

168327

**YILDIZ TEKNİK ÜNİVERSİTESİ  
FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ**

**1,10-FENANTROLİN TÜREVLERİ İLE TAÇ ETER  
GRUBU İÇEREN YENİ SCHIFF BAZI LİGANDLARI VE  
GEÇİŞ METAL KOMPLEKSLERİNİN SENTEZİ**

Y. Kimyager İbrahim ERDEN

F.B.E. Kimya Anabilim Dalı Anorganik Kimya Programında  
Hazırlanan

**DOKTORA TEZİ**

**Tez Savunma Tarihi : 30 Haziran 2005**

**Tez Danışmanı : Prof. Dr. Nebahat DEMİRHAN**

**Juri Üyeleri : Prof. Dr. Ulvi AVCIATA**

Prof. Dr. Sabiha MANAV YALÇIN

Prof. Dr. Ahmet GÜL

Prof. Dr. Ali İhsan OKUR

**İSTANBUL, 2005**

**YILDIZ TEKNİK ÜNİVERSİTESİ  
FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ**

**1,10-FENANTROLİN TÜREVLERİ İLE TAÇ ETER  
GRUBU İÇEREN YENİ SCHIFF BAZI LİGANDLARI VE  
GEÇİŞ METAL KOMPLEKSLERİNİN SENTEZİ**

**Y. Kimyager İbrahim ERDEN**

**F.B.E. Kimya Anabilim Dalı Anorganik Kimya Programında  
Hazırlanan**

**DOKTORA TEZİ**

**Tez Savunma Tarihi : 30 Haziran 2005**  
**Tez Danışmanı : Prof. Dr. Nebahat DEMİRHAN**  
**Juri Üyeleri : Prof. Dr. Ulvi AVCIATA**  
**Prof. Dr. Sabiha MANAV YALÇIN**  
**Prof. Dr. Ahmet GÜL**  
**Prof. Dr. Ali İhsan OKUR**

**İSTANBUL, 2005**

# İÇİNDEKİLER

Sayfa

KISALTMA LİSTESİ.....	i
ŞEKİL LİSTESİ.....	ii
TABLO LİSTESİ.....	iv
ÖNSÖZ .....	v
ÖZET .....	vi
ABSTRACT.....	vii
1 GİRİŞ .....	1
2 TAÇ ETERLER .....	4
2.1 Genel Bilgi .....	4
2.2 Fiziksel Özellikleri .....	6
2.3 Kimyasal Özellikleri .....	6
2.4 Taç Eterlerin Sınıflandırılması .....	7
2.4.1 Kriptandlar .....	7
2.4.2 Kronandlar.....	7
2.4.3 Podandlar.....	8
2.5 Sentez Yöntemleri.....	9
2.6 Taç Eter Ligandlarının Kompleksleşme Özellikleri .....	10
3 SCHIFF BAZLARI.....	11
3.1 Genel Bilgi .....	11
3.2 Fiziksel Özellikleri .....	12
3.3 Kimyasal Özellikleri .....	13
3.3.1 Su katılması.....	13
3.3.2 Hidrojen katılması.....	13
3.3.3 Aminlerin katılması.....	14
3.3.4 Aktif hidrojen bileşiklerinin katılması .....	15
3.4 Sentez Yöntemleri.....	15
3.4.1 Aldehit ve ketonların amonyak ile reaksiyonundan .....	15
3.4.2 Aldehit ve ketonların primer aminler ile reaksiyonundan.....	16
3.4.3 Karbon-azot bileşiklerinin indirgenmesinden .....	17
3.4.4 Organometalik bileşiklerin nitrillerle reaksiyonundan.....	18
3.4.5 Metal amitlerin reaksiyonundan.....	18
3.4.6 Diğer metodlar.....	19
3.5 Schiff Bazlarının Metal Kompleksleri .....	20
4 İMİDAZOL BİLEŞİKLERİ.....	21
4.1 Genel Bilgi .....	21
4.2 Fiziksel Özellikleri .....	23
4.3 Kimyasal Özellikleri .....	24
4.4 Sentez Yöntemleri.....	26
4.5 Biyolojik Aktiviteleri .....	27

5	MATERYAL ve YÖNTEM.....	29
5.1	Kullanılan Kimyasal Maddeler .....	29
5.2	Kullanılan Cihaz ve Yardımcı Gereçler.....	30
5.3	Uygulanan Yöntemler .....	31
5.3.1	Potansiyometrik titrasyon yöntemi ile stabilite sabitlerinin tayini.....	31
6	DENEYSEL ÇALIŞMALAR, .....	32
6.1	Başlangıç Maddelerinin Sentezi.....	32
6.1.1	5-Nitro-1,10-fenantrolinin sentezi.....	32
6.1.2	5-Amino-1,10-fenantrolinin sentezi .....	32
6.1.3	5-Nitro-6-amino-1,10-fenantrolinin sentezi.....	33
6.1.4	5,6-Diamino-1,10-fenantrolinin sentezi .....	34
6.1.5	1,11-Dikloro-3,6,9-trioksoundekan sentezi.....	35
6.1.6	Benzo[15-crown-5] sentezi .....	36
6.1.7	4'-Formylbenzo[15-crown-5] sentezi .....	37
6.2	Yeni Maddelerin Sentezi.....	38
6.2.1	N-[(1,10)fenantrolin]benzo[15-crown-5]-methanimine (FC1) sentezi .....	38
6.2.2	FC1-Co kompleksinin sentezi .....	40
6.2.3	FC1-Cu kompleksinin sentezi .....	41
6.2.4	FC1-Ni kompleksinin sentezi .....	42
6.2.5	Benzo[15-crown-5]-1 <i>H</i> -imidazol[4,5- <i>f</i> ][1,10]fenantrolin (FC2) sentezi .....	43
6.2.6	FC2-Co kompleksinin sentezi .....	45
6.2.7	FC2-Cu kompleksinin sentezi .....	46
6.2.8	FC2-Ni kompleksinin sentezi .....	47
7	SONUÇLAR ve TARTIŞMA .....	48
	KAYNAKLAR.....	125
	ÖZGEÇMİŞ .....	133

## KISALTMA LİSTESİ

Ar	Aril
DMSO	Dimetilsulfoksit
FTIR	Fourier transform infrared
FT	1,10-Fenantrolin
L	Ligand
M	Metal, molar
M <sup>+</sup>	Moleküler iyon piki
MS	Kütle spektrumu
<sup>1</sup> H NMR	Proton nükleer magnetik rezonans
Ph	Fenil
R	Alkil
TLC	İnce tabaka kromatografisi
TMS	Tetrametilsilan
UV	Ultraviyole



Şekil 6.1	5-Nitro-1,10-fenantrolinin UV-vis spektrumu.....	63
Şekil 6.2	5-Nitro-1,10-fenantrolinin FTIR spektrumu.....	64
Şekil 6.3	1,10-Fenantrolinin floresans emisyon spektrumu.....	65
Şekil 6.4	5-Nitro-1,10-fenantrolinin floresans emisyon spektrumu.....	66
Şekil 6.5	5-Amino-1,10-fenantrolinin UV-vis spektrumu .....	67
Şekil 6.6	5-Amino-1,10-fenantrolinin FTIR spektrumu .....	68
Şekil 6.7	5-Amino-1,10-fenantrolinin <sup>1</sup> H NMR spektrumu .....	69
Şekil 6.8	5-Amino-1,10-fenantrolinin <sup>1</sup> H NMR (D <sub>2</sub> O-exch) spektrumu .....	69
Şekil 6.9	5-Amino-1,10-fenantrolinin LC-MS spektrumu .....	70
Şekil 6.10	5-Amino-1,10-fenantrolinin floresans emisyon spektrumu .....	71
Şekil 6.11	5-Nitro-6-amino-1,10-fenantrolinin UV-vis spektrumu .....	72
Şekil 6.12	5-Nitro-6-amino-1,10-fenantrolinin FTIR spektrumu .....	73
Şekil 6.13	5-Nitro-6-amino-1,10-fenantrolinin floresans emisyon spektrumu.....	74
Şekil 6.14	5,6-Diamino-1,10-fenantrolinin UV-vis spektrumu .....	75
Şekil 6.15	5,6-Diamino-1,10-fenantrolinin FTIR spektrumu .....	76
Şekil 6.16	5,6-Diamino-1,10-fenantrolinin <sup>1</sup> H NMR spektrumu .....	77
Şekil 6.17	5,6-Diamino-1,10-fenantrolinin floresans emisyon spektrumu.....	78
Şekil 6.18	4'-Formylbenzo[15-Crown-5]'in UV-vis spektrumu .....	79
Şekil 6.19	4'-Formylbenzo[15-Crown-5]'in FTIR spektrumu .....	80
Şekil 6.20	4'-Formylbenzo[15-Crown-5]'in <sup>1</sup> H NMR spektrumu .....	81
Şekil 6.21	4'-Formylbenzo[15-Crown-5]'in floresans emisyon spektrumu.....	82
Şekil 6.22	FC1 ligandının sentezi ve metal komplekslerinin önerilen molekül formülü.....	83
Şekil 6.23	FC1 ligandının UV-vis spektrumu.....	84
Şekil 6.24	NFT, AFT, NAFT, DAFT ve FC1'in UV-vis spektrumu (DMSO) .....	85
Şekil 6.25	FC1 ligandının FTIR spektrumu .....	86
Şekil 6.26	FC1 ligandının <sup>1</sup> H NMR spektrumu .....	87
Şekil 6.27	FC1 ligandının <sup>1</sup> H NMR (D <sub>2</sub> O-Exch.) spektrumu.....	87
Şekil 6.28	FC1 ligandının LC-MS spektrumu .....	88
Şekil 6.29	FC1 ligandının floresans emisyon spektrumu.....	89
Şekil 6.30	FC1 ligandının oluşum sabitleri dağılım diyagramı .....	90
Şekil 6.31	FC1-Co kompleksinin UV-vis spektrumu .....	91
Şekil 6.32	FC1-Co kompleksinin FTIR spektrumu .....	92
Şekil 6.33	FC1-Co kompleksinin oluşum sabitleri dağılım diyagramı.....	93
Şekil 6.34	FC1-Cu kompleksinin UV-vis spektrumu .....	94
Şekil 6.35	FC1-Cu kompleksinin FTIR spektrumu .....	95
Şekil 6.36	FC1-Cu kompleksinin oluşum sabitleri dağılım diyagramı.....	96
Şekil 6.37	FC1-Ni kompleksinin UV-vis spektrumu .....	97
Şekil 6.38	FC1-Ni kompleksinin FTIR spektrumu .....	98
Şekil 6.39	FC1-Ni kompleksinin oluşum sabitleri dağılım diyagramı.....	99
Şekil 6.40	FC2 ligandının sentezi ve metal komplekslerinin önerilen molekül formülü .....	100
Şekil 6.41	FC2 ligandının UV-vis spektrumu.....	101
Şekil 6.42	NFT, AFT, NAFT, DAFT ve FC1'in UV-vis spektrumu (DMSO) .....	102
Şekil 6.43	FC2 ligandının FTIR spektrumu .....	103
Şekil 6.44	FC2 ligandının <sup>1</sup> H NMR spektrumu .....	104
Şekil 6.45	FC2 ligandının <sup>1</sup> H NMR (D <sub>2</sub> O-Exch.) spektrumu.....	104
Şekil 6.46	FC2 ligandının LC/MS spektrumu (pozitif polarite) .....	105
Şekil 6.47	FC2 ligandının LC/MS spektrumu (negatif polarite).....	106
Şekil 6.48	FC2 ligandının floresans emisyon spektrumu.....	107

Şekil 6.49 FC1-FC2 ligandlarının fluoresans emisyon spektrumu .....	108
Şekil 6.50 FC2 ligandının Ni, Cu, Co ile fluoresans emisyon spektrumu .....	109
Şekil 6.51 FC2 ligandının oluşum sabitleri dağılım diyagramı .....	110
Şekil 6.52 FC2-Co kompleksinin UV-vis spektrumu .....	111
Şekil 6.53 FC2-Co kompleksinin FTIR spektrumu .....	112
Şekil 6.54 FC2-Co kompleksinin oluşum sabitleri dağılım diyagramı.....	113
Şekil 6.55 FC2-Cu kompleksinin UV-vis spektrumu .....	114
Şekil 6.56 FC2-Cu kompleksinin FTIR spektrumu .....	115
Şekil 6.57 FC2-Cu kompleksinin oluşum sabitleri dağılım diyagramı.....	116
Şekil 6.58 FC2-Ni kompleksinin UV-vis spektrumu.....	117
Şekil 6.59 FC2-Ni kompleksinin FTIR spektrumu .....	118
Şekil 6.60 FC2-Ni kompleksinin oluşum sabitleri dağılım diyagramı.....	119



**TABLO LİSTESİ**

Sayfa

Tablo 1.	FC1 ve FC2 ligandları ve Co(II), Cu(II), Ni(II) komplekslerinin renk, formül ağırlığı, verim ve erime noktaları .....	120
Tablo 2.	FC1 ve FC2 ligandlarının <sup>1</sup> H NMR (D <sub>2</sub> O-exch) spektrum değerleri .....	120
Tablo 3.	FC1 ve FC2 ligandlarının ve Co(II), Cu(II), Ni(II) komplekslerinin karakteristik FTIR band değerleri (KBr).....	121
Tablo 4.	FC1 ve FC2 ligandlarının ve Co(II), Cu(II), Ni(II) komplekslerinin etanoldeki UV-vis geçiş değerleri .....	121
Tablo 5.	FC1 ligandına ait stabilite sabiti değerleri .....	122
Tablo 6.	FC1-Co ligandına ait stabilite sabiti değerleri .....	122
Tablo 7.	FC1-Cu ligandına ait stabilite sabiti değerleri .....	122
Tablo 8.	FC1-Ni ligandına ait stabilite sabiti değerleri.....	122
Tablo 9.	FC2 ligandına ait stabilite sabiti değerleri .....	123
Tablo 10.	FC2-Co ligandına ait stabilite sabiti değerleri .....	123
Tablo 11.	FC2-Cu ligandına ait stabilite sabiti değerleri .....	123
Tablo 12.	FC2-Ni ligandına ait stabilite sabiti değerleri.....	123
Tablo 13.	1,10-Fenantrolinin türevlerine ait floresans özellikleri.....	124
Tablo 14.	FC1 ve FC2 ligandlarına ait floresans özellikleri .....	124



## ÖNSÖZ

Tez çalışmamın yanında Yıldız Teknik Üniversitesi Fen-Edebiyat Fakültesi Kimya Bölümünde çalışma hayatına başladığım andan itibaren her türlü yardımını esirgemeyen ve değerli önerileri ile bana yol gösteren tez yöneticim Sn. Prof. Dr. Nebahat Demirhan ve değerli hocam Sn. Prof. Dr. Ulvi Avcıata'ya;

Çalışmalarım süresince her türlü yardımlarını esirgemeyen İstanbul Teknik Üniversite'sinden değerli hocam Sn. Prof. Dr. Ahmet Gül ve Sn. Prof. Dr. Ali İhsan Okur Bey'e;

Çalışmalarıma katkıda bulunan Sn. Doç.Dr. Belkız B. Eran, Sn. Arş.Gör. İbrahim E. Özyiğit ve tüm Anorganik Kimya Anabilim Dalı elemanlarına;

Eğitim ve öğrenimimde hiçbir fedakarlıktan kaçınmayan anneme, babama ve kardeşlerime;

Saygı ve teşekkürlerimi bir borç bilirim.

Haziran 2005

Araş. Gör. İbrahim ERDEN

## ÖZET

1,10-Fenantrolin şelat yapıcı olarak görev yapan ve rigid planer yapısı olan bir N-heterohalkalı bileşiktir. Heterohalkalı bileşikler ve kompleksleri, günümüzde biyolojik etkileri nedeniyle oldukça önemlidir. Bu nedenle, bu tür bileşik ve komplekslerinin sentezlenmesi için yoğun çalışmalar yapılmaktadır. Ayrıca, koordinasyon bileşikleri sentezinde ligand olarak kullanılan Schiff bazları ile birçok araştırmacı ilgilenmiş ve çeşitli kompleksler elde etmişlerdir. Aromatik aminlerin Schiff bazı kompleksleri özellikle kemoterapi alanında, bazı kimyasal reaksiyonlarda çeşitli substratlara oksijen taşıyıcı olarak kullanılmaktadır.

Literatür araştırmaları sonucunda, bu çalışmada sentezlenen Schiff bazı, imidazol ligandı ve komplekslerinin 1,10-fenantrolin ve taç eter türevi olmaları nedeni ile çok geniş bir uygulama alanına sahip olacağı düşünülmektedir.

Bizim bu çalışmada ilk olarak, 1,10-fenantrolin türevleri ve 4'-formilbenzo[15-crown-5] sentezlendi. 1,10-Fenantrolinin türevlerinin sentezine; derişik sülfirik asit ve dumanlı nitrik asit ile nitrolama reaksiyonu sonucunda, 5-nitro-1,10-fenantrolin sentezi ile başlandı. Daha sonra 5-nitro-1,10-fenantrolinin hidroksilaminhidroklorür ve KOH ile reaksiyonundan 5-nitro-6-amino-1,10-fenantrolin son olarakta 5-nitro-6-amino-1,10-fenantrolini Pd/C ve hidrazin hidrat ile indirgeyerek 5,6-diamino-1,10-fenantrolin sentezlendi. Ayrıca 5-nitro-1,10-fenantrolindeki nitro grubunun indirgenmesiyle 5-amino-1,10-fenantrolin sentezlendi.

Daha sonra bu çalışmada 5-amino-1,10-fenantrolin ve 5,6-diamino-1,10-fenantrolin 4'-formilbenzo[15-crown-5] ile kondensasyon reaksiyonu sonucu  $N_3O_5$ ,  $N_4O_5$  donör atomlarını içeren yeni bir N-[1,10]fenantrolin-5-yl-benzo[15-crown-5]-15-yl-methanimine Schiff bazı ve Benzo[15-crown-5]-1*H*-imidazol[4,5-f][1,10]fenantrolin imidazol ligandlarının sentezi gerçekleştirildi. Çalışmada son olarak Co(II), Ni(II), Cu(II) kompleksleri sentezlendi.

Sentezlenen bileşikler, FTIR,  $^1H$  NMR (DMSO- $d_6$ ), LC-MS, UV-vis, floresans spektrumu ve elementel analiz ile incelenerek karakterize edildi. Sentezlenen ligandların ve Co(II), Cu(II) ve Ni(II) komplekslerinin protanasyon ve toplam oluşum sabitleri potansiyometrik olarak, TITFIT bilgisayar programı kullanılarak hesaplandı.

**Anahtar Kelimeler:** Schiff bazı, İmidazol, Taç eter, 1,10-Fenantrolin, Kompleks.

## ABSTRACT

1,10-Phenanthroline is a heterocyclic compound that is aimed to utilize çelat and has rigid planer structure. Compounds, which are heteroring and their complexes are very significant because of their biological effects. Because of the precious reason, strict studies are done in order to synthesize such complexes and compounds. In addition, lots of researcher have dealt with Schiff bases which are used in synthesis of coordination compounds and they have attained various complexes. Schiff base complexes of aromatic amines, especially in field of kemoteraphi, are used as a oxygen carrier to the various kinds of substrats in some chemical reactions.

After the result of literature searchs, The synthesis of this study which are Schiff base, imidazole ligand and their complexes are thought to have a large application field because of the fact that they are the differentiation of 1,10-phenanthroline and crown ether.

In our study first of all, the derivatives of 1,10-phenanthroline and 4'-formylbenzo[15-crown-5] are synthesized. During the synthesis of derivatives of 1,10-phenanthroline, 5-nitro-1,10-phenanthroline then 5-nitro-6-amino-1,10-phenanthroline are synthesized. At last, 5,6-diamino-1,10-phenanthroline is synthesized by the reduction of 5-nitro-6-amino-1,10-phenanthroline with Pd/C and hidrazin hydrate. Moreover, 5-amino-1,10-phenanthroline is synthesized by the reduction of nitro group in 5-nitro-1,10-phenanthroline.

Then, in this study, After the result of condensation reaction of 5-amino-1,10-phenanthroline and 5,6-diamino-1,10-phenanthroline with 4'-formylbenzo[15-crown-5] synthesis of a new N-[1,10]phenanthroline-5-yl-benzo[15-crown-5]-15-yl-methanimine Schiff base and Benzo[15-crown-5]-1*H*-imidazol[4,5-*f*][1,10] phenanthroline imidazole ligands are synthesized. Finally, Co(II), Ni(II), Cu(II) complexes are synthesized.

Synthesized compounds have been investigated and characterized by FTIR, <sup>1</sup>H NMR (DMSO-d<sub>6</sub>), LC-MS, UV-vis and fluorescence spectra together with elemental analysis. Synthesized ligands and Co(II), Cu(II) and Ni(II) complexes have been studied potentiometrically, protonation and overall formation constants have been calculated from potentiometric data using the computer program TITFIT.

**Keywords:** Schiff base, Imidazole, Crown ether, 1,10-Phenanthroline, Complex.

## GİRİŞ

Anorganik kimyanın en hızlı gelişen dalı koordinasyon kimyasıdır. Koordinasyon kimyasının temeli, 1895 yılında A. Werner tarafından atılmıştır. Bu alandaki çalışmalar, bu yüzyılın ilk on yılından itibaren büyük bir ilerleme göstermiştir.

Koordinasyon bileşikleri organik ve anorganik karakterlerin bir bileşimi olarak ortaya çıkar. Bu tür bileşikler genel olarak metal olan bir merkez atomunun etrafının iyon veya moleküllerle sarılıp bağ teşkili ile oluşur. Ligandların donör özelliklerinin bağ teşkilinde önemli olması sebebiyle, oluşacak olan koordinasyon bağı metal ve ligantların özelliklerine bağlı olarak değişik iyonik ve kovalent karakterlere sahiptir. Bu sebeple kompleks veya çelat bileşiğinin gösterdiği özellikler, reaksiyona giren metal iyonunun elektronik konfigürasyonuna, koordinasyon sayısına ve ligandın taşıdığı aktif grup veya gruplar ile moleküldeki diğer atomların elektron delokalizasyonuna bağlıdır (Bekaroğlu, 1972).

Günümüzde doğal makrosiklikler kadar sentetik makrosiklikler konusunda pek çok araştırma yapılmaktadır. Bunlar arasında spektral, elektrokimyasal, yapısal, kinetik ve makrosiklik kompleks oluşumunun termodinamik yönleriyle ilgili araştırmalar dikkat çekicidir. Koordinasyon bileşiklerine verilen önem, pek çok alanda kullanılmış olmasındandır. Koordinasyon bileşikleri endüstride polimerizasyon reaksiyonlarında, boyar madde olarak tekstil sanayinde, antioksidan madde yapımında, dezenfektan, stabilizör, biyolojik sistemlerde oksitlenme reaksiyonları için ve katalizör olarak kullanılmaktadır (Zeng vd., 2002; Liu vd., 2004).

İlk bulunuşlarından itibaren taç eterler kimyada birçok alanda önemli rol oynamaktadır. Organik ve anorganik katyon, anyon, nötr moleküllerin reseptörleri olarak kullanılmaktadır. Alkali metallerin ( $\text{Na}^+$ ,  $\text{K}^+$ ) iç oyuğa girmesi ile biyolojik sistemlerde membranlar boyunca iyon taşınımı mümkün hale gelmiştir (Junk vd.,2002). Çeşitli özellikleri ve birçok alandaki uygulamalara uygun moleküller bulmak için değişik taç eter türleri sentezlenmiştir (Luboch vd., 1991; Timothy vd., 1982). Kriptant, podant, kronand gibi moleküllerde polietilen glikol halkalarının oldukça yüksek kompleks oluşturma yatkınlıkları metallerin tanınmasında analitik amaçlarla kullanılmasını mümkün kılmıştır.

Koordinasyon bileşikleri sentezinde ligand olarak kullanılan Schiff bazları ile birçok araştırmacı ilgilenmiş ve çeşitli kompleksler elde etmişlerdir. Aromatik aminlerin Schiff bazı kompleksleri özellikle kemoterapi alanında, bazı kimyasal reaksiyonlarda çeşitli substratlara oksijen taşıyıcı olarak kullanılmaktadır. Bunun yanı sıra, literatürde bu tür bileşiklerin, özellikle farmosötik kimyasal maddelerin, böcek öldürücülerin ve bazı plastik maddelerin hazırlanmasında ara maddeler olarak kullanıldığı belirtilmektedir. Ayrıca bunların kompleksleri tarım sahasında, polimer teknolojisinde polimerler için anti-statik madde olarak ve yapılarındaki bazı grupların özelliklerinden dolayı da boya endüstrisinde kullanılmaktadır. Salisilaldehitten elde edilen Schiff bazı türevleri polidentat ligantlar ve nötral ve dehidrojenlenmiş formlarda koordinasyon bileşikleri olarak çok iyi bilinmektedir (Armstrong vd.,1975).

Schiff bazı ligantlarında görülen fluoresans özelliği ve bu özelliğin kompleksleşme durumunda, metal konsantrasyonuna bağlı olarak düzenli olarak değişiminin saptanması metal tayininde analitik amaçlarla kullanılmasını sağlamaktadır (Cimerman vd.,1997).

Heterohalkalı ligand ve türevleri, biyolojik etkileri nedeniyle, oldukça önemli bileşiklerdir. Halka üyesi olarak azot, kükürt ve oksijen gibi atomları içeren heterohalkalı bileşikler hem endüstrinin çeşitli alanlarında hem de tıpta yaygın bir şekilde kullanılmaktadırlar. Bunlar arasında benzimidazoller, biyolojik aktivitelerinin çeşitliliği nedeniyle önemli bir yere sahiptir. Benzimidazoller pek çok yönden imidazollere benzer. İlk kez sentez edilen edilen benzimidazolün 5,6-dimetil türevinin B<sub>12</sub> vitamini içinde bulunduğu anlaşıldıktan sonra bu sınıf bileşiklere olan ilgi oldukça artmıştır (Townsend vd., 1969).

İmidazol doğal bir halkadır. Yani doğada bulunan birçok bileşikte imidazol halkası bulunur. İmidazol, yarı eksojen bir amino asit olan histidinde bulunur ve histidin kalıntısını içeren bir çok enzim vardır. Bunları çoğu hidrolitik enzimlerdir ve imidazol kısmı, hidroliz reaksiyonunun aktif merkezini oluşturur. İmidazol halkası içeren birçok sentetik ilaç yapılmıştır: imidazol içeren metramidazol buna bir örnektir (Sundberg vd.,1973).

1,10-Fenantroline şelat yapıcı olarak görev yapan rigid planer yapısı olan, bilinen bir N-heterosiklidir. 1,10-Fenantrolinin metal şelat özellikleri koordinasyon kimyası yanısıra,

metalo enzimlerin uygulamalarında, supramoleküller hazırlamak ve anti-kanser özellikler gösteren metal kompleksler hazırlamak için yapılan güncel uygulamalar geniş alanda yarar sağlamıştır (Wang vd., 2002; Moghimi vd., 2003).

Bu çalışmanın amacı, 1,10-fenantrolin halkası ve taç eter grubu içeren, biyolojik aktiviteye sahip, çok dişli yeni Schiff bazları ve bu Schiff bazlarının bazı geçiş metal komplekslerini sentezlemektir.

Biz bu çalışmada 5-amino-1,10-fenantrolin, 5-amino-6-nitro-1,10-fenantrolin ve 5,6-diamino-1,10-fenantrolin ile 4'-formilbenzo[15-crown-5]'in kondensasyon reaksiyonundan taç eter grubu içeren Schiff bazları ve bu Schiff bazlarının Co(II), Ni(II), Cu(II) komplekslerini sentezlemeyi, sentezlenen ligand ve komplekslerin yapılarını, elementel analiz, FTIR, <sup>1</sup>H NMR (DMSO-d<sub>6</sub>), LC-MS, UV-vis spektrumları, floresans ölçümleri ile komplekslerin yapılarını ayrıca potansiyometrik titrasyon tekniği ve bu teknikten yararlanarak geliştirilen TITFIT bilgisayar programını da kullanarak aydınlatmayı amaçladık.

Yaptığımız literatür araştırmasına göre, sentezlemeyi amaçladığımız Schiff bazı türevi ligandları, taç eter grubu içermeleri nedeni ile kolay çözünürlük özelliğine sahip olabilecekler, taç eter halkasına uyan, alkali ve toprak alkali metalleri ile ayrıca azot donör atomlarından dolayı, bazı geçiş metalleri ile kararlı koordinasyon bileşikleri oluşturabileceklerdir. Bu özelliklerinden dolayı metal tayini ve bazı metallerin tutularak uzaklaştırılması gibi analitik çalışmalarda, polimerizasyon reaksiyonlarında katalizör olarak kullanılabilir. Schiff bazlarının 1,10-fenantrolin türevlerinin, gösterdiği biyolojik aktivitelerden dolayı, biyolojik amaçlar başta olmak üzere çok geniş uygulama alanına sahip olabilecekleri düşünülmektedir.

## 2. TAÇ ETERLER

### 2.1 Genel Bilgi

Geçiş metallerinin çeşitli ligandlarla kompleksleri üzerinde Werner'den beri çalışılmasına karşılık alkali metaller ile kompleks oluşturan ligandlar 1967 yılından beri üzerinde yoğun araştırmaların yapıldığı önemli bir konu olmuştur. Halka yapısındaki polieter bileşiklerinin alkali metal iyonları ile kompleks oluşturduğu ilk defa Pedersen tarafından tespit edilmiştir ve çeşitli büyüklüklerde makrosiklik polieter bileşikleri ve bunların alkali kompleksleri yayınlanmıştır (Pedersen, 1967).



Şekil 2.1 15-Crown-5 ve benzo-15-crown-5 yapısı

Makrosiklik polieterler, poliamin, politioeter ve benzeri bileşikler çok ilginç ve olağanüstü iyon bağlama özellikleri göstermektedir. Bu tip bileşikler iç kısmında elektronegatif veya elektropozitif bağ yapıcı atomlardan meydana gelen hidrofilik bir iç oyuk ve dış kısmında hidrofobik karakterde esnek bir çerçeveden oluşmaktadırlar. Çok değişik anyon ve katyonlar hatta nötral moleküllerle bağ yapmak üzere belirgin bir eğilimleri mevcuttur ve bağ yaparken pek çok defa önemli konformasyonel değişimlere maruz kalırlar. Hidrofobik dış çevreleri, pek çok iyonik maddenin organik solventlerde ve membran ortamların çözümlerini mümkün kılar. Bu kompleksler polieter halkasındaki negatif yüklü oksijen atomları ve katyon arasında oluşan iyon-dipol etkileşiminden dolayı polieter-tuz kompleksleri olarak oluşmaktadır (Pedersen, 1970).

Taç eterler çeşitli metal iyonları ile 1:1 oranında kompleksler vermektedir, makro halkanın ve metal iyonunun çapına bağlı olarak 1:2 ve 1:3 oranlarında da kompleksler mevcuttur. Metal iyon çapının crown eterin boşluk çapına yakın olması durumunda, metal iyonu



crowns eter halkasının boşluğuna 1:1 stokiyometrisinde kompleks oluşmaktadır. Metal iyon çapının crown eterin boşluk çapından büyük olması durumunda, iki crown eter arasında bir iyon taşıyan sandviç tipi 1:2 veya 2:3 stokiyometrisinde kompleks oluşmaktadır (Luboch, 1991; Qin, 2003).

Polieterlerin bazı alkali ve toprak alkali iyonlarına karşı gösterdiği kuvvetli ilgi ve seçimlilik önemli özelliklerindedir. Bu durum bu tür bileşikleri biyolojik sistemlerdeki aktif iyon taşınımı çalışmalarında model bileşikler olarak kullanımlarını sağlamıştır (Hayvali vd., 1999; Junk vd., 2002).

Crown eterin boşluk çapı metal iyonunun çapından oldukça büyük olduğu durumda taç eter (bazı oksijen atomlarının koordinasyonda yer almadan) metal çevresinde katlanır. Bazı özel durumlarda ise ta eter boşluğuna iki metal iyonu yerleşerek koordinasyon oluşturur (Calleja vd.,2001; Hayvalı vd., 2001). Crown eter-metal iyonunun stokiyometrisi ve kararlılığı sadece halka büyüklüğü tarafından belirlenmemektedir. Stokiyometriye ve kararlılığı etki eden faktörler;

1. Polieter halka boşluğunun ve metal iyonunun büyüklüğü
2. Polieter halkasındaki oksijen atomlarının sayısı
3. Oksijen atomlarının düzlemselliği
4. Oksijen atomlarının simetrisi
5. Oksijen atomlarının bazlığı
6. Polieter halkasındaki sterik engel
7. Solventle etkileşen iyonun eğilimi
8. İyondaki elektiriksel yük yoğunluğu
9. Ta eterin değişik konformasyonlardaki gerilme enerjisi

Bu faktörlerin tümü yapıya belirli katkı sağlar (Christensen vd., 1974).



## 2.2 Fiziksel Özellikleri

Aromatik yan grup içeren polieterler renksiz kristal bileşiklerdir. Bir makro halkalı eterde benzen grubunun sayısı arttıkça erime noktası yükselir. Doymuş polieterler renksiz, viskoz sıvı ya da düşük erime noktalı katılardır. Bunlar aromatik eşdeğerlerine göre birçok çözücüde çok daha fazla çözünürler (Yılmaz vd., 2004).

Makrosiklik polieterler termal kararlılığa sahiptirler. Örneğin, Dibenzo-18-crown-6, 380 °C'de destillenebilir, fakat yüksek sıcaklıklarda hava oksijeninden korunması gerekir (Pedersen, 1970)

UV-vis spektrumlarında doymuş makro halkalı polieterlerin 220 nm'nin üzerinde absorpsiyonu yoktur. Aromatik olanların ise 275 nm civarında maksimum absorpsiyonları gösterirler (Pedersen, 1967).

Taç eterlerin IR spektrumları ise, doymuş makrohalkalı polieterler yaklaşık 1100 cm<sup>-1</sup>'de bir band verirler. Aromatik olanlarda ise buna ilaveten 1230 cm<sup>-1</sup>'de bir band gözlenir (Pedersen, 1970).

## 2.3 Kimyasal Özellikleri

Makro halkalı polieterler, eterlere özgü özellikleri gösterirler. Aromatik crown eterler aromatik bileşiklere has elektrofilik reaksiyonları verirler (Pedersen, 1967). Aromatik yan grup içeren makro halkalı crown eterler Friedel-Crafts açillendirme reaksiyonu verebilirler. Elde edilen süstitüe açıl benzo crown eterler NaBH<sub>4</sub> ile indirgenerek α-hidroksi alkil benzo crown eterler elde edilebilir (Parish vd,1978).

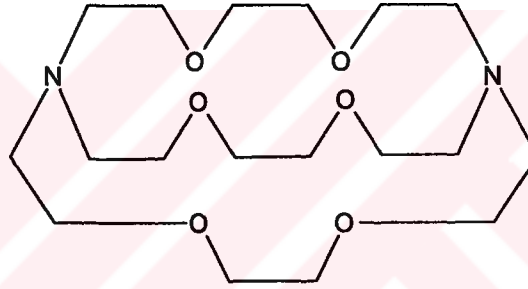
Taç eterler birçok organik çözücüdeki çözünürlüğü sınırlı olan alkali ve toprak alkali metal tuzlarının çözünürlüğünü artırır. Polieter kompleksleri organik çözücülerde önemli ölçüde çözünürlük gösterdiği için, tuzlar sıklıkla sulu çözeltilerden polieter içeren organik çözücülerle ekstrakte edilir (Turgut vd., 2003).

## 2.4 Taç Eterlerin Sınıflandırılması

### 2.4.1 Kriptandlar

Klasik tek halkalı crown eterin ilave edilmiş oligoeter zinciri ile köprü kurması, çift halkalı bileşiklerin meydana gelmesine yol açar. Bunları keşfeden Lehn, bu tip bileşiklere Kriptand adını vermiştir. Değişik heteroatomlar ihtiva eden iki veya daha çok makrohalkalı bileşiklerdir (Armstrong vd., 1974).

Bilinen kriptandlar, karakteristik birimler olarak iki köprü başında azot atomları ihtiva ederler. Bunlar, farklı uzunluk ve farklı sayıda donör atomları ihtiva ederler. Üç oligooksa zinciri ile birleşirler (Handyside vd., 1982).

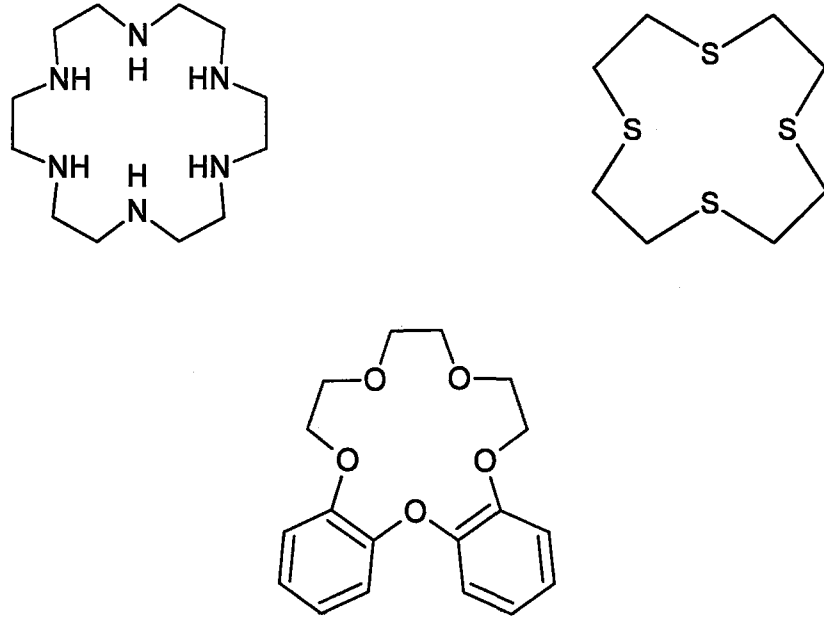


Şekil 2.4.1 Kriptand(K)[2,2,2]

### 2.4.2 Koronandlar

Değişik heteroatomlar taşıyan tek makrohalkalı bileşiklerdir. Taç eterlerin bulunuşundan sonra taç eterleri farklı dağılımlarla, sülfür ve azot gibi farklı donör heteroatom tipleriyle sentezler gerçekleştirilmektedir.

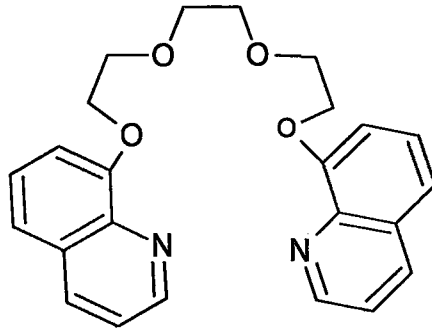
Halkaya bağlı aril-eter ligandları mevcuttur ve bunlar oksijen atomlarının baziklik ve donör kabiliyetini azaltmıştır. Değişik halka büyüklüğünde, her sayıda halka üyelikleri ve oksijen donörleri mümkündür (Majerski vd., 2002).



**Şekil 2.4.2** Koronand aminler, sülfürler, aril-eter ligandları

### 2.4.3 Podandlar

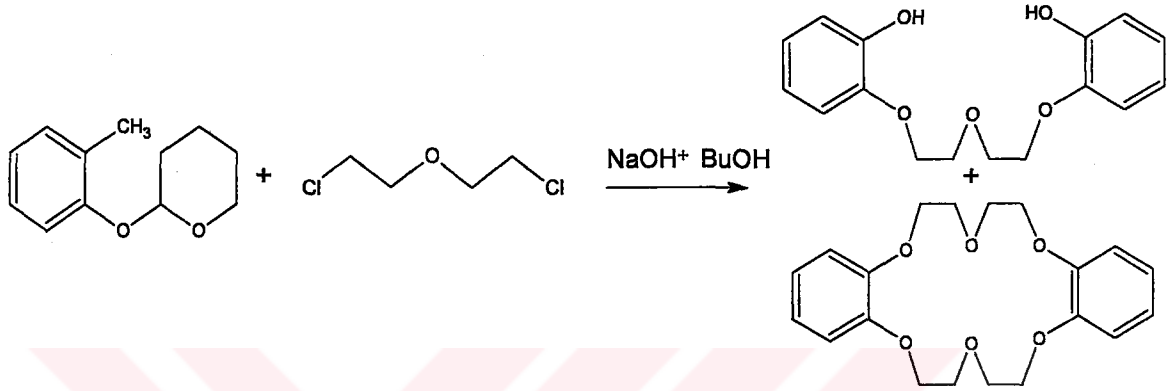
Genel olarak podandlar düz zincirli oligoeterlerin karakteristik özelliklerine sahip olan ve belli aralıklarla heteroatom ihtiva eden bütün ligandlara verilen bir addır. Makrosiklik yapıdaki taç eter bileşiklerinde olduğu gibi polieterlerde alkali ve toprak alkali metalleriyle kompleks oluşturmaktadır (Majerski vd., 2002).



**Şekil 2.4.3** Podand

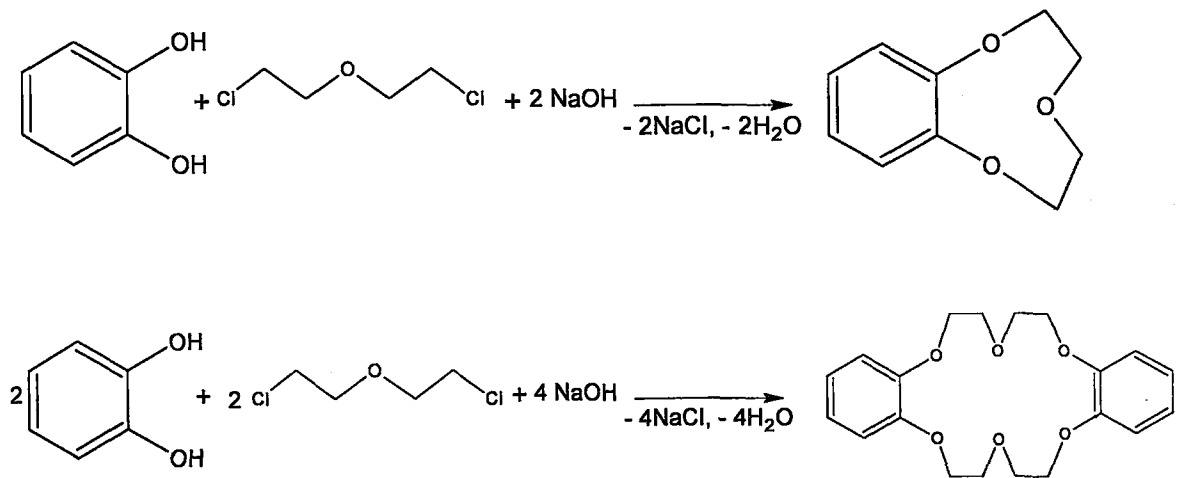
## 2.5 Sentez Yöntemleri

Pedersen tarafından ilk defa sentezi gerçekleştirilen makrosiklik polieter dibenzo-18-crown-6'dır. Sentez aşamasında, 2-(o-hidroksifenoksi)tetrahidropiran'ın sodyum tuzu ve bis-(2-kloroetil) eterden bis[2-(o-hidroksifenoksi)etil] eter hazırlanırken elde edilen çok az miktardaki yan üründür.



Şekil 2.5.1 Dibenzo-18-crown-6 sentezi

Aromatik taç eterlerin sentezi ise direkt kondensasyon yöntemiyle hazırlanabilir.



Şekil 2.5.2 Aromatik taç eterlerin sentezi

## 2.6 Taç Eter Ligandlarının Kompleksleşme Özellikleri

Makrosiklik yapılı ligand ile metal iyonunun yapacağı kompleksleşme reaksiyonunda iki önemli husus dikkate alınmaktadır;

1. Metal iyonunu makrosiklik halkalardaki donör gruplara göre seçilmektedir. Halkada sadece donör grup olarak oksijen varsa bu tür donörle kompleks yapan metaller yani alkali metaller, azot ve kükürt gibi donörlere sahip halkalar için ise geçiş metalleri seçilir.
2. Metal iyonunun çapı ile makro halkadaki boşluğun çapı dikkate alınmalıdır.

Makrosiklik ligandların alkali ve toprak alkali metal iyonlarıyla yaptıkları bağlar, elektrostatik yapıyı kabul edilir. Ligand'daki bazı gruplar küresel bir pozitifliğe sahip olan metal atomu üzerine mümkün olduğu kadar homojen bir şekilde yayılma eğilimindedirler. Bu özellik ligandın geometrisi ve koordinasyon sayısı ile ilgilidir (Beer vd., 1991; Gasque, 1999).

Alkali ve toprak alkali metal iyonlarının büyüklüğü ile oluşan metal kompleksinin karakteristik özellikleri arasında önemli bir ilgi vardır. Kompleks oluşum reaksiyonlarında katyonun boyutunun önemi, entalpi ve entropi terimiyle açıklanmıştır. İyon çapları orta büyüklükte sayılabilen  $K^+$  ve  $Ba^{2+}$  katyonları, diğer büyük ve küçük katyonlara nazaran makrosiklik ligandlar tarafından daha seçimli davranırlar (Shamsipur vd., 2003; Turgut vd., 2003).

Makrosiklik bileşiklerin alkali ve toprak alkali metal iyonlarına karşı gösterdikleri kuvvetli kompleks oluşturma kabiliyeti, eterdeki oksijenlerin kükürt ve azot ile yer değiştirmesi ile büyük ölçüde azalır. Komplekslerin stabilite sabitlerinde  $O > NR > NH > S$  sırasına göre bir azalma görülür ki bu donör atomların elektronegativitelerindeki azalma yönündedir. Heteroatom üzerindeki negatif yük azaldıkça, heteroatom ile katyon arasındaki etkileşim de azalır.

### 3. SCHIFF BAZLARI

#### 3.1 Genel Bilgi

İminler, azometinler, aniller veya Schiff bazları gibi değişik adlarla anılan bileşikleri yapısal olarak  $RR'C=NR''$  şeklinde göstermek mümkündür. İmino ( $C=N$ ) karbon veya azota bağlanan R grupları; alkil, aril sübstitüentleri veya hidrojenle sınırlıdır. Bununla birlikte R ve R' grupları doymuş siklik bir sistem oluşturabilirler. Bu tip bileşikler için adlandırma genelde değişkendir. Yakın zamanlarda kimyasal abstraktlar bu materyalleri iminler ve Schiff bazları kategorileri altında almaktadır. R grubunun, alkil veya aril; R'nün hidrojen olduğu bileşiklere aldiminler; R ve R' nün her ikisinde alkil veya aril olduğu bileşiklere de ketiminler denir. Schiff bazı terimi sadece (R)'nin aril, (R')'nün hidrojen ve (R'') alkil veya aril olduğu iminleri adlandırırken kullanılmaktadır. Aniller; R ve R'nün alifatik, aromatik veya hidrojen ve R''nün fenil veya sübstitüe fenil gruplarından oluşan iminler olarak sınırlandırılmalıdır (Layer , 1962; Smith, 1965; Sandler, 1986).

Çizelge 3.1 Schiff bazlarının isimlendirilmesi

$RR_1C=NR_2$	
İsim	Substituent
İmin	$R_2=H$
Amin	$R_2=$ alkil veya aril
Aldimin	$R=$ alkil veya aril; $R_1=H$
Ketimin	$R,R_1=$ alkil veya aril
Schiff bazı	$R=$ aril, $R_1=H$ , $R_2=$ alkil,aril
Aniller	$R,R_1=$ alkil, aril, H; $R_2=$ aril

İminler kimyası, aldehit ve ketonlara benzemekle birlikte aynı zamanda kendine özgüdür. Bunun ışığında, aldehit ve ketonların kimyası iminler üzerine daha hızlı uygulanabilir ve belki de iminlerin aldehit ve ketonlarla beraber veya onların yerine birçok reaksiyon mekanizmasını incelemek üzere kullanılabilir.

### 3.2 Fiziksel Özellikleri

Bazı iminlerin sıvı kristal oldukları bilinir. Bu tür iminlerin genellikle kendilerinin birbirlerine göre paralel düzenlenmesine izin vererek daha çok veya az yönlendirilmiş gruplar oluşturabilen süstitüe, N-benziliden anilinler olduğu bilinir. Ayrıca bazı iminlerin fototropi ve termotropi özellikleri gösterdiği belirlenmiştir. Bunların çoğu N-salisiliden-anilinlerdir (Sandler, 1986; Solimon, 2001; Elmali vd., 2000).

İminleri tanımak üzere uygulanan UV ve görünür bölge spektrumları, süstitüentlere göre değişir. Bunun yanında birçok iminin Raman spektrumu belirlenmiştir. Raman spektrumu belirlenen N-alkilidenalkilaminler,  $1670\text{ cm}^{-1}$  yakınında Raman çizgisi vermiştir. Ayrıca Cantarel'de iminlerin aynı bölgede bir Raman çizgisi verdiğini bulmuş ve bunların karakteristik frekanslarının C=C ve C=O'nin karakteristik frekanslarıyla kıyaslamış ve C=O grubunun frekansına daha yakın olduğunu bulmuştur (Finar, 1976).

C=N bağ uzunluğu, birçok imin için pekçok ketonun C=O grubunun bağ uzunluğuna karşılık gelen Raman spektrumundan çıkarılmıştır. Ortalama C=O bağ uzunluğu kabul edilen  $1.215\text{ Å}$  değerine yakın olduğundan iminlerin tam olarak kovalent karakterde olduğu düşünülmüş ve bağ uzunluğu  $1.24\text{ Å}$  olarak kabul edilmiştir. Sonuçta (N=) yarıçapının  $0.575\text{ Å}$ , C= yarıçapı ise  $0.665\text{ Å}$  dür. Kahovec ayrıca iminlerin  $1666\text{-}1673\text{ cm}^{-1}$  bölgesinde Raman frekanslarına sahip olduğunu göstermiştir (Layer, 1962).

$\text{R}_2\text{C}=\text{NH}$  tipi iminlerin IR spektrumu dialkil ketiminlerin C=N bağı için  $6.08\text{-}6.10\text{ cm}^{-1}$  bölgesinde absorblarken daha konjuge diaril ketiminler daha yüksek dalga boylarında yaklaşık  $6.24\text{ cm}^{-1}$  absorplarlar. Eğer aril grupları, halojen gibi süstitüe deaktive edici gruplar ise konjugasyondaki azalma dalga boyunun absorpsiyonunu düşürür. İminin türetilmiş olduğu ketonun absorpsiyonu, imininkinden biraz düşüktür. N=C bağı için

absorbsiyon 3.09  $\mu$  ile 3.12  $\mu$  arasında oluşur. Farklı N-benzilidenanilinler için C=N gerilme frekansları çifte bağ gerilme bölgesi 1613-1631  $\text{cm}^{-1}$ 'de orta şiddette oldukları bulunmuştur (Layer, 1962).

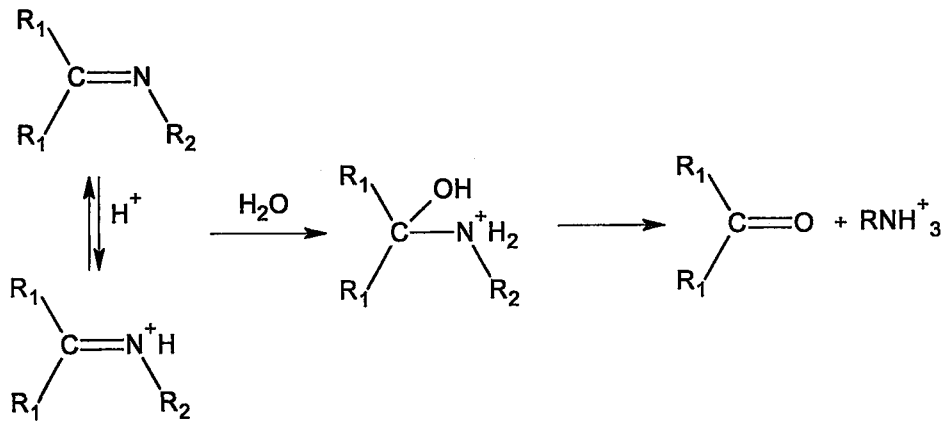
C=N sistemi, ultraviyole bölgede absorpsiyon gösteren zayıf bir kromofordur. Fenil grupları ile olan konjugasyon nedeniyle absorpsiyon görünür bölgeye doğru kaymaktadır. Aromatik aldehydlerin ve ketonların anilleri genellikle sarı renklidirler.

Everard ve Sutton, C=N bağının dipol momentinin alifatik aldiminler için 1.4 D değerinin ketonlar için 2.5 D değerinden düşük olduğunu bildirmişlerdir. C=N bağının bağ enerjisi 94 kcal. (Pauling), 132 kcal. (Palmer), 135 kcal. (Sykrin) belirlenmiştir (Layer, 1962).

### 3.3 Kimyasal Özellikleri

#### 3.3.1 Su katılması

İminlerin karbonil bileşikleri ve aminlerden sentezinde bütün basamakların tersinir olduğu bilinmektedir. Bu yüzden iminlerin hidroliziyle başlangıç maddelerinin eldesi mümkündür. Anillerin sulu mineral asitleriyle kolayca bozunurken, sulu bazlara karşı kararlı olduklarını bilinmektedir (Layer, 1962 ; Smith, 1965).

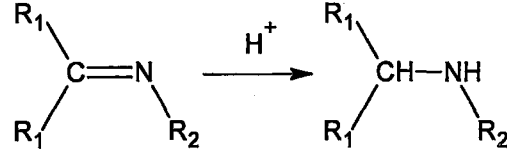


3.1



### 3.3.2 Hidrojen katılması

İminler katalitik hidrojenlenmeyle veya kimyasal maddelerle indirgenebilirler. Pratik olarak, karbonil bileşiğinin ve aminin redüktif alkilasyonu daha uygun bir yolla daha yüksek verimde ürün oluşturur (Smith, 1965; Sandler, 1986).



3.2

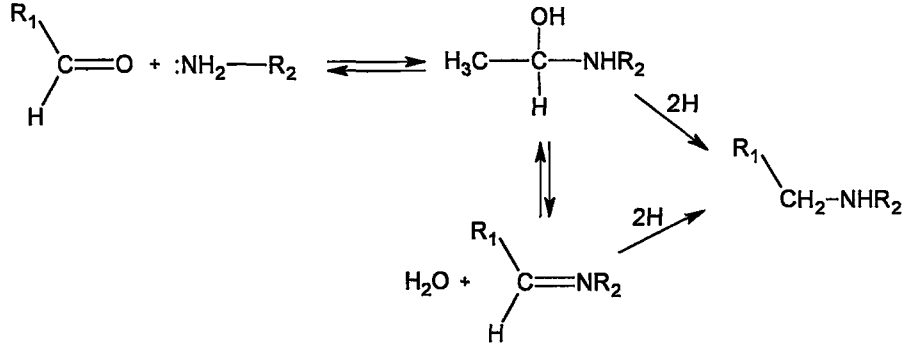
İminler gerekirse aminlere de indirgenebilir. Alifatik aldiminler, 50 °C'de platin katalizörlü bir indirgenme ile % 40-65 verimle sekonder aminleri verirler. Alifatik ketiminler platin katalizörleri üzerinde, % 83-93 gibi oldukça yüksek verimlerle sekonder amin verirler.

İminleri indirgeyecek pek çok kimyasal indirgen bulunur. Bunlardan aldehit ve ketonları indirgemedede kullanılanların pek çoğu iminlerin indirgenmesinde de kullanılır. Özellikle asit içeren sulu sistemler imin indirgenmeleri için uygun değildir. Sodyum ve geri soğutucu altında kaynayan alkol iminleri indirger. Sodyum amalgam da etkilidir. Çinko ve asetik asidin de bazik çözeltide sodyum bisülfid gibi etkin bir indirgeyici sistem olduğu bilinmektedir. LiAlH<sub>4</sub> ve NaAlH<sub>4</sub> etkin indirgenlerdir. Sodyum bor hidrürle beraber nitro, kloro, metoksi ve hidroksil grupları da bulunursa imino grupları seçimli olarak indirgenebilir. Dialkil alüminyum da iminleri indirger. Dimetil boranın da 20 °C'de iminleri çok hızlı bir şekilde indirgediği bulunmuştur. Kloro, nitro, hidroksil, metoksi ve sülfonamido gibi gruplar indirgenmez (Layer, 1962; Sandler, 1986).

### 3.3.3 Aminlerin katılması

İminlere su katıldığı gibi primer ve sekonder aminler de katılabilir, ara ürün kararlı değildir. Sekonder amin katıldığında oluşan ara ürün reaksiyon başlangıç maddelerini vermek üzere geri dönecektir. 1,1-Diaminoalkan ara ürünü kararlı değildir ve sekonder aminlerin katılması durumunda reaksiyon gerçekleşmez.

Primer aminler söz konusu olduğunda ise, ara ürünün iki yolla diaminasyonu mümkündür ve bu yüzden bir karşılıklı yer değiştirme reaksiyonu gerçekleşir.

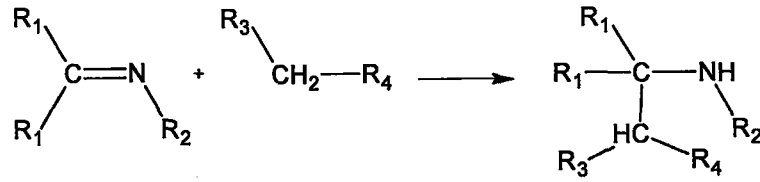


3.3

Bu yer değiştirme reaksiyonu ilk kez Reddelien tarafından iminlerin eldesinde kullanılmıştır. Genellikle ilave edilen aminin kaynama noktası reaksiyon sonucu elde edilen aminin kaynama noktasından yüksektir. Buna göre düşük kaynama noktalı amin, reaksiyon ortamından uzaklaştırıldıkça, istenilen reaksiyon ürünü artar (Layer, 1962; Finar, 1976).

### 3.3.4 Aktif hidrojen bileşiklerinin katılması

Aktif hidrojen taşıyan çok sayıda bileşik aşağıda görülen şekilde iminlere katılır.



3.4

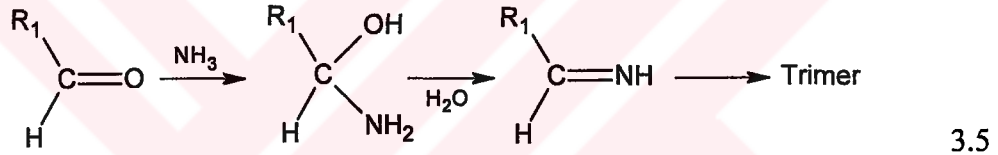
$\alpha$ -hidrojenu içeren alifatik aldehit ve ketonlardan türevlenen iminler, aldol kondensasyon reaksiyonları verebilirler. Örneğin, 100 °C'de HCl'li ortamda N-2-propilidenanilin kendisiyle reaksiyona girerek 2,2,4-trimetilhidroquinolin verir.

Diğer aktif hidrojen bileşiklerinin alifatik aminlere katıldığı reaksiyonlar nadiren bilinmektedir. Bunun nedeni ise arzu edilen katılma reaksiyonu yerine aldol kondensasyon reaksiyonlarının gerçekleşmesidir (Layer, 1962).

### 3.4 Sentez Yöntemleri

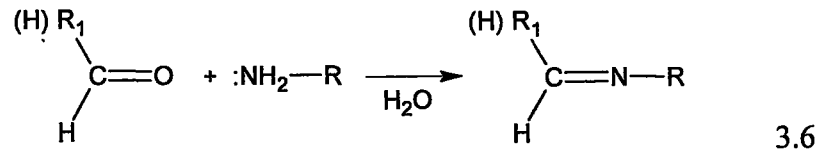
#### 3.4.1 Aldehit ve ketonların amonyak ile reaksiyonundan

Amonyakın aldehit ve ketonlara ilavesi genellikle istenilen ürünleri vermez. Formaldehit amonyakla reaksiyona girdiğinde siklik heksametilentetramin bileşiğini verir. Birçok primer aldehitler ise amonyakla kararsız katılma bileşikleri vermek üzere reaksiyona girerler.  $RCH(OH)NH_2$  yapısındaki bu bileşikler hızlıca su kaybedip iminleri oluşturduktan sonra trimerleri ve kompleks amorf ürünleri oluşturmak üzere polimerleşirler (Ansell, 1962; Sandler, 1986).



#### 3.4.2 Aldehit ve ketonların primer aminlerle reaksiyonundan

Schiff bazlarının eldesinin en yaygın metod aldehit ve ketonların primer aminlerle reaksiyonudur. Primer aminlerin aldehit ve ketonlar ile oluşturduğu katılma bileşikleri alkali ortamda su ayrılması sonucu imino bileşiklere dönerler.



Bu reaksiyon ilk defa 1864 yılında Schiff tarafından bulunduğundan; iminler Schiff bazı olarak geçerler. Bunun yanında aniller ve azometinler de denilmektedir. Reaksiyon asit katalizörlüdür ve genellikle karbonil bileşiği ile aminin geri soğutucuda kaynatılmasıyla ve

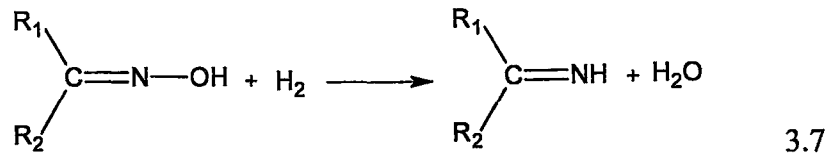
gerekirse azeotrop bir madde ile beraber gerçekleştirilebilir. Oluşan suda gerekirse hemen ortamdan çekilir. Reaksiyon yüksek verimlerde Schiff bazlarını hazırlamak için en iyi yöntemdir. Hatta sterik engelli iminler bile hazırlanabilir (Finar, 1976).

Primer alifatik aldehitler genelde aminlerle polimerik meteryaller verirler (Smith ve March, 1991). Bunun iminin başlangıç olarak aldol kondensasyonu sonucu oluştuğundan kaynaklandığı belirtilmiştir. Fakat sekonder ve tersiyer aldehitler genellikle yüksek verimlerde kendilerine karşılık gelen iminleri hızlı bir reaksiyonla verirler. Tersiyer alifatik ve aromatik aldehitlerin hemen imin oluşturmalarının sebebi ise aromatik aldehitlerin reaksiyon esnasında oluşan suyu uzaklaştırmaya gerek kalmayacak şekilde reaktif olmasından ileri gelmektedir (Finar, 1976).

Alifatik ketonlar ise primer aminlerle aldehitlerden daha yavaş reaksiyona girerler. Bunun nedeni aldehitlere göre reaksiyon süresinin daha uzun, reaksiyon sıcaklıklarını daha yüksek olmasıdır. Asidik katalizler bu reaksiyona yardımcıdır ve reaksiyon karışımından suyun uzaklaştırılması gereklidir. Bu yöntemle oldukça yüksek verimlerde iminler elde edilebilir (Layer, 1962). Aromatik ketonlar aminlerle alifatik ketonlardan daha yavaş reaksiyona girerler. Burada yüksek sıcaklık gerektiği kadar proton ve Lewis asit katalizleri gereklidir. Asetofenon ve benzofenon anilinhidroklorür veya anilin çinko klorür tuzu eşliğinde reflüks sıcaklığında anilinle reaksiyona girerek iminleri oluşturur.

### 3.4.3 Karbon azot bileşiklerinin indirgenmesinden

Alifatik ve aromatik ketoksimler basınç altında nikel ile ketiminleri vermek üzere indirgenirler. Asetefenonoksim % 30 verimle imin verir.

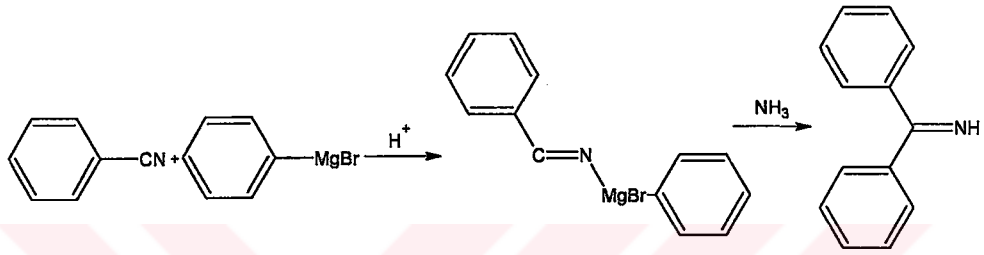


Nitriller platin ve nikel katalizörleri üzerinde hidrojene edildiklerinde iminler elde edilir. Fakat reaksiyon daha ileri yöne indirgenip amin oluştuğundan verim oldukça düşüktür.

Nitriller ayrıca kalay klorürle hidrojen klorür içeren etil asetatta iminlere indirgenebilir ve kalay IV klorür tuzları şeklinde izole edilebilir (Layer, 1962).

### 3.4.4 Organometalik bileşiklerin nitrillerle reaksiyonundan

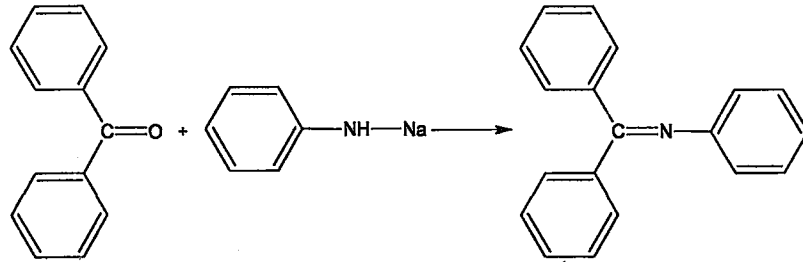
Bir alkil veya aril Grignard bir aril siyanüre ekledikten sonra hidrojen klorür ve ardından amonyakla muamele ederek  $-15\text{ }^{\circ}\text{C}$ 'de dikkatli bir hidroliz sonucu % 70 verimle ketiminler elde edilmiştir (Layer, 1962; Sandler, 1986).



3.8

### 3.4.5 Metal amitlerin reaksiyonundan

Primer aminlerin bir alkali metal veya kalsiyum tuzu aromatik ketonlarla imin oluşturmak üzere reaksiyon verirler.

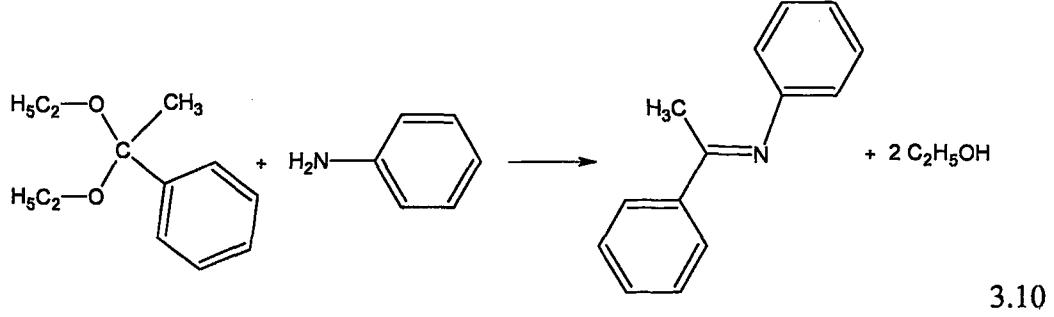


3.9

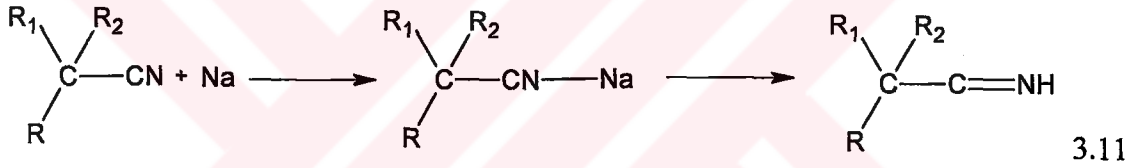
Sekonder bir aminin alkali, kalsiyum magnezyum veya alüminyum metal amidi eter içerisinde dinitrillerle reaksiyon verir (Sandler, 1986).

### 3.4.6 Diğer metodlar

Dietil ketaller, alkil veya aril aminlerle geri soğutucu altında kaynatıldığı zaman iminleri verirler. Aromatik aminlerin verimleri alifatik aminlere nazaran daha yüksektir.



Tersiyer alkil veya aril nitriller, sodyum ile petrol eteri içinde iyi verimle di-tert-alkil veya aril ketiminleri verir.



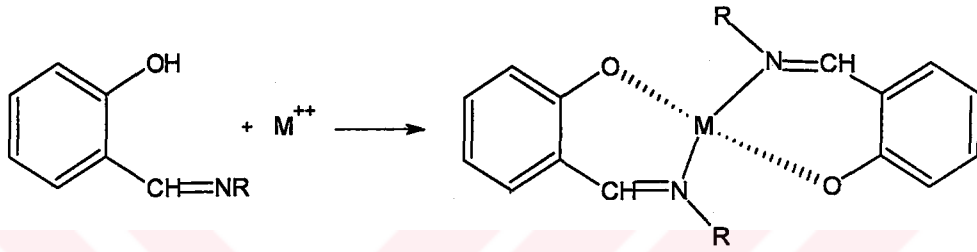
Barbütirik asit, geri soğutucu altında kaynayan dioksan içinde difenilformamidin ile iyi verimde imin vermek üzere reaksiyona girer (Layer, 1962).

Tersiyer alkoller veya halejenürler sülfirik asit içinde reaksiyona girerek iminleri oluştururlar. Benzihidrol aynı şartlar altında % 90 verimle N-benzilidenanilini verir.

Fenoller ve bunların eterlerinin hidrojen klorür ve çinko klorür katalizörlüğünde alkil veya aril klorürlerle reaksiyona girerek iyi verimle ketiminleri verdiği bulunmuştur. Meta pozisyonunda grupların olduğu dihidroksi bileşikler veya monoeterler bu reaksiyonu kolayca verirler. Reaksiyon fenol ve nitrili eter içinde çözerek çözeltiyi hidrojen klorürle doyurarak gerçekleştirilmiştir. Daha az reaktif fenollerin reaksiyonunda çinko klorür asit katalizör olarak ilave edilir (Layer, 1962; Finar, 1976).

### 3.5 Schiff Bazlarının Metal Kompleksleri

Schiff bazlarının en karakteristik özelliklerinden birisi mevcut C=N grubunun metal iyonlarıyla kompleks oluşturmasıdır. C=N grupları zayıf bazik karakterli olduklarından metallere kararlı kompleksler oluşturamazlar. Bu nedenle Schiff bazlarının daha kararlı bir kompleks oluşturabilmesi için molekülde kolayca hidrojen atomu verebilecek bir grubun bulunması gerekmektedir. Bu grup tercihen bir hidroksil grubu olmalıdır (Wong, 1999; Lu vd, 2003).



3.12

Kompleks bileşiklerin oluşumu esnasında kullanılan Schiff bazı ligandlarında eğer iki veya daha fazla koordinasyona giren grup mevcut ise şelat denilen halkalı kompleks bileşikler meydana gelmektedir. Bu tür kompleks bileşikler özellikle analitik kimyada metal tayininde ve katalizör olarak kullanılır (Bertalo vd, 1999; Smith, 1965).

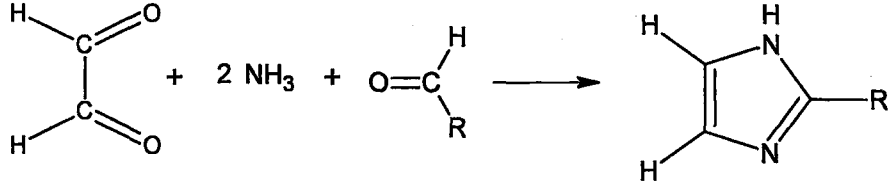
Metal şelat oluşumu birçok önemli biyolojik işlevlerde yer almaktadır (Nath vd.,1999; Garza-Ortiz vd, 2004). Kompleks bileşiklerinin özellikleri kullanılan ligand ve metal iyonuna bağlı olarak değişmektedir. Kompleks oluşumunda kullanılan metal iyonunun büyüklüğü, yükü ve iyonlaşma gerilimi kompleksin kararlılığını etkilemektedir (Sandler, 1986; Zeng, 2002).

Salisilaldehitten elde edilen Schiff bazı türevleri polidentat ligantlar ve nötral ve dehidrojenlenmiş formlarda koordinasyon bileşikleri olarak çok iyi bilinmektedir (Casellato vd., 2002; Wong vd, 1999; Lal De vd.,2001).

## 4. İMİDAZOL BİLEŞİKLERİ

### 4.1 Genel Bilgi

İmidazol ya da iminazol pirazol ile izomer olup azapirrol olarak bilinir. Glioksal, amonyak ve bir aldehidin reaksiyonundan elde edilir (Ün, 1988).



4.1

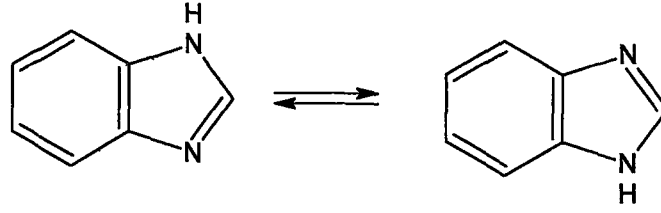
İmidazol, tabiatta çok rastlanan heterosiklik halkadır. Bir amino asid olan histidinden imidazol alkaloidlerine kadar pek çok bileşikte bulunur. Son yıllarda, potansiyel biyolojik aktiviteleri nedeniyle, imidazol bileşiğinin kısmen ve tamamen indirgenmiş halleri olan imidazolin ve imidazolidin ile ilgili çalışmalarda büyük artma gözlenmiştir (Sundberg, 1973; Sandbhor vd, 2004).

Bu kadar önemli olmaları nedeniyle, son zamanlarda elektrosiklik proseslerin kullanımı gibi yeni sentez yolları araştırılmaktadır (Menozzi vd, 2004; Santo vd, 1997).

Benzimidazol, imidazol ve benzen olmak üzere farklı karakterde iki kimyasal yapı içeren heterosiklik bir sistemdir. İlk kez 1857'de sentez edilen benzimidazolün 5,6-dimetil türevinin 1963 yılında B<sub>12</sub> vitamini içinde bulunduğu anlaşıldıktan sonra bu sınıf bileşiklere olan ilgi oldukça artmıştır (Ün, 1988).

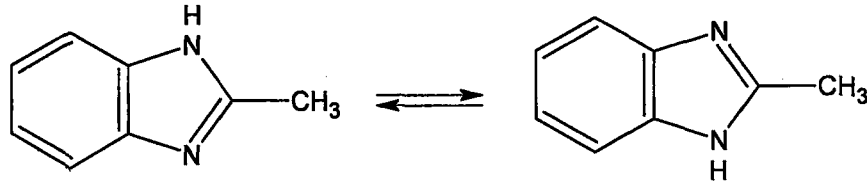
Benzimidazolün potansiyel süstitüsyon pozisyonları aşağıdaki gibidir. Heterohalkada serbest bir imino hidrojeninden dolayı tautomeri vardır ve bileşiğin tam adı "1H-benzimidazo"dür (Sundberg, 1973).





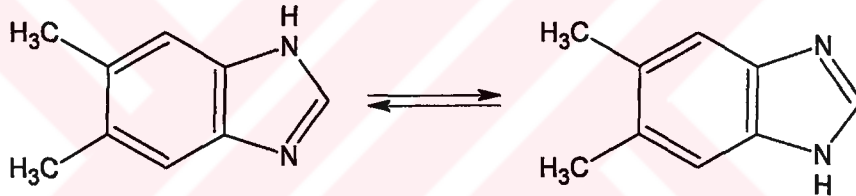
4.2

Tautomeri mono ve poli sübstitüe türevlerinde de görülür.



2-Metilbenzimidazol

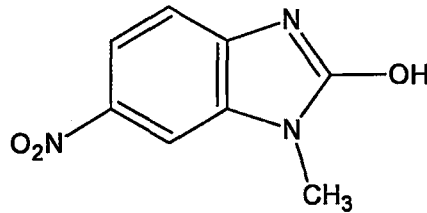
4.3



5,6-Dimetilbenzimidazol

Benzimidazol düzlemsel simetri gösterirken mono- ve poli-sübstitüe benzimidazoller düzlemsel simetriye sahip değildir ve iki ayrı bileşimin karışımı gibi davranırlar. Bu nedenle kesin bir kimyasal yapıdan söz etmek imkansızdır (Sundberg, 1973).

İmino hidrojeninin sübstitüsüyonu, tautomeriyi ortadan kaldırır ve bu durumda kesin bir yapıdan söz edilebilir. Numaralandırma ise sübstitüsüyonun olduğu azot atomundan başlar.



4.4

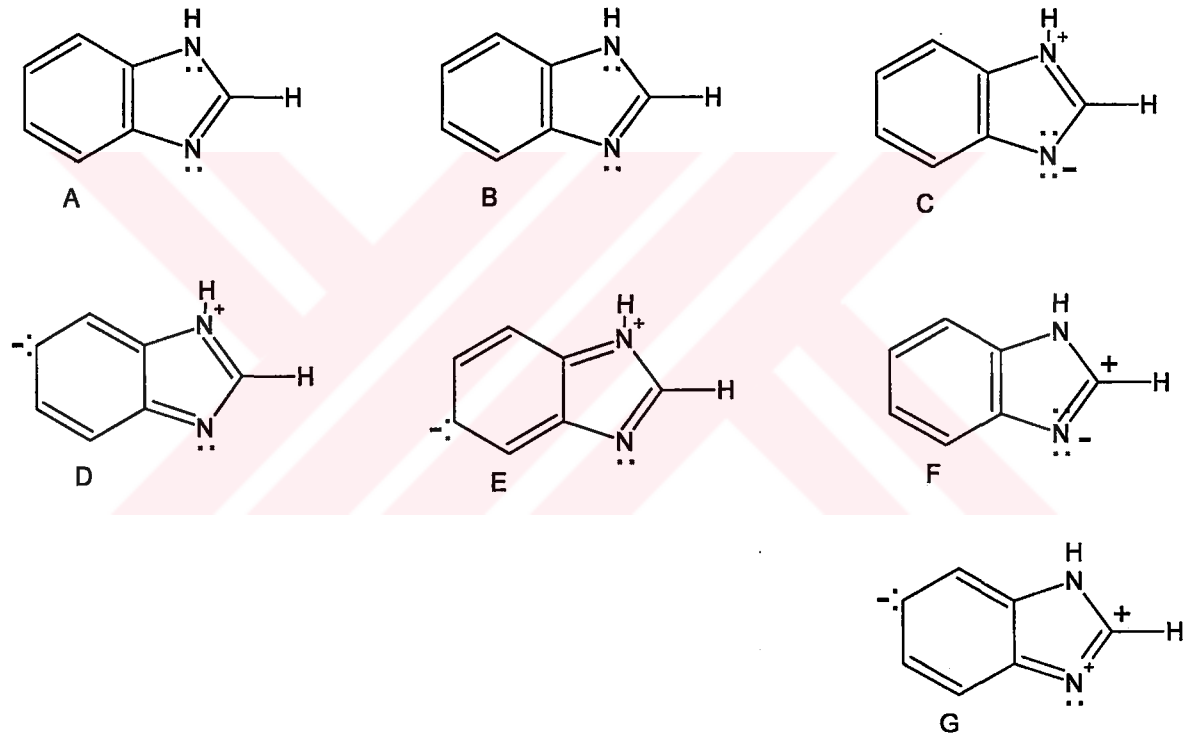
1-metil-2-hidroksi-6-nitro benzimidazol

## 4.2 Fiziksel Özellikleri

İmidazoller kristal yapılı, yüksek sıcaklıklarda eriyen yada bozunan, açık renkli bileşiklerdir. Benzimidazolün erime noktası 170 °C'dir. İmino hidrojeni üzerinden yapılan süstitüsyon, erime ve kaynama noktalarını düşürür.

Benzimidazol serbest imino hidrojenine sahip olmasından dolayı polar çözücülerde kolayca assosiyasyon olur ve bu nedenle iyi çözünür (Ün, 1988).

Benzimidazol için 7 ayrı rezonans formülü yazılabilir.



Şekil 4.1 Benzimidazol'ün rezonans formülleri

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

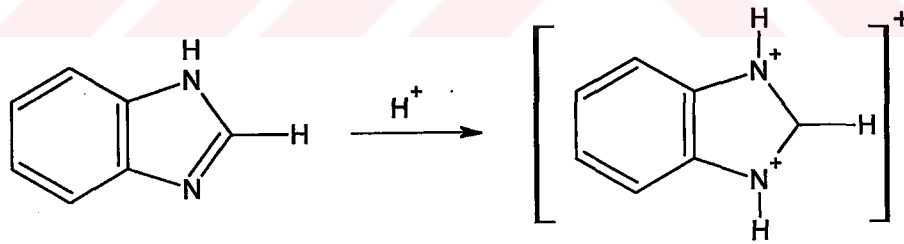
### 4.3 Kimyasal Özellikleri

İmidazollerin halka sistemi ısıtmaya ve oksidasyona karşı oldukça kararlıdır. Bozunma sonucunda öncelikle benzen halkası parçalanır ve alkil sübstitüentler karboksil grubuna yükseltgenir (Sundberg, 1973).

Elektronegatif gruplar benzimidazolün asidik tabiatını artırır. Örneğin nitrobenzimidazoller, sodyum karbonat ya da sulu amonyakta çözünebilecek kadar kuvvetli asidirler (Ün, 1988).

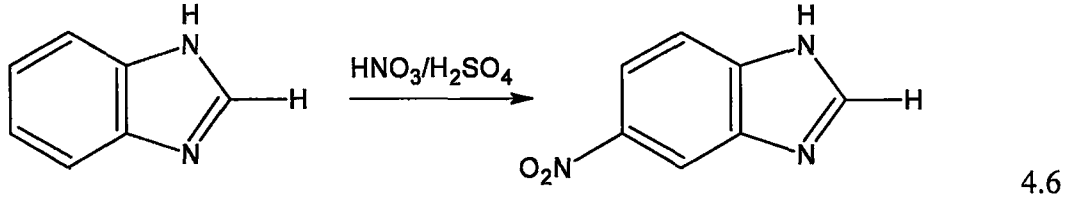
Benzimidazol'ün pK'sı 5.48 iken, imidazol için bu değer 7.12 ve 2-Aminobenzimidazol için 7.39'dur. pKa değerleri arasındaki bu fark, imidazol ve benzen halkası arasındaki konjugasyondan ileri gelir. Konjugasyon rezonansı artırır, böylece molekülün kimyasal dayanıklılığı artar. Konjugasyonu arttıran sübstitüentler, ayrıca kimyasal özellikleri önemli ölçüde değiştirir (Sundberg, 1973).

Benzimidazoller, asidlerle tuz oluşturma yeteneğine sahip bileşiklerdir. Bu reaksiyon, imidazol azotunun bir hidrojen alması ile gerçekleşir.



Benzimidazol, benzen halkasının elektron alma özelliklerinden dolayı, nükleofilik saldırı için imidazole göre daha reaksiyona girmeye eğilimidir (Sundberg, 1973).

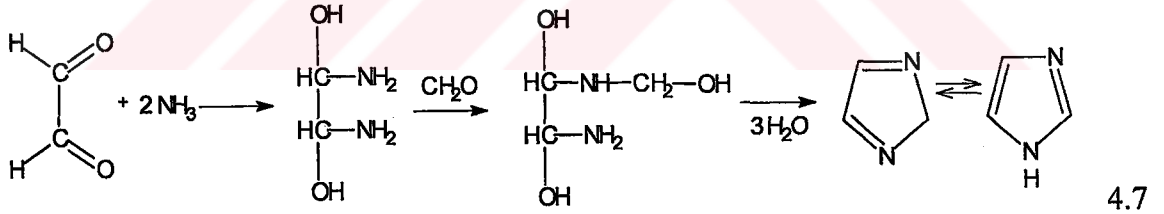
Molekül orbital hesaplarına göre, elektrofiller nötral benzimidazolün 5 numaralı karbonuna, benzimidazolyum katyonunun 4 numaralı karbonuna saldırır. Çok güçlü asidik şartlarda bile, elektrofilik saldırı heterosiklik halkaya değil, 5 numaralı karbona gerçekleşir ve 5-monosübstitüe benzimidazol türevi elde edilir (Palacios vd, 1997).



#### 4.4 Sentez Yöntemleri

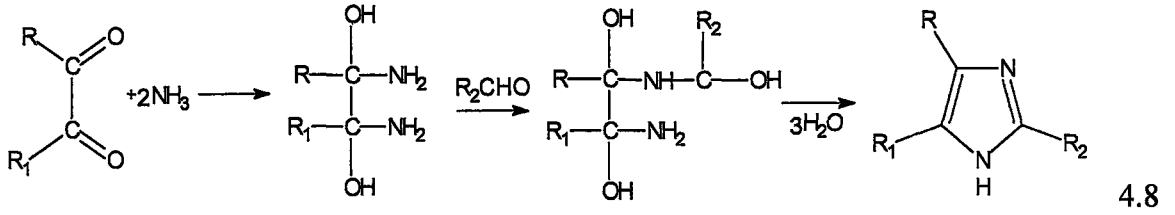
Önemli benzimidazol halka sistemi sentezlerinde başlangıç maddesi olarak o-fenilendiamin ve sübstitüe benzimidazoller kullanılır. Belirtilen metodlar, 1-alkil ve 1-aril benzimidazoller için de uygulanabileceği gibi, benzen halkasında sübstitüent içeren pek çok benzimidazollerin sentezinde de uygulanabilir.

1. İmidazol; glioksal, amonyak ve formaldehit karışımının ısıtılmasıyla elde edilebilir. Reaksiyon mekanizmasında iki amonyak molekülü “glioksal” in aldehit gruplarına katılır, sonra  $-NH_2$ 'lerden birine formaldehit katılır. Oluşan molekülden üç mol su ayrılarak imidazol meydana gelir (Ün, 1988).



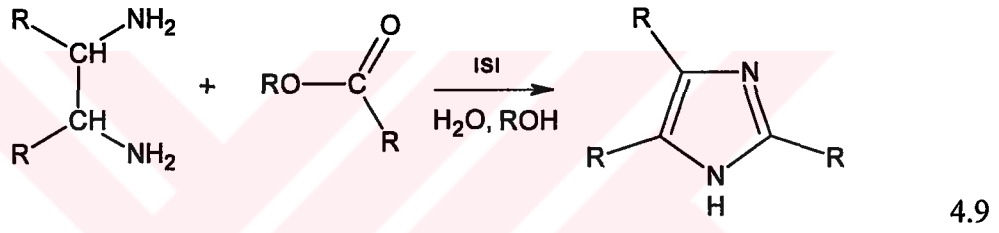
2. İmidazol; daha iyi bir verimle klorasetal, formamit ve amonyak karışımının ısıtılmasıyla elde edilebilir.

3.  $\alpha$ -dikotonun ve formaldehitin amonyak ile ısıtılmasından imidazol elde edilebilir (Ün, 1988).

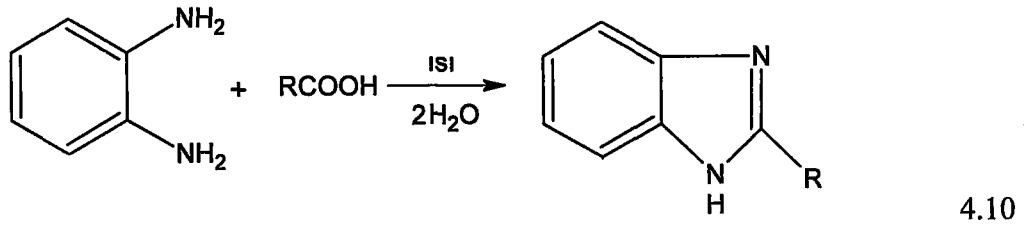


4. 2-Alkilbenzimidazoller, o-fenilendiamin ile alifatik asidlerin sulu mineral asidlerle ısıtılmasıyla elde edilir (Sundberg, 1973).

5. 1,2-Diaminler karboksilik esterler ile trimetilalüminyum varlığında kondensasyon vasıtasıyla tek bir basamakta imidazollere dönüşürler (Townsend vd., 1969).



6. o-Fenilendiamin ve karboksilik asitlerle bir yükseltgen vasıtasıyla kondensasyonundan 2-sübstitüe benzimidazoller elde edilir(Townsend vd., 1969)..

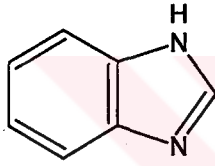


7. 2-Alkil- ve 2-arilbenzimidazoller, açılmış 2-nitroanilinlerin, katalizör ya da kalay ve HCl gibi kimyasal metodlar kullanarak indirgenmesiyle oluşur.

8. o-Fenilendiaminin alifatik ya da aromatik nitril ile reaksiyonundan da 2-sübstitüe benzimidazoller oluşur(Townsend vd., 1969)..

#### 4.5 Biyolojik Aktiviteleri

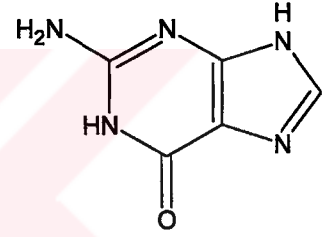
Benzimidazol maya ve bakterilerin büyümesini engeller, ancak adenin ve guanin ilavesiyle bu etki ortadan kalkar. Benzimidazol, adenin ve guanin ile ters bakteristik özelliklere sahiptir. Benzimidazolün benzen kısmında bir amino grubu süstitüsüyonu, bu etkide herhangi bir değişiklik yapmazken, 2 numaralı karbon atomuna yapılan süstitüsüyonun bu aktiviteyi azalttığı görülmüştür. Bunun nedeni, -NH- grubunun enzim sistemlerine saldırıda açıkça rol oynaması sebebiyle, 1(3) mevkiindeki azot atomu üzerindeki hidrojenin yeniden yerleştirilmesidir (Sundberg, 1973; Townsend, 1969; Öğretir vd., 1992).



Benzimidazol



Adenin



Guanin

4.11

B<sub>12</sub> vitamini, 5,6-dimetilbenzimidazolün bir türevidir gibi düşünülebilir. Bu vitamin, bir kobalt kompleksi olup, kobalt atomu imidazol halkasının süstitüe olmayan azot atomu ile koordine olmuştur. Benzimidazolün metallere kolayca koordinasyon bağı yapması B<sub>12</sub> ve hemoglobin yapılarında önemli bir rol oynamasını sağlar (Townsend, 1969; Ferrer vd, 2004).

Benzimidazolün doku kültürlerinde virüs üremesini engellediği görülmüştür. Benzimidazolün ayrıca farelerde antitiroid etki gösterdiği bulunmuştur. Bazı benzimidazol türevleri tarım ilacı olarak ta kullanılmaktadır (Sandbhor vd, 2004).

İmidazol biyolojik açıdan da önemli bir halkadır. Örneğin, 5-dimetilimidazol, imidazol-4-aldehit, 4-kloroimidazol, 4-aminometil imidazoller damar büzülmesine neden olur ve kan basıncını artırır (Sandbhor vd, 2004).

En tanınmış imidazol türevi histamindir. Kimyasal formülü 4-( $\beta$ -aminoetil)imidazol olan bu bileşik yumuşak adaleleri canlandırır, kan basıncını düşürür. Pilocarpin de insan vücudu için önemli bir imidazol türevidir. Tükürük, ter, gözyaşı ve safra salgısını artırır (Bouwman vd, 2000; Raymond vd, 1962).

Clotrimidazole ve miconazole, klorlanmış 1-aralkilimidazollerin antifungal özelliklere sahip önemli örnekleridir. N,N'-karbonildiimidazol, peptid sentezinde kondensasyon aracı olarak kullanılır. Aminoimidazol-5-karboksamid, purinin biyosentezinde başlangıç maddesidir, sulfonamid türevi ise bakteriyostatiktir. Ayrıca ilaç olarak ta kullanılan türevleri vardır (Townsend, 1969).

## 5. MATERYAL ve YÖNTEMLER

### 5.1 Kullanılan Kimyasal Maddeler

Madde adı	Firma adı	Katalog No
1,10-Fenantrolin monohidrat	Merck	107225
H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> (oleum, %25 SO <sub>3</sub> )	Merck	100731
Dumanlı HNO <sub>3</sub>	Merck	100450
Hidroksiaminhidroklorür	Merck	104619
Aktif karbon Pd/C (%10 Pd),	Merck	807104
Hidrazin hidrat (%80),	Merck	804608
Fosforil klorid	Fluka	79580
N-metilformanilid	Fluka	66910
n-Heptan	Merck	104365
n-Bütanol	Merck	822262
Katehol	Merck	102820
Kobalt(II) asetat	Merck	102530
Bakır(II) asetat	Merck	102711
Nikel(II) asetat	Merck	806715
Sodyum hidroksit	Merck	106462
Potasyum hidroksit	Merck	105021
Tetraetilenglikol	Merck	808619
Petrol eteri	Merck	100910
Kalsiyum klorür	Merck	2387
Silikajel tabakalar	Merck	105554
Metil alkol	Merck	106008
Etil alkol	Merck	818761
Kloroform	Merck	822265
DMSO	Merck	802912
Piridin	Merck	822301
Benzen	Merck	822258



## 5.2 Kullanılan Cihaz ve Yardımcı Gereçler

FTIR spektrofotometre : Mattson 1000 FTIR (KBr tekniği ile) (YTÜ).

FTIR spektrofotometre : Perkin Elmer Spectrum One B v5.0 (KBr tekniği ile) (YTÜ).

<sup>1</sup>H-NMR spektrofotometre : Bruker Avance DPX400 MHz (TÜBİTAK-ANKARA).

LC-MS spektrofotometresi : Agilent 1100 MSD (TÜBİTAK-ANKARA).

Elementel analiz : LECO CHNS 932 (TÜBİTAK-ANKARA).

UV-vis spektrofotometre : Philips PU 8700 UV-visible (YTÜ).

UV-vis spektrofotometre : Agilent 8453 UV-visible Spectroscopy System (YTÜ).

Fluoresans spektrofluorometre: PTI time master C71 model, 1 cm kuars küvet (YTÜ).

Sıvı kristal araştırmaları, Leitz Laborlux 12 Pol polarizasyon mikroskopu ve Linkam TMS93 sıcaklık kontrollü Linkam TMS 600 ısıtıcılı tabla ile gerçekleştirildi (YTÜ).

TLC'de UV-vis model, 50 Hz UVP (ultraviyole lamba) kullanıldı (YTÜ).

Ürünlerin elde edilmesi ve kristallendirme işlemlerinde çözücülerin geri kazanılması "Heidolph VV 2000" marka rotary evaporatörde yapıldı.

Elde edilen saf maddelerin erime noktaları "Electrothermal IA 9100" dijital erime noktası cihazında tayin edildi (YTÜ).

Potansiyometrik titrasyonda Metrohm E-510 pH metre, pH ve e.m.f. ölçümlerinde Metrohm 6.0204.000 kombine cam elektrot ve reaksiyon ortamında sabit ısının temininde, termostatik su banyosu ile su ceketli titrasyon kabı kullanıldı (YTÜ).

Su banyosu Heisbad

Destile su cihazı Maxima Ultra-Pure Water

Analitik terazi Agust Sauter D-7470

### 5.3 Uygulanan Yöntemler

#### 5.3.1 Potansiyometrik titrasyon yöntemi ile stabilite sabitlerinin tayini

$M^{n+}$  ve  $B^{m-}$  gibi iki iyon, çözeltide reaksiyona girerek  $M_mB_n$  genel formülü ile ifade edilen bir kompleks teşkil eder. Stabilite iki veya daha fazla maddenin dengede bulunduğu çözeltilerdeki assosiasyon miktarını ifade eder. Verilen şartlar altında assosiasyon ne kadar büyükse, oluşan kompleks o derece sağlamdır. Stabilite sabitlerini tayin etmek için kinetik veya dengeye dayanan metodlar vardır. İlk defa Bjerrum tarafından uygulanan denge metodları arasında potansiyometrik, polarografik, optik ve spektroskopik metodlar en çok kullanılmaktadır. Stabilite sabiti assosiasyon derecesinin bir ölçümüdür. Büyük stabilite sabitleri, kompleks konsantrasyonunun onu meydana getiren bileşenlerin konsantrasyonlarına oranla daha büyük olduğunu belirtir.

Genellikle metal komplekslerinin stabilitesi, metal iyonunun yükü, merkez iyonunun çapının küçüklüğü ve elektron ilgisi ile birlikte artar. Bunun sonucu, alkali metal iyonları kompleks teşkiline çok az eğilim gösterirler. Buna karşılık eğilimi en fazla olanlar geçiş metallerinin iyonlarıdır. Ligandın tabiatının kompleksin stabilitesi üzerine olan etkisi ligandın bazikliği, ligand başına düşen metal şelat halka sayısı, şelat halkalarının büyüklüğü, sterik etki, rezonans etkileri ve donör atomunun cinsi gibi faktörlere bağlıdır.

Ligandın ve ligandın metal iyonlarıyla vermiş olduğu komplekslerin stabiliteelerini tayin etmek için potansiyometrik titrasyon metodu uygulanmıştır. 1.0 M  $NaNO_3$  ile iyonik şiddet sabit tutuldu. Tüm titrasyon çözeltileri toplam hacim 25 mL olacak şekilde hazırlandı ve sıcaklık 25 °C'de sabit tutuldu. Titrasyon kabındaki çözelti azot atmosferinde magnetik karıştırıcı ile karıştırıldı. Tüm titrasyon karışımlarının seyreltme işlemlerinde aynı miktarda etanol kullanıldı.

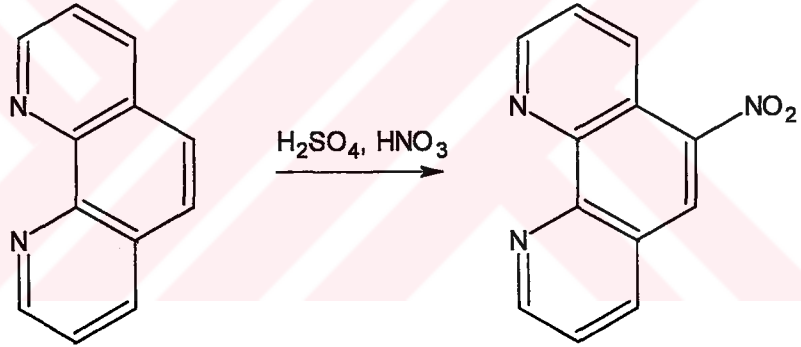
Hazırlanan 25'er ml lik çözeltiler belirli hacimlerde 0.1 M NaOH ile titre edilip pH ve potansiyel sabit kalana kadar beklendi ve tesbit edilen değerler kaydedildi. Çözeltideki pH değişimleri ölçülerek proton aktivitesi tesbit edildi. Daha sonra deneysel titrasyon değerlerinden yararlanarak ligand ve komplekslerinin stabilite sabitleri potansiyometrik olarak "TITFIT" bilgisayar programı yardımıyla elde edildi (Zuberbuhler vd.,1982).

## 6. DENEYSEL ÇALIŞMALAR

### 6.1 Başlangıç Maddelerinin Sentezi

#### 6.1.1 5-Nitro-1,10-fenantrolin sentezi (NFT) (Smith ve Cagle,1974)

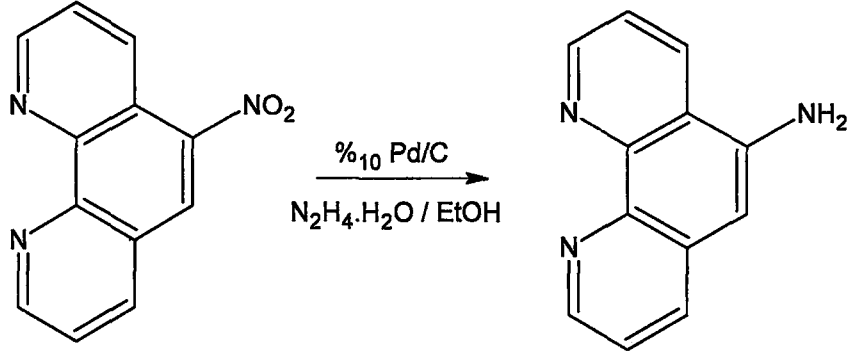
30 g. (166.6 mmol) 1,10-fenantrolin monohidrat 150 mL oleumda (% 25 SO<sub>3</sub>) çözülür ve derişik HNO<sub>3</sub>'ün (d=1.42 g/cm<sup>3</sup>, yaklaşık % 72) 80 mL'si karıştırılarak ilave edilir. İlave dikkatle ayarlanmalı ve sıcaklık 170 °C'nin üstüne çıkmamalıdır. Nitrik asitin ilavesinden sonra 30 dakika daha refluks edilerek sürekli karıştırılır. Reaksiyon karışımı dikkatli bir şekilde 2000 g. buz üzerine dökülür. Nötral reaksiyon karışımı elde edilinceye kadar pH-kağıdı ile kontrol edilerek % 30 luk NaOH çözeltisiyle muamele edilir. NaOH çözeltisinin aşırısı durumunda yeterli seyreltik HNO<sub>3</sub> ilave edilir. Elde edilen çökelti süzülür. Ürün soğuk suyla yıkanır ve 60 °C kurutulur. Açık sarı kristal yapılı bir bileşiktir (C<sub>12</sub>H<sub>7</sub>N<sub>3</sub>O<sub>2</sub> : 225.20 ). Verim 18 g. (% 60). Erime noktası : 197-198 °C



6.1

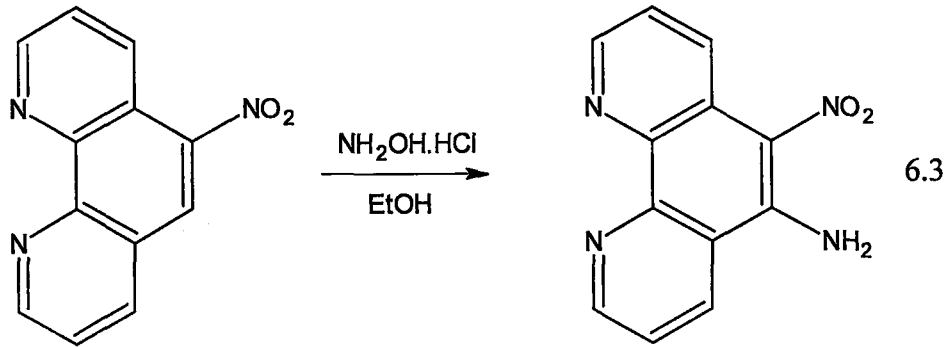
#### 6.1.2 5-Amino-1,10-fenantrolin sentezi (AFT) (Gillard ve Hill,1974)

0.2 g. (0.88 mmol) 5-nitro-1,10-fenantrolinin 200 mL etanoldaki karışımına 0.1 g. Pd/C'un (% 10 Pd) ilave edilir ve geri soğutucu altında refluks edilir. Karışıma 1.0 mL (17.2 mmol) hidrazin hidrat damla damla 15 dakikada ilave edilir. Reaksiyon karışımı 3-4 saat daha reflüks edilir ve sıcak iken süzülür. Süzüntü evaporatörde konsantre hale getirildikten sonra ürün petrol eteri ilavesiyle çöktürülür. Sarı renkteki çökelti süzülür daha sonra soğuk su ile yıkanır ve kurutulur. Ürün etanol, metanol ve kloroformda çok iyi çözünmektedir (C<sub>12</sub>H<sub>9</sub>N<sub>3</sub> : 195.20). Verim 0.14 g. (% 70). Erime noktası : 258 °C



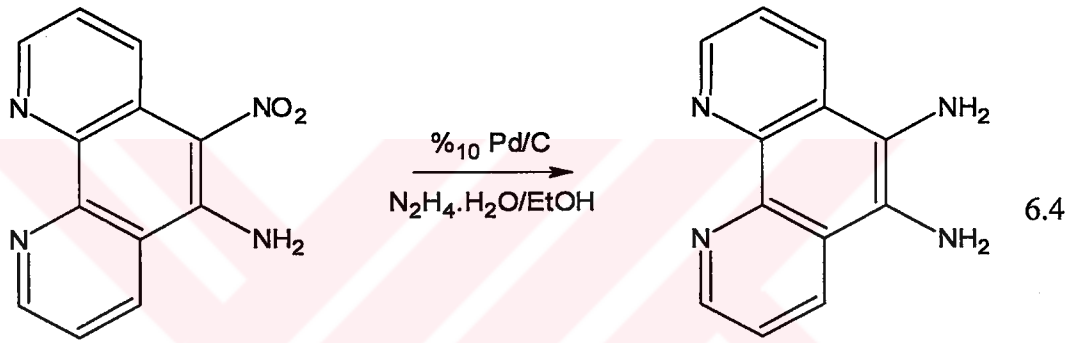
### 6.1.3 5-Nitro-6-amino-1,10-fenantrolin sentezi (NAFT) (Bolger vd.,1996)

4.0 g. (17.7 mmol) 5-nitro-1,10-fenantrolin ve 8.0 g. (118.9 mmol) hidroksilamin hidroklorürün 100 mL etanol içindeki süspansiyonuna 15 dakika reflüks edilir. Damlatma hunisi ile 100 mL etanol içinde hazırlanmış 9.0 g. (160.4 mmol) KOH'in çözeltisi 45 dakika içinde damla damla ilave edilir. Reaksiyon karışımı 30 dakika daha reflüks yaptırılarak soğumaya bırakılır ve 300 mL buz-soğuk su karışımına dökülür. Çökelti süzülür, soğuk ile yıkanır ve kurutulur ( $C_{12}H_8N_4O_2$ : 240.21). Verim 1.45 g. (% 33). Erime noktası: 300 °C



#### 6.1.4 5,6-Diamino-1,10-fenantrolin sentezi (DAFT) (Bolger vd.,1996)

0.2 g. (0.83 mmol) 5-nitro-6-amino-1,10-fenantrolinin ve 0.1 g. Pd/C'un (%10 Pd) 200 mL etanol içindeki karışımın reflüks edilirken 1.0 mL (17.2 mmol) hidrazin hidrat damla damla 15 dakikada ilave edilir. Reaksiyon karışımı 3-4 saat daha reflüks edilir ve sıcak iken süzülür. Süzüntü evaporatör altında konsantre hale getirildikten sonra sarı renkteki ürün petrol eteri ilavesiyle çöktürülür. Çökelti süzülür. Ürün soğuk su ile yıkanır ve kurutulur. (C<sub>12</sub>H<sub>10</sub>N<sub>4</sub> : 210.33). Verim 140 mg. (% 83). Erime noktası: 300 °C'nin üzerinde.

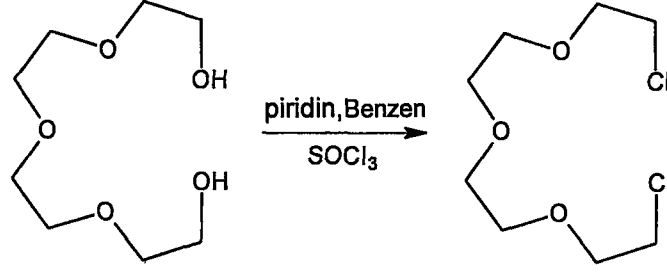


#### 6.1.5 1,11-Dikloro-3,6,9-trioksoundekan sentezi (Pedersen, 1967)

Geri soğutucu ve damlatma hunisi takılmış iki boyunlu balon içerisine 96 mL (108 g., 0.55 mol) tetraetilen glikol, 98 mL (96 g., 1.2 mol) piridin ve 500 mL benzen karışımı konarak su banyosunda ısıtılır. Manyetik karıştırıcı ile karıştırılan bu karışıma 88 mL (145 g., 1.2 mol) tiyonil klorür damla damla 1 saat içinde ilave edilir.

Bu esnada beyaz çökeltiler oluşmaya başlar. Karıştırılarak ısıtmaya 16 saat devam edilir. Soğutulduktan sonra 50 mL su ile seyreltilmiş 13 mL derişik HCl damla damla 15 dakika içerisinde karıştırılarak ilave edilir.

Karışım ayırma hunisine aktarılır. Ürünü içeren üstteki benzen fazı alınır ve alttaki siyah renkli piridinyum klorür atılır. Benzen evaporatörde uzaklaştırılır. Ham ürün elde edilir. Bu ürün saflaştırılmak amacıyla evaporatörde (95 °C'de) distillenerek açık sarı renkli halde 1,11-dikloro-3,6,9-trioksoundekan elde edilir. (C<sub>8</sub>H<sub>16</sub>Cl<sub>2</sub>O<sub>3</sub>: 231.18). Verim 115 g. (% 90).

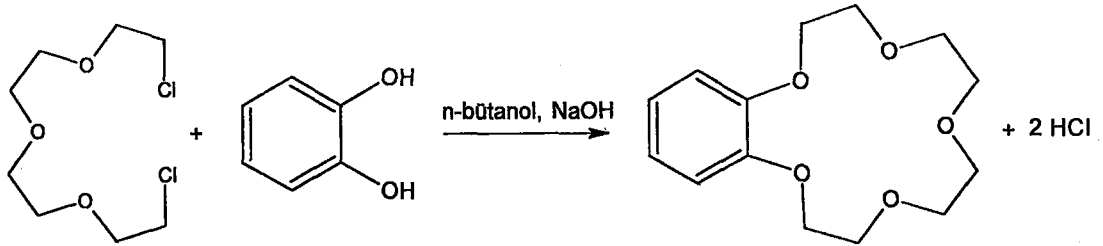


6.5

### 6.1.6 Benzo[15-crown-5] sentezi (Pedersen, 1967)

Geri soğutucu ve azot gazı sistemi takılmış balona 500 mL n-bütanol konur. İçerisinden azot gazı geçirilerek sırasıyla, 55 g. (0.5 mol) katehol, 43 g. (1.07 mol) NaOH'in 50 mL sudaki çözeltisi ve 115 g. (0.5 mol) 1,11-dikloro-3,6,9-trioksaundekan ilave edilir. Yağ bonyosu üzerinde, geri soğutucu ve azot gazı altında 30 saat refluks edilerek karıştırılır. Bu süre sonunda karışıma 4 mL derişik HCl ilave edilir, 30 °C'ye kadar soğutulur, süzülür ve katı madde 200 mL metanol ile yıkanır.

Süzüntü ve yıkama çözeltileri birleştirilir. Çözücü evaporatörde uzaklaştırılır. Kalıntı, 500 mL petrol eteri (50-70 °C) veya n-heptan ile kaynatılarak ekstrakte edilir. Soğutularak oluşan beyaz kristallerden süzülerek ayrılan solvent tekrar ekstraksiyona alınır. Bu işlem yaklaşık 70 g ürün elde edilinceye kadar tekrarlanır. Beyaz kristaller halinde benzo[15-crown-5] elde edilir ( $C_{14}H_{20}O_5$ : 268.30). Verim 72 g. (% 54). Erime noktası: 79 °C



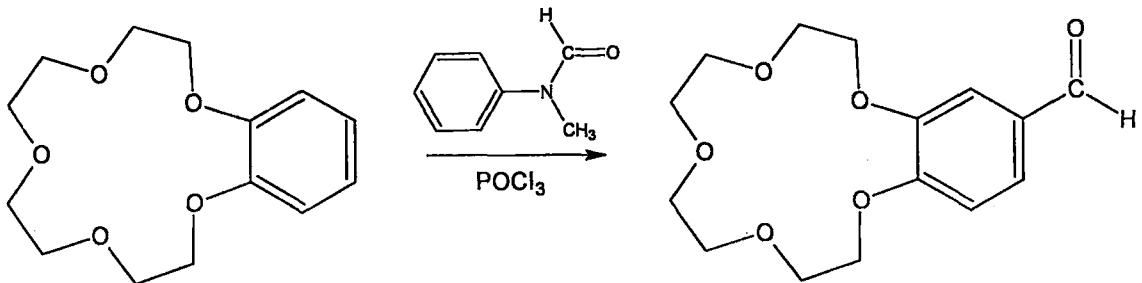
6.6

### 6.1.7 4'-Formylbenzo[15-Crown-5] sentezi (Hyde vd., 1978)

57.2 g. (0.37 mol) Fosforil klorid, 50.49 g. (0.37 mol) N-metilformanilid üzerine ilave edilir ve 20 dakika karıştırılır. Daha sonra 50.0 g. (0.18 mol) benzo[15-crown-5] ilave edilir ve karışım 90 °C'de 4 saat reflüks yapılır.

Sonuçta koyu kahverengi karışım soğutulur, 600 mL su ilave edilir ve ham ürün kloroform ile ekstrakte edilir (6x75 mL). Kloroform fazı vakumda uzaklaştırılır. Kahverengi yağmsı kalıntıya 150 mL etanol ilave edilir. 120 mL etanol ve 150 mL su içerisinde hazırlanan 70 g. (0.31mol) sodyum hidrojen sülfid çözeltiye ilave edilir. Son çözelti koyu beyaz bir çözelti olana kadar sıcakta karıştırılır. Çözelti, 0 °C'de su (400 mL) ve kloroform (200 mL) karışımına ilave edilir.

Tüm katı çözüne kadar karıştırmaya devam edilerek konsantre 80 mL H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> dikkatlice ilave edildi. Su fazı kloroform ile ekstrakte edildi (4x75 mL) ve kloroform fazı ayrılır. Toplanan kloroform fazı indirgenmiş basınç altında evaporatörde uzaklaştırılır. Elde edilen sarı yağmsı madde, propan-2-ol (150 mL) ve light petroleum (60-80 °C) karışımında kaynatılarak çözülür. İstenilen ürün soğutularak kristallendirilir ve propan-2-ol'den tekrar kristallendirilerek saf olarak elde edilir. (C<sub>15</sub>H<sub>20</sub>O<sub>6</sub>: 296.2). Verim 34.2 g. (% 60). Erime noktası: 86 °C

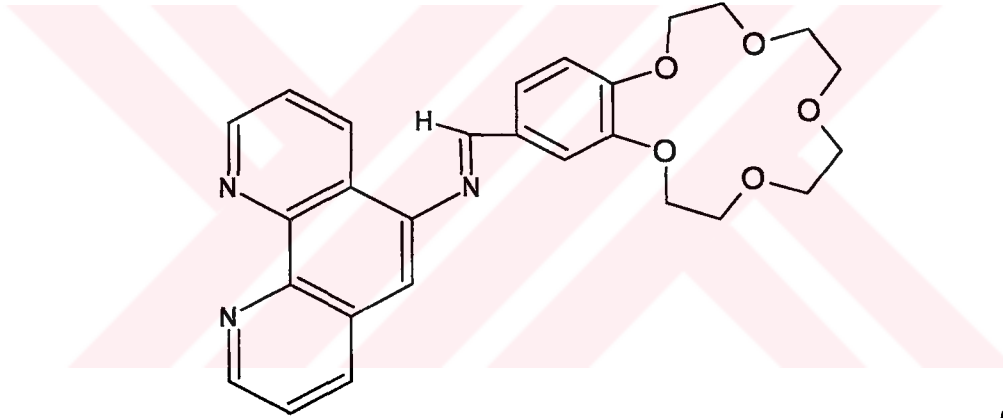


6.7

## 6.2 Yeni Maddelerin Sentezi

### 6.2.1 N-[1,10]fenantrolin-5-yl-benzo[15-crown-5]-15-yl-methanimine (FC1) sentezi

0.03 g. (0.153 mmol) 5-amino-1,10-fenantrolin'in 25 mL susuz etanol'daki çözeltisine, 0.045 g. (0.152 mmol) 4'-formilbenzo[15-crown-5]'in 10 mL susuz etanol'daki çözeltisi damla damla ilave edilir. Karışım azot gazı ve CaCl<sub>2</sub> tüpü takılmış bir geri soğutucu altında su banyosunda 9 saat refluks edilir. Reaksiyon sonucunda çözücü evaporatörde vakum altında uzaklaştırılır. Elde edilen ürün az miktarda susuz etanolde çözünüp, oda sıcaklığına soğutulur ve oluşan açık sarı renkli kristaller süzülerek ayrılır. Elde edilen kristaller soğuk etil alkolle yıkanarak saflaştırılır ve 40 °C'de vakum etüvünde kurutulur. Sentez reaksiyonu Şekil 6.22'de görülmektedir.



6.8

Formülü : C<sub>27</sub>H<sub>27</sub>N<sub>3</sub>O<sub>5</sub>  
 Verim : 0.028 g. (% 40)  
 Erime noktası : 190-192 °C

Çözünürlüğü : Etanol : Çözünür  
 Metanol : Çözünür  
 Kloroform : Çözünür  
 Heptan : Çok az çözünür



**UV-vis** :  $\lambda_{\max}$  226.0, 274.0, 340.0 nm.

**FTIR (KBr)** : 3080-3055 (Ar-CH), 2953-2876 (C-H<sub>alifatik</sub>), 1625 (C=N<sub>imin</sub>), 1651 (C=N<sub>aromatik</sub>), 1600 (C=C<sub>aromatik</sub>), 1140 (C-O-C<sub>alifatik</sub>), 1268 (C-O-C<sub>aromatik</sub>) cm<sup>-1</sup>.

**<sup>1</sup>H NMR** :  $\delta$  8.77 (s,H, H-C=N)(D<sub>2</sub>O ile değişmedi), 3.5-4.3 (m,16 H, O-CH<sub>2</sub>-CH<sub>2</sub>-O) (D<sub>2</sub>O-exch. ile parçalandı), 7.2-7.6 (m, 9H, Ar-H).

**Elementel analiz** : C<sub>27</sub>H<sub>27</sub>N<sub>3</sub>O<sub>5</sub> (473.51 g/mol)

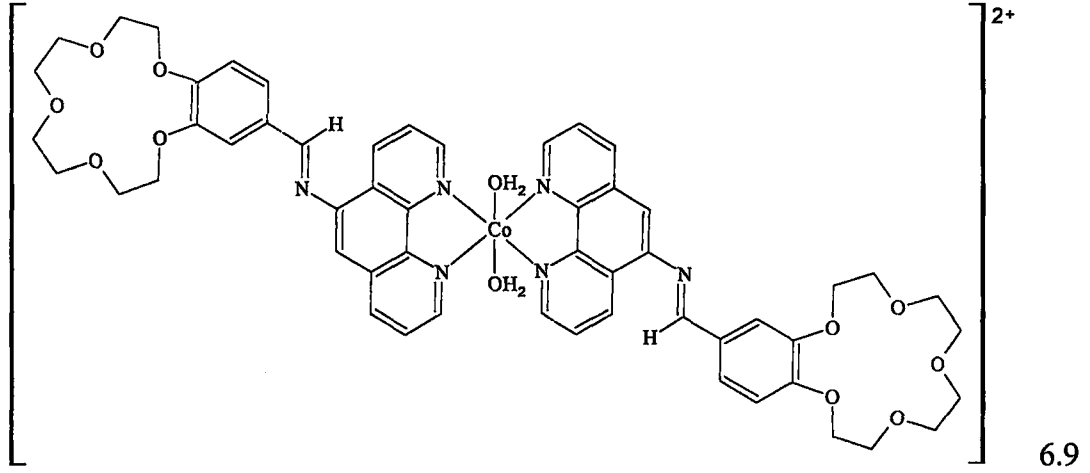
Hesaplanan : C, 68.48; H, 5.75; N, 8.87 %.

Bulunan : C, 68.54; H, 5.59; N, 8.32 %.

**LC-MS (m/z)** : 474.2 (M+1)

### 6.2.2 N-[1,10]fenantrolin-5-yl-benzo[15-crown-5]-15-yl-methanimin kobalt (II) kompleksinin (FC1-Co) sentezi

0.03 g. (0.063 mmol) FC1'in 20 mL susuz etanol'daki çözeltilisine, 0.0078 g. (0.031 mmol) Co(CH<sub>3</sub>COO)<sub>2</sub> · 4 H<sub>2</sub>O'in 10 mL susuz etanol'daki çözeltilisi damla damla ilave edilir. 1 saat reflüks edildikten sonra 0.01 M KOH ile pH 7.0-7.5 olacak şekilde ayarlanır ve karışım 3 saat reflüks edilir. Çözücü evaporatörde uzaklaştırılır. Elde edilen ürün az miktarda susuz etanolde çözünüp, oda sıcaklığına soğutulur ve oluşan koyu sarı çökelti süzülerek ayrılır.



Verim : 0.026 g. (% 25)

Erime noktası : > 350 °C

Çözünürlüğü : Etanol : Çok az çözünür  
 Metanol : Çok az çözünür  
 Kloroform : Çok az çözünür  
 Heptan : Çok az çözünür

UV-vis :  $\lambda_{\max}$  280.0, 355.0 nm.

FTIR (KBr) : 3080-3055 (Ar-CH), 2953-2876 (C-H<sub>alifatik</sub>), 1625 (C=N<sub>imin</sub>), 1600 (C=C<sub>aromatik</sub>), 1140 (C-O-C<sub>alifatik</sub>), 1268 (C-O-C<sub>aromatik</sub>) cm<sup>-1</sup>.

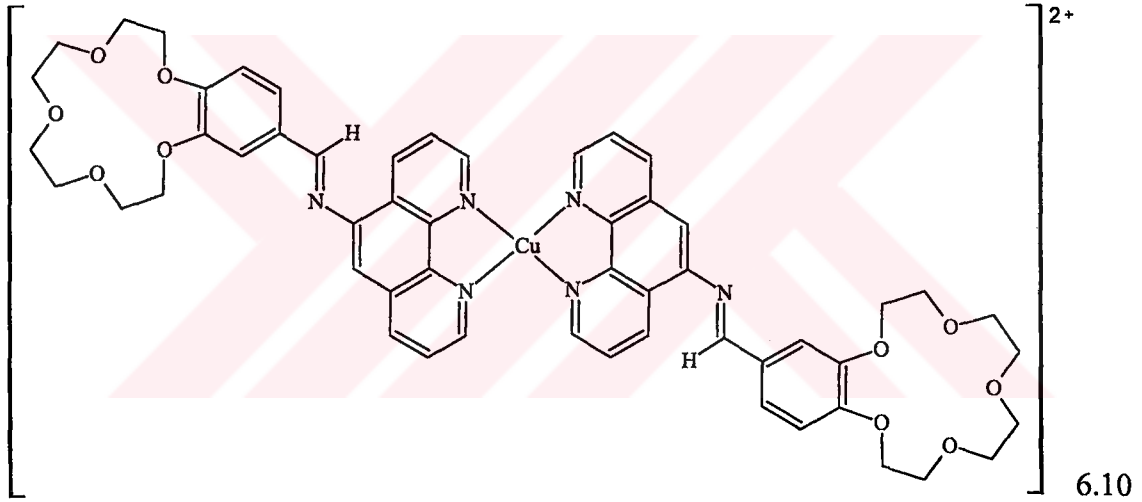
Elementel analiz : C<sub>54</sub>H<sub>58</sub>O<sub>12</sub>N<sub>6</sub>Co · 2H<sub>2</sub>O (1042.00)

Hesaplanan : C, 62.24; H, 5.61; N, 8.07 %.

Bulunan : C, 64.14; H, 6.84; N, 8.52 %.

### 6.2.3 N-[1,10]fenantrolin-5-yl-benzo[15-crown-5]-15-yl-methanimin bakır(II) kompleksinin (FC1-Cu) sentezi

0.03 g. (0.063 mmol) FC1'in 20 mL susuz etanol'daki çözeltisine, 0.0078 g. (0.031 mmol)  $\text{CuCl}_2 \cdot 2 \text{H}_2\text{O}$ 'in 10 mL susuz etanol'daki çözeltisi damla damla ilave edilir. 1 saat reflüks edildikten sonra 0.01 M KOH ile pH 7.0-7.5 olacak şekilde ayarlanır ve karışım 3 saat reflüks edilir. Çözücü evaporatörde vakum altında uzaklaştırılır. Elde edilen ürün az miktarda susuz etanolde çözünüp, oda sıcaklığına soğutulur ve oluşan koyu kahverengi çökelti süzülerek ayrılır.



Verim : 0.021 g. (% 20)

Erime noktası : > 350 °C

Çözünürlüğü : Etanol : Çok az çözünür

Metanol : Çok az çözünür

Kloroform : Çok az çözünür

Heptan : Çok az çözünür

UV-vis :  $\lambda_{\max}$  260.0, 295.0, 355.0 nm.

FTIR (KBr) : 3080-3055 (Ar-CH), 2953-2876 (C-H<sub>alifatik</sub>), 1625 (C=N<sub>imin</sub>), 1600 (C=C<sub>aromatik</sub>), 1140 (C-O-C<sub>alifatik</sub>), 1268 (C-O-C<sub>aromatik</sub>) cm<sup>-1</sup>.

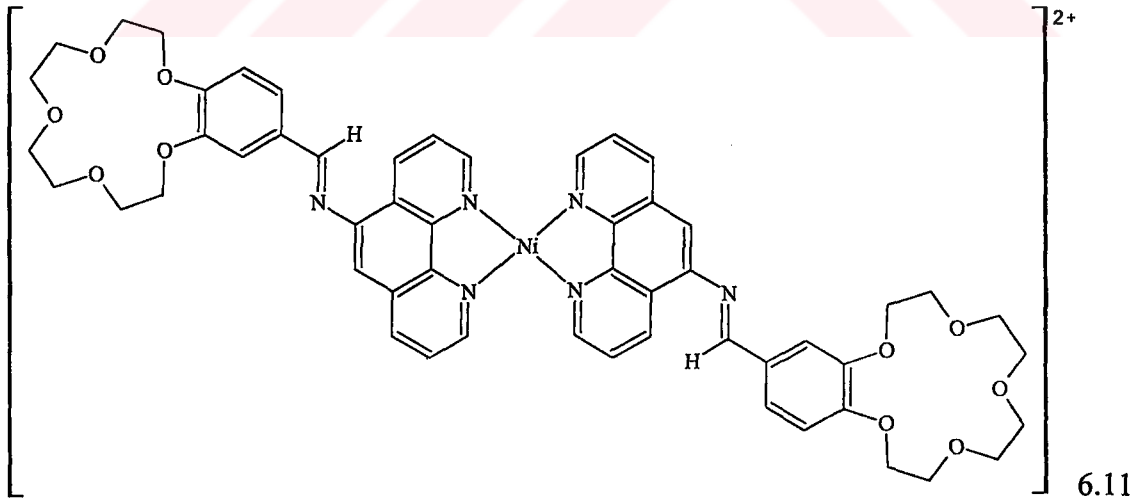
Elementel analiz : C<sub>54</sub>H<sub>54</sub>O<sub>10</sub>N<sub>6</sub>Cu (1010.58)

Hesaplanan : C, 64.18; H, 5.39; N, 8.32 %.

Bulunan : C, 65.72; H, 6.72; N, 8.90 %.

#### 6.2.4 N-[1,10]fenantrolin-5-yl-benzo[15-crown-5]-15-yl-methanimine nikel (II) kompleksinin (FC1-Ni) sentezi

0.03 g. (0.063 mmol) FC1'in 20 mL susuz etanol'daki çözeltisine, 0.0078 g. (0.031 mmol) Ni(CH<sub>3</sub>COO)<sub>2</sub> · 4 H<sub>2</sub>O'in 10 mL susuz etanol'daki çözeltisi ilave edilir. 1 saat reflüks edildikten sonra 0.01 M KOH ile pH 7.0-7.5 olarak ayarlanır ve karışım 3 saat reflüks edilir. Çözücü evaporatörde vakum altında uzaklaştırılır. Elde edilen ürün, oda sıcaklığına soğutulur ve oluşan koyu kahverengi çökelti süzülerek ayrılır.



Verim : 0.032 g. (% 30)

Erime noktası : > 350 °C

Çözünürlüğü : Etanol : Çok az çözünür

Metanol : Çok az çözünür

Kloroform : Çok az çözünür

Heptan : Çok az çözünür

UV-vis :  $\lambda_{\max}$  285.0, 355.0 nm.

FTIR (KBr) : 3080-3055 (Ar-CH), 2953-2876 (C-H<sub>alifatik</sub>), 1625 (C=N<sub>imin</sub>), 1600 (C=C<sub>aromatik</sub>), 1140 (C-O-C<sub>alifatik</sub>), 1268 (C-O-C<sub>aromatik</sub>) cm<sup>-1</sup>.

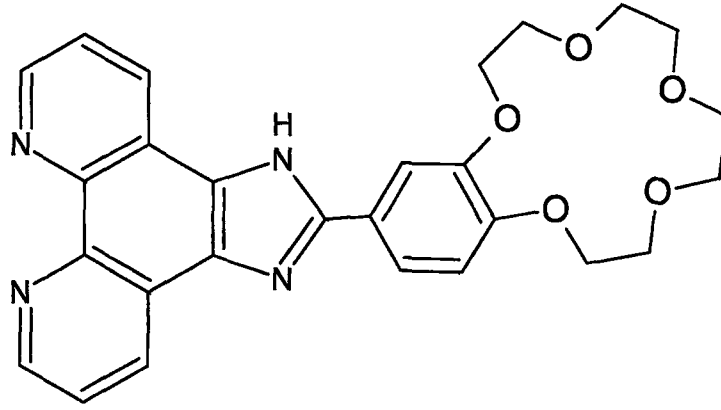
**Elementel analiz** : C<sub>54</sub>H<sub>54</sub>O<sub>10</sub>N<sub>6</sub>Ni (1005.73)

Hesaplanan : C, 64.50; H, 5.41; N, 8.36 %.

Bulunan : C, 66.22; H, 6.50; N, 8.68 %.

### 6.2.5 Benzo[15-crown-5]-1*H*-imidazol[4,5-*f*][1,10]fenantrolin (FC2) sentezi

0.03 g. (0.142 mmol) 5,6-diamino-1,10-fenantrolin'in 25 mL susuz etanol'daki çözeltisine 0.045 g. (0.152 mmol) 4'-formilbenzo[15-crown-5]'in 10 mL susuz etanol'daki çözeltisi ilave edilir. Bu karışım azot gazı ve CaCl<sub>2</sub> tüpü takılmış bir geri soğutucu altında su banyosunda 12 saat reflüks edilir. Çözücü evaporatörde vakum altında uzaklaştırılır. Elde edilen ürün az miktarda susuz etanolde çözülüp, oda sıcaklığına soğutulur ve oluşan koyu turuncu renkli kristaller süzülerek ayrılır. Elde edilen kristaller n-hekzan / etilasetat (2:1) karışımında tekrar kristallendirilerek saflaştırılır. Ürün, 40 °C'de vakum etüvünde kurutulur. Sentez reaksiyonu Şekil 6.40'da görülmektedir.



6.12

Verim : 0.031 g. (% 45)

Erime noktası : 225 °C

Çözünürlüğü : Etanol : Çözünür

Metanol : Çözünür

Kloroform : Çözünür

Heptan : Az çözünür

UV-vis :  $\lambda_{\max}$  281.0, 310.0 nm.

FTIR (KBr) : 3398 (N-H), 3080-3055 (Ar-CH), 2953-2876 (C-H<sub>alifatik</sub>), 1684 (C=N), 1608 (C=N<sub>imidazol</sub>), 1140 (C-O-C<sub>alifatik</sub>), 1268 (C-O-C<sub>aromatik</sub>)  $\text{cm}^{-1}$ .

<sup>1</sup>H NMR :  $\delta$  13.8 (s, 1H, N-H) ( $\text{D}_2\text{O}$  ile kayboldu), 3.3-4.3 (m, 16 H, O-CH<sub>2</sub>-CH<sub>2</sub>-O) ( $\text{D}_2\text{O}$ -exch. ile parçalandı), 7.2-9.7 (m, 9H, Ar-H).

Elementel analiz :  $\text{C}_{27}\text{H}_{26}\text{N}_4\text{O}_5 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$  (558.58 g/mol)

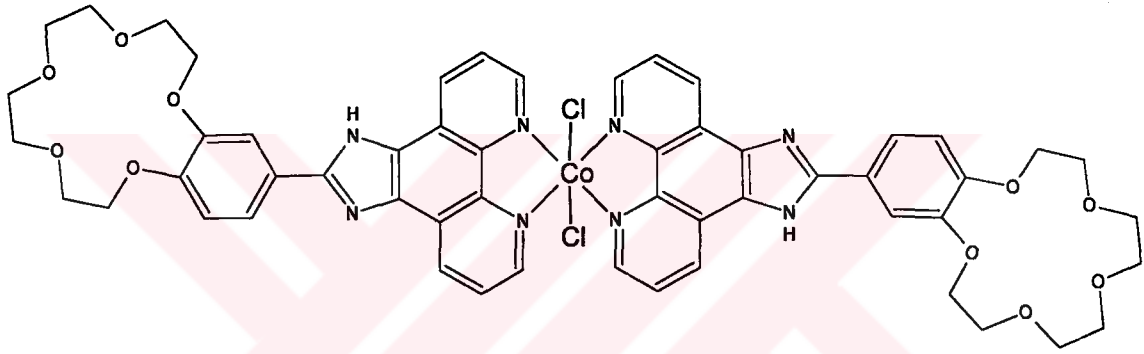
Hesaplanan : C, 58.06 ; H, 6.14 ; N, 10.03 %.

Bulunan : C, 57.81 ; H, 5.88 ; N, 8.59 %.

LC-MS (m/z) : 485.9 (Negatif Polarite), 487.2 (Pozitif Polarite).

**6.2.6 Benzo[15-crown-5]-1*H*-imidazol[4,5-*f*][1,10]fenantrolin kobalt (II) kompleksinin (FC2-Co(II)) sentezi**

0.03 g. (0.061 mmol) FC2'in 20 mL susuz etanol'daki çözeltisine, 0.0075 g. (0.030 mmol)  $\text{CoCl}_2 \cdot 2 \text{H}_2\text{O}$ 'in 10 mL susuz etanol'daki çözeltisi ilave edilir. 0.01 M KOH ile pH 8.0-8.5 olarak ayarlanır ve karışım 3 saat reflüks edilir. Çözücü evaporatörde uzaklaştırılır. Elde edilen ürün az miktarda susuz etanolde çözünüp, oda sıcaklığına soğutulur ve oluşan koyu sarı çökelti süzülerek ayrılır.



6.13

Verim : 0.028 g. (% 28)

Erime noktası : > 350 °C

Çözünürlüğü : Etanol : Çözünür

Metanol : Çözünür

Kloroform : Çözünür

Heptan : Az çözünür

UV-vis :  $\lambda_{\text{max}}$  287.0, 320.0 nm.

FTIR (KBr) : 3398 (N-H), 3080-3055 (Ar-CH), 2953-2876 (C-H<sub>alifatik</sub>), 1608(C=N<sub>imidazol</sub>), 1140 (C-O-C<sub>alifatik</sub>), 1268 (C-O-C<sub>aromatik</sub>)  $\text{cm}^{-1}$ .

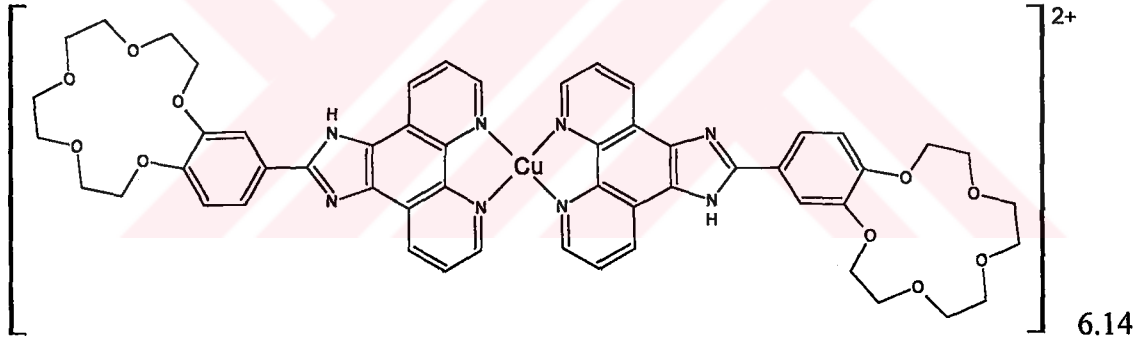
**Elementel analiz :**  $C_{54}H_{52}O_{10}N_8CoCl_2 \cdot 8 H_2O$  (1247.0 g/mol)

Hesaplanan : C, 52.01 ; H, 5.5 ; N, 8.99 %.

Bulunan : C, 52.87 ; H, 6.1 ; N, 9.46 %.

### 6.2.7 Benzo[15-crown-5]-1*H*-imidazol[4,5-*f*][1,10]fenantrolin bakır (II) kompleksinin (FC2-Cu(II)) sentezi

0.03 g. (0.061 mmol) FC2'in 20 mL susuz etanol'daki çözeltisine, 0.0075 g. (0.030 mmol)  $CuCl_2 \cdot 2 H_2O$ 'in 10 mL susuz etanol'daki çözeltisi ilave edilir. 0.01 M KOH ile çözeltinin pH 7.0-7.5 olarak ayarlanır ve bu karışım 3 saat refluks edilir. Çözücü evaporatörde uzaklaştırılır. Elde edilen ürün az miktarda susuz etanolde çözünür, oda sıcaklığına soğutulur ve oluşan koyu kahverengi çökelti süzülerek ayrılır.



Verim : 0.024 g. (% 22)

Erime noktası : > 350 °C

Çözünürlüğü : Etanol : Çözünür

Metanol : Çözünür

Kloroform : Çözünür

Heptan : Az çözünür



UV-vis :  $\lambda_{\max}$  282.0, 325.0 nm.

FTIR (KBr) : 3398 (N-H), 3080-3055 (Ar-CH), 2953-2876 (C-H<sub>alifatik</sub>), 1606 (C=N<sub>imidazol</sub>), 1140 (C-O-C<sub>alifatik</sub>), 1268 (C-O-C<sub>aromatik</sub>) cm<sup>-1</sup>.

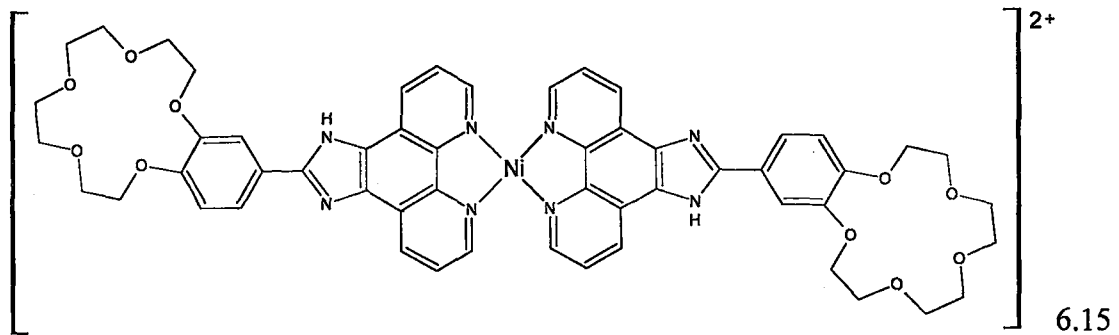
Elementel analiz : C<sub>54</sub>H<sub>52</sub>O<sub>10</sub>N<sub>8</sub>Cu · 8 H<sub>2</sub>O (1180.7 g/mol)

Hesaplanan : C, 54.93 ; H, 5.80 ; N, 9.49 %.

Bulunan : C, 56.03 ; H, 6.67 ; N, 10.52 %.

### 6.2.8 Benzo[15-crown-5]-1*H*-imidazol[4,5-*f*][1,10]fenantrolin nikel (II) kompleksinin (FC2-Ni(II)) sentezi

0.03 g. (0.061 mmol) FC2'in 20 mL susuz etanol'daki çözeltilisine 0.0075 g. (0.030 mmol) Ni(CH<sub>3</sub>COO)<sub>2</sub> · 4 H<sub>2</sub>O'in 10 mL susuz etanol'daki çözeltilisi ilave edilir. 0.01 M KOH ile çözeltilinin pH 8.0-8.5 olarak ayarlanır ve karışım 3 saat refluks edilir. Çözücü evaporatörde uzaklaştırılır. Elde edilen ürün az miktarda susuz etanolde çözünüp, Oda sıcaklığına soğutulur ve oluşan koyu kahverengi çökelti süzülerek ayrılır.



Verim : 0.038 g. (% 33)

Erime noktası : > 350 °C

Çözünürlüğü : Etanol : Çözünür

Metanol : Çözünür

Kloroform : Çözünür

Heptan : Az çözünür

UV-vis :  $\lambda_{\max}$  284.0 nm.

FTIR (KBr) : 3398 (N-H), 3080-3055 (Ar-CH), 2953-2876 (C-H<sub>alifatik</sub>), 1606 (C=N<sub>imidazol</sub>), 1140 (C-O-C<sub>alifatik</sub>), 1268 (C-O-C<sub>aromatik</sub>) cm<sup>-1</sup>.

Elementel analiz : C<sub>54</sub>H<sub>52</sub>O<sub>10</sub>N<sub>8</sub>Ni · 8 H<sub>2</sub>O (1175.85 g/mol)

Hesaplanan : C, 55.16 ; H, 5.83 ; N, 9.53 %.

Bulunan : C, 56.93 ; H, 6.37 ; N, 10.84 %.

## 7. SONUÇLAR ve TARTIŞMA

Tez çalışması başlıca iki aşamada gerçekleştirildi. Birinci aşamada; başlangıç maddeleri olan 4'-formilbenzo[15-crown-5] (Hyde vd., 1978), 5-amino-1,10-fenantrolin ve 5,6-diamino-1,10-fenantrolin literatürde belirtildiği gibi sentezlendi (Hill vd., 1974; Smith vd., 1947; Bolger vd.,1996; Camren vd., 1996). 1,10-Fenantrolin türevlerinin sentezine; derişik sülfirik asit ve dumanlı nitrik asit ile nitrolama reaksiyonu sonucunda, 5-nitro-1,10-fenantrolin (NFT) sentezi ile başlandı. Daha sonra 5-nitro-1,10-fenantrolin potasyum hidroksitli ortamda, hidroksilamin hidroklorürün etanol'deki çözeltisi ile aminlenerek 5-nitro-6-amino-1,10-fenantrolin (NAFT) elde edildi. 5-Nitro-6-amino-1,10-fenantrolin hidrazin hidrat ve Pd/C ile indirgenerek, 5,6-diamino-1,10-fenantrolin (DAFT) sentezlendi. Ayrıca 5-nitro-1,10-fenantrolin hidrazin hidrat ve Pd/C ile indirgenerek, 5-amino-1,10-fenantrolin sentezlendi (AFT).

İkinci aşamada ise; 5-amino-1,10-fenantrolin ve 5,6-diamino-1,10-fenantrolin ile 4'-formilbenzo[15-crown-5] kondensasyon reaksiyonu sonucu sırası ile  $N_3O_5$  ve  $N_4O_5$  donör atomlarını içeren **N-[1,10]fenantrolin-5-yl-benzo[15-crown-5]-15-yl-methanimine (FC1)** ve **benzo[15-crown-5]-1H-imidazol[4,5-f][1,10]fenantrolin (FC2)** olarak isimlendirilen Schiff bazı ve imidazol ligandları sentezlendi. 5-Nitro-6-amino-1,10-fenantrolin ile 4'-formilbenzo[15-crown-5]'in kondensasyon reaksiyonu sonucunda elde edilmek istenen nitro grubu taşıyan Schiff bazı ligandının sentezi değişik şartlarda denendi fakat olumlu sonuçlar alınamadı.

Yaptığımız literatür taramasına göre; FC1 ve FC2 ligandları ile komplekslerinin sentezi ve özellikleri ile ilgili herhangi bir yayına rastlanmamıştır.

FC1 ve FC2 ligandlarının sentezinde optimum koşulların belirlenmesi amacıyla çok sayıda deneme yapılmıştır. FC1 ligandı susuz etil alkollü ortamda 9 saat reflüks edilerek % 40 verimle ve FC2 ligandı ise susuz etil alkollü ortamda 12 saat reflüks edilerek % 45 verimle elde edildi.

FC1 ve FC2 ligandları ile  $Co(CH_3COO)_2$ ,  $CoCl_2 \cdot 2H_2O$ ,  $Cu(CH_3COO)_2$ ,  $CuCl_2 \cdot 2H_2O$  ve  $Ni(CH_3COO)_2$ 'in mutlak etanoldeki çözeltilerinin reflüks işlemi sonunda, 0.01 M

potasyum hidroksit (etanol'de) ile uygun pH'a getirilerek verimi % 20 ile 30 arasında değişen Co(II), Cu(II) ve Ni(II) kompleksleri elde edildi.

Sentezlenen yeni ligandlar ve komplekslerinin yapıları elementel analiz, UV-vis spektrumları, FTIR, <sup>1</sup>H NMR (DMSO-d<sub>6</sub>), LC-MS, fluoresans emisyon spektrofotometrik, potansiyometrik titrasyon (TITFIT programı kullanılarak) teknikleri kullanılarak aydınlatıldı.

### **Elementel analiz değerleri**

FC1 ve FC2 ligandlarının elementel analiz değerleri ile teorik değerlerinin uygunluk gosterdiği saptanmıştır. Ancak, Co(II), Cu(II), Ni(II) komplekslerinin, elementel analiz değerleri teorik değerlerden farklı olduğu goroldu. Bu farklılığın, komplekslerin nem çekici ozelliğinden kaynaklandığını duşunmektayız. Sentezlenen ligandlara ve Co(II), Cu(II), Ni(II) komplekslerine ait elementel analiz değerleri sentezler bolumunde verilmiştir.

### **UV-vis spektrum değerleri**

Sentezleri gerekleştirilen FC1 ve FC2 ligandları ve komplekslerinin UV-vis spektrofotometrik oluimleri iin uygun ozuculer saptandı. Polariteleri dikkate alınarak etanol, metanol, kloroform, DMSO, benzen ve heptan ozucu olarak seildi. Ligand ve komplekslerinin seilen ozuculerdeki doymuş ozeltilerinin UV-vis spektrumlarının olumunden, etanol, metanol ve kloroform'daki ozeltinin daha şiddetli ve ayrıntılı absorpsiyon verdiği goroldu (Tablo 4).

FC1 ve FC2 ligandlarının UV-vis spektrofotometrik oluimlerinde sırası ile ligandların yapılarında yer alan C=N grubuna ait 275-343 ve 281-312 nm arasında n-π\* ve π-π\* geişlerini gosteren kuvvetli bantlar gorulmektedir (şekil 6.23, şekil 6.41).

FC1 ve FC2 ligandının Co(II), Cu(II) ve Ni(II) komplekslerinin aynı şartlarda alınan UV-vis spektrofotometrik oluimlerinde ise absorpsiyon maksimumlarının 10 ile 20 nm kadar daha uzun dalga boyuna kaydığı gozlendi. (şekil 6.31, şekil 6.34, şekil 6.37, şekil 6.52, şekil 6.55, şekil 6.58).

Şekil 23 ve Şekil 42’de asimetrik 1,10-fenantrolin türevlerine ait 317 ile 375 nm arasında ( $n-\pi^*$ ) ve ( $\pi-\pi^*$ ) geçişlerine ait karakteristik B bandı görülmektedir. Substitue grupların polaritesi ve substitue grup sayısı arttıkça  $\lambda_{\max}$  değeri 28 ile 108 nm arasında artmakta, 1,10-fenantrolin türevlerine 4'-formilbenzo[15-crown-5] gibi hacimli bir grup ilavesi  $\lambda_{\max}$  değerini pek fazla değiştirmemektedir.

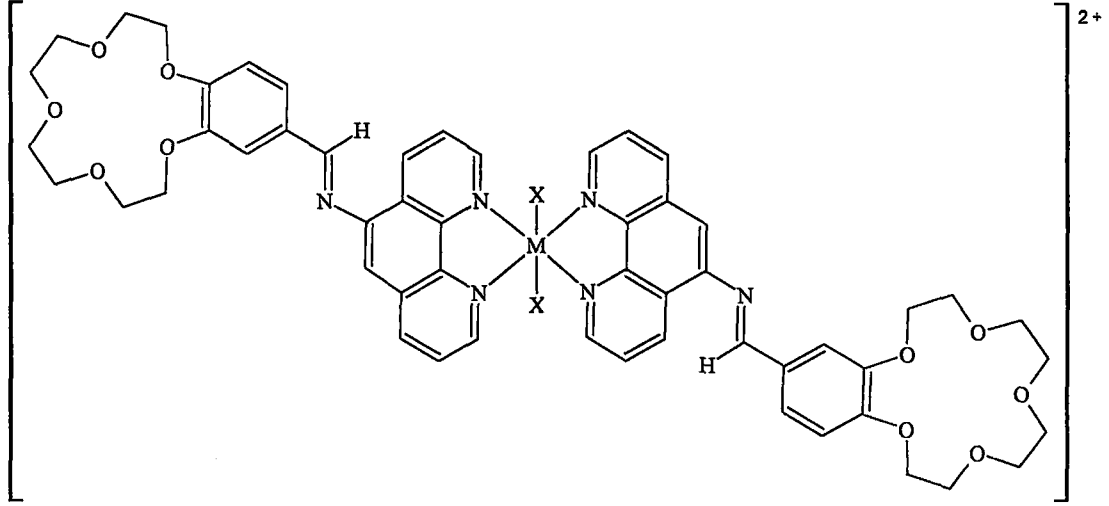
Sentezlenen ligandlar ve komplekslerinin UV-vis spektrofotometrik değerleri, literatürde belirtilen benzer Schiff bazı ve İmidazol ligandı ile bunların komplekslerine ait spektrum değerleri ile uygunluk göstermektedir (Tümer vd., 1999; Timothy vd., 1982; Bian vd., 2002; Chao vd., 1999).

### FTIR değerleri

5-Amino-1,10-fenantrolinin FTIR spektrumunda  $3336-3234\text{ cm}^{-1}$ 'de  $\text{NH}_2$  gerilim piki ve 4'-formilbenzo[15-crown-5] FTIR spektrumunda ise  $1702\text{ cm}^{-1}$ 'de  $\text{C}=\text{O}$  gerilim piki görülmektedir (Şekil 6.6, Şekil 6.19).

Sentezlenen FC1 ligandına ait FTIR spektrumu incelendiğinde;  $3050-3080\text{ cm}^{-1}$  Ar-CH,  $2874-2954\text{ cm}^{-1}$  C-H<sub>alifatik</sub>,  $1651\text{ cm}^{-1}$  C=N,  $1625\text{ cm}^{-1}$  N=CH,  $1600\text{ cm}^{-1}$  C=C<sub>aromatik</sub>,  $1268\text{ cm}^{-1}$  C-O-C<sub>aromatik</sub>,  $1140-1030\text{ cm}^{-1}$  C-O-C<sub>alifatik</sub> titreşimlerine ait pikler görülmektedir (Şekil 6.25). Şekil 6.25 incelendiğinde 5-amino-1,10-fenantrolinin  $3336-3234\text{ cm}^{-1}$ 'deki  $\text{NH}_2$  gerilim pikleri ve 4'-formilbenzo[15-crown-5]  $1702\text{ cm}^{-1}$ 'deki  $\text{C}=\text{O}$  gerilim pikleri kaybolduğu, Schiff bazına ait  $1625\text{ cm}^{-1}$ 'de N=CH ve 1,10-fenantrolin'e ait  $1651\text{ cm}^{-1}$ 'de C=N gerilim piklerinin ortaya çıktığı görüldü.

FC1 ligandının FTIR spektrumunda görülen  $1625\text{ cm}^{-1}$ 'deki Schiff bazına ait C=N<sub>imin</sub> gerilim titreşim piki, FC1'in tüm kompleks bileşiklerinde hiçbir değişikliğe uğramayıp aynı kaldığı görülmektedir (Şekil 6.32, Şekil 6.35, Şekil 6.38). 1,10-Fenantrolin üzerinde bulunan C=N grubuna ait  $1651\text{ cm}^{-1}$ 'deki gerilim titreşim piki kaybolmuştur. Bu durum bize kompleks oluşumunun 1,10-fenantrolin üzerindeki donör özelliğe sahip azot atomları ile gerçekleştiğini göstermektedir. Schiff bazı ligandı ve komplekslerine ait FTIR değerleri Tablo 3'de belirtilmiştir.

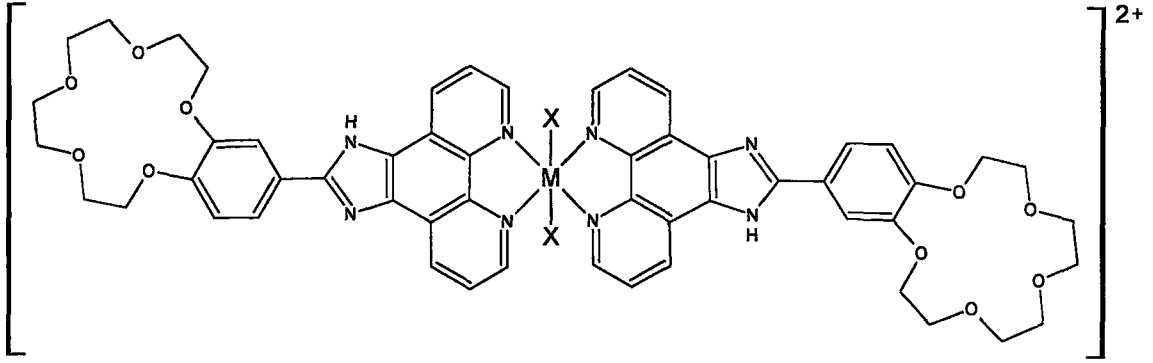


Şekil 7.1 Schiff bazı ligandının metal kompleksleri

Sentezlenen FC2 ligandına ait FTIR spektrumu incelendiğinde;  $3390\text{ cm}^{-1}$  N-H<sub>imidazol</sub>,  $3050\text{-}3080\text{ cm}^{-1}$  Ar-CH,  $2866\text{-}2924\text{ cm}^{-1}$  C-H<sub>alifatik</sub>,  $1686\text{ cm}^{-1}$  C=N<sub>imin</sub>,  $1608\text{ cm}^{-1}$  C=N<sub>imidazol</sub>,  $1268\text{ cm}^{-1}$  C-O-C<sub>aromatik</sub>,  $1140\text{-}1030\text{ cm}^{-1}$  C-O-C<sub>alifatik</sub> titreşimlerine ait pikler görülmektedir (Şekil 6.43).

5,6-Diamino-1,10-fenantrolinin FTIR spektrumunda  $3387\text{-}3208\text{ cm}^{-1}$ 'de geniş iki pik olarak saptanan NH<sub>2</sub> gerilim piki ve 4'-formilbenzo[15-crown-5]'in FTIR spektrumunda ise  $1702\text{ cm}^{-1}$ 'de C=O titreşim gerilim piki görülmektedir (Şekil 6.15, Şekil 6.19). FC2 ligandına ait FTIR spektrumunda 5,6-diamino-1,10-fenantrolinin  $3387\text{-}3208\text{ cm}^{-1}$ 'deki NH<sub>2</sub> gerilim ve 4'-formilbenzo[15-crown-5]'in  $1702\text{ cm}^{-1}$ 'deki C=O gerilim piki görülmemektedir. 1,10-Fenantrolin halkasında bulunan C=N titreşim piki  $1651\text{ cm}^{-1}$ 'den FC2'nin oluşumu ile  $1686\text{ cm}^{-1}$ 'de ve imidazol halkasında bulunan C=N titreşim piki ise  $1608\text{ cm}^{-1}$ 'de görüldü.

FC2 ligandının FTIR spektrumunda görülen  $1686\text{ cm}^{-1}$ 'deki 1,10-fenantrolin halkasında bulunan C=N titreşim piki, FC2 ligandının tüm kompleks bileşiklerinde tamamen kaybolduğu, imidazol halkasında bulunan C=N ve N-H grubuna ait titreşim piklerinin herhangi bir değişikliğe uğramadığı görülmektedir (Şekil 6.53, Şekil 6.56, Şekil 6.59). Bu bize kompleks oluşumunun 1,10-fenantrolin halkasındaki azot atomları üzerinden gerçekleştiğini göstermektedir. FC2 ve komplekslerine ait FTIR değerleri Tablo 3'de görülmektedir.



Şekil 7.2 İmidazol ligandının metal kompleksleri

### <sup>1</sup>H NMR değerleri

Sentezi gerçekleştirilen FC1 ve FC2 ligandlarının <sup>1</sup>H NMR spektrumları, DMSO'da (D<sub>2</sub>O-exch'li) TMS standardına göre alınmıştır.

FC1 ligandının <sup>1</sup>H NMR spektrumunun incelenmesi ile tesbit edilen protonlar; 3.5-4.2 ppm'de O-CH<sub>2</sub>-CH<sub>2</sub>-O ait multiyet, 7.1-7.3 ppm'de Ar-H ait multiyet, 7.5-7.6 ppm'de 1,10-fenantrolin grubuna ait Ar-H multiyet ve 8.5 ppm'de N=CH ait singlet olarak görüldü (Şekil 6.26).

Yapının aydınlatılması için başlangıç maddeleri ile FC1 ligandının <sup>1</sup>H NMR spektrumları karşılaştırıldı. 4'-Formilbenzo[15-crown-5]'in <sup>1</sup>H NMR spektrumunda 9.20 ppm'de HC=O ait singlet ve 5-amino-1,10-fenantrolin'in <sup>1</sup>H NMR spektrumunda 5.74 ppm'de NH<sub>2</sub> grubuna ait protonları gösteren yayvan singletin (Şekil 6.7, Şekil 6.20) FC1 ligandının sentezi ile kaybolduğu, 8.5 ppm'de ise N=CH grubuna ait bir singletin oluştuğu görülmüştür. FC1 ligandının alınan <sup>1</sup>H NMR (D<sub>2</sub>O-exch) spektrumunda N=CH protonuna ait pikin değişmediği, 3.5-4.2 ppm'de O-CH<sub>2</sub>-CH<sub>2</sub>-O ait multiyet piklerinin parçalandığı gözlenmiştir (Hyde vd., 1978) (Şekil 6.27). Schiff bazı ligandına ait <sup>1</sup>H NMR değerleri Tablo 2'de belirtilmiştir.

FC1 ligandının Co(II), Cu(II) ve Ni(II) komplekslerinin çözünürlükleri etanol, metanol, kloroform ve DMSO'da denediğimiz diğer solventlere göre biraz daha fazla ancak <sup>1</sup>H NMR ölçümü için yetersiz kaldığından <sup>1</sup>H NMR spektrumları alınamamıştır.

FC2 ligandının  $^1\text{H}$  NMR spektrumunda, 3.3-4.2 ppm'de O-CH<sub>2</sub>-CH<sub>2</sub>-O ait multiplet, 7.1-7.8 ppm'de 1,10-fenantrolin grubuna ait Ar-H multiplet, 9.0-9.6 ppm'de Ar-H ait multiplet, 13.8 ppm'de N-H ait bir singlet olarak görüldü (Şekil 6.44).  $^1\text{H}$  NMR spektrumunda 13.8 ppm'de imidazol halkasında bulunan N-H ait bir singletin görülmesi ve bu N-H singletin D<sub>2</sub>O-exch ile kaybolması imidazol yapısını desteklemektedir (Şekil 6.45). Ayrıca FC2 ligandının alınan  $^1\text{H}$  NMR (D<sub>2</sub>O-exch) spektrumunda 3.3-4.2 ppm'de O-CH<sub>2</sub>-CH<sub>2</sub>-O ait multiplet piklerinin parçalandığı gözlenmiştir (Hyde vd., 1978). FC2 ligandına ait  $^1\text{H}$  NMR değerleri Tablo 2'de görülmektedir.

Başlangıç maddelerinden 4'-formilbenzo[15-crown-5]'in  $^1\text{H}$  NMR spektrumunda 9.20 ppm'de HC=O ait singletin ve 5,6-diamino-1,10-fenantrolin'in  $^1\text{H}$  NMR spektrumunda 4.6 ppm'de NH<sub>2</sub> grubuna ait singletin (Şekil 6.16, Şekil 6.20); FC2 ligandının  $^1\text{H}$  NMR spektrumunda görülmemesi sentezin gerçekleştiğini göstermektedir.

FC2 ligandının Co(II), Cu(II) ve Ni(II) komplekslerinin DMSO'da  $^1\text{H}$  NMR spektrumları alındı. Fakat metallerin tümünün paramanyetik olması spektrumların karmaşık olmasına neden oldu. Bu sebeble yapıların aydınlatılmasında herhangi bir sonuca ulaşamadı.

### MS değerleri

Başlangıç maddelerinden 5-amino-1,10-fenantrolinin LC/MS tekniği ile alınan mass spektrumunda moleküler iyon piki m/z 195 olarak görülmektedir (Şekil 6.9).

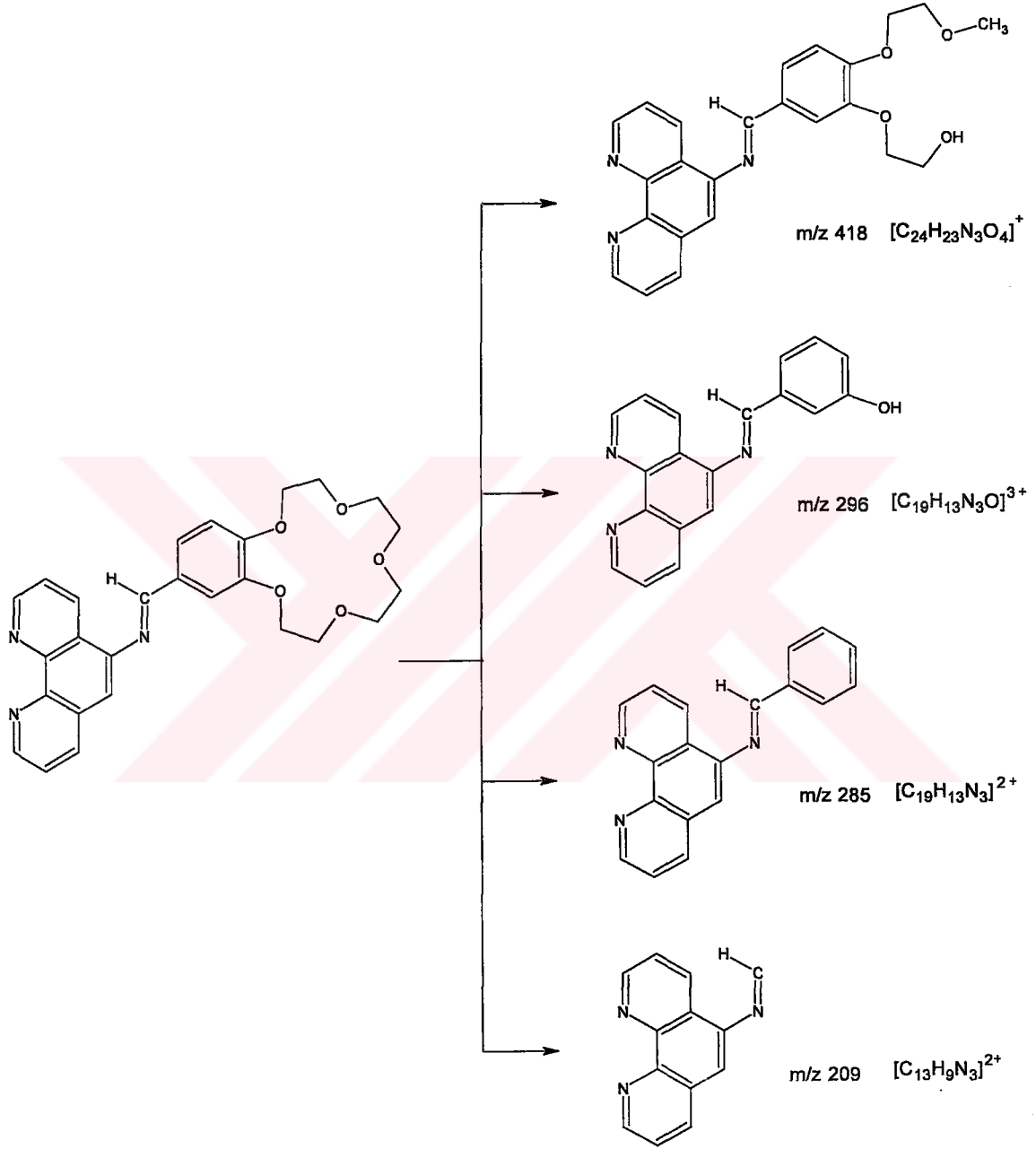
Sentezlenen FC1 ve FC2 ligandlarının yapılarına kesinlik kazandırmak amacıyla bileşiklerin kütle spektral analizleri yaptırılmıştır.

FC1 ligandının alınan LC/MS analizleri sonucu elde edilen spektrumdan; FC1 molekülüne ait moleküler iyon piki 474 (M+1) olarak belirlenmiştir (Şekil 6.28).

FC1 ligandına ait moleküler iyon piki ve diğer fragmentasyonlardan gözlenen m/z oranları sırasıyla 209 [C<sub>13</sub>H<sub>9</sub>N<sub>3</sub>]<sup>2+</sup>, 285 [C<sub>19</sub>H<sub>13</sub>N<sub>3</sub>]<sup>2+</sup>, 296 [C<sub>19</sub>H<sub>12</sub>N<sub>3</sub>O]<sup>3+</sup>, 417 [C<sub>24</sub>H<sub>22</sub>N<sub>3</sub>O<sub>4</sub>]<sup>+</sup> olup elde edilen bu spektrum değerleri bileşiğin yapısını



doğrulamaktadır. Gerek moleküler iyon piki ve bunların kaynaklardaki desteklenen Şekil 7.3'deki genel fragmentasyonu FC1 ligandının önerilen yapısını desteklemektedir (Kılıç, 2001).

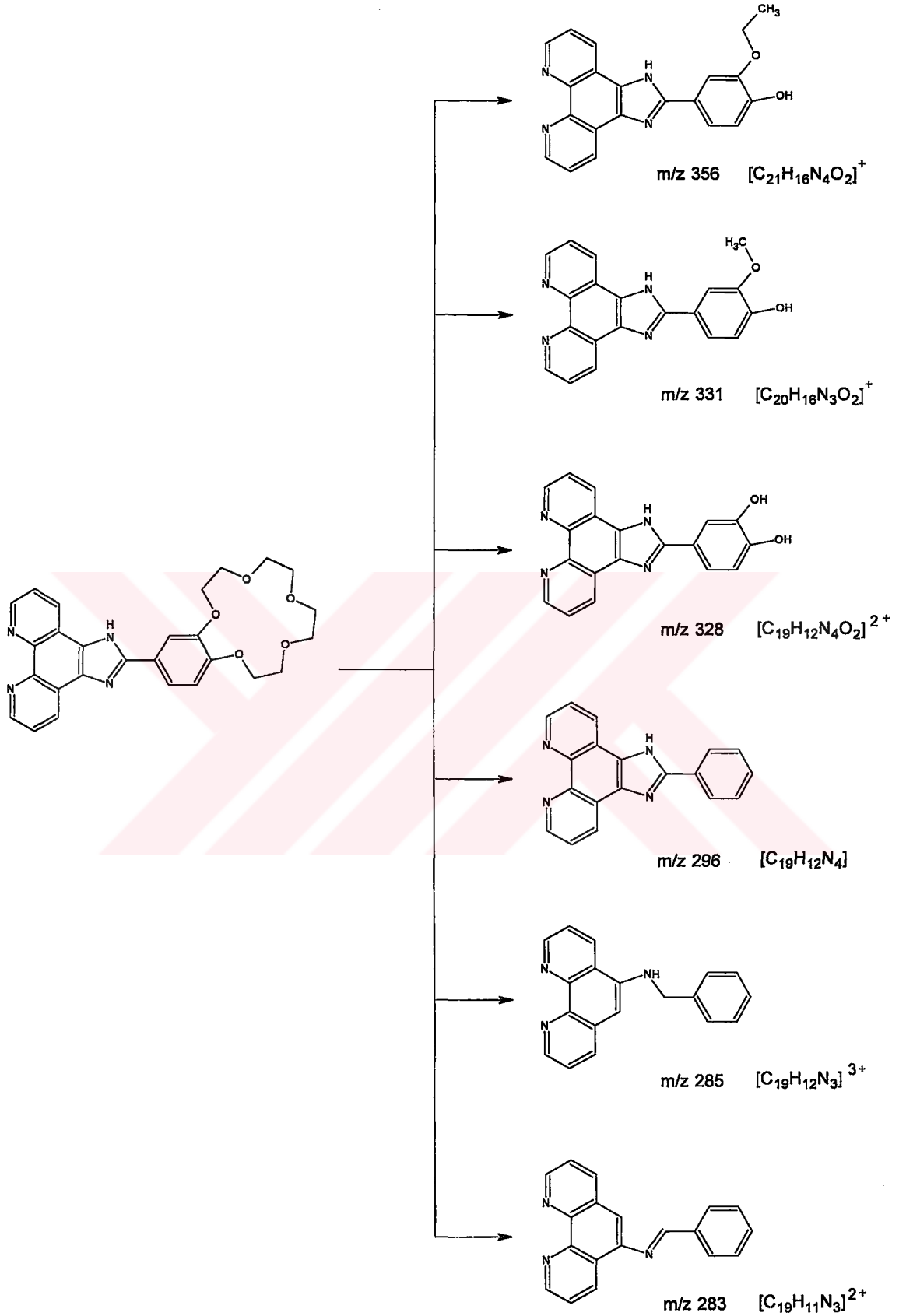


Şekil 7.3 Schiff bazı ligandının LC-MS fragmentasyon türleri

FC2 ligandının alınan LC\MS analizleri sonucu elde edilen spektrumdan; FC2 molekülüne ait pozitif moleküler iyon piki 487.2 (M+1), negatif moleküler iyon piki 485.9 (M-1) olarak belirlenmiştir (Şekil 6.46, Şekil 6.47).

FC2 ligandına ait bu pozitif ve negatif moleküler iyon pikleri ile diğer fragmentasyonlardan gözlenen m/z oranları sırasıyla 283 [C<sub>19</sub>H<sub>13</sub>N<sub>3</sub>]<sup>+</sup>, 285 [C<sub>19</sub>H<sub>15</sub>N<sub>3</sub>], 296 [C<sub>19</sub>H<sub>12</sub>N<sub>4</sub>], 328 [C<sub>19</sub>H<sub>13</sub>N<sub>4</sub>O<sub>2</sub>]<sup>2+</sup>, 331 [C<sub>20</sub>H<sub>17</sub>N<sub>3</sub>O<sub>2</sub>]<sup>+</sup>, 356 [C<sub>21</sub>H<sub>16</sub>N<sub>4</sub>O<sub>2</sub>]<sup>2+</sup> olarak belirlendi. Pozitif moleküler iyon, negatif moleküler iyon piki ve bunların kaynaklardaki desteklenen Şekil 7.4'deki genel fragmentasyonu FC2 ligandının önerilen yapısını desteklemektedir (Kılıç vd., 2001; Yılmaz vd., 2004).



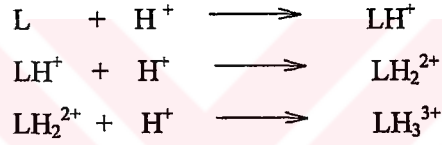


Şekil 7.4 İmidazol ligandının LC-MS fragmantasyonu türleri

## Potansiyometrik tetkikler

Ligandların Co(II), Cu(II) ve Ni(II) komplekslerinin stabilite ve protonasyon sabiti değerleri potansiyometrik titrasyon metodu kullanılarak, TITFIT bilgisayar programı ile hesaplanmıştır. Bu titrasyon ortamının iyonik şiddetini/sabit tutmak için 0.1 M NaNO<sub>3</sub> çözeltisi ve titrasyon sırasında pH ölçümleri için kombine cam elektrod kullanılmıştır. pH tetkiklerinde, kalibrasyon işlemleri pH: 4, 7 ve 10 tamponları ile yapılmıştır (Martinez vd., 2001; Zuberbuhler vd.,1982).

FC1 ligandı için protonasyon sabitlerinin değerleri  $\log K_1 = 9.06$ ,  $\log K_2 = 7.12$ ,  $\log K_3 = 5.57$  hesaplanmıştır. Asitli ortamda ligand, azot atomları üzerinde proton bağlamaktadır. Bu durumda ligand ile proton arasındaki ilişkiyi aşağıdaki denklemlerle ifade edebiliriz.



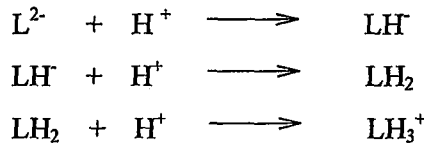
FC1'in dağılım diyagramı incelendiğinde, H<sub>3</sub>L<sup>3+</sup> ligand türü pH: 2-7 arasında oluşmaktadır. LH<sub>2</sub><sup>2+</sup> ligand türü pH: 3-9 arasında oluşmaktadır. En iyi oluştuğu pH şartları ise yaklaşık pH: 6.5'dir. HL<sup>+</sup> ligand türü pH: 5-11 arasında oluşmaktadır. En iyi oluştuğu pH şartları ise yaklaşık pH: 8'dir. L ligand türü pH: 6-12 arasında oluşmaktadır. En iyi oluştuğu pH şartları ise yaklaşık pH:10'dir ve artan pH ile birlikte konsantrasyonunda artmaktadır (Şekil 6.30) (Tablo 5).

Co(II) ile FC1'nin titrasyon verilerinden TITFIT programı yardımıyla protonlu, nötral ve hidrokso komplekslerinin oluşum özellikleri incelenmiştir. FC1-Co(II) kompleksinin değişik pH'lardaki oluşumlarına ait dağılım diyagramları görülmektedir (Şekil 6.33, Tablo 6). Co<sup>2+</sup>, pH: 2-8 arasında mevcut bulunmakta. Artan pH ile birlikte ortamda azalmaktadır. [CoLH<sub>2</sub>] kompleksi pH: 2-7 arasında oluşmaktadır. En iyi oluştuğu pH şartları ise yaklaşık pH: 5.5'dir. CoLH<sup>3+</sup> kompleksi pH: 4-8 arasında oluşmaktadır. En iyi oluştuğu pH şartları ise yaklaşık pH: 5.5'dir. CoL<sub>2</sub>H<sub>2</sub> kompleksi pH: 6-8 arasında oluşmaktadır. En iyi oluştuğu pH şartları ise yaklaşık pH: 7'dir. CoL<sup>2+</sup> kompleksi pH: 5.5'de oluşmakta ve artan pH ile birlikte konsantrasyonunda büyümektedir.

Cu(II) ile FC1'nin titrasyon verilerinden TITFIT programı yardımıyla protonlu, nötral ve hidrokso komplekslerinin oluşum özellikleri incelenmiştir. FC1-Cu(II) kompleksinin değişik pH'lardaki oluşumlarına ait dağılım diyagramları görülmektedir (Şekil 6.36, Tablo 7).  $\text{Cu}^{2+}$ , pH: 2-8 arasında mevcut bulunmakta. Artan pH ile birlikte ortamda azalmaktadır.  $\text{CuLH}^{3+}$  kompleksi pH: 4-8 arasında oluşmaktadır. En iyi oluştuğu pH şartları ise yaklaşık pH: 6'dir.  $\text{CuLH}_2$  kompleksi pH: 2-7 arasında oluşmaktadır. En iyi oluştuğu pH şartları ise yaklaşık pH: 5.5'dir.  $\text{CuL}_2\text{H}_2$  kompleksi pH: 6-8 arasında oluşmaktadır. En iyi oluştuğu pH şartları ise yaklaşık pH: 7'dir.  $\text{CuL}$  kompleksi pH: 5.5'de oluşmakta ve artan pH ile birlikte konsantrasyonunda büyümektedir.

Ni(II) ile FC1'nin titrasyon verilerinden TITFIT programı yardımıyla protonlu, nötral ve hidrokso komplekslerinin oluşum özellikleri incelenmiştir. FC1-Ni(II) kompleksinin değişik pH'lardaki oluşumlarına ait dağılım diyagramları görülmektedir (Şekil 6.39, Tablo 8).  $\text{Ni}^{2+}$ , pH: 2-8 arasında mevcut bulunmakta. Artan pH ile birlikte ortamda azalmaktadır.  $\text{NiLH}^{3+}$  kompleksi pH: 3.5-8 arasında oluşmaktadır. En iyi oluştuğu pH şartları ise yaklaşık pH: 5.5'dir.  $\text{NiLH}_2^{2+}$  kompleksi pH: 4-8 arasında oluşmaktadır. En iyi oluştuğu pH şartları ise yaklaşık pH: 6'dir.  $\text{NiL}^{2+}$  kompleksi pH: 4.5'de oluşmakta ve artan pH ile birlikte konsantrasyonunda büyümektedir.

FC2 ligandı için protonasyon sabitlerinin değerleri  $\log K_1 = 10.99$ ,  $\log K_2 = 9.38$ ,  $\log K_3 = 9.07$  hesaplanmıştır. Asitli ortamda ligand, azot atomları üzerinde proton bağlamaktadır. Bu durumda ligand ile proton arasındaki ilişkiyi aşağıdaki denklemlerle ifade edebiliriz.



FC2'in dağılım diyagramı incelendiğinde,  $\text{H}_3\text{L}^+$  ligand türü pH: 2-10 arasında oluşmaktadır.  $\text{LH}_2$  ligand türü pH: 6-11 arasında oluşmaktadır. En iyi oluştuğu pH şartları ise yaklaşık pH: 9.5'dir.  $\text{HL}^-$  ligand türü pH: 8-12 arasında oluşmaktadır. En iyi oluştuğu pH şartları ise yaklaşık pH:11'dir.  $\text{L}^{2-}$  ligand türü pH: 9-12 arasında

oluşmaktadır. En iyi olduğu pH şartları ise yaklaşık pH:12'dir ve artan pH ile birlikte konsantrasyonunda artmaktadır (Şekil 6.51) (Tablo 9).

Co(II) ile FC2'nin titrasyon verilerinden TITFIT programı yardımıyla protonlu, nötral ve hidrokso komplekslerinin oluşum özellikleri incelenmiştir. FC2-Co(II) kompleksinin değişik pH'lardaki oluşumlarına ait dağılım diyagramları görülmektedir (Şekil 6.54, Tablo 10).  $Co^{2+}$ , pH: 2-7 arasında mevcut bulunmakta. Artan pH ile birlikte ortamda azalmaktadır.  $[CoLH_2]^{2+}$  kompleksi pH: 3-7 arasında oluşmaktadır. En iyi olduğu pH şartları ise yaklaşık pH: 5.5'dir.  $CoLH^+$  kompleksi pH: 4-9 arasında oluşmaktadır. En iyi olduğu pH şartları ise yaklaşık pH: 6'dir.  $CoL$  kompleksi pH: 4de oluşmakta ve artan pH ile birlikte konsantrasyonunda büyümektedir.

Cu(II) ile FC2'nin titrasyon verilerinden TITFIT programı yardımıyla protonlu, nötral ve hidrokso komplekslerinin oluşum özellikleri incelenmiştir. FC2-Cu(II) kompleksinin değişik pH'lardaki oluşumlarına ait dağılım diyagramları görülmektedir (Şekil 6.57, Tablo 11).  $Cu^{2+}$ , pH: 2-8 arasında mevcut bulunmakta. Artan pH ile birlikte ortamda azalmaktadır.  $CuLH^+$  kompleksi pH: 5-10 arasında oluşmaktadır. En iyi olduğu pH şartları ise yaklaşık pH: 7'dir.  $CuLH_2^{2+}$  kompleksi pH: 2-7 arasında oluşmaktadır. En iyi olduğu pH şartları ise yaklaşık pH: 5.5'dir.  $CuL$  kompleksi pH: 6'de oluşmakta ve artan pH ile birlikte konsantrasyonunda büyümektedir.

Ni(II) ile FC2'nin titrasyon verilerinden TITFIT programı yardımıyla protonlu, nötral ve hidrokso komplekslerinin oluşum özellikleri incelenmiştir. FC2-Ni(II) kompleksinin değişik pH'lardaki oluşumlarına ait dağılım diyagramları görülmektedir (Şekil 6.60, Tablo 12).  $Ni^{2+}$ , pH: 2-7 arasında mevcut bulunmakta. Artan pH ile birlikte ortamda azalmaktadır.  $NiLH^+$  kompleksi pH: 4-8 arasında oluşmaktadır. En iyi olduğu pH şartları ise yaklaşık pH: 6'dir.  $NiLH_2^{2+}$  kompleksi pH: 2-7 arasında oluşmaktadır. En iyi olduğu pH şartları ise yaklaşık pH: 5'dir.  $NiL$  kompleksi pH: 4.5'de oluşmakta ve artan pH ile birlikte konsantrasyonunda büyümektedir.

## Fluoresans ölçümleri

Sentezlenen 1,10-fenantrolin türevi ligandların, nanoflaş azot ark lamba ve stroboskopik detektör içeren PTI-Time Master C71 model spektrofotometre kullanılarak zaman ayrımlı fluoresans emisyon spektrumları [Time Resolved Emission Spectra (TRES)] alındı. Her bir madde için fluoresans özelliklerin en iyi gözlemlendiği konsantrasyon, çözücü ve sıcaklık tesbit edildi. Tablo 13’de her bir maddenin fluoresans özellikleri ile ilgili absorpsiyon şiddetleri emisyon dalga boyu ve en yüksek fluoresans özelliklerinin saptandığı konsantrasyonlar görülmektedir (Şekil 6.3, Şekil 6.4, Şekil 6.10, Şekil 6.13, Şekil 6.17).

Yüksek konsantrasyonlarda moleküler temas sıklaştığından dinamik sönmüleme (dynamic quench) gerçekleşir ve buna bağlı olarak fluoresans şiddeti azalır, düşük konsantrasyonlarda ise emisyon ve fluoresans özellikleri madde miktarına bağlı olarak azalmaktadır (Wenwu vd., 2003; Amouyal vd., 1990).

İncelenen maddelerin fluoresans ölçümleri için metanol, DMSO ve kloroformda  $1.10^{-3}$ ,  $1.10^{-4}$ ,  $1.10^{-5}$  M çözeltileri hazırlandı. Optimum emisyon verdikleri en uygun konsantrasyonlar belirlendi. Yapılan çalışmalar sonucunda optimum fluoresans emisyonu DMSO’da gözlemlendi ve uygun konsantrasyonun ise  $1.10^{-4}$  M olarak belirlendi.

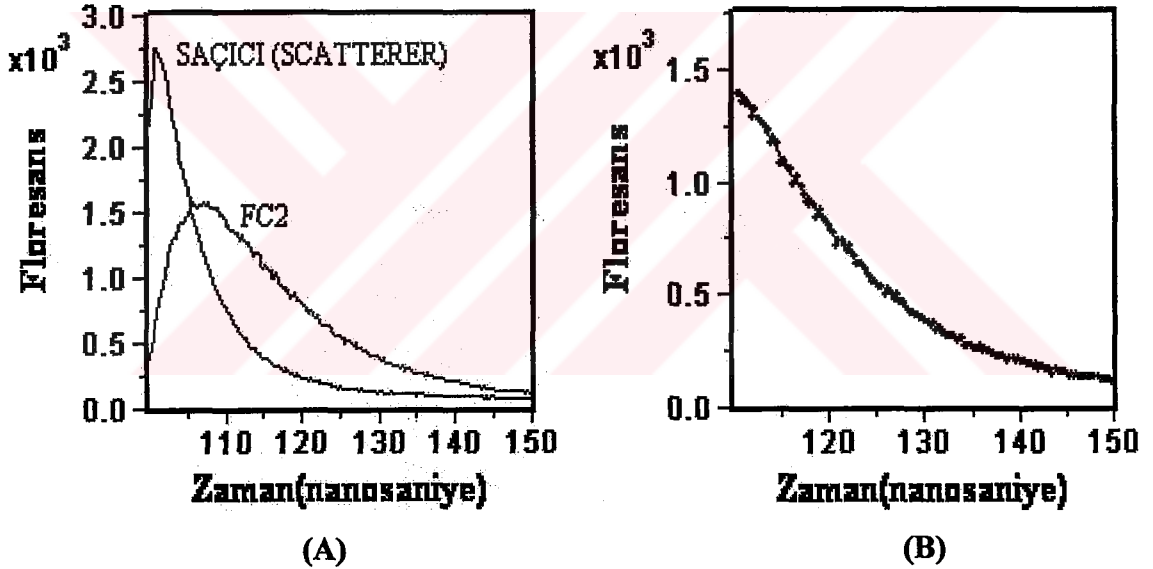
1,10-Fenantrolin türevlerinin fluoresans şiddetleri incelendiğinde FC1 ve FC2 ligandlarının kuvvetli fluoresans şiddetine sahip olduğu söylenebilir (Şekil 6.29, Şekil 6.48) (Tablo 14). FC1 ve FC2 ligandlarının fluoresans emisyon spektrumlarının üst üste karşılaştırıldığında FC2’nin fluoresans şiddetinde görülen önemli orandaki artışın imidazol halkası oluşumu sonrası ortaya çıkan konjuge sistemden kaynaklandığını düşünüyoruz (Şekil 6.49).

FC1 ve FC2 ligandlarının, geçiş metalleri ilavesi ile fluoresans emisyonundaki değişimi belirlemek amacıyla çeşitli çalışmalar yapıldı. Geçiş metali ilavesi ile meydana gelen kompleks oluşumunun fluoresans emisyonunda statik sönmülemeye (static quenching) neden olduğu görüldü.  $1.10^{-4}$  M 2 mL FC2’nin DMSO’daki çözeltisine 10  $\mu$ L 0.1 M Co(II), Cu(II) ve Ni(II) çözeltisi ilave edildiğinde fluoresans şiddetinde ciddi bir azalma gözlemlendi (Şekil 6.50).

Fluorimetrik tetkiklerden sonra elde edilen verilerden eser miktardaki metallerin kantitatif tayininde FC1 ve FC2'nin floresans özelliklerinin değişimlerinden yararlanılabileceği düşünöldü.

Sentezlenen maddeler için en uygun çözücü (DMSO) ve konsantrasyon ( $1 \cdot 10^{-4}$  M) belirlendikten sonra farklı sıcaklıkta (25 °C ve 45 °C) floresans emisyon ölçümleri alındı. Sıcaklık değişimi sonucu FC1 ve FC2 ligandlarının emisyon şiddetlerinde dikkate değer herhangi bir farklılık gözlenmedi.

İmidazol ligandının zaman ayrımlı floresans azalma eğrisi (Time Resolved Fluorescence Decay Curve) Şekil 7.5-A'da verilmektedir. Saçıcı olarak 0.5 M Al(OH)<sub>3</sub> çözeltisi kullanıldı. FC2 ligandının DMSO'da  $1 \cdot 10^{-4}$  M çözeltisinden elde edilen floresans azalma eğrisi.



Şekil 7.5 İmidazol ligandının zaman ayrımlı floresans azalma eğrisi ( $\lambda_{ex}=337$  nm,  $\lambda_{em}=448$  nm, int. Time: 0.1 s, start delay: 100 ns, end delay: 250 ns, kanal sayısı (Channels): 600, averages: 3).

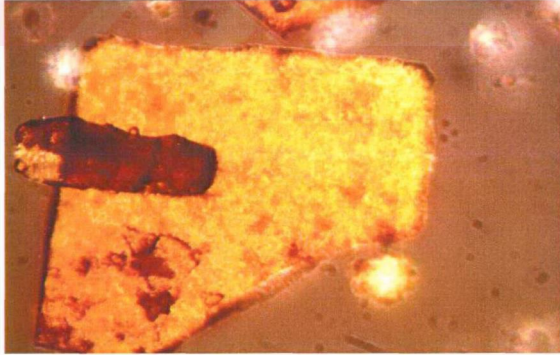
Floresans ömrün hesaplanmasında tek eksponansiyel eğriye uyarlama (fitting to single exponential curve) işlemi yeterli oldu (Şekil 7.5-B). Bu işlem  $\chi^2$  istatistiksel hesaplama yöntemi uygulanarak gerçekleştirildi ve ortalama floresans ömür  $\tau = 8.725 \pm 3.624 \cdot 10^{-2}$  ns olarak bulundu. Zaman ayrımlı floresans bozunmaya kısmi katkıyı gösteren preexponential faktör için  $\alpha = 0.1685 \pm 7.982 \cdot 10^{-3}$  değeri elde edildi.



Sentezlenen FC1 ve FC2 ligandları ve metal komplekslerinin sıvı kristal özelliği polarizasyon mikroskobu ve diferensiyel tarama (DSC) ile incelendi. Elde edilen sonuçlardan ligandlar ve komplekslerinin sıvı kristal özelliğinin bulunmadığı gözlemlendi. FC1 ve FC2 ligandlarının kristal yapılarını gösteren fotoğraflar Şekil 7.6 ve Şekil 7.7'de görülmektedir.

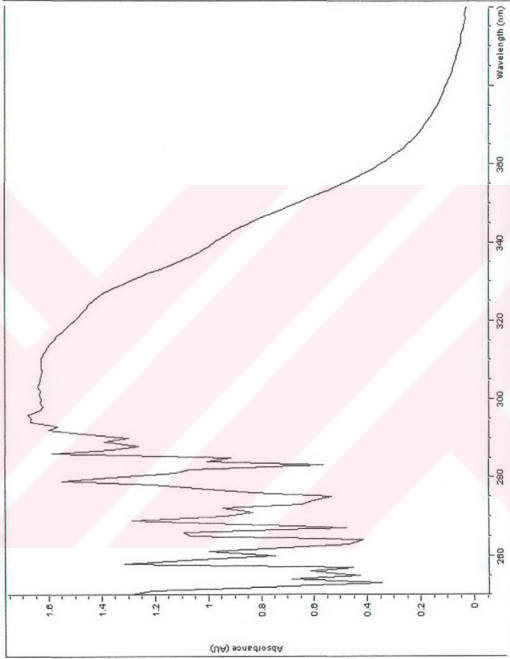


Şekil 7.6 FC1 ligandının kristal fotoğrafı (55 °C ve optik x 200)

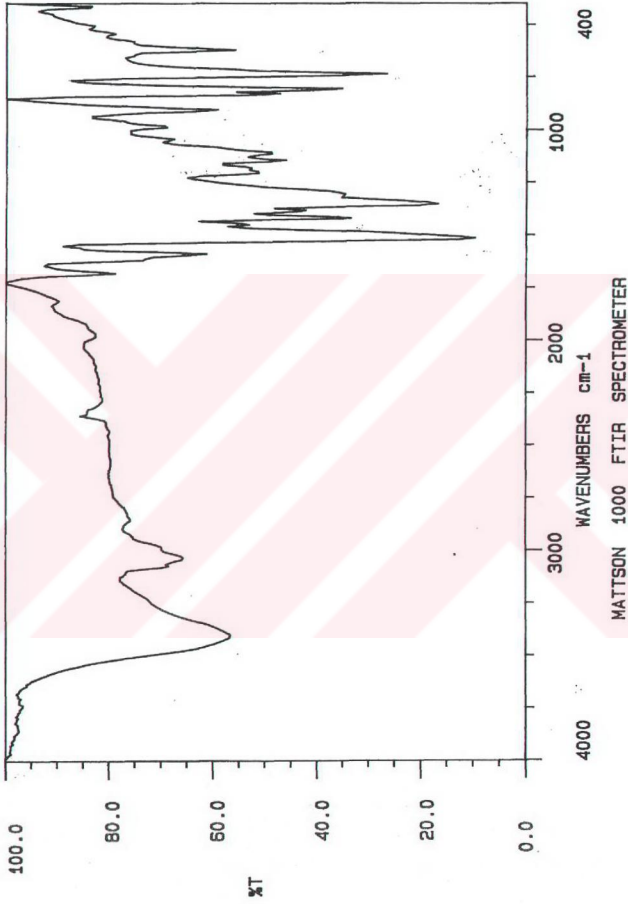


Şekil 7.7 FC2 ligandının kristal fotoğrafı (25 °C ve optik x 200)

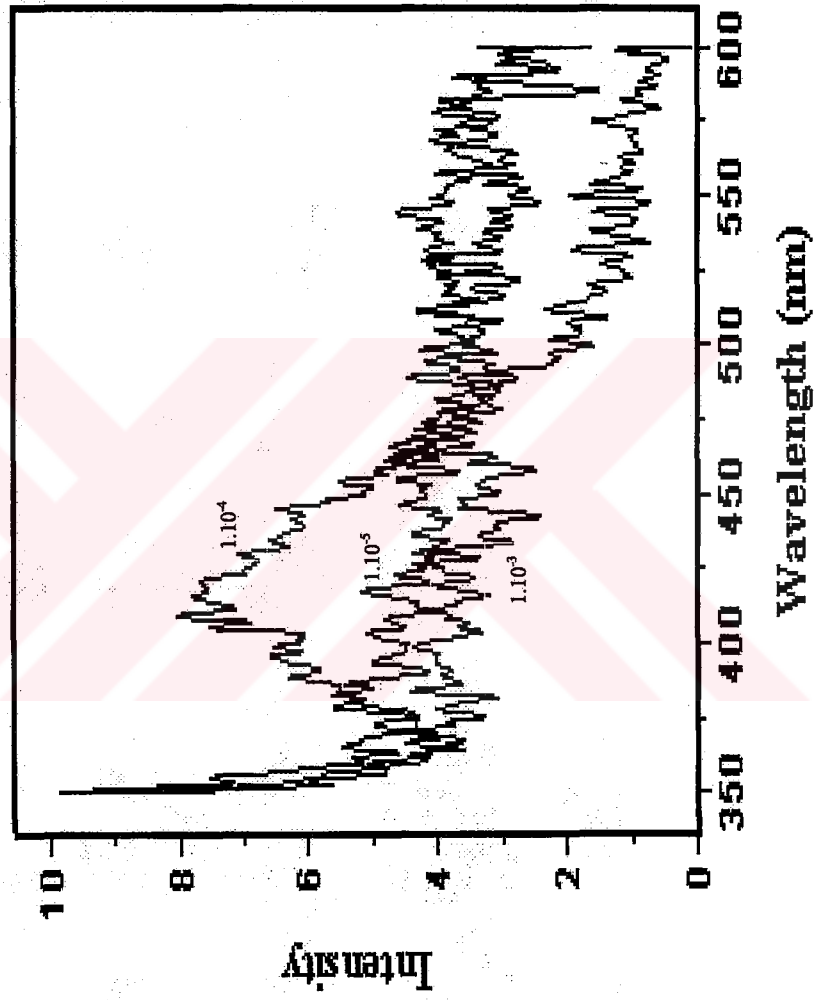
## ŞEKİL LİSTESİ



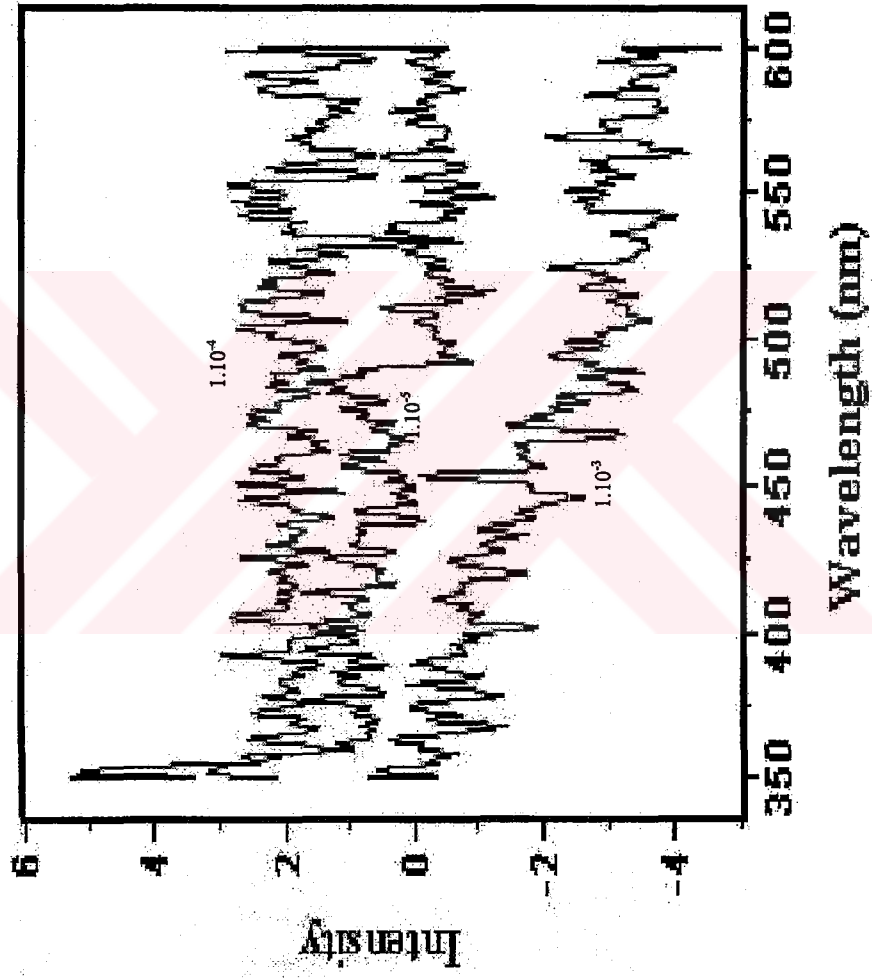
Şekil 6.1 5-Nitro-1,10-fenantrolin'in UV-vis spektrumu (Etanol)



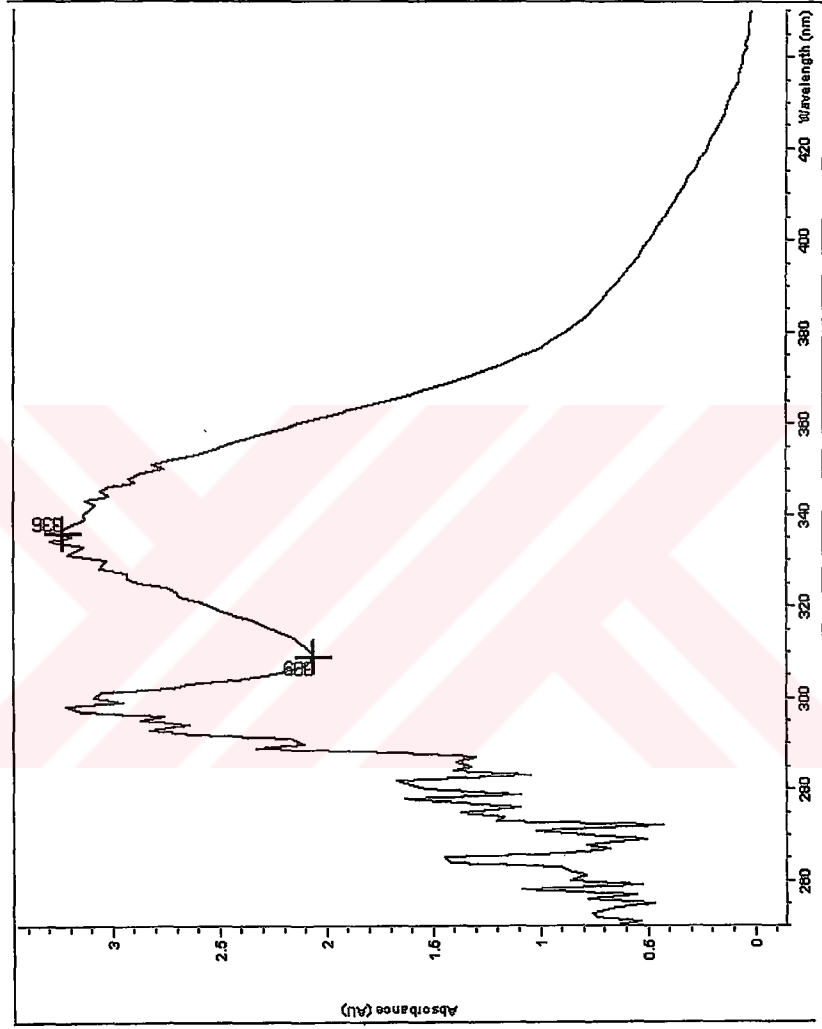
Şekil 6.2 5-Nitro-1,10-fenanolin'in FTIR spektrumu (KBr)



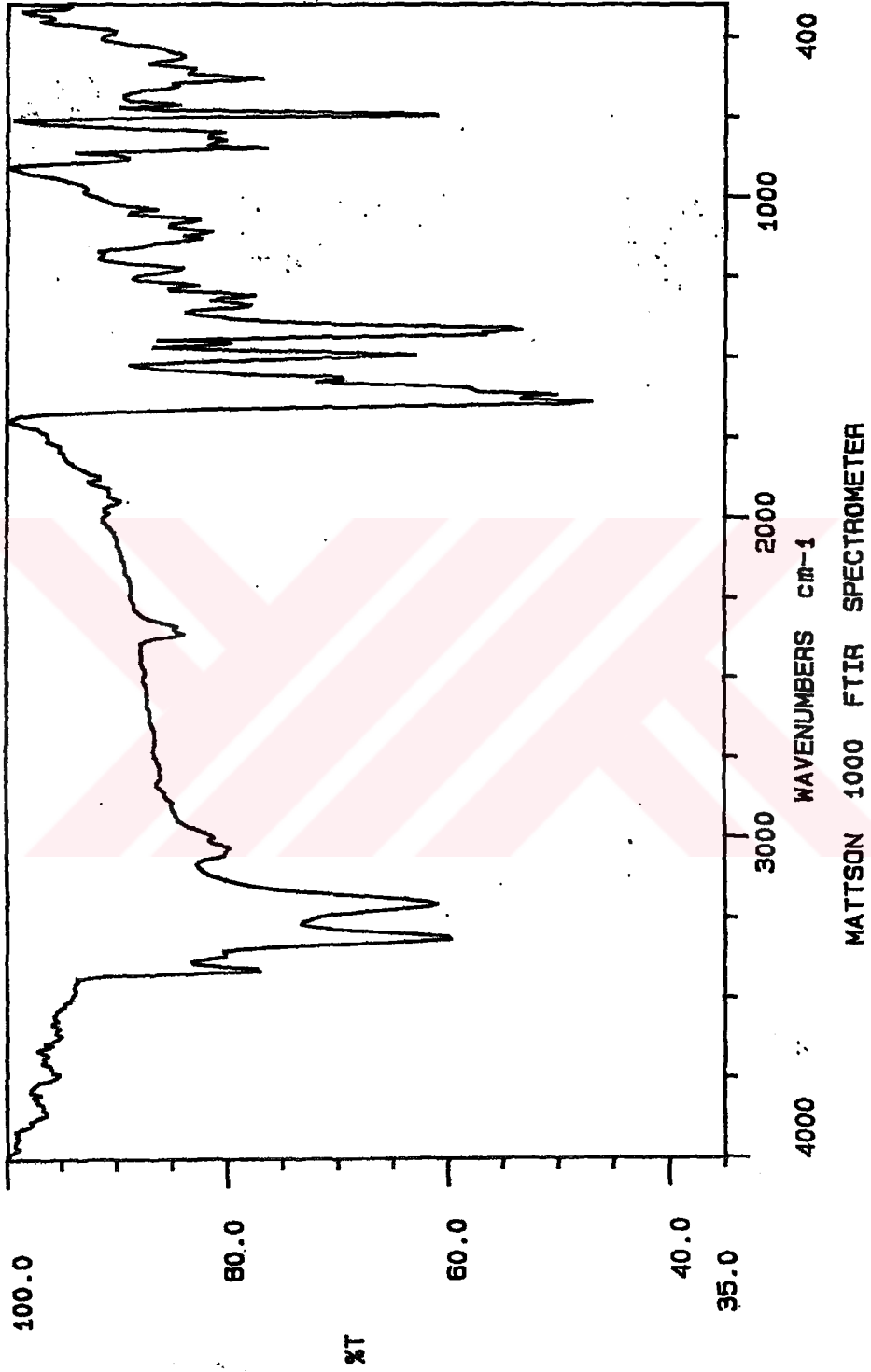
Şekil 6.3 1,10-Fenantrolin'in fluoresans emisyon spektrumu (DMSO,  $10^{-3}$ - $10^{-5}$  M., 25 ° C)



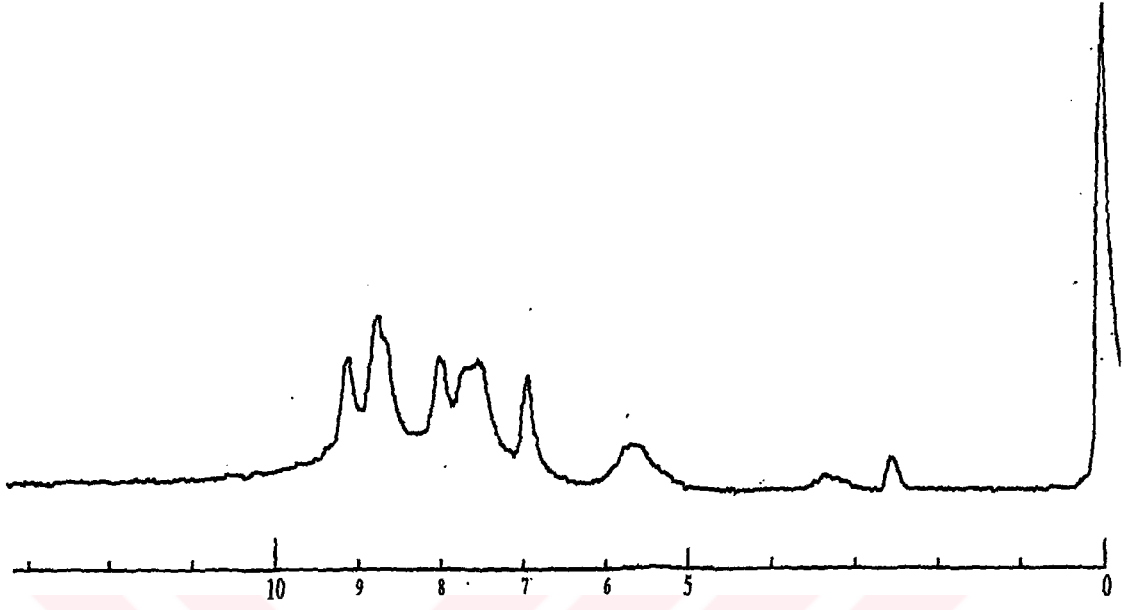
Şekil 6.4 5-Nitro-1,10-fenantrolin'in fluoresans emisyon spektrumu (DMSO,  $10^{-3}$ - $10^{-5}$  M., 25 ° C)



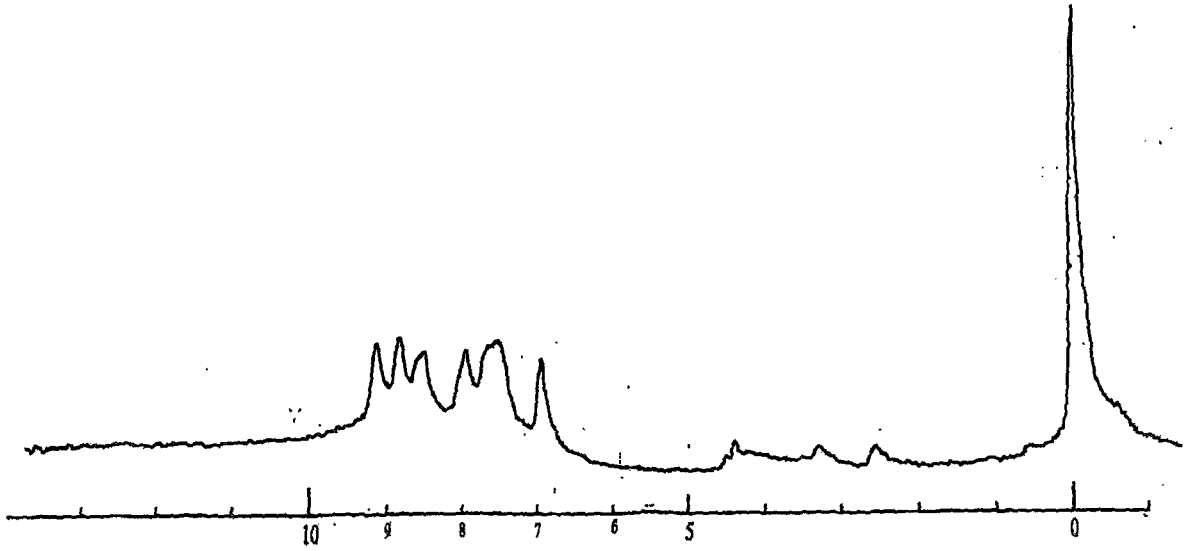
Şekil 6.5 5-Amino-1,10-phenanthroline'in UV-vis spektrumu (Etanol)



Şekil 6.6 5-Amino-1,10-fenantrolin'in FTIR spektrumu (KBr)

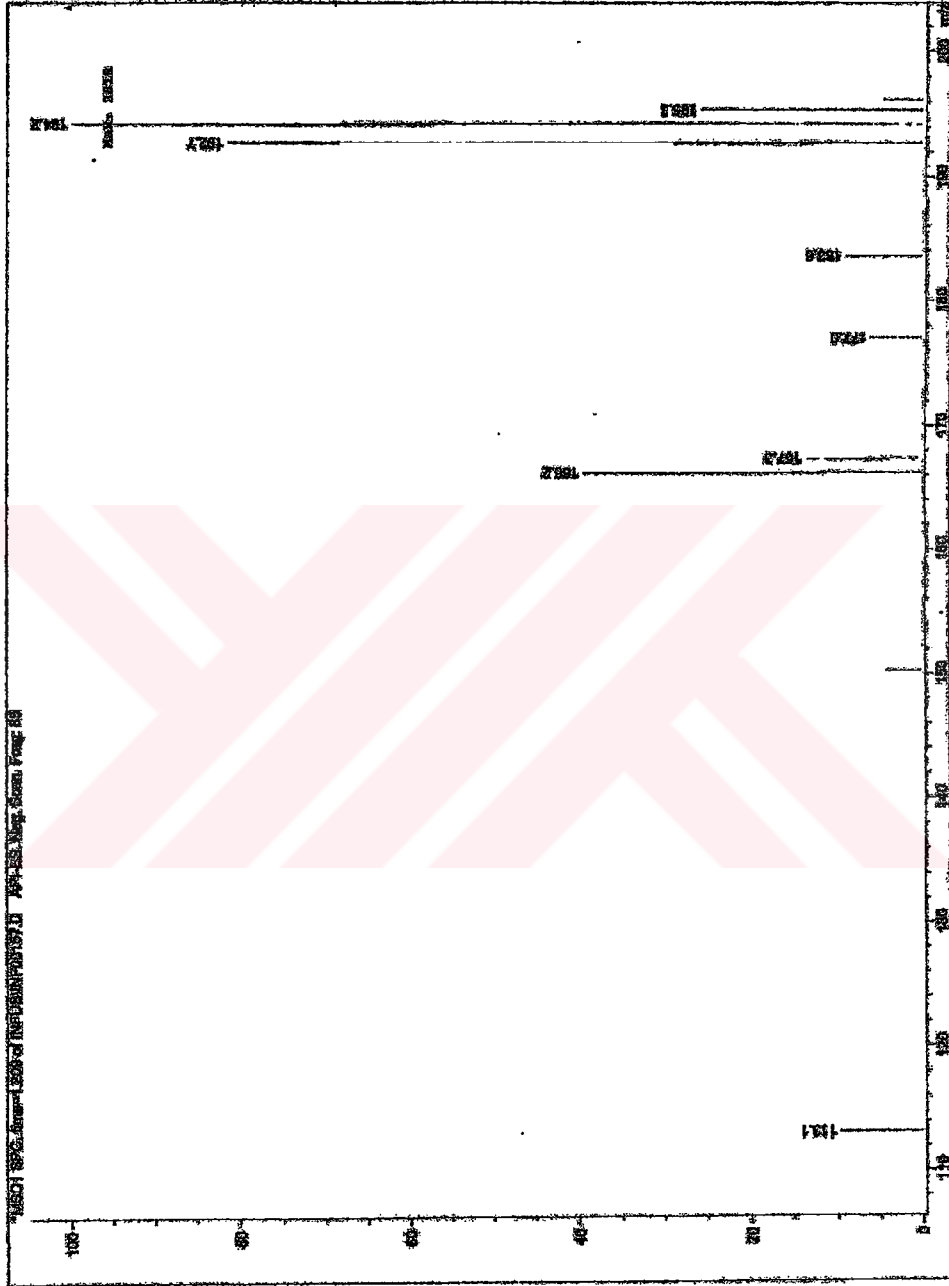


Şekil 6.7 5-Amino-1,10-fenantrolin'in  $^1\text{H}$  NMR spektrumu

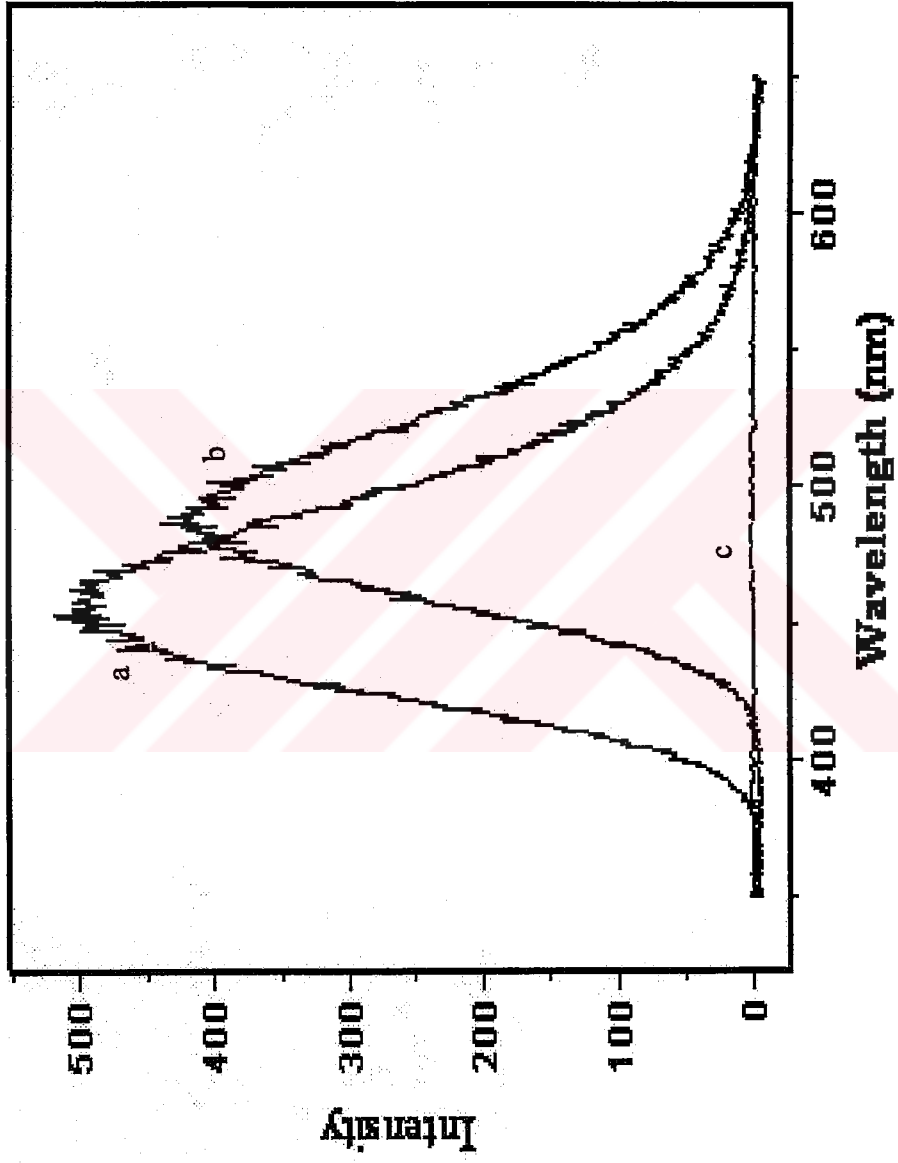


Şekil 6.8 5-Amino-1,10-fenantrolin'in  $^1\text{H}$  NMR ( $\text{D}_2\text{O}$ -exch) spektrumu

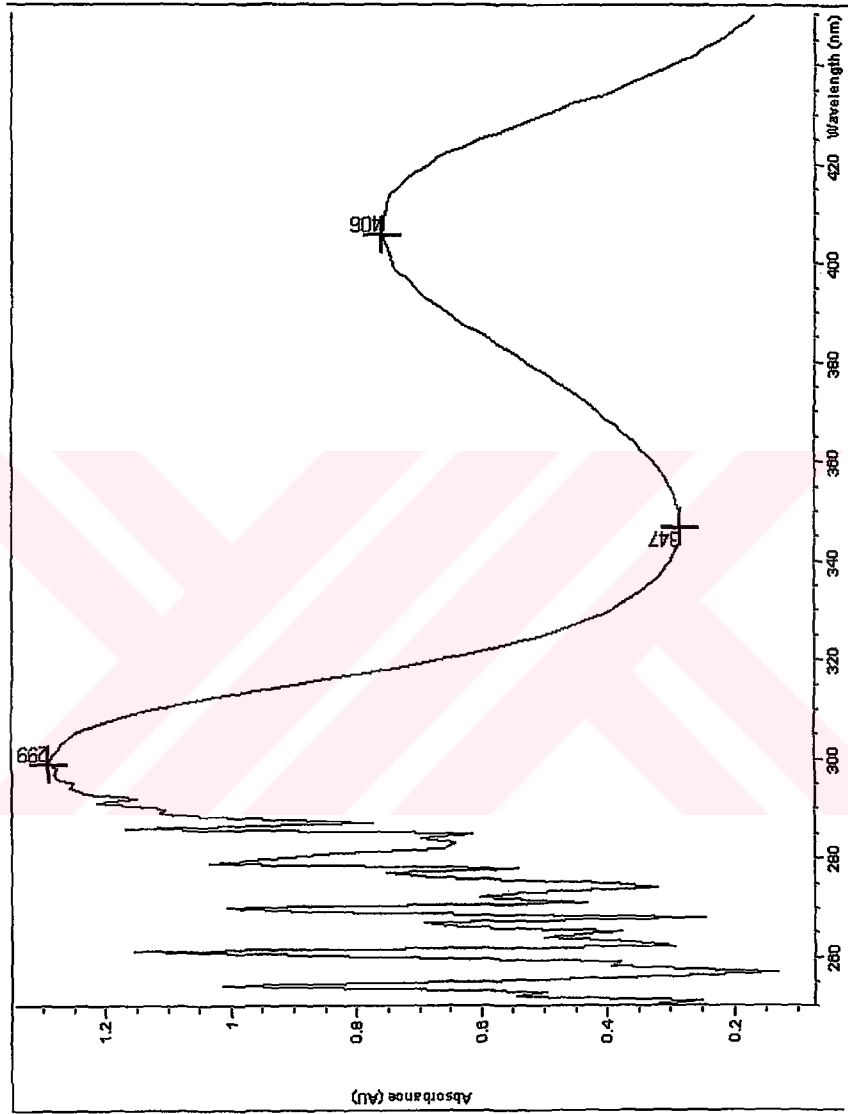




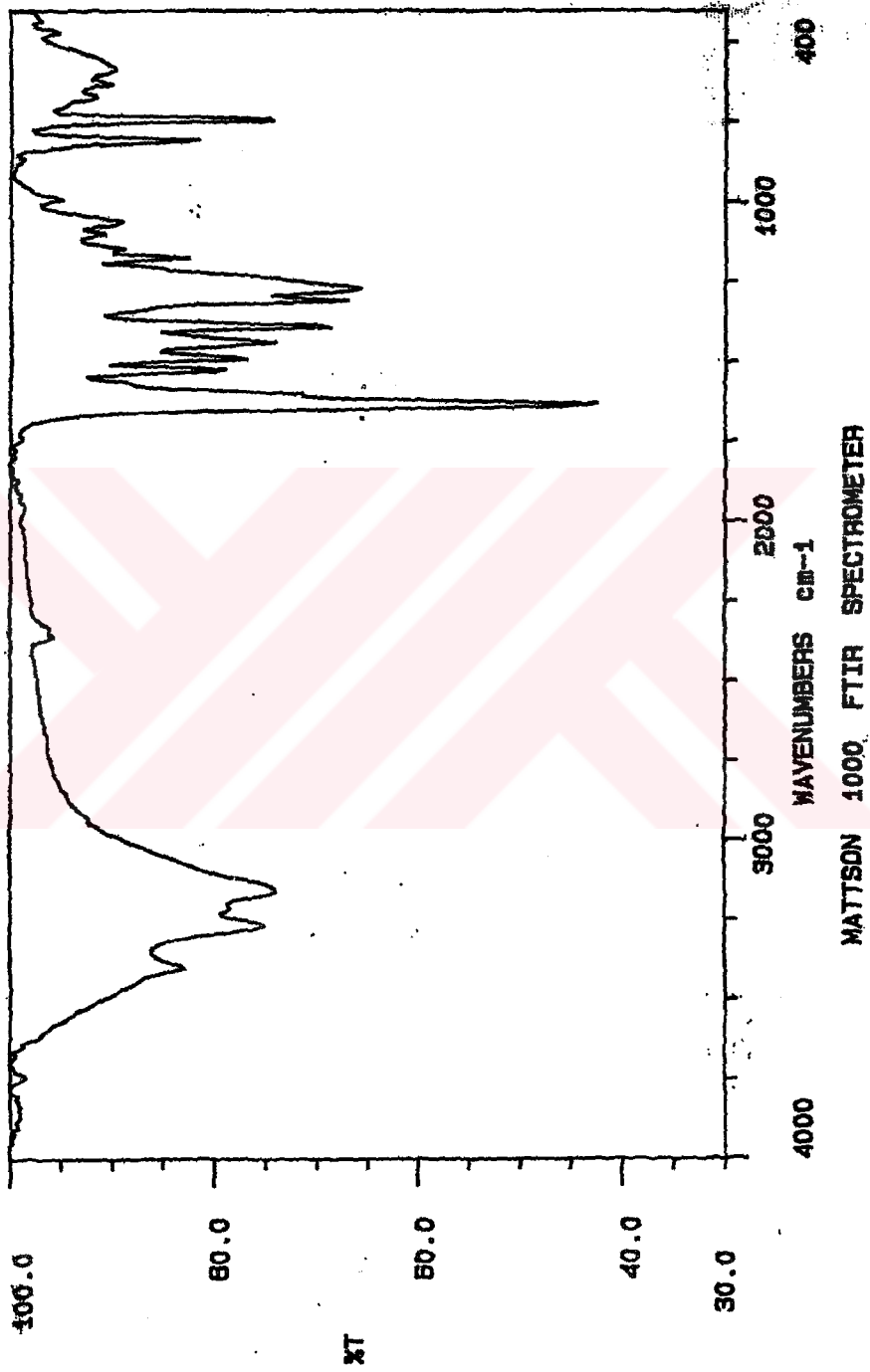
Şekil 6.9 5-Amino-1,10-fenantrolin'in LC-MS spektrumu



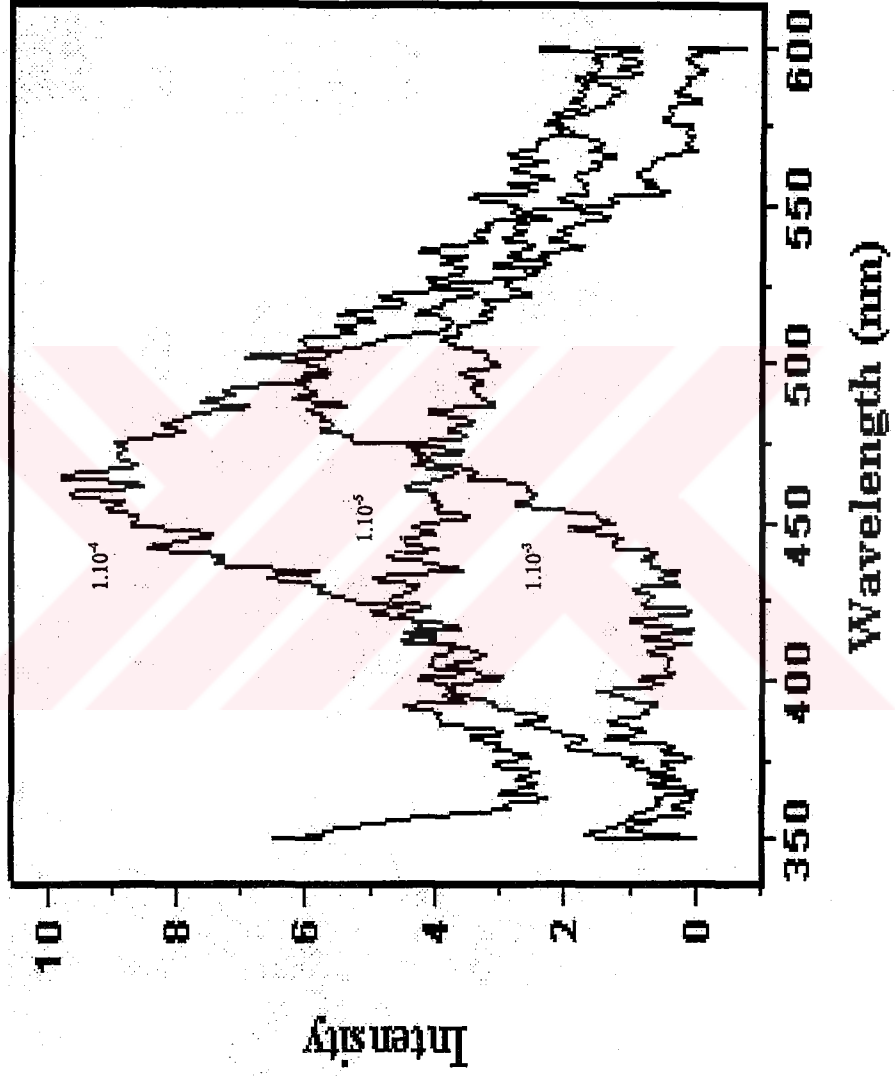
Şekil 6.10 5-Amino-1,10-fenantrolin'in fluorensans emisyon spektrumu  
( $1.10^{-4}$ M, kloroform (a), DMSO (b), metanol (c))



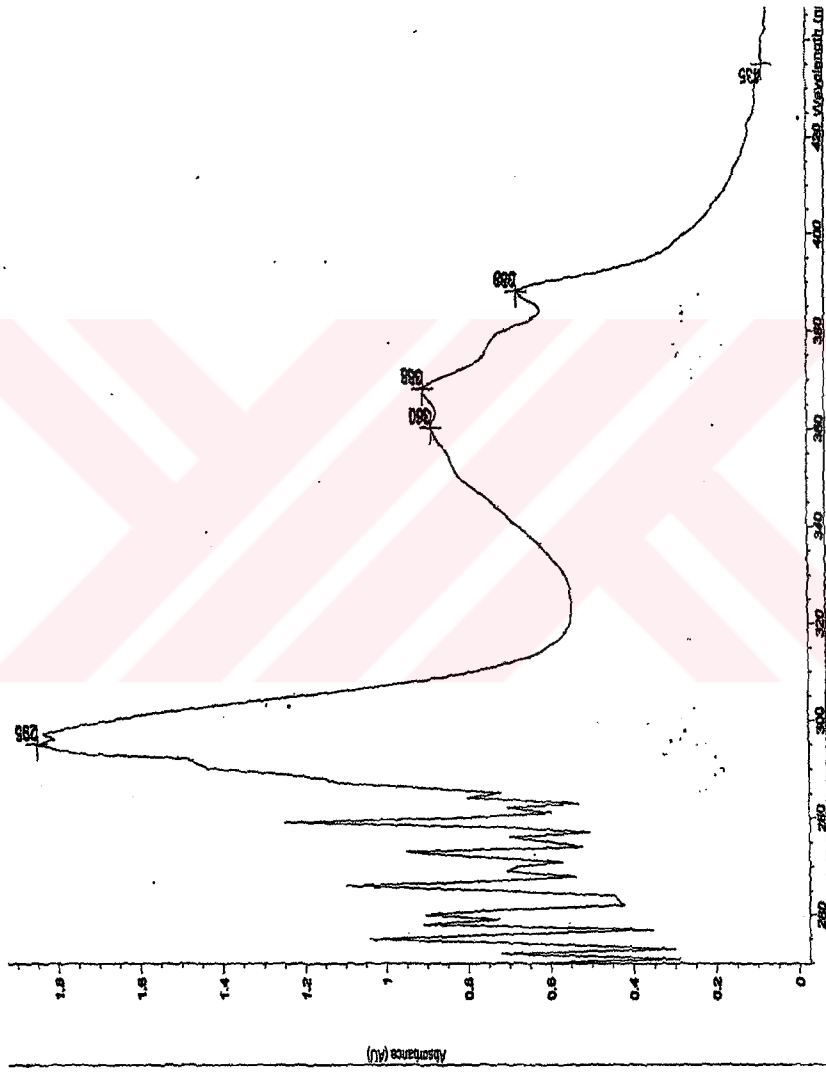
Şekil 6.11 5-Nitro-6-amino-1,10-fenantrolin'in UV-vis spektrumu (Etanol)



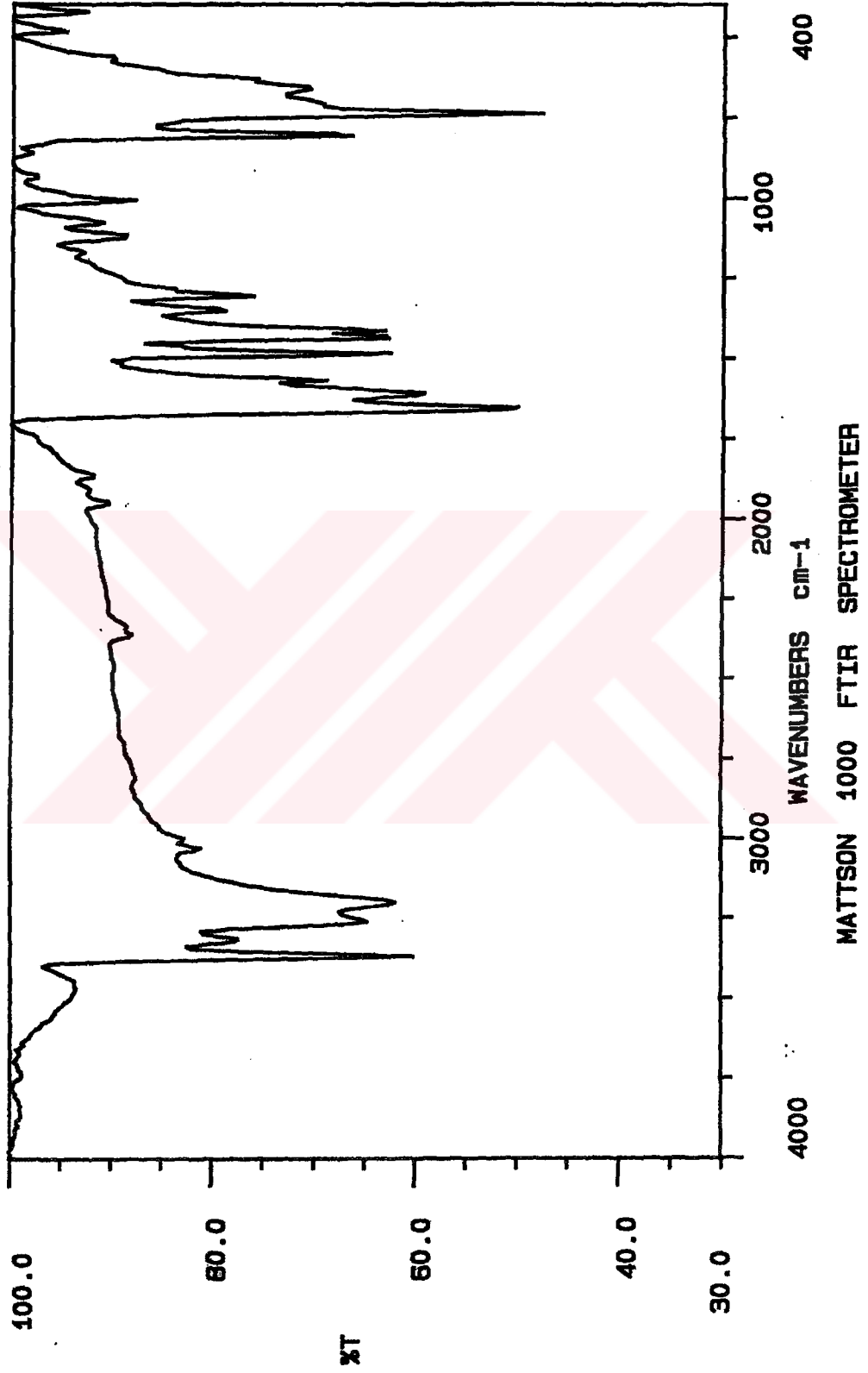
Şekil 6.12 5-Nitro-6-amino-1,10-fenantrolin'in FTIR Spektrumu (KBr)



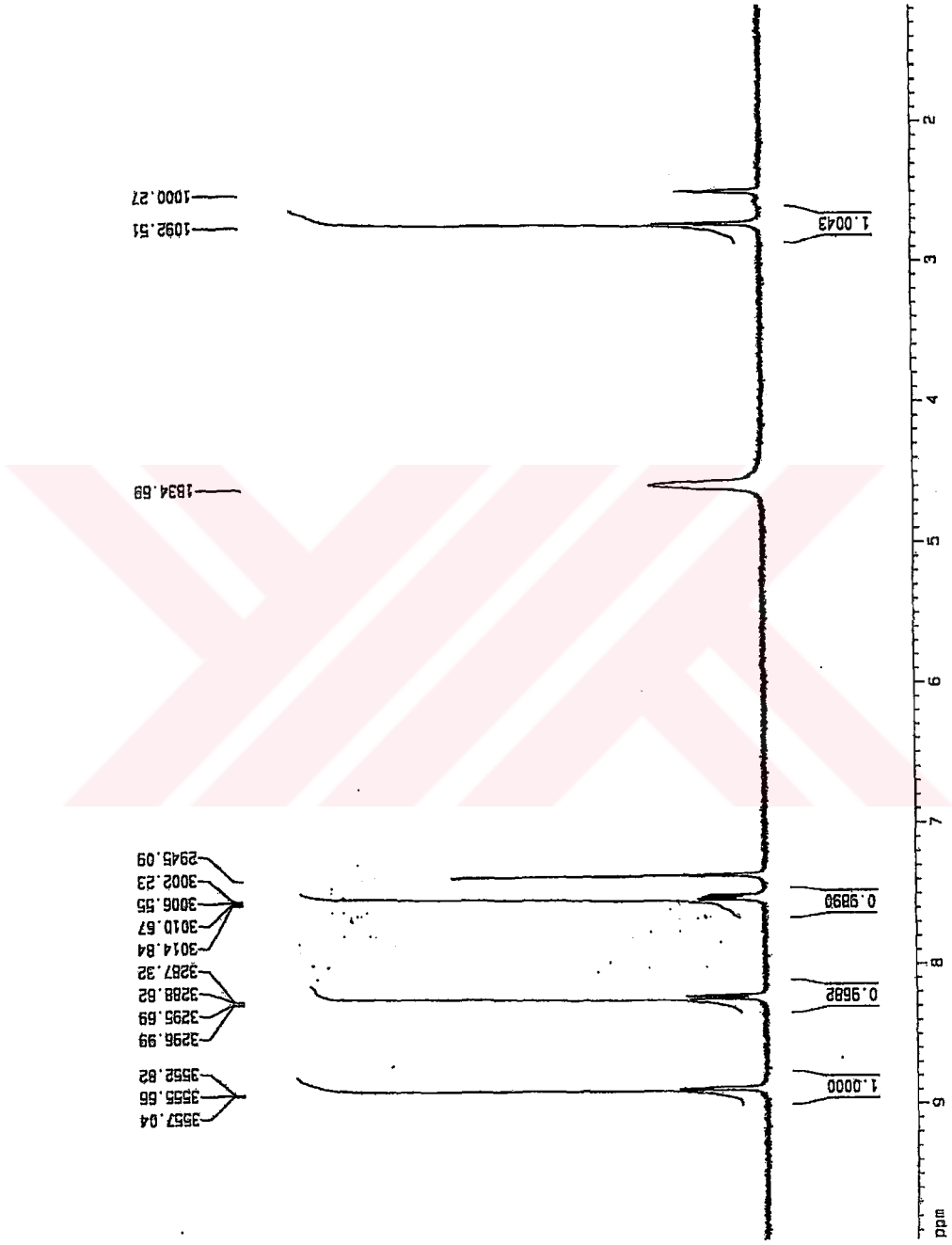
Şekil 6.13 5-Nitro-6-amino-1,10-fenantrolin'in fluoressans emisyon spektrumu  
(DMSO,  $10^{-3}$ - $10^{-5}$  M, 25 ° C)



Şekil 6.14 5,6-Diamino-1,10-fenantrolin'in UV-vis spektrumu

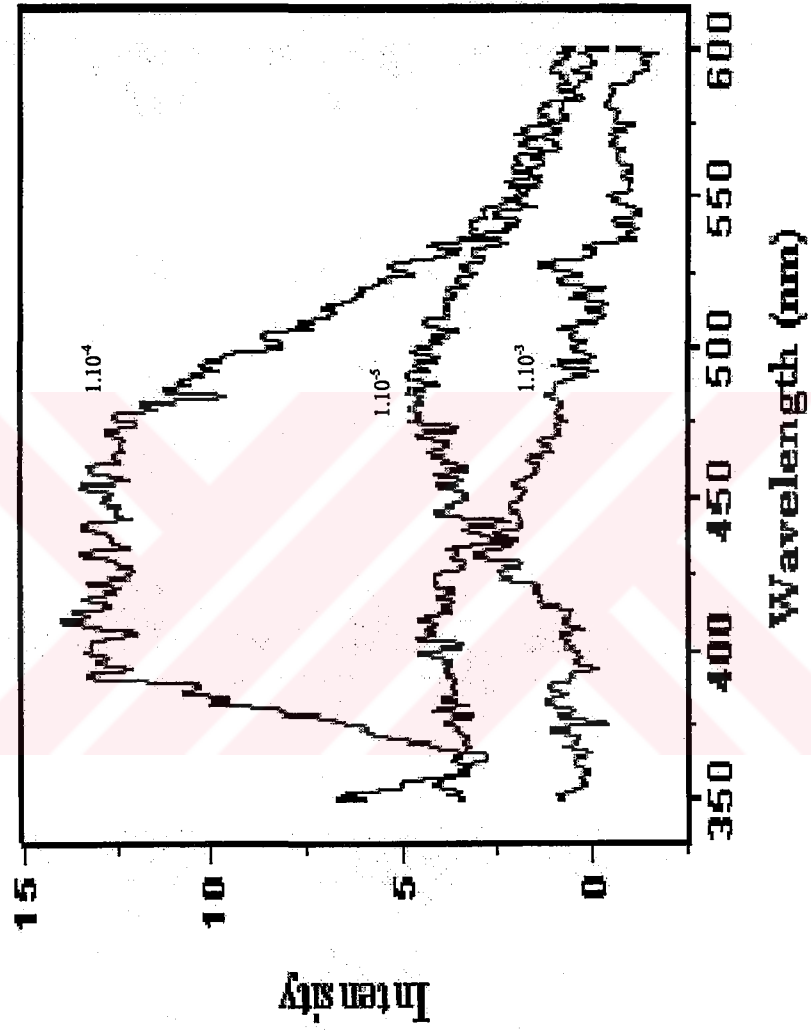


Şekil 6.15 5,6-Diamino-1,10-fenantrolin'in FTIR spektrumu (KBr)

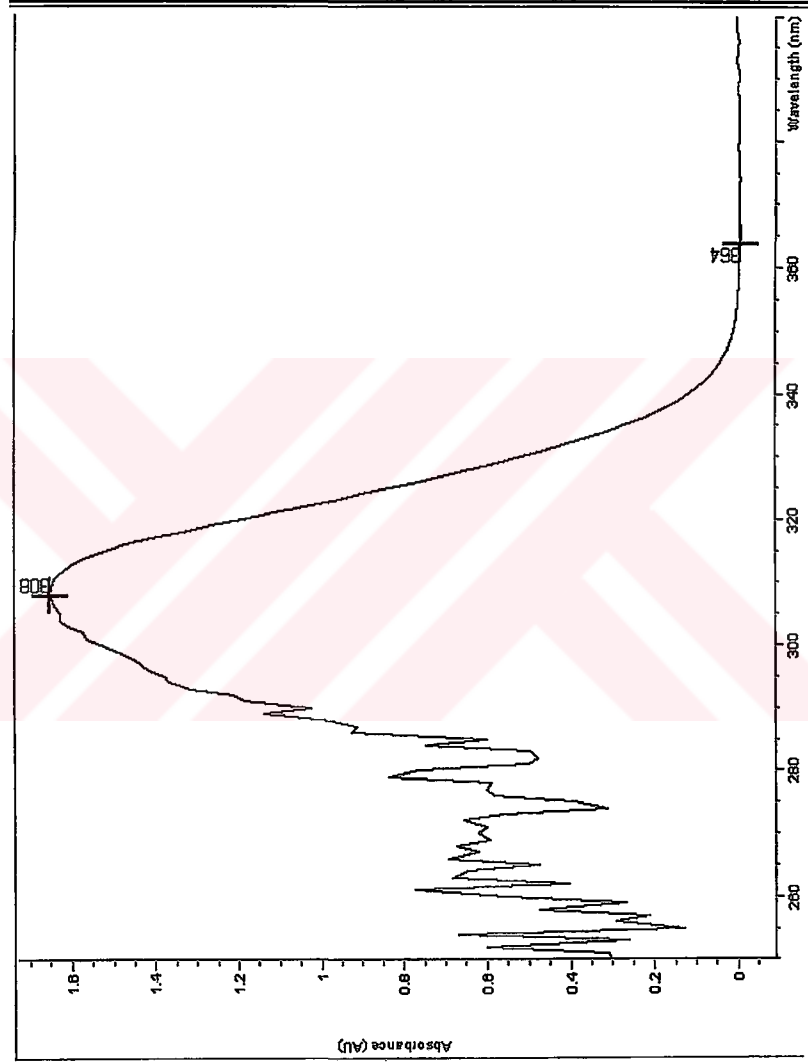


Şekil 6.16 5,6-Diamino-1,10-fenantrolin'in <sup>1</sup>H NMR spektrumu

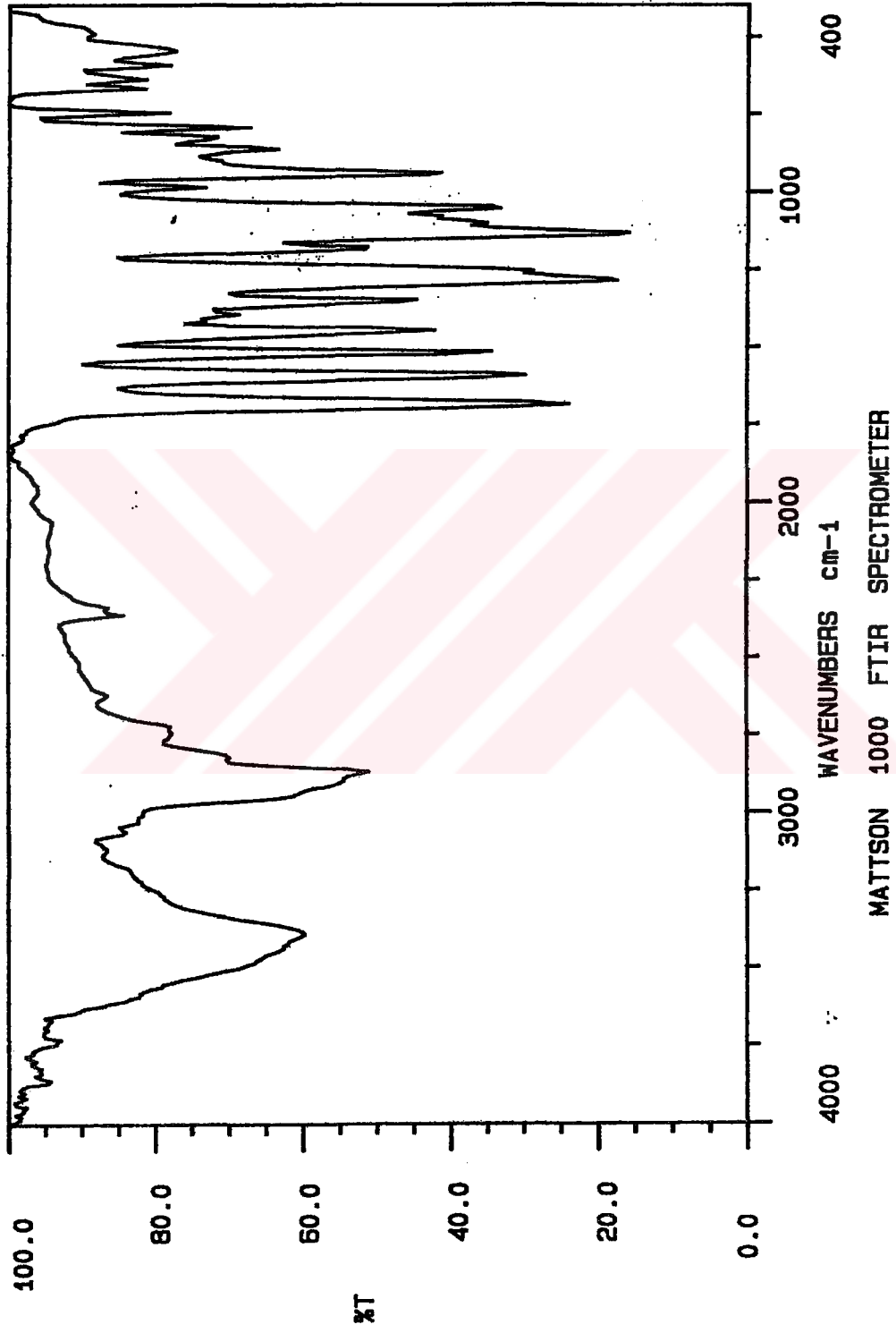




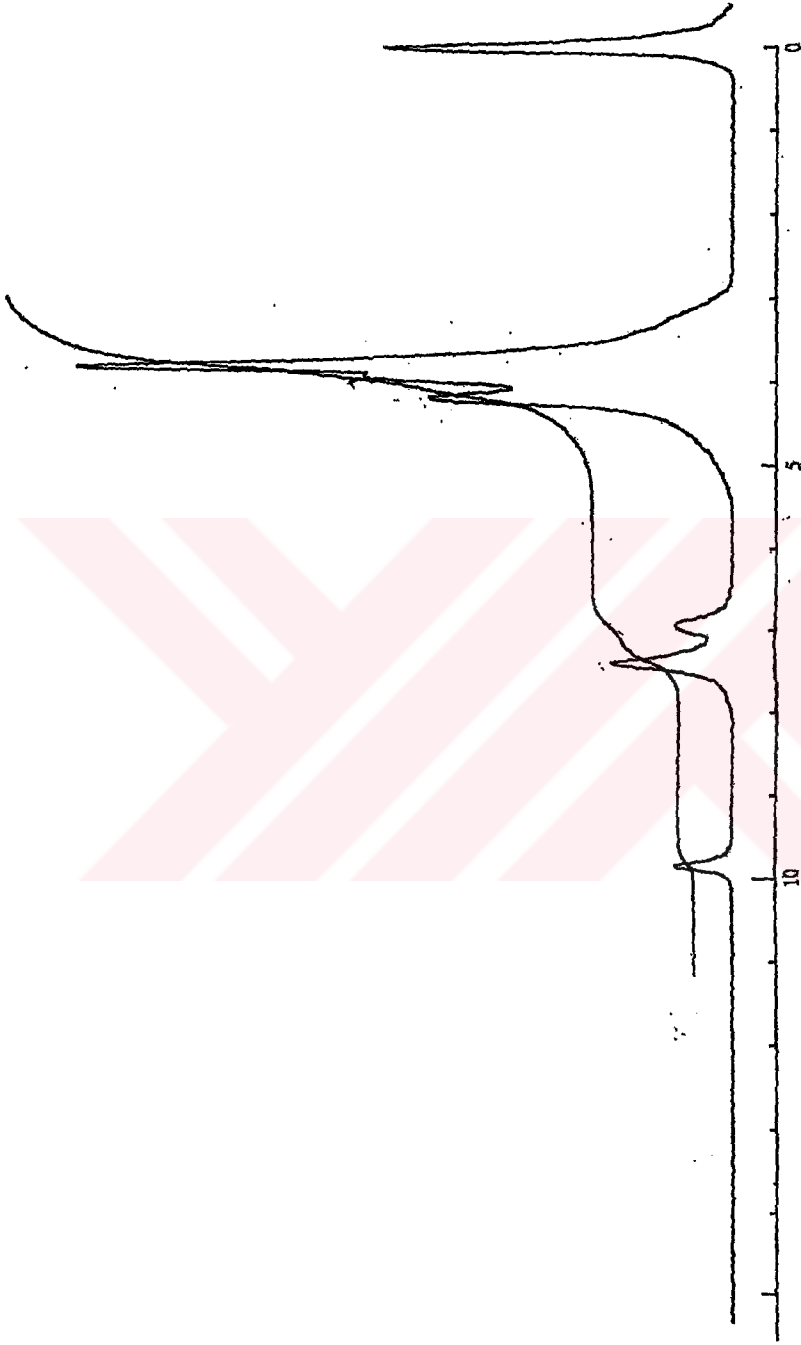
Şekil 6.17 5,6-Diamino-1,10-fenantrolin'in fluoresans emisyon spektrumu (DMSO,  $10^{-3}$ - $10^{-5}$  M., 25 °C)



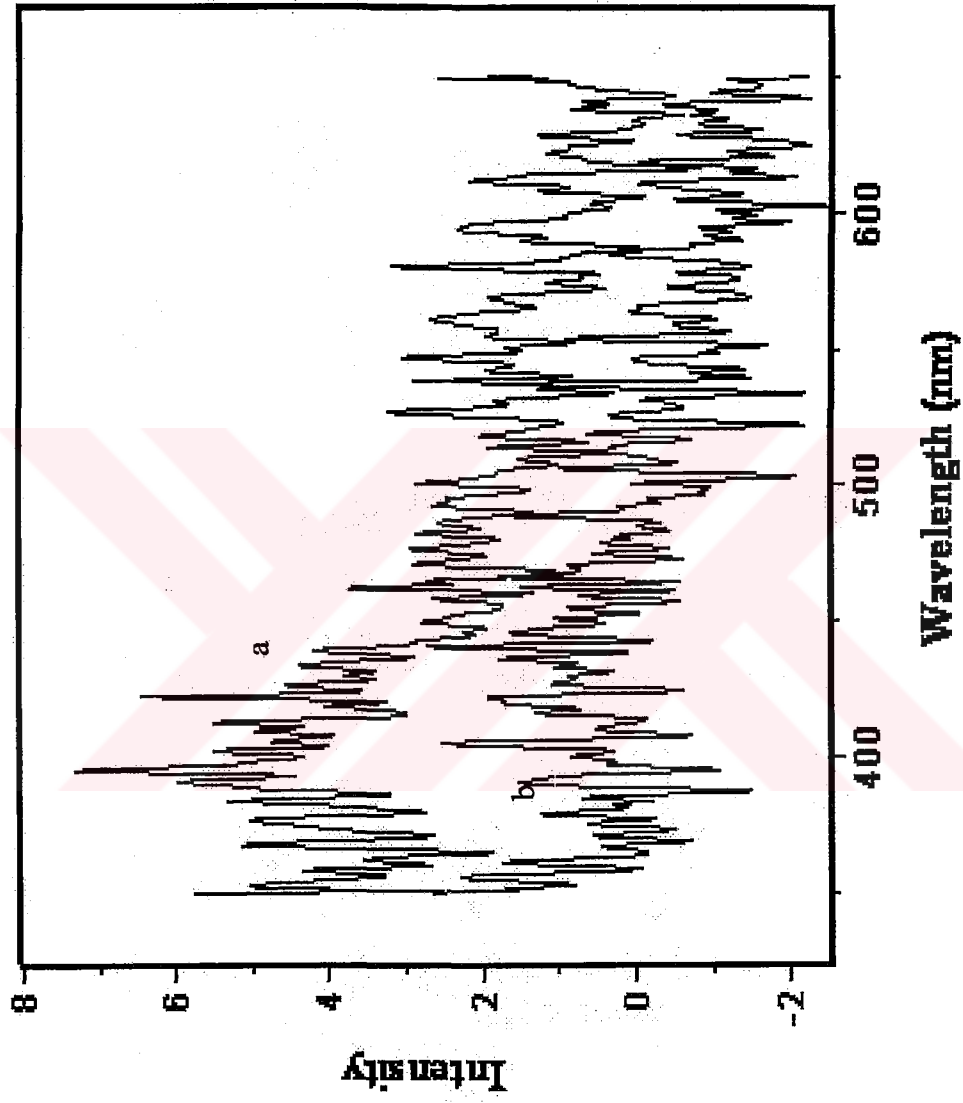
Şekil 6.18 4'-Formylbenzo[1.5-crown-5]'in UV-vis spektrumu (Etanol)



Şekil 6.19 4'-Formylbenzo[1,5-crown-5]'in FTIR spektrumu

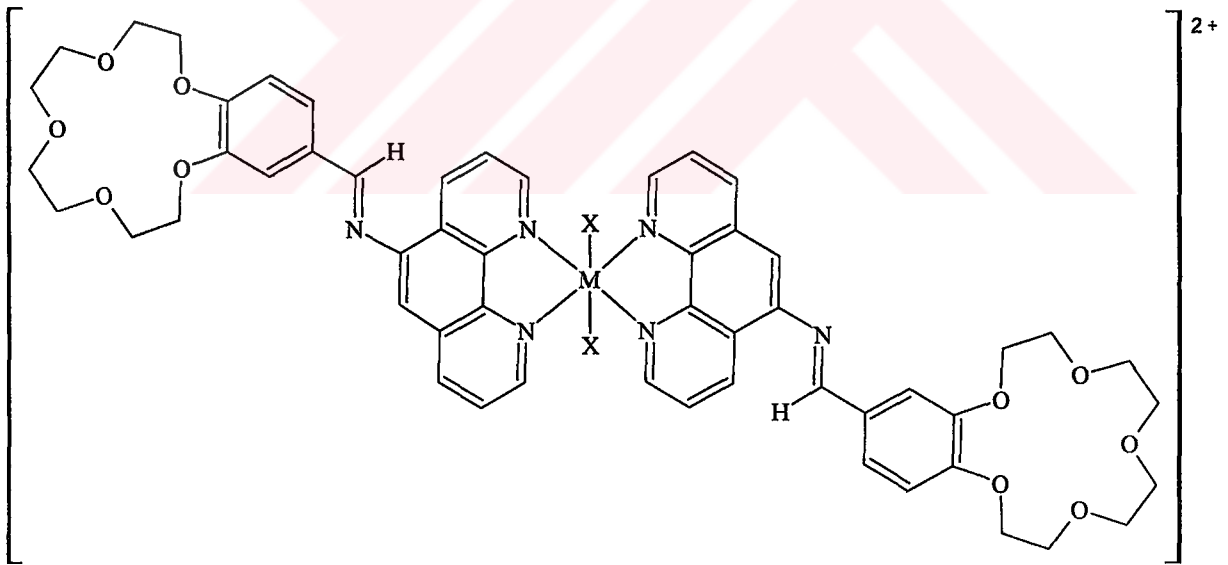
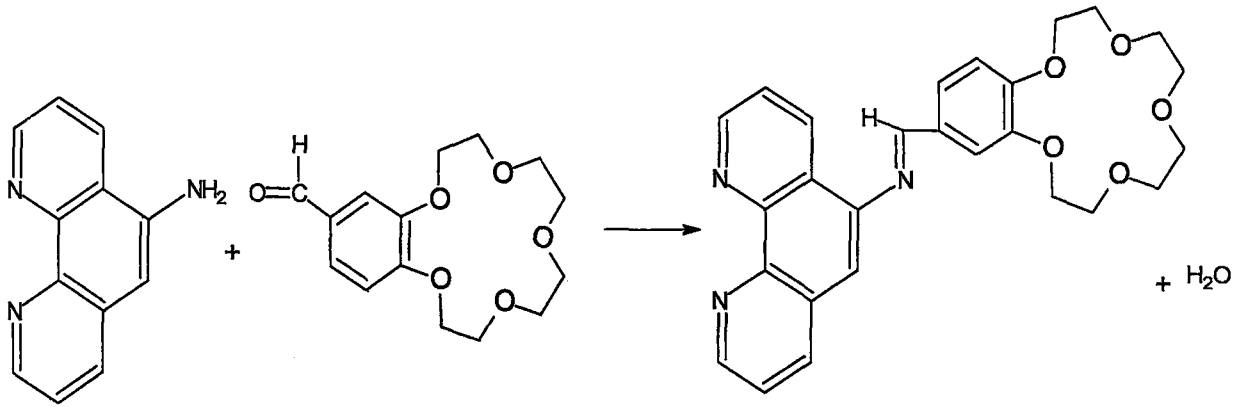


Şekil 6.20 4'-Formylbenzo-[15-crown-5]'in  $^1\text{H}$  NMR spektrumu

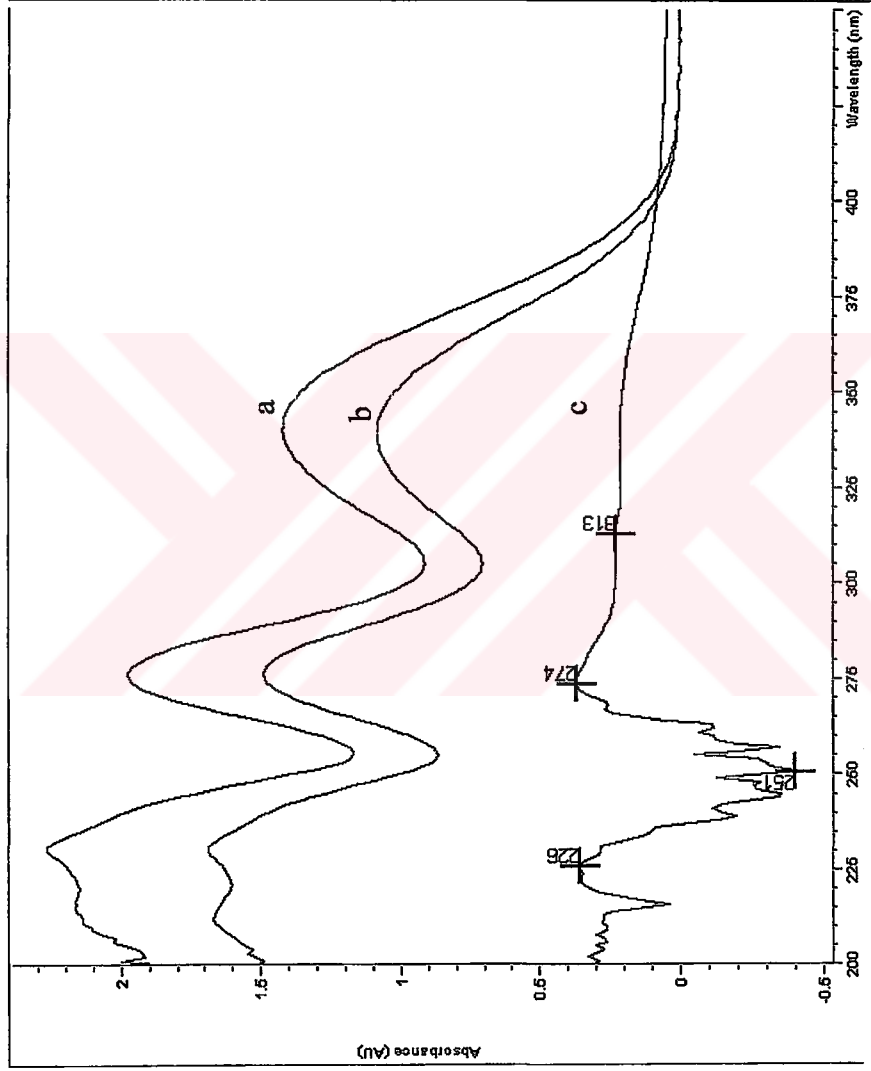


Şekil 6.21 4'-Formylbenzo[15-crown-5]'in fluoresans emisyon spektrumu

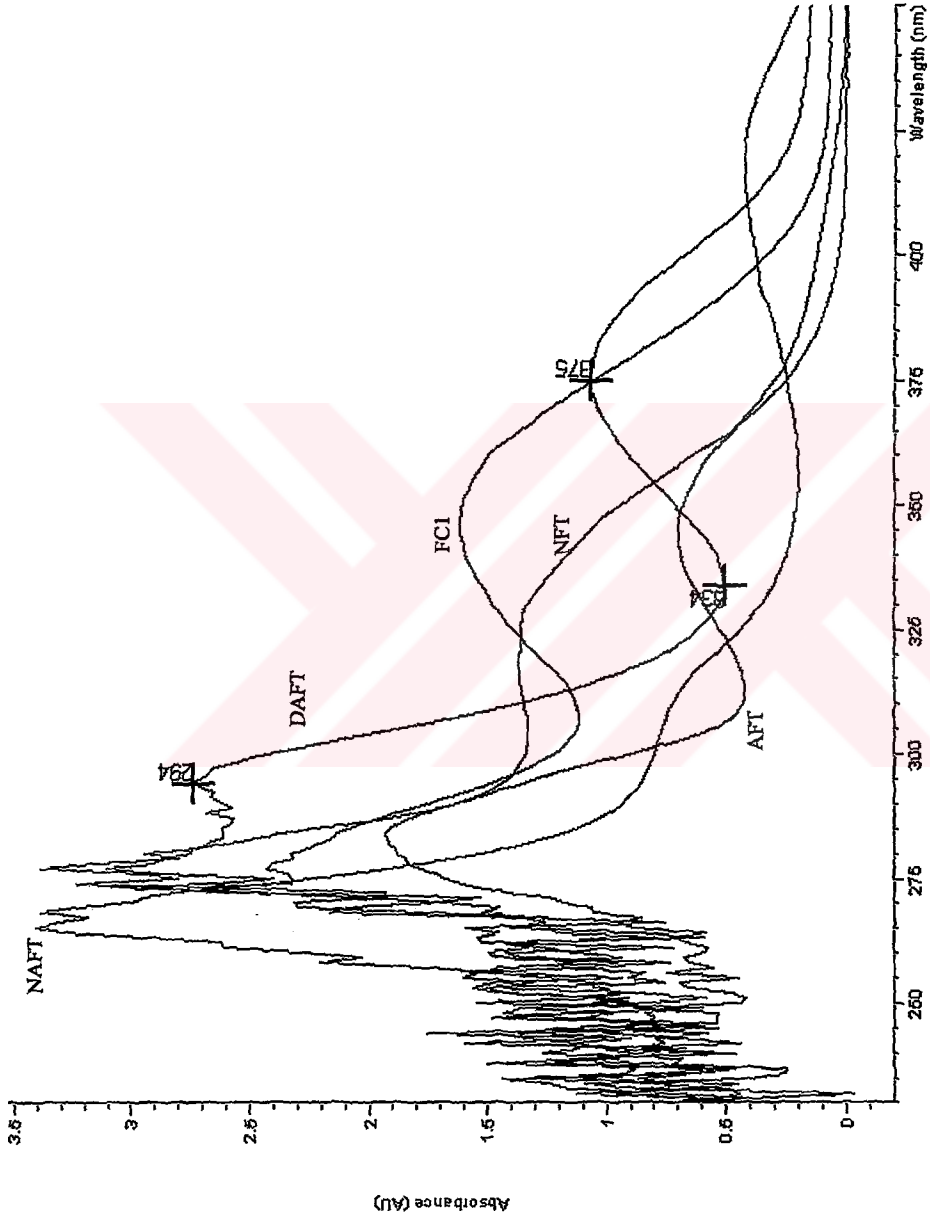
( $1.10^{-4}$ M, DMSO (a), metanol (b))



Şekil 6.22 FC1 ligandının sentezi ve metal komplekslerinin önerilen molekül formülü

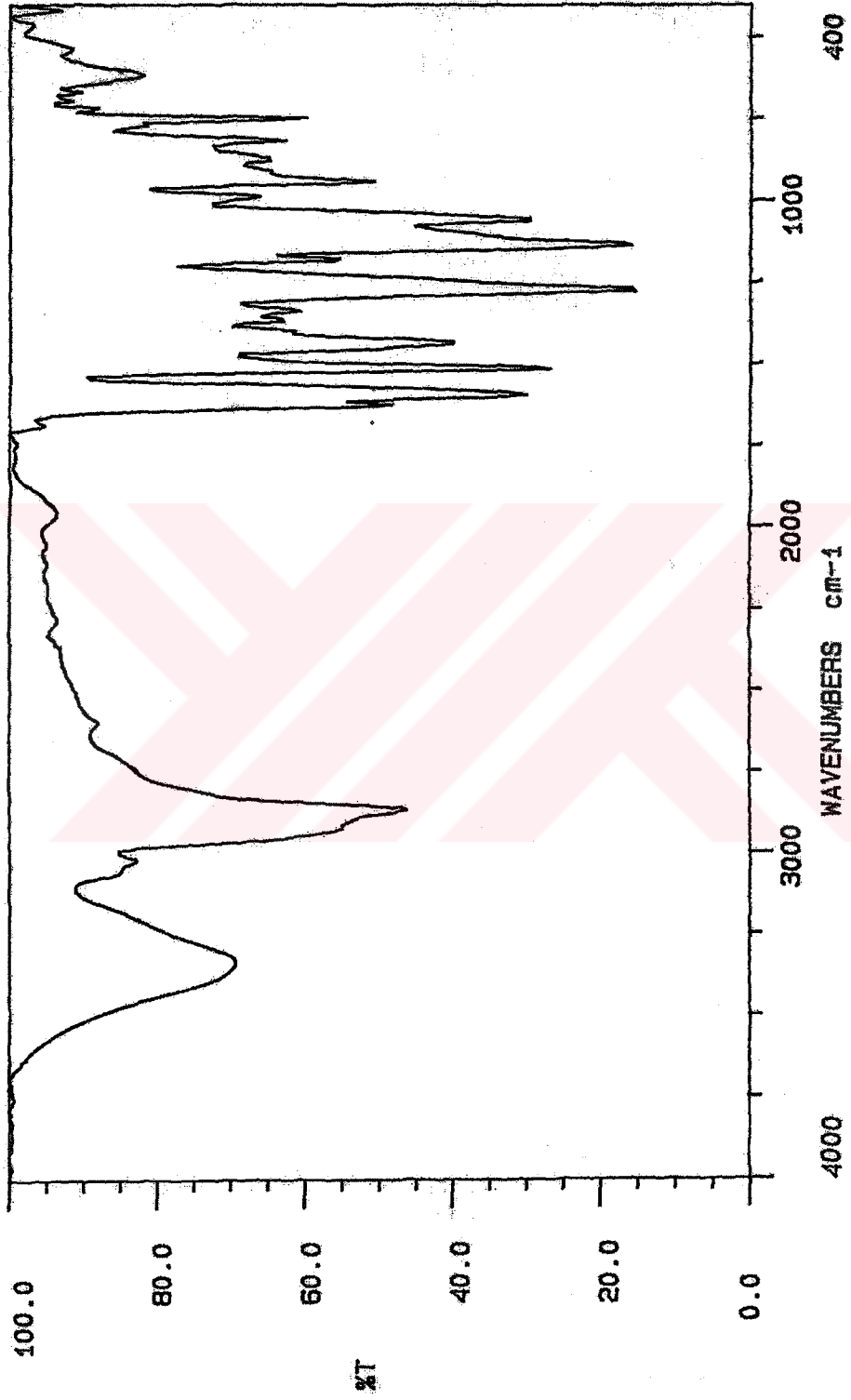


**Şekil 6.23** FC1 ligandının UV-vis spektrumu  
(etanol (a), metanol (b), heptan(c))



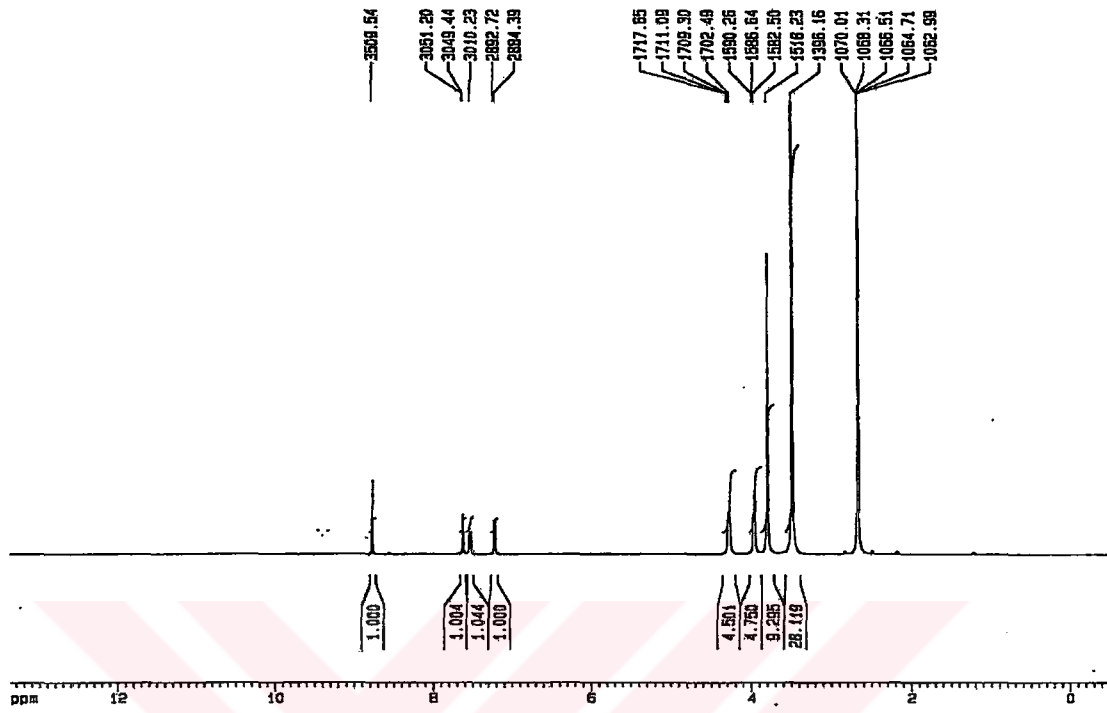
Şekil 6.24 NFT, AFT, NAFT, DAFT ve FCI'in UV-vis spektrumu (DMSO)



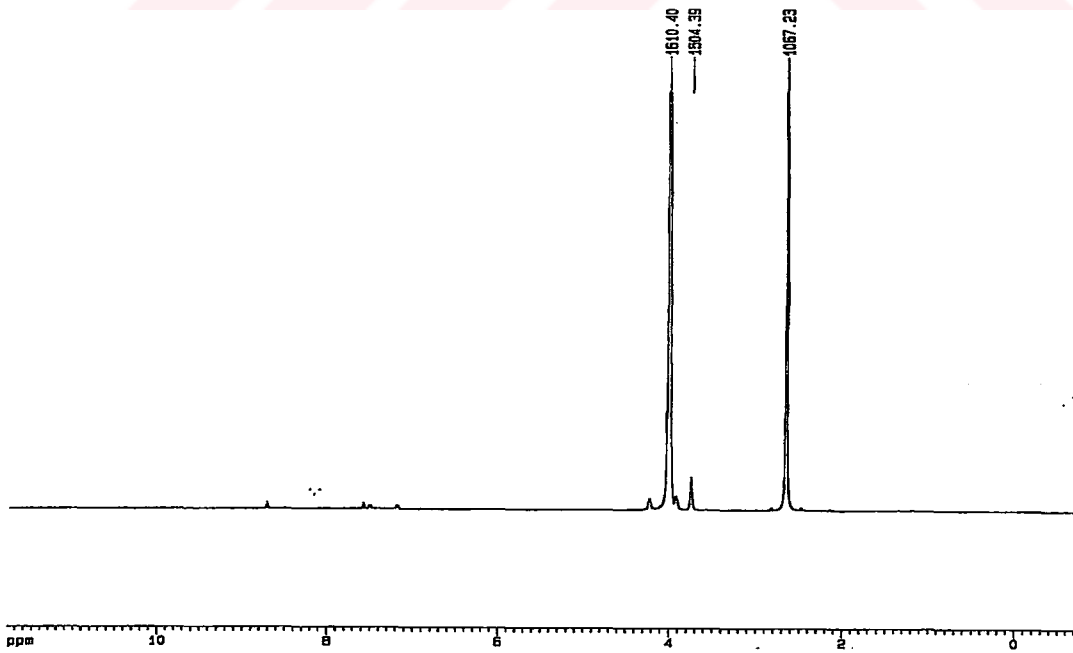


MATTSON 1000 FTIR SPECTROMETER

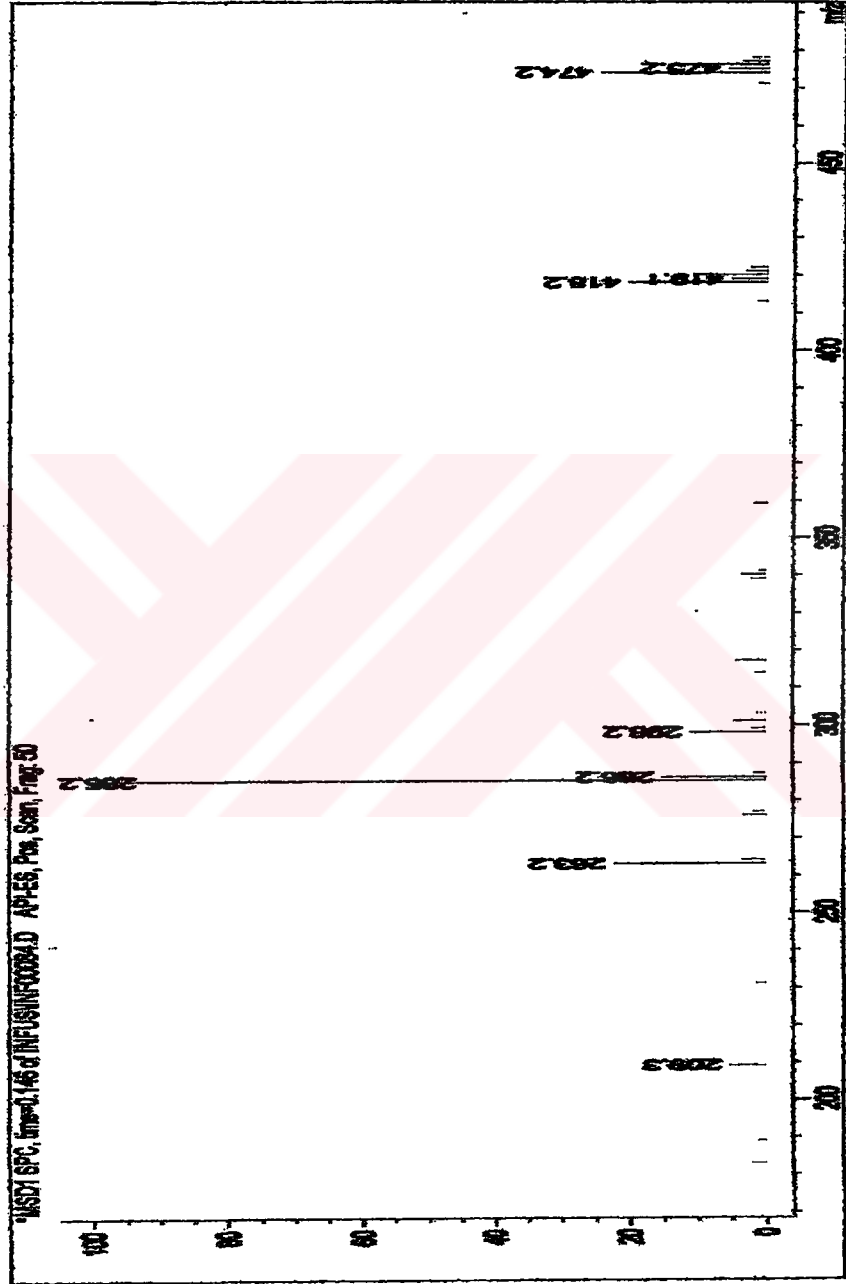
Şekil 6.25 FC1 ligandının FTIR spektrumu



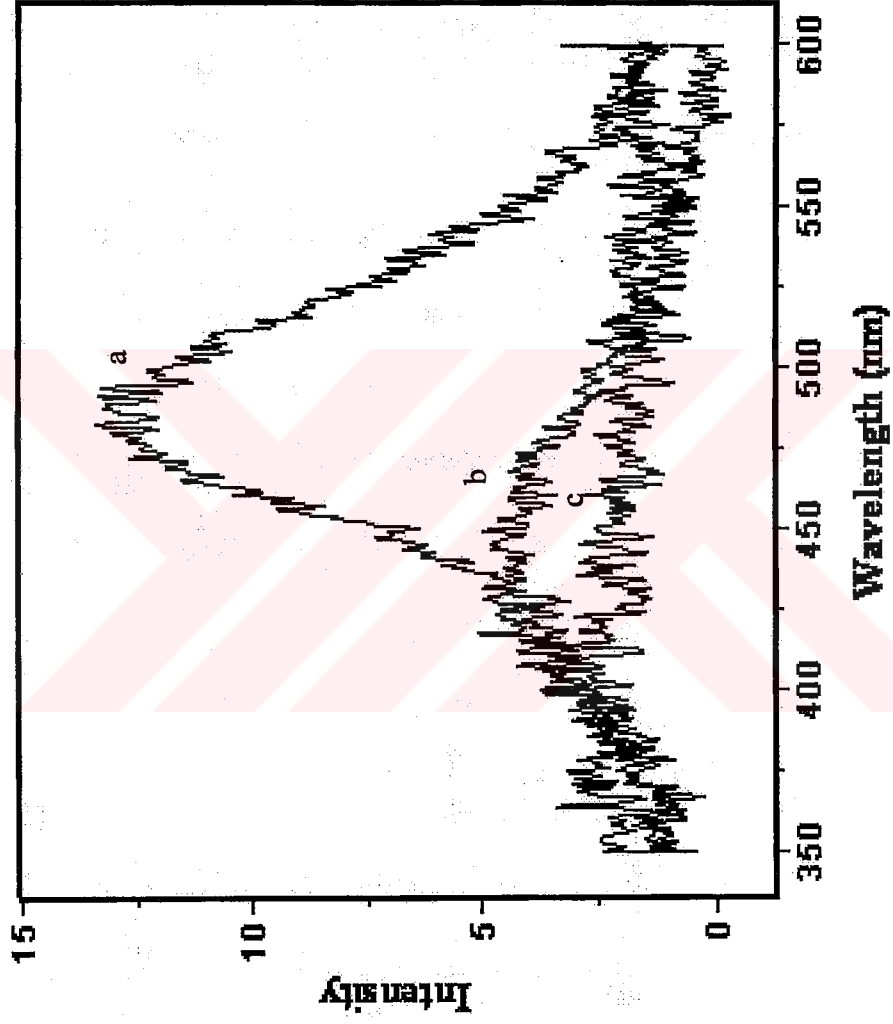
Şekil 6.26 FC1 ligandının  $^1\text{H}$  NMR spektrumu



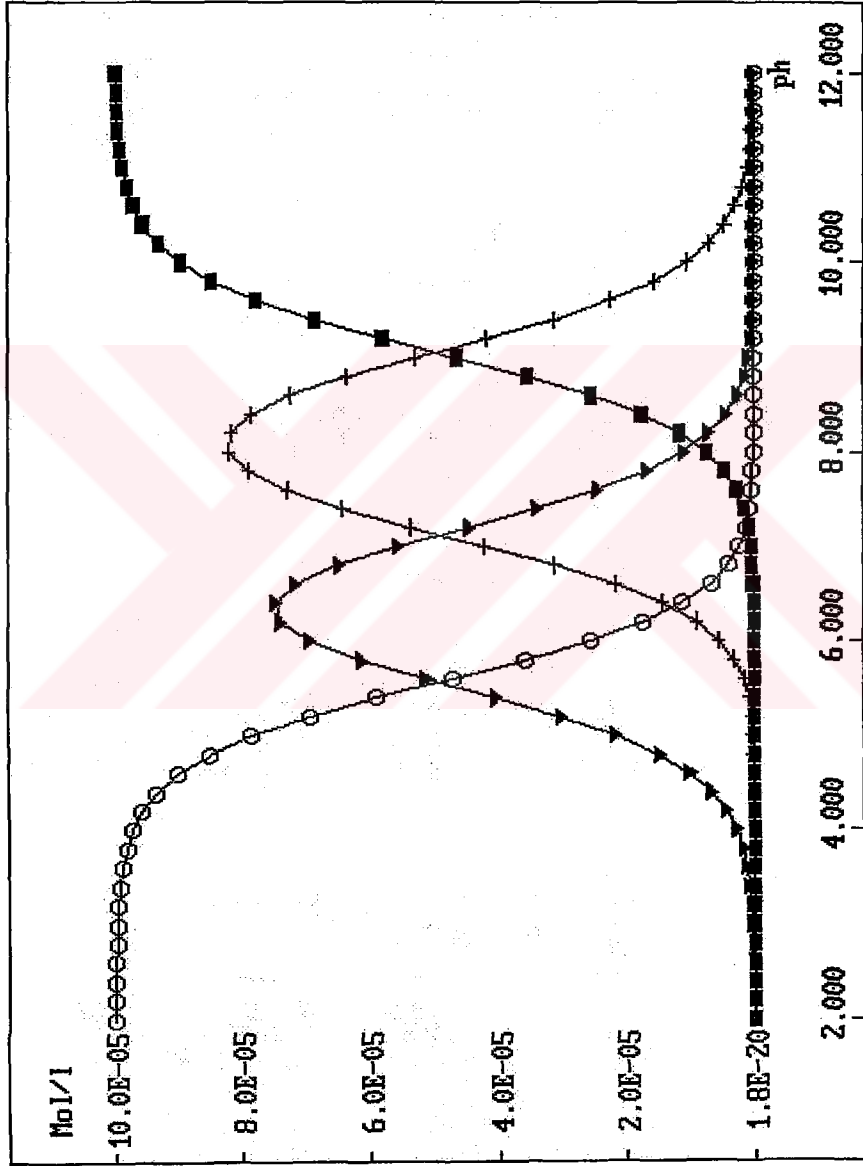
Şekil 6.27 FC1 ligandının  $^1\text{H}$  NMR ( $\text{D}_2\text{O}$ -exch.) spektrumu



Şekil 6.28 FC1 ligandının LC-MS spektrumu

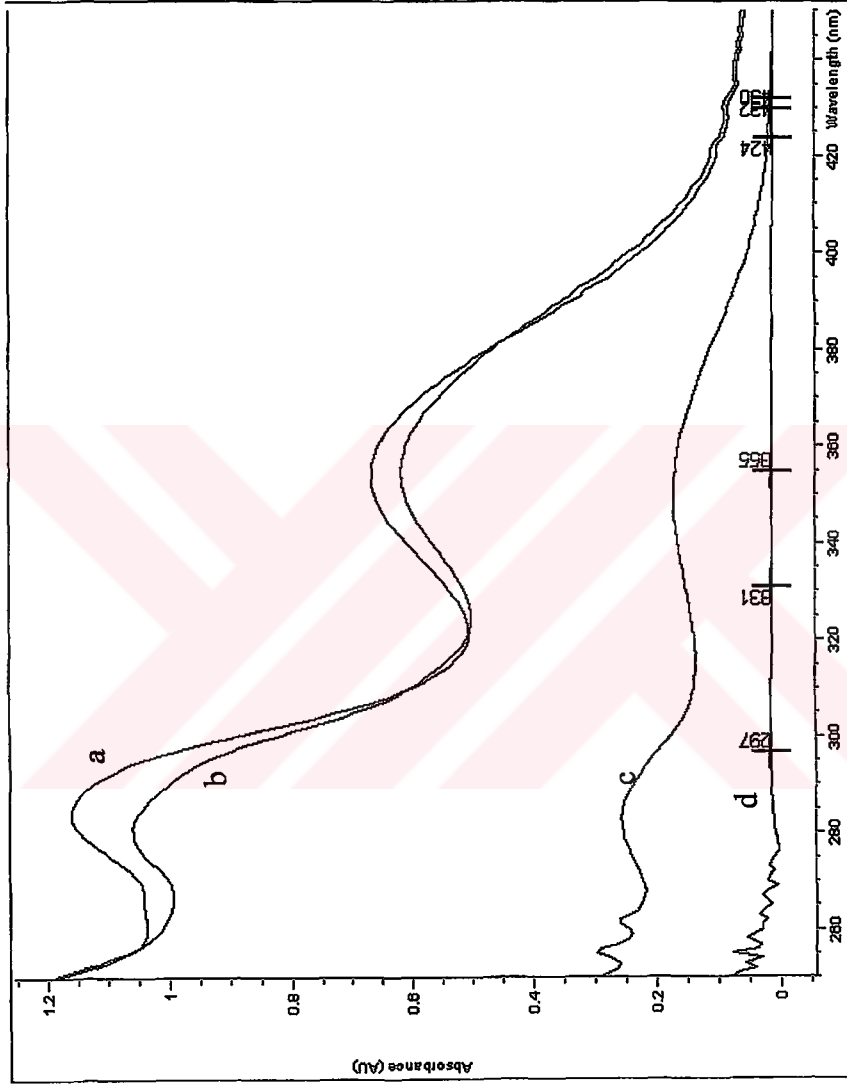


Şekil 6.29 FC1 ligandının fluoresans emisyon spektrumu  
( $1.10^{-4}$ M, DMSO (a), kloroform (b), metanol (c))



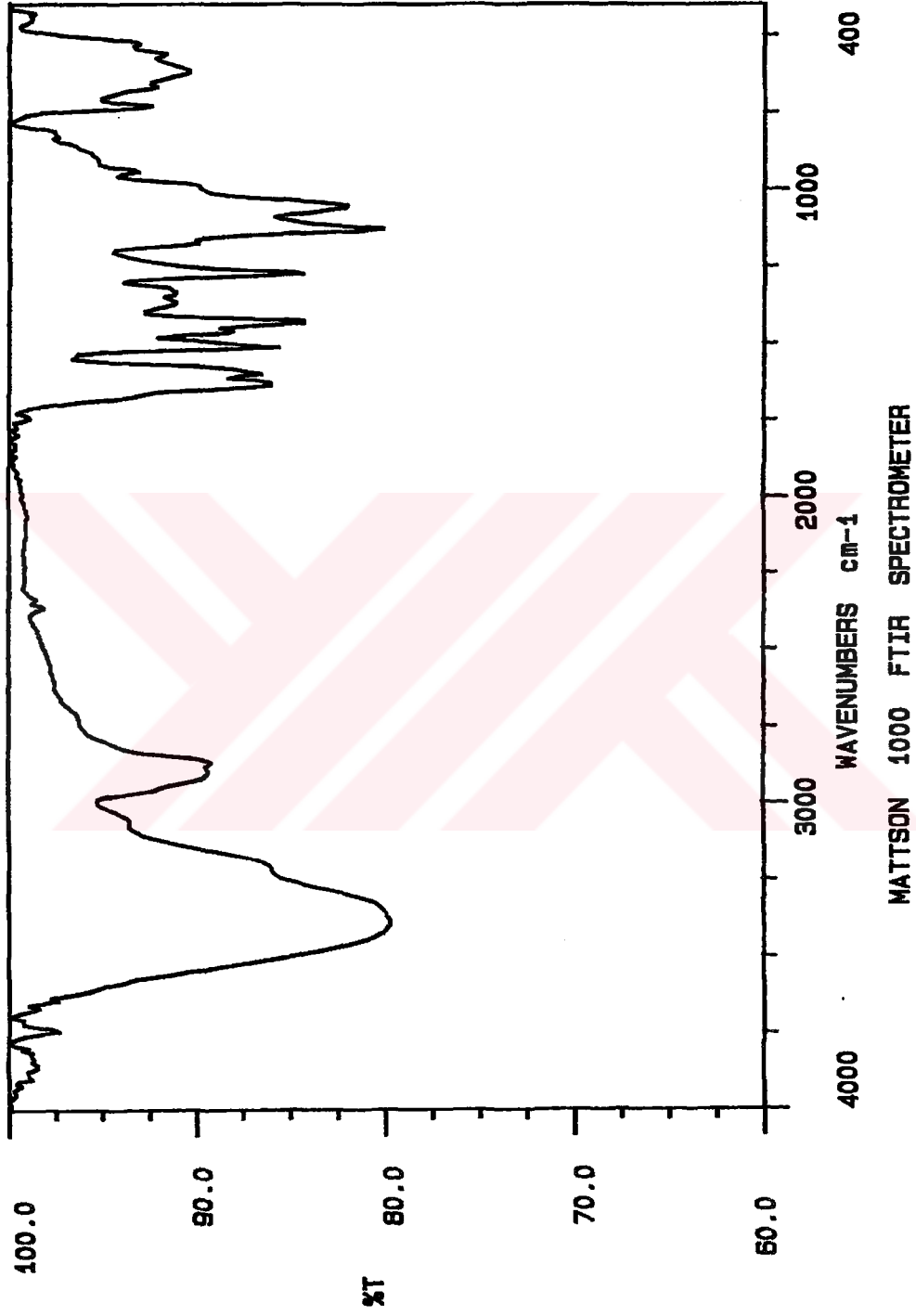
Şekil 6.30 FC1 ligandının dağılım diyagramı

(oo  $LH_3^{3+}$ ,  $\blacktriangledown$   $LH_2^{2+}$ , ++  $LH^+$ ,  $\blacksquare$   $L$ )

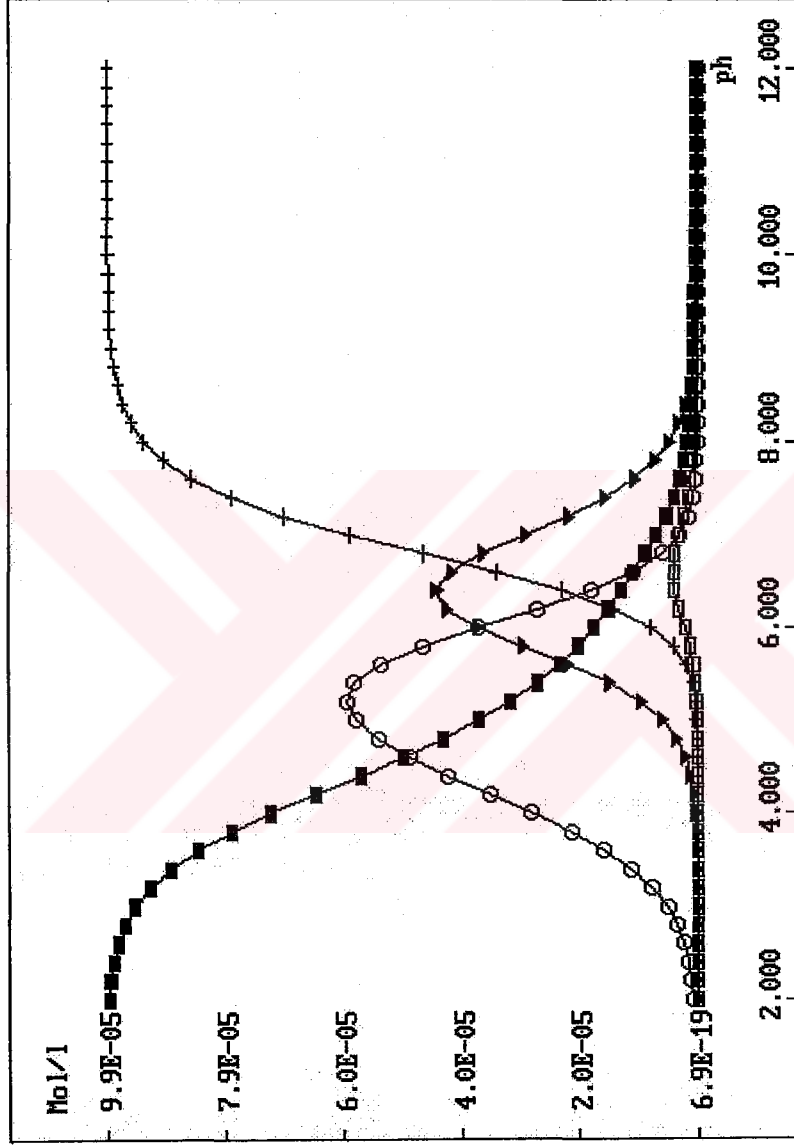


**Şekil 6.31** FC1-Co kompleksinin UV-vis spektrumu

(etanol (a), metanol (b), kloroform (c) heptan(d))



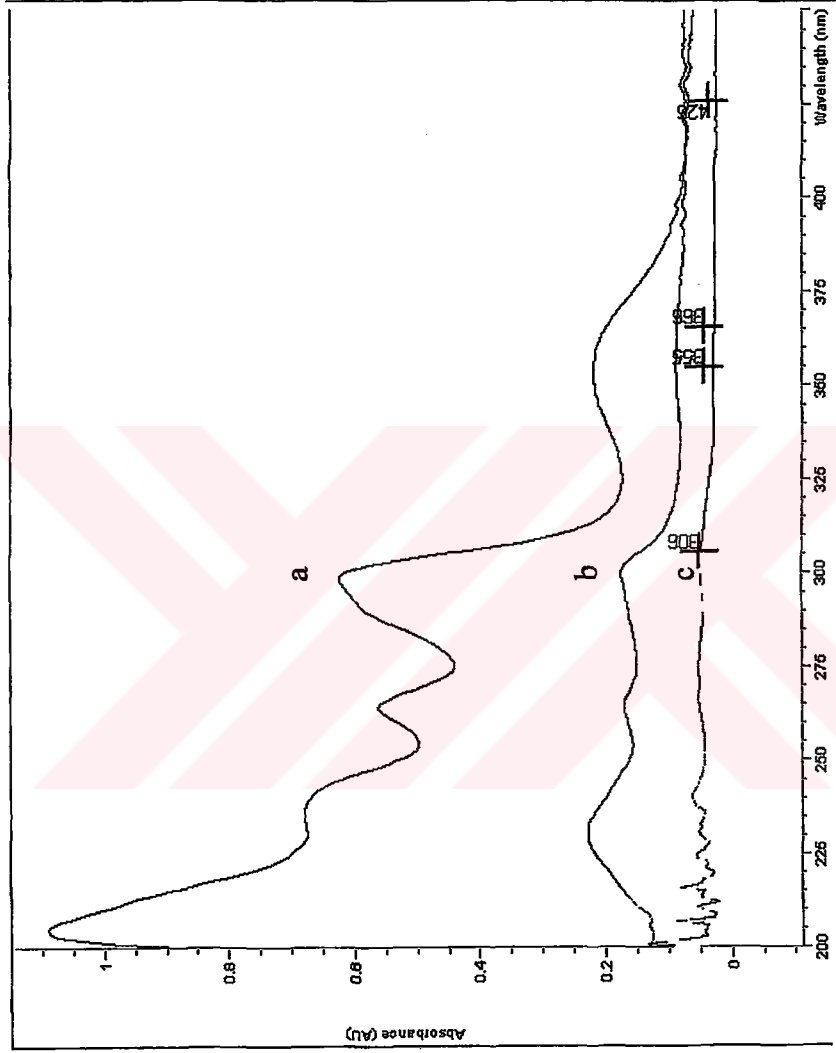
Şekil 6.32 FC1-Co kompleksinin FTIR spektrumu



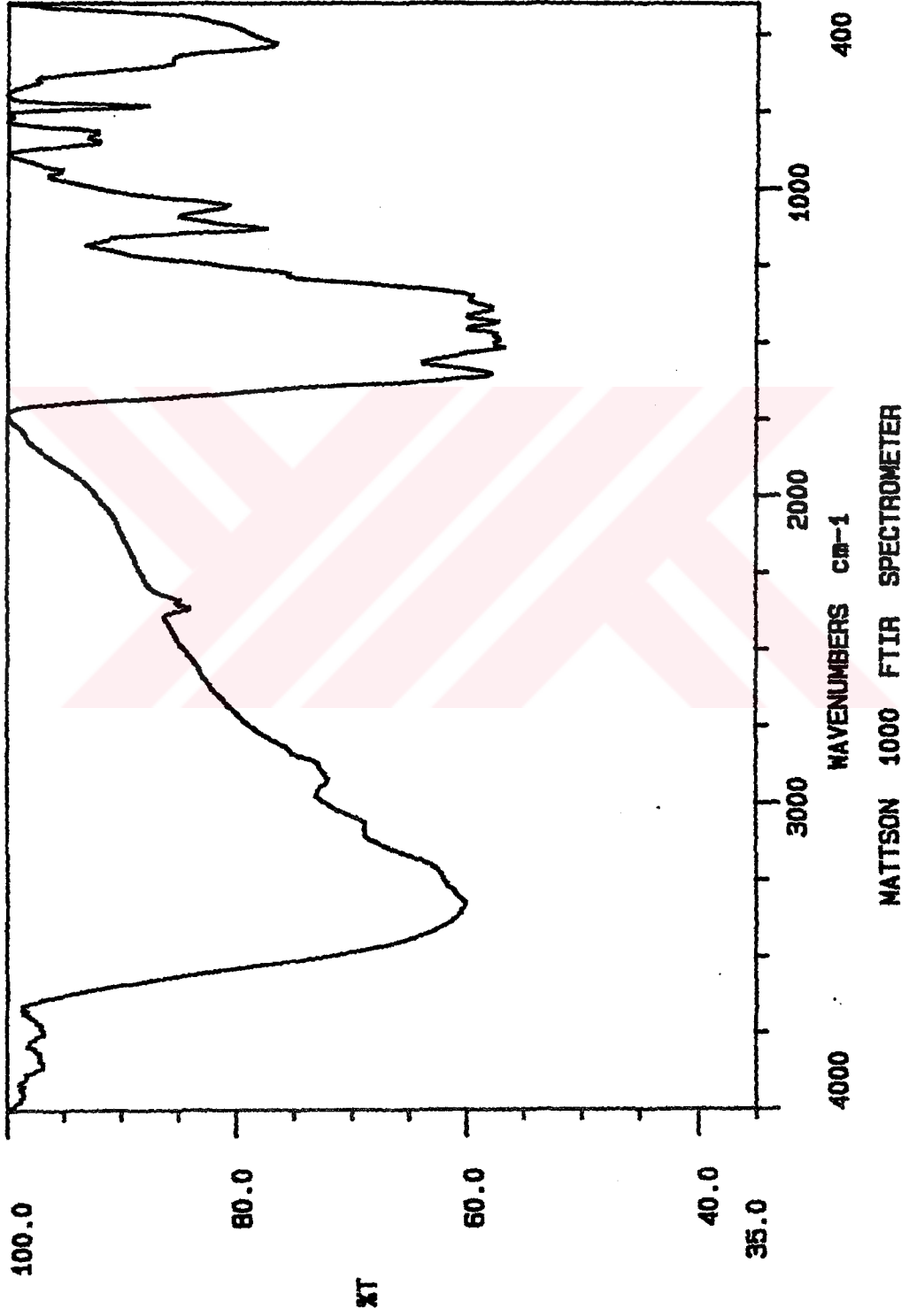
Şekil 6.33 FC1-Co kompleksinin dağılım diyagramı

(■  $\text{Co}^{2+}$ , ▼  $\text{CoLH}^{3+}$ , ++  $\text{CoL}^{2+}$ , oo  $\text{CoL}_2\text{H}_2$ )

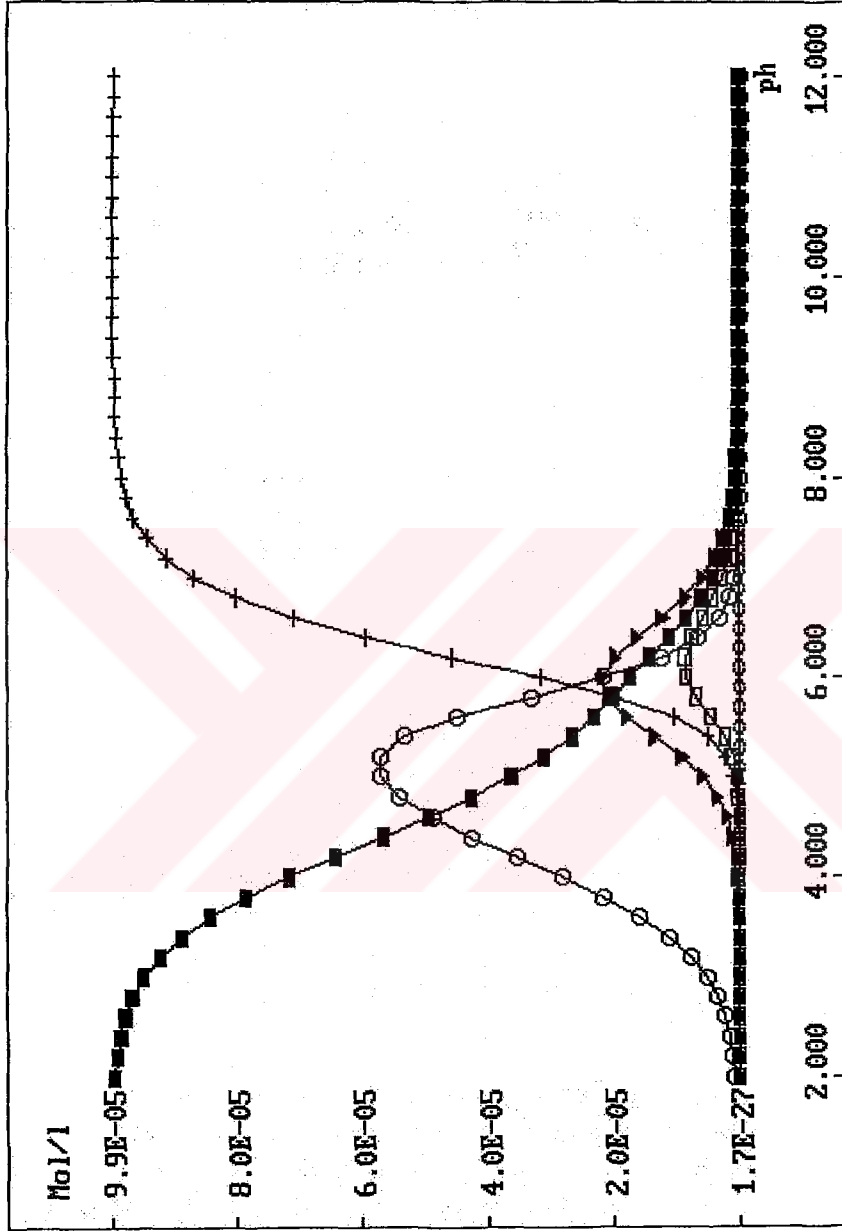




**Şekil 6.34** FC1-Cu kompleksinin UV-vis spektrumu  
(etanol (a), kloroform (b) heptan(c))

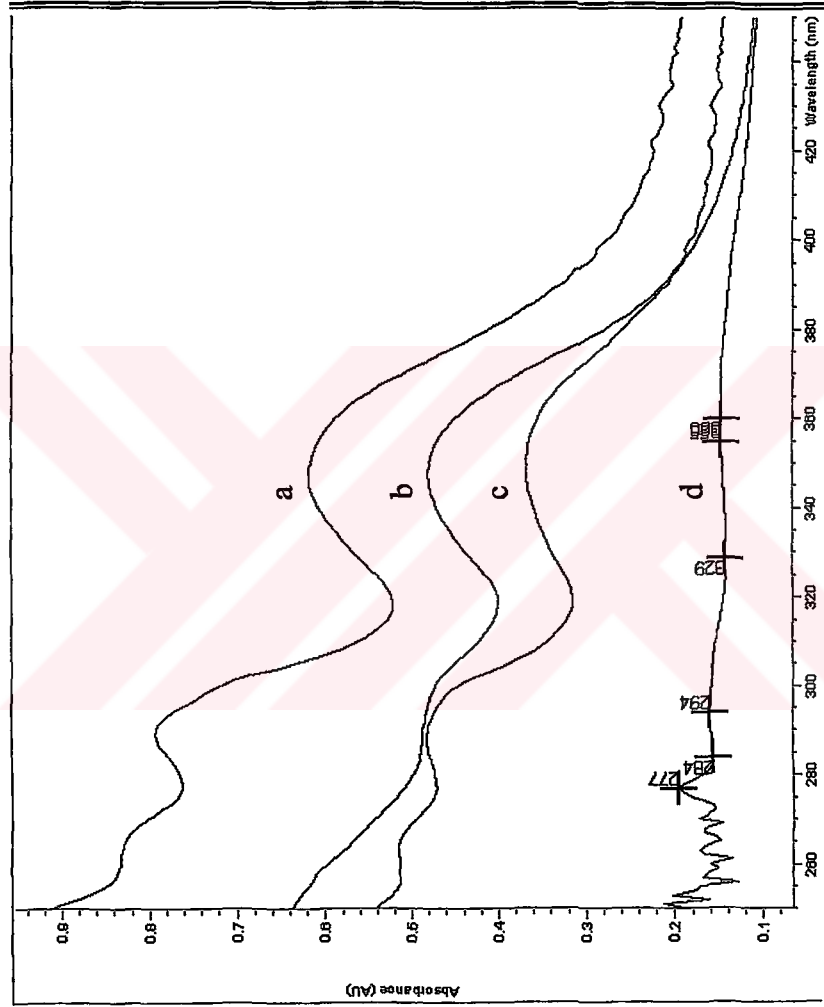


Şekil 6.35 FC1-Cu kompleksinin FTIR spektrumu

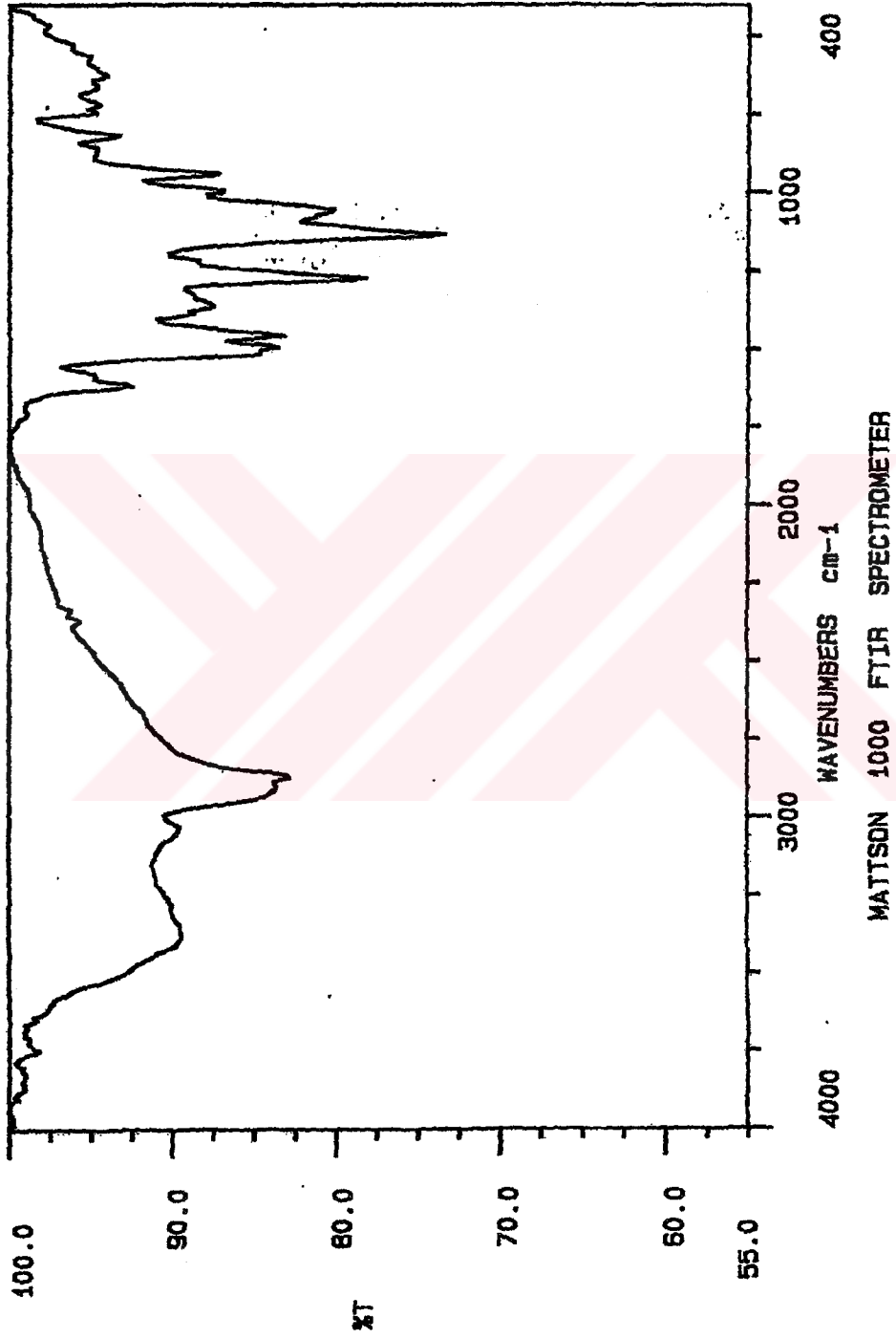


Şekil 6.36 FC1-Cu kompleksinin dağılım diyagramı

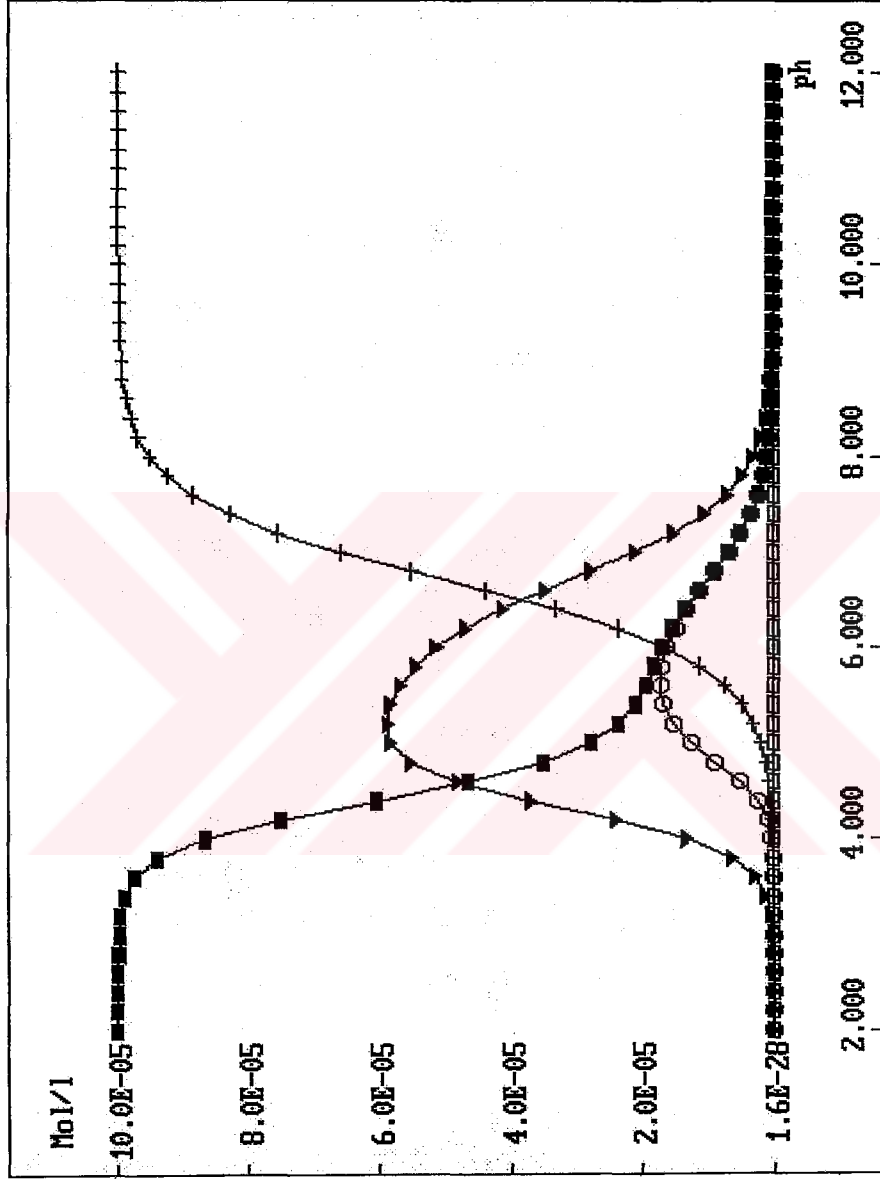
(■ Cu<sup>2+</sup>, ▼ CuLH<sup>3+</sup>, ++ CuLH<sub>2</sub><sup>2+</sup>, oo CuL<sub>2</sub>H<sub>2</sub>)



**Şekil 6.37** FC1-Ni kompleksinin UV-vis spektrumu  
(etanol (a), metanol (b), kloroform (c), heptan (d))

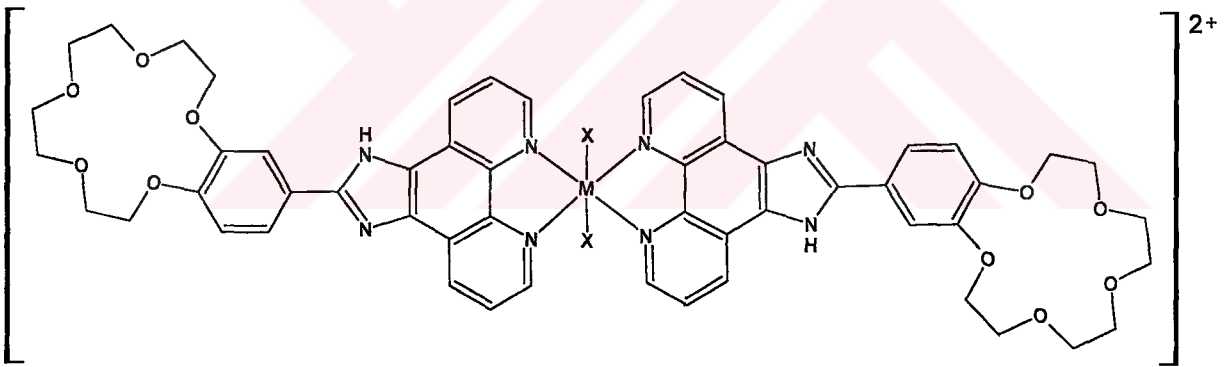
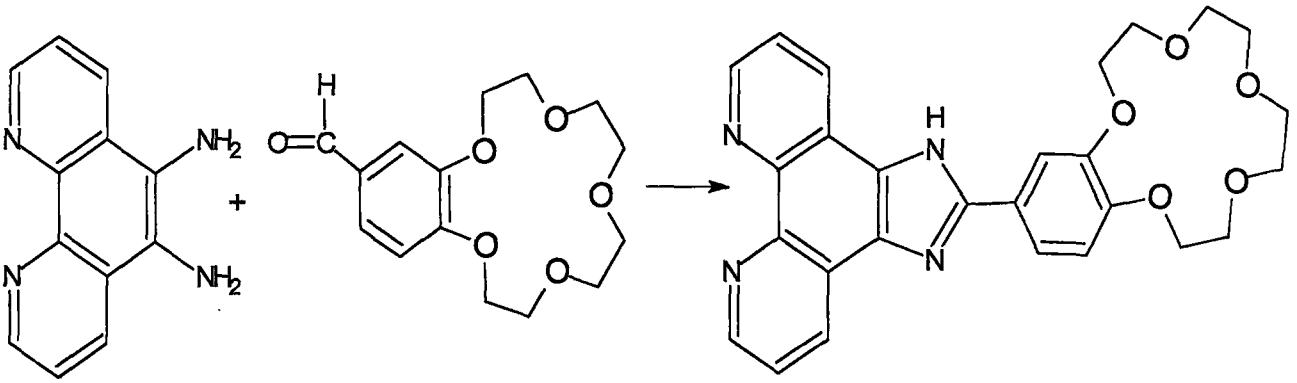


Şekil 6.38 FC1-Ni kompleksinin FTIR spektrumu

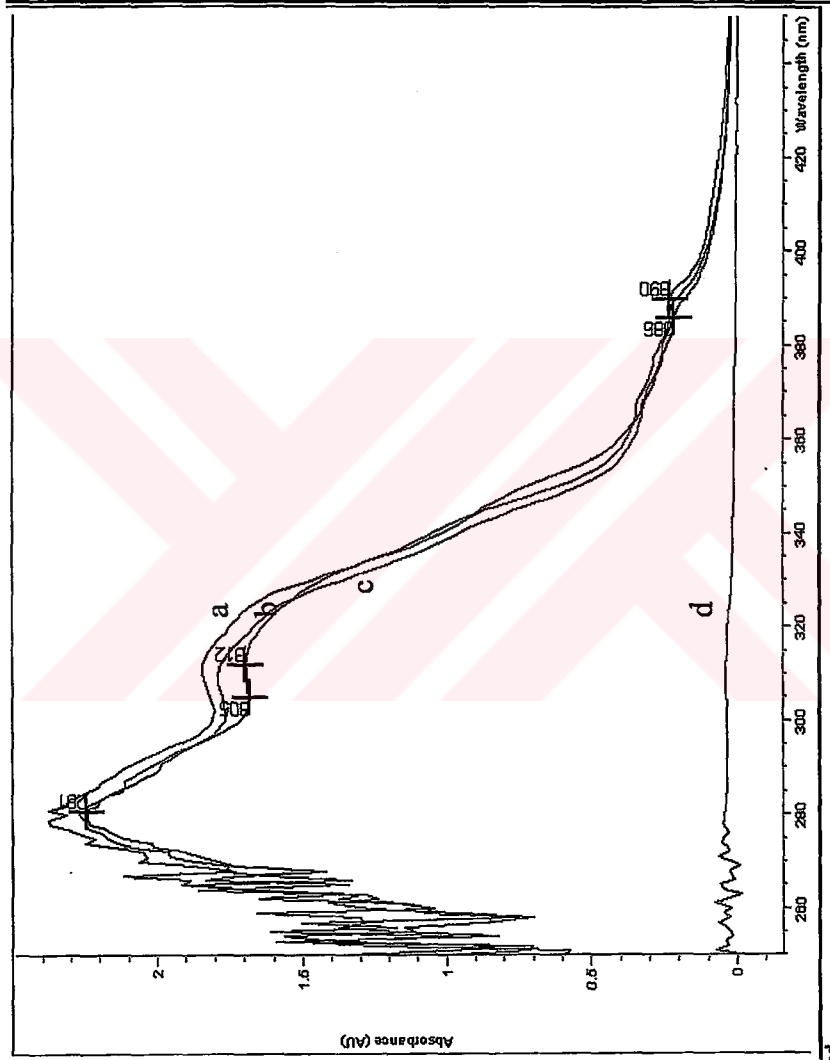


Şekil 6.39 FC1-Ni kompleksinin dağılım diyagramı

( $\blacksquare$   $\text{Ni}^{2+}$ ,  $\blacktriangledown$   $\text{NiLH}^{3+}$ ,  $++$   $\text{NiL}^{2+}$ ,  $\circ$   $\text{NiLH}_2$ )

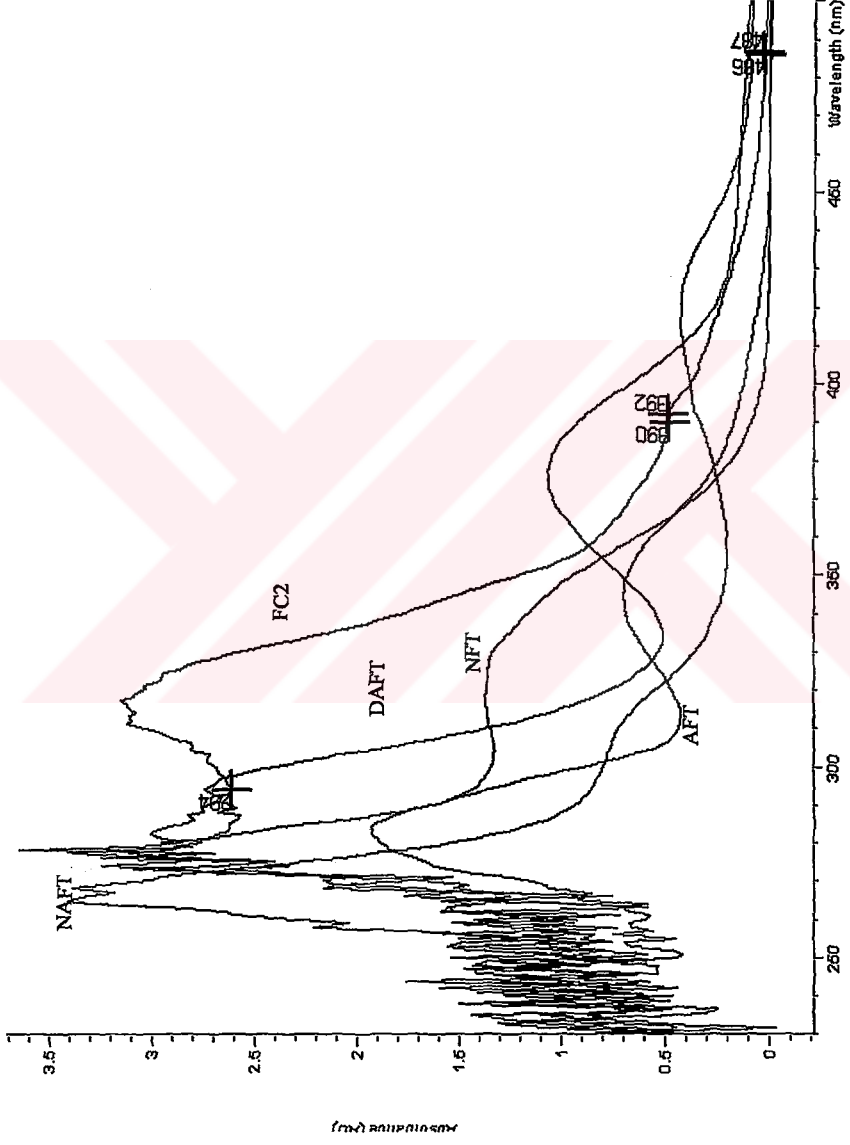


**Şekil 6.40** FC2 ligandının sentezi ve metal komplekslerinin önerilen molekül formülü

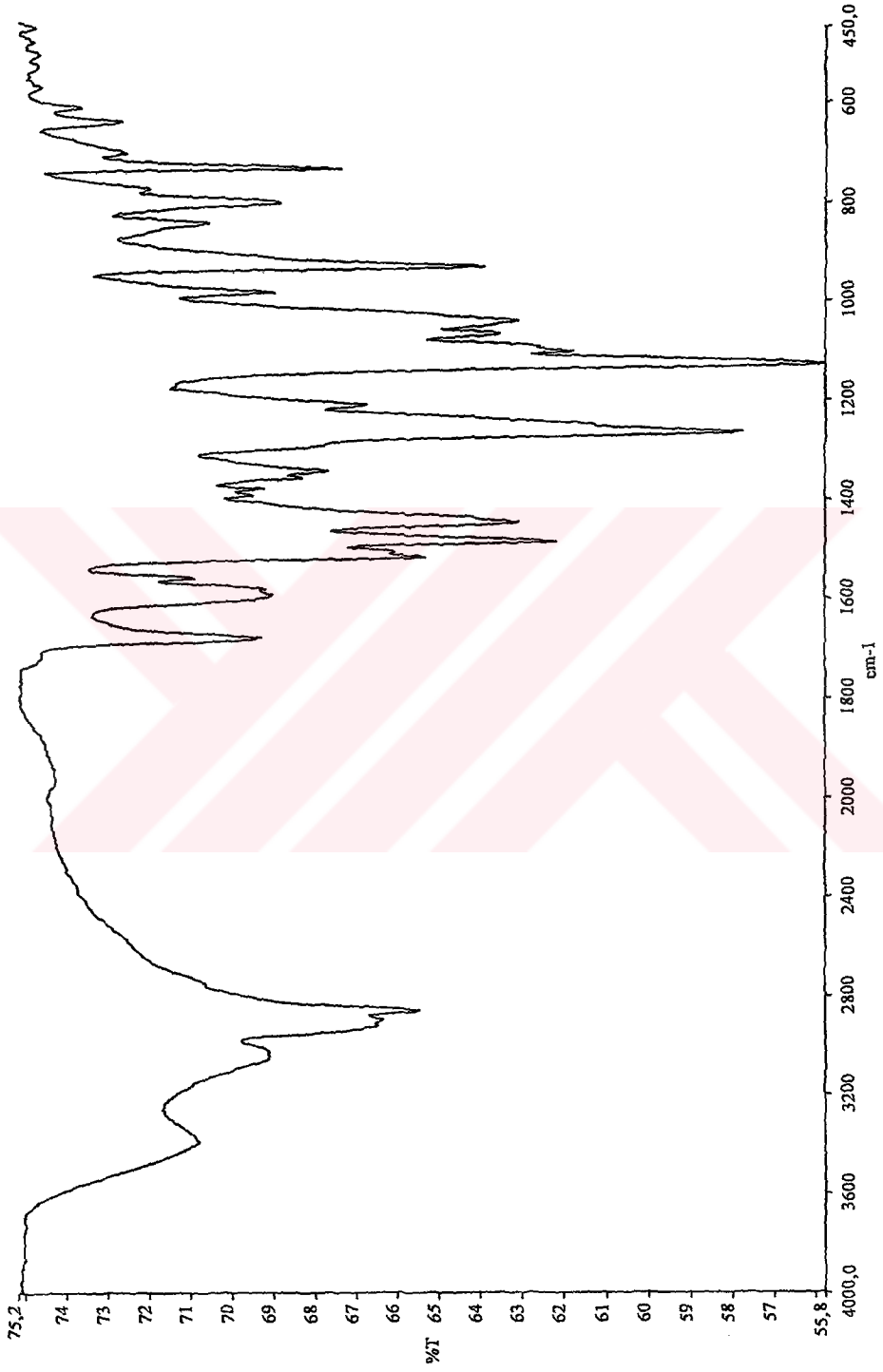


**Şekil 6.41** FC2 ligandının UV-vis spektrumu  
(etanol (a), metanol (b), kloroform (c), heptan (d))

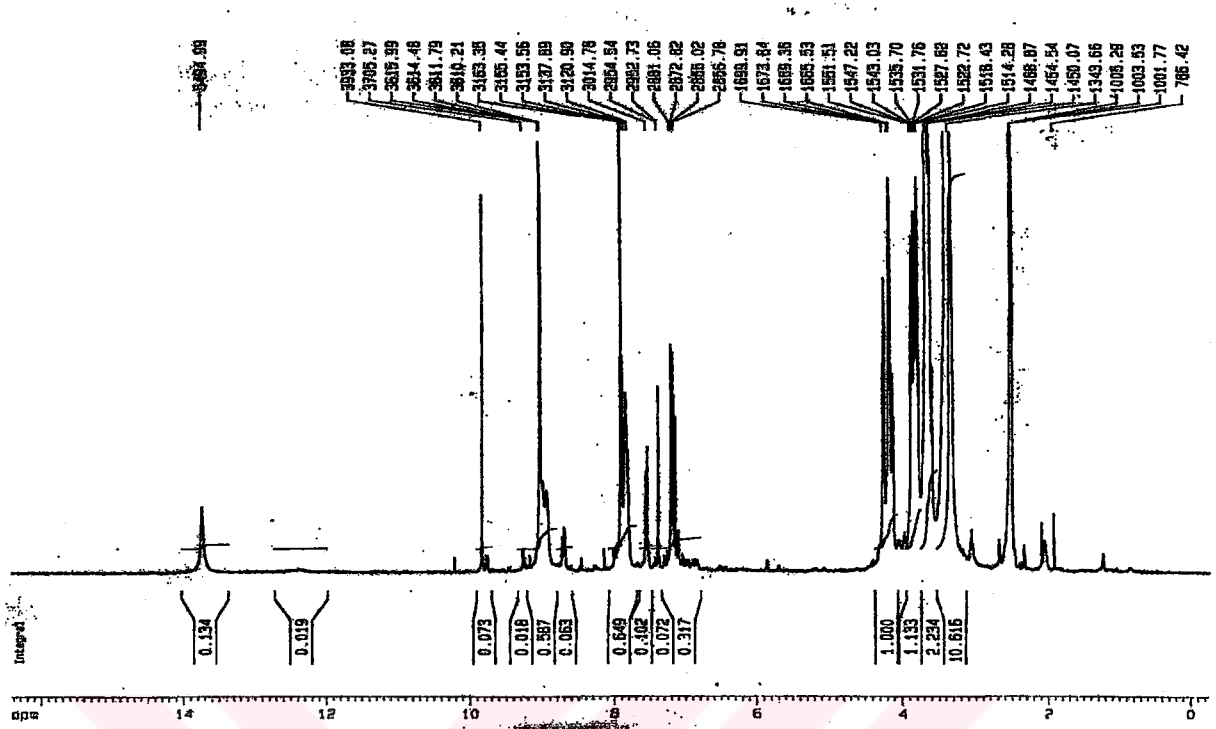
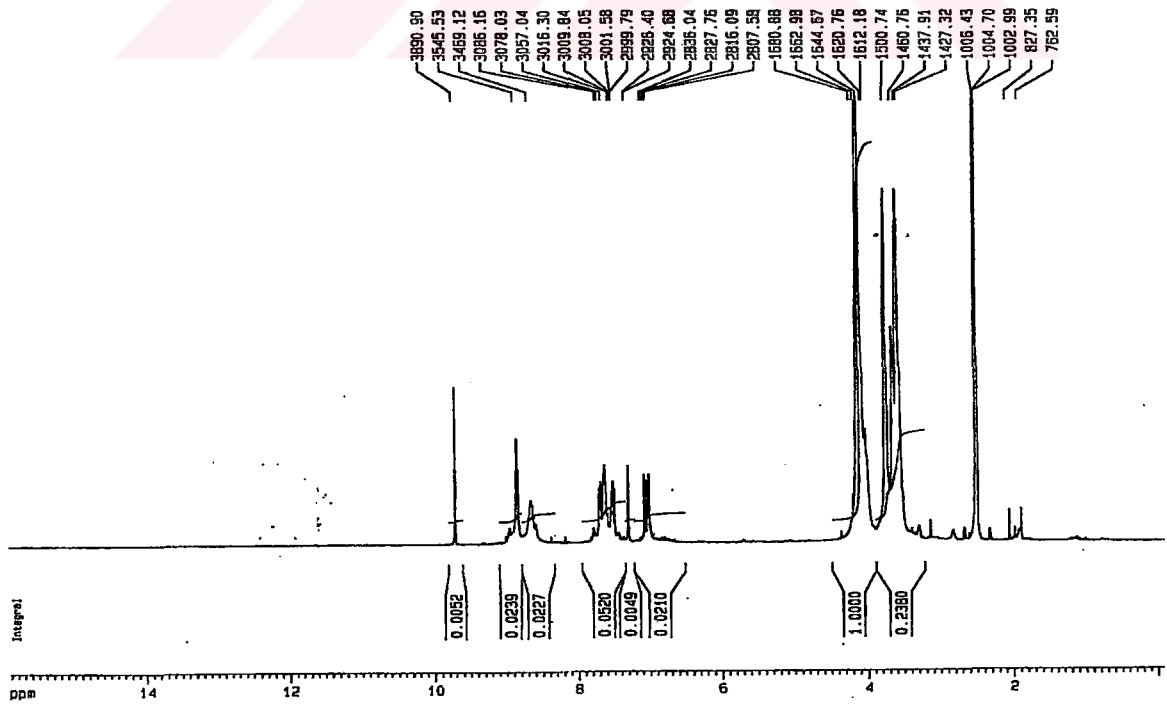


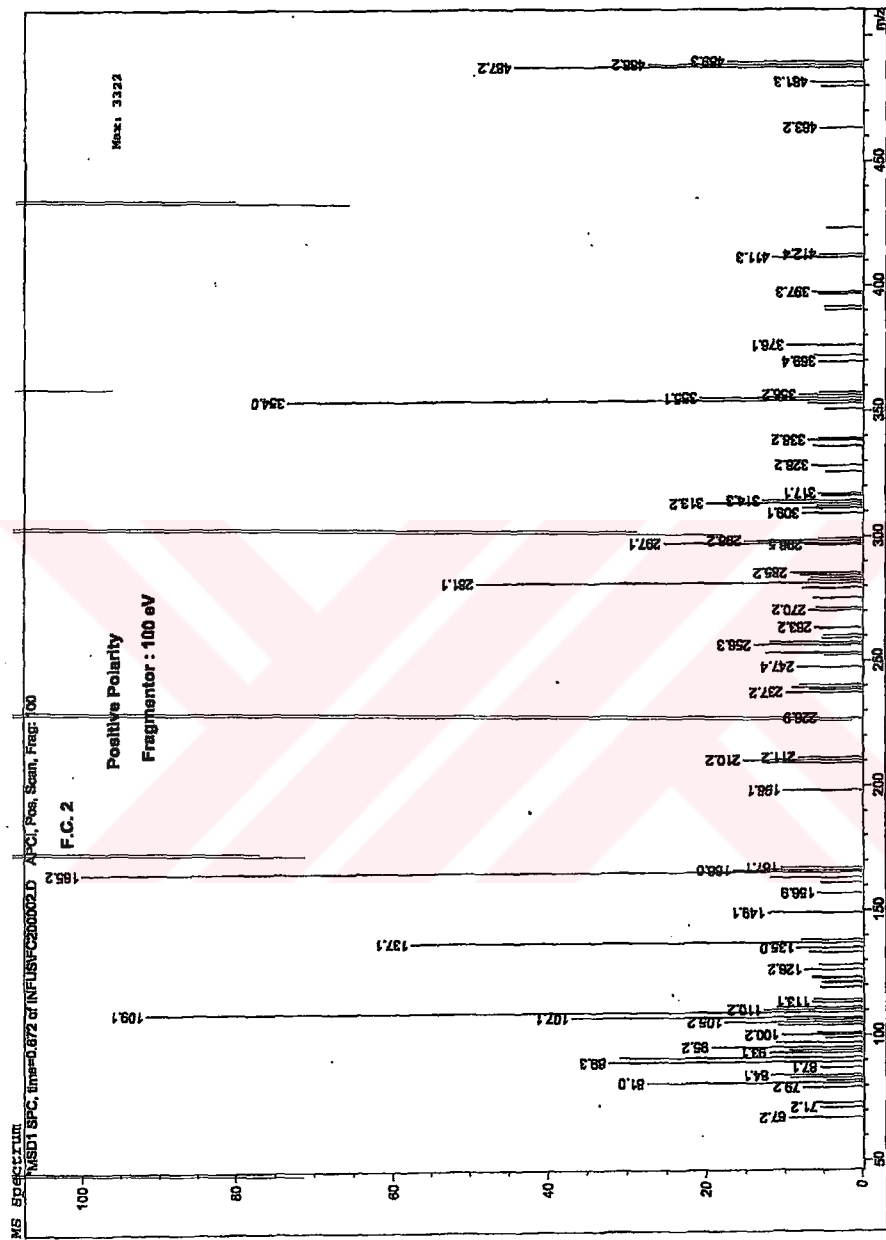


Şekil 6.42 NFT, AFT, NAFT, DAFT ve FC2'in UV-vis spektrumu (DMSO)

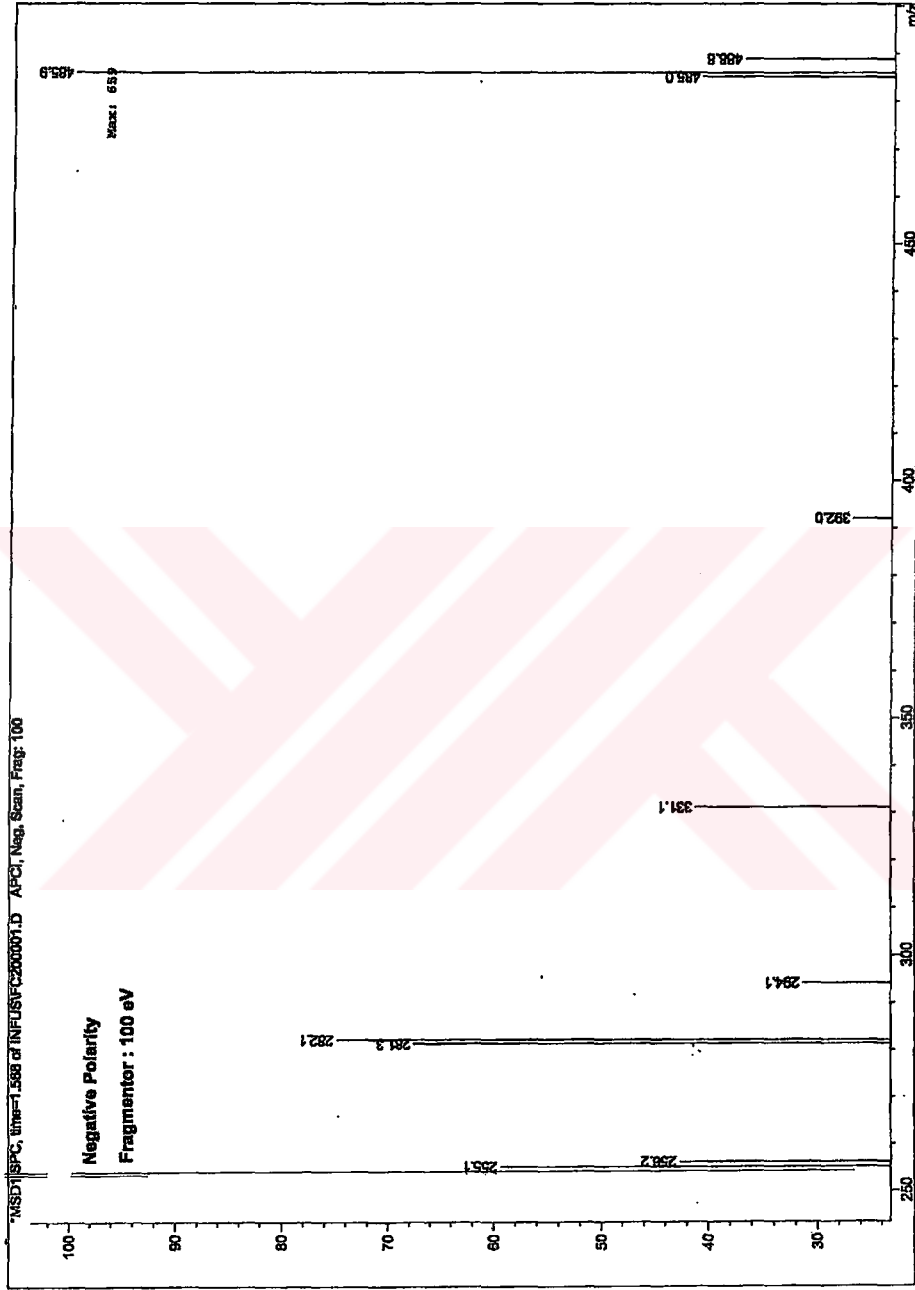


Şekil 6.43 FC2 ligandının FTIR spektrumu

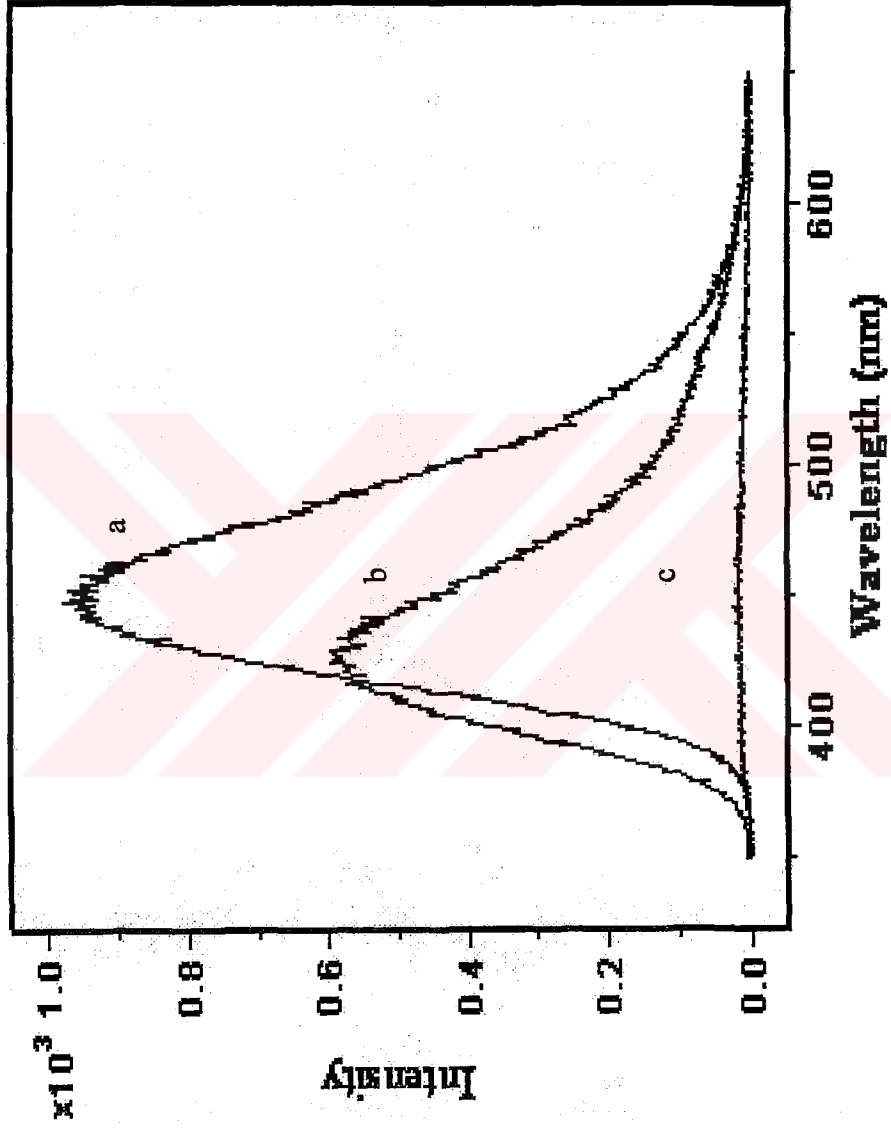
Şekil 6.44 FC2 ligandının  $^1\text{H}$  NMR spektrumuŞekil 6.45 FC2 ligandının  $^1\text{H}$  NMR ( $\text{D}_2\text{O}$ -exch.) spektrumu



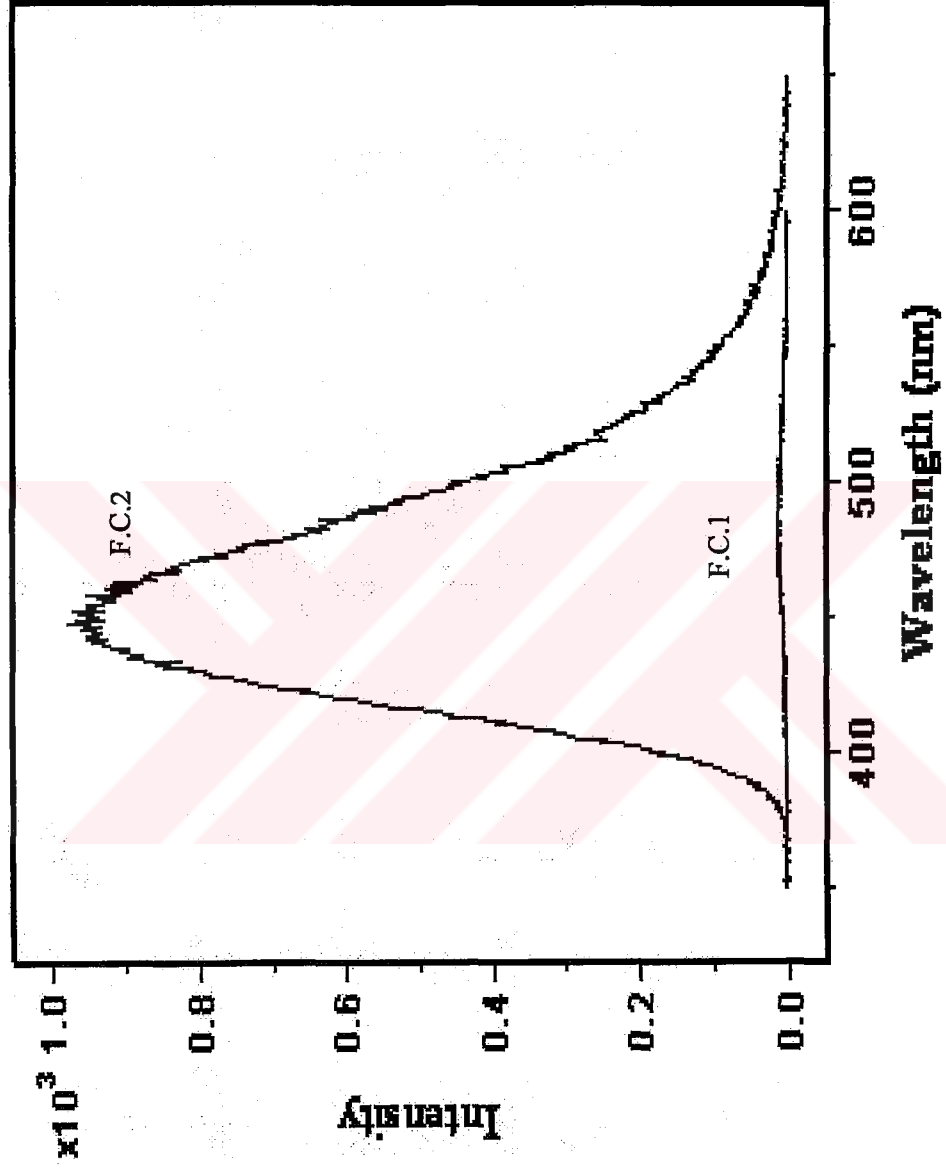
Şekil 6.46 FC2 ligandının LC/MS spektrumu (pozitif polarite)



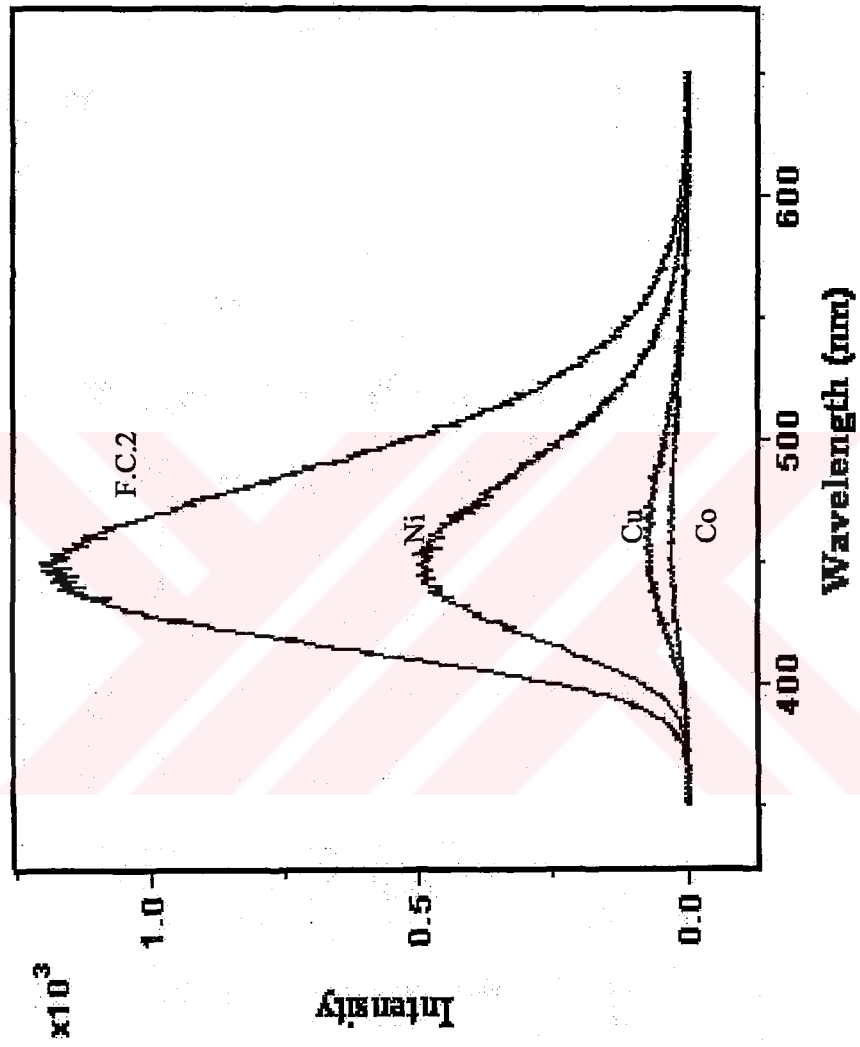
Şekil 6.47 FC2 ligandının LC/MS spektrumu (negatif polarite)



Şekil 6.48 FC2 ligandının fluoresans emisyonları spektrumu (1.10<sup>-4</sup>M, DMSO (a), kloroform (b), metanol (c))

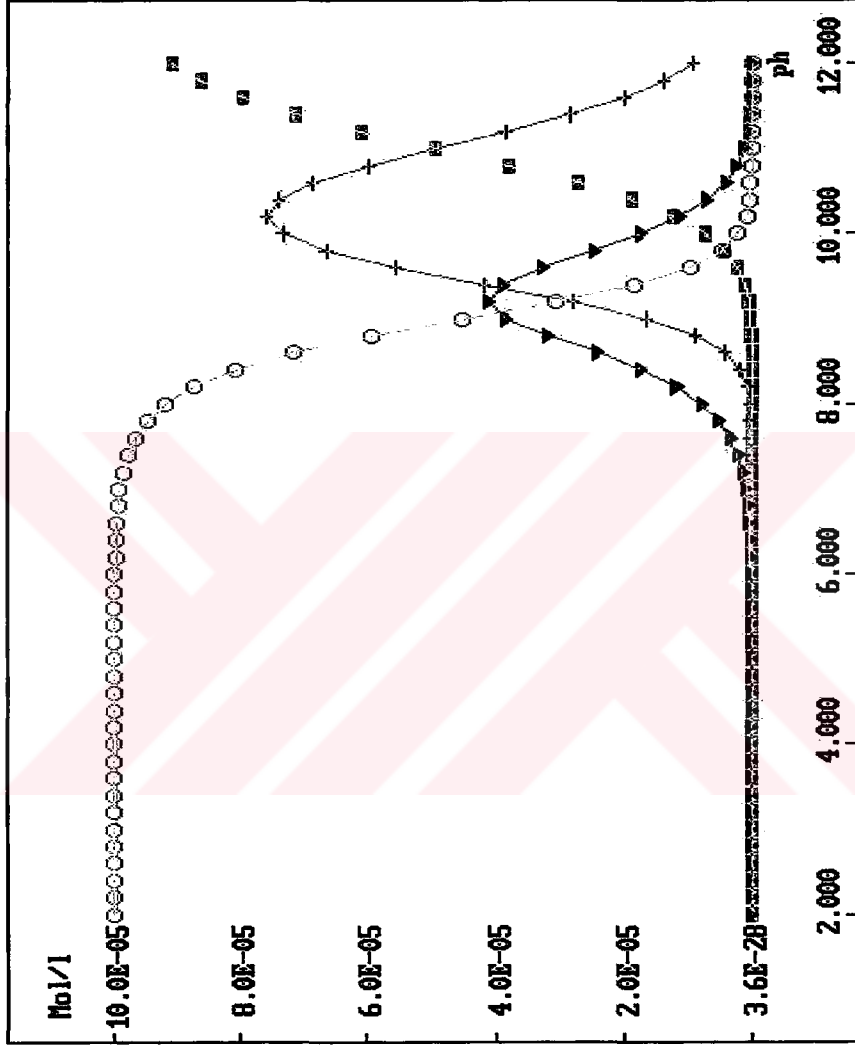


Şekil 6.49 FC1 ve FC2 ligandının fluoresans emisyon spektrumu ( $1.10^{-4}$ M, DMSO)



Şekil 6.50 FC2 ligandının Ni, Cu, Co ile fluoresans emisyonl spektrumunu ( $1.10^{-4}$ M, metanol, F.C.2,  $1.10^{-3}$ M metal)





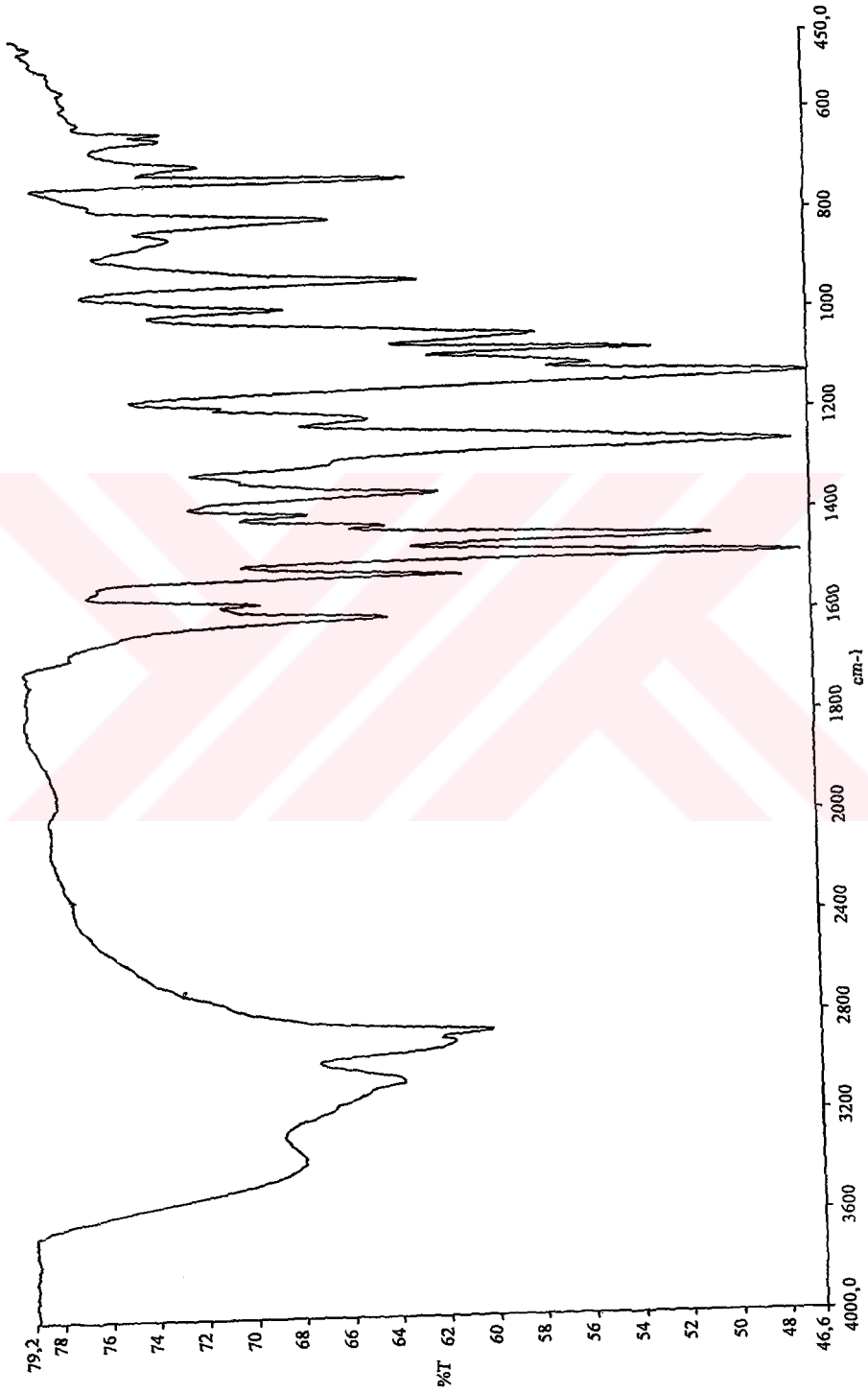
Şekil 6.51 FC2 ligandının dağılım diyagramı

(oo  $LH_3^+$ , (v)  $LH_2$ , (++)  $LH^-$ , (■)  $L^{2-}$ )

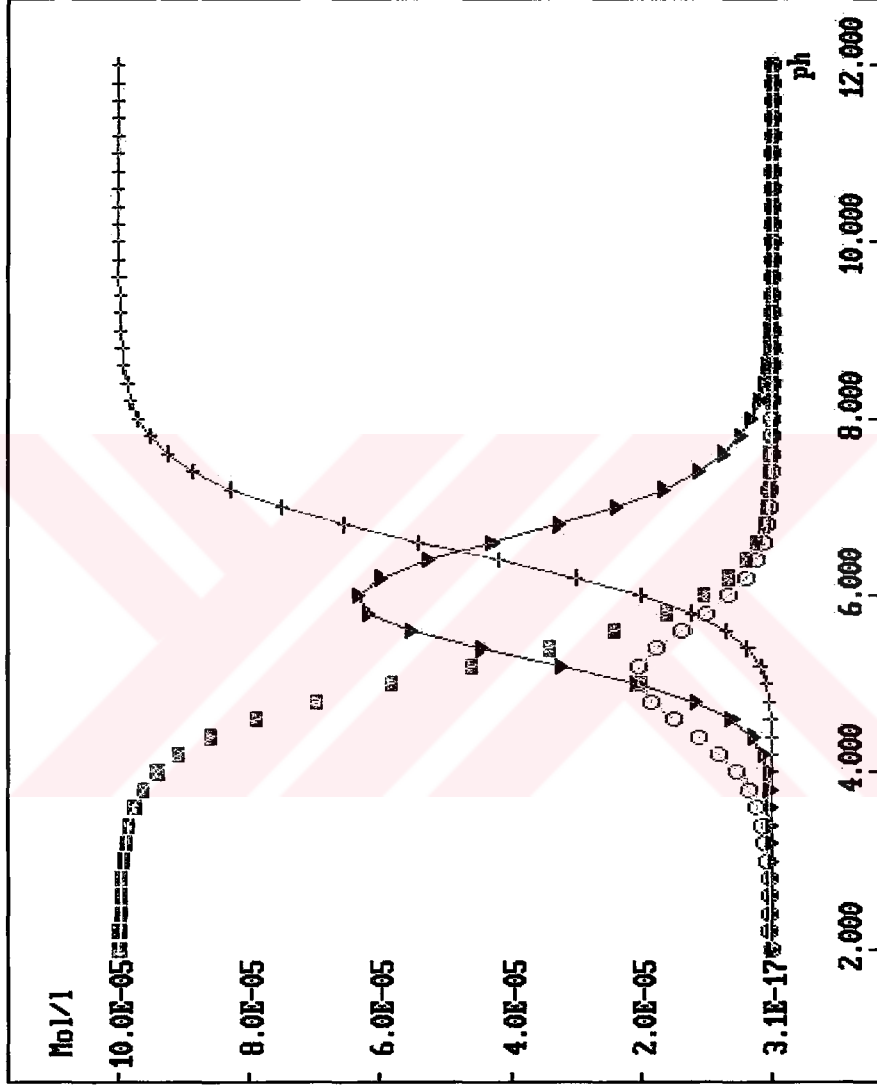


Şekil 6.52 FC2-Co kompleksinin UV-vis spektrumu

(etanol (a), metanol (b), kloroform (c), heptan (d))

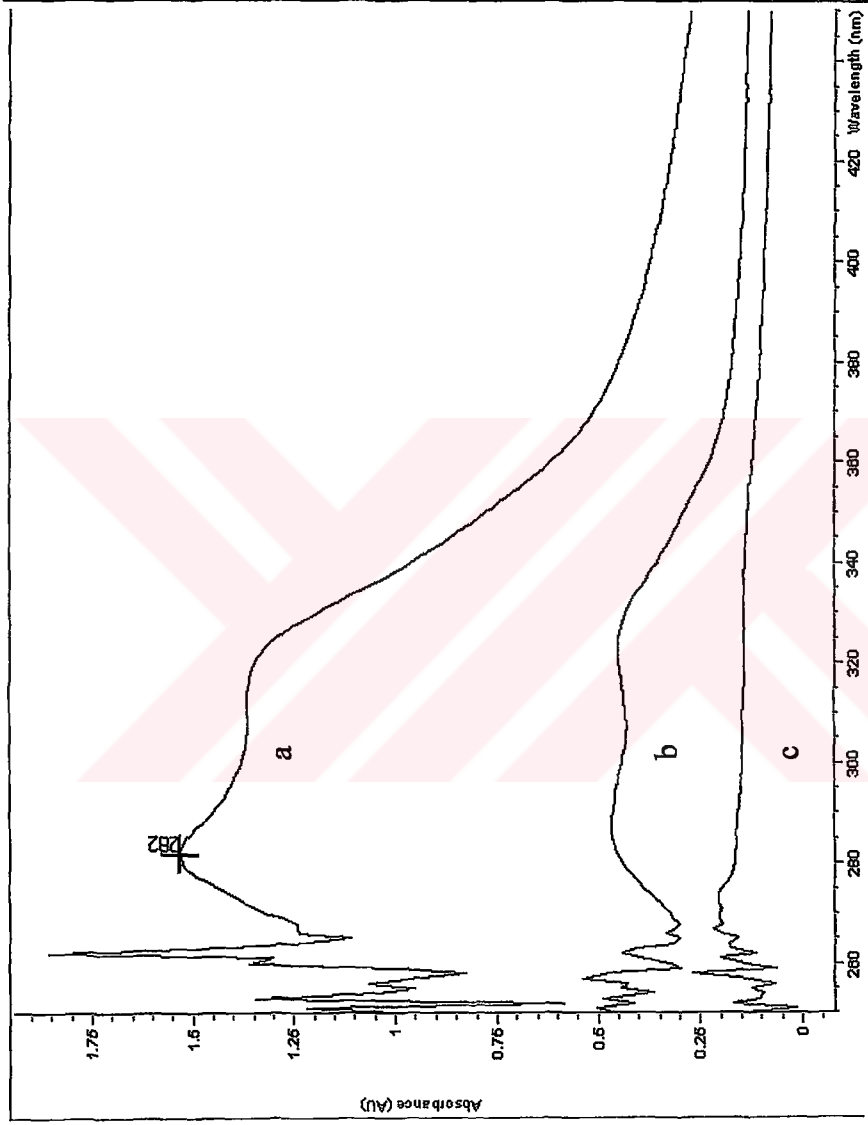


Şekil 6.53 FC2-Co kompleksinin FTIR spektrumu

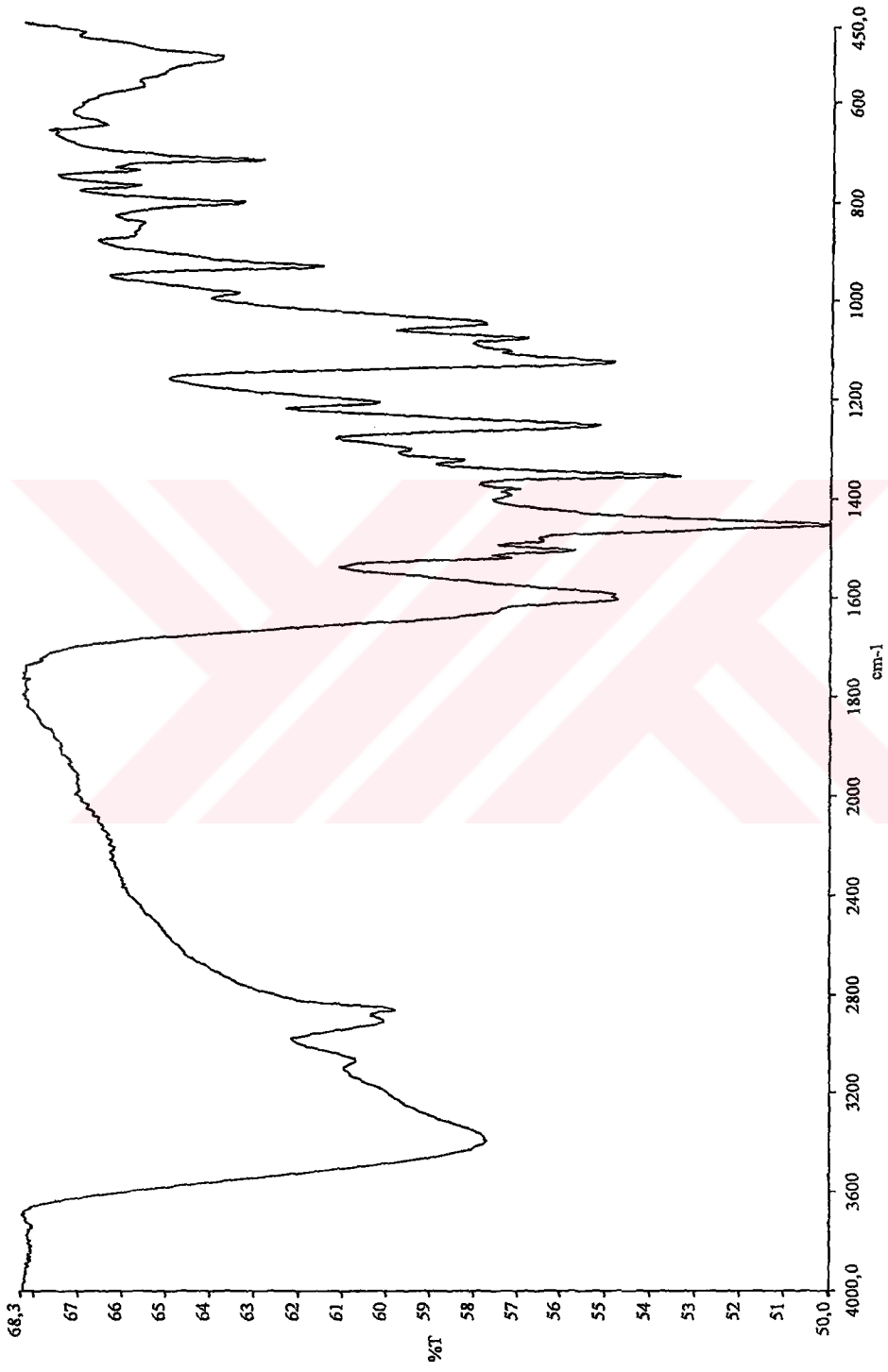


Şekil 6.54 FC2-Co kompleksinin dağılım diyagramı

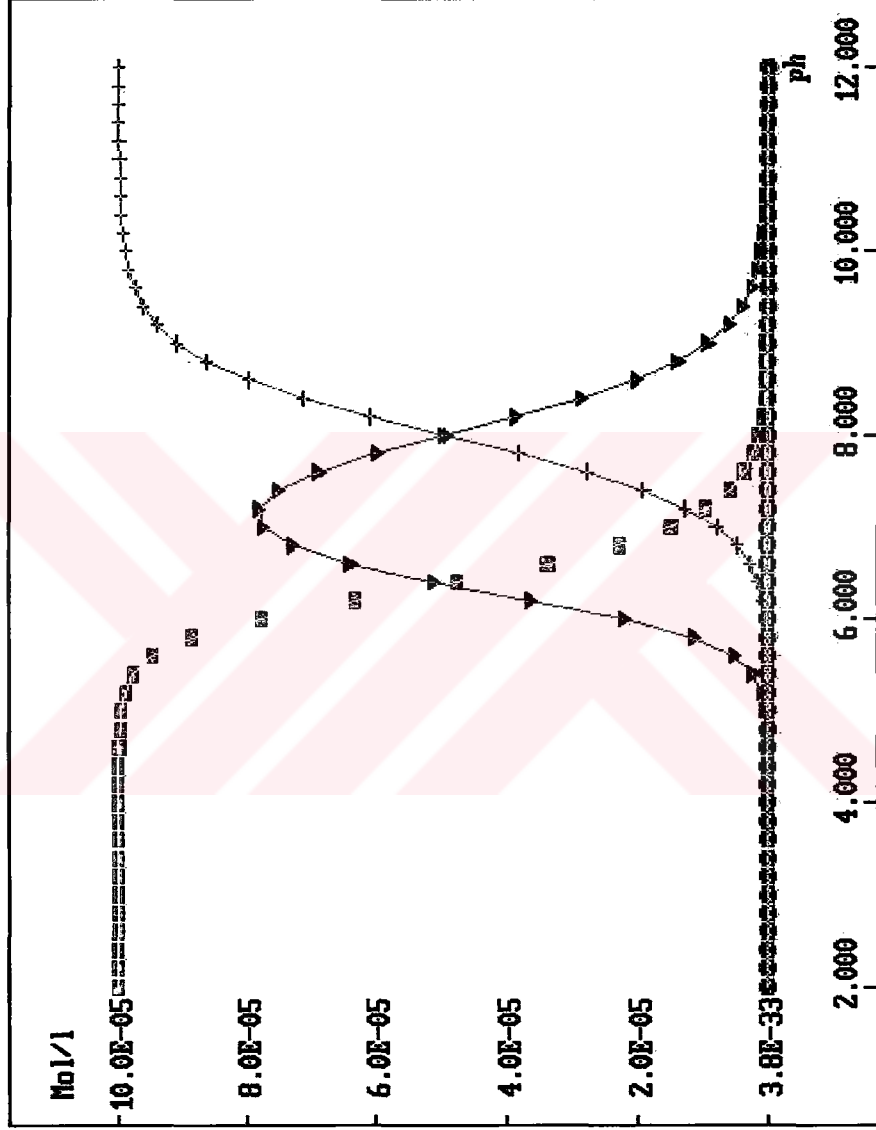
( $\blacksquare$   $Co^{2+}$ ,  $\blacktriangledown$   $CoLH^+$ ,  $++$   $CoL$ ,  $\circ$   $CoLH_2^{2+}$ )



**Şekil 6.55** FC2-Cu kompleksinin UV-vis spektrumu  
(etanol (a), metanol (b), heptan (c))

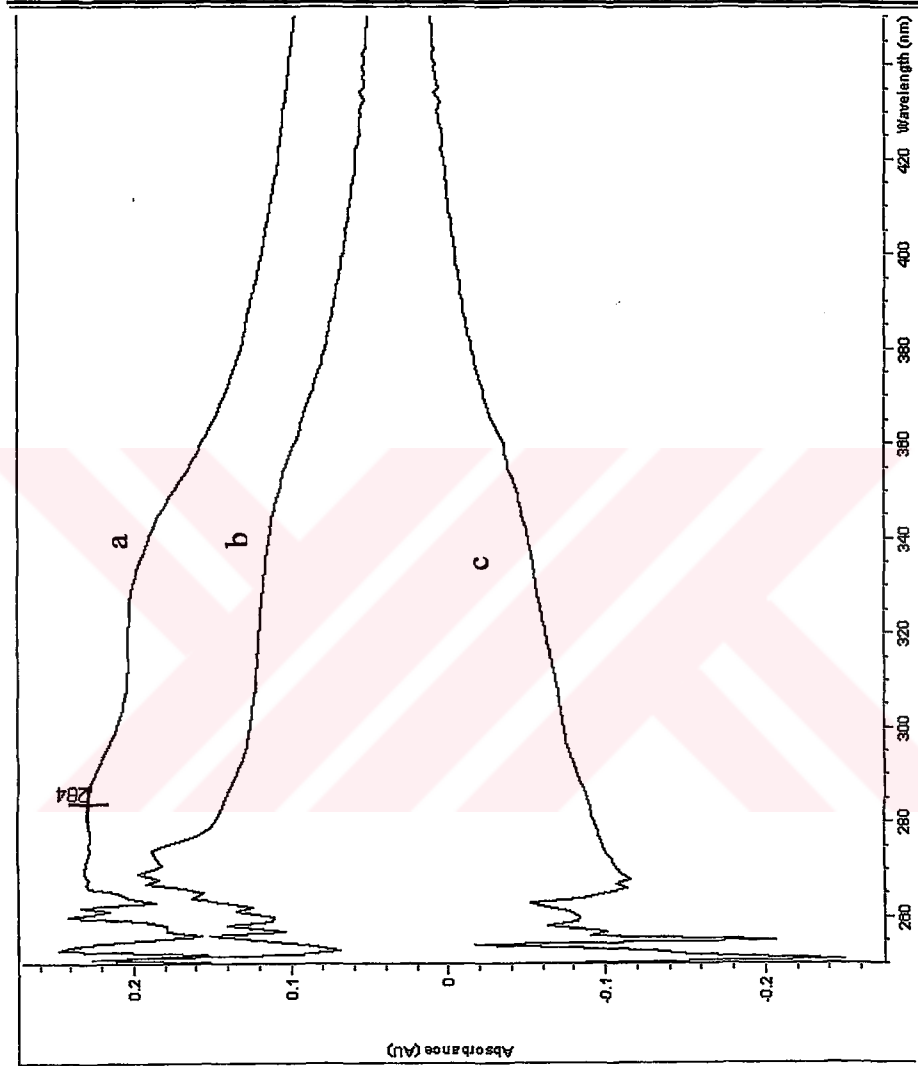


Şekil 6.56 FC2-Cu kompleksinin FTIR spektrumu



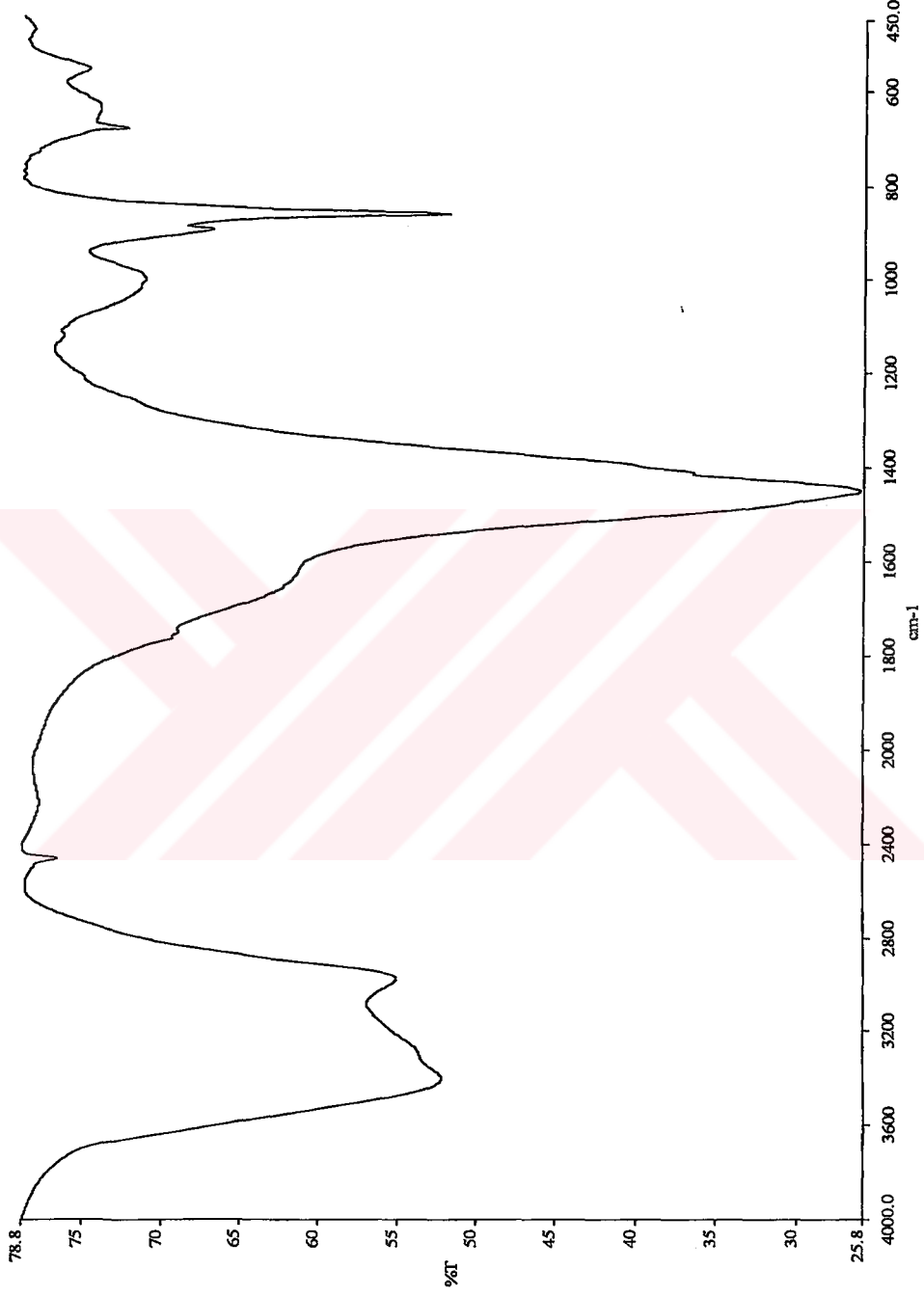
Şekil 6.57 FC2-Cu kompleksinin dağılım diyagramı

(■ Cu<sup>2+</sup>, ▼ CuLH<sup>+</sup>, ○ CuL, ● CuL<sub>2</sub>H<sub>2</sub>, □ CuL<sub>2</sub>H<sub>2</sub>)

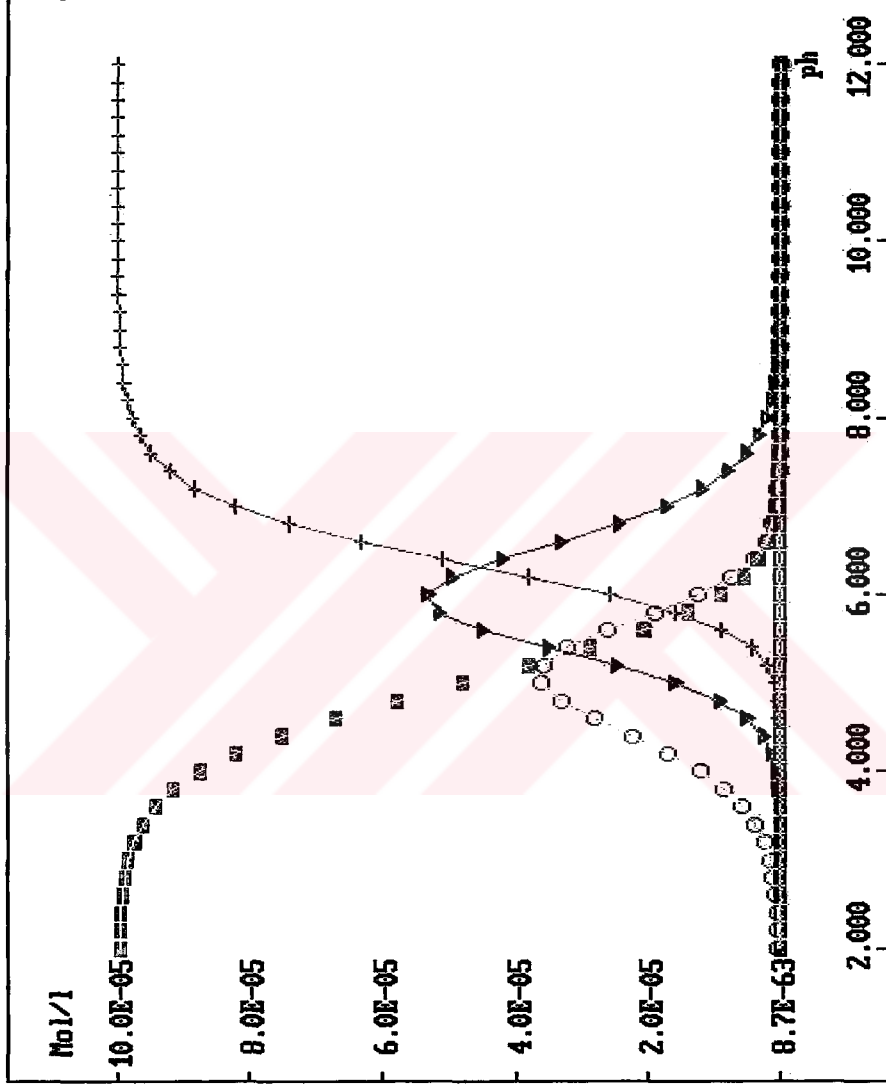


**Şekil 6.58** FC2-Ni kompleksinin UV-vis spektrumu  
(etanol (a), metanol (b), heptan (c))





Şekil 6.59 FC2-Ni kompleksinin FTIR spektrumu



Şekil 6.39 FC1-Ni kompleksinin dağılım diyagramı

(■ Ni<sup>2+</sup>, ▼ NiLH<sup>+</sup>, + NiL, ○ NiLH<sub>2</sub><sup>2+</sup>)

## TABLOLAR

Bileşikler	Renk	Formül Ağırlığı	% Verim	Erime Noktası (°C)
FC1	Açık Sarı	473	40	190-192 °C
FC1-Co	Kirli Sarı	1041	25	> 350 °C
FC1-Cu	Kahve	1045	20	> 350 °C
FC1-Ni	Kahve	1004	30	> 350 °C
FC2	Kahve	486	45	225-227 °C
FC2-Co	Açık kahve	1176	28	> 350 °C
FC2-Cu	Kahve	1181	22	> 350 °C
FC2-Ni	Kahve	1176	33	> 350 °C

**Tablo 1.** FC1 ve FC2 ligandlarının ve Co(II), Cu(II), Ni(II) komplekslerin renk, formül ağırlığı, verim ve erime noktaları.

Ligand	H-C=N	O-CH <sub>2</sub> -CH <sub>2</sub> -O	Ar-CH	N-H
F.C.1	8.77 (s)	3.5-4.3 (m)	7.2-7.6 (m)	-----
F.C.2	-----	3.5-4.3 (m)	7.1-9.7(m)	13.8 (s)

**Tablo 2.** FC1 ve FC2 ligandlarının <sup>1</sup>H NMR (D<sub>2</sub>O-exch.) spektrum değerleri (δ).

Bileşik	N-H	Ar-CH	CH alifatik	C=N Arom.	C=N İmid.	C-O-C Arom.	H-C=N	C-O-C Alif.
FC1	-----	3080-3055	2953-2876	1651	-----	1268	1625	1140
FC1-Co	-----	3080-3055	2953-2876	-----	-----	1268	1625	1140
FC1-Cu	-----	3080-3055	2953-2876	-----	-----	1268	1625	1140
FC1-Ni	-----	3080-3055	2953-2876	-----	-----	1268	1625	1140
FC2	3452	3080-3055	2953-2876	1686	1608	1268	-----	1140
FC2-Co	3398	3080-3055	2953-2876	-----	1608	1268	-----	1140
FC2-Cu	3398	3080-3055	2953-2876	-----	1608	1268	-----	1140
FC2-Ni	3398	3080-3055	2953-2876	-----	1608	1268	-----	1140

**Tablo 3.** FC1 ve FC2 ligandlarının ve Co(II), Cu(II), Ni(II) komplekslerin karakteristik FTIR bant değerleri ( $\lambda$ :  $\text{cm}^{-1}$ ) (KBr tablet).

Bileşik	$\pi$ - $\pi^*$ (nm)	$n$ - $\pi^*$ (nm)	yük-trans. (nm)
FC1	226.0, 274.0	340.0	-----
FC1-Co	280.0	-----	355.0
FC1-Cu	260.0	295.0	355.0
FC1-Ni	285.0	-----	355.0
FC2	281.0	310.0	-----
FC2-Co	287.0	-----	320.0
FC2-Cu	282.0	-----	325.0
FC2-Ni	270.0	-----	284.0

**Tablo 4.** FC1 ve FC2 ligandlarının ve Co(II), Cu(II), Ni(II) komplekslerinin etanol'deki UV-vis elektronik geçiş değerleri ( $\lambda$ : nm).

Metal iyon	Species	log $\beta$	$\sigma$ (standart sapma)
H <sup>+</sup>	LH <sup>-</sup>	9.07	0.296
	LH <sub>2</sub>	16.19	0.296
	LH <sub>3</sub> <sup>2+</sup>	21.75	0.296

**Tablo 5.** FC1 ligandına ait stabilite sabiti değerleri.

Metal iyon	Species	log $\beta$	$\sigma$ (standart sapma)
Co <sup>2+</sup>	CoL	8.81	0.0016
	CoLH <sup>+</sup>	15.51	0.0016
	CoLH <sub>2</sub> <sup>2+</sup>	21.51	0.0016
	CoL <sub>2</sub> H <sub>2</sub>	29.50	0.0016

**Tablo 6.** FC1-Co kompleksine ait stabilite sabitlerinin değerleri.

Metal iyon	Species	log $\beta$	$\sigma$ (standart sapma)
Cu <sup>2+</sup>	CuL	9.51	0.0013
	CuLH <sup>+</sup>	15.51	0.0013
	CuLH <sub>2</sub> <sup>2+</sup>	21.51	0.0013
	CuL <sub>2</sub> H <sub>2</sub>	30.50	0.0013

**Tablo 7.** FC1-Cu kompleksine ait stabilite sabitlerinin değerleri.

Metal iyon	Species	log $\beta$	$\sigma$ (standart sapma)
Ni <sup>2+</sup>	NiL	8.71	0.004
	NiLH <sup>+</sup>	18.0	0.004
	NiLH <sub>2</sub> <sup>2+</sup>	22.50	0.004

**Tablo 8.** FC1-Ni kompleksine ait stabilite sabitlerinin değerleri.

Metal iyon	Species	log $\beta$	$\sigma$ (standart sapma)
$H^+$	$LH^-$	10.99	0.188
	$LH_2$	20.37	0.188
	$LH_3^{2+}$	29.44	0.188

**Tablo 9.** FC2 ligandına ait stabilite sabiti değerleri.

Metal iyon	Species	log $\beta$	$\sigma$ (standart sapma)
$Co^{2+}$	$CoL$	16.73	0.174
	$CoLH^+$	6.50	0.174
	$CoLH_2^{2+}$	4.99	0.174

**Tablo 10.** FC2-Co kompleksine ait stabilite sabitlerinin değerleri.

Metal iyon	Species	log $\beta$	$\sigma$ (standart sapma)
$Cu^{2+}$	$CuL$	13.00	0.028
	$CuLH^+$	8.00	0.028
	$CuLH_2^{2+}$	11.99	0.028

**Tablo 11.** FC2-Cu kompleksine ait stabilite sabitlerinin değerleri.

Metal iyon	Species	log $\beta$	$\sigma$ (standart sapma)
$Ni^{2+}$	$NiL$	16.958	0.155
	$NiLH^+$	6.317	0.155
	$NiLH_2^{2+}$	5.361	0.155

**Tablo 12.** FC2-Ni kompleksine ait stabilite sabitlerinin değerleri.

Bileşik	Fluoresan Şiddeti(I <sub>f</sub> )	Emisyon Dalga boyu(nm)	Konsantrasyon	Çözücü
1,10-F.T.	8.01	409	1.10 <sup>-3</sup>	DMSO
5-Nitro-1,10-F.T.	-----	-----	1.10 <sup>-4</sup>	DMSO
5-Nitro-6-amino-1,10-F.T.	9.74	464	1.10 <sup>-4</sup>	DMSO
5,6-Diamino-1,10-F.T.	13.84	409	1.10 <sup>-4</sup>	DMSO
5-Amino-1,10-F.T.	420	490	1.10 <sup>-4</sup>	DMSO
4'-Formilbenzo[15-crown-5]	-----	-----	1.10 <sup>-4</sup>	DMSO

**Tablo 13.** 1,10-Fenantrolin ve türevlerine ait fluoresans özellikleri.

Bileşik	Fluoresan Şiddeti (I <sub>f</sub> )	Emisyon Dalga boyu(nm)	Konsantrasyon	Çözücü
FC1	13.2	485	1.10 <sup>-4</sup>	DMSO
FC2	1.10 <sup>3</sup>	460	1.10 <sup>-4</sup>	DMSO

**Tablo 14.** FC1 ve FC2 ligandlarına ait fluoresans özellikleri.

## KAYNAKLAR

Amouyal, E., Hamsi, A., Chambron, J.C. ve Sauvage, J.P., (1990), "Synthesis and Study of a Mixed-Ligand Ruthenium(II) Complex in Its Ground and Excited States: Bis(2,2'-bipyridine)(dipyrido[3,2-a:2',3'-c]phenazine-N<sup>4</sup>N<sup>5</sup>)ruthenium(II)", *J. Chem. Soc. Dalt. Trans.*, 1841-1845.

Armstrong, L.G. and Lindoy L.F., (1975), "Studies Involving Nitrogen-Oxygen Donor Macrocyclic Ligands Nickel(II) Complexes of a New Series of Cyclic Ligands Derived from Salicylaldehyde", *Inorganic Chemistry*, 14: 1322-1326.

Bertinaria, M., Di Stilo, A., Tosco, P., Sorba, G., Poli, E., Pozzoli, C., Coruzzi, G., Fruttero, R., and Gasco, A., (2003), "[3-(1H-Imidazol-4-yl)propyl]guanidines Containing Furoxan Moieties: A New Class of H<sub>3</sub>-Antagonists Endowed With NO-Donor Properties", *Bioorganic and Medicinal Chemistry*, 11: 1197-1205.

Beer, P.D., Crane, C.G. and Drew, M.G.B., (1991), "Synthesis and Co-ordination Chemistry of New Schiff-base Bis(crown ether) Ligands Containing Recognition Sites for Alkali-and Transition-Metal Guest Cations. Crystal Structure of a Copper(I) Potassium Complex", *J. Chem. Soc. Dalt. Trans.*, 3235-3242.

Bekaroğlu, Ö. (1972), *Koordinasyon Kimyası*, İ.Ü. Kimya Fakültesi, İstanbul.

Bernhard, S., Takada, K., Jenkins, D. and Abruna, H.D., (2002), "Redox Induced Reversible Structural Transformations of Dimeric and Polymeric Phenanthroline-Based Copper Chelates", *Inorganic Chemistry*, 41:765-772.

Bian, Z.Q., Wang, K.Z. and Jin, L.P., (2002), "Synthesis, Spectroscopic and Crystal Structural Studies of Novel Imidazol[4,5-f]1,10-phenanthroline Derivatives and Their Eu(III) Ternary Complexes with Dibenzoylmethane", *Polyhedron*, 21: 313-319.

Bolger, J., Gourdon, A., Ishow, E. and Launay, J.P., (1996), "Mononuclear and Binuclear Tetrapyrrodo[3,2-a:2',3'-c:3'',2''-h:2''',3'''-j]phenazine (tpphz) Ruthenium and Osmium Complexes", *Inorganic Chemistry*, 35: 2937-2944.

Bouwman, E., Douziech, B., Gutierrez-Soto, L., Beretta, M., Driessen, W.L., Reedijk, J., Mendoza-Diaz, G., (2000), "Co (II), Ni (II), and Zn (II) Compounds of The New Tridentate Ligand N,N-bis(2-ethyl-5-methyl-imidazol-4-ylmethyl)aminopropane (biap)", *Inorganic Chimica Acta*, 304: 250-259.



Bovey, F.A.,(1967), "NMR Data Tables For Organic Compounds", John-Wiley & Sons, Interscience, 1:168.

Boyer, J.H., Toggweiler, U., Stoner, G.A. (1957), "Spektrophotometric Relations Between Furoxans and Nitroso Compounds" J.Am. Chem. Soc., 79: 1748-1751.

Boyer, J.H., (1969), "The Chemistry of the Nitro and Nitroso Group" H.Feuer, Ed., Interscience, New York, 235.

Burns, C.T., Shen, H., Jordan, R.F., (2003), "Photochemical Synthesis of a Palladium Dichloromethyl Complex,  $\{(hexyl)HC(N\text{-methyl-imidazol-2-yl})_2\}Pd(CHCl_2)Cl$ .", Journal of Organometallic Chemistry, 683:240-248.

Calleje, M., Johnson, K., Belcher, W.J. and Steed, J.J.W., (2001), "Oxonium Ions from Aqua Regia: Isolation by Hydrogen Bonding to Crown Ethers", Inorganic Chemistry, 40: 4978-4985.

Camren, H., Chang, M.Y., Zeng, L.,Mc Gure, M.E., (1996), "Synthesis of Novel Substitued 1,10-Phenanthrolines", Synth. Commun., 26(6): 1247-1252.

Casellato, U., Tamburini, S., Tomasin, P. and Vigato, P.A., (2002), "Uranyl(VI) Complexes with [1+1] Asymmetric Compartmental Ligands Containing a Schiff Base and a Crown Ether-like Chamber", Inorganica Chimica Acta, 341: 118-126.

Chao, H., Ye, B.H., Zhang, Q.L. and Ji, L.N.,(1999), "A Luminescent pH Sensor Based on a Diruthenium(II) Complex: 'off-on-off' Switching Via The Protonation/Deprotonation of an Imidazole-Containing Ligand", 2: 338-340.

Chao, H., Ye, B.H., Li, H., Li, R.H., Zhou, J.Y. and Ji, L.N., (2000), "Synthesis, Electrochemical and Spectroscopic Properties of Ruthenium(II) Complexes Containing 1,3-bis([1,10]phenanthroline-[5,6-d]imidazol-2-yl)benzene", Polyhedron, 19:1975-1953.

Christensen, J.J., Eatough, D.J., Izatt, R.M., (1974), "Synthesis and Ion Bonding Properties of Synthetic Multidentate Macrocyclic Compounds", Chem. Revs., 74: 351-380.

Cimerman, Z., Galic, N. and Bosner, B., (1997), "The Schiff Bases of Salicylaldehyde and Aminopyridines As Highly Sensitive Analytical Reagents", Analytical Chimica Acta, 343: 145-153.

Demirayak, Ş., Benkli, K., Güven, K., (2000), "Synthesis and Antimicrobial Activities Of Some 3-arylamino-5-[2-substituted-1-imidazol)ethyl]-1,2,4-triazole Derivatives", Eur. J. Med. Chem., 35: 1037-1040.

Elmali, A., (2000), "Conformation and Structure of 1,3-bis(2-hydroxy-5-bromosalicylideneamine)propan-2-ol", *Journal of Chemical Crystallography*, 30:473-477.

Erdik, E., (1993), *Organik Kimyada Spektroskopik Yöntemler*, Gazi Büro Kitapevi, Ankara.

Fan, J., Zhang, Y.A., Okamura, T.A., Zou, Z.H., Ueyama, N., Sun, W.Y., (2001), "Synthesis and Crystal Structure Of A One-dimensional Coordination Polymer Of Nickel (II) With 4'-(imidazol-1-ylmethyl)benzoate Anion", *Inorganic Chemistry Communications*, 4: 501-503

Ferrer, E.G., Baro, G.C., Castellano, E.E., Piro, O.E., Williams, P.M., (2004), "Model Complexes with Naturally Occurring Ligands (Salicylglycine and İmidazol) and The Biometals and Cobalt", *Journal of Inorganic Biochemistry*, 98: 413-421.

Finar, I.L., (1976), "Organic Chemistry", B.Sc., Ph. D(London), A.R.I.C., Longman.

Fursova, E., Romanenko, G., Ikorskii, V., Ovcharenko, V., (2003), "Copper (II) Complexes With Imidazol-4-yl Derivatives Of 2-imidazoline Nitroxides", *Polyhedron*, 22: 1957-1964.

Gillard, R.D. and Hill, R.E., (1974), "Optically Active Co-ordination Compounds. Part XXXIV. Modification of Reaction Pathways in 1,10-Phenanthroline nad its Derivatives by Metal Ions", *J.C.S. Dalton*, 1217-1236.

Guan, M., Bian, Z.Q., Li, F.Y., Xin, H. and Huang C.H., (2003), "Bright Red Light-emitting Electroluminescence devices Based On a Functionalized Europium Complex", *New J. Chem.*, 27: 1731-1734.

Hayvalı, Z., Hayvalı, M., Kılıç, Z. and Hökelek, T.,(2001), "Synthesis, Complex Formation, Spectral and Crystallographic Investigations of New Crown Ethers Containing Recognition Site for Sodium", *Journal of Molecular Structure*, 597:223-234.

Hyde, E.M., Bernand, L.S. and Ian, S., (1978), "Complexes of Platinum Metals with Crown Ethers Containing Tertiary Phosphine-substituted Benzo Groups", *J.C.S. Dolton*, 1696-1705.

Jouneau, S. and Bazureau, J.P., (1999), "Solvent Free Aza-annulation Using 4-Dimethylamino 2-Aza-1,3-dienes as  $\gamma$ -dielectrophiles for a new Synthesis of Imidazole-4-Carboxylates", 40: 8097-8098.

Junk, P.C. and Smith, M.K., (2002), "Influence of Guests and Protonation on The Conformation of N,N'-dipyridyl-bis-aza-18-crown-6", *Inorganic Chemistry Communications*, 5: 1082-1085.

Krebs, F.C., Lindvold, L.R. and Jorgensen, M., (2001), "Superradiant Properties of 4,4'-bis(1H-phenanthro[9,10-d]imidazol-2-yl)biphenyl and How a Laser Dye with Exceptional Stability Can Be Obtained in Only One Synthetic Step", *Tetrahedron*, 42: 6753-6757.

Lal De, R., Samanta, K., Maiti, K. and Keller, E., (2001), "Metal Specific Variable Binding Modes in Schiff Base Complexes-Facile Synthesis and Crystal Structure of Anionic Bis-N-(2-oxyethyl-5-bromosalicylal-diminato) Cobalt(III)", *Inorganica Chimica Acta*, 316:113-116.

Layton, M.E., Kross, D.R. and Fassel, A.V., (1956), "Correlation of Bond Length with Stretching Frequency for Carbon-Oxygen and Carbon-Nitrogen Systems", *Journal of Chemical Physics*, 25: 135-138.

Liu, S.X., Michel, C. and Schmittel, M., (2000), "A Highly Regioselective Sonogashira Coupling As a Key Step in The Preparation of The First Phenanthroline with Two Diverse Reactive Groups in 3,8-Positions", *Organic Letters*, 2: 3959-3962

Lu, X., Qin, S., Zhou, Z. and Wah Yam, V., (2003), "Synthesis, structure, and Ion-binding Studies of Cobalt(II) Complexes with Aza-crown Substituted Salicylalimine Schiff Base Ligand", *Inorganica Chimica Acta*, 346: 49-56.

Luboch, E., Cygan, A. And Biernat, J.F., (1991), "Bis(Benzocrown Ether) with Polymethylene Bridges and Their Application in Ion-Selective Electrode", *Tetrahedron*, 47: 4101-4112.

Mahn-Jong, K., Rama, K., Tina, H., Gary, K. and Krishnan, R., (2002), "Dinuclear Ruthenium(II) Polypyridyl Complexes Containing Large, Redox-Active, Aromatic Bridging Ligands: Synthesis, Characterization and Intramolecular Quenching of MLCT Excited States" *Inorg. Chem.*, 41: 2471-2476.

Majerski, K.M. and Ramljak, T.S., (2002), "Synthesis and Alkali Metal Binding Properties of Novel N-adamantylaza-crown Ethers", *Tetrahedron*, 58: 4893-4898.

Martinez, A., Salcedo, R., Sansores, L., Medina, G. and Gasque, L., (2001), "A Density Functional Study of The Reactivity and Stability of Mixed Copper Complexes. Is Hardness The Reason?", *Inorganic Chemistry*, 40: 301-306.

Matsunaga, N., Kaku, T., Ojida, A. and Tasaka, A., (2004), "Synthetic Studies on (1S)-1-(6,7-dimethoxy-2-naphthyl)-1-(1H-imidazol-4-yl)-2-methylpropan-1-ol As A Selective C<sub>17,20</sub>-lyase Inhibitor", *Tetrahedron: Asymmetry*, 15:2021-2028.

Mimmi, M.C., Micciche, F., Kooijman, H., Spek, A.L., Warzeska, S.T., Bouwman, E., (2002), "Dinuclear Iron Complexes of The Tridentate Ligand N,N-bis(2-ethyl-5-methylimidazol-4-ylmethyl)aminopropane (biap)", *Inorganic Chimica Acta*, 340: 197-200.

Moghimi, A., Alizadeh, R., Shokrollahi, A., Aghabozorg, H., Shamsipur, M., and Shokravi, A., (2003), "First Anionic 1,10-phenanthroline-5,9-dicarboxylate Containing Metal Complex Obtained from a Novel 1:1 Proton-Transfer Compound: Synthesis, Characterization, Crystal Structure, and Solution Studies", *Inorganic Chemistry*, 42: 1616-1624.

Nakamoto, K. (1970), "Infrared Spectra of Inorganic and Coordination Compounds", 2nd Edit., John-Wiley & Sons Interscience, New York.

Nath, M. and Yadav, R., (1999) "Thermal Studies of The Dibutyltin(IV) Complexes of Schiff Bases Derived from Amino Acid", *Journal of Thermal Analysis and Calorimetry*, 55: 135-142.

Öğretir, C., Kanişkan, N., (1992) "Imidazoquinoline Studies I. Synthesis of Some 2-Substituted-7-Methyl-1(3)H-Imidazo[4,5-f] Quinolines", *Doğa-Tr. J. of Chemistry*, 16: 189-196.

Palacios, F., Retana, A.C., Oyarzabal, J. and Ezpeleta, J.M., (1998), "A Simple and Efficient Strategy for The Preperation of 5-Phosphorylated Imidazol-2-ones from Primary  $\beta$ -Enaminophosphnates", 54: 2281-2288.

Parish, W.W., Stott, P.E. and Brandshaw, J.S., (1978), "Modified Crown Ether Catalysts. 1. Synthesis of Alkanoyl, Aroyl-, and  $\alpha$ -hydroxyalkylbenzo Crown Ethers", *J. Org. Chem.*, 43: 4577-4581.

Pedersen, C.J., (1967), "Cyclic Polyethers and Their Complexes with Metal Salts", *J. Am. Chem. Soc.*, 89: 7017-7022.

Pedersen, C.J., (1970), "Crystalline Salt Complexes of Macrocyclic Polyethers", *Journal of the American Chemical Society*, 92 : 386-393.

Popov, S.A., Andreev, R.V., Romanenko, G.V., Ovcharenko, V.I. and Reznikov, V.A., (2004), "Aminonitrone-N-hydroxyaminoimine tautomeric Equilibrium in The Series of 1-hydroxy-2-imidazolines", 697: 49-60.

Raymond, E.N., Rosemary, K., "Chemistry", McGrawy-Hill Book Company, Inc., Newyork, 1962.

Sandbhor, U., Kulkarni, P., Padhye, S., Kundu, G., Mackenzie, G. and Pritchard, R., (2004), "Antimelanomal Activity of The Copper(II) Complexes of 1-substituted 5-amino-imidazole Ligands Against B16F10 Mouse melanome Cells" ,*Bioorganic and Medicinal Chemistry Letters*, 14:2877-2882.

Sandler, R.S., Karo, W., "Organic Functional Group Preparations", Academic Press, Newyork, 1986.

Santo, R.D., Costi, R., Artico, M., Massa, S., Putzolu, M., Colla, P.L., (1997), "Antifungal Estrogen-like Imidazol. Synthesis and Antifungal Activities of Thienyl and 1H-pyrrolyl Derivatives of 1-aryl-2-(1H-imidazol-1-yl)ethanr", *Eur. J. Med. Chem.*, 32:143-149.

Serin, S. (1980), "1,3-Difenil-2-Tio-4,5-Bishidroksimino-1,2,4,5,-Tetrahidro İmidazol Eldesi, Geometrik İzomerleri ve Bazı Transisyon Metalleri İle Kompleks Formasyonları" K.T.Ü. Doktora Tezi.

Sharsipur, M., Kazemi, S.Y., Azimi, G., Madaeni, S.S., Lippalis, V., Garau, A. and Isaia, F., (2003), "Selective Transport of Silver Ion Through a Supported Liquid Membrane Using Some Mixed Aza-Thioether Crowns Containing a 1,10-phenanthroline Sub-unit as Specific Ion Carriers", *Journal of Membrane Science*, 215: 87-89

Silva, G.M., Sant'Anna, C. M. and Barreiro, E.J., (2004), "A Novel 3D-QSAR Comparative Molecular Field Analysis (CoMFA) Model of Imidazole and Qunazolinone Fuctionalized p38 MAP Kinase Inhibitors", *Bioorganic and Medicinal Chemistry*, 12: 3159-3166.

Smith, P.A.S., (1965), "Open-Chain Nitrogen Compounds", W.A. Benjamin, Inc., New York.

Smith, G.F. and Cagle, F.W., (1947), "The Improved Synthesis of 5-Nitro-1,10-Phenanthroline", *J. Org. Chem.*, 12, 781-784.

Soliman, A.A., (2001), "Thermogravimetric and Spectroscopic Studies on Cadmium Complexes with Two Salicylidene Thiophenol Schiff Bases", *Journal of Thermal Analysis and Calorimetry*, 63: 221-231.

Sundberg, R.J. and Martin, B., (1973), "Interactions of Histidine and Other Imidazole Derivatives with Transition Metal Ions in Chemical and Biological Systems", *Chemical Reviews*, 74, 471-517.

Tamboura, B.F., Gaye, M., Sall, A.S., Barry, A.H., Jouini, T., (2002), "Synthesis, Properties and X-ray Structure For The Mononuclear Complex of [(1-methyl imidazol-2-

yl)methylene}-2-aminoethylpyridine]-dichloro Copper (II) Monohydrate”, *Inorganic Chemistry Communications*, 5: 235-238.

Timothy, M.H., Joyce, C.L., Martin, B. and Subva, R., (1982), “Some Bis(crown) Schiff Bases which form Pocket Complexes with Alkali-metal Cations of Appropriate Size”, *J. Chem. Soc. Dalton Trans.*, 2331-2336.

Townsend, L.B. and Revankar, G.R., (1969), “Benzimidazole Nucleosides, Nucleotides and Related Derivatives”, *Chemical Reviews*, 70, 389-416

Tsz-Wing, W., Tai-Chu, L. and Wing-Tak, W., (1999), “Osmium(VI) Nitrido and Osmium(VI) Phosphoraniminato Complexes Containing Schiff Base Ligands”, *Inorg. Chem.*, 38: 6181-6186.

Turgut, Y. and Hoşgören, H., (2003), “Synthesis of Chiral Monoaza-15-crown-5 Ethers from L-valion and The Enantiomeric Recognition of Chiral Amines and Their Perchlorates Salts”, *Tetrahedron: Asymmetry*, 14: 3815-3818.

Tümer, M., Çelik, C., Köksal, H., and Serin, S., (1999), “Transition Metal Complexes of Bidentate Schiff Base Ligands”, *Transition Metal Chemistry*, 24 : 525-532.

Ün, R., (1988), “Halkalı Organik Bileşikler”, İstanbul Üniversitesi Yayınları.

Yılmaz, F., Atilla, D., Ahsen, V., (2004), “Synthesis and liquid-crystalline behaviour of Ni(II) and Zn(II) phthalocyanines with peridheral monoazacrownethers”, *Polyhedron*, 23: 1931-1937.

Zeng, W., Mao, Z., Wei, X., Hong, Z. and Qin, S., (2002), “Synthesis, Dioxygen Affinities and Biomimetic Catalytic Oxidation Performance of Crown Ether-tethered Schiff Base Transition-Metal Complexes”, *Journal of Supramolecular Chemistry*, 2: 501-507.

Zuberbuhler, A.D. and Kader, T.A., (1982), “TITFIT, A Comprehensive Program for Numerical Treatment of Potentiometric Data by Using Analytical Derivatives and Automatically Optimized Subroutines with The Newton-Gauss-Marquardt Algorithm”, *Talanta*, 29: 201-206.

Wang, Z.M., Lin, H.K., Zhu, S.R., Liu, T.F. and Chen, Y.T., (2002), “Spectroscopy, Cytotoxicity and DNA-binding of The Lanthanum(III) Complex of an L-valine Derivative of 1,10-phenanthroline”, *Journal of Biochemistry*, 89: 97-106.



Wang, Z.M., Lin, H.K., Zhou, Z.F., Zhu, S.R., Liu, T.F. and Chen, Y.T., (2001), "Copper(II) Complexes with N,N'-Dialkyl-1,10-phenanthroline-2,9-Dimethanamine: Synthesis, Characterization, DNA-Binding Thermodynamical and Kinetic Studies", *Bioorganic and Medicinal Chemistry*, 9:2849-2855.

Wendeborn, S., Winkler, T., and Foisy, I., (2000), "A New Synthesis of Fuctionalized Imidazol-2-ones", *Tetrahedron Letters*, 41: 6387-6391.

Wenwu, Q., Yanling, Z., Weisheng, L. and Minyu, T., (2003), "Synthesis and Infrared and Fluorescence Spectral Properties of Luminescent Terbium and Europium Complexes with Open-chain Carboxylate Crown Ethers", *Spectrochimica Acta Part A*, 59: 3085-3092.

Wu, L.P., Yamagiwa, Y., Kuroda-Sowa, T., Kamikava, T., Munakata, M., (1997), "Synthesis and Structure of Three-dimensional Copper (II) Coordination Polymer With 1,2-bis(imidazol-1-yl)ethane", *Inorganic Chimica Acta*, 256: 155-159.



**ÖZGEÇMİŞ**

Doğum tarihi	18.06.1975	
Doğum yeri	İstanbul	
Lise	1990-1993	Bağcılar Lisesi
Lisans	1993-1997	19 Mayıs Üniversitesi Fen-Edebiyat Fakültesi Kimya Bölümü
Yüksek lisans	1998-2001	Yıldız Teknik Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü Kimya Anabilim Dalı, Anorganik Kimya Programı
Doktora	2001-	Yıldız Teknik Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü Kimya Anabilim Dalı, Anorganik Kimya Programı

**Çalıştığı Kurum**

1999-devam ediyor Yıldız Teknik Üniversitesi Fen-Edebiyat Fakültesi  
Kimya Bölümü araştırma görevlisi