

**KARADENİZ TEKNİK ÜNİVERSİTESİ  
FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ**

**KİMYA ANABİLİM DALI**

**1,10-FENANTROLİN VE AZİN TÜREVLERİ İÇEREN BAZI GEÇİŞ METAL  
KOMPLEKSLERİNİN SENTEZİ**

**YÜKSEK LİSANS TEZİ**

**Nuran DERVİŞOĞLU**

**HAZİRAN 2011  
TRABZON**

**KARADENİZ TEKNİK ÜNİVERSİTESİ  
FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ**

**KİMYA ANABİLİM DALI**

**1,10-FENANTROLİN VE AZİN TÜREVLERİ İÇEREN BAZI GEÇİŞ METAL  
KOMPLEKSLERİNİN SENTEZİ**

**Nuran DERVİŞOĞLU**

**Karadeniz Teknik Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsünde  
"YÜKSEK LİSANS (KİMYA)"  
Unvanı Verilmesi İçin Kabul Edilen Tezdir.**

**Tezin Enstitüye Verildiği Tarih : 17.05.2011  
Tezin Savunma Tarihi : 10.06.2011**

**Tez Danışmanı : Prof. Dr. Selami KARSLIOĞLU**

**Trabzon 2011**

**Karadeniz Teknik Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü**

**Kimya Anabilim Dalında**

**Nuran DERİVİŞOĞLU tarafından hazırlanan**

**1,10-FENANTROLİN VE AZİN TÜREVLERİ İÇEREN BAZI GEÇİŞ METAL  
KOMPLEKSLERİNİN SENTEZİ**

**başlıklı bu çalışma, Enstitü Yönetim Kurulunun 24 / 05 / 2011 gün ve 1406 sayılı  
kararıyla oluşturulan jüri tarafından 10 / 06 / 2011 tarihinde yapılan sınavda**

**YÜKSEK LİSANS TEZİ**

**olarak kabul edilmiştir.**

**Jüri Üyeleri**

**Başkan : Prof. Dr. Selami KARSLIOĞLU .....**

**Üye : Prof. Dr. Halit KANTEKİN .....**

**Üye : Yrd. Doç. Dr. Hasan GENÇ .....**

**Prof. Dr. Sadettin KORKMAZ**

**Enstitü Müdürü**

## ÖNSÖZ

Bu tez çalışması Karadeniz Teknik Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü Kimya Ana Bilim Dalı Anorganik Kimya Araştırma Laboratuvarı'nda yapılmıştır.

Tez çalışmalarım sırasında her konuda desteklerini gördüğüm, bilgi ve tecrübelerinden yararlandığım danışman hocam, Sayın Prof. Dr. Selami KARSLIOĞLU'na ve çalışmalarım boyunca benden yardımını hiç esirgemeyen, her konuda destek olan çok kıymetli hocam Kimya Ana Bilim Dalı Öğretim Üyesi Sayın Prof. Dr. Halit KANTEKİN'e sonsuz teşekkür ve şükranlarımı sunmayı bir borç bilirim.

Deneyisel çalışmalarım boyunca her türlü destek ve yardımını esirgemeyen Sayın Uzman Hakkı Türker AKÇAY'a teşekkür ederim. Tez yazımı aşamasında her türlü destek ve yardımını esirgemeyen Sayın Arş. Gör. Rıza BAYRAK'a teşekkür ederim.

Hayatımın her aşamasında mutlu ve başarılı bir insan olmam için hiçbir fedakârlıktan kaçınmayan, sevgi ve desteklerini her zaman hissettiğim sevgili aileme çok teşekkür ederim.

Nuran DERVİŞOĞLU  
Trabzon 2011

## TEZ BEYANNAMESİ

Yüksek Lisans Tezi olarak sunduğum “1,10-Fenantrolin ve Azin Türevleri İçeren Bazı Geçiş Metal Komplekslerinin Sentezi” başlıklı bu çalışmayı baştan sona kadar danışmanım Prof. Dr. Selami KARSLIOĞLU’nun sorumluluğunda tamamladığımı, verileri kendim topladığımı, deneyleri/analizleri ilgili laboratuarlarda yaptığımı, başka kaynaklardan aldığım bilgileri metinde ve kaynakçada eksiksiz olarak gösterdiğimi, çalışma sürecinde bilimsel araştırma ve etik kurallara uygun olarak davrandığımı ve aksinin ortaya çıkması durumunda her türlü yasal sonucu kabul ettiğimi beyan ederim.  
13/06/2011

Nuran DERVIŐOĐLU

## İÇİNDEKİLER

	<u>Sayfa No</u>
ÖNSÖZ.....	III
TEZ BEYANNAMESİ.....	IV
İÇİNDEKİLER.....	V
ÖZET.....	VIII
SUMMARY.....	IX
ŞEKİLLER DİZİNİ.....	X
TABLolar DİZİNİ.....	XIII
SEMBOLLER DİZİNİ.....	XIV
1. GENEL BİLGİLER.....	1
1.1. Giriş.....	1
1.2. Azinler.....	5
1.2.1. Azin Bileşiğinin Tanımı.....	5
1.2.2. Azinlerin İsimlendirilmesi.....	5
1.2.3. Azinlerin Rezonans yapısı.....	6
1.2.4. Azinlerin Sentez Yöntemleri.....	8
1.2.4.1. Simetrik Azinlerin Sentezi.....	8
1.2.4.1.1. Aldehit veya Ketonlardan.....	8
1.2.4.1.2. Diazoesterlerden.....	9
1.2.4.1.3. İyodoalkilçinko İyodürlerden.....	9
1.2.4.2. Asimetrik Azinlerin Sentezi.....	10
1.2.4.2.1. Alkil Gruplarının Yer Değiştirmesinden.....	10
1.2.4.2.2. Fosfor Bileşikleri Yardımıyla.....	11
1.2.4.2.3. Alkol Türevlerinden.....	11
1.2.4.2.4. İyodürlerden.....	12
1.2.4.2.5. N-heterosiklik Karbenlerden.....	13
1.2.5. Azinlerin Geçiş Metal Kompleksleri.....	13
1.2.6. Azinlerin Boyar Madde Üretiminde Kullanımı.....	17
1.2.7. Azinlerin Biyolojik Sistemlerde Kullanımı.....	21

1.3.	İmidazoller .....	22
1.3.1.	İmidazollerin Genel Özellikler .....	22
1.3.1.1.	Adlandırma ve Tautomerlik.....	22
1.3.1.2.	İmidazol Halkasının Bazlık Özelliği .....	24
1.3.1.3.	İmidazolün Fiziksel Özellikleri .....	24
1.3.2.	İmidazol ve Türevlerinin Sentez Yöntemleri .....	25
1.3.2.1.	Dikarbonil Bileşiklerinden .....	25
1.3.2.2.	Glioksal, Amonyak, Formaldehit Karışımının Isıtılmasından.....	25
1.3.2.3.	Halogenoketonlardan .....	26
1.3.2.4.	Aminoketonlardan .....	26
1.3.2.5.	1,2-Diaminlerin Karboksilli Asitlerle Reaksiyonundan .....	26
1.3.2.6.	1,2-Diaminlerin Aldehitlerle Reaksiyonundan .....	27
1.3.3.	İmidazol ve Türevlerinin Literatürdeki Önemi .....	27
1.4.	1, 10-Fenantrolin ve Türevleri .....	28
2.	DENEYSEL KISIM .....	36
2.1.	Kullanılan Aletler .....	36
2.2.	Kullanılan Kimyasal Maddeler ve Malzemeler .....	36
2.3.	Başlangıç Maddelerinin Sentezi .....	36
2.3.1.	2-Piridinaldazin (1) Sentezi .....	36
2.3.2.	2-Pridinaldazin-bakır(II) Klorür (2) Sentezi.....	37
2.3.3.	2-Pridinaldazin-nikel(II) Klorür (3) Sentezi .....	38
2.3.4.	2-Pridinaldazin-kobalt(II) Nitrat (4) Sentezi .....	38
2.3.5.	1,10-fenantrolin-5,6-dion (5) Sentezi .....	39
2.3.6.	2-(4-fenil)imidazo-[4,5-f][1,10]fenantrolin (6) Sentezi .....	40
2.4.	Orijinal Maddelerin Sentezi.....	40
2.4.1.	$\mu$ -2-pridinaldazininbis(2-(4-fenil)imidazo-[4,5-f][1,10]fenantrolindikloro bakır(II) (7) Sentezi .....	40
2.4.2.	$\mu$ -2-pridinaldazininbis(2-(4-fenil)imidazo-[4,5-f][1,10]fenantrolindikloro nikel(II) (8) Sentezi .....	41
2.4.3.	$\mu$ -2-pridinaldazininbis(2-(4-fenil)imidazo-[4,5-f][1,10]fenantrolindinitrato kobalt(II) (9) Sentezi .....	42
3.	BULGULAR .....	44
4.	SONUÇLAR VE TARTIŞMA .....	45
5.	ÖNERİLER .....	48

6.	KAYNAKLAR .....	49
7.	EKLER .....	56
ÖZGEÇMİŞ		



Yüksek Lisans Tezi

ÖZET

1,10-FENANTROLİN VE AZİN TÜREVLERİ İÇEREN BAZI GEÇİŞ METAL  
KOMPLEKSLERİNİN SENTEZİ

Nuran DERVİŞOĞLU

Karadeniz Teknik Üniversitesi  
Fen Bilimleri Enstitüsü  
Kimya Anabilim Dalı  
Danışman: Prof. Dr. Selami KARSLIOĞLU  
2011, 55 Sayfa, 3 Sayfa Ek

Bu çalışmada, literatürde kayıtlı olmayan  $\mu$ -2-pridinaldazinbis(2-(4-fenil)imidazo-[4,5-f][1,10]fenantrolindikloro bakır(II) (7), 2-Pridinaldazin-bakır(II) klorür (2) ile 2-(4-fenil)imidazo-[4,5-f][1,10]fenantrolin (6) bileşiklerinin etanol içerisindeki reaksiyonundan sentezlendi.  $\mu$ -2-pridinaldazinbis(2-(4-fenil)imidazo-[4,5-f][1,10] fenantrolindikloro nikel(II) (8), 2-Pridinaldazin-nikel(II) klorür (3) ile 2-(4-fenil)imidazo-[4,5-f][1,10]fenantrolin'in (6) etanol içerisindeki reaksiyonundan ve  $\mu$ -2-pridinaldazinbis(2-(4-fenil)imidazo-[4,5-f][1,10]fenantrolindinitrato kobalt(II) (9), 2-pridinaldazin-kobalt(II) bileşiği ile 2-(4-fenil)imidazo-[4,5-f][1,10]fenantrolin'in (6) Dmf içerisindeki reaksiyonundan sentezlendi. Sentezlenen bileşiklerin yapıları IR, MS, TGA, Molar iletkenlik spektral verileri kullanılarak aydınlatıldı.

**Anahtar Kelimeler** : Hidrazin, 2-pridinkarbaldehit, İmidazol, 1,10-Fenantrolin,

Master Thesis

SUMMARY

THE SYNTHESIS OF SOME TRANSITION METAL COMPLEXES CONTAINING  
1,10-PHENANTHROLINE AND AZINE DERIVATIVES

Nuran DERVİŞOĞLU

Karadeniz Technical University  
The Graduate School of Natural and Applied Sciences  
Chemistry Graduate Program  
Supervisor: Prof. Selami KARSLIOĞLU  
2011, 55 Pages, 3 Pages Appendix

In this work,  $\mu$ -2-pyridinaldazinebis(2-(4-phenyl)imidazo-[4,f][1,10]phenanthroline dichloride copper(II) (7) was synthesized by the reaction of 2-pyridinaldazine-copper (II) chloride (2) with 2-(4-phenyl)imidazo-[4,5-f][1,10] phenanthroline (6) in ethanol.  $\mu$ -2-pyridinaldazinebis(2-(4-phenyl)imidazo-[4,5-f][1,10]phenanthroline)dichloride nickel(II) (8) was prepared by the reaction of 2-pyridinaldazine-nichel (II) chloride (3) with 2-(4-phenyl)imidazo-[4,5-f][1,10] phenanthroline (6) in ethanol.  $\mu$ -2-pyridinaldazinebis(2-(4-phenyl)imidazo-[4,5-f][1,10]phenanthroline)dinitrato cobalt(II) (9) was obtained by the reaction of 2-pyridinaldazine-cobalt (II) nitrato (4) with 2-(4-phenyl)imidazo-[4,5-f][1,10] phenanthroline (6) in dimethylformamide. The structures of the synthesized compounds were identified by using IR, MS, TGA, Molar conductivity datas.

**Key Words:** Hydrazine hydrate, Pyridine-2-carboxaldehyd, Imidazole, 1,10-Phenanthroline,

## ŞEKİLLER LİSTESİ

	<u>Sayfa No</u>
Şekil 1. Substitue azinlerin kimyasal yapısı. $R_1, R_2, R_3, R_4$ : H, elektron alıcı ve elektron verici substituentler. ....	5
Şekil 2. Azinlerin isimlendirilmesi .....	5
Şekil 3. Azinlerin rezonans yapısı. (a): elektron akseptör, (b): elektron dönör .....	6
Şekil 4. Farklı gruplar bağlanmış azin bileşikleri .....	7
Şekil 5. Dörtlü fonksiyonel azinler .....	8
Şekil 6. Formaldazin'in molekül şekli .....	8
Şekil 7. Dibenzalhidrazin sentezi.....	9
Şekil 8. bis(dimetilmalonat)ketazin .....	9
Şekil 9. Diazoalkanların iyodoalkilçinko iyodür ile reaksiyonu .....	10
Şekil 10. Azin ve imin arasında alkilidin gruplarının yer değiştirmesi $R_1, R_3, R_4$ : alkil, fenil. $R_2$ : H, alkil.....	10
Şekil 11. Asimetrik asetofenonazin sentezi .....	11
Şekil 12. Eritro -1,2-diaril-2-(2-tosilhidrazon)-etan-1-ol türevleri kullanılarak asimetrik azin sentezi $R_1, R_2$ : H, alkil. $Ar^1, Ar^2$ : $C_6H_5, 4CH_3-C_6H_5, 4-OMe-C_6H_4$ .....	12
Şekil 13. 2-metiltiyo-1,3-ditiyolyum iyodür kullanılarak asimetrik azin sentezi .....	12
Şekil 14. Diazoalkana karben eklenmesiyle azin sentezi. $R_3, R_4$ : Ph veya siklik substituent.....	13
Şekil 15. 2-Piridinkarbaldehit azin .....	13
Şekil 16. Cis-[ $MnCl_2(2-paa)_2$ ] kompleksinin kristal yapısı .....	14
Şekil 17. Saa ve $FeSaa$ kompleksleri .....	15
Şekil 18. bis( $\mu_2$ -asetofenoniminat)-bis(trikarbonildemir) sentezi .....	15
Şekil 19. o-hidroksi asetofenon azin yapısı .....	15
Şekil 20. Asetofenonazin metal kompleksleri .....	16
Şekil 21. Piridinaldazinin metal kompleksleri .....	16
Şekil 22. Reaktif boyarmaddenin genel şematik yapısı .....	17
Şekil 23. Reaktif Kırmızı 1 boyarmadde .....	18
Şekil 24. Triazin halkası izomerleri .....	19
Şekil 25. 2,4,6-Trikloro-s-triazin .....	19

Şekil 26. Diazin izomerleri .....	19
Şekil 27. Benzen türevli diazinler .....	20
Şekil 28. Levafix parlak Mavi EB (diklorkinoksalin reaktif grup) .....	20
Şekil 29. İmidazol halkasının numaralandırılması .....	22
Şekil 30. İmidazol halkasında tautomerlik .....	23
Şekil 31. İmidazol halkasının protonlanması .....	24
Şekil 32. İmidazol anyon'unun gösterimi .....	24
Şekil 33. İmidazol halkasında hidrojen bağlarının oluşumu .....	24
Şekil 34. Dikarbonil bileşiklerinden imidazol eldesi .....	25
Şekil 35. Glioksaldan imidazol eldesi .....	25
Şekil 36. Halogenoketonlardan imidazol eldesi .....	26
Şekil 37. Aminoketonlardan imidazol eldesi .....	26
Şekil 38. 1,2-diaminlerin karboksilli asitlerle reaksiyonundan imidazol eldesi .....	27
Şekil 39. 1,2-diaminlerin aldehitlerle reaksiyonundan imidazol eldesi. R: alkil ve aril grupları .....	27
Şekil 40. Fenantrolin heterosiklik halka sistemleri .....	29
Şekil 41. tpphz ligandının yapısı .....	30
Şekil 42. $[\text{Ru}(\text{phen})_2(6\text{-R-dppz})]^{+2}$ (R: -OH, -NO <sub>2</sub> ) kompleksinin yapısı .....	30
Şekil 43. 1,3-bis(1,10) fenantrolin-(5,6-d) imidazol-2-il benzen bileşiğinin yapısı .....	30
Şekil 44. $[(\text{VO}_2)(\text{IPHTA})(\text{phen})_2\text{SO}_4]$ kompleksinin yapısı .....	31
Şekil 45. $[\text{Ni}(\text{dmp})\text{Cl}_2]_2$ kompleksinin yapısı .....	31
Şekil 46. $[\text{Ni}(\text{dmp})\text{Br}_2]_2$ kompleksinin yapısı .....	32
Şekil 47. $[\text{Cu}(\text{phen})_2\text{Cl}_4]$ kompleksinin yapısı .....	32
Şekil 48. $(\text{CuL}^3\text{Cl})_2$ kompleksinin yapısı .....	32
Şekil 49. Oksim türevi ve fenantrolin ligandlarının Cu(II) kompleksinin yapısı .....	33
Şekil 50. 1,10-fenantrolin-5,6-dion bileşiğinin yapısı .....	33
Şekil 51. 1,10-fenantrolin-5,6-dion bileşiğinin redoks aktif özelliği .....	34
Şekil 52. İmp ligantının ve Pt <sup>+2</sup> kompleksinin sentezi (a) Aldehit RNCHO (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 .....	34
Şekil 53. $[(\text{bpy})_2\text{Ru}(\mu\text{-bipp})\text{Ru}(\text{bpy})_2]^{+4}$ kompleksinin yapısı .....	35
Şekil 54. (1) bileşiğinin elde edilme reaksiyonu .....	37
Şekil 55. (2) bileşiğinin elde edilme reaksiyonu .....	37

Şekil 56. (3) bileşiğinin elde edilmiş reaksiyonu .....	38
Şekil 57. (4) bileşiğinin elde edilmiş reaksiyonu .....	39
Şekil 58. (5) bileşiğinin elde edilmiş reaksiyonu .....	40
Şekil 59. (6) bileşiğinin elde edilmiş reaksiyonu .....	40
Şekil 60. (7 ) bileşiğinin elde edilmiş reaksiyonu .....	41
Şekil 61. (8) bileşiğinin elde edilmiş reaksiyonu .....	42
Şekil 62. (9 ) bileşiğinin elde edilmiş reaksiyonu .....	43

## TABLULAR LİSTESİ

	<u>Sayfa No</u>
Tablo 1. Çeşitli donör/akseptör substitüeli azinlerin kristal yapı verilerinden elde edilen geometrik parametreleri .....	7
Tablo 2. Heterosiklik aril karbonyom boyarmadde türevleri .....	21
Tablo 3. İmidazole ait bazı önemli bilgiler .....	23
Tablo 4. Fenantroline ait bazı önemli bilgiler .....	29
Tablo 5. Sentezlenen bileşiklerin IR spektrum değerleri(KBr, $\text{cm}^{-1}$ ) .....	44
Tablo 6. Sentezlenen bileşiklerin analitik ve fiziksel değerleri .....	44
Tablo 7. Sentezlenen bileşiklerin TGA verileri .....	44

## SEMBOLLER DİZİNİ

Paa	: pridinaldazin
Saa	: Salisildazin
DMSO-d <sub>6</sub>	: Dötero Dimetilsülfoksit
EtOH	: Etanol
e.n	: Erime Noktası
g	: Gram
Mg	: Miligram
mmol	: Milimol
mL	: Mililitre
M	: Metal
DMF	: Dimetil Formamid
DMSO	: Dimetil Sülfoksit
cm <sup>-1</sup>	: Dalga sayısı
<sup>0</sup> C	: Santigrad derece
δ <sub>ppm</sub>	: Kimyasal kayma değeri
[M+]	: Moleküler İyon Piki
[MS]	: Kütle Spektroskopisi
NADH	: β-Nikotinamid Adenin Dinükleotid
Phen	: 1,10-fenantrolin
KBr	: Potasyum Bromür
TGA	: Termal Gravimetrik Analiz
IR	: İnfrared Spektroskopisi
<sup>1</sup> H-NMR	: Proton Nükleer Magnetik Rezonans Spektroskopisi
<sup>13</sup> C-NMR	: Karbon-13-Nükleer Magnetik Rezonans Spektroskopisi

# 1. GENEL BİLGİLER

## 1.1. Giriş

Anorganik kimyanın en hızlı gelişen bilim dallarından biri olan Koordinasyon Kimyasının temeli 1865’de Alfred Werner tarafından atılmıştır. Werner’in geçiş metal bileşiklerinin yapısı konusundaki önerisi ona 1913 yılında Nobel Kimya Ödülünü kazandırmıştır. Günümüzde oldukça geniş bir kullanım alanı bulan koordinasyon bileşikleri konusunda yapılan çalışmalar bu yüzyılın ilk on yılından itibaren büyük ilerlemeler göstermiştir. Koordinasyon Kimyasının son yıllarda hızlı gelişmiş olması ve koordinasyon bileşiklerinin organik ve inorganik bileşiklerin reaksiyonundan meydana gelmesi organik ve inorganik kimya arasında bir bağ oluşturmuştur.

Koordinasyon bileşikleri, merkezde bir metal iyonu ve bu metal iyonunun özelliğine göre farklı sayıda yüklü veya yüksüz grupların merkez atomuna sıkıca bağlanması sonucu oluşur. Bu şekilde meydana gelen maddeye koordinasyon bileşiği denir. Koordinasyon bileşiklerinde katyon veya merkez atomuna bağlı bu yüklü veya yüksüz gruplara “ligand “ denir. Yüklü ligandlara  $CN^-$ ,  $Cl^-$ ,  $C_2O_4^{2-}$  gibi iyonlar; yüksüz ligandlara da  $H_2O$ ,  $NH_3$ ,  $NH_2CH_2CH_2NH_2$ ,  $PR_3$ , gibi moleküller örnek verilebilir. Merkez atomuna bağlanan bu ligandların iki veya daha fazla donör özelliğe sahip grup içermesi halinde, reaksiyon sonucunda oluşan komplekste bir veya daha fazla halkalı yapı meydana gelir. Meydana gelen bileşiğe “şelat bileşiği” veya “metal şelat” ; metal ile reaksiyona giren bu tür ligandlarada “şelat teşkil edici” denir [1].

Kompleks veya koordinasyon bileşiğinin gösterdiği özellikler, reaksiyona giren merkez atomun elektronik konfigürasyonuna, koordinasyon sayısına ve merkez atoma bağlı ligandların taşıdığı aktif grup veya gruplar ile moleküldeki diğer atomların elektronik yapısına bağlıdır.

Bir koordinasyon bileşiğinde katyona veya merkez atomuna bağlanan donör atomların sayısına o bileşiğin “koordinasyon sayısı” denir. Koordinasyon sayısı iki ile oniki arasında değişir. Bunlar arasında en çok rastlanılanlar dört ve altıdır [2].

Kompleks bileşikler olarak da isimlendirilen koordinasyon bileşikleri günümüzde oldukça büyük bir öneme sahiptir. Bir kompleksin oluşumu ve çeşitli özellikleri reaksiyona giren metal iyonunun elektronik konfigürasyonuna, koordinasyon sayısına ve donör olarak



hareket eden ligandın taşıdığı aktif grup veya gruplar ile moleküldeki diğer atomlarla ilgili olarak elektron delokalizasyonuna bağlıdır. Bundan dolayı kompleks bileşikleri organik ve anorganik karakterlerin bileşimi olarak ortaya çıkarlar [3].

Ligandların donör özellikleri koordinasyon bağı teşkilinde önemli olduğundan metal ligand arasındaki koordinatif kovalent bağ (koordinasyon bağı) metal ve ligand özelliklerine bağlı olarak kovalent veya iyonik karaktere sahip olabilir. Klasik kimyasal teoriler, bu bağ karakterini açıklamada güçlük çeker. Bu bileşiklerin yapılarını ve bağ özelliklerini açıklamak için günümüze kadar birçok teori uygulanmıştır. Bunlar; Valens Bağ Teorisi, Kristal Alan Teorisi, Moleküler Orbital Teori ve Ligand Alan Teorisidir. Her bir teori bu yapının belli bir kısmını açıklayabilmiştir [4].

Kompleks bileşiklerin sentez ve karakterizasyonları, kullanım alanları ve farklı ortamlardaki davranışları bu bileşiklerin önemini artırmıştır [5]. Boyar madde ve polimer teknolojisinde, vücutta biriken zararlı maddelerin atılmasında, kanser tedavisinde, antioksidan, dezenfektan ve stabilizatör maddelerin sentezinde, roket yakıtı hazırlanmasında bu bileşiklerden büyük ölçüde yararlanılmaktadır [6-10]. Alışılmış silis türü yarı iletkenlerin üzeri kompleks maddelerle boyanarak verimleri iki-üç kat artırılabilir [11-13]. Bazı kompleksler sıcaklıkla değişebilen iletken özelliklere sahiptir. Belirli bir sıcaklık aralığında yalıtkan olan kompleks, başka bir sıcaklıkta yarı iletken, iletken veya süper iletken özellikler gösterebilmektedir [14].

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

Koordinasyon bileşikleri, biyolojik sistemlerde de kullanılmaktadır. Biyolojik yapılarda koordinasyon bileşikleri büyük bir önem taşımaktadır. Örnek olarak, hemoglobinin ve klorofil verilebilir. Bitkilerdeki klorofil bir magnezyum kompleksi ve canlı vücudunda oksijen taşımakla görevli olan hemoglobin ise bir demir kompleksidir [16].

Endüstri ve biyolojik sistemlerdeki öneminin yanı sıra kimyasal önemlerini de göz ardı etmemek gerekir. İçerdikleri donör atomlarının özelliklerine göre ve diğer birçok faktöre bağlı olarak bu makrosiklik ligandların özellikle alkali ve toprak alkali iyonlarına karşı seçicilik göstermeleri bu bileşikler üzerinde birçok çalışma yapılmasına sebep olmuştur. Çevre kirliliğine neden olan  $Ti^+$ ,  $Cd^{+2}$ ,  $Hg^{+2}$ ,  $Pb^{+2}$  gibi ağır metal katyonlarının uzaklaştırılması oldukça önemli bir konudur. Bunlar sağlığa zararlı metal katyonlarıdır [17].

Koordinasyon bileşikleri materyal bilimi, inorganik zeolitlerin üretimi, non-lineer optik malzeme eldesi, elektronik, sensör, biyolojik aktivite, gıda koruyucuları, enzim inhibitörleri, manyetizm, yüzey kimyası, floresans, optik malzemeler vb. pek çok alanda potansiyel uygulama alanları buldukları için her zaman bilim dünyasında dikkatleri üzerine çekmiştir [18-19].

Kompleks bileşiklerinin sentezi genellikle oda sıcaklığında, ya da çeşitli çözücülerde geri soğutucu altında ısıtılarak gerçekleştiriliyor olsa da sıfırın altındaki sıcaklıklarda elde edilen metal kompleksleri de mevcuttur. Genel olarak yapıda en az 1 geçiş metali (alıcı) bulunmakta ve bu geçiş metalinin etrafında organik grup (verici) ya da gruplar bulunmaktadır. Bu komplekslerin supramoleküler yapılarının oluşmasında başta H-bağları olmak üzere, C-H...p ve p...p etkileşimleri de önemli role sahiptirler. Bu kompleksler monomerik yapıda elde edilebildikleri gibi polimerik yapıda da sentezlenen pek çok koordinasyon bileşiği olup bu alandaki çalışmalara genel olarak koordinasyon polimerleri denmektedir [20].

Schiff bazları koordinasyon kimyasında sıklıkla kullanılan ligandlardır. İmino grubunda bulunan azot atomundaki serbest elektron çifti vasıtasıyla Schiff bazları birçok metale bağlanabilmektedir. Yapılarında birden fazla donör grup bulunursa etkin şelat bileşikleri oluşturabilirler. Özellikle oksijen ve azot donör atomlarına sahip Schiff bazlarının geçiş metal kompleksleri özel bir ilgi uyandırmaktadır ve bu ilginin sebebi olarak bu ligandların moleküler çevrelere duyarlı ve oldukça labil olmaları gösterilebilir [21].

Çiftişli 1,10-fenantrolin ligandı ve türevleri supramoleküler yapılarda kararlı metal kompleksler oluşturmaktadırlar. Komplekslerin fotokimyasal ve redoks özellikleri fenantrolin halkarındaki substitentlere göre değişmektedir. 1,10-Fenantrolin ve türevleri şelat tipi kompleksler oluşturduklarından, analitik çalışmalarda kullanılabildikleri gibi bioorganik araştırmaların gelişiminde de uygulama alanı bulmuşlardır [22].

1,10-Fenantrolinin düzlemsel heterohalkalı bir yapıya sahip olmasından dolayı, geçiş metalleriyle oluşturduğu kararlı kompleksleri alan etkili transistörler, ışık yayan diyotlar (LED), lazerler ve fotovoltaiik piller gibi pek çok elektronik cihaz tasarımında yaygın olarak kullanılmaktadır [23-24-25]. Bununla birlikte 1,10-Fenantrolin fosforesans emisyonu, iyi redoks kimyası ve yüksek kararlılığı kapsayan birçok özelliğe sahiptir. Organik fotovoltaiik cihazların en ümit verici uygulamalarından biri, güneş enerjisinin kimyasal enerjiye dönüşümüdür. Bunun yanı sıra, bu cihazları UV detektörleri olarak

kullanmak mümkündür. Rutenyum(II)-1,10-Fenantrolin kompleksleri nanokristal güneş pilleri için foto-algılayıcı olarak kullanılırken; bakır(II)-1,10-Fenantrolin kompleksleri optik nitrik oksit (NO) sensörlerde foto-aktif faz olarak kullanılmışlardır. 1,10-Fenantrolin-5,6-dion ilgi çekici optik elektrik özellikler sergileyen malzemelerin sentezlenmesi bakımından çok yönlü bir moleküldür [26]. 1,10-Fenantrolin sahip olduğu yüksek yük transfer hareketliliği, mor ötesi spektral bölgedeki güçlü soğurumu ve parlak ışık yayması gibi özelliklerinden dolayı lüminesans bazlı optik sensörlerin geliştirilmesinde de kullanılmaktadır [27].

Elektronik teknolojisindeki geniş kullanım alanlarının yanı sıra analitik kimya, kataliz, elektrokimyasal polimerizasyon ve biyokimya gibi birçok alanda çok yönlü rollerinden dolayı 1,10-Fenantrolin ve türevlerine artan ilgi vardır [28].

Geçiş metalleriyle oluşturduğu kararlı kompleksleri, radyoaktif olmayan nükleik asit problemleri ve DNA ayırıcı etkenler gibi potansiyel uygulamalardan dolayı çeşitli araştırmaları teşvik etmiştir. Kanser ve tümör oluşumunu engellemeleri, mikrop öldürücü etki gibi pek çok biyolojik etki sergilemelerinden dolayı, 1,10-Fenantrolin-bakır(II) kompleksleri ve türevleri büyük ilgi çekmektedir [29].

1,10-Fenantrolin ve türevlerinin yaklaşık elli yıl önce, bakterileri öldürdüğü belirlenmiş ve pek çok biyolojik etkinlik gösterdikleri de bilinmektedir [30]. Son zamanlarda yapılan çalışmalar nükleik asitlerin yapısını bozan yapay enzimler için 1,10-Fenantrolin kullanımına odaklanmıştır [31].

1,10-Fenantrolin yapısının düzlemsel oluşu nedeniyle DNA çift zincir yapı ile etkileşmekte ve özellikle zincirin baz çiftleri arasına ilave edilmektedir. Bunun etkisinden dolayı, 1,10-Fenantrolin türevleri DNA sarmal yapının araştırılması açısından birçok çalışmaya konu olmuştur. Ayrıca platin-1,10-Fenantrolin komplekslerinin kanser tedavisinde etkin bir şekilde kullanımı, kanseri engelleyici özellik gösteren yeni metal komplekslerinin sentezlenmesi ve nükleik asitlerle etkileşimlerinin incelenmesine olan ilgiyi daha da artırmıştır. Dolayısıyla nükleik asitlerle etkileşip zincirleri kırabilen yeni komplekslerin geliştirilmesi ve DNA ile olan etkileşim mekanizmalarının anlaşılmasının bu komplekslerin moleküler biyoloji, farmakoloji ve gen-terapisi gibi farklı amaçlar için daha etkin kullanımı sağlayacağı aşikardır [32].

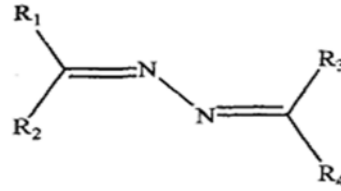
Fenantrolin türü bileşiklerden, analitik kimyada özellikle demir iyonlarını tanımda reaktif olarak ve biyoorganik sondaların hazırlanmasında yararlanılmaktadır. Fenantrolin halkasına birçok alt birimin kovalent veya non-kovalent halkalararası bağlanmaları ile

yüksek molekül ağırlıklı yapıların sentezlenmesi sonucu elde edilen ürünlerin MRI kontrast tutucu madde özellikleri gösterdiği kanıtlanmıştır [33].

## 1.2. Azinler

### 1.2.1. Azin Bileşiğinin Tanımı

Azinler butadienin 2,3-diaza türevleri olup iki imin(C=N) grubunun azot atomları üzerinden birbirine bağlanmış şeklindedir (Şekil 1).

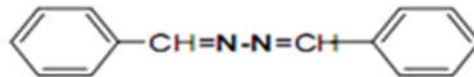


Şekil 1. Substitue azinlerin kimyasal yapısı. R<sub>1</sub>,R<sub>2</sub>,R<sub>3</sub>,R<sub>4</sub>: H, elektron alıcı ve elektron verici substituentler.

### 1.2.2. Azinlerin İsimlendirilmesi

Azinler, oluştukları aldehit ya da ketonun veya moleküldeki divalan radikalın ismine, “hidrazin” sözcüğü eklenerek isimlendirilir. Ancak molekülde iki tane divalan radikal bulunduğu takdirde, di çokluk öneki kullanılarak gösterilir.

Fazla uygulanmayan başka bir yöntemde ise, aldehit isimlerinden türetilen köklerin sonuna, “azon” eki getirilir (Şekil 2).

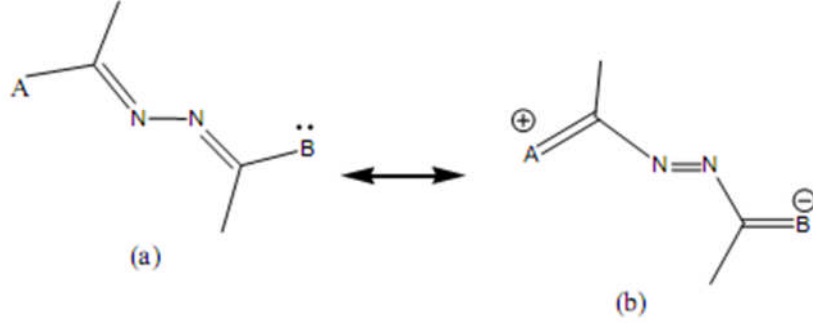


Dibenzalhidrazin  
Dibenzilidenhidrazin  
Benzazon

Şekil 2. Azinlerin isimlendirilmesi

### 1.2.3. Azinlerin Rezonans yapısı

Butadien üzerinde yapılan çalışmalara göre azinde meydana gelebilecek elektronik delokalizasyonun azine bağlı donör/akseptör substituentler ile meydana geldiği görülür (Şekil 3) .



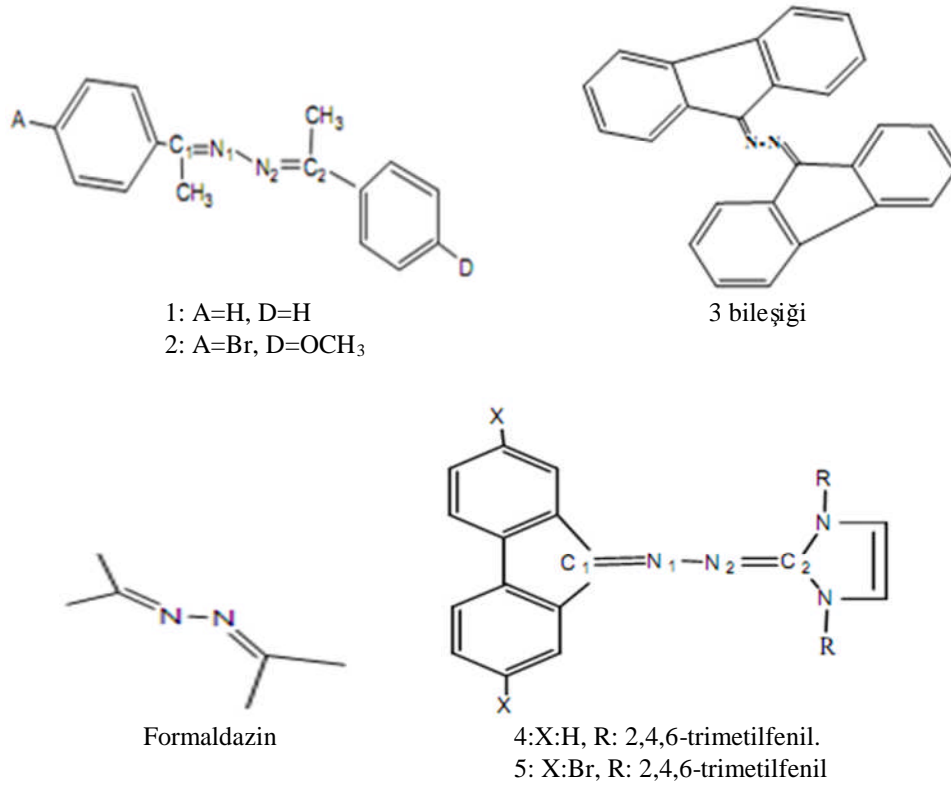
Şekil 3. Azinlerin rezonans yapısı. (a): elektron akseptör, (b): elektron donör

Azinler üzerinde yapılan çalışmalarda azine bağlı grupların(elektron salıcı, elektron çekici) azinin yapısal parametrelerini etkileyip etkilemediği araştırılmıştır.

Konjugasyonda meydana gelen artma ile C-N bağlarındaki uzama ile N-N bağındaki kısalma eşzamanlı meydana gelir.

Bu yapısal parametreler en iyi kristalografik çalışmalarla aydınlatılmıştır. Ancak kristal madde yokluğunda yapısal parametreler matematiksel yöntemlerle tahmin edilebilir. Donör/akseptör gruplar bağlı sentezlenen çeşitli azinler X-ray kristalografi sayesinde karakterize edilmiştir [34].

Elektron salıcı ve çekici grupların bağlanmasıyla güçlenen donör ve akseptör kısımlara ait değerler Tablo 1' de gösterilmektedir. Elektron çekici grupların bağlı olması durumunda C-N çift bağı zayıflarken N-N tek bağı kuvvetlenmektedir. Elektron salıcı grupların bağlanması durumunda konjugasyonun artması nedeniyle C-N çift bağı kuvvetlenirken N-N tekli bağı zayıflamaktadır (Şekil4).

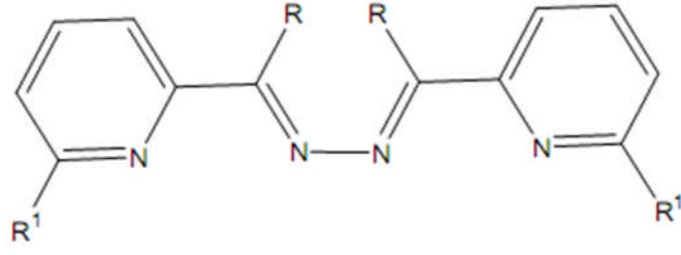


Şekil 4. Farklı gruplar bağlanmış azin bileşikleri

Tablo 1. Çeşitli donör/akseptör substitüeli azinlerin kristal yapı verilerinden elde edilen geometrik parametreleri

Bileşik	C1-N1Å	N1-N2Å	N2-C2Å	<C1N1N2	<C2N1N2
Formaldazin	1.277(2)	1.418(3)	1.277(2)	111.4(0.2)	111.4(0.2)
1	1.278(3)	1.403(3)	1.278(3)	115.44(18)	114.52(18)
2	1.282(11)	1.375(1)	1.314(11)	116.10(22)	114.64(21)
3	1.303(3)	1.384(4)	1.303(3)	112.0(3)	112.0(3)
4	1.304(3)	1.369(2)	1.325(3)	116.7(17)	109.7(17)
5	1.331(9)	1.319(7)	1.370(9)	113.8(6)	108.3(6)

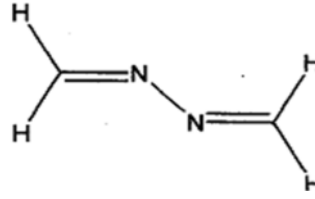
Çoğunlukla dörtlü fonksiyonel azinler analitik reaktif olarak daha yaygın kullanılırlar (Şekil5), [35].



Şekil 5. Dörtlü fonksiyonel azinler

#### 1.2.4. Azinlerin Sentez Yöntemleri

En basit azin molekülü olan formaldazin (metanalazine,  $\text{CH}_2=\text{N}-\text{N}=\text{CH}_2$ ), (Şekil 6) ilk kez 1959'da Neureiter tarafından sentezlenmiştir [36].



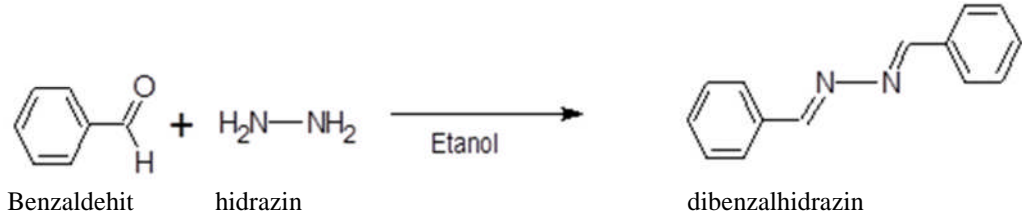
Şekil 6. Formaldazin'in molekül şekli

Azin sentezi için çeşitli sentez yöntemleri vardır. Azin sentezinden bahsederken azinler simetrik ve asimetrik diye iki kısımda incelenir [35].

##### 1.2.4.1. Simetrik Azinlerin Sentezi

###### 1.2.4.1.1. Aldehit veya Ketonlardan

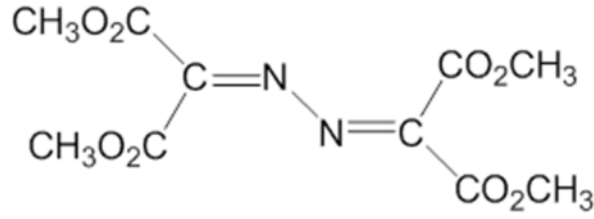
Simetrik azinler aldehit veya ketonların hidrazin ile etanollü ortamdaki reaksiyonuyla oluşur (Şekil7), [35].



Şekil 7. Dibenzalhidrazin sentezi

#### 1.2.4.1.2. Diazoesterlerden

Glaser ve çalışma arkadaşları azinleri termal diazoester ayrışmasıyla elde etmiştir. dimetil diazomalonat rodyum(II) asetat varlığında bis(dimetilmalonat) ketazin oluşturmak üzere diazo bileşiğine eklenen karbeni oluşturmak için ayrıştır (Şekil 8), [35].

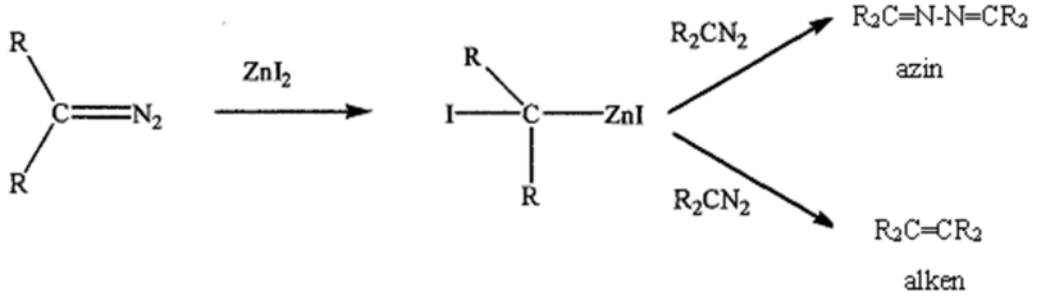


Şekil 8. bis(dimetilmalonat)ketazin

#### 1.2.4.1.3. İyodoalkilçinko İyodürlerden

Applequist ve çalışma arkadaşları simetrik azinlerin sentezi için iyodoalkilçinko iyodürü kullandılar. İyodoalkilçinko iyodür, diazo bileşiğinin çinko iyodür ile reaksiyonundan elde edildi. İyodoalkilçinko iyodür çok kararsız olduğu için, diazo bileşiğiyle azin ve alken vermek üzere hızlıca reaksiyona girer (Şekil 9), [35].





Diazo bileşiği      çinko iyodür      iyodoalkilçinko iyodür

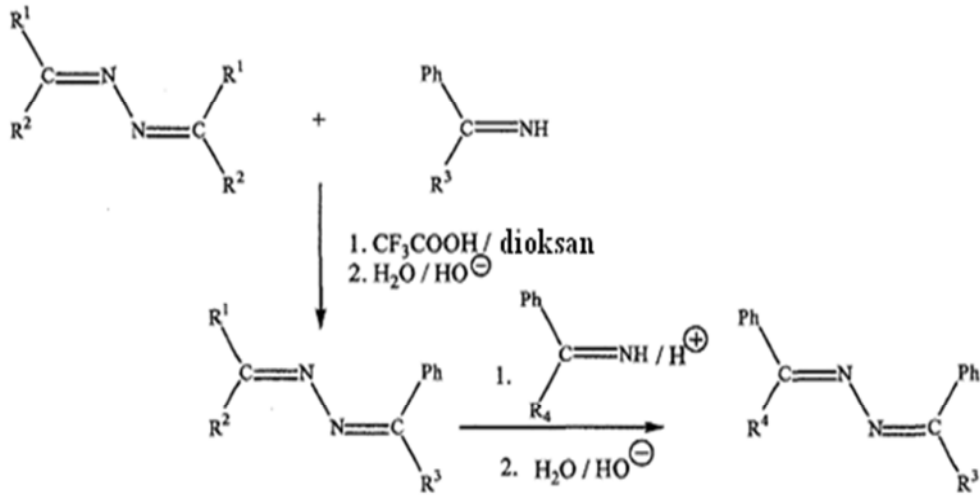
Şekil 9. Diazoalkanların iyodoalkilçinko iyodür ile reaksiyonu

### 1.2.4.2. Asimetrik Azinlerin Sentezi

Simetrik azinler yukarıdaki yöntemler kullanılarak kolayca sentezlenebilir. Buna karşın asimetrik azinlerin sentezi farklı yöntemler gerektirir [35].

#### 1.2.4.2.1. Alkil Gruplarının Yer Değiştirmesinden

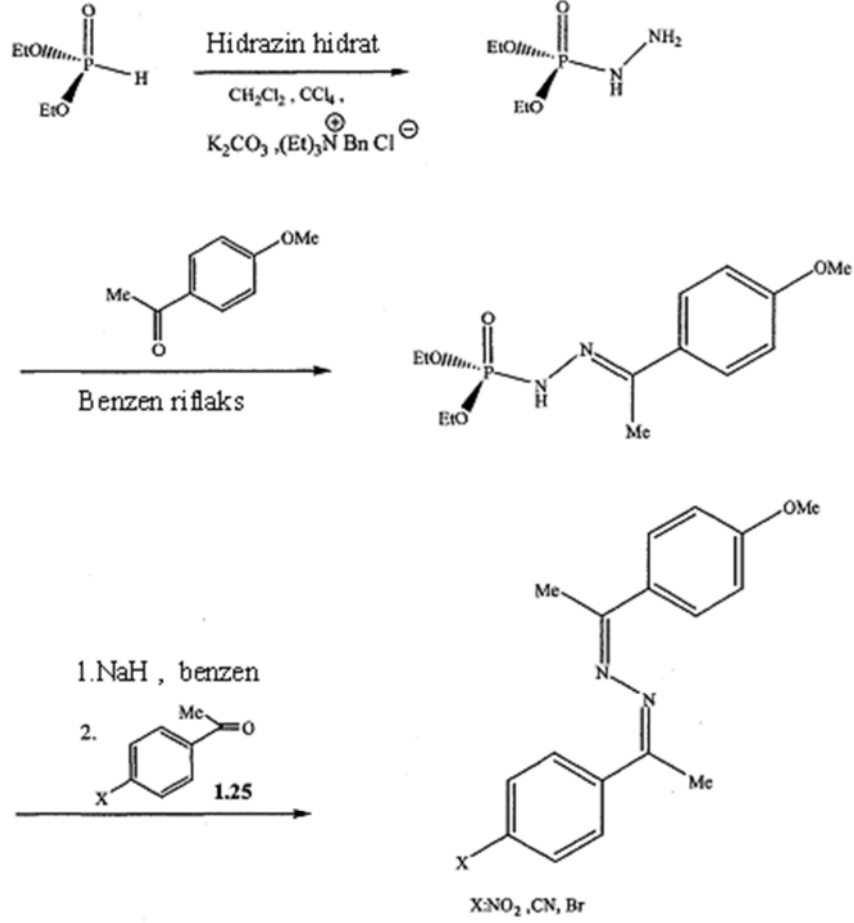
Barluenga ve çalışma arkadaşları asimetrik azinlerin sentezi için yeni bir yöntem geliştirdi. Yöntem asit katalizörlüğünde alkil gruplarının azinler ve iminler arasında yer değiştirmesine dayanır. Bu metod Şekil 10'daki asimetrik azinlerin sentezi için kolaylık sağlar (Şekil 10), [35].



Şekil 10. Azin ve imin arasında alkilidin gruplarının yer değiştirmesi  $R_1, R_3, R_4$ : alkil, fenil.  $R_2$ : H, alkil

### 1.2.4.2.2. Fosfor Bileşikleri Yardımıyla

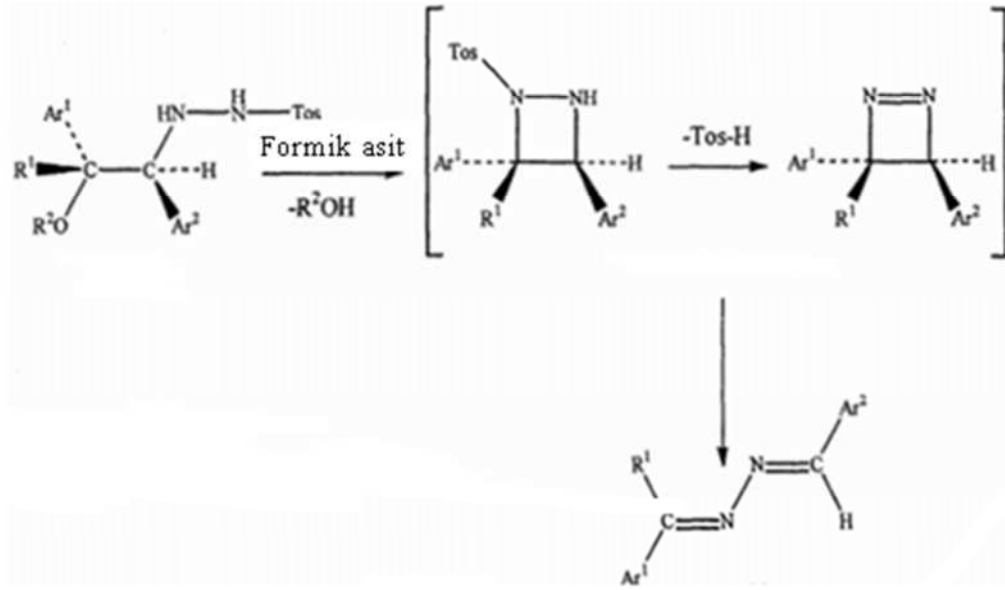
Glaser ve çalışma arkadaşları fosfor kimyasını kullanarak asetofenon azin gibi birçok asimetrik azin sentezledi. Zwierzak'ın metoduyla bir ketonun fosfohidraziti diğer keton ile birleştirilerek asetofenon azinleri oluşturur (Şekil 11), [35].



Şekil 11. Asimetrik asetofenonazin sentezi

### 1.2.4.2.3. Alkol Türevlerinden

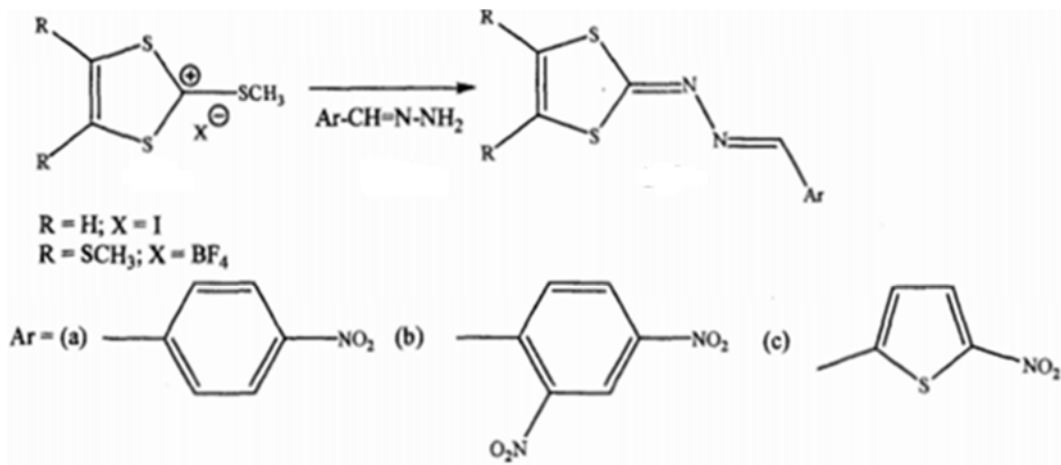
Asimetrik azinlerin sentezinde bir diğer yolda eritro -1,2-diaril-2-(2-tosilhidrazon)-etan-1-ol türevleriyle formik asitin reaksiyonudur (Şekil 12), [35].



Şekil 12. Eritro -1,2-diaril-2-(2-tosilhidrazon)-etan-1-ol türevleri kullanılarak asimetrik azin sentezi  $R_1, R_2$ : H, alkil.  $Ar^1, Ar^2$ :  $C_6H_5$ ,  $4CH_3-C_6H_4$ ,  $4-OMe-C_6H_4$

#### 1.2.4.2.4. İyodürlerden

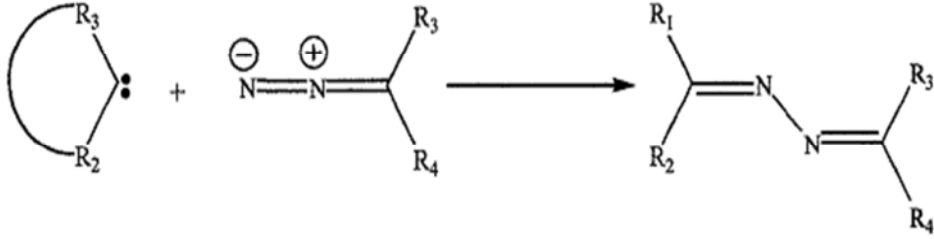
Asimetrik azinler 2-metiltiyo-1,3-ditiyolyum iyodür'ün hidrazonlarla reaksiyonundan sentezlenebilir. Çeşitli substituentlerle birlikte farklı azinler başarıyla sentezlendi (Şekil 13), [35].



Şekil 13. 2-metiltiyo-1,3-ditiyolyum iyodür kullanılarak asimetrik azin sentezi

### 1.2.4.2.5. N-heterosiklik Karbenlerden

N-heterosiklik karbenler diazoalkanlarla reaksiyonlarında yan ürün olarak azinleri oluştururlar. Bu reaksiyon kullanışlıdır. Çünkü azin sentezi birkaç basamakta gerçekleşir. Diazoalkan ve karbendeki bağlı grupların farklılaşmasıyla farklı substitüeli azinler sentezlenebilir. Bu reaksiyon oda sıcaklığında kolaylıkla gerçekleşir (Şekil 14), [35]

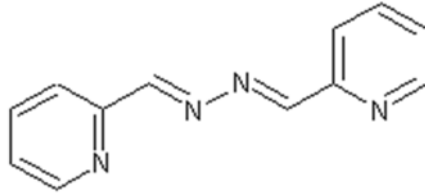


Şekil 14. Diazoalkana karben eklenmesiyle azin sentezi. R<sub>3</sub>, R<sub>4</sub>: Ph veya siklik substituent

### 1.2.5. Azinlerin Geçiş Metal Kompleksleri

Azinler uzun süreden beri ligant ve analitik reaktifler olarak kullanılmaktadır. Bunların en yaygını dörtlü fonksiyonel azin ligantlarıdır [35].

Bu ligantlardan biri 2-piridinkarbaldehit azin (2-paa) olup, kationik kompleksleri 1950'lerin sonu ve 1960'lı yıllarda çok geniş alandaki çalışmaların konusu olmuştur (Şekil 15), [37].

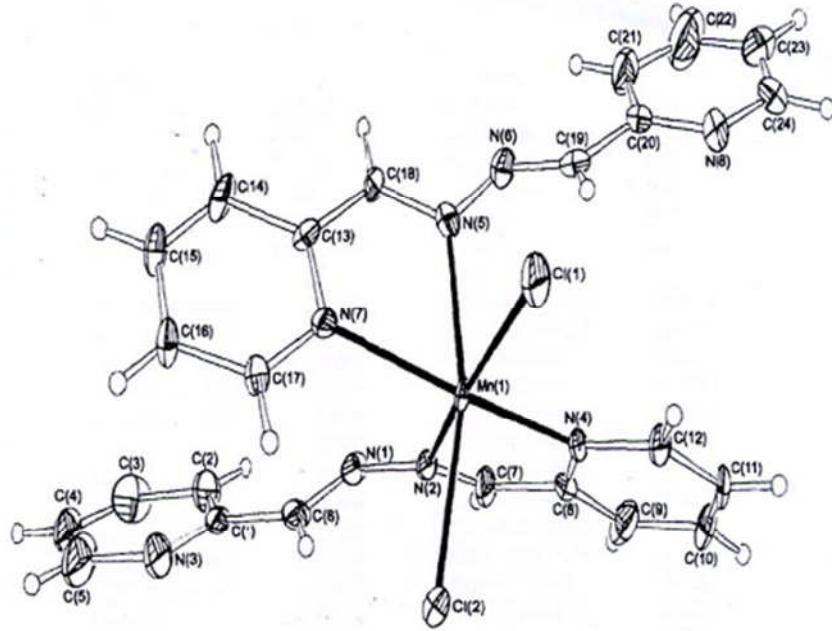


Şekil 15. 2-Piridinkarbaldehit azin

2-Piridinkarbaldehit azin ligandının Fe, Ni, Co, Cu geçiş metalleriyle olan  $[M(2-paa)_2]^{2+}$  (M=Fe veya Ni) ,  $[M_2(2-paa)_3]^{4+}$  (M= Fe, Ni, veya Co) ,  $[CuCl(2-paa)]Cl$  ,  $[Cu_2Cl_4(2-paa)]$  ,  $[Cu_2Cl_2(2-paa)]$  kompleksleri sentezlenip yapıları aydınlatılmıştır [37].

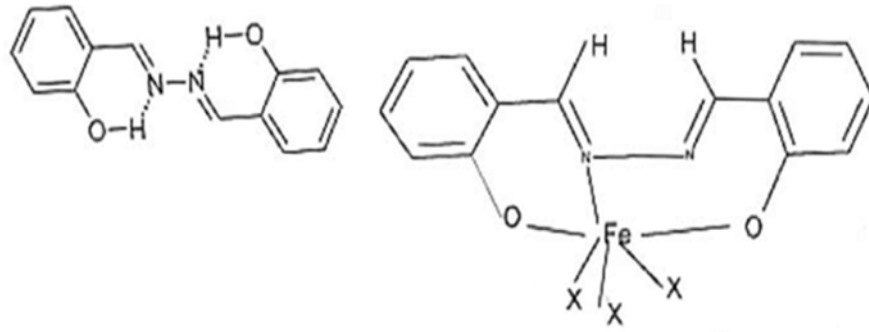
2-paa bileşiği sahip olduğu dört donör azot atomundan dolayı çoğunlukla tek metal merkezine bağlanmasına olanak sağlamamasına rağmen, 2-paa bileşiği herbir azin imin grubuna bağlı piridil gruplarının yönelmesiyle oluşan üç geometrik izomere sahiptir. Bundan dolayı azin bileşiği iki çift dişli ligant gibi davranarak iki metal merkezi arasında bir köprü oluşturur. 2-paa ligandı metal komplekslerinde çift dişli, ayrı iki çift dişli veya dört dişli şelat ligant olarak davranabilir. Bunlara örnek olarak  $[M_2(2-paa)_3]^{4+}$  (M= Fe ,Ni) kompleksinde 2-paa ligandı ayrı iki çift dişli ligant gibi davranır [37].

D.A.Edwars 2-paa ligandıyla yaptığı çalışmalar ışığında Cis- $[MnCl_2(2-paa)_2]$  kompleksini sentezlemiştir. Cis- $[MnCl_2(2-paa)_2]$  her bir 2-paa piridil ve azin donör azot atomlarını kullanarak çift dişli şelat ligant gibi davranır. Bu kompleks iki çift dişli 2-paa ligandının kullanıldığı ilk komplekstir (Şekil16) [37].



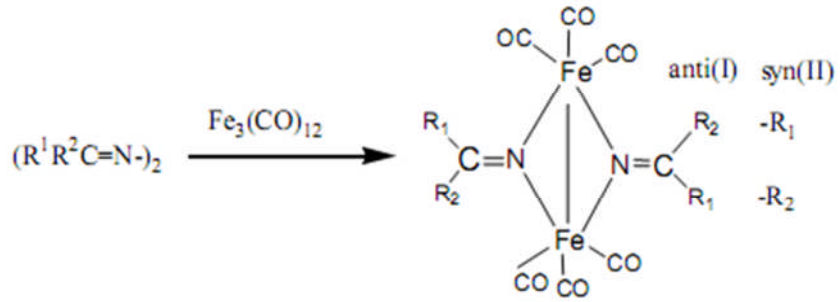
Şekil 16. Cis- $[MnCl_2(2-paa)_2]$  kompleksinin kristal yapısı

Zn(II) ve Fe(II) salisilaldazin(Saa) 'in üç dişli davrandığı komplekslerine örnek Şekil 17'de gösterilmiştir [38].



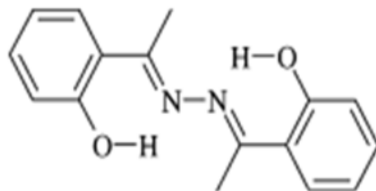
Şekil 17. Saa ve FeSaa kompleksleri

A.K.Hassan ve Zarif Annali demir dodekarbonil ve 1,4-dimetil-1,4-difenil-2,3-diazabuta-1,3-dienin reaksiyonundan bis( $\mu_2$ -asetofenoniminat)-bis(trikarbonildemir)'in anti, syn izomerlerini sentezlemiştir (Şekil18), [35].



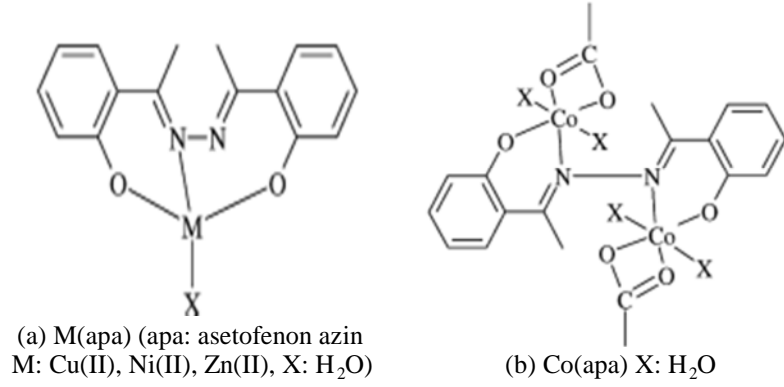
Şekil 18. bis( $\mu_2$ -asetofenoniminat)-bis(trikarbonildemir) sentezi

Asetofenonazin ligandı yaygın olarak kullanılan ligantlardan biridir (Şekil 19).



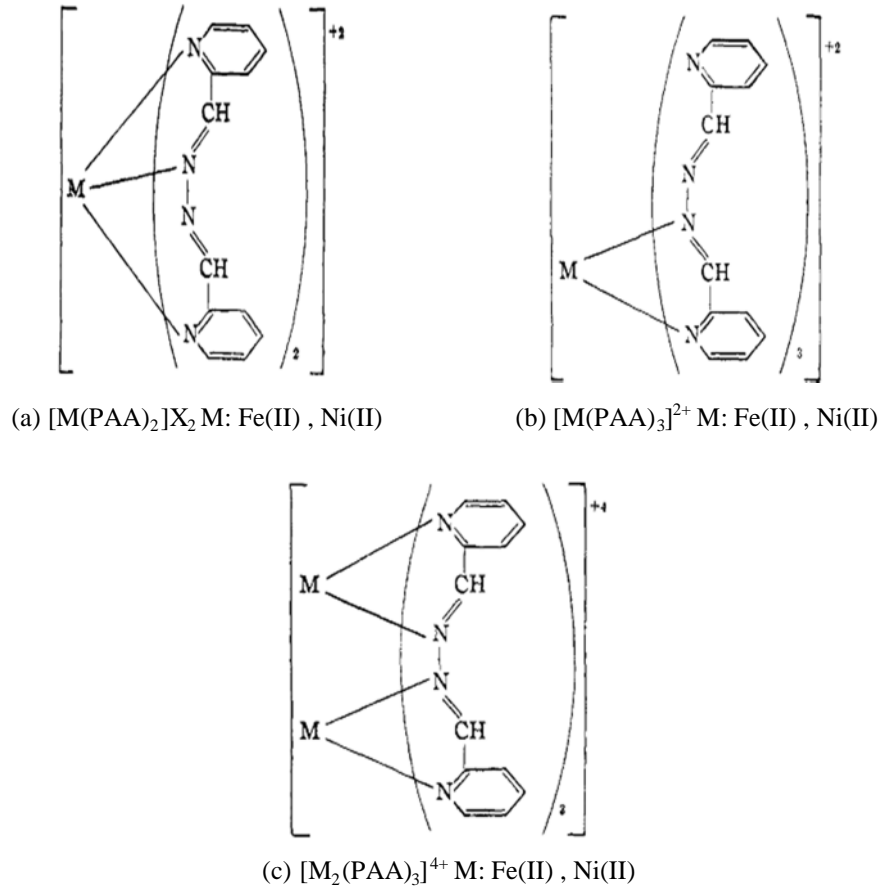
Şekil 19. o-hidroksi asetofenon azin yapısı

Asetofenonazin ligandı kullanılarak  $[\text{Cu(II)L(H}_2\text{O)}].3\text{H}_2\text{O}$ ,  $[\text{Ni(II)L(H}_2\text{O)}].2\text{H}_2\text{O}$ ,  $[\text{Zn(II)L(H}_2\text{O)}].2\text{H}_2\text{O}$ ,  $[\text{Co}_2\text{L(CH}_3\text{COO)}_2].4\text{H}_2\text{O}$  kompleksleri sentezlendi L=o-hidroksi asetofenon azin [39].



Şekil 20. Asetofenonazinin metal kompleksleri

Bir azin ligandı olan piridinaldazinin(paa) geçiş metalleriyle oluşturduğu iki dişli, üç dişli, dört dişli ligant olarak davrandığı komplekslerin bir veya birden fazla metal merkezine sahip olabileceği aşağıdaki komplekslerde gösterilmiştir (Şekil 21), [40].



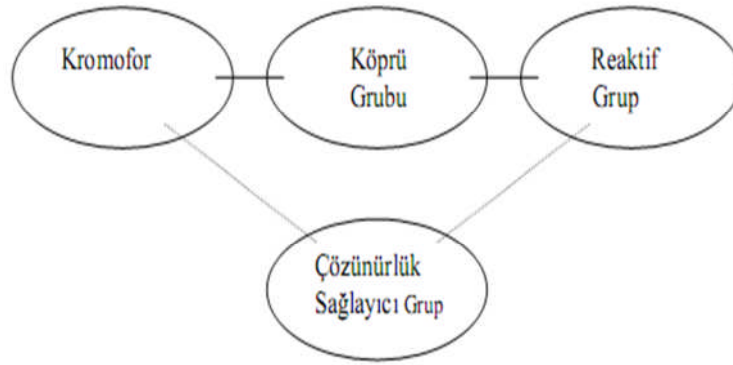
Şekil 21. Piridinaldazinin metal kompleksleri

### 1.2.6. Azinlerin Boyar Madde Üretiminde Kullanımı

Reaktif boyarmaddeler diğer boyarmadde sınıflarına benzer bir yapı göstermekle birlikte fazladan lif ile reaksiyona giren reaktif grubu içerir. Önem sırasına göre gruplar şöyle verilebilir:

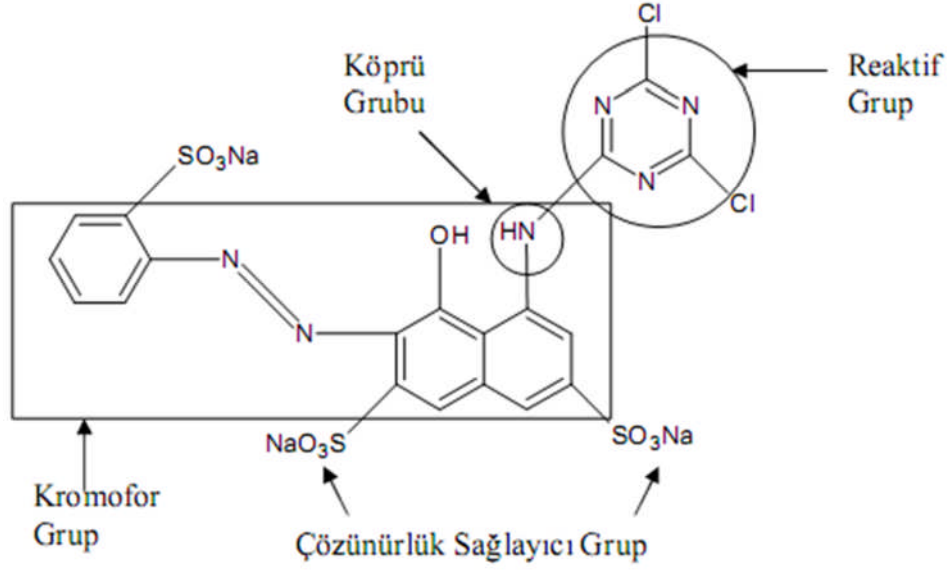
- Kromofor grup
- Reaktif grup
- Köprü grubu
- Çözünürlük sağlayıcı grup

Kromofor grup moleküle renk sağlayan gruptur. Başlıca azo, antrakinon ve diğer sınıflardan olabilir. Reaktif grup ise boyarmaddenin ikinci önemli yapısal parçasıdır. Lif ile reaksiyona girerek boyarmaddenin life bağlanmasını sağlar. Köprü grubu reaktif grupla kromofor grubu birbirine bağlar, çoğunlukla sentez açısından uygun olduğundan -NH- grubu tercih edilir. Reaktif boyarmaddelerin sulu ortamda çözünür olması istenir. Sülfonik asitlerin sodyum tuzu reaktif boyarmaddeler de en çok kullanılan çözünürlük sağlayıcı gruplardır. Bu gruplar bazı durumlarda kromofor gruplar üzerinde bulunurken (triazin reaktif grupta), bazı durumlarda reaktif grup üzerinde yer alırlar ( $\beta$ -sülfoetilsülfonil reaktif grup), [41]



Şekil 22. Reaktif boyarmaddenin genel şematik yapısı





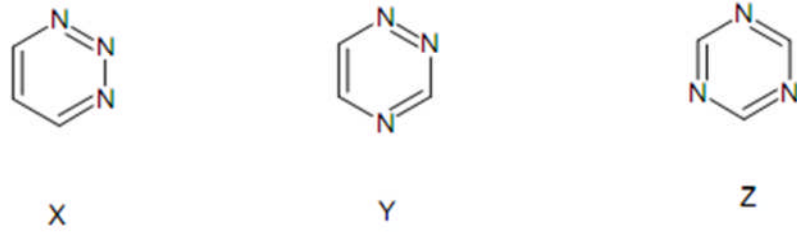
Şekil 23. Reaktif Kırmızı 1 boyarmadde

1956 yılında reaktif boyarmaddelerin keşfedilmesi sentetik boyarmaddeler endüstrisinde önemli bir aşama olarak kabul edilmektedir. Reaktif boyarmaddeler kullanılarak direk boyarmaddelere göre daha küçük boyarmadde molekülleri ile daha yüksek haslıklar elde edilmeye başlandı. Bu tarihten sonra boyarmadde üreticileri yeni reaktif gruplar üzerine ciddi araştırma yapmaya başlamış, sadece ICI firması 200 farklı reaktif grubu denemiştir. Ciba firması triazin halkadaki klor atomu yerine flor atomunu koyarak yeni reaktif grupları piyasaya sunmuş; flor atomunun klor atomuna göre selüloz lifine daha iyi bağlandığını ileri sürmüştür. Fakat flor atomunun triazin halkaya eklenmesi kloro göre daha zordur. Sonraki yıllarda Ciba firması bu zorlukları azaltacak gelişmeleri başardığını öne sürerek florlu reaktif grupları üretmeye devam etmiştir [42]. Günümüzde yaygın olarak kullanılan reaktif grupları reaktifliği fazla olandan az olana doğru sıralayacak olursak;

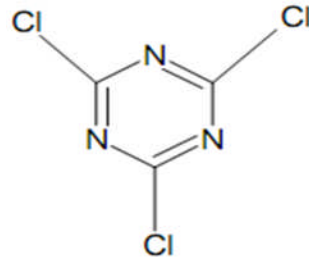
- Diklortriazin ( DCT)
- Monoflortriazin ( MFT)
- Diflorpirimidin (DFP)
- Diklorkinoksalin (DCC)
- Vinilsülfon(VS)
- Monoklortriazin (MCT)
- Triklorpirimidin (TCP)

şeklinde verilebilir.

Reaktif boyarmaddelerdeki reaktif grubun yaklaşık yarısını oluşturan triazin yapısı üç karbon ve üç azot atomu içerir. Halkanın üç tane izomeri 1,2,3-triazin(X), 1,2,4-triazin(Y), 1,3,5-triazin(Z) Şekil 24'da görülmektedir. Reaktif boyalarda ticari olarak en fazla 1,3,5 triazin kullanılmaktadır. Bu bileşik diğer izomerlere göre daha iyi yer değiştirme reaksiyonları verir ve düşük maliyeti yönüyle önem kazanmıştır. Pratik olarak 1,3,5 triazin; s-triazin olarak isimlendirilmiştir. Siyanür klorür 2,4,6trikloro-s-triazindir ve s-triazin türevleri içinde teknik olarak en önemli bileşiktir (Şekil 25). Diğer izomerlere de ait patentler olmasına rağmen ticari olarak önem kazanmamışlardır [43].

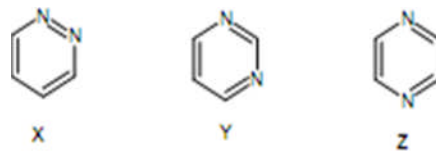


Şekil 24. Triazin halkası izomerleri



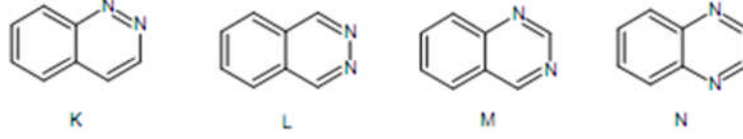
Şekil 25. 2,4,6-Trikloro-s-triazin

Diazin halka sistemi dört karbon ve iki azot atomu içerir. İzomerleri Şekil 26'de gösterilmiştir.



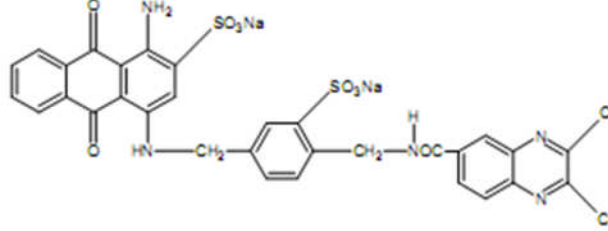
Şekil 26. Diazin izomerleri

1,2-diazin (X) Piridazin, 1,3-diazin (Y) Primidin, 1,4-diazin (Z) Pirazin olarak isimlendirilmektedir [43]. Diazin yapılarının benzen halkaları ile verdikleri türevler Sinnolin(K), Ftalazin(L), Kinazolin(M), Kinoksalin(N) Şekil 27’de görülmektedir.



Şekil 27. Benzen türevli diazinler

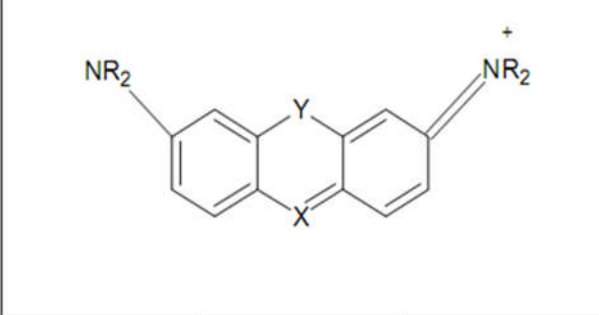
Bu tür yapılar içinde ticari olarak sadece kinoksalin ve ftalazin yapıları önem kazanmıştır. Bayer firması tarafından üretilen reaktif boyarmaddelerde kinoksalin reaktif grup olarak kullanılmıştır (Şekil 28). Kinoksalin yapıdaki klor atomları 50–80<sup>0</sup>C’da boyarmadde molekülündeki amin grupları ile yer değiştirme reaksiyonu vermektedir [44-45].



Şekil 28. Levafix parlak Mavi EB (diklorkinoksalin reaktif grup)

Tablo 2’de Heterosiklik aril karbonyom boyarmadde türevleri gösterilmiştir.

Tablo 2. Heterosiklik aril karbonyom boyarmadde türevleri

		
X	Y	Boyarmadde Türü
-C(Ar)=	-O-	Ksantren
-C(Ar)=	-S-	Tiyoksantren
-C(Ar)=	-NR-	Akridin
-N=	-O-	Oksazin
-N=	-S-	Tiyazin
-N=	-Nr-	Azin

Azin boyalarında kromojen grup olarak pinazin halkası bulunur. Bu boyalar piyazin halkasının türevleridir. Halkaya her türlü nüveler bağlanmış olabilir. Boyar madde karakterini, aromatik nüvelere giren OH, NH<sub>2</sub>, N(CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>, NH, C<sub>6</sub>H<sub>5</sub> gibi oksokrom grupların girmesi ve her iki azin azotuna bağlı alkil grupları ile kazanır. Mauein ,toluidin anilinin oksitlenmesinden elde edilen safranin, indulin ve anilin siyahıda azinlerdendir. Anilin siyahı pamuk boyacılığında çok büyük önemi olan bir pamuk boyasıdır [46].

### 1.2.7. Azinlerin Biyolojik Sistemlerde Kullanımı

Yapılan bir çalışmada organofosforlu insektisit Azinfosmetil'in 0.20 ve 0,35 ppm derişimlerinin kültür balığı *Cyprinus carpio*' de solungaç, böbrek, beyin ve dalak dokularında total protein düzeylerine etkileri 1,2,3,4,5,15 ve 30 gün sürelerle incelenmiştir.

Azinfosmetil'in başlangıçta düşük derişimlerde tüm dokularda, yüksek derişimlerde ise dalak dışındaki dokularda protein miktarını azalttığı belirlenmiştir. İlerleyen süre

içerisinde bu miktarın her iki derişimde dalgalanmalar göstererek, yüksek derişimde beyin dokusu dışındaki tüm dokularda kontrol düzeyine ulaştığı gözlenmiştir.

Pestisit stresinde besin alınamaması nedeniyle proteinlerin enerji ihtiyacını karşılamak üzere kullanılması, pestisitlerin enzim aktivitelerini inhibe ederek işlevsel aksaklıklar oluşturması veya incelenen dokularda histolojik deformasyonlar oluşturarak protein sentezinin engellendiği ve bu nedenlerle protein miktarında azalmalar görüldüğü düşünülmektedir. İlerleyen sürelerde balığın ortam şartlarına adaptasyon göstererek protein miktarını düzenlemeye çalıştığı tahmin edilmektedir.

Organofosforlu insektisitlerle in vitro çalışmalarda, *Lepomis microchinus*'un karaciğer mitokondrilerinde maksimum oksijen alımının inhibe edildiğini göstermiştir. Aynı insektisit grubundan Azinfosmetil'in fare karaciğerinde granüllü endoplazmik retikulumun işlevini bozduğu ve protein sentesinde azalmaya neden olduğu bildirilmiştir [47].

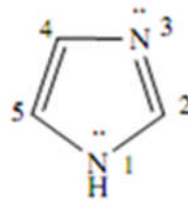
Balıklarda pestisit etkilerinin incelenmesi, balık metabolizmasının araştırılması yanında pestisitlerin besin zinciri aracılığıyla artan oranlarda insana kadar ulaşması nedeniyle, insan sağlığı açısından da önem taşımaktadır.

### 1.3. İmidazoller

#### 1.3.1. İmidazollerin Genel Özellikler

##### 1.3.1.1. Adlandırma ve Tautomerlik

İmidazol'de halka üyelerinin numaralandırılması Şekil 29'da gösterildiği şekilde yapılır.



Şekil 29. İmidazol halkasının numaralandırılması.

Asimetrik süstitüe türevlerinin adlandırılmasında halkadaki tautomeri dikkate alınmalıdır. Örneğin 4-metilimidazol ile 5-metil imidazol birbiri ile tautomerik bir denge oluşturur ve bunların birbirinden ayrılması olanaksızdır. Bu bileşiğin adlandırılması 4(5)-metilimidazol şeklinde yapılır (Şekil 30).



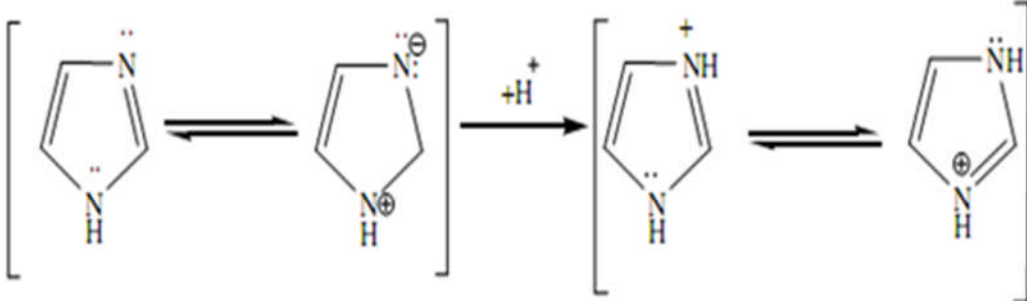
Şekil 30. İmidazol halkasında tautomerlik.

Tablo 3. İmidazole ait bazı önemli bilgiler

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

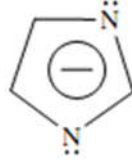
### 1.3.1.2. İmidazol Halkasının Bazlık Özelliği

İmidazol monobazik bir bileşik olup kuvvetli asitler ile azometin azotunda (N-3) protonlanır (Şekil 31).



Şekil 31. İmidazol halkasının protonlanması

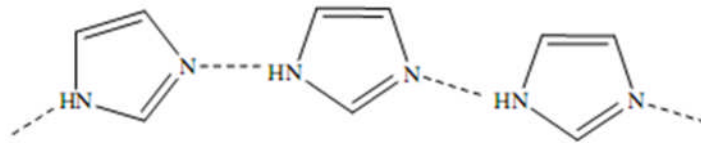
İmidazol zayıf bir baz olup, kuvvetli bazlarla tepkimeye girerek anyonlarını verir (Şekil 32), [ 48].



Şekil 32. İmidazol anyon'unun gösterimi.

### 1.3.1.3. İmidazolün Fiziksel Özellikleri

İmidazol halkasındaki N-H protonu gevşek olup moleküller arasında güçlü hidrojen bağları oluşturur (Şekil 33).



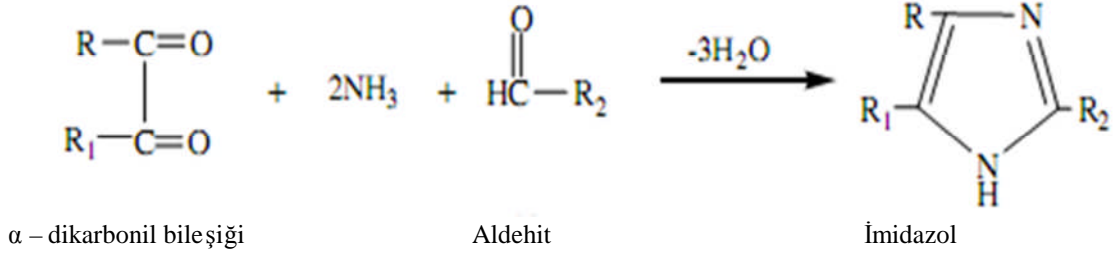
Şekil 33. İmidazol halkasında hidrojen bağlarının oluşumu.

İmidazolün bu özelliğinden dolayı kaynama noktası beklenenden yüksektir (Kaynama noktası: 256<sup>0</sup> C), (Erime noktası: 90<sup>0</sup> C), [49].

### 1.3.2. İmidazol ve Türevlerinin Sentez Yöntemleri

#### 1.3.2.1. Dikarbonil Bileşiklerinden

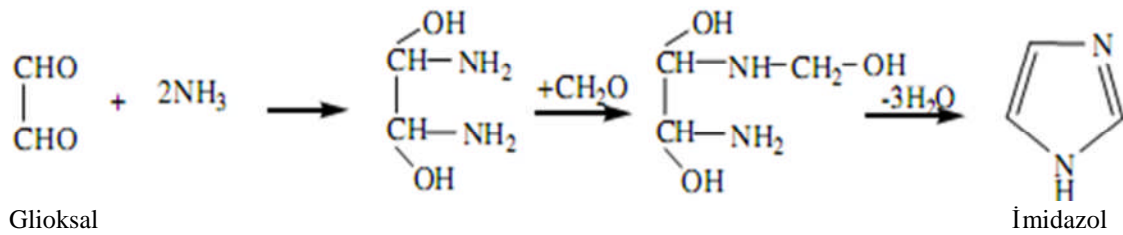
Dikarbonil bileşiklerinin bir aldehit ve NH<sub>3</sub> ile bir arada reaksiyonundan imidazoller oluşur (Şekil 34).



Şekil 34. Dikarbonil bileşiklerinden imidazol eldesi.

#### 1.3.2.2. Glioksal, Amonyak, Formaldehit Karışımının Isıtılmasından

İmidazol, glioksal, amonyak, formaldehit karışımının ısıtılmasıyla da elde edilebilir. Reaksiyonun mekanizmasında iki amonyak molekülü aldehit gruplarına katılır, sonra –NH<sub>2</sub>'lerden birine formaldehit eklenir ve oluşan bileşikten üç mol H<sub>2</sub>O molekülü ayrılarak imidazol meydana gelir (Şekil 35).

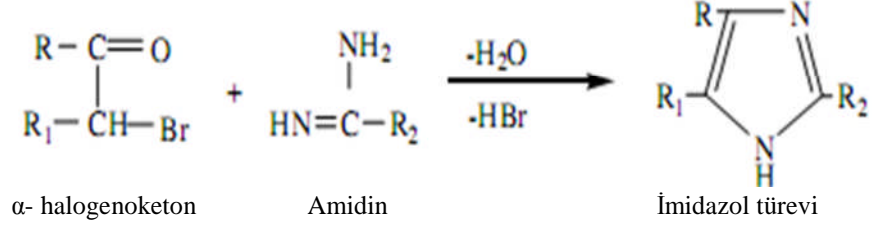


Şekil 35. Glioksaldan imidazol eldesi.



### 1.3.2.3. Halogenoketonlardan

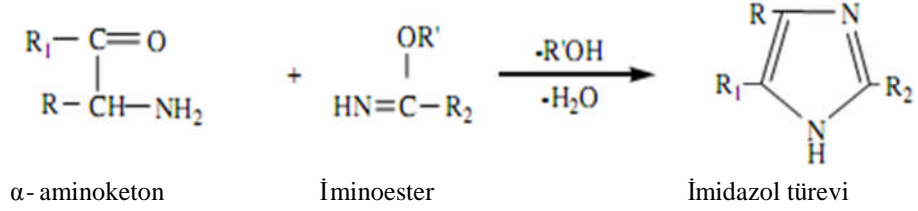
Halogenoketonların amidinler ile ısıtılması sonucu imidazoller elde edilebilir (Şekil 36).



Şekil 36. Halogenoketonlardan imdazol eldesi

### 1.3.2.4. Aminoketonlardan

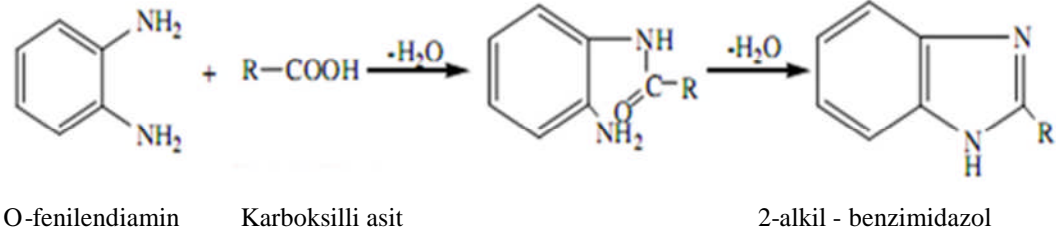
Aminoketonların iminoesterler ile reaksiyonu da bir imidazol oluşumu ile sonuçlanır (Şekil 37).



Şekil 37. Aminoketonlardan imidazol eldesi.

### 1.3.2.5. 1,2-Diaminlerin Karboksilli Asitlerle Reaksiyonundan

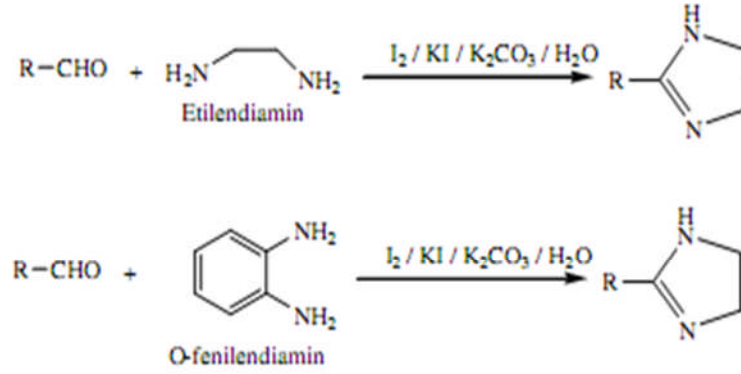
Aşağıda verilen (Şekil 38) reaksiyonda karboksilli asit olarak formik asit (R=H) kullanılması halinde benzimidazol oluşur [50].



Şekil 38. 1,2-diaminlerin karboksilli asitlerle reaksiyonundan imidazol eldesi.

### 1.3.2.6. 1,2-Diaminlerin Aldehitlerle Reaksiyonundan

1,2-diaminlerin aldehitlerle etkileşmesinden çok iyi verimle imidazol türevleri elde edilmiştir (Şekil 39), [51].



Şekil 39. 1,2-diaminlerin aldehitlerle reaksiyonundan imidazol eldesi. R: alkil ve aril grupları

### 1.3.3. İmidazol ve Türevlerinin Literatürdeki Önemi

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. Bu nedenle bu alerjiye karşı antihistaminik ilaçların sentezi önem kazanmıştır.

Pilokarpin, imidazol halkası içeren bir alkaloiddir. Metramidazol ise tıpta ilaç olarak kullanılan ve mikroorganizmalara karşı etkili olan bir bileşiktir. Bazı hayvanlarda metabolizmada oluşan bir ürün allantoin de bir imidazol türevidir [50].

İmidazol türevlerinin birçoğunun antibiyotik, antimikrobiyal, spasmolitik, antiviral, aktivitelere sahip oldukları belirlenmiştir. 1-( $\beta$ -dimetilaminoetil) benzimidazol türevlerinin morfin benzeri analjezik aktiviteye sahip olduğu kanıtlanmıştır [52].

Benzimidazolün antibakteriyel, antifungal, antitüberküler, antikanser aktivitesi gibi farklı biyolojik aktiviteleri olan çok önemli heterosiklik halkaya sahip olduğu belirtilmiştir [53].

N9-imidazo-(1,2)-benzimidazol bileşiğinin, ratlarda kan trombositlerinin fonksiyonel aktiviteleri üzerinde çalışmalar yapılmış ve kan trombojenik potansiyelinde düşme görülmüştür. Kan trombosit toplanmasını inhibe ettiği gözlenmiştir [54].

Sentezlenen imidazol türevi metal komplekslerinin potansiyel hücre toksite aktivitesinin metal yapısına bağlı olduğu, tümör hücre şeritlerinde test edilerek belirlenmiştir [55].

Sitotoksik özellik gösteren birçok 1-aril-1H, 3H tiazolo [3,4-a] benzimidazol bileşiği bulunmuştur ve fenil halkasında C-1 üzerindeki halojenlerinin, antitümör aktivitesi ve seçiciliği üzerinde önemli etkilerinin olduğu bulunmuştur. İmidazol türevlerinin önemli ve seçici sitotoksiteye sahip olduğu ileri sürülmüştür [56].

N'-(N,N-dialkilaminoetil) benzimidazol-5(6)-karboksiamid, önemli antimikrobiyal aktivite göstermiştir. Benzimidazol halkasının C-5 pozisyonunda amid yapısı bulunduran bileşikler, iyi aktivite göstermemiştir [57].

Benzimidazolün 1. pozisyonundaki nitrojen grubunun antiviral aktivite için etkili olmadığı görülmüş ve 2. pozisyonundaki süstitüelerin varlığındaki öneme dikkat çekilmiştir [58].

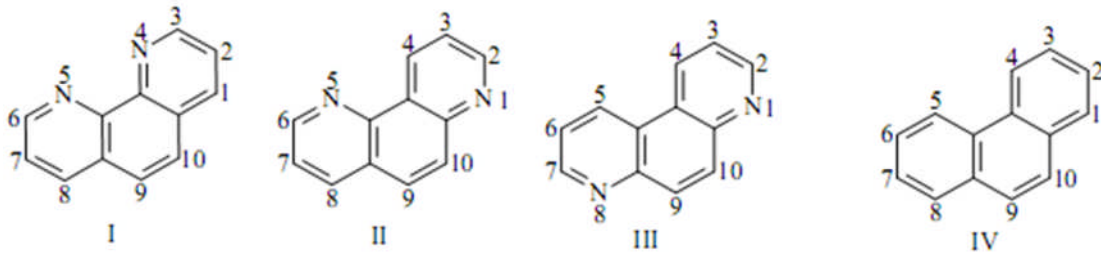
5-floro-2-(5'-nitro-2'-fural) benzimidazol (F-O-NO<sub>2</sub>) ve 13 adet 5'-nitro süstitüeli benzimidazol türevlerinin, laboratuvar ve hücre içi koşullarında antibakteriyel aktivitelerinin tesbiti yapılmıştır. 5' pozisyonundaki NO<sub>2</sub> grubunun mikrobiyolojik aktiviteyi yükselttiği ve furanik türevlerinin tiyofenillere oranla daha aktif olduğu belirlenmiştir [59].

#### 1.4. 1,10-Fenantrolin ve Türevleri

Fenantrolin; Şekil 40'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 40'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.



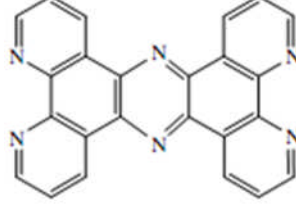
Şekil 40. Fenantrolin heterosiklik halka sistemleri

Tablo 4. Fenantroline ait bazı önemli bilgiler

<b>FENANTROLİN</b>	
<b>Genel</b>	
Sistemik isim	1,10-fenantrolin
Diğer isimler	4,5-diazafenantren ; o-fenantrolin
Kimyasal formül	C <sub>12</sub> H <sub>8</sub> N <sub>2</sub>
Molar kütle	180,3 g/mol
Görünüş	Renksiz kristal
<b>Özellikler</b>	
Suda çözünürlük	Düşük
Diğer çözücülerdeki çözünürlük	Alkol, aseton, eter ve benzende çözünür
Erime noktası	117 °C

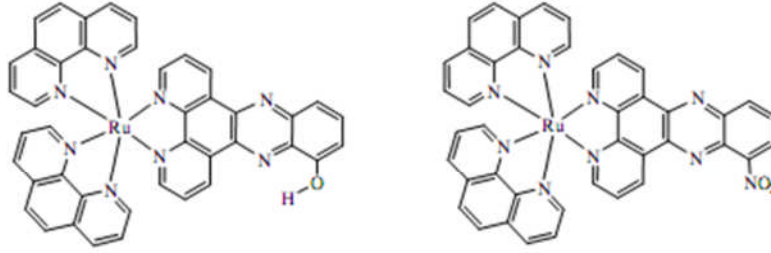
Joseph Bolger ve arkadaşları [60] Tetrapirido [3, 2 – a: 2',3'- c: 3'', 2''- h: 2''', 3'''- j]fenazin (tpphz), (Şekil 41) ligandını sentezlemiş, bu ligandın Ru(II) ve Os(II) komplekslerinin indirgen özellik taşıdıklarını tesbit etmişlerdir. Aynı komplekslerin

DNA’da elektron ve proton transferi yaptığı, ligandlardaki azotların proton transferinde etkili olduğu belirtilmiştir.



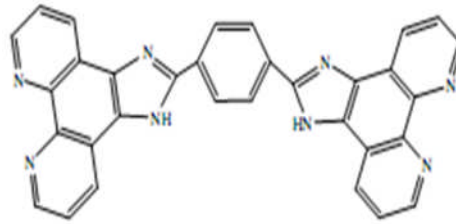
Şekil 41. tpphz ligandının yapısı

Xue-Wen Liu ve arkadaşları [61]  $[\text{Ru}(\text{phen})_2(6\text{-OH-dppz})]^{+2}$  ve  $[\text{Ru}(\text{phen})_2(6\text{-NO}_2\text{-dppz})]^{+2}$  komplekslerini (Şekil 42) elde etmişlerdir. Aynı bileşiklerin elektrokimyasal analizleri yapılarak indirgen ve yükseltgen davranışları incelenmiştir.



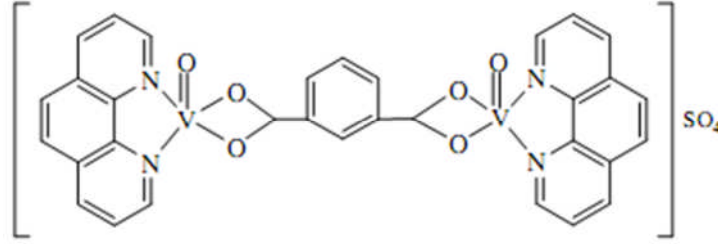
Şekil 42.  $[\text{Ru}(\text{phen})_2(6\text{-R-dppz})]^{+2}$  (R: -OH, -NO<sub>2</sub>) kompleksinin yapısı

Hui Chao ve arkadaşları [62] tarafından 1,3-bis(1,10)fenantrolin-(5,6-d)imidazol-2-il benzen bileşiğinin (Şekil 43) rutenyum kompleksini sentezlenmiş, bu kompleksin asidik ve bazik karakterleri incelenmiştir.



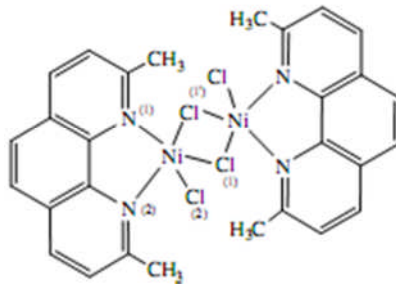
Şekil 43. 1,3-bis(1,10) fenantrolin-(5,6-d) imidazol-2-il benzen bileşiğinin yapısı

Yan-Tuan Li ve arkadaşları [63] tarafından 1,10-fenantrolin ve izoftalatın  $[(VO_2)(IPHTA)(phen)_2]SO_4$  kompleksi (Şekil 44) sentezlenmiştir. Bu kompleksin (4–300 K) sıcaklık aralığındaki manyetik moment değerleri bulunarak kompleksin antiferromanyetik özellik gösterdiği tespit edilmiştir. Ayrıca bu kompleksin UV-görünür bölge spektrumu incelenerek kare piramit yapıda olduğu belirlenmiştir.

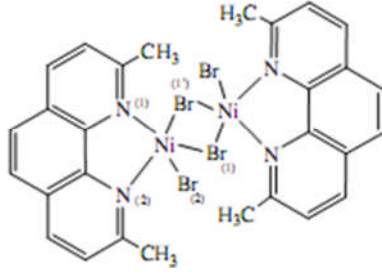


Şekil 44.  $[(VO_2)(IPHTA)(phen)_2]SO_4$  kompleksinin yapısı

Ray-J. Butcher ve arkadaşı [64] 2,9-dimetil-1,10-fenantrolin (dmp)nin Ni(II) komplekslerini sentezleyerek yapılarını X-ışını difraksiyonu ile aydınlatmışlardır.  $[Ni(dmp)Cl_2]_2$  kompleksinde (Şekil 45) Ni-N(1) bağı piramidin tepesi,  $[Cl(1)-Cl(1')-Cl(2)-N(2)]$  ise piramidin tabanı olarak düşünüldüğünde yapının kare piramit olduğu belirtilmiştir. Aynı şekilde  $[Ni(dmp)Br_2]_2$  kompleksinde de (Şekil 46) Ni-N(1) bağı piramidin tepesi,  $[Br(1)-Br(1')-Br(2)-N(2)]$  ise piramidin tabanı olarak düşünüldüğünde yapının kare piramit olduğu, bununla birlikte her iki kompleks için üçgen bipiramit yapıların da oluştuğu belirtilmiştir.

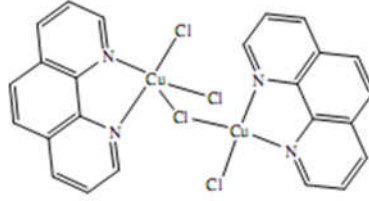


Şekil 45.  $[Ni(dmp)Cl_2]_2$  kompleksinin yapısı



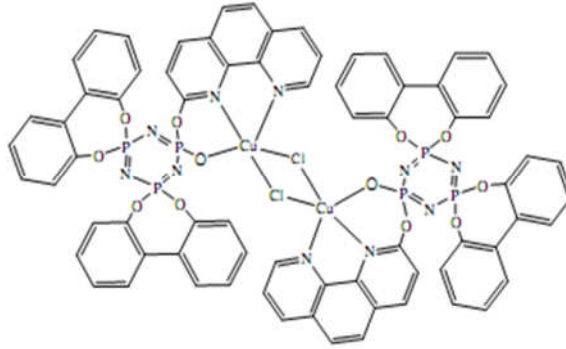
Şekil 46.  $[\text{Ni}(\text{dmp})\text{Br}_2]_2$  kompleksinin yapısı

Qian-qian Zhang ve arkadaşları [65] tarafından 1,10-fenantrolin (phen)'in dimerik yapıda  $[\text{Cu}_2(\text{phen})_2\text{Cl}_4]$  kompleksi (Şekil 47) sentezlenmiştir. Kompleksdeki dört koordinasyonlu Cu(II) atomunun bozulmuş kare düzlem yapıda, beş koordinasyonlu Cu(II) atomunun ise bozulmuş kare piramit yapıda olduğu X-ışını difraksiyonu yapı tayini ile açıklanmıştır.



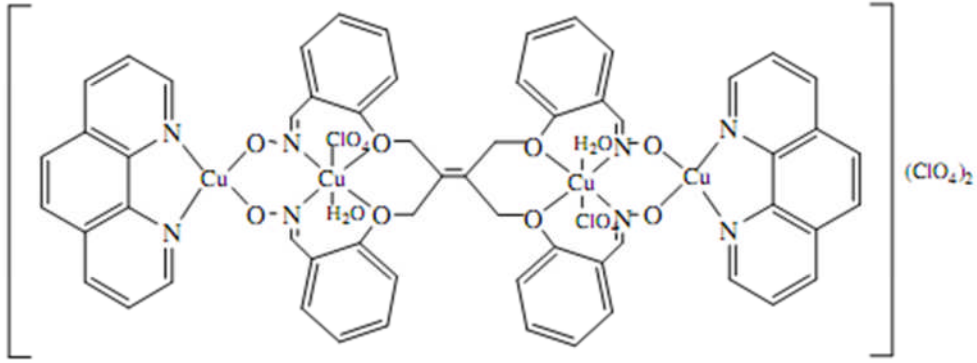
Şekil 47.  $[\text{Cu}(\text{phen})_2\text{Cl}_4]$  kompleksinin yapısı

Erich W. Ainscough ve arkadaşları [66]  $(\text{CuL}^3\text{Cl})_2$  ( $\text{L}^3 = [\text{N}_3\text{P}_3(2,2'\text{-dioksibifenil})_2(\text{oksifenantrolin})\text{O}]^-$ ) kompleksini (Şekil 48) sentezleyerek X-ışını difraksiyonu yöntemi ile kompleksin bozulmuş kare piramit yapıda olduğunu belirlemişlerdir.



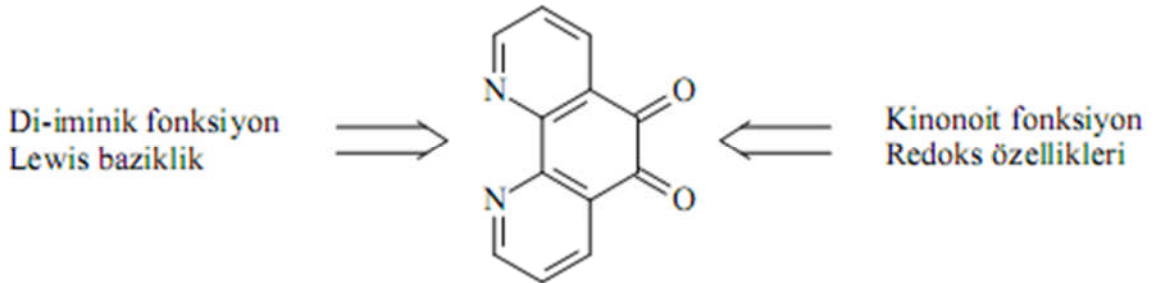
Şekil 48.  $(\text{CuL}^3\text{Cl})_2$  kompleksinin yapısı

Serdar Karaböcek ve arkadaşları [67] oksim türevi ve fenantrolin ligandlarını kullanarak Şekil 49'daki Cu(II) kompleksini sentezlemişlerdir. Bu kompleksin yapısını elementel analiz, IR, UV, ESR, manyetik süseptibilite yöntemleriyle belirlemişlerdir. Kompleksin her bir Cu(II) atomu için manyetik moment değeri 1.46 B.M. olarak ölçülmüştür. Bu değerin Cu(II) komplekslerinde ölçülen değerlerden düşük çıkması, molekülde Cu(II) atomları arasındaki bağ oluşumuyla açıklanmıştır.



Şekil 49. Oksim türevi ve fenantrolin ligandlarının Cu(II) kompleksinin yapısı

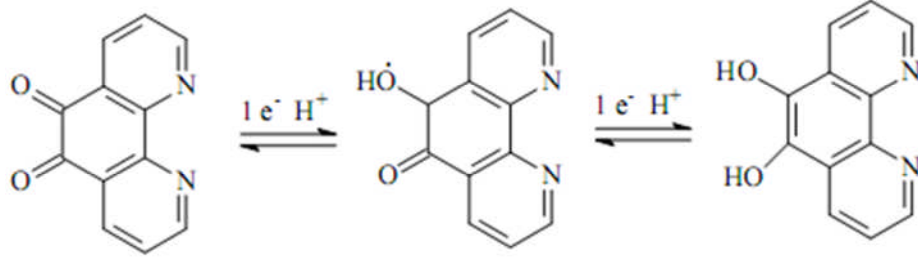
1,10-fenantrolin-5,6-dion, organik ve biyokimyada ilginç görsel ve elektriksel özellikler gösteren maddelerin sentezinde kullanılan çok yönlü bir maddedir [40]. 1,10-fenantrolin-5,6-dion iki işlevselliği sayesinde çok özel bir reaktivite gösterir. Kinonit fonksiyonu sayesinde redoks aktiftir ve di-iminik azot atomlarının sayesinde bir Lewis bazı olarak davranır [68].



Şekil 50. 1,10-fenantrolin-5,6-dion bileşiğinin yapısı

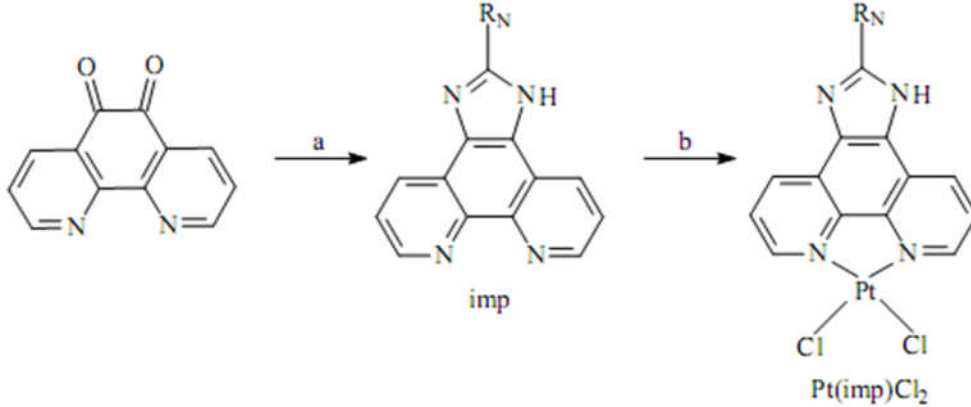
1,10-fenantrolin-5,6-dion'da kinon parçası semikinona (bir radikal tür) ve iki monoelektronik adımda katekolat türüne indirgenen redoks aktif bir türdür [69].





Şekil 51. 1,10-fenantrolin-5,6-dion bileşiğinin redoks aktif özelliği

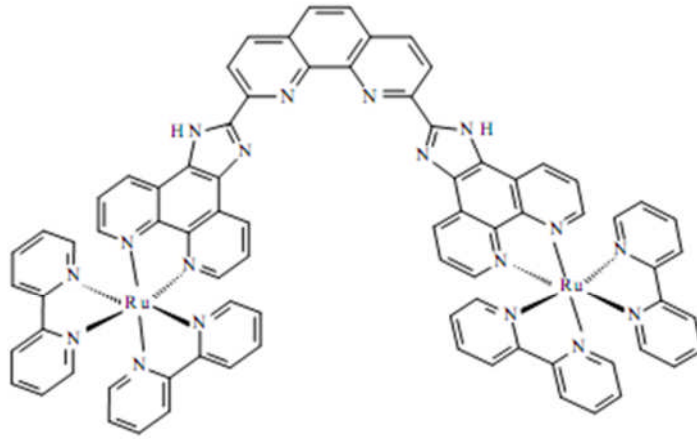
İmidazo[4,5-f]-1,10-fenantrolin ligantların hazırlanması ve modifiye edilmesi kolaydır. Bu yüzden de yeni metal komplekslerinin sentezi büyük ilgi toplamıştır. Bu tür ligantlar düzlemseldir ve bunların büyük aromatik düzlemsel sistemlerinden DNA interkalasyon maddesi olarak oldukça çok yararlanılmıştır. Özellikle di-imin ligantlı platin kompleksleri görsel maddeler, DNA'ya interkalasyon maddesi ve güneş pili renkli maddeleri olarak geniş çapta kullanılmaktadır [70].



Şekil 52. İmp ligantının ve  $Pt^{+2}$  kompleksinin sentezi (a) Aldehit  $RNCHO$  (az aşırı), amonyum asetat (aşırı), asetik asit,  $N_2$ , geri soğutucu altında kaynatma, 3 saat (b)  $PtCl_2 (DMSO_2)_2$ , etanol,  $N_2$ , geri soğutucu altında kaynatma, 24 saat

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 [71].

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  $[(bpy)_2Ru(\mu-bipp)Ru(bpy)_2]^{+4}$  kompleksinin bu tür etkileşimleri bipp tarafından gerçekleştirilir. Muhtemelen bipp ligantının orta fenantrolin parçası interkalasyon için sorumludur (Şekil53), [72].



Şekil 53.  $[(bpy)_2Ru(\mu-bipp)Ru(bpy)_2]^{+4}$  kompleksinin yapısı

## 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)
Manyetik Duyarlılık Cihazı	: Sherwood MK1 (Rize Üniversitesi, Kimya Bölümü)

### 2.2. Kullanılan Kimyasal Maddeler ve Malzemeler

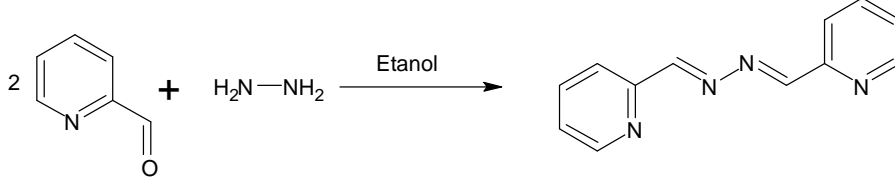
1,10-fenantrolin monohidrat, potasyum bromür, sodyum hidroksit, sodyum bromür, benzaldehit, amonyum asetat, %100'lük hidrazin hidrat, bakır(II)klorür dihidrat, nikel(II) klorürheksahidrat, kobalt(II)nitrat heksahidrat, etanol, metanol, petrol eteri, %37'lik HCl, %96'lık sülfirik asit, %65'lik nitrik asit, glasiyal asetik asit, derişik sulu amonyak, pridin-2-karbaldehit, DMF(dimetil formamit).

### 2.3. Başlangıç Maddelerinin Sentezi

#### 2.3.1. 2-Piridinaldazin (1) Sentezi

100 ml'lik balonda 1.9 mL pridin-2- karbaldehit (1.9 mL, 20 mmol) 20 mL etanol ile karıştırıldı. Reaksiyon çözeltisine 0,5 mL hidrazin hidrat (0.5 ml 10 mmol) 10 mL etanolde çözülerek oda sıcaklığında karıştırarak ilave edildi. Çözelti rengi sarıya dönüşerek sarı çökelekler oluşmaya başladı. Karışım sarı renkli çökeltiye tamamlanmaya kadar oda sıcaklığında 1,5 saat karıştırmaya devam edildi. Sarı renkli çökelek cam krozedden süzülüp karışımdan ayrılıp yaklaşık 20 mL etanol ile yıkandıktan sonra etanol kullanılarak tekrar

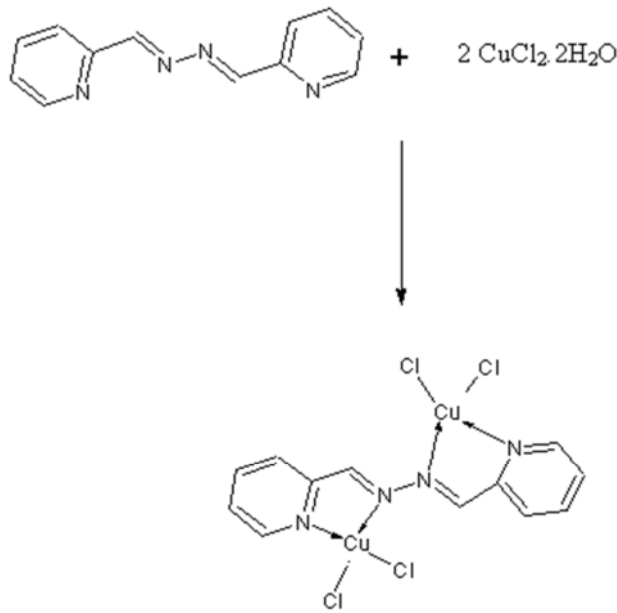
kristallendirildi. Süzülerek ayrılan kristaller etel ile yıkandıktan sonra vakum altında 1 saat kurutuldu. Verim: 1.56 g (%74) e.n = 148-149<sup>0</sup> C [73].



Şekil 54. (1) bileşiğinin elde ediliş reaksiyonu

### 2.3.2. 2-Pridinaldazin-bakır(II) Klorür (2) Sentezi

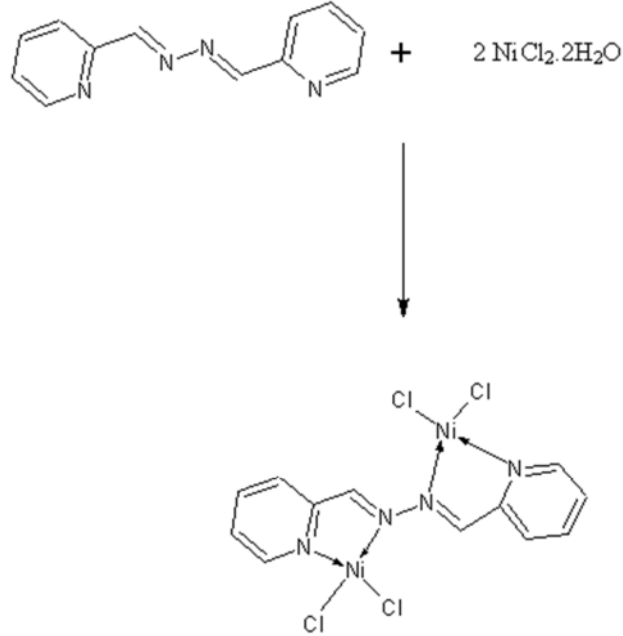
100 mL'lik bir reaksiyon balonunda 2-piridinaldazin (0.4 g, 2 mmol) 20 mL etanolda çözülüp üzerine CuCl<sub>2</sub>.2H<sub>2</sub>O (0.70 g, 4.1 mmol) 'in, 30 mL etanoldaki çözeltisi yavaşça ilave edildi. Reaksiyon balonu bir magnetik karıştırıcı üzerindeki su banyosu içine yerleştirilip sıcaklık 50 °C 'ye ayarlandı. Reaksiyon karışımı bu sıcaklıkta iki saat karıştırıldıktan sonra oluşan koyu yeşil renkli çökelek bir cam krozeden süzülerek karışımdan ayrılıp yaklaşık 20 şer mL etanol ve eterle yıkandıktan sonra etanol kullanılarak tekrar kristallendirildi. Süzülerek ayrılan kristaller eterle yıkandıktan sonra vakum altında kurutuldu. Verim: 0.756 g (%85) e.n=243 °C [73].



Şekil 55. (2) bileşiğinin elde ediliş reaksiyonu

### 2.3.3. 2-Pridinaldazin-nikel(II) Klorür (3) Sentezi

100 mL'lik bir reaksiyon balonunda 2-piridinaldazin (0.42 g, 2 mmol) 20 mL etanolde çözülüp üzerine  $\text{NiCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$  (0.95 g, 4 mmol)'in 30 mL etanoldeki çözeltisi yavaşça ilave edildi. Reaksiyon balonu bir magnetik karıştırıcı üzerindeki su banyosu içine yerleştirilip sıcaklık  $50\text{ }^\circ\text{C}$  'ye ayarlandı. Reaksiyon karışımı bu sıcaklıkta iki saat karıştırıldıktan sonra oluşan açık yeşil renkli çökelek bir cam krozeden süzülerek karışımdan ayrılıp yaklaşık 20 şer mL etanol ve eterle yıkandıktan sonra etanol kullanılarak tekrar kristallendirildi. Süzülerek ayrılan kristaller eterle yıkandıktan sonra vakum altında kurutuldu. Verim 0.6 g (% 66) e.n  $> 300\text{ }^\circ\text{C}$  [74].

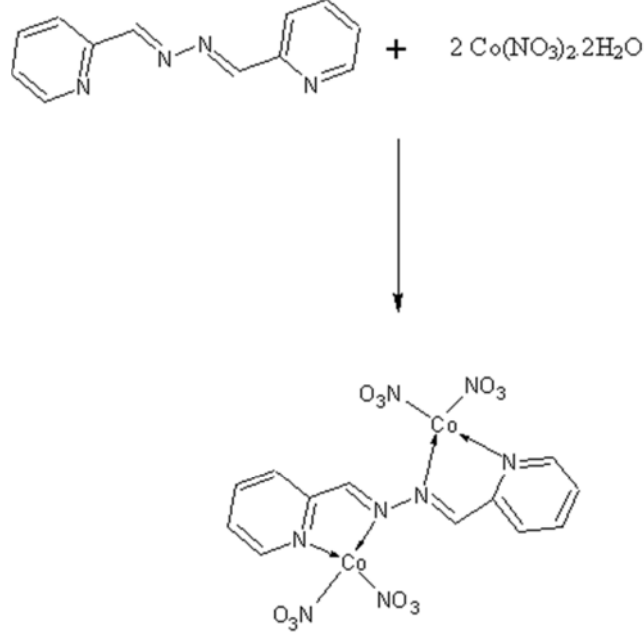


Şekil 56. (3) bileşiğinin elde edilmiş reaksiyonu

### 2.3.4. 2-Pridinaldazin-kobalt(II) Nitrat (4) Sentezi

100 mL'lik bir reaksiyon balonunda 2-piridinaldazin (0.4 g, 2 mmol) 20 mL etanolda çözülüp üzerine  $\text{Co}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$  (1.164 g, 4 mmol)'in, 30 mL etanoldaki çözeltisi yavaşça ilave edildi. Reaksiyon balonu bir magnetik karıştırıcı üzerindeki su banyosu içine yerleştirilip sıcaklık  $50\text{ }^\circ\text{C}$  'ye ayarlandı. Reaksiyon karışımı bu sıcaklıkta iki saat karıştırıldıktan sonra oluşan açık bordo renkli çökelek bir cam krozeden süzülerek

karişımdan ayrılıp yaklaşık 20 şer ml etanol ve eterle yıkandıktan sonra etanol kullanılarak tekrar kristallendirildi. Süzülerek ayrılan kristaller eterle yıkandıktan sonra vakum altında kurutuldu. Verim 0.49g (% 42) e.n=279<sup>0</sup>C [75]

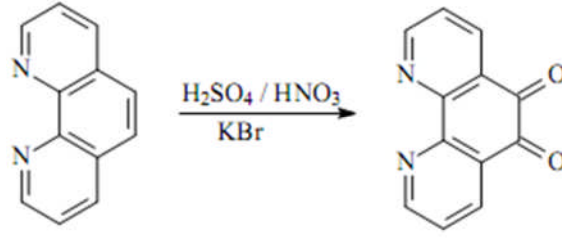


şekil 57. (4) bileşiğinin elde ediliş reaksiyonu

### 2.3.5. 1,10-fenantrolin-5,6-dion (5) Sentezi

Bir soğutma banyosunda damlatma hunisi takılmış tek boyunlu 250 mL'lik bir balonda fenantrolin monohidrat (10 g, 50 mmol) ve KBr (9.05 g, 76 mmol)'ün oluşturduğu katı karişım -10<sup>0</sup> C'ye soğutuldu. Daha sonra karişıma -78<sup>0</sup> C'ye soğutulan %96'lık 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.

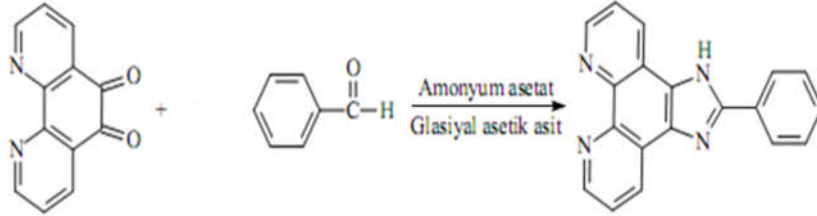
Geri soğutucu altında yarım saat kaynatıldı ve 150<sup>0</sup> C'de Br<sub>2</sub> çıkışı bitinceye kadar (5-7 saat) kaynatıldı. Sarı süspansiyon oda sıcaklığına soğutuldu ve 1 kg buz üzerine döküldü. Dikkatlice %30'luk NaOH(w/w) ilavesiyle karişımın pH'sı 6'ya yükseltildi. Sarı süspansiyon CH<sub>2</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. Verim: 7.15 g (%68) e.n=257-258<sup>0</sup>C [76].



Şekil 58. (5) bileşiğinin elde ediliş reaksiyonu

### 2.3.6. 2-(4-fenil)imidazo-[4,5-f][1,10]fenantrolin (6) Sentezi

1,10-fenantrolin-5,6-dion(1.68 g, 8 mmol), benzaldehit (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. Verim: 1.94 g (%75) e.n  $>300^{\circ}C$  [78-89].



Şekil 59. (6) bileşiğinin elde ediliş reaksiyonu

## 2.4. Orijinal Maddelerin Sentezi

### 2.4.1. $\mu$ -2-pridinaldazinbis(2-(4-fenil)imidazo-[4,5-f][1,10]fenantrolindikloro bakır(II) (7) Sentezi

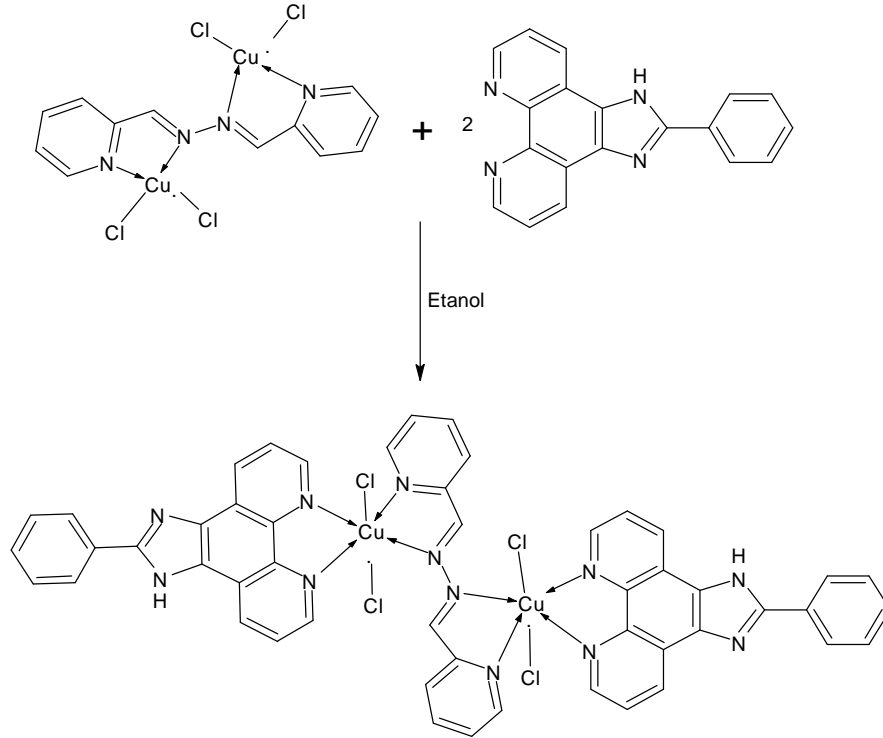
2-pridinaldazin-bakır(II) klorür (0.18 g, 0.375 mmol) 30 mL etanol + su karışımı içeren 250 ml'lik bir reaksiyon balonuna ilave edilip su banyosu üzerinde çözülmesi sağlandı. Üzerine 2-(4-fenil)imidazo-[4,5-f][1,10]fenantrolin (0.22g, 0.75 mmol) 'in 50 mL

etanoldeki çözeltisi damla damla ilave edildi. Reaksiyon karışımı 6-7 saat geri soğutucu altında kaynatıldı. Oluşan yeşil renkli çökelek cam krozeden süzülerek ayrılıp bir miktar eterle yıkandı. Yeşil çökelek etanol kullanılarak tekrar kristallendirilip vakumda kurutuldu. Verim: 0.18 g (% 45) e.n > 300 °C

IR(KBr tabletleri,  $\text{cm}^{-1}$ ) : 3392 (N-H), 3072 (Ar-CH), 1609 (C=N), 1573-1552-1516 (C=C,C=N), 1478 (N-H), 1117 (N-N)

MS (m/z) Hesaplanan (%) : 1071.77

Bulunan (%) : 1072.70  $[\text{M}+\text{H}]^+$ .



Şekil 60. (7) bileşiğinin elde edilmiş reaksiyonu

#### 2.4.2. $\mu$ -2-pridinaldazinbis(2-(4-fenil)imidazo-[4,5-f][1,10]fenantrolindikloro nikel(II) (8) Sentezi

Pridinaldazin-nikel(II) klorür (0.117g, 0.25 mmol) 30 ml etanol + su karışımı içeren 250 mL'lik bir reaksiyon balonuna ilave edilip su banyosu üzerinde çözülmesi sağlandı. Üzerine 2-(4-fenil)imidazo-[4,5-f][1,10]fenantrolin (0.148g, 0.49 mmol) 'in 50 mL etanoldeki çözeltisi damla damla ilave edildi. Reaksiyon balonundaki pridinaldazin-

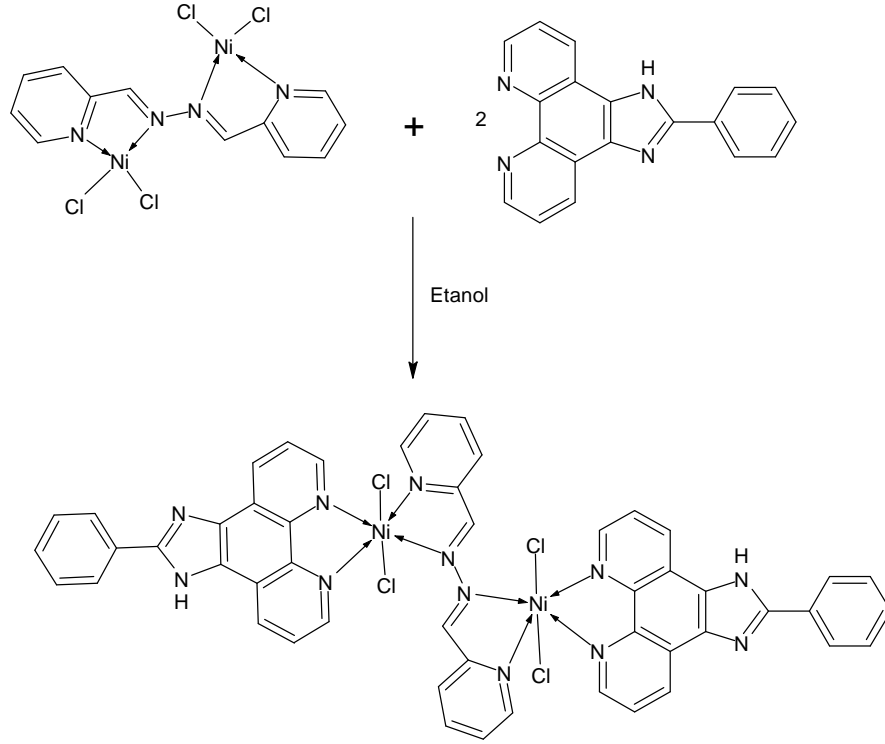


nikel(II) klorür üzerine karıştırılarak damla damla ilave edildi. Reaksiyon karışımı 6-7 saat geri soğutucu altında kaynatıldı. Oluşan turuncu renkli çökelek cam krozeden süzülerek ayrılıp bir miktar eterle yıkandı. Turuncu çökelek etanol kullanılarak tekrar kristallendirilip vakumda kurutuldu. Verim: 0.16 g (% 61) E.n > 300<sup>0</sup>C

IR(KBr tabletleri, cm<sup>-1</sup>) : 3390 (N-H), 2917 (Ar-CH), 2849(C-H), 1613 (C=N),  
1569, 1555 (C=C,C=N), 1456 (N-H), 1118 (N-N)

MS (m/z) Hesaplanan (%) : 1062.11

Bulunan (%) : 1063.14 [M+H]<sup>+</sup>.



Şekil 61. (8) bileşiğinin elde edilmiş reaksiyonu

#### 2.4.3. $\mu$ -2-pridinaldazinbis(2-(4-fenil)imidazo-[4,5-f][1,10]fenantrolindinitrato kobalt(II) (9) Sentezi

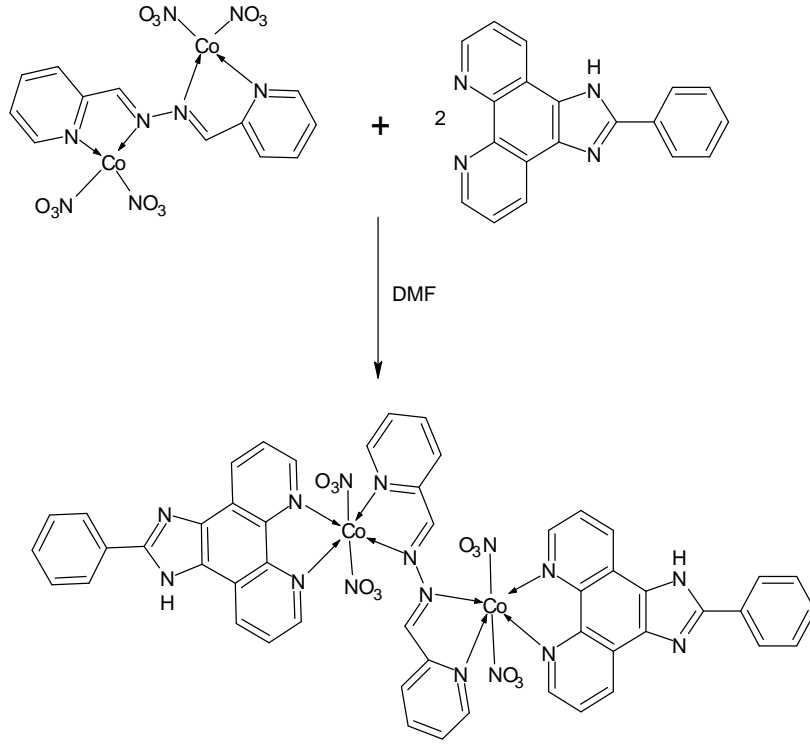
Pridinaldazin-kobalt(II)nitrat (0.144 g, 0.25 mmol) 9,6 mL Dmf içeren 250 ml'lik bir reaksiyon balonuna ilave edilip su banyosu üzerinde çözülmesi sağlandı. Üzerine 2-(4-fenil)imidazo-[4,5-f][1,10]fenantrolin (0.148 g, 0.49 mmol) 'in 20 mL Dmf'deki çözeltisi damla damla ilave edildi. Reaksiyon karışımı 6-7 saat geri soğutucu altında kaynatıldı.

Oluşan açık turuncu çökelek cam krozeden süzülerek ayrılıp bir miktar eterle yıkandı. Açık turuncu çökelek etanol kullanılarak tekrar kristallendirilip vakumda kurutuldu. Verim: 0.21 g (% 72) e.n  $>300^{\circ}\text{C}$

IR(KBr tabletleri,  $\text{cm}^{-1}$ ) : 3367(N-H), 2917 (Ar-CH), 2849(C-H), 1650(C=N),  
1515, 1508 (C=C,C=N), 1451(N-H), 1118 (N-N)

MS (m/z) Hesaplanan (%) : 1168.79

Bulunan (%) : 1191.66  $[\text{M}+\text{Na}]^{+}$ .



Şekil 62. (9) bileşiğinin elde ediliş reaksiyonu

### 3. BULGULAR

Bu çalışmada literatürde kayıtlı olmayan 3 yeni bileşik sentezlendi. Sentezlenen bileşiklerin yapıları, IR, kütle, TGA, molar iletkenlik verileri kullanılarak aydınlatıldı. Çalışmada sentezlenen bileşiklerin IR spektrumları KBr tabletleri hazırlanarak alındı. Bu spektrumlarda ortaya çıkan karakteristik titreşimler değerlendirildi. LC-MS/MS tekniğine göre alınan kütle spektrumları değerlendirildi. Sentezi gerçekleştirilen bileşiklerin yapılarının aydınlatılmasında kullanılan IR, TGA, kütle molar iletkenlik verileri aşağıda tablolar halinde verilmiştir.

Tablo 5. Sentezlenen bileşiklerin IR spektrum değerleri(KBr,  $\text{cm}^{-1}$ )

Bileşik	N-H (gerilme)	Ar-CH (gerilme)	C=N (imin)	C=C C=N(phen)	N-N
(7)	3392	3072	1609	1573-1552-1516	1117
(8)	3390	2917-2849	1613	1569-1555	1118
(9)	3367	2917-2849	1650	1556-1508	1118

Tablo 6. Sentezlenen bileşiklerin analitik ve fiziksel değerleri

Bileşik	Renk	E.N. ( $^{\circ}\text{C}$ )	Verim %	$\text{M}^+$	Molar iletkenlik ( $\Omega^{-1}.\text{cm}^2.\text{mol}^{-1}$ )
(7)	Yeşil	> 300	45	1072.70 <sup>a</sup>	25
(8)	Turuncu	> 300	61	1063.14 <sup>a</sup>	31
(9)	Açık turuncu	> 300	72	1191.66 <sup>b</sup>	24

Tablo 7. Sentezlenen bileşiklerin TGA verileri

Bileşik	Numune miktarı (mg)	Kalan %
(7)	12.8	15
(8)	197.7	14
(9)	5.149	16

#### 4. SONUÇLAR VE TARTIŞMA

Yapılan bu tez çalışmasında pridin-2- karbaldehit'in hidrazin hidrat ile etanol içerisindeki reaksiyonundan (1) ile gösterilen 2-Piridinaldazin sentezlenmiştir. 2-Piridinaldazin'in etanol ortamında 2 şer mol  $\text{CuCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ ,  $\text{NiCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$  ve  $\text{Co}(\text{NO})_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$  ile reaksiyonlarından sırasıyla (2), (3), (4) kompleksleri sentezlendi.

2-Pridinaldazin-bakır(II) klorür (2) ile 2-(4-fenil)imidazo-[4,5-f][1,10]fenantrolin'in (6) etanol ortamında reaksiyonu ile  $\mu$ -pridinaldazınbis(2-(4-fenil)imidazo-[4,5-f][1,10]fenantrolin dikloro bakır(II) (7) orjinal bileşiği sentezlenmiştir.

1,10-fenantrolin-5,6-dion bileşiğinin (5) KBr diski yapılarak elde edilen IR spektrumuna bakıldığında  $1685\text{ cm}^{-1}$  'de görülen keskin pik C=O yapısına aittir. Ayrıca  $3062\text{ cm}^{-1}$ 'deki pik aromatik C-H gruplarının varlığını göstermektedir. 2-(4-fenil)imidazo-[4,5-f][1,10]fenantrolin (6) bileşiğinin IR spektrumunda  $1685\text{ cm}^{-1}$  'de bulunan C=O pikinin kaybolması ve  $3392\text{ cm}^{-1}$  ile  $1478\text{ cm}^{-1}$  'de oluşan N-H imidazol pikleri yapının oluştuğunu göstermektedir. Ayrıca imidazol halkasındaki C=N bağına ait gerilme titreşimi  $1609\text{ cm}^{-1}$  'de bulunmaktadır. 2-Pridinaldazin-bakır(II) klorür (2) ile 2-(4-fenil)imidazo-[4,5-f][1,10]fenantrolin (6) 'in etanol ortamında reaksiyonu ile sentezlenen  $\mu$ -pridinaldazınbis(2-(4-fenil)imidazo-[4,5-f][1,10]fenantrolin dikloro bakır(II) (7) orjinal bileşiğinde  $1117\text{ cm}^{-1}$  'de gözlenen keskin pik azin yapısındaki N-N tekli bağı gösterdiğinden önerilen yapıyı IR yönünden desteklemektedir. (6) bileşiğinde  $1575\text{ cm}^{-1}$  de gözlenen aromatik C=N piki (7) bileşiğinde zayıflayarak  $1573\text{ cm}^{-1}$  'de gözlenmiştir. Bu zayıflamanın nedeni (6) bileşiğinin fenantrolin azot atomları üzerinden (2) bileşiğindeki bakır atomlarına bağlanması ile açıklanır. (6) bileşiğinde fenantrolin halkasındaki N=C bağı (7) bileşiğinde ligandın bu halkadaki azot atomları üzerinden bağlanması sonucu N=C bağında bağlanmadan dolayı zayıflama olur. (7) bileşiğinin DMF'de  $10^{-3}\text{ M}$  çözeltisi hazırlanarak ölçülen molar iletkenlik değeri (Tablo 6) iyonik bileşikler için belirlenen değerlerden [90] oldukça düşük çıkmıştır. Bu da kompleksdeki Cl atomlarının koordinasyona girdiğini göstermektedir. (7) bileşiğinin TGA egrisinde  $600^{\circ}\text{C}$ 'ye kadar gözlenen bozunmada kalan madde yüzdesinden ve kullanılan madde miktarından yararlanılarak sentezlenen (7) bileşiğinde 2 mol Cu bulunduğu onaylandı. Bu bileşiğin kütle spektrumunda  $m/z = 1072.70$   $[\text{M}+1]^+$  molekül iyon pikinin gözlenmesi arzulanan yapının kütle spektrumu yönünden doğruluğunu göstermektedir.

2-Pridinaldazin-nikel(II) klorür (3) ile 2-(4-fenil)imidazo-[4,5-f][1,10]fenantrolin'in (6) etanollü ortamda reaksiyonu ile  $\mu$ -pridinaldazınbis(2-(4-fenil)imidazo-[4,5-f][1,10]fenantrolin dikloro nikel(II) (8) orjinal bileşiği sentezlenmiştir. Bu bileşikte  $1118 \text{ cm}^{-1}$  'de gözlenen keskin pik azin yapısındaki N-N tekli bağı gösterdiğinden önerilen yapıyı IR yönünden desteklemektedir. (6) bileşiğinde  $1575 \text{ cm}^{-1}$  de gözlenen aromatik C=N piki (8) bileşiğinde zayıflayarak  $1569 \text{ cm}^{-1}$  'de gözlenmiştir. Bu zayıflamanın nedeni (6) bileşiğinin fenantrolin azot atomları üzerinden (2) bileşiğindeki bakır atomlarına bağlanması ile açıklanır. (6) bileşiğinde fenantrolin halkasındaki N =C bağı (8) bileşiğinde ligandın bu halkadaki azot atomları üzerinden bağlanması sonucu N=C bağında bağlanmadan dolayı zayıflama olur. (8) bileşiğinin IR spektrumunda  $3390 \text{ cm}^{-1}$  ile  $1456 \text{ cm}^{-1}$  'de oluşan N-H imidazol pikleri yapıyı IR yönünden desteklemektedir.  $1613 \text{ cm}^{-1}$  'de görülen pik imidazol halkasındaki C=N bağına aittir. (8) bileşiğinin DMF'de  $10^{-3} \text{ M}$  çözeltisi hazırlanarak ölçülen molar iletkenlik değeri (Tablo 6) iyonik bileşikler için belirlenen değerlerden [90] oldukça düşük çıkmıştır. Bu da kompleksdeki Cl atomlarının koordinasyona girdiğini göstermektedir. (8) bileşiğinin TGA egrisinde  $600^{\circ} \text{ C}$ 'ye kadar gözlenen bozunmada kalan madde yüzdesinden ve kullanılan madde miktarından yararlanılarak sentezlenen (8) bileşiğinde 2 mol Ni(II) bulunduğu tesbit edildi. Bu bileşiğin kütle spektrumunda  $m/z = 1063.14 [M+1]^+$  molekül iyon pikinin gözlenmesi arzulan yapıyı kütle spektrumu yönünden doğruluğunu göstermektedir.

2-Pridinaldazin-kobalt(II) nitrat (4) ile 2-(4-fenil)imidazo-[4,5-f][1,10]fenantrolin'in (6) Dmf'li ortamda reaksiyonu ile  $\mu$ -pridinaldazınbis(2-(4-fenil)imidazo-[4,5-f][1,10]fenantrolin dinitrato kobalt(II) (9) orjinal bileşiği sentezlenmiştir. (9) bileşiğinde  $1118 \text{ cm}^{-1}$  'de gözlenen keskin pik azin yapısındaki N-N tekli bağı gösterdiğinden önerilen yapıyı IR yönünden desteklemektedir. (6) bileşiğinde  $1575 \text{ cm}^{-1}$  de gözlenen aromatik C=N piki (9) bileşiğinde zayıflayarak  $1556 \text{ cm}^{-1}$  'de gözlenmiştir. Bu zayıflamanın nedeni (6) bileşiğinin fenantrolin azot atomları üzerinden (2) bileşiğindeki bakır atomlarına bağlanması ile açıklanır. (6) bileşiğinde fenantrolin halkasındaki N =C bağı (9) bileşiğinde ligandın bu halkadaki azot atomları üzerinden bağlanması sonucu N=C bağında bağlanmadan dolayı zayıflama olur. (9) bileşiğinin IR spektrumunda  $3367 \text{ cm}^{-1}$  ile  $1451 \text{ cm}^{-1}$  'de oluşan N-H imidazol pikleri yapıyı IR yönünden desteklemektedir.  $1650 \text{ cm}^{-1}$  'de görülen pik imidazol halkasındaki C=N bağına aittir. (9) bileşiğinin DMF'de  $1118 \text{ cm}^{-1}$  'de gözlenen keskin pik 2-Pridinaldazin-kobalt(II) nitrat (4) ligandına ait olup N-N tekli bağı ifade etmektedir. Buda (4) ligandının reaksiyona girip (9) bileşiğinin oluştuğunu

kanıtlar. (9) bileşiğinin IR spektrumunda  $3367\text{ cm}^{-1}$  ile  $1450\text{ cm}^{-1}$ 'de oluşan oluşan N-H imidazol pikleri yapının oluştuğunu göstermektedir.  $1650\text{ cm}^{-1}$ 'de görülen pik imidazol halkasındaki C=N bağına ait olup yapının oluştuğunu göstermektedir. DMF'de  $10^{-3}\text{ M}$  çözeltisi hazırlanarak ölçülen molar iletkenlik değeri (Tablo 6) iyonik bileşikler için belirlenen değerlerden [90] oldukça düşük çıkmıştır. Bu da kompleksdeki nitrat gruplarının koordinasyona girdiğini göstermektedir. (9) bileşiğinin TGA egrisinde  $600^{\circ}\text{ C}$ 'ye kadar gözlenen bozunmada kalan madde yüzdesinden ve kullanılan madde miktarından yararlanılarak sentezlenen (9) bileşiğinde 2 mol Co(II) bulunduğu tesbit edildi. Bu bileşiğin kütle spektrumunda  $m/z = 1191.66$   $[\text{M}+\text{Na}]^+$  molekül iyon pikinin gözlenmesi arzulanan yapının kütle spektrumu yönünden doğruluğunu göstermektedir.

(7), (8), (9) bileşiklerinde Cu(II), Ni(II) ve Co(II) iyonları paramanyetik olup, NMR'a inaktif olduğu için bu bileşiklerin  $^1\text{H} / ^{13}\text{C}$ -NMR spektrumları alınamadı.

## 5. ÖNERİLER

Bu tez çalışması kapsamında literatürde kayıtlı olmayan 3 yeni bileşik sentezlendi. Bu çalışmada, literatürde kayıtlı olmayan  $\mu$ -2-pridinaldazinbis(2-(4-fenil)imidazo-[4,5-f][1,10]fenantrolindikloro bakır(II) (7), 2-Pridinaldazin-bakır(II) klorür (2) ile 2-(4-fenil)imidazo-[4,5-f][1,10]fenantrolin (6) bileşiklerinin etanol içerisindeki reaksiyonundan sentezlendi.  $\mu$ -2-pridinaldazinbis(2-(4-fenil)imidazo-[4,5-f][1,10]fenantrolindikloro nikel(II) (8), 2-Pridinaldazin-nikel(II) klorür (3) ile 2-(4-fenil)imidazo-[4,5-f][1,10]fenantrolin'in (6) etanol içerisindeki reaksiyonundan, ve  $\mu$ -2-pridinaldazinbis(2-(4-fenil)imidazo-[4,5-f][1,10]fenantrolindinitrato kobalt(II) (9) ,2-pridinaldazin-kobalt (II) nitrat bileşiği ile 2-(4-fenil)imidazo-[4,5-f][1,10]fenantrolin'in (6) Dmf içerisindeki reaksiyonundan sentezlendi.

Sentez ve yapı aydınlatılması ile sınırlı tutulan bu çalışma fenantrolin içeren komplekslerin göstermiş olduğu biyolojik aktivite özelliklerinden yararlanılarak biyolojik aktiviteleri yönünden incelenebilir. Çoğu bakır(II) kompleksleri şelat yeteneği ve positif redoks potansiyelinden dolayı genellikle biyolojik aktifler. Kanser ve tümör oluşumunu engellemeleri, mikrop öldürücü etki gibi pek çok biyolojik etki sergilemelerinden dolayı, 1,10-Fenantrolin-bakır(II) kompleksleri paralelinde (7) bileşiğinin antiviral niteliği incelenebilir.

Antikanserojen etkiyi arttırdığı tespit edilen fenantrolin-Co kompleksleri paralelinde (9) bileşiğinin antikanserojen niteliği incelenebilir.

Kompleks, liganın 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. Bekaroğlu, Ö., Koordinasyon Kimyası, İ.T.Ü. Kimya Fakültesi, İstanbul, 1972.
2. Gündüz, T., Koordinasyon Kimyası, A.Ü., Fen Fakültesi Yayını, Ankara, 1976.
3. Schrauzer, G. N. ve Kohnle, J., Coenzym B12-Modelle, Chem. Ber 97 (1964) 3056-3064.
4. Tunalı, N. K. ve Özkar, S., Anorganik Kimya, Gazi Kitabevi Yayını, Ankara, 1999.
5. Diaz, R., Reyes, O., Francois, A., Leiva, A. M. and Loeb, B., Synthesis of A New Polypyridinic Highly Conjugated Ligand with Electron-Acceptor Properties, Tetrahedron Letters, 42 (2001) 6463-6467.
6. Zishen, W., Huixia, W., Zhenhuan, Y. and Changhai, H., XXV. International Conference on Coordination Chemistry, Book of Abstract, 1987.
7. Elmalı, F., 1-10-Fenantrolin Esaslı Polifonksiyonel Ligandların Sentezi ve Metal komplekslerinin İncelenmesi, Doktora Tezi, Yıldız Teknik Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü, 2005.
8. Pesavento, M. and Soldi, T., Analyst, 1983.
9. Fay, R. C. and Howie, J. K., Coordination Chemistry, 1979.
10. Meffin, P. J., Williams, R. L., Blaschke, R.F. and Rowland, M., J. Pharm. Sci. 66 (1977)135.
11. Bekaroglu, Ö., Koordinasyon Kimyası. Kurtuluş Matbaası, İstanbul,1972.
12. Ian, L., Coordination Chemistry of Semiconductor Photoelectrodes: Reactions of Etched N-GaAs with Co (III) Complexes, J.Am. Chem. Soc.109 (1987) 3472–3474.
13. Richard, P., Surface-Enhanced Resonance Raman Spectroscopy of Transition Metal (Fe and Ru) Complexes on Ag/GaAs and Ag/Si, J. Phys. Chem. 89 (1985)4055–4061.
14. Masound, M. S., Conducting Properties of Some Azo Complexes, Reactivity of Solids, 2 (1986) 269–276.
15. Ulrich, T., [1.1] Ferrocenophones as Effective Catalysts in The Photoelectrochemical Hydrogen Evaluation From Acidic Aqueous Media, J. Am. Chem. Soc. 106 (1984) 5361-5382.
16. Schrauzer, G.N. ve Kohnle, J., Coenzym B12-Modelle, Chem. Ber. 97 (1964) 3056-3064.



17. Lehn, J.M. ve Mantavon, F. Stability and Selectivity of Inclusion Complexes of Polyazamacrobicyclic Ligands. Selectivity Complexation of Toxic Heavy Metal Cations, *Helv. Chim. Acta*, 61 (1978) 67-82.
18. Kirillova, M., V., Silva, F., Kirillov, A. and M., Silva, J., Pombeiro and A., 3D hydrogen bonded heteronuclear CoII, NiII, CuII and ZnII aqua complexes derived from dipicolinic acid, *Inorg. Chim. Acta*, 6 (2007) 360-506.
19. Kirillova, M., V., Kirillova, A., M., Silva, M., Kopylovich, M., N., Silva, J., J., R., F. and Pombeiro, A., J., L., 3D hydrogen bonded metal-organic frameworks constructed from  $[M(H_2O)_6][M'(dipicolinate)_2] \cdot nH_2O$  ( $M/M' = Zn/Ni$  or  $Ni/Ni$ ). Identification of intercalated acyclic  $(H_2O)_6 / (H_2O)_{10}$  clusters *Inorg. Chim. Acta*, 7 (2008) 1728-1802.
20. Lampeka, Y., D. and Tsymbal, L., V., Theoretical and Experimental Chemistry, 2004.
21. Gündüz, T., Koordinasyon Kimyası, A.Ü., Fen Fakültesi Yayını, Ankara, 1976.
22. Akgül, Ü., Fenantrolin Komplekslerinin Dielektrik Özelliklerinin İncelenmesi, Yüksek Lisans Tezi , Fırat Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü, 2007.
23. De Farias R. F. and Airoidi C., Some structural features of  $MoO_3 \cdot 1,10$ -phenanthroline intercalation compounds, *Journal of Physics and Chemistry of Solids*, 64 (2003) 2199-2204.
24. Mirochnik A. G., Bukvetskii B. V., Zhikhareva P. A. and Karasev V. E., Crystal structure and luminescence of the  $[Eu(Phen)_2(NO_3)_3]$  complex. The role of the Ion-Coactivator, *Russian Journal of Coordination Chemistry*, 6 (2001) 443-448.
25. Leontie, L., Druta I., Danac R. and Rusu G.I., On the electronic transport properties of pyrrolo[1,2-a][1,10]phenanthroline derivatives in thin films, *Synthetic Metals*, 155 (2005), 138-145.
26. Yue, S., Li, B., Fan D., Hong, Z. and Li W., Rhenium(I) complex as an electron acceptor in a photovoltaic device, *Journal of Alloys and Compounds*, 432 (2007) 1100-1120
27. Calucci L., Pampaloni G., Pinzino C. and 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.
28. Zhang C., Feng L. and Chen Z., Synthesis and photophysical processes of a novel 1,10-phenanthroline-containing p-conjugated chromophores and Zn(II) chelated complex, *Spectrochimica Acta* 66 (2007) 1204-1207.
29. Mudasir, N. and Inoue H., Iron(II) and nickel(II) mixed-ligand complexes containing 1,10-phenanthroline and 4,7-diphenyl-1,10-phenanthroline, *Transition Met. Chem.* 24 (1999) 210-217.
30. Zhang, Q., Zhang, F., Wang W., and Wang X., Synthesis, crystal structure and DNA binding studies of a binuclear copper(II) complex with phenanthroline, *Journal of Inorganic Biochemistry*, 100 (2006) 1344-1352.

31. Akgül Ü., Fenantrolin Komplekslerinin Dielektrik Özelliklerinin İncelenmesi, Yüksek Lisans Tezi , Fırat Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü, 2007.
32. Caferoğlu, M., Makrosiklik Grup Taşıyan Yeni Fenantrolin Türevlerinin Sentezi ve Kompleks Formasyonlarının İncelenmesi, Yüksek Lisans Tezi, Karadeniz Teknik Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü, 2002.
33. Uçar, İ., Bulut, A., Paşaoğlu, H. ve Büyükgüngör, O., Tris(1,10-phenanthroline-κ<sup>2</sup>N,N')iron(II) squarate octahydrate. Acta Cryst. 61 (2005) 1909-1911.
34. Kaaki , A., Study of molecular structure of some prepared transition metal complexes of some azomethine ligands, Simon Fraser University, 2008.
35. Doobur, D., N-heterocyclic carbenes as precursors to polarised molecular materials: Evidence for delocalisation in azines possessing strong push /pull donors /acceptors. B.sc. (Hons.) Chemistry, Simon Fraser University, 2004.
36. Neuriter, N. P., The crystal structure of a complex with manganese(II), cis-[MnCl<sub>2</sub>(2-paa)<sub>2</sub>], J. Am. Chem.Soc., 81 (1959) 2910.
37. Edwards, D., Hoskins, G., Mahon, M. and Molloy, K., Some aspects of the coordination chemistry of 2- pyridinecarbaldehyde azine, (2-paa). Inorganica Chimica Acta, 5 (1997) 100-106.
38. Abo ,M., El Sayed ,B. and Hassan ,M., Vibrational spectra of benzaldazine complexes with Zn(II) and Fe(II) ions 9 Chem.Soc (2002) 337-348
39. Abo ,M., El Sayed ,B. and Emara , A., Synthesis and structural study of the ligand o-OH acetophenone azine and its Cu(II), Ni(II), Co(II) and Zn(II) complexes, Chem.Soc 15 (2002) 93-100.
40. Wilmer ,S. and Daryleh B. The Complexes of Pyridinaldazine with Iron(II) and Nickel(II) Chem.Soc, 13 (1959) 135-144.
41. Christie , M., “ Colour Chemistry ”, ISBN 0-85404-573-2, RSC Publication, England, 2001.
42. Sauer, J., Heldmann, D.K., Hetzeneeger, J., Krauthan, Sichert, H. and Schuster, J., “ 1,2,4,5-Tetrazine: Synthesis and Reactivity in (4+2) Cycloadditions” , European Journal Organic Chemistry, 34 (1998) 2885-2896.
43. Hartigan, R.H. and Renssealer N.Y., “Cyanogen Compounds”, US Patent: 2541053, (1951).
44. Kleb, K.G., “ New Reactive Dyes ”, Angewandte Chemie International, 3 (1964) 408-416.
45. Alberghina, G., Bianchini, R., Fichera, M. and Fisichella, S., “Dimerization of Cibacron Blue F3GA and Other Dyes: Influence of Salts and Temperature ”, Dyes and Pigment, 46 (2000) 129-136.

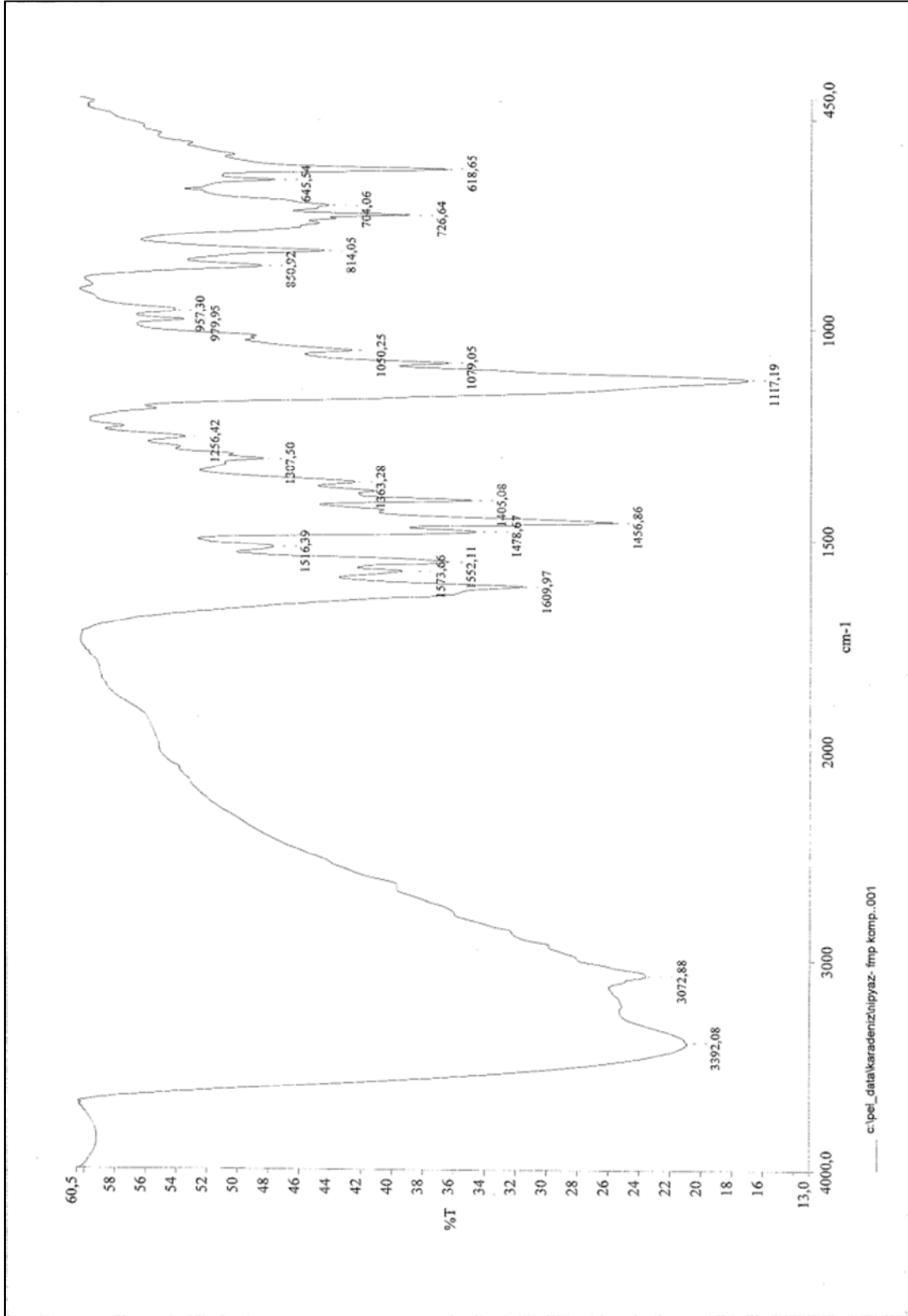
46. Holme, I., "Recent Advances in The Dyeing and Finishing of Cotton Fabrics", International Isparta Tekstil Kongresi, Kasım 1999, Bildiriler Kitabı, Isparta,145-165.
47. Karataş, S., *Cyprinus carpio*(L) azinphosmethyl'in solungaç, böbrek,beyin ve dalak dokularında total proteinin kantitatif değişimine etkileri , Yüksek Lisans Tezi, Çukurova Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü, Adana,1995.
48. Solomons, T. W., Organic Chemistry. Seventh Edition, Published John Willey & Sons, Inc, 2000.
49. Joule, J. A. and Mills, K., Heterocyclic Chemistry. Fourth Edition,2000.
50. İkizler, A., Heterohalkalı Bileşikler. Karadeniz Teknik Üniversitesi, Trabzon.1984
51. Gogoi, P. and Konwar, D., Tetrahedron Letters, 47 (2006) 79-82.
52. Nargues, S. H., Synthesis of Benzimidazole Derivates as Potential Antimicrobial Agents, Chem.Soc, 44 (1989)1225-1232.
53. Uzunoğlu, S., Synthesis and Activities of 5-Substitued-2-(p-substitued phenyl)-1-dialkylaminomethyl Benzimidazole Derivatives, 52 (2008) 619-623.
54. Spasov, A. A., The Effect of Compounds with Antioxidant System of Nippostrongylus Brasilienis, Farmakol. Toksikol. 6 (1989) 42-44.
55. Lukevics, E., Synthesis and Anti-Tumour Actvity of Trimethyl Substitued Benzimidazoles, Latvian Institue of Organic Synthesis Aizkroukles, Chem.Soc 21 (1989) 1006.
56. Chimirri, A.P., Synthesis and Anti-Tumour Activity of 1H, 3H-thiazolo[3,4-a]benzimidazole Derivates, Archiv Der Pharmazie,334 (2001) 203- 208.
57. Göker. H., Synthesis and Anti-Microbial Activity of Some New 2-phenyl- N-Substitued Carboxamido-1H- benzimidazole Derivaties. Arch. Pharm. Med. Chem. 334 (2001) 148–152.
58. Garuti, L., Synthesis and Anti-Viral Assays of Some 2-substitued benzimidazole-N-carbamates, Chem.Soc 55 (1999) 35-39.
59. Pedini, M., New Heterocyclic Derivates of Benzimidazole with Germicidal Activity-7-2-(5'-Nitro-2'-furyl or 2'-thienyl) Benzimidazoles with Different Substitutends in The 5- Possition, Chem.Soc 3, (1990) 303-312.
60. Bolger, J., Gourdon, A., Ishow, E. and Launay, J. P., Mononuclear and Binuclear Tetrapirido[3, 2 – a: 2', 3'- c: 3'', 2''- h: 2''', 3'''- j]fenazin (tpphz) Ruthenium and Osmium Complexes, Inorganic Chemistry, 35 (1996) 2937-2944.
61. Liu, X. W. ve Li, Jun., Synthesis, characterization, DNA Binding and Photocleavage of Complexes [Ru(phen)<sub>2</sub> (6-OH-dppz)]<sup>+2</sup> and [Ru(phen)<sub>2</sub> (6-NO<sub>2</sub>-dppz)]<sup>+2</sup>,Journal Inorganic Biochemistry, 99 (2005) 2372-2380.

62. Chao, H., Zhou, J.Y. and Ji, L.N., Synthesis, Electrochemical and Spectroscopic Properties of Ruthenium(II) Complexes Containing 1,3-bis(1,10) phenanthroline-(5,6)imidazole-2-yl)benzene, Polyhedron, 19 (2000) 1975-1983.
63. Li, Y.T., Yan, C.W., Guo, B. R. and Liao, D. Z., Synthesis, Characterization and Magnetic Properties of Novel  $\mu$ -Isophthalato Oxovanadium(IV) Binuclear Complexes, Polyhedron, 24 (1997) 4379-4384.
64. Butcher, R. J. and Sinn, E., Synthesis and Relation between Magnetic and Structural Properties of A Series of Monomeric and Dimeric Nickel(II) Complexes, Inorganic Chemistry, 16 (1977) 2334-2343.
65. Zhang, Q., Zhang, F., Wang, W.G. and Wang, X. L., Synthesis Crystal Structure and DNA Binding Studies of A Binuclear Copper(II) Complex with Phenanthroline, Journal of Inorganic Biochemistry, 100 (2006) 1344-1352.
66. Ainscough, W., Copper Complexes with 1,10-phenanthrolines Tethered to A Cyclotriphosphazene Platform, Polyhedron 26 (2007) 460-471.
67. Karaböcek, S., Karaböcek N., The Synthesis Characterization of Copper(II) Complexes of A Novel Binucleating Tetraoxime Ligand, Polyhedron, 17 (1998) 319-324.
68. 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.
69. Galet, A., Munoz, M. C., Agusti, G., Martinez, V., Gaspar, A. B. and 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, Anorg. Allg. Chem. 631 (2005) 1985-1987.
70. Lei, Y., Shi, C. and 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.
71. Wang, Z. M., Lin, H. K., Zhu, S. R., Liu, T. F., Zhou, Z. F., and Chen, Y. T., Synthesis, characterization and cytotoxicity of lanthanum (III) complexes with novel 1,10-Phenanthroline-2,9-bis-alpha-amino acid conjugates, Anticancer Drug Des 15 (2000) 405-411.
72. Sammes, P. G. and Yahioğlu, G., 1,10- Phenanthroline: a versatile ligand, Chem. Soc. 23 (1994) 327-334
73. Karmakar, R., Choudhury, C., Batten, S., Mitra S., Two new copper(II) complexes with the shortest (N-N) diazine based rigid ligand: Example of unusual tridentate coordination mode, Chem.Soc 82 (2007) 75-81.
74. Stratton, W. and Busch, D., The complexes of pyridinaldazine with Iron(II) and nickel(II) Chem.Soc 73 (1957) 75-81.

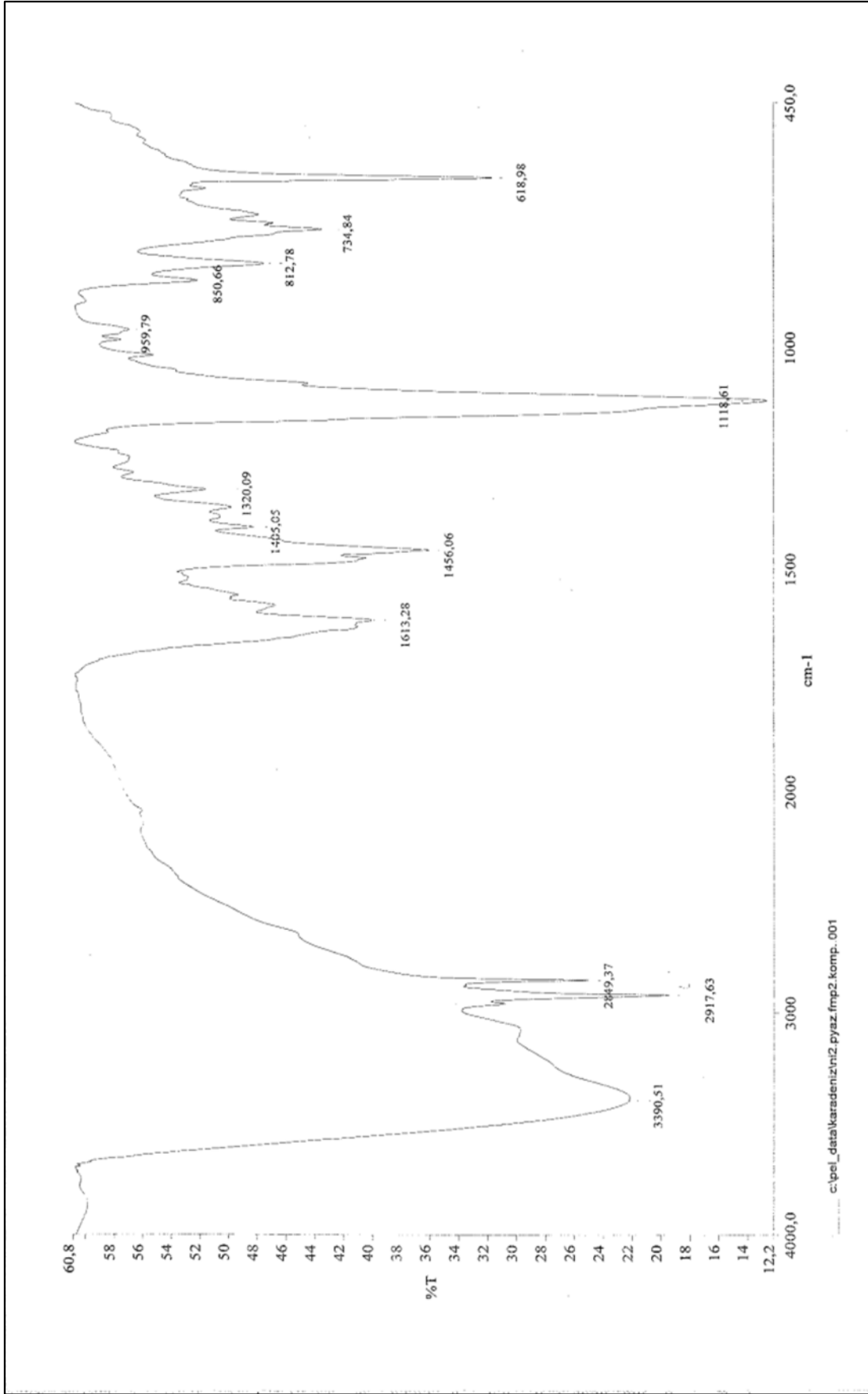
75. Edwards, D., Hoskins, G., Mahon, M., Molloy, K., Some aspects of the coordination chemistry of 2-pyridinecarbaldehyde azine, (2-paa). The crystal structure of a complex with manganese(II), cis-[MnCl<sub>2</sub>(2-paa)<sub>2</sub>], Inorganica Chimica Acta, 7 (1997) 155-169
76. Calucci, L., Pampaloni, G., Pinzino, C. and 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.
77. Bodige, S. ve MacDonnell, F. M., Synthesis of Free and Ruthenium Coordinated 5,6-Diamino-1,10-phenanthroline, Tetrahedron Letters, 38 (1997) 8159-8160.
78. Zhao, G., Sun, H., Lin, H., Zhu, S. and 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.
79. Zhao, G., Li, F., Lin, H. and 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.
80. Keypour, H., Goudarziafshar, H., Brisdon, A. K. and Pritchard, 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, 36 (2007) 2298-2306.
81. Cunningham, L. ve McMillin, D. R., Reductive Quenching of Photoexcited Cu(dipp)<sup>+2</sup> and Cu(tptap)<sup>+2</sup> by Ferrocenes, Inorg. Chem. 37 (1998) 4114-4119.
82. Suzuki, T., Shiotsuki, M., Wada, K., Kondo, T. and Mitsudo, T., Syntheses and Structures of Novel Zerovalent 2,2-Bipyridyl or 1,10-Phenanthroline Ruthenium Complexes, Organometallics, Inorg. Chem 18 (1999) 3671-3678.
83. Wu, J. Z., Ye, H., Wang, L., 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. 1 (1997) 1395-1401.
84. Prasad, R., Kumar, A. and 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
85. Yılmaz, H., Schiff Bazlı İmidazo[4,5-f][1,10] Fenantrolin Türevi ve Bakır Kompleksinin Sentezi, Yüksek Lisans Tezi, K.T.Ü., Fen Bilimleri Enstitüsü, Trabzon, 2008.
86. Miller, M.T. ve Karpishin, T.B., Phenylethynyl Substituent Effects on the Photophysics and Electrochemistry of [Cu(dpp)<sub>2</sub>]<sup>+</sup> (dpp=2,9-Diphenyl-1,10-phenanthroline), Inorg. Chem. 38 (1999) 5246-5249.

87. Cunningham, C.T., Moore, J., Cunningham, H., Fanwick, P. E. And 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.
88. Miller, M.T., Gantzel, P. K. and 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.
89. 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.
90. Geary, W. J., Coord. Chem. 1971.

## 7. EKLER

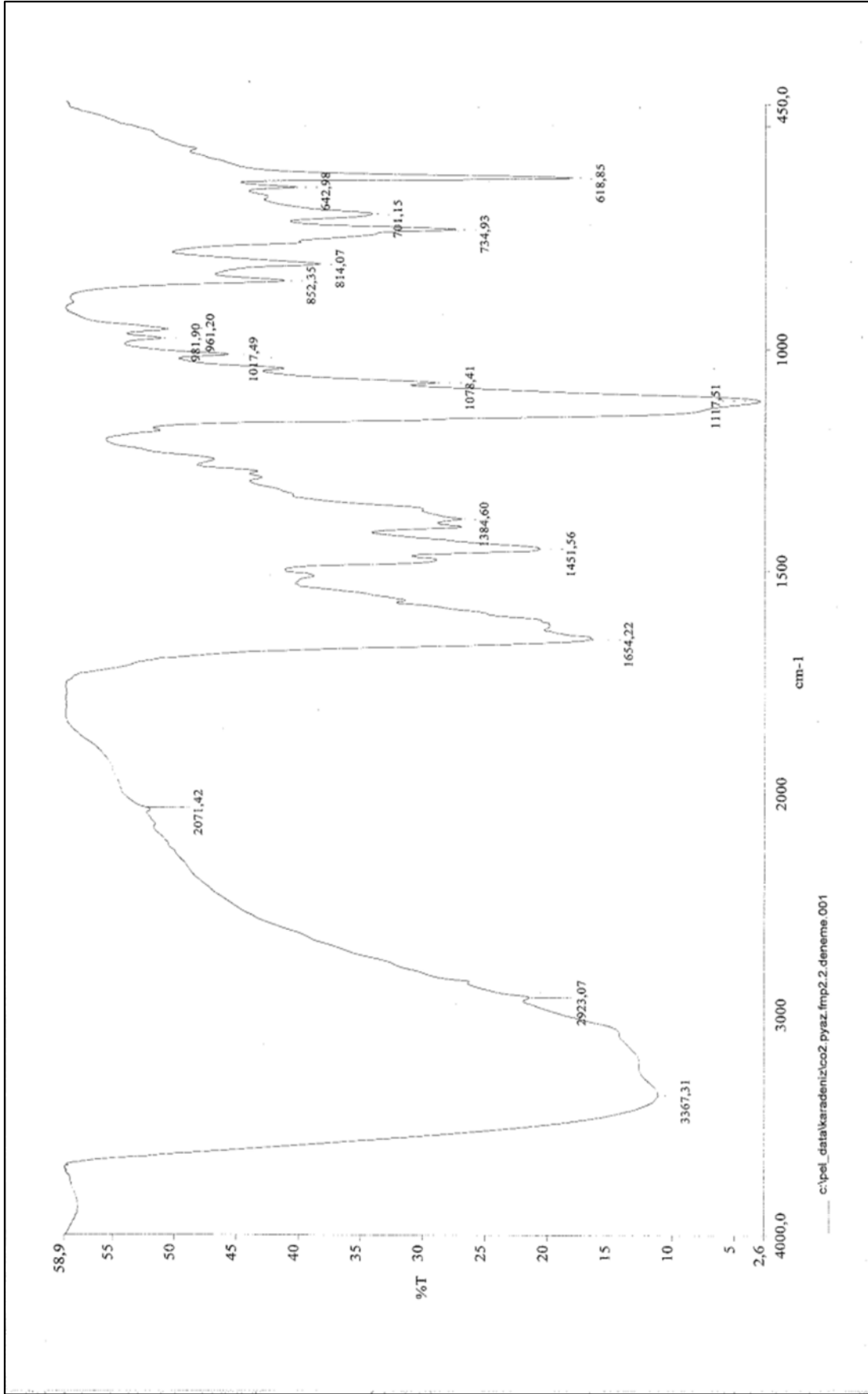


Ek Şekil 1. 7 bileşiminin IR spektrumu



Ek Şekil 2. 8 bileşiğinin IR spekturumu





Ek Şekil 3. 9 bileşiğinin IR spekturumu

## ÖZGEÇMİŞ

31.10.1983 yılında Trabzon'un Of ilçesinde doğdu. İlk, orta ve lise tahsilini burada tamamladı. 2003-2004 eğitim-öğretim yılında Karadeniz Teknik Üniversitesi Rize Fen Edebiyat Fakültesi Kimya Bölümünü kazandı. Haziran 2008'de aynı bölümü bitirdi. 2008-2009 Eğitim-Öğretim yılında Karadeniz Teknik Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü Kimya Ana Bilim Dalı'nda Yüksek Lisans'a başlamış olup, iyi derece İngilizce bilmektedir.