹), 357 nm (28011 cm⁻¹), 407 nm (24570 cm⁻¹) ve 552 nm (18116 cm⁻¹)’ de gözlenmektedir [60].



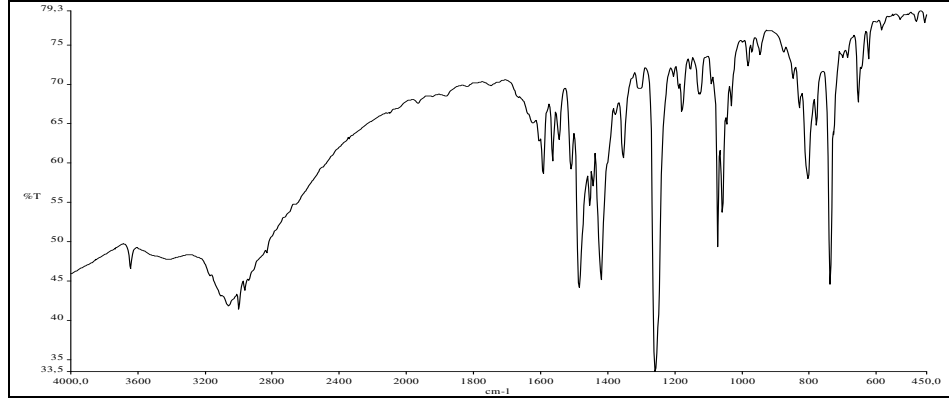
Şekil 4.14. L_3 ligandının UV-görünür bölge spektrumları.

4.5. 2-(1H-imidazo[4,5-f][1,10]fenantrolin-2-il)-5-metoksifenol (L_4) Ligandının Karakterizasyonu



Şekil 4.15. 2-(1H-imidazo[4,5-f][1,10]fenantrolin-2-il)-5-metoksifenol (L_4) ligandının yapısı.

L_4 bileşiğinin (Şekil 4.15) IR spektrumunda (Şekil 4.16, Tablo 4.4) 1685 cm^{-1} 'de bulunan C=O pikinin kaybolması ve $3274\text{--}2456\text{ cm}^{-1}$ 'de N-H imidazol ve fenolik O-H pikleri yapının oluştuğunu göstermektedir. Fenolik yapıdaki H atomu ile imidazol halkasındaki C=N'un N atomu arasında oluşan molekül içi hidrojen bağından dolayı O-H gerilme titreşimi, N-H gerilme titreşimi ile birlikte yayvan band halinde çıkmıştır. Bu nedenle bu bölgede çıkan aromatik ve alifatik C-H gerilme titreşimlerine ait pikler gözlenememiştir. Ayrıca imidazol halkasındaki C=N bağına ait gerilme titreşimi 1604 cm^{-1} 'de gözlenmiştir [60, 61, 63, 64].

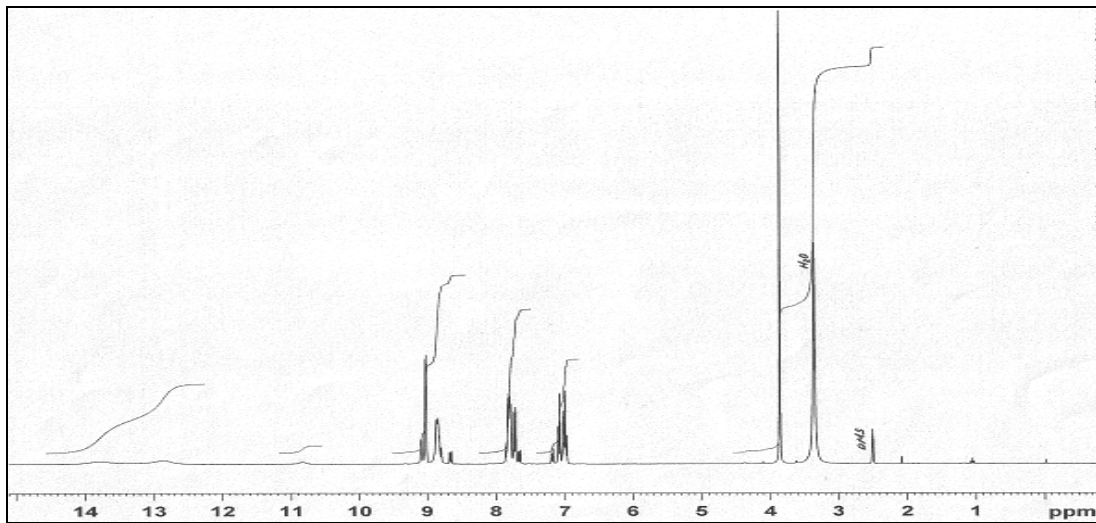


Şekil 4.16. L₄ ligandının IR spektrumu.

Tablo 4.4. L₄ ligandının IR spektrumu sonuçları.

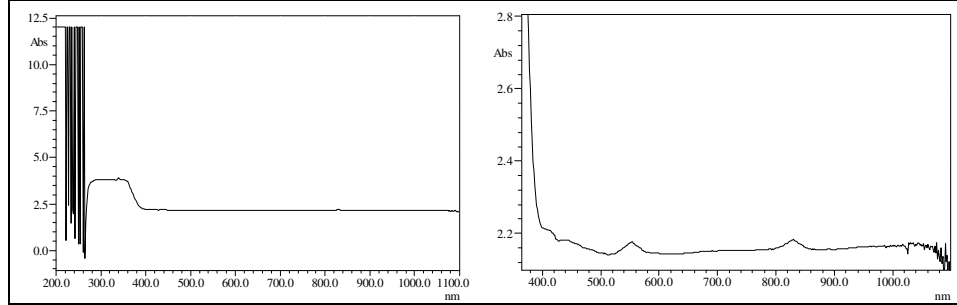
Fonksiyonel Grup	(cm ⁻¹)
N-H (gerilme) ve O-H·····N	3274-2456
C=N (gerilme), imidazol halkası	1604
Aromatik C=C (gerilme), fenantrolin C=N (gerilme)	1591, 1563, 1544, 1508
N-H (eğilme)	1484
O-H (eğilme), fenolik	1418
Ar-O-CH ₃ (gerilme)	1256

¹H-NMR (300 MHz, DMSO-d₆, TMS, δ ppm) (Şekil 4.17); 15.81 (1H, s, H_h), 12.85 (1H, s, H_d), 9.06-8.81 (4H, m, H_a, H_b), 7.86-7.71 (3H, m, H_c, H_e), 7.11-6.97 (2H, m, H_f, H_g), 3.86 (3H, s, H_i) [60, 62].



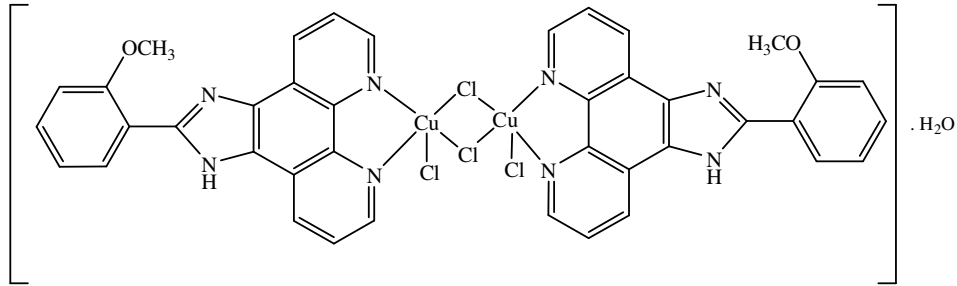
Şekil 4.17. L₄ ligandının ¹H-NMR spektrumu.

UV-görünür bölge spektrumunda (Şekil 4.18) ligandın $\pi \rightarrow \pi^*$ ve $n \rightarrow \pi^*$ geçişlerine ait bandlar, 279 nm (35842 cm^{-1}), 340 nm (29412 cm^{-1}), 356 nm (28089 cm^{-1}), 413 nm (24213 cm^{-1}), 445 nm (22472 cm^{-1}) ve 550 nm (18182 cm^{-1})’de gözlenmektedir [60].

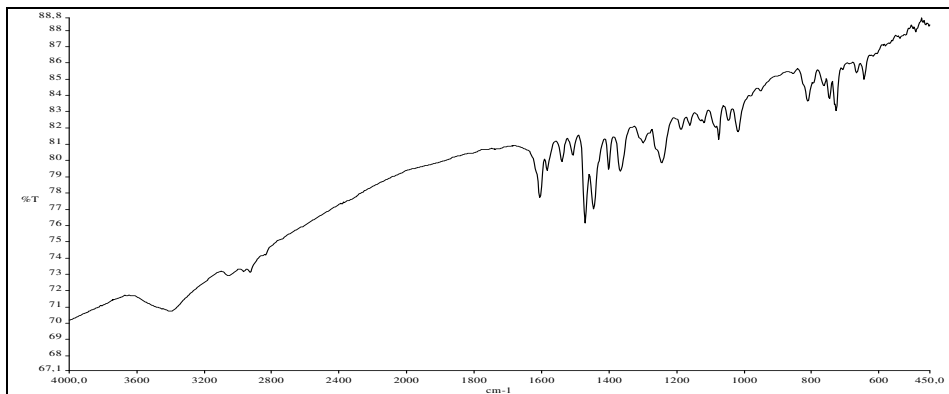


Şekil 4.18. L_4 ligandının UV-görünür bölge spektrumları.

4.6. $[\text{Cu}_2(\text{L}_1)_2\text{Cl}_4] \cdot \text{H}_2\text{O}$ Kompleksinin Karakterizasyonu



Şekil 4.19. $[\text{Cu}_2(\text{L}_1)_2\text{Cl}_4] \cdot \text{H}_2\text{O}$ kompleksinin yapısı.



Şekil 4.20. $[\text{Cu}_2(\text{L}_1)_2\text{Cl}_4] \cdot \text{H}_2\text{O}$ kompleksinin IR spektrumu.

Tablo 4.5. [Cu₂(L₁)₂Cl₄].H₂O kompleksinin IR spektrum sonuçları.

Fonksiyonel Grup	(cm ⁻¹)
O-H (gerilme), H ₂ O	3532 (omuz)
N-H (gerilme)	3384 (yayvan)
Aromatik C-H (gerilme)	3054
Alifatik C-H (gerilme)	2928, 2835
C=N (gerilme), imidazol halkası	1604
Aromatik C=C (gerilme), fenantrolin C=N (gerilme)	1583, 1539, 1508
N-H (eğilme)	1470
Ar-O-CH ₃ (gerilme)	1245

[Cu₂(L₁)₂Cl₄].H₂O kompleksinin TGA eğrisinde (Şekil 4.22) 100 °C'ye kadar gözlenen bozunma % teorik (deneysel) % 1.92 (1.67) değeri, 1 mol hidrat suyunun varlığını göstermektedir. Element analiz değerleri de (Tablo 4.6) yukarıda önerilen formüle (Şekil 4.19) uygundur.

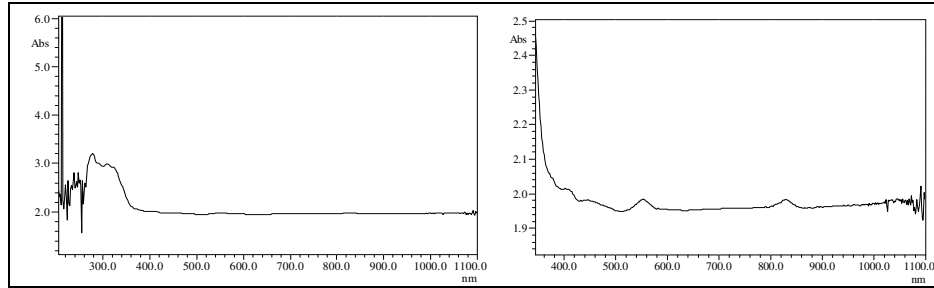
Kompleksin IR spektrumunda (Şekil 4.20, Tablo 4.5) 3532 cm⁻¹'de H₂O molekülünün O-H gerilme titreşimine ait band görülmektedir. 3384 cm⁻¹'de N-H gerilme titreşimine ait band moleküllerarası hidrojen bağından dolayı yayvan çıkmıştır [60]. Ayrıca N-H gerilme ve eğilme titreşimlerinin kaybolmaması, asidik olan NH hidrojeninin kompleksleşme sonucu ayrılarak yerine metal iyonunun geçmediğini göstermektedir. İmidazol halkasındaki C=N gerilme titreşimine ait pikde kaymanın olmaması, kompleksin bu N atomu üzerinden de oluşmadığını ifade etmektedir. Buna karşılık fenantrolin C=N ve aromatik C=C gerilme titreşimlerine ait piklerin kompleksde yüksek enerjiye kayması (Tablo 4.1, Tablo 4.5) metalin fenantrolin C=N yapısındaki N atomu üzerinden kompleks oluşturduğunu açıklamaktadır. Yine kompleksleşmenin sonucu olarak Ar-O-CH₃, N-H ve aromatik C-H gerilme titreşim pikleri liganda göre kompleksde düşük enerjiye kaymıştır (Tablo 4.1, Tablo 4.5). Bu olay ligandın halka konjugasyonunda olan elektron yoğunluğunun, kompleksleşme sonucu metal iyonu tarafından çekilmesi nedeniyle Ar-O-CH₃, N-H ve aromatik C-H bağlarına ait elektron yoğunluklarının halkaya aktarılmasıyla açıklanabilir. Sonuç olarak fenantrolin C=N ve aromatik C=C bağlarında kompleksleşme ile elektron yoğunluğu artarken, Ar-O-CH₃, N-H ve aromatik C-H bağlarında elektron yoğunluğunun azaldığı ortaya çıkmaktadır.

Tablo 4.6. $[\text{Cu}_2(\text{L}_1)_2\text{Cl}_4]\cdot\text{H}_2\text{O}$ kompleksinin element analizi, molar iletkenlik ve manyetik moment değerleri.

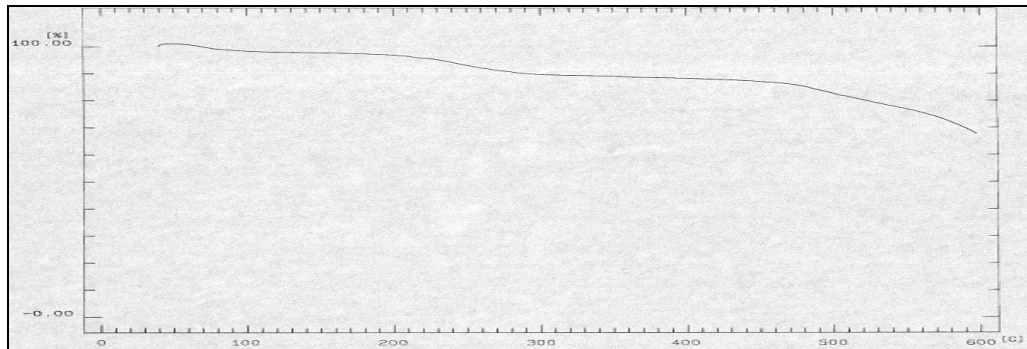
Element analizi, % Teorik (Deneysel)			Molar iletkenlik $\Lambda_M (\Omega^{-1} \cdot \text{cm}^2 \cdot \text{mol}^{-1})$	Manyetik moment $\mu_{\text{eff}} / \text{Cu}$ (BM)
C	H	N		
51.13 (51.90)	3.22 (3.83)	11.93 (12.25)	12.82	1.47

Kompleksin her bir Cu atomu için ölçülen manyetik moment değeri (Tablo 4.6) eşleşmemiş tek elektron için teorik olarak hesaplanan 1.73 BM'den [65–67] düşük çıkmıştır. Bu durum dimerik yapıda bulunan her biri ortaklaşmamış bir elektrona sahip d^9 sistemindeki Cu(II) atomlarının tek spinli elektronlarının spinleri arasındaki etkileşimle (manyetik kapling) açıklanmaktadır. Böyle dimerik yapılarda Cu(II) atomları arasında bağ bile oluşabilmektedir. Bu durumda ortaklaşmamış elektron kalmayacağından madde diamanyetik özellik göstermektedir [57, 65]. DMF'de 10^{-3} M çözelti hazırlanarak ölçülen molar iletkenlik değeri (Tablo 4.6) iyonik bileşikler için belirlenen değerlerden [68] oldukça düşük çıkmıştır. Bu da kompleksdeki Cl atomlarının koordinasyona girdiğini göstermektedir.

UV-görünür bölge spektrumunda (Şekil 4.21) kompleksin elektron geçişlerine ait bandlar, ligand bandları ile örtülmüş olduğundan gözlenememiştir. Yukarıdaki verilere göre kompleksin dimer yapıda ve beş koordinasyonlu (bozulmuş kare piramit veya bozulmuş üçgen bipiramit) olduğu ortaya çıkmaktadır.

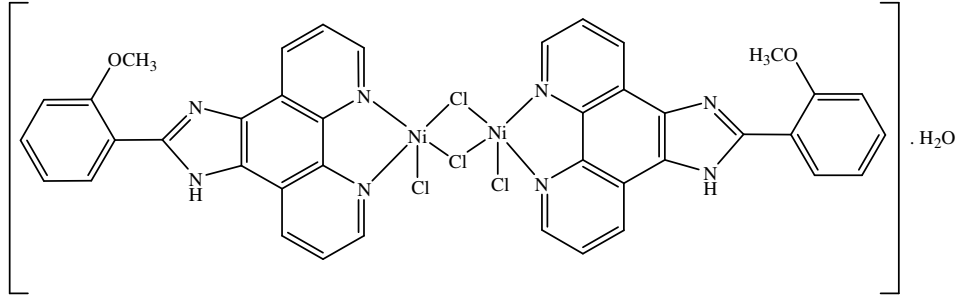


Şekil 4.21. $[\text{Cu}_2(\text{L}_1)_2\text{Cl}_4]\cdot\text{H}_2\text{O}$ kompleksinin UV-görünür bölge spektrumları.

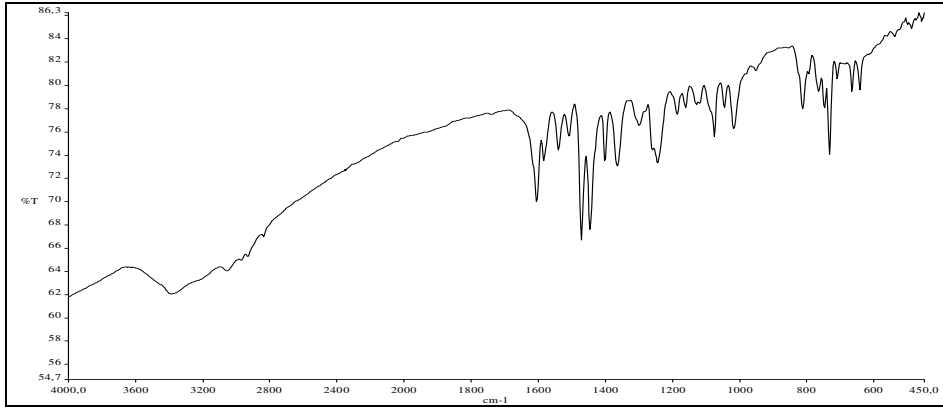


Şekil 4.22. $[\text{Cu}_2(\text{L}_1)_2\text{Cl}_4]\cdot\text{H}_2\text{O}$ kompleksinin TGA eğrisi

4.7. Ni₂(L₁)₂Cl₄·H₂O Kompleksinin Karakterizasyonu



Şekil 4.23. Ni₂(L₁)₂Cl₄·H₂O kompleksinin yapısı.



Şekil 4.24. Ni₂(L₁)₂Cl₄·H₂O kompleksinin IR spektrumu.

Tablo 4.7. Ni₂(L₁)₂Cl₄·H₂O kompleksinin spektrum sonuçları.

Fonksiyonel Grup	(cm ⁻¹)
O-H (gerilme), H ₂ O	3520 (omuz)
N-H (gerilme)	3379 (yayvan)
Aromatik C-H (gerilme)	3054
Alifatik C-H (gerilme)	2835, 2928
C=N (gerilme), imidazol halkası	1604
Aromatik C=C (gerilme), fenantrolin C=N (gerilme)	1583, 1539, 1508
N-H (eğilme)	1470
Ar-O-CH ₃ (gerilme)	1245

Ni₂(L₁)₂Cl₄·H₂O kompleksinin TGA eğrisinde (Şekil 4.26) 100 °C'ye kadar gözlenen bozunma % teorik (deneysel) % 1.94 (2.50) değeri, 1 mol hidrat suyunun varlığını

göstermektedir. Element analiz değerleri de (Tablo 4.8) yukarıda önerilen formüle (Şekil 4.23) uygundur.

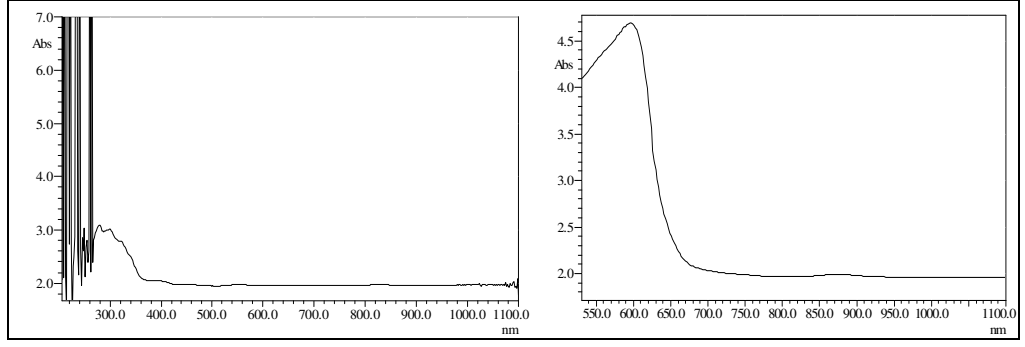
Kompleksin IR spektrumunda (Şekil 4.24, Tablo 4.7) 3520 cm^{-1} 'de H_2O molekülünün O-H gerilme titreşimine ait band görülmektedir. 3379 cm^{-1} 'de N-H gerilme titreşimine ait band, moleküllerarası hidrojen bağından dolayı yayvan çıkmıştır [60]. Ayrıca N-H gerilme ve eğilme titreşimlerinin kaybolmaması, imidazol halkasındaki C=N gerilme titreşimine ait pikde kayma olmaması, buna karşılık fenantrolin C=N ve aromatik C=C gerilme titreşimlerine ait piklerin kompleksde yüksek enerjiye kayması (Tablo 4.1, Tablo 4.7) bölüm 4.6'da açıklandığı gibi metalin fenantrolin C=N yapısındaki N atomu üzerinden kompleks oluşturduğunu göstermektedir. Yine bölüm 4.6'da açıklandığı gibi Ar-O-CH₃, N-H ve aromatik C-H gerilme titreşim pikleri, kompleksde düşük enerjiye kaymıştır.

Tablo 4.8. $[\text{Ni}_2(\text{L}_1)_2\text{Cl}_4]\cdot\text{H}_2\text{O}$ kompleksinin element analizi, molar iletkenlik ve manyetik moment değerleri.

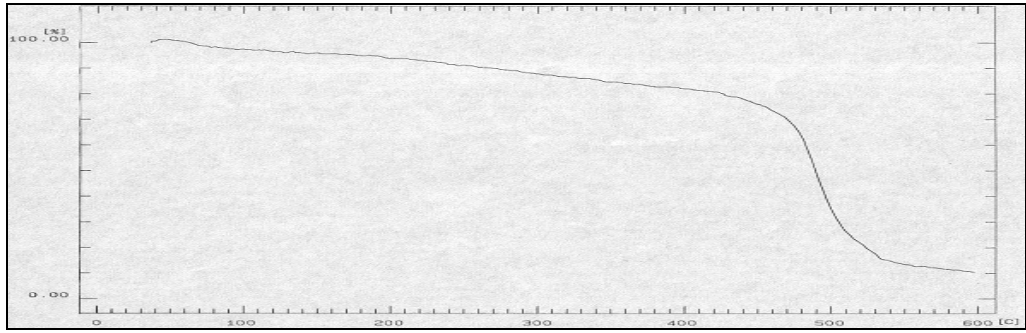
Element analizi, % Teorik (Deneysel)			Molar iletkenlik	Manyetik moment
C	H	N	$\Lambda_M (\Omega^{-1} \cdot \text{cm}^2 \cdot \text{mol}^{-1})$	$\mu_{\text{eff}} / \text{Ni} (\text{BM})$
50.68 (51.24)	3.40 (4.19)	11.82 (11.36)	11.21	1.64

Kompleksin her bir Ni atomu için ölçülen manyetik moment değeri (Tablo 4.8) eşleşmemiş iki elektron için teorik olarak hesaplanan 2.83 BM'den [65–67] düşük çıkmıştır. Bu da Ni(II) atomları arasında dimerleşmenin olduğunu göstermektedir. Bu durum manyetik kapling ile açıklanabilir. Şöyle ki, her biri iki ortaklaşmamış elektron içeren birbirine yakın d^8 sistemindeki Ni(II) atomları arasında tek spinli elektronların manyetik momentleri birbirlerinin etkilerini düşürdüklerinden manyetik süseptibilite değeri de düşmektedir [69, 70]. DMF'de 10^{-3} M çözelti hazırlanarak ölçülen molar iletkenlik değeri (Tablo 4.8) iyonik bileşikler için belirlenen değerlerden [68] oldukça düşük çıkmıştır. Bu da kompleksdeki Cl atomlarının koordinasyona girdiğini göstermektedir.

UV-görünür bölge spektrumunda (Şekil 4.25) 279 nm (35842 cm^{-1}), 301 nm (33222 cm^{-1}) ve 323 nm (30959 cm^{-1})'de yük aktarım bandları gözlenmektedir. Bozulmuş kare piramit (C_{4v}) simetrisine ait ${}^3B_1 \rightarrow {}^3A_2$, 3E (P) geçişi 410 nm (24390 cm^{-1})'de, ${}^3B_1 \rightarrow {}^3E$ geçişi 599 nm (16694 cm^{-1})'de, ${}^3B_1 \rightarrow {}^3A_2$ geçişi 875 nm (11428 cm^{-1})'de gözlenmektedir [71]. ${}^3B_1 \rightarrow {}^3B_2$ ve ${}^3B_1 \rightarrow {}^3E$ geçişlerine ait bandlar liganda ait bandlar tarafından örtülmüş olduğundan gözlenememiştir.

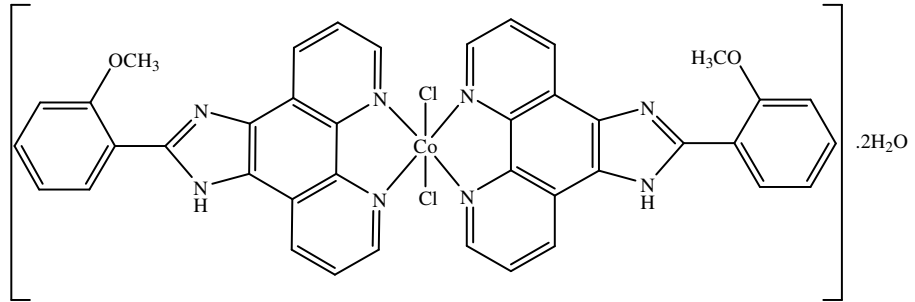


Şekil 4.25. $[\text{Ni}_2(\text{L}_1)_2\text{Cl}_4]\cdot\text{H}_2\text{O}$ kompleksinin UV-görünür bölge spektrumları.

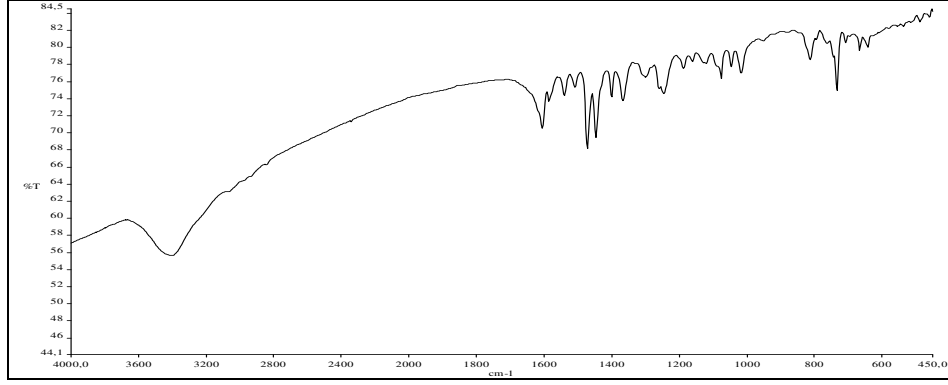


Şekil 4.26. $[\text{Ni}_2(\text{L}_1)_2\text{Cl}_4]\cdot\text{H}_2\text{O}$ kompleksinin TGA eğrisi.

4.8. $[\text{Co}(\text{L}_1)_2\text{Cl}_2]\cdot 2\text{H}_2\text{O}$ Kompleksinin Karakterizasyonu



Şekil 4.27. $[\text{Co}(\text{L}_1)_2\text{Cl}_2]\cdot 2\text{H}_2\text{O}$ kompleksinin yapısı.



Şekil 4.28. $[\text{Co}(\text{L}_1)_2\text{Cl}_2] \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ kompleksinin IR spektrumu.

Tablo 4.9. $[\text{Co}(\text{L}_1)_2\text{Cl}_2] \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ kompleksinin IR spektrum sonuçları.

Fonksiyonel Grup	(cm^{-1})
O-H (gerilme), H_2O	3543(omuz)
N-H (gerilme)	3390 (yayvan)
Aromatik C-H (gerilme)	3060
Alifatik C-H (gerilme)	2835, 2928
C=N (gerilme), imidazol halkası	1604
Aromatik C=C (gerilme), fenantrolin C=N (gerilme)	1585, 1541, 1508
N-H (eğilme)	1470
Ar-O- CH_3 (gerilme)	1245

$[\text{Co}(\text{L}_1)_2\text{Cl}_2] \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ kompleksinin TGA eğrisinde (Şekil 4.30) 110°C 'ye kadar gözlenen bozunma % teorik (deneysel) % 4.40 (4.58) değeri, 2 mol hidrat suyunun varlığını göstermektedir. Element analiz değerleri de (Tablo 4.10) yukarıda önerilen formüle (Şekil 4.27) uygundur.

Kompleksin IR spektrumunda (Şekil 4.28, Tablo 4.9) 3543 cm^{-1} 'de H_2O molekülünün O-H gerilme titreşimine ait band görülmektedir. 3390 cm^{-1} 'de N-H gerilme titreşimine ait band, moleküllerarası hidrojen bağından dolayı yayvan çıkmıştır [60]. Ayrıca N-H gerilme ve eğilme titreşimlerinin kaybolmaması, imidazol halkasındaki C=N gerilme titreşimine ait pikde kayma olmaması, buna karşılık fenantrolin C=N ve aromatik C=C gerilme titreşimlerine ait piklerin kompleksde yüksek enerjiye kayması (Tablo 4.1, Tablo 4.9) bölüm 4.6'da açıklandığı gibi metalin fenantrolin C=N yapısındaki N atomu üzerinden kompleks oluşturduğunu göstermektedir. Yine bölüm 4.6'da açıklandığı üzere Ar-O- CH_3 , N-H ve aromatik C-H gerilme titreşimlerine ait pikler, kompleksde düşük enerjiye kaymıştır.

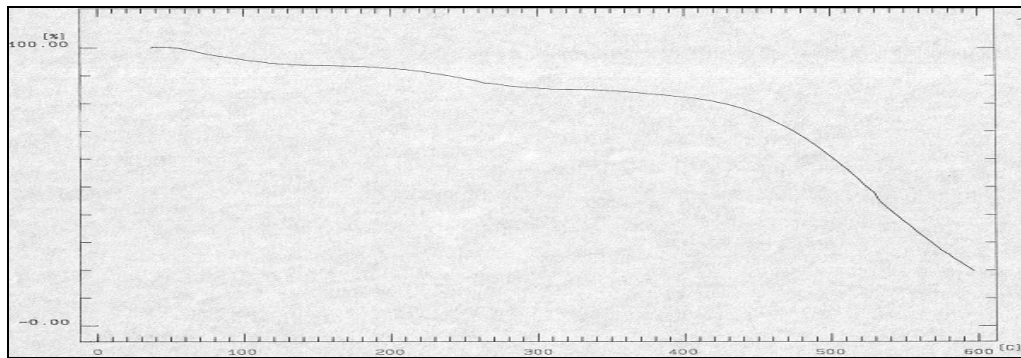
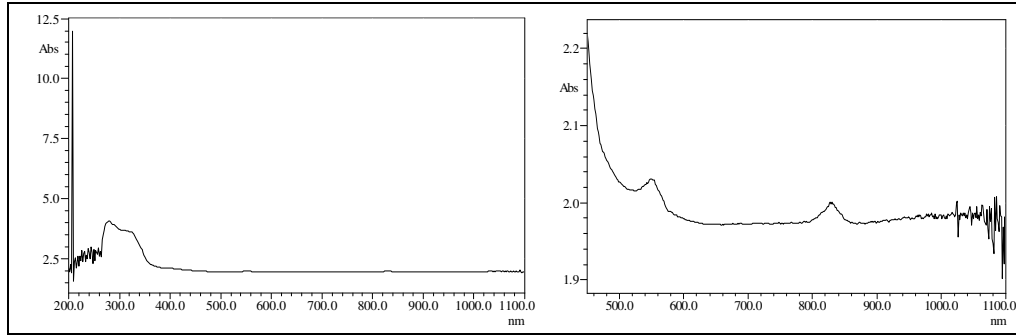
Tablo 4.10. $[\text{Co}(\text{L}_1)_2\text{Cl}_2] \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ kompleksinin element analizi, molar iletkenlik ve manyetik moment değerleri.

Element analizi, % Teorik (Deneysel)			Molar iletkenlik	Manyetik moment
C	H	N	$\Lambda_M (\Omega^{-1} \cdot \text{cm}^2 \cdot \text{mol}^{-1})$	μ_{eff} (BM)
58.69 (59.26)	3.94 (4.31)	13.69 (13.76)	9.73	5.13

Co(II) atomu d^7 sisteminde olup yüksek spinli oktahedral komplekslerinde üç eşleşmemiş elektrona sahiptir. Böylece teorik olarak hesaplanan yalnız spin momentini 3.88 BM'dur. Fakat orbital momentini ile spin momentinin etkileşmesiyle (spin orbit etkileşmesi) bu değer 4.30–5.20 BM düzeylerine kadar yükselebilir [65, 66]. $[\text{Co}(\text{L}_1)_2\text{Cl}_2] \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ kompleksinin ölçülen manyetik moment değerinin (Tablo 4.10) bu değerler arasında olması yüksek spinli bozulmuş oktahedral geometride olmasını desteklemektedir. DMF'de 10^{-3} M çözelti hazırlanarak ölçülen molar iletkenlik değeri (Tablo 4.10) iyonik bileşikler için belirlenen değerlerden [68] oldukça düşük çıkmıştır. Bu da kompleksdeki Cl atomlarının koordinasyona girdiğini göstermektedir.

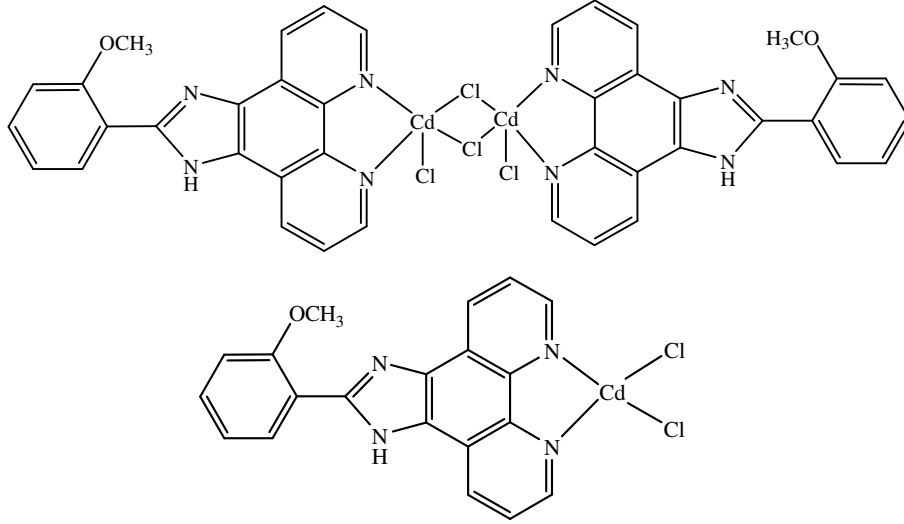
UV-görünür bölge spektrumunda (Şekil 4.29) kompleksin elektron geçişlerine ait bandlar, ligand bandları ile örtülmüş olduğundan gözlenememiştir.

Şekil 4.29. $[\text{Co}(\text{L}_1)_2\text{Cl}_2] \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ kompleksinin UV-görünür bölge spektrumları.

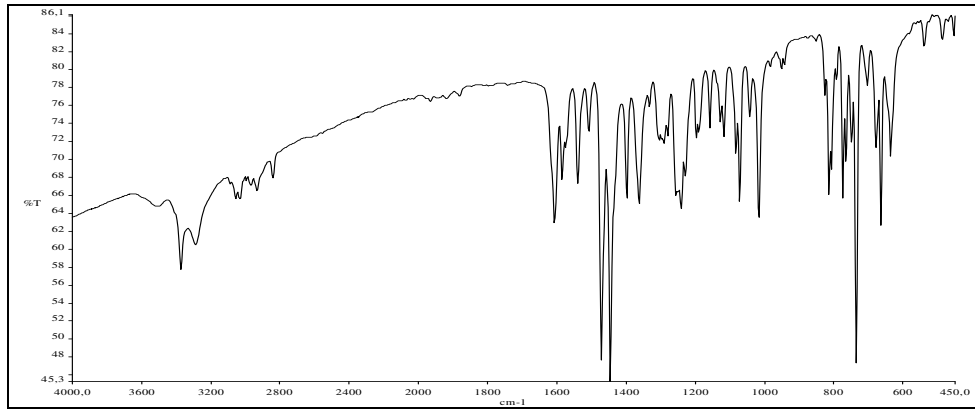


Şekil 4.30. $[\text{Co}(\text{L}_1)_2\text{Cl}_2] \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ kompleksinin TGA eğrisi.

4.9. $[\text{Cd}_2(\text{L}_1)_2\text{Cl}_4]$ Kompleksinin Karakterizasyonu



Şekil 4.31. $[\text{Cd}_2(\text{L}_1)_2\text{Cl}_4]$ ve tek merkezli kompleks için önerilen yapılar.



Şekil 4.32. $[\text{Cd}_2(\text{L}_1)_2\text{Cl}_4]$ kompleksinin IR spektrumu.

Tablo 4.11. $[\text{Cd}_2(\text{L}_1)_2\text{Cl}_4]$ kompleksinin IR spektrum sonuçları.

Fonksiyonel Grup	(cm^{-1})
N-H (gerilme)	3373
Aromatik C-H (gerilme)	3054, 3032
Alifatik C-H (gerilme)	2840, 2934
C=N (gerilme), imidazol halkası	1604
Aromatik C=C (gerilme), fenantrolin C=N (gerilme)	1585, 1574, 1539, 1508
N-H (eğilme)	1470
Ar-O-CH ₃ (gerilme)	1240

$[\text{Cd}_2(\text{L}_1)_2\text{Cl}_4]$ kompleksinin TGA eğrisinde (Şekil 4.33) hidrat suyu veya koordinasyona girmiş H₂O molekülü gözlenmemektedir. Element analiz değerleri de (Tablo 4.12) yukarıda önerilen formüllere (Şekil 4.31) uygundur.

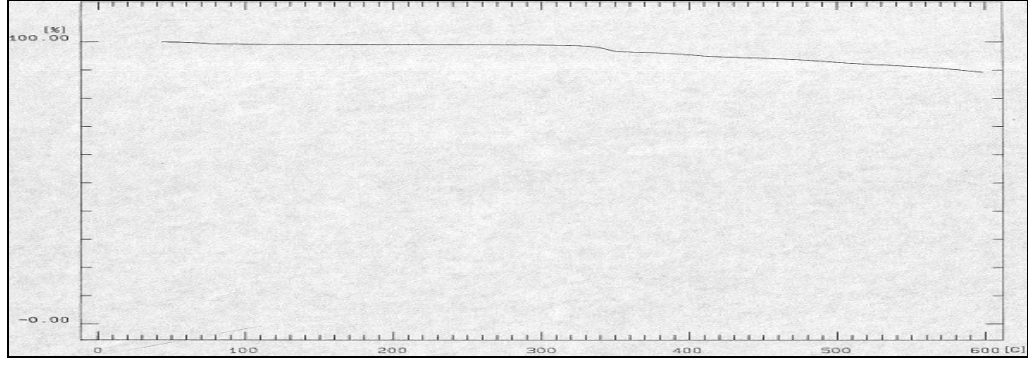
Kompleksin IR spektrumunda (Şekil 4.32, Tablo 4.11) 3373 cm^{-1} 'de N-H gerilme titreşimi liganda göre daha belirgin çıkmıştır. Ayrıca N-H gerilme ve eğilme titreşimlerinin kaybolmaması, imidazol halkasındaki C=N gerilme titreşimine ait pikde kayma olmaması, buna karşılık fenantrolin C=N ve aromatik C=C gerilme titreşimlerine ait piklerin kompleksde yüksek enerjiye, Ar-O-CH₃, N-H ve aromatik C-H gerilme titreşim piklerinin ise düşük enerjiye kayması (Tablo 4.1, Tablo 4.11) bölüm 4.6'da açıklandığı gibi metalin fenantrolin C=N yapısındaki N atomu üzerinden kompleks oluşturduğunu göstermektedir.

Tablo 4.12. $[\text{Cd}_2(\text{L}_1)_2\text{Cl}_4]$ kompleksinin element analizi ve manyetik moment değerleri.

Element analizi, % Teorik (Deneysel)			Manyetik moment
C	H	N	μ_{eff} (BM)
47.13 (48.54)	2.77 (3.21)	10.99 (11.61)	Diamanyetik

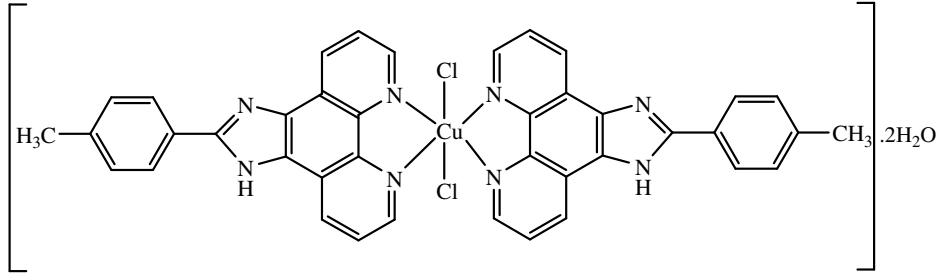
$[\text{Cd}_2(\text{L}_1)_2\text{Cl}_4]$ kompleksi diamanyetik özellik göstermiştir (Tablo 4.12). Bunun nedeni Cd(II) atomunun d^{10} sisteminde olması ve tüm elektronlarının eşleşmiş olmasıdır [65–67]. Molar iletkenliği, uygun çözücü bulunamadığından ölçülemediği. Buna rağmen $[\text{Cu}_2(\text{L}_1)_2\text{Cl}_4] \cdot \text{H}_2\text{O}$, $[\text{Ni}_2(\text{L}_1)_2\text{Cl}_4] \cdot \text{H}_2\text{O}$, $[\text{Ni}_2(\text{L}_3)_2\text{Cl}_4]$ komplekslerinde olduğu gibi element analiz sonucuna göre metal ligand oranının 1:1 çıkması dimer bir yapıyı akla getirebileceği gibi, dört koordinasyonlu ve tek merkezli bir yapıyı da gösterebilir (Şekil 4.31).

Uygun çözücü bulunamadığından kompleksin UV-görünür bölge spektrumu alınamamıştır.

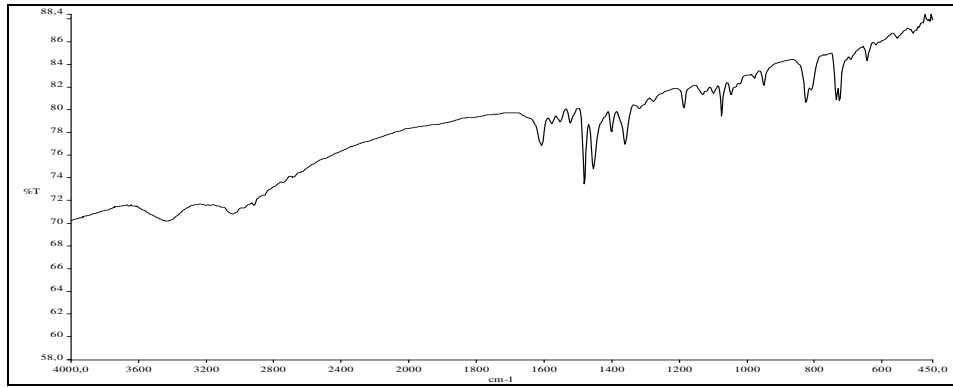


Şekil 4.33. $[\text{Cd}_2(\text{L}_1)_2\text{Cl}_4]$ kompleksinin TGA eğrisi.

4.10. $[\text{Cu}(\text{L}_2)_2\text{Cl}_2] \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ Kompleksinin Karakterizasyonu



Şekil 4.34. $[\text{Cu}(\text{L}_2)_2\text{Cl}_2] \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ kompleksinin yapısı.



Şekil 4.35. $[\text{Cu}(\text{L}_2)_2\text{Cl}_2] \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ kompleksinin IR spektrumu.

Tablo 4.13. [Cu(L₂)₂Cl₂].2H₂O kompleksinin IR spektrum sonuçları.

Fonksiyonel Grup	(cm ⁻¹)
O-H (gerilme), H ₂ O	3428 (yayvan)
N-H (gerilme)	3043 (yayvan)
Aromatik C-H (gerilme)	2978
Alifatik C-H (gerilme)	2851, 2912
C=N (gerilme), imidazol halkası	1604
Aromatik C=C (gerilme), fenantrolin C=N (gerilme)	1577, 1552, 1522
N-H (eğilme)	1481

[Cu(L₂)₂Cl₂].2H₂O kompleksinin TGA eğrisinde (Şekil 4.37) 120 °C'ye kadar gözlenen bozunma % teorik (deneysel) % 4.55 (4.16) değeri, 2 mol hidrat suyunun varlığını göstermektedir. Element analiz değerleri de (Tablo 4.14) yukarıda önerilen formüle (Şekil 4.34) uygundur.

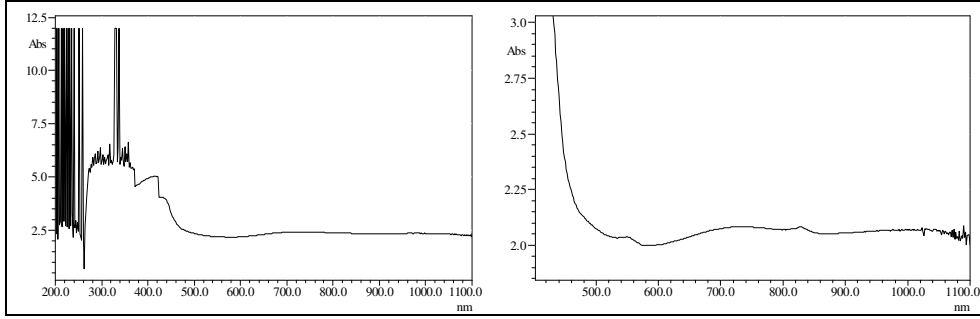
Kompleksin IR spektrumunda (Şekil 4.35, Tablo 4.13) 3428 cm⁻¹'de H₂O molekülünün O-H gerilme titreşimine ait band görülmektedir. 3043 cm⁻¹'de N-H gerilme titreşimine ait band moleküllerarası hidrojen bağından dolayı yayvan çıkmıştır [60]. Ayrıca N-H gerilme ve eğilme titreşimlerinin kaybolmaması, asidik olan NH hidrojeninin kompleksleşme sonucu ayrılarak yerine metal iyonunun geçmediğini göstermektedir. Fenantrolin C=N ve aromatik C=C gerilme titreşimlerine ait piklerin kompleksde oldukça yüksek enerjiye kayması, buna karşılık imidazol halkasındaki C=N gerilme titreşimine ait pikde kayma gözlenmemesi (Tablo 4.2, Tablo 4.13), metalin fenantrolin C=N yapısındaki N atomu üzerinden kompleks oluşturduğunu göstermektedir. N-H ve aromatik C-H gerilme titreşim pikleri liganda göre kompleksde düşük enerjiye kaymıştır. Buna karşılık fenantrolin C=N ve aromatik C=C gerilme titreşim piklerinin yüksek enerjiye kayması (Tablo 4.2, Tablo 4.13), halka konjügasyonunda hareket eden elektronların kompleksleşme sonucu metal iyonu tarafından çekilmesi nedeniyle, N-H ve aromatik C-H bağlarına ait elektron yoğunluklarının halkaya aktarılmasıyla açıklanabilir. Sonuç olarak fenantrolin C=N ve aromatik C=C bağlarında kompleksleşme ile elektron yoğunluğu artarken, N-H ve aromatik C-H bağlarında elektron yoğunluğunun azaldığı ortaya çıkmaktadır.

Tablo 4.14. [Cu(L₂)₂Cl₂].2H₂O kompleksinin element analizi, molar iletkenlik ve manyetik moment değerleri.

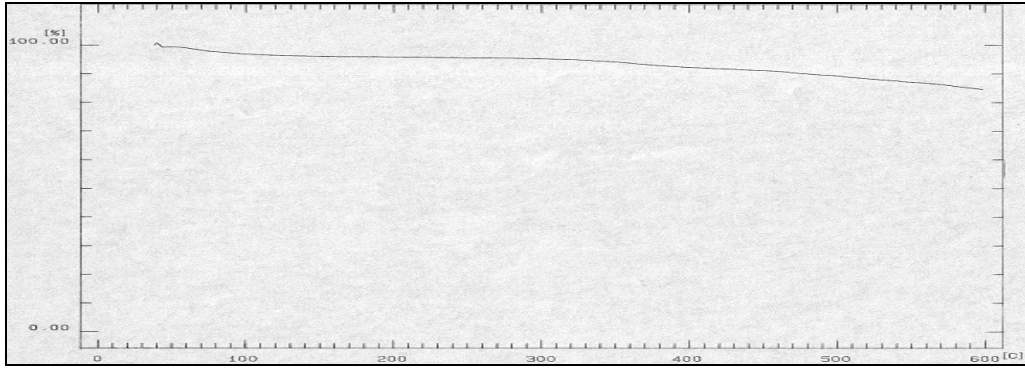
Element analizi, % Teorik (Deneysel)			Molar iletkenlik $\Lambda_M (\Omega^{-1} \cdot \text{cm}^2 \cdot \text{mol}^{-1})$	Manyetik moment $\mu_{\text{eff}} (\text{BM})$
C	H	N		
60.72 (60.20)	4.08 (4.03)	14.16 (13.58)	10.32	1.95

Cu(II) atomu d^9 sisteminde olup bir eşleşmemiş elektrona sahiptir. Teorik olarak hesaplanan yalnız spin momentini 1.73 BM'dur. Fakat spin orbit etkileşmesi nedeniyle bu değer 1,70-2,20 BM arasında olabilmektedir [65, 66]. $[\text{Cu}(\text{L}_2)_2\text{Cl}_2] \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ kompleksinin ölçülen manyetik moment değeri (Tablo 4.14) bu değerler arasında olup verilen bilgilerle uyum içindedir. DMF'de 10^{-3} M çözelti hazırlanarak ölçülen molar iletkenlik değeri (Tablo 4.14) iyonik bileşikler için belirlenen değerlerden [68] oldukça düşük çıkmıştır. Bu da kompleksdeki Cl atomlarının koordinasyona girdiğini göstermektedir.

UV-görünür bölge spektrumunda (Şekil 4.36) tetragonal (D_{4h}) simetrisine ait ${}^2B_{1g} \rightarrow ({}^2B_{2g}, {}^2E_g)$ geçişi 415 nm (24096 cm^{-1})'de, ${}^2B_{1g} \rightarrow {}^2A_{1g}$ geçişi ise 720 nm (13888 cm^{-1})'de gözlenmektedir [71].

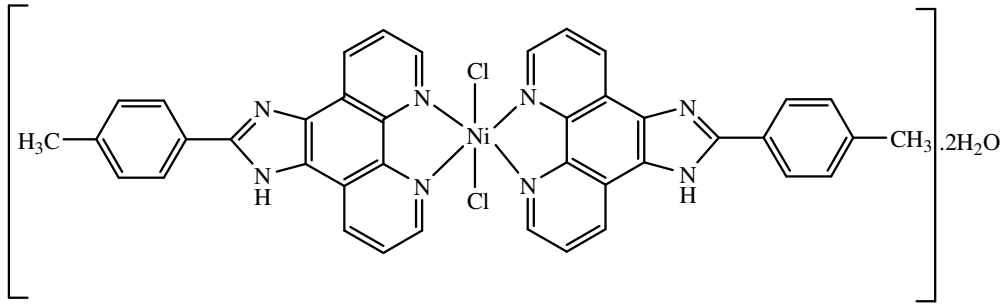


Şekil 4.36. $[\text{Cu}(\text{L}_2)_2\text{Cl}_2] \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ kompleksinin UV-görünür bölge spektrumları.

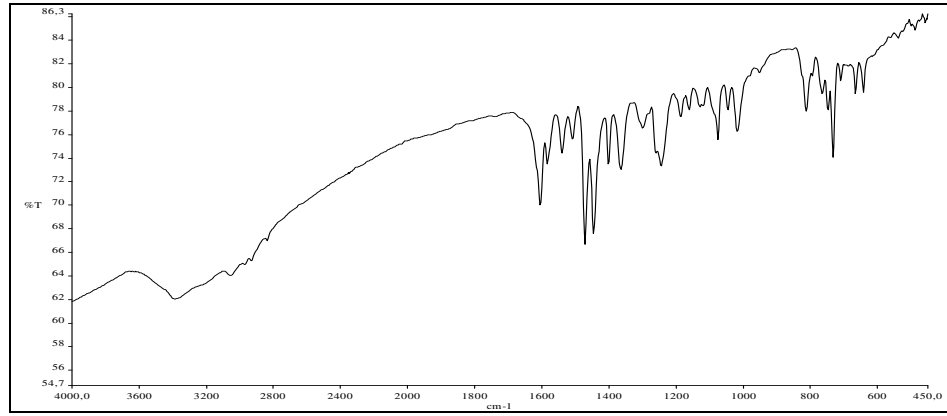


Şekil 4.37. $[\text{Cu}(\text{L}_2)_2\text{Cl}_2] \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ kompleksinin TGA eğrisi.

4.11. Ni(L₂)₂Cl₂·2H₂O Kompleksinin Karakterizasyonu



Şekil 4.38. [Ni(L₂)₂Cl₂].2H₂O kompleksinin yapısı.



Şekil 4.39. [Ni(L₂)₂Cl₂].2H₂O kompleksinin IR spektrumu.

Tablo 4.15. [Ni(L₂)₂Cl₂].2H₂O kompleksinin IR spektrum sonuçları.

Fonksiyonel Grup	(cm ⁻¹)
O-H (gerilme), H ₂ O	3417 (yayvan)
N-H (gerilme)	3038 (yayvan)
Aromatik C-H (gerilme)	2978
Alifatik C-H (gerilme)	2851, 2912
C=N (gerilme), imidazol halkası	1604
Aromatik C=C (gerilme), fenantrolin C=N (gerilme)	1574, 1550, 1522
N-H (eğilme)	1481

[Ni(L₂)₂Cl₂].2H₂O kompleksinin TGA eğrisinde (Şekil 4.41) 120 °C'ye kadar gözlenen bozunma % teorik (deneysel) % 4.57 (4.58) değeri, 2 mol hidrat suyunun varlığını göstermektedir. Element analiz değerleri de (Tablo 4.16) yukarıda önerilen formüle (Şekil 4.38) uygundur.

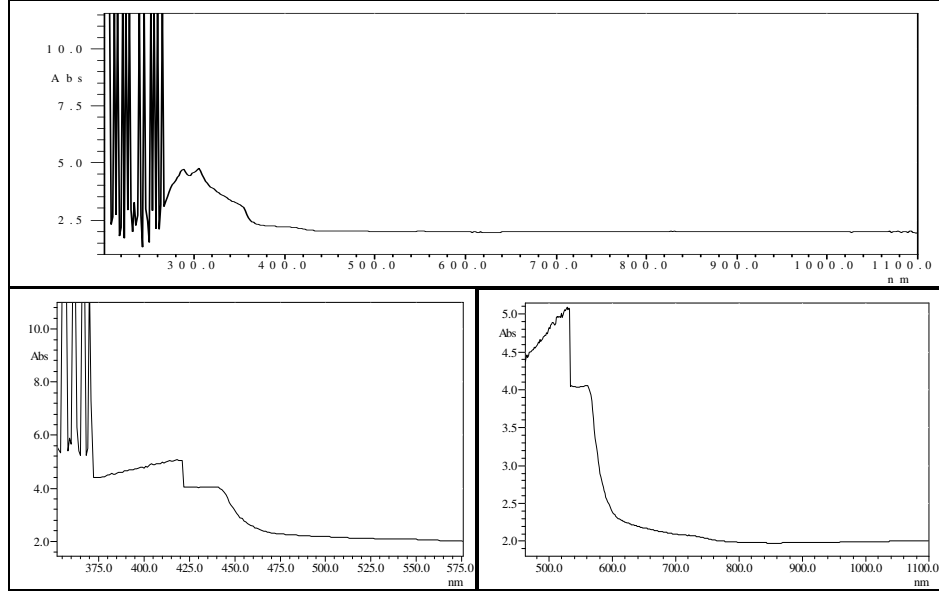
Kompleksin IR spektrumunda (Şekil 4.39, Tablo 4.15) 3417 cm^{-1} 'de H_2O molekülünün O-H gerilme titreşimine ait band görülmektedir. 3038 cm^{-1} 'de N-H gerilme titreşimine ait band, moleküllerarası hidrojen bağından dolayı yayvan çıkmıştır [60]. Ayrıca N-H gerilme ve eğilme titreşimlerinin kaybolmaması, imidazol halkasındaki C=N gerilme titreşimine ait pikde kayma olmaması, buna karşılık fenantrolin C=N ve aromatik C=C gerilme titreşimlerine ait piklerin kompleksde yüksek enerjiye kayması (Tablo 4.2, Tablo 4.15), bölüm 4.10'da açıklandığı gibi metalin fenantrolin C=N yapısındaki N atomu üzerinden kompleks oluşturduğunu göstermektedir. Yine bölüm 4.10'da açıklandığı üzere N-H ve aromatik C-H gerilme titreşim pikleri, kompleksde düşük enerjiye kaymıştır.

Tablo 4.16. $[\text{Ni}(\text{L}_2)_2\text{Cl}_2] \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ kompleksinin element analizi, molar iletkenlik ve manyetik moment değerleri.

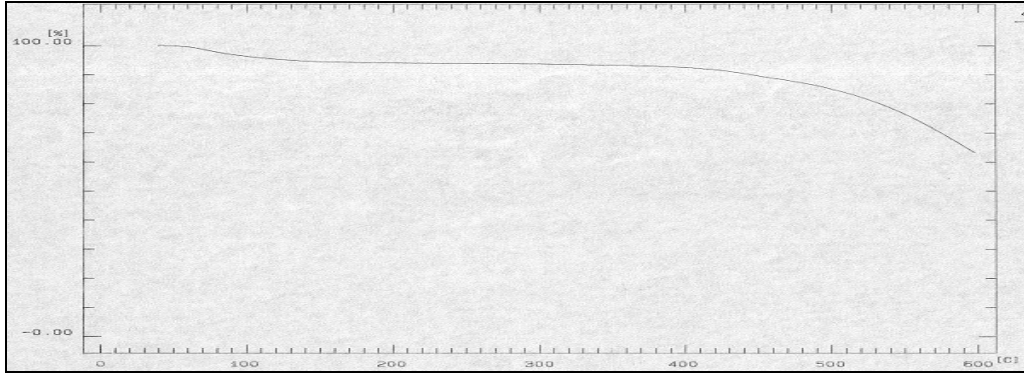
Element analizi, % Teorik (Deneysel)			Molar iletkenlik $\Lambda_M (\Omega^{-1} \cdot \text{cm}^2 \cdot \text{mol}^{-1})$	Manyetik moment $\mu_{\text{eff}} (\text{BM})$
C	H	N		
61.10 (60.47)	4.10 (4.68)	14.25 (13.77)	9.46	2.93

Ni(II) atomu d^8 sisteminde olup oktahedral yapıda iki eşleşmemiş elektrona sahiptir. Teorik olarak hesaplanan yalnız spin momentini 2.83 BM'dur. Fakat spin orbit etkileşmesi nedeniyle deneysel değerler oktahedral yapılarda 2.80-3.50 BM arasında olabilmektedir [66]. $[\text{Ni}(\text{L}_2)_2\text{Cl}_2] \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ kompleksinin ölçülen manyetik moment değeri (Tablo 4.16) bu değerler arasında olup oktahedral yapıyla uyum içindedir. DMF'de 10^{-3} M çözelti hazırlanarak ölçülen molar iletkenlik değeri (Tablo 4.16) iyonik bileşikler için belirlenen değerlerden [68] oldukça düşük çıkmıştır. Bu da kompleksdeki Cl atomlarının koordinasyona girdiğini göstermektedir.

UV-görünür bölge spektrumunda (Şekil 4.40) 303 nm (33003 cm^{-1})'de yük aktarım bandı gözlenmektedir. Tetragonal (D_{4h}) simetrisine ait ${}^3B_{1g} \rightarrow {}^3E_g$ (P) geçişi 405 nm (24691 cm^{-1})'de, ${}^3B_{1g} \rightarrow {}^3A_{2g}$ (P) geçişi 418 nm (23923 cm^{-1})'de, ${}^3B_{1g} \rightarrow {}^3E_g$ geçişi 530 nm (18867 cm^{-1})'de, ${}^3B_{1g} \rightarrow {}^3A_{2g}$ geçişi 561 nm (17825 cm^{-1})'de ve ${}^3B_{1g} \rightarrow {}^3E_g, {}^3B_{2g}$ geçişi 720 nm (13888 cm^{-1})'de gözlenmiştir [71].

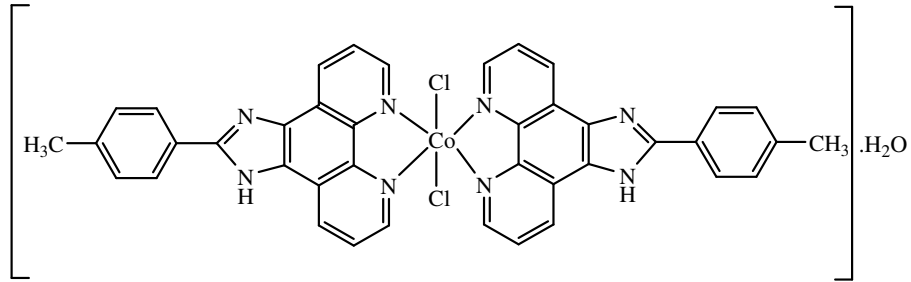


Şekil 4.40. $[\text{Ni}(\text{L}_2)_2\text{Cl}_2] \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ kompleksinin UV-görünür bölge spektrumları.

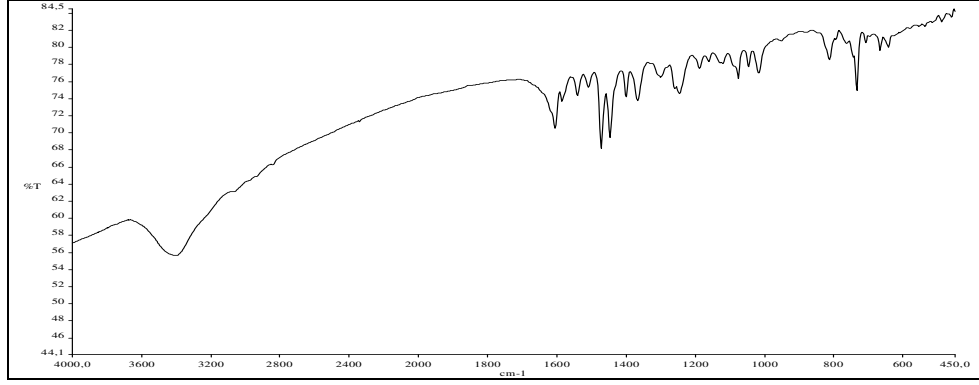


Şekil 4.41. $[\text{Ni}(\text{L}_2)_2\text{Cl}_2] \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ kompleksinin TGA eğrisi.

4.12. $[\text{Co}(\text{L}_2)_2\text{Cl}_2] \cdot \text{H}_2\text{O}$ Kompleksinin Karakterizasyonu



Şekil 4.42. $[\text{Co}(\text{L}_2)_2\text{Cl}_2] \cdot \text{H}_2\text{O}$ kompleksinin yapısı.



Şekil 4.43. $[\text{Co}(\text{L}_2)_2\text{Cl}_2]\cdot\text{H}_2\text{O}$ kompleksinin IR spektrumu.

Tablo 4.17. $[\text{Co}(\text{L}_2)_2\text{Cl}_2]\cdot\text{H}_2\text{O}$ kompleksinin IR spektrum sonuçları.

Fonksiyonel Grup	(cm^{-1})
O-H (gerilme), H_2O	3420 (yayvan)
N-H (gerilme)	3038 (yayvan)
Aromatik C-H (gerilme)	2978
Alifatik C-H (gerilme)	2851, 2917
C=N (gerilme), imidazol halkası	1604
Aromatik C=C (gerilme), fenantrolin C=N (gerilme)	1574, 1550, 1522
N-H (eğilme)	1481

$[\text{Co}(\text{L}_2)_2\text{Cl}_2]\cdot\text{H}_2\text{O}$ kompleksinin TGA eğrisinde (Şekil 4.45) $120\text{ }^\circ\text{C}$ 'ye kadar gözlenen bozunma % teorik (deneysel) % 2.29 (2.50) değeri, 1 mol hidrat suyunun varlığını göstermektedir. Element analiz değerleri de (Tablo 4.18) yukarıda önerilen formüle (Şekil 4.42) uygundur.

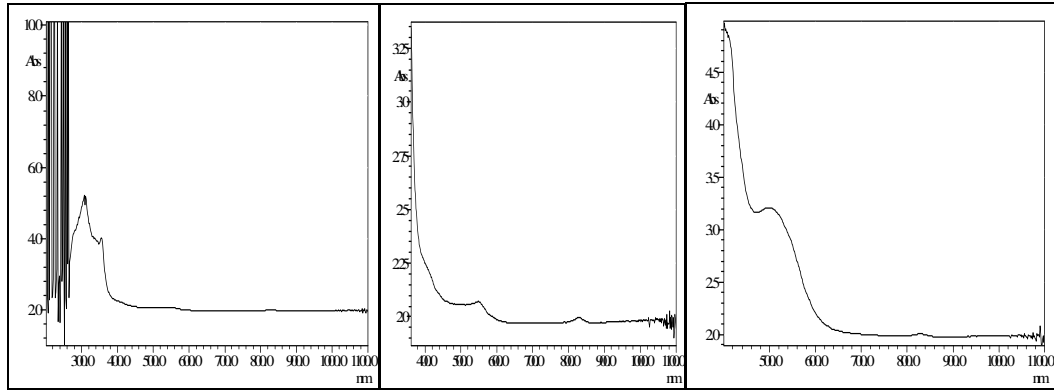
Kompleksin IR spektrumunda (Şekil 4.43, Tablo 4.17) 3420 cm^{-1} 'de H_2O molekülünün O-H gerilme titreşimine ait band görülmektedir. 3038 cm^{-1} 'de N-H gerilme titreşimine ait band, moleküllerarası hidrojen bağından dolayı yayvan çıkmıştır [60]. Ayrıca N-H gerilme ve eğilme titreşimlerinin kaybolmaması, imidazol halkasındaki C=N gerilme titreşimine ait pikde kayma olmaması, buna karşılık fenantrolin C=N ve aromatik C=C gerilme titreşimlerine ait piklerin kompleksde yüksek enerjiye, N-H ve aromatik C-H gerilme titreşim piklerinin ise düşük enerjiye kayması (Tablo 4.2, Tablo 4.17), bölüm 4.10'da açıklandığı gibi metalin fenantrolin C=N yapısındaki N atomu üzerinden kompleks oluşturduğunu göstermektedir.

Tablo 4.18. $[\text{Co}(\text{L}_2)_2\text{Cl}_2]\cdot\text{H}_2\text{O}$ kompleksinin element analizi, molar iletkenlik ve manyetik moment değerleri.

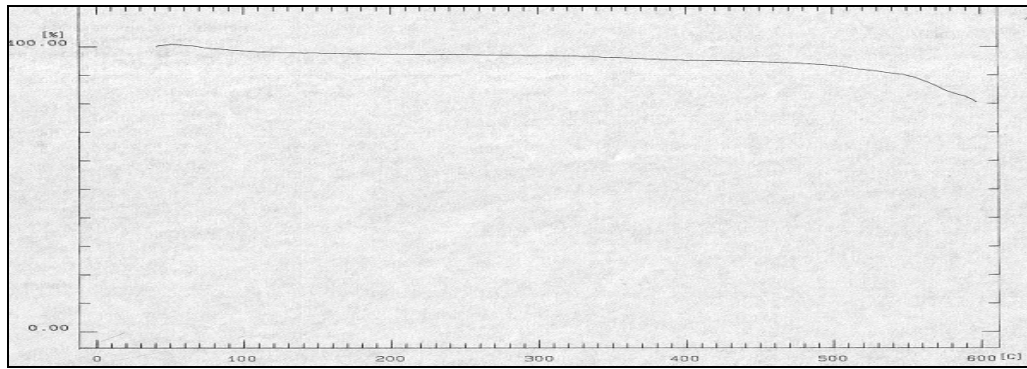
Element analizi, % Teorik (Deneysel)			Molar iletkenlik $\Lambda_M (\Omega^{-1} \cdot \text{cm}^2 \cdot \text{mol}^{-1})$	Manyetik moment $\mu_{\text{eff}} (\text{BM})$
C	H	N		
62.51 (61.96)	3.93 (3.50)	14.58 (15.03)	11.47	4.78

Kompleksin ölçülen magnetik moment değeri (Tablo 4.18) bölüm 4.8’de açıklandığı gibi yüksek spinli oktahedral yapıdaki Co(II) komplekslerinin manyetik moment değerleriyle [65, 66] uyum içindedir. DMF’de 10^{-3} M çözelti hazırlanarak ölçülen molar iletkenlik değeri (Tablo 4.18) iyonik bileşikler için belirlenen değerlerden [68] oldukça düşük çıkmıştır. Bu da kompleksdeki Cl atomlarının koordinasyona girdiğini göstermektedir.

UV-görünür bölge spektrumunda (Şekil 4.44) 353 nm (28329 cm^{-1})’de yük aktarım bandı gözlenmektedir. Tetragonal (D_{4h}) simetrisine ait ${}^4E_g \rightarrow T_{1g} (P)$ (${}^4A_{2g}$) geçişi 410 nm (24390 cm^{-1})’de, ${}^4E_g \rightarrow T_{1g} (P)$ (4E_g) geçişi 500 nm (20000 cm^{-1})’de, gözlenmektedir [71]. Diğer bandlar ligand bandları tarafından örtülmüş olduğundan gözlenmemektedir.

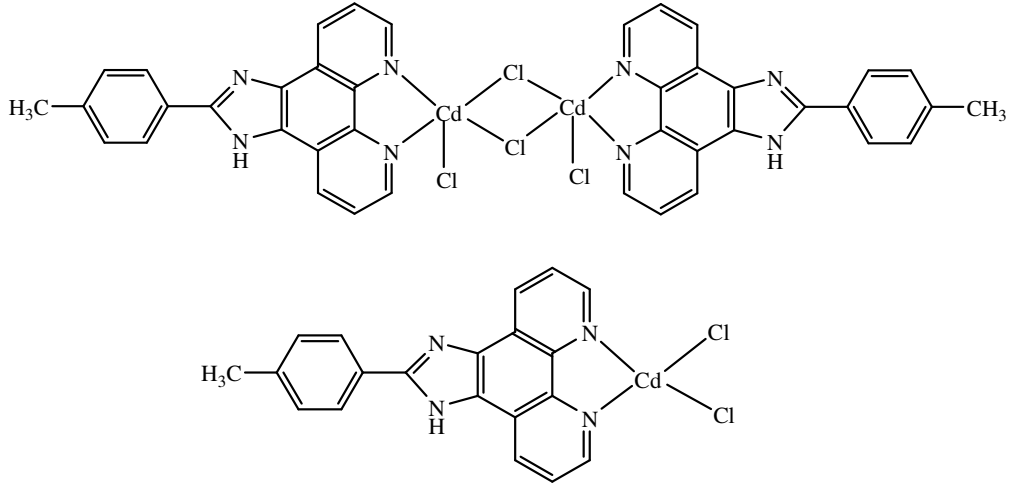


Şekil 4.44. $[\text{Co}(\text{L}_2)_2\text{Cl}_2]\cdot\text{H}_2\text{O}$ kompleksinin UV-görünür bölge spektrumları.

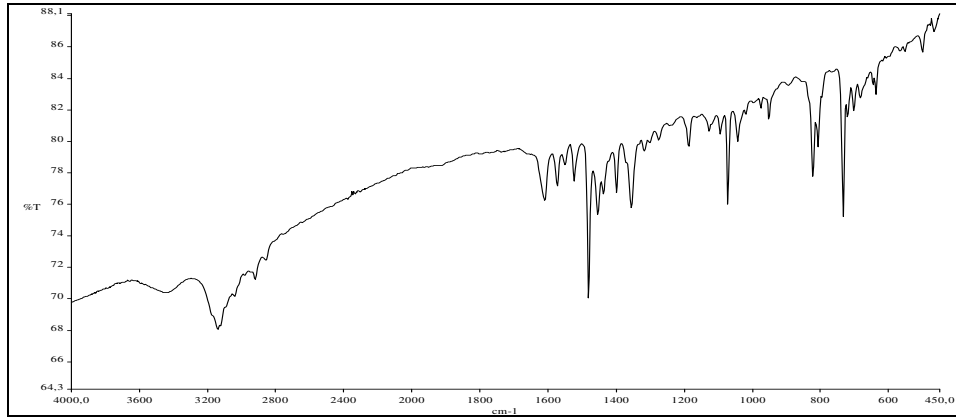


Şekil 4.45. $[\text{Co}(\text{L}_2)_2\text{Cl}_2]\cdot\text{H}_2\text{O}$ kompleksinin TGA eğrisi.

4.13. $[\text{Cd}_2(\text{L}_2)_2\text{Cl}_4]$ Kompleksinin Karakterizasyonu



Şekil 4.46. $[\text{Cd}_2(\text{L}_2)_2\text{Cl}_4]$ ve tek merkezli kompleks için önerilen yapılar.



Şekil 4.47. $[\text{Cd}_2(\text{L}_2)_2\text{Cl}_4]$ kompleksinin IR spektrumu.

Tablo 4.19. $[\text{Cd}_2(\text{L}_2)_2\text{Cl}_4]$ kompleksinin IR spektrum sonuçları.

Fonksiyonel Grup	(cm^{-1})
N-H (gerilme)	3126 (yayvan)
Aromatik C-H (gerilme)	2978
Alifatik C-H (gerilme)	2857, 2917
C=N (gerilme), imidazol halkası	1607
Aromatik C=C (gerilme), fenantrolin C=N (gerilme)	1572, 1550, 1522
N-H (eğilme)	1481

[Cd₂(L₂)₂Cl₄] kompleksinin TGA eğrisinde (Şekil 4.48) hidrat suyu veya koordinasyona girmiş H₂O molekülü gözlenmemektedir. Element analiz değerleri de (Tablo 4.20) yukarıda önerilen formüllere (Şekil 4.46) uygundur.

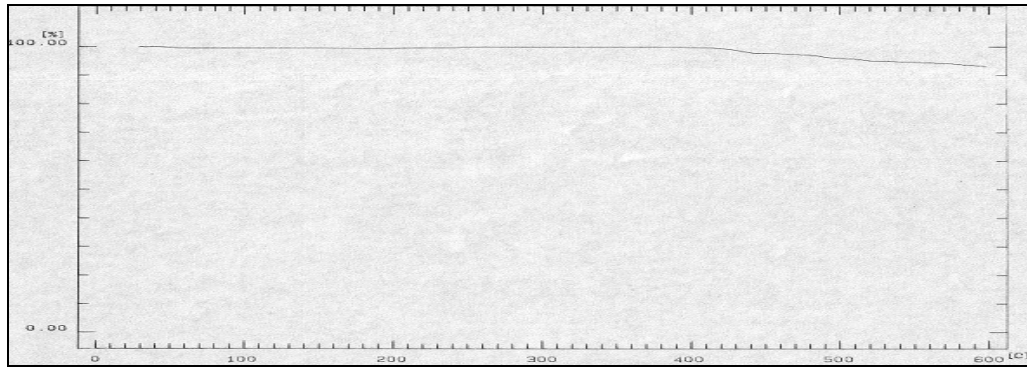
Kompleksin IR spektrumunda (Şekil 4.47, Tablo 4.19) 3126 cm⁻¹'de N-H gerilme titreşimine ait band, moleküllerarası hidrojen bağından dolayı yayvan çıkmıştır [60]. Ayrıca N-H gerilme ve eğilme titreşimlerinin kaybolmaması, imidazol halkasındaki C=N gerilme titreşimine ait pikde belirgin kayma olmaması, buna karşılık fenantrolin C=N ve aromatik C=C gerilme titreşimlerine ait piklerin kompleksde yüksek enerjiye, N-H ve aromatik C-H gerilme titreşim piklerinin ise düşük enerjiye kayması (Tablo 4.2, Tablo 4.19), bölüm 4.10'da açıklandığı gibi metalin fenantrolin C=N yapısındaki N atomu üzerinden kompleks oluşturduğunu göstermektedir.

Tablo 4.20. [Cd₂(L₂)₂Cl₄] kompleksinin element analizi ve manyetik moment değerleri.

Element analizi, % Teorik (Deneysel)			Manyetik moment μ _{eff} (BM)
C	H	N	
48.66 (49.23)	2.86 (3.16)	11.35 (12.15)	Diamanyetik

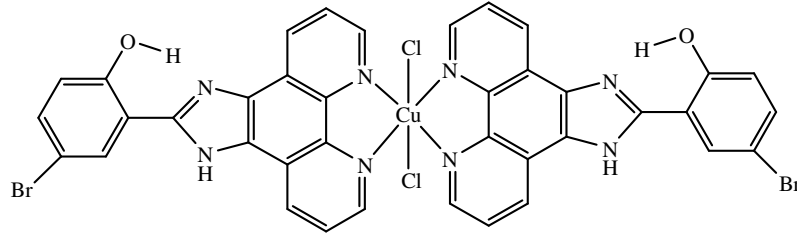
[Cd₂(L₂)₂Cl₄] kompleksi diamanyetik özellik göstermiştir (Tablo 4.20). Bunun nedeni Cd(II) atomunun d¹⁰ sisteminde olması ve tüm elektronlarının eşleşmiş olmasıdır [65, 66, 67]. Molar iletkenliği, uygun çözücü bulunamadığından ölçülemediği. Buna rağmen [Cu₂(L₁)₂Cl₄].H₂O, [Ni₂(L₁)₂Cl₄].H₂O, [Ni₂(L₃)₂Cl₄] komplekslerinde olduğu gibi element analiz sonucuna göre metal ligand oranının 1:1 çıkması dimer bir yapıyı akla getirebileceği gibi, dört koordinasyonlu ve tek merkezli bir yapıyı da gösterebilir (Şekil 4.46).

Uygun çözücü bulunamadığından kompleksin UV-görünür bölge spektrumu alınamamıştır.

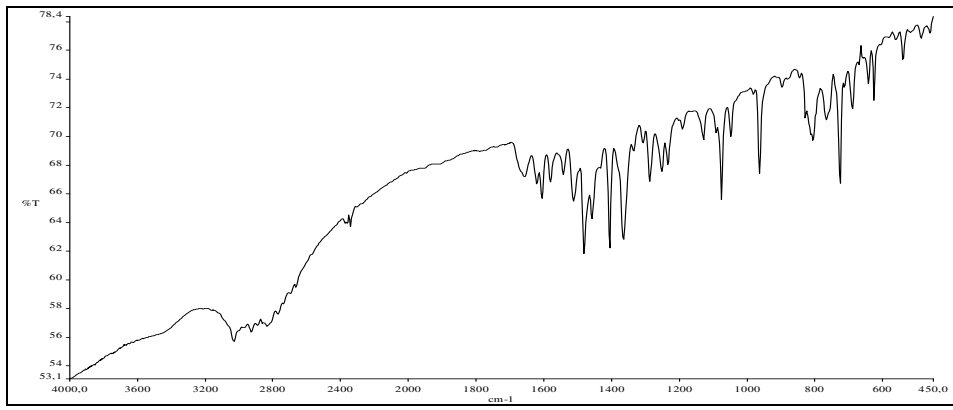


Şekil 4.48. [Cd₂(L₂)₂Cl₄] kompleksinin TGA eğrisi.

4.14. $[\text{Cu}(\text{L}_3)_2\text{Cl}_2]$ Kompleksinin Karakterizasyonu



Şekil 4.49. $[\text{Cu}(\text{L}_3)_2\text{Cl}_2]$ kompleksinin yapısı.



Şekil 4.50. $[\text{Cu}(\text{L}_3)_2\text{Cl}_2]$ kompleksinin IR spektrumu.

Tablo 4.21. $[\text{Cu}(\text{L}_3)_2\text{Cl}_2]$ kompleksinin IR spektrumu sonuçları.

Fonksiyonel Grup	(cm^{-1})
N-H (gerilme) ve O-H \cdots N	3208-2540
C=N (gerilme), imidazol halkası	1604
Aromatik C=C (gerilme), fenantrolin C=N (gerilme)	1580, 1541, 1511
N-H (eğilme)	1481
O-H (eğilme), fenolik	1404

$[\text{Cu}(\text{L}_3)_2\text{Cl}_2]$ kompleksinin TGA eğrisinde (Şekil 4.52) hidrat suyu veya koordinasyona girmiş H_2O molekülü gözlenmemektedir. Element analiz değerleri de (Tablo 4.22) yukarıda önerilen formüle (Şekil 4.49) uygundur.

Kompleksin IR spektrumunda (Şekil 4.50, Tablo 4.21) fenolik yapıdaki H atomu ile imidazol halkasındaki C=N'un N atomu arasında oluşan molekül içi hidrojen bağından dolayı O-H gerilme titreşimi N-H gerilme titreşimi ile birlikte 3208-2540 cm^{-1} 'de yayvan bandlar halinde çıkmıştır [60-63]. Bu nedenle bu bölgede çıkan aromatik C-H gerilme titreşimlerine ait

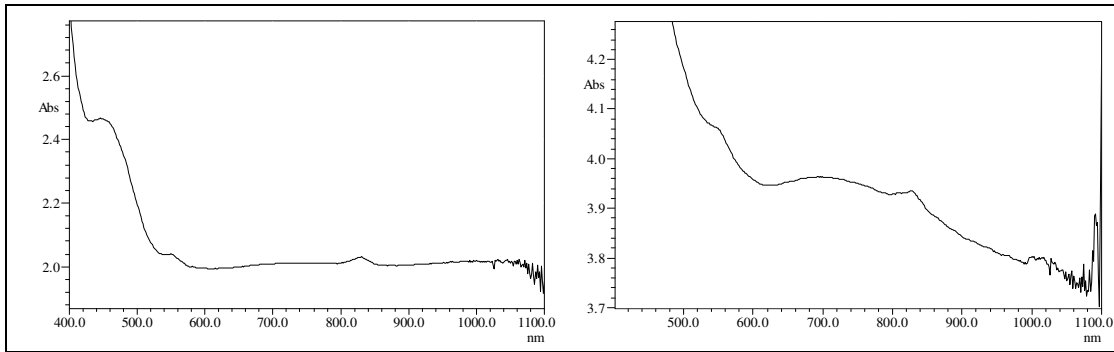
pikler gözlenememiştir. Ayrıca N-H gerilme ve eğilme titreşimlerine ait piklerin kaybolmaması, asidik olan NH hidrojeninin kompleksleşme sonucu ayrılarak yerine metal iyonunun geçmediğini göstermektedir. Aynı şekilde O-H gerilme ve eğilme titreşimlerine ait piklerin varlığı ile imidazol C=N gerilme titreşimine ait pikin kompleksde belirgin bir şekilde kaymaması (Tablo 4.3, Tablo 4.21) metalin fenantrolin C=N yapısındaki N atomu üzerinden kompleks oluşturduğunu göstermektedir. Kompleksleşme sonucu fenantrolin C=N ve aromatik C=C gerilme titreşim piklerinde gözlenen yüksek enerjiye kayma (Tablo 4.3, Tablo 4.21), bölüm 4.10'da açıklandığı gibi N-H ve aromatik C-H bağlarına ait elektron yoğunluklarının halkaya aktarılmasıyla açıklanabilir.

Tablo 4.22. [Cu(L₃)₂Cl₂] kompleksinin element analizi, molar iletkenlik ve manyetik moment değerleri.

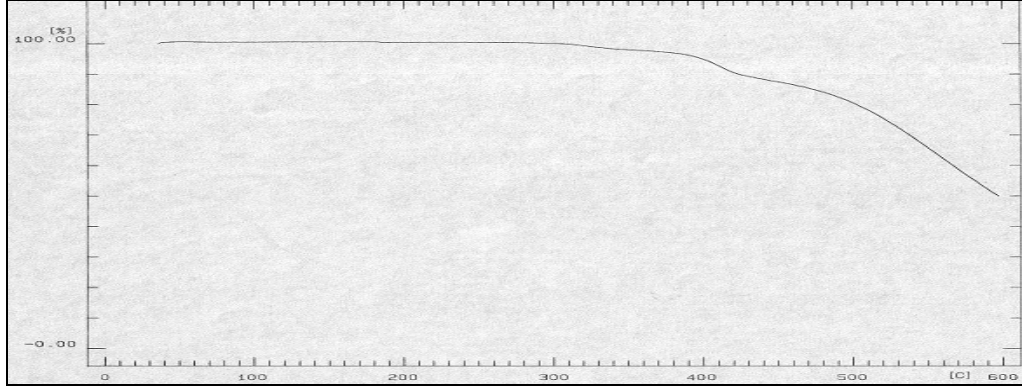
Element analizi, % Teorik (Deneysel)			Molar iletkenlik $\Lambda_M (\Omega^{-1} \cdot \text{cm}^2 \cdot \text{mol}^{-1})$	Manyetik moment $\mu_{\text{eff}} (\text{BM})$
C	H	N		
49.78 (48.96)	2.42 (2.54)	12.22 (11.97)	12.43	1.86

Kompleksin ölçülen manyetik moment değeri (Tablo 4.22) bölüm 4.10'da açıklanan literatür [65, 66] bilgileriyle uyum içindedir. DMF'de 10^{-3} M çözelti hazırlanarak ölçülen molar iletkenlik değeri (Tablo 4.22) iyonik bileşikler için belirlenen değerlerden [68] oldukça düşük çıkmıştır. Bu da kompleksdeki Cl atomlarının koordinasyona girdiğini göstermektedir.

UV- görünür bölge spektrumunda (Şekil 4.51) tetragonal (D_{4h}) simetrisine ait ${}^2B_{1g} \rightarrow ({}^2B_{2g}, {}^2E_g)$ geçişi 453 nm (22075 cm^{-1})'de, ${}^2B_{1g} \rightarrow {}^2A_{1g}$ geçişi ise 700 nm (14286 cm^{-1})'de gözlenmektedir [71].

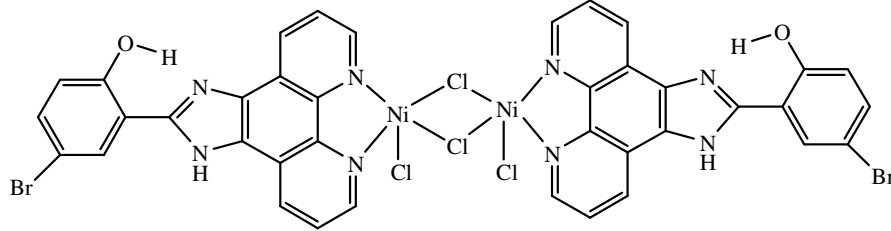


Şekil 4.51. [Cu(L₃)₂Cl₂] kompleksinin UV-görünür bölge spektrumları.

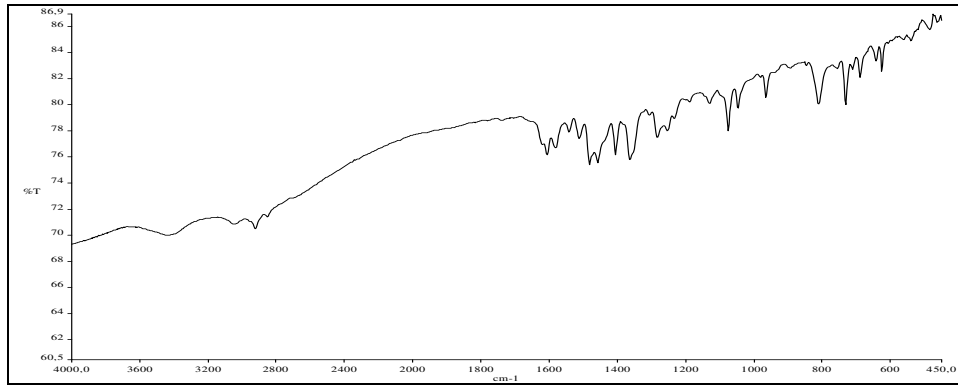


Şekil 4.52. $[\text{Cu}(\text{L}_3)_2\text{Cl}_2]$ kompleksinin TGA eğrisi.

4.15. $[\text{Ni}_2(\text{L}_3)_2\text{Cl}_4]$ Kompleksinin Karakterizasyonu



Şekil 4.53. $[\text{Ni}_2(\text{L}_3)_2\text{Cl}_4]$ kompleksinin yapısı.



Şekil 4.54. $[\text{Ni}_2(\text{L}_3)_2\text{Cl}_4]$ kompleksinin IR spektrumu.

Tablo 4.23. $[\text{Ni}_2(\text{L}_3)_2\text{Cl}_4]$ kompleksinin IR spektrumu sonuçları.

Fonksiyonel Grup	(cm^{-1})
N-H (gerilme) ve O-H \cdots N	3126-2460
C=N (gerilme), imidazol halkası	1604
Aromatik C=C (gerilme), fenantrolin C=N (gerilme)	1583, 1541, 1511
N-H (eğilme)	1481
O-H (eğilme), fenolik	1404

$[\text{Ni}(\text{L}_3)_2\text{Cl}_4]$ kompleksinin TGA eğrisinde (Şekil 56) hidrat suyu veya koordinasyona girmiş H_2O molekülü gözlenmemektedir. Element analiz değerleri de (Tablo 4. 24) yukarıda önerilen formüle (Şekil 4.53) uygundur.

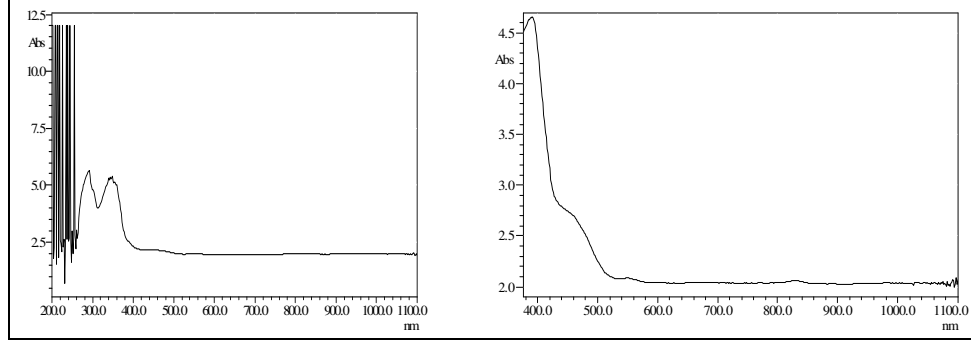
Kompleksin IR spektrumunda (Şekil 4.54, Tablo 4.23) fenolik yapıdaki H atomu ile imidazol halkasındaki C=N'un N atomu arasında oluşan molekül içi hidrojen bağından dolayı O-H gerilme titreşimi N-H gerilme titreşimi ile birlikte $3126\text{--}2460\text{ cm}^{-1}$ 'de yayvan bandlar halinde çıkmıştır [60-63]. Bu nedenle bu bölgede çıkan aromatik C-H gerilme titreşimlerine ait pikler gözlenememiştir. Ayrıca N-H, O-H eğilme ve gerilme titreşimlerine ait piklerin kaybolmaması, imidazol C=N gerilme titreşimine ait pikin kompleksde belirgin bir şekilde kaymaması (Tablo 4.3, Tablo 4.23), bölüm 4.14'de açıklandığı gibi metalin fenantrolin C=N yapısındaki N atomu üzerinden kompleks oluşturduğunu göstermektedir. Kompleksleşme sonucu fenantrolin C=N ve aromatik C=C gerilme titreşim piklerinde gözlenen yüksek enerjiye kayma (Tablo 4.3, Tablo 4.23), bölüm 4.10'da açıklandığı gibi N-H ve aromatik C-H bağlarına ait elektron yoğunluklarının halkaya aktarılmasıyla açıklanabilir.

Tablo 4.24. $[\text{Ni}_2(\text{L}_3)_2\text{Cl}_4]$ kompleksinin element analizi, molar iletkenlik ve manyetik moment değerleri.

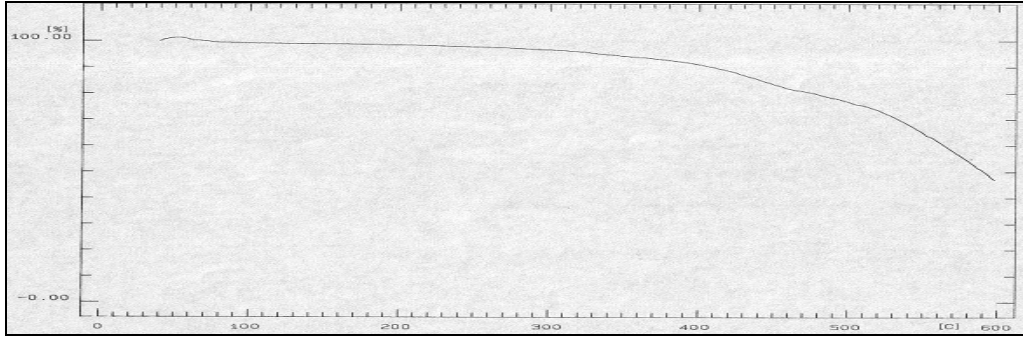
Element analizi, % Teorik (Deneysel)			Molar iletkenlik	Manyetik moment
C	H	N	$\Lambda_M (\Omega^{-1} \cdot \text{cm}^2 \cdot \text{mol}^{-1})$	$\mu_{\text{eff}} / \text{Ni}$ (BM)
43.82 (43.87)	2.13 (2.88)	10.76 (10.58)	10.34	1.53

Kompleksin her bir Ni(II) atomu için ölçülen manyetik moment değeri (Tablo 4.24) eşleşmemiş iki elektron için beklenen değerden düşük çıkmıştır. Bu da bölüm 4.7'de açıklandığı gibi Ni(II) atomları arasında dimerleşmenin olduğunu göstermektedir [65-67]. DMF'de 10^{-3} M çözelti hazırlanarak ölçülen molar iletkenlik değeri (Tablo 4.24) iyonik bileşikler için belirlenen değerlerden [68] oldukça düşük çıkmıştır. Bu da kompleksdeki Cl atomlarının koordinasyona girdiğini göstermektedir.

UV- görünür bölge spektrumunda (Şekil 4.55) 291 nm (34364 cm^{-1}), 350 nm (28571 cm^{-1}) ve 392 nm (25510 cm^{-1})’de yük aktarım bandları gözlenmektedir. Bozulmuş kare piramit (C_{4v}) simetrisine ait ${}^3B_1 \rightarrow {}^3A_2, {}^3E (P)$ geçişi 452 nm (22124 cm^{-1})’de, gözlenmiştir [71]. Diğer geçişlere ait bandlar, ligand bandları tarafından örtülmüş olduğundan gözlenememiştir.

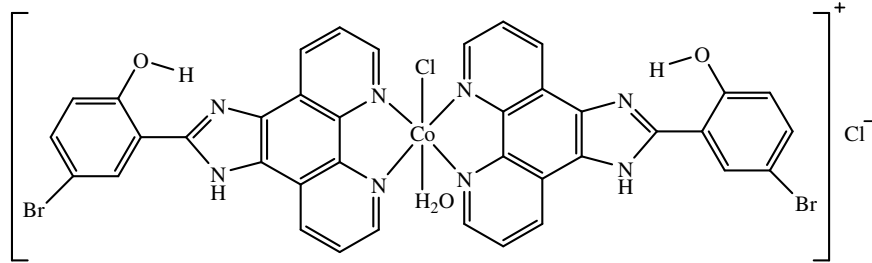


Şekil 4.55. $[Ni_2(L_3)_2Cl_4]$ kompleksinin UV-görünür bölge spektrumları.

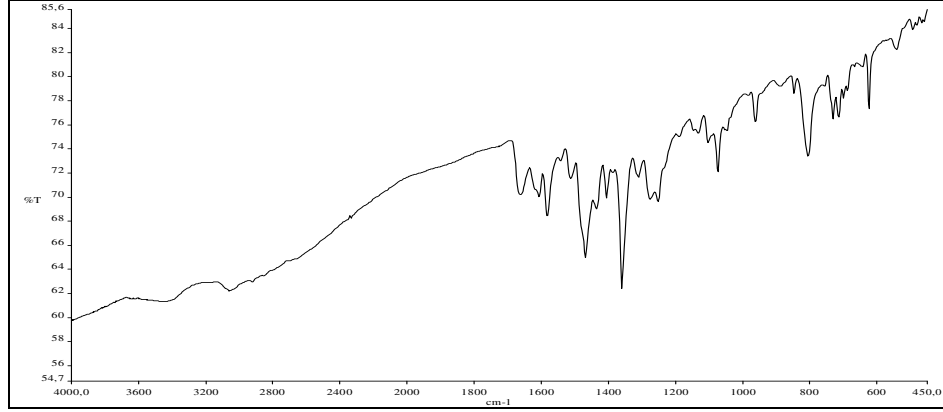


Şekil 4.56. $[Ni_2(L_3)_2Cl_4]$ kompleksinin TGA eğrisi.

4.16. $[Co(L_3)_2ClH_2O]Cl$ Kompleksinin Karakterizasyonu



Şekil 4.57. $[Co(L_3)_2ClH_2O]Cl$ kompleksinin yapısı.



Şekil 4.58. $[\text{Co}(\text{L}_3)_2\text{ClH}_2\text{O}]\text{Cl}$ kompleksinin IR spektrumu.

Tablo 4.25. $[\text{Co}(\text{L}_3)_2\text{ClH}_2\text{O}]\text{Cl}$ kompleksinin IR spektrumu sonuçları.

Fonksiyonel Grup	(cm^{-1})
O-H (gerilme), H_2O	3428 (yayvan)
N-H (gerilme) ve O-H \cdots N	3190–2406 (yayvan)
C=N (gerilme), imidazol halkası	1607
Aromatik C=C (gerilme), fenantrolin C=N (gerilme)	1583, 1541, 1511
N-H (eğilme)	1467
O-H (eğilme), fenolik	1404

$[\text{Co}(\text{L}_3)_2\text{ClH}_2\text{O}]\text{Cl}$ kompleksinin TGA eğrisinde (Şekil 4.60) 175–240 °C arasında gözlenen bozunma % teorik (deneysel) % 1.93 (2.08) değeri, ligand olarak bağlanmış 1 mol H_2O 'nun varlığını göstermektedir. Element analiz değerleri de (Tablo 4.26) yukarıda önerilen formüle (Şekil 4.57) uygundur.

Kompleksin IR spektrumunda (Şekil 4.58, Tablo 4.25) 3428 cm^{-1} 'de H_2O molekülünün O-H gerilme titreşimine ait band görülmektedir. Fenolik yapıdaki H atomu ile imazol halkasındaki C=N'un N atomu arasında oluşan molekül içi hidrojen bağından dolayı O-H gerilme titreşimi N-H gerilme titreşimi ile birlikte 3190–2406 cm^{-1} 'de yayvan bandlar halinde çıkmıştır [60-63]. Bu nedenle bu bölgede çıkan aromatik C-H gerilme titreşimlerine ait pikler gözlenememiştir. Ayrıca N-H, O-H eğilme ve gerilme titreşimlerine ait piklerin kompleksde kaybolmaması, imidazol C=N gerilme titreşimine ait pikde kayma gözlenmemesi (Tablo 4.3, Tablo 4.25) bölüm 4.14'de açıklandığı gibi metalin fenantrolin C=N yapısındaki N atomu üzerinden kompleks oluşturduğunu göstermektedir. Kompleksleşme sonucu fenantrolin C=N ve aromatik C=C gerilme titreşim piklerinde gözlenen yüksek enerjiye kayma

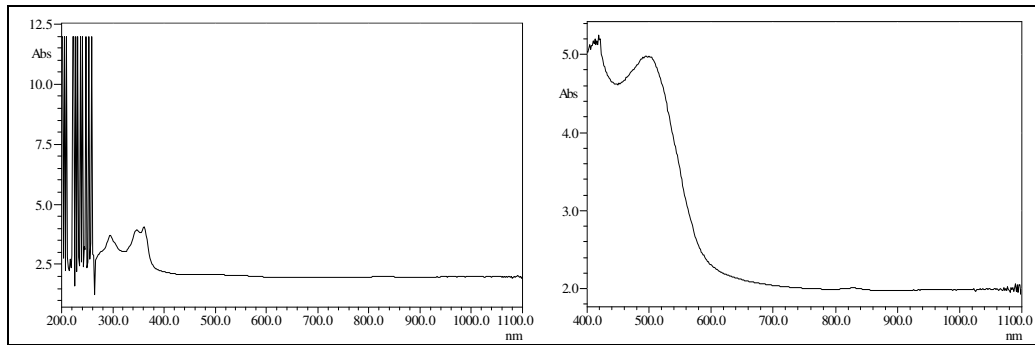
(Tablo 4.3, Tablo 4.25), bölüm 4.10’da açıklandığı gibi N-H ve aromatik C-H bağlarına ait elektron yoğunluklarının halkaya aktarılmasıyla açıklanabilir.

Tablo 4.26. $[\text{Co}(\text{L}_3)_2\text{ClH}_2\text{O}]\text{Cl}$ kompleksinin element analizi, molar iletkenlik ve manyetik moment değerleri.

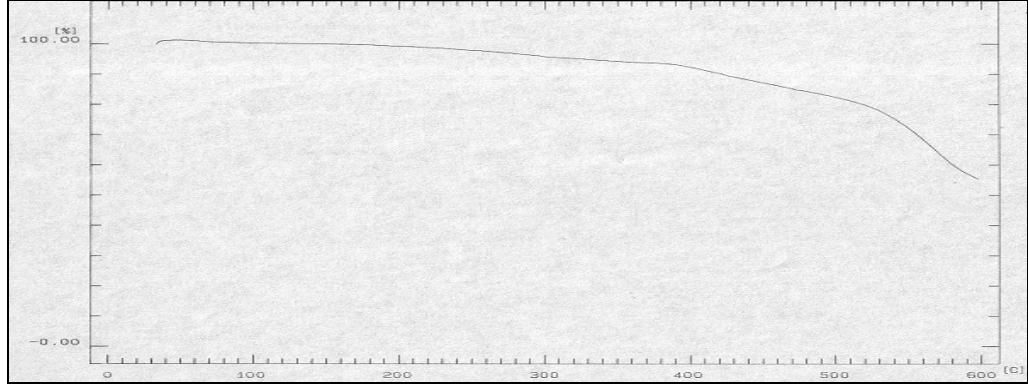
Element analizi, % Teorik (Deneysel)			Molar iletkenlik $\Lambda_M (\Omega^{-1} \cdot \text{cm}^2 \cdot \text{mol}^{-1})$	Manyetik moment $\mu_{\text{eff}} (\text{BM})$
C	H	N		
49.06 (50.21)	2.60 (3.11)	12.04 (11.50)	76.84	4.83

Kompleksin ölçülen manyetik moment değeri (Tablo 4.26) bölüm 4.8’de açıklandığı gibi yüksek spinli oktahedral yapıdaki Co(II) komplekslerinin manyetik moment değerleriyle [65, 66] uyum içindedir. DMF’de 10^{-3} M çözelti hazırlanarak ölçülen molar iletkenlik değeri (Tablo 4.26), anyon katyon oranının 1:1 olduğu yapılar için belirlenen $65\text{-}90 \Omega^{-1} \cdot \text{cm}^2 \cdot \text{mol}^{-1}$ değerleri arasında bulunmaktadır [68]. Bu durumda kompleksdeki Cl atomlarından birinin iyonik olarak bağlandığı sonucuna varılır.

UV- görünür bölge spektrumunda (Şekil 4.59) 294 nm (34014 cm^{-1}), 344 nm (29069 cm^{-1}) ve 360 nm (27777 cm^{-1})’de yük aktarım bandları gözlenmektedir. Tetragonal (D_{4h}) simetrisine ait ${}^4E_g \rightarrow T_{1g}(\text{P})$ (4E_g) geçişi 502 nm (19920 cm^{-1})’de gözlenmektedir [71]. Diğer geçişlere ait bandlar, ligand bandları tarafından örtülmüş olduğundan gözlenmemektedir.

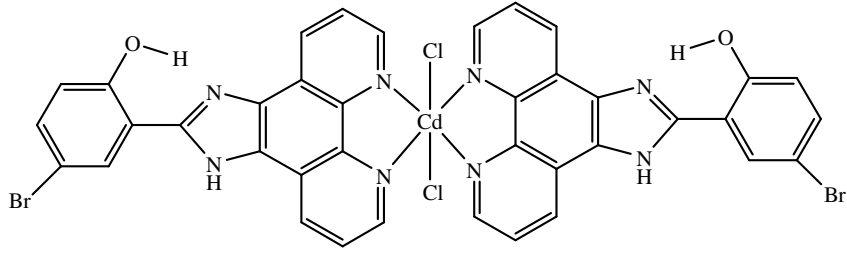


Şekil 4.59. $[\text{Co}(\text{L}_3)_2\text{ClH}_2\text{O}]\text{Cl}$ kompleksinin UV-görünür bölge spektrumları.

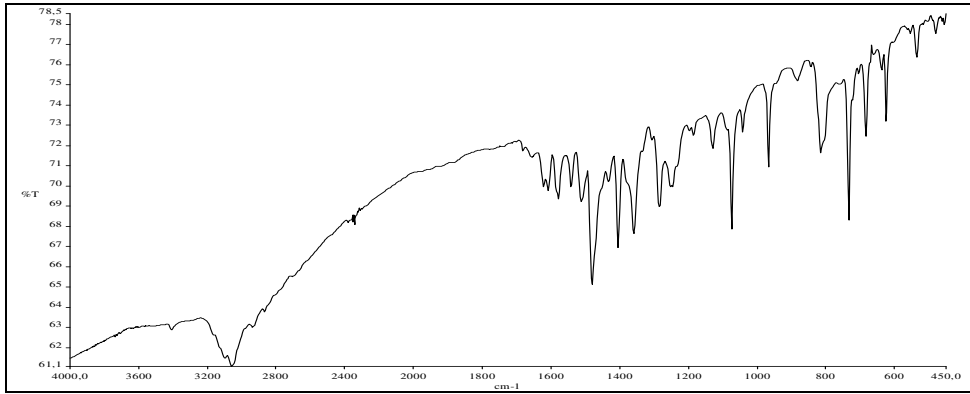


Şekil 4.60. $[\text{Co}(\text{L}_3)_2\text{ClH}_2\text{O}]\text{Cl}$ kompleksinin TGA eğrisi.

4.17. $[\text{Cd}(\text{L}_3)_2\text{Cl}_2]$ Kompleksinin Karakterizasyonu



Şekil 4.61. $[\text{Cd}(\text{L}_3)_2\text{Cl}_2]$ kompleksinin yapısı.



Şekil 4.62. $[\text{Cd}(\text{L}_3)_2\text{Cl}_2]$ kompleksinin IR spektrumu.

Tablo 4.27. [Cd(L₃)₂Cl₂] kompleksinin IR spektrumu sonuçları.

Fonksiyonel Grup	(cm ⁻¹)
N-H (gerilme) ve O—H·····N	3203–2510
C=N (gerilme), imidazol halkası	1607
Aromatik C=C (gerilme), fenantrolin C=N (gerilme)	1577, 1541, 1511
N-H (eğilme)	1478
O-H (eğilme), fenolik	1404

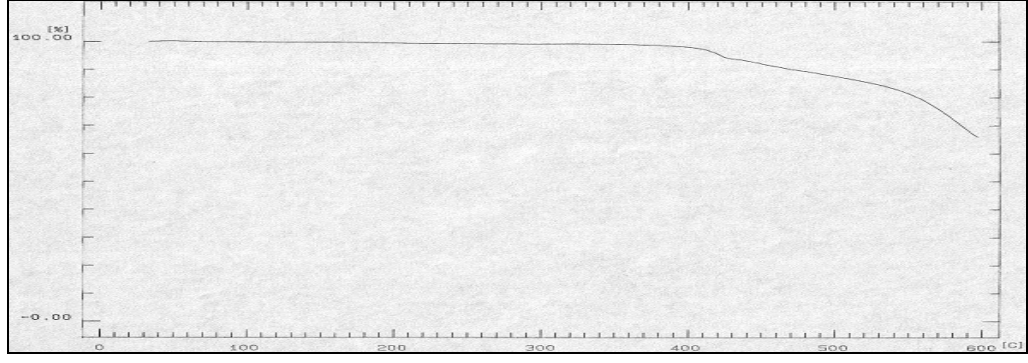
[Cd(L₃)₂Cl₂] kompleksinin TGA eğrisinde (Şekil 4.63) hidrat suyu veya koordinasyona girmiş H₂O molekülü gözlenmemektedir. Element analiz değerleri de (Tablo 4.28) yukarıda önerilen formüle (Şekil 4.61) uygundur.

Kompleksin IR spektrumunda (Şekil 4.62, Tablo 4.27) fenolik yapıdaki H atomu ile imidazol halkasındaki C=N'un N atomu arasında oluşan molekül içi hidrojen bağından dolayı O-H gerilme titreşimi N-H gerilme titreşimi ile birlikte 3203–2510 cm⁻¹'de yayvan bandlar halinde çıkmıştır [60–63]. Bu nedenle bu bölgede çıkan aromatik C-H gerilme titreşimlerine ait pikler gözlenememiştir. Ayrıca N-H, O-H eğilme ve gerilme titreşimlerine ait piklerin kompleksde kaybolmaması, imidazol C=N gerilme titreşimine ait pikde kayma gözlenmemesi (Tablo 4.3, Tablo 4.27), bölüm 4.14'de açıklandığı gibi metalin fenantrolin C=N yapısındaki N atomu üzerinden kompleks oluşturduğunu göstermektedir. Kompleksleşme sonucu fenantrolin C=N ve aromatik C=C gerilme titreşim piklerinde gözlenen yüksek enerjiye kayma (Tablo 4.3, Tablo 4.27), bölüm 4.10'da açıklandığı gibi N-H ve aromatik C-H bağlarına ait elektron yoğunluklarının halkaya aktarılmasıyla açıklanabilir.

Tablo 4.28. [Cd(L₃)₂Cl₂] kompleksinin element analizi ve manyetik moment değerleri.

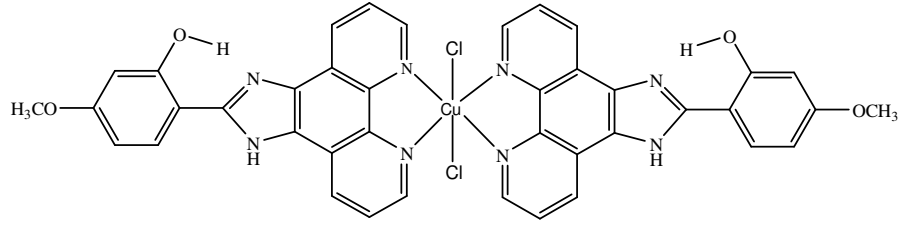
Element analizi, % Teorik (Deneysel)			Manyetik moment μ _{eff} (BM)
C	H	N	
47.26 (47.81)	2.30 (2.48)	11.60 (11.77)	Diamanyetik

[Cd(L₃)₂Cl₂] kompleksi diamanyetik özellik göstermiştir (Tablo 4.28). Bunun nedeni Cd(II) atomunun d¹⁰ sisteminde olması ve tüm elektronlarının eşleşmiş olmasıdır [65–67]. Uygun çözücü bulunamadığından kompleksin molar iletkenliği ve UV-görünür bölge spektrumu ölçülemedi. Yukarıdaki verilere göre kompleksin altı koordinasyonlu (D_{4h} veya C_{2v}) olduğu ortaya çıkmaktadır.

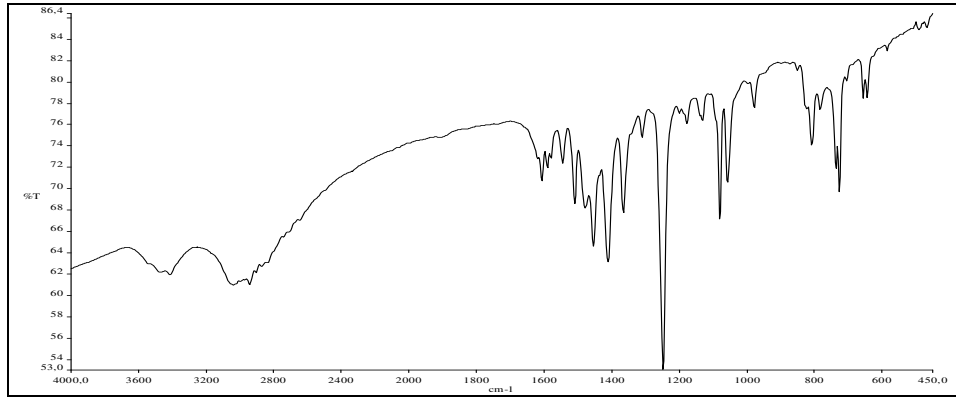


Şekil 4.63. [Cd(L₃)₂Cl₂] kompleksinin TGA şekli.

4.18. [Cu(L₄)₂Cl₂] Kompleksinin Karakterizasyonu



Şekil 4.64. [Cu(L₄)₂Cl₂] kompleksinin yapısı.



Şekil 4.65. [Cu(L₄)₂Cl₂] kompleksinin IR spektrumu.

Tablo 4.29. [Cu(L₄)₂Cl₂] kompleksinin IR spektrumu sonuçları.

Fonksiyonel Grup	(cm ⁻¹)
N-H (gerilme) ve O—H·····N	3215–2405
C=N (gerilme), imidazol halkası	1604
Aromatik C=C (gerilme), fenantrolin C=N (gerilme)	1591, 1577, 1544, 1508
N-H (eğilme)	1476
O-H (eğilme), fenolik	1410
Ar-O-CH ₃ (gerilme)	1248

[Cu(L₄)₂Cl₂] kompleksinin TGA eğrisinde (Şekil 4.67) hidrat suyu veya koordinasyona girmiş H₂O molekülü gözlenmemektedir. Element analiz değerleri de (Tablo 4.30) yukarıda önerilen formüle (Şekil 4.64) uygundur.

Kompleksin IR spektrumunda (Şekil 4.65, Tablo 4.29) fenolik yapıdaki H atomu ile imidazol halkasındaki C=N'un N atomu arasında oluşan molekül içi hidrojen bağından dolayı O-H gerilme titreşimi N-H gerilme titreşimi ile birlikte 3215–2405 cm⁻¹'de yayvan bandlar halinde çıkmıştır [60–63]. Bu nedenle bu bölgede çıkan aromatik ve alifatik C-H gerilme titreşimlerine ait pikler gözlenmemiştir. Ayrıca imidazol C=N gerilme titreşimine ait pikde kayma gözlenmemesi ve N-H, O-H eğilme ve gerilme titreşimlerine ait piklerin kompleksde kaybolmaması (Tablo 4.4, Tablo 4.29), bölüm 4.14'de açıklandığı gibi metalin fenantrolin C=N yapısındaki N atomu üzerinden kompleks oluşturduğunu göstermektedir. Ligandın IR spektrumunda fenantrolin C=N ve aromatik C=C gerilme titreşimlerinin gözlemlendiği bölgede, 1563 cm⁻¹'deki pikin kompleksin IR spektrumunda 1577 cm⁻¹'e kayması, bununla birlikte Ar-O-CH₃ ve N-H gerilme titreşim piklerinin düşük enerjiye kayması (Tablo 4.4, Tablo 4.29), bölüm 4.6'da açıklandığı gibi bu bağlardaki elektron yoğunluklarının halkaya aktarılmasıyla açıklanabilir.

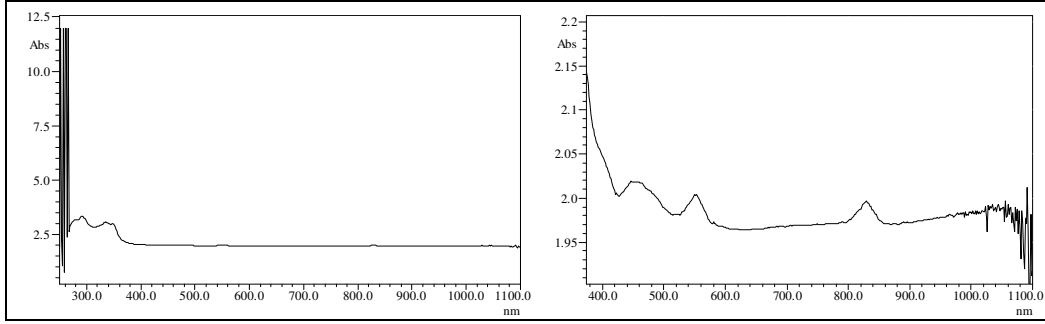
Tablo 4.30. [Cu(L₄)₂Cl₂] kompleksinin element analizi, molar iletkenlik ve manyetik moment değerleri.

Element analizi, % Teorik (DeneySEL)			Elektriksel iletkenlik Λ _M (Ω ⁻¹ . cm ² . mol ⁻¹)	Manyetik moment μ _{eff} (BM)
C	H	N		
58.65 (59.20)	3.45 (4.06)	13.68 (12.93)	14.82	2.13

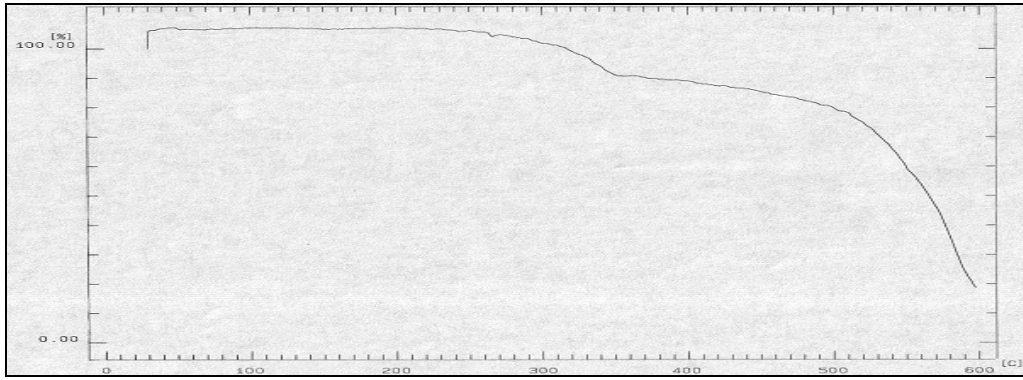
Kompleksin ölçülen manyetik moment değeri (Tablo 4.30) bölüm 4.10'da açıklanan literatür [65, 66] bilgileriyle uyum içindedir. DMF'de 10⁻³ M çözelti hazırlanarak ölçülen elektriksel iletkenlik değeri (Tablo 4.30) iyonik bileşikler için belirlenen değerlerden [68]

oldukça düşük çıkmıştır. Bu da kompleksdeki Cl atomlarının koordinasyona girdiğini göstermektedir.

UV-görünür bölge spektrumunda (Şekil 4.66) tetragonal (D_{4h}) simetrisine ait ${}^2E_g (D_{4h}; {}^2B_{1g}, {}^2A_{1g}) \rightarrow {}^2T_{2g} (D_{4h}; {}^2E_g, {}^2B_{2g})$ geçişine ait band 470 nm (21277 cm^{-1})'de gözlenmektedir [71].

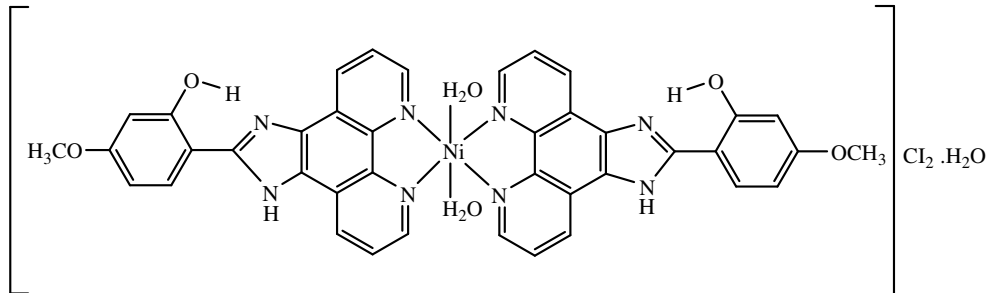


Şekil 4.66. $[\text{Cu}(\text{L}_4)_2\text{Cl}_2]$ kompleksinin UV-görünür bölge spektrumları.

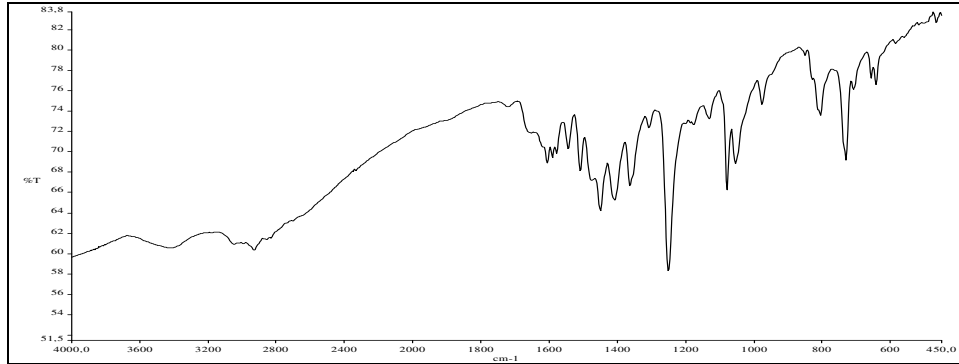


Şekil 4.67. $[\text{Cu}(\text{L}_4)_2\text{Cl}_2]$ kompleksinin TGA eğrisi.

4.19. $[\text{Ni}(\text{L}_4)_2(\text{H}_2\text{O})_2]\text{Cl}_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$ Kompleksinin Karakterizasyonu



Şekil 4.68. $[\text{Ni}(\text{L}_4)_2(\text{H}_2\text{O})_2]\text{Cl}_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$ kompleksinin yapısı.



Şekil 4.69. $[\text{Ni}(\text{L}_4)_2(\text{H}_2\text{O})_2]\text{Cl}_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$ kompleksinin IR spektrumu.

Tablo 4.31. $[\text{Ni}(\text{L}_4)_2(\text{H}_2\text{O})_2]\text{Cl}_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$ kompleksinin IR spektrumu sonuçları.

Fonksiyonel Grup	(cm^{-1})
O-H (gerilme), H_2O	3410 (yayvan)
N-H (gerilme) ve O-H \cdots N	3115–2280 (yayvan)
C=N (gerilme), imidazol halkası	1604
Aromatik C=C (gerilme), fenantrolin C=N (gerilme)	1591, 1577, 1544, 1508
N-H (eğilme)	1476
O-H (eğilme), fenolik	1410
Ar-O- CH_3 (gerilme)	1248

$[\text{Ni}(\text{L}_4)_2(\text{H}_2\text{O})_2]\text{Cl}_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$ kompleksinin TGA eğrisinde (Şekil 4.71) 100 °C'ye kadar gözlenen bozunma % teorik (deneysel) % 2.10 (2.08) değeri, 1 mol hidrat suyunun varlığını, 160-250 °C arasında gözlenen bozunma % teorik (deneysel) % 4.14 (4.16) değeri, ligand olarak bağlanmış 2 mol H_2O 'nun varlığını göstermektedir. Element analiz değerleri de (Tablo 4.32) yukarıda önerilen formüle (Şekil 4.68) uygundur.

Kompleksin IR spektrumunda (Şekil 4.69, Tablo 4.31) 3410 cm^{-1} 'de H_2O molekülünün O-H gerilme titreşimine ait band görülmektedir. Fenolik yapıdaki H atomu ile imidazol halkasındaki C=N'un N atomu arasında oluşan molekül içi hidrojen bağından dolayı O-H gerilme titreşimi N-H gerilme titreşimi ile birlikte 3115–2280 cm^{-1} 'de yayvan bandlar halinde çıkmıştır [60–63]. Bu nedenle bu bölgede çıkan aromatik ve alifatik C-H gerilme titreşimlerine ait pikler gözlenememiştir. Ayrıca imidazol C=N gerilme titreşimine ait pikde kayma gözlenmemesi ve N-H, O-H eğilme ve gerilme titreşimlerine ait piklerin kompleksde kaybolmaması (Tablo 4.4, Tablo 4.31), bölüm 4.14'de açıklandığı gibi metalin fenantrolin C=N yapısındaki N atomu üzerinden kompleks oluşturduğunu göstermektedir. Ligandın IR spektrumunda fenantrolin C=N ve aromatik C=C gerilme titreşimlerinin gözleendiği bölgede,

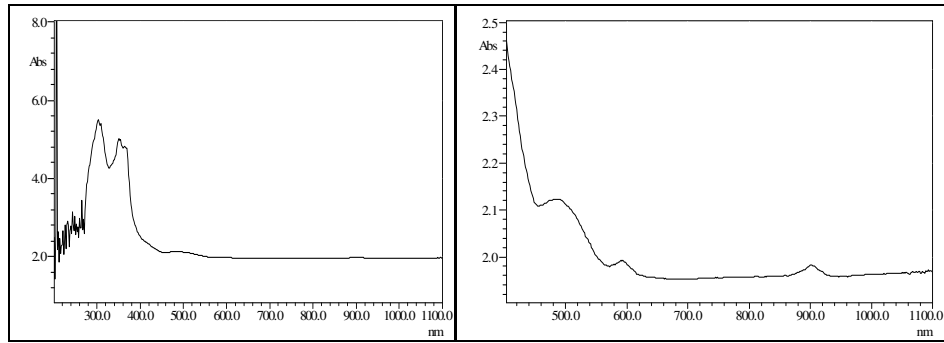
1563 cm^{-1} 'deki pikin kompleksin IR spektrumunda 1577 cm^{-1} 'e kayması, bununla birlikte Ar-O-CH₃ ve N-H gerilme titreşim piklerinin düşük enerjiye kayması (Tablo 4.4, Tablo 4.31), bölüm 4.6'da açıklandığı gibi bu bağlardaki elektron yoğunluklarının halkaya aktarılmasıyla açıklanabilir.

Tablo 4.32. $[\text{Ni}(\text{L}_4)_2(\text{H}_2\text{O})_2]\text{Cl}_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$ kompleksinin element analizi, molar iletkenlik ve manyetik moment değerleri.

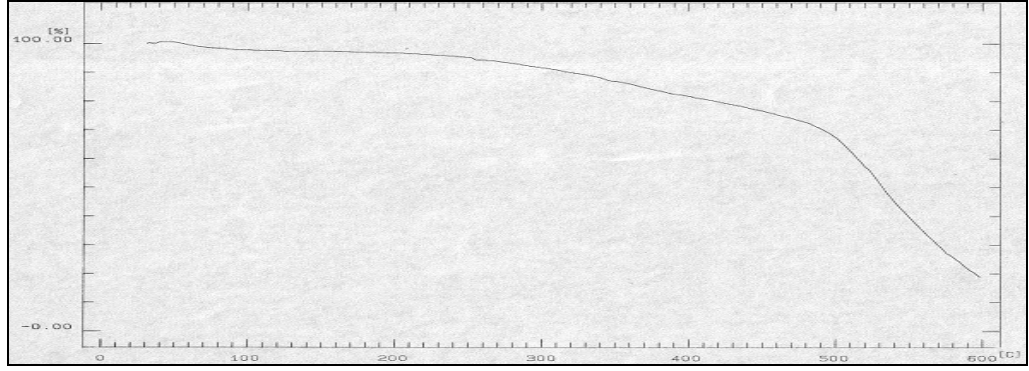
Element analizi, % Teorik (Deneysel)			Molar iletkenlik $\Lambda_M (\Omega^{-1} \cdot \text{cm}^2 \cdot \text{mol}^{-1})$	Manyetik moment $\mu_{\text{eff}} (\text{BM})$
C	H	N		
55.33 (55.16)	3.95 (3.98)	12.90 (11.63)	148.42	3.26

Kompleksin ölçülen manyetik moment değeri (Tablo 4.32) bölüm 4.11'de açıklandığı gibi oktahedral yapıdaki Ni(II) komplekslerinin manyetik moment değerleriyle [66] uyum içindedir. DMF'de 10^{-3} M çözelti hazırlanarak ölçülen molar iletkenlik değeri (Tablo 4.32) anyon katyon oranının 2:1 olduğu yapılar için belirlenen $130\text{-}170 \Omega^{-1} \cdot \text{cm}^2 \cdot \text{mol}^{-1}$ değerleri arasında bulunmaktadır [68]. Bu durumda kompleksdeki Cl atomlarının iyonik olarak bağlandığı sonucuna varılır.

UV-görünür bölge spektrumunda (Şekil 4.70) 303 nm (33003 cm^{-1}) ve 366 nm (27322 cm^{-1})'de yük aktarım bandları gözlenmektedir. Tetragonal (D_{4h}) simetrisine ait ${}^3A_{2g} (D_{4h}; {}^3B_{1g}) \rightarrow {}^3T_{1g} (P) (D_{4h}; {}^3E_g, {}^3A_{2g})$ geçişi 500 nm (20000 cm^{-1})'de, ${}^3A_{2g} (D_{4h}; {}^3B_{1g}) \rightarrow {}^3T_{1g} (D_{4h}; {}^3E_g, {}^3A_{2g})$ geçişi 595 nm (16806 cm^{-1})'de, ${}^3A_{2g} (D_{4h}; {}^3B_{1g}) \rightarrow {}^3T_{2g} (D_{4h}; {}^3B_{2g}, {}^3E_g)$ geçişi 902 nm (11086 cm^{-1})'de gözlenmektedir [71].

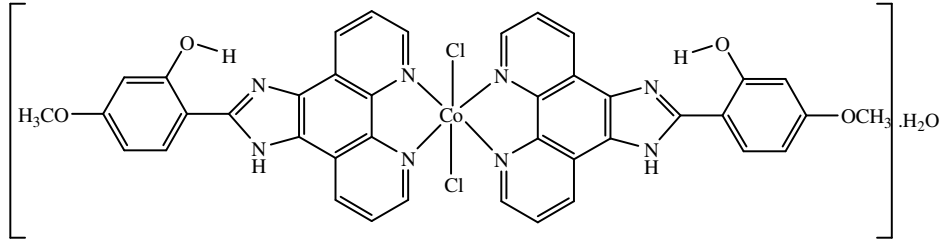


Şekil 4.70. $[\text{Ni}(\text{L}_4)_2(\text{H}_2\text{O})_2]\text{Cl}_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$ kompleksinin UV-görünür bölge spektrumları.

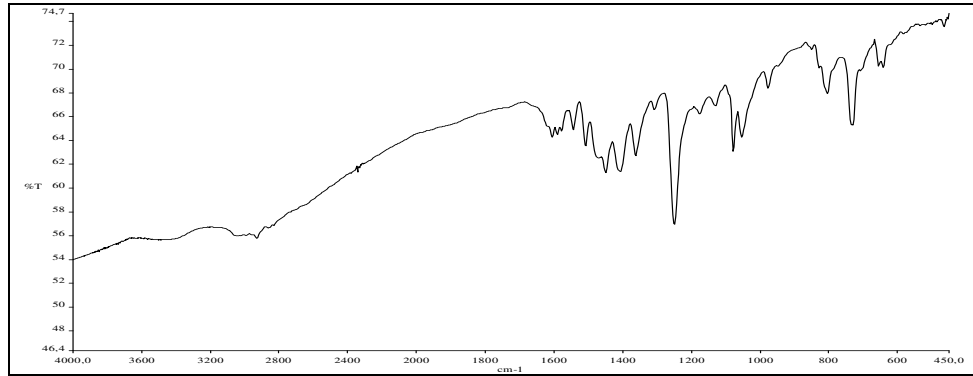


Şekil 4.71. $[\text{Ni}(\text{L}_4)_2(\text{H}_2\text{O})_2]\text{Cl}_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$ kompleksinin TGA eğrisi.

4.20. $[\text{Co}(\text{L}_4)_2\text{Cl}_2] \cdot \text{H}_2\text{O}$ Kompleksinin Karakterizasyonu



Şekil 4.72. $[\text{Co}(\text{L}_4)_2\text{Cl}_2] \cdot \text{H}_2\text{O}$ kompleksinin yapısı.



Şekil 4.73. $[\text{Co}(\text{L}_4)_2\text{Cl}_2] \cdot \text{H}_2\text{O}$ kompleksinin IR spektrumu.

Tablo 4.33. $[\text{Co}(\text{L}_4)_2\text{Cl}_2]\cdot\text{H}_2\text{O}$ kompleksinin IR spektrumu sonuçları.

Fonksiyonel Grup	(cm^{-1})
O-H (gerilme), H_2O	3423 (yayvan)
N-H (gerilme) ve O – H·····N	3115 – 2400 (yayvan)
C=N (gerilme), imidazol halkası	1604
Aromatik C=C (gerilme), fenantrolin C=N (gerilme)	1591, 1577, 1544, 1508
N-H (eğilme)	1470
O-H (eğilme), fenolik	1407
Ar-O-CH ₃ (gerilme)	1248

$[\text{Co}(\text{L}_4)_2\text{Cl}_2]\cdot\text{H}_2\text{O}$ kompleksinin TGA eğrisinde (Şekil 4.75) 100 °C'ye kadar gözlenen bozunma % teorik (deneysel) % 2.60 (2.50) değeri, ligand olarak bağlanmış 1 mol hidrat suyunun varlığını göstermektedir. Element analiz değerleri de (Tablo 4.34) yukarıda önerilen formüle (Şekil 4.72) uygundur.

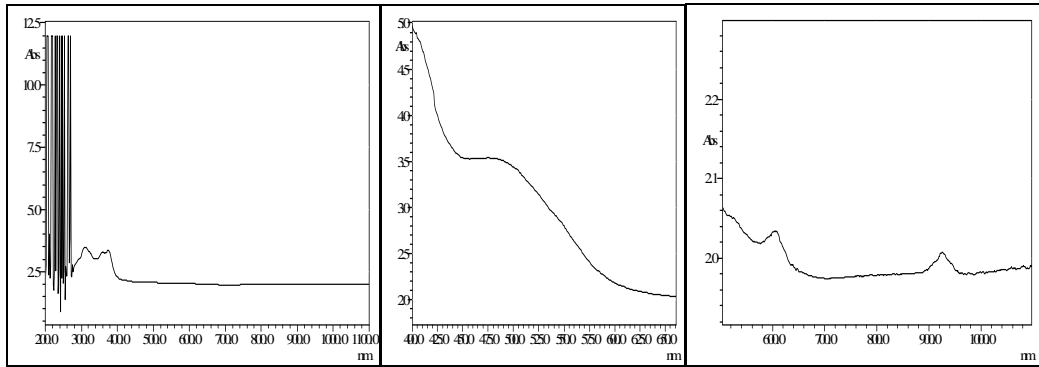
Kompleksin IR spektrumunda (Şekil 4.73, Tablo 4.33) 3423 cm^{-1} 'de H_2O molekülünün O-H gerilme titreşimine ait band görülmektedir. Fenolik yapıdaki H atomu ile imidazol halkasındaki C=N'un N atomu arasında oluşan molekül içi hidrojen bağından dolayı O-H gerilme titreşimi N-H gerilme titreşimi ile birlikte 3115–2400 cm^{-1} 'de yayvan bandlar halinde çıkmıştır [60–63]. Bu nedenle bu bölgede çıkan aromatik ve alifatik C-H gerilme titreşimlerine ait pikler gözlenememiştir. Ayrıca imidazol C=N gerilme titreşimine ait pikde kayma gözlenmemesi ve N-H, O-H eğilme ve gerilme titreşimlerine ait piklerin kompleksde kaybolmaması (Tablo 4.4, Tablo 4.33), bölüm 4.14'de açıklandığı gibi metalin fenantrolin C=N yapısındaki N atomu üzerinden kompleks oluşturduğunu göstermektedir. Ligandın IR spektrumunda fenantrolin C=N ve aromatik C=C gerilme titreşimlerinin gözleendiği bölgede, 1563 cm^{-1} 'deki pikin kompleksin IR spektrumunda 1577 cm^{-1} 'e kayması, bununla birlikte Ar-O-CH₃ ve N-H gerilme titreşim piklerinin düşük enerjiye kayması (Tablo 4.4, Tablo 4.33), bölüm 4.6'da açıklandığı gibi bu bağlardaki elektron yoğunluklarının halkaya aktarılmasıyla açıklanabilir.

Tablo 4.34. $[\text{Co}(\text{L}_4)_2\text{Cl}_2]\cdot\text{H}_2\text{O}$ kompleksinin element analizi, molar iletkenlik ve manyetik moment değerleri.

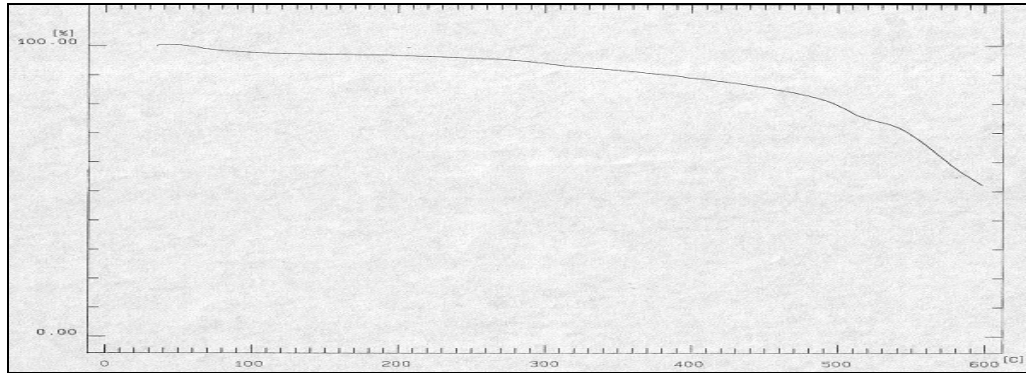
Element analizi, % Teorik (Deneysel)			Molar iletkenlik	Manyetik moment
C	H	N	$\Lambda_M (\Omega^{-1} \cdot \text{cm}^2 \cdot \text{mol}^{-1})$	μ_{eff} (BM)
57.71 (58.56)	3.63 (4.06)	13.46 (13.15)	17.65	4.92

Kompleksin ölçülen manyetik moment değeri (Tablo 4.34) bölüm 4.8’de açıklandığı gibi yüksek spinli oktahedral yapıdaki Co(II) komplekslerinin manyetik moment değerleriyle [65, 66] uyum içindedir. DMF’de 10^{-3} M çözelti hazırlanarak ölçülen molar iletkenlik değeri (Tablo 4.34), iyonik bileşikler için belirlenen değerlerden [68] oldukça düşük çıkmıştır. Bu da kompleksdeki Cl atomlarının koordinasyona girdiğini göstermektedir.

UV-görünür bölge spektrumunda (Şekil 4.74) 310 nm (32258 cm^{-1}), 359 nm (27855 cm^{-1}) ve 375 nm (26666 cm^{-1})’de yük aktarım bandları gözlenmektedir. Tetragonal (D_{4h}) simetrisine ait ${}^4T_{1g} (D_{4h}; {}^4A_{2g}, {}^4E_g) \rightarrow {}^4T_{1g} (P) (D_{4h}; {}^4A_{2g}, {}^4E_g)$ geçişi 487 nm (20534 cm^{-1})’de, ${}^4T_{1g} (D_{4h}; {}^4A_{2g}, {}^4E_g) \rightarrow {}^4A_{2g} (D_{4h}; {}^4B_{1g})$ geçişi 606 nm (16502 cm^{-1})’de, ${}^4T_{1g} (D_{4h}; {}^4A_{2g}, {}^4E_g) \rightarrow {}^4T_{2g} (D_{4h}; {}^4B_{2g}, {}^4E_g)$ geçişi 926 nm (10799 cm^{-1})’de gözlenmektedir [71].

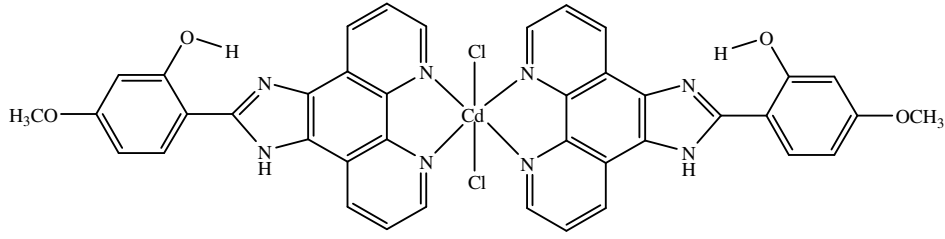


Şekil 4.74. $[\text{Co}(\text{L}_4)_2\text{Cl}_2] \cdot \text{H}_2\text{O}$ kompleksinin UV-görünür bölge spektrumları.

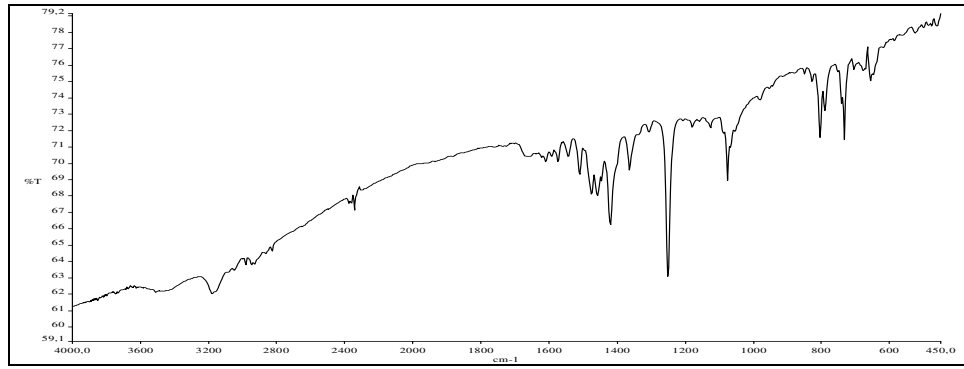


Şekil 4.75. $[\text{Co}(\text{L}_4)_2\text{Cl}_2] \cdot \text{H}_2\text{O}$ kompleksinin TGA eğrisi.

4.21. $[\text{Cd}(\text{L}_4)_2\text{Cl}_2]$ Kompleksinin Karakterizasyonu



Şekil 4.76. $[\text{Cd}(\text{L}_4)_2\text{Cl}_2]$ kompleksinin yapısı.



Şekil 4.77. $[\text{Cd}(\text{L}_4)_2\text{Cl}_2]$ kompleksinin IR spektrumu.

Tablo 4.35. $[\text{Cd}(\text{L}_4)_2\text{Cl}_2]$ kompleksinin IR spektrumu sonuçları.

Fonksiyonel Grup	(cm^{-1})
N-H (gerilme) ve O-H·····N	3230–2470
C=N (gerilme) imidazol halkası	1607
Aromatik C=C (gerilme), fenantrolin C=N (gerilme)	1593, 1575, 1544, 1511
N-H (eğilme)	1476
O-H (eğilme)	1418
Ar-O-CH ₃ (gerilme)	1251

$[\text{Cd}(\text{L}_4)_2\text{Cl}_2]$ kompleksinin TGA eğrisinde (Şekil 4.78) hidrat suyu veya koordinasyona girmiş H_2O molekülü gözlenmemektedir. Element analiz değerleri de (Tablo 4.36) yukarıda önerilen formüle (Şekil 4.76) uygundur.

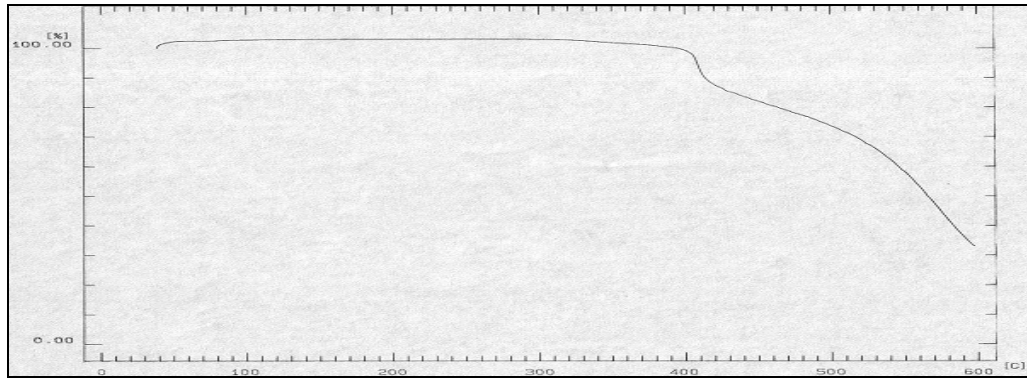
Kompleksin IR spektrumunda (Şekil 4.77, Tablo 4.35) fenolik yapıdaki H atomu ile imidazol halkasındaki C=N'un N atomu arasında oluşan molekül içi hidrojen bağından dolayı O-H gerilme titreşimi N-H gerilme titreşimi ile birlikte 3230–2470 cm^{-1} 'de yayvan bandlar halinde çıkmıştır [60–63]. Bu nedenle bu bölgede çıkan aromatik ve alifatik C-H gerilme

titreşimlerine ait pikler gözlenememiştir. Ayrıca imidazol C=N gerilme titreşimine ait pikde belirgin kayma gözlenmemesi ve N-H, O-H eğilme ve gerilme titreşimlerine ait piklerin kompleksde kaybolmaması, (Tablo 4.4, Tablo 4.35) bölüm 4.14’de açıklandığı gibi metalin fenantrolin C=N yapısındaki N atomu üzerinden kompleks oluşturduğunu göstermektedir. Ligandın IR spektrumunda fenantrolin C=N ve aromatik C=C gerilme titreşimlerinin gözlemlendiği bölgede, 1563 cm⁻¹ ve 1508 cm⁻¹’deki pikin kompleksin IR spektrumunda 1575 cm⁻¹ ve 1511 cm⁻¹’e kayması, bununla birlikte Ar-O-CH₃ ve N-H gerilme titreşim piklerinin düşük enerjiye kayması (Tablo 4.4, Tablo 4.35), bölüm 4.6’da açıklandığı gibi bu bağlardaki elektron yoğunluklarının halkaya aktarılmasıyla açıklanabilir.

Tablo 4.36. [Cd(L₄)₂Cl₂] kompleksinin element analizi ve manyetik moment değerleri.

Element analizi, % Teorik (Deneysel)			Manyetik moment μ _{eff} (BM)
C	H	N	
55.35 (54.74)	3.25 (3.23)	12.91 (12.22)	Diamanyetik

[Cd(L₄)₂Cl₂] kompleksi diamanyetik özellik göstermiştir (Tablo 4.36). Bunun nedeni Cd(II) atomunun d¹⁰ sisteminde olması ve tüm elektronlarının eşleşmiş olmasıdır [65–67]. Uygun çözücü bulunamadığından kompleksin molar iletkenliği ve UV-görünür bölge spektrumu ölçülemedi. Yukarıdaki verilere göre kompleksin altı koordinasyonlu (D_{4h} veya C_{2v}) olduğu ortaya çıkmaktadır.



Şekil 4.78. [Cd(L₄)₂Cl₂] kompleksinin TGA eğrisi.

KAYNAKLAR

1. Pursell, K. F., Kotz, J. C., 1977, Inorganic Chemistry. W. B. Saunders Co., Philadelphia.
2. Black, D. S. C. and Hartshorn, A. J., 1972-1973, Coord. Chem. Rev., 9, 219-274.
3. Greenwood, N. N. and Earnshaw, A., 1986, Chemistry of The Elements. Pergamon Pres, Elmford, N. Y., 1077 pp.
4. Diaz, R., Reyes, O., Francois, A., Leiva, A. M. and Loeb, B., 2001, Synthesis of A New Polypyridinic Highly Conjugated Ligand with Electron-Acceptor Properties, Tetrahedron Letters, 42, 6463-6467.
5. Zishen, W., Huixia, W., Zhenhuan, Y. and Changhai, H., 1987, XXV. International Conference on Coordination Chemistry, Book of Abstract, p.663.
6. Metzler, D. E. and Snell, E. E., 1952, J. Am. Chem. Soc., 74, 979.
7. Pesavento, M. and Soldi, T., 1983, Analyst, 108, 1128-1134.
8. Fay, R. C. and Howie, J. K., 1979, J. Am. Chem. Soc., 101, 115.
9. Meffin, P. J., Williams, R. L., Blaschke, R.F. and Rowland, M., 1977, J. Pharm. Sci., 66, 135.
10. Bekaroğlu, Ö., 1972, Koordinasyon Kimyası. Kurtuluş Matbaası, İstanbul.
11. Ian, L., et al., 1987, Coordination Chemistry of Semiconductor Photoelectrodes: Reactions of Etched N-GaAs with Co (III) Complexes, J. Am. Chem. Soc., 109, 3472-3474.
12. Richard, P., et al., 1985, Surface-Enhanced Resonance Raman Spectroscopy of Transition Metal (Fe and Ru) Complexes on Ag/GaAs and Ag/Si, J. Phys. Chem., 89, 4055-4061.
13. Moser, J., et al., 1991, Surface Complexation of Colloidal Semiconductors Strongly Enhances Interfacial Electron-Transfer Rates, Langmuir, 7, 30, 12-18.
14. Masound, M. S., et al., 1986, Conducting Properties of Some Azo Complexes, Reactivity of Solids, 2, 269-276.
15. Ulrich, T., et al., 1984, [1.1] Ferrocenophones as Effective Catalysts in The Photoelectrochemical Hydrogen Evolution From Acidic Aqueous Media, J. Am. Chem. Soc., 106, 5361-5382.
16. Solomons, T. W., 2000, Organic Chemistry. Seventh Edition, Published John Wiley & Sons, Inc.
17. Joule, J. A. and Mills, K., 2000, Heterocyclic Chemistry. Fourth Edition.
18. İkizler, A., 1984, Heterohalkalı Bileşikler. Karadeniz Teknik Üniversitesi, Trabzon.
19. Gogoi, P. and Konwar, D., 2006, Tetrahedron Letters, 47, 79-82

20. Nargues, S. H., et al., 1989, Synthesis of Benzimidazole Derivates as Potential Antimicrobial Agents, *II Farmaco*, 44, 12, 1225-1232.
21. Uzunoğlu, Ş., et al. Synthesis and Activities of 5-Substitued-2-(p-substitued phenyl)-1-dialkylaminomethyl Benzimidazole Derivatives. *II Farmaco*, 52, 10, 619-623
22. Spasov, A. A., et al., 1989, The Effect of Compounds with Antioxidant System of *Nippostrongylus Brasilienis*, *Farmakol. Toksikol.*, 54, 6, 42-44.
23. Lukevics, E., et al., 1989, Synthesis and Anti-Tumour Actvity of Trimethyl Substitued Benzimidazoles, *Latvian Institue of Organic Synthesis Aizkroukles*, 21, Lv-1006.
24. Chimirri, A.P., et al., 2001, Synthesis and Anti-Tumour Activity of 1H, 3H-thiazolo[3,4-a]benzimidazole Derivates, *Archiv Der Pharmazie*, 334, 6, 203- 208.
25. Göker. H., et al., 2001, Synthesis and Anti-Microbial Activity of Some New 2-phenyl- N-Substitued Carboxamido-1H- benzimidazole Derivaties. *Arch. Pharm. Med. Chem.* 334, 148–152.
26. Garuti, L., et al., 1999, Synthesis and Anti-Viral Assays of Some 2-substitued benzimidazole-N-carbamates. *II Farmaco*, 55, 35-39.
27. Pedini, M., et al., 1990, New Heterocyclic Derivates of Benzimidazole with Germicidal Activity-7-2-(5'-Nitro-2'-furyl or 2'-thienyl) Benzimidazoles with Different Substitutends in The 5- Possition. *II Farmaco* 45, 3, 303-312
28. Ersan, S., et al., 1997, Synthesis and Anti-Microbial Activity of 1-dialkylaminomethyl-2-(p-sustitued phenyl)-5-substitued Benzimidazole Derivatives. *Arzneim. Forch./ Drug Res.* 47(I), 4.
29. El Hawash, S.A.M., et al., 1999, Benzimidazole Condensed Ring Systems. Synthesis and Anti-Cancer Evulation of Certain Pyrido[1,2-a]benzimidazole Derivatives, *Pharmazie*, 54, 5.
30. Hirohama, T. A., Kuranuki Y. A., et al., 2005, Copper(II) Complexes of 1,10-phenanthroline-derived Ligands: Studies on DNA Binding Properties and Nuclease Activity, *Journal of Inorganic Biochemistry*, 99, 1205–1219.
31. Srinivasan S. A., Annaraj, J. B., Athappan, PR. B., 2005, Spectral and Redox Studies on Mixed Ligand Complexes of Cobalt(III) Phenanthroline/Bipyridyl and benzoylhydrazones their DNA Binding and Antimicrobial Activity, *Journal of Inorganic Biochemistry*, 99, 876–882.
32. Dhar, S., Nethaji, M., Chakravarty, A. R., Synthesis, 2005, Crystal Structure and Photo-Induced DNA Cleavage Activity of Ternary Copper(II) Complexes of NSO-Donor Schiff Bases and NN-Donor Heterocyclic Ligands, *Inorganica Chimica Acta*, 358, 2437–2444.

33. Barnard, P. J., Vagg, R. S., 2005, A Spectroscopic Investigation of The Self-Association and DNA Binding Properties of A Series of Ternary Ruthenium(II) Complexes, *Journal of Inorganic Biochemistry*, 99, 1009–1017.
34. Cummings, S. D., Cheng, L. T. and Eisenberg, R., 1997, Metalloorganic Compounds for Nonlinear Optics: Molecular Hyperpolarizabilities of M(diimine)(dithiolate) Complexes (M: Pt, Pd, Ni), *Chem. Mater.*, 9, 440-450.
35. Pettinari, C., 2001, Copper(I) and silver(I) Azide Complexes Containing N-Donor Ligands, *Polyhedron*, 20, 2755–2763.
36. Lim, M. C., Sinn E. and Bruce M. R., 1976, Crystal Structure of A Mixed-Ligand Complex of Copper(II), 1,10-Phenanthroline, and Glycylglycine Dianion: Glycylglycinato (1,10-phenanthroline) copper(II) Trihydrate, *Inorganic Chemistry*, 15, 4, 807.
37. Giordano, P. J., Randolph, B. C., and Mark S., 1978, Excited State Proton Transfer of Ruthenium(II) Complexes of 4,7-dihydroxy-1,10-phenanthroline. Increased Acidity in The Excited State Wrighton, *Journal of the American Chemical Society*, 100, 22,.
38. Zhenga, K., Liua, X., Denga, H., et al., 2003, Theoretical and Experimental Studies on Electron Transfer Among Complexes [M(phen)₃] [M: Os(II), Ru(II), Co(III) and Zn(II)] Binding to DNA., *Journal of Molecular Structure, Theochem*, 626, 295–304.
39. Dupureur, C. M. and Barton J. K., 1997, Structural Studies of $[Ru(phen)_2dppz]^{2+}$ Bound to (GTCGAC): Characterization of Enantioselective Intercalation, *Inorg. Chem.*, 36, 33-43.
40. Ganesan, R. and Viswanathan, B., 2002, Synthesis, Characterization and Catalytic Activity of μ -Oxo Bridged Dinuclear Iron 1,10-phenanthroline Complex Encapsulated in MCM-41, *Journal of Molecular Catalysis A: Chemical*, 181, 99-107.
41. Yang, C.T., Moubaraki, B., Murrah, K.S., Ranford, J. D., and Vittal, J., 2001, Interconversion of A Monomer and Two Coordination Polymers of A Copper(II)–Reduced Schiff Base Ligand 1,10-phenanthroline Complexs Based on Hydrogen and Coordinative-Bonding, *Inorganic Chemistry*, 40, 5934-5941.
42. Selvi, P.T. and Palaniandavar, M., 2002, Spectral, Viscometric and Electrochemical Studies on Mixed Ligand Cobalt Complexes of Certain Diimine Ligand Bound to Calf Thymus DNA, *Inorganica Chimica Acta*, 337, 420-428.
43. Dong, Y., Narla, R. K., Sudbeck, E. and Uckun, F. M., 2000, Synthesis, X-ray Structure and Anti-Leukemic Activity of Oxovanadium(IV) Complexes, *Journal of Inorganic Biochemistry*, 78, 321-330.

44. Zhao, G., Sun, H., Lin, H., Zhu, H., Su, X. and Chen, Y., 1998, Palladium(II) Complexes with N,N'-dialkyl-1,10-phenanthroline-2,9-dimethylamine: Synthesis, Characterization and Cytotoxic Activity, *Journal of Inorganic Biochemistry*, 72, 173-177.
45. Groen, J. H., Jong, J., et al., 1999, Synthesis, Characterization and Reactivity of Ionic Palladium(II) Complexes Containing Bidentate Nitrogen Ligands in A Unidentate Coordination Mode, *Journal of Organometallic Chemistry*, 573, 3-1.
46. Wu, B. Y., Gao, L. H., Duan, Z. M., Wang, K. Z., 2005, Syntheses and DNA Binding Studies of Two Ruthenium(II) Complexes Containing One Ancillary Ligand of bpy or phen: $[\text{Ru}(\text{bpy})(\text{pp}[2,3\text{p}]_2)(\text{ClO}_4)_2]$ and $[\text{Ru}(\text{phen})(\text{pp}[2,3\text{p}]_2)(\text{ClO}_4)_2]$, *Journal of Inorganic Biochemistry*, 99, 1685-1691.
47. Jiang, C. W., 2004, Homoleptic Ruthenium(II) Complexes Containing Asymmetric tridentate 2-(benzimidazole-2-yl)-1,10-phenanthroline Like Ligands: Syntheses, Characterization and DNA Binding, *Journal of Inorganic Biochemistry*, 98, 1399-1404.
48. Tan, L. F., Chao, H., et al., 2005, Synthesis, characterization, DNA Binding and Photocleavage studies of $[\text{Ru}(\text{bpy})_2(\text{PPIP})]^{2+}$ and $[\text{Ru}(\text{phen})_2(\text{PPIP})]^{2+}$, *Journal of Inorganic Biochemistry*, 99, 513-520.
49. Tan, L. F., Chao, H., et al., 2005, DNA Binding and Photocleavage Studies of $[\text{Ru}(\text{phen})_2(\text{NMIP})]^{2+}$, *Inorganica Chimica Acta*, 358, 2191-2198.
50. Bolger, J., Gourdon, A., Ishow, E. and Launay, J. P., 1996, Mononuclear and Binuclear Tetrapirido[3, 2 - a: 2', 3' - c: 3'', 2'' - h: 2''', 3''' - j]fenazin (tpphz) Ruthenium and Osmium Complexes, *Inorganic Chemistry*, 35, 2937-2944.
51. Liu, X. W., Li, Jun., et al., 2005, Synthesis, characterization, DNA Binding and Photocleavage of Complexes $[\text{Ru}(\text{phen})_2(6\text{-OH-dppz})]^{+2}$ and $[\text{Ru}(\text{phen})_2(6\text{-NO}_2\text{-dppz})]^{+2}$, *Journal Inorganic Biochemistry*, 99, 2372-2380.
52. Chao, H., Ye, B.H., Li, H., Li, R.H., Zhou, J.Y. and Ji, L.N., 2000, Synthesis, Electrochemical and Spectroscopic Properties of Ruthenium(II) Complexes Containing 1,3-bis(1,10) phenanthroline-(5,6)imidazole-2-yl)benzene, *Polyhedron*, 19, 1975-1983.
53. Li, Y.T., Yan, C.W., Guo, B. R. and Liao, D. Z., 1997, Synthesis, Characterization and Magnetic Properties of Novel μ -Isophthalato Oxovanadium(IV) Binuclear Complexes, *Polyhedron*, 16, 24, 4379-4384.
54. Butcher, R. J. and Sinn, E., 1977, Synthesis and Relation between Magnetic and Structural Properties of A Series of Monomeric and Dimeric Nickel(II) Complexes, *Inorganic Chemistry*, 16, 19, 2334-2343.

55. Zhang, Q. Q., Zhang, F., Wang, W.G. and Wang, X. L., 2006, Synthesis Crystal Structure and DNA Binding Studies of A Binuclear Copper(II) Complex with Phenanthroline, *Journal of Inorganic Biochemistry*, 100, 1344-1352.
56. Ainscough, E. W., et al., 2007, Copper Complexes with 1,10-phenanthrolines Tethered to A Cyclotriphosphazene Platform, *Polyhedron*, 26, 460-471.
57. Karaböcek, S., Karaböcek N., 1998, The Synthesis Characterization of Copper(II) Complexes of A Novel Binucleating Tetraoxime Ligand, *Polyhedron*, 17, 2-3, 319-324.
58. Erdik E. ve arkadaşları, 1997, Denel Organik Kimya. Ankara Üniversitesi Döner Sermaye İşletmesi Yayınları No: 44, Ankara.
59. Hiort, C., Lincoln, P. and Norden B., 1993, DNA Binding of Δ and Λ [Ru(phen)DPPZ]²⁺, *J. Am. Chem. Soc.*, 115, 3448–3454.
60. Erdik, E., 1993, Organik Kimyada Spektroskopik Yöntemler. Gazi Büro Kitapevi, Ankara.
61. Iskander, M. F., Khalil, T. E., et al., 2000, *Polyhedron*, 19, 1181-1191.
62. Balcı, M., 2004, Nükleer Manyetik Rezonans Spektroskopisi. ODTÜ Yayıncılık, Ankara.
63. Liu, J. G., Ye, B. H., et al., 1999, *Journal of Inorganic Biochemistry*, 76, 265-271.
64. Bıçak, N., 1980, 1-2 Asenaftendion'un Primer Aminlerle Doğrudan ve Metal İyonları Varlığındaki Reaksiyonları, Doktora Tezi, İstanbul Teknik Üniversitesi Kimya Fakültesi.
65. Gündüz, T., 1984, Koordinasyon Kimyası. Bilge Yayıncılık, Ankara.
66. Huheey, J. E., Keiter, E. A., Keiter, R. L., 1993, *Inorganic Chemistry. Principle of Structure and Reactivity*, Harper Collins College Publishers.
67. Cotton, F. A., and Wilkinson G., 1980, *Advanced Inorganic Chemistry*. Wiley-Interscience Publication.
68. Geary, W. J., 1971, *Coord. Chem. Rev.*, 7, 81- 122.
69. Manimekalai, A., Sivakumar, B. S., 2004, Studies on Benzoylhydrazone Complexes Derived from Saturated Six-Membered Heterocyclic Ketones, *Indian Journal of Chemistry*, 43A, 2568-2572.
70. Skorokhod, L. S., Seifullina, I. I. and Dzhambek, S. A., 2002, Nickel(II) and Cobalt(II) Complexes with Products of Condensation of 1-Aminonaphthalene, 2-Aminonaphthalenesulfonic-5 Acid and Aromatic Carbinols, *Russian Journal of Coordination Chemistry*, 28, 9, 643-646.
71. Lever A.B.P., 1986, *Inorganic Electronic Spectroscopy*. Elsevier, Amsterdam-Lausanne-New York.