

N-HETEROSİKLİK LİGANDLARIN SENTEZİ VE METAL KOMPLEKSLERİ

Özgür KURT

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

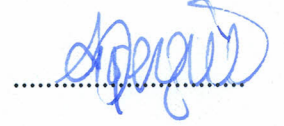
ZONGULDAK

Aralık 2013

KABUL:

Özgür KURT tarafından hazırlanan "N-HETEROSİKLİK 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. 25/12/2013

Başkan: Prof. Dr. Abdurrahman ŞENGÜL (BEÜ)



Üye : Prof. Dr. Mehmet KANDAZ (SÜ)



Üye : Doç. Dr. Tülay BAL DEMİRCİ (İÜ)



Üye : Yrd. Doç. Dr. Burak ÇOBAN (BEÜ)



Üye : Yrd. Doç. Dr. M. Emre HANHAN (BEÜ)



ONAY:

Yukarıdaki imzaların, adı geçen öğretim üyelerine ait olduğunu onaylarım./....../2013



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.”


Özgür KURT

ÖZET

Doktora Tezi

N-HETEROSİKLIK LİGANDLARIN SENTEZİ VE METAL KOMPLEKSLERİ

Özgür KURT

Bülent Ecevit Üniversitesi

Fen Bilimleri Enstitüsü

Kimya Anabilim Dalı

Tez Danışmanı: Prof. Dr. Abdurrahman ŞENGÜL

Aralık 2013, 167 sayfa

Bu çalışmada iki dişli *N*-donör heterohalkalı ligandlar olan 2-(piridin-2-il)-1H-benzimidazol (**L1**), 1-metil-2-(piridin-2-il)-1H-benzimidazol (**L2**), 2-(piridin-2-il)-1H-naftimidazol (**L3**), 6-(1H-benzimidazol-2-il)piridin-2-ol (**L4**), 6-(1-metil-1H-benzimidazol-2-il)piridin-2-ol (**L5**), 6-(naftimidazol-2-il)piridin-2-ol (**L6**), *N*-propansulton-2-(piridin-2-il)-1H-benzimidazol (**L7**) ligandları sentezlenmiştir. Bu ligandların d^8 iyonları olan platin(II) ve paladyum(II) ile olan kare düzlem kompleksleri sentezlenmiştir.

Sentezlenen bu bileşiklerin yapıları $^1\text{H-NMR}$, FT-IR ve LC-MS teknikleriyle aydınlatılmıştır.

Anahtar Kelimeler: Benzimidazol, metal kompleksleri, *N*-donör, 2-(2-piridil)

Bilim Kodu: 405.01.01

ABSTRACT

Ph. D. Thesis

THE SYNTHESIS OF BENZIMIDAZOLE SUBSTITUTED LIGANDS AND METAL COMPLEXES

Özgür KURT

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

Thesis Advisor: Prof. Abdurrahman ŞENGÜL

December 2013, 167 pages

In the present study, bidentate *N*-donor heterocyclic ligands, 2-(2-pyridine-2-yl)-1H-benzimidazole (**L1**), 1-methyl-2-(pyridine-2-yl)-1H-benzimidazole (**L2**), 2-(pyridine-2-yl)-1H-naphthobenzimidazole (**L3**), 6-(1H-benzimidazole-2-yl)pyridine-2-ol (**L4**), 6-(1-methyl-1H-benzimidazole-2-yl)pyridine-2-ol (**L5**), 6-(naphthoimidazole-2-yl)pyridine-2-ol (**L6**), *N*-(propanesultone-2-(pyridine-2-yl)-1H-benzimidazole (**L7**) have been synthesized. The square-planar metal complexes of these novel ligands with d^8 ions such as platinum(II) and palladium(II) have been prepared.

The synthesized compounds have been characterized by ^1H NMR, FT-IR and LC-MS.

Keywords: Benzimidazole, metal complexes, *N*-donor, 2-(2-pyridyl)

Science Code: 405.01.01

TEŞEKKÜR

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

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

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

Çalışmalarım süresince her zaman yanımda olan ve beni sabırla bekleyen eşim Safinaz KURT'a sonsuz teşekkür ederim.

Her zaman yanımda olan ve hiçbir desteğini benden esirgemeyen değerli arkadaşım Hüseyin Zekeriya DOĞAN'a katkılarından ve desteğinden ötürü sonsuz teşekkürlerimi sunarım.

Doktora çalışmam süresince destek veren TÜBİTAK'a (111T062 nolu proje) teşekkür ederim.

Doktora çalışmam süresince destek veren Bülent Ecevit Üniversitesi Bilimsel ve Araştırma Projeleri Birimine (BAP 2011-10-03-08 nolu proje) teşekkür ederim.

İÇİNDEKİLER

	<u>Sayfa</u>
KABUL	ii
ÖZET	iii
ABSTRACT	v
TEŞEKKÜR	vii
İÇİNDEKİLER.....	ix
ŞEKİLLER DİZİNİ.....	xiii
EK AÇIKLAMALAR DİZİNİ.....	xix
SİMGELER DİZİNİ VE KISALTMALAR DİZİNİ	xxi
BÖLÜM 1 GİRİŞ.....	1
1.1 ÇALIŞMANIN AMACI VE KAPSAMI	1
1.2 BENZİMİDAZOL YAPISI	2
1.3 BENZİMİDAZOL SENTEZ YÖNTEMLERİ	6
1.3.1 <i>o</i> -Arilen Diamin Reaksiyonları.....	6
1.3.1.1 Karboksilli Asitlerden Eldesi	6
1.3.1.2 Asit Anhidritlerden Eldesi	7
1.3.1.3 Esterlerden Eldesi	7
1.3.1.4 Amitlerden Eldesi	7
1.3.1.5 Asit Klorürlerden Eldesi	8
1.3.1.6 Laktonlardan Eldesi	8
1.3.1.7 Nitrillerden Eldesi	8
1.3.1.8 Aldehitlerden Eldesi.....	9
1.3.1.9 Ketonlardan Eldesi.....	9
1.3.1.10 Potasyum Hidroksit ve Kloroform Reaksiyonundan Eldesi	10
1.3.1.11 Eterlerden Eldesi.....	10
1.3.1.12 Amidin ve Guanidinden Eldesi	10

İÇİNDEKİLER (devam ediyor)

	<u>Sayfa</u>
1.3.1.13 Üreden Eldesi	11
1.3.1.14 Pseudo Baz Oksidasyonundan Eldesi	11
1.3.2 Mono Asetil ve Diasetil- <i>o</i> -Fenilendiaminlerden Eldesi	11
1.3.3 Asetillenmiş <i>o</i> -Nitroanilinlerden Eldesi	12
1.3.4 <i>o</i> -Amino Türevlerinden Eldesi	12
1.3.4 Schif Bazlardan Eldesi	12
1.3.5 <i>o</i> -Nitroarilaminlerden ve <i>o</i> -Dinitroarenlerden Eldesi	13
1.3.6 2-Azidoanilinlerden Eldesi	13
1.3.7 Amidin ve Türevlerinden Eldesi	13
1.3.8 Beşli Halka Heterosiklik Yapılardan Eldesi	14
1.4 BENZİMİDAZOLLERİN REAKSİYONLARI	14
1.4.1 Alkilasyon Reaksiyonları	14
1.4.2 Açılma Reaksiyonları	15
1.4.3 Grignard Bileşikleri ile Reaksiyonu	15
1.4.4 Mannich Reaksiyonu	16
1.4.5 Halojenasyon Reaksiyonları	16
1.4.6 Nitrolama Reaksiyonları	16
1.4.7 Diğer Reaksiyonlar Reaksiyonu	16
1.4.8 2-Metil Benzimidazol Reaksiyonları	17
1.4.9 Oksidasyon Reaksiyonu	17
1.4.10 Benzimidazollerin Metaller ile Reaksiyonları	17
1.4.11 Benzimidazollerin İndirgenmesi	18
1.5 BENZİMİDAZOLLERİN BİYOLOJİK AKTİVİTELERİ	18
1.5.1 Antihipertansive Aktivite	20
1.5.2 Antiinflammatuar Aktivite	20
1.5.3 Antimikrobiyal Aktivite	21
1.5.4 Antiviral Aktivite	21
1.5.5 Antioksidant Aktivite	22
1.5.6 Antitümör Aktivite	22
1.6 PLATİN(II) VE PALADYUM(II)	23

İÇİNDEKİLER (devam ediyor)

Sayfa

BÖLÜM 2 METARYAL VE YÖNTEM.....	25
2.1 KULLANILAN KİMYASAL MADDELER.....	25
2.2 KULLANILAN CİHAZLAR.....	25
BÖLÜM 3 ARAŞTIRMA BULGULARI.....	27
3.1 LİGAND SİSTEMLERİ.....	27
3.1.1 2-(piridin-2-il)-1H-benzimidazol Sentezi (L1).....	27
3.1.2 1-metil-2-(piridin-2-il)-1H-benzimidazol Sentezi (L2).....	28
4.1.3 2-(piridin-2-il)-1H-nafto-benzimidazol Sentezi (L3).....	29
4.1.4 3-(2-(piridin-2-il)-1H-benzimidazol-1-il)propan-1-sülfonat Sentezi (L4).....	30
4.1.5 6-(1H-benzimidazol-2-il)piridin-2(1H)-on Sentezi (L5).....	31
4.1.6 6-(1-metilbenzimidazol-2-il)piridin-2(1H)-on Sentezi (L6).....	32
4.1.7 6-(naftol-2,3-benzimidazol-2-il)piridin-2(1H)-on Sentezi (L7).....	33
4.1.8 2-(piridin-2-il)-1-p-toluensülfonil-1H-benzimidazol Sentezi (L8).....	34
3.2 METAL KOMPLEKSLERİ.....	35
3.2.1 bis(2-(piridin-2-il)-NH-benzimidazol)-Platin(II) (K1).....	35
3.2.2 bis(2-(piridin-2-il)-NH-benzimidazol)-Paladyum(II) (K2).....	36
3.2.3 bis(<i>N</i> -metil-2-(piridin-2-il)-benzimidazol)-Platin(II) (K3).....	37
3.2.4 bis(<i>N</i> -metil-2-(piridin-2-il)-benzimidazol)-Paladyum(II) (K4).....	38
3.2.5 2-(piridin-2-il)-NH-nafto-benzimidazol-Platin(II) (K5).....	39
3.2.6 3-(2-piridin-2-il)-1H-benzimidazol)propan-1-sülfonat-Platin(II) (K6).....	40
3.2.7 3-(2-piridin-2-il)-1H-benzimidazol)propan-1-sülfonat-Paladyum(II) (K7).....	41
3.2.8 bis(6-(NH-benzimidazol-2-il)-2(1H)-on)-Platin(II) (K8).....	42
3.2.9 bis(6-(NH-benzimidazol-2-il)-2(1H)-on)-Paladyum(II) (K9).....	43
3.2.10 bis(6-(<i>N</i> -metilbenzimidazol-2-il)piridin-2(1H)-on)-Platin(II) (K10).....	44
3.2.11 bis(6-(<i>N</i> -metilbenzimidazol)piridin-2-on)-Paladyum(II) (K11).....	45
3.2.12 6-(NH-naftol-2,3-benzimidazol)piridin-2-on-Paladyum(II) (K12).....	46

İÇİNDEKİLER (devam ediyor)

Sayfa

BÖLÜM 4 SONUÇ VE DEĞERLENDİRMELER	47
4.1 LİGANDLAR.....	48
4.1.1 2-(piridin-2-il)-1H-benzimidazol (L1).....	49
5.1.2 1-metil-2-(piridin-2-il)-1H-benzimidazol (L2).....	53
5.1.3 2(piridin-2-il)-1H-nafto-benzimidazol (L3)	57
5.1.4 3-(2-(piridin-2-il)-1H-benzimidazol-1-il)propan-1-sülfonat (L4)	60
5.1.5 6-(1H-benzimidazol-2-il)piridin-2(1H)-on (L5).....	64
5.1.6 6-(1-metilbenzimidazol-2-il)piridin-2(1H)-on (L6)	67
5.1.7 6-(naftol-2,3-benzimidazol-2-il)piridin-2(1H)-on (L7)	70
5.1.8 2-(piridin-2-il)-1-p-toluensülfonil-1H-benzimidazol (L8)	72
4.2 METAL KOMPLEKSLERİ.....	75
5.2.1 bis(2-(piridin-2-il)-NH-benzimidazol-Platin(II) Kompleksi (K1)	76
5.2.2 bis(2-(piridin-2-il)-NH-benzimidazol-Paladyum(II) Kompleksi (K2)	79
5.2.3 bis(<i>N</i> -metil-2-(piridin-2-il)-benzimidazol)-Platin(II) (K3).....	82
5.2.4 bis(<i>N</i> -metil-2-(piridin-2-il)-benzimidazol)-Paladyum(II) (K4).....	85
5.2.5 2-(piridin-2-il)-NH-nafto-benzimidazol-Platin(II) (K5).....	88
5.2.6 3-((2-piridin-2-il)-1H-benzimidazol)propan-1-sülfonat-Platin(II) (K6).....	91
5.2.7 3-((2-piridin-2-il)-1H-benzimidazol)propan-1-sülfonat-Paladyum(II) (K7)	94
5.2.8 bis(6-(NH-benzimidazol-2-il)-2(1H)-on)Platin(II) (K8)	97
5.2.9 bis(6-(NH-benzimidazol-2-il)-2(1H)-on)-Paladyum(II) (K9)	100
5.2.10 bis(6-(<i>N</i> -metilbenzimidazol-2-il)piridin-2(1H)-on)-Platin(II) (K10)	103
5.2.11 bis(6-(<i>N</i> -metilbenzimidazol)piridin-2-on)-Paladyum(II) (K11).....	106
5.2.12 6-(NH-naftol-2,3-benzimidazol)piridin-2-on-Paladyum(II) (K12)	109
KAYNAKLAR.....	113
ÖZGEÇMİŞ	167

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 yapısının sahip olduğu farmakolojik özellikler.....	5
1.5 Benzimidazol halkasının oluşum mekanizması.....	6
1.6 Asit anhidritlerden benzimidazol eldesi.....	7
1.7 Amitlerden benzimidazol eldesi.....	7
1.8 Asetil klorürlerden benzimidazol eldesi.....	8
1.9 Laktonlardan benzimidazol eldesi.....	8
1.10 Nitrillerden benzimidazol eldesi.....	9
1.11 Aldehitlerden benzimidazol eldesi.....	9
1.12 Ketonlardan benzimidazol eldesi.....	10
1.13 Eterlerden benzimidazol eldesi.....	10
1.14 Amidin ve guanidinden benzimidazol eldesi.....	11
1.15 Üreden benzimidazol eldesi.....	11
1.16 Pseudo baz oksidasyonundan benzimidazol eldesi.....	11
1.17 Mono asetil ve diasetil- <i>o</i> -fenilendiaminlerden benzimidazol eldesi.....	12
1.18 Asetillenmiş <i>o</i> -nitroanilinlerden benzimidazol eldesi.....	12
1.19 <i>o</i> -amino türevlerinden benzimidazol eldesi.....	12
1.20 Schif bazlardan benzimidazol eldesi.....	13
1.21 <i>o</i> -Nitroarilaminlerden ve <i>o</i> -dinitroarenlerden benzimidazol eldesi.....	13
1.22 Azidoanilinlerden benzimidazol eldesi.....	13
1.23 Amidin ve türevlerinden benzimidazol eldesi.....	14
1.24 Beşli halka heterosiklik yapılardan benzimidazol eldesi.....	14
1.25 Benzimidazollerin alkilasyon reaksiyonları.....	15
1.26 Mannich reaksiyon şeması.....	15
1.27 Benzimidazollerin açillenme reaksiyonları.....	15

ŞEKİLLER DİZİNİ (devam ediyor)

<u>No</u>	<u>Sayfa</u>
1.28 Benzimidazollerin Grignard bileşikleri ile reaksiyonları.....	15
1.29 Benzimidazollerin Mannich reaksiyonu.	16
1.30 Benzimidazollerin halojenlenme reaksiyonları.	16
1.31 Benzimidazollerin nitrolanma reaksiyonları.....	16
1.32 Benzimidazollerin Miscellaneous reaksiyonu.	17
1.33 2-metil benzimidazol reaksiyonları.	17
1.34 Benzimidazollerin oksidasyon reaksiyonu.	17
1.35 Nükleosit ve nükleotitlerin numaralandırılması	19
1.36 Antihipertansive aktivite gösteren benzimidazol türevi	20
1.37 Antiinflammatuar aktivite gösteren benzimidazol türevi	20
1.38 Antimikrobiyal aktivite gösteren benzimidazol türevleri	21
1.39 Antiviral aktivite gösteren benzimidazol türevleri	21
1.40 Antioksidant aktivite gösteren benzimidazol türevleri	22
1.41 Antitümör aktivite gösteren benzimidazol türevleri	22
3.1 (L1) sentezi.....	27
3.2 (L2) sentezi.....	28
3.3 (L3) sentezi.....	29
3.4 (L4) sentezi.....	30
3.5 (L5) sentezi.....	31
3.6 (L6) sentezi.....	32
3.7 (L7) sentezi.....	33
3.8 (L8) sentezi.....	34
3.9 (K1) sentezi.....	35
3.10 (K2) sentezi.....	36
3.11 (K3) sentezi.....	37
3.12 (K4) sentezi.....	38
3.13 (K5) sentezi.....	39
3.14 (K6) sentezi.....	40
3.15 (K7) sentezi.....	41
3.16 (K8) sentezi.....	42
3.17 (K9) sentezi.....	43

ŞEKİLLER DİZİNİ (devam ediyor)

<u>No</u>	<u>Sayfa</u>
3.18 (K10) sentezi.....	44
3.19 (K11) sentezi.....	45
3.20 (K12) sentezi.....	46
4.1 Pikolinik asitten elde edilen ligand sistemi ve türevleri.	48
4.2 Hidroksi pikolinik asitten elde edilen ligand sistemi.....	49
4.3 (L1) ¹ H-NMR spektrumu.....	51
4.4 (L1) ¹ H-NMR spektrumunda aromatik bölgenin açık gösterimi.....	52
4.5 (L2) ¹ H-NMR spektrumu.....	55
4.6 (L2) ¹ H-NMR spektrumunda aromatik bölgenin açık gösterimi.....	56
4.7 (L3) ¹ H-NMR spektrumu.....	58
4.8 (L ⁴) ¹ H-NMR spektrumunda aromatik bölgenin açık gösterimi	59
4.9 (L4) ¹ H-NMR spektrumu.....	62
4.10 (L4) ¹ H-NMR spektrumunda aromatik bölgenin açık gösterimi.....	63
4.11 (L5) ¹ H-NMR spektrumu.....	65
4.12 (L5) ¹ H-NMR spektrumunda aromatik bölgenin açık gösterimi.....	66
4.13 (L6) ¹ H-NMR spektrumu.....	68
4.14 (L6) ¹ H-NMR spektrumunda aromatik bölgenin açık gösterimi.....	69
4.15 (L7) ¹ H-NMR spektrumu.....	71
4.16 (L8) ¹ H-NMR spektrumu.....	73
4.17 (L8) ¹ H-NMR spektrumunda aromatik bölgenin açık gösterimi.....	74
4.18 Komplekslerin genel sentez şeması.	75
4.19 (K ¹) ¹ H-NMR spektrumu	77
4.20 (K ¹) ¹ H NMR aromatik bölge spektrumu	78
4.21 (K2) ¹ H-NMR spektrumu	80
4.22 (K2) ¹ H-NMR spektrumunda aromatik bölgenin açık gösterimi	81
4.23 (K3) ¹ H-NMR spektrumu	83
4.24 (K3) ¹ H-NMR spektrumunda aromatik bölgenin açık gösterimi	84
4.25 (K4) ¹ H-NMR spektrumu	86
4.26 (K4) ¹ H-NMR spektrumunda aromatik bölgenin açık gösterimi	87
4.27 (K5) ¹ H NMR spektrumu	89
4.28 (K5) ¹ H-NMR spektrumunda aromatik bölgenin açık gösterimi	90

ŞEKİLLER DİZİNİ (devam ediyor)

<u>No</u>	<u>Sayfa</u>
4.29 (K6) ¹ H-NMR spektrumu	92
4.30 (K6) ¹ H NMR spektrumunda aromatik bölgenin açık gösterimi.....	93
4.31 (K7) ¹ H-NMR spektrumu	95
4.32 (K7) ¹ H-NMR spektrumunda aromatik bölgenin açık gösterimi	96
4.33 (K8) ¹ H-NMR spektrumu	98
4.34 (K ⁸) ¹ H NMR aromatik bölge spektrumu	99
4.35 (K9) ¹ H-NMR spektrumu	101
4.36 (K9) ¹ H-NMR spektrumunda aromatik bölgenin açık gösterimi	102
4.37 (K10) ¹ H-NMR spektrumu	104
4.38 (K10) ¹ H-NMR spektrumunda aromatik bölgenin açık gösterimi	105
4.39 (K11) ¹ H-NMR spektrumu	107
4.40 (K11) ¹ H-NMR spektrumunda aromatik bölgenin açık gösterimi	108
4.41 (K12) ¹ H-NMR spektrumu	110
4.42 (K12) ¹ H-NMR spektrumunda aromatik bölgenin açık gösterimi	111
A.1 (L1) Kütle spektrumu	125
A.2 (L2) Kütle spektrumu	126
A.3 (L3) Kütle spektrumu	127
A.4 (L4) Kütle spektrumu	128
A.5 (L5) Kütle spektrumu	129
A.6 (L6) Kütle spektrumu	130
A.7 (L7) Kütle spektrumu	131
A.8 (L8) Kütle spektrumu	132
A.9 (K1) Kütle spektrumu.....	133
A.10 (K2) Kütle spektrumu.....	134
A.11 (K3) Kütle spektrumu.....	135
A.12 (K4) Kütle spektrumu.....	136
A.13 (K5) Kütle spektrumu.....	137
A.14 (K6) Kütle spektrumu.....	138
A.15 (K7) Kütle spektrumu.....	139
A.16 (K8) Kütle spektrumu.....	140
A.17 (K9) Kütle spektrumu.....	141

ŞEKİLLER DİZİNİ (devam ediyor)

<u>No</u>	<u>Sayfa</u>
A.18 (K10) Kütle spektrumu	142
A.19 (K11) Kütle spektrumu	143
A.20 (K12) Kütle spektrumu	144
B.1 (L1) FT-IR spektrumu	147
B.2 (L2) FT-IR spektrumu	148
B.3 (L3) FT-IR spektrumu	149
B.4 (L4) FT-IR spektrumu	150
B.5 (L5) FT-IR spektrumu	151
B.6 (L6) FT-IR spektrumu	152
B.7 (L7) FT-IR spektrumu	153
B.8 (L8) FT-IR spektrumu	154
B.9 (K1) FT-IR spektrumu.....	155
B.10 (K2) FT-IR spektrumu.....	156
B.11 (K3) FT-IR spektrumu.....	157
B.12 (K4) FT-IR spektrumu.....	158
B.13 (K5) FT-IR spektrumu.....	159
B.14 (K6) FT-IR spektrumu.....	160
B.15 (K7) FT-IR spektrumu.....	161
B.16 (K8) FT-IR spektrumu.....	162
B.17 (K9) FT-IR spektrumu.....	163
B.18 (K10) FT-IR spektrumu.....	164
B.19 (K11) FT-IR spektrumu.....	165
B.20 (K12) FT-IR spektrumu.....	166

EK AÇIKLAMALAR DİZİNİ

<u>No</u>		<u>Sayfa</u>
EK A	SENTEZLENEN BİLEŞİKLERİN KÜTLE SPEKTRUMLARI.....	123
EK B	SENTEZLENEN BİLEŞİKLERİN IR SPEKTRUMLARI.....	145

SİMGELER VE KISALTMALAR DİZİNİ

%T	: Geçirgenlik
δ	: 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
λ	: Dalga boyu
π	: Pi bağı
σ	: Sigma bağı
ν	: Frekans

KISALTMALAR

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

SİMGELER VE KISALTMALAR DİZİNİ (devam ediyor)

Bzim	:	Benzimidazol
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

BÖLÜM 1

GİRİŞ

1.1 ÇALIŞMANIN AMACI VE KAPSAMI

Benzimidazol halkası purin bazlarına benzer ve B₁₂ vitamin gibi birçok doğal bileşiğin yapısında bulunur. Benzimidazol türevleri antitümör aktiflik (Sadler 1991) ve nükleik asit sentezi inhibisyonu (Agh-Atabay et al. 2005) gibi çok çeşitli farmakolojik özellikler sergilerler. Ayrıca benzimidazol yapısı antimikrobiyal, antiviral, antiparazit, antikanser, antiinflamatuvar, antioksidant, protonpompası inhibitörü, antihipertansive gibi çok çeşitli alanlarda (Bansal and Silakari 2012) iyileştirici özellik göstermesinden dolayı benzimidazol yapısı, türevleri ve bu yapıların d^8 iyonları ile verdikleri koordinasyon bileşikleri çalışmamızın temelini oluşturmaktadır.

Benzimidazol türevleri *N*-donör heterosiklik ligandlar olarak çok çeşitli kompleksler verirler. İki bitişik nükleofilik kısma sahiptirler ve benzimidazol halkası üzerindeki süstitüenler değiştirilerek elektronik ve sterik özellikleri modifiye edilebilir (Machura et al. 2009). Bu ligandlar piridin tipi *N* atomu üzerinden bağlanabildikleri gibi benzimidazol pirol tipi *N* atomu üzerinden bir proton kaybederek anyonik bir ligand olarak da bağlanabilir. Nötral veya anyonik davranışı daha çok kullanılan metal tuzuna bağlıdır (Doğan 2006).

Bipiridin gibi di-imin ligandları da koordinasyon kimyası ve supramoleküler kimyada özel bir yere sahiptir (Casas et al. 2005a). Çünkü bu tip ligandların uzun ömürlü lüminesans ve yük transfer halleri fotokimyada, "sensitizer" (uyarı verici) olarak kullanılmalarını sağlamıştır (Kalyanasundaram 1982).

Bipiridin yapıları ve metal katyonları, "self-organisation" (kendiliğinden yapılanma) süreçleri sonucu genellikle sarmal yapılar oluştururlar. Bu supramoleküler kompleksler, "pre-organized"

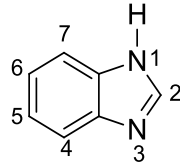
(ön organize) reseptörlerle metal iyonları arasında oluşur (Lehn 1988, Nedelcu 2003, Sun et al. 2004).

Benzimidazol içeren yapıların ve türevlerinin göstermiş olduğu tüm bu özelliklerden dolayı bu yapılar yoğun ilgi görmektedirler.

1.2 BENZİMİDAZOL YAPISI

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).



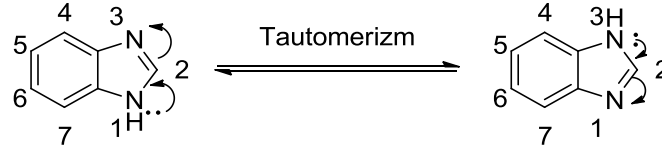
Şekil 1.1 Benzimidazol halkasının numaralandırılması.

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 bir çok 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).

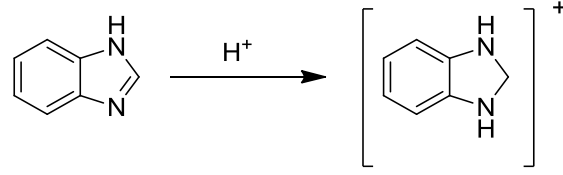
Ayrıca benzimidazol yapısı imidazol grubundaki azot atomları arasındaki rezonanstan dolayı tautomerizm göstermektedir (Bansal and Silakari 2012).



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 çiftleri benzimidazol halkası reaksiyona girdiği zaman reaksiyona girdiği atom ya da gruba verilir (Shemsi et al. 2007). 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.



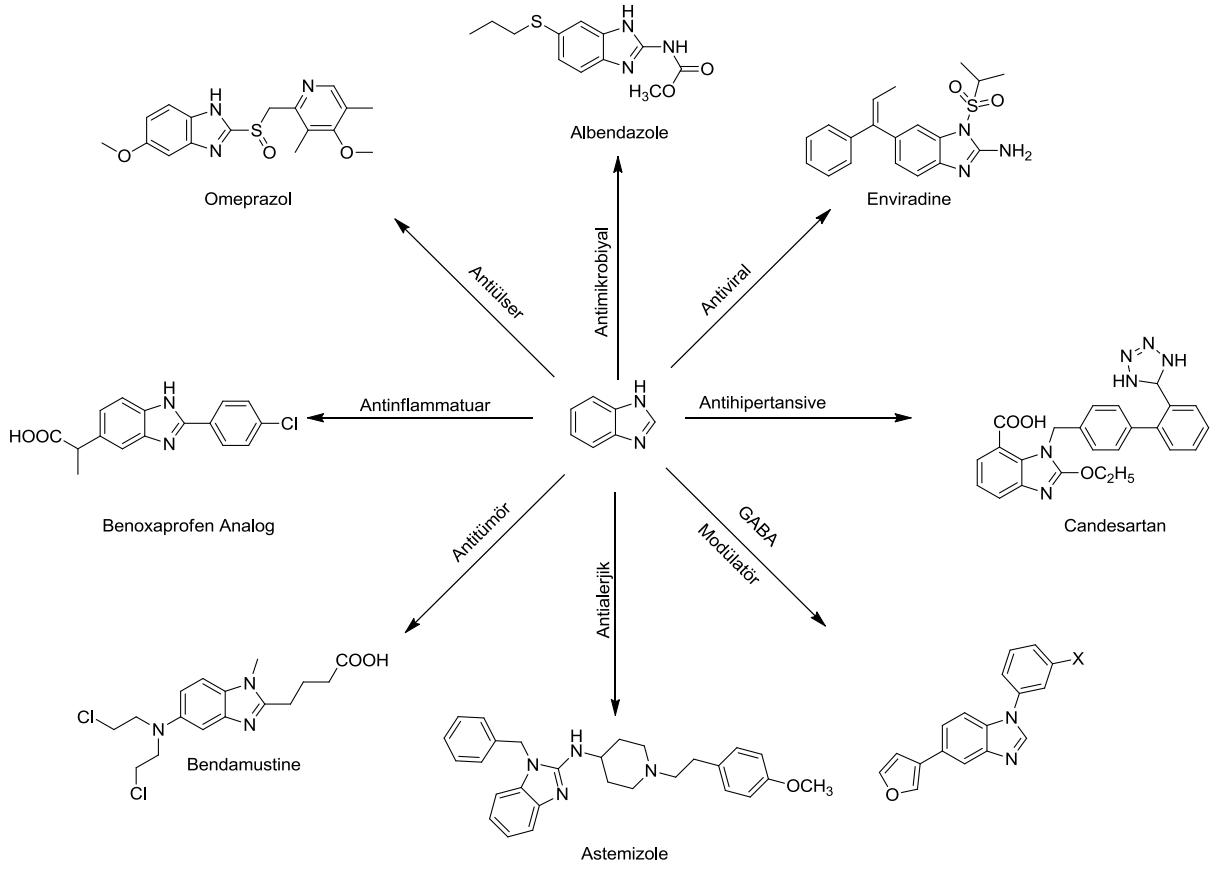
Şekil 1.3 Benzimidazol yapısının bazik karakteri.

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

Benzimidazollerin en belirgin özelliklerinden biri de kimyasal dayanıklılıklarıdır. Asitler ve bazlarla en etkin şekilde etkileşimlere 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 pozisyondan da farklı yapılarla sübtitüe edilebilir. Fakat en aktif olan sübtitüsyon konumları 1, 2 ya da 5 (veya 6) pozisyonlarıdır. Bu şekilde benzimidazol çekirdeğinin mono-, di- ya da tri- sübtitüe türevleri elde edilebilir (Wright 1951). Benzimidazol yapısının sahip olduğu bu çok yönlü özelliklerinin bir kısmını gösteren şekil aşağıda gösterilmiştir (Şekil 1.4).

Benzimidazol türevlerinin özellikle 1-sübtitüe, 2- sübtitüe veya 1,2- sübtitüe olanları kimyasal dayanımlarının yanında antimikrobiyal, antiviral, anestezi, antikonvulsant etkileri tespit edilmiştir (Agh-Atabay et al. 2003, Gümüş 2003, Arjmand et al. 2005, Ansari and Lal 2009).



Şekil 1.4 Benzimidazol yapısının sahip olduğu farmakolojik özellikler

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 de oldukça ilgi çekmektedir ve birçok uygulama alanı bulmaktadır. Bunlar solar enerji dönüşüm sistemleri, biyolojik problemler 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 asimetrik kataliz olarak seçici davrandıkları ve elde edilen ürünlerin de kiral oldukları bilinmektedir.

Heck tepkimeleri için yüksek aktifliğe sahip paladyum(II) kompleksleri, PdCl₂(MeCN)₂ ile piridin halkası üzerinde çeşitli sübstitüentlere sahip benzimidazol türevlerinden sentezlenmiştir. Bu komplekslerin fosfinsiz ortamda aril bromürlerin Heck olefinasyonunda yüksek verim gösterdikleri gözlenmiştir (Chen et al. 2007).

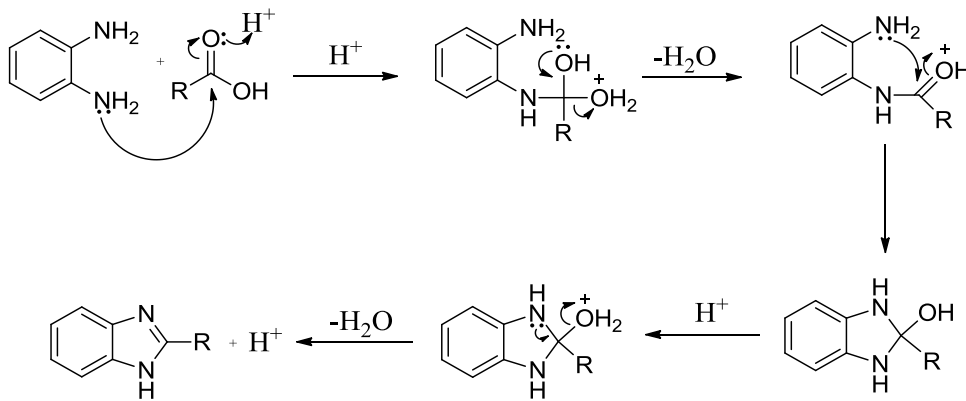
1.3 BENZİMİDAZOL SENTEZ YÖNTEMLERİ

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

1.3.1 *o*-Arilen Diamin Reaksiyonları

1.3.1.1 Karboksilli Asitlerden Eldesi

o-Fenilendiamin ya da sübstitüe *o*-fenilendiamin türevlerinin seyreltik HCl'deki çözeltisi ile karboksilik asit ya da asit anhidritinin reaksiyonu Phillip benzimidazol sentezi olarak bilinmektedir (Preston 1974, Polukeev et al. 2011). Bu şekilde benzimidazoller *o*-fenilendiamin türevleri ile birçok karboksilik asidin reaksiyonu sonucu çok yüksek verimle elde edilebilirler.

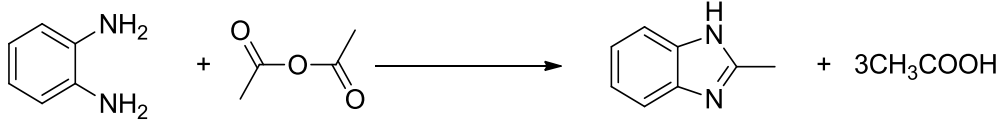


Şekil 1.5 Benzimidazol halkasının oluşum mekanizması.

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).

1.3.1.2 Asit Anhidritlerden Eldesi

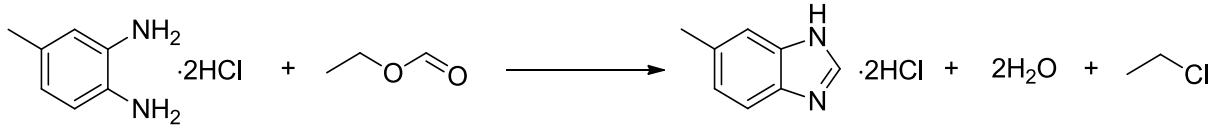
Karboksilli asitler ile reaksiyonuna benzer biçimde *o*-fenilendiamin ve asitanhidrit ile birlikte ısıtılmasından yüksek verimle 2-metil benzimidazol oluşmaktadır (Preston 1974).



Şekil 1.6 Asit anhidritlerden benzimidazol eldesi.

1.3.1.3 Esterlerden Eldesi

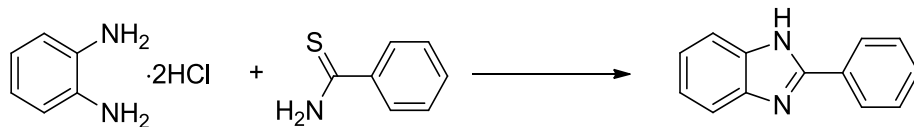
Yüksek verimle benzimidazol eldesi gerçekleşse de çok kullanılan bir reaksiyon türü değildir. Esterler ile *o*-fenilen diaminin reaksiyonunu Niementowski reaksiyonu olarak da bilinir (Barabanov et al. 2008).



Şekil 1.3 Esterlerden benzimidazol eldesi.

1.3.1.4 Amitlerden Eldesi

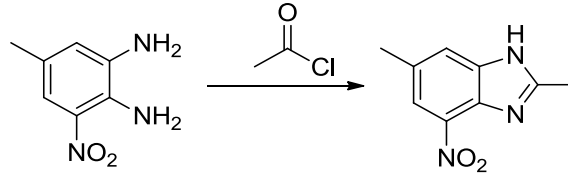
Göreceli olarak bazı amitler benzimidazol reaksiyonu verirler. *o*-fenilen diamin dihidroklorid ile tiobenzamidin 250 °C de ısıtılması ile yüksek verimde 2-fenilbenzimidazol elde edilir (Preston 1974).



Şekil 1.7 Amitlerden benzimidazol eldesi.

1.3.1.5 Asit Klorürlerden Eldesi

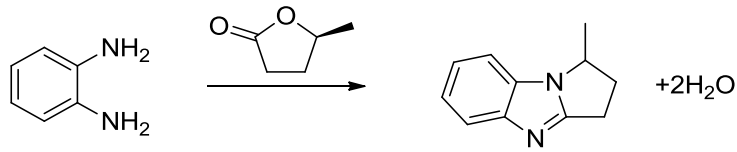
Asit klörürler ile *o*-fenilendiaminlerin reaksiyonu sonucu benzimidazoller elde edilmektedir (Wright 1951).



Şekil 1.8 Asetil klorürlerden benzimidazol eldesi.

1.3.1.6 Laktonlardan Eldesi

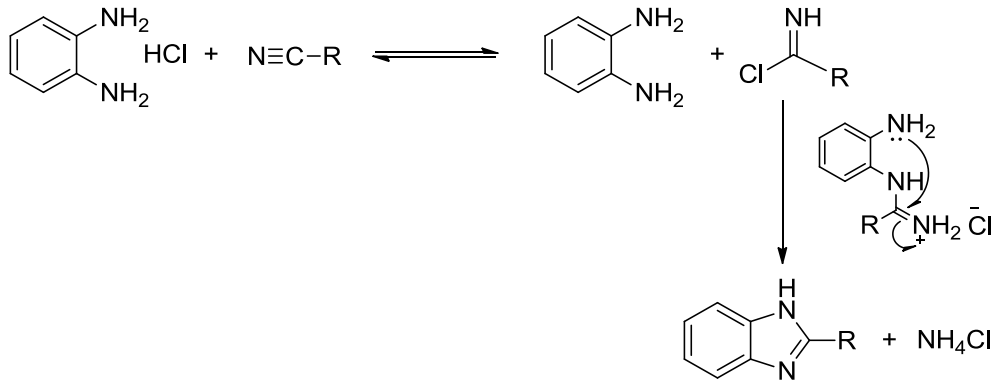
Laktonlar ile *o*-fenilendiamin reaksiyonlarını ilk Bistrzycki ve Schmutz çalışmıştır (Wright 1951). Valerolakton *o*-fenilendiamin ile reflaks edildiğinde çok düşük verim ile benzimidazol elde edilmiştir.



Şekil 1.9 Laktonlardan benzimidazol eldesi.

1.3.1.7 Nitrillerden Eldesi

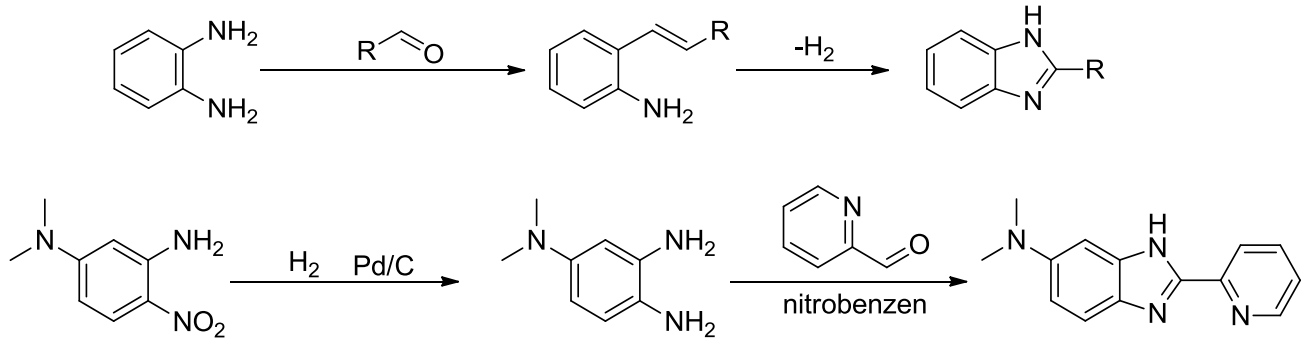
o-fenilendiaminin monohidrojen klorür tuzu ile bir alifatik ya da aromatik nitrilin 200 °C de reaksiyonuyla 2-süstitüe benzimidazol yapısı vermektedir (Rajapakshe et al. 2007). Örnek olarak 2-aminobenzimidazol yapısını verecek olursak; siyanojen bromürün *o*-fenilendiamin ile reaksiyonu sonucu elde edildiğini söyleyebiliriz. Bu reaksiyon eşit ekivalent miktardaki reaktiflerin sulu ortamda reaksiyonu sonucu gerçekleşmektedir.



Şekil 1.10 Nitrillerden benzimidazol eldesi.

1.3.1.8 Aldehitlerden Eldesi

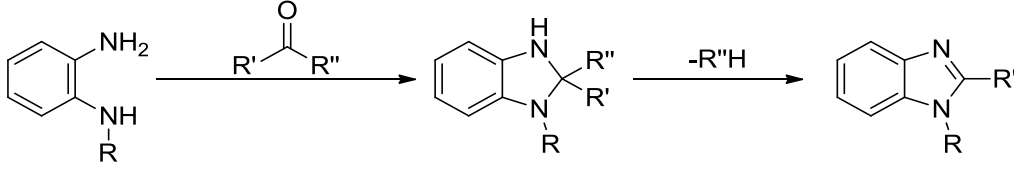
İlk olarak Weidenhagen tarafından su veya alkol çözücü sistemi içerisinde *o*-fenilendiaminin ve aldehitin kondenzasyonu sonucu benzimidazol elde edilen bu yöntem Weidenhagen metodu olarak bilinir (Smith et al. 2007). Bir çok alkil aril ve heterosiklik aldehit yapı bu yöntemle yüksek verimle schiff baz 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.

1.3.1.9 Ketonlardan Eldesi

Elderfield ve Kreysa *o*-fenilendiaminlerin (PDA) ketonlarla verdiği reaksiyon tiplerini çalışmışlardır (Chandra and Kumar 2007).



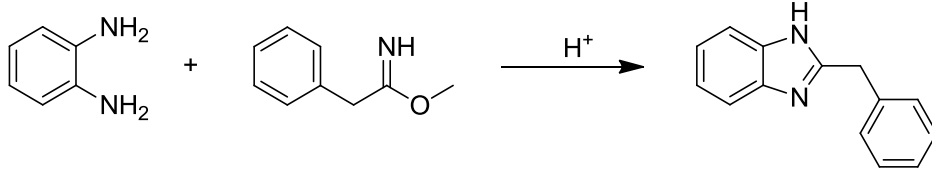
Şekil 1.12 Ketonlardan benzimidazol eldesi.

1.3.1.10 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).

1.3.1.11 Eterlerden Eldesi

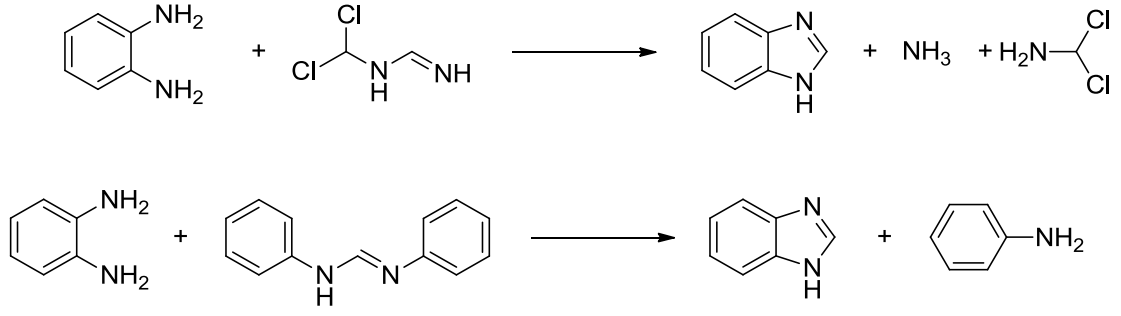
King ve Acheson tarafından keşfedilen sentez yöntemine göre *o*-fenilendiamin ile imino eter türevi bileşiklerin, metanoldeki çözeltisinin ısıtılması sonucu 2-benzilbenzimidazol türevi bileşikler elde edilmektedir (Ponce et al. 2006).



Şekil 1.13 Eterlerden benzimidazol eldesi.

1.3.1.12 Amidin ve Guanidinden Eldesi

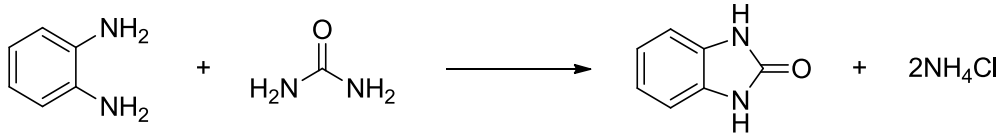
Diklorometilformamid hidroklorür ve *o*-fenilendiaminin benzen içerisinde ısıtılması ile %80 verimle benzimidazol elde edilir. Benzer şekilde difenilformamid *o*-fenilendiamin ile 125 °C de ısıtılınca %85 verimle benzimidazol ürünü kazanılır (Wong et al. 2003).



Şekil 1.14 Amidin ve guanidinden benzimidazol eldesi.

1.3.1.13 Üreden Eldesi

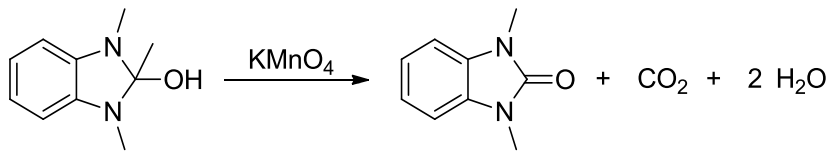
o-Fenilendiamin üre ile 130 °C de ısıtılınca 2(3H)-benzimidazolon verir (Wright 1951).



Şekil 1.15 Üreden benzimidazol eldesi.

1.3.1.14 Pseudo Baz Oksidasyonundan Eldesi

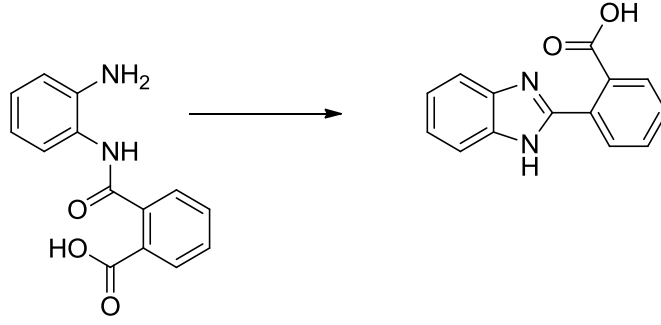
1,2,3-Trimetilbenzimidazolyumhidroksit KMnO₄ ile oksitlendiğinde benzimidazol oluşur (Preston 1974).



Şekil 1.16 Pseudo baz oksidasyonundan benzimidazol eldesi.

1.3.2 Mono Asetil ve Diasetil-*o*-Fenilendiaminlerden Eldesi

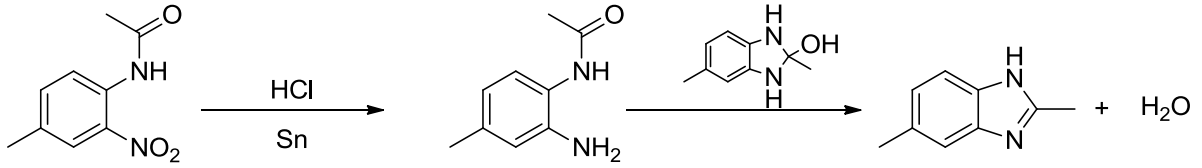
Benzimidazol yapısı monoasetil-*o*-fenilendiaminden de direk olarak mineral asitlerde ısıtılarak elde edilebilir. Birçok benzimidazol, monoasetil ve diasetil *o*-fenilendiaminlerden *Phillips* metodu ile elde edilebilmektedir (Marsh et al. 1997).



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

1.3.3 Asetillenmiş *o*-Nitroanilinlerden Eldesi

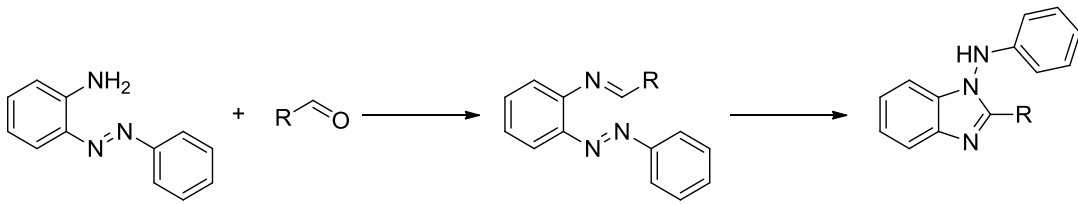
İlk sentezlenen benzimidazolde kullanılan yöntemdir. 1872 yılında Hobrecker tarafından 2-nitro-4-metilasetanilidin indirgenmesiyle 2,5-dimetilbenzimidazol sentezlenmiştir (Wright 1951, Bukhryakov et al. 2012).



Şekil 1.18 Asetillenmiş *o*-nitroanilinlerden benzimidazol eldesi.

1.3.4 *o*-Amino Türevlerinden Eldesi

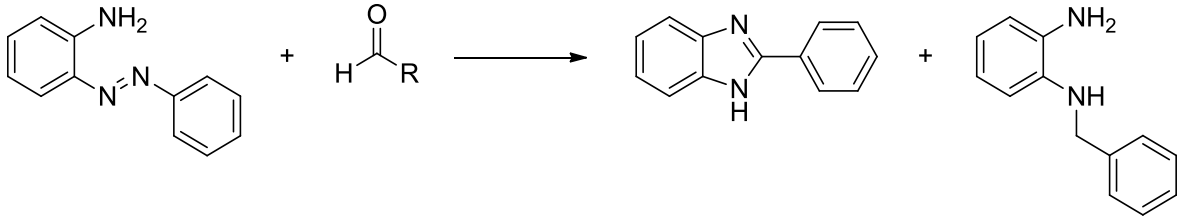
o-Aminazo türevleri aldehitlerle schif baz oluştururlar(Wright 1951).



Şekil 1.19 *o*-amino türevlerinden benzimidazol eldesi.

1.3.4 Schif Bazlardan Eldesi

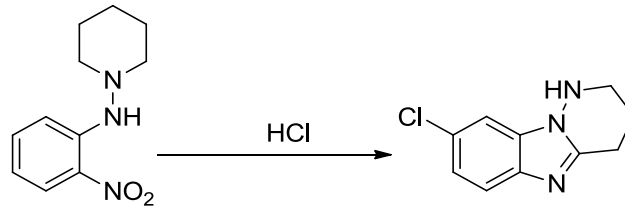
o-Amino türevlerinden benzimidazol sentezi gerçekleştirirken de ara basamak olarak schif baz oluşur (Kownacki et al. 1993).



Şekil 1.20 Schiff bazlardan benzimidazol eldesi.

1.3.5 *o*-Nitroarilaminlerden ve *o*-Dinitroarenlerden Eldesi

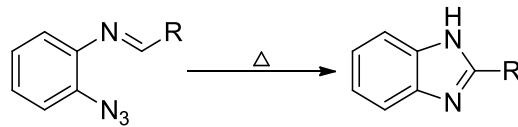
o-Nitroarilaminler ve *o*-dinitroarenler yüksek sıcaklık ve asidik ortamda benzimidazol halkası verirler (Chen et al. 1990).



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

1.3.6 2-Azidoanilinlerden Eldesi

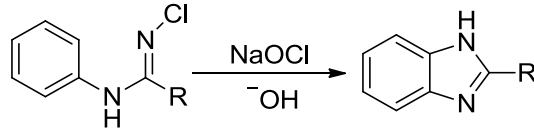
Benzilidin-2-azidoininin termal bozunması sonucu yüksek verimle 2-sübstitüe benzimidazol elde edilir (Lacombe et al. 1989, Gravel et al. 1990).



Şekil 1.22 Azidoanilinlerden benzimidazol eldesi.

1.3.7 Amidin ve Türevlerinden Eldesi

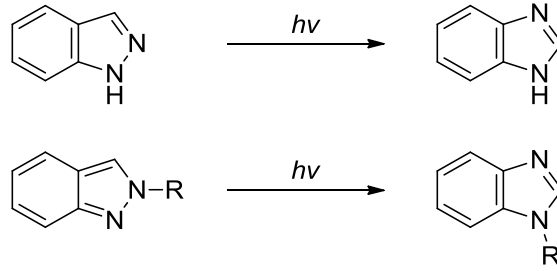
N-aril amidinler sodyum hipoklorit varlığında, bazik ortamda benzimidazol halka kapanması verirler (Snyder and Dougherty 1989).



Şekil 1.23 Amidin ve türevlerinden benzimidazol eldesi.

1.3.8 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.

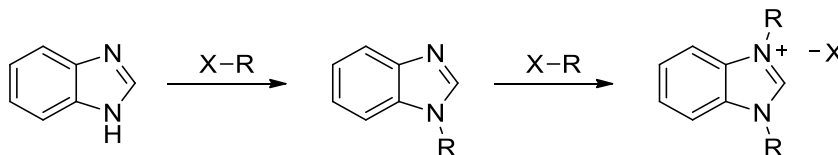
1.4 BENZİMİDAZOLLERİN REAKSİYONLARI

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 vermektelerdir. Ayrıca benzimidazoller indazol ile alkaliler varlığında reaksiyon vermezler.

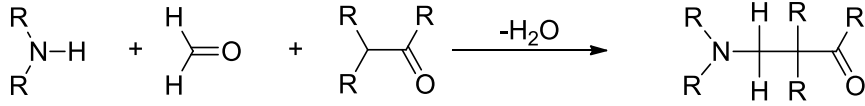
1.4.1 Alkilasyon Reaksiyonları

Benzimidazoller alkil halojenürlerle yüksek verimle alkillenirler (Narayanaswamy et al. 1993).



Şekil 1.25 Benzimidazollerin alkilasyon reaksiyonları.

Temel alkinasyon reaksiyonları ile birlikte *imino azotu* üzerinden Mannich Reaksiyonu da verebilmektedir (Ohalloran et al. 1984).

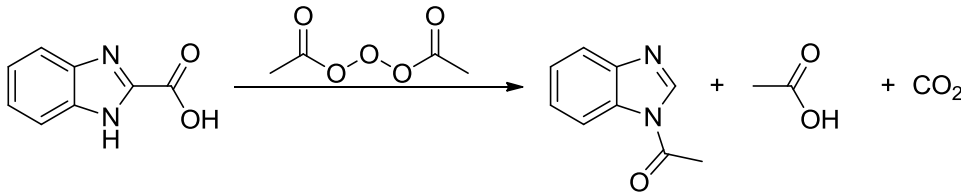


Şekil 1.26 Mannich reaksiyon şeması.

1.4.2 Açılma Reaksiyonları

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

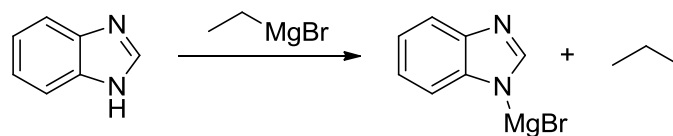
2-Benzimidazol karboksilik asit ile asetik anhidritin dekarboksilasyonu sonucu açıl benzimidazol elde edilir (Wright 1951).



Şekil 1.27 Benzimidazollerin açılma reaksiyonları.

1.4.3 Grignard Bileşikleri ile Reaksiyonu

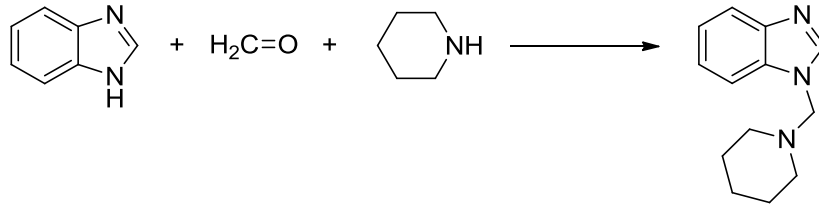
Benzimidazoller 1 konumundaki protonu üzerinden Grignard bileşikleri ile reaksiyon verirler (Wright 1951).



Şekil 1.28 Benzimidazollerin Grignard bileşikleri ile reaksiyonları.

1.4.4 Mannich Reaksiyonu

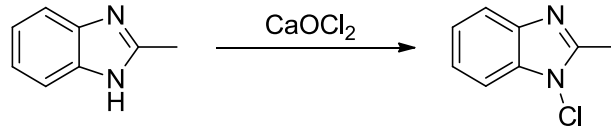
Bachman ve Heisey benzimidazollerin Mannich reaksiyonlarını çalışmışlardır. Eşit ekivalent miktarlarda benzimidazol, formaldehit ve piperidinin reaksiyonu sonucu %97 verimle 1-(piperidinmetil)benzimidazol yapısını elde etmişlerdir (Mahapatra and Mukherjee 1992).



Şekil 1.29 Benzimidazollerin Mannich reaksiyonu.

1.4.5 Halojenasyon Reaksiyonları

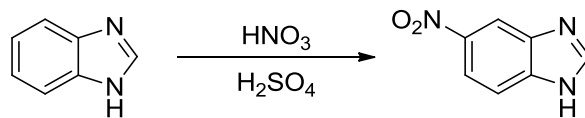
Benzimidazollerin asidik ortam çözeltileri düşük sıcaklıklarda halojenlenebilirler (Wright 1951).



Şekil 1.30 Benzimidazollerin halojenlenme reaksiyonları.

1.4.6 Nitrolama Reaksiyonları

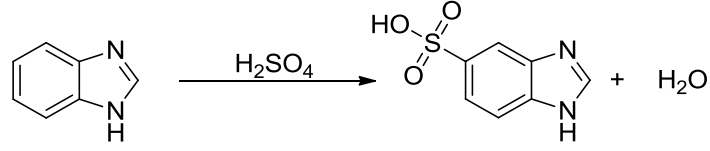
Benzimidazoller nitrik asit varlığında nitrolanırlar (Wright 1951).



Şekil 1.31 Benzimidazollerin nitrolanma reaksiyonları.

1.4.7 Diğer Reaksiyonlar Reaksiyonu

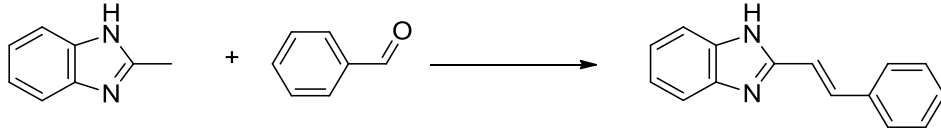
Benzimidazollerin sülfolanma reaksiyonlarıdır örnek olarak verilebilir (Wright 1951).



Şekil 1.32 Benzimidazollerin Miscellaneous reaksiyonu.

1.4.8 2-Metil Benzimidazol Reaksiyonları

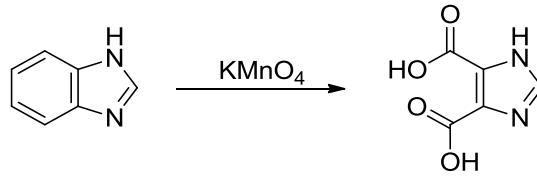
2-Metilbenzimidazol yapısındaki metil grubu imidazol halkasındaki azotlardan ötürü kısmi pozitif yüklüdür ve bu reaksiyona girme kolaylığı sağlar (Wright 1951).



Şekil 1.33 2-metil benzimidazol reaksiyonları.

1.4.9 Oksidasyon Reaksiyonu

Benzimidazol halkası oksidasyona karşı dayanıklıdır. Uygun şartlar altında, bazik ortamda sıcaklık altında KMnO₄ ile benzen halkası tarafından yükseltgenerek imidazol dikarboksilik asit verir (Preston 1974).



Şekil 1.34 Benzimidazollerin oksidasyon reaksiyonu.

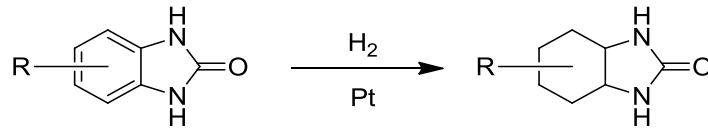
1.4.10 Benzimidazollerin Metaller ile Reaksiyonları

İmidazol halkasındaki azot atomuna bağlı hidrojeninden 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.

1.4.11 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 °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 süstitüent olan benzimidazol yapılarında gerçekleşmektedir.



Şekil 1.32 Benzimidazol yapısının indirgenmesi.

1.5 BENZİMİDAZOLLERİN BİYOLOJİK AKTİVİTELERİ

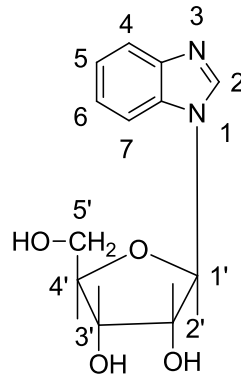
Günümüzde disiplinler arası çalışmaların üretkenliği ile günlük yaşantıda kullanım alanı bulabilen bilimsel projeler daha bir önem kazanmıştır. Biyolojik aktifliklerinden ötürü benzimidazol türevleri üzerindeki çalışmalar güncelliğini sürdürmektedir (Velik 2004).

Kısaca şeker molekülüne azot içeren bazların bağlı olduğu moleküllere nükleosit denilmektedir. Nükleotitler ise şeker molekülüne azot içeren baz yapısının ve fosfat içeren yapının kovalent bağlanması sonucu meydana gelen yapılardır.

Nükleosit = şeker + baz (azot içeren)

Nükleotit = şeker + baz (azot içeren) + fosfat

İlk olarak nükleosit terimi nükleik asitlerden izole edilmiş pürinler ve pirimidinlerin karbonhidrat türevleri için kullanılmaktaydı (Townsend and Revankar 1970). Nükleosit teriminin bu sınırlı anlamı nükleik asitlerden D-riboz veya 2-deoksi-D-riboz yapısının büyük karbonhidratlı bileşenlerinden dolayıdır. Daha sonraları bu dar anlam yerine doğal veya sentetik tüm pürinlerin glikozil türevleri için kullanılmaya başlanmıştır (Montgomery and Thomas 1963, Townsend 1967). Nükleotitler de, nükleositler gibi nükleik asitlerden izole edilmiş pürin ve pirimidinlerin N-glikozit fosfat esterlerine verilen isimdir (Townsend and Revankar 1970). Fakat bu da nükleositlerde olduğu gibi nükleik asit türevlerinin fosfat esterlerinin tamamına nükleosit denilerek daha genel bir anlam kazandırılmıştır.



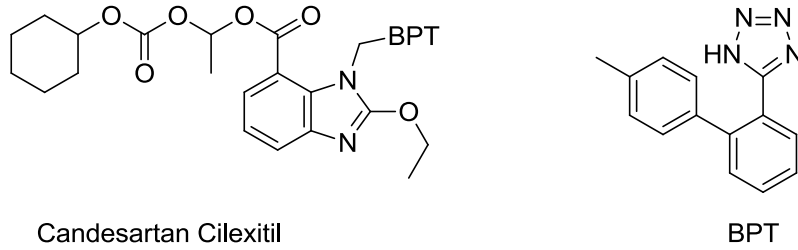
Şekil 1.35 Nükleosit ve nükleotitlerin numaralandırılması

Nükleotit ve nükleosit yapılarının numaralandırmasında numaralandırma yapılırken benzimidazol kısmında her zaman süstitüe azot atomundan başlanarak numaralandırma yapılır. Karbonhidrat yapısı numaralandırılırken ise karbonhidrat yapısının benzimidazol ile bağlanan karbon atomundan başlanarak numara verilir (Townsend and Revankar 1970). Benzimidazoller ve türevlerinin B₁₂ vitamini gibi birçok doğal bileşiğin yapısında olduğu için tıpta ve benzer birçok alanda oldukça fazla uygulama alanı bulmaktadır.

Benzimidazollerin biyolojik aktivitelerini kısaca özetleyecek olursak antihipertansive, antiinflammatuar, antibakteriyel, antifungal, antihelmintik, antiviral, antioksidant, antiülser, antitümör ve antifizikoaktif şeklinde özetleyebiliriz.

1.5.1 Antihipertansive Aktivite

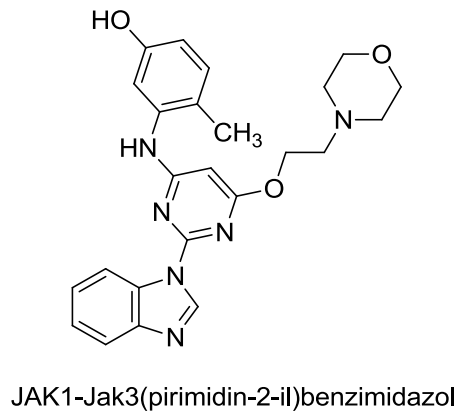
Benzimidazol çekirdeği antihipertansive ilaçlarının gelişmesinde oldukça etkilidir. Birçok benzimidazol içeren bileşik Renin-Anjiyotensin sistemi (RAS) ile etkileşerek antihipertansive özellik göstermektedir.



Şekil 1.36 Antihipertansive aktivite gösteren benzimidazol türevi

1.5.2 Antiinflammatuar Aktivite

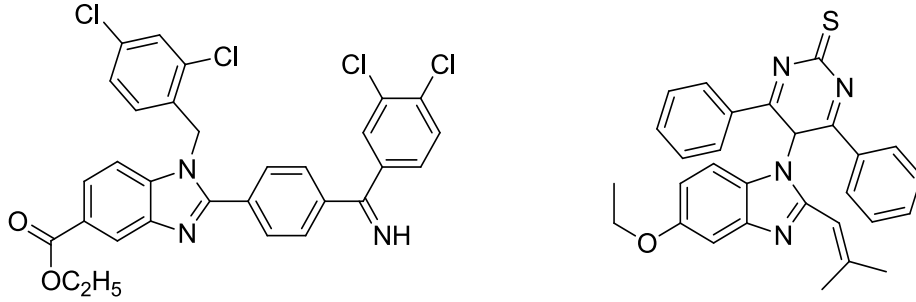
İltihap oluşumunun ve sürecinin kontrol altında tutulması astım, gut gibi birçok hastalığın kontrol ve ilerleyişi açısından oldukça önemlidir. İltihabın kontrol edilmesindeki en önemli nokta plazma proteaz, histamin, serotonin gibi iltihabın oluşmasında etkili olan bileşenlerin kontrol altına alınmasıdır (Grivennikov et al. 2010, Medzhitov 2010).



Şekil 1.37 Antiinflammatuar aktivite gösteren benzimidazol türevi

1.5.3 Antimikrobiyal Aktivite

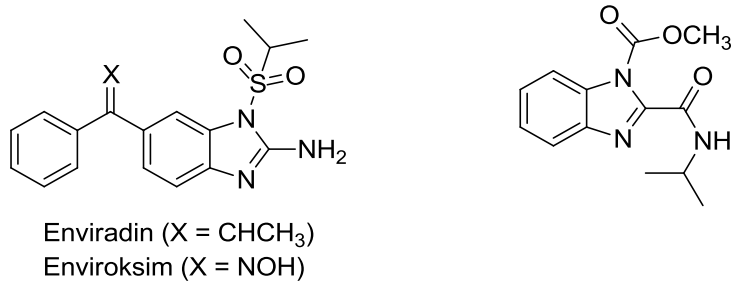
Antimikrobiyal ajanlar çeşitli mikrop, bakteri, mantar, virüs vb. gruplara karşı etkinlik gösteren kimyasal yapılardır (Bansal and Silakari 2012). 1,2,5-trisübtitüe benzimidazollerin antimikrobiyal ve antifungal özellik gösterdikleri bilinmektedir (Özden et al. 2005, Sharma et al. 2006).



Şekil 1.38 Antimikrobiyal aktivite gösteren benzimidazol türevleri

1.5.4 Antiviral Aktivite

Benzimidazollerin antiviral özellikleri çeşitli virüsler kullanılarak geliştirilmektedir (Townsend 1967). Burada benzimidazol türevleri viral RNA sentezini inhibe ederek virüs aktivitesini durdurmakta ya da azaltmaktadır (Tamm et al. 1960, Özdemir et al. 2010). 1980'den önceki yıllarda klinik uygulamalarda enviradin ve enviroksim yapıları antiviral aktivite için kullanılmaktaydı.

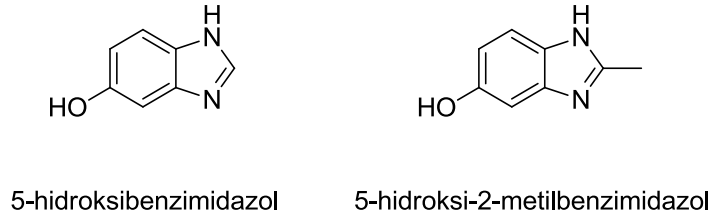


Şekil 1.39 Antiviral aktivite gösteren benzimidazol türevleri

Bu alanda Garuti ve arkadaşları yaptıkları çalışmada 2-sübtitüe-benzimidazol-*N*-karbametlerin en iyi aktivite gösterdiklerini rapor etmişlerdir (Garuti et al. 2000).

1.5.5 Antioksidant Aktivite

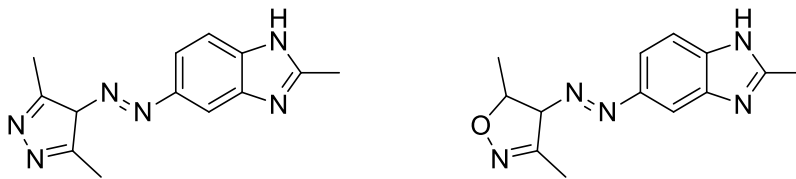
İlaçların antioksidant aktiviteleri kanser gibi, organizmanın antioksidant kapasitesiyle doğrudan alakalı olan hastalıkların incelenmesiyle geliştirilmektedir. Cole ve arkadaşları 1974 yılında 5-hidroksibenzimidazol ve 5-hidroksi-2-metilbenzimidazol yapılarının etkin antioksidant aktiviteye sahip olduklarını rapor etmişlerdir (Cole et al. 1974).



Şekil 1.40 Antioksidant aktivite gösteren benzimidazol türevleri

1.5.6 Antitümör Aktivite

Günümüzde kanser dünya nüfusunun azalmasındaki en önemli etkenlerden biridir. Çeşitli antikanser ajanları kansere karşı mücadelede farklı mekanizmalarda rapor edilmişlerdir (Bansal and Silakari 2012). Burada önemli olan kısım aktif kısmın sağlıklı olan hücreler yerine zarar görmüş hücreler ile etkileşebilmesidir. Bu yüzden yıllardır süregelen bir çalışma söz konusudur. Çeşitli benzimidazol türevlerinin göğüs kanseri için sitotoksik ajan olduğu rapor edilmiştir (Ramla et al. 2007).



Şekil 1.41 Antitümör aktivite gösteren benzimidazol türevleri

Benzimidazol ligand sistemi ve bu sistemin bazı metal kompleksleri kanser tedavisinde mutojenik etki göstermektedir. Anti tüberküloz (Jadhav et al. 2009, Shingalapur et al. 2009) ve anti mikrobiyel (Ansari and Lal 2009) türleri çalışılmıştır. Benzimidazol türevlerinin antitümör aktifliklerinin yanı sıra (Sadler 1991) nükleik asit sentezi inhibisyonu (Agh-Atabay et al. 2005) gibi çok çeşitli farmakolojik özellikleri incelenmiştir. Bu farmakolojik çalışmalara yönelimdeki

sebeplerden biri de hetero-donör ligandlar içeren metal komplekslerinin klasik antitümör ajanlarına kıyasla 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 (Devereux et al. 2004, Afreen et al. 2005, Agh-Atabay et al. 2005). Örneğin, kuvvetli antimikrobiyal etkiye sahip 2-(4'-thiazolyl) benzimidazole (thiabendazole) ve onun birçok koordinasyon bileşiği hem biyoloji hem de tıbbi alanda çok büyük ilgi uyandırmıştır (Mothilal et al. 2004). Bağırsak parazitlerinin tedavisinde birçok benzimidazol karbamat bileşiği günümüzde tedavi maksatlı kullanılmaktadır (Ram et al. 1992). 2-Süstitüe benzimidazol ligandların metal kompleksleri sitotoksik (Devereux et al. 2004) ve antiviral (Afreen et al. 2005) ajan olarak davranır.

1.6 PLATİN(II) VE PALADYUM(II)

Platin(II) ve paladyum(II) d^8 geçiş metal iyonlarıdır. Komplekslerinde çoğunlukla sp^2d hibritleşmesi yaparak kare-düzlem kompleksler meydana getirirler. Platin(II) ve paladyum(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 paladyum(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 mıknatıs 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 Pt 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 paladyum(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 iyonuyla koordinasyon bileşikleri sentezlenmiş ve biyolojik aktiflikleri çalışılmıştır. Bu bileşiklerin çok kuvvetli antimikrobiyal, antifungal ve antiviral aktiflik gösterdikleri rapor edilmiştir

Platin(II) ve paladyum(II) özellikle azot ve kükürt uçlu ligandlarla anti-viral, anti-tümör 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 asit¹, 6-hidroksipikolinik asit¹, 1,2-fenilendiamin¹; 1,3-propan sulton²; 2,3-diamino naftalin²; Aktif karbon³; Amonyak¹; Dietyl eter¹; Diklorometan¹; Dimetil formamid¹; Dimetil sülfoksit¹; Etanol¹; Etil asetat¹; Hidroklorik asit¹; Kloroform¹; Metanol¹; *N*-metil-o-fenilen daimin³; Polifosforik asit⁴; Potasyum tetrakloroplatinat(II)²; Potasyum hidroksit⁵; Potasyum tetrakloropalladat(II)²; Sodyum karbonat³; Tetrabütülamonyum bromür⁴; kimyasalları *¹Merck, *²Alfa Easer, *³Aldrich, *⁴Fluca, *⁵Riedel 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. **¹H 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.

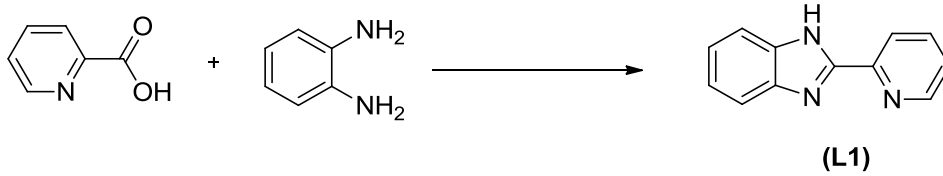
BÖLÜM 3

ARAŞTIRMA BULGULARI

3.1 LİGAND SİSTEMLERİ

3.1.1 2-(piridin-2-il)-1H-benzimidazol Sentezi (L1)

Literatüre göre sentezlenmiştir (Addison and Burke 1981).



Şekil 3.1 (L1) sentezi.

30 g PPA balon içerisinde 120 °C’de karıştırılırken üzerine 1,2-fenilendiamin (2,1 g, 20 mmol) ve pikolinik asit (2,51 g, 20 mmol) kuru N₂ atmosferinde eklendi. 150 °C’de 8 saat ısıtılarak karıştırıldı. Balon içerisindeki mavi-yeşil karışım 500 mL su üzerine dökülüp Na₂CO₃ çözeltisi ile nötralleştirildi. Çöken kısım süzülüp alındı. Metanolde çözülüp aktif kömür eklenip kaynatıldı. Celite pastadan süzülüp çözücüsü vakum altında uzaklaştırıldı. (2 g, % 50 verim), e.n. 220 °C.

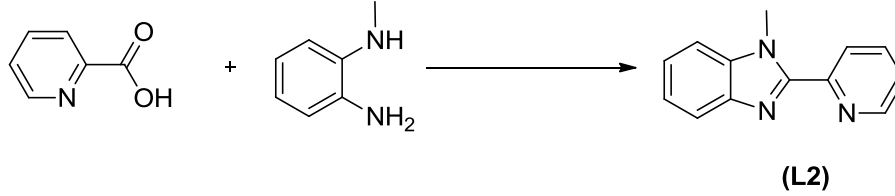
IR (ATR, ν/cm^{-1}): 3057 (C-H_{ar}), 1593 (C=N), 1568 (C=C), 1440 (C=C), 740 (C-H_{ar})

¹H-NMR (dms_o-d₆, δ_{ppm}): 13,1 (s, 1H, NH_{bzim}), 8,73 (d, $J = 4,77$ Hz, 1H, H5_{py}), 8,33 (d, $J = 7,92$ Hz, 1H, H2_{py}), 7,99 (t, $J = 7,79$ Hz, 1H, H3_{py}), 7,70 (d, $J = 7,67$ Hz, 1H, H4_{py}), 7,52 (m, 2H, H3_{bzim}, H6_{bzim}), 7,22 (m, 2H, H4_{bzim}, H5_{bzim}).

LC-MS (m/z): (L1) = 196, (L1) + Na = 218

3.1.2 1-metil-2-(piridin-2-il)-1H-benzimidazol Sentezi (L2)

Literatüre göre sentezlenmiştir (Addison et al. 1983)



Şekil 3.2 (L2) sentezi.

30 g PPA 100 mL'lik balon içerisinde homojen bir karışım oluşturuncaya kadar 120 °C ısıtılarak karıştırıldı. Daha sonra üzerine üzerine N-metilfenilendiamin (2,40 mL, 20 mmol) N₂ atmosferinde eklendi. (Renk koyu kahverengi). 140 °C'de karışım homojen oluncaya kadar karıştırıldı. Sonra pikolinik asit (2,51 g, 20 mmol) eklendi. N₂ atmosferinde 140 °C'de 6 saat ısıtılarak karıştırıldı. (Renk mavi-yeşil). Balon içerisindeki çözelti 500 mL soğuk suya döküldükten sonra konsantre Na₂CO₃ çözeltisi ile nötrleştirildi. Renk koyu pembe oldu. Çökelek oluştu. Elde edilen katı süzülüp alındıktan sonra aktif kömür eklenip 30 dakika kaynatıldı. Çözelti sıcakken celite pastadan vakum altında süzüldü. Elde edilen çözelti vakum altında kurutuldu. (1 g, % 25 verim) e.n. 58 °C.

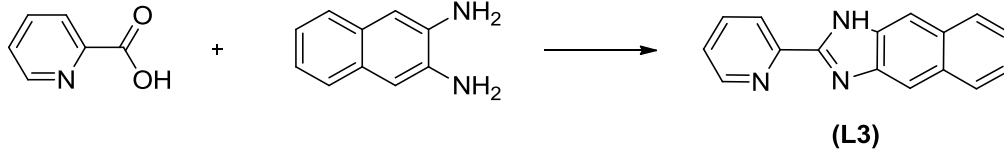
IR (ATR, ν/cm^{-1}): 3048 (C-H_{ar}), 2928 (C-H_{al}), 1591 (C=N), 1566 (C=C), 1446 (C=C), 750 (C-H_{ar})

¹H-NMR (dmsO-*d*₆, δ_{ppm}): 8,74 (d, $J = 4,32$ Hz, 1H, H5_{py}), 8,31 (d, $J = 7,96$ Hz, 1H, H2_{py}), 7,99 (dd, $J = 7,78$ Hz, 1H, H3_{py}), 7,72 (d, $J = 7,80$ Hz, 1H, H3_{bzim}), 7,63 (d, $J = 7,89$ Hz, 1H, H6_{bzim}), 7,50 (m, 1H, H4_{py}), 7,29 (m, 2H, H4_{bzim}, H5_{bzim}), 4,22 (s, 3H, N-Me)

LC-MS (m/z): (L2) = 210, (L2) + Na = 233

4.1.3 2-(piridin-2-il)-1H-nafto-benzimidazol Sentezi (L3)

Literatüre göre sentezlenmiştir (Addison and Burke 1981).



Şekil 3.3 (L3) sentezi.

30 g PPA tamamen sıvı hale gelene kadar 140 °C’de N₂ atmosferinde ısıtılarak karıştırıldı. Daha sonra pikolinik asit (1,26 g, 10 mmol) deney balonuna eklendi. Pikolinik asidin tamamı polifosforik asit içerisinde çözülüp homojen bir karışım oluştuktan sonra 2,3-diaminonaftalen (1,61 g, 10 mmol) eklendi. Karışımın rengi siyahlaştı. Sıcaklık 200 °C’ye getirilip 4 saat N₂ atmosferinde ısıtılarak karıştırıldı. Daha sonra deney balonundaki siyah renkli çözelti soğuk suya eklendi. Renk yeşil oldu. Konsantre Na₂CO₃ çözeltisi ile nötrleştirildi. Oluşan katı metanolde çözülüp aktif karbon eklenip kaynatıldı ve celite pastadan süzüldü. Çözücüsü vakum altında uzaklaştırıldı. (1,2 g, % 50), e.n. 260 °C.

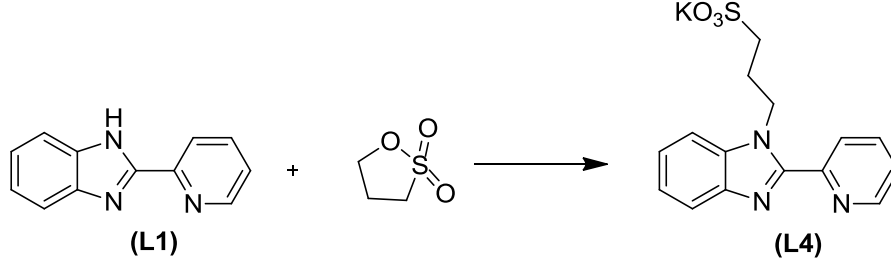
IR (ATR, ν/cm^{-1}): 3375 (N-H), 3050 (C-H_{ar}), 1664 (N-H), 1595 (C=N), 1449 (C=C), 744 (C-H_{ar})

¹H-NMR (dms_o-*d*₆, δ_{ppm}): 13,2 (s, 1H, NH_{bzim}), 8,79 (d, $J = 4,75$ Hz, 1H, H_{5py}), 8,46 (d, $J = 7,88$ Hz, 1H, H_{2py}), 8,27 (m, 1H, H_{3py}), 8,01 (m, 4H, H_{3bzim}, H_{4bzim}, H_{7bzim}, H_{8bzim}), 7,59 (dd, $J = 7,51$, 1H, H_{4py}), 7,37 (m, 2H, H_{5bzim}, H_{6bzim}).

LC-MS (m/z): (L3) = 246,20, (L3) + Na = 269

4.1.4 3-(2-(piridin-2-il)-1H-benzimidazol-1-il)propan-1-sülfonat Sentezi (L4)

Literatüre göre sentezlenmiştir (Po et al. 2011).



Şekil 3.4 (L4) sentezi.

(L1) (0,4 g, 2 mmol), KOH (0,25 g, 4 mmol) ve Bu₄NBr (0,32 g, 1 mmol) ün DMSO (10 mL) / H₂O (10 mL) deki çözeltisi üzerine DMSO (10 mL) da çözülmüş olan 1,3-propansulton (0,5 g, 4 mmol) eklendi. 24 saat ısıtılarak karıştırıldı. Süre sonunda çözücüsü vakum altında konsantre edildikten sonra aseton eklenerek çöktürüldü. Elde edilen katı bol eterle yıkandı. (0,35 g, % 50 verim) e.n. 185 °C.

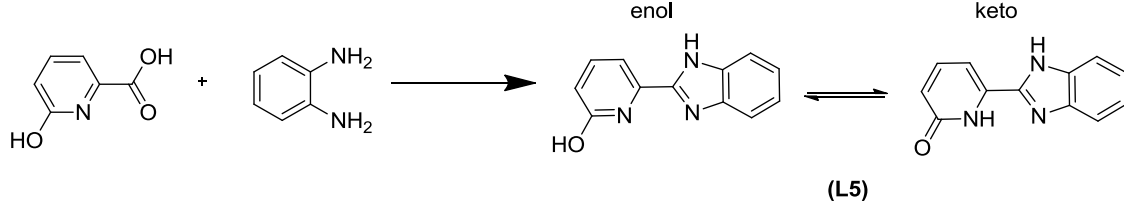
IR (ATR, ν/cm^{-1}): 3369 (H₂O), 2931 (C-H_{al}), 1593, 1568 (C=N), 1439, 1402 (C=C), 1181, 1031 (S=O), 737 (C-H_{ar}).

¹H-NMR (dmsO-*d*₆, δ_{ppm}): 8.84 (d, $J = 4,27$ Hz, 1H, H5_{py}), 8.35 (d, $J = 7,96$ Hz, 1H, H2_{py}), 8,10 (dd, $J = 7,82$ Hz, $J = 7,85$ Hz, 1H, H3_{py}), 7.94 (d, $J = 7,94$, 1H, H3_{bzim}), 7,82 (d, $J = 7,82$, 1H, H6_{bzim}), 7.64 (m, 1H, H4_{py}), 7.45 (m, 2H, H4_{bzim}, H5_{bzim}), 4.99 (t, 2H, H7_{bzim}), 2.13 (m, 2H, H9_{bzim}), 1.80 (m, 2H, H8_{bzim})

LC-MS (m/z) : (L4) = 355, (L4) + Na + H₂O = 396

4.1.5 6-(1H-benzimidazol-2-il)piridin-2(1H)-on Sentezi (L5)

Literatüre göre sentezlenmiştir (Addison and Burke 1981).



Şekil 3.5 (L5) sentezi.

40 g PPA balon içerisinde homojen olana kadar ısıtılarak karıştırıldı. Üzerine 1,2-fenilendiamin (1,65 g, 15 mmol) eklendi. Çözelti homojen olana kadar N₂ atmosferinde ısıtılarak karıştırıldı. Reaksiyon balonuna 6-hidroksipikolinik asit (2,20 g, 15 mmol) eklendi. Sıcaklık 160°C'ye çıkartıldı (renk koyu kahverengi). N₂ atmosferinde 6 saat ısıtılarak karıştırıldı (mavi-yeşil). Deney balonundaki çözelti 400 mL soğuk suya döküldü. Doymun Na₂CO₃ çözeltisi ile nötralleştirildi. Katı kısım süzülüp alındıktan sonra metanolde çözülüp aktif kömür ekledikten sonra 30 dakika kaynatılıp celite pasta üzerinden süzüldü. Süzüntü kısmının çözücüsü vakum altında uzaklaştırıldı. (1,6 g, % 50 verim), e.n.170°C.

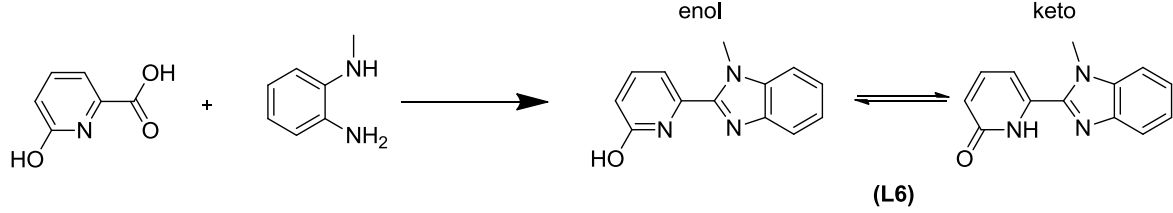
IR (ATR, ν/cm^{-1}): 3233 (N-H), 3046 (C-H_{ar}), 1661 (C=O), 1617 (C=N), 1461 (C=C), 738 (C-H_{ar})

¹H-NMR (dms_o-d₆, δ_{ppm}): 12.93 (s, 1H, NH), 11.11 (s, 1H, OH), 7.72 (m, 4H), 7.25 (m, 2H), 6.68 (d, $J = 8.46$ Hz, 1H)

LC-MS (m/z): (L5) = 211, (L5) + Na = 234

4.1.6 6-(1-metilbenzimidazol-2-il)piridin-2(1H)-on Sentezi (L6)

Literatüre göre sentezlenmiştir (Addison et al. 1983).



Şekil 3.6 (L6) sentezi.

30 g PPA ısıtılarak homojen hale gelene kadar 120 °C’de ısıtılarak karıştırıldı. Üzerine N-metilfenilen diamin (1,76 mL, 15 mmol) eklendi. Sıcaklık 160°C’ye çıkarıldı. Daha sonra 6-hidroksipikolinik asit (2,20 g, 15 mmol) N₂ atmosferinde deney ortamına eklendi. (renk kırmızı kahve). 6 saat ısıtılarak karıştırıldıktan sonra çözeltinin rengi mavi yeşil oldu. Deney balonundaki çözelti 400 mL soğuk suya döküldü. Doymun Na₂CO₃ çözeltisi ile nötrleştirildi (kırmızı). Çöken kısım alındıktan sonra metanolde çözülüp aktif kömür ile 30 dakika kaynatıldı. Sıcakken celite pastadan süzüldü. Elde edilen çözeltinin çözücüsü vakum altında uzaklaştırıldı. (0,9 g, % 25 verim), e.n.180°C.

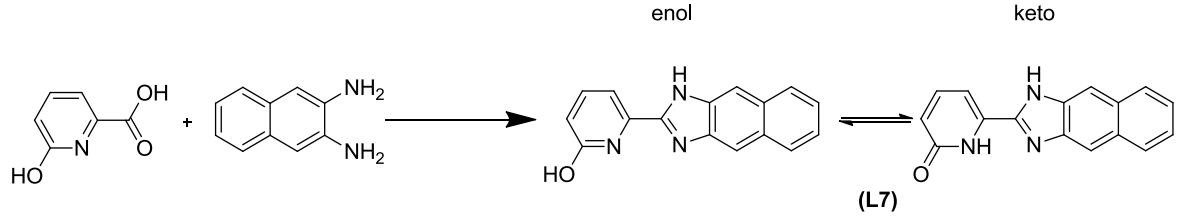
IR (ATR, ν/cm^{-1}): 2916 (C-H_{al}), 1651 (C=O), 1615, 1585 (C=N), 1466 (C=C), 737 (C-H_{ar})

¹H-NMR (dmsO-*d*₆, δ_{ppm}): 11.23 (br, s, 1H, OH), 7.72 (m, 2H), 7.63 (d, *J* = 8 Hz, 1H), 7.45 (m, 1H), 7.30 (m, 2H), 6.70 (d, *J* = 8.46 Hz, 1H), 4.14 (s, 3H, N-Me)

LC-MS (m/z): (L6) = 225, (L6) + Na = 248

4.1.7 6-(naftol-2,3-benzimidazol-2-il)piridin-2(1H)-on Sentezi (L7)

Literatüre göre sentezlenmiştir (Addison and Burke 1981).



Şekil 3.7 (L7) sentezi.

30 g PPA balon içerisine koyulduktan sonra homojen oluncaya kadar karıştırıldı. Üzerine 2,3-diaminonafalen (0,56 g, 3,42 mmol) eklendi. Karışım homojen hale geldikten sonra 6-hidroksi pikolinik asit (0,50 g, 3,42 mmol) eklendi. (Ar atmosferinde, renk kırmızı-kahve). 4 saat ısıtılarak karıştırıldı (mavi-yeşil renk). Balon içerisindeki çözelti soğuk su içerisine dökülüp doygun Na₂CO₃ çözeltisi ile nötrleştirildi. Elde edilen katı maddenin metanolde çözülen kısmı alındı. Aktif kömür eklenerek kaynatıldı. Celite pastadan süzülüp alındı. Çözücüsü vakum altında uzaklaştırıldı (0,35 g, % 40 verim), e.n. 330°C.

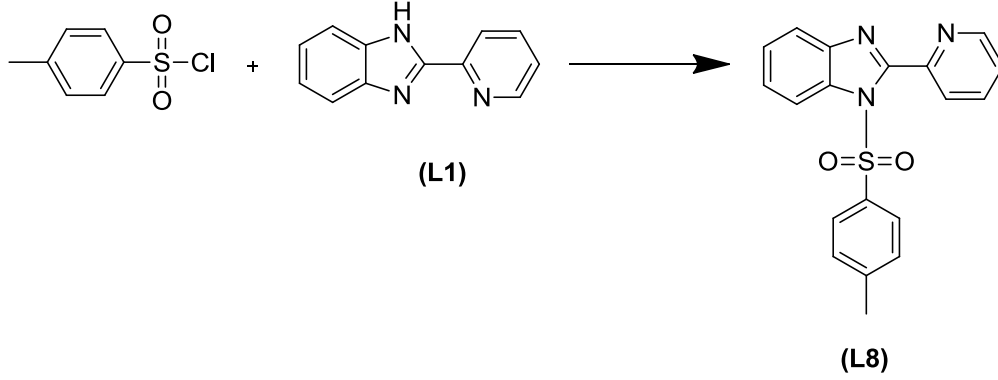
IR (ATR, ν/cm^{-1}): 3646 (N-H), 3054 (C-H_{ar}), 1654 (C=O), 1615 (C=N), 1552 (C=C), 719 (C-H_{ar})

¹H-NMR (dms_o-d₆, δ_{ppm}): 12.96 (br, s, 1H, NH), 11.22 (br, s, 1H, OH), 7.95 (m, 6H), 7.40 (d, $J = 3.73$, 2H), 6.77 (m, 1H)

LC-MS (m/z) : (L7) = 262

4.1.8 2-(piridin-2-il)-1-p-toluensülfolil-1H-benzimidazol Sentezi (L8)

Literatüre göre sentezlenmiştir (Po et al. 2011).



Şekil 3.8 (L8) sentezi.

(L1) (0.62 g, 3 mmol), KOH (6 mmol, 0.35g) ve Bu₄NBr (0.1 g, 0.3 mmol)'ün DMSO (10 mL) / H₂O (10 mL)'deki sıcak çözeltisi üzerine *p*-toluen sülfonil klörürün DMSO (10 mL)'deki çözeltisi eklendi. 150 °C'de 1 gün ısıtılarak karıştırıldı. Daha sonra balondaki çözeltinin çözücüsü vakum altında uçurularak konsantre edildikten sonra aseton eklenerek çöktürüldü. Elde edilen katı vakum altında kurutuldu. (0,35 g, % 33 verim) e.n. 75 °C

IR (ATR, ν/cm^{-1}): 3059 (C-H_{ar}), 2927 (C-H_{al}), 1626, 1596 (C=N), 1484, 1454 (C=C), 1171, 1122, 1033 (S=O), 748 (C-H_{ar})

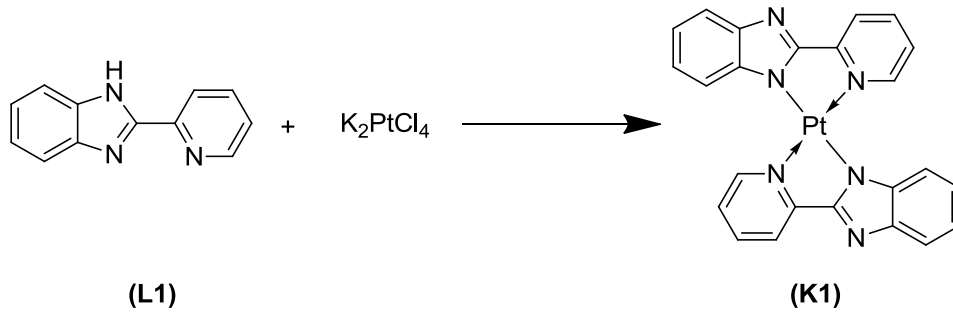
¹H-NMR (dms_o-*d*₆, δ_{ppm}): 8,89(d, $J = 4,11$, 1H, H₅_{py}), 8,43 (d, $J = 7,84$, 1H, H₂_{py}), 8,20 (t, $J = 7,41$, 1H, H₃_{py}), 7,85 (m, 2H, H₃_{bzim}, H₆_{bzim}), 7,75 (m, 1H, H₄_{py}), 7,57 (m, 4H, H₁_t, H₅_t, H₂_t, H₄_t), 7,13 (d, $J = 7,71$, 2H, H₄_{bzim}, H₅_{bzim}), 2,27 (s, 3H, H₃_t)

GC-MS (m/z) : (L8) = 349

3.2 METAL KOMPLEKSLERİ

3.2.1 bis(2-(piridin-2-il)-NH-benzimidazol)-Platin(II) (**K1**)

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



Şekil 3.9 (**K1**) sentezi.

(**L1**) (0,1 g, 0,5 mmol) MeOH (20 mL) içerisinde çözüldükten sonra üzerine su (20 mL) içerisinde çözülmüş K_2PtCl_4 (0,2 g, 0,5 mmol) 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. (0,16 g, % 70 verim)

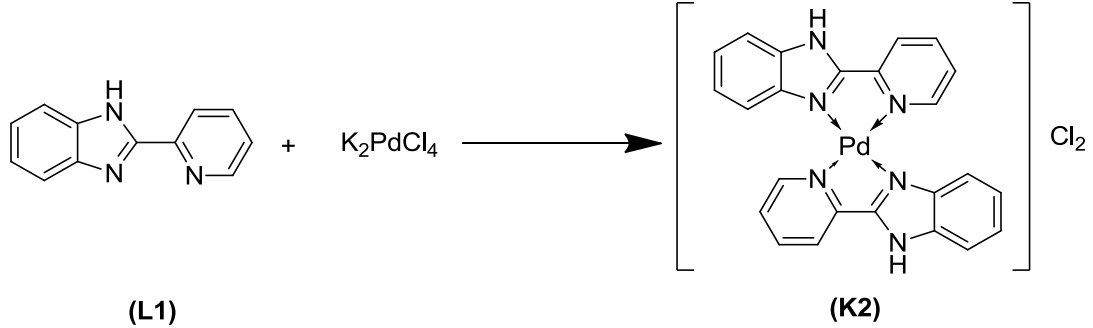
IR (ATR, ν/cm^{-1}): 3165, 3110 (C-H_{ar}), 1614, 1592, 1561 (C=N), 1485, 1642, 1449 (C=C)

1H -NMR (dmsO- d_6 , δ_{ppm}): 9,45 (d, $J=5,22$ Hz, 1H, H5_{py}), 8,76 (d, $J=8,38$ Hz, 1H, H2_{py}), 8,40 (m, 2H, H3_{py}, H4_{py}), 7,80 (m, 2H, H3_{bzim}, H6_{bzim}), 7,50 (m, 2H, H4_{bzim}, H5_{bzim})

LC-MS (m/z): (**K1**) = 583, (**K1**) + 2H₂O = 619

3.2.2 bis(2-(piridin-2-il)-NH-benzimidazol)-Paladyum(II) (**K2**)

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



Şekil 3.10 (**K2**) sentezi.

(L1) (0,1 g, 0,5 mmol) MeOH (20 mL) içerisinde çözüldükten sonra üzerine su (20 mL) içerisinde çözülmüş K_2PdCl_4 (0,16 g, 0,5 mmol) 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. (0,16 g, % 80 verim)

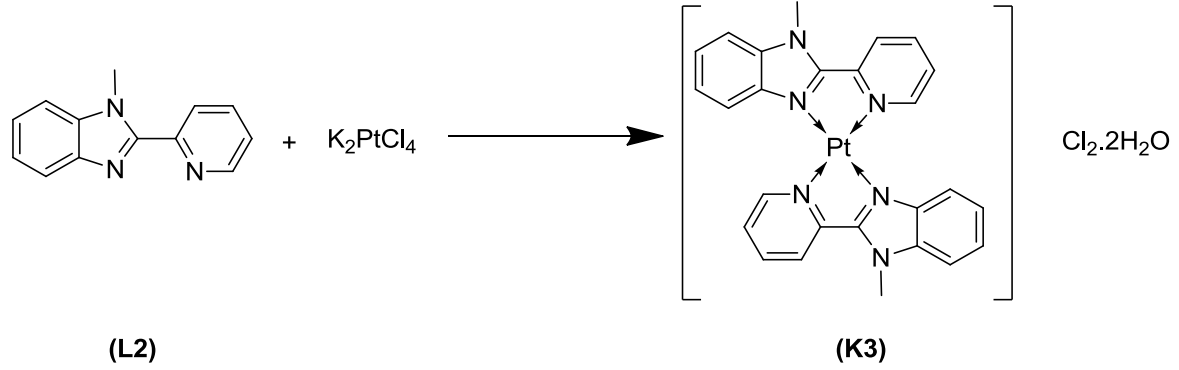
IR (ATR, ν/cm^{-1}): 3100 (C-H_{ar}), 1606 (C=N), 1460, 1449 (C=C)

¹H-NMR (dms_o-d₆, δ_{ppm}): 14,87 (s, 1H, NH_{bzim}), 9,0 (d, $J = 4,92$ Hz, 1H, H_{5py}), 8,70 (d, $J = 8,34$ Hz, 1H, H_{2py}), 8,37 (m, 2H, H_{3py}, H_{4py}), 7,80 (m, 2H, H_{3bzim}, H_{6bzim}), 7,50 (m, 1H, H_{5bzim}), 7,47 (m, 1H, H_{4bzim})

LC-MS (m/z): (**K2**) = 567, (**K2**) + Na = 591

3.2.3 bis(*N*-metil-2-(piridin-2-il)-benzimidazol)-Platin(II) (**K3**)

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



Şekil 3.11 (**K3**) sentezi.

(**L2**) (0,2 g, 1 mmol) MeOH (20 mL) içerisinde çözüldükten sonra üzerine su (20 mL) içerisinde çözülmüş K_2PtCl_4 (0,41 g, 1 mmol) 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. (0,28 g, % 60 verim)

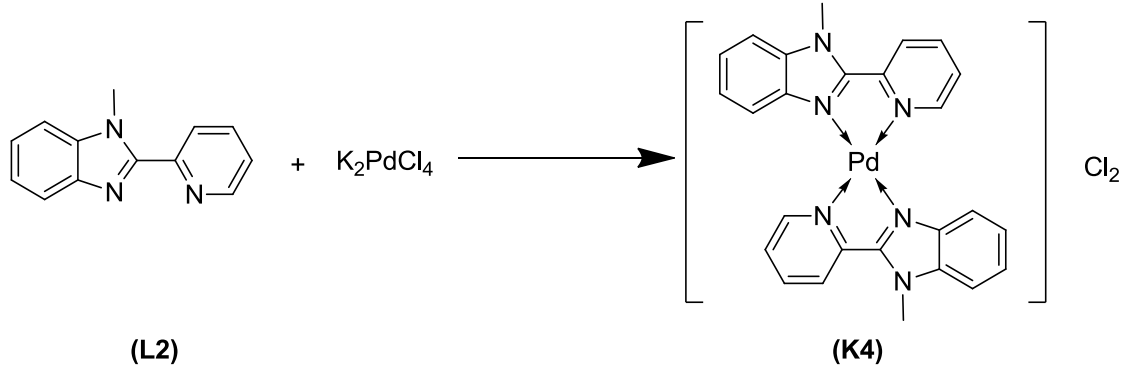
IR (ATR, ν/cm^{-1}): 3090 (C-H_{ar}), 2962, 2917 (C-H_{al}), 1655, 1614 (C=N), 1486, 1446 (C=C)

1H -NMR (dms-*d*₆, δ_{ppm}): 9,63 (m, 1H), 9,30 (m, 1H), 8,94 (m, 1H), 8,76 (m, 1H), 8,58 (m, 1H), 8,50 (m, 1H), 8,30 (m, 1H), 4,24 (s, 3H)

LC-MS (*m/z*): (**K3**) = 613, (**K3**) + 2H₂O = 650

3.2.4 bis(*N*-metil-2-(piridin-2-il)-benzimidazol)-Paladyum(II) (**K4**)

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



Şekil 3.12 (**K4**) sentezi.

(L2) (0,2 g, 1 mmol) MeOH (20 mL) içerisinde çözüldükten sonra üzerine su (20 mL) içerisinde çözülmüş K_2PdCl_4 (0,32 g, 1 mmol) elendi. 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. (0,20 g, % 50 verim)

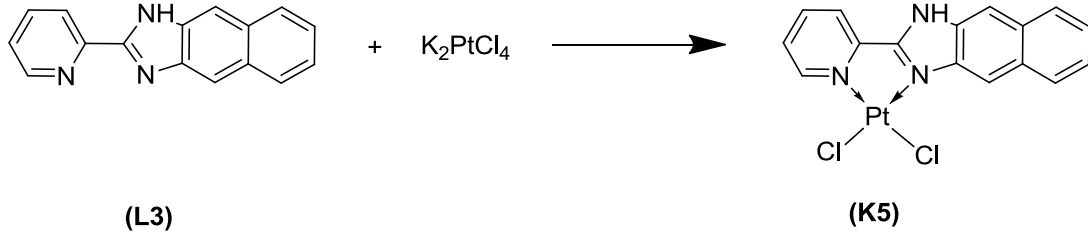
IR (ATR, ν/cm^{-1}): 3133, 3043 (C-H_{ar}), 2945 (C-H_{al}), 1608 (C=N), 1484, 1456, 1442 (C=C)

¹H-NMR (dmsO-*d*₆, δ_{ppm}): 9,26 (m, 1H), 8,86 (m, 1H), 8,77 (m, 1H), 8,53 (m, 1H), 8,35 (m, 2H), 7,74 (d, $J = 8,12$, 1H), 7,67 (d, $J = 7,97$, 1H), 4,26 (s, 3H)

LC-MS (m/z): (**K4**) = 526, (**K4**) + H₂O = 545

3.2.5 2-(piridin-2-il)-NH-nafto-benzimidazol-Platin(II) (**K5**)

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



Şekil 3.13 (**K5**) sentezi.

(**L3**) (0,25 g, 1 mmol) MeOH (20 mL) içerisinde çözüldükten sonra üzerine su (20 mL) içerisinde çözülmüş K_2PtCl_4 (0,41 g, 1 mmol) elendi. 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. (0,30 g, % 60 verim)

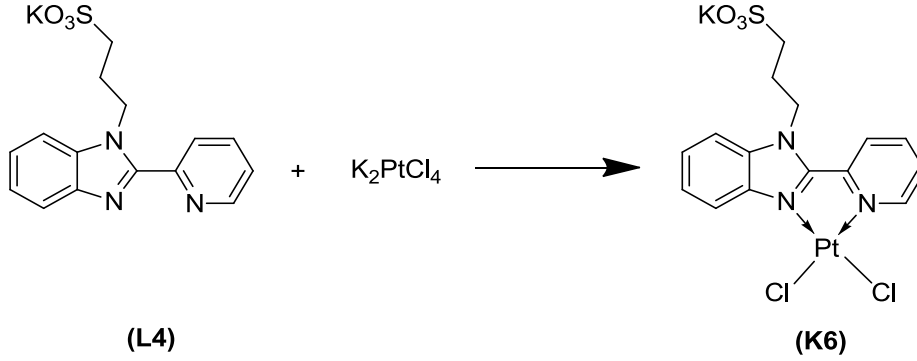
IR (ATR, ν/cm^{-1}): 3503 (N-H), 3085 (C-H_{ar}), 1615 (C=N), 1499, 1457 (C=C)

1H -NMR (dms- d_6 , δ_{ppm}): 9,24 (d, $J = 4,13$ Hz, 1H), 8,89 (d, $J = 7,88$ Hz, 1H), 8,52 (m, 5H), 8,04 (m, 1H), 7,82 (m, 2H)

LC-MS (m/z): (**K5**) = 511, (**K5**) + CH_3OH = 545

3.2.6 3-(2-piridin-2-il)-1H-benzimidazol)propan-1-sülfonat-Platin(II) (**K6**)

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



Şekil 3.14 (**K6**) sentezi.

(L4) (0,20 g, 0,5 mmol) MeOH (20 mL) içerisinde çözüldükten sonra üzerine su (20 mL) içerisinde çözülmüş K_2PtCl_4 (0,21 g, 0,5 mmol) eklendi. 60 °C'de 6 saat ısıtılarak karıştırıldıktan sonra çözücüsü vakum altında kuruluğa kadar uçuruldu. Elde edilen katı bol eter ile yıkandıktan sonra vakum altında kurutuldu. (0,50 g, % 80 verim)

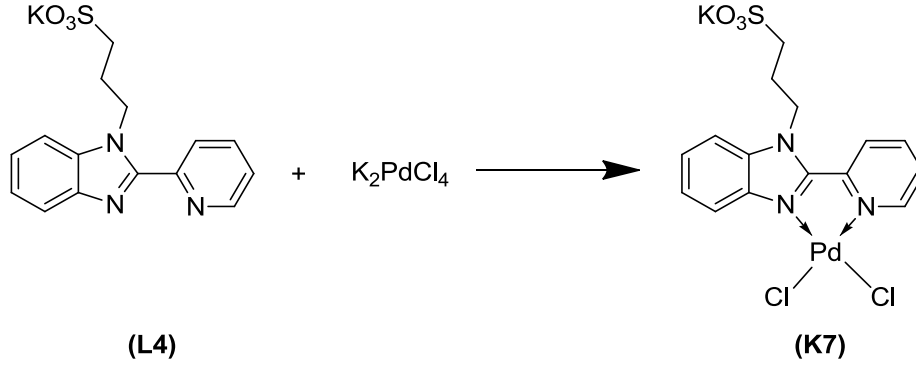
IR (ATR, ν/cm^{-1}): 3090 (C-H_{ar}), 2940 (C-H_{al}), 1607 (C=N), 1448 (C=C), 1178, 1039 (S=O)

1H -NMR (dms o - d_6 , δ_{ppm}): 9,66 (d, $J = 5,85$ Hz, 1H), 8,98 (d, $J = 8,39$ Hz, 1H), 8,75 (d, $J = 8,24$ Hz, 1H), 8,38 (m, 1H), 8,08 (d, $J = 8,38$ Hz, 1H), 7,83 (m, 1H), 7,58 (m, 1H), 7,49 (m, 1H), 8,0 (m, 2H), 2,70 (m, 2H), 2,19 (m, 2H)

LC-MS (m/z): (**K6**) = 619

3.2.7 3-(2-piridin-2-il)-1H-benzimidazol)propan-1-sülfonat-Paladyum(II) (K7)

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



Şekil 3.15 (K7) sentezi.

(L4) (0,20 g, 0,5 mmol) MeOH (20 mL) içerisinde çözüldükten sonra üzerine su (20 mL) içerisinde çözülmüş K_2PdCl_4 (0,16 g, 0,5 mmol) elendi. 60 °C’de 6 saat ısıtılarak karıştırıldıktan sonra çözücüsü vakum altında kuruluğa kadar uçuruldu. Elde edilen katı bol eter ile yıkandıktan sonra vakum altında kurutuldu. (0,43 g, % 80 verim)

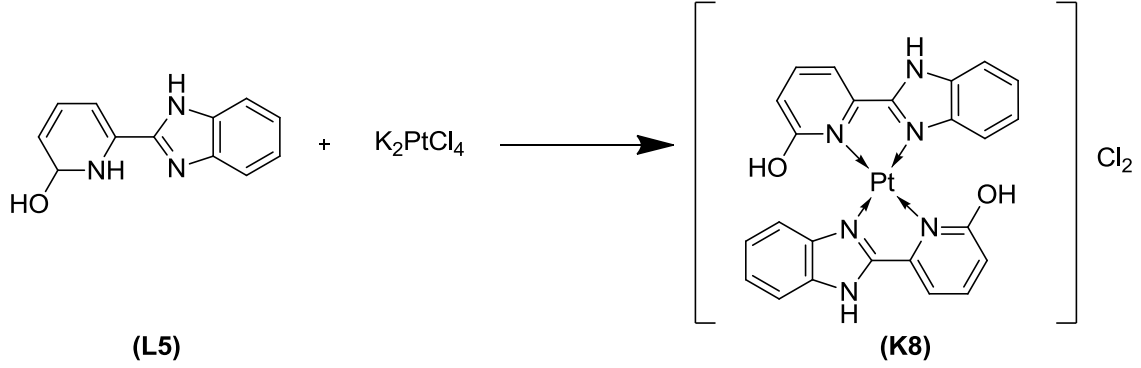
IR (ATR, ν/cm^{-1}): 3010 (C-H_{ar}), 2922 (C-H_{al}), 1604 (C=N), 1467, 1445 (C=C), 1111, 1029 (S=O)

1H -NMR (dms- d_6 , δ_{ppm}): 9,22 (d, $J = 5,73$ Hz, 1H), 8,84 (d, $J=8,35$ Hz, 1H), 8,68 (d, $J = 8,06$ Hz, 1H), 8,23 (m, 1H), 7,98 (d, $J = 8,34$ Hz, 1H), 7,79 (m, 1H), 7,49 (m, 1H), 7,39 (m, 1H), 4,93 (m, 2H), 2,65 (m, 2H), 2,12 (m, 2H)

LC-MS (m/z): (K7) = 532, (K7) + Na = 555

3.2.8 bis(6-(NH-benzimidazol-2-il)-2(1H)-on)-Platin(II) (K8)

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



Şekil 3.16 (K8) sentezi.

(L5) (0,1 g, 0,5 mmol) MeOH (20 mL) içerisinde çözüldükten sonra üzerine su (20 mL) içerisinde çözülmüş K_2PtCl_4 (0,2 g, 0,5 mmol) damla damla eklendi. 60 °C’de 6 saat ısıtılarak karıştırıldı. Çözücünün tamamı vakum altında uzaklaştırıldıktan sonra elde edilen katı bol MeOH ve eter ile yıkandı. (0,17 g, % 70 verim)

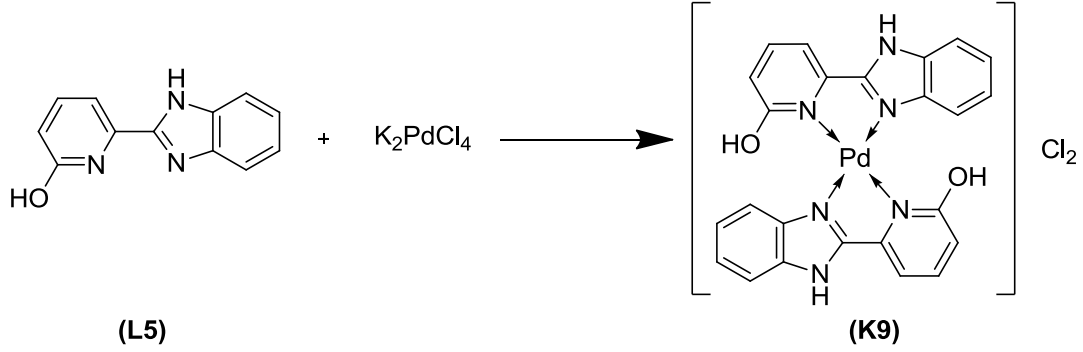
IR (ATR, ν/cm^{-1}): 3425 (N-H, O-H), 3071 (C-H_{ar}), 1612, 1563 (C=N), 1478, 1440 (C=C)

1H -NMR (dmsO- d_6 , δ_{ppm}): 13,98 (N-H), 11,44 (s, 1H, OH), 8,23, (m, 4H), 7,78 (d, $J = 7,18$ Hz, 2H), 7,23 (d, $J = 6,36$ Hz, 1H)

LC-MS (m/z) : (K8) = 617, (K8) + H₂O = 706

3.2.9 bis(6-(NH-benzimidazol-2-il)-2(1H)-on)-Paladyum(II) (K9)

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



Şekil 3.17 (K9) sentezi.

(L5) (0.11g, 0,5 mmol) metanol (20 mL) içerisinde çözüldükten sonra üzerine su (20 mL) içerisinde çözülmüş K_2PdCl_4 tuzu (0,17 g, 0,5 mmol) eklendi. $60^\circ C$ 'de 6 saat ısıtılarak karıştırıldı. Çözücünün tamamı vakum altında uzaklaştırıldı. Elde edilen katı bol MeOH ve eter ile yıkandı. (0,1 g, % 50 verim).

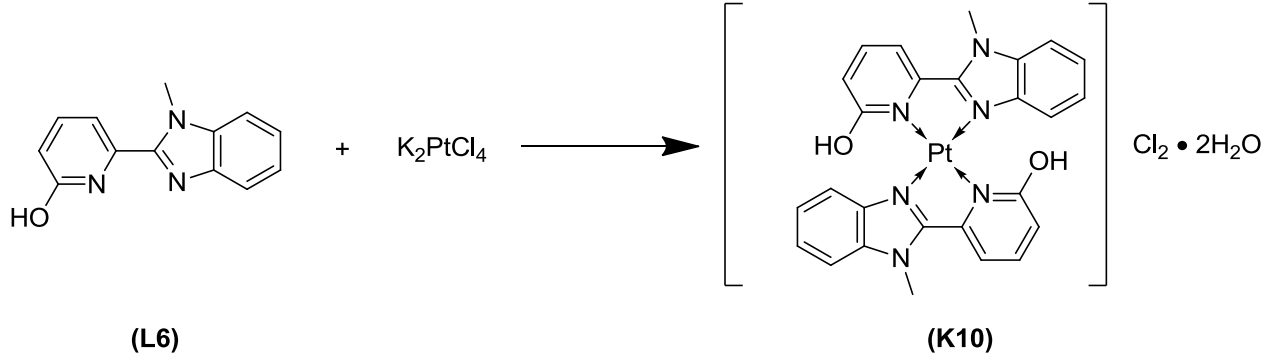
IR (ATR, ν/cm^{-1}): 3551 (O-H), 3382 (N-H), 3076 (C-H_{ar}), 1634, 1615, 1569 (C=N), 1479, 1445 (C=C)

1H -NMR (dms o - d_6 , δ_{ppm}): 11,15 (s, 1H, OH), 8,07 (d, $J = 7,42$ Hz, 1H), 7,45 (m, 1H), 7,27 (m, 3H), 7,20 (m, 1H), 7,0 (m, 1H)

LC-MS (m/z): (K9) + Na= 619

3.2.10 bis(6-(*N*-metilbezimidazol-2-il)piridin-2(1H)-on)-Platin(II) (**K10**)

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



Şekil 3.18 (**K10**) sentezi.

(L2) (0,11 g, 0,5 mmol) metanol (20 mL) içerisinde çözüldükten sonra üzerine su (20 mL) içerisinde çözülmüş K_2PtCl_4 (0,21 g, 0,5 mmol) eklendi. 60°C'de 6 saat ısıtılarak karıştırıldı. Çözücünün tamamı vakum altında uzaklaştırıldı. Elde edilen katı bol MeOH ve eter ile yıkandı. (0,14 g, % 60 verim)

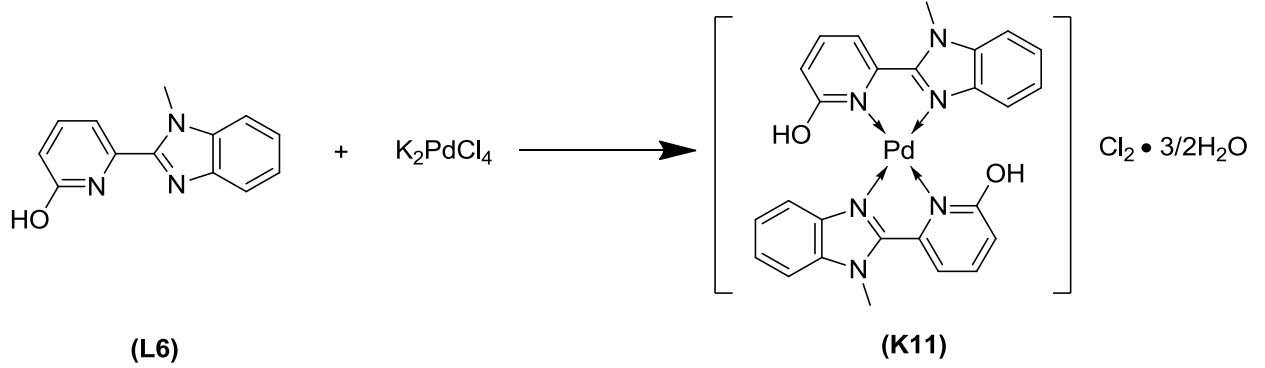
IR (ATR, ν/cm^{-1}): 3510 (O-H), 3133, 3090 (C-H_{ar}), 2945 (C-H_{al}), 1609, 1590 (C=N), 1485, 1446 (C=C)

1H -NMR (dms- d_6 , δ_{ppm}): 11,52 (s, 1H, OH), 8,24 (m, 2H), 7,86 (m, 2H), 7,56 (m, 3H), 4,05 (s, 3H, -CH₃)

LC-MS (m/z): (**K10**) = 645, (**K10**) + 2H₂O = 681

3.2.11 bis(6-(*N*-metilbezimidazol)piridin-2-on)-Paladyum(II) (**K11**)

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



Şekil 3.19 (**K11**) sentezi.

(L6) (0,11 g, 0,5 mmol) MeOH (20 mL) içerisinde çözüldükten sonra üzerine su (20 mL) içerisinde çözülmüş K_2PdCl_4 (0,17 g, 0,5 mmol) eklendi. 60 °C’de 6 saat ısıtılarak karıştırıldı. Çözücünün tamamı vakum altında uzaklaştırıldı. Elde edilen katı bol MeOH ve eterle yıkandı. (0,2 g, % 50 verim)

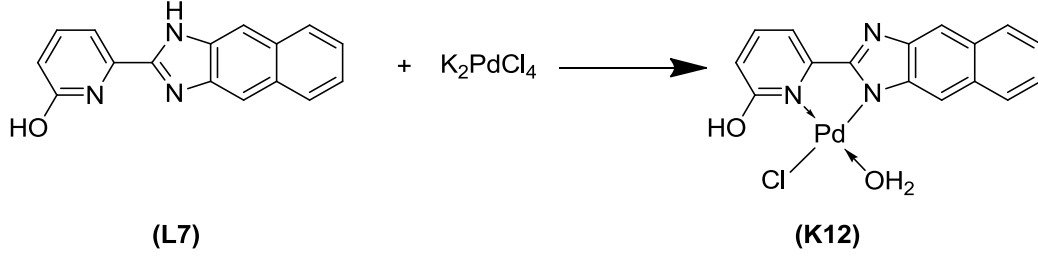
IR (ATR, ν/cm^{-1}): 3386 (O-H), 3094 (C-H_{ar}), 2950 (C-H_{al}), 1628, 1610, 1591 (C=N), 1497, 1475 (C=C)

1H -NMR (dms o - d_6 , δ_{ppm}): 11,76 (s, 1H, O-H), 8,62 (m, 1H), 7,85 (d, $J = 8,33$ Hz, 2H), 7,63 (m, 1H), 7,34 (m, 3H), 4,18 (s, 3H, -CH $_3$)

LC-MS (m/z): (**K11**) = 556, (**K11**) + 3/2H $_2$ O = 582

3.2.12 6-(NH-naftol-2,3-benzimidazol)piridin-2-on-Paladyum(II) (**K12**)

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



Şekil 3.20 (**K12**) sentezi.

(**L7**) (0,17 g, 0,65 mmol) MeOH (20 mL) içerisinde çözüldükten sonra üzerine su (20 mL) içerisinde çözülmüş K_2PdCl_4 (0,21 g, 0,65 mmol) eklendi. 50 °C'de 6 saat ısıtılarak karıştırıldı. Oluşan katı vakum altında süzülerek alındı. Bol MeOH ve eter ile yıkandıktan sonra vakum altında kurutuldu. (0,11 g, % 40 verim)

IR (ATR, ν/cm^{-1}): 3582 (O-H), 3142 (C-H_{ar}), 1625 (C=N), 1496, 1472 (C=C)

¹H-NMR (dmsO-*d*₆, δ_{ppm}): 9,02 (m, 1H), 8,01 (m, 6H), 7,45 (m, 2H)

LC-MS (m/z): (**K12**) = 419, (**K12**) + H₂O = 438

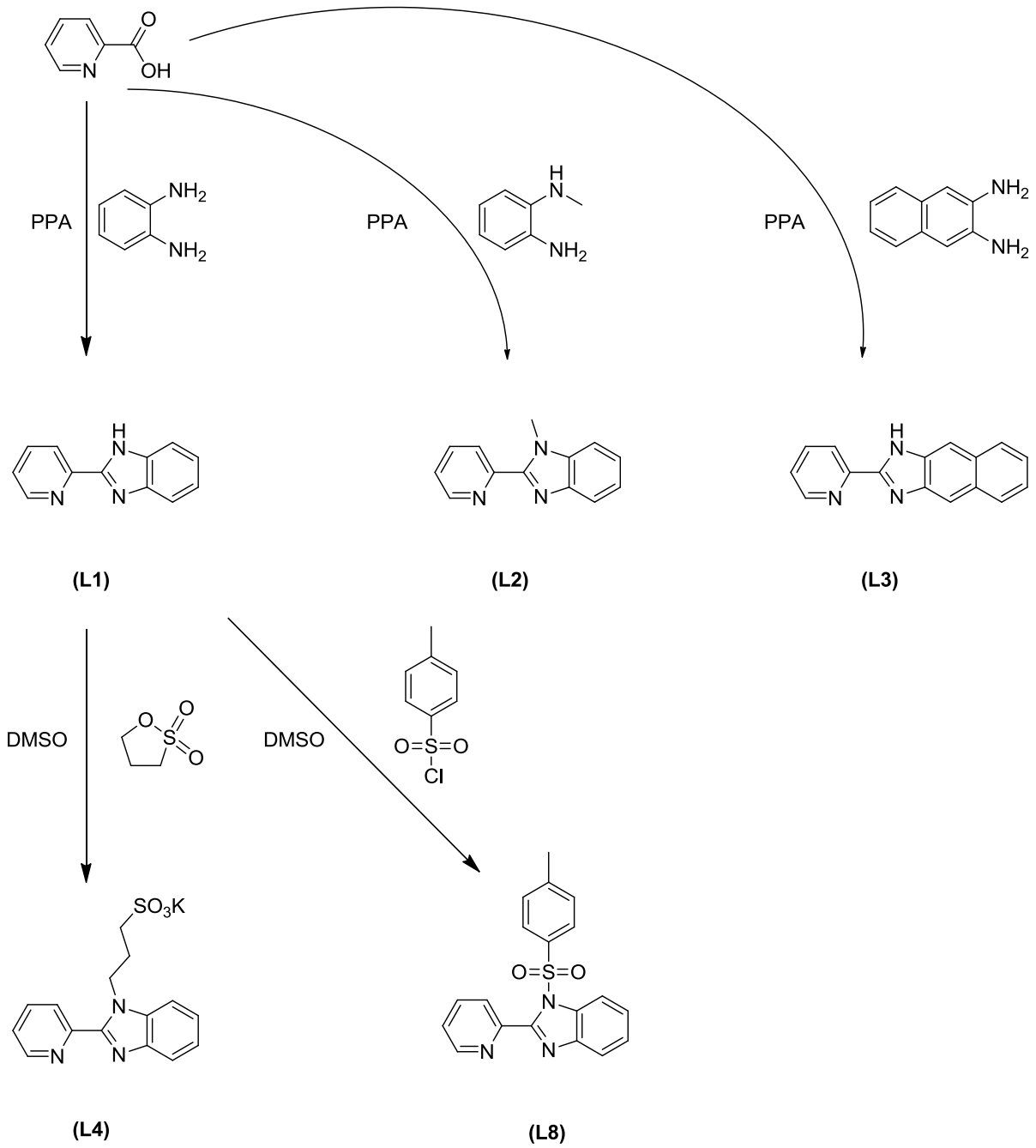
BÖLÜM 4

SONUÇ VE DEĞERLENDİRMELER

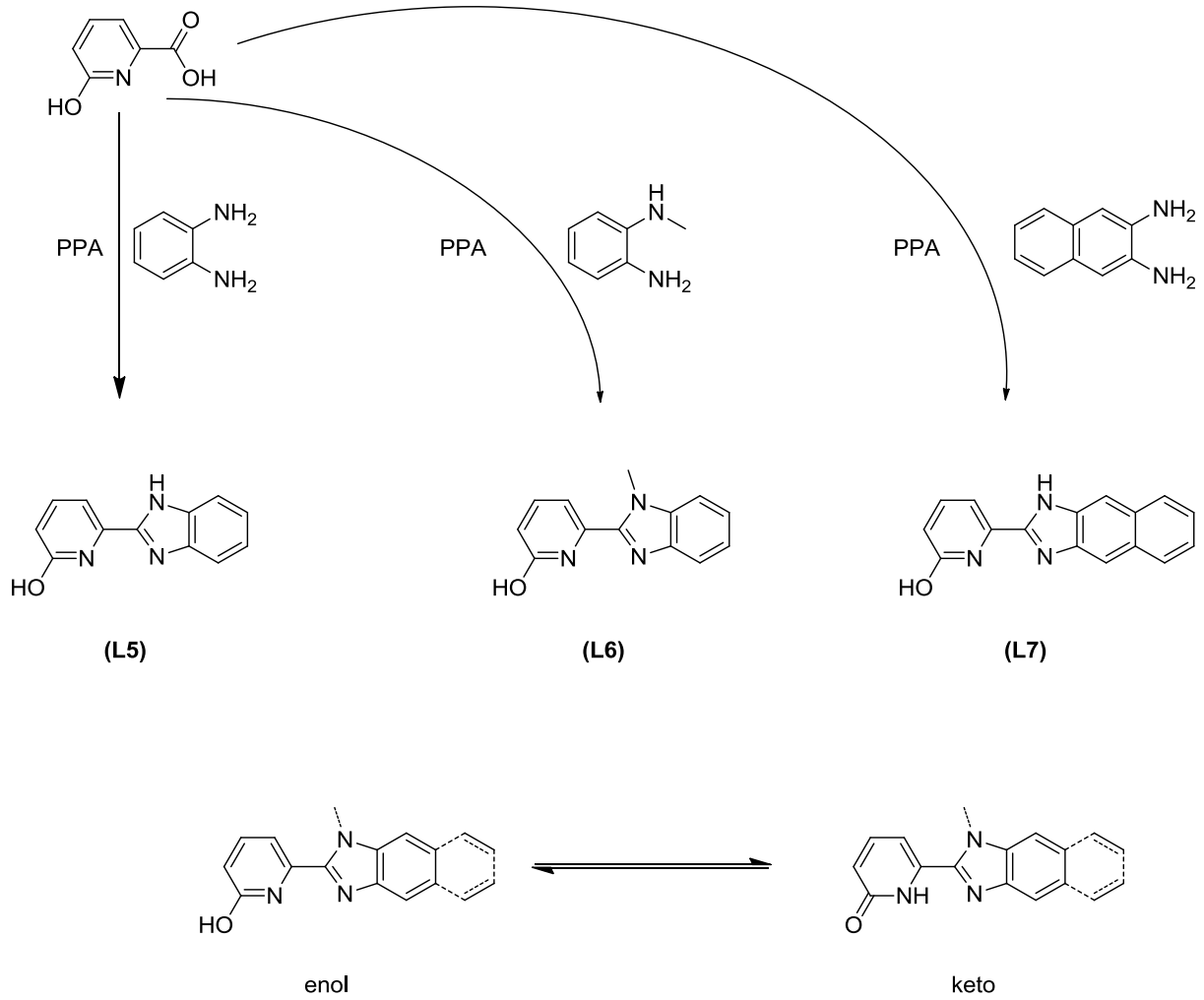
Bu çalışmada iki dişli benzimidazol türevleri ile bunların platin(II) ve paladyum(II) metal iyonları ile verdiği kare düzlem kompleksler sentezlenmiş karakterize edilmiş ve literatüre kazandırılmıştır. Sentezlenen maddeler biyolojik olarak aktif maddeler olduklarından ileriki dönem çalışmaları için bir temel oluşturmaktadırlar. Bu amaçla biyolojik aktiviteye sahip olan bu maddelerin 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, süperiletken, antimikrobiyal, antiviral vb özelliklere sahip bu organik aktif yapıların hemen hemen bütün metallerle koordinasyon bileşikleri vermesinden dolayı komplekslerin tepkime mekanizmalarını açıklamada da kullanılabilirler. Bu yapıların bazıları tautomerizasyondan dolayı fotokimyasal ve elektrokimyasal olarak aktif olduğundan kimyasal ya da biyo sensör olarak kullanılabilir (Yu et al. 2013).

Yaptığımız çalışmada elde edilen katyonik ve nötr platin(II) ve paladyum(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 Pikolinik asitten elde edilen ligand sistemi ve türevleri.

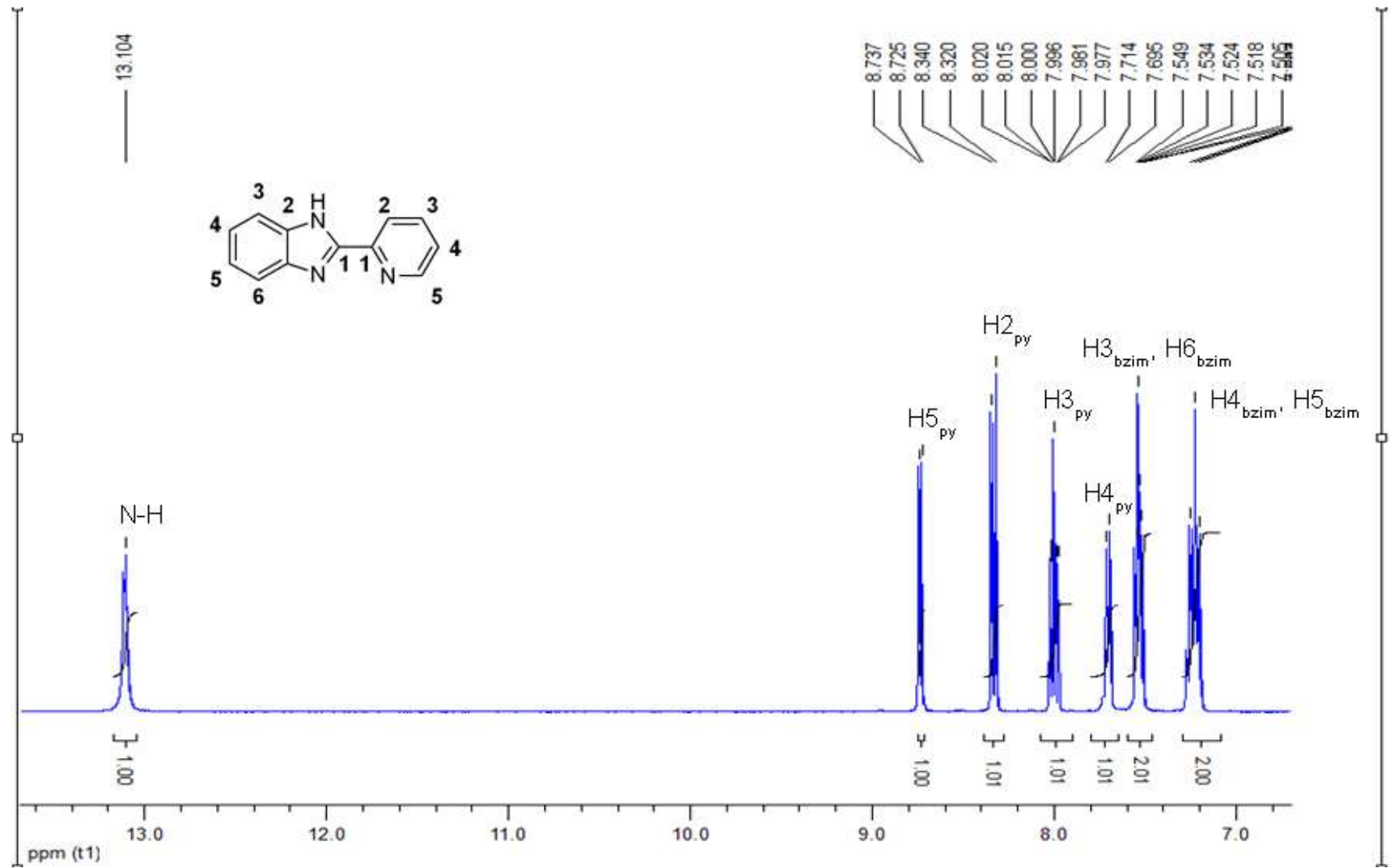


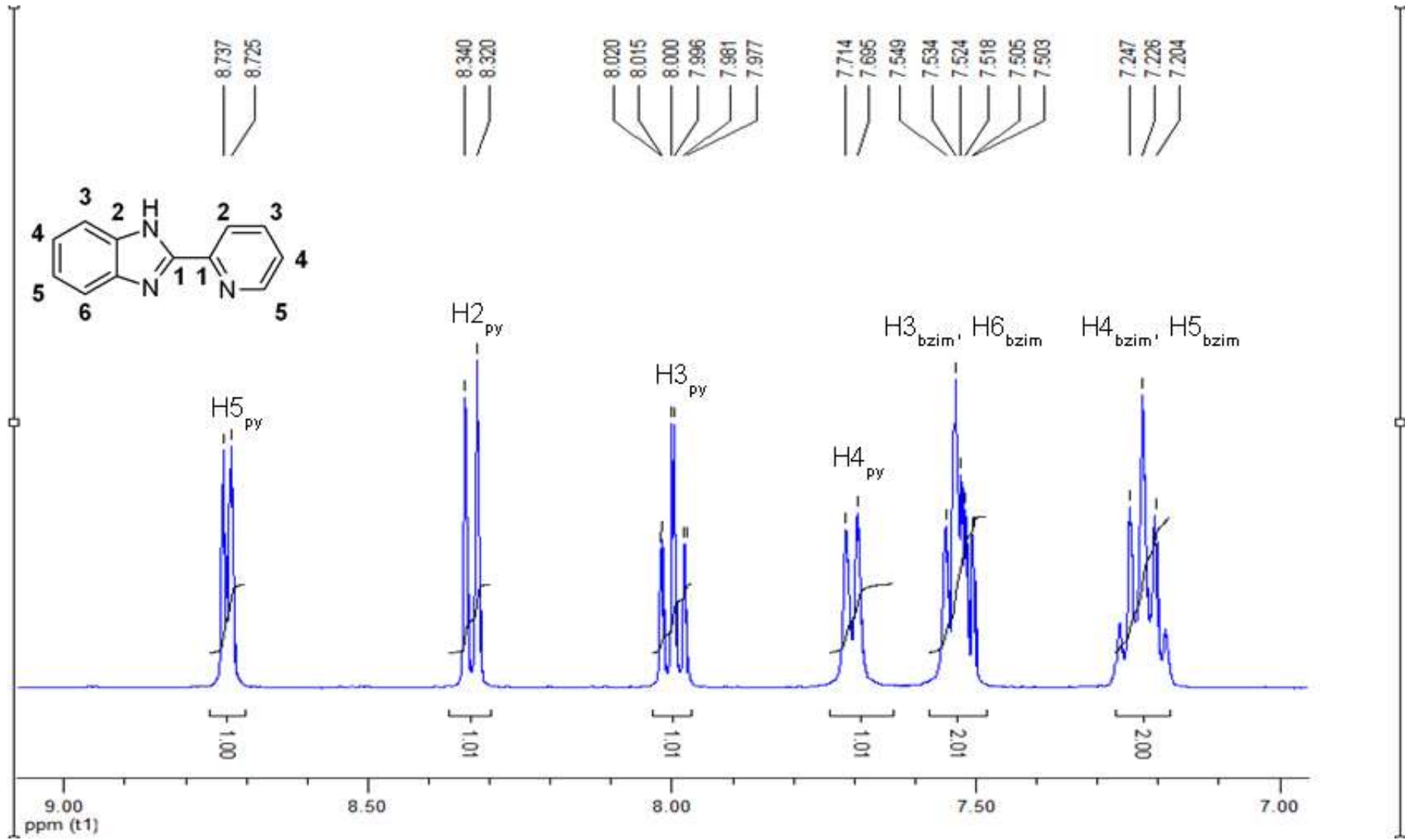
Şekil 4.2 Hidroksi pikolinik asitten elde edilen ligand sistemi.

4.1.1 2-(piridin-2-il)-1H-benzimidazol (L1)

Literatürde en çok kullanılan sentez yöntemi olan PPA içerisinde gerçekleştirilen sentez yöntemi kullanılmıştır (Addison and Burke 1981). Daha sonra aynı çalışma mikrodalga sentez cihazı kullanılarak da tekrarlanmıştır. Reaksiyon sonucu elde edilen benzimidazol yapısı etanol içerisinde kristallenmiş ve beyaz kristaller şekline elde edilmiştir. Mikrodalga sentez cihazı ile gerçekleştirilen denemenin verimi daha yüksektir ve reaksiyon oluşum süresi PPA içinde olan reaksiyona göre çok daha kısadır. Mikrodalga sentez cihazı içerisinde sentez yapılırken PPA yerine viskoz olmayan fosforik asit kullanılmıştır. Reaksiyonun oluşum sırasında görülen mavi-yeşil renk benzimidazoller için spesifikdir ve reaksiyonun gerçekleştiğine dair bilgi vermektedir (Bahrami et al. 2010). Elde edilen yapının IR spektrumu Şekil B.1’de verilmiştir. Yapıda

imidazol halkasına bağlı hidrojen bulunduğundan ilk olarak IR spektrumunda 3400 cm^{-1} dolaylarında amin piki beklenmektedir. Ama benzimidazol türevleri moleküller arası hidrojen bağları yapabildikleri için bu amin piki gözlenmemekte onun yerine 3040 cm^{-1} dolaylarında dörtlü pik gözlenmektedir (Harkins et al. 1956, Arslan and Algöl 2008). IR spektrumunda 3057 cm^{-1} ve civarında görölen pikler literatürle tam olarak örtüşmektedir. Ayrıca başlangıç maddesi olan pikolinik asitteki karbonil grubuna ait 1700 cm^{-1} dolaylarında görölen pik kaybolmuş onun yerine imidazol halkasının oluştuğunu gösteren 1593 cm^{-1} 'deki C=N piki oluşmuştur. Bunun yanında yine başlangıç maddesinde var olan asit yapısındaki -OH grubuna ait pik 3400 cm^{-1} dolaylarında görölmemektedir. İmidazol yapısındaki C=N bağına ait pik imidazol yapıları için spesifiktir ve bu pik 1590 cm^{-1} ile 1620 cm^{-1} aralığında gözlenmektedir (Arslan and Algöl 2008). 1593 cm^{-1} 'de gözlenen C=N piki bize elde etmek istediğimiz yapının oluştuğu ile ilgili olarak bilgi vermektedir. 740 cm^{-1} 'de gözlenen pik de halka dışı gerilmelerden kaynaklanan aromatik C-H bağından kaynaklanmaktadır (Arslan and Algöl 2008). 1568 ve 1440 cm^{-1} 'de gözlenen pikler de C=C bağından kaynaklanmakta ve elde edilmek istenen ürünün yapısı ile örtüşmektedir. Kütle spektrumu (şekil A.1) incelendiğinde m/z 196 moleküler iyon piki görölmektedir. m/z 218'de görölen pik (**L1**) + Na yapısına ait piktir. Ayrıca m/z 413 piki 2 (**L1**) + Na yapısından kaynaklanmakta ve yapının dimer şeklinde olduğunu göstermektedir (Sengul et al. 2011). Bu ayrıca yukarıda bahsettiğimiz moleküller arası hidrojen bağının varlığını da desteklemektedir. $^1\text{H-NMR}$ spektrumuna (şekil 4.3) baktığımız zaman $13,1\text{ ppm}$ 'de görölen 1 protonluk singlet imidazol yapısındaki azot atomuna bağlı protondan kaynaklanmaktadır ve elde edilmek istenen yapı ile örtüşmektedir. Piridin azotuna komşu olan orto pozisyonundaki protondaki ($\text{H}_{5\text{py}}$) yük yoğunluğu ve perdeleme imin azotunun elektron çekiciliğinden dolayı en az olduğundan aromatik bölgede en düşük alanda dublet olarak rezonansa gelmiştir. ($\text{H}_{2\text{py}}$) protonu piridin azotuna olan yakınlığı ve benzimidazol halkasına olan komşuluğu nedeniyle ($\text{H}_{4\text{py}}$) ve ($\text{H}_{3\text{py}}$) protonundan daha düşük alanda dublet olarak rezonansa gelmiştir. ($\text{H}_{3\text{py}}$) protonu benzimidazol yapısına olan yakınlığından dolayı triplet olarak $7,99\text{ ppm}$ 'de rezonansa gelmiştir. Benzimidazol yapısındaki 4, 5 numaralı protonlar 3, 6 numaralı protonlara göre daha yüksek alanda rezonansa gelmişlerdir. İmidazol halkasındaki imin azotu elektron çekici özellik gösterirken amin azotu elektron vericidir. 4, 5 ve 3, 6 numaralı protonlar 2 tane dublet olarak rezonansa gelmişlerdir. $^1\text{H-NMR}$ spektrumundaki proton sayısı da elde edilmek istenen üründeki proton sayısı ile uyum içindedir ve yapıyı doğrulamaktadır.

Şekil 4.3 (L1) $^1\text{H-NMR}$ spektrumu

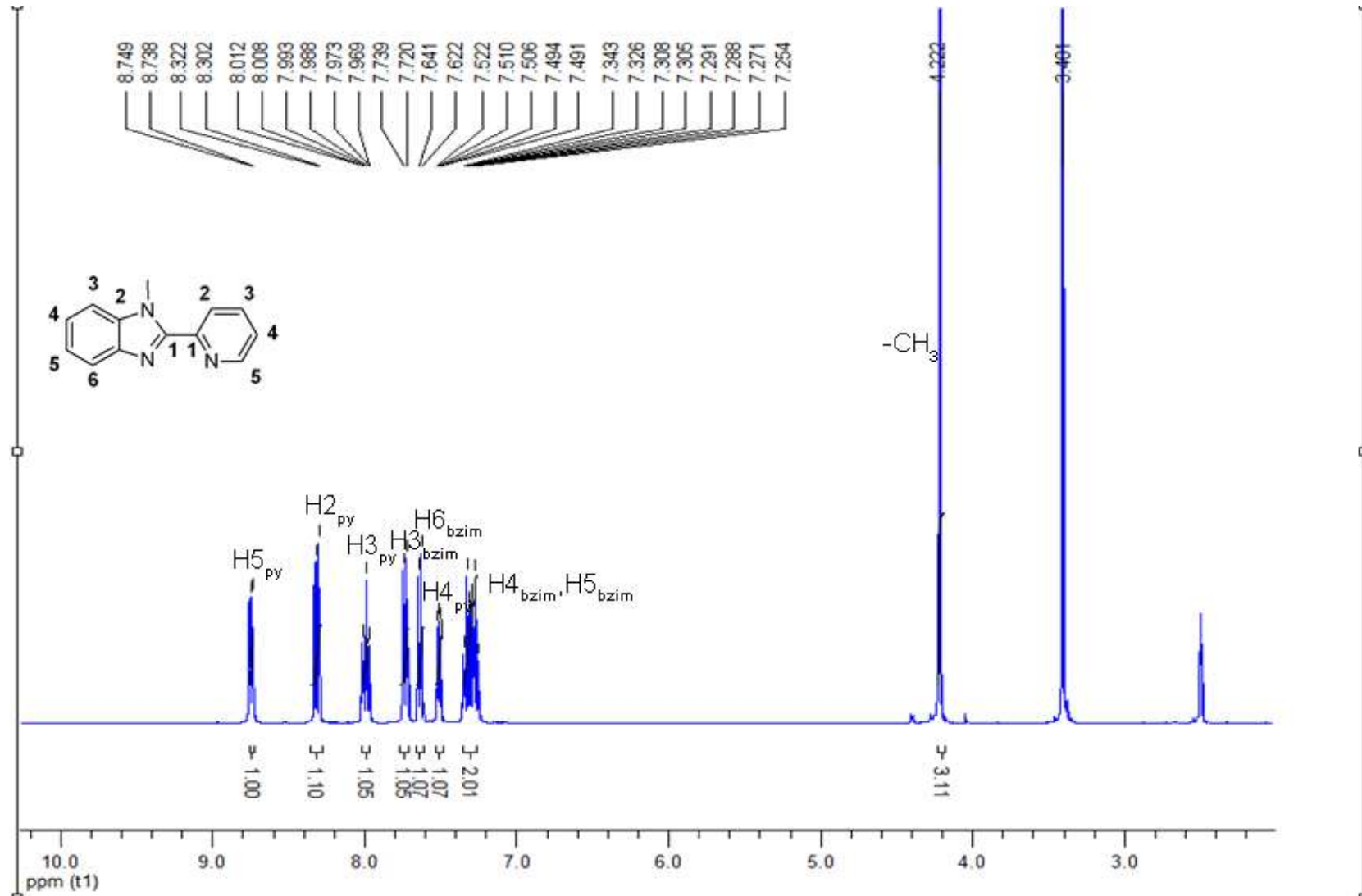


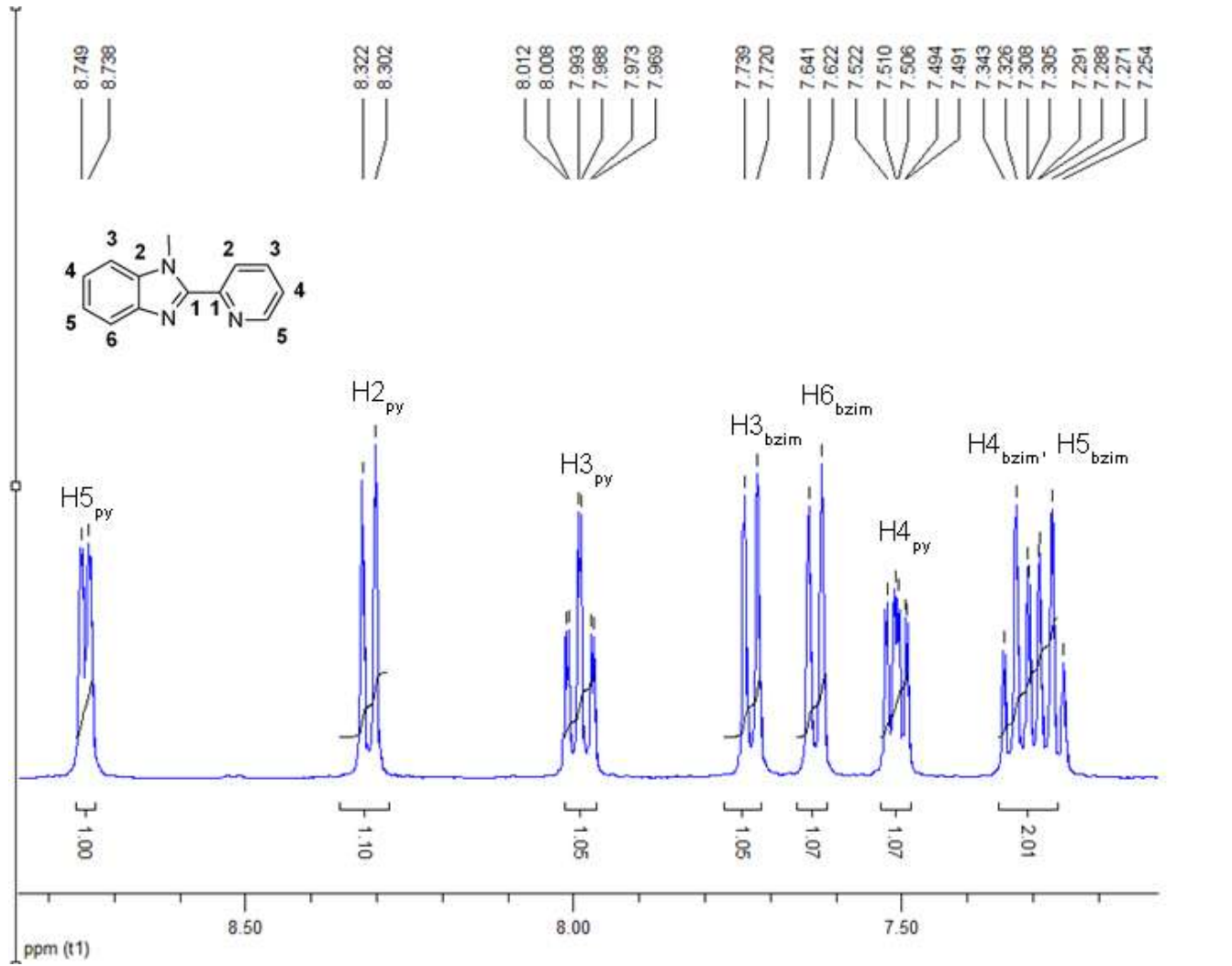
Şekil 4.4 (L1) $^1\text{H-NMR}$ spektrumunda aromatik bölgenin açık gösterimi

5.1.2 1-metil-2-(piridin-2-il)-1H-benzimidazol (L2)

Sentez metodu olarak PPA içerisinde gerçekleştirilen sentez metodu tercih edilmiştir (Addison et al. 1983). Reaksiyon oluşum aşamasında pikolinik asit ile *N*-metil-1,2-fenilendiamin PPA içerisinde azot atmosferinde karıştırıldıktan sonra kırmızı-bordo olan renk reaksiyon ilerledikçe mavi-yeşil olmuştur. Bu ilk etapta istenilen reaksiyonun gerçekleştiğini işaret etmektedir (Bahrami et al. 2010). Deney sonucu elde edilen madde kırmızı renkli sıvıdır. Yapı imidazol halkasındaki azotlar arasında meydana gelen rezonanstan ötürü kararsız bir haldedir. Sıvı maddeye perklorik asit eklendiğinde azot atomu protonlandığından rezonans gözlenmemekte ve yapı sarı kristal halini almaktadır ve bu da literatürdeki verilerle örtüşmektedir (Addison et al. 1983). Bunların yanında erime noktası 58°C'dir ve bu da literatür verileriyle uyumludur (Addison et al. 1983). IR spektrumuna bakıldığında (Şekil B.2) başlangıç maddesi olan pikolinik asit yapısındaki –OH grubundan kaynaklanan 3400 cm⁻¹'de gözlenmesi gereken –OH gerilme piki ve yine asit yapısındaki karbonil grubundan kaynaklanan ve 1700 cm⁻¹'de gözlenmesi gereken karbonil piki gözlenmemektedir. Bu da bize ortamdaki asit yapısının amin türevi ile reaksiyona girerek, halka kapanması ile benzimidazol yapısının oluştuğunu işaret etmektedir. Spektrumda 3048 cm⁻¹'de aromatik C-H gerilmelerinden kaynaklanan pik görülmektedir (Arslan and Algül 2008, Sengul et al. 2010). 2928 cm⁻¹'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⁻¹'de gözlenen pik de halka dışı gerilmelerden kaynaklanan aromatik C-H bağından kaynaklanan gerilmelerine ait piktir (Arslan and Algül 2008). İmidazol yapısındaki C=N bağına ait pik imidazol yapıları için spesifik ve bu pik 1590 cm⁻¹ ile 1620 cm⁻¹'de gözlenmektedir (Arslan and Algül 2008). IR spektrumu incelendiğinde (Şekil B.2) C=N bağına ait pik 1591 cm⁻¹'de görülmektedir. Kütle spektrumu (Şekil A.2) incelendiğinde ise (L2) yapısına ait moleküler iyon piki m/z 210'da görülmektedir. m/z 232'de görülen pik ise (L2) + Na yapısına aittir. Ayrıca m/z 441'de gözlenen dimer yapıya ait olası piktir (Sengul et al. 2011). ¹H-NMR spektrumu (Şekil 4.5) incelendiğinde yüksek alanda 4,22 ppm'de gözlenen 3 protonluk singlet imidazol halkasındaki azot atomuna bağlı metil grubundan kaynaklanmakta ve yapıyı doğrulamaktadır. Piridin azotuna komşu olan orto pozisyonundaki protondaki (H5_{py}) yük yoğunluğu ve perdeleme, imin azotunun elektron çekiciliğinden dolayı en az olduğundan aromatik bölgede en düşük alanda dublet olarak rezonansa gelmiştir. Piridin halkasının 2 konumundaki proton (H2_{py}) benzimidazol halkasına ve imidazol halkasındaki azot atomuna bağlı metil grubuna olan yakınlığından dolayı 3 ve 4 numaralı protonlardan daha düşük alanda dublet olarak rezonansa gelmiştir. 3 numaralı proton

2 ve 4 numaralı protonlara olan komşuluğu nedeniyle dubletin dubleti olarak pik vermiştir. Benzimidazol yapısındaki 3 ve 6 numaralı protonlar imidazol halkasındaki azot atomuna bağlı metil grubunun elektron çekiciliğinden dolayı daha zayıf alanda 2 adet singlet olarak rezonansa gelmişlerdir. Burada 3 numaralı proton, metil grubuna daha yakın olduğu için proton üzerindeki yük yoğunluğu 6 numaralı protondaki yük yoğunluğuna göre daha düşük olduğundan daha düşük alanda pik vermişlerdir. Metil grubu elektron çekici olduğundan halkadaki yük yoğunluğu azalmaktadır. Bundan dolayı 3 numaralı proton üzerindeki elektron yoğunluğu azalmakta ve düşük alana kaymaktadır. 4 ve 5 numaralı protonlardaki yük yoğunluğu diğer aromatik protonlara göre daha yüksek olduğundan bu protonlar daha yüksek alanda multipler olarak rezonansa gelmişlerdir. **(L2)** yapısındaki 4, 5 numaralı protonlar, **(L1)** yapısındaki 4, 5 numaralı protonlara göre daha düşük alanda rezonansa gelmişlerdir. Bu düşük alana kayma da imidazol halkasındaki azot atomuna bağlı metil grubunun elektron çekici özelliğinden kaynaklanmaktadır. Bunun yanında aromatik bölgede gözlenen proton sayısı da elde edilmek istenen üründeki proton sayısı ile tam olarak örtüşmektedir. Yapılan tüm analiz sonuçları elde edilmek istenen yapı ile uyum içindedir ve literatür verileriyle uyumaktadır (Addison et al. 1983).

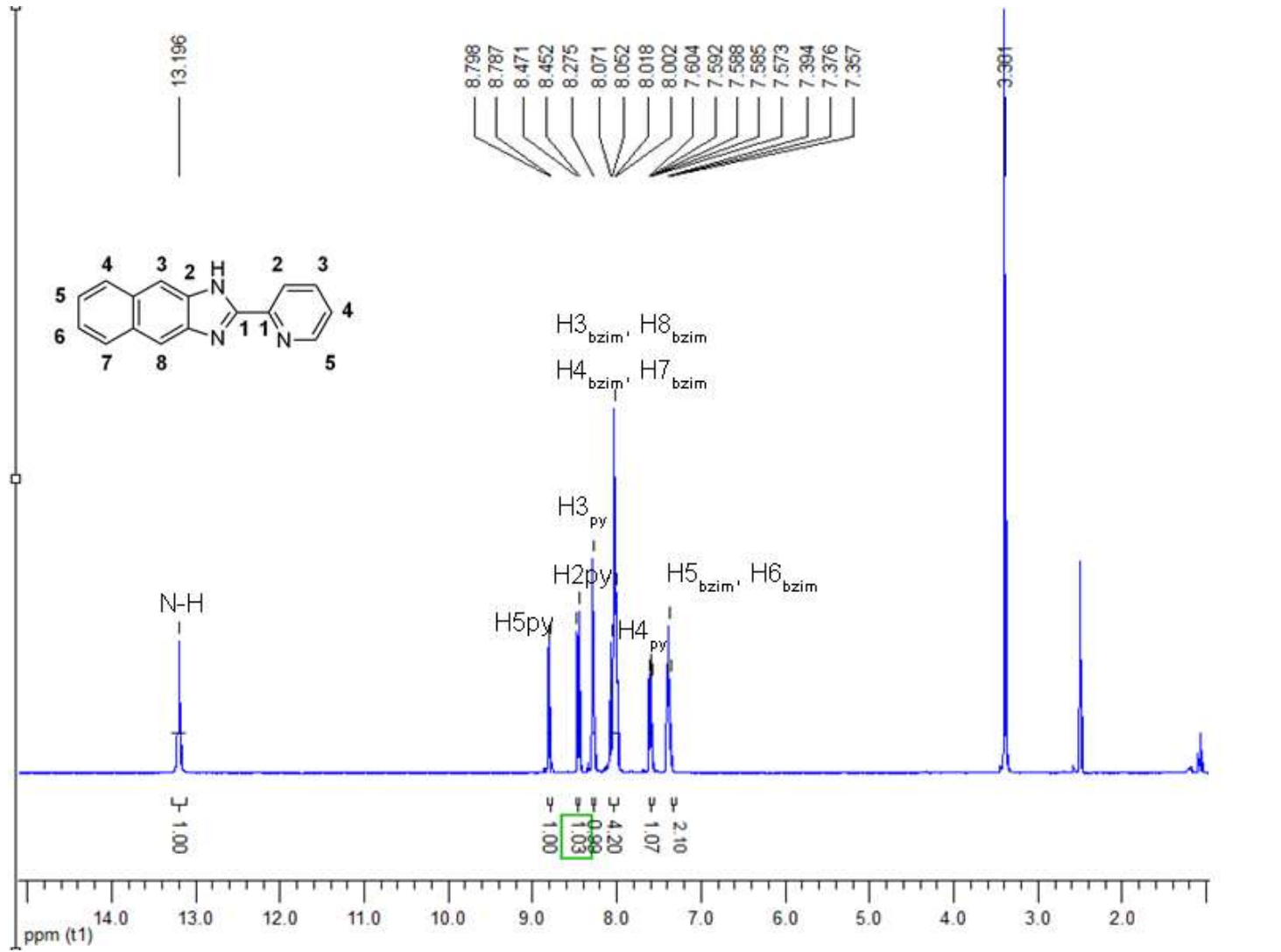
Şekil 4.5 (L2) $^1\text{H-NMR}$ spektrumu

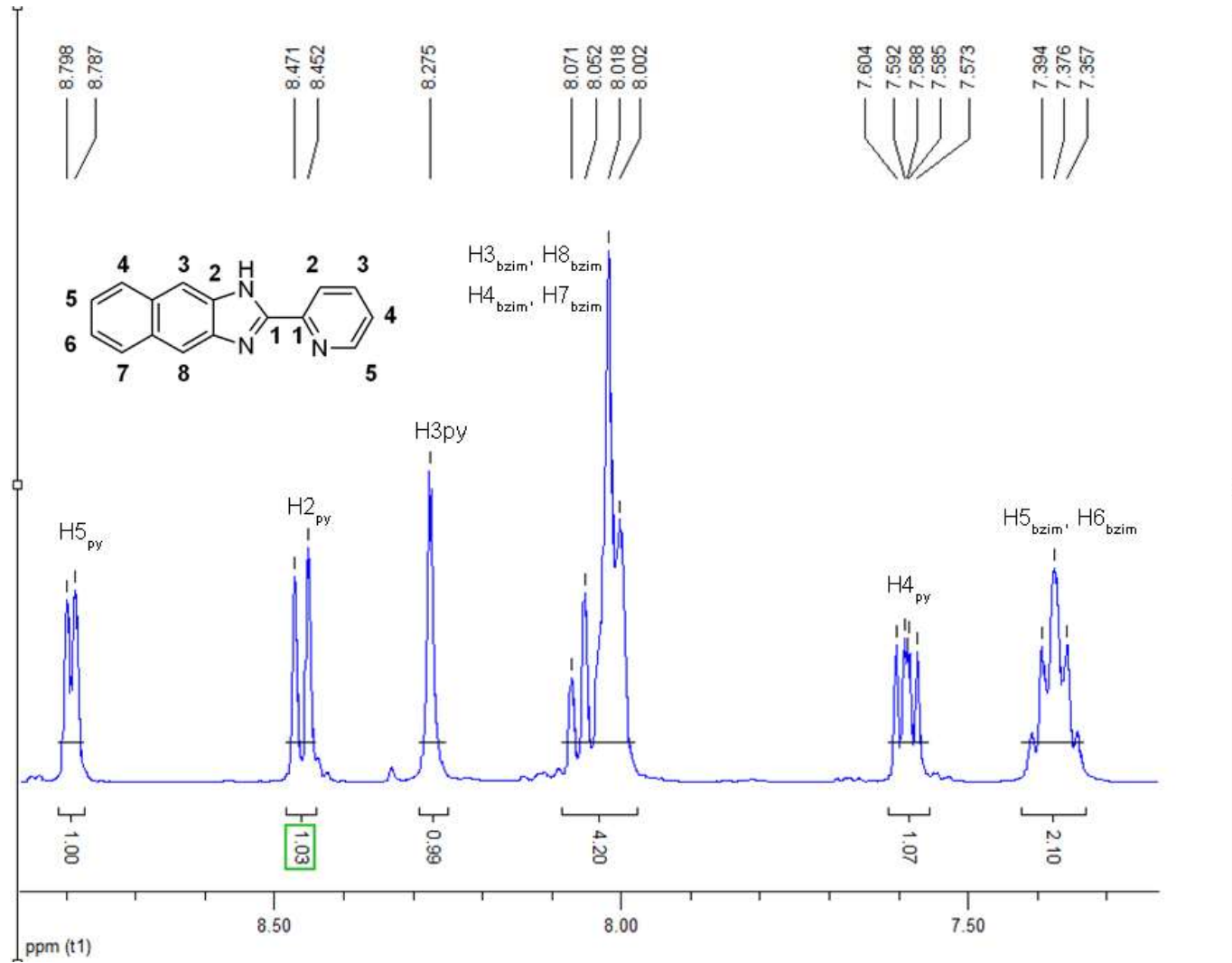


Şekil 4.6 (L2) ¹H-NMR spektrumunda aromatik bölgenin açık gösterimi

5.1.3 2(piridin-2-il)-1H-nafto-benzimidazol (L3)

PPA içerisinde pikolinik asit ile 1,2-diaminonaftalenin azot atmosferinde kondenzasyonu sonucu elde edilmiştir (Addison and Burke 1981). Benzimidazoller için belirleyici olan mavi-yeşil renk bu yapıda da gözlenmiştir (Bahrami et al. 2010). Ayrıca elde edilen yapının erime noktası da literatür verileriyle uyum içindedir (Chen et al. 2006). Elde edilen yapının IR spektrumuna bakıldığında (Şekil B.3) imidazol halkasındaki azot atomuna bağlı olan protondan kaynaklanan gerilme piki 3375 cm^{-1} 'de görülmektedir. Bu pik amin yapısından kaynaklanan bir piktir. Amin yapısına ait bükülme piki 1664 cm^{-1} 'de gözlenmektedir. Bu gözlenen pikler elde edilen yapıdaki amin grubunun varlığını doğrulamaktadır. IR spektrumunda 3050 cm^{-1} 'de gözlenen pik ise aromatik C-H bağının gerilmelerinden kaynaklanmakta ve elde edilen yapının aromatik bir yapı olduğunu göstermektedir. 744 cm^{-1} 'de görülen pik halka dışı gerilmelerden kaynaklanan aromatik C-H pikine aittir (Arslan and Algül 2008). Ayrıca benzimidazol yapısı için spesifik olan C=N imin piki (Arslan and Algül 2008) 1595 cm^{-1} 'de gözlenmektedir. Bu da başlangıç maddesi olan pikolinik asidin 1,2-diaminonaftalen ile reaksiyona girerek imidazol halkasını oluşturduğunu doğrulamaktadır. Aromatik C=C bağına ait gerilme bantları 1449 cm^{-1} 'de görülmektedir ve elde edilmek istenen yapı ile uyum içindedir. Kütle spektrumu incelendiğinde (Şekil A.3) (L3) yapısına ait moleküler iyon piki $m/z\ 246$ 'da görülmektedir. Bu pik istenilen yapıyla tam olarak örtüşmektedir. $m/z\ 268$ 'de görülen pik (L3) + Na yapısından ileri gelmektedir. $m/z\ 514$ 'de görülen pik ise yapının dimer yapıda olduğunu gösteren $2(\text{L3}) + \text{Na}$ yapısına aittir (Sengul et al. 2011). $^1\text{H-NMR}$ spektrumuna (Şekil 4.7) bakıldığında imidazol halkasındaki azot atomuna bağlı proton $13,196\text{ ppm}$ 'de görülmektedir. Bu da elde edilen yapıdaki N-H protonunun varlığını doğrulamaktadır. Piridin halkasındaki 5 numaralı proton elektron çeken imin azotuna en yakın olduğu için proton üzerindeki elektron yoğunluğu azalmış ve aromatik bölgede en düşük alanda dublet olarak rezonansa gelmiştir. 2 numaralı proton da piridindeki imin azotuna ve benimidazol halkasına olan yakınlığı nedeniyle 5 numaralı protondan sonra dublet olarak rezonansa gelmiştir. 3 numaralı protonun imin azotundan ve halkadan etkileşimleri 2 ve 5 numaralı protonlara göre daha düşük olduğu için elektron yoğunluğu daha fazladır ve daha yüksek alanda rezonansa gelmiştir. Benzimidazol halkasındaki 3, 8, 4 ve 7 numaralı protonlar $8,01\text{ ppm}$ 'de multipllet piki vermişlerdir. Piridin halkasındaki 4 numaralı proton ise $7,59\text{ ppm}$ 'de dubletin dubleti olarak rezonansa gelmiştir. En yüksek alanda yine 5, 6 protonları pik vermektedir (Chen et al. 2006). Analiz sonuçları elde edilen yapı ile uyum içindedir.

Şekil 4.7 (L3) $^1\text{H-NMR}$ spektrumu

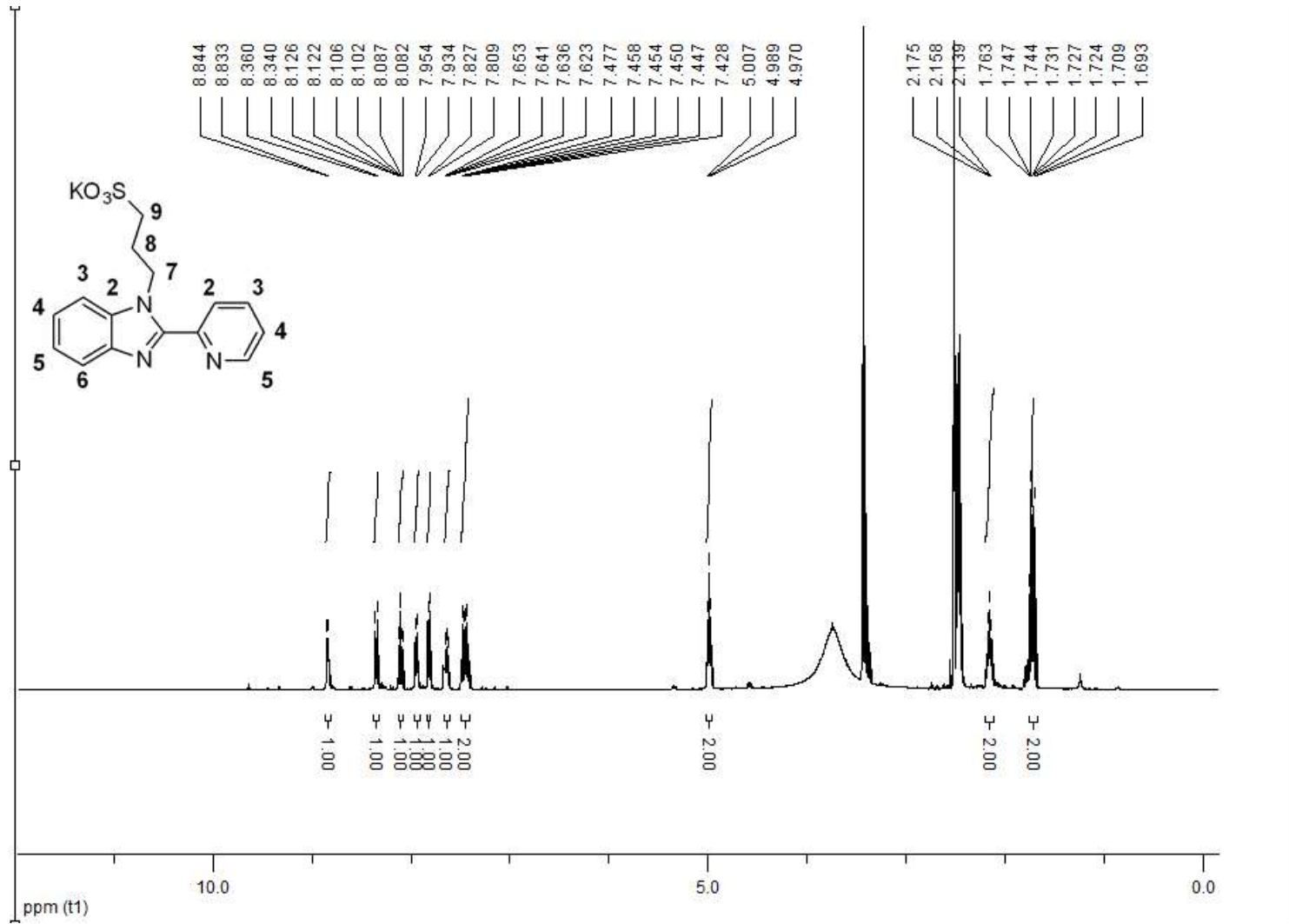


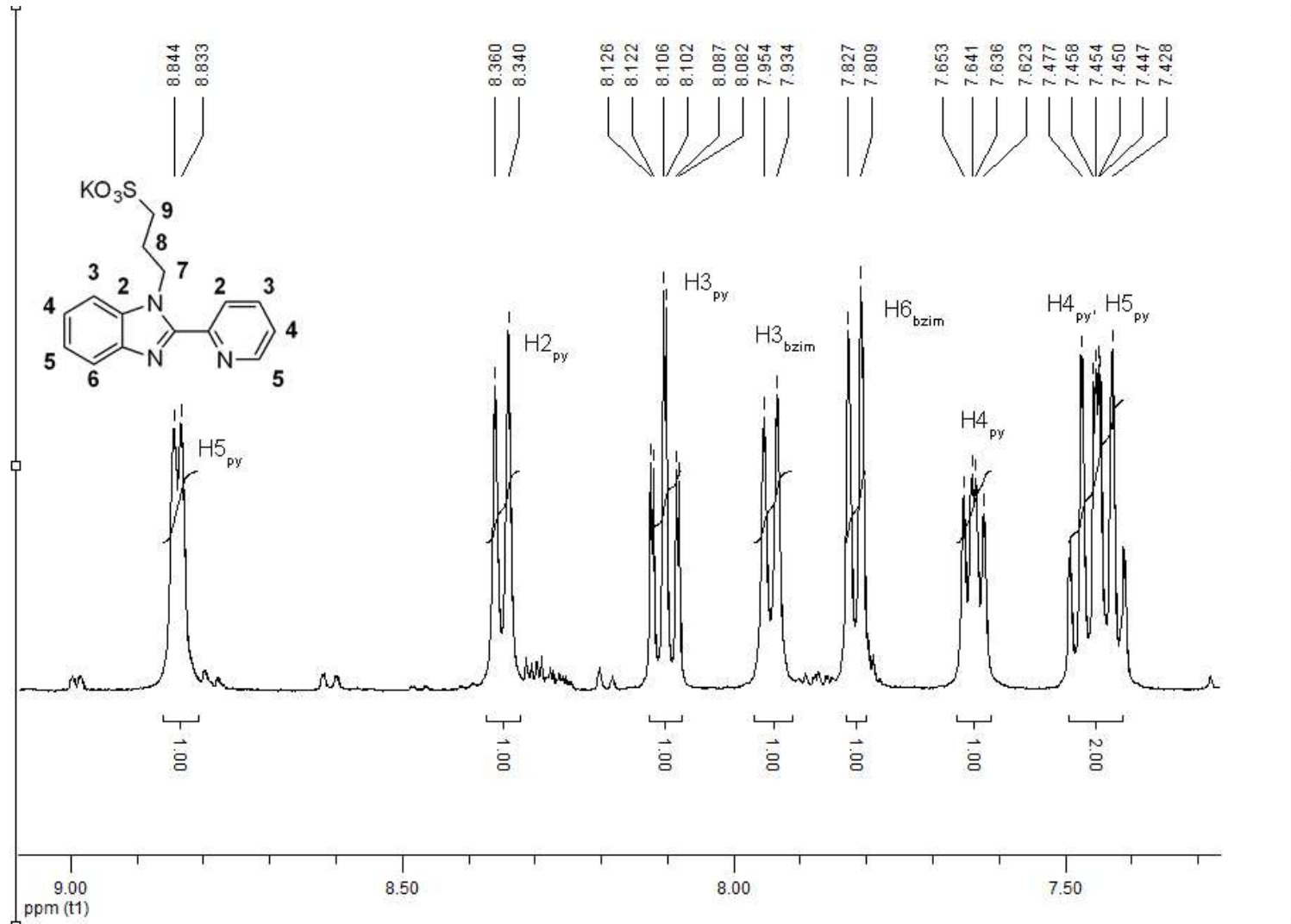
Şekil 4.8 (L^4) $^1\text{H-NMR}$ spektrumunda aromatik bölgenin açık gösterimi

5.1.4 3-(2-(piridin-2-il)-1H-benzimidazol-1-il)propan-1-sülfonat (L4)

(L1), propansultonun reaksiyonunu sonucu (L1) yapısında bulunan imidazoldeki azot atomuna bağlı protonun KOH yardımıyla ayrılarak yerine propansultonun takılması yoluyla benzimidazol türevi sülfü grubu içeren yeni bir yapı elde edilmiştir (Po et al. 2011). Daha sonra aynı reaksiyon mikrodalga sentez cihazı içerisinde tekrarlanmış başlangıçta krem rengi olan türev mikrodalga ile sentezlendikten sonra beyaz olarak elde edilmiştir. Elde edilen ürünün erime noktası 185°C'dir ve başlangıç maddesi olan (L1) yapısının erime noktasından (220 °C) farklıdır. Bu sentezlenen yapının başlangıç maddesinden farklı yeni bir yapı olduğunun ilk göstergesidir. Bunun yanında (L1) yapısı su içinde çözünmemekteyken elde edilen (L4) yapısı içerdiği sülfü grubundan dolayı su içerisinde çözünmektedir. Bu da elde edilen ürünün istenilen yapı olduğu hakkında bilgi vermektedir. IR spektrumuna bakıldığında (Şekil B.4) yapının higroskopik özelliğinden dolayı 3369 cm⁻¹'de H₂O (-OH) piki görülmektedir. Türevlendirme sonrası propansulton yapısı bağlı sahip olduğu oksijenin olduğu noktadan kırılıp düz zincir olarak imidazol halkasındaki azot atomu üzerinden bağlanmıştır (Po et al. 2011). Başlangıçta (L1) yapısının IR spektrumunda gözlenmeyen alifatik C-H gerilmelerinin reaksiyon sonucu (L4) yapısında gözlenmesi propansulton yapısının kırılıp düz zincir şekline dönüştüğünü desteklemektedir. Alifatik C-H gerilmelerinden kaynaklanan pik 2931 cm⁻¹'de görülmektedir. Ayrıca benzimidazol yapısı için spesifik olan imidazol halkasındaki C=N imin yapısından kaynaklanan gerilme pikleri 1593 cm⁻¹'de görülmekte ve yapıdaki benzimidazol yapısının varlığını desteklemektedir. Propansulton yapısındaki S=O gerilme pikleri de 1031 cm⁻¹ ve 1181 cm⁻¹'de görülmekte ve yapıdaki sülfonil gruplarının varlığını desteklemektedir (Güney et al. 2010, Po et al. 2011). Kütle spektrumu (Şekil A.4) incelendiğinde (L4) + Na + H₂O yapısına ait pik m/z 396'da görülmektedir. ¹H-NMR spektrumu incelendiğinde (Şekil 4.9) (L1) yapısında var olan 13,1 ppm'deki singlet oluşan ürünün ¹H-NMR spektrumunda gözlenmemektedir. Bu da bu protonun koptuğunu ve yerine propansultonun bağlandığı hakkında bilgi vermektedir. Piridin halkasındaki 5 numaralı proton imin azotuna olan komşuluğu nedeniyle yapıdaki diğer protonlara göre daha düşük alanda dublet olarak rezonansa gelmiştir. İmin azotu elektron çekici olduğundan 5 konumundaki proton üzerindeki elektron yoğunluğu ve perdelemeye azalmaya neden olmuş bundan dolayı da düşük alanda 8,82 ppm'de rezonansa gelmiştir. 2 numaralı proton imin azotuna ve benzimidazol yapısına olan yakınlığı nedeniyle 5 numaralı protona göre biraz daha yüksek alanda 8,35 ppm'de dublet olarak rezonansa gelmiştir. 3 numaralı proton 2 ve 4 konumundaki protonlara komşu olduğundan 2 proton tarafından yarılmaya uğramış ve dubletin dubleti olarak 8,10 ppm'de pik vermiştir. 4

numaralı proton imin azotundan ve benzimidazol halkasından çok fazla etkilenmediği için üzerindeki yük yoğunluğu fazladır ve 7,64 ppm'de multipler olarak pik vermiştir. Benzimidiazol halkasındaki 3 ve 6 numaralı protonlar dublet olarak 7,94 ppm ve 7,82 ppm'de görülmektedirler. 3 numaralı proton imidazol halkasındaki azot atomuna bağlı $-CH_2$ grubuna daha yakın olduğundan üzerindeki yük yoğunluğu daha azdır ve daha düşük alanda rezonansa gelmiştir. Propansulton yapısı kırılıp düz zincir halini aldığı için 1H -NMR spektrumunda alifatik bölgede 3 adet pik göstermelidir. Bu pikler 4,99 ppm, 2,15 ppm ve 1,74 ppm'de görülmektedirler. Bu değerler literatürdeki verilerle uyum içindedir (Po et al. 2011). 1,74 ppm'de gözlenen 2 protonluk mutipler 8 numaralı protona aittir. İmidazol halkasındaki azotun elektron çekici özelliğinden dolayı bağlı olan gruptaki protonlar üzerindeki yük yoğunluğu çok az olduğundan en düşük alanda rezonansa gelmişlerdir. atomuna bağlı $-CH_2$ grubu 4,93 ppm'de triplet olarak rezonansa gelmiştir. 2,23 ppm'de görülen pik ise sülfonil grubuna bağlı $-CH_2$ protonlarından kaynaklanmaktadır. Sülfonil grubunda meydana gelen rezonansın etkisi ve bu protonlar üzerindeki yük yoğunluğu azalmış ve daha düşük alanda rezonansa gelmişlerdir. Yapılan spektroskopik analizler literatür verileriyle örtüşmektedir ve elde edilen yapıyı doğrulamaktadır (Po et al. 2011).

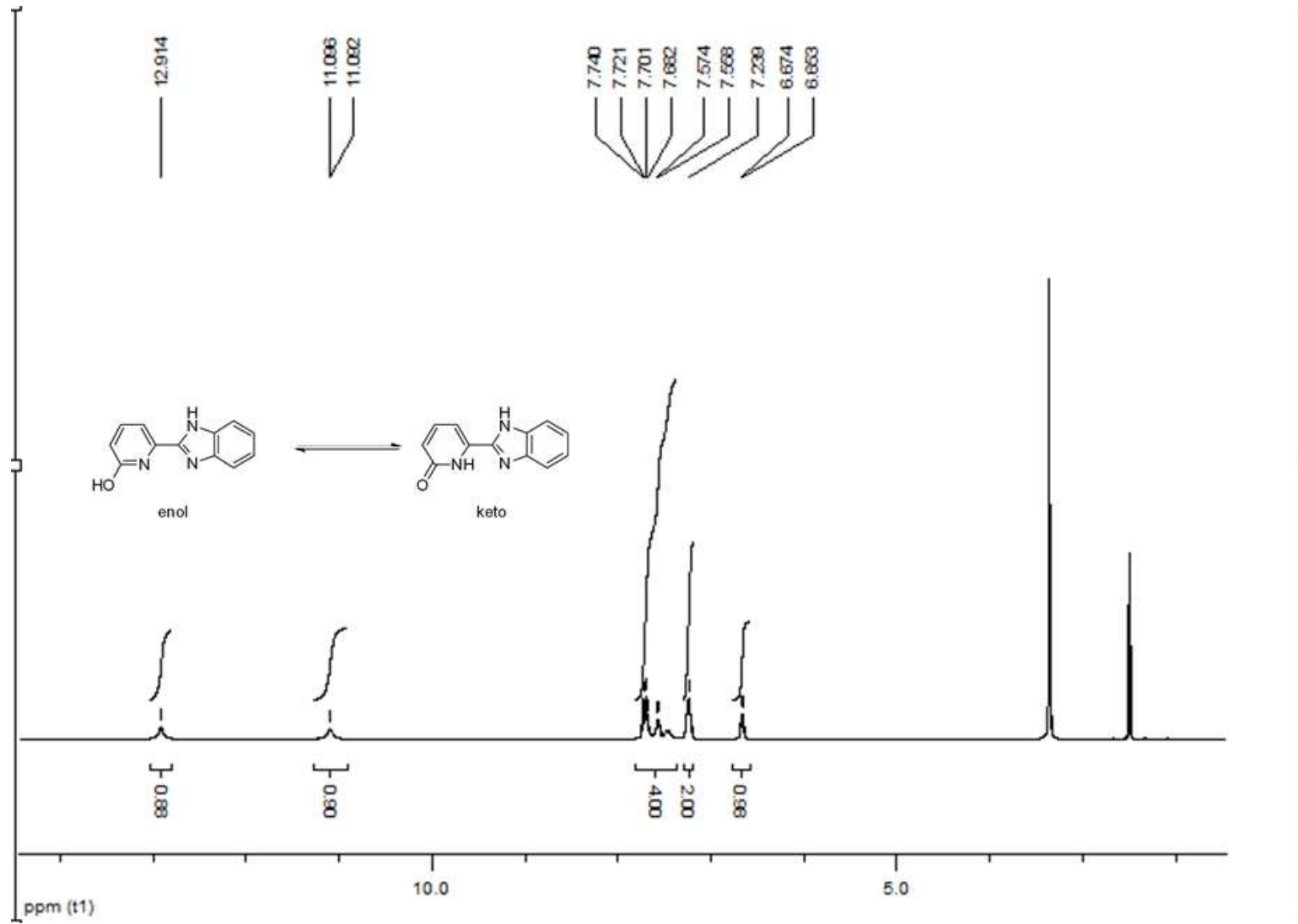
Şekil 4.9 (**L4**) $^1\text{H-NMR}$ spektrumu

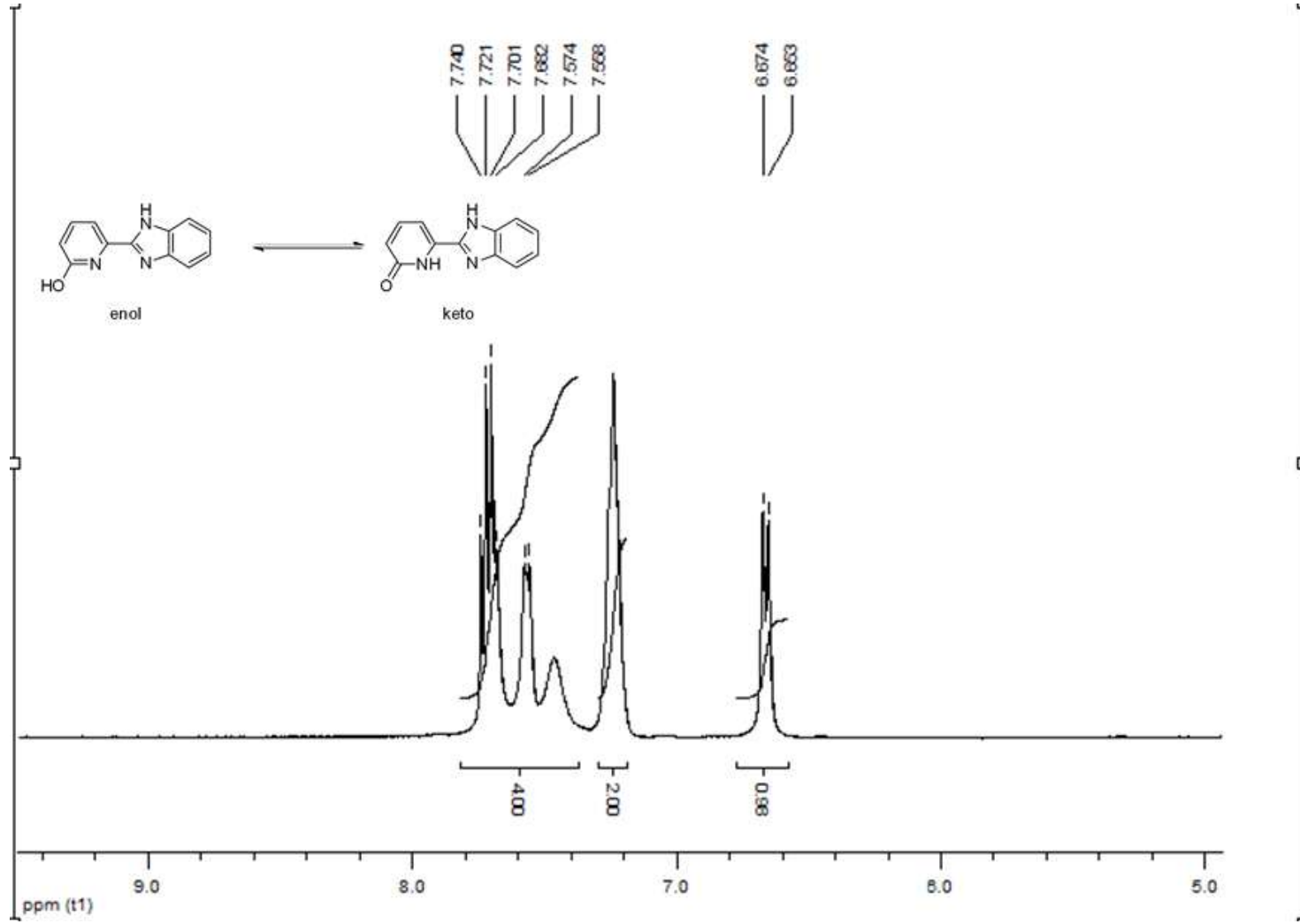


Şekil 4.10 (L4) $^1\text{H-NMR}$ spektrumunda aromatik bölgenin açık gösterimi

5.1.5 6-(1H-benzimidazol-2-il)piridin-2(1H)-on (L5)

İlk olarak reaksiyon PPA içinde 6-hidroksipikolinik asit ile 1,2-fenilendiaminin kondenzasyonu sonucu gerçekleştirilmiştir (Addison and Burke 1981). Daha sonra aynı yapı mikrodalga sentez cihazı ile fosforik asit içerisinde gerçekleştirilmiştir. Daha az viskoz olmasından dolayı fosforik asit tercih edilmiştir. Reaksiyon sonucu (**L5**) kristal halinde elde edilmiştir. Mikrodalga sentezi ile 1 saatlik süre içerisinde daha yüksek verimle aynı yapı sentezlenmiştir. Bu ligand sistemi tautomerizmden gösterdiklerinden laktam (2-piridon) ya da laktim (2-hidroksipiridin) formunda bulunabildiklerinden dolayı farklı bağlanma özelliklerine sahiptirler. Ayrıca 2-piridon türevleri N-H ve C=O gruplarından dolayı katı fazda hidrojen bağı yapabilmektedirler (Sengul et al. 2011). Reaksiyonun oluşum aşamasında başlangıçta krem rengi olan reaksiyon ortamı ilerleyen sürelerde mavi-yeşil rengi alarak reaksiyonun gerçekleştiğine dair ilk izlenimi vermektedir (Bahrami et al. 2010). IR spektrumuna bakıldığında (Şekil B.5) imidazol halkasındaki azot atomuna bağlı protondan kaynaklanan N-H gerilme piki 3233 cm^{-1} 'de görülmektedir (Szyc et al. 2010). 3046 cm^{-1} 'de gözlenen pik aromatik C-H bağından kaynaklanan gerilme pikidir. 738 cm^{-1} 'de gözlenen pikler ise aromatik C-H bağından kaynaklanan halka dışı gerilmelere ait piktir (Arslan and Algül 2008). Bu pikler elde edilen yapının aromatik bir yapı olduğunu desteklemektedir. 1661 cm^{-1} 'de gözlenen pik ise piridon yapısına ait karbonil pikidir (Szyc et al. 2010). Bu da yapının laktam (keto) formunda olduğunu göstermektedir. Benzimidazoller için spesifik olan C=N imin piki (Arslan and Algül 2008) 1590 cm^{-1} 'de görülmektedir. Bu da asit yapısı ile diamin yapısının reaksiyona girmesi sonucu halka kapanması ile imidazol yapısının oluştuğunun göstergesidir. Kütle spektrumuna bakıldığında (Şekil A.5) (**L5**) yapısına ait moleküler iyon piki $m/z\ 211$ 'de görülmektedir. $m/z\ 234$ 'te görülen pik (**L5**) + Na yapısından kaynaklanmaktadır. Kütle spektrumunda $m/z\ 445$ 'te görülen pik ise 2 (**L5**) + Na yapısına aittir. Bu da yapının dimer yapıda olduğunu göstergesidir (Sengul et al. 2011). $^1\text{H-NMR}$ spektrumuna bakıldığında (Şekil 4.11) $12,93\text{ ppm}$ 'de görülen tek protonluk singlet N-H protonundan kaynaklanmaktadır. $11,11\text{ ppm}$ 'de görülen singlet ise O-H protonuna ait piktir. Bu pikler elde edilen yapının tautomerik bir yapıya sahip olduğunu göstermektedir (Szyc et al. 2010, Sengul et al. 2011). Analiz sonucu aromatik bölgede görülen proton sayısı istenilen yapıdaki proton sayısı ile tam olarak örtüşmektedir ve yapıyı doğrulamaktadır.

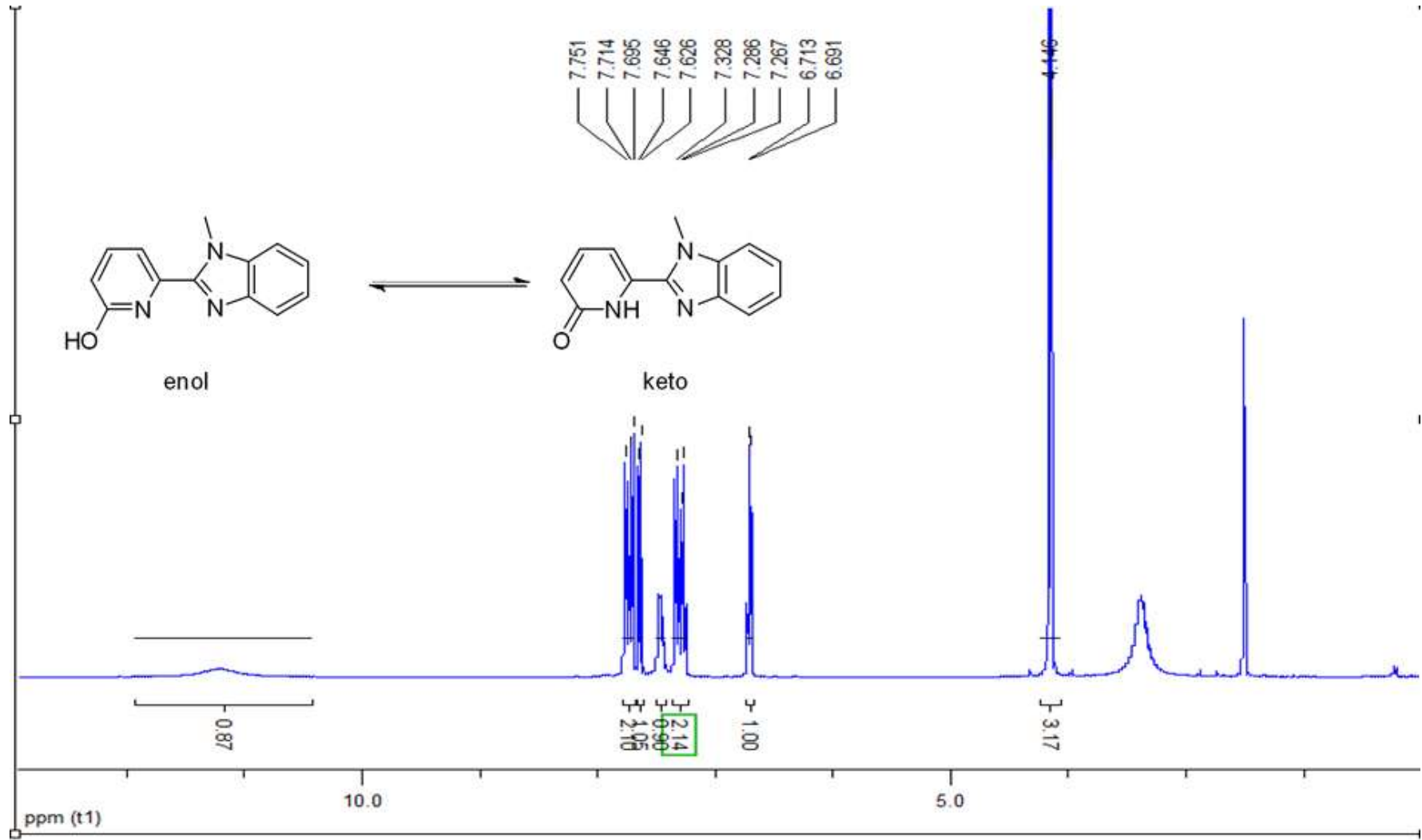
Şekil 4.11 (L5) $^1\text{H-NMR}$ spektrumu

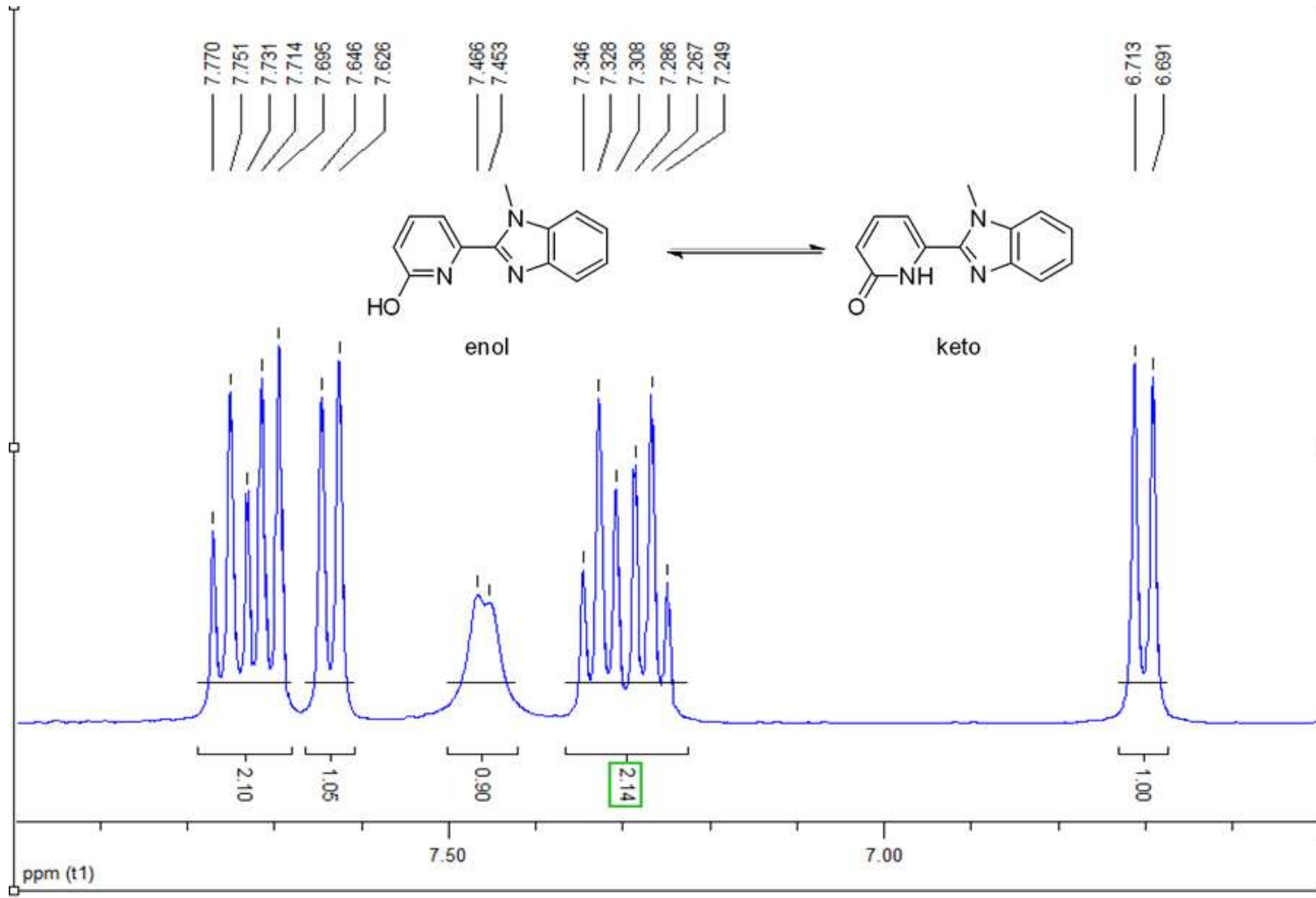


Şekil 4.12 (**L5**) $^1\text{H-NMR}$ spektrumunda aromatik bölgenin açık gösterimi

5.1.6 6-(1-metilbenzimidazol-2-il)piridin-2(1H)-on (L6)

Reaksiyon en çok kullanılan yöntem olan PPA içinde 6-hidroksipikolinik asit ile *N*-metil-1,2-fenilendiaminin kondenzasyonu sonucu gerçekleştirilmiştir (Addison et al. 1983). Reaktifler reaksiyon balonunda karıştırıldığı anda renk kırmızı iken reaksiyon ilerledikçe mavi-yeşil rengi almıştır. Bu da reaksiyonun gerçekleştiğine dair ilk izlenimi vermektedir (Bahrami et al. 2010). Elde edilen yapının IR spektrumuna bakıldığında (Şekil B.6) bağlanmış olan metilli amin türevinden kaynaklanan alifatik C-H gerilme pikleri 2916 cm^{-1} 'de görülmektedir. Görülen bu metil piki reaksiyonun oluştuğu, halka kapanmasıyla imidazol yapısının oluştuğunu ve imidazol yapısındaki azot atomunda da metil grubunun varlığını işaret etmektedir. 737 cm^{-1} 'de görülen pik halka dışı gerilmelerden kaynaklanan aromatik C-H pikine aittir (Arslan and Algül 2008). Benzimidazoller için spesifik olan C=N imin piki (Arslan and Algül 2008) 1585 cm^{-1} 'de görülmektedir. Bu pik de asit yapısı ile diamin yapısının reaksiyonu sonucu halka kapanmasıyla imidazol yapısının oluştuğunu işaret etmektedir. 1651 cm^{-1} 'de gözlenen karbonil piki de tautomerizm gösteren yapının keto formunu göstermektedir (Szyc et al. 2010). Kütle spektrumuna bakıldığında (Şekil A.6) m/z 248'de görülen pik (L6) + Na yapısına ait piktir. m/z 473 piki ise 2 (L6) + Na yapısına ait piktir ve yapının dimer halinde bulunduğunu göstermektedir (Sengul et al. 2011). $^1\text{H-NMR}$ spektrumunda (Şekil 4.13) 11,23 ppm'de görülen geniş pik O-H protonundan kaynaklanmaktadır. Aromatik bölgede görülen 7 proton elde edilmek istenen yapıdaki proton sayısı ile tam olarak örtüşmektedir. Ayrıca 4,14 ppm'de görülen 3 protonluk singlet piki de imidazol halkasındaki azot atomuna bağlı metil grubundan kaynaklanmaktadır ve yapıyı doğrulamaktadır.

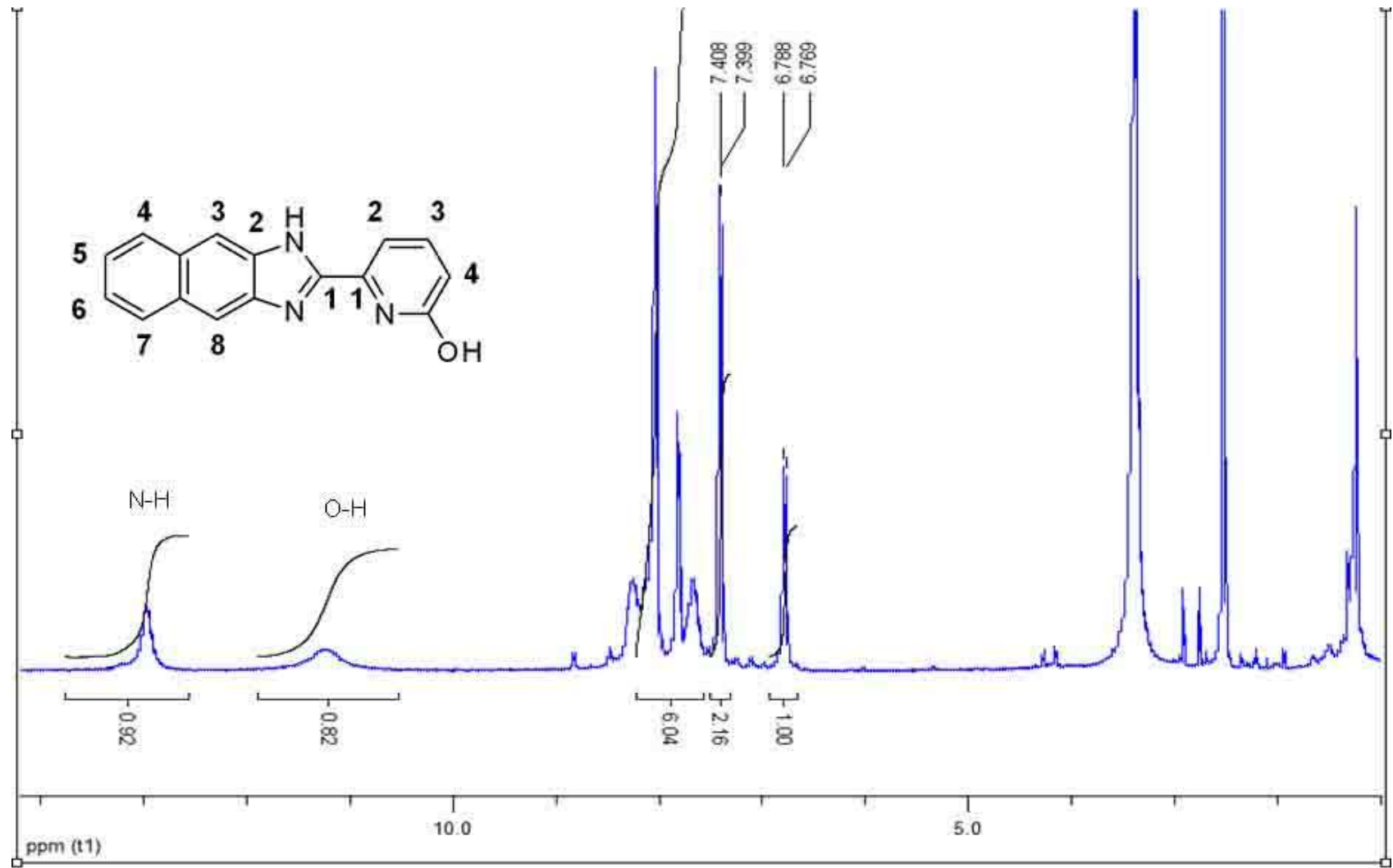
Şekil 4.13 (**L6**) $^1\text{H-NMR}$ spektrumu



Şekil 4.14 (L6) ¹H-NMR spektrumunda aromatik bölgenin açık gösterimi

5.1.7 6-(naftol-2,3-benzimidazol-2-il)piridin-2(1H)-on (L7)

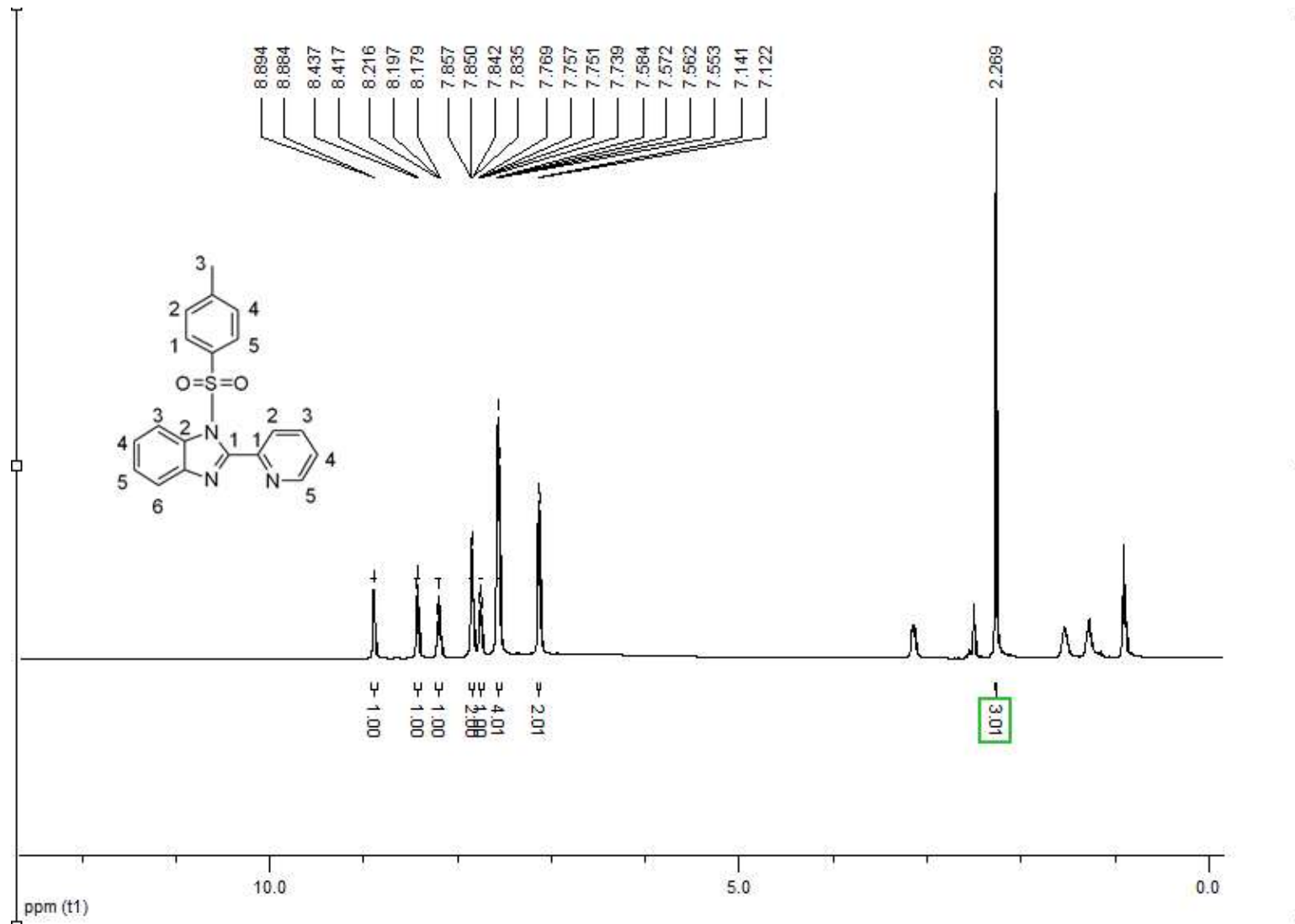
6-hidroksipikolinik asit ile 2,3-diaminonaftalenin PPA içindeki kondenzasyonu sonucu elde edilmiştir (Addison and Burke 1981). Reaktifler eklendikten sonra reaksiyon balonundaki renk krem rengi iken reaksiyon devam ettikçe renk mavi-yeşil olmuştur. Bu renk de benzimidazollerin oluşum esnasında gözlenen renktir ve istenilen reaksiyonun gerçekleştiğine dair bilgi vermektedir (Bahrami et al. 2010). IR spektrumuna bakıldığında (Şekil B.7) N-H gerilmesine ait pik 3646 cm^{-1} 'de görülmektedir ve yapıdaki amin grubunun varlığı hakkında bilgi vermektedir. 3054 cm^{-1} 'de gözlenen pik aromatik C-H gerilmelerinden kaynaklanmaktadır. 719 cm^{-1} 'de gözlenen pik halka dışı gerilmelerden kaynaklanan aromatik C-H bağına ait piktir (Arslan and Algül 2008). İmidazol yapısındaki imin pikine ait gerilme pik 1615 cm^{-1} 'de görülmekte ve istenilen reaksiyonun gerçekleştiğini desteklemektedir (Arslan and Algül 2008). 1654 cm^{-1} 'de görülen pik karbonil grubuna aittir ve yapının keto formunda olduğu hakkında bilgi vermektedir. Kütle spektrumuna bakıldığında m/z 262 de görülen pik (L7) yapısına ait piktir. m/z 526 piki ise yapının dimer formda olduğunu göstermektedir (Sengul et al. 2011). $^1\text{H-NMR}$ spektrumuna (Şekil 4.15) bakıldığında $12,96\text{ ppm}$ 'de gözlenen pik N-H protonudur. $11,22\text{ ppm}$ 'de gözlenen pik ise O-H protonuna aittir. Bu pikler yapının tautomerik yapıda olduğunu göstermektedir. Aromatik bölgede gözlenen 9 proton elde edilmek istenen yapıdaki proton sayısı ile uyumludur.



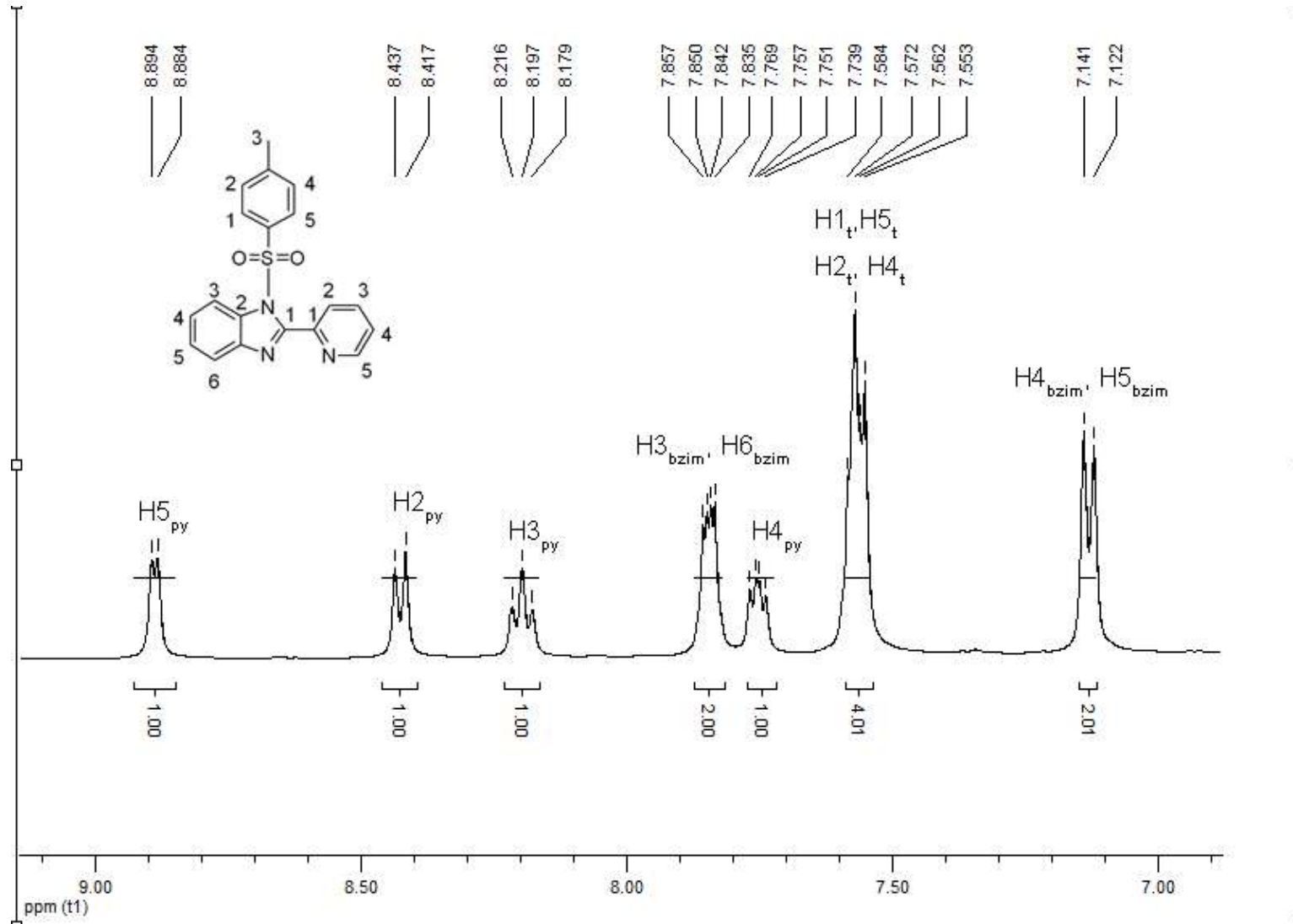
Şekil 4.15 (L7) $^1\text{H-NMR}$ spektrumu

5.1.8 2-(piridin-2-il)-1-p-toluensülfonil-1H-benzimidazol (L8)

(L1) ligandı KOH ve Bu₄NBr DMSO / H₂O karışımında reaksiyona sokularak reaksiyon gerçekleştirilmiştir (Po et al. 2011). Elde edilen (L8) yapısının erime noktası başlangıç maddesi olan (L1)'in erime noktasından farklı olduğundan başlangıçta farklı bir yapı oluştuğu hakkında bilgi vermektedir. (L8)'in sarı rengi (L1)'in renginden farklıdır. IR spektrumuna bakıldığında (Şekil B.8) 3059 cm⁻¹'de görülen pik aromatik C-H bağı gerilmelerinden kaynaklanmaktadır. Bunun yanında 748 cm⁻¹'de görülen pik de halka dışı gerilmelerden kaynaklanan aromatik C-H bağına ait piktir (Arslan and Algül 2008). *P*-toluen yapısındaki metil grubundan kaynaklanan gerilme pik 2927 cm⁻¹'de görülmektedir (Sengul et al. 2011). Benzimidazol için spesifik olan imin piki 1596 cm⁻¹'de görülmektedir (Arslan and Algül 2008). 1171 cm⁻¹, 1122 cm⁻¹ ve 1033 cm⁻¹'de görülen pikler ise S=O bağından kaynaklanan gerilme pikleridir ve elde edilen datalar literatür verileriyle uyum içindedir (Guney et al. 2010, Po et al. 2011). Kütle spektrumuna bakıldığında elde edilen yapıya ait moleküler iyon piki m/z 349'da görülmektedir ve elde edilmek istenen yapının molekül ağırlığı ile örtüşmektedir. ¹H-NMR spektrumuna bakıldığında (Şekil 4.16) 2,28 ppm'de görülen pik *p*-toluen yapısındaki metil grubunun protonlarından ileri gelmektedir. 8,89 ppm'de görülen pik piridin halkasındaki 5 numaralı protona aittir. Bu proton elektron çekici imin azotundan dolayı üzerindeki yük yoğunluğu azalmış ve aromatik bölgede en düşük alanda dublet olarak rezonansa gelmiştir. 8,43 ppm'de görülen dublet piki piridin halkasındaki 2 numaralı protona aittir. Bu proton da elektron çekici imin azotuna ve benzimidazol halkasına olan yakınlığı sebebiyle düşük alanda rezonansa gelmiştir. *P*-toluen yapısındaki 4 proton 7,57'de multipler olarak rezonansa gelmiştir. Benzimidazol halkasındaki 3 ve 6 numaralı protonlar imidazol halkasındaki rezonanstan dolayı daha yüksek alanda 7,85 ppm'de dublet olarak rezonansa gelmiştir. Spektrumda görüle proton sayısı elde edilmek istenen yapıdaki proton sayısı ile uyum içindedir.

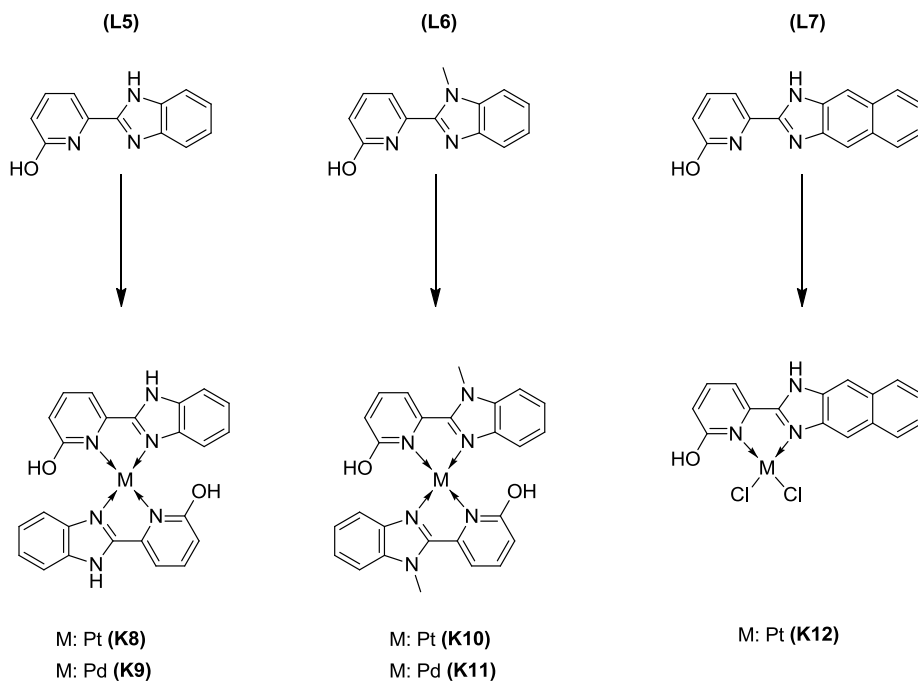
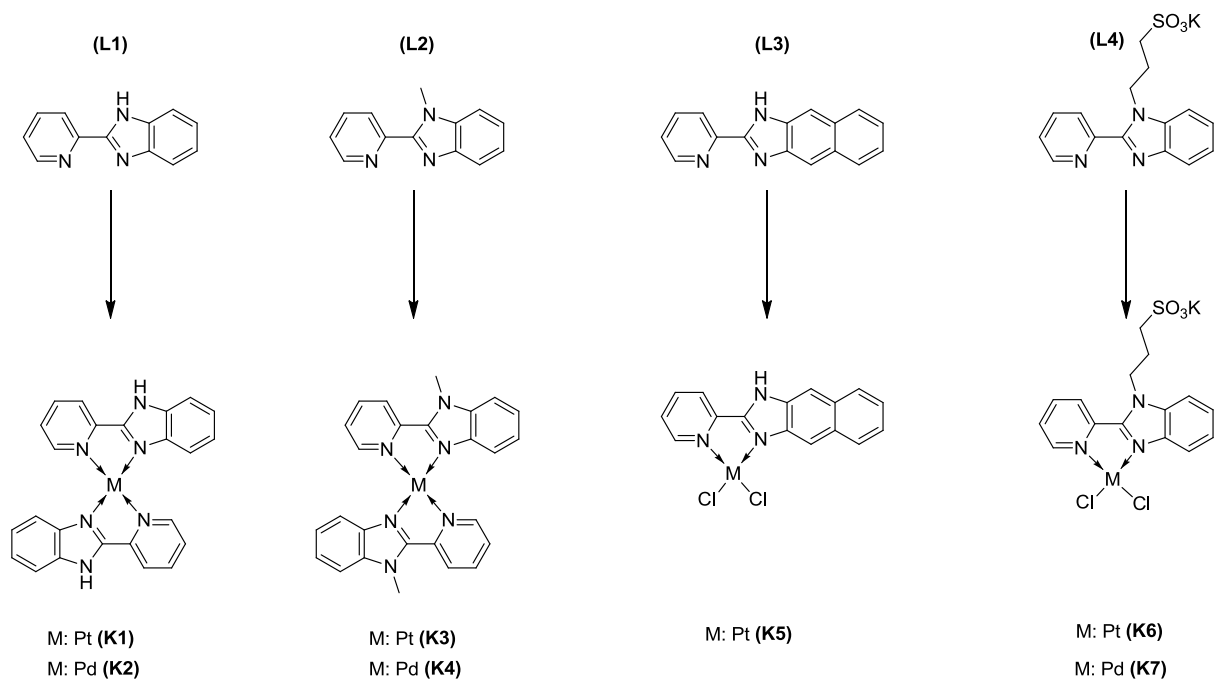


Şekil 4.16 (**L8**) ¹H-NMR spektrumu



Şekil 4.17 (L8) $^1\text{H-NMR}$ spektrumunda aromatik bölgenin açık gösterimi

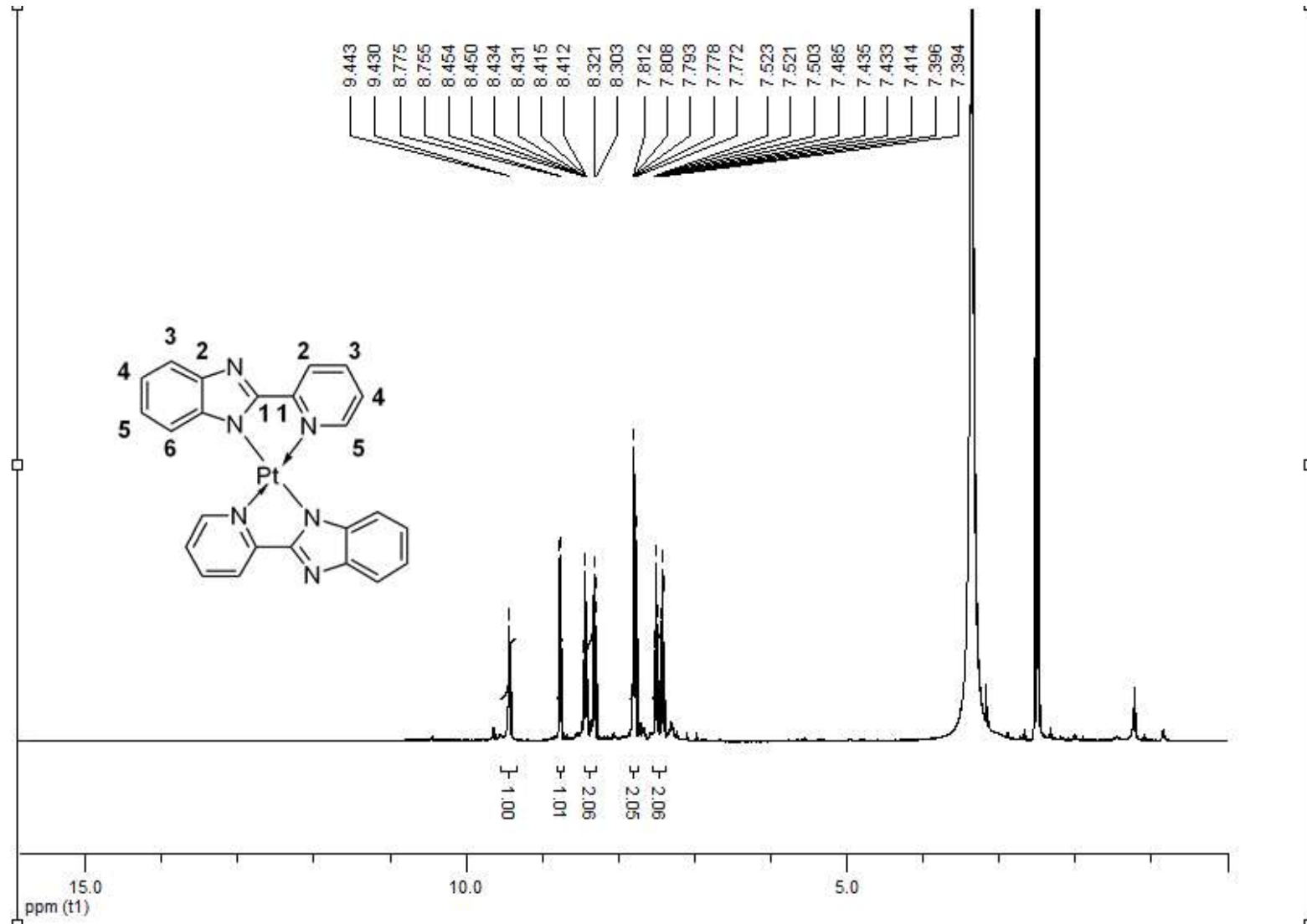
4.2 METAL KOMPLEKSLERİ

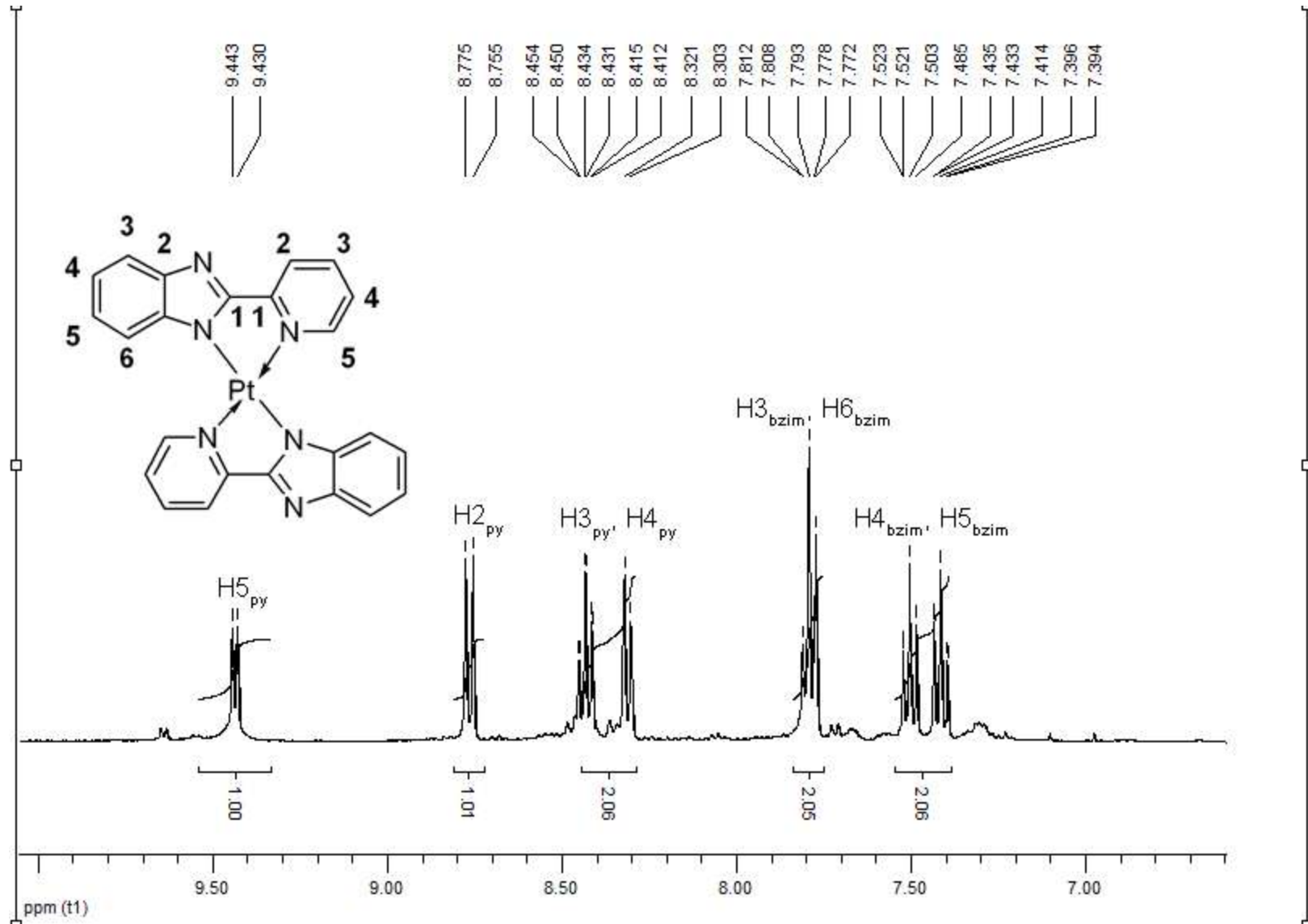


Şekil 4.18 Komplekslerin genel sentez şeması.

5.2.1 bis(2-(piridin-2-il)-NH-benzimidazol-Platin(II) Kompleksi (K1)

Elde edilen kompleksin rengi sarıdır ve bu renk elde edilen yapının (**L1**) yapısından farklı bir yapı olduğunu göstermektedir. IR spektrumuna bakıldığında (Şekil B.9) (**L1**) yapısındaki C=N piki rezonans göstermektedir ve metal ile etkileşim sonucu yük yoğunluğu azalmaktadır. Bundan dolayı C=N bağına ait gerilme piki 1614 cm^{-1} 'de gözlenmektedir (Gümüş et al. 2003). Ayrıca (**L1**)'de 3057 cm^{-1} 'de gözlenen aromatik C-H gerilme piki 3110 cm^{-1} ve 3165 cm^{-1} 'de gözlenmektedir. Bu da liganda metalin koordine olduğunu ve moleküldeki elektron yoğunluğunun azalmış olduğunu göstergesidir (Coban et al. 2013). Azalan elektron yoğunluğundan dolayı pikler yüksek alana doğru bir kayma göstermişlerdir (Casas et al. 2005b, Cui et al. 2013). Yapıdaki C=C bağına ait pikler de 1497 cm^{-1} ve 1462 cm^{-1} 'de görülmektedirler. Bu pikler liganddaki C=C piklerine oranlar yukarı alana kayma göstermişlerdir. IR spektrumunda N-H bağına ait gerilme bandına ait pik görülmemektedir. Bu da imidazol halkasındaki azota bağlı protonun ayrıldığını ve bu azot üzerinden metale koordine olduğu hakkında bilgi vermektedir. (**K1**) yapısına ait kütle spektrumuna bakıldığında (Şekil A.9) yapıya ait moleküler iyon piki m/z 584 de görülmektedir ve yapıyı doğrulamaktadır. (**K1**) + H_2O yapısına ait moleküler iyon piki de m/z 619'da görülmektedir. Spektrumda m/z 196 da görülen pik (**L1**) yapısına aittir ve elde edilmek istenilen yapı ile uyum içindedir. $^1\text{H-NMR}$ spektrumuna bakıldığında (Şekil 4.19) imidazol halkasındaki azot atomuna bağlı proton kopup bu azot üzerinden metale koordine olduğu için spektrumda N-H protonuna ait pik gözlenmemektedir. Ligand metale koordine olduğu için ligand üzerindeki elektron yoğunluğu azalmış ve protonlar düşük alana doğru kayma göstermişlerdir (Haneda et al. 2007). En çok kayma *o* ve *p* konumundaki protonlardadır (Coban et al. 2013). Piridindeki azot atomuna komşu olan 5 numaralı proton imin azotunun elektron çekici özelliğinden ve ligandın metal ile koordinasyonu sonucu elektron yoğunluğunda azalma olmuş ve aromatik bölgede en düşük alanda dublet olarak rezonansa gelmiştir. 2 numaralı proton imin azotuna olan yakınlığı ve benzimidazol halkasına olan komşuluğu nedeniyle düşük alanda dublet olarak rezonansa gelmiştir. Elde edilen kompleksin çözünürlüğü az olduğu için yarılmalara tam olarak gözlenememiştir. Aromatik bölgede görülen proton sayısı elde edilmek istenilen yapıdaki proton sayısı ile örtüşmektedir.

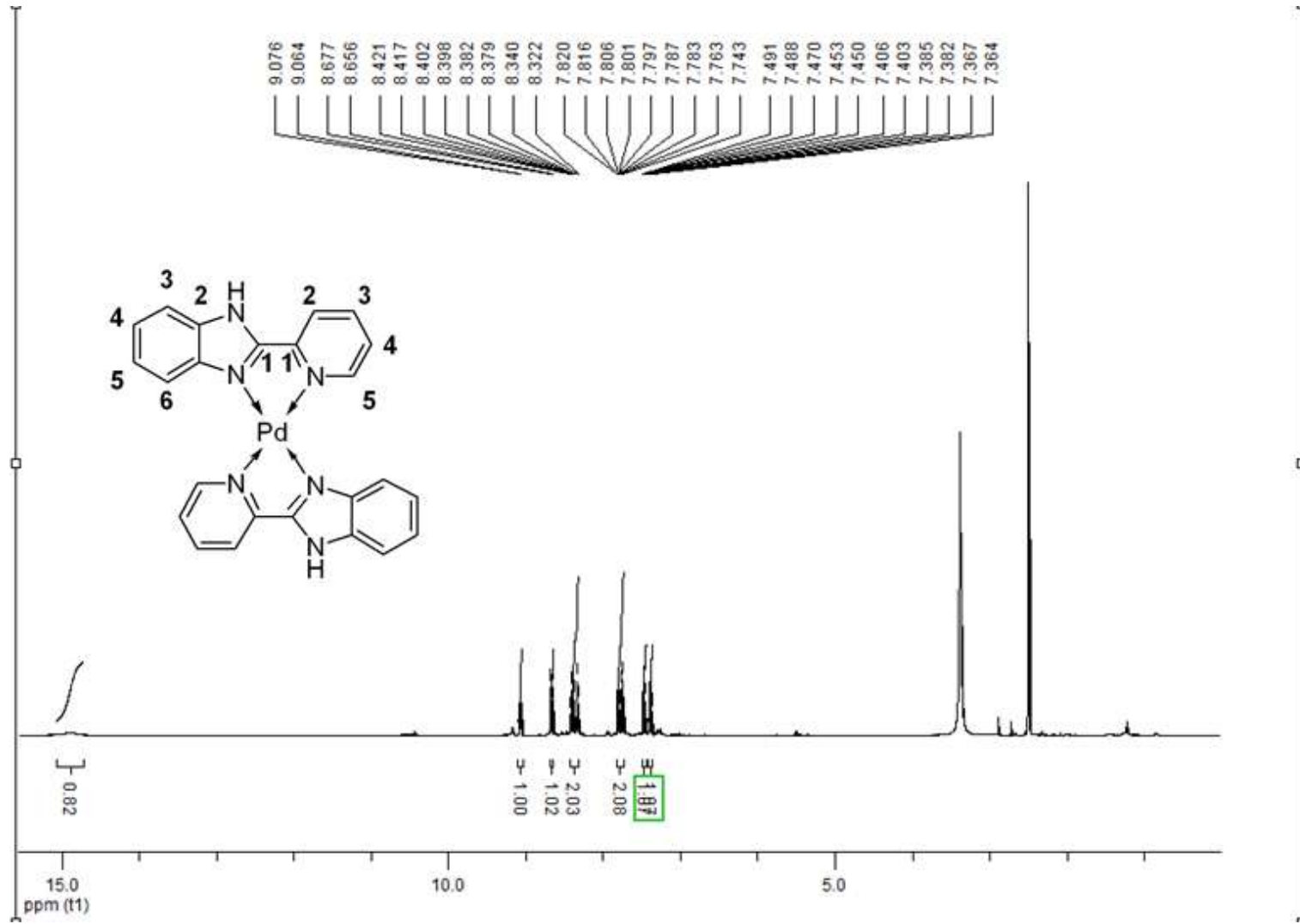
Şekil 4.19 (K^1) $^1\text{H-NMR}$ spektrumu

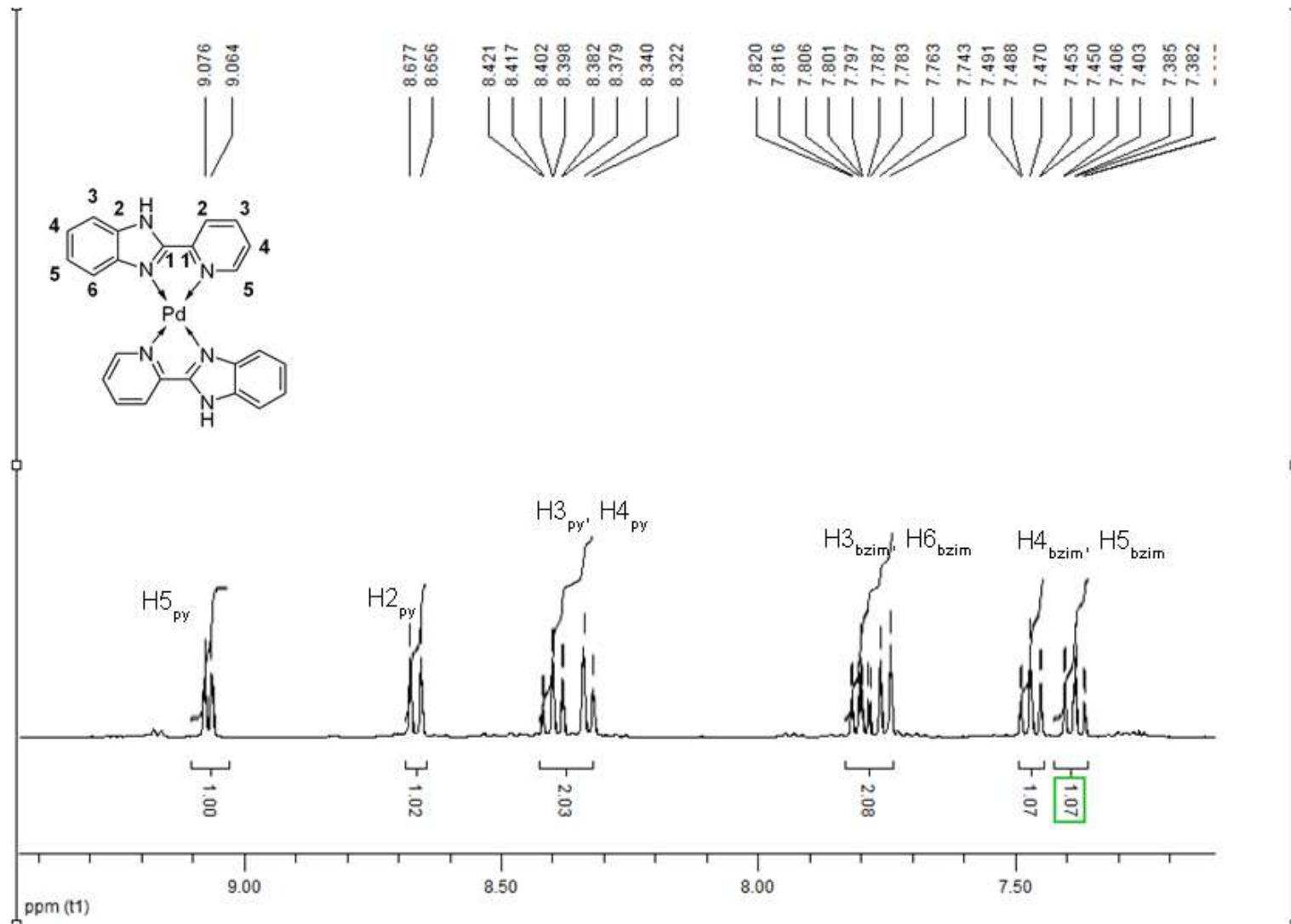


Şekil 4.20 (K^1) ^1H NMR aromatik bölge spektrumu

5.2.2 bis(2-(piridin-2-il)-NH-benzimidazol-Paladyum(II) Kompleksi (K2)

Elde edilen kompleks yapının IR spektrumuna baktığımızda (Şekil B.10) imidazol halkasındaki C=N piki metal ile etkileşim sonucu yük yoğunluğu azalmakta bundan dolayı da IR spektrumunda 1606 cm^{-1} 'e yüksek alana kayma göstermektedir (Nordquest et al. 1976, Gümüş et al. 2003, He et al. 2004, Coban et al. 2013). 1440 cm^{-1} ve 1400 cm^{-1} 'de görülen (L1) yapısına ait C=C gerilme pikleri de metal ile bağlanma sonucu 1460 cm^{-1} ile 1440 cm^{-1} 'e yani yüksek alana doğru kaymıştır. IR spektrumunda imidazol halkasındaki azota bağlı olan N-H protonu spektrumda görülmemektedir. Bu da olası molekül içi hidrojen bağlarından kaynaklanmaktadır (Gümüş et al. 2003). Ayrıca (L1) yapısında 3057 cm^{-1} 'de gözlenen aromatik C-H gerilmesine ait pik de metal ile bağlanma sonrasında 3100 cm^{-1} 'e kaymıştır. Kütle spektrumuna bakıldığında (Şekil A.10) yapıya ait moleküler iyon piki m/z 591'de görülmektedir. (L1) yapısına ait moleküler iyon piki ise m/z 196'da görülmektedir ve elde edilen yapı ile uyum içindedir. $^1\text{H-NMR}$ spektrumuna bakıldığında (Şekil 4.20) $14,90\text{ ppm}$ 'de imidazol halkasındaki azot atomuna bağlı N-H protonu görülmektedir. Bu da metal ile olan koordinasyonun imidazol halkasındaki imin azotu üzerinden olduğunu, oluşan kompleksin katyonik bir kompleks olduğunu işaret etmektedir. (L1) yapısında $13,1\text{ ppm}$ 'de görülen N-H protonuna ait singlet pik metal ile bağlandıktan sonra $14,87\text{ ppm}$ 'e kaymıştır. Gözlenen bu düşük alana kayma N-H protonu üzerindeki elektron yoğunluğunun azaldığını bu yüzden de düşük alana kaydığını göstermektedir (Haneda et al. 2007). Ayrıca piridin halkasındaki 5 numaralı proton (L1)'e ait spektrumda $8,73\text{ ppm}$ 'de gözlenmişken metal ile bağlanma sonrası bu proton da daha düşük alana $9,00\text{ ppm}$ 'e kaymıştır. Ligand metale koordine olduğu için ligand üzerindeki elektron yoğunluğu azalmış ve protonlar düşük alana doğru kayma göstermişlerdir (Haneda et al. 2007). En çok kayma *o* ve *p* konumundaki protonlardadır (Coban et al. 2013). Kompleks yapının çözünürlüğü az olduğu için yarılmalara çok net görülmemektedir. Analiz sonucu gözlenen proton sayısı elde edilmek istenen yapıdaki proton sayısı ile örtüşmektedir ve yapıyı doğrulamaktadır.

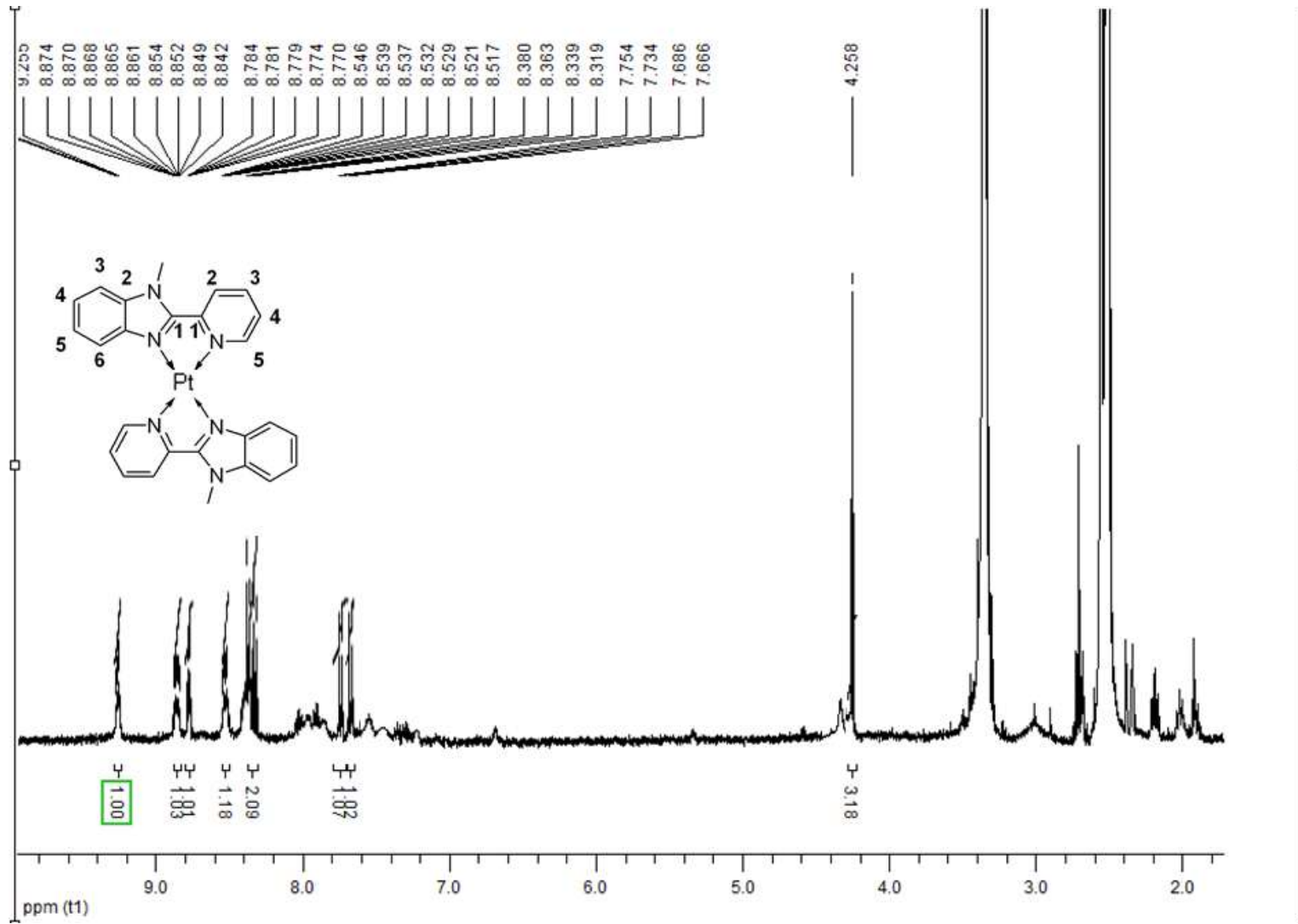
Şekil 4.21 (**K2**) $^1\text{H-NMR}$ spektrumu

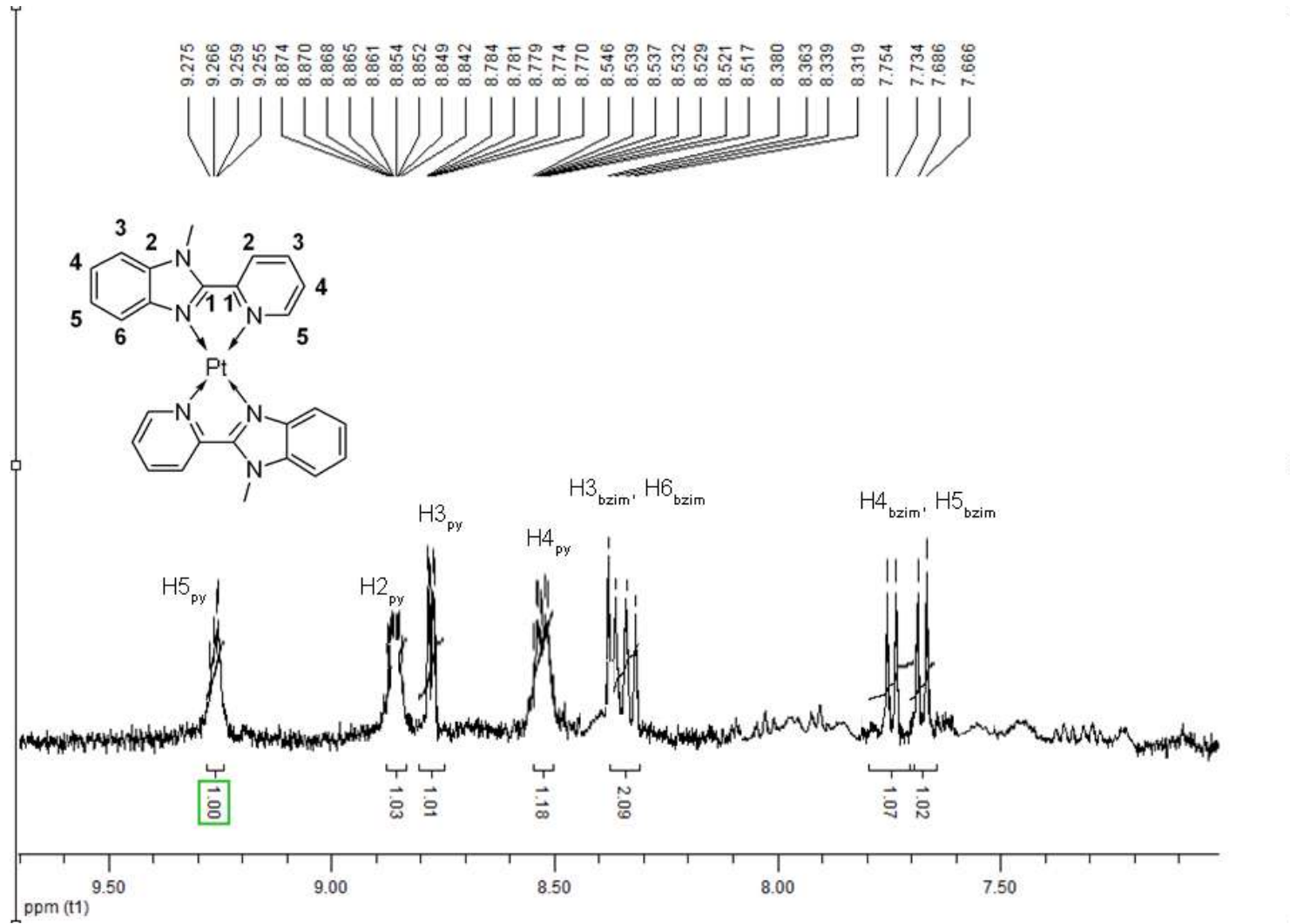


Şekil 4.22 (K2) ¹H-NMR spektrumunda aromatik bölgenin açık gösterimi

5.2.3 bis(*N*-metil-2-(piridin-2-il)-benzimidazol)-Platin(II) (K3)

Komplekse ait IR spektrumuna bakıldığında (Şekil B.11) (L2) yapısında 3048 cm⁻¹'de gözlenen aromatik C-H gerilmelerinden kaynaklanan pik metal ile bağlandıktan sonra 3090 cm⁻¹'de gözlenmektedir. Serbest ligand da 2928 cm⁻¹'de görülen alifatik C-H bağına ait gerilme piki ise metal ile bağlanmadan sonra 2962 cm⁻¹'de görülmektedir. C=N piki ise serbest ligandda 1591 cm⁻¹'de görülmekteyken metal ile olan koordinasyondan sonra 1655 cm⁻¹ ve 1614 cm⁻¹ de gözlenmektedir. Gözlenen bu yüksek alana kaymalar liganddan metale olan elektron akışından kaynaklanmaktadır. Bu elektron akışından dolayı halkadaki elektron yoğunluğu azalmış ve pikler yüksek alana doğru kayma göstermişlerdir (Nordquest et al. 1976, Gümüş et al. 2003, Coban et al. 2013). Gözlenen bu kaymalar C=C bağında da gözlenmektedir. Elde edilen yapının kütle spektrumuna bakıldığında (Şekil A.11) (K3) yapısına ait moleküler iyon piki m/z 613'de görülmektedir. Ligand yapısına ait moleküler iyon piki ise m/z 211'de görülmektedir. 613 piki katyonik *bis* yapıya ait moleküler iyon pikidir. ¹H-NMR spektrumuna bakıldığında (Şekil 4.22) serbest ligandda 4.22 ppm'de görülen metil protonlarına ait 3 protonluk singlet komplekse ait spektrumda 4.24 ppm'de görülmektedir. Serbest ligandda 8.74 ppm'de görülen 5 numaralı piridin protonu metal ile bağlandıktan sonra 9,63 ppm'de görülmektedir. (L2) metal ile bağlandıktan sonra liganddan metale doğru bir elektron akımı oluşmaktadır. Ligand Lewis bazı gibi davranmakta ve metale elektron vermektedir. Böylelikle ligand üzerindeki elektron yoğunluğu azalmakta ve protonlara ait pikler düşük alana doğru kaymaktadır (Haneda et al. 2007). Ayrıca gözlenen bu kaymalar ligand yapısına metalin bağlandığını ve moleküldeki yük yoğunluğunun azalmış olduğunu göstermektedir (Coban et al. 2013). Kompleksin çözünürlüğü az olduğu için ¹H-NMR spektrumunda yarılmalar tam gözlenememektedir. Aromatik ve alifatik bölgede görülen proton sayısı elde edilmek istenilen yapıdaki proton sayısı ile uyum içindedir ve yapıyı doğrulamaktadır.

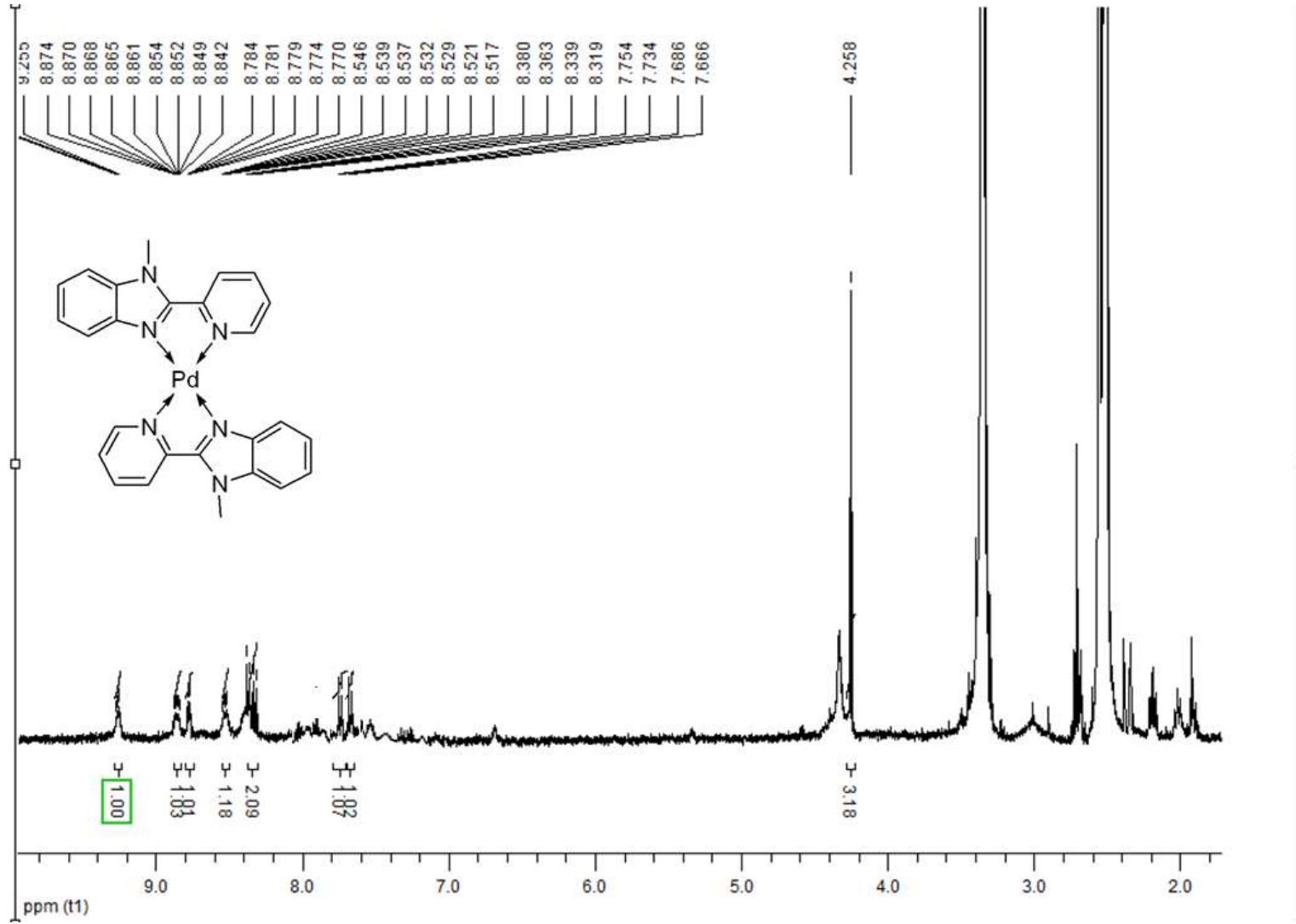
Şekil 4.23 (K3) $^1\text{H-NMR}$ spektrumu

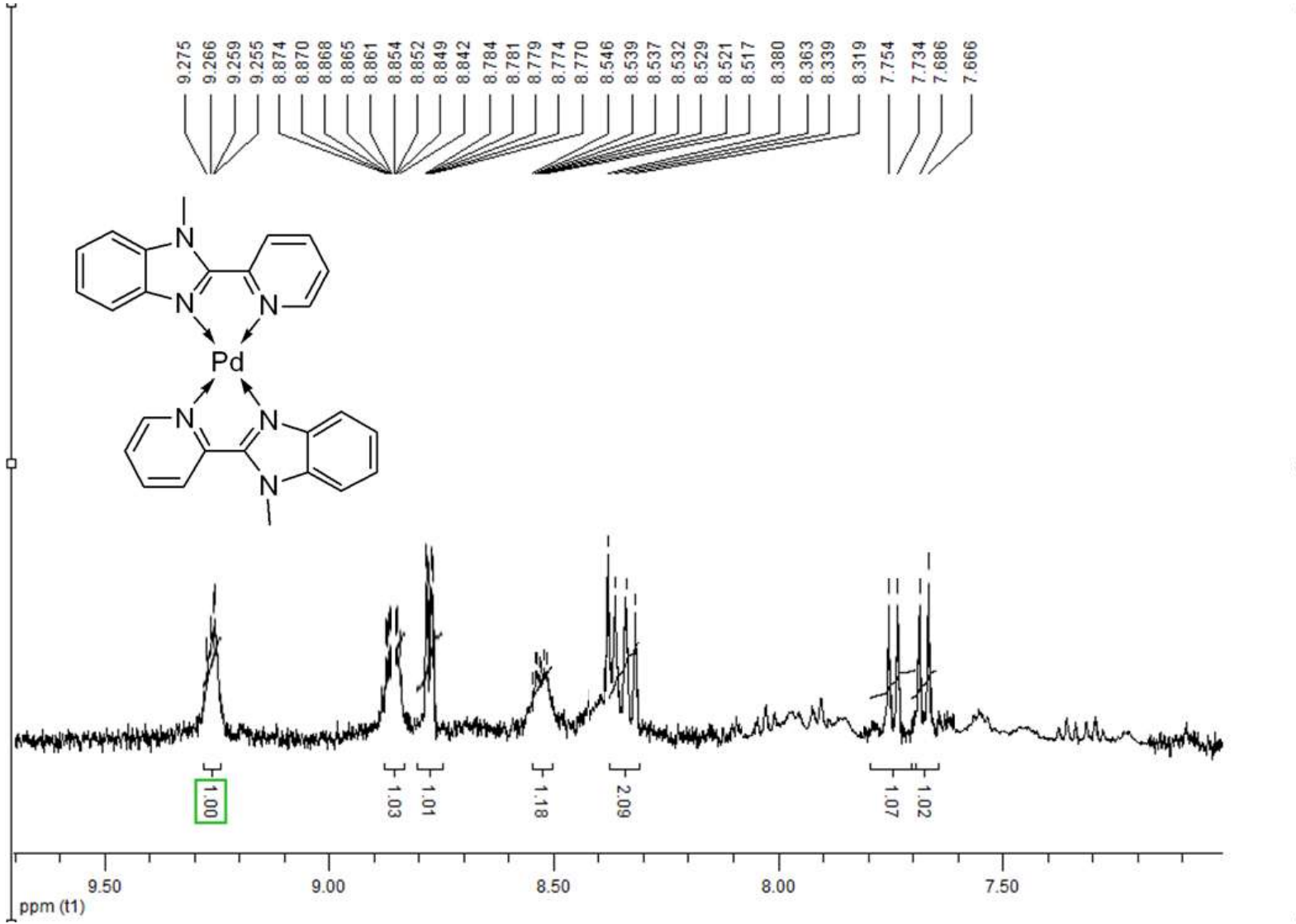


Şekil 4.24 (**K3**) ¹H-NMR spektrumunda aromatik bölgenin açık gösterimi

5.2.4 bis(*N*-metil-2-(piridin-2-il)-benzimidazol)-Paladyum(II) (K4)

(K4) yapısına ait IR spektrumuna bakıldığında (Şekil B.12) serbest ligandda 3048cm^{-1} 'de görülen aromatik C-H bağına ait gerilme piki metal ile bağlandıktan sonra 3133cm^{-1} 'de görülmektedir. İmidazol halkasındaki azot atomuna bağlı olan metil grubundan kaynaklanan alifatik C-H bağına ait pik serbest ligandda 2928cm^{-1} 'de iken metal ile olan bağlanmadan sonra 2945cm^{-1} 'e kaymıştır. Aynı şekilde C=N bağına ait gerilme piki de serbest ligandda 1591cm^{-1} 'de iken metal ile olan bağlanmanın ardından 1608cm^{-1} 'e kaymıştır. Görülen bu kaymalar metal ile ligand arasında olan elektron transferinden kaynaklanmaktadır. Ligand Lewis bazı gibi metale elektron vererek koordine kovalent bağ oluşturmuş ve ligand yapısı üzerindeki elektron yoğunluğu azalarak IR spektrumunda bağlara ait piklerin yüksek alana doğru kaymasına neden olmuştur (Nordquest et al. 1976, Gümüş et al. 2003, Coban et al. 2013). (K4) yapısına ait kütle spektrumu incelendiğinde (K4) + H₂O yapısına ait pik m/z 612'de görülmektedir. Serbest liganda ait moleküler iyon piki m/z 210'da görülmektedir ve elde edilen komplekste serbest ligandın varlığını göstermektedir. m/z 545'de görülen pik yapının kloruz haline ait piktir. Yapıya ait ¹H-NMR spektrumuna bakıldığında (Şekil 4.24) imidazol halkasındaki azot atomuna bağlı metil grubundaki protonlara ait pik 4,26 ppm'de görülmektedir. Serbest ligandda 4,22 ppm'de görülen 3 protonluk singlet komplekse ait spektrumda çok az da olsa bir kayma göstermiştir. Serbest ligandda 8,74'te gözlenen piridindeki imin azotuna komşu proton metal ile bağlanma sonrasında düşük frekansa 9,26 ppm'e kayarak rezonansa gelmiştir (Haneda et al. 2007, Coban et al. 2013). Diğer protonlara ait piklerde de düşük alana doğru bir kayma mevcuttur. Kompleks yapının çözünürlüğü az olduğu için ¹H-NMR spektrumunda yarılmalar net bir şekilde görülmemektedir. Fakat aromatik ve alifatik bölgede gözlenen proton sayısı elde edilmek istenen yapıdaki proton sayısı ile uyum içindedir.

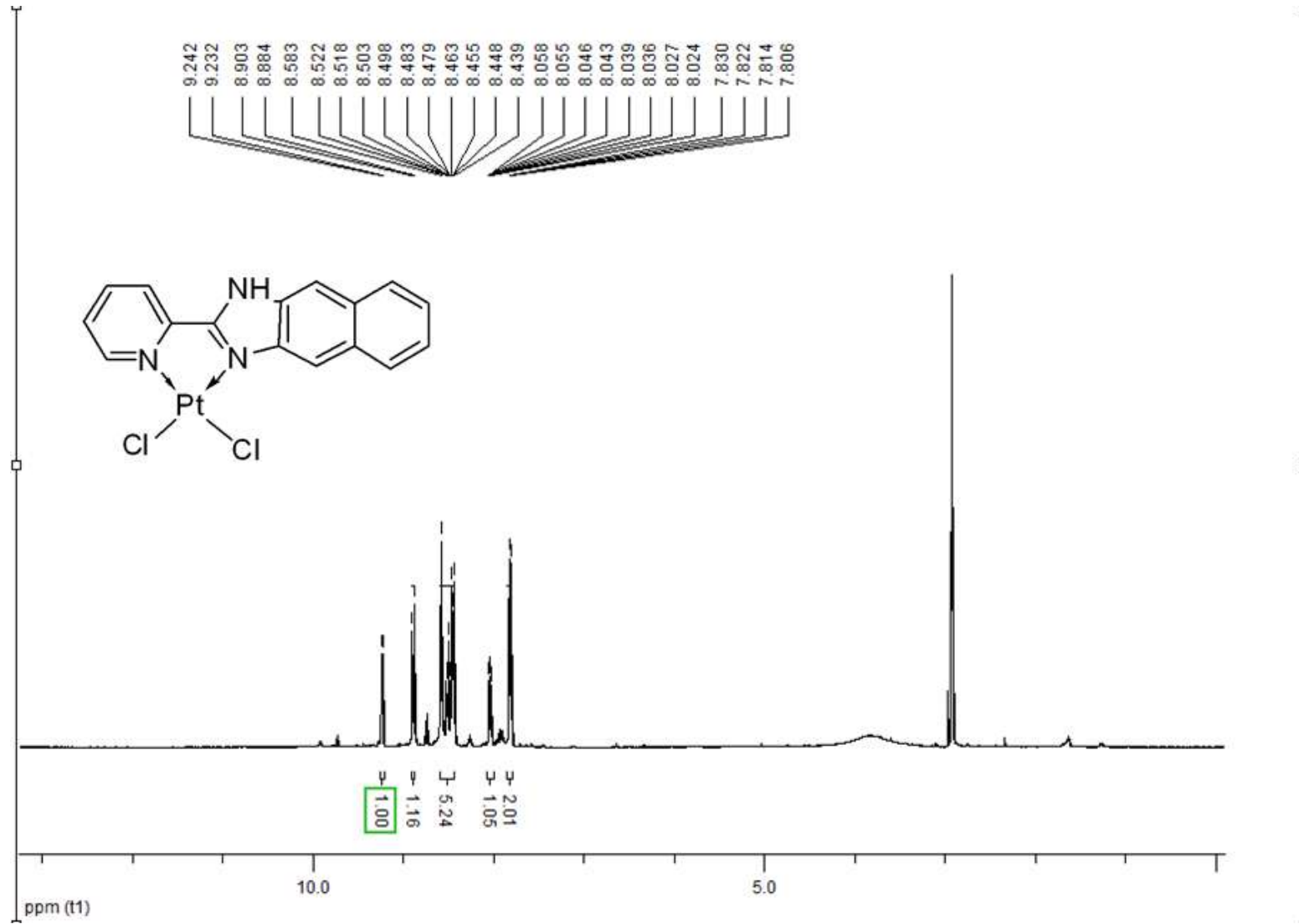
Şekil 4.25 (K4) $^1\text{H-NMR}$ spektrumu

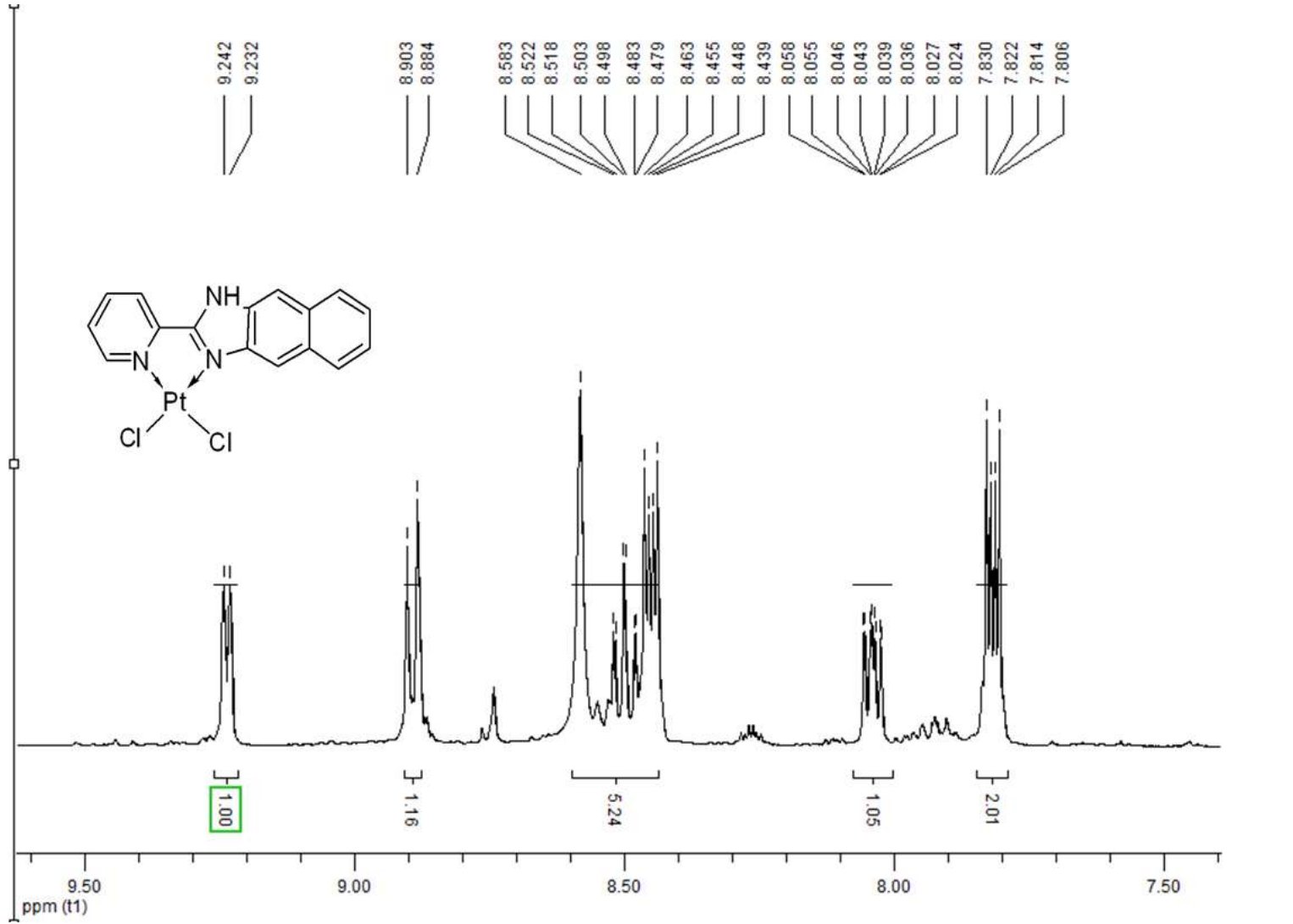


Şekil 4.26 (**K4**) $^1\text{H-NMR}$ spektrumunda aromatik bölgenin açık gösterimi

5.2.5 2-(pirididin-2-il)-NH-nafto-benzimidazol-Platin(II) (K5)

(K5) yapısına ait IR spektrumuna bakıldığında (Şekil B.13) aromatik C-H bağına ait gerilme bantları serbest ligandda 3050 cm^{-1} 'de iken metal ile bağlanma sonucu 3085 cm^{-1} 'e kaymıştır. N-H bandında görülen kayma miktarı daha fazladır. 3375 cm^{-1} 'de görülen N-H gerilmesine ait pik metal ile bağlanma sonrası daha yüksek alana doğru kayarak 3503 cm^{-1} 'de görülmektedir. Benzimidazol yapısındaki C=N bağına ait gerilme piki de 1595 cm^{-1} 'den 1615 cm^{-1} 'e kaymıştır. Görülen bu kayma değerleri metal ile olan bağlanma sonrası halka üzerindeki elektron yoğunluğunun azalmasından kaynaklanmaktadır. Metal ile bağlanma sırasında piridin azotu ve imidazol halkasındaki imin azotu ile metal arasında koordine kovalent bağ oluşmuş ve oluşan bağdaki elektronlar azotlar tarafından sağlanmıştır. Lewis bazı gibi davranan ligand üzerindeki elektron yoğunluğunun azalmasından dolayı da oluşan komplekste gözlenen pikler yüksek alana doğru kaymışlardır (Nordquest et al. 1976, He et al. 2004, Coban et al. 2013). (K5)'e ait kütle spektrumuna bakıldığında (Şekil A.13) $m/z\ 545$ 'te (K5) + CH_3OH yapısına ait moleküler iyon piki görülmektedir. $^1\text{H-NMR}$ spektrumu incelendiğinde (Şekil 4.23) serbest ligandda $8,79\text{ ppm}$ 'de görülen piridindeki imin azotuna komşu olan protona ait pik metal ile bağlanma sonrasında $9,24\text{ ppm}$ 'de görülmektedir. Aynı şekilde diğer protonlarda da kaymalar gözlenmektedir. Görülen bu kaymalar ligand molekülüne metalin koordine olduğunu ve liganddan metale olan elektron göçü sonrasında ligand molekülündeki elektron azalmasından kaynaklanmaktadır (Haneda et al. 2007, Coban et al. 2013). Çözünürlüğü az olan kompleksine $^1\text{H-NMR}$ analizinde yarılmalara tam olarak gözlenemediğinden protonların eşleştirilmesi yapılamamıştır. Fakat gözlenen proton sayısı elde edilmek istenilen yapıdaki proton sayısı ile uyumludur.

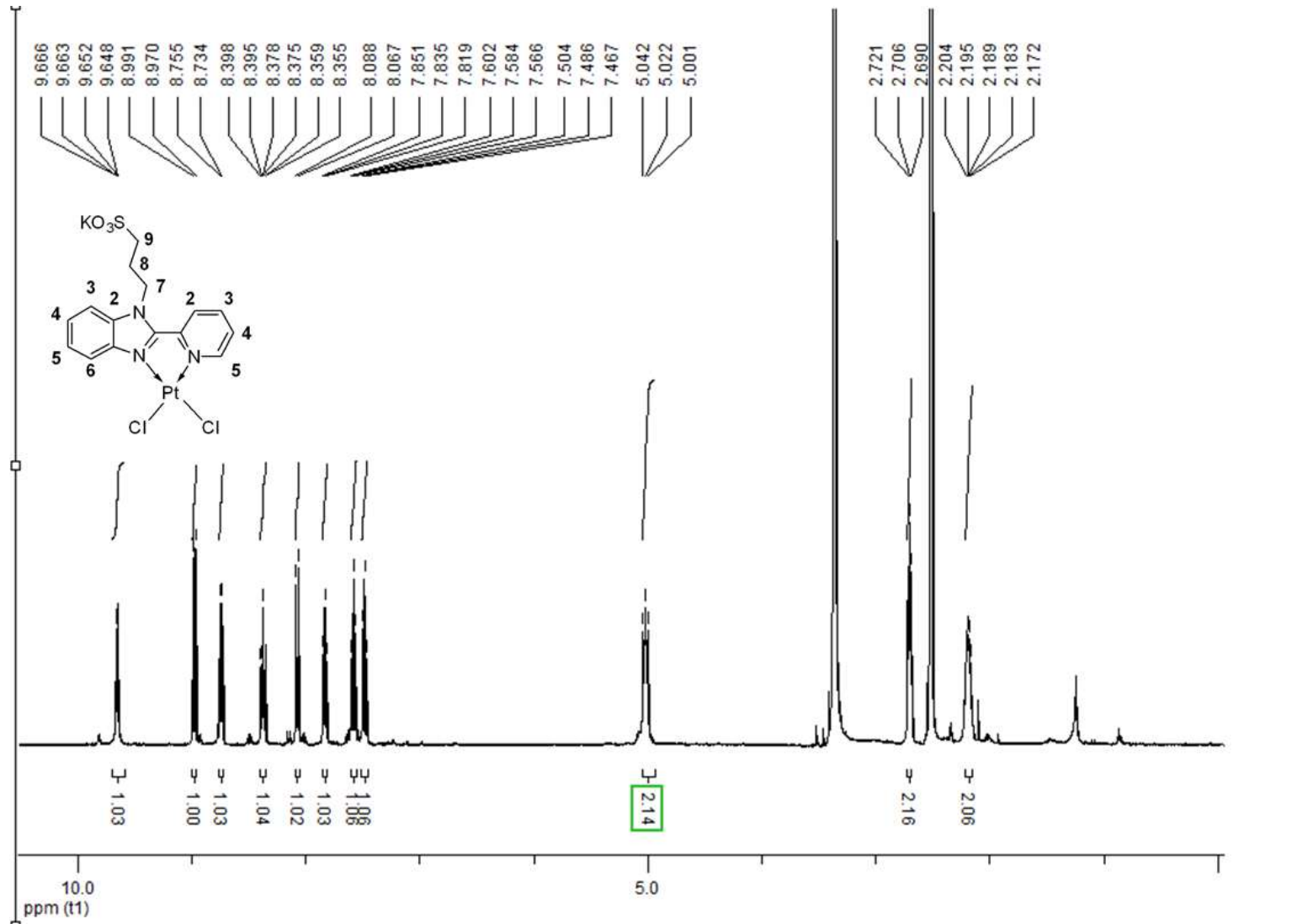
Şekil 4.27 (K5) ¹H NMR spektrumu



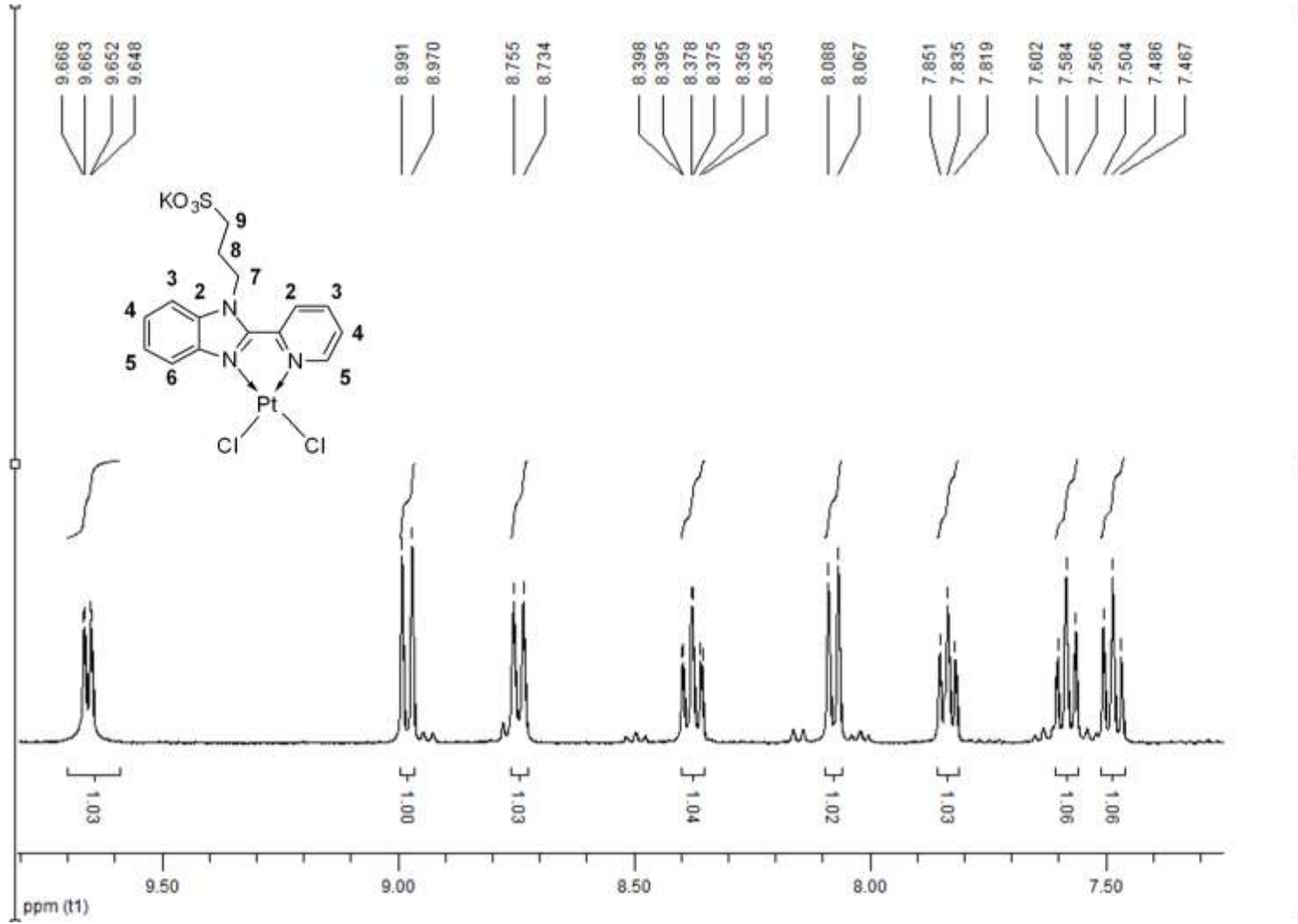
Şekil 4.28 (K5) $^1\text{H-NMR}$ spektrumunda aromatik bölgenin açık gösterimi

5.2.6 3-((2-piridin-2-il)-1H-benzimidazol)propan-1-sülfonat-Platin(II) (K6)

(K6) yapısına ait IR spektrumuna bakıldığında (Şekil B.14) 3090 cm^{-1} 'de aromatik C-H bağına ait gerilme titreşimi görülmektedir. Bunun yanında serbest ligandda 2931 cm^{-1} 'de görülen alifatik C-H pikine ait gerilme bandı ise metal ile bağlanma sonrası 2940 cm^{-1} 'e doğru bir kayma göstermiştir. Serbest ligandda 1593 cm^{-1} 'de gözlenen C=N piki ise metal ile bağlanma sonrası yüksek alana kayarak 1607 cm^{-1} 'de pik vermiştir. Gözlenen bu kayma metal ile olan koordinasyon sonucu ligandan metal doğru olan elektron akışından kaynaklanmaktadır. Bundan elektron akışından dolayı ligand üzerinden elektron yoğunluğu azalmış pikler yüksek alana doğru kaymışlardır (Nordquest et al. 1976, Gümüş et al. 2003). (K6) yapısına ait kütle spektrumu incelendiğinde yapıya ait moleküler iyon piki m/z 619'da görülmektedir ve elde edilmek istenilen ürün ile örtüşmektedir. $^1\text{H-NMR}$ spektrumuna bakıldığında (Şekil 4.25) aromatik protonlarda gözlenen kayma metal ile olan koordinasyonu doğrulamaktadır. Spektrumda gözlenen proton sayısı elde edilmek istenen yapıdaki proton sayısı ile örtüşmektedir.



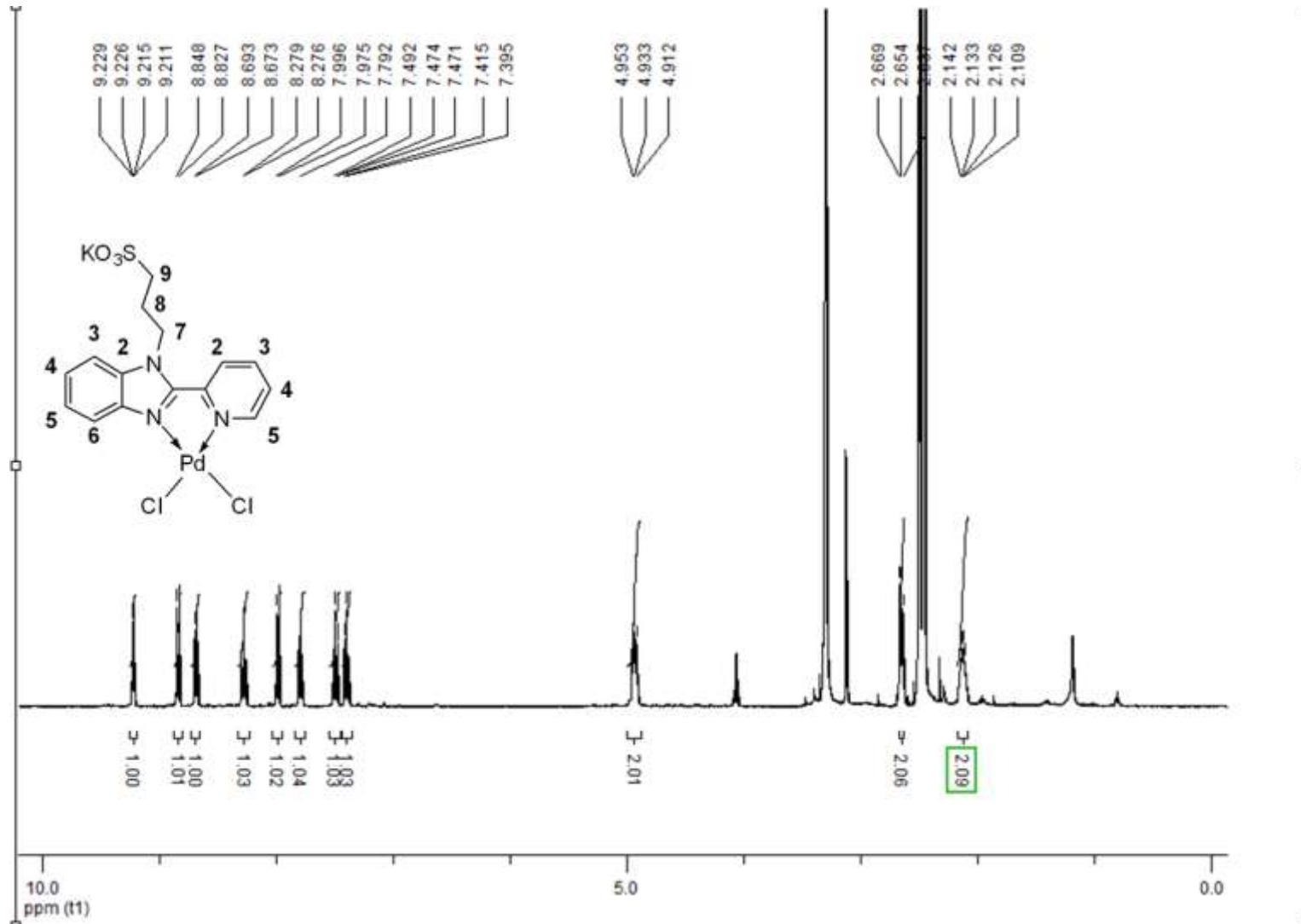
Şekil 4.29 (K6) $^1\text{H-NMR}$ spektrumu



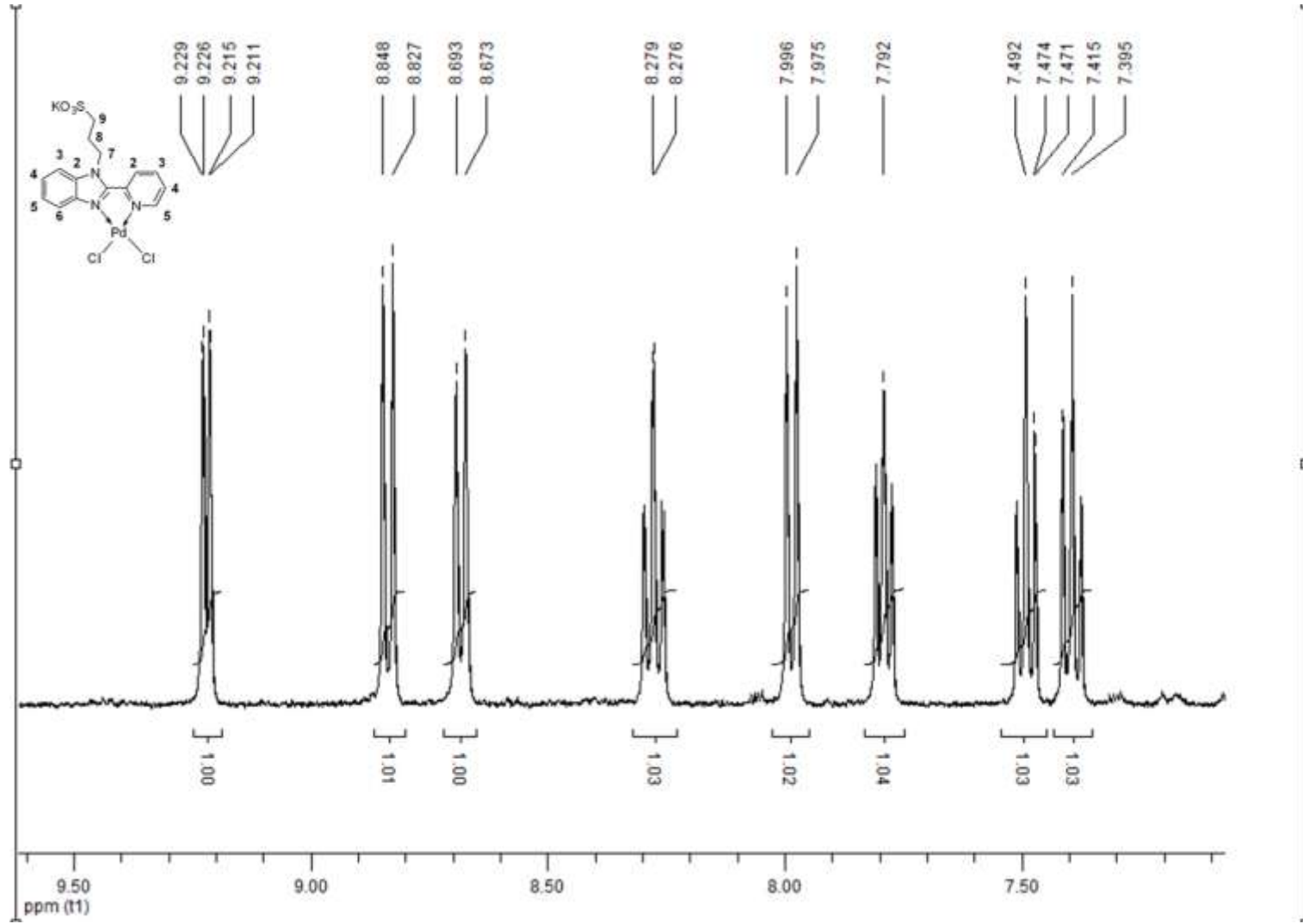
Şekil 4.30 (K6) ^1H NMR spektrumunda aromatik bölgenin açık gösterimi

5.2.7 3-((2-piridin-2-il)-1H-benzimidazol)propan-1-sülfonat-Paladyum(II) (K7)

(K7) kompleksinin IR spektrumuna (Şekil B.15) bakıldığında 3010 cm^{-1} 'de aromatik C-H bağına ait gerilme piki görülmektedir. Serbest ligandda C=N bağına ait gerilme piki 1593 cm^{-1} 'de görülmekteyken metal ile bağlanma sonrası bu pik yüksek alana kayarak 1604 cm^{-1} 'de görülmektedir. C=C bağına ait gerilme bandları da serbest ligandda 1439 cm^{-1} , 1402 cm^{-1} 'de görülmekteyken kompleks yapısında 1467 cm^{-1} ve 1445 cm^{-1} 'de görülmektedir. Bu yüksek alana kayma Lewis bazı olarak davranan ligand molekülünün metal ile bağlanma sonrasında metale elektron vererek koordine kovalent bağ oluşturmasından kaynaklanmaktadır. Böylelikle koordine kovalent bağ oluşumu sırasında metale elektron veren ligand molekülündeki elektron yoğunluğu azalmış ve piklerde yüksek alana kayma gözlenmiştir (Nordquest et al. 1976, He et al. 2004). Kütle spektrumuna bakıldığında (Şekil A.15) (K7) + Na yapısına ait pik $m/z\ 555$ 'de görülmektedir ve elde edilmek istenilen yapı ile uyum içindedir. $^1\text{H-NMR}$ spektrumu incelendiğinde (Şekil 4.27) aromatik bölgedeki protonlarda gözlenen düşük alana kayma ligand molekülünün metal ile bağlandığını böylelikle ligand üzerindeki elektron yoğunluğunun azalmasından dolayı da piklerin daha düşük alanda rezonansa geldiğini doğrulamaktadır (Haneda et al. 2007, Coban et al. 2013). Ayrıca aromatik ve alifatik bölgelerde görülen proton sayıları da elde edilmek istenen yapı ile uyum içindedir ve yapıyı doğrulamaktadır.



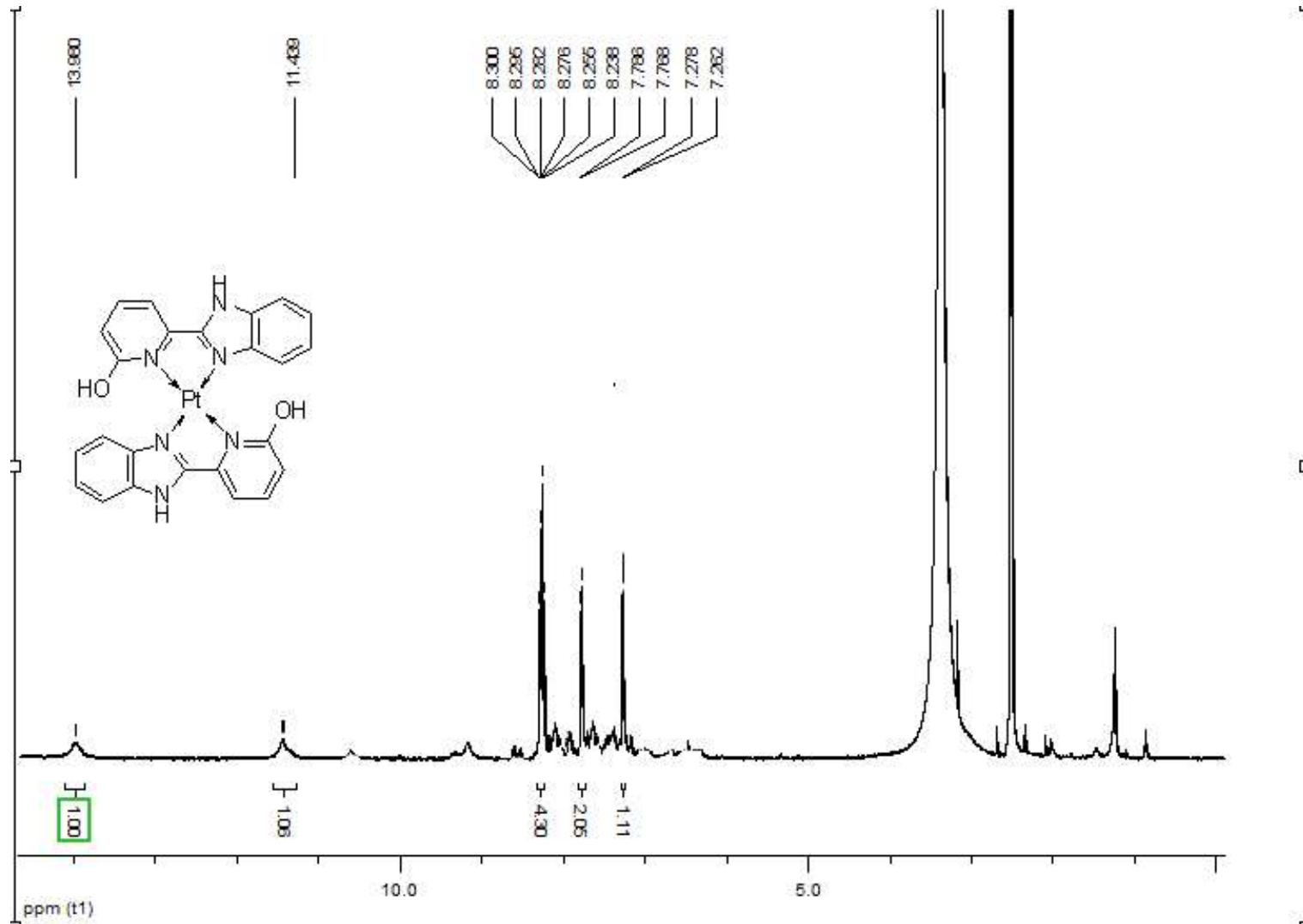
Şekil 4.31 (K7) ¹H-NMR spektrumu

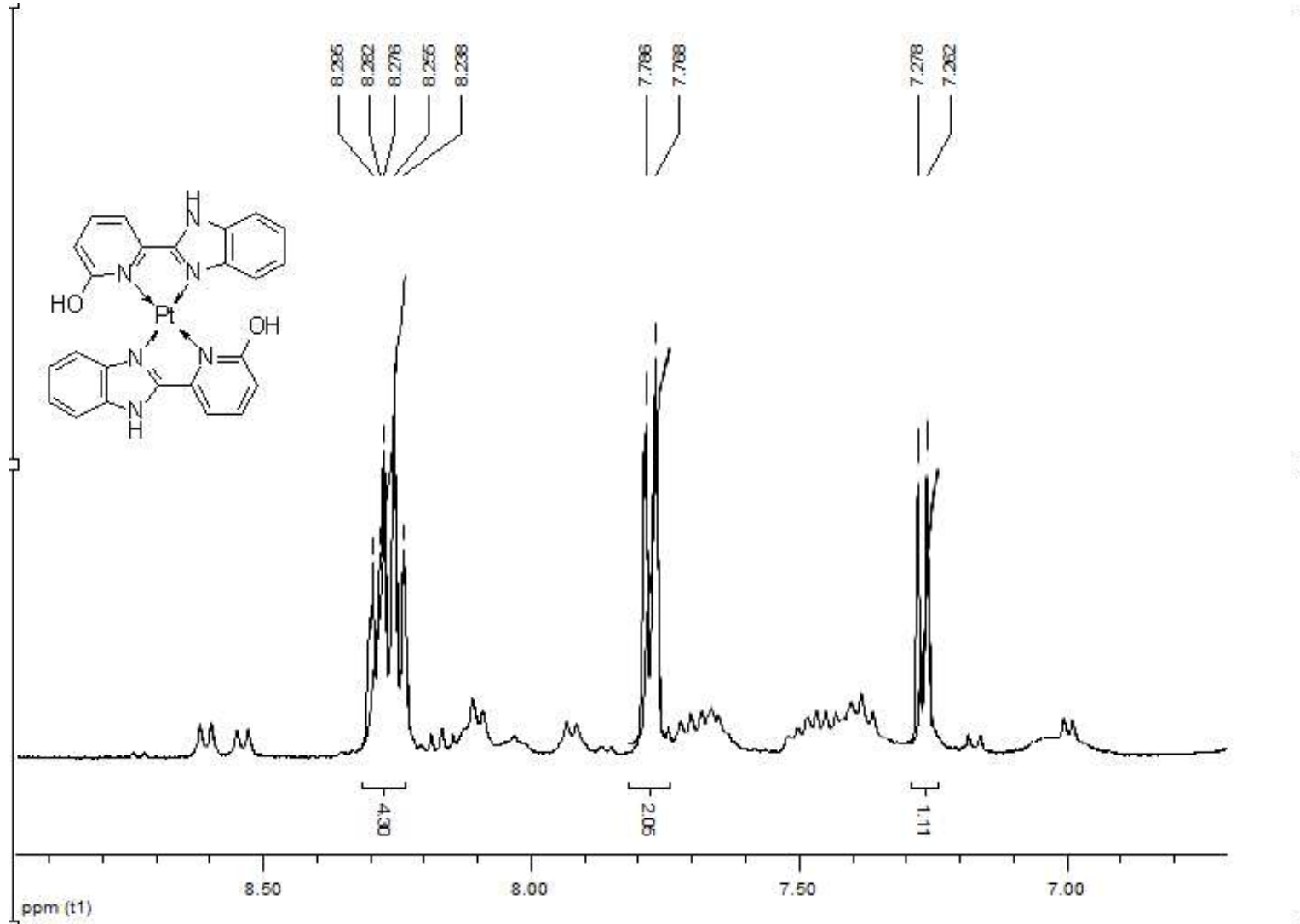


Şekil 4.32 (K7) $^1\text{H-NMR}$ spektrumunda aromatik bölgenin açık gösterimi

5.2.8 bis(6-(NH-benzimidazol-2-il)-2(1H)-on)Platin(II) (K8)

(K8) kompleksinin IR spektrumuna bakıldığında (Şekil B.16) 3425 cm^{-1} 'de görülen geniş pik piridon halkasındaki O-H grubundan kaynaklanmaktadır. İmidazol halkasındaki N-H gerilmesinden kaynaklanmakta olan pik de yaklaşık olarak bu dalga boyunda gelmesi gerektiği için O-H grubuna ait pikin altında maskelenmektedir. Serbest liganda 3046 cm^{-1} 'de görülen aromatik C-H gerilme piki metal ile bağlanma sonrasında 3071 cm^{-1} 'e kaymıştır. Gözlenen bu kayma metal ile olan bağlanma sonucu ligand yapısındaki elektron yoğunluğunun azalmasından kaynaklanmaktadır. Elektron yoğunluğu azalan ligand yapısı yüksek alana doğru kaymıştır (He et al. 2004, Haneda et al. 2007). Yapıya ait kütle spektrumuna bakıldığında (Şekil A.16) (K8) kompleksinin kloruz hali m/z 619'da görülmektedir. 707'de görülen pik ise (K8) + H₂O yapısından ileri gelmektedir. Ayrıca serbest liganda ait moleküler iyon piki de m/z 212'de görülmektedir. Bu da oluşan kompleksteki ligandın varlığını göstermektedir. ¹H-NMR spektrumu incelendiğinde (Şekil 4.29) 13,98 ppm'de imidazol halkasındaki azot atomuna bağlı protona ait pik görülmektedir. 11,44 ppm'de görülen pik ise -OH protonundan kaymaktadır. Gözlenen bu pikler serbest ligand yapısı ile karşılaştırıldığında zayıf alana doğru bir kayma görülmektedir. Bu da metal ile bağlanma sonucu ligand yapısı üzerindeki elektron yoğunluğunun azaldığını doğrulamaktadır. Ligand molekülü ile metal arasında oluşan koordine kovalent bağın varlığı burdan da anlaşılmaktadır. Böylelikle katyonik bir kompleks oluşmuştur. Kompleksin çözünürlüğü çok az olduğu için ¹H-NMR spektrumunda yarımalar gözlenememiştir. Fakat aromatik bölgedeki proton sayısı elde edilmek istenen yapıdaki proton sayısı ile örtüşmektedir.

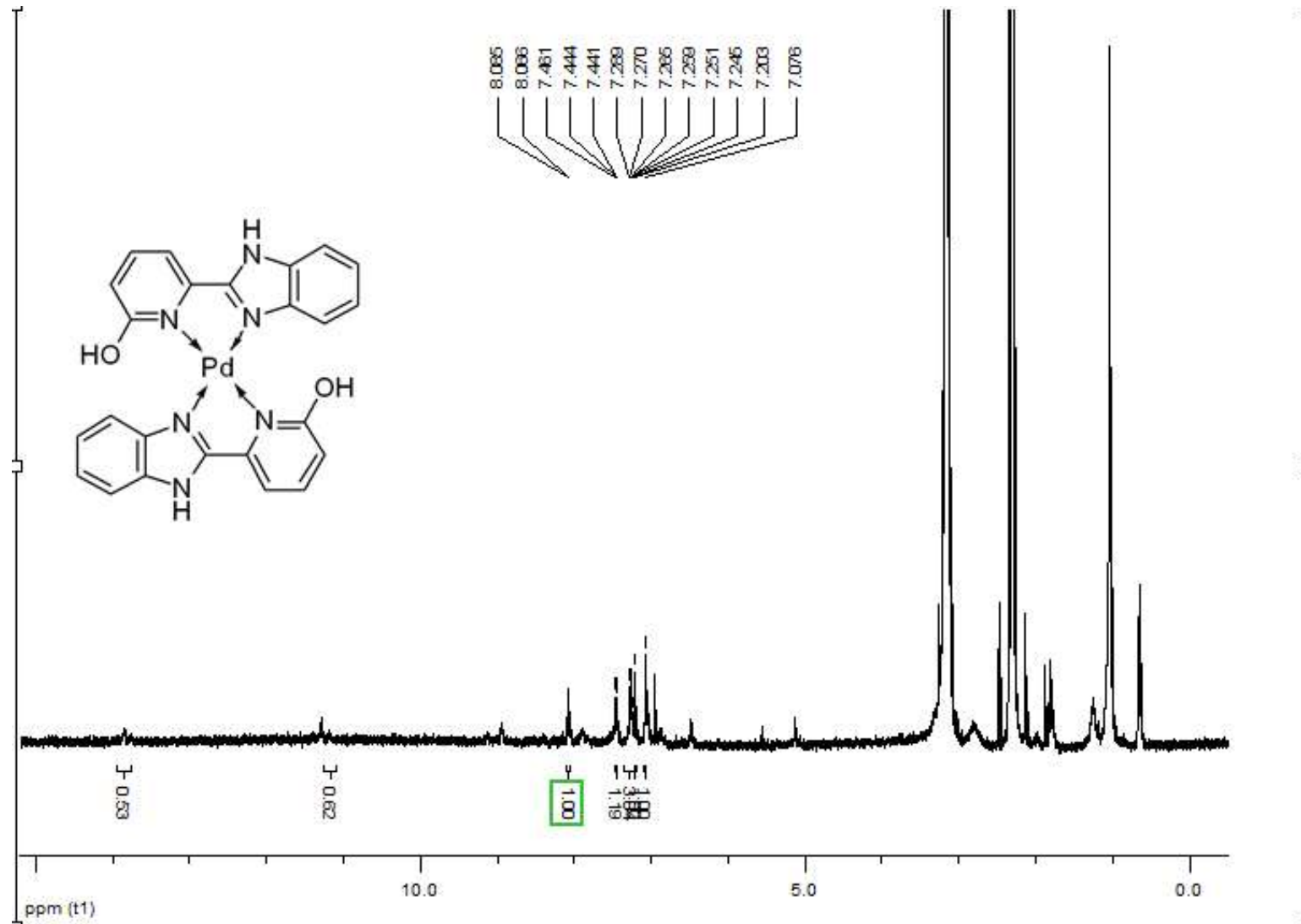
Şekil 4.33 (K8) ¹H-NMR spektrumu

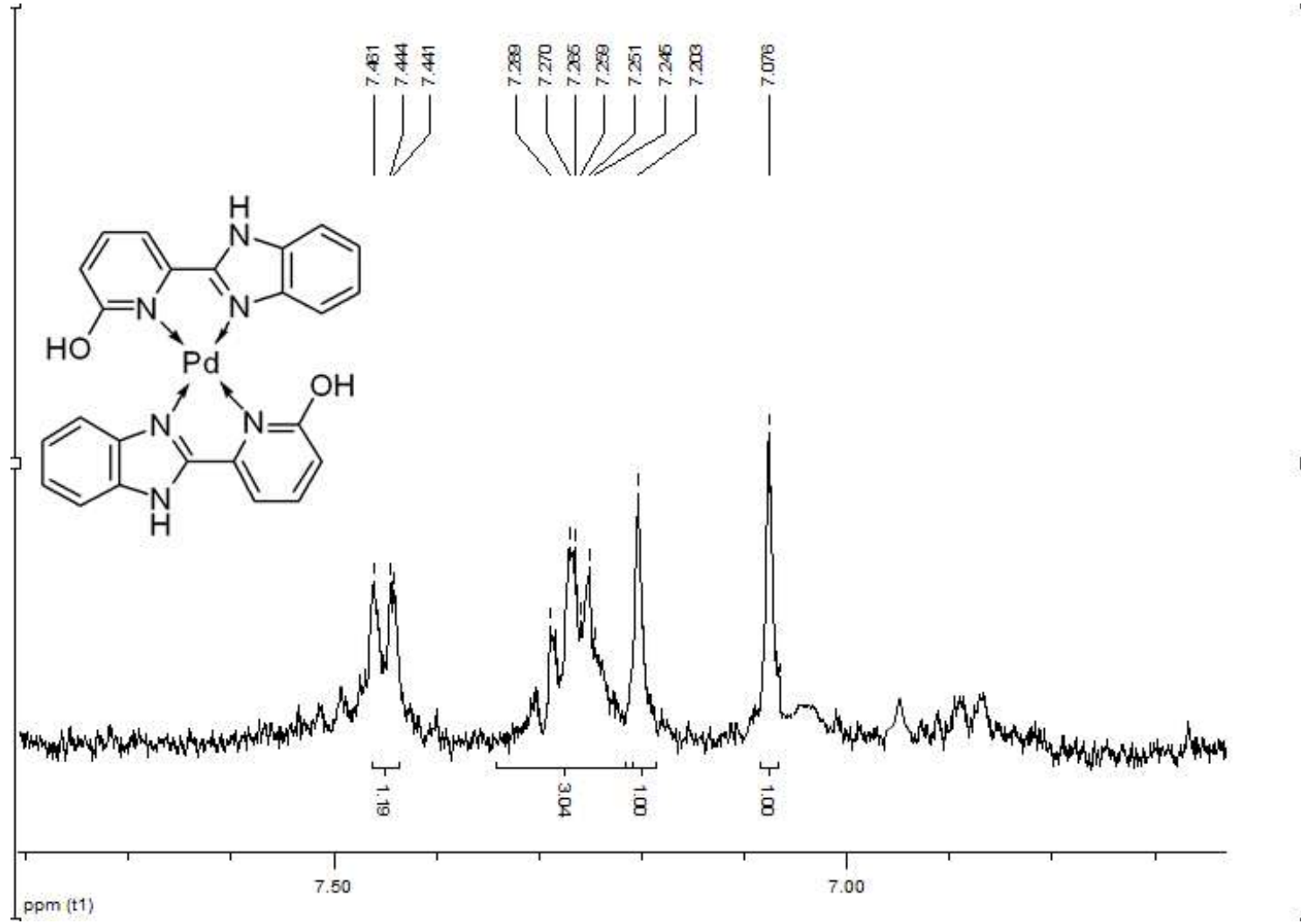


Şekil 4.34 (K^8) 1H NMR aromatik bölge spektrumu

5.2.9 bis(6-(NH-benzimidazol-2-il)-2(1H)-on)-Paladyum(II) (K9)

Yapıya ait IR spektrumuna bakıldığında (Şekil 4.17) piridon halkasındaki O-H bağına ait gerilme bandı 3551 cm^{-1} 'de, imidazol halkasındaki tersiyer azota bağlı olan protona ait N-H gerilme bandı da 3382 cm^{-1} 'de görülmektedir ve elde edilmek istenen yapı ile örtüşmektedir. Serbest ligandda 3046 cm^{-1} 'de görülen aromatik C-H gerilmesine ait pik yüksek alana kaymış 3076 cm^{-1} 'de pik vermiştir. Spektrumun 3400 cm^{-1} civarında N-H gerilmesine ait pik de görülmektedir. C=N pikine ait gerilme piki serbest ligandda 1617 cm^{-1} 'de görülmekteyken metal ile olan bağlanma sonrası bu pik 1634 cm^{-1} 'de görülmektedir. Meydana gelen bu yüksek alana kayma metal ile olan bağlanma sonrası ligandan metal doğru olan elektron transferini göstermektedir (Haneda et al. 2007). Bu elektron göçünden dolayı ligand üzerindeki elektron yoğunluğu azalmış ve gözlenmesi gereken pikler yüksek alana doğru kaymışlardır (Nordquest et al. 1976). Kütle spektrumu incelendiğinde $m/z\ 526$ 'da görülen pik kompleks yapının kloruz haline ait piktir. Klor bağlı haline ait pik ise $m/z\ 595$ 'de görülmektedir. $m/z\ 619$ 'da görülen pik ise (K9) + Na yapısına aittir. Serbest liganda ait pik $m/z\ 212$ 'de görülmektedir ve elde edilmek istenen yapı ile örtüşmektedir. $^1\text{H-NMR}$ spektrumuna baktığımızda (Şekil 4.31) $13,87\text{ ppm}$ 'de N-H protonuna ait pik görülmektedir. $11,28\text{ ppm}$ 'de ise O-H protonuna ait pik görülmektedir. Görülen bu pikler serbest ligand ile karşılaştırıldığında daha düşük alana kayma göstermektedirler. Bu da metal ile bağlanma sonrası ligand molekülü üzerindeki elektron yoğunluğunun azalmasını ve dolayısıyla bir koordine kovalent bağın oluştuğunu doğrulamaktadır. Kompleks yapının çözünürlüğü çok az olduğundan $^1\text{H-NMR}$ spektrumunda yarılmalara gözlenmemektedir. Fakat aromatik bölgede görülen proton sayısı elde edilmek istenen proton sayısı ile uyum içindedir.

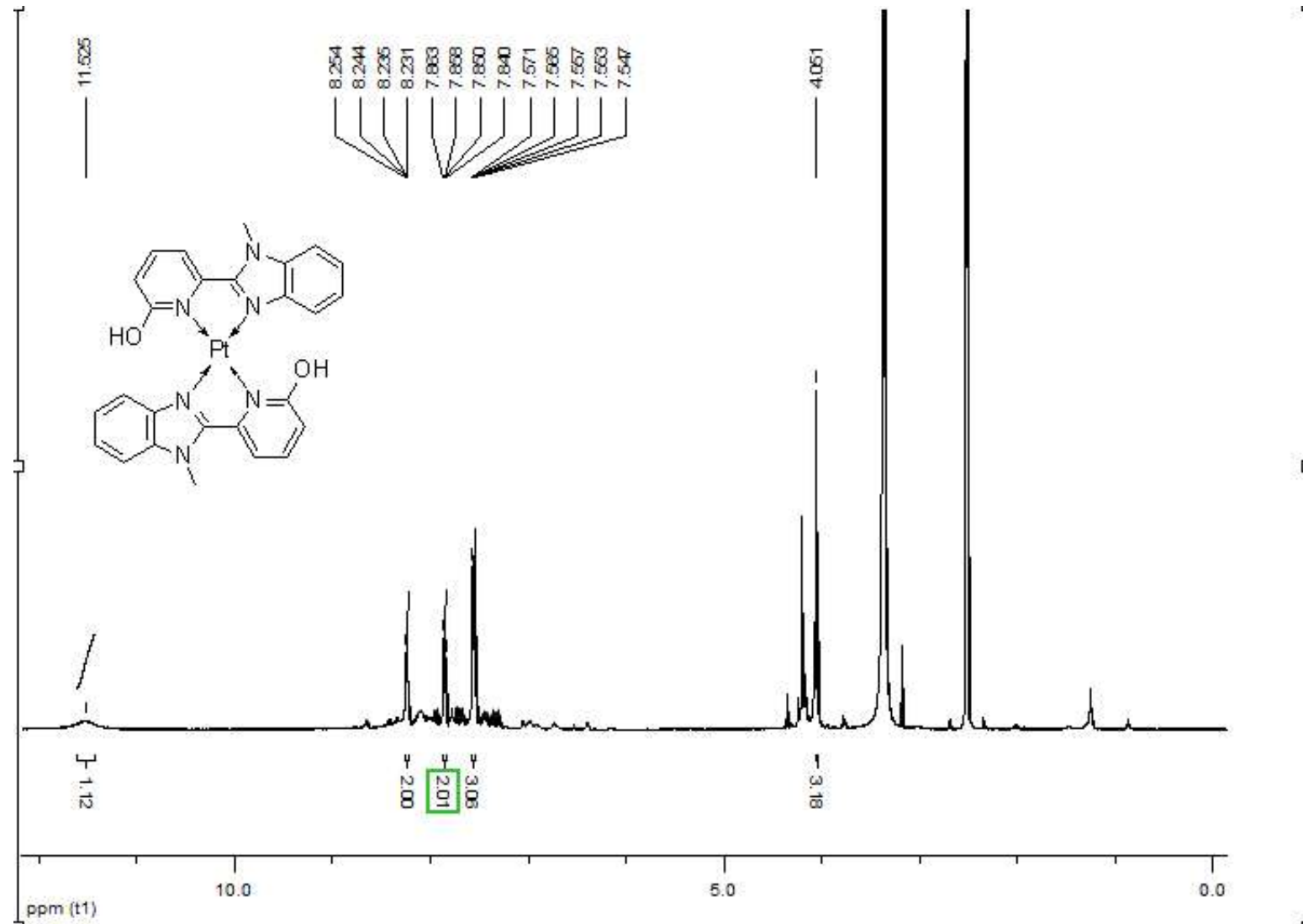
Şekil 4.35 (**K9**) $^1\text{H-NMR}$ spektrumu

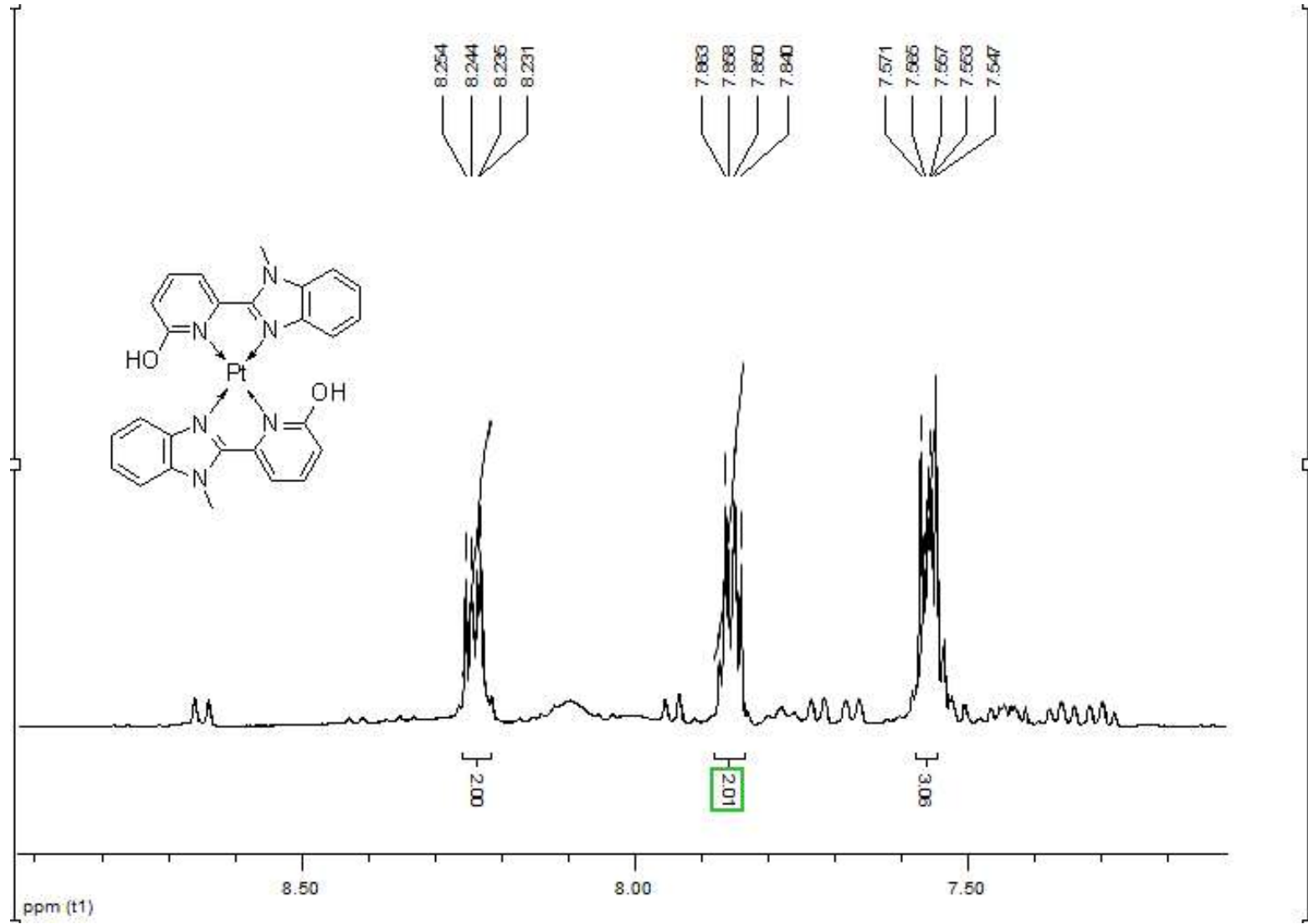


Şekil 4.36 (**K9**) $^1\text{H-NMR}$ spektrumunda aromatik bölgenin açık gösterimi

5.2.10 bis(6-(*N*-metilbezimidazol-2-il)piridin-2(1H)-on)-Platin(II) (K10)

(K10) kompleksine ait IR spektrumuna (Şekil B.18) bakıldığı zaman 3510 cm^{-1} 'de piridon halkasındaki O-H grubundan kaynaklanan gerilme bandı görülmektedir ve yapı ile uyum içindedir. Serbest ligandda alifatik C-H gerilmesine ait bandı 2916 cm^{-1} 'de görülmekteyken metal ile olan bağlanmadan sonra bu gerilmenin 2945 cm^{-1} 'e kaydığı görülmektedir. Aynı şekilde aromatik C-H bandları da 3133 cm^{-1} ve 3090 cm^{-1} 'e kaymıştır. Ayrıca ligand molekülünde 1585 cm^{-1} 'de görülen C=N gerilme bandı metal ile bağlanmadan sonra 1609 cm^{-1} 'de görülmektedir. Bu görülen yüksek alana doğru kaymalar ligand molekülü ile metalin koordine olduğunu göstermektedir. Lewis bazı olarak davranan ligand molekülü elektron vererek metal ile bağlanmaktadır. Arada oluşan bağ koordine kovalent bağ olduğunun elektronlar ligand molekülü tarafından sağlanmakta ve ligand üzerindeki elektron yoğunluğu azalmaktadır. Bu sebeple de piklerde yukarı alana doğru bir kayma meydana gelmektedir (Haneda et al. 2007, Coban et al. 2013). Yapıya ait kütle spektrumuna bakıldığı zaman (Şekil A.18) m/z 645 de görülen pik (K10) yapısının klorsuz yapısına ait piktir. m/z 681'de görülen pik ise klorsuz (K10) + $2\text{H}_2\text{O}$ yapısına aittir. m/z 226 görülen pik ise serbest liganda ait piktir ve yapıdaki ligand varlığını göstermektedir. $^1\text{H-NMR}$ spektrumuna bakıldığında (Şekil 4.33) $11,52\text{ ppm}$ 'de görülen tek protonluk singlet piridon yapısındaki –OH protonundan kaynaklanmaktadır. Serbest ligandda $11,23$ 'te görülen bu pik metal ile bağlanma sonrası zayıf alana doğru kaymıştır. Bu da metal ile olan bağlanma sonrası ligand molekülü üzerindeki elektron yoğunluğunun azaldığını ve daha düşük alanda rezonansa geldiğini göstermektedir (Haneda et al. 2007). $4,05\text{ ppm}$ 'de imidazol halkasındaki azot atomuna bağlı metil grubu görülmektedir ve elde edilmek istenen yapı ile uyum içindedir. Oluşan kompleksin çözünürlüğü çok az olduğu için $^1\text{H-NMR}$ spektrumunda yarılmalar gözlenememiştir. Fakat aromatik ve alifatik bölgede görülen proton sayısı elde edilmek istenen yapıdaki proton sayısı ile örtüşmektedir.

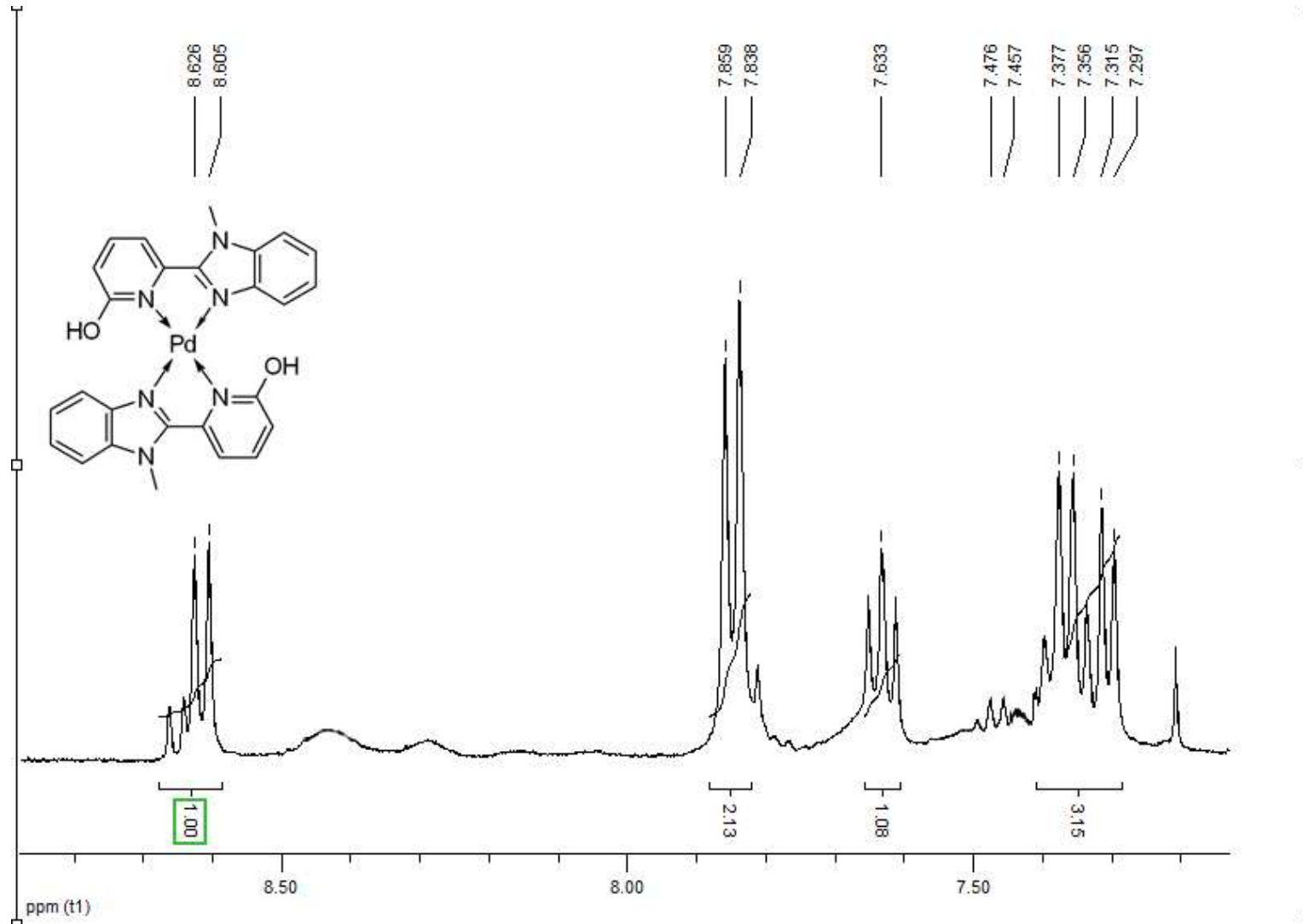
Şekil 4.37 (**K10**) ¹H-NMR spektrumu



Şekil 4.38 **(K10)** $^1\text{H-NMR}$ spektrumunda aromatik bölgenin açık gösterimi

5.2.11 bis(6-(*N*-metilbezimidazol)piridin-2-on)-Paladyum(II) (K11)

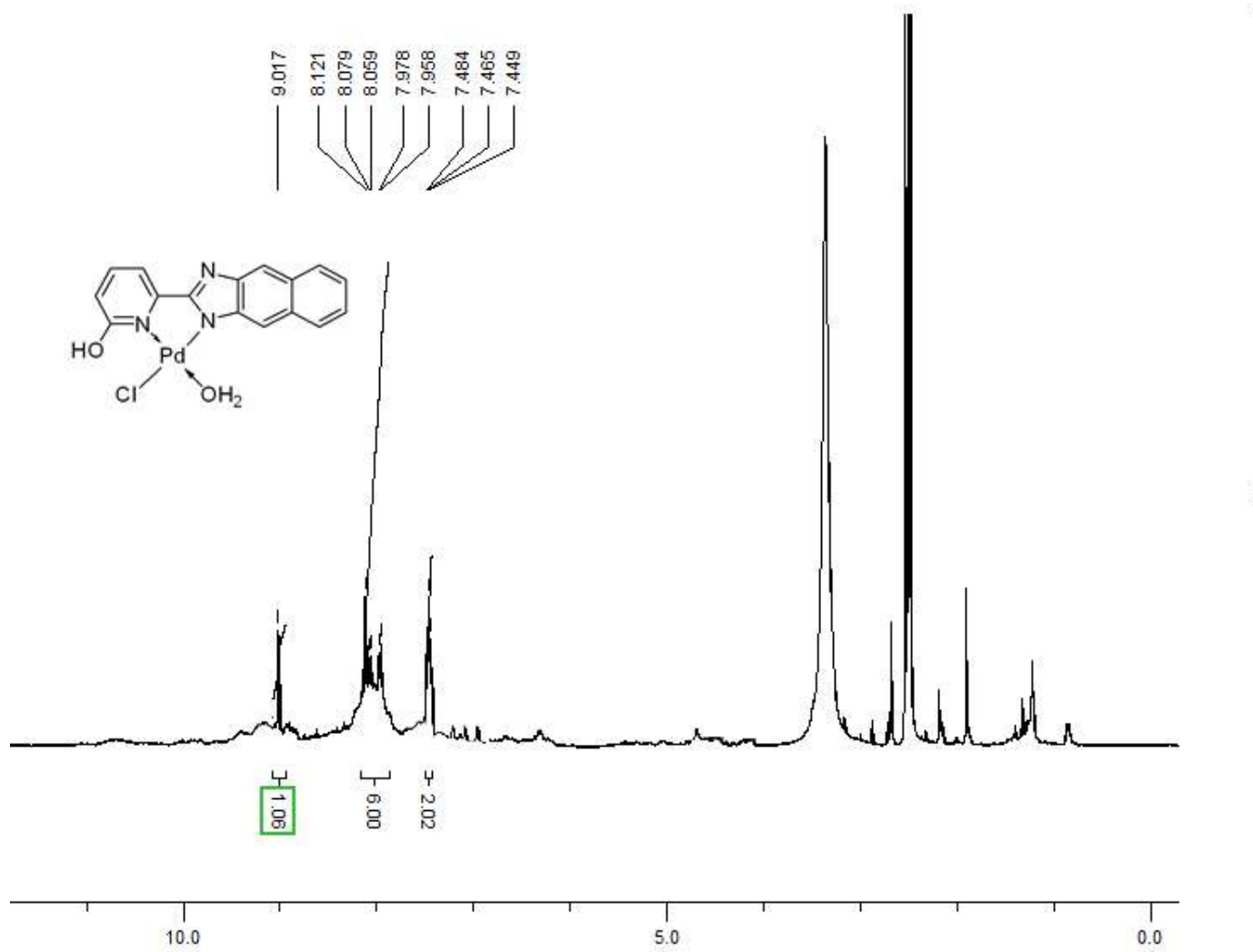
(K11) kompleksine ait IR spektrumuna bakıldığında (Şekil B.19) 3386 cm⁻¹'de piridon halkasındaki O-H grubuna ait gerilme piki görülmektedir. Serbest liganddaki alifatik C-H gerilmelerine ait titreşim bandı 2916⁻¹'de görülmekteyken metal ile olan bağlanmanın ardından bu pik 2950 cm⁻¹'e kaymıştır. 1615 cm⁻¹ ve 1585 cm⁻¹'de görülen C=N bağına ait gerilme pikleri metal ile olan koordinasyondan sonra 1628 cm⁻¹ ve 1610 cm⁻¹'e kayma göstermiştir. Bu da Lewis bazı olarak davranan ligand molekülünün metale elektron vermesi sonucu koordine kovalent bağ meydana getirmesini ve ligand molekülü üzerindeki elektron yoğunluğunun azalmasını göstermektedir (Gümüş et al. 2003, Haneda et al. 2007). Yapıya ait kütle spektrumuna bakıldığında m/z 554 piki komplekse ait moleküler iyon pikidir. m/z 582 piki ise (K11) + 3/2H₂O yapısına ait piktir ve görülen bu pikler elde edilmek istenen yapı ile uyum içindedir. ¹H-NMR spektrumuna bakıldığında (Şekil 4.35) 11,76 da görülen tek protonluk singler piridon halkasındaki O-H protonundan kaynaklanmaktadır. Serbest ligandda 4,14 ppm'de görülen imidazol halkasındaki azot atomuna bağlı metil grubuna ait protonlar metal ile olan bağlanmadan sonra 4,18 ppm'de görülmektedir. Kompleksin çözünürlüğü çok az olduğu için ¹H-NMR spektrumunda yarılmalar gözlenememektedir. Fakat alifatik ve aromatik bölgede görülen proton sayısı elde edilmek istenilen yapı ile uyum içindedir.

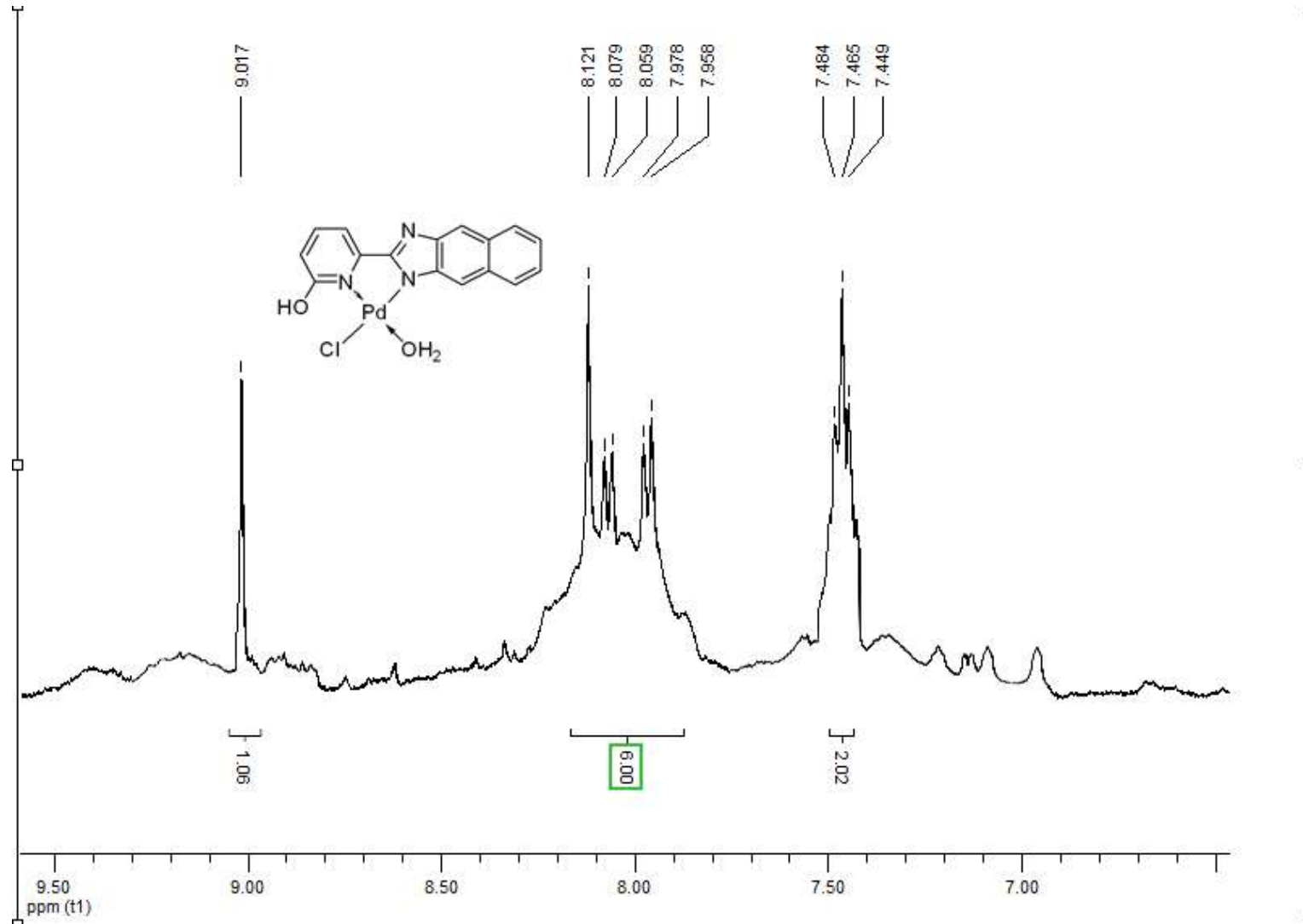


Şekil 4.40 (**K11**) ¹H-NMR spektrumunda aromatik bölgenin açık gösterimi

5.2.12 6-(NH-naftol-2,3-benzimidazol)piridin-2-on-Paladyum(II) (K12)

(K12) kompleksine ait IR spektrumuna bakıldığında (Şekil B.20) 3582 cm^{-1} 'de görülen geniş ve yayvan pik yapıdaki suyun varlığını gösteren O-H gerilmelerinden kaynaklanmaktadır. Ligand ile metal ile bağlandıktan sonra piklerde yüksek alana kayma gözlenmiştir. Serbest ligand da 3054 cm^{-1} 'de görülen aromatik C-H gerilmelerine ait pik metal ile bağlanmadan sonra 3142 cm^{-1} 'e kaymıştır. Ayrıca serbest ligandda 1615 cm^{-1} 'de görülen C=N piki de 1625 cm^{-1} 'e kaymıştır. Kütle spektrumuna bakıldığında (Şekil A.20) m/z 419'da görülmektedir. m/z 438'de görülen pik ise yapıya su bağlanmış hale ait piktir. $^1\text{H-NMR}$ spektrumuna bakıldığında (Şekil 4.37) protonlara ait piklerin metal ile bağlanmadan dolayı düşük alana kaydığı görülmektedir. Kompleksin çözünürlüğü çok düşük olduğundan dolayı piklerdeki yarılmalar gözlenememiştir. Fakat aromatik bölgede görülen proton sayısı elde edilmek istenen yapıdaki proton sayısıyla uyumludur.

Şekil 4.41 (K12) ^1H -NMR spektrumu



Şekil 4.42 (**K12**) $^1\text{H-NMR}$ spektrumunda aromatik bölgenin açık gösterimi

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 Gučin 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 Gučin F** (2003) Synthesis and investigation of antimicrobial activity of some bisbenzimidazole-derived chelating agents. *Eur. J. Med. Chem.*, 38 (10): 875-881.
- 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-benzodimidazole by ab initio Hartree-Fock and density functional methods. *Spectrochim. Acta A.*, 70 (1): 109-116.
- 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.+
- Bahrami K, Khodaei M M and Nejati A** (2010) Synthesis of 1,2-disubstituted benzimidazoles, 2-substituted benzimidazoles and 2-substituted benzothiazoles in SDS micelles. *Green Chem.*, 12 (7): 1237-1241.
- Bansal Y and Silakari O** (2012) The therapeutic journey of benzimidazoles: A review. *Biorg. Med. Chem.*, 20 (21): 6208-6236.
- Barabanov I I, Pritchina E A, Takaya T and Gritsan N P** (2008) Synthesis, electronic structure and spectroscopy of bridged pyrene-(CH₂)_n-aryl azide systems. *Mendeleev Commun.*, 18 (5): 273-275.

KAYNAKLAR (devam ediyor)

- 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.
- Bukhryakov K V, Kurkin A V and Yurovskaya M A** (2012) Synthesis of imidazo 4,5-b pyridines with a chiral substituent at the nitrogen atom and their conversion to piperazine derivatives. *Chem. Heterocycl. Compds.*, 48 (5): 773-784.
- 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. *PCCP*, 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 $[\{PtBr(DMSO)\}_2(Me_2bim)]$ ($Me_2bim=N,N'$ -dimethyl-2,2'-benzimidazole). *Polyhedron*, 22 (8): 1113-1121.
- Chandra S and Kumar R** (2007) Spectral studies with coordination behaviour of (NO₃) and (NCS) anions and EPR parameters of chromium(III) complexes which have different chromospheres macrocyclic ligands: Synthesis and electronic spectroscopy. *Spectrochim. Acta A.*, 66 (1): 74-80.
- Chen T-R, Chien R-H, Jan M-S, Yeh A and Chen J-D** (2006) Syntheses and structures of new luminescent B(III) complexes: BPh₂(2-(2-pyridyl)naphtho[b]imidazole) and BF₂(2-(2-pyridyl)naphtho[b]imidazole). *J. Organomet. Chem.*, 691 (4): 799-804.
- 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.
- Chen Y H, Hamar K B and Kenney J W** (1990) Synthesis and Electronic Spectroscopy of a Series of Titanium(IV) Metallocenes. *Abstr Pap Am Chem S.*, 200: 503.
- 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.

KAYNAKLAR (devam ediyor)

- Coban B, Yildiz U and Sengul A** (2013) Synthesis, characterization, and DNA binding of complexes $[Pt(bpy)(pip)]^{2+}$ and $[Pt(bpy)(hpip)]^{2+}$. *JBIC Journal of Biological Inorganic Chemistry*, 18 (4): 461-471.
- Cole E R, Crank G and Salam-Sheikh A** (1974) Antioxidant properties of benzimidazoles. *J. Agric. Food. Chem.*, 22 (5): 918-918.
- Cui J, Zhao H and Zhao J** (2013) Unprecedented preparation of a unique 2D multinuclear copper metal-tetrazole polymer by in situ solvothermal reaction: Crystal structure and magnetic property. *Inorg. Chem. Commun.*, 31 (0): 1-4.
- 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. *J. Phys. Chem.*, 98 (37): 9126-9132.
- Demirayak Ş** (1985) Biyolojik Aktifliği Olan Bazı Benzimidazol Türevlerinin Sentezi, Fiziksel Sabitlerinin Saptanması ve Değerlendirilmesi, *Sağlık Bilimleri Enstitüsü Eskişehir* 138.
- Devereux M, McCann M, O Shea D, Kelly R, Egan D, Deegan C, Kavanagh K, McKee V and Finn G** (2004) Synthesis, antimicrobial activity and chemotherapeutic potential of inorganic derivatives of 2-(4'-thiazolyl)benzimidazole {thiabendazole}: X-ray crystal structures of $[Cu(TBZH)_2Cl]Cl \cdot H_2O \cdot EtOH$ and $TBZH_2NO_3$ (TBZH=thiabendazole). *J. Inorg. Biochem.*, 98 (6): 1023-1031.
- 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.
- 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.
- 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.
- Garuti L, Roberti M and Gentilomi G** (2000) Synthesis and antiviral assays of some 2-substituted benzimidazole-N-carbamates. *Il Farmaco*, 55 (1): 35-39.

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.
- Gravel D, Gauthier S, Brisse F, Raymond S, Damboise M, Messier P, Zelent B and Durocher G** (1990) Synthesis, Electronic Spectroscopy, and Evaluation of Photoconducting Oligomers with Pendant Bichromophores .1. Influence of Donor-Acceptor Orbital Overlap on Aggregate Emission and Photoactivity. *Can J Chem.*, 68 (6): 908-925.
- Grivennikov S I, Greten F R and Karin M** (2010) Immunity, Inflammation, and Cancer. *Cell*, 140 (6): 883-899.
- Guney E, Yilmaz V T, Sengul A and Buyukgungor O** (2010) 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, Pamuk İ, Özden T, Yıldız S, Diril N, Öksüzoğlu E, Gür S and Özkul A** (2003) 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.
- 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, ¹H NMR Spectra, and Catalytic Activities in Mizoroki–Heck Reactions. *Organometallics*, 26 (26): 6551-6555.
- Harkins T R, Walter J L, Harris O E and Freiser H** (1956) An Infrared Study of the Metal Chelates of Some Imidazole Derivatives1. *J. Am. Chem. Soc.*, 78 (2): 260-264.
- He X-F, Vogels C M, Decken A and Westcott S A** (2004) Pyridyl benzimidazole, benzoxazole, and benzothiazole platinum complexes. *Polyhedron*, 23 (1): 155-160.
- 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.

KAYNAKLAR (devam ediyor)

- Jadhav G R, Shaikh M U, Kale R P, Shiradkar M R and Gill C H** (2009) SAR study of clubbed [1,2,4]-triazolyl with fluorobenzimidazoles as antimicrobial and antituberculosis agents. *Eur. J. Med. Chem.*, 44 (7): 2930-2935.
- Jiang C-W, Chao H, Li H and Ji L-N** (2003) Syntheses, characterization and DNA-binding studies of ruthenium(II) terpyridine complexes: $[\text{Ru}(\text{tpy})(\text{PHBI})]^{2+}$ and $[\text{Ru}(\text{tpy})(\text{PHNI})]^{2+}$. *J. Inorg. Biochem.*, 93 (3-4): 247-255.
- Kalyanasundaram K** (1982) Photophysics, photochemistry and solar energy conversion with tris(bipyridyl)ruthenium(II) and its analogues. *Coord. Chem. Rev.*, 46: 159-244.
- 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.
- Kownacki K, Kaczmarek L and Grabowska A** (1993) Single Versus Double Proton-Transfer in the Photochromic Schiff-Bases - Electronic Spectroscopy and Synthesis of Model Compounds. *Chem. Phys. Lett.*, 210 (4-6): 373-379.
- Lacombe S, Pellerin B, Guillemin J C, Denis J M and Pfisterguillouzo G** (1989) Application of Photoelectron-Spectroscopy to Molecular-Properties .40. Synthesis of Para-Chlorophosphaethene and Normal-Chloromethanimine - Estimation of Cl Substitution on the Electronic-Structure of Heteroatomic Double-Bonds. *J. Org. Chem.*, 54 (25): 5958-5963.
- Lehn J-M** (1988) Supramolecular Chemistry—Scope and Perspectives Molecules, Supermolecules, and Molecular Devices (Nobel Lecture). *Angewandte Chemie International Edition in English*, 27 (1): 89-112.
- 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.
- Machura B, Switlicka A, Wolff M, Kusz J and Kruszynski R** (2009) Synthesis, spectroscopic characterization, X-ray structure and DFT calculations of copper(II) complex with 2-(2-pyridyl)benzimidazole. *Polyhedron*, 28 (7): 1348-1354.
- Mahapatra S and Mukherjee R** (1992) Synthesis, Spectroscopy and Electrochemistry of Ruthenium(Ii) Complexes of Tridentate Pyridylpyrazole Ligands - Predominance of Electronic over Steric Effects. *J Chem Soc Dalton*, (15): 2337-2341.
- Marsh D F, Falvo R A E and Mink L M** (1997) Microscale synthesis and electronic absorption spectroscopy of unmetallated and metallated porphyrin compounds. *Abstr Pap Am Chem S.*, 214: 27.
- Medzhitov R** (2010) Inflammation 2010: New Adventures of an Old Flame. *Cell*, 140 (6): 771-776.
- Montgomery J A and Thomas H J** (1963) *Purine Nucleosides*, Academic Press.

KAYNAKLAR (devam ediyor)

- Mothilal K K, Karunakaran C, Rajendran A and Murugesan R** (2004) Synthesis, X-ray crystal structure, antimicrobial activity and photodynamic effects of some thiabendazole complexes. *J. Inorg. Biochem.*, 98 (2): 322-332.
- Narayanaswamy R, Young M A, Parkhurst E, Ouellette M, Kerr M E, Ho D M, Elder R C, Bruce A E and Bruce M R M** (1993) Synthesis, Structure, and Electronic Spectroscopy of Neutral, Dinuclear Gold(I) Complexes - Gold(I)-Gold(I) Interactions in Solution and in the Solid-State. *Inorg. Chem.*, 32 (11): 2506-2517.
- Nedelcu A** (2003) Supramolecular solid-state architectures constructed from 4,4'-bipyridine-*N,N'*-dioxide and dicyanamido tectons. Synthesis and crystal structures of [M(bpno)₂ N(CN)₂(H₂O)₂] (M=Co, Mn) and [Cu(bpno) N(CN)₂(H₂O)]. *Polyhedron*, 22 (5): 789-794.
- Nordquest K W, Phelps D W, Little W F and Hodgson D J** (1976) Metal-metal interactions in linear chains. The structure and characterization of bis(pyridine-2-carboxaldoximinato)platinum(II) dihydrate. *J. Am. Chem. Soc.*, 98 (5): 1104-1107.
- Ohalloran T V, Roberts M M and Lippard S J** (1984) Correlation between Metal Metal Distances and Optical Spectroscopy in the Platinum Blues - Synthesis, Crystal-Structure, and Electronic-Spectrum of Ethylenediamineplatinum Alpha-Pyridone Blue. *J. Am. Chem. Soc.*, 106 (21): 6427-6428.
- Özdemir İ, Demir S, Günal S, Özdemir İ, Arıcı C and Ülkü D** (2010) Synthesis, characterization and antimicrobial activity of new silver complexes with *N*-heterocyclic carbene ligands. *Inorg. Chim. Acta*, 363 (14): 3803-3808.
- Özden S, Atabey D, Yıldız S and Göker H** (2005) Synthesis and potent antimicrobial activity of some novel methyl or ethyl 1*H*-benzimidazole-5-carboxylates derivatives carrying amide or amidine groups. *Biorg. Med. Chem.*, 13 (5): 1587-1597.
- Pearson R G** (1963) Hard and Soft Acids and Bases. *J. Am. Chem. Soc.*, 85 (22): 3533-3539.
- Po C, Tam A Y-Y, Wong K M-C and Yam V W-W** (2011) Supramolecular Self-Assembly of Amphiphilic Anionic Platinum(II) Complexes: A Correlation between Spectroscopic and Morphological Properties. *J. Am. Chem. Soc.*, 133 (31): 12136-12143.
- Polukeev A V, Kuldin S A, Petrovskii P V, Peregudova S M, Smol'yakov A F, Dolgushin F M and Koridze A A** (2011) Synthesis and characterization of fluorophenylpalladium pincer complexes: electronic properties of some pincer ligands evaluated by multinuclear NMR spectroscopy and electrochemical studies. *Dalton Transactions*, 40 (27): 7201-7209.

KAYNAKLAR (devam ediyor)

- Ponce M B, Cabrerizo F M, Bonesi S M and Erra-Balsells R** (2006) Synthesis and electronic spectroscopy of bromocarbazoles. Direct bromination of N- and C-substituted carbazoles by N-bromosuccinimide or a N-bromosuccinimide/silica gel system. *Helv. Chim. Acta*, 89 (6): 1123-1139.
- 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-(β -D-ribofuranosyl)benzimidazole. *J. Med. Chem.*, 41 (8): 1252-1262.
- Preston P N** (1974) Synthesis, reactions, and spectroscopic properties of benzimidazoles. *Chem. Rev.*, 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.
- Rajapakshe A, Basta R, Arif A M, Ernst R D and Lichtenberger D L** (2007) Silyl substitution effects on metal-pentadienyl bonding: Synthesis, structure, photoelectron spectroscopy, and electronic structure of a high-valent half-open zirconocene. *Organometallics*, 26 (11): 2867-2871.
- Ram S, Wise D S, Wotring L L, McCall J W and Townsend L B** (1992) Synthesis and biological activity of certain alkyl 5-(alkoxycarbonyl)-1H-benzimidazole-2-carbamates and related derivatives: a new class of potential antineoplastic and antifilarial agents. *J. Med. Chem.*, 35 (3): 539-547.
- Ramla M M, Omar M A, Tokuda H and El-Diwani H I** (2007) Synthesis and inhibitory activity of new benzimidazole derivatives against Burkitt's lymphoma promotion. *Bior. Med. Chem.*, 15 (19): 6489-6496.
- 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.
- 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.

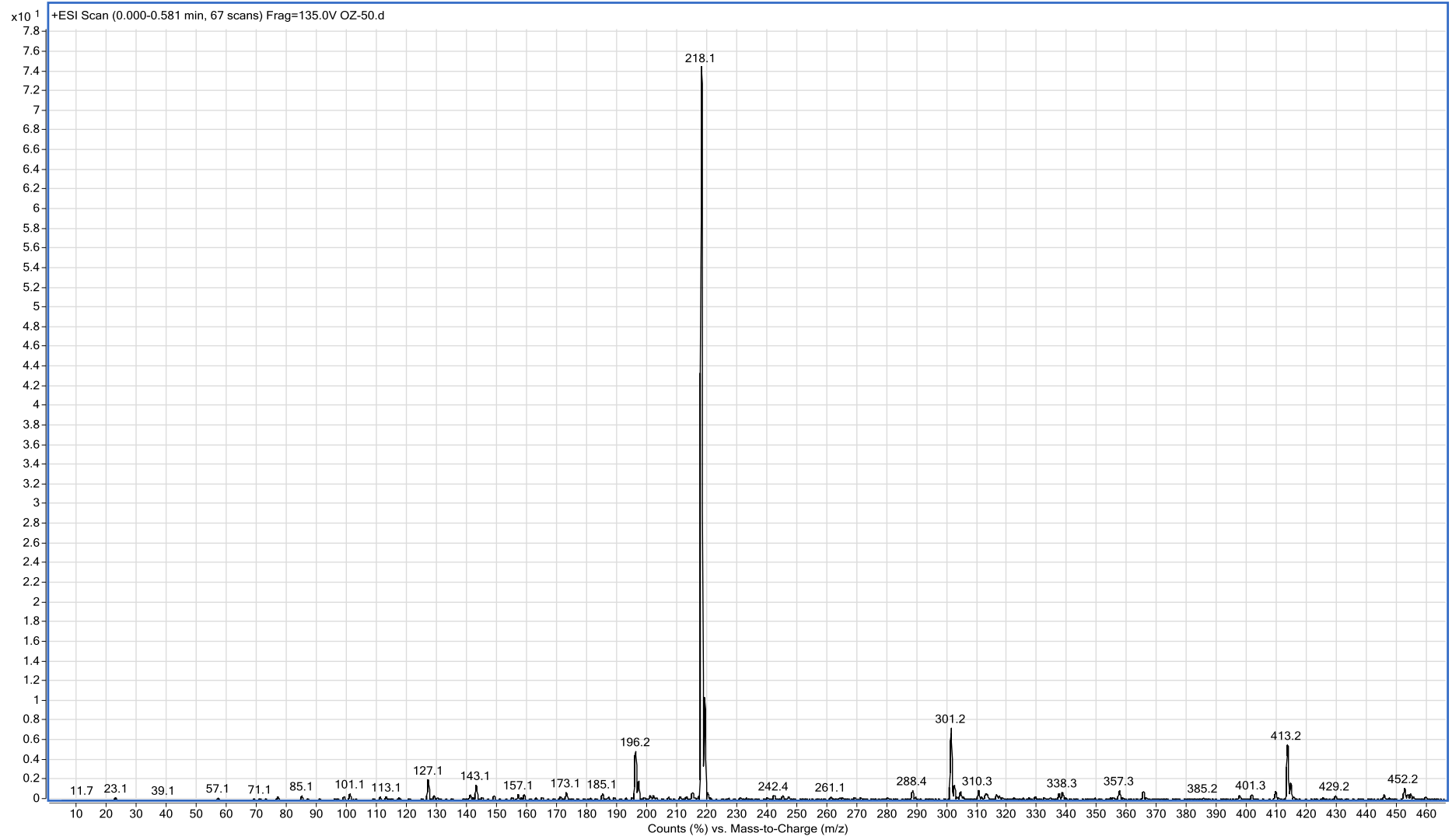
KAYNAKLAR (devam ediyor)

- Sengul A, Yilmaz I, Karadayi N and Coles S J** (2011) 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.
- Sharma P, Kumar A and Sharma M** (2006) Synthesis and QSAR studies on 5-[2-(2-methylprop-1-enyl)-1H benzimidazol-1-yl]-4,6-diphenyl-pyrimidin-2-(5H)-thione derivatives as antibacterial agents. *Eur. J. Med. Chem.*, 41 (7): 833-840.
- Shemsi A M, Ali B E, Ziq K A, Morsy M, Keene T D, Decurtins S and Fettouhi M** (2007) Mixed-ligand platinum and palladium complexes based on dinitrogen chelating ligands and a pyridine bearing the nitronylnitroxide radical. *Inorg. Chem. Commun.*, 10 (11): 1355-1359.
- Shingalapur R V, Hosamani K M and Keri R S** (2009) Synthesis and evaluation of in vitro anti-microbial and anti-tubercular activity of 2-styryl benzimidazoles. *Eur. J. Med. Chem.*, 44 (10): 4244-4248.
- Smith G L, Mercier H P A and Schrobilgen G J** (2007) Synthesis of $[F_3S XeF][AsF_6]$ and structural study by multi-NMR and Raman spectroscopy, electronic structure calculations, and X-ray crystallography. *Inorg. Chem.*, 46 (4): 1369-1378.
- Snyder G J and Dougherty D A** (1989) 2,4-Dimethylene-1,3-Cyclobutanediyl, the Non-Kekule Isomer of Benzene - Synthesis, Epr, and Electronic Spectroscopy. *J. Am. Chem. Soc.*, 111 (11): 3927-3942.
- Sun W-H, Zhang T, Wang L, Chen Y and Froehlich R** (2004) Supramolecular helical architecture assembled by double-helical $[Ag_2L_2]$ units. *J. Organomet. Chem.*, 689 (1): 43-49.
- Szyc Ł, Guo J, Yang M, Dreyer J, Tolstoy P M, Nibbering E T J, Czarnik-Matusiewicz B, Elsaesser T and Limbach H-H** (2010) The Hydrogen-Bonded 2-Pyridone Dimer Model System. 1. Combined NMR and FT-IR Spectroscopy Study. *J. Phys. Chem. A.*, 114 (29): 7749-7760.
- 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.
- Tamm I, Nemes M M and Osterhout S** (1960) On The Role Of Ribonucleic Acid In Animal Virus Synthesis: I. Studies With 5,6-Dichloro-1-β-D-Ribofuranosylbenzimidazole. *J. Exp. Med.*, 111 (3): 339-349.

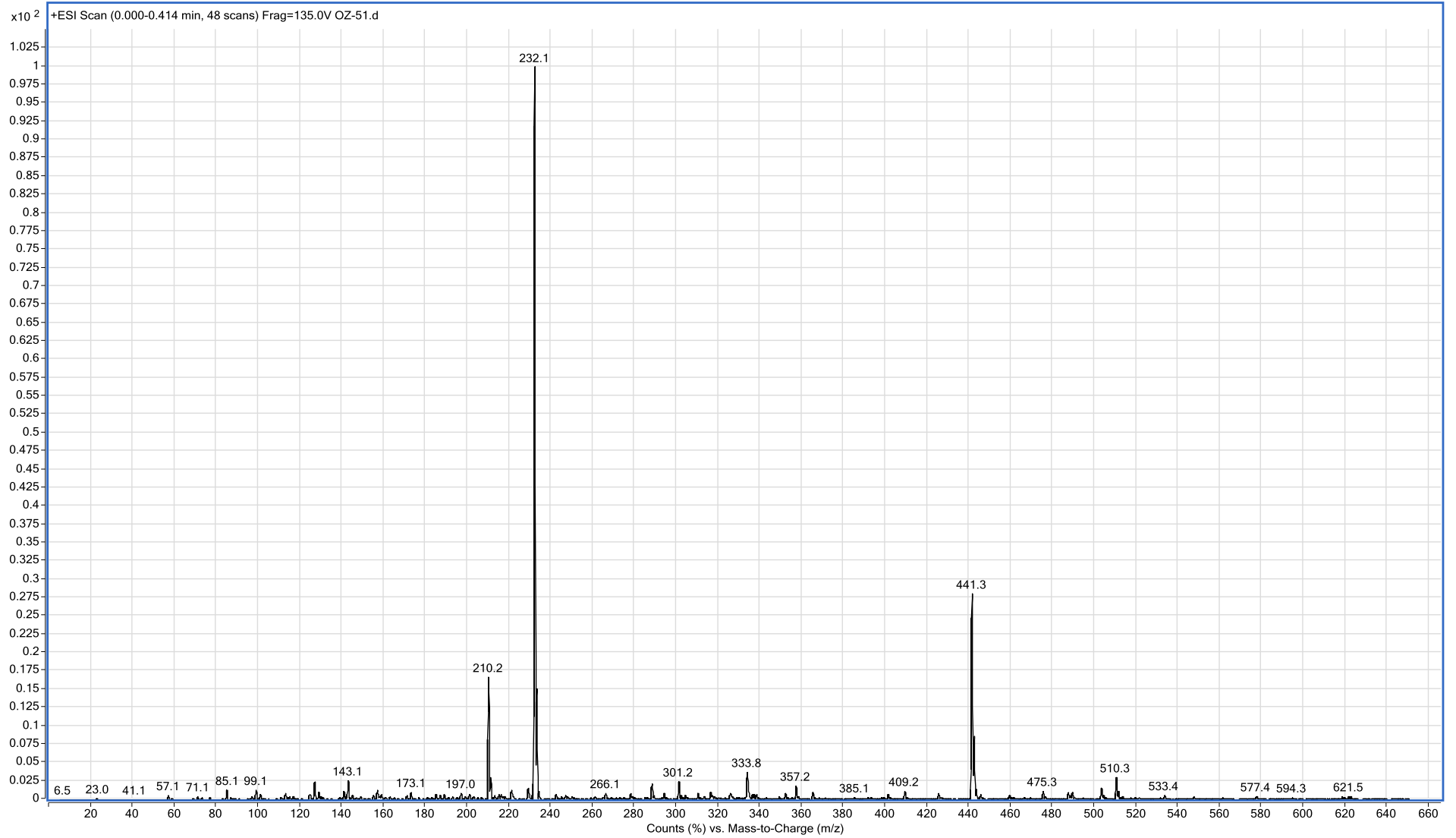
KAYNAKLAR (devam ediyor)

- Townsend L B** (1967) Imidazole Nucleosides and Nucleotides. *Chem. Rev.*, 67 (5): 533-563.
- Townsend L B and Revankar G R** (1970) Benzimidazole nucleosides, nucleotides, and related derivatives. *Chem. Rev.*, 70 (3): 389-438.
- Velik J** (2004) Benzimidazole drugs and modulation of biotransformation enzymes. *Res. Vet. Sci.*, 76 (2): 95-108.
- 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.
- Wang Z** (2010) *Phillips-Ladenburg Benzimidazole Synthesis*, John Wiley & Sons, Inc.
- Wong K M C, Lam S C F, Ko C C, Zhu N Y, Yam V W W, Roue S, Lapinte C, Fathallah S, Costuas K, Kahlal S and Halet J F** (2003) Electroswitchable photoluminescence activity: Synthesis, spectroscopy, electrochemistry, photophysics, and X-ray crystal and electronic structures of [Re(bpy)(CO)(3)(C equivalent to C-C₆H₄-C equivalent to C)Fe(C₅Me₅)(dppe)][PF₆](n) (n=0, 1). *Inorg. Chem.*, 42 (22): 7086-7097.
- Wright J B** (1951) The Chemistry of the Benzimidazoles. *Chem. Rev.*, 48 (3): 397-541.
- Yu T, Chai H, Zhao Y, Zhang C, Liu P and Fan D** (2013) Synthesis, crystal structure and photoluminescence of phosphorescent copper (I) complexes containing hole-transporting carbazoly moiety. *Spectrochim. Acta A.*, 109 (0): 179-185.

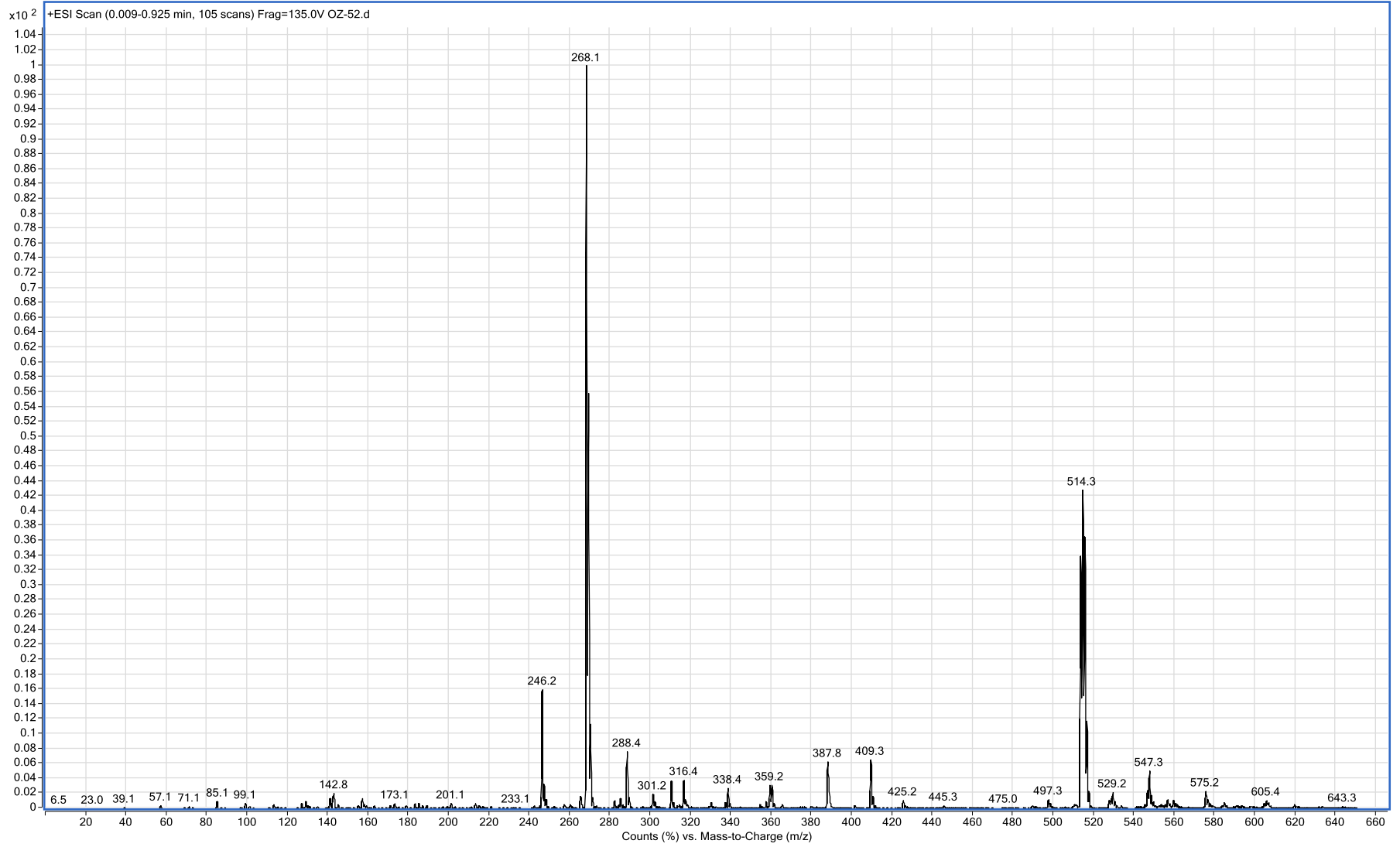
EK A
SENTEZLENEN BİLEŞİKLERİN KÜTLE SPEKTRUMLARI



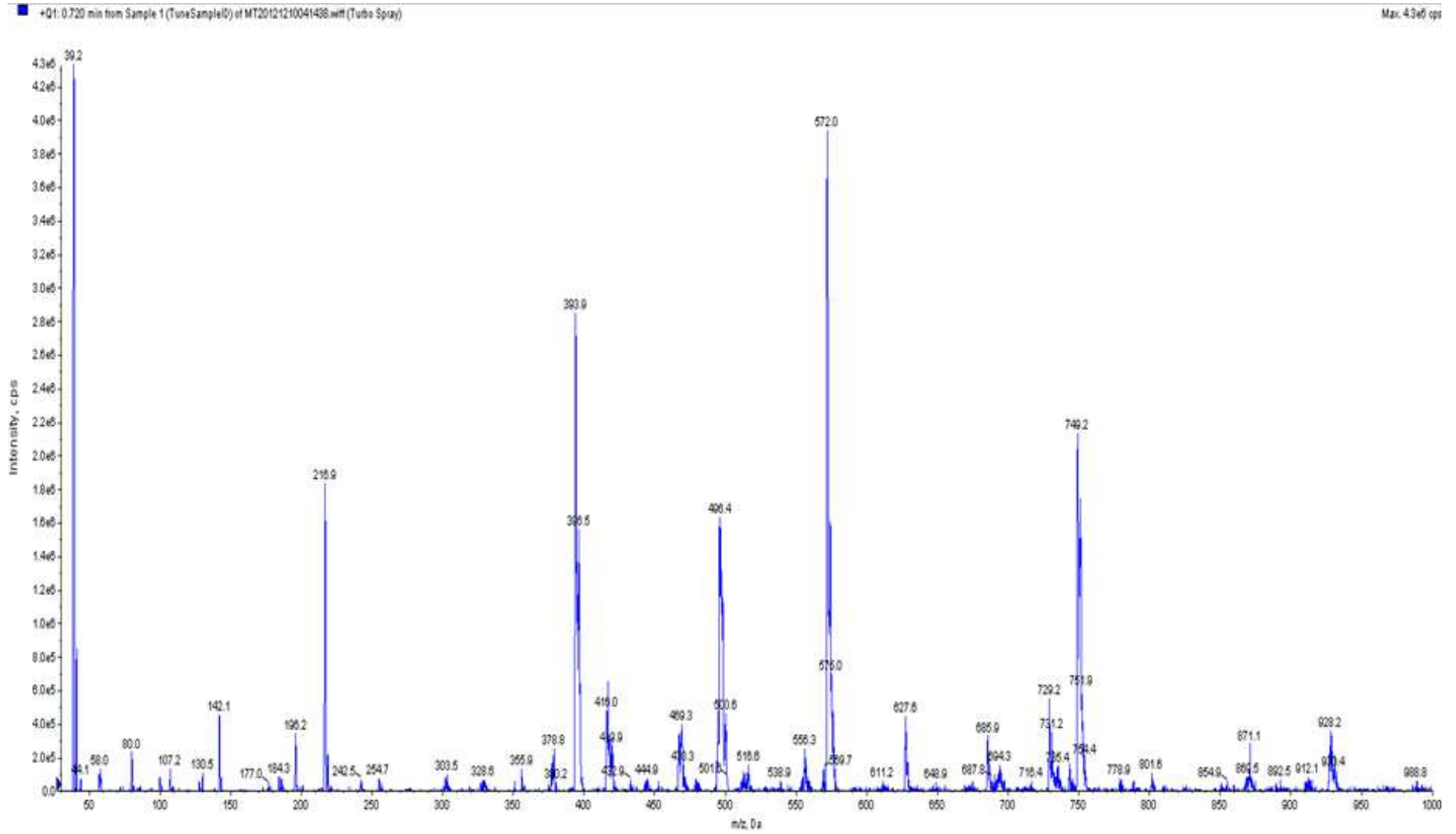
Şekil A.1 (L1) Kütle spektrumu



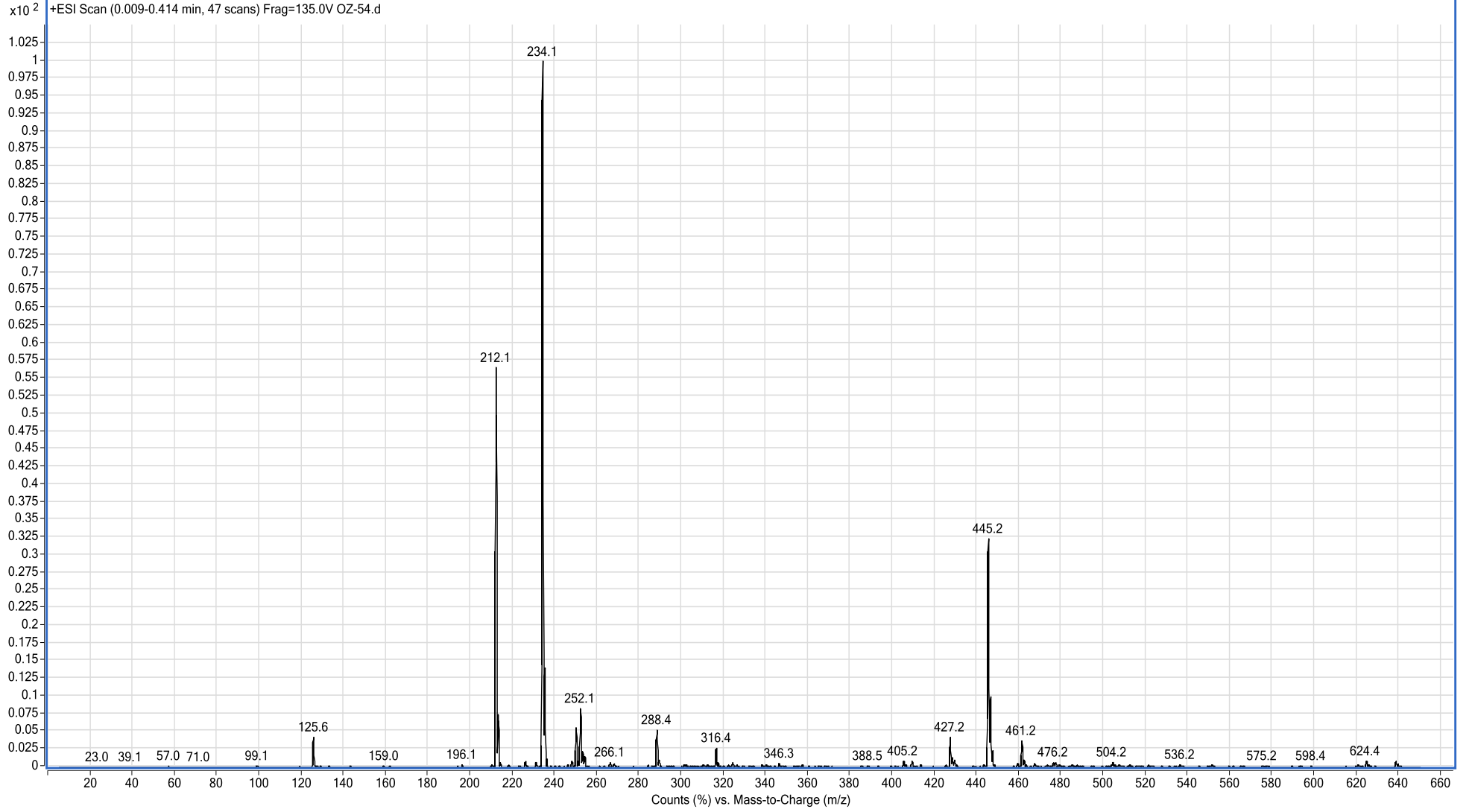
Şekil A.2 (L2) Kütle spektrumu



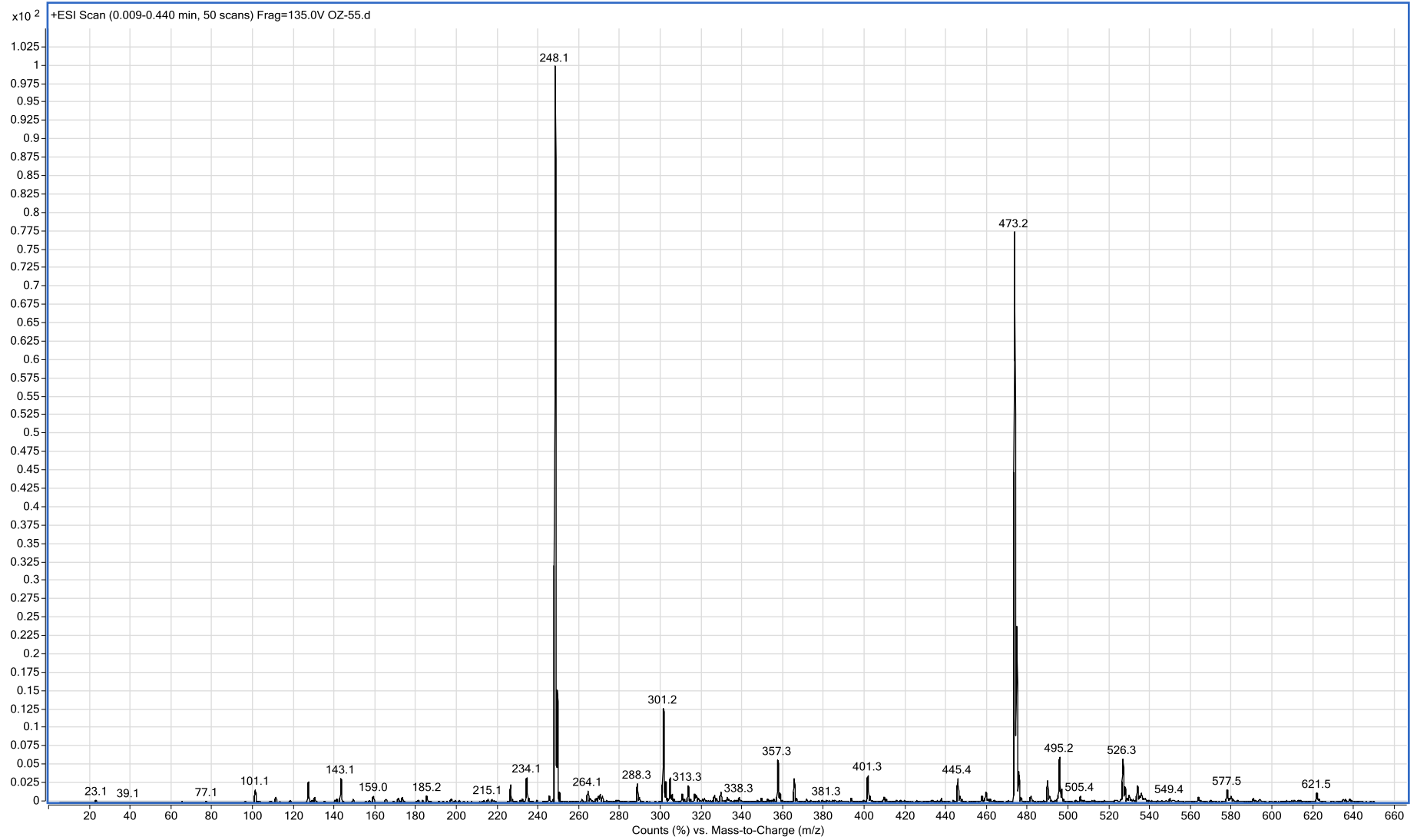
Şekil A.3 (L3) Kütle spektrumu



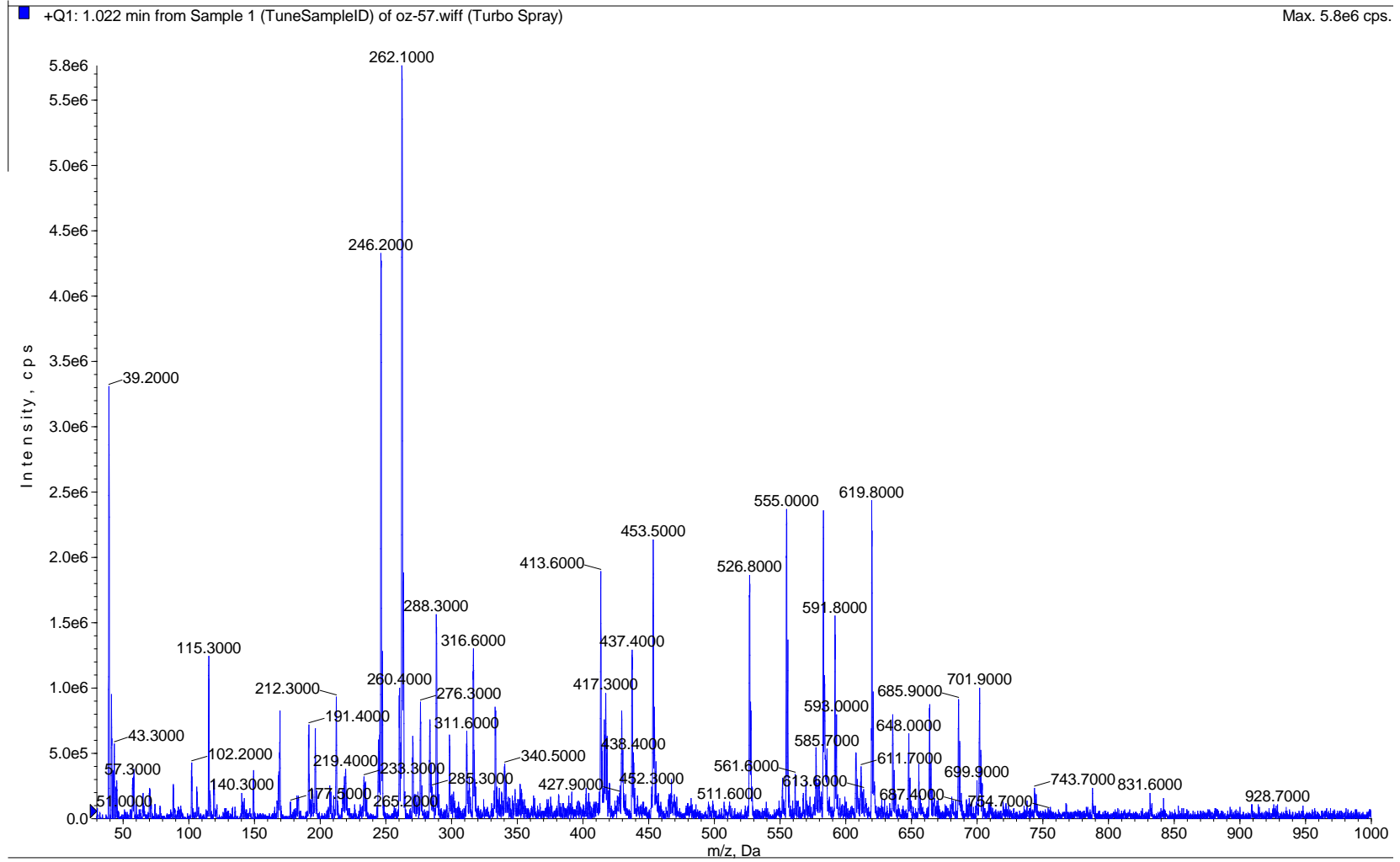
Şekil A.4 (L4) Kütle spektrumu



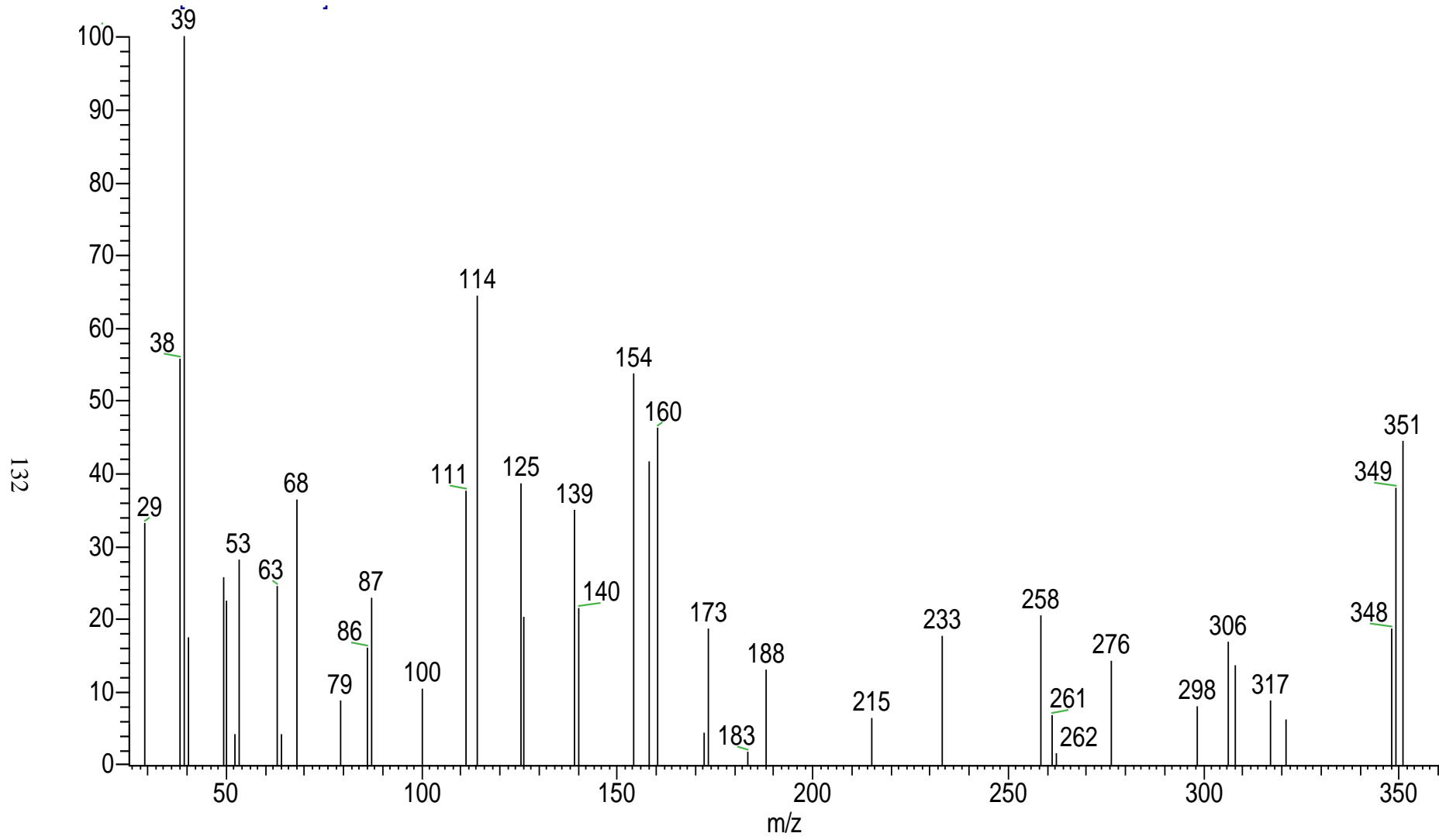
Şekil A.5 (L5) Kütle spektrumu



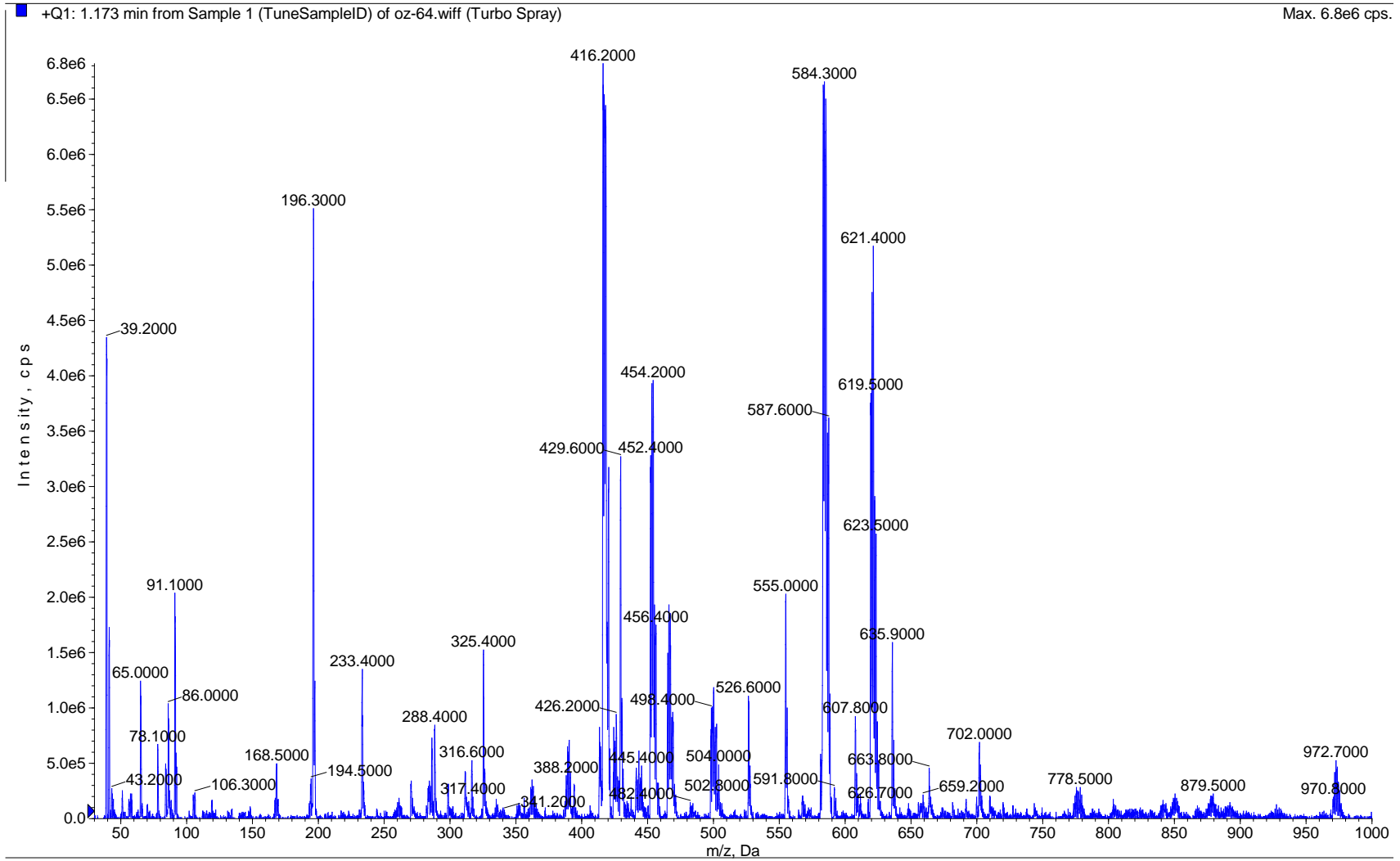
Şekil A.6 (L6) Kütle spektrumu



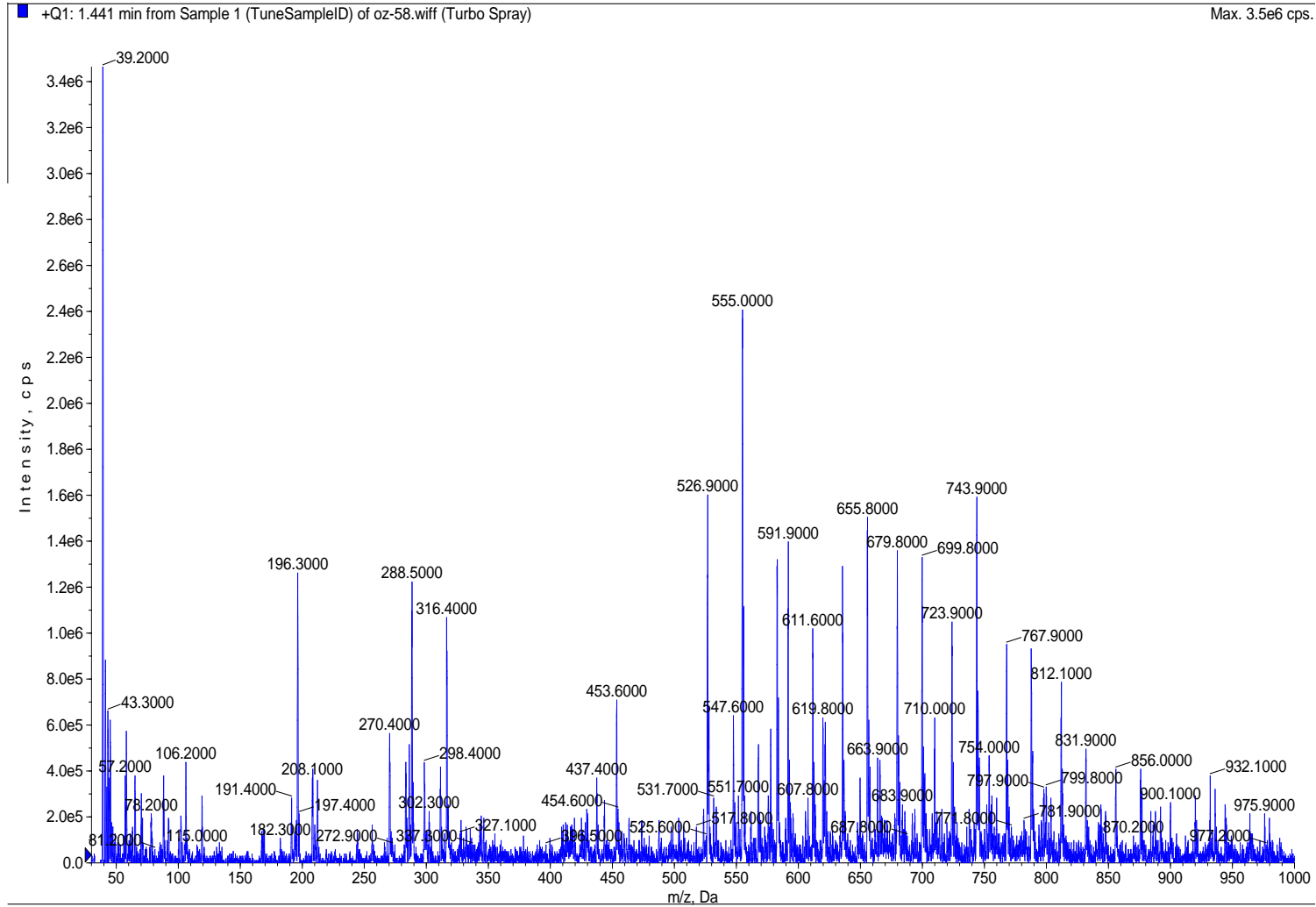
Şekil A.7 (L7) Kütle spektrumu



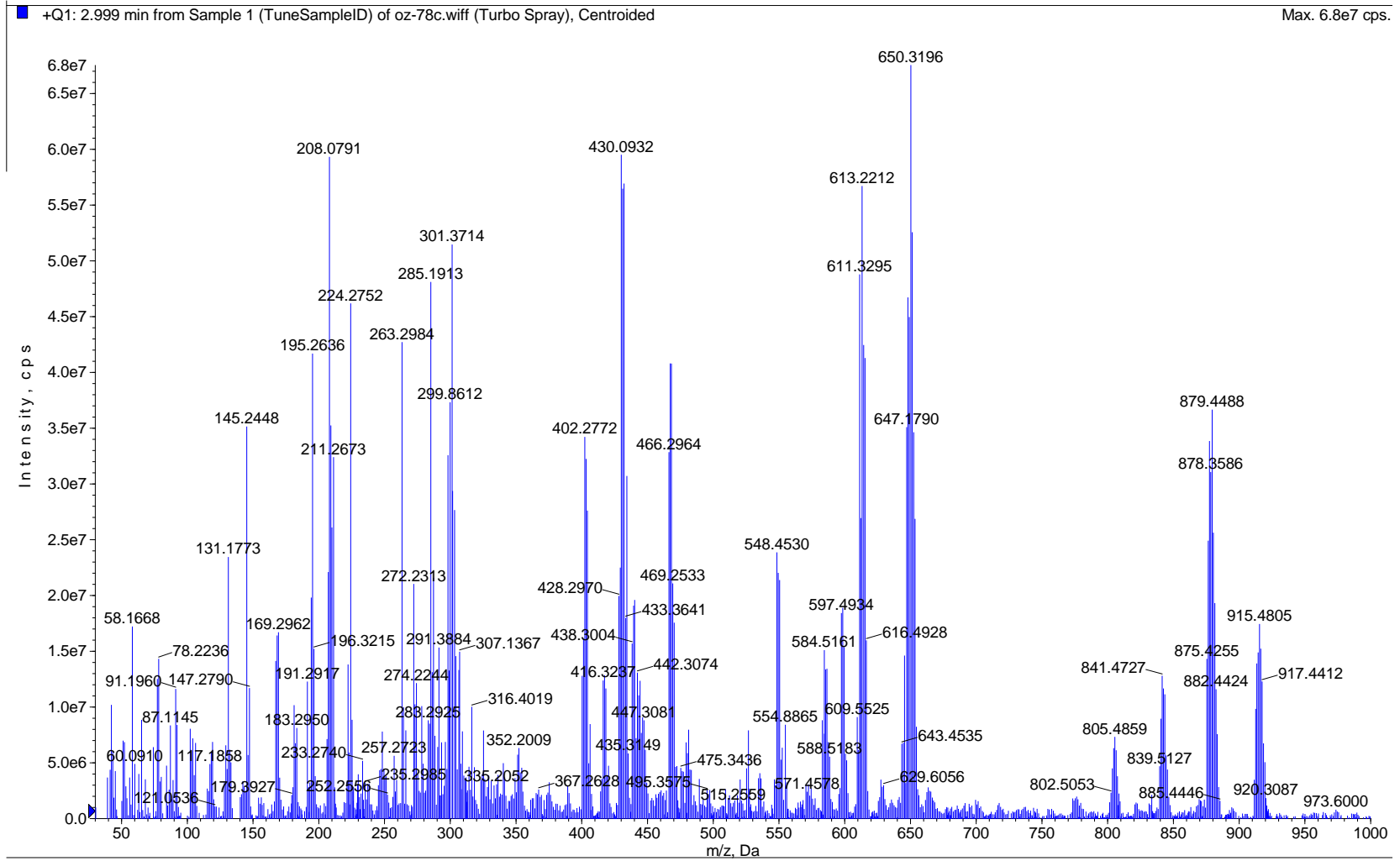
Şekil A.8 (L8) Kütlev spektrumu



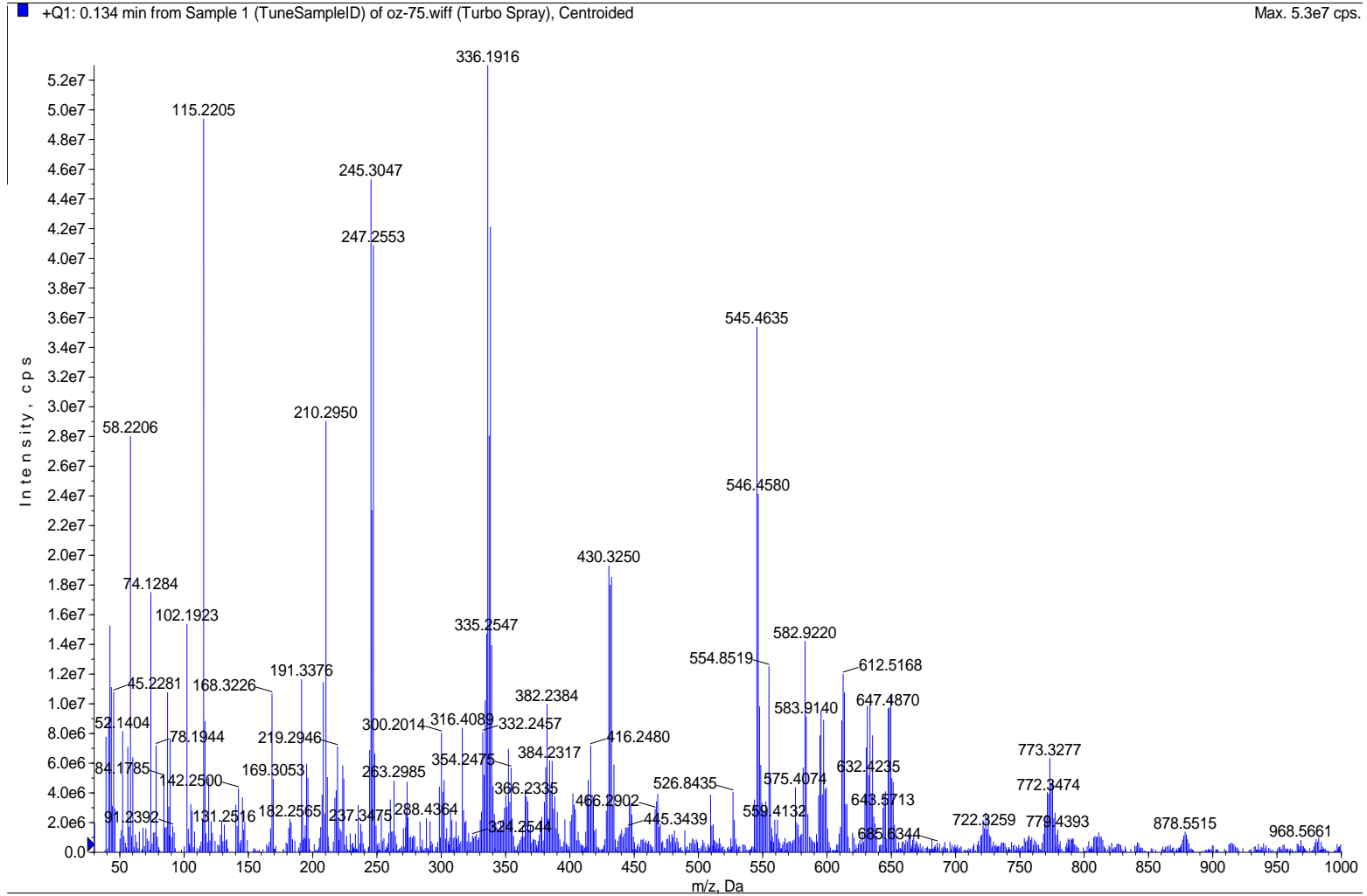
Şekil A.9 (K1) Kütle spektrumu



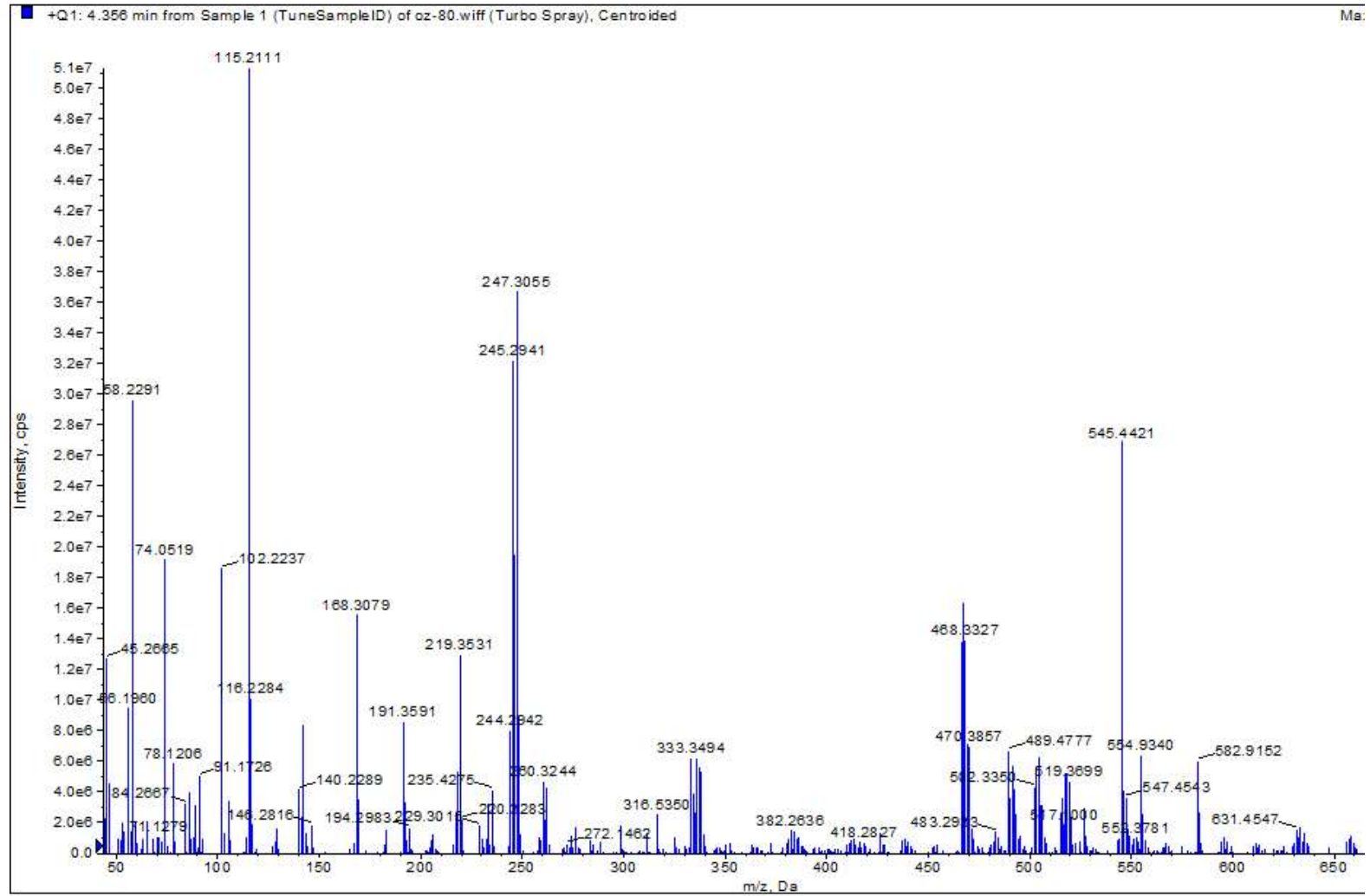
Şekil A.10 (K2) Kütle spektrumu



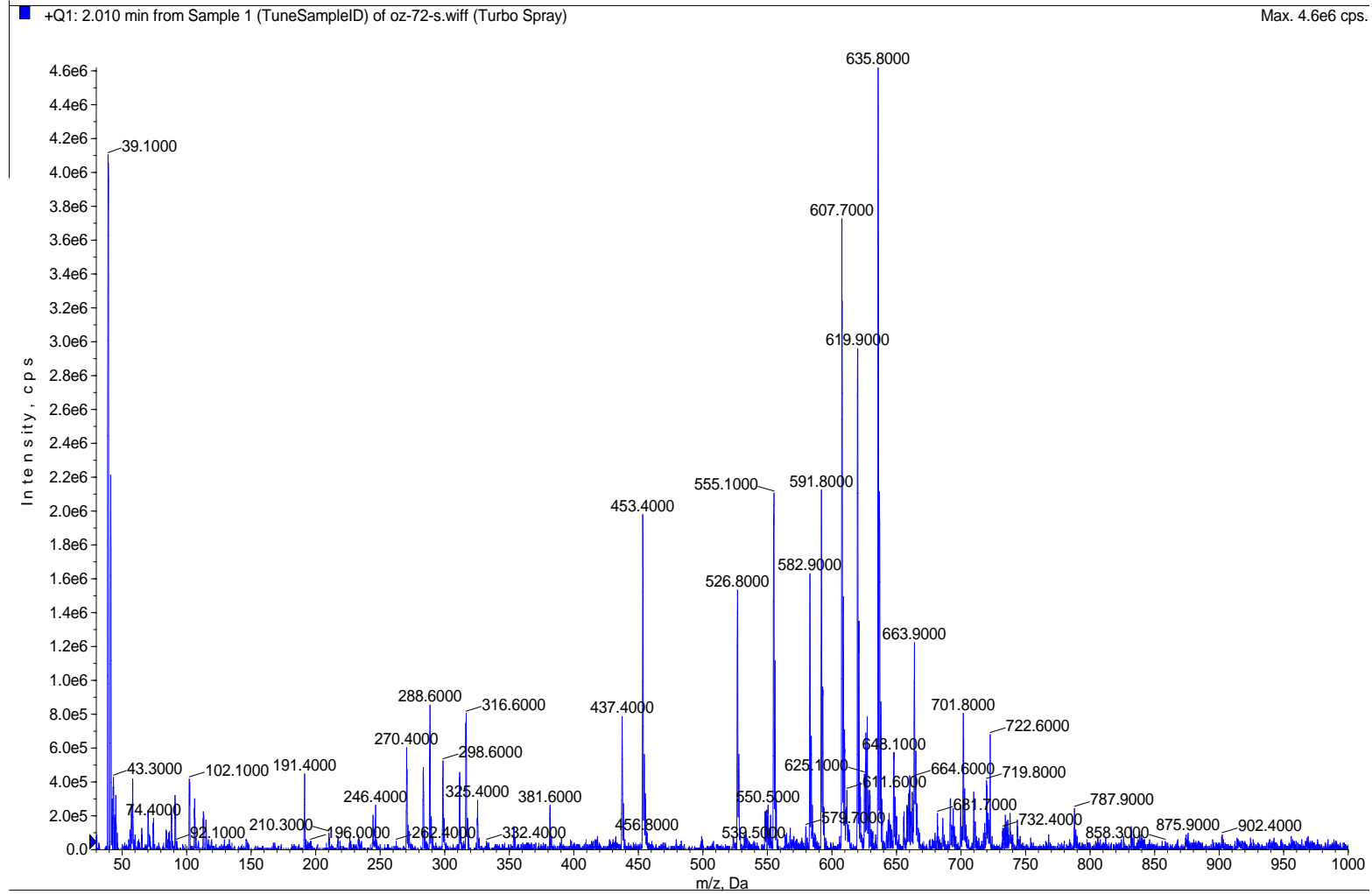
Şekil A.11 (K3) Kütle spektrumu



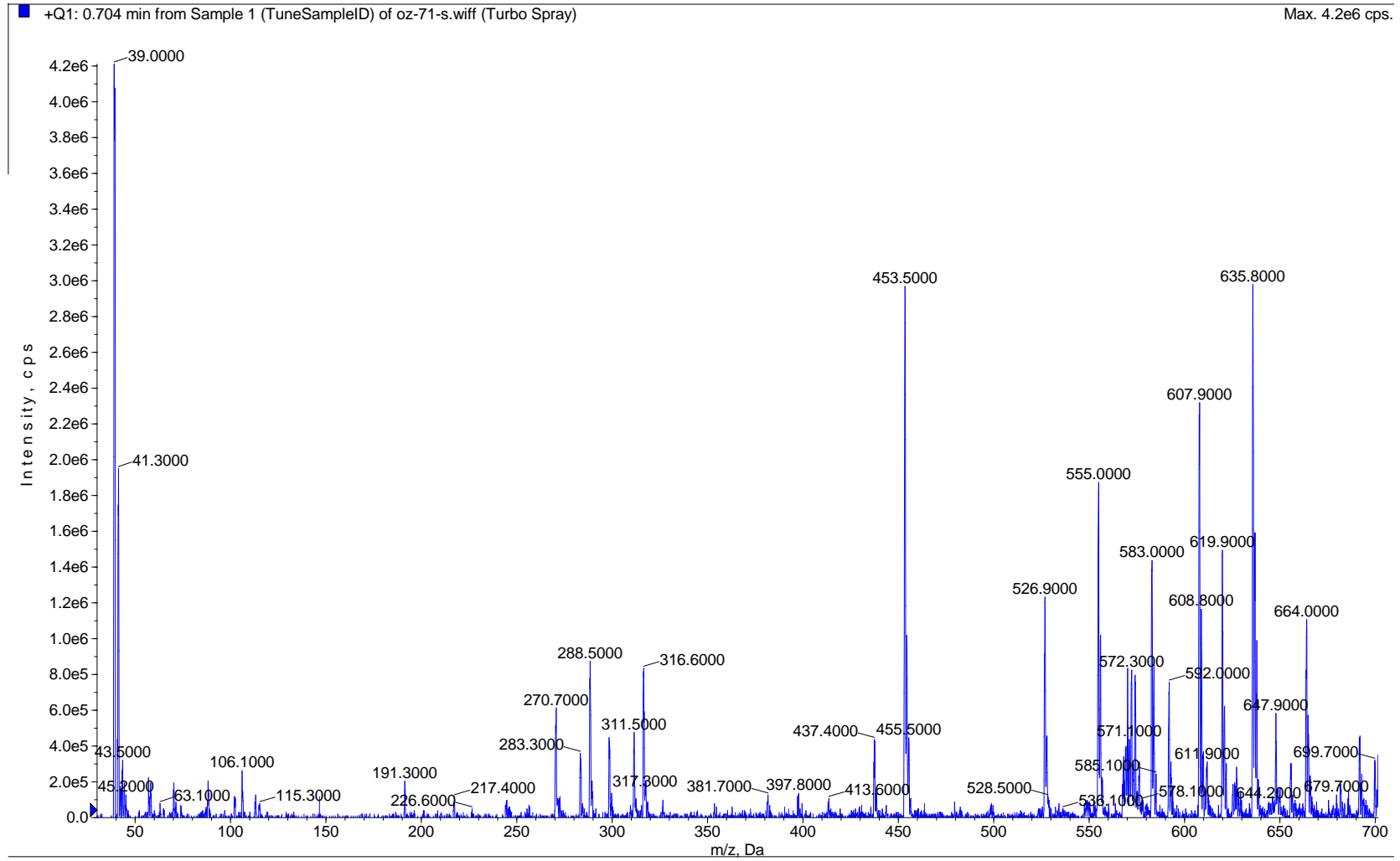
Şekil A.12 (K4) Kütle spektrumu



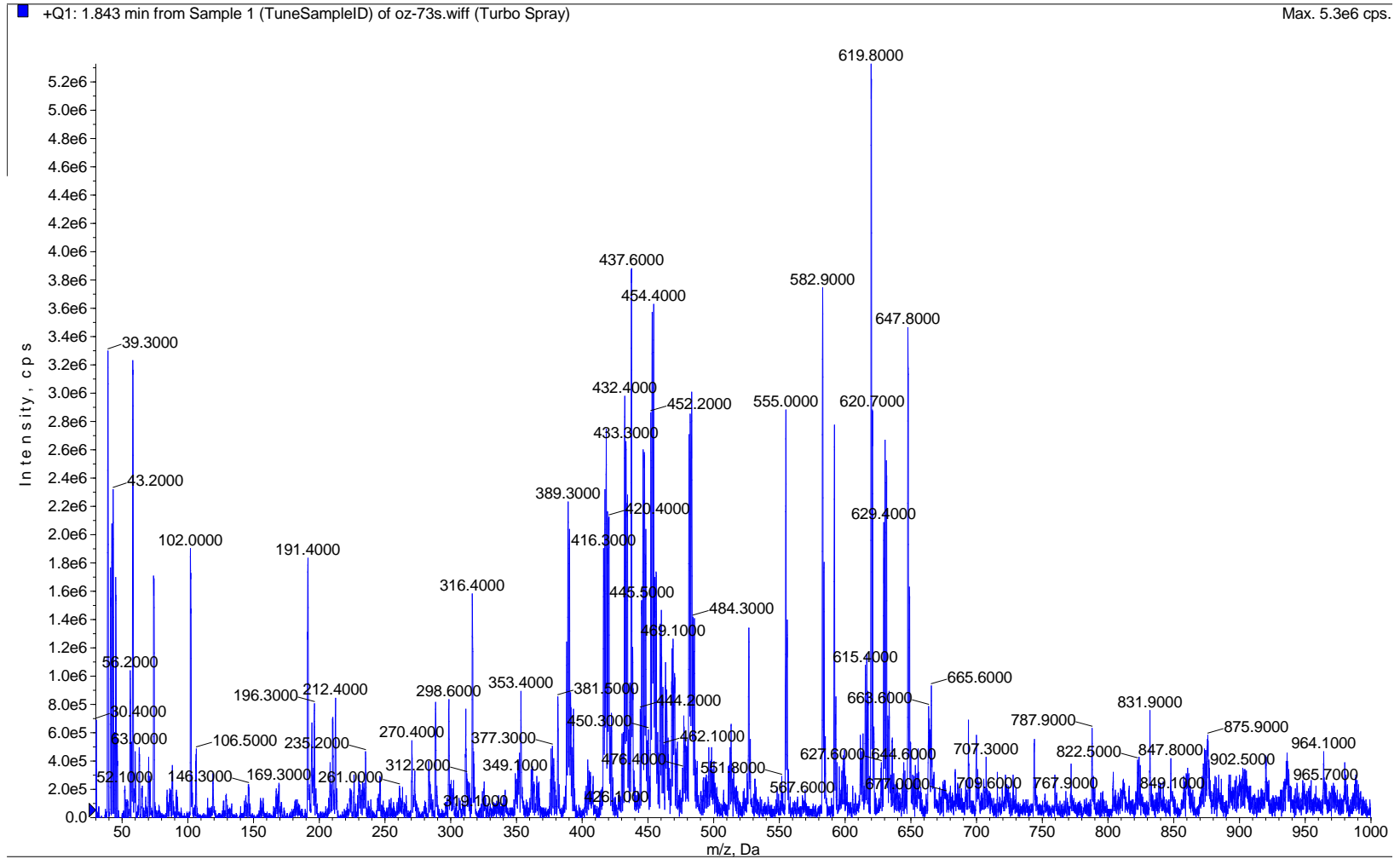
Şekil A.13 (K5) Kütle spektrumu



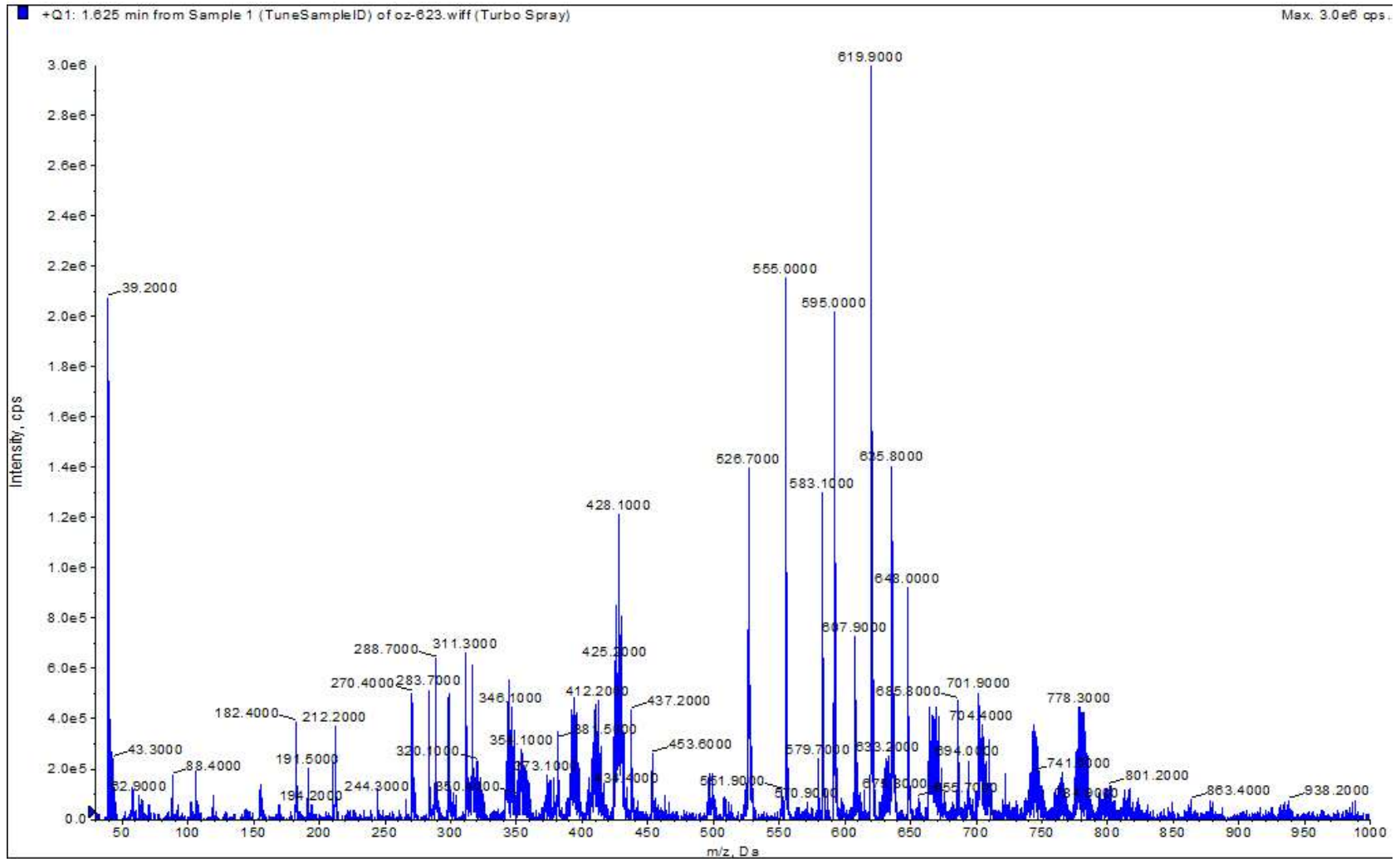
Şekil A.14 (K6) Kütle spektrumu



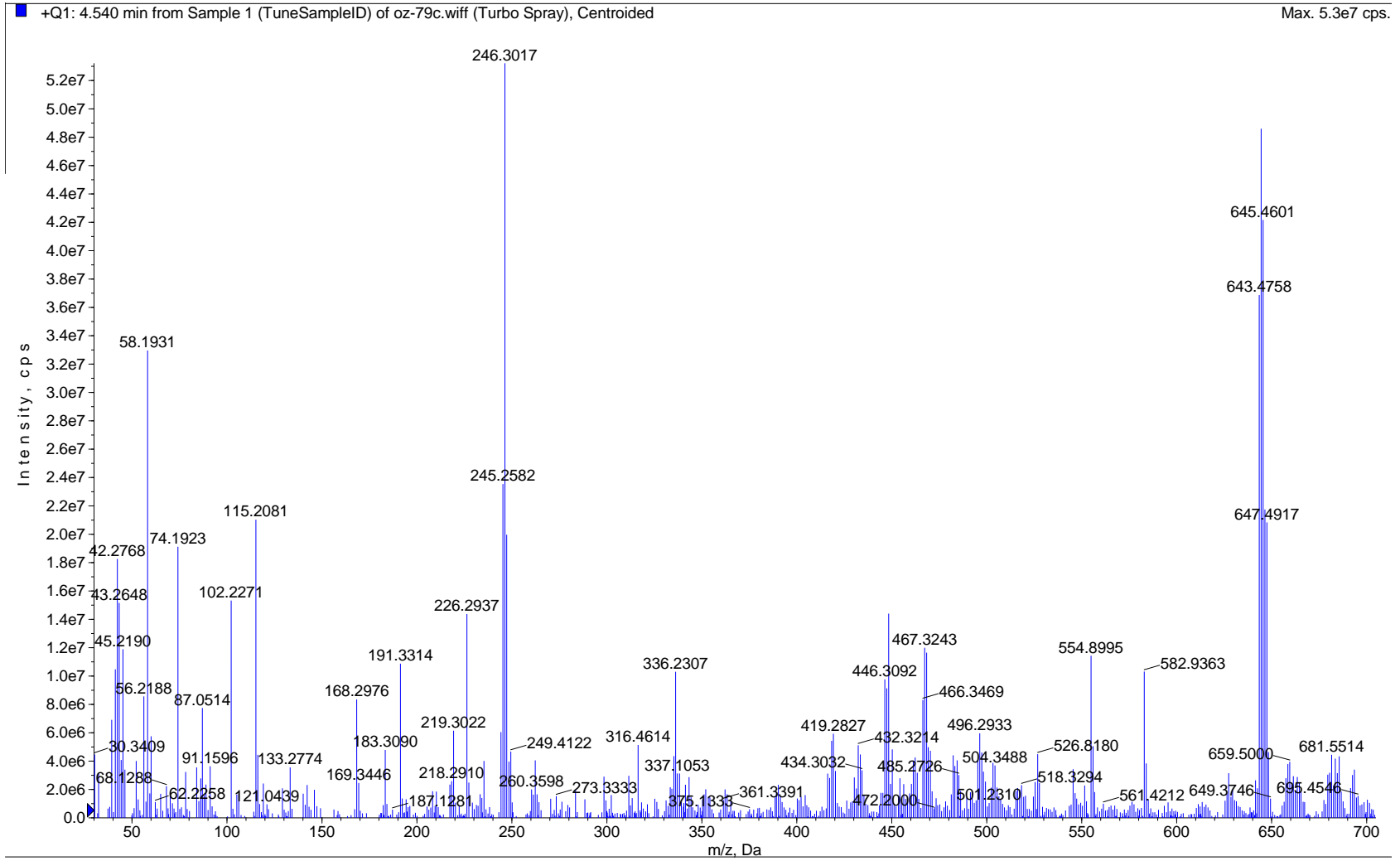
Şekil A.15 (K7) Kütle spektrumu



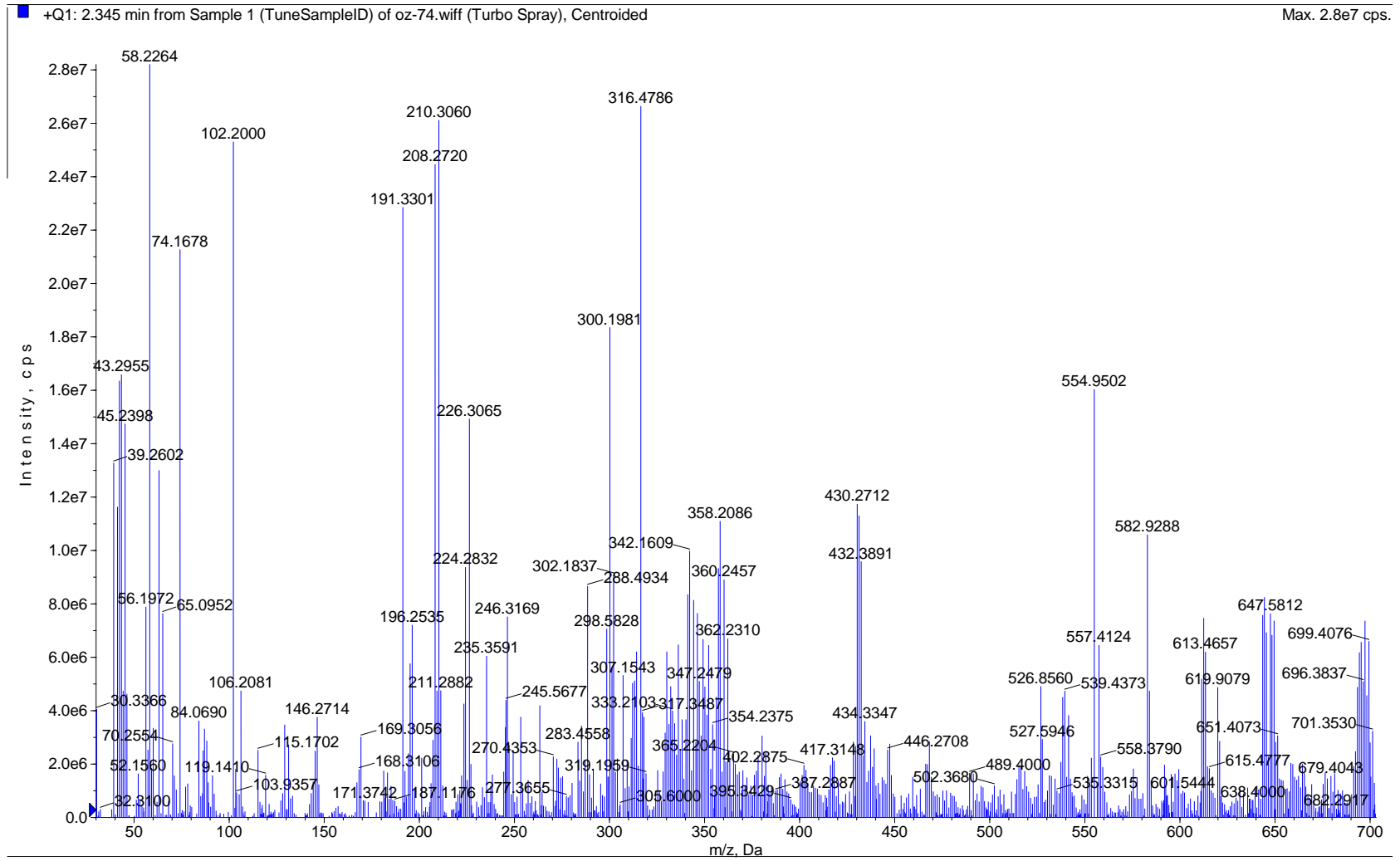
Şekil A.16 (K8) Kütle spektrumu



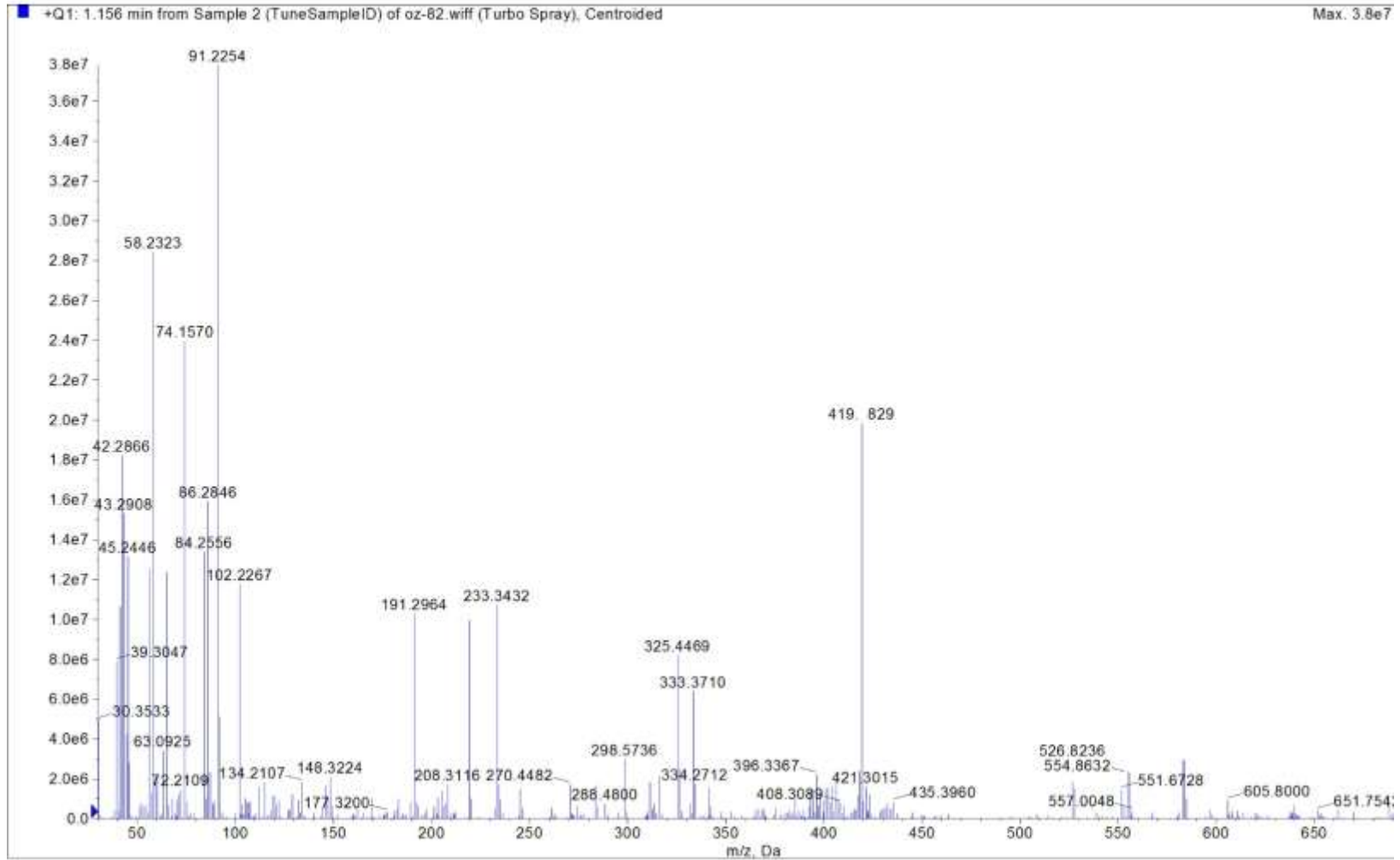
Şekil A.17 (K9) Kütle spektrumu



Şekil A.18 (K10) Kütle spektrumu

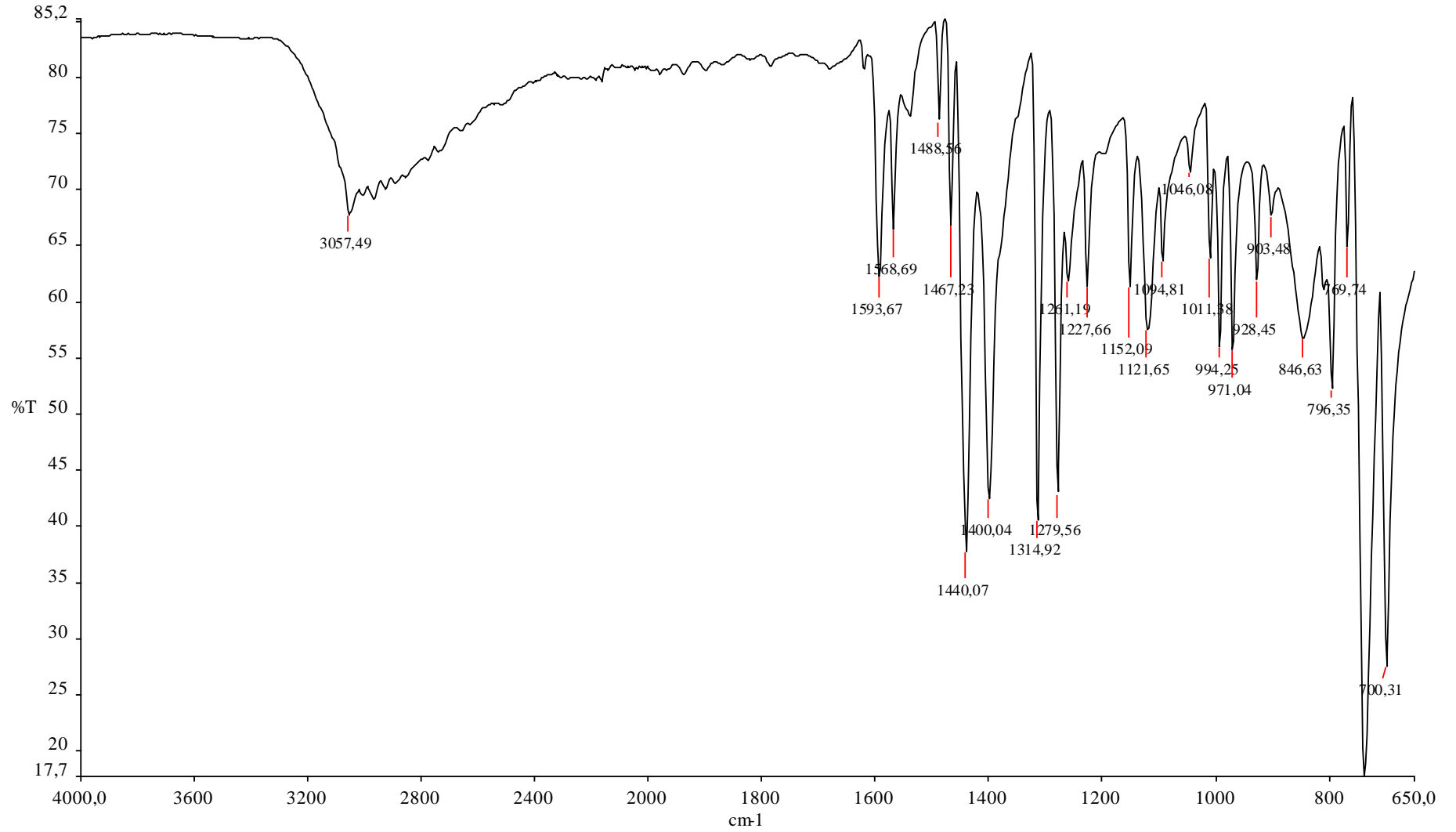


Şekil A.19 (K11) Kütle spektrumu

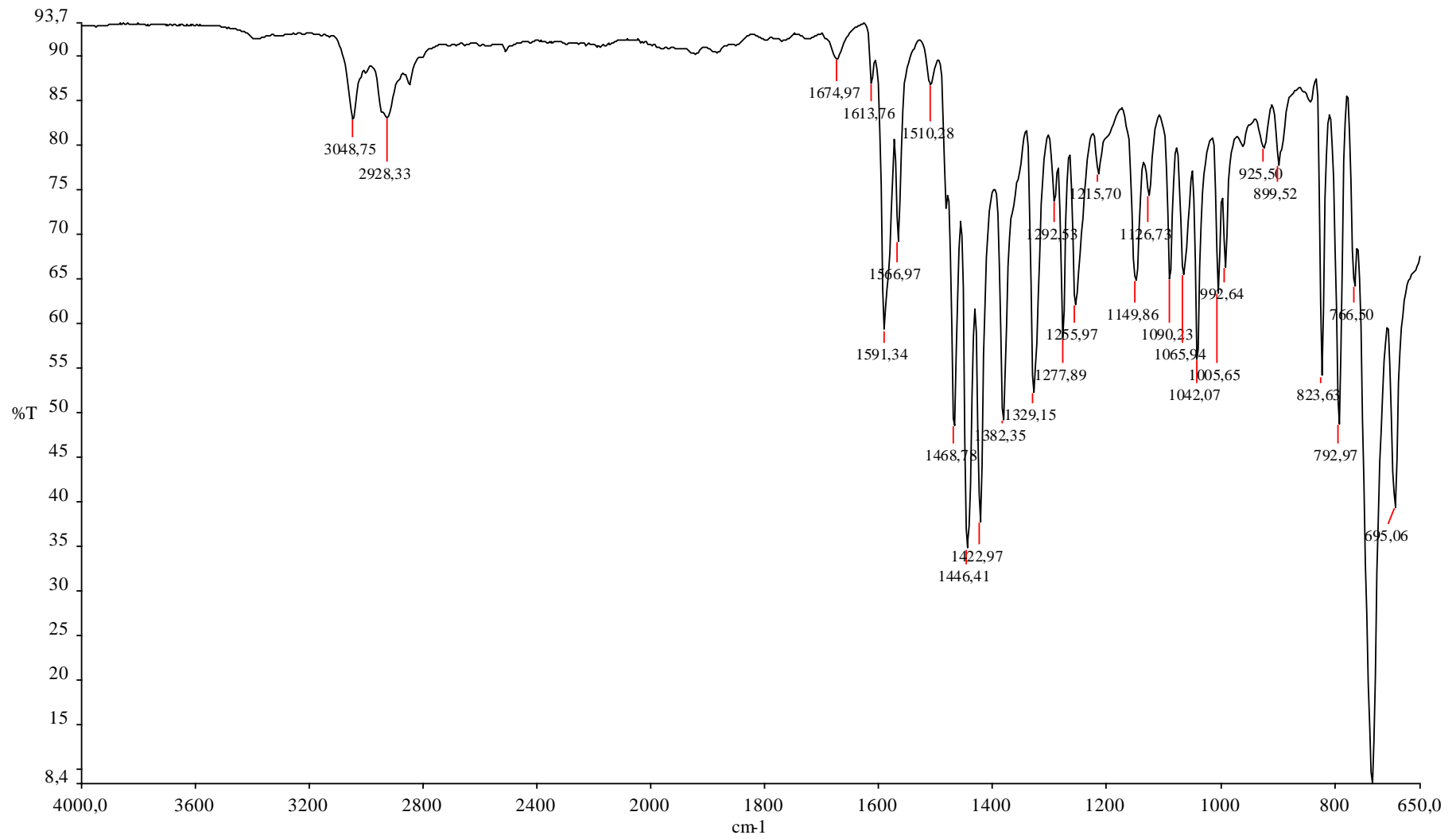


Şekil A.20 (K12) Kütle spektrumu

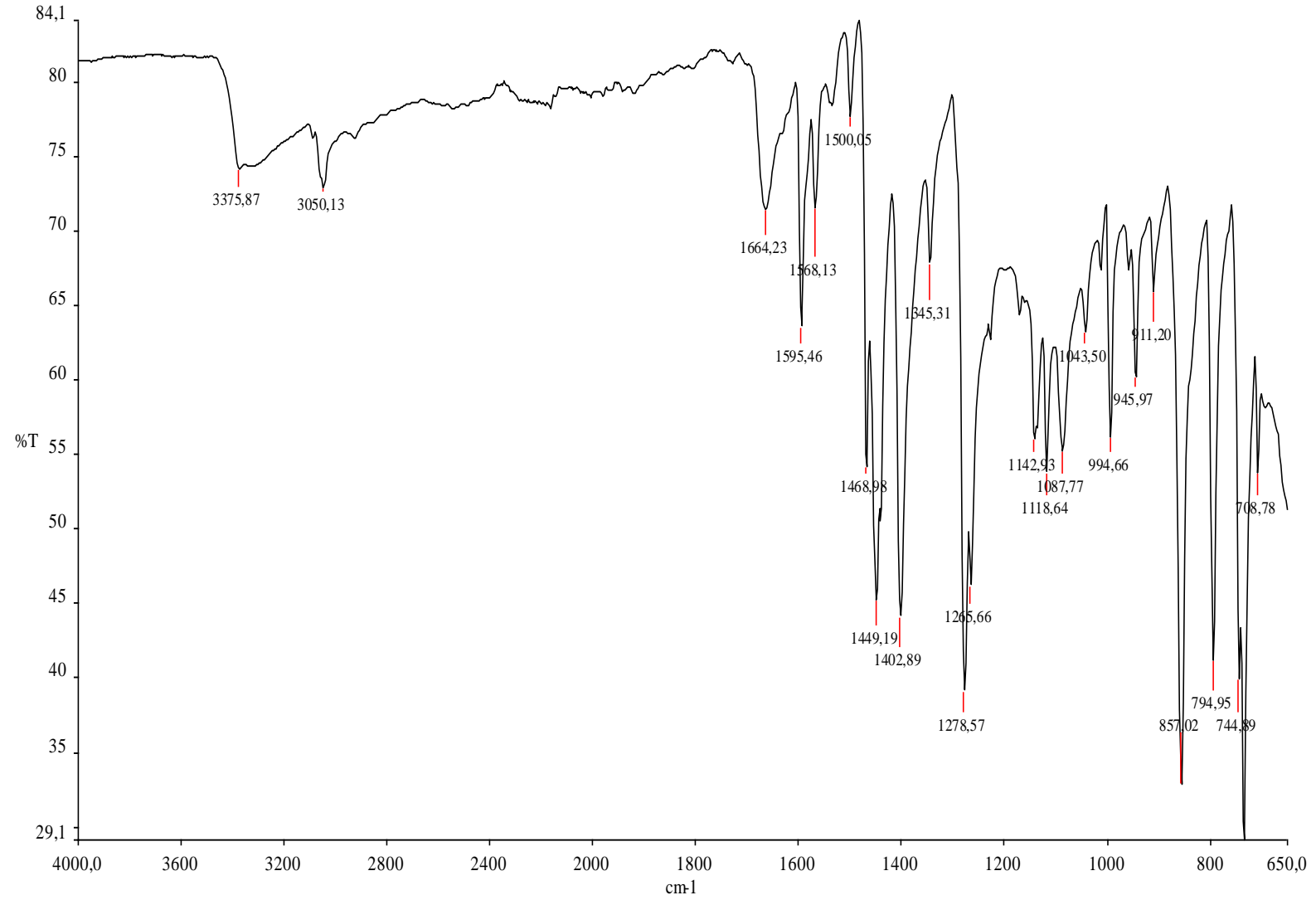
EK B
SENTEZLENEN BİLEŞİKLERİN IR SPEKTRUMLARI



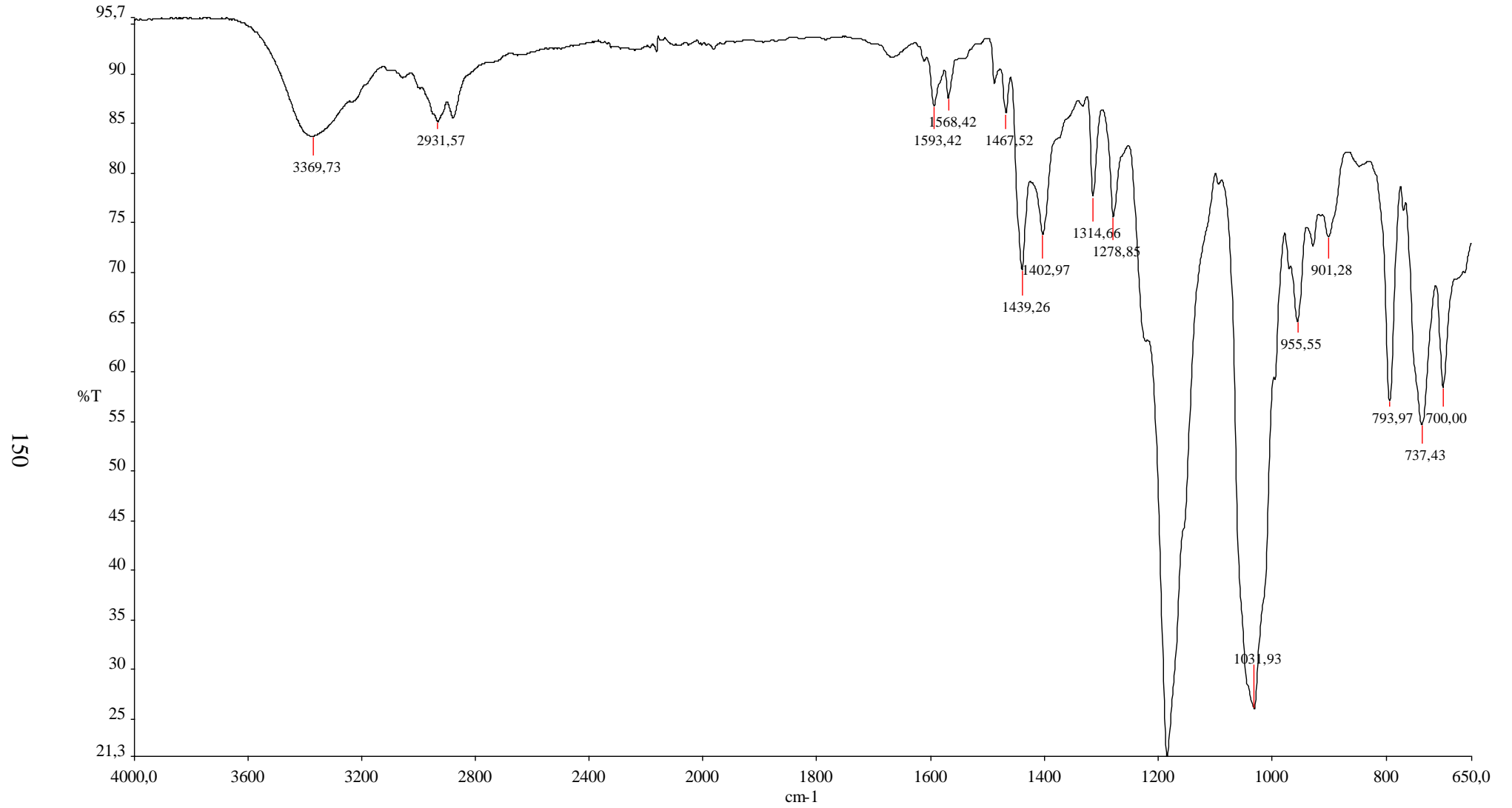
Şekil B.1 (L1) FT-IR spektrumu



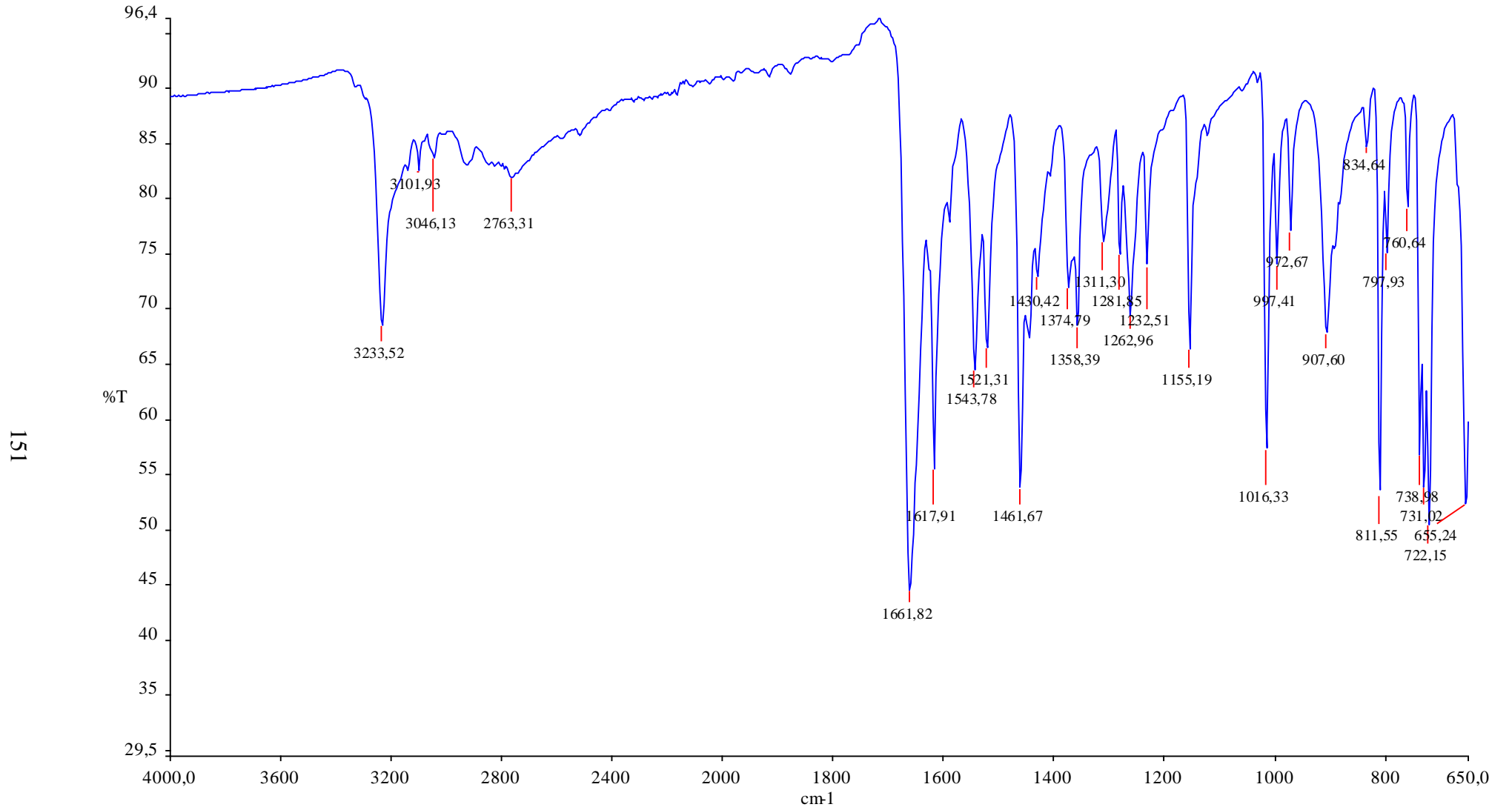
Şekil B.2 (L2) FT-IR spektrumu



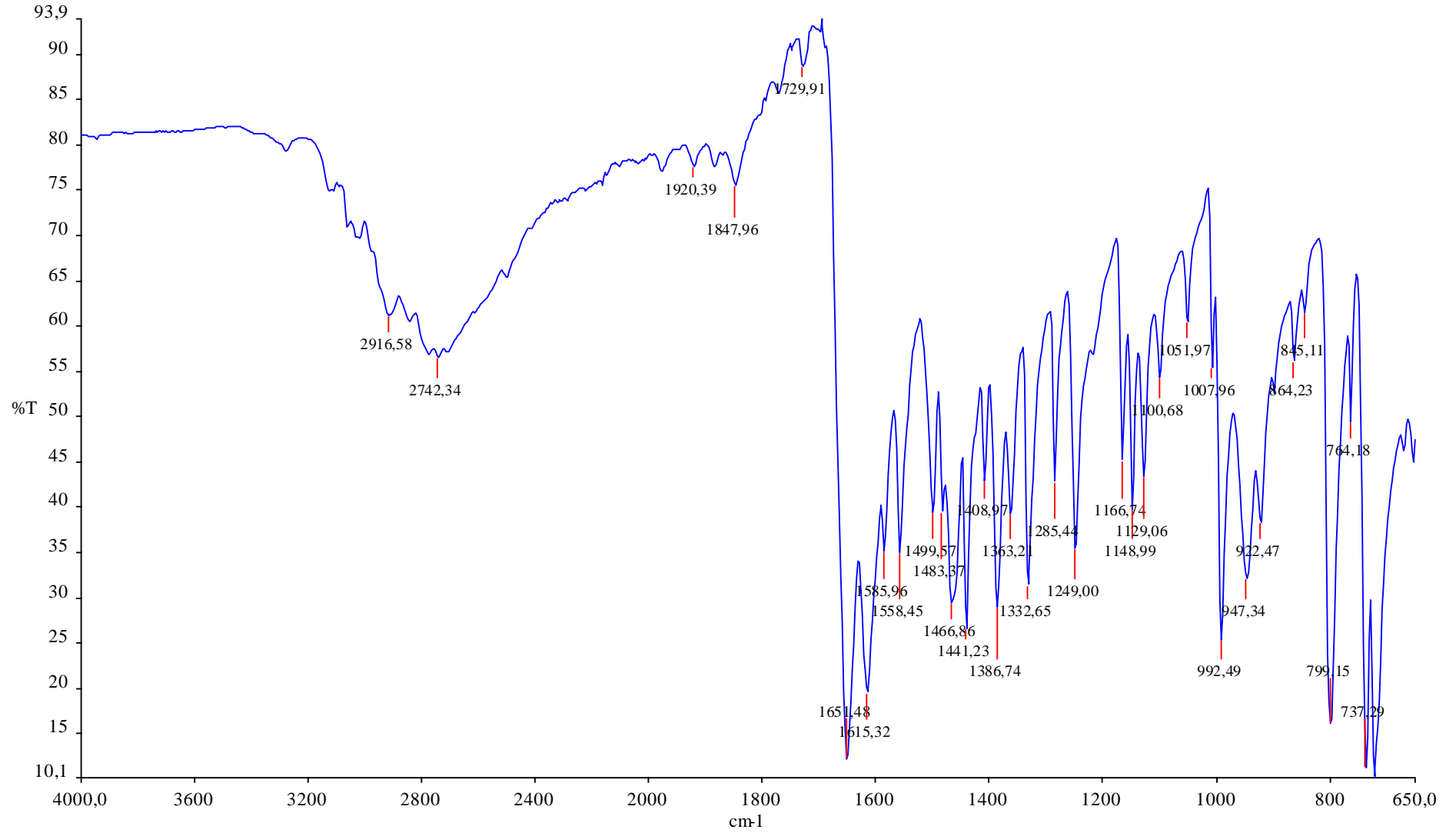
Şekil B.3 (L3) FT-IR spektrumu



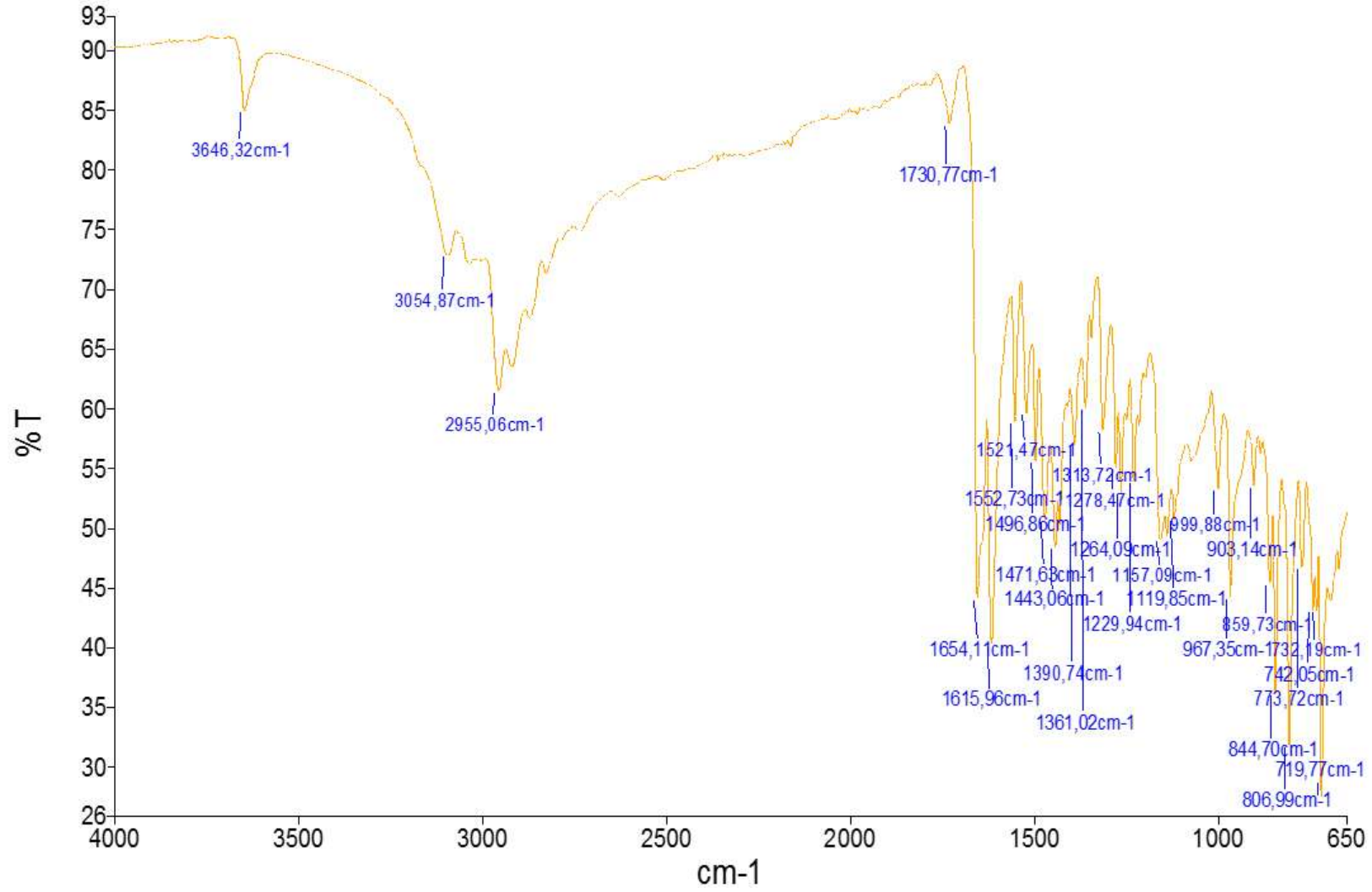
Şekil B.4 (L4) FT-IR spektrumu



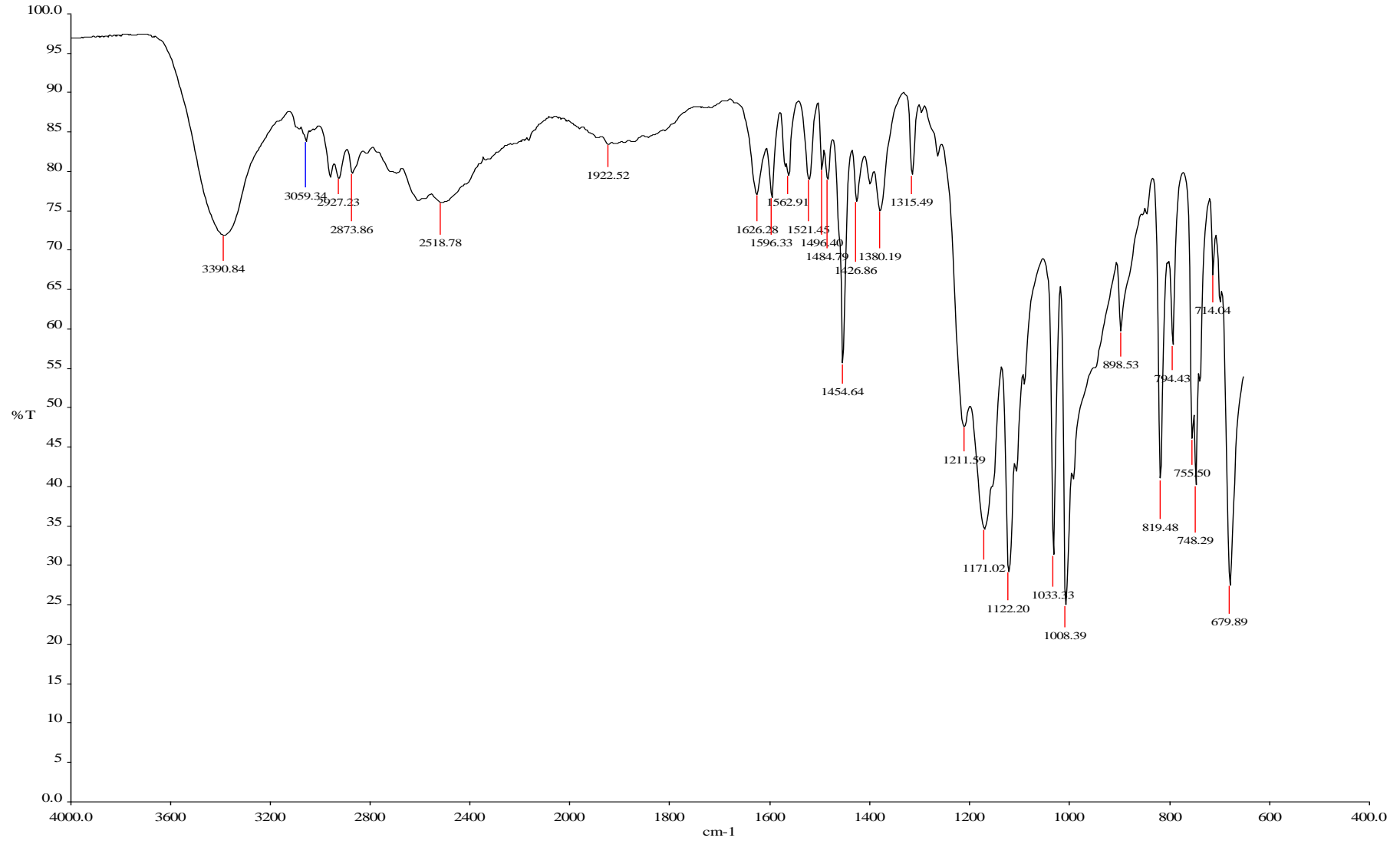
Şekil B.5 (L5) FT-IR spektrumu



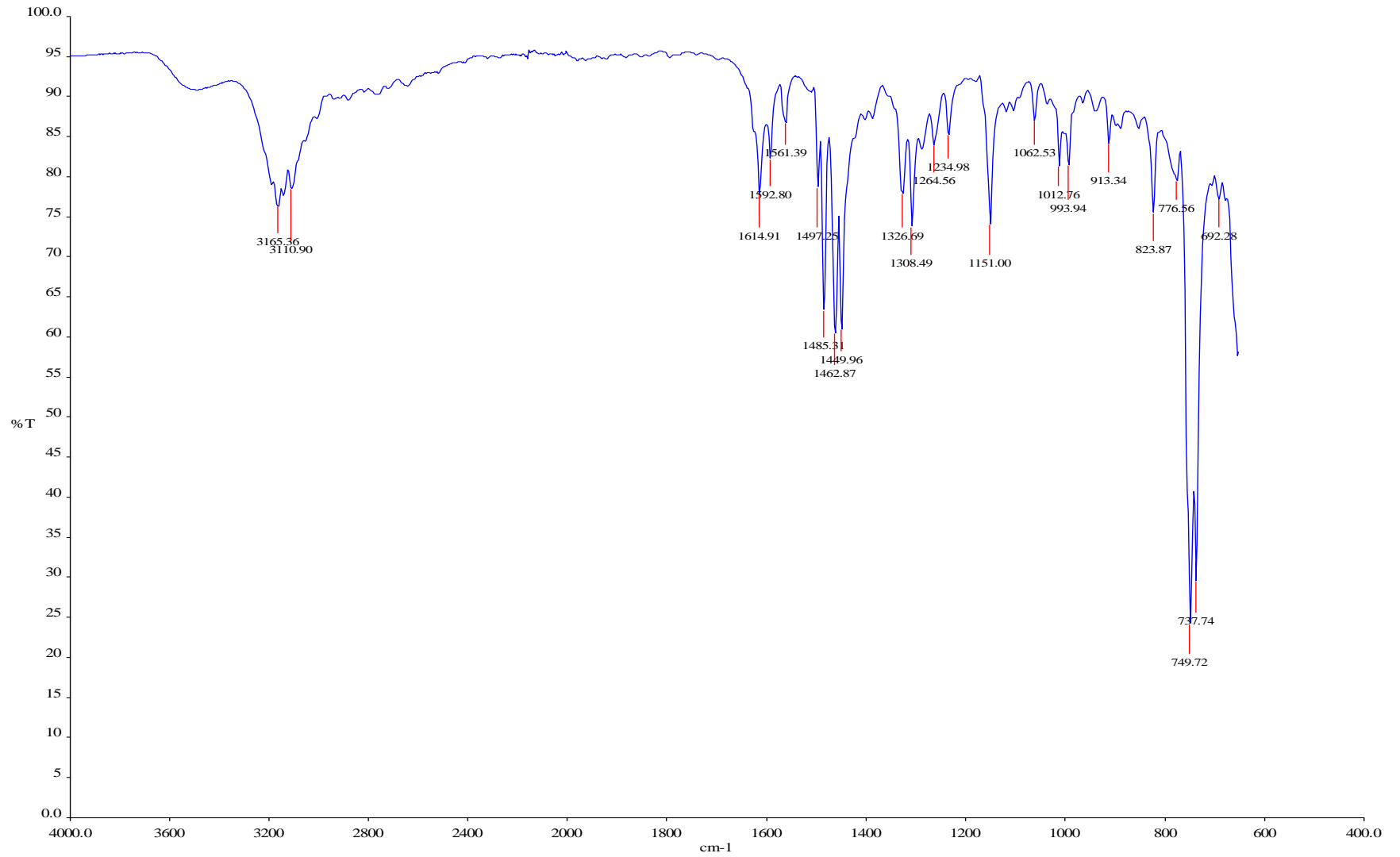
Şekil B.6 (L6) FT-IR spektrumu



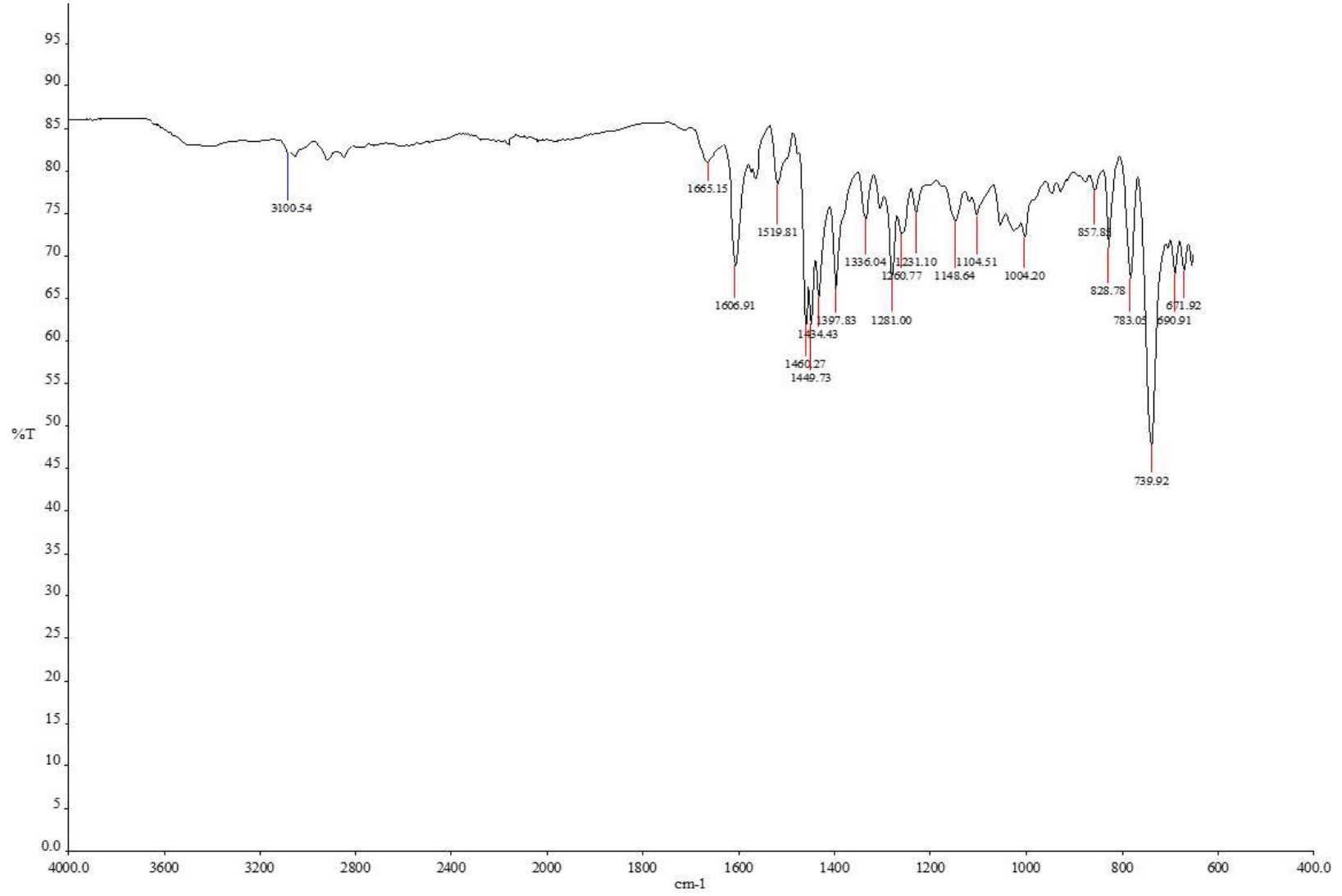
Şekil B.7 (L7) FT-IR spektrumu



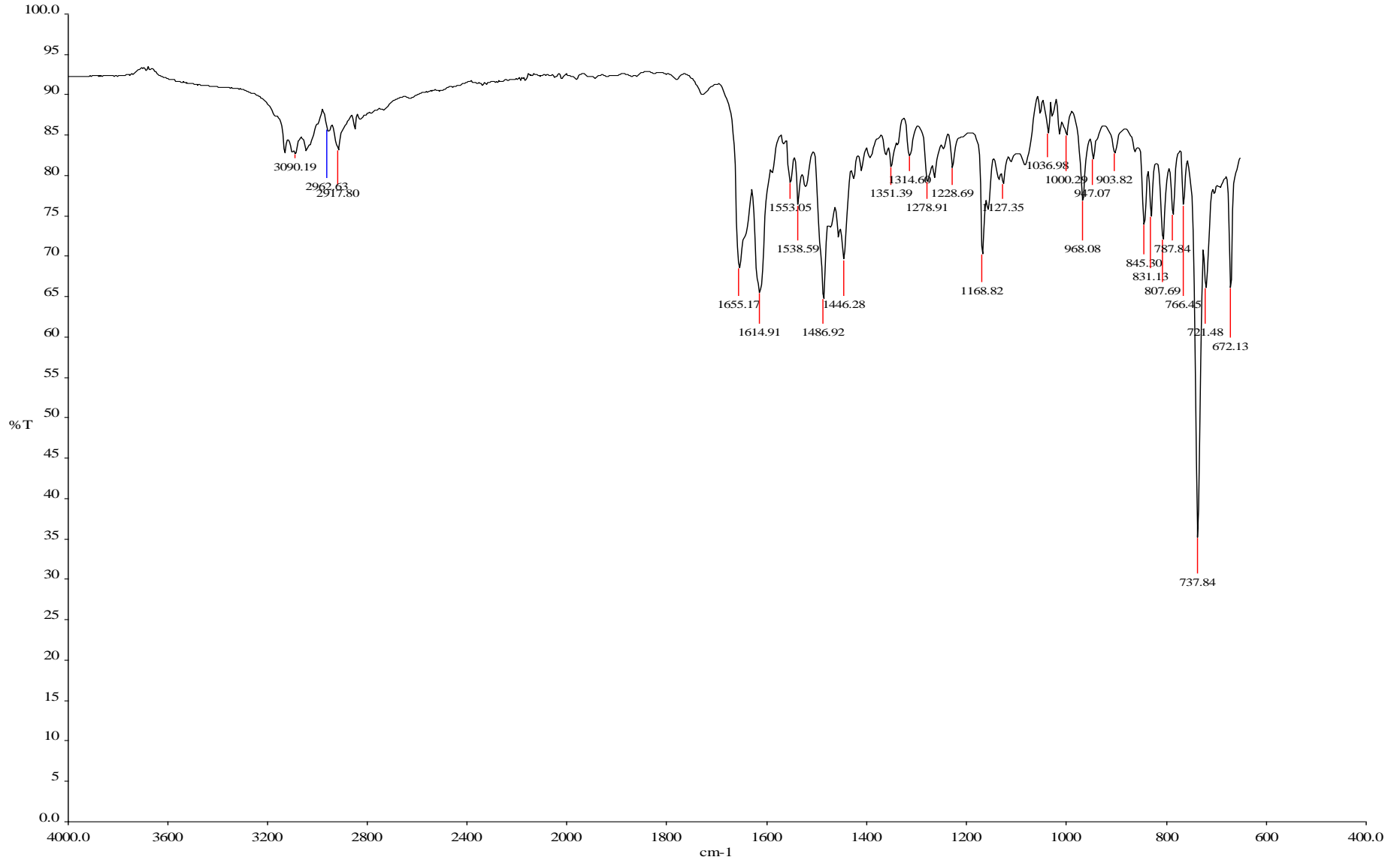
Şekil B.8 (L8) FT-IR spektrumu



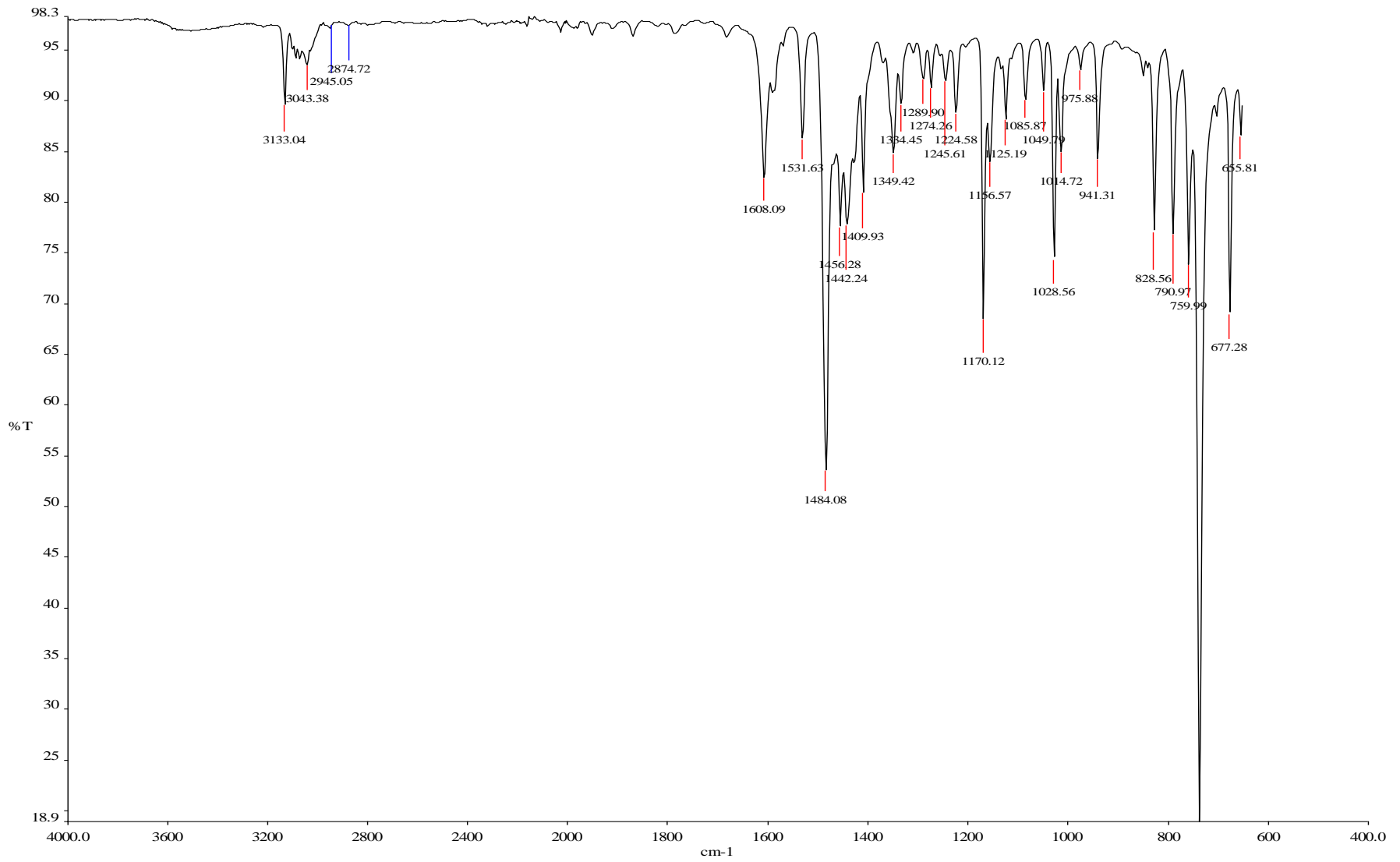
Şekil B.9 (K1) FT-IR spektrumu



Şekil B.10 (K2) FT-IR spektrumu

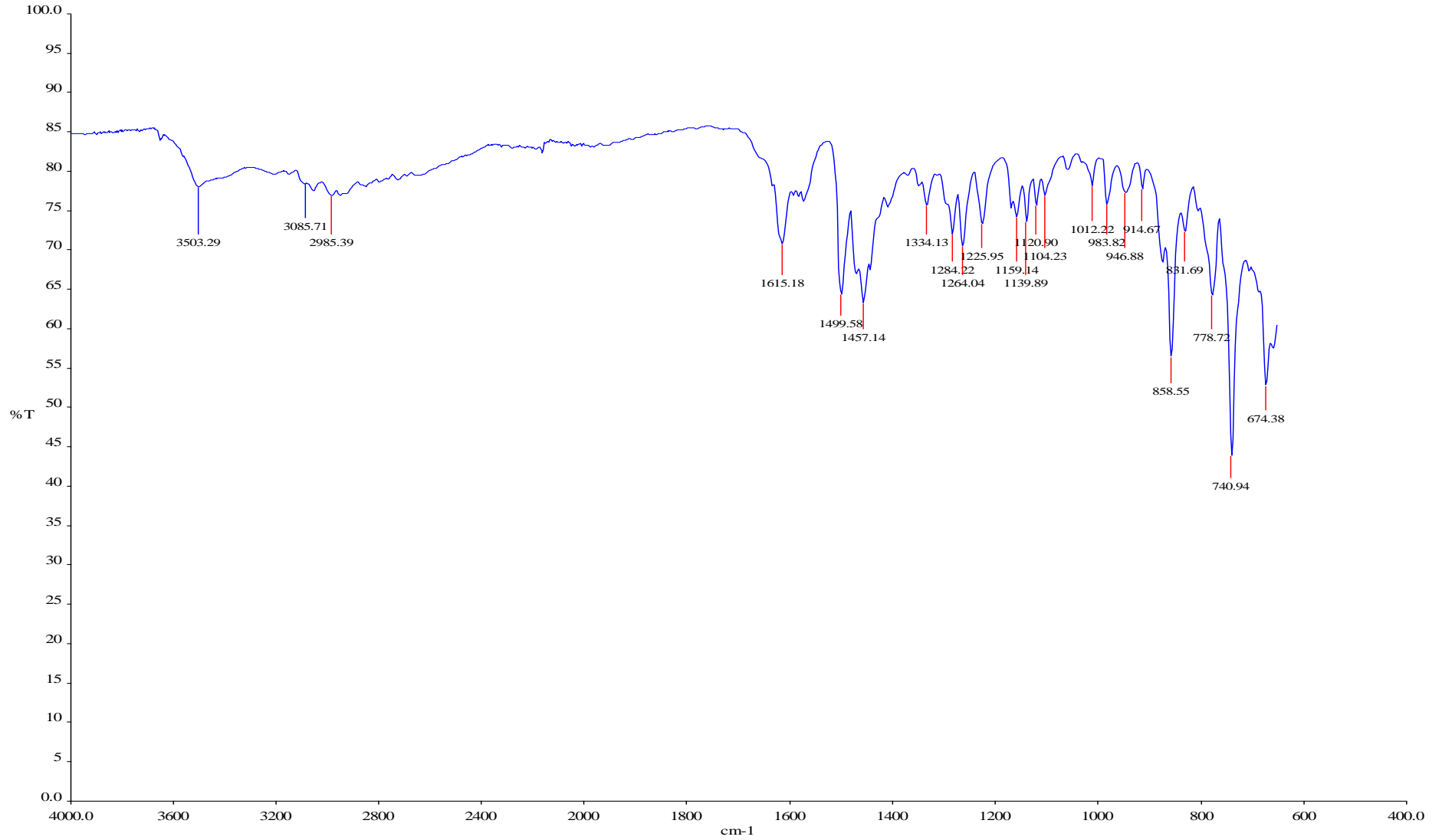


Şekil B.11 (K3) FT-IR spektrumu

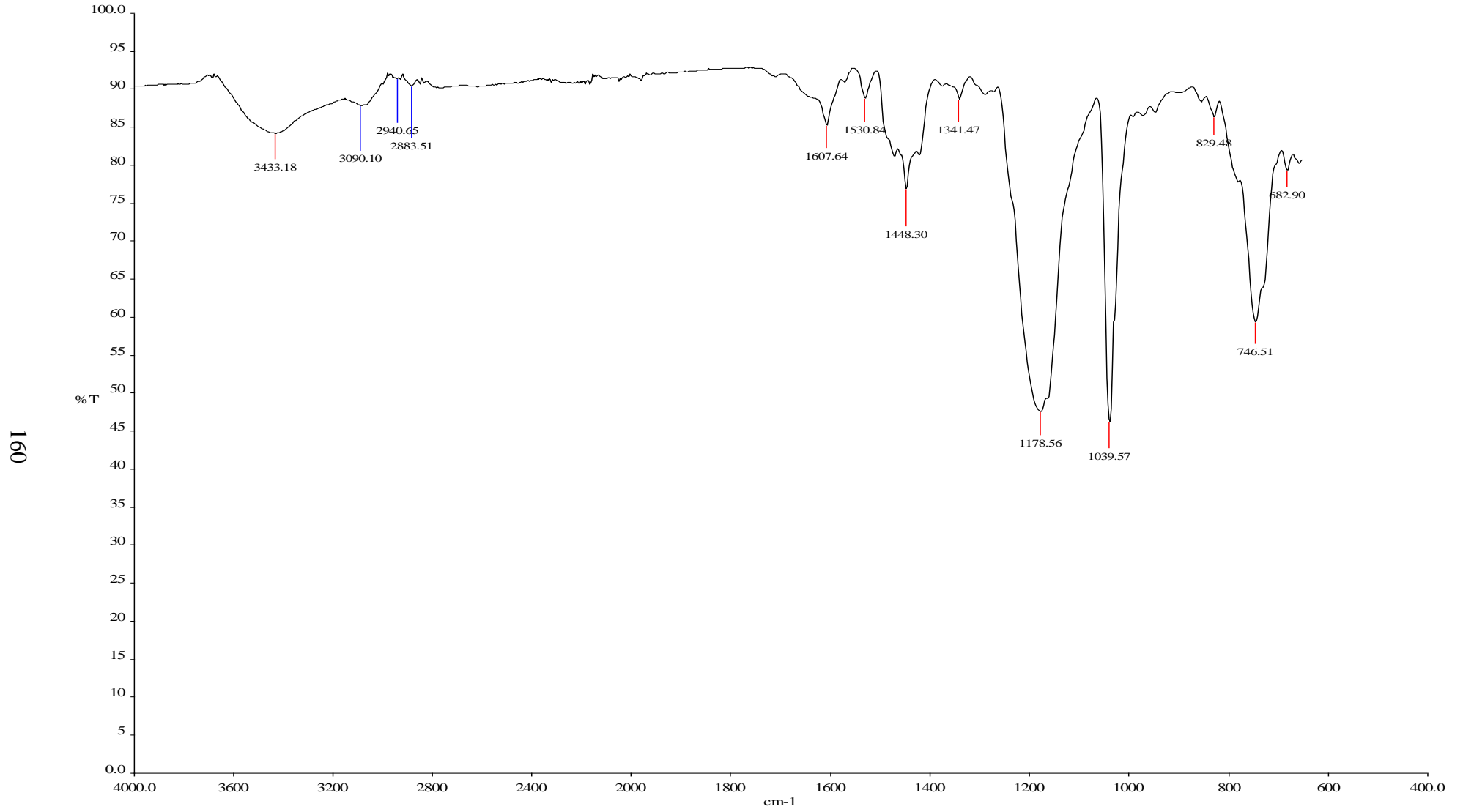


158

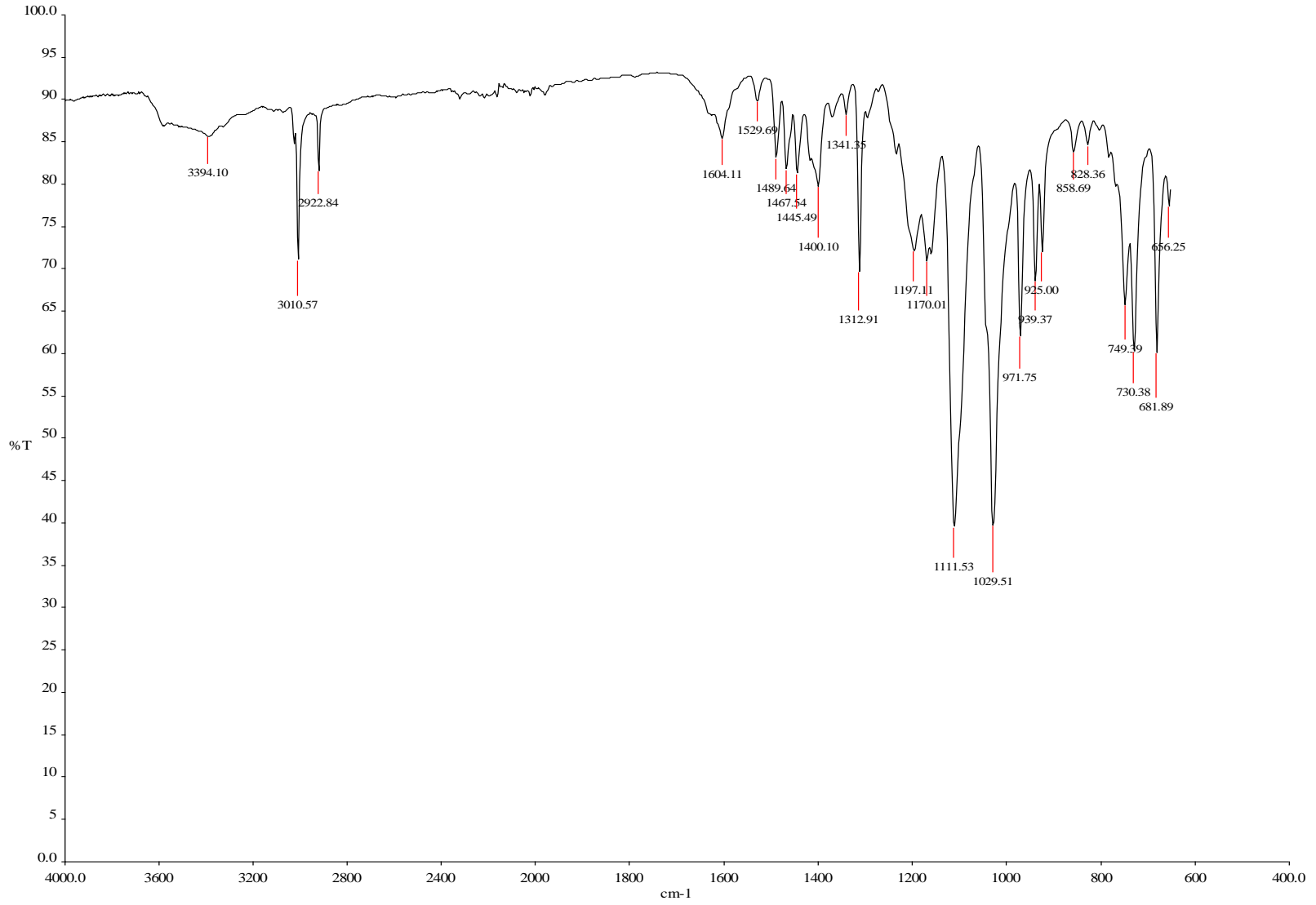
Şekil B.12 (K4) FT-IR spektrumu



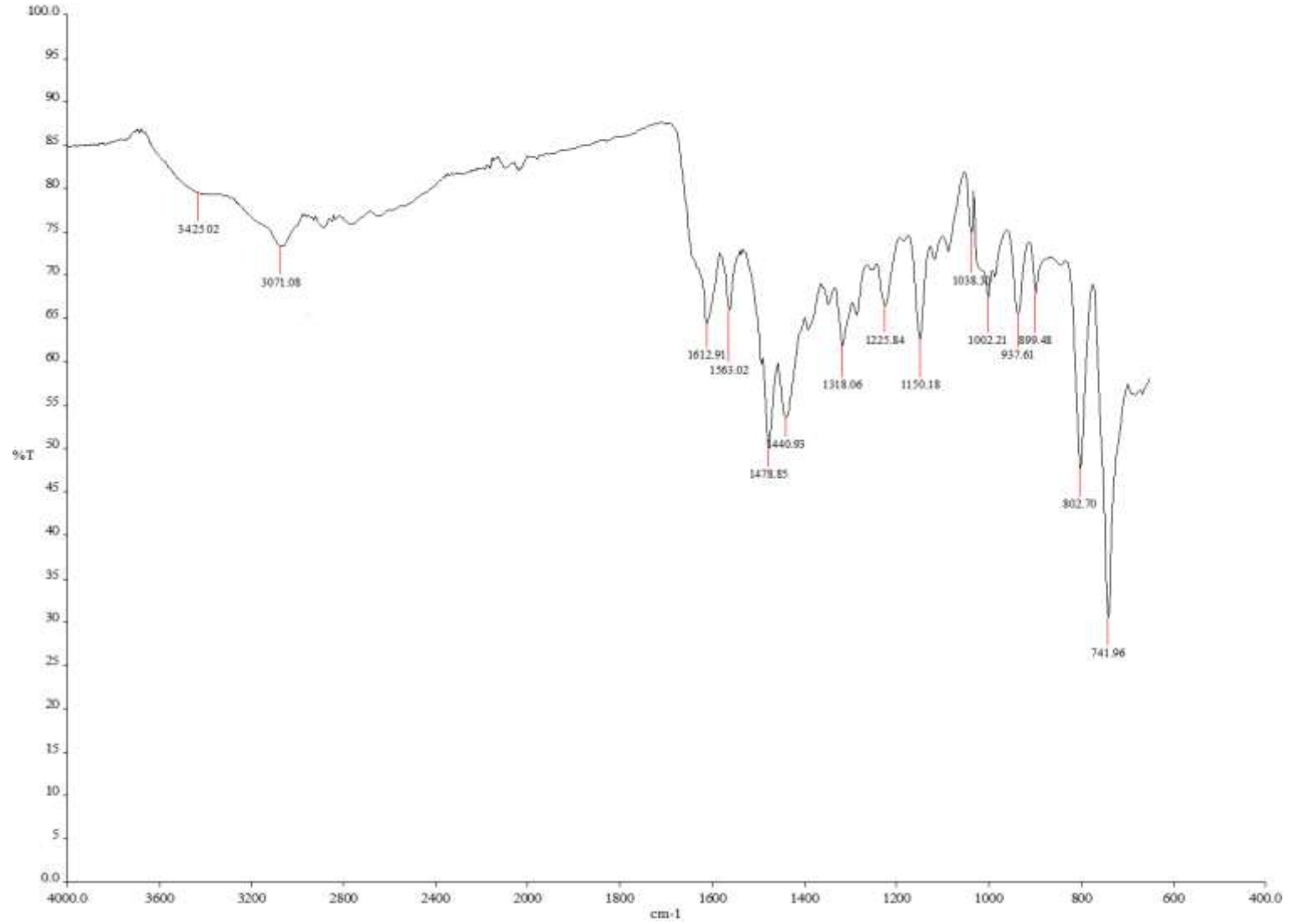
Şekil B.13 (K5) FT-IR spektrumu



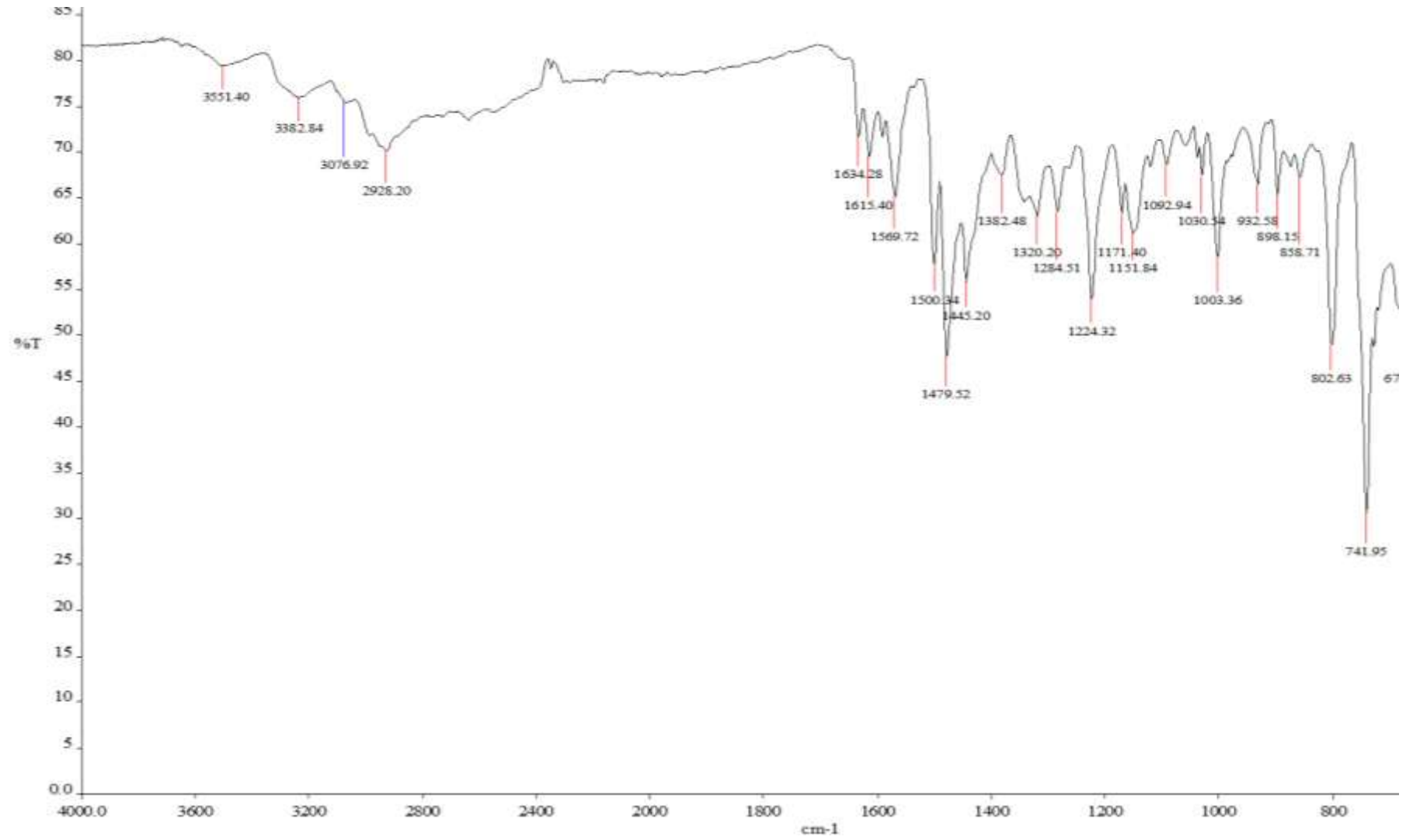
Şekil B.14 (K6) FT-IR spektrumu



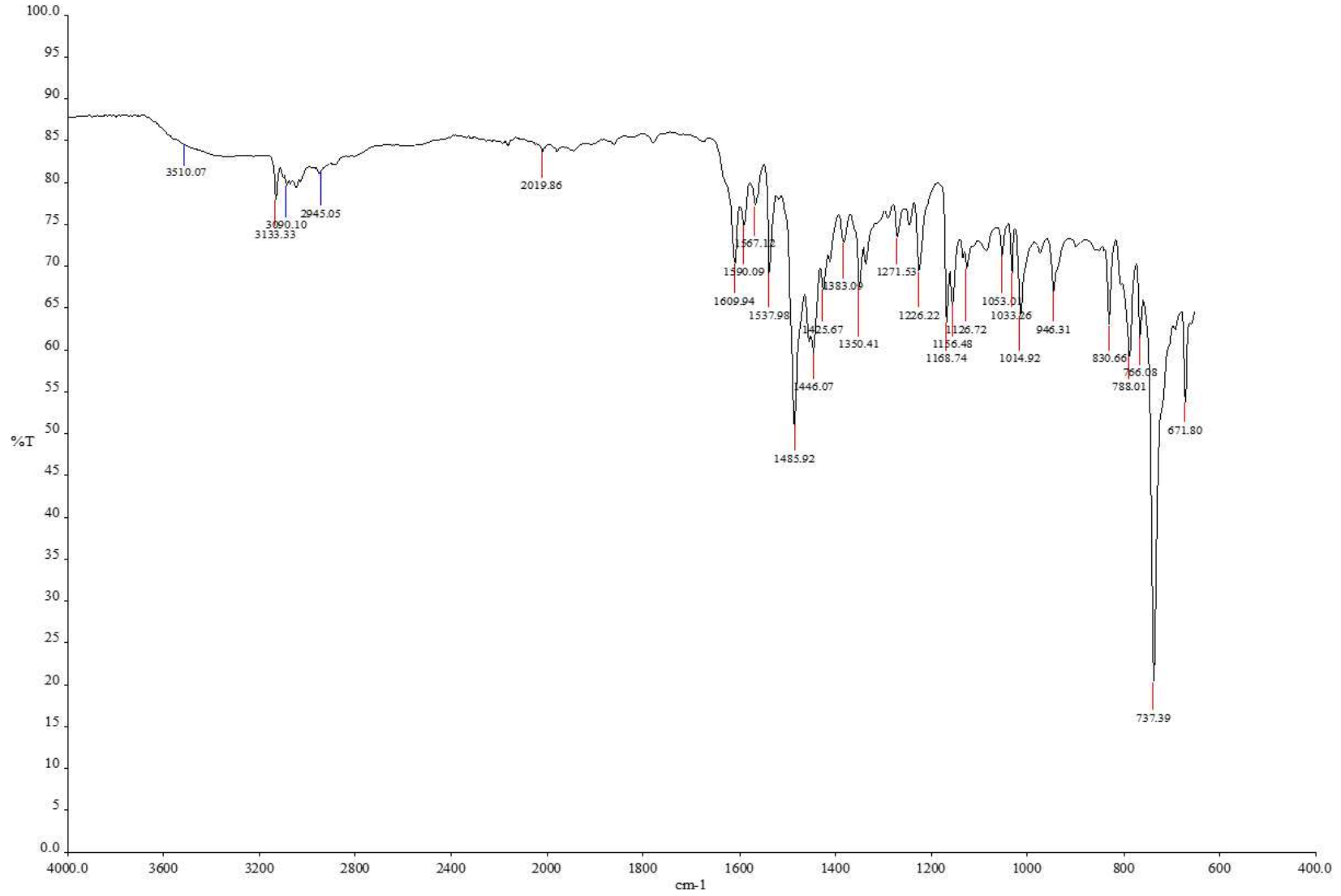
Şekil B.15 (K7) FT-IR spektrumu



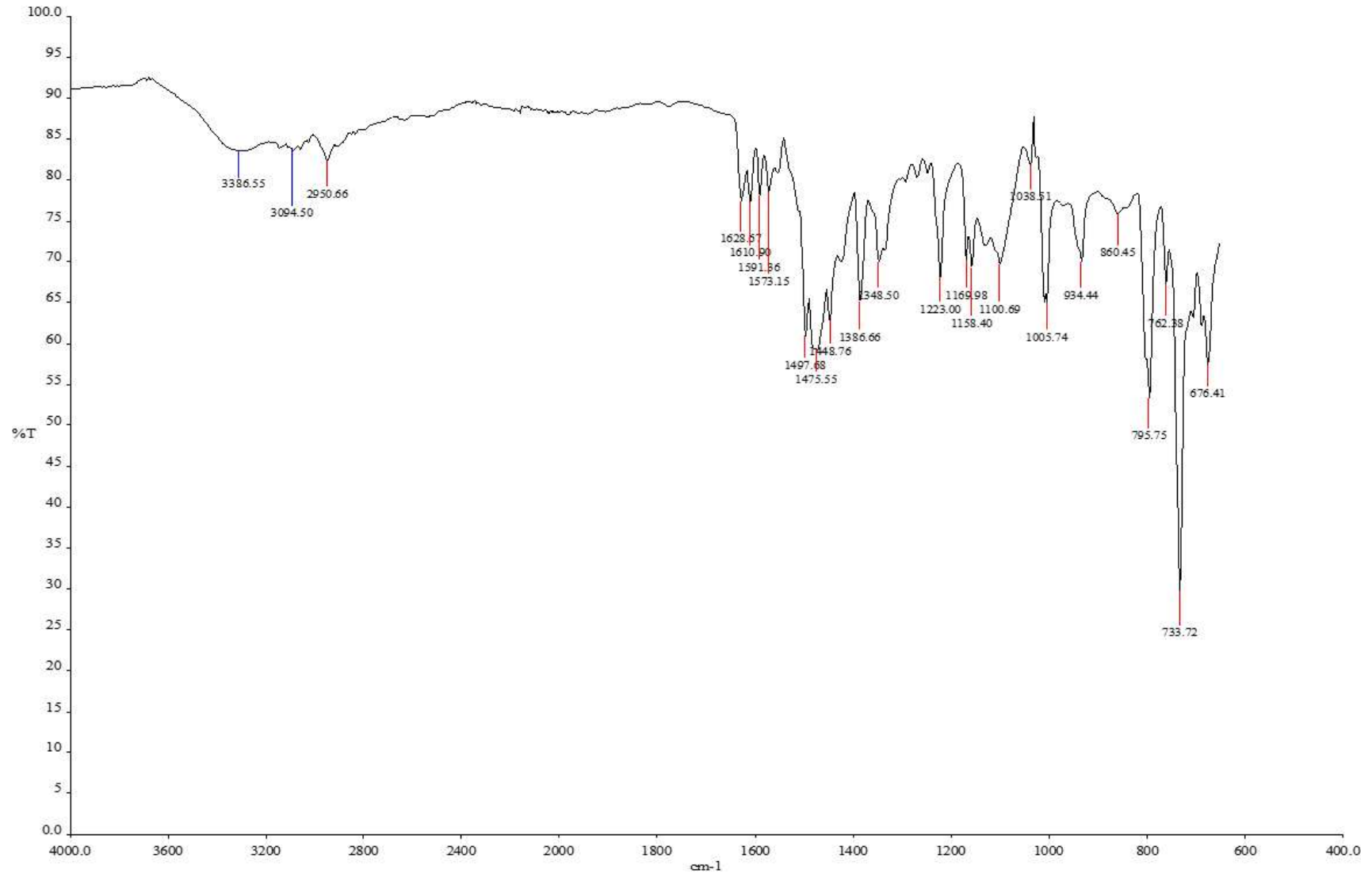
Şekil B.16 (K8) FT-IR spektrumu



Şekil B.17 (K9) FT-IR spektrumu

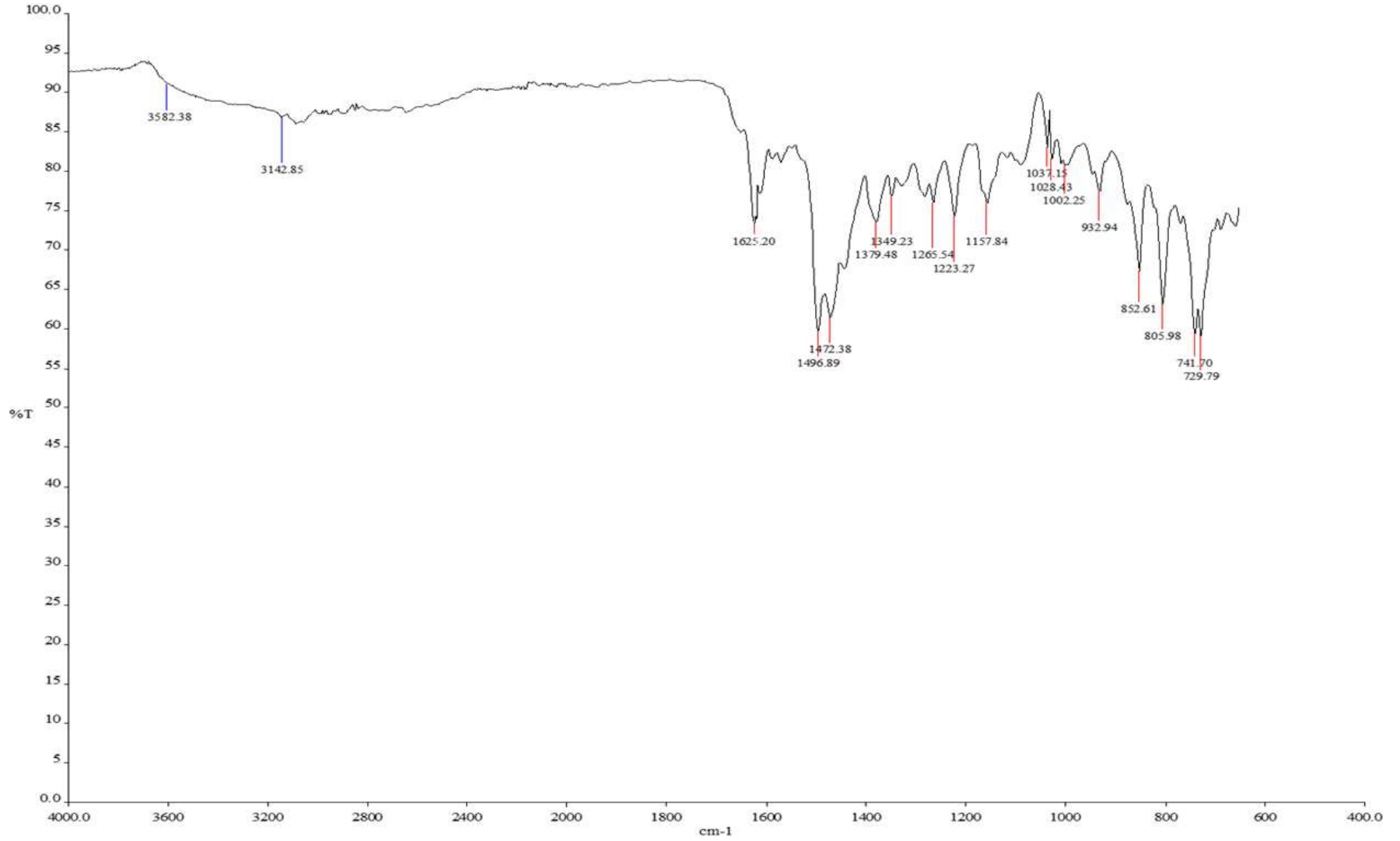


Şekil B.18 (K10) FT-IR spektrumu



165

Şekil B.19 (K11) FT-IR spektrumu



Şekil B.20 (K12) FT-IR spektrumu

ÖZGEÇMİŞ

Özgür Kurt 1981 yılında Trabzon’da doğdu. İlk, orta ve lise öğrenimini Trabzon’da tamamladı. 1999 yılında Zonguldak Karaelmas Üniversitesi Fen Edebiyat Fakültesi Kimya Bölümü’nü kazanarak üniversite öğrenimine başladı. 2004 yılında Kimyager olarak mezun oldu. 2006 yılında Zonguldak Karaelmas Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü Anorganik Kimya Anabilim Dalı’nda Yüksek Lisans eğitime başladı ve 2009 yılında tamamladı. Aynı yıl Zonguldak Karaelmas Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü Kimya Anabilim Dalı’nda doktora yapmaya hak kazandı. Halen aynı anabilim dalında doktora programını sürdürmektedir.

ADRES BİLGİLERİ

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

Tel : 0372 257 28 77
e-posta: ozgur_kurt61@hotmail.com