

**BENZİMİDAZOL VE OKSİM SUBSTİTÜE 1,10-FENANTROLİN TÜREVLERİNİN
VE İMİDAZOL ESASLI KARBEN BİLEŞİKLERİNİN SENTEZİ VE METAL
KOMPLEKSLERİ**

Çağlar AĞAÇ

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

**ZONGULDAK
Şubat 2013**

KABUL:

Çağlar AĞAÇ tarafından hazırlanan "BENZİMİDAZOL VE OKSİM SUBSTİTÜE 1,10-FENANTROLİN TÜREVLERİNİN VE İMİDAZOL ESASLI KARBEN BİLEŞİKLERİNİN 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. 01/02/2013

Başkan : Prof. Dr. Abdurrahman ŞENGÜL (BEÜ)



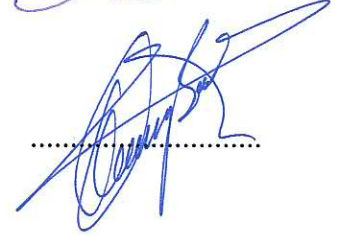
Üye : Doç. Dr. Selen BİLGE KOÇAK (AÜ)



Üye : Doç. Dr. Emel YILDIZ (ÇÜ)



Üye : Doç. Dr. Tülay BAL DEMİRCİ (İÜ)



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



ONAY:

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



Prof. Dr. Özden ÖZEL GÜVEN
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.”



Çağlar AĞAÇ

ÖZET

Doktora Tezi

BENZİMİDAZOL VE OKSİM SUBSTİTÜE 1,10-FENANTROLİN TÜREVLERİNİN VE İMİDAZOL ESASLI KARBEN BİLEŞİKLERİNİN SENTEZİ VE METAL KOMPLEKSLERİ

Çağlar AĞAÇ

Bülent Ecevit Üniversitesi

Fen Bilimleri Enstitüsü

Kimya Anabilim Dalı

Tez Danışmanı: Prof. Dr. Abdurrahman ŞENGÜL

Şubat 2013, 147 sayfa

Bu çalışmada, *N*-donör heterohalkalı ligandlar ve bunların geçiş metal komplekslerinin sentezi çalışılmıştır. *N*-donör heterohalkalı ligandların temel yapı taşı olan 1,10-fenantrolin benzimidazol, 1,10-fenantrolin oksim, türevlerinin platin(II) ve palladyum(II) kompleksleri sentezlenmiştir. Ayrıca, gümüş(I) metali ile 6-,7-,8-halkalı NHC karben bileşiklerinin metal kompleksleri çalışılmıştır.

Ligandların ve komplekslerin karakterizasyonu, ¹H NMR, ¹³C NMR, FT-IR, ESI-MS, APCI-MS metodları kullanılarak yapılmıştır.

Anahtar Kelimeler: 1,10-fenantrolin, karben, benzimidazol, supramolekül, oksim, metal kompleksleri, platin, palladyum, gümüş

Bilim Kodu: 405.01.01

ABSTRACT

Ph. D. Thesis

SYNTHESIS AND METAL COMPLEXES OF BENZIMIDAZOLE AND OXİME SUBSTITUTED 1,10-PHENANTHROLINE AND CARBENE COMPOUNDS BASED IMIDAZOLE

Çağlar AĞAÇ

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

Thesis Advisor: Prof. Abdurrahman ŞENGÜL

February 2013, 147 pages

In this study, syntheses of *N*-donor heterocyclic ligands and their corresponding transition metal complexes have been carried out. The transition metal complexes of 1,10-phenanthroline based *N*-heterocyclic ligands incorporating benzimidazole and oxime substituents with platinum(II) and palladium(II) have been synthesized. Additionally, the silver complexes of 6-, 7-, 8-membered NHC ring carbene derivatives have also been synthesized.

The ligands and the complexes have been fully characterized by using ^1H NMR, ^{13}C NMR, FT-IR, ESI-MS and APCI-MS methods.

Keywords: 1,10-phenanthroline, carbenes, benzimidazole, supramolecule, oxime, metal complexes, platinum, palladium, silver

Science Code: 405.01.01

TEŞEKKÜR

Tez çalışmalarım süresince benden yardımını, bilgi birikimini ve tecrübesini esirgemeyen değerli hocam Prof. Dr. Abdurrahman ŞENGÜL'e ve Erasmus LLP programı ile beni kabul eden ve tez çalışmalarına yardımcı olan Prof. Dr. Kingsley J. CAVELL'e (Cardiff Universty, UK) sonsuz teşekkürlerimi sunarım.

Tez çalışması kapsamında yapmış olduğum çalışmaları belirli zamanlarda değerlendirerek gerekli bilgi ve önerilerini sunan tez izleme komitesi üyelerinden hocam sayın Doç. Dr. Selen Bilge KOÇAK'a teşekkürlerimi sunarım.

Sayın tez savunma jürim, Doç. Dr. Emel YILDIZ, Doç. Dr. Tülay BAL DEMİRCİ ve Yrd. Doç. Dr. M. Emre HANHAN katkılarından dolayı teşekkür ederim.

BEÜ BAP' a maddi desteğinden dolayı teşekkür ederim.

Ders alma ve çalışmalarım süresince yardım ve desteklerinden dolayı Kimya Bölüm Başkanlığına, Kimya Bölümü hocalarıma ve bütün çalışma arkadaşlarıma teşekkür ederim.

Berber çıktığımız hayat yolunda kısa bir süre önce kaybettiğim eşim Dr. Hakan AĞAÇ'a yaşamıma kattığı tüm anlam ve değerler için sonsuz sevgi, saygı ve teşekkürlerimi sunarım.

Hayatımın her aşamasında çok büyük ve önemli bir yere sahip olan, verdikleri her türlü destekle, sabırla, sevgiyle sıkıntılara katlanan canım anneme, babama ve ablama çok teşekkür ederim.

İÇİNDEKİLER

	<u>Sayfa</u>
KABUL	ii
ÖZET.....	iii
ABSTRACT	v
TEŞEKKÜR.....	vii
İÇİNDEKİLER.....	ix
ŞEKİLLER DİZİNİ.....	xiii
ÇİZELGELER DİZİNİ	xix
EK AÇIKLAMALAR DİZİNİ.....	xxi
SİMGELER VE KISALTMALAR DİZİNİ.....	xxiii
BÖLÜM 1 GİRİŞ	1
1.1 ÇALIŞMANIN AMACI VE KAPSAMI	1
1.2 ÇALIŞMANIN ÖNEMİ	1
BÖLÜM 2 KURAMSAL TEMELLER	5
2.1 KOORDİNASYON BİLEŞİKLERİ.....	5
2.2 AROMATİK AZOT HALKALI LİGANDLAR.....	6
2.3 KULLANILAN LİGANDLAR.....	7
2.3.1 1,10-Fenantrolin.....	7
2.3.1.1 Sık Kullanılan Bazı Fenantrolin Türevleri ve Özellikleri.....	9
2.3.1.2 İnterkalasyon Özelliği	11
2.3.1.3 Biyolojik Sistemlerdeki Önemi.....	13
2.3.1.4 Diğer Önemli Özellikleri ve Kullanım Alanları	14
2.3.2 Benzimidazol	18

İÇİNDEKİLER (devam ediyor)

	<u>Sayfa</u>
2.3.2.1 Kimyasal Yapı.....	19
2.3.2.2 Sentez	19
2.3.2.3 Fiziksel Özellikler	22
2.3.2.4 Kimyasal Özellikler	23
2.3.2.5 Reaktivite	24
2.3.3 Oksim.....	25
2.3.3.1 Oksimlerin Genel Özellikleri	27
2.3.3.2 Oksimlerin Sentezi	27
2.3.3.3 Oksimlerin Kullanım Alanları	30
2.3.4 Karben Bileşikleri	30
2.3.4.1 N- Heterosiklik Karbenler.....	32
2.3.4.2 N-Heterosiklik Karbenlerin Sentez Yöntemleri.....	33
2.3.4.3 NHC-Metal Komplekslerinin Sentezi.....	35
2.3.4.4 N-Heterosiklik Karbenlerin Uygulama Alanları.....	36
BÖLÜM 3 MATERYAL VE YÖNTEM.....	37
3.1 KULLANILAN KİMYASAL MADDELER.....	37
3.2 KULLANILAN CİHAZLAR.....	37
3.2.1 Infrared Spektrofotometresi	37
3.2.2 ¹ H NMR Spektrofotometresi	37
3.2.3 ¹ H NMR Spektrofotometresi	37
3.2.4 ¹³ C NMR Spektrofotometresi	38
3.2.5 LC\MS-ES	38
3.2.6 GC-MS.....	38
3.2.7 LC/MS-EI-MS	38
3.2.8 LC/ESI-MS	38
3.2.9 Erime Noktası	38

İÇİNDEKİLER (devam ediyor)

	<u>Sayfa</u>
BÖLÜM 4 ARAŞTIRMA BULGULARI.....	39
4.1 LİGANDLARIN SENTEZİ	39
4.1.1 1,10-Fenantrolin-2,9-dikarboksaldehit (L ¹).....	39
4.1.2 1,10-Fenantrolin-2,9-dikarboaldoksim (L ²).....	40
4.1.3 1,10-Fenantrolin-2,9-dikarboksilik asit (L ³).....	41
4.1.4 1,10-Fenantrolin-2,9-dikarboksilik asit (L ³).....	42
4.1.5 Dimetil-1,10-fenantrolin-2,9-dikarboksilat (L ⁴).....	43
4.1.6 2,9-bis(1-Metil-1H-benzo[d]imidazol-2-il)-1,10-fenantrolin (L ⁵)	44
4.1.7 N-(Benzil)-iminodietanol (L ⁶)	45
4.1.8 Bis(2-bromo)benzilamin (L ⁷)	46
4.1.9 (1,1'-(2,2'-(Benzilazanedil)bis(etan-2,1-diil)bis(3-bütil-1H-imidazolyum) (L ⁸)..	47
4.1.10 1,1'-(2,2'-(Benzilazanedil)bis(etan-2,1-dil)bis(3-metil-1H-imidazolyum) (L ⁹) .	48
4.1.11 1,1'-(2,2'-(Benzilazanedil)bis(etan-2,1-diil)bis(3-allil-1H-imidazolyum) (L ¹⁰)	50
4.1.12 Bis(2-kloro)benzilamin (L ¹¹)	51
4.1.13 1,1'-(2,2'-(Benzilazanedil)bis(etan-2,1-diil)bis(3-bütil-1H-imidazolyum) (L ¹²) .	52
4.1.14 1,1'-(2,2'-(Benzilazanedil)bis(etan-2,1-diil)bis(3-metil)-1H-imidazolyum) (L ¹³)	53
4.2 KOMPLEKSLERİN SENTEZİ.....	54
4.2.1 [Pt(L ⁵)] (K ¹)	54
4.2.2 [Pd(L ⁵)] (K ²)	55
4.2.3 [Pt(L ²)] (K ³)	55
4.2.4 [Pd(L ²)] (K ⁴)	56
4.2.5 [Ag(L ⁸)] (K ⁵).....	57
4.2.6 [Ag(L ⁹)] (K ⁶).....	58
4.2.7 [Ag(L ¹⁰)] (K ⁷)	59
4.2.8 [Ag(L ¹²)] (K ⁸)	60
4.2.9 [Ag(L ¹³)] (K ⁹)	62

İÇİNDEKİLER (devam ediyor)

	<u>Sayfa</u>
BÖLÜM 5 TARTIŞMA VE SONUÇ	63
5.1 LİGANDLARIN DEĞERLENDİRİLMESİ	63
5.2 KOMPLEKSLERİN DEĞERLENDİRİLMESİ.....	67
KAYNAKLAR.....	71
EK AÇIKLAMALAR A SENTEZLENEN BİLEŞİKLERİN KÜTLE SPEKTRUMLARI ...	79
EK AÇIKLAMALAR B SENTEZLENEN BİLEŞİKLERİN IR SPEKTRUMLARI.....	105
EK AÇIKLAMALAR C SENTEZLENEN BİLEŞİKLERİN ¹³ C NMR SPEKTRUMLARI.....	117
EK AÇIKLAMALAR D SENTEZLENEN BİLEŞİKLERİN ¹ H NMR SPEKTRUMLARI.....	125
ÖZGEÇMİŞ	147

ŞEKİLLER DİZİNİ

<u>No</u>	<u>Sayfa</u>
2.1 Spektrokimyasal seri.....	6
2.2 Piridin, 2,2'-bipiridin ve 1,10-fenantrolin.	7
2.3 Fenantrolin heterosiklik halka sistemleri.	8
2.4 Fenantrolin heterosiklik halka sistemleri.	8
2.5 1,10-fenantrolin-5,6-dion bileşiğinin yapısı.	9
2.6 5,6-diamin-1,10-fenantrolin sentezi için sentetik yol.	10
2.7 İmp ligandının ve Pt(II) kompleksinin sentezi.	11
2.8 Değişmemiş bir DNA ipliği (solda) ve üç yerinde interkalasyon olmuş bir DNA ipliği.	12
2.9 İki adenin-urasil baz çifti arasına interkalasyon olmuş ethidium.	12
2.10 Enzim bölme ve parçalama özelliğine sahip Cu(II) fenantrolin kompleksi.	13
2.11 Antikanser özelliğe sahip fenantrolin türevli lantanyum(III) kompleksi.....	14
2.12 1,10-fenantrolin-2,9-dikarboksilik asit ligandının yapısı.	16
2.13 İmidazol halkası içeren fenantrolin türevli bazı spesifik ligand ve komplekslerin hazırlanması için sentetik yol	16
2.14 Fenantrolin içeren bir porfirazin rutenyum kompleksi.....	17
2.15 Benzimidazol halkasının numaralandırılması.....	18
2.16 Benzimidazol halka tipleri.	19
2.17 Benzimidazol sentezi.....	19
2.18 Benzimidazol sentezi.....	20
2.19 Benzimidazol sentezi.....	20
2.20 Benzimidazol sentezi.....	20
2.21 Benzimidazol sentezi.....	21
2.22 Benzimidazol sentezi.	21
2.23 Benzimidazol sentezi.....	22
2.24 Benzimidazol sentezi.	22
2.25 Benzimidazol sentezi.	22
2.26 Benzimidazol'un rezonans formülleri.	23

ŞEKİLLER DİZİNİ (devam ediyor)

<u>No</u>	<u>Sayfa</u>
2.27 1,3-diasetilbenzimidazolidin oluşumu.....	23
2.28 5-monosüstitüe benzimidazol oluşumu	25
2.29 Oksimlerin genel formülü.....	25
2.30 <i>Syn-</i> ve <i>anti-</i> oksimlerin yapısı.	25
2.31 Asimetrik olan ketonlardan oluşmuş oksimler.	26
2.32 Dioksimlerin geometrik yapı izomerleri.....	26
2.33 Oksim sentezi.....	28
2.34 Oksim sentezi.....	28
2.35 Oksim sentezi.....	29
2.36 Oksim sentezi.....	29
2.37 Oksim sentezi.....	29
2.38 Nitro bileşiklerinin indirgenmesinden oksim sentezi.	29
2.39 Amin bileşiklerinin yükseltgenmesinden oksim sentezi.....	30
2.40 Dört farklı karbonun spin konumları ve yapıları.	31
2.41 Bazı N-heterosiklik karbonların tipik yapıları.	32
2.42 N-Heterosiklik karbonların reaktivitesi.	33
2.43 N-Heterosiklik karbonların sentezi.	33
2.44 N-Heterosiklik karbon sentezi.	34
2.45 N-Heterosiklik karbon sentezi.	34
2.46 N-Heterosiklik karbon sentezi.	34
2.47 N-Heterosiklik karbon sentezi.	34
2.48 N-Heterosiklik karbon sentezi.	35
2.49 N-Heterosiklik karbon sentezi.	35
2.50 NHC-metal komplekslerinin sentez yöntemleri.	36
4.1 (L ¹) sentezi.....	39
4.2 (L ¹) protonlarının etiketlenmesi.....	40
4.3 (L ²) sentezi.....	40
4.4 (L ²) protonlarının etiketlenmesi.....	41
4.5 (L ³) sentezi.....	41
4.6 (L ³) protonlarının etiketlenmesi.....	42
4.7 (L ³) sentezi.....	42

ŞEKİLLER DİZİNİ (devam ediyor)

<u>No</u>	<u>Sayfa</u>
4.8 (L ⁴) sentezi.....	43
4.9 (L ⁴) protonlarının etiketlenmesi.....	43
4.10 (L ⁵) sentezi.....	44
4.11 (L ⁵) protonlarının etiketlenmesi.....	44
4.12 (L ⁶) sentezi.....	45
4.13 (L ⁶) protonlarının etiketlenmesi.....	45
4.14 (L ⁷) sentezi.....	46
4.15 (L ⁷) protonlarının etiketlenmesi.....	46
4.16 (L ⁸) sentezi.....	49
4.17 (L ⁸) protonlarının etiketlenmesi.....	47
4.18 (L ⁸) ligandının yapısı.....	48
4.19 (L ⁹) sentezi.....	48
4.20 (L ⁹) protonlarının etiketlenmesi.....	49
4.21 (L ⁹) ligandının yapısı.....	49
4.22 (L ¹⁰) sentezi.....	50
4.23 (L ¹⁰) protonlarının etiketlenmesi.....	50
4.24 (L ¹¹) sentezi.....	51
4.25 (L ¹¹) protonlarının etiketlenmesi.....	51
4.26 (L ¹²) sentezi.....	52
4.27 (L ¹²) protonlarının etiketlenmesi.....	52
4.28 (L ¹³) sentezi.....	53
4.29 (L ¹³) protonlarının etiketlenmesi.....	53
4.30 [Pt(L ⁵)] (K ¹) sentezi.....	54
4.31 [Pd(L ⁵)] (K ²) sentezi.....	55
4.32 [Pt(L ²)] (K ³) sentezi.....	56
4.33 [Pd(L ²)] (K ⁴) sentezi.....	57
4.34 [Ag(L ⁸)] (K ⁵) sentezi.....	57
4.35 (K ⁵) protonlarının etiketlenmesi.....	58
4.36 [Ag(L ⁹)] (K ⁶) sentezi.....	58
4.37 (K ⁶) protonlarının etiketlenmesi.....	59

ŞEKİLLER DİZİNİ (devam ediyor)

<u>No</u>	<u>Sayfa</u>
4.38 [Ag(L ¹⁰)] (K ⁷) sentezi.	59
4.39 (K ⁷) protonlarının etiketlenmesi.	60
4.40 [Ag(L ¹²)] (K ⁸) sentezi.	61
4.41 (K ⁸) protonlarının etiketlenmesi.	61
4.42 [Ag(L ¹³)] (K ⁹) sentezi.	62
4.43 (K ⁹) protonlarının etiketlenmesi.	62
A.1 (L ¹) kütle spektrumu.	81
A.2 (L ²) kütle spektrumu.	82
A.3 (L ³) kütle spektrumu.	83
A.4 (L ³) kütle spektrumu.	84
A.5 (L ⁴) kütle spektrumu.	85
A.6 (L ⁵) kütle spektrumu.	86
A.7 (L ⁶) kütle spektrumu.	87
A.8 (L ⁷) kütle spektrumu.	88
A.9 (L ⁸) kütle spektrumu.	89
A.10 (L ⁹) kütle spektrumu.	90
A.11 (L ¹⁰) kütle spektrumu.	91
A.12 (L ¹¹) kütle spektrumu.	92
A.13 (L ¹²) kütle spektrumu.	93
A.14 (L ¹³) kütle spektrumu.	94
A.15 (K ¹) kütle spektrumu.	95
A.16 (K ²) kütle spektrumu.	96
A.17 (K ³) kütle spektrumu.	97
A.18 (K ⁴) kütle spektrumu.	98
A.19 (K ⁵) kütle spektrumu.	99
A.20 (K ⁶) kütle spektrumu.	100
A.21 (K ⁷) kütle spektrumu.	101
A.22 (K ⁸) kütle spektrumu.	102
A.23 (K ⁹) kütle spektrumu.	105

ŞEKİLLER DİZİNİ (devam ediyor)

<u>No</u>	<u>Sayfa</u>
B.1 (L ¹) IR spektrumu.....	107
B.2 (L ²) IR spektrumu.....	108
B.3 (L ³) IR spektrumu.....	109
B.4 (L ³) IR spektrumu.....	110
B.5 (L ⁴) IR spektrumu.....	111
B.6 (L ⁵) IR spektrumu.....	112
B.7 (K ¹) IR spektrumu.....	113
B.8 (K ²) IR spektrumu.....	114
B.9 (K ³) IR spektrumu.....	115
B.10 (K ⁴) IR spektrumu.....	116
C.1 (L ⁶) ¹³ C NMR spektrumu.....	119
C.2 (L ⁸) ¹³ C NMR spektrumu.....	120
C.3 (L ⁹) ¹³ C NMR spektrumu.....	121
C.4 (L ¹⁰) ¹³ C NMR spektrumu.....	122
C.5 (L ¹¹) ¹³ C NMR spektrumu.....	123
C.6 (L ¹³) ¹³ C NMR spektrumu.....	124
D.1 (L ¹) ¹ H NMR spektrumu.....	127
D.2 (L ²) ¹ H NMR spektrumu.....	128
D.3 (L ³) ¹ H NMR spektrumu.....	131
D.4 (L ³) ¹ H NMR spektrumu.....	132
D.5 (L ⁴) ¹ H NMR spektrumu.....	131
D.6 (L ⁵) ¹ H NMR spektrumu.....	134
D.7 (L ⁶) ¹ H NMR spektrumu.....	133
D.8 (L ⁷) ¹ H NMR spektrumu.....	136
D.9 (L ⁸) ¹ H NMR spektrumu.....	135
D.10 (L ⁹) ¹ H NMR spektrumu.....	136
D.11 (L ¹⁰) ¹ H NMR spektrumu.....	137
D.12 (L ¹¹) ¹ H NMR spektrumu.....	138
D.13 (L ¹²) ¹ H NMR spektrumu.....	139
D.14 (L ¹³) ¹ H NMR spektrumu.....	140
D.15 (K ⁵) ¹ H NMR spektrumu.....	141

ŞEKİLLER DİZİNİ (devam ediyor)

<u>No</u>	<u>Sayfa</u>
D.16 (K ⁶) ¹ H NMR spektrumu.	142
D.17 (K ⁷) ¹ H NMR spektrumu.	143
D.18 (K ⁸) ¹ H NMR spektrumu.	144
D.19 (K ⁹) ¹ H NMR spektrumu.	145

ÇİZELGELER DİZİNİ

<u>No</u>	<u>Sayfa</u>
2.1 Bazı dioksimlerin pK_a değerleri.....	27

EK AÇIKLAMALAR DİZİNİ

<u>No</u>	<u>Sayfa</u>
EK A.1 (L ¹) kütle spektrumu.....	81
EK A.2 (L ²) kütle spektrumu.	82
EK A.3 (L ³) kütle spektrumu.	83
EK A.4 (L ³) kütle spektrumu.	84
EK A.5 (L ⁴) kütle spektrumu.	85
EK A.6 (L ⁵) kütle spektrumu.	86
EK A.7 (L ⁶) kütle spektrumu.	87
EK A.8 (L ⁷) kütle spektrumu.	88
EK A.9 (L ⁸) kütle spektrumu.	89
EK A.10 (L ⁹) kütle spektrumu.	90
EK A.11 (L ¹⁰) kütle spektrumu.....	91
EK A.12 (L ¹¹) kütle spektrumu.....	92
EK A.13 (L ¹²) kütle spektrumu.....	93
EK A.14 (L ¹³) kütle spektrumu.....	94
EK A.15 (K ¹) kütle spektrumu.....	95
EK A.16 (K ²) kütle spektrumu.....	99
EK A.17 (K ³) kütle spektrumu.....	100
EK A.18 (K ⁴) kütle spektrumu.....	101
EK A.19 (K ⁵) kütle spektrumu.....	102
EK B.1 (L ¹) IR spektrumu.	107
EK B.2 (L ²) IR spektrumu.	108
EK B.3 (L ³) IR spektrumu.	109
EK B.4 (L ³) IR spektrumu.	110
EK B.5 (L ⁴) IR spektrumu.	111
EK B.6 (L ⁵) IR spektrumu.	112

EK AÇIKLAMALAR DİZİNİ (devam ediyor)

<u>No</u>		<u>Sayfa</u>
EK C.1	(L ⁶) ¹³ C NMR spektrumu.....	119
EK C.2	(L ⁸) ¹³ C NMR spektrumu.....	122
EK C.3	(L ⁹) ¹³ C NMR spektrumu.....	121
EK C.4	(L ¹⁰) ¹³ C NMR spektrumu.	122
EK C.5	(L ¹¹) ¹³ C NMR spektrumu.	123
EK C.6	(L ¹³) ¹³ C NMR spektrumu.	124
EK D.1	(L ¹) ¹ H NMR spektrumu.....	127
EK D.2	(L ²) ¹ H NMR spektrumu.....	128
EK D.3	(L ³) ¹ H NMR spektrumu.....	129
EK D.4	(L ³) ¹ H NMR spektrumu.....	130
EK D.5	(L ⁴) ¹ H NMR spektrumu.....	131
EK D.6	(L ⁵) ¹ H NMR spektrumu.....	132
EK D.7	(L ⁶) ¹ H NMR spektrumu.....	133
EK D.8	(L ⁷) ¹ H NMR spektrumu.....	134
EK D.9	(L ⁸) ¹ H NMR spektrumu.....	135
EK D.10	(L ⁹) ¹ H NMR spektrumu.....	136
EK D.11	(L ¹⁰) ¹ H NMR spektrumu.	137
EK D.12	(L ¹¹) ¹ H NMR spektrumu.	138
EK D.13	(L ¹²) ¹ H NMR spektrumu.	139
EK D.14	(L ¹³) ¹ H NMR spektrumu.	140
EK D.15	(K ²) ¹ H NMR spektrumu.	141
EK D.16	(K ³) ¹ H NMR spektrumu.	142
EK D.17	(K ⁴) ¹ H NMR spektrumu.	143
EK D.18	(K ⁵) ¹ H NMR spektrumu.	144
EK D.19	(K ⁶) ¹ H NMR spektrumu.	145

SİMGELER VE KISALTMALAR DİZİNİ

°C	: Santigrat derece
d	: Dublet
dd	: Dubletin dubleti
g	: Gram
K	: Kompleks
L	: Ligand
m	: Multiplet
mL	: Mililitre
nm	: Nanometre
π	: Pi bağı
R	: Alkil veya aril grubu
σ	: Sigma bağı
t	: Triplet

KISALTMALAR

al.	: Alifatik
ar.	: Aromatik
DMSO	: Dimetilsülfoksit
e.n.	: Erime noktası
ESI-MS	: Electrospray iyonizasyon kütle spektrometresi
FT-IR	: Fourier transformlu infrared spektrofotometresi
NHC	: N-heterohalkalı karben
NMR	: Nükleer manyetik rezonans
Phen	: Fenantrolin
TBAB	: Tetrabütülamonyumbromür

BÖLÜM 1

GİRİŞ

1.1 ÇALIŞMANIN AMACI VE KAPSAMI

Bu çalışmada biyolojik öneme sahip 1,10-fenantrolin ligandlarının sentezi, karakterizasyonu ve bu ligandların metal iyonları ile verdikleri çeşitli komplekslerin hazırlanması amaçlanmıştır.

Fenantrolin tipi ligandların hazırlanması, bu ligandların geçiş metal iyonları ile kompleks bileşiklerinin oluşturmak, oluşan yapıları sistematik olarak spektroskopik ve fiziksel analiz teknikleriyle incelemek çalışmanın temelini oluşturmaktadır. Bu çalışmada 2,9-dimetil-1,10-fenantrolin ligandından yola çıkılarak benzimidazol ve oksim tipi 1,10-fenantrolin ligandları sentezlenmiş, yapıları aydınlatılmış ve Pt(II), Pd(II) metal iyonları ile verdikleri komplekslerin sentezi ve karakterizasyonları yapılmıştır.

Ayrıca bu çalışmada NHC karben bileşikleri de çalışılmıştır. N-heterosiklik karben bileşiği olarak imidazol ligandları sentezlenmiş ve yapıları spektroskopik yöntemlerle aydınlatılmıştır.

Sentezlenen imidazol ligandlarının Ag(I) metali ile verdiği imidazol kompleksleri sentezlenmiş ve ¹H NMR, ¹³C NMR, kütle analiz teknikleriyle yapıları aydınlatılmıştır.

1.2 ÇALIŞMANIN ÖNEMİ

1,10-fenantrolin ve türevleri çok dişli ligand olma özelliği gösterdiğinden, geçiş metallerinin çoğu ile kararlı koordinasyon bileşikleri oluşturur ve bu özelliğinden dolayı literatürde pek çok çalışmaya konu olmuştur. 1,10-fenantrolinin düzlemsel heterohalkalı bir yapıya sahip olmasından dolayı, geçiş metalleriyle oluşturduğu kararlı kompleksleri alan etkili

transistorler, ışık yayan diyotlar (LED), lazerler ve fotovoltaiik piller gibi pek çok elektronik cihaz tasarımında kullanılmaktadırlar (De Farias and Airoidi 2003).

1,10-fenantrolin, sahip olduğu yüksek yük transfer hareketliliği, mor ötesi spektral bölgedeki güçlü soğurumları, parlak ışık yaymaları, iyi foto aktif özelliklerinden dolayı lüminesans bazlı optik sensörlerin geliştirilmesinde de kullanılmaktadır (Zhang et al. 2007).

Elektronik teknolojisindeki geniş kullanım alanlarının yanı sıra analitik kimya, kataliz, elektrokimyasal polimerizasyon ve biyokimya gibi bir çok alanda çok yönlü rollarinden dolayı 1,10-fenantrolin ve türevlerine artan bir ilgi vardır (Mudasir and Inoue 1999).

Geçiş metalleriyle oluşturduğu kararlı kompleksleri, radyoaktif olmayan nükleik asit problemleri ve DNA ayırıcı etkenler gibi potansiyel uygulamalardan dolayı çeşitli araştırmaları teşvik etmiştir. Kanseri ve tümör oluşumunu engellemeleri, mikrop öldürücü etkileri gibi pek çok biyolojik etki sergilemelerinden dolayı, 1,10-fenantrolin kompleksleri ve türevleri ilgi çekmektedir (Zhang and Wang 2006).

Son zamanlarda yapılan çalışmalar nükleik asitlerin yapısını bozan yapay enzimler için 1,10-fenantrolin kullanımına odaklanmıştır (Zhang and Wang 2006).

1,10-fenantrolin yapısının düzlemsel oluşu nedeniyle DNA çift zincir yapı ile etkileşmekte ve özellikle zincirin baz çiftleri arasına ilave edilmektedir. Bunun etkisinden dolayı, 1,10-fenantrolin türevleri DNA sarmal yapısının araştırılması açısından bir çok çalışmaya konu olmuştur. Ayrıca platin-1,10-fenantrolin komplekslerinin kanser tedavisinde etkin bir şekilde kullanımı, kanser engelleyici özellik gösteren metal komplekslerinin sentezlenmesi ve nükleik asitlerle etkileşimlerinin incelenmesine olan ilgiyi daha da artırmıştır. Dolayısıyla nükleik asitlerle etkileşip zincirleri kırabilen yeni komplekslerin geliştirilmesi ve DNA ile olan etkileşim mekanizmalarının anlaşılmasının bu komplekslerin moleküler biyoloji, farmakoloji ve gen terapisi gibi farklı amaçlar için daha etkin kullanımını sağlayacağı aşikardır (Caferoğlu 2002).

Ayrıca bu çalışmada NHC karben bileşikleri de çalışılmıştır. *N*-Heterosiklik karbenler çeşitli organik bileşiklerin sentezi sürecinde çevre dostu ve pratik işlevselliğın ön planda olduğu metodların gelişimi amacıyla yeni *N*-heterosiklik karbenlerin organokatalizörler olarak

kullanılmaya başlanması kiral organokatalizörler içeren organokatalitik reaksiyonlara olan ilgiyi gün geçtikçe yoğunlaştırmaktadır.

N-heterosiklik karbonlar hem önemli organokatalizör sınıfına ve hem de geçiş-metal reaksiyonlarında ligand sınıfına girmeye başlamıştır. Son yıllarda *N*-heterosiklik karbon katalizörlü dönüşümlere ve bir çok yeni reaksiyonların gelişimine yönelik çalışmalara olan ilgi sürekli olarak artmaktadır (Enders and Balansiefer 2004).

BÖLÜM 2

KURAMSAL TEMELLER

2.1 KOORDİNASYON BİLEŞİKLERİ

Çeşitli tipte ligandların geçiş metalleriyle oluşturdukları kompleksler konusunda ilk bilimsel çalışmalar, Alfred Werner tarafından yapılmış ve koordinasyon kimyasının esas temelleri bu bilim adamının başarılı çalışmaları üzerine inşa edilmiştir (Bekaroğlu ve Can 1988).

Bileşikler bir arada tutan kimyasal bağlara Pauling tarafından kuvantum mekaniğinin uygulanmasıyla valans bağ teorisi doğmuştur. Bu teori komplekslerin sadece hibrit türü ve geometrisi ile ilgilenir. Metallerin ve elektronların elektriksel alandaki davranışlarını göz önüne almaz. Daha sonra kristal alan teorisi ve moleküler orbital teorisinin de gelişmesiyle koordinasyon bileşiklerindeki bağlanma, komplekslerin elektronik spektrumlarındaki yük transfer olayları ve diğer yapısal özelliklerin izahı mümkün olmuştur (Griffith and Orgel 1957). Spektroskopik yöntemlerin gelişmesi ve bu alanda kullanılması da çalışmalara büyük katkı sağlamıştır (Huheey 1972).

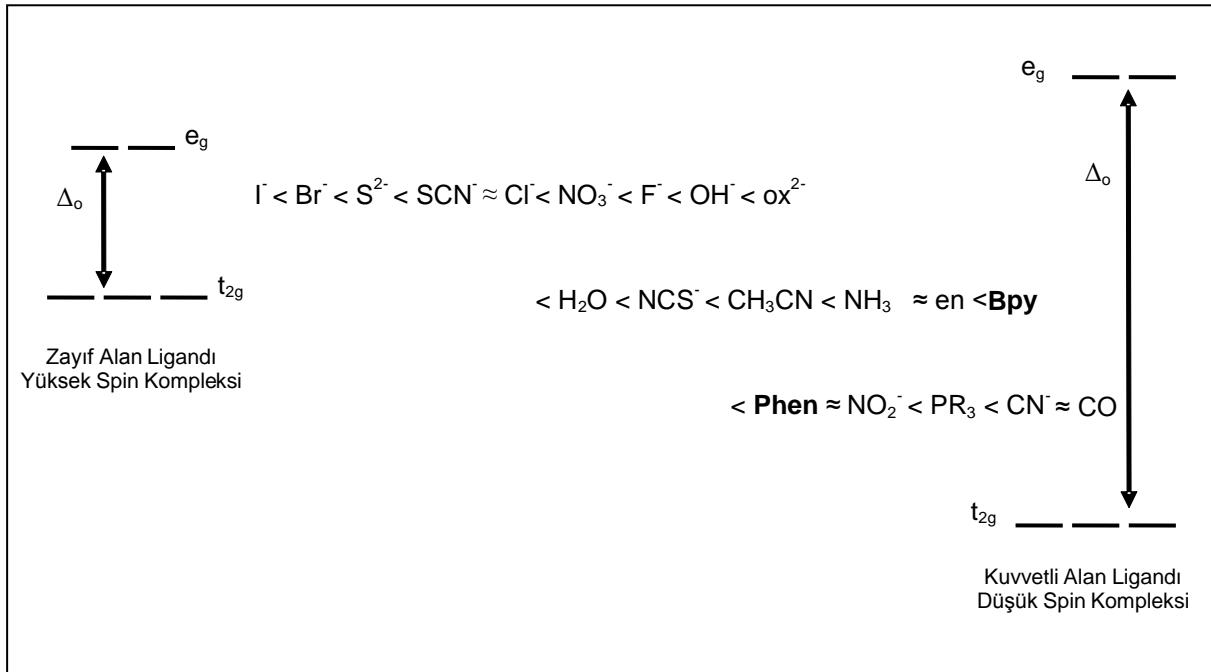
Kompleks bileşikler olarak da bilinen koordinasyon bileşikler gün geçtikçe daha fazla ilgi toplamaktadır. Kimya ve anorganik kimyadaki araştırmaların büyük bir kısmı bu bileşikler ile ilgilidir. Bunların sentez ve karakterizasyonları, kullanım alanları ve değişik ortamdaki davranışları büyük önem taşımaktadır. Bugün koordinasyon bileşiklerinin girmediği alan yok gibidir (Diaz et al. 2001).

Koordinasyon kimyasında, ligandlar genellikle elektron veren veya alan kompleks yapıcı gruplar olarak anlaşılır. Organometalik komplekslerde metal atomları düşük pozitif, sıfır veya negatif formal oksidasyon basamağına sahiptirler ve tipik π -bağlanma yapan ligandlar bu düşük oksidasyon basamağını metal üzerindeki yüksek elektron yoğunluğunu ligand üzerine delokalize ederek kararlı hale getirirler (Cotton and Wilkinson 1988).

Koordinasyon kimyasında ligandların metal atomlarına nasıl bağlandığını anlamak önemlidir. Ligandlarla metal atomları arasındaki etkileşimler orbitallerin birbirine göre yönelmelerine veya konumlanmalarına bağlıdır. Etkileşimlerine göre ligandlar üç tipte sınıflandırılır: σ -donör ligandlar, π -donör ligandlar ve π -alıcı ligandlar. σ -donör ligandlar sahip oldukları elektron çiftini boş metal orbitaline direkt olarak verebilme kabiliyetine sahip ligandlardır. π -donör ligandlar dolu p -orbitallerinden elektron verebilirler. π -alıcı ligandlarda σ -donör yoluyla metal üzerinde oluşan elektron yoğunluğunu ligand üzerindeki uygun alıcı orbitallere kabul ederek birbirini tamamlar (Şekil 2.1) (Spessard and Miessler 1997).

2.2 AROMATİK AZOT HALKALI LİGANDLAR

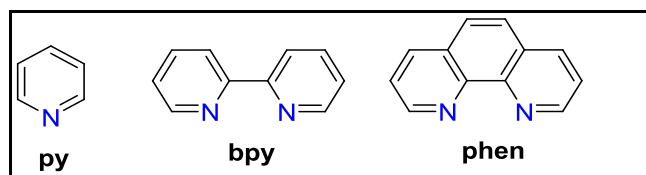
Aromatik azot halkalı ligandlar periyodik tablodaki tüm metallerle kolaylıkla tepkime verebilmelerinden dolayı koordinasyon kimyasında kullanılan en yaygın ligandlardır (Lehn, 1998). Spektrokimyasal seride piridin, bipyridin ve fenantrolin kuvvetli alan ligandları olduğundan genellikle düşük oksidasyon basamağına sahip metal iyonları ile kararlı kompleksler verirler (Şekil 2.1) (Lehn 1995).



Şekil 2.1 Spektrokimyasal seri.

Bu ligandlarda nispeten düşük enerji seviyesindeki π^* -orbitallerine sahip olduklarından oldukça renkli koordinasyon bileşikleri verirler. Bu bandların başlıca $d \rightarrow \pi^*$ yük-transfer

bandlarından kaynaklandığına inanılmakla birlikte ligand içi $\pi \rightarrow \pi^*$ geçişleri de aktif olabilir (Lay 1984). Piridin, bipyridin ve fenantrolin yapıları şekil 2.2’de gösterilmiştir.



Şekil 2.2 Piridin, 2,2’-bipiridin ve 1,10-fenantrolin.
(py) (bpy) (phen)

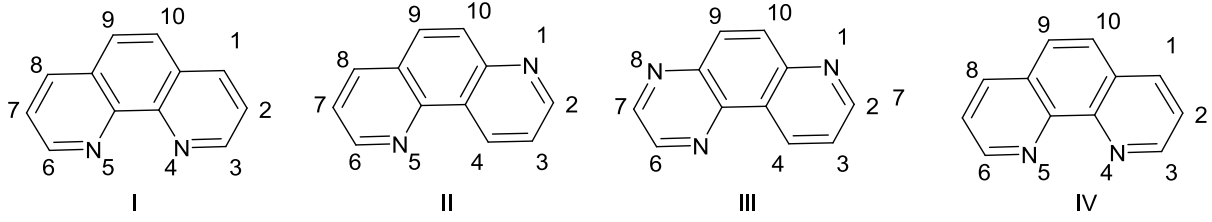
Bu ligandlar labil inorganik ve organometalik türleri aşırı negatif yükü alarak kararlı hale getirebilirler, ayrıca ligand π^* -orbitaline ekstra bir elektron girerek kolaylıkla indirgenebilen kompleksler oluştururlar (Blackman 1993).

Geniş ölçüde *ligand* π^* -orbitallerinin işgal edilmesinden dolayı bu ligandların düşük formal oksidasyon basamağına sahip metalleri kararlı hale getirdiklerinden gerçekte bu ligandlar negatif moleküler iyonlar olarak fonksiyon gösterirler. Bipyridin kompleksleri üzerine yapılan bir çok çalışma phen komplekslerinin de benzer davranışlara sahip olduğunu göstermiştir (Blackman 1993).

2.3 KULLANILAN LİGANDLAR

2.3.1 1,10-Fenantrolin

Fenantrolin; Şekil 2.3’de I, II ve III ile gösterilen heterosiklik halka sistemlerini belirtmek için kullanılan isimdir. Bu heterosiklik halkaları, fenantren halka sistemindeki $-\text{CH}=\text{}$ gruplarının yerine $-\text{N}=\text{}$ gruplarının geçmesi ile oluşur. Bu halka sistemleri 4,5-diazafenantren(I), 1,5-diazafenantren(II) ve 1,8-diazafenantren(III) olarak ifade edilir. Bu numaralandırma şekil 2.3’deki IV numaralandırması esas alınarak yapılır. Bu üç farklı yapı genel olarak ‘Fenantrolin’ olarak adlandırılır. I, II ve III ile gösterilen heterosiklik halkalar sırasıyla *o*-, *m*-, ve *p*-fenilendiaminden elde edildiğinden bu yapılar genellikle *o*-fenantrolin, *m*-fenantrolin ve *p*-fenantrolin olarak adlandırılırlar.

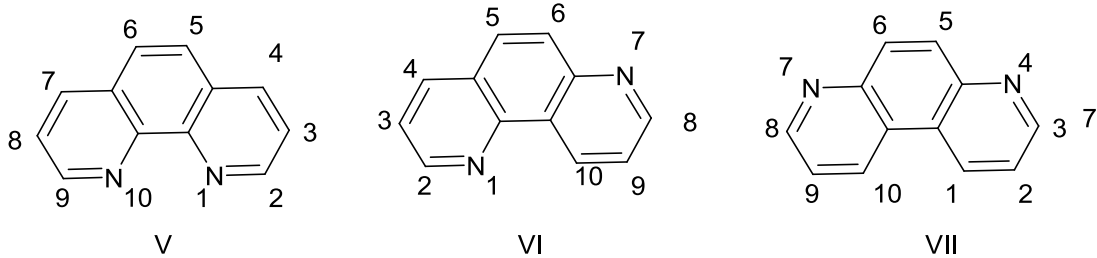


Şekil 2.3 Fenantrolin heterosiklik halka sistemleri.

Genel olarak "Fenantrolin" adı yukarıda belirtilen üç yapının dışındaki diğer diazafenantrenleri de içermelidir. Diazafenantrenler üç alt sınıfta toplanabilirler. Bunlar;

- 1) İki azot atomunun aynı halkada olduğu diazafenantrenler
- 2) İki azot atomunun komşu halkalarda bulunduğu diazafenantrenler
- 3) İki azot atomunun komşu olmayan halkalarda bulunduğu diazafenantrenler

I, II, III yapılarındaki numaralandırma fenantren serilerindeki numaralandırma esas alınarak yapılmıştır. Bundan dolayı *o*-fenantrolin(4,5-diazafenantren) (I)'deki gibi; *m*-fenantrolin(1,5-diazafenantren) (II)'deki gibi ve *p*-fenantrolin(1,8-diazafenantren) (III)'deki gibi numaralandırılmıştır. Bu numaralandırma halka indeksininkinden farklıdır. Halka indeksi dikkate alındığında V, VI ve VII ile gösterilen yapılar 1,10-fenantrolin, 1,7-fenantrolin ve 4,7-fenantrolin diye adlandırılır (Şekil 2.4) (Caferoğlu 2002).



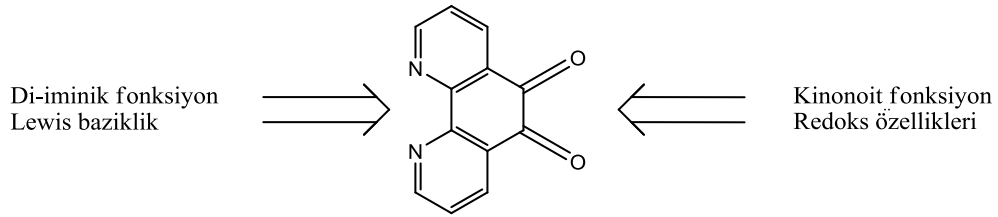
Şekil 2.4 Fenantrolin heterosiklik halka sistemleri.

Heterosiklik organik bir bileşik olan fenantrolin koordinasyon kimyasında ligand olarak kullanılabilir ve bu tip durumlarda phen şeklinde kısaltılır. İki-dişli ligand olduğundan genellikle metal iyonları için şelat yapıcı bir etmen olarak kullanılmaktadır. Daha öncede belirtildiği gibi azot atomlarının pozisyonunu gösteren üç tane izomerik fenantrolin vardır: 1,7-, 1,10- ve 4,7-fenantrolin (URL-2, URL-1).

2.3.1.1 Sık Kullanılan Bazı Fenantrolin Türevleri ve Özellikleri

İki ya da daha fazla oksidasyon basamağına sahip elektroaktif ligand taşıyan metal kompleksleri, metal ve ligandların oksidasyon durumlarının kombinasyonundan kaynaklanan benzersiz elektronik yapılar sergilerler. Polipiridil-metal kompleksleri ligand yerleşik ve metal merkezli redoks reaksiyonları gösterir. Metallerin ve ligandların iki redoks tarafı arasında molekül içi elektron transferi genellikle karakteristik yük transfer bantları üretir. Bu yüzden redoks aktif ligandlara sahip olan kompleksler moleküler ışık anahtarları için uygulanabilir adaylardır. 1,10-fenantrolin-5,6-dion ve metal komplekslerinin redoks davranışı, ligandın polipiridil ve dioksolen ligandlarının kombine özelliklerine sahip olduğu için ilgi çekmektedir. Dahası ligand O,O'-(oikinonoit formu), N,N'-(di-imin formu) ya da iki metalle bağlantı kuran bir köprü ligandı olarak her iki durumda metallerle koordine olma yeteneğine sahiptir (Okamura et al. 2006).

1,10-Fenantrolin-5,6-dion, organik ve biyokimyada ilginç görsel ve elektriksel özellikler gösteren maddelerin sentezinde kullanılan çok yönlü bir maddedir (Calucci et al. 2002). 1,10-fenantrolin-5,6-dion iki işlevselliği sayesinde çok özel bir reaktivite gösterir. Kinonoit fonksiyonu sayesinde redoks aktiftir ve di-iminil azot atomlarının sayesinde bir Lewis bazı olarak davranır (Şekil 2.5) (Calderazzo et al. 2002).



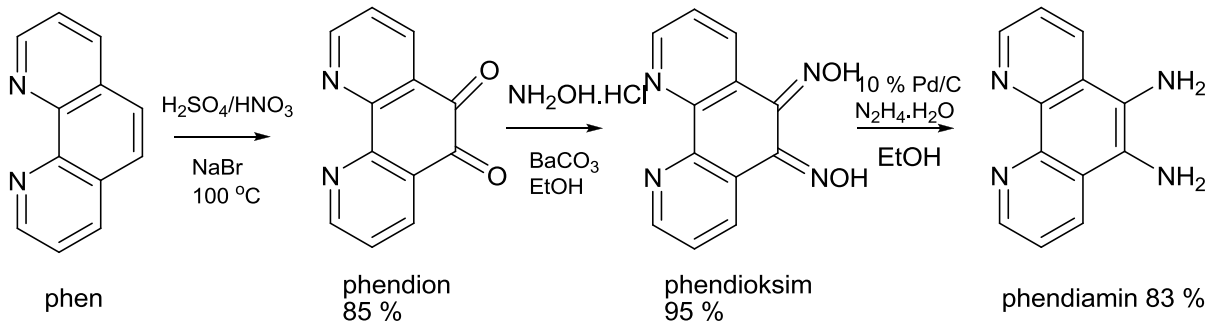
Şekil 2.5 1,10-fenantrolin-5,6-dion bileşiğinin yapısı.

1,10-Fenantrolin-5,6-dion çok çeşitli metal iyonlarıyla kararlı kompleksler oluşturma yeteneğine sahiptir ve pH'a bağlı elektro aktiviteli bir o-kinon parçası taşımaktadır. Bu ligandın metal kompleksleri geniş bir alanda redoks özelliklerinin kontrolü ve değişimine, bununla birlikte pH dönüşümleri vasıtasıyla potansiyellerin ince ayarına müsaade etmektedir. Özellikle Cu(II) kompleksleri DNA'yı tanıyabilen ve bölebilen gelişmekte olan yeni teşhis ve tedavi edici etmenler için ilgi çekici türlerdir (Saravani et al. 2007).

1,10-fenantrolin ve onun türevleri supramoleküler topluluklar için yapı iskele malzemesi olarak önemli bir rol oynar. Metal iyonlarıyla direkt bir şekilde köprü kurabilmesi ve çeşitli orto-kinonlarla ilaveli türevler oluşturabilmesi yönünden 5,6-diamin-1,10-fenantrolin çok önemlidir. 5,6-diamin-1,10-fenantrolin sentezi için literatürde iki farklı yol vardır. Bu iki yol benzerdir ve şu iki adımı kapsar:

i) Kuvvetli yükseltgen KMnO_4 'ın bulunduğu sıvı amonyak ya da güçlü bir bazik ortamda hidroksilaminle 5-nitro,fenantrolinin aminasyonu

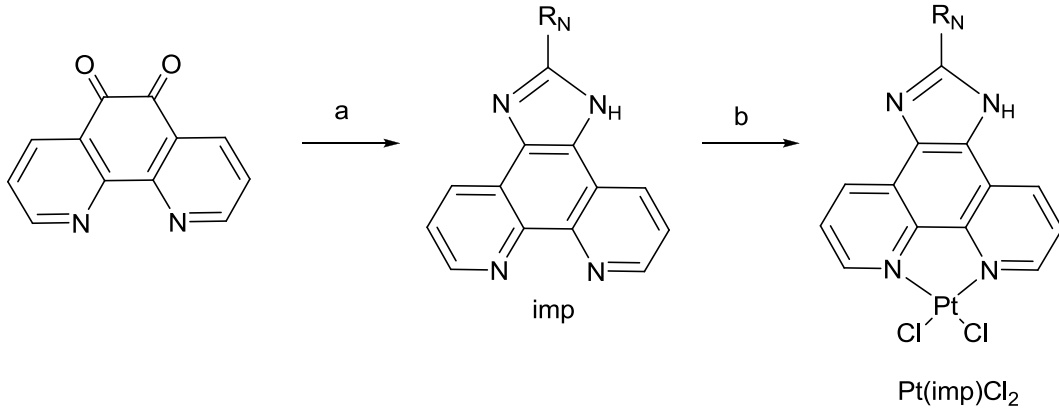
ii) 5-nitro-6-amin-1,10-fenantrolinin indirgenmesi



Şekil 2.6 5,6-diamin-1,10-fenantrolin sentezi için sentetik yol.

Termal kararlılık, sıvı kristalimsi özellikler, iletkenlik ve şelat oluşturması gibi birçok spesifik özelliklere sahip olan polischiiff bazları uzun bir süredir araştırmacıların dikkatini çekmektedir. Tüm halka üzerindeki konjugasyon ve aromatik heterosiklik halkaların çokluğu sayesinde yüksek bir termal kararlılığa yüksek bir elektrik iletkenliğine sahiptirler. 1,10-fenantrolin ve onun türevleri supramoleküler topluluklar için önemli rol oynar, çünkü metal iyonlarıyla şelat yaparak köprü ligandları oluşturmak için bidentat N-donör yerleri sağlayabilirler (Yang et al. 2005).

İmidazo[4,5-f]-1,10-fenantrolin ligandların hazırlanması ve modifiye edilmesi kolaydır. Bu yüzden de yeni metal komplekslerinin sentezi büyük ilgi toplamıştır. Bu tür ligandlar düzlemseldir ve bunların büyük aromatik düzlemsel sistemlerinden DNA interkalasyon maddesi olarak oldukça çok yararlanılmıştır. Özellikle di-imin ligandlı platin kompleksleri görsel maddeler, DNA'ya interkalasyon maddesi ve güneş pili renkli maddeleri olarak geniş çapta kullanılmaktadır (Şekil 2.7) (Shaleev et al. 2007).



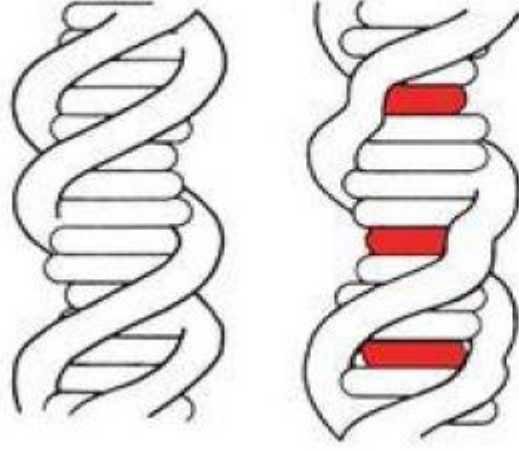
Şekil 2.7 İmp ligandının ve Pt(II) kompleksinin sentezi.

- Aldehit R_NCHO (az aşırı), amonyum asetat (aşırı), asetik asit, N₂, geri soğutucu altında kaynatma
- PtCl₂(DMSO₂)₂, etanol, N₂, geri soğutucu altında kaynatma, 24 saat

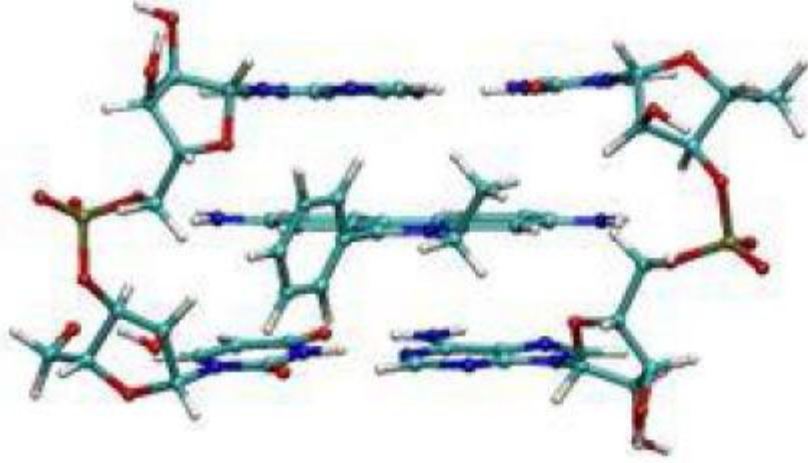
Proton transferi en basit kimyasal sinyallerden biri olarak dikkate alınabilir. Enzimlerde olduğu gibi birçok hayat prosesi çok dar bir pH aralığında gerçekleşir. Bu aralıkta onların fonksiyonu ya da aktivitesi pH'ın bir olarak "off/on" değişimi şeklinde tanımlanabilir. Uyarılmış durum sürelerinin uzunluğu ve yüksek parlaklık miktarı sayesinde rutenyum kompleksleri pH sensörleri olarak son yıllarda oldukça dikkat çekmiştir. İmidazol halkası içeren fenantrolin ligandları çözeltinin pH'ına bağlı olarak komplekslerin sadece bir diprotik asit olarak değil aynı zamanda bir diprotik baz olarak davranabilmesini ve bir "off-on-off" ışık anahtarı özelliği gösterebilmesini mümkün kılar. Bu amaçla bu tür ligandların protonlanması ve protonların uzaklaştırılması yoluyla elde edilen "off-on-off" ışık anahtar özellikli mono ve dinükleer rutenyum(II) komplekslerinin pH sensörü olarak davranabilme özellikleri geliştirilmiştir (Gao et al. 2007).

2.3.1.2 İnterkalasyon Özelliği

Kimyada interkalasyon bir molekülün ya da grubun diğer iki molekül ya da grubun arasına tersinir ilavesidir. Örneğin, DNA interkalasyonu yapısal bozunmaya neden olur (Şekil 2.8) (Şekil 2.9).



Şekil 2.8 Değişmemiş bir DNA ipliği (solda) ve üç yerde interkalasyon olmuş bir DNA ipliği (sağda) (Rupesh et al. 2006).



Şekil 2.9 İki adenin-urasil baz çifti arasında interkalasyon olmuş ethidium (Rupesh et al. 2006).

Ligandlar DNA ile kovalent bağlanma, elektrostatiksel bağlanma ya da interkalasyon yoluyla etkileşebilir. Uygun bir boyut ve kimyasal türdeki ligandlar kendilerini DNA'nın baz çiftleri arasında uygun hale getirebildiğinde interkalasyon olur. Bu ligandlar çoğunlukla polisiklik, aromatik ve düzlemseldir. Bu yüzden de çoğunlukla nükleik asitleri iyi bir şekilde boyarlar.

Küçük moleküller çift sarmal DNA ile birkaç şekilde etkileşir ve çoğu durumda da bu kovalent olmayan, düzlemsel aromatik moleküllerin DNA baz çiftleri arasında interkalasyonunu içerir. Literatürde yer alan ilk etkili DNA bölme aktivitesi sergileyen bakır kompleksi bis(1,10-fenantrolin) (bakır(I)'dir. Sonradan 1,10-fenantrolin ya da modifiye edilmiş fenantrolin ligandının metal kompleks kimyası DNA'yı tanımlayabilen ve bölebilen yeni teşhis ve tedavi edici etmenlerin gelişimi için büyük bir ilgi çekmiştir (Rupesh et al. 2006).

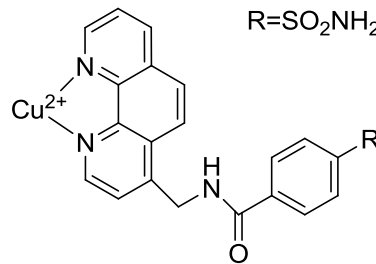
2.3.1.3 Biyolojik Sistemlerdeki Önemi

Kimyasal nükleazlar etkili bir şekilde nükleolitik aktivite gösteren bileşiklerdir ve oksidatif olarak deoksiriboz parçasının indirgenmesiyle fizyolojik pH ve sıcaklık altında DNA'nın fosfodiester bağını kırarlar. Kimyasal nükleazlı nükleolitik aktivite için kinetik yol DNA ile zayıf ya da güçlü komplekslerin tersinir oluşumunu içermektedir (Papavassiliou 1995, Meijler et al. 1997).

Ligant olarak 1,10-Fenantrolin ve onun türevini kullanarak oluşan geçiş metal kompleksleri seçici bir şekilde interkalasyon yoluyla DNA'ya bağlanma yeteneğine sahiptir. Elektrokimyasal çalışmalar hidrofobik imp ligantların varlığında fenantrolin komplekslerinin nükleik asit bazlarının hidrofobik iç kısımlarıyla interkalatif etkileşiminin kolaylaştığını ortaya koymuştur. Düzlemsel aromatik halka ve imidazo [4,5-f][1,10] fenantrolin ligantının imidazo parçası interkalasyon ve hidrojen bağı etkileşimiyle DNA ile olan etkileşimi artırabilir. Bu tür kompleksler kanser hücreleri için engelleyici etkiler gösterirler (Niu et al. 2006).

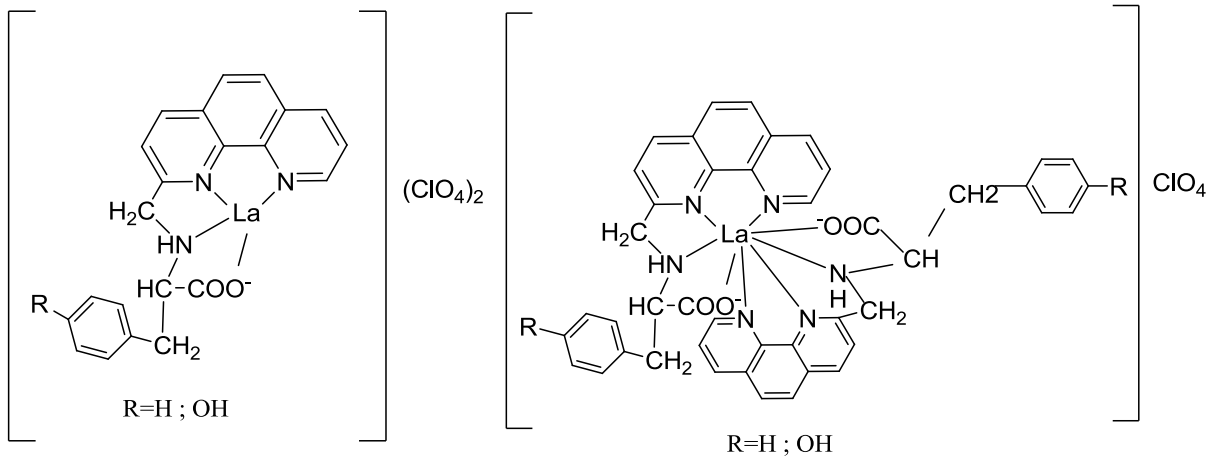
1,10-Fenantrolin ve onun türevlerini içeren metal kompleksleri özellikle DNA'yı tanımlama ve bölme ilgi çekici türlerdir. Bu komplekslerdeki metal yada ligantlar özel bir uygulamayı kolaylaştırmak için kontrollü bir şekilde kolayca değiştirilebilir. Metal iyonu yada liganttaki değişim bağlanma modu ve ilgisinde değişimlere neden olur (Nagababu and Satyanarayana 2007). Fenantrolin bileşikleri proteinlerde olan etkileşimleriyle protein yapısının aydınlatılmasında da kullanılmıştır.

RNA ve DNA'yı bölen redoks aktif koordinasyon kompleksleri özellikle 1,10-fenantrolin, ligant-nükleik asit etkileşiminde önemli rol oynar. Son zamanlarda, bu koordinasyon komplekslerinin proteinlerin, polipeptit zincirini böldüğü tespit edilmiştir. Bu tür bazı Cu(II) fenantrolin kompleksleri enzimi bölme ve parçalama özelliğine sahiptir (Şekil 2.10) (Gallagher et al. 1998).



Şekil 2.10 Enzim bölme ve parçalama özelliğine sahip Cu(II) fenantrolin kompleksi.

1,10-Fenantrolin, düzlemsel doğasının sonucu olarak DNA'ya bir interkalator olarak katabilme yeteneğine sahiptir. Bazı phen içeren metal komplekslerin de DNA'ya interkalatif bir modla bağlandığı bilinmektedir. Aynı zamanda 1,10-fenantrolinli birkaç metal kompleksi ve bu heterosiklik merkezi içeren birkaç doğal ürün ilginç antikanser özelliklere sahiptir (Zhao et al. 1998). Bu amaçla fenantrolin türevi içeren yeni lantanyum kompleksleri sentezlenmiş ve bu komplekslerin antikanser aktivitesi gösterdiği bulunmuştur. DNA'ya bağlanma çalışmaları komplekslerin DNA ile bilinen platin ve paladyum komplekslerinden farklı bir modla etkileşmesinin mümkün olabileceğini göstermektedir. Bu sonuç yeni sınıf antitümör etmenlerin gelişimine neden olabilir (Şekil 2.11) (Zhao 2007).



Şekil 2.11 Antikanser özelliğe sahip fenantrolin türevli lantanyum(III) kompleksi.

2.3.1.4 Diğer Önemli Özellikleri ve Kullanım Alanları

1,10-Fenantrolin şelat etmenlerinin önemli bir sınıfını oluşturur ve iyi bilinen 2,2'-dipiridil sistemine kıyasla farklı özelliklere sahiptir. Bunlar merkez halka tarafından sağlanan sert yapı sayesinde iki azot atomunun sürekli yan yana bulunması ve özellikle tantanidler ile olan komplekslerinde çekirdek yapının bir triplet-durum fotosensitizer olarak davranabilme yeteneğidir. Bu yüzden analitiksel ve hazırlayıcı koordinasyon kimyasında kapsamlı bir şekilde kullanılmakta, türevleri polipiridil metal komplekslerinin gelişiminde önemli bir rol oynamaktadır (Keypour et al. 2007).

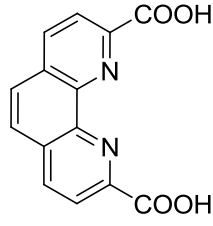
Cu(I) ya da Ru(II) gibi düşük oksidasyon basamaklı metallerin 1,10-fenantrolin gibi heteroaromatik şelat ligant kompleksleri görünür bölgede kuvvetli absorpsiyon bantları gösterirler. Bu kuvvetli geçiş metal-ligant yük transferine tekabül eder (Cunningham and

McMillin 1998). Çok kuvvetli σ -donör ligantı olan 1,10-fenantrolinin rutenyum ile oluşturduğu kompleksler koordinasyon kimyasında oldukça fazla kullanılmıştır. Bu ligant, metal komplekslerde elektron kaynağı ya da katalitik reaksiyonların teşvik edicisi olarak önemli rol oynamaktadır (Suzuki et al. 1999).

[Ru(bpy)₃]²⁺'nin ilginç kimyası, ligant yapısının redoks potansiyelleri, uyarılmış durum aktivitesi ve ışık salınımı üzerindeki etkilerini belirlemek üzere yeni bir çok oktahedral rutenyum(II) polipiridin komplekslerinin hazırlanmasına ve karakterize edilmesine katkıda bulunmuştur (Wu et al. 1997). Özellikle 1,10-Fenantrolin ligantlı Ru(II) kompleksleri metal kompleksli renkli maddelerin önemli bir sınıfını oluşturur. Bu bileşiklerin fotokimyasal ve termokimyasal kararlılığı, tersinir redoks davranışı gibi özellikleri kimyasal reaksiyonları izlemede onları çok uygun fotosensitizerler yaptı (Prasad et al. 2006).

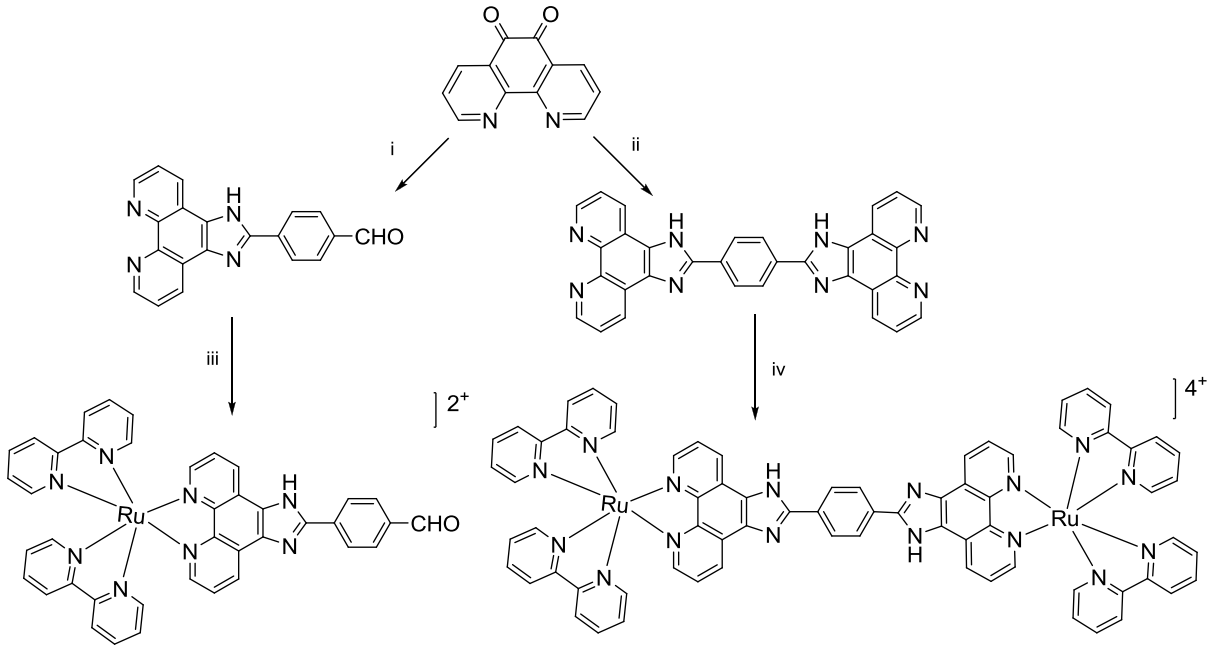
Bir çok araştırmacı bakır(II)-bis(fenantrolin) komplekslerinin özellikleri ve yeteneklerini incelemektedir. Bu amaçla, fotovoltajik hücrelerde ışık ürünleri ve moleküler sensörler gibi pratiksel uygulamalarda bu tür kompleksleri uygun hale getirmek için fotokimyasal geliştirilmiştir. Bir kompleks, moleküler sensör olarak yararlı olabilmesi için yüksek kuantum fotoluminesans ürününe sahip olmalıdır. Son yıllara kadar bakır(I)-bis(1,10-fenantrolin) komplekslerinin kullanımında onların düşük kuantum ürünlerinden dolayı büyük bir sınırlama vardı. Yüksek ışıldaıcı kompleks [Cu(dbp)(dmp)]⁴⁺'in keşfiyle beraber çalışmalar bakır(I)-bis(fenantrolin) komplekslerinin görünür bölgede absorpsiyon yapması yeteneğini arttırmaya yöneliktir (Miller and Karpishin 1999). Streoelektronik etkiler bakır(I)-bis(fenantrolin) komplekslerinin temel durum ve uyarılmış durum kimyasında son derece önemlidir. Örneğin, yapı dönüşümleri bakır merkezi içeren kinetik ve termodinamik elektron-transfer reaksiyonlarını belirlemede önemli rol oynar (Cunningham et al. 2000). Bis (1,10-fenantrolin)-bakır(I) kompleksinin belli şartlarda saptanabilir bir emisyon göstermediği, fenantrolinin 2- ve 9- pozisyonlarında bulunan bazı sübstituentlerin luminesans için gerekli olduğu görülmüştür. Bu yüzden fotokimyasal araştırmalarının çoğu 2,9- disüstitüe fenantrolin kompleksleri üzerine odaklanmıştır (Miller et al. 1998).

Başka bir çalışmada fenantrolin bilinen bir türevi olan 1,10-fenantrolin-2,9-dikarboksilik asit incelenmiş ve bu bileşiğin lantanit tuzlarıyla şelatlar oluşturarak sulu çözeltilerde yüksek derecede floresans özellik gösterdiği bulunmuştur (Şekil 2.12).



Şekil 2.12 1,10-fenantrolin-2,9-dikarboksilik asit ligandının yapısı.

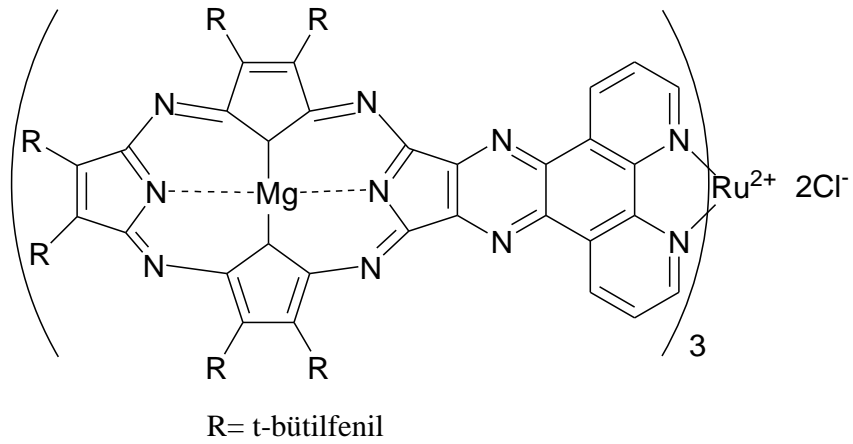
Organometalik ve kordinasyon kompleksleri düzlemsel olmayan optik (NLO) materyaller için aktif çalışma konusudur. Organik moleküllere kıyasla metal kompleksleri, metal merkezinin sayesinde benzer çok çeşitli yapılara ya da bazı durumlarda daha yüksek çevresel bir kararlılığa ve daha çok çeşitli olan ahenkli elektronik özelliklere sahip olabilirler. Son yıllarda 2-fenilimidazo[4,5-f][1,10]fenantrolinden türetilen yeni köprü ligantları oluşturulmuştur (Chao et al. 2001). Araya girici köprü ligantların vasıtasıyla oluşan komplekslerde metal merkezleri arasındaki elektronik iletişimin boyutu güçlü bir şekilde onların temel durumunu, uyarılma durum özelliklerini ve redoks aktivitelerini etkiler (Baitalik et al. 1999). Yapılan bu çalışmalar rutenyum komplekslerinin zengin fotokimyasal özellikleri ve koordinasyon çeşitliliği yüzünden düzlemsel olmayan optik (NLO) materyaller için geleceği parlak adaylar olduğunu göstermektedir (Şekil 2.13) (Chao et al. 2001).



Şekil 2.13 İmidazol halkası içeren fenantrolin türevli bazı spesifik ligand ve komplekslerin hazırlanması için sentetik yol:

- (i) 1 ekivalent aldehit
- (ii) 0.5 ekivalent aldehit
- (iii) 1 ekivalent $[\text{Ru}(\text{bpy})_2\text{Cl}_2]$
- (iv) 2 ekivalent $[\text{Ru}(\text{bpy})_2\text{Cl}_2]$

İyi bir metal şelat ligandı olarak bilinen 1,10-fenantrolin çoklu kromofor sistemler için de oldukça uygundur. Bu amaçla fenantrolin içeren porfrazinler sentezlenip bunların Ru(II)kompleksleri elde edilmiştir (Şekil 2.14) (Montalban et al. 2001).



Şekil 2.14 Fenantrolin içeren bir porfrazin rutenyum kompleksi.

1,10-fenantrolin türevi makrosiklik bileşikler kararlı yapıları ve konjuge π -elektron sistemleriyle katalitik fonksiyon göstermeye yatkın bileşiklerdir. 1,10-fenantrolinin substitüe türevlerinin ve metal komplekslerinin, redoks, fotoredoks ve katalizör olarak polimer başlatıcı özellik taşıdıkları bilinmektedir (Elmalı vd. 2007).

Moleküler 1,10-fenantrolin adsorpsiyonu çeşitli kil mineral türlerinin yüzey alanını belirlemede kullanılmaktadır. Fenantrolinin metal iyon komplekslerinin uzun yıllardır bilinmesine rağmen bu tür komplekslerin kil mineralleriyle etkileşimi hakkında bilgi bulunmamaktadır. Geçiş metal iyonlarının fenatrolin komplekslerinin sulu çözeltilerdeki yüksek oluşum sabitleri ve bazı durumlardaki yüksek molar absorbtivitesi dikkate değerdir. Bu tür komplekslerin yükseltgenme-indirgenme özelliklerine ilave olarak $\text{M}(\text{phen})_3^{n+}$ ($\text{M} = n+$ yükseltgenme basamağındaki metal

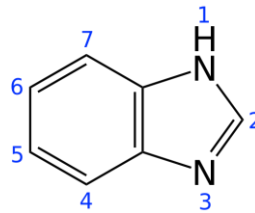
iyonu) komplekslerinin geometrisi onların silikat mineral tabakalarındaki tabakalar arası proplar olarak faydalı hale getirebilir (Berkheiser and Mortland 1977).

1,10-fenantrolin metallerin saptanmasında analitiksel ayıraçlar ve metal kompleksleri şekilde yükseltgenme-indirgenme indikatörleri olarak kullanılmaktadır. Örneğin, karakteristik renk dönüşümleri sayesinde (yükseltgendiğinde soluk maviye dönen) bir yükseltgenme-indirgenme indikatörü olarak demirin saptanmasında kullanılmaktadır. Ayrıca 1,10-fenantrolin metal kompleksleri insan, hayvan ve bitkilerde enfeksiyonla mücadelede kullanılmaktadır. Lipofilik metal-şelatlar arasında 1,10-fenantrolinin, 2,4,5-triklorofenol ve Cu(II) içeren bakteri öldürücülerin etkisini arttırdığı belirlenmiştir (Zhu 2001).

Sonuç olarak 1,10-fenantrolin sert bir iskelete ve birçok metal iyonu ile koordine olabilecek mükemmel bir yeteneğe sahiptir. Yüksek yük transfer hareketliliği, ultraviyole bölgede güçlü absorpsiyon, parlak ışık salınımı, iyi elektro ve ışık aktif özellikleri sayesinde teknolojik uygulamalarda etkili bir durum sergiler (Zhang et al. 2007, Zhong et al. 2008). Uygulama alanı olarak metalosen sanayisi dışında,

- Organometalik komplekslerin sentezi
- Biyosensörlerde redoks ayarlayıcıları
- Oksidatif organik sentezler için katalizörler
- Moleküler kimya
- Hastalık teşhisi ve tedavisi
- Suyun arıtılması
- Fotoliz kimyası
- Mikrobiyoloji gibi çok çeşitli alanlarda kullanılmaktadır.

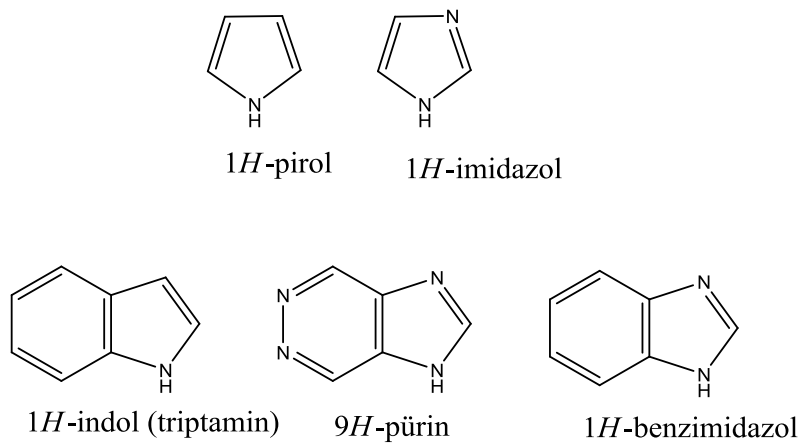
2.3.2 Benzimidazol



Şekil 2.15 Benzimidazol halkasının numaralandırılması.

2.3.2.1 Kimyasal Yapı

Benzimidazol halkası içeren bileşikler, benzen ve imidazol halkalarının kaynaşma ürünü olup, ilaç etken bileşiklerinin bazılarının yapılarında genellikle, 1H ve 2H türevleri olarak yer alırlar. İmidazol halkası bazik karakter göstermesine rağmen, benzimidazol halkası taşımış olduğu benzen halkasından dolayı, imidazole göre daha zayıf bazik özelliktedir. B₁₂ molekülünün yapısında benzimidazol çekirdeğinin yer alması ve benzimidazol izosteri olan triptamin ve pürin türevlerinin biyolojik sistemde önemli rollere sahip olmaları, benzimidazol türevlerinin de önemli aktivitelere sahip olabileceğini düşündürmektedir (Şekil 2.16).



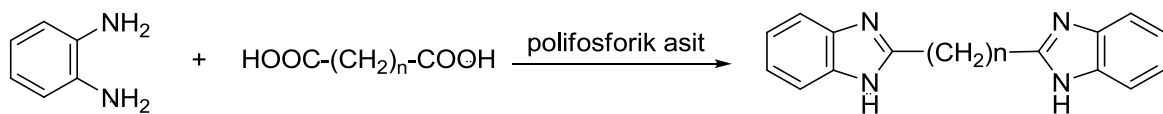
Şekil 2.16 Benzimidazol halka tipleri.

2.3.2.2 Sentez

Benzimidazol halkası taşıyan bileşiklerin sentezleri değişik yöntemlerle yapılabilmektedir.

1. Karboksilli asitlerle polifosforik asitli ortamda ısıtma

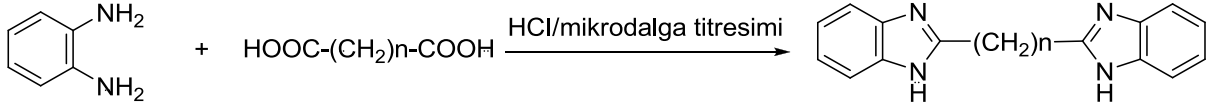
Bazı bisbenzimidazol türevi bileşikler 1,2-fenilendiamin ve karboksilli asitlerin polifosforik asit varlığında 200-500 °C'de 2-4 saat süreyle, siklokondenzasyon reaksiyonu sonucu elde edilir (Şekil 2.17) (Vyas et al. 1980).



Şekil 2.17 Benzimidazol sentezi.

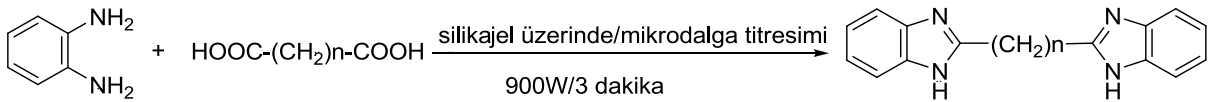
2. Mikrodalga titreşimlerine maruz bırakma

Yine bazı bisbenzimidazol türevleri 1,2-fenilendiamin ve karboksilli asitlerin asitli ortamda 2.5 dakika süre ile mikrodalga titreşimlerinin yardımıyla siklokondenzasyon reaksiyonu sonucunda, yüksek verimle elde edilebilmektedir. Bu yöntem konvansiyonel ısıtma yönteminden daha kolay ve hızlıdır (Şekil 2.18) (Mobinikhaledi et al. 2005).



Şekil 2.18 Benzimidazol sentezi.

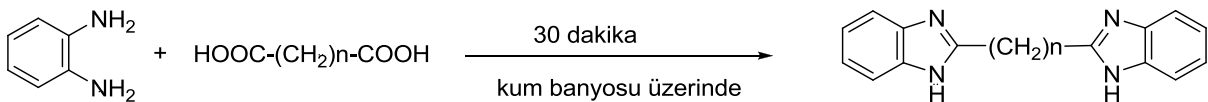
Bis(benzimidazollerin) sentezinde, mikrodalga titreşimlerine maruz bırakarak çözümsüz çalışma imkanı sağlayan bir başka yöntemde silikajel yardımıyla sentezin gerçekleştirilebilmesidir. Bu yöntemde silikajel üzerindeki 1mmol süksinik asit ve 2 mmol 1,2 fenilendiamin karışımı, mikrodalga fırınında, 900 W titreşim gücü altında 3 dakika süre ile ısıtılmaktadır (Şekil 2.19) (Aghapour et al. 2005).



Şekil 2.19 Benzimidazol sentezi.

3. Kum banyosu üzerinde ısıtma

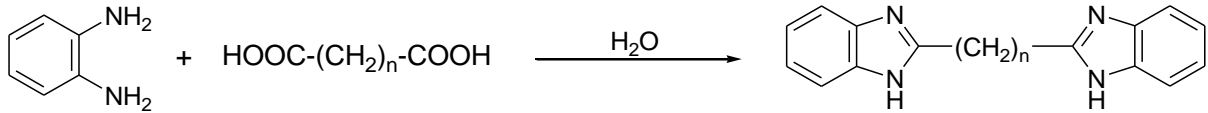
Bu yöntem ile sentez kum banyosunda gerçekleştirilmektedir. Bu yöntemde 2,2 mmol 1,2-fenilendiamin ve 1 mmol süksinik asit karışımı 30 dakika süre ile kum banyosu üzerinde ısıtılarak hedeflenen ürünün sentezi gerçekleştirilmiştir (Şekil 2.20) (Aghapour et al. 2005).



Şekil 2.20 Benzimidazol sentezi.

4. Karboksilli asitler ile sulu ortamda ısıtma

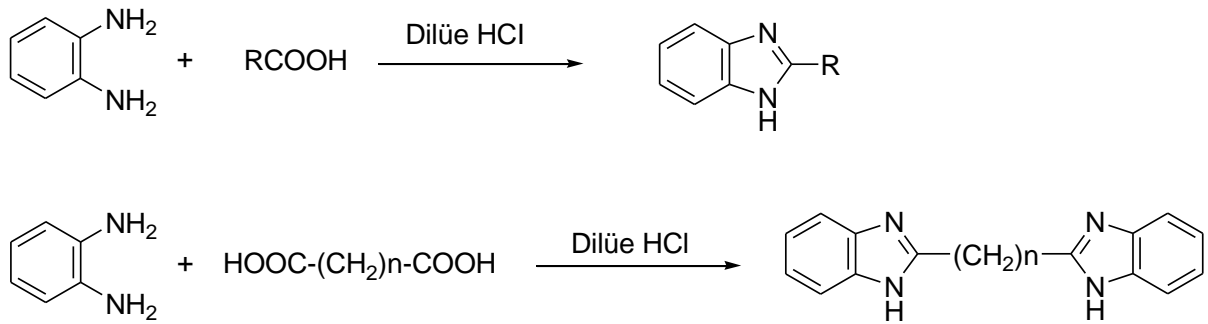
Bis(benzimidazol) türevlerinin bir başka yöntem ile sentezi ise, 1,2-fenilendiamin ve karboksilli asitlerin sulu ortamda, 350 °C'de 2 saat süre ile ısıtılması sonucu gerçekleşebilmektedir (Şekil 2.21) (Dudd et al. 2003).



Şekil 2.21 Benzimidazol eldesi.

5. Karboksilli asitler ile seyreltik HCl'li ortamda ısıtma

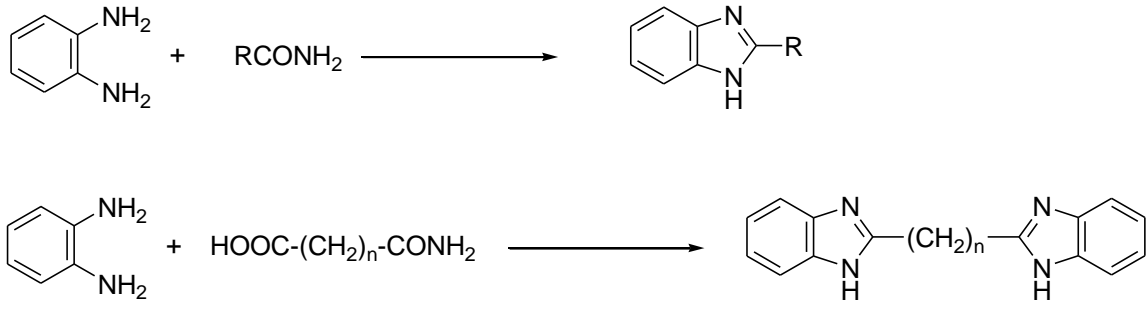
Bazı 2-sübstitüebenzimidazol türevi bileşiklerin sentezleri, Philips yöntemine göre, 1,2-fenilendiamin ve karboksilli asitlerin, seyreltik hidroklorik asit ile ısıtılması sonucu gerçekleştirilmektedir. Bu yöntemde monokarboksilli asitlerin kullanılması ile 2-sübstitüe-1H-benzimidazol, dikarboksilli asitlerin kullanılması durumunda ise bisbenzimidazol türevleri elde edilmektedir (Şekil 2.22).



Şekil 2.22 Benzimidazol eldesi.

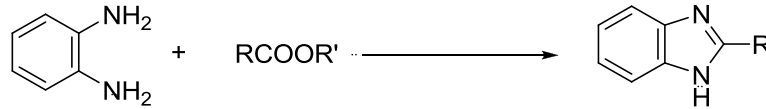
6. Karboksilli asit türevleri ile etkileşim

1,2-fenilendiamin ile karboksamitlerin etkileşimi sonucunda 2-sübstitüe-1H benzimidazoller, dikarboksilikdiamitlerin kullanılmasıyla da bis-benzimidazoller elde edilebilmektedirler. Reaksiyon, etilen glikol içerisinde gerçekleşmektedir (Şekil 2.23) (Çakır vd. 1988).



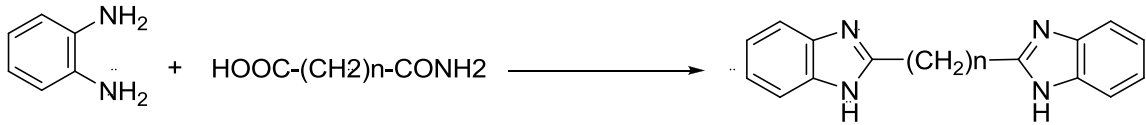
Şekil 2.23 Benzimidazol eldesi.

1,2-fenilendiamin ve esterlerin oda sıcaklığında sulu etanol çözeltisi içindeki reaksiyonu ile 2-süstitüe-1H-benzimidazoller elde edilmektedir (Şekil 2.24).



Şekil 2.24 Benzimidazol sentezi.

1,2-fenilendiamin ve diesterlerin fosforik asit içinde azot altında yüksek sıcaklıkta ısıtılması ile bisbenzimidazoller elde edilmektedir (Şekil 2.25) (Chatterje and Wolski 1966).

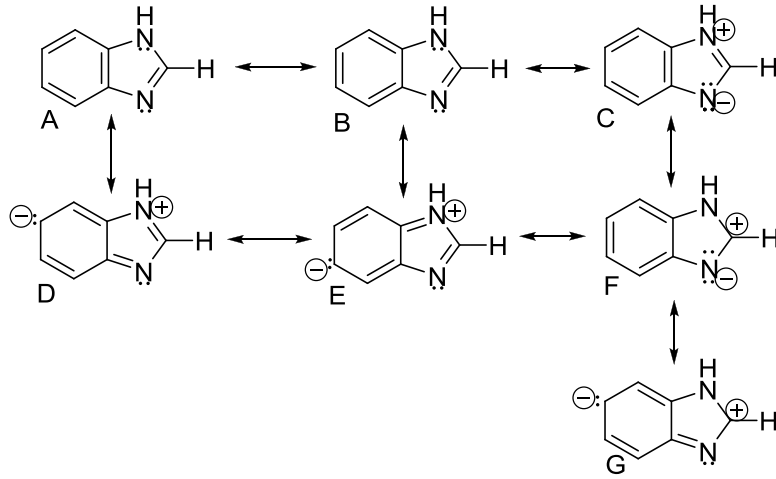


Şekil 2.25 Benzimidazol sentezi.

2.3.2.3 Fiziksel Özellikler

Benzimidazoller, kristal yapı, yüksek sıcaklıklarda eriyen ya da bozunan, açık renkli bileşiklerdir. Benzimidazolün erime noktası 170 °C dir. İmino hidrojeni üzerinden yapılar süstitüsyon, erime ve kaynama noktalarını düşürür. Örneğin 1-asetil türevlerinin erime noktası 113-114 °C iken 1-benzoil için bu değer 93 °C dir (Hoffman 1953).

Benzimidazol serbest imino hidrojenine sahip olmasından dolayı polar çözücülerde kolayca asosiyel olur ve bu nedenle iyi çözünür (Hoffman 1953). Benzimidazol için 7 ayrı rezonans formülü yazılabilir (Şekil 2.26).

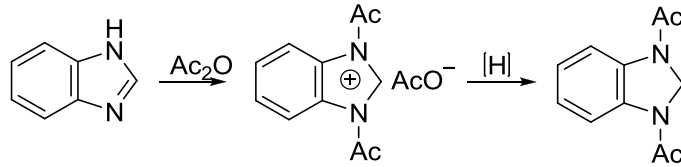


Şekil 2.26 Benzimidazol'un rezonans formülleri.

Rezonans formüllerindeki D, E ve G'de konjugasyon imidazol ile benzen halkası arasındadır ki, imidazol ve benzimidazolün bazlık kuvvetlerinin farklı olmasının nedeni budur. Azot üzerindeki elektronların benzen halkasına geçmesiyle oluşan bu üç yapı, 5(6)-mekkiinin elektrofilik süstitüsyona karşı reaktif olmasını sağlamaktadır.

2.3.2.4 Kimyasal Özellikler

Benzimidazollerin halka sistemi ısıtmaya ve oksidasyona karşı oldukça kararlıdır. Bozunma sonucunda öncelikle benzen halkası parçalanır ve alkil süstitüentler karboksil grubuna yükseltgenirler (Preston 1974). 1-Alkil türevleri de hidrojenasyona karşı dayanıklıdır, fakat asetik asit içinde, Adams katalizörü varlığında tercihen benzen halkasının indirgenmesi ile hidrojene olur (Bonnett 1963). Çözücü olarak asetik anhidrit kullanımında ise, elektronca fakirleşmiş benzimidazolyum sistemi oluşur, heterosiklik halka saldırıya uğrar ve 1,3-diasetilbenzimidazolidine dönüşür (Şekil 2.27).



Şekil 2.27 1,3-diasetilbenzimidazolidin oluşumu.

Benzimidazolün ve pek çok türevinin '*pseudo*' asidik karakteri metallerle tuz oluşturmadaki yeteneğini göstermektedir. Bunların içinde en önemlisi gümüş nitrat ve benzimidazolün sudaki çözeltilerinin geri soğutucu altında kaynatılması ile oluşan ve suda az çözünen gümüş

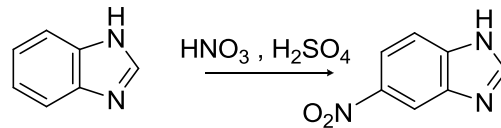
tuzudur. Bu kristalize bir katı olup seyreltik mineral asitlerde ve asetik asitde kolayca çözünür. Ayrıca, bakır, kobalt, kadmiyum ve çinko iyonlarının amonyaklı çözeltileri ile de az çözünen bileşikler elde edilir. 2-Metil-, 2-fenil-, 2-metoksifenil-, 2-etoksimetil-, 2-fenoksimetil-, 2,5(2,6)-dimetil-5(6)-bromo-2-metil- ve 5(6)-nitro-2-metil benzimidazol gümüş tuzları oluşturabilirken, sözü geçen diğer metal iyonları ile çökeltilemez. Grignard reaktifleri ile N-magnezyum tuzlarını vermesi benzimidazolün asidik doğasının bir yansımasıdır. Hidrojeninin süstitüsüonu 'pseudo' asidik özellikleri bertaraf eder.

Elektronegatif gruplar benzimidazolün asidik tabiatını artırır. Örneğin, nitrobenzimidazoller, sodyum karbonat ya da sulu amonyakta çözünebilecek kadar kuvvetli asitlerdir.

2.3.2.5 Reaktivite

Benzimidazol, benzen halkasının elektron alma özelliğinden dolayı, nükleofilik saldırı için imidazole göre daha fazla reaksiyona girmeye eğilimlidir (Preston 1974).

MO hesaplamalarına göre elektrofiller nötral benzimidazolün 5-numaralı karbonuna, benzimidazolyum katyonunun 4 numaralı karbonuna saldırır. Çok güçlü asidik şartlarda bile, elektrofilik saldırı heterosiklik halkaya değil, 5-numaralı karbona gerçekleşir ve 5-monosüstitüe benzimidazol türevi elde edilir (Şekil 2.28) (Preston 1974).



Şekil 2.28 5-monosüstitüe benzimidazol oluşumu.

Bazı 1-metil-hetarilbenzimidazollerle ilgili bir çalışmada, benzimidazol, furan ve tiyofen sistemlerinin elektrofillere karşı reaktivitesi karşılaştırılmıştır. 1,2-dikloroetanda çözülmüş brom, benzen halkasında C5(6)'ya saldırmış fakat kuvvetli asidik ortamda yapılan nitrolama ve sülfolama reaksiyonlarında heterosiklik halkayı tercih etmiştir (Preston 1974).

2.3.3 Oksim

Koordinasyon kimyasında ligand olarak kullanılan oksim,oksiimin kelimelerinin birleştirilip kısaltılması ile oluşmuştur. Oksimler, içeriğinde (-C=N-OH) grubu bulunan maddelerdir. Genel olarak aldehit, keton ve iminlere hidroksilamin katılmasıyla elde edilebilen bileşikleridir.

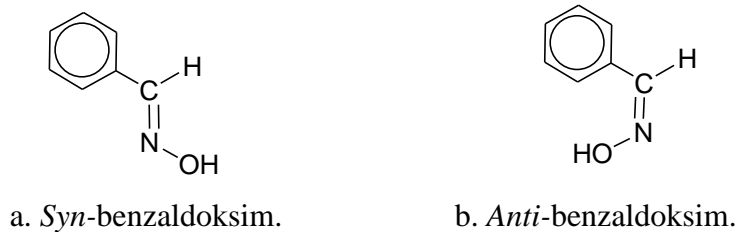
Oksimler genel olarak türetildikleri aldehit ve ketonların sonlarına oksim kelimesi eklenerek isimlendirilebilir. Örneğin; asetaldoksim, asetonoksim, benzaldoksim vb. Aynı şekilde ana grup keton veya aldehit olmak kaydıyla "hidroksimino" eki kullanılarak ta isimlendirilebilirler. Örneğin; CH₃-C(N-OH)-COOH bileşiği 2-hidroksimino propiyonik asit olarak isimlendirilir (Smith 1966).

Organik bir molekülde, oksim grubu sayısına göre; mono-, di-,tri-,veya tetraoksim olabildiği halde koordinasyon kimyasında en çok mono- ve dioksimler kullanılmaktadır. Basit mono-oksime ve dioksimlerin genel formülü aşağıdaki gibidir (Şekil 2.29).



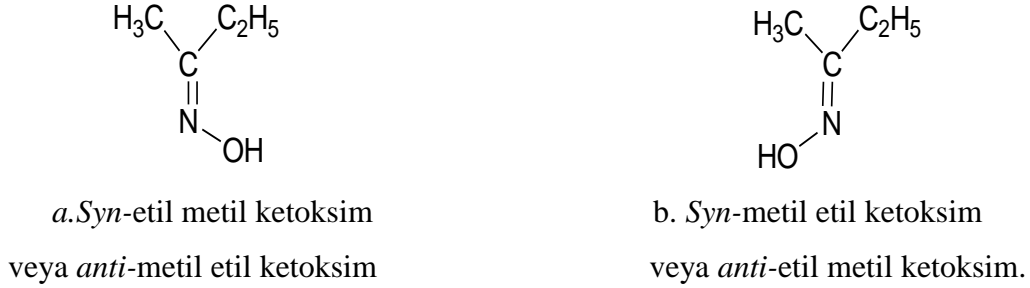
Şekil 2.29 Oksimlerin genel formülü.

Mono-oksime, içeriğinde bir tane (-C=N-OH) grubu bulunan bileşiklerdir. Oksimlerin ve türevlerinin geometrik izomerleri mevcuttur. Mono-oksimeerde oksimin çift bağı çevresindeki H ve OH gruplarının çift bağ düzleminin aynı tarafında olmaları durumunda *syn-*, çift bağ düzleminin zıt tarafında olmaları durumunda ise *anti-* öneki kullanılır (Şekil 2.30).



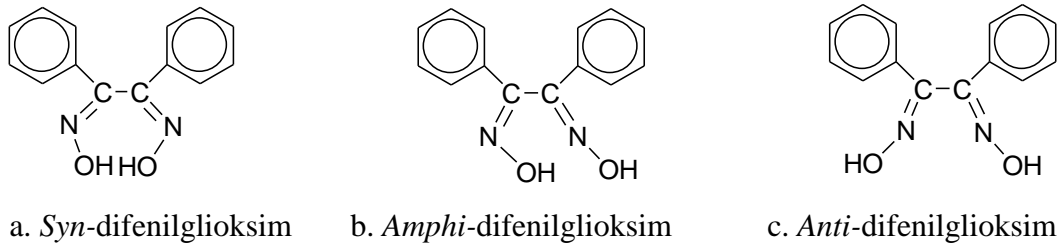
Şekil 2.30 *Syn-* ve *anti-* oksimlerin yapısı.

Asimetrik olan ketonlardan oluşmuş oksimlerde isimlendirme, referans olarak alınan gruba göre değişmektedir. Örneğin; metil etil ketoksimi için referans olarak alınan gruba göre isimlendirme aşağıda gösterilmiştir (Şekil 2.31).



Şekil 2.31 Asimetrik olan ketonlardan oluşmuş oksimler.

Dioksimler, içeriğinde iki tane (-C=N-OH) grubu bulunan maddelerdir. Dioksimlerin geometrik izomerleri OH gruplarının pozisyonlarına göre *syn*-, *amphi*- ve *anti*- örnekleri ile adlandırılmaktadır. *Vic*-dioksimlerde bulunan OH gruplarının her ikisinde içe doğru dönükse; *syn*- öneki, OH gruplarından biri içe doğru, diğeri ise dışa doğru dönükse; *amphi*- öneki, OH gruplarının her ikisi de dışa doğru dönükse; *anti*- öneki kullanılmaktadır (Şekil 2.32) (Taşbaş 2001).



Şekil 2.32 Dioksimlerin geometrik yapı izomerleri.

Oksimlerin *syn*-veya *anti*- izomerlerinde bulunmaları sonucunda fiziksel ve kimyasal özelliklerinde değişiklikler oluşmaktadır. Şekil 2.39'da *syn*-, *amphi*- ve *anti*-difenilglioksım izomerlerin erime noktaları görülmektedir. Genelleme yapılırsa *anti*- izomerlerin erime noktaları yüksektir. Ancak bunun da istisnaları mevcuttur. Örneğin; *syn*-fenilglioksım için erime noktası 170 °C, *amphi*-fenilglioksım için 180 °C ve *anti*-fenilglioksım için ise 166-168 °C'dir (Taşbaş 2001).

2.3.3.1 Oksimlerin Genel Özellikleri

Oksimler çoğunlukla renksiz olup, orta derecede eriyen ve suda bir dereceye kadar çözünen katı maddelerdir. Oksimler, yapılarında bulunan C=N grubundaki azot atomundan dolayı bazik, hidroksil grubundan dolayı da asidik özellik gösterdiklerinden dolayı amfoter maddelerdir. $R_1R_2C=N-OH$ genel formülündeki R gruplarından birinin yerini NH aldığına oluşan amit oksimlerde molekülün bazlığı az da olsa artmasına karşın bu oksimlerde amfoter özellik gösterirler. Oksimler zayıf asidik özellik gösterdiklerinden dolayı NaOH çözeltisinde çözümlenir ve CO_2 ile çökerler. Basit oksimlerin pK_a 'ları 10-12 arasındadır. *Vic*-dioksimler ise monooksimlerden daha kuvvetli asidik özellik gösterirler. Bunların pK_a değerleri 7-10 arasında değişir. Çünkü *vic*-dioksim bileşiklerinde =N-OH grupları komşu karbona bağlanmış durumdadır. Bazı *vic*-dioksimlerin pK_a değerleri çizelge 2.1'de görülmektedir. Bunun yanında oksimlerin çoğu yapılarındaki C=N gruplarının bazik karakterli oluşları nedeniyle derişik hidroklorik asit çözeltisinde çözümlenir. Ancak su ile seyreltiklerinde çökerler ve hidroklorür kristalleri elde edilir (Nergiz 2001).

Çizelge 2.1 Bazı dioksimlerin pK_a değerleri.

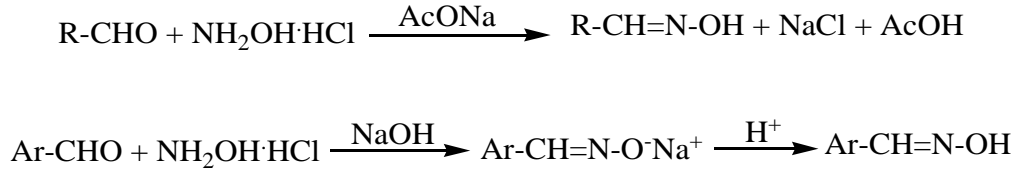
OKSİM	pK_a
Dihidroksiglioksim	6,81±0,02
Difenilglioksim	8,66±0,05
Glioksim	8,88±0,05
Difurilglioksim	9,51±0,02
Dimetilglioksim	10,14±0,03

2.3.3.2 Oksimlerin Sentezi

Oksimler basit bir şekilde,aldehit ve ketonların hidroksil amin ile bir kondenzasyon ürünü olarak tanımlanabilir. Aşağıda oksimlerin elde edilmesine ilişkin reaksiyonlar verilmiştir.

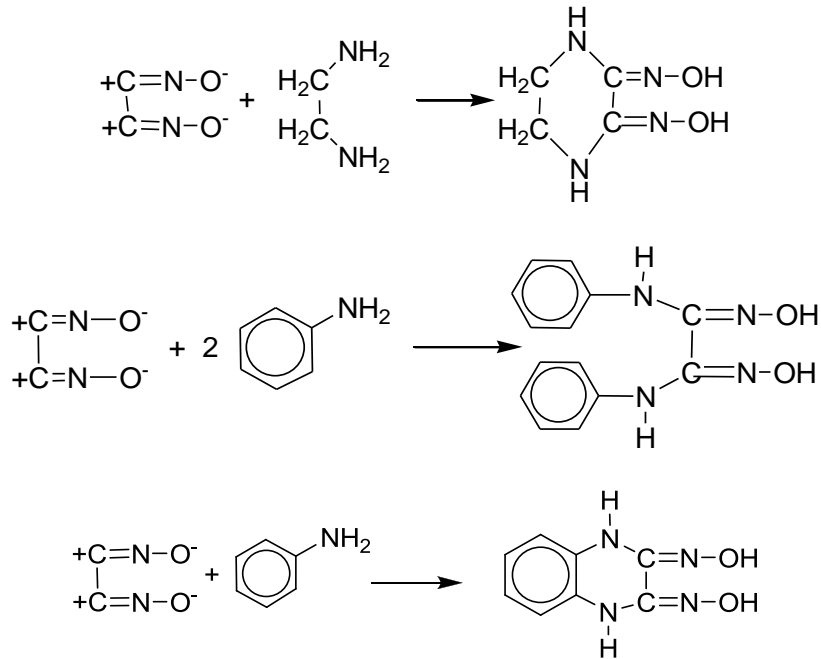
1- Oksimler, aldehit ve ketonların hidroksil amin ile reaksiyonlarından elde edilebilir. Reaksiyon sulu alkollü ortamda, oda sıcaklığından kaynama sıcaklığı şartlarına kadar

optimum pH'larda, aşağıda görüldüğü gibi gerçekleştirilir (Şekil 2.33) (Bierlein and Ungafelter 1951).



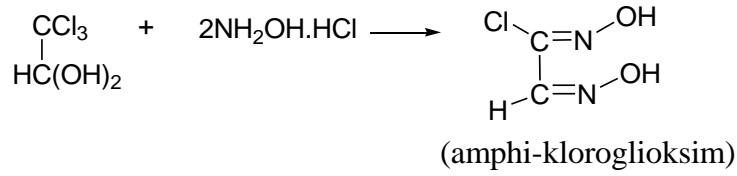
Şekil 2.33 Oksim sentezi.

2- *di*-Siyan-di-N-oksit katılması, dioksimlerin elde edilmesi için kullanılan fakat dikkat isteyen bir yoldur. Grundman ve çalışma arkadaşları tarafından aminlere ve 1,2-diaminlere *di*-siyan-N-oksit katılmasından süstitüe amit oksimler elde edilmiştir (Şekil 2.34) (Koçak ve Bekaroğlu 1985).



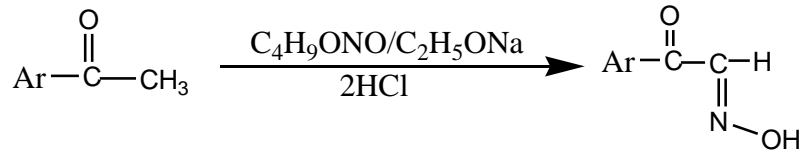
Şekil 2.34 Oksim sentezi.

3- *vic*-Dioksimlerin önemli bir üyesi olan klorogliksim, kloral hidrat ile hidroksil aminin reaksiyonundan elde edilir (Şekil 2.35) (Gök 1981, Chakravorty 1974).



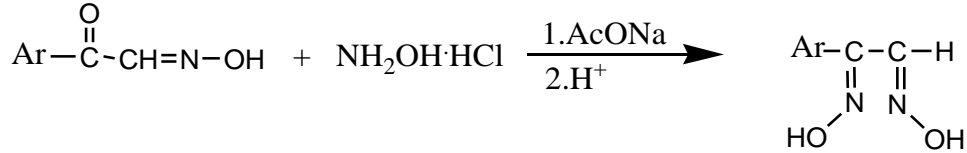
Şekil 2.35 Oksim sentezi.

4- Nitrosolama metodu da özellikle α -heto oksimlerin hazırlanmasında oldukça kullanışlı bir yoldur. Aktif metilen gruplu bileşiklerden yararlanılır (Şekil 2.36) (Gök 1981).



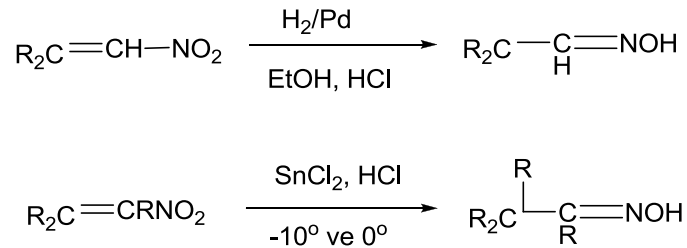
Şekil 2.36 Oksim sentezi.

α -Keto oksimlerin (izonitroso oksimler) karbonil grubunun önceki metotta olduğu gibi, hidroksilamin ile reaksiyonundan, 1,2-(- α , vic-)dioksimler elde edilir (Şekil 2.37) (Touster 1953).



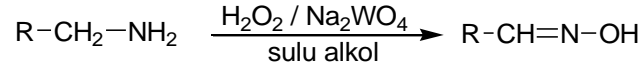
Şekil 2.37 Oksim sentezi.

5- Alifatik nitro bileşiklerin indirgenmesi sonucunda elde edilir. Sodyum, kalay klorür, sodyum amalgamı, alüminyum amalgamı indirgen olarak kullanılarak nitrolu bileşiklerden oksim elde edilebilmektedir (Şekil 2.38) (Çolak 1999, Abiraj 2004, Çelik 2006).



Şekil 2.38 Nitro bileşiklerinin indirgenmesinden oksim sentezi.

6- Primer aminler, sodyum tungstat varlığında hidrojen peroksit ile yükseltgendiğinde oksimleri verirler (Şekil 2.39) (Kahr and Berker 1960).



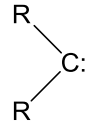
Şekil 2.39 Amin bileşiklerinin yükseltgenmesinden oksim sentezi.

2.3.3.3 Oksimlerin Kullanım Alanları

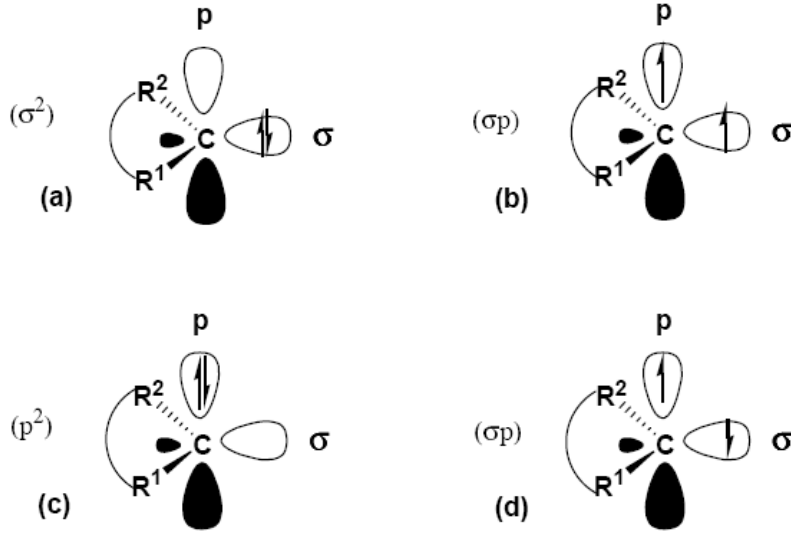
Oksimler organik, analitik, anorganik, endüstriyel ve biyokimyanın bir çok alanında değişik amaçlarla kullanılmaktadır. Bazı oksim ve onların çeşitli alkil, oksialkol ve amino türevleri fizyolojik ve biyolojik aktif özelliklere sahip oldukları, ayrıca motor yağlarının , boyaların, reçinelerin ve lastiklerin bazı özelliklerinin iyileştirilmesi için katkı maddesi olarak kullanıldıkları bilinmektedir. Yine sanayide kullanılan birçok polimer madde yüksek sıcaklığa, ışığa, darbeye, gerilmeye ve benzeri etkilere dayanıksızdır. Bunların bu eksik özelliklerini iyileştirmek için çeşitli aktif katkı maddeleri olarak kullanılır. Yine doymamış oksimlerin polimerlerin ışığa karşı özelliklerini iyileştirdiği ve epoksi reçinelerin yapışma özelliğini arttırdığı bilinmektedir (Nergiz 2001).

2.3.4 Karben Bileşikleri

Karbenler, altı değerlik elektronu olan,oktedini tamamlamamış,iki koordinasyonlu karbon bileşikleridir. Bu bileşiklerde karbon atomu üzerinde ortaklanmamış elektron çifti vardır.



Karben karbonunun üzerindeki ortaklanmamış elektronların bulunduğu orbitaller ve bu orbitallerdeki elektronların spin yönleri karbenleri singlet ve triplet karbenler olarak ikiye ayırır. Bu ortaklanmamış elektronlar aynı orbitalde, anti paralel spinlere sahip ve karben karbonu sp^2 hibriti yapmış ise singlet,farklı iki orbitalde paralel spinlere sahip ve karben karbonu sp hibriti yapmış ise triplet karben olarak adlandırılır (Şekil 2.40).

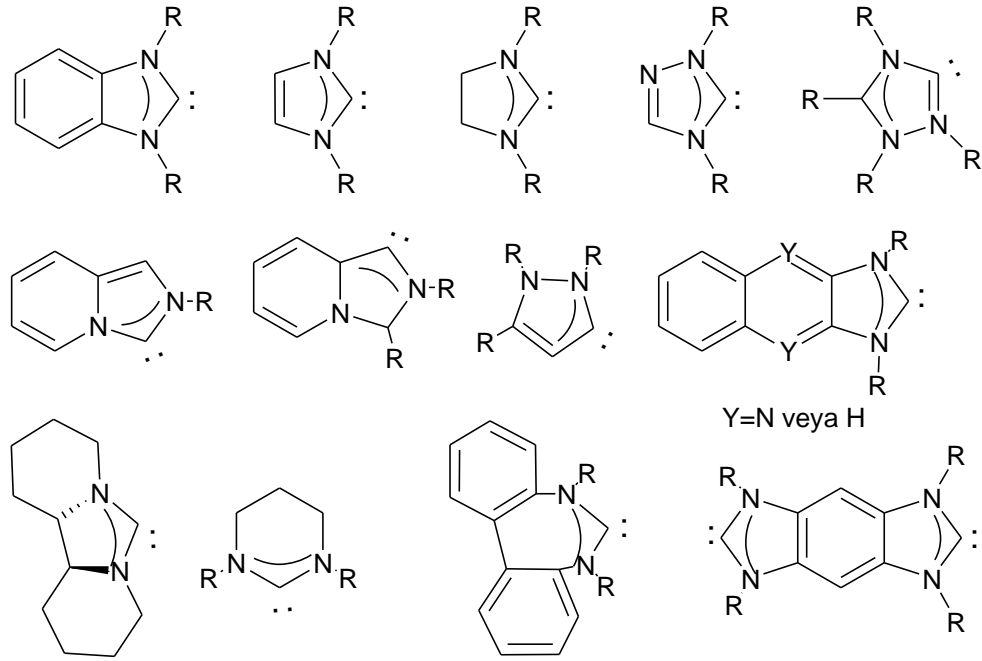


Tipik singlet (s), b) Tipik triplet, c) Atipik p^2 singlet, d) Atipik açık kabuk singlet

Şekil 2.40 Dört farklı karbenin spin konumları ve yapıları.

Karbenlerin spin konumları singlet ve triplet karbenlerin reaktivitesini etkilemektedir. Örneğin singlet karbenlerin C=C çift bağına katılması için substratların geometrik yapısının uygun konumda olması gerekirken triplet karbenler de bu katılımın gerçekleşmesi için böyle bir geometrik düzenlemeye gerek yoktur (Skell and Woodworth 1956).

Karbendeki ortaklanmamış elektronun delokalizasyonundan dolayı karbenin doğru yapısının belirlenmesi kolay değildir. Bu yüzden karben karbon atomu ile heteroatom arasında tek bağ vardır ve karben karbonu, üzerinde ortaklanmamış bir çift elektronla gösterilir. N-heterosiklik karbenlerin (NHC) kararlılığı karbenleri daha iyi anlamak için çeşitli ve yeni çalışmaları beraberinde getirmiştir. NHC-metal bağının doğası yeni katalizörleri sentezlemek için temel adımdır. Yapılan çalışmaların amacı, kataliz reaksiyonları için fosfin ligandlarının sahip olduğu elektronik ve sterik etkiye sahip yeni ve gelişmiş ligandları sentezlemektir (Şekil 2.41) (Tolman 1977).

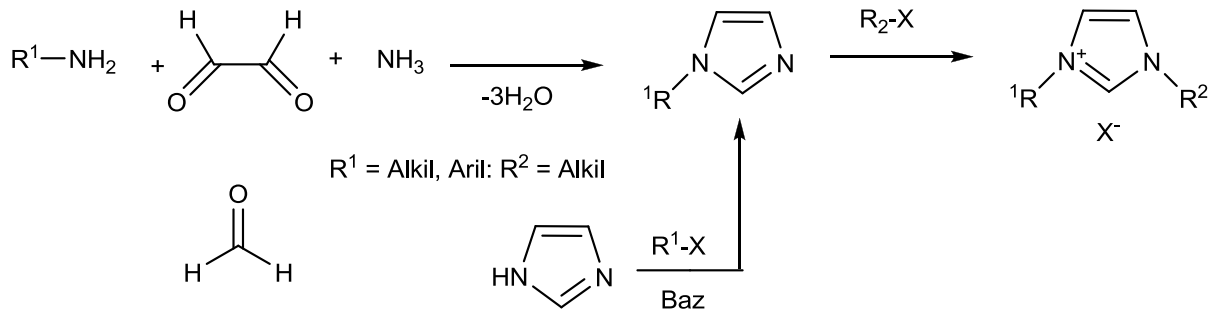


Şekil 2.41 Bazı N-heterosiklik karbenlerin tipik yapıları.

2.3.4.1 N- Heterosiklik Karbenler

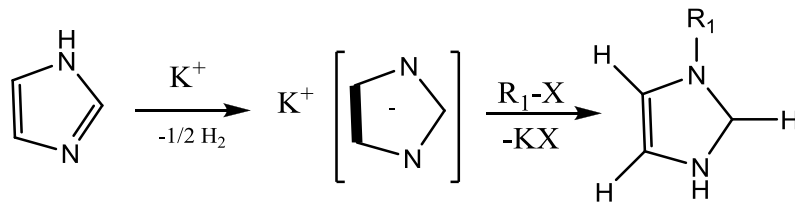
Çeşitli organik bileşiklerin sentezi sürecinde çevre dostu ve pratik işlevselliğin ön planda olduğu metodların gelişimi amacıyla yeni N-heterosiklik karbenlerin organokatalizörler olarak kullanılmaya başlanması kiral organokatalizörler içeren organokatalitik reaksiyonlara olan ilgiyi gün geçtikçe yoğunlaştırmaktadır. N-Heterosiklik karbenlerin enantioselektif organokatalizörler olarak uygulanması, özellikle yararlı kiral moleküllerin enantiyosaf olarak eldesinde kilit stratejik metod olarak kullanılmaktadır.

N-Heterosiklik karbenler hem önemli organokatalizör sınıfına ve hem de geçiş-metal reaksiyonlarında ligand sınıfına girmeye başlamıştır. Son yıllarda N-heterosiklik karben katalizörlü dönüşümlere ve birçok yeni reaksiyonların gelişimine yönelik çalışmalara olan ilgi sürekli olarak artmaktadır (Şekil 2.42) (Bourissou et al. 2000, Enders et al. 2004, Nair et al. 2004).



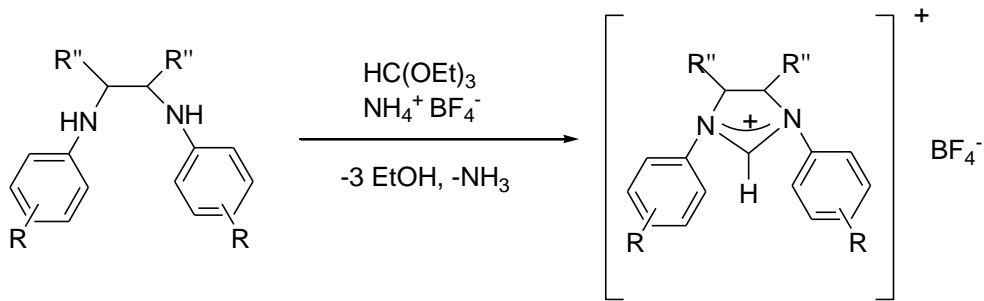
Şekil 2.44 N-Heterosiklik karben sentezi.

İmidazolür anyonu alkil/aryl halojenür veya triflat türevleri ile alkilendiğinde aynı ürün elde edilmiştir (Şekil 2.45) (Gridnev and Mihaltseva 1994).



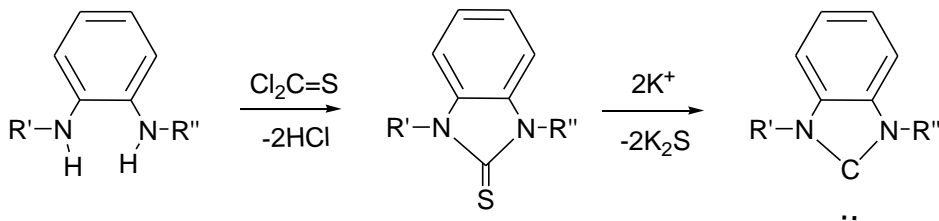
Şekil 2.45 N-Heterosiklik karben sentezi.

Aryl süstitüye imidazolium tuzları ise Şekil 2.46'deki gibi sentezlenmektedir.



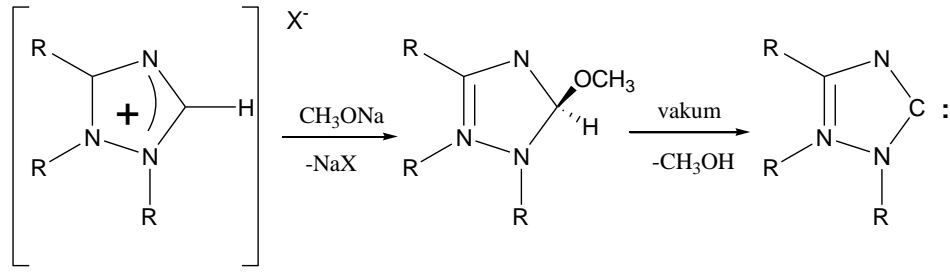
Şekil 2.46 N-Heterosiklik karben sentezi.

Siklik tiyöre türevleri Şekil 2.47'deki gibi sentezlenmiştir.



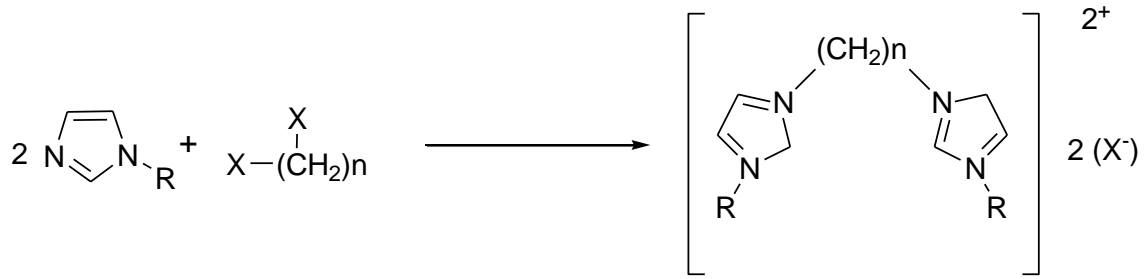
Şekil 2.47 N-Heterosiklik karben sentezi.

Triazol türevli karbenler Şekil 2.48'deki gibi sentezlenebilir.



Şekil 2.48 N-Heterosiklik karben sentezi.

Kelat bis karben ligandları çoğunlukla *N*-alkil veya *N*-aril imidazonyum tuzlarından sentezlenmiştir. Bisimidazolyum tuzunun sentezinde en yaygın metot istenen alkildihalojenür ile ilgili *N*-alkil arasındaki direkt tepkimedir (Şekil 2.49) (Albrecht et al. 2002).



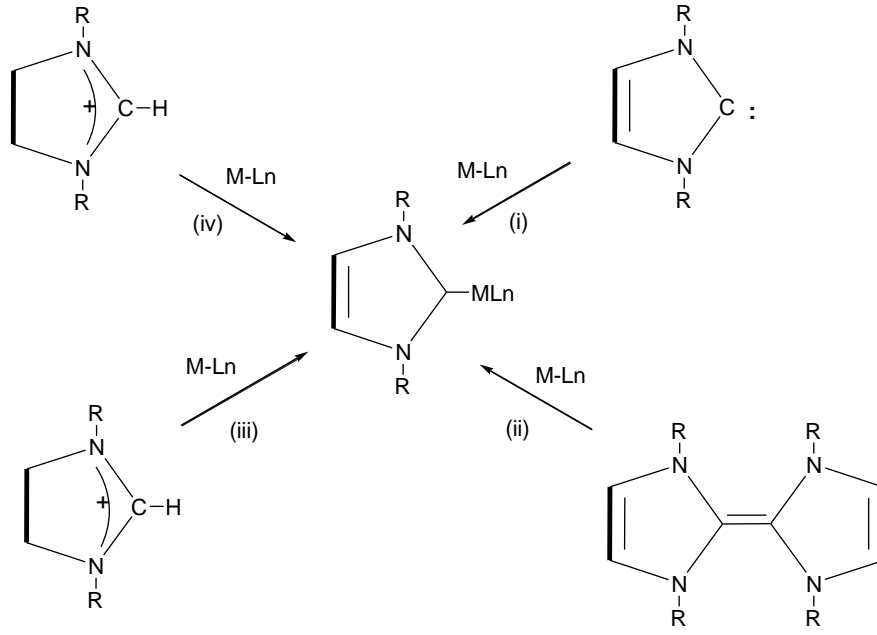
Şekil 2.49 N-Heterosiklik karben sentezi.

Bu yöntem bidentat NHC bileşiklerinin büyük bir kısmını sentezlemede oldukça büyük öneme sahiptir. Belirlenen bu bis NHC bileşikleri, imidazol birimleri arasındaki CH₂ köprüsünün değişimiyle modifiye edilebilir.

2.3.4.3 NHC-Metal Komplekslerinin Sentezi

Metal-NHC komplekslerinin sentezi için 4 farklı yöntem belirtilmiştir: (Şekil 2.50)

1. Serbest karbenlerin metal öncülleri ile reaksiyonu (i) (Hermann et al. 2002).
2. Elektronca zengin olefin dimerlerinin organometalik bileşikler ile reaksiyonu (ii) (Lappert 1988).
3. İmidazolyum tuzlarının uygun geçiş metal tuzları ile reaksiyonu (iii) (Wanzlick and Schönherr 1968).
4. Ag(I)-NHC'ler ile transmetalasyon(IV) (Wang et al. 1998).



Şekil 2.50 NHC-metal komplekslerinin sentez yöntemleri.

2.3.4.4 N-Heterosiklik Karbenlerin Uygulama Alanları

NHC'ler pek çok organik ve çok bileşenli reaksiyonlarda nükleofilik katalizör olarak kullanılmaktadır. 1991'de ilk kararlı serbest karbenin izole edilmesiyle, geçiş metal kompleksleri için ligant olarak bu bileşiklere olan ilgi çarpıcı bir şekilde artmıştır (Herrmann 1997, Bertrand 2002). Bu ilginin nedeni fosfin ligandlarına olan benzerliklerine ve farklılıklarına bağlanabilir. Metal komplekslerinde NHC ligandları metalin boş π -d orbitallerine elektron verirken güçlü σ -donör özellik gösterirken, geri bağlanma ile metalin d- π^* orbitalinden liganda elektron akımı sırasında zayıf π -akseptör özelliği göstermeleri, fosfin türlerine göre havaya ve neme karşı daha kararlı olmaları gibi nedenlerden dolayı C-C bağ oluşum reaksiyonları, siklopropanasyon, olefin metatezi, hidrosilasyon, polimerizasyon, furan sentezi, arilasyon ve hidroformilasyon gibi bir çok katalitik reaksiyonda geniş bir uygulama alanı bulmuştur.

BÖLÜM 3

MATERYAL VE YÖNTEM

3.1 KULLANILAN KİMYASAL MADDELER

Bu çalışmada kullanılan; metanol, etanol, dietil eter, glasiyel asetik asit, asetonitril, DMSO, selenyum dioksit, hidroklorik asit (% 36,5), Nitrik asit (%65), dietil eter, amonyak, dioksan, sodyum karbonat, magnezyum sülfat, N-bromo süksinimid, 1-bütül imidazol, 1-metil imidazol, 1-allil imidazol, tetrabütül amonyum bromür, tiyonil klorür, gümüş (I) oksit *Merck*, 2,9-dimetil-1,10-fenantrolin, dietanol amin, potasyum karbonat, hidroksil amin hidroklorür, benzil bromür, N-Metil-1,2-fenilendiamin *Sigma-Aldrich*, Potasyum permanganat *Carlo Erba*, trifenilfosfin *Heraeus* dimetil firmalarından temin edilmiştir.

3.2 KULLANILAN CİHAZLAR

3.2.1 Infrared Spektrofotometresi

Perkin Emler FT/IR, Bülent Ecevit Üniversitesi, Fen-Edebiyat Fakültesi, Kimya Bölümü, ZONGULDAK.

3.2.2 ¹H NMR Spektrofotometresi

BRUKER DPX-400, Türkiye Bilimsel ve Teknik Araştırma Kurumu. Ankara Test ve Analiz laboratuvarı Beşevler, ANKARA.

3.2.3 ¹H NMR Spektrofotometresi

BRUKER DPX-400, Cardiff University-UK.

3.2.4 ¹³C NMR Spektrofotometresi

BRUKER DPX-400, Cardiff University-UK.

3.2.5 LC\MS-ES

AGILENT 1100 MSD, Türkiye Bilimsel ve Teknik Araştırma Kurumu Ankara Test ve Analiz laboratuvarı Beşevler, ANKARA.

3.2.6 GC-MS

Thermo Finnigan 450, Bülent Ecevit Üniversitesi, Fen-Edebiyat Fakültesi, Kimya Bölümü, ZONGULDAK.

3.2.7 LC/MS-EI-MS

AGILENT 1100 MSD, Cardiff University-UK.

3.2.8 LC/ESI-MS

Bruker Daltonics Esquire 6000 GYTE Kimya Bölümü.

3.2.9 Erime Noktası

BÜCHI Melting point B-540, Bülent Ecevit Üniversitesi, Fen-Edebiyat Fakültesi, Kimya Bölümü, ZONGULDAK.

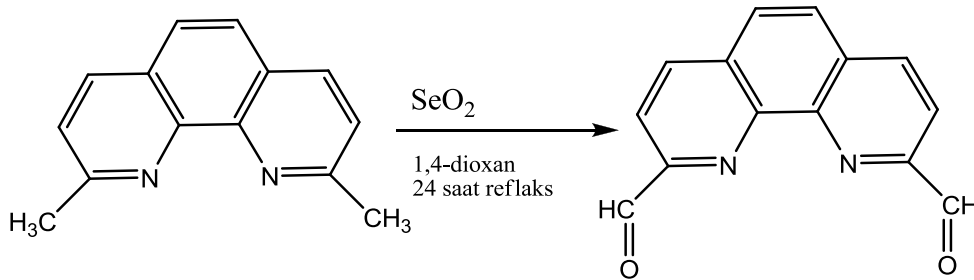
BÖLÜM 4

ARAŞTIRMA BULGULARI

4.1 LİGANDLARIN SENTEZİ

4.1.1 1,10-Fenantrolin-2,9-dikarboksaldehit (L^1)

2,9-Dimetil-1,10-fenantrolin (3 g, 14.42 mmol) ve selenyum dioksit (7.5 g, 67.59 mmol) %4 oranında su içeren 200 ml dioksan içinde karıştırıldı. Karışım 24 saat boyunca 95-100 ° C de geri soğutucu altında kaynatıldı. Koyu kırmızı-kahverengi renk gözlemlendi. 24 saat sonra tepkime karışımı sıcakta celittin süzülde. Sarı renkli süzüntü içinde aldehit kristalleri gözlemlendi (%70, e.n: 232 °C) (Şekil 4.1) (Chandler et al. 1981).



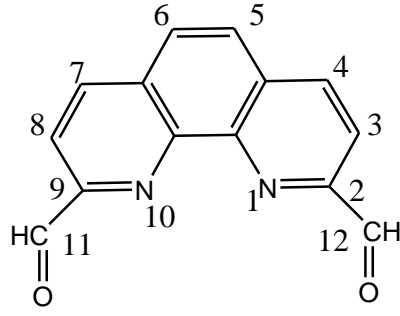
Şekil 4.1 (L^1) sentezi.

IR(ATR, ν/cm^{-1}): 3050(C-H_{ar}), 2843(C-H_{al}), 1700(C=O), 1617(C=N), 1595(C=C), 1280(C-H), 764-738(C-H_{ar})

MS(ESI,m/z): 236 [$C_{14}H_8N_2O_2$] [L^1]

208[$C_{14}H_8N_2O_2-CO$]

207 [$C_{14}H_8N_2O_2-(CO+H)$]

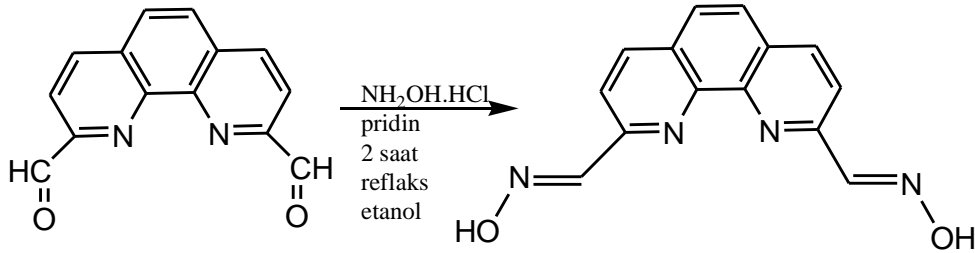


Şekil 4.2 (L^1) protonlarının etiketlenmesi

^1H NMR (400 MHz, DMSO- d_6 , δ ppm): 10.35 (2H, s, H11-H12), 8.79 (2H, d, $J=8.3$ Hz, H4-H7), 8.29 (2H, d, $J=8.2$ Hz, H3-H8), 8.32 (2H, s, H5-H6).

4.1.2 1,10-Fenantrolin-2,9-dikarboaldoksim (L^2)

1,10-Fenantrolin-2,9-dikarboksaldehit (0.62 g, 2.62 mmol) yaklaşık 40 ml etil alkol içinde çözüldü. Portakal renkli çözelti üzerine hidroksil amin hidroklorür (0.36 g, 5.23 mmol) ve 3 ml piridin ilave edilerek 2 saat boyunca geri soğutucu altında kaynatıldı. Renkte bir miktar koyulaşma gözlemlendi. Tepkime karışımı döner buharlaştırıcıda konsantre edilip üzerine su ilave edildi ve beyaz renkli çökelek elde edildi. Kirli beyaz renkli çökelek dietileterle yıkanarak etüvde kurutuldu. (%65, e.n: 262 °C) (Şekil 4.3) (Chandler et al. 1981).

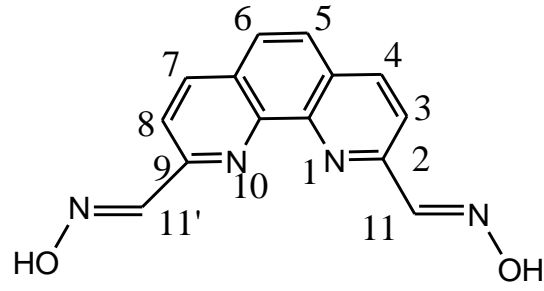


Şekil 4.3 (L^2) sentezi.

IR(ATR, ν/cm^{-1}): 3294 (OH), 3063(C-H_{ar}), 2922-2848(C-H_{al}), 1614(C=N), 1586(C=C), 977(N-O)

MS(ESI,m/z): 268 [$\text{C}_{14}\text{H}_{10}\text{N}_4\text{O}_2$] [L^2] $^{+2}$

249 [$\text{C}_{14}\text{H}_{10}\text{N}_4\text{O}_2\text{-OH}$]

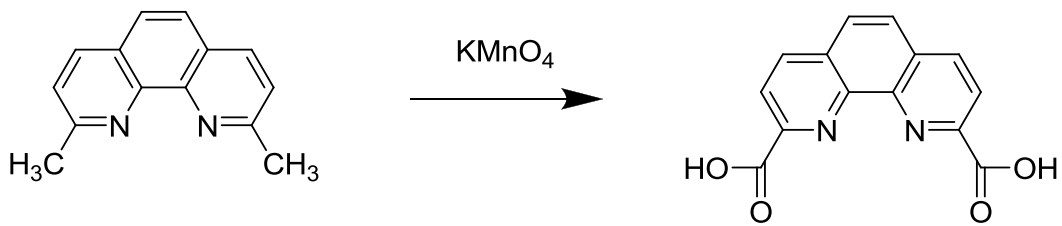


Şekil 4.4 (L^2) protonlarının etiketlenmesi

^1H NMR (400 MHz, DMSO- d_6 , δ ppm): 11.95 (s, 2H, OH), 8.51 (d, $J = 8.45$ Hz, 2H, H7-H4), 8.42 (s, 2H, H5-H6), 8.17 (d, $J = 8.45$ HZ, 2H, H8-H3), 8.03 (s, 2H, H11-H11')

4.1.3 1,10-Fenantrolin-2,9-dikarboksilik asit (L^3)

2,9-Dimetil-1,10-fenantrolin (2.5 g, 9.33 mmol) yaklaşık 800 ml suda ısıtılarak çözüldü. Tepkime ortamına sıcakta KMnO_4 (17 g, 108 mmol) spatül ucuyla azar azar ilave edildi. İlave işlemi tamamlandıktan sonra reaksiyon 100 °C'de 12 saat boyunca geri soğutucu altında kaynatıldı. Renk menekşe renginden kahverengiye döndü. Tepkime karışımı sıcakken celit pasta üzerinden süzülürdü. Ele geçen berrak çözelti döner buharlaştırıcıda 100 ml'ye konsantre edildi. Diklorometan ile 3 kez ekstrakte edilerek su fazı alındı. pH 2M HCl ile 2'ye ayarlandı. Oluşan beyaz katı partikülleri süzülerek alındı, çökelek su ile yıkanarak vakum etüvünde kurutuldu. (%45, e.n: 238 °C) (Şekil 4.5) (Shan et al. 2001).

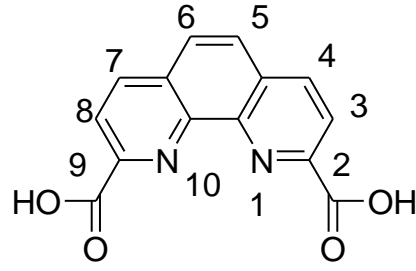


Şekil 4.5 (L^3) sentezi.

IR(ATR, ν/cm^{-1}): 3235-2432 (OH), 1716 (C=O), 1639(C=N), 1585 (C=C)

MS(ESI,m/z): 267 $\text{C}_{14}\text{H}_8\text{N}_2\text{O}_4$ [L^3]

221 [$\text{C}_{14}\text{H}_8\text{N}_2\text{O}_4-(\text{COOH}+\text{H})$]

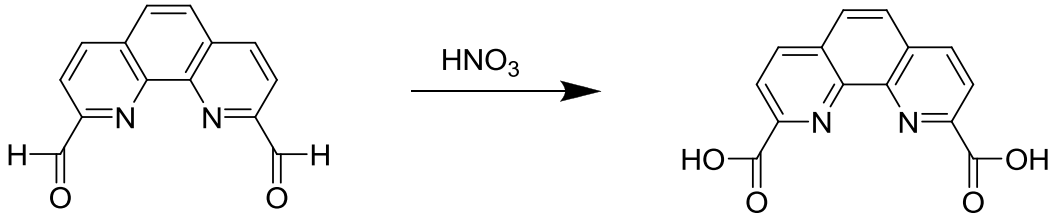


Şekil 4.6 (L^3) protonlarının etiketlenmesi.

^1H NMR (400 MHz, DMSO- d_6 , δ ppm): 11.89 (s, 2H, OH), 8.50 (d, 2H, $J=8.42$ Hz, H4-H7), 8.44 (s, 2H, H5-H6), 8.18 (d, $J=8.43$ Hz, H8-H3)

4.1.4 1,10-Fenantrolin-2,9-dikarboksilik asit (L^3)

1,10-Fenantrolin-2,9-dikarboksaldehit (0.5 g, 2.12 mmol) 10 ml % 65'lik HNO_3 içinde 6 saat boyunca 85 °C'de geri soğutucu altında kaynatıldı. Tepkime karışımı oda sıcaklığına getirilerek 15 ml buzlu suyun içine döküldü. Limon sarısı renge çökelek oluştu. Oluşan çökelek süzüldü, eterle yıkandı ve vakum etüvünde kurutuldu. (% 61, e.n: 238 °C) (Şekil 4.7) (Chandler et al. 1981).



Şekil 4.7 (L^3) sentezi.

IR(ATR, ν/cm^{-1}): 3214 (OH), 3090 (C-H_{ar}), 1720 (C=O), 1614(C=N), 1594 (C=C)

MS(ESI,m/z): 269.0 $\text{C}_{14}\text{H}_8\text{N}_2\text{O}_4$ [L^3]

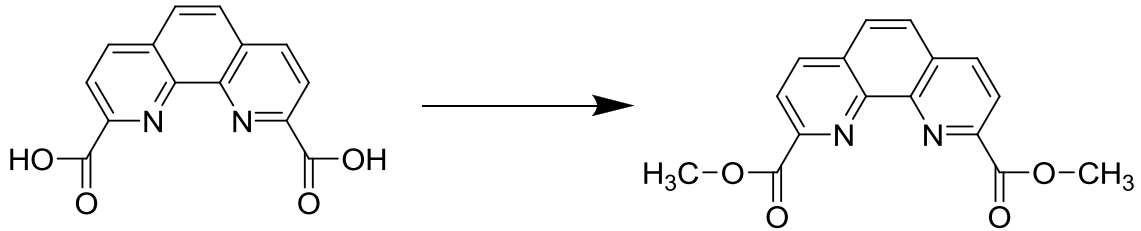
222.8 [$\text{C}_{14}\text{H}_8\text{N}_2\text{O}_4-(\text{COOH}+2\text{H})$]

176.6 [$\text{C}_{14}\text{H}_8\text{N}_2\text{O}_4-(2\text{COOH}+3\text{H})$]

^1H NMR (400 MHz, DMSO- d_6 , δ ppm): 13.48 (s, 2H, OH), 8.74 (d, 2H, $J=8.42$ Hz, H4-H7), 8.42 (d, $J=8.43$ Hz, H8-H3), 8.21 (s, 2H, H5-H6)

4.1.5 Dimetil-1,10-fenantrolin-2,9-dikarboksilat (L⁴)

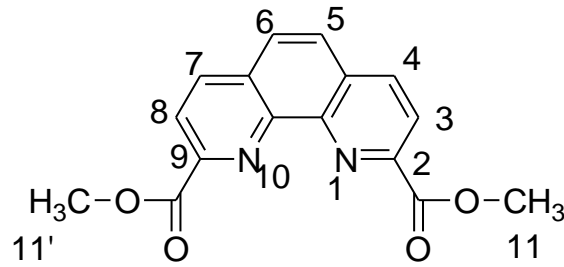
1,10-Fenantrolin-2,9-dikarboksilik asit (0.14 g, 0.53 mmol) 100 ml metanolde çözülerek 4 ml sülfirik asit eklendi ve 5 saat boyunca geri soğutucu altında kaynatıldı. Metanol döner buharlaştırıcıda uzaklaştırıldı. Elde edilen kısım Na₂CO₃ ile nötrleştirilerek beyaz renkli ürün elde edildi (%67, e.n:213-214 °C) (Şekil 4.8) (Chandler et al. 1981).



Şekil 4.8 (L⁴) sentezi.

IR(ATR, ν/cm^{-1}): 3550-3510 (H₂O), 3076 (C-H_{ar}), 2955 (C-H_{al}), 1719 (C=O), 1638(C=N), 1556(C=C)

MS(ESI, m/z): 297.1 C₁₆H₁₂N₂O₄ [L⁴]⁺
219.1 [C₁₆H₁₂N₂O₄-(2OCH₃+O)]
197.1 [C₁₆H₁₂N₂O₄-(2OCH₃+2O+6H)]

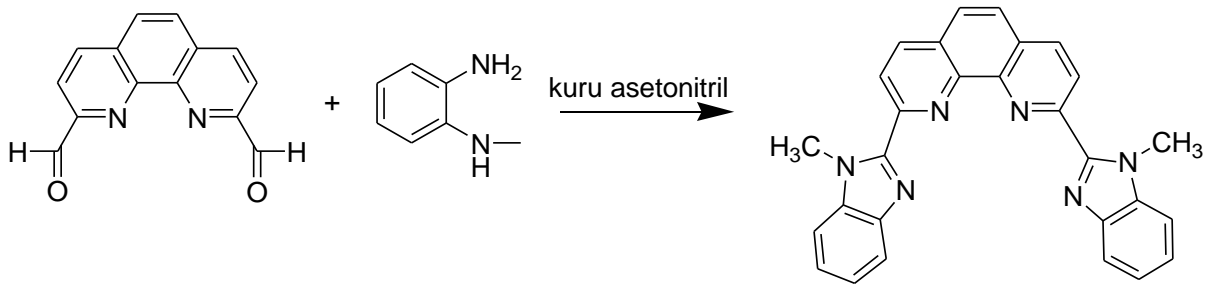


Şekil 4.9 (L⁴) protonlarının etiketlenmesi.

¹H NMR (400 MHz, DMSO-d₆, δ ppm): 8.77 (d, 2H, $J=8.43$ Hz, H4-H7), 8.44 (d, $J=8.44$ Hz, H8-H3), 8.24 (s, 2H, H5-H6), 4.03 (s, 6H, H11-H11')

4.1.6 2,9-bis(1-Metil-1H-benzo[d]imidazol-2-il)-1,10-fenantrolin (L⁵)

1,10-Fenantrolin-2,9-dikarboksaldehit (0.11 g, 0.46 mmol) 150 ml kuru asetonitril içinde çözülerek üzerine *N*-Metil-1,2-fenilendiamin (0.12 g, 0.92 mmol) ilave edildi. 2.5 ml glasiyel asetik asit eklenerek tepkime karışımı oda sıcaklığından 90 °C' ye getirilerek, dean-stark düzeneğinde 4 gün boyunca geri soğutucu altında kaynatıldı. Karışım oda sıcaklığına getirilip çözücüsü döner buharlaştırıcıda uzaklaştırıldı. Ele geçen koyu renkli yağmsı kısım üzerine su ilave edilerek krem renkli katı madde oluşturuldu. Katı madde süzüldü, eter ile yıkandı ve vakum etüvünde kurutuldu (%51, e.n: 295-296 °C) (Şekil 4.10).



Şekil 4.10 (L⁵) sentezi.

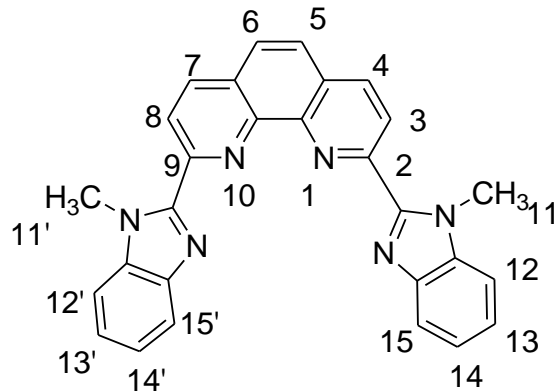
IR(ATR, ν/cm^{-1}): 3044 (C-H_{ar}), 2925 (C-H_{al}), 1607 (C=N), 1590 (C=C).

MS(ESI,m/z): 441.7 [C₂₈H₂₀N₆] [L⁵]⁺

425.2 [C₂₈H₂₀N₆-(CH₃+H)]

409.2 [C₂₈H₂₀N₆-(2CH₃+2H)]

311.2 [C₂₈H₂₀N₆-(C₆H₄+2N+C+CH₃+H)]

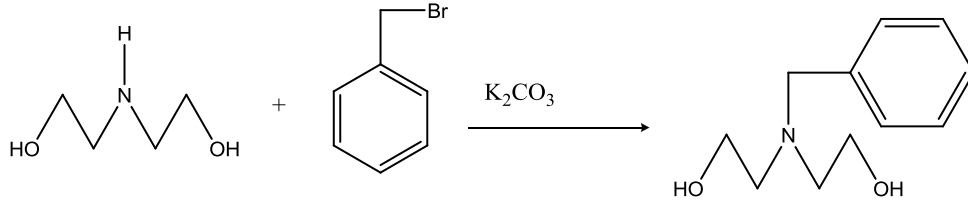


Şekil 4.11(L⁵) protonlarının etiketlenmesi.

^1H NMR (400 MHz, DMSO- d_6 , δ ppm): 8.79-8.73 (m, 4H, H12-H12'-H15-H15'), 8.19 (s, 2H, H5-H6), 7.84-7.82 (d, $J=8.42$ Hz, 2H, H4-H7), 7.76-7.44 (d, $J=8.41$ Hz, 2H, H8-H3), 7.38-7.34 (m, 4H, H13-H13'-H14-H14'), 4.729 (s, 6H)

4.1.7 N-(Benzil)-iminodietanol (L^6)

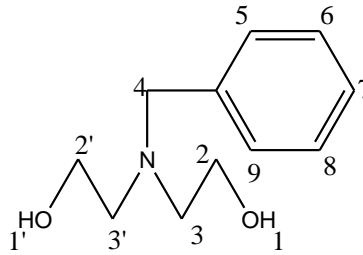
Dietanolamin (10.5 g, 100 mmol) ve susuz K_2CO_3 (30 g, aşırısı) tepkime balonuna alınarak üzerine 250 ml kuru asetonitril koyuldu ve karıştırılmaya başlandı. Bu esnada benzil bromür (17.2 g, 100 mmol) eklenerek reaksiyon karışımı 24 saat geri soğutucu altında kaynatılarak karıştırıldı. Tepkimenin sonunda karışım soğutulurak oda sıcaklığına getirildi ve oluşan potasyum tuzları süzülerek uzaklaştırıldı. Tepkime karışımı konsantre edilerek kloroform/su çözücü sistemi ile ekstraksiyon yapıldı. Ele geçen madde suyla yıkanarak MgSO_4 üzerinden kurutuldu. Renksiz yağ elde edildi (19 g, 97 %) (Şekil 4.12) (Crans et al. 1997).



Şekil 4.12 (L^6) sentezi.

MS(ESI,m/z): 196.12 [$\text{C}_{11}\text{H}_{17}\text{NO}_2$] [L^6] $^+$

132.07 [$\text{C}_{11}\text{H}_{17}\text{NO}_2-(2\text{OH}+2\text{C}+6\text{H})$]



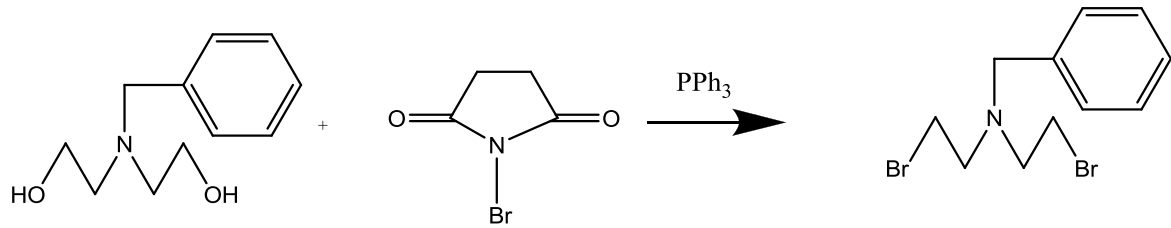
Şekil 4.13 (L^6) protonlarının etiketlenmesi

^1H NMR (400 MHz, CDCl_3 , δ ppm): 7.25-7.33 (m, 5H, H5-H6-H7-H8-H9), 3.71 (s, 2H, H4), 3.61 (t, $J=5.34$ Hz, 4H, H3-H3'), 3.3 (geniş singlet, 2H, H1-H1'), 2.70 (t, $J=5.34$ Hz, 4H, H2-H2')

^{13}C NMR (400 MHz, CDCl_3 , δ ppm): 138.74, 129.12, 128.42, 127.23, 77, 59.59, 59.23, 55.8

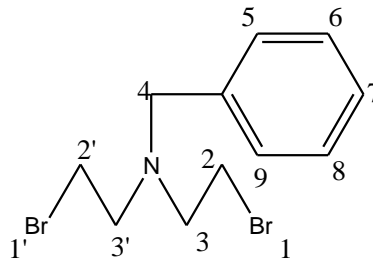
4.1.8 Bis(2-bromo)benzilamin (L^7)

N-(Benzil)iminodietanol (10.67 g, 55 mol) DCM içinde çözülerek PPh_3 (31.9 g, 120 mmol) eklendi. 10 dakika sonra tepkime karışımına N-bromür süksinimid (21.4 g, 120 mmol) yavaş yavaş parçalar halinde eklendi. Tepkime karışımı $-30\text{ }^\circ\text{C}$ 'de 1 saat karıştırıldıktan sonra oda sıcaklığında bir gece boyunca karıştırıldı. Tepkime durdurulduktan sonra diklorometan döner buharlaştırıcıda uzaklaştırıldı ve katı kısımlar süzülerek ayrıldı. Tepkime karışımı su ile 3 kere yıkandıktan sonra $MgSO_4$ üzerinden kurutuldu ve konsantre edilerek renksiz yağ elde edildi (%65) (Şekil 4.14).



Şekil 4.14 (L^7) sentezi.

MS(ESI,m/z): 320.02 [$C_{11}H_{15}NBr_2$] [L^7]⁺
240.07 [$C_{11}H_{15}NBr_2-Br$]
132.11 [$C_{11}H_{15}NBr_2-(2Br+2CH_2)$]

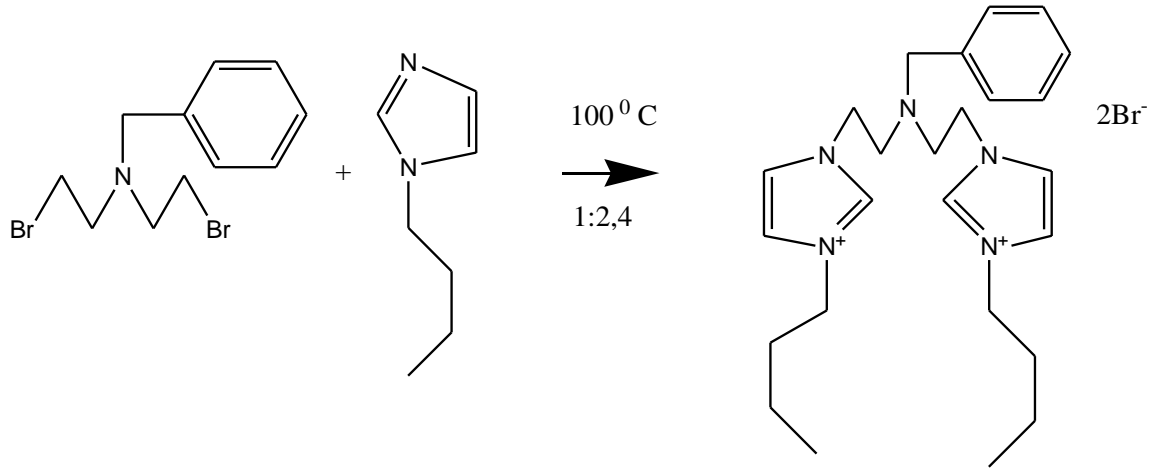


Şekil 4.15 (L^7) protonlarının etiketlenmesi

1H NMR (400 MHz, $CDCl_3$, δ ppm): 7.35-7.19 (m, 5H, H5-H6-H7-H8-H9), 3.69 (s, 2H, H4), 3.29 (t, $J=7.3$ Hz, 4H, H2-H2'), 2.93 (t, $J=7.3$ Hz, 4H, H3-H3')

4.1.9 (1,1'-(2,2'-(Benzilazanedil)bis(etan-2,1-diil)bis(3-bütil-1H-imidazolyum) (L⁸)

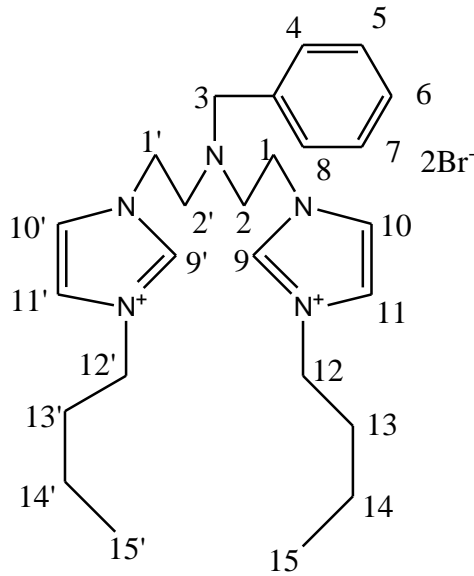
Bis(2-bromo)benzilamine (1.29 g, 4.00 mmol) ve 1-bütil imidazol (1.22 g, 9.65 mmol) 100 °C de 1 gece boyunca karıştırıldı. Elde edilen açık sarı renkli katı dietiler ile yıkanarak vakum altında kurutuldu ve saf ürün elde edildi (2.06 g, %90) (Şekil 4.16).



Şekil 4.16 (L⁸) sentezi.

MS(ESI,m/z): 490.57 [C₂₅H₃₉N₅Br] [L⁸]²⁺

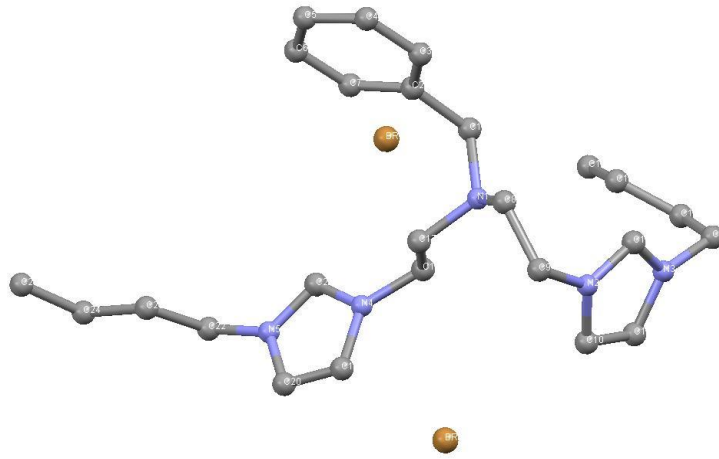
408.59 [C₂₅H₃₉N₅Br-(2CH₃+3CH₂+10H)]



Şekil 4.17 (L⁸) protonlarının etiketlenmesi.

^1H NMR (400 MHz, CDCl_3 , δ ppm): 10.24 (s, 2H, H9-H9'), 7.81 (s, 2H, H11-H11'), 6.88 (s, 2H, H10-H10'), 7.61-7.56 (m, 5H, H4-H5-H6-H7-H8), 4.52 (t, $J=6.7$ Hz, 4H, H1-H1'), 4.15 (t, $J=7.4$ Hz, 4H, H12-H12'), 3.73 (s, 2H, H3), 3.04 (t, $J=6.8$ Hz, 4H, H2-H2'), 1.83-1.66 (m, 4H, H13-H13'), 1.29 (m, 4H, H14-H14'), 0.87 (t, $J=7.4$ Hz, 6H, H15-H15')

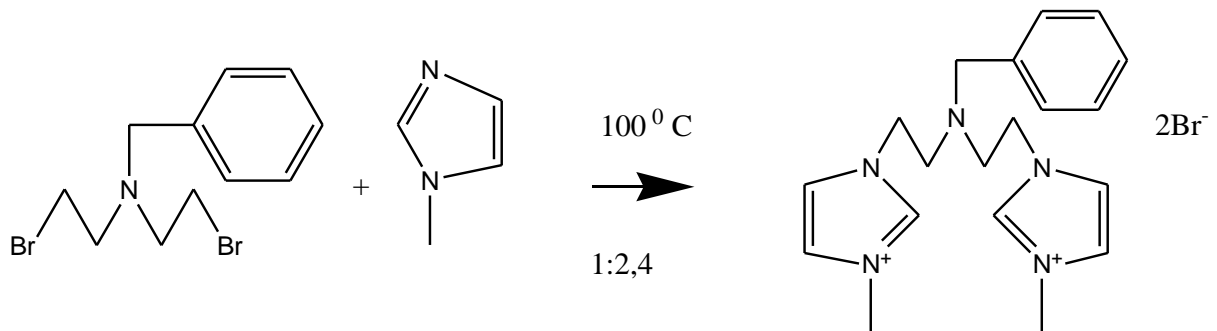
^{13}C NMR (400 MHz, CDCl_3 , δ ppm): 138.5, 137.3, 129.7, 128.8, 127.8, 123.8, 121.5, 59.4, 54.1, 50.2, 47.9, 32.9, 19.9, 13.9



Şekil 4.18 (L^8) ligandının yapısı.

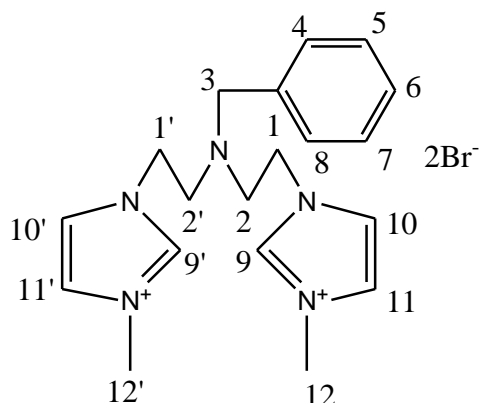
4.1.10 1,1'-(2,2'-(Benzilazanedil)bis(etan-2,1-dil)bis(3-metil-1H-imidazolyum) (L^9)

Bis(2-bromo)benzilamine (3.62 g, 11 mmol) and 1-metil imidazol (2.25 g, 27.1 mmol) 100°C de 1 gece boyunca karıştırıldı. Ele geçen açık kahve renkli katı-kristal ürün dietilelerle yıkanarak vakum altında kurutuldu ve saf ürün ele geçti. (4.2 g, %79) (Şekil 4.19).



Şekil 4.19 (L^9) sentezi.

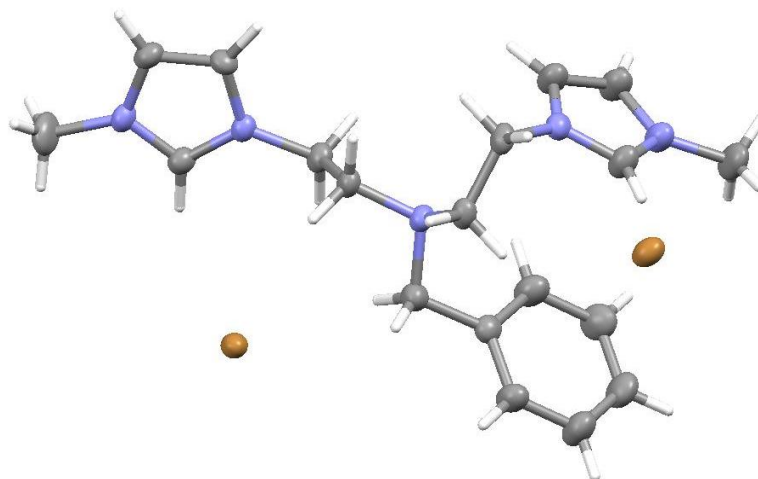
MS(ESI,m/z): 404.13 [C₁₉H₂₇N₅Br] [L⁹]



Şekil 4.20 (L⁹) protonlarının etiketlenmesi.

¹H NMR (400 MHz, CDCl₃, δ ppm): 10.12 (s, 2H, H9-H9'), 7.45 (s, 2H, H11-H11'), 7.37-6.93 (m, 5H, H4-H5-H6-H7-H8), 7.24 (s, 2H, H10-H10'), 5.17 (t, J=6.7 Hz, 4H, H1-H1'), 4.13 (s, 6H, H12-H12'), 3.91 (s, 2H, H3), 1.84 (t, J=6.7 Hz, 4H, H2-H2')

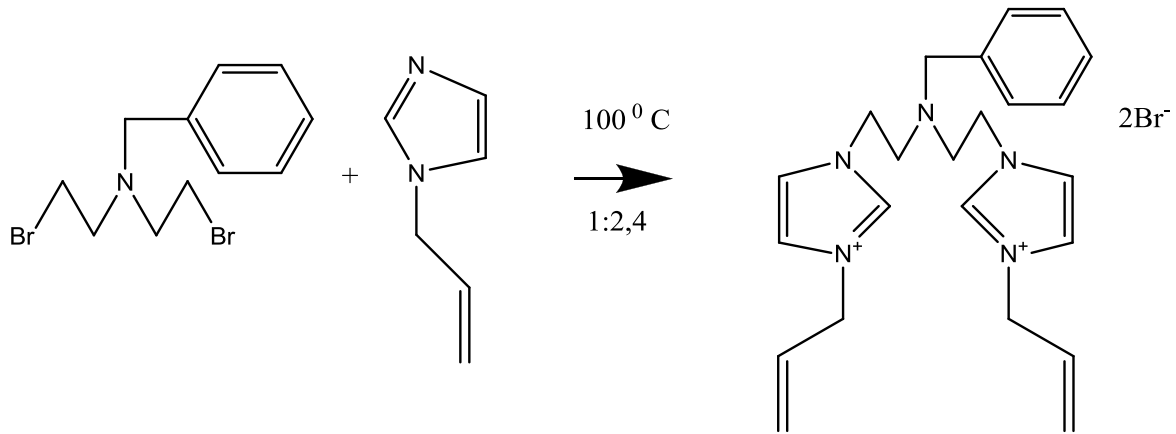
¹³C NMR (400 MHz, CDCl₃ δ ppm): 138.28, 137.90, 136.88, 128.94, 128.52, 123.51, 122.95, 57.20, 52.81, 46.77, 36.13



Şekil 4.21 (L⁹) ligandının yapısı.

4.1.11 1,1'-(2,2'-(Benzilazanedil)bis(etan-2,1-diil)bis(3-allyl-1H-imidazolyum) (L¹⁰)

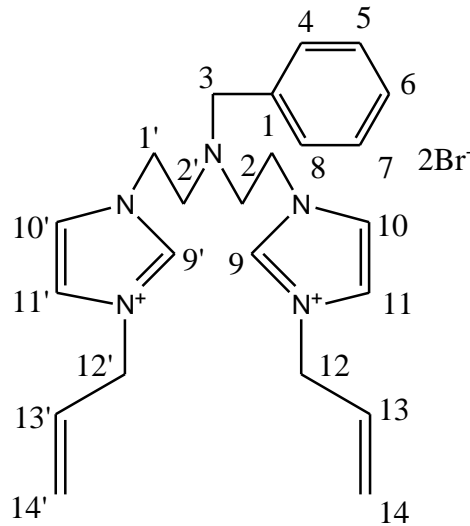
Bis(2-bromo)benzilamine (2.04 g, 6.40 mmol) and 1-allylimidazol (1.80 g, 15.30 mmol) 100 °C de 1 gece boyunca karıştırıldı. Ele geçen koyu kahve renkli ürün dietileter ile yıkanarak vakum altında kurutuldu ve saf ürün ele geçirildi. (3 g, %87) (Şekil 4.22).



Şekil 4.22 (L¹⁰) sentezi.

MS(ESI,m/z): 456.20 [C₂₃H₃₁N₅Br] [L¹⁰]⁺

336.24 [C₂₃H₃₁N₅Br-(Br+CH₂CHCH₂)]



Şekil 4.23 (L¹⁰) protonlarının etiketlenmesi.

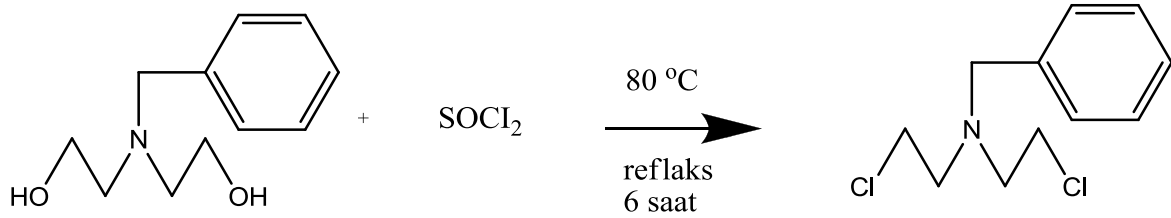
¹H NMR (400 MHz, CDCl₃, δ ppm): 10.13 (s, 2H, H₉-H_{9'}), 7.80 (s, 2H, H₁₁-H_{11'}), 7.49 (s, 2H, H₁₀-H_{10'}), 7.22-7.01 (m, 5H, H₄-H₅-H₆-H₇-H₈), 5.94-5.85 (m, 2H, H₁₃-H_{13'}), 5.40 (t,

J=6.86, 4H, H1-H1'); 4.51 (d, J=7.2 Hz, 4H, H12-H12'), 3.72 (s, 2H, H3), 3.21 (d, J=5.9 Hz, 4H, H14-H14'), 3.05 (t, J=6.87 Hz, 4H, H2-H2')

¹³C NMR (400 MHz, CDCl₃ δ ppm): 139.20, 138.51, 137.18, 136.15, 135.68, 128.65, 127.46, 77.61, 76.59, 58.90, 56.27, 30.13

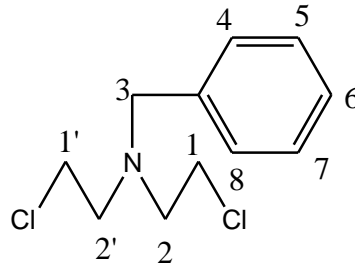
4.1.12 Bis(2-kloro)benzilamin (L¹¹)

N-(Benzil)iminodietanol (5 g, 0,02 mol) SOCl₂ nin aşırısı ile 80 °C de 2 saat boyunca karıştırıldı. SOCl₂ nin fazlası vakum altında uzaklaştırıldı ve beyaz renkli katı ürün ele geçirildi. (4.58 g, %77) (Şekil 4.24).



Şekil 4.24 (L¹¹) sentezi.

MS(ESI,m/z): 232.07 [C₁₁H₁₅NC₂]

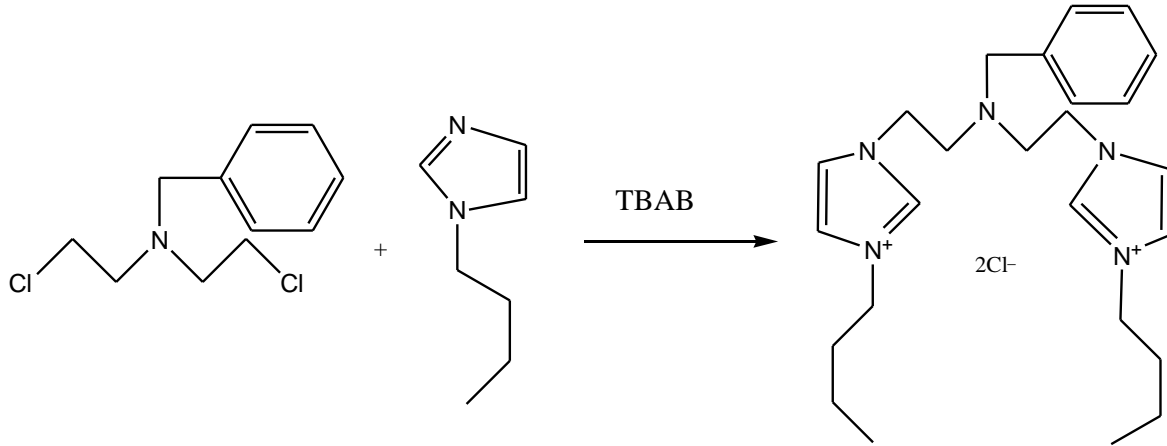


Şekil 4.25 (L¹¹) protonlarının etiketlenmesi.

¹H NMR (400 MHz, CDCl₃, δ ppm): 7.31-7.18 (m, 5H, H4-H5-H6-H7-H8), 3.66 (s, 2H, H3), 3.42 (t, J=6.5 Hz, 4H, H2-H2'), 2.35 (t, J=6.5 Hz, 4H, H1-H1')

4.1.13 1,1'-(2,2'-Benzilazanedil)bis(etan-2,1-diil)bis(3-bütül-1H-imidazolyum) (L¹²)

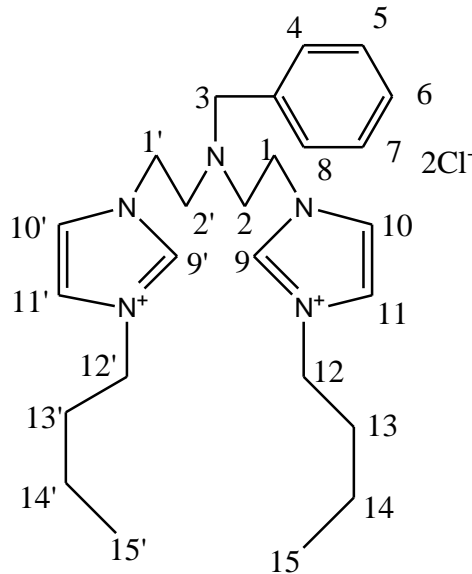
Bis(2-kloro)benzilamine (1.00 g, 4.32 mmol), 1-bütül imidazol (1.21 g, 9.51 mmol) ve tetrabütülamonyum bromür (TBAB) (0.5 g) karışım halinde 130-135 °C de sealed tüpü içerisinde 24 saat boyunca ısıtılarak karıştırıldı. Ürün DCM ile yıkanarak TBAB'ın fazlası uzaklaştırıldı ve vakum altında kurutuldu. Açık sarı renkli kremi ürün ele geçti (0.72 g, % 74) (Şekil 4.26).



Şekil 4.26 (L¹²) sentezi.

MS(ESI,m/z): 444.32 [C₂₅H₃₉N₅Cl]

352. 5 [C₂₅H₃₉N₅Cl-(CH₃CH₂CH₂CH+Cl)]

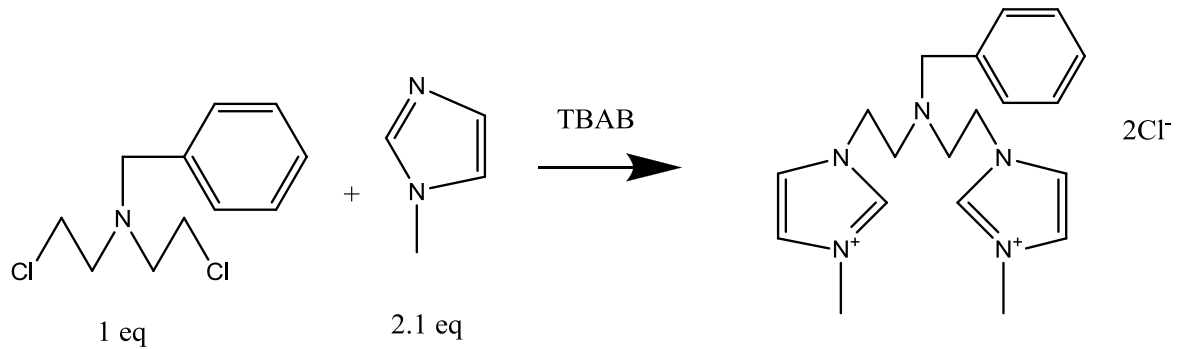


Şekil 4.27 (L¹²) protonlarının etiketlenmesi.

^1H NMR (400 MHz, CDCl_3 , δ ppm): 10.23 (s, 2H, H9-H9'), 9.97 (s, 2H, H11,H11'), 7.79 (s, 2H, H10-H10'), 7.43-7.00 (m, 5H, H4-H5-H6-H7-H8), 4.53 (t, $J=6.5$ Hz, 4H, H2-H2'), 4.12 (t, $J=7.46$ Hz, 4Hz, H12-H12'), 3.76 (s, 2H, H3), 3.06 (t, $J=6.7$ Hz, 4H, H1-H1'), 1.86-1.81 (m, 4H, H13-H13'), 1.34-1.31 (m, 4H, H14-H14'), 0.91(t, $J=7.28$ Hz, 6H, H15-H15')

4.1.14 1,1'-(2,2'-Benzilazedil)bis(etan-2,1-diil)bis(3-metil)-1H-imidazolyum) (L^{13})

Bis(2-kloro)benzilamine (0.57 g, 2.46 mmol), 1-metil imidazol (0.43 g, 5.16 mmol) ve tetrabütülamonyum bromür (TBAB) (0.5 g) karışım halinde 130-135 °C de sealed tüpü içerisinde 24 saat boyunca ısıtılarak karıştırıldı. Ürün DCM ile yıkanarak TBAB ın fazlası uzaklaştırıldı ve vakum altında kurutuldu. Açık sarı renkli kremi ürün ele geçti (% 72) (Şekil 4.28).

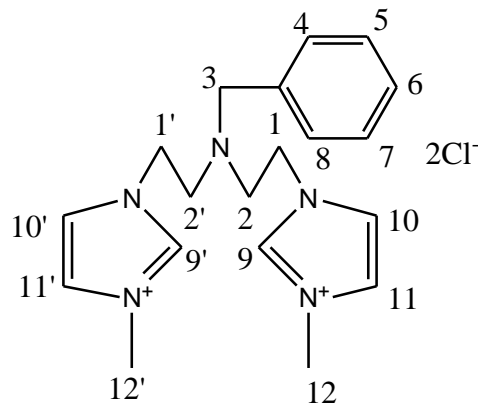


Şekil 4.28 (L^{13}) sentezi.

MS(ESI,m/z): 360.08 [$\text{C}_{19}\text{H}_{27}\text{N}_5\text{Cl}$]

324. 11 [$\text{C}_{19}\text{H}_{27}\text{N}_5\text{Cl}-\text{Cl}$]

310.10 [$\text{C}_{19}\text{H}_{27}\text{N}_5\text{Cl}-(\text{Cl}+\text{CH}_3)$]



Şekil 4.29 (L^{13}) protonlarının etiketlenmesi.

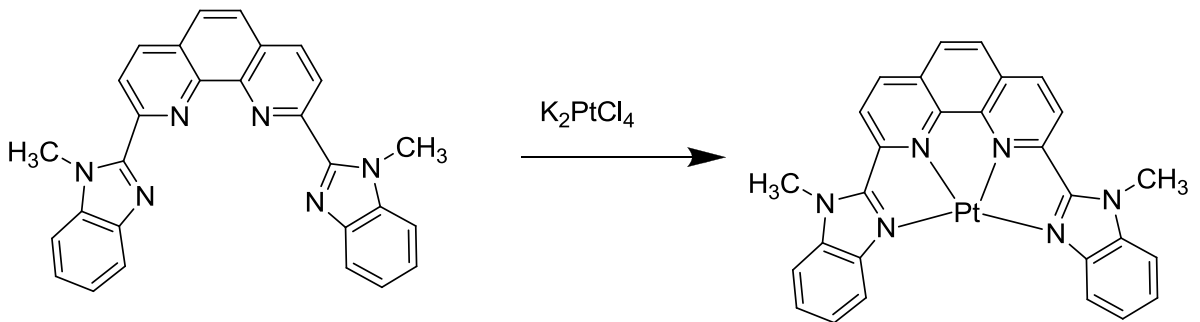
^1H NMR (400 MHz, CDCl_3 , δ ppm): 10.35 (s, 2H, H9-H9'), 8.05 (s, 2H, H11-H11'), 7.73 (s, 2H, H10-H10'), 7.36-7.00 (m, 5H, H4-H5-H6-H7-H8), 4.54 (t, $J=6.23$ Hz, 4H, H1-H1'), 3.98 (s, 6H, H12-H12'), 3.76 (s, 2H, H3), 3.04 (t, $J=6.25$ Hz, 4H, H2-H2')

^{13}C NMR (400 MHz, CDCl_3 , δ ppm): 138.01, 133.66, 129.71, 129.31, 127.76, 124.10, 122.24, 52.51, 36.97, 25.48, 20.50, 13.94

4.2 KOMPLEKSLERİN SENTEZİ

4.2.1 $[\text{Pt}(\text{L}^5)] (\text{K}^1)$

K_2PtCl_4 (0.020 g, 0.047 mmol) 10 ml DMSO'da N_2 gazı eşliğinde 20 dakika boyunca karıştırıldı. Başlangıçta kırmızı renkli olan madde çözüldükçe sarı renkli çözelti oluşturdu. 2 boyunlu 100 ml'lik balonda 10 ml DMSO'da 2,9-bis(1-metil-1H-benzo[d]imidazol-2-il)-1,10-fenantrolin (0.030 g, 0.052 mmol) N_2 gazı eşliğinde 65°C 'ye ısıtılarak karıştırıldı. Damlatma hunisi yardımıyla daha önceden çözülmüş olan K_2PtCl_4 çözeltisi damla damla N_2 gazı altında ligandın üzerine 10 dakika sürecek şekilde damlatıldı. Karışım 24 saat boyunca karıştırıldı. Oda sıcaklığına getirilen tepkime karışımı döner buharlaştırıcıda olabildiğince çözücüsü uzaklaştırıldı. Yağimsı kısım su ile muamele edilerek çökelek oluşturuldu. Çökelek süzildükten sonra soğuk etanol ile yıkandı ve vakum etüvünde kurutuldu ve sarı renkli katı ele geçti. (% 67, e.n. 252°C) (Şekil 4.30) (David et al. 1991).



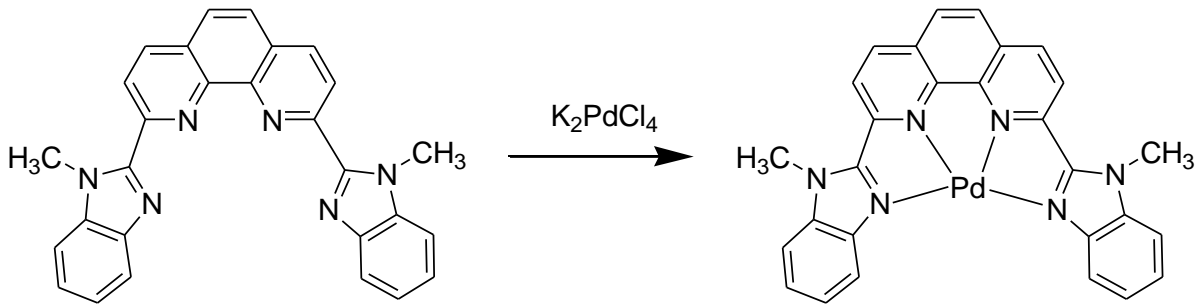
Şekil 4.30 $[\text{Pt}(\text{L}^5)] (\text{K}^1)$ sentezi.

IR(ATR, ν/cm^{-1}): 3044 (C-H_{ar}), 2925 (C-H_{al}), 1606 (C=N), 1545 (C=C)

MS(ESI,m/z): 635.1 $[\text{C}_{28}\text{H}_{20}\text{N}_6\text{Pt}]$

4.2.2 [Pd(L⁵)] (K²)

K₂PdCl₄ (0.012 g, 0.038 mmol) 6 ml DMSO'da N₂ gazı eşliğinde 20 dakika boyunca karıştırıldı. Başlangıçta yeşil renkli olan madde çözüldükçe sarı renkli çözelti oluşturdu. 2 boyunlu 100 ml'lik balonda 10 ml DMSO'da 2,9-bis(1-metil-1H-benzo[d]imidazol-2-il)-1,10-fenantrolin (0.016 g, 0.036 mmol) N₂ gazı eşliğinde 65 °C'ye ısıtılarak karıştırıldı. Damlatma hunisi yardımıyla daha önceden çözülmüş olan K₂PtCl₄ çözeltisi damla damla N₂ gazı altında ligandın üzerine 10 dakika sürecek şekilde damlatıldı. Karışım 24 saat boyunca karıştırıldı. Oda sıcaklığına getirilen tepkime karışımı döner buharlaştırıcıda olabildiğince çözücüsü uzaklaştırıldı. Yağimsı kısım su ile muamele edilerek çökelek oluşturuldu. Çökelek süzülükten sonra soğuk etanol ile yıkandı ve vakum etüvünde kurutuldu ve açık sarı renkli katı ele geçti. (% 67, e.n. 242 °C) (Şekil 4.31) (David et al. 1991).



Şekil 4.31 [Pd(L⁵)] (K²) sentezi.

IR(ATR, ν/cm^{-1}): 3041 (C-H_{ar}), 2925 (C-H_{al}), 1619 (C=N), 1513 (C=C)

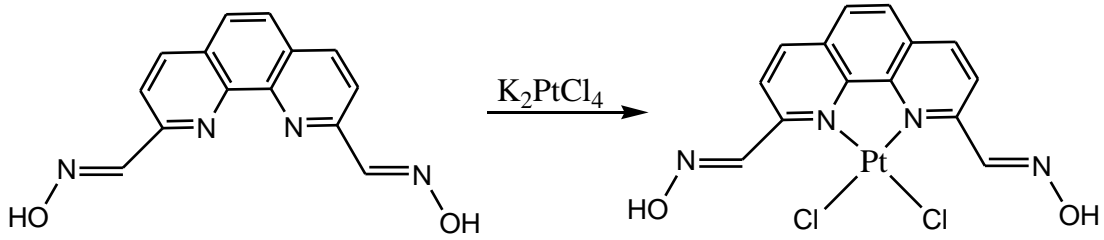
MS(ESI,m/z): 545.4 [C₂₈H₂₀N₆Pd]

463.4 [C₂₈H₂₀N₆Pd-(C₆H₄+6H)]

4.2.3 [Pt(L²)] (K³)

K₂PtCl₄ (0.041 g, 0.098 mmol) 5 ml DMSO'da N₂ gazı eşliğinde 20 dakika boyunca karıştırıldı. Başlangıçta kırmızı renkli olan madde çözüldükçe sarı renkli çözelti oluşturdu. 2 boyunlu 100 ml'lik balonda 10 ml DMSO'da 1,10-fenantrolin-2,9-dikarboaldoksim (0.026 g, 0.098 mmol) N₂ gazı eşliğinde 65 °C'ye ısıtılarak karıştırıldı. Damlatma hunisi yardımıyla daha önceden çözülmüş olan K₂PtCl₄ çözeltisi damla damla N₂ gazı altında ligandın üzerine

10 dakika sürecek şekilde damlatıldı. Karışım 24 saat boyunca karıştırıldı. Oda sıcaklığına getirilen tepkime karışımı döner buharlaştırıcıda olabildiğince çözücüsü uzaklaştırıldı. Yağimsı kısım su ile muamele edilerek çökelek oluşturuldu. Çökelek süzildükten sonra soğuk etanol ile yıkandı ve vakum etüvünde kurutuldu ve kahverengi katı ele geçti. (% 67, 248 °C de bozunma) (Şekil 4.32) (David et al. 1991).



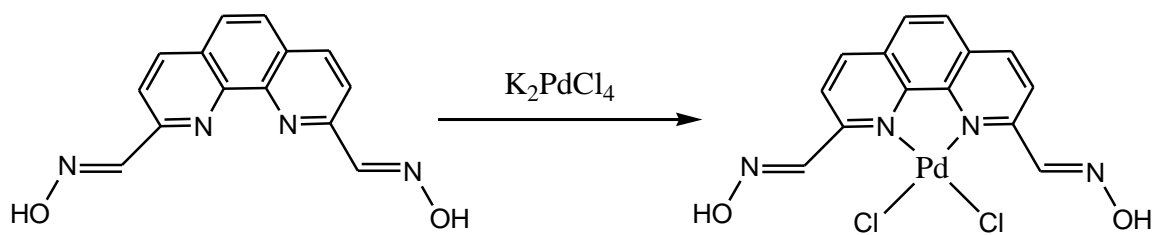
Şekil 4.32 [Pt(L²)] (K³) sentezi

IR(ATR, ν/cm^{-1}): 3058 (C-H_{ar}), 2914 (C-H_{al}), 2852 (C-H_{al}), 1608 (C=N), 1505 (C=C), 949 (N-O)

MS(ESI,m/z): 533.1 [C₁₄H₁₀Cl₂N₄O₂Pt] [K³]⁺¹

4.2.4 [Pd(L²)] (K⁴)

K₂PdCl₄ (0.037 g, 0.114 mmol) 5 ml DMSO'da N₂ gazı eşliğinde 20 dakika boyunca karıştırıldı. Başlangıçta kırmızı renkli olan madde çözüldükçe sarı renkli çözelti oluşturdu. 2 boyunlu 100 ml'lik balonda 10 ml DMSO'da 1,10-fenantrolin-2,9-dikarboaldoksim (0.030 g, 0.114 mmol) N₂ gazı eşliğinde 65 °C'ye ısıtılarak karıştırıldı. Damlatma hunisi yardımıyla daha önceden çözülmüş olan K₂PdCl₄ çözeltisi damla damla N₂ gazı altında ligandın üzerine 10 dakika sürecek şekilde damlatıldı. Karışım 24 saat boyunca karıştırıldı. Oda sıcaklığına getirilen tepkime karışımı döner buharlaştırıcıda olabildiğince çözücüsü uzaklaştırıldı. Yağimsı kısım su ile muamele edilerek çökelek oluşturuldu. Çökelek süzildükten sonra soğuk etanol ile yıkandı ve vakum etüvünde kurutuldu ve turuncu renkli katı ele geçti. (% 67, 252 °C de bozunma) (Şekil 4.33) (David et al. 1991).



Şekil 4.33 [Pd(L²)] (K⁴) sentezi.

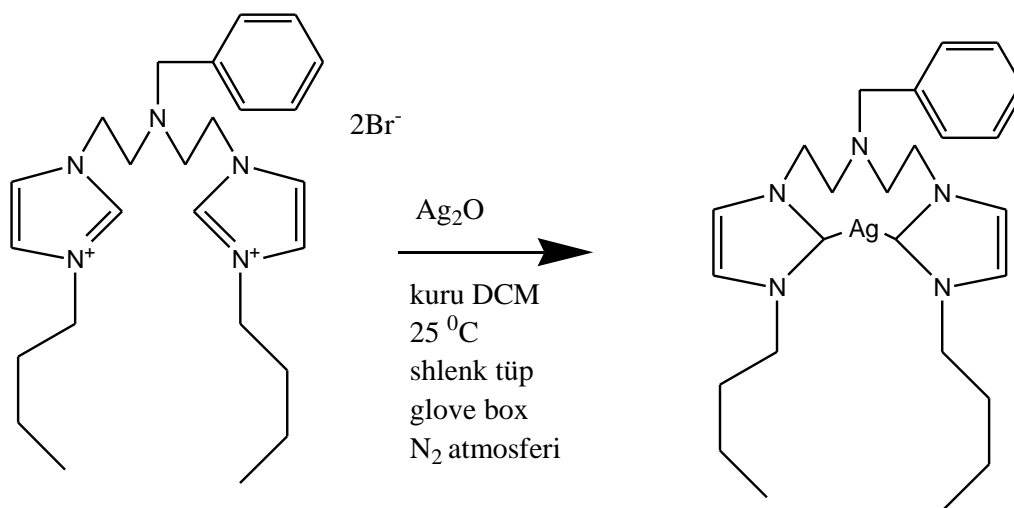
IR(ATR, ν/cm^{-1}): 3051 (C-H_{ar}), 2921 (C-H_{al}), 2852 (C-H_{al}), 1626 (C=N), 1505 (C=C), 949 (N-O)

MS(ESI,m/z): 445.3 [C₁₄H₁₀Cl₂N₄O₂Pd] [K⁴]⁺²

407.9 [C₁₄H₁₀Cl₂N₄O₂Pd-Cl]

4.2.5 [Ag(L⁸)] (K⁵)

L⁸ (0.52 g, 0.92 mmol) 20 ml kuru DCM içinde çözülerek Ag₂O (0.22, 0.92 mmol) eklendi ve karışım oda sıcaklığında karanlıkta 1 gece boyunca karıştırıldı. Elde edilen kısım dietileterle yıkanarak vakum altında kurutuldu. Açık kahve renkli kremi ürün ele geçti. (0.42 g, % 69) (Şekil 4.34).



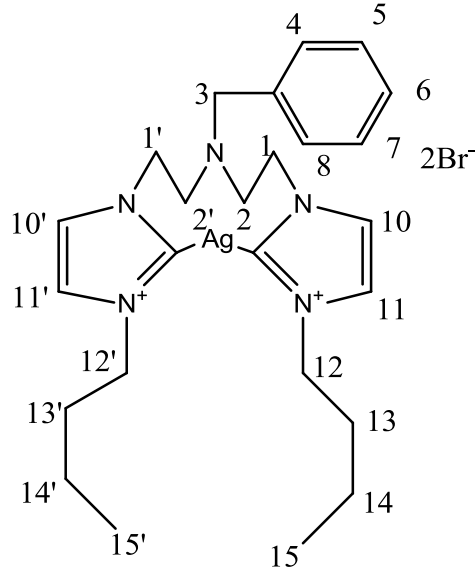
Şekil 4.34 [Ag(L⁸)] (K⁵) sentezi.

MS(ESI,m/z): 594.33 [C₂₅H₃₇N₅AgBr]

514.37 [C₂₅H₃₇N₅AgBr-Br]

408.45 [C₂₅H₃₇N₅AgBr-(Br+CH₃+CH₂+C₆H₅)]

352.36 [C₂₅H₃₇N₅AgBr-(Br+2CH₃+4CH₂+C₆H₅)]

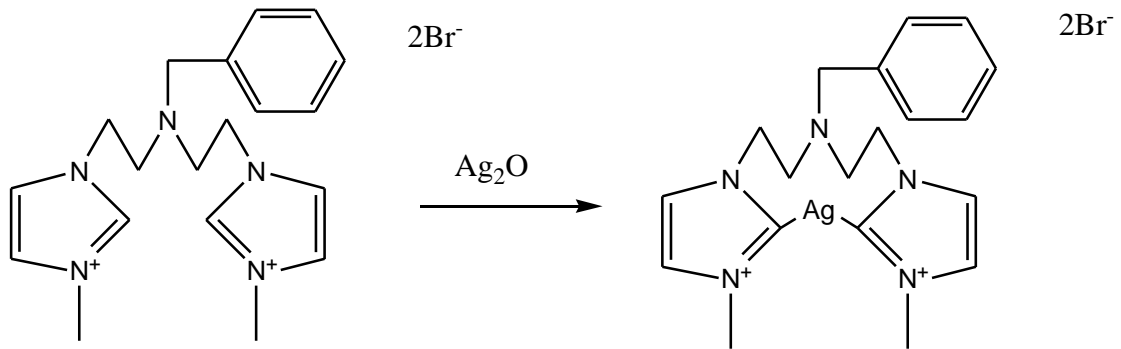


Şekil 4.35 (K^5) protonlarının etiketlenmesi.

1H NMR (400 MHz, $CDCl_3$, δ ppm): 7.4 (s, 2H, H11-H11'), 6.98 (s, 2H, H10-H10'), 7.20-6.84 (m, 5H, H4-H5-H6-H7-H8), 4.04 (t, $J=7.4$ Hz, 4H, H1-H1'), 3.86 (t, $J=6.7$ Hz, 4H, H2-H2'), 3.62 (s, 2H, H3), 2.90 (t, $J=6.9$ Hz, 4H, H12-H12'), 1.74-1.64 (m, 4H, H13-H13'); 1.30-1.23 (m, 4H, H14-H14'), 0.86 (t, $J=7.4$ Hz, 6H, H15-H15')

4.2.6 [$Ag(L^9)$](K^6)

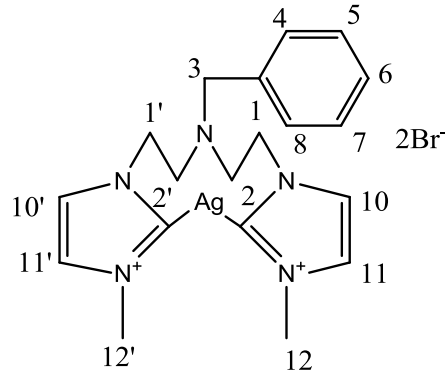
L^9 (0.32 g, 0.66 mmol) 20 ml kuru diklorometan içinde çözülerek Ag_2O (0.168, 0.72 mmol) eklendi ve karışım oda sıcaklığında karanlıkta 1 gece boyunca karıştırıldı. Elde edilen kısım dietileterle yıkanarak vakum altında kurutuldu. Açık kahve renkli kremi ürün ele geçti. (0.42 g, % 69) (Şekil 4.36).



Şekil 4.36 [$Ag(L^9)$](K^6) sentezi.

MS(ESI,m/z): 512.05 [C₁₉H₂₅N₅AgBr] [K₃]²⁺

466. 10 [C₁₉H₂₅N₅AgBr-(2CH₃+N)]

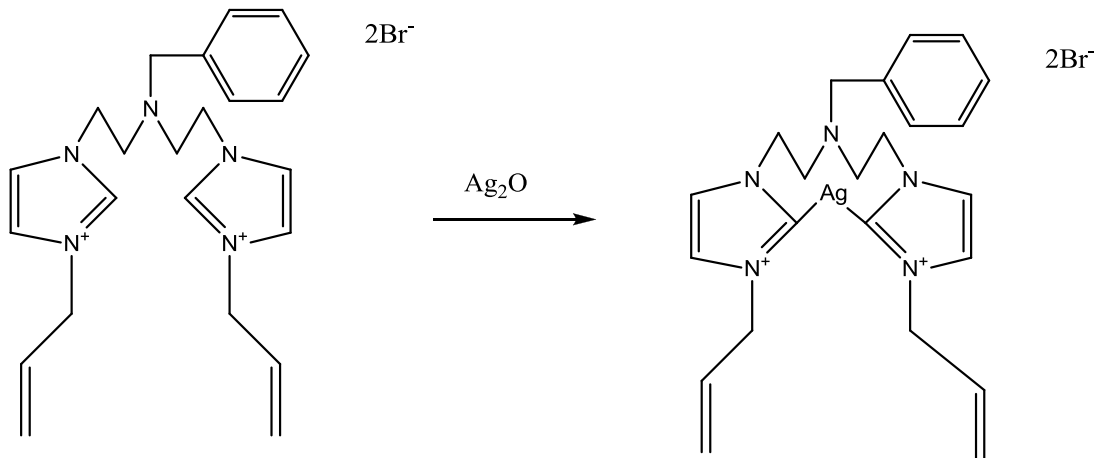


Şekil 4.37 (K⁶) protonlarının etiketlenmesi.

¹H NMR (400 MHz, CDCl₃, δ ppm): 7.19 (s, 2H, H11-H11'), 7.07-6.87 (m, 5H, H4-H5-H6-H7-H8), 6.9 (s, 2H, H10-H10'), 4.08 (t, *J*=6.7 Hz, 4H, H1-H1'); 3.75 (s, 6H, H12-H12'), 3.08 (s, 2H, H3), 1.74 (t, *J*=6.7 Hz, 4H, H2-H2')

4.2.7 [Ag(L¹⁰)] (K⁷)

L¹⁰ (0.61 g, 1.14 mmol) 20 ml kuru DCM içinde çözülerek Ag₂O (0.266, 1.14 mmol) eklendi ve karışım oda sıcaklığında karanlıkta 1 gece boyunca karıştırıldı. Elde edilen kısım dietilelerle yıkanarak vakum altında kurutuldu. Açık kahve renkli kremi ürün ele geçti. (%72) (Şekil 4.38).

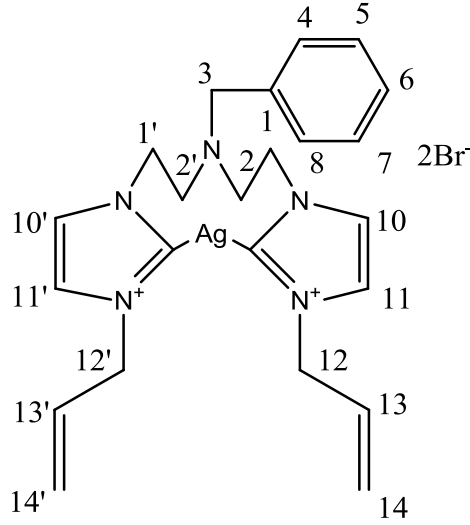


Şekil 4.38 [Ag(L¹⁰)] (K⁷) sentezi.

MS(ESI,m/z): 564.13 [C₂₃H₂₉N₅AgBr] [K⁴]²⁺

520.16 [C₂₃H₂₉N₅AgBr-(CH₂+2CH+2H)]

482.19 [C₂₃H₂₉N₅AgBr-(2CH₂+4CH)]

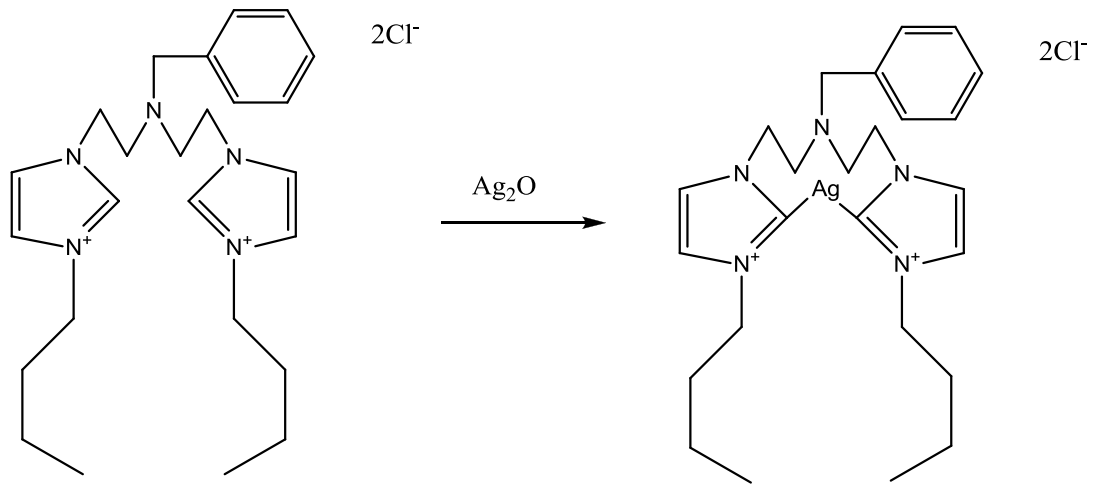


Şekil 4.39 (K⁷) protonlarının etiketlenmesi.

¹H NMR (400 MHz, CDCl₃, δ ppm): 7.61 (s, 2H, H11-H11'), 7.01 (s, 2H, H10-H10'), 7.41-6.90 (m, 5H, H4-H5-H6-H7-H8), 5.92-5.84 (m, 2H, H13-H13'), 4.68 (d, *J*=5.9 Hz, 4H, H12-H12'), 4.48 (d, *J*=7.2 Hz, 4H, H14-H14'), 4.10 (t, *J*=6.86, 4H, H1-H1'), 3.62 (s, 2H, H3), 2.91 (t, *J*=6.87 Hz, 4H, H2-H2')

4.2.8 [Ag(L¹²)] (K⁸)

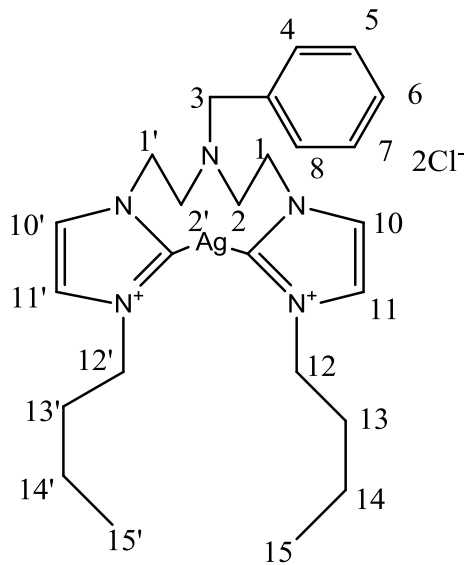
L¹² (0.29 g, 0.06 mmol) 20 ml kuru DCM içinde çözülerek Ag₂O (0.168, 0.07 mmol) eklendi ve karışım oda sıcaklığında karanlıkta 1 gece boyunca karıştırıldı. Elde edilen kısım dietileterle yıkanarak vakum altında kurutuldu. Açık kahve renkli kremi ürün ele geçti. (% 68) (Şekil 4.40).



Şekil 4.40 [Ag(L¹²)] (K⁸) sentezi.

MS(ESI,m/z): 550.17 [C₂₅H₃₇N₅AgCl₂]

514.19 [C₂₅H₃₇N₅AgCl₂.Cl]

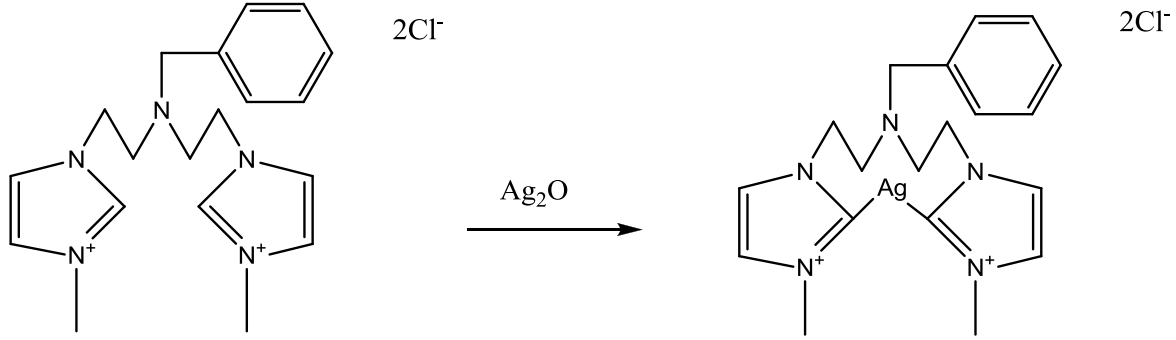


Şekil 4.41 (K⁸) protonlarının etiketlenmesi.

¹H NMR (400 MHz, CDCl₃, δ ppm): 7.5 (s, 2H, H11-H11'), 7.20-6.86 (m, 5H, H4-H5-H6-H7-H8), 6.92 (s, 2H, H10-H10'); 4.04 (t, *J*=6.5 Hz, 4H, H2-H2'), 3.86 (t, *J*=7.5 Hz, 4H, H12-H12'), 3.62 (s, 2H, H3), 2.90 (t, *J*=6.7 Hz, 4H, H1-H1'), 1.72-1.64 (m, 4H, H13-H13'), 1.29-1.23 (m, 4H, H14-H14'), 0.85 (t, *J*=7.3 Hz, 6H, H15-H15')

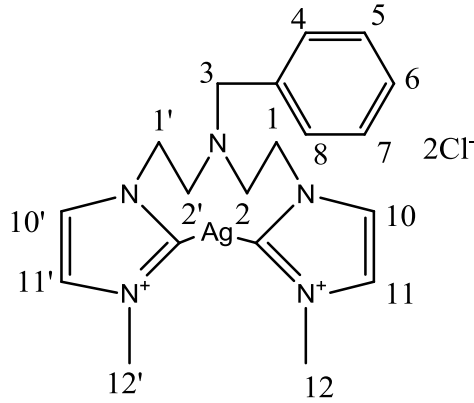
4.2.9 [Ag(L¹³)] (K⁹)

L¹³ (0.24 g, 0.06 mmol) 20 ml kuru diklorometan içinde çözülerek Ag₂O (0.168, 0.07 mmol) eklendi ve karışım oda sıcaklığında karanlıkta 1 gece boyunca karıştırıldı. Elde edilen kısım dietileterle yıkanarak vakum altında kurutuldu. Açık kahve renkli kremi ürün ele geçti (% 65) (Şekil 4.42).



Şekil 4.42 [Ag(L¹³)] (K⁹) sentezi.

MS(ESI,m/z): 468.10 [C₁₉H₂₅N₅AgCl₂]



Şekil 4.43 (K⁹) protonlarının etiketlenmesi.

¹H NMR (400 MHz, CDCl₃, δ ppm): 7.62 (s, 2H, H11-H11'), 7.39-7.18 (m, 5H, H4-H5-H6-H7-H8), 6.92 (s, 2H, H10-H10'), 4.20 (t, *J*=6.20 Hz, 4H, H1-H1'), 3.68 (s, 6H, H12-H12'), 3.42 (s, 2H, H3), 2.88 (t, *J*=6.25 Hz, 4H, H2-H2')

BÖLÜM 5

TARTIŞMA VE SONUÇ

Bu çalışmada; *N*-donör heterohalkalı ligandlar ve bunların geçiş metal komplekslerinin sentezi üzerine çalışılmıştır. *N*-donör heterohalkalı benzimidazol, oksim türevi ligandlar sentezlendi ve bu ligandların platin(II) ve palladyum(II) komplekslerinin sentezi gerçekleştirildi. Ayrıca yeni tip NHC ligandları ve gümüş(I) metal kompleksleri sentezlendi.

FT-IR, GC-MS, ESI-MS, ¹H NMR, ¹³C NMR metotları kullanılarak yapılar aydınlatılmaya çalışıldı.

Sentezlenen maddeler ileri çalışmalarda kullanılabilir. *N*-donör heterohalkalı benzimidazol türevi ligandlar ve bunların kompleksleri ilaç sentezleri için başlangıç maddeleri ya da ara ürün olarak kullanılabilir. Benzer yapılar DNA ile etkileşim gösterdiklerinden kanser hücreleri için engelleyici etki göstermesi için biyolojik sistem çalışmalarında kullanılabilir.

5.1 LİGANDLARIN DEĞERLENDİRİLMESİ

Yapıların sentez metotları, şemaları ve analiz sonuçları, Bölüm 4'te kütle spektrumları ek A'da, IR spektrumları ek B'de, ¹³C NMR spektrumları ek C'de, ¹H NMR sonuçları ek D'de kapsamlı olarak verilmiştir.

L¹, 2,9-dimetil-1,10-fenantrolinin dioksan (%4 su) içinde SeO₂ varlığında yükseltgenmesiyle sentezlendi. Kütle spektrumundaki GC-MS (m/z): 236 [C₁₄H₈N₂O₂] [L] iyon piki yapıyı doğrulamaktadır. IR spektrumundaki 3050 cm⁻¹ aromatik C-H gerilme bandı, 2843 cm⁻¹ alifatik CH gerilme bandı, kuvvetli 1700 cm⁻¹ C=O gerilme bandı, 1595 cm⁻¹ C=C gerilme bandı değerleri literatür değerleri ile uyum içindedir. ¹H NMR spektrumu incelendiğinde aromatik bölgede 1,10-fenantroline ait protonlar 8.79 ppm'de dublet, 8.29 ppm'de dublet,

8.32 ppm'de singlet olarak gözlenmektedir. Aldehidin oluştuğunu gösteren OH piki 10.35 ppm'de singlet olarak görülmektedir. Spektrumdan elde edilen sonuçlar ve proton sayıları literatür değerleri ile uyum içindedir ve ligandı doğrulamaktadır.

L², L¹'in etil alkol içinde hidrosilaminhidroklorür ve piridin varlığında geri soğutucu altında ısıtılması ile sentezlendi. Kütle spektrumundaki GC-MS (m/z): 266 [C₁₄H₁₀N₄O₂] ligandın oluştuğunu göstermektedir. IR spektrumundaki 3294 cm⁻¹'deki geniş ve yayvan pik N-OH gerilme bandına, 3063 cm⁻¹'deki gerilme bandı C-H_{ar} grubuna, 2922-2848 cm⁻¹'deki bandlar C-H_{al} grubuna aittir. 1700 cm⁻¹'deki C=O gerilme bandının kaybolması yapıya N-OH grubunun bağlandığını göstermektedir. 1614 cm⁻¹'deki gerilme bandı C=N grubunun oluştuğunu göstermektedir. ¹H NMR spektrumu incelendiğinde yapıya ait protonlar 11.95 ppm'de singlet N-OH, 8.51 ppm'de ve 8.17 ppm'de dublet 1,10-fenantrolin protonları, 8.42 ppm'de singlet 1,10-fenantrolin protonları olarak görülmektedir.

L³, 2,9-dimetil-1,10-fenantrolinin KMnO₄ varlığında yükseltgenmesiyle sentezlendi. Kütle spektrumundaki (m/z): 269 [C₁₄H₈N₂O₄] [L] yapının oluştuğunu göstermektedir. IR spektrumunda 3235 cm⁻¹'deki geniş ve yayvan gerilme bandı OH grubunun varlığını göstermektedir. 1716 cm⁻¹'deki C=O gerilme bandı başlangıç maddesindeki CH₃ uçlarının karbonil grubuna dönüştüğünü ispatlamaktadır. 2800-2900 cm⁻¹'de piklerin kaybolması başlangıç maddesinden asite dönüştüğünü göstermektedir. ¹H NMR spektrumu incelendiğinde 11.89 ppm'deki singlet pik OH grubunun varlığını göstermektedir. 8.02-8.50 ppm'deki aromatik protonlar yapıyla uyum içindedir.

L³, L¹'in %65'lik HNO₃ ile geri soğutucu altında ısıtılıp gerçekleştirilen yükseltgenme tepkimesinden sentezlendi. Kütle spektrumundaki (m/z): 269 [C₁₄H₈N₂O₄] [L] iyon piki ligandın oluştuğunu göstermektedir. IR spektrumundaki 3214 cm⁻¹'deki gerilme bandı OH grubunun oluştuğunu göstermektedir. 1720 cm⁻¹'deki kuvvetli pik C=O grubuna aittir. L¹ ligandının 1700 cm⁻¹'deki C=O grubunun gerilme bandının, yapının asite dönüşmesiyle birlikte 1720 cm⁻¹'e kayması karboksilik asit yapısının oluştuğunda ispatlamaktadır.

L⁴, L³'ün metanol içinde H₂SO₄ varlığında geri soğutucu altında kaynatılmasıyla sentezlendi. Kütle spektrumundaki (m/z): 297.1 [C₁₆H₁₂N₂O₄] [L]⁺ moleküler iyon piki ligandın oluştuğunu göstermektedir. IR spektrumunda 3550-3510 cm⁻¹ keskin pikleri hidrat suyunun varlığına işaret etmektedir. 3076 cm⁻¹'deki gerilme bandı C-H_{ar} grupları, 2955 cm⁻¹'deki

gerilme bandı C-H_{al} grupları, 1719 cm⁻¹'deki gerilme bandı ester karbonil grubuna ait bandlardır. ¹H NMR spektrumu incelendiğinde 4.03 ppm'deki singlet yapıdaki CH₃ gruplarının oluştuğunu göstermektedir. 8.77 ppm ve 8.44 ppm'deki dublet pikleri ile 8.24 ppm'deki singlet piki 1,10-fenantrolin gövdesindeki protonlara ait pikler olup ligandın yapısını doğrulamaktadır.

L⁵, L¹'in kuru asetonitril içinde *N*-Metil-1,2-fenilendiamin ile glasiyel asetik asit katalizliğinde geri soğutucu altında ısıtılmasıyla sentezlendi. Kütle spektrumundaki (m/z): 440 [C₂₈H₂₀N₆] molekülün oluştuğunu göstermektedir. IR spektrumundaki 3044 cm⁻¹'deki gerilme bandı C-H_{ar} grubuna, 1607 cm⁻¹'deki gerilme bandı C=N grubuna, 1590 cm⁻¹'deki gerilme bandı C=C grubuna ait bandlardır. ¹H NMR spektrumundaki 8.79-8.73 ppm'deki multiplet pik, 7.457-7.34 ppm'deki multiplet pik benzen halkasındaki protonlara aittir. 4.72 ppm'deki singlet piki azota bağlı CH₃ grubunun varlığını göstermektedir. 8.19 ppm'deki singlet ve 7.84 ve 7.76 ppm'deki pikler 1,10-fenantrolin gövdesindeki protonları göstermektedir.

L⁶, dietanolaminin K₂CO₃ varlığında ve benzil bromür ilavesiyle 24 saat geri soğutucu altında kaynatılmasıyla sentezlendi. Kütle spektrumundaki (m/z): 196.12 [C₁₁H₁₇NO₂] ligandın oluştuğunu göstermektedir. ¹H NMR spektrumundaki 2.70 ppm'deki triplet pik H₂-H_{2'} protonlarına, 3.61 ppm'deki pik H₃-H_{3'} protonlarına, 3.71 ppm'deki singlet pik H₄ protonlarına aittir. 3.3 ppm'deki geniş singlet piki OH grubu varlığını göstermektedir. 7.33-7.25 ppm'deki multiplet pik aromatik halkadaki protonları temsil etmektedir.

L⁷, L⁶'nın DCM içinde PPh₃ varlığında *N*-bromo süksinimid ile tepkimesi sonucunda sentezlendi. Kütle spektrumundaki (m/z): 320.02 [C₁₁H₁₅NBr₂] ligandın oluştuğunu göstermektedir. ¹H NMR spektrumu incelendiğinde 3.3 ppm'deki geniş OH pikinin kaybolması molekülün OH ucunun bromlandığını gösteren en önemli kanıttır. 2.93 ppm'deki triplet pik H₃-H_{3'} protonlarına, 3.29 ppm'deki pik H₂-H_{2'} protonlarına, 3.69 ppm'deki singlet pik H₄ protonlarına, 7.35-7.19 ppm'deki multiplet pik de aromatik halka protonlarına aittir. Piklerin sayısı, integrasyonu ve kimyasal kaymaları ligandı doğrulamaktadır.

L⁸, L⁷'nin 1-bütimidazol ile ısıtılmasıyla gerçekleştirilen tepkimesinden sentezlendi. Kütle spektrumundaki (m/z): 490.57 [C₂₅H₃₉N₅Br] ligandın oluştuğunu göstermektedir. ¹H NMR spektrumu incelendiğinde 0.87 ppm'deki triplet pik, 1.29 ppm ve 1.83 ppm'deki multiplet

pik, 4.15 ppm'deki triplet pik, 1-bütülimidazolün proton gruplarına ait olup, yapıya bağlandığını göstermektedir. Diğer pikler de ana gövdeye ait olup integrasyon değerleri ligandı doğrulamaktadır.

L⁹, L⁷'nin 1-metilimidazol ile ısıtılmasıyla gerçekleştirilen tepkimesinden sentezlendi. Kütle spektrumundaki (m/z): 404.13 [C₁₉H₂₇N₅Br] ligandın oluştuğunu göstermektedir. ¹H NMR spektrumunda 4.13 ppm'deki singlet pik H12-H12' protonlarına ait olup, 1-metilimidazolün ana yapıya bağlandığını göstermektedir. 10.12 ppm'deki singlet pik H9-H9' protonlarına aittir. 1.84 ppm'deki triplet pik H2-H2' protonlarına, 5.17 ppm'deki triplet pik H1-H1' protonlarına aittir. 3.91 ppm'deki singlet pik H3 protonlarına, 7.37-6.93 ppm'deki multipler pik aromatik halka protonlarına aittir. Elde edilen veriler ligandın oluştuğunu doğrulamaktadır.

L¹⁰, L⁷'nin 1-allilimidazol ile ısıtılmasıyla gerçekleştirilen reaksiyonundan sentezlendi. Kütle spektrumundaki (m/z): 456.20 [C₂₃H₃₁N₅Br] iyon piki nötral yapıyı doğrulamaktadır. ¹H NMR spektrumu incelendiğinde 4.51 ppm'deki dublet pik H12-H12' protonlarına, 5.94 ppm'deki multipler pik H13-H13' protonlarına, 3.21 ppm'deki dublet pik H14-H14' protonlarına ait olup 1-allilimidazolün yapıya bağlandığını göstermektedir. 5.40 ppm'deki triplet piki H1-H1' protonlarına, 3.05 ppm'deki triplet pik H2-H2' protonlarına, 3.72 ppm'deki singlet pik H3 protonlarına, 7.22-7.01 ppm'deki multipler pik aromatik halka protonlarına ait olup ana gövdeyi göstermektedir. 7.80 ppm ve 7.49 ppm'deki singlet pikler sırasıyla H11-H11' ve H10-H10', 10.13 ppm'deki singlet pik H9-H9' protonlarına aittir. Elde edilen veriler ligandı doğrulamaktadır.

L¹¹, L⁶'nın SOCl₂ ile ısıtılması ile gerçekleşen tepkimesinden sentezlendi. Kütle spektrumundaki (m/z): 232.07 [C₁₁H₁₅NCl₂] iyon piki ligandın oluştuğunu göstermektedir. ¹H NMR spektrumunda başlangıç maddesindeki 3.3 ppm'deki geniş singlet pikinin kaybolması, OH gruplarının klorlandığını göstermektedir. 3.42 ppm'deki triplet pik H2-H2' protonlarına, 2.35 ppm'deki triplet pik H1-H1' protonlarına, 3.66 ppm'deki singlet pik H3 protonlarına, 7.31-7.18 ppm'deki multipler pik aromatik halka protonlarına ait olup ligandı doğrulamaktadır.

L¹², L¹¹ ile 1-bütülimidazolün TBAB katalizliğinde ısıtılması ile gerçekleştirilen tepkimesinden sentezlendi. Kütle spektrumundaki (m/z): 444.32 [C₂₅H₃₉N₅Cl] iyon piki

ligandın oluştuğunu göstermektedir. ^1H NMR spektrumundaki 4.53 ppm'deki triplet pik H2-H2' protonlarına, 3.06 ppm'deki triplet pik H1-H1' protonlarına, 3.76 ppm'deki singlet pik H3 protonlarına aittir. 0.91 ppm'deki triplet pik H15-H15' protonlarına, 1.34 ppm'deki multipler pik, 1.86 ppm'deki multipler pik ve 4.12 ppm'deki triplet piksırasıyla H14-H14', H13-H13' ve H12-H12' protonlarına ait olup 1-bütülimidazolün yapıya bağlandığını göstermektedir. 9.97 ppm'deki singlet pik, 7.79 ppm'deki singlet pik sırasıyla H11-H11' ve H10-H10' protonlarına, 10.23 ppm'deki singlet pik H9-H9' protonlarına ait olup 1-bütülimidazolün varlığını göstermektedir. Elde edilen integrasyon değerleri yapıdaki protonlar ile uyum içinde olup ligandın oluştuğunu göstermektedir.

L^{13} , L^{11} ile 1-metilimidazolün TBAB katalizliğinde ısıtılması ile gerçekleştirilen tepkimesinden sentezlendi. Kütle spektrumundaki (m/z): 360.08 [$\text{C}_{19}\text{H}_{27}\text{N}_5\text{Cl}$] iyon piki ligandın oluştuğunu göstermektedir. ^1H NMR spektrumundaki 3.98 ppm'deki singlet pik H12-H12' protonlarına ait olup 1-metilimidazolün yapıya bağlandığını göstermektedir. 8.05 ppm'deki singlet pik ve 7.73 ppm'deki singlet pik sırasıyla H11-H11' ve H10-H10' protonlarına, 10.35 ppm'deki singlet pik H9-H9' protonlarına ait olup 1-metilimidazolün varlığını göstermektedir. 4.54 ppm'deki triplet pik H1-H1' protonlarına, 3.04 ppm'deki triplet pik H2-H2' protonlarına, 3.76 ppm'deki singlet pik H3 protonlarına, 7.36-7.00 ppm'deki multipler pik aromatik halka protonlarına ait olup ana gövdeyi doğrulamaktadır. Elde edilen integrasyon değerleri yapıdaki protonlarla uyum içinde olup ligandı doğrulamaktadır.

5.2 KOMPLEKSLERİN DEĞERLENDİRİLMESİ

Yapıların sentez metotları, şemaları ve analiz sonuçları BÖLÜM 4'te kapsamlı olarak verilmiştir.

K^1 , $\text{L}^{5'}$ 'in K_2PtCl_4 'ün M:L oranı 1:1 alınarak gerçekleştirilen tepkimesinden sentezlendi. Kütle spektrumundaki (m/z): 635.1 [$\text{C}_{28}\text{H}_{20}\text{N}_6\text{Pt}$] iyon piki kompleksin oluştuğunu göstermektedir.

K^2 , $\text{L}^{5'}$ 'in K_2PdCl_4 'ün M:L oranı 1:1 alınarak gerçekleştirilen tepkimesinden sentezlendi. Kütle spektrumundaki (m/z): 545.4 [$\text{C}_{28}\text{H}_{20}\text{N}_6\text{Pd}$] iyon piki kompleksin oluştuğunu göstermektedir. Kompleksin IR spektrumunda gerilme bandlarında gözlenen kaymalar metalin komplekse koordine olduğunu göstermektedir.

K³, L²'in K₂PtCl₄'ün M:L oranı 1:1 alınarak gerçekleştirilen tepkimesinden sentezlendi. Kütle spektrumundaki (m/z): 533.1 [C₁₄H₁₀Cl₂N₄O₂Pt] iyon piki kompleksin oluştuğunu göstermektedir. Kompleksin IR spektrumunda gerilme bandlarında gözlenen kaymalar metalin komplekse koordine olduğunu göstermektedir.

K⁴, L²'in K₂PdCl₄'ün M:L oranı 1:1 alınarak gerçekleştirilen tepkimesinden sentezlendi. Kütle spektrumundaki (m/z): 445.3 [C₁₄H₁₀Cl₂N₄O₂Pd] iyon piki kompleksin oluştuğunu göstermektedir. Kompleksin IR spektrumunda gerilme bandlarında gözlenen kaymalar metalin komplekse koordine olduğunu göstermektedir.

K⁵, L⁸'in Ag₂O metal tuzu ile M:L oranı 1:1 alınarak gerçekleştirilen tepkimesinden sentezlendi. Kütle spektrumundaki (m/z): 594.33 [C₂₅H₃₇N₅AgBr] iyon piki kompleksin oluştuğunu göstermektedir. ¹H NMR spektrumundaki 0.86 ppm'deki triplet pik H15-H15'' protonlarına, 1.30-1.23 ppm'deki multipler pik H14-H14' protonlarına, 1.74-1.64 ppm'deki multipler pik H13-H13' protonlarına, 4.04 ppm'deki triplet pik H12-H12' protonlarına ait olup 1-bütimidazolün varlığını göstermektedir. Liganda Ag metalinin bağlandığını gösteren en önemli gösterge 10.24 ppm'deki singlet H9-H9' protonlarına ait pikin kaybolmasıdır. Aynı zamanda Ag metalinin bu gruptaki karbon atomuna bağlandığını göstermektedir.

K⁶, L⁹'un Ag₂O metal tuzu ile M:L oranı 1:1 alınarak gerçekleştirilen tepkimesinden sentezlendi. Kütle spektrumundaki (m/z): 512.05 [C₁₉H₂₅N₅AgBr] [M-Br] iyon piki kompleksin oluştuğunu göstermektedir. ¹H NMR spektrumu incelendiğinde liganda Ag metalinin bağlandığını gösteren en önemli gösterge 10.12 ppm'deki H9-H9' protonlarına ait singlet pikin kaybolmasıdır. Aynı şekilde Ag metalinin yapıya bu kısımdan koordine olduğu anlaşılmaktadır. 4.08 ppm'deki triplet pik H1-H1' protonlarına, 1.74 ppm'deki triplet pik H2-H2' protonlarına aittir. 3.08 ppm'deki singlet pik H3 protonlarına aittir. Kompleksteki benzen halkasına ait multipler pik dublet ve triplet pik grubu olarak ayrılmıştır. 7.07 ppm'deki dublet pik aromatik halkadaki iki protona, 6.87 ppm'deki triplet pik aromatik halkadaki diğer üç protona aittir. Elde edilen integrasyon değerleri kompleksteki protonlarla uyum içinde olup kompleksin oluştuğunu doğrulamaktadır.

K⁷, L¹⁰'un Ag₂O metal tuzu ile M:L oranı 1:1 alınarak gerçekleştirilen tepkimesinden sentezlendi. Kütle spektrumundaki (m/z): 564.13 [C₂₃H₂₉N₅AgBr] [M-Br] iyon piki kompleksin oluştuğunu göstermektedir. ¹H NMR spektrumunda 10.13 ppm'deki H9-H9'

protonlarına ait singlet pikinin kaybolmasından Ag metalinin liganda bağlandığı ve buradaki karbon atomuna koordine olduğu anlaşılmaktadır. 4.10 ppm'deki triplet pik H1-H1' protonlarına, 2.91 ppm'deki triplet pik H2-H2' protonlarına ait olup kimyasal kaymalarda meydana gelen değişiklik metalin liganda koordine olmasından kaynaklanmaktadır. Diğer pikler de yapı ile uyumlu olup kompleksin yapısını doğrulamaktadır.

K⁸, L¹²'nin Ag₂O metal tuzu ile M:L oranı 1:1 alınarak gerçekleştirilen tepkimesinden sentezlendi. Kütle spektrumundaki (m/z): 550.17 [C₂₅H₃₇N₅AgCl₂] iyon piki kompleksin oluştuğunu göstermektedir. ¹H NMR spektrumundaki 10.23 ppm'deki H9-H9' protonlarına ait olan singlet pikinin kaybolması Ag metalinin liganda koordine olduğunu ve NCHN karbonundan koordine olduğunu göstermektedir. Kompleksteki diğer pikler de integrasyon değerleri yapı ile uyumlu olup kompleksin yapısını doğrulamaktadır.

K⁹, L¹³'ün Ag₂O metal tuzu ile M:L oranı 1:1 alınarak yapılan tepkimesinden sentezlendi. Kütle spektrumundaki (m/z): 468.10 [C₁₉H₂₅N₅AgCl₂] [M-Cl] iyon piki kompleksin oluştuğunu göstermektedir. ¹H NMR spektrumundaki 10.35 ppm'deki H9-H9' protonlarına ait olan singlet pikinin kaybolması liganda Ag metalinin bağlandığını göstermektedir. Spektrumdaki yapıya ait diğer pik grupları yapı ile uyum içinde ve kompleksin yapısını doğrulamaktadır.

KAYNAKLAR

- Abiraj K, Gowda D C** (2004) Magnesium-Catalyzed Proficient Reduction of Oximes to Amimes Using Ammonium Formate, *Synth. Commun.*, (4): 599-605.
- Aghapour K, Mohsenzadeh F and Darabi H R** (2005) Efficient and Practical Procedures for the Synthesis of Bis-benzimidazoles in Dry Media Under Various Reaction Conditions, *B. Chemical Sciences*, 60 (8): 901-903.
- Albrecht J R, Miecznikowski K, Samuel A, Faller J W and Crabtree M** (2002) Chelated Iridium(III) bis-carbene complexes as air stable catalysts for transfer hydrogenation, *Organometallics*, 21: 3596-3604.
- Baitalik S, Florke U and Nag K** (1999) Mononuclear and Binuclear Ruthenium(II) Complexes Containing 2,2'-Bipyridine or 1,10-Phenanthroline and Pyrazole-3,5-Bis(benzimidazole). Synthesis, Isomerism, Spectroscopy, and Proton-Coupled Redox Activity, *Inorg. Chem.*, 38: 3296-3308.
- Bekaroğlu Ö ve Can S** (1988) Synthesis and Characterization of a Crown-Ether Substituted Salicylal dimine Schiff Base Ligands and Its Complexes with Cobalt(II), Copper(II), Nickel(II) and Uranyl(IV), *J. Chem. Soc. Dalton Trans*, 2831.
- Berkheiser V E and Mortland M M** (1977) Hectorite Complexes with Cu(II) and Fe(II)-1,10-phenanthroline Chelates, *Clays and Clay Mineral*, (25): 105-112.
- Bertrand G** (2002) Carbene Chemistry. Marcel Dekker, New York.
- Bierlein T K and Ungafelter E C** (1951) The Crystal Structure of Acetoxime, *Acta. Cryst.*, (4): 450.
- Blackman A** (1993) *Advanced Heterocyclic Chemistry*, Elsevier, (58): 123-124.
- Bonnett R** (1963) The Chemistry of the Vitamin B₁₂ Group, *Chem. Rev.*, (63): 573.
- Bourissou D, Guerret O, Gabbai F and Bertrand G** (2000) 'Stable Carbenes', *Chem. Rev.*, (100): 39-91.
- Caferoğlu M** (2002) Makrosiklik Grup Taşıyan Yeni Fenantrolin Türevlerinin Sentezi ve Kompleks Formasyonlarının İncelenmesi, Yüksek Lisans Tezi, Karadeniz Teknik Üniversitesi, Trabzon.
- Calderazzo F, Pampaloni G and Passarelli V** (2002) 1,10-phenanthroline-5,6-dione as a building block for the synthesis of homo- and heterometallic complexes, *Inorg. Chim. Acta.*, 330: 136-142.

KAYNAKLAR (devam ediyor)

- Calucci, Pampaloni G, Pinzio C and Prescimone A** (2002) Transition metal derivatives of 1,10-phenanthroline-5,6-dion: Controlled growth of coordination polynuclear derivatives, *Inorg. Chim. Acta.*, 330: 136-142.
- Celik H, Ludvik J and Zumana O** (2006) Less common patterns of reduction of some oximes, *Electrochim. Acta*, 52: 1990-2000.
- Chakravorty A** (1974) Structure Chemistry of Transition Metal Complexes of Oximes, *Coor. Chem. Rev.*, 13: 1-46.
- Chandler K, Deady L W and Reiss J A** (1981) *Heterocyclic Chemistry*, 18:599-601.
- Chao H, Li R H, Jiang C W, Li H, Ji L N and Li X Y** (2001) Mono-, di-, and tetra-nuclear ruthenium(II) complexes containing 2,2'-p-phenylenebis(imidazo[4,5-f]phenanthroline): synthesis, characterization and third-order non-linear optical properties, *J. Chem. Soc., Dalton Trans.*, 1920-1926.
- Chatterjee S and Wolski J** (1966) Heterocyclic Systems. I. Synthesis of Selected Bis(Benzimidazolyl)ethanes, *J. Indian Chem. Soc.*, 43(10): 660-662.
- Chen W, Turro C, Friedman L, Barton J K and Turro N J** (1997) Resonance Raman Investigation of Ru(phen)₂(dppz)²⁺ and Related Complexes in Water and in the Presence of DNA, *J. Phys. Chem. B.*, 101: 6995-7000.
- Choi D, Kim S, Kim S K, Lincoln P, Tuite L and Norden B** (1997) Binding Mode of [Ruthenium(II) (1,10-phenanthroline)₂L]²⁺ with Poly(dT*dA-dT) Triplex. Ligand Size Effect on Third-Standard Stabilization, *Biochemistry*, 36: 214-223.
- Cunningham C T and Moore J J** (1999) Phenylethynyl Substituent Effects on the Photophysics and Electrochemistry of [Cu(dpp)₂]⁺ (dpp=2,9-Diphenyl-1,10-phenanthroline), *Inorg. Chem.*, 38: 5246-5249.
- Cunnigham K L and McMillin D R** (1998) Reductive Quenching of Photoexcited Cu(dipp)²⁺ and Cu(tptap)²⁺ by Ferrocenes, *Inorg. Chem.*, 37: 4114-4119.
- Cotton F A and Wilkinson G** (1988) *Advanced Inorganic Chemistry*, John Wiley&Sons, New York 35-83.
- Çakır B, Büyükbingöl E, Uçucu Ü, Abbasoğlu U ve Noyanalpan N** (1988) Benzimidazole Derivatives: Bis-Benzimidazoles and Their Antifungal Activities, *Gazi Üniversitesi Eczacılık Fakültesi Dergisi*, 5(1): 71-77.
- Çolak T A** (1999) Schiff Bazı Sentezinde Template Etki, Master Tezi, *KSÜ, Maraş*.
- De Farias R F and Airoidi C** (2003) Some structural feature MoO₃-1,10-Phenanthroline intercalation compounds, *Journal of Physics and Chemistry of Solida*, 64:2199.

KAYNAKLAR (devam ediyor)

- Diaz R, Reyes O, Francois A, Leiva A M and Loeb B** (2001) Synthesis of a New Polypyridinic Highly Conjugated Ligand With Electron- Acceptor Properties, *Tetrahedron Lett.*, 42: 6463-6467.
- Dudd L M, Venardou E, Garcia-Verdugo E, Licence P, Blake A J, Wilson C and Poliakoff M** (2003) Synthesis of Benzimidazoles in High-Temperature Water, *Green Chem.*, 5: 187-192.
- Elmalı F T, Ataş R ve Demirhan N** (2007) Aminoliz Reaksiyonu ile 5-amin-1,10-fenantrolinden Yeni Bir Aminofosfazen Sentezi ve Karakterizasyonu, *Mühendislik ve Fen Bilimler Dergisi*, 25: 27-31.
- Enders D and Balensiefer T** (2004) ‘Nucleophilic Carbenes in Asymmetric Organocatalysis’ *Acc. Chem. Res.*, 37: 534-541.
- Gallagher J, Zelenko O, Walts A D and Sigman D S** (1998) Protease Activity of 1,10-Phenanthroline-Copper(I), *Biochemistry*, 37: 2096-2104.
- Gao F, Chao H, Zhou F, Peng B and Ji L N** (2007) Ph responsive ‘off-on-pff’ luminescent switch of a novel ruthenium(II) complex $[\text{Ru}(\text{bpy})_2(\text{pipipH}_2)]^{2+}$, *Inorg. Chem. Commun.*, 10:170-173.
- Gök Y** (1981) Yeni α -dioksim sentezleri, Geometrik izomerleri ve Bazı Metallerle Kompleks Formasyonlarının İncelenmesi, Doktor Tezi, *Karadeniz Teknik Üniversitesi*, Trabzon.
- Griffith J S and Orgel L E** (1957) Ligand-Field Teory, *Quart. REVS.*, 11: 381-389.
- Gridnev I M and Mihaltseva** (1994) Synthesis of 1-alkylimidazoles, *Synth. Commun.*, 24: 1547-1555.
- Herrmann W A, Goossen L J and Spiegler M** (1997) Functionalized imidazoline-2-ylidene complexes of rhodium and palladium, *J. Organomet. Chem.*, 547: 357-366.
- Hermann W A** (2002) Steric effects of phosphorus ligands in organometallic chemistry and homogeneous catalysis, *Chem. Rev.*, 77: 313.
- Hermann W A, Köcher C, Gooben L J and Artus G R J** (2002) Heterocyclic carbenes: A high-yielding synthesis of novel, functionalized N-heterocyclic carbenes in liquid ammonia, *Chem. Eur. J.*, 2:1627.
- Hoffman K** (1953) Imidazole and Its Derivatives, Part I Heterocyclic Compounds, *Interscience Pub.*, New York, 247-379.
- Huheey E J** (1972) Inorganic Chemistry, Principles of Structure and Reactivity, *Harper and Row*, New York.

KAYNAKLAR (devam ediyor)

- Kahr K and Berker C** (1960) *Ber.*, 93: 132.
- Keypour H, Li F, Lin H and Lin H** (2007) Synthesis, characterization and biological activity of complexes of lanthanum(III) with 2-(1'-phenyl-2'-carboxyl-3'-aza-n-butyl)-1,10-phenanthroline and 2-(1'-p-phenol-2'-carboxyl-3'-aza-n-butyl)-1,10-phenanthroline, *Bioorg. Med. Chem.*, 15: 533-540.
- Koçak M ve Bekaroğlu Ö** (1985) The Synthesis and Complex Formation of N-(2-methylpyridyl)aminoglyoxime, *Synth. React. Inorg. Met. Org. Chem.*, 15: 479.
- Lappert M F** (1988) The coordination chemistry of electron-rich alkenes (enetetramines), *J. Org. Chem.*, 358: 185.
- Lay P A** (1984) Does coordination activate heterocycles toward nucleophilic attack. The importance of π - π interactions between metal ion and ligand, *Inorg. Chem.*, 23: 4775-4777.
- Lehn J M** (1988) Of particular interest are the Nobel lectures of the two currently activate researchers. See 'Supramolecular Chemistry-Scope and Perspectives: Molecules, Supramolecules, and Molecular Devices, *Angew. Chem. Int. Ed.*, 27: 89-112.
- Lehn J M** (1995) *Supramolecular Chemistry Concepts and Perspectives*, VCH, New York.
- Meijler M M, Zelenko O and Sigman S** (1997) Chemical Mechanism of DNA Scission by (1,10-Phenanthroline)copper. Carbonyl Oxygen of 5-Methylenefurane Is Derived from Water, *J. Am. Chem. Soc.*, 119: 1135-1136.
- Miller M T, Gantzel P K and Karpishin T B** (1998) Structures of the Copper(I) and Copper(II) Complexes of 2,9-Diphenyl-1,10-phenanthroline: Implications for Excited-State Structural Distortion, *Inorg. Chem.*, 37: 2285-2290.
- Miller M T and Karpishin T B** (1999) Phenylethynyl Substituent Effects on the Photophysics and Electrochemistry of [Cu(dpp)₂]⁺ (dpp=2,9-Diphenyl-1,10-phenanthroline), *Inorg. Chem.*, 38: 5246-5249.
- Mobinikhaledi A, Forughifar N and Amrollahi M** (2005) Microwave-assisted Synthesis of Some Benzimidazole Derivatives: A Case for a Comparative Study, *Asian J. Chem.*, 17(2): 1301-1303.
- Montalban G A, Sakellariu E G, Riguet E, McCubbin Q J, Barrett A G and Hoffman B M** (2001) Phenanthroline-appended porphyrazines: synthesis and conversion into solitaire Ru(II) complexes, *Inorg. Chim. Acta.*, 317: 143-148.
- Mudasir and Inoue H** (1999) Iron(II) and nickel(II) mixed-ligand complexes containing 1,10-phenanthroline, *Trans. Met. Chem.*, 24: 210-216.

KAYNAKLAR (devam ediyor)

- Nagababu P and Satyanarayana S** (2007) DNA binding and cleavage properties of certain ethylenediamine cobalt(III) complexes of modified 1,10-phenanthrolines, *Polyhedron*, 26(8): 1686-1692.
- Nair V, Bindu S and Sreekumar V** (2004) *Angew. Chem. Int. Ed.*, 43: 5130-5135.
- Natalie Nair V, Bindu S and Sreekumar V** (2005) 'n-Heterocyclic Carbenes: Reagents, Not Just Ligands', *Angew. Chem. Int. Ed.*, 43: 5130-5135.
- Nergiz S** (2001) Geçiş Metallerinin Tayininde Yeni Spektroskopik Metotlar, Yüksek Lisans Tezi, Muğla Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü, Kimya Anabilim Dalı, Muğla, 42.
- Niu S Y, Zhang S S, Wang L and Li X M** (2006) Hybridization biosensor using di(1,10-phenanthroline) (imidazo[f]1,10-phenanthroline)cobalt(II) as electrochemical indicator for detection of human immunodeficiency virus DNA, *Electroanal. Chem.*, 597: 111-118.
- Okamura R, Fujihara T, Wada T and Tanaka K** (2006) Comparison of Basicity of the Diimine and Quinoid Group of the 1,10-Phenanthroline-5,6-dione Ligated on Pt(II), *Bull. Chem. Soc. Jpn.*, 79(1): 106-112.
- Papavassiliou A G** (1995) Chemical Nucleases as Probes for studying DNA-Protein Interactions, *Biochem.*, 305: 345-357.
- Prasad R, Kumar A and Kumar R** (2006) New bipyridyl/phenanthroline ruthenium(II) and ruthenium(III) complexes possessing acetate appended thioether. Evidence for oxidative linkage isomerization, *J. Mol. Struct.*, 786:68-75.
- Preston P N** (1974) Synthesis, reactions, and spectroscopic properties of benzimidazoles, *Chem. Rev.*, 74(3): 279-314.
- Rupesh K R, Deepalatha S, Krishnaveni M, Venkatesan R and Jayachandran S** (2006) Synthesis characterization and in vitro biological activity studies of Cu-M (M=Cu²⁺, Co²⁺, Ni²⁺, Mn²⁺, Zn²⁺) bimetallic complexes, *Eur. J. Med. Chem.*, 41: 1494-1503.
- Saravani H, H, Rezvani A R, Mansouri G, Rad A R S, Khavasi H R and Hadadzadeh H** (2007) Crystal Structure, magnetic and electrochemical properties of five-coordinate copper(II) complexes with 1,10-phenanthroline-5,6-dione, *Inorg. Chim. Acta.*, 360: 2829-2834.
- Shavaleev N M, Adams H and Weinstein J A** (2007) Platinum(II) imidazo[4,5-f]-1,10-phenanthroline chloride and thiolate complexes: Synthesis and crystals structures, *Inorgan. Chim. Acta.*, 360: 700-704.
- Shriner R L and Upson R W** (1941) Bis-Benzimidazoles from Dibasic Acids, *J. Am. Chem. Soc.*, 63: 2277-2278.

KAYNAKLAR (devam ediyor)

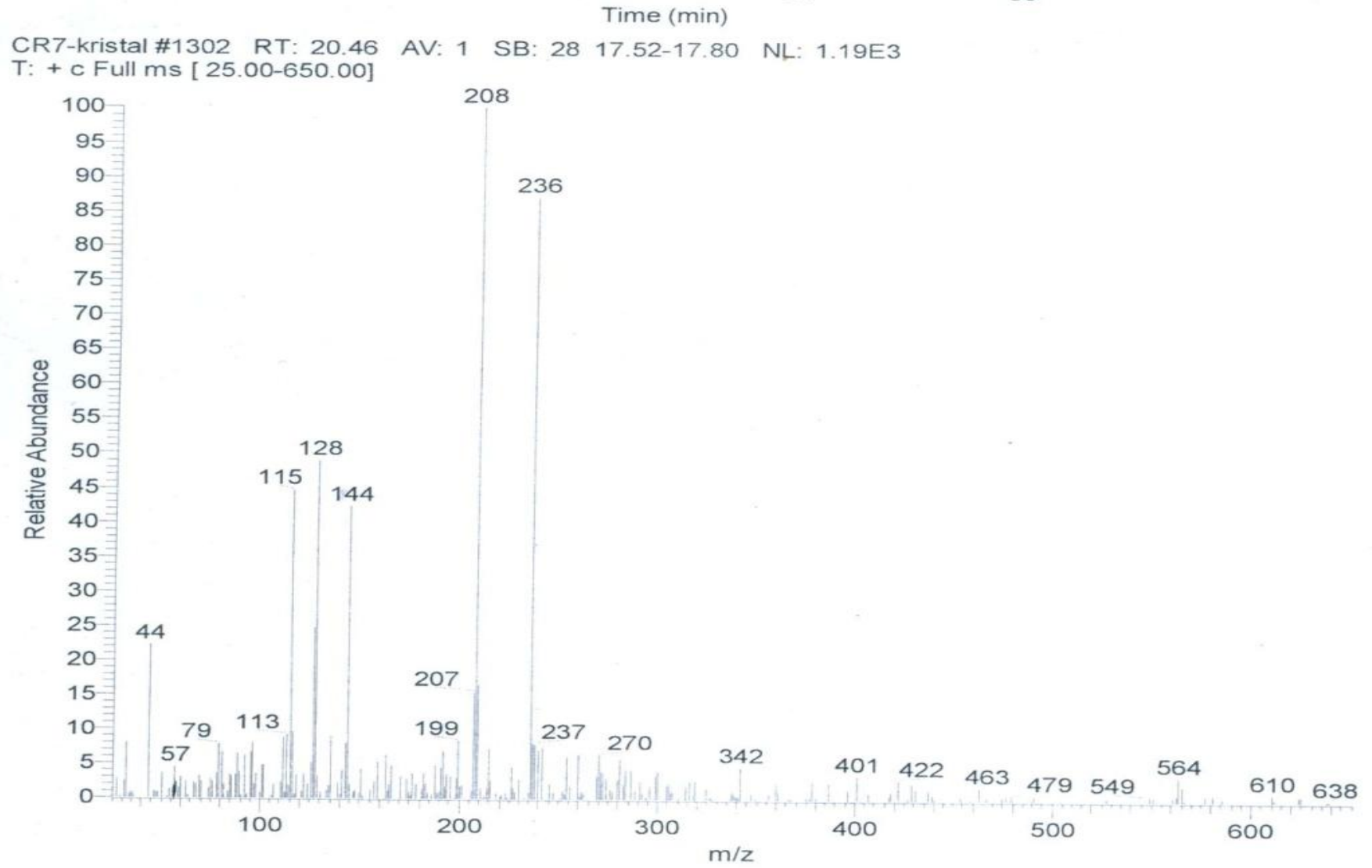
- Skell P S and Woodworth R C** (1956) Structure of carbene, CH₂, *J. Am. Chem. Soc.*, 78: 4496-4497.
- Smith A S** (1966) Cobaltdioxime(II) Communication on Complex Compounds, Benjamin, New York, 29-68.
- Spessard G O and Miessler G L** (1997) *Organometallics Chemistry*, Prentice Hall, New Jersey, 48-137.
- Suzuki T, Shiotsuki M, Wada K, Kondo T and Mitsudo T** (1999) Syntheses and Structures of Novel Zerovalent 2,2'-Bipyridyl or 1,10-Phenanthroline Ruthenium Complexes, *Organometallics*, 18: 3671-3678.
- Taşbaş M** (2001) Yeni vic-Dioksimlerin Sentezi ve Bunların Geçiş Metal Komplekslerinin İncelenmesi, Yüksek Lisans Tezi, Muğla Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü, Kimya Anabilim Dalı, Muğla, 60 s.
- Tolman C A** (1977) Steric effects of phosphorus ligands in organometallic chemistry and homogeneous catalysis, *Chem. Rev.*, 77: 313.
- Touster O** (1953) The Nitrosation of Aliphatic Carbon Atoms, *Organic Reactions*, 7: 329.
- URL-1** (2007) <http://www.chemicaland21.com/specialtychem/Phenanthroline>. 21 Haziran 2007.
- URL-2** (2007) <http://en.wikipedia.org/wiki/Phenanthroline>. 21 Haziran 2007.
- Vyas P C, Oza C K and Goyal A K** (1980) Simple Synthesis of 2,2'-bis-benzimidazoles, *Chemistry&Industry* (London, United Kingdom), 7: 287-288.
- Yang J, Sun W, Jiang H and Shen Z** (2005) Synthesis and properties of two novel poly(schiff base) and their rare-earth complexes, *Polymer*, 46: 10478-10483.
- Wang H M J and Lin I J V** (1998) Facile synthesis of silver(I)-carbene complexes. Useful carbene transfer agents, *Organometallics*, 17: 972.
- Wanzlick H W and Schönherr J** (1968) Direct synthesis of a mercury salt-carbene complex, *Angew. Chem. Int. Ed.*, 7: 141.
- Wolfgang A H, Lukas J G and Spiegler M** (1997) Functionalized imidazoline-2-ylidene complexes of rhodium and palladium, *J. Organomet. Chem.*, 357-366
- Wu J Z, Ye B H, Wang L, Ji L N, Zhou J Y, Li R H and Zhou Z Y** (1997) Bis(2,2'-bipyridine)ruthenium(II) complexes with imidazo[4,5-f][1,10]phenanthroline, *J. Chem. Soc., Dalton Trans.*, 1: 1395-1401.
- Zhang C, Huang H, He A and Zhang** (2007) Synthesis and photophysical processes of a novel 1,10-phenanthroline-containing p-conjugated chromophores and Zn(II) chelated complex, *Spectrochim. Acta., Part A.*, 66: 1204-1207.

KAYNAKLAR (devam ediyor)

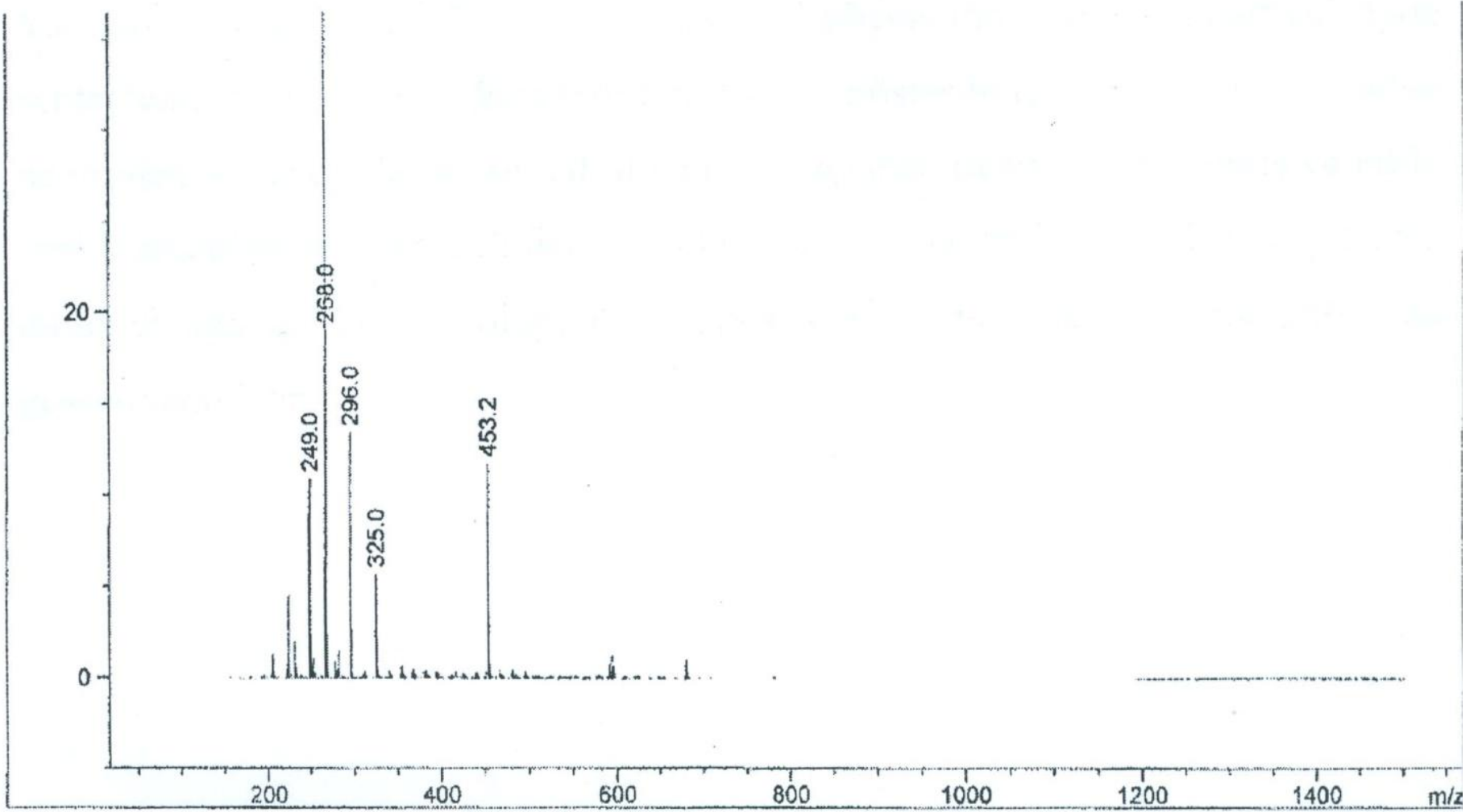
- Zhao G, Sun H, Lin H, Zhu S, Chen X and Y** (1998) Palladium(II) complexes with N,N'-Dialkyl-1,10-phenanthroline-2,9-dimethanamine: synthesis, characterization and acytotoxic activity, *J. Inorg. Biochem.*, 72: 173-177.
- Zhao G, Li F, Lin H and Lin H** (2007) Synthesis, characterization and biological activity of complexes of lanthanum(III) with 2-(1'-phenyl-2'-carboxyl-3'-aza-n-butyl)-1,10-phenanthroline and 2-(1'-p-phenol-2'-carboxyl-3'-aza-n-butyl)-1,10-phenanthroline, *Bioorg. Med. Chem.*, 15: 533-540.
- Zhong C, Huang H, He A and Zhang H** (2008) Synthesis and luminescent properties of novel polymeric metal complexes with bis(1,10-phenanthroline) group, *Dyes and Pigments*, 77: 578: 583.
- Zhu B Z** (2001) The Lethal Interaction and Formation of A Lipophilic Ternary Complex between 2,4,5-Trichlorophenol and the Cu(II)-Bis(1,10-phenanthroline) Complex, *Chem. Res. Toxicol.*, 14: 222-227.

EK AÇIKLAMALAR A

SENTEZLENEN BİLEŞİKLERİN KÜTLE SPEKTRUMLARI

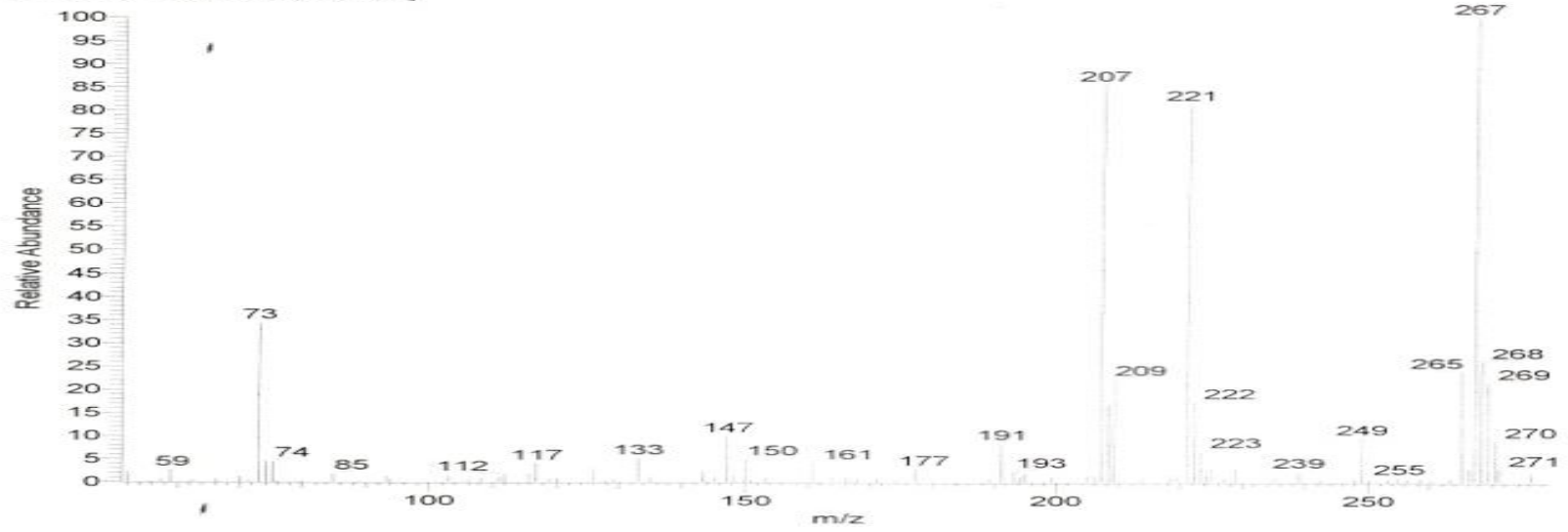


Şekil A.1 (L^1) kütle spektrumu.

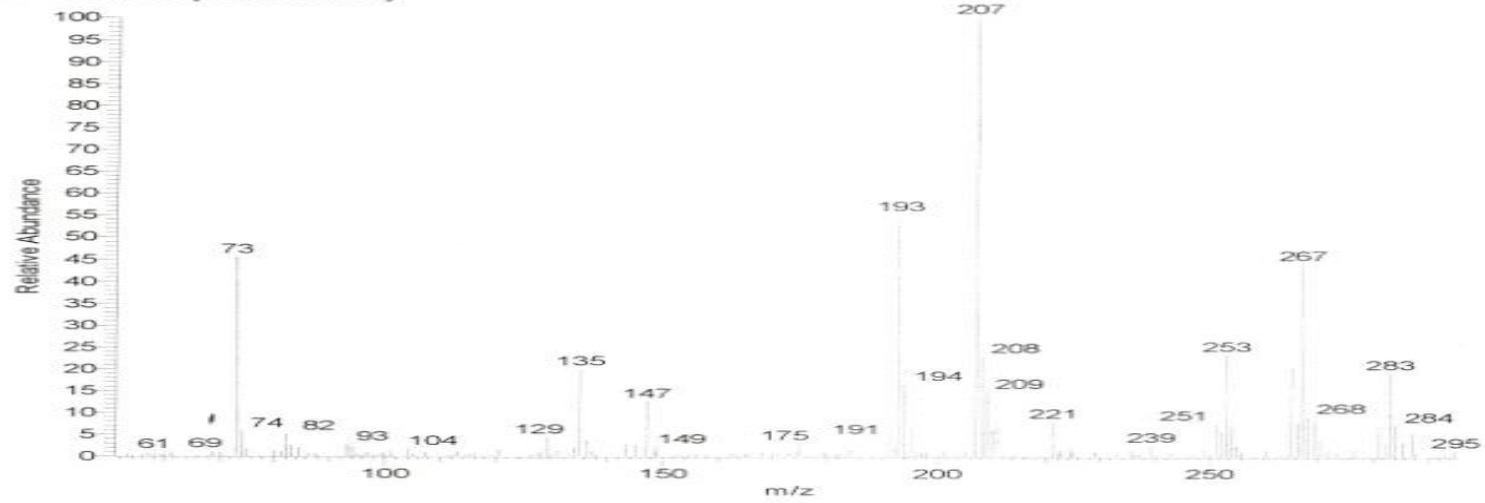


Şekil A.2 (L²) kütle spektrumu.

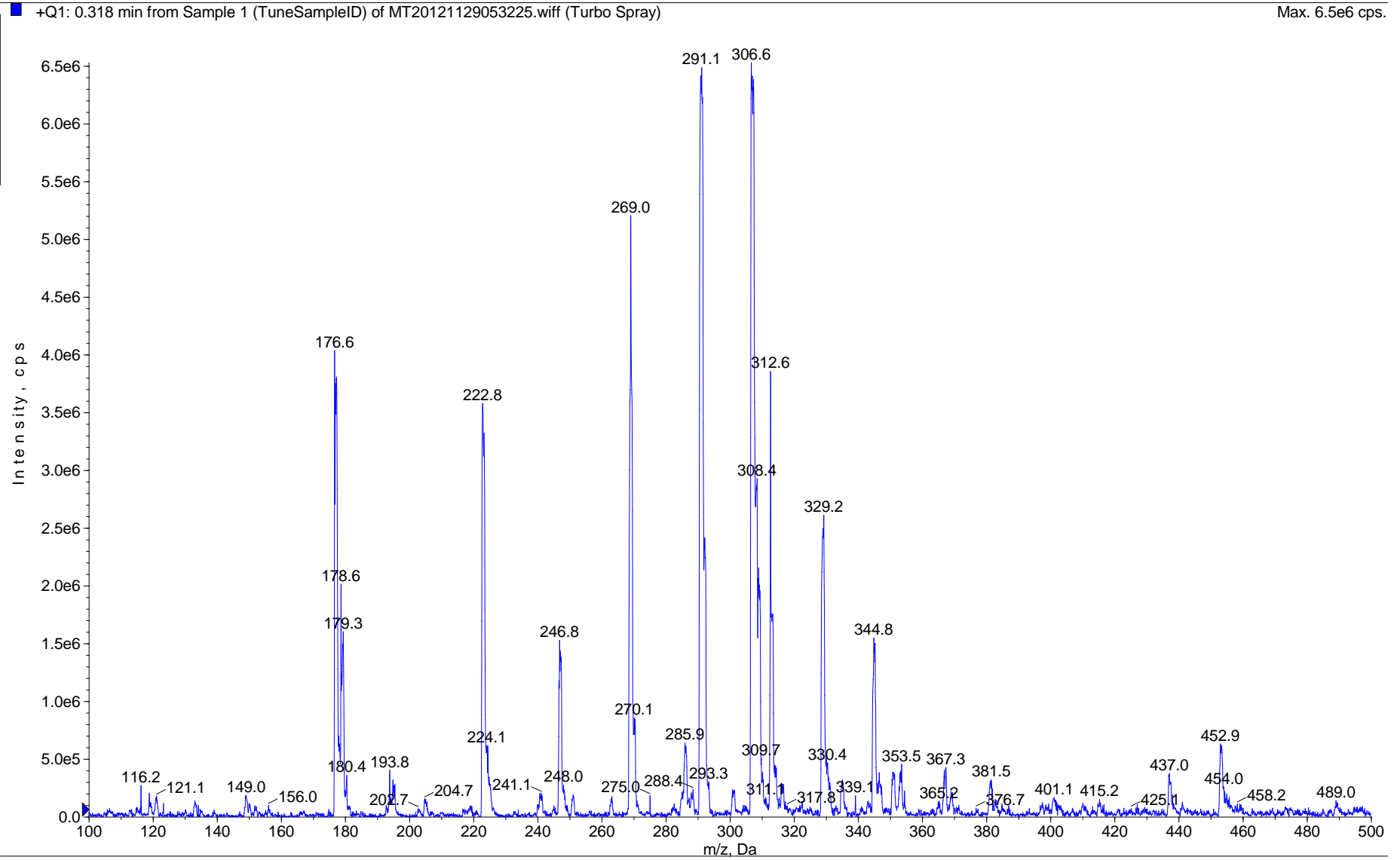
CR3-1 #2735 RT: 29.29 AV: 1 SB: 33 17.52-17.80 NL: 9.91E4
T: + c Full ms [50.00-650.00]



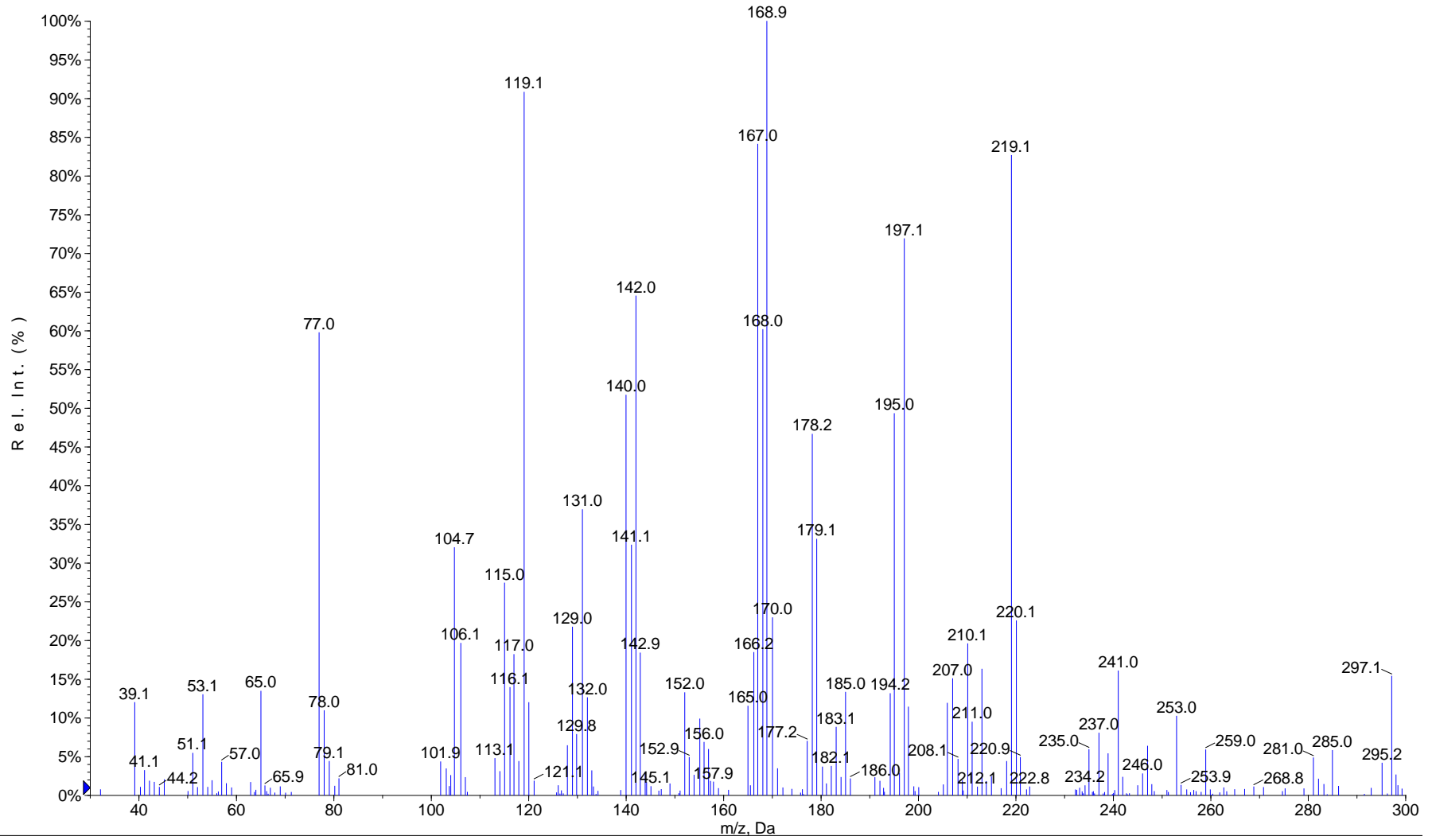
CR3-1 #4654 RT: 46.66 AV: 1 SB: 33 17.52-17.80 NL: 1.33E6
T: + c Full ms [50.00-650.00]



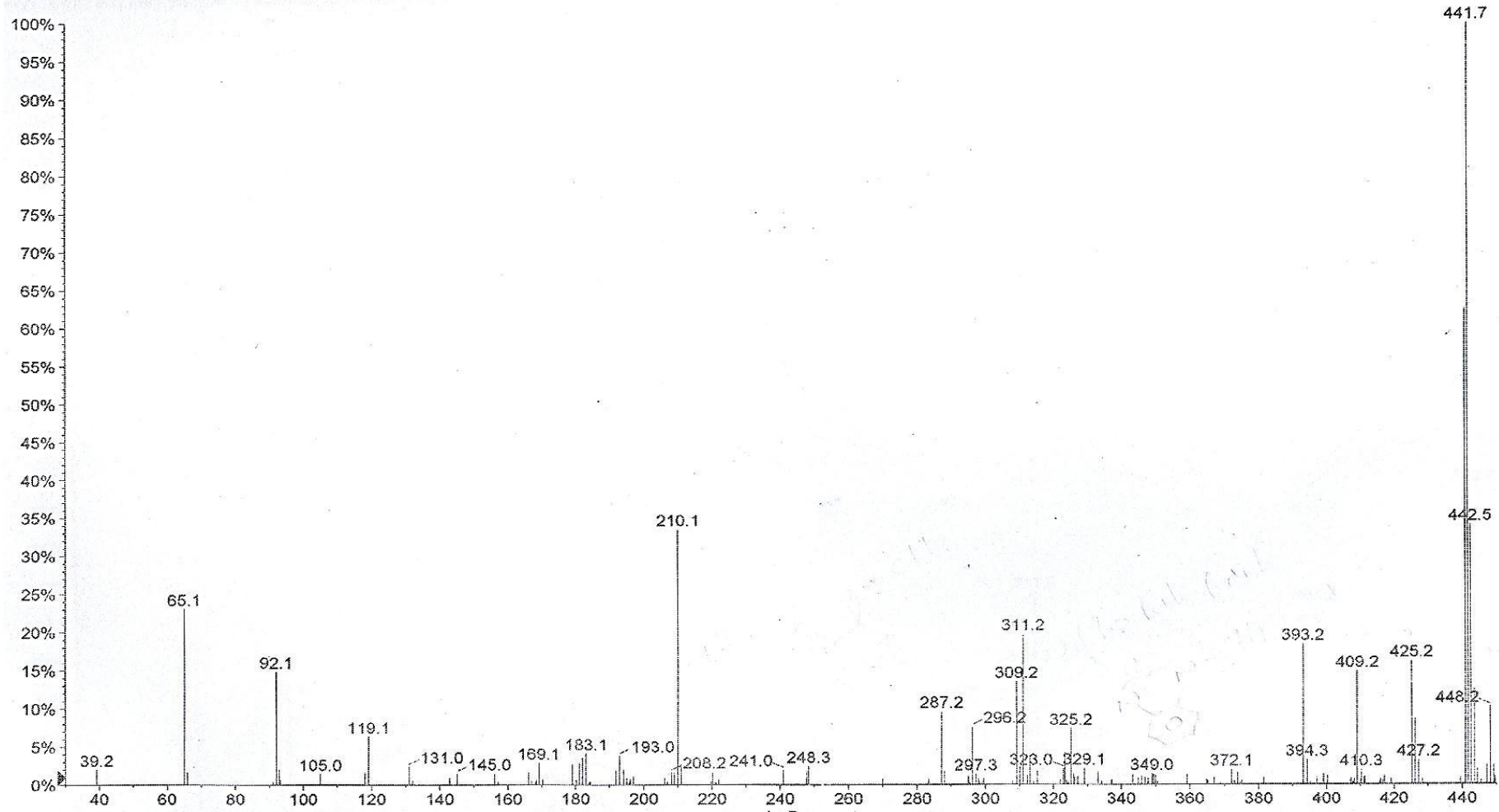
Şekil A.3 (L^3) kütle spektrumu.



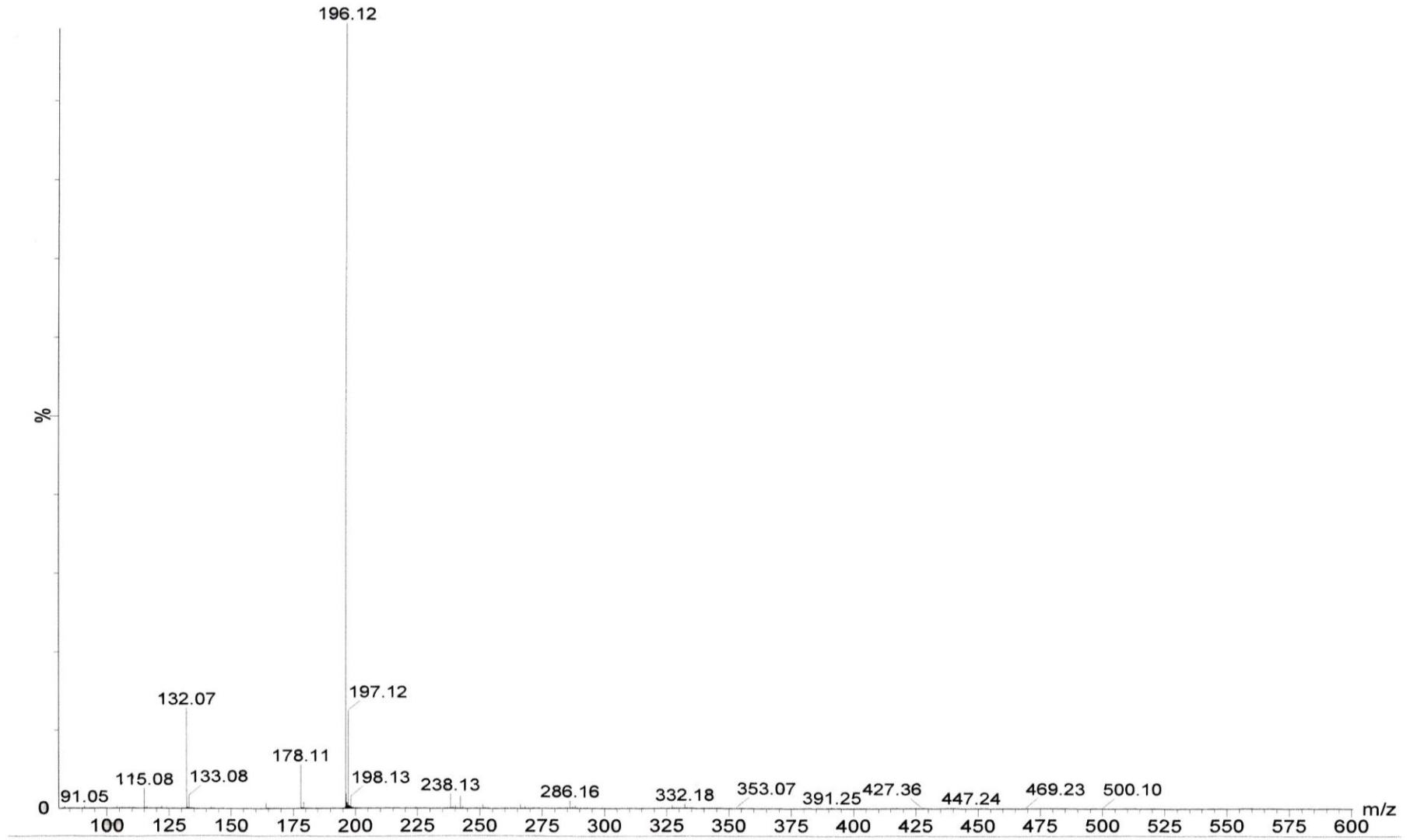
Şekil A.4 (L³) kütle spektrumu.



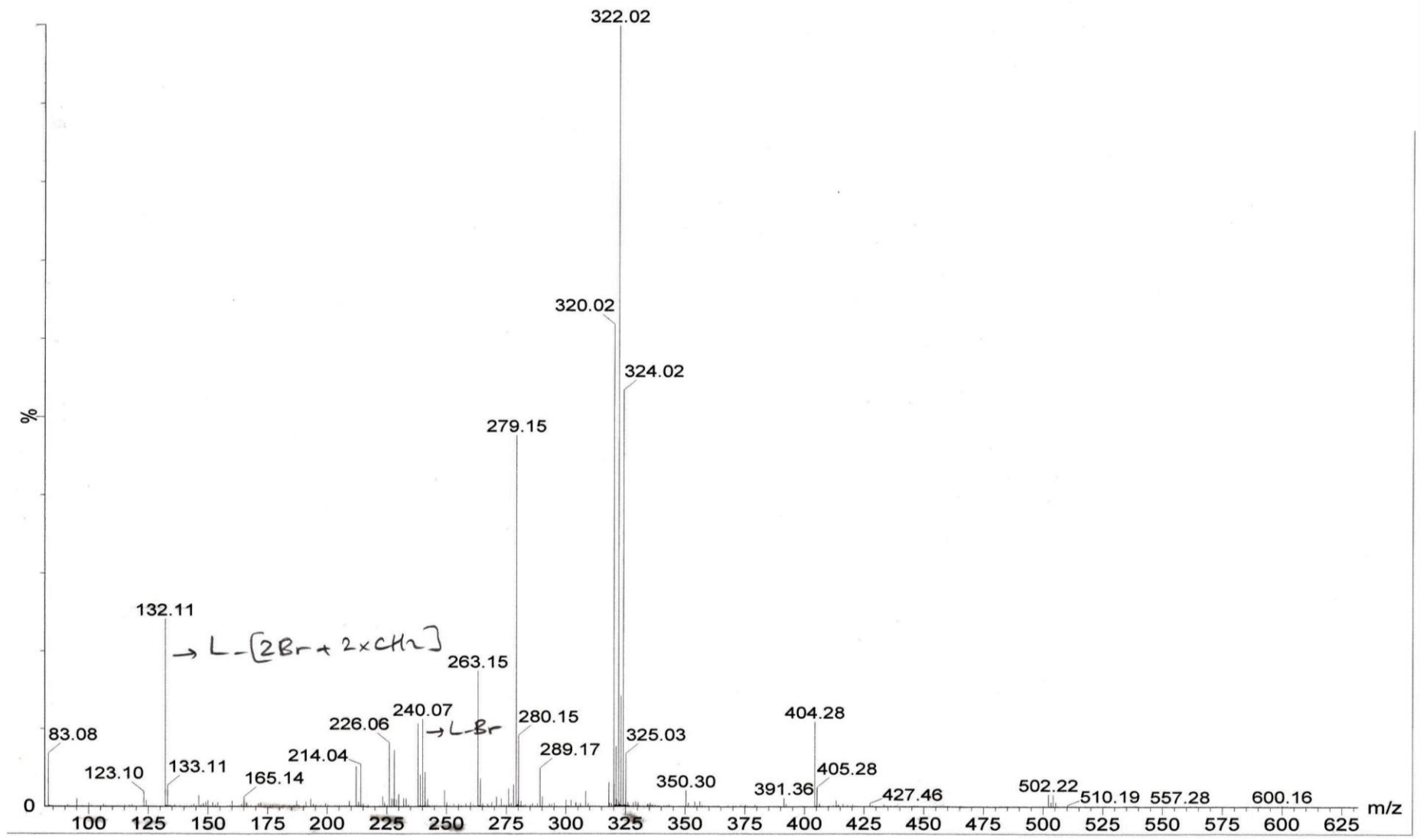
Şekil A.5 (L^4) kütle spektrumu.



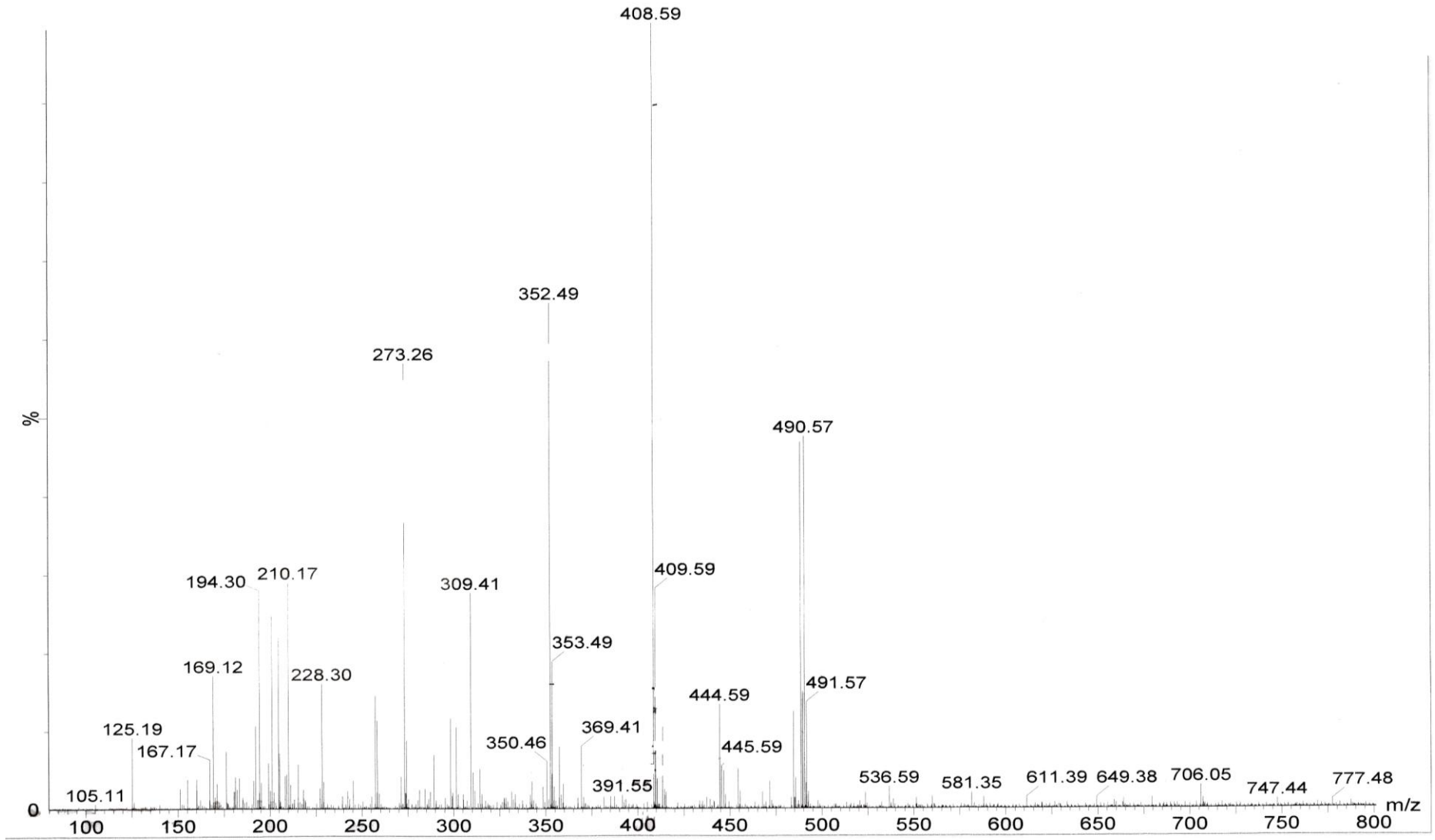
Şekil A.6 (L⁵) kütle spektrumu.



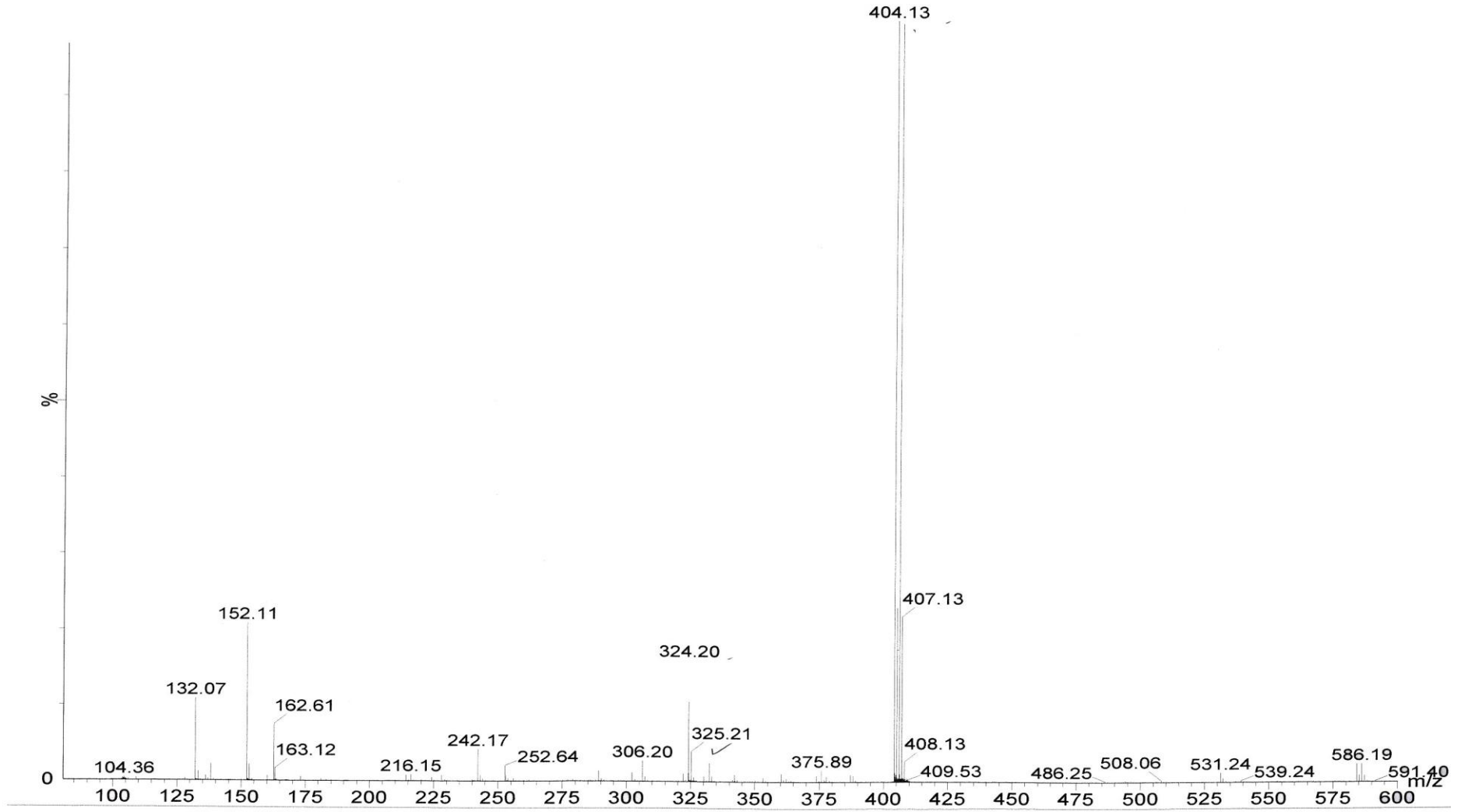
Şekil A.7 (L⁶) kütle spektrumu.



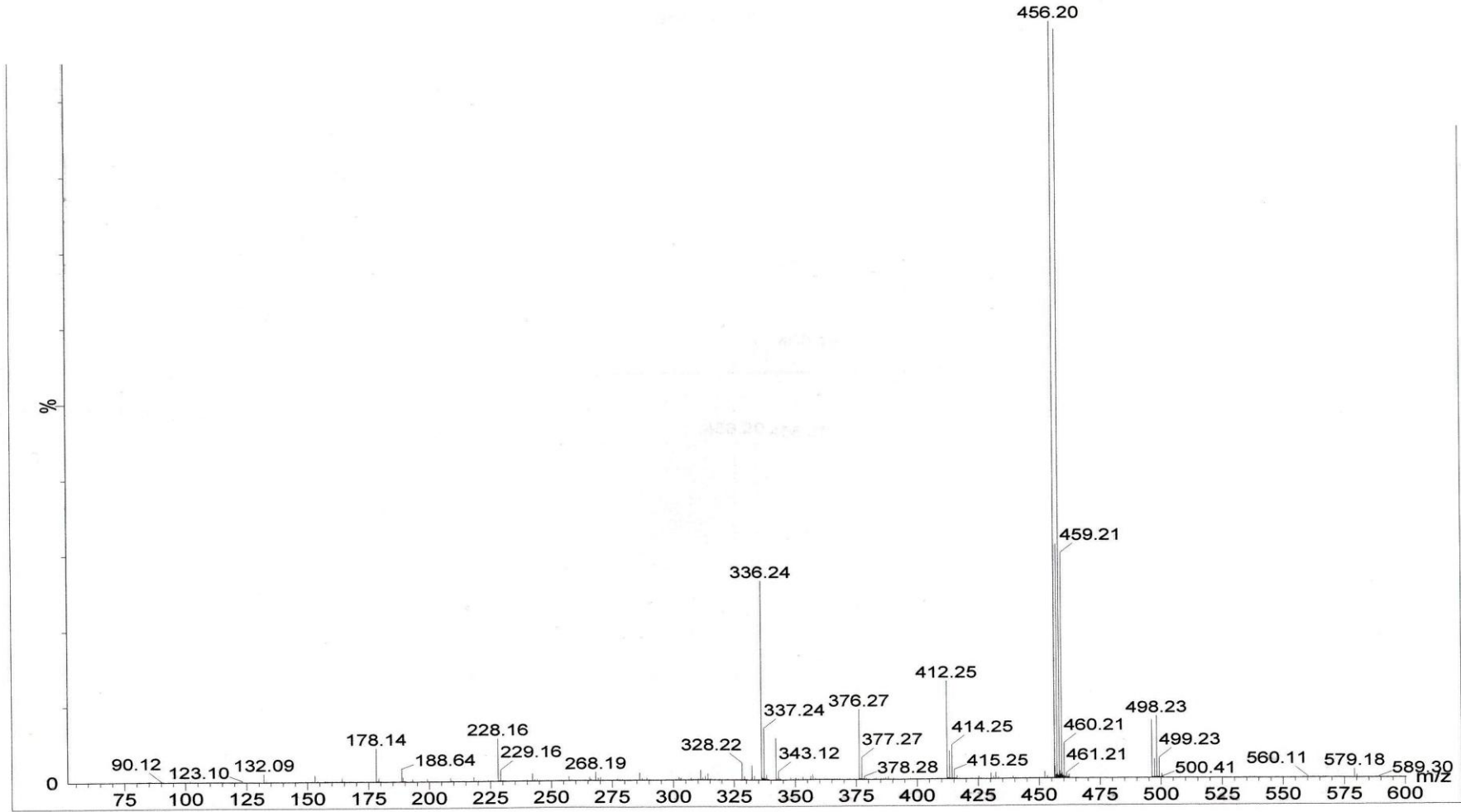
Şekil A.8 (L⁷) kütle spektrumu.



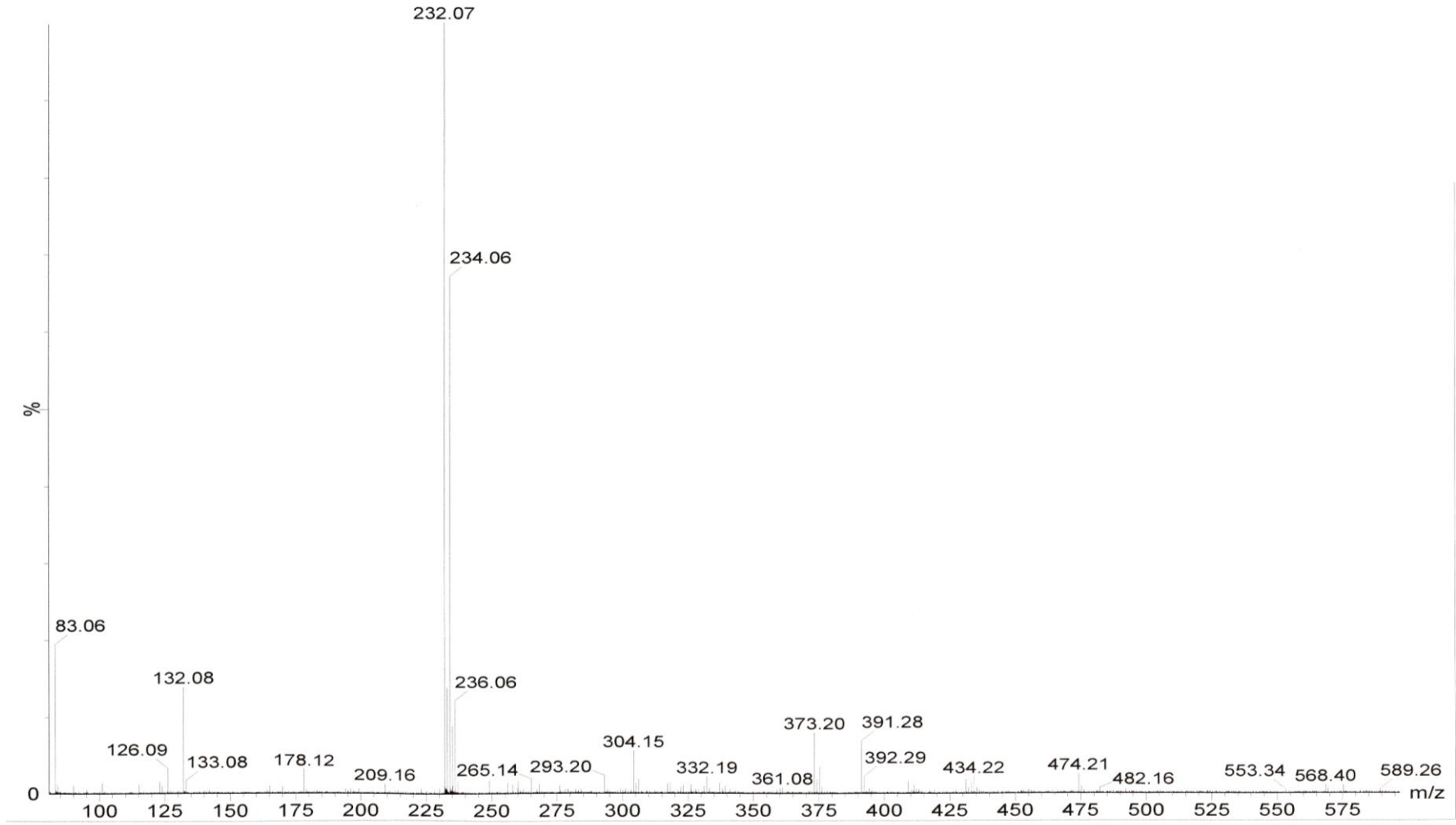
Şekil A.9 (L⁸) kütle spektrumu.



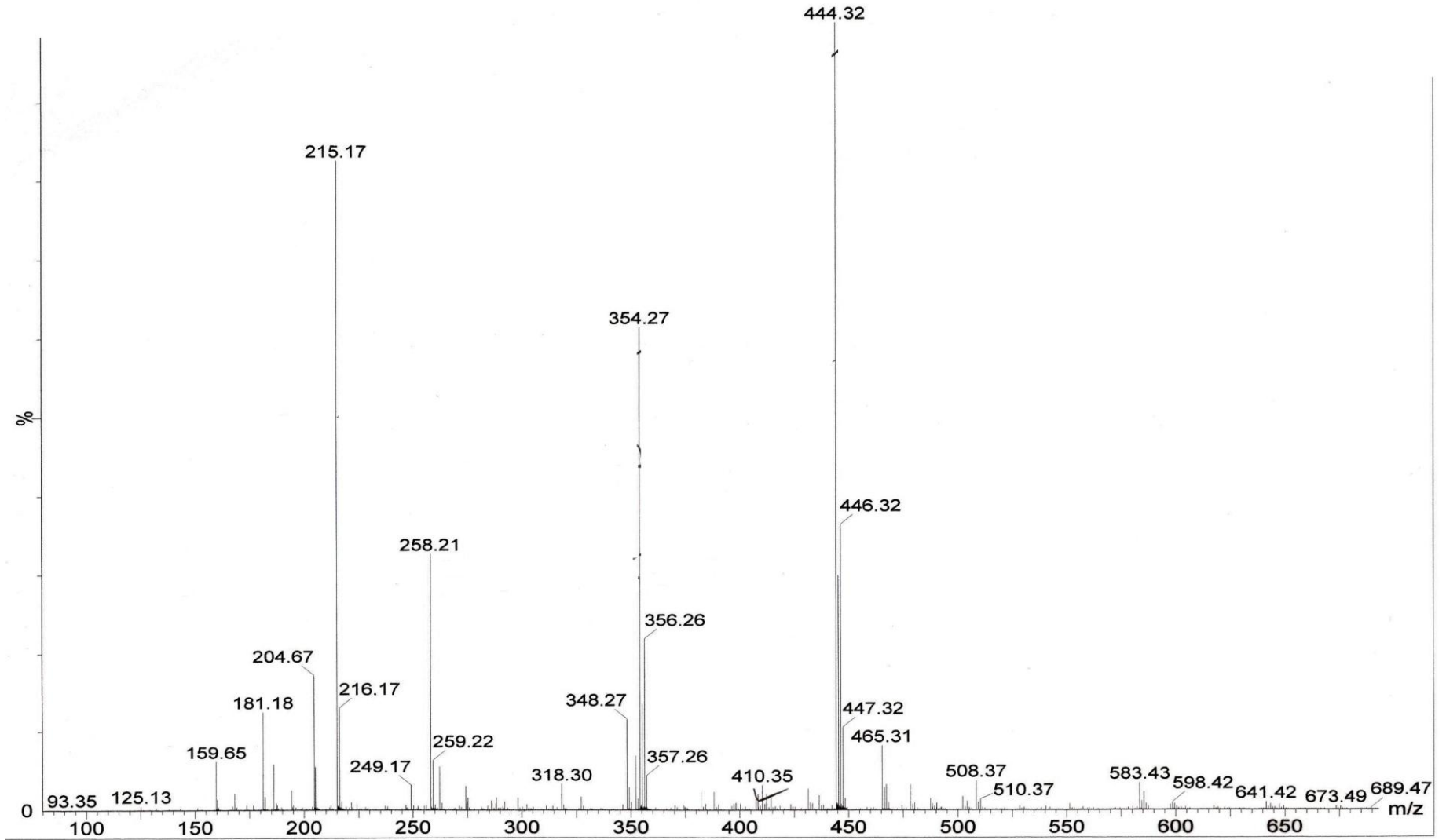
Şekil A.10 (L⁹) kütle spektrumu.



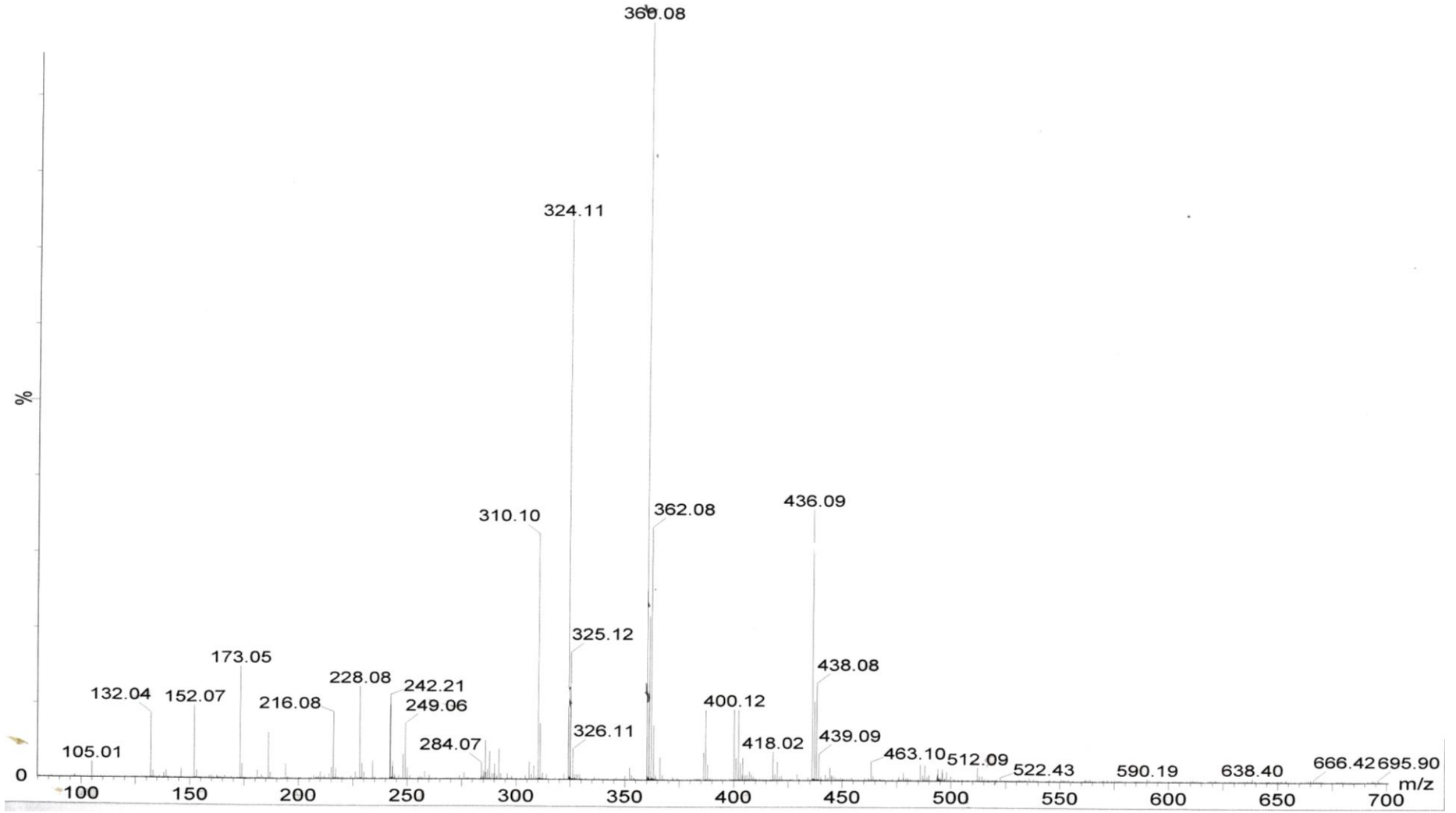
Şekil A.11 (L¹⁰) kütle spektrumu.



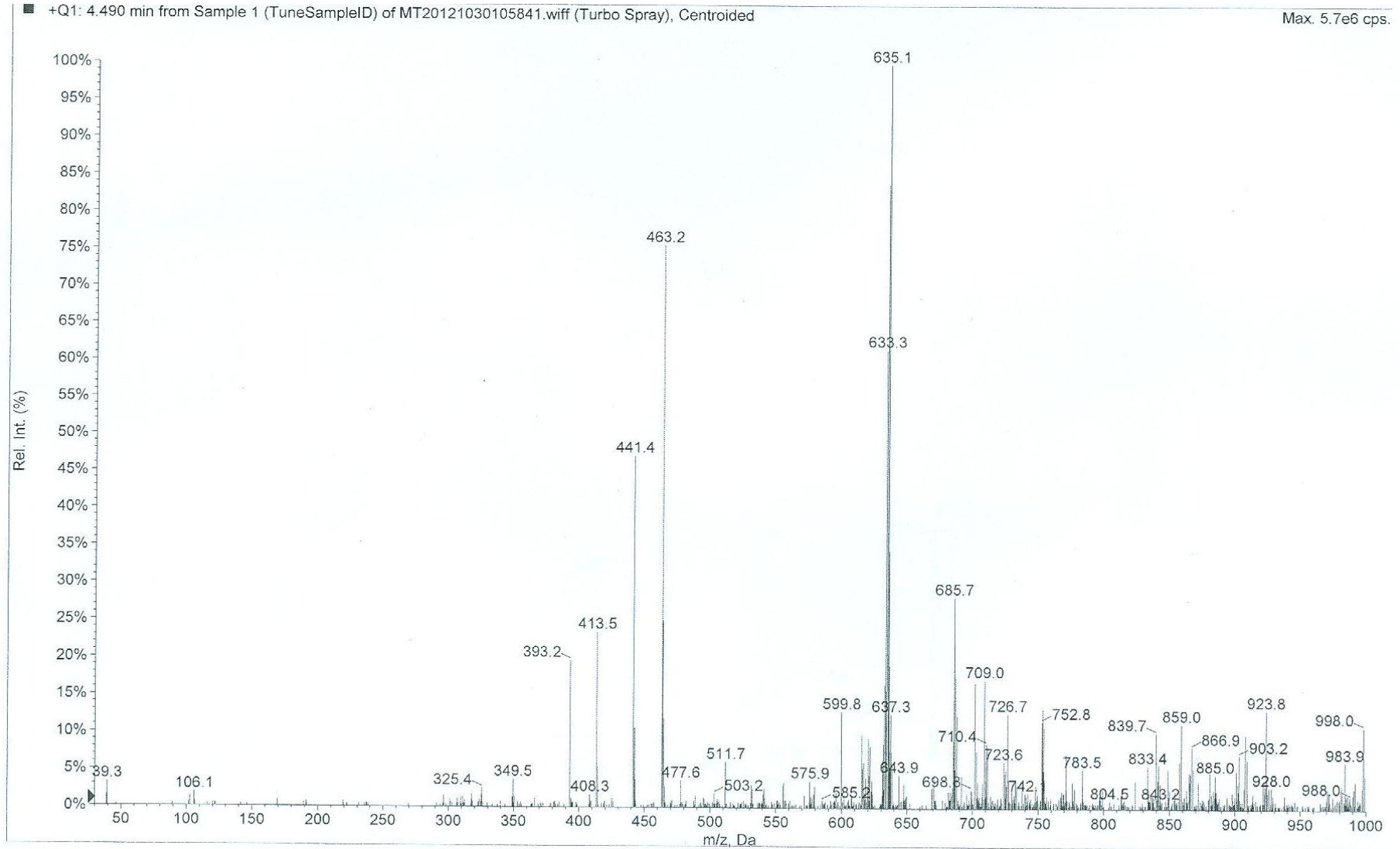
Şekil A.12 (L¹¹) kütle spektrumu.



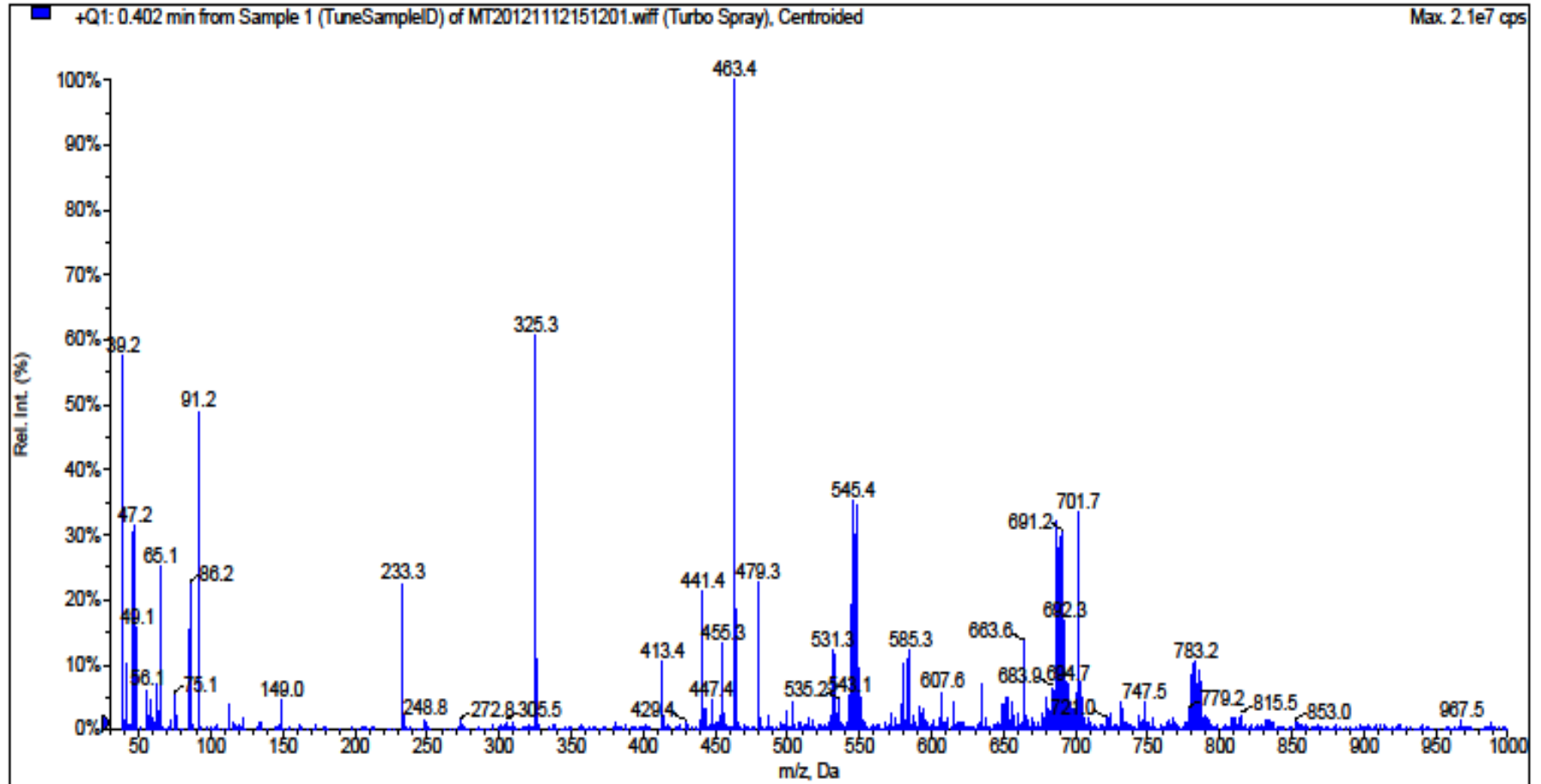
Şekil A.13 (L^{12}) kütle spektrumu.



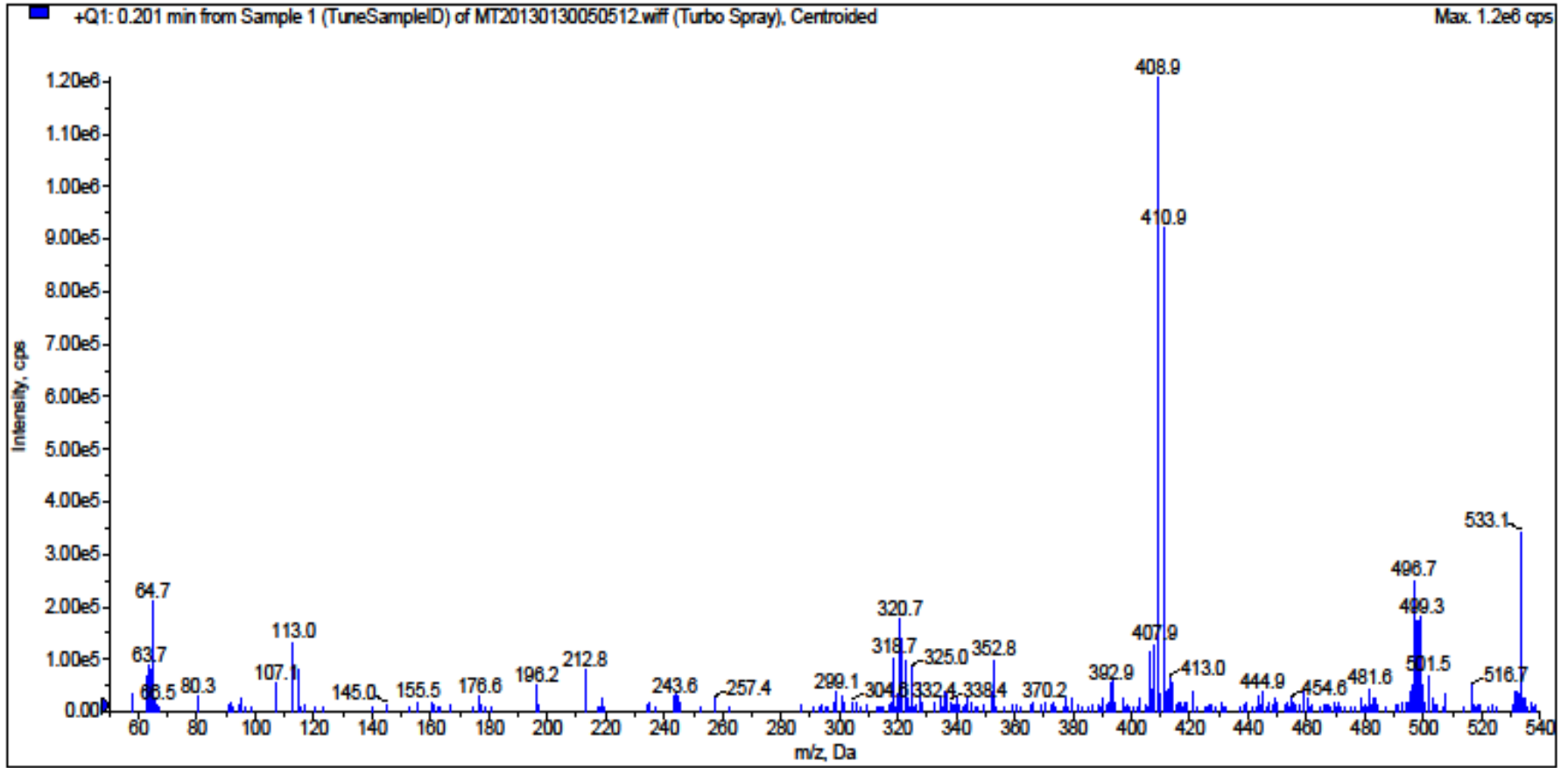
Şekil A.14 (L^{13}) kütle spektrumu.



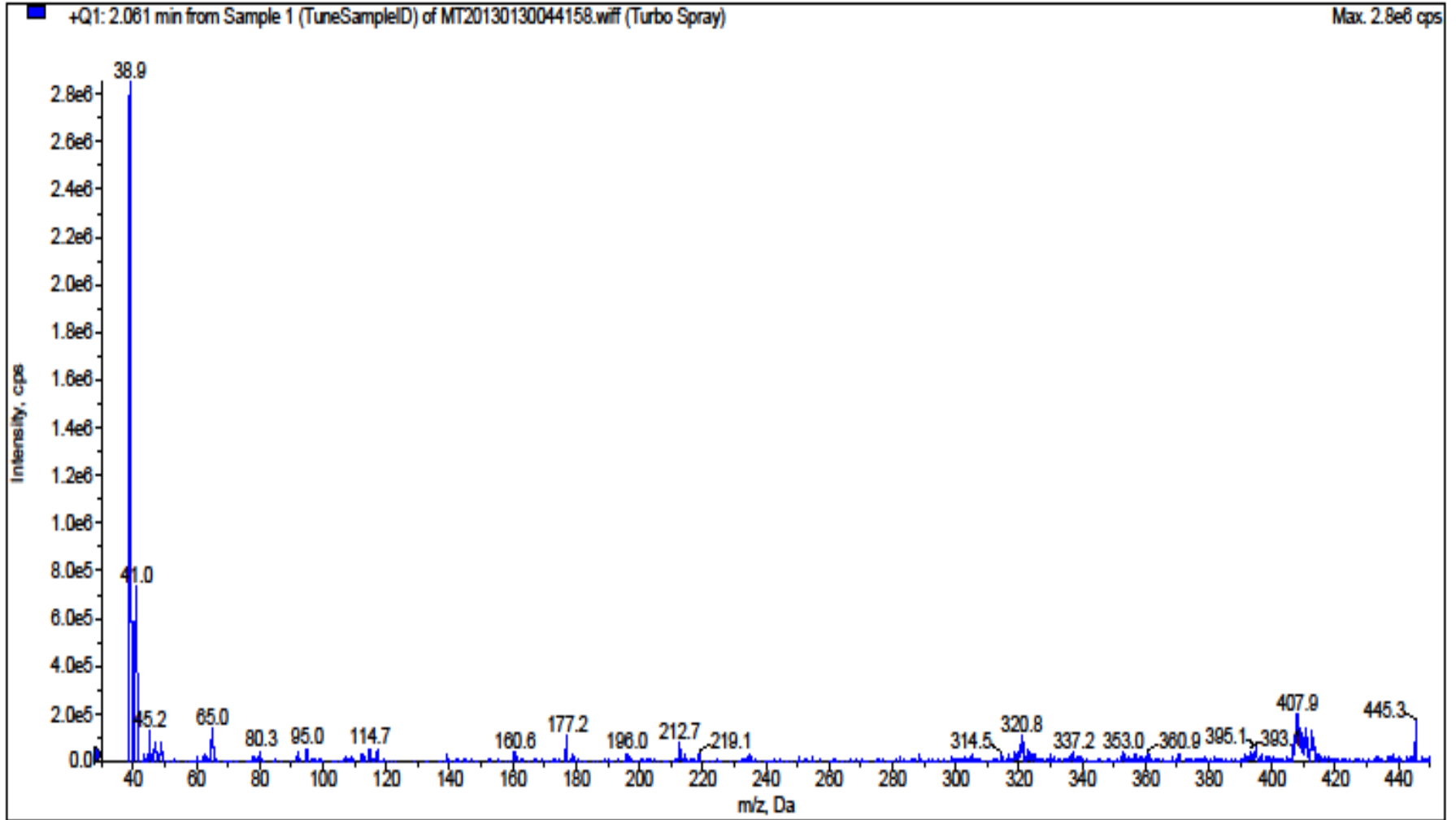
Şekil A.15 (K¹) kütle spektrumu.



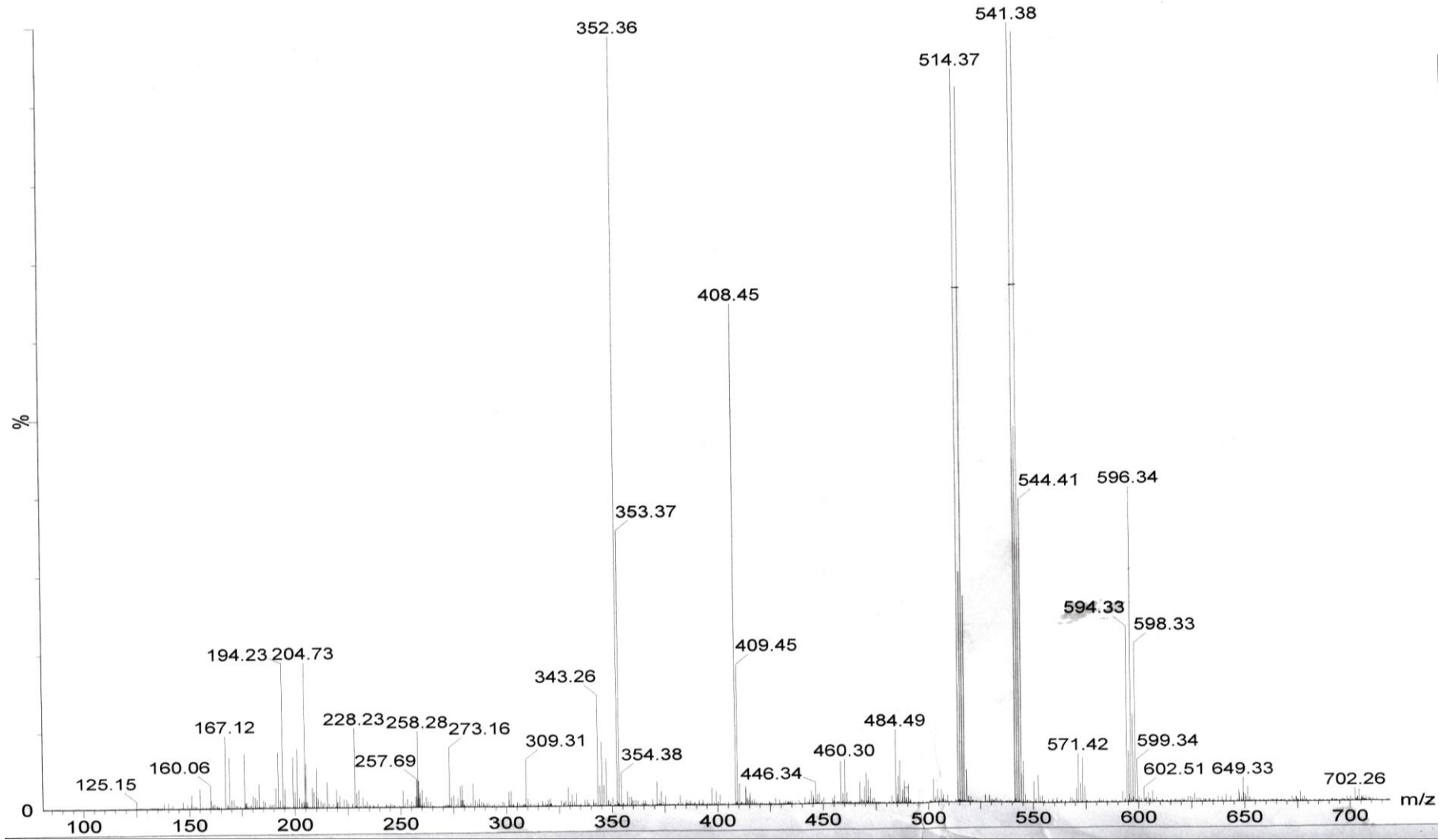
Şekil A.16 (K^2) kütle spektrumu.



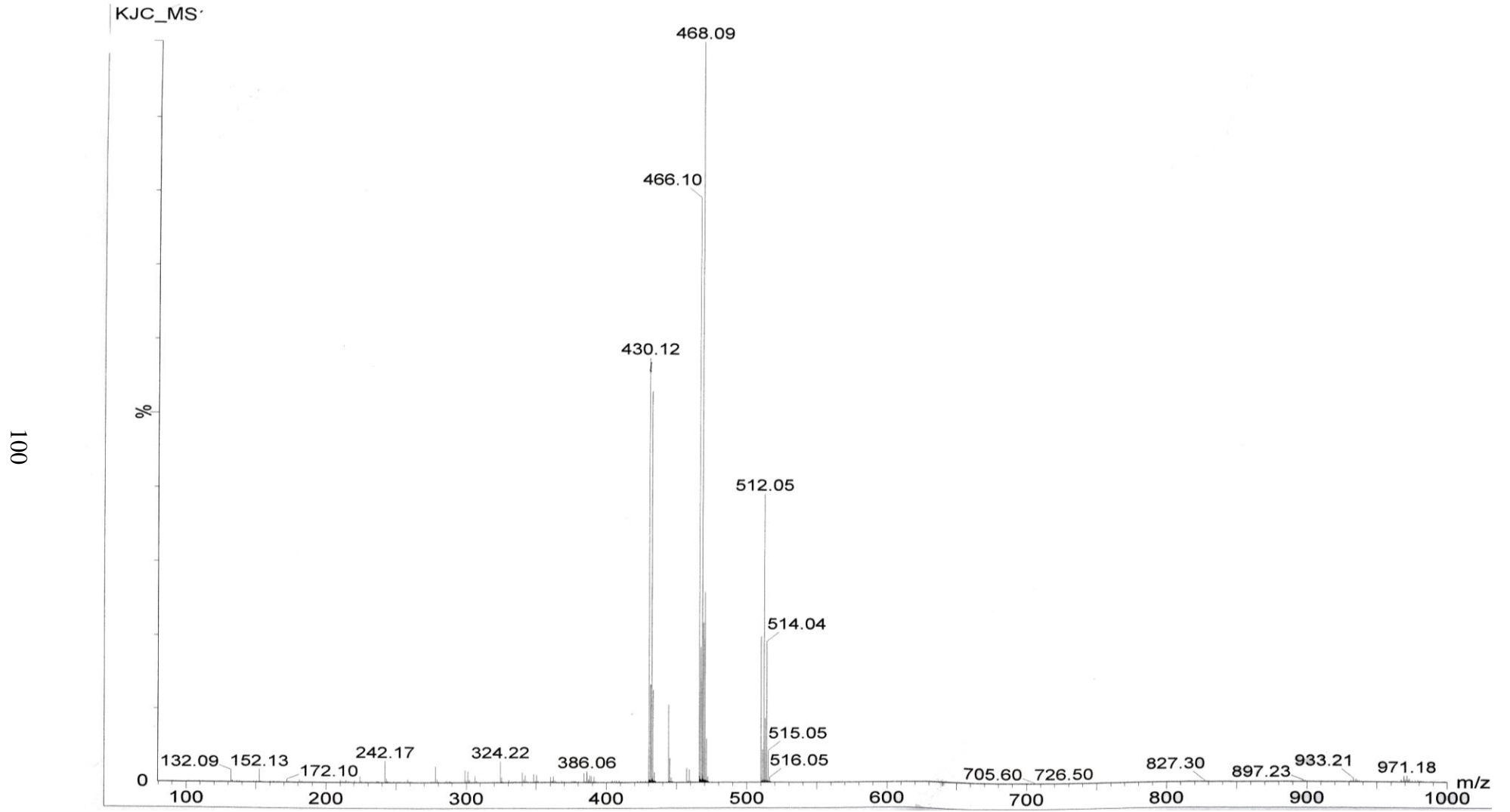
Şekil A.17 (K^3) kütle spektrumu.



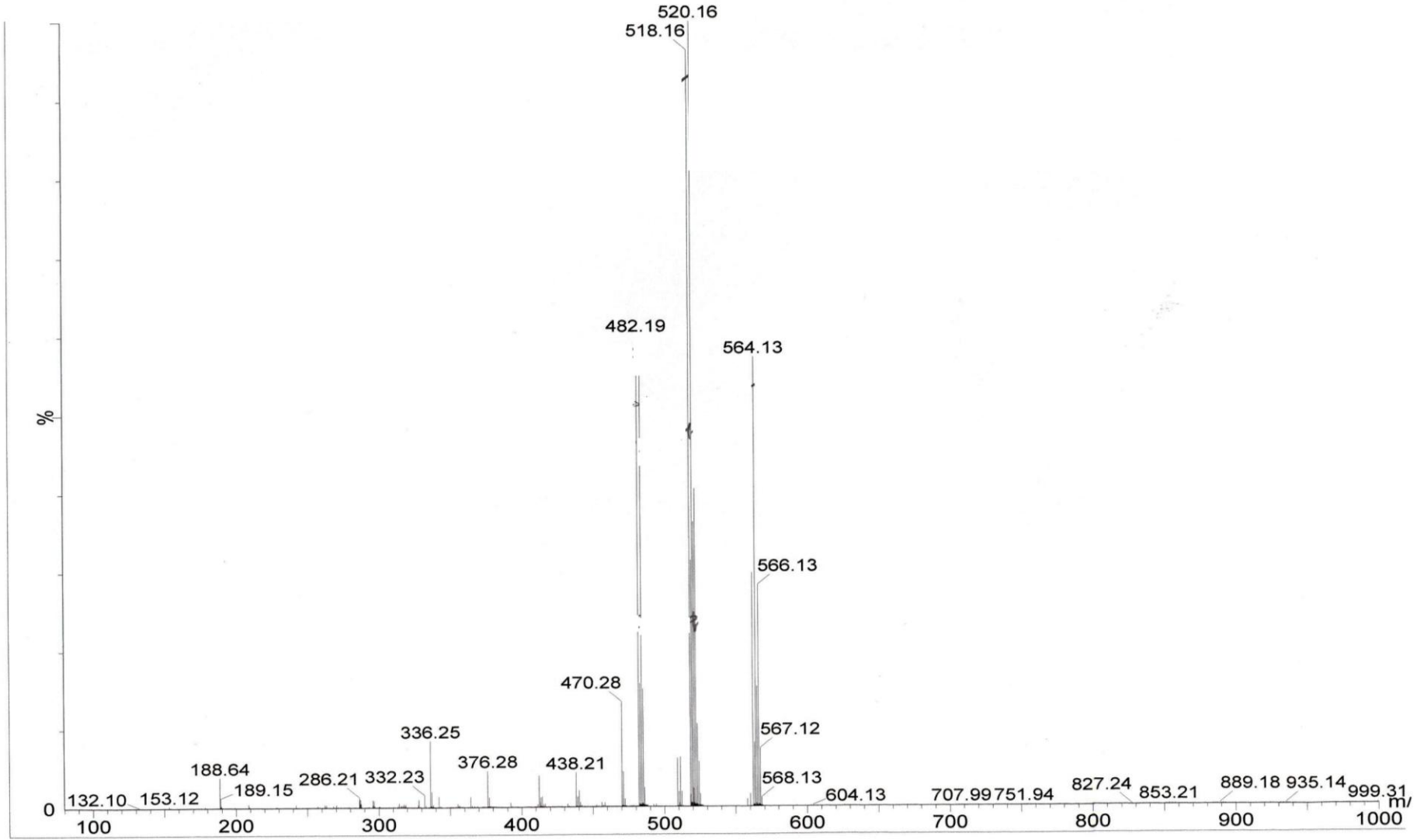
Şekil A.18 (K^4) kütle spektrumu.



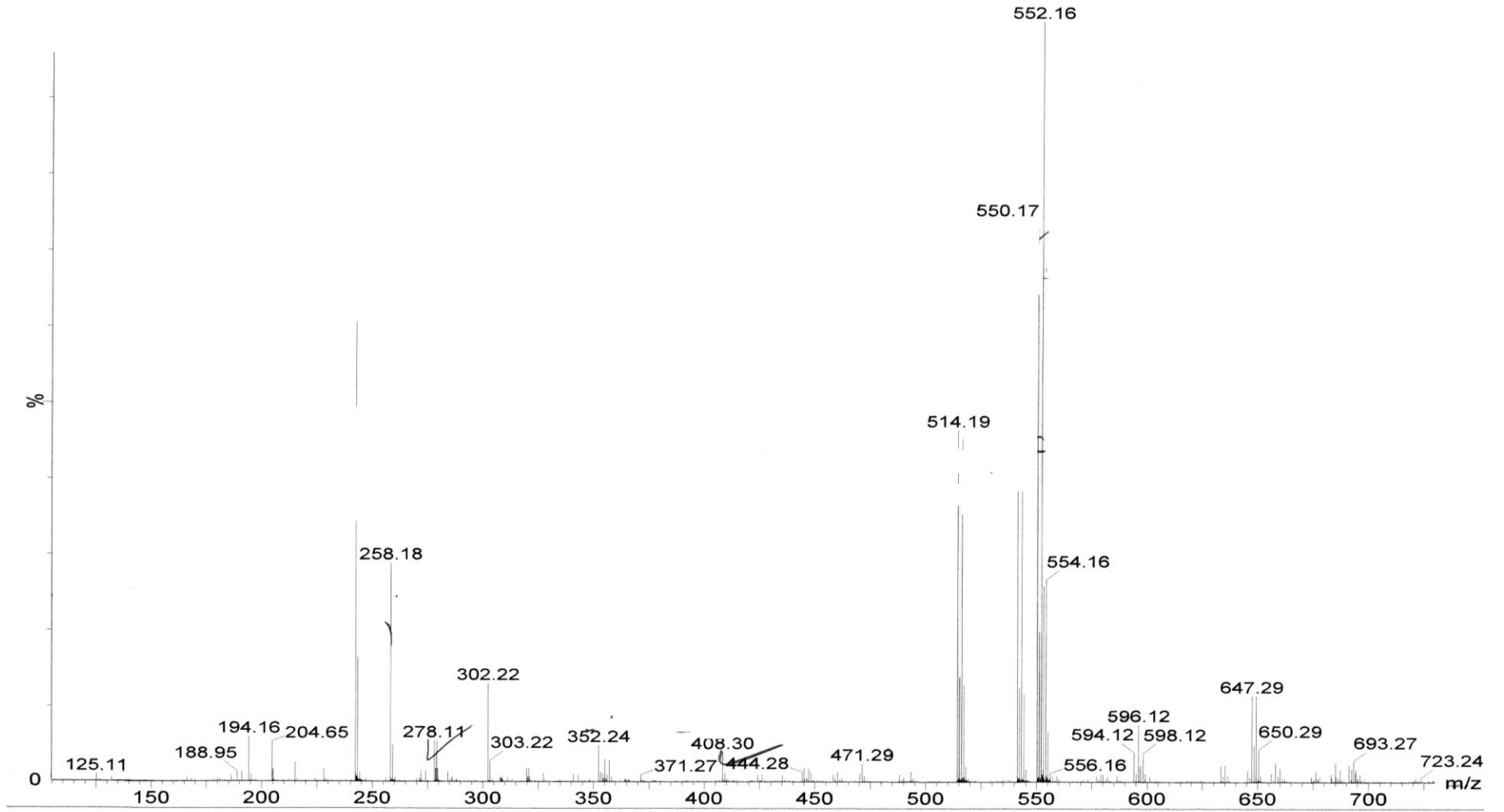
Şekil A.19 (K^5) kütle spektrumu.



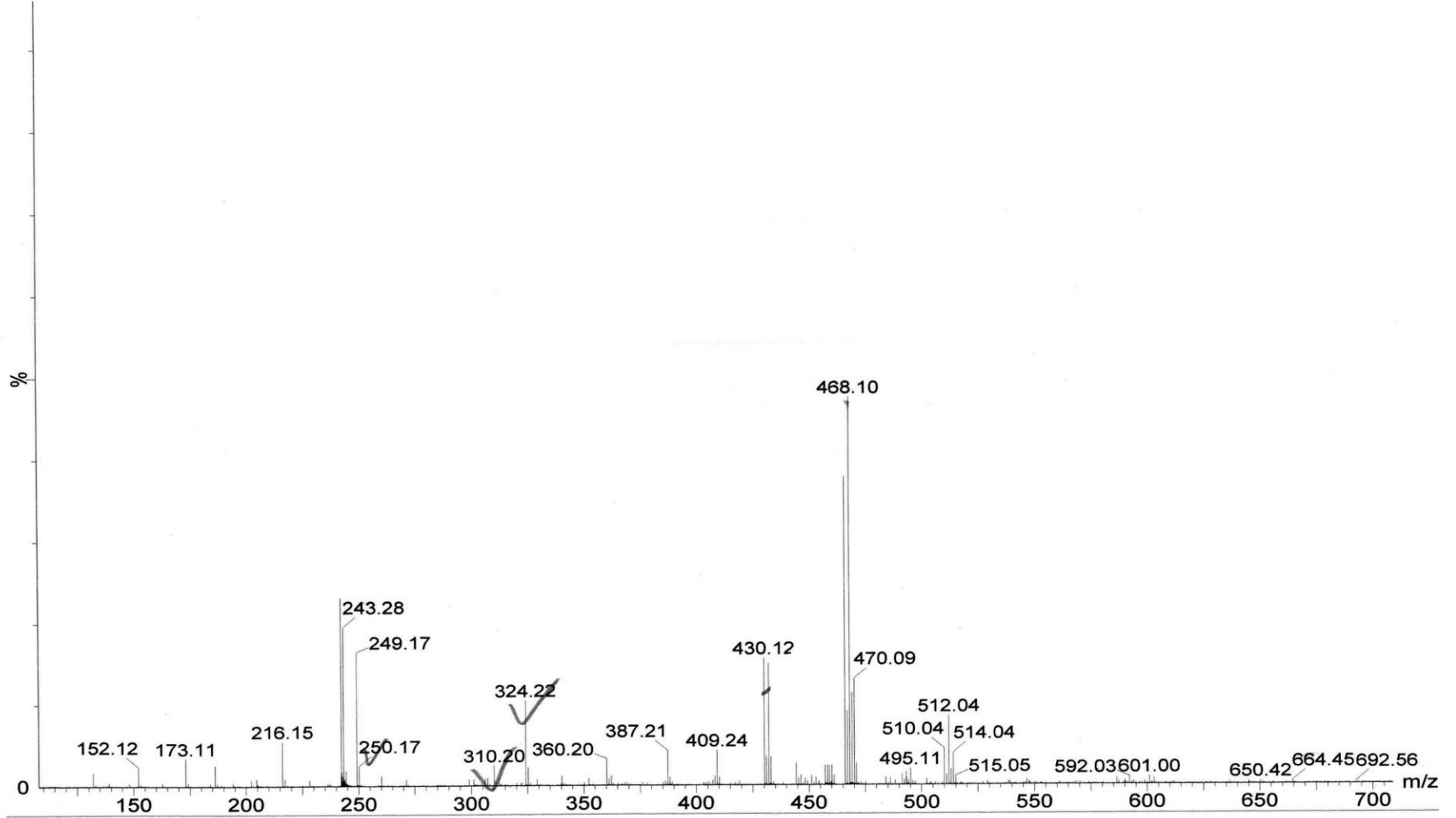
Şekil A.20 (K⁶) kütle spektrumu.



Şekil A.21 (K⁷) kütle spektrumu.



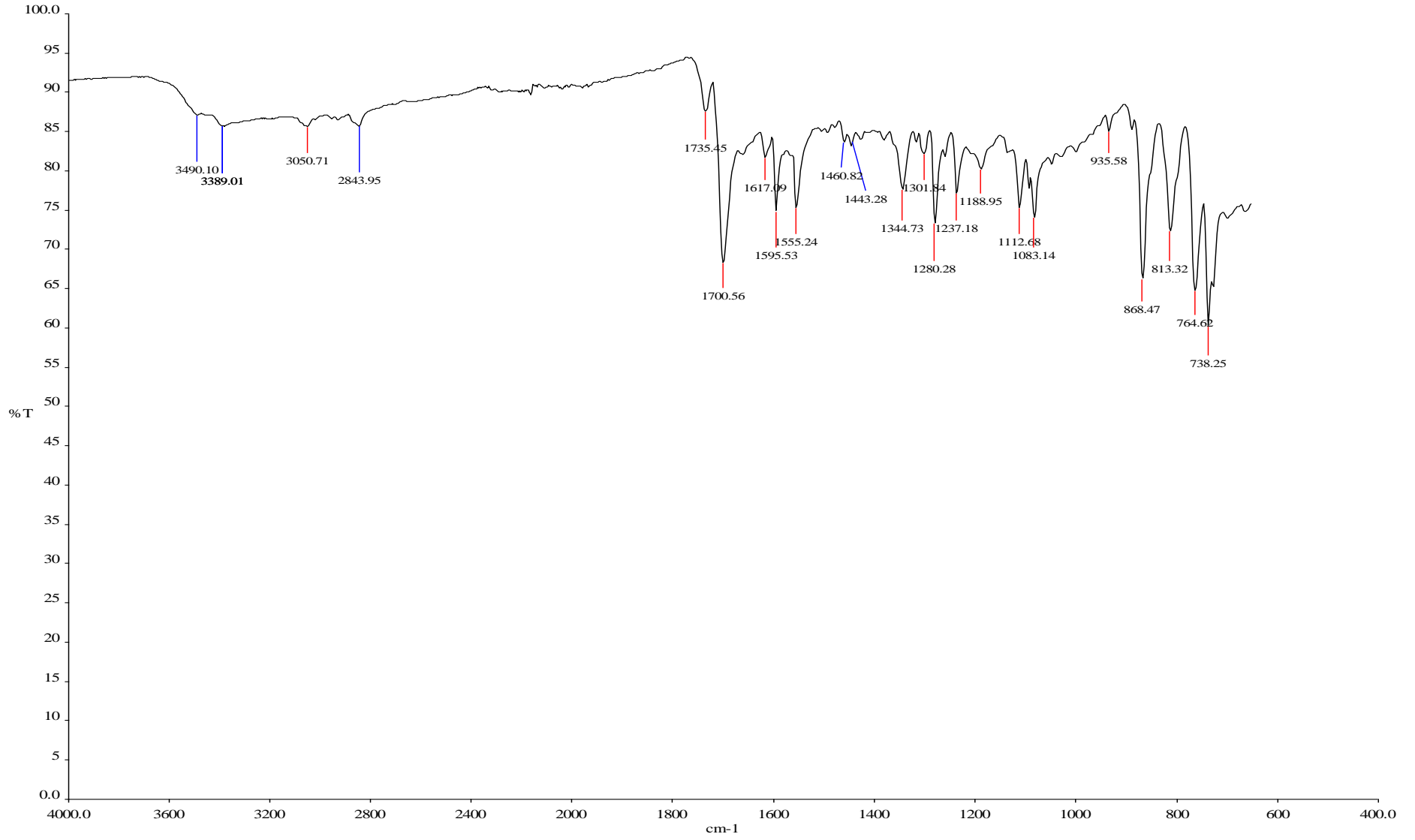
Şekil A.22 (K⁸) kütle spektrumu.



Şekil A.23 (K⁹) kütle spektrumu.

EK AÇIKLAMALAR B

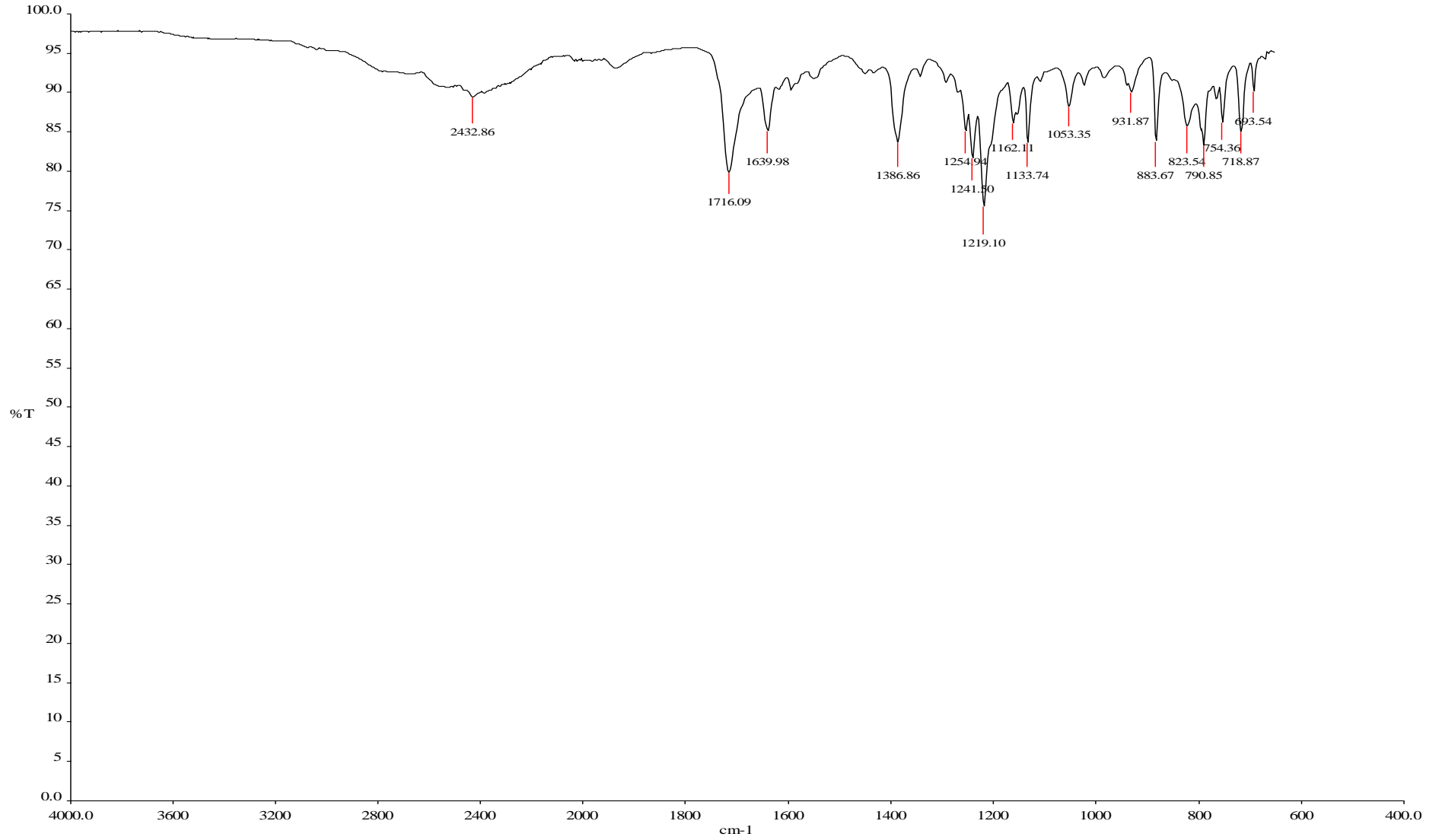
SENTEZLENEN BİLEŞİKLERİN IR SPEKTRUMLARI



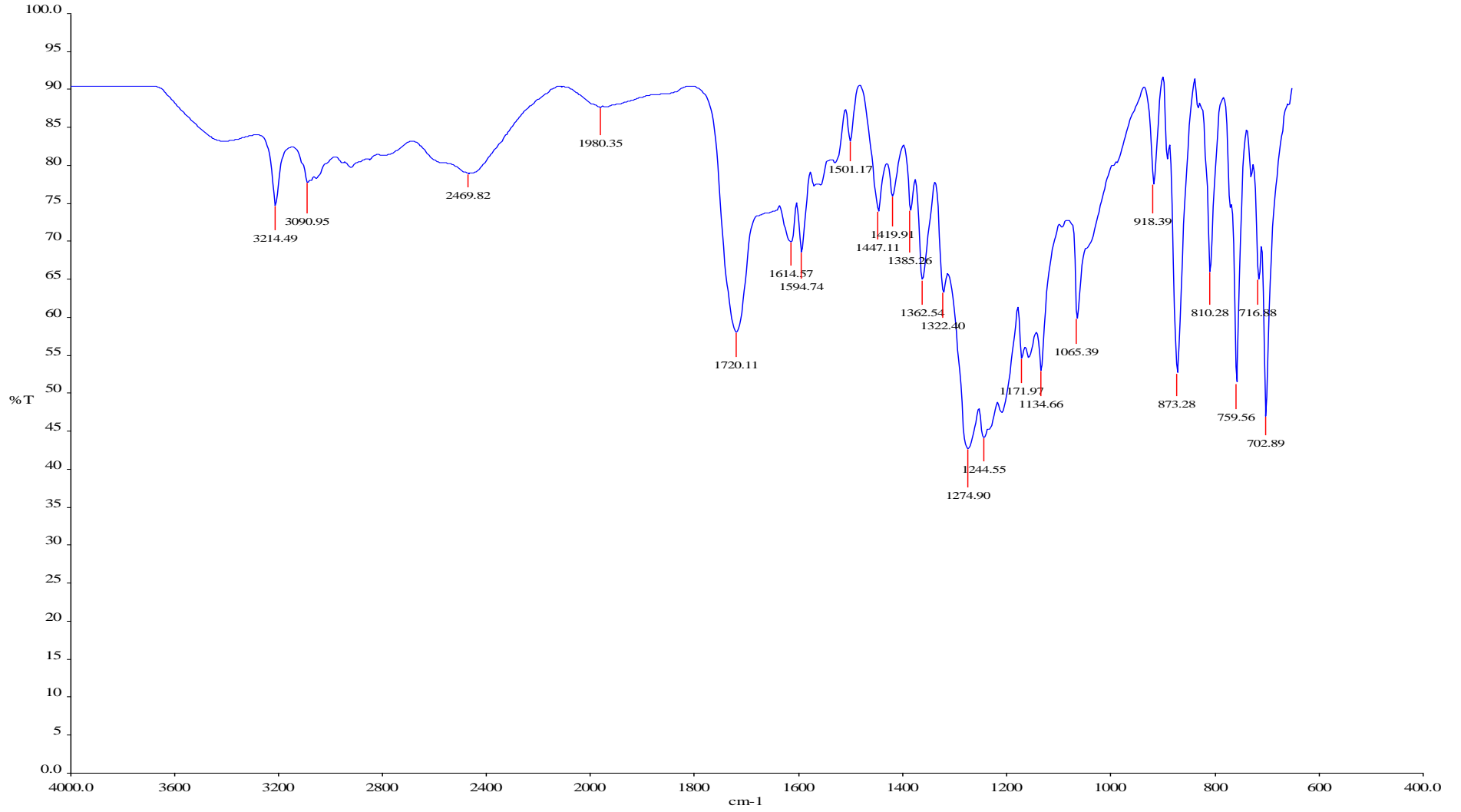
Şekil B.1 (L¹) IR spektrumu.



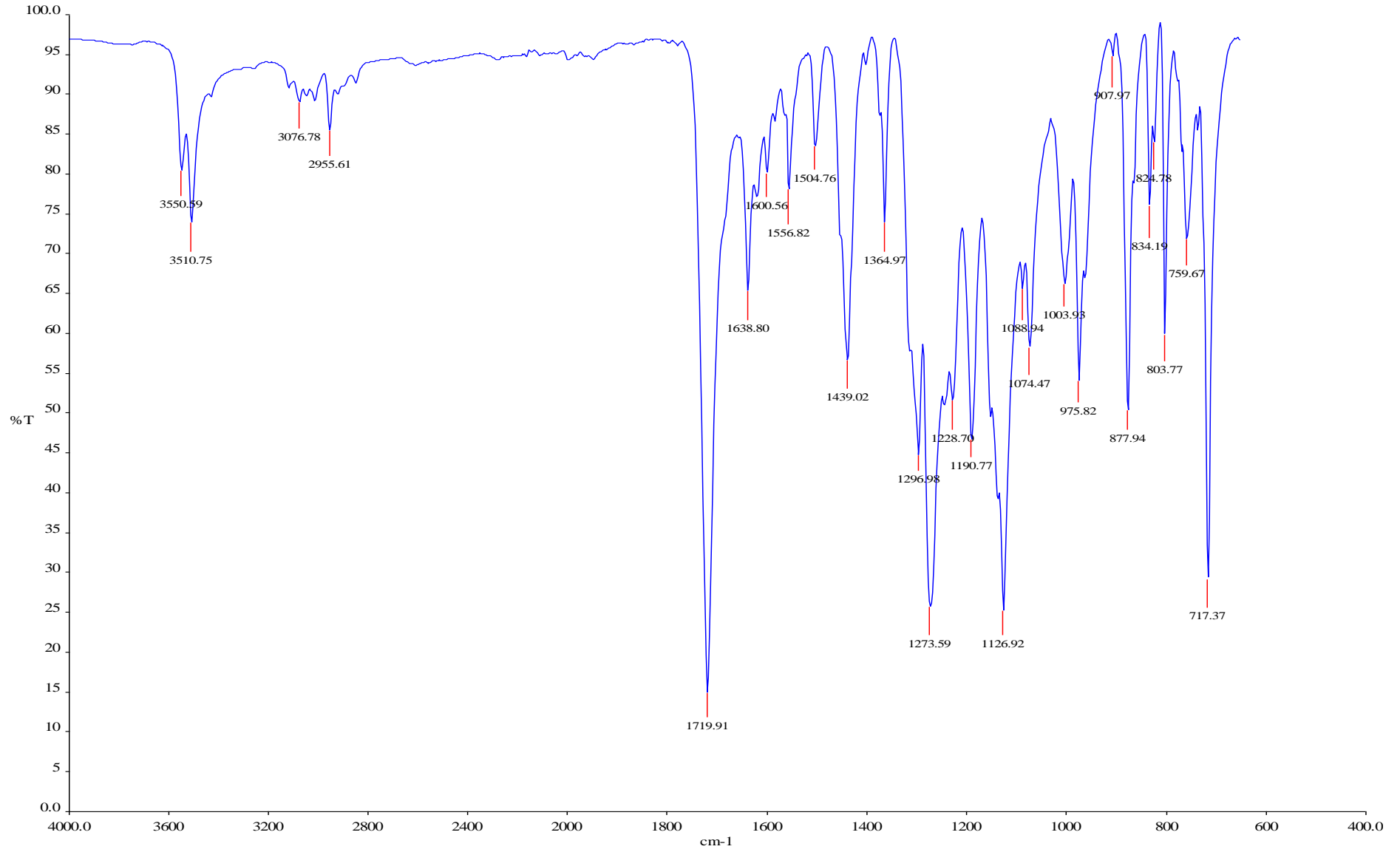
Şekil B.2 (L²) IR spektrumu.



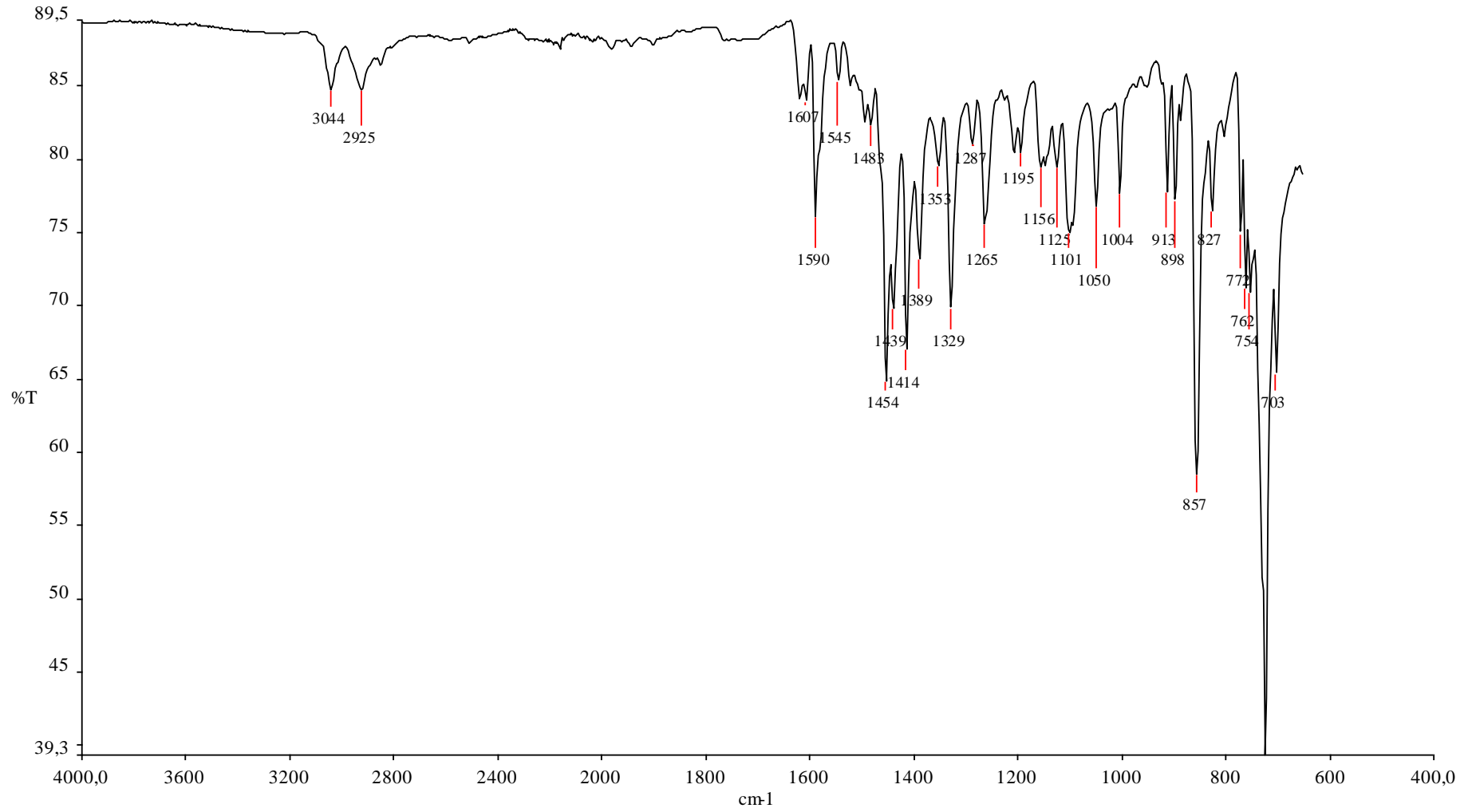
Şekil B.3 (L³) IR spektrumu.



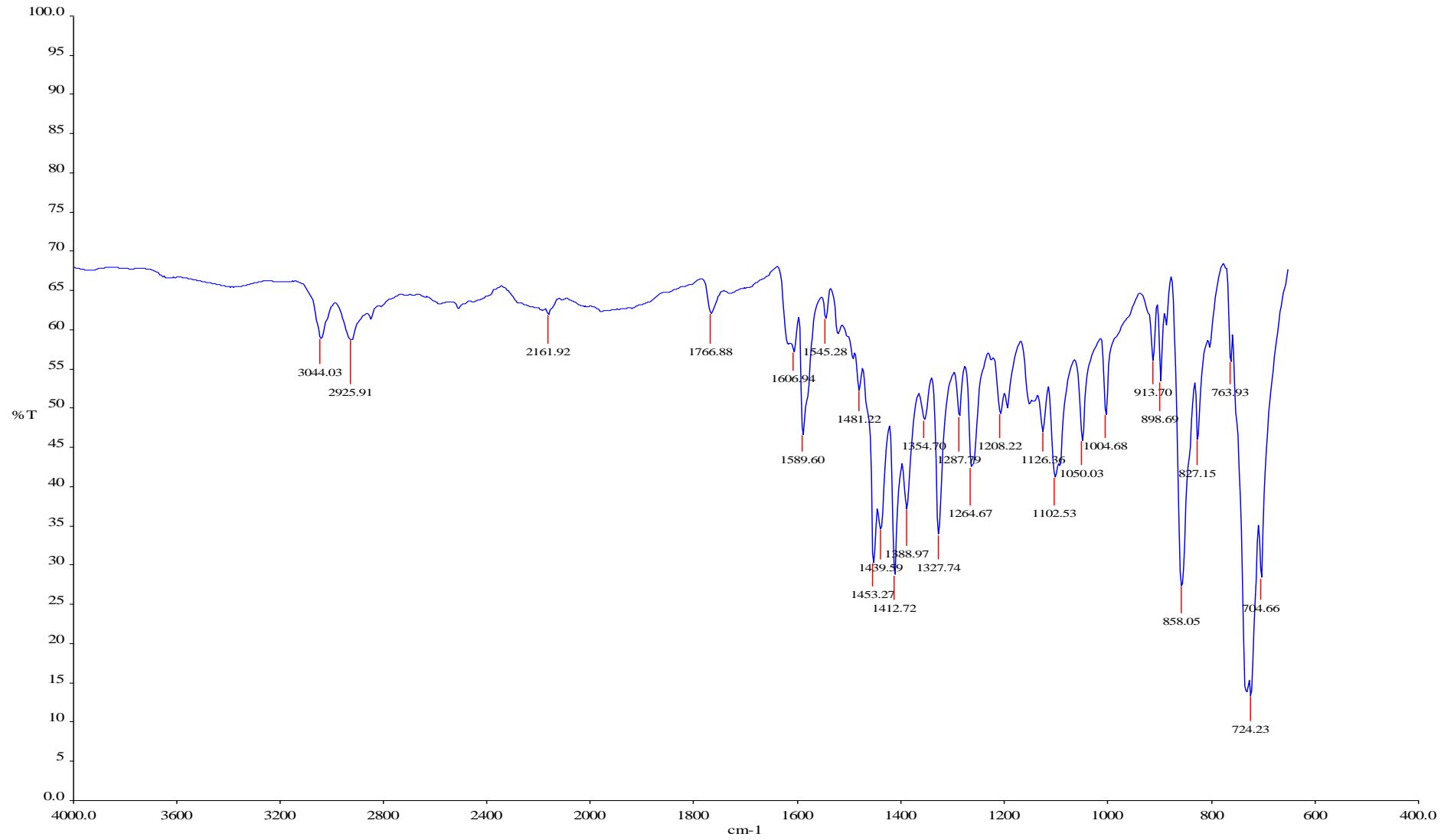
Şekil B.4 (L³) IR spektrumu.



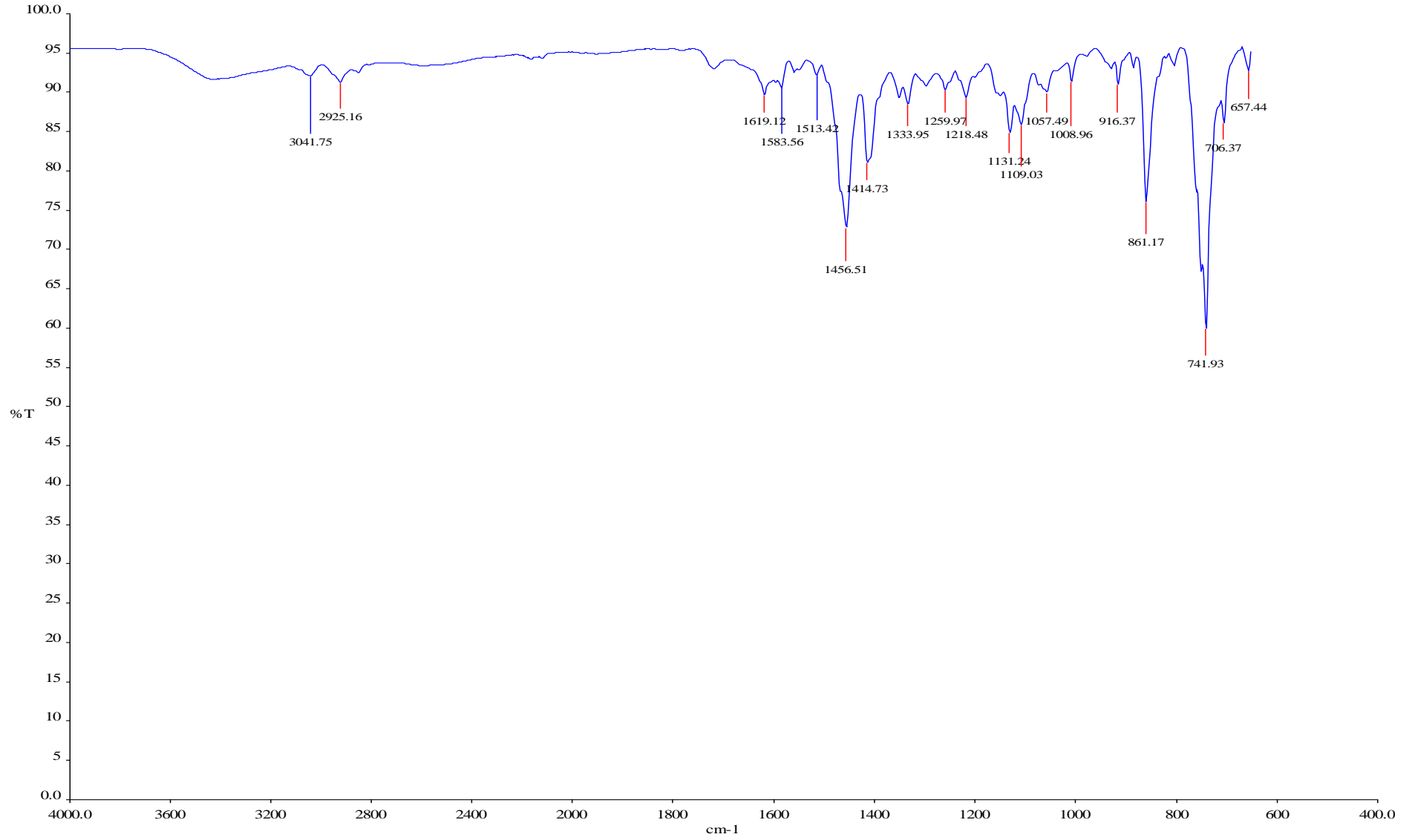
Şekil B.5 (L⁴) IR spektrumu.



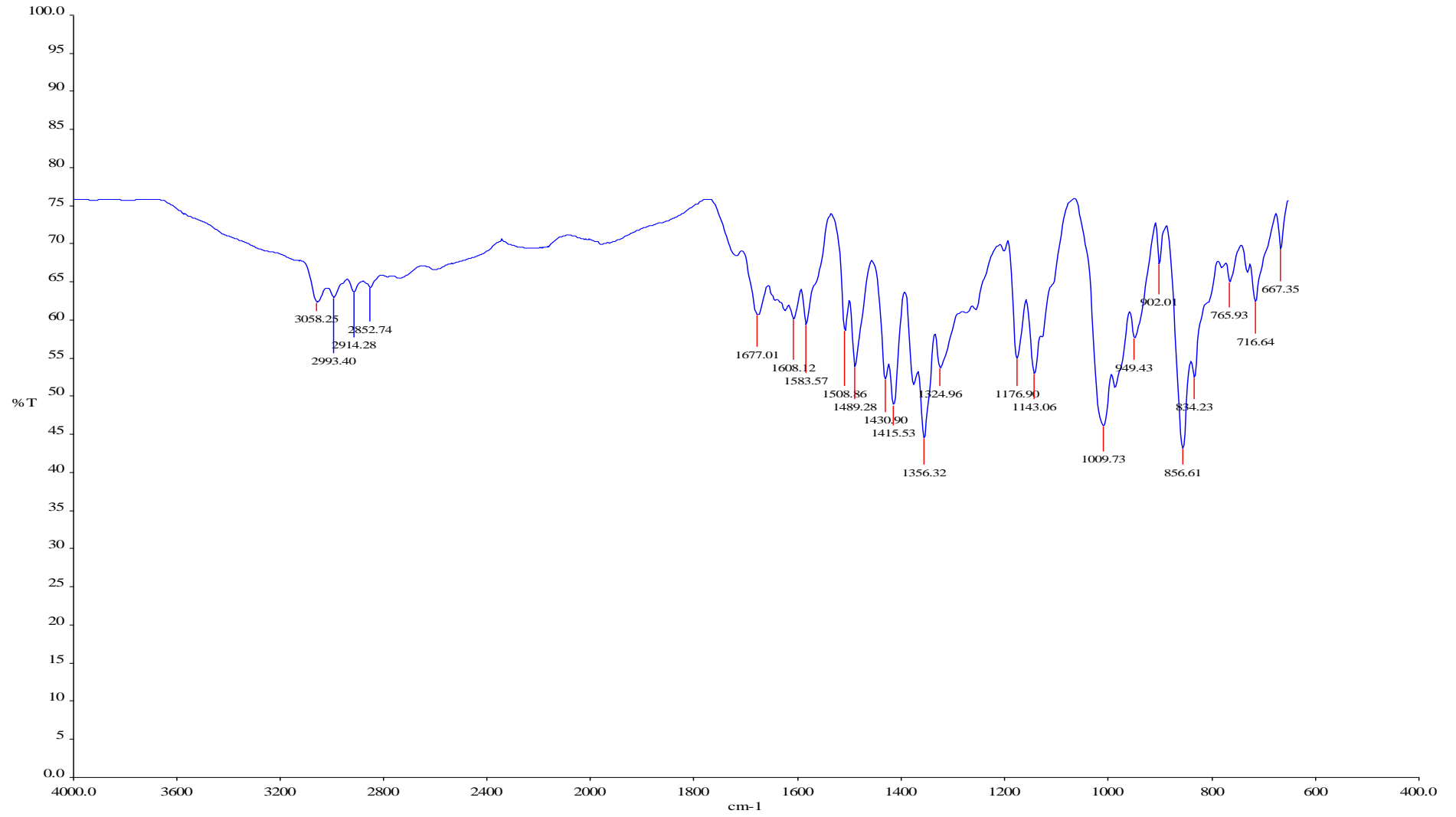
Şekil B.6 (L⁵) IR spektrumu.



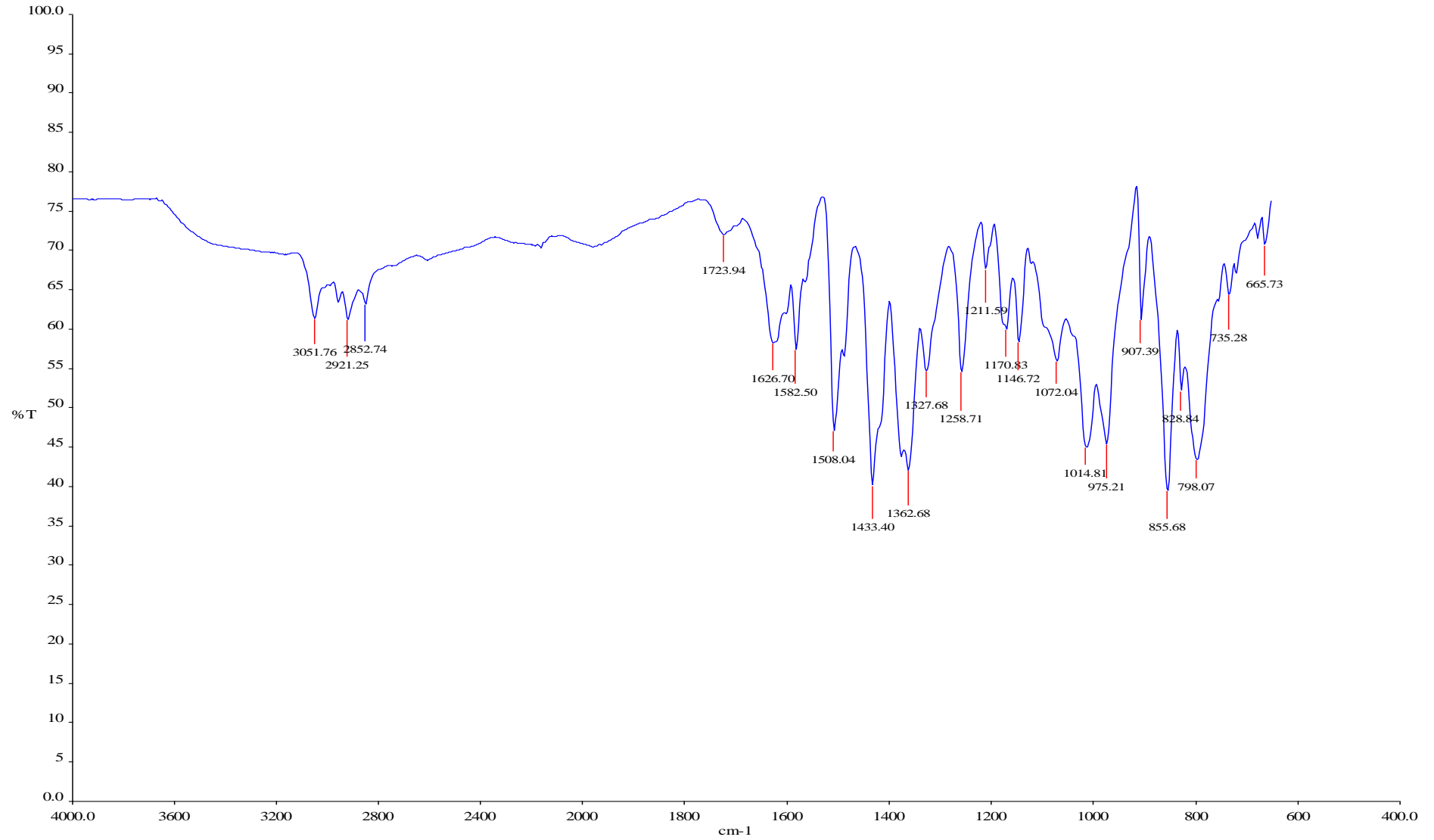
Şekil B.7 (K^1) IR spektrumu.



Şekil B.8 (K²) IR spektrumu.

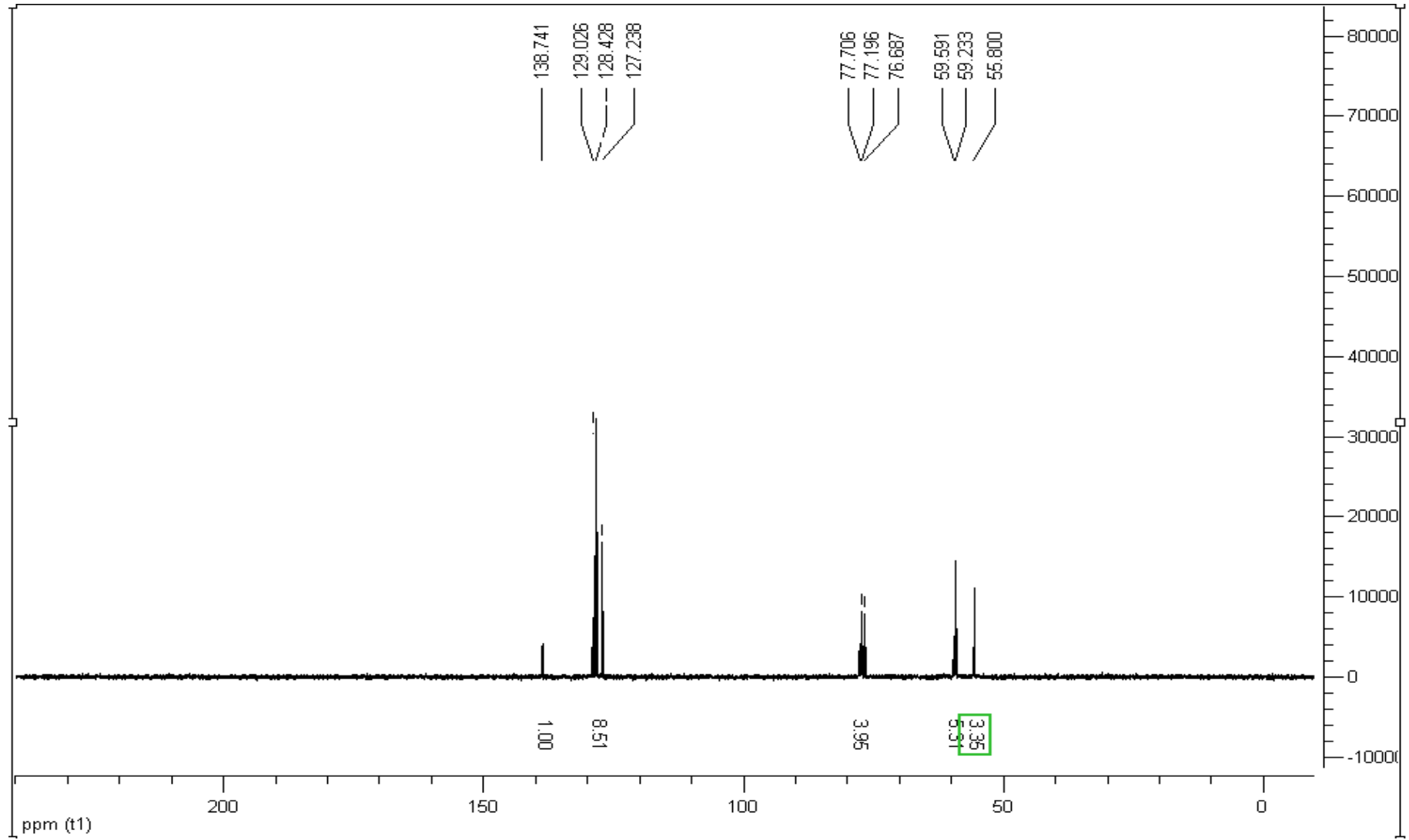


Şekil B.9 (K³) IR spektrumu.

Şekil B.10 (K⁴) IR spektrumu.

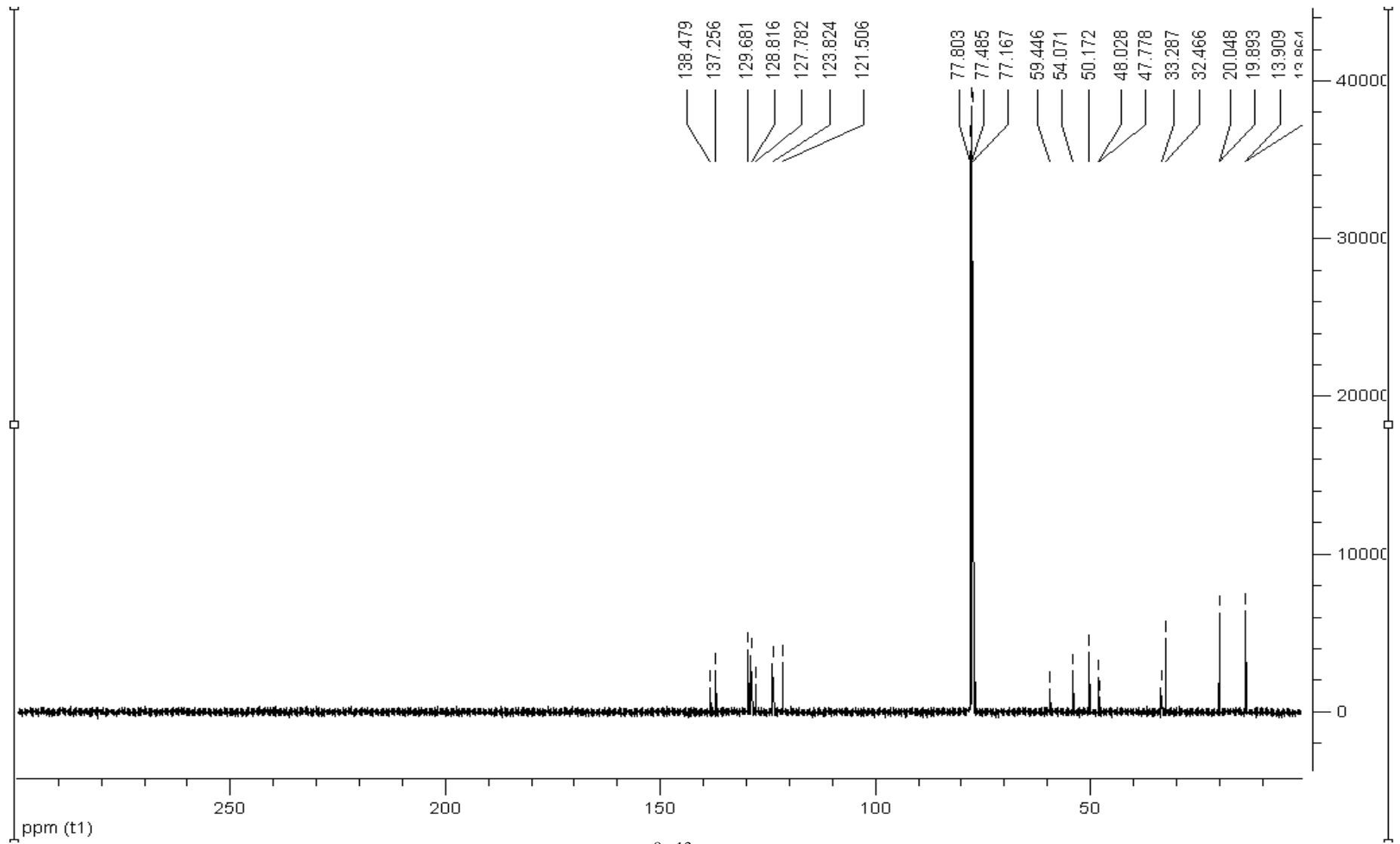
EK AÇIKLAMALAR C

SENTEZLENEN BİLEŞİKLERİN ¹³C NMR SPEKTRUMLARI

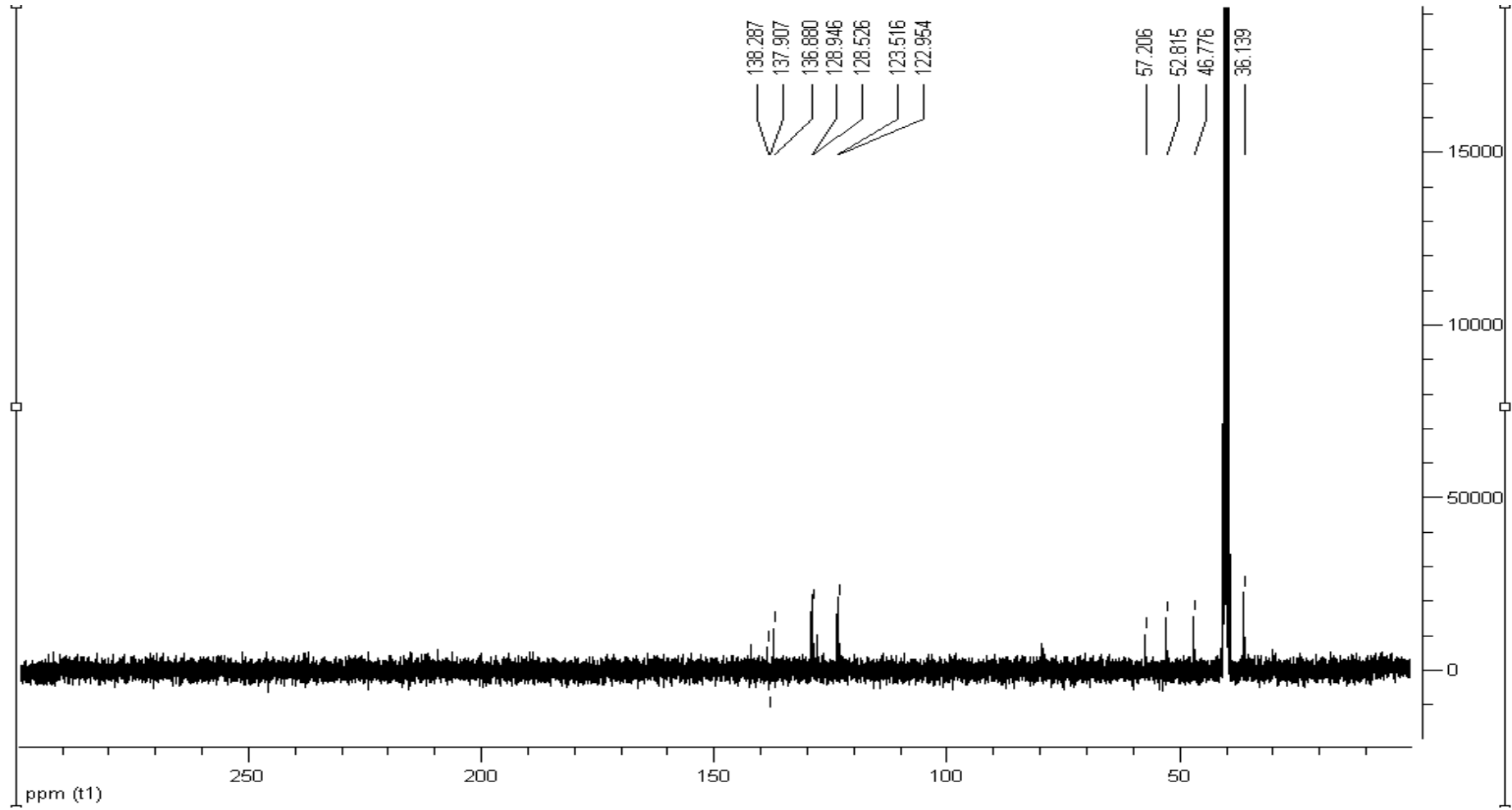


Şekil C.1 (L^6) ^{13}C NMR spektrumu.

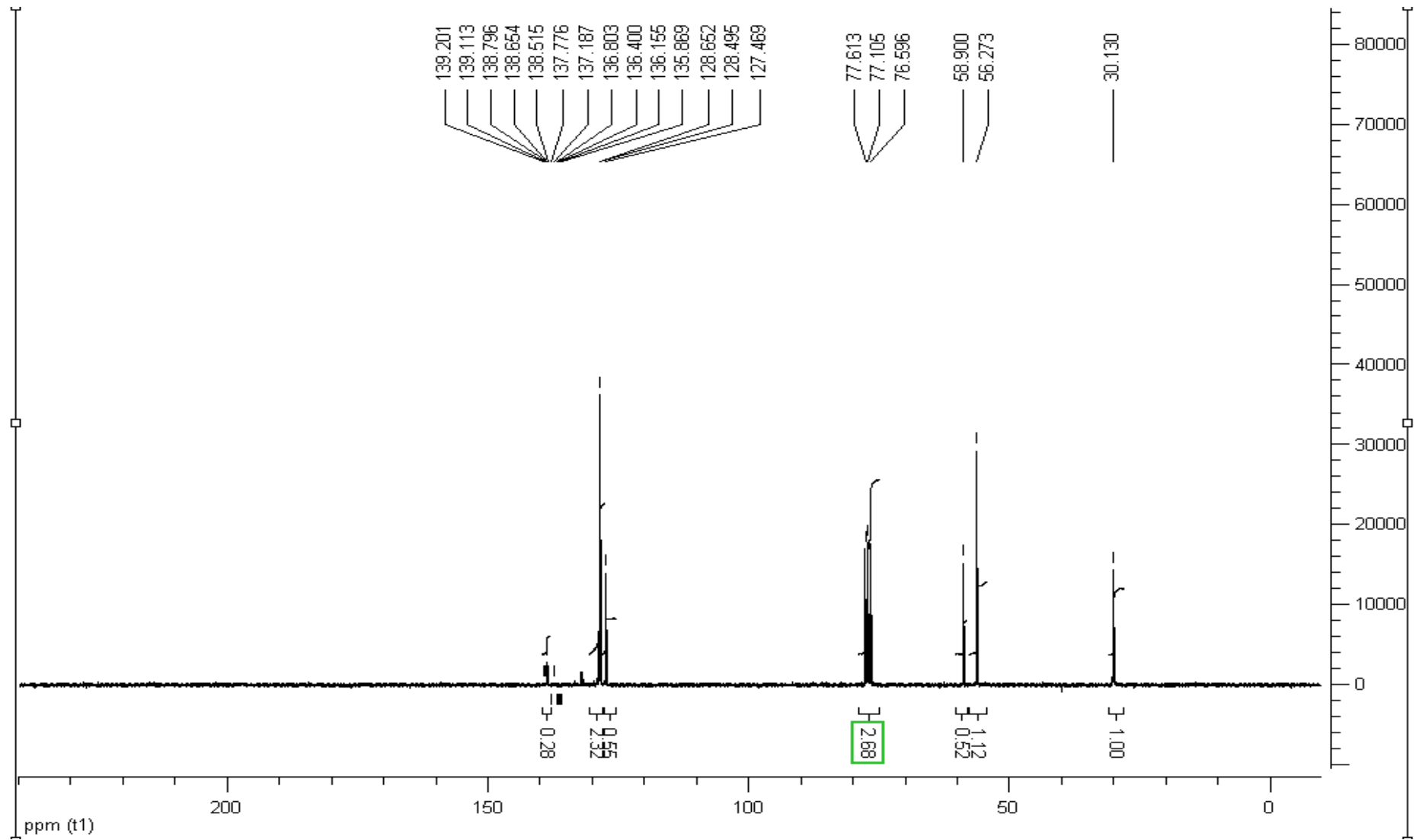
120



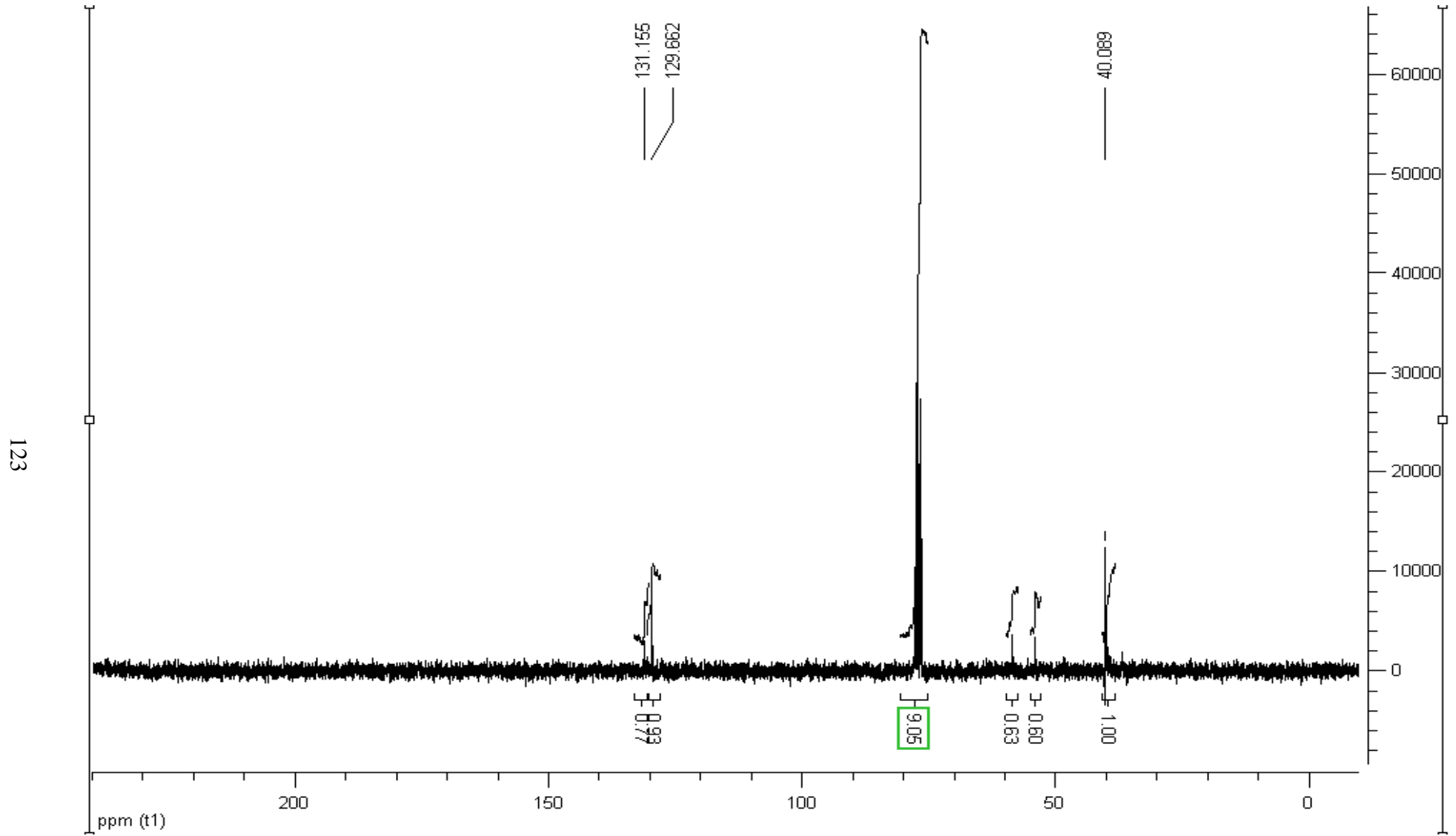
Şekil C.2 (L⁸) ^{13}C NMR spektrumu.



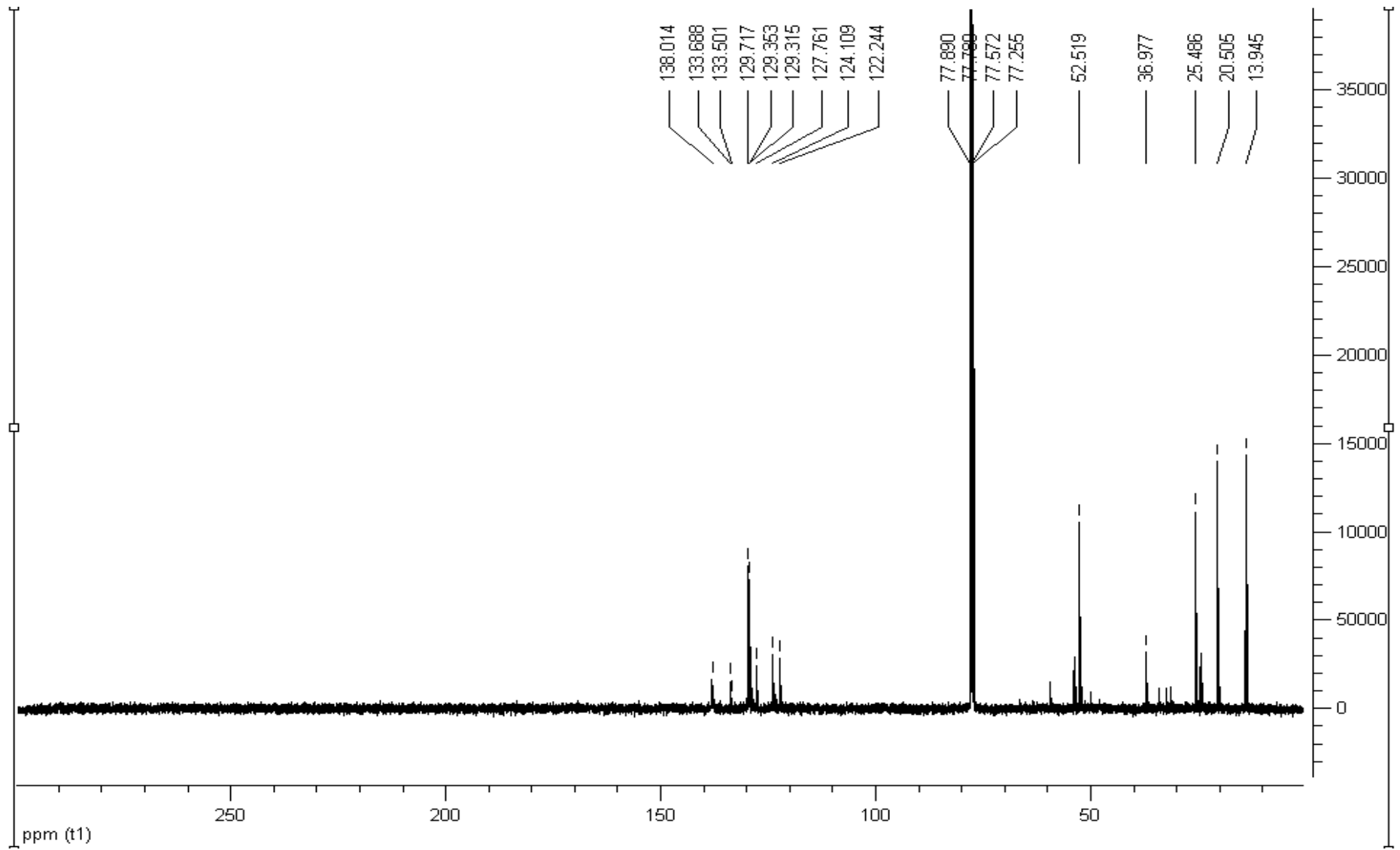
Şekil C.3 (L^9) ^{13}C NMR spektrumu.



Şekil C.4 (L^{10}) ^{13}C NMR spektrumu.



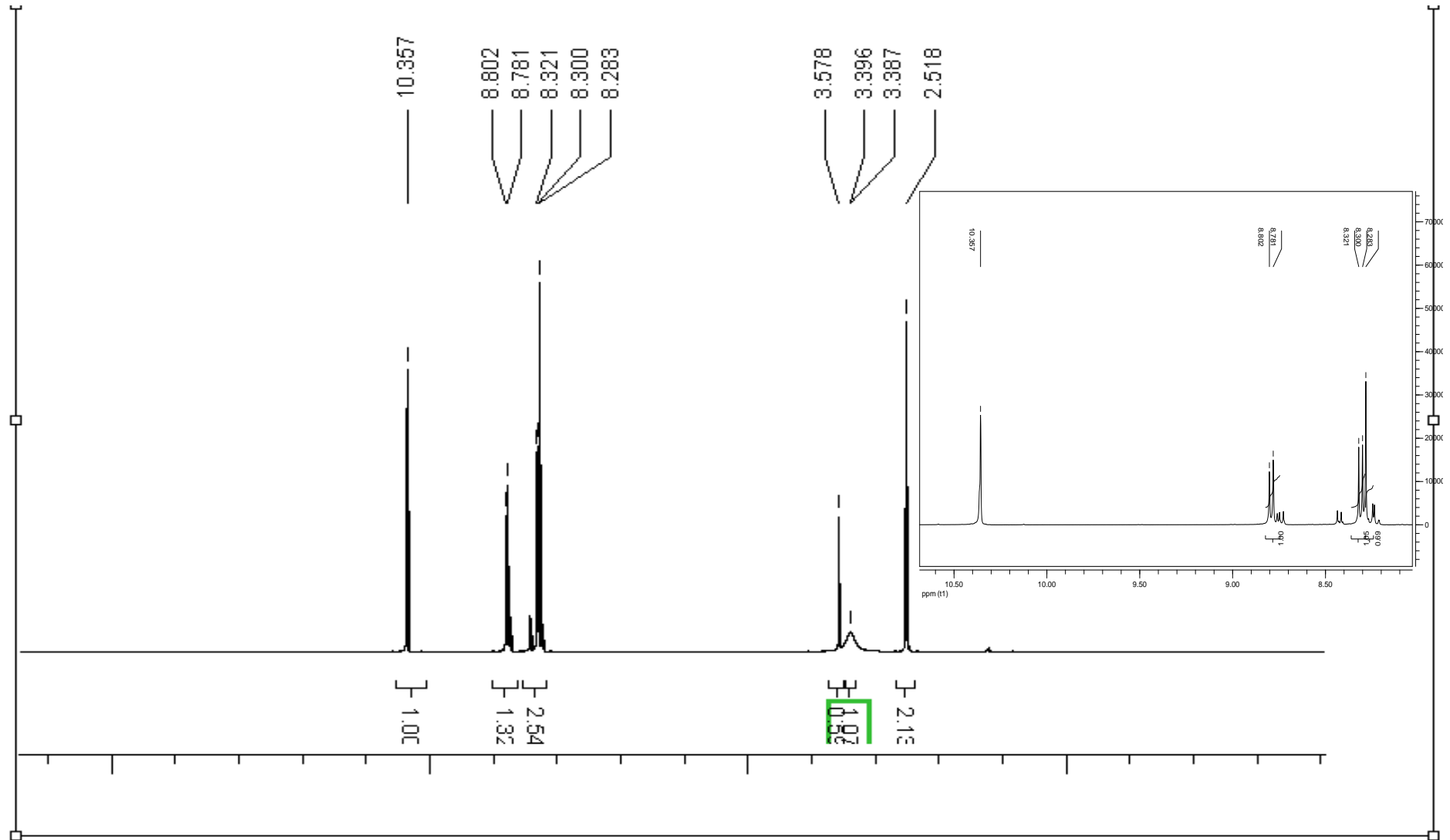
Şekil C.5 (L^{11}) ^{13}C NMR spektrumu.

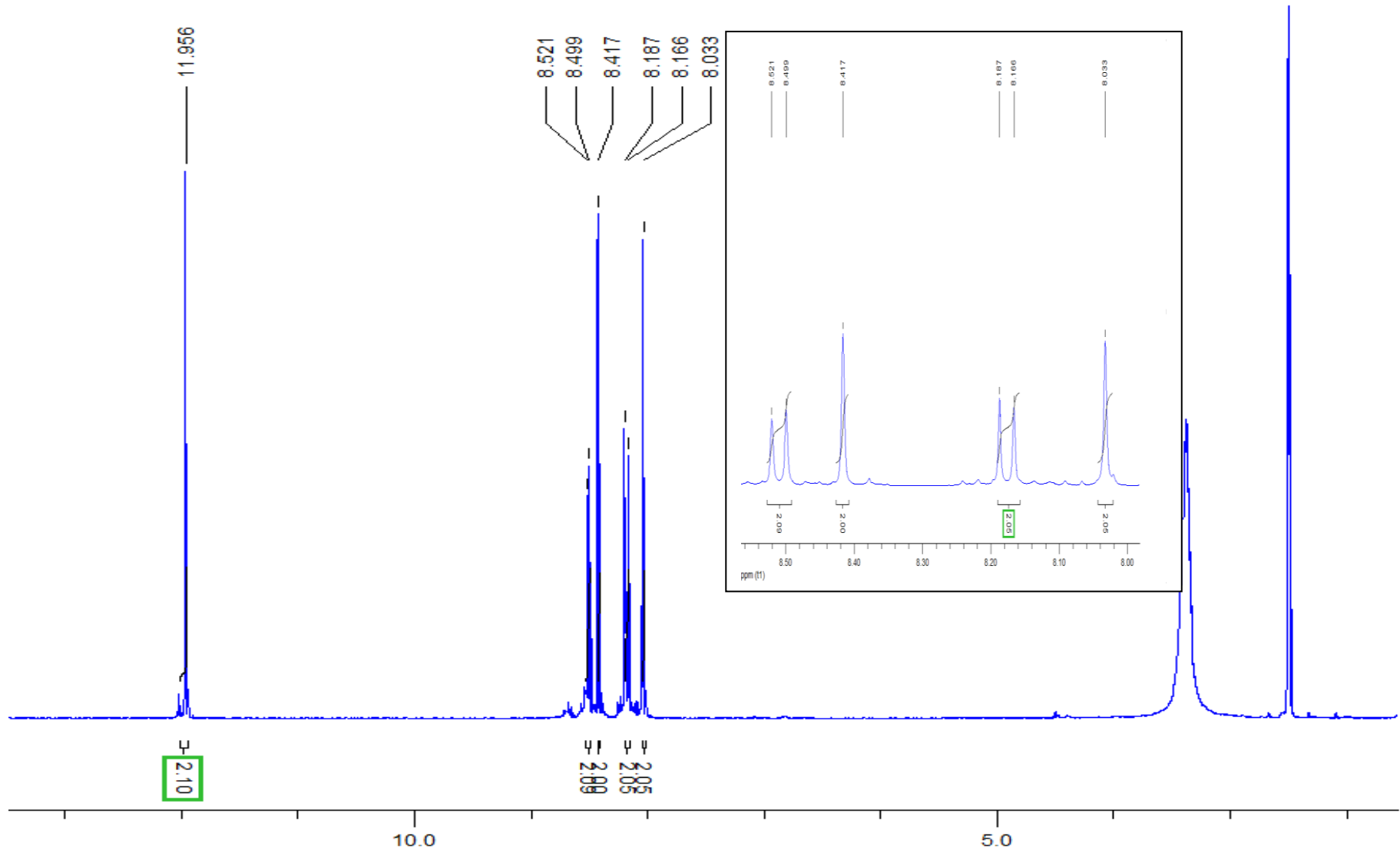


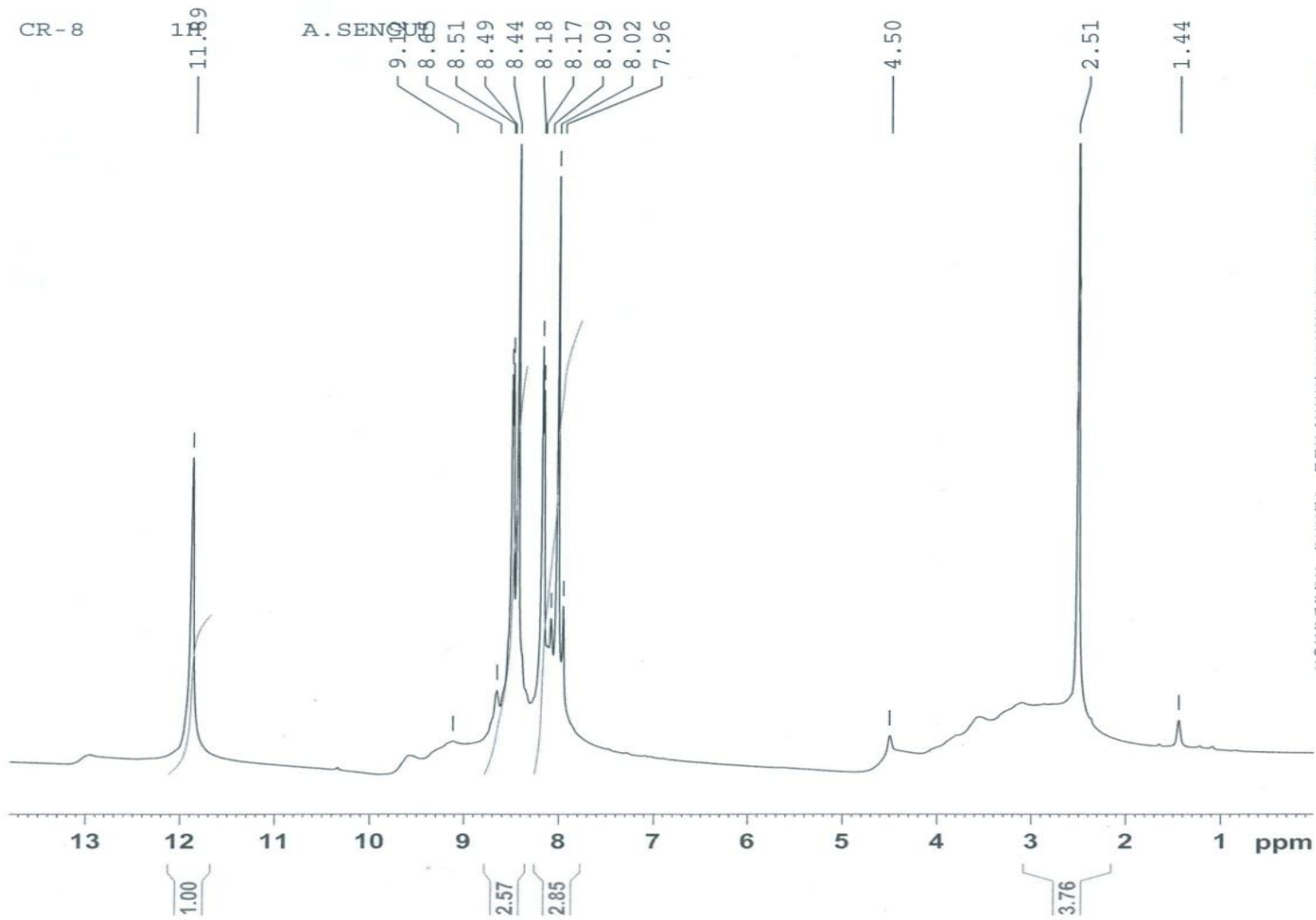
Şekil C.6 (L^{13}) ^{13}C NMR spektrumu.

EK AÇIKLAMALAR D

SENTEZLENEN BİLEŞİKLERİN ¹H NMR SPEKTRUMLARI

Şekil D.1 (L^1) ^1H NMR spektrumu.

Şekil D.2 (L^2) ^1H NMR spektrumu.



Current Data Parameters
 NAME CR-8 1H A. SENGUL
 EXPNO 12
 PROCNO 1

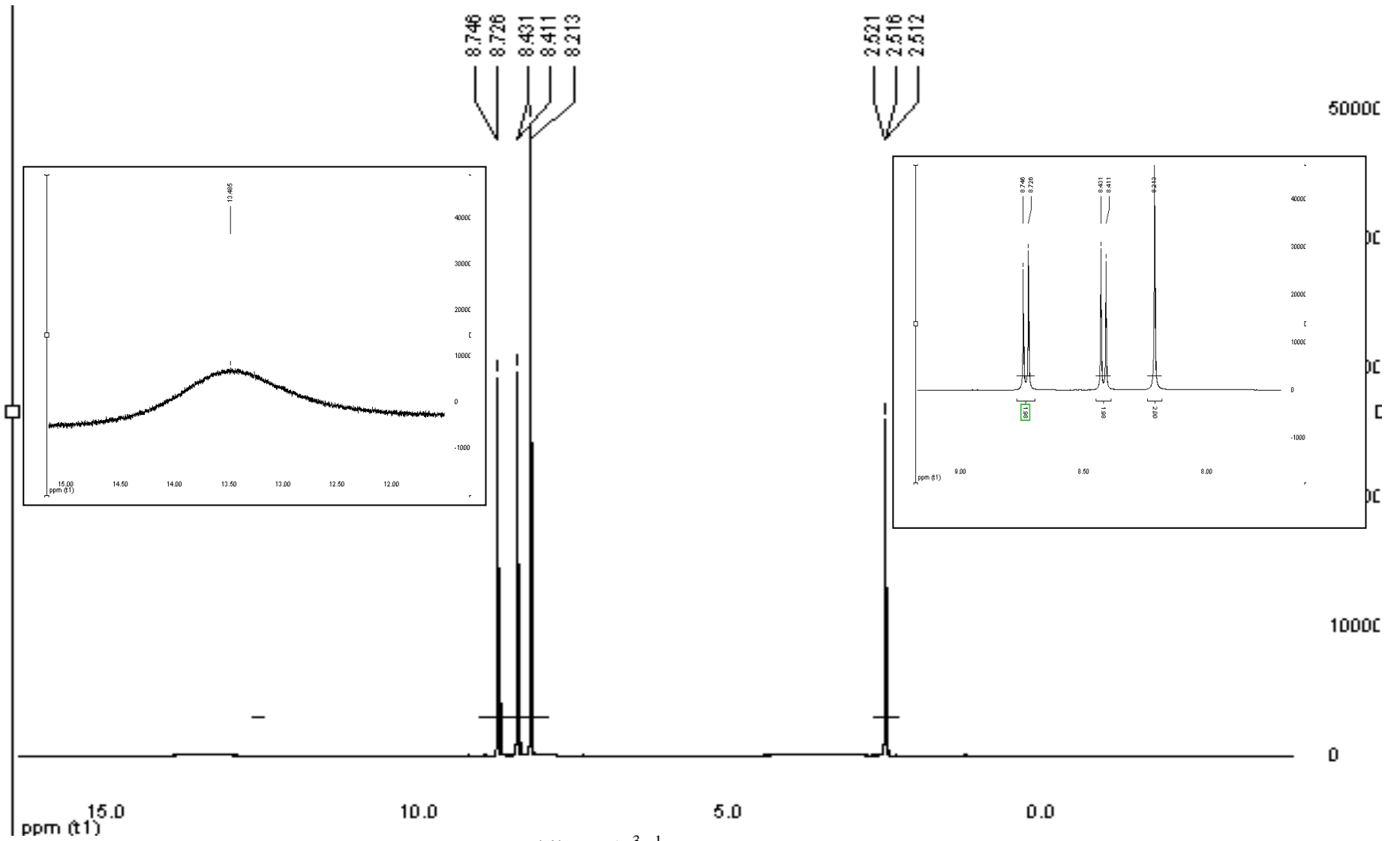
F2 - Acquisition Parameters
 Date_ 20110126
 Time_ 13.04
 INSTRUM spect
 PROBHD 5 mm BBI 1H-BB
 PULPROG zg30
 TD 65536
 SOLVENT DMSO
 NS 256
 DS 2
 SWH 10964.912 Hz
 FIDRES 0.167311 Hz
 AQ 2.9885373 sec
 RG 228.1
 DW 45.600 usec
 DE 6.00 usec
 TE 323.0 K
 D1 1.00000000 sec
 MCREST 0.00000000 sec
 MCWRK 0.01500000 sec

===== CHANNEL f1 =====
 NUC1 1H
 P1 8.05 usec
 PL1 0.00 dB
 SFO1 500.1347512 MHz

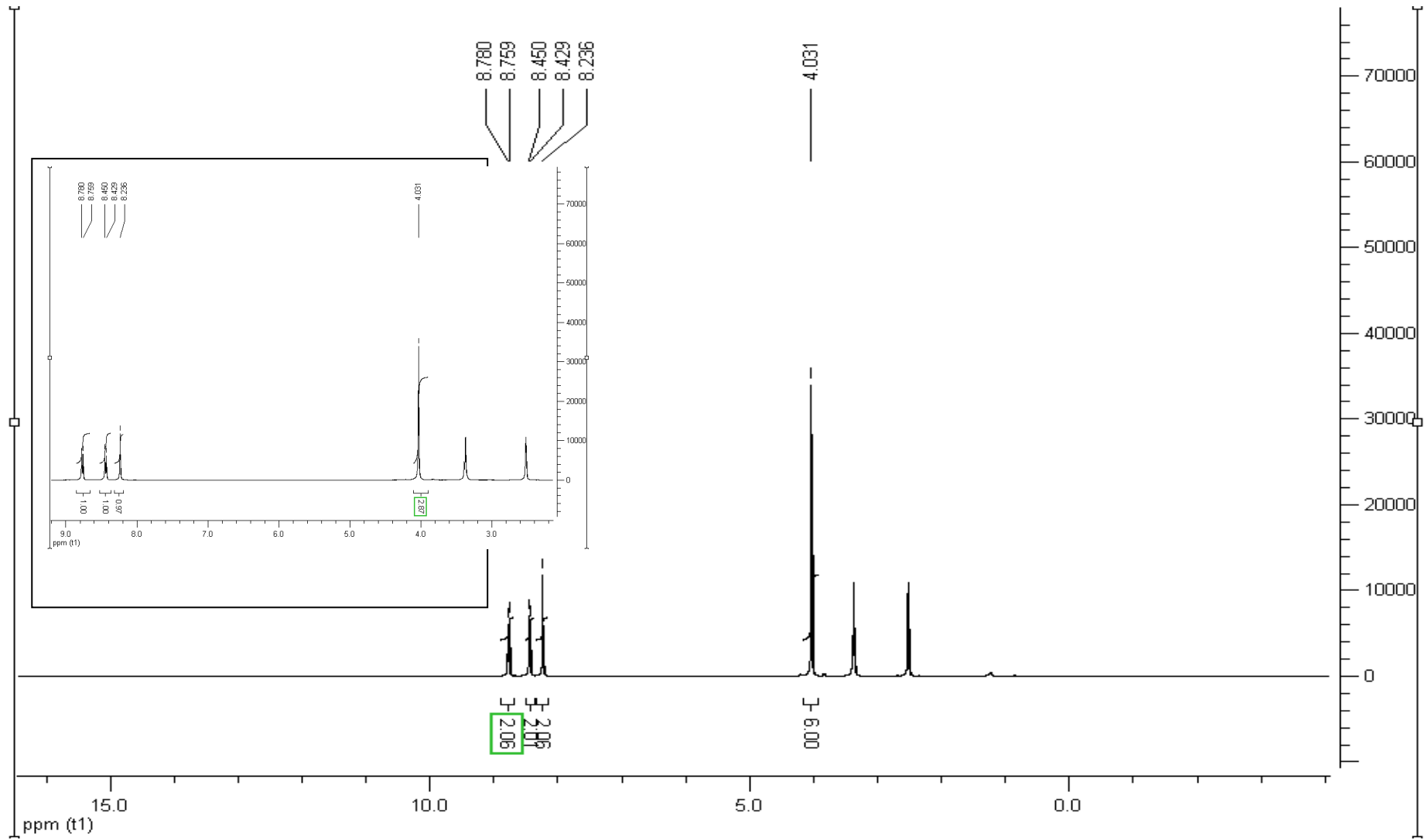
F2 - Processing parameters
 SI 32768
 SF 500.1300000 MHz
 WDW EM
 SSB 0
 LB 0.30 Hz
 GB 0
 PC 1.00

Şekil D.3 (L³) ¹H NMR spektrumu.

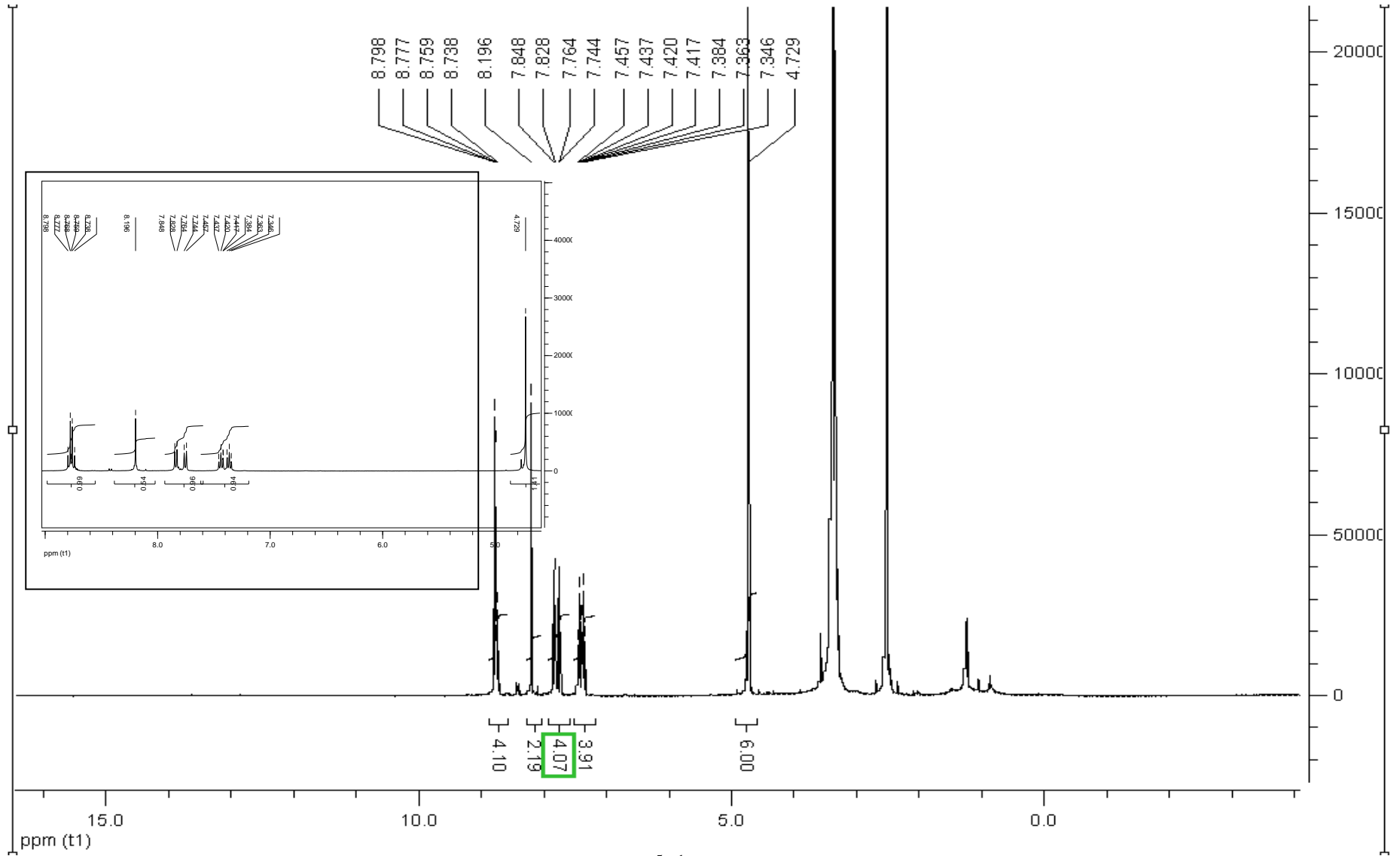
130

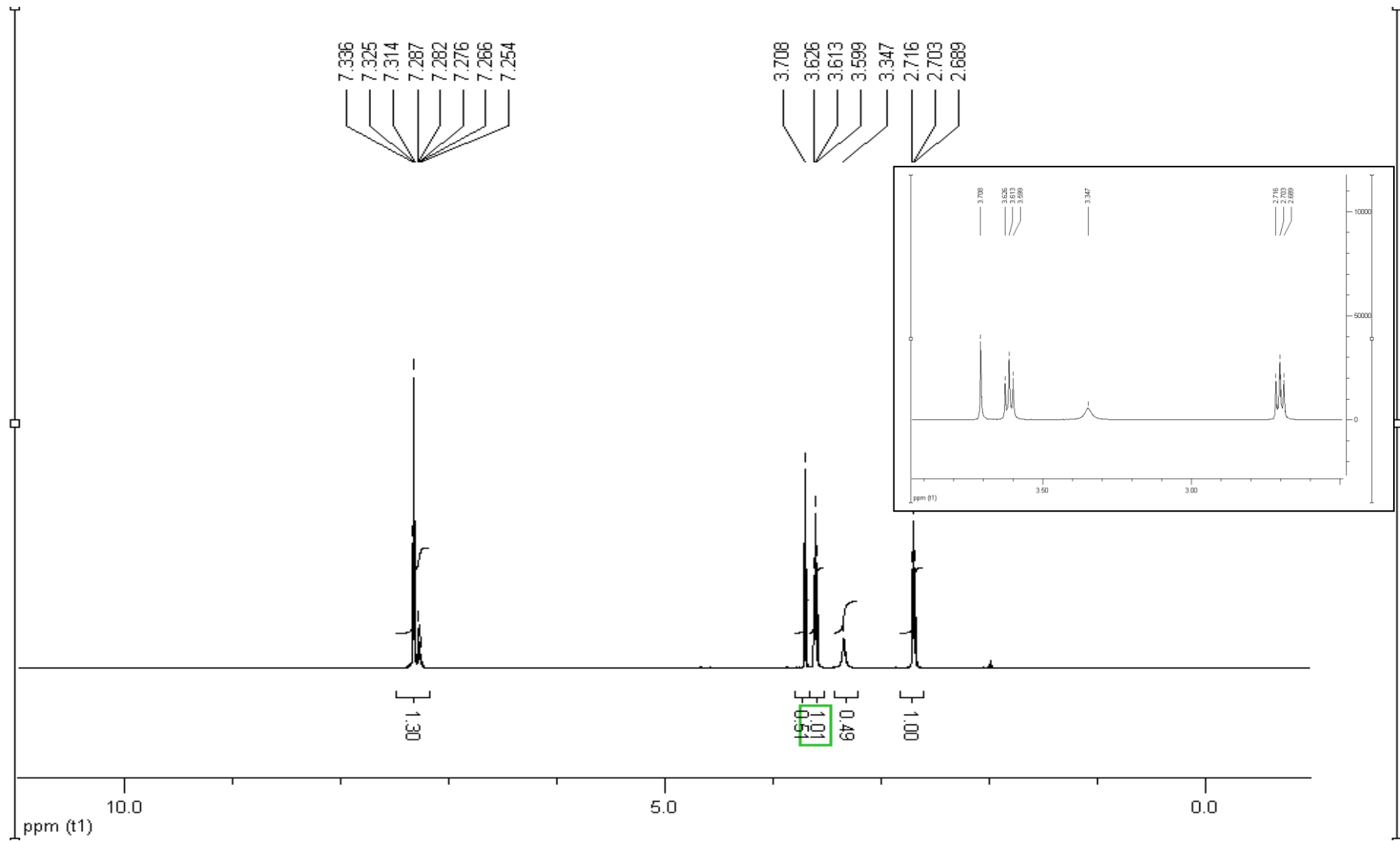


Şekil D.4 (L^3) ^1H NMR spektrumu.

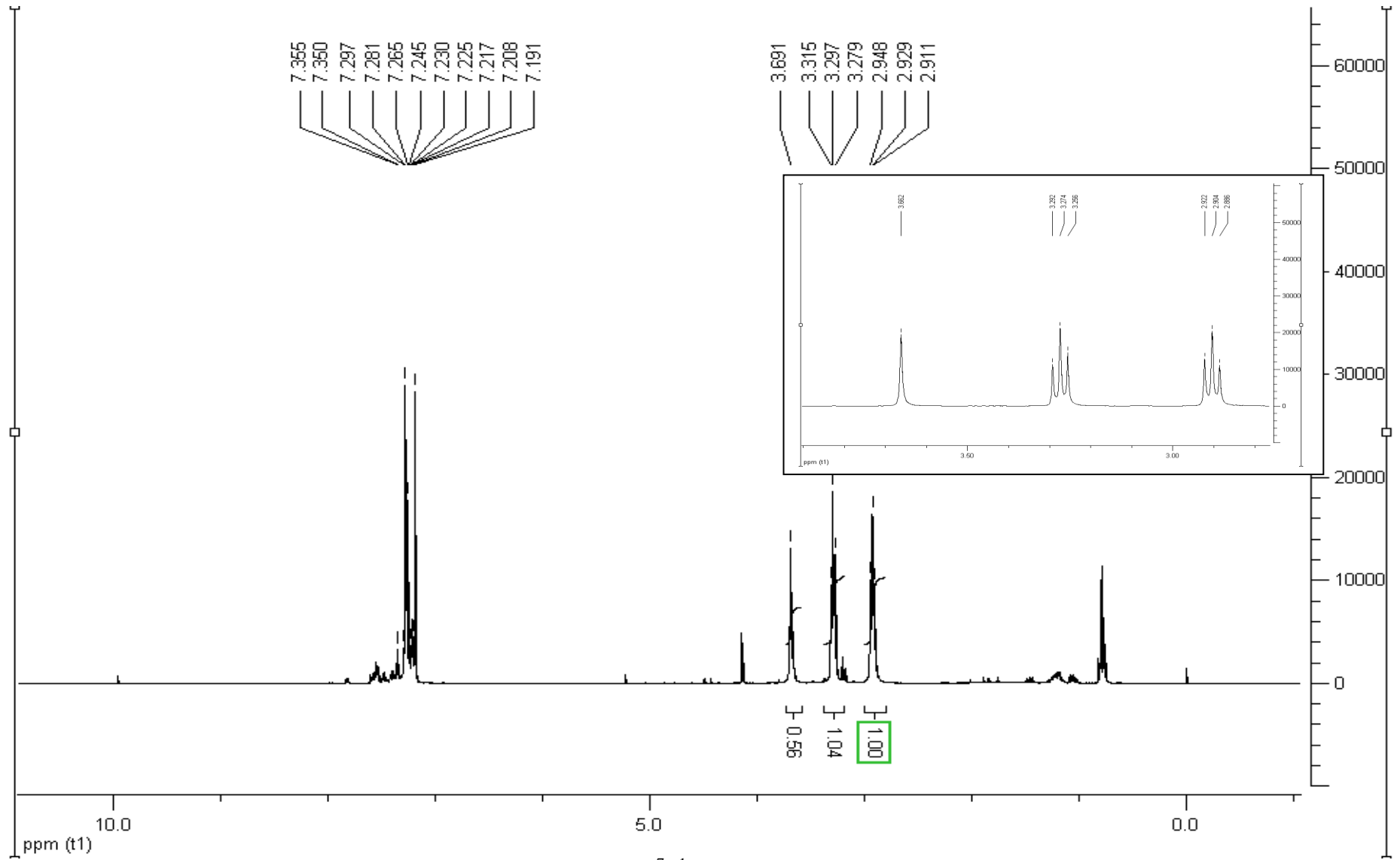


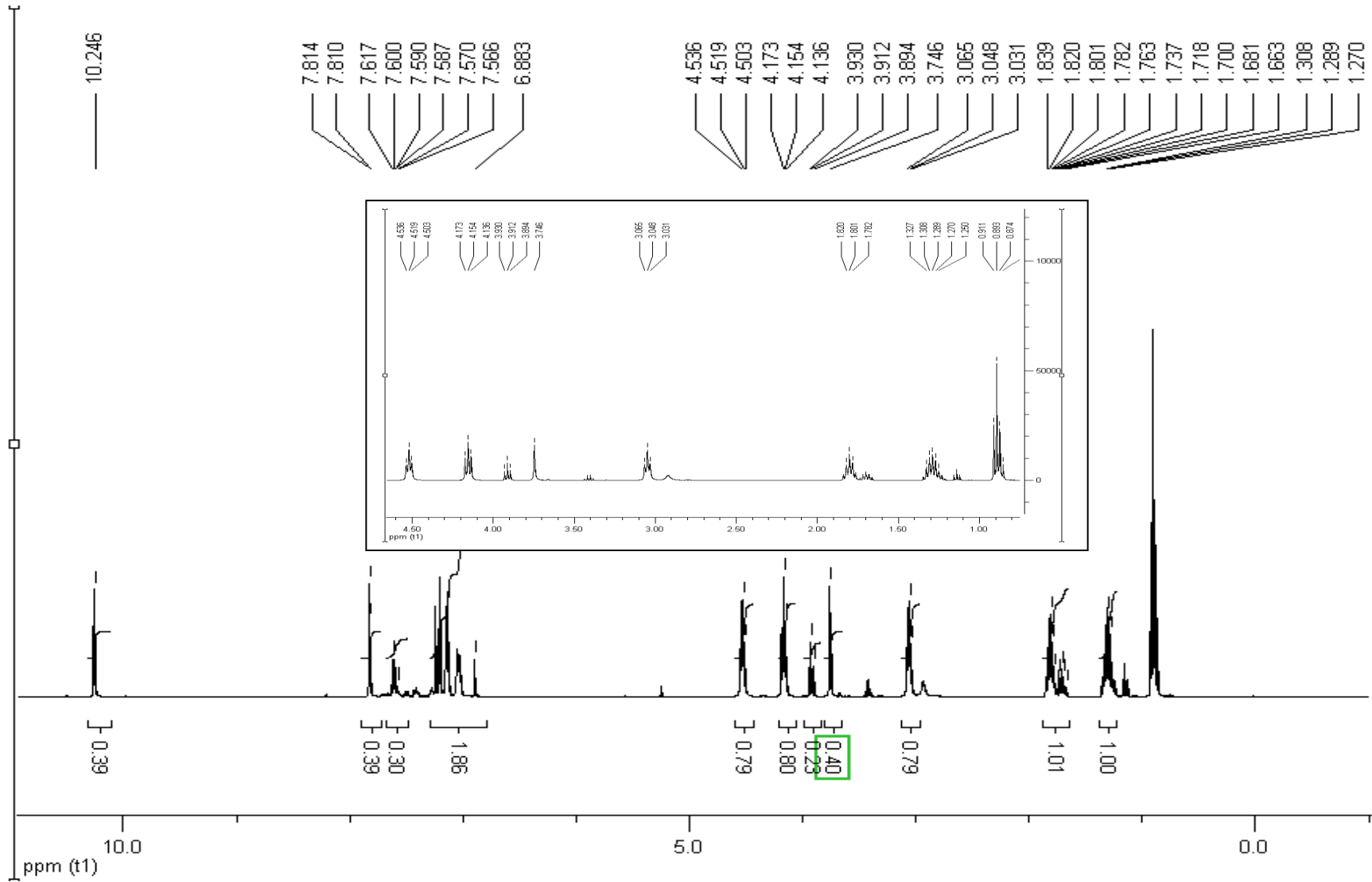
Şekil D.5 (L^4) ^1H NMR spektrumu.

Şekil D.6 (L^5) ^1H NMR spektrumu.

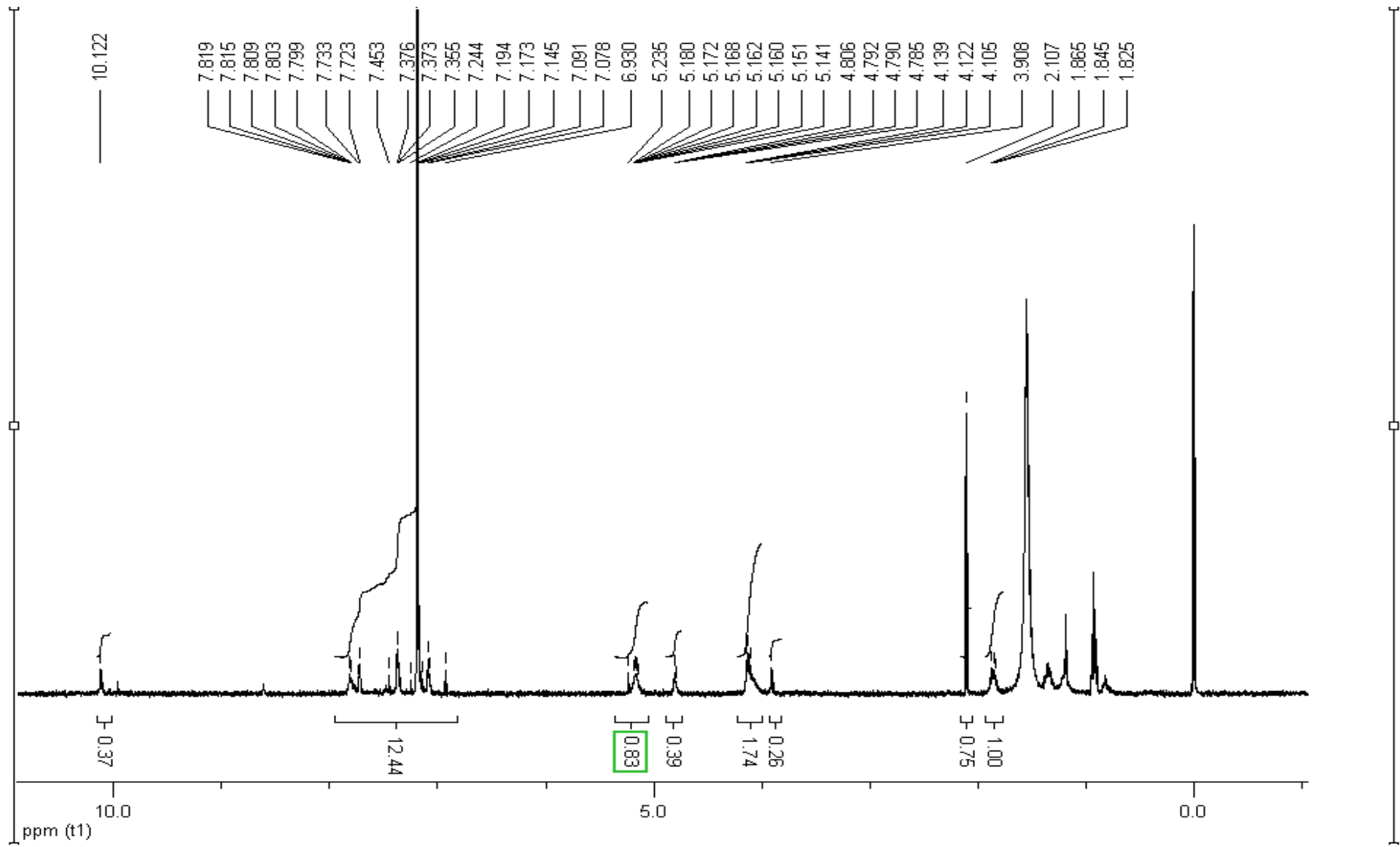


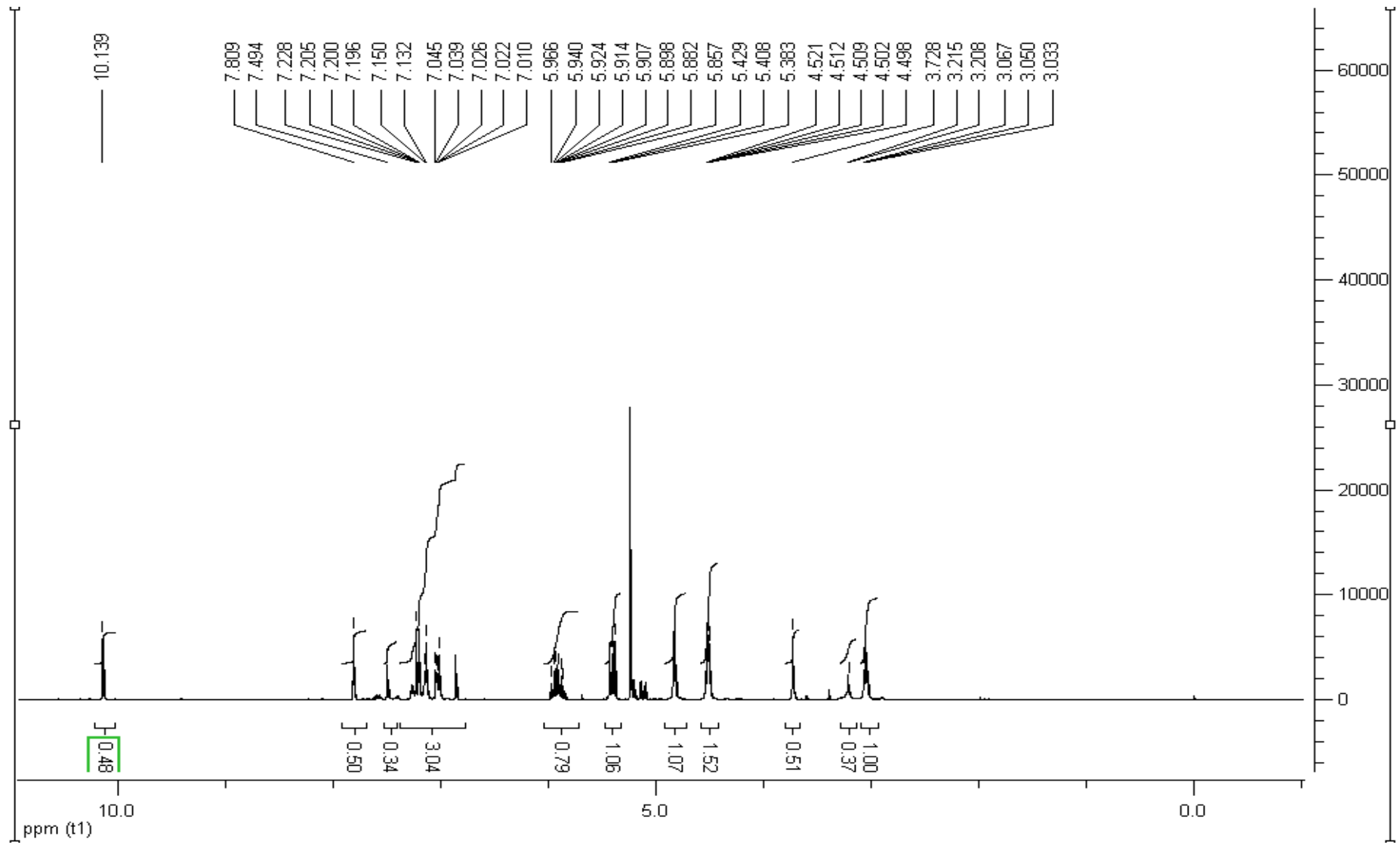
Şekil D.7 (L^6) ^1H NMR spektrumu.

Şekil D.8 (L^7) ^1H NMR spektrumu.

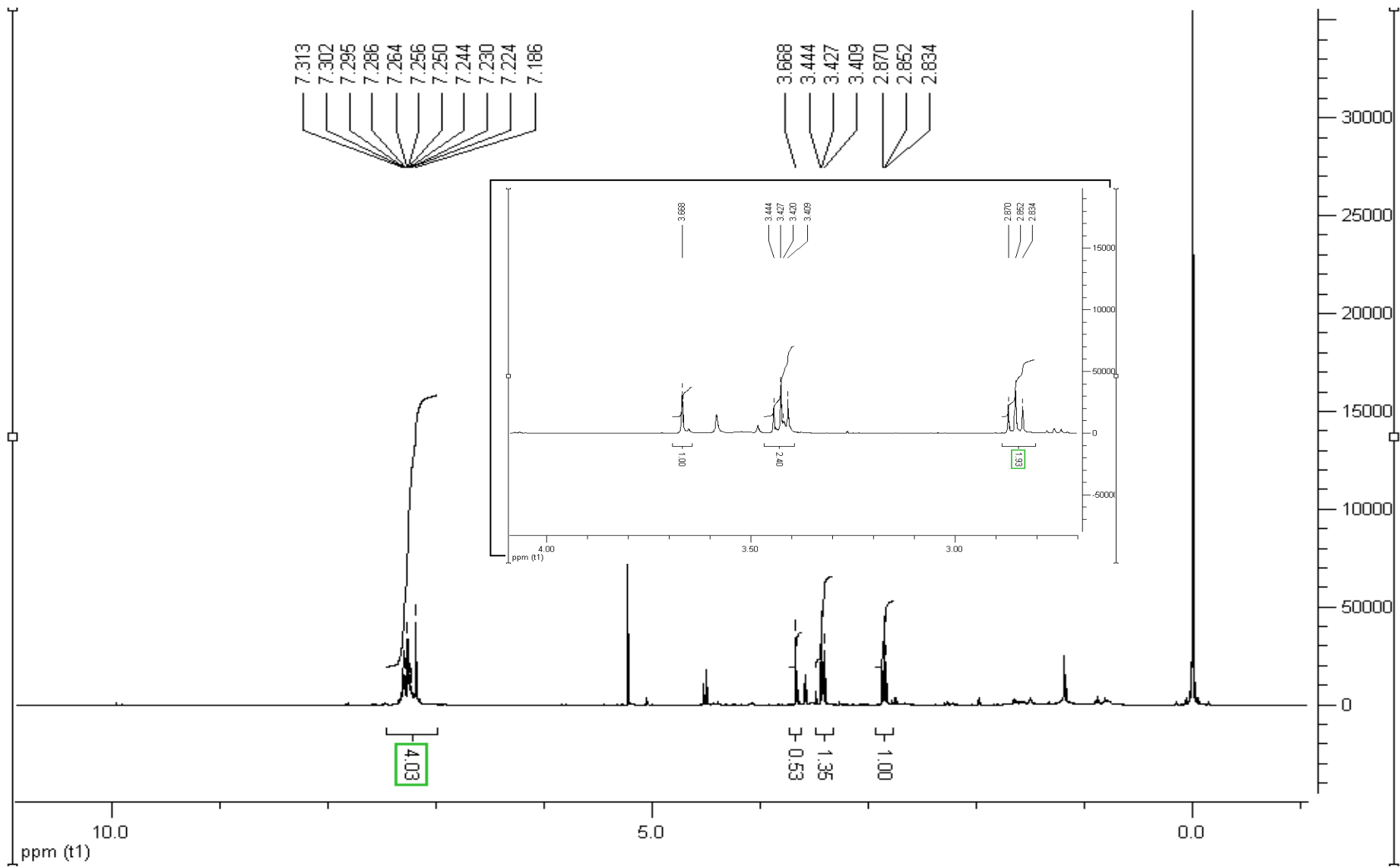


Şekil D.9 (L^8) ^1H NMR spektrumu.

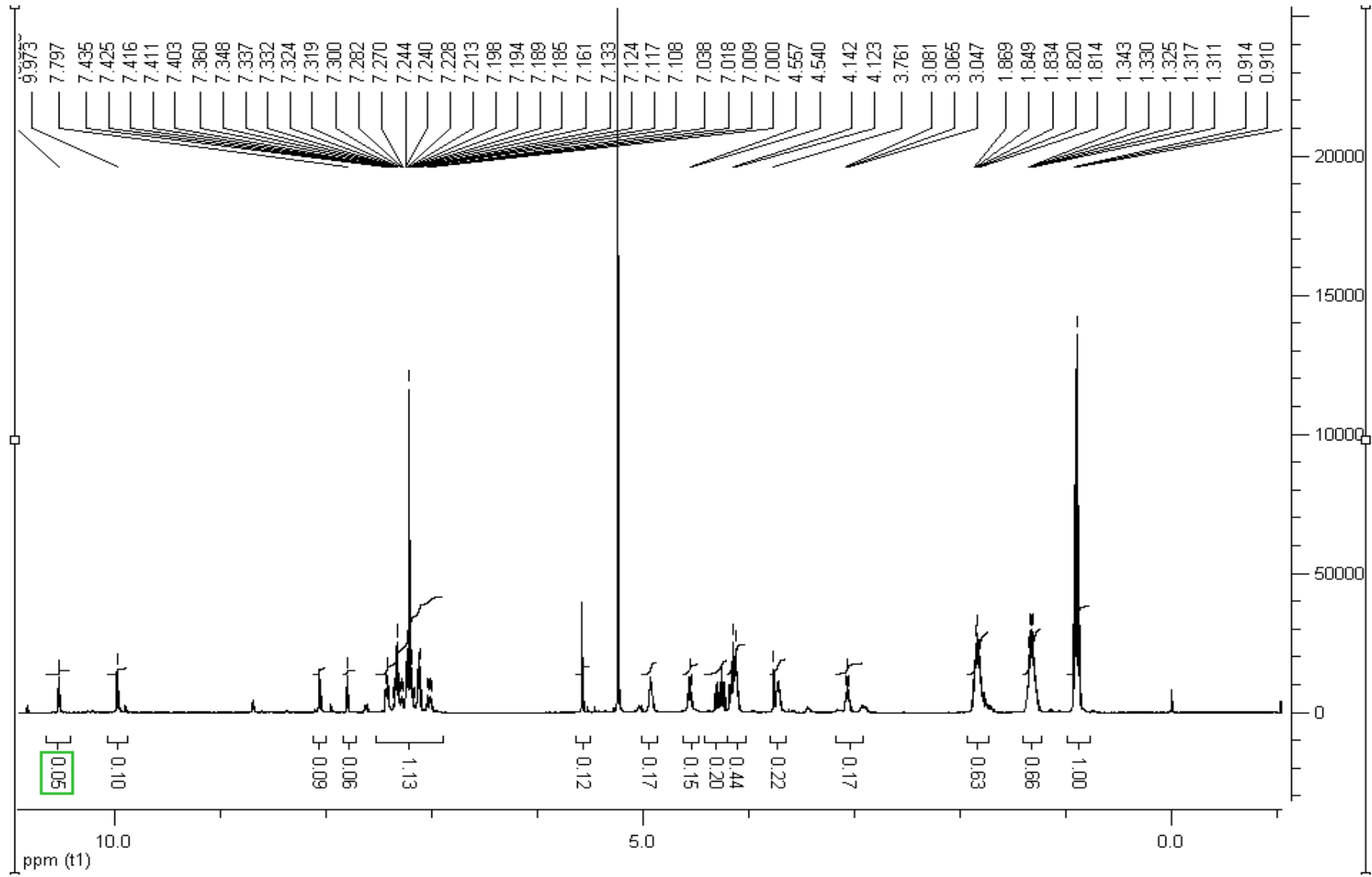
Şekil D.10 (L⁹) ¹H NMR spektrumu.

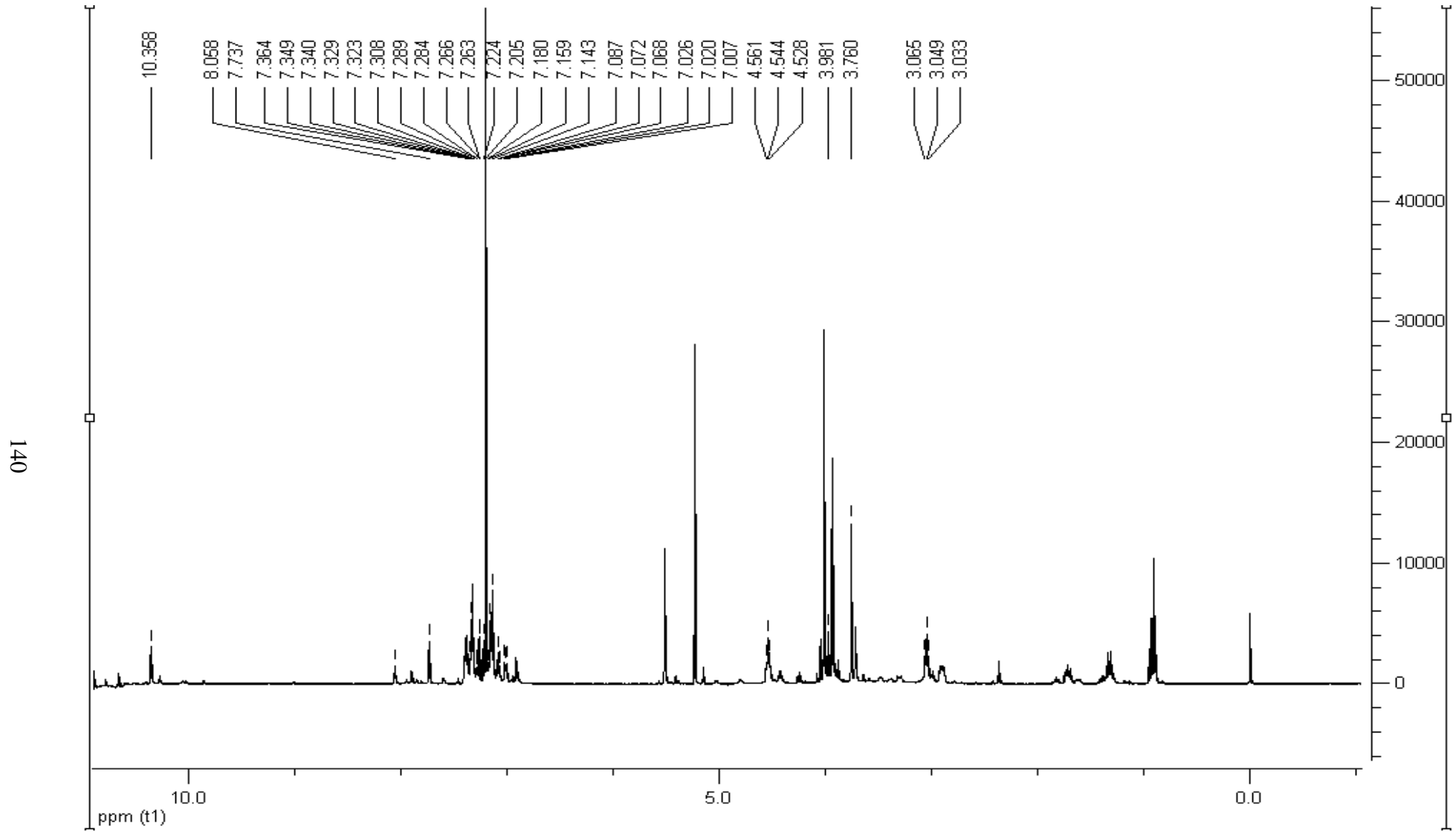


Şekil D.11 (L^{10}) ^1H NMR spektrumu.

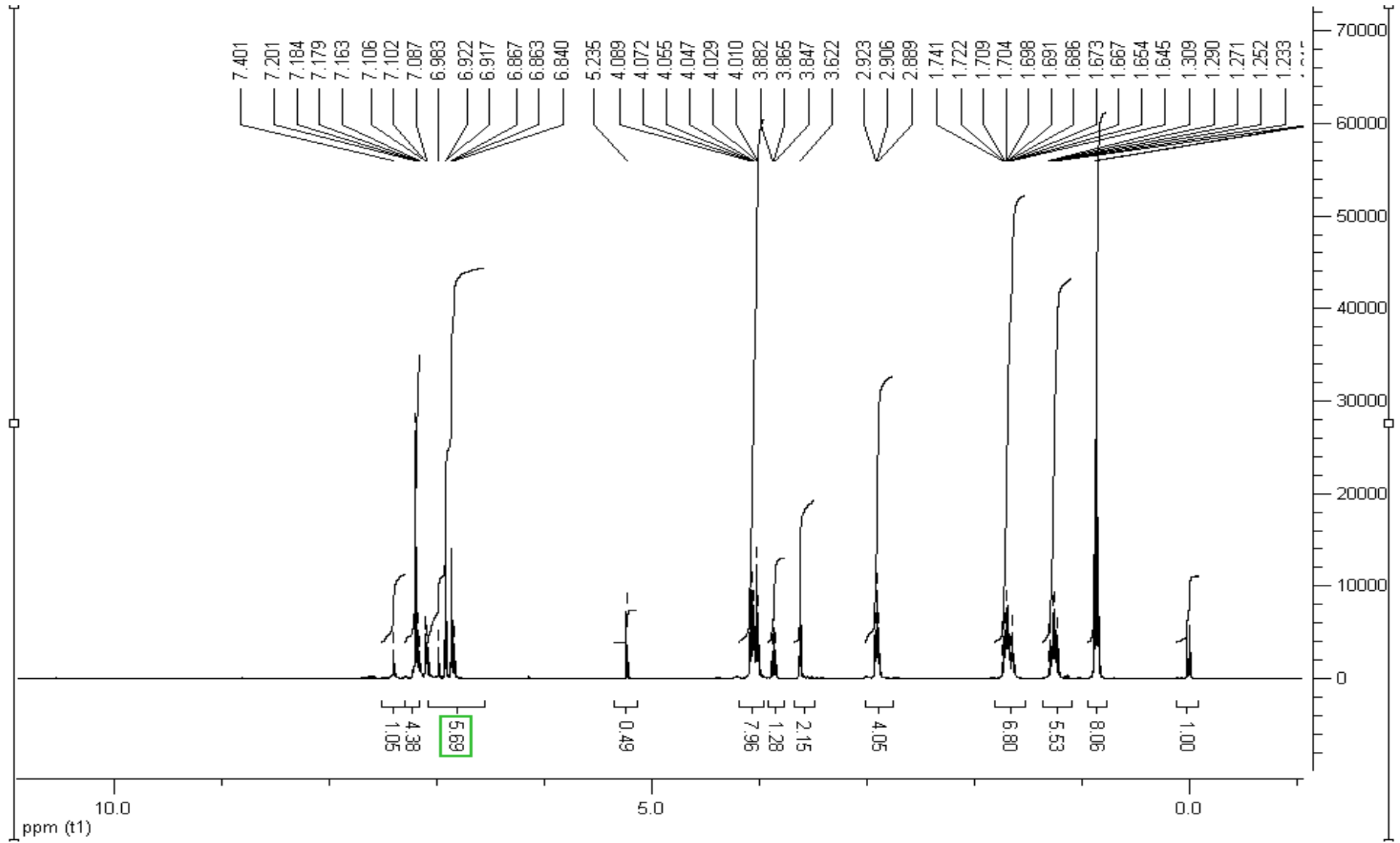


Şekil D.12 (L^{11}) ^1H NMR spektrumu.

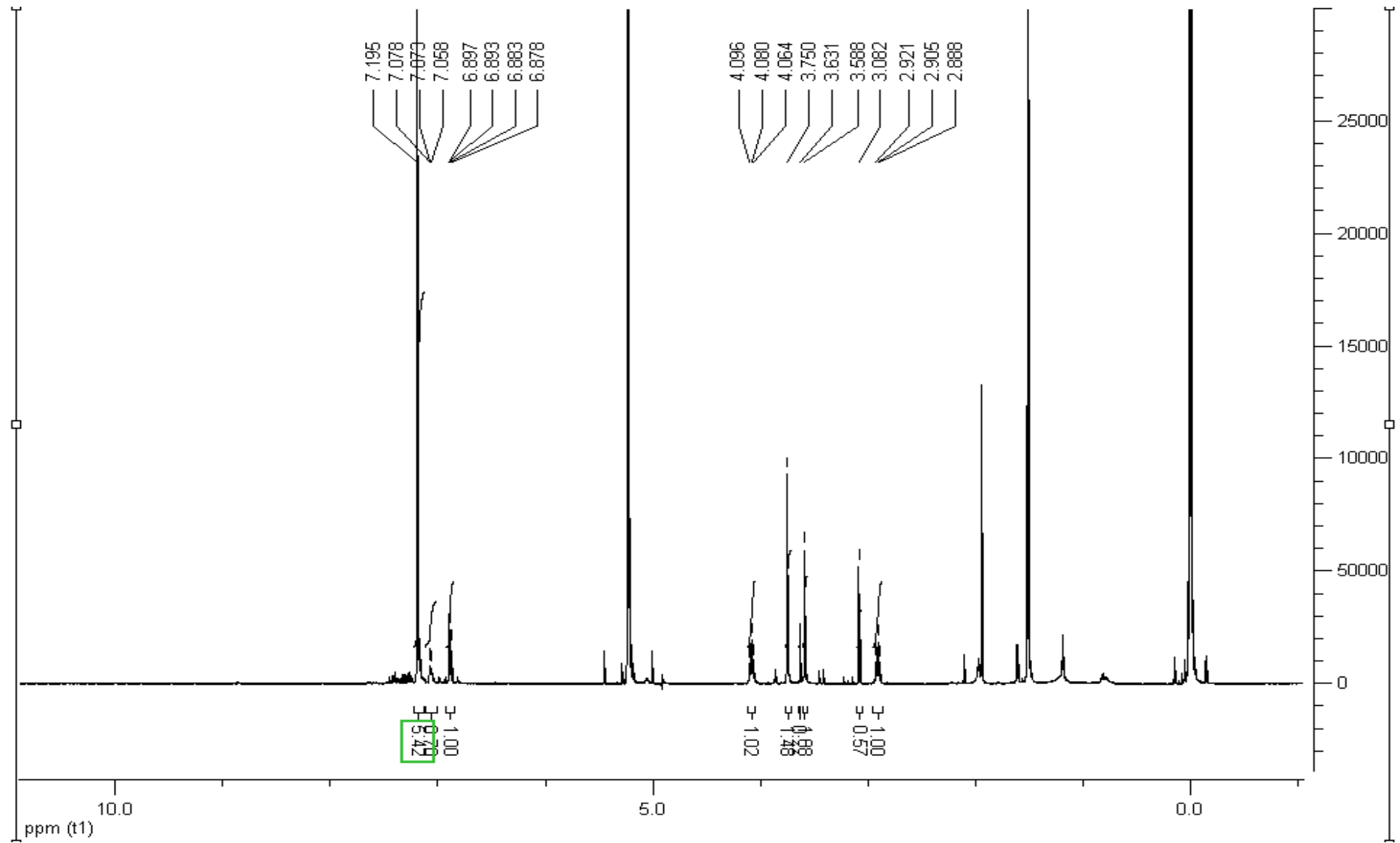
Şekil D.13 (L^{12}) ^1H NMR spektrumu.

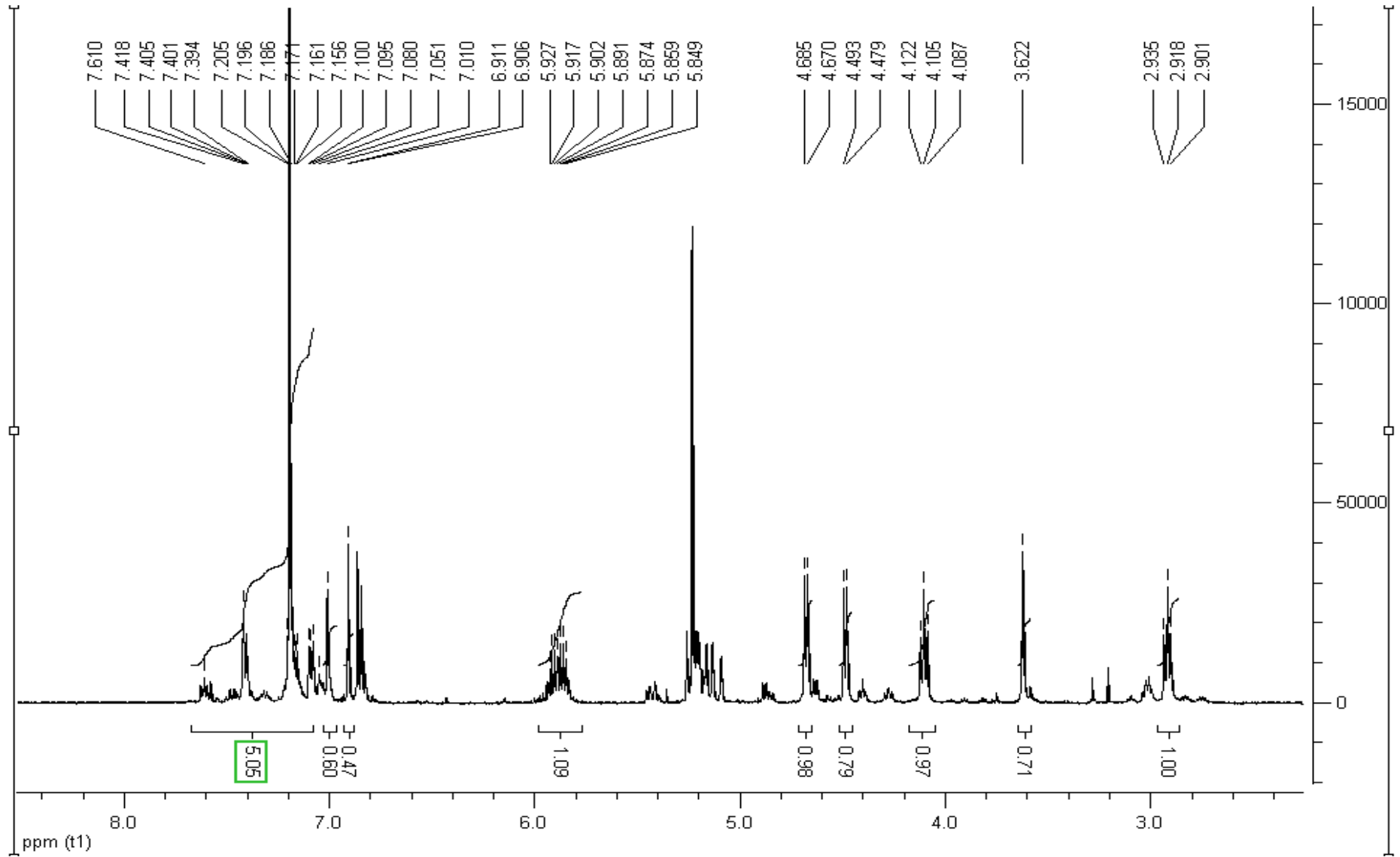


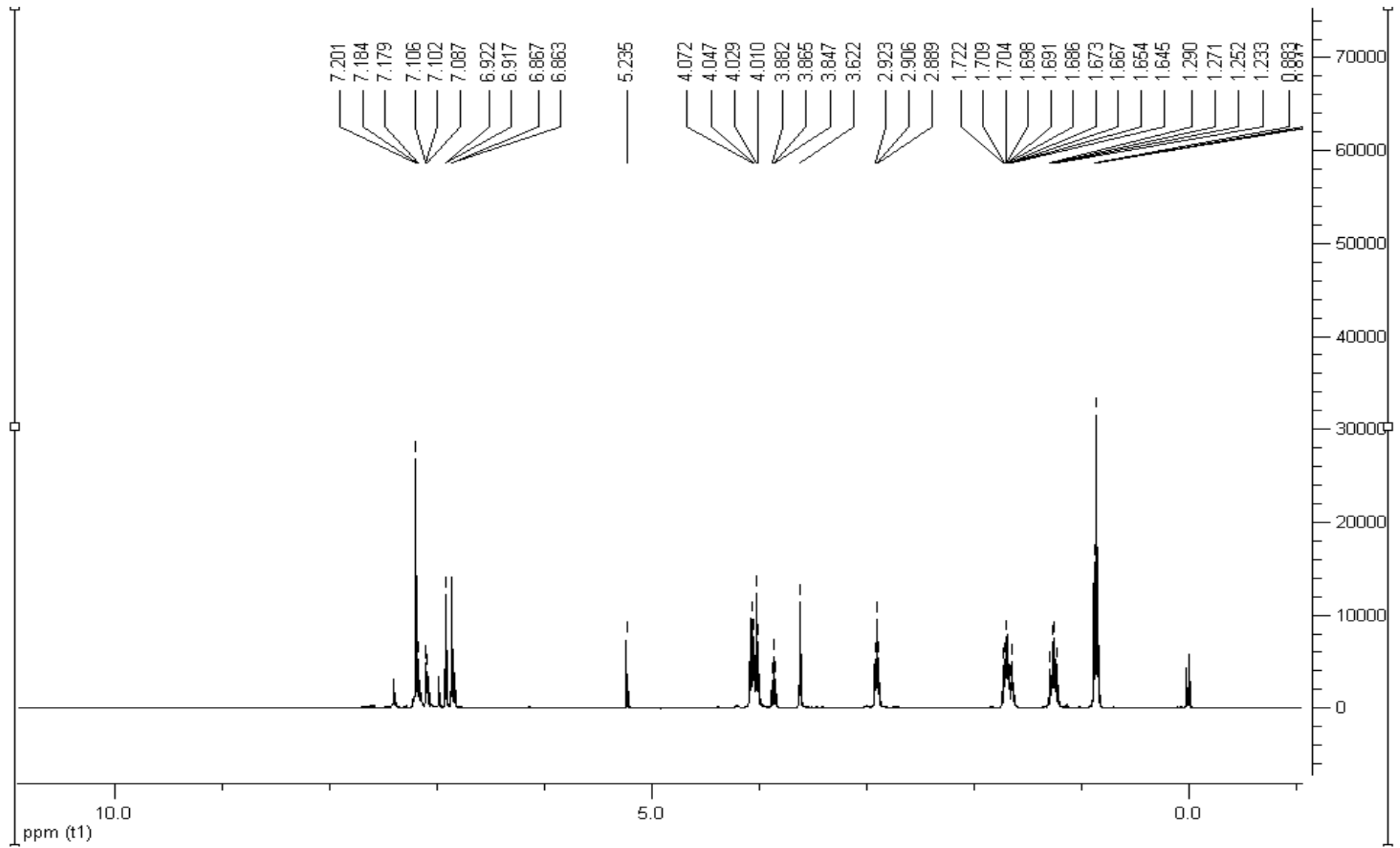
Şekil D.14 (L^{13}) ^1H NMR spektrumu.

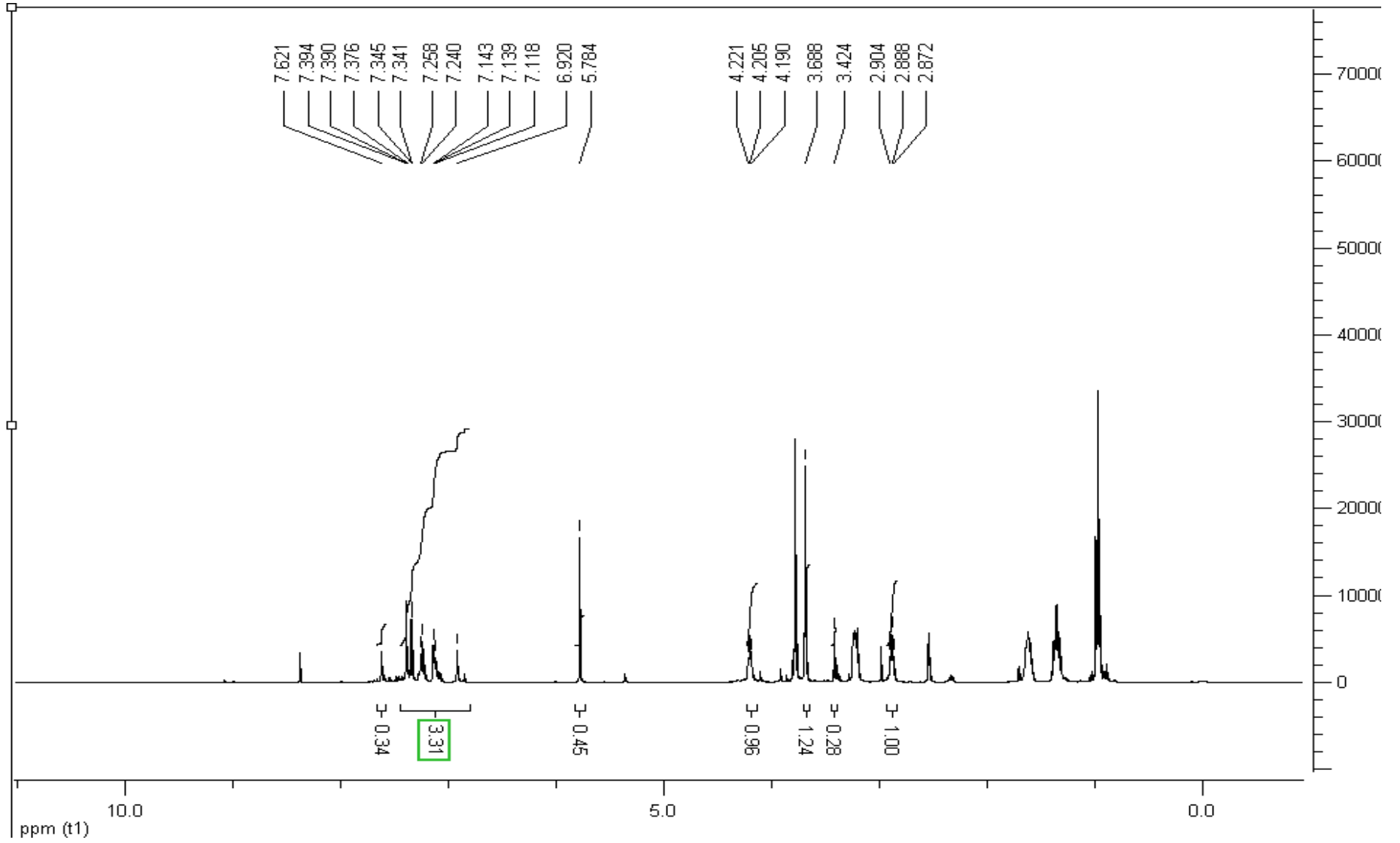


Şekil D.15 (K^5) ^1H NMR spektrumu.

Şekil D.16 (K⁶) ¹H NMR spektrumu.

Şekil D.17 (K⁷) ¹H NMR spektrumu.

Şekil D.18 (K⁸) ¹H NMR spektrumu.

Şekil D.19 (K⁹) ¹H NMR spektrumu.

ÖZGEÇMİŞ

Çağlar AĞAÇ 1980 yılında Ordu’da doğdu, ilk ve orta öğrenimini Samsun’da tamamladı. Samsun Atatürk Anadolu Lisesi’nden mezun olduktan sonra 1999 yılında 19 Mayıs Üniversitesi Fen-Edebiyat Fakültesi Kimya Bölümü’ne girdi ve 2003 yılında Kimyager olarak mezun oldu. Aynı yıl başladığı Gebze Yüksek Teknoloji Enstitüsü Fen Bilimleri Enstitüsü Anorganik Kimya Anabilim Dalı’nda Yüksek Lisans programını 2005’de tamamladı. 2006-2007 yılları arasında Eczacıbaşı-Monrol’de Tübitak Yerleşkesi’nde kalite kontrol uzman yardımcısı olarak çalıştı. 2006 yılında Zonguldak Bülent Ecevit Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü Kimya Anabilim Dalı’nda doktora yapmaya hak kazandı. Halen aynı anabilim dalında doktora programını sürdürmekte ve Bülent Ecevit Üniversitesi Fen-Edebiyat Fakültesi Kimya Bölümünde Araştırma Görevlisi olarak çalışmaktadır.

ADRES BİLGİLERİ

Adres : Bahçelievler Mah.
Yıldız Sok. Altınyıldız Apt. No:8 D:6
67100 ZONGULDAK

Tel : (0372) 2574010/1374
Cep : (0536) 4535837
e-posta : caglarsahin_@hotmail.com