

**KARADENİZ TEKNİK ÜNİVERSİTESİ**  
**FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ**

**KİMYA ANABİLİM DALI**

**SCHIFF BAZLI İMİDAZO[4,5-f][1,10]FENANTROLİN TÜREVİ VE BAKIR**  
**KOMPLEKSİNİN SENTEZİ**

**YÜKSEK LİSANS TEZİ**

**Hakan YILMAZ**

**AĞUSTOS 2008**  
**TRABZON**

**KARADENİZ TEKNİK ÜNİVERSİTESİ  
FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ**

**KİMYA ANABİLİM DALI**

**SCHIFF BAZLI İMİDAZO[4,5-f][1,10]FENANTROLİN TÜREVİ VE BAKIR  
KOMPLEKSİNİN SENTEZİ**

**Hakan YILMAZ**

**Karadeniz Teknik Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsünde  
“Yüksek Lisans (Kimya)”  
Unvanı Verilmesi İçin Kabul Edilen Tezdir.**

**Tezin Enstitüye Verildiği Tarih : 28.07.2008  
Tezin Savunma Tarihi : 22.08.2008**

**Tez Danışmanı : Prof. Dr. Selami KARSLIOĞLU  
Jüri Üyesi : Prof. Dr. Halit KANTEKİN  
Jüri Üyesi : Yrd. Doç. Dr. Hasan GENÇ**

**Enstitü Müdür V. : Doç. Dr. Salih TERZİOĞLU**

**Trabzon 2008**

## ÖNSÖZ

Bu tez çalışması Karadeniz Teknik Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü, Kimya Anabilim Dalı'nın Anorganik Bilim Dalı'na ait araştırma laboratuvarlarında yapılmıştır.

Tez çalışmalarım sırasında karşılaştığım sorunların çözümünde bana yol gösteren, bu süre içerisinde yardımlarını esirgemeyen, değerli bilgi ve tecrübelerinden yararlandığım danışman hocam Sayın Prof. Dr. Selami KARSLIOĞLU ve diğer Anorganik Kimya Bilim Dalı öğretim görevlilerine en derin saygı ve şükranlarımı sunmayı bir borç bilirim. Bununla birlikte laboratuvar çalışmaları esnasında bilgi alışverişinde bulunduğum ve yardımlarını esirgemeyen Anorganik Bilim Dalı'na ait araştırma laboratuvarlarında çalışan değerli arkadaşlarıma ayrıca teşekkür ederim.

Tahsilim süresince maddi ve manevi her türlü desteğini gördüğüm çok değerli aileme sonsuz teşekkür eder, saygı ve şükranlarımı sunarım.

Hakan YILMAZ

Trabzon 2008

## İÇİNDEKİLER

	<u>Sayfa No</u>
ÖNSÖZ.....	II
İÇİNDEKİLER.....	III
ÖZET.....	V
SUMMARY.....	VI
ŞEKİL LİSTESİ.....	VII
TABLO LİSTESİ.....	XI
SEMBOL LİSTESİ.....	XII
1. GENEL BİLGİLER.....	1
1.1. Giriş.....	1
1.2. Karbonil Gruplarının Amin Türevleriyle Reaksiyonları.....	4
1.2.1. Katılma-Ayrılma Tepkimeleri.....	5
1.2.2. Amonyak Katılması.....	5
1.2.3. Primer Amin Katılması.....	6
1.2.4. Sekonder Amin Katılması.....	8
1.2.5. Hidrazin ve Benzer Bileşiklerle Tepkimesi.....	8
1.2.6. Reaksiyon Hızlarının pH'a Bağlılığı.....	9
1.2.7. Schiff Bazlı Bileşiklerin Özellikleri ve Kullanım Alanları.....	10
1.3. İmidazol.....	13
1.3.1. İmidazolün Keşfi ve Yapısı.....	13
1.3.2. Adlandırma ve Önemli Türevler.....	14
1.3.3. Özellikleri.....	16
1.3.4. İmidazol ve Türevlerinin Sentezi.....	19
1.3.4.1. $\alpha$ -Dikarbonil Bileşiklerinden Elde Edilmesi.....	19
1.3.4.2. $\alpha$ -Halogenoketonlardan Elde Edilmesi.....	19
1.3.4.3. $\alpha$ -Aminoketonlardan Elde Edilmesi.....	20
1.3.4.4. Kloroasetaldehit Dietilasetal Kullanılarak Elde Edilmesi.....	20
1.3.4.5. Benzimidazol Eldesi.....	20
1.3.4.6. Histidin Eldesi.....	21
1.3.4.7. Fenantrimidazol Eldesi.....	22

1.3.5.	Reaksiyonları.....	24
1.3.6.	Önemi ve Uygulama Alanları.....	27
1.4.	Fenantrolin.....	28
1.4.1.	Sık Kullanılan Bazı Fenantrolin Türevleri ve Özellikleri.....	30
1.4.2.	İnterkalasyon Özelliği.....	38
1.4.3.	Biyolojik Sistemlerdeki Önemi.....	46
1.4.4.	Diğer Önemli Özellikleri ve Kullanım Alanları.....	51
2.	DENEYSEL KISIM.....	56
2.1.	Kullanılan Aletler.....	56
2.2.	Kullanılan Kimyasal Maddeler.....	56
2.3.	Başlangıç Maddelerinin Sentezi.....	56
2.3.1.	1,10-fenantrolin-5,6-dion Sentezi (1).....	56
2.3.2.	1,10-fenantrolin-5,6-dioksim Sentezi (2).....	57
2.3.3.	5,6-diamin-1,10-fenantrolin Sentezi (3).....	58
2.3.4.	2-(4-formilfenil)imidazo-[4,5-f][1,10]fenantrolin Sentezi (4).....	58
2.3.5.	Dikloro(1,10-fenantrolin)bakır(II) Sentezi (5).....	59
2.4.	Orijinal Maddelerin Sentezi.....	59
2.4.1.	$N^5, N^6$ -bis((4-(1 <i>H</i> -imidazo[4,5-f][1,10]fenantrolin-2-yl)fenil)metilen)-1,10-fenantrolin-5,6-diamin Sentezi (6).....	59
2.4.2.	Bakır Kompleksinin Sentezi (7).....	60
3.	BULGULAR.....	62
4.	SONUÇLAR VE TARTIŞMA.....	64
5.	ÖNERİLER.....	66
6.	KAYNAKLAR.....	67
7.	EKLER.....	76

## ÖZET

Schiff bazlı imidazo[4,5-*f*][1,10]fenantrolin türevi, *N*<sup>5</sup>,*N*<sup>6</sup>-bis((4-(1*H*-imidazo[4,5-*f*][1,10]fenantrolin-2-yl)fenil)metilen)-1,10-fenantrolin-5,6-diamin(6), 5,6-diamin-1,10-fenantrolin ile 2-(4-formilfenil)imidazo-[4,5-*f*][1,10]fenantrolin bileşiklerinin kuru etanol içerisindeki reaksiyonundan hazırlanmıştır. Bu bileşik(6) kullanılarak biyolojik aktivitesinin olabileceği düşünülen Cu(II) kompleksi(7) sentezlenmiştir. Sentezlenen bileşiklerin yapıları IR, <sup>1</sup>H-NMR, AAS spektrofotometreleri ve kütle spektrometresi kullanılarak aydınlatılmıştır.

**Anahtar Kelimeler:** Schiff Bazı, İmidazol, Fenantrolin, Bakır Kompleksi, İnterkalasyon

## SUMMARY

### **The Synthesis of a Imidazo[4,5-*f*][1,10]Phenanthroline Derivative of a Schiff Base and Its Copper Complex**

A imidazo[4,5-*f*][1,10]phenanthroline derivative of a schiff base,  $N^5, N^6$ -bis((4-(1*H*-imidazo[4,5-*f*][1,10]phenanthroline-2-yl)phenyl)methylene)- 1,10-phenanthroline-5,6-diamine(6) was prepared from the reaction of 5,6-diamino-1,10-phenanthroline with 2-(4-formylphenyl)imidazo[4,5-*f*][1,10]phenanthroline in dry ethanol. Cu(II) complex(7) thought to have biological activity were synthesized by using this compound(6). The structures of the synthesized compounds were identified by using IR,  $^1\text{H-NMR}$ , AAS spectrophotometers and mass spectrometer.

**Key Words:** Schiff Base, Imidazole, Phenanthroline, Copper Complex, Intercalation

## ŞEKİL LİSTESİ

	<u>Sayfa No</u>
Şekil 1. Genel bir substitüe iminin oluşum reaksiyonu.....	5
Şekil 2. Karbonil gruplarının katılma-ayrılma tepkimesi.....	5
Şekil 3. Karbonil grubuna amonyak katılması.....	5
Şekil 4. Karbonil gruplarına primer amin katılması.....	6
Şekil 5. İmin oluşum mekanizması.....	7
Şekil 6. Karbonil grubuna sekonder amin katılması.....	8
Şekil 7. Karbonil grubuna hidrazin katılması.....	9
Şekil 8. Azot atomundaki elektronegatif bir grubun imin yapısı üzerindeki etkisi.....	9
Şekil 9. Karbonillerin elektrofilik gücüne, reaktiflerin nükleofilik gücüne asitlerin ve bazların etkisi.....	9
Şekil 10. Tetraklorür çözeltisinde benzilidenanilin(schiff bazı içeren bileşik) ve <i>p</i> -nitro-fenol arasındaki reaksiyonla kompleks oluşumunun sağlanması.....	10
Şekil 11. Schiff bazlarının metal iyonlarıyla yüklenmesi.....	11
Şekil 12. Bor içeren schiff bazlı bir bileşiğin yapısı ve sentetik yolu.....	12
Şekil 13. Basit bir ferrosenil schiff bazı türevinin sentetik yolu.....	12
Şekil 14. İmidazole ait çeşitli rezonans yapılarının gösterimi.....	14
Şekil 15. İmidazol halkasının numaralandırılması.....	14
Şekil 16. 4-metilimidazol ile 5-metilimidazol arasındaki tautomerik denge.....	14
Şekil 17. Benzimidazolün yapısı.....	15
Şekil 18. Histidin ve histaminin yapısı.....	15
Şekil 19. Pilocarpin, metromidazol ve allantoinin yapısı.....	15
Şekil 20. Purin, urik asit ve ksantin yapısı.....	16
Şekil 21. İmidazolün konjuge asidinin yapısı.....	17
Şekil 22. $\alpha$ -Dikarbonil bileşiklerinden imidazol eldesi.....	19
Şekil 23. $\alpha$ -Halogenoketonlardan imidazol eldesi.....	19
Şekil 24. $\alpha$ -Aminoketonlardan imidazol eldesi.....	20
Şekil 25. Kloroasetaldehit dietilasetal kullanılarak imidazol eldesi.....	20
Şekil 26. Benzimidazol eldesi.....	21



Şekil 27.	Histidinin elde edilmesi.....	21
Şekil 28.	Histaminin elde edilmesi.....	22
Şekil 29.	Asitlerin katalitik etkisi altında fenantrimidazol oluşumu.....	23
Şekil 30.	Bazların katalitik etkisi altında fenantrimidazol oluşumu.....	23
Şekil 31.	İmidazolün protonlandırılması.....	24
Şekil 32.	İmidazolün halojenlendirilmesi.....	25
Şekil 33.	İmidazolün sülfolanması.....	25
Şekil 34.	İmidazolün açılmesi ve açılme aracı olarak kullanılması.....	26
Şekil 35.	İmidazol halkasının aromatik karboksilik asit klorürü ile açılması.....	26
Şekil 36.	İmidazolün alkilendirilmesi.....	26
Şekil 37.	İmidazolün diazonyum tuzlarıyla kenetlenmesi.....	27
Şekil 38.	N-Alkil imidazolün formaldehitte reaksiyonu.....	27
Şekil 39.	Fenantrolin heterosiklik halka sistemleri.....	28
Şekil 40.	Fenantrolin heterosiklik halka sistemleri.....	29
Şekil 41.	1,10-fenantrolin-5,6-dion bileşiğinin yapısı.....	31
Şekil 42.	ZrCl <sub>4</sub> ve ZrCp <sub>2</sub> (CO) <sub>2</sub> bileşiklerinin 1,10-fenantrolin-5,6-dion bileşiği ile oluşturduğu kompleksler.....	32
Şekil 43.	1,10-fenantrolin-5,6-dion bileşiğinin redoks aktif özelliği.....	32
Şekil 44.	a) 1,10-fenantrolin-5,6-dion b) gem-diol c) Fenantrolin türevli kompleks.....	33
Şekil 45.	[(phen)Cu(dpcat)Cu(phen)] <sup>2+</sup> kompleksi için sentetik yol: (i) CuCl <sub>2</sub> /DMF, 60 °C (ii) H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> /HNO <sub>3</sub> /NaBr, geri soğutucu altında kaynatma (iii) N <sub>2</sub> H <sub>4</sub> · H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> /H <sub>2</sub> O, 100 °C (iv) H <sub>2</sub> O, oda sıcaklığı.....	33
Şekil 46.	5-amin-1,10-fenantrolin bileşiğinin sentez basamakları.....	34
Şekil 47.	5,6-diamin-1,10-fenantrolin sentezi için sentetik yol.....	35
Şekil 48.	Poli(schiff bazı) ve onun komplekslerinin sentetik yolu.....	35
Şekil 49.	İmp ligantının ve Pt <sup>2+</sup> kompleksinin sentezi a) Aldehit R <sub>N</sub> CHO(az aşırı), amonyum asetat(aşırı), asetik asit, N <sub>2</sub> , geri soğutucu altında kaynatma, 3 saat b) PtCl <sub>2</sub> (DMSO <sub>2</sub> ) <sub>2</sub> , etanol, N <sub>2</sub> , geri soğutucu altında kaynatma, 24 saat.....	36

Şekil 50.	İmidazol halkası içeren fenantrolin türevli Ru(II) kompleksinin asit-baz dengesi.....	37
Şekil 51.	Değişmemiş bir DNA ipliği(solda) ve üç yerinde interkalasyon olmuş bir DNA ipliği(sağda).....	38
Şekil 52.	İki adenin-urasil baz çifti arasına interkalasyon olmuş ethidium.....	38
Şekil 53.	ODHIP ligantının yapısı.....	41
Şekil 54.	$[\text{Co}(\text{bpy})_2(\text{CNOIP})]^{3+}$ ve $[\text{Co}(\text{phen})_2(\text{CNOIP})]^{3+}$ komplekslerinin yapısı.....	41
Şekil 55.	İmidazol grubu içeren bazı fenantrolin Ru(II) komplekslerinin yapısı....	42
Şekil 56.	Dppz ligantının DNA'ya interkalasyon yönelimini gösteren $[\text{Ru}(\text{phen})_2(\text{dppz})]^{2+}$ kompleksinin yapısı.....	43
Şekil 57.	$[\text{Ru}(\text{phen})_2(\text{dppz})]^{2+}$ kompleksinin sırasıyla $\Lambda$ ve $\Delta$ enantiyomerlerinin tam konfigürasyonları.....	44
Şekil 58.	$[(\text{bpy})_2\text{Ru}(\mu\text{-bipp})\text{Ru}(\text{bpy})_2]^{4+}$ kompleksinin yapısı.....	45
Şekil 59.	$[(\text{phen})\text{Cu}(\mu\text{-bipp})\text{Cu}(\text{phen})]^{4+}$ kompleksinin yapısı.....	45
Şekil 60.	Sentetik nükleaz bis(1,10-fenantrolin)bakır(I) kompleksinin yapısı.....	46
Şekil 61.	$[\text{Co}(\text{phen})_2(\text{imp})]^{2+}$ kompleksinin sentez basamakları.....	47
Şekil 62.	4,7-difenil-1,10-fenantrolin bakır(II) kompleksi.....	48
Şekil 63.	Fenantrolinin vanadyum kompleksi.....	49
Şekil 64.	Enzim bölme ve parçalama özelliğine sahip Cu(II) fenantrolin kompleksi.....	49
Şekil 65.	Antikanser özelliğe sahip fenantrolin türevli lantanyum(III) kompleksleri.....	50
Şekil 66.	$\text{N}_3\text{O}_5$ , $\text{N}_4\text{O}_5$ donör atomlarını içeren yeni bir schiff bazı ve imidazol ligantı sentezine ait reaksiyonlar.....	52
Şekil 67.	1,10-fenantrolin-2,9-dikarboksilik asit ligantının yapısı.....	53
Şekil 68.	İmidazol halkası içeren fenantrolin türevli bazı spesifik ligant ve komplekslerin hazırlanması için sentetik yol: (i) 1 ekivalent tereftal aldehit (ii) 0.5 ekivalent tereftal aldehit (iii) 1 ekivalent $[\text{Ru}(\text{bpy})_2\text{Cl}_2]$ (iv) 2 ekivalent $[\text{Ru}(\text{bpy})_2\text{Cl}_2]$ .....	54
Şekil 69.	Fenantrolin içeren bir porfirazin rutenyum kompleksi.....	54
Şekil 70.	(1) bileşiğinin elde edilmiş reaksiyonu.....	57
Şekil 71.	(2) bileşiğinin elde edilmiş reaksiyonu.....	57

Şekil 72.	(3) bileşiğinin elde ediliş reaksiyonu.....	58
Şekil 73.	(4) bileşiğinin elde ediliş reaksiyonu.....	59
Şekil 74.	(5) bileşiğinin elde ediliş reaksiyonu.....	59
Şekil 75.	(6) bileşiğinin elde ediliş reaksiyonu.....	60
Şekil 76.	(7) bileşiğinin elde ediliş reaksiyonu.....	61
Ek Şekil 1.	(6) bileşiğinin IR spektrumu.....	76
Ek Şekil 2.	(7) bileşiğinin IR spektrumu.....	77
Ek Şekil 3.	(6) bileşiğinin <sup>1</sup> H-NMR spektrumu.....	78
Ek Şekil 4.	(6) bileşiğinin kütle spektrumu.....	79
Ek Şekil 5.	(7) bileşiğinin kütle spektrumu.....	80

## TABLO LİSTESİ

	<b><u>Sayfa No</u></b>
Tablo 1. İmidazole ait bazı önemli bilgiler.....	18
Tablo 2. Fenantroline ait bazı önemli bilgiler.....	30
Tablo 3. Sentezlenen bileşiklerin IR spektrum değerleri(KBr, cm <sup>-1</sup> ).....	62
Tablo 4. Sentezlenen ligantın <sup>1</sup> H-NMR spektrum değerleri(DMSO-d <sub>6</sub> , ppm).....	62
Tablo 5. Sentezlenen kompleksin atomik absorpsiyon sonucu.....	63
Tablo 6. Sentezlenen bileşiklerin analitik ve fiziksel değerleri.....	63

## SEMBOL LİSTESİ

AAS	: Atomik Absorpsiyon Spektrofotometresi
ATP	: Adenozin Tri Fosfat
bipp	: 2,9-bis(2-imidazo[4,5- <i>f</i> ][1,10]fenantrolin)-1,10-fenantrolin
bpy	: 2,2'-bipiridin
cis-platin	: <i>cis</i> -diamindikloroplatin(II)
CNOIP	: 2-(2-kloro-5-nitrofenil)imidazo[4,5- <i>f</i> ][1,10]fenantrolin
Cp	: Siklopentadienil
Dbp	: 2,9-di- <i>tert</i> -bütil-1,10-fenantrolin
DMF	: Dimetilformamit
Dmp	: 2,9-dimetil-1,10-fenantrolin
DMSO	: Dimetilsülfoksit
DMSO-d <sub>6</sub>	: Dötero Dimetilsülfoksit
dpcat	: Dipiridokatekolat, 1-10-fenantrolin-5,6-diolat
dppz	: Dipirido[3,2- <i>a</i> :2',3'- <i>c</i> ]fenazin
EtOH	: Etanol
E.N.	: Erime Noktası
g	: Gram
IR	: Infrared Spektrofotometresi
imp	: İmidazo[4,5- <i>f</i> ]-1,10-fenantrolin
K.N.	: Kaynama Noktası
M <sup>+</sup>	: Moleküler İyon Piki
mL	: Mililitre
mmol	: Milimol
MS	: Kütle Spektrometresi
NADH	: β-Nikotinamid Adenin Dinükleotid
NLO	: Düzlemsel Olmayan Optik
NMR	: Nükleer Magnetik Rezonans

ODHIP	: 3,4-Dihidroksil-imidazo[4,5- <i>f</i> ][1,10]fenantrolin
OTf	: O <sub>3</sub> SCF <sub>3</sub>
phen	: 1,10-fenantrolin
phendiamin	: 5,6-diamin- 1,10-fenantrolin
phendioksim	: 1,10-fenantrolin-5,6-dioksim
phendion	: 1,10-fenantrolin-5,6-dion
PIP	: 2-fenilimidazo[4,5- <i>f</i> ][1,10]fenantrolin
<sup>1</sup> H-NMR	: Proton Nükleer Magnetik Rezonans

## 1. GENEL BİLGİLER

### 1.1. Giriş

Bir merkezi atomun, ligant adı verilen değişik sayıda atom veya atom gruplarınca koordine edilmesi ile oluşan bileşiğe “Koordinasyon Bileşiği” veya “Kompleks” adı verilir. Merkezi atom, ligantlar ve koordinasyon bileşiği nötral veya iyonik olabilir. Koordinasyon bileşiği oluşum reaksiyonu, ortaklaşa kullanmak üzere merkez atomunun elektron çifti alıcı, ligantların ise elektron çifti verici oldukları dikkate alınır, bir Lewis asit-baz reaksiyonu olarak düşünülebilir. Oluşan bağın koordine kovalent bağ olduğu kabul edilir. Çünkü ortaklaşa kullanılan her iki elektron da ligant tarafından sağlanmıştır[1].

Katyonların ve onların ligantlarının birleşim davranışlarıyla ilgilenen inorganik kimya dalı koordinasyon kimyası olarak adlandırılır. Oluşan kompleksteki toplam yük, katyonik merkez türdeki yük ve ligantlardaki yüklerin toplamı tarafından belirlenir[2].

Koordinasyon bileşiklerinde katyon veya merkez atomuna bağlı yüklü veya yüksüz gruplara ligant denir. Yüklü gruplara  $CN^-$ ,  $Cl^-$ ,  $C_2O_4^{2-}$  gibi iyonlar, yüksüz ligantlara da  $H_2O$ ,  $NH_3$ ,  $NH_2CH_2CH_2NH_2$  gibi moleküller örnek verilebilir. Merkez atomuna bağlanan bu ligantların iki veya daha fazla donör özelliğe sahip grup içermesi halinde, reaksiyon sonucunda oluşan komplekste bir veya daha fazla halkalı yapı meydana gelir.

Bir koordinasyon bileşiğinde katyon veya merkez atomuna bağlanan atomların sayısına, o bileşiğin koordinasyon sayısı denir. Koordinasyon kimyası adını bu sayıdan alır. Koordinasyon sayıları 2 ile 12 arasında değişir. Ancak en çok rastlananlar 4 ve 6 sayılarıdır.

Koordinasyon kimyasının gelişmesi öteki bilim dallarında olduğu gibi gayri muntazam olmuştur. Elde bulunan kayıtlara göre ilk koordinasyon bileşiği Prusya mavisidir( $KFe[Fe(CN)_6]$ ). Bu madde ressam boyası yapmakla ün salmış Diesbach tarafından 18. Asır başlarında elde edilmiştir. Bileşik elde edildiği zaman henüz koordinasyon kimyasının adı bile bilinmemekteydi. O günlerde kimyaya valans teorisi hakimdi ve bu teoriye göre katyonlar, ancak valans sayısı kadar bağ yapabilirlerdi. Bu düşünce koordinasyon kimyası için son derece sakıncalı olmuş ve onun gelişmesini uzun yıllar engellemiştir, ama aynı teori organik kimyanın gelişmesine çok yardımcı olmuştur[3].

Koordinasyon bileşiklerinin yapısı konusundaki ilk çalışmalar, Danimarkalı Kimyager S. M. Jorgensen(1837-1914) ve İsviçreli Alfred Werner(1866-1919) tarafından gerçekleştirilmiştir. Koordinasyon kimyasını valans bağ teorisinin etkisinden kurtaran ilk bilim adamı Alfred Werner'dir. Werner, koordinasyon teorisini elektronun keşfinden(J. J. Thompson, 1896) önce önermiş(1893) ve başarılı çalışmaları kendisine 1913 yılında Nobel ödülü kazandırmıştır. Bu tarihte kendi adıyla anılan bir teori ortaya atmıştır(Werner bu teoriyi ortaya attığında henüz 26 yaşındaydı.).

Werner teorisin başlıca kısımları şöyledir:

1. Elementlerde iki türlü valans vardır.

a) Esas valans(iyonlaşabilen valans): Yöne bağımlı olmayan bu değerlik kompleks iyonunun pozitif yük miktarı anlamındadır. Normal bileşikler için de aynı şey düşünülebilir.

b) Yardımcı valans(iyonlaşmayan valans): Yöne bağımlı olan bu değerlik, metal atomuna koordine olan ligant atomlarının miktarı yani koordinasyon sayısı anlamındadır. Ligantlar genel olarak  $Cl^-$  gibi negatif iyonlar veya  $NH_3$  gibi nötral moleküllerdir.

2. Bir elementin esas valansı doyurulsa bile yardımcı valans ile yeni bileşikler verebilir.

3. Her elementin belirli sayıda yardımcı valansı vardır. Buna o elementin koordinasyon sayısı denir.

4. Esas valanslar sadece negatif gruplar tarafından doyurulduğu halde, yardımcı valanslar hem negatif , hem de nötral gruplar tarafından doyurulurlar.

5. Yardımcı valanslar eksenler doğrultusunda yönelerek çeşitli geometrik şekiller meydana getirirler[1,3].

1950'lerde, kristallerde eksi yüklü iyonlarla çevrili metal iyonlarının spektrumlarını açıklamak için eski bir metot olan kristal alan kuramı kullanılmıştı. Bu teori koordinasyon bileşiklerinde kullanılmak üzere, molekül orbital kuramı kullanılarak ligant alan kuramı şeklinde geliştirilmiştir. Bu kuram bileşiklerdeki bağlanmayı daha tatminkâr bir şekilde açıklamıştır. Bu kuramsal açıklamalardan sonra, koordinasyon kimyası hızla gelişmiş ve aynı dönemde bulunan yeni cihazlar sayesinde inorganik kimyaya olan ilgi yeniden artmıştır[4].

Koordinasyon kimyasının gelişmesinin ve binleri aşan kompleks veya koordinasyon bileşiklerinin sentezine sebep, hiç şüphesiz bu bileşiklerin günlük hayatımıza kadar her alanda kazandığı son derece önemdir. Bütün biyolojik sistemlerde bu



bileşiklerin hayati önemi bilinmektedir. Hayatın devamı için şart olan hemoglobindeki hemin prostetik grubu ve klorofil buna örnek olarak verilebilir[5].

Koordinasyon kimyasında önemli bir yer tutan geçiş elementleri genellikle kısmen dolu d ve f orbitallerine sahip elementler olarak tanımlanırlar. Büyük çoğunluğunun güçlü bir şekilde ısı ve elektriği iyi ilettiği geçiş elementlerinin hepsi metaldir. Kısmen dolu orbitalleri sayesinde birçok renkli ve paramanyetik bileşikler oluştururlar[2].

Geçiş metallere sahip olabilecekleri değerliklerin çok çeşitli olması d orbitalindeki elektronları verebilmelerinden ileri gelmektedir. Periyotlar çizelgesinde geçiş metallere her sırası incelendiğinde, sıraların orta bölgesindeki geçiş metallere çok daha fazla sayıda değişik değerliklere sahip olabildiği görülmektedir.

Değerlik konusunda ilgi çekici bir husus da ikinci ve üçüncü sıra geçiş metallere yüksek değerliklerin daha kararlı olmasıdır. Bu yüksek değerlikler basit iyon bileşiklerinden çok kovalent moleküller veya makromoleküler yapılarda görülmektedir.

Geçiş metal bileşiklerinin renkli olmalarının d orbitallerindeki elektron geçişlerinden ileri geldiği söylenilebilir. Elektron geçişleri ile ilgili enerjinin, ışık spektrumunun görünür bölgesine(720-400 nm) rastlaması halinde bileşikler renkli olarak görülür[6].

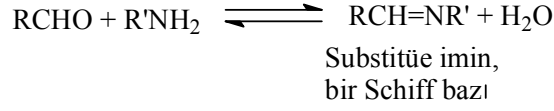
Geçiş elementlerinin yaygın olarak bilinen belirli genel özellikleri şu şekilde sıralanabilir:

- 1) Hepsi metaldir.
- 2) Hemen hemen hepsi sert, güçlü, yüksek erime ve kaynama noktalı, elektriği ve ısıyı iyi ileten elementlerdir.
- 3) Birbirleriyle ve diğer metalik elementlerle alaşım oluştururlar.
- 4) Birkaçının soy metal olmasına rağmen onların çoğu mineral asitlerde çözünmek için yeterli derecede elektropozitiflerdir.
- 5) Çok az bir istisna dışında değişken değerlik gösterip, iyonları ve bileşikleri renklidir.
- 6) Kısmen dolu orbitalleri sayesinde en azından birkaç paramanyetik bileşik oluştururlar.
- 7) Metal iyonları değişik molekül veya iyonlarla kompleks bileşikler veya iyonlar oluşturabilir.
- 8) Metalin kendisi veya bileşikleri çoğunlukla katalitik etki gösterir[6,7].

## 1.2. Karbonil Gruplarının Amin Türevleriyle Reaksiyonları

İki veya daha çok sayıda molekülün aralarından H<sub>2</sub>O, ROH, NH<sub>3</sub>, RNH<sub>2</sub>, H<sub>2</sub>S, RSH ve HCl gibi küçük bir molekülün ayrılmasıyla birleşmelerine “kondenzasyon” denir. Ancak bugün kondenzasyon terimi hemen hemen yeni bir bağın olduğu bütün reaksiyonlar ve örneğin aldolizasyon için de aldol kondenzasyonu şeklinde kullanılmaktadır[8]. -NH<sub>2</sub> grubu içeren maddelerin çok büyük bir bölümü karbonil bileşikleriyle  $\text{>C=N—}$  bileşikleri ve su vermek üzere kondenzasyona girer. Bu reaksiyonlar genellikle asit katalizörleri gerektirir[9]. Reaksiyon mekanizması karbonillere amonyak katılması gibidir. Bu nedenle katılma ürünü yalıtılamaz, sadece kondenzasyon ürünü ele geçer. Karbonil kondenzasyon ürünleri genelde alkolden kolay kristallenen katı maddelerdir, kesin erime noktaları vardır. Bu özelliklerinden dolayı aldehit ve ketonları tanımak için türev olarak yapılırlar[10].

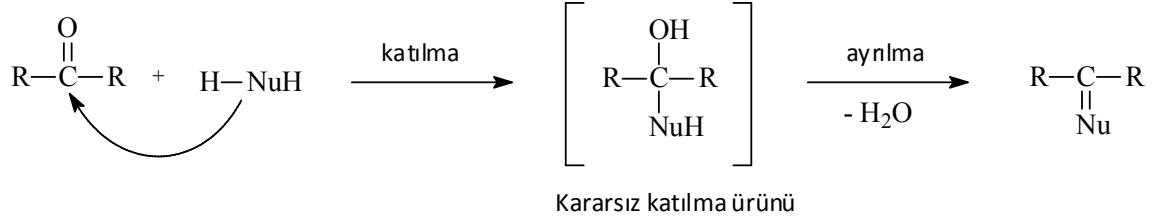
Amonyak, aldehit ve ketonlarla iminler diye isimlendirilen bileşikleri oluşturmak için reaksiyona girer. İmin karbon-azot çifte bağı içeren fonksiyonel grup ya da kimyasal bileşiktir. İminler çeşitli reaktiviteleri sayesinde çok çeşitli transformasyonlarda genel substratlardır. Bir imin bir aminin aldehit ya da ketona nükleofilik katılmasıyla bir hemiaminal  $\text{—C(OH)(NHR)—}$  vermesi ve takiben imin ürününü vermek üzere suyun eliminasyonu ile sentezlenebilir. Amonyaktan türeyen iminler önemli bir bileşik sınıfı değildir, çünkü amonyak ve bir karbonil bileşiğinin imin kondenzasyonları kararlı imin oluşumuna imkan vermez. Onlar suyla bile karbonil bileşikleri oluşturmak için hızlı bir şekilde hidroliz olurlar. Primer aminlerin ilavesi ile olan reaksiyonlar inert atmosfer altında kararlı iminler verirler. Bu tür iminler oksijen veya suyun varlığında oldukça kolay bir şekilde hidroliz ve oligomerize olurlar. Bununla birlikte azot üzerindeki bir aril grubu ya da belirli bir kararlılık kazandırıcı substitüentlerle oluşturulan imin oksijen ve suya karşı kararlıdır. Diğer bir ifadeyle N-H türevlerine kıyasla N-substitüe iminlerin daha kararlı olmasına rağmen hala oldukça reaktif bileşiklerdir. Kolaylıkla hidroliz olarak geri yöndeki amin ve karbonil bileşiğine dönüşüm sağlanır ve polimerizasyona oldukça eğilimlidirler. Bununla birlikte karbon ya da azot bir fenil grubu ile substitüe olmuş ise oluşan imin genellikle daha kararlıdır. Aldehit ve ketonların primer aminlerle reaksiyonundan üretilen bu substitüe iminlerden çoğunlukla schiff bazları olarak bahsedilir [11,12].



Şekil 1. Genel bir substitüe iminin oluşum reaksiyonu

### 1.2.1. Katılma-Ayrılma Tepkimeleri

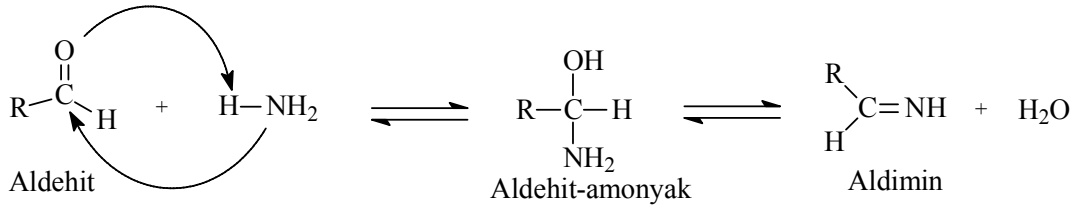
Bazı maddeler, önce aldehit ve ketonlarla katılma tepkimesi verirler ve sonra su ya da diğerk küçük bir molekül ayrılarak ikili bağ taşıyan bir ürün oluşur[13].



Şekil 2. Karbonil gruplarının katılma-ayrılma tepkimesi

### 1.2.2. Amonyak Katılması

Amonyak, aldehit ve ketonlara etkiyerek bir katılma-ayrılma tepkimesi verebilen bir nükleofildir. Aldehit ve ketonlara, amonyak  $\text{NH}_3 \rightarrow \text{H}^+$  ve  $\text{NH}_2$  şeklinde katılır. Tepkime asit ile katalizlenir. Ürün, C=N grubu içeren bir bileşik olan imindir.



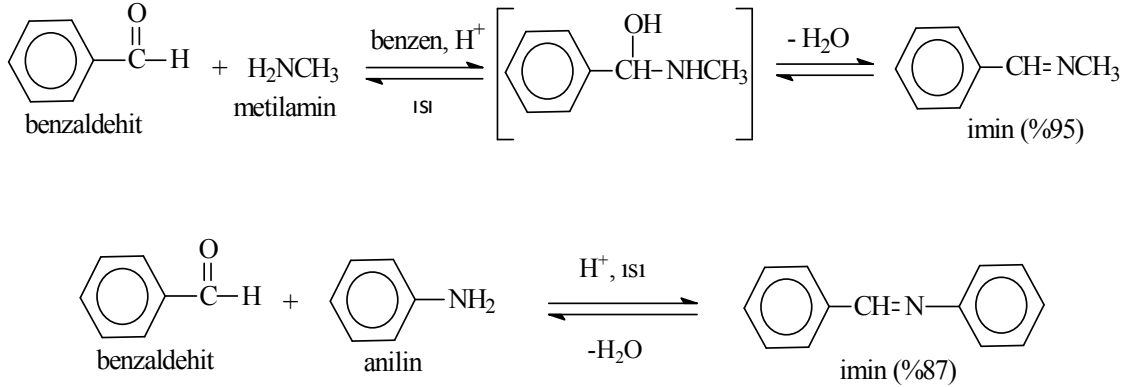
Şekil 3. Karbonil grubuna amonyak katılması

İlk katılma ürünü aldehit-amonyak molekülünden su ayrılarak aldimin meydana gelir. Karbonil-amonyak ve de imin bileşikleri dengede bulunurlar, ancak kararsız olduklarından yalıtılmazlar.  $\text{NH}_3$  ile tepkimeden elde edilen iminler dayanıklı değildir ve

bekletildiğinde polimerleşirler. Bununla birlikte iminlerin =N-H grubu =N-Z gibi bir gruba dönüştüğünde kararlı iminler meydana gelebilir[10,13].

### 1.2.3. Primer Amin Katılması

Primer aminlerin karbonil bileşikleriyle kondenzasyonu ilk olarak Schiff tarafından anlatıldı ve kondenzasyon ürünlerinden sıklıkla schiff bazları olarak bahsedilir. Deneysel şartlar denge pozisyonunu belirleyen amin ve özellikle karbonil bileşiklerinin doğasına bağlıdır[14]. Aromatik aldehitler(benzaldehit gibi) ya da aril aminler(anilin gibi) daha dayanıklı iminleri oluştururlar. Fakat diğer aldehit, keton ve birincil aminler de kullanılabilirler. Diğer bir ifadeyle amonyak yerine birincil aminler kullanıldığında daha dayanıklı olan substitüe iminler meydana gelir.

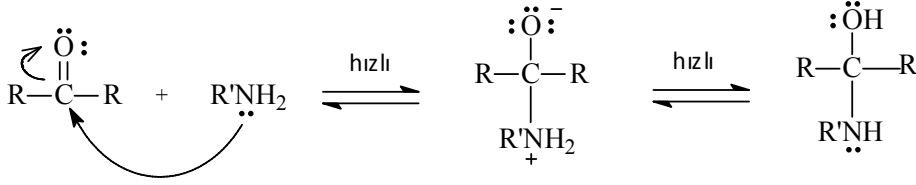


Şekil 4. Karbonil gruplarına primer amin katılması

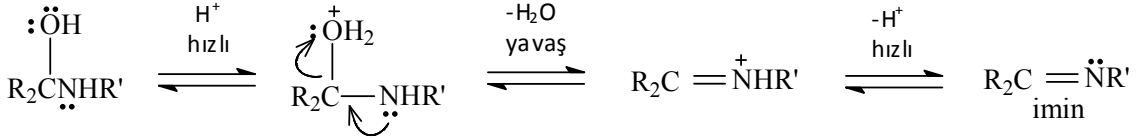
İmin oluşum mekanizması iki basamaklı bir işlemdir:

İlk basamak, nükleofilik aminin kısmi pozitif yük taşıyan karbonil karbonuna katılması, sonra azotun bir proton kaybetmesi ve oksijene bir proton bağlanmasıdır. İkinci basamakta ise, protonlanmış olan OH grubu su olarak ayrılır.

Basamak 1. *Katılma*:



Basamak 2. *Ayrılma* :



Şekil 5. İmin oluşum mekanizması

İmin oluşumu pH'a bağımlı bir tepkimedir. İlk basamak, protonlanmamış serbest aminin karbonil grubuna katılmasıdır. Şayet çözelti çok asidik olursa amin derişimi ihmal edilecek kadar azalır. Böyle olduğunda normalde hızlı olan katılma basamağı yavaşlar ve tepkime dizisinde hız belirleyen basamak haline gelir. Tepkimedeki ikinci basamak, protonlanmış OH grubunun su olarak ayrılmasıdır. İlk basamağın(amin katılması) aksine, asit derişimin artması ikinci basamağın hızını artırır(Hatırlatma: -OH kuvvetli bir baz ve zor ayrılabilir bir grup iken  $-\text{OH}_2^+$  zayıf baz ve iyi ayrılabilir grup olup,  $\text{H}_2\text{O}$  şeklinde kolayca ayrılabilir.). Asitliğin yüksek olması, 2. basamağın daha hızlı, fakat 1. basamağın daha yavaş yürütmesine neden olur. Buna karşılık asitliğin azalmasıyla, 1. basamak daha hızlı, 2. basamak ise daha yavaş yürür. En uygun pH, bu iki aşırı ucun arasındaki pH'tır(pH=3-4 dolay). Uygun pH'ta tepkimenin toplam hızı en yüksek olur. Bu pH'ta aminin bir kısmı protonlanmıştır, ancak nükleofilik katılma tepkimesini başlatabilmek için yeterli miktarda serbest amin de bulunmaktadır. Bu pH'ta yeterli hızda ayrılmanın gerçekleşebilmesi için de istenen asit vardır[13].

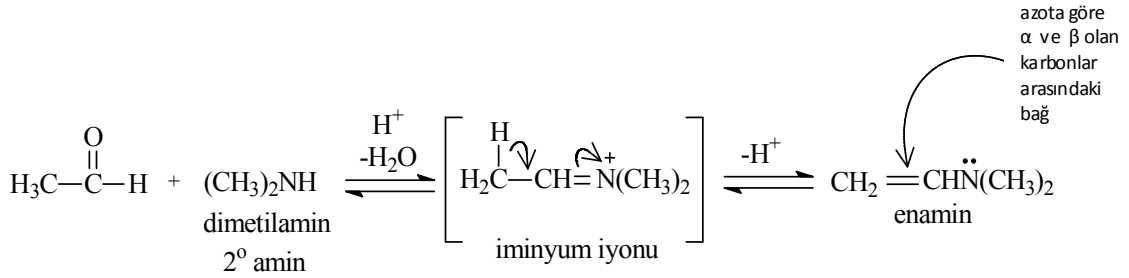
Genellikle suyun oluştuğunda destilasyon ya da azeotrop oluşturan çözücü kullanımıyla uzaklaştırılması önerilir. Bu diaril ya da aril alkil ketonlar için gereklidir, fakat aldehitler ve dialkil ketonlar aminlerle su uzaklaştırılmadan da kolaylıkla reaksiyona girebilir. Aromatik aldehitler güzel bir şekilde ılımlı şartlar altında nispeten düşük sıcaklıklarda uygun bir çözücü içerisinde ya da onsuz reaksiyona girerler. Aromatik aminlerin aromatik aldehitlerle kondenzasyonunda aminin para pozisyonundaki elektron

çekici substitüentler reaksiyon oranını düşürürken bu durum aldehitte olduğunda arttırmaktadır[14].

İmin oluşumu birçok biyokimyasal tepkimede de meydana gelir. Çünkü enzimler genellikle bir aldehit veya keton ile olan tepkimelerinde  $-NH_2$  gruplarını kullanırlar. Bir imin bağının oluşumu görme süreci sırasında meydana gelen tepkimelerin bir basamağında da önemlidir. Ayrıca iminler, aminlerin yararlı laboratuvar sentezlerinde ara ürünler olarak oluşurlar[15].

#### 1.2.4. Sekonder Amin Katılması

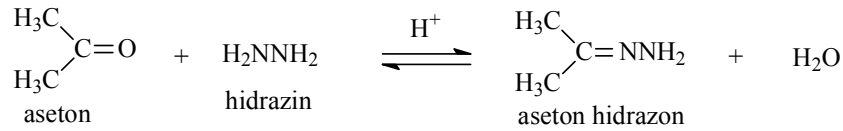
Birincil aminler, aldehit ve ketonlarla iminleri verirler. İkincil aminler( $R_2NH$ ) ise aldehit ve ketonlarla iminyum iyonlarını oluştururlar. Bu da daha sonraki bir tepkimeyle enaminleri(vinilaminleri) verir. Enaminler, azota göre  $\beta$  konumundaki karbon atomundan bir proton ayrılması ile oluşur. Böylece,  $\alpha$  ve  $\beta$  karbon atomları arasında bir çift bağ meydana gelir.



Şekil 6. Karbonil grubuna sekonder amin katılması

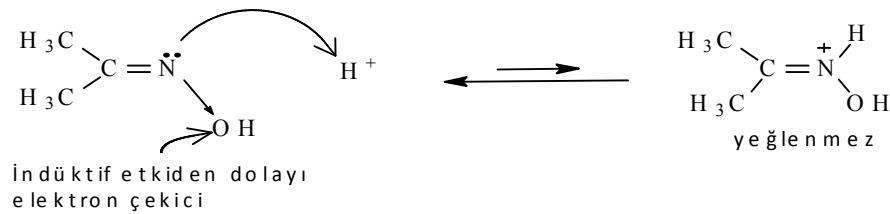
#### 1.2.5. Hidrazin ve Benzer Bileşiklerle Tepkimesi

Aldehit ve ketonlar ile  $H_2N-NH_2$  ya da  $H_2N-OH$  gibi (N'a bağlı bir elektronegatif grup taşıyan bileşikler) azot bileşiklerinden oluşan imin-tipi ürünler de oldukça dayanıklıdır.



Şekil 7. Karbonil grubuna hidrazin katılması

İminler kolayca hidroliz olurlar. Hidrolizin başlama basamağı, imin azotunun protonlanmasıdır. İmin azotuna elektronegatif bir grubun bağlı olması durumunda azotun bazlığı azalır ve hidroliz engellenir[13].

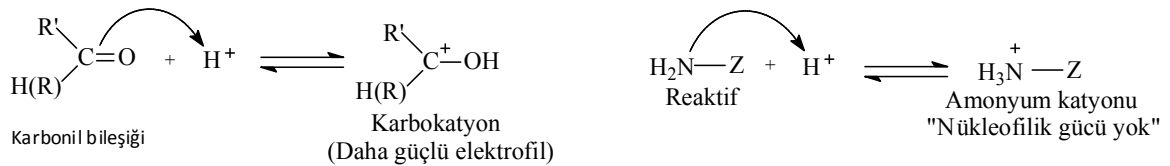


Şekil 8. Azot atomundaki elektronegatif bir grubun imin yapısı üzerindeki etkisi

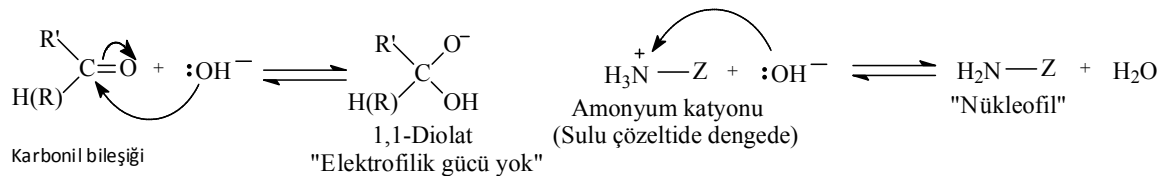
### 1.2.6. Reaksiyon Hızlarının pH'a Bağlılığı

Karbonil kondenzasyon reaksiyonlarında karbonil bileşiği elektrofil, reaktif ise nükleofildir. Asitler elektrofilik gücü artırır, nükleofilik gücü azaltırlar. Bazlar ise elektrofilik gücü azaltır, nükleofilik gücü artırır[10].

Asitlerin etkisi: Karbonilin elektrofilik gücünü artırır, reaktifin nükleofilik gücünü azaltır.



Bazların etkisi: Karbonilin elektrofilik gücünü azaltır, reaktifin nükleofilik gücünü artırır.



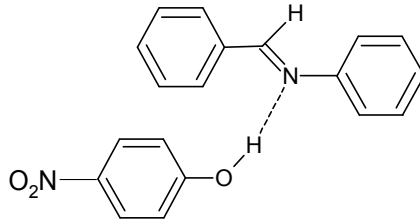
Şekil 9. Karbonillerin elektrofilik gücüne, reaktiflerin nükleofilik gücüne asitlerin ve bazların etkisi

### 1.2.7. Schiff Bazlı Bileşiklerin Özellikleri ve Kullanım Alanları

Hugo Schiff'in ismiyle anılan schiff bazı(ya da azometin) azot atomuna bir aril ya da alkil grubunun bağlı olduğu(hidrojenin bağlı olmadığı) karbon-azot çifte bağına içeren fonksiyonel bir gruptur[16].

Schiff bazı içeren bileşiklerin hepsi azot atomu üzerindeki tek elektron çifti ve çifte bağına genel elektron verme kabiliyeti sayesinde bazik özelliklere sahiptir. Bunlar konjuge katyon oluşturmak için bir Lowry-Bronsted asidinden proton kabulüyle, oksijen ya da azot atomuna direkt bağlı bir hidrojen içeren bileşiklerle hidrojen bağlı bir kompleks oluşturması eğilimiyle ve bir koordinasyon bileşiği oluşumunda metal atomuna elektron çifti sunması durumundaki Lewis baz davranışıyla ispatlanmaktadır.

Schiff bazı grubunun bazik karakterini kendisini içeren aprotik çözücülerdeki azot atomu üzerindeki tek elektron çiftinin hidrojen bağlı kompleksler vermek için hidrosiklik bileşiklerle etkileşme eğiliminin olması da göstermektedir[14].



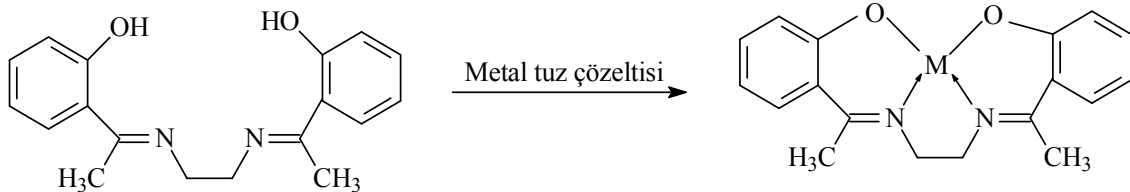
Şekil 10. Tetraklorür çözeltisinde benzilidenanilin(schiff bazı içeren bileşik) ve *p*-nitro-fenol arasındaki reaksiyonla kompleks oluşumunun sağlanması

Schiff bazları birçok biyolojik özellikteki geniş uygulamalara sahip organik bileşiklerin önemli bir sınıfını oluşturur. Schiff bazlarının bu geniş uygulama alanları metal komplekslerinde büyük bir ilginin doğmasına neden oldu. Schiff bazı-geçiş metal kompleksleri en çok uyarlanabilen ve çalışılan sistemlerden biridir. Schiff bazı ligantlar ayrıcalıklı ligantlar olarak düşünülür, çünkü aldehit ve iminlerin kondenzasyonu ile kolaylıkla hazırlanırlar. Schiff bazı ligantları birçok farklı metalle koordine olabilme ve onları çeşitli oksidasyon basamaklarında kararlı tutabilme yeteneğine sahiptir. Tetradentat schiff bazı komplekslerinin kararlı kompleksler oluşturduğu iyi bilinmektedir. Schiff bazı kompleksleri katalitik reaksiyonlarda ve model olarak biyolojik sistemlerde



kullanılmaktadır. Azot ve diğer donör atomları içeren schiff bazlarının metal komplekslerinin kimyasına büyük bir özen gösterildi. Bu onların kararlılığına ve biyolojik aktivitesine bağlanılabilir. Bu kompleksler bu bileşikleri oksidasyon, indirgenme ve hidroliz için etkili ve stereospesifik katalizörler yapmaktadır. Biyolojik aktivite, organik ve inorganik kimyanın diğer dönüşümlerini sergilemektedirler. Ayrıca bazı ilaçların metal kompleksli hallerinin serbest ligant içeren durumlarına kıyasla daha yüksek bir aktiviteye sahip olduğu iyi bir şekilde bilinmektedir[17,18]. Son yıllarda yapılan çalışmalarda bu tür bileşikler özellikle asidik ortamlardaki demir, alüminyum ve bakır gibi çok çeşitli metaller için korozyon inhibitörleri olarak artan bir ilgi topladı. Birçok schiff bazı bileşiğinin en büyük avantajı nispeten ucuz materyallerden uygun şartlarda ve kolayca sentezlenebilmeleridir[19].

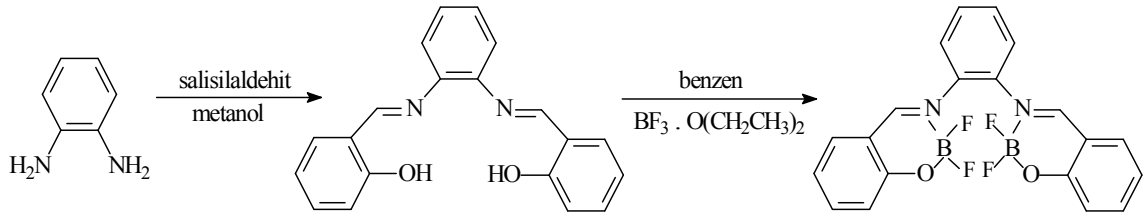
Ligant olarak schiff bazlı geçiş metal kompleksleri çok yönlü içerikleri sayesinde çok büyük bir bilimsel ilgiye sahiptir. Bu tür komplekslerin bazıları moleküler oksijene tersinir bağlanma yeteneğindedir ve oksijenin doğal taşıyıcıları tarafından taşınması çalışmalarında basitleştirilmiş modeller olarak kullanılmaktadır. Çünkü onlar biyolojik oksidasyonu taklit ederler[20]. Geçiş metallerinin schiff bazı kompleksleri oksijen taşımada ve enzim aktivitesini taklit etmede oldukça etkilidir[21].



Şekil 11. Schiff bazlarının metal iyonlarıyla yüklenmesi

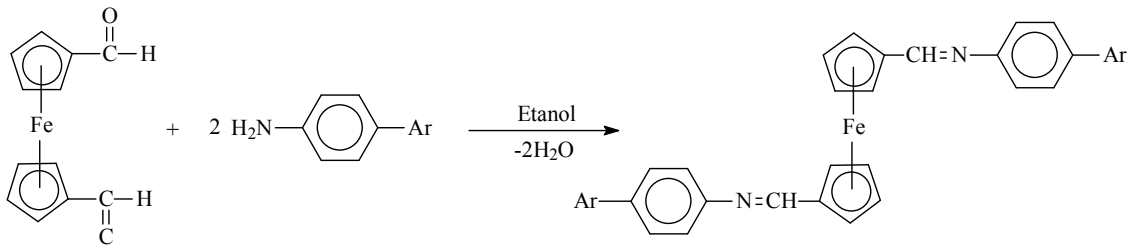
Karboksilat grubu içeren schiff bazlı geçiş metal kompleksleri metaloproteinler için gerekli biyolojiksel aktif modeller olması açısından da oldukça büyük bir önem taşımaktadır[22]. Bu yüzden biyomoleküllerin yapılarını ve biyolojik prosesleri anlayabilmek için biyolojik modeller olarak schiff bazı ve komplekslerinin kullanılması son yıllarda oldukça büyük bir ilgi çekmiştir[23].

Bor içeren schiff bazlı kompleksleri organik ışık yayan materyaller olarak kullanmak ve schiff bazı ligantlarını değiştirerek de daha yararlı ve etkili bu tür maddeleri elde etmek mümkündür[24].



Şekil 12. Bor içeren schiff bazlı bir bileşiğin yapısı ve sentetik yolu

N-substitüe ligantlar arasında ferrosenil schiff bazları kataliz alanında çok önemli bir rol oynar. Diğer önemli ve geniş çapta çalışılan bir özelliği de bu tür bileşiklerin mezogenik davranışdır. Birçok ferrosenil schiff bazı türevinin biyolojik aktiviteleri üzerine çalışılmış, mikrop ve bakterilere karşı etkili olduğu bulunmuştur[25].



Şekil 13. Basit bir ferrosenil schiff bazı türevinin sentetik yolu

Koordinasyon kimyasında son yıllarda yapılan çalışmalarda, schiff bazlarının oluşturdukları kompleksler önemli bir yer tutmaktadır. Spiro ligantların kullanıldığı templat reaksiyonlarda, bu tip ligantların sınırlı yüz yüze girişimleri etkisiyle metal koordinasyonları oldukça kısıtlıdır. Bu gibi bileşikler özellikle taç eterlerin alkali/toprak alkali metal iyonları kompleksleri için çalışılmıştır. Oysa geçiş metalleri ve ağır metaller ile karışık donörlü spiro ligantların schiff bazı komplekslerine literatürde pek rastlanmamıştır. Bu tip komplekslerin çevre kimyasında, biyokimyada, ilaç ve boya sanayisinde çok geniş bir kullanımı vardır. Ayrıca supramoleküler kimyada metal iyonlarının kontrol ettiği reaksiyonlarda da çok önemli rol oynamaktadır[26].

Sonuç olarak schiff bazlarının kimyası artan bir ilgi alanıdır. Ayrıca ligantların önemli bir sınıfıdır ve günümüze kadar koordinasyon kimyası içerisinde çok geniş bir çalışma alanına sahip olmuştur. Bu bazların metal kompleksleri kanser tedavisi, antibakteriyel, antivirüs, mantar öldürücü etmenler ve diğer önemli biyolojik özellikler için

birçok kullanım alanına sahiptir. Schiff bazları ve kompleksleri, kimyasal analiz, tersinir olarak oksijen bağlama, olefinlerin hidrojenlenmesindeki katalitik aktiviteleri, heterojen ve homojen kataliz, organik bileşiklerin polimerizasyonu, elektrokimyasal elektron transferi, foto kromik özellikler, böcek ilaçları ve bazı toksik metallerle kompleks oluşturma gibi önemli pek çok konuda çalışılan bir konudur. Bu bileşikler supramoleküler bileşiklerin eldesinde son derece önemlidir. Schiff bazı türevlerinin biyolojide, klinik, farmakolojik ve analitik bakımdan çok önemli bileşikler olduğu daha önceki çalışmalarda da kaydedilmiştir[27,28].

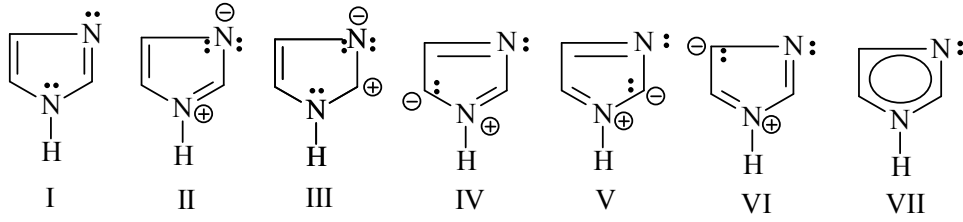
### 1.3. İmidazol

#### 1.3.1. İmidazolün Keşfi ve Yapısı

İmidazol ilk olarak H. Debus tarafından 1858 yılında sentezlendi, fakat çeşitli imidazol türevleri hemen hemen 1840'lı yılların başlarında keşfedilmişti. Onun sentezinde imidazol oluşturmak için amonyakta glioksal ve formaldehit kullanılmıştı. Bu sentez nispeten düşük miktarda ürün vermekte iken hâlâ C-substitüe imidazoller oluşturmak için kullanılmaktadır[29].

Piroldeki bir  $\beta$ -CH yerine bir azometin azotu  $-N=$  girmesiyle imidazolün türediği düşünülebilir. İmidazoldeki halka karbon atomlarının ve H atomunun bağlı olduğu N-1'in durumu, tamamen, piroldeki karbon atomlarının ve azotun elektronik durumu gibidir. İmidazoldeki N-3'ün durumu ise piridin azotundaki gibidir. Bu azotların hibritize olmayan birer p orbitalindeki birer elektron ile karbon atomlarının birer p orbitalindeki birer elektronun ve N-1'in hibritize olmayan p orbitalindeki iki elektronun tümü, bu orbitallerin halka düzleminin üstünden ve altından çakışmasıyla, halkanın aromatikliğinden sorumlu olan ve topluca  $6\pi$  elektronuna karşı olan elektron bulutunu oluştururlar. Piridin azotunda olduğu gibi, bağ oluşumunda kullanılmayan ve iki elektron taşıyan  $sp^2$ -hibrit orbitali imidazolde N-3(azometin azotları)'ün ortaklanmamış elektron çiftini oluşturur. Aromatik rezonansa katılmayan bu elektron çifti imidazolün bazikliğinden sorumludur.

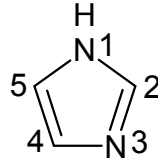
İmidazol I, II, III, IV, V ve VI ile gösterilen kanonik şekillerin bir rezonans hibritinden ibaret olabilir. Aromatik rezonansı belirlemek amacıyla imidazol VII şekli ile gösterilebilir[30].



Şekil 14. İmidazole ait çeşitli rezonans yapılarının gösterimi

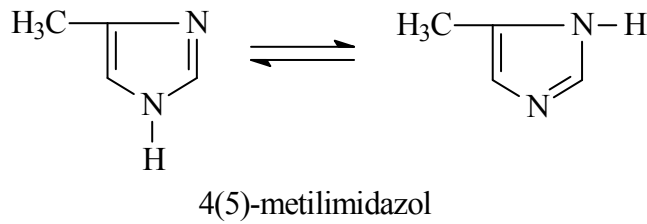
### 1.3.2. Adlandırma ve Önemli Türevler

İmidazol terimi beş üyeli heterosiklik halka sistemini ifade eder. İmidazol halkasının doğru numaralandırılması aşağıdaki şekilde gösterilmektedir. İmino azotu pozisyon 1'i alır ve numaralandırma pozisyon 3 olarak dizayn edilen üçüncü sıradaki azota olası en küçük numarayı atayarak halkayı takip eder. Substitüe azot, N-substitüe imidazollerin numaralandırılması için başlangıç noktasını temsil eder[31].



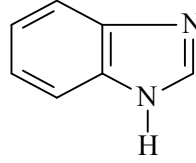
Şekil 15. İmidazol halkasının numaralandırılması

İmidazol halkasındaki tautomeri onun asimetrik substitüe türevlerindeki adlandırmalarda yanılmaları neden olmamalıdır. Örneğin, 4-metilimidazol ile 5-metilimidazol birbiri ile tautomerik bir denge oluşturur ve bunların birbirinden ayrılması olanaksızdır. Bu bileşiğin adlandırılması 4(5)-metilimidazol şeklinde yapılır.



Şekil 16. 4-metilimidazol ile 5-metilimidazol arasındaki tautomerik denge

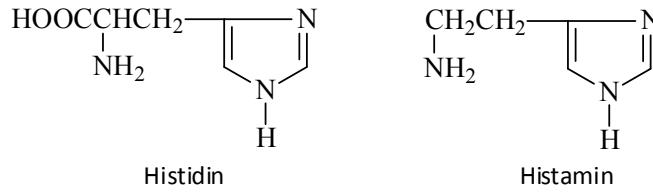
İmidazolün benzo türevi “Benzimidazol” olarak bilinir.



Benzimidazol

Şekil 17. Benzimidazolün yapısı

Birçok imidazol türevi büyük biyolojik önemi olan bileşiklerdir. Histidin( $\beta$ -4-imidazolilalanin) önemli bir  $\alpha$ -amino asittir. Histidin ile yakından ilgili bir hormon olan Histamin( $\beta$ -4-imidazoliletilamin)’in birçok fizyolojik etkisi vardır ve insan vücudunda fazla miktarda bulunmasının alerjiye neden olduğu kabul edilir, ki bu nedenle bu alerjiye karşı “Antihistaminik İlaçlar”ın sentezi önem kazanmıştır.

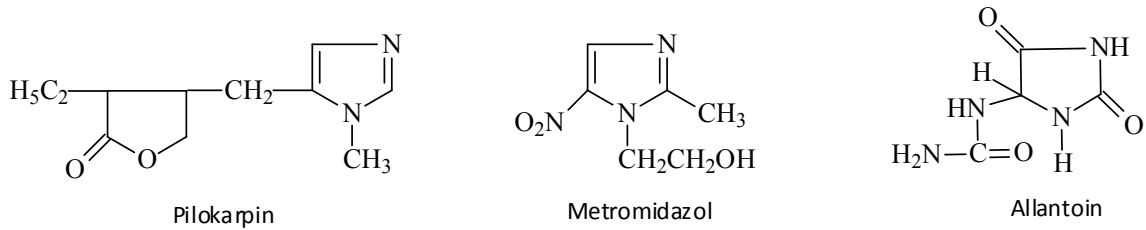


Histidin

Histamin

Şekil 18. Histidin ve histaminin yapısı

“Pilokarpin” imidazol halkası içeren bir alkaloiddir. “Metromidazol” ise tıpta ilaç olarak kullanılan ve mikroorganizmalara karşı etkin olan bir bileşiktir. Bazı hayvanlarda metabolizmada oluşan bir ürün olan “Allantoin” de bir imidazol türevidir.



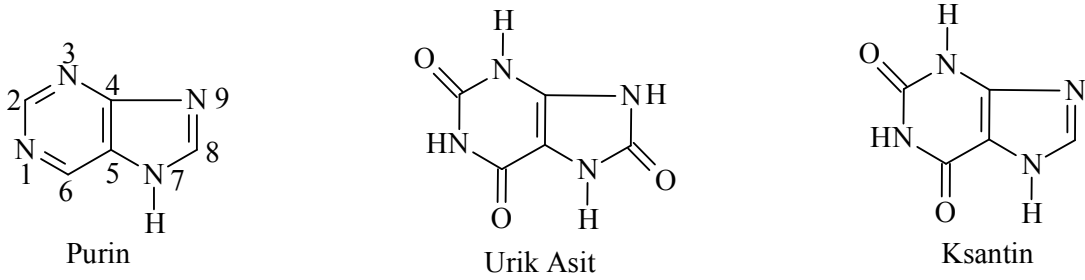
Pilokarpin

Metromidazol

Allantoin

Şekil 19. Pilokarpin, metromidazol ve allantoinin yapısı

Birleşmiş pirimidin-imidazol halka sistemi “Purin” adı ile bilinir. Purin türevleri doğada geniş ölçüde vardır. Önemli purin türevleri olan “Adenin” ve “Guanin” hücre yapısında bulunan nükleik asitlerin bileşiminde mevcuttur. Purin türevi olan “Urik Asit” birçok hayvanda metabolizmada oluşan bir üründür. Önemli bir urik asit türevi “Ksantin”dir. Kafein, Teobromin ve Teofillin birer ksantin türevi olup çay, kahve ve kakaoda bulunan önemli alkaloidlerdir[30].



Şekil 20. Purin, urik asit ve ksantin yapısı

### 1.3.3. Özellikleri

İmidazol E.N. 90 °C, K.N. 256 °C olan renksiz, kokusuz bir bileşiktir[10]. İmidazolün kaynama noktası bir metil grubunun 1-pozisyonuna ilavesiyle dikkat çekici bir şekilde düşmektedir. Fakat metil grubunun 4(ya da 5)-pozisyonuna ilavesi çok önemli bir etki göstermemektedir. Moleküler ağırlığı iki katına çıkaran bir amil grubunun ilavesi bile ana halka sisteminden daha düşük kaynama noktalı bir madde ile sonuçlanmaktadır. Bu sonuçlar belli bir dereceye kadar serbest imino hidrojeninin imidazollerin gözlemlenen yüksek kaynama noktalarından sorumlu olduğunu göstermektedir.

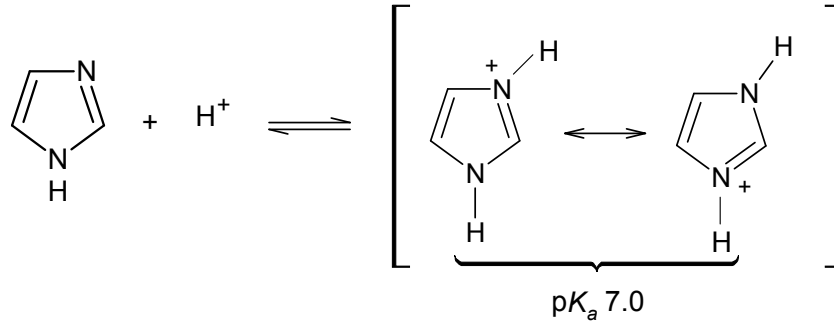
İmidazolün çözünürlüğü polar çözücülerde yüksek, apolar çözücülerde düşüktür. N-substitüe imidazoller genellikle apolar çözücülerde serbest imino hidrojenli imidazollerden çok daha fazla çözünürdür.

Basit imidazoller ultraviyole bölgede seçici absorpsiyon göstermede başarısızdır. Seçici absorpsiyon imidazokarboksialdehitler ve imidazokarboksilik asitler gibi bir karbonil grubuyla konjuge edilmiş imidazol halkalarında gözlenir.

İmidazol asitlerle kristalimsi tuzlar oluşturma yeteneğine sahip olan monoasidik bir bazdır. İmidazollerin bazik yapısı bir proton kabul edebilen piridin azotunun yeteneğinden kaynaklanmaktadır. Metil gruplarının imidazol halkasına ilavesi onun baziklik kuvvetini

arttırmaktadır. Bu piridin azotu etrafındaki elektron yoğunluğunu artırma eğiliminde olan metil gruplarının elektron salıcı özellik göstermesiyle açıklanabilir. Fenil grubu, nitro grubu ya da bir halojen gibi elektron çekici gruplar baziklik gücünü düşürür[31].

İmidazol  $sp^2$  hibritli azot atomuna sahip bir bileşik için anormal bazik bir bileşiktir. İmidazolün yüksek bazikliği tahminen konjuge asidin simetrikliği ve rezonans kararlılığının bir sonucudur[12].



Şekil 21. İmidazolün konjuge asidinin yapısı

İmidazolün bazlığı, yani proton bağlama gücü( $pK_a$ , 7.0) diğer diazollerden( $pK_a$ 'lar, 0.8 ve 2.5) daha çoktur. Bunun başlıca nedenleri,

1. Rezonansta yük ayrımının belirgin olması
2. Dinamik proton aktarımı nedeniyle 1- ve 3- azotlarının eşdeğer olması
3. Proton bağlandıktan sonra molekülün simetrik, dolayısıyla daha kararlı olmasıdır[10].

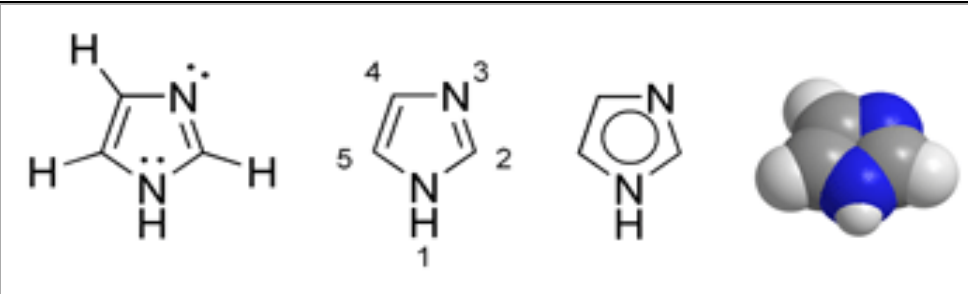
Bazik doğasına ilave olarak imidazol zayıf bir şekilde asidik(sahte asidik) özellikler de sergileyebilir. İmidazolün sahte asidik doğası substitüe içermeyen bir imino grubunun varlığına bağlıdır[31].

İmidazol amfoterdir ve aynı zamanda aromatiktir. İmidazol halkası aromatik yer değiştirmelere pirolden daha az ama piridinden daha çok yatkındır. İmidazolün aromatik özellikleri 3 nolu azotun bazikliği nedeniyle karmaşık hale gelmiştir. Nitrolama ve sülfolama tepkimeleri gibi kuvvetli asidik ortamlarda halka protonlanır. Bu yüzden elektrofilik yer değiştirme zorlaşır. Nötral ve zayıf asitli ortamlarda bu yer değiştirmeler daha kolay olur. Örneğin, imidazolün bromlanması ve iyotlanması monosubstitüe ürün yerine 2,4,5-trihaloimidazol verir.

İmidazol çok iyi bir tepkendir. Kolayca alkillenir ve açillenir. Bu tepkimelerde iki halka azotu eşdeğerdir. Örneğin, 4- ve 5-metilimidazol aynı bileşiktir ve çoğu kez 4(5)-metilimidazol diye adlandırılır[13].

Sonuç olarak imidazol aromatik olan heterosiklik organik bir bileşiktir. İmidazol bir baz ve zayıf bir asit gibi davranabilir. İmidazol suda ve polar çözücüde çözünebilen beş üyeli düzlemsel bir halkadır. İmidazol iyi bir nükleofildir, çünkü reaksiyona alkilasyon ve açılasyon bileşiklerini çeken NH azotunda girer[29].

Tablo 1. İmidazole ait bazı önemli bilgiler

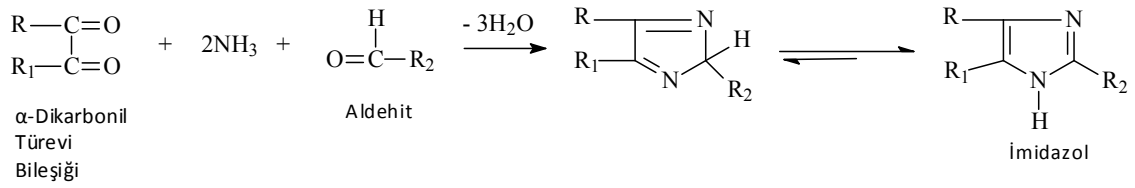
<b>İMİDAZOL</b>	
	
<b>Genel</b>	
<b>Sistematik isim</b>	1,3-diazol
<b>Diğer isimler</b>	İmidazol 1,3-diazasiklopenta-2,4-dien
<b>Moleküler formül</b>	C <sub>3</sub> H <sub>4</sub> N <sub>2</sub>
<b>Molar kütle</b>	68.08 g/mol
<b>Görünüş</b>	Beyaz ya da solgun sarı
<b>Özellikler</b>	
<b>Yoğunluk ve faz</b>	1.23 g/cm <sup>3</sup> , katı
<b>Suda çözünürlük</b>	Karışabilir
<b>Erime noktası</b>	89-91 °C (362-364 K)
<b>Kaynama noktası</b>	256 °C (529 K)
<b>Asitlik (pK<sub>a</sub>)</b>	pK <sub>a</sub> = 14.5
<b>Bazlık (pK<sub>a</sub>)</b>	pK <sub>a</sub> = 6.95
<b>Yapı</b>	
<b>Koordinasyon geometrisi</b>	Düzlemsel 5-üyeli halka
<b>Kristal yapısı</b>	Monoklinik



### 1.3.4. İmidazol ve Türevlerinin Sentezi

#### 1.3.4.1. $\alpha$ -Dikarbonil Bileşiklerinden Elde Edilmesi

$\alpha$ -Dikarbonil bileşiklerinin bir aldehit ve  $\text{NH}_3$  ile bir arada muamelesinden imidazoller oluşur.

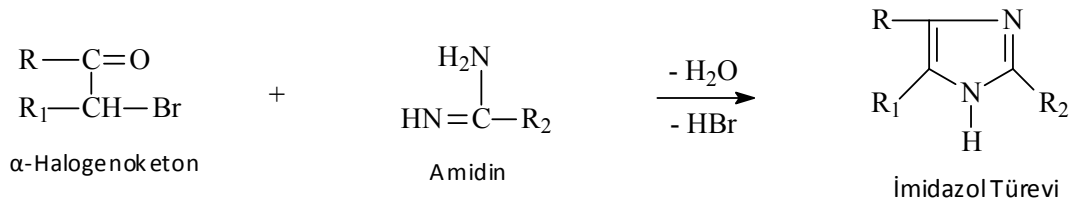


Şekil 22.  $\alpha$ -Dikarbonil bileşiklerinden imidazol eldesi

Bu reaksiyonda  $\alpha$ -Dikarbonil bileşiği olarak glioksal( $\text{R}=\text{H}$ ,  $\text{R}_1=\text{H}$ ) ve aldehit olarak da formaldehit( $\text{R}_2=\text{H}$ ) kullanılması halinde imidazol elde edilir, ki bu nedenle imidazole “Glioksalin” de denir[30]. Reaksiyonun mekanizmasında iki amonyak molekülü glioksalin aldehit gruplarına katılır, sonra  $-\text{NH}_2$ 'lerden birine formaldehit katılır ve oluşan molekülden üç su molekülü ayrılarak imidazol meydana gelir. Bu sade bir yöntemdir, ancak çok miktarda yan ürün oluştuğu için verim düşüktür[10].

#### 1.3.4.2. $\alpha$ -Halogenoketonlardan Elde Edilmesi

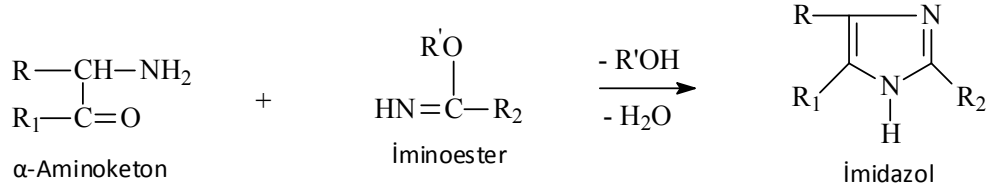
$\alpha$ -Halogenoketonların amidinler ile ısıtılması sonucu imidazoller elde edilebilir.



Şekil 23.  $\alpha$ -Halogenoketonlardan imidazol eldesi

### 1.3.4.3. $\alpha$ -Aminoketonlardan Elde Edilmesi

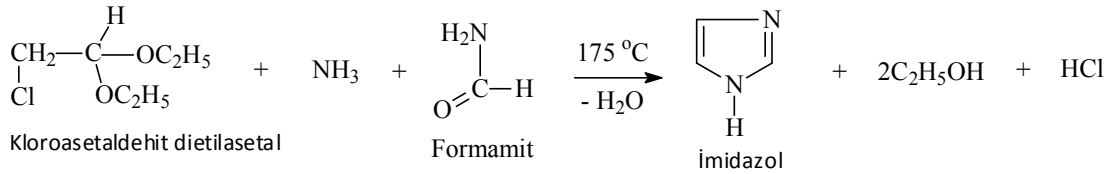
$\alpha$ -Aminoketonların iminoesterler ile reaksiyonu da bir imidazol oluşumu ile sonuçlanır.



Şekil 24.  $\alpha$ -Aminoketonlardan imidazol eldesi

### 1.3.4.4. Kloroasetaldehit Dietilasetal Kullanılarak Elde Edilmesi

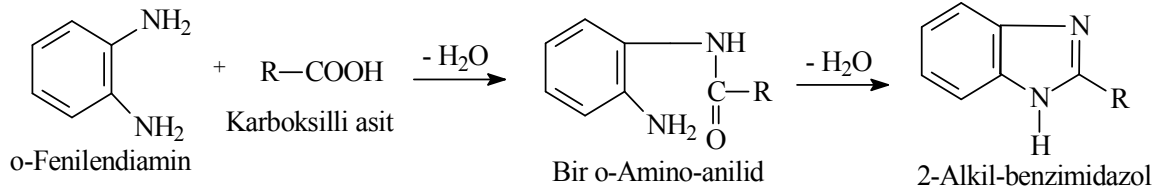
İmidazolün yüksek verimle sentezinde kullanılan bir yöntem de kloroasetaldehit dietilasetalin  $\text{NH}_3$  ve formamit ile ısıtılmasıdır.



Şekil 25. Kloroasetaldehit dietilasetal kullanılarak imidazol eldesi

### 1.3.4.5. Benzimidazol Eldesi

İmidazolün monobenzo-türevine “Benzimidazol” adı verilmiştir. Benzimidazolün doğada sadece 5,6-dimetil-türevine rastlanmıştır, ki bu türev  $\text{B}_{12}$  vitamin molekülünün bir kısmını oluşturur. Benzimidazollerin elde edilmesi için uygun bir yöntem, o-Amino-anilidlerin ısıtılarak halka kapanmasına uğratılmalarıdır, ki o-Amino-anilidler o-fenilendiamin(veya türevleri) bileşiğinden elde edilebilir.

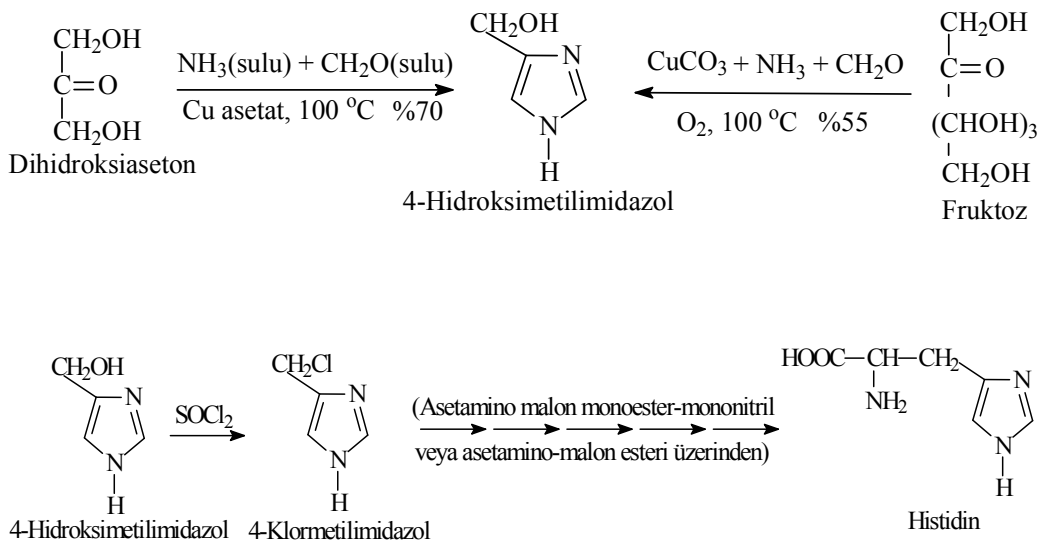


Şekil 26. Benzimidazol eldesi

Bu reaksiyonda karboksilli asit olarak formik asit(R=H) kullanılması halinde benzimidazol ele geçer[30].

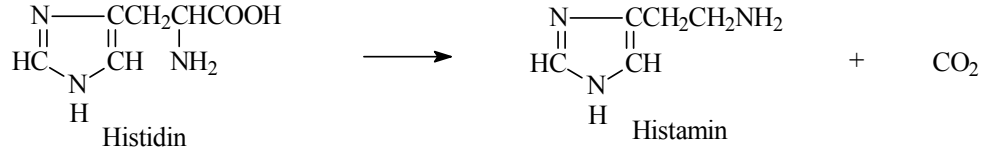
### 1.3.4.6. Histidin Eldesi

İmidazoller birçok biyolojik molekülün içerisinde katılmaktadır. En açık örneği amino asit histidindir. Histidin birçok protein ve enzimin yapısında mevcuttur ve hemoglobinin bağlanma fonksiyonlarında ve yapısında hayati bir rol oynar[29]. Endüstride histidin, dihidroksiaseton veya fruktozdan elde edilebilir. Her ikisinde de elde edilen ve histidine dönüştürülecek olan bileşik 4-hidroksimetil-imidazoldür. Bu tiyoniklorürle klorürleştirildikten sonra asetamino-malon esteri ya da asetamino-malon-mono-ester-mono-nitril üzerinden histidine dönüştürülebilir[10].



Şekil 27. Histidinin elde edilmesi

Histidinin dekarboksilasyonundan histamin oluşmakta ve aşırısının alerjiye neden olduğu bilinmektedir[8].



Şekil 28. Histaminin elde edilmesi

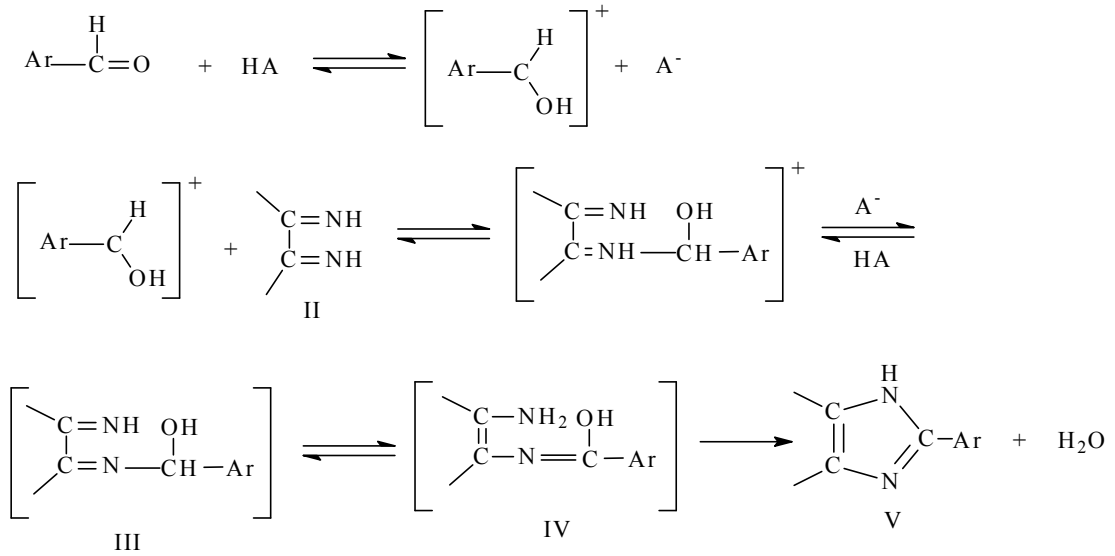
#### 1.3.4.7. Fenantrimidazol Eldesi

Bu konuda yapılan bir çalışma fenantrokinonun glasiyal asetik asitte aldehitler ve amonyum asetatla reaksiyonundan fenantrimidazol oluşum çalışmasını sunmaktadır. Araştırmanın amacı imidazol oluşumunu gerçekleştiren reaksiyonların yolunu belirlemektir. İlk olarak bu amaçla kuru amonyaklı alkol çözücüleri kullanılmış, fakat daha sonraları yapılan araştırmalarla çözücü olarak glasiyal asetik asit ve amonyak kaynağı olarak da amonyum asetat veya amonyum karbonat kullanımının imidazol oluşum miktarını arttırdığı bulunmuştur. Bu çalışmada fenantrokinon ve aldehit amonyum asetat içeren glasiyal asetik asit çözeltisinde geri soğutucu altında kaynatılmış ve iyi miktarda imidazol oluşumu ile sonuçlanmış, aromatik aldehitlerin de çok daha kolay reaksiyona girdiği bulunmuştur. Reaksiyonun yürüyüşü hakkında olası mantıksal tahmin şöyledir: Amonyum asetat ve fenantrokinonun etkileşimi imidazol oluşumu için gerekli bir ara ürünü oluşturabilir. Eğer amonyum asetat, amonyak türevlerinin güçlü bir kaynağı olarak düşünülürse fenantrenin mono ya da di-imin(ya da amin) oluşumu beklenilebilir. Fenantrokinonun amonyum asetatla glasiyal asetik asit içerisinde geri soğutucu altında kaynatılması kristalimsi ara ürün verip, bu ürün aldehitlerle asetik asit çözeltisinde önemli miktarda fenantrimidazol vermek üzere reaksiyona girebilir.

Fenantrokinon, aldehit ve amonyum asetatın asetik asit çözeltisindeki reaksiyonlarında meydana gelen ara ürünün izolasyonu belirtilen şartlarda imidazol oluşumu için gerekli bir reaksiyon akış şemasına fırsat verir:

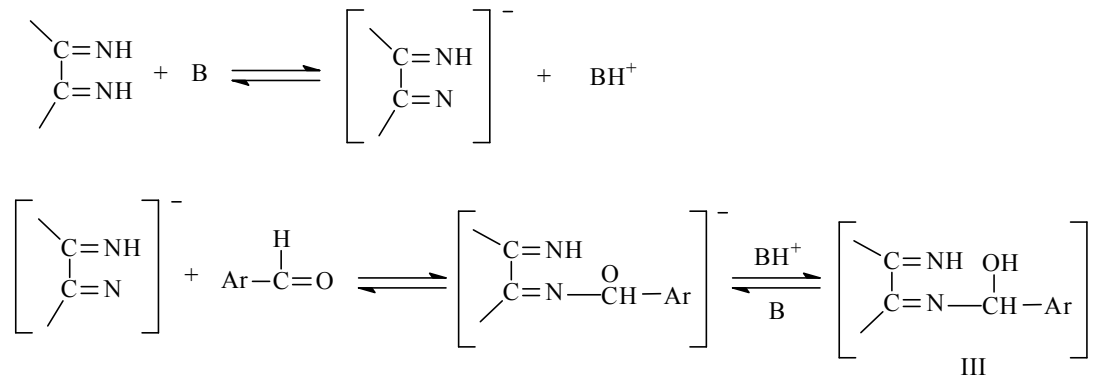
- 1-) 9,10-fenantrokinon di-imin(II)'in oluşumu
- 2-) Ara ürün(III)'ü oluşturmak için aldehitle aldol tipi bir kondenzasyona uğraması
- 3-) IV'ü oluşturmak için iki hidrojen atomunun yer değiştirmesi ve sonra da imidazol(V)'ü oluşturmak için su kaybı

İlk kondenzasyon şüphesiz bir asit katalizleme reaksiyonudur ve şu şekilde reaksiyonlar gösterilebilir:



Şekil 29. Asitlerin katalitik etkisi altında fenantrimidazol oluşumu

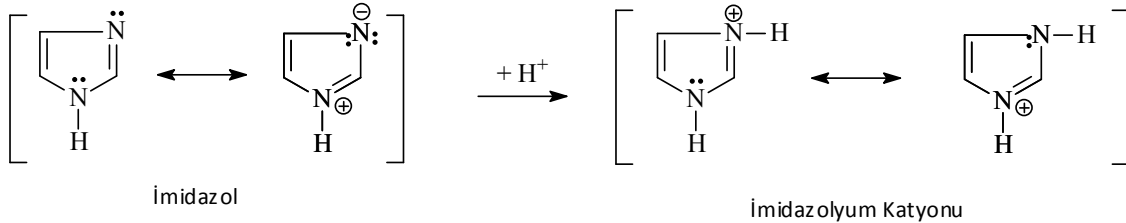
Ayrıca NaOH ve piperidin etkisi altında da fenantrimidazol oluşturmak üzere di-iminin aldehitlerle reaksiyona girdiği bulunmuştur. Bazların katalitik etkisi altında III'ün oluşumu şöyle gösterilebilir[32]:



Şekil 30. Bazların katalitik etkisi altında fenantrimidazol oluşumu

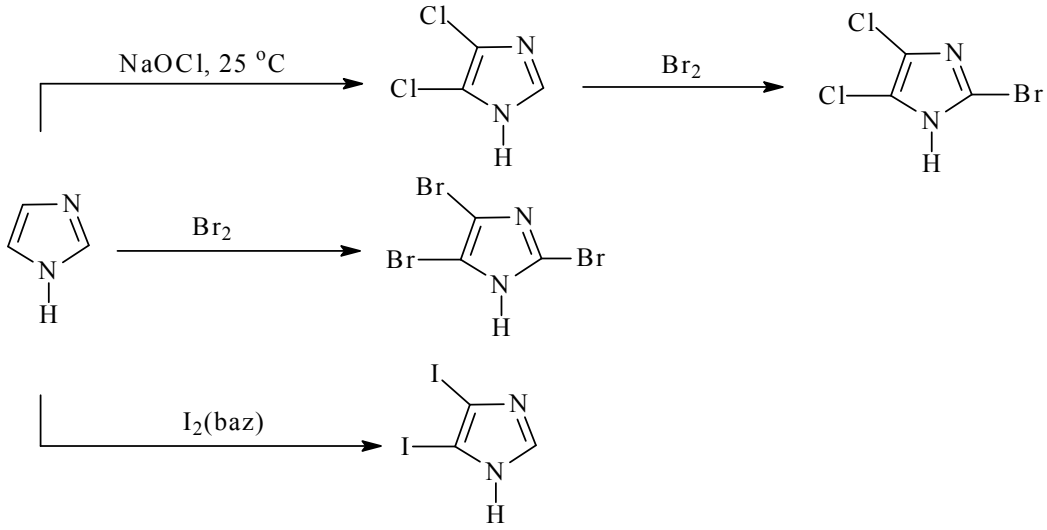
### 1.3.5. Reaksiyonları

Aromatik karakterdeki imidazolde halka karbon atomları elektrofil substitüsyona karşı pirolden daha düşük reaktivite gösterirler. Bu durum piroldeki bir =CH- yerine bir azometin azotunun girmesiyle oluştuğu düşünülebilen diazoller ile, benzendeki bir =CH- yerine =N- girmesiyle oluşan piridin'in karşılaştırması ile anlaşılabilir ve piridin'in benzene göre daha düşük reaktivite göstermesi ile aynı nedenden ileri gelir. Nitekim, bir elektrofil reaktif halka azotlarından sadece azometin azotuna bağlanabilir, çünkü NH grubu azotunun bağ oluşumunda kullanılmayan iki elektronu aromatik rezonansa katılmıştır. Genel olarak diazollerin nükleofil substitüsyon reaksiyonları vermedikleri söylenilebilir. Ancak imidazolde kuvvetli bazlar etkisiyle halkada deprotonasyon olasıdır. Pirol halkasındaki bir =CH- yerine bir çifte bağlı azot =N- girmesi baziklikte artmaya neden olur. Nitekim imidazol, pirolden ve hatta piridinden daha kuvvetli bir bazdır. İki heteroatomun birbirine doğrudan doğruya bağlanması baziklikte zayıflamaya neden olduğundan, pirazol imidazolden daha zayıf bir bazdır. İmidazoller monobazik bileşikler olarak kabul edilebilir ve kuvvetli asitler ile azometin azotunda(imidazol için N-3) protonlandırılırlar[30].



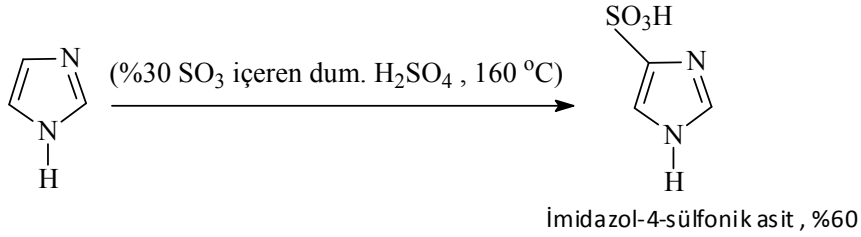
Şekil 31. İmidazolün protonlandırılması

İmidazol, nötral veya bazik ortamlarda kolay halojenlenir. 4- ve 5- yerlerine Cl, Br veya I girebilir. Asitli ortamlarda halojenlenmesi güçtür. Çünkü imidazolün katyonu ve buna bağlı olarak molekül simetrisi oluşacağı için halka aşırı derecede deaktive olur. Bu tür reaksiyonlarda bromun klordan daha etkin olduğu görülebilir.



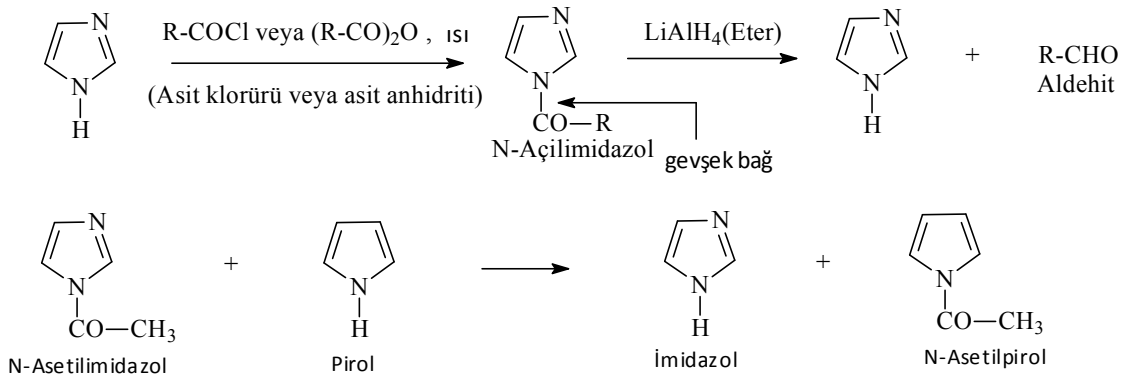
Şekil 32. İmidazolün halojenlendirilmesi

Nitrolama ve sülfolama reaksiyonları ancak çok etkin koşullarda yürür[10].



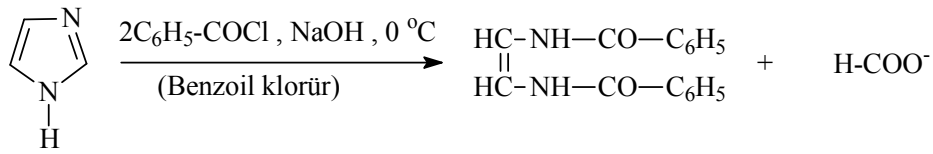
Şekil 33. İmidazolün sülfolanması

İmidazol, açıl halojenürler ya da asit anhidritleri ile reaksiyon vererek N-Açıl-imidazollerini oluştururlar[30]. İmidazolün alifatik asit klorürleri veya anhidritleriyle açillenmesinde açıl grubu azot üzerine bağlanır. Bu bileşiklerdeki N-CO bağı oldukça gevşektir ve başka bileşiklere açilleme aracı olarak kullanılabilirler. Örneğin; pirol, N-Asetilimidazol ile N-asetillenebilir. Diğer bir husus da aynı nedenle yani bağ gevşekliği nedeniyle, N-Açıl-imidazol  $\text{LiAlH}_4$  ile indirgendiğinde N-CO bağı alifatik aldehit+imidazol verecek şekilde ayrışır. Bundan yararlanarak alifatik karboksilli asitler aldehitlere dönüştürülebilir(Bu önemlidir. Çünkü başka yollardan karboksilik asitleri veya ester, amit, asit klorürü gibi türevlerini aldehit basamağına indirgemek olanaksızdır.).



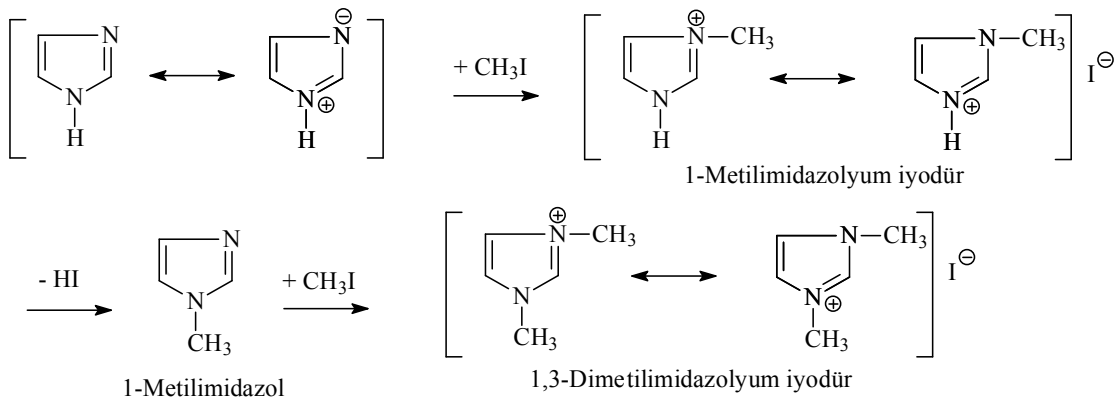
Şekil 34. İmidazolün açillenmesi ve açilleme aracı olarak kullanılması

Aromatik karboksilik asit klorürleri değişik şekilde etkir ve 0 °C'de bile imidazol halkasının açılmasına yol açar. İki azot arasındaki tek karbon format halinde ayrılır[10].



Şekil 35. İmidazol halkasının aromatik karboksilik asit klorürü ile açılması

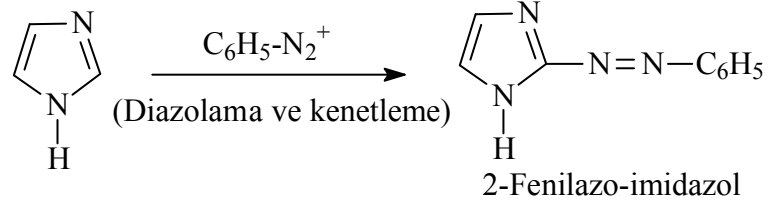
İmidazoller azot atomlarında nispeten kolaylıkla alkilendirilebilirler. Örneğin,  $(\text{CH}_3)_2\text{SO}_4$  ya da  $\text{CH}_3\text{I}$  ile metillendirilebilirler. İmidazolün alkilendirilmesi verilen örnekte gösterilmektedir[30].



Şekil 36. İmidazolün alkilendirilmesi

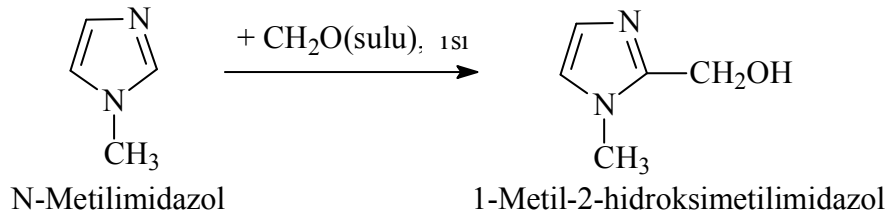


İmidazol, diazonyum tuzlarıyla kenetlenebilir. Diazonyum katyonu nötral ortamda imidazolü 2- yerinde kenetler.



Şekil 37. İmidazolün diazonyum tuzlarıyla kenetlenmesi

N-Alkil imidazolün formaldehitle verdiği reaksiyon sonunda 2-hidroksimetil türevi meydana gelir.



Şekil 38. N-Alkil imidazolün formaldehitle reaksiyonu

İmidazol halkasının indirgenmesi, bilinen indirgenlerle başarılmaz. İmidazolün indirgenmiş ürünleri olan imidazolin ve imidazolidon türevleri ancak sentezle elde edilebilirler. 1,2-Diamin+esterden imidazolin türevi; 1,2-diamin+dietilkarbonattan imidazolidon türevi elde edilebilir.

Zayıf ve orta güçteki yükseltgenler imidazol halkasına etkimez.  $\text{KMnO}_4$ ,  $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$  gibi güçlü yükseltgenler ise halkayı parçalar[10].

### 1.3.6. Önemi ve Uygulama Alanları

Multi-substitüe imidazoller ilaç endüstrisindeki bileşiklerin önemli bir sınıfını oluşturur ve çok yönlü biyolojik aktiviteler sergilerler[33]. Azot içeren bu beş üyeli heterosiklik yapı amino asit histidinin bir kısmı olarak proteinlerde, adenin ve guanin parçasının bir bölümü olarak nükleik asit yapılarında ve benzimidazol olarak vitamin B<sub>12</sub>

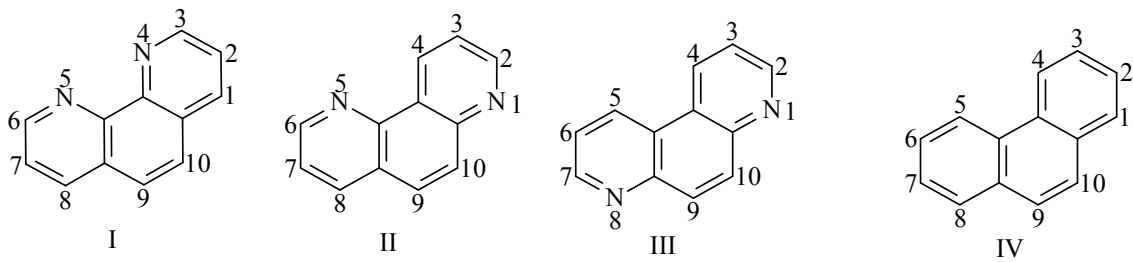
koenziminde bulunur[34]. Asit-baz kimyası, kataliz, H-bağı ve metal kompleksleşmesinde önemli roller oynar. Bu donör grupların bağlanma özellikleri biyomoleküllerin fizyolojik olarak metal iyonlarıyla etkileşmelerinin planlanmalarında geniş çapta kullanılmaktadır. Örneğin, birçok metaloproteindeki histil kısmının imidazol parçası bakır(II) iyonlarının bağlanma yerinin bir kısmını ya da tamamını oluşturur[35].

İmidazol bakır gibi belirli geçiş metallere bir korozyon inhibitörü olarak geniş çapta kullanılmaktadır. Özellikle sulu sistemlerde bakırın korozyonunu önlemesi önemlidir, çünkü korozyon nedeniyle bakırın iletkenliği düşmektedir. Endüstriyel ve teknolojik önemi olan birçok bileşik imidazol içermektedir. Termokararlı polibenzimidazol(PBI), imidazol içerir ve ateş geciktirici olarak davranır. İmidazol aynı zamanda fotoğraf ve elektronik bilimi için kullanılan çeşitli bileşiklerde de bulunmaktadır[29].

#### 1.4. Fenantrolin

Fenantrolin; Şekil 39’da I, II ve III ile gösterilen heterosiklik halka sistemlerini belirtmek için kullanılan isimdir. Bu heterosiklik halkalar, fenantren halka sistemindeki  $-CH=$  gruplarının yerine  $-N=$  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 39’daki 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.

Genel olarak “Fenantrolin” adı yukarıda belirtilen üç yapının dışındaki diğer diazafenantrenleri de içermelidir.



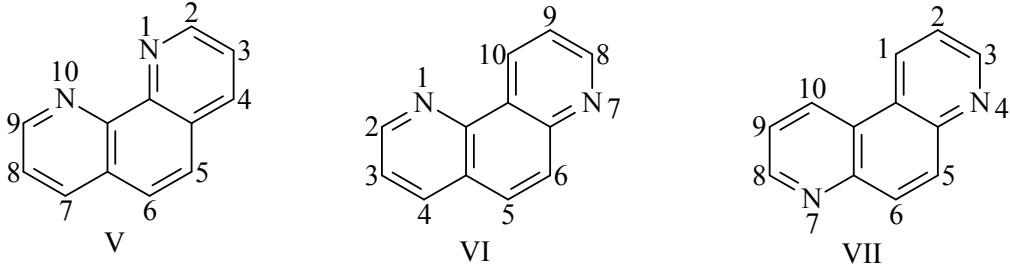
Şekil 39. Fenantrolin heterosiklik halka sistemleri

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

Birinci alt sınıftaki diazafenantrenler ya benzokinolin, benzokinazolin ya da benzokinokzalinlerdir. İkinci alt sınıftakiler benzonaftridinlerdir. Üçüncü sınıf dahilinde ise 10 adet farklı diazafenantren bulunur. Bunlar o-(4,5)-, m-(1,5)- ve p-(1,8)-fenantrolin ve diğer yedisi de 1,6-, 1,7-, 2,5-, 2,6-, 2,7-, 3,5- ve 3,6- diazafenantrenlerdir.

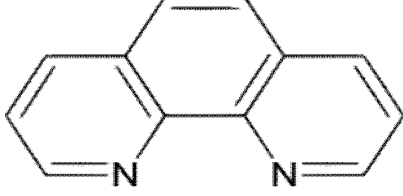
I, II, III yapılarındaki numaralandırma fenantren serilerindeki numaralandırma esas alınarak yapılmıştır. Bundan dolayı o-fenantrolin(4,5-diazafenantren) (I)'deki gibi; m-fenantrolin(1,5-diazafenantren) (II)'deki gibi ve p-fenantrolin(1,8-diazafenantren) (III)'deki gibi numaralandırılmıştır. Bu numaralandırma 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[36].



Şekil 40. Fenantrolin heterosiklik halka sistemleri

Heterosiklik organik bir bileşik olan fenantrolin koordinasyon kimyasında ligant olarak kullanılabilir ve bu tip durumlarda phen şeklinde kısaltılır. Bidentat ligant olduğundan genellikle metal iyonları için şelat yapıcı bir etmen olarak kullanılmaktadır. Daha önce de belirtildiği gibi azot atomlarının pozisyonunu gösteren üç tane izomerik fenantrolin vardır: 1,7-, 1,10- ve 4,7-fenantrolin[37,38].

Tablo 2. Fenantroline ait bazı önemli bilgiler

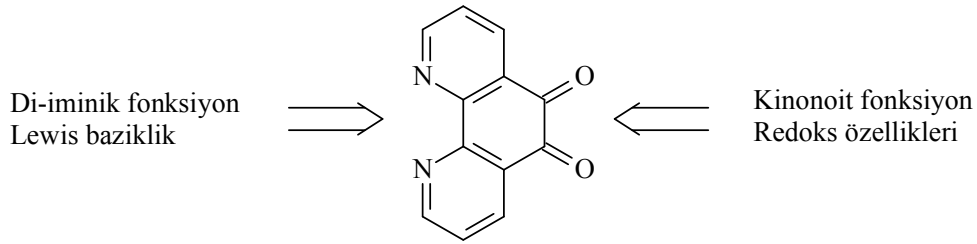
<b>FENANTROLİN</b>	
	
<b>Genel</b>	
<b>Sistemik isim</b>	1,10-fenantrolin
<b>Diğer isimler</b>	4,5-diazafenantren ; o-fenantrolin
<b>Kimyasal formül</b>	C <sub>12</sub> H <sub>8</sub> N <sub>2</sub>
<b>Molar kütle</b>	180.3 g/mol
<b>Görünüş</b>	Renksiz kristal
<b>Özellikler</b>	
<b>Suda çözünürlük</b>	Düşük
<b>Diğer çözücülerdeki çözünürlük</b>	Alkol, aseton, eter ve benzende çözünür
<b>Erime noktası</b>	117 °C

#### 1.4.1. Sık Kullanılan Bazı Fenantrolin Türevleri ve Özellikleri

İki ya da daha fazla oksidasyon basamağına sahip elektroaktif ligant taşıyan metal kompleksleri, metal ve ligantların oksidasyon durumlarının kombinasyonundan kaynaklanan benzersiz elektronik yapılar sergilerler. Bu tür ligantlardan olan dioksolen genellikle üç farklı oksidasyon durumunda metallere koordine olma yeteneğine sahiptir: kinon, semikinonato ve katekolato formları. Metal-dioksolen kompleksleri sık sık merkez metalin d orbitali ve ligantların  $\pi^*$  orbitali arasındaki enerji seviyelerinin birbirine yakın olması sayesinde  $\pi$  elektronlarının metal ve ligantlar üzerinde delokalizasyonunu ön plana çıkartır. Polipiridil-metal kompleksleri de ligant yerleşik ve metal merkezli redoks reaksiyonları gösterir. Metallerin ve ligantların iki redoks tarafı arasında molekül içi

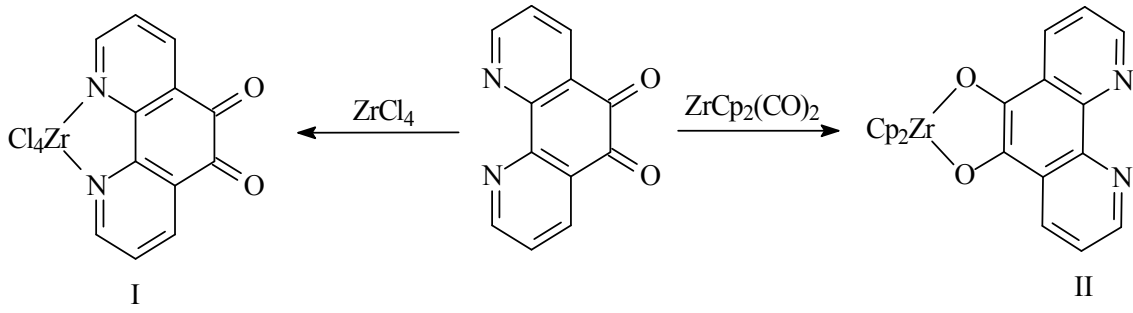
elektron transferi genellikle karakteristik yük transfer bantları üretir. Bu yüzden redoks aktif ligantlara sahip olan kompleksler moleküler ışık anahtarları için uygulanabilir adaylardır. 1,10-fenantrolin-5,6-dion ve metal komplekslerinin redoks davranışı, ligantın polipiridil ve dioksolen ligantlarının kombine özelliklerine sahip olduğu için ilgi çekmektedir. Dahası ligant O,O'- (o-kinonoit formu), N,N'- (di-imin formu) ya da iki metalle bağlantı kuran bir köprü ligantı olarak her iki durumda metallerle koordine olma yeteneğine sahiptir[39].

1,10-fenantrolin-5,6-dion, organik ve biyokimyada ilginç görsel ve elektriksel özellikler gösteren maddelerin sentezinde kullanılan çok yönlü bir maddedir[40]. 1,10-fenantrolin-5,6-dion iki işlevselliği sayesinde çok özel bir reaktivite gösterir. Kinonoit fonksiyonu sayesinde redoks aktiftir ve di-iminik azot atomlarının sayesinde bir Lewis bazı olarak davranır[41].



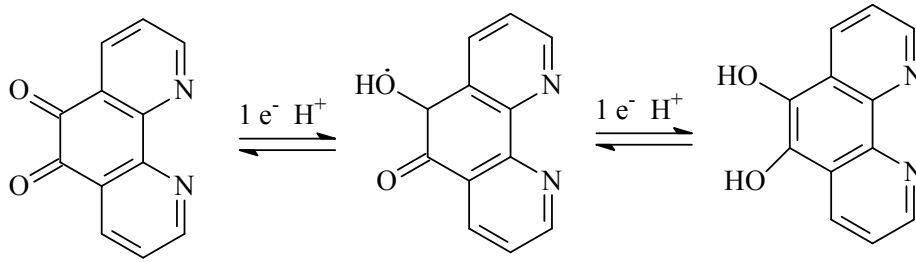
Şekil 41. 1,10-fenantrolin-5,6-dion bileşiğinin yapısı

Bu çok yönlü davranış,  $ZrCl_4$  ve  $ZrCp_2(CO)_2$ 'nin 1,10-fenantrolin-5,6-dion ile reaksiyonunda görülmektedir. Zirkonyumun koordinasyon çevresindeki değişim O,O'- ya da N,N'- koordinasyonlu bileşiklerin oluşumuna neden olmaktadır. 1,10-fenantrolin-5,6-dion azot atomlarıyla koordine olduğunda bütün kompleks yani I-tipi kompleks düşük oksidasyon basamaklı metaller içeren bileşiklerle reaksiyonunda “kinon ekivalent” olarak kullanılabilir. Diğer bir yandan 1,10-fenantrolin-5,6-dion'un oksijen bağlı kompleksleri yani II-tipi kompleksleri Lewis asitli bileşiklerle reaksiyonunda “fenantrolin ekivalent” ligant olarak kullanılabilir. Her iki durumda da sonuç daha çok çekirdekli komplekslerin oluşumudur[40].



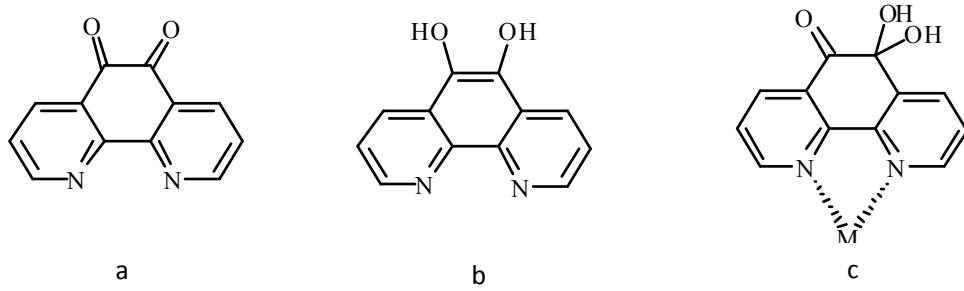
Şekil 42.  $ZrCl_4$  ve  $ZrCp_2(CO)_2$  bileşiklerinin 1,10-fenantrolin-5,6-dion bileşiği ile oluşturduğu kompleksler

1,10-fenantrolin-5,6-dion'da kinon parçası semikinona (bir radikal tür) ve iki monoelektronik adımda katekolat türüne indirgenen redoks aktif bir türdür[42].



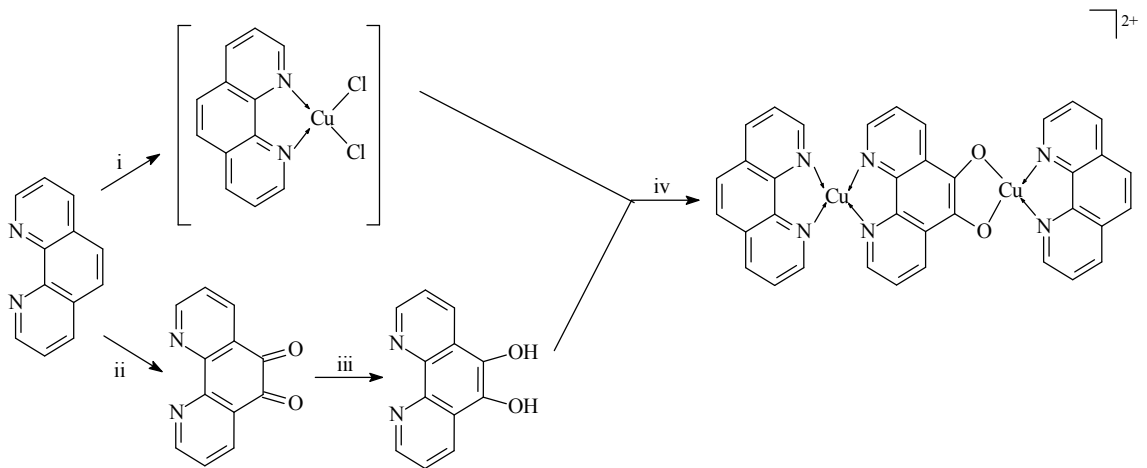
Şekil 43. 1,10-fenantrolin-5,6-dion bileşiğinin redoks aktif özelliği

1,10-fenantrolin-5,6-dion'un protonlanması, elektro aktif olmayan gem-diol oluşturmak üzere karbonil gruplarının kısmi hidrasyonunu gerçekleştirir. Ayrıca 1,10-fenantrolin-5,6-dion ligantlarının hidrasyonunun, onun metal kationlarına koordinasyonu tarafından etkilenip etkilenmediği araştırılmıştır. 1,10-fenantrolin-5,6-dion'un çözeltide Co, Fe, Ni, Zn, Cu ile birlikte oluşturduğu komplekslerde ligantın ileri derecede hidrate olduğu ve hidrasyon derecesinin fenantrolin-metal kompleksinin kararlılığına bağlı olduğu bulunmuştur[43].



Şekil 44. a) 1,10-fenantrolin-5,6-dion b) gem-diol c) Fenantrolin türevli kompleks

Yapılan bir çalışmada 1,10-fenantrolin-5,6-diol, 1,10-fenantrolin-5,6-dion'dan uygun koşullarda indirgen olarak hidrazin sülfat kullanılmasıyla elde edilmiş ve bu bileşik kullanılarak fenantrolin türevli yeni bir bimetalik Cu(II) kompleksi,  $[(phen)Cu(dpcat)Cu(phen)](ClO_4)_2$ , oda sıcaklığında kolaylıkla sentezlenmiştir. Protonları uzaklaştırılmış 1,10-fenantrolin-5,6-diol(1-10-fenantrolin-5,6-diolat) yani diğer ismiyle dipiridokatekolat(dpcat) bileşiğinde oksijen anyonları çok daha güçlü sigma bağı yapma yeteneğine sahiptir. Dört koordinasyonlu Cu(II) kompleksleri genellikle karedüzlem yapıdadır ve bu yüzden sert phen ve dipiridokatekolat dibakır(II) kompleksini baştan başa düzlemsel bir molekül olmaya zorlar. Elde edilen deney sonuçları dibakır(II) kompleksinin DNA'ya klasik interkalasyon yoluyla bağlandığını göstermektedir[44].

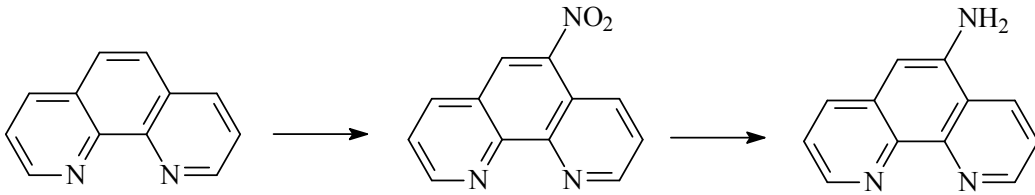


Şekil 45.  $[(phen)Cu(dpcat)Cu(phen)]^{2+}$  kompleksi için sentetik yol:

- (i)  $CuCl_2/DMF$ ,  $60\text{ }^\circ C$
- (ii)  $H_2SO_4/HNO_3/NaBr$ , geri soğutucu altında kaynatma
- (iii)  $N_2H_4 \cdot H_2SO_4/H_2O$ ,  $100\text{ }^\circ C$
- (iv)  $H_2O$ , oda sıcaklığı

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 ligantın 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[45].

5-nitro-1,10-fenantrolin sentezi süresince girişken reaksiyon şartları gereklidir. Buna ek olarak 5-amin-1, 10-fenantrolin çok kararlı değildir, inert atmosfer ve karanlıkta depolanmaya ihtiyaç duyar. Eğer ürün uzun bir süre depolanacak olursa saf ürün elde etmek için kloroformda saflaştırma gereklidir. Bununla beraber 1,10-fenantrolinin nitrasyonu süresince eğer reaksiyon şartları uygun olmazsa yan ürün olarak biraz 1,10-fenantrolin-5,6-dion oluşabilir[46].



Şekil 46. 5-amin-1,10-fenantrolin bileşiğinin sentez basamakları

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. Örneğin; yararlı bir köprü ligantı olan tetrapirido[3,2-a:2',3'',2''-h:2''',3'''-j]fenazin, 5,6-diamin-1,10-fenantrolin ile 1,10-fenantrolin-5,6-dion'un kondenzasyonu ile kolaylıkla oluşabilir.

5,6-diamin-1,10-fenantrolin sentezi için literatürde iki farklı yol vardır. Bu iki yol benzerdir ve şu iki adımı kapsar:

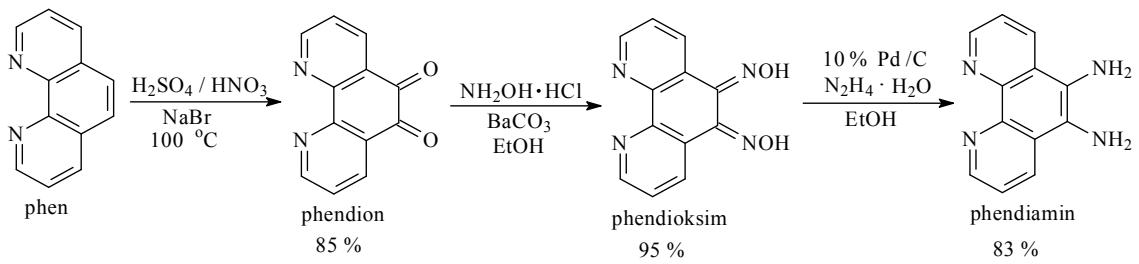
i) Kuvvetli yükseltgen  $\text{KMnO}_4$ 'ın bulunduğu sıvı amonyak ya da güçlü bir bazik ortamda hidroksilaminle 5-nitro-fenantrolinin aminasyonu

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

Aminasyon adımındaki düşük verim yüzünden oldukça düşük miktarda bir ürün meydana gelmektedir. Yapılan bir çalışmada 1,10-fenantrolin-5,6-dion'dan yeni iki

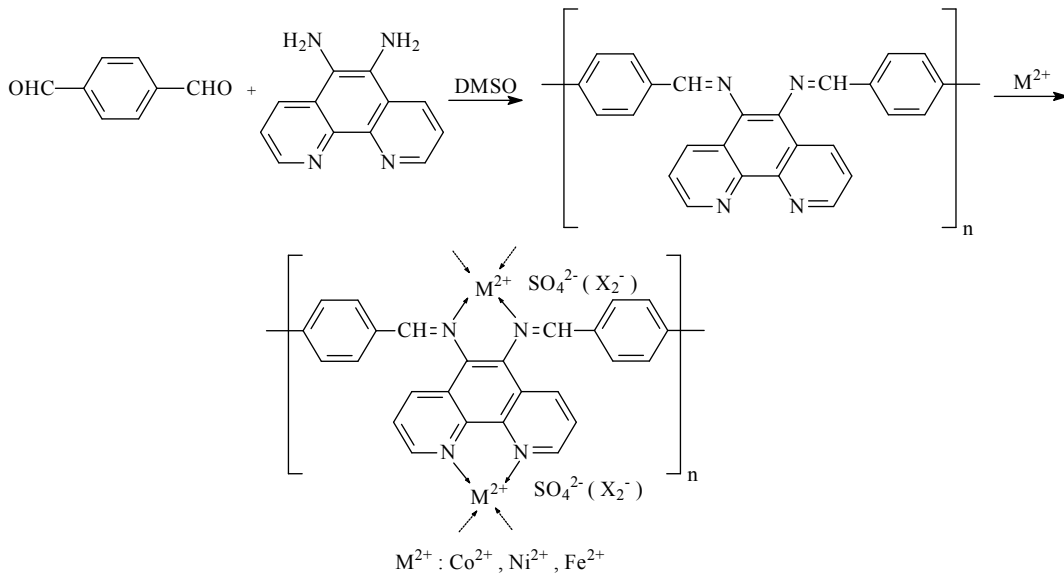


adımlık 5,6-diamin-1,10-fenantrolin sentezi tanımlanmaktadır. Bu yolla elde edilen ürün bir önceki metodun yaklaşık 3 katıdır. Dahası reaksiyon şartları da nispeten ılımlıdır. Dioksime dönüşümden sonra dimetilsülfoksite  $ZnCl_2$  eklenmesiyle elde edilen NMR verisi, hemen hemen 1:2 oranında *syn*- ve *anti*- izomer içeren karışımın yaklaşık olarak %95 saflıkta ham bir ürün olduğu sonucunu ortaya koymuştur. Dioksimin zayıf çözünürlüğü yüzünden diamine dönüşümünden önce daha ileri bir saflaştırma yapılmamış, etil alkolde hidrazin hidrat ile dioksimin kömür çamurunun(10% Pd/C) katalitik indirgenmesi temiz bir şekilde sarımsı kahverengi olan diamin bileşimini vermiştir[47].



Şekil 47. 5,6-diamin-1,10-fenantrolin sentezi için sentetik yol

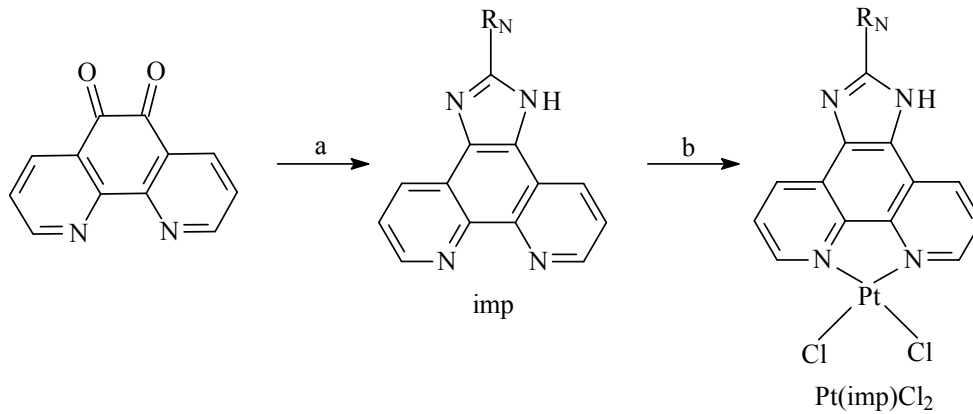
Başka bir çalışmada 5,6-diamin-1,10-fenantrolin ile tereftal aldehitin polikondenzasyonu sonucu yeni bir polimer ve onun  $NiSO_4$ ,  $CoCl_2$  ya da  $FeSO_4$ 'tan oluşan üç polimerik kompleksi sentezlenmiştir.  $Fe^{2+}$ ,  $Co^{2+}$  ve  $Ni^{2+}$  için fenantrolin iyi bir liganttır[48].



Şekil 48. Poli(schiff bazı) ve onun komplekslerinin sentetik yolu

Termal kararlılık, sıvı kristalimsi özellikler, iletkenlik ve şelat oluşturması gibi birçok spesifik özelliklere sahip olan polischiff bazları uzun bir süredir araştırmacıların dikkatini çekmektedir. Tüm halka üzerindeki konjugasyon ve aromatik heterosiklik halkaların çokluğu sayesinde yüksek bir termal kararlılığa ve yüksek bir elektrik iletkenliğine sahiptirler. 1,10-fenantrolin ve onun türevleri supramoleküler topluluklar için önemli rol oynar, çünkü metal iyonlarıyla şelat yaparak köprü ligantları oluşturmak için bidentat N-donör yerleri sağlayabilirler[49].

İmidazo[4,5-f]-1,10-fenantrolin ligantların hazırlanması ve modifiye edilmesi kolaydır. Bu yüzden de yeni metal komplekslerinin sentezi büyük ilgi toplamıştır. Bu tür ligantlar düzlemseldir ve bunların büyük aromatik düzlemsel sistemlerinden DNA interkalasyon maddesi olarak oldukça çok yararlanılmıştır. Özellikle di-imin ligantlı platin kompleksleri görsel maddeler, DNA'ya interkalasyon maddesi ve güneş pili renkli maddeleri olarak geniş çapta kullanılmaktadır[50].

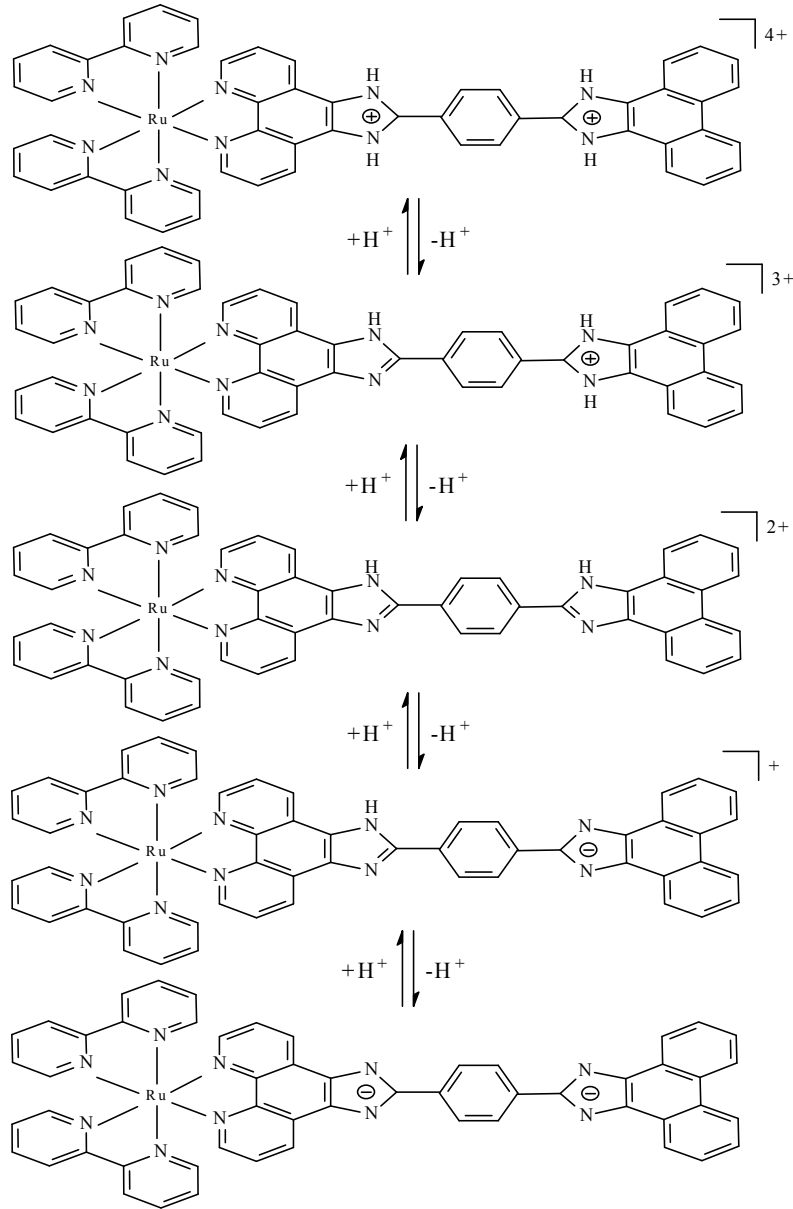


Şekil 49. İmp ligantının ve Pt<sup>2+</sup> kompleksinin sentezi

- Aldehit R<sub>N</sub>CHO (az aşırı), amonyum asetat (aşırı), asetik asit, N<sub>2</sub>, geri soğutucu altında kaynatma, 3 saat
- PtCl<sub>2</sub>(DMSO<sub>2</sub>)<sub>2</sub>, etanol, N<sub>2</sub>, geri soğutucu altında kaynatma, 24 saat

Protonların 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 fonksiyonu 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 ligantları 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 ligantların 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[51].

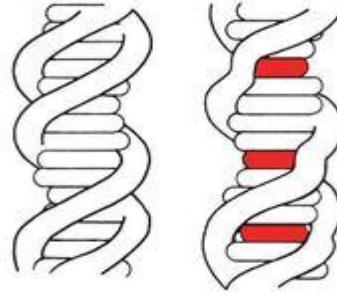


Şekil 50. İmidazol halkası içeren fenantrolin türevli Ru(II) kompleksinin asit-baz dengesi

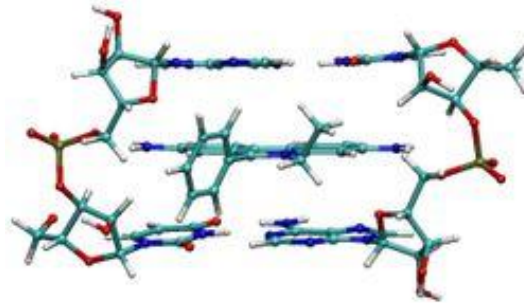
1,10-fenantrolin ligantlarının rutenyum ile oluşturduğu komplekslerde, 1,10-fenantrolinin 2 ve 9 konumundaki substitüentler kompleksleşme işlemine engel teşkil edebilmekte ve ligant alanını zayıflatmaktadır. Bu kompleksin fotofiziksel davranışında büyük bir değişime neden olurken, oda sıcaklığında çözelti içinde kompleksin uyarılmış halinin ömrünü ve emisyon verimini büyük ölçüde düşürmektedir[52].

#### 1.4.2. İnterkalasyon Özelliği

Kimyada interkalasyon bir molekülün (ya da grubun) diğer iki molekül (ya da grubun) arasına tersinir ilavesidir. Ör: DNA interkalasyonu. İnterkalasyon yapısal bozunmaya neden olur.



Şekil 51. Değişmemiş bir DNA ipliği(soluda) ve üç yerinde interkalasyon olmuş bir DNA ipliği(sağda)



Şekil 52. İki adenin-urasil baz çifti arasına interkalasyon olmuş ethidium

Ligantlar DNA ile kovalent bağlanma, elektrostatiksel bağlanma ya da interkalasyon yoluyla etkileşebilir. Uygun bir boyut ve kimyasal türdeki ligantlar

kendilerini DNA'nın baz çiftleri arasına uygun hale getirebildiğinde interkalasyon olur. Bu ligantlar çoğunlukla polisiklik, aromatik ve düzlemseldir. Bu yüzden de çoğunlukla nükleik asitleri iyi bir şekilde boyarlar[53].

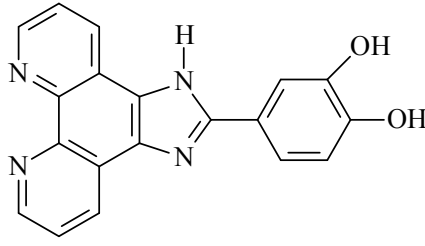
1960'ların başında Lerman düzlemsel aromatik katyonların DNA ile etkileşimleri üzerindeki birçok fiziksel çalışmaya rehberlik etti ve onun interkalasyon ile adlandırdığı bu prosesle düzlemsel aromatik moleküllerin DNA'ya bağlanabildiği sonucuna varıldı. Bununla beraber moleküler ayrıntıda klasik interkalasyon modeli genişletilmektedir. Klasik interkalasyon modeli, aromatik bileşiklerin nükleik asit baz çiftleri arasında barınabileceği yollardan sadece bir tanesidir. Tipik interkalatörler aromatik halka sistemlerinin DNA baz çiftleri arasına eklenmesiyle bağlanan düzlemsel aromatik katyonlardır. İnterkalasyon yerinin oluşumu DNA çift sarmal yapısında genişlemeye, baz çiftlerinin yerel gevşemesine ve kıvrımlarda olduğu gibi DNA omurgasında diğer olası biçimsel bozulmalara sebep olur. Bunlar interkalatör türleri için karakteristiktir[54]. Kapsamlı bir şekilde incelenen DNA interkalatörleri ethidium bromit, proflavin, daunomisin, doksorubisin ve talidomidir. DNA interkalatörleri hızla büyüyen kanser hücrelerinde DNA replikasyonunu engellemek için kemoterapik tedavide kullanılmaktadır.

Baz çiftleri arasına bir interkalatörün elverişli hale gelmesi için, DNA dinamik olarak gevşemeyle baz çiftleri arasında bir boşluk açmalıdır. Bu gevşeme derecesi interkalatöre bağlı olarak değişir. Örneğin, ethidium katyonu(sulu çözeltide bulunan ethidium bromitin iyonik formu) DNA'yı yaklaşık olarak 26° derece gevşetirken proflavin onu yaklaşık 17° derece gevşetir. Bu gevşeme baz çiftleri arasında yaklaşık olarak 0.34 nanometre ya da 3.4 angstrom açıklık oluşturan ayrılmaya(ya da yükselişe) neden olur. Bu gevşeme DNA ipliğinde DNA ipliğinin uzaması ya da baz çiftlerinin bükülmesi gibi yerel yapısal değişimlere neden olur. Bu yapısal modifikasyonlar fonksiyonel değişimlere ve sıklıkla da transkripsiyon, replikasyon ve DNA tamir prosesinin engellenmesine yol açar[53].

DNA omurgasındaki burulmuş bağlar etrafında dönmenin bir sonucu olarak bir interkalasyon yeri oluşumu çift sarmal yapıdaki bir uzamayla birlikte baz çiftleri arasında ayrılmaya ve interkalasyon yerinde sarmal bükülmede bir düşüşe(yani gevşemeye) neden olur. Uzamadaki artış sonikasyon ve enzimatik metotlarla hazırlanmış DNA'nın kısa doğrusal bölümleri kullanılarak vizkozite ve sedimentasyon gibi hidrodinamik metotlarla saptanabilir[54].

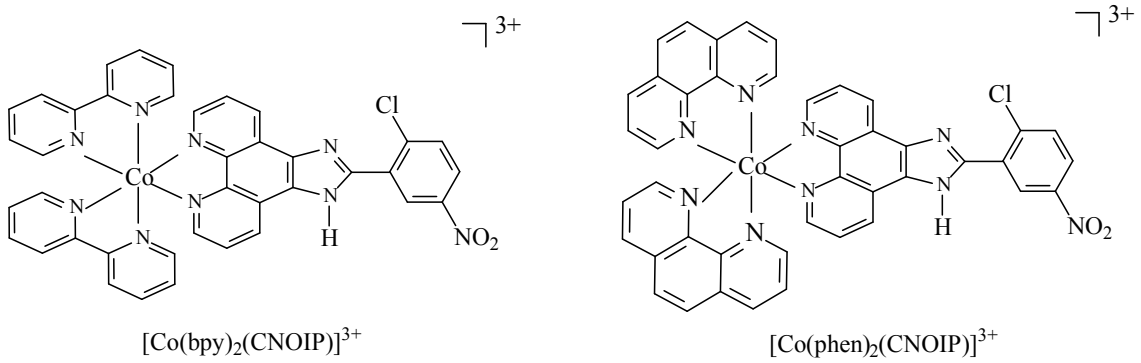
Küçük moleküller çift sarmal DNA ile birkaç şekilde etkileşir ve çoğu durumda da bu kovalent olmayan, düzlemsel aromatik moleküllerin DNA baz çiftleri arasında interkalasyonunu içerir. Literatürde yer alan ilk etkili DNA bölme aktivitesi sergileyen bakır kompleksi bis(1,10-fenantrolin)bakır(I)'dir. Sonradan 1,10-fenantrolin ya da modifiye edilmiş fenantrolin ligantının metal kompleks kimyası DNA'yı tanımlayabilen ve bölabilen yeni teşhis ve tedavi edici etmenlerin gelişimi için büyük bir ilgi çekmiştir[55]. Yapılan araştırmalar bakır(II)-fenantrolinlerin DNA'nın baz çiftleri arasında fenantrolinin orta halkasının kısmi interkalasyonu ile bağlandığını güçlü ve etkili kanıtlarla sağlamaktadır. Fenantrolin halkasındaki metil gruplarının pozisyonu ve sayısı kompleksin ilgisini kısmi interkalatif bağlanmaya yöneltmektedir. Bu yüzden 4- ve 4,7-pozisyonlarındaki substitüentler bağlanma ilgisini düşürürken 5-pozisyonu durumunda bu substitüentler interkalatif etkileşimi yok eder[56]. Nükleobazlar arasında yığılan aromatik halkanın bağlanmaya neden olan büyük bir yürütücü kuvvet olduğu düşünülür. Bağlanmanın büyüklüğünün, etkileşen aromatik halkaların elektron yoğunluğu ve boyutunun yanısıra hidrofobik ve hidrofilik etkileşimlerin kombine etkisine bağlı olduğu düşünülmektedir. Bununla beraber bu faktörlerin bağıl önemi bilinmemektedir ve güvenle yapısal ayrıntıları DNA'ya bağlanmadaki kuvvet ile ilişkilendirebilecek sağlam ana hatlar yoktur. Karışık ligantlı kompleksler kullanarak ilgili parametreleri sistematik olarak değiştirmek mümkündür. Uygun substitüentlerin kullanılması ya da interkalatif parçanın kimyasal yapısını değiştirmeden yardımcı ligantların yapısını basitçe değiştirilmesi yoluyla interkalatif grupların özellikleri değiştirilebilir.

DNA yapısını incelemede yeni kobalt(III) komplekslerin özellikle ya 1,10-fenantrolin ya da modifiye edilmiş fenantrolin parçaları içeren bu tür komplekslerin sentezi, prob olarak davranabilme yeteneklerinin kimyacılar tarafından kapsamlı bir şekilde incelenmesine olanak sağladı[57]. Yapılan bu çalışmalar  $[\text{Co}(\text{bpy})_2(\text{ODHIP})]^{3+}$  kompleksinin DNA'ya ODHIP ligantının DNA'nın komşu baz çiftleri arasında interkalasyonu ile bağlandığını göstermiştir. ODHIP ligantındaki iki orto grup metal kompleksleşmesinin meydana gelebileceği ODHIP'nin dış sınır bölgesinde koordinasyon yeri oluşturabilmekte, basit tampon çözeltide kompleks nispeten zayıf ışık yayabilmekte iken DNA'ya bağlanmadan sonra kayda değer bir artış gözlenmektedir[58].



Şekil 53. ODHIP ligantının yapısı

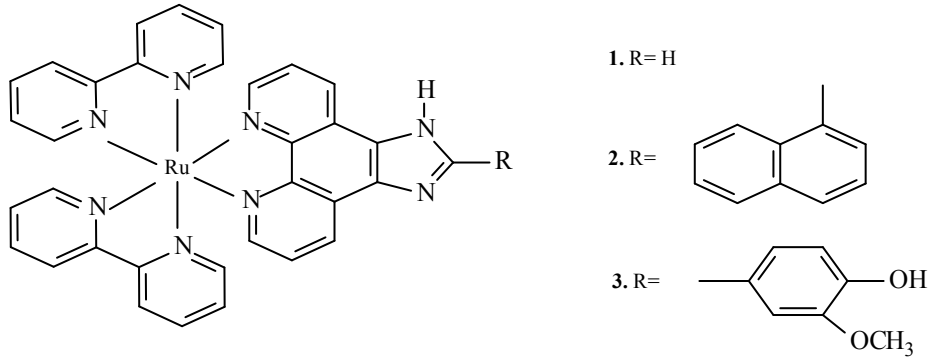
Yine bu araştırmalar  $[\text{Co}(\text{bpy})_2(\text{CNOIP})]^{3+}$  ve  $[\text{Co}(\text{phen})_2(\text{CNOIP})]^{3+}$  komplekslerinin DNA'ya interkalatif bir modla bağlandığını göstermektedir. Onların PIP ligantı içeren ana kompleks yapılarına kıyasla  $\text{NO}_2$  ve  $\text{Cl}$  gruplarının PIP ligantında ortaya çıkması komplekslerin DNA'ya bağlanma ilgisini düşürmektedir[59].



Şekil 54.  $[\text{Co}(\text{bpy})_2(\text{CNOIP})]^{3+}$  ve  $[\text{Co}(\text{phen})_2(\text{CNOIP})]^{3+}$  komplekslerinin yapısı

Son yıllarda çift sarmal yapı ile güçlü stereo ve zincirleme spesifik etkileşiminin yanı sıra mükemmel fotofiziksel ve fotokimyasal özellikleri sayesinde Ru(II) polipiridin komplekslerinin DNA'ya bağlanmasına önemli bir ilgi duyulmuştur[60]. Rutenyum(II) kompleksleri genelde DNA'ya elektrostatik bağlanma, oluk bağlanma, interkalatif bağlanma ya da kısmen interkalatif bağlanma gibi kovalent olmayan bir etkileşimle bağlanır[61]. Farklı bağlanma modelleri sistemin serbest enerjisinin düşüşünden sorumlu çeşitli tipteki kuvvetlerden ya da işlemlerden kaynaklanır (elektrostatik etkileşimler, hidrojen bağı, London kuvvetleri ve hidrofobik etkileşimler için entropi artışları). Güçlü bir şekilde bağlanmaya uygun bir model olan interkalasyon DNA'nın komşu baz çiftleri arasına bir ligantın  $\pi$ -yığılmasını gerektirir. Bu  $\pi$ -yığılma etkileşimi interkalasyon yapıcı ligant olarak düz olmayı ve heterosiklik halkalarla kurulan genişlemiş aromatik sistemleri gerektirir. Bir Ru kompleksinin DNA ile etkileşimi kompleksin absorpsiyon, emisyon

şiddeti ve uyarılma yaşam süresi gibi çeşitli fotofiziksel özelliklerinin seri halde değişimiyle sonuçlanır. Bu yüzden Ru(II) polipiridin kompleksleri nükleik asit yapısı hakkında bilgi edinmede (örneğin Z- ve B-şekil DNA'yı ayırt eden) kullanılabilir. Dahası DNA ya da RNA'nın geçiş metal kompleksleri tarafından bölünmesi gen ifadesinin anlaşılması için gerekli olan protein-nükleik asit etkileşimleri hakkında değerli bilgiler sağlayabilir.



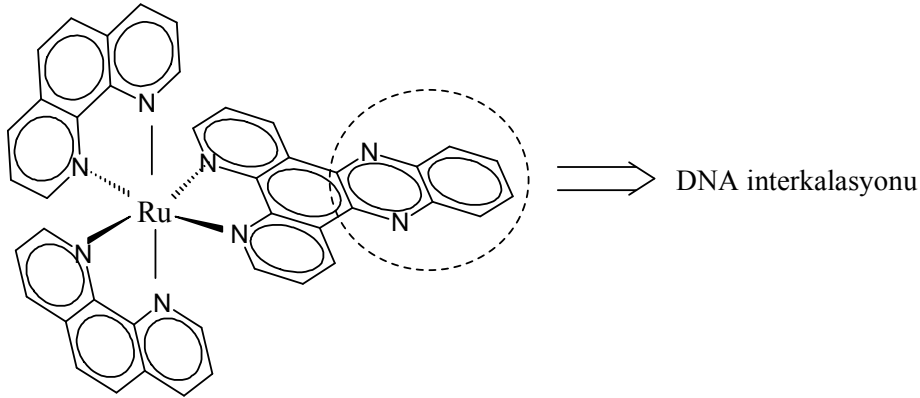
Şekil 55. İmidazol grubu içeren bazı fenantrolin Ru(II) komplekslerinin yapısı

Hidrojen bağı oluşumunun bazı yaşam proseslerinde çok önemli olduğu bilinmektedir. Örneğin, DNA çift sarmal oluşumu bazlar arasındaki hidrojen bağına bağlıdır. Bununla birlikte Ru(II) polipiridin kompleksleri ve DNA arasındaki hidrojen bağı oluşumunun kompleksin DNA'ya bağlanmasının lehine olup olmadığı hala tartışmalıdır. Bir çalışmada elde edilen bulgu interkalatif ligant ve DNA bazı arasındaki hidrojen bağı oluşumunun kompleksin(özellikle rutenyum polipiridin kompleksi için) DNA'ya bağlanmasını artıracakını ileri sürmektedir. Bu yüzden hidrojen bağı oluşumunun makul dizaynı kompleksin DNA'ya bağlanmasını kolaylaştıracaktır[60].

Genellikle polipiridil Ru(II) kompleksinin interkalatif ligantı çift sarmal DNA yapısının baz çiftleri arasına girebilecek ve oraya istiflenebilecek aromatik heterosiklik bir fonksiyonellik içermelidir. Bu yüzden kaydedilen komplekslerin çoğu sadece düzlemsel aromatik halkalar içermektedir ve DNA'ya bağlanma aracı olarak düzlemsel olmayan polipiridil Ru(II) kompleksleri nispeten azdır. Gerçekte, düzlemsel olmayan ligant içeren komplekslerin bazıları da DNA'ya bağlanmada ilginç özellikler göstermekte ve interkalasyonda interkalatif ligantın düzlemselliğinin etkilerini ve DNA'ya kompleksin bağlanma modunun şeklini belirlemede ilgi çekmektedir[62].



Ru(II) komplekslerinin DNA'ya bağlanması son yıllarda yoğun bir araştırma konusudur. Bu tip en ilginç kompleks sınıfına ait türlerden biri de dppz ligantı içeren komplekslerdir[63].  $[\text{Ru}(\text{phen})_3]^{2+}$  kompleksindeki ligantlardan biri dppz ile yer değiştirdiğinde genişleyen ligant hiç şüphesiz DNA baz çiftleri arasına interkalasyon yapar. Birçok kanıt genişleyen ligantların çift sarmal DNA ile interkalasyon yaptığını göstermektedir[64].

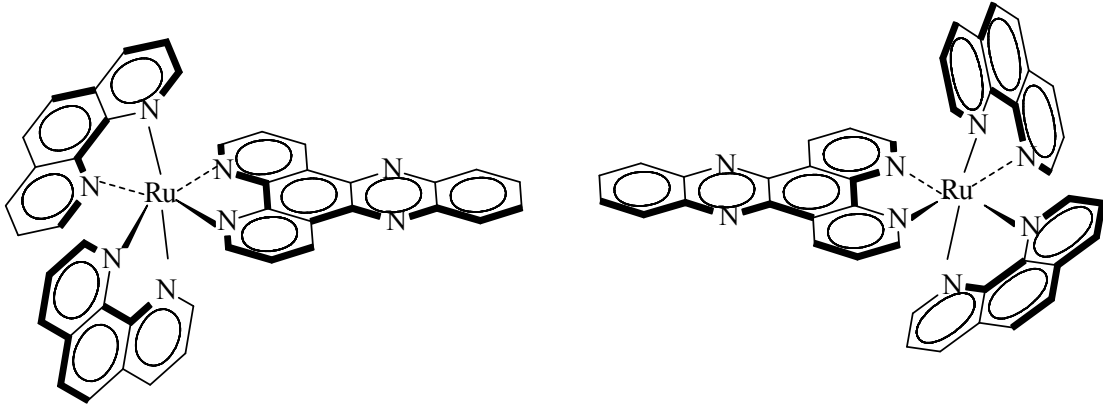


Şekil 56. Dppz ligantının DNA'ya interkalasyon yönelimini gösteren  $[\text{Ru}(\text{phen})_2(\text{dppz})]^{2+}$  kompleksinin yapısı

$D_3$  simetrik  $[\text{Ru}(\text{phen})_3]^{2+}$  ve  $C_2$  simetrik  $[\text{Ru}(\text{phen})_2\text{dppz}]^{2+}$  için spektral benzerlikler  $[\text{Ru}(\text{phen})_3]^{2+}$ 'nin üç phen ligantından birinin interkalasyon yapabileceği tartışmalı sorunu getirmektedir. DNA'nın  $[\text{Ru}(\text{phen})_2\text{dppz}]^{2+}$  ve klasik interkalatörlerle gözlenen uzamasına karşılık olarak  $[\text{Ru}(\text{phen})_3]^{2+}$ 'nin varlığındaki uzaması bir fenantrolinin nükleobazlarla yığılma etkileşimine sahip olabilmesine rağmen tam olarak açılımlı interkalasyon çukuruna girmediğini göstermektedir.  $[\text{Ru}(\text{phen})_2\text{dppz}]^{2+}$ 'de dppz tam olarak interkalasyon işlemi gerçekleştirmektedir.  $[\text{Ru}(\text{phen})_3]^{2+}$ 'nin bir tane phen ligantı DNA baz çiftlerinin karşısında durmaktadır ve sanki onlarla interkalasyon yapıyormuş gibi neredeyse onlarla aynı paraleldedir.  $[\text{Ru}(\text{phen})_3]^{2+}$ 'nin bağlanma doğası kapsamlı bir şekilde incelendi ve tartışıldı. Önceleri tris(fenantrolin) geçiş metal kompleksinin DNA'ya bir tane phen ligantının interkalasyonu ile bağlandığı önerildi. Yapılan çalışmalar fenantrolin ligantının, komşu baz çiftleri arasındaki interkalasyon açıklığının tam bir açılmayı kapsamadığını içeren bir bağlanma moduyla baz çiftleri arasına girdiğini göstermektedir ve baz çiftleri arasında tam ayrılmanın olduğu klasik interkalasyon değildir. Bu yığılma etkileşimi phen ligantının baz çifti kümesinin

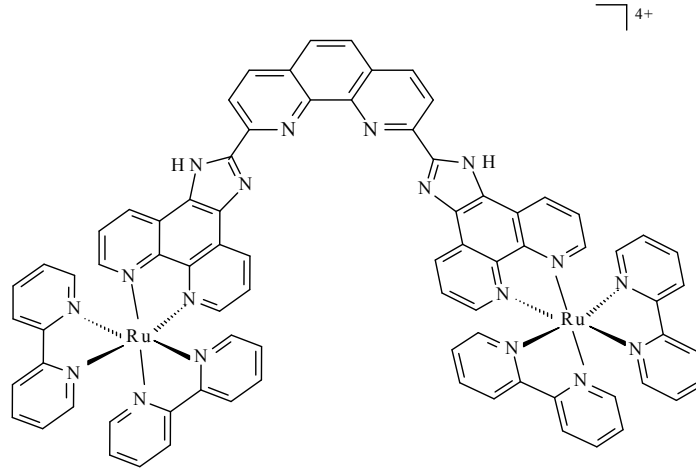
kenarındaki bir açıklık içerisine sıkışmasıyla(semi-interkalasyon) ya da bir baz çiftinin etkili bir şekilde anlaşmasıyla oluşturulan yarığın içine girmesiyle(benzeri interkalasyon) olabilir[65].

$[\text{Ru}(\text{phen})_2(\text{dppz})]^{2+}$ 'nin interkalatif bağlanma geometrisi ve DNA'ya yüksek bağlanma ilgisi karakteristiktir. Buna zıt olarak ana bileşik  $[\text{Ru}(\text{phen})_3]^{2+}$ 'nin davranışı DNA'ya nispeten zayıf bir bağlanma gösterir.  $[\text{Ru}(\text{phen})_3]^{2+}$  için interkalasyon da dahil çeşitli bağlanma modelleri ileri sürüldü, fakat yapılan son araştırmalar bu kompleksin DNA'ya interkalatif olmayan bir yolla bağlandığını göstermiştir[66].



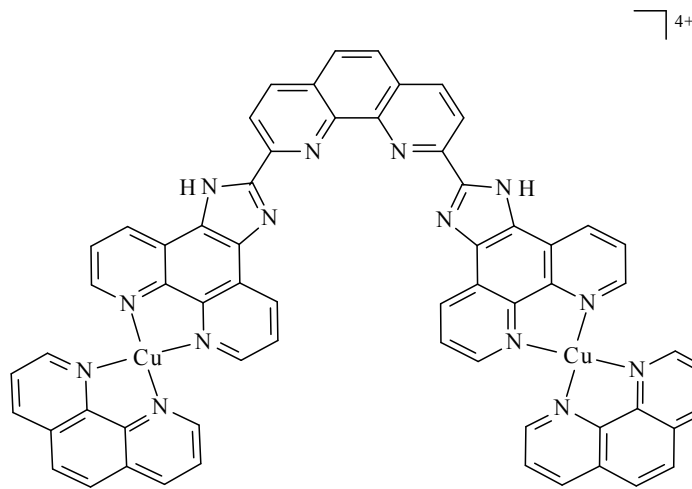
Şekil 57.  $[\text{Ru}(\text{phen})_2(\text{dppz})]^{2+}$  kompleksinin sırasıyla  $\Lambda$  ve  $\Delta$  enantiyomerlerinin tam konfigürasyonları

Büyük aromatik ligantların kovalent olmayan bir etkileşim olan interkalasyon yoluyla DNA'ya bağlanmalarını gerçekleştirmeye büyük önem verildi. Bu amaçla mononükleer oktahedral Ru(II) komplekslerinde imidazo[4,5-f][1,10]fenantrolin ve onun türevlerinin DNA ile interkalasyonu keşfedildi. Buna dayanarak yeni bir ligant 2,9-bis(2-imidazo[4,5-f][1,10]fenantrolin)-1,10-fenantrolin(bipp) sentezlendi. Bipp ligantının yapısal özelliği ona hem köprü hem de interkalasyon ligantı olarak fonksiyon görebilme yeteneği sağladı. Bpy, DNA ile interkalasyonu gerçekleştirmede etkisizdir. Çünkü küçüktür ve interkalasyon için gerekli büyük düzlem alana sahip değildir. Bu yüzden  $[(\text{bpy})_2\text{Ru}(\mu\text{-bipp})\text{Ru}(\text{bpy})_2]^{4+}$  kompleksinin bu tür etkileşimleri bipp tarafından gerçekleştirilir. Muhtemelen bipp ligantının orta fenantrolin parçası interkalasyon için sorumludur[67].



Şekil 58.  $[(bpy)_2Ru(\mu-bipp)Ru(bpy)_2]^{4+}$  kompleksinin yapısı

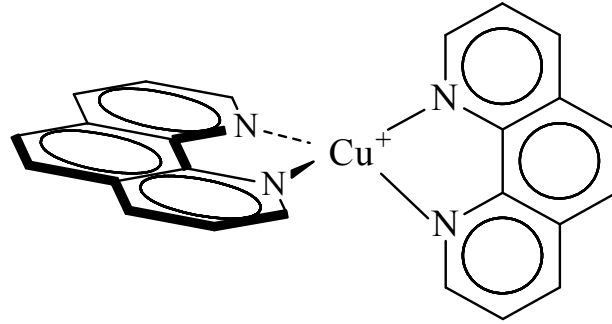
2,9-bis(2-imidazo[4,5-f][1,10]fenantrolin)-1,10-fenantrolin(bipp) köprüsü ile desteklenmiş fenantrolin dinükleer Rutenyum(II) kompleksinde orta fenantrolin kısmının DNA baz çiftlerine interkalasyon yoluyla bağlandığı belirtilmiştir. Başka bir çalışmada ise DNA'ya farklı bir modla bağlanan bu ligantın dinükleer bakır(II) kompleksi sentezlendi. Fotofiziksel ve vizikometrik çalışmalar, bu kompleksin uç (phen)Cu<sup>2+</sup> kısmının DNA komşu baz çiftlerinin iç kısmına interkalasyonla güçlü bir şekilde bağlandığını göstermektedir. Bu arada köprü bipp ligantının DNA iç kısmının dışında kaldığı belirlenmiştir[68].



Şekil 59.  $[(phen)Cu(\mu-bipp)Cu(phen)]^{4+}$  kompleksinin yapısı

### 1.4.3. 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. Bis(1,10-fenantrolin)bakır(I) iyon kompleksi DNA ipliğinin kesilme işleminin tamamlanmasını gösteren ilk sentetik koordinasyon kompleksidir. Tetrahedral 2:1 (1,10-fenantrolin)bakır(I) kompleksi etkili bir kimyasal nükleazdır ve fizyolojik şartlarda hidrojen peroksit kullanımıyla deoksiriboz parçasının oksidasyonu sonucu DNA'nın fosfodiester bağını keser[69,70].

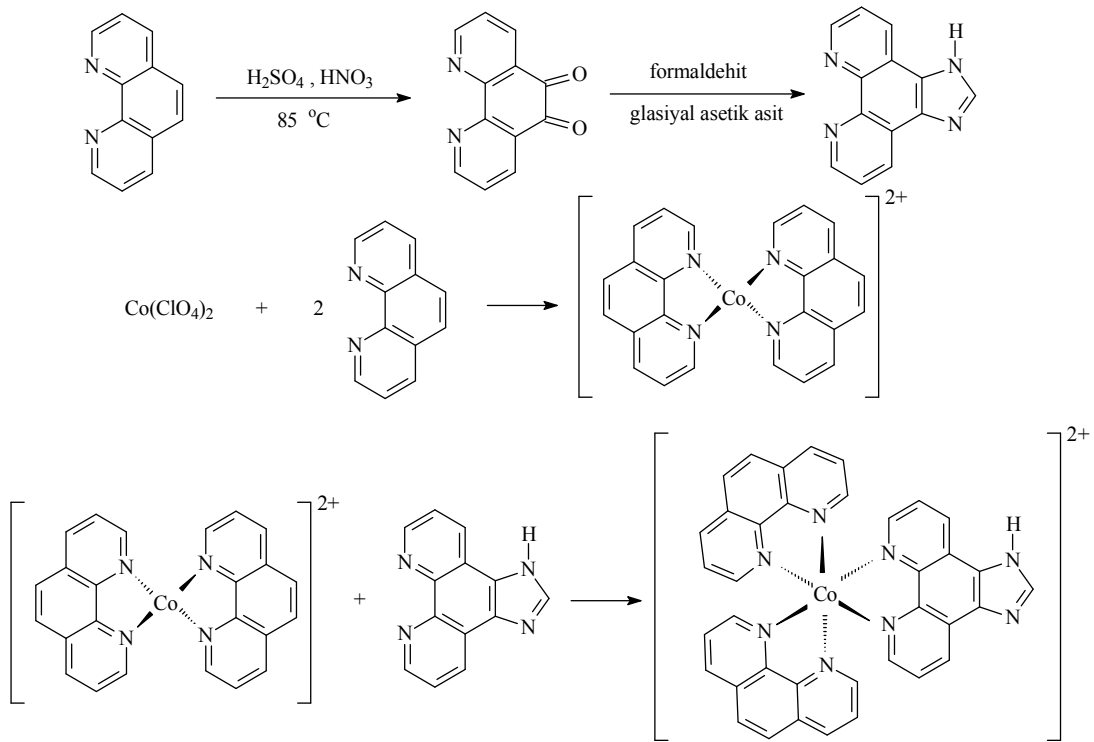


Şekil 60. Sentetik nükleaz bis(1,10-fenantrolin)bakır(I) kompleksinin yapısı

(phen)<sub>2</sub>Cu<sup>1+</sup>'in bir DNA ve RNA polimeraz inhibitörü olarak beklenmedik kuvveti görülmedik bir kimya oluşumu önerdi ve onun bu hareket modunun araştırılmasını sağladı. 1,10-fenantrolin inhibisyonu bazı biyolojik enzimlerdeki sıkı bağlı çinko iyonunun rolünü incelemek için yaygın bir şekilde kullanıldı. Bu verilerin doğru yorumlanması (phen)<sub>2</sub>Cu<sup>1+</sup>'in katalitik aktiviteyi hangi şekilde etkilediğine dair mekanizmanın tanımlanmasına bağlı olabilir[71]. Bu redoks aktif koordinasyon kompleksi yüksek derecede spesifik kimyasal nükleazlar ve proteazların gelişiminde oldukça yararlı olmuştur. Çünkü bakır-okso türüyle reaksiyona girecek yaygın hidroksil radikallerinden fazlasını üretmez[72]. Hidrojen peroksit ve indirgeyici bir araç varlığında kimyasal nükleaz aktivitesinin keşfini takiben 1,10-fenantrolin içeren bu bakır komplekslerinin çok değişik uygulamalarda olması, nükleik asit kimyasında onlara önemli bir ilginin

doğmasına neden oldu. Fenantrolin ligantının ve onun türevlerinin metal-şelat özellikleri bir dizi analitiksel ayıraçlarda ve biyolojik problemlerin gelişiminde de değerlendirilmektedir[73].

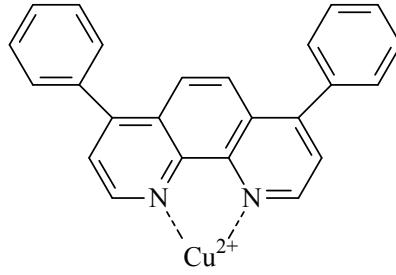
Ligant olarak 1,10-fenantrolin ve onun türevini kullanarak oluşan geçiş metal kompleksleri seçici bir şekilde interkalasyon yoluyla DNA'ya bağlanma yeteneğine sahiptir. Elektrokimyasal çalışmalar hidrofobik imp ligantların varlığında fenantrolin komplekslerinin nükleik asit bazlarının hidrofobik iç kısımlarıyla 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[74].



Şekil 61. [Co(phen)<sub>2</sub>(imp)]<sup>2+</sup> kompleksinin sentez basamakları

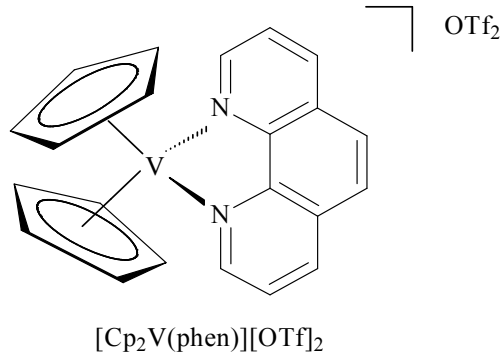
1,10-fenantrolin ve onun türevlerini içeren metal kompleksleri özellikle DNA'yı tanımlama ve bölmede ilgi çekici türlerdir. Bu komplekslerdeki metal ya da ligantlar özel bir uygulamayı kolaylaştırmak için kontrollü bir şekilde kolayca değiştirilebilir. Metal iyonu ya da liganttaki değişim bağlanma modu ve ilgisinde değişimlere neden olur[75].

Protein boşluğu içerisine doğal olmayan metal komplekslerin girişi istenilen fonksiyonlarda yeni yapay metaloproteinlerin oluşumu için güçlü bir metot olarak görülmektedir. Protein boşluğu içine giren bu tür moleküller sık sık önemli bir kararlılık ve enantiyo- ya da substrat-selektif reaksiyonlar gibi benzersiz reaktiviteler gösterir[76]. Fenantrolin bileşikleri proteinlerle olan etkileşimleriyle protein yapısının aydınlatılmasında da kullanılmıştır. Buna yeni bir örnek bir transmembran proteini olan  $\text{Na}^+ \text{-K}^+ \text{ATPaz}$ 'ın  $\alpha$ -alt-biriminin M3 ve M1 transmembran kısımlarının mesafesinin belirlenmesi amacıyla 4,7-difenil-1,10-fenantrolin bakır(II) kompleksinin kullanılmasıdır. Bu kompleksin kullanımıyla protein zinciri spesifik bölgelerden oksidatif olarak kesilmiş ve bu yolla M3 ve M1 bölgelerinin birbirlerinden uzaklığı belirlenmiştir[77].



Şekil 62. 4,7-difenil-1,10-fenantrolin bakır(II) kompleksi

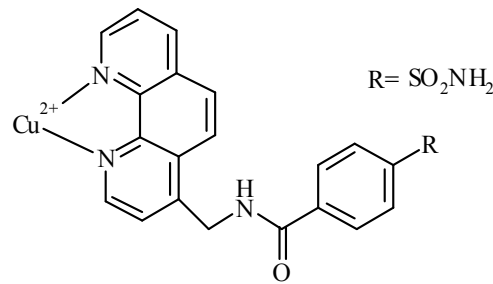
Fenantrolinin vanadyum komplekslerinin membranlarla olan etkileşimini göstermek için yapay membran sistemleriyle çalışılmıştır. Yapılan çalışmalarda komplekslerin membran yapısını bozması veya geçirgen hale getirmesi ve lipid peroksidasyonu üzerindeki etkileri araştırılmıştır. Sonuçta komplekslerin membran üzerine olan etkisinde metal iyonun etkisinin olmadığı, kompleksin hidrofobitesine ve büyüklüğüne bağlı olduğu gösterilmiştir. Ayrıca bu komplekslerin membranların geçirgenliğini artırmasında, lipid peroksidasyonunun etkisinin olmadığı ortaya konmuştur[78].



Şekil 63. Fenantrolinin vanadyum kompleksi

Bir çalışmada fenantrolin kompleksi  $\beta$ -nikotinamid adenin dinükleotidin(NADH) oksidasyonunun takibinde kullanılmıştır. NADH sayısı 300'ü aşan dehidrogenaz enziminin kofaktörüdür. Bu anlamda NADH'nin NAD<sup>+</sup>'ya dönüşümü enzim kinetiğinin incelenmesi açısından oldukça önemlidir. NADH oksidasyonunun takibi için elektrot yüzeyine sabitleştirilmiş birçok farklı bileşik kullanılmıştır. Bu bileşiklere en yeni ilave edilenlerden biri de fenantrolin kompleksleridir[79].

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[80].



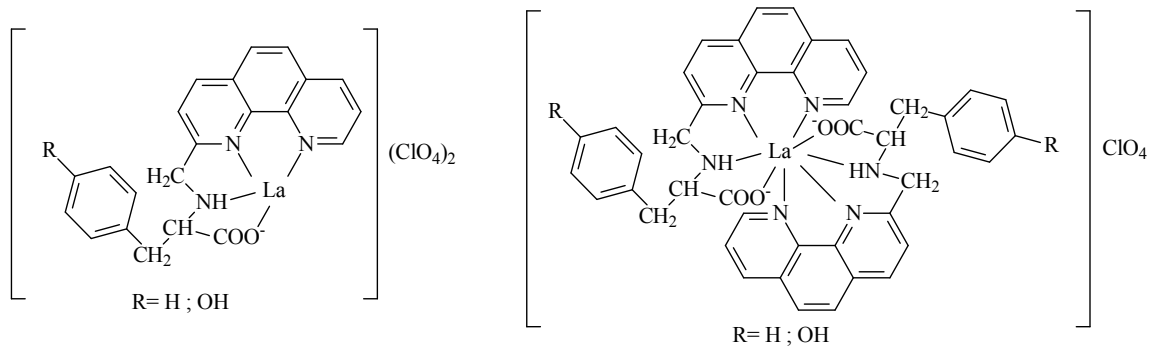
Şekil 64. Enzim bölme ve parçalama özelliğine sahip Cu(II) fenantrolin kompleksi

Fenantrolin ve bikarbonat ligantları içeren bakır(II) kompleksleri sentezlenmiş ve bunların moleküller arasında protein transfer işleminde rol oynayan model bileşikler olabileceği önerilmiştir[81]. Bakır bitki ve hayvanlar için önemli bir iz elementidir ve

birçok biyolojik proste karışık ligant kompleks oluşumuna dahil olur. Polipiridin ligant içeren bakır kompleksleri ve onun türevleri büyük ilgi duyulan bir alandır. Çünkü antitümör, antimikrobakteriyel ve antimikrobik gibi birçok biyolojiksel aktivite gösterirler[22].

Dünyada en yaygın olarak kullanılan antitümör ilaçlarından bir tanesi de *cis*-diamindikloroplatin(II)(*cis*-platin)'dir. Çeşitli kanser ve tümörlerle mücadele etmede oldukça etkilidir. İnsana dair kötü hastaklıkların kliniksel tedavisindeki büyük başarısı inorganik antitümör etmenlerin araştırılmasını sağlamıştır. Fakat *cis*-platinin birkaç toksik yan etkisi hastalara verilebilen doz miktarını sınırlamaktadır. Başka platin içerikli bir antitümör ilacı(karbo-platin) dünya çapında uygun ve başarılı kliniksel uygulamalar sağladı. Bu *cis*-platinden daha az toksik ve daha çok dozda verilebilmekteydi. Çok daha etkili ve daha az toksik antikanser ilaçları bulabilmek için *cis*-platinin binlerce analogu sentezlendi. Bu problemi çözmek için var olan *cis*-platin analoglarından farklı yapısal özelliklere sahip yeni sınıf kompleksler tanımlanmaya çalışıldı[82].

1,10-fenantrolin, düzlemsel doğasının bir sonucu olarak DNA'ya bir interkalator olarak katılabilme yeteneğine sahiptir. Bazı 1,10-fenantrolin 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[83]. 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 palladyum komplekslerinden farklı bir modla etkileşmesinin mümkün olabileceğini göstermektedir. Bu sonuç yeni sınıf antitümer etmenlerin gelişimine neden olabilir[84].



Şekil 65. Antikanser özelliğe sahip fenantrolin türevli lantanyum(III) kompleksleri



#### 1.4.4. Diğer Önemli Özellikleri ve Kullanım Alanları

1,10-fenantrolin şelat oluşturuucu etmenlerin önemli bir sınıfını oluşturur ve iyi bilinen 2,2'-dipiridil sistemine kıyasla farklı özelliklere sahiptir. Bunlar merkez halka tarafından sağlanılan sert yapı sayesinde iki azot atomunun sürekli yan yana bulunması ve özellikle lantanitler 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[85].

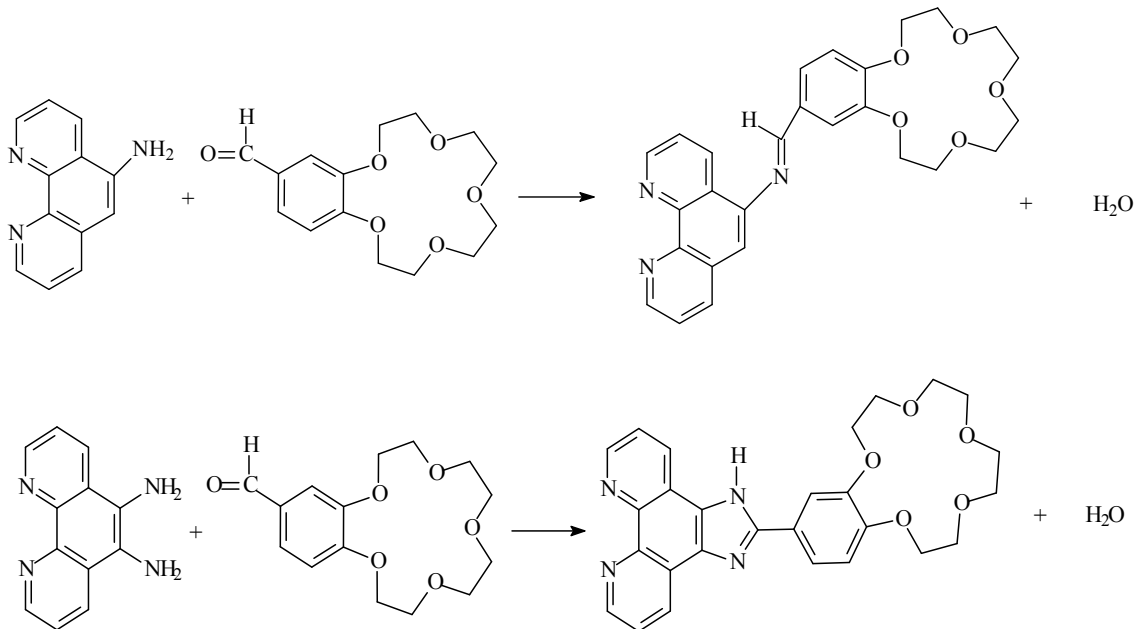
Cu(I) ya da Ru(II) gibi düşük oksidasyon basamaklı metallerin 1,10-fenantrolin gibi heteroaromatik şelat ligant kompleksleri görünür bölgede kuvvetli absorpsiyon bantları gösterirler. Bu kuvvetli geçiş metal-ligant yük transferine tekabül eder[86]. Çok kuvvetli  $\sigma$ -donör ligantı olan 1,10-fenantrolinin 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[87].

$[Ru(bpy)_3]^{2+}$ 'nin ilginç kimyası, ligant yapısının redoks potansiyelleri, uyarılmış durum aktivitesi ve ışık salınımı üzerindeki etkilerini belirlemek üzere yeni birçok oktahedral rutenyum(II) polipiridin komplekslerin hazırlanmasına ve karakterize edilmesine katkıda bulunmuştur[88]. 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[89].

Çoğu araştırmacılar bakır(I) bis(fenantrolin) komplekslerinin özellikleri ve yeteneklerini incelemekle ilgilidir. Bu amaçla, fotovoltaiik hücrelerde ışık ürünleri ve moleküler sensörler gibi pratiksel uygulamalarda bu tür kompleksleri uygun hale getirmek için fotokimyasaları 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 ışıldayıcı kompleks  $[Cu(dbp)(dmp)]^+$ 'in keşfiyle beraber çalışmalar bakır(I) bis(fenantrolin) komplekslerinin görünür bölgede absorpsiyon yapması yeteneğini artırmaya yöneldi[90]. Stereoelektronik etkiler bakır(I) bis(fenantrolin) komplekslerinin temel durum ve uyarılmış durum kimyasında son derece

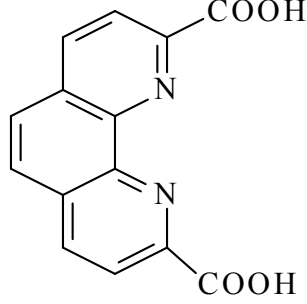
önemlidir. Örneğin, yapı dönüşümleri bakır merkezi içeren kinetik ve termodinamik elektron-transfer reaksiyonlarını belirlemede önemli rol oynar[91]. Bis(1,10-fenantrolin) bakır(I) kompleksinin belli şartlarda saptanabilir bir emisyon göstermediği, fenantrolinin 2- ve 9- pozisyonlarında bulunan bazı substitüentlerin lüminesans için gerekli olduğu görülmüştür. Bu yüzden bakır(I)'in fotokimyasal araştırmalarının çoğu 2,9-disubstitüe fenantrolin kompleksleri üzerine odaklanmıştır[92].

1,10-fenantrolin ve türevleri ligant olarak biyokimya çalışmalarında özellikle metaloenzimlerin inhibisyonlarında yaygın olarak kullanılmaktadır. 1,10-fenantrolin ve türevleri çok dişli ligant özelliği gösterdiğinden, geçiş metallerinin pek çoğu ile kararlı koordinasyon bileşikleri oluşturmaktadır. Bu özellikleri literatürde pek çok çalışmaya konu olmuştur. Bu konuda yapılan bir çalışmada sentezi gerçekleştirilen maddelerin floresans özellikleri ve bu özelliklerin biyolojik sistemlerdeki geçiş metallerinin eser miktarları ile oluşturacağı koordinasyon bileşiklerinin kantitatif tayinlerine uygulanabilirliği araştırıldı. Bu amaçla 5-amin-1,10-fenantrolin ve 5,6-diamin-1,10-fenantrolin ile 4'-formilbenzo[15-crown-5]'in kondenzasyon reaksiyonu sonucu sırası ile  $N_3O_5$ ,  $N_4O_5$  donör atomlarını içeren yeni bir schiff bazı ve imidazol ligantı sentezlenmiştir[93].



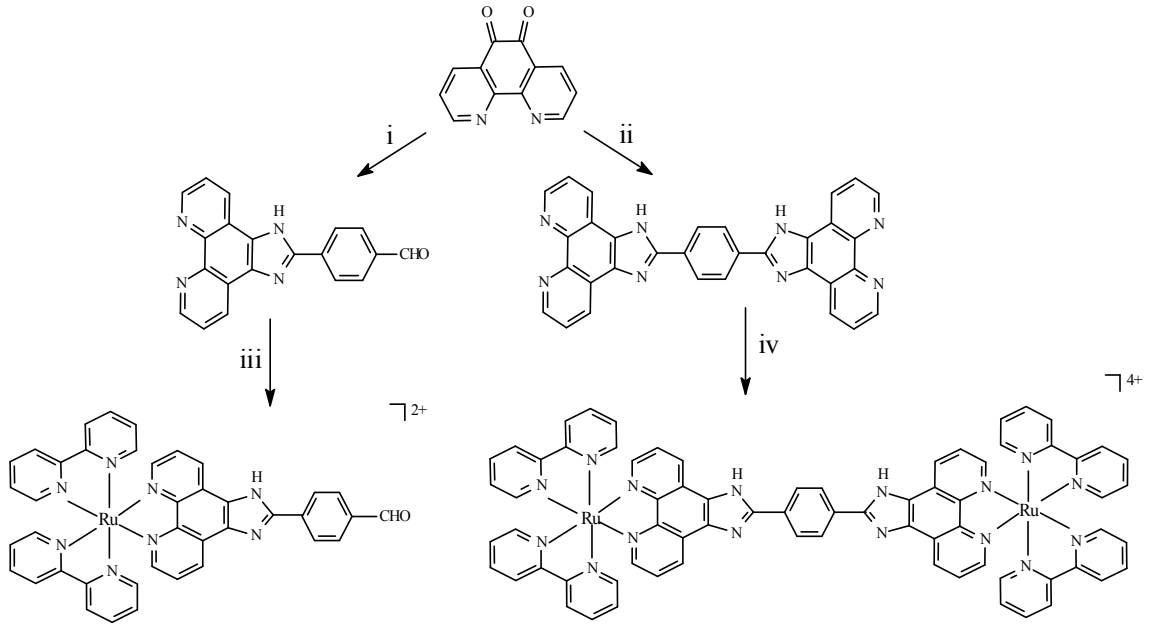
Şekil 66.  $N_3O_5$ ,  $N_4O_5$  donör atomlarını içeren yeni bir schiff bazı ve imidazol ligantı sentezine ait reaksiyonlar

Başka bir çalışmada fenantrolinin bilinen bir türevi olan 1,10-fenantrolin-2,9-dikarboksilik asit incelenmiş ve bileşiğin lantanit tuzlarıyla şelatlar oluşturarak sulu çözeltilerde yüksek derecede floresans özellik gösterdiği bulunmuştur[94].



Şekil 67. 1,10-fenantrolin-2,9-dikarboksilik asit ligantının yapısı

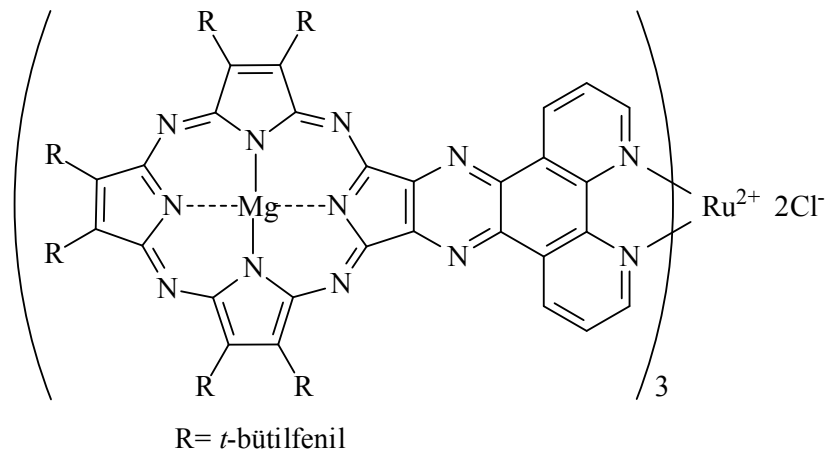
Organometalik ve koordinasyon kompleksleri düzlemsel olmayan optik(NLO) materyaller için aktif çalışma konusudur. Organik moleküllere kıyasla metal kompleksleri, metal merkezinin sayesinde benzer çok çeşitli yapılara ya da bazı durumlarda daha yüksek çevresel bir kararlılığa ve daha çok çeşitli olan ahenkli elektronik özelliklere sahip olabilirler. Son yıllarda 2-fenilimidazo[4,5-f][1,10]fenantrolin türevleri içeren mononükleer rutenyum(II) komplekslerinin bol miktarda üçüncü bir tür NLO etkisi gösterdiği keşfedilmiş ve bu amaçla 2-fenilimidazo[4,5-f][1,10]fenantrolinden türetilen yeni köprü ligantları oluşturulmuştur[95]. 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[96]. Yapılan bu çalışmalar rutenyum komplekslerinin zengin fotokimyasal özellikleri ve koordinasyon çeşitliliği yüzünden düzlemsel olmayan optik(NLO) materyaller için geleceği parlak adaylar olduğunu göstermektedir[95].



Şekil 68. İmidazol halkası içeren fenantrolin türevli bazı spesifik ligant ve komplekslerin hazırlanması için sentetik yol:

- (i) 1 ekivalent tereftal aldehit
- (ii) 0.5 ekivalent tereftal aldehit
- (iii) 1 ekivalent  $[Ru(bpy)_2Cl_2]$
- (iv) 2 ekivalent  $[Ru(bpy)_2Cl_2]$

İyi bir metal şelat ligandı olarak bilinen 1,10-fenantrolin çoklu kromofor sistemler için de oldukça uygundur. Bu amaçla fenantrolin içeren porfirazinler sentezlenip bunların Ru(II) kompleksleri elde edilmiştir[97].



Şekil 69. Fenantrolin içeren bir porfirazin rutenyum kompleksi

1,10-fenantrolin türevi makrosiklik bileşikler kararlı yapıları ve konjuge  $\pi$  elektron sistemleri ile katalitik fonksiyon göstermeye yatkın bileşiklerdir. 1,10-fenantrolinin substitüe türevlerinin ve metal komplekslerinin, redoks, fotoredoks ve katalizör olarak polimer başlatıcı özellik taşıdıkları bilinmektedir[98].

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 fenantrolin komplekslerinin sulu çözeltilerdeki yüksek oluşum sabitleri ve bazı durumlardaki yüksek molar absorptivitesi dikkate değerdir. Bu tür komplekslerin yükseltgenme-indirgenme özelliklerine ilave olarak  $M(\text{phen})_3^{n+}$  ( $M= n+$  yükseltgenme basamağındaki metal iyonu) komplekslerinin geometrisi onları silikat mineral tabakalarındaki tabakalar arası proplar olarak faydalı hale getirebilir[99].

1,10-fenantrolin metallerin saptanmasında analitiksel ayraçlar ve metal kompleksleri şeklinde yükseltgenme-indirgenme indikatörleri olarak kullanılmaktadır. Örneğin, karakteristik renk dönüşümleri sayesinde (yükseltendiğinde soluk maviye dönen) bir yükseltgenme-indirgenme indikatörü olarak demirin saptanmasında kullanılmaktadır. Ayrıca 1,10-fenantrolin metal kompleksleri insan, hayvan ve bitkilerde enfeksiyonla mücadelede kullanılmaktadır[38,100]. Lipofilik metal-şelatlar arasında 1,10-fenantrolinin, 2,4,5-triklorofenol ve Cu(II) içeren bakteri öldürücülerin etkisini arttırdığı belirlenmiştir[101].

Sonuç olarak 1,10-fenantrolin sert bir iskelete ve birçok metal iyonuyla 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[102,103]. Uygulama alanı olarak metalosen sanayisi dışında,

- Organometalik komplekslerin sentezi
- Biyosensörlerde redoks ayarlayıcıları
- Oksidatif organik sentezler için katalizörler
- Moleküler kimya
- Hastalık teşhisi ve tedavi
- Suyun arıtılması
- Fotoliz kimyası
- Mikrobiyoloji gibi çok çeşitli alanlarda kullanılmaktadır[38].

## 2. DENEYSEL KISIM

### 2.1. Kullanılan Aletler

Infrared Cihazı	: Perkin-Elmer Spektrum One FT-IR Spektrofotometre (K.T.Ü. Kimya Bölümü)
NMR Cihazı	: Varian Mercury 200 MHz Spektrofotometre (K.T.Ü. Kimya Bölümü)
Kütle Cihazı	: Micromass Quattro LC –MS/MS Spektrometre (K.T.Ü. Kimya Bölümü)
Atomik A. Cihazı	: ATI Unicam 929 Model Alevli AAS (K.T.Ü. Kimya Bölümü)

### 2.2. Kullanılan Kimyasal Maddeler

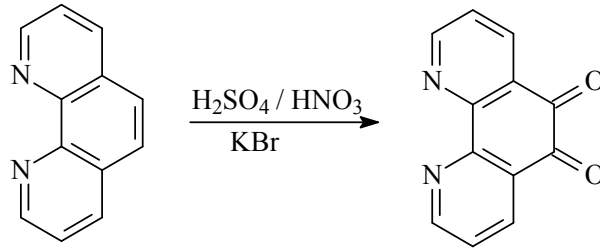
1,10-fenantrolin monohidrat, potasyum bromür, sodyum hidroksit, sodyum sülfat, hidroksilamin hidroklorür, baryum karbonat, tereftal aldehit, amonyum asetat, %100'lük hidrazin hidrat, %10'luk Pd-C(aktif kömür), bakır(II)klorür dihidrat, difosfor pentaoksit, etanol, metanol, petrol eteri, %37'lik HCl, %96'luk sülfirik asit, %65'lik nitrik asit, glasiyal asetik asit, derişik sulu amonyak, diklormetan ve dimetilsülfoksit kullanılmıştır.

### 2.3. Başlangıç Maddelerinin Sentezi

#### 2.3.1. 1,10-fenantrolin-5,6-dion Sentezi (1)

Bir soğutma banyosunda damlatma hunisi takılmış tek boyunlu 250 mL'lik bir balonda fenantrolin monohidrat(10.0 g, 50 mmol) ve KBr(9.05 g, 76 mmol)'ün oluşturduğu katı karışım -10 °C'ye soğutuldu. Daha sonra karışıma -78 °C'ye soğutulan %96'luk H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>(91 mL) ve %65'lik HNO<sub>3</sub>(42 mL) çözeltisi (ekleme süresi 30 dakika) eklendi. Kırmızı-turuncu süspansiyon oda sıcaklığına ulaşması için kendi haline bırakıldı. Geri soğutucu altında yarım saat kaynatıldı ve 150 °C'de Br<sub>2</sub> çıkışı bitinceye kadar

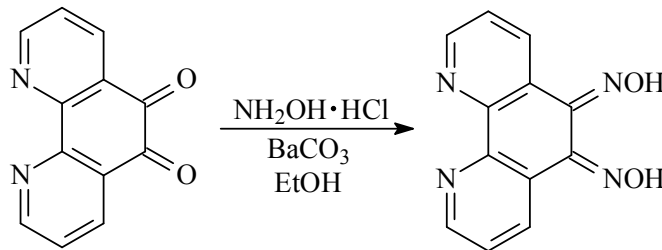
(5-7 saat) kaynatıldı. Sarı süspansiyon oda sıcaklığına soğutuldu ve 1 kg buz üzerine döküldü. Dikkatlice %30'luk NaOH(w/w) ilavesiyle karışımın pH'ı 6'ya yükseltildi. Sarı süspansiyon CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub> ile ekstrakte edildi. Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> üzerinden kurutulduktan sonra çözücü oda sıcaklığında vakum altında uzaklaştırıldı ve kalıntı sarı kristal bir madde olarak sıcak metanolden kristallendirildi. Madde vakum altında kurutuldu. E.N.: 257-258 °C. Verim: 7.15 g (%68) [40].



Şekil 70. (1) bileşiğinin elde edilmiş reaksiyonu

### 2.3.2. 1,10-fenantrolin-5,6-dioksim Sentezi (2)

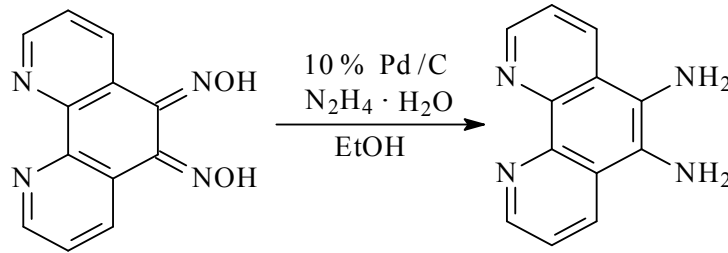
1,10-fenantrolin-5,6-dion(3.15 g, 15 mmol), NH<sub>2</sub>OH · HCl(3.65 g, 52.5 mmol) ve BaCO<sub>3</sub>(4.44 g, 22.5 mmol)'ın 200 mL etanoldeki karışımı karıştırıldı ve 12 saat geri soğutucu altında kaynatıldı. Çözücünün uzaklaştırılmasından sonra kalıntı üzerine 300 mL 0.2 M HCl ilave edildi ve 30 dakika karıştırıldı. Daha sonra karışım süzüldü. Açık sarı renkli katı sırasıyla su, etanol ve eterle yıkandı. Madde 80 °C'de vakum etüvünde kurutuldu. E.N.: 230-231 °C. Verim: 1.80 g (%50) [47].



Şekil 71. (2) bileşiğinin elde edilmiş reaksiyonu

### 2.3.3. 5,6-diamin-1,10-fenantrolin Sentezi (3)

1,10-fenantrolin-5,6-dioksim(2.0 g, 8.32 mmol) ve %10'luk Pd-C(2.0 g)'un 250 mL kuru etanoldeki kömür çamuru N<sub>2</sub> ile temizlendi ve geri soğutucu altında kaynatıldı. Bu karışıma 18 mL N<sub>2</sub>H<sub>4</sub> · H<sub>2</sub>O ve 40 mL etanolün oluşturduğu çözelti bir saatlik bir periyodun üzerinde eklendi ve oluşan karışım 12 saat geri soğutucu altında kaynatıldı. Karışım selit kullanılarak por-4 krozeden süzüldü ve katı dört defa kaynar haldeki etanolla yıkandı. Süzüntü düşük basınç altında buharlaştırıldı ve kalıntıya 120 mL su ilave edildi. Bir gece boyunca 4 °C'de bekletildi. Çöken açık kahverengi(sarımsı kahverengi) katı karışımın süzülmesiyle ayrıldı ve soğuk su ile yıkandı. Madde vakum altında kurutuldu. E.N.: > 300 °C. Verim: 0.77 g (%44) [47].

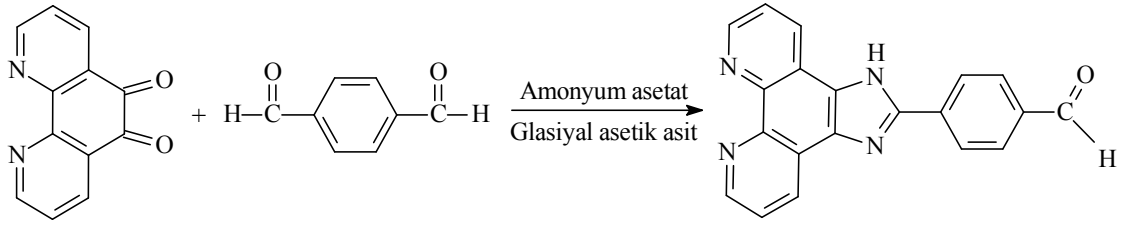


Şekil 72. (3) bileşiğinin elde edilmiş reaksiyonu

### 2.3.4. 2-(4-formilfenil)imidazo-[4,5-f][1,10]fenantrolin Sentezi (4)

1,10-fenantrolin-5,6-dion(1.68 g, 8 mmol), tereftal aldehit(1.07 g, 8 mmol), amonyum asetat(12.33 g, 160 mmol) ve glasiyal asetik asit(80 mL) karışımı yaklaşık 2 saat geri soğutucu altında kaynatıldı ve sıcakken süzüldü. Süzüntü soğutuldu ve 300 mL su ile seyreltildi. Derişik sulu amonyak çözeltisinin damla damla ilavesinden sonra sarı bir çökelek oluştu. Çökelek karışımın süzülmesiyle ayrıldı ve su ile yıkandı. Elde edilen ürün kurutulduktan sonra sıcak etil alkolde çözüldü ve sıcakken süzüldü. Süzüntü kristallenmesi için soğumaya bırakıldı ve süzülerek kristaller alındı. Etanol, su ve eterle yıkandı. Madde vakum altında kurutuldu. E.N.: > 300 °C. Verim: 1.94 g (%75) [32,95].

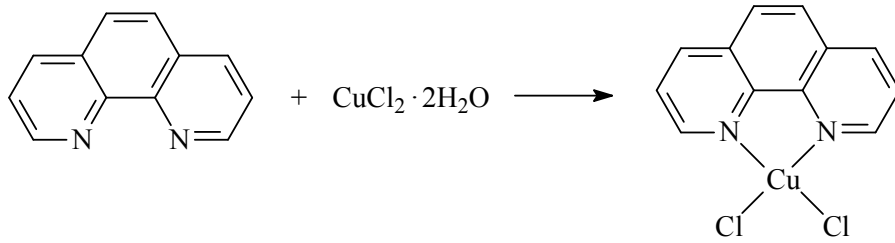




Şekil 73. (4) bileşiğinin elde ediliş reaksiyonu

### 2.3.5. Dikloro(1,10-fenantrolin)bakır(II) Sentezi (5)

1,10-fenantrolin monohidrat(2.09 g, 10.52 mmol)'ın 200 mL %95'lik etanol çözeltisi oda sıcaklığında damla damla  $\text{CuCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ (1.79 g, 10.52 mmol)'ın 30 mL %95'lik etanol çözeltisine ilave edildi ve karışım ilave bittikten sonra 3 saat daha karıştırıldı. Maddenin iyice çökmesini sağlamak için karışım buzdolabında soğumaya bırakıldı. Oluşan çökelek karışımın süzülmesiyle ayrıldı. Çökelek az etanol ve eterle yıkandıktan sonra vakum altında kurutuldu. E.N.:  $> 300^\circ\text{C}$ . Verim: 2.99 g (%90) [104,105].



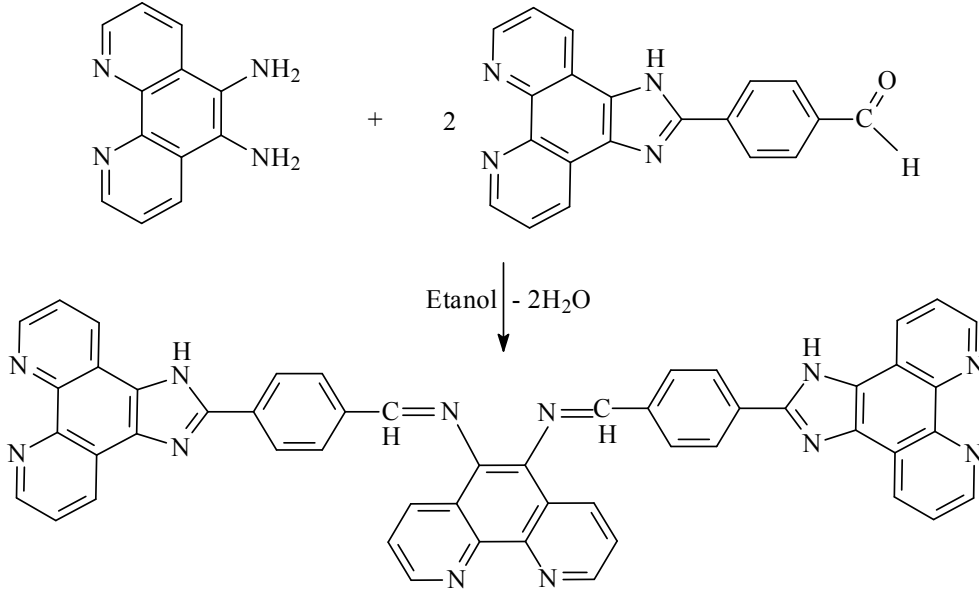
Şekil 74. (5) bileşiğinin elde ediliş reaksiyonu

## 2.4. Orijinal Maddelerin Sentezi

### 2.4.1. $N^5, N^6$ -bis((4-(1*H*-imidazo[4,5-*f*][1,10]fenantrolin-2-yl)fenil)metilen)-1,10-fenantrolin-5,6-diamin Sentezi (6)

2-(4-formilfenil)imidazo-[4,5-*f*][1,10]fenantrolin(1.85 g, 5.7 mmol)'ın 70 mL susuz etanoldeki çözeltisi magnetik karıştırıcı ve geri soğutucu ile donatılmış iki boyunlu yuvarlak dipli bir balona koyuldu. Karıştırılmakta ve ısıtılmakta olan azot atmosferi

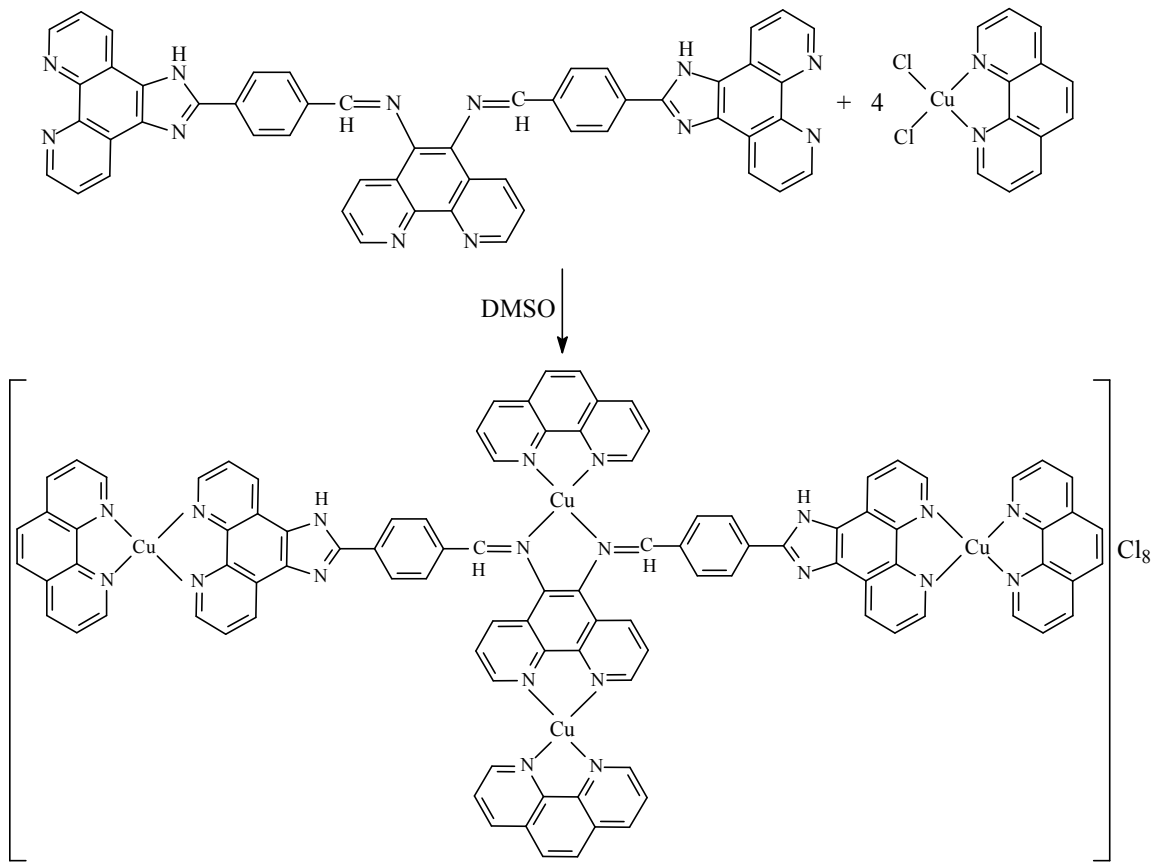
altındaki bu çözeltiye 5,6-diamin-1,10-fenantrolin(0.6 g, 2.85 mmol) bileşiğinin 25 mL susuz etanoldeki çözeltisi damla damla ilave edildi. Bu karışım 4 saat geri soğutucu altında kaynatıldı. Karışım oda sıcaklığına soğutuldu ve süzüldü. Ele geçen çökelek birkaç defa kaynar etanol ve eter ile yıkandı. Madde 80 °C'de vakum etüvünde kurutuldu. E.N.: > 300 °C. Verim: 1.52 (%65).



Şekil 75. (6) bileşiğinin elde edilmiş reaksiyonu

#### 2.4.2. Bakır Kompleksinin Sentezi (7)

Dikloro(1,10-fenantrolin)bakır(II)(0.13 g, 0.4 mmol)'nin 15 mL DMSO'daki çözeltisi damla damla şeklinde *N*<sup>5</sup>,*N*<sup>6</sup>-bis((4-(1*H*-imidazo[4,5-*f*][1,10]fenantrolin-2-yl)fenil)metilen)-1,10-fenantrolin-5,6-diamin(0.082 g, 0.1 mmol)'in 20 mL DMSO'daki çözeltisine ilave edildi. Karışım 12 saat karıştırıldı ve daha sonra 24 saat bekletildi. Oluşan çökelek karışımın süzülmesiyle ayrıldı. Çökelek sırasıyla sıcak etanol, su ve eterle yıkandı. Madde 80 °C'de vakum etüvünde kurutuldu. E.N.: > 300 °C. Verim: 0.15 g (%72).



Şekil 76. (7) bileşiğinin elde ediliş reaksiyonu

### 3. BULGULAR

Bu çalışmada kuru etanol içerisinde 5,6-diamin-1,10-fenantrolin ile 2-(4-formilfenil)imidazo-[4,5-f][1,10]fenantrolin bileşiklerinin uygun şartlarda reaksiyonundan  $N^5, N^6$  - bis((4-(1*H*-imidazo[4,5-f][1,10]fenantrolin-2-yl)fenil)metilen)-1,10-fenantrolin-5,6-diamin(6) bileşiği ve bu bileşiğin de dimetilsülfoksit içerisinde dikloro(1,10-fenantrolin)bakır(II) ile reaksiyonundan Cu(II) kompleksi(7) sentezlenmiştir. Sentezlenen bu orijinal bileşiklerin yapıları IR,  $^1\text{H-NMR}$ , kütle ve atomik absorpsiyon verileri kullanılarak aydınlatılmaya çalışılmıştır. Bileşiklerin infrared spektrumu alınırken potasyum bromür ve  $^1\text{H-NMR}$  spektrumu alınırken çözücü olarak DMSO- $d_6$  kullanılmıştır.

Tez çalışmasında sentezlenen yeni bileşiklere ait bazı spektrum değerleri tablolar halinde (Tablo 3, Tablo 4, Tablo 5, Tablo 6) verilmiştir.

Tablo 3. Sentezlenen bileşiklerin IR spektrum değerleri(KBr,  $\text{cm}^{-1}$ )

Bileşik	N-H (gerilme)	C-H (gerilme)	C=N (imin)	C=N (phen)	C-H (Düzlem dışı eğilme)
(6)	3401	3175	1637	1606	804 738
(7)	3433	3065	~1610	1605	810 723

Tablo 4. Sentezlenen ligantın  $^1\text{H-NMR}$  spektrum değerleri(DMSO- $d_6$ , ppm)

Bileşik	N-H	Diğer protonlar
(6)	13.9 (2 H)	7.8-9.1 (28 H)

Tablo 5. Sentezlenen kompleksin atomik absorpsiyon sonucu

Bileşik	Hesaplanan (Bulunan) (%)
	Cu
(7)	12.21 (11.02)

Tablo 6. Sentezlenen bileşiklerin analitik ve fiziksel değerleri

Bileşik	Renk	E.N. (°C)	Verim %	M <sup>+</sup>
(6)	Kahverengi	> 300	65	826 <sup>a</sup>
(7)	Yeşil	> 300	72	2100 <sup>b</sup>

<sup>a</sup> [M+3H]<sup>+</sup> ; <sup>b</sup> [M+H<sub>2</sub>O]<sup>+</sup>

#### 4. SONUÇLAR VE TARTIŞMA

Yapılan bu tez çalışmasında 5,6-diamin-1,10-fenantrolin bileşiği ile 2-(4-formilfenil)imidazo-[4,5-f][1,10]fenantrolin bileşiğinin kuru etanol içerisindeki reaksiyonundan (6) ile gösterilen schiff bazlı imidazo[4,5-f][1,10]fenantrolin türevi sentezlenmiştir. (6) bileşiğinin IR spektrumunda reaksiyona girmeden kalabilecek ne amin grubu(-NH<sub>2</sub>) içeren (3) bileşiğine ait 3371-3263 cm<sup>-1</sup>'deki N-H gerilim titreşimi ne de aldehit grubu(-CHO) içeren (4) bileşiğine ait 1694 cm<sup>-1</sup>'deki kuvvetli keskin C=O gerilim titreşimi bulunmaktadır. Bunların yerine 1637 cm<sup>-1</sup>'deki imin oluşumunu gösteren C=N gerilim titreşimin gözlenmesi (6) bileşiği için önerilen yapının doğruluğunu IR spektrumu yönünden desteklemektedir.

(6) bileşiğinin <sup>1</sup>H-NMR spektrumunda 13.9 ppm'de imidazol protonlarına ait yayvan singlet bir pik ve 7.8-9.1 ppm arasında diğer protonlara ait çeşitli pikler görülmektedir. Yapıda birbirine çok yakın alanlarda pik verecek protonların fazlalığı ve cihazın bu protonlara ait pikleri yeterli derecede ayırt etme gücüne sahip olmaması yüzünden spektrumda bazı piklerin üst üste çakıştığı görülmektedir. Bu yüzden 7.8-9.1 ppm arasındaki protonlara ait yarımalar net anlaşılamamaktadır. Fakat spektrumda 13.9 ppm'de yayvan singlet şeklinde görülen 2 imidazol protonuna karşılık 7.8-9.1 ppm arasındaki fenantrolin, benzen ve imin protonlarına ait piklerin integrasyonu yaklaşık 28 protona karşılık gelecek şekilde (6)'nın yapısı ile uyumludur. İntegrasyon uyumu yanında (4) bileşiğine ait 10.05 ppm'de singlet şeklinde görülen pikin (6)'nın spektrumunda görülmeşi de (6) bileşiğinin yapısını doğrulamaktadır. Bu maddeye ait kütle spektrumunda m/z=826 [M+3H]<sup>+</sup> moleküler iyon pikine ait değer (6) bileşiğinin yapısını destekleyici diğer bir faktördür.

(6) bileşiğinin dimetilsülfoksit içerisinde dikloro(1,10-fenantrolin)bakır(II) ile reaksiyonundan Cu(II) kompleksi(7) elde edilmiştir. (6) bileşiğinin IR spektrumunda 1637 cm<sup>-1</sup>'de gözlenen imin grubuna ait gerilim titreşimi (7) yapısında ~1610 cm<sup>-1</sup>'de gözlenmiştir. Bu sapmanın nedeni (6) bileşiğinin metallere imin gruplarındaki azot atomlarının üzerinden de koordine olmasından kaynaklanmaktadır. Yapıdaki diğer gruplara ait gerilim titreşimlerinin (6) yapısında bulunan değerlerden farklı değerlere kayması kompleksleşmenin olduğunu gösterir.

(7) bileşiminin dimetilsülfoksit çözücüsü kullanılarak alınan kütle spektrumunda  $m/z=2100$   $[M+H_2O]^+$  de elde edilen moleküler iyon piki bir mol su ile bir arada tespit edilmiştir. Moleküler iyon pikinin bu şekilde görülmesi moleküler yapı içinde bir mol suyun kuvvetli bir hidrojen bağı ile solvate halde olduğunu ve önerilen yapının kütle spektrumu yönünden doğruluğunu göstermektedir. Ayrıca atomik absorpsiyon spektrofotometresi kullanılarak yapıdaki bakır miktarı tayin edilmiş ve komplekste %11.02 (Hesaplanan: %12.21) Cu bulunmuştur. Bu sonuç molekül başına yaklaşık dört bakır atomunun bulunduğunu gösterir. Bulunan bu değerler (7) bileşiminin oluştuğunu desteklemektedir.

Ligantın şelat etkisi ve metal iyonunun d elektron sayısı (7) bileşiği için beklenen geometrinin karedüzlem olacağı yönünde fikir vermektedir.  $Cu^{2+}$ 'nin elektron dağılımı  $[Ar] 3d^9$  şeklindedir ve karedüzlem yapıdaki komplekslerinin KAKE'leri tetrahedral yapıdaki komplekslerinin KAKE'lerinden çok fazladır. Bu yüzden bu bileşiğe ait geometrinin karedüzlem olması beklenmektedir.

## 5. ÖNERİLER

Yapılan çalışmada 5,6-diamin-1,10-fenantrolin ile 2-(4-formilfenil)imidazo-[4,5-*f*][1,10]fenantrolin bileşiklerinin kuru etanol içerisindeki reaksiyonundan yeni schiff bazlı imidazo[4,5-*f*][1,10]fenantrolin türevi,  $N^5, N^6$ -bis((4-(1*H*-imidazo[4,5-*f*][1,10]fenantrolin-2-yl)fenil)metilen)-1,10-fenantrolin-5,6-diamin(6), ve bu türevin bakır(II) kompleksi(7) sentezlenmiştir.

Schiff bazı içeren (6) bileşiği çok farklı metallerle koordinasyonu sağlamada, metalleri çeşitli oksidasyon basamaklarında kararlı bir şekilde tutmada, katalitik reaksiyonlarda ve model olarak biyolojik sistemlerde değerlendirilebilir. Çözeltinin pH'ına bağlı olarak içerdiği imidazol halkasının diprotik asit ya da diprotik baz gibi davranabilmesi ve ışık aktif özelliği pH sensörleri olarak kullanılmasını sağlayabilir.

Büyük düzlemsel aromatik halkalara sahip olduğu için kompleksin DNA ile interkalasyon özelliği araştırılabilir ve ligant yapısının basitçe değiştirilmesiyle DNA'ya bağlanma özellikleri ayrıntılı bir şekilde incelenebilir.

Kompleks, ligantın sahip olduğu tam konjugasyon ve aromatik heterosiklik halkaların çokluğu sayesinde yüksek bir termal kararlılığa ve elektrik iletkenliğine sahip olabilir. Ayrıca çoğu fenantrolin türevi için geçerli olan floresans özelliklerin bu yapı için de ortaya çıkması muhtemeldir. Bütün bunlar ayrı birer araştırma konusu olmaya adaydır.

Fenantrolin türevli komplekslerin göstermiş olduğu diğer bazı önemli özellikler de sentez ve yapı aydınlatılması ile sınırlı tutulan bu çalışmayla uygulama alanı bulabilir.



## 6. KAYNAKLAR

1. Ölmez, H. ve Yılmaz V. T., Anorganik Kimya Temel Kavramlar, 2, Furkan Kitabevi, Samsun, 1998.
2. Cotton, F. A. ve Wilkinson, G., Basic Inorganic Chemistry, John Wiley and Sons, New York, 1976.
3. Gündüz, T., Koordinasyon Kimyası, 2, Gazi Kitabevi, Ankara, 1998.
4. Miessler, G. L. ve Tarr, D. A., İnorganik Kimya, Nurcan Karacan ve Perihan Gürkan, 2, Palme Yayıncılık, Ankara, 2002.
5. Bekaroğlu, Ö., Koordinasyon Kimyası, İstanbul Üniversitesi Yayınları, İstanbul, 1972.
6. Tunalı, N. K. ve Özkar, S., Anorganik Kimya, Gazi Üniversitesi, Ankara, 1993.
7. Cotton, F. A. ve Wilkinson, G., Advanced Inorganic Chemistry, 3, Interscience Publishers, USA, 1972.
8. Ün, R., Organik Kimya, İstanbul Üniversitesi Yayınları, İstanbul, 1990.
9. Roberts, J. D. ve Caserio, M. C., Basic Principles of Organic Chemistry, California Institute of Technology, New York, 1965.
10. Tüzün, C., Organik Kimya, Palme Yayıncılık, Ankara, 1999.
11. <http://en.wikipedia.org/wiki/Imine>. 21 Haziran 2007.
12. Streitwieser, A. ve Heathcock, C. H., Introduction to Organic Chemistry, 3, Macmillan Publishing Company, New York, 1985.
13. Fessenden, R. J., Fessenden, J. S ve Logue, M. W., Organik Kimya, Tahsin Uyar, 6, Güneş Kitabevi, Ankara, 2001.
14. Patai, S., The Chemistry of the Carbon-Nitrogen Double Bond, Interscience Publishers, London, 1970.
15. Solomons, T. W. G. ve Fryhle, C. B., Organik Kimya, Gürol Okay ve Yılmaz Yıldırım, 7, Literatür Yayıncılık, 2002.
16. [http://en.wikipedia.org/wiki/Schiff\\_base](http://en.wikipedia.org/wiki/Schiff_base). 21 Haziran 2007.
17. Abdel-Latif, S. A., Hassib, H. B. ve Issa, Y. M., Studies on some salicylaldehyde Schiff base derivatives and their complexes with Cr(III), Mn(II), Fe(III), Ni(II) and Cu(II), Spectrochimica Acta Part A, 67 (2007) 950-957.

18. Gaballa, A. S., Asker, M. S., Barakat, A. S. ve Teleb, S. M., Synthesis, characterization and biological activity of some platinum(II) complexes with Schiff bases derived from salicylaldehyde, 2-furaldehyde and phenylenediamine, Spectrochimica Acta Part A, 67 (2007) 114-121.
19. Küstü, C., Emregül, K. C. ve Atakol, O., Schiff bases of increasing complexity as mild steel corrosion inhibitors in 2 M HCl, Corrosion Science, 49 (2007) 2800-2814.
20. Pui, A., Policar, C. ve Mahy, J. P., Electronic and steric effects in cobalt Schiff bases complexes: Synthesis, characterization and catalytic activity of some cobalt(II) tetra-halogen-dimethyl salen complexes, Inorganica Chimica Acta, 360 (2007) 2139-2144.
21. Gupta, K. C. ve Sutar, A. K., Polymer anchored Schiff base complexes of transition metal ions and their catalytic activities in oxidation of phenol, Journal of Molecular Catalysis A: Chemical, 272 (2007) 64-74.
22. Patel, R. N., Singh, N. ve Gundla, V. L. N., Synthesis, structure and properties of ternary copper(II) complexes of ONO donor Schiff base, imidazole, 2,2'-bipyridine and 1,10-phenanthroline, Polyhedron, 25 (2006) 3312-3318.
23. Boghaei, D. M. ve Gharagozlou, M., Spectrophotometric studies of molecular complex formation between water-soluble cobalt(II) Schiff base complex and nucleotides in mixed solvent systems, Spectrochimica Acta Part A, 61 (2005) 3061-3065.
24. Hou, Q., Zhao, L., Zhang, H., Wang, Y. ve Jiang, S., Synthesis and luminescent properties of two Schiff-base boron complexes, Journal of Luminescence, 126 (2007) 447-451.
25. Akhte, Z., Nigar, A., Razzaq, M. Y. ve Siddiqi, H. M., Synthesis and physico-analytical studies of some novel ferrocenyl Schiff base derivatives, Journal of Organometallic Chemistry, 692,16 (2007) 3542-3546.
26. Beynek, N., Templated Synthesis of Some Metal Complexes of Spiro Macrobicyclic Ligands with Nitrogen-Oxygen Donor, Trakya Univ. J. Sci., 6,1 (2005) 93-96.
27. Hayvalı, Z., Bazı yeni imin bileşiklerinin sentezi ve spektroskopik yöntemlerle yapılarının aydınlatılması, BAÜ Fen Bil. Enst. Dergisi, 7,2 (2005) 4-11.
28. Aranha, P. E., Santos, M. P. D., Romera, S. ve Dockal, E. R., Synthesis, characterization and spectroscopic studies of tetradentate Schiff base chromium(III) complexes, Polyhedron, 26 (2007) 1373-1382.
29. <http://en.wikipedia.org/wiki/Imidazole>. 21 Haziran 2007.
30. İkizler, A., Heterohalkalı Bileşikler, K.T.Ü., Trabzon, 1996.
31. Hofmann, K., Imidazole and Its Derivatives, Interscience Publishers, New York, 1953.

32. Steck, E. A. ve Day, A. R., Reactions of Phenanthraquinone and Retenequinone with Aldehydes and Ammonium Acetate in Acetic Acid Solution, J. Am. Chem. Soc., 65 (1943) 452-456.
33. Shaabani, A., Rahmati, A., Farhangi, E. ve Badri, Z., Silica sulfuric acid promoted the one-pot synthesis of trisubstituted imidazoles under conventional heating conditions or using microwave irradiation, Catalysis Communications, 8 (2007) 1149-1152.
34. Pettinari, C., Marchetti, F., Cingolani, A., Troyanov, S. I. ve Drozdov, A., Ligation properties of N-substituted imidazoles: synthesis, spectroscopic and structural investigation and behaviour in solution of zinc(II) and cadmium(II) complexes, Polyhedron, 17,10 (1998) 1677-1691.
35. Boghaei, D. M., Askarizadeh, E. ve Bezaatpour, A., Synthesis, characterization, spectroscopic and thermodynamic studies of charge transfer interaction of a new water-soluble cobalt(II) Schiff base complex with imidazole derivatives, Spectrochimica Acta Part A, 254 (2007) 1386-1425.
36. Caferoğlu, M., Makrosiklik Grup Taşıyan Yeni Fenantrolin Türevlerinin Sentezi ve Kompleks Formasyonlarının İncelenmesi, Yüksek Lisans Tezi, Karadeniz Teknik Üniversitesi, Trabzon, 2002.
37. <http://en.wikipedia.org/wiki/Phenanthroline>. 21 Haziran 2007.
38. <http://www.chemicaland21.com/specialtychem/Phenanthroline>. 21 Haziran 2007.
39. Okamura, R., Fujihara, T., Wada, T. ve Tanaka, K., Comparison of Basicity of the Diimine and Quinoid Group of 1,10-Phenanthroline-5,6-dione Ligated on Pt(II), Bull. Chem. Soc. Jpn., 79,1 (2006) 106-112.
40. Calucci, L., Pampaloni, G., Pinzino, C. ve Prescimone, A., Transition metal derivatives of 1,10-phenanthroline-5,6-dione: Controlled growth of coordination polynuclear derivatives, Inorganica Chimica Acta, 359 (2006) 3911-3920.
41. Calderazzo, F., Pampaloni, G. ve Passarelli, V., 1,10-Phenanthroline-5,6-dione as a building block for the synthesis of homo- and heterometallic complexes, Inorganica Chimica Acta, 330 (2002) 136-142.
42. Galet, A., Munoz, M. C., Agusti, G., Martinez, V., Gaspar, A. B. ve Real, J. A., Synthesis and X-Ray Single Crystal Structure of Two New Copper Complexes with the Redox Active Ligand 1,10-Phenanthroline-5,6-dione, Z. Anorg. Allg. Chem., 631 (2005) 1985-1987.
43. Lei, Y., Shi, C. ve Anson, F. C., Effects of Coordination to Transition Metals on the Hydration and Electroactivity of the Chelating Ligand 1,10-phenanthroline-5,6-dione, Inorg. Chem., 35 (1996) 3044-3049.

44. Wu, J. Z., Li, H., Zhang, J. G. ve Xu, J. H., Synthesis and DNA binding behavior of a dipyridocatecholate bridged dicopper(II) complex, Inorganic Chemistry Communications, 5 (2002) 71-75.
45. Saravani, H., Rezvani, A. R., Mansouri, G., Rad, A. R. S., Khavasi, H. R. ve Hadadzadeh, H., Crystal structure, magnetic and electrochemical properties of five-coordinate copper(II) complexes with 1,10-phenanthroline-5,6-dione, Inorganica Chimica Acta, 360,8 (2007) 2829-2834.
46. Lenaerts, P., Covalent coupling of luminescent lanthanide complexes on hybrid materials and solid polymer supports, Doktora Tezi, Katholieke Universiteit, Leuven, 2005.
47. Bodige, S. ve MacDonnell, F. M., Synthesis of Free and Ruthenium Coordinated 5,6-Diamino-1,10-phenanthroline, Tetrahedron Letters, 38,47 (1997) 8159-8160.
48. Jiang, H., Sun, W. ve Zheng, R., Synthesis and magnetic properties of novel containing 1,10-phenanthroline polymeric complexes, European Polymer Journal, 42 (2006) 425-433.
49. Yang, J., Sun, W., Jiang, H. ve Shen, Z., Synthesis and properties of two novel poly(Schiff base)s and their rare-earth complexes, Polymer, 46 (2005) 10478-10483.
50. Shavaleev, N. M., Adams, H. ve Weinstein, J. A., Platinum(II) imidazo[4,5-f]-1,10-phenanthroline chloride and thiolate complexes: Synthesis and crystal structures, Inorganica Chimica Acta, 360 (2007) 700-704.
51. Gao, F., Chao, H., Zhou, F., Peng, B. ve Ji, L. N., pH responsive "off-on-off" luminescent switch of a novel ruthenium(II) complex  $[\text{Ru}(\text{bpy})_2(\text{pipipH}_2)]^{2+}$ , Inorganic Chemistry Communications, 10 (2007) 170-173.
52. Wu, F., Riesgo, E., Pavalova, A., Kipp, R. A., Schmehl, R. H. ve Thummel, R. P., Ruthenium(II) Complexes of 2-Aryl-1,10-phenanthrolines: Synthesis, Structure, and Photophysical Properties, Inorg. Chem., 38 (1999) 5620-5628.
53. <http://en.wikipedia.org/wiki/Intercalation>. 21 Haziran 2007.
54. Blackburn, G. M. ve Gait, M. J., Nucleic Acids in Chemistry and Biology, 2, Oxford Univ. Press, Oxford, 1996.
55. Rupesh, K. R., Deepalatha, S., Krishnaveni, M., Venkatesan, R. ve Jayachandran, S., Synthesis, characterization and in vitro biological activity studies of Cu-M (M=  $\text{Cu}^{2+}$ ,  $\text{Co}^{2+}$ ,  $\text{Ni}^{2+}$ ,  $\text{Mn}^{2+}$ ,  $\text{Zn}^{2+}$ ) bimetallic complexes, European Journal of Medicinal Chemistry, 41 (2006) 1494-1503.
56. Manadevan, S. ve Palaniandavar, M., Spectral and Electrochemical Behavior of Copper(II)-Phenanthrolines Bound to Calf Thymus DNA, Inorg. Chem., 37 (1998) 3927-3934.

57. Srinivasan, S., Annaraj, J. ve Athappan, P. R., Spectral and redox studies on mixed ligand complexes of cobalt(III) phenanthroline/bipyridyl and benzoylhydrazones, their DNA binding and antimicrobial activity, Journal of Inorganic Biochemistry, 99 (2005) 876-882.
58. Zhang, Q. L., Liu, J. H., Ren, X. Z., Xu, H., Huang, Y., Liu, J. Z. ve Ji, L. N., A functionalized cobalt(III) mixed-polypyridyl complex as a newly designed DNA molecular light switch, Journal of Inorganic Biochemistry, 95 (2003) 194-198.
59. Zhang, Q. L., Liu, J. G., Liu, J., Xue, G. Q., Li, H., Liu, J. Z., Zhou, H., Qu, L. H. ve Ji, L. N., DNA-binding and photocleavage studies of cobalt(III) mixed-polypyridyl complexes containing 2-(2-chloro-5-nitrophenyl)imidazo[4,5-*f*][1,10]phenanthroline, Journal of Inorganic Biochemistry, 85 (2001) 291-296.
60. Jing, B., Zhang, M. ve Shen, T., [Ruthenium(II)(bpy)<sub>2</sub>L]<sup>2+</sup>, where L are imidazo[*f*]-1,10-phenanthrolines: synthesis, photophysics and binding with DNA, Spectrochimica Acta Part A, 60 (2004) 2635-2641.
61. Tan, L. F., Wang, F., Chao, H., Zhou, Y. F. ve Weng, C., Ruthenium(II) mixed-ligand complex containing 2-(4'-benzyloxy-phenyl)imidazo[4,5-*f*][1,10]phenanthroline: Synthesis, DNA-binding and photocleavage studies, Journal of Inorganic Biochemistry, 101,4 (2007) 700-708.
62. Xu, H., Zheng, K. C., Chen, Y., Li, Y. Z., Lin, L. J., Li, H., Zhang, P. X. ve Ji, L. N., Effects of ligand planarity on the interaction of polypyridyl Ru(II) complexes with DNA, Dalton Trans., (2003) 2260-2268.
63. Chen, W., Turro, C., Friedman, L. A., Barton, J. K. ve Turro, N. J., Resonance Raman Investigation of Ru(phen)<sub>2</sub>(dppz)<sup>2+</sup> and Related Complexes in Water and in the Presence of DNA, J. Phys. Chem. B, 101 (1997) 6995-7000.
64. Choi, D., Kim, S., Kim, S. K., Lincoln, P., Tuite, E. ve Norden, B., Binding Mode of [Ruthenium(II) (1,10-Phenanthroline)<sub>2</sub>L]<sup>2+</sup> with Poly(dT\*dA-dT) Triplex. Ligand Size Effect on Third-Standard Stabilization, Biochemistry, 36 (1997) 214-223.
65. Lincoln, P. ve Norden, B., DNA Binding Geometries of Ruthenium(II) Complexes with 1,10-Phenanthroline and 2,2'-Bipyridine Ligands Studied with Linear Dichroism Spectroscopy. Borderline Cases of Intercalation, J. Phys. Chem. B, 102 (1998) 9583-9594.
66. Hiort, C., Lincoln, P. ve Norden, B., DNA Binding of Δ- and Δ- [Ru(phen)<sub>2</sub>DPPZ]<sup>2+</sup>, J. Am. Chem. Soc., 115 (1993) 3448-3454.
67. Wu, J. Z. ve Yuan, L., Synthesis and DNA interaction studies of a binuclear ruthenium(II) complex with 2,9-bis(2-imidazo[4,5-*f*][1,10]phenanthroline)-1,10-phenanthroline as bridging and intercalating ligand, Journal of Inorganic Biochemistry, 98 (2004) 41-45.

68. Wu, J. Z., Yuan, L. ve Wu, J. F., Synthesis and DNA binding of  $\mu$ -[2,9-bis(2-imidazo[4,5-f][1,10]phenanthroline)-1,10-phenanthroline] bis[1,10-phenanthroline copper(II)], Journal of Inorganic Biochemistry, 99 (2005) 2211-2216.
69. Meijler, M. M., Zelenko, O. ve Sigman, S., Chemical Mechanism of DNA Scission by (1,10-Phenanthroline)copper. Carbonyl Oxygen of 5-Methylenefuranone Is Derived from Water, J. Am. Chem. Soc., 119 (1997) 1135-1136.
70. Papavassiliou, A. G., Chemical Nucleases as Probes for studying DNA-Protein Interactions, Biochem., 305 (1995) 345-357.
71. Sigmon, D. S., Graham, D. R., D'Aurora, V. ve Stern, A. M., Oxygen-Dependent Cleavage of DNA by the 1,10-Phenanthroline Cuprous Complex, Journal of Biological Chemistry, 254 (1979) 12269-12272.
72. Gallagher, J., Chen, C. H. B., Pan, C. Q., Perrin, D. M., Cho, Y. M. ve Sigman, D. S., Optimizing the Targeted Chemical Nuclease Activity of 1,10-Phenanthroline-Copper by Ligand Modification, Bioconjugate Chem., 7 (1996) 413-420.
73. Hirohama, T., Kuranuki, Y., Ebina, E., Sugizaki, T., Arai, H., Chikira, M., Selvi, P. T. ve Palaniandavar, M., Copper(II) complexes of 1,10-phenanthroline-derived ligands: Studies on DNA binding properties and nuclease activity, Journal of Inorganic Biochemistry, 99 (2005) 1205-1219.
74. Niu, S. Y., Zhang, S. S., Wang, L. ve Li, X. M., Hybridization biosensor using di(1,10-phenanthroline) (imidazo[f]1,10-phenanthroline)cobalt(II) as electrochemical indicator for detection of human immunodeficiency virus DNA, Journal of Electroanalytical Chemistry, 597 (2006) 111-118.
75. Nagababu, P. ve Satyanarayana, S., DNA binding and cleavage properties of certain ethylenediamine cobalt(III) complexes of modified 1,10-phenanthrolines, Polyhedron, 26,8 (2007) 1686-1692.
76. Hitomi, Y., Mukai, H., Yoshimura, H., Tanaka, T. ve Funabiki, T., Non-covalent modification of the heme-pocket of apomyoglobin by a 1,10-phenanthroline derivative, Bioorganic & Medicinal Chemistry Letters, 16 (2006) 248-251.
77. Tal, D. M., Capasso, J. M., Munson, K. ve Karlisch, S. J. D., Proximity of Transmembrane Segments M3 and M1 of the  $\alpha$  Subunit of  $\text{Na}^+$ ,  $\text{K}^+$ -ATPase Revealed by Specific Oxidative Cleavage Mediated by a Complex of  $\text{Cu}^{+2}$  Ions and 4,7-Diphenyl-1,10-phenanthroline, Biochemistry, 40 (2001) 12505-12514.
78. Ghosh, P., Katchevar, T. A., Dumez, D. D., Ghosh, S., Peiterson, J. ve Uckun, F. M., Synthesis and Structure of Bis( $\pi$ -cyclopentadienyl)vanadium(IV) 1,10-Phenanthroline and 2,2'-Bipyridine Compounds and Their Interactions with Artificial Membranes, Inorganic Chemistry, 38,16 (1999) 3730-3737.

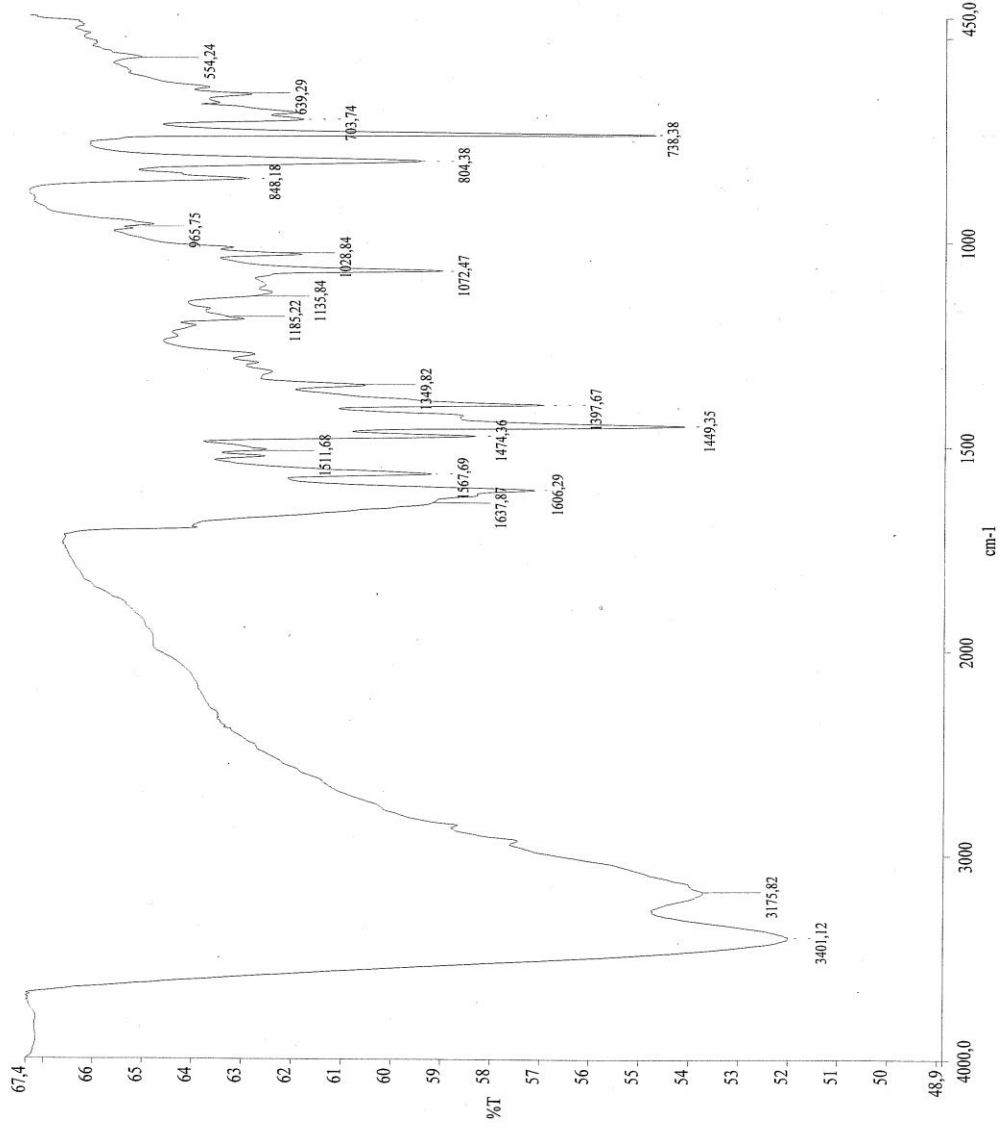
79. Wu, Q., Markus, M., Pariente, F., Tobalina, F., Fernandez, V. M., Lorenzo, E. ve Abruna, H. D., Electrocatalytic Oxidation of NADH at Glassy Carbon Electrodes Modified with Transition Metal Complexes Containing 1,10-Phenanthroline-5,6-dione Ligands, Anal. Chem., 68 (1996) 3688-3696.
80. Gallagher, J., Zelenko, O., Walts, A. D. ve Sigman, D. S., Protease Activity of 1,10-Phenanthroline-Copper(I), Biochemistry, 37 (1998) 2096-2104.
81. Mao, Z. W., Günter, L. ve Eldik, V. R., Isolation and Characterization of the First Stable Bicarbonato Complexes of Bis(1,10-phenanthroline)copper(II), J. Am. Soc., 122 (2000) 4839-4840.
82. Li, F. H., Zhao, G. H., Wu, H. X., Lin, H., Wu, X. X., Zhu, S. R. ve Lin, H. K., Synthesis, characterization and biological activity of lanthanum(III) complexes containing 2-methylene-1,10-phenanthroline units bridged by aliphatic diamines, Journal of Inorganic Biochemistry, 100 (2006) 36-43.
83. Zhao, G., Sun, H., Lin, H., Zhu, S., Su, X. ve Chen, Y., Palladium(II) complexes with N,N'-Dialkyl-1,10-phenanthroline-2,9-dimethanamine: synthesis, characterization and cytotoxic activity, Journal of Inorganic Biochemistry, 72 (1998) 173-177.
84. Zhao, G., Li, F., Lin, H. ve Lin, H., 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, Bioorganic & Medicinal Chemistry, 15 (2007) 533-540.
85. Keypour, H., Goudarziafshar, H., Brisdon, A. K. ve Pritchard, R. G., New macrocyclic Schiff base complexes incorporating a phenanthroline unit: Part 1; Template synthesis of three cadmium(II) complexes and crystal structure, NMR and ab initio studies, Inorganica Chimica Acta, 360,7 (2007) 2298-2306.
86. Cunningham, K. L. ve McMillin, D. R., Reductive Quenching of Photoexcited  $\text{Cu}(\text{dipp})_2^+$  and  $\text{Cu}(\text{tptap})_2^+$  by Ferrocenes, Inorg. Chem., 37 (1998) 4114-4119.
87. Suzuki, T., Shiotsuki, M., Wada, K., Kondo, T. ve Mitsudo, T., Syntheses and Structures of Novel Zerovalent 2,2'-Bipyridyl or 1,10-Phenanthroline Ruthenium Complexes, Organometallics, 18 (1999) 3671-3678.
88. Wu, J. Z., Ye, B. H., Wang, L., Ji, L. N., Zhou, J. Y., Li, R. H. ve Zhou, Z. Y., Bis(2,2'-bipyridine)ruthenium(II) complexes with imidazo[4,5-*f*][1,10]phenanthroline or 2-phenylimidazo[4,5-*f*][1,10]phenanthroline, J. Chem. Soc., Dalton Trans., 1 (1997) 1395-1401.
89. Prasad, R., Kumar, A. ve Kumar, R., New bipyridyl/phenanthroline ruthenium(II) and ruthenium(III) complexes possessing acetate appended thioether. Evidence for oxidative linkage isomerization, Journal of Molecular Structure, 786 (2006) 68-75.

90. Miller, M. T. ve Karpishin, T. B., Phenylethynyl Substituent Effects on the Photophysics and Electrochemistry of  $[\text{Cu}(\text{dpp})_2]^+$  (dpp=2,9-Diphenyl-1,10-phenanthroline), Inorg. Chem., 38 (1999) 5246-5249.
91. Cunningham, C. T., Moore, J. J., Cunningham, K. L. H., Fanwick, P. E. ve McMillin, D. R., Structural and Photophysical Studies of  $\text{Cu}(\text{NN})_2^+$  Systems in the Solid State. Emission at Last from Complexes with Simple 1,10-Phenanthroline Ligands, Inorg. Chem., 39 (2000) 3638-3644.
92. Miller, M. T., Gantzel, P. K. ve Karpishin, T. B., 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 (1998) 2285-2290.
93. Erden, İ. ve Özyiğit, İ. E., 1,10-Fenantrolinden Elde Edilen İmidazol ve Schiff Bazı Ligantlarının Floresans Özelliklerinin İncelenmesi, Mühendislik ve Fen Bilimleri Dergisi, 4 (2005) 99-106.
94. United States Patent, 1,10-Phenanthroline Derivatives and Use in Fluorescence Immunoassays, Patent Number: 4,772,563, Toronto, 1988.
95. Chao, H., Li, R. H., Jiang, C. W., Li, H., Ji, L. N. ve Li, X. Y., Mono-, di- and tetranuclear 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., (2001) 1920-1926.
96. Baitalik, S., Florke, U. ve Nag, K., Mononuclear and Binuclear Ruthenium(II) Complexes Containing 2,2'-Bipyridine or 1,10-Phenanthroline and Pyrazole-3,5-Bis(benzimidazole). Synthesis, Structure, Isomerism, Spectroscopy, and Proton-Coupled Redox Activity, Inorg. Chem., 38 (1999) 3296-3308.
97. Montalban, G. A., Sakellariou, E. G., Riguet, E., McCubbin, Q. J., Barrett, A. G. ve Hoffman, B. M., Phenanthroline-appended porphyrazines: synthesis and conversion into solitaire Ru(II) complexes, Inorganica Chimica Acta, 317 (2001) 143-148.
98. Elmalı, F. T., Ataş, R. ve Demirhan, N., Aminoliz Reaksiyonu ile 5-amin-1,10-fenantrolinden Yeni Bir Aminofosfazen Sentezi ve Karakterizasyonu, Mühendislik ve Fen Bilimleri Dergisi, 25 (2007) 27-31.
99. Berkheiser, V. E. ve Mortland, M. M., Hectorite Complexes with Cu(II) and Fe(II)-1,10-phenanthroline Chelates, Clays and Clay Minerals, 25 (1977) 105-112.
100. United States Patent, Purification of 1,10-phenanthrolines, Patent Number: 3,389, 143, Australia, 1968.
101. Zhu, B. Z., 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 (2001) 222-227.

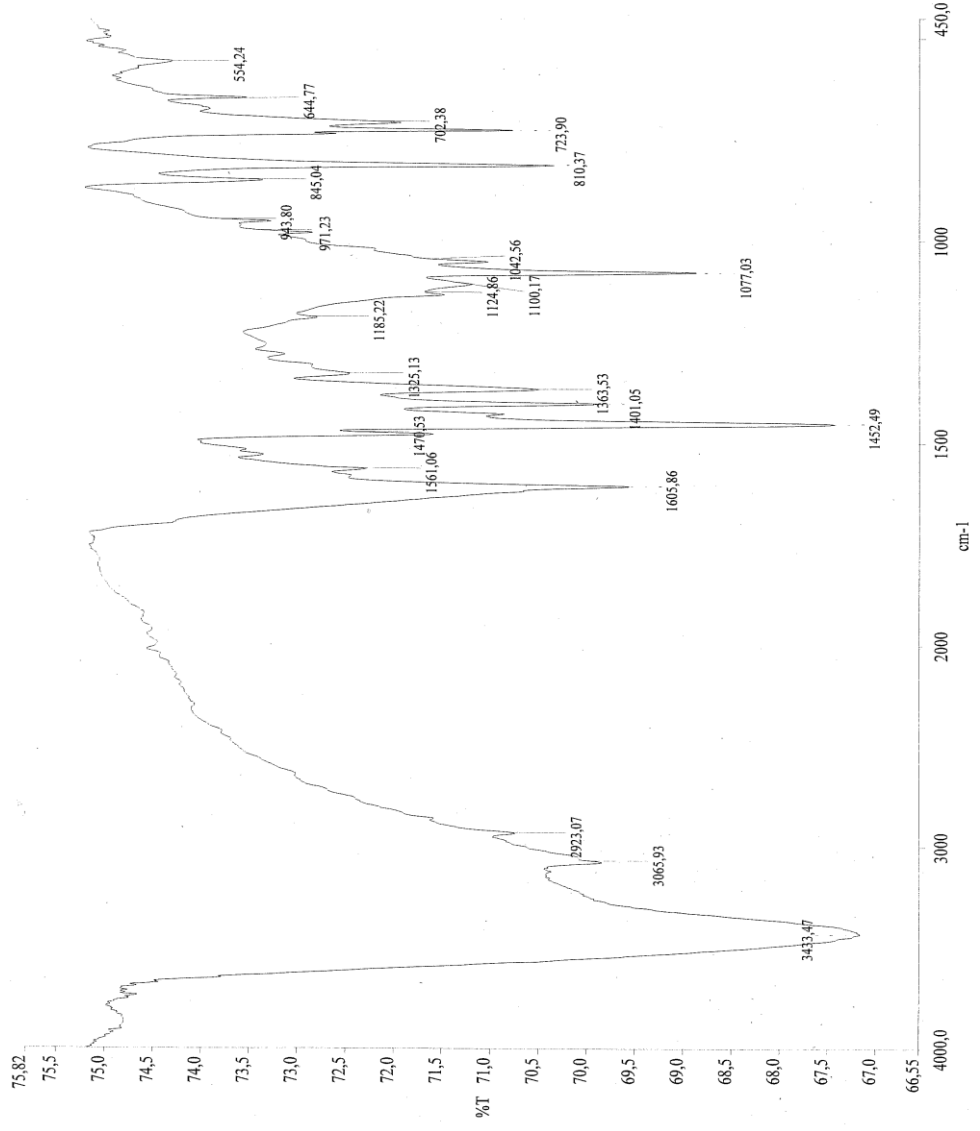


102. Zhong, C., Huang, H., He, A. ve Zhang, H., Synthesis and luminescent properties of novel polymeric metal complexes with bis(1,10-phenanthroline) group, Dyes and Pigments, 77 (2008) 578-583.
103. Zhang, C., Feng, L. ve Chen, Z., Synthesis and photophysical processes of a novel 1,10-phenanthroline-containing *p*-conjugated chromophores and Zn(II) chelated complex, Spectrochimica Acta Part A, 66 (2007) 1204-1207.
104. Wu, J. Y., Chang, C. H., Tseng, T. W. ve Lu, K. L., Synthesis of two-dimensional metal-organic networks from 1,10-phenanthroline-chelated cadmium complex and polycarboxylate, Journal of Molecular Structure, 796 (2006) 69-75.
105. Daniel, K. G., Gupta, P., Harbach, R. H., Guida, W. C. ve Dou, Q. P., Organic copper complexes as a new class of proteasome inhibitors and apoptosis inducers in human cancer cells, Biochemical Pharmacology, 67 (2004) 1139-1151.

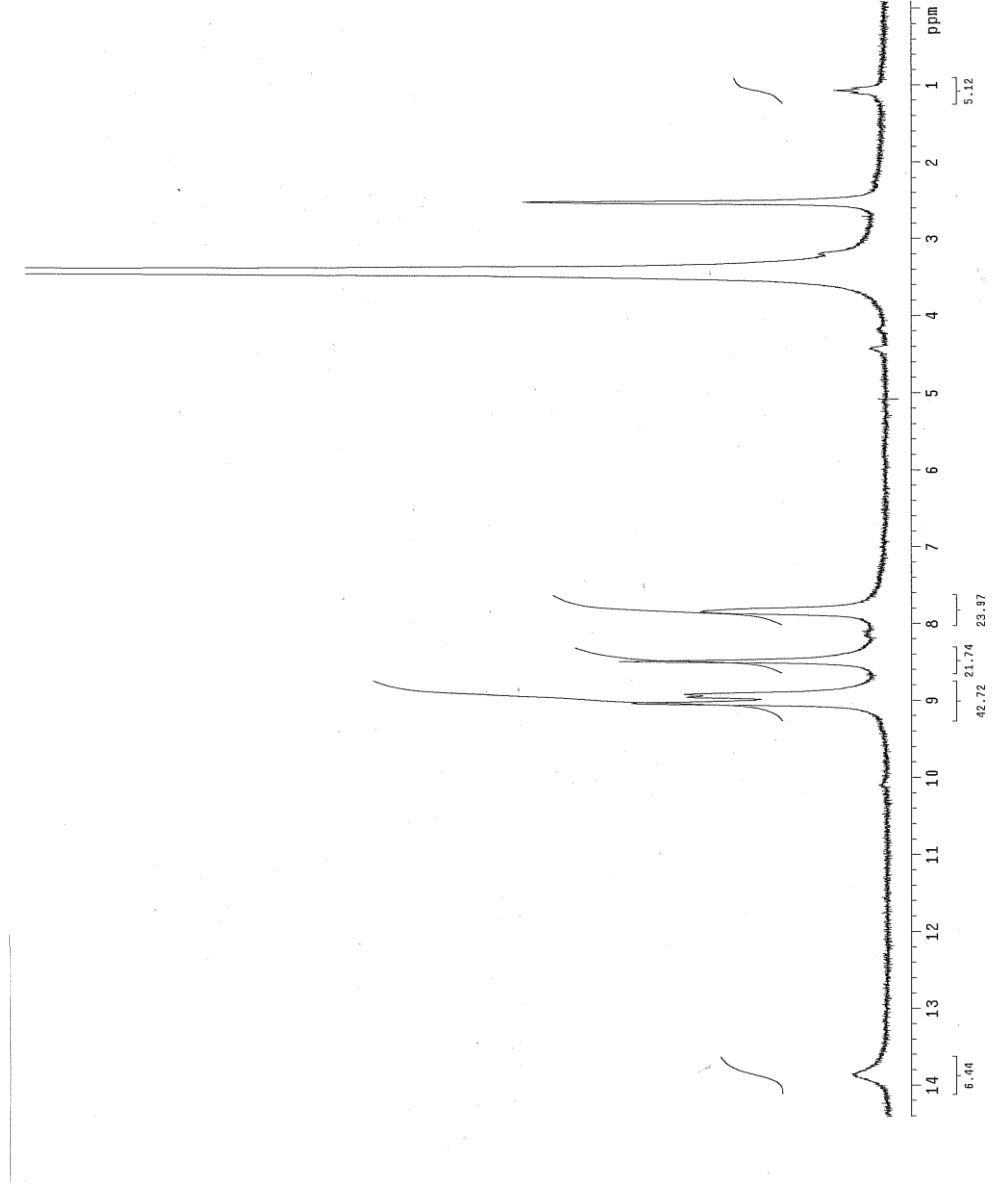
## 7. EKLER



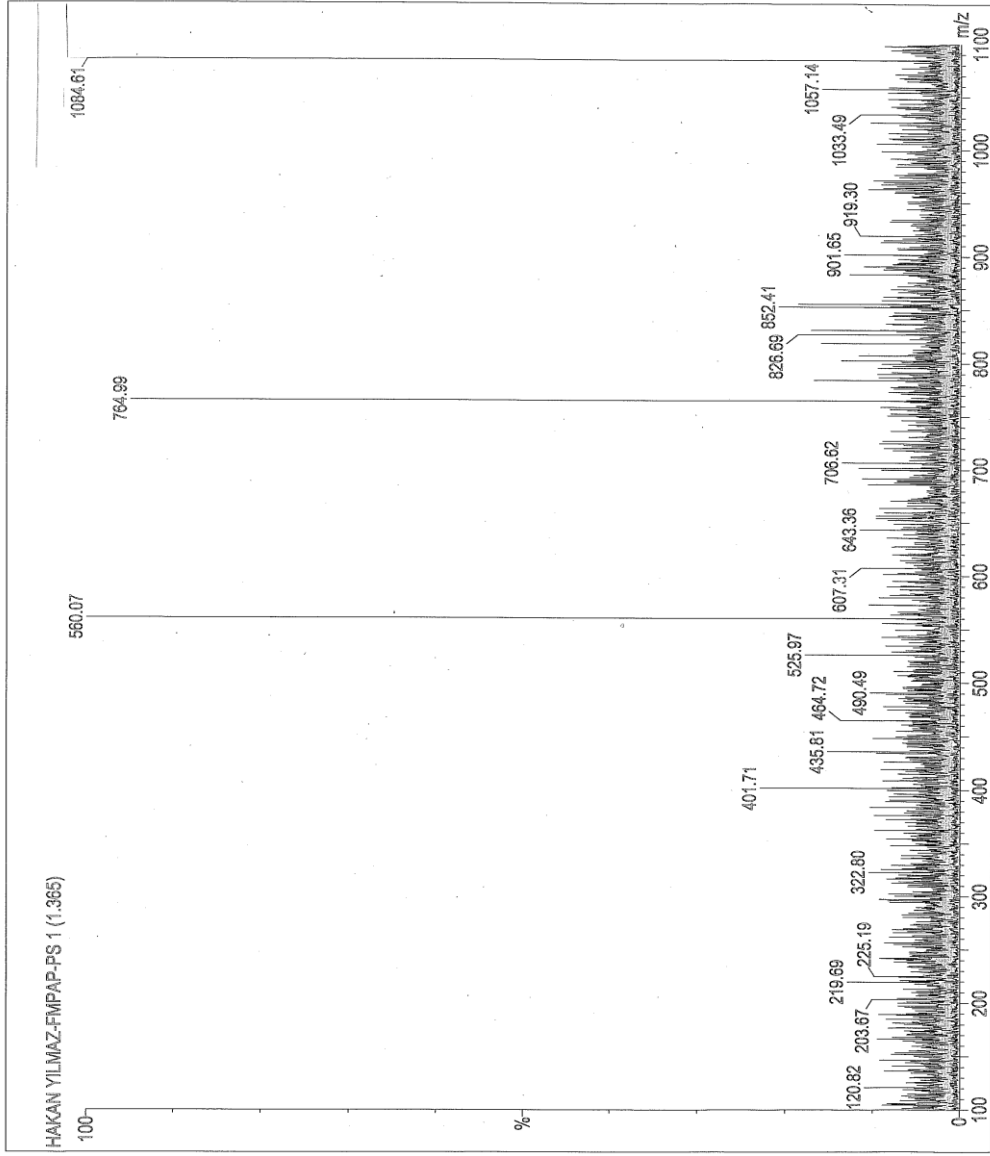
Ek Şekil 1. (6) bileşiğinin IR spektrumu



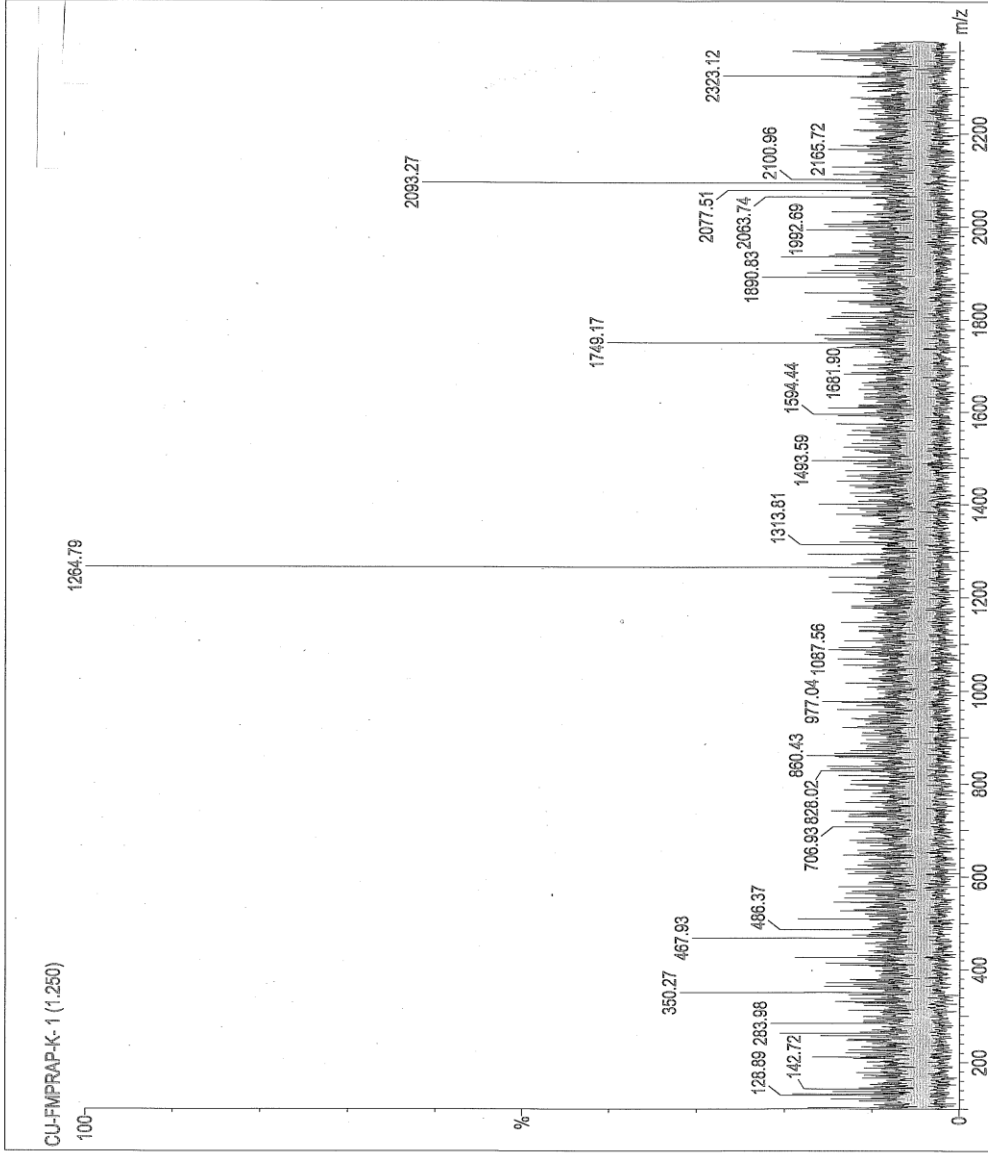
Ek Şekil 2. (7) bileşğinin IR spektrumu



Ek Şekil 3. (6) bileşiğinin  $^1\text{H-NMR}$  spektrumu



Ek Şekil 4. (6) bileşiğinin kütle spektrumu



Ek Şekil 5. (7) bileşiğinin kütle spektrumu

## ÖZGEÇMİŞ

1980 yılında Rize'nin İkizdere ilçesine bağlı Yerelma köyünde doğdu. İlk, orta ve lise tahsilini Samsun'da tamamladı. 2000-2001 eğitim-öğretim yılında Ondokuz Mayıs Üniversitesi Fen Edebiyat Fakültesi Kimya Bölümü'ne girdi. Haziran 2004'te bu bölümden "Kimyager" unvanını alarak mezun oldu. 2005 yılında Karadeniz Teknik Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü Kimya Anabilim Dalı'nda yüksek lisansa başladı. Yabancı dili İngilizce'dir.