

**BENZİMİDAZOL İÇEREN *N*-DONÖR LİGANDLARIN SENTEZİ VE METAL  
KOMPLEKSLERİ**

**Safnaz KURT**

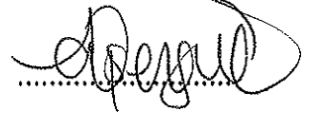
**Bülent Ecevit Üniversitesi  
Fen Bilimleri Enstitüsü  
Kimya Anabilim Dalında  
Doktora Tezi  
Olarak Hazırlanmıştır**

**ZONGULDAK  
Haziran 2014**

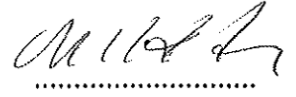
**KABUL:**

Safnaz KURT tarafından hazırlanan "BENZİMİDAZOL İÇEREN N-DONÖR LİGANDLARIN SENTEZİ VE METAL KOMPLEKSLERİ" başlıklı bu çalışma jürimiz tarafından değerlendirilerek, Bülent Ecevit Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü, Kimya Anabilim Dalında Doktora Tezi olarak oybirliğiyle kabul edilmiştir. 02/06/2014

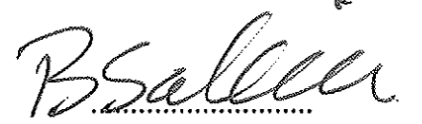
Başkan: Prof. Dr. Abdurrahman ŞENGÜL  
Bülent Ecevit Üniversitesi



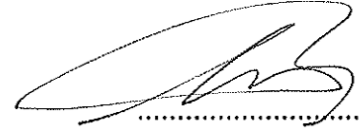
Üye : Prof. Dr. Mehmet KANDAZ  
Sakarya Üniversitesi



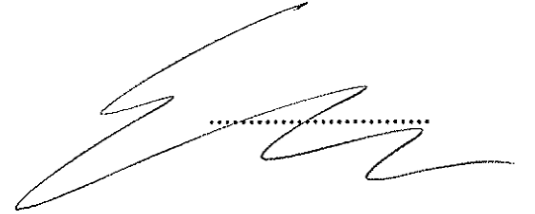
Üye : Prof. Dr. Bekir SALİH  
Hacettepe Üniversitesi



Üye : Doç. Dr. Burak ÇOBAN  
Bülent Ecevit Üniversitesi



Üye : Yrd. Doç. Dr. M. Emre HANHAN  
Bülent Ecevit Üniversitesi



---

**ONAY:**

Yukarıdaki imzaların, adı geçen öğretim üyelerine ait olduğunu onaylarım. ..../..../2014



Prof. Dr. Şadi ŞEN

Fen Bilimleri Enstitüsü Müdürü

*“Bu tezdeki tüm bilgilerin akademik kurallara ve etik ilkelere uygun olarak elde edildiğini ve sunulduğunu; ayrıca bu kuralların ve ilkelerin gerektirdiği şekilde, bu çalışmadan kaynaklanmayan bütün atıfları yaptığımı beyan ederim.”*

  
Safinaz KURT

## ÖZET

Doktora Tezi

### BENZİMİDAZOL İÇEREN *N*-DONÖR LİGANDLARIN SENTEZİ VE METAL KOMPLEKSLERİ

Safnaz KURT

Bülent Ecevit Üniversitesi

Fen Bilimleri Enstitüsü

Kimya Anabilim Dalı

Tez Danışmanı: Prof. Dr. Abdurrahman ŞENGÜL

Haziran, 169 sayfa

Bu çalışmada iki dişli *N*-donör ligandlar olan 2-(piridin-2-il)-1H-benzimidazol (**L**<sub>1</sub>), 1-metil-2-(piridin-2-il)-1H-benzimidazol (**L**<sub>2</sub>). Benzimidazol ligandlarının *d*<sup>8</sup> iyonları olan platin(II) ve palladyum(II) ile kompleksleri sentezlenmiş ve karakterize edilmiştir. (**L**<sub>1</sub>) ve (**L**<sub>2</sub>)'nin platin(II) ve palladyum(II) komplekslerinin *N*- donör ligandlar olan 2,2'-bipiridin, 2-aminometilpiridin ve dimetilglioksim ligandları ile reaksiyonu sonucu katyonik ve nötral komplekslerin sentezi ve karakterizasyonu yapılmıştır.

Sentezlenen bu bileşiklerin yapıları <sup>1</sup>H-NMR, FT-IR, LC-MS ve TGA teknikleriyle aydınlatılmıştır.

**Anahtar Kelimeler:** Benzimidazol, platin(II), palladyum(II), metal kompleksleri, *N*-donör, piridin, bipiridin ve oksim.

**Bilim Kodu:** 405.01.01



## ABSTRACT

Ph. D. Thesis

### SYNTHESIS AND METAL COMPLEXES OF *N*-DONOR LIGANDS INCORPORATING BENZIMIDAZOLES

Safinaz KURT

Bülent Ecevit University  
Graduate School of Natural and Applied Sciences  
Department of Chemistry

Thesis Advisor: Prof. Abdurrahman ŞENGÜL

June 2014, 169 pages

In the present study, bidentate *N*-donor ligands, 2-(2-pyridine-2-yl)-1H-benzimidazole (**L**<sub>1</sub>), 1-methyl-2-(pyridine-2-yl)-1H-benzimidazole (**L**<sub>2</sub>) have been synthesized. Transition metal complexes of *d*<sup>8</sup> ions such as platinum(II) ve palladium(II) with benzimidazole ligands have been synthesized and characterized. The metal complexes of *N*-donor ligands (**L**<sub>1</sub>) and (**L**<sub>2</sub>) with 2,2'-bipyridine, 2-aminomethylpyridine and dimethyl oxime have resulted cationic and neutral complexes as synthesized and characterized.

The compounds have been characterized by <sup>1</sup>H-NMR, FT-IR, LC-MS and TGA.

**Keywords:** Benzimidazole, platinum(II), palladium(II), metal complexes, *N*-donor, pyridine, bipyridine and oxime.

**Science Code:** 405.01.01



## TEŞEKKÜR

Tez çalışmalarım süresince benden yardımını, bilgi birikimini ve tecrübesini esirgemeyen, değerli hocam Prof. Dr. Abdurrahman ŞENGÜL' e (BEÜ) sonsuz teşekkürlerimi sunarım.

Çalışmalarım süresince güler yüzü ve tecrübeleriyle yanımda olan değerli hocam Prof. Dr. Selen BİLGE KOÇAK' a (AÜ) teşekkür ederim.

Çalışmalarım boyunca benden bilgi ve tecrübelerini esirgemeyen saygıdeğer hocam Prof. Dr. Mehmet KANDAZ' a (SÜ) teşekkür ederim.

Çalışmalarım boyunca her zaman yanımda olan, benden yardımını hiçbir zaman esirgemeyen sevgili hayat arkadaşım Özgür KURT' a her şey için çok teşekkür ederim.

Tüm öğrenciliğim ve akademik hayatım boyunca en büyük desteği ve morali bana sağlayan aile bireylerime sonsuz şükranlarımı bir borç bilirim.

Değerli arkadaşım Hüseyin Zekeriya DOĞAN' a yardımlarından, katkılarından ve desteğinden dolayı sonsuz teşekkürlerimi sunarım.





## İÇİNDEKİLER

	<u>Sayfa</u>
KABUL .....	ii
ÖZET .....	iii
ABSTRACT .....	v
TEŞEKKÜR .....	vii
İÇİNDEKİLER.....	ix
ŞEKİLLER DİZİNİ.....	xv
EK AÇIKLAMALAR DİZİNİ.....	xxi
SİMGELER VE KISALTMALAR DİZİNİ.....	xxiii
BÖLÜM 1 GİRİŞ .....	1
1.1 ÇALIŞMANIN AMACI ve KAPSAMI .....	1
1.2 BENZİMİDAZOL .....	2
1.2.1 Benzimidazol Sentez Yöntemleri .....	5
1.2.2 <i>o</i> -Ariilen Diamin Reaksiyonları.....	5
1.2.2.1 Karboksilli Asitlerden Eldesi .....	5
1.2.2.2 Asit Anhidritlerden Eldesi .....	6
1.2.2.3 Esterlerden Eldesi .....	6
1.2.2.4 Amitlerden Eldesi .....	7
1.2.2.5 Asit Klorürlerden Eldesi .....	7
1.2.2.6 Laktonlardan Eldesi .....	7
1.2.2.7 Nitrillerden Eldesi .....	8
1.2.2.8 Aldehitlerden Eldesi.....	8
1.2.2.9 Ketonlardan Eldesi .....	9
1.2.2.10 Potasyum Hidroksit ve Kloroform Reaksiyonundan Eldesi .....	9
1.2.2.11 Eterlerden Eldesi .....	9
1.2.2.12 Amidin ve Guanidinden Eldesi .....	10
1.2.2.13 Üreden Eldesi .....	10

## İÇİNDEKİLER (devam ediyor)

	<u>Sayfa</u>
1.2.2.14 Pseudo Baz Oksidasyonundan Eldesi .....	10
1.2.3 Mono Asetil ve Diasetil- <i>o</i> -Fenilendiaminlerden Eldesi .....	11
1.2.4 Asetillenmiş <i>o</i> -Nitroanilinlerden Eldesi .....	11
1.2.5 <i>o</i> -Amino Türevlerinden Eldesi .....	11
1.2.6 Schif Bazlardan Eldesi.....	12
1.2.7 <i>o</i> -Nitroarilaminlerden ve <i>o</i> -Dinitroarenlerden Eldesi.....	12
1.2.8 2-Azidoanilinlerden Eldesi .....	12
1.2.9 Amidin ve Türevlerinden Eldesi.....	13
1.2.10 Beşli Halka Heterosiklik Yapılardan Eldesi .....	13
1.2.11 Benzimidazollerin Reaksiyonları.....	13
1.2.11.1 Alkilasyon Reaksiyonları .....	14
1.2.11.2 Açılme Reaksiyonları.....	14
1.2.11.3 Grignard Bileşikleri ile Reaksiyonu.....	15
1.2.11.4 Mannich Reaksiyonu.....	15
1.2.11.5 Halojenasyon Reaksiyonları .....	15
1.2.11.6 Nitrolama Reaksiyonları .....	16
1.2.11.7 Diğer Reaksiyonlar Reaksiyonu.....	16
1.2.11.8 2-Metil Benzimidazol Reaksiyonları .....	16
1.2.11.9 Oksidasyon Reaksiyonu .....	17
1.2.11.10 Benzimidazollerin Metaller ile Reaksiyonları .....	17
1.2.12 Benzimidazollerin İndirgenmesi.....	17
1.3 PİRİDİN ve BİPİRİDİN .....	18
1.3.1 Bipiridin Ligandlarının Genel Özellikleri.....	19
1.3.2 Bipiridin Sentez Yolları .....	20
1.4 OKSİMLER.....	22
1.4.1 Oksimlerin Özellikleri .....	22
1.4.2 Oksimlerin İsimlendirilmesi .....	23
1.4.3 Oksimlerin Eldesi .....	24
1.4.3.1 Aldehit ve Ketonların Hidroksil Amin İle Reaksiyonundan.....	24
1.4.3.2 Ketiminlerin Hidroksilamin ile Reaksiyonundan .....	25
1.4.3.3 Nitrosolama Yöntemiyle .....	25

## İÇİNDEKİLER (devam ediyor)

	<u>Sayfa</u>
1.4.3.4 Alifatik Nitro Bileşiklerinin İndirgenmesinden .....	26
1.4.3.5 Fulmünik Asit İle Friedel-Crafts Tipi Reaksiyondan .....	26
1.4.3.6 Primer Aminlerin Sodyum Tungstat Katalizörlüğünde Hidrojen Peroksit ile Yükseltgenmesi Yoluyla (Şimşekyılmaz 2007).....	26
1.4.3.7 Disiyan-di-N-Oksit Katılmasıyla .....	27
1.4.4 Oksimlerin Kompleksleri.....	27
1.5 PLATİN(II) VE PALLADYUM(II).....	29
BÖLÜM 2 METARYAL VE YÖNTEM.....	31
2.1 KULLANILAN KİMYASAL MADDELER.....	31
2.2 KULLANILAN CİHAZLAR .....	31
BÖLÜM 3 ARAŞTIRMA BULGULARI.....	33
3.1 LİGAND SİSTEMLERİ.....	33
3.1.1 2-(piridin-2-il)-1H-benzimidazol (L <sub>1</sub> ) Sentezi.....	33
3.1.2 1-metil-2-(piridin-2-il)-1H-benzimidazol (L <sub>2</sub> ) Sentezi.....	34
3.2 METAL KOMPLEKSLERİ.....	35
3.2.1 Dikloropalladyum(II)bipiridin (K <sub>1</sub> ) Sentezi .....	35
3.2.2 Dikloroplatin(II)bipiridin (K <sub>2</sub> ) Sentezi .....	36
3.2.3 Dikloropalladyum(II)aminometilpiridin (K <sub>3</sub> ) Sentezi .....	37
3.2.4 Dikloroplatin(II)aminometilpiridin (K <sub>4</sub> ) Sentezi .....	38
3.2.5 Dikloropalladyum(II)dimetilglioksim (K <sub>5</sub> ) Sentezi.....	39
3.2.6 Dikloroplatin(II)dimetilglioksim (K <sub>6</sub> ) Sentezi.....	40
3.2.7 Benzimidazolpiridinpalladyum(II) (K <sub>7</sub> ) Sentezi.....	41
3.2.8 Benzimidazolpiridinplatin(II) (K <sub>8</sub> ) Sentezi .....	42
3.2.9 N-Metilbenzimidazolpiridinpalladyum(II) (K <sub>9</sub> ) Sentezi.....	43
3.2.10 Benzimidazolpiridin(bipiridin)palladyum(II) (K <sub>10</sub> ) Sentezi.....	44
3.2.11 Benzimidazolpiridin(bipiridin)platin(II) (K <sub>11</sub> ) Sentezi.....	45
3.2.12 Benzimidazolpiridin(aminometilpiridin)palladyum(II) (K <sub>12</sub> ) Sentezi.....	46

## İÇİNDEKİLER (devam ediyor)

	<u>Sayfa</u>
3.2.13 Benzimidazolpiridin(aminometilpiridin)platin(II) (K <sub>13</sub> ) Sentezi.....	47
3.2.14 Benzimidazolpiridin(dimetilglioksim)palladyum(II) (K <sub>14</sub> ) Sentezi .....	48
3.2.15 Benzimidazolpiridin(dimetilglioksim)platin(II) (K <sub>15</sub> ) Sentezi .....	49
3.2.16 <i>N</i> -Metilbenzimidazol(bipiridin)palladyum(II) (K <sub>16</sub> ) Sentezi.....	51
3.2.17 <i>N</i> -metilbenzimidazolpiridin(bipiridin)platin(II) (K <sub>17</sub> ) Sentezi .....	52
3.2.18 <i>N</i> -metilbenzimidazolpiridin(aminometilpiridin)palladyum(II) (K <sub>18</sub> ) Sentezi .....	53
3.2.19 <i>N</i> -Metilbenzimidazolpiridin(aminometilpiridin)platin(II) (K <sub>19</sub> ) Sentezi.....	54
3.2.20 <i>N</i> -Metilbenzimidazolpiridin(dimetilglioksim)palladyum(II) (K <sub>20</sub> ) Sentezi .....	55
3.2.21 <i>N</i> -metilbenzimidazolpiridin(dimetilglioksim)platin(II) (K <sub>21</sub> ) Sentezi.....	56
BÖLÜM 4 SONUÇ VE DEĞERLENDİRMELER .....	57
4.1 LİGANDLAR.....	58
4.1.1 2-(piridin-2-il)-1H-benzimidazol (L <sub>1</sub> ) .....	59
4.1.2 1-Metil-2-(piridin-2-il)-1H-benzimidazol sentezi (L <sub>2</sub> ).....	62
4.2 METAL KOMPLEKSLERİ .....	65
4.2.1 Dikloropalladyum(II)bipiridin (K <sub>1</sub> ) .....	67
4.2.2 Dikloroplatin(II)bipiridin (K <sub>2</sub> ).....	67
4.2.3 Dikloropalladyum(II)aminometilpiridin (K <sub>3</sub> ).....	67
4.2.4 Dikloroplatin(II)aminometilpiridin (K <sub>4</sub> ).....	68
4.2.5 Dikloropalladyum(II)dimetilglioksim (K <sub>5</sub> ).....	68
4.2.6 Dikloroplatin(II)dimetilglioksim (K <sub>6</sub> ) .....	68
4.2.7 Dikloropalladyum(II)benzimidazolpiridin (K <sub>7</sub> ).....	69
4.2.8 Dikloroplatin(II)benzimidazolpiridin (K <sub>8</sub> ) .....	72
4.2.9. <i>N</i> -Metilbenzimidazolpiridinpalladyum(II) (K <sub>9</sub> ) .....	75
4.2.10 Benzimidazolpiridin(bipiridin)palladyum(II) (K <sub>10</sub> ).....	78
4.2.11 Benzimidazolpiridin(bipiridin)platin(II) (K <sub>11</sub> ) .....	80
4.2.12 Benzimidazolpiridin(aminometilpiridin)palladyum(II) (K <sub>12</sub> ).....	83
4.2.13 Benzimidazolpiridin(aminometilpiridin)platin(II) (K <sub>13</sub> ) .....	86
4.2.14 Benzimidazolpiridin(dimetilglioksim)palladyum(II) (K <sub>14</sub> ) .....	89
4.2.15 Benzimidazolpiridin(dimetilglioksim)platin(II) (K <sub>15</sub> ).....	91

## İÇİNDEKİLER (devam ediyor)

	<u>Sayfa</u>
4.2.16 <i>N</i> -Metilbenzimidazol(bipiridin)palladyum(II) (K <sub>16</sub> ) .....	95
4.2.17 <i>N</i> -metilbenzimidazolpiridin(bipiridin)platin(II) (K <sub>17</sub> ).....	98
4.2.18 <i>N</i> -metilbenzimidazopiridin(aminometilpiridin)palladyum(II) (K <sub>18</sub> ) .....	101
4.2.19 <i>N</i> -Metilbenzimidazolpiridin(aminometilpiridin)platin(II) (K <sub>19</sub> ) .....	103
4.2.20 <i>N</i> -Metilbenzimidazolpiridin(dimetilglioksim)palladyum(II) (K <sub>20</sub> ) .....	105
4.2.21 <i>N</i> -metilbenzimidazolpiridin(dimetilglioksim)platin(II) (K <sub>21</sub> ) .....	107
KAYNAKLAR.....	111
ÖZGEÇMİŞ .....	169



## ŞEKİLLER DİZİNİ

<u>No</u>	<u>Sayfa</u>
1.1 Benzimidazol halkasının numaralandırılması.....	2
1.2 Benzimidazol yapısında tautomerizm.....	3
1.3 Benzimidazol yapısının bazik karakteri.....	4
1.4 Benzimidazol halkasının oluşum mekanizması.....	6
1.5 Asit anhidritlerden benzimidazol eldesi.....	6
1.6 Esterlerden benzimidazol eldesi.....	6
1.7 Amitlerden benzimidazol eldesi.....	7
1.8 Asetil klorürlerden benzimidazol eldesi.....	7
1.9 Laktonlardan benzimidazol eldesi.....	7
1.10 Nitrillerden benzimidazol eldesi.....	8
1.11 Aldehitlerden benzimidazol eldesi.....	9
1.12 Ketonlardan benzimidazol eldesi.....	9
1.13 Eterlerden benzimidazol eldesi.....	10
1.14 Amidin ve guanidinden benzimidazol eldesi.....	10
1.15 Üreden benzimidazol eldesi.....	10
1.16 Pseudo baz oksidasyonundan benzimidazol eldesi.....	11
1.17 Mono asetil ve diasetil-o-fenilendiaminlerden benzimidazol eldesi.....	11
1.18 Asetillenmiş o-nitroanilinlerden benzimidazol eldesi.....	11
1.19 o-amino türevlerinden benzimidazol eldesi.....	12
1.20 Schif bazlardan benzimidazol eldesi.....	12
1.21 o-Nitroarilaminlerden ve o-dinitroarenlerden benzimidazol eldesi.....	12
1.22 Azidoanilinlerden benzimidazol eldesi.....	13
1.23 Amidin ve türevlerinden benzimidazol eldesi.....	13
1.24 Beşli halka heterosiklik yapılardan benzimidazol eldesi.....	13
1.25 Benzimidazollerin alkilasyon reaksiyonları.....	14
1.26 Mannich reaksiyon şeması.....	14
1.27 Benzimidazollerin açillenme reaksiyonları.....	15
1.28 Benzimidazollerin Grignard bileşikleriyle reaksiyonları.....	15



## ŞEKİLLER DİZİNİ (devam ediyor)

No	Sayfa
1.29 Benzimidazollerin Mannich reaksiyonu. ....	15
1.30 Benzimidazollerin halojenlenme reaksiyonları. ....	16
1.31 Benzimidazollerin nitrolanma reaksiyonları. ....	16
1.32 Benzimidazollerin Miscellaneous reaksiyonu. ....	16
1.33 2-metil benzimidazol reaksiyonları. ....	16
1.34 Benzimidazollerin oksidasyon reaksiyonu. ....	17
1.35 Benzimidazol yapısının indirgenmesi. ....	18
1.36 Piridin ve biperidin yapıları. ....	18
1.37 Bakır Pikolinat ile biperidin eldesi. ....	20
1.38 1,10-Fenantrolinden 2,2'-biperidin eldesi. ....	20
1.39 Siyanopiridinden biperidin eldesi. ....	20
1.40 Piridinin bozunumu. ....	21
1.41 Ni katalizörüyle biperidin eldesi. ....	21
1.42 Oksimlerin izomerliği. ....	23
1.43 Oksimlerin izomerliği. ....	23
1.44 Oksimlerin izomerliği. ....	24
1.45 Oksimlerin metale bağlanma şekilleri. ....	24
1.46 Aldehit ve Ketonların Hidroksil Amin ile Reaksiyonları. ....	25
1.47 Ketiminlerden Oksim Eldesi. ....	25
1.48 Nitrosolama Yöntemiyle Ketonlardan Oksim Eldesi. ....	25
1.49 Alifatik Nitro Bileşiklerinin İndirgenmesi. ....	26
1.50 Friedel-Crafts Tipi Reaksiyonla Oksim Eldesi. ....	26
1.51 Primer Aminlerin Yükseltgenme Reaksiyonu. ....	26
1.52 Siyanogen-di-N-oksit'in Etilendiamine Katılması İle Oksim Eldesi. ....	27
1.53 Siyanogen-di-N-oksit'in o-Fenilendiamine Katılması İle Oksim Eldesi. ....	27
1.54 Dimetilglioksim Ni(II). ....	27
1.55 Oktahedral dimetilglioksim Co(II) kompleksi. ....	28
1.56 Kare düzlem diaminoglioksim Co(II) kompleksi. ....	28
1.57 Beş azot atomlu Co(III) kompleksi. ....	29
3.1 (L1) sentezi. ....	33
3.2 (L2) sentezi. ....	34

## ŞEKİLLER DİZİNİ (devam ediyor)

No	Sayfa
3.4 (K1) sentezi.....	35
3.5 (K2) sentezi.....	36
3.6 (K3) sentezi.....	37
3.7 (K4) sentezi.....	38
3.8 (K5) sentezi.....	39
3.9 (K6) sentezi.....	40
3.10 (K7) sentezi.....	41
3.11 (K8) sentezi.....	42
3.12 (K9) sentezi.....	43
3.15 (K10) sentezi.....	44
3.16 (K11) sentezi.....	45
3.17 (K12) sentezi.....	46
3.18 (K13) sentezi.....	47
3.19 (K14) sentezi.....	48
3.20 (K15) sentezi.....	49
3.21 (K16) sentezi.....	51
3.22 (K17) sentezi.....	52
3.23 (K18) sentezi.....	53
3.24 (K19) sentezi.....	54
3.25 (K20) sentezi.....	55
3.26 (K21) sentezi.....	56
4.1 Ligand sistemi ve türevlerinin sentez şeması .....	58
4.2 (L1) <sup>1</sup> H-NMR spektrumu .....	60
4.3 (L1) <sup>1</sup> H-NMR spektrumunda aromatik bölgenin açık gösterimi .....	61
4.4 (L2) <sup>1</sup> H-NMR spektrumu .....	63
4.5 (L2) <sup>1</sup> H-NMR spektrumunda aromatik bölgenin açık gösterimi .....	64
4.6 Komplekslerin genel sentez şeması .....	65
4.7 Komplekslerin genel sentez şeması (devam).....	66
4.8 (K7) <sup>1</sup> H-NMR spektrumu.....	70
4.9 (K7) <sup>1</sup> H NMR aromatik bölge spektrumu .....	71
4.10 (K8) <sup>1</sup> H-NMR spektrumu.....	73

## ŞEKİLLER DİZİNİ (devam ediyor)

No	Sayfa
4.11 (K8) 1H NMR aromatik bölge spektrumu.....	74
4.12 (K9) 1H-NMR spektrumu.....	76
4.13 (K9) 1H NMR aromatik bölge spektrumu.....	77
4.14 (K10) 1H-NMR spektrumu.....	79
4.15 (K11) 1H-NMR spektrumu.....	81
4.16 (K11) 1H NMR aromatik bölge spektrumu.....	82
4.17 (K12) 1H-NMR spektrumu.....	84
4.18 (K12) 1H NMR aromatik bölge spektrumu.....	85
4.19 (K13) 1H-NMR spektrumu.....	87
4.20 (K13) 1H NMR aromatik bölge spektrumu.....	88
4.21 (K14) TGA analizi.....	90
4.22 (K15) 1H-NMR spektrumu.....	92
4.23 (K15) 1H NMR aromatik bölge spektrumu.....	93
4.24 (K15) TGA analizi.....	94
4.25 (K16) 1H-NMR spektrumu.....	96
4.26 (K16) 1H NMR aromatik bölge spektrumu.....	97
4.27 (K17) 1H-NMR spektrumu.....	99
4.28 (K17) 1H NMR aromatik bölge spektrumu.....	100
4.29 (K18) 1H-NMR spektrumu.....	102
4.30 (K19) 1H-NMR spektrumu.....	104
4.31 (K20) TGA analizi.....	106
4.32 (K21) 1H-NMR spektrumu.....	108
4.33 (K21) 1H NMR aromatik bölge spektrum.....	109
A.1 (L1) Kütle spektrumu.....	121
A.2 (L2) Kütle spektrumu.....	122
A.3 (K3) Kütle spektrumu.....	123
A.4 (K4) Kütle spektrumu.....	124
A.5 (K5) Kütle spektrumu.....	125
A.6 (K6) Kütle spektrumu.....	126
A.7 (K7) Kütle spektrumu.....	127
A.8 (K8) Kütle spektrumu.....	128

## ŞEKİLLER DİZİNİ (devam ediyor)

No	Sayfa
A.9 (K9) Kütle spektrumu .....	129
A.10 (K10) Kütle spektrumu .....	130
A.11 (K11) Kütle spektrumu .....	131
A.12 (K12) Kütle spektrumu .....	132
A.14 (K14) Kütle spektrumu .....	134
A.15 (K15) Kütle spektrumu .....	135
A.16 (K16) Kütle spektrumu .....	136
A.17 (K17) Kütle spektrumu .....	137
A.18 (K18) Kütle spektrumu .....	138
A.19 (K19) Kütle spektrumu .....	139
A.20 (K20) Kütle spektrumu .....	140
A.21 (K21) Kütle spektrumu .....	141
B.1 (L1) FT-IR spektrumu .....	145
B.2 (L2) FT-IR spektrumu .....	146
B.3 (K1) FT-IR spektrumu .....	147
B.4 (K2) FT-IR spektrumu .....	148
B.5 (K3) FT-IR spektrumu .....	149
B.6 (K4) FT-IR spektrumu .....	150
B.7 (K5) FT-IR spektrumu .....	151
B.8 (K6) FT-IR spektrumu .....	152
B.9 (K7) FT-IR spektrumu .....	153
B.10 (K8) FT-IR spektrumu .....	154
B.11 (K9) FT-IR spektrumu .....	155
B.12 (K10) FT-IR spektrumu .....	156
B.13 (K11) FT-IR spektrumu .....	157
B.14 (K12) FT-IR spektrumu .....	158
B.15 (K13) FT-IR spektrumu .....	159
B.16 (K14) FT-IR spektrumu .....	160
B.17 (K15) FT-IR spektrumu .....	161
B.18 (K16) FT-IR spektrumu .....	162
B.19 (K17) FT-IR spektrumu .....	163

## ŞEKİLLER DİZİNİ (devam ediyor)

No	<u>Sayfa</u>
B.20 (K18) FT-IR spektrumu .....	164
B.21 (K19) FT-IR spektrumu .....	165
B.22 (K20) FT-IR spektrumu .....	166
B.23 (K21) FT-IR spektrumu .....	167

## EK AÇIKLAMALAR DİZİNİ

<u>No</u>		<u>Sayfa</u>
EK A	SENTEZLENEN BİLEŞİKLERİN KÜTLE SPEKTRUMLARI.....	119
EK B	SENTEZLENEN BİLEŞİKLERİN IR SPEKTRUMLARI.....	143



## SİMGELER VE KISALTMALAR DİZİNİ

%T	: Geçirgenlik
$\delta$	: Kimyasal kayma
d	: Dublet
dd	: Dubletin dubleti
g	: Gram
<i>J</i>	: Etkileşme sabiti
L	: Ligand
m	: Multiplet
mL	: Mililitre
nm	: Nanometre
°C	: Santigrat derece
R	: Alkil veya aril grubu
t	: Triplet
$\lambda$	: Dalga boyu
$\pi$	: Pi bağı
$\sigma$	: Sigma bağı
$\nu$	: Frekans

## KISALTMALAR

al	: Alifatik
ar	: Aromatik
DAB	: Diaminobenzen
DCM	: Diklorometan
DMF	: Dimetilformamid
DMSO	: Dimetilsülfoksit
e.n.	: Erime noktası



## SİMGELER VE KISALTMALAR DİZİNİ (devam ediyor)

Bzim	: Benzimidazol
Bpy	: Bpiridin
EtOH	: Etanol
FT-IR	: Fourier transformlu infrared spektrofotometresi
LC-MS	: Sıvı kütle spektrometresi
MeCN	: Asetonitril
MeOH	: Metanol
NMR	: Nükleer manyetik rezonans
PPA	: Polifosforik asit
Py	: Piridin
TGA	: Termogravimetrik analiz

# BÖLÜM 1

## GİRİŞ

### 1.1 ÇALIŞMANIN AMACI ve KAPSAMI

Benzimidazol ve türevleri hem doğal hem de sentetik birçok biyo-aktif bileşiğin anahtar bileşenleridirler. İçerisindeki imidazol yapısı histidin, histamin, pürin ve biotin gibi birçok doğal bileşiğin yapısında bulunmaktadır (Townsend and Revankar 1970). Benzimidazol türevlerinin özellikle; 1-süstitue, 2- süstitue veya 1,2- süstitue olanlarının, kimyasal kararlılıklarının yanında antimikrobiyal, antiviral, anestezik, antikonvulsant etkileri de tespit edilmiştir (Agh-Atabay et al. 2003, Gümüs 2003, Arjmand et al. 2005, Ansari and Lal 2009).

Bipiridin türü diiminler koordinasyon ve supramoleküler kimyada oldukça ilgi çeken ligandlardır. Bipiridin ligandları yumuşak (soft) metal iyonlarıyla kararlı kompleksler verirler; özellikle düşük oksidasyon basamağına sahip geçiş metal iyonlarını kararlı hale getirir (Kurt 2009). Bipiridin ligandlarının fotofizik ve fotokimyasal özellikleri ilgi uyandırıcıdır (Henry and Hoffman 1979).

Oksimler organik, analitik, anorganik, endüstriyel ve biyokimyanın birçok alanında değişik amaçlarla kullanılmaktadır. Bazı oksim ve onların çeşitli alkil, oksialkil ve amino türevleri fizyolojik ve biyolojik aktif özelliklere sahip oldukları, ayrıca motor yağlarının, boyaların, epoksit reçinelerinin, lastiklerin vs. bazı özelliklerinin iyileştirilmesi için katkı maddesi olarak kullanıldıkları bilinmektedir (Şimşekyılmaz 2007).

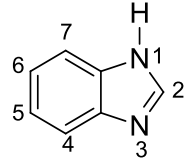
Cisplatin, carboplatin ve oxaliplatin bileşiklerinin etkin anti-kanser ilacı olarak başarılı bir şekilde terapide kullanılmalarından sonra birçok farklı metal kompleksi çalışılmış ve klinik testleri yapılmıştır (Sadler 1991). Bu büyüyen alanda *N*-donör ligandlar içeren metal komplekslerine ilginin çok hızlı artmasının sebebi daha yüksek biyolojik aktifliğe ve daha iyi çözünürlüğe sahip fakat yan etkisi minimum olan metal-bazlı ilaçların hedeflenmesidir. Bu kapsamda, benzimidazol türevleri ve metal komplekslerinin sentezi yaygın bir şekilde

çalışılmaktadır (Afreen et al. 2005, Agh-Atabay et al. 2005). Literatürde yapılan bu çalışmalar bizim çalışmamızın temelini oluşturmaktadır.

## 1.2 BENZİMİDAZOL

İlk benzimidazol yapısının 1872 yılında Hoebrecker (Wright 1951) tarafından 2-nitro-4-metilasetanilid yapısının indirgenmesi ile 2,5 (veya 2,6)-dimetilbenzimidazol yapısının elde edilmesinden bu yana benzimidazoller büyük bir çalışma alanı haline gelmişlerdir. Bu ilginin nedeni, benzimidazol yapısının kimyasal akıflığı ve türevlerinin çeşitli biyolojik etkinlikler göstermesidir (Bansal and Silakari 2012).

İmidazole 4, 5- konumunda bir benzen halkasının kaynaşmış olduğu halka sistemi benzimidazol olarak bilinir. Aynı zamanda benzimidazol ve 1,3-benzodiazol de sık kullanılsa da serinin ana bileşiğinin adı benzimidazoldür (Güven 2000). Benzimidazoller ayrıca benziminazol ya da benzoglioksalin olarak da bilinmektedirler (Wright 1951).



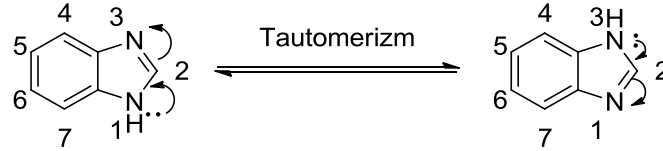
Şekil 1.1 Benzimidazol halkasının numaralandırılması.

Benzimidazol yapısında bulunan  $sp^2$  hibritleşmiş azot, bir proton alıcı,  $sp^3$  hibritleşmiş azot ve ona bağlı hidrojen ise proton verici olarak iki aktif merkez oluşturmaktadır (Demirayak 1985). Çekirdekte oluşan reaksiyonların yönlendirilmesinde bu iki aktif merkezin büyük önemi vardır. Bir ilaç molekülünde benzimidazol çekirdeğinin yer alması halinde ilacın dağılımı, taşınması, reseptörlere bağlanması ve metabolizma olaylarında da yine bu merkezlerin rolü büyüktür. Bunlardan da anlaşılacağı gibi benzimidazol türevlerinin biyolojik aktifliği ile fiziksel ve kimyasal özellikleri arasında yakın ilişkiler vardır. Bu bilgilerin ışığında, özellikle son yıllarda yapı-biyolojik etki ilişkileri kurma çalışmaları yoğunlaşmış ve biyolojik etkiye neden olan yapıların saptanması yolunda önemli adımlar atılmıştır (Brown et al. 1961).

Benzimidazol halkasının değişik konumlarına imino grubuna 1 numarası verilecek şekilde numaralandırılır. İmidazol yapısı histidin, histamin, pürin ve biotin gibi birçok doğal bileşimin yapısında bulunmaktadır (Townsend and Revankar 1970). Benzimidazol, benzen halkasının elektron çekici özelliğinden dolayı, nükleofilik saldırı için imidazole göre daha reaktiftir (Preston 1974).

Benzimidazollerin imino hidrojeninin zayıf bazik özelliğinin yanı sıra, zayıf asit özelliğe de sahip amfoter karakterde bileşiklerdir (Vogel et al. 1996).

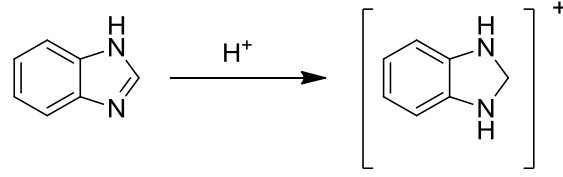
Ayrıca benzimidazol yapısı imidazol grubundaki azot atomları arasındaki rezonanstan dolayı tautomerizm göstermektedir (Bansal and Silakari 2012).



Şekil 1.2 Benzimidazol yapısında tautomerizm.

Benzimidazol yapısı hem asit hem de bazik özellik gösterir. Benzimidazol yapısının bazik karakterleri, asit karakterlerinden fazladır. Bu özellikleri imidazol halkası üzerindeki azot atomlarının sahip olduğu ortaklanmamış elektron çiftinden kaynaklanmaktadır. Bu ortaklanmamış elektron çifti benzimidazol halkası reaksiyona girdiği zaman reaksiyona girdiği atom ya da gruba verilir (Brown 2008). Sahip oldukları asit özellikleri ise taşıdıkları imino hidrojeninin verilmesinden kaynaklanmaktadır (Wang 2010).

Benzimidazoller asitlerle tuz oluşturabilecek kadar bazik bileşiklerdir (Güven 2000). Bazik özellikleri yapılarında bulunan tersiyer azotun proton bağlayabilme yeteneğinden ileri gelmektedir.



Şekil 1.3 Benzimidazol yapısının bazik karakteri.

Benzimidazoller genel olarak kristal yapılı, yüksek erime ve kaynama noktasına sahip katılardır. Polar çözücülerde çözünürler fakat apolar çözücülerdeki çözünürlükleri çok azdır (Güven 2000).

Benzimidazollerin en belirgin özelliklerinden biri de kimyasal dayanıklılıklarıdır. Asitler ve bazlarla en etkin şekilde etkileşmelere bile direnç gösterirler (Güven 2000). İmidazol halkası çoğu yükseltgenlere karşı dirençlidir.

Benzimidazol çekirdeği, çeşitli gruplarla reaksiyonu sonucu oluşturduğu farklı farmakolojik özelliklere sahip yapılar nedeniyle “Master Key” olarak anılmaktadır (Bansal and Silakari 2012). Benzimidazol yapısı sahip olduğu 7 pozisyonundan da farklı yapılarla sübstitüe edilebilir. Fakat en aktif olan sübstitüsyon konumları 1, 2 ya da 5 (veya 6) pozisyonlarıdır. Bu şekilde benzimidazol çekirdeğinin mono-, di- ya da tri- sübstitüe türevleri elde edilebilir (Wright 1951). Benzimidazol türevlerinin özellikle 1-sübstitüe, 2- sübstitüe veya 1,2- sübstitüe olanları kimyasal dayanımlarının yanında antimikrobiyal, antiviral, anestezik, antikonvulsant etkileri tespit edilmiştir (Agh-Atabay et al. 2003, Gümüs 2003, Arjmand et al. 2005, Ansari and Lal 2009).

Benzimidazol türevleri excited state proton transferine (ESPT) uğrayabilirler ve ilginç fotofiziksel ve fotokimyasal özellikler sergileyebilirler (Das et al. 1994, Douhal et al. 1994, Ríos Rodríguez et al. 2001). Bu süreç oldukça hızlı bir süreç olduğundan lazerler, polimerlerin fotostabilizasyonu ve floresans sensörlerin özelliklerinin geliştirilmesi gibi birçok alanda kullanım alanı mevcuttur (Flom and Barbara 1983, Chudoba et al. 1996, Takeuchi and Tahara 1998, Carmen Rios Rodriguez et al. 1999, Ríos Rodríguez et al. 2001). Bu yapılar fosforesans özellik gösterdiklerinden bu yapıların metal kompleksleri de ışık yayan aletler, solar hücreler veya sensörler gibi birçok alanda kullanılabilirler (Hou et al. 2013). Son zamanlarda fosforesans özellik gösteren yapıların bakır(I) kompleksleri oldukça

ilgi çekmektedir ve birçok uygulama alanı bulmaktadır. Bunlar solar enerji dönüşüm sistemleri, biyolojik probalar ve organik ışık yayan aletler (OLED) gibi alanlardır.

Optikçe aktiflik gösteren bileşikler polar uzay grubunda kristallendiğinden bu tip bileşiklerin çok iyi NLO (non-linear optic) özellikler sergiledikleri iyi bilinmektedir. Bu bileşiklerden elde edilen metal katalizlerin asimetric kataliz olarak seçici davrandıkları ve elde edilen ürünlerin de kiral oldukları bilinmektedir.

Heck tepkimeleri için yüksek aktifliğe sahip palladyum(II) kompleksleri, PdCl<sub>2</sub>(MeCN)<sub>2</sub> ile piridin halkası üzerinde çeşitli süstitüentlere sahip benzimidazol türevlerinden sentezlenmiştir. Bu komplekslerin fosfinsiz ortamda aril bromürlerin Heck olefinasyonu yüksek verim gösterdikleri gözlenmiştir (Chen et al. 2007).

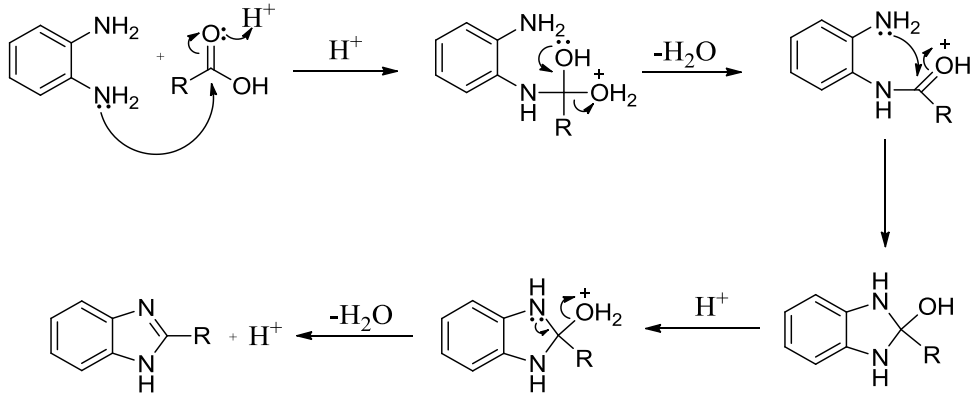
### **1.2.1 Benzimidazol Sentez Yöntemleri**

Temel olarak tüm benzimidazol türevleri *ortho* konumlarında azot içeren benzen türevlerinden yola çıkılarak sentezlenir (Wright 1951, Preston 1974).

### **1.2.2 *o*-Arilen Diamin Reaksiyonları**

#### **1.2.2.1 Karboksilli Asitlerden Eldesi**

*o*-Fenilendiamin ya da süstitüe *o*-fenilendiamin türevlerinin seyreltik HCl deki çözeltisi ile karboksilik asit ya da asit anhidritinin reaksiyonu Phillip benzimidazol sentezi olarak bilinmektedir (Phillips 1928b, Preston 1974). Bu şekilde benzimidazoller *o*-fenilendiamin türevleri ile birçok karboksilik asidin reaksiyonu sonucu çok yüksek verimle elde edilebilirler.

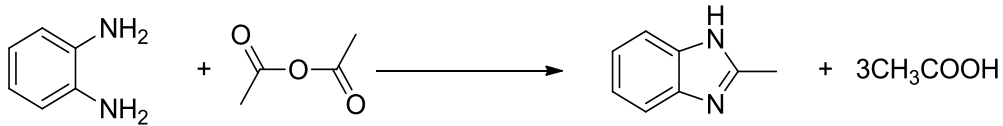


Şekil 1.4 Benzimidazol halkasının oluşum mekanizması.

İlk benzimidazol sentezi Hoebrecker tarafından 1872 yılında yapıldıktan birkaç yıl sonra Ladenburg aynı yapıyı 3,4-diaminotolueni asetik asitle reflaks ederek elde etmiştir (Wright 1951).

### 1.2.2.2 Asit Anhidritlerden Eldesi

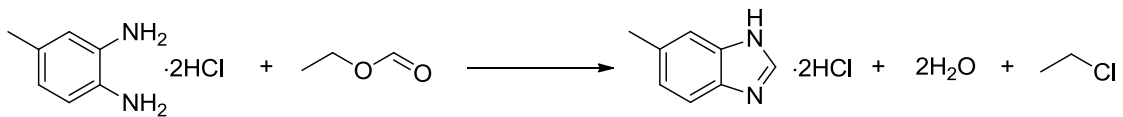
Karboksilli asitler ile reaksiyonuna benzer biçimde *o*-fenilendiamin ve asitanhidrit ile birlikte ısıtılmasından yüksek verimle 2-metil benzimidazol oluşmaktadır (Preston 1974).



Şekil 1.5 Asit anhidritlerden benzimidazol eldesi.

### 1.2.2.3 Esterlerden Eldesi

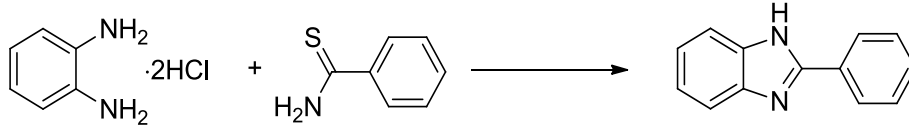
Yüksek verimle benzimidazol eldesi gerçekleşse de çok kullanılan bir reaksiyon türü değildir. Esterler ile *o*-fenilen diaminin reaksiyonunu Niementowski reaksiyonu olarak da bilinir (Endicott et al. 1946).



Şekil 1.6 Esterlerden benzimidazol eldesi.

#### 1.2.2.4 Amitlerden Eldesi

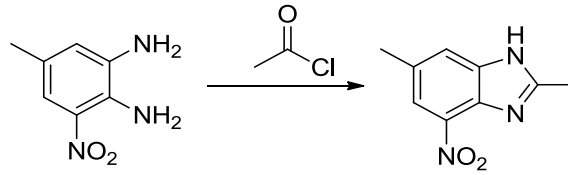
Göreceli olarak bazı amitler benzimidazol reaksiyonu verirler. *o*-fenilen diamin dihidroklorid ile tiobenzamidin 250 °C de ısıtılması ile yüksek verimde 2-fenilbenzimidazol elde edilir (Preston 1974).



Şekil 1.7 Amitlerden benzimidazol eldesi.

#### 1.2.2.5 Asit Klorürlerden Eldesi

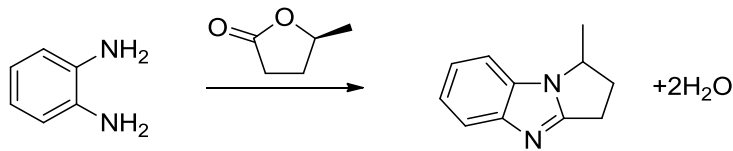
Asit klörürler ile *o*-fenilendiaminlerin reaksiyonu sonucu benzimidazoller elde edilmektedir (Wright 1951).



Şekil 1.8 Asetil klorürlerden benzimidazol eldesi.

#### 1.2.2.6 Laktonlardan Eldesi

Laktonlar ile *o*-fenilendiamin reaksiyonlarını ilk Bistrzycki ve Schmutz çalışmıştır (Wright 1951). Valerolakton *o*-fenilendiamin ile reflaks edildiğinde çok düşük verim ile benzimidazol elde edilmiştir.

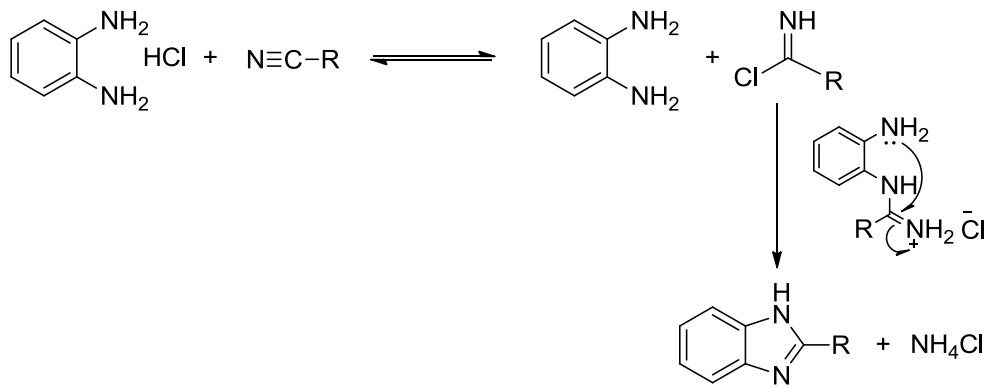


Şekil 1.9 Laktonlardan benzimidazol eldesi.



### 1.2.2.7 Nitrillerden Eldesi

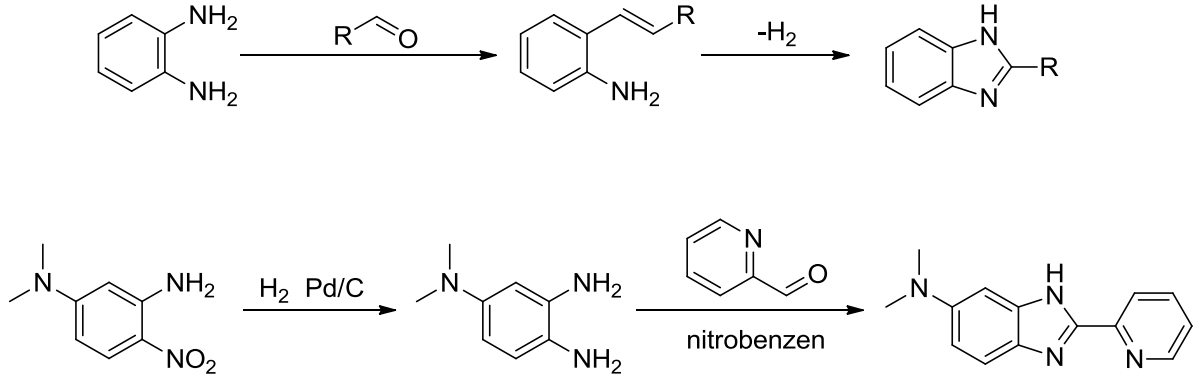
*o*-fenilendiaminin monohidrojen klorür tuzu ile bir alifatik ya da aromatik nitrilin 200 °C de reaksiyonuyla 2-sübstitüe benzimidazol yapısı vermektedir (Wagner 1940). Örnek olarak 2-aminobenzimidazol yapısını verecek olursak; siyanojen bromürün *o*-fenilendiamin ile reaksiyonu sonucu elde edildiğini söyleyebiliriz. Bu reaksiyon eşit ekivalent miktardaki reaktiflerin sulu ortamda reaksiyonu sonucu gerçekleşmektedir.



Şekil 1.10 Nitrillerden benzimidazol eldesi.

### 1.2.2.8 Aldehitlerden Eldesi

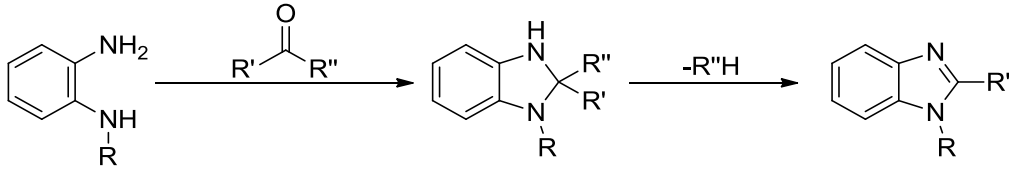
İlk olarak Weidenhagen tarafından su veya alkol çözgen sistemi içerisinde *o*-fenilendiaminin ve aldehitin kondenzasyonu sonucu benzimidazol elde edilen bu yöntem Weidenhagen metodu olarak bilinir (Ridley et al. 1965). Bir çok alkil aril ve heterosiklik aldehit yapı bu yöntemle yüksek verimle schiff baz ara ürünü üzerinden benzimidazol vermektedir (Lin and Yang 2005, Gogoi and Konwar 2006, Kim and Kool 2006, Das et al. 2007, Bahrami et al. 2008).



Şekil 1.11 Aldehitlerden benzimidazol eldesi.

### 1.2.2.9 Ketonlardan Eldesi

Elderfield ve Kreysa *o*-fenilendiaminlerin (PDA) ketonlarla verdiği reaksiyon tiplerini çalışmışlardır (Elderfield and Kreysa 1948).



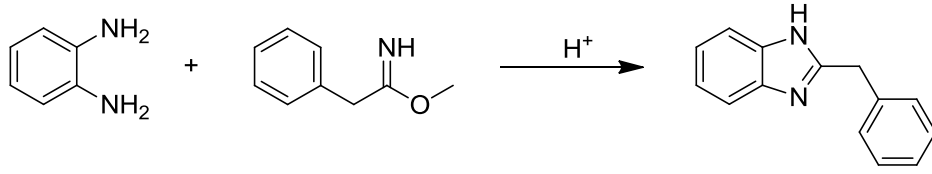
Şekil 1.12 Ketonlardan benzimidazol eldesi.

### 1.2.2.10 Potasyum Hidroksit ve Kloroform Reaksiyonundan Eldesi

Grassi-Cristaldi ve Lambarbi, *o*-fenilendiaminlerin kloroform ve potasyum hidroksit karışımlarının etanol içerisinde ısıtılması ile benzimidazol sentezini geliştirmişlerdir. Bu metot benzimidazol türevleri sentezi için çok elverişlidir (Wright 1951).

### 1.2.2.11 Eterlerden Eldesi

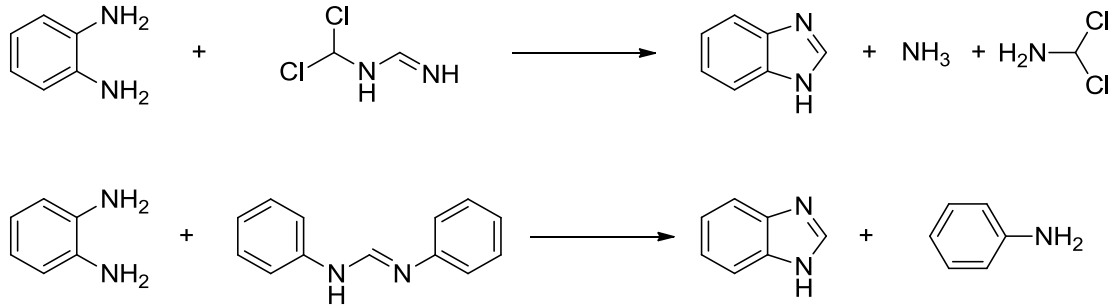
King ve Acheson tarafından keşfedilen sentez yöntemine göre *o*-fenilendiamin ile imino eter türevi bileşiklerin, metanoldeki çözeltisinin ısıtılması sonucu 2-benzilbenzimidazol türevi bileşikler elde edilmektedir (King and Acheson 1949).



Şekil 1.13 Eterlerden benzimidazol eldesi.

### 1.2.2.12 Amidin ve Guanidinden Eldesi

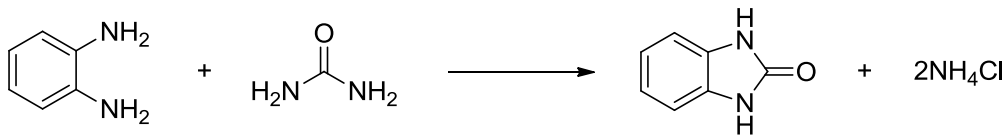
Diklorometilformamid hidroklorür ve *o*-fenilendiaminin benzen içerisinde ısıtılması ile %80 verimle benzimidazol elde edilir. Benzer şekilde difenilformamid *o*-fenilendiamin ile 125 °C de ısıtılınca %85 verimle benzimidazol ürünü kazanılır (Hölljes and Wagner 1944).



Şekil 1.14 Amidin ve guanidinden benzimidazol eldesi.

### 1.2.2.13 Üreden Eldesi

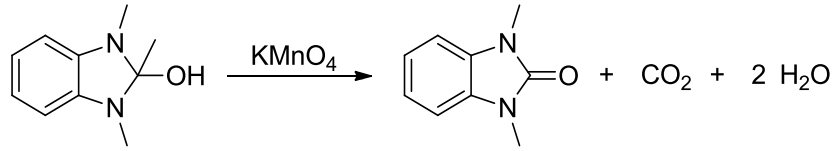
*o*-Fenilendiamin üre ile 130 °C de ısıtılınca 2(3H)-benzimidazolon verir (Wright 1951).



Şekil 1.15 Üreden benzimidazol eldesi.

### 1.2.2.14 Pseudo Baz Oksidasyonundan Eldesi

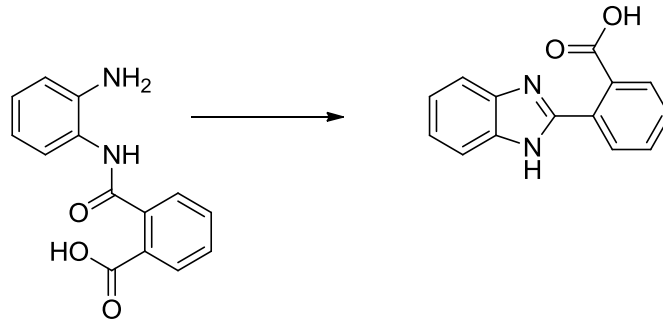
1,2,3-Trimetilbenzimidazolyumhidroksit KMnO<sub>4</sub> ile oksitlendiğinde benzimidazol oluşur (Preston 1974).



Şekil 1.16 Pseudo baz oksidasyonundan benzimidazol eldesi.

### 1.2.3 Mono Asetil ve Diasetil-*o*-Fenilendiaminlerden Eldesi

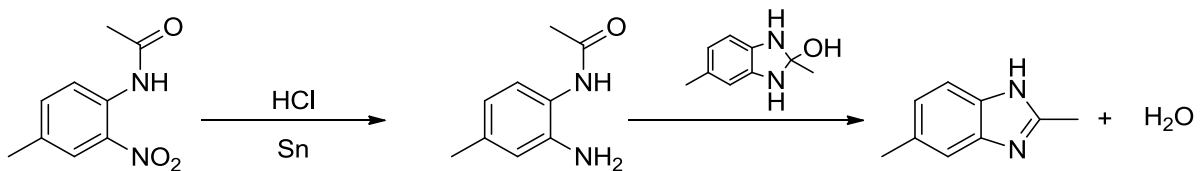
Benzimidazol yapısı monoasetil-*o*-fenilendiaminden de direk olarak mineral asitlerde ısıtılarak elde edilebilir. Birçok benzimidazol, monoasetil ve diasetil *o*-fenilendiaminlerden *Phillips* metodu ile elde edilebilmektedir (Phillips 1928a).



Şekil 1.17 Mono asetil ve diasetil-*o*-fenilendiaminlerden benzimidazol eldesi.

### 1.2.4 Asetillenmiş *o*-Nitroanilinlerden Eldesi

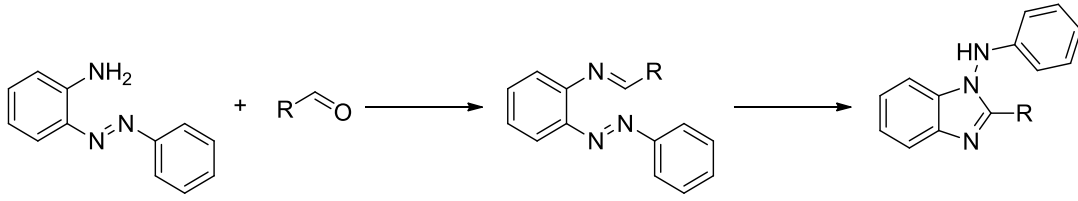
İlk sentezlenen benzimidazolde kullanılan yöntemdir. 1872 yılında Hobrecker tarafından 2-nitro-4-metilasetanilidin indirgenmesiyle 2,5-dimetilbenzimidazol sentezlenmiştir (Kelly and Day 1945, Wright 1951).



Şekil 1.18 Asetillenmiş *o*-nitroanilinlerden benzimidazol eldesi.

### 1.2.5 *o*-Amino Türevlerinden Eldesi

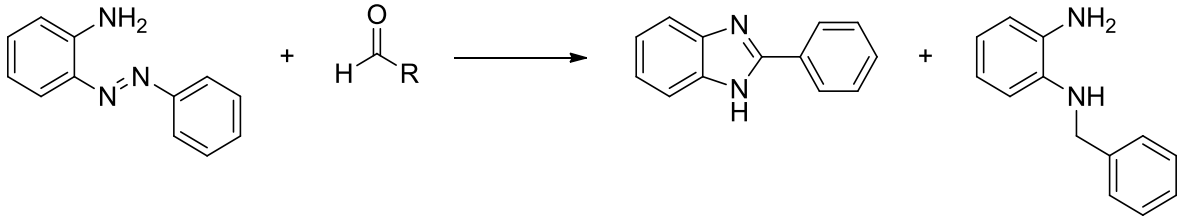
*o*-Aminazo türevleri aldehitlerle schif baz oluştururlar(Wright 1951).



Şekil 1.19 *o*-amino türevlerinden benzimidazol eldesi.

### 1.2.6 Schif Bazlardan Eldesi

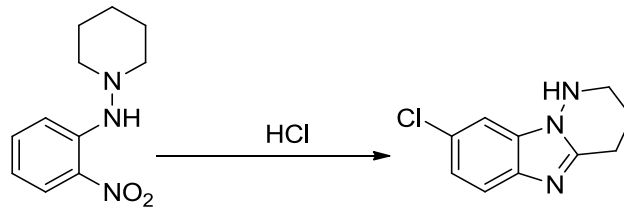
*o*-Amino türevlerinden benzimidazol sentezi gerçekleştirirken de ara basamak olarak schif baz oluşur (Zechmeister and Schroeder 1942).



Şekil 1.20 Schif bazlardan benzimidazol eldesi.

### 1.2.7 *o*-Nitroarilaminlerden ve *o*-Dinitroarenlerden Eldesi

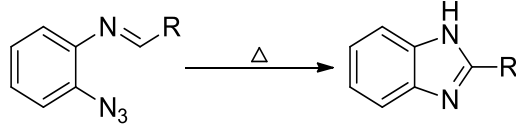
*o*-Nitroarilaminler ve *o*-dinitroarenler yüksek sıcaklık ve asidik ortamda benzimidazol halkası verirler (Latham et al. 1973).



Şekil 1.21 *o*-Nitroarilaminlerden ve *o*-dinitroarenlerden benzimidazol eldesi.

### 1.2.8 2-Azidoanilinlerden Eldesi

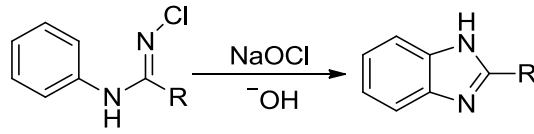
Benzilidin-2-azidoininin termal bozunması sonucu yüksek verimle 2-sübstitüe benzimidazol elde edilir (Krbecek and Takimoto 1964, Hall and Kamm 1965).



Şekil 1.22 Azidoanilinlerden benzimidazol eldesi.

### 1.2.9 Amidin ve Türevlerinden Eldesi

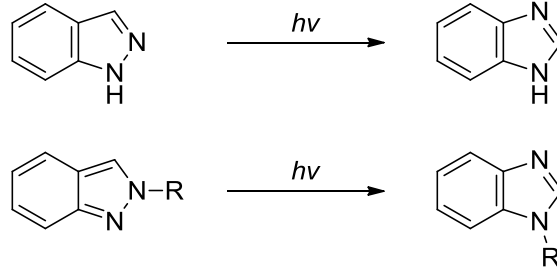
*N*-aril amidinler sodyum hipoklorit varlığında, bazik ortamda benzimidazol halka kapanması verirler (Grenda et al. 1965).



Şekil 1.23 Amidin ve türevlerinden benzimidazol eldesi.

### 1.2.10 Beşli Halka Heterosiklik Yapılardan Eldesi

İndazol halka yapısı fotolitik etki altında imizazol halka sistemine dönüşür (Wright 1951).



Şekil 1.24 Beşli halka heterosiklik yapılardan benzimidazol eldesi.

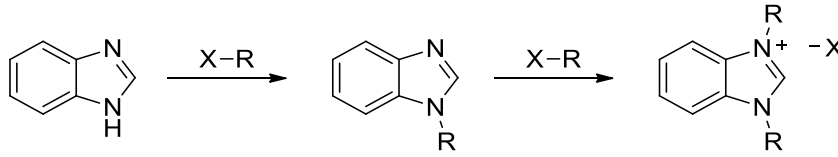
### 1.2.11 Benzimidazollerin Reaksiyonları

Benzimidazol halkası yapı olarak çok kararlı bir halka sistemidir. Benzimidazol halkası indirgenmeye karşı direnç gösterir. Kuvvetli asitlerle ve bazik yapılarla kolay kolay reaksiyon vermez (Addison et al. 1983). Konsantre sülfürik asit veya hidroklorik asit ile 270 °C'de ısıtılsa bile reaksiyon vermezler.

Benzimidazoller sodyum nitropurissid ve alkaliler ile negatif test sonucu verirler. 2(3H)-benzimidazolethion bu reaktifler ile kırmızı renk vermektendirler. Ayrıca benzimidazoller indazol ile alkaliler varlığında reaksiyon vermezler.

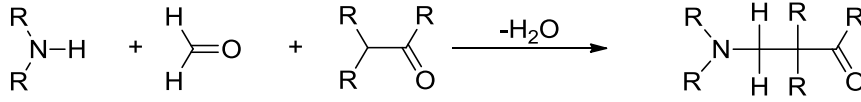
### 1.2.11.1 Alkilasyon Reaksiyonları

Benzimidazoller alkil halojenürlerle yüksek verimle alkilenirler (Meldola and Kuntzen 1911).



Şekil 1.25 Benzimidazollerin alkilasyon reaksiyonları.

Temel alkinasyon reaksiyonları ile birlikte *imino azotu* üzerinden Mannich Reaksiyonu da verebilmektedir (Foster et al. 1957).

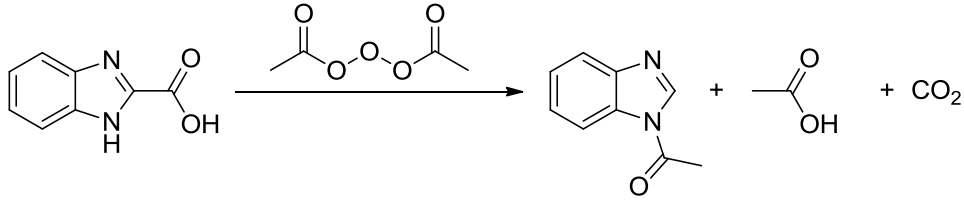


Şekil 1.26 Mannich reaksiyon şeması.

### 1.2.11.2 Açılme Reaksiyonları

*N*-açılbenzimidazoller asit klörürler veya anhidritlerin benzimidazollerle reaksiyonu sonu elde edilirler. Reaksiyon susuz ortamda gerçekleşmektedir. Ortamdaki uyun varlığı reaksiyonun geri dönmesi ya da açıl grubunun ayrılarak tekrar benzimidazol yapısına geri dönüşümü meydana getirir (Wright 1951).

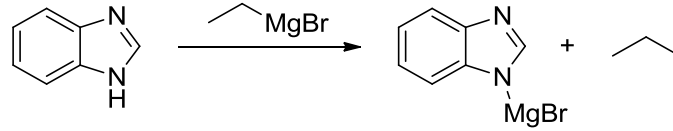
2-Benzimidazol karboksilik asit ile asetik anhidritin dekarboksilasyonu sonucu açıl benzimidazol elde edilir (Wright 1951).



Şekil 1.27 Benzimidazollerin açillenme reaksiyonları.

### 1.2.11.3 Grignard Bileşikleri ile Reaksiyonu

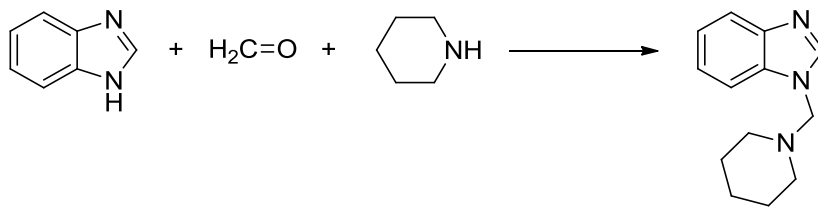
Benzimidazoller 1 konumundaki protonu üzerinden Grignard bileşikleri ile reaksiyon verirler (Wright 1951).



Şekil 1.28 Benzimidazollerin Grignard bileşikleri ile reaksiyonları.

### 1.2.11.4 Mannich Reaksiyonu

Bachman ve Heisey benzimidazollerin Mannich reaksiyonlarını çalışmışlardır. Eşit ekivalent miktarlarda benzimidazol, formaldehit ve piperidinin reaksiyonu sonucu %97 verimle 1-(piperidinmetil)benzimidazol yapısını elde etmişlerdir (Bachman and Heisey 1946).

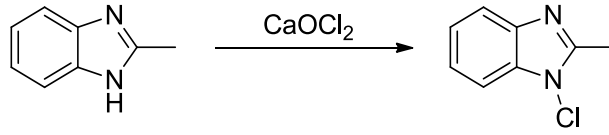


Şekil 1.29 Benzimidazollerin Mannich reaksiyonu.

### 1.2.11.5 Halojenasyon Reaksiyonları

Benzimidazollerin asidik ortam çözeltileri düşük sıcaklıklarda halojenlenebilirler (Wright 1951).

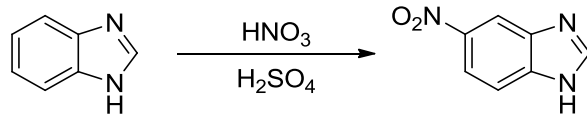




Şekil 1.30 Benzimidazollerin halojenlenme reaksiyonları.

### 1.2.11.6 Nitrolama Reaksiyonları

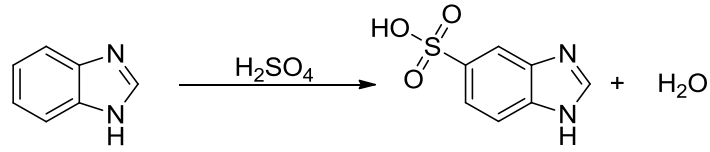
Benzimidazoller nitrik asit varlığında nitrolanırlar (Wright 1951).



Şekil 1.31 Benzimidazollerin nitrolanma reaksiyonları.

### 1.2.11.7 Diğer Reaksiyonlar Reaksiyonu

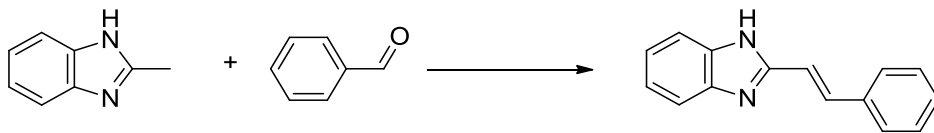
Benzimidazollerin sülfolanma reaksiyonlarıdır örnek olarak verilebilir (Wright 1951).



Şekil 1.32 Benzimidazollerin Miscellaneous reaksiyonu.

### 1.2.11.8 2-Metil Benzimidazol Reaksiyonları

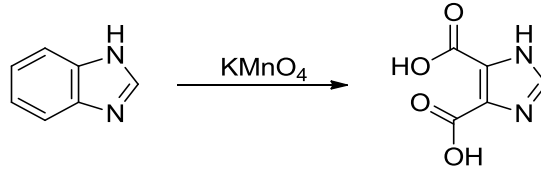
2-Metilbenzimidazol yapısındaki metil grubu imidazol halkasındaki azotlardan ötürü kısmi pozitif yüklüdür ve bu reaksiyona girme kolaylığı sağlar (Wright 1951).



Şekil 1.33 2-metil benzimidazol reaksiyonları.

### 1.2.11.9 Oksidasyon Reaksiyonu

Benzimidazol halkası oksidasyona karşı dayanıklıdır. Uygun şartlar altında, bazik ortamda sıcaklık altında  $\text{KMnO}_4$  ile benzen halkası tarafından yükseltgenerek imidazol dikarboksilik asit verir (Preston 1974).



Şekil 1.34 Benzimidazollerin oksidasyon reaksiyonu.

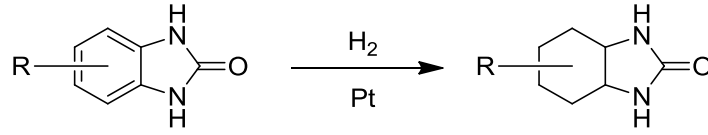
### 1.2.11.10 Benzimidazollerin Metaller ile Reaksiyonları

İmidazol halkasındaki azot atomuna bağlı hidrojenden dolayı benzimidazoller asidik özellik göstermektedirler. Bu hidrojen metal atomu ile yer değiştirerek *N*-metal benzimidazollerini oluştururlar (Wright 1951). Bu ilk olarak Bamberger ve Lorenzen tarafından bulunmuştur (Wright 1951). 2,5 veya (2,6)-dimetilbenzimidazolün amonyum gümüş nitrat ile alkol içerisindeki reaksiyonu sonucu *N*-gümüş tuzu oluşur. Oluşan bu ürün su içinde çözünmez fakat organik çözücüler içinde çözünmektedir.

### 1.2.12 Benzimidazollerin İndirgenmesi

Benzimidazoller indirgenme reaksiyonuna karşı oldukça stabil yapılardır. 2-metilbenzimidazol veya 2,5 (veya 2,6)-dimetilbenzimidazolün kırmızı fosfor ve hidriodik asit ile  $300\text{ }^\circ\text{C}$ 'de reaksiyonu sonucu reaksiyon vermemektedirler. Katalitik indirgeme yöntemi de denenmiştir fakat pozitif sonuç alınamamıştır.

Hartman ve Panizzon ilk olarak benzimidazol yapısındaki fenil halkasının indirgenmesini gerçekleştirmişlerdir (Wright 1951). Benzimidazol yapısının platin (Adam katalizörü) ile asidik ortamda atmosfer basıncında yüksek verimle indirgenmesini gerçekleştirmişlerdir. Bu indirgeme yöntemi sadece 2 pozisyonunda sübstitüent olan benzimidazol yapılarında gerçekleşmektedir.



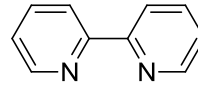
Şekil 1.35 Benzimidazol yapısının indirgenmesi.

### 1.3 PİRİDİN ve BİPİRİDİN

Metal atomuna azot üzerindeki ortaklanmamış elektron çiftinden koordine olan ligandlara 'N-donör' ligandlar denir. Aromatik azot halkalı ligandlar periyodik tablodaki tüm metallerle kolaylıkla tepkime verebilmelerinden dolayı koordinasyon kimyasında kullanılan en yaygın ligandlardır. Spektrokimyasal seride piridin, 2,2'-bipiridin kuvvetli alan ligandları olduğundan genellikle düşük oksidasyon basamağına sahip metal iyonları ile kararlı kompleksler verirler (Şengül 2010).



piridin



bipiridin

Şekil 1.36 Piridin ve bipiridin yapıları

Azobenzen ve azin olarak da bilinen piridin heterohalkalı üçüncü dereceden bir aromatik amindir. Piridin renksiz, yanıcı, aşırı zehirli ve pis kokuludur. Polipiridin türevlerinin en temel halidir ve aromatik azot halkalı ligandların temel yapı taşıdır. Piridin böcek öldürücü, ilaç, vitamin, tatlandırıcı, boyar madde, plastikleştirici ve yapıştırıcı gibi ürünlerin sentezinde başlangıç maddesi olarak kullanılır. Aynı zamanda, yapay antifriz, patlayıcı madde ve dezenfektan üretiminde de yer almaktadır (Alessio et al. 1997).

Çeşitli bağlayıcı gruplara sahip fonksiyonel uçlu esnek polipiridin türevleri, moleküler aletlerin (nano teknolojik ürünler) ve fotonik araçların (sensörler) yapımında da kullanılmaktadır (Kalyanasundaram and Grätzel 1998).

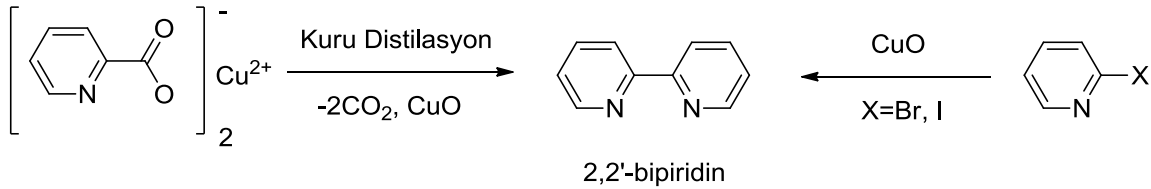
### 1.3.1 Bipiridin Ligandlarının Genel Özellikleri

Bipiridin tek bağla birbirine bağlı iki piridin halkasından meydana gelmiş polipiridinlerin en basit türüdür. Beyaz katı halde olan bipiridin çözünürlüğü organik çözücülerde yüksek iken sudaki çözünürlüğü azdır. Örnek olarak, bipiridin ligandlarının fotofizik ve fotokimyasal özellikleri ilgi uyandırıcıdır (Henry and Hoffman 1979).

İki veya daha fazla d6n6r atoma sahip ligandlar metal atomlarıyla Şelat halkası oluşturabilirler. 2,2'-bipiridinler karbon atomlarıyla birbirlerinden ayrılmıŐ iki tane azot atomu içermektedirler. Bipiridin hem  $\sigma$ -d6n6r hem de  $\pi$ -aksept6r olarak davranır, azot atomu üzerindeki ortaklanmamış elektron çifti ile merkez atomu arasında  $\sigma$ -bağı olur. Bipiridin t6r6 diiminler koordinasyon ve supramolek6ler kimyada oldukça ilgi 7eken ligandlardır. Bipiridin ligandları yumuşak (soft) metal iyonlarıyla dengededir, 6zellikle d6Ő6k oksidasyon basamağına sahip ge7iŐ metal iyonlarını kararlı hale getirir (Kurt 2009).

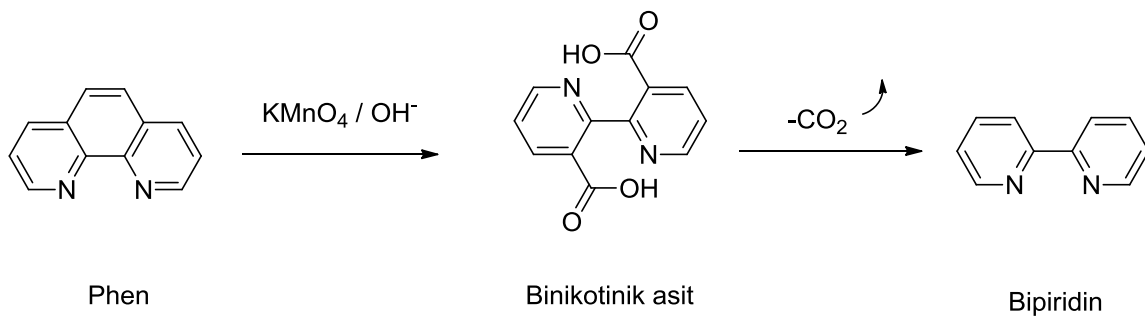
### 1.3.2 Bipiridin Sentez Yolları

Bipiridin ilk olarak 1888 yılında %17 gibi çok küçük bir verimle, bakır- $\alpha$ -pikolatın kuru destilasyonu (pirolizinden) elde edilmiştir (Tiecco et al. 1984).



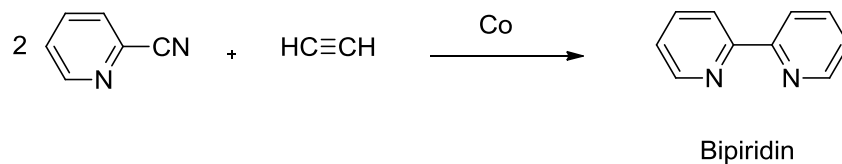
Şekil 1.37 Bakır Pikolinat ile bipiridin eldesi.

Ayrıca, fenilendiamin'nin (**phen**)  $\text{KMnO}_4$  ile alkali ortamda oksidasyonu ile 3,3'-dikarboksilik aside dönüşmesinden ve daha sonra yüksek sıcaklıkta dekarboksilasyonundan oluşur (Smith 1930).



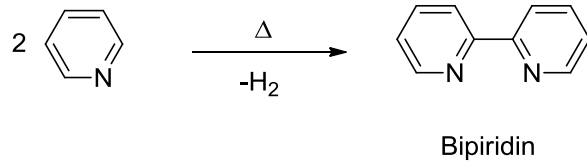
Şekil 1.38 1,10-Fenantrolinden 2,2'-bipiridin eldesi.

2-Siyanopridinin, toluen içinde asetilen ile katalitik miktarda kobalt kompleksi karışımından %95 verimle bipiridin ürünü elde edilir (Roblou et al. 2004).



Şekil 1.39 Siyanopridinden bipiridin eldesi.

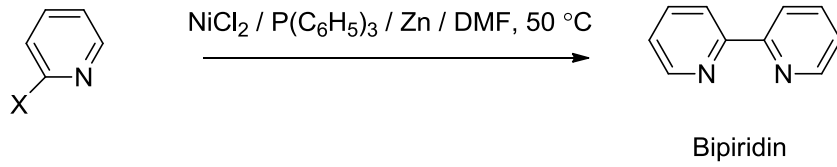
1945 yılında Krumholz, piridin halkasının 2-pozisyonundaki hidrojen atomunun yüksek sıcaklıkta aktif olduğunu saptamış ve  $850^\circ\text{C}$  de piridin'in bozunmasıyla yüksek verimle bipiridin sentezlemiştir (Krumholz 1951).



Şekil 1.40 Piridinin bozunumu.

1965 yılında ise piridinin "Degassed Raney Nickel" katalizörü ile kaynatılması sonucu bipiridin sentezlenmiştir. Bu katalizör 4,4'- ve 5,5'-izomerleri elde edilmiştir (Doğan 2006).

Bunların dışında, halopiridinlerin Ni(0)-fosfin kompleksleri kullanılarak dimerleşmesi (coupling) sonucu yüksek verimle bipiridin ve türevleri sentezlenmiştir (Doğan 2006).



Şekil 1.41 Ni katalizörüyle bipiridin eldesi.

## 1.4 OKSİMLER

Oksimler koordinasyon kimyasında ligand olarak kullanılan ve aldehit ve ketonların hidroksilaminle reaksiyonları sonunda oluşan, yapısında. C=N-OH grubu taşıyan maddelerdir. Mayer tarafından oksi-imin kelimelerinin kısaltılmasıyla oluşan 'oksim' adı verilmiştir. Eğer aldehitlerden elde edilmişlerse aldoksim, ketondan elde edilmişlerse ketoksim olarak isimlendirilirler (Kurtoğlu and Serin 2006).

Oksim bileşikleri şelat oluşturma, biyolojik olarak parçalanabilme, oksijen tutma özelliklerinin yanında biyolojik ve fotokimyasal reaksiyonlardaki farklı etkinlikleriyle tanınmaktadır. Son yıllarda oksimler boyar maddeler için ara ürünler, yakıtlarda oktan miktarının artırılmasında, manyetik teyp bantlarının yapısında, değerli metallerin geri kazandırılmasında, tatlandırıcılarda, parfümlerde ve kozmetik nemlendiricilerde kullanılmaktadır. Sanayide kullanılan birçok polimer madde yüksek sıcaklığı, ışığa, darbeye gerilmeye ve benzeri etkilere dayanıksızdır. Bunların bu eksik özelliklerini ortadan kaldırmak için çeşitli aktif katkı maddeleri kullanılmaktadır. Bu amaçla oksimlerin bazıları da aktif katkı maddesi olarak kullanılmaktadır. Yine doymamış oksimlerin polimerlerin ışığa karşı özelliklerini iyileştirdiği ve epoksi reçinelerinin yapışma özelliğini artırdığı bilinmektedir (Kurtoğlu and Serin 2006).

### 1.4.1 Oksimlerin Özellikleri

Oksimler genellikle renksiz, orta derece sıcaklıklarda eriyen organik maddelerdir. Çözünürlüğü suda çok azdır. Molekül ağırlığı düşük olan oksimler uçucudurlar.

Zayıf bazik karakterdeki azot atomu ve asidik karakterdeki hidroksil gruplarından oluştuğundan oksimler, amfoterik maddelerdir. Çok kuvvetli asit ve bazlarla tuz oluştururlar. Alifatik oksimlerin asitliği genellikle molekül ağırlığının artması ile azalırken, oksim grubuna komşu karbonil grubunun varlığı asitliği arttırmaktadır. Aromatik oksimlerde asitlik derecesi, aromatik halkanın süstitüentlerine bağlı olarak değişir. Oksimlerin hidrojen bağı yapmaları da asitliklerini ve erime derecelerini etkileyen diğer bir faktördür. Oksimler katı fazda genellikle intermoleküler hidrojen bağı yaparlar. Hidrojen bağı genellikle O—H···N arasında olmakla birlikte, N—O···H arasında da mümkündür (Kurtoğlu and Serin 2006).

### 1.4.2 Oksimlerin İsimlendirilmesi

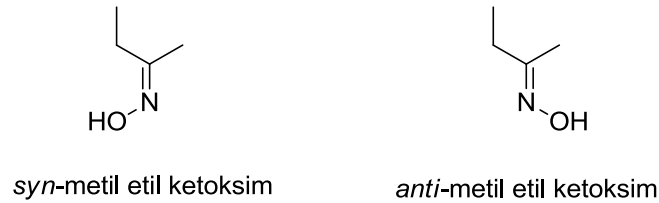
Oksimlerde –OH grubunun C=N etrafındaki pozisyonu geometrik izomeriye neden olmaktadır. C=N grubu etrafında dönme zorluğu nedeniyle de bu izomerlerin ayrı ayrı izolasyonu mümkün olmaktadır (Kurtoğlu and Serin 2006).

Organik kimyada kullanılan *cis*- ve *trans*- terimleri yerine oksimlerde *syn* ve *anti*- terimleri kullanılmaktadır. Bu durumda aldoksimlerde *syn*- formunda, H atomu ve OH grubu molekül düzleminin aynı tarafında bulunurlar. Bu iki grup, molekül düzleminin farklı tarafında bulunduğu anda ise *anti*- formdadır (Şimşekyılmaz 2007).



Şekil 1.42 Oksimlerin izomerliği.

Keton türevleri ve ketoksim grupları bulunan maddelere ise bu ekler, referans olarak kullanılan sübtüentlerin yerine göre seçilir. *Cis*-ketoksimlerde, OH grubu ile keton isminden önce söylenilen alkil grubu molekül düzleminin aynı tarafındadır. *Trans*-ketoksimlerde ise bu gruplar molekül düzleminin farklı tarafında bulunurlar (Şimşekyılmaz 2007).

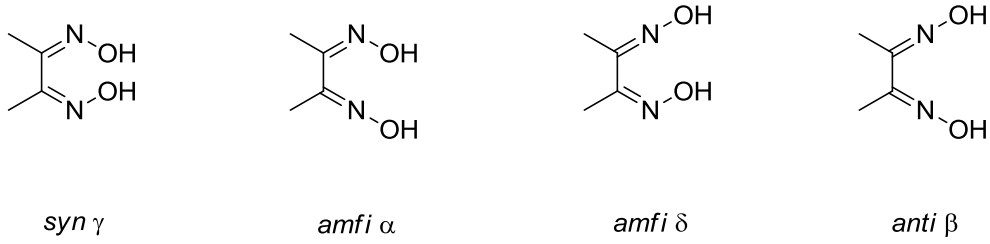


Şekil 1.43 Oksimlerin izomerliği.

Bileşikte iki oksim grubu mevcut ise bu yapılara dioksim adı verilmektedir. Bu iki oksim grubu komşu karbonlara bağlı ise; bu oksimlere komşu (çevre) anlamına gelen vicinal ya da



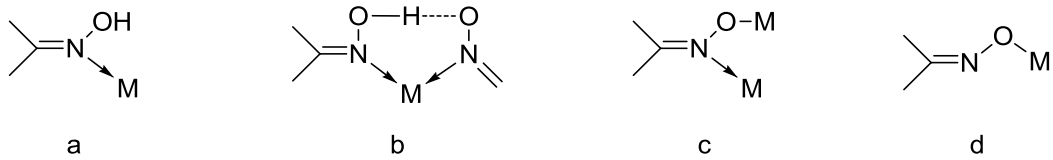
kısaca *vic*-dioksimler denilmektedir. Vic-dioksimlerde –OH gruplarının birbirlerine olan pozisyonuna göre dört izomerik yapı söz konusudur (Şimşekyılmaz 2007).



Şekil 1.44 Oksimlerin izomerliği.

Oksimlerde *anti*- formu en kararlı kompleksleri oluştururken, *amfi*- formu en düşük kararlılıkta kompleksler oluştururlar. Buna karşılık sterik engellerden dolayı *syn*- formu kompleks oluşumunda etkili değildir. Ayrıca *anti*- formları *amfi*- formlarından daha asidiktir ve C=N grubundan dolayı da zayıf bazik özellik gösterirler. Fakat bazlıkları iminlerden çok daha az olup, derişik mineral asitlerde çözünürler.

Ligand olarak oksimler azot veya oksijen atomu üzerinden koordinasyon bağı yapabilir. Oksim komplekslerinin büyük bir çoğunluğunda koordinasyon genellikle azot atomundan olur. Oksimlerin metale bağlanma şekilleri gösterilmektedir (Kurtoglu and Serin 2006).

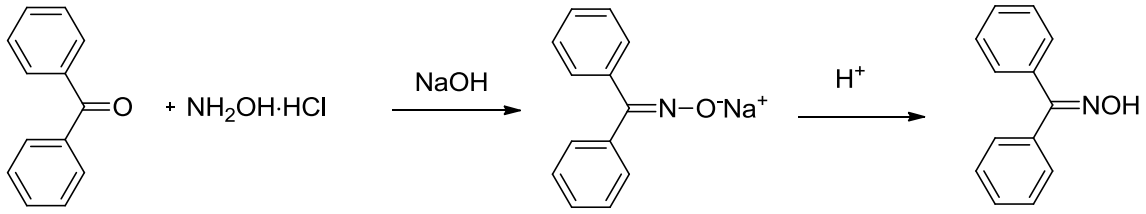
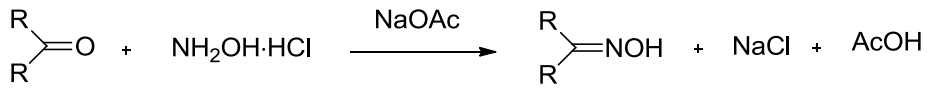


Şekil 1.45 Oksimlerin metale bağlanma şekilleri.

### 1.4.3 Oksimlerin Eldesi

#### 1.4.3.1 Aldehit ve Ketonların Hidroksil Amin İle Reaksiyonundan

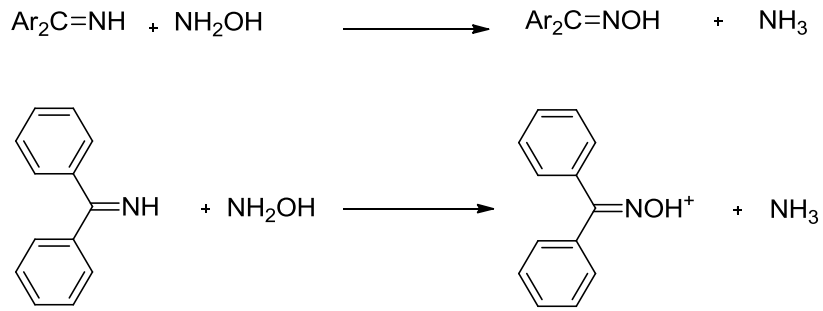
Reaksiyon sulu alkollü ortamda, oda sıcaklığından kaynama sıcaklığı şartlarına kadar ve optimum pH' larda gerçekleştirilir (Şimşekyılmaz 2007).



Şekil 1.46 Aldehit ve Ketonların Hidroksil Amin ile Reaksiyonları

### 1.4.3.2 Ketiminlerin Hidroksilamin ile Reaksiyonundan

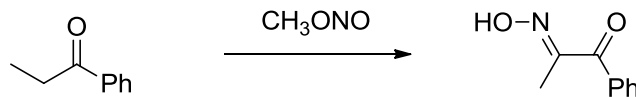
Oksimler, ketonlara nazaran ketiminlerden daha kolay elde edilebilirler (Şimşekyılmaz 2007).



Şekil 1.47 Ketiminlerden Oksim Eldesi

### 1.4.3.3 Nitrosolama Yöntemiyle

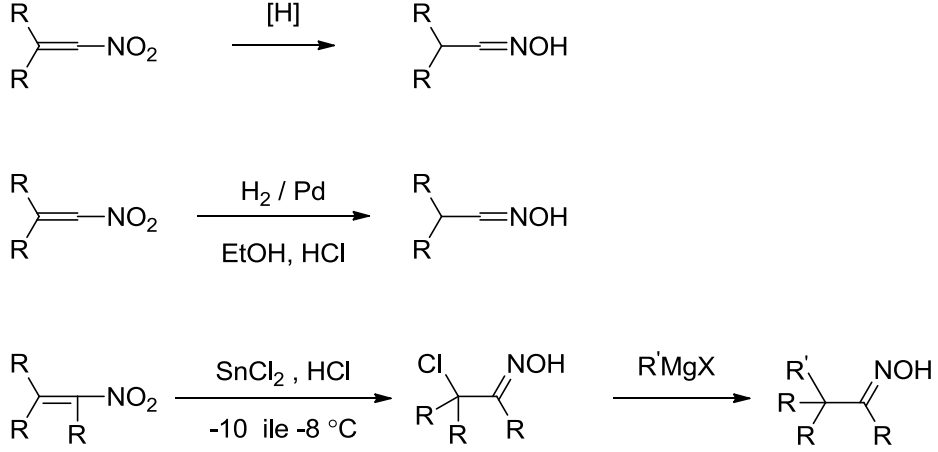
Bu yöntemle ketonlardan  $\alpha$ -ketoksimlerin hazırlanması mümkündür. Bu reaksiyonda aktif metilen gruplarına ihtiyaç duyulur (Şimşekyılmaz 2007).



Şekil 1.48 Nitrosolama Yöntemiyle Ketonlardan Oksim Eldesi

#### 1.4.3.4 Alifatik Nitro Bileşiklerinin İndirgenmesinden

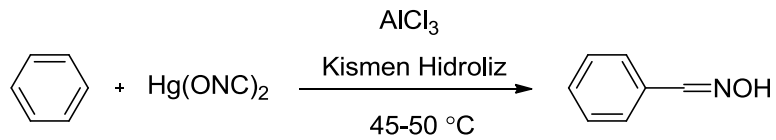
İndirgenme reaksiyonlarında indirgen aracı olarak kalay klorür, alüminyum amalgamı, sodyum amalgamı, sodyum, alkol ve çinko kullanılır (Şimşekyılmaz 2007).



Şekil 1.49 Alifatik Nitro Bileşiklerinin İndirgenmesi

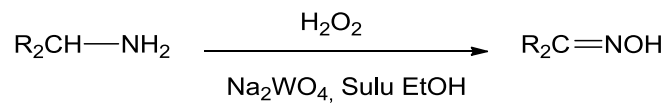
#### 1.4.3.5 Fulmünik Asit İle Friedel-Crafts Tipi Reaksiyondan

Direkt bir metot olmasına rağmen ihtiyaç duyulan reaktiflerden dolayı kimyacılar bu yoldan kaçınırlar (Şimşekyılmaz 2007).



Şekil 1.50 Friedel-Crafts Tipi Reaksiyonla Oksim Eldesi

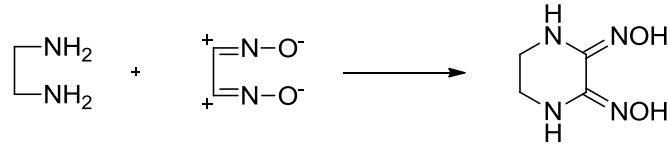
#### 1.4.3.6 Primer Aminlerin Sodyum Tungustat Katalizörlüğünde Hidrojen Peroksit ile Yükseltgenmesi Yoluyla (Şimşekyılmaz 2007).



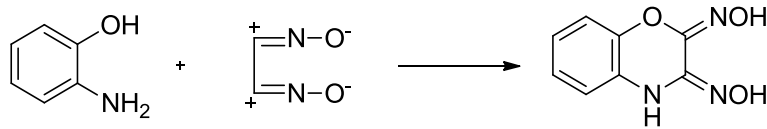
Şekil 1.51 Primer Aminlerin Yükseltgenme Reaksiyonu

### 1.4.3.7 Disiyan-di-N-Oksit Katılmasıyla

Aminlere ve 1,2-diaminlere siyanogen-di-*N*-oksid katılmasından süstitüe amin oksimler elde edilmiştir (Şimşekyılmaz 2007).



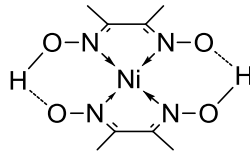
Şekil 1.52 Siyanogen-di-*N*-oksid'in Etilendiamine Katılması İle Oksim Eldesi



Şekil 1.53 Siyanogen-di-*N*-oksid'in o-Fenilendiamine Katılması İle Oksim Eldesi

### 1.4.4 Oksimlerin Kompleksleri

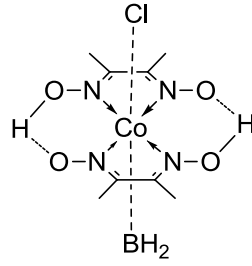
1905 yılında Tschugaeff dimetilglioksimin Ni(II) ile verdiği reaksiyonları inceleyerek; oksimlerin geçiş metal kompleksleri konusunda önemli bir keşif yapmıştır. Dimetilglioksim Ni(II) ile oluşturduğu parlak kırmızı renkli katı nedeniyle Ni(II) kantitatif analizinde kullanılmaya başlanmıştır.



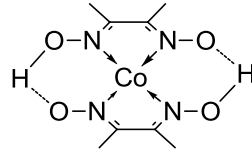
Şekil 1.54 Dimetilglioksim Ni(II)

Dimetilglioksimin Co(III) ile vermiş olduğu komplekslerin Tschugaeff tarafından izole edilmesi (Tschugaeff, 1907) biyokimyasal mekanizmaların aydınlatılması için bir yaklaşım modeli olması bakımından, önemli bir olay olmuştur (Demetgül 2008).

Dimetilglioksim ve diaminoglioksim ile Co(II)iyonları çeşitli şekillerde reaksiyona girerek, yapı ve magnetik özellikler bakımından birbirinden farklı koordinasyon bileşikleri verir. Bu komplekslerin formülleri Tschugaeff tarafından genel olarak  $CoX(D_2H_2)B$  şeklinde verilmiştir. Burada X; bir asit anyonunu (Cl, Br v.b.) B; bir organik bazı (piridin, imidazol, trifenilfosfin v.b.) ifade eder. Bu komplekslerde CoX bağının reaksiyon verme özelliğine sahip olduğu görülmüş ve daha sonraki çalışmalar sonucunda kobalt atomunun, aynen B12 vitamini ve koenzim komplekslerindeki gibi beş azot atomu ihtiva eden ligand alanında olduğu fark edilmiştir (Demetgül 2008).

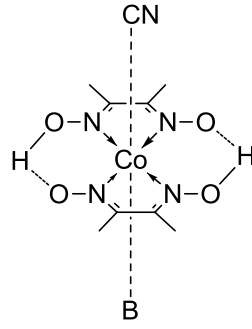


Şekil 1.55 Oktahedral dimetilglioksim Co(II) kompleksi



Şekil 1.56 Karedüzlem diaminoglioksim Co(II) kompleksi

Bu özelliğin fark edilmesinden sonra biyokimyasal mekanizmaların aydınlatılması açısından bis(dimetilglioksimato)kobalt(III) kompleksi büyük önem kazanarak geniş ölçüde çalışmalar yapılmıştır. Şekil 1.55’de görülen kompleksin stabilitesi o kadar yüksektir ki kompleks bozunmadan kobalt atomu (I) değerliğine kadar indirgenebilmektedir. Böylece indirgenmiş kobalt ihtiva eden komplekse B12 vitaminine uygun olarak “kobaloksim” denmektedir. Bu madde azot gazı altında çözeltide mevcut olup indirgenmiş B12 vitaminine “vitamin B<sub>12S</sub>” benzer reaksiyonlar verdiği bulunmuştur (Demetgül 2008).



Şekil 1.57 Beş azot atomlu Co(III) kompleksi

## 1.5 PLATİN(II) VE PALLADYUM(II)

Platin(II) ve palladyum(II)  $d^8$  geçiş metal iyonlarıdır. Komplekslerinde çoğunlukla  $sp^2d$  hibritleşmesi yaparak kare-düzlem kompleksler meydana getirirler. Platin(II) ve palladyum(II) iyonları yumuşak asit sınıfındadır ve yumuşak bazlarla kararlı kompleksler oluştururlar. Azot, küçük yarıçapı ve yüksek elektronegatifliği ile sert baz sınıfındadır. Ancak aromatik *N*-heterosiklik ligandlara bağlı olan süstitüentler varlığında azotun elektron verici davranışı artarak platin(II) ve palladyum(II) ile kararlı kompleksler oluşturabilirler (Pearson 1963).

İlk antitümör aktivite gösteren platin(II) kompleksi Fizik Profesörü Barnett Rosenberg tarafından bulunmuştur (Rosenberg et al. 1965, Rosenberg et al. 1969). Rosenberg 1961 yılında biyofizik çalışmaları sırasında hücredeki mitoz bölünme evresi ile mıknatis çevresindeki manyetik alanın birbirine çok benzeyen iki doğa olayı olduğunu gördü ve iki olay arasındaki ilişkiyi incelemeye karar verdi. Rosenberg, *Escherichia coli* bakterilerinin bölünmesi üzerine elektrik alanının etkisini gözlemlemek amacıyla besin ortamı olarak kullanılan  $NH_4Cl$  çözeltisindeki bakterilere platin elektrot ile elektrik alanı uyguladı. Elektrik akımı verildikten birkaç saat sonra *E. coli* bakterilerinin beklenen aksine bölünmediklerini fakat boylarının uzadığını gördü. Rosenberg bakterilerin büyümesini etkilemeyen ancak çoğalmasını etkileyen faktörün uygulanan elektrik alanından değil, çözelti ortamında  $NH_4Cl$  ile platin elektrot arasında yavaş bir tepkime sonucunda oluşan  $cis-[PtCl_2(NH_3)_2]$  kompleksinden kaynaklandığını belirlemiştir (Rosenberg et al. 1965, Rosenberg et al. 1969). Bu önemli keşiften sonra  $cis-[PtCl_2(NH_3)_2]$  kompleksinin anti kanser aktivitesi çalışılmış ve pek çok kanser hücresi üzerinde etkili olduğu belirlenmiştir.

Son zamanlarda ilaç-DNA etkileşimleri üzerinde yapılan çalışmalarda metal komplekslerin birçok yararlı uygulamalarında DNA'ya interkalasyon yaparak bağlanmanın gerekli olduğunu göstermektedir. Bu yüzden bu moleküllerin tamamen düzlemsel yapıya sahip olması ve ligand üzerindeki süstitüentlerin DNA bağlanma özelliği sergilemesi beklenmektedir (Jiang et al. 2003).

Dikloroplatin(II) türevinin bazı beyin tümörlerine ve insan fibroblastı Hs68 den türeyen hücre hatlarına karşı invitro aktiflik gösterdiği rapor edilmiştir (Casas et al. 2003). Diğer taraftan Palladyum(II) türevinin ise cisplatin dirençli insan yumurta kanser hücre hattına (A2780cis) karşı aktif olduğu ama aynı zamanda mutant olduğu gözlenmiştir. Bu ligandların Cu(II) ve Zn(II) vb. birçok metal iyonu ile koordinasyon bileşikler sentezlenmiş ve biyolojik aktiflikleri çalışılmıştır. Bu bileşiklerin çok kuvvetli antimikrobiyal, antifungal ve antiviral aktiflik gösterdikleri rapor edilmiştir

Platin(II) ve palladyum(II) özellikle azot ve kükürt uçlu ligandlarla antiviral, antitümör ve sitotoksikite etkisi gösteren kompleksler oluştururlar (Pyle et al. 1989, Garoufis et al. 2009).

## BÖLÜM 2

### METARYAL VE YÖNTEM

#### 2.1 KULLANILAN KİMYASAL MADDELER

Bu çalışmada kullanılan kimyasallar; pikolinik asit<sup>1</sup>, 1,2-fenilendiamin<sup>1</sup>; 1,3-propan sulton<sup>2</sup>; 2-aminometilpiridin<sup>1</sup>; Aktif karbon<sup>3</sup>; Dietil eter<sup>1</sup>; Dimetil formamid<sup>1</sup>; Dimetilglioksim<sup>1</sup>; Diklorometan<sup>1</sup>; Dimetil sülfoksit<sup>1</sup>; Etanol<sup>1</sup>; Etil asetat<sup>1</sup>; Hidroklorik asit<sup>1</sup>; Kloroform<sup>1</sup>; Metanol<sup>1</sup>; *N*-metil-*o*-fenilen diamin<sup>3</sup>; Polifosforik asit<sup>4</sup>; Potasyum hidroksit<sup>5</sup>; Potasyum tetrakloroplatinat(II)<sup>2</sup>; Potasyum tetrakloropalladat(II)<sup>2</sup>; Sodyum karbonat<sup>3</sup>; Tetrabutilamonyum bromür<sup>4</sup>; kimyasalları <sup>\*1</sup>Merck, <sup>\*2</sup>Alfa Easer, <sup>\*3</sup>Aldrich, <sup>\*4</sup>Fluca, <sup>\*5</sup>Riedel firmalarından temin edilmiştir.

#### 2.2 KULLANILAN CİHAZLAR

Yapılan deneysel çalışmalar içerisinde kullanılan; **Infrared Spektrofotometresi**, Perkin Elmer FT/IR, Bülent Ecevit Üniversitesi, Fen-Edebiyat Fakültesi, Kimya Bölümü. **<sup>1</sup>H NMR Spektrofotometresi**, Bruker Ultra Shield Plus, Ultra long hold time 400MHz NMR Spektrometresi, Fatih Üniversitesi, Fen-Edebiyat Fakültesi, Kimya Bölümü, NMR (Nükleer Manyetik Rezonans) Laboratuvarı, **LC/MS-MS**, AB SCIEX 4000 Q TRAP Bülent Ecevit Üniversitesi, Merkezi Laboratuvarı. **Erime Noktası Tayin Cihazı**, BÜCHI Melting point B-540, Bülent Ecevit Üniversitesi, Fen-Edebiyat Fakültesi, Kimya Bölümü demirbaşlarına aittir.





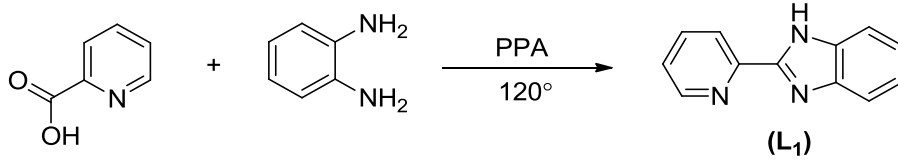
## BÖLÜM 3

### ARAŞTIRMA BULGULARI

#### 3.1 LİGAND SİSTEMLERİ

##### 3.1.1 2-(piridin-2-il)-1H-benzimidazol ( $L_1$ ) Sentezi

Literatüre göre sentezlenmiştir (Addison and Burke 1981).



Şekil 3.1 ( $L_1$ ) sentezi.

30 g polifosforik asit balon içerisinde 120°C’de karıştırılırken üzerine  $N_2$  atmosferinde 1,2-fenilendiamin (1 eq) ve pikolinik asit (1 eq) eklendi. Karıştırma işlemine 150 °C’de 8 saat devam edildi. Renk mavi-yeşile döndü. Balon içerisindeki mavi-yeşil karışım 500 mL su üzerine dökülüp  $Na_2CO_3$  ile nötralleştirilme yapıldı. Çöken kısım süzülüp alınarak metanolde çözülüp aktif kömür eklenerek 10 dakika kaynatıldı ve celite pastadan süzüldü. ligand vakum altında kurutularak çözücüsü uzaklaştırıldı (% 50 verim, e.n. 220 °C).

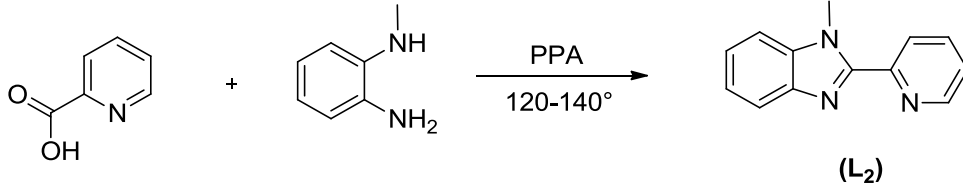
IR (ATR,  $\nu/cm^{-1}$ ): 3057 (C-H<sub>ar</sub>), 1593 (C=N), 1568 (C=C), 1440 (C=C), 740 (C-H<sub>ar</sub>).

$^1H$ -NMR (dms $o$ - $d_6$ ,  $\delta_{ppm}$ ): 13,1 (s, 1H, NH), 8,73 (d,  $J = 4,77$  Hz, 1H), 8,33 (d,  $J = 7,92$  Hz, 1H), 7,99 (t,  $J = 7,79$  Hz, 1H), 7,70 (d,  $J = 7,67$  Hz, 1H), 7,52 (m, 2H), 7,22 (t,  $J = 8,76$  Hz, 2H).

LC-MS (m/z): [ $M + H$ ] $^+$  = 196, [ $M + H + Na$ ] $^+$  = 218

### 3.1.2 1-metil-2-(piridin-2-il)-1H-benzimidazol (**L**<sub>2</sub>) Sentezi

Literatüre göre sentezlenmiştir (Addison et al. 1983)



Şekil 3.2 (**L**<sub>2</sub>) sentezi.

30 g PPA 100 mL'lik balon içerisinde homojen bir karışım oluşturuncaya kadar 120 °C ısıtılarak karıştırıldı. Daha sonra üzerine üzerine *N*-metilfenilendiamin (1 eq) ve pikolinik asit (1 eq) N<sub>2</sub> atmosferinde eklendi. Karışım 140 °C'de 6 saat ısıtılarak karıştırıldı. (Renk mavi-yeşil). Balon içerisindeki çözelti 500 mL soğuk suya döküldükten sonra Na<sub>2</sub>CO<sub>3</sub> ile nötralleştirildi. Renk koyu pembe oldu. Çöken kısım süzülüp alındıktan sonra aktif kömür eklenip 30 dakika kaynatıldı ve çözelti sıcakken celite pastadan vakum altında süzüldü. Elde edilen çözelti vakum altında kurutuldu (1 g, % 25 verim, e.n. 58 °C).

IR (ATR,  $\nu/\text{cm}^{-1}$ ): 3048 (C-H<sub>ar</sub>), 2928 (C-H<sub>al</sub>), 1591 (C=N), 1566 (C=C), 1446 (C=C), 750 (C-H<sub>ar</sub>).

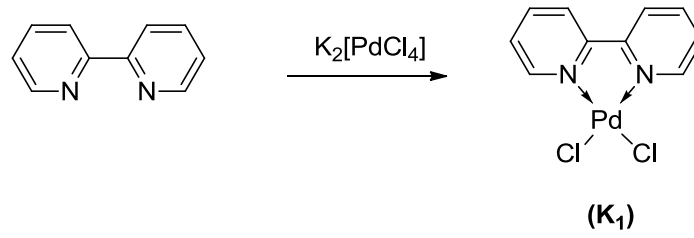
<sup>1</sup>H-NMR (dms-*d*<sub>6</sub>,  $\delta_{\text{ppm}}$ ): 8,75 (m, 1H), 8,31 (dd, 1H), 8,05 (m, 1H), 7,72 (m, 1H), 7,65 (d, 1H), 7,53 (m, 1H), 7,30 (m, 2H), 4,24 (s, 3H, N-Me).

LC-MS (m/z): [**M** + **H**]<sup>+</sup> = 210, [**M** + **H** + **Na**]<sup>+</sup> = 233

## 3.2 METAL KOMPLEKSLERİ

### 3.2.1 Dikloropalladyum(II)bipiridin (**K<sub>1</sub>**) Sentezi

Literatüre göre sentezlenmiştir (Şengül 1998, Gümüş et al. 2003a, Tsuji et al. 2013).



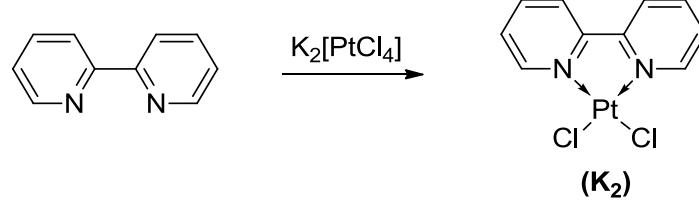
Şekil 3.4 (**K<sub>1</sub>**) sentezi.

Bipiridin'in (1 eq) 2M HCl içerisindeki çözeltisi üzerine  $K_2[PdCl_4]$ 'ün (1 eq) su içerisindeki çözeltisi eklendi. 60 °C'de 6 saat ısıtılarak karıştırıldıktan sonra çözücüsü vakum altında kuruluğa kadar uçuruldu. Elde edilen katı bol MeOH ve eter ile yıkandıktan sonra vakum altında kurutuldu (% 70 verim).

IR (ATR,  $\nu/cm^{-1}$ ): 3073, 3061 (C-H<sub>ar</sub>), 1600 (C=N), 1564 (C=C), 1467, 1447 (C=C).

### 3.2.2 Dikloroplatin(II)bipiridin (**K<sub>2</sub>**) Sentezi

Literatüre göre sentezlenmiştir (Şengül 1998, Gümüş et al. 2003a, Tsuji et al. 2013).



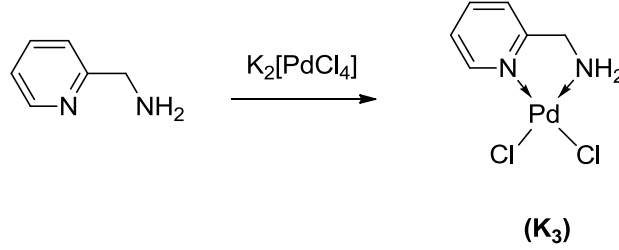
Şekil 3.5 (**K<sub>2</sub>**) sentezi.

Bipiridin'in (1 eq) 2M HCl içerisindeki çözeltisi üzerine  $K_2[PtCl_4]$ 'ün (1 eq) su içerisindeki çözeltisi eklendi. 60 °C'de 6 saat ısıtılarak karıştırıldıktan sonra çözücüsü vakum altında kuruluğa kadar uçuruldu. Elde edilen katı bol MeOH ve eter ile yıkandıktan sonra vakum altında kurutuldu (% 80 verim).

IR (ATR,  $\nu/cm^{-1}$ ): 3076, 3054 (C-H<sub>ar</sub>), 1605 (C=N), 1560 (C=C), 1449 (C=C).

### 3.2.3 Dikloropalladyum(II)aminometilpiridin (**K<sub>3</sub>**) Sentezi

Literatüre göre sentezlenmiştir (Şengül 1998, Gümüş et al. 2003a).



Şekil 3.6 (**K<sub>3</sub>**) sentezi.

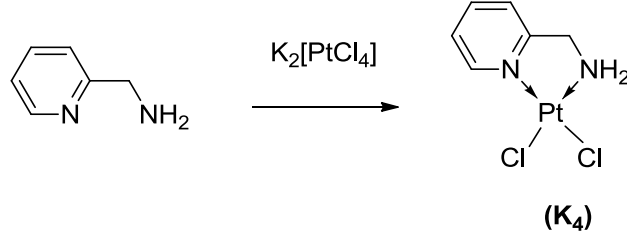
2-aminometilpiridin'in (1 eq) 2M HCl içerisindeki çözeltisi üzerine  $K_2[PdCl_4]$ 'ün (1 eq) su içerisindeki çözeltisi eklendi. Çözelti 4 saat geri soğutucu altında ısıtıldı. Reaksiyon sonunda oluşan sarı-turuncu renkli katı süzülerek ayrıldı, bol su, etanol ve eter ile yıkanarak vakum altında kurutuldu (%86 verim).

IR (ATR,  $\nu/cm^{-1}$ ): 3218 (N-H), 3109,(C-H ar), 1611(C=N), 1581(N-H),1565 (C=C), 1487, 1448 (C=C).

LC-MS (m/z):  $[M + Na]^+ = 308$

### 3.2.4 Dikloroplatin(II)aminometilpiridin (**K<sub>4</sub>**) Sentezi

Literatüre göre sentezlenmiştir (Şengül 1998, Gümüş et al. 2003a).



Şekil 3.7 (**K<sub>4</sub>**) sentezi.

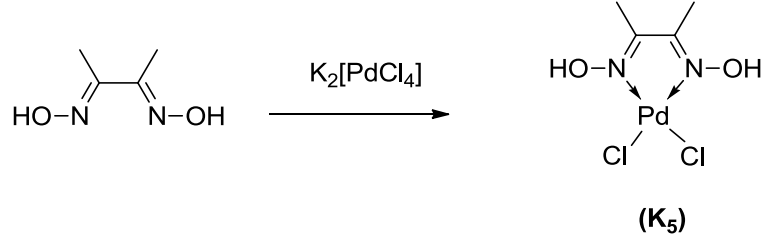
2-aminometilpiridin'in (1 eq) 2M HCl içerisinde çözeltisi üzerine  $[K_2PtCl_4]$ 'ün (1 eq) su içerisindeki çözeltisi eklendi. Çözelti 4 saat geri soğutucu altında ısıtıldı ve oda sıcaklığında çökmeye bırakıldı. Sarı-turuncu renkli katı süzülerek kurutuldu (%92 verim).

IR (ATR,  $\nu/cm^{-1}$ ): 3064 (C-H), 2961(C-H), 1616 (C=N), 1537 (N-H), 1472, 1435 (C=C).

LC-MS (m/z):  $[M - H + K]^+ = 412$

### 3.2.5 Dikloropalladyum(II)dimetilgliksim (**K<sub>5</sub>**) Sentezi

Literatüre göre sentezlenmiştir (Şengül 1998, Gümüş et al. 2003a).



Şekil 3.8 (**K<sub>5</sub>**) sentezi.

Dimetilgliksim'in (1 eq) 2M HCl içerisindeki çözeltisi üzerine  $K_2[PdCl_4]$ 'ün (1 eq) su içerisindeki çözeltisi eklendi. Çözelti 4 saat geri soğutucu altında ısıtıldı. Elde edilen sarı-turuncu renkli katı süzüldü, bol eterle yıkandı ve kurutuldu (%75 verim).

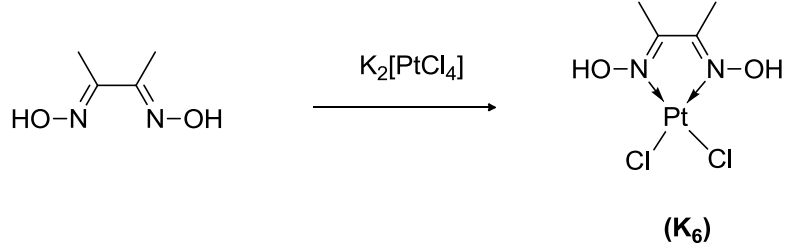
IR (ATR,  $\nu/cm^{-1}$ ): 3302, 3201 (N-OH), 2927 (C-H), 1602 (C=N), 1361 (C-H).

LC-MS (m/z):  $[M - 2H]^+ + 2H_2O = 327$



### 3.2.6 Dikloroplatin(II)dimetilglioksim (**K<sub>6</sub>**) Sentezi

Literatüre göre sentezlenmiştir (Şengül 1998, Gümüş et al. 2003a).



Şekil 3.9 (**K<sub>6</sub>**) sentezi.

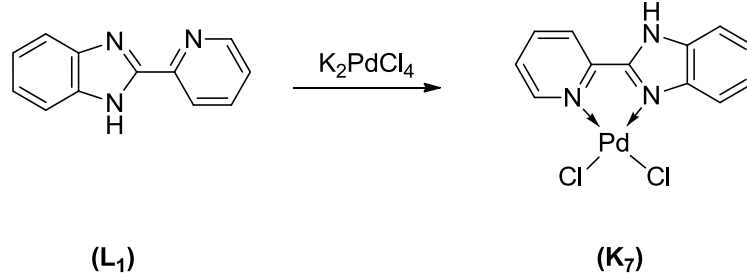
Dimetilglioksim'in (1 eq) 2M HCl içerisindeki çözeltisi üzerine K<sub>2</sub>[PtCl<sub>4</sub>]'ün (1 eq) su içerisindeki çözeltisi eklendi. Çözelti 4 saat geri soğutucu altında ısıtıldı. Elde edilen sarı-turuncu renkli katı süzüldü, bol eterle yıkandı ve kurutuldu (%80 verim).

IR (ATR,  $\nu/\text{cm}^{-1}$ ): 3327, 3252 (N-OH), 2918 (C-H), 1595 (C=N), 1376 (C-H).

LC-MS (m/z):  $[\text{M} + 2\text{Cl}]^+ = 382$ ,  $[\text{M} + 2\text{Cl}]^+ + 2\text{H}_2\text{O} = 417$

### 3.2.7 Benzimidazolpiridinpalladyum(II) (**K<sub>7</sub>**) Sentezi

Literatüre göre sentezlenmiştir (Gümüş 2003, Gümüş et al. 2003b, Casas et al. 2005a).



Şekil 3.10 (**K<sub>7</sub>**) sentezi.

**(L<sub>1</sub>)**'in (1 eq) MeOH (20 mL) içerisinde çözeltisi üzerine  $K_2PdCl_4$  (1 eq) sulu (20 mL) çözeltisi eklendi. 60 °C'de 6 saat ısıtılarak karıştırıldıktan sonra çözücüsü vakum altında kuruluğa kadar uçuruldu. Elde edilen katı bol MeOH ve eter ile yıkandıktan sonra vakum altında kurutuldu (% 92 verim).

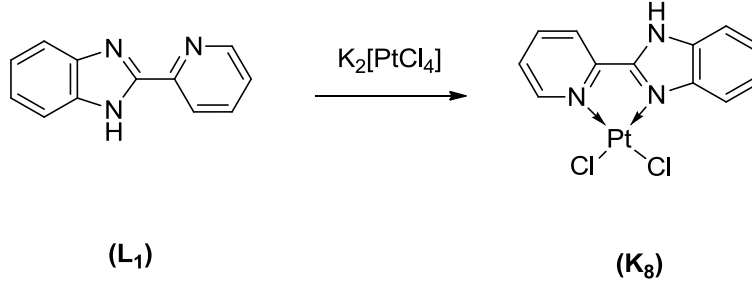
IR (ATR,  $\nu/cm^{-1}$ ): 3165, 3110 (C-H<sub>ar</sub>), 1614, 1592 (C=N), 1485, 1462 (C=C).

<sup>1</sup>H-NMR (dmsO-*d*<sub>6</sub>,  $\delta_{ppm}$ ): 14,95 (s, 1H, N-H), 9,09 (d,  $J = 4,92$  Hz, 1H), 8,68 (d,  $J = 8,34$  Hz, 1H), 8,38 (m, 2H), 7,80 (m, 2H), 7,49 (m, 1H), 7,40 (m, 1H).

LC-MS (m/z):  $[M + Cl]^+ = 335$

### 3.2.8 Benzimidazolpiridinplatin(II) (**K<sub>8</sub>**) Sentezi

Literatüre göre sentezlenmiştir (Gümüş 2003, Gümüş et al. 2003b, Casas et al. 2005a).



Şekil 3.11 (**K<sub>8</sub>**) sentezi.

**(L<sub>1</sub>)**'in (1 eq) MeOH (20 mL) içerisinde çözeltisi üzerine K<sub>2</sub>PtCl<sub>4</sub> (1 eq) sulu (20 mL) çözeltisi eklendi. 60 °C'de 6 saat ısıtılarak karıştırıldıktan sonra çözücüsü vakum altında kuruluğa kadar uçuruldu. Elde edilen katı bol MeOH ve eter ile yıkandıktan sonra vakum altında kurutuldu (% 89 verim).

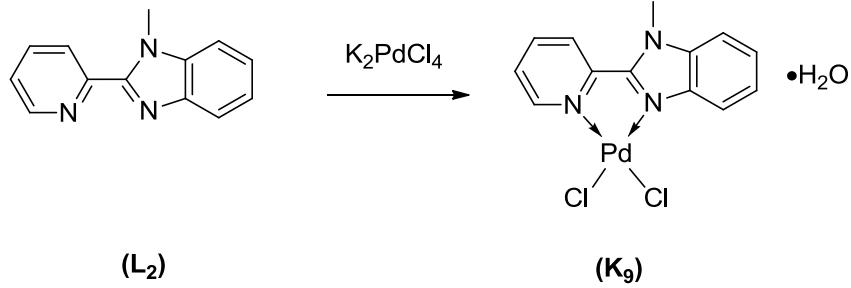
IR (ATR,  $\nu/\text{cm}^{-1}$ ): 3160 (C-H<sub>ar</sub>), 1613, 1591 (C=N), 1461, 1449 (C=C).

<sup>1</sup>H-NMR (dms<sub>o</sub>-d<sub>6</sub>,  $\delta_{\text{ppm}}$ ): 15,0 (s, 1H, N-H), 9,47 (d, 1H,  $J = 5,12$  Hz), 8,80 (d, 1H,  $J = 8,35$  Hz), 8,46 (dd, 1H,  $J = 7,79$  Hz), 8,32 (d, 1H,  $J = 7,10$  Hz), 7,80 (m, 2H), 7,52 (m, 1H), 7,45 (m, 1H).

LC-MS (m/z): [**M** + **3H** + **Na**]<sup>+</sup> = 416, [**M** + **CH<sub>3</sub>CN** + **Na**]<sup>+</sup> = 455

### 3.2.9 *N*-Metilbenzimidazolpiridinpalladyum(II) (**K<sub>9</sub>**) Sentezi

Literatüre göre sentezlenmiştir (Gümüş 2003, Gümüş et al. 2003b, Casas et al. 2005a).



Şekil 3.12 (**K<sub>9</sub>**) sentezi.

(**L<sub>2</sub>**) ligandının (1 eq) 20 mL MeOH içerisindeki çözeltisi üzerine  $K_2PdCl_4$ 'ün (1 eq) sulu (20 mL) çözeltisi eklendi. 60 °C'de 6 saat ısıtılarak karıştırıldıktan sonra çözücüsü vakum altında kuruluğa kadar uçuruldu. Elde edilen katı bol MeOH ve eter ile yıkandıktan sonra vakum altında kurutuldu (% 50 verim).

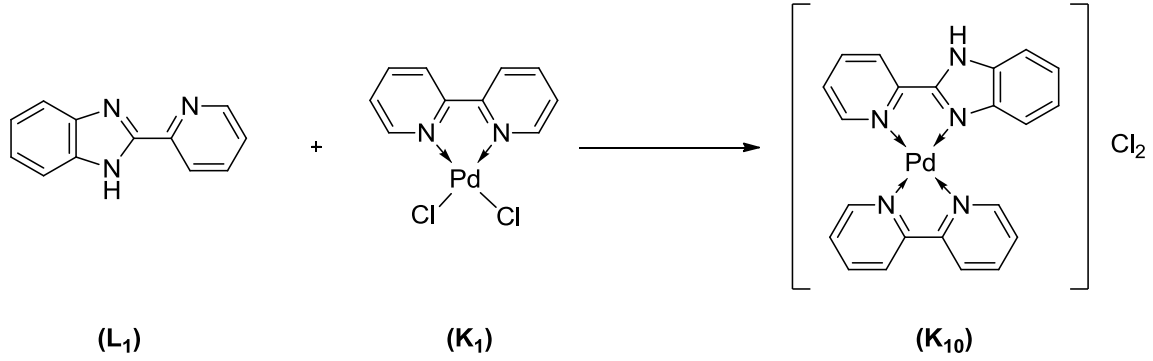
IR (ATR,  $\nu/cm^{-1}$ ): 3132 (C-H<sub>ar</sub>), 2945 (C-H<sub>al</sub>), 1607 (C=N), 1483, 1445 (C=C), 715 (C-H<sub>ar</sub>).

<sup>1</sup>H-NMR (dms-*d*<sub>6</sub>,  $\delta_{ppm}$ ): 9,18 (m, 1H), 8,77 (m, 1H), 8,70 (m, 1H), 8,44 (m, 2H), 8,24 (m, 1H), 7,66 (m, 1H), 7,60 (m, 1H), 4,17 (s, 3H, N-CH<sub>3</sub>).

LC-MS (m/z): [**M** - 2**H**]<sup>+</sup> + H<sub>2</sub>O = 331, [**M** + **H** + **Cl**]<sup>+</sup> = 352

### 3.2.10 Benzimidazolpiridin(bipiridin)palladyum(II) (**K<sub>10</sub>**) Sentezi

Literatüre göre sentezlenmiştir (Gümüş 2003, Gümüş et al. 2003b, Casas et al. 2005a, Guney et al. 2010a).



Şekil 3.15 (**K<sub>10</sub>**) sentezi.

**(L<sub>1</sub>)**'in (1 eq) 20 mL MeOH içerisinde çözeltisi üzerine **(K<sub>1</sub>)**'in 100 mL sıcak su içerisindeki çözeltisi eklendi. Sarı renkli çözelti N<sub>2</sub> ortamında ve geri soğutucu altında yaklaşık 4 saat ısıtılarak karıştırıldı. Sarı-açık yeşil çözelti sıcakken süzüldü ve oda sıcaklığında kristallenmeye bırakıldı. (% 32 verim)

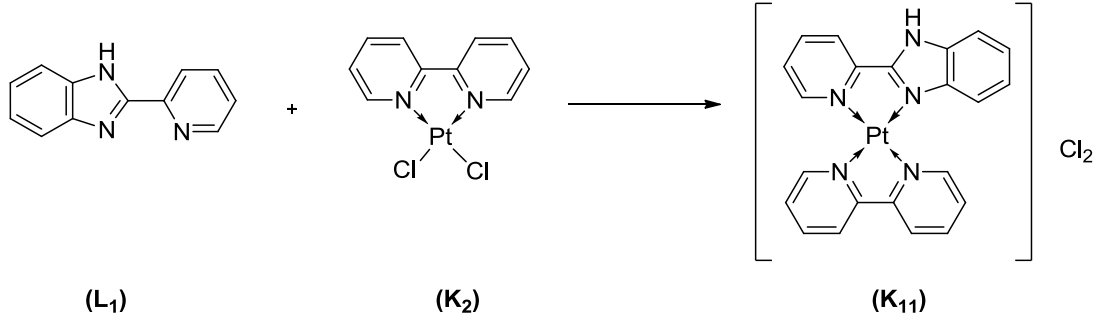
IR (ATR,  $\nu/\text{cm}^{-1}$ ): 3432 (N-H), 3121 (C-H<sub>ar</sub>), 1603, 1569 (C=N), 1499, 1447 (C=C), 763 (C-H<sub>ar</sub>).

<sup>1</sup>H-NMR (dmsO-*d*<sub>6</sub>,  $\delta_{\text{ppm}}$ ): 14,13 (s, 1H, NH), 8,66 (m, 4H), 8,21 (m, 4H), 7,44 (m, 8H).

LC-MS (m/z): [**M - H**]<sup>+</sup> = 456, [**M + K**]<sup>+</sup> = 496

### 3.2.11 Benzimidazolpiridin(bipiridin)platin(II) (**K<sub>11</sub>**) Sentezi

Literatüre göre sentezlenmiştir (Gümüş 2003, Gümüş et al. 2003b, Casas et al. 2005a, Guney et al. 2010a).



Şekil 3.16 (**K<sub>11</sub>**) sentezi.

**(L<sub>1</sub>)**'in (1 eq) 20 mL MeOH içerisinde çözeltisi üzerine **(K<sub>2</sub>)**'in 100 mL sıcak su içerisindeki çözeltisi eklendi. Çözelti azot ortamında ve geri soğutucu altında yaklaşık 4 saat ısıtılarak karıştırıldı. Sarı renkli çözelti sıcakken süzüldü ve homojen çözelti oda sıcaklığında kristallenmeye bırakıldı (%37 verim).

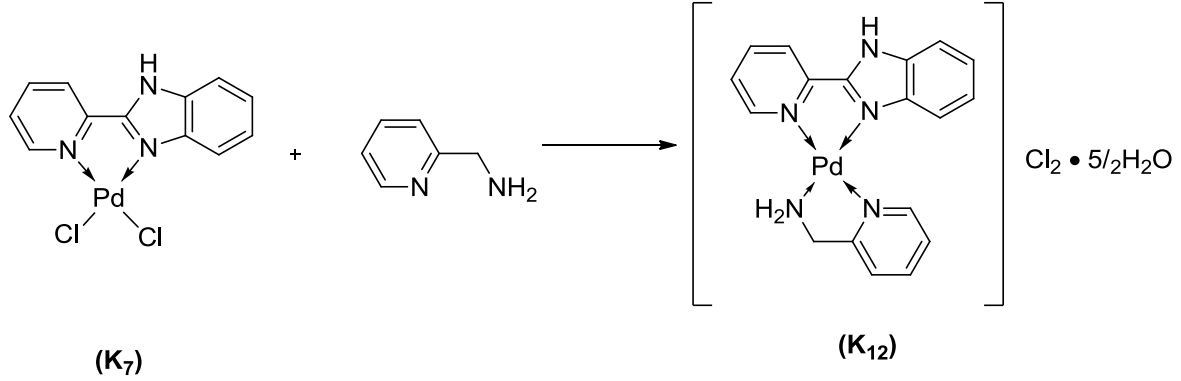
IR (ATR,  $\nu/\text{cm}^{-1}$ ): 3462 (N-H), 3142 (C-H<sub>ar</sub>), 1655, 1611 (C=N), 1454, 1420 (C=C), 741 (C-H<sub>ar</sub>).

<sup>1</sup>H-NMR (dms-*d*<sub>6</sub>,  $\delta_{\text{ppm}}$ ): 14,53 (s, 1H, N-H), 9,37 (d, 1H,  $J = 7,94$  Hz), 9,12 (d, 1H,  $J = 5,38$  Hz), 8,86 (d, 1H,  $J = 4,31$  Hz), 8,71 (d, 3H,  $J = 7,95$  Hz), 8,60 (m, 3H), 8,42 (m, 6H), 8,15 (m, 1H).

LC-MS (m/z):  $[\text{M} - \text{H}]^+ = 545$ ,  $[\text{M} - \text{H} + 2\text{Cl}]^+ = 616$

### 3.2.12 Benzimidazolpiridin(aminometilpiridin)palladyum(II) (**K**<sub>12</sub>) Sentezi

Literatüre göre sentezlenmiştir (Gümüş 2003, Gümüş et al. 2003b, Casas et al. 2005a).



Şekil 3.17 (**K**<sub>12</sub>) sentezi.

(**K**<sub>7</sub>) kompleksinin (1 eq) 100 mL su içerisinde çözeltisi hazırlandı ve üzerine 2-aminometilpiridin'in (1 eq) 20 mL MeOH içerisindeki çözeltisi eklendi. Çözelti 4-6 saat geri soğutucu altında ısıtıldı. Çözelti yoğunlaştırılarak çöktürmeye bırakıldı. (% 26 verim)

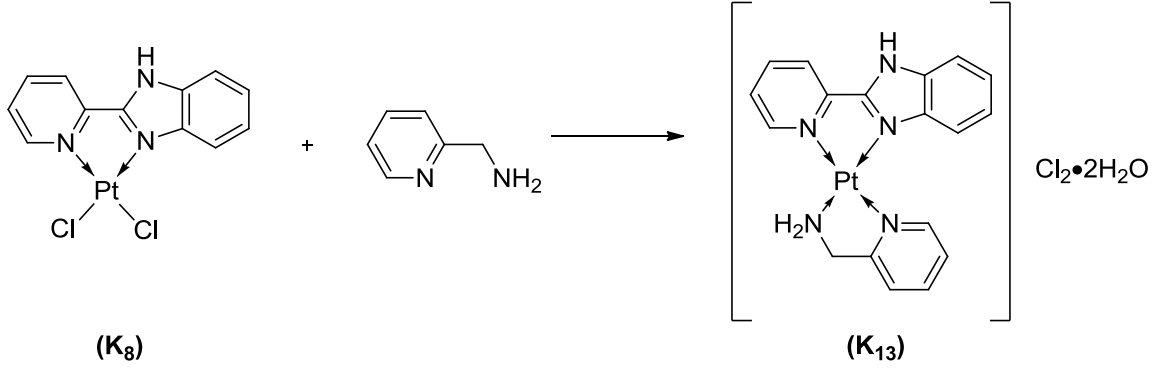
IR (ATR,  $\nu/\text{cm}^{-1}$ ): 3414 (O-H), 3188 (N-H), 3055 (C-H<sub>ar</sub>), 1659, 1615 (C=N), 1448 (C=C), 707 (C-H).

<sup>1</sup>H-NMR (dms-*d*<sub>6</sub>,  $\delta_{\text{ppm}}$ ): 13,95 (s, NH), 9,00 (m, 2H), 8,75 (m, 1H), 8,54 (m, 2H), 8,32 (m, 2H), 8,01 (m, 1H), 7,90 (m, 2H), 7,88 (m, 2H), 4,05 (s, 2H, NH<sub>2</sub>), 3,55 (s, 2H, CH<sub>2</sub>).

LC-MS (m/z): [**M** + **H**]<sup>+</sup> = 410, [**M**]<sup>+</sup> + 5/2H<sub>2</sub>O = 455

### 3.2.13 Benimidazolpiridin(aminometilpiridin)platin(II) (**K<sub>13</sub>**) Sentezi

Literatüre göre sentezlenmiştir (Gümüş 2003, Gümüş et al. 2003b, Casas et al. 2005a).



Şekil 3.18 (**K<sub>13</sub>**) sentezi.

(**K<sub>8</sub>**)'in (1 eq) 100 mL su içerisinde çözeltisi hazırlandı ve üzerine 2-aminometilpiridin'in (1 eq) 20 mL MeOH içerisindeki çözeltisi eklendi. Çözelti oda sıcaklığında 4 saat karıştırıldı ve çökmeye bırakıldı. Elde edilen katı süzüldü ve bol eter ile yıkanarak kurutuldu( % 34 verim).

IR (ATR,  $\nu/\text{cm}^{-1}$ ): 3512 (O-H), 3220 (N-H), 3069 (C-H<sub>ar</sub>), 1609 (C=N), 1460, 1443 (C=C), 757 (C-H<sub>ar</sub>)

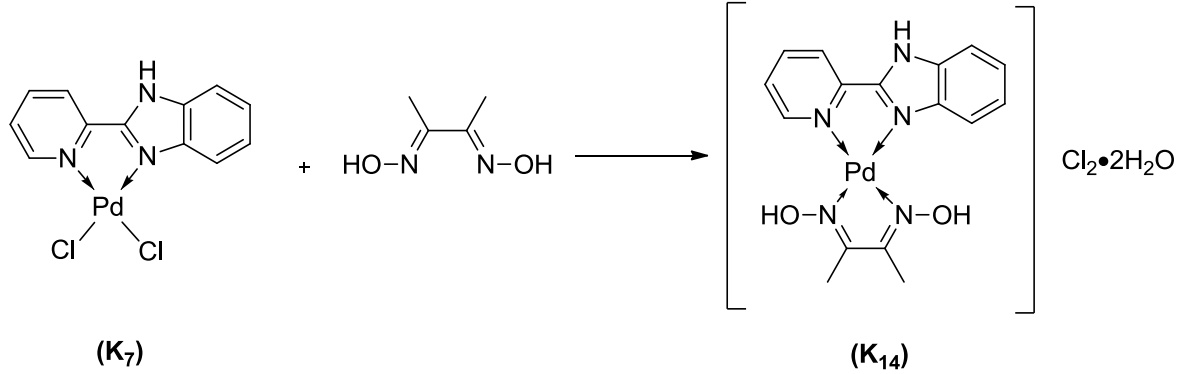
<sup>1</sup>H-NMR (dms<sub>o</sub>-d<sub>6</sub>,  $\delta_{\text{ppm}}$ ): 14,45 (s, 1H, NH), 9,10 (d, 1H,  $J=4,87$  Hz), 8,69 (m, 1H), 8,36 (m, 4H), 7,98 (m, 2H), 7,57 (m, 2H), 7,50 (m, 2H), 4,26 (s, 2H, NH<sub>2</sub>), 3,57 (s, 2H, CH<sub>2</sub>)

LC-MS (m/z) : [**M**]<sup>+</sup> = 498, [**M**]<sup>+</sup> + 2H<sub>2</sub>O = 532



### 3.2.14 Benzimidazolpiridin(dimetilglioksim)palladyum(II) (**K<sub>14</sub>**) Sentezi

Literatüre göre sentezlenmiştir (Gümüs 2003, Guney et al. 2011).



Şekil 3.19 (**K<sub>14</sub>**) sentezi.

(**K<sub>7</sub>**)'nin (1 eq) 100 mL su içerisinde çözeltisi hazırlandı ve üzerine dimetilglioksim'in (1 eq) 20 mL MeOH içerisindeki çözeltisi eklendi. Çözelti 4-6 saat reflaks edildi. Çözelti süzülerek elde edilen katı bol eterle yıkanarak kurutuldu (% 46 verim).

IR (ATR,  $\nu/\text{cm}^{-1}$ ): 3497 (O-H), 3134, 3048 (C-H<sub>ar</sub>), 2949 (C-H), 1609 (C=N), 1537 (C=N), 1486, 1445 (C=C), 1350 (C-H), 947 (N-O).

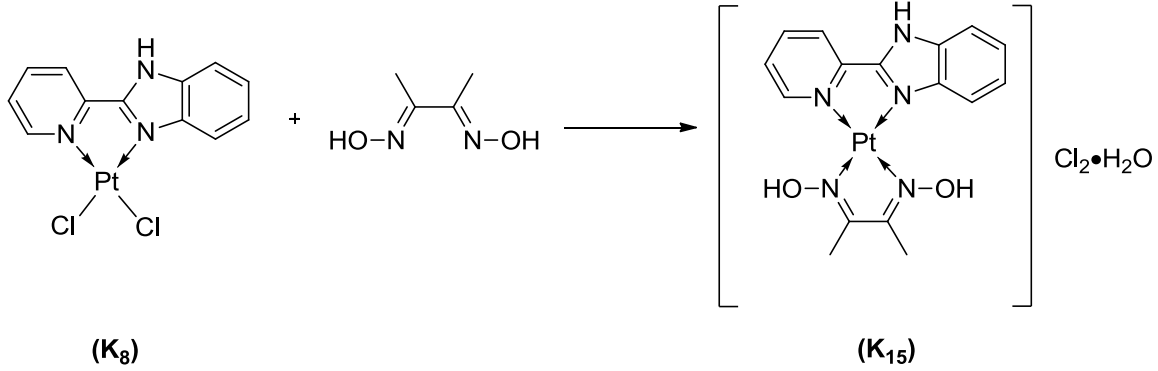
TGA:

Kütle %	Formül	Molekül Ağırlığı
23,1	C <sub>4</sub> H <sub>8</sub> N <sub>2</sub> O <sub>2</sub> (dimetilglioksim)	121
37,6	C <sub>12</sub> H <sub>9</sub> N <sub>3</sub> ( <b>L<sub>1</sub></b> )	195
39,7	PdCl <sub>2</sub> O <sub>2</sub>	208

LC-MS (m/z): [**M**]<sup>+</sup> + H<sub>2</sub>O = 435, [**M** + 2Cl]<sup>+</sup> + 2H<sub>2</sub>O = 524, [**M** + 2Cl]<sup>+</sup> + 2H<sub>2</sub>O + CH<sub>3</sub>OH = 556

### 3.2.15 Benzimidazolpiridin(dimetilglioksim)platin(II) (**K<sub>15</sub>**) Sentezi

Literatüre göre sentezlenmiştir (Gümüs 2003, Guney et al. 2011).



Şekil 3.20 (**K<sub>15</sub>**) sentezi.

(**K<sub>8</sub>**) kompleksinin (1 eq) su içerisindeki çözeltisi üzerine dimetilglioksim'in (1 eq) MeOH içerisindeki çözeltisi eklendi ve 4 saat geri soğutucu altında ısıtılarak karıştırıldı. Çözelti süzülde elde edilen katı bol su ve eter ile yıkanarak kurutuldu (% 35 verim).

IR (ATR,  $\nu/\text{cm}^{-1}$ ): 3550 (OH), 3162, 3103 (C-H<sub>ar</sub>), 2923 (C-H<sub>al</sub>), 1613, 1561 (C=N), 1494, 1449 (C=C), 1325(C-H), 993(N-O), 750(C-H).

<sup>1</sup>H-NMR (dms<sub>o</sub>-d<sub>6</sub>,  $\delta_{\text{ppm}}$ ): 15,14 (s, 1H, NH), 12,91 (s, 2H, OH), 9,48 (d, 1H,  $J = 5,12$ ), 8,80 (d, 1H,  $J = 8,35$ ), 8,47 (m, 1H), 8,32 (m, 1H), 7,82 (m, 2H), 7,53 (m, 1H), 7,45 (m, 1H), 3,25 (s, 6H).

TGA :

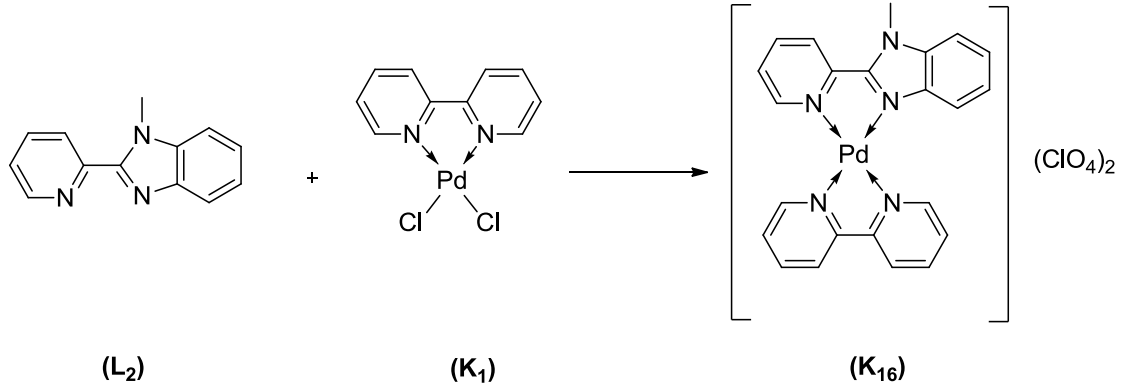
Kütle %	Formül	Molekül Ağırlığı
20,3	C <sub>4</sub> H <sub>8</sub> N <sub>2</sub> O <sub>2</sub> (dimetilglioksim)	120
32,9	C <sub>12</sub> H <sub>9</sub> N <sub>3</sub> ( <b>L<sub>1</sub></b> )	195
%46,8	PtCl <sub>2</sub> O	278

LC-MS (m/z): [**M** + 2**H**]<sup>+</sup> = 508, [**M** + 2**H** + 2**Cl**]<sup>+</sup> + H<sub>2</sub>O = 596



### 3.2.16 *N*-Metilbenzimidazol(bipiridin)palladyum(II) (**K<sub>16</sub>**) Sentezi

Literatüre göre sentezlenmiştir (Gümüş 2003, Gümüş et al. 2003b, Casas et al. 2005a, Guney et al. 2010a).



Şekil 3.21 (**K<sub>16</sub>**) sentezi.

**(L<sub>2</sub>)**'nin (1 eq) 20 mL MeOH içerisindeki çözeltisi üzerine **(K<sub>1</sub>)**'nin (1 eq) su içerisindeki çözeltisi eklendi. Çözelti 4-6 saat geri soğutucu altında ısıtılarak karıştırıldı. Daha sonra çözelti üzerine  $\text{NaClO}_4$ 'ün doymuş çözeltisi eklenerek çöktürme yapıldı. Oluşan sarı renkli katı süzülerek ayrıldı ve vakum altında kurutuldu (% 38 verim).

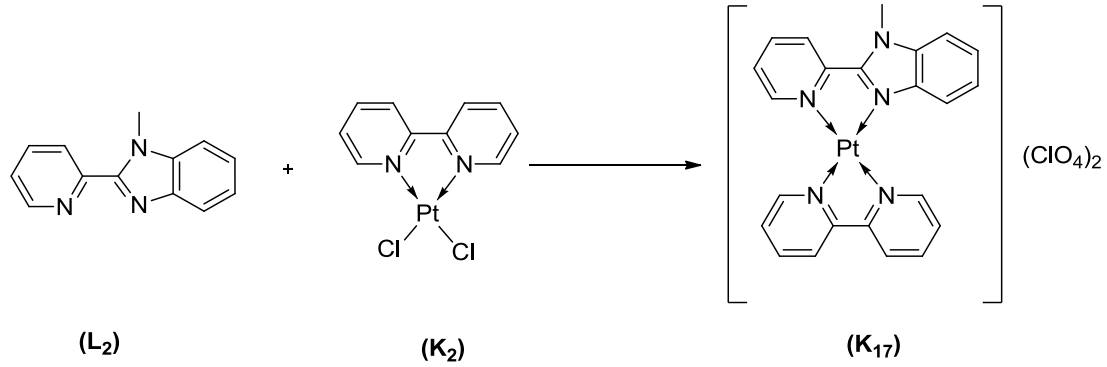
IR (ATR,  $\nu/\text{cm}^{-1}$ ): 3087 (C-H<sub>ar</sub>), 2914 (C-H<sub>al</sub>), 1604 (C=N), 1449(C=C), 1075 ( $\text{ClO}_4$ ), 722 (C-H).

$^1\text{H-NMR}$  ( $\text{dmsO-}d_6$ ,  $\delta_{\text{ppm}}$ ): 9,52 (m, 2H), 9,37 (m, 1H), 9,21 (m, 2H), 8,97 (m, 4H), 8,67 (m, 4H), 8,30 (m, 4H), 4,68 (s, 3H, N-CH<sub>3</sub>).

LC-MS ( $m/z$ ):  $[\text{M} - 2\text{H}]^+ = 469$ ,  $[\text{M}]^+ + 2\text{H}_2\text{O} = 507$

### 3.2.17 *N*-metilbenzimidazolpiridin(bipiridin)platin(II) (**K<sub>17</sub>**) Sentezi

Literatüre göre sentezlenmiştir (Gümüş 2003, Gümüş et al. 2003b, Casas et al. 2005a, Guney et al. 2010a).



Şekil 3.22 (**K<sub>17</sub>**) sentezi.

**(L<sub>2</sub>)**'nin (1 eq) 20 mL MeOH içerisindeki çözeltisi üzerine **(K<sub>2</sub>)**'nin (1 eq) su içerisindeki çözeltisi eklendi. Çözelti 4-6 saat geri soğutucu altında ısıtılarak karıştırıldı. Daha sonra çözelti üzerine NaClO<sub>4</sub>'ün doymuş çözeltisi eklenerek çöktürme yapıldı. Oluşan sarı renkli katı süzülerek ayrıldı ve vakum altında kurutuldu (% 36 verim).

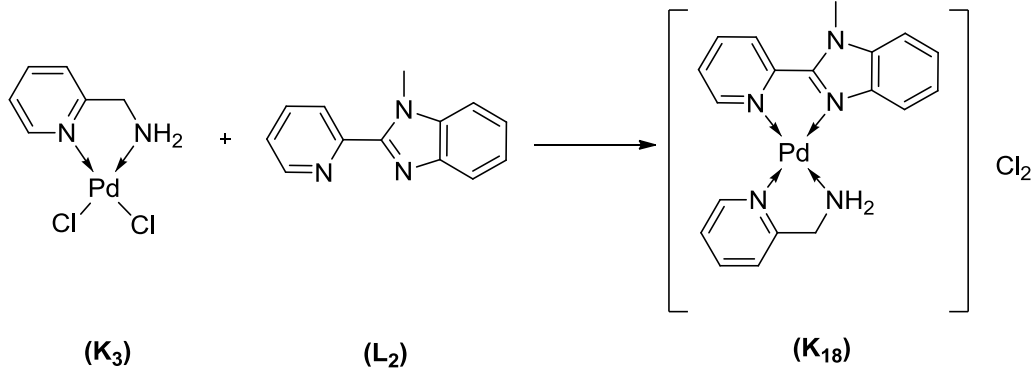
IR (ATR,  $\nu/\text{cm}^{-1}$ ): 3100 (C-H<sub>ar</sub>), 2922 (C-H<sub>al</sub>), 1611 (C=N), 1460, 1448 (C=C), 1067 (ClO<sub>4</sub>), 737 (C-H<sub>ar</sub>).

<sup>1</sup>H-NMR (dms-*d*<sub>6</sub>,  $\delta_{\text{ppm}}$ ): 9,90 (d, 2H), 9,75 (m, 4H), 9,57 (m, 1H), 9,25 (m, 1H), 9,17 (m, 1H), 9,03 (m, 1H), 8,80 (m, 2H), 8,67 (m, 1H), 8,43 (m, 1H), 8,30 (m, 1H), 8,15 (m, 1H), 4,81 (s, 3H, N-CH<sub>3</sub>).

LC-MS (m/z): [**M**]<sup>+</sup> = 560, [**M** + ClO<sub>4</sub>]<sup>+</sup> = 659

### 3.2.18 *N*-metilbenzimidazopiridin(aminometilpiridin)palladyum(II) (**K<sub>18</sub>**) Sentezi

Literatüre göre sentezlenmiştir (Gümüş 2003, Gümüş et al. 2003b, Casas et al. 2005a).



Şekil 3.23 (**K<sub>18</sub>**) sentezi.

**(L<sub>2</sub>)**'nin (1 eq) MeOH içerisindeki çözeltisi üzerine **(K<sub>3</sub>)** kompleksinin (1 eq) su içerisindeki çözeltisi eklendi. Çözelti geri soğutucu altında 80 °C'de 4 saat ısıtıldı ve oda sıcaklığında çöktürmeye bırakıldı. Çözelti süzüldü ve elde edilen gri-sarı renkli katı vakum altında kurutuldu (% 27 verim).

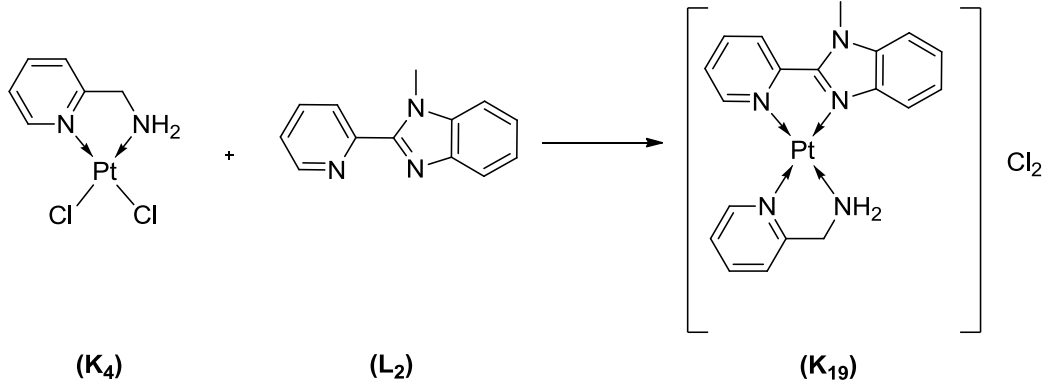
IR (ATR,  $\nu/\text{cm}^{-1}$ ): 3293, 3243 (N-H), 3077 (C-H<sub>ar</sub>), 2940 (C-H<sub>al</sub>), 1615 (C=N), 1531 (N-H), 1452, 1435 (C=C), 724 (C-H).

<sup>1</sup>H-NMR (dms<sub>o</sub>-*d*<sub>6</sub>,  $\delta_{\text{ppm}}$ ): 8,47 (m, 8H), 8,37 (m, 4H), 4,25 (s, 3H, N-CH<sub>3</sub>), 3,78 (s, 2H, NH<sub>2</sub>), 3,20 (s, 2H, CH<sub>2</sub>).

LC-MS (m/z): [M + H + 2Cl]<sup>+</sup> = 495

### 3.2.19 *N*-Metilbenzimidazolpiridin(aminometilpiridin)platin(II) (**K<sub>19</sub>**) Sentezi

Literatüre göre sentezlenmiştir (Gümüş 2003, Gümüş et al. 2003b, Casas et al. 2005a).



Şekil 3.24 (**K<sub>19</sub>**) sentezi.

(**L<sub>2</sub>**)'nin (1 eq) MeOH içerisindeki çözeltisi üzerine (**K<sub>4</sub>**) kompleksinin (1 eq) su içerisindeki çözeltisi eklendi. Çözelti geri soğutucu altında 80 °C'de 4 saat ısıtılarak karıştırıldı ve oda sıcaklığında çöktürmeye bırakıldı. Çözelti süzüldü ve elde edilen katı vakum altında kurutuldu (% 23 verim).

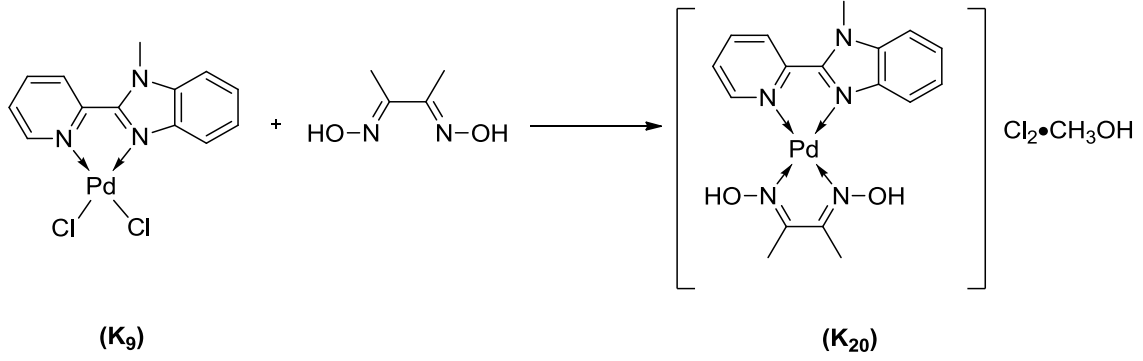
IR (ATR,  $\nu/\text{cm}^{-1}$ ): 3134 (N-H), 3071 (C-H<sub>ar</sub>), 2952 (C-H<sub>al</sub>), 1610 (C=N), 1538 (N-H), 1487 (C=C), 1456 (C=C), 715 (C-H).

<sup>1</sup>H-NMR (dms-*d*<sub>6</sub>,  $\delta_{\text{ppm}}$ ): 8,75 (m, 4H), 8,13 (m, 6H), 7,40 (m, 2H), 4,44 (s, 3H, N-CH<sub>3</sub>), 4,10 (s, 2H, NH<sub>2</sub>), 3,34 (s, 2H, CH<sub>2</sub>).

LC-MS (m/z): [M + 2Cl]<sup>+</sup> = 583

### 3.2.20 *N*-Metilbenzimidazolpiridin(dimetilgliksim)palladyum(II) (**K<sub>20</sub>**) Sentezi

Literatüre göre sentezlenmiştir (Gümüş 2003, Gümüş et al. 2003b, Casas et al. 2005a).



Şekil 3.25 (**K<sub>20</sub>**) sentezi.

**(K<sub>9</sub>)**'un (1 eq) su içerisindeki çözeltisi üzerine dimetilgliksim ligandının (1 eq) 20 mL MeOH içerisindeki çözeltisi eklendi. Reaksiyon sonunda elde edilen turuncu renkli katı süzülerek kurutuldu (% 32 verim).

IR (ATR,  $\nu/\text{cm}^{-1}$ ): 3541 (OH), 3132, 3042 (C-H), 2953 (C-H), 1607 (C=N), 1545 (C=N), 1484 (C=C), 1455 (C=C), 1349 (C-H), 941 (N-O), 725 (C-H).

TGA :

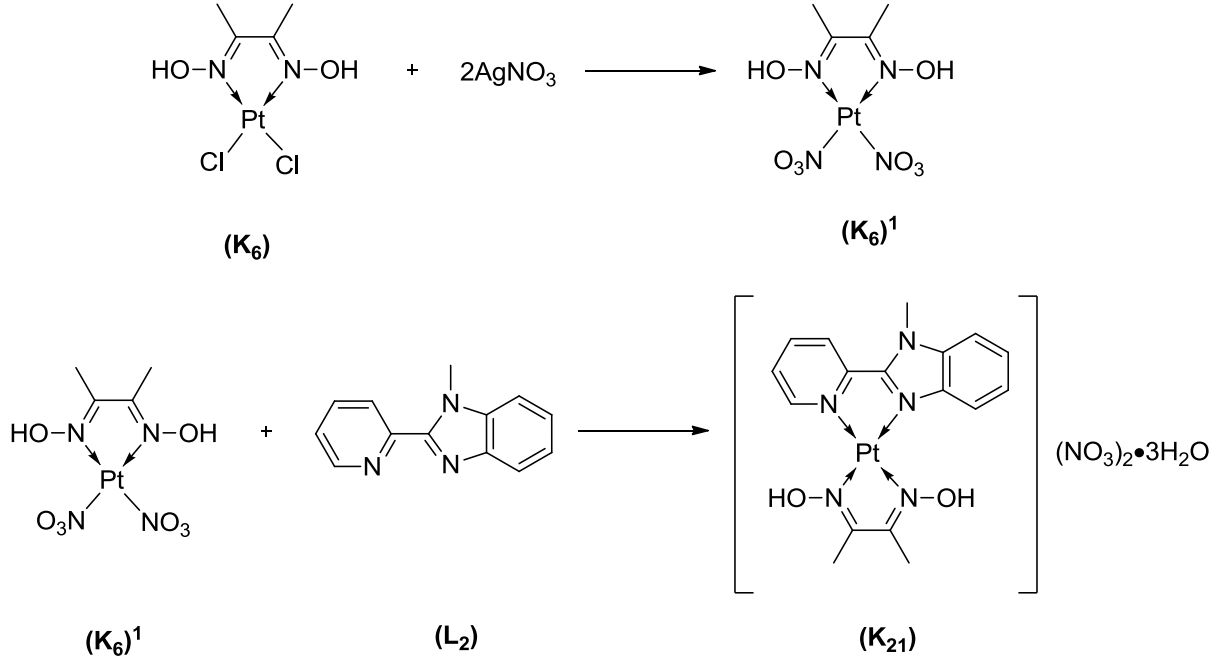
Kütle %	Formül	Molekül Ağırlığı
55,5	C <sub>13</sub> H <sub>11</sub> N <sub>3</sub> ( <b>L<sub>2</sub></b> ) + C <sub>4</sub> H <sub>8</sub> N <sub>2</sub> O <sub>2</sub>	325
44,5	PdCl <sub>2</sub> O <sub>6</sub>	272

LC-MS (m/z): [**M**]<sup>+</sup> = 431, [**M** + 2Cl + Na]<sup>+</sup> = 525, [**M** + 2Cl + Na]<sup>+</sup> + CH<sub>3</sub>OH = 557



### 3.2.21 *N*-metilbenzimidazolpiridin(dimetilglioksim)platin(II) (**K<sub>21</sub>**) Sentezi

Literatüre göre sentezlenmiştir (Guney et al. 2010b)



Şekil 3.26 (**K<sub>21</sub>**) sentezi.

**(K<sub>6</sub>)** kompleksinin (1 eq) sulu çözeltisi üzerine AgNO<sub>3</sub>'ün (2 eq) sulu çözeltisi eklendi ve 70°C'de 24 saat karıştırıldı. Reaksiyon sonunda oluşan beyaz renkli katı süzülerek uzaklaştırıldı. Çözelti yoğunlaştırıldı ve üzerine **(L<sub>2</sub>)**'nin (1 eq) 20 mL MeOH içerisindeki çözeltisi eklendi. Çözelti oda sıcaklığında 4 saat karıştırıldı ve daha sonra yoğunlaştırılarak elde edilen katı vakum altında kurutuldu (% 23 verim).

IR (ATR,  $\nu/\text{cm}^{-1}$ ): 3489 (O-H), 3134, 3100 (C-H), 2922 (C-H), 1611 (C=N) 1545 (C=N), 1460, 1448 (C=C), 1375 (C-H), 987 (N-O).

<sup>1</sup>H-NMR (dms<sub>o</sub>-d<sub>6</sub>,  $\delta_{\text{ppm}}$ ): 12,71 (s, 2H, OH), 9,68 (m, 2H), 8,81 (m, 2H), 8,44 (m, 1H), 8,27 (m, 1H), 8,02 (m, 2H), 4,34 (s, 2H, N-CH<sub>3</sub>), 3,31 (s, 6H, CH<sub>3</sub>).

LC-MS (m/z): [**M** + **2H** + **2NO<sub>3</sub>**]<sup>+</sup> = 647

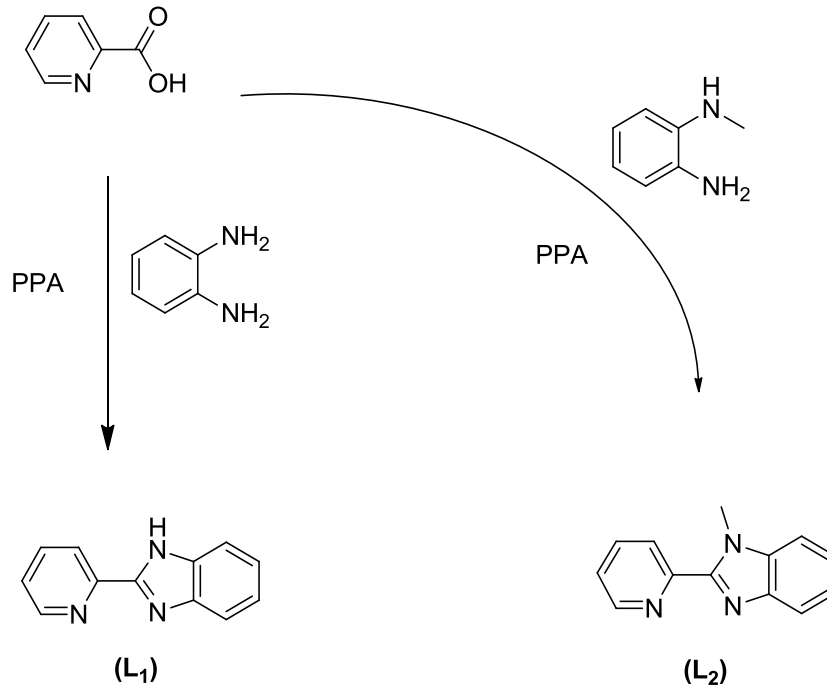
## BÖLÜM 4

### SONUÇ VE DEĞERLENDİRMELER

Bu çalışmada benzimidazol türevleri ile bunların platin(II) ve ,palladyum(II) metal iyonları ile verdiği kare düzlem kompleksler sentezlenmiş, daha sonra bu komplekslerin *N*- donör ligandlar olan 2,2'-bipiridin, 2-aminometipiridin ve dimetilglioksim ligandları ile reaksiyonu sonucu katyonik ve nötral komplekslerin sentezi ve karakterizasyonu yapılmış, literatüre kazandırılmıştır. Sentezlenen maddeler biyolojik olarak aktif maddeler olduklarından ileriki dönem çalışmaları için bir temel oluşturmaktadırlar. Bu amaçla biyolojik aktiviteye sahip olan benzimidazol, piridin, bipiridin ve oksim yapılarının anti kanser, anti-HIV gibi farmakolojik özelliklerinden dolayı ilaç sentezleri için başlangıç ya da ara ürün olarak kullanılabilir olan yapılardır (Roth et al. 1997, Porcari et al. 1998). Ayrıca fotofizik ve fotokimyasal özellikleri değerlendirilebilir (Henry and Hoffman 1979). Sentezlenen bu maddeler organik, anorganik, endüstriyel ve biyokimyanın birçok alanında değişik amaçlarla kullanılabilir (Şimşekyılmaz 2007).

Yaptığımız çalışmada elde edilen katyonik ve nötral platin(II) ve palladyum(II) kompleksleri kare düzlem geometride olduklarından DNA zincirine interkalasyon yapabilecek özelliğe sahiptirler. Yine sentezlenen bu metal komplekslerinin biyolojik aktivitesi ve DNA ile olan etkileşimleri çalışılabilir.

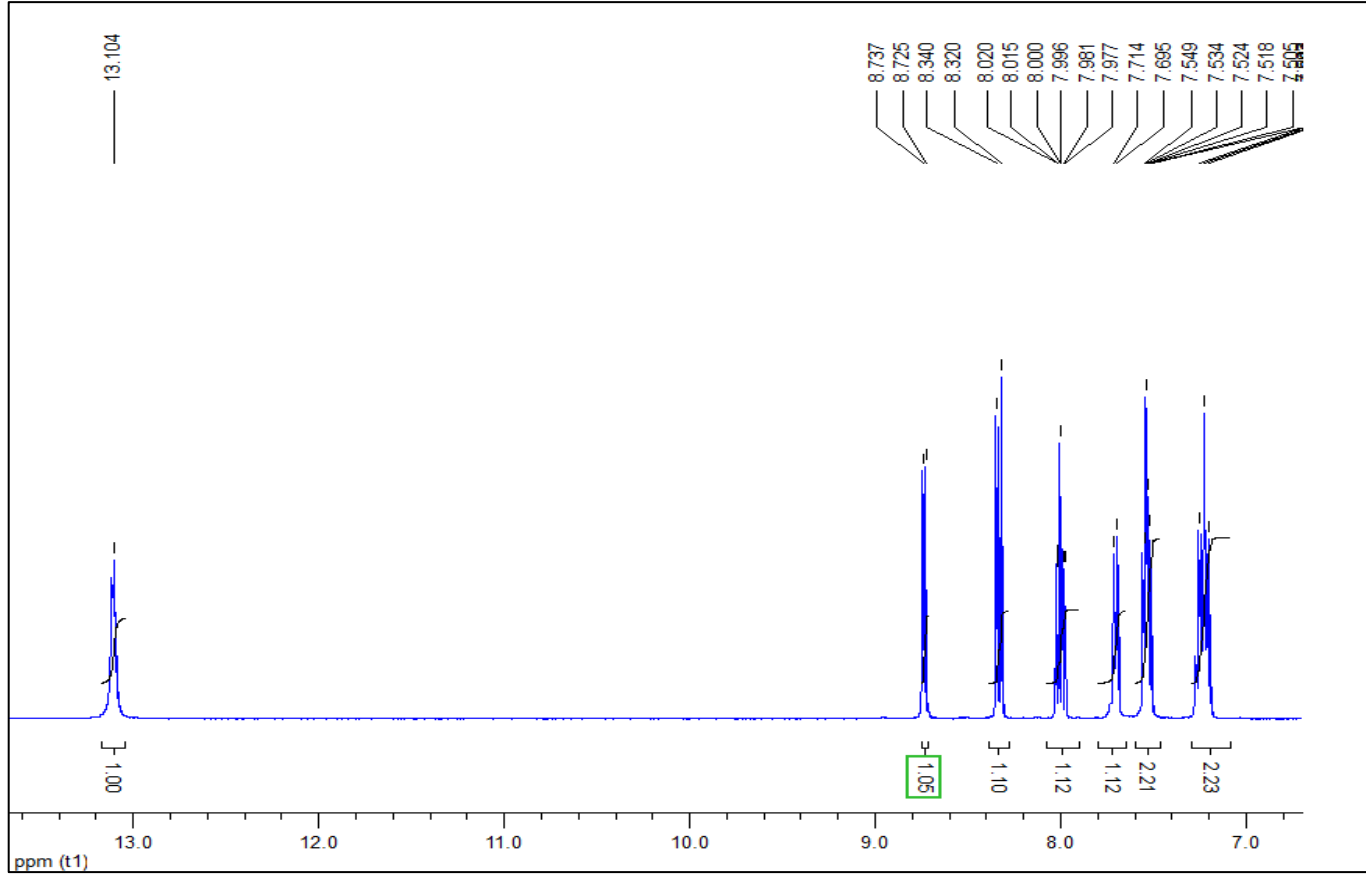
## 4.1 LİGANDLAR



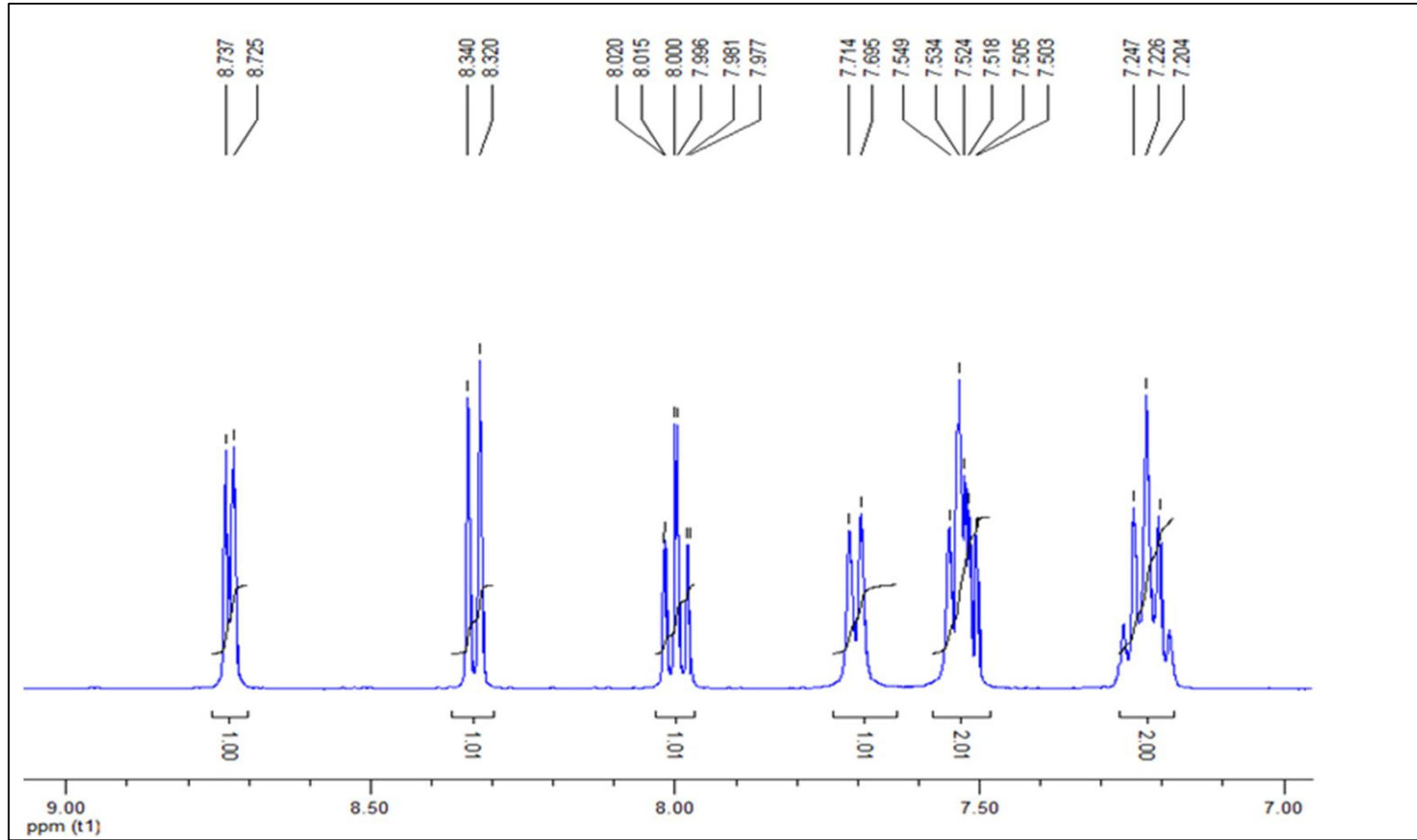
Şekil 4.1 Ligand sistemi ve türevlerinin sentez şeması.

#### 4.1.1 2-(piridin-2-il)-1H-benzimidazol (**L<sub>1</sub>**)

Literatüre göre sentezlenen beyaz renkli ligandın erime noktası 220°C olarak bulunmuştur ve literatürle uyum göstermektedir (Addison and Burke 1981). IR spektrumunda (Şekil: B.1) ; 3400 cm<sup>-1</sup> civarında karakteristik olan amin piki moleküller arası H bağından dolayı gözlenmemektedir. 3057 cm<sup>-1</sup>'de gözlemlenen aromatik C-H bağları literatürle örtüşmektedir. Spektrumda başlangıç maddesi olan pikolonik asite ait 3400 cm<sup>-1</sup>'deki OH ve 1700 cm<sup>-1</sup> civarındaki C=O piklerinin kaybolduğu görülmektedir. İmidazol yapısı için karakteristik olan C=N bağına ait pik 1593 cm<sup>-1</sup> gözlenmektedir (Arslan and Algül 2008). Bu da imidazol yapısının elde edildiğini göstermektedir. 740 cm<sup>-1</sup>'de gözlenen pik de halka dışı gerilmelerden kaynaklanan aromatik C-H bağına aittir (Arslan and Algül 2008). 1568 ve 1440 cm<sup>-1</sup>'de gözlenen pikler de C=C bağından kaynaklanmakta ve elde edilmek istenen ürünün yapısı ile örtüşmektedir. Kütle spektrumu (Şekil: A.1) incelendiğinde (**L<sub>1</sub>**)'e ait m/z [**M + H**]<sup>+</sup> = 196 moleküler iyon piki görülmektedir. Ayrıca m/z 413 piki [**2M + Na**]<sup>+</sup> aittir ve yapının moleküler arası H bağından dolayı dimerleştiğini göstermektedir (Sengul et al. 2011b). <sup>1</sup>H-NMR spektrumunda (Şekil: 4.2) 13,1 ppm' de 1 protonluk singlet olarak görülen pik imidazol halkasının azot atomuna ait protonun varlığını göstermektedir. Piridin halkasının orto pozisyonundaki protonu imin azotunun elektron çekiciliğinden dolayı daha düşük alana kayarak 8,73 ppm' de dublet verir. Piridin halkasına ait diğer protonlar sırasıyla 8,33 ppm' de dublet ve 7,99 ppm' de triplet, 7,70 ppm' de dublet olarak görülmektedir. Benzimidazol halkasına ait protonlar ise 7,52 ppm' de multipler ve 7,22 ppm' de triplet olarak rezonansa gelmektedir. <sup>1</sup>H-NMR spektrumundaki proton sayısı elde edilmek istenilen yapının proton sayısı ile uyum göstermektedir bu da yapının doğruluğunu ispatlamaktadır.



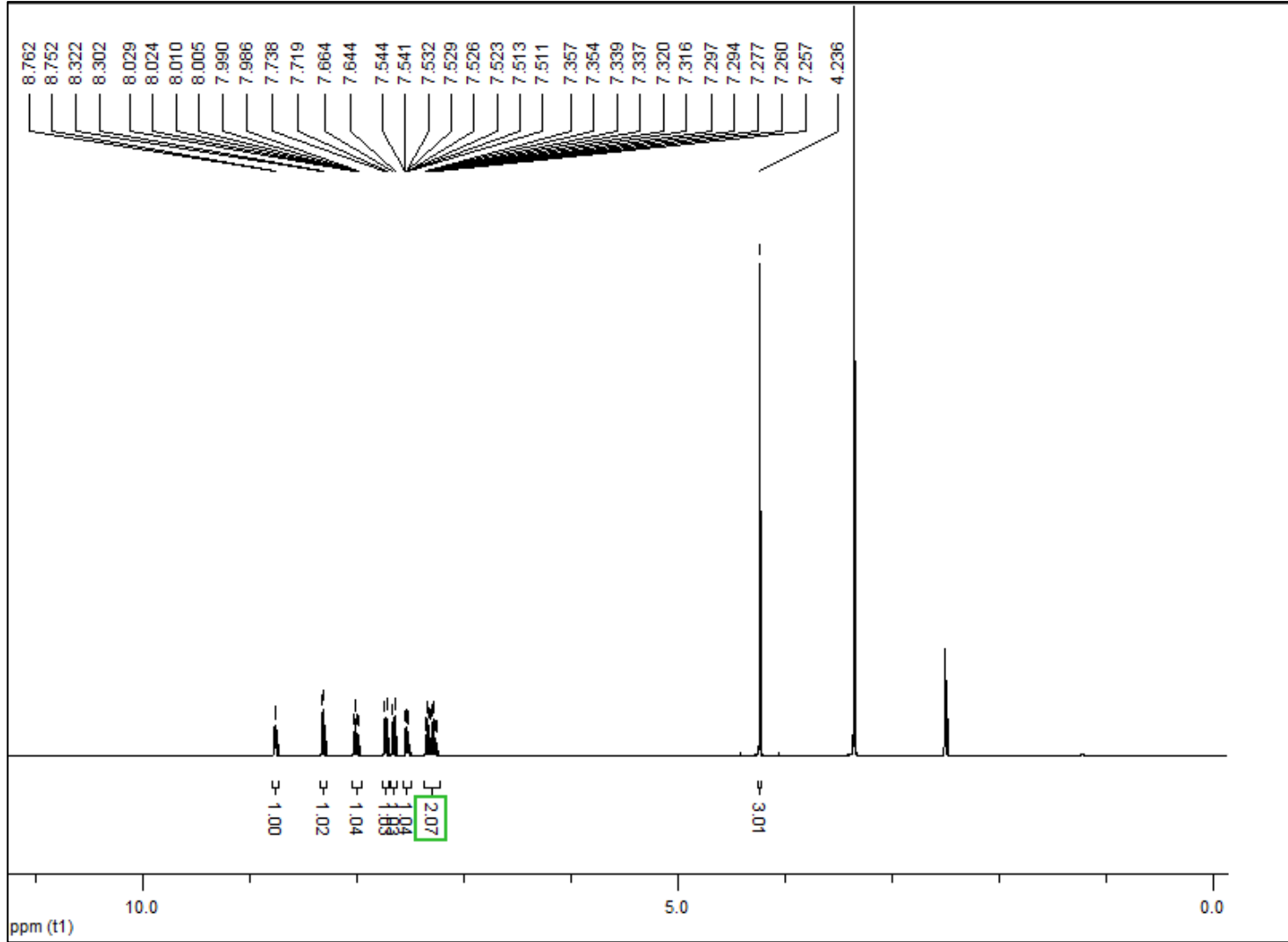
Şekil 4.2 ( $\text{L}_1$ )  $^1\text{H-NMR}$  spektrumu



Şekil 4.3 (L<sub>1</sub>)  $^1\text{H-NMR}$  spektrumunda aromatik bölgenin açık gösterimi

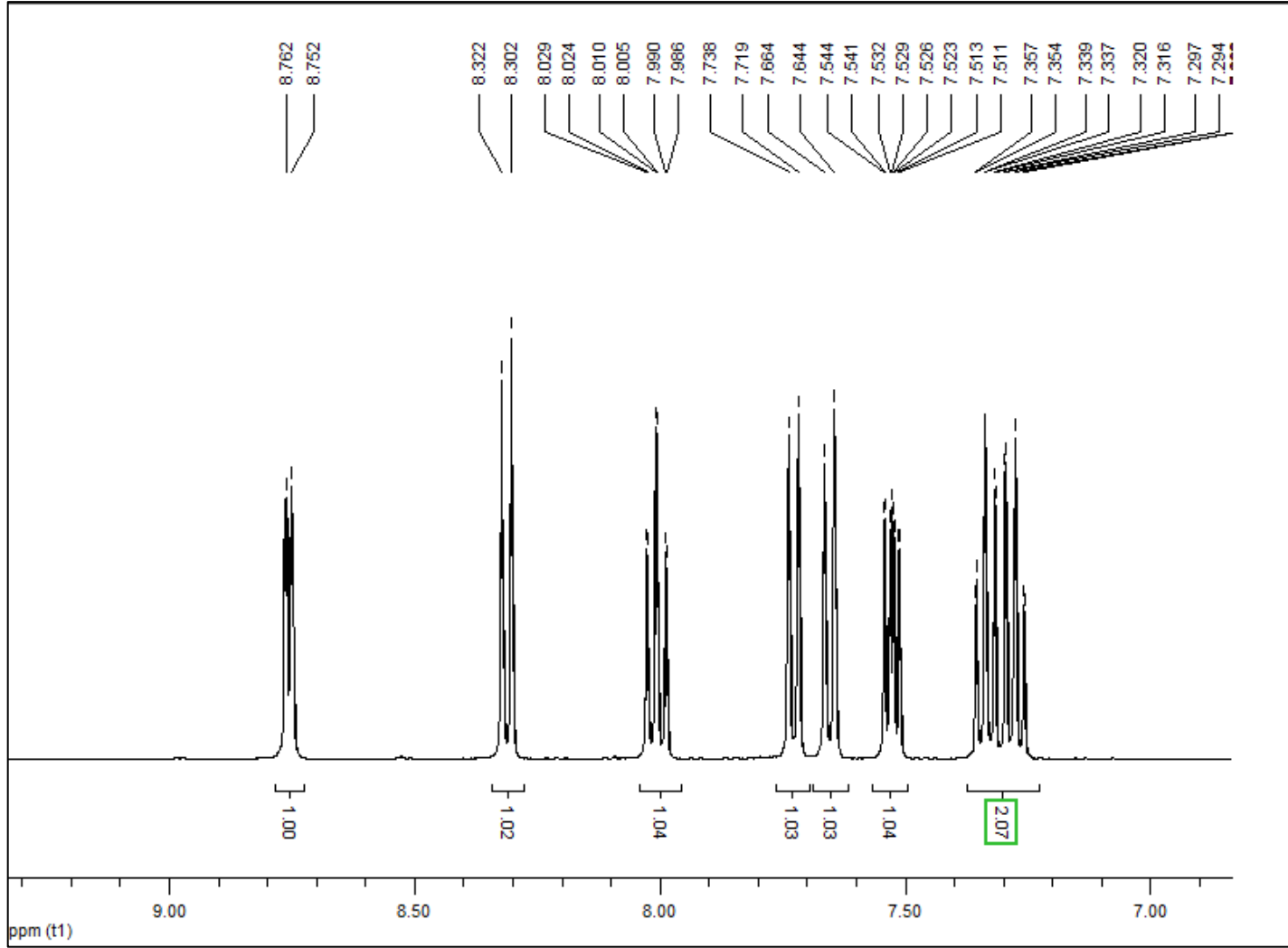
#### 4.1.2 1-Metil-2-(piridin-2-il)-1H-benzimidazol sentezi (L<sub>2</sub>)

Literatüre göre yapılan sentez sonucu elde edilen kırmızı renkli ligandın erime noktası 58°C olarak bulunmuştur ve literatürle uyum göstermektedir (Addison et al. 1983). IR spektrumunda (Şekil: B.2) başlangıç maddesi olan pikolonik asite ait 3400 cm<sup>-1</sup>'deki OH ve 1700 cm<sup>-1</sup> civarındaki C=O piklerinin kaybolduğu görülmektedir. İmidazol yapısı için karakteristik olan C=N bağına ait pik 1591 cm<sup>-1</sup> gözlenmektedir (Arslan and Algül 2008). Spektrumda 3048 cm<sup>-1</sup>'de aromatik C-H gerilmelerinden kaynaklanan pik görülmektedir (Arslan and Algül 2008, Sengul et al. 2010). 2928 cm<sup>-1</sup>'de gözlenen pik ise alifatik C-H yapısından kaynaklanmakta ve imidazol halkasındaki azot atomuna bağlı metil grubunun varlığını göstermektedir (Sengul et al. 2010). 750 cm<sup>-1</sup>'de gözlenen pik de halka dışı gerilmelerden kaynaklanan aromatik C-H bağlarına ait piktir (Arslan and Algül 2008). IR spektrumuna ait pikler elde edilmek istenilen yapı ile uyum göstermektedir. Kütle spektrumu incelendiğinde (Şekil: A.2) [M + H]<sup>+</sup>'ye ait m/z 210 moleküler iyon piki görülmektedir. Ayrıca m/z 441 [2M + Na]<sup>+</sup> ye aittir ve yapının dimerleştiğini göstermektedir (Sengul et al. 2011b). <sup>1</sup>H-NMR spektrumu incelendiğinde (Şekil: 4.4) yüksek alanda 4,24 ppm'de gözlenen 3 protonluk singlet imidazol halkasındaki azot atomuna bağlı metil grubundan kaynaklanmakta ve yapıyı doğrulamaktadır. Piridin halkasının orto pozisyonundaki proton imin azotunun elektron çekiciliğinden dolayı daha düşük alana kayarak 8,75 ppm' de dublet verir. Piridin halkasına ait diğer protonlar 8,31 ppm'de dubletin dubleti, 8,05 ppm'de multipler ve 7,72 ppm'de multipler olarak pik vermektedir. Benzimidazol halkasına ait protonlar 7,65 ppm'de dublet, 7,53 ppm'de multipler ve 7,30 ppm'de multipler olarak görülmektedir. <sup>1</sup>H-NMR spektrumundaki proton sayısı elde edilmek istenilen yapının proton sayısı ile uyum göstermektedir bu da yapının doğruluğunu ispatlamaktadır.



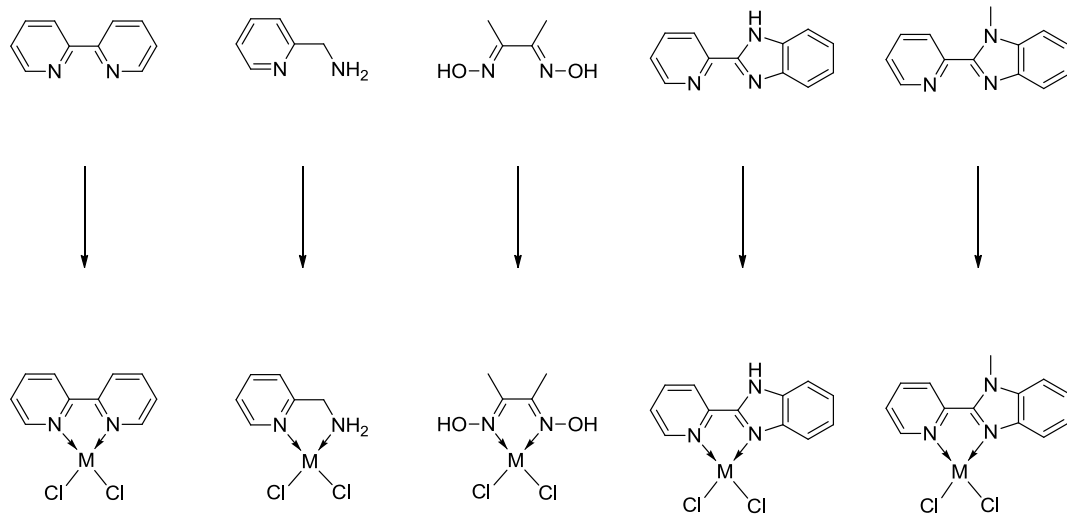
Şekil 4.4 ( $\text{L}_2$ )  $^1\text{H-NMR}$  spektrumu



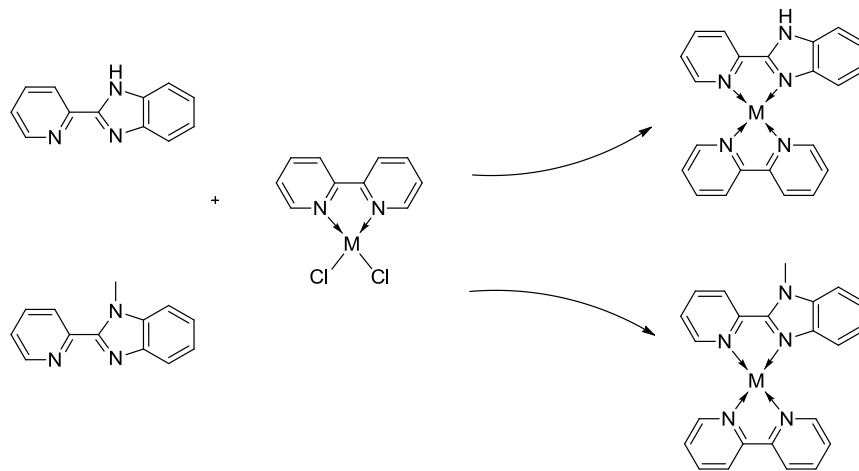


Şekil 4.5 ( $\text{L}_2$ )  $^1\text{H-NMR}$  spektrumunda aromatik bölgenin açık gösterimi

## 4.2 METAL KOMPLEKSLERİ

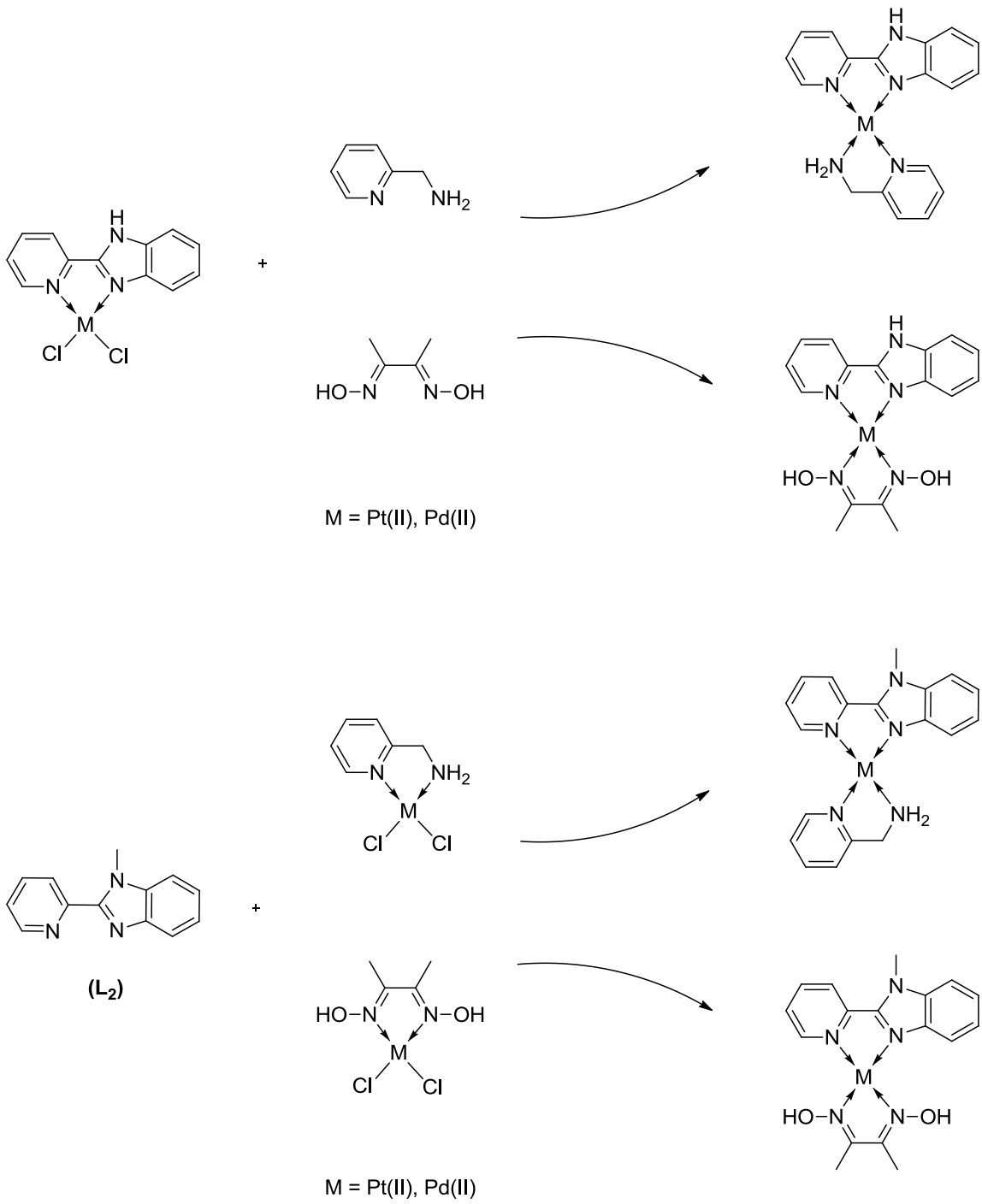


M = Pt(II), Pd(II)



M = Pt(II), Pd(II)

Şekil 4.6 Komplekslerin genel sentez şeması



Şekil 4.7 Komplekslerin genel sentez şeması (devam).

#### 4.2.1 Dikloropalladyum(II)bipiridin (K<sub>1</sub>)

Literatürdeki gibi sentezlenmiştir (Tsuji et al. 2013). Bipiridin'in 2M HCl içerisindeki renksiz çözeltisi metal tuzu suda çözülüp üzerinde eklendiğinde sarı renkli katı hemen çökmüştür. İlk olarak gözlenen bu renk palladyum(II) metali ile ligandın reaksiyona girdiğini ve yeni bir ürün oluştuğunu göstermektedir (Şengül 1998, Gümüş et al. 2003a). IR spektrumuna bakıldığında (Şekil: B.3) 3073, 3061 cm<sup>-1</sup>'de aromatik C-H'lerden kaynaklanan gerilme pikleri, 1600 cm<sup>-1</sup>'de C=N bağlarına ait pik, 1564, 1477, 1447 cm<sup>-1</sup>'de piridin halkasının C=C pikleri gözlenmektedir. Serbest bipiridin'e ait piklerin yüksek alana doğru kaydığı görülmektedir. Bu da yapıya palladyum(II) metalinin bağlandığını göstermektedir, literatürle uyum içindedir (Castellucci et al. 1979)

#### 4.2.2 Dikloroplatin(II)bipiridin (K<sub>2</sub>)

Literatüre göre yapılan sentez sonucu sarı renkli kompleks elde edilmiştir (Şengül 1998, Tsuji et al. 2013). IR spektrumuna bakıldığında (Şekil: B.4) ve 3076, 3054 cm<sup>-1</sup>'de aromatik C-H'lara ait gerilme pikleri, 1605 cm<sup>-1</sup>'de C=N bağlarına ait pik ve 1560, 1449 cm<sup>-1</sup>'de C=C pikleri verdiği gözlenmektedir. Serbest bipiridin'e ait piklerin yüksek alana doğru kaydığı görülmektedir. Bu da yapıya platin(II) metalinin bağlandığını göstermektedir ve literatürle uyum içindedir (Castellucci et al. 1979).

#### 4.2.3 Dikloropalladyum(II)aminometilpiridin (K<sub>3</sub>)

Literatüre göre yapılan sentez sonucu sıvı olan 2-aminometilpiridin'den sarı-turuncu renkli katı elde edilmiştir (Şengül 1998, Gümüş et al. 2003a). IR spektrumuna bakıldığında (Şekil: B.5) 3218, 3180 cm<sup>-1</sup>'de simetrik ve asimetrik N-H gerilme bantları görülmektedir, 3109 cm<sup>-1</sup>'de aromatik C-H'lara ait gerilme bantları, 1611 cm<sup>-1</sup>'de C=N bağına ait bantlar ve 1581cm<sup>-1</sup>'de N-H titreşim bantları görülmektedir. Serbest liganddaki N-H gerilme bantlarının metale bağlanma sonucu üzerindeki yük yoğunluğunun artarak daha düşük alana kayması literatürle uyum içerisindedir (Kürkçüoğlu et al. 2009). Kütle spektrumunda (Şekil: A.3) [M + Na]<sup>+</sup>'ye ait m/z 308 piki ve 2-aminometilpiridin'e ait m/z 107 moleküler iyon pikleri görülmektedir. Kütle spektrumu elde edilmek istenilen yapı ile uyum içerisindedir.

#### 4.2.4 Dikloroplatin(II)aminometilpiridin (K<sub>4</sub>)

Literatüre göre yapılan sentez sonucu sıvı olan 2-aminometilpiridin'den sarı renkli katı elde edilmiştir (Şengül 1998). IR spektrumuna bakıldığında (Şekil: B.6) 3366-3188 cm<sup>-1</sup> aralığında görülmesi beklenen simetrik ve asimetrik N-H gerilme bantları yapıda bulunan suyun neden olduğu hidrojen bağları nedeniyle perdelenerek görülmemektedir (Bulut et al. 2010). 3064 cm<sup>-1</sup>'de aromatik C-H'a ait gerilme bantları, 2961 cm<sup>-1</sup>'de C-H, 1616 cm<sup>-1</sup>'de C=N bağına ait bantlar ve 1537 cm<sup>-1</sup>'de N-H titreşim bantları, 1472, 1435 cm<sup>-1</sup>'de C=C bantları görülmektedir. Literatürle uyum içerisindedir (Kürkçüoğlu et al. 2009). Kütle spektrumunda (Şekil: A.4) [M - H + K]<sup>+</sup>'ye ait pik m/z 412 ve 2-aminometilpiridin'e ait m/z 107 moleküler iyon pikleri görülmektedir. Kütle spektrumu istenilen yapıya ulaşıldığını göstermektedir.

#### 4.2.5 Dikoloropalladyum(II)dimetilglioksim (K<sub>5</sub>)

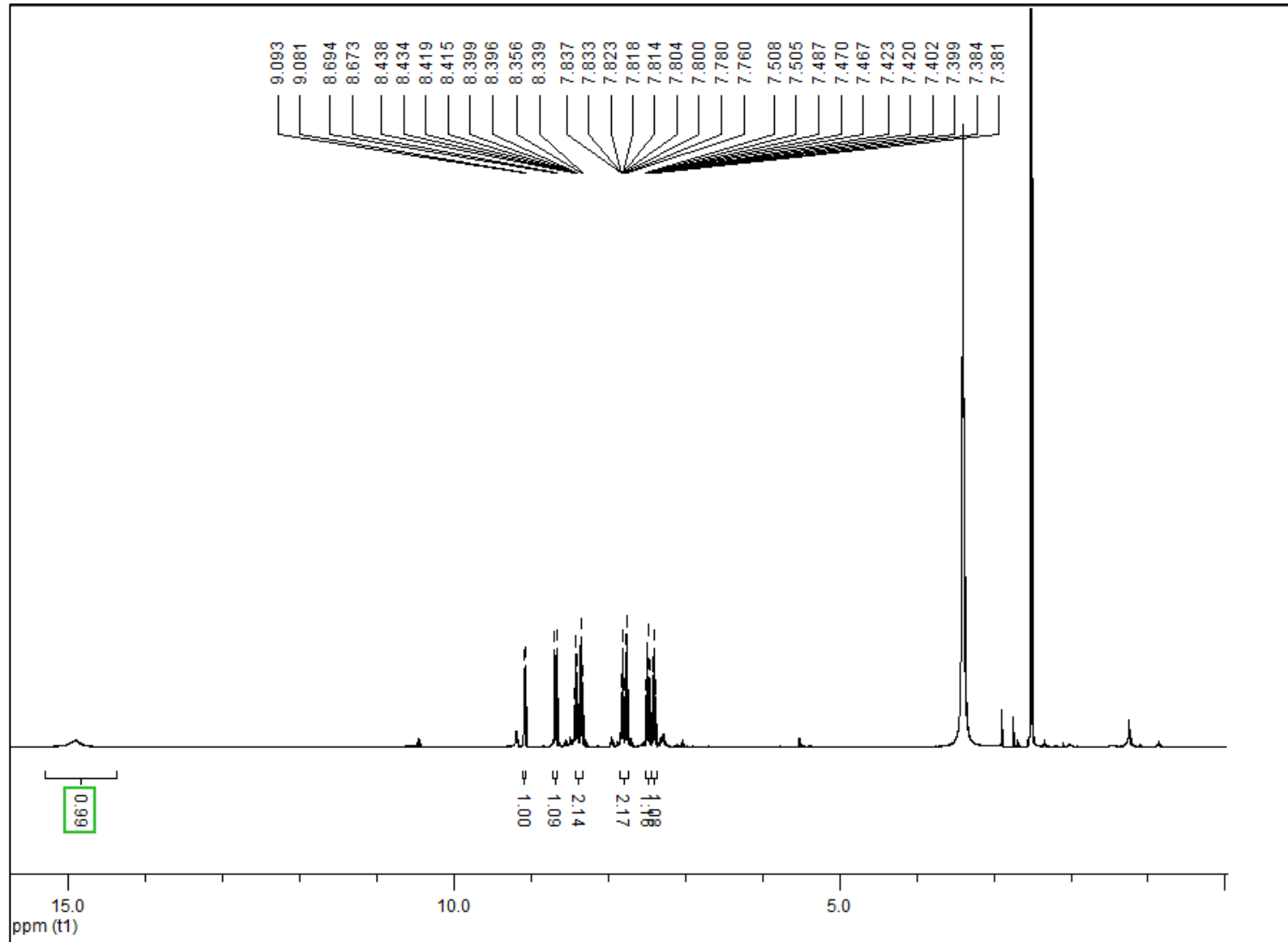
Başlangıçta beyaz renkli olan dimetilglioksim'in palladyum(II) metal tuzu ile reaksiyonu sonucu sarı-turuncu renkli kompleksi elde edilmiştir. IR spektrumuna bakıldığında (Şekil: B.7) 3302, 3201 cm<sup>-1</sup>'de N-OH titreşim bantları, 2927 cm<sup>-1</sup>'de C-H, 1602 cm<sup>-1</sup>'de C=N bağına ait bant ve 826 cm<sup>-1</sup>'de ise N-O titreşim bantları görülmektedir. 1361 cm<sup>-1</sup>'de görülen metil C-H bantları yapıyı desteklemektedir. Spektrum elde edilmek istenilen yapı ve literatür ile uyum içerisindedir (Serin 2001). Kütle spektrumu incelendiğinde (Şekil: A.5) [M - 2H]<sup>+</sup> + 2H<sub>2</sub>O = m/z 327 piki görülmektedir ve bu istenilen yapının elde edildiğini göstermektedir.

#### 4.2.6 Dikloroplatin(II)dimetilglioksim (K<sub>6</sub>)

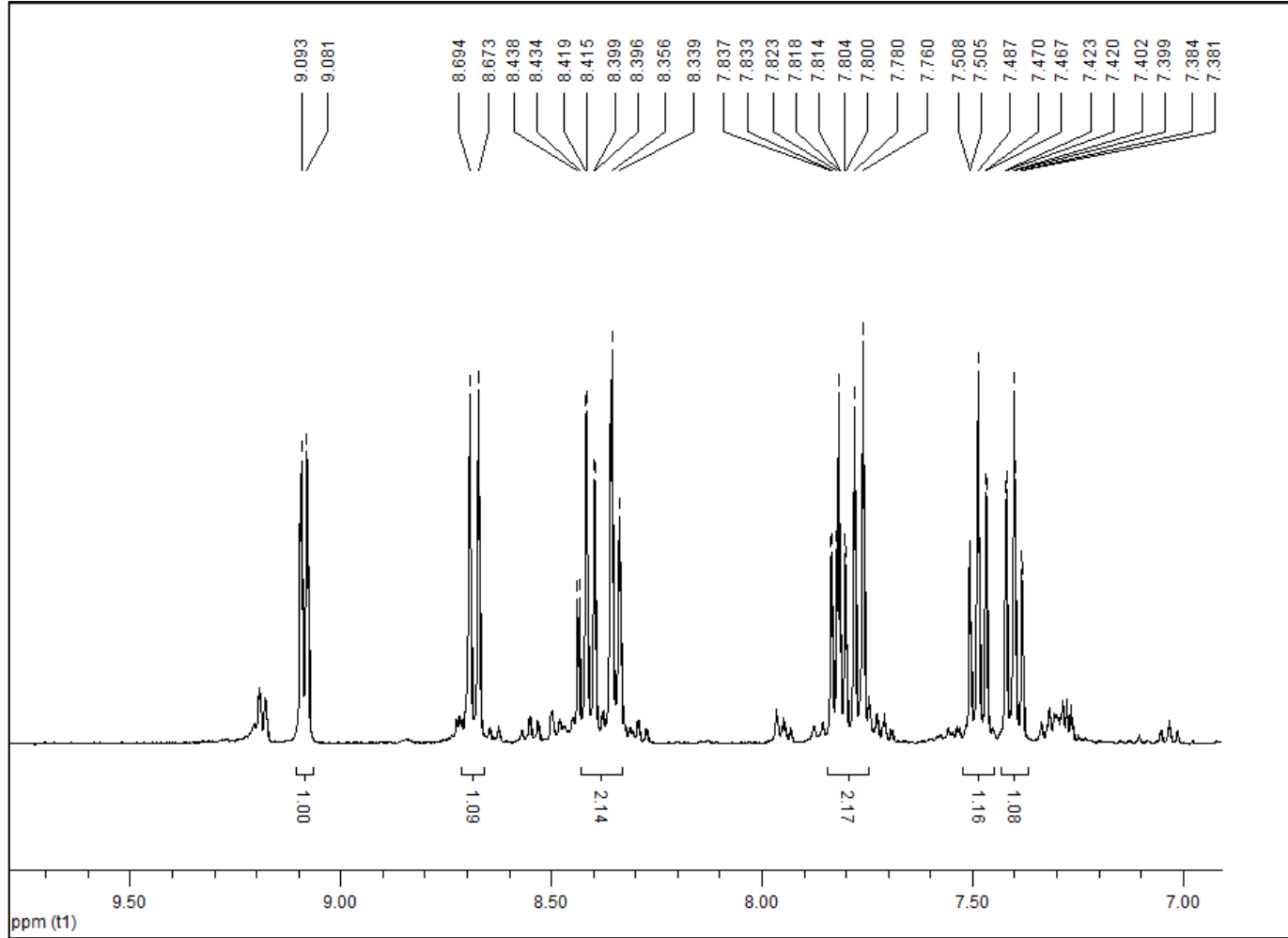
Beyaz renkli olan dimetilglioksim'in sarı renkli platin(II) kompleksi elde edilmiştir. IR spektrumunda (Şekil: B.8) 3327, 3252 cm<sup>-1</sup>'de N-OH titreşim bantları, 2918 cm<sup>-1</sup>'de C-H, 1595 cm<sup>-1</sup>'de C=N bağına ait bant ve 904 cm<sup>-1</sup>'de ise N-O titreşim bantları görülmektedir. Ayrıca 1376 cm<sup>-1</sup>'de metil grubuna ait bantlar görülmektedir. Spektrum elde edilmek istenilen yapı ve literatür ile uyum içerisindedir (Serin 2001). Kütle spektrumu incelendiğinde (Şekil: A.6) [M + 2Cl]<sup>+</sup> = m/z 382, [M + 2Cl]<sup>+</sup> + 2H<sub>2</sub>O = m/z 417 pikleri görülmektedir ve bu elde edilmek istenilen yapıya ulaşıldığını göstermektedir.

#### 4.2.7 Dikloropalladyum(II)benzimidazolpiridin (K<sub>7</sub>)

Beyaz renkli (**L**<sub>1</sub>) ligandının palladyum(II) tuzu ile reaksiyonu sonucu sarı renkli kompleks elde edilmiştir. Bu metalle bağlanma olduğunu göstermektedir. IR spektrumunda (Şekil: B.9) (**L**<sub>1</sub>) ligandında 3057 cm<sup>-1</sup>'de görülen aromatik C-H bantlarının 3110 cm<sup>-1</sup>'e kaydığı görülmektedir. Ayrıca imidazol halkası için karakteristik olan C=N bandının metal ile etkileşim sonucu azalan yük yoğunluğundan dolayı yüksek alana doğru kayarak 1614 cm<sup>-1</sup>'de pik verdiği görülmektedir (Coban et al. 2013). (**L**<sub>1</sub>)'de 1440 cm<sup>-1</sup>'de görülen C=C gerilmelerinin de 1462 cm<sup>-1</sup>'e kaydığı görülmektedir. Bantların yüksek alana doğru kayması liganda metalin bağlandığını göstermektedir. İmidazol halkasına ait amin piki moleküller arası H bağından dolayı gözlenememektedir. Kütle spektrumu incelendiğinde (Şekil: A.7) [**M** + **Cl**]<sup>+</sup> = m/z 335 piki görülmektedir. Ayrıca (**L**<sub>1</sub>)' e ait moleküler iyon piki de m/z 196' da görülmektedir. Elde edilmek istenilen yapının kütlesi ile spektrum uyum içerisindedir. <sup>1</sup>H-NMR spektrumuna bakıldığında (**L**<sub>1</sub>) ligandında; 13,1 ppm' de 1 protonluk singlet olarak görülen imidazol halkasındaki azot atomuna ait protonun, düşük alana doğru kayarak 14.95 ppm'de rezonans verdiği görülmektedir (Şekil: 4.8). Bu kayma metalle bağlanma sonucu yük yoğunluğunun azalmasından kaynaklanmaktadır (Haneda et al. 2007). Piridin halkasının orto pozisyonundaki protonun 8,73 ppm' den daha düşük alana kayarak 9,09 ppm'de dublet verdiği görülmektedir. Ayrıca yapıda diğer protonların da liganda göre daha düşük alana kayarak piridin halkası için; 8,68 ppm'de dublet, 8,38 ppm'de multipler, 7,80 ppm'de multipler, benzimidazol halkası için 7,49 ppm'de multipler, 7,40 ppm'de multipler verdiği görülmektedir. Elde edilen kompleksin çözünürlüğü az olduğu için yarımalar tam olarak görülmemektedir, ancak; yapının proton sayısı ile <sup>1</sup>H-NMR spektrumunda görülen proton sayıları uyum içindedir ve yapının doğruluğunu ispatlamaktadır (Casas et al. 2005a).



Şekil 4.8 ( $\text{K}_7$ )  $^1\text{H-NMR}$  spektrumu

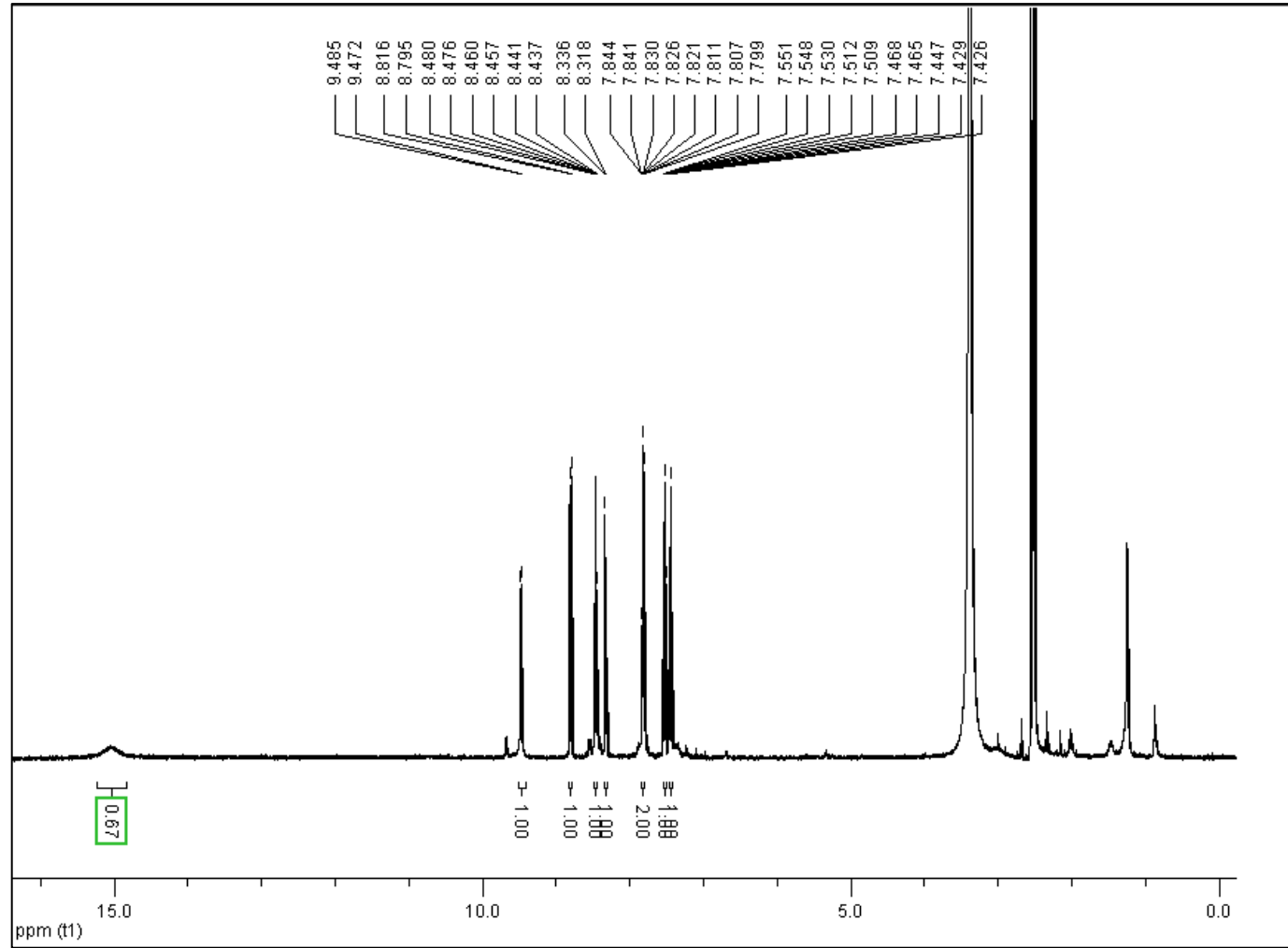


Şekil 4.9 ( $\mathbf{K}_7$ )  $^1\text{H}$  NMR aromatik bölge spektrumu

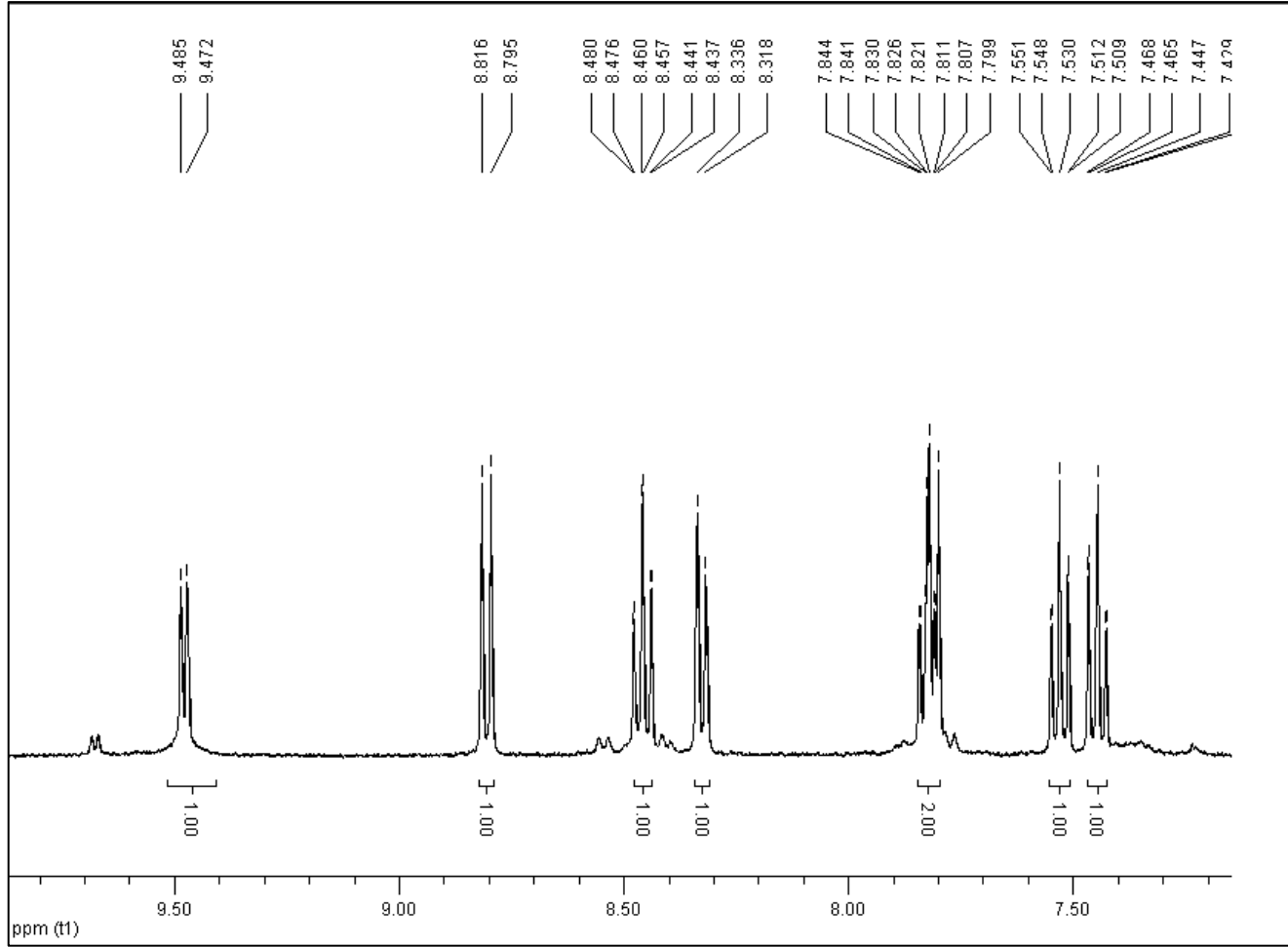


#### 4.2.8 Dikloroplatin(II)benzimidazolpiridin (K<sub>8</sub>)

Beyaz renkli (**L**<sub>1</sub>) ligandının Platin(II) tuzu ile reaksiyonu sonucu sarı renkli kompleks elde edilmiştir. Bu renk dönüşümü reaksiyonun gerçekleştiği hakkında ön bilgi vermektedir. IR spektrumuna bakıldığında (**L**<sub>1</sub>) ligandında 3057 cm<sup>-1</sup>'de görülen aromatik C-H bantlarının 3160 cm<sup>-1</sup>'e kaydığı görülmektedir(Şekil: B.10) (Coban et al. 2013). İmidazol halkası için karakteristik olan C=N bandının metal ile etkileşim sonucu azalan yük yoğunluğundan dolayı yüksek alana doğru kayarak 1613 cm<sup>-1</sup>'de pik verdiği görülmektedir (Gümüş 2003). Ayrıca yine (**L**<sub>1</sub>)'de 1440 cm<sup>-1</sup>'de görülen C=C bantlarının metal ile etkileşim sonucu 1449 cm<sup>-1</sup>'e kaydığı görülmektedir. Bu yüksek alana doğru kaymalar metalin liganda bağlandığını göstermektedir ve yapı ile uyum içerisindedir. Yapıda moleküler arası H bağı olması nedeniyle 3400 cm<sup>-1</sup> civarında görülmesi beklenen N-H bantları görülmemekte, yerine OH bandı görülmektedir. Kütle spektrumuna bakıldığında (Şekil: A.8) [**M** + **3H** + **Na**]<sup>+</sup> = m/z 416 ve [**M** + **CH<sub>3</sub>CN** + **Na**]<sup>+</sup> = m/z 455 pikleri görülmektedir. Ayrıca (**L**<sub>1</sub>)'e ait moleküler iyon pikide m/z 196' da görülmektedir. Kütle spektrumu elde edilmek istenilen yapı ile uyum içerisindedir. <sup>1</sup>H-NMR spektrumuna bakıldığında (**L**<sub>1</sub>) ligandında; 13,1 ppm' de 1 protonluk singlet olarak görülen imidazol halkasındaki azot atomuna ait protonun, düşük alana doğru kayarak 15.00 ppm'de rezonans verdiği görülmektedir (Şekil: 4.10). Bu kayma metalle bağlanma sonucu yük yoğunluğunun azalmasından kaynaklanmaktadır (Haneda et al. 2007). Piridin halkasının orto pozisyonundaki protonun 8,73 ppm' den daha düşük alana kayarak 9,47 ppm'de dublet verdiği görülmektedir. Ayrıca yapıda diğer protonların da liganda göre daha düşük alana kayarak piridin halkası için; 8,8 ppm'de dublet, 8,46 ppm'de dublet, 8,32 ppm'de dublet, benzimidazol halkası için 7,80 ppm'de multipler, 7,52 ppm'de multipler 7,45 ppm'de multipler verdiği görülmektedir. Elde edilmek istenilen yapının proton sayısı ile <sup>1</sup>H-NMR spektrumunda görülen proton sayıları uyum içindedir ve yapının doğruluğunu ispatlamaktadır (Casas et al. 2005a).



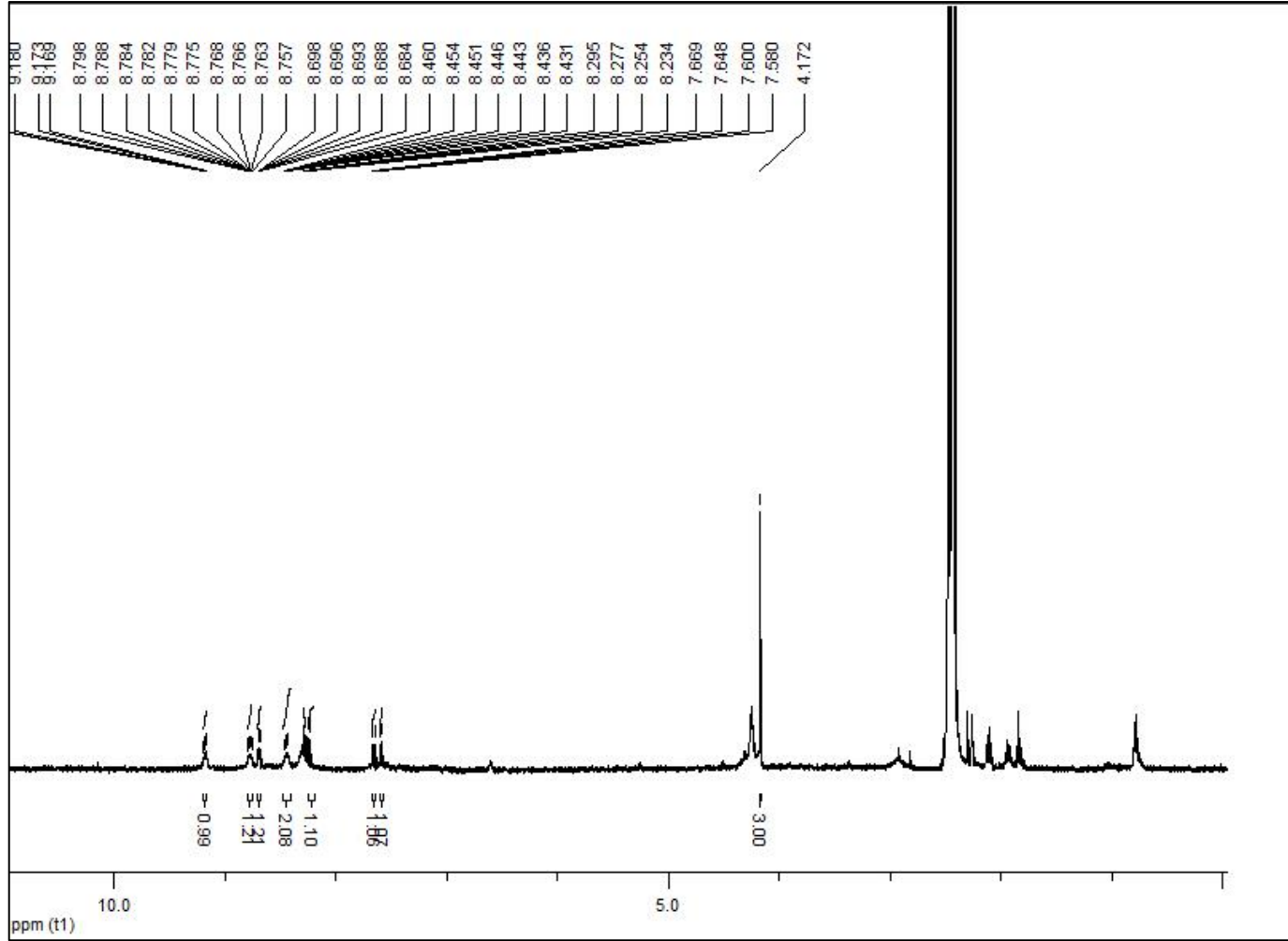
Şekil 4.10 (K<sub>8</sub>)  $^1\text{H-NMR}$  spektrumu



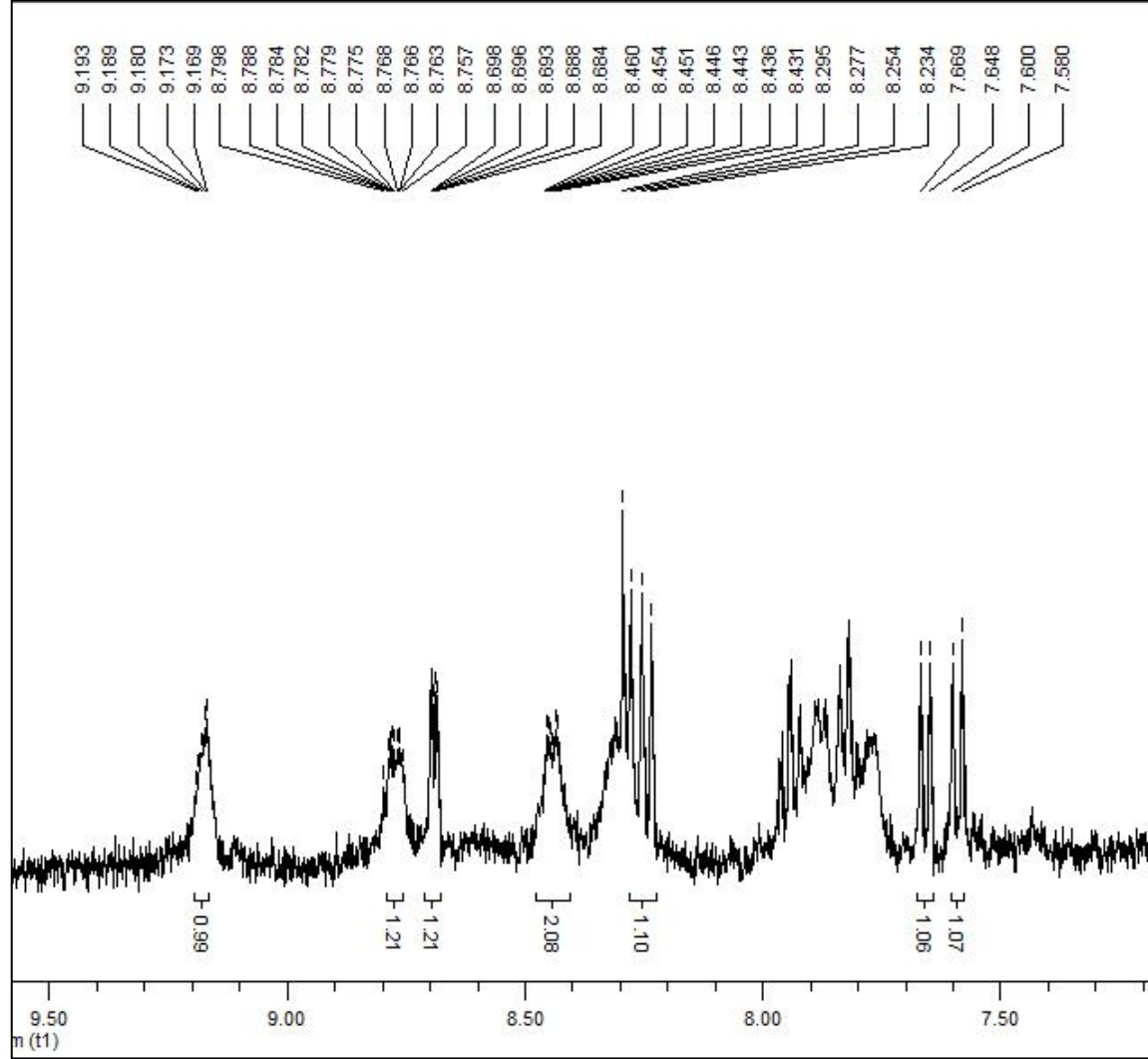
Şekil 4.11 ( $\text{K}_8$ )  $^1\text{H}$  NMR aromatik bölge spektrumu

#### 4.2.9. *N*-Metilbenzimidazolpiridinpalladyum(II) (**K<sub>9</sub>**)

Kırmızı renkli (**L<sub>2</sub>**) ligandının palladyum(II) metal tuzu ile reaksiyonu sonucu renk değişimi gözlenerek sarı renkli kompleks elde edilmiştir. Serbest (**L<sub>2</sub>**) ile kompleks için IR spektrumu kıyaslandığı zaman 3048 cm<sup>-1</sup>'de gelen aromatik C-H gerilme bantlarının 3132 cm<sup>-1</sup>'ye, metil grubundan gelen alifatik C-H bantlarının ise 2928 cm<sup>-1</sup>'den 2945 cm<sup>-1</sup>'ye kaydığı gözlenmektedir (Şekil: B.11). İmidazol halkasının 1591 cm<sup>-1</sup>'den görülen C=N bandının ise 1607 cm<sup>-1</sup>'ye kaydığı görülmektedir. Liganda metalin bağlanması sonucunda azalan elektron yoğunluğu nedeniyle piklerin yüksek alana doğru kayması istenilen yapıya ulaşıldığını göstermektedir ve literatürle uyum içerisindedir (Gümüş 2003, Coban et al. 2013). Kütle spektrumunda görülen (Şekil: A.9)  $[M - 2H]^+ + H_2O = m/z 331$ ,  $[M + H + Cl]^+ = m/z 352$  değerleri elde edilmek istenilen yapıyı doğrulamaktadır. Ayrıca spektrumda (**L<sub>2</sub>**)'ye ait m/z 208 moleküler iyon piki de görülmektedir. <sup>1</sup>H-NMR spektrumuna bakıldığında (**L<sub>2</sub>**) ligandında imidazol azot atomuna ait metil grubunun protonları 4,17 ppm' de görülmektedir (Şekil: 4.12). Serbest lidandla karşılaştırıldığında; piridin halkasının orto pozisyonundaki protonun 8,75 ppm' den daha düşük alana kayarak 9,18 ppm'de multipler verdiği görülmektedir. Ayrıca yapıda diğer protonların da liganda göre daha düşük alana kayarak piridin halkası için; 8,77 ppm'de multipler, 8,70 ppm'de multipler, 8,44 ppm'de multipler, 8,24 ppm'de multipler bezimidazol halkası için, 7,66 ppm'de multipler 7,60 ppm'de multipler verdiği görülmektedir. Bu kaymalar metalle bağlanma sonucu ligandda yük yoğunluğunun azalmasından kaynaklanmaktadır (Haneda et al. 2007). Kompleksin çözünürlüğü az olduğu için <sup>1</sup>H-NMR spektrumunda yarılmalar tam olarak görülememektedir ancak elde edilmek istenilen yapının proton sayısı ile spektrumdaki proton sayıları uyum içindedir ve yapının doğruluğunu ispatlamaktadır.



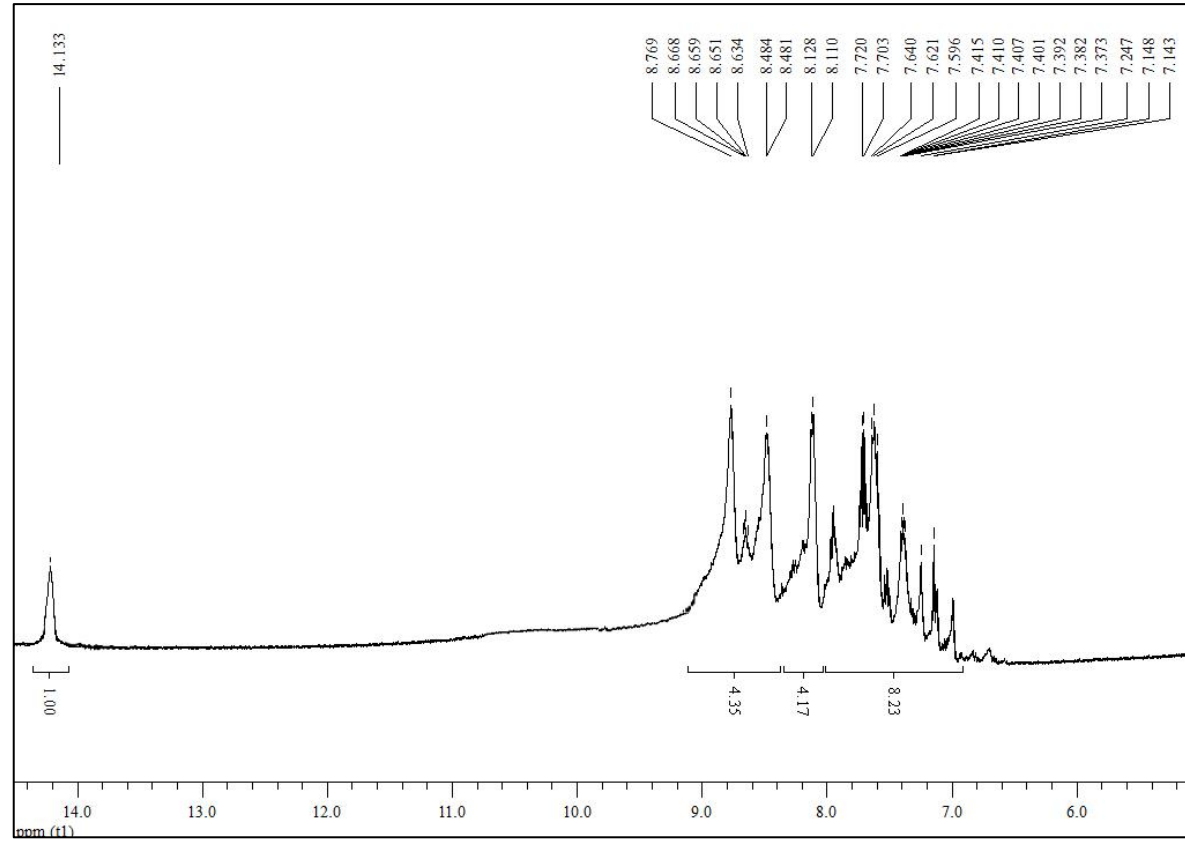
Şekil 4.12 (K<sub>9</sub>)  $^1\text{H-NMR}$  spektrumu



Şekil 4.13 (**K<sub>9</sub>**)  $^1\text{H}$  NMR aromatik bölge spektrumu

#### 4.2.10 Benzimidazolpiridin(bipiridin)palladyum(II) ( $\mathbf{K}_{10}$ )

Başlangıçta beyaz renkli olan ( $\mathbf{L}_1$ ) ligandı, sarı renkli ( $\mathbf{K}_1$ ) ile reaksiyona girerek başlangıç renklerinden farklı bir sarı-açık yeşil kompleks vermiştir. Ayrıca başlangıç maddelerinin çözücülerdeki çözünürlükleri ile elde edilen yapının çözünürlüğünün farklı olması bize reaksiyonun gerçekleştiği hakkında ön bilgi vermektedir. IR spektrumuna bakıldığında serbest ligandda moleküler arası H bağı nedeniyle perdelenen imidazol halkasının N-H bağına ait pik  $3432\text{ cm}^{-1}$ 'de görülmektedir(Şekil: B.12). Serbest ligandda  $1593\text{ cm}^{-1}$ 'de görülen imidazol C=N bandının yüksek alanda  $1603\text{ cm}^{-1}$ 'ye kayması; ligandın Pd metali ile koordine olarak yük yoğunluğunun azaldığını göstermektedir (Arslan and Algül 2008). Aromatik C-H gruplarına ait gerilme bantları  $3121\text{ cm}^{-1}$ 'de, halka dışı gerilmelerden kaynaklanan aromatik C-H gerilmeleri de  $763\text{ cm}^{-1}$ 'de görülmektedir. C=C bağlarına ait pikler  $1499, 1447\text{ cm}^{-1}$ 'de gözlenmektedir. IR spektrumu elde edilmek istenilen yapı ile uyum içerisindedir (Guney et al. 2010a). Kütle spektrumunda (Şekil: A.10) ( $\mathbf{K}_{10}$ )'e ait moleküler iyon piki  $[\mathbf{M} - \mathbf{H}]^+ = m/z 456$  ve  $[\mathbf{M} + \mathbf{K}]^+ = m/z 496$ 'da görülmektedir ve istenilen yapıya ulaşıldığını desteklemektedir.  $^1\text{H-NMR}$  spektrumuna bakıldığında  $13,1\text{ ppm}$ 'de görülen ( $\mathbf{L}_1$ )'e ait imidazol azotu protonunun  $14,13\text{ ppm}$ 'de rezonans verdiği görülmektedir (Şekil: 4.14). Serbest liganda göre gözlenen düşük alan kayma; ( $\mathbf{L}_1$ )'in ( $\mathbf{K}_1$ ) ile reaksiyona girdiğini ve istenilen yapıya ulaşıldığını göstermektedir (Casas et al. 2005a).  $^1\text{H-NMR}$  spektrumunda sentezlenen maddenin çözünürlüğü az olduğu için yarılmalara tam olarak görülemez. Ancak spektrumda görülen proton sayısı ile teorik olarak hesaplanan proton sayılarının örtüşmesi yapının doğruluğunu desteklemektedir.

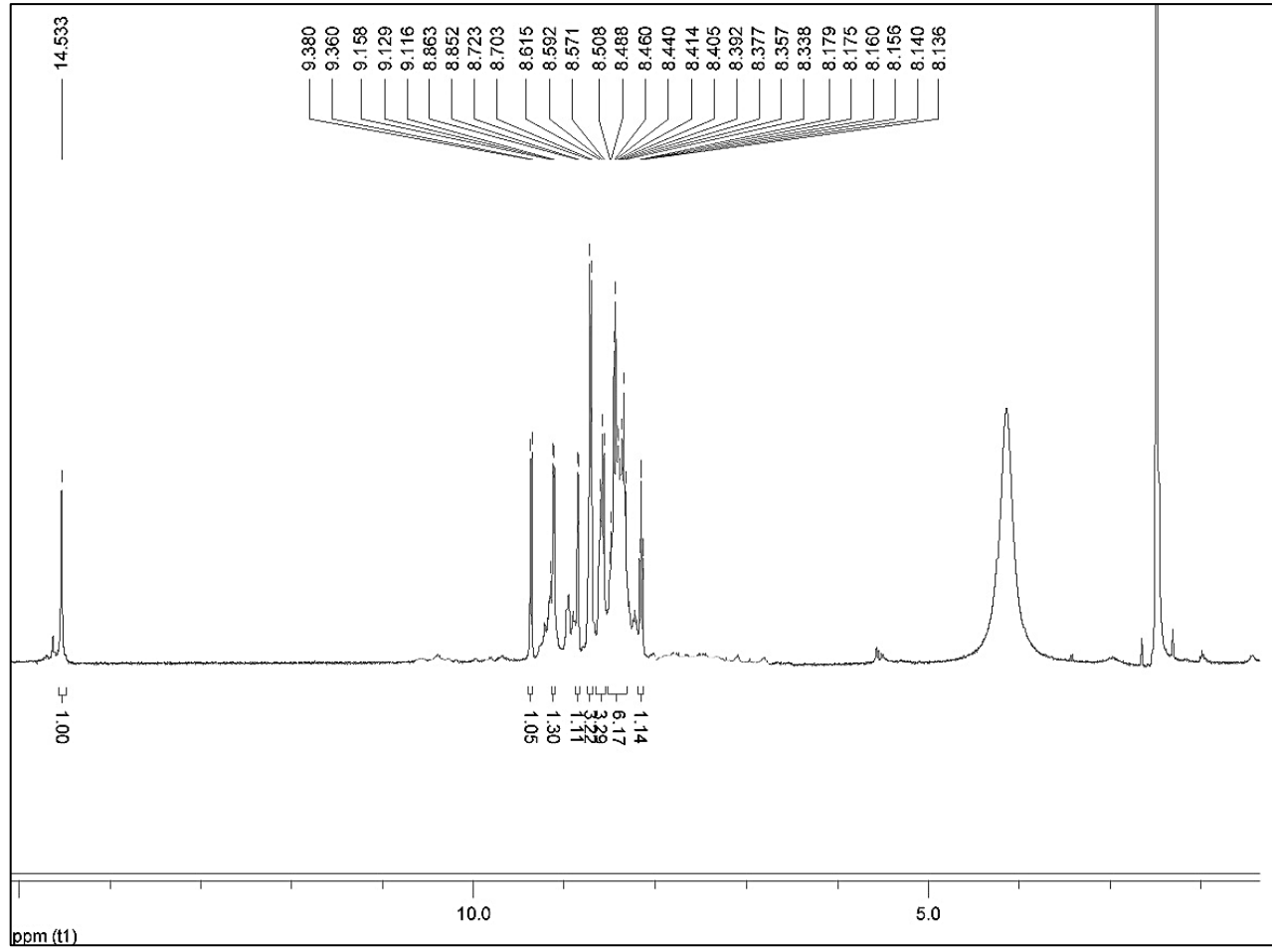


Şekil 4.14 ( $\text{K}_{10}$ )  $^1\text{H-NMR}$  spektrumu

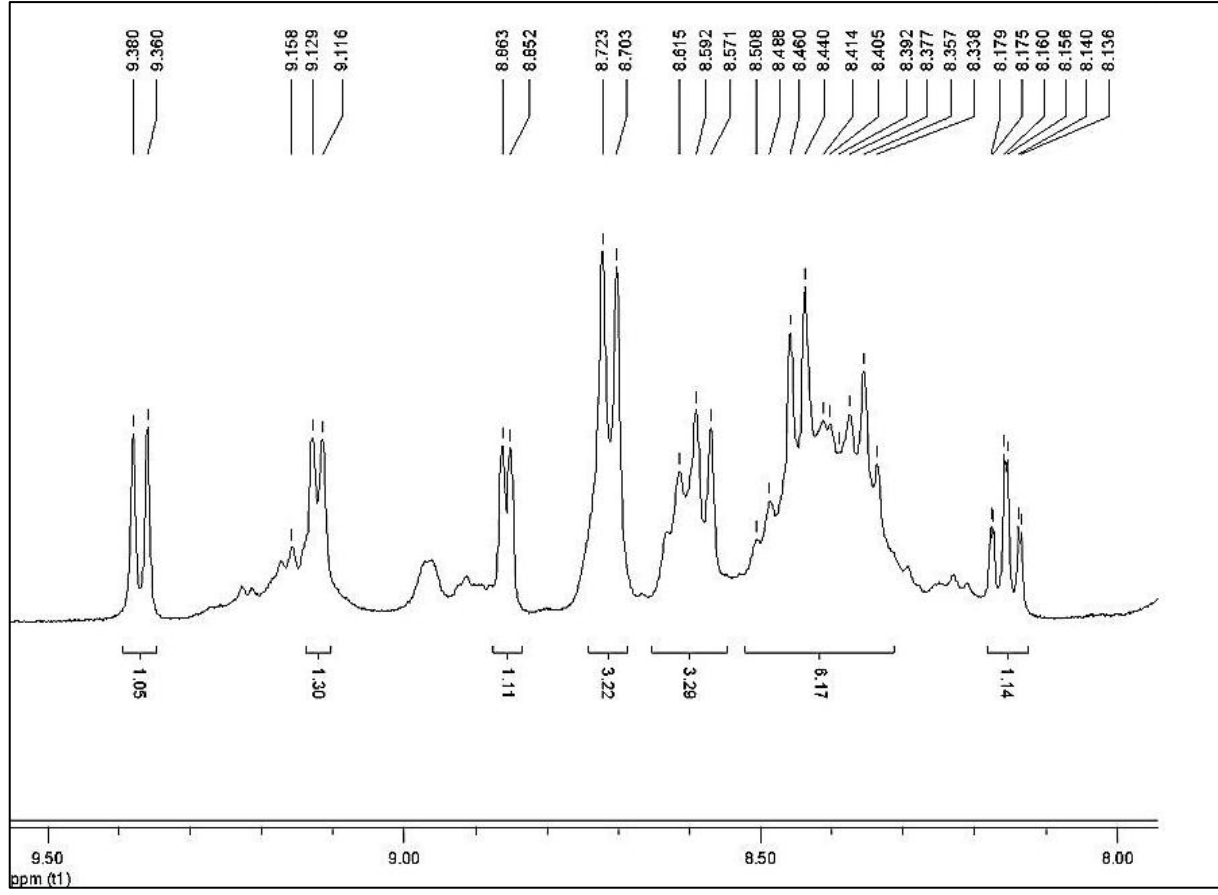


#### 4.2.11 Benzimidazolpiridin(bipiridin)platin(II) ( $K_{11}$ )

( $L_1$ ) ile ( $K_2$ )'in reaksiyonu sonucu oluşan ürünün renginin ve çözündüğü çözücülerin farklı olması bize reaksiyonun gerçekleştiği hakkında bilgi vermektedir. IR spektrumu incelendiğinde moleküler arası H bağı nedeniyle serbest liganda görülemeyen imidazol halkasının N-H bağına ait pik  $3462\text{ cm}^{-1}$ 'de görülmektedir (Şekil: B.13). Aromatik C-H gruplarına ait gerilme bantları  $3142\text{ cm}^{-1}$ 'de, halka dışı gerilmelerden kaynaklanan aromatik C-H gerilmeleri de  $741\text{ cm}^{-1}$ 'de görülmektedir. Serbest liganda  $1593\text{ cm}^{-1}$ 'de görülen imidazol C=N bandının yüksek alanda  $1611\text{ cm}^{-1}$ 'ye kayması; ligandın metal ile bağlanarak yük yoğunluğunun azaldığını göstermektedir (Arslan and Algül 2008). C=C bağlarına ait pikler ise  $1454\text{ cm}^{-1}$ 'de gözlenmektedir. IR spektrumu elde edilmek istenilen yapı ile uyum içerisindedir. Kütle spektrumunda (Şekil: A.11) ( $K_{11}$ )'e ait moleküler iyon piki  $m/z [M - H]^+ = 545$  ve  $[M - H + 2Cl]^+ = 616$ 'da görülmektedir ve istenilen yapıya ulaşıldığını desteklemektedir.  $^1\text{H-NMR}$  spektrumuna bakıldığında  $13,1\text{ ppm}$ 'de görülen ( $L_1$ )' e ait imidazol azotu protonunun  $14,53\text{ ppm}$ 'de rezonans verdiği görülmektedir (Şekil: 4.15).  $^1\text{H-NMR}$  spektrumu kıyaslandığında protonların serbest liganda göre düşük alan kayması; ( $L_1$ )'in ( $K_2$ ) ile reaksiyona girdiğinin ve istenilen yapıya ulaşıldığının göstergesidir. (Casas et al. 2005a, Guney et al. 2010a).  $^1\text{H-NMR}$  spektrumunda sentezlenen maddenin çözünürlüğü az olduğu için yarımlar tam olarak görülememektedir. Ancak spektrumda görülen proton sayısı ile teorik olarak hesaplanan proton sayılarının örtüşmesi yapının doğruluğunu desteklemektedir.



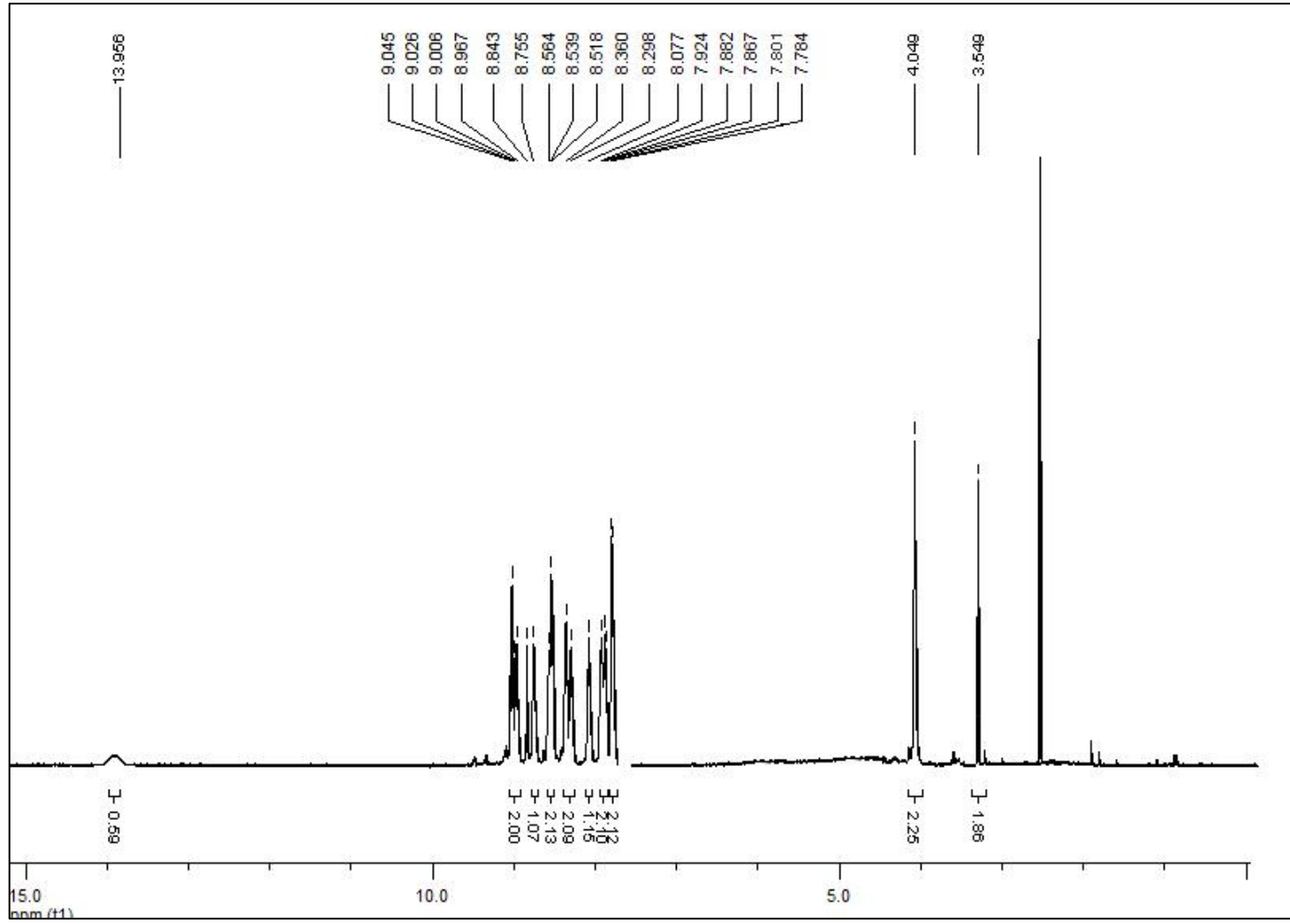
Şekil 4.15 ( $\text{K}_{11}$ )  $^1\text{H-NMR}$  spektrumu



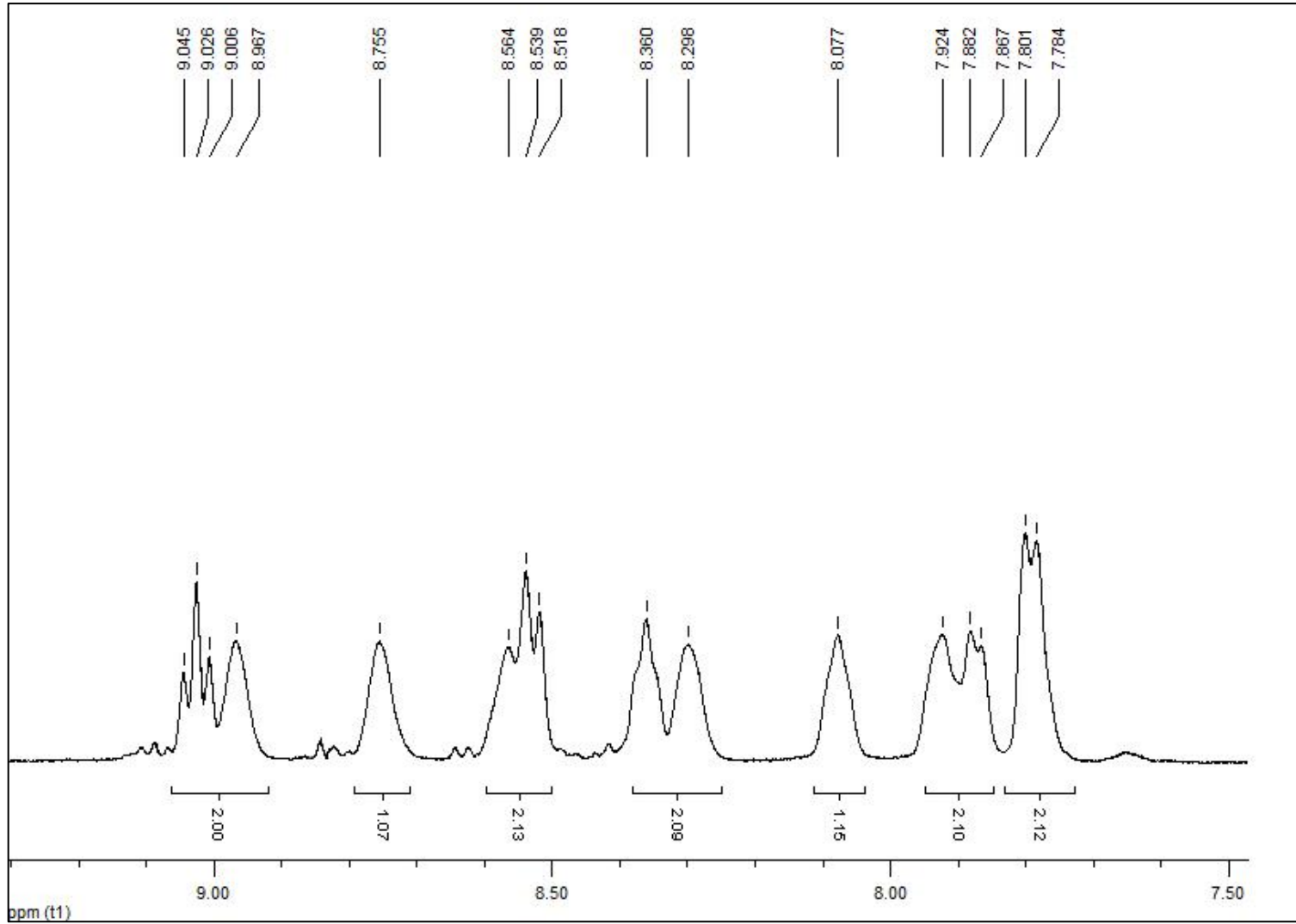
Şekil 4.16 (**K<sub>11</sub>**)  $^1\text{H}$  NMR aromatik bölge spektrumu

#### 4.2.12 Benzimidazolpiridin(aminometilpiridin)palladyum(II) (**K<sub>12</sub>**)

(**K<sub>7</sub>**) ile 2-aminometilpiridin'in reaksiyonu sonucu oluşan ürünün renginin başlangıç maddelerinden farklı olması bize reaksiyonun gerçekleştiği hakkında bilgi vermektedir. IR spektrumu incelendiğinde (Şekil: B.14) moleküler arası H bağı nedeniyle oluşan OH'a ait pik 3500 cm<sup>-1</sup> civarında yayvan olarak görülmektedir. Aminometilpiridin yapısından gelen N-H gerilme bantları 3188 cm<sup>-1</sup>'de görülmektedir (Kürkçüoğlu et al. 2009). Aromatik C-H gruplarına ait gerilme bantları 3055 cm<sup>-1</sup>'de, halka dışı gerilmelerden kaynaklanan aromatik C-H gerilmeleri de 707 cm<sup>-1</sup>'de görülmektedir. Serbest (**L<sub>1</sub>**)'de 1593 cm<sup>-1</sup>'de görülen imidazol C=N bandının yüksek alanda 1615 cm<sup>-1</sup>'ye kayması; ligandın metal ile bağlı olduğunu ve yük yoğunluğunun azaldığını göstermektedir (Arslan and Algül 2008). C=C bağlarına ait pikler ise 1448 cm<sup>-1</sup>'de gözlenmektedir. IR spektrumu elde edilmek istenilen yapı ve literatür ile uyum içerisindedir (Karmakar et al. 2007). Kütle spektrumunda (Şekil: A.12) (**K<sub>12</sub>**)'e ait moleküler iyon piki  $[M + H]^+ = m/z 410$  ve  $[M]^+ + 5/2H_2O = m/z 455$ 'de ve görülmektedir ve istenilen yapıya ulaşıldığını desteklemektedir. <sup>1</sup>H-NMR spektrumuna bakıldığında 13,1 ppm'de görülen (**L<sub>1</sub>**)' e ait imidazol halkasının azot atomu protonunun 13,95 ppm'de rezonans verdiği görülmektedir (Şekil: 4.17). <sup>1</sup>H-NMR spektrumu kıyaslandığında protonların serbest liganda göre düşük alan kayması; (**K<sub>7</sub>**) ile 2-aminometilpiridin'in reaksiyona girdiğinin ve istenilen yapıya ulaşıldığının göstergesidir. (Casas et al. 2005a). <sup>1</sup>H-NMR spektrumunda sentezlenen maddenin çözünürlüğü az olduğu için yarılmalara tam olarak görülemez. Ancak spektrumda aromatik bölgede görülen proton sayısı ile teorik olarak hesaplanan proton sayılarının örtüşmesi yapının doğruluğunu desteklemektedir. Alifatik bölgeye bakıldığında 4,05 ppm'de görülen aminometilpiridin'in NH<sub>2</sub> protonları ve 3,55 ppm'de görülen CH<sub>2</sub> protonları yapıyı doğrulamaktadır ve literatür ile uyum içerisindedir (Smith\* and Slawin\* 2000).



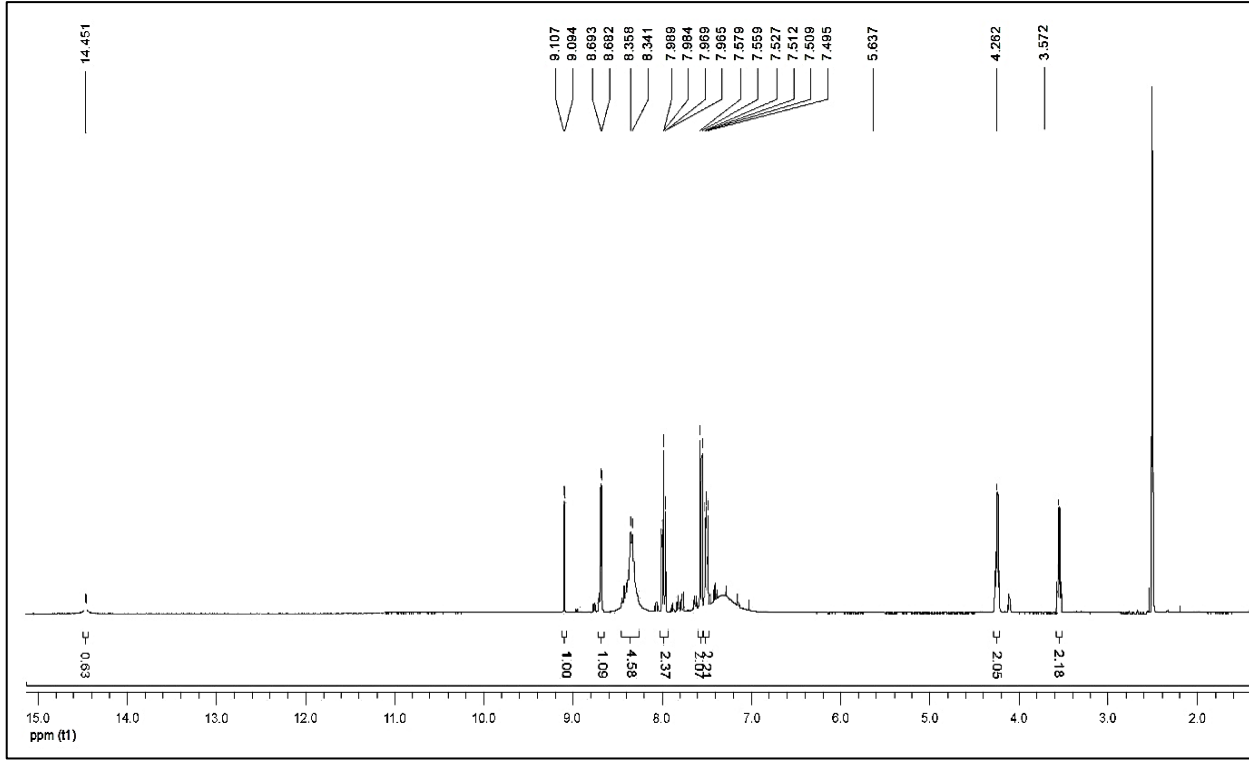
Şekil 4.17 (**K<sub>12</sub>**) <sup>1</sup>H-NMR spektrumu



Şekil 4.18 ( $\mathbf{K}_{12}$ )  $^1\text{H}$  NMR aromatik bölge spektrumu

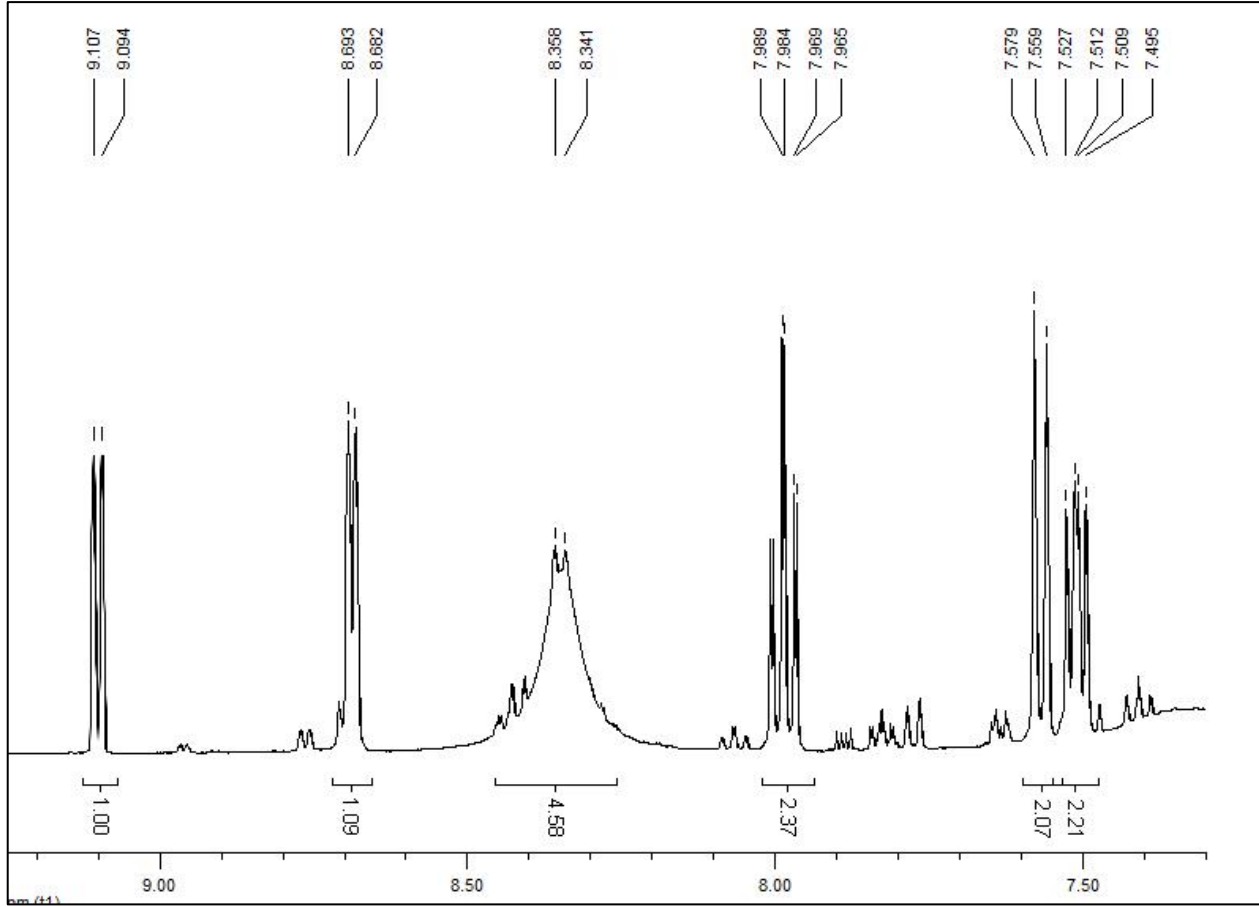
#### 4.2.13 Benzimidazolpiridin(aminometilpiridin)platin(II) (**K<sub>13</sub>**)

IR spektrumu incelendiğinde (Şekil: B.15) yapıdaki moleküler arası H bağı nedeniyle OH'a ait pik  $3512\text{ cm}^{-1}$ 'de yayvan olarak görülmektedir. 2-aminometilpiridin yapısından gelen N-H gerilme bantları  $3220\text{ cm}^{-1}$ 'de görülmektedir (Kürkçüoğlu et al. 2009). Aromatik C-H gruplarına ait gerilme bantları  $3069\text{ cm}^{-1}$ 'de, halka dışı gerilmelerden kaynaklanan aromatik C-H gerilmeleri de  $757\text{ cm}^{-1}$ 'de görülmektedir. Serbest liganda  $1593\text{ cm}^{-1}$ 'de görülen imidazol C=N bandının yüksek alanda  $1609\text{ cm}^{-1}$ 'ye kayması; ligand ile metal arasında koordinasyon olduğunu ve yük yoğunluğunun azaldığını göstermektedir (Arslan and Algül 2008). C=C bağlarına ait pikler ise  $1460, 1443\text{ cm}^{-1}$ 'de gözlenmektedir. IR spektrumu elde edilmek istenilen yapı ve literatür ile uyum içerisindedir (Karmakar et al. 2007) . Kütle spektrumunda (Şekil: A.13) (**K<sub>13</sub>**)'e ait moleküler iyon piki  $[\mathbf{M}]^+ = m/z 498$  ve  $[\mathbf{M}]^+ + 2\text{H}_2\text{O} = m/z 532$ 'de görülmektedir ve istenilen yapıya ulaşıldığını desteklemektedir.  $^1\text{H-NMR}$  spektrumuna bakıldığında  $13,1\text{ ppm}$ 'de görülen (**L<sub>1</sub>**)'e ait imidazol halkasının azot atomu protonunun  $14,45\text{ ppm}$ 'de rezonans verdiği görülmektedir (Şekil: 4.19).  $^1\text{H-NMR}$  spektrumunda sentezlenen maddenin çözünürlüğü az olduğu için yarımalar tam olarak görülememektedir. Ancak spektrumda aromatik bölgede görülen proton sayısı ile teorik olarak hesaplanan proton sayılarının örtüşmesi yapının doğruluğunu desteklemektedir. Alifatik bölgeye bakıldığında  $4,26\text{ ppm}$ 'de görülen aminometilpiridin'nin  $\text{NH}_2$  protonları ve  $3,57\text{ ppm}$ 'de görülen  $\text{CH}_2$  protonları literatür ile uyum içerisindedir ve yapıyı doğrulamaktadır (Smith\* and Slawin\* 2000).  $^1\text{H-NMR}$  spektrumu kıyaslandığında protonların serbest liganda göre düşük alan kayması; (**K<sub>8</sub>**) ile 2-aminometilpiridin'in reaksiyona girdiğinin ve istenilen yapıya ulaşıldığının göstergesidir. (Casas et al. 2005a).



Şekil 4.19 (**K<sub>13</sub>**) <sup>1</sup>H-NMR spektrumu

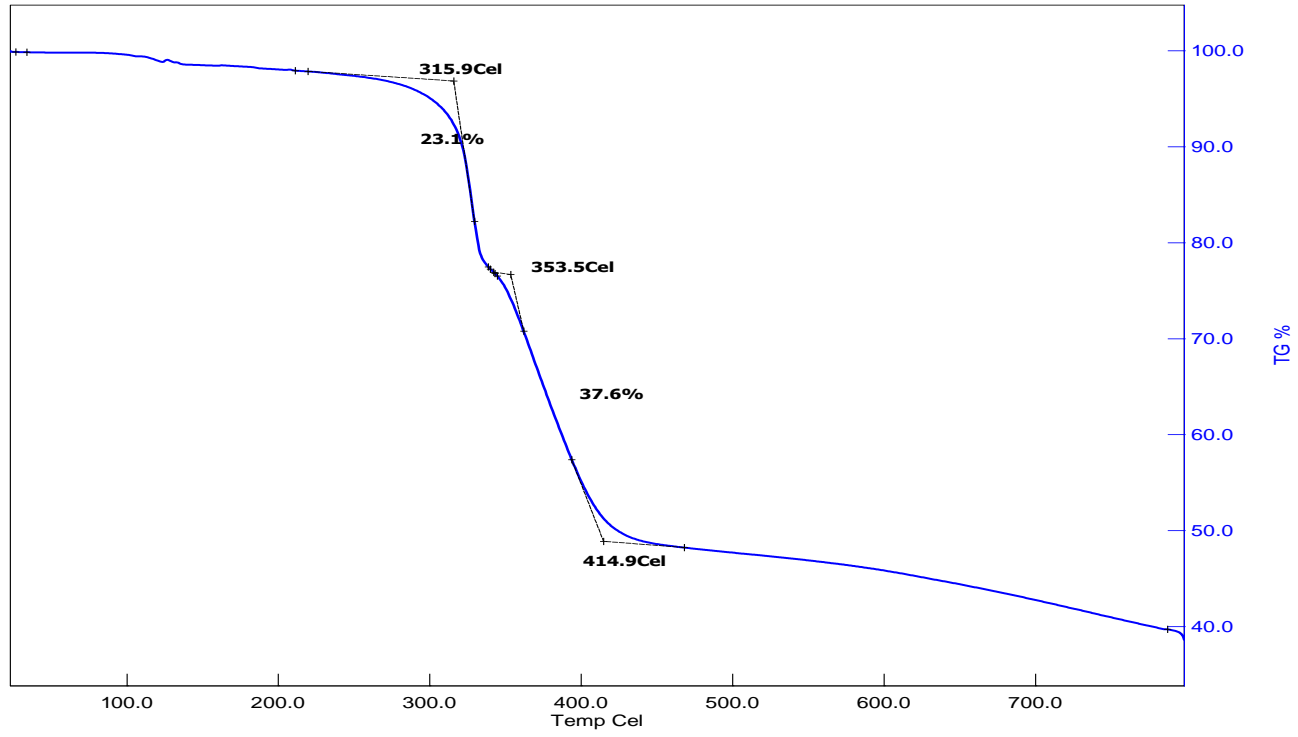




Şekil 4.20 ( $\text{K}_{13}$ )  $^1\text{H}$  NMR aromatik bölge spektrumu

#### 4.2.14 Benimidazolpiridin(dimetilglioksim)palladyum(II) (**K<sub>14</sub>**)

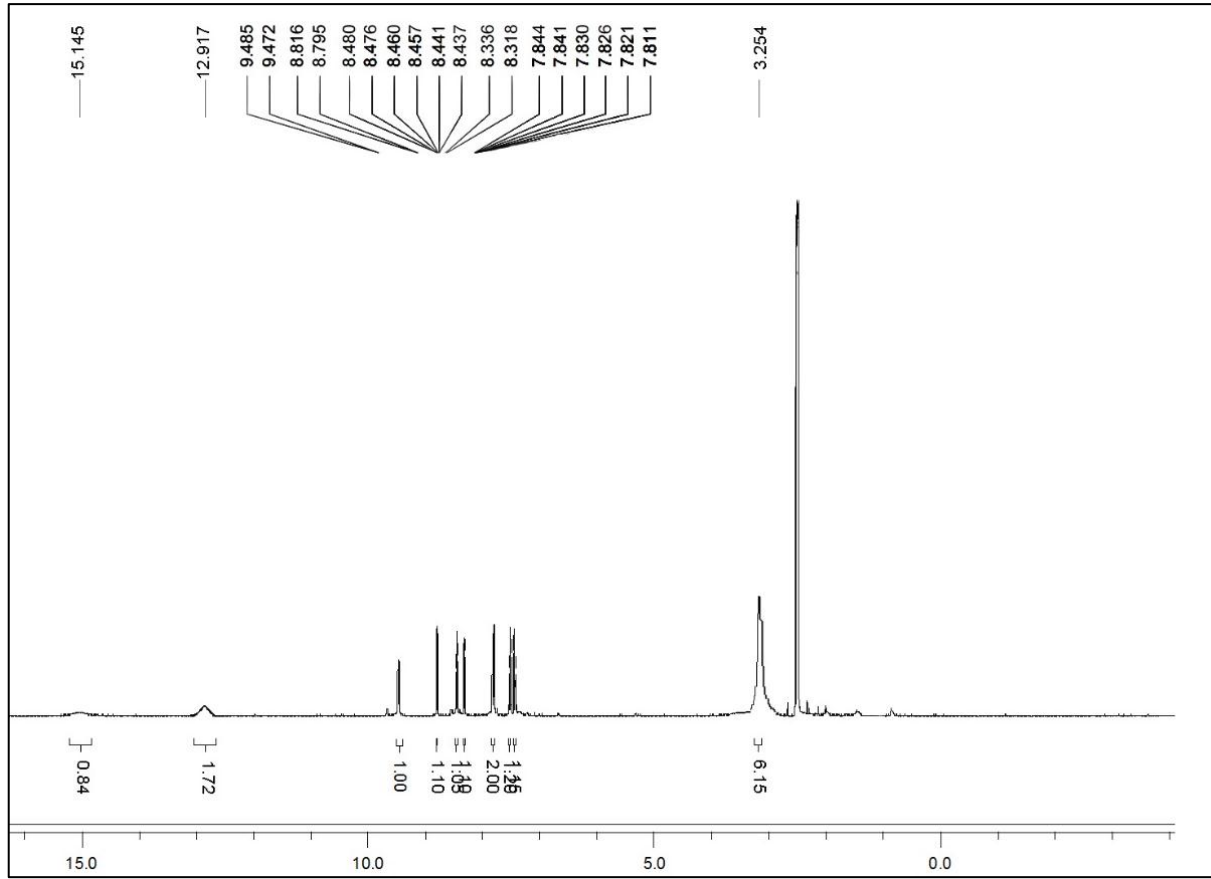
(**K<sub>7</sub>**) ile dimetilglioksim'in reaksiyonu sonucu oluşan ürünün çözücü içersindeki çözünürlüğünün başlangıç maddelerinden farklı olması bize reaksiyonun gerçekleştiği hakkında bilgi vermektedir. IR spektrumu incelendiğinde (Şekil: B.16) moleküler arası H bağı nedeniyle  $3400\text{ cm}^{-1}$  civarında görülen OH'a ait yayvan pik bu bölgede gelecek olan N-OH titreşim bantlarını perdelemektedir. Aromatik C-H gruplarına ait gerilme bantlarının  $3134, 3048\text{ cm}^{-1}$ 'de görülmesi ve dimetilglioksim yapısından gelen alifatik C-H bantlarının ise  $2949\text{ cm}^{-1}$ 'de görülmesi istenilen yapıya ulaşıldığını desteklemektedir. Serbest ligandda  $1593\text{ cm}^{-1}$ 'de görülen imidazol C=N bandının yüksek alanda  $1609\text{ cm}^{-1}$ 'ye kayması; ligandın metal ile bağlı olduğunu ve yük yoğunluğunun azaldığını göstermektedir (Arslan and Algül 2008). C=C bağlarına ait pikler  $1486, 1445\text{ cm}^{-1}$ 'de, N-O titreşim bandı ise  $947\text{ cm}^{-1}$ 'de gözlenmektedir. Ayrıca metil grubunun C-H bantları  $1350\text{ cm}^{-1}$ 'de görülmektedir ve yapıyı desteklemektedir. IR spektrumu elde edilmek istenilen yapı ve literatür ile uyum içersindedir (Sengul et al. 2011a). Kütle spektrumunda  $[\text{M}]^+ + \text{H}_2\text{O} = 435$ ,  $[\text{M} + 2\text{Cl}]^+ + 2\text{H}_2\text{O} = 524$ ,  $[\text{M} + 2\text{Cl}]^+ + 2\text{H}_2\text{O} + \text{CH}_3\text{OH} = 556$ 'de görülmektedir ve elde edilmek istenilen yapıya ulaşıldığını desteklemektedir (Şekil: A.14). Elde edilen yapının çözünürlüğü çok az olduğu için  $^1\text{H-NMR}$  spektrumuna bakılamamıştır. TGA analizinde (Şekil: 4.21) toplam kütle (**K<sub>14</sub>**) +  $2\text{H}_2\text{O} + 2\text{Cl} = 524$  olarak hesaplanmıştır. İlk basamakta  $315,9- 353,5^\circ\text{C}$  arasında yapıda %23,1'lik bir kütle kaybı görülmektedir. Bu ayrılan yapının kütlesi dimetilglioksim yapısının kütlesiyle örtüşmektedir. İkinci basamakta gerçekleşen  $353,5- 414,9^\circ\text{C}$ 'deki %37,6'lık kütle kaybı ise (**L<sub>1</sub>**) ligandının kütlesiyle uymaktadır ve yapıdan (**L<sub>1</sub>**)'in ayrıldığını göstermektedir. Geriye kalan %39,7'lik kütle ise  $\text{PdCl}_2\text{O}_2$  yapısının kütlesiyle örtüşmektedir. TGA analizinde elde edilen veriler ile teorik olarak hesaplanan veriler birbiriyle uyum içersindedir. TGA analizi elde edilmek istenilen yapıya ulaşıldığını göstermektedir.



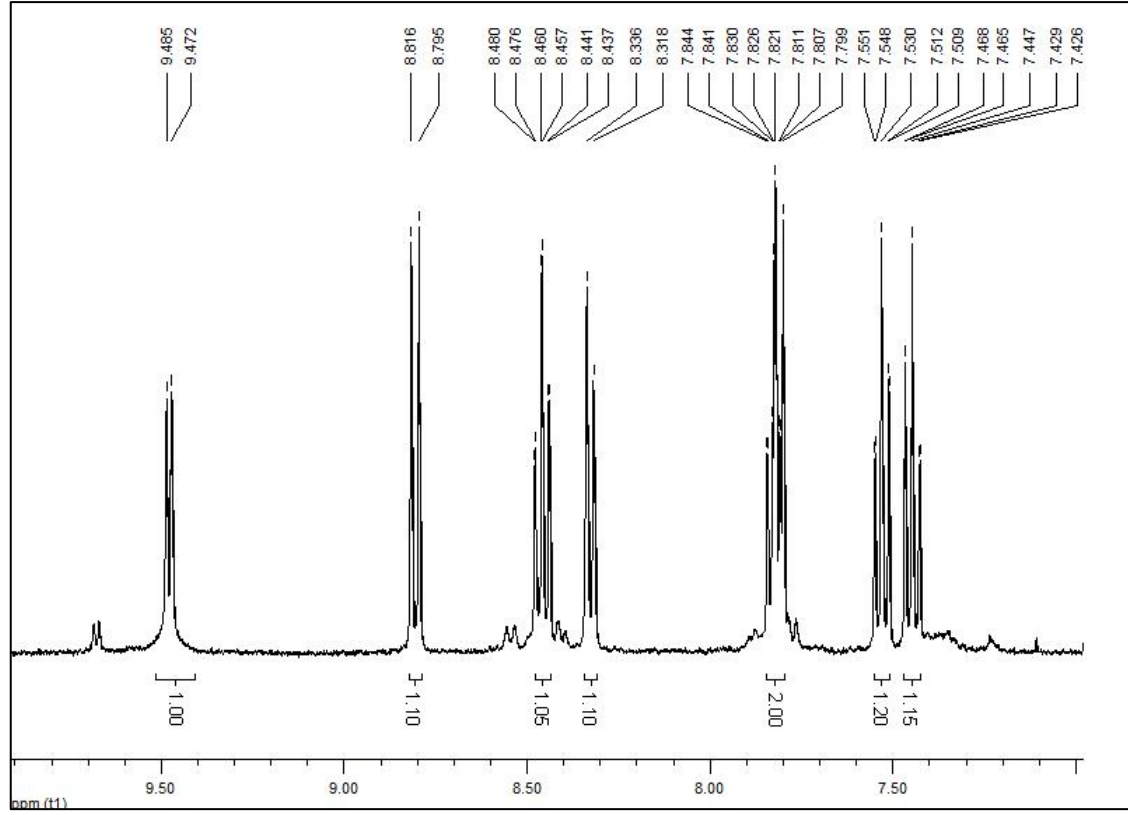
Şekil 4.21 (K<sub>14</sub>) TGA analizi

#### 4.2.15 Benzimidazolpiridin(dimetilglioksim)platin(II) ( $K_{15}$ )

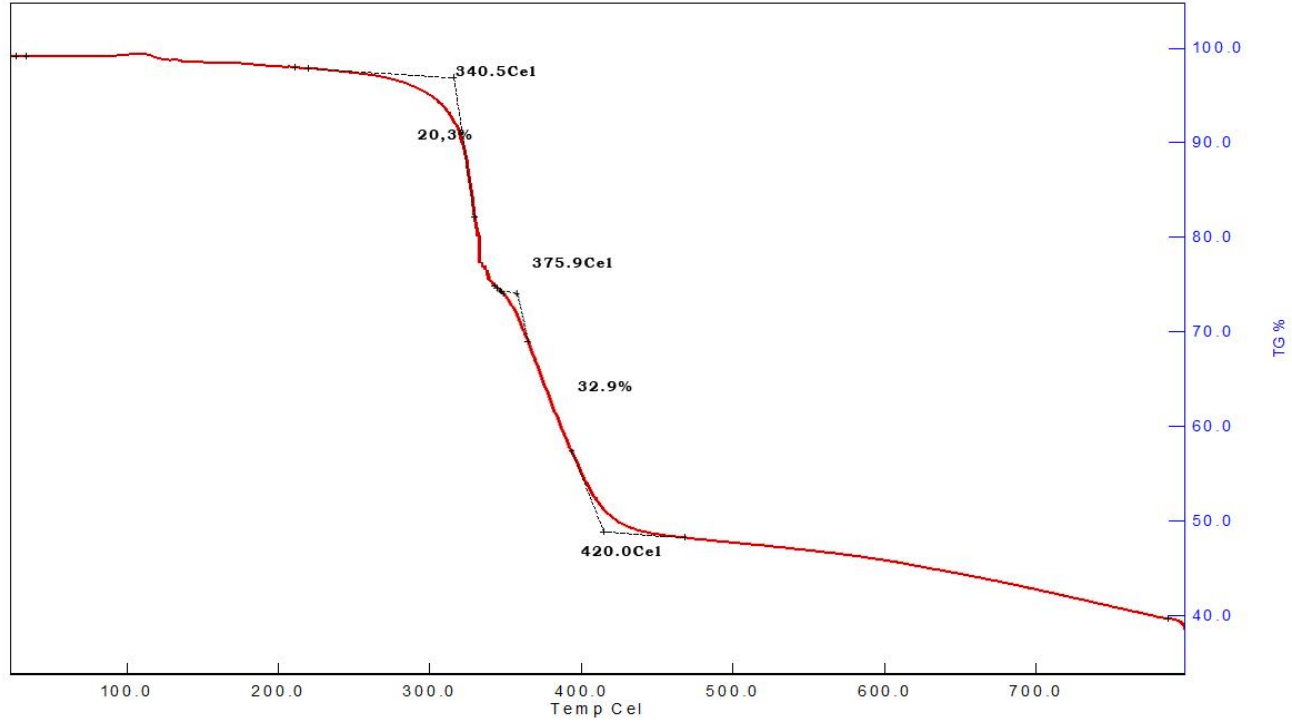
IR spektrumu incelendiğinde (Şekil: B.17); moleküler arası H bağının neden olduğu 3500-3400  $\text{cm}^{-1}$  civarında görülen OH'a ait yayvan pik bu bölgede gelmesi beklenen N-OH titreşim bantlarını perdelemektedir. Aromatik C-H gruplarına ait gerilme bantlarının 3162, 3103  $\text{cm}^{-1}$ 'de görülmesi ve serbest ligandda 1593  $\text{cm}^{-1}$ 'de görülen imidazol C=N bandının yüksek alanda 1611  $\text{cm}^{-1}$ 'de görülmesi; yapıdaki ( $L_1$ )'in koordinasyona katıldığını desteklemektedir (Arslan and Algül 2008). Dimetilglioksim yapısından gelen alifatik C-H bantlarının 2923  $\text{cm}^{-1}$ 'de, ayrıca metil grubundan gelen C-H bantlarının da 1325  $\text{cm}^{-1}$ 'de görülmesi istenilen yapıya ulaşıldığını desteklemektedir. C=C bağlarına ait pikler, 1449  $\text{cm}^{-1}$ 'de, N-O titreşim bandı ise 993  $\text{cm}^{-1}$ 'de gözlenmektedir. IR spektrumu elde edilmek istenilen yapı ve literatür ile uyum içerisindedir (Sengul et al. 2011a). Kütle spektrumunda (Şekil: A.15),  $[M + 2H]^+$ e ait moleküler iyon piki m/z 508'de ve  $[M + 2H + 2Cl]^+ + H_2O = m/z 596$ 'de görülmektedir. Kütle spektrumu elde edilmek istenilen yapıya ulaşıldığını desteklemektedir.  $^1\text{H-NMR}$  spektrumuna bakıldığında; serbest ( $L_1$ )'de 13,1 ppm'de görülen imidazol azot protonunun 15,14 ppm'de rezonans verdiği gözlenmektedir (Şekil: 4.22). Bu değer yapıdaki ( $L_1$ )'in metal ile bağlı olmasından dolayı yük yoğunluğunun azaldığının ve böylelikle istenilen yapıya ulaşıldığının göstergesidir (Haneda et al. 2007). Dimetilglioksim yapısındaki OH protonları 12,91 ppm'de singlet, metil gruplarının altı adet protonu ise 3,25 ppm'de singlet olarak görülmektedir, değerler yapıyı desteklemektedir ve literatür ile uyum içerisindedir (Chitrapriya et al. 2010, Sengul et al. 2011a).  $^1\text{H-NMR}$  spektrumunda çözünürlüğün çok az olması nedeniyle yarımlar tam olarak görülememektedir. Ancak aromatik ve alifatik bölgelerdeki proton sayıları elde edilmek istenilen yapının teorik proton sayısı ile örtüşmekte ve yapının doğruluğunu desteklemektedir. TGA analizine bakıldığında (Şekil: 4.24); toplam kütle ( $K_{15}$ ) + 2Cl + H<sub>2</sub>O = 596 olarak hesaplanmıştır. İlk basamakta 340,5- 375,9°C arasında yapıda %20,3'lük bir kütle kaybı görülmektedir. Bu ayrılan yapının kütlesi dimetilglioksim yapısının kütlesiyle örtüşmektedir. İkinci basamakta gerçekleşen 375,9- 420,0°C'de %37,6'lık kütle kaybı ise ( $L_1$ ) ligandının kütlesiyle uymaktadır ve yapıdan ( $L_1$ )'in ayrıldığını göstermektedir. Geriye bozunmadan kalan %46,8'lik kütle ise PtCl<sub>2</sub>O yapısıyla örtüşmektedir. TGA analizinde elde edilen veriler ile teorik olarak hesaplanan veriler birbiriyle uyum içerisindedir ve elde edilmek istenilen yapıya ulaşıldığını göstermektedir.



Şekil 4.22 (**K<sub>15</sub>**) <sup>1</sup>H-NMR spektrumu



Şekil 4.23 (**K15**)  $^1\text{H}$  NMR aromatik bölge spektrumu

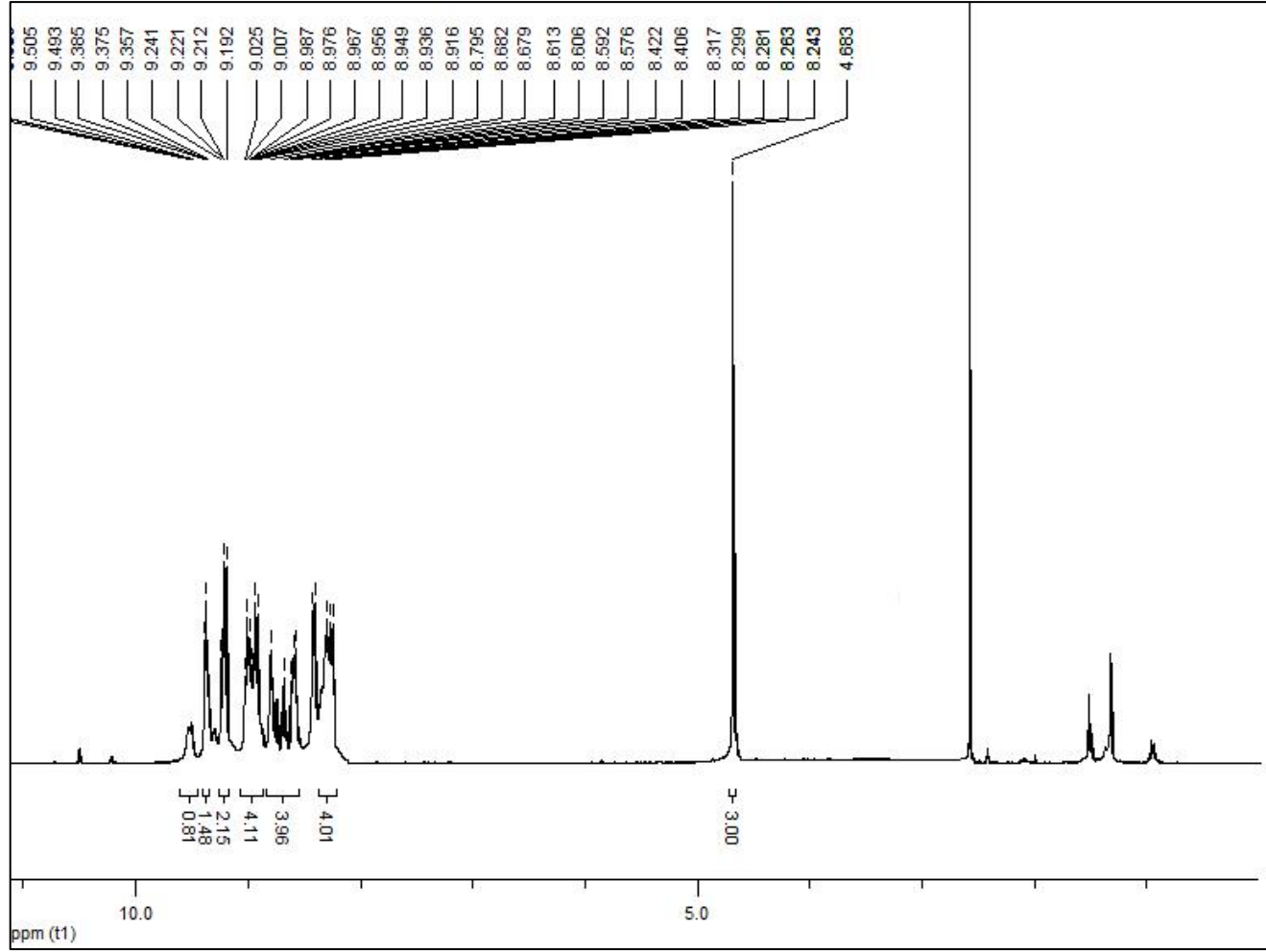


Şekil 4.24 (K<sub>15</sub>) TGA analizi

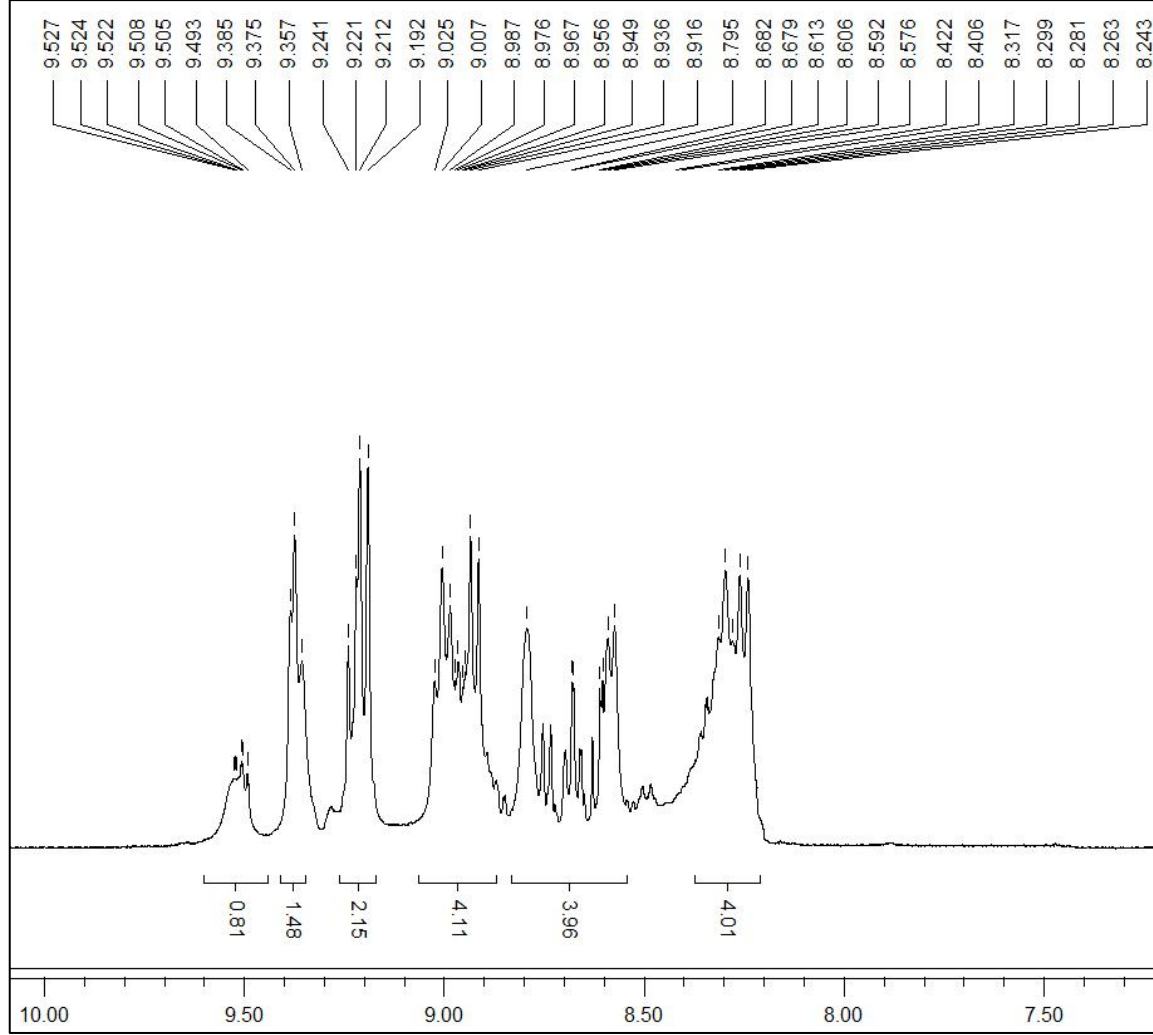
#### 4.2.16 N-Metilbenzimidazol(bipiridin)palladyum(II) ( $K_{16}$ )

Literatüre göre sentezlenen kompleksin başlangıç maddelerine göre renginin ve çözünürlüğünün farklı olması bize reaksiyonun gerçekleştiği hakkında ön bilgi vermektedir (Casas et al. 2005b). IR spektrumuna bakıldığında; aromatik C-H gerilme bantlarının  $3087\text{ cm}^{-1}$ 'de gözlemlendiği görülmektedir (Şekil: B.18). ( $L_2$ )'nin imidazol azotuna bağlı metil grubuna ait alifatik C-H gerilme bantları ise  $2914\text{ cm}^{-1}$ 'de görülmektedir. İmidazol halkası için karakteristik olan C=N gerilme bandı serbest ligandda  $1591\text{ cm}^{-1}$ 'de görülürken, sentez sonrası yüksek alana kayarak  $1604\text{ cm}^{-1}$ 'de görülmektedir. Banttaki bu yüksek alana kayma ( $L_2$ ) ile ( $K_1$ ) yapısının koordine olduğunu göstermektedir (Arslan and Algül 2008). Ayrıca spektrumda görülen  $1449\text{ cm}^{-1}$ 'de C=C ve  $1075\text{ cm}^{-1}$ 'de  $ClO_4$  bantları istenilen yapının elde edildiğini desteklemektedir. IR spektrumu elde edilmek istenilen yapı ve literatür ile uyum içerisindedir (Güney et al. 2010a). Kütle spektrumu incelendiğinde (Şekil: A.16),  $[M - 2H]^+$  ait pik  $m/z$  469 ve  $[M]^+ + 2H_2O = m/z$  507 olarak görülmektedir. Ayrıca ( $L_2$ )'ye ait moleküler iyon piki  $m/z$  209'da görülmektedir. Kütle spektrumu elde edilmek istenen yapı ile uyum içerisindedir.  $^1H$ -NMR spektrumuna bakıldığında; serbest ligandda piridin halkasının orto pozisyonundaki protonun  $8,75\text{ ppm}$ 'den daha düşük alana kayarak  $9,52\text{ ppm}$ 'de multipllet verdiği görülmektedir (Şekil: 4.25). ( $L_2$ ) ligandında imidazol azot atomuna ait metil grubunun protonlarının  $4,24\text{ ppm}$ 'den düşük alana kayarak  $4,68\text{ ppm}$ 'de rezonans vermesi, ( $L_2$ )'nin metal ile koordine olduğunu ve istenilen yapının elde edildiğini desteklemektedir (Haneda et al. 2007). Elde edilen yapının çözünürlüğü çok az olduğu için  $^1H$ -NMR spektrumunda yarımlar net olarak görülemez. Ancak spektrumda görülen toplam proton sayısı ile elde edilmek istenilen yapının proton sayıları örtüşmektedir.  $^1H$ -NMR spektrumuna yapının doğruluğunu desteklemektedir.





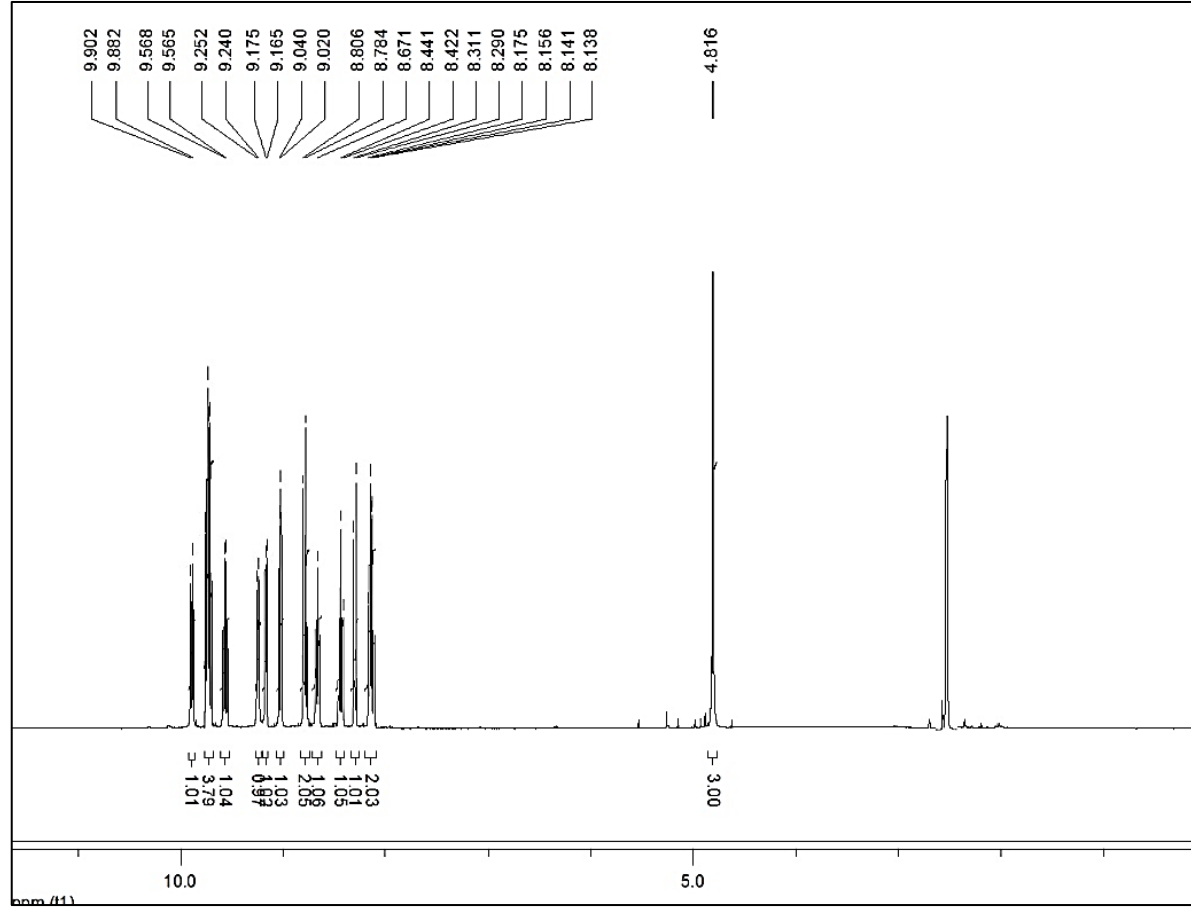
Şekil 4.25 (**K<sub>16</sub>**) <sup>1</sup>H-NMR spektrumu



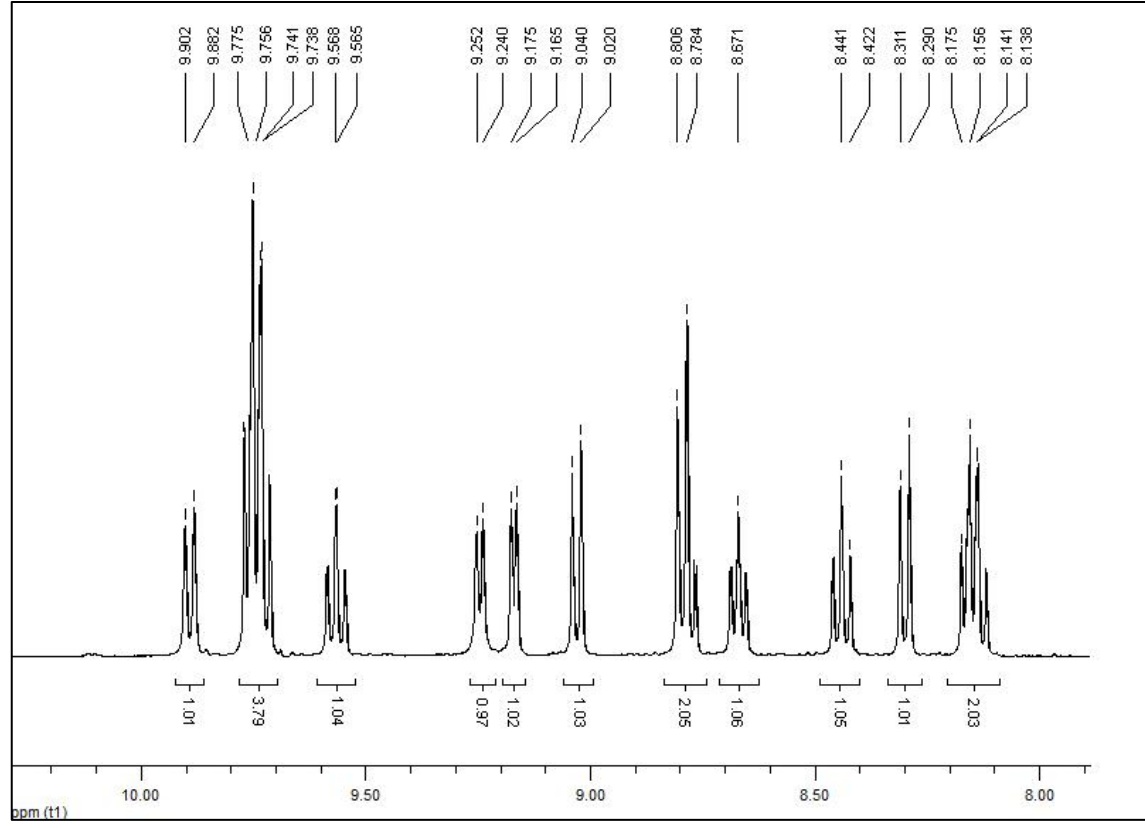
Şekil 4.26 (**K<sub>16</sub>**) <sup>1</sup>H NMR aromatik bölge spektrumu

#### 4.2.17 N-metilbenzimidazolpiridin(bipiridin)platin(II) (**K<sub>17</sub>**)

IR spektrumuna bakıldığında (Şekil: B.19); aromatik C-H gerilme bantları 3100 cm<sup>-1</sup>'de görülmektedir. (**L<sub>2</sub>**)'nin imidazol azotuna bağlı metil grubuna ait alifatik C-H gerilme bantları ise 2922 cm<sup>-1</sup>'de görülmektedir. İmidazol halkası için karakteristik olan C=N gerilme bandının serbest ligandda 1591 cm<sup>-1</sup>'de görülürken, sentez sonrası yüksek alana 1611 cm<sup>-1</sup>'ye kayması; (**L<sub>2</sub>**) ile (**K<sub>2</sub>**) yapısının koordine olduğunu göstermektedir (Arslan and Algül 2008). Ayrıca spektrumda görülen 1460, 1448 cm<sup>-1</sup>'de C=C ve 1067 cm<sup>-1</sup>'de ClO<sub>4</sub> bantları istenilen yapının elde edildiğini desteklemektedir. IR spektrumu elde edilmek istenilen yapı ve literatür ile uyum içerisindedir (Guney et al. 2010a). Kütle spektrumu incelendiğinde (Şekil: A.17), (**K<sub>17</sub>**)'a ait moleküler iyon piki [M]<sup>+</sup> = 560 ve [M + (ClO<sub>4</sub>)]<sup>+</sup> = m/z 659 olarak görülmektedir. Ayrıca (**L<sub>2</sub>**)'ye ait moleküler iyon piki m/z 210'da görülmektedir. Kütle spektrumu elde edilmek istenen yapı ile uyum içerisindedir. <sup>1</sup>H-NMR spektrumuna bakıldığında; serbest lidandda 8,75 ppm' de görülen piridin halkasının orto pozisyonundaki protonun, daha düşük alana kayarak 9,90 ppm'de dublet verdiği görülmektedir (Şekil: 4.27). (**L<sub>2</sub>**) ligandında imidazol azot atomuna ait metil grubu protonları 4,24 ppm'den düşük alana kayarak 4,81 ppm'de rezonans vermektedir. Spektrumda gözlenen düşük alan kayma (**L<sub>2</sub>**)'nin metal ile koordine olduğunu ve istenilen yapının elde edildiğini desteklemektedir (Haneda et al. 2007). Elde edilen yapının çözünürlüğü çok az olduğu için <sup>1</sup>H-NMR spektrumunda yarımalar net olarak görülememektedir. Ancak spektrumda görülen toplam proton sayısı ile elde edilmek istenilen yapının proton sayıları örtüşmektedir. <sup>1</sup>H-NMR spektrumuna yapının doğruluğunu desteklemektedir.



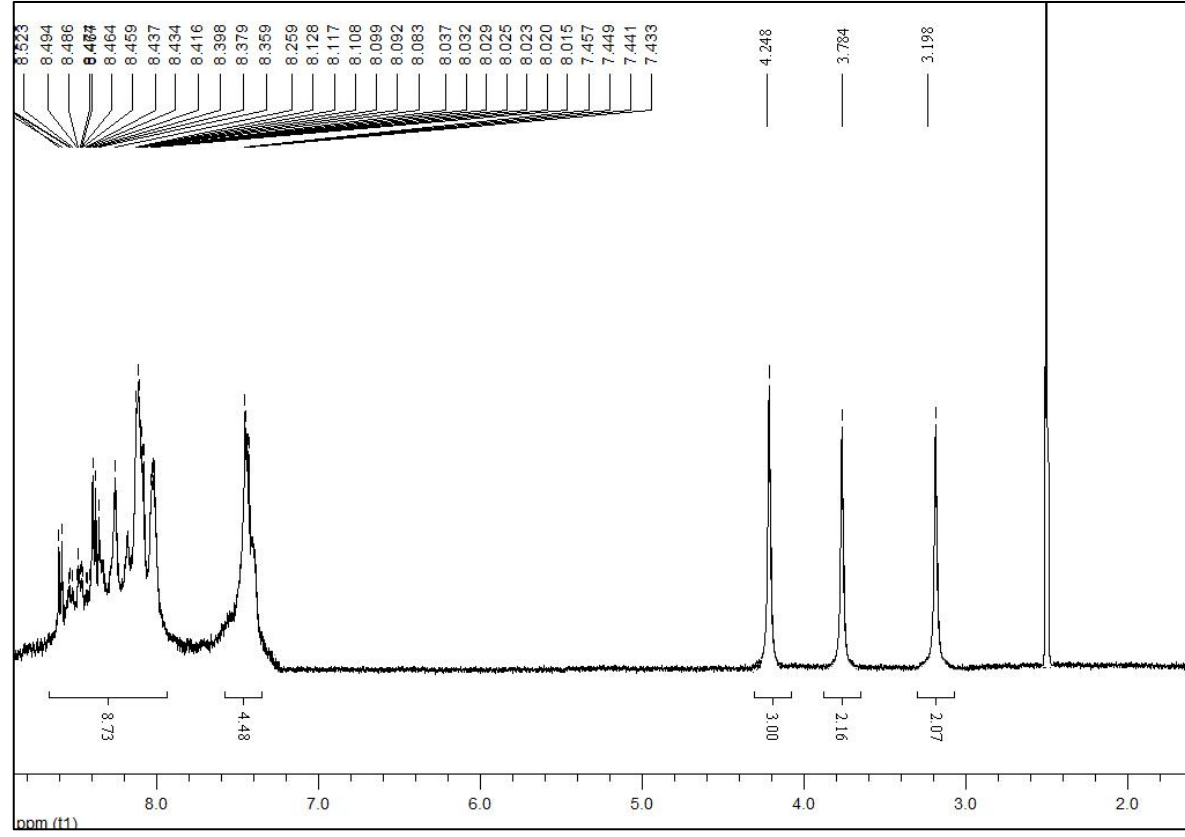
Şekil 4.27 ( $\text{K}_{17}$ )  $^1\text{H-NMR}$  spektrumu



Şekil 4.28 ( $\mathbf{K}_{17}$ )  $^1\text{H}$  NMR aromatik bölge spektrumu

#### 4.2.18 *N*-metilbenzimidazopiridin(aminometilpiridin)palladyum(II) (**K<sub>18</sub>**)

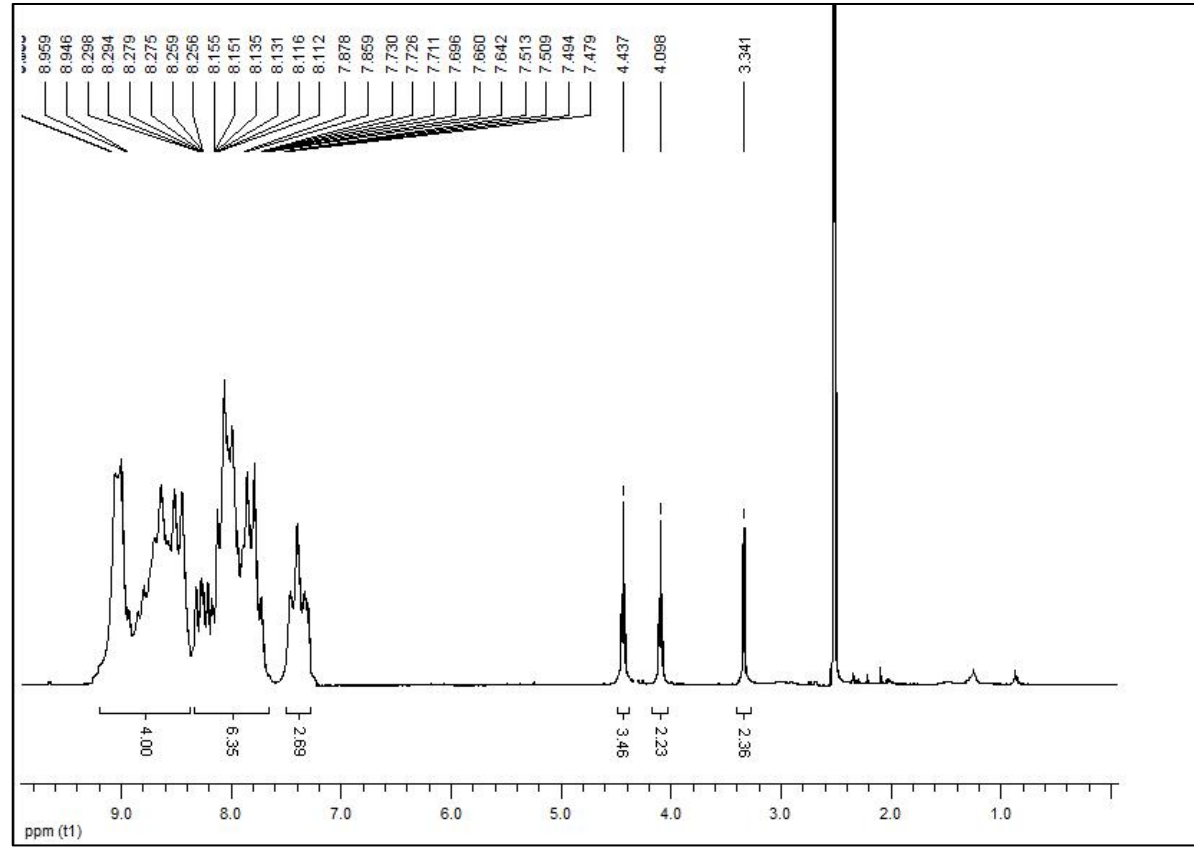
(**L<sub>2</sub>**) ile (**K<sub>3</sub>**)'in reaksiyonu sonucu oluşan ürünün çözünürlüğünün başlangıç maddelerinden farklı olması bize reaksiyonun gerçekleştiği hakkında ön bilgi vermektedir. IR spektrumu incelendiğinde (Şekil: B.20) ; aminometilpiridin yapısından gelen N-H gerilme bantları 3293, 3243 cm<sup>-1</sup>'de görülmektedir (Kürkçüoğlu et al. 2009). Aromatik C-H gruplarına ait gerilme bantları 3077 cm<sup>-1</sup>'de, halka dışı gerilmelerden kaynaklanan aromatik C-H gerilmeleri de 724 cm<sup>-1</sup>'de görülmektedir. (**L<sub>2</sub>**)'nin imidazol metil grubuna ait alifatik C-H gerilme bantları ise 2940 cm<sup>-1</sup>'de görülmektedir. Serbest ligandda 1591 cm<sup>-1</sup>'de görülen imidazol C=N bandının yüksek alana 1615 cm<sup>-1</sup>'ye kayması; ligandın metal ile koordine olduğunu ve yük yoğunluğunun azaldığını göstermektedir (Arslan and Algül 2008). C=C bağlarına ait pikler ise 1452, 1435 cm<sup>-1</sup>'de gözlenmektedir. IR spektrumunda hem (**L<sub>2</sub>**)'ye hem de aminometilpiridin'e ait karakteristik pikler görülmektedir, pikler elde edilmek istenilen yapı ve literatür ile uyum içerisindedir (Karmakar et al. 2007). Kütle spektrumunda; [**M** + **H** + **2Cl**]<sup>+</sup>'e ait moleküler iyon piki m/z 495'de (**L<sub>2</sub>**)'ye ait moleküler iyon piki m/z 208'de görülmektedir (Şekil: A.18). Kütle spektrumu istenilen yapıya ulaşıldığını desteklemektedir. <sup>1</sup>H-NMR spektrumuna bakıldığında (Şekil: 4.29); (**L<sub>2</sub>**) ligandındaki imidazol azot atomuna ait metil grubunun protonları 4,25 ppm' de görülmektedir. Alifatik bölgeye bakıldığında 3,78 ppm'de görülen aminometilpiridin'nin NH<sub>2</sub> protonları ve 3,20 ppm'de görülen CH<sub>2</sub> protonları literatür ile uyum içerisindedir ve yapıyı doğrulamaktadır (Smith\* and Slawin\* 2000). <sup>1</sup>H-NMR spektrumunda sentezlenen maddenin çözünürlüğü çok az olduğu için yarılmalara tam olarak görülemez. Ancak spektrumda aromatik bölgede görülen proton sayısı ile teorik olarak hesaplanan proton sayıları örtüşmekte ve alifatik bölgede istenilen pikler de görünmektedir; bu veriler elde edilen yapının doğruluğunu desteklemektedir.

Şekil 4.29 (**K<sub>18</sub>**) <sup>1</sup>H-NMR spektrumu

#### 4.2.19 N-Metilbenzimidazolpiridin(aminometilpiridin)platin(II) (K<sub>19</sub>)

IR spektrumu incelendiğinde (Şekil: B.21); aminometilpiridin yapısından gelen N-H gerilme bantları 3134 cm<sup>-1</sup>'de görülmektedir (Kürkçüoğlu et al. 2009). Aromatik C-H gruplarına ait gerilme bantları 3071 cm<sup>-1</sup>'de, halka dışı gerilmelerden kaynaklanan aromatik C-H gerilmeleri de 724 cm<sup>-1</sup>'de görülmektedir. (L<sub>2</sub>)'nin imidazol metil grubuna ait alifatik C-H gerilme bantları ise 2952 cm<sup>-1</sup>'de görülmektedir. Serbest liganda karakteristik olarak 1591 cm<sup>-1</sup>'de görülen imidazol C=N bandının yüksek alana 1610 cm<sup>-1</sup>'ye kayması; ligandın metal ile bağlanarak yapıya katıldığını göstermektedir (Arslan and Algül 2008). C=C bağlarına ait pikler ise 1487, 1456 cm<sup>-1</sup>'de gözlenmektedir. IR spektrumunda görülen pikler elde edilmek istenilen yapı ve literatür ile uyum içerisindedir (Karmakar et al. 2007). Kütle spektrumunda; [M + 2Cl]<sup>+</sup>'e ait moleküler iyon piki m/z 583'de ve (L<sub>2</sub>)'ye ait moleküler iyon piki m/z 210'da görülmektedir (Şekil: A.19). Kütle spektrumu istenilen yapıya ulaşıldığını desteklemektedir. <sup>1</sup>H-NMR spektrumuna bakıldığında; sentezlenen maddenin çözünürlüğü çok az olduğu için yarılımlar tam olarak görülememektedir. Ancak spektrumda aromatik bölgede görülen proton sayısı ile teorik olarak hesaplanan proton sayıları örtüşmektedir. <sup>1</sup>H-NMR spektrumunda (Şekil: 4.30) alifatik bölgeye bakıldığında; (L<sub>2</sub>) ligandındaki imidazol azot atomuna ait metil grubu protonları 4,25 ppm' de görülmekte, aminometilpiridin'nin NH<sub>2</sub> protonları 3,78 ppm'de ve CH<sub>2</sub> protonları ise 3,20 ppm'de görülmektedir. Alifatik bölgedeki bu karakteristik pikler literatür ile uyum içerisindedir. Aromatik bölgedeki toplam proton sayısı yapıyı doğrulamaktadır (Smith\* and Slawin\* 2000).

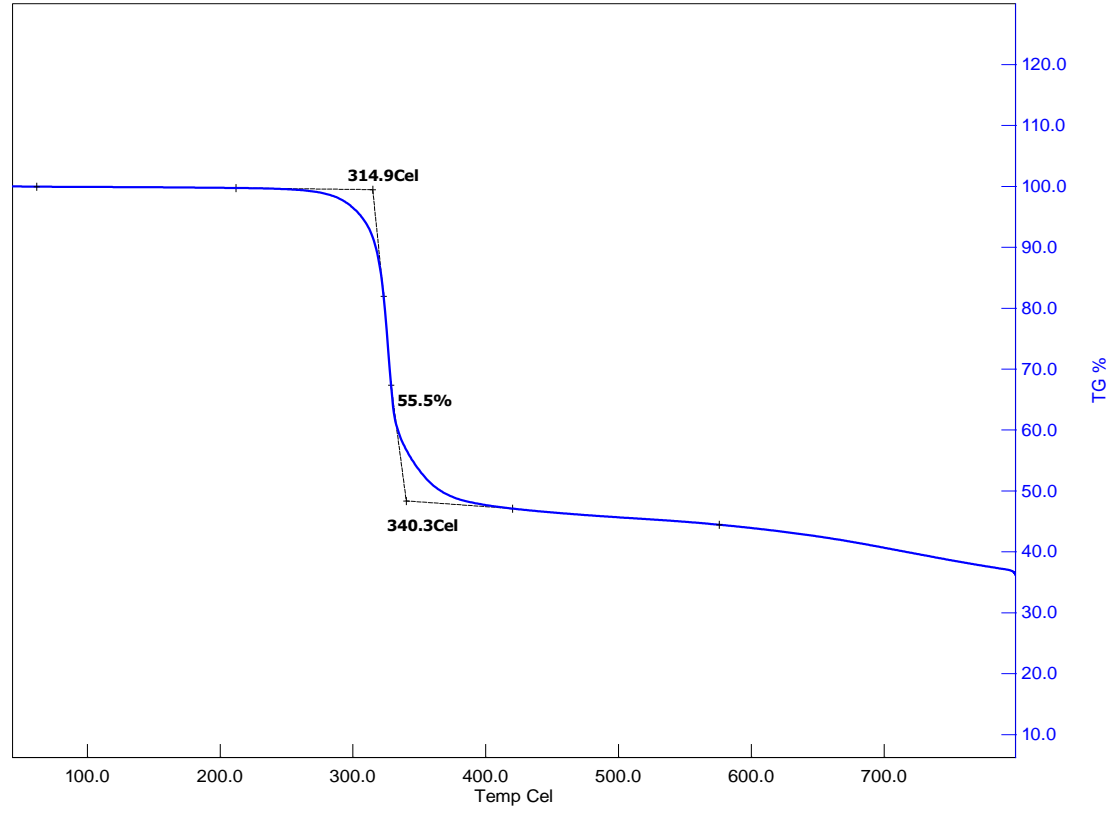




Şekil 4.30 (**K<sub>19</sub>**) <sup>1</sup>H-NMR spektrumu

#### 4.2.20 N-Metilbenzimidazolpiridin(dimetilglioksim)palladyum(II) (**K<sub>20</sub>**)

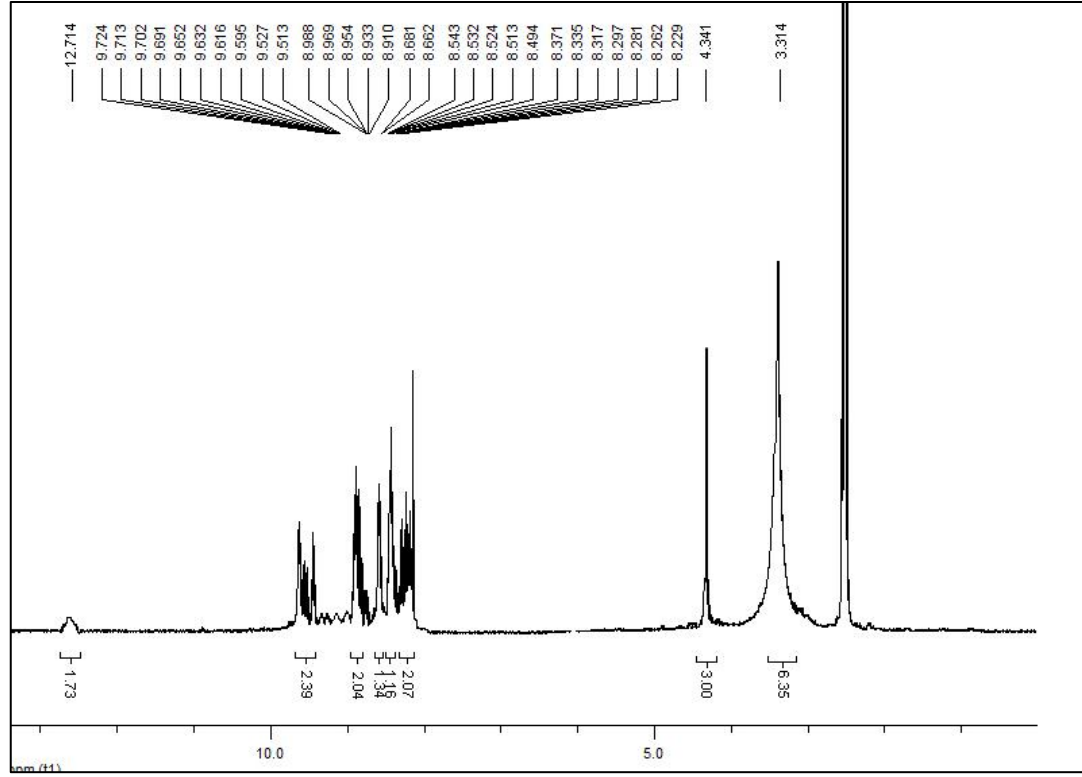
(**K<sub>9</sub>**) ile dimetilglioksim'in reaksiyonu sonucu oluşan ürünün çözücü içerisindeki çözünürlüğünün başlangıç maddelerinden farklı olması bize reaksiyonun gerçekleştiği hakkında bilgi vermektedir. IR spektrumu incelendiğinde (Şekil: B.22); yapı bulunan alkolün moleküler arası H bağı yapması nedeniyle  $3500\text{ cm}^{-1}$  civarında görülen yayvan OH pikinin bu bölgede gelecek olan N-OH titreşim bantlarını perdelediği görülmektedir. Aromatik C-H gruplarına ait gerilme bantlarının  $3132, 3042\text{ cm}^{-1}$ 'de görülmesi ve alifatik C-H bantlarının ise  $2953\text{ cm}^{-1}$ 'de görülmesi istenilen yapıya ulaşıldığını desteklemektedir. Serbest (**L<sub>2</sub>**)'de  $1591\text{ cm}^{-1}$ 'de görülen imidazol C=N bandının yüksek alanda  $1607\text{ cm}^{-1}$ 'ye kayması; ligandın metal ile bağlı olduğunu ve yük yoğunluğunun azaldığını göstermektedir (Arslan and Algül 2008). C=C bağlarına ait pikler  $1484, 1455\text{ cm}^{-1}$ 'de, N-O titreşim bandı ise  $941\text{ cm}^{-1}$ 'de gözlenmektedir. Ayrıca metil grubunun C-H bantları  $1349\text{ cm}^{-1}$ 'de görülmektedir ve yapıyı desteklemektedir. IR spektrumu elde edilmek istenilen yapı ve literatür ile uyum içerisindedir (Sengul et al. 2011a). Kütle spektrumunda (**K<sub>20</sub>**)'ye ait moleküler iyon piki  $m/z$  [**M**]<sup>+</sup> = 431'de, ve [**M** + 2Cl + Na]<sup>+</sup> = 525, [**M** + 2Cl + Na]<sup>+</sup> + CH<sub>3</sub>OH = 557'de görülmektedir (Şekil: A.20). Ayrıca (**L<sub>2</sub>**)'ye ait moleküler iyon pikide  $m/z$  208'de görülmektedir. Kütle spektrumu elde edilmek istenilen yapıya ulaşıldığını desteklemektedir. Elde edilen yapının çözünürlüğü çok az olduğu için <sup>1</sup>H-NMR spektrumuna bakılamamıştır. TGA analizinde (Şekil: 4.31); toplam kütle (**K<sub>20</sub>**) + 2Cl + 3CH<sub>3</sub>OH = 597 olarak hesaplanmıştır. Analizde, 314,9- 340,3°C arasında yapıda %55,5'lik bir kütle kaybı görülmektedir. Bu ayrılan yapının kütlesi (**L<sub>2</sub>**) + dimetilglioksim yapısının kütlesiyle örtüşmektedir. Geriye kalan %45,5'lik yapı ise PdCl<sub>2</sub>O<sub>6</sub> yapısının kütlesiyle örtüşmektedir. TGA analizinde elde edilen veriler ile teorik olarak hesaplanan veriler birbiriyle uyum içerisindedir. TGA analizi elde edilmek istenilen yapıya ulaşıldığını göstermektedir.



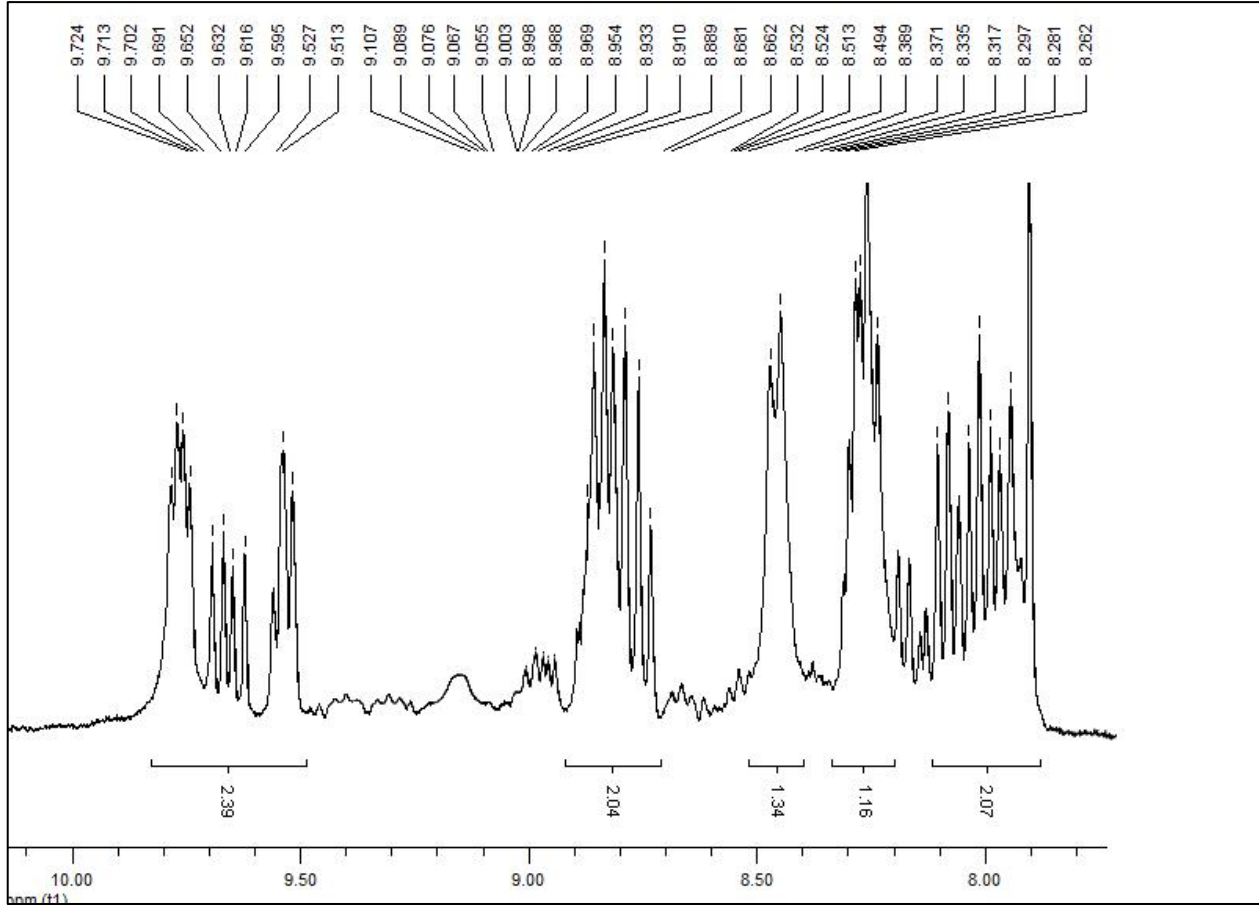
Şekil 4.31 (K<sub>20</sub>) TGA analizi

#### 4.2.21 N-metilbenzimidazolpiridin(dimetilglioksim)platin(II) (K<sub>21</sub>)

(L<sub>2</sub>) ile (K<sub>6</sub>)<sup>1</sup>'in reaksiyonu sonucu oluşan ürünün çözücü içersindeki çözünürlüğünün başlangıç maddelerinden farklı olması bize reaksiyonun gerçekleştiği hakkında bilgi vermektedir. IR spektrumu incelendiğinde (Şekil: B.23); moleküler arası H bağı nedeniyle 3500-3400 cm<sup>-1</sup> civarında görülen yayvan OH pikinin bu bölgede gelecek olan N-OH titreşim bantlarını perdelediği görülmektedir. Aromatik C-H gruplarına ait gerilme bantlarının 3134, 3048 cm<sup>-1</sup>'de görülmesi ve alifatik C-H bantlarının ise 2922 cm<sup>-1</sup>'de görülmesi istenilen yapıya ulaşıldığını desteklemektedir. Serbest ligandda 1591 cm<sup>-1</sup>'de görülen imidazol C=N bandının yüksek alanda 1611 cm<sup>-1</sup>'ye kayması; ligandın metal ile bağlandığını ve yük yoğunluğunun azaldığını göstermektedir (Arslan and Algül 2008). Spektrumda, C=C bağlarına ait pikler 1460, 1448 cm<sup>-1</sup>'de, N-O titreşim bandı ise 987 cm<sup>-1</sup>'de gözlenmektedir. Ayrıca metil grubunun C-H gerilme bantları 1375 cm<sup>-1</sup>'de görülmektedir ve yapıyı desteklemektedir. IR spektrumu elde edilmek istenilen yapı ve literatür ile uyum içersindedir (Sengul et al. 2011a). Kütle spektrumunda [M + 2H + 2NO<sub>3</sub>]<sup>+</sup> = m/z 647'de, (L<sub>2</sub>)'ye ait moleküler iyon pikide m/z 208'de görülmektedir (Şekil: A.21). Kütle spektrumunda görülen değerler ile elde edilmek istenilen yapının teorik değerleri örtüşmektedir. <sup>1</sup>H-NMR spektrumuna bakıldığında (Şekil: 4.32) dimetilglioksim yapısındaki OH protonları 12,71 ppm'de singlet, metil gruplarının altı adet protonu ise 3,31 ppm'de singlet olarak görülmektedir. İmidazol halkasında azota bağlı metil grubu ise 4,34 ppm'de singlet olarak görülmektedir. Yapı için karakteristik olarak belirlenen bu pikler literatür ile uyum içersindedir (Chitrapriya et al. 2010, Sengul et al. 2011a). <sup>1</sup>H-NMR spektrumunda çözünürlüğün çok az olması nedeniyle yarımalar tam olarak görülememektedir. Ancak aromatik ve alifatik bölgelerdeki proton sayıları elde edilmek istenilen yapının teorik proton sayısı ile örtüşmekte ve yapının doğruluğunu desteklemektedir.



Şekil 4.32 (**K<sub>21</sub>**) <sup>1</sup>H-NMR spektrumu



Şekil 4.33 (**K<sub>21</sub>**) <sup>1</sup>H NMR aromatik bölge spektrum



## KAYNAKLAR

- Addison A W and Burke P J** (1981) Synthesis of some imidazole- and pyrazole- derived chelating agents. *J. Heterocycl. Chem.*, 18 (4): 803-805.
- Addison A W, Rao T N and Wahlgren C G** (1983) Synthesis of some benzimidazole- and benzothiazole-derived ligand systems and their precursory diacids. *J. Heterocycl. Chem.*, 20 (6): 1481-1484.
- Afreen F, Mathur P and Rheingold A** (2005) Oxidase studies of some benzimidazole diamide copper(II) complexes. *Inorg. Chim. Acta*, 358 (4): 1125-1134.
- Agh-Atabay N M, Dulger B and Gucin F** (2005) Structural characterization and antimicrobial activity of 1,3-bis(2-benzimidazolyl)-2-thiapropane ligand and its Pd(II) and Zn(II) halide complexes. *Eur. J. Med. Chem.*, 40 (11): 1096-1102.
- Agh-Atabay N M, Dulger B and Gucin F** (2003) Synthesis and investigation of antimicrobial activity of some bisbenzimidazole-derived chelating agents. *Eur. J. Med. Chem.*, 38 (10): 875-881.
- Alessio E, Macchi M, Heath S L and Marzilli L G** (1997) Ordered Supramolecular Porphyrin Arrays from a Building Block Approach Utilizing Pyridylporphyrins and Peripheral Ruthenium Complexes and Identification of a New Type of Mixed-Metal Building Block. *Inorg. Chem.*, 36 (24): 5614-5623.
- Ansari K F and Lal C** (2009) Synthesis and evaluation of some new benzimidazole derivatives as potential antimicrobial agents. *Eur. J. Med. Chem.*, 44 (5): 2294-2299.
- Arjmand F, Mohani B and Ahmad S** (2005) Synthesis, antibacterial, antifungal activity and interaction of CT-DNA with a new benzimidazole derived Cu(II) complex. *Eur. J. Med. Chem.*, 40 (11): 1103-1110.
- Arslan H and Algül Ö** (2008) Vibrational spectrum and assignments of 2-(4-methoxyphenyl)-1H-benzo[d]imidazole by ab initio Hartree–Fock and density functional methods. *Spectrochimica Acta Part A: Molecular and Biomolecular Spectroscopy*, 70 (1): 109-116.
- Bachman G B and Heisey L V** (1946) The Condensation of Aldehydes and Amines with Nitrogenous Five-atom Ring Systems1. *J. Am. Chem. Soc.*, 68 (12): 2496-2499.
- Bahrami K, Khodaei M M and Naali F** (2008) Mild and highly efficient method for the synthesis of 2-arylbenzimidazoles and 2-arylbenzothiazoles. *J. Org. Chem.*, 73 (17): 6835-6837.



## KAYNAKLAR (devam ediyor)

- Bansal Y and Silakari O** (2012) The therapeutic journey of benzimidazoles: A review. *Bioorg. Med. Chem.*, 20 (21): 6208-6236.
- Brown D J** (2008) *The Chemistry of Heterocyclic Compounds Introduction to the Series*, John Wiley & Sons, Inc.
- Brown H D, Matzuk A R, Ilves I R, Peterson L H, Harris S A, Sarett L H, Egerton J R, Yakstis J J, Campbell W C and Cuckler A C** (1961) Antiparasitic Drugs. IV. 2-(4'-thiazolyl)-benzimidazole, a new anthelmintic. *J. Am. Chem. Soc.*, 83 (7): 1764-1765.
- Bulut A, Ucar I, Kalyoncu T, Yerli Y and Buyukgungor O** (2010) Structural and Magnetic Properties of One-Dimensional Squarate Bridged Coordination Polymers Containing 2-Aminomethylpyridine Ligand. *J. Inorg. Organomet. Polym. Mater.*, 20 (4): 793-801.
- Carmen Rios Rodriguez M, Rodriguez-Prieto F and Mosquera M** (1999) Conformational effects on the photoinduced proton-transfer processes in 1-methyl-2-(3[prime or minute]-hydroxy-2[prime or minute]-pyridyl)benzimidazole. *Phys. Chem. Chem. Phys.*, 1 (2): 253-260.
- Casas J S, Castineiras A, Garcia-Martinez E, Parajo Y, Perez-Paralle M L, Sanchez-Gonzalez A and Sordo J** (2005a) Synthesis and cytotoxicity of 2-(2'-pyridyl)benzimidazole complexes of palladium(II) and platinum(II). *Z. Anorg. Allg. Chem.*, 631 (11): 2258-2264.
- Casas J S, Castiñeiras A, García-Martínez E, Parajó Y, Pérez-Parallé M L, Sánchez-González A and Sordo J** (2005b) Synthesis and Cytotoxicity of 2-(2'-Pyridyl)benzimidazole Complexes of Palladium(II) and Platinum(II). *Z. Anorg. Allg. Chem.*, 631 (11): 2258-2264.
- Casas J S, Castiñeiras A, Parajó Y, Pérez-Parallé M L, Sánchez A, Sánchez-González A and Sordo J** (2003) Pd(II) and Pt(II) complexes of 2,2'-biimidazole and its N,N'-dimethyl derivative. The crystal structure of  $[\{\text{PtBr}(\text{DMSO})\}_2(\text{Me}_2\text{bim})]$  ( $\text{Me}_2\text{bim}=\text{N,N}'\text{-dimethyl-2,2}'\text{-biimidazole}$ ). *Polyhedron*, 22 (8): 1113-1121.
- Castellucci E, Angeloni L, Neto N and Sbrana G** (1979) IR and Raman spectra of A 2,2'-bipyridine single crystal: internal modes. *Chem. Phys.*, 43 (3): 365-373.
- Chen W X, Xi C J and Wu Y W** (2007) Highly active Pd(II) catalysts with pyridylbenzoimidazole ligands for the Heck reaction. *J. Organomet. Chem.*, 692 (20): 4381-4388.
- Chitrapriya N, Mahalingam V, Zeller M, Lee H and Natarajan K** (2010) Synthesis, characterization, DNA binding and cleavage studies of Ru(II) complexes containing oxime ligands. *J. Mol. Struct.*, 984 (1-3): 30-38.

## KAYNAKLAR (devam ediyor)

- Chudoba C, Riedle E, Pfeiffer M and Elsaesser T** (1996) Vibrational coherence in ultrafast excited state proton transfer. *Chem. Phys. Lett.*, 263 (5): 622-628.
- Coban B, Yildiz U and Sengul A** (2013) Synthesis, characterization, and DNA binding of complexes  $[\text{Pt}(\text{bpy})(\text{pip})]^{2+}$  and  $[\text{Pt}(\text{bpy})(\text{hpip})]^{2+}$ . *JBIC Journal of Biological Inorganic Chemistry*, 18 (4): 461-471.
- Das B, Holla H and Srinivas Y** (2007) Efficient (bromodimethyl)sulfonium bromide mediated synthesis of benzimidazoles. *Tetrahedron Lett.*, 48 (1): 61-64.
- Das K, Sarkar N, Ghosh A K, Majumdar D, Nath D N and Bhattacharyya K** (1994) Excited-State Intramolecular Proton Transfer in 2-(2-Hydroxyphenyl)benzimidazole and -benzoxazole: Effect of Rotamerism and Hydrogen Bonding. *The Journal of Physical Chemistry*, 98 (37): 9126-9132.
- Demetgöl C** (2008) Katı Desteğe Tutturulmuş Oksim Bileşiklerinin ve Metal Komplekslerinin Sentezi ve Karakterizasyonu, *Çukurova Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü*
- Demirayak Ş** (1985) Biyolojik Aktivliği Olan Bazı Benzimidazol Türevlerinin Sentezi, Fiziksel Sabitlerinin Saptanması ve Değerlendirilmesi, *Sağlık Bilimleri Enstitüsü Eskişehir* 138.
- Doğan H Z** (2006) Fenantrolin ve Bipiridin Türevlerinin Sentezi ve Metal Kompleksleri, *Fen Bilimleri Enstitüsü Kimya Anabilim Dalı Zonguldak* 63.
- Douhal A, Amat-Guerri F, Acuña A U and Yoshihara K** (1994) Picosecond vibrational relaxation in the excited-state proton-transfer of 2-(3'-hydroxy-2'-naphthyl)benzimidazole. *Chem. Phys. Lett.*, 217 (5-6): 619-625.
- Elderfield R C and Kreysa F J** (1948) The Reaction of o-Phenylenediamine and of 8-Amino-1,2,3,4-tetrahydroquinoline Derivatives with Carbonyl Compounds. *J. Am. Chem. Soc.*, 70 (1): 44-48.
- Endicott M M, Wick E, Mercury M L and Sherrill M L** (1946) Quinazoline Derivatives.<sup>1</sup> I. The Synthesis of 4-(4'-Diethylamino-1'-methylbutyl-amino)-quinazoline (SN 11,534) and the Corresponding 2-Phenylquinazoline (SN 11,535)<sup>2</sup>. *J. Am. Chem. Soc.*, 68 (7): 1299-1301.
- Flom S R and Barbara P F** (1983) The photodynamics of 2-(2'-hydroxy-5'-methylphenyl)-benzotriazole in low-temperature organic glasses. *Chem. Phys. Lett.*, 94 (5): 488-493.
- Foster R, Ing H R and Rogers E F** (1957) 317. Benzimidazole analogues of biologically active indole derivatives. *J. Chem. Soc.*, 0 (0): 1671-1674.

**Garoufis A, Hadjikakou S K and Hadjiliadis N** (2009) Palladium coordination compounds as anti-viral, anti-fungal, anti-microbial and anti-tumor agents. *Coord. Chem. Rev.*, 253 (9-10): 1384-1397.

#### **KAYNAKLAR (devam ediyor)**

**Gogoi P and Konwar D** (2006) An efficient and one-pot synthesis of imidazolines and benzimidazoles via anaerobic oxidation of carbon–nitrogen bonds in water. *Tetrahedron Lett.*, 47 (1): 79-82.

**Grenda V J, Jones R E, Gal G and Sletzinger M** (1965) Novel Preparation of Benzimidazoles from N-Arylamidines. New Synthesis of Thiabendazole1. *Journal of Org. Chem.*, 30 (1): 259-261.

**Guney E, Kaya Y, Yilmaz V T and Gumus S** (2011) Synthesis, experimental and theoretical characterization of palladium(II) and platinum(II) saccharinate complexes with 2-(2-pyridyl)benzimidazole. *Spectrochimica Acta Part A: Molecular and Biomolecular Spectroscopy*, 79 (5): 1171-1178.

**Guney E, Yilmaz V T and Kazak C** (2010a) Bis(saccharinato)palladium(II) and platinum(II) complexes with 2,2'-bipyridine: Syntheses, structures, spectroscopic, fluorescent and thermal properties. *Polyhedron*, 29 (4): 1285-1290.

**Guney E, Yilmaz V T, Sengul A and Buyukgungor O** (2010b) Platinum(II) and palladium(II) saccharinato complexes with 2,2':6',2"-terpyridine: Synthesis, characterization, crystal structures, photoluminescence and thermal studies. *Inorg. Chim. Acta*, 363 (2): 438-448.

**Gümüş F** (2003) Synthesis, cytotoxic activity on MCF-7 cell line and mutagenic activity of platinum(II) complexes with 2-substituted benzimidazole ligands. *Eur. J. Med. Chem.*, 38 473-480.

**Gümüş F, Demirci A B, Özden T, Eroglu H and Diril N** (2003a) Synthesis, characterization and mutagenicity of new cis-[Pt(2-substituted-benzimidazole)<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>] complexes. *Die Pharmazie - An International Journal of Pharmaceutical Sciences*, 58 (5): 303-307.

**Gümüş F, Pamuk İ, Özden T, Yıldız S, Diril N, Öksüzoğlu E, Gür S and Özkul A** (2003b) Synthesis, characterization and in vitro cytotoxic, mutagenic and antimicrobial activity of platinum(II) complexes with substituted benzimidazole ligands. *J. Inorg. Biochem.*, 94 (3): 255-262.

**Güven M** (2000) Benzimidazol Sentezi ve Özelliklerinin İncelenmesi, *Fen Bilimleri Enstitüsü Kimya Anabilim Dalı* Malatya 72.

**Hall J H and Kamm D R** (1965) Synthesis of Benzimidazoles from Anils of o-Azidoaniline. *Journal of Org. Chem.*, 30 (6): 2092-2093.

**Haneda S, Gan Z, Eda K and Hayashi M** (2007) Ligand Effects of 2-(2-Pyridyl)benzazole–Pd Complexes on the X-ray Crystallographic Structures, <sup>1</sup>H NMR Spectra, and Catalytic Activities in Mizoroki–Heck Reactions. *Organometallics*, 26 (26): 6551-6555.

#### KAYNAKLAR (devam ediyor)

**Henry M S and Hoffman M Z** (1979) Photophysics and photochemistry of aromatic nitrogen heterocycles. Fluorescence from 2,2'-bipyridine and 1,10-phenanthroline. *J. Phys. Chem.*, 83 (5): 618-625.

**Hou T, Bian J, Yue X, Yue S and Ma J** (2013) Synthesis, crystal structure, photoluminescence and theoretical studies of a series of copper(I) compounds based on imidazole derivatives. *Inorg. Chim. Acta*, 394 (0): 15-20.

**Hölljes E L and Wagner E C** (1944) Some Reactions of Nitriles as Acid Anammonides. *Journal of Org. Chem.*, 09 (1): 31-49.

**Jiang C-W, Chao H, Li H and Ji L-N** (2003) Syntheses, characterization and DNA-binding studies of ruthenium(II) terpyridine complexes: [Ru(tpy)(PHBI)]<sup>2+</sup> and [Ru(tpy)(PHNI)]<sup>2+</sup>. *J. Inorg. Biochem.*, 93 (3-4): 247-255.

**Kalyanasundaram K and Grätzel M** (1998) Applications of functionalized transition metal complexes in photonic and optoelectronic devices. *Coord. Chem. Rev.*, 177 (1): 347-414.

**Karmakar R, Choudhury C R, Hughes D L and Mitra S** (2007) Two new halo-bridged cadmium(II) polymers: Effect of halogen towards metal coordination. *Inorg. Chim. Acta*, 360 (8): 2631-2637.

**Kelly C F and Day A R** (1945) Preparation of 2-Phenyl-naphth [1,2] imidazole and 2-Methylnaphth [1,2] imidazole. *J. Am. Chem. Soc.*, 67 (7): 1074-1075.

**Kim S J and Kool E T** (2006) Sensing Metal Ions with DNA Building Blocks: Fluorescent Pyridobenzimidazole Nucleosides. *J. Am. Chem. Soc.*, 128 (18): 6164-6171.

**King F E and Acheson R M** (1949) The synthesis of benzimidazoles from ortho-phenylenediamines and imino-ethers. *J. Chem. Soc.*, 1396-1400.

**Krbecek L and Takimoto H** (1964) The Thermal Decomposition of Benzylidene-2-azidoanilines. *Journal of Org. Chem.*, 29 (12): 3630-3632.

**Krumholz P** (1951) Structural Studies on Polynuclear Pyridine Compounds. *J. Am. Chem. Soc.*, 73 (7): 3487-3492.

**Kurt Ö** (2009) Çok Dişli N-Hetero Halkalı Bileşiklerin Metal Kompleksleri, *Fen Bilimleri Enstitüsü Kimya Anabilim Dalı Zonguldak* 87.

**Kurtoğlu M and Serin S** (2006) Oksimler Sentezi Reaksiyonları ve Metal Kompleksleri. *KSÜ Fen ve Mühendislik Dergisi*, 9 (2): 8.

#### KAYNAKLAR (devam ediyor)

**Kürkçüoğlu G S, Yeşilel O Z, Kavlak İ and Büyüküngör O** (2009) Nickel(II) interaction in  $[M(\text{ampy})_2\text{Ni}(\mu\text{-CN})_2(\text{CN})_2]_n$  (Zn(II) and Cd(II), 2-aminomethylpyridine): Syntheses, vibrational spectroscopy, thermal analyses and crystal structures of cyano-bridged heteronuclear polymeric complexes. *J. Mol. Struct.*, 920 (1–3): 220-226.

**Latham D W S, Meth-Cohn O and Suschitzky H** (1973) Acid-catalysed cyclisation of o-nitrophenylhydrazines to N-aminobenzimidazoles. *J. Chem. Soc., Chem. Commun.*, 0 (2): 41-42.

**Lin S N and Yang L** (2005) A simple and efficient procedure for the synthesis of benzimidazoles using air as the oxidant. *Tetrahedron Lett.*, 46 (25): 4315-4319.

**Meldola R and Kuntzen H** (1911) CCXXX.-Syntheses with phenol derivatives containing a mobile nitro-group. Part V. Quinoneimides, asymmetric quaternary ammonium compounds, and asymmetric carbinols (continued). *Journal of the Chemical Society, Transactions*, 99 (0): 2034-2045.

**Pearson R G** (1963) Hard and Soft Acids and Bases. *J. Am. Chem. Soc.*, 85 (22): 3533-3539.

**Phillips M A** (1928a) CCCXVII.-The formation of 2-substituted benzimidazoles. *Journal of the Chemical Society (Resumed)*, 0 (0): 2393-2399.

**Phillips M A** (1928b) XXV.-The formation of 2-methylbenzimidazoles. *Journal of the Chemical Society (Resumed)*, 0 (0): 172-177.

**Porcari A R, Devivar R V, Kucera L S, Drach J C and Townsend L B** (1998) Design, Synthesis, and Antiviral Evaluations of 1-(Substituted benzyl)-2-substituted-5,6-dichlorobenzimidazoles as Nonnucleoside Analogues of 2,5,6-Trichloro-1-( $\beta$ -D-ribofuranosyl)benzimidazole. *J. Med. Chem.*, 41 (8): 1252-1262.

**Preston P N** (1974) Synthesis, reactions, and spectroscopic properties of benzimidazoles. *Chem. Rev. (Washington, DC, U. S.)*, 74 (3): 279-314.

**Pyle A M, Rehmann J P, Meshoyrer R, Kumar C V, Turro N J and Barton J K** (1989) Mixed-Ligand Complexes of Ruthenium(II) - Factors Governing Binding to DNA. *J. Am. Chem. Soc.*, 111 (8): 3051-3058.

**Ridley H F, Spickett R G W and Timmis G M** (1965) A new synthesis of benzimidazoles and aza-analogs. *J. Heterocycl. Chem.*, 2 (4): 453-456.

**Ríos Rodríguez M C, Mosquera M and Rodríguez-Prieto F** (2001) Ground- and Excited-State Tautomerism in Anionic 2-(6'-Hydroxy-2'-pyridyl)benzimidazole: Role of Solvent and Temperature†. *J. Phys. Chem. A*, 105 (45): 10249-10260.

**Roblou E, Sasaki I, Pezet F, Ait-Haddou H and Vincendeau S** (2004) Synthesis of Dicyanopyridines. *Synth. Commun.*, 34 (20): 3743-3749.

#### **KAYNAKLAR (devam ediyor)**

**Rosenberg B, Vancamp L and Krigas T** (1965) Inhibition of Cell Division in *Escherichia coli* by Electrolysis Products from a Platinum Electrode. *Nature*, 205 698-699.

**Rosenberg B, VanCamp L, Trosko E J and Virginia H M** (1969) Platinum Compounds: a New Class of Potent Antitumour Agents. *Nature*, 222 385-386.

**Roth T, Morningstar M L, Boyer P L, Hughes S H, Buckheit R W and Michejda C J** (1997) Synthesis and Biological Activity of Novel Nonnucleoside Inhibitors of HIV-1 Reverse Transcriptase. 2-Aryl-Substituted Benzimidazoles. *J. Med. Chem.*, 40 (26): 4199-4207.

**Sadler P J** (1991) *Inorganic Chemistry and Drug Design*, Academic Press.

**Sengul A, Agac H, Coban B and Eroglu E** (2011a) Structural studies of complex compounds of 6,6'-diacetyl-2,2'-bipyridine dioxime with copper(I/II), platinum(II), and palladium(II) metal ions. *Turk. J. Chem.*, 35 (1): 25-36.

**Sengul A, Yilmaz I, Karadayi N and Coles S J** (2011b) Spectroscopic and structural studies of 6-(1-methylbenzimidazol-2-yl)-1H-pyridin-2-one and of an unusual T4(2)7(2)6(2)7(2) water tape stabilized by the copper(II) coordination polymer. *Inorg. Chim. Acta*, 370 (1): 369-373.

**Sengul A, Yilmaz I, Sahin E and Karadayi N** (2010) Spectroscopic and structural studies of 6,6'-bis(N-methylhydrazine)-2,2'-bipyridine and its mononuclear copper(II) complex. *J. Coord. Chem.*, 63 (19): 3453-3462.

**Serin S** (2001) New vic-dioxime transition metal complexes. *Transition Met. Chem. (London)*, 26 (3): 300-306.

**Smith C R** (1930) Skraup's Reaction Applied To The Phenylenediamines. Preparation Of The Phenanthrolines And Related Dipyrindyls. *J. Am. Chem. Soc.*, 52 (1): 397-403.

**Smith\* M B and Slawin\* A M Z** (2000) New E-unidentate [Ph<sub>2</sub>P(O)NP(E)Ph<sub>2</sub>]- (E=S or Se) complexes of palladium(II) and platinum(II). *Polyhedron*, 19 (6): 695-704.

**Şengül A** (1998) Studies of Complex Compounds of N-Heterocycles With Platinum (II), *Faculty of Science, Department of Chemistry Cardiff* 149.

**Şengül S** (2010) 3,3'-bis(N-Metil-Benzimidazol-2-il)-2,2'-Bipiridin Ligandının Metal Kompleksleri, *Fen Bilimleri Enstitüsü Kimya Anabilim Dalında Zonguldak* 66.

**Şimşekyılmaz G** (2007) Florlu Rodoksim Sentezleri ve Yapılarının Aydınlatılması, *Çukurova Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü Adana* 77.

**Takeuchi S and Tahara T** (1998) Femtosecond Ultraviolet–Visible Fluorescence Study of the Excited-State Proton-Transfer Reaction of 7-Azaindole Dimer. *J. Phys. Chem. A*, 102 (40): 7740-7753.

#### **KAYNAKLAR (devam ediyor)**

**Tiecco M, Testaferri L, Tingoli M, Chianelli D and Montanucci M** (1984) A Convenient Synthesis of Bipyridines by Nickel-Phosphine Complex-Mediated Homo Coupling of Halopyridines. *Synthesis*, 1984 (09): 736-738.

**Townsend L B and Revankar G R** (1970) Benzimidazole nucleosides, nucleotides, and related derivatives. *Chem. Rev. (Washington, DC, U. S.)*, 70 (3): 389-438.

**Tsuji T, Kuwamura N, Yoshinari N and Konno T** (2013) Synthesis and Coordination Behavior of a Bipyridine Platinum(II) Complex with Thioglucose. *Inorg. Chem.*, 52 (9): 5350-5358.

**Vogel A I, Tatchell A R, Furnis B S, Hannaford A J and Smith P W G** (1996) *Vogel's Textbook of Practical Organic Chemistry*, Prentice Hall, London, 1552.

**Wagner E C** (1940) Some Reactions of Amidines as Ammono - Carboxylic Acids or Esters. *Journal of Org. Chem.*, 05 (2): 133-141.

**Wang Z** (2010) *Phillips-Ladenburg Benzimidazole Synthesis*, John Wiley & Sons, Inc.

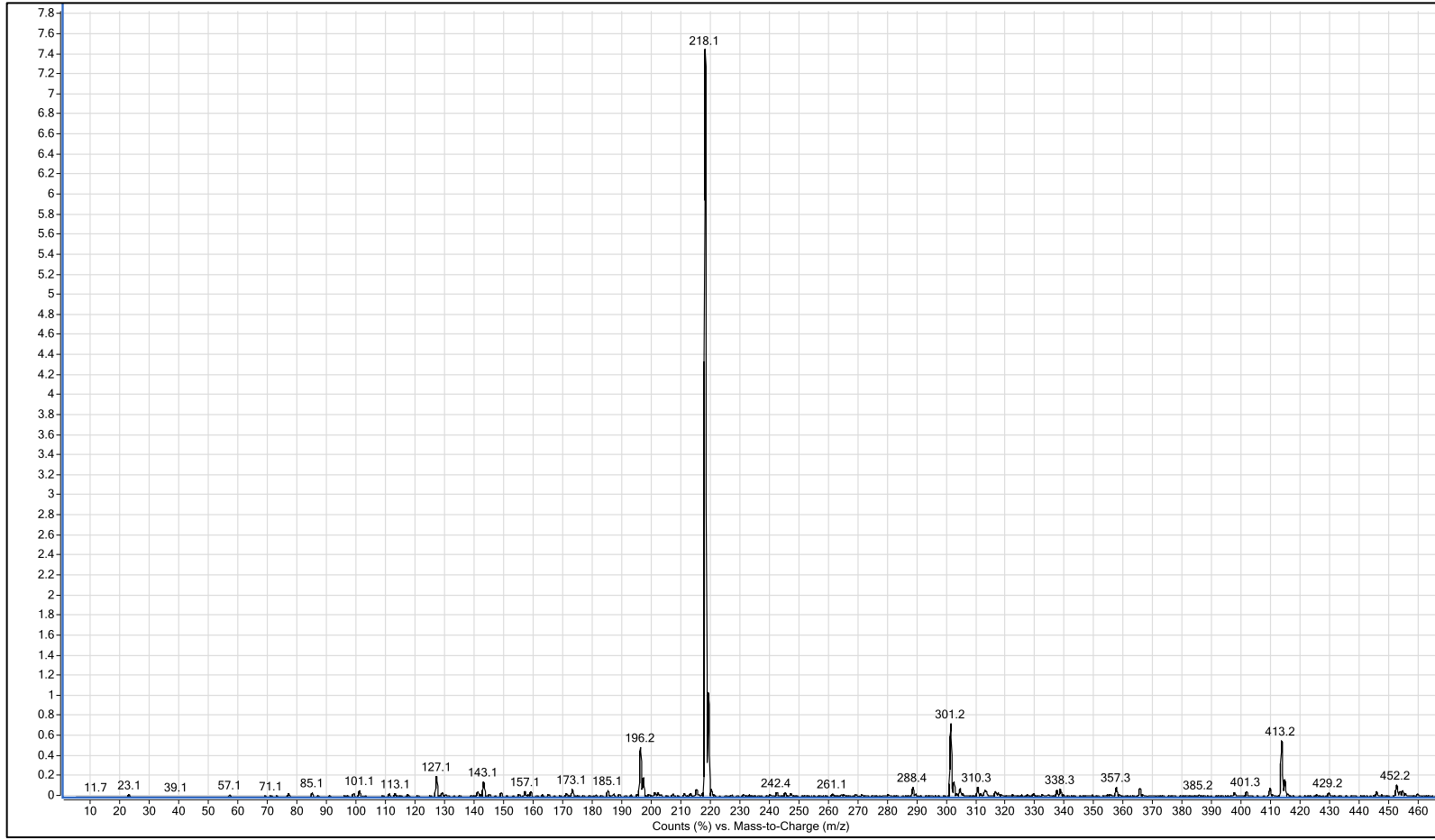
**Wright J B** (1951) The Chemistry of the Benzimidazoles. *Chem. Rev. (Washington, DC, U. S.)*, 48 (3): 397-541.

**Zechmeister L and Schroeder W A** (1942) Pro- $\gamma$ -carotene. *J. Am. Chem. Soc.*, 64 (5): 1173-1177.

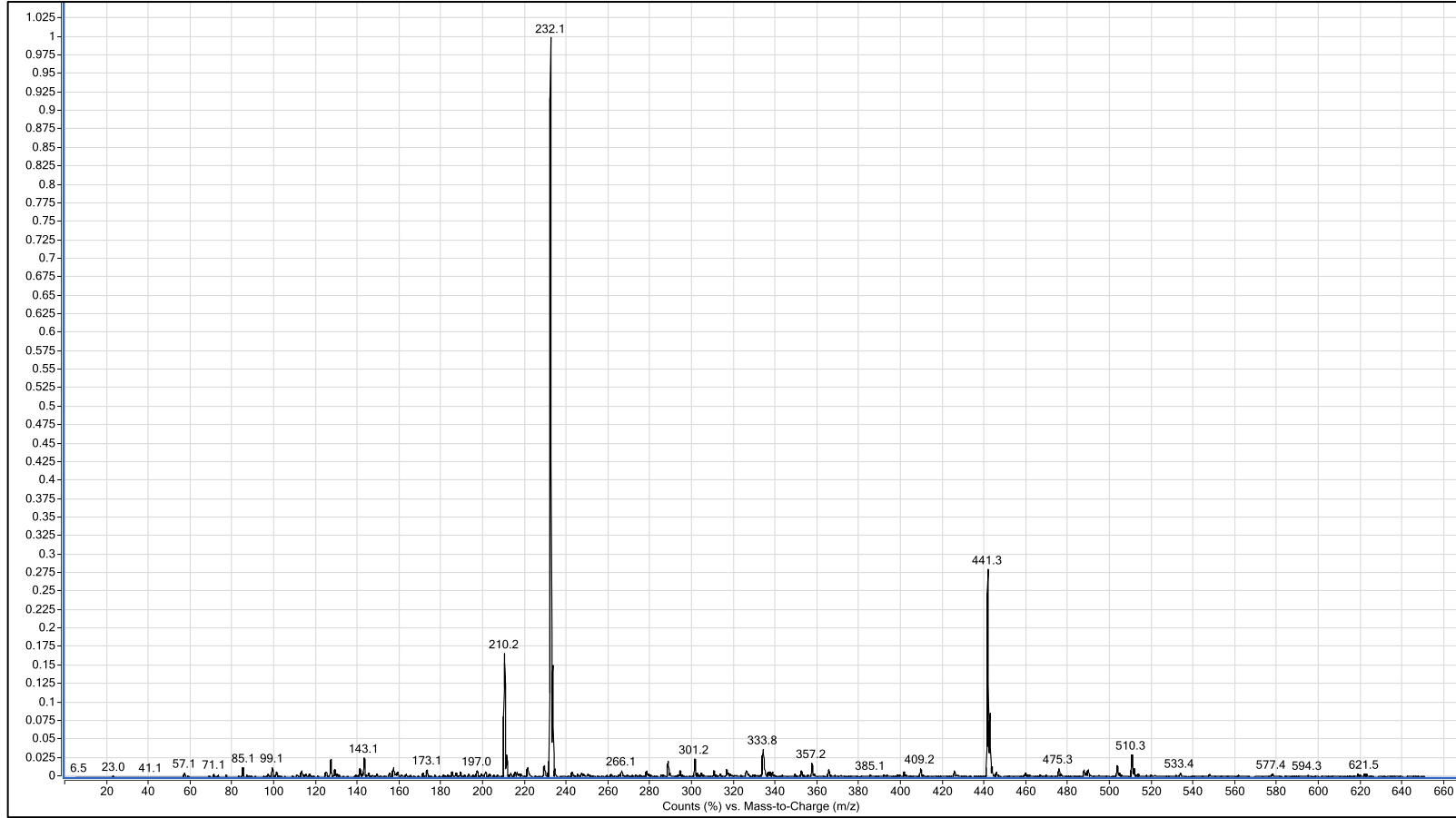
**EK A**  
**SENTEZLENEN BİLEŞİKLERİN KÜTLE SPEKTRUMLARI**

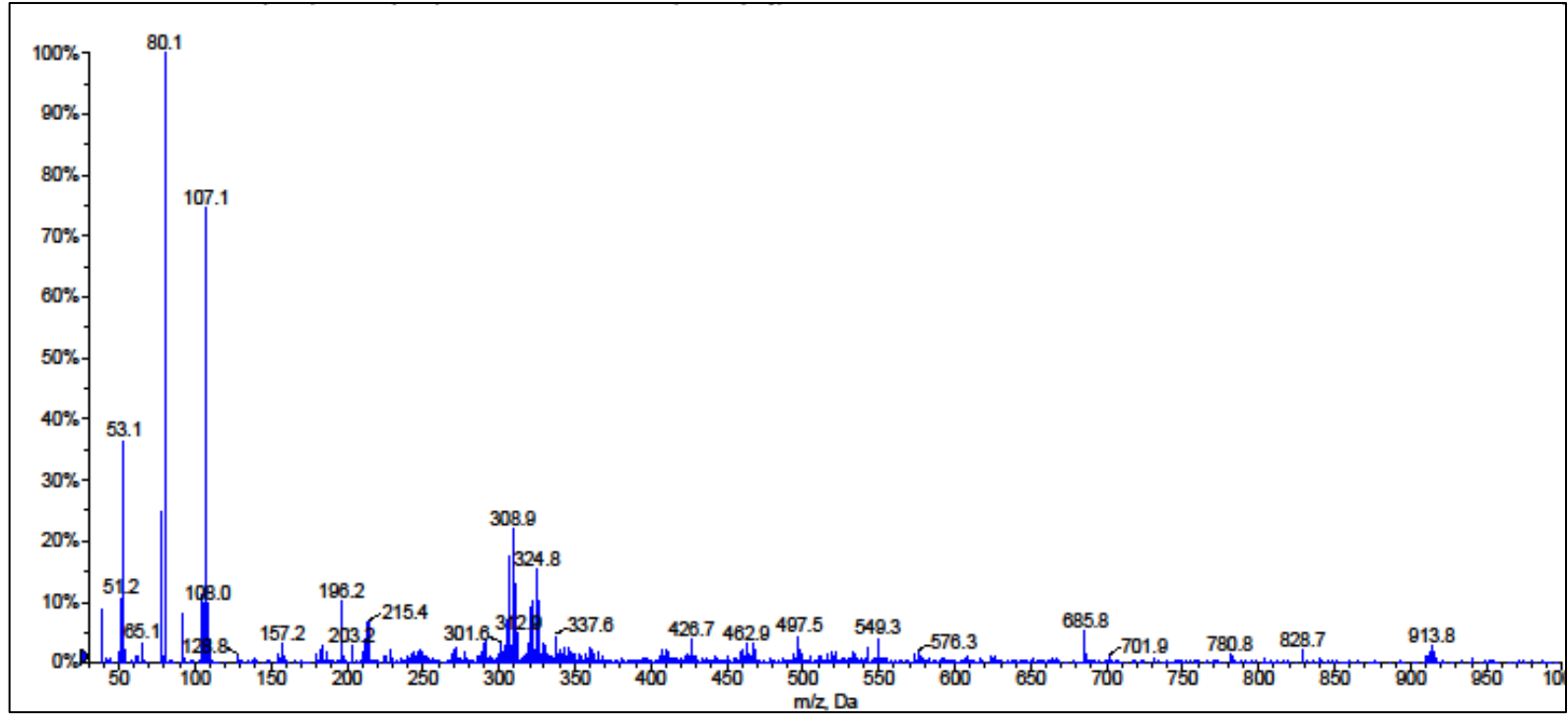




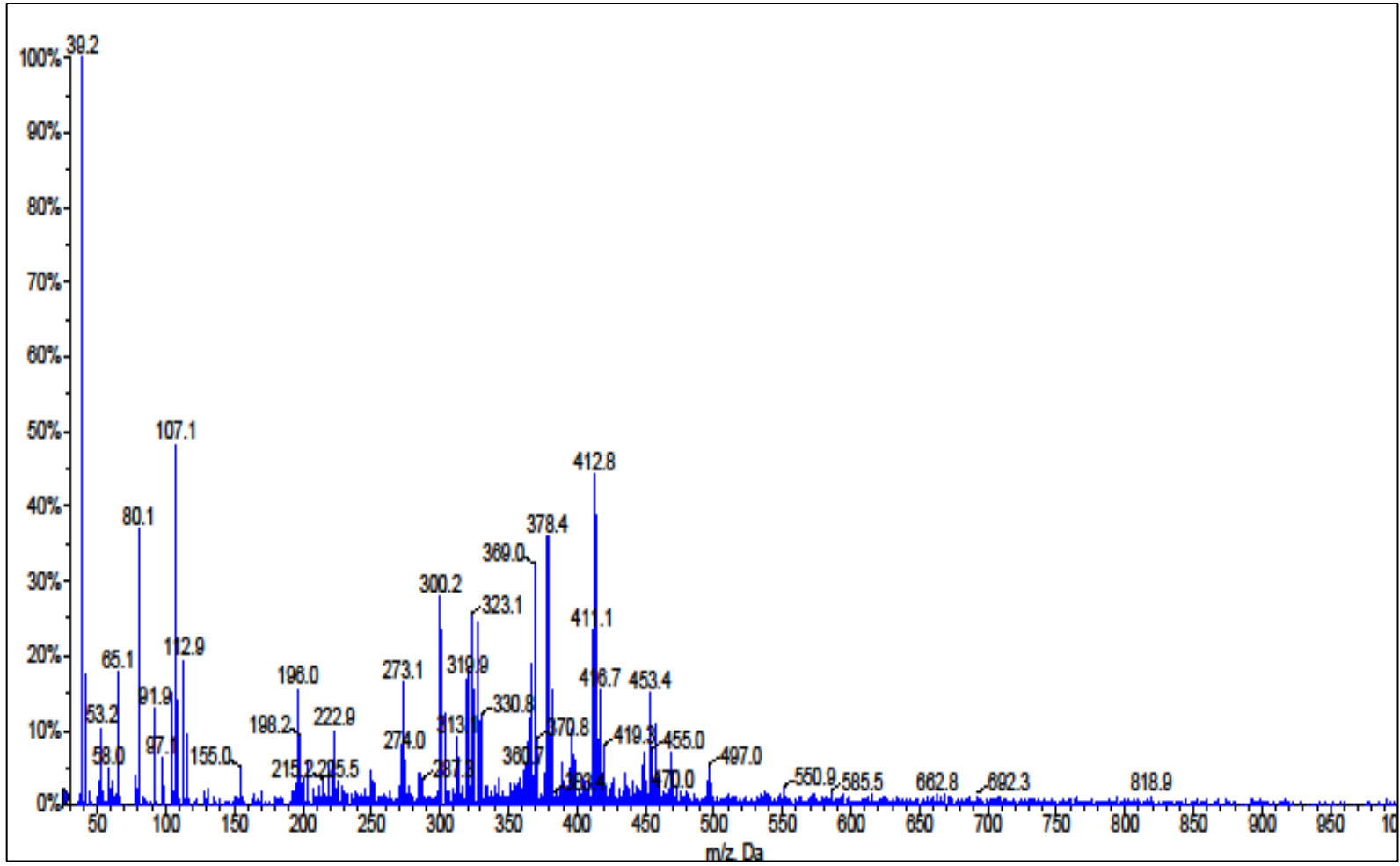


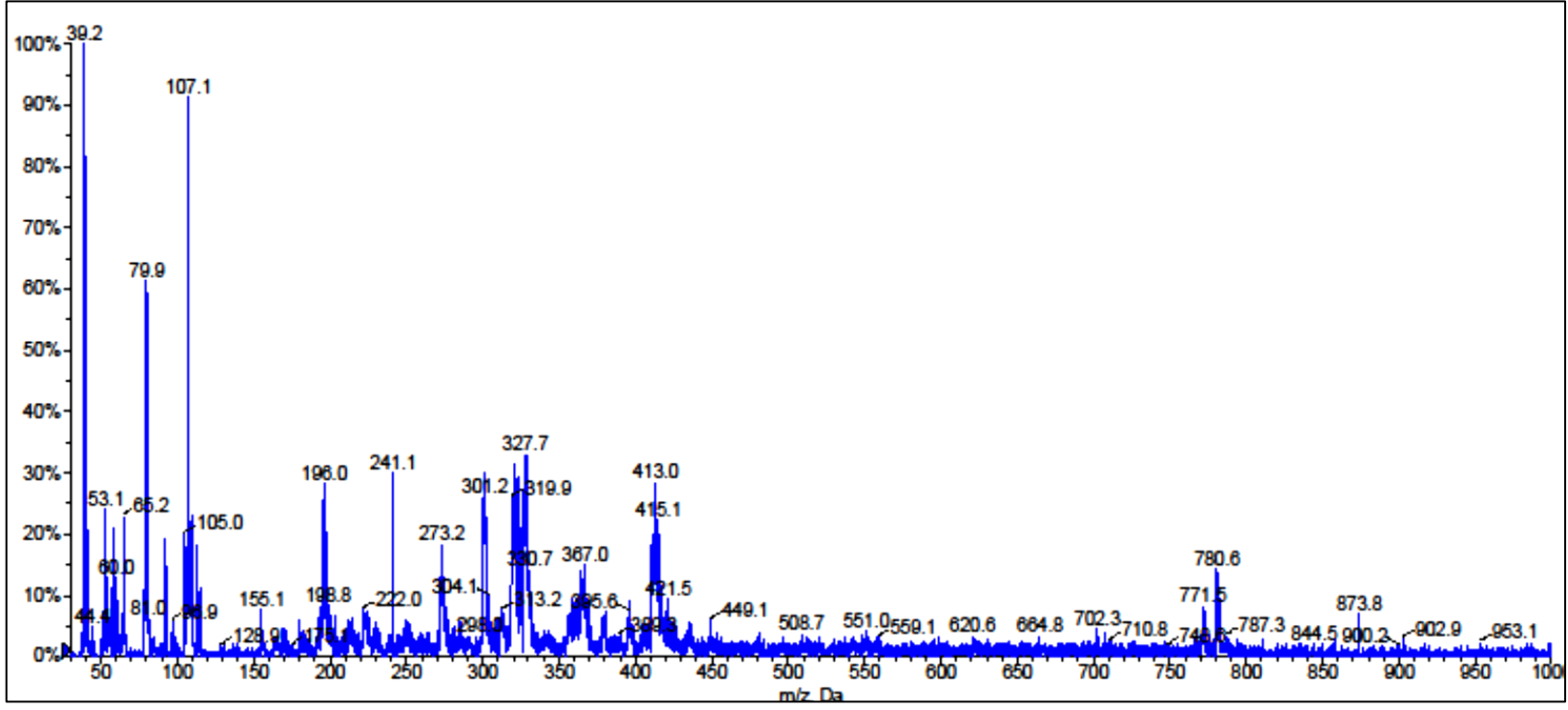
Şekil A.1 (L<sub>1</sub>) Kütle spektrumu

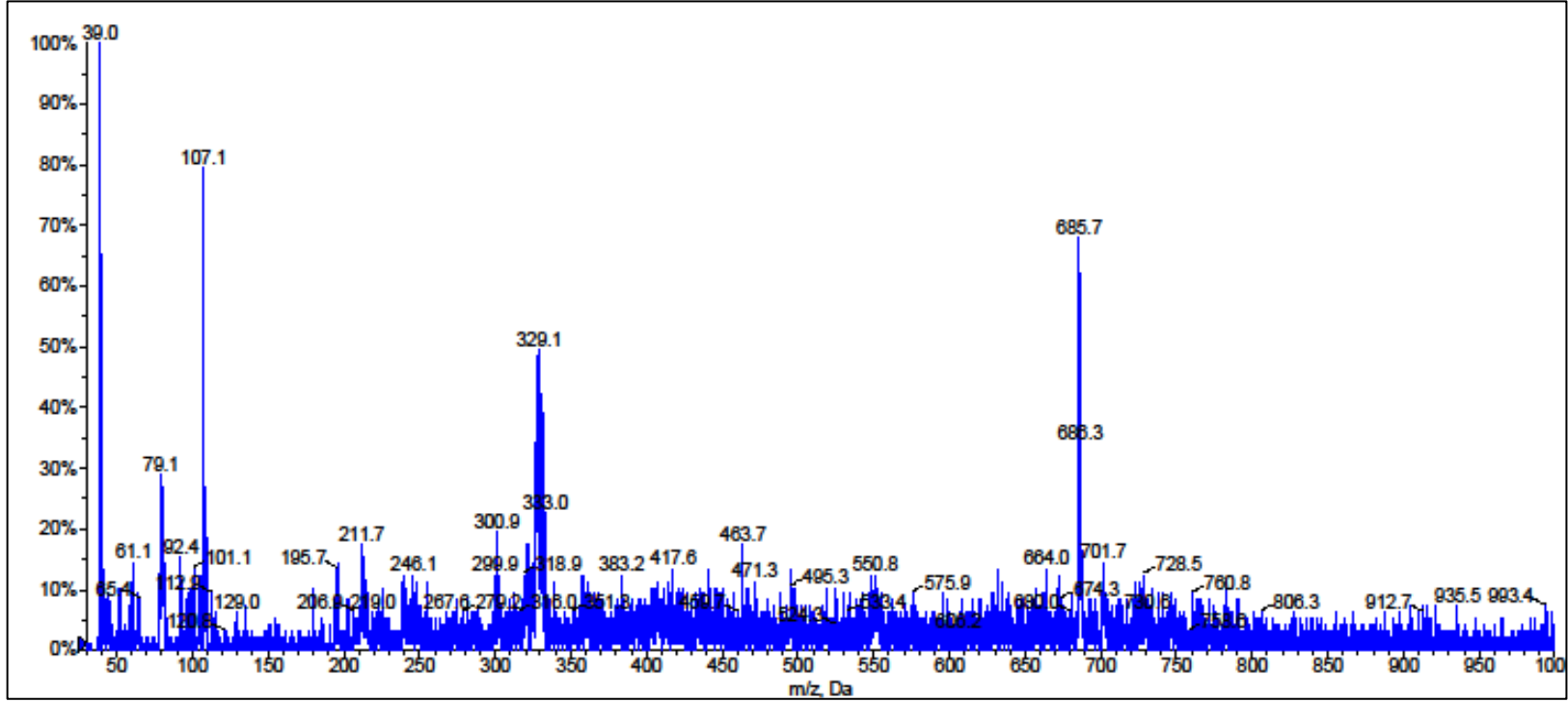
Şekil A.2 (L<sub>2</sub>) Kütle spektrumu



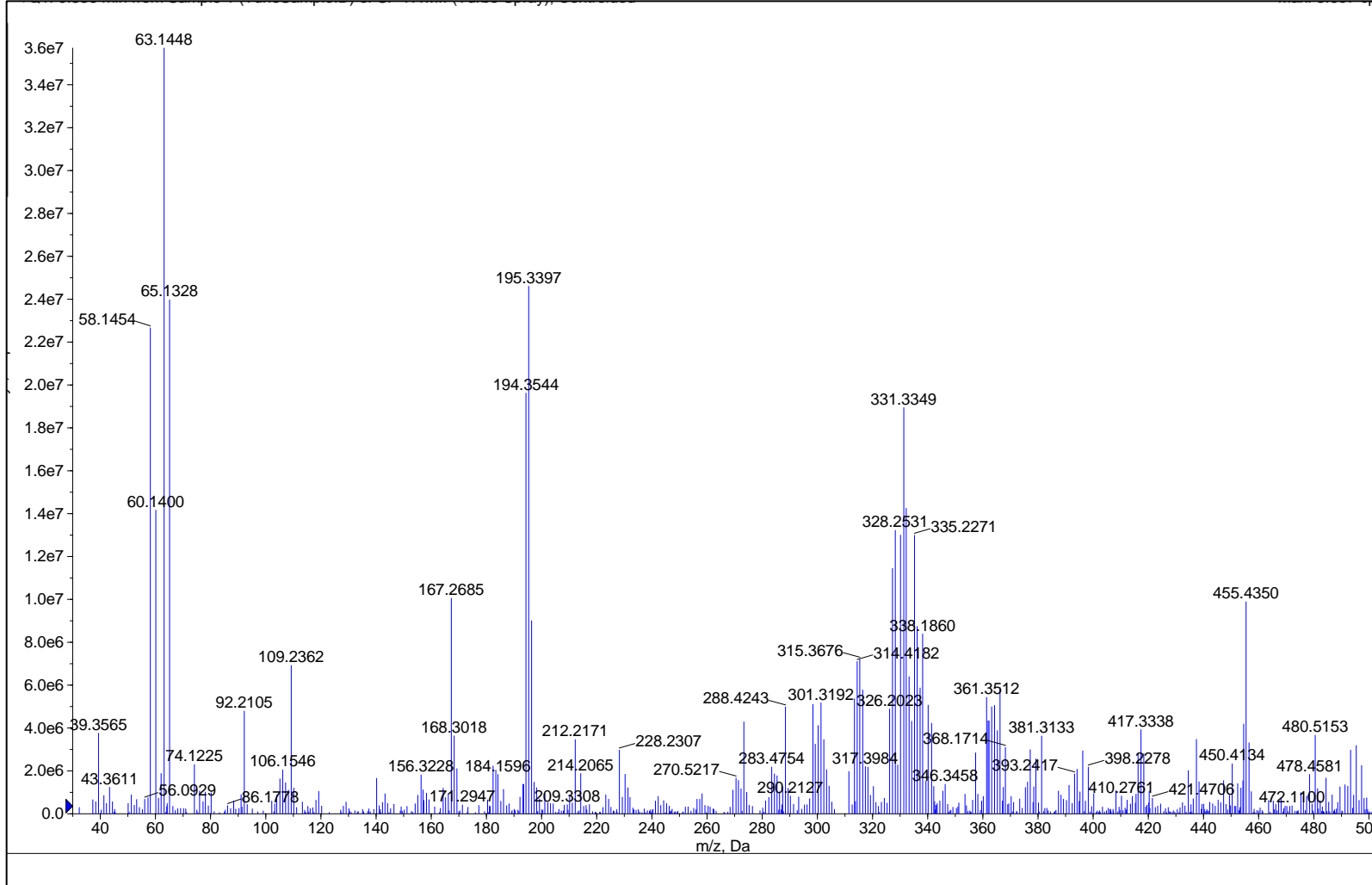
Şekil A.3 (K<sub>3</sub>) Kütle spektrumu

Şekil A.4 (K<sub>4</sub>) Kütle spektrumu

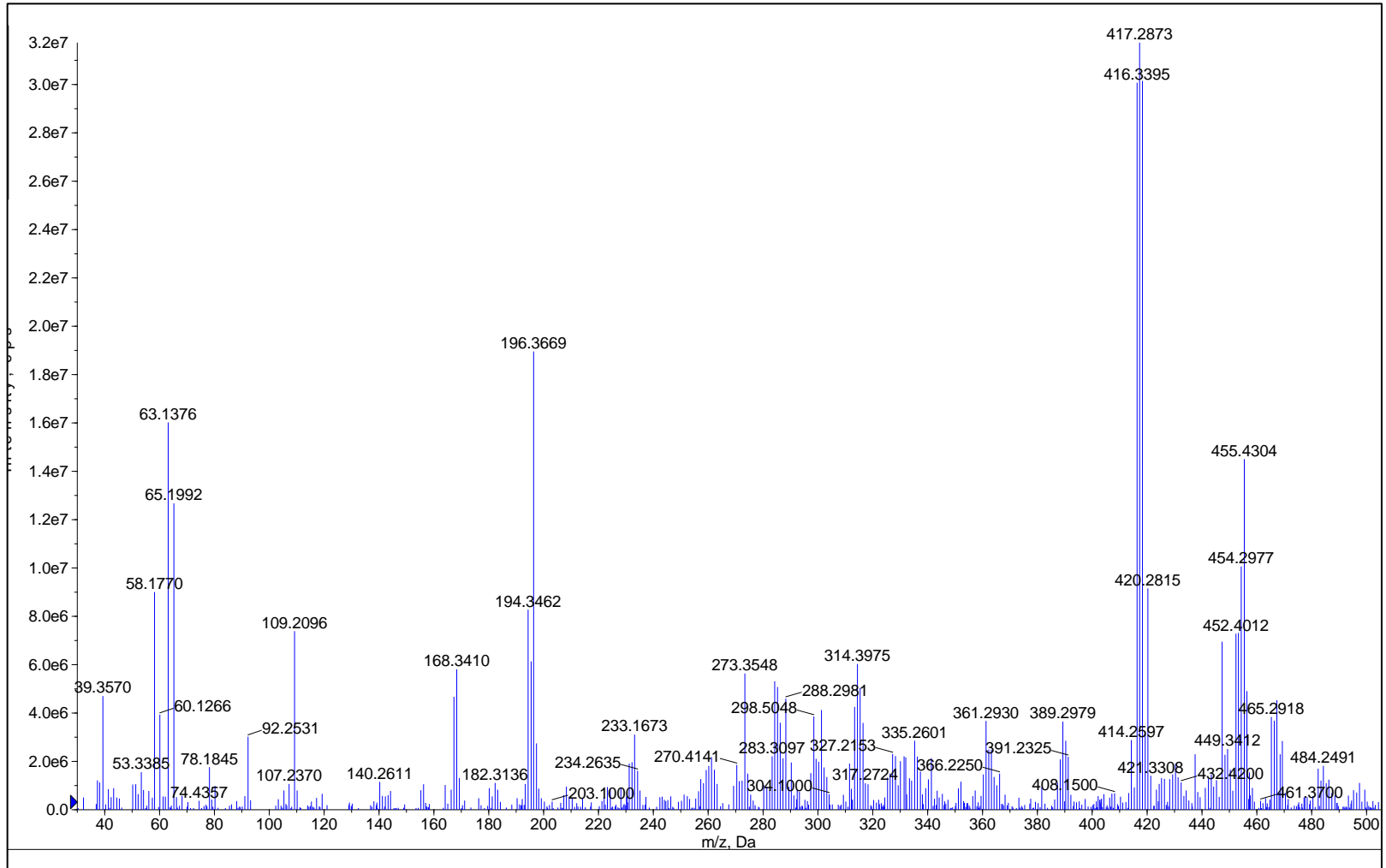
Şekil A.5 (K<sub>5</sub>) Kütle spektrumu

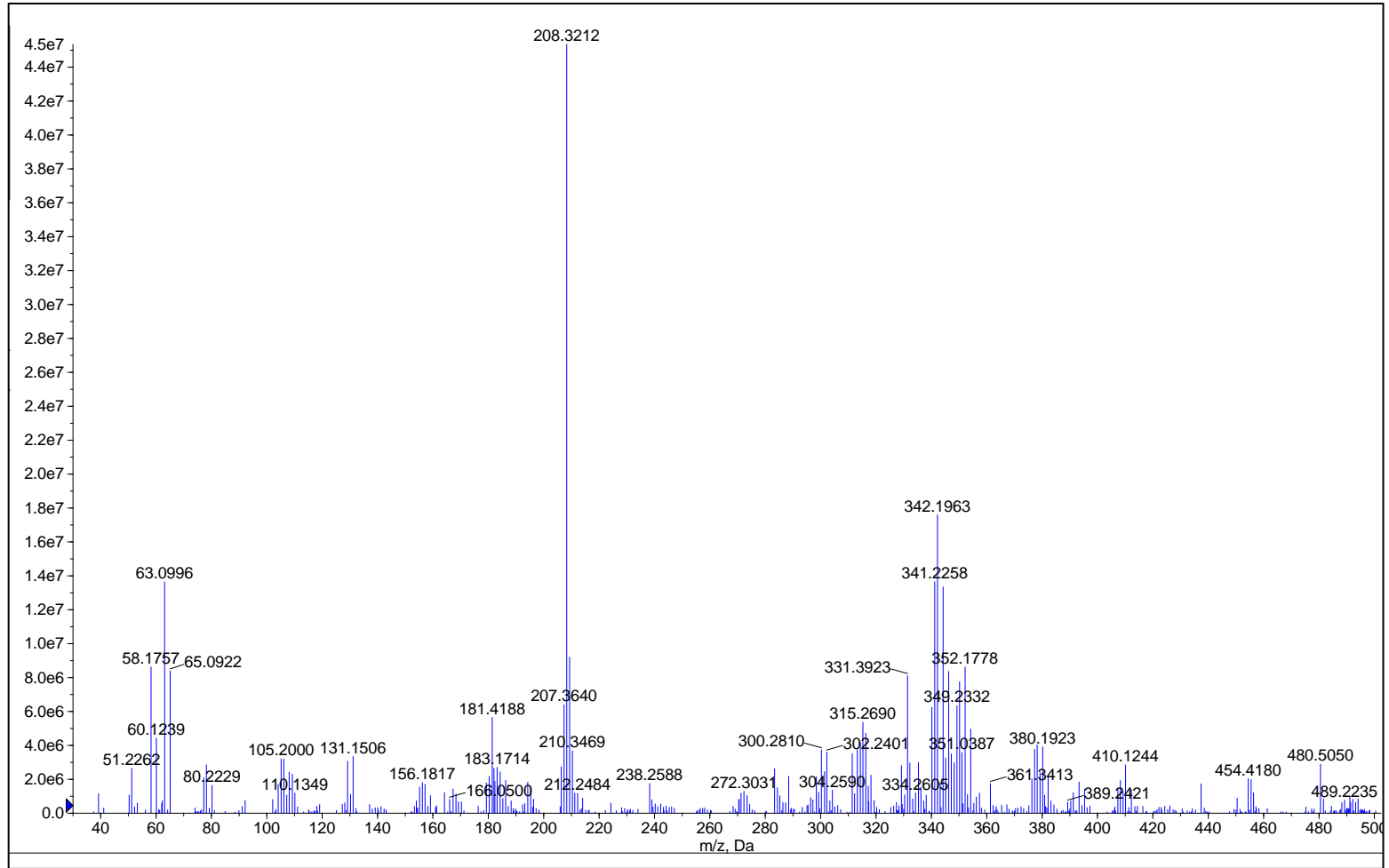


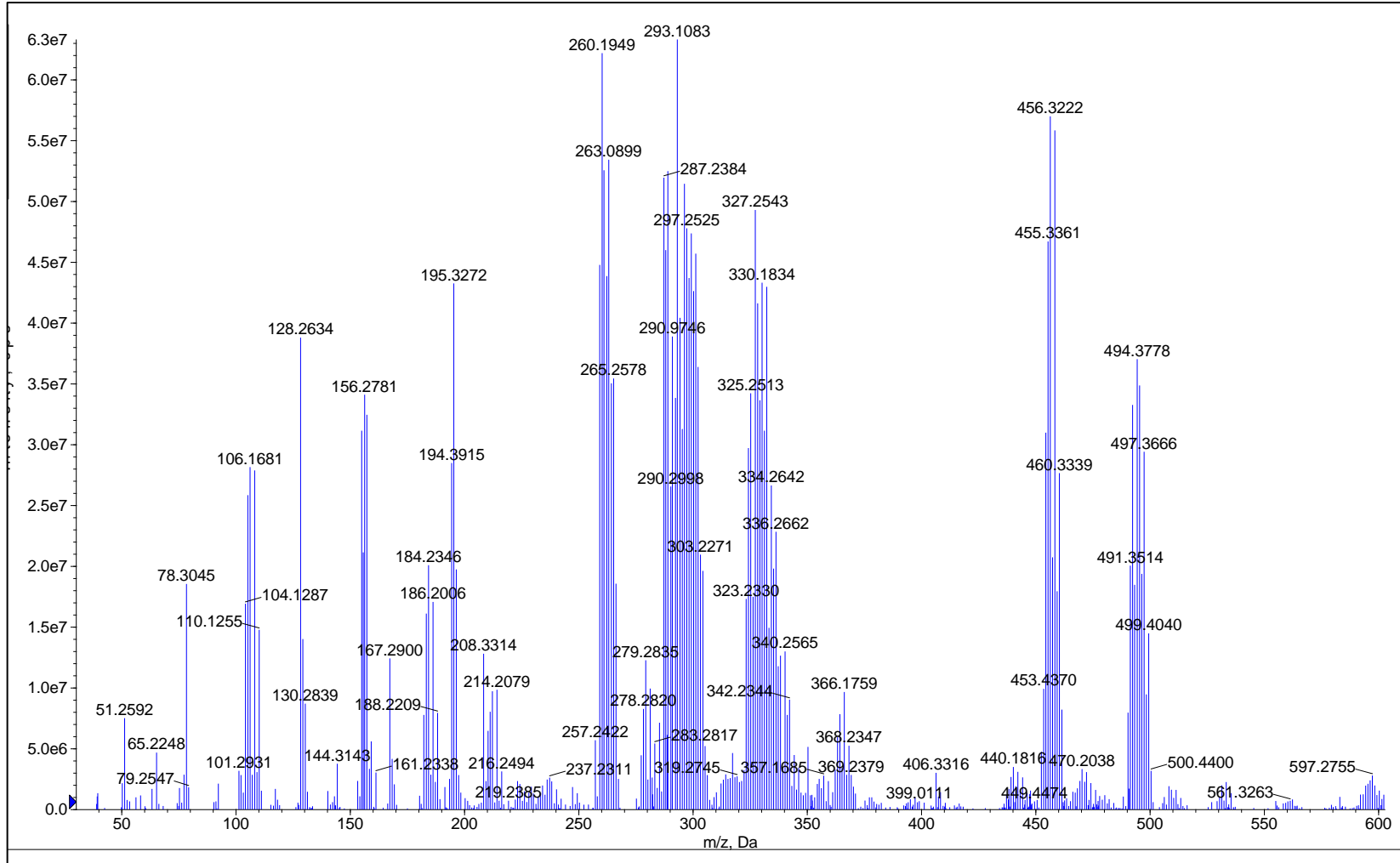
Şekil A.6 (K<sub>6</sub>) Kütle spektrumu

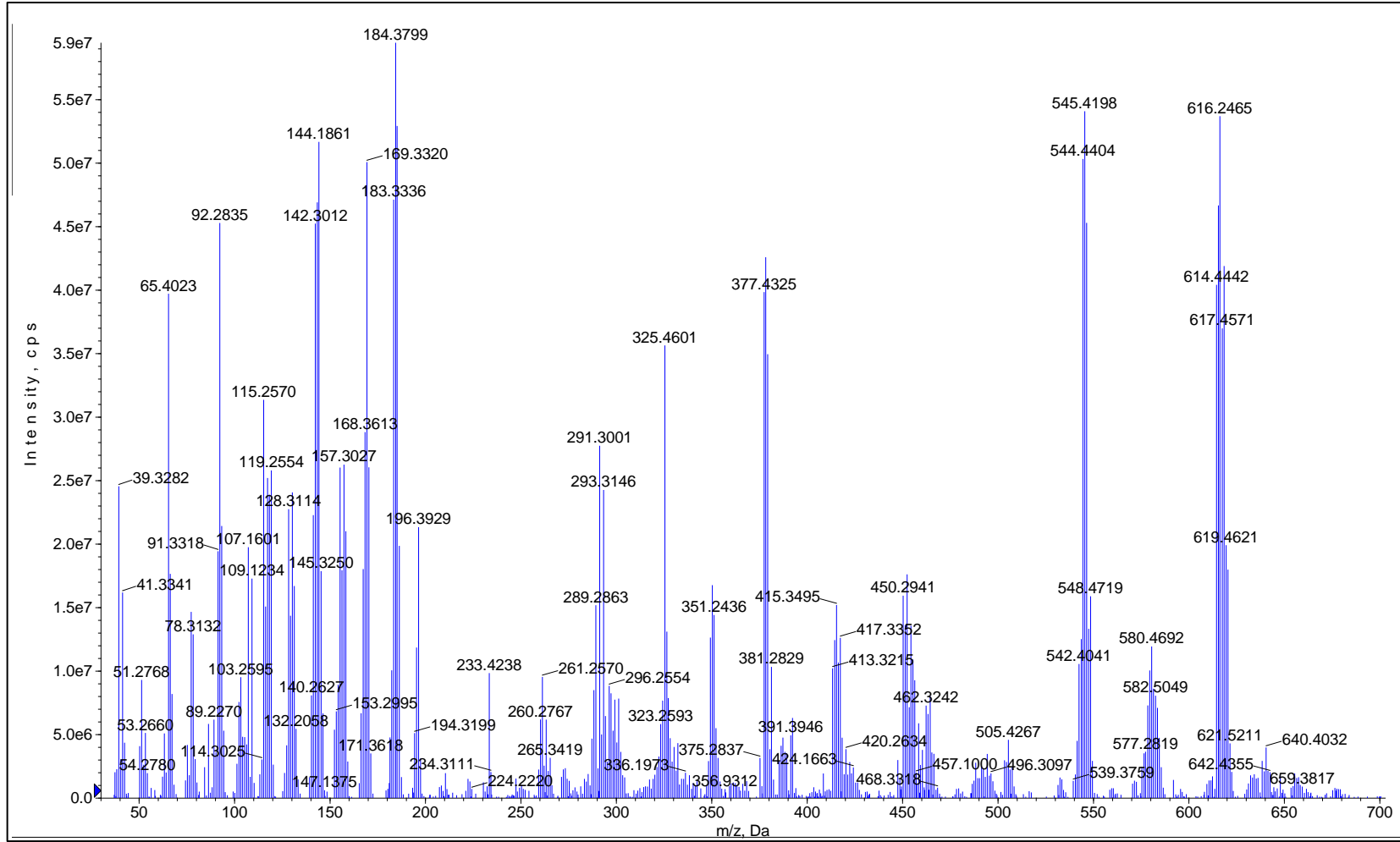
Şekil A.7 (K<sub>7</sub>) Kütle spektrumu

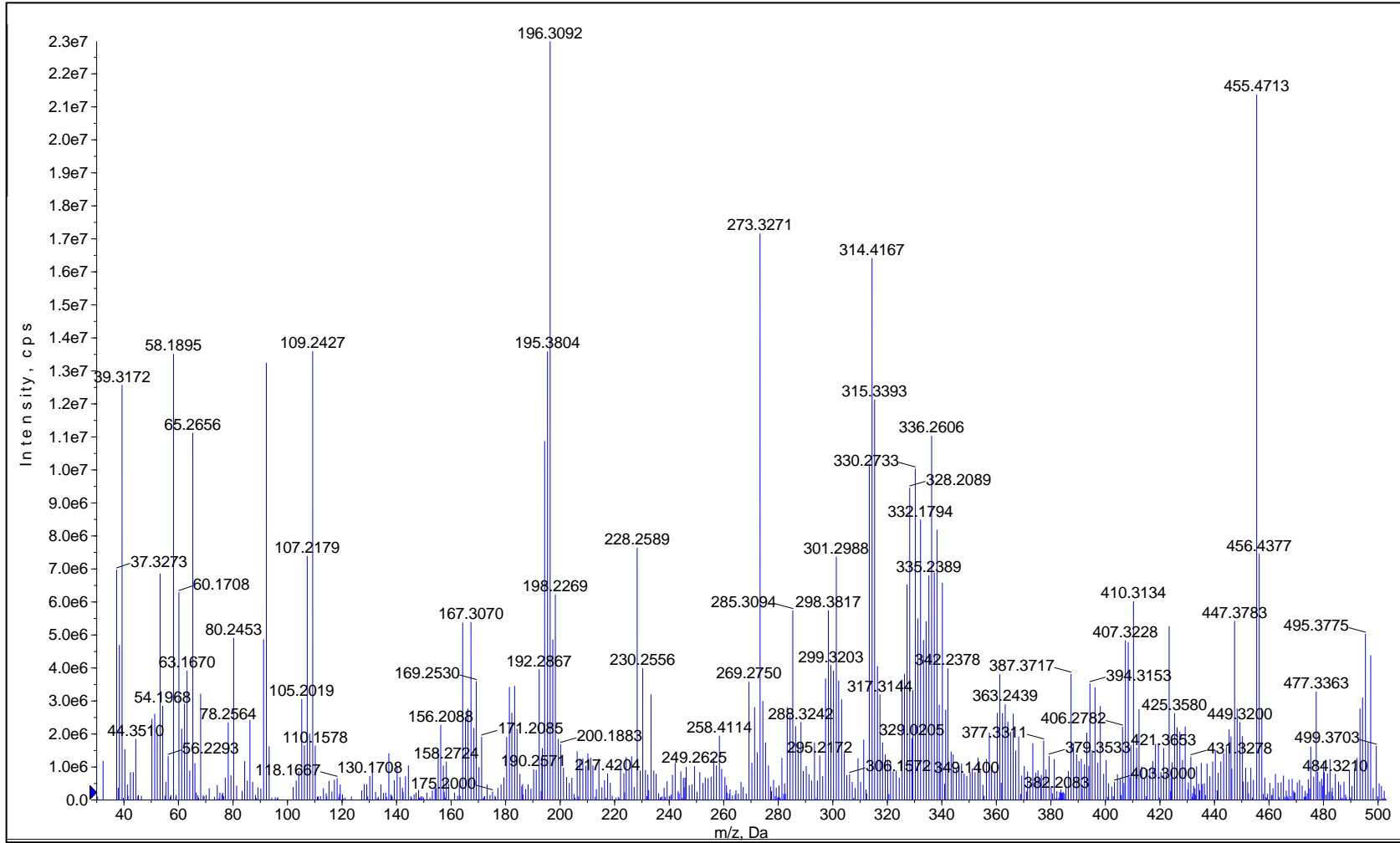


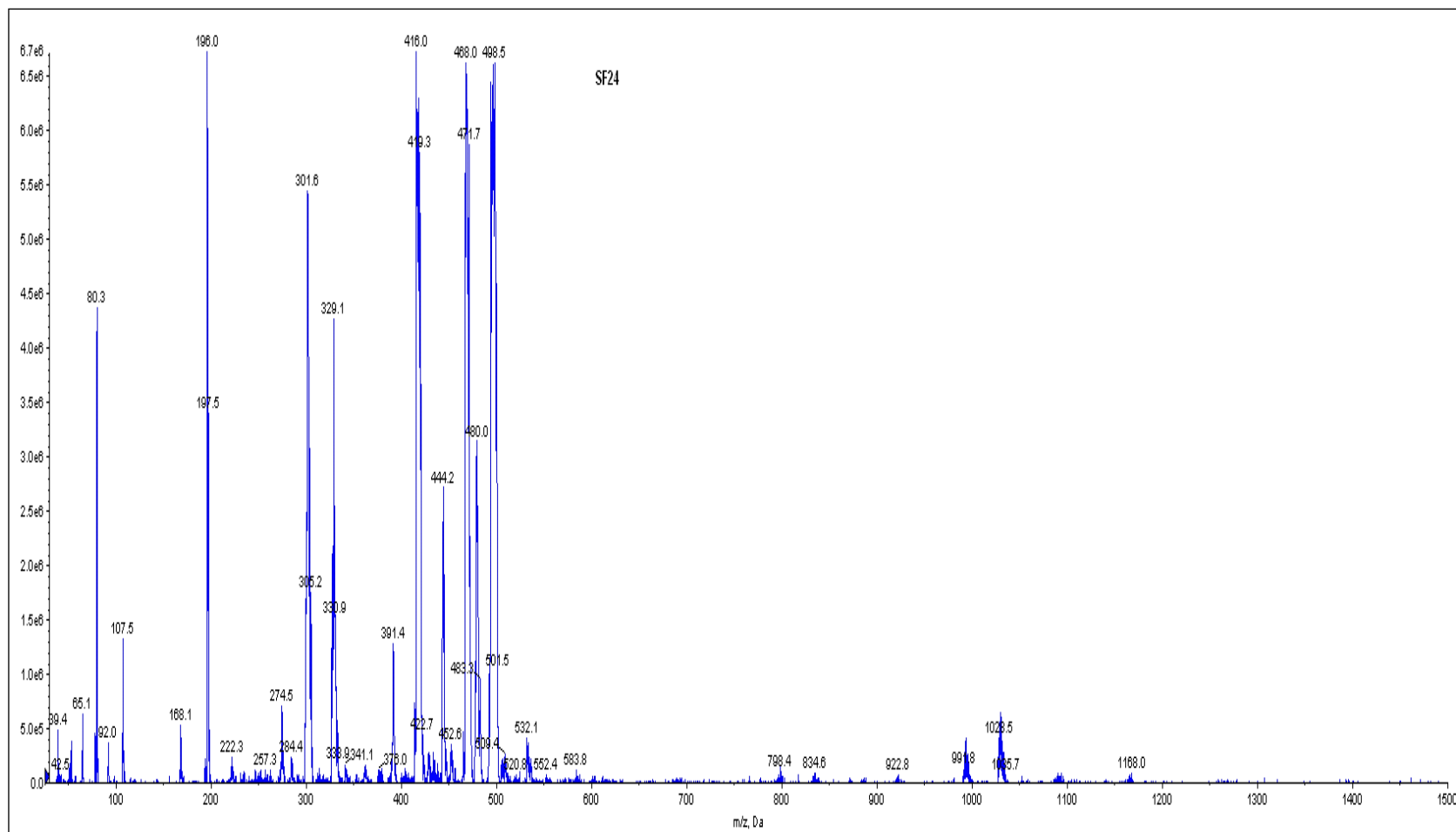
Şekil A.8 (K<sub>8</sub>) Kütle spektrumu

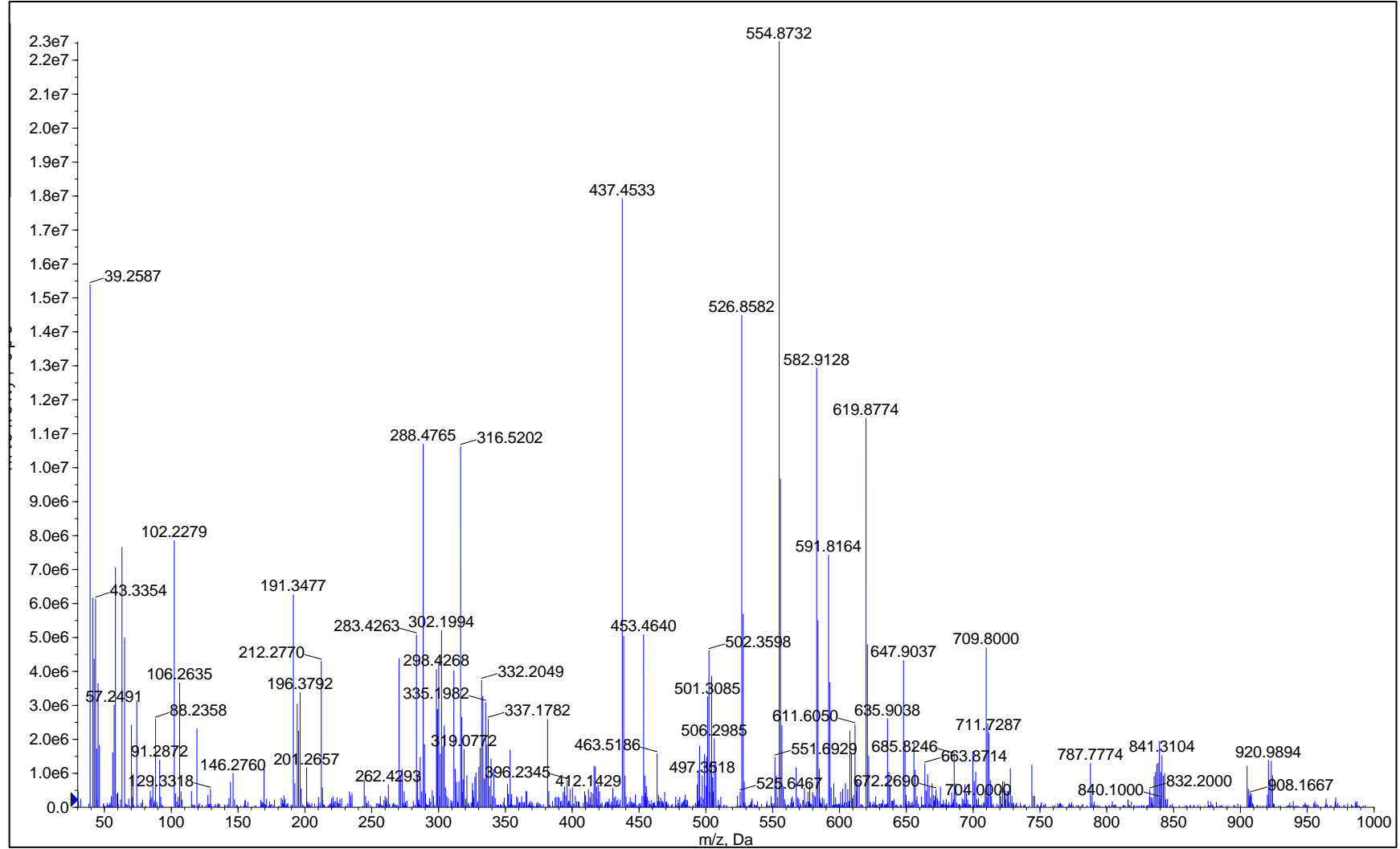
Şekil A.9 (K<sub>9</sub>) Kütle spektrumu

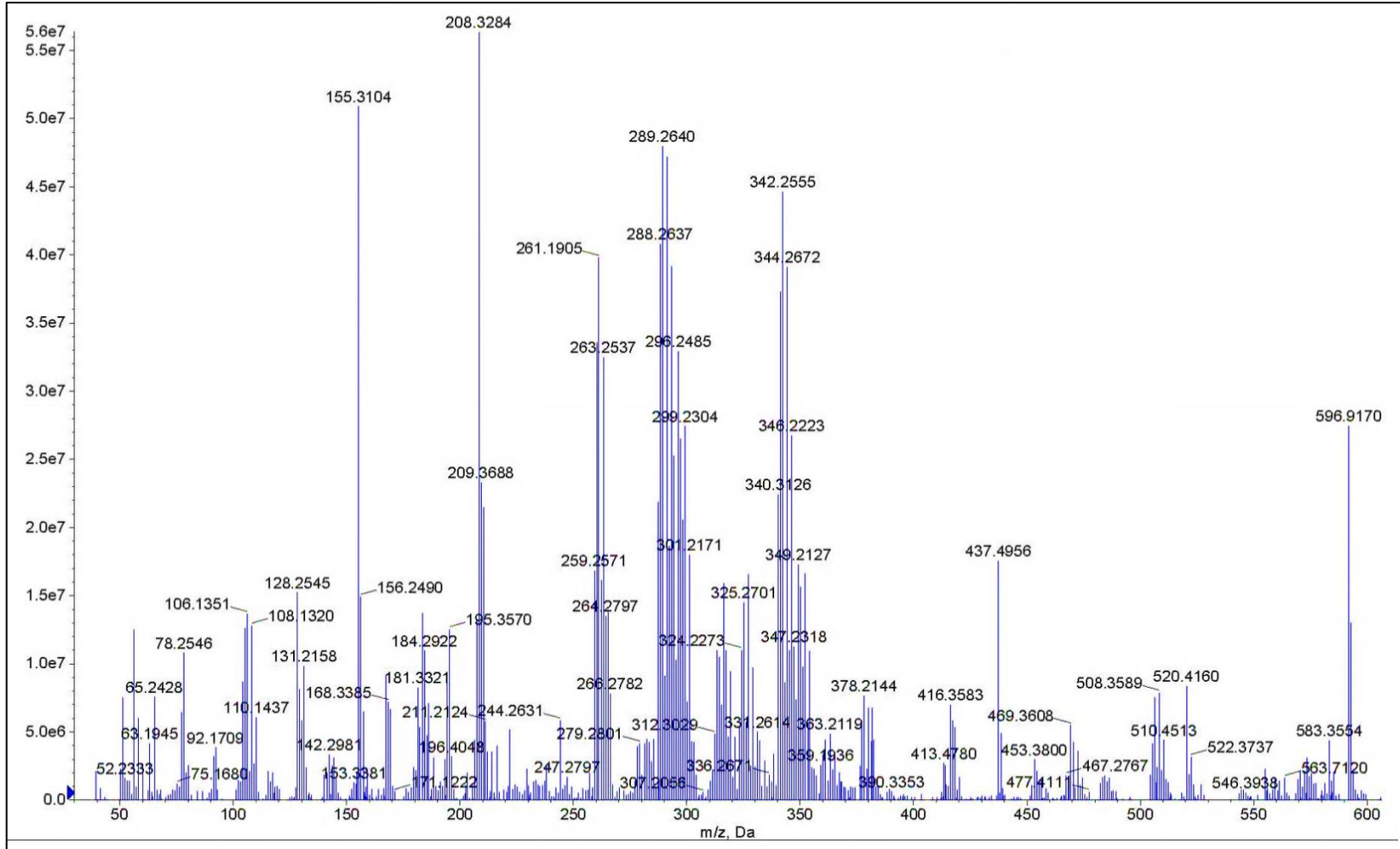
Şekil A.10 (K<sub>10</sub>) Kütle spektrumu

Şekil A.11 (K<sub>11</sub>) Kütle spektrumu

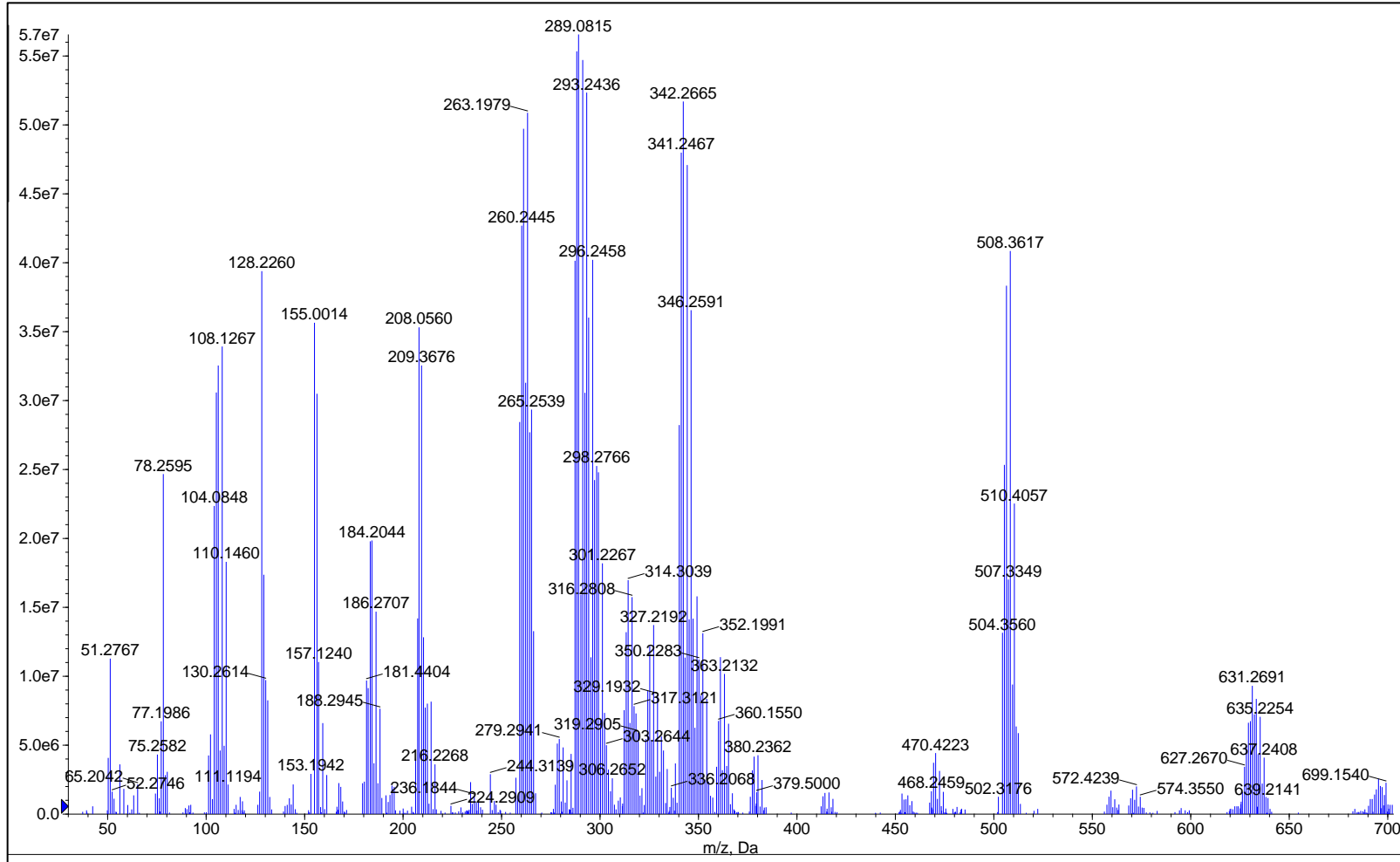
Şekil A.12 (K<sub>12</sub>) Kütle spektrumu

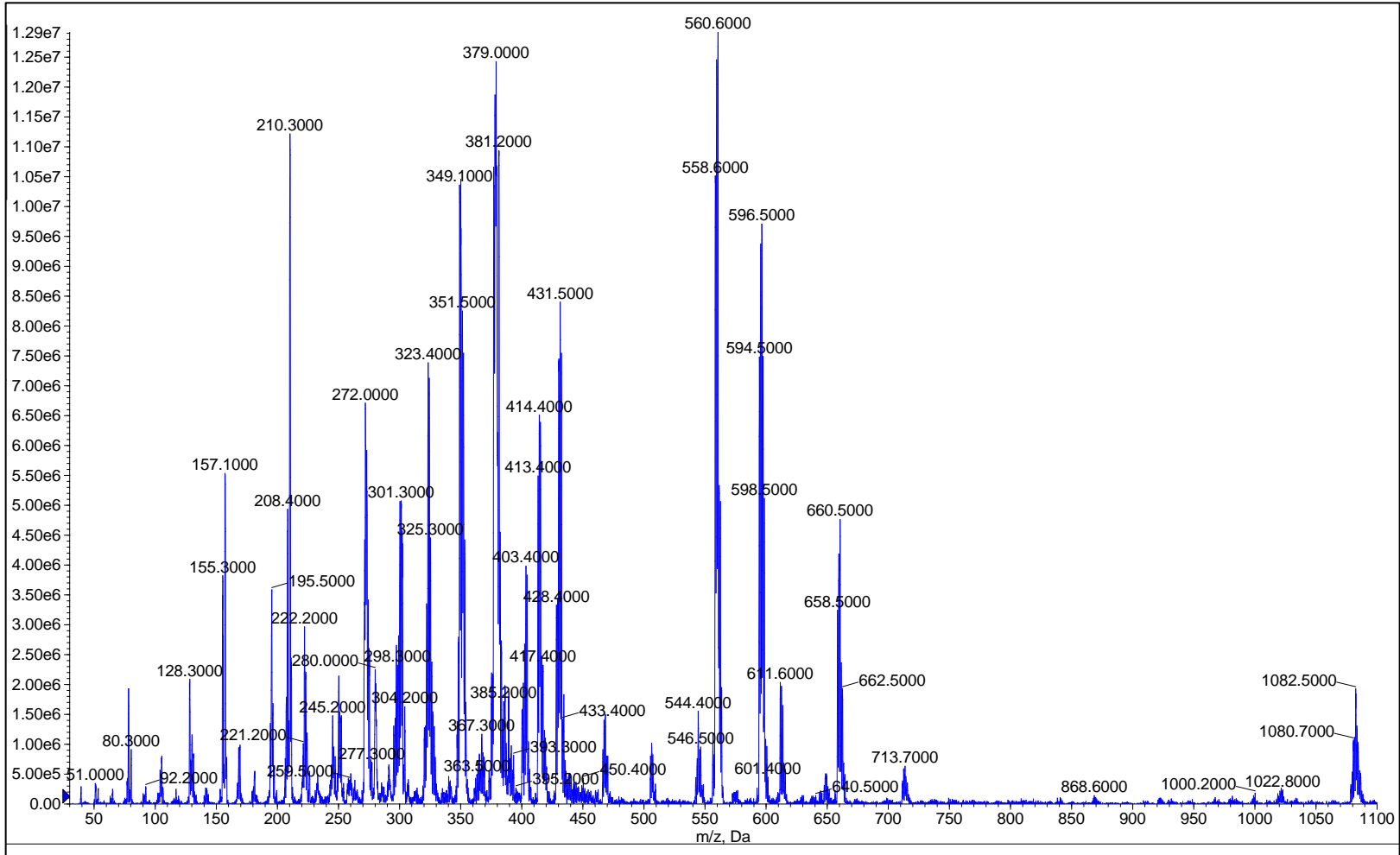


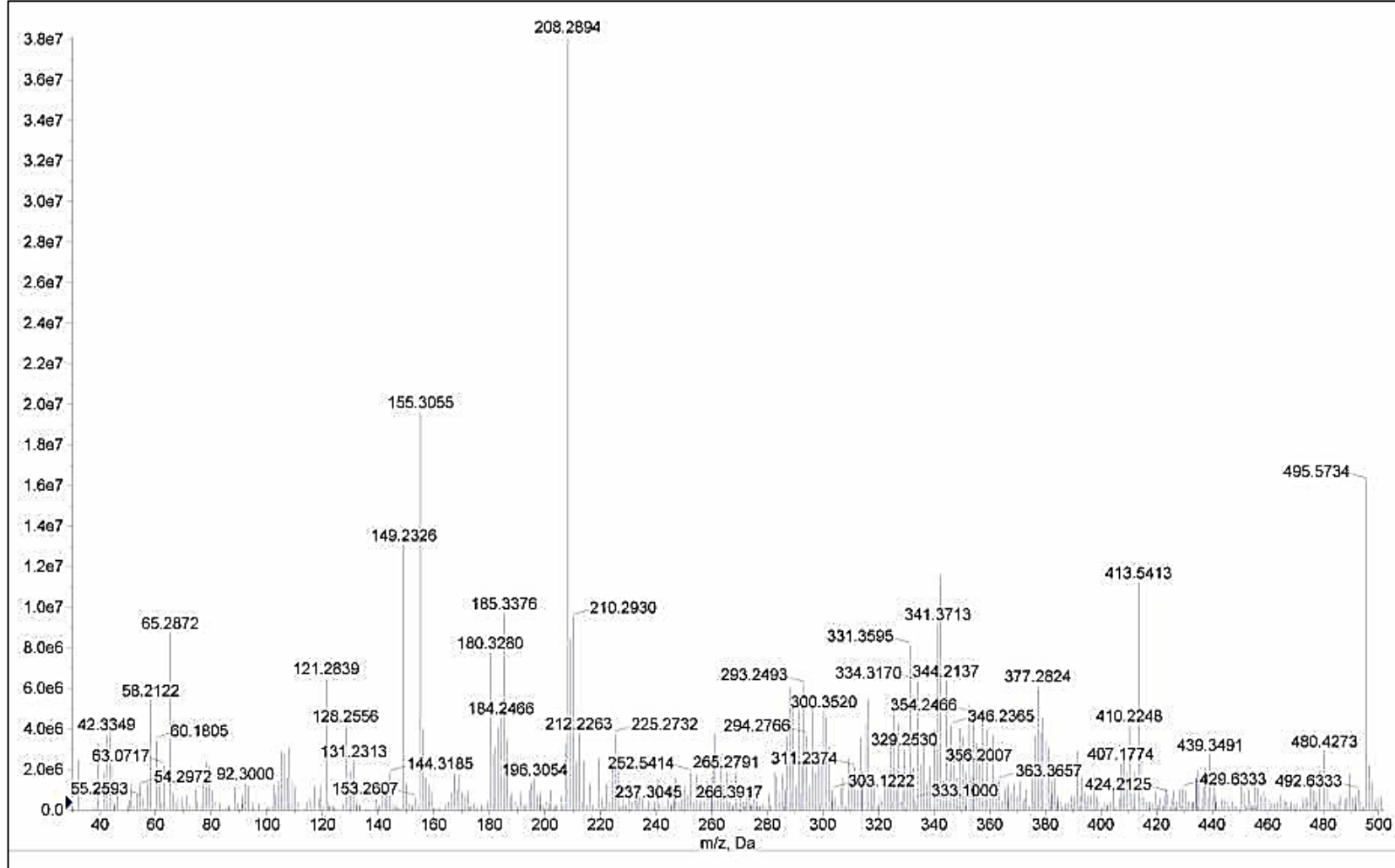
Şekil A.14 ( $K_{14}$ ) Kütle spektrumu

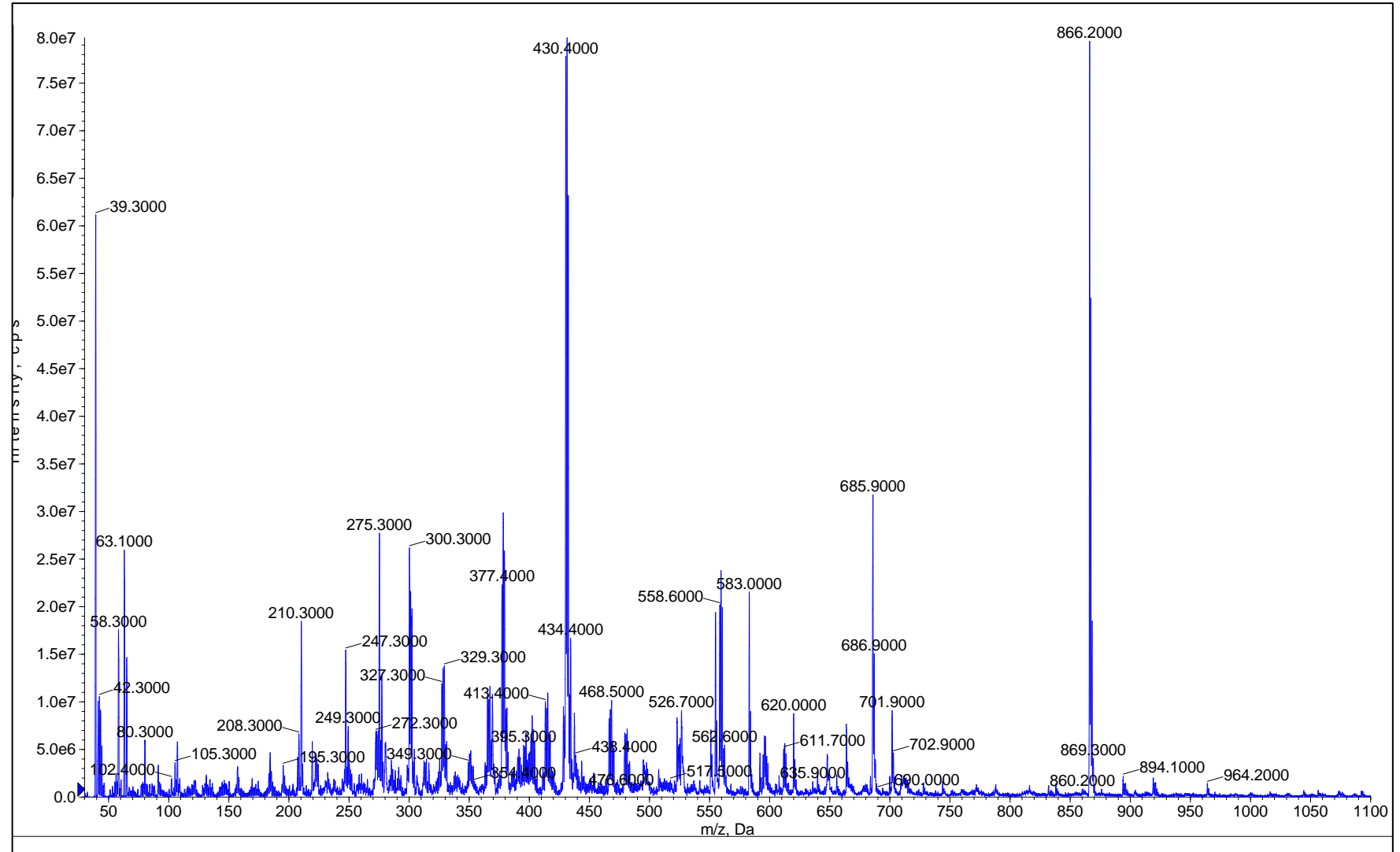
Şekil A.15 (**K<sub>15</sub>**) Kütle spektrumu

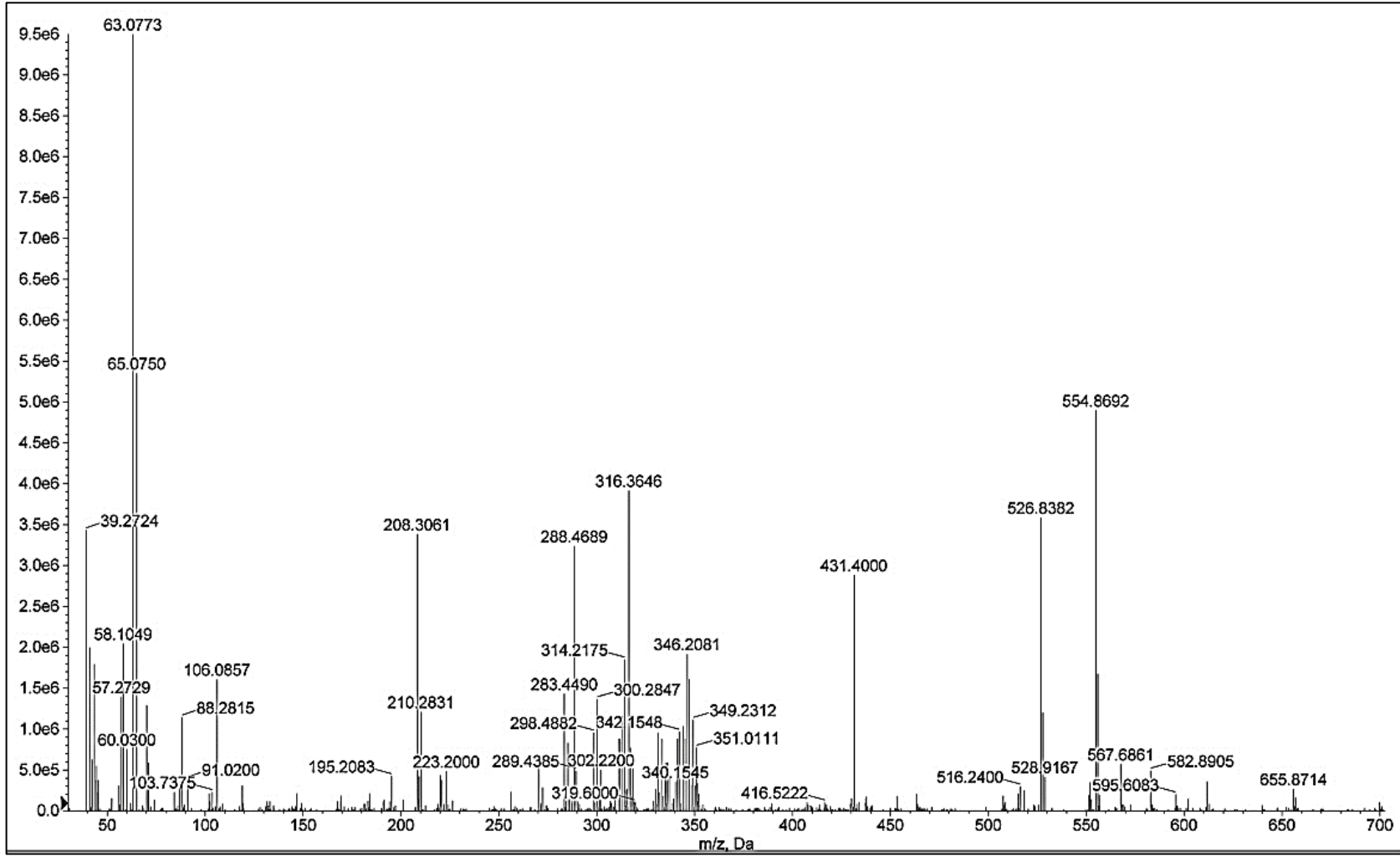


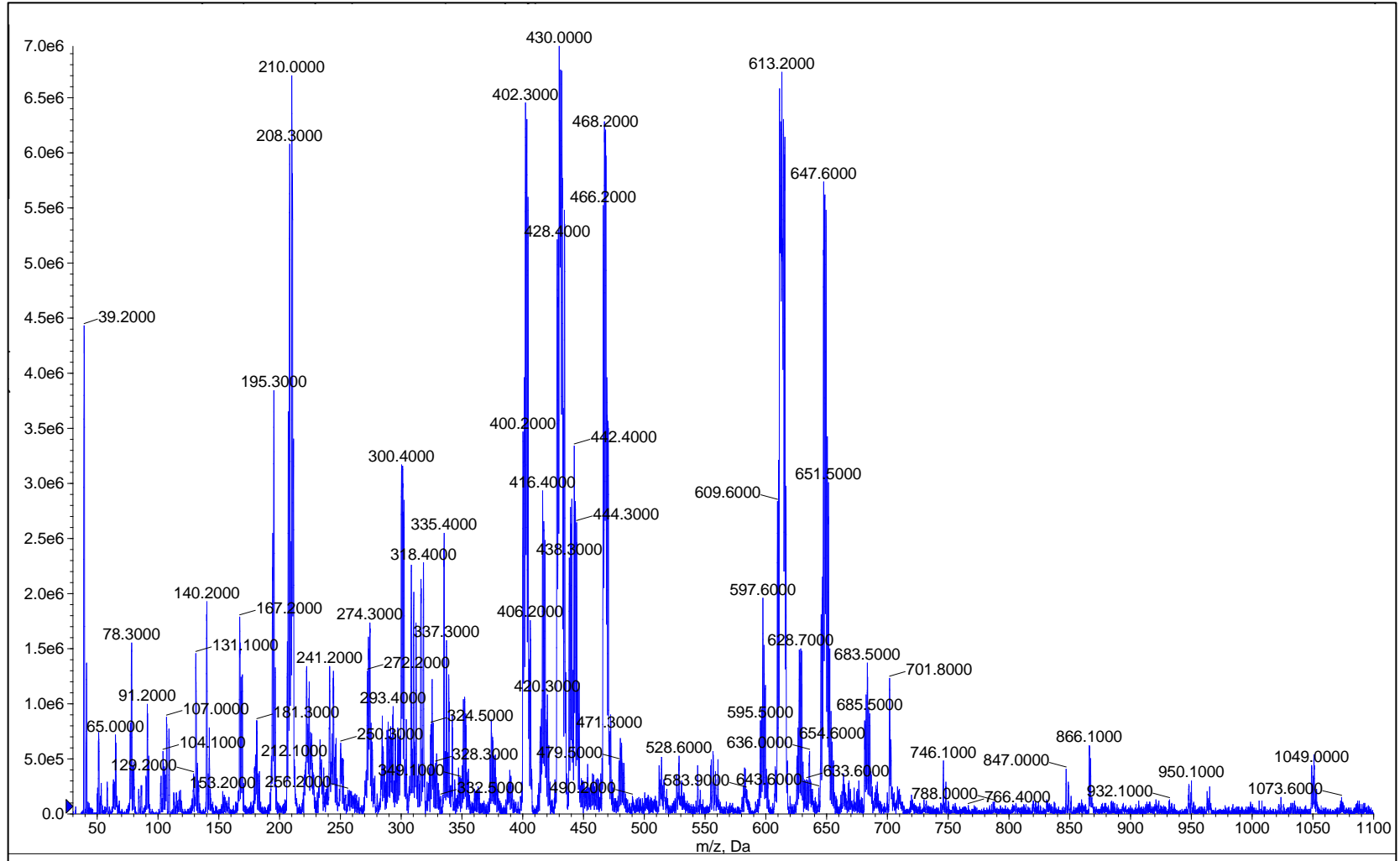
Şekil A.16 ( $K_{16}$ ) Kütle spektrumu

Şekil A.17 (**K<sub>17</sub>**) Kütle spektrumu

Şekil A.18 ( $K_{18}$ ) Kütle spektrumu

Şekil A.19 (K<sub>19</sub>) Kütle spektrumu

Şekil A.20 ( $K_{20}$ ) Kütle spektrumu

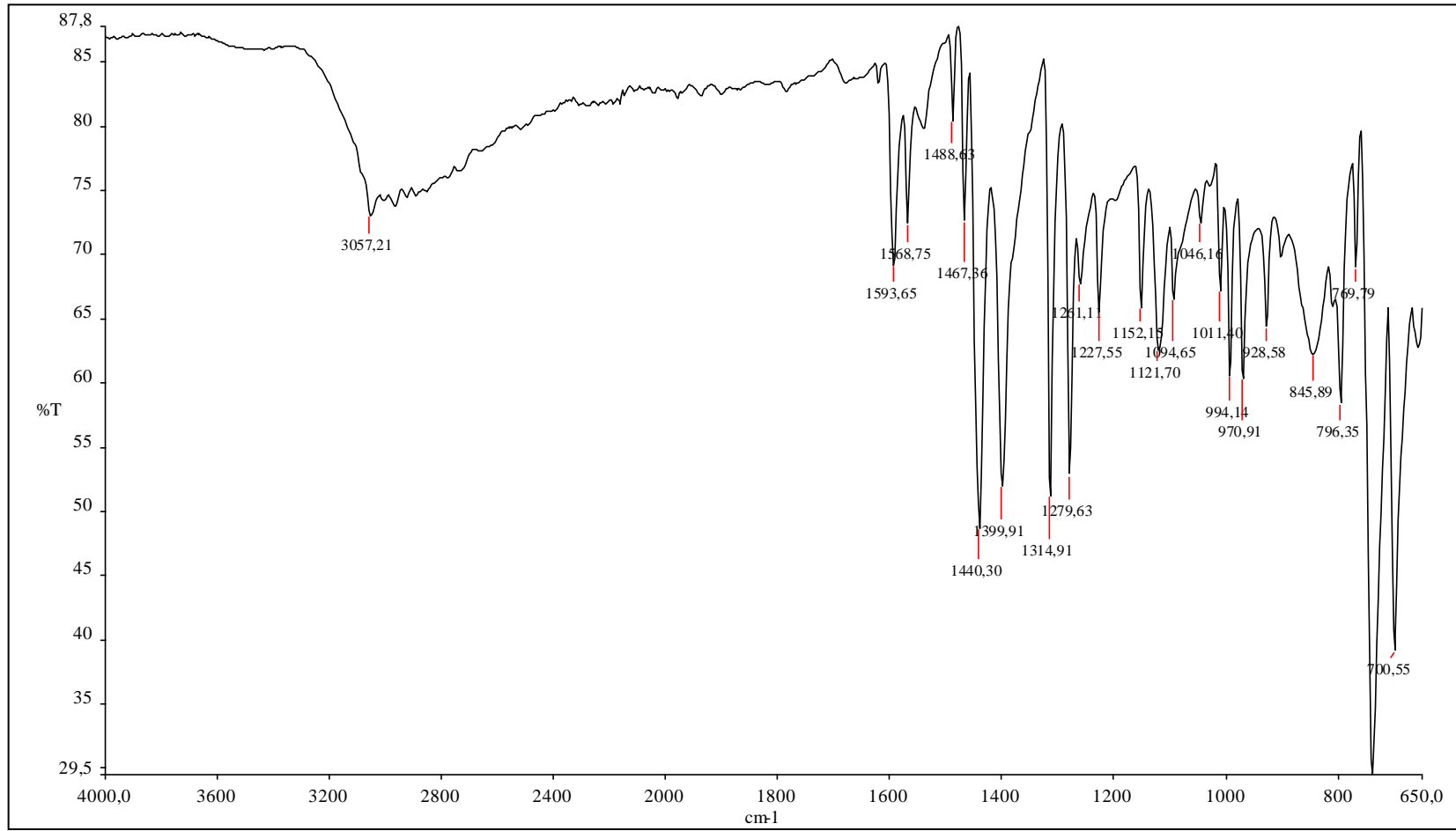
Şekil A.21 ( $K_{21}$ ) Kütle spektrumu



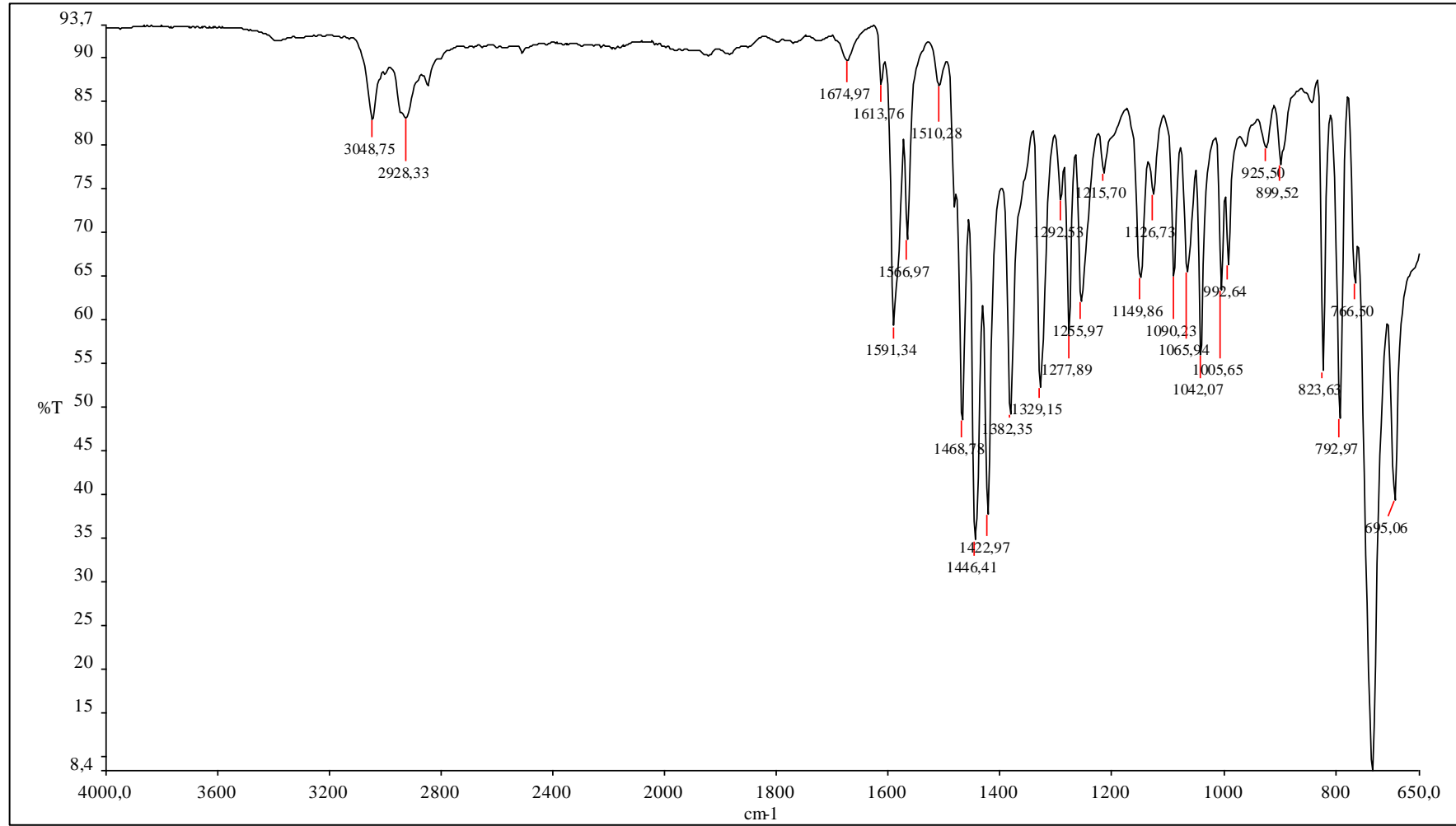
**EK B**  
**SENTEZLENEN BİLEŞİKLERİN IR SPEKTRUMLARI**

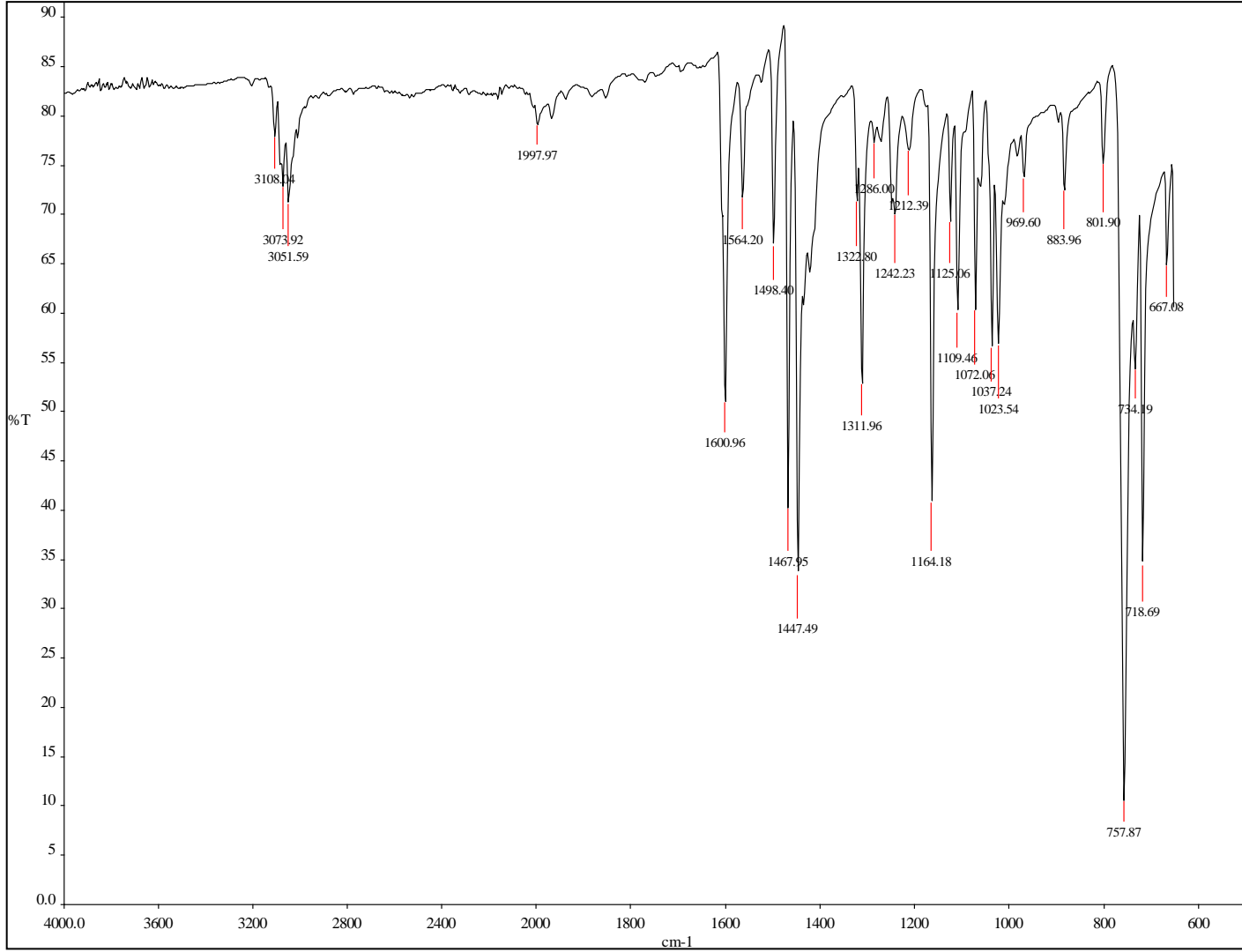




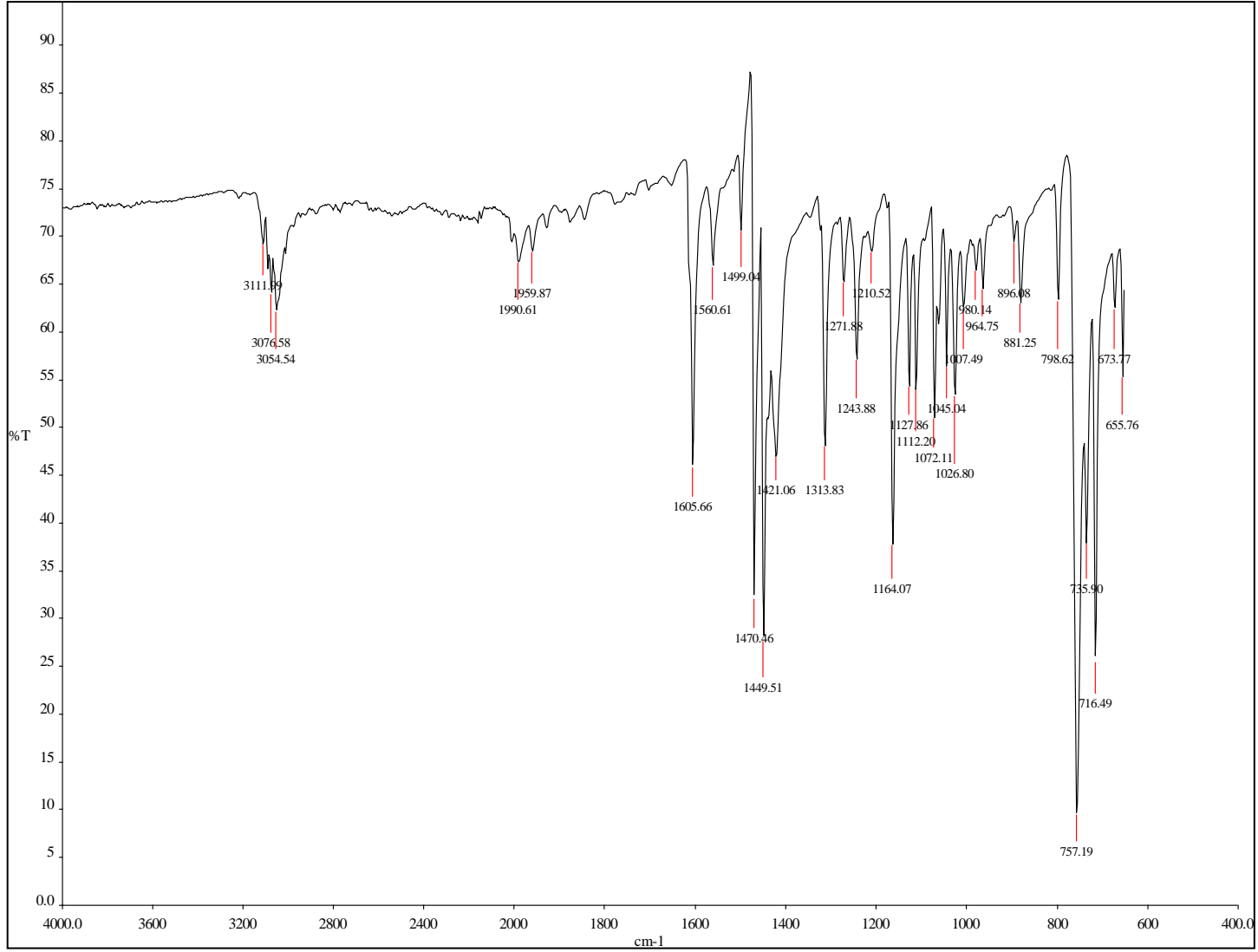


Şekil B.1 (L<sub>1</sub>) FT-IR spektrumu

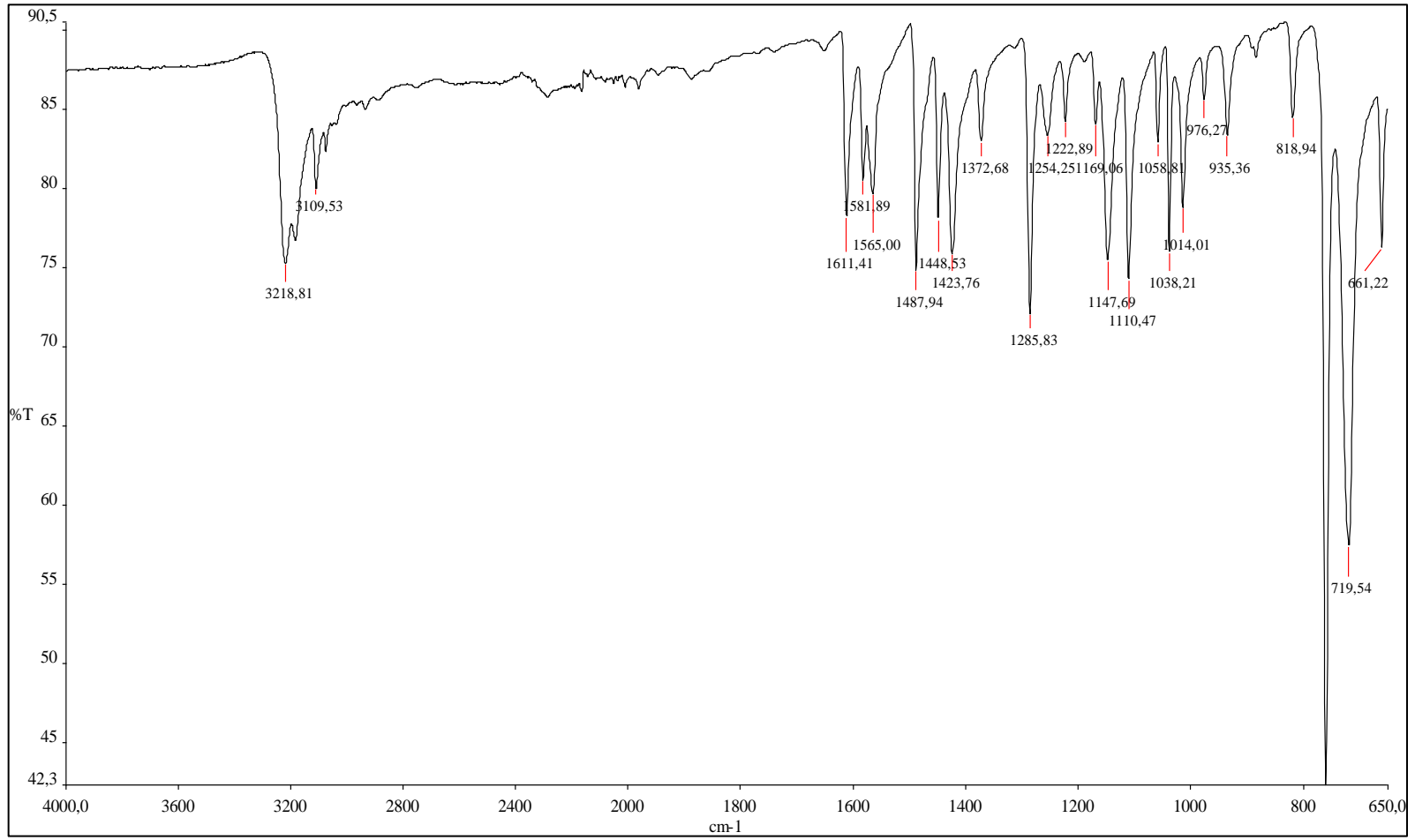
Şekil B.2 (L<sub>2</sub>) FT-IR spektrumu



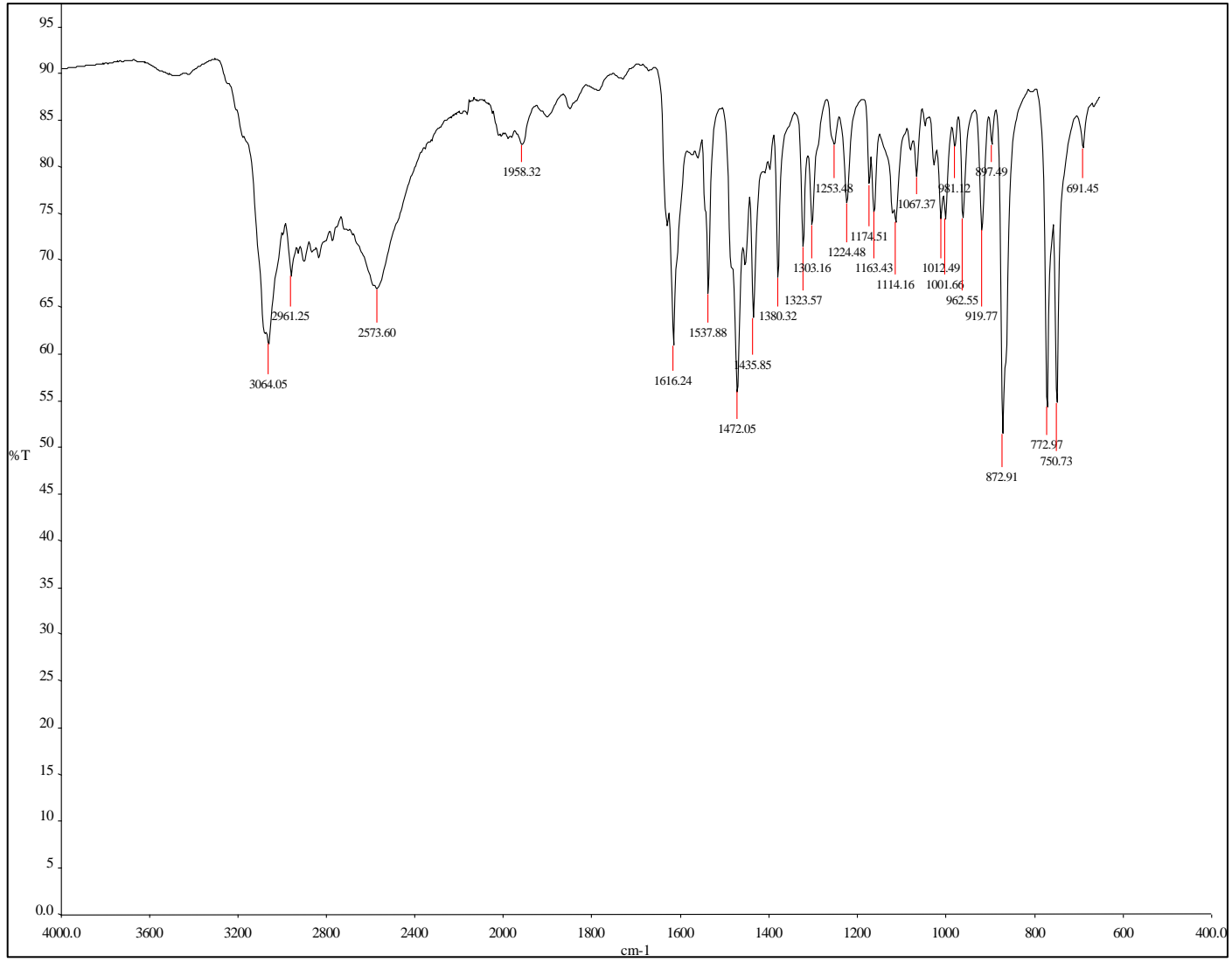
Şekil B.3 (K<sub>1</sub>) FT-IR spektrumu



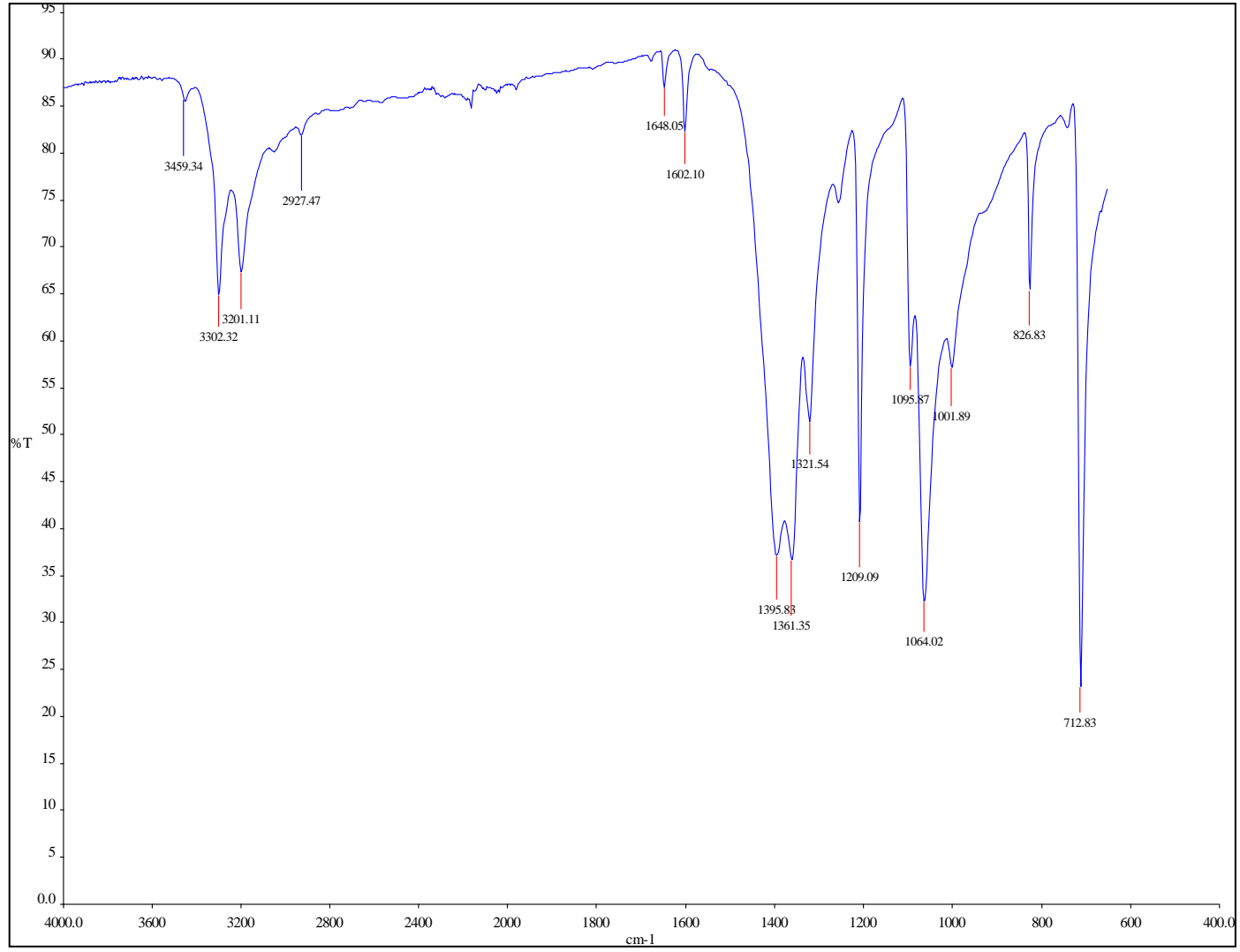
Şekil B.4 (K<sub>2</sub>) FT-IR spektrumu



Şekil B.5 (K<sub>3</sub>) FT-IR spektrumu

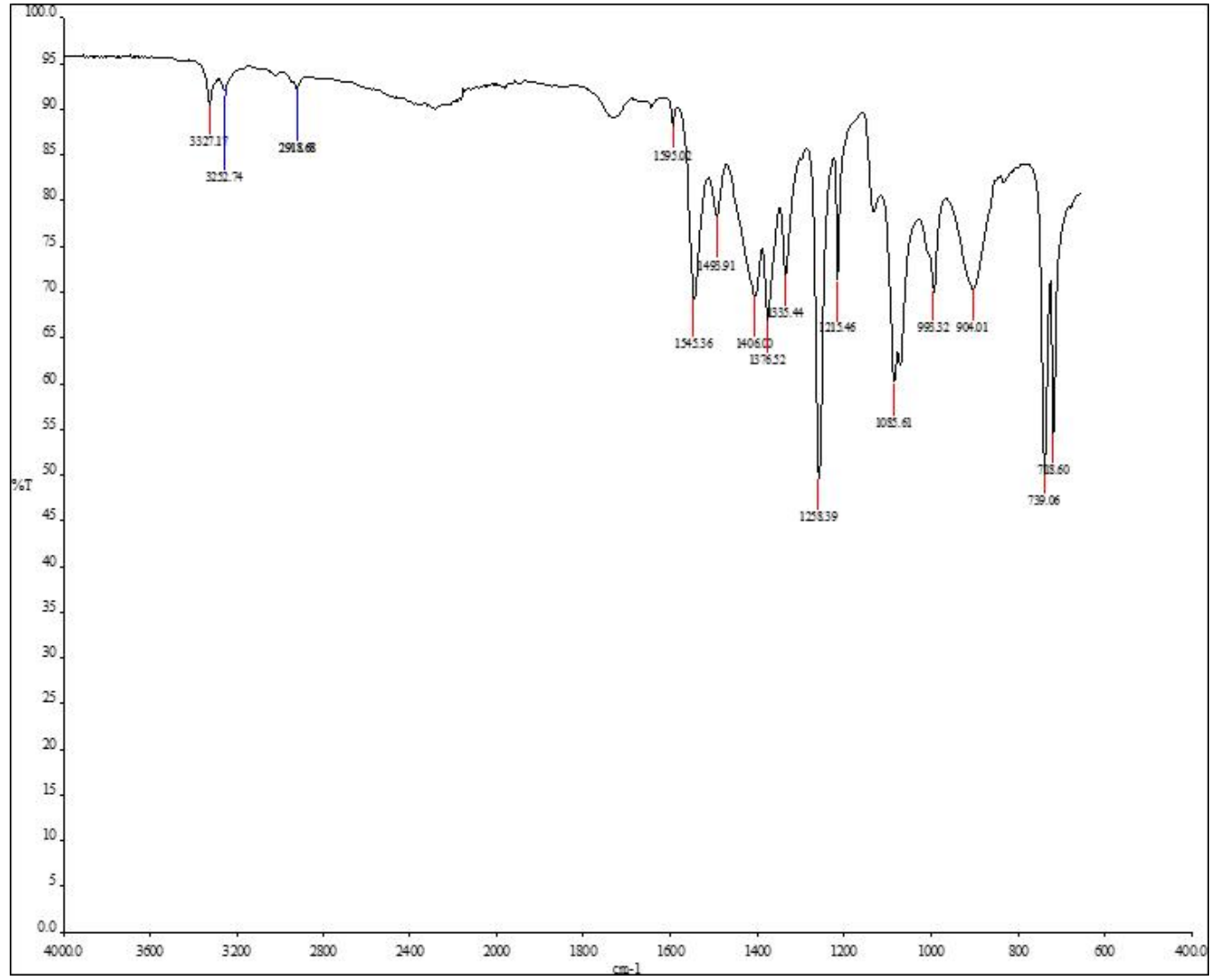


Şekil B.6 (K<sub>4</sub>) FT-IR spektrumu

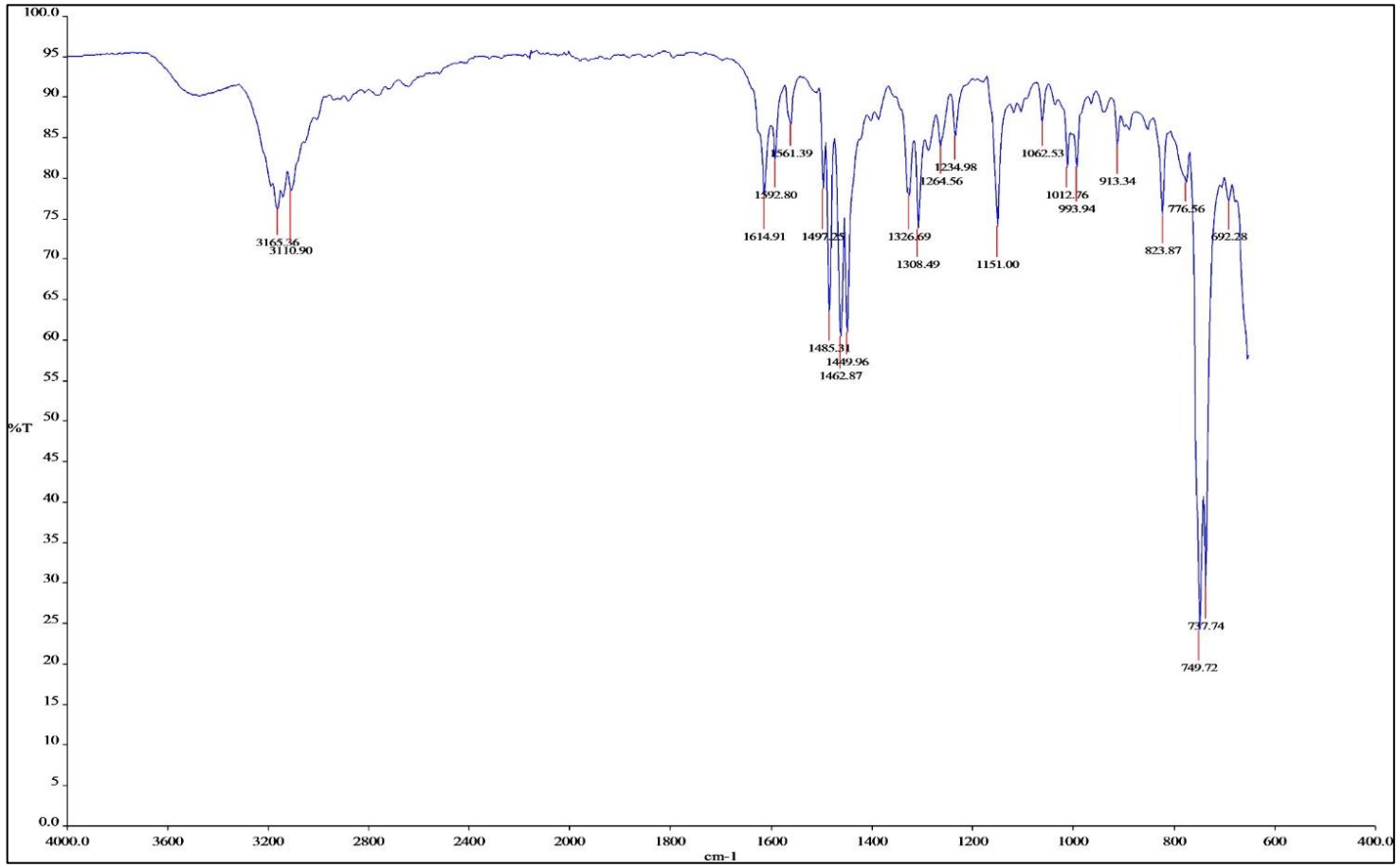


Şekil B.7 (K<sub>5</sub>) FT-IR spektrumu

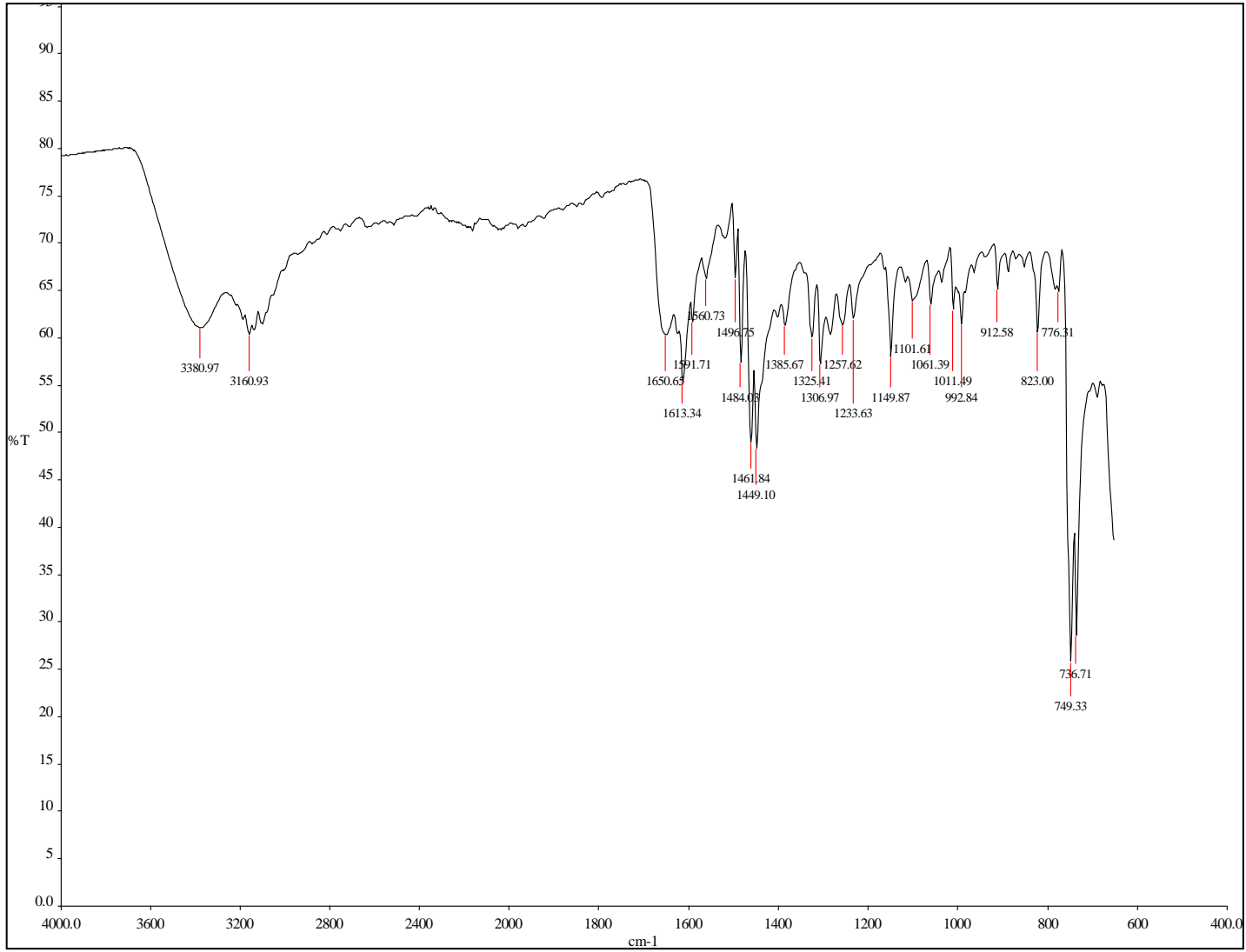




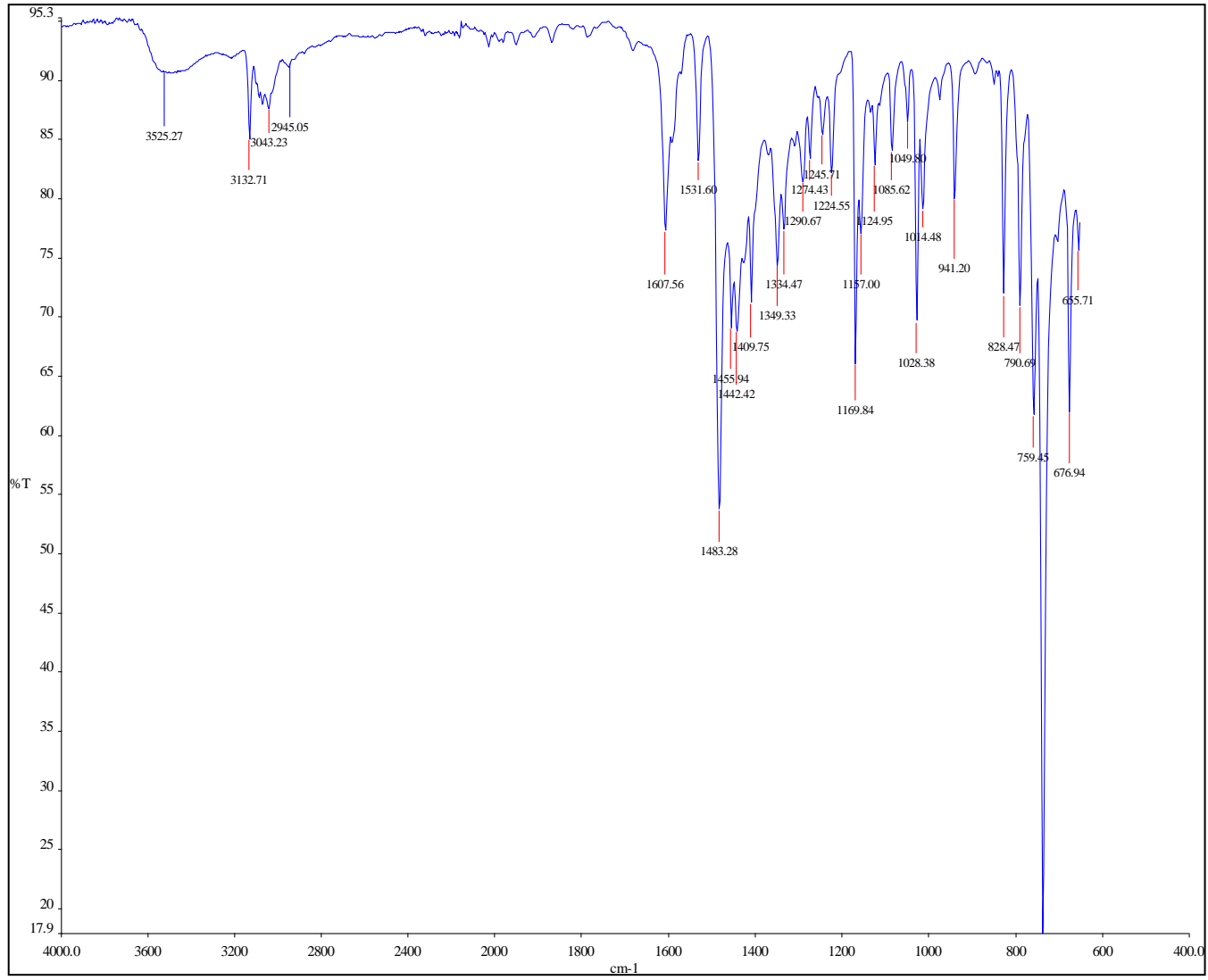
Şekil B.8 (K<sub>6</sub>) FT-IR spektrumu



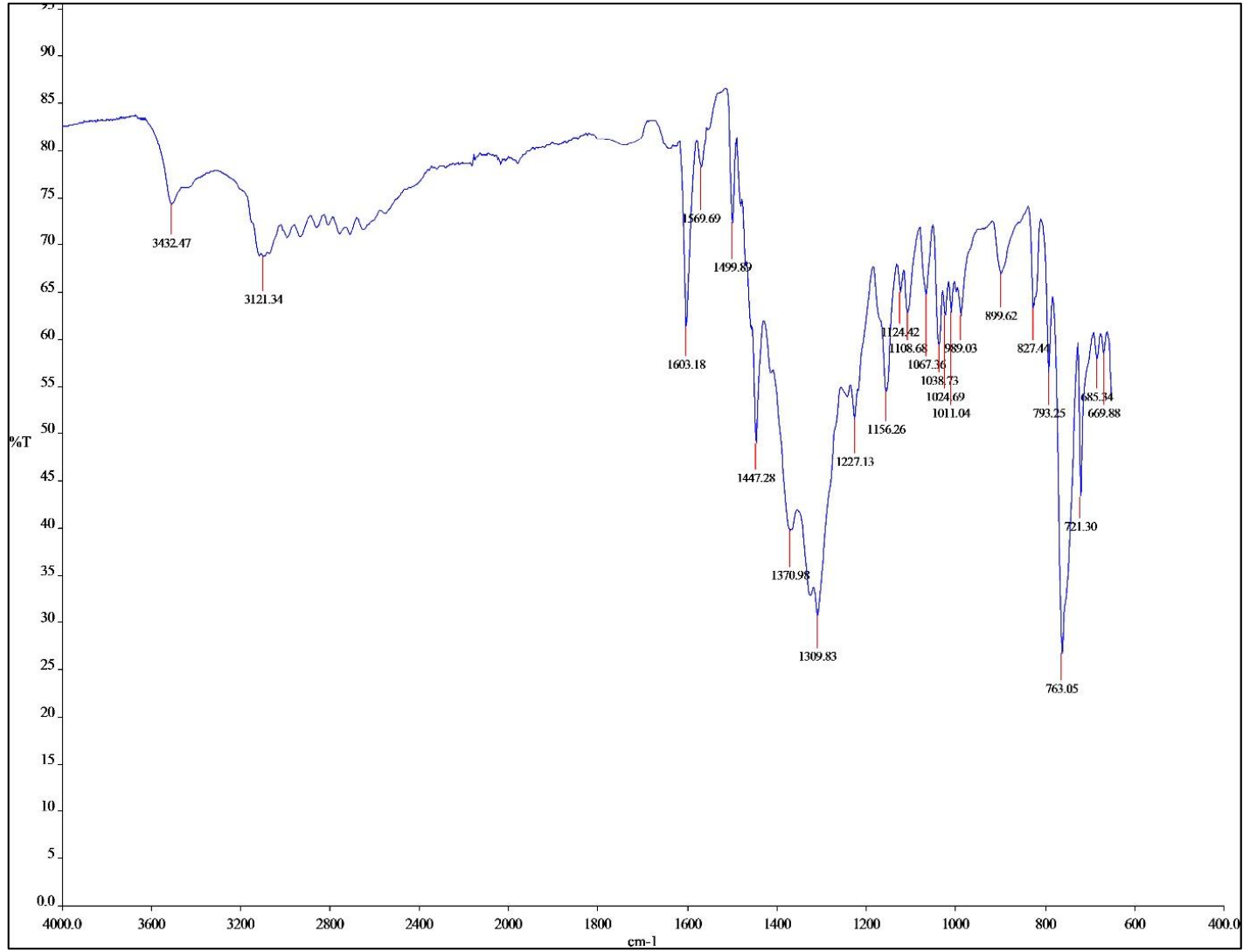
Şekil B.9 (K<sub>7</sub>) FT-IR spektrumu

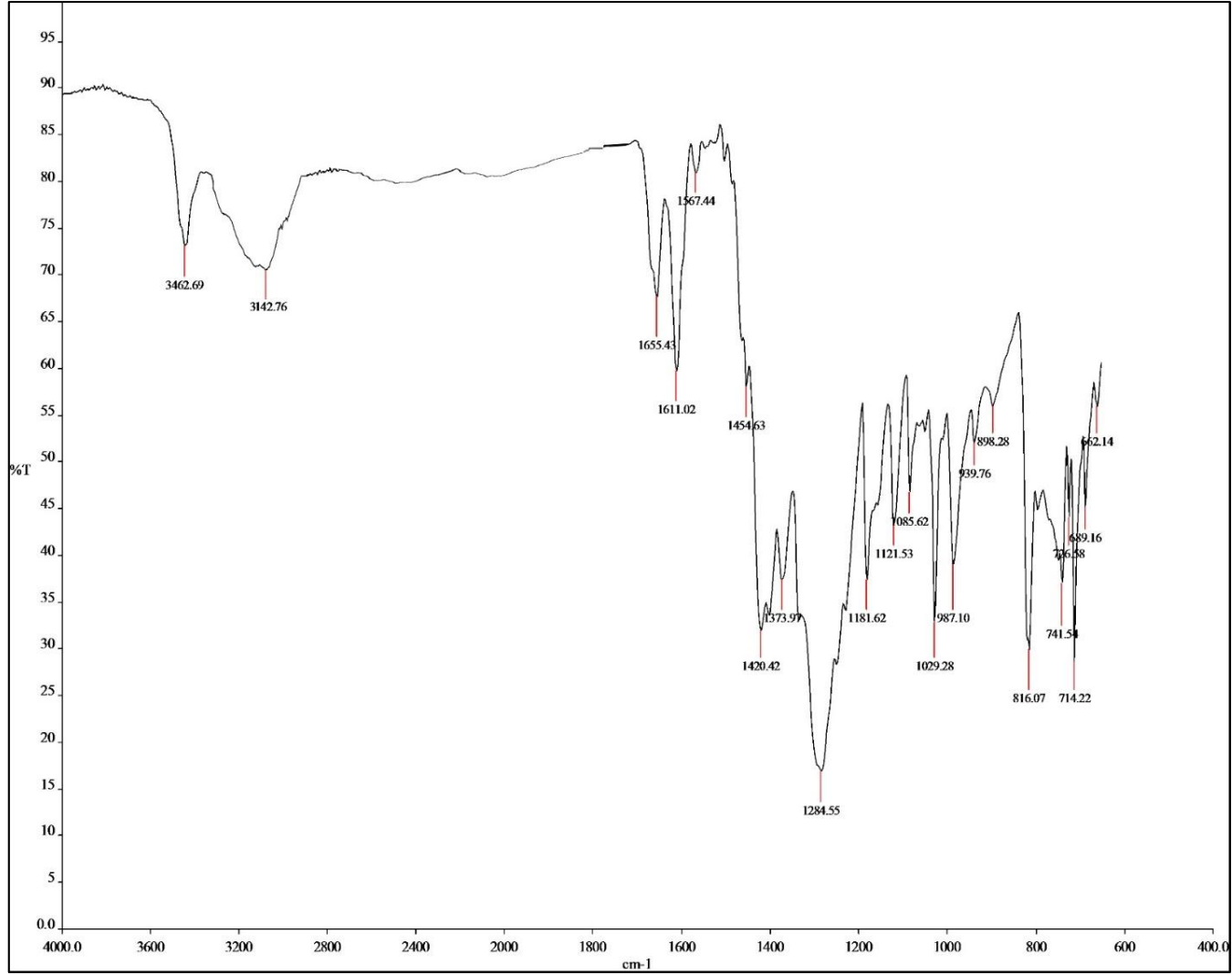


Şekil B.10 (K<sub>8</sub>) FT-IR spektrumu

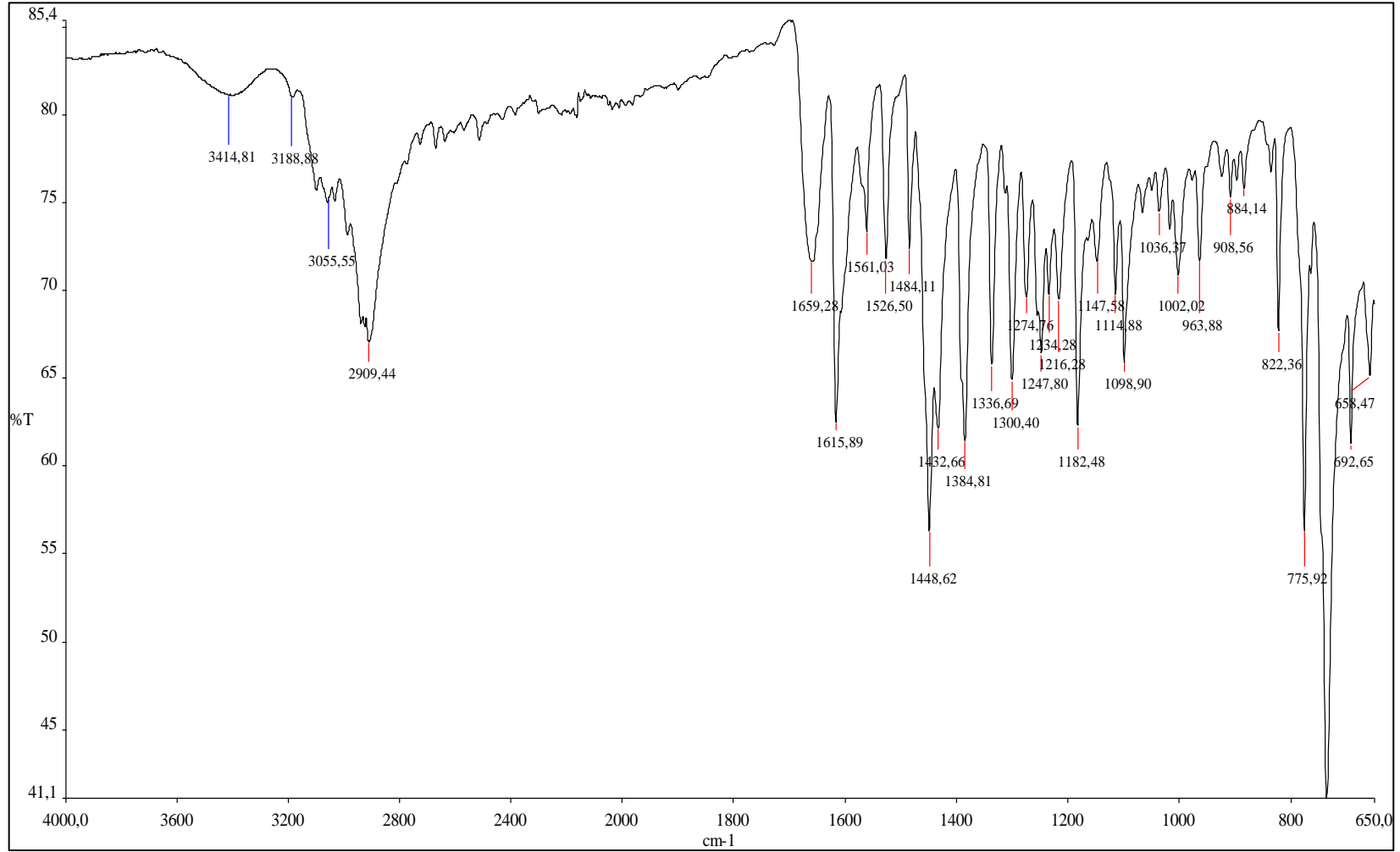


Şekil B.11 (**K<sub>0</sub>**) FT-IR spektrumu

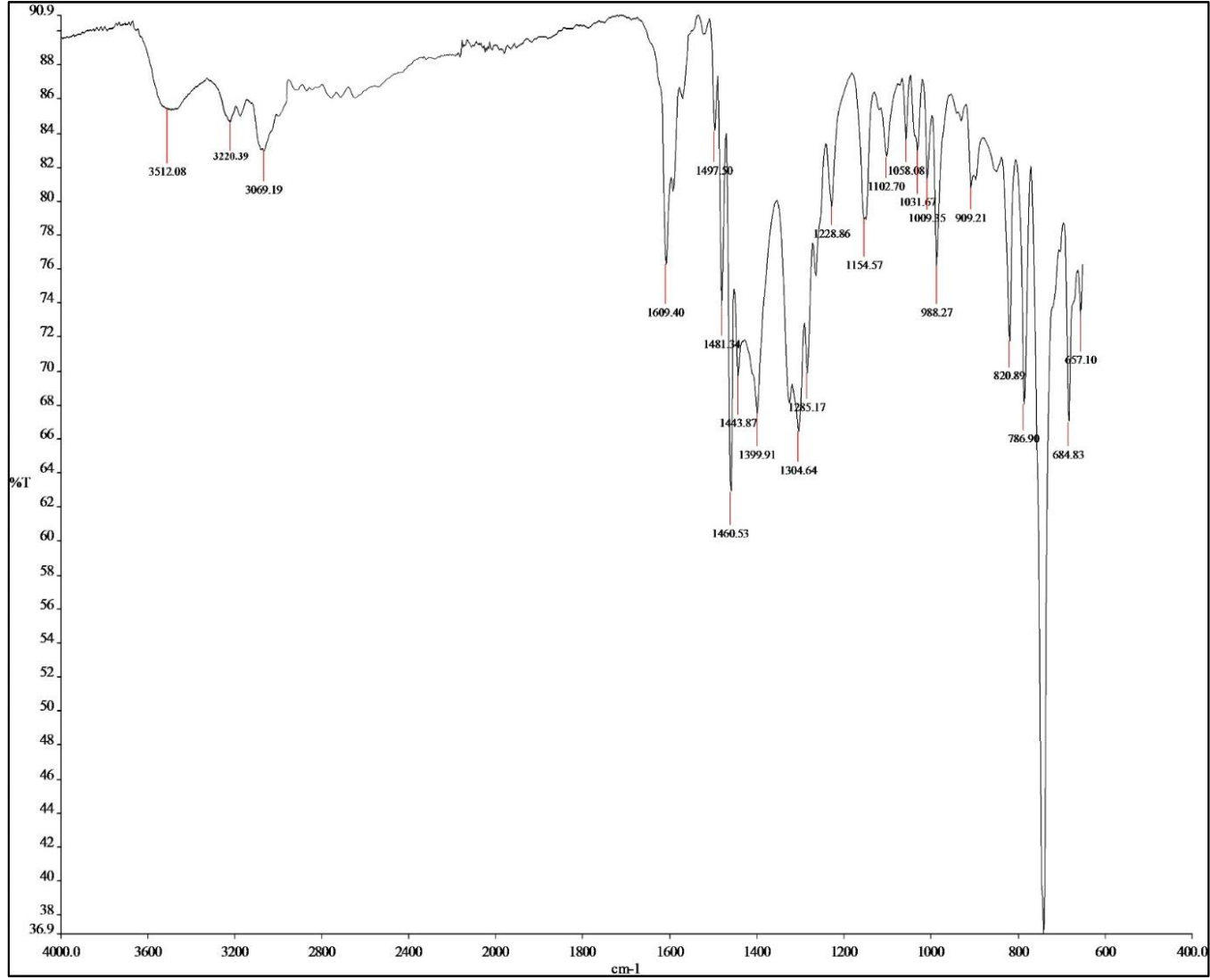
Şekil B.12 (K<sub>10</sub>) FT-IR spektrumu



Şekil B.13 (K<sub>11</sub>) FT-IR spektrumu

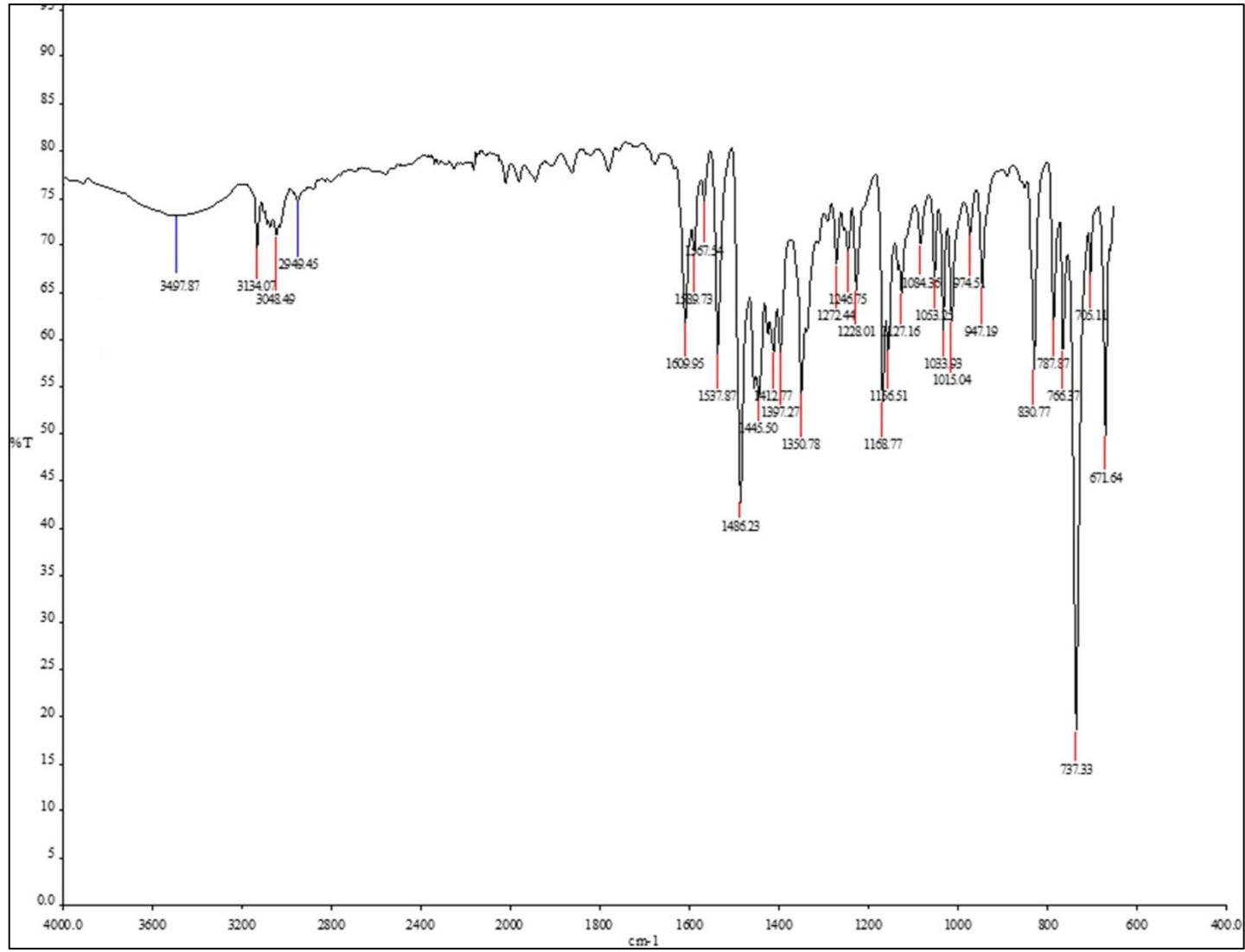


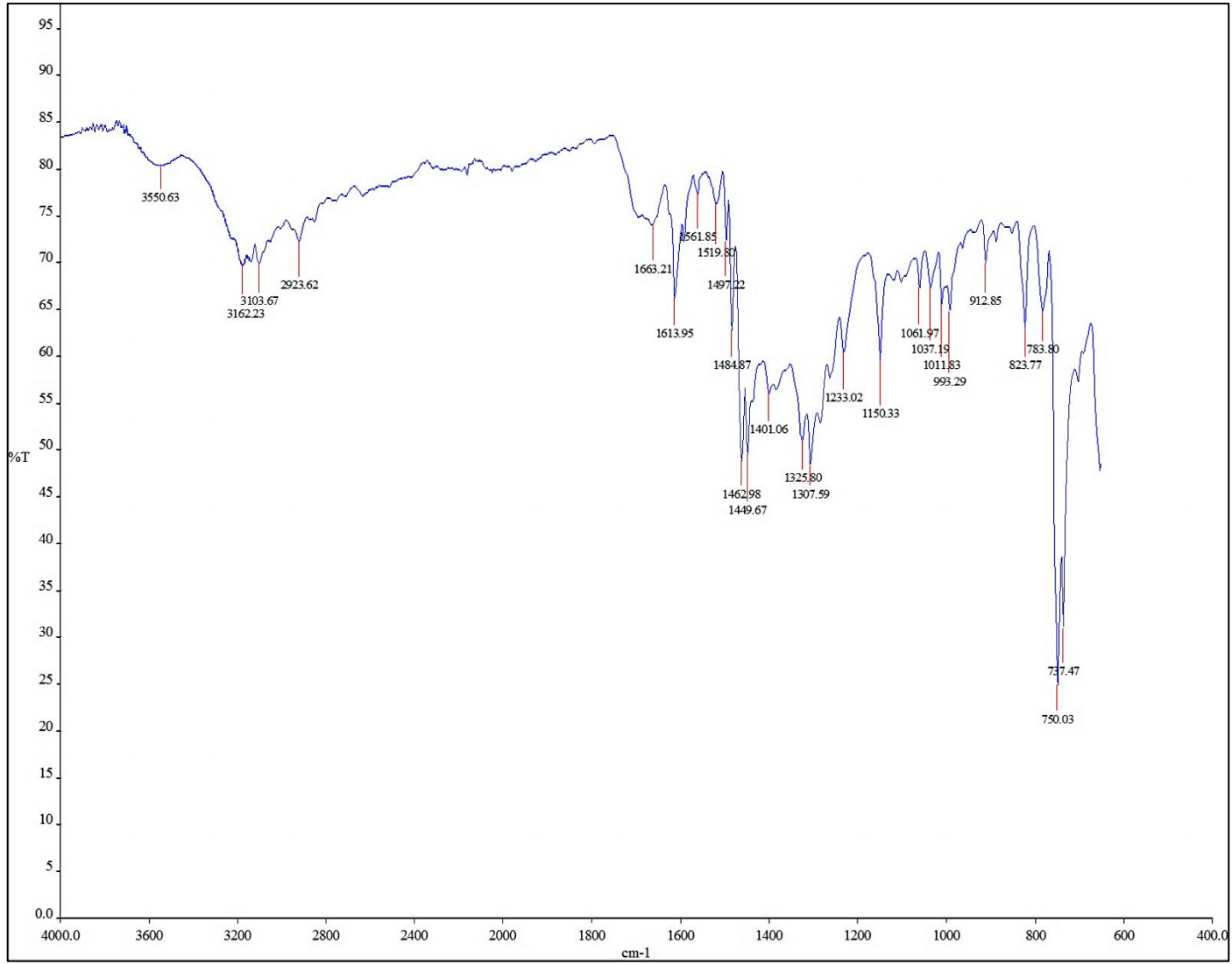
Şekil B.14 (K<sub>12</sub>) FT-IR spektrumu



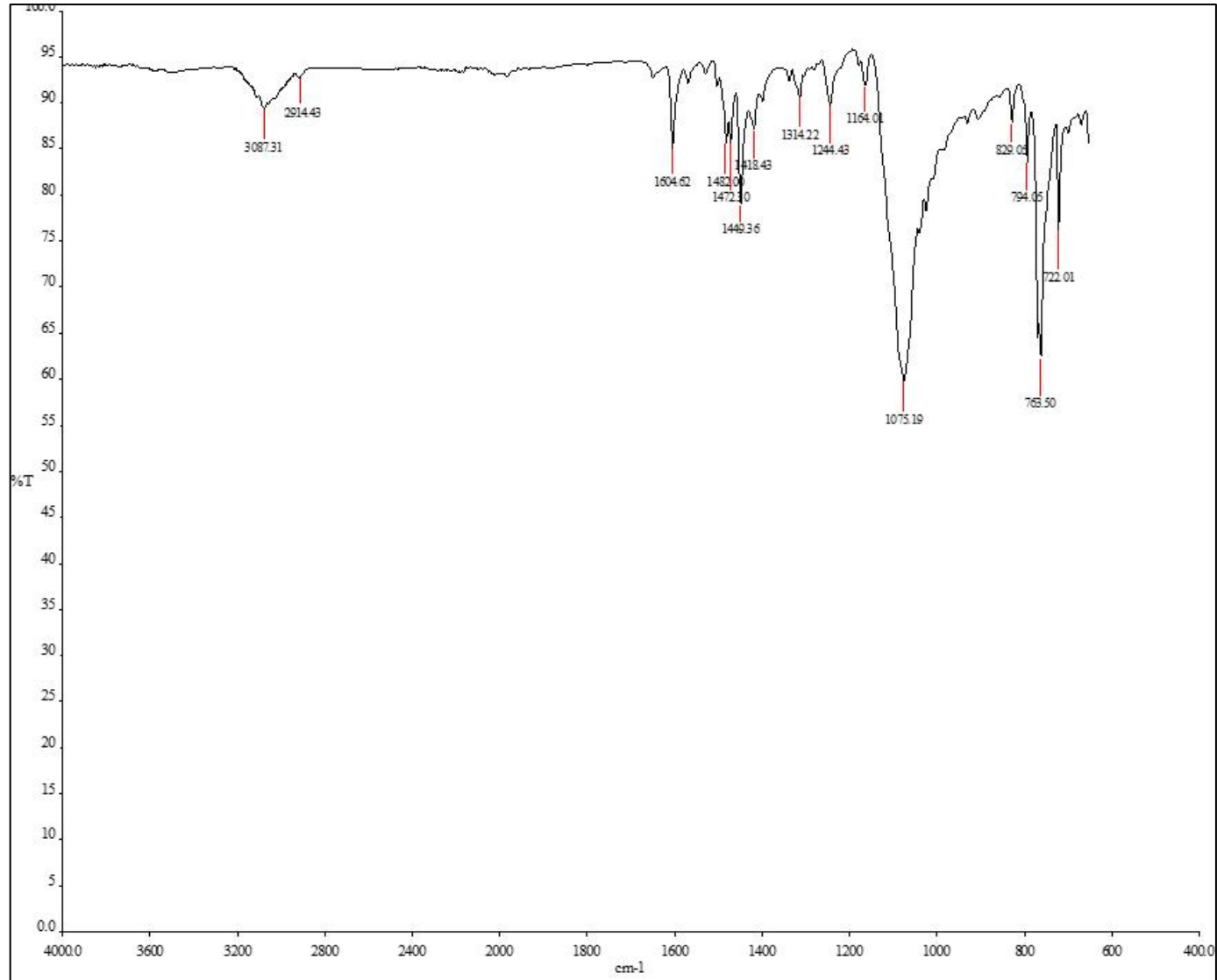
Şekil B.15 (K<sub>13</sub>) FT-IR spektrumu



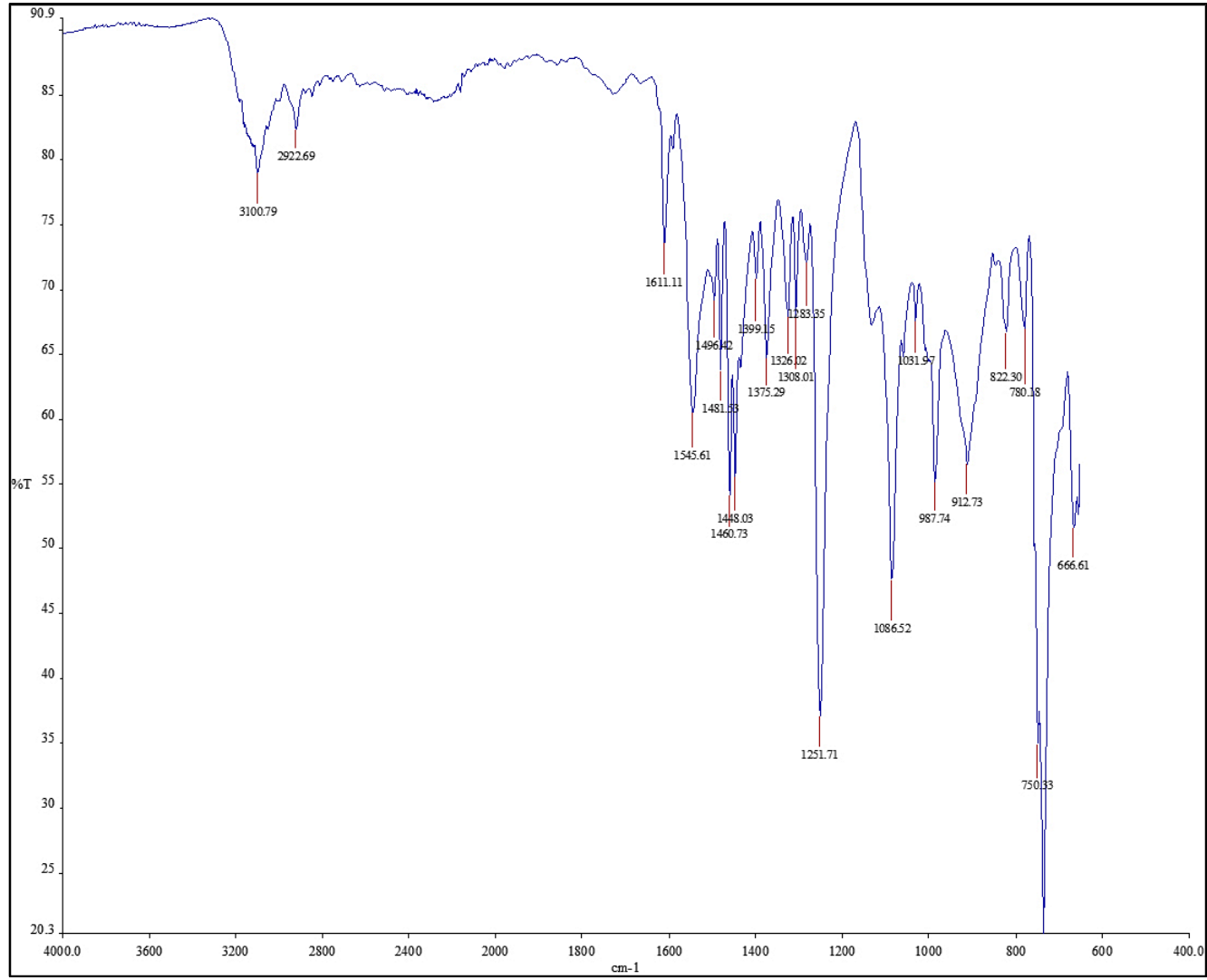
Şekil B.16 (K<sub>14</sub>) FT-IR spektrumu

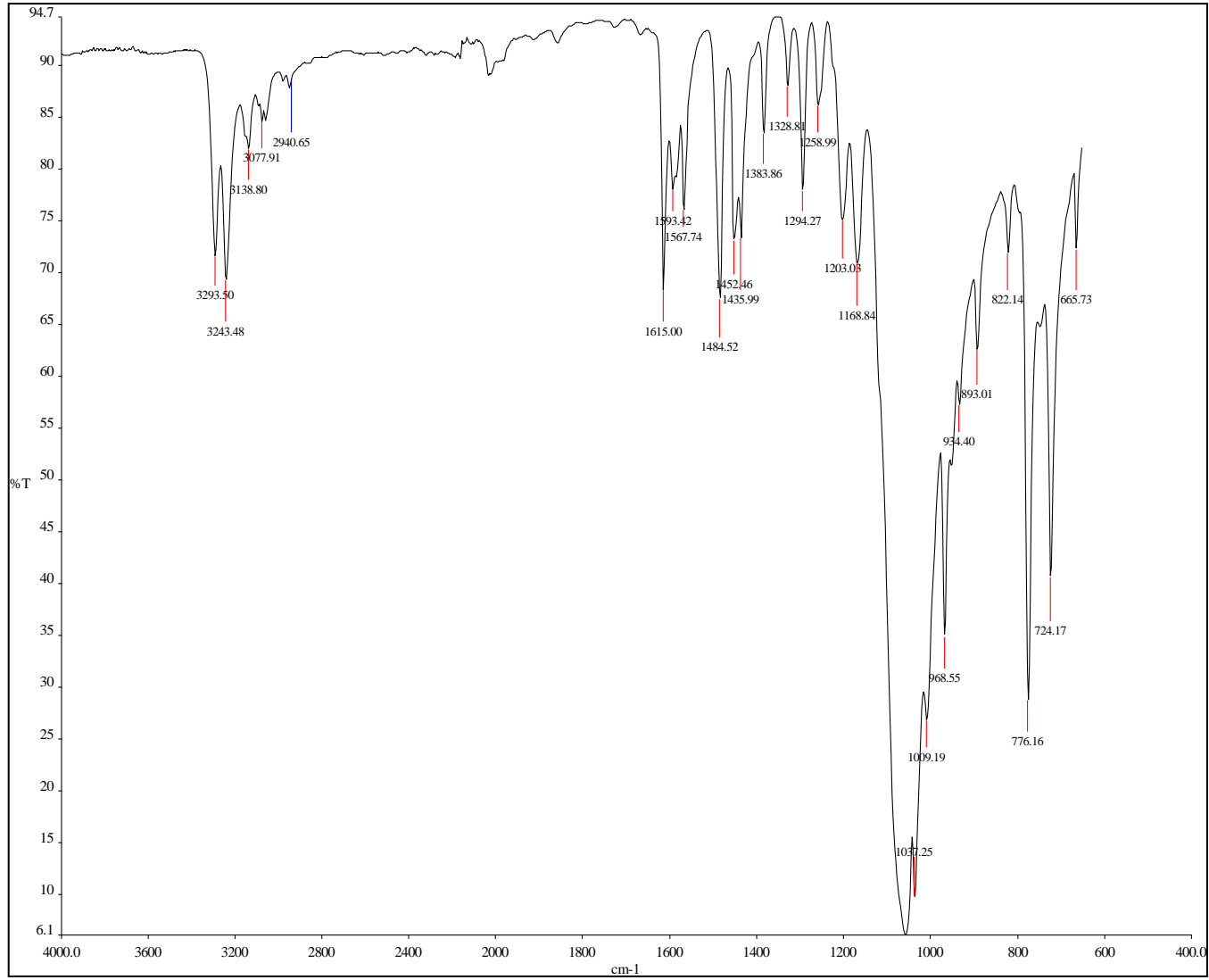


Şekil B.17 (K<sub>15</sub>) FT-IR spektrumu

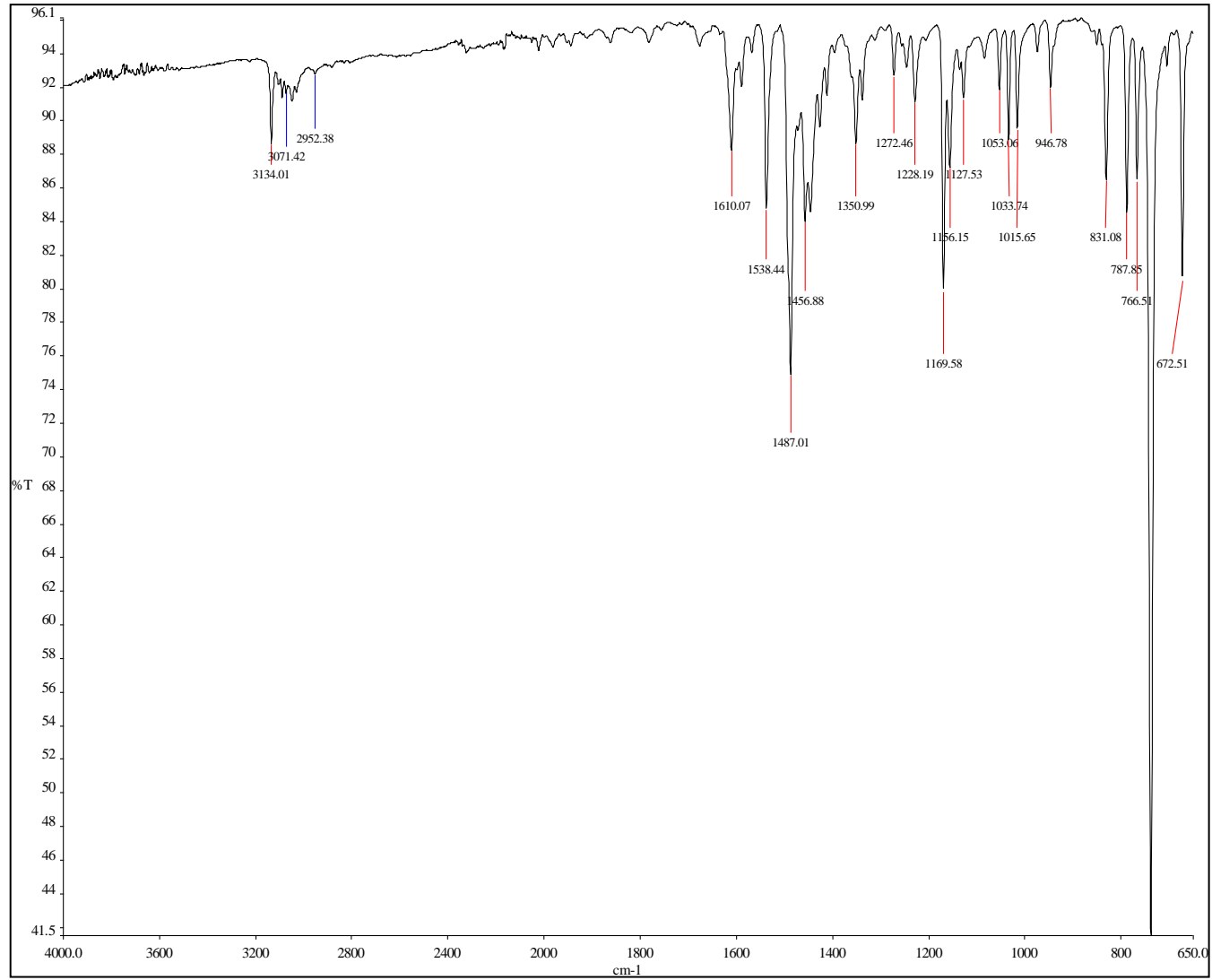


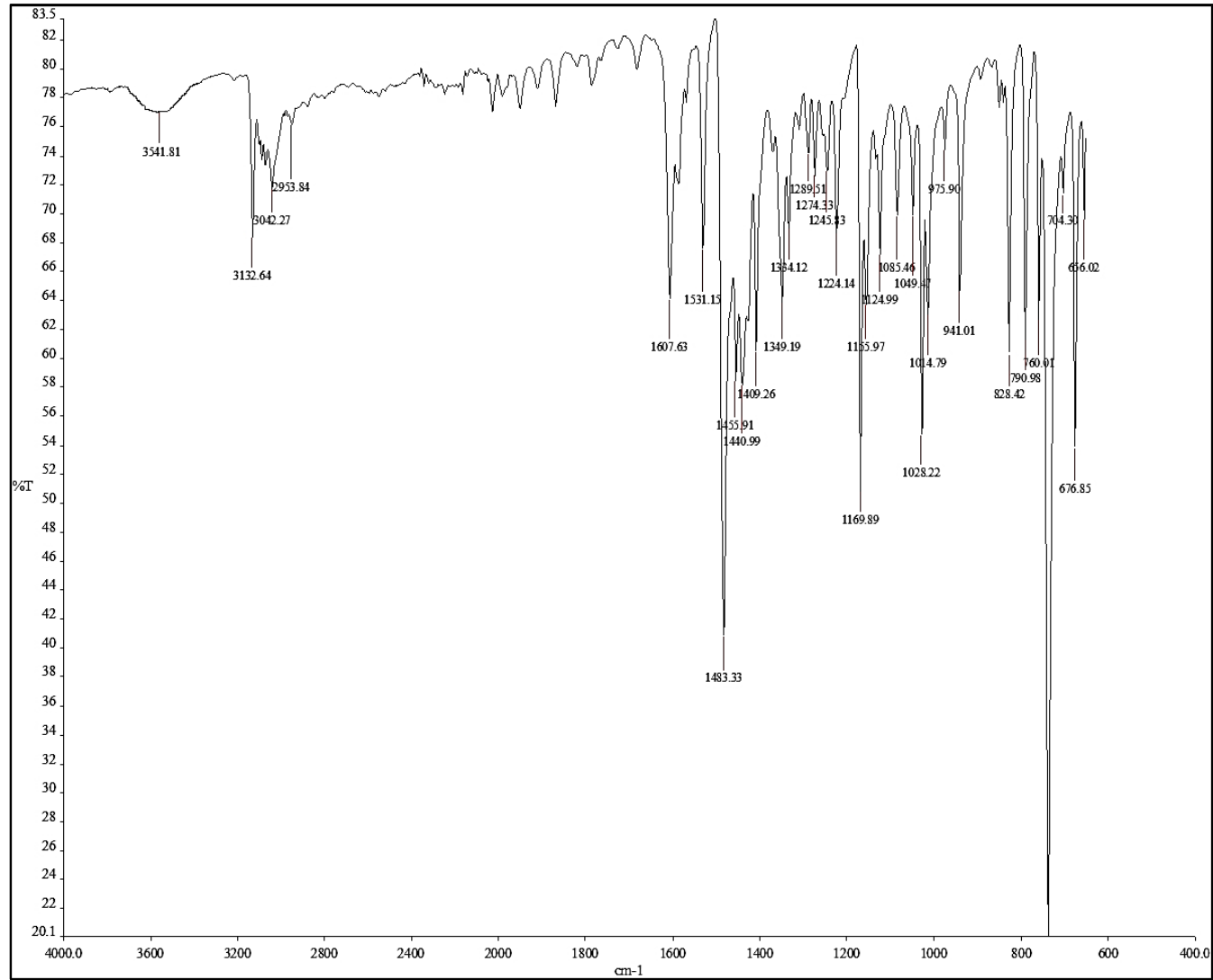
Şekil B.18 ( $K_{16}$ ) FT-IR spektrumu

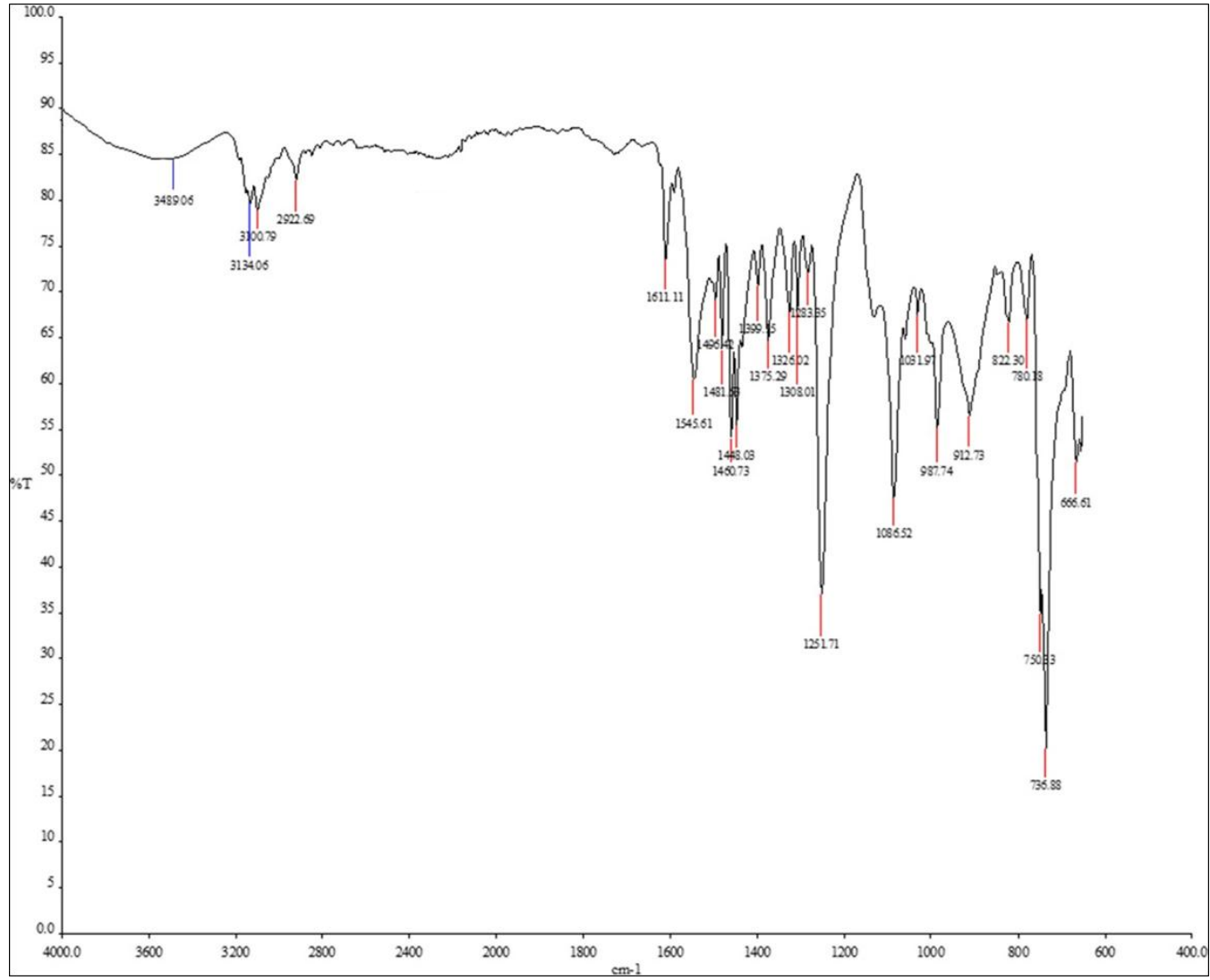
Şekil B.19 (K<sub>17</sub>) FT-IR spektrumu



Şekil B.20 (K<sub>18</sub>) FT-IR spektrumu

Şekil B.21 (K<sub>19</sub>) FT-IR spektrumu

Şekil B.22 (K<sub>20</sub>) FT-IR spektrumu

Şekil B.23 (K<sub>21</sub>) FT-IR spektrumu





## **ÖZGEÇMİŞ**

Safnaz Kurt 1980 yılında Giresun'da doğdu. İlk, orta ve lise öğrenimini Ankara'da tamamladı. 1998 yılında Zonguldak Karaelmas Üniversitesi Fen Edebiyat Fakültesi Kimya Bölümü'nü kazandı. 2004 yılında Kimyager olarak mezun oldu. 2006-2009 yılları arasında Zonguldak Karaelmas Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü Kimya Anabilim Dalı'nda Yüksek Lisans eğitimini tamamladı. Halen 2009 yılında girdiği Zonguldak Karaelmas Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü Kimya Anabilim Dalı'nda doktora yapmaktadır. Aynı zamanda Zonguldak Halk Sağlığı Laboratuvarı Kurumu'nda Kimyagerlik yapmaktadır.

### **ADRES BİLGİLERİ**

Adres : Terakki Mahallesi Karadeniz Caddesi  
Sanlı Apartmanı Kat:1 No:69/2  
67100 ZONGULDAK

Tel : 0372 257 28 77  
e-posta: safinaz\_altin@hotmail.com