T.C.

TRAKYA ÜNİVERSİTESİ

FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ

YENİ SCHIFF BAZLARININ VE METAL KOMPLEKSLERİNİN SENTEZİ

Nurcihan TAN

YÜKSEK LİSANS TEZİ

KİMYA ANABİLİM DALI

Tez Danışmanı: Doç. Dr. Nesrin BEYNEK

EDİRNE-2014

T.Ü. Fen Bilimleri Enstitüsü onayı

Prof. Dr. Mustafa ÖZCAN
Fen Bilimleri Enstitüsü Müdürü

Bu tezin Yüksek Lisans tezi olarak gerekli şartları sağladığını onaylarım.

Prof. Dr. Ayten SAĞIROĞLU
Anabilim Dalı Başkanı

Bu tez tarafımca (tarafımızca) okunmuş, kapsamı ve niteliği açısından bir Yüksek Lisans tezi olarak kabul edilmiştir.

Doç. Dr. Nesrin BEYNEK
Tez Danışmanı

Bu tez, tarafımızca okunmuş, kapsam ve niteliği açısından Kimya Anabilim Dalında bir Yüksek lisans tezi olarak oy birliği ile kabul edilmiştir.

Jüri Üyeleri İmza

Doç. Dr. Nesrin BEYNEK

Doç. Dr. Zühal OKYAR

Yard. Doç. Dr. Gühergül ULUÇAM

Tarih: ...../…./2014

T.Ü. FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ

ANORGANİK KİMYA YÜKSEK LİSANS PROGRAMI

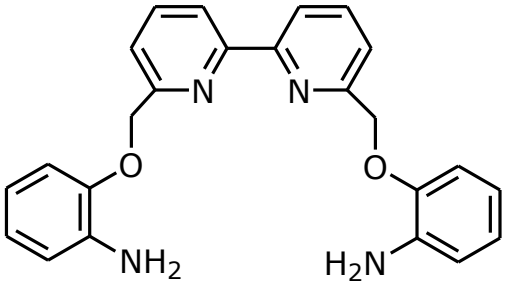
DOĞRULUK BEYANI

İlgili tezin akademik ve etik kurallara uygun olarak yazıldığını ve kullanılan tüm literatür bilgilerinin kaynak gösterilerek ilgili tezde yer aldığını beyan ederim.

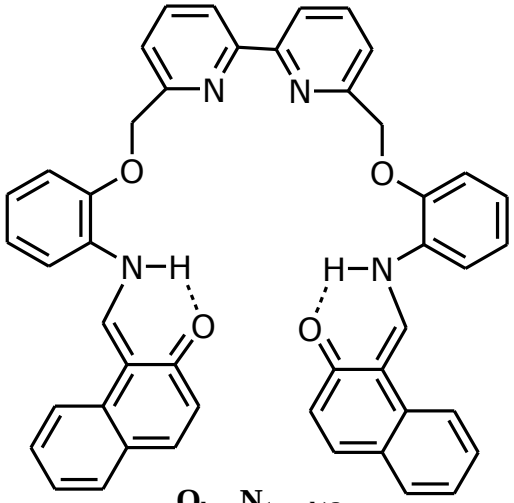
.... / ..../ 2014

Nurcihan TAN

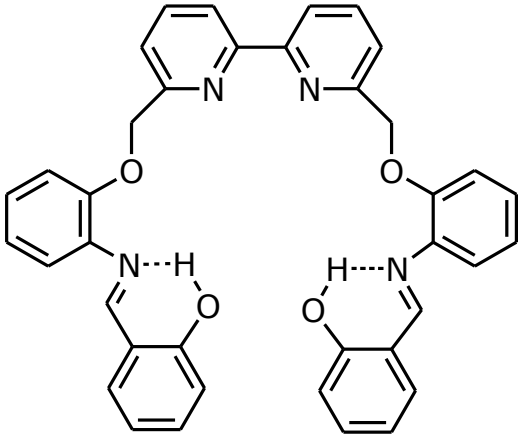
Direkt Sentezlenen Bileşikler



$O_{bpy}(NH_2)_2$

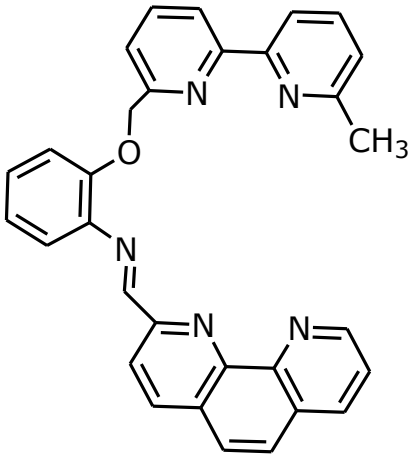


$O_{bpy}N_{(naph)2}$

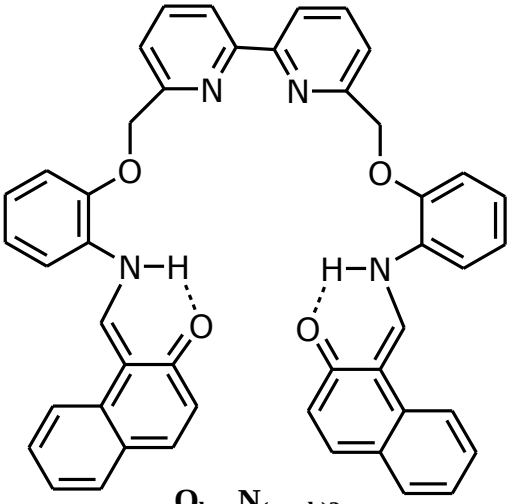


$O_{bpy}N_{(sal)2}$

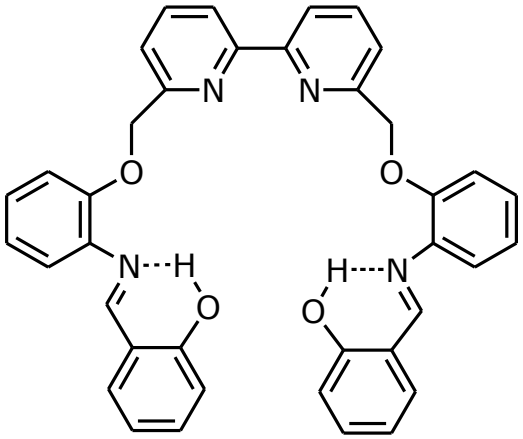
Metal-iyon Kontrollü Sentezlenen Bileşikler



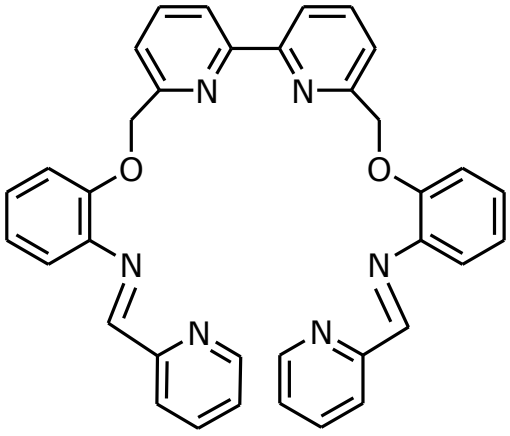
$O_{bpyMe}N_{phen}$



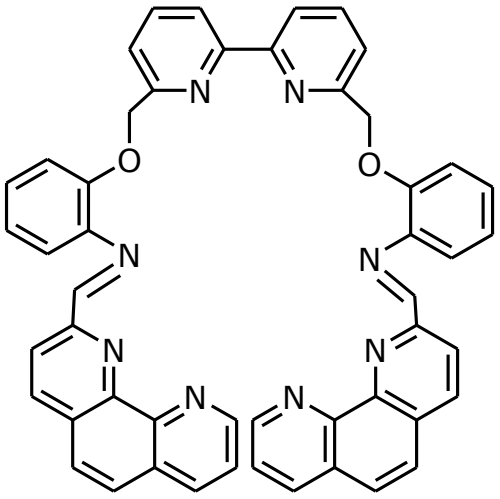
$O_{bpy}N_{(naph)2}$



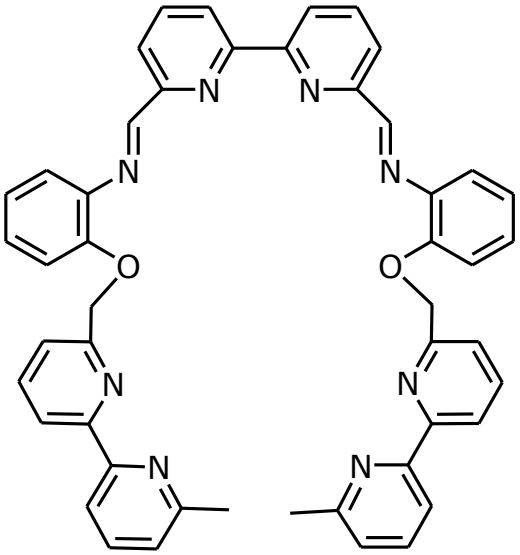
$O_{bpy}N_{(sal)2}$



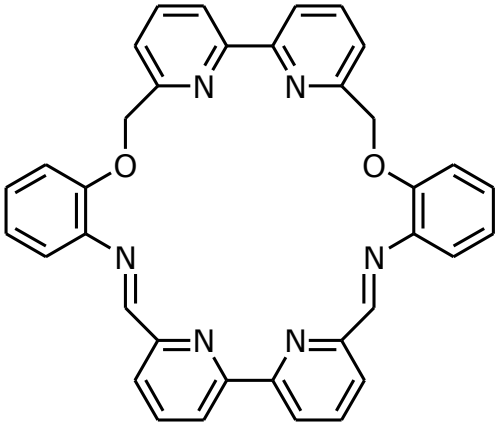
$O_{bpy}N_{(py)2}$



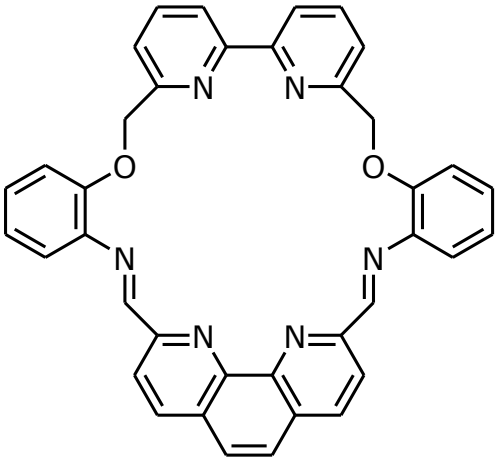
$O_{bpy}N_{(phen)2}$



$N_{bpy}O_{(bpyMe)2}$



$O_{bpy}N_{bpy}$



$O_{bpy}N_{phen}$

Yüksek Lisans Tezi
Yeni Schiff Bazlarının ve Metal Komplekslerinin Sentezi
T. Ü.Fen Bilimleri Enstitüsü
Kimya Anabilim Dalı

ÖZET

Bu yüksek lisans çalışmasında, yapısında bipiridin içeren diamin bileşiği ve piridin, bipiridin, fenantrolin içeren çeşitli aldehitler sentezlenmiş ve bu iki temel yapının Schiff-baz kondenzasyon tepkimesinde geçiş metalleri yönlendirici olarak kullanılıp, yeni açık zincirli ve makrohalkalı koordinasyon bileşikleri elde edilmiştir.

Ayrıca, bipiridin içeren diamin ile salisilaldehit ve 2-hidroksi-1-naftaldehit gibi 2-hidroksi grubu içeren aldehitlerin Schiff-baz kondenzasyonları hem geçiş metallerinin perklorat tuzları ile metal-iyon kontrollü hem de direkt olarak gerçekleştirilmiştir. Direkt olarak sentezlenen ligantların çeşitli geçiş metal tuzları ile oluşturdukları kompleksler, metal-iyon kontrollü hazırlanan kompleksler ile karşılaştırılmıştır.

İlk kez tarafımızdan sentezlenen tüm ligantların ve metal komplekslerinin yapıları UV, IR, ^{1}H NMR, ^{13}C NMR, MS, elementel analiz, iletkenlik ve manyetik süseptibilite ölçümleri ile açıklanmıştır.

2014 yılı
223 Sayfa

Anahtar sözcükler: Metal-iyon Kontrollü Sentezler, Makrohalka Bileşikleri, Schiff baz, Bipiridin, Fenantrolin, Salisilaldehit, Naftaldehit

Master Thesis
New Schiff-Bases and Metal Complexes Synthesis
Trakya University Institute of Natural Sciences
Department of Chemistry

ABSTRACT

In this master thesis, diamine compound containing bipyridine unit and various aldehydes include pyridine, bipyridine or phenanthroline were synthesized and in the Schiff-base condensation reaction of these two basic structures was used transition metals as a template. Then new open-chain and macrocyclic coordination compounds were obtained.

Also template and non-template reactions of Schiff-base condensation between diamine compound containing bipyridine and aldehydes containing 2-hydroxy group as salicylaldehyde or 2-hydroxy-1-napththaldehyde in the presence of the appropriate transition metal perchlorate salts and absent of the metal ions were performed. These ligands were coordinated with some of transition metal salts then these metal complexes were compared with the prepared complexes by the template reaction.

The structure of all new ligands and their metal complexes was characterized using UV, IR, ^{1}H NMR, ^{13}C NMR, MS spectra, elemental analysis, the conductivity, and magnetic susceptibility measurements.

2014 Year
223 Page

Key words: Metal-Ion Controlled Synthesis, Macrocyclic Compound, Schiff Bases, Bipyridine, Phenanthroline, Salicylaldehyde, Naphtaldehyde.

TEŞEKKÜR

Yüksek Lisans eğitimim boyunca her türlü desteği ve yardımı sağlayan çalışmalarımın her aşamasında tecrübe ve bilgilerini benimle paylaşan Trakya Üniversitesi Fen Fakültesi Anorganik Kimya Anabilimdalı Başkanı ve Danışman Hocam Doç. Dr. Nesrin BEYNEK' e ve gerek bilgi gerek malzeme ihtiyaçlarım için her zaman desteğini aldığım Yard. Doç. Dr. Hayrettin BEYNEK'e saygı ve şükranlarımı sunarım.

Desteklerini esirgemeyen tüm Anorganik Kimya Anabilimdalı hocalarıma ve eğitimim boyunca Kimya Biliminde bilgi birikimimin oluşmasında katkı sağlayan tüm Trakya Üniversitesi Kimya Bölümü hocalarıma, anorganik kimya laboratuvarındaki tüm çalışma arkadaşlarıma teşekkürlerimi sunarım.

Akademik kariyer yapmamda en büyük katkı sahibi olan ve her türlü desteği veren aileme, özellikle her an yanımda olan kardeşim Merve TAN'a bana gösterdikleri sabır, anlayış ve hoşgörü için teşekkürü bir borç bilirim.

Ayrıca TÜBAP-2013/29 no'lu 'Yeni Schiff Bazlarının ve Metal Komplekslerinin Sentezi' isimli yükseklisans projesi ile bu tezi finansal olarak destekleyen Trakya Üniversitesi Bilimsel Araştırma Projeleri birimine teşekkür ederim.

İÇİNDEKİLER

BÖLÜM 1 : GİRİŞ **1**

BÖLÜM 2 : KURAMSAL TEMELLER **3**

2.1. Koordinasyon Bileşikleri **3**

2.1.1. Makrohalkalı Bileşikler **6**

- Doğal Makrohalkalar **7**
- Sentetik Makrohalkalar **9**

2.1.1.1. Makrohalka Sentezleri **12**

- Direkt Sentezler **12**
- Metal-iyon Kontrollü Sentezler **14**

2.1.2. Supramoleküler Bileşikler **19**

2.1.2.1. Helikal Yapılar **21**

- Doğal Helikal Yapılar **22**
- Sentetik Helikal Yapılar **28**

2.1.2.2. Katenanlar **35**

2.1.2.3. Düğümler **42**

2.1.2.4. Rotaksanlar **46**

2.1.3. Schiff Bazları **49**

2.1.3.1. Schiff Bazlarında Tautomeri **55**

BÖLÜM 3 : MATERYALLER **61**

3.1. Kullanılan Kimyasal Çözücüler **61**

3.2. Kullanılan Kimyasal Bileşikler **62**

3.3. Kullanılan Cihazlar **63**

BÖLÜM 4 : DENEYLER VE SONUÇLAR **65**

4.1. $\mathbf{O_{bpy}(NH_2)_2}$ Ligantının Sentezi **65**

4.1.1. 6-Bromo-2-metilpiridin Sentezi **65**

4.1.2. $NiCl_2(PPh_3)_2$ Katalizörünün Hazırlanması **66**

4.1.3. Zn Tozunun Saflaştırılması **66**

4.1.4. 6,6'-Dimetil-2,2'-bipridin Sentezi **66**

4.1.5. 6,6'-*Bis*(bromometil)-2,2'-bipiridin Sentezi **67**

4.1.6. 6,6'-*Bis*(2-nitrofenoksimetil)-2,2'-bipiridin Sentezi **69**
4.1.7. 6,6'-*Bis*(2-aminofenoksimetil)-2,2'-bipiridin Sentezi **70**
4.1.8. $\mathbf{O_{bpy}(NH_2)_2}$ Ligantının Ni(II), Zn(II), Cd(II) ve Pb(II) Perklorat Komplekslerinin Sentezleri **71**
4.2. $\mathbf{O_{bpy}N_{(py)2}}$ Komplekslerinin Metal-İyon Kontrollü Sentezleri **73**
4.2.1. $\mathbf{O_{bpy}N_{(py)2}}$ Ligantının Fe(II), Co(II), Ni(II), Zn(II), Cd(II), Hg(II) ve Pb(II) Perklorat Komplekslerinin Metal-iyon Kontrollü Sentezleri **73**
4.3. $\mathbf{O_{bpy}N_{(sal)2}}$ Ligantının Sentezi **76**
4.3.1. $\mathbf{O_{bpy}N_{(sal)2}}$ Ligantının Zn(II) ve Cd(II) Perklorat Komplekslerinin Sentezleri **77**
4.3.2. $\mathbf{O_{bpy}N_{(sal)2}}$ Komplekslerinin Metal-iyon Kontrollü Sentezleri **78**
4.3.3. $\mathbf{O_{bpy}N_{(sal)2}}$ Ligantının Mn(II), Fe(II), Co(II), Ni(II), Cu(II), Zn(II), Cd(II), Hg(II), Pb(II) Perklorat Komplekslerinin Metal-iyon Kontrollü Sentezleri **78**
4.4. $\mathbf{O_{bpy}N_{(naph)2}}$ Ligantının Sentezi **80**
4.4.1. $\mathbf{O_{bpy}N_{(naph)2}}$ Ligantının Zn(II) ve Cd(II) Perklorat Kompleksinin Sentezi **81**
4.4.2. $\mathbf{O_{bpy}N_{(naph)2}}$ Komplekslerinin Metal-iyon Kontrollü Sentezleri **83**
4.4.3. $\mathbf{O_{bpy}N_{(naph)2}}$ Ligantının Mn(II), Fe(II), Co(II), Ni(II), Cu(II), Zn(II), Cd(II), Hg(II) ve Pb(II) Perklorat Komplekslerinin Metal-iyon Kontrollü Sentezleri **83**
4.5. $[Cd(\mathbf{O_{bpy}N_{(phen)2}})](ClO_4)_2$ Kompleksinin Metal-iyon Kontrollü Sentezi **86**
4.5.1. 1,10-Fenantrolin-1-oksit Sentezi **86**
4.5.2. 2-Siyano-1,10-fenantrolin Sentezi **87**
4.5.3. Metil 1,10-fenantrolin-2-karboksilat Sentezi **88**
4.5.4. 1,10-Fenantrolin-2-karbinol Sentezi **88**
4.5.5. 1,10-Fenantrolin-2-karboksialdehit Sentezi **89**

4.5.6. $\mathbf{O_{bpy}N_{(phen)2}}$ Ligantının Cd(II) Perklorat Kompleksinin Metal-iyon Kontrollü Sentezi **90**

4.6. [Pb($\mathbf{N_{bpy}O_{(bpyMe)2}}$)]$(ClO_4)_2$ Kompleksinin Metal-iyon Kontrollü Sentezi **91**

4.6.1. 6-Metil-6'-((2-nitrofenoksi)metil)-2,2'-bipiridin Sentezi **91**

4.6.2. 6-Metil-6'-((2-aminofenoksi)metil)-2,2'-bipiridin Sentezi **92**

4.6.3. 2,2'-Bipiridin-6,6'-dikarbaldehit Sentezi **93**

4.6.4. $\mathbf{N_{bpy}O_{(bpyMe)2}}$ Ligantının Pb(II) Perklorat Kompleksinin Metal-iyon Kontrollü Sentezi **93**

4.7. [Cd($\mathbf{O_{bpyMe}N_{phen}}$)]$(ClO_4)_2$ Kompleksinin Metal-iyon Kontrollü Sentezi **94**

4.8. [Pb($\mathbf{O_{bpy}N_{bpy}}$)]$(ClO_4)_2$ Kompleksinin Metal-iyon Kontrollü Sentezi **95**

4.9. [Pb($\mathbf{O_{bpy}N_{phen}}$)]$(NO_3)_2$ Kompleksinin Metal-iyon Kontrollü Sentezi **96**

4.9.1. 1,10-Fenantrolin-2,9-dikarboksialdehit Sentezi **96**

4.9.2. $\mathbf{O_{bpy}N_{phen}}$ Ligantının Pb(II) Nitrat Kompleksinin Metal-iyon Kontrollü Sentezi **97**

BÖLÜM 5 : SONUÇLAR VE TARTIŞMALAR **98**

5.1. $\mathbf{O_{bpy}(NH_2)_2}$ Kompleksleri **98**

5.1.1. 6-Bromo-2-metilpiridin **99**

5.1.2. 6,6'-Dimetil-2,2'-bipridin **100**

5.1.3. 6,6'-*Bis*(bromometil)-2,2'-bipiridin **102**

5.1.4. 6,6'-*Bis*(2-nitrofenoksimetil)-2,2'-bipiridin **104**

5.1.5. 6,6'-*Bis*(2-aminofenoksimetil)-2,2'-bipiridin **107**

5.1.6. $\mathbf{O_{bpy}(NH_2)_2}$ Ligantının Ni(II), Zn(II), Cd(II) ve Pb(II) Perklorat Komplekslerinin Sentezleri **110**

5.2. $\mathbf{O_{bpy}N_{(py)2}}$ Kompleksleri **114**

5.2.1. $\mathbf{O_{bpy}N_{(py)2}}$ Ligantının Fe(II), Co(II), Ni(II), Zn(II), Cd(II), Hg(II) ve Pb(II) Perklorat Komplekslerinin Metal-iyon Kontrollü Sentezleri **114**

5.3. $\mathbf{O_{bpy}N_{(sal)2}}$ Kompleksleri **119**
5.3.1. $\mathbf{O_{bpy}N_{(sal)2}}$ Ligantının Sentezi **119**
5.3.2. $\mathbf{O_{bpy}N_{(sal)2}}$ Ligantının Zn (II) ve Cd(II) Perklorat Komplekslerinin Sentezleri **122**
5.3.3. $\mathbf{O_{bpy}N_{(sal)2}}$ Ligantının Mn(II), Fe(II), Co(II), Ni(II), Cu(II), Zn(II), Cd(II), Hg(II) ve Pb(II) Perklorat Komplekslerinin Metal-iyon Kontrollü Sentezleri **123**
5.4. $\mathbf{O_{bpy}N_{(naph)2}}$ Kompleksleri **126**
5.4.1. $\mathbf{O_{bpy}N_{(naph)2}}$ Ligantının Sentezi **126**
5.4.2. $\mathbf{O_{bpy}N_{(naph)2}}$ Ligantının Zn(II) ve Cd(II) Perklorat Kompleksinin Sentezi **128**
5.4.3. $\mathbf{O_{bpy}N_{(naph)2}}$ Ligantının Mn(II), Fe(II), Co(II), Ni(II), Cu(II), Zn(II), Cd(II), Hg(II) ve Pb(II) Perklorat Komplekslerinin Metal-iyon Kontrollü Sentezleri **129**
5.5. $\mathbf{O_{bpy}N_{(phen)2}}$ Kompleksi **133**
5.5.1. 1,10-Fenantrolin-1-oksit **134**
5.5.2. 2-Siyano-1,10-fenantrolin **134**
5.5.3. Metil-1,10-fenantrolin-2-karboksilat **136**
5.5.4. 1,10-Fenantrolin-2-karbinol **136**
5.5.5. 1,10-Fenantrolin-2-karboksialdehit **138**
5.5.6. $\mathbf{O_{bpy}N_{(phen)2}}$ Ligantının Cd(II) Perklorat Kompleksinin Metal-iyon Kontrollü Sentezi **139**
5.6. $\mathbf{N_{bpy}O_{(bpyMe)2}}$ Kompleksi **140**
5.6.1. 6-Metil-6'-((2-nitrofenoksi)metil)-2,2'-bipiridin **140**
5.6.2. 6-Metil-6'-((2-aminofenoksi)metil)-2,2'-bipiridin **142**
5.6.3. 2,2'-Bipiridin-6,6'-dikarbaldehit **144**
5.6.4. $\mathbf{N_{bpy}O_{(bpyMe)2}}$ Ligantının Pb(II) Perklorat Kompleksinin Metal-iyon Kontrollü Sentezi **146**
5.7. $\mathbf{O_{bpyMe}N_{phen}}$ Kompleksi **147**
5.7.1. $\mathbf{O_{bpyMe}N_{phen}}$ Ligantının Cd(II) Perklorat Kompleksinin Metal-iyon Kontrollü Sentezi **148**
5.8. $\mathbf{O_{bpy}N_{bpy}}$ Kompleksi **149**

5.8.1. $\mathbf{O_{bpy}N_{bpy}}$ Ligantının Pb(II) Perklorat Kompleksinin Metal-iyon Kontrollü Sentezi **149**

5.9. $\mathbf{O_{bpy}N_{phen}}$ Kompleksi **150**

5.9.1. 1,10-Fenantrolin-2,9-dikarboksialdehit **151**

5.9.2. $\mathbf{O_{bpy}N_{phen}}$ Ligantının Pb(II) Nitrat Kompleksinin Metal-iyon Kontrollü Sentezi **151**

5.10. Sonuçlar ve Öneriler **152**

EK-1 IR Spektrumları **154**

EK-2 UV Spektrumları **166**

EK-3 Kütle Spektrumları **175**

KAYNAKLAR **188**

ÖZGEÇMİŞ **197**

TEZ ÖĞRENCİSİNE AİT BİLİMSEL FAALİYETLER **198**

SİMGE DİZİNİ

Å	Amstrong (10^{-8} cm=100ppm)
acac	Asetilaseton
br	Broad (yayvan)
^{13}C NMR	^{13}C Nükleer manyetik rezonans spektroskopisi
cm	Santimetre
ºC	Santigrat derece
$CDCl_3$	Dötoro kloroform
δ	Kimyasal kayma
d	Dublet
dd	Dublet dublet
DMF	N,N′-dimetilformamid
DMSO	Dimetilsülfoksit
DMNB	2,3-dimetil-2,3-dinitrobutan
DNA	Deoksiribonükleik asit
EDTA	Etilendiamin tetraasetikasit
e.n.	Erime noktası
EtOH	Etanol (Etil alkol)
Et_4NI	Tetraetilamonyum iyodür
g	Gram
^{1}H NMR	^{1}H Nükleer manyetik rezonans spektroskopisi
HSA	İnsan serum albümini
Hz	Hertz
IR	Infrared Spektroskopisi
J	Eşleşme sabiti
kay.	Kaynak
k.n.	Kaynama noktası
L	Ligant
M	Metal
m	Multiplet

MeOH	Metanol (Metil alkol)
ml	Mililitre
mmol	Milimol
MS	Kütle spektroskopisi
m/z	Kütle/yük
µS	Mikro Siemens
NBS	N-bromosüksinamid
nm	Nanometre
o-	Orto
p-	Para
PEG	Polietilenglikol
PPh_3	Trifenilfosfin
ppm	Part per million
R_f	Alıkonma süresi (TLC)
s	Singlet
t	Triplet
THF	Tetrahidrofuran
TLC	İnce tabaka kromotografisi
TMV	Tütün Mozaik Virüsü
TNT	2,4,6-trinitrotoluen
Ts	Tosil
UV	Ultraviyole spektroskopisi

ŞEKİL DİZİNİ

Şekil 2.1.	Metilamin (1) ve etilendiamin (2) ligantları ile oluşan Cu(II) kompleksleri ve kararlılık sabitleri	**4**
Şekil 2.2.	Açık zincirli Ni(II) kompleksi ve makrosiklik anologunun kararlılığı	**5**
Şekil 2.3.	Makrohalkadan kriptanta kararlılık artışı	**5**
Şekil 2.4.	Şelat, makrosiklik ve kriptant etki	**6**
Şekil 2.5.	Kiral seçici özellik taşıyan makrohalka (*R)*-26 nın sentezi	**11**
Şekil 2.6.	Çok seyreltik ortamda, direk sentez yöntemi ile gerçekleştirilen makrohalka sentezi	**12**
Şekil 2.7.	Ilımlı koşullarda yapılan direkt sentez yöntemi	**13**
Şekil 2.8.	Hidrojen bağlarının yönlendirici olduğu makrohalka sentezi	**14**
Şekil 2.9.	Metal yönlendiricili fitalosiyanin komplekslerinin sentezleri	**15**
Şekil 2.10.	Metal-iyon kontrollü sentez ile çeşitli makrohalkaların eldesi	**16**
Şekil 2.11.	[Cr(**51**)Cl_2].Cl kompleksinin sentezi	**17**
Şekil 2.12.	Asiklik ligant (**52**) ile yapılan direk ve metal iyon kontrollü makrohalka sentezleri	**18**
Şekil 2.13.	Asiklik ligant (**52**) in direk sentez ve metal-iyon yönlendiricili Sentez sonucu elde edilen makrohalkaların şematik gösterimi	**18**
Şekil 2.14.	Moleküller arası kilitli sistemlerin kullanım alanlarından bazılarının şematik gösterimi	**20**
Şekil 2.15.	Sağ ve sol-el dönüşlü heliks yapılar	**21**
Şekil 2.16.	Proteinlerin ikincil yapılarında görülen α-heliks ve β-kırmalı heliks yapıları	**22**
Şekil 2.17.	Alanin kalıntısı içeren α-heliks yapının görünümü	**23**
Şekil 2.18.	Proteinleri meydana getiren, lineer olmayan polipeptid zincirlerinin molekül içi hidrojen bağları ve bazı kovalent bağlar (R gruplarıdaki disülfür köprüleri gibi -S-S-) sayesinde α-heliks bir şekilde organize olmaları	**23**

Şekil 2.19. Proteinlerin RNA sarmalında heliks şeklinde organize olmaları ile Tütün Mozaik Virüsünün (TMV) oluşumu **24**

Şekil 2.20. β-Kırmalı yapıya sahip helikal bir yapı olan trioz fosfat izomeraz enzimi **24**

Şekil 2.21. Üçlü sarmal yapıdaki kollajen görünümü **25**

Şekil 2.22. DNA nın yapısı ve hidrojen bağları **26**

Şekil 2.23. α-Amilozun glikoz birimleri ve heliks yapısı **27**

Şekil 2.24. **a)** Gramisidin A nın lipid katmanlarında dimerik başbaşa single helikal bir şekilde bir araya gelerek *trans*-membran iyon kanalları oluşturması **b)** Bu kanallardan K^+ katyonunun geçişi **27**

Şekil 2.25. **61** Kompleksinin X-ray görüntüsü **29**

Şekil 2.26. Farklı uzunluktaki asiklik oligooksim ligantlarının Zn(II) ve konuk metal iyonu ile meydana getirdiği tek sarmallı kompleksler **31**

Şekil 2.27. Bipiridin-fenol grupları içeren asiklik yapılarınmetal-iyon kontrollü α-helikal dinükleer kompleks oluşumları **31**

Şekil 2.28. Metal-iyon kontrollu sentezlenen α-heliks metal kompleks yapıların üst üste gelerek helikal bir şekilde organize olmaları **32**

Şekil 2.29. [Pd_2(**66**)] kompleksinin kristal yapılarının gösterimleri **32**

Şekil 2.30. Ligant **69** un Cu(I) ve Ag(I) ile oluşturduğu kompleks [M_3(**69**)$_2$] nin double helikal yapısı **34**

Şekil 2.31. *Bis*-(terpiridin) içeren ligant **69** un farklı metal tuzları ile meydana getirdiği yapıların şematik gösterimi **35**

Şekil 2.32. Metal-iyon yönlendirmeli katenan sentezi için olası stratejiler **36**

Şekil 2.33. Metal-iyon sentezli katenan oluşum reaksiyonu (1. yol) **37**

Şekil 2.34. Metal-iyon sentezli katenan oluşum reaksiyonu (2. yol) **38**

Şekil 2.35. Aktif metal yönlendiricili katenan sentezi yaklaşımları **40**

Şekil 2.36. Aktif templat yöntemi ile tek makrohalka kapanması içeren iki farklı halkalı [2]katenan sentezi **41**

Şekil 2.37. Aktif templat yöntemi ile iki makrohalka kapanması içeren template iki aynı halkalı [2]katenan sentezi **42**

Şekil 2.38. Trefoil düğüm yapısı ve onun ayna görüntüsünün şematik gösterimi **43**

Şekil 2.39. **a)** Cu(I) iyonlarının yönlendirmesiyle sentezlenen Moleküler Trefoil Düğüm yapılı bileşiğin sentezi **b)** Katı hal Trefoil düğüm yapısının gösterimi **44**

Şekil 2.40. One-pot reaksiyonda [2]katenan, Trefoil düğüm ve Solomon bağlantılı düğüm sentezinin şematik gösterimi **44**

Şekil 2.41. [2]Katenan, Trefoil düğüm ve Solomon bağlantılı düğüm bileşikleri ve şematik gösterimleri **45**

Şekil 2.42. Metal-iyon kontrollü bir halka ve iki zincirden oluşan metalsiz [3]rotaksanların sentezlerinin şematik gösterimi **46**

Şekil 2.43. Rotaksan sentezi için kullanılan 2 yöntemin şematik gösterimi **47**

Şekil 2.44. Cu(I) ile koordine olmuş rotaksan sentezleri **48**

Şekil 2.45. Genel Schiff-baz kondenzasyonu **49**

Şekil 2.46. Metal-iyon kontrollü [1+1] ve [2+2] Schiff-baz makrohalka kompleks oluşumlarının şematik gösterimi **51**

Şekil 2.47. 2,6-Diasetilpiridinin ile 2,2'-(etan-1,2-*bis*(oksi))-dietanaminin metal etkisi ile oluşturduğu [1+1] ve [2+2] Schiff baz kondenzasyon ürünleri **52**

Şekil 2.48. 2,6'-*Bis*(2-aminotiyofenoksimetil)piridin ile hazırlanan Schiff bazı kompleksleri **53**

Şekil 2.49. 2,6-Diformil-4-R-fenolün alifatik aminlerle [2+2] kondenzasyonu **55**

Şekil 2.50. Asit katalizli makrohalka oluşumu **55**

Şekil 2.51. Asetaldehit, aseton ve sikloheksanon bileşiklerinin keto-enol tautomerleri **56**

Şekil 2.52. Schiff bazlarında keto-enol dengesi **57**

Şekil 2.53. *N*-(2-hidroksinaftaliden)anilin yapısı için keto-enol dönüşümü **57**

Şekil 2.54. Enol, *cis*-keto ve *trans*-keto tautomerler **59**

Şekil 2.55. İkizkenar üçgen şekilli asimetrik makrohalka ve konuk-konak ilişkisi **60**

Şekil 5.1. $\mathbf{O_{bpy}(NH_2)_2}$ nin sentez reaksiyonu **98**

Şekil 5.2.	6-Amino-2-metilpiridinin bromlanma reaksiyonunun mekanizması	**99**
Şekil 5.3.	6-Bromo-2-metilpiridin'e **(140)** ait ^{1}H NMR spektrumu	**99**
Şekil 5.4.	6-Bromo-2-metilpiridin'e **(140)** ait ^{13}C NMR spektrumu	**100**
Şekil 5.5.	Kenetlenme reaksiyonu ile 6,6'-dimetil-2,2'-bipridinin sentezi	**100**
Şekil 5.6.	6,6'-Dimetil-2,2'-bipridin'e **(141)** ait ^{1}H NMR spektrumu	**101**
Şekil 5.7.	6,6'-Dimetil-2,2'-bipridin'e **(141)** ait ^{13}C NMR spektrumu	**101**
Şekil 5.8.	6,6'-*Bis*(bromometil)-2,2'-bipiridin sentezi	**102**
Şekil 5.9.	6,6'-*Bis*(bromometil)-2,2'-bipridin'e **(142)** ait ^{1}H NMR spektrumu	**103**
Şekil 5.10.	6,6'-*Bis*(bromometil)-2,2'-bipridin'e **(142)** ait ^{13}C NMR spektrumu	**103**
Şekil 5.11.	6-Metil-6'-bromometil-2,2'-bipiridin'e **(143)** ait ^{1}H NMR spektrumu	**104**
Şekil 5.12.	Dinitro bileşiği **145**'in sentezi	**104**
Şekil 5.13.	Dinitro bileşiği **145**'e ait IR spektrumu	**105**
Şekil 5.14.	Dinitro bileşiği **145**'e ait ^{1}H NMR spektrumu	**106**
Şekil 5.15.	Dinitro bileşiği **145**'e ait ^{13}C NMR spektrum	**106**
Şekil 5.16.	Diamino bileşiği **146** nın sentezi	**107**
Şekil 5.17.	Diamino bileşiği **146**'ya ait IR spektrumu	**107**
Şekil 5.18.	Diamino bileşiği **146**'ya ait ^{1}H NMR spektrumu	**108**
Şekil 5.19.	Diamino bileşiği **146**'ya ait ^{13}C NMR spektrumu	**109**
Şekil 5.20.	Diamino bileşiği **146**'ya ait kütle spektrumu	**109**
Şekil 5.20a.	Bileşik **146** nın kütle parçalanma bölgeleri	**110**
Şekil 5.21.	$\mathbf{O_{bpy}(NH_2)_2}$ ligantının metal komplekslerinin sentezi	**110**
Şekil 5.22.	[Ni($\mathbf{O_{bpy}(NH_2)_2}$)]$(ClO_4)_2$'e ait ^{1}H NMR spektrumu	**112**
Şekil 5.23.	[Zn($\mathbf{O_{bpy}(NH_2)_2}$)]$(ClO_4)_2$'e ait ^{1}H NMR spektrumu	**113**
Şekil 5.24.	[Pb($\mathbf{O_{bpy}(NH_2)_2}$)]$(ClO_4)_2$'e ait ^{1}H NMR spektrumu	**113**
Şekil 5.25.	$\mathbf{O_{bpy}N_{(py)2}}$ metal komplekslerinin sentezi	**114**
Şekil 5.26.	[Pb($\mathbf{O_{bpy}N_{(py)2}}$)]$(ClO_4)_2$·e ait ^{1}H NMR spektrumu	**118**
Şekil 5.27.	[Zn($\mathbf{O_{bpy}N_{(py)2}}$)]$(ClO_4)_2$· e ait ^{1}H NMR spektrum	**118**
Şekil 5.28.	$\mathbf{O_{bpy}N_{(sal)2}}$ ligantının sentezi	**119**
Şekil 5.29.	$\mathbf{O_{bpy}N_{(sal)2}}$ ligantının ^{1}H NMR spektrumu	**121**

Şekil 5.30.	$\mathbf{O_{bpy}N_{(sal)2}}$ ligantının ^{13}C NMR spektrumu	**121**
Şekil 5.31.	$\mathbf{O_{bpy}N_{(sal)2}}$ komplekslerinin sentezi	**122**
Şekil 5.32.	$\mathbf{O_{bpy}N_{(sal)2}}$ komplekslerinin metal-iyon kontrollü sentezi	**123**
Şekil 5.33.	[Pb($\mathbf{O_{bpy}N_{(sal)2}}$)]$(ClO_4)_2$'e ait ^{1}H NMR spektrumu	**124**
Şekil 5.34.	[Zn($\mathbf{O_{bpy}N_{(sal)2}}$)]$(ClO_4)_2$'e ait ^{1}H NMR spektrumu	**125**
Şekil 5.35.	$\mathbf{O_{bpy}N_{(naph)2}}$ ligantının sentezi	**126**
Şekil 5.36.	$\mathbf{O_{bpy}N_{(naph)2}}$ ligantının ^{1}H NMR spektrumu	**127**
Şekil 5.37.	$\mathbf{O_{bpy}N_{(naph)2}}$ komplekslerinin sentezi	**128**
Şekil 5.38.	$\mathbf{O_{bpy}N_{(naph)2}}$ komplekslerinin metal-iyon kontrollü sentezi	**129**
Şekil 5.39.	[Mn($\mathbf{O_{bpy}N_{(naph)2}}$)]$(ClO_4)_2$'nin ^{1}H NMR spektrum	**130**
Şekil 5.40.	[Co($\mathbf{O_{bpy}N_{(naph)2}}$)]$(ClO_4)_2$'nin ^{1}H NMR spektrum	**131**
Şekil 5.41.	[Pb($\mathbf{O_{bpy}N_{(naph)2}}$)]$(ClO_4)$'nin ^{1}H NMR spektrumu	**131**
Şekil 5.42.	$\mathbf{O_{bpy}N_{(phen)2}}$ kompleksinin sentezi	**133**
Şekil 5.43.	1,10-Fenantrolin-1-oksit **(147)** sentezi	**134**
Şekil 5.44.	2-Siyano-1,10-fenantrolin (**148**) sentezi	**134**
Şekil 5.45.	Siyano bileşiği **148**'e ait ^{1}H NMR spektrumu	**135**
Şekil 5.46.	Metil-1,10-fenantrolin-2-karboksilat **(149)** sentezi	**136**
Şekil 5.47.	1,10-Fenantrolin-2-karbinol **(150)** sentezi	**136**
Şekil 5.48.	1,10-Fenantrolin-2-karbinol **(150)**'ye ait ^{1}H NMR spektrumu	**137**
Şekil 5.49.	1,10-Fenantrolin-2-karboksialdehit **(151)** sentezi	**138**
Şekil 5.50.	[$\mathbf{Cd(O_{bpy}N_{(phen)2})}$]$(ClO_4)_2$ kompleksinin sentezi	**139**
Şekil 5.51.	$\mathbf{N_{bpy}O_{(bpyMe)2}}$ Kompleksinin sentezi	**140**
Şekil 5.52.	6-Metil-6'-((2-nitrofenoksi)metil)-2,2'-bipiridin **(152)** sentezi	**140**
Şekil 5.53.	6-Metil-6'-((2-nitrofenoksi)metil)-2,2'-bipiridin (**152**)'ye ait ^{1}H NMR spektrumu	**141**
Şekil 5.54.	6-Metil-6'-((2-nitrofenoksi)metil)-2,2'-bipiridin (**152**)'ye ait ^{13}C NMR spektrumu	**142**
Şekil 5.55.	6-Metil-6'-((2-aminofenoksi)metil)-2,2'-bipiridin **(153)** sentezi	**142**
Şekil 5.56.	6-Metil-6'-((2-aminofenoksi)metil)-2,2'-bipiridin **(153)**'e ait ^{1}H NMR spektrumu	**143**

Şekil 5.57. 6-Metil-6'-((2-aminofenoksi)metil)-2,2'-bipiridin **(153)**'e ait ^{13}C NMR spektrumu **144**
Şekil 5.58. 2,2'-Bipiridin-6,6'-dikarbaldehit **(99)** sentezi **144**
Şekil 5.59. 2,2'-Bipiridin-6,6'-dikarbaldehit **(99)**'a ait ^{1}H NMR spektrumu **145**
Şekil 5.60. 2,2'-Bipiridin-6,6'-dikarbaldehit **(99)**'a ait ^{13}C NMR Spektrumu **145**
Şekil 5.61. [Pb(**$N_{bpy}O_{(bpyMe)2}$**)]$(ClO_4)_2$' e ait ^{1}H NMR spektrumu **146**
Şekil 5.62. **$O_{bpyMe}N_{phen}$** metal kompleksinin sentezi **147**
Şekil 5.63. **$O_{bpy}N_{bpy}$** metal kompleksinin sentezi **149**
Şekil 5.64. **$O_{bpy}N_{phen}$** metal kompleksinin sentezi **150**
Şekil 5.65. 1,10-Fenantrolin-2,9-dikarboksialdehit (**154**) sentezi **151**

TABLO DİZİNİ

Tablo 4.1. $\mathbf{O_{bpy}(NH_2)_2}$ ve [M($\mathbf{O_{bpy}(NH_2)_2}$)]$(ClO_4)_2$ komplekslerinin renkleri, verimleri ve manyetik momentleri **72**

Tablo 4.2. $\mathbf{O_{bpy}(NH_2)_2}$ ve [M$\mathbf{(O_{bpy}(NH_2)_2)}$]$(ClO_4)_2$ komplekslerinin IR (cm^{-1}) spektrum değerleri **72**

Tablo 4.3. $\mathbf{O_{bpy}(NH_2)_2}$ ve [M$\mathbf{(O_{bpy}(NH_2)_2)}$]$(ClO_4)_2$ komplekslerinin UV-visible (DMSO) spektrum ve iletkenlik değerleri **72**

Tablo 4.4. $\mathbf{O_{bpy}(NH_2)_2}$ nin Q-TOF (m/z) değerleri **73**

Tablo 4.5. [M($\mathbf{O_{bpy}N_{(py)2}}$)]$(ClO_4)_2$ komplekslerinin renkleri, verimleri ve manyetik moment değerleri **74**

Tablo 4.6. [M($\mathbf{O_{bpy}N_{(py)2}}$)]$(ClO_4)_2$ komplekslerinin IR (cm^{-1}) spektrum değerleri **74**

Tablo 4.7. [M($\mathbf{O_{bpy}N_{(py)2}}$)]$(ClO_4)_2$ komplekslerinin UV-visible (DMSO) spektrum ve iletkenlik değerleri **75**

Tablo 4.8. [M($\mathbf{O_{bpy}N_{(py)2}}$)]$(ClO_4)_2$ metal komplekslerinin kütle spektrum Değerleri **75**

Tablo 4.9. [Cd($\mathbf{O_{bpy}N_{(py)2}}$)]$(ClO_4)_2$ ve [Pb($\mathbf{O_{bpy}N_{(py)2}}$)]$(ClO_4)_2$ komplekslerinin analiz değerleri **75**

Tablo 4.10. [M($\mathbf{O_{bpy}N_{(sal)2}}$)]$(ClO_4)_2$ komplekslerinin renkleri, verimleri ve manyetik moment değerleri **77**

Tablo 4.11. [M($\mathbf{O_{bpy}N_{(sal)2}}$)]$(ClO_4)_2$ komplekslerinin IR (cm^{-1}) spektrum Değerleri **77**

Tablo 4.12. $\mathbf{O_{bpy}N_{(sal)2}}$ ve [M($\mathbf{O_{bpy}N_{(sal)2}}$)]$(ClO_4)_2$ komplekslerinin UV-visible (DMSO) spektrum ve iletkenlik değerleri **78**

Tablo 4.13. $\mathbf{O_{bpy}N_{(sal)2}}$ metal komplekslerinin renkleri, % verimleri ve manyetik moment değerleri **79**

Tablo 4.14. $\mathbf{O_{bpy}N_{(sal)2}}$ metal komplekslerinin IR (cm^{-1}) spektrum değerleri **79**

Tablo 4.15. $\mathbf{O_{bpy}N_{(sal)2}}$ ve metal komplekslerinin UV spektrum ve iletkenlik değerleri **80**

Tablo 4.16. $\mathbf{O_{bpy}N_{(sal)2}}$ metal komplekslerinin kütle değerleri **80**

Tablo 4.17. [M($\mathbf{O_{bpy}N_{(naph)2}}$)]$(ClO_4)_2$ komplekslerinin renkleri, verimleri ve manyetik moment değerleri **82**

Tablo 4.18. [M($\mathbf{O_{bpy}N_{(naph)2}}$)]$(ClO_4)_2$ komplekslerinin IR (cm^{-1}) spektrum değerleri **82**

Tablo 4.19. [M($\mathbf{O_{bpy}N_{(naph)2}}$)]$(ClO_4)_2$ komplekslerinin UV-visible (DMSO) spektrum ve iletkenlik değerleri **82**

Tablo 4.20. $\mathbf{O_{bpy}N_{(naph)2}}$ metal komplekslerinin renkleri, verimleri ve manyetik moment değerleri **84**

Tablo 4.21. $\mathbf{O_{bpy}N_{(naph)2}}$ metal komplekslerinin IR (cm^{-1}) spektrum değerleri **84**

Tablo 4.22. $\mathbf{O_{bpy}N_{(naph)2}}$ metal komplekslerinin UV spektrum ve iletkenlik değerleri **85**

Tablo 4.23. $\mathbf{O_{bpy}N_{(naph)2}}$ metal komplekslerinin kütle spektrum değerleri **85**

Tablo 5.1. Diamino bileşiği **146** nın kütle spektrum değerlendirmesi **110**

Tablo 5.2. Elektrolit tipleri ve iletkenlik değerleri arasındaki ilişki (aseton) **115**

Tablo 5.3. Donor atom sayısının azalmasının imin (HC=N) protonuna etkisi **116**

Tablo 5.4. [Pb($\mathbf{O_{bpy}N_{(py)2}}$)]$(ClO_4)_2$ kompleksi ile tiyoeter analogu [Pb($\mathbf{S_{bpy}N_{(py)2}}$)] $(ClO_4)_2$ kompleksinin CH_2 ve imin (HC=N) proton sinyallerinin karşılaştırmaları **116**

BÖLÜM 1

GİRİŞ

Koordinasyon kimyasında ligant tasarımları oldukça önemlidir. Akılcı ligant tasarımları, geçiş metal komplekslerinin geometrisi, magnetik davranışları, spektroskopik özellikleri ve reaktivitesinin kontrolüne izin verir. Geçiş metalleri ile yapılan komplekslerin sentezi önemli bir alan olan metallosupramoleküler kimyanın ortaya çıkmasını sağlamıştır.

İki ya da daha fazla metal iyonu kullanılarak oluşturulan helikal kompleksler için multidentat çeşitli ligantlar sentezlenmiştir. Oligopiridin yapılı ligantlar, yapılarındaki rijit C-C bağları ve N donörleri sebebiyle helikal komplekslerin oluşumunda önemli bir yer kaplamaktadır.

Koordinasyon kimyasında önem arz eden yapılardan biride C=N (imin) grubu içeren iyi birer azot donörü olarak bilinen Schiff bazlarıdır. Bu yapılar metal iyonları ile koordinasyon bileşiklerini oluştururlar. Schiff baz ligantları ve onların metal kompleksleri supramoleküler kimya, tıp ve çevre kimyası başta olmak üzere bir çok disiplinde kullanım alanı bulmuştur.

Biz bu çalışmada bipiridin içeren temel diamin iskeletimizi hazırlayarak, bu yapı ile çeşitli aldehitlerin kondenzasyonu ile oluşan N ve O donörlü açık zincirli ve makrohalkalı Schiff baz ligantları ile bunların metal komplekslerini sentezledik. Bu bileşiklerin yapılarını fiziksel ve spektroskopik yöntemlerle aydınlatarak daha önceki çalışmalara yeni kompleks bileşiklerle katkıda bulunmayı ve hem metal-iyon kontrollü hem de direkt sentez yöntemi kullanarak Schiff-baz oluşumunda metallerin yönlendirici etkisini ve bu etki olmadan molekül içi bağların yönlendirici etkisini inceleyerek bu oluşumları açıklamayı amaçladık.

Bu tür N ve O donör atomlarına sahip bileşiklerin enzim gelişimini inhibe ettiği düşüncesi ile yola çıkarak bu donörleri içeren ligantlar ve metal komplekslerimizin mikrobiyal etkileri de incelenerek ileride tıp alanında kullanım alanı bulabileceği öngörülmüştür.

BÖLÜM 2

KURAMSAL TEMELLER

2.1. KOORDİNASYON BİLEŞİKLERİ

Bir merkezi atomun, ligant adı verilen değişik sayıda atom veya atom gruplarınca koordine edilmesi ile oluşan bileşiğe koordinasyon bileşiği veya kompleks adı verilir. Koordinasyon bileşiği oluşum tepkimesi, ortaklaşa kullanılmak üzere merkez atomun elektron çifti alıcı, ligantların ise elektron çifti verici oldukları dikkate alınırsa, bir Lewis asit-baz tepkimesi olarak düşünülebilir. Oluşan metal-ligant bağının koordine kovalent bağ olduğu kabul edilir, çünkü ortaklaşa kullanılan her iki elektron da ligant tarafından sağlanmıştır.

Koordinasyon bileşiklerinin yapısı konusundaki ilk çalışmalar, Danimarkalı Kimyager S.M. Jorgensen ve İsviçreli Alfred Werner tarafından yapılmıştır. Werner, koordinasyon teorisini elektronun keşfinden önce önermiş ve başarılı çalışmaları kendisine 1913 yılında Nobel ödülünü kazandırmıştır **[1].** İlerleyen yıllarda Werner'in çalışmalarına çok sayıda bilim insanı katılmış ve günümüzde anorganik kimyanın temelini oluşturan koordinasyon kimyası ile ilgili sayısız çalışma yapılmıştır.

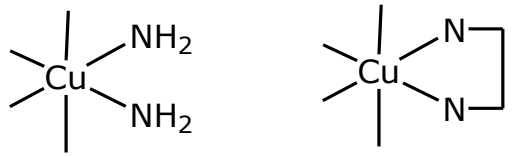
Koordinasyon bileşikleri, endüstrinin birçok alanında, biyolojik sistemlerde ve çevre kimyasında kullanılmaktadır. Biyolojik yapılarda bu bileşikler büyük önem taşır. Endüstride boyar madde, polimer teknolojisi, ilaç sanayi, tıp, su sertliğinin giderilmesi, antioksidan, antibiyotik ilaçlar gibi çok farklı alanlarda kullanılmaktadır. Çevre kimyasında ise özellikle atık suların temizlenmesinde ve toksik metallerin uzaklaştırılmasında büyük önem taşımaktadır.

Koordinasyon bileşiklerinin kararlılıkları merkez atomun cinsi, değerliği, koordinasyon sayısı gibi özelliklerinden etkilendiği gibi ligantın ve donör atomlarının cinslerinden de etkilenmektedir. Özellikle ligant etkisi incelendiğinde tek dişli

ligantlarla oluşturulan bileşiklerin çift dişli ligantlara göre daha az kararlı olduğu görülür. Burada çift dişli liganta etilendiamin örnek olarak verilirse Şekil 2.1. de gösterilen Cu(II) kompleksleri için hesaplanan kararlılık sabitlerinden etilendiaminli kompleks **2** nin tek dişli kompleks **1** den daha kararlı olduğu sonucuna varılır. **2** kompleksi bir şelat halkası oluşturarak kararlılığını arttırmıştır. Oluşan komplekslerin kararlılık sabitlerine bakıldığında da etilendiamin ligantı ile oluşturulan kompleksin daha kararlı olduğu açıkça görülmektedir. Bu etki **şelat etkisi** olarak bilinmektedir. Ligantın özelliğine göre şelat sayısı arttıkça kararlılık artacaktır.

$Cu^{2+} + 2MeNH_2 \rightleftharpoons [Cu(MeNH_2)_2]^{2+}$ logK=6.55

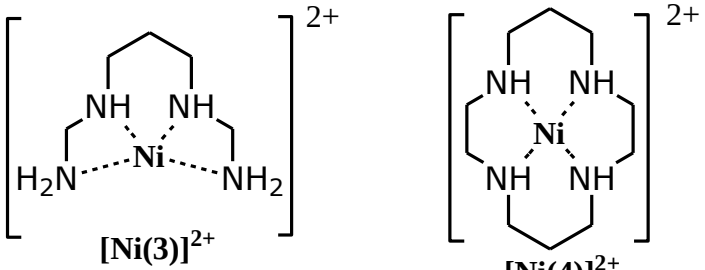
$Cu^{2+} + (en) \rightleftharpoons [Cu(en)]^{2+}$ logK=10.62



(1) $[Cu(MeNH_2)_2]^{2+}$ **(2)** $[Cu(en)]^{2+}$

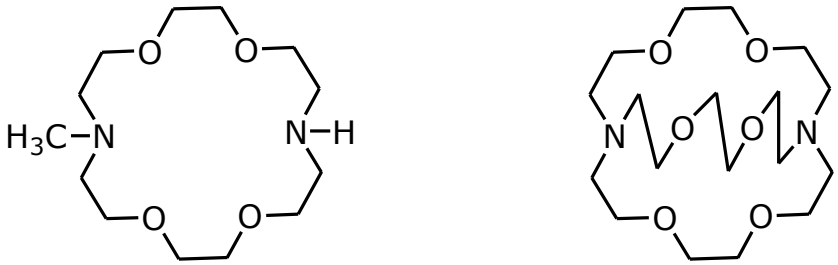
Şekil 2.1. Metilamin (**1**) ve etilendiamin (**2**) ligantları ile oluşan Cu(II) kompleksleri ve kararlılık sabitleri

Bunun dışında yapılan çalışmalarda halkalı ligant sistemlerinin onların açık zincirli yapılarına göre daha kararlı kompleksler verdiği sonucuna ulaşılmıştır. Makrohalkalı ligantların halka yapısının termodinamik kararlılığı arttırdığı gözlenmiş ve buna **makrosiklik etki** denmiştir. Şekil 2.2. de verilen bazı Ni(II) komplekslerinin kararlılık sabitlerinden açık zincirli kompleks $[Ni(\mathbf{3})]^{2+}$ deki şelat etkinin kararlılığının siklam halkası kompleksi $[Ni(\mathbf{4})]^{2+}$ deki makrosiklik etkinin kararlılığı yanında oldukça küçük kaldığı görülmektedir **[2]**.



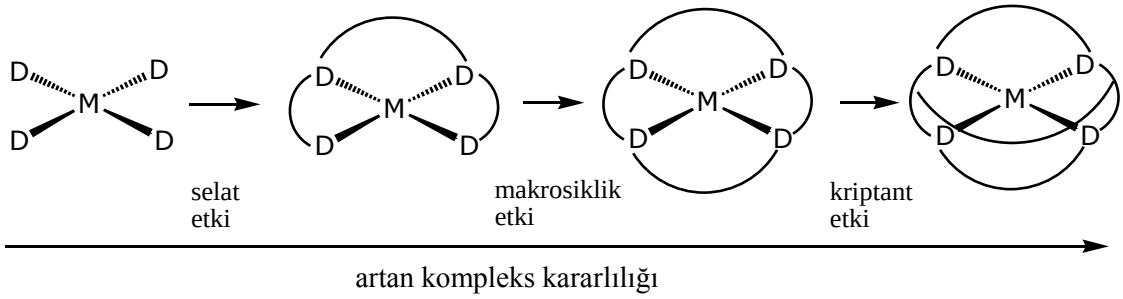
Şekil 2.2. Açık zincirli Ni(II) kompleksi ve makrosiklik anologunun kararlılığı

Kompleks kararlılıkları için yapılan çalışmaların devamında makrobisiklik polieterlerin ve onların makrosiklik anologlarının metal komplekslerinin kararlılık sabitleri karşılaştırılmış ve termodinamik kararlılığın arttığı gözlenmiştir. Burada kriptant yapı **6** nın potasyum kompleksi ile makrohalkalı yapı **5** in potasyum kompleksi karşılaştırıldığında **6** nın 10^5 kat daha kararlı olduğu sonucu bulunmuştur ki bu etki **kriptant etki** olarak bilinmektedir (Şekil 2.3) **[3]**.



Şekil 2.3. Makrohalkadan kriptanta kararlılık artışı

Sonuç olarak kompleks kararlılığında şelat etki makrosiklik etki ve kriptant etki artan kararlılık göstermektedir ve bu Şekil 2.4. te şematik olarak gösterilmiştir.



Şekil 2.4. Şelat, makrosiklik ve kriptant etki

2.1.1. Makrohalkalı Bileşikler

Makrohalkalı ligantlar, yapısında en az 9 atom bulunduran ve halka yapısında en az 3 donör atomu içeren çok dişli ligantlardır. Makrohalkalı ligantların metal-iyon kimyası anorganik kimyanın önemli bir dalını oluşturmaktadır ve çok sayıda doğal ve sentetik makrohalka incelenmiştir. Biyolojik sistemlerde var olan birçok makrohalkalı ligant kompleksi tanımlanmıştır. Örneğin; bitkilerdeki klorofil bir magnezyum kompleksi ve omurgalı canlılarda oksijen taşımakla görevli olan hemoglobin ise bir demir kompleksidir. Böyle komplekslerin varlığı, metal-iyon kimyası ve bunların makrohalkalı yapılarının araştırılıp incelenmesine zemin hazırlamıştır **[4].**

Makrohalkalı ligantların, doygun poliazamakrohalkalar, imin Schiff-baz makrohalkaları, oksazolidin içeren makrohalkalar, taç eterler, kriptantlar, kaliksarenler, siklodekstrinler gibi çeşitli yapıları sentezlenmiştir **[5].**

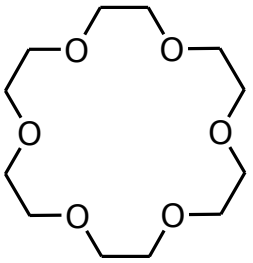
Makrohalkalı ligantlarda boşluk boyutu, donör atomları, liganta bağlı gruplar, şelat halkalarının boyutu ve sayısı, ligantın esnekliği büyük önem taşır **[5].**

Makrohalkalı ligantlar donör atomlarına göre; azot, sülfür, fosfor ve arsenik atomu içeren karışık donörlü ve oksijen atomu içeren ligantlar olarak sınıflandırılabilirler **[4].**

Azot, sülfür, fosfor ve arsenik içeren halka sistemleri, geçiş metalleri ve ağır metallere ilgilidir, alkali metallerle kararlı kompleksler vermezler. Siklam halkası **(4)** azot donörları içeren grubun en iyi bilinen örneklerinden birisidir.

Oksijen donörü içeren halkalar da ise en bilinen grup taç eterlerdir **(7).** Bu tip ligantlar, doğal olarak meydana gelen antibiyotikler gibi alkali metallerle kompleksleşme eğilimindedir ve geçiş metallerini tercih etmezler. Yapılarına kattıkları

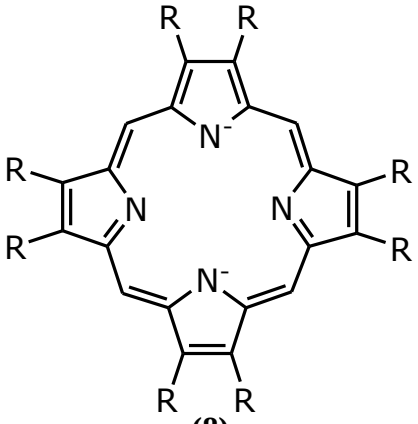
metalleri doğal ve sentetik membranlardan taşıma özelliğine sahiptirler. Bu özelliğinden dolayı terapötik ajanlar olarak kullanımları oldukça yaygındır **[6].**



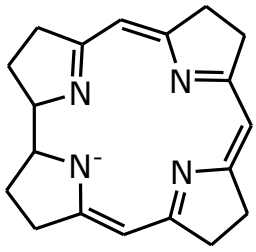
(7)
18-taç-6

- **Doğal Makrohalkalar**

Makrohalkalı bileşiklerin tanınması, yapılarının aydınlatılması doğal makrohalkaların incelenmesi ile başlamıştır. Hemoglobin, klorofil, sitokrom gibi hayati önem taşıyan kompleksler, makrohalkayı meydana getiren porfirin halkaları **(8)** ile bir metal katyonundan meydana gelir. Ayrıca B_{12} vitamininin korrin halkası **(9)** da doğal makrohalkalardandır **[4].**



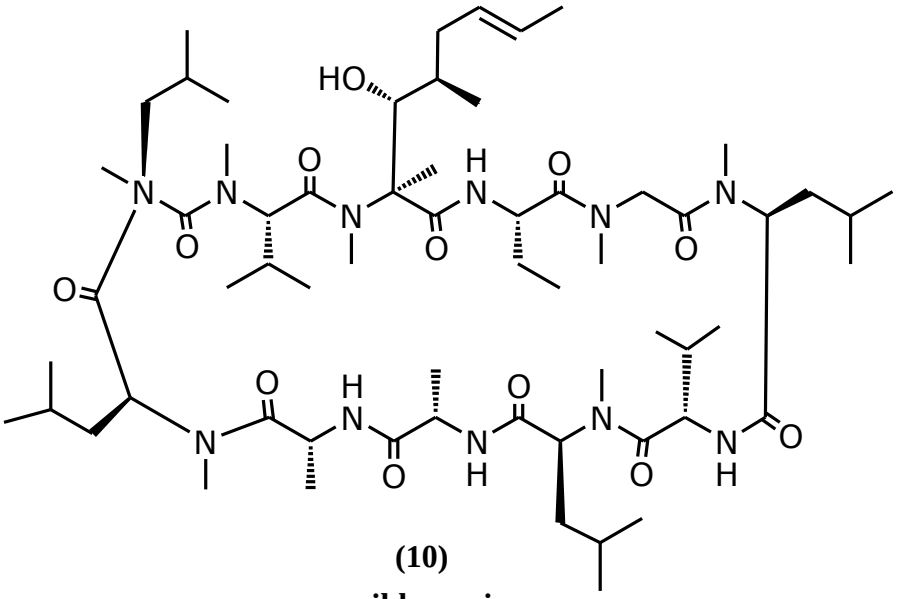
(8)
porfirin



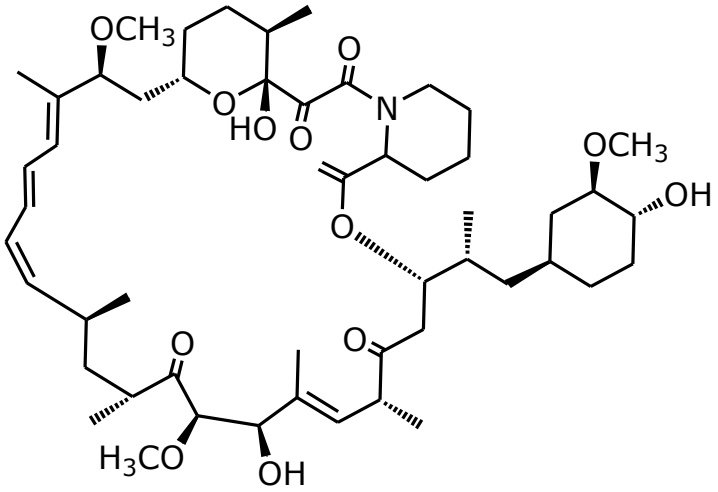
(9)
korrin

Mikrobiyal fermantasyon ürünleri ve bitki ekstraktları gibi doğal kaynaklardan birçok hastalığın tedavisinde yararlanılmış ve bu doğal biyoaktif makrohalkalar incelenerek farklı yapılarda yeni bileşikler de sentezlenmiştir. Siklosporin **(10)**, rapamisin **(11)** gibi doğal kaynaklı ilaçların antibakteriyel, antifungal, antiviral etkiler

gösterdiği bilinmektedir. Ayrıca son yıllarda bu bileşiklerin organ nakillerinde hayati önemi olan immün sistemini baskılama aktivitesi gösterdikleri de saptanmıştır **[7].**

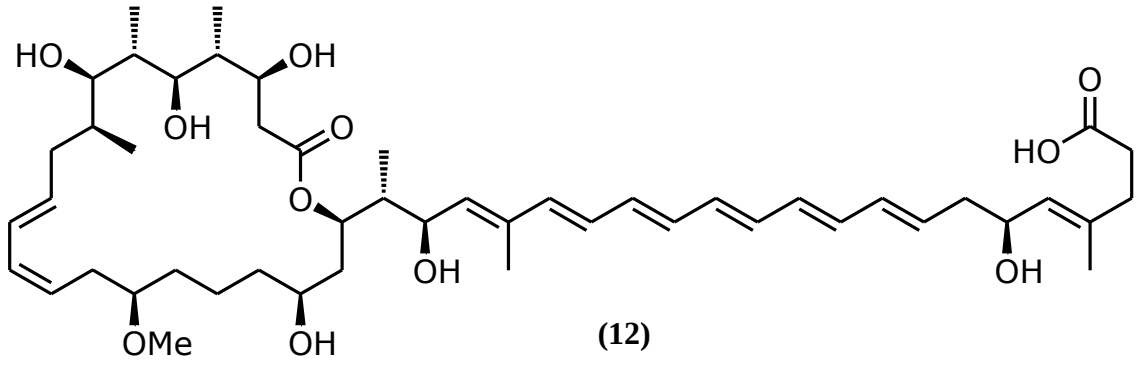


(10)
siklosporin



(11)
rapamycin

Doğal poliketid ürünü olan etnangien **(12)**, myxobacterium *Sorangium cellulosum* dan izole edilmiş, *in vitro* ve *in vivo* çalışmalarda gram (+) bakterilere karşı iyi bir antibiyotik olarak önerilmiştir **[8]**.

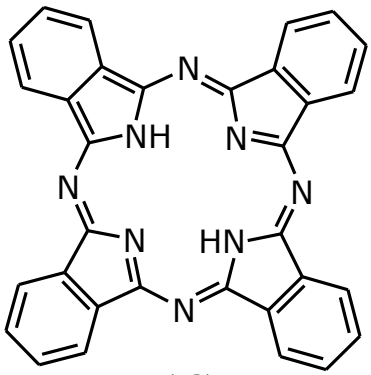


(12)

Etnangien

- **Sentetik Makrohalkalar**

1960 lardan önce sentetik halkalı ligant olarak yalnızca fitalosiyaninler **(13)** bilinmekteydi. Fitalosiyanin ve türevleri, doğal porfirin sistemlerine benzemektedir. Fitalosiyanin ligantlarının metal-iyon kimyası oldukça ilginç ve çeşitlidir. Örneğin; bazı fitalosiyaninler yarıiletken gibi davranır, bazıları kimyasal dönüşümlerde katalizör olarak kullanılırken bazıları da biyokimyasal sistemler için model görevi görmektedir. Bunların yanında bakır fitalosiyanin ve türevleri hem mavi, hem de mavi-yeşil pigment boya olarak kullanım alanı bulmuştur.



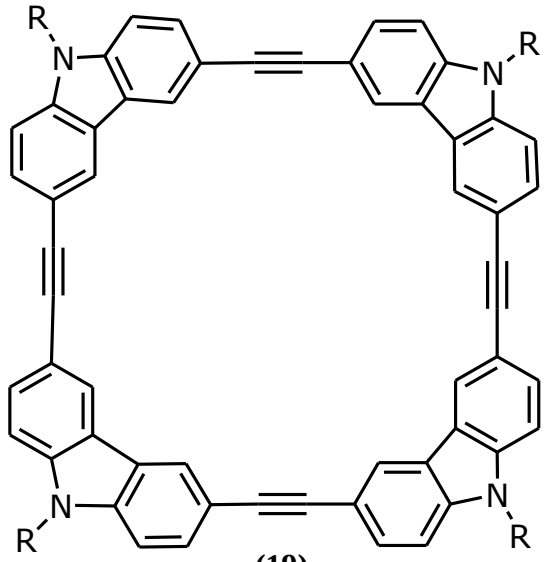
(13)

fitalosiyanin

1960 lı yıllardan sonra çok sayıda sentetik makrohalkalı bileşik sentezlenmiş ve bu yapıların kimyası ile ilgili araştırmalarda da muazzam bir artış meydana gelmiştir. Buna bağlı olarak, doğal ve sentetik makrohalka kompleksleri için biyoinorganik çalışmalar yapılmaya başlanmıştır **[4].**

Makrohalkalı yapıların koordinasyon kimyası ve anorganik kimya alanında önemleri gittikçe artmaktadır. Günümüzde makrohalkalı ligantların sentezi, biyolojik sistemlerdeki metalloproteinlere model olması, metal etkilerinin tedavisinde şelat ajanları olması, bazı antibiyotiklerin yapılarında yer alması, konuk-konak etkileşiminde ve kataliz reaksiyonlarında kullanılması sebebiyle ilgi çekici olmaya devam etmektedir. Bu yapılarla ilgili çalışmaların sürekli ilgi çekici olması maddelerin sentezinde daha ucuz ve güvenilir yolların gelişmesine yol açmıştır **[5].**

Finke ve grubu yaptıkları çalışmada, çeşitli alkil zincirli **(14-18)** karbazol-etinilen iskeleti içeren makrohalkalar sentezlemişler ve bu bileşiklerin yapılarını X-ray kristalografisi ile aydınlatmışlardır. **19** tipindeki yapıların kolayca floresans nanofibril kümeler oluşturduklarını, TNT ve DMNB gibi patlayıcı buharlarının eser miktarda varlıklarında bile bu kümelerin hemen dağıldığını tespit etmişlerdir. Burada dağılmanın elektronca zengin π bağlarına sahip makrohalkalardan, elektron eksikliği bulunan patlayıcı bileşiğe elektron transferi aracılığı ile gerçekleştiğini düşünmüşlerdir **[9].**



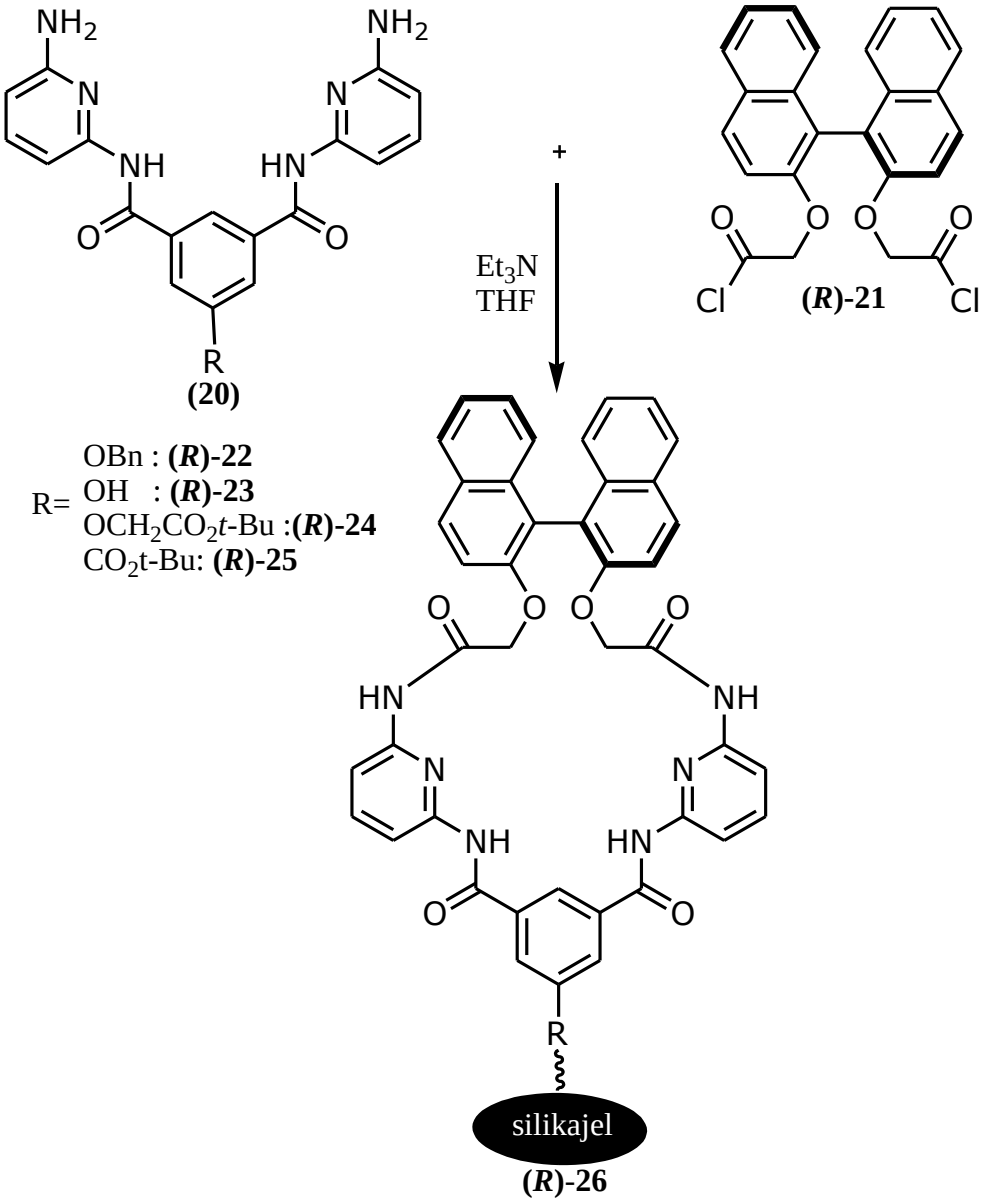
R= $C_{10}H_{21}$ **(14)**
$C_{11}H_{23}$ **(15)**
C_6H_{13} **(16)**
C_9H_{19} **(17)**
$C_{14}H_{29}$ **(18)**

(19)

Kiral ilaçların sayısının artması ile enantiyomerik saflığın kesin olarak belirlenebilmesi çalışmaları günümüzde önemli yer almaktadır. Bu amaçla çeşitli yöntemler geliştirilmiştir ve kiral sabit fazlı HPLC kolonlar yüksek hassasiyetleri ve güvenilirlikleri nedeniyle tercih edilmektedirler. Bu amaçla kovalent ve kovalent olmayan şekillerde silikajele bağlanabilen farklı kiral sabit fazlar sentezlenmiştir.

Polisakkaritler, antibiyotikler, binaftiller ve siklodekstrinler, taç eterler gibi makro halkalar da kiral seçici olarak kullanılmaktadır.

Tadashi ve grubu bu amaçla yaptıkları çalışmalarında Şekil 2.5. te gösterilen boşluğunda birçok hidrojen bağı yerleri bulunan kiral makrohalkalı yapıları **(22-25)** sentezleyerek kiral sabit faz oluşturmak üzere kovalent olarak silikajele bağlamışlardır. Bu yapıların benzoin, $Co(acac)_3$ gibi çeşitli kiral bileşiklerin enantiyomerlerinin yarılmasında yüksek bir seçicilik gösterdiğini bulmuşlardır **[10].**



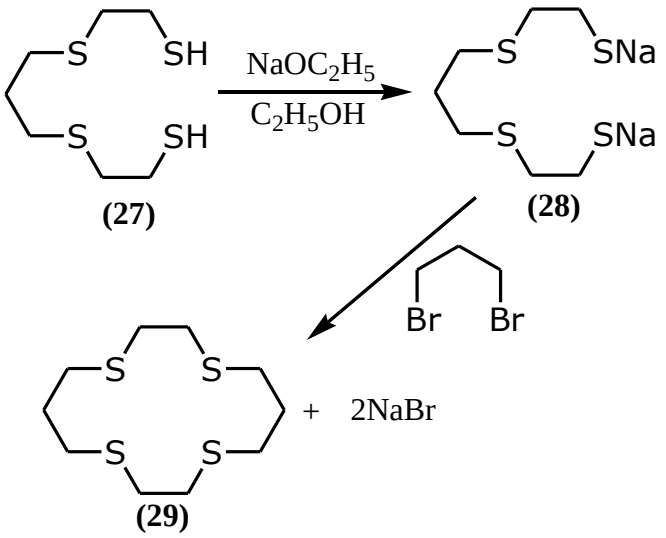
Şekil 2.5. Kiral seçici özellik taşıyan makrohalka **(*R*)-26** nın sentezi

2.1.1.1. Makrohalka Sentezleri

Makrohalkalı ligantların sentez yöntemleri oldukça fazla ve çeşitlidir ancak direkt sentezler ve metal-iyon kontrollü sentezler olmak üzere iki temel yöntem öne çıkmaktadır.

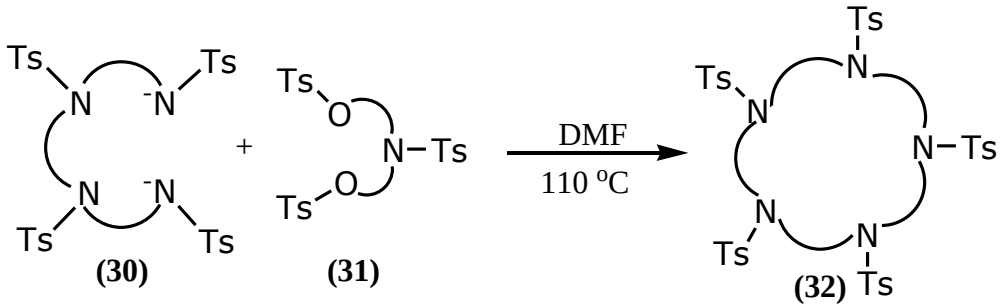
- **Direkt Sentezler**

Direkt sentezlerin temeli, hedef makrohalkanın oluşumu için iki molekülün 1:1 oranında kondenzasyonuna dayanmaktadır. Bu reaksiyonlar genellikle çok seyreltik koşullarda reaksiyon çözeltisi içindeki bir molekül ile istenilen halkayı oluşturacak diğer molekülün baş-kuyruk teorisine dayalı kondenzasyonu ile oluşturulur. Bu yöntemde halka oluşumuna metal iyonunun doğrudan etkisi söz konusu değildir. Bu reaksiyonlarda molekül içi kapanmaların yanında moleküller arası etkileşimler yoluyla polimerlerin oluşma ihtimali de mümkündür **[4]**. Polimer oluşturma dezavantajına rağmen bu yöntemle oluşturulan makrohalkalara birçok örnek vermek mümkündür. Bu yöntem kullanılarak yapılan ilk sentezlerden biri 14 üyeli S_4 donörlü makrohalka **29** un oluşum reaksiyonu olup Şekil 2.6. da verilmiştir. Burada verim seyreltme derecesine bağlı olarak % 7.5 ten % 55 e kadar arttırılmıştır **[11,12]**.



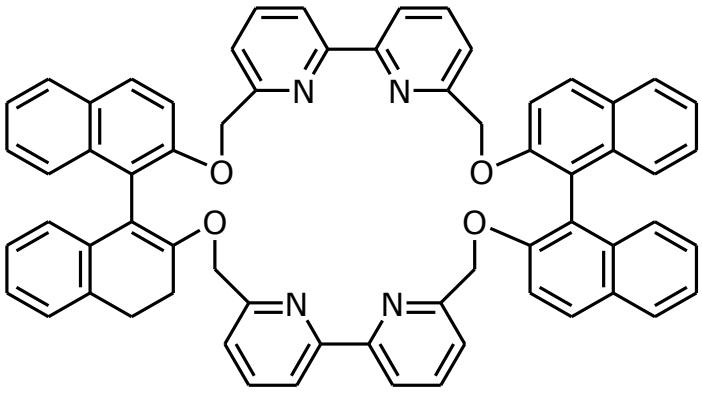
Şekil 2.6. Çok seyreltik ortamda, direkt sentez yöntemi ile gerçekleştirilen makrohalka sentezi

Direkt sentez ile seyreltik olmayan normal koşullarda da makrohalkalı bileşiklerin elde edildiği çalışmalar bulunmaktadır. Bu reaksiyonlarda genellikle sodyum, potasyum gibi iyonlar reaksiyon çözeltilerinde bulunduğundan yönlendirici iyonlar olarak rol oynadıkları düşünülmektedir. Ayrıca N-tosilli makrohalka serileri **(32)** direkt olarak % 50 nin üzerinde bir verimle sentezlenmiştir (Şekil 2.7) **[13].** Bu makrohalkalarda hacimli tosil (Ts) gruplarının etkisiyle reaktantlarda konformasyonel serbestlik azaldığından polimerizasyonun engellendiği düşünülmektedir.



Şekil 2.7. Ilımlı koşullarda yapılan direkt sentez yöntemi

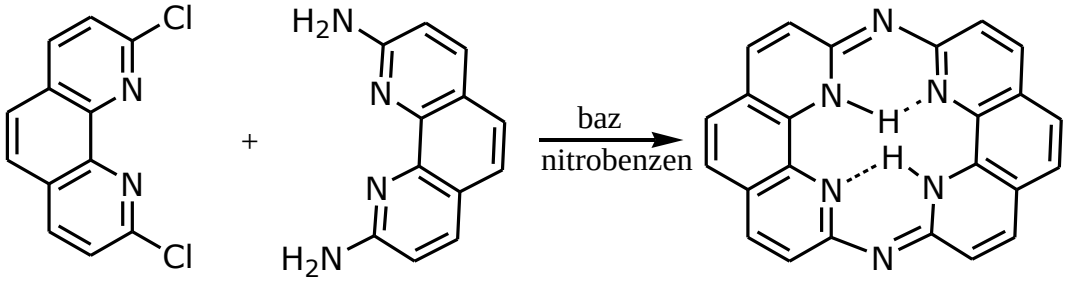
Son yıllarda sentezlenen **33** te ılımlı koşullarda % 88 gibi yüksek bir verimle elde edilmiştir. Bu reaksiyonda da binaftil yapıları molekülün hareketini kısıtlayarak istenilen halka kapanmasını sağlamıştır **[14].**



(33)

Ilımlı koşullarda halka kapanma reaksiyonunu direk olarak sentezlemede diğer bir etkide hidrojen bağları ile açıklanmaktadır. Bu sistemlerde hidrojen bağları metal katyonuna benzer bir yönlendirme ile istenilen halka oluşumunu sağlar ve kararlılığı meydana getirir. Bu tür sentezlere örnek olarak Şekil 2.8. deki reaksiyon verilebilir,

burada makrohalka **36** % 90 gibi yüksek bir verimle elde edilmiş olup, verimin heterosiklik azot atomları arasında meydana gelen molekül içi HN…H köprüleri sayesinde yüksek değerlere ulaştığı düşünülmüştür **[15]**.



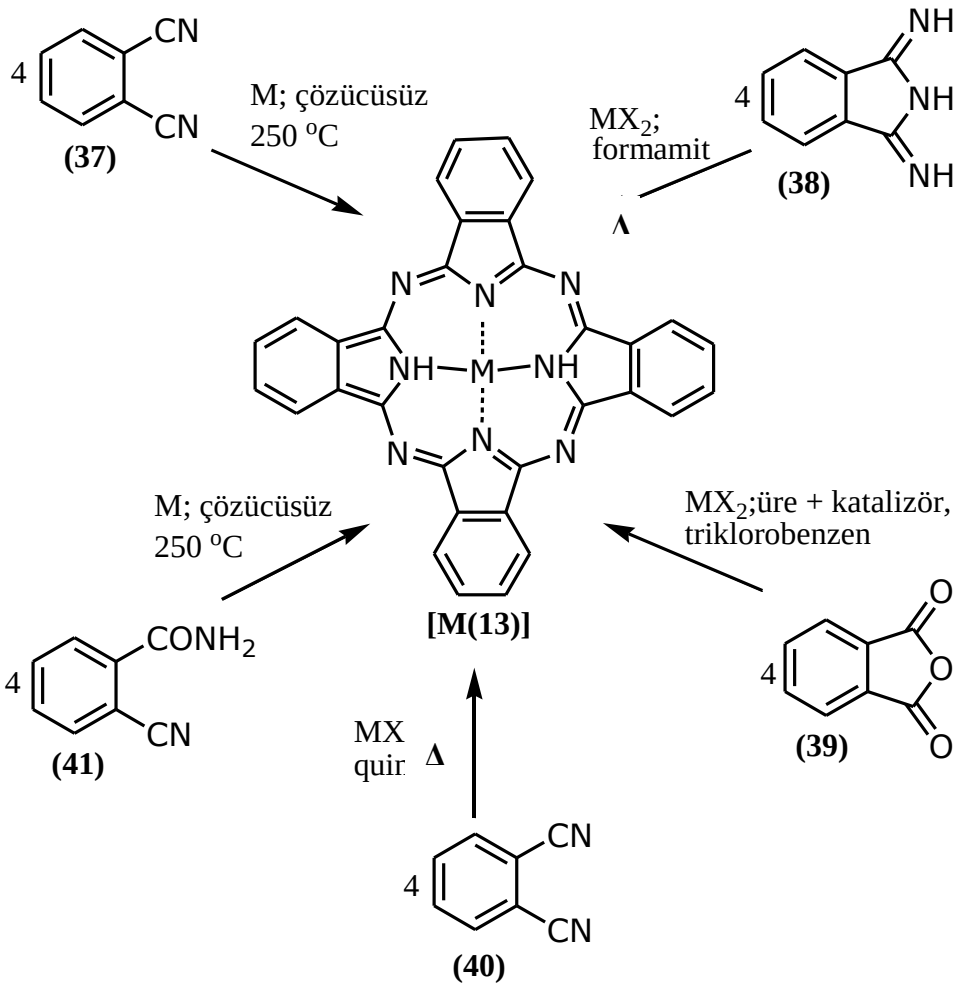
(34) **(35)** **(36)**

Şekil 2.8. Hidrojen bağlarının yönlendirici olduğu makrohalka sentezi

- **Metal-İyon Kontrollü Sentezler**

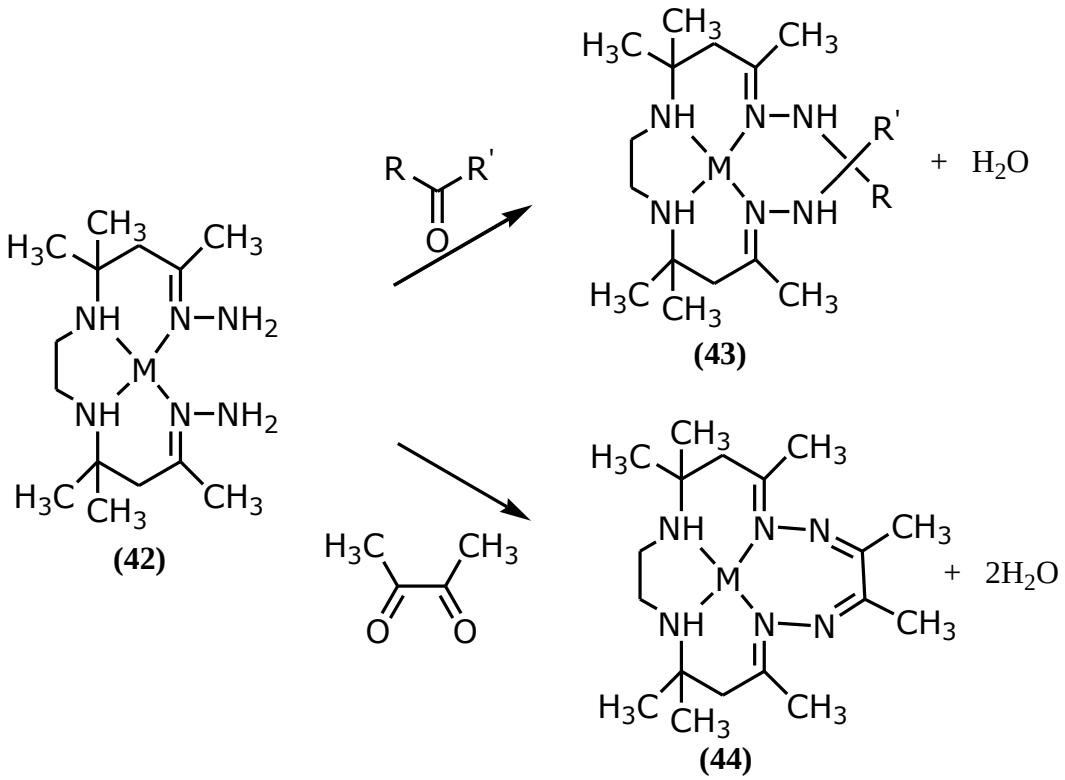
Metal iyonlarının halka kapanma reaksiyonlarındaki olumlu etkisi uzun yıllar önce keşfedilmiştir. Bu yöntemde metal iyonu istenilen makrohalkanın oluşumu için yönlendirici etki göstermektedir.

Metal-iyon kontrollü yöntemle yapılan ilk sentez, 1928 yılında demir bir kap içinde fitalikanhidrit ile amonyağın reaksiyonunda fitalimid oluşumu esnasında yan ürün olarak doğal porfirin sistemlerine çok benzeyen fitalosiyanin makrohalkasının Fe(II) kompleksinin oluşumudur. Daha sonra fitalosiyanin komplekslerini hazırlamada bu yöntem kullanılmıştır **[16,17]**. Genel olarak fitalonitril veya türevlerinin toz metal, metal hidrit, oksit veya klorürleri ile çözücü varlığında ya da yokluğundaki reaksiyonlar kullanılarak sentezler yapılmıştır **[4]** (Şekil 2.9).



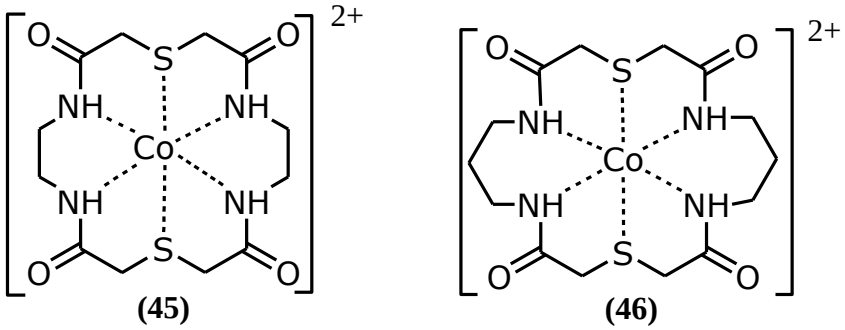
Şekil 2.9. Metal yönlendiricili fitalosiyanin komplekslerinin sentezleri

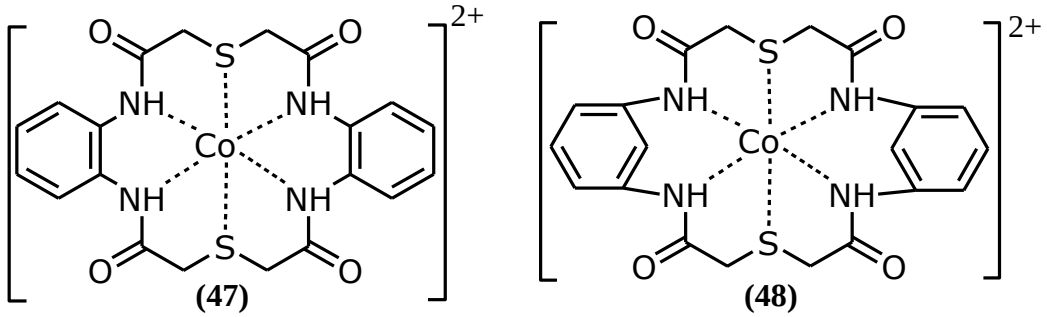
Metal-iyon kontrollü sentezlere bir örnek te nikel veya bakır iyonları varlığında hidrazin ile uygun dialdehitin kondenzasyonuyla oluşturulan *cis*-dihidrazon kompleksini **(42)** içeren **43** ve **44** makrohalkaları verilebilir. Burada **42** nin yapısında bulunan koordine olmamış $–NH_2$ gruplarının keton ya da diketonlar ile her iki durumda da makrohalka oluşturduğu görülmüştür (Şekil 2.10). Bu sistemlerde koordine olmamış NH_2 gruplarının azotlarında bulunan ortaklanmamış elektronlar nükleofilik reaksiyon için kolayca sağlanabilmiştir **[18]**.



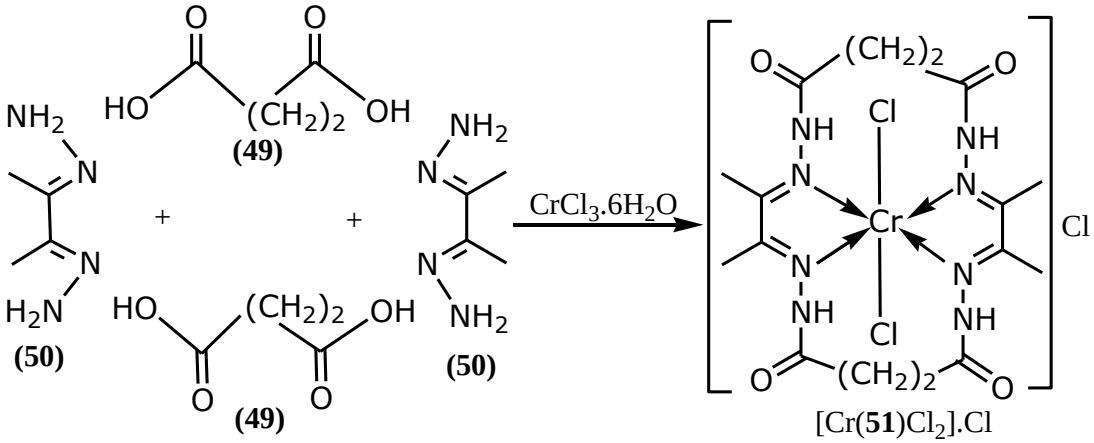
Şekil 2.10. Metal-iyon kontrollü sentez ile çeşitli makrohalkaların eldesi

Salavati-Niasari, konak/konuk nano kompozit materyalleri olarak önerdiği N_4S_2 grupları içeren Co(II)ditiyotetraaza makrohalka komplekslerini metal-iyon kontrollü olarak sentezleyebilmiştir. Bu çalışmada 18- ya da 20- üyeli Co(II) makrohalka kompleksleri **45-48** iki adımda zeolit Y nin nano boşluklarında oluşturulmuştur. İlk adımda diamino bileşiklerinin Co(II) komplekslerinin zeolitin nano boşluğunda iyon değişimi gerçekleştirilmiş ikinci adımda da tiyodiglikolik asitle ilk adımda sentezlenen diamin Co(II) kompleksinin metal-iyon kontrollü kondenzasyonuyla nano boşluklara uygun bir materyal oluşturulmuştur **[19]**.



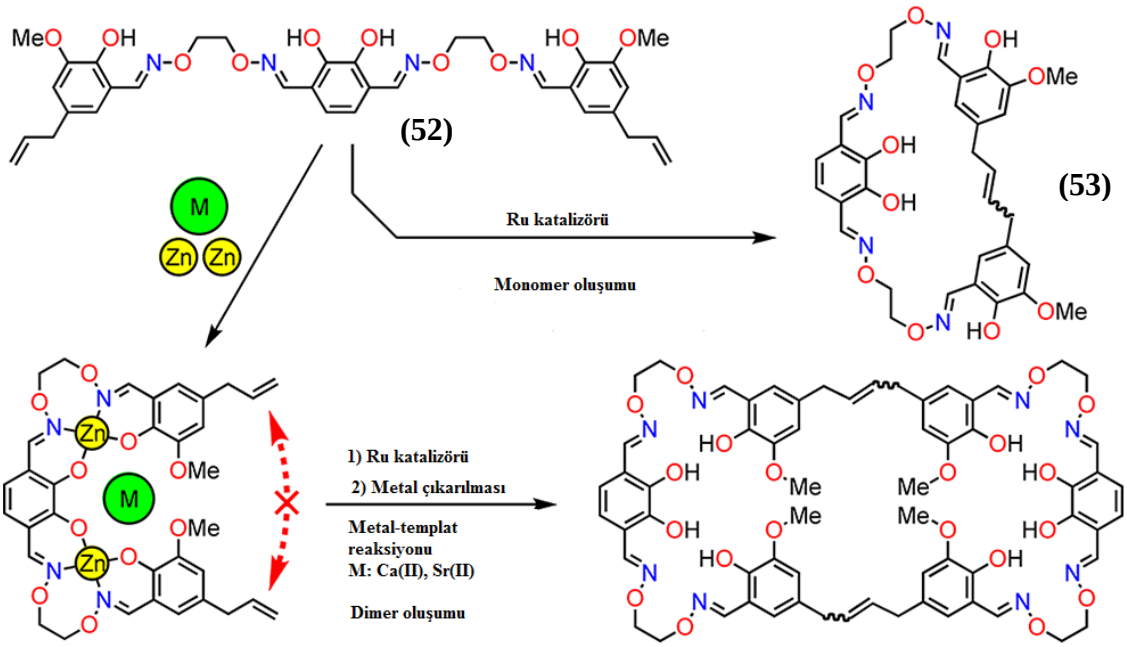


Son yıllarda yapılan metal-iyon kontrollü koordinasyon bileşiklerinin sentezine bir örnekte Şekil 2.11. de verilmiştir. Cr(III) ve Mn(II) klorürleri ile yapılan çalışmada elde edilen oktahedral komplekslerin yapıları spektroskopik analizlerle açıklanmaya çalışılmış ayrıca bu komplekslerin antimikrobiyal etkiye sahip oldukları tespit edilmiştir **[20]**.

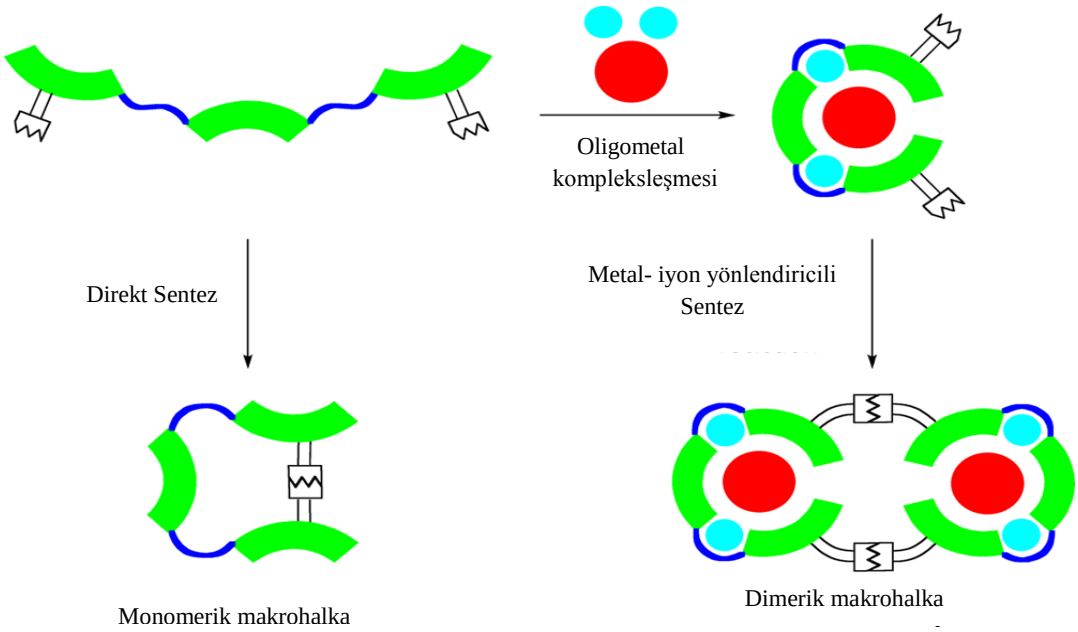


Şekil 2.11. [Cr(**51**)Cl_2].Cl kompleksinin sentezi

Son yıllarda her iki yöntem kullanılarak yapılan bir çalışmada, terminal benzen halkasında iki allil grubu bulunan asiklik tetraoksim ligantı H_4(**52**) ile metal iyon yönlendirmesi olmadan monomerik bir halka elde edilirken, metal iyonu yönlendirme etkisi ile [Zn_3(**52**)$(OAc)_2$], [Zn_2Ca(**52**)$(OAc)_2$], [Zn_2Sr(**52**)$(OAc)_2$] şeklinde dimerik kompleksler sentezlenmiş ve sey. HCl kullanılarak demetalize reaksiyonuyla dimerik makrohalkalar yüksek verimle elde edilmiştir (Şekil 2.12 ve 2.13) **[21]**.



Şekil 2.12. Asiklik ligant **(52)** ile yapılan direk ve metal iyon kontrollü makrohalka sentezleri **[21]**



Şekil 2.13. Asiklik ligant **52** nin direk sentez ve metal-iyon yönlendiricili sentez sonucu elde edilen makro halkaların şematik gösterimi **[21]**

2.1.2. Supramoleküler Bileşikler

Kimyacılar, arzu edilen özelliklere ve fonksiyonlara sahip bileşikleri meydana getirmek için çok çeşitli yöntemler geliştirmişlerdir. Ancak karmaşık molekülleri elde etmede zaman, malzeme ve verim açısından pahalı olabilecek kompleks sentezler gerekebilmektedir. Doğal sistemler ise karmaşıklığı ve fonksiyonel özellikleri yüksek olan moleküler ve supramoleküler sistemleri yüksek bir verimle ve kolayca sentezleme kabiliyetine sahiptirler. Örneğin 100 aminoasitli polipeptiti bir biyokimyacı birkaç günde hazırlarken, bir bakteri hücresi benzer işlemi saniyeler içinde defalarca yapabilmektedir. Bazı enzimler yalnızca diffüzyon hızlarıyla ($k_{cat}/k_m \sim 10^8$) sınırlandırılmış oldukça etkili bir katalizlemeyi sağlarken, sentetik sistemlerde böyle bir hedefe şimdiye kadar ulaşılamamıştır. Genelde biyolojik sistemler, karmaşıklığın yapısal, fiziksel ve fonksiyonel özelliklerini belirlemede geri dönüşümlü non-kovalent etkileşimlerden yararlanarak bu karmaşık görevleri yerine getirmeyi başarır. Doğadan ilham alan kimyacılar, doğada meydana gelen olağanüstü olaylarla benzer davranış sergileyen supramoleküler sistemlerin kendi kendine doğrudan organize olabilmesi için non-kovalent etkileşimleri kullanarak çok sayıda yöntem geliştirmişlerdir. Kendi kendine organize olabilme durumu sentetik üretimde, genellikle yüksek verimle yalnızca arzu edilen ürünün oluşumunu sağlarken maliyeti de oldukça azaltabilmektedir.

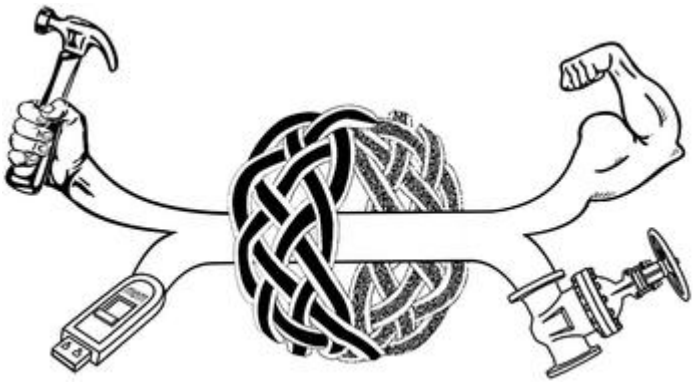
Bu bağlamda supramoleküler kimya, iyi bilinen süper yapılardan kendi kendine organize olabilen ve biri diğerini seçici olarak tanıyan tamamlayıcı moleküler alt üniteleri tasarlamada yararlanmaktadır **[22].**

1960 larda Lehn, Carm ve Redason çalışmalarında katyon bağlı kriptant ve taç eter bileşikleriyle kendi kendine organize olan supramoleküler sistemlerin ilk örneklerini oluşturmuşlardır. Takip eden yıllarda, araştırmacılar tercih edilen supramoleküllerin doğrudan kendi kendine organizasyonunda, içinde yapısal ve elektronik özellikleri depolanmış, non-kovalent bilgileri kullanma yeteneğine sahip tamamlayıcı moleküler alt birim çiftlerini düzenlemiş ve sentezlemişlerdir. Birleştirme yolu ile olası supramoleküler ürünlerin sayısını sınırlamak ve oldukça yüksek simetrili moleküler girişleri kullanmak genellikle avantajlıdır. Örneğin; yalnızca bir hidrojen bağı vericisi ile alıcısı ya da bir metal alıcısı ile organik bir verici gibi bir çalışma sistemi oluşturulması sistemin karmaşıklığını azaltarak yüksek verimle tek ürün oluşumunda avantaj sağlar. Bununla beraber çoklu moleküler alt birimler içeren ya da birçok farklı

ürünün oluştuğu çok daha karmaşık kendi kendine organize olan sistemleri incelemede birçok kriter vardır. Böyle kompleks moleküller sadece biyolojik sistemle yakın benzerlik göstermeyip aynı zamanda kendi kendine organize olma olasılığını da arttırır.

Kendi kendine organize olma, çok fazla sayıda yapının kompleks karışımları içinden en iyi olanın seçici ve kendiliğinden oluşumudur. Kendi kendine organize olayı doğada galaksilerin bulunuşundan, hidrojen atomlarının oluşumuna kadar bütün olaylarda meydana gelir. Memeli hücreleri, non-kovalent kendi kendine organizasyonla biraraya gelen çoklu biyomoleküllerden oluşan oldukça karmaşık yapılar olarak düşünülebilir **[22]**.

Supramoleküler kimya son otuz yılda olağanüstü bir gelişme göstermiştir, bu gelişmenin temelini kimyanın tıp, biyoloji, fizik, malzeme bilimi ve mühendisliği gibi alanlar ile ilişkisi oluşturmuştur. Uygulamalar, moleküler tanıma, iyon değişimi, seçici bağlanma ve hapsetme, reseptör ve sensörlerin gelişimi, katalizörler, ilaç etkileşim stratejileri, biyomimetikler ve nanoboyutlu elektronik ve mekanik aletleri, yapay kasları ve moleküler valfleri kapsar (Şekil 2.14).



Şekil 2.14. Moleküller arası kilitli sistemlerin kullanım alanlarından bazılarının şematik gösterimi **[23]**

Hidrojen bağları, π-π etkileşimleri, van der Walls kuvvetleri, elektrostatik çekimler, hidrofobik etkiler ve metal-ligant bağları gibi non-kovalent moleküller arası kuvvetlerle düzenlenen hedef ürünlerden yani supramoleküllerden ilk olarak J-M. Lehn bahsetmiştir. Böylece supramoleküler kimya ile ilgili son derece geniş bir etki alanını kapsayan tanım yapılmıştır. Özellikle metal yönlendiricili kendiliğinden düzenlenme

prosesleri yüksek bağlanma sabitleri ve doğrudan etkileşimleri sebebiyle en çok kullanılan yöntemlerdendir **[24]**.

Çeşitli yönlendiriciler etkisiyle kendi kendine organize olarak meydana gelen supramoleküllerin en önemli örnekleri olarak helikal yapılar, katenanlar, düğümler ve rotaksanlar gibi moleküller arası kilitli yapılar verilebilir.

2.1.2.1. Helikal Yapılar

Helikal (sarmal veya helezon) yapılar burgu şekilli 3 boyutlu yapılar olup doğada ve teknolojide çok çeşitli örneklerine rastlanmaktadır. Günlük hayatta gördüğümüz yay, vida, minare merdiveni gibi burgu şekilli nesneler helikal yapıları anımsatmaktadır. Bu yapıların sağa ya da sola kıvrımlı olması büyük önem taşımaktadır. Heliks bir yapıya sahip olan deniz kabukluları genellikle sağa kıvrımlıdır. Bitkilerde sarmaşıklardan boru çiçeği (*Convolvulus arvensis*) sağa doğru kıvrılarak heliks oluştururken hanımeli bitkisi (*Lonicera sempervirens*) sola doğru bir heliks meydana getirmektedir. Sağ ve sol-el dönüşlü heliks yapıları Şekil 2.15. te gösterilmiştir **[25]**.



Şekil 2.15. Sağ ve sol-el dönüşlü heliks yapılar

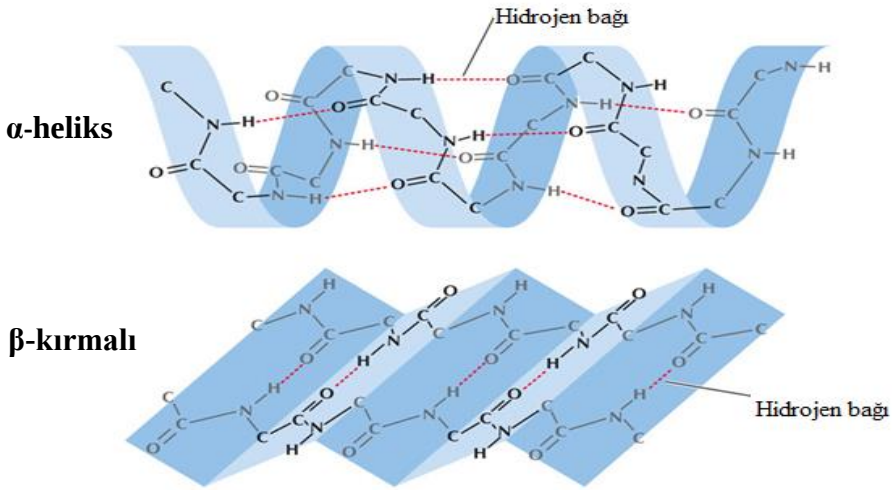
Heliks yapılara bakterilerde de rastlanmaktadır. *Bacillus subtilis* normal şartlarda sağa doğru heliks bir yapı oluştururken aynı bakterinin yüksek ısıda sola doğru heliks oluşturmak üzere yön değiştirdiği 1970 yılında Mendelson tarafından gözlenmiştir.

Canlı organizma için büyük önem taşıyan nükleik asitler, proteinler ve polisakkaritlerin burgu şekilli makromoleküler iskeletleri biyokimyada önemli yapılardır. Bu bileşiklerin helikal yapılarının oluşmasında en büyük rolü moleküller arasındaki hidrojen bağları, yük transferleri, π-π ve dipol-dipol etkileşimleri ve metal etkileşimleri üstlenmektedir.

Koordinasyon kimyasında yapılan çalışmalarda da hazırlanan komplekslerin tıpkı canlı sistemlerde olduğu gibi molekül içi bağlar ve metal iyonlarının etkisiyle helikal şekiller aldığı gözlenmektedir.

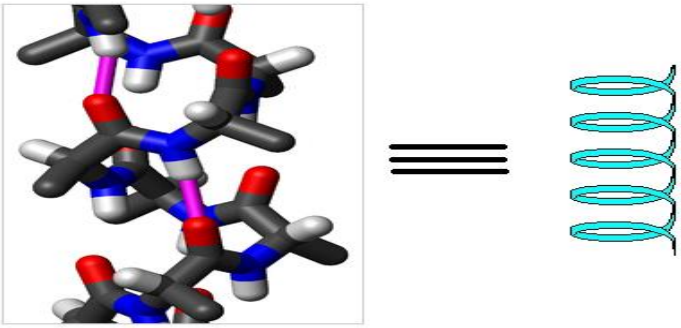
- **Doğal Helikal Yapılar**

Doğal helikal bileşiklere bakıldığında bilinen ilk çalışma 1930 larda W. Astbury tarafından yapılmıştır. Astbury, X-ışını kırınımı kullanarak nemli yün veya saç lifleri ile yaptığı çalışmada bu yapıların gerildikleri zaman kırınım değerlerinde büyük değişimler olduğunu farketmiştir. İncelenen verilerden gerilmemiş liflerin 5,1 Å luk tekrarlı birime sahip burgulu bir molekül yapısı gösterdiği sonucuna ulaşılmıştır. Astbury'nin öncülük ettiği bu çalışmadan sonra yapılan araştırmalarla 1951 de L. Pauling, R. Corey ve H. Branson gerilmemiş protein yapılarının α-heliks adı verilen bir sarmal oluşturduklarını ve gerilme ile bu sarmalın bozularak β-kırmalı yapı denilen uzamış şekli meydana getirdiğini bulmuşlardır **[26, 27]** (Şekil 2.16).



Şekil 2.16. Proteinlerin ikincil yapılarında görülen α-heliks ve β-kırmalı heliks yapıları

Besin maddelerinde hücresel protein sentezi için gerekli yapı taşlarını oluşturan, organik ve inorganik birçok maddenin taşınmasında rol oynayan, canlılar için yaşamsal reaksiyonlarda önem taşıyan enzimlerin yapısında bulunan ve nükleik asitlerle birlikte virüsleri oluşturan proteinler birincil, ikincil, üçüncül ve dördüncül yapılar olmak üzere dört temel yapıda bulunurlar. Helikal yapılara proteinlerin ikincil yapılarında rastlanmaktadır. Bütün proteinlerde α-heliks, β-kırmalı ve kollajen heliks olmak üzere 3 tip ikincil yapı bulunur. Ayrıca Şekil 2.17. de alanin amino asit kalıntılarından oluşan bir α-heliks yapının görünümü de verilmiştir.



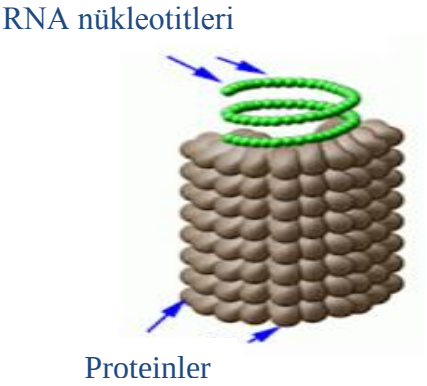
Şekil 2.17. Alanin kalıntısı içeren α-heliks yapının görünümü

α-Heliks yapısına yün, saç, kıl, boynuz, tırnak, deri, kuş tüyü ve kas miyozinlerinde rastlanmaktadır. Canlı organizmalarda protein yapılı olan bu α-heliksi oluşturan zayıf hidrojen bağı, bir peptit bağındaki elektronegatif azot atomuna bağlı hidrojen atomu ile bu peptit bağındaki dördüncü amino asidin karbonil grubunun oksijen atomu arasında oluşmaktadır (Şekil 2.18).



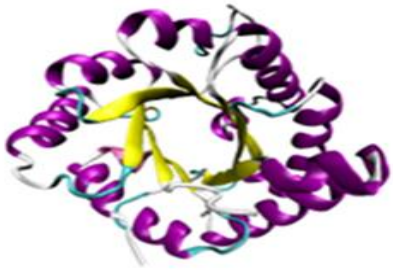
Şekil 2.18. Proteinleri meydana getiren, lineer olmayan polipeptid zincirlerinin molekül içi hidrojen bağları ve bazı kovalent bağlar (R gruplarıdaki disülfür köprüleri gibi -S-S-) sayesinde α-heliks bir şekilde organize olmaları

Doğal heliks yapılardan α-heliks modeline bir örnekte ilk kez 1946 yılında Stanley tarafından kristalize edilen *Tütün mozaik virüsünde* (TMV) rastlanmaktadır (Şekil 2.19). Tek sarmal α-heliks yapı içeren bu virüs domates, biber, salatalık ve süs bitkilerine kolayca bulaşabilir ve bitkilerde mahsullere zarar verir.



Şekil 2.19. Proteinlerin RNA sarmalında heliks şeklinde organize olmaları ile Tütün Mozaik Virüsünün (TMV) oluşumu

İpek ve örümcek ağı gibi β-keratin proteinleri, proteinlerin ikincil yapılarının diğer bir türü olan β-kırmalı yapıya sahiptir ve çoğunlukla glisin ve alanin amino asitlerinden oluşur. Canlılarda bulunan ve yaşamsal reaksiyonların çoğunu gerçekleştiren enzimlerde de bu tür ikincil yapılara rastlanmaktadır. Bunlardan biri olan solunum sisteminde etkili trioz fosfat izomeraz enzimi β-kırmalı yapıya sahip olup enzimin yapısı Şekil 2.20. de görülmektedir.



Şekil 2.20. β-Kırmalı yapıya sahip helikal bir yapı olan trioz fosfat izomeraz enzimi

Tendonlar, kıkırdak, kemiğin organik matrisi ve göz korneası gibi bağ dokularında bulunan üçüncü tip ikincil yapı olan kollajen sarmal, α-heliksten farklı kendine özgü üçlü sarmal bir yapı taşımaktadır. Sol el dönüşlü olan bu yapı her bir

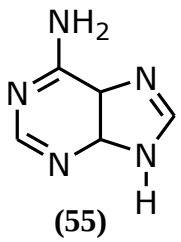
dönüşte üç amino asit kalıntısı içermektedir ve üçlü sarmalın her bir dalının birbirleriyle çapraz bağlarla birleşmesi onları çok sağlam yapılar haline getirir. Bu güçlü sarmal yapı Şekil 2.21. de görülmektedir.



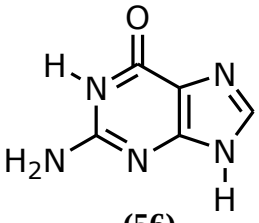
Şekil 2.21. Üçlü sarmal yapıdaki kollajen görünümü

Helikal yapılarda önemli bir grup da nükleik asitlerdir. Kalıtımdan sorumlu yapı birimi DNA (deoksiribonükleik asit) spiral bir merdivene benzeyen çift sarmal yapıya sahiptir **[28]**. DNA pürin ve pirimidinler olmak üzere iki gruba ait toplam dört baz içerir. Pürin bazları karbon ve azot atomları içeren ikili halka biçiminde temel iskelete sahip adenin **(55)** ve guanin **(56)**, pirimidin bazları da bir halkada sıralanan dört karbon ve iki azot atomundan oluşmuş sitozin **(57)** ve timin **(58)** dir. RNA içinde olan baz çiftlerinde timinin yerini urasil **(59)** alır.

Pürinler

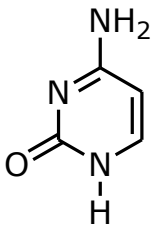


(55)
adenin

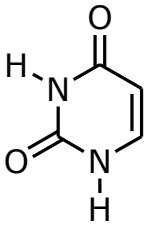


(56)
guanin

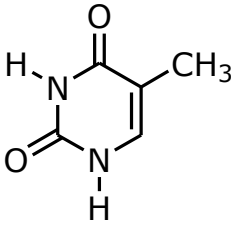
Pirimidinler



(57)
sitozin

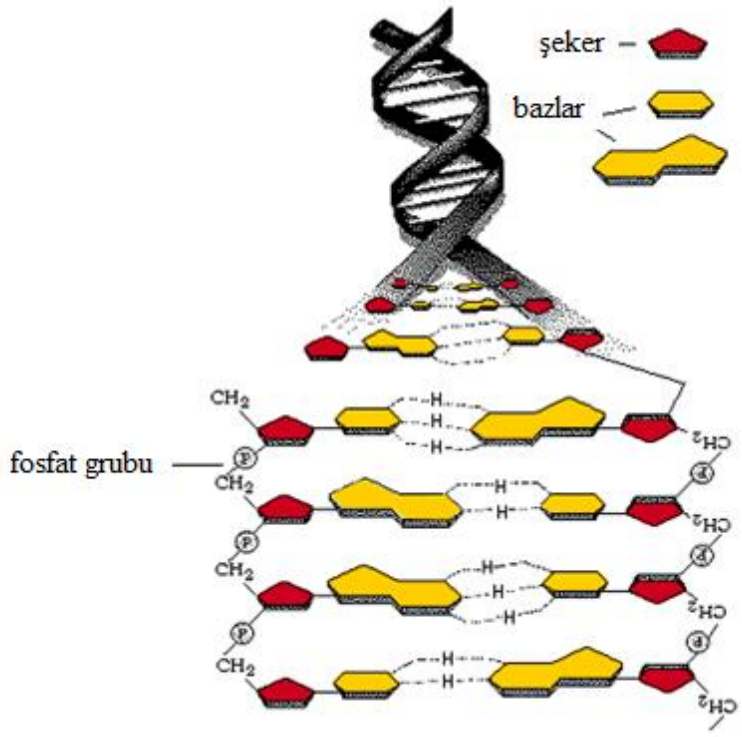


(58)
urasil



(59)
timin

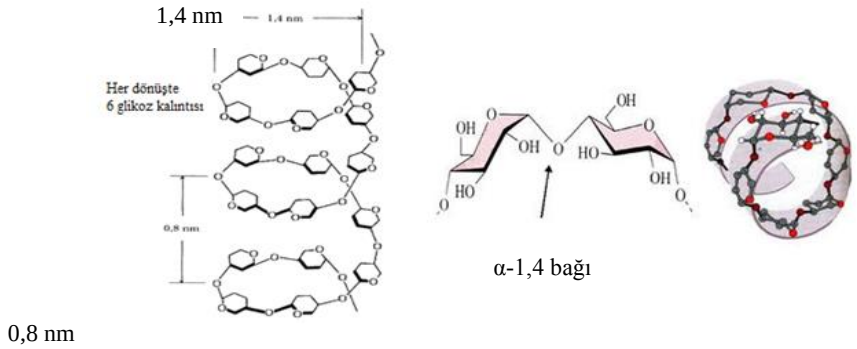
Canlıların temel maddesi olan protein sentezini yapan bu kalıtım birimi sarmal özelliğini yapısındaki bazların asidik hidrojenleri ile azot ve oksijen atomlarının yaptıkları hidrojen bağlarından elde eder. DNA nın sarmal yapısı Şekil 2.22. de gösterilmiştir.



Şekil 2.22. DNA nın yapısı ve hidrojen bağları

Çok sayıda glikozun birleşmesi ile oluşmuş büyük moleküllü karbonhidratlar olan polisakkaritlerde de helikal yapılara rastlanmaktadır. Nişastanın yapısında bulunan α-amiloz, amilopektin ve hayvanlarda karbonhidratların başlıca depo şekli olan glikojen heliks yapı gösteren polisakkarit örnekleridir.

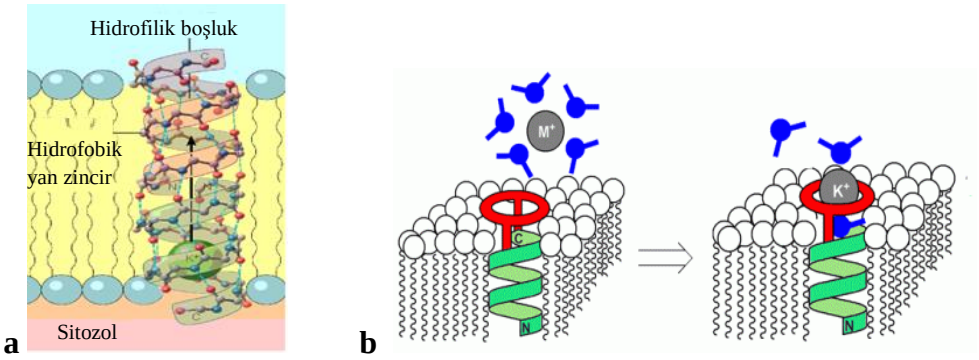
α-Amiloz, heliks yapı olarak kabul edilen ilk doğal makromoleküldür **[29].** Bu yapı çözeltide her dönüşte yaklaşık altı glikoz ünitesi içeren üç hidroksi grubunun birleştirdiği hidrojen köprüleriyle kararlıdır. Gıda ürünlerinde nişastanın tayini iyot testi ile gerçekleştirilmektedir. Bu testte iyotun, amiloz sarmalına yerleşmesi ile koordinasyonu sonucu nişasta içeren ürün renginin koyu-kahve veya mora dönüştüğü gözlenmektedir. Şekil 2.23. te α-amiloz heliks yapısı ve onu oluşturan glikoz birimlerinin birbirleri ile bağlantısı gösterilmiştir.



Şekil 2.23. α-Amilozun glikoz birimleri ve heliks yapısı

Doğada helikal yapılar aynı zamanda metal katyonlarıyla kompleksleşmiş olarak ta bulunurlar. Bazı mikroplar, bakteriler ve onların ürettikleri yapılar metal içeren helikal yapı örneklerindendir.

Toprakta bulunan *Bacillus brevis* bakterisinden elde edilen lineer peptit antibiyotik olan Gramisidin A biyolojik zar ve lipit katmanlarında helikal *trans*-membran iyon kanalları oluştururlar. Bu kanallar H^+, Na^+, K^+, Rb^+, Cs^+, Tl^+, NH_4^+ ve H_2O gibi iyonik ya da nötral küçük molekülleri geçirirken anyonların geçişini Ca^{2+} iyonlarıyla engellerler (Şekil 2.24). Gramisidin A yapısında her biri 15 aminoasitten oluşan iki helikal Gramisidin A molekülü baş başa H-bağlarıyla bir araya gelerek içi hidrofilik dışı hidrofobik biyolojik olarak aktif olan β-heliks sarmalını oluşturur. Bu molekülün yapısı Şekil 2.24a. da verilmiştir **[30].**



Şekil 2.24. a) Gramisidin A nın lipid katmanlarında dimerik başbaşa single helikal bir şekilde bir araya gelerek *trans*-membran iyon kanalları oluşturması **b)** Bu kanallardan K^+ katyonunun geçişi

- **Sentetik Helikal Yapılar**

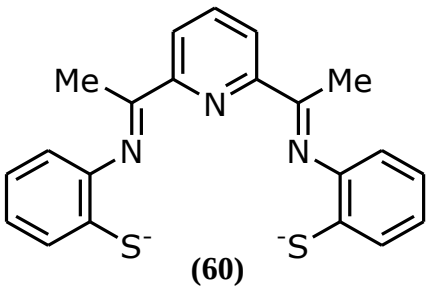
Biyolojik sistemlerdeki helikal yapıların keşfedilip araştırılmasından sonra kimyacılar bu konular üzerine araştırmalarını arttırmışlar ve bu özelliklere sahip yapıları sentetik olarak elde etmenin yolları üzerine çalışmışlardır.

Supramoleküler kimyada son derece önemli olan sentetik helikal yapılar üzerine yapılan araştırmalarda özellikle organik ligantların konfigürasyonlarını kontrol etmede metal iyonlarının yönlendirici etkilerini kullanmışlardır. Bir, iki ya da daha fazla metal iyonuyla koordine olarak sarmal organize supramolekülleri veren yeni polidentat ligantların gelişimleri supramoleküler kimyada son derece ilgi çekici olmuştur **[31]**. Bu çalışmalarda helikal şekli kontrol eden faktörlerin,

- Ligantların rijitliği
- Ligantın bölümler oluşturma kabiliyeti
- Kompleksin nüklearitesi
- Sübstitüsyon çeşidi ve yerleşimi
- Makrohalka boşluk boyutu
- Metallerin yapısı, boyutu ve koordinasyon geometrisi olduğu tespit edilmiştir.

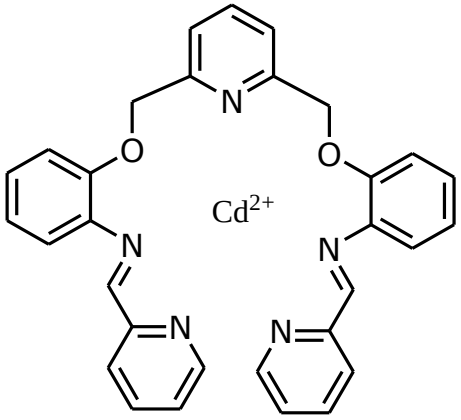
Ayrıca daha birçok etkenin de helikal yapıların oluşmasında rol oynadığı düşünülmektedir. Bu konuda özellikle piridil türevli sistemlerin çalışmalarına oldukça sık rastlanmaktadır.

1974 yılında metal iyonlarının yönlendirmesi ile sentezlenen 2,6-*bis*(2-metil-2-benzotiyozolinil)piridin **(60)** ın 5 koordinasyonlu çinko kompleksinin tekli helikal konfigürasyon gösteren ilk lineer polidentat zincir olduğu belirlenmiş ve yapısı X-ray ile aydınlatılmıştır **[32]**.

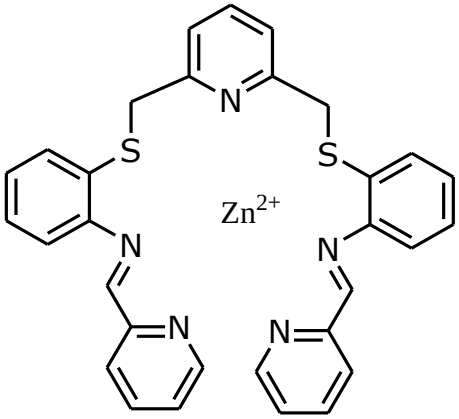


(60)

Daha sonra N. Beynek ve grubu tarafından yapılan çalışmalarda da α-heliks yapılarına rastlanmıştır. Metal-iyon kontrollü olarak hazırlanan piridin içeren kompleks **61** ve **62** nin, ligantın boşluk boyutunu metal çapına uygun hale getirmek için kendiliğinden $–CH_2$ gruplarından kıvrılarak uçlardaki piridinlerin birbirlerinin üzerine gelecek şekilde yaklaşarak α-heliks yapı oluşturduğu tespit edilmiştir **[33]**.

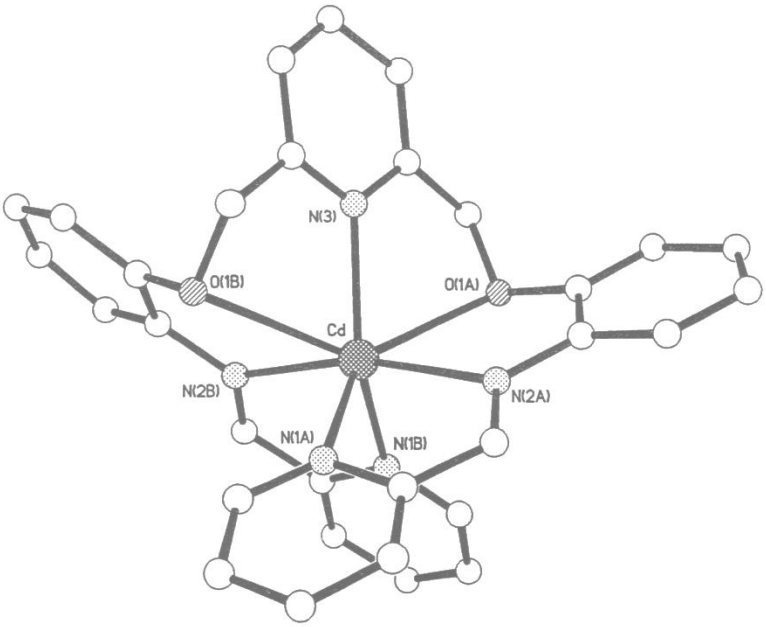


(61)



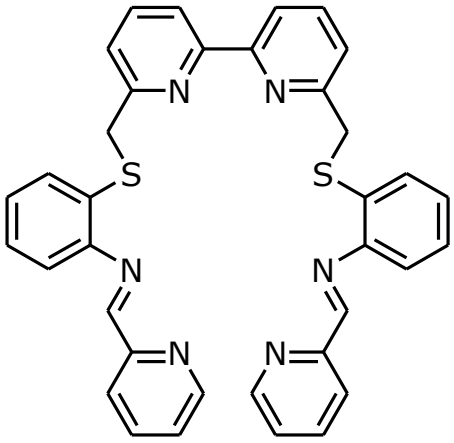
(62)

Bu yapılarda helikalliği açıklamak için alınan ^1H NMR spektrumlarında kıvrılma etkisi ile farklılaşan $–CH_2$ protonlarının birer dublet verdiğini göstermişler ve ayrıca tek kristal X-ray analizlerinde de yapıyı aydınlatmışlardır (Şekil 2.25) **[33]**.



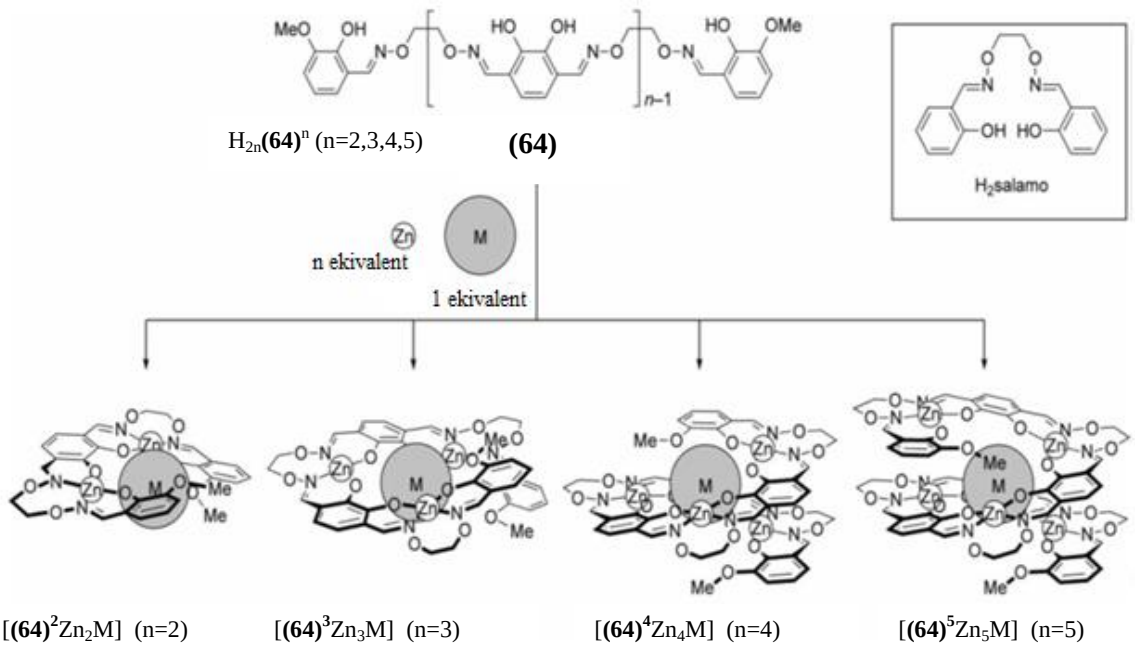
Şekil 2.25. 61 Kompleksinin X-ray görüntüsü **[33]**

Aynı grup, halka boyutunun büyütülmesinin helikal yapı üzerine etkisini incelemek amacıyla piridin içeren 19 üyeli yapı **62** yi, bipiridin ile hazırlanan 22 üyeli **63** ile karşılaştırmış ve bu sistemde de Zn(II), Cd(II), Hg(II) metal iyonlarıyla meydana getirilen komplekslerin helikal yapı oluşturduklarını göstermişlerdir **[34]**.



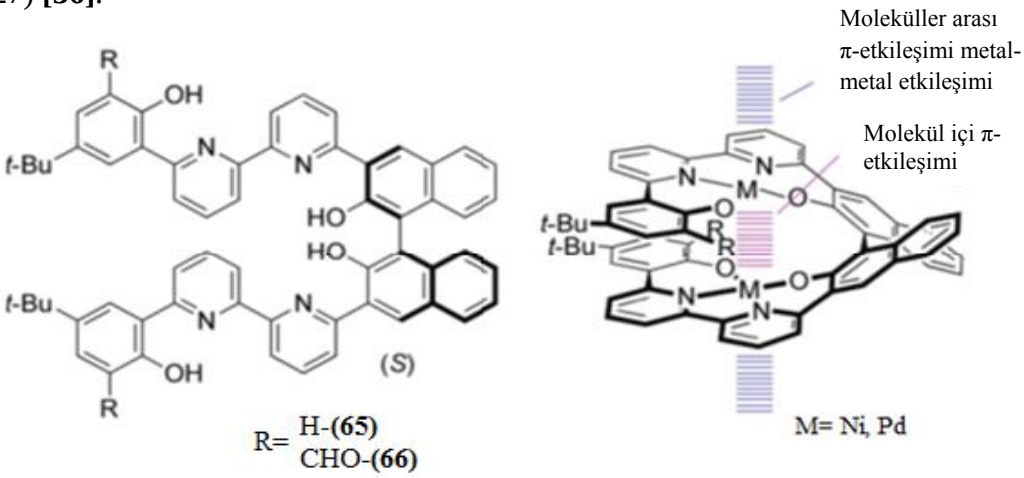
(63)

Son yıllarda S. Akine ve grubu, dört veya beş N_2O_2 donörlü salamo gruplu asiklik oligooksim ligantlarından (H_8**(64)**^{4} ve H_{10}**(64)**^{5}) n sayısına bağlı olarak artan dönüş sarmalları bulunan single helikal metal kompleksleri sentezlemişlerdir (Şekil 2.26). Zn(II) ile *tetrakis*-salamo **(64)**^{4} ligantının reaksiyonundan karmaşık yapılı kompleksler elde edilirken, helikal yapının boşluk boyutuna uygun La(III) ve Ba(II) gibi konuk iyonların varlığında ana ürün olarak single helikal pentanükleer kompleks oluşumu gerçekleşmiştir. Bu helikal komplekslerden [Zn_4La(**64**)^4$(OAc)_3$] ün ^{1}H NMR spektrumundan (n+3) üncü benzen halkası n inci benzen halkasının üzerine gelecek şekilde tek sarmal helikal dönüşü gerçekleştirdiği saptanmıştır **[35]**. Konuk iyon olarak daha küçük boyuta sahip Lu(III) ve Ca(II) kullanıldığında ise karmaşık yapılardan kurtulamamışlardır **[35]**.



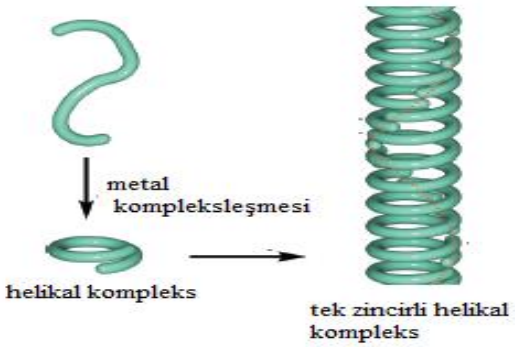
Şekil 2.26. Farklı uzunluktaki asiklik oligooksim ligantlarının Zn(II) ve konuk metal iyonu ile meydana getirdiği tek sarmallı kompleksler **[35]**

Aynı çalışma grubu, asiklik *bis*(N_2O_2) içeren bipiridin ve fenol gruplu ligant **65** ve **66** nın tek sarmal dinükleer kare düzlem komplekslerini sentezlemiş ve kompleks [M_2(**66**)] (M=Pd, Ni) kristallerinde molekül içi π-etkileşimleri ile α-heliks yapılı bileşiklerin moleküller arası π-etkileşimleri ve metal-metal etkileşimleri sayesinde üst üste gelecek şekilde organize olarak bir sarmal oluşturduklarını tespit etmişlerdir (Şekil 2.27) **[36]**.

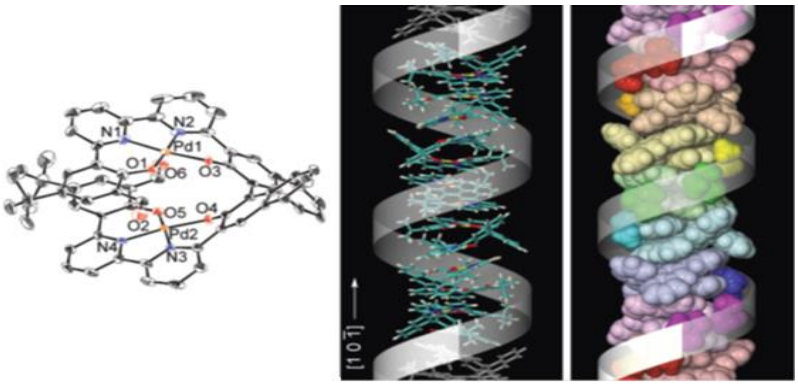


Şekil 2.27. Bipiridin-fenol grupları içeren asiklik yapıların metal-iyon kontrollü α-helikal dinükleer kompleks oluşumları **[36]**

Helix of Helix adını verdikleri bu yapıların şematik gösterimi Şekil 2.28. de ve kristal yapıları Şekil 2.29. da verilmiştir **[36]**.



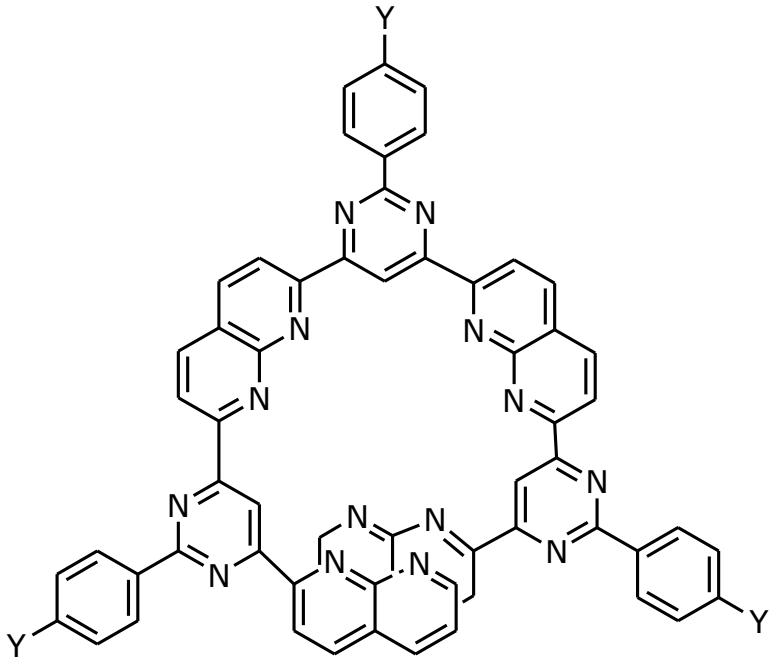
Şekil 2.28. Metal-iyon kontrollu sentezlenen α-heliks metal kompleks yapıların üst üste gelerek helikal bir şekilde organize olmaları **[36]**



Şekil 2.29. [Pd_2**(66)]** kompleksinin kristal yapılarının gösterimleri **[36]**

A. Petitjean ve grubu bir ya da iki dönüşlü helikal sistemlerde dönüş adım genişliklerini kontrol etmede ve aynı zamanda makrohalkaları yüksek verimle çok seyreltik olmayan koşullarda sentezlemede metal iyonları yerine konuk katyonlar olarak amonyum iyonlarının kullanıldığı geniş boşluklara sahip napy-pym oligomerleri içeren açık zincirli **67, 68** i ve bu yapıların makrohalka analoglarını sentezlemişlerdir. Bu tür bileşiklerin napy ünitelerindeki donör azotların içe yönlenerek iç boşluğa kuvvetli polarlık sağlaması ve konuk olarak boşluğa tam uyacak şekilde uygun köprü uzunluklarına sahip oligoamonyum katyonlarının kullanılması ile helikal yapıların bir ya da iki dönüşlü olarak rijit hale gelmelerine yol açtığını ve aynı zamanda yapılarda

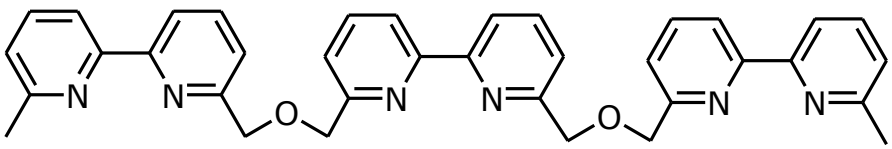
bulunan pym gruplarındaki donörlerin ters tarafa yönlenmelerini sağlayarak dış dünya ile bağlantının kurulmasına neden olduğunu böylece de farklı amaçlarda bu tür yapıların kullanılabileceğini belirtmişlerdir **[37]**.



Y = nBu **(67);** tBu **(68)**

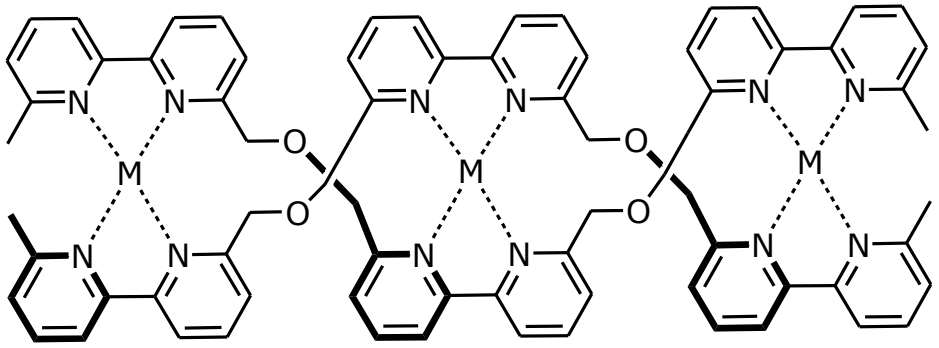
Polipiridin içeren sistemlerin uzun yıllardan beri sürekli ilgi odağı olmaları, onların çok iyi metal koordine ajanları olmalarından kaynaklanmaktadır. Bu yapıların geçiş metalleri ile meydana getirdikleri helikal dizaynlar metallo-supramoleküler kimyanın gelişiminde rol oynamıştır **[38]**.

Esnek gruplarla birbirine bağlı iki ya da daha fazla bipiridin grupları içeren polinükleer ligantların helikal dizaynı için büyük kolaylık sağlamaları J-M. Lehn ve grubunun yıllar önce ilgisini çekmiş ve bu amaçla bu konuda ilk çalışmalar oligobipiridin gruplarını birbirine bağlamada oldukça esnek CH_2OCH_2 gruplarını kullanarak meydana getirdikleri ligant **69** un iki ya da üç Cu(I) iyonu içeren dinükleer ve trinükleer çift sarmal komplekslerini dizayn etmişlerdir **[39]**.



(69)

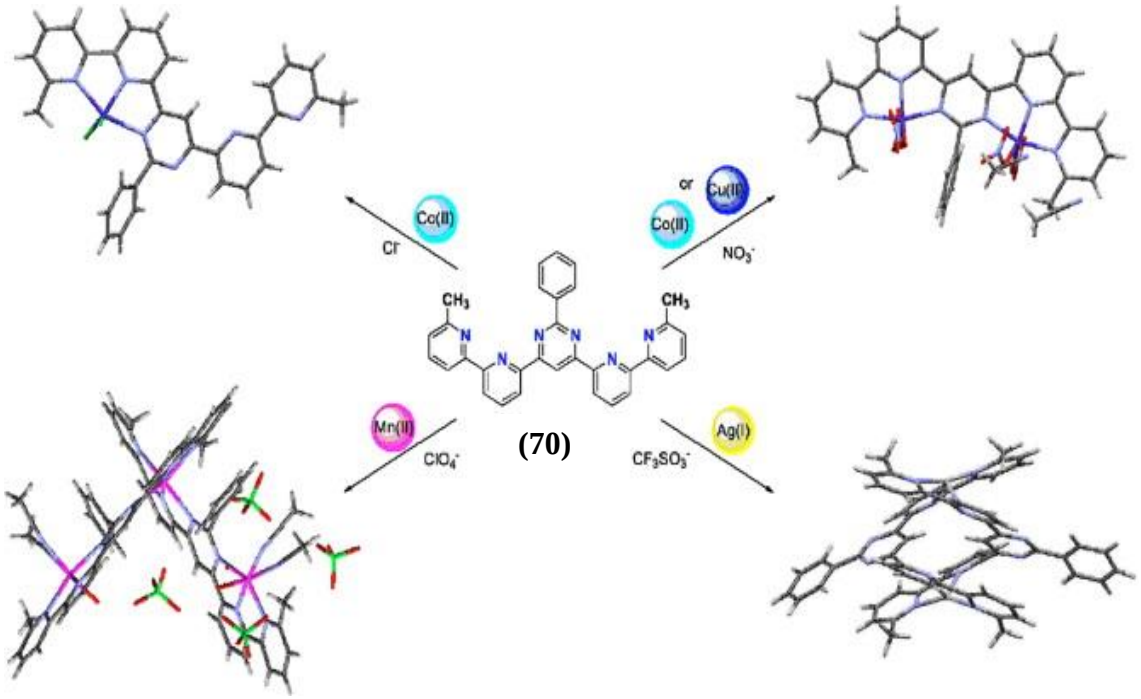
Burada iki tane doğrusal **69** da bulunan *bis*-(bipiridin) bölmelerinde Cu(I) in tetrahedrale yakın bir geometri ile koordine olduğu dinükleer ve trinükleer double helikal yapılar meydana gelmiştir. H NMR verileri de komplekslerin kiral olduklarını desteklemektedir. Ayrıca aynı ligantın Ag(I) metali ile de trinükleer double helikal bir yapı [Ag_3(**69**)$_2$] gösterdiği kristal analizi ile doğrulanmıştır (Şekil 2.30) **[40]**.



[M_3(**69**)$_2$]
M = Ag(I) ve Cu(I)

Şekil 2.30. Ligant **69** un Cu(I) ve Ag(I) ile oluşturduğu kompleks [M_3(**69**)$_2$] nin double helikal yapısı

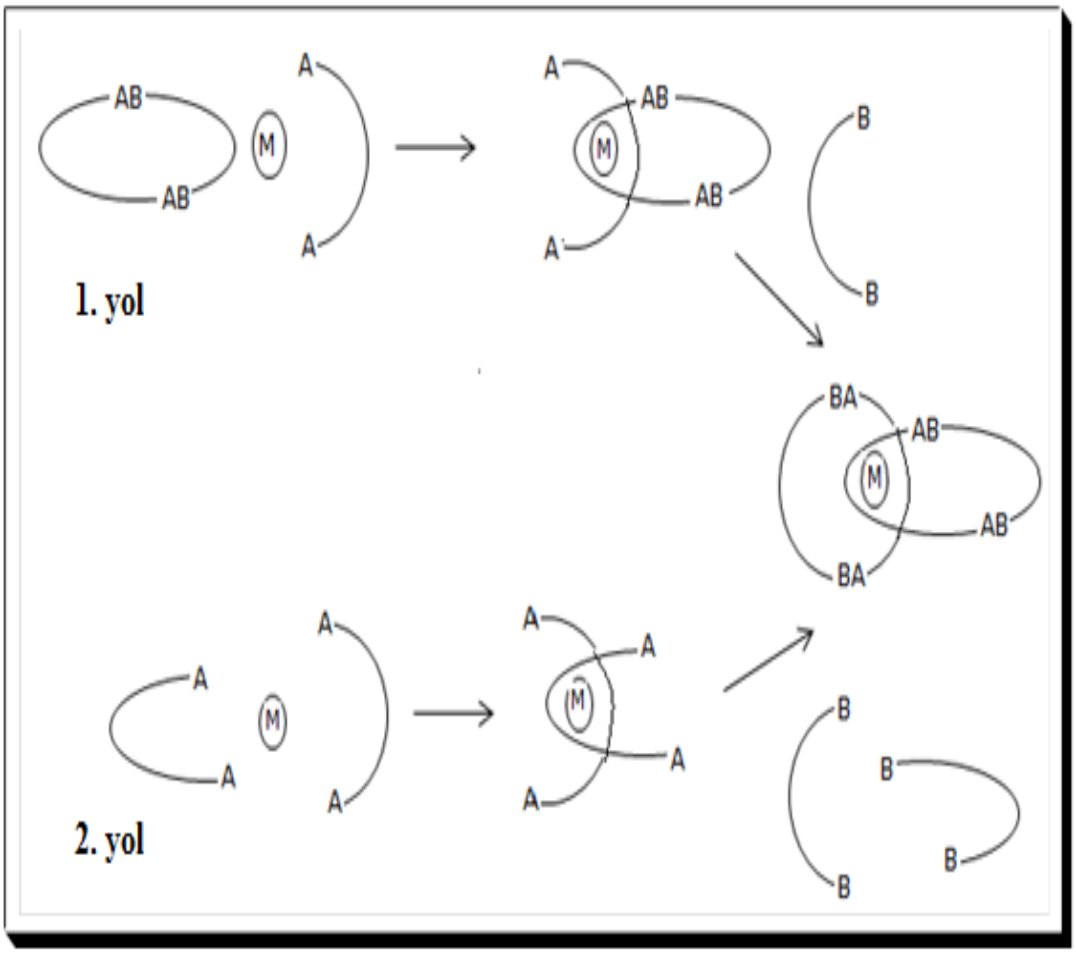
Son yıllarda yapılan bir çalışmada da, *bis*(terpiridin) içeren hezadentat ligant **70** in metal iyonlarına ve metalin bağlı olduğu anyona göre farklı şekillerde organize olarak farklı yapılarda koordinasyon bileşikleri meydana getirdikleri görülmüştür **[41]**. Bu çalışmada $CoCl_2$ ile mononükleer yapıda terpiridinin bir yarısında bulunan üç azot atomu ve iki klor atomu ile 5 koordinasyonlu ve tek boyutlu düşünüldüğünde koordine olmamış diğer yarısındaki azotların birbirlerine *trans*- konumunda kalmaları yapının bir eksen etrafında sarmal oluşturacak şekilde koordinasyonuyla sonuçlanmıştır. Aynı ligantın $Co(NO_3)_2$ ve $Cu(NO_3)_2$ tuzları ile dinükleer tabakalar şeklinde bir yapı oluşturmasına ve $Mn(ClO_4)_2$ tuzu ile ise iki ligand sarmalının hidrojen bağlarıyla tri nükleeer zig-zak şekilli bir koordinasyon meydana getirdiğini X-ray single kristal analizi ile ispatlamışlardır. Aynı çalışma grubu, Şekil 2.31. de verildiği gibi aynı ligant ve Ag(CF_3SO_3) tuzu ile dinükleer double helikal bir yapı elde etmişlerdir **[42]**.



Şekil 2.31. *Bis*-(terpiridin) içeren ligant **70** in farklı metal tuzları ile meydana getirdiği yapıların şematik gösterimi.

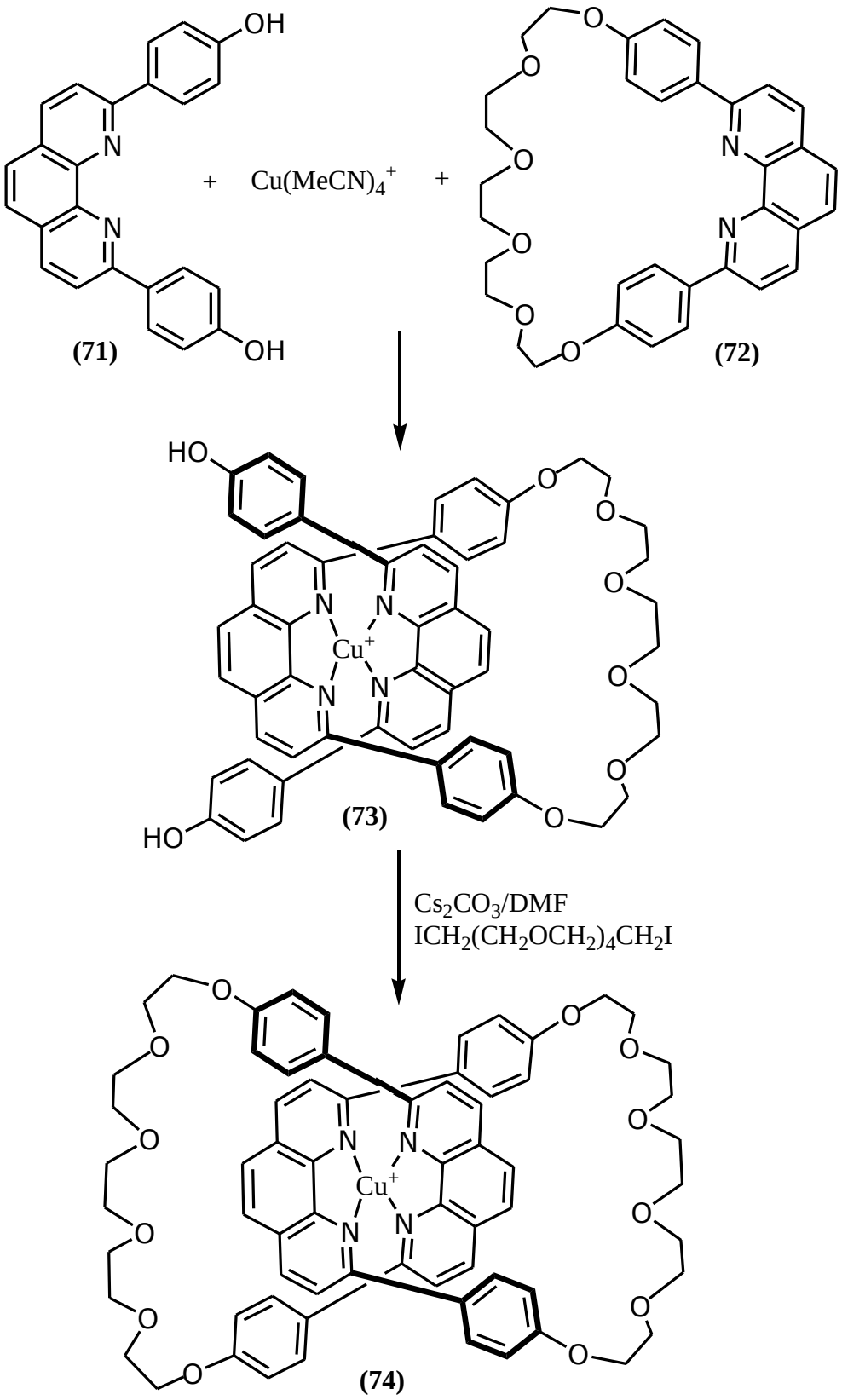
2.1.2.2. Katenanlar

Katenan yapılar, ara kademe stereokimyalarının çok iyi kontrol edildiği organize sistemler olup birçok durumda helikal komplekslere yol açan kapalı bağlantıları içeren bir topolojiye sahiptirler. Genel olarak metal yönlendirme etkisi ile meydana gelirler. Moleküller arası kilitli halkalar olan katenanların sentezi, ligant olarak metal merkezi etrafında yerleşen moleküler zincirlerin bir sonraki basamakta kapanarak birbiri içine girmiş halkaları oluşturma prensibine dayanır. Metal yönlendiricili kilitli halka sistemlerinden [2]katenan sentezi için şekil 2.32. de gösterildiği gibi tek halka kapanması (1. yol) ve iki halka kapanması (2. yol) olmak üzere iki farklı yöntem belirtilmiştir **[43]**.

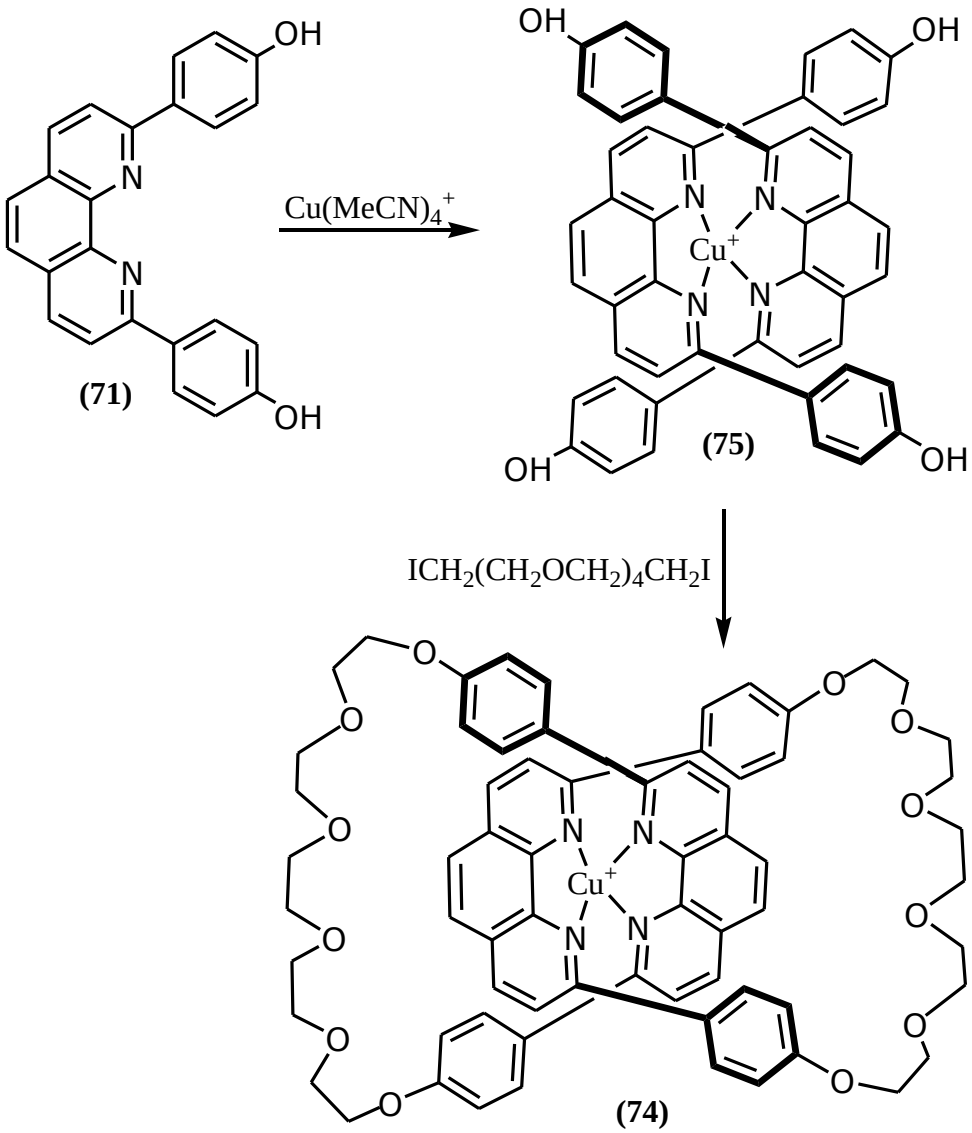


Şekil 2.32. Metal-iyon yönlendirmeli katenan sentezi için olası stratejiler **[44]**

Kilitli halka sistemleri olan katenanları metal-iyon yönlendirme etkisi ile ilk kez uygulanabilir ve verimli bir şekilde J-P. Sauvage ve ekibi sentezlemiştir. **[44]** Bu çalışmalarda Cu(I) iyonu etrafında koordine olmuş 2,9-disubstituye-1,10-fenantrolin ligantlarını kullanarak katenanları yukardaki her iki yöntemle sentezlemişlerdir (Şekil 2.33. **[43]** ve Şekil 2.34. **[44]**).

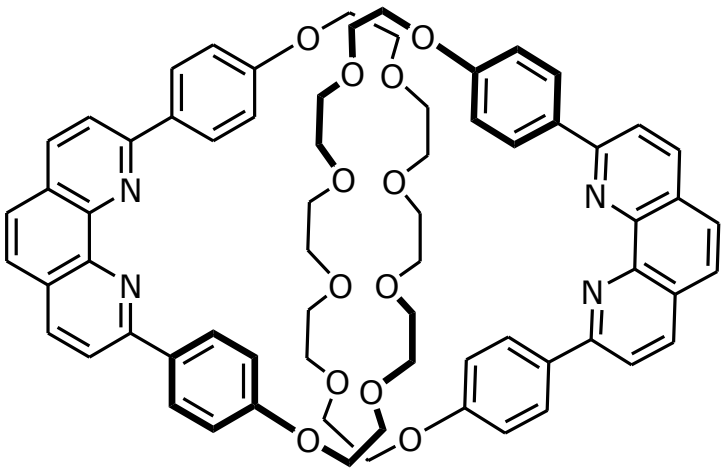


Şekil 2.33. Metal-iyon sentezli katenan oluşum reaksiyonu (1. yol) **[43]**



Şekil 2.34. Metal-iyon sentezli katenan oluşum reaksiyonu (2. yol) **[44]**

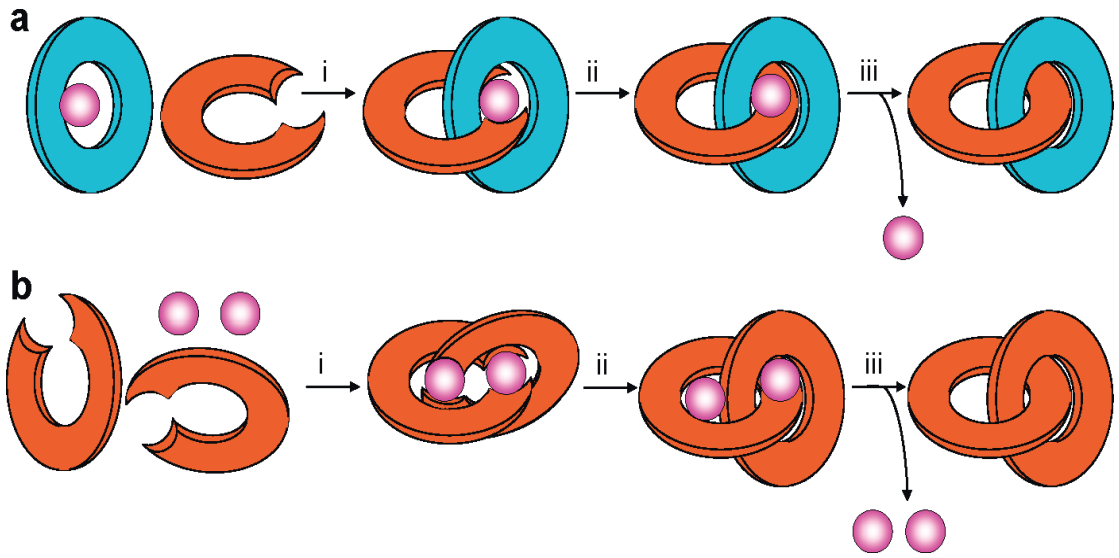
Aynı grup, metal koordinasyonlu katenan **74** ün KCN kullanarak demetalizasyonu ile metalsiz kilitli halkalar olan katenan **76** yı elde etmişler **[45]** ve ^{1}H NMR ve X-ray dataları ile yapıyı aydınlatmışlardır **[46]**. Bu tür bileşiklerin kinetik çalışmaları sonucunda basit kompleks yapılarla karşılaştırdıklarında çok daha kararlı olduklarını da saptayıp bu ekstra kararlılığa **katenan etki** adını vermişlerdir **[47]**.



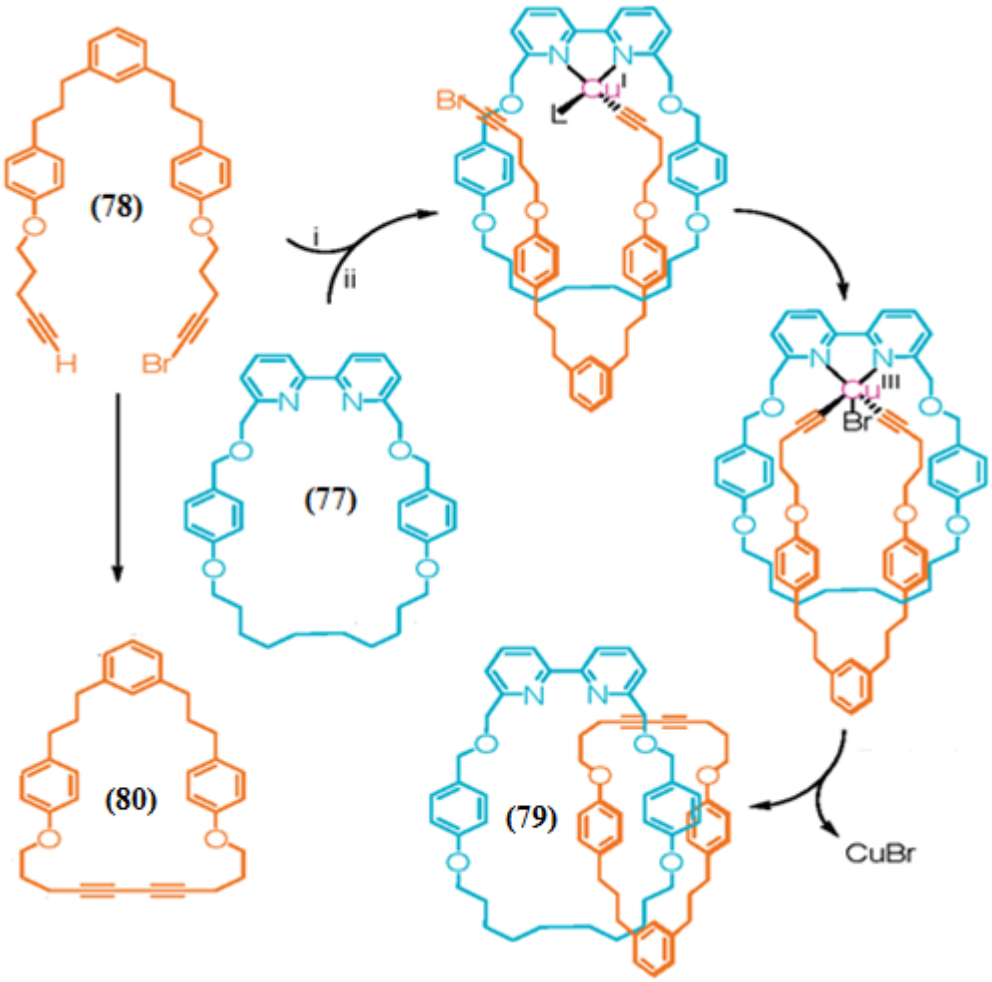
(76)

Kilitli halkalarla ilgili ilk çalışmalardan sonra geçen çeyrek yüzyılda bu yapıların gerek supramoleküler kimya, gerekse nanokimyasal teknolojilerde uygulama alanı bulmaları sayesinde bu konudaki araştırmaların büyük boyutlara ulaşması gerçekleşmiştir. D. Leigh ve grubu yaptıkları çalışmalarda [2]katenan sentezlerinde aktive metal templat adını verdikleri Şekil 2.35. te gösterilen bir ya da iki halka kapanma reaksiyonlarının gerçekleştiği sistemlerde metal iyonunun hem yönlendirme etkisi, hem de halka kapanmasında katalizör etkisi göstererek aktif bir rol oynadığı katenan sistemlerini sentezlemişlerdir. Bu grup da önce J-P. Sauvage'nin elde ettiği katenan yapılarına da "pasif metal templat sentez" metodu adını vermişlerdir **[48]**.

Bu çalışmada, katenan sentezinde tek makrohalka kapanması içeren aktif metal template yöntemi ile bipiridil makrohalka **77** ve alkin-bromoalkin **78** in Cu(I) iyonları varlığında Cadiot-Chodkiewicz Sentezi ile iki farklı halka içeren [2]katenan **79** u % 53 verimle sentezlenmiştir (Şekil 2.36) **[48]**.



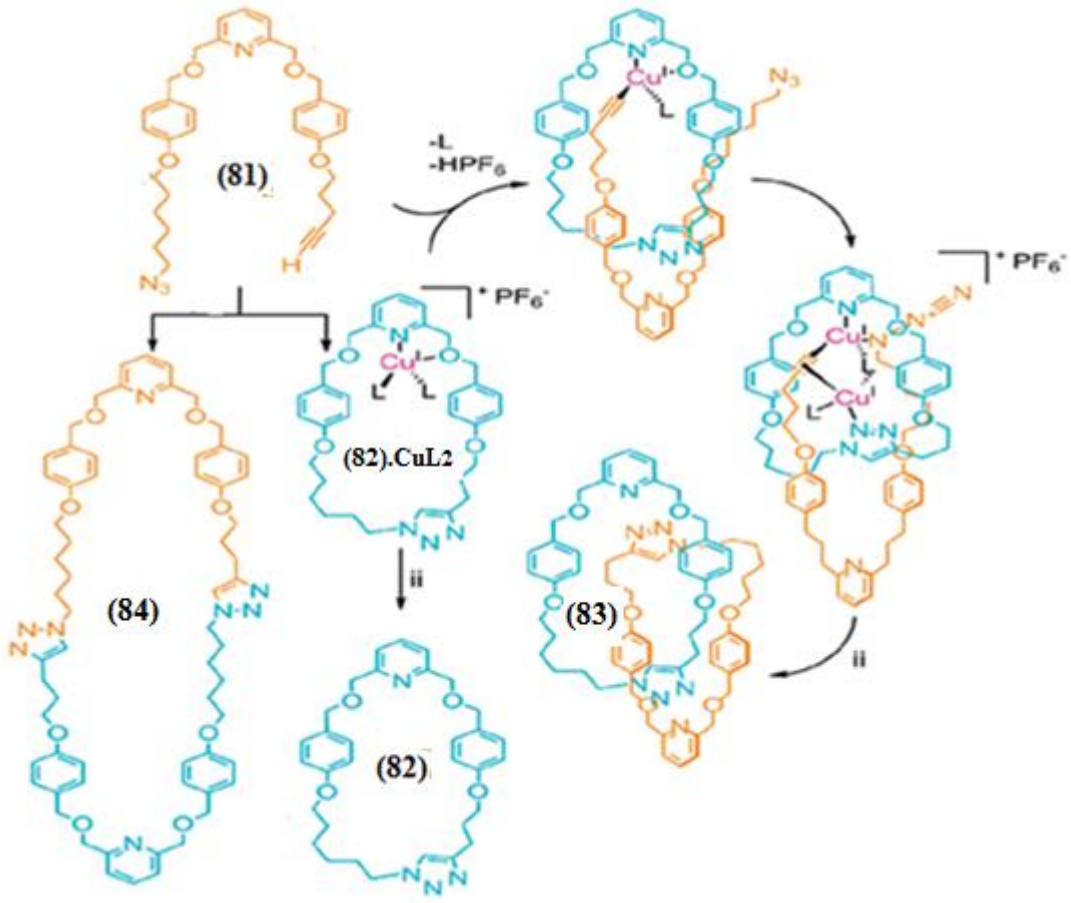
Şekil 2.35. Aktif metal yönlendiricili katenan sentezi yaklaşımları **[48] a) Tek makrohalkalı yaklaşım**: **(i)** makrosiklik ligantın metal kompleksi ve asiklik ligant metalin yönlendirici etkisi ile organize olarak birlikte kompleks oluşturması **(ii)** asiklik ligantın sonundaki gruplar arasında makrohalka boşluğuna doğru metal iyonu tarafından katalizlenen kovalent bağ oluşum reaksiyonu **(iii)** Dekompleksleşme ile metalsiz **farklı halkalara** sahip [2]-katenan sentezi. **b) İki makrohalkalı yaklaşım: (i)** Bir ya da daha fazla metal iyonunun yönlendirdiği iki aynı asiklik ligantın organize olmaları **(ii)** Açık olan uçların ard arda ya da aynı anda makrohalka oluşum reaksiyonlarının gerçekleştirilmesi **(iii)** Dekompleksleşme ile metalsiz **aynı halkalara** sahip [2]katenan sentezi



(i) LiHMDS, THF, -78°C; (ii) CuI (1 mol), **78 (**5 mol), 80°C (L= I, Br veya THF)

Şekil 2.36. Aktif templat yöntemi ile tek makrohalka kapanması içeren iki farklı halkalı [2]katenan sentezi **[48]**

İki makrohalka kapanması içeren aktif metal templat yöntemi ile 2 tane asiklik piridin eter zincirinin CuAAC "kilitlenme" reaksiyonu sonucu iki aynı halka içeren [2]katenan **83** ü % 46 verimle sentezlemişlerdir (Şekil 2.37) **[48]**.

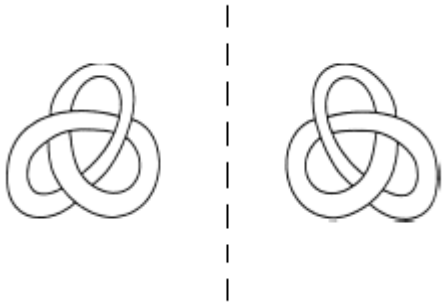


(i) $[Cu(CH_3CN)_4](PF_6)$, $C_2H_4Cl_2$, 80°C (ii) EDTA, $NH_3(aq)$. (L= CH_3CN, alkin, azit, ya da diğer molekülden gelen donor atom)

Şekil 2.37. Aktif templat yöntemi ile iki makrohalka kapanması içeren template iki aynı halkalı [2]katenan sentezi **[48]**

2.1.2.3. Düğümler

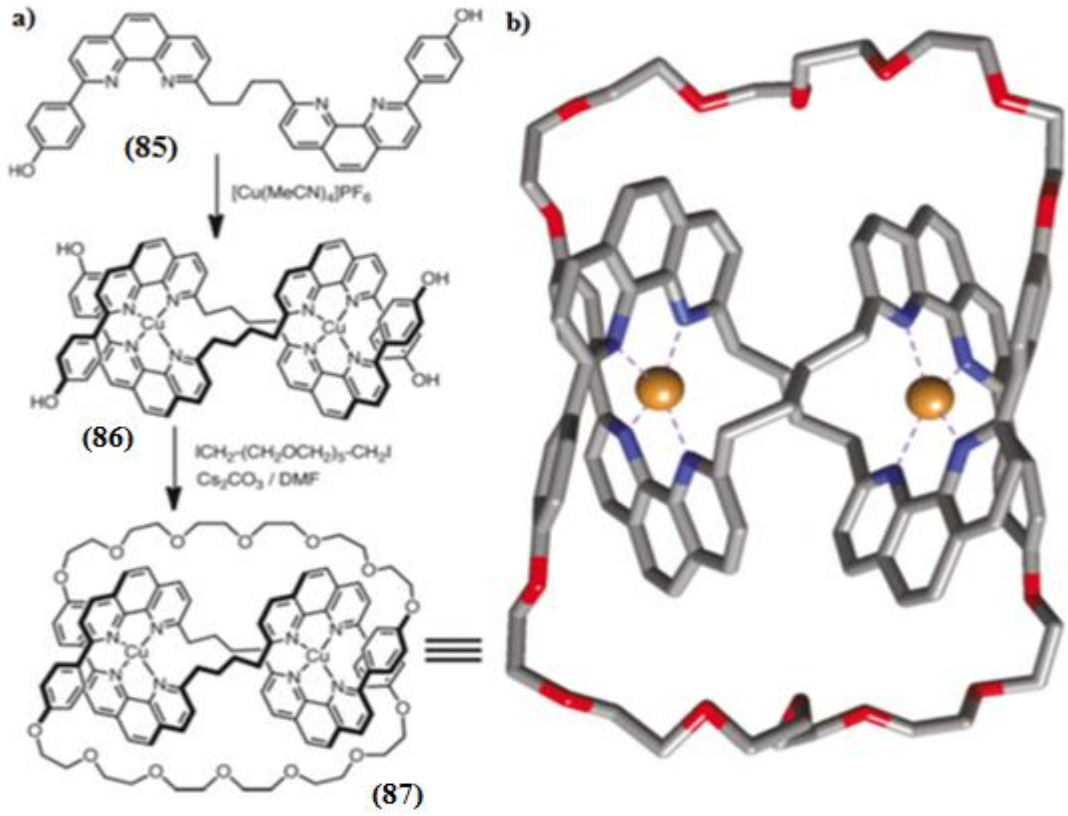
Yönlendirici olarak geçiş metal katyonları ile gerçekleştirilen sentezlerin kullanımı düğümlerin oluşumu ile de sonuçlanabilmektedir. Bu tip yapıların meydana gelmesi lineer iki molekül zincirinin en az iki metal katyonu etrafında çift sarmal şeklinde organize olma prensibine dayanır. Metal etkisi ile oluşan bu sarmalların merkezindeki katyonlar çeşitli yöntemlerle uzaklaştırılarak metalsiz sarmallar oluşturulabilmektedir. Şekil 2.38. de trefoil-düğüm adı verilen kiral bir yapı ve onun ayna görüntüsü şematik olarak gösterilmiştir **[49]**.



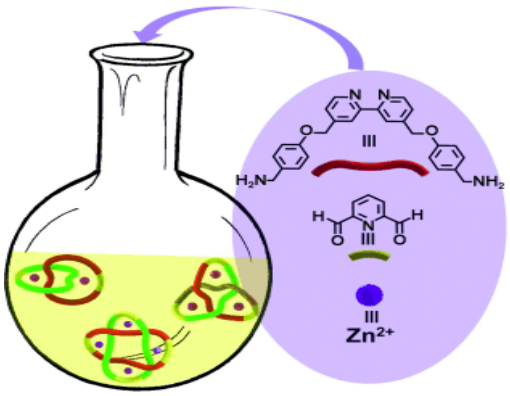
Şekil 2.38. Trefoil düğüm yapısı ve onun ayna görüntüsünün şematik gösterimi **[49]**

J-P. Sauvage ve arkadaşları katenanlarla yaptıkları çalışmaların ardından metal-iyon kontrollü koordinasyon metodu ile moleküler düğüm içeren bileşikler de sentezlemişlerdir. Bu çalışmada tetrametilen bağlantılı 1,10-fenantrolin ünitelerinin oluşturduğu ligant **85** ile iki Cu(I) iyonu içeren çift sarmal yapılı **86** yı sentezlemişler ve hekzaetilenglikol ile çok seyreltik koşullarda halka kapanmasını sağlayarak trefoil-düğüm yapılı **87** yi oluşturmuşlardır (Şekil 2.39) **[50]**.

Son yıllarda yapılan bir çalışmada da, Zn(II) iyon kontrollu bir one-pot reaksiyonundan aynı anda [2]katenan, Trefoil düğüm ve Solomon bağlantılı düğüm sistemlerini elde etmişlerdir (Şekil 2.40) **[51]**.

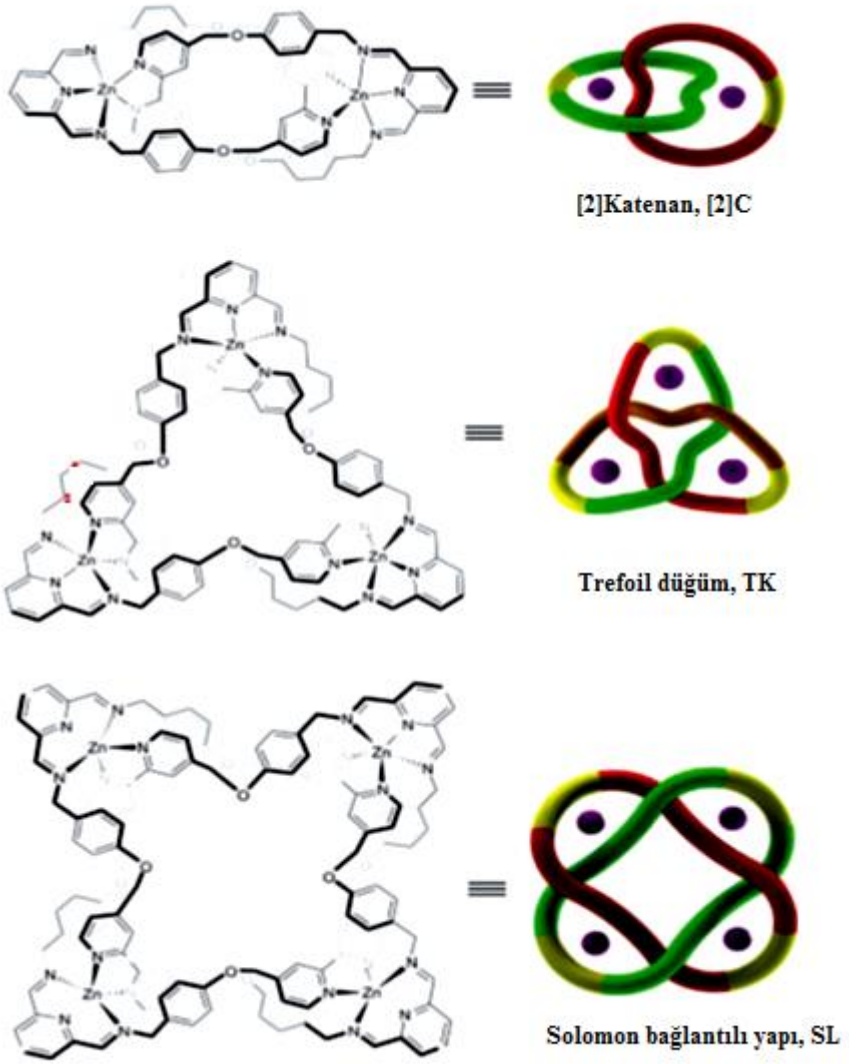


Şekil 2.39. a) Cu(I) iyonlarının yönlendirmesiyle sentezlenen Moleküler Trefoil Düğüm yapılı bileşiğin sentezi **b)** Katı hal Trefoil düğüm yapısının gösterimi **[50]**



Şekil 2.40. One-pot reaksiyonda [2]katenan, Trefoil düğüm ve Solomon bağlantılı düğüm sentezinin şematik gösterimi **[51]**

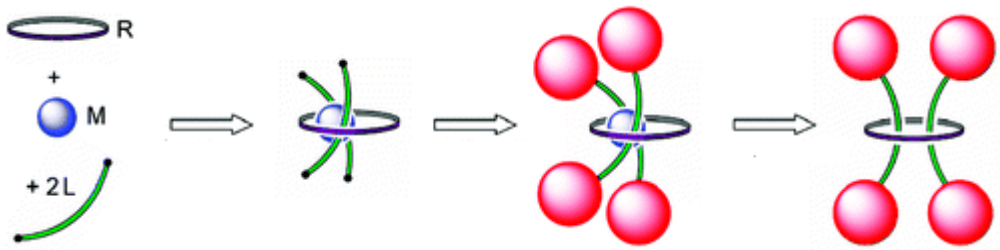
Bu reaksiyonda [2]katenan çözeltide kalırken, trefoil düğüm yapılı bileşik çökerek çözeltiden süzülerek ayrılmış ve Solomon bağlantılı düğüm sistemleri ise kararsız olup çözeltide sadece kütle spektrum datalarında saptanmıştır (Şekil 2.41) **[51]**.



Şekil 2.41. [2]Katenan, trefoil düğüm ve Solomon bağlantılı düğüm bileşikleri ve şematik gösterimleri **[51]**

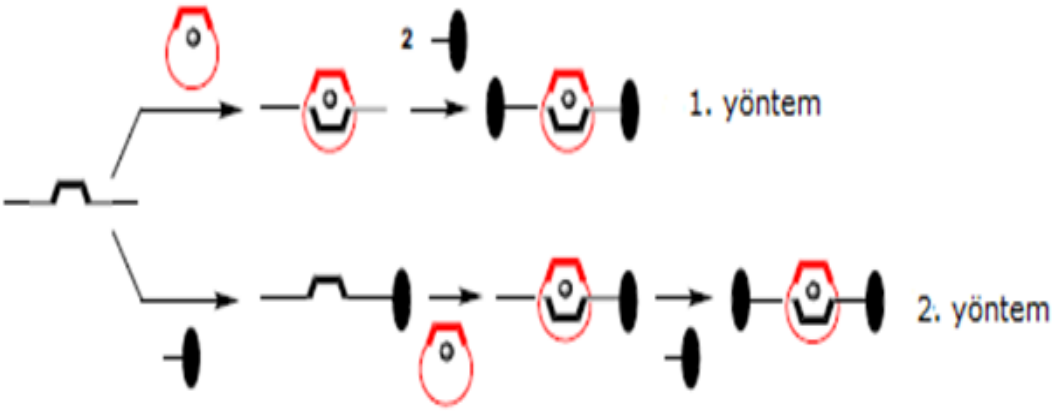
2.1.2.4. Rotaksanlar

Rotaksanlar, bir ya da daha fazla halkadan geçen ve iki uç bölgesinde durdurucu olarak rol oynayan hacimli gruplar içeren en az bir zincirden oluşan moleküler sistemlerdir. Bir halka içinden iki zincirin metal yönlendirme etkisi kullanılarak geçirilip metalsiz [3]rotaksan sentezinin şematik gösterimi Şekil 2.42. de verilmiştir. Mekanik olarak kendiliğinden düzenlenen rotaksanların reaksiyonları öncü olarak çok bileşenli grupların yönlendirici olarak kullanıldığı sentezleri içerir. Öncü molekül yada öncü rotaksanların kullanımı hidrojen bağları, akseptör-donör etkileşimleri ya da bazı organik bileşenler arasındaki hidrofobik etkileşimler gibi kovalent olmayan etkileşimleri kontrol etmede avantaj sağlamaktadır **[52].**



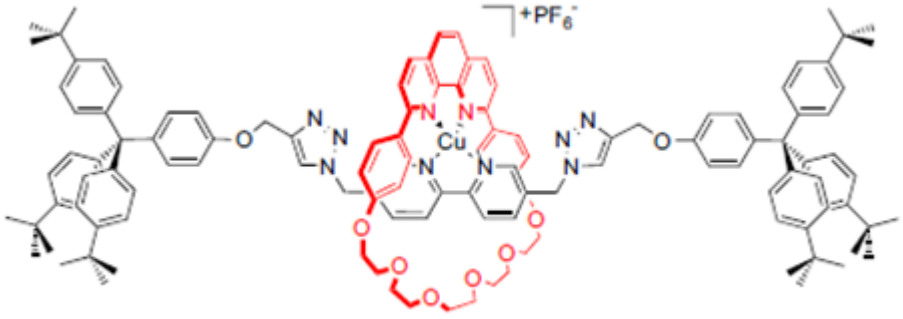
Şekil 2.42. Metal-iyon kontrollü bir halka ve iki zincirden oluşan metalsiz [3]rotaksanların sentezlerinin şematik gösterimi **[53]**

J-P. Sauvage ve grubu Cu(I) içeren [2]rotaksanların sentezi üzerindeki çalışmalarında 2 yöntem kullanmışlardır. 1. Yöntemde çift-durdurucunun tek basamakta kullanıldığı bir yaklaşım ile sentez gerçekleştirilmiş ancak bu yöntemin rotaksan oluşumu için düşük verimli olduğu ve özellikle Cu(I)-öncü kompleksinin bu reaksiyon şartlarında kararlılığını koruyamadığı görülmüştür. Daha etkili olan 2. yöntemde ise öncü bileşenler arasındaki ayrışmanın engellenmesi için aşamalı bir dizi reaksiyon kullanılmıştır. Bu yöntemlerin şematik bir gösterimi Şekil 2.43. te ve sentezlenen Cu(I)-rotaksanlar Şekil 2.44. te verilmiştir.

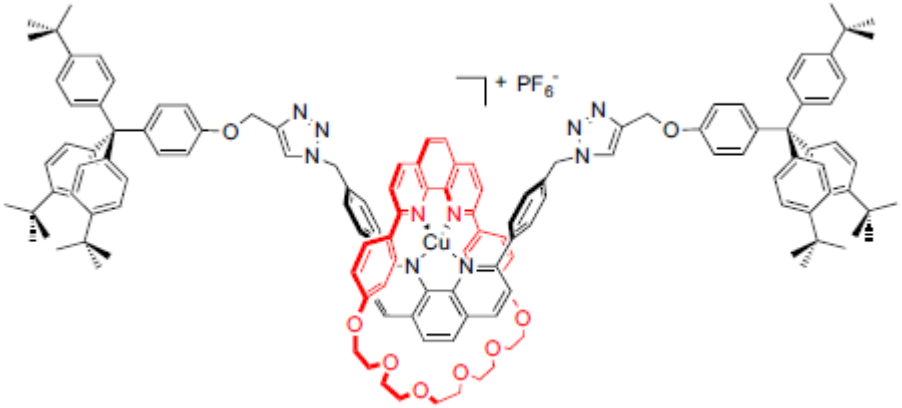


Şekil 2.43. Rotaksan sentezi için kullanılan 2 yöntemin şematik gösterimi **[52]**

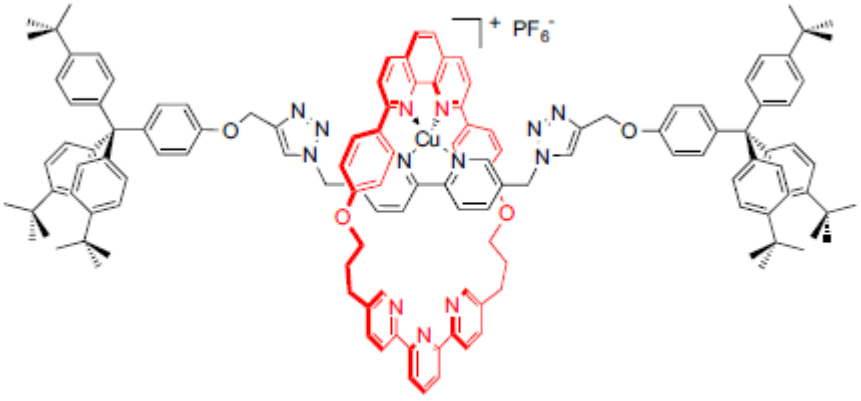
Metallo-rotaksan **88** sterik olarak engellenmiş 2,9-difenil-1,10-fenantrolin (ddp) şelatı içeren 30-üyeli bir şelat halkadan geçen sterik olarak engellenmemiş 2,2'-bipiridin şelatlı düz zincir dizisi içermektedir. Rotaksan **89** biri halkada diğeri düz zincirde olmak üzere iki tane ddp grubu içerir ve bu yapı **88** ye göre daha iyi bir metal tutucudur. 33-Üyeli halka yapısında iki ddp ünitesi ve halka içinden geçen düz zincir 2,2',6'',2''-terpiridin içeren **90** yapısında ise zincir etrafında halkanın dönmesi rotaksan komplekslerinin gelişmelerinde önemli rol alacağı düşünülmüş ve bu dönmeyi halkada bulunan iki ddp nin sağladığı saptanmıştır. Bu çalışmada Cu(I) iyonlarının hem yönlendirme etkisi hem de halka kapanmasında katalizör etkisi kullanılarak sentezler yapılmıştır (Şekil 2.44).



(88)



(89)

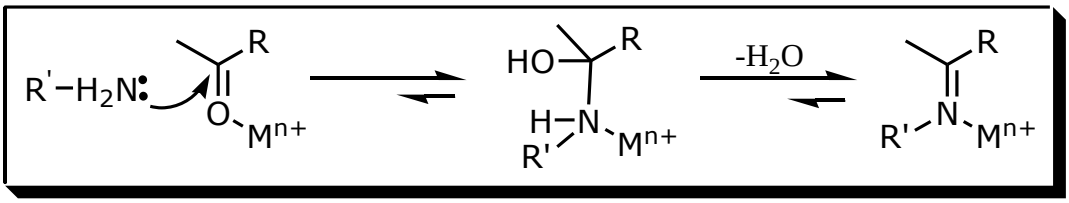


(90)

Şekil 2.44. Cu(I) ile koordine olmuş rotaksan sentezleri **[52]**

2.1.3. Schiff Bazları

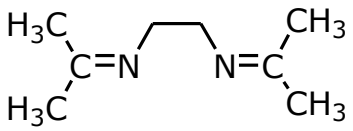
Schiff baz ligantları genellikle primer aminler ile aldehitlerin kondenzasyonu ile oluşturulur. Reaksiyonun sonunda oluşan iminler azot atomu üzerindeki serbest elektron çiftleri aracılığıyla metaller ile kompleks oluşturmaktadır. Aldehitler gibi ketonlarda Schiff baz ligantları oluşturmasına rağmen reaksiyonun meydana gelmesi aldehitlere göre daha zordur **[54]**. Metal iyonun yönlendirdiği Schiff baz kondenzasyonları sentezleri güç olan koordinasyon bileşiklerinin elde edilmesinde önemli bir yere sahiptir, genel Schiff baz kondenzasyonu Şekil 2.45. te verilmiştir.



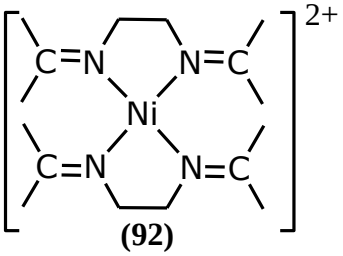
Şekil 2.45. Genel Schiff-baz kondenzasyonu

Schiff bazlar, makrohalka sentezlerinde supramoleküler ve nano kimyada, tıpta, çevre kimyasında ve boya sanayinde büyük önem taşır. Koordinasyon kimyasında, Schiff bazların geçiş metalleri ve alkali metallerle oluşturdukları mono-, bi- ve poli-nükleer komplekslerin heteropolidentat ligantları önemli bir sınıfı temsil etmektedir. Bu yapılar sentetik olarak elde edilen ilk metal makrohalka kompleksleridir.

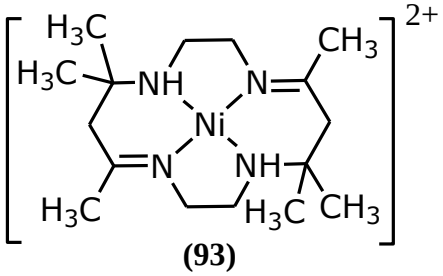
Curtis ve grubu 1960 yılında Ni(II) makrohalka kompleksinin izomerik çiftini metal-iyon kontrollü sentezle elde etmiştir **[55]**. Kuru aseton ile [Ni(1,2-diaminoetan)$_3$]$^{2+}$ reaksiyona sokulmuş ve oluşan sarı renkli ürünün başlangıçta diimin türevlerinin **(91)** bir *bis*-ligant kompleksi (**92)** olduğu düşünülmüştür. Ancak yapının güçlü kararlılığına dayalı yapılan çalışmalarda ürünün makrosiklik **93** ve **94** ün izomerik bir karışımı olduğu saptanmıştır **[4]**.



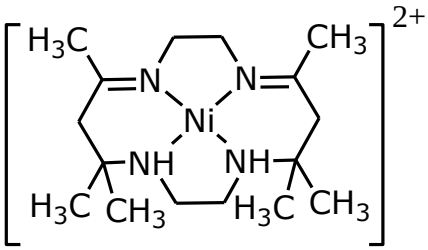
(91)



(92)



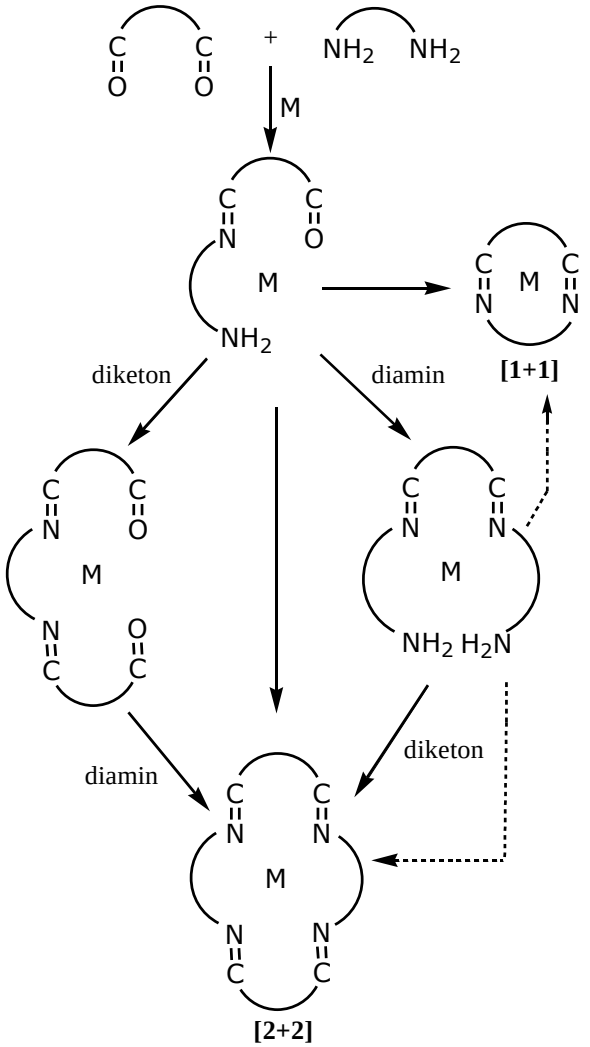
(93)



(94)

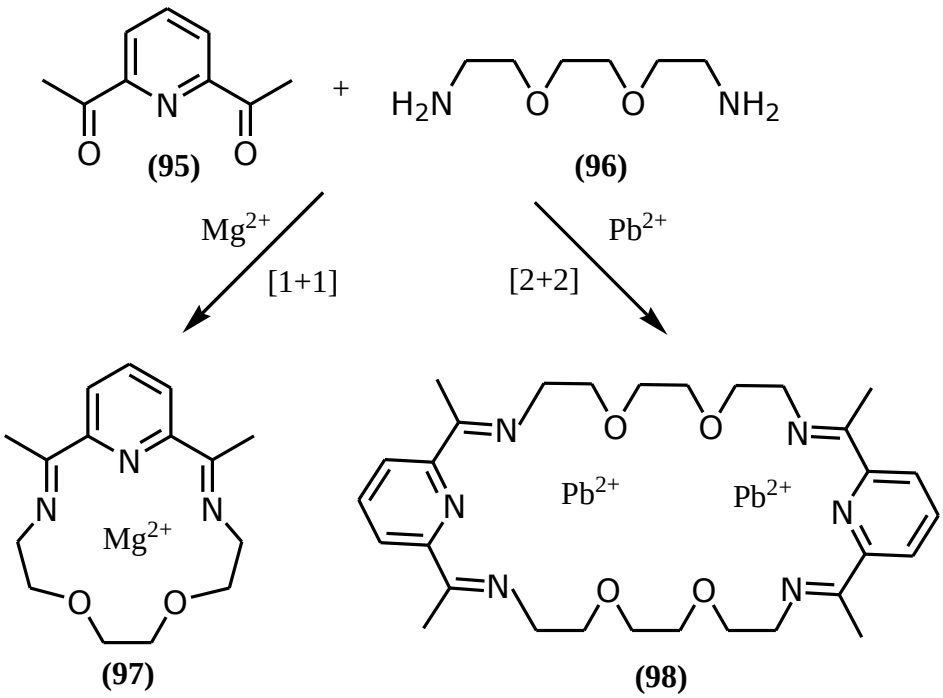
Schiff baz ligantları kolaylıkla sentezlenebilmekte ve birçok metal iyonu ile kompleks oluşturmaktadır. Çok sayıda Schiff baz kompleksi yüksek sıcaklıklarda (> 100 °C) ve nem varlığında dahi çeşitli reaksiyonlarda yüksek katalitik aktiviteye sahiptirler.

Schiff baz reaksiyonlarının halka kapanmasında, küçük metallerin varlığı [1+1], büyük metallerin varlığı da [2+2] kompleks yapıları verebilmektedir. Oluşabilecek bu halkalar Şekil 2.46. da verilmiştir. Sonuç olarak istenilen ürünün oluşumunda metal varlığı ve bu metalin seçimi oldukça önemlidir **[56]**.



Şekil 2.46. Metal-iyon kontrollü [1+1] ve [2+2] Schiff-baz makrohalka kompleks oluşumlarının şematik gösterimi

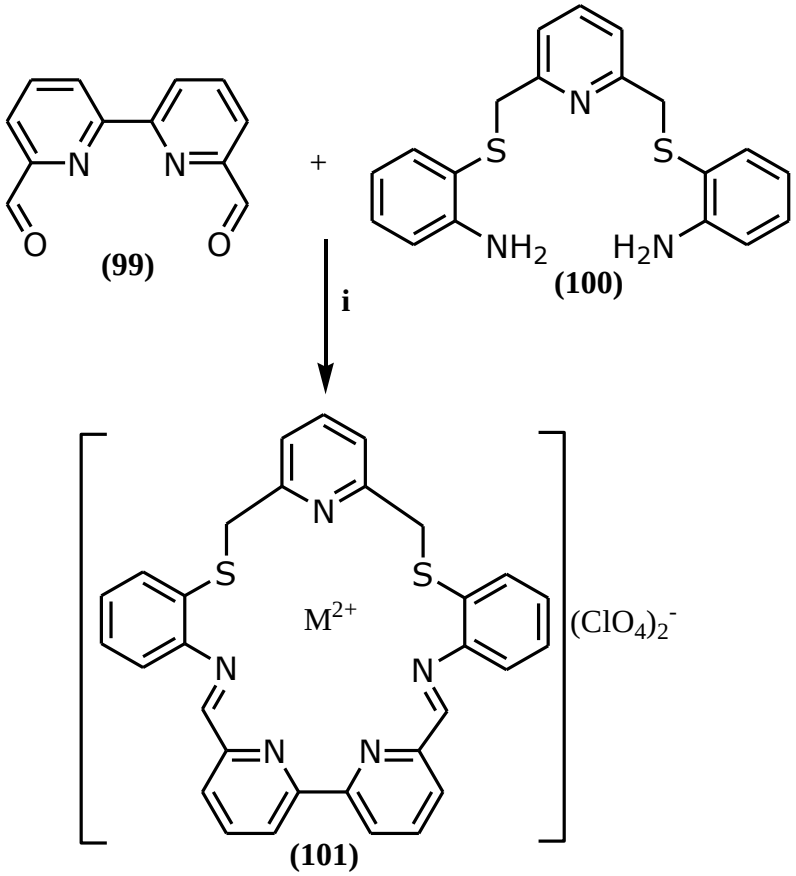
Metal çapının etkisi ile farklılaşmış [1+1] ve [2+2] kondenzasyon ürünlerine birer örnek Şekil 2.47. de verilmiştir. 2,6-diasetilpiridinin **(95)** 2,2′-(etan-1,2-*bis*(oksi))-dietanamin **(96)** ile Mg(II) varlığında [1+1] kondenzasyon ürünü **97** yi verdiği görülmektedir. Aynı reaksiyonda daha büyük hacime sahip Pb(II), Sr(II) ve Ba(II) metalleri kullanıldığında ise [2+2] kondenzasyon ürünleri elde edilmiş ve Pb(II) için ürün **97** Şekil 2.47. de verilmiştir **[5]**.



Şekil 2.47. 2,6-Diasetilpiridinin ile 2,2′-(etan-1,2-*bis*(oksi))-dietanaminin metal etkisi ile oluşturduğu [1+1] ve [2+2] Schiff baz kondenzasyon ürünleri

Makrohalkalı Schiff baz komplekslerinin, sert-yumuşak karışık donörler içerebilmesi ve dolayısıyla çok yönlü koordinasyon davranışı göstermeleri, antibakteriyal, antifungal, antiviral, antikanserojenik ve antitümör gibi çok geniş biyolojik aktiviteye sahip olmaları koordinasyon kimyacılarının bu yapılar üzerindeki çalışmalara odaklanmalarına neden olmuştur **[57].**

2008 yılında N. Beynek ve grubu tarafından yapılan çalışmada Zn(II), Cd(II), Hg(II) ve Pb(II) perklorat tuzları varlığında N_5S_2 karışık donörlü Schiff-baz kompleksleri sentezlenmiş ve (Şekil 2.48) yapıların U2OS hücrelerinin mitokondriyal aktivitesi üzerine IC_{50} değerleri ölçülmüş ve [Cd**(101)**]$(ClO_4)_2$ kompleksinin sitotoksik etki gösterdiği saptanmıştır **[58]**.



i: MeOH, $[M(ClO_4)_2]$ {M= Zn^{2+}, Cd^{2+}, Hg^{2+}, Pb^{2+}}

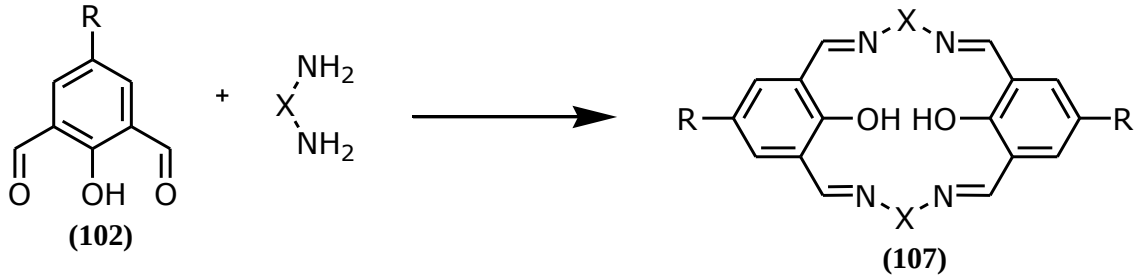
Şekil 2.48. 2,6′-*Bis*(2-aminotiyofenoksimetil)-piridin ile hazırlanan Schiff bazı kompleksleri

Yukarıda anlatılan örneklerde de görüldüğü gibi Schiff bazlarının meydana getirdiği koordinasyon bileşikleri genellikle metal-iyon kontrollü olarak sentezlenmişlerdir. Ancak metal iyonlarının yönlendirdiği makrohalkalı Schiff bazların sentezinin iki önemli dezavantajı bulunur. Birincisi, metalsiz Schiff baz makrohalkası sentezine izin vermemesi ve metal ile oluşturulan daha kararlı yönlendirilmiş kondenzasyon ürünlerinden halkanın izole edilmesinin zorluğudur. Bir diğeri ise, dikarboniller ve diaminlerin metal-iyon kontrollü sentezlerinin genellikle simetrik makrohalkalı kompleksler oluşturması ve simetrik olmayan Schiff baz eldesi için farklı başlangıç yapılarının kullanılma zorunluluğudur.

Hazırlanan metal komplekslerinden metalin çıkarılması zor olsa da bazı durumlarda mümkün olduğu bilinmektedir. İlk metot asit ilavesidir, özellikle aminli makrohalkalara asit ilavesi ile aminin protone edilmesi sağlanır ve metal bağlantısı

zayıflatılarak yapı izole edilebilir. İkinci yöntem de rekabet gücü yüksek madde ilavesidir, burada sülfit, sülfür, hidroksit veya siyanür gibi maddelerin metalle reaksiyon vermesi ile halka serbest kalır. Bir diğer yol ise özel durumlarda yapılan metal yönlendirme sentezleridir, örneğin dimetilkalay(IV) te kalay yönlendiricidir ve bağlantısı oldukça zayıftır, dolayısıyla geçici bir yönlendirici etki yaratır ve çok az asit ilavesi, bir miktar ısıtma gibi işlemler metali uzaklaştırmaya yetecektir. Kullanılan son yöntemde redoks reaksiyonlarından yararlanılmaktadır, indirgenmiş metal kolay ayrılma özelliğine sahiptir, özellikle sıfıra indirgemelerle metalin kendiliğinden ayrılması söz konusu olur **[4]**.

Makrohalkalı Schiff bazlarının metal-iyonu kullanılmadan oluşturulmasının mümkün olduğu reaksiyonlara da rastlanmaktadır. Yapılan bir çalışmada, alifatik *α,ω*-diaminli aromatik ya da heteroaromatik yapıların dikarbonillerle reaksiyonunda hedef ürün [2+2] makrohalkalı Schiff bazlarıdır. Alifatik diaminlerin Schiff baz kondenzasyonunda oldukça reaktif olduğu, eğer iki amino grubu esnek alifatik yapılara bağlıysa bunların bağımsız olarak reaksiyon verdiği ve genellikle açık zincirli [1+1] kondenzasyon ürünün oluşumunun engellenemediği belirtilmiştir. Metal tuzları kullanılmadığında, bu reaksiyonlar oligomerik ürünlerle sonuçlanmıştır. Ancak [2+2] ürününün artması için reaktantların konsantrasyonları ve oranları, çözücüler, sıcaklık, asidik katalizör gibi reaksiyon koşullarının uygun seçilmesinin önemli olduğu belirtilmiştir. 2,6-Diformil-4-R-fenollerin (R=Me, Cl) seyreltik çözeltilerinin, bazı alifatik diaminlerle reaksiyonundan [2+2] makrohalkalı Schiff bazları oluşturulmuştur (Şekil 2.49) **[59]**.

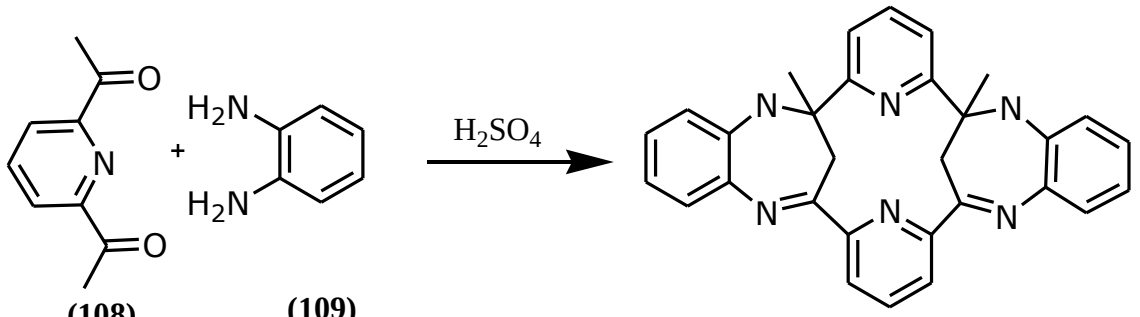


(102) **(107)**

Diaminler	
H_2N NH_2 **(103)**	H_2N O NH_2 **(105)**
H_2N N H NH_2 **(104)**	H_2N S H NH_2 **(106)**

Şekil 2.49. 2,6-Diformil-4-R-fenolün alifatik aminlerle [2+2] kondenzasyonu **[59]**

Sülfirik asit varlığında dikarbonil piridin ile yapılan reaksiyonda [2+2] kondenzasyonlu makrohalka **(110)** oluşumu ile sonuçlanmıştır. Aynı reaksiyonun asit olmadan gerçekleştirilmesi halka kapanmasını engellemektedir. Oluşan [2+2] ürün Şekil 2.50. de gösterilmişitr.



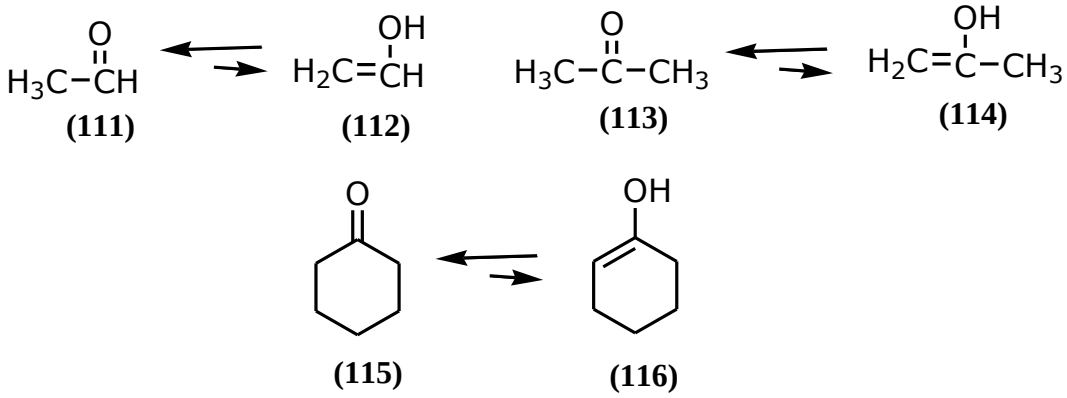
(108) **(109)** **(110)**

Şekil 2.50. Asit katalizli makrohalka oluşumu **[59]**

2.1.3.1. Schiff Bazlarında Tautomeri

Karbonil bileşiklerinin keto ve enol şekilleri özel tipte yapı izomerleridir. Çok az asit veya baz varlığında birbirlerine kolayca dönüştükleri için, bu tür yapı izomerlerini tanımlayan özel bir terim kullanılır. Birbirine dönüşebilen keto ve enol hallerine

tautomerler denir ve onların birbirine dönüşümüne de **tautomerleşme** adı verilmektedir. Çoğu şartlar altında, denge halindeki keto-enol tautomerlerine rastlanabilmektedir. Asetaldehit ve aseton gibi basit, tek karbonilli (C=O) bileşikler için dengede bulunan enol halinin miktarı çok azdır. Şekil 2.51. de asetaldehit, aseton ve sikloheksanon bileşiklerinin keto **111, 113, 115** ve enol **112, 114, 116** şekilleri verilmiştir **[60]**.

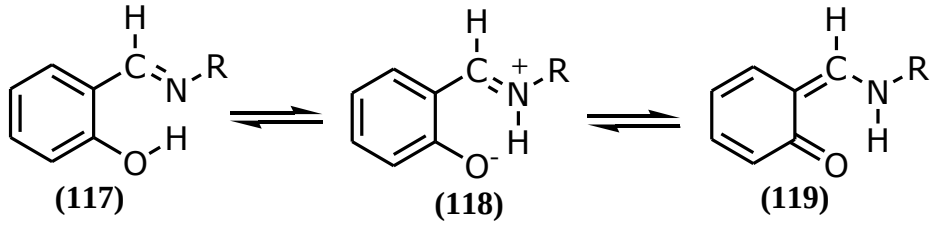


Şekil 2.51. Asetaldehit, aseton ve sikloheksanon bileşiklerinin keto-enol tautomerleri

Tek karbonil grubu içeren bileşiklerde keto- hal daha kararlıdır, bunun sebebi karbon-karbon π-bağı ile karşılaştırıldığında karbon-oksijen π-bağının daha güçlü (~250 kj/mole karşılık ~364 kj/mol) olmasıdır **[60]**.

Tautomerleşme, izomerleşmenin özel bir çeşididir ve modern organik kimyada, biyokimyada, farmakolojide, moleküler biyolojide çok önemli yer tutmaktadır. Tautomerleşmede, tautomerlerin genellikle birbirlerine çok hızlı dönüşmelerinden dolayı çalışmalar zorlaşıyor olsa da çalışma alanının çeşitliliği ve önemi araştırmacıları teşvik etmiştir.

Schiff bazlarının oluşturulmasında da karbonil bileşikleri kullanıldığı için bu yapılarda bulundukları reaksiyon koşullarına göre keto-enol tautomerleşmesi göstermektedir. Schiff bazları genellikle çözelti içerisinde enol-imin tautomerisi yaparlar ve bu moleküller, molekül içi ve moleküller arası hidrojen bağı yaparak tautomeri dengeleri gösterirler. Schiff bazı komplekslerinin ^{1}H NMR spektrumları incelendiğinde enol-imin ve keto-enol dengelerinin olduğu doğrulanmıştır (Şekil 2.52).

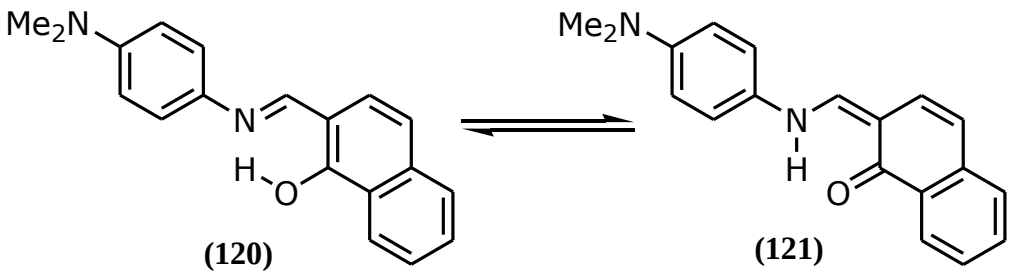


(117) **(118)** **(119)**

Şekil 2.52. Schiff bazlarında keto-enol dengesi

Schiff bazlarında keto-enol dengesi 3-hidroksi-2-naftadiiminler enol-imin formunda tautomeri gösterirken, 2-hidroksi-1-naftaldiiminleri keto-amin tautomerisini baskın bir şekilde gösterirler **[61]**.

E. Bogdan ve grubu çalışmalarında *N*-(2-hidroksinaftaliden)anilin yapısı içeren bileşiklerin keto-enol tautomerlerinin birbirlerine dönüşümleri üzerine çözücü özelliklerinin nasıl etki ettiğini araştırmışlar (Şekil 2.53) ve etanol/siklohekzan çözücü karışımlarında polaritenin artmasıyla tautomerik dönüşümün keto formu lehine çevrildiğini gözlemişlerdir **[62]**.

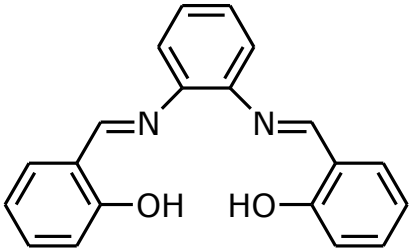


(120) **(121)**

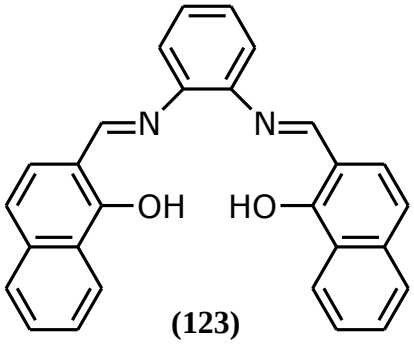
Şekil 2.53. *N*-(2-hidroksinaftaliden)anilin yapısı için keto-enol dönüşümü

S. Narang ve grubu 2-hidroksialdehit türevleri **122, 123** ve **124** ile bazı Schiff baz metal kompleksleri hazırlamışlar ve bunları polietilenglikol, montmorillonit ve organik olarak düzenlenmiş montmorillonit gibi yapılar üzerine sabitlemişlerdir. Bu çalışmada $CoCl_2 \cdot 6H_2O$, $CoNO_3 \cdot 7H_2O$, $CoSO_4$ ve $FeCl_3$ gibi metal tuzları ile hazırlanan kompleksler propilen karbonat vermek üzere propilen oksitlerle oluşturulan reaksiyonlar ile CO_2 tutucu katalizörler olarak kullanılmıştır. Yeşil kimya için umut verici olan bu

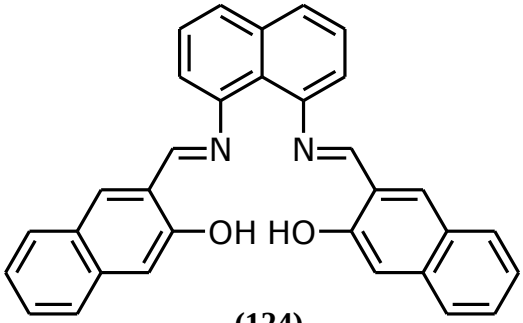
çalışmada hazırlanan Schiff bazlarının enol formunda oldukları yapılan analizlerle belirlenmiştir **[63]**.



(122)

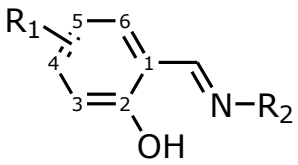


(123)



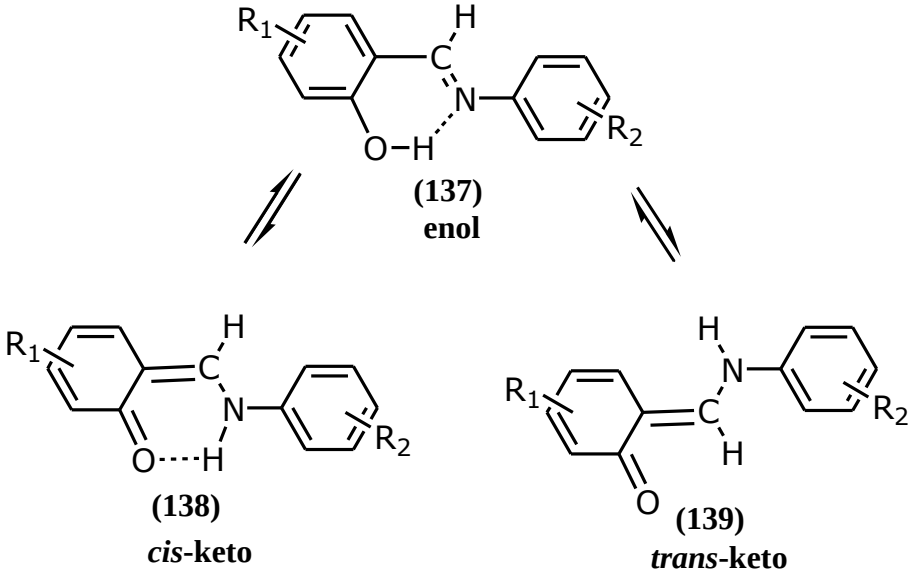
(124)

S. D. Chatziefthimiou ve grubu 2006 yılında yaptıkları çalışmada metoksi grubu içeren salisilaldehit bileşiklerinin farklı aminlerle oluşturduğu 12 yapı **125-136** yı sentezlemişler ve sübstitüent konumlarının keto-enol formuna etkisini incelemişlerdir. Bu yapılardan *orto*- ya da *para*- konumunda metoksi olan salisilaldehitlerin alifatik ya da alkilarilaminlerden türetilenlerin *cis*-keto tautomer yapısında olduğu ve dimer oluşturduğu bununla birlikte alifatik ya da alkilarilaminlerden türetilen *meta*-metoksi konumlu ya da anilin ve benzilaminden türetilen *para*- ve/veya *orto*-metoksi konumlu olanların enol tautomeri yapısında olduğu kristallografik ve spektroskopik yöntemler ile açıklanmıştır **[64]**.



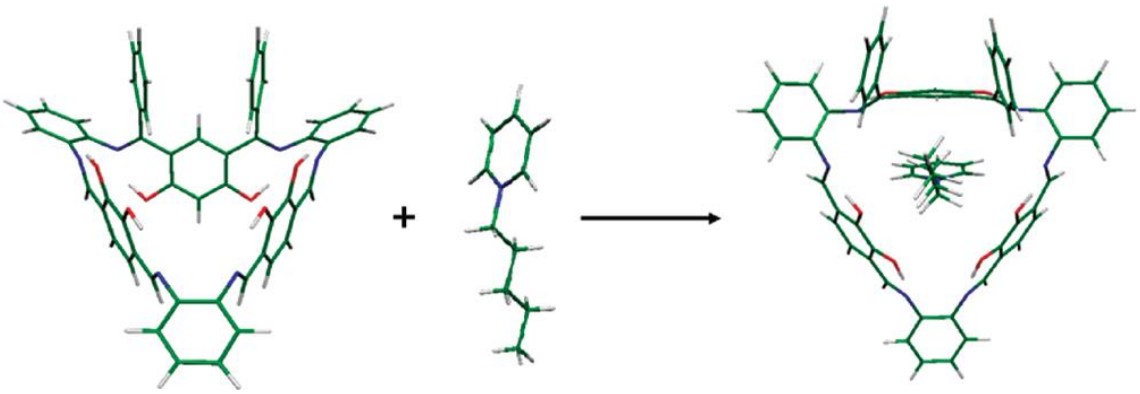
(125) R_1= 4-OCH_3, 6-OCH_3, R_2= CH_3
(126) R_1= 4-OCH_3, R_2= $(CH_2)_3CH_3$
(127) R_1= 4-OCH_3, R_2= $(CH_2)_2Ph$
(128) R_1= 4-OCH_3, R_2= CH_3
(129) R_1= 4-OCH_3, 6-OCH_3, R_2=CH_2Ph
(130) R_1= 4-OCH_3, R_2= Ph
(131) R_1= 4-OCH_3, 6-OCH_3, R_2= Ph
(132) R_1= 4-OCH_3, R_2= CH_2Ph
(133) R_1= 3-OCH_3, R_2= $(CH_2)_2Ph$
(134) R_1= 3-OCH_3, R_2= CH_3
(135) R_1= 6-OCH_3, R_2= CH_3
(136) R_1= 5-OCH_3, R_2= CH_3

Kristal yapılar, bileşiklerin keto veya enol karakterlerinin bağ uzunluklarına yansıdığını göstermiştir. Keto grup moleküllerinde tekli ya da ikili tabakaların oluşumunda co-planer salisilamin gruplarının O…H-N moleküller arası H-bağları etkileşimi meydana gelirken, enol gruplarda bu durum gözlenmez. Bu şekilde moleküller arası yakın etkileşime sahip keto dimerlerinin, daha zayıf etkileşimlerle bir arada duran enol dimerlerinden daha kararlı olmasına neden olmuştur. Enol, *cis*-keto ve *trans*-keto dönüşümü Şekil 2.54. te verilmiştir **[64]**.



Şekil 2.54. Enol, *cis*-keto ve *trans*-keto tautomerler

J. Jiang ve M. J. MacLachlan, asimetrik ikizkenar üçgen şekilli iki tane Schiff baz makrohalkası sentezlemişler ve yüksek sıcaklıkta bu makrohalkaların konik şekilli konformasyonlarının birbirlerini dönüştüğünü saptamışlardır. Yapılan analizler ile keto-enamin izomerinin enol-imin den daha yavaş konformasyon değiştirdiği ve hazırlanan makrohalkaların iç kısımlarına organik katyonların bağlanmaları için iyi birer konak görevi gördüğü sonucuna varılmıştır (Şekil 2.55). Düşük sıcaklıklarda sabit bir konik konformasyona sahip bu makrohalkaların konuk bağlama sabitlerinde ve dönüşüm oranlarında farklılıkların meydana gelmesi keto-enol tautomerizasyonunun rol oynadığını göstermiştir **[65]**.



Şekil 2.55. İkizkenar üçgen şekilli asimetrik makrohalka ve konuk-konak ilişkisi **[65]**

BÖLÜM 3

MATERYALLER

3.1. Kullanılan Kimyasal Çözücüler

Amonyak	Merck
Asetik asit	Merck
Aseton	Merck
Aseton-d_6	Merck
Asetonitril	Merck
$CDCl_3$	Merck
Dietil eter	Merck
Diklorometan	Merck
N,N-Dimetil formamid	Merck
1,4-Dioksan	Merck
DMSO-d_6	Merck
Etanol	Merck
Etil asetat	Merck
Glasiyal asetik asit	Merck
Hekzan	Merck
Klorobenzen	Merck
Kloroform	Merck
Metanol	Merck
Tetrahidrofuran	Merck
Petroleteri ($40\text{-}60^0$)	Merck

3.2. Kullanılan Kimyasal Bileşikler

Bakır(II)perklorat-hekzahidrat	Aldrich
Benzoilperoksit	Merck
Benzofenon	Merck
Benzoilklorür	Merck
Brom	Merck
Celite	
Civa(II)perklorat-tetrahidrat	Aldrich
Çinko tozu	Merck
Çinko(II)perklorat-hekzahidrat	Aldrich
2,9-Dimetil-1,10 fenantrolin	Merck
Demir(II)perklorat	Aldrich
Demir tozu	Merck
1,10-fenantrolin monohidrat	Merck
Hidrobromik asit (% 47)	Merck
Hidroklorik asit	Merck
Hidrojen peroksit	Merck
2-Hidroksi-1-naftaldehit	Aldrich
Kadmiyum(II)perklorat-hekzahidrat	Aldrich
Kurşun(II)perklorat	Aldrich
Kurşun(II)nitrat	Merck
Kobalt(II)perklorat-hekzahidrat	Aldrich
Mangan(II)perklorat-hekzahidrat	Aldrich
Metalik potasyum	Merck
Metalik sodyum	Merck
N-Bromo süksinamid	Merck
Nikel(II)klorür hekzahidrat	Merck
Nikel(II)perklorat hekzahidrat	Aldrich
2-Nitrofenol	Merck
Piridin-2-karbaldehit	Merck
Potasyum karbonat	Merck

Potasyum siyanür	Merck
Selenyumdioksit	Merck
Silikajel 60 (0.063-0.200 mm)	Merck
Sodyum bikarbonat	Merck
Sodyum borhidrür	Merck
Sodyum klorür	Merck
Sodyum hidroksit	Merck
Sodyum nitrit	Merck
Sodyum sülfat (susuz)	Merck
Tetraetil amonyumiyodür	Merck
Trifenilfosfin	Merck

3.3. Kullanılan Cihazlar

Isıtıcılı manyetik karıştırıcı: Chittern Scientiffic firması yapımı 4 kademeli sıcaklık, 10 kademeli hız ayarlı ısıtıcı kullanılmıştır.

Rotavapor: Çözücülerin uçurulmasında Buchi Laboratoriums technic AGCH 9200 rotavapor kullanılmıştır.

Vakum etüvü: Elde edilen ürünlerin kurutulmasında Nüve EV 018 (-760 mmHg) Vakummetre kullanılmıştır.

Erime noktası tayin cihazı: Gallenkamp marka erime noktası tayin cihazı ile ürünlerin e.n. tayinleri yapılmıştır.

IR Spektrofotometresi: Schimatzu IR-470 Infrared Spectrophotometer (KBr disk kullanılarak) ve Perkin Elmer Frontier FT-IR FIR Spectrometer ve Gladia ATR kullanılarak tüm bileşiklerin IR analizleri yapılmıştır.

UV-spektrofotometresi: Schimadzu UV/ VIS Spectrophotometer UV-160 ve UV-1700 cihazları ile ölçümler yapılmıştır.

İletkenlik Ölçüm Cihazı: Meter Lab marka iletkenlik ölçüm cihazı ile metal kompleksleri için iletkenlik değerleri ölçülmüştür.

Magnetik Süseptibilite Cihazı: Scherwood Scientific marka cihaz ile metal komplekskerinin manyetik özellikleri incelenmiştir.

NMR Cihazı: ^{1}H NMR için Varian 300 MHz, ^{13}C NMR için 75.5 MHz cihazında

DMSO-d_6, aseton-d_6 ve $CDCl_3$ çözücüleri kullanılarak NMR analizleri gerçekleştirilmiştir.

Elementel Analiz Cihazı: Thermo Finnigan Flash EA 1112 Series cihaz ile % C, % H ve % N ölçümleri yapılmıştır. (İstanbul Üniversitesi)

Kütle Analiz Cihazı: Q-TOF: AB-SCİEX Triple TOF 4600 System (Trakya Üniversitesi) cihazı ile asetonitril çözücüsünde ve Brucker Daltonics Microflex mass spectrometer (Gebze İleri teknoloji Enstitüsü) ile matrikssiz ya da dithranol (DIT) matriksi kullanılarak kütle analizleri yapılmıştır.

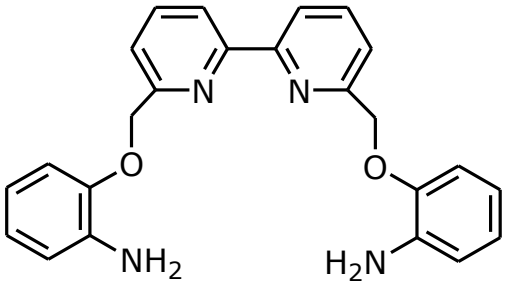
Susuz THF hazırlanması: metalik potasyum ile benzofenon varlığında reaksiyondan hemen önce hazırlanmıştır. Benzofenon sayesinde renksiz olan çözücünün koyu lacivert rengi alması ile THF in neminin uzaklaştırıldığı anlaşılmıştır.

Susuz etanolün hazırlanması: 2 gün 200 °C de fırında kurutulan CaO ile etanolün sürekli ekstraksiyonundan susuz etanol elde edilmiştir.

BÖLÜM 4

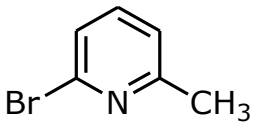
DENEYLER VE SONUÇLAR

4.1. $O_{bpy}(NH_2)_2$ Ligantının Sentezi



$O_{bpy}(NH_2)_2$

4.1.1. 6-Bromo-2-metilpiridin (140) Sentezi [66,67]



(140)

18.0 g (0.166 mol) 2-amino-6-metilpiridin, 56.3 ml (0.487 mol) % 47 HBr içinde tuz-buz banyosunda mekanik karıştırıcı ile karıştırıldı. Karışım ºC de iken çözeltiye damla damla 25 ml (0.487 mol) Br_2 eklendi. Daha sonra karışıma $NaNO_2$ in sulu çözeltisi (45 ml suda 28.3 g, 0.416 mol) reaksiyon sıcaklığı 5 ºC nin üzerine çıkmayacak şekilde yavaş yavaş damlatıldı. Reaksiyonun tamamlanması için 1 saat tuz-buz banyosunda karıştırılmaya devam edildi. Koyu kahverengi çözelti sulu NaOH çözeltisi (70 ml suda 63.3 g, 1.582 mol) ile sıcaklık 25 ºC nin üzerine çıkmayacak şekilde kontrol

edilerek alkali yapıldı. Oluşan koyu sarı renkli reaksiyon karışımı yarım saat daha karıştırıldıktan sonra dietileter ile ekstrakte edildi. Organik faz ayrılarak susuz Na_2SO_4 ile kurutuldu ve çözücü evaporatörde uçuruldu. Kırmızı-kahve renkli sıvıya vakum destilasyonu uygulanarak renksiz **140** elde edildi, k.n. 82.51 mmHg da 140-144 ºC (5 mmHg da k.n. 65-70 ºC **[66]** C); verim % 82.8 (23.6 g).

δ_H (300 MHz; $CDCl_3$): 2.47 (3H, s, CH_3), 7.11 (1H, d, *J* 7.6 Hz), 7.29 (1H, d, *J* 7.6 Hz), 7.43 (1H, t, *J* 7.9 Hz)

δ_C (75 MHz; $CDCl_3$): 24.28 (CH_3), 122.33, 125.13, 138.85, 141.30 (C), 160.02 (C).

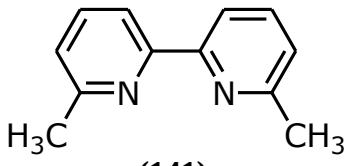
4.1.2. $NiCl_2(PPh_3)_2$ Katalizörünün Hazırlanması [68]

23.8 g (0.1 mol) $NiCl_2.6H_2O$ 10 ml sıcak suda çözüldü. Üzerine 500 ml asetik asit eklendi. 52.5 g (0.2 mol) PPh_3 250 ml asetik asitte çözüldü ve diğer çözeltinin üzerine eklendi. 24 saat bekletildi, oluşan parlak mavi-yeşil kristaller süzülerek ayrıldı ve asetik asit ile yıkanıp vakumda kurutuldu. E.n. 218-220 ºC; verim % 82 (53.2 g).

4.1.3. Zn Tozunun Saflaştırılması

10 g Zn tozu, sırasıyla 10’ ar ml % 10 HCl, su, etanol, aseton ve dietileter ile yıkanıp vakumda kurutuldu.

4.1.4. 6,6'-Dimetil-2,2'-bipiridin (141) Sentezi [69]



(141)

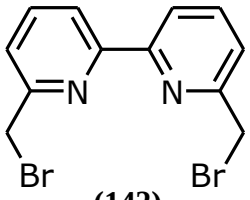
Hazırlanan 7.36 g (11.25 mmol) $NiCl_2(PPh_3)_2$, yıkanmış 2.20 g (33.70 mmol) Zn tozu ve 100 ºC de vakumda kurutulmuş 5.79 g (22.50 mmol) Et_4NI 30 ml susuz THF içinde argon gazı altında oda sıcaklığında karıştırıldı. Koyu kahverengi katalizör oluştuğunda bu karışıma 7.5 ml susuz THF içinde çözülen 3.87 g (22.50 mmol) **140** eklendi. Karışım 50 ºC de 40 saat karıştırıldı. Karışıma 150 ml 2M amonyak çözeltisi, 75 ml dietileter, 75 ml hekzan eklendi. Dibe çökenler süzüldü ve organik faz ayrıldı.

Sulu faz tekrar dietileter:hekzan (1:1) (75x3) ile ekstrakte edildi. Toplanan organik fazlar sırasıyla su ve doygun NaCl çözeltisi ile yıkandı. Susuz Na_2SO_4 ile kurutulduktan sonra çözücü karışımı uçuruldu. Kalan katı su ile ısıtılarak süspanse edildi ve der. HCl ile asitlendirildi. Sıcak sıcak süzülüp, soğutulduktan sonra doygun NaOH çözeltisi ile nötralleştirildi. Krem renkli katı ürün **141** süzülerek ayrıldı ve kurutuldu. Verim % 68.4 (1.42 g); E.n. 88-89 ºC (e.n. 89-90 ºC **[70]**)

δ_H (300 MHz; $CDCl_3$): 2.63 (6H, s, CH_3), 7.15 (2H, d, *J* 7.6 Hz), 7.68 (2H, t, *J* 7.6 Hz), 8.17 (2H, d, *J* 7.6 Hz)

δ_C (75 MHz; $CDCl_3$): 24.94 (CH_3), 118.43, 123.32, 137.27, 156.17 (C), 158.11 (C).

4.1.5. 6,6'-*Bis(*bromometil)-2,2'-bipiridin (142) Sentezi [71]



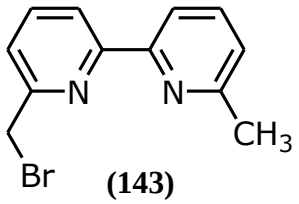
(142)

1.38 g (7.50 mmol) **141** ve 2.55 g (14.30 mmol) NBS, 75 ml CCl_4 içinde yarım saat geri soğutucu altında ısıtıldı. Bu çözeltiye 15 mg benzoilperoksit eklenerek 4 saat daha ısıtıldı. Oluşan katı süzülerek atıldı ve süzüntü 0 ºC ye soğutularak kristallendirildi. Oluşan beyaz kristaller süzülüp, metanolle yıkandı (0.463 g, % 18). Süzüntüde kalan ürünü almak için çözücü evaporatörde uçuruldu ve kalan katı soğuk MeOH yıkanarak çöken beyaz katılar süzüldü (0.410 g, % 16). Son olarak geri kalan metanollü çözeltinin çözücüsü uçuruldu ve silikajel ile hazırlanan kolonda diklorometan:MeOH (98:2, v/v) yürütücü karışımı kullanılarak **142** (0.22 g, % 8.5), **143** (0.51 g, % 26) ve **144** (0.47 g, % 15) kolondan ayrıldı. **142** için toplam verim % 42.5 (1.09 g), e.n. 180-181 ºC (e.n. 180-181 ºC **[71]**); R_f: 0.87 (diklorometan:MeOH (98:2, v/v).

δ_H (300 MHz; $CDCl_3$): 4.63, (4H, s, CH_2), 7.47 (2H, d, *J* 7.6 Hz), 7.80 (2H, t, *J* 7.6 Hz), 8.38 (2H, d, *J* 7.9 Hz)

δ_C (75 MHz; $CDCl_3$): 34.37 (CH_2), 120.76, 123.83, 138,19, 155.71 (C), 156.45 (C).

6-Metil-6'-bromometil-2,2'-bipiridin (143)



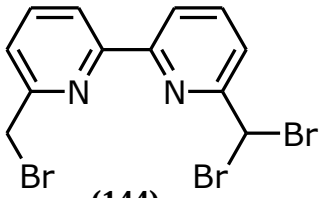
(143)

E.n. 87-88 ºC (e.n. 88 ºC **[71]**); R_f: 0.54 (diklorometan:MeOH (98:2, v/v); verim % 26 (0.51 g).

δ_H (300 MHz; $CDCl_3$): 2.63 (3H, s, CH_3), 4.62 (2H, s, CH_2), 7.17 (1H, d, *J* 7.3 Hz), 7.44 (1H, d, *J* 7.6 Hz), 7.71 (1H, t, *J* 8.2 Hz), 7.81 (1H, t, *J* 7.9 Hz), 8.23 (1H, d, *J* 7.3 Hz), 8.33 (1H, d, *J* 7.5 Hz)

δ_C (75 MHz; $CDCl_3$): 24.53 (CH_3), 34.32 (CH_2), 118.96, 120.86, 123.62, 123.92, 137.88, 138,10, 155.00 (C), 155.73 (C), 156.501 (C), 157.98(C).

6-(Bromometil)-6'-(dibromometil)-2,2'-bipiridin (144)

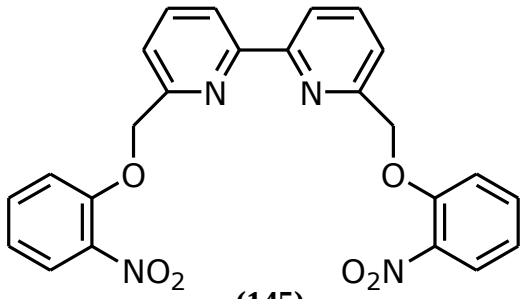


(144)

E.n. 52-53 ºC (e.n. 48-50 ºC **[71]**); R_f: 0.43 (diklorometan:MeOH) (98:2, v/v); verim % 15 (0.47 g).

δ_H (300 MHz; $CDCl_3$): 4.62 (2H, s, CH_2), 6.73 (1H, s, CH), 7.47 (1H, d, *J* 8.2 Hz), 7.83-7.95 (3H, m), 8.36-8.44 (2H, m).

4.1.6. 6,6'-*Bis*(2-nitrofenoksimetil)-2,2'-bipiridin (145) Sentezi [72]



(145)

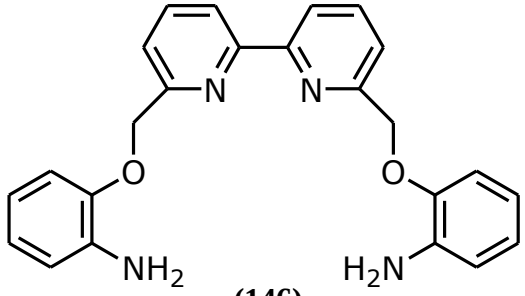
0.835 g (6 mmol) 2-nitrofenol sıcak DMF (20 ml) içinde çözüldükten sonra katı 0.414 g (3 mmol) potasyum karbonat küçük parçalar halinde yavaş yavaş eklendi, 1 saat geri soğutucu altında ısıtıldı ve 1,026 g (3 mmol) **142** 30 dk. içinde bu karışıma eklendi. Maddenin tamamı ilave edildikten sonra 4 saat daha ısıtılmaya devam edildi. Çözücünün yarısı uçuruldu ve kalan kısım 250 ml su içine döküldü. Oluşan sarı renkli toz **145** süzüldü ve sey. NaOH çözeltisi ile yıkanıp kurutuldu. Verim % 96.6 (1.328 g), e.n. 182-183 ºC.

ν_{max}/cm^{-1} (KBr disk): 3530, 3085, 2910, 1608, 1582, 1518, 1486, 1442, 1403, 1348 $(NO_2)^-$, 1292, 1268, 1041, 858 $(NO_2)^-$, 782, 740, 629.

δ_H (300 MHz; $CDCl_3$): 5.44 (4H, s, CH_2), 7.08 (2H, t, *J* 7.91 Hz), 7.23 (2H, d, *J* 7.32), 7.53 (2H, d, *J* 7.32 Hz), 7.71 (2H, d, *J* 7.30 Hz), 7.88-7.94 (4H, m), 8.34 (2H, d, *J* 7.91 Hz).

δ_C (75 MHz; $CDCl_3$): 71.82 (CH_2), 114.89, 120.51, 121.04, 121.51, 125.97, 134.30, 137.59, 140.35 (C), 152.33 (C), 155.51 (C), 155.70 (C).

4.1.7. 6,6'-*Bis*(2-aminofenoksimetil)-2,2'-bipiridin (146) Sentezi [73]



(146)

1.328 g (2.9 mmol) **145** ve 1.620 g (29 mmol) Fe tozu, 60 ml (1:1) EtOH:H_2O karışımında süspanse edildi. Karışım mekanik karıştırıcı ile karıştırıldı ve yarım saat geri soğutucu altında ısıtıldı. Üzerine 0.87 ml glasiyal asetik asit damla damla ilave edildi ve 18 saat daha ısıtıldıktan sonra madde sıcak sıcak celitten süzüldü. Süzüntü kloroform ile ekstrakte edildi ve çözücü uçurulduktan sonra kalan yağımsı madde EtOH:H_2O (1:1, 10 ml) karışımından kristallendirildi. Oluşan açık kahve renkli katı ürün **146** süzülüp kurutuldu. Verim % 70 (0.8 g); e.n. 180-182 ºC.

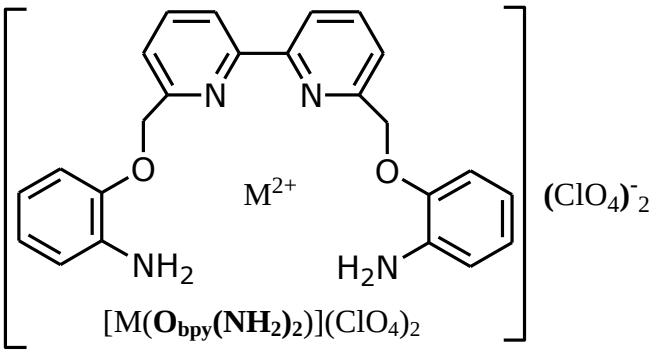
ν_{max}/cm^{-1} (KBr disk): 3454, 3380 (N-H), 1606, 1579, 1498, 1440, 1398, 1330, 1279, 1197, 1149, 1098, 782, 734, 625.

δ_H (300 MHz; $CDCl_3$): 3.90 (4H, s (br), NH_2), 5.26 (4H, s, CH_2), 6.60-6.83 (8H, m), 7.45 (2H, d, *J* 7.7 Hz), 7.78 (2H, t, *J* 7.8 Hz), 8.30 (2H, d, *J* 7.9 Hz).

δ_C (75 MHz; $CDCl_3$): 71.46 (CH_2), 112.61, 115.65, 118.69, 120.34, 121.45, 122.0, 124.07, 136.67 (C), 137.96 (C), 154.87(C), 155.76(C).

Q-TOF (m/z): [$\mathbf{O_{bpy}(NH_2)_2}$+H]$^+$; (399.1800)^h; (399.1833)^a (h: hesaplanan, a: analiz edilen).

4.1.8. $O_{bpy}(NH_2)_2$ Ligantının Ni(II), Zn(II), Cd(II) ve Pb(II) Perklorat Komplekslerinin Sentezleri



$[M(\mathbf{O_{bpy}(NH_2)_2})](ClO_4)_2$

M= Ni^{2+}, Zn^{2+}, Cd^{2+}, Pb^{2+}

0.05 g (0.126 mmol) **146,** 5ml MeOH de ısıtılarak çözüldü ve 0.126 mmol uygun metal perklorat tuzu 5 ml MeOH de çözülüp geri soğutucu altındaki çözeltiye damla damla ilave edildi. 5 saat ıstılmaya devam edildi, sıcak sıcak süzüldü ve çözücünün yarısı evaporatörde uçurulup, kristallenmeye bırakıldı. Daha sonra oluşan kristaller süzülüp, soğuk MeOH ile yıkandıktan sonra kurutuldu. Elde edilen komplekslerin renkleri, verimleri ve manyetik momentleri Tablo 4.1 de, IR spektrum değerleri Tablo 4.2 de, UV-visible spektrum değerleri ve iletkenlikleri Tablo 4.3 te ve Q-TOF (m/z) kütle değerleri Tablo 4.4. te verilmiştir.

$[Ni(\mathbf{O_{bpy}(NH_2)_2})](ClO_4)_2$; δ_H (300 MHz; DMSO-d_6): 4.87 (4H, s, (br), NH_2), 5.26 (4H, s, CH_2, 6.45-6.73 (6H, m), 6.92 (2H, d, *J* 8.5 Hz), 7.70 (2H, d, *J* 8.4 Hz), 8.01 (2H, t, *J* 8.0 Hz), 8.35 (2H, d, *J* 8.1 Hz).

$[Zn(\mathbf{O_{bpy}(NH_2)_2})](ClO_4)_2$; δ_H (300 MHz; DMSO-d_6): 4.87 (4H, s, (br), NH_2), 5.26 (4H, s, CH_2, 6.44-6.74 (6H, m), 6.91 (2H, d, *J* 8.0 Hz), 7.70 (2H, d, *J* 7.4 Hz), 8.01 (2H, t, *J* 7.8 Hz), 8.34 (2H, d, *J* 8.0 Hz).

$[Pb(\mathbf{O_{bpy}(NH_2)_2})](ClO_4)_2$; δ_H (300 MHz; DMSO-d_6): 4.87 (4H, s, (br), NH_2), 5.26 (4H, s, CH_2, 6.46-6.77 (6H, m), 6.91 (2H, d, *J* 8.0 Hz), 7.70 (2H, d, *J* 7.6 Hz), 8.01 (2H, t, *J* 7.8 Hz), 8.34 (2H, d, *J* 7.9 Hz).

Tablo 4.1. $\mathbf{O_{bpy}(NH_2)_2}$ ve $[M(\mathbf{O_{bpy}(NH_2)_2})](ClO_4)_2$ komplekslerinin renkleri, verimleri ve manyetik momentleri

Kompleks	**renk**	**verim**	μ_{eff} **(BM), 24 °C**
$\mathbf{O_{bpy}(NH_2)_2}$	koyu kahve	70	-
$[Ni(\mathbf{O_{bpy}(NH_2)_2})](ClO_4)_2$	yeşil	53	0.76
$[Zn(\mathbf{O_{bpy}(NH_2)_2})](ClO_4)_2$	koyu kahve	46	0.80
$[Cd(\mathbf{O_{bpy}(NH_2)_2})](ClO_4)_2$	koyu kahve	25	0.77
$[Pb(\mathbf{O_{bpy}(NH_2)_2})](ClO_4)_2$	koyu kahve	45	0.84

Tablo 4.2. $\mathbf{O_{bpy}(NH_2)_2}$ ve $[M(\mathbf{O_{bpy}(NH_2)_2})](ClO_4)_2$ komplekslerinin IR (cm^{-1}) spektrum değerleri

Kompleks	**ν(N-H)**	**aromatik halka**	**ν $[ClO_4]^-$**
$\mathbf{O_{bpy}(NH_2)_2}$	3454, 3380	1606, 1579	-
$[Ni(\mathbf{O_{bpy}(NH_2)_2})](ClO_4)_2$	3446, 3361	1600, 1574	1087, 620
$[Zn(\mathbf{O_{bpy}(NH_2)_2})](ClO_4)_2$	3212, 3114	1603, 1575	1071, 621
$[Cd(\mathbf{O_{bpy}(NH_2)_2})](ClO_4)_2$	3446, 3361	1593,	1098, 621
$[Pb(\mathbf{O_{bpy}(NH_2)_2})](ClO_4)_2$	3380, 3333	1612, 1589	1095, 620

Tablo 4.3. $\mathbf{O_{bpy}(NH_2)_2}$ ve $[M(\mathbf{O_{bpy}(NH_2)_2})](ClO_4)_2$ komplekslerinin UV-visible (DMSO) spektrum ve iletkenlik değerleri

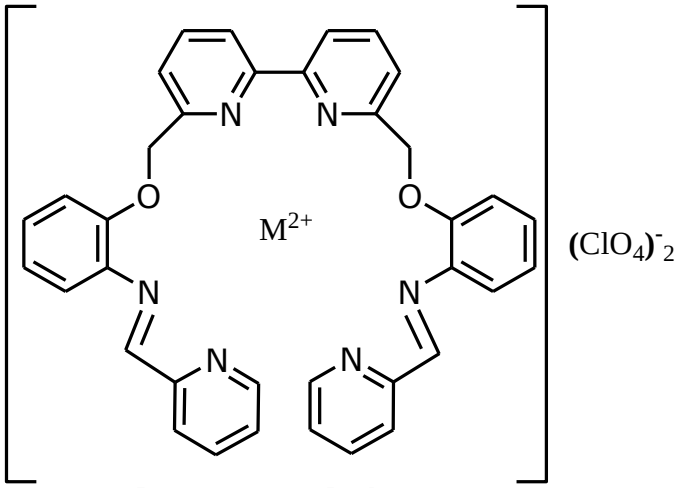
	UV (nm)		**İletkenlik (10^{-3}M)**
Kompleks	**λ (π→π*)**	**λ (d→d)**	Λ_M **(μS/cm)/sıcaklık (°C) (DMSO)**
$\mathbf{O_{bpy}(NH_2)_2}$	292.00, 264.80	-	-
$[Ni(\mathbf{O_{bpy}(NH_2)_2})](ClO_4)_2$	292.50, 257.00	-	28/26,1
$[Zn(\mathbf{O_{bpy}(NH_2)_2})](ClO_4)_2$	292.00, 257.5, 264.50	-	20/25,8
$[Cd(\mathbf{O_{bpy}(NH_2)_2})](ClO_4)_2$	291.50, 256.50	-	68/25,7
$[Pb(\mathbf{O_{bpy}(NH_2)_2})](ClO_4)_2$	291.50, 267.00	-	48/25,7

Tablo 4.4. $\mathbf{O_{bpy}(NH_2)_2}$ nin Q-TOF (m/z) değerleri

Kompleks	**Pik (m/z)**		**Yapı**
$\mathbf{O_{bpy}(NH_2)_2}$	(399.1833)[a]	(399.1800)[h]	$[\mathbf{O_{bpy}(NH_2)_2}+H]^+$
$[Ni(\mathbf{O_{bpy}(NH_2)_2})](ClO_4)_2$	(653.1552)[a]	(653.0000)[h]	$[Ni(\mathbf{O_{bpy}(NH_2)_2})(ClO_4)_2-H]^+$
$[Zn(\mathbf{O_{bpy}(NH_2)_2})](ClO_4)_2$	(461.1055)[a]	(461.0900)[h]	$[Zn(\mathbf{O_{bpy}(NH_2)_2})-H]^+$
$[Cd(\mathbf{O_{bpy}(NH_2)_2})](ClO_4)_2$	(399.1823)[a]	(399.1800)[h]	$[\mathbf{O_{bpy}(NH_2)_2}+H]^+$
$[Pb(\mathbf{O_{bpy}(NH_2)_2})](ClO_4)_2$	(399.1855)[a]	(399.1800)[h]	$[\mathbf{O_{bpy}(NH_2)_2}+H]^+$

a: analiz edilen, h: hesaplanan

4.2. $\mathbf{O_{bpy}N_{(py)2}}$ Komplekslerinin Metal-İyon Kontrollü Sentezleri



$[M(\mathbf{O_{bpy}N_{(py)2}})](ClO_4)_2$

M= Fe^{2+}, Co^{2+}, Ni^{2+}, Zn^{2+}, Cd^{2+}, Hg^{2+}, Pb^{2+}

4.2.1. $\mathbf{O_{bpy}N_{(py)2}}$ Ligantının Fe(II), Co(II), Ni(II), Zn(II), Cd(II), Hg(II) ve Pb(II) Perklorat Komplekslerinin Metal-iyon Kontrollü Sentezleri

0.027 g (0.252 mmol) piridin-2-karbaldehit ile 0.126 mmol uygun metal tuzu 10 ml MeOH de çözüldü ve manyetik karıştırıcı ile geri soğutucu altında ısıtıldı. 10 ml MeOH de çözülen 0.05 g (0.126 mmol) **146** geri soğutucu altındaki çözeltiye damla damla ilave edildi. 5 saat daha ısıtıldı sıcak sıcak süzüldü ve çözücünün yarısı evaporatörde uçurulup, kristallenmeye bırakıldı. Daha sonra oluşan kristaller süzülüp, soğuk MeOH ile yıkandıktan sonra kurutuldu. Elde edilen komplekslerin renkleri, verimleri ve effektif manyetik moment değerleri Tablo 4.5. te, IR spektrum verileri

Tablo 4.6. da, UV spektrum ve iletkenlik değerleri Tablo 4.7. de, kütle spektrum değerleri Tablo 4.8. de ve elementel analiz değerleri Tablo 4.9. da verilmiştir.

[Zn(**$O_{bpy}N_{(py)2}$**)]$(ClO_4)_2$; δH (300 MHz; aseton-d_6): 5.35 (2H, d, *J* 13.0 Hz $C\underline{H_a}H_b$), 5,58 (2H, d, *J* 13.0 Hz $CH_a\underline{H_b}$), 6.69 (2H, d, *J* 6.7 Hz), 7.23-7.30 (4H, m), 7.53-7.63 (4H, m), 7.73 (2H, d, *J* 6.4 Hz), 8.02-8.27 (6H, m), 8.58-8.62 (2H, m), 8.96 (2H, d, *J* 7.4 Hz), 9.04(2H, s, HC=N).

[Pb(**$O_{bpy}N_{(py)2}$**)]$(ClO_4)_2$; δ_H (300 MHz; Aseton-d_6): 5.89 (4H, s, CH_2), 7.07-7.12 (2H, m), 7.42-7.60 (8H, m), 7.95 (2H, d, *J* 6.3 Hz), 8.09 (4H, m), 8.24-8.338 (4H, m), 8.66 (2H, d, *J* 4.4 Hz), 9.75 (2H, s, HC=N).

Tablo 4.5. [M(**$O_{bpy}N_{(py)2}$**)]$(ClO_4)_2$ komplekslerinin renkleri, verimleri ve manyetik moment değerleri

Kompleks	**renk**	**% verim**	**μ_{eff} (BM), 24 °C**
[Fe(**$O_{bpy}N_{(py)2}$**)]$(ClO_4)_2$	koyu kahve	47.0	-
[Co(**$O_{bpy}N_{(py)2}$**)]$(ClO_4)_2$	kırmızı	67.0	1.70
[Ni(**$O_{bpy}N_{(py)2}$**)]$(ClO_4)_2$	turuncu	66.0	1.94
[Zn(**$O_{bpy}N_{(py)2}$**)]$(ClO_4)_2$	turuncu	45.3	0.91
[Cd(**$O_{bpy}N_{(py)2}$**)]$(ClO_4)_2$	açık kahve	58.0	0.88
[Hg(**$O_{bpy}N_{(py)2}$**)]$(ClO_4)_2$	sarı-kahve	30.0	0.88
[Pb(**$O_{bpy}N_{(py)2}$**)]$(ClO_4)_2$	turuncu	58.4	0.92

Tablo 4.6. [M(**$O_{bpy}N_{(py)2}$**)]$(ClO_4)_2$ komplekslerinin IR (cm^{-1}) spektrum değerleri

Kompleks	**ν(C=N)**	**aromatik halka**	**ν $(ClO)_4^-$**
[Fe(**$O_{bpy}N_{(py)2}$**)]$(ClO_4)_2$	1626	1594	1083, 618
[Co(**$O_{bpy}N_{(py)2}$**)]$(ClO_4)_2$	1618	1593	1085, 619
[Ni(**$O_{bpy}N_{(py)2}$**)]$(ClO_4)_2$	1635	1591	1085, 620
[Zn(**$O_{bpy}N_{(py)2}$**)]$(ClO_4)_2$	1627	1594	1085, 619
[Cd(**$O_{bpy}N_{(py)2}$**)]$(ClO_4)_2$	1643	1591	1084, 618
[Hg(**$O_{bpy}N_{(py2}$**)]$(ClO_4)_2$	1633	1588	1085, 620
[Pb(**$O_{bpy}N_{(py)2}$**)]$(ClO_4)_2$	1624	1585	1085, 619

Tablo 4.7. $[M(\mathbf{O_{bpy}N_{(py)2}})](ClO_4)_2$ komplekslerinin UV-visible (DMSO) spektrum ve iletkenlik değerleri

	UV (nm)		İletkenlik (10^{-3}M)
Kompleks	**λ (π→π*) (aromatik halka)**	**λ (π→π*) (C=N)**	**Λ_M (μS/cm)/sıcaklık (ºC) (aseton)**
$[Fe(\mathbf{O_{bpy}N_{(py)2}})](ClO_4)_2$	290	-	188/24,6
$[Co(\mathbf{O_{bpy}N_{(py)2}})](ClO_4)_2$	259	304	240/23,8
$[Ni(\mathbf{O_{bpy}N_{(py)2}})](ClO_4)_2$	295	312	187/25,4
$[Zn(\mathbf{O_{bpy}N_{(py)2}})](ClO_4)_2$	286	340	168/26,1
$[Cd(\mathbf{O_{bpy}N_{(py)2}})](ClO_4)_2$	287	342	210/25,6
$[Hg(\mathbf{O_{bpy}N_{(py)2}})](ClO_4)_2$	296	-	164/24,5
$[Pb(\mathbf{O_{bpy}N_{(py)2}})](ClO_4)_2$	283	340	144/23,8

Tablo 4.8. $[M(\mathbf{O_{bpy}N_{(py)2}})](ClO_4)_2$ metal komplekslerinin kütle spektrum değerleri

Kompleks	**Pik (m/z) MALDI-TOF / Q-TOF**			**Yapı**
		a	**h**	
$[Co(\mathbf{O_{bpy}N_{py2}})](ClO_4)_2$		734.1100	734.11	$[Co(\mathbf{O_{bpy}N_{py2}})(ClO_4)+H]^+$
	-	635.1602	635.16	$[Co(\mathbf{O_{bpy}N_{py2}})+H]^+$
		577.2357	577.24	$[(\mathbf{O_{bpy}N_{py2}})+H]^+$
$[Ni(\mathbf{O_{bpy}N_{py2}})](ClO_4)_2$	-	733.1139	733.11	$[Ni(\mathbf{O_{bpy}N_{py2}})(ClO_4)+H]^+$
$[Zn(\mathbf{O_{bpy}N_{py2}})](ClO_4)_2$	738.878	-	738.10	$[Zn(\mathbf{O_{bpy}N_{py2}})(ClO_4)+H]^+$
$[Cd(\mathbf{O_{bpy}N_{py2}})](ClO_4)_2$	789.253	-	789.08	$[Cd(\mathbf{O_{bpy}N_{py2}})(ClO_4)+H]^+$
$[Pb(\mathbf{O_{bpy}N_{py2}})](ClO_4)_2$	882.899		883.15	$[Pb(\mathbf{O_{bpy}N_{py2}})(ClO_4)]^+$
	783.957	-	783.85	$[Pb(\mathbf{O_{bpy}N_{py2}})]^+$
	576.836		576.23	$[(\mathbf{O_{bpy}N_{py2}})]^+$

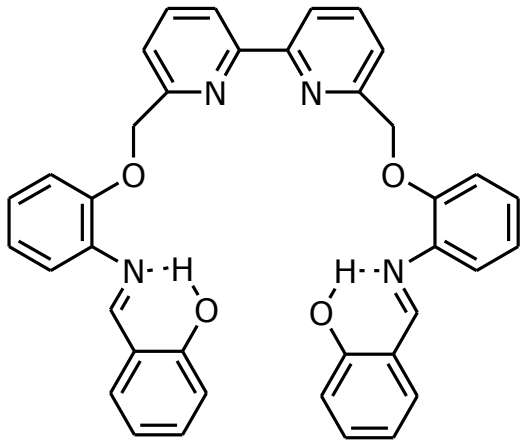
a: analiz edilen, h: hesaplanan

Tablo 4.9. $[Cd(\mathbf{O_{bpy}N_{(py)2}})](ClO_4)_2$ ve $[Pb(\mathbf{O_{bpy}N_{(py)2}})](ClO_4)_2$ komplekslerinin elementel analiz değerleri

Kompleks	**% C**		**% H**		**% N**	
$[Cd(\mathbf{O_{bpy}N_{py2}})](ClO_4)_2$	$(48.69)^h$	$(48.28)^a$	$(3.18)^h$	$(3.45)^a$	$(9.46)^h$	$(9.24)^a$
$[Pb(\mathbf{O_{bpy}N_{py2}})](ClO_4)_2$	$(44.00)^h$	$(43.83)^a$	$(2.87)^h$	$(3.21)^a$	$(8.55)^h$	$(8.36)^a$

a: analiz edilen, h: hesaplanan

4.3. $O_{bpy}N_{(sal)2}$ Ligantının Sentezi



$O_{bpy}N_{(sal)2}$

0.12 g (0.3 mmol) **146** 5 ml susuz etanolde ısıtılarak çözüldü ve geri soğutucu altında bu çözeltiye 5 ml susuz etanolde çözülen 0.073 g (0.6 mmol) salisil aldehit damla damla ilave edildi. Reaksiyon 4 saat geri soğutucu altında ısıtıldı ve oluşan kahve rengi toz ürün **$O_{bpy}N_{(sal)2}$** süzülüp kurutuldu. Verim % 55 (0.1 g) e.n. 208-210 ºC.

Çözünürlük: **$O_{bpy}N_{(sal)2}$** ligantı $CHCl_3$ ve CH_2Cl_3 te çözünürken MeOH, H_2O, aseton, eter ve DMF te çözünmedi.

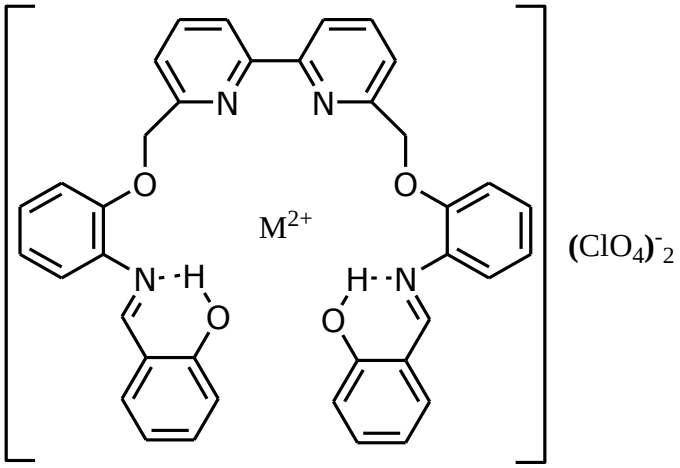
ν_{max}/cm^{-1} : 3065, 1614 (C=N), 1581, 1485, 1434, 1398, 1360, 1276 (OH), 1250, 1181, 1147, 1114, 1036, 987, 926, 903, 809, 779, 744, 628.

δ_H (300 MHz; DMSO-d_6): 5.40 (4H, s, CH_2), 6.97 (4H, d, *J* 6.7 Hz), 7.08 (2H, dd, *J* 10, 6.1 Hz), 7.30 (4H, d, *J* 7.9 Hz), 7.41 (2H, t, *J* 7.7 Hz), 7.50 (2H, d, *J* 7.7 Hz), 7.64 (4H, t, *J* 7.3 Hz), 7.99 (2H, t, *J* 7.7 Hz), 8.34 (2H, d, *J* 7.8 Hz), 9.04 (2H, s, C=N), 13.93 (2H, s, OH).

δ_C (75 MHz; DMSO-d_6): 71.46 (CH_2), 114.78 (C), 117.58, 119.61 (C), 120.12, 120.35, 122.18, 122.27, 128.95, 133.12, 133.23, 134.04, 137.40, 138.89, 152.19 (C), 155.19 (C), 157.27, 161.56 (C), 163.62 (C).

Q-TOF (m/z): $[(\mathbf{O_{bpy}N_{(sal)2}})+H]^+$; $(607.2343)^a$, $(607.2300)^h$ (a: analiz edilen, h: hesaplanan).

4.3.1. $O_{bpy}N_{(sal)2}$ Ligantının Zn(II) ve Cd(II) Perklorat Komplekslerinin Sentezleri



$[M(\mathbf{O_{bpy}N_{(sal)2}})](ClO_4)$
M= Zn^{2+}, Cd^{2+}

Ligant $\mathbf{O_{bpy}N_{(sal)2}}$ 0.018 g (0.03 mmol) sıcakta 5ml MeOH de çözüldü ve bu karışıma 5 ml MeOH de çözülen 0.03 mmol uygun metal tuzları damla damla ilave edilerek 3 saat geri soğutucu altında ısıtıldı. Oluşan toz ürünler süzülüp, kurutuldu. Elde edilen komplekslerin renkleri, verimleri ve manyetik moment değerleri Tablo 4.10. da, IR spektrum verileri Tablo 4.11. de ve UV spektrum değerleri ile iletkenlikleri de Tablo 4.12. de verilmiştir.

Tablo 4.10. $[M(\mathbf{O_{bpy}N_{(sal)2}})](ClO_4)_2$ komplekslerinin renkleri, verimleri ve manyetik moment değerleri

Kompleks	**renk**	**verim**	**μ_{eff} (BM), 24 °C**
$[Zn(\mathbf{O_{bpy}N_{(sal)2}})](ClO_4)_2$	turuncu	38	0.93
$[Cd(\mathbf{O_{bpy}N_{(sal)2}})](ClO_4)_2$	sarı-yeşil	45	0.92

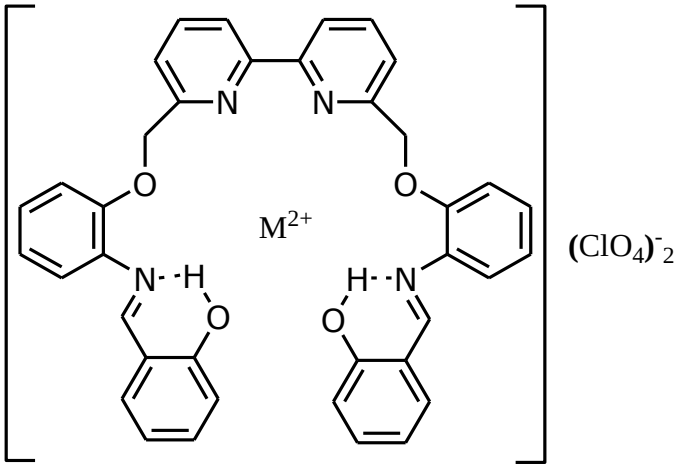
Tablo 4.11. $[M(\mathbf{O_{bpy}N_{(sal)2}})](ClO_4)_2$ komplekslerinin IR (cm^{-1}) spektrum değerleri

Kompleks	**ν(C=N)**	**aromatik halka**	**ν $[ClO_4]^-$**
$\mathbf{O_{bpy}N_{(sal)2}}$	1614	3065, 1581	-
$[Zn(\mathbf{O_{bpy}N_{(sal)2}})](ClO_4)_2$	1614	3212, 1603	1071, 621
$[Cd(\mathbf{O_{bpy}N_{(sal)2}})](ClO_4)_2$	1610	3063, 1594	1085, 622

Tablo 4.12. $\mathbf{O_{bpy}N_{(sal)2}}$ ve $[M(\mathbf{O_{bpy}N_{(sal)2}})](ClO_4)_2$ komplekslerinin UV-visible (DMSO) spektrum ve iletkenlik değerleri

	UV		İletkenlik
Kompleks	**λ (π→π*) (aromatik halka) (nm)**	**λ (π→ π*) (C=N) (nm)**	**Λ_M (μS/cm)/sıcaklık (ºC) (DMSO/10^{-3}M)**
$\mathbf{O_{bpy}N_{(sal)2}}$	283.60	352.40	-
$[Zn(\mathbf{O_{bpy}N_{(sal)2}})](ClO_4)_2$	291.00	353.80	37/24.2
$[Cd(\mathbf{O_{bpy}N_{(sal)2}})](ClO_4)_2$	292.60	351.00	41/24.6

4.3.2. $\mathbf{O_{bpy}N_{(sal)2}}$ Komplekslerinin Metal-iyon Kontrollü Sentezleri



$[M(\mathbf{O_{bpy}N_{(sal)2}})](ClO_4)$

M= Mn^{2+}, Fe^{2+}, Co^{2+}, Ni^{2+}, Cu^{2+}, Zn^{2+}, Cd^{2+}, Hg^{2+}, Pb^{2+}

4.3.3. $\mathbf{O_{bpy}N_{(sal)2}}$ Ligantının Mn(II), Fe(II), Co(II), Ni(II), Cu(II), Zn(II), Cd(II), Hg(II), Pb(II) Perklorat Komplekslerinin Metal-iyon Kontrollü Sentezleri

0.031 g (0.252 mmol) salisilaldehit ile 0.126 mmol uygun metal tuzu 10 ml MeOH de çözüldü ve manyetik karıştırıcı ile geri soğutucu altında ısıtıldı. 10 ml MeOH de çözülen 0.05 g (0.126 mmol) **146** geri soğutucu altındaki çözeltiye damla damla ilave edildi. 5 saat daha ısıtıldı, sıcak sıcak süzüldü ve çözücünün yarısı evaporatörde uçurulup, kristallenmeye bırakıldı. Daha sonra çöken madde süzülüp, soğuk MeOH ile yıkandıktan sonra kurutuldu. Elde edilen komplekslerin renkleri, verimleri ve effektif manyetik moment değerleri Tablo 4.13. te, IR spektrum verileri Tablo 4.14. te, UV

spektrum ve iletkenlik değerleri Tablo 4.15. te ve kütle spektrum değerleri Tablo 4.16. da verilmiştir.

[Zn($\mathbf{O_{bpy}N_{(sal)2}}$)]$(ClO_4)_2$; δ_H (300 MHz; DMSO): 5.39 (4H, s, CH_2), 6.64-7.06 (4H, m), 7.30-7.65 (14H, m), 8.00 (2H, d, *J* 7.3 Hz), 8.33 (2H, d, *J* 7.2 Hz), 9.04 (2H, s, HC=N), 13.92 (2H, s, OH).

[Pb($\mathbf{O_{bpy}N_{(sal)2}}$)]$(ClO_4)_2$; δ_H (300 MHz; DMSO): 5.39 (4H, s, CH_2), 6.69-7.09 (4H, m), 7.30-7.65 (14H, m), 8.00 (2H, d, *J* 8.0 Hz), 8.33 (2H, d, *J* 7.6 Hz), 9.04 (2H, s, HC=N), 13.93 (2H, s, OH).

Tablo 4.13. $\mathbf{O_{bpy}N_{(sal)2}}$ metal komplekslerinin renkleri, % verimleri ve manyetik moment değerleri

Kompleks	**renk**	**% verim**	μ_{eff} **(BM), 24 ºC**
[Mn($\mathbf{O_{bpy}N_{(sal)2}}$)]	açık kahve	59	0.94
[Fe($\mathbf{O_{bpy}N_{(sal)2}}$)]	koyu kahve	25	0.97
[Co($\mathbf{O_{bpy}N_{(sal)2}}$)]	kızıl kahve	40	0.91
[Ni($\mathbf{O_{bpy}N_{(sal)2}}$)]$(ClO_4)_2$	turuncu	41	1.02
[Cu($\mathbf{O_{bpy}N_{(sal)2}}$)]$(ClO_4)_2$	koyu kahve	46	0.95
[Zn($\mathbf{O_{bpy}N_{(sal)2}}$)]$(ClO_4)_2$	turuncu	33	0.94
[Cd($\mathbf{O_{bpy}N_{(sal)2}}$)]$(ClO_4)_2$	sarı-yeşil	38	0.91
[Hg($\mathbf{O_{bpy}N_{(sal)2}}$)]$(ClO_4)_2$	koyu sarı	15	0.98
[Pb($\mathbf{O_{bpy}N_{(sal)2}}$)]	kahve-sarı	55	0.91

Tablo 4.14. $O_{bpy}N_{(sal)2}$ metal komplekslerinin IR (cm^{-1}) spektrum değerleri

Kompleks	**ν(C=N)**	**aromatik halka**	**ν $(ClO_4)^-$**
[Mn($\mathbf{O_{bpy}N_{(sal)2}}$)]	1614	2913, 1583	-
[Fe($\mathbf{O_{bpy}N_{(sal)2}}$)]	1614	3063, 1573	-
[Co($\mathbf{O_{bpy}N_{(sal)2}}$)]	1614	3062, 1583	-
[Ni($\mathbf{O_{bpy}N_{(sal)2}}$)]$(ClO_4)_2$	1613	3064, 1573	1080, 621
[Cu($\mathbf{O_{bpy}N_{(sal)2}}$)]$(ClO_4)_2$	1641	3055, 1608	1082, 620
[Zn($\mathbf{O_{bpy}N_{(sal)2}}$)]$(ClO_4)_2$	1613	3059, 1573	1080, 621
[Cd($\mathbf{O_{bpy}N_{(sal)2}}$)]$(ClO_4)_2$	1610	3065, 1595	1087, 619
[Hg($\mathbf{O_{bpy}N_{(sal)2}}$)]$(ClO_4)_2$	1612	3083, 1499	1084,621
[Pb($\mathbf{O_{bpy}N_{(sal)2}}$)]	1612	- 1581	-

Tablo 4.15. $\mathbf{O_{bpy}N_{(sal)2}}$ ve metal komplekslerinin UV spektrum ve iletkenlik değerleri

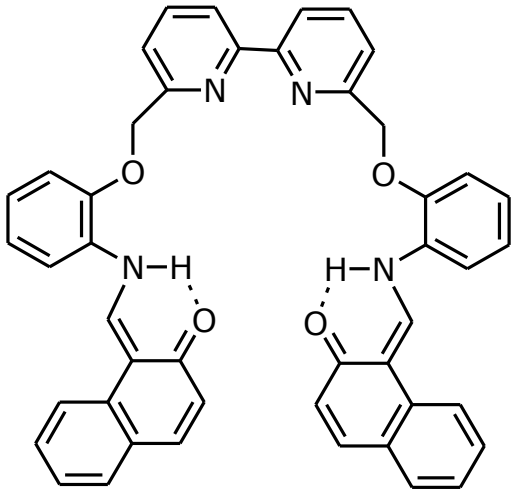
	UV (nm)		İletkenlik (10^{-3}M)
Kompleks	**λ (π→π*) (aromatik halka)**	**λ (π→π*) (C=N)**	**Λ_M (μS/cm)/sıcaklık (DMSO)**
[Mn($\mathbf{O_{bpy}N_{(sal)2}}$)]	284.0	350.0	30/ 25,1
[Fe($\mathbf{O_{bpy}N_{(sal)2}}$)]	289.0	348.0	32/ 24,5
[Co($\mathbf{O_{bpy}N_{(sal)2}}$)]	284.0	353.0	54/ 25,7
[Ni($\mathbf{O_{bpy}N_{(sal)2}}$)]$(ClO_4)_2$	289.0	323.0,353.0	23/ 25,3
[Cu($\mathbf{O_{bpy}N_{(sal)2}}$)]$(ClO_4)_2$	290.0	353.0	46/ 26,0
[Zn($\mathbf{O_{bpy}N_{(sal)2}}$)]$(ClO_4)_2$	284.0	349.0	38/ 25,3
[Cd($\mathbf{O_{bpy}N_{(sal)2}}$)]$(ClO_4)_2$	289.0	349.0	30/ 26,6
[Hg($\mathbf{O_{bpy}N_{(sal)2}}$)]$(ClO_4)_2$	259.0,290.0	340.0	37/ 26,5
[Pb($\mathbf{O_{bpy}N_{(sal)2}}$)]	283.0	349.0	52/ 26,5

Tablo 4.16. $\mathbf{O_{bpy}N_{(sal)2}}$ metal komplekslerinin kütle değerleri

Kompleks	**Pik (m/z)**			**Yapı**
	MALDI-TOF / Q-TOF			
		a	**h**	
[Mn($\mathbf{O_{bpy}N_{(sal)2}}$)]	-	661.2155	661.16	[Mn($\mathbf{O_{bpy}N_{(sal)2}}$)]
		607.2340	607.23	[($\mathbf{O_{bpy}N_{(sal)2}}$)+H]$^+$
[Co($\mathbf{O_{bpy}N_{(sal)2}}$)]	-	664.1518	664.16	[Co($\mathbf{O_{bpy}N_{(sal)2}}$)-H]$^+$
		607.2354	607.23	[($\mathbf{O_{bpy}N_{(sal)2}}$)+H]$^+$
[Zn($\mathbf{O_{bpy}N_{(sal)2}}$)]$(ClO_4)_2$	668.767	-	668.14	[Zn($\mathbf{O_{bpy}N_{(sal)2}}$-2H]$^+$
[Pb($\mathbf{O_{bpy}N_{(sal)2}}$)]	812.647	-	812.20	[Pb($\mathbf{O_{bpy}N_{(sal)2}}$-3H]$^+$

a: analiz edilen, h: hesaplanan

4.4. $\mathbf{O_{bpy}N_{(naph)2}}$ Ligantının Sentezi



$\mathbf{O_{bpy}N_{(naph)2}}$

0.12 g (0.3 mmol) **146** 5 ml susuz etanolde geri soğutucu altında ısıtılarak çözüldü ve bu çözeltiye 5 ml susuz etanolde çözülen 0.103 g (0.6 mmol) 2-hidroksi-1-naftaldehit damla damla ilave edildi. Reaksiyon 4 saat geri soğutucu altında ısıtıldı ve oluşan sarı renkli toz ürün $\mathbf{O_{bpy}N_{(naph)2}}$ süzülüp kurutuldu. Verim % 76 (0.161 g) e.n. 242-244 ºC.

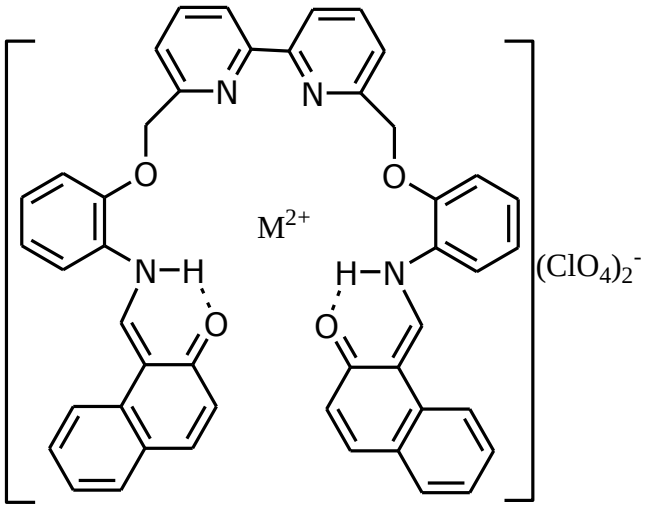
Çözünürlük: $\mathbf{O_{bpy}N_{(naph)2}}$ ligantı $CHCl_3$ ve CH_2Cl_3 te çözünürken MeOH, H_2O, aseton, dietileter ve DMF te çözünmedi.

ν_{max}/cm^{-1} (KBr disk): 3045, 1618 (C=N), 1586, 1537, 1482, 1450, 1397, 1349, 1285, 1253, 1209, 1153, 1080, 1035, 1011, 988, 963, 852, 830, 786, 735, 630.

δ_H (300 MHz; DMSO-d_6): 5.50 (4H, s, CH_2), 6.85 (2H, d, *J* 9.4 Hz), 7.14 (2H, t, *J* 7.5 Hz), 7.28 (6H, dd, *J* 10.0, 6.1 Hz), 7.37 (2H, d, *J* 8.2 Hz), 7.49 (2H, t, *J* 7.6 Hz), 7.71 2H, d, *J* 8.0 Hz), 7.85 (2H, d, *J* 9.4 Hz), 8.02 (2H, d, *J* 6.2 Hz), 8.08 (2H, d, *J* 8.1 Hz), 8.33-8.39 (4H, m), 8.42 (2H, d, J 8.5 Hz, H-C-NH), 9.61 (2H, d, *J* 8.9 Hz, HC-N-H).

Q-TOF (m/z): $[(\mathbf{O_{bpy}N_{(naph)2}})+H]^+$; $(707.2182)^a$, $(707.2600)^h$ (a: analiz edilen, h: hesaplanan).

4.4.1. $\mathbf{O_{bpy}N_{(naph)2}}$ Ligantının Zn(II) ve Cd(II) Perklorat Komplekslerinin Sentezleri



$[M(\mathbf{O_{bpy}N_{(naph)2}})](ClO_4)_2$

M= Zn^{2+}, Cd^{2+}

Ligant $\mathbf{O_{bpy}N_{(naph)2}}$ 0.021 g (0.03 mmol) sıcakta 5ml MeOH de çözüldü ve bu karışıma 5 ml MeOH de çözülen 0.03 mmol uygun perklorat tuzları damla damla ilave

edilerek 3 saat geri soğutucu altında ısıtıldı. Oluşan toz ürün süzülüp, kurutuldu. Elde edilen kompleksin renk, verim ve manyetik moment değerleri Tablo 4.17. de, IR spektrum verileri Tablo 4.18. de ve UV spektrum değerleri ile iletkenlikleri Tablo 4.19. da verilmiştir.

Tablo 4.17. [M(**$O_{bpy}N_{(naph)2}$**)]$(ClO_4)_2$ komplekslerinin renkleri, verimleri ve manyetik moment değerleri

Kompleks	**renk**	**verim**	**μ_{eff} (BM), 24 ºC**
$O_{bpy}N_{(naph)2}$	sarı	76	-
[Zn(**$O_{bpy}N_{(naph)2}$**)]	turuncu	35	1.08
[Cd(**$O_{bpy}N_{(naph)2}$**)]$(ClO_4)_2$	turuncu	50	1.09

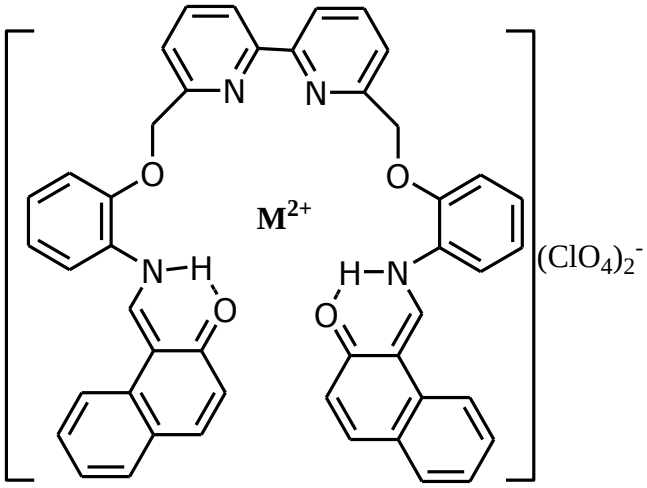
Tablo 4.18. [M(**$O_{bpy}N_{(naph)2}$**)]$(ClO_4)_2$ komplekslerinin IR (cm^{-1}) spektrum değerleri

Kompleks	**ν(C=N)**	**aromatik halka**	**ν $[ClO_4]^-$**
$O_{bpy}N_{(naph)2}$	1618	3045, 1586	-
[Zn(**$O_{bpy}N_{(naph)2}$**)]	1619	3025, 1590	-
[Cd(**$O_{bpy}N_{(naph)2}$**)]$(ClO_4)_2$	1614	3053, 1598	1084, 621

Tablo 4.19. [M(**$O_{bpy}N_{(naph)2}$**)]$(ClO_4)_2$ komplekslerinin UV-visible (DMSO) spektrum ve iletkenlik değerleri

	UV (nm)			**İletkenlik**
Kompleks	**λ (d→d)**	**λ (n→π*) (C=O)**	**λ (π→π*) C=N/aromatik halka**	**Λ_M (μS/cm)/T (ºC) (DMSO/10^{-3}M)**
$O_{bpy}N_{(naph)2}$	469.6	446.6	323.8/291.4, 263.8	-
[Zn(**$O_{bpy}N_{(naph)2}$**)]	470.4	-	324.4/291	37/25.8
[Cd(**$O_{bpy}N_{(naph)2}$**)]$(ClO_4)_2$	470.4	447.4	323.40/303.0	28/26.1

4.4.2. $O_{bpy}N_{(naph)2}$ Komplekslerinin Metal-iyon Kontrollü Sentezleri



[M($\mathbf{O_{bpy}N_{(naph)2}}$)]($ClO_4$)

M= Mn^{2+}, Fe^{2+}, Co^{2+}, Ni^{2+}, Cu^{2+}, Zn^{2+}

4.4.3. $O_{bpy}N_{(naph)2}$ Ligantının Mn(II), Fe(II), Co(II), Ni(II), Cu(II), Zn(II), Cd(II), Hg(II) ve Pb(II) Perklorat Komplekslerinin Metal-iyon Kontrollü Sentezleri

0.043 g (0.252 mmol) 2-hidroksi-1-naftaldehit ile 0.126 mmol uygun metal tuzu 10 ml MeOH de çözüldü ve manyetik karıştırıcı ile geri soğutucu altında ısıtıldı. 10 ml MeOH de çözülen 0.05 g (0.126 mmol) **146** geri soğutucu altındaki çözeltiye damla damla ilave edildi. 5 saat daha geri soğutucu altında ısıtılmaya devam edildi, sıcak sıcak süzüldü ve çözücünün yarısı evaporatörde uçurulup, kristallenmeye bırakıldı. Daha sonra oluşan katılar süzülüp, soğuk MeOH ile yıkandıktan sonra kurutuldu. Elde edilen komplekslerin renkleri, verimleri ve manyetik moment değerleri Tablo 4.20. de, IR spektrum verileri Tablo 4.21. de ve UV spektrum değerleri ile iletkenlikleri Tablo 4.22. de ve kütle spektrum değerleri Tablo 4.23. te verilmiştir.

[Mn($\mathbf{O_{bpy}N_{(naph)2}}$)]($ClO_4$)$_2$; δ_H (300 MHz; DMSO): 5.44 (4H,s, CH_2), 6.79 (2H, d, *J* 9.0 Hz), 7.08 (2H, t, *J* 7.3 Hz), 7.15-7.29 (4H, m), 7.31 (2H, d, *J* 8.0 Hz), 7.43 (2H, t, *J* 7.6 Hz), 7.65 (2H, d, *J* 7.5 Hz), 7.79 (2H, d, *J* 9.3 Hz), 7.91-8.07 (6H, m), 8.28-8.41 (6H, m, H-C-N<u>H</u>).), 9.55 (2H, d, H-C-N<u>H</u>).

[Co($\mathbf{O_{bpy}N_{(naph)2}}$)]($ClO_4$)$_2$; δ_H (300 MHz; DMSO): 5.54 (4H,s, CH_2), 6.89 (2H, d, *J* 9.2 Hz), 7.19 (2H, t, *J* 7.2 Hz), 7.27-7.38 (4H, m), 7.41 (2H, d, *J* 7.9 Hz), 7.49-7.58 (4H, m), 7.75 (2H, d, *J* 7.2 Hz), 8.03-8.16 (6H, m), 8.36-8.52 (6H, m, H-C-N<u>H</u>).), 9.65 (2H, d, H-C-N<u>H</u>).

[Pb($\mathbf{O_{bpy}N_{(naph)2}}$)]$(ClO_4)_2$; δ_H (300 MHz; DMSO): 5.49 (4H, s, CH_2), 6.84 (2H, d, *J* 9.2 Hz), 7.11-7.13 (4H, m), 7.27-7.37 (6H, m), 7.46-7.51 (2H, m), 7.70 (2H, d, *J* 7.6 Hz), 7.84 (2H, d, *J* 9.2 Hz), 8.01-8.08 (6H, m), 8.31-8.42 (4H, m, H-C-N<u>H</u>).), 9.60 (2H, d, H-C-N<u>H</u>).

Tablo 4.20. $\mathbf{O_{bpy}N_{(naph)2}}$ metal komplekslerinin renkleri, verimleri ve manyetik moment değerleri

Kompleks	**renk**	**% verim**	**μ_{eff} (BM), 24 ºC**
$\mathbf{O_{bpy}N_{(naph)2}}$	sarı	76	-
[Mn($\mathbf{O_{bpy}N_{(naph)2}}$)]	açık kahve	45	1.05
[Fe($\mathbf{O_{bpy}N_{(naph)2}}$)]	koyu kahve	52	1.04
[Co($\mathbf{O_{bpy}N_{(naph)2}}$)]$(ClO_4)_2$	kahve-yeşil	60	1.10
[Ni($\mathbf{O_{bpy}N_{(naph)2}}$)]	koyu sarı	55	1.04
[Cu($\mathbf{O_{bpy}N_{(naph)2}}$)]$(ClO_4)_2$	kahve	25	1.06
[Zn($\mathbf{O_{bpy}N_{(naph)2}}$)]	sarı	50	1.06
[Cd($\mathbf{O_{bpy}N_{(naph)2}}$)]$(ClO_4)_2$	turuncu	47	1.10
[Hg($\mathbf{O_{bpy}N_{(naph)2}}$)]$(ClO_4)_2$	koyu sarı	45	0.99
[Pb($\mathbf{O_{bpy}N_{(naph)2}}$)]	kahve-sarı	52	1.00

Tablo 4.21. $\mathbf{O_{bpy}N_{(naph)2}}$ metal komplekslerinin IR (cm^{-1}) spektrum değerleri

Kompleks	**ν(C=N)**	**aromatik halka**	**ν $(ClO_4)^-$**
$\mathbf{O_{bpy}N_{(naph)2}}$	1618	3045, 1586	-
[Mn($\mathbf{O_{bpy}N_{(naph)2}}$)]	1620	3055, 1590	-
[Fe($\mathbf{O_{bpy}N_{(naph)2}}$)]	1621	3059, 1590	-
[Co($\mathbf{O_{bpy}N_{(naph)2}}$)]	1621	3029, 1590	-
[Ni($\mathbf{O_{bpy}N_{(naph)2}}$)]	1619	3028, 1590	-
[Cu($\mathbf{O_{bpy}N_{(naph)2}}$)]$(ClO_4)_2$	1619	3075, 1577	1084, 621
[Zn($\mathbf{O_{bpy}N_{(naph)2}}$)]	1620	3027, 1589	-
[Cd($\mathbf{O_{bpy}N_{(naph)2}}$)]$(ClO_4)_2$	1615	3055, 1601	1084, 621
[Hg($\mathbf{O_{bpy}N_{(naph)2}}$)]$(ClO_4)_2$	1616	3054, 1594	1081, 621
[Pb($\mathbf{O_{bpy}N_{(naph)2}}$)]	1621	3025, 1590	-

Tablo 4.22. $\mathbf{O_{bpy}N_{(naph)2}}$ metal komplekslerinin UV spektrum ve iletkenlik değerleri

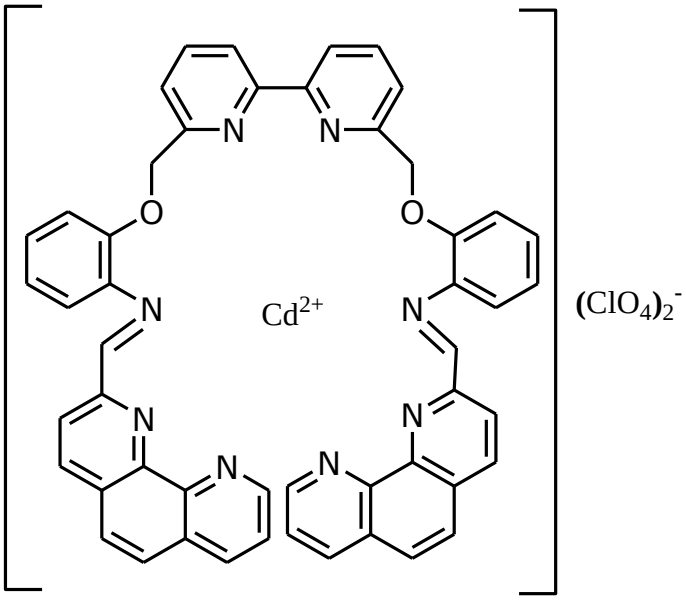
	UV (nm)			İletkenlik (10^{-3}M)
Kompleks	**λ (d→d)**	**λ (n→π*) (C=O)**	**λ (π→π*) C=N aromatik halka**	**Λ_M (µS/cm)/T (°C) (DMSO/10^{-3}M)**
$\mathbf{O_{bpy}N_{(naph)2}}$	469.6	446.6	323.8/291.4	
[Mn($\mathbf{O_{bpy}N_{(naph)2}}$)]	470	447	324/292	32/25.3
[Fe($\mathbf{O_{bpy}N_{(naph)2}}$)]	471	447	324/292.263	46/25.8
[Co($\mathbf{O_{bpy}N_{(naph)2}}$)]	469	-	323/291	37/26.2
[Ni($\mathbf{O_{bpy}N_{(naph)2}}$)]	470	447	324/292.259	38/26.7
[Cu($\mathbf{O_{bpy}N_{(naph)2}}$)]$(ClO_4)_2$	470	445	318/260	35/ 26.4
[Zn($\mathbf{O_{bpy}N_{(naph)2}}$)]	470	-	324/291.259	41/ 25.1
[Cd($\mathbf{O_{bpy}N_{(naph)2}}$)]$(ClO_4)_2$	470	447	323/291.258	39/25.7
[Hg($\mathbf{O_{bpy}N_{(naph)2}}$)]$(ClO_4)_2$	469	447	322/292.259	44/ 25.6
[Pb($\mathbf{O_{bpy}N_{(naph)2}}$)]	470	447	324/292259	42/ 26.2

Tablo 4.23. $\mathbf{O_{bpy}N_{(naph)2}}$ metal komplekslerinin kütle spektrum değerleri

Kompleks	**Pik (m/z) MALDI-TOF / Q-TOF**			**Yapı**
	a		**h**	
[Mn($\mathbf{O_{bpy}N_{(naph)2}}$)]	-	760.1931	760.19	$[Mn(\mathbf{O_{bpy}N_{(naph)2}})\text{-}H]^+$
		707.2703	707.26	$[(\mathbf{O_{bpy}N_{(naph)2}})+H]^+$
[Fe($\mathbf{O_{bpy}N_{(naph)2}}$)]	-	764.1377	764.21	$[Fe(\mathbf{O_{bpy}N_{(naph)2}})+2H]^+$
		707.2700	707.26	$[(\mathbf{O_{bpy}N_{(naph)2}})+H]^+$
[Co($\mathbf{O_{bpy}N_{(naph)2}}$)]	-	764.1900	764.18	$[Co(\mathbf{O_{bpy}N_{(naph)2}})\text{-}H]^+$
		707.2719	707.26	$[(\mathbf{O_{bpy}N_{(naph)2}})+H]^+$
[Ni($\mathbf{O_{bpy}N_{(naph)2}}$)]	-	763.1911	763.18	$[Ni(\mathbf{O_{bpy}N_{(naph)2}})\text{-}H]^+$
[Cu($\mathbf{O_{bpy}N_{(naph2)}}$)]$(ClO_{4)2}$	-	768.1813	768.18	$[Cu(\mathbf{O_{bpy}N_{(naph)2}}\text{-}H]^+$
[Zn($\mathbf{O_{bpy}N_{(naph)2}}$)]	769.240	-	769.18	$[Zn(\mathbf{O_{bpy}N_{(naph)2}}\text{-}H]^+$
[Pb($\mathbf{O_{bpy}N_{(naph)2}}$)]	912.868	-	912.98	$[Pb(\mathbf{O_{bpy}N_{(naph)2}}\text{-}2H]^+$
	706.861		706.26	$[(\mathbf{O_{bpy}N_{(naph)2}}\text{-}H]^+$

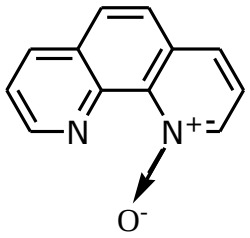
a: analiz edilen, h: hesaplanan

4.5. $[Cd(O_{bpy}N_{(phen)2})](ClO_4)_2$ Kompleksinin Metal-iyon Kontrollü Sentezi



$[Cd(\mathbf{O_{bpy}N_{(phen)2}})](ClO_4)_2$

4.5.1. 1,10-Fenantrolin-1-oksit (147) Sentezi [74]



(147)

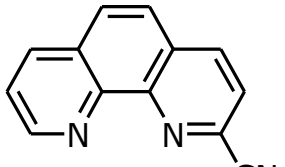
15 ml glasiyal asetik asit içinde 2.48 g (12.5 mmol) 1,10-fenantrolin monohidrat çözüldü ve % 30 luk hidrojen peroksit (1.5 ml) eklendi. Çözelti 70-75 ºC de 3 saat geri soğutucu altında ısıtıldı ve aynı miktarda hidrojen peroksit tekrar eklenip 3 saat daha karıştırılarak ısıtıldı. Reaksiyon tamamlandıktan sonra çözücü yaklaşık 4 ml kalana kadar evaporatörde uçuruldu ve aynı miktarda su eklenip yaklaşık 2 ml kalana kadar tekrar uçuruldu. Karışım sodyum karbonat-su karışımı ile nötralize edildi. Yağımsı katı tekrar tekrar kloroform ile ekstakte edildi ve kloroform uçuruldu. Oluşan katı karışım 50 ºC deki fırında kurutuldu ve kloroform ile tekrar ekstrakte edildi. Susuz Na_2SO_4 ile kurutma işleminden sonra, aktif kömürle kaynatıldı ve kloroform uçurulup sarı renkli

katı **147** elde edildi. Verim % 75.5 (1.85 g); e.n. 175-176 ºC (177-179 ºC **[76]**) Klorobenzenden yapılan ikinci kristallendirmede açık sarı iğne kristaller elde edildi.

δ_H (300 MHz; $CDCl_3$): 7.45 (1H, t, *J* 6.4 Hz), 7.64-7.82 (4H, m), 8.23 (1H, d, *J* 8.1 Hz), 8.74 (1H, d, *J* 6.3 Hz), 9.31 (1H, d, *J* 4.3 Hz).

δ_C (75 MHz; $CDCl_3$): 122.79, 123.07, 124.51, 126.43, 128.81 (C), 128.94, 133.16 (C), 135.83, 138.14 (C), 140.63, 142.46 (C), 149.85.

4.5.2. 2-Siyano-1,10-fenantrolin (148) Sentezi [74]



(148)

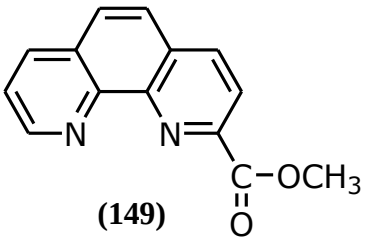
1.37 g (7 mmol) **147** ve 1.5 g (23.1 mmol) KCN 25 ml suda çözüldü. Bu karışıma 3 ml benzoilklorür 15 dk da karıştırılarak damla damla eklendi. Çöken katı vakumda süzülerek su ile yıkandıktan sonra kurutuldu. Etanolden yapılan kristallendirme sonunda açık kızıl rengi iğne kristalli **148** elde edildi, verim % 66 (0.95 g), e.n. 235-237 ºC (233-234 ºC **[74]**).

ν_{max}/cm^{-1} (KBr disk): 2230 (CN).

δ_H (300 MHz; $CDCl_3$): 7.68 (1H, dd, *J* 7.7, 4.4 Hz), 7.80 (1H, d, *J* 8.7 Hz), 7.91-7.94 (2H, m), 8.26 (1H, d, *J* 6.6 Hz), 8.35 (1H, d, *J* 8.4 Hz), 9.22 (1H, d, *J* 5 Hz).

δ_C (75 MHz; $CDCl_3$): 117.64 (C), 124.32, 125.93, 126.42, 129.38 (C), 130.00, 133.50 (C), 136.51, 137.48, 145.39 (C), 146.80 (C), 151.35, 206.77 (CN).

4.5.3. Metil 1,10-fenantrolin-2-karboksilat (149) Sentezi [75]



(149)

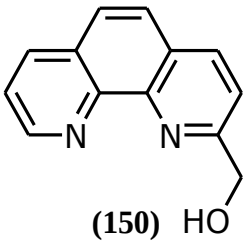
35 ml MeOH de 0.77 g (3.75 mmol) **148** ve 5.55 mg (0.24 mmol) sodyum metali yarım saat geri soğutucu altında ısıtıldı. Çözelti 0-5 ºC ye soğutulup, % 2 lik HCl (22.5 ml) ile hafif asidik yapıldı. Yarım saat sonra karışım sodyum bikarbonat ile nötralize edildi. Metanol evaporatörde uçurulduktan sonra sulu kısım 3 kez kloroform ile ekstrakte edildi. Organik fazlar toplanıp susuz Na_2SO_4 ile kurutuldu. Çözücü uçurulup **149** elde edildi, verim % 88.8 (0.79 g), e.n. 109-110 ºC (112-114 ºC **[75]**).

ν_{max}/cm^{-1} (KBr disk): 3430, 1737.

δ_H (300 MHz; $CDCl_3$): 4.05 (3H, s, CH_3), 7.61 (1H, d, *J* 8.0 Hz), 7.73-7.88 (2H, m), 8.21 (1H, d, *J* 8.1 Hz), 8.31-8.43 (2H, m), 9.16 (1H, d, *J* 4.2 Hz).

δ_C (75 MHz; $CDCl_3$): 53.18 (CH_3), 102.78, 123.39, 123.54, 126.26, 128.96, 130.36 (C), 136.15, 137.28 (C), 145.71 (C), 146.23 (C), 147.89 (C), 151.14, 166.41 ($\underline{C}O_2CH_3$).

4.5.4. 1,10-Fenantrolin-2-karbinol (150) Sentezi [76]



(150)

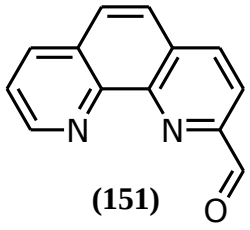
0.76 g (3.2 mmol) **149** 100 ml metanolde çözüldü ve 10 dk içinde 2.42 g (6.4 mmol) sodyum borhidrür eklendi. Reaksiyon karışımı 2 saat geri soğutucu altında ısıtıldı. Reaksiyon karışımı soğuduktan sonra 100 ml destile su eklendi ve toplam hacim 100 ml kalacak şekilde evaporatörde uçuruldu. Kalan karışım 5 defa 50 ml kloroform ile

ekstrakte edildi ve iki kez 20 ml su ile yıkandı. Kloroform fazı susuz Na_2SO_4 ile kurutulup aktif kömürle renkli safsızlıklar giderildi. Daha sonra 10 ml kloroform kalana kadar çözücü uçuruldu ve petrol eteri eklenerek kristaller oluşturuldu. Asetonitrille tekrar kristallendirme yapılıp **150** elde edildi. Verim % 70 (0.47 g), e.n. 143-144 ºC (139-143 ºC **[76]**).

ν_{max}/cm^{-1} (KBr disk): 3430, 1737.

δ_H (300 MHz; $CDCl_3$): 5.24 (2H, d, *J* 5.2 CH_2), 5.40 (1H, d, *J* 5.1 Hz, OH), 7.60 (1H, d, *J* 8.1 Hz), 7.74-7.81 (3H, m), 8.24 (2H, d, *J* 8.2 Hz), 9.14 (1H, d, *J* 4.3 Hz).

4.5.5. 1,10-Fenantrolin-2-karboksialdehit (151) Sentezi [77]



(151)

250 ml piridin içerisinde 1 g (4.76 mmol) **150** çözüldü ve 0.264 g (2.38 mmol) SeO_2 karıştırılarak eklendi. Karışım rengi açık sarıdan koyu kahverengine dönene kadar geri soğutucu altında ısıtıldı. Oda sıcaklığına soğutulduktan sonra selenyum metali süzülerek ayrıldı. Filtrata 200 ml su eklendi ve çözücü evaporatörde uçuruldu. Kırmızı katı kalıntı 100 ml susuz metanolde çözüldü ve kalan selenyum atıklarının giderilmesi için alüminadan (AG-10, 100-200 gözenek, pH 10.0-10.5) süzüldü. MeOH çözeltisi kuruluğa kadar evapore edildi ve açık sarı yağımsı karışım 50 ml kloroformda çözüldü. Kloroform çözeltisi 4 kez 50 ml % 1 sulu EDTA di sodyum tuzu ile ekstrakte edildi. Sulu EDTA çözeltisi tekrar kloroform ile ekstakte edildi ve tüm kloroform fazı susuz Na_2SO_4 ile kurutulup süzüldükten sonra 7 ml kalana kadar uçuruldu. Kloroform üzerine eklenen petrol eteri ile ürün 0 ºC de kristallendirildi. Asetonitrilden yapılan tekrar kristallendirme işlemi ile renksiz iğne kristalli **151** elde edildi, verim % 76 (0.75 g) e.n. 148-150 ºC (152-153 ºC **[77]**).

ν_{max}/cm^{-1} (KBr disk): 3375, 3240, 3030, 2830, 1697 (HC=O), 1611, 1582, 1550, 1484, 1412, 1345, 1303, 1240, 1185, 1087, 850, 775, 731, 623.

δ_H (300 MHz; $CDCl_3$): 7.73 (1H, d, *J* 8.1 Hz), 7.88-7.98 (2H, m), 8.30-8.35 (2H, m), 8.44 (1H, d, *J* 8.2 Hz), 9.30 (1H, d, *J* 4.4 Hz), 10.57 (1H, s, HC=O).

δ_C (75 MHz; $CDCl_3$): 103.36, 119.41, 123.62, 125.99, 128.85 (C), 129.08, 130.92 (C), 136.56, 137.20, 145.74 (C), 150.76, 151.94 (C), 193.86 (HC=O).

4.5.6. $O_{bpy}N_{(phen)2}$ Ligantının Cd(II) Perklorat Kompleksinin Metal-iyon Kontrollü Sentezi

0.053 g (0.252 mmol) **151** ile 0.06 g (0.126 mmol) $Cd(ClO_4)_2.6H_2O$ 10 ml MeOH de çözüldü ve manyetik karıştırıcı ile geri soğutucu altında ısıtıldı. 10 ml MeOH de çözülen 0.05 g (0.126 mmol) **146** geri soğutucu altındaki çözeltiye damla damla ilave edildi. 5 saat daha ısıtıldıktan sonra sıcak sıcak süzüldü ve çözücünün yarısı evaporatörde uçurulup, kristallenmeye bırakıldı. Daha sonra oluşan sarımsı kahverengi ürün süzülüp, soğuk MeOH ile yıkandıktan sonra kurutuldu. Verim % 62 (0.085 g).

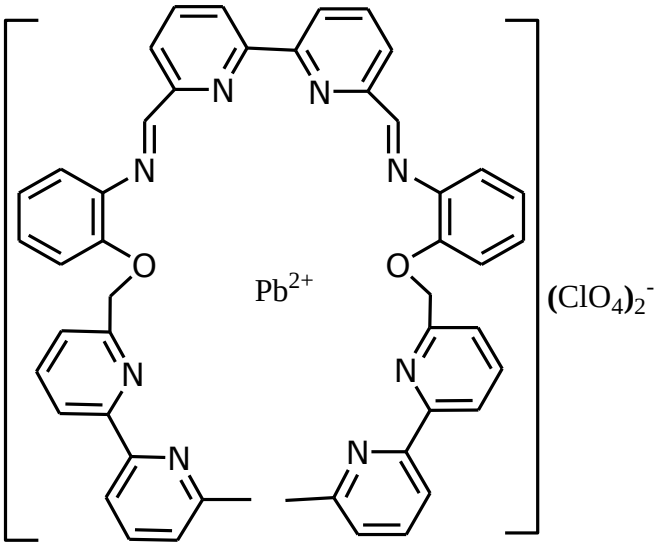
ν_{max}/cm^{-1} (KBr disk): 3526, 3070, 1613 (C=N), 1572, 1516, 1495, 1409, 1370, 1339, 1289, 1249, 1216, 1146, 1079 (br, $ClO_4)^-$, 960, 859, 828, 752, 730, 644, 621 $(ClO_4)^-$, 575, 513, 458.

Λ_M (μS/cm),(DMSO, 10^{-3} M): 55, 26 ºC.

UV-visible (DMSO): 364 nm $\pi \rightarrow \pi^*$ (C=N) , 288 nm $\pi \rightarrow \pi^*$ (aromatik halka).

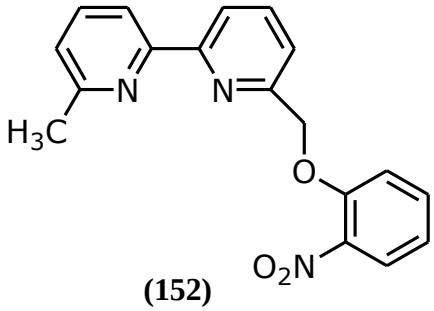
μ_{eff} (BM), 24 ºC: 1.02 BM.

4.6. $[Pb(N_{bpy}O_{(bpyMe)2})](ClO_4)_2$ Kompleksinin Metal-iyon Kontrollü Sentezi



$[PbN_{bpy}O_{(bpyMe)2}](ClO_4)$

4.6.1. 6-metil-6'-((2-nitrofenoksi)metil)-2,2'-bipiridin (152) Sentezi [72]



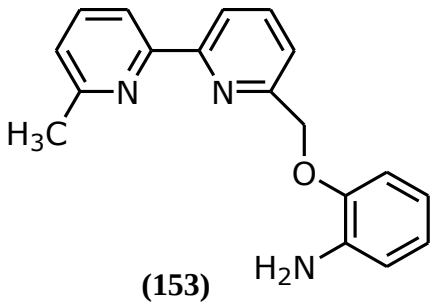
(152)

0.37 g (2.66 mmol) 2-nitrofenol 10 ml sıcak DMF te çözüldü ve 0.183 g (1.33 mmol) katı potasyum karbonat küçük parçalar halinde yavaş yavaş eklendi. Karşım 1 saat geri soğutucu altında ısıtıldı ve 0.7 g (2.66 mmol) **143** 30 dk. içinde eklendi. 4 saat daha geri soğutucu altında ısıtılmaya devam edildi, sonra çözücünün yarısı uçuruldu ve kalan kısım 150 ml su içine döküldü. Oluşan sarı toz madde **152** süzüldü ve sey. NaOH çözeltisi ile yıkanıp kurutuldu. Verim % 90.2 (0.7713 g); e.n. 118-120 ºC.

δ_H (300 MHz; $CDCl_3$): 2.63 (3H, s, CH_3), 5.43 (2H, s, CH_2), 7.07 (1H, d, *J* 7.3 Hz), 7.20 (1H, d, *J* 7.5 Hz), 7.53 (1H, t, *J* 6.7 Hz), 7.67-7.89 (3H, m), 7.84-7.92 (2H, m), 8.16 (1H, d, *J* 7.2 Hz), 8.33 (1H, d, *J* 7.3 Hz).

δ_C (75 MHz; $CDCl_3$): 24.93 (CH_3), 71.88 (CH_2), 115.1, 118.41, 120.62, 120.98, 121.17, 123.65, 126.11, 134.56, 137.34, 138.26, 140.13 (C), 152.00 (C), 155.55 (C), 156.21 (C), 157.08 (C), 158.35 (C).

4.6.2. 6-metil-6'-((2-aminofenoksi)metil)-2,2'-bipiridin (153) Sentezi [73]



(153)

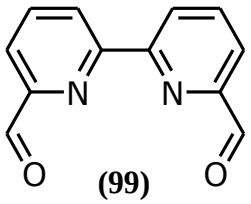
0.7687 g (2.36 mmol) **152** ve 0.649 g (11.8 mmol) Fe tozu 48 ml etanol:su (1:1) karışımında süspanse edildi. Karışım mekanik karıştırıcı ile karıştırıldı ve yarım saat geri soğutucu altında ısıtıldı. Üzerine 0.71 ml glasiyal asetik asit damla damla ilave edildi ve 18 saat daha ısıtıldıktan sonra madde sıcak sıcak celitten süzüldü. Süzüntü kloroform ile ekstrakte edildi ve çözücü uçurulduktan sonra kalan koyu kahverengi yağımsı madde etanol:su (1:1, 8 ml) karışımından kristallendirildi. Oluşan açık kahve renkli toz **153** süzülüp kurutuldu. Verim % 45 (0.34 g) e.n. 118-120 ºC

ν_{max}/cm^{-1} (KBr disk): 3375, 3290 (N-H); 1614 (aromatik halka)

δ_H (300 MHz; $CDCl_3$): 2.57 (3H, s, CH_3), 3.87 (2H, s, (br) NH_2), 5.24 (2H, s, CH_2), 6.60-6.84 (4H, m), 7.17 (1H, d, *J* 7.32 Hz), 7.47 (1H, t, *J* 7.3 Hz), 7.7 (1H, t, *J* 7.6 Hz), 7.81 (1H, t, *J* 7.7 Hz), 8.74 (1H, d, *J* 7.63 Hz), 8.32 (1H, d, *J* 7.32 Hz).

δ_C (75 MHz; $CDCl_3$): 24.93 (CH_3), 71.56 (CH_2), 112.61, 115.59, 118.49, 118.76, 120.31, 121.17, 121.91, 123. 6, 136.69, 137.34, 137.87 (C), 146.40 (C), 155.70 (C), 156.23 (C), 157.07 (C), 158.23 (C).

4.6.3. 2,2'-bipiridin-6,6'-dikarbaldehit (99) Sentezi [78]



(99)

5,16 g (0.046 mol) SeO_2, 30 ml 1,4-dioksan ve 1.5 ml su içinde geri soğutucu altında ısıtılarak çözüldü. Bu karışıma 10 ml 1,4-dioksanda çözülen 2 g (0.0108 mol) **141** damla damla yarım saatte ilave edildi. 4 saat daha ısıtılmaya devam edildi ve karışım sıcak sıcak celitten süzüldü ve süzüntü soğutularak açık sarı renk kristalli **99** elde edildi. Verim % 46 (1 g); e.n. 232-235 ºC

ν_{max}/cm^{-1} (KBr disk): 3140, 2860, 1694 (C=O), 1572 (piridin), 1431, 1344, 1224, 1140, 1092, 1070, 986, 828, 802, 665, 622.

δ_H (300 MHz; $CDCl_3$): 8.02-8.09 (4H, m), 8.83 (2H, d, *J* 6.73 Hz), 10.18 (2H, s, HC=O).

δ_C (75 MHz; $CDCl_3$): 122.27, 125.57, 138.45, 152.63 (C), 155.73 (C), 193.67 (HC=O).

4.6.4. $N_{bpy}O_{(bpyMe)2}$ Ligantının Pb(II) Perklorat Kompleksinin Metal-iyon Kontrollü Sentezi

0.011 g (0.05 mmol) **99** ile 0.021 g (0.05 mmol) $Pb(ClO_4)_2.H_2O$ 5 ml MeOH de çözüldü ve manyetik karıştırıcı ile geri soğutucu altında ısıtıldı. 5 ml MeOH de çözülen 0.03 g (0.1 mmol) **146** geri soğutucu altındaki çözeltiye damla damla ilave edildi. 5 saat ısıtılmaya devam edildi, sıcak sıcak süzüldü ve çözücünün yarısı evaporatörde uçurulup, kristallenmeye bırakıldı. Daha sonra oluşan sarı toz ürün süzülüp, soğuk MeOH ile yıkanıp kurutuldu. Verim % 55 (0.032 g).

ν_{max}/cm^{-1} (KBr disk): 3564, 1609 (C=N), 1589, 1494, 1444, 1375, 1263, 1231, 1083 (br, $ClO_4)^-$, 1039, 999, 912, 802, 788, 767, 747, 663, 622 $(ClO_4)^-$, 580, 525.

$[Pb\mathbf{N_{bpy}O_{(bpyMe)2}}](ClO_4)_2$; δ_H (300 MHz; aseton-d_6): 2.83 (6H, s, CH_3), 5.80 (4H, s, $CH_{2)}$, 6.93 (2H, d, *J* 7.9 Hz), 7.16 (2H, t, *J* 7.1 Hz), 7.28-7.49 (10H, m), 7.68 (2H, t, *J*

7.8 Hz), 7.81 (2H, d, *J* 7.9 Hz), 7.87 (2H, d, *J* 7.5 Hz), 8.36 (2H, d, *J* 7.6 Hz), 8.68 (2H, t, *J* 7.9 Hz), 8.93 (2H, d, *J* 8.3 Hz), 9.40 (2H, s, HC=N).

Λ_M (μS/cm),(aseton, 10^{-3}M): 155, 26 ºC.

UV-visible (DMSO): 348 nm $\pi \rightarrow \pi^*$ (C=N) , 293 nm $\pi \rightarrow \pi^*$ (aromatik halka)

Elementel analiz: % C (49.49)[h], (48.22)[a]; % H (3.29)[h], (3.72)[a]; % N (9.62)[h], (9.24)[a]

MALDI-TOF m/z: (1064.680)[a], (1064.24)[h] [Pb(**$N_{bpy}O_{(bpyMe)2}$**)(ClO_4)-H]$^+$;

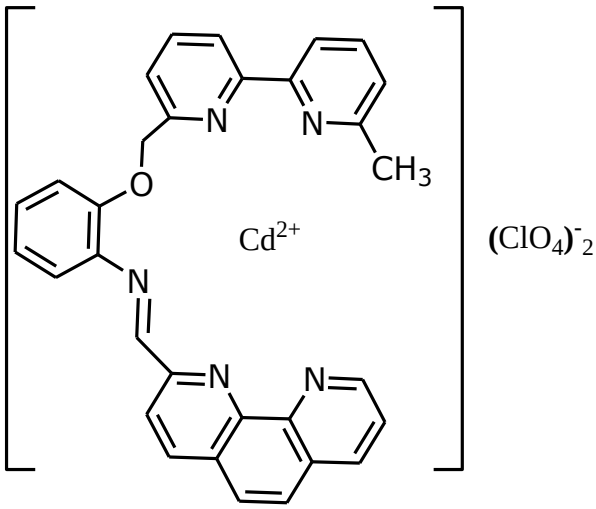
(964.890)[a], (964.29)[h] [Pb(**$N_{bpy}O_{(bpyMe)2}$**)-2H]$^+$;

(756.88)[a], (756.31)[h] [(**$N_{bpy}O_{(bpyMe)}$**)-2H]$^+$;

(a:analiz edilen, h: hesaplanan).

μ_{eff} (BM), 24 ºC: 1.03 BM.

4.7. [Cd(**$O_{bpyMe}N_{phen}$**)](ClO_4)$_2$ Kompleksinin Metal-iyon Kontrollü Sentezi



[Cd(**$O_{bpyMe}N_{phen}$**)](ClO_4)$_2$

0.011 g (0.05 mmol) **151** ile 0.021 g (0.05 mmol) $Cd(ClO_4)_2.6H_2O$ 5 ml MeOH de çözüldü ve manyetik karıştırıcı ile geri soğutucu altında ısıtıldı. 5 ml MeOH de çözülen 0.03 g (0.05 mmol) **153** geri soğutucu altındaki çözeltiye damla damla ilave edildi. 5 saat daha ısıtıldı, sıcak sıcak süzüldü ve çözücünün yarısı evaporatörde uçurulup, kristallenmeye bırakıldı. Daha sonra oluşan koyu sarı renkteki toz ürün süzülüp, soğuk MeOH ile yıkandıktan sonra kurutuldu. Verim % 57 (0.023g)

ν_{max}/cm^{-1} (KBr disk): 3075, 1620 (C=N), 1596, 1575, 1516, 1496, 1464, 1409, 1378, 1334, 1247, 1216, 1181, 1147, 1082 (br, ClO_4^-), 1045, 957, 923, 865, 836, 820, 789, 760, 725, 643, 637, 620, 581, 519, 458.

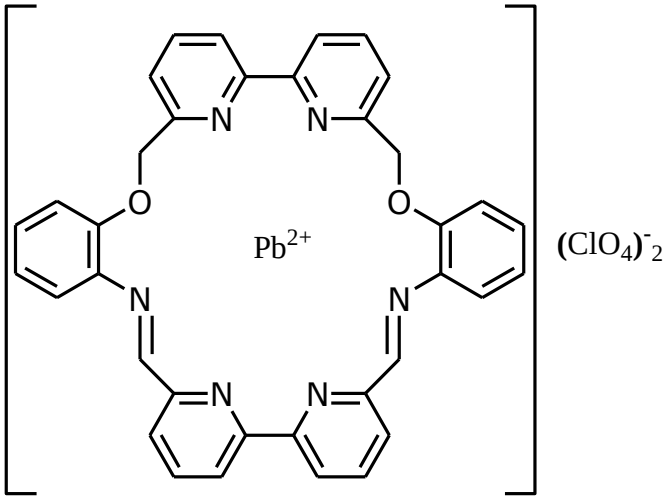
Λ_M (μS/cm),(DMSO, 10^{-3}M): 87, 26.1 ºC.

UV: UV-visible (DMSO): 364 nm $\pi \rightarrow \pi^*$ (C=N) , 288 nm $\pi \rightarrow \pi^*$ (aromatik halka)

Q-TOF: $(792.9109)^a$, $(792.99)^h$ $[Cd(\mathbf{O_{bpyMe}N_{phen}})(ClO_4)_2]^+$, (a: analiz edilen, h: hesaplanan).

μ_{eff} (BM), 24 ºC: 0.99 BM.

4.8. $[Pb(O_{bpy}N_{bpy})](ClO_4)_2$ Kompleksinin Metal-iyon Kontrollü Sentezi



$[Pb(\mathbf{O_{bpy}N_{bpy}})](ClO_4)_2$

0.027 g (0.126 mmol) **99** ile 0.052 g (0.126 mmol) $Pb(ClO_4)_2.H_2O$ 10 ml MeOH de çözüldü ve manyetik karıştırıcı ile geri soğutucu altında ısıtıldı. 10 ml MeOH de çözülen 0.05 g (0.126 mmol) **146** geri soğutucu altındaki çözeltiye damla damla ilave edildi. 5 saat ısıtılmaya devam edildi, sıcak sıcak süzüldü ve çözücünün yarısı evaporatörde uçurulup, kristallenmeye bırakıldı. Daha sonra oluşan sarı renkli kompleks süzülüp, soğuk MeOH ile yıkandıktan sonra kurutuldu. Verim % 60 (0.058 g).

ν_{max}/cm^{-1} (KBr disk): 3526, 3077, 1632 (C=N), 1586, 1490, 1440, 1373, 1262, 1213, 1182, 1080 (br, ClO_4^-), 1005, 910, 795, 755, 742, 621 (ClO_4^-), 582, 524.

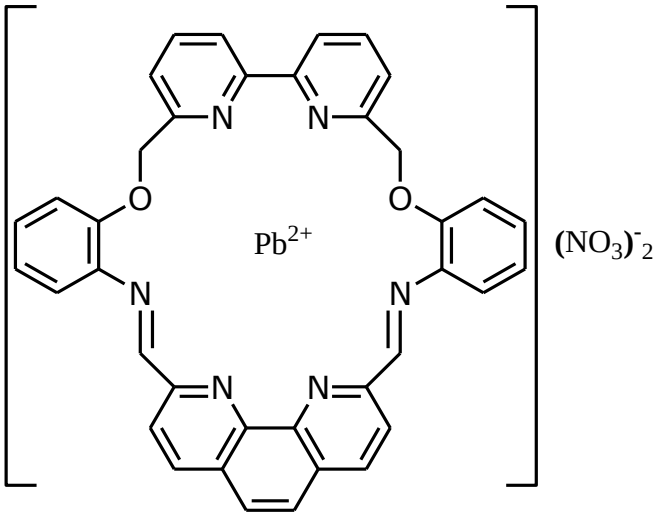
Λ_M (μS/cm),(DMSO, 10^{-3}M): 60, 25.4 ºC.

UV-visible (DMSO): 305 nm $\pi \rightarrow \pi^*$ (C=N) , 292 nm $\pi \rightarrow \pi^*$ (aromatik halka)

MALDI-TOF m/z: $(781.788)^a$, $(782.19)^h$ $[Pb(\mathbf{O_{bpy}N_{bpy}})]^+$, (a: analiz edilen, h: hesaplanan).

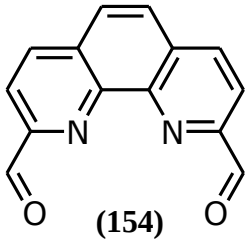
μ_{eff} (BM), 24 ºC: 0.88 BM.

4.9. $[Pb(O_{bpy}N_{phen})](NO_3)_2$ Kompleksinin Metal-iyon Kontrollü Sentezi



$[Pb(\mathbf{O_{bpy}N_{phen}})](NO_3)_2$

4.9.1. 1,10-Fenantrolin-2,9-dikarboksialdehit (154) Sentezi [78]



(154)

1.52 g (7 mmol) 2,9-dimetil-1,10-fenantrolin ve 3.5 g (31.5 mmol) SeO_2 % 4 su içeren 100 ml 1,4-dioksan içerisinde 2 saat geri soğutucu altında ısıtıldı. Daha sonra karışım sıcak sıcak celitten süzüldü. **154** soğutulan filtrattan sarı yünümsü kristaller şeklinde ayrıldı. Süzülüp kurutuldu. Verim % 81.2 (1.34 g), e.n. 232-233 ºC (e.n. 231-232 ºC **[78]**).

ν_{max}/cm^{-1} (KBr disk): 3370, 3050, 2850, 1696 (C=O), 1611, 1588, 1487, 1439, 1339, 1275, 1234, 1184, 1131, 1079, 864, 809, 761, 734, 630, 532.

δ_H (300 MHz; $CDCl_3$): 8.39-8.53 (4H, m), 8.90 (2H, d, *J:* 8.2 Hz), 10.45 (2H, s, C=O).

4.9.2. $O_{bpy}N_{phen}$ Ligantının Pb(II) Nitrat Kompleksinin Metal-iyon Kontrollü Sentezi

0.027 g (0.126 mmol) **154** ile 0.03 g (0.126 mmol) $Pb(NO_3)_2$ 10 ml MeOH de çözüldü ve manyetik karıştırıcı ile geri soğutucu altında ısıtıldı. 10 ml MeOH de çözülen 0.05 g (0.126 mmol) **146** geri soğutucu altındaki çözeltiye damla damla ilave edildi. 5 saat daha ısıtılmaya devam edildi, sıcak sıcak süzüldü ve çözücünün yarısı evaporatörde uçurulup, kristallenmeye bırakıldı. Daha sonra oluşan sarı toz haldeki kompleks süzülüp, soğuk MeOH ile yıkandıktan sonra kurutuldu. Verim % 40 (0.047 g)

ν_{max}/cm^{-1} (KBr disk): 3428, 1607 (C=N), 1584, 1505, 1488, 1366 (NO_3^-), 1293, 1210, 1117, 1029, 990, 920, 868, 793, 753, 649, 589.

Λ_M (μS/cm),(aseton, 10^{-3}M): 178, 24.2 ºC.

UV: UV-visible (DMSO): 310 nm $\pi \rightarrow \pi^*$ (C=N) , 290, 286 nm $\pi \rightarrow \pi^*$ (aromatik halka)

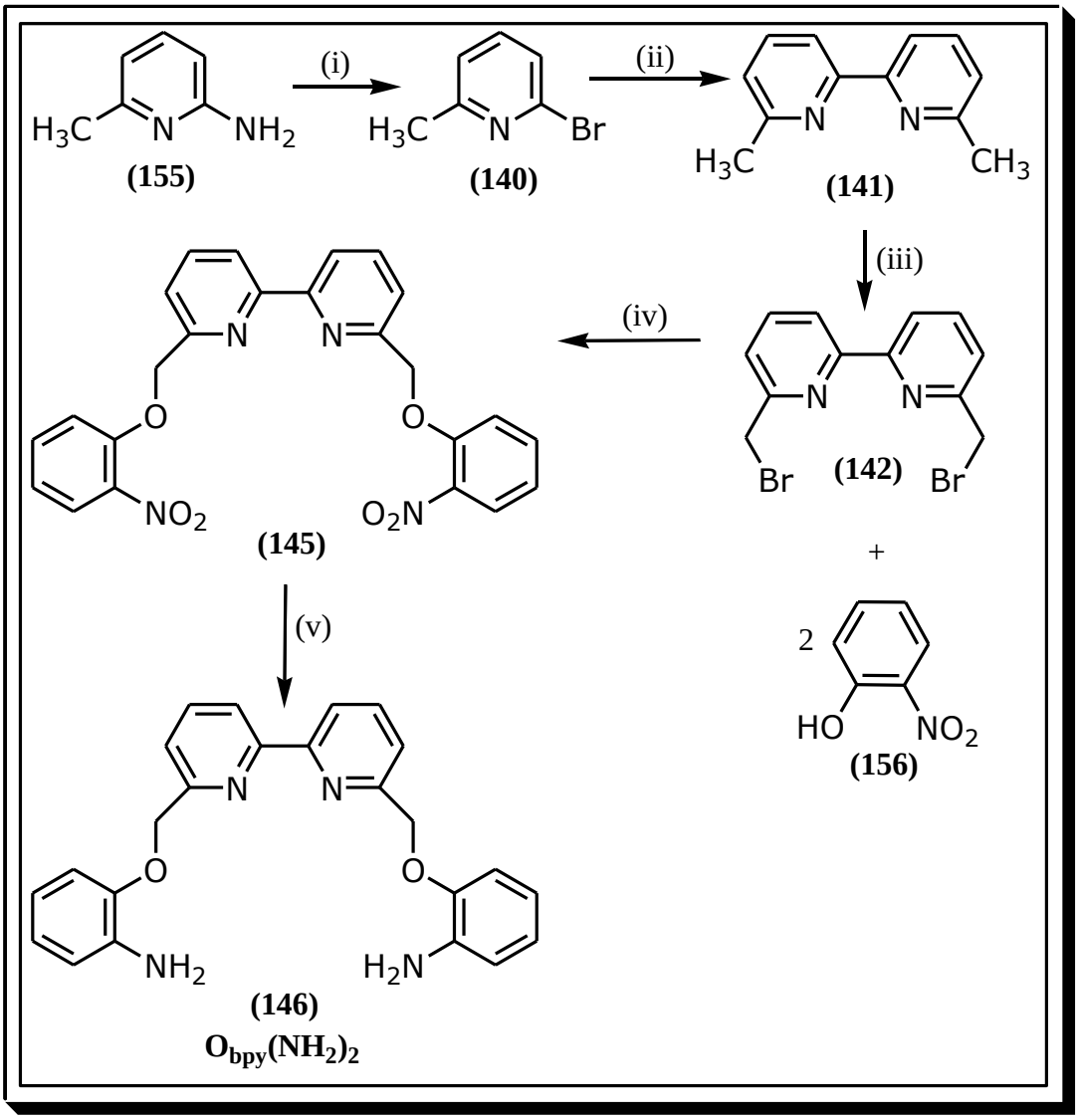
MALDI-TOF (m/z): $(805{,}745)^a$, $(806.19)^h$ $[Pb(\mathbf{O_{bpy}N_{phen}})]^+$, (a: analiz edilen, h: hesaplanan).

μ_{eff} (BM), 24 ºC: 0.99 BM.

BÖLÜM 5

SONUÇLAR VE TARTIŞMALAR

5.1. $O_{bpy}(NH_2)_2$ Kompleksleri

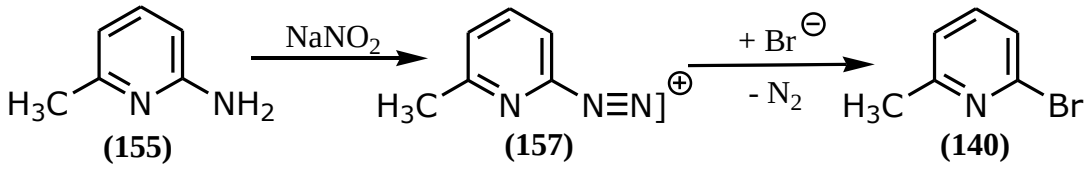


(i) % 47 HBr, Br_2, $NaNO_2$ **(ii)** $NiCl_2(PPh_3)_2$, Zn, Et_4NI, THF, Ar gazı altında **(iii)** NBS, CCl_4, benzoilperoksit **(iv)** DMF, K_2CO_3 **(v)** Fe, CH_3COOH

Şekil 5.1. $O_{bpy}(NH_2)_2$ Ligantının Sentezi

5.1.1. 6-Bromo-2-metilpiridin (140) [79]

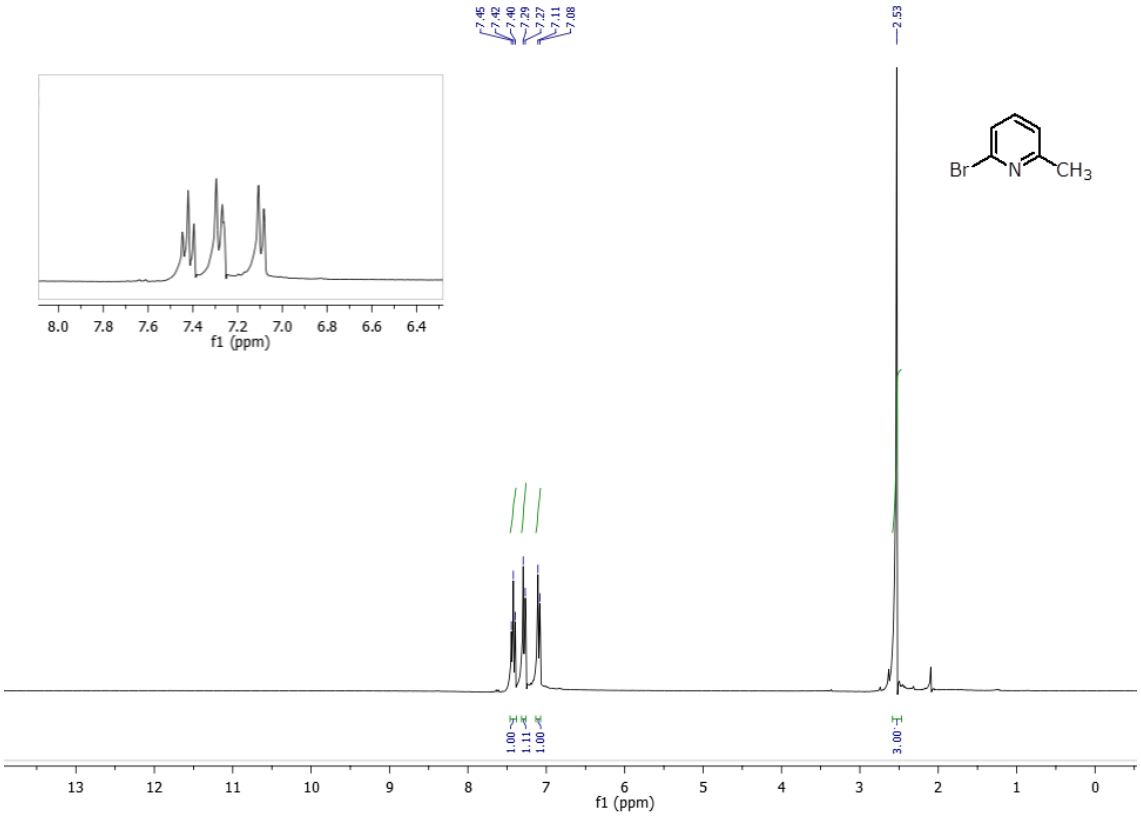
Sandmayer reaksiyonu olarak bilinen **[80]** ve mekanizması Şekil 5.2. de gösterilen reaksiyonda diazonyum tuzu oluşumu ile amino bileşiği **155** in bromlanması % 82.8 lik bir verimle gerçekleştirilmiştir.



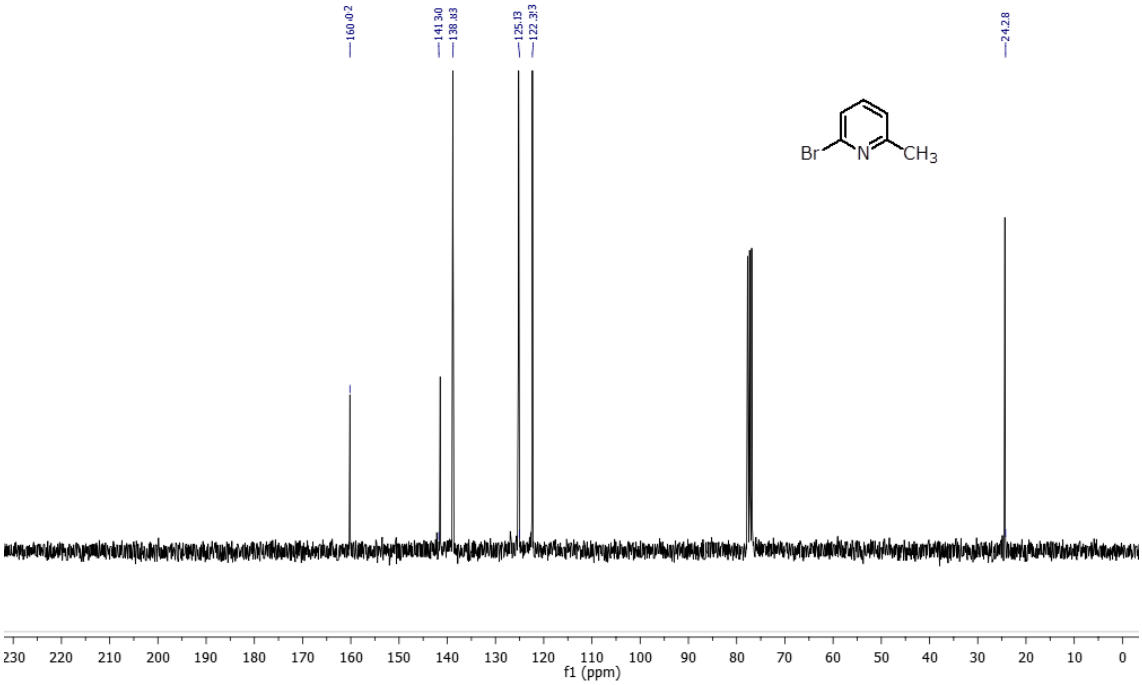
(155) **(157)** **(140)**

Şekil 5.2. Amino bileşiği **155** in bromlanma reaksiyonunun mekanizması

Elde edilen bromo bileşiği **140** ın kaynama noktası 82.51 mmHg da 140-144 ºC olup kaynak ile uyumludur. Alınan IR ve ^{1}H NMR spektrumlarında NH_2 piklerinin görülmemesi reaksiyonun gerçekleşmiş olduğunu göstermektedir. Ayrıca ^{1}H NMR (Şekil 5.3) ve ^{13}C NMR (Şekil 5.4) spektrumları da yapı ile uyumludur.

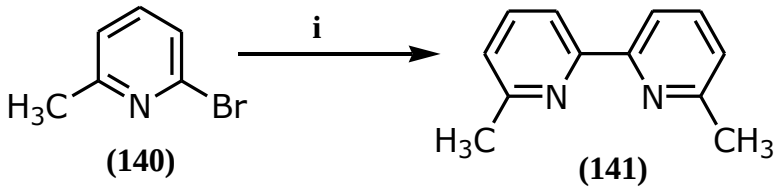


Şekil 5.3. Bromo bileşiği **140**' a ait ^{1}H NMR spektrumu



Şekil 5.4. Bromo bileşiği **140**' a ait ^{13}C NMR spektrumu

5.1.2. 6,6'-Dimetil-2,2'-bipridin (141) [69]



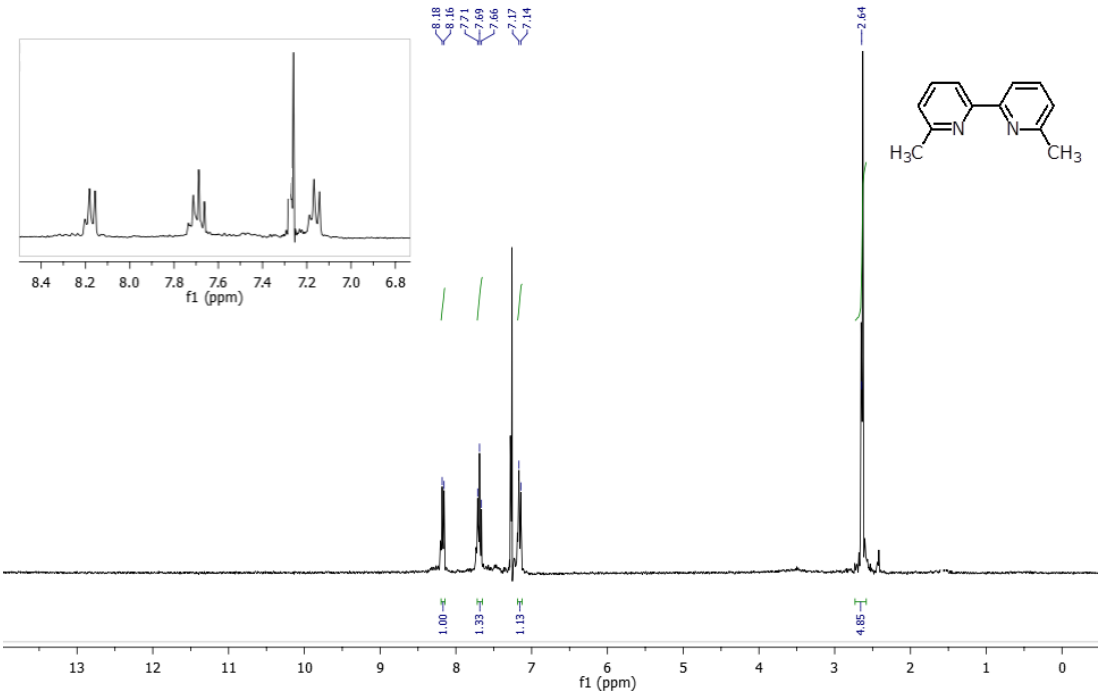
i: Zn tozu, $NiCl_2(PPh_3)_2$, Et_4NI, kuru THF, Ar gazı altında

Şekil 5.5. Kenetlenme reaksiyonu ile 6,6'-dimetil-2,2'-bipridinin (**141**) sentezi

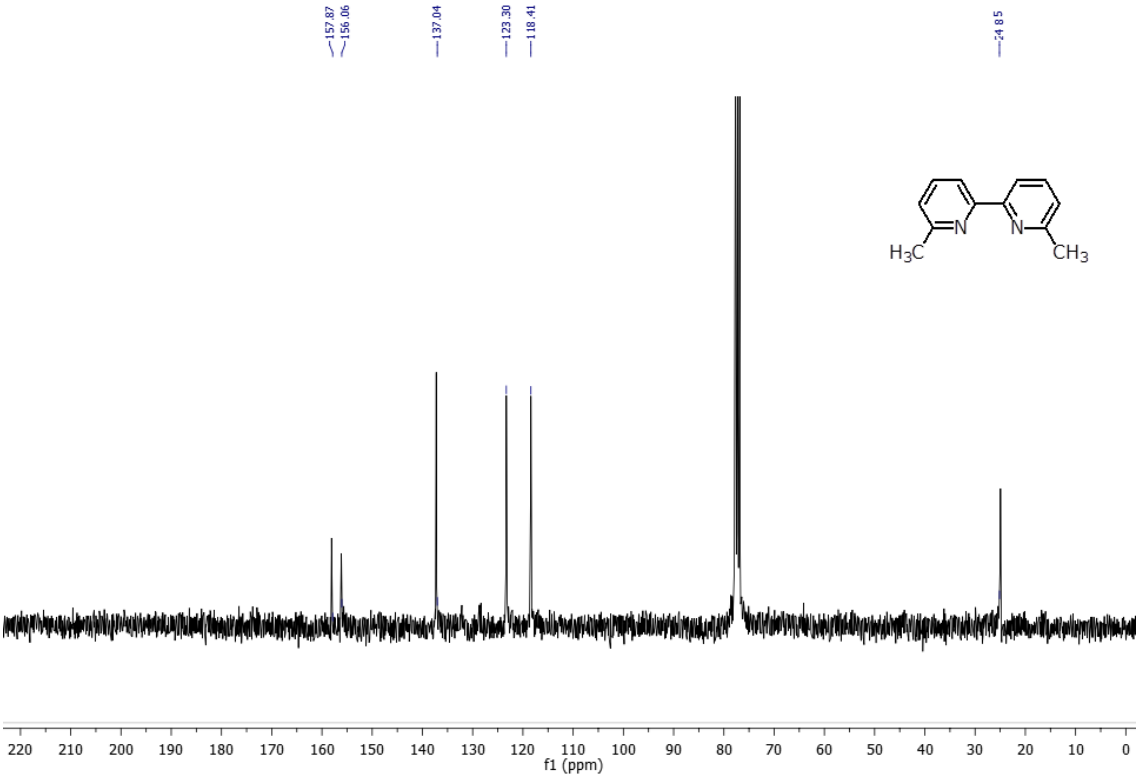
Bipiridin türevinin **141** in sentezi için Ni katalizörü ve Zn varlığında kenetlenme reaksiyonu kullanılmıştır. Bu yöntemle gerçekleştirilen reaksiyon % 68.4 lük verimle tamamlanmıştır (Şekil 5.5). Elde edilen ürünün e.n. 88-89 ºC bulunmuş ve bu değer kaynakta verilen değer ile uyumludur. (e.n. 89-90 ºC, **[70]**)

^1H NMR spektrumundan bileşiğin çözeltide simetrik olması nedeniyle elde edilen pikler molekülün yarı parçasındaki hidrojen sayısına eşit olup, toplam 12 protonu desteklemektedir (Şekil 5.6). ^{13}C NMR spektrumunda da simetrik yapıyı destekleyen

molekülün yarı parçasındaki karbon sayısına eşit 6 farklı karbon görülmüştür (Şekil 5.7).

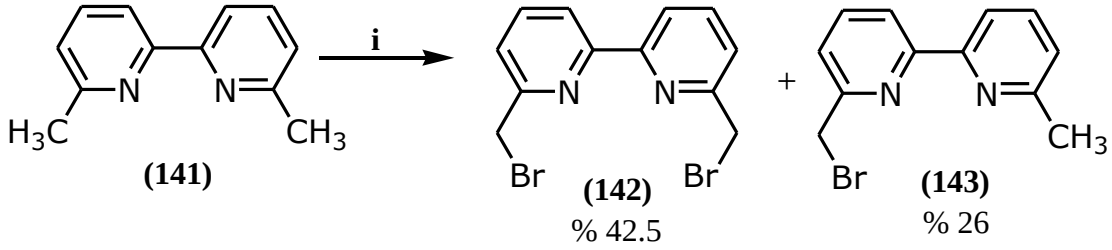


Şekil 5.6. 6,6'-Dimetil-2,2'-bipridin **(141)**'e ait ^{1}H NMR spektrumu



Şekil 5.7. 6,6'-Dimetil-2,2'-bipridin **(141)**'e ait ^{13}C NMR spektrumu

5.1.3. 6,6'-*Bis*(bromometil)-2,2'-bipiridin (142) [71]



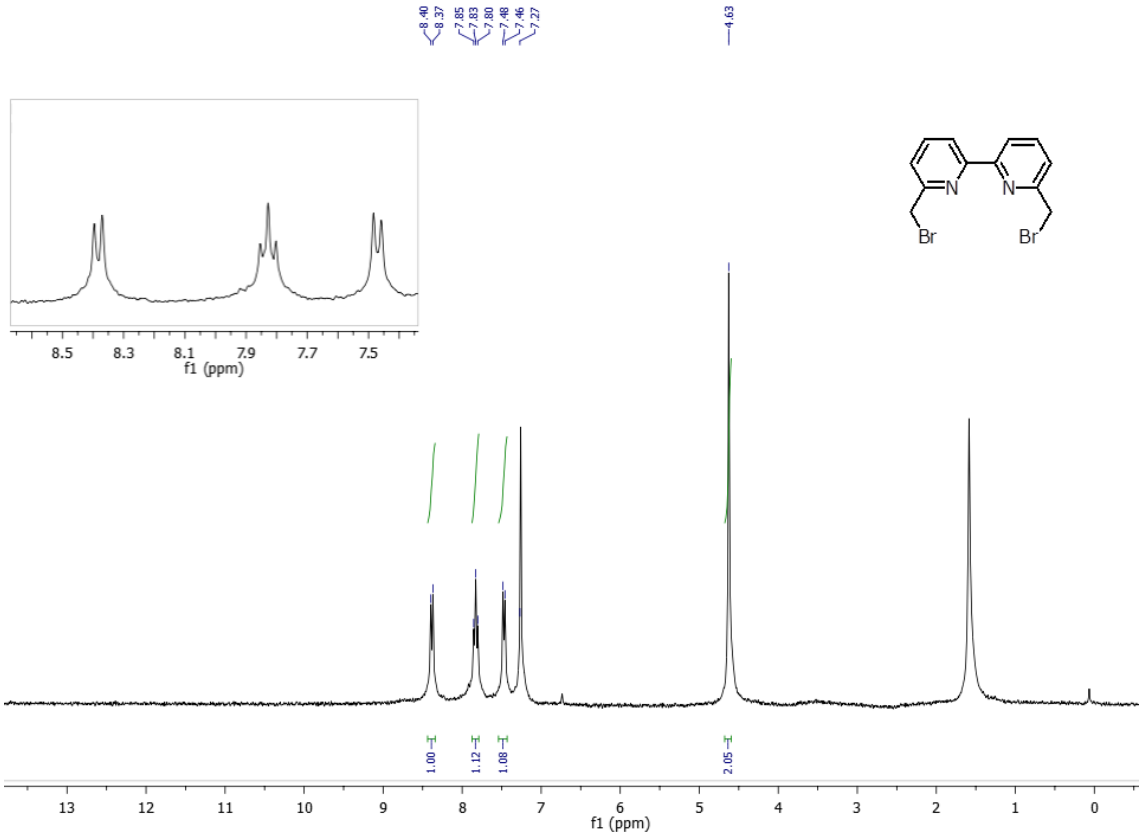
i: NBS, CCl_4, benzoilperoksit

Şekil 5.8. Dibromo bileşiği **142**'nin sentezi

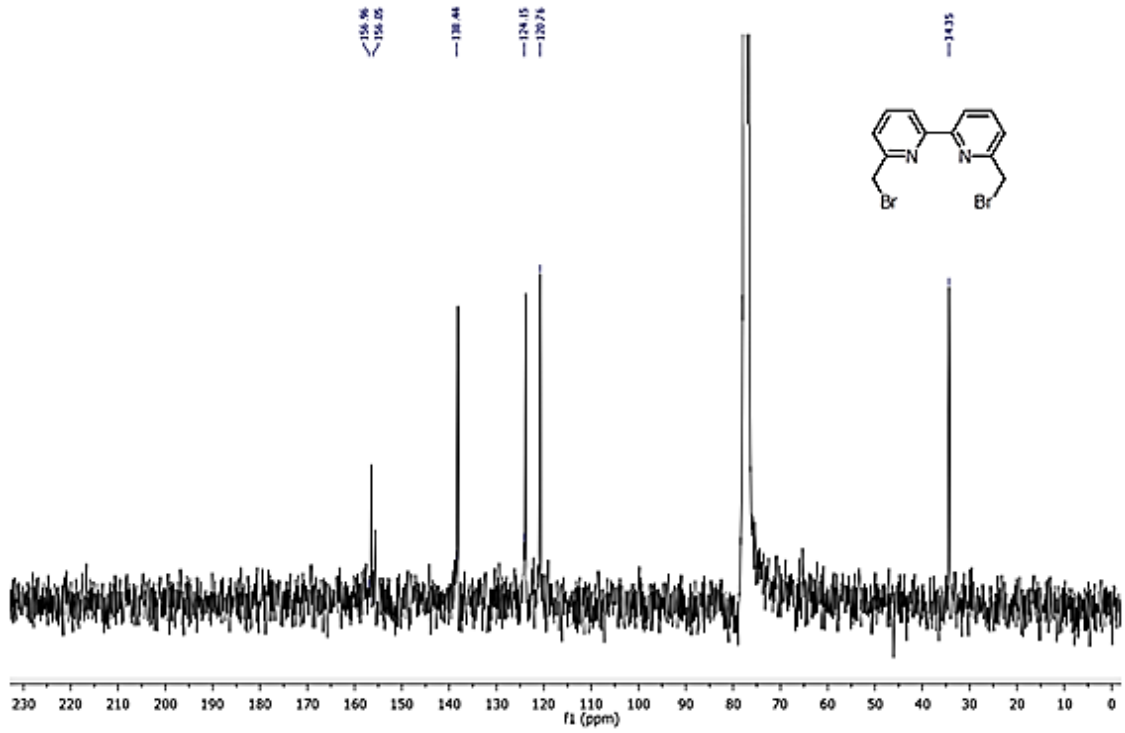
141 in NBS ile bromlanmasında ilk aşamada dibromo bileşiği **142** % 18 gibi düşük bir verimle elde edilmesine rağmen, daha sonrasında çözünün uçurulması sonucu kalan beyaz renkli katının soğuk metanolle yıkanması işlemi ile ürünün % 16 lık kısmı daha elde edilmiş ve son olarak yapılan kolon kromotografisi ile bir miktar daha ürün saflatırılmış ve toplam verim % 42.5 e çıkarılmıştır. Ayrıca kolon kromotografisinden % 26 verimle **143** yan ürün olarak ayrılmış ve daha sonra $\mathbf{N_{bpy}O_{(bpyMe)2}}$ ve $\mathbf{O_{bpyMe}N_{phen}}$ ligantlarının sentezlenmesinde kullanılmıştır.

Dibromo bileşiği **142**'nin e.n. 180-181 ºC olarak ölçülmüş ve kaynakta verilen değerle birebir örtüştüğü görülmüştür (e.n. 180-181ºC, **[71]**). ^{1}H NMR spektrumunda gözlenen pikler molekülün yarı parçasındaki hidrojen sayısına eşit olup toplamda 10 protona sahip yapıyı desteklemektedir (Şekil 5.9). ^{13}C NMR spektrumunda ise kaynaktaki ile örtüşen simetrik olan molekülün yarı parçasının karbon sayısına eşit olan 6 karbon piki gözlenmiştir (Şekil 5.10).

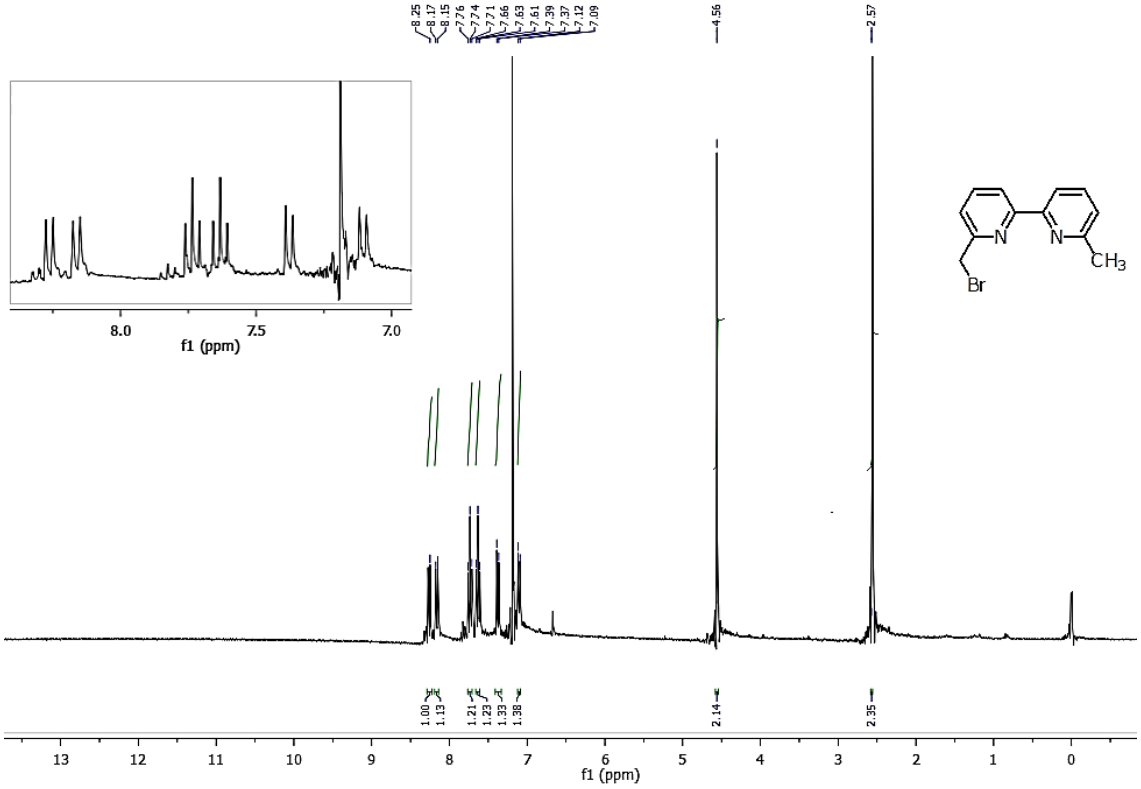
Yan ürün olarak elde edilen **143** ün e.n. 87-88 ºC olarak ölçülmüştür. Alınan ^{1}H NMR spektrumunda CH_3 grubunun 3 protonuna denk gelen singlet 2.63 ppm de, CH_2 nin 2 protonuna denk gelen ikinci bir singlet 4.62 ppm de gözlenmiştir ve bipiridin protonları da birer proton integrasyonuna uygun 4 farklı dublet ve iki farklı triplet olarak saptanmış olup toplam 11 proton içeren yapı desteklenmektedir (Şekil 5.11). Ayrıca alınan integral değerleri olması gereken 11 hidrojen sayısını da desteklemiştir.



Şekil 5.9. Dibromo bileşiği **142**'ye ait ^{1}H NMR spektrumu

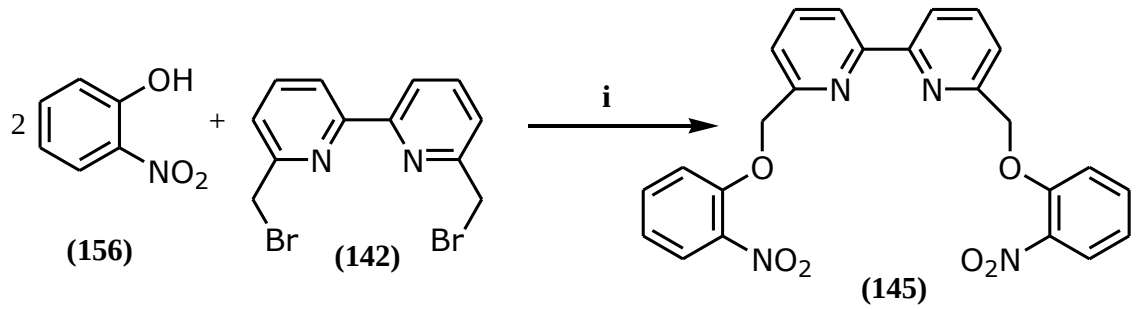


Şekil 5.10. Dibromo bileşiği **142**'ye ait ^{13}C NMR spektrumu



Şekil 5.11. 6-Metil-6'-bromometil-2,2'-bipiridin **(143)**'e ait ^{1}H NMR spektrum

5.1.4. 6,6'-*Bis*(2-nitrofenoksimetil)-2,2'-bipiridin (145) [72]



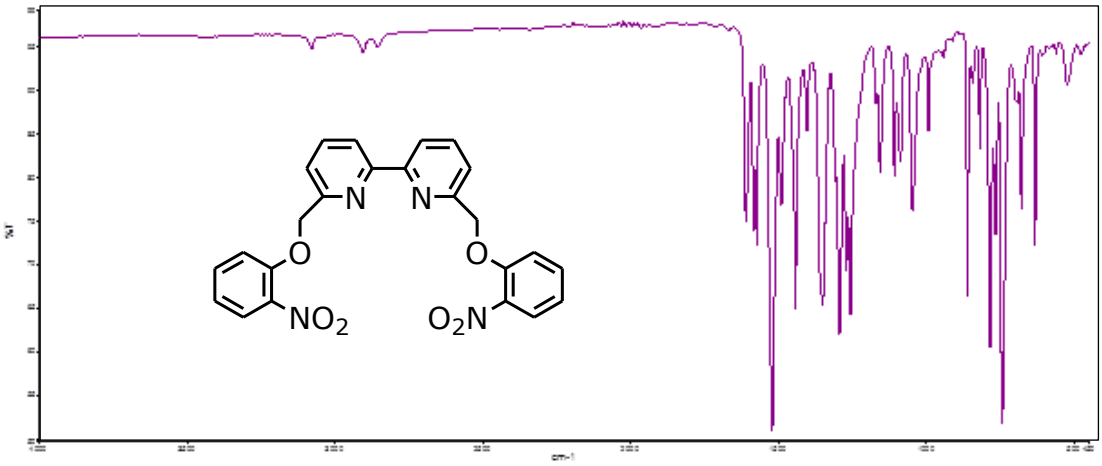
(156) **(142)** **(145)**

i: K_2CO_3, DMF

Şekil 5.12. Dinitro bileşiği **145**'in sentezi

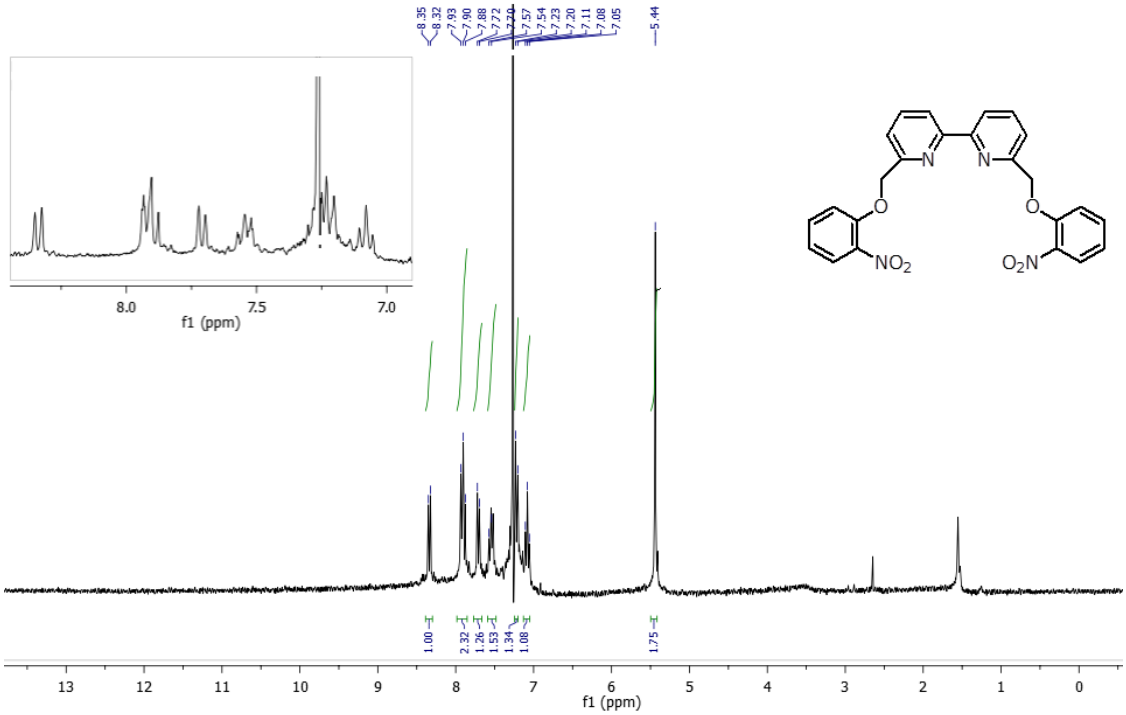
Bir nükleofilik sübstitüsyon reaksiyonu olan Williamson eter sentezi ile nitro bileşiği **145** % 96.6 gibi yüksek bir verimle elde edilmiştir. İlk kez tarafımızdan sentezlenen nitro bileşiği **145**'in e.n 182-183 ºC olarak bulunmuştur. Alınan IR spektrumunda yapıyı destekleyen 1348 ve 858 cm^{-1} de asimetrik ν(N-O) gerilme

titreşim pikleri ile 1608 cm^{-1} de keskin, aromatik halkalara ait ν(C=C) titreşim pikleri görülmüştür. (Şekil 5.13).

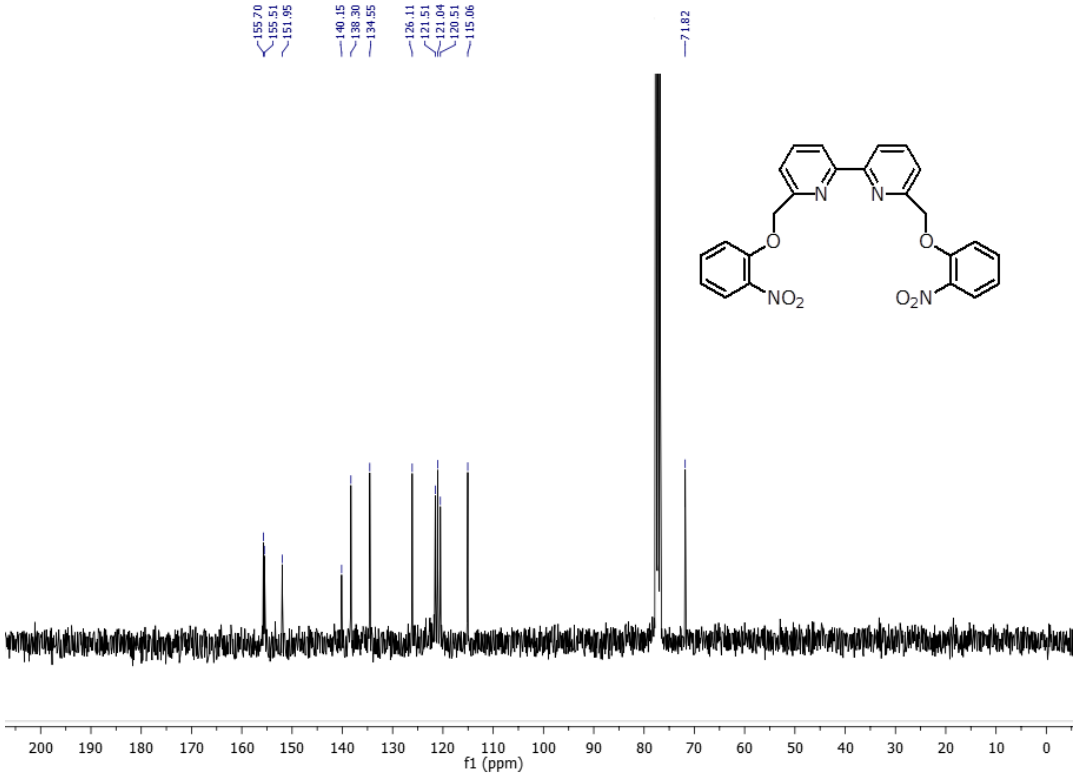


Şekil 5.13. Dinitro bileşiği **145**'e ait IR spektrumu

Alınan ^{1}H NMR spektrumunda CH_2 protonları 5.44 ppm de ve aromatik halkalara ait protonlar ise 7.08-8.34 ppm aralığında gözlenmiştir. Çözeltide simetrik olan molekülün yarı parçasındaki hidrojen sayısına eşit integrasyon veren spektrum toplam 18 protona eşdeğer olup yapı ile uyumludur (Şekil 5.14). Ayrıca alınan ^{13}C NMR spektrumunda gözlenen 12 karbon piki yapıyla uyum sağlamaktadır. (Şekil 5.15).

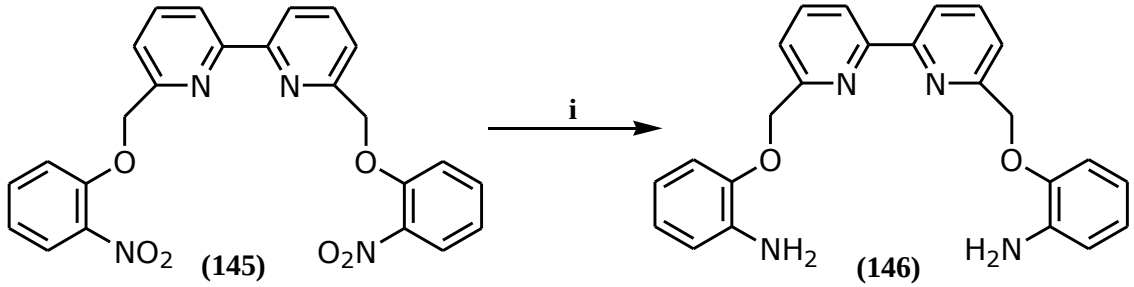


Şekil 5.14. Dinitro bileşiği **145**'e ait ^{1}H NMR spektrumu



Şekil 5.15. Dinitro bileşiği **145**'e ait ^{13}C NMR spektrumu

5.1.5. 6,6'-*Bis*(2-aminofenoksimetil)-2,2'-bipiridin (146) [73]

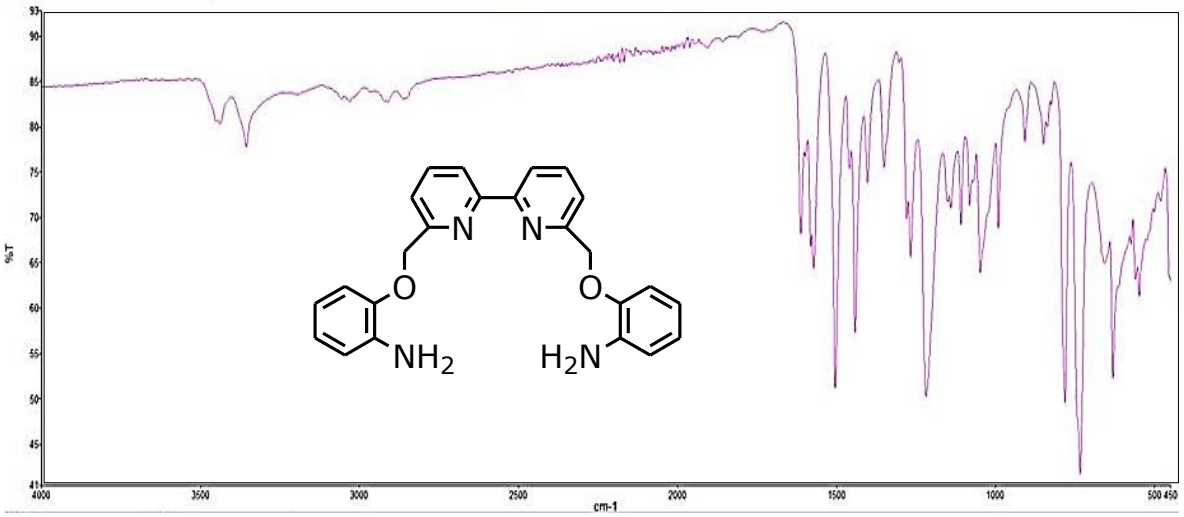


i: Fe tozu, glasiyal asetik asit, etanol:su (1:1)

Şekil 5.16. Diamino bileşiği **146** nın sentezi

Diamino bileşiği **146** nın sentezi için dinitro bileşiği **145** in Fe tozu ile reaksiyonu gerçekleştirilmiş ve NO_2 grubu NH_2 ye % 70 verimle indirgenmiştir. İlk kez tarafımızdan sentezlenen bileşik **146** için e.n. 180-182 ºC olarak ölçülmüştür.

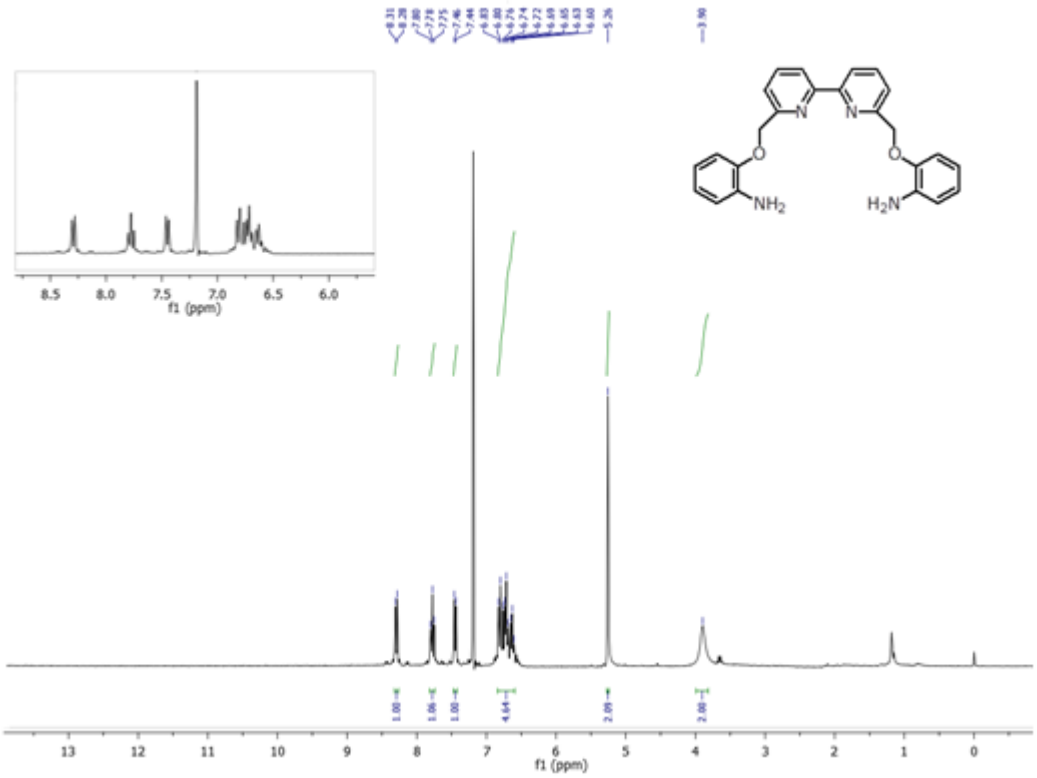
Yapının IR spektrumunda 3454 ve 3380 cm^{-1} de primer aminlerin tipik simetrik ve asimetrik ν(N-H) gerilme bantlarının bulunması, buna karşılık 1348 ve 858 cm^{-1} deki asimetrik ν(N-O) gerilim piklerinin olmaması nitro grubunun indirgendiğini göstermektedir (Şekil 5.17).



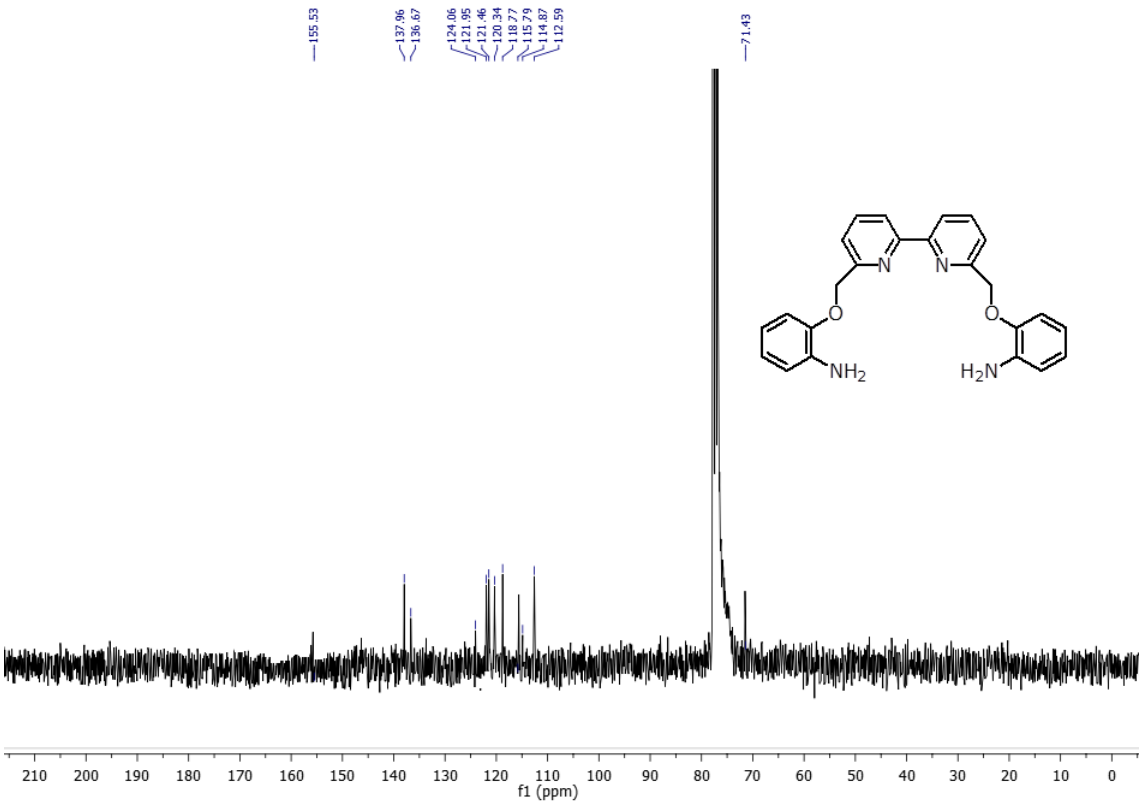
Şekil 5.17. Diamino bileşiği **146**'ya ait IR spektrumu

^{1}H NMR spektrumunda 3.90 ppm de yayvan bir singlet pik NH_2 protonlarını, 5.26 ppm deki keskin singlet pik ise CH_2 protonlarını ve 6.60-8.30 ppm aralığındaki pikler de aromatik halkalara ait protonları göstermektedir. Simetrik bir molekül olan yapımızın yarı parçasındaki hidrojen sayısına eşit integrasyon veren spektrum, toplam 22 protona eşdeğer olup yapımız ile uyumludur (Şekil 5.18). ^{13}C NMR spektrumunda ise beklendiği gibi toplam 12 karbon atomu piki görülmüştür (Şekil 5.19).

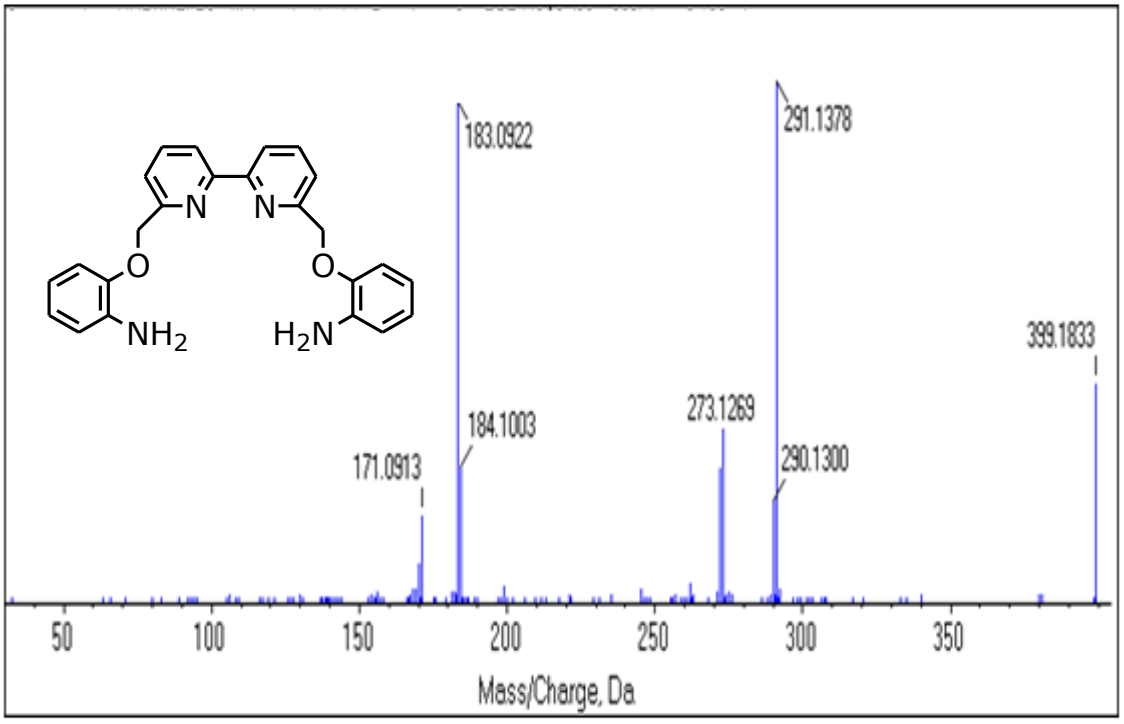
[$\mathbf{O_{bpy}(NH_2)_2}$] (**146**) bileşiğinin Q-TOF kütle spektrumunda temel pik olarak (m/z) 399.1833 de [$\mathbf{O_{bpy}(NH_2)_2}$+H]$^+$ iyon piki görülmekte olup, hesaplanan [$\mathbf{O_{bpy}(NH_2)_2}$+H]$^+$ için (m/z) 399.1800 ile örtüşmektedir (Şekil 5.20). (m/z) 291.1378 ve 183.0922 de gözlenen pikler molekülün sırasıyla önce (O-C_6H_4-NH_2) kısmının birini, daha sonra diğerini vermek üzere parçalandığını göstermektedir (Tablo 5.1 ve Şekil 5.20a).



Şekil 5.18. Diamino bileşiği **146**'ya ait ^{1}H NMR spektrumu



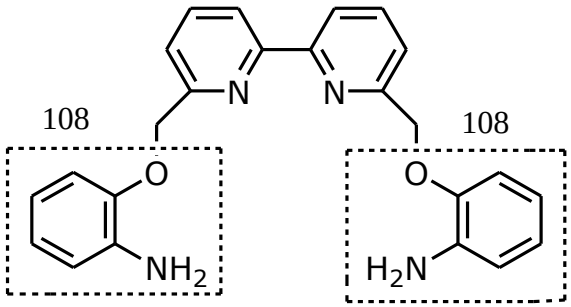
Şekil 5.19. Diamino bileşiği **146**'ya ait ^{13}C NMR spektrumu



Şekil 5.20. Diamino bileşiği **146**'ya ait kütle spektrumu

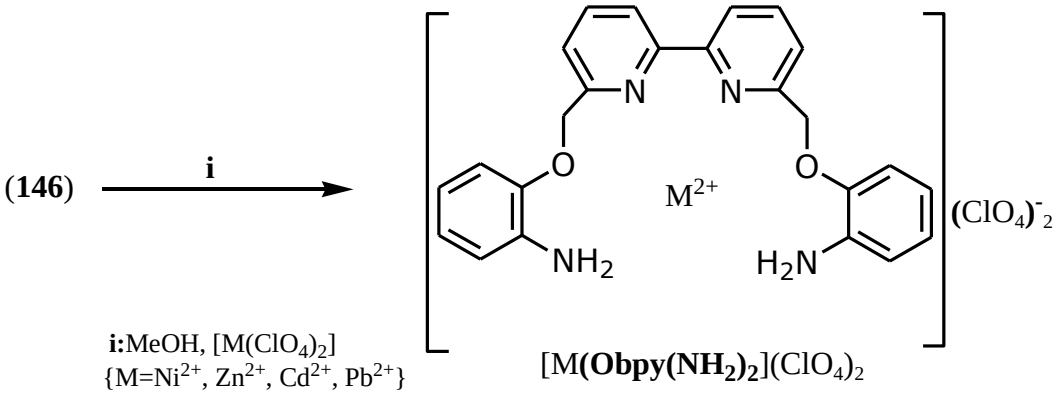
Tablo 5.1. Diamino bileşiği **146** nın kütle spektrum değerlendirmesi

İyon	Kütlesi (m/z)	Ayrılan molekül bölümü
$[\mathbf{M}+H]^+$	399.1833	-
$[(\mathbf{M}+H)\text{-}108(C_6H_6ON)]^+$	291.1378	$(O\text{-}C_6H_4\text{-}NH_2)$
$[(\mathbf{M}+H)\text{-}216(C_{12}H_{12}O_2N_2)]^+$	183.0922	$2x(O\text{-}C_6H_4\text{-}NH_2)$



Şekil 5.20a. Bileşik **146** nın kütle parçalanma bölgeleri

5.1.6. $O_{bpy}(NH_2)_2$ Ligantının Ni(II), Zn(II), Cd(II) ve Pb(II) Perklorat Komplekslerinin Sentezleri



Şekil 5.21. $O_{bpy}(NH_2)_2$ ligantının metal komplekslerinin sentezi

$O_{bpy}(NH_2)_2$ ligantının metal kompleksleri % 25-53 verimle sentezlenmiş (Şekil 5.21), yapıları spektroskopik ve fiziksel yöntemler kullanılarak aydınlatılmıştır.

IR spektrumunlarında, metal komplekslerin (N-H) gerilmelerinin $\mathbf{O_{bpy}(NH_2)_2}$ ligantına göre şiddetinin azaldığı 3454, 3380 cm^{-1} deki ν(N-H) titreşim piklerinin daha düşük frekanslara kaydığı gözlenmiştir. (Tablo 4.2 ve EK-1)

Metal komplekslerinde C_{3v} simetrisine sahip koordine olmuş perklorat grubu ~1158, ~1030, ~920 ve ~648 cm^{-1} de IR bantları göstermektedir. C_{2v} simetrisine sahip bidentat perklorat yapısına çok nadir rastlanmasına karşın IR spektrumunda spektrumunda ~1170 ve ~928 cm^{-1} değerlerine ait bantların görülmemesi yapılarda bidentat perkloratın olmadığına kanıt olarak gösterilebilmektedir. T_d simetrisine sahip koordine olmamış iyonik perklorat anyonu ise 4 temel titreşime sahiptir ve bunlardan yalnızca ν_3(~1075-1100 cm^{-1}) ve ν_4(~626 cm^{-1}) değerlerinde gözlenen iki gerilme titreşimi IR spektrumunda aktiftir **[81]**. $\mathbf{O_{bpy}(NH_2)_2}$ metal komplekslerinin IR spektrumlarında gözlenen ν_3(1071-1098 cm^{-1}) aralıklarında tipik kuvvetli yayvan ve ν_4(620 veya 621 cm^{-1}) değerlerinde keskin olmak üzere iki gerilim titreşim piki komplekslerin koordine olmamış iyonik perklorat anyonuna sahip olduklarını göstermektedir.

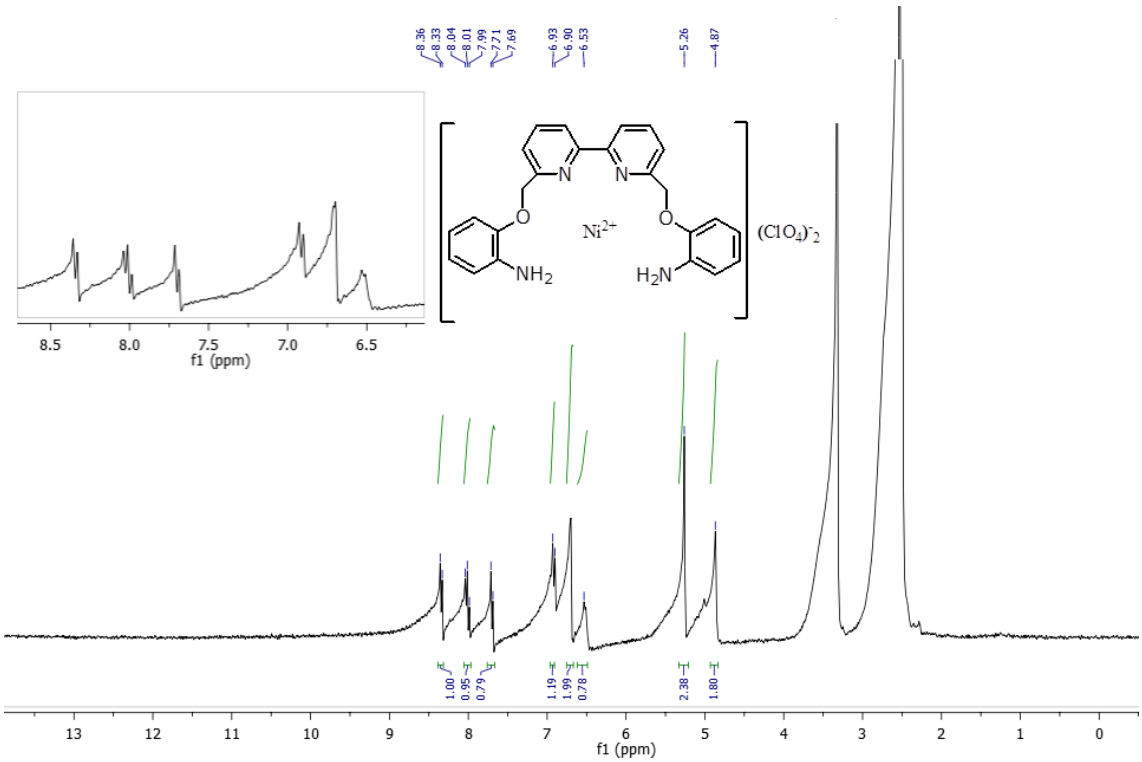
Komplekslerin ^{1}H NMR spektrumları $\mathbf{O_{bpy}(NH_2)_2}$ ligantı ile karşılaştırıldığında serbest ligantın 3.90 ppm de yayvan singlet bir pik veren NH_2 grubuna ait protonlarının komplekslerde daha düşük alan olan 4.87 ppm değerine kaydığı görülmüş, bu da NH_2 grubundaki N atomu üzerinden metallere koordinasyonun gerçekleştiğini göstermektedir **[34]**. Ligantın aromatik halkalarına ait protonlarda ise en yüksek alandaki (6.60 ppm) protonlar komplekslerde daha yüksek alana (6.44-6.46 ppm) kayarken, en düşük alandaki aromatik protonlara ait (8.30 ppm) piklerde komplekslerde önemli bir kayma (8.34 ppm) görülmemiştir. İntegrasyon değeri simetrik olan komplekslerin toplam proton sayısına uygun olacak şekilde 22 protona karşılık gelmiştir (Şekil 5.18, 5.22-24).

10^{-3} M konsantrasyonlu DMSO çözeltisindeki molar iletkenlik değerleri ölçülmüş ve 25,7-26,1 ºC sıcaklıklarında 28-68 μS/cm aralığında değerler bulunmuştur.

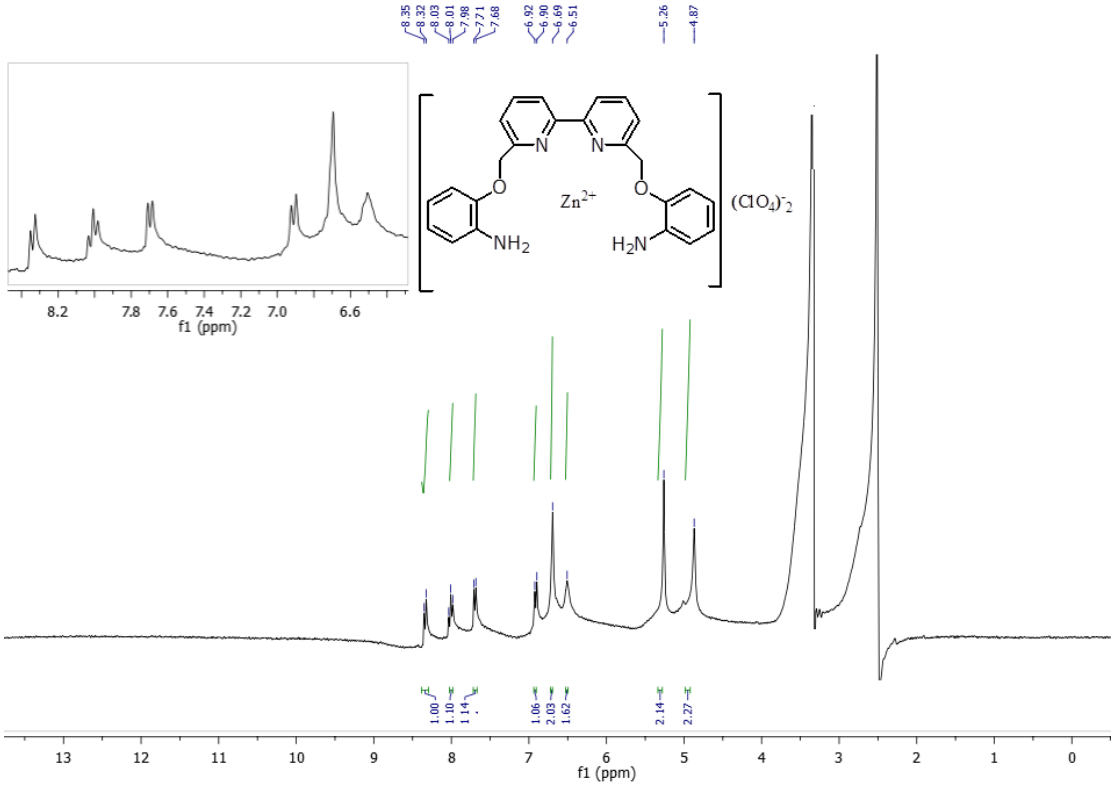
$\mathbf{O_{bpy}(NH_2)_2}$ ligantı ve metal kompleksleri için DMSO çözücüsünde alınan UV-visible değerleri Tablo 4.3. te ve spektrumlar EK-2 de verilmiştir. Hem ligant hem de metal komplekslerinde aromatik halkaya ait $\pi \rightarrow \pi^*$ geçişleri gözlenmiştir. Kompleks oluşumundan sonra beklenen d→d geçişleri şiddetli $\pi \rightarrow \pi^*$ geçişleri tarafından maskelenmiştir.

Komplekslerin alınan Q-TOF kütle spektrumlarında, [Ni($\mathbf{O_{bpy}(NH_2)_2}$)]$(ClO_4)_2$ kompleksi için [Ni($\mathbf{O_{bpy}(NH_2)_2}$)$(ClO_4)_2$+2H]$^+$ iyon piki (m/z) 653.1552 olarak bulunmuş ve hesaplanan m/z değeri olan 653.0000 ile uyumlu olduğu saptanmıştır. [Zn($\mathbf{O_{bpy}(NH_2)_2}$)]$(ClO_4)_2$ kompleksi için m/z değeri olarak 461.1055 [Zn($\mathbf{O_{bpy}(NH_2)_2}$)-2H]$^+$ iyonuna ait olup hesaplanan m/z 461.0900 değeri ile uyumludur. [Cd($\mathbf{O_{bpy}(NH_2)_2}$)]$(ClO_4)_2$ ve [Pb($\mathbf{O_{bpy}(NH_2)_2}$)]$(ClO_4)_2$ kompleksleri için ise sadece serbest liganta ait [$\mathbf{O_{bpy}(NH_2)_2}$+H]$^+$ iyonuna ait m/z değerleri sırasıyla 399.1823 ve 399.1855 te tespit edilmiş ve [$\mathbf{O_{bpy}(NH_2)_2}$+H]$^+$ iyonu için hesaplanan m/z 399.1800 değeriyle uyumlu olduğu saptanmıştır (Tablo 4.4 ve EK-3).

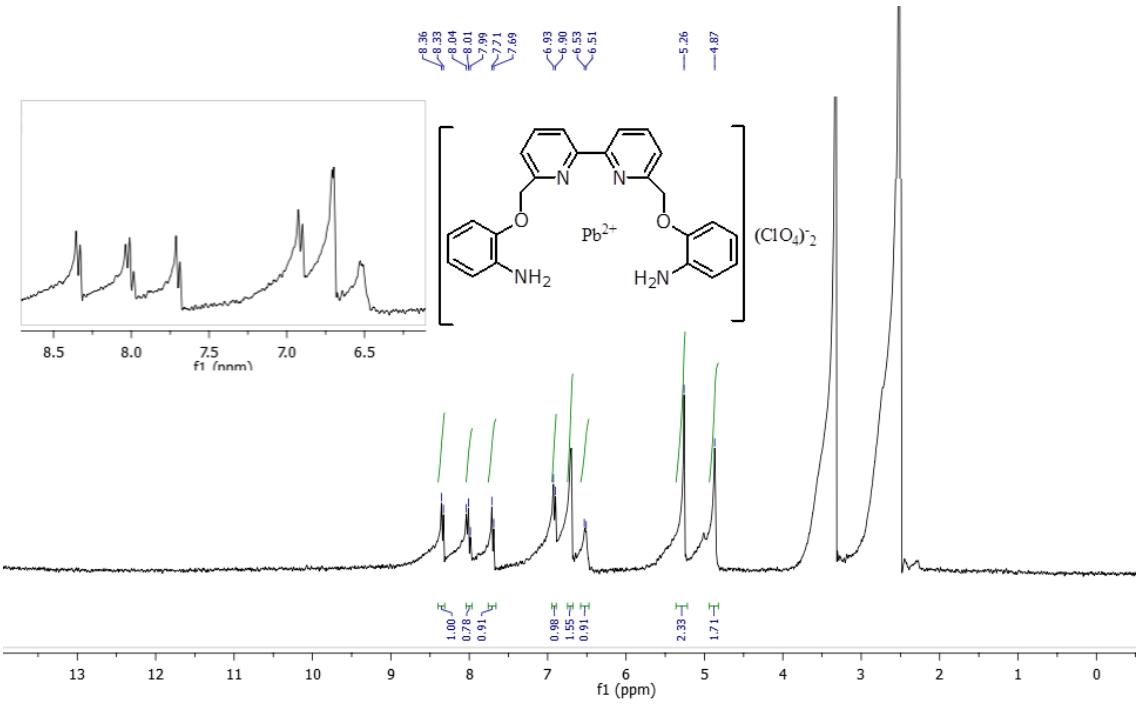
Kompleksler için ölçülen manyetik moment değerleri 0.76-0.88 BM değerleri arasında çıkarak yapıların diamanyetik özellikte olduğunu göstermiştir (Tablo 4.1). Bu da komplekslerimizin yapılarıyla uyumlu olup [Ni($\mathbf{O_{bpy}(NH_2)_2}$)]$(ClO_4)_2$ kompleksinin kare düzlem yapıda olduğunu desteklemektedir.



Şekil 5.22. [Ni($\mathbf{O_{bpy}(NH_2)_2}$)]$(ClO_4)_2$'e ait ^{1}H NMR spektrumu

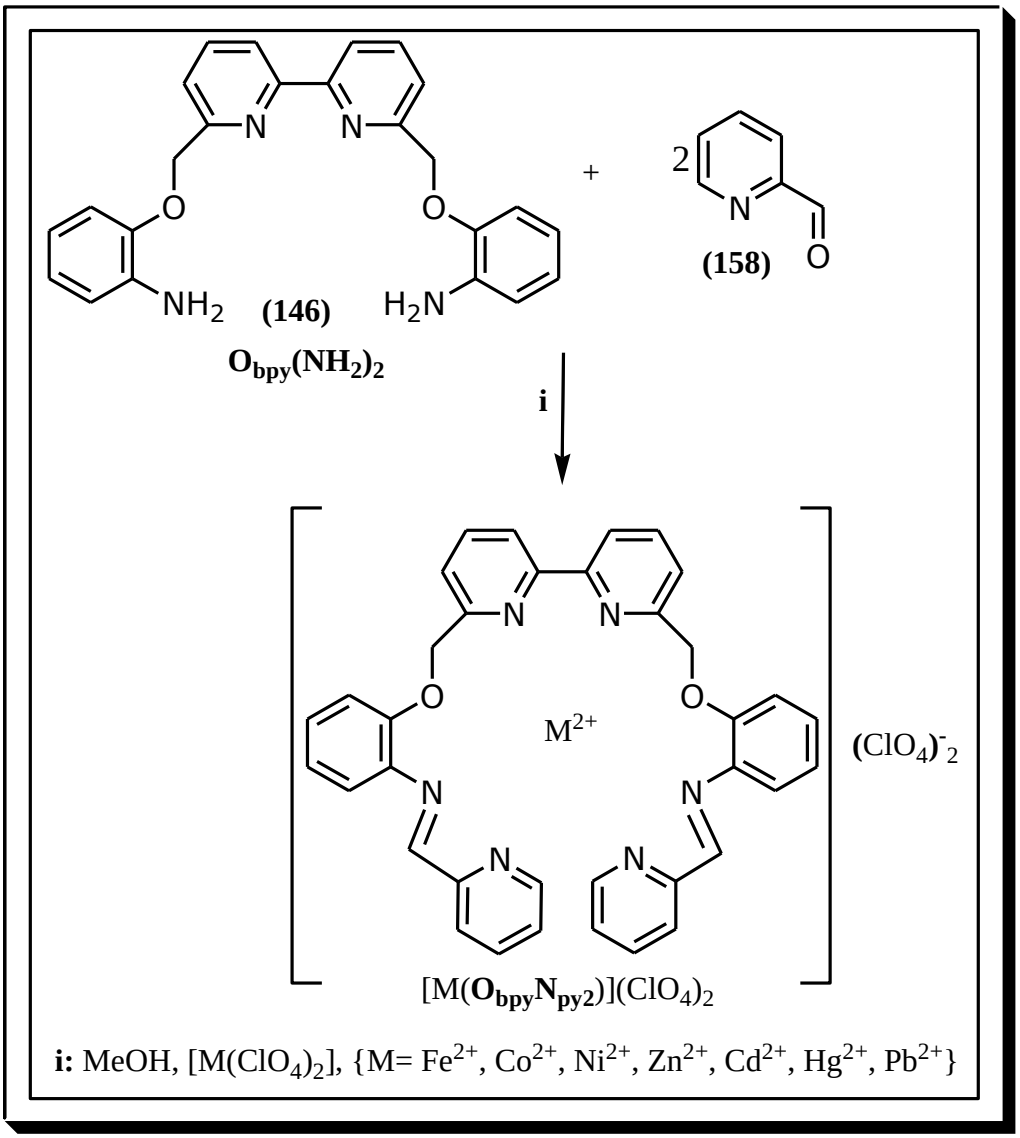


Şekil 5.23. [Zn($\mathbf{O_{bpy}(NH_2)_2}$)]$(ClO_4)_2$'e ait ^{1}H NMR spektrumu



Şekil 5.24. [Pb($\mathbf{O_{bpy}(NH_2)_2}$)]$(ClO_4)_2$'e ait ^{1}H NMR spektrumu

5.2. $O_{bpy}N_{(py)2}$ Kompleksleri



Şekil 5.25. $O_{bpy}N_{(py)2}$ metal komplekslerinin sentezi

5.2.1. $O_{bpy}N_{(py)2}$ Ligantının Fe(II), Co(II), Ni(II), Zn(II), Cd(II), Hg(II) ve Pb(II) Perklorat Komplekslerinin Metal-iyon Kontrollü Sentezleri

Aldehit:diamin:metal tuzunun 2:1:1 mol oranında MeOH de metal iyonunun yönlendirme etkisi kullanılarak Schiff baz reaksiyonları sonucu turuncu-kahve renk tonları arasında değişen 24 üyeli açık zincirli yeni $[M(\mathbf{O_{bpy}N_{py2}})](ClO_4)_2$ kompleksleri % 30-67 verimlerle (Tablo 4.5) sentezlenmiştir (Şekil 5.25). Elde edilen $[M(\mathbf{O_{bpy}N_{(py)2}})](ClO_4)_2$ komplekslerinin yapıları çeşitli spektroskopik ve fiziksel yöntemlerle aydınlatılmıştır.

[M($\mathbf{O_{bpy}N_{py2}}$)]$(ClO_4)_2$ kompleksleri için IR spektrumunda genellikle imine ait ν(C=N) titreşiminin 1620-1640 cm^{-1} civarında keskin pik vermesi beklenir **[82].** Hazırlanan $\mathbf{O_{bpy}N_{(py)2}}$ metal komplekslerinde bu değerle uyumlu olarak 1618-1643 cm^{-1} aralığında ν(C=N) gerilme titreşimleri görülmüştür. Tüm komplekslerde piridin-2-karbaldehitin karbonil grubuna ait 1695 cm^{-1} deki ve diamine ait 3454, 3380 cm^{-1} deki pikler kaybolmuştur, dolayısıyla hazırladığımız komplekslerde reaksiyona girmeden kalan aldehit ve amin bileşikleri bulunmamaktadır.

Burada sentezlenen tüm komplekslerde iyonik perkloratın spesifik ν_3 ve ν_4 gerilim titreşimleri olan 1083-1085cm^{-1} (yayvan) ve 618-620 cm^{-1} arasında değişen pikler gözlenmiştir. Komplekslere ait IR spektrum değerleri Tablo 4.6. da ve spektrumlar EK-1 de verilmiştir.

Hazırlanan komplekslerin 10^{-3} M konsantrasyonlu aseton çözeltisindeki molar iletkenlik değerleri Tablo 4.7. de verilmiş olup 23.8-26.1 ºC sıcaklıklarında 144-240 µS/cm aralıklarında bulunmuştur. Tablo 5.2. de verilen değerlere göre **[83]** yapıların elektrolit tiplerinin 2:1 [M($\mathbf{O_{bpy}N_{py2}}$)]$(ClO_4)_2$ şeklinde olduğu tespit edilmiştir. Bu sonuç IR spektrumundaki koordine olmamış iyonik perklorat piklerini desteklemektedir.

Tablo 5.2. Elektrolit tipleri ve iletkenlik değerleri arasındaki ilişki (aseton) **[83]**

Elektrolit tipleri	**İletkenlik Değerleri Λ_M (µS/cm)**
(1:1)	100-140
(2:1)	160-200
(3:1)	270
(4:1)	360

[Pb($\mathbf{O_{bpy}N_{(py)2}}$)]$(ClO_4)_2$] kompleksinin alınan ^{1}H NMR spektrumunda en yüksek alanda CH_2 protonu 5.89 ppm de singlet verirken, [Zn($\mathbf{O_{bpy}N_{(py)2}}$)]$(ClO_4)_2$ kompleksinde 5.35 ve 5.58 ppm de farklılaşarak birer dublet vermiştir. Bu farklılığın sebebi çap olarak Pb(II) den daha küçük olan Zn(II) için açık zincirli kompleksin kavitesini karşılıklı grupları birbirine yaklaştıracak şekilde heliks oluşturarak küçültmesidir **[34].** En düşük alanda ise imin (HC=N) protonu [Pb($\mathbf{O_{bpy}N_{(py)2}}$)]$(ClO_4)_2$ kompleksi için 9.75 ppm de [Zn($\mathbf{O_{bpy}N_{(py)2}}$)]$(ClO_4)_2$ kompleksi için 9.04 ppm de singlet vermiştir. Donör atom sayısının etkisi bu komplekslerin analogları olan [M($\mathbf{O_{py}N_{(py)2}}$)]$(ClO_4)_2$ (M=Zn(II) ve Pb(II)) bileşikleri ile yapılmış olan bir çalışma **[34]** ile karşılaştırıldığında, donör atom

sayısının 8 den 7 ye (O_2N_6 dan O_2N_5 e) azalmasıyla Pb(II) kompleksi için 9.75 ppm de gözlenen imin (HC=N) protonu 9.80 ppm e, Zn(II) için 9.04 ppm de gözlenen imin (HC=N) protonu 9.50 ppm e kaymıştır (Tablo 5.3). Burada donör atom sayısı azalması M(II) deki elektron yoğunluğunu azaltarak M→imin bağının kuvvetlenmesine neden olup, imin protonlarının yüksek alana kaymasını açıklamaktadır.

Tablo 5.3. Donör atom sayısının azalmasının imin (HC=N) protonuna etkisi

Kompleks	**δ(C=N)**
[Zn(**$O_{bpy}N_{(py)2}$**)]$(ClO_4)_2$	9.04
[Zn(**$O_{py}N_{(py)2}$**)]$(ClO_4)_2$	9.50
[Pb(**$O_{bpy}N_{(py)2}$**)]$(ClO_4)_2$	9.75
[Pb(**$O_{py}N_{(py)2}$**)]$(ClO_4)_2$	9.80

[Pb(**$O_{bpy}N_{(py)2}$**)]$(ClO_4)_2$ kompleksinin tiyoeter analogu olan [Pb(**$S_{bpy}N_{(py)2}$**)] $(ClO_4)_2$ kompleksinin CH_2 protonları ile imin (HC=N) protonları **[34]** mukayese edildiğinde 5.89 ppm deki CH_2 protonları 4.72 ppm e, 9.75 ppm deki imin (HC=N) protonu 9.13 ppm e kaymıştır (Tablo 5.4). Ligantın oksijen atomu içermesi sebebiyle hetereo atom koruyucu etkisiyle CH_2 ve imin (HC=N) protonlarının sinyalleri daha düşük alana kaymıştır, bu da beklenen bir durumdur.

Tablo 5.4. [Pb(**$O_{bpy}N_{(py)2}$**)]$(ClO_4)_2$ kompleksi ile tiyoeter analogu [Pb(**$S_{bpy}N_{(py)2}$**)] $(ClO_4)_2$ kompleksinin CH_2 ve imin (HC=N) proton sinyallerinin karşılaştırmaları

Kompleks	**$\delta(CH)_2$**	**δ(C=N)**
[Pb(**$O_{bpy}N_{(py)2}$**)]$(ClO_4)_2$	5.89	9.75
[Pb(**$S_{bpy}N_{(py)2}$**)]$(ClO_4)_2$	4.72	9.13

Aromatik halkalara ait protonlar [Pb(**$O_{bpy}N_{(py)2}$**)]$(ClO_4)_2$] kompleksinde 7.07-8.66 ppm aralığında iken [Zn(**$O_{bpy}N_{(py)2}$**)]$(ClO_4)_2$] kompleksinde 6.69-8.96 ppm aralığında bulunmuştur. Ayrıca spektrumlarda gözlenen total pikler, simetrik olan

moleküllerin yarı parçasındaki hidrojen sayısına eşit olan integrasyon toplamı 28 protonu göstererek yapılarla uyum sağlamıştır (Şekil 5.26, Şekil 5.27).

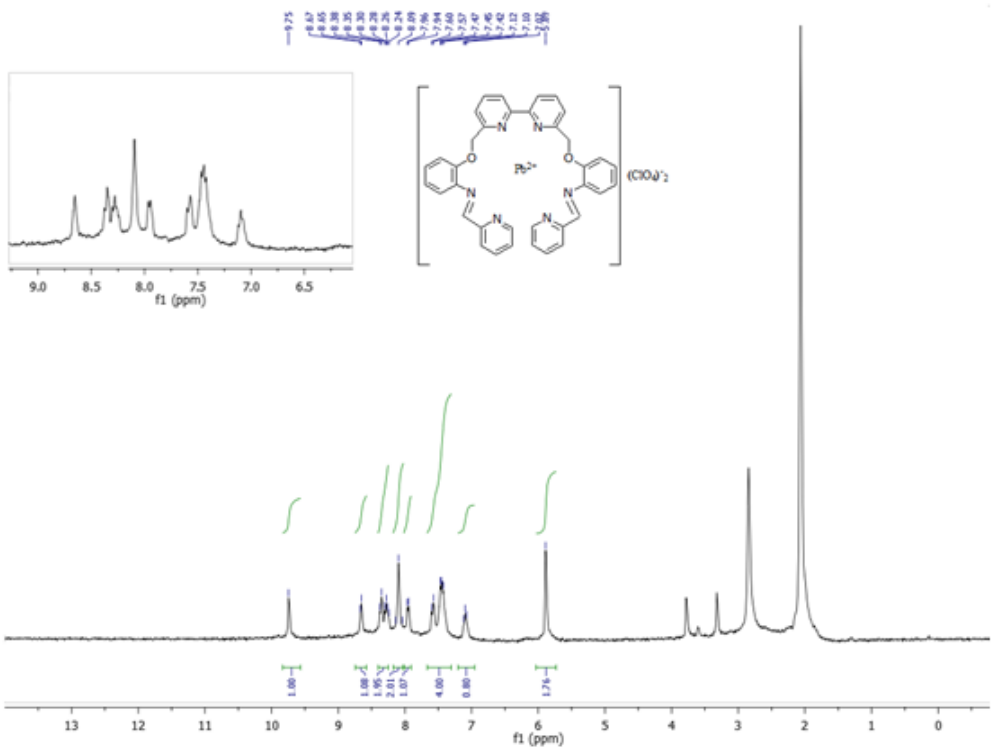
Alınan Q-TOF kütle spektrumlarında $[Co(\mathbf{O_{bpy}N_{py2}})](ClO_4)_2$ kompleksi için anyonların ard arda ayrıldığı $[Co(\mathbf{O_{bpy}N_{py2}})(ClO_4)+H]^+$ ve $[Co(\mathbf{O_{bpy}N_{py2}})+H]^+$ ve daha sonra metalin ayrıldığı $[(\mathbf{O_{bpy}N_{py2}})+H]^+$ parçalanma ürünlerinin m/z değerleri sırasıyla 734.1100, 635.1602, 577.2357 olarak tespit edilmiş ve hesaplanan değerlerle uyumlu sonuçlar elde edilmiştir. $[Ni(\mathbf{O_{bpy}N_{py2}})](ClO_4)_2$ kompleksi için tek anyon grubunun ayrıldığı $[Ni(\mathbf{O_{bpy}N_{py2}})(ClO_4)+H]^+$ parçalanma ürünü için m/z değeri 733.1139 olarak ölçülmüş olup hesaplanan değerle uyumludur (Tablo 4.8).

MALDI-TOF kütle spektrumları alınan $[Zn(\mathbf{O_{bpy}N_{py2}})](ClO_4)_2$ ve $[Cd(\mathbf{O_{bpy}N_{py2}})](ClO_4)_2$ kompleksleri için tek anyon gruplarının ayrıldığı $[Zn(\mathbf{O_{bpy}N_{py2}})(ClO_4)+H]^+$ ve $[Cd(\mathbf{O_{bpy}N_{py2}})(ClO_4)+H]^+$ parçalanma ürünü iyonları için (m/z) değerleri sırasıyla 738.878 ve 789.253 olarak bulunmuştur. $[Pb(\mathbf{O_{bpy}N_{py2}})](ClO_4)_2$ kompleksi için anyonların ard arda ayrıldığı $[Pb(\mathbf{O_{bpy}N_{py2}})(ClO_4)]^+$ ve $[Pb(\mathbf{O_{bpy}N_{py2}})]^+$ ve daha sonra metalin ayrıldığı $[(\mathbf{O_{bpy}N_{py2}})]^+$ parçalanma ürünlerinin m/z değerleri sırasıyla 882.899, 783.957 ve 576.836 da tespit edilmiş ve tüm bu değerler, hesaplanan değerlerle uyumlu olarak bulunmuştur (Tablo 4.8, EK-3).

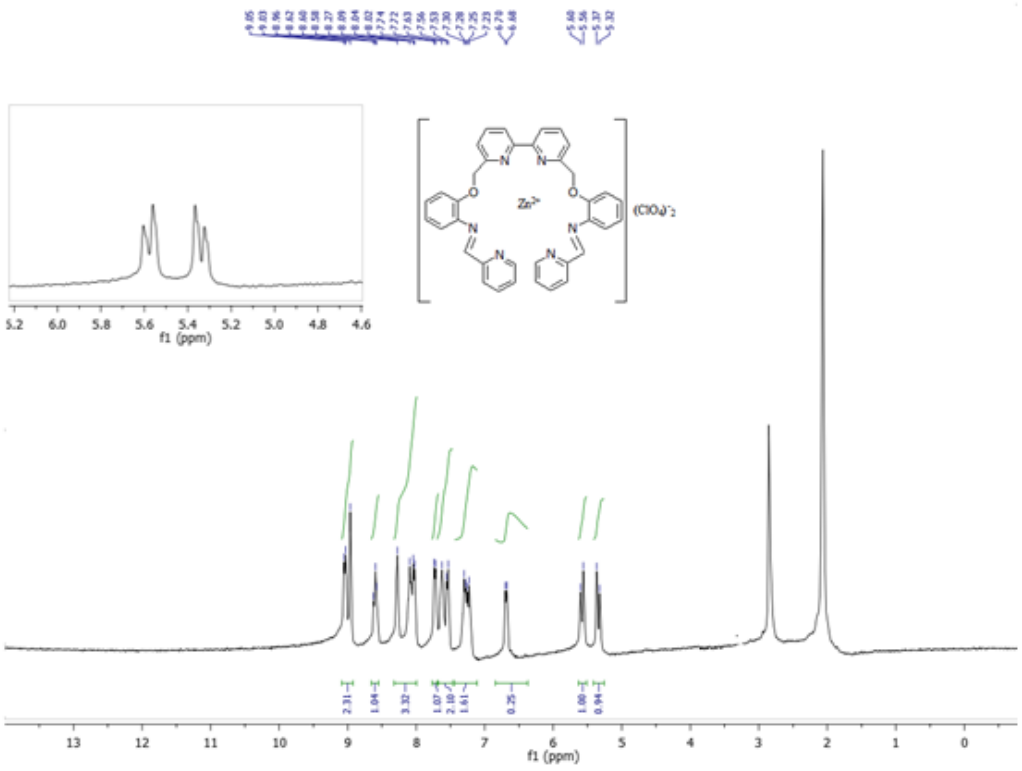
$[Cd(\mathbf{O_{bpy}N_{py2}})](ClO_4)_2$ ve $[Pb(\mathbf{O_{bpy}N_{py2}})](ClO_4)_2$ kompleksleri için elementel analiz sonuçları Tablo 4.9. da verilmiş olup hesaplanan değerlerle ölçülen değerlerin yapılar ile uyumlu olduğu görülmüştür.

Tablo 4.7. de verilen UV değerleri incelendiğinde komplekslerin 304-342 nm aralıklarında aromatik halkadaki C=N gruplarının $\pi \rightarrow \pi^*$ geçişleri ve 259-296 nm aralıklarında da yine aromatik halkaya ait C=C grupları $\pi \rightarrow \pi^*$ geçişleri gözlenmiştir.

$[Co(\mathbf{O_{bpy}N_{py2}})](ClO_4)_2]$ için ölçülen magnetik effektif moment değeri 1.70 BM olup, 1 tane tek elektrona sahip paramanyetik özellik gösteren bu yapının düşük spinli oktahedral olabileceği düşünülmüştür. $[Ni(\mathbf{O_{bpy}N_{py2}})](ClO_4)_2]$ için magnetik moment değeri 1.94 BM olarak ölçülmüş ve paramanyetik, diğer metal kompleksleri için ise değerler 0.88-0.92 BM arasında çıktığından yapıların diamanyetik özellik gösterdiği sonucuna ulaşılmıştır.

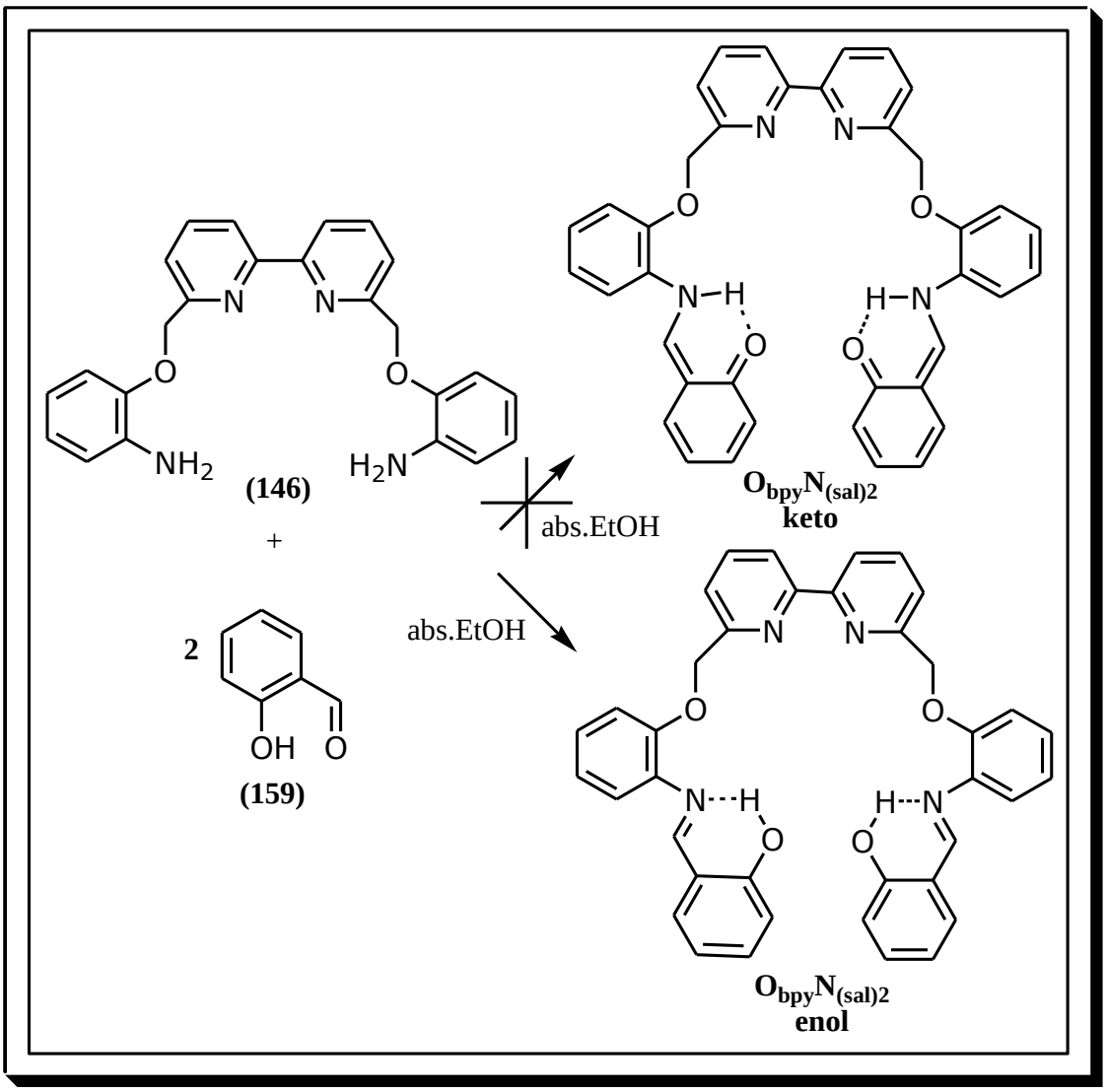


Şekil 5.26. [Pb($\mathbf{O_{bpy}N_{(py)2}}$)]$(ClO_4)_2$' e ait ^{1}H NMR spektrumu



Şekil 5.27. [Zn($\mathbf{O_{bpy}N_{(py)2}}$)]$(ClO_4)_2$' e ait ^{1}H NMR spektrum

5.3. $O_{bpy}N_{(sal)2}$ Kompleksleri



Şekil 5.28. $O_{bpy}N_{(sal)2}$ ligantının sentezi

5.3.1. $O_{bpy}N_{(sal)2}$ Ligantının Sentezi

Diamino bileşiği **146** ve salisilaldehit **(159)** susuz etanol varlığında Schiff Baz reaksiyonu ile metal yönlendirici etki kullanılmadan molekül içi hidrojen bağlarının etkisiyle % 55 gibi yüksek bir verimle ligant oluşumu sağlanmıştır. Hazırlanan bu ligantın sentezi Şekil 5.28. de verilmiştir.

İlk kez tarafımızdan sentezlenen $O_{bpy}N_{(sal)2}$ ligantı için erime noktası 208-210 ºC aralığında bulunmuştur. IR spektrumu incelendiğinde öncelikle salisilaldehitin IR

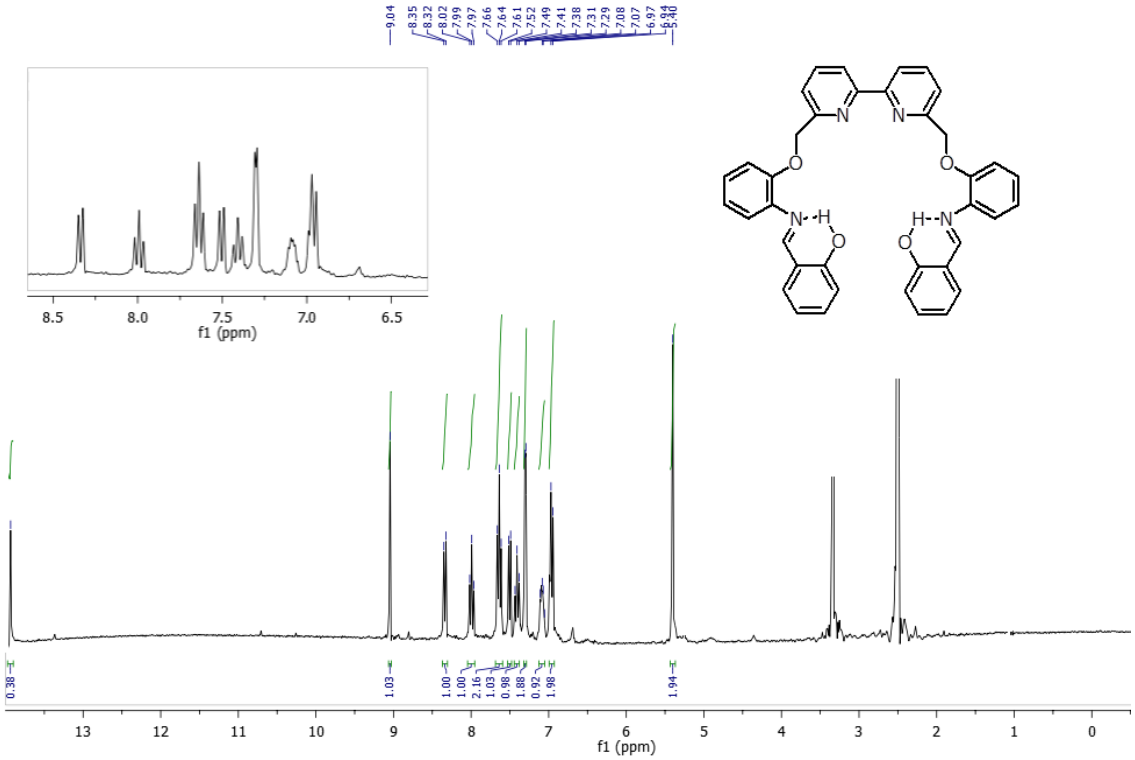
spektrumu göz önüne alınmış ve 2-hidroksi yapısında olan bu bileşiğin molekül içi H-bağı yapması sebebi ile sahip olduğu fenolik -OH pikinin 3500-3600 cm^{-1} aralığında beklenen titreşimi vermediği görülmüştür. **[84]** $\mathbf{O_{bpy}N_{(sal)2}}$ ligantı için ise molekül içi H-bağı sebebi ile yine fenolik –OH titreşimleri görülmezken, 1660 cm^{-1} deki spesifik aldehit ν(C=O) titreşiminin kaybolduğu ve buna karşılık istenilen ürünün sentezlendiğini destekleyen 1614 cm^{-1} de imin ν(C=N) gerilme titreşiminin oluştuğu tespit edilmiştir.

^{1}H NMR spektrumunda en yüksek alan 5.40 ppm de CH_2 protonları için singlet, 6.97-8.34 ppm aralığında aromatik halkalara ait protonları, 9.04 ppm de imin protonuna (HC=N) ait singlet ve en düşük alan 13.93 ppm de (-OH) grubu protonlarına ait singlet görülmüş ve integrasyon değerinin yapı ile uyum sağlayacak şekilde 30 protona eşit olduğu gözlenmiştir (Şekil 5.29). Burada 13.93 ppm de (-OH) ve 9.04 de imin protonuna (HC=N) ait gözlenen pikler ligantın enol formunda olduğunu desteklemektedir **[85]**.

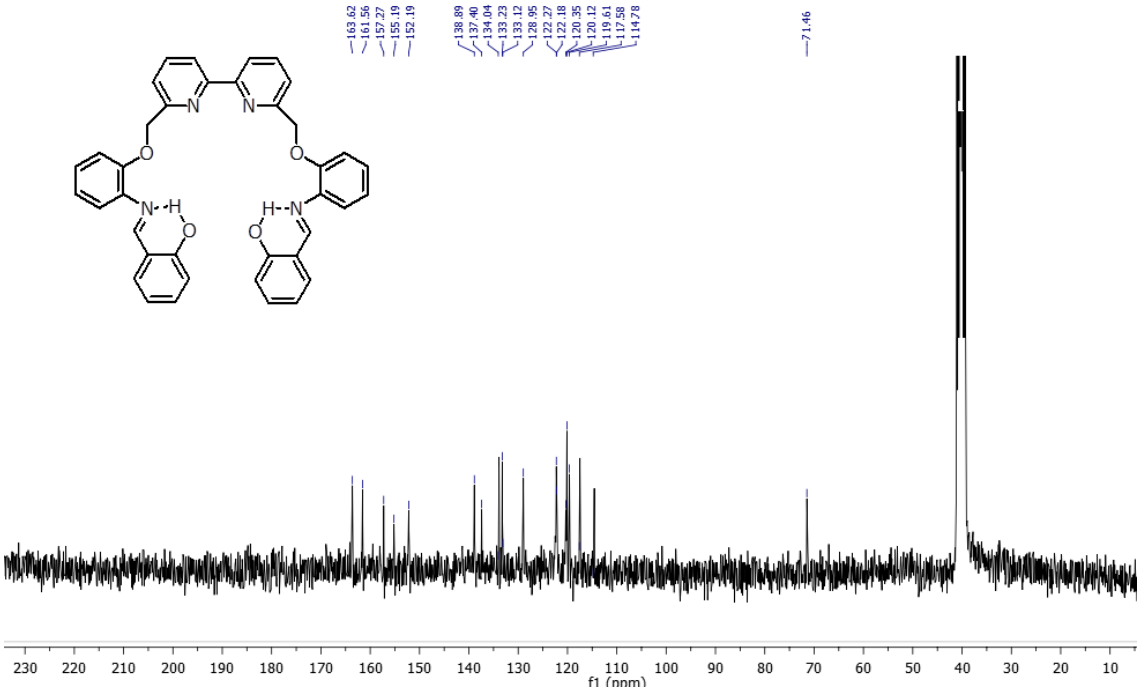
^{13}C NMR spektrumu incelendiğinde ise çözeltide simetrik olan ligantın yarı parçasındaki karbon sayısı ile uyumlu olarak toplam 19 karbon piki gözlenmiştir (Şekil 5.30).

Q-TOF kütle spektrumunda (m/z) değeri 607.2343 olarak bulunmuş olup $[\mathbf{O_{bpy}N_{(sal)2}}+H]^{+}$ için hesaplanan kütle değeri 607.2300 ile örtüştüğü görülmüştür.

UV spektroskopisinden alınan veriler ligantın 283.60 nm de $\pi \rightarrow \pi^{*}$ ve 352.40 nm de (C=N) grubuna ait $\pi \rightarrow \pi^{*}$ geçişleri yaptığını göstermiştir.

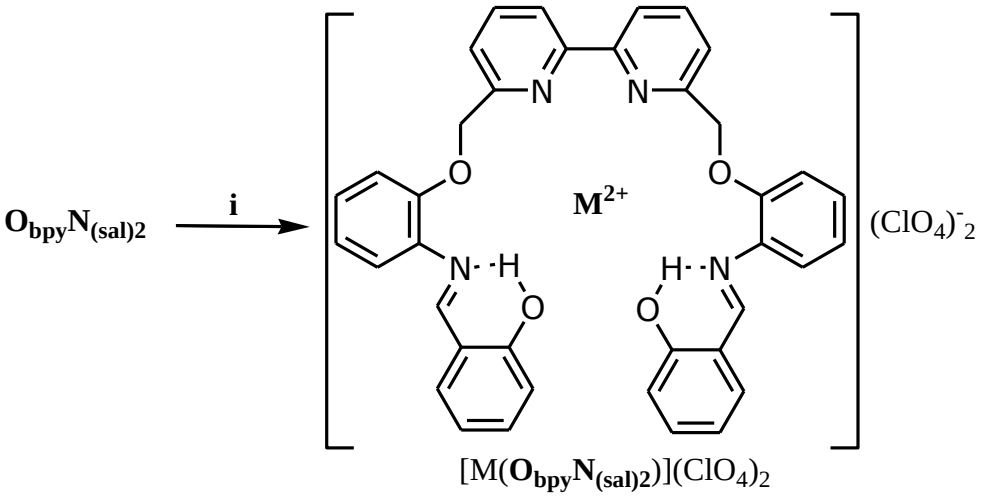


Şekil 5.29. $O_{bpy}N_{(sal)2}$ ligantının ^{1}H NMR spektrumu



Şekil 5.30. $O_{bpy}N_{(sal)2}$ ligantının ^{13}C NMR spektrumu

5.3.2. $O_{bpy}N_{(sal)2}$ Ligantının Zn (II) ve Cd(II) Perklorat Komplekslerinin Sentezleri



Şekil 5.31. $O_{bpy}N_{(sal)2}$ komplekslerinin sentezi

$O_{bpy}N_{(sal)2}$ ligantı sentezlendikten sonra MeOH varlığında Zn(II) ve Cd(II) perklorat tuzları ile reaksiyona sokularak metal kompleksleri hazırlanmış (Şekil 5.31) ve yapılar spektroskopik ve fiziksel yöntemlerle aydınlatılmıştır.

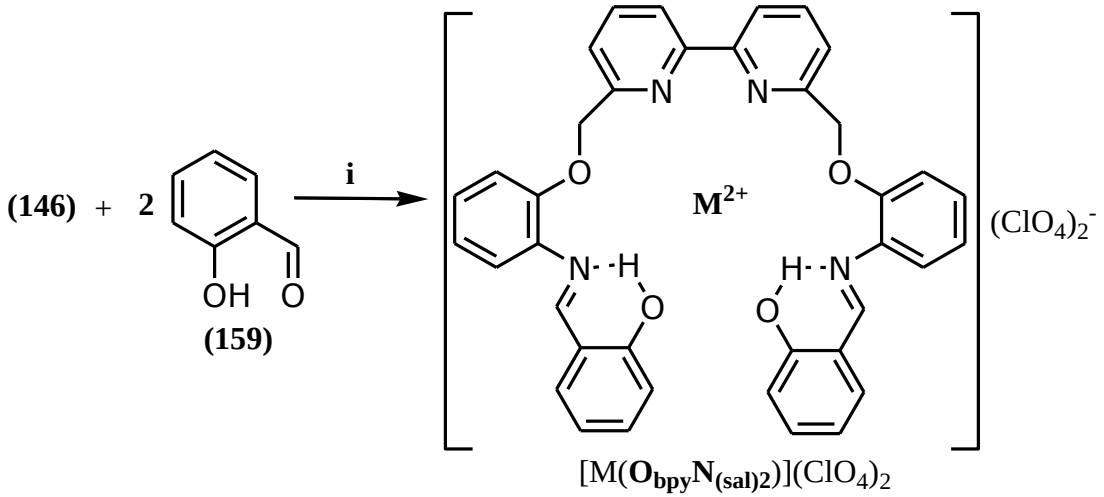
$[Zn(O_{bpy}N_{(sal)2})](ClO_4)_2$ ve $[Cd(O_{bpy}N_{(sal)2})](ClO_4)_2$ komplekslerinin IR spektrumlarında ν(C=N) titreşim pikleri sırasıyla 1614 ve 1610 cm^{-1} de ve iyonik perklorata ait ν_3, ν_4 pikleri 1071, 621 cm^{-1} ve 1085, 622 cm^{-1} olarak saptanmıştır.

10^{-3}M DMSO çözeltisinde alınan molar iletkenlik değerleri $[Zn(O_{bpy}N_{(sal)2})](ClO_4)_2$ kompleksi için 24.2 °C de 37 μS/cm ve $[Cd(O_{bpy}N_{(sal)2})](ClO_4)_2$ kompleksi için 24.6 °C de 42 μS/cm olarak ölçülmüş olup, değerlerin küçük çıkma sebebi olarak molekül içi hidrojen bağları gösterilmiştir **[86]**.

Alınan UV-visible spektrumlarda $O_{bpy}N_{(sal)2}$ ligantı için 283.60 nm de gözlenen aromatik halka $\pi\rightarrow\pi^*$ geçişlerinin $[Zn(O_{bpy}N_{(sal)2})](ClO_4)_2$ kompleksinde 291.00 ve $[Cd(O_{bpy}N_{(sal)2})](ClO_4)_2$ kompleksinde 292.60 nm değerine kaydığı ve (C=N) grubu $\pi\rightarrow\pi^*$ geçişlerinin sırasıyla 353.80 nm ve 351.00 nm de çıktığı görülmüştür (Tablo 4.12, EK-2).

Kompleksler için ölçülen magnetik effektif moment değerleri $[Zn(O_{bpy}N_{(sal)2})](ClO_4)_2$ kompleksi için 0.93 BM ve $[Cd(O_{bpy}N_{(sal)2})](ClO_4)_2$ kompleksi için 0.93 BM ve $[Cd(O_{bpy}N_{(sal)2})](ClO_4)_2$ kompleksi için 0.92 BM çıkmış ve yapıların diamanyetik özellikte olduğu sonucuna varılmıştır.

5.3.3. $O_{bpy}N_{(sal)2}$ Ligantının Mn(II), Fe(II), Co(II), Ni(II), Cu(II), Zn(II), Cd(II), Hg(II) ve Pb(II) Perklorat Komplekslerinin Metal-iyon Kontrollü Sentezleri



i:MeOH, $[M(ClO_4)_2]$
{M= Mn^{2+}, Fe^{2+}, Co^{2+}, Ni^{2+}, Cu^{2+}, Zn^{2+}, Cd^{2+}, Hg^{2+}, Pb^{2+}}

Şekil 5.32. $\mathbf{O_{bpy}N_{(sal)2}}$ komplekslerinin metal-iyon kontrollü sentezi

Aldehit:diamin:metal tuzunun 2:1:1 mol oranlarında reaksiyonları sonucunda Bölüm 5.3.1. de direkt sentezlenen metalsiz ligantın metal-iyon kontrolü ile metal perklorat kompleksleri hazırlanarak yapıları incelenmiştir (Şekil 5.32.).

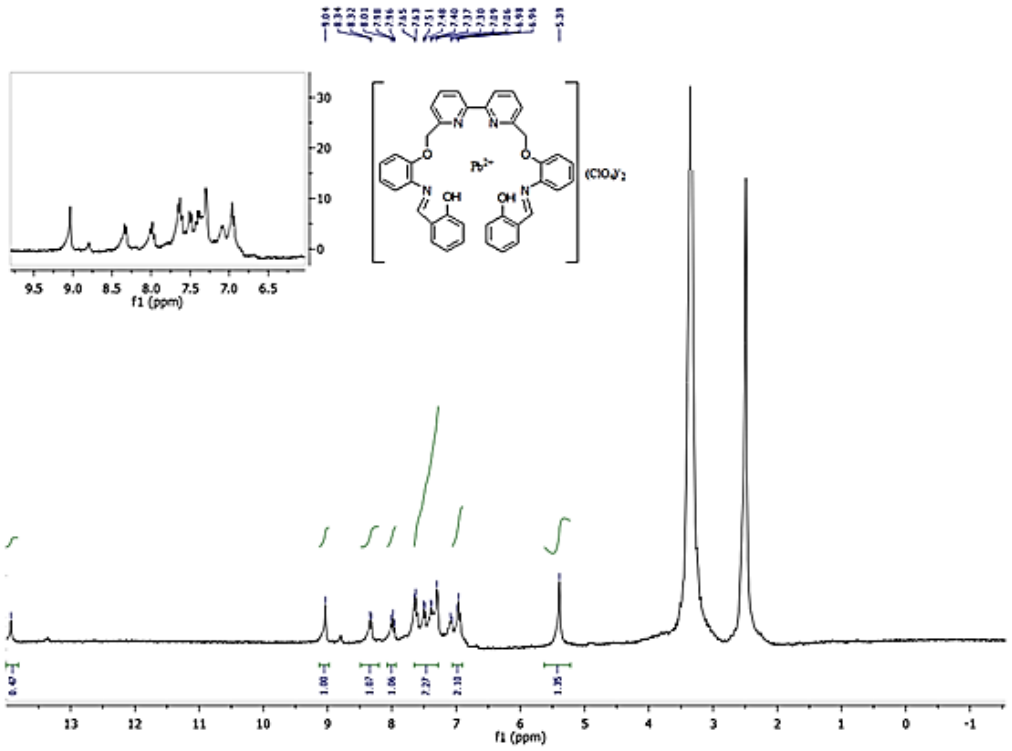
Metal kompleksleri turuncu, kahve, sarı-yeşil tonlarında, % 25-59 arasında değişen verimlerle elde edilmiştir. Renk ve verimler Tablo 4.13. te verilmiştir.

Sentezlenen tüm komplekslerin IR spektrumları incelendiğinde salisilaldehitin karbonil grubuna ait 1660 cm^{-1} deki C=O gerilme titreşiminin ve diamin bileşiği **146** da bulunan amine (NH_2) ait simetrik ve asimetrik gerilme bantlarının 3454 ve 3380 cm^{-1} bulunmaması reaksiyona girmeden kalan aldehitin ve amin bileşiğinin bulunmadığını göstermektedir. Ayrıca oluşan imine ait ν(C=N) titreşim piklerinin 1610-1614 cm^{-1} aralığında görülmesi yapıları desteklemektedir. $[Ni(\mathbf{O_{bpy}N_{(sal)2}})](ClO_4)_2$ $[Cu(\mathbf{O_{bpy}N_{(sal)2}})](ClO_4)_2$, $[Zn(\mathbf{O_{bpy}N_{(sal)2}})](ClO_4)_2$, $[Cd(\mathbf{O_{bpy}N_{(sal)2}})](ClO_4)_2$ ve $[Hg(\mathbf{O_{bpy}N_{(sal)2}})](ClO_4)_2$ komplekslerinde iyonik perkloratın spesifik titreşimleri ν_3(1080-1084) cm^{-1} (yayvan) ve ν_4(619-621) cm^{-1} (keskin) arasında değişen değerler olarak gözlemlenirken (Tablo 4.14. ve EK-1) $[Mn(\mathbf{O_{bpy}N_{(sal)2}})]$ $[Fe(\mathbf{O_{bpy}N_{(sal)2}})]$, $[Co(\mathbf{O_{bpy}N_{(sal)2}})]$ ve $[Pb(\mathbf{O_{bpy}N_{(sal)2}})]$ komplekslerinde perklorat anyonuna ait pikler

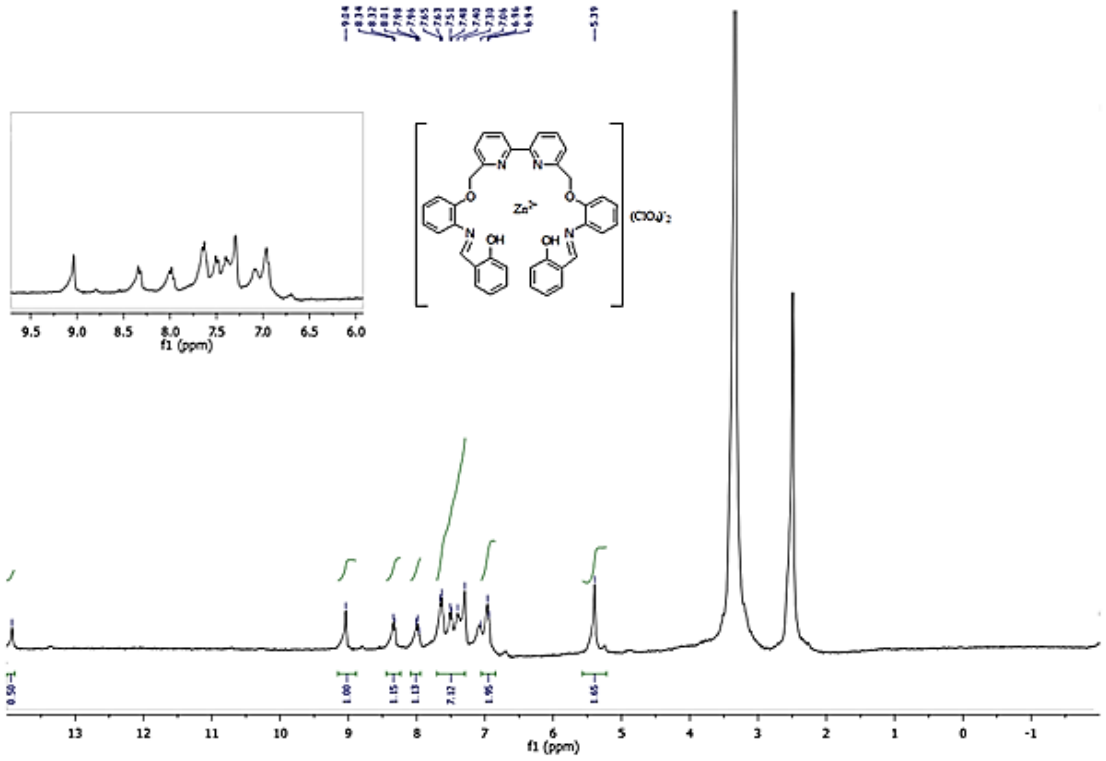
saptanmamıştır. Burada bu komplekslerin içerdiği –OH tan protonunun ayrılarak negatif yük oluşturması ve M(II) katyonları ile nötral bir yapı meydana getirdiği düşünülmüş ve iletkenlik ölçümleri nötral yapıları desteklemiştir.

Hazırlanan komplekslerin 10^{-3} M DMSO çözeltisindeki molar iletkenlik değerleri Tablo 4.15. te verilmiş olup 24.5-26.6 ºC sıcaklıklarında 23-54 µS/cm aralıklarında bulunmuştur. Burada değerlerin düşük çıkmasının sebebi molekül içinde meydana gelen H-bağlarıdır **[86].**

[Pb(**$O_{bpy}N_{(sal)2}$**)] kompleksi için alınan ^{1}H NMR spektrumunda CH_2 protonlarının 5.39 ppm de, imin protonunun (HC=N) 9.04 ppm de ve Ar-OH protonunun 13.95 ppm de birer singlet verdikleri görülmüş, burada Ar-OH ile imin (HC=N) protonlarının birer singlet vermesi komplekslerin enol formunda olduğuna işaret etmektedir **[85]**. Ayrıca integrasyon hesaplamaları toplam 28 protonu göstererek yapıyla uyum sağlamıştır (Şekil 5.33). [Zn(**$O_{bpy}N_{(sal)2}$**)]$(ClO_4)_2$ kompleksinde de benzer sonuç görülmüştür (Şekil 5.34).



Şekil 5.33. [Pb(**$O_{bpy}N_{(sal)2}$**)]' e ait ^{1}H NMR spektrumu



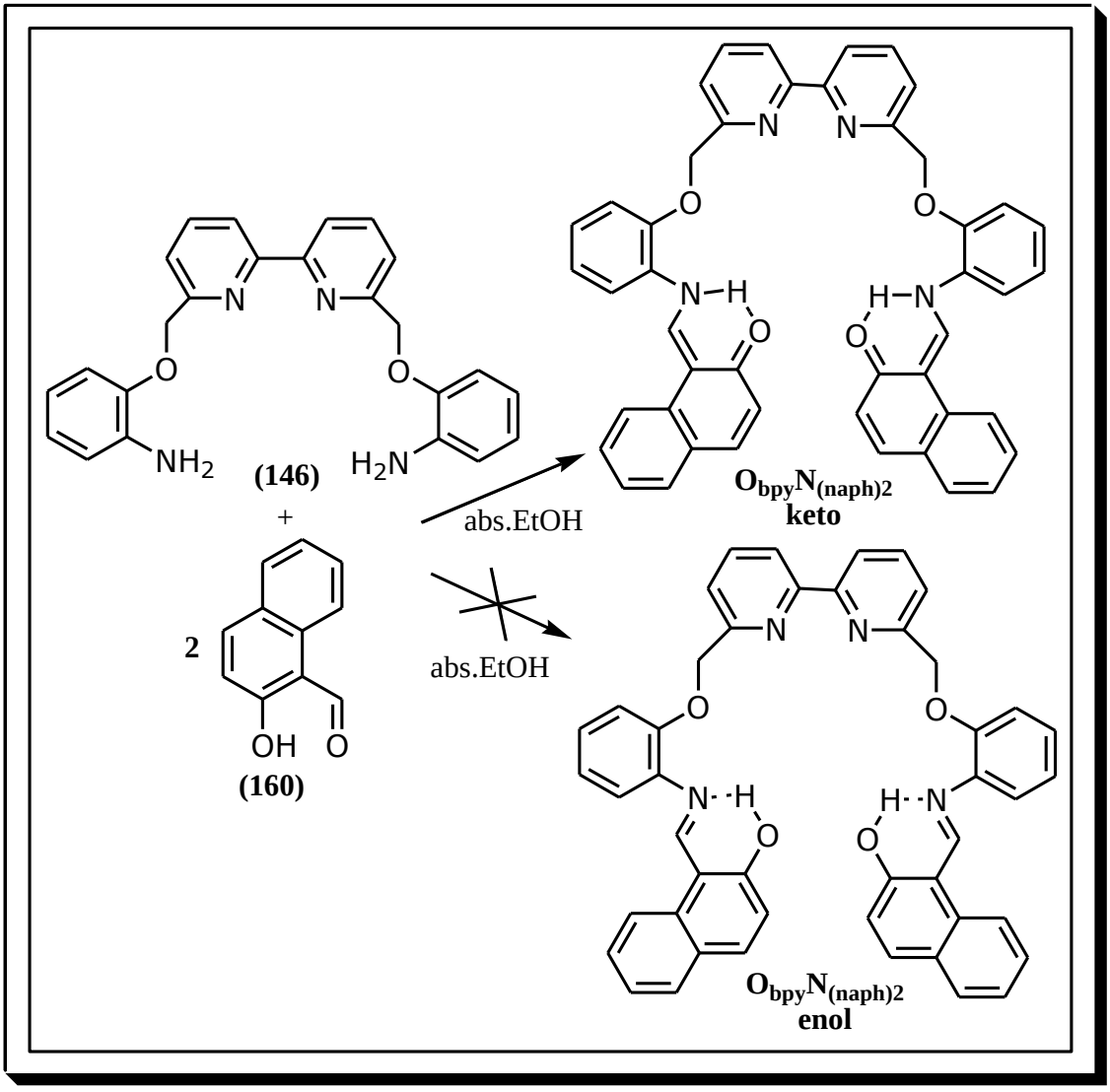
Şekil 5.34. $[Zn(\mathbf{O_{bpy}N_{(sal)2}})](ClO_4)_2$' e ait ^1H NMR spektrumu

Komplekslerin alınan Q-TOF kütle spektrumunlarında $[Mn(\mathbf{O_{bpy}N_{(sal)2}})]$ kompleksi için $[Mn(\mathbf{O_{bpy}N_{(sal)2}})]^+$ iyon kütlesine eşit m/z değeri 661.2155 olarak olarak saptanmış ve ayrıca metalin ayrıldığı parçalanma ürününe ait $[(\mathbf{O_{bpy}N_{(sal)2}})+H]^+$ iyonu m/z değeri 607.2340 bulunmuştur, hesaplanan değerler ise sırasıyla 661.16 ve 607.23 olup yapılarla uyumlu oldukları tespit edilmiştir. $[Co(\mathbf{O_{bpy}N_{(sal)2}})]$ kompleksinde de benzer şekilde $[Co(\mathbf{O_{bpy}N_{(sal)2}})-H]^+$ ve $[(\mathbf{O_{bpy}N_{(sal)2}})+H]^+$ iyonları için m/z değerleri 664.1518 ve 607.2354 olarak bulunmuş ve hesaplanan m/z değerleri sırasıyla 664.16 ve 607.23 olup uyumlu sonuçlar elde edilmiştir. $[Zn(\mathbf{O_{bpy}N_{(sal)2}})](ClO_4)_2$ kompleksi için MALDI-TOF kütle spektrum sonuçlarında iki anyon grubunun ayrıldığı parçalanma ürünü $[Zn(\mathbf{O_{bpy}N_{(sal)2}}\text{-}2H]^+$ iyonu için m/z değeri 668.767 olup, hesaplanan değer 668.14 ile uyumludur. $[Pb(\mathbf{O_{bpy}N_{(sal)2}})]$ kompleksinin $[Pb(\mathbf{O_{bpy}N_{(sal)2}}\text{-}3H]^+$ iyon kütlesi için m/z 812.647 olup, hesaplanan m/z değeri 812.20 ile uyumludur (Tablo 4.16, EK-3).

Tablo 4.15. te verilen UV değerleri incelendiğinde komplekslerin 323-353 nm aralıklarında C=N grubundan kaynaklanan $\pi \rightarrow \pi^*$ geçişleri ve 259-290 nm aralıklarında aromatik halkalardan kaynaklanan $\pi \rightarrow \pi^*$ geçişleri gözlenmiştir.

Komplekslerin ölçülen effektif manyetik moment değerleri 0.91-1.02 BM arasında olup yapıların diamanyetik özellik gösterdiği sonucuna varılmıştır (Tablo 4.13).

5.4. $O_{bpy}N_{(naph)2}$ Kompleksleri



Şekil 5.35. $O_{bpy}N_{(naph)2}$ ligantının sentezi

5.4.1. $O_{bpy}N_{(naph)2}$ Ligantının Sentezi

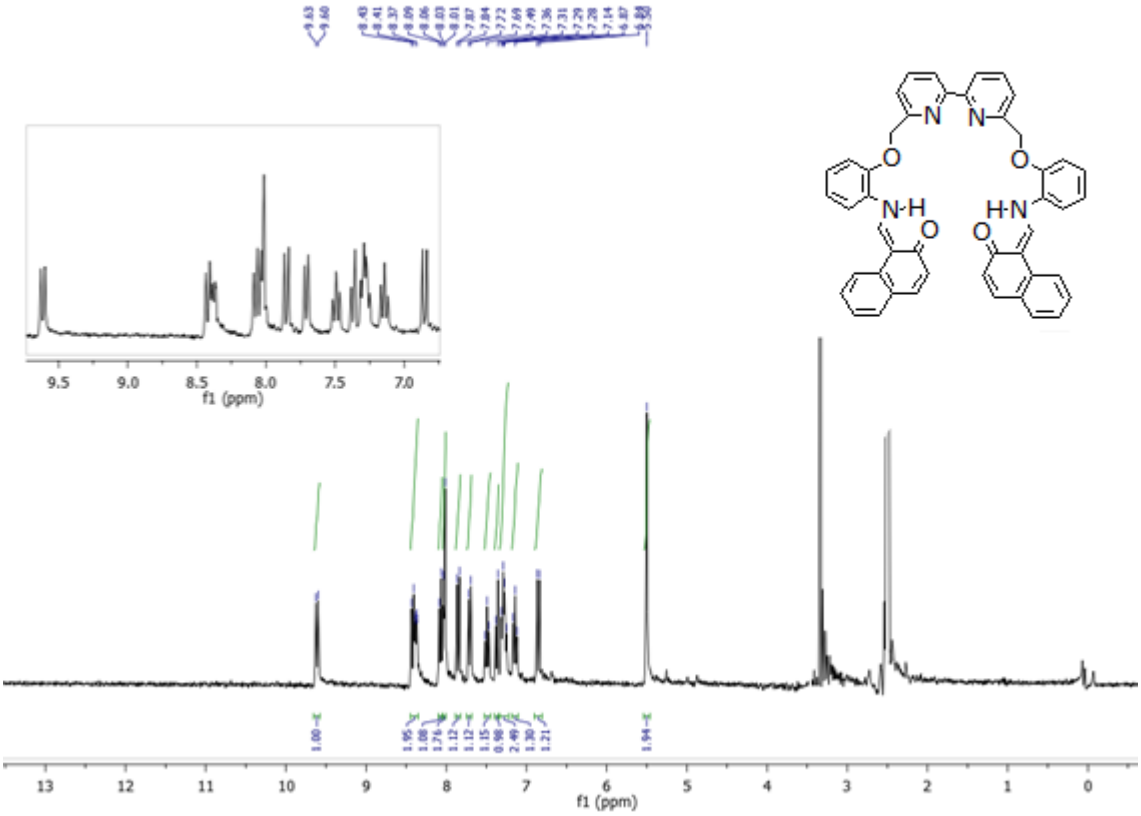
Diamino bileşiği **146** ve 2-hidroksi-1-naftaldehit **(160)** susuz etanol varlığında Schiff Baz reaksiyonu ile metal yönlendirici etki kullanılmadan molekül içi hidrojen

bağlarının etkisiyle % 76 gibi yüksek bir verimle ligant oluşumu sağlanmıştır. Hazırlanan bu ligantın sentezi Şekil 5.35. te verilmiştir.

İlk kez tarafımızdan sentezlenen $\mathbf{O_{bpy}N_{(naph)2}}$ ligantı için erime noktası 242-244 ºC aralığında bulunmuştur.

IR spektrumu incelendiğinde öncelikle 2-hidroksi-1-naftaldehitin IR spektrumu göz önüne alınmış ve 2-hidroksi yapısında olan bu bileşiğin molekül içi H-bağı yapması sebebi ile sahip olduğu fenolik -OH pikinin 3500-3600 cm^{-1} aralığında beklenen titreşimi vermediği görülmüştür **[84]**. $\mathbf{O_{bpy}N_{(naph)2}}$ ligantı için de molekül içi H-bağı sebebi ile yine fenolik –OH titreşimleri görülmezken, 1702 cm^{-1} deki spesifik aldehit (C=O) titreşimi ile diamine ait 3454, 3380 cm^{-1} deki (N-H) titreşimlerinin kaybolduğu ve buna karşılık istenilen ürünün sentezlendiğini destekleyen 1622 cm^{-1} de keto formuna ait (C=O) titreşiminin oluştuğu tespit edilmiştir.

Alınan ^{1}H NMR spektrumunda en yüksek alan olan 5.50 ppm de CH_2 protonlarına ait singlet, 6.85-8.39 ppm aralıklarında aromatik halka protonları ile ligantın keto formunda olduğuna işaret eden 8.42 ppm de dublet (H-C-NH) ve 9.61 ppm de bir dublet (HC-N-H) görülmüştür (Şekil 5.36) **[85]**.

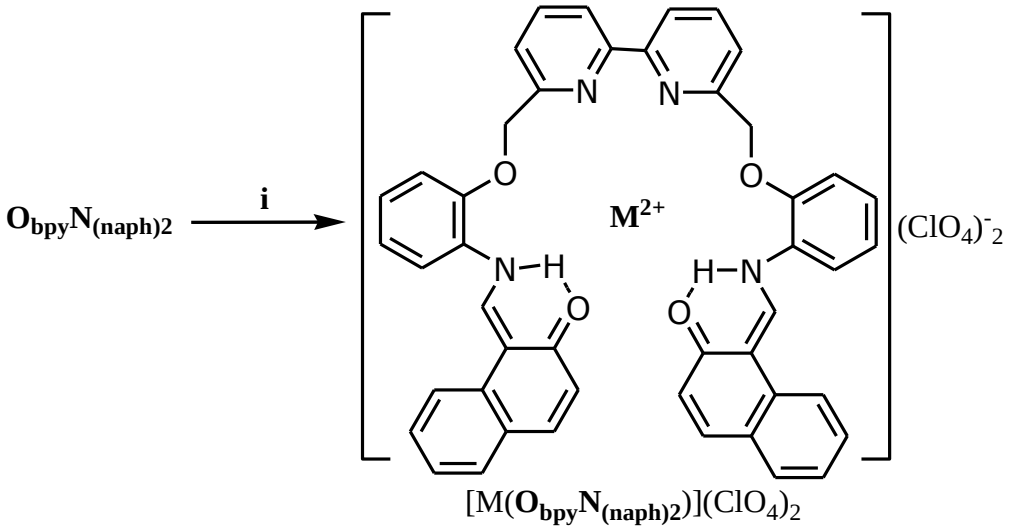


Şekil 5.36. $\mathbf{O_{bpy}N_{(naph)2}}$ ligantının ^{1}H NMR spektrumu

Q-TOF kütle spektroskopisi incelendiğinde temel pik olarak $[(\mathbf{O_{bpy}N_{(naph)2}})+H]^+$ için ölçülen (m/z) 707.2182 değerinin (m/z) 707.2600 olarak hesaplanan değerle uyumlu olduğu görülmüştür (EK-3).

UV spektroskopisinden alınan veriler ligantın 291.40 nm de aromatik halkadan kaynaklanan $\pi\rightarrow\pi^*$, 323.80 nm de (C=N) grubuna ait $\pi\rightarrow\pi^*$, 446.60 nm de (C=O) grubna ait $n\rightarrow\pi^*$ ve 469.60 nm de d→d geçişleri yaptığını göstermiştir.

5.4.2. $\mathbf{O_{bpy}N_{(naph)2}}$ Ligantının Zn(II) ve Cd(II) Perklorat Kompleksinin Sentezi



i:MeOH, $[M(ClO_4)_2]$ {M=Zn^{2+}, Cd^{2+}}

Şekil 5.37. $\mathbf{O_{bpy}N_{(naph)2}}$ komplekslerinin sentezi

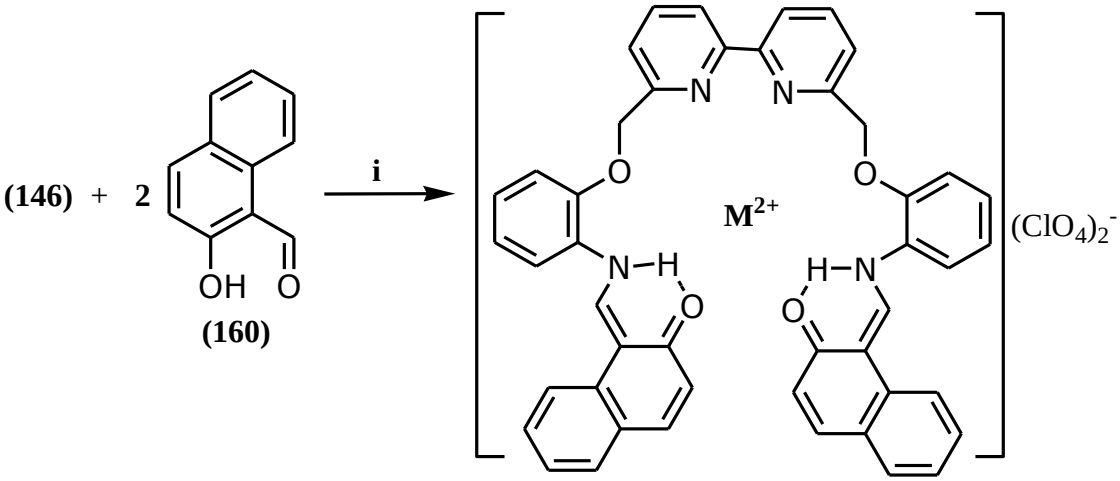
$\mathbf{O_{bpy}N_{(naph)2}}$ ligantı sentezlendikten sonra MeOH varlığında Cd(II) ve Zn(II) perklorat tuzları ile reaksiyona sokularak metal kompleksleri hazırlanmış (Şekil 5.37) ve yapılar spektroskopik ve fiziksel yöntemlerle aydınlatılmıştır.

10^{-3} M DMSO çözeltisinde alınan molar iletkenlik değeri Zn^{2+} kompleksi için 25.8 ºC de 28 μS/cm ve Cd^{2+} kompleksi için 26.1 ºC de 28 μS/cm olarak ölçülmüştür. (Tablo 4.19)

Alınan UV-visible spektrumunda 470.40 nm de d→d geçişleri, 447.40 nm de keto formunda olan kompleks için C=O grubuna ait $n\rightarrow\pi^*$ geçişi ve 323.40-303.00 nm değerleri arasında da aromatik halkaya ile C=N ve C=C grupları $\pi\rightarrow\pi^*$ geçişleri görülmüştür (Tablo 4.19., EK-2).

Kompleksler için ölçülen effektif manyetik moment değerleri Tablo 4.17. de verilmiş olup, [Zn(**O$_{bpy}$N$_{(naph)2}$**)] ve [Cd(**O$_{bpy}$N$_{(naph)2}$**)](ClO$_4$)$_2$ kompleksleri için bu değerler 1.08 ve 1.09 BM çıkarak yapıların diyamanyetik özellikte olduğunu göstermiştir.

5.4.3. O$_{bpy}$N$_{(naph)2}$ Ligantının Mn(II), Fe(II), Co(II), Ni(II), Cu(II), Zn(II), Cd(II), Hg(II) ve Pb(II) Perklorat Komplekslerinin Metal-iyon Kontrollü Sentezleri



[M(**O$_{bpy}$N$_{(naph)2}$**)](ClO$_4$)$_2$

i:MeOH, [M(ClO$_4$)$_2$]

{M= Mn^{2+}, Fe^{2+}, Co^{2+}, Ni^{2+}, Cu^{2+}, Zn^{2+}, Cd^{2+}, Hg^{2+}, Pb^{2+}}

Şekil 5.38. O$_{bpy}$N$_{(naph)2}$ komplekslerinin metal-iyon kontrollü sentezi

Aldehit:diamin:metal tuzunun 2:1:1 mol oranlarında reaksiyonları sonucunda Bölüm 5.4.1. de direkt sentezlenen metalsiz ligantın metal-iyon kontrolü ile metal perklorat kompleksleri hazırlanarak yapıları incelenmiştir. Metal-iyon kontrollü yapılan bu sentez Şekil 5.38. de verilmiştir.

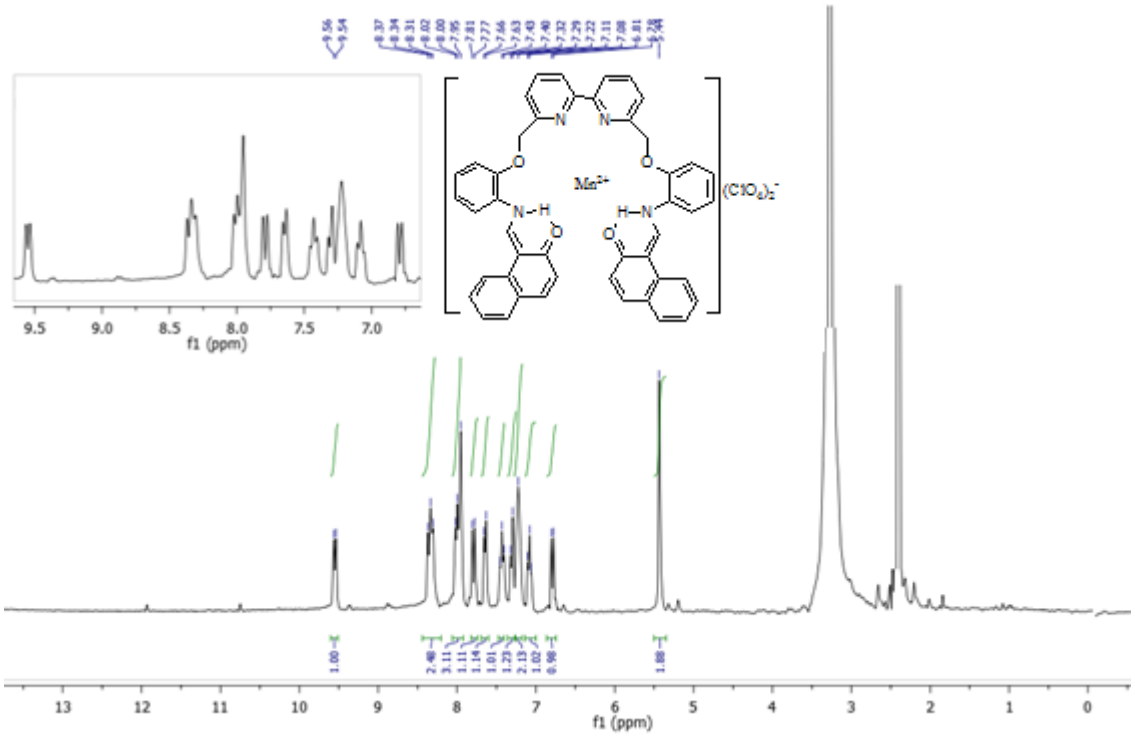
Metal kompleksleri turuncu, kahve, sarı tonlarında, % 25-60 arasında değişen verimlerle elde edilmiştir. Renk ve verimler Tablo 4.20. de verilmiştir.

IR spektrumları incelendiğinde aldehitin spesifik (C=O) titreşimi için 1702 cm^{-1} de ve amine ait 3454 ve 3380 cm^{-1} deki piklerin komplekslerde olmadığı görülmüştür. Hazırlanan metal komplekslerinde yayvan –OH piki görülmezken 1615-1621 cm^{-1} değerleri arasında istenilen ürünün olduğunu destekleyen keto formuna ait (C=O) pikinin oluştuğu görülmüştür.

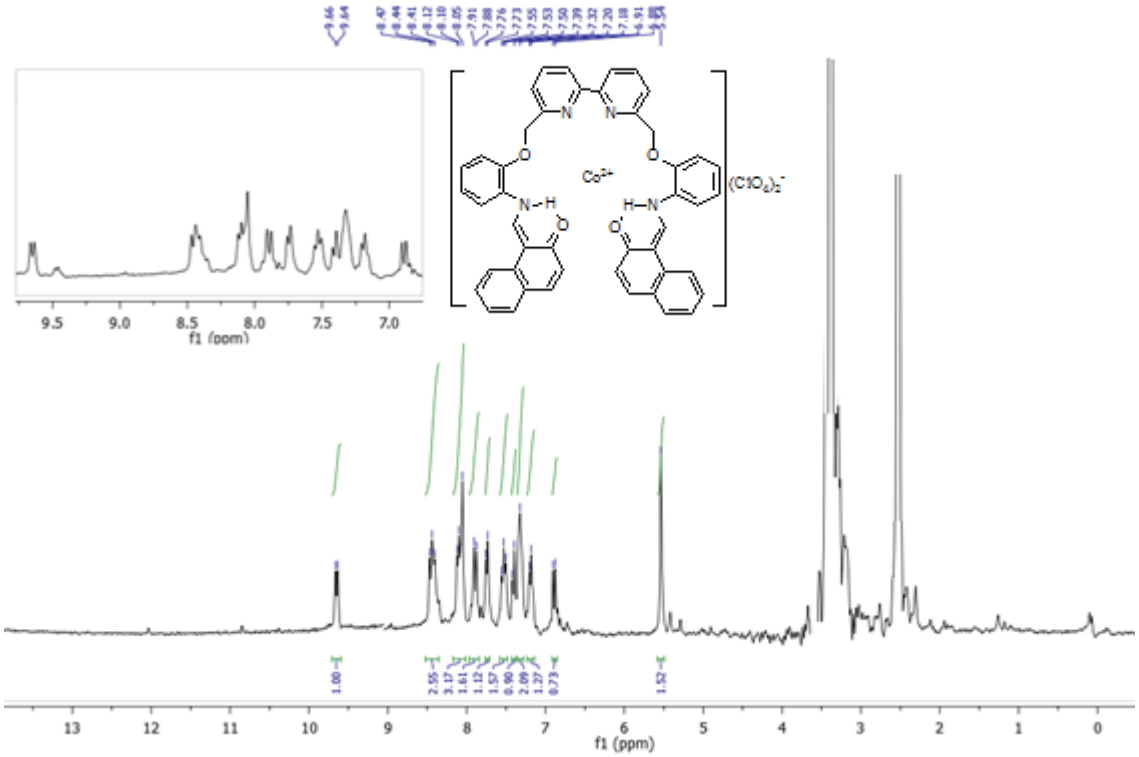
[Cd(**O$_{bpy}$N$_{(naph)2}$**)](ClO$_4$)$_2$,[Hg(**O$_{bpy}$N$_{(naph)2}$**)](ClO$_4$)$_2$ ve[Cu(**O$_{bpy}$N$_{(naph)2}$**)](ClO$_4$)$_2$ kompleksleri için 1081-1084 cm^{-1} arasında yayvan ve 621 cm^{-1} de keskin olmak üzere

spesifik iyonik perklorat anyonu ν_3 ve ν_4 titreşimleri görülürken diğer metal komplekslerinde bu titreşimler görülememiştir (Tablo 4.21., EK-1).

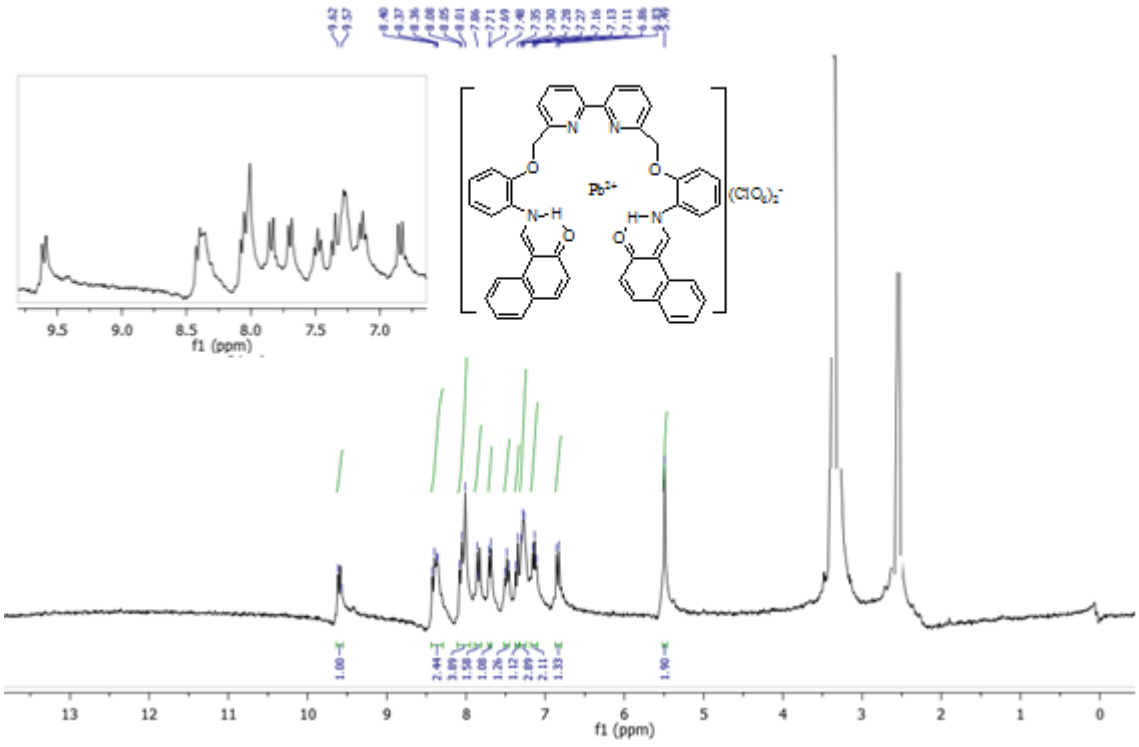
[M($\mathbf{O_{bpy}N_{(naph)2}}$)]$(ClO_4)_2$ için alınan ^{1}H NMR spektrumları incelendiğinde 5.44-5.49 ppm aralıklarında CH_2 protonlarına ait singlet, 6.84-8.08 ppm arasında aromatik halka pikleri ile 8.31-8.42 ppm aralıklarında (4H, m, H-C-NH) pikleri ve 9.55 ppm de H-C-NH e ait dublet görülmüştür. Burada 9.55 ppm deki pik yapının yapının keto formunda olduğunu destekler durumdadır. (selen bilge) Ayrıca alınan integral değerleri de 34 hidrojene karşılık gelerek yapı ile uyum sağlamıştır. Şekil 5.34 te verilen $\mathbf{O_{bpy}N_{(naph)2}}$ ligantının ^{1}H NMR spektrumu ile karşılaştırıldığında metal komplekslerine ait piklerin daha yüksek alana kaydığı görülmektedir. [Mn($\mathbf{O_{bpy}N_{(naph)2}}$)], [Co($\mathbf{O_{bpy}N_{(naph)2}}$)]$(ClO_4)_2$ ve [Pb($\mathbf{O_{bpy}N_{(naph)2}}$)] komplekslerinin ^{1}H NMR spektrumları Şekil 5.39-5.41. de verilmiştir.



Şekil 5.39. [Mn($\mathbf{O_{bpy}N_{(naph)2}}$)]$(ClO_4)_2$' nin ^{1}H NMR spektrum



Şekil 5.40. $[Co(\mathbf{O_{bpy}N_{(naph)2}})](ClO_4)_2$' nin ^1H NMR spektrum



Şekil 5.41. $[Pb(\mathbf{O_{bpy}N_{(naph)2}})](ClO_4)$'nin ^1H NMR spektrumu

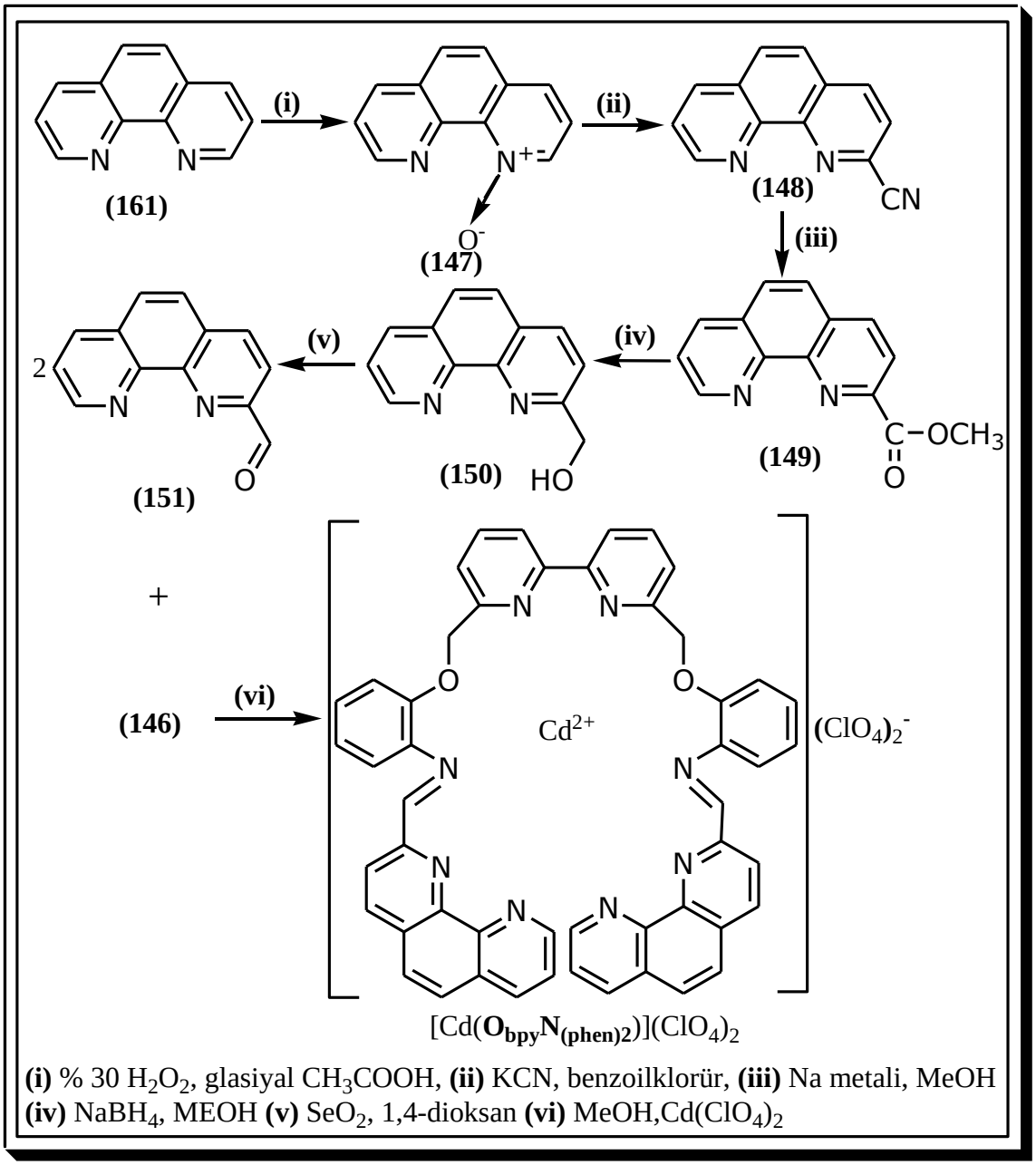
Komplekslerin alınan Q-TOF kütle spektrumunlarında [Mn($\mathbf{O_{bpy}N_{(naph)2}}$)] kompleksinin parçalanma ürünleri [Mn($\mathbf{O_{bpy}N_{(naph)2}}$)-H]$^+$ ve [($\mathbf{O_{bpy}N_{(naph)2}}$)+H]$^+$ için (m/z) değerleri 760.1931, 707.2703; [Fe($\mathbf{O_{bpy}N_{(naph)2}}$)] nin [Fe($\mathbf{O_{bpy}N_{(naph)2}}$)+2H]$^+$ ve [($\mathbf{O_{bpy}N_{(naph)2}}$)+H]$^+$ ürünleri için (m/z) 764.1377, 707.2700; [Co($\mathbf{O_{bpy}N_{(naph)2}}$)] nin deprotone hali [Co($\mathbf{O_{bpy}N_{(naph)2}}$)-H]$^+$ ve [($\mathbf{O_{bpy}N_{(naph)2}}$)+H]$^+$ parçalanma ürünü için (m/z) 764.1900, 707.2719; [Ni($\mathbf{O_{bpy}N_{(naph)2}}$)] kompleksinin [Ni($\mathbf{O_{bpy}N_{(naph)2}}$)-H]$^+$ ürünü için (m/z) 763.1911 ve [Cu($\mathbf{O_{bpy}N_{(naph2)}}$)]$(ClO_4)_2$ kompleksinin [Cu($\mathbf{O_{bpy}N_{(naph)2}}$-H]$^+$ şekli için (m/z) 768.1813 kütle değerleri ölçülmüş ve bu sonuçların hesaplanan değerlerle uyumlu olduğu görülmüştür.

MALDI-TOF (m/z) spektrumunlarında görülen [Zn($\mathbf{O_{bpy}N_{(naph)2}}$)] nin deprotone hali [Zn($\mathbf{O_{bpy}N_{(naph)2}}$-H]$^+$ için (m/z) 769.240 ve [Pb($\mathbf{O_{bpy}N_{(naph)2}}$)] kompleksi [Pb($\mathbf{O_{bpy}N_{(naph)2}}$-2H]$^+$, [($\mathbf{O_{bpy}N_{(naph)2}}$-H]$^+$ parçalanma ürünleri için ölçülen (m/z) 912.868, 706.861 değerlerinin hesaplanan değerlerle uyumlu olduğu saptanmıştır (Tablo 4.23, EK-3).

Tablo 4.22. de verilen UV değerleri incelendiğinde komplekslerin aromatik halkaya ait $\pi\rightarrow\pi^*$, aromatik halka C=N grubundan kaynaklanan $\pi\rightarrow\pi^*$, keto formunda olan komplekslerin yapısındaki C=O grubuna ait $n\rightarrow\pi^*$ ve metal komplekslerine ait spesifik geçişler olan d→d geçişlerini yaptığı gözlenmiştir (EK-2).

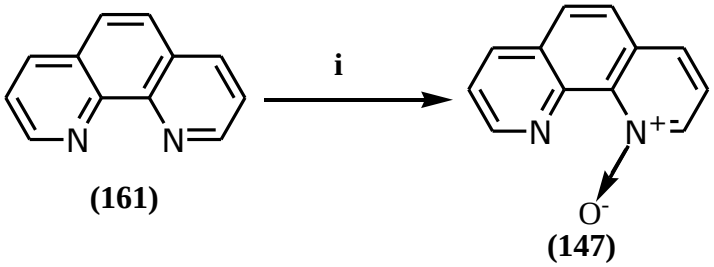
Tablo 4.20. de verilen effektif manyetik moment değerleri 0.99-1.10 BM değerleri arasında çıkmış ve yapıların diamanyetik özellik taşıdığını göstermiştir.

5.5. $O_{bpy}N_{(phen)2}$ Kompleksi



Şekil 5.42. $O_{bpy}N_{(phen)2}$ kompleksinin sentezi

5.5.1. 1,10-Fenantrolin-1-oksit (147) [74]



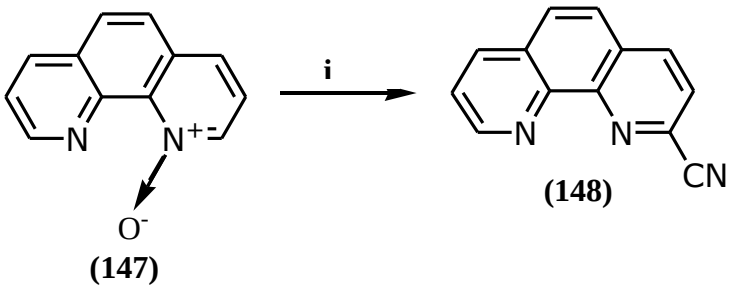
(161) **(147)**

i: %30 H_2O_2, CH_3COOH

Şekil 5.43. 1,10-Fenantrolin-1-oksit sentezi

1,10-fenantrolin monohidratın **(161)** glasiyal asetik asit içerisinde hidrojen peroksit ile reaksiyonundan yapının 1 konumundaki azotunun oksitlenmesi sağlanarak 1,10-fenantrolin-1-oksit **(147)** % 75.5 verimle elde edilmiştir (Şekil 5.43). Madde için erime noktası 175-176 ºC (**[74]**, 177-179 ºC) bulunarak kaynaktaki değer ile (177-179 ºC **[74]**) uyum sağladığı görülmüştür.

5.5.2. 2-Siyano-1,10-fenantrolin (148) [74]



(147) **(148)**

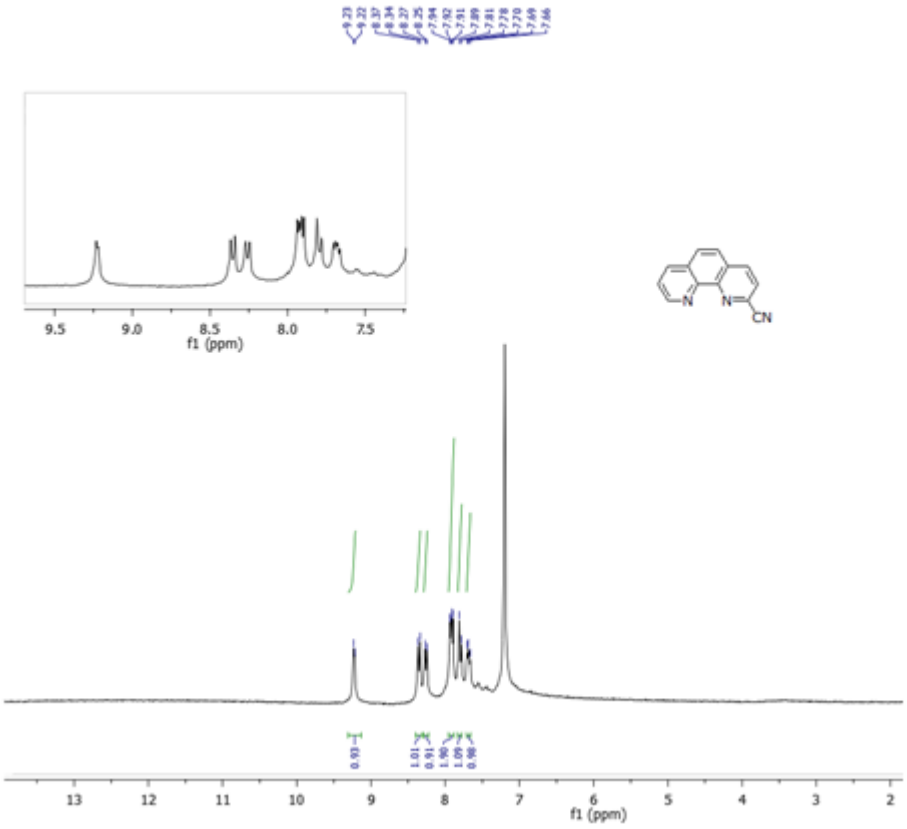
i: KCN, benzoilklorür

Şekil 5.44. 2-Siyano-1,10-fenantrolin **(148)** sentezi

1,10-Fenantrolin-1-oksitin (**147**) Reissert reaksiyonu [**75,77**] kullanılarak siyanizasyonuyla fenantrolin halkasının 2-pozisyonuna siyano grubunun girmesi % 66 verimle sağlanmıştır (Şekil 5.44). Erime noktası kaynakla uyumlu olarak elde edilmiştir.

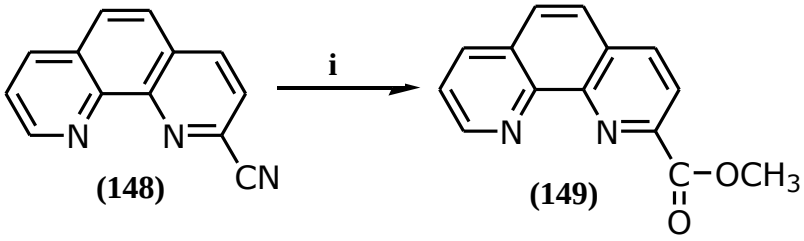
IR spektrumunda oluşması beklenen spesifik $C\equiv N$ titreşimi 2230 cm^{-1} de görülmüştür. ^1H NMR spektrumunda yapıya uyum sağlayacak şekilde integrasyonları

toplamı 7 protona karşılık gelen pikler görülmüştür (Şekil 5.45). ^{13}C NMR spektrumunda da fenantrolin halkasına ait 12 karbon piki ve istenilen yapıyı destekleyen (CN) grubu karbon piki de 206.77 ppm de gözlenmiştir.



Şekil 5.45. Siyano bileşiği **148**' e ait ^{1}H NMR spektrumu

5.5.3. Metil-1,10-fenantrolin-2-karboksilat (149) [75]



i: Na metali, MeOH

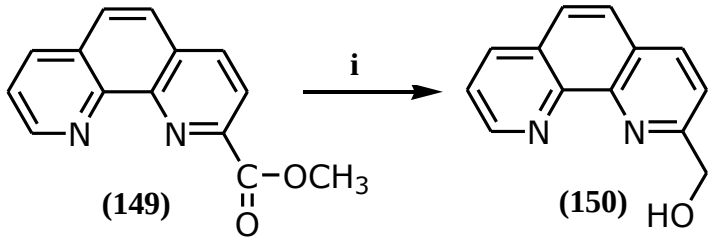
Şekil 5.46. Metil-1,10-fenantrolin-2-karboksilat sentezi

Siyano bileşiği **148** in metanolizasyonu sonucunda % 88.8 gibi iyi bir verimle doğrudan ester yapılı **149** elde edilmiştir. (Şekil 5.46) Erime noktası 109-110 ºC olup, kaynak değeri ile (112-114 ºC **[75]**) uyum sağlamıştır.

IR spektrumunda, ν(C=O) titreşim piki 1737 cm^{-1} de gözlenirken, ν(CN) titreşiminin 2230 cm^{-1} de görülmemesi yapıyı desteklemiştir.

^{1}H NMR spektrumunda metoksi grubunun CH_3 protonlarının 4.05 ppm de ve diğer protonların da beklenen değerlerde çıkarak integrasyonu 10 protona karşılık gelecek şekilde yapıya uyduğu görülmüştür. ^{13}C NMR spektrumunda, metoksi grubu karbonu için 53.18 ppm de ve oluşan esterin karboksil grubu karbonuda 166.41 ppm de görülürken 206.77 ppm de (CN) grubu karbon piki bulunmamaktadır. Toplam 14 karbon piki bulunan spektrumdan yapı desteklenmektedir.

5.5.4. 1,10-Fenantrolin-2-karbinol (150) [76]



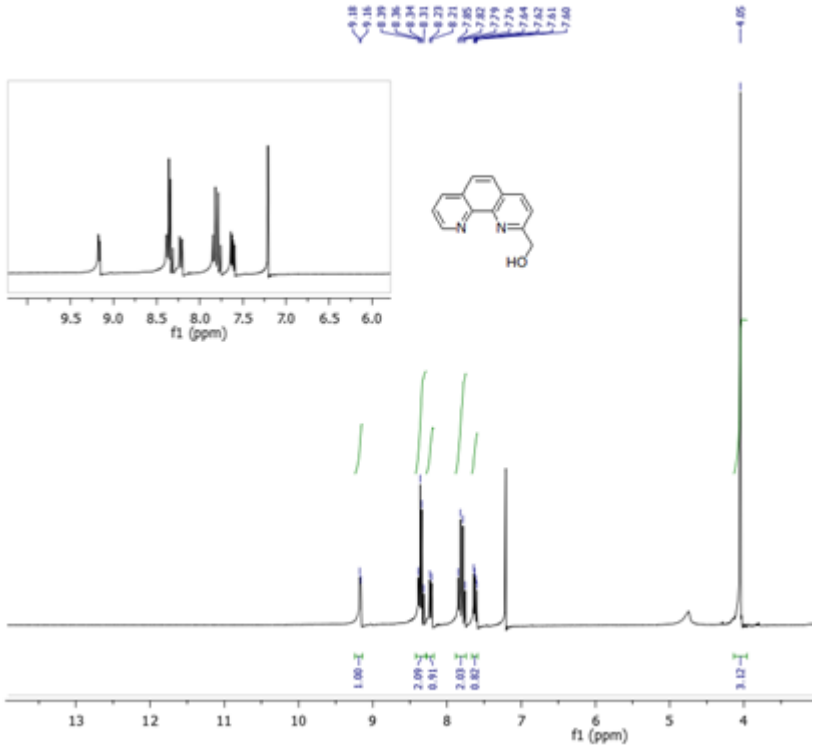
i: $NaBH_4$, MeOH

Şekil 5.47. 1,10-fenantrolin-2-karbinol sentezi

Ester yapılı **149** bileşiğinin sodyum borhidrür ile indirgenmesi sonucu karbinol **150** % 70 verimle elde edilmiş (Şekil 5.47) ve erime noktası 143-144 ºC olarak bulunarak kaynak değeri ile (139-143 ºC **[76]**) uyum sağlamıştır.

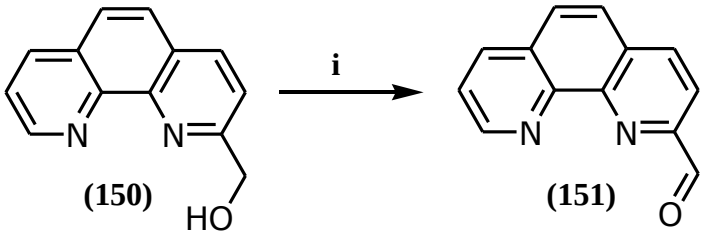
Yapının IR spektrumunda 3430 cm^{-1} yayvan ν(O-H) gerilme titreşiminin görülmesi buna karşılık 1737 cm^{-1} de aldehite ait ν(C=O) titreşim pikinin bulunmaması indirgenmenin gerçekleştiğini göstermiştir.

^1H NMR spektrumunda 5.24 ppm de CH_2 protonları, 5.40 ppm de yayvan OH protonu ve 7.60-9.14 ppm aralığında aromatik halka protonları toplam integrasyon değeri 10 protona denk gelecek şekilde bulunmuştur (Şekil 5.48).



Şekil 5.48. 1,10-fenantrolin-2-karbinol **(150)**'ye ait ^1H NMR spektrumu

5.5.5. 1,10-Fenantrolin-2-karboksialdehit (151) [77]



i: SeO_2, 1,4-dioksan

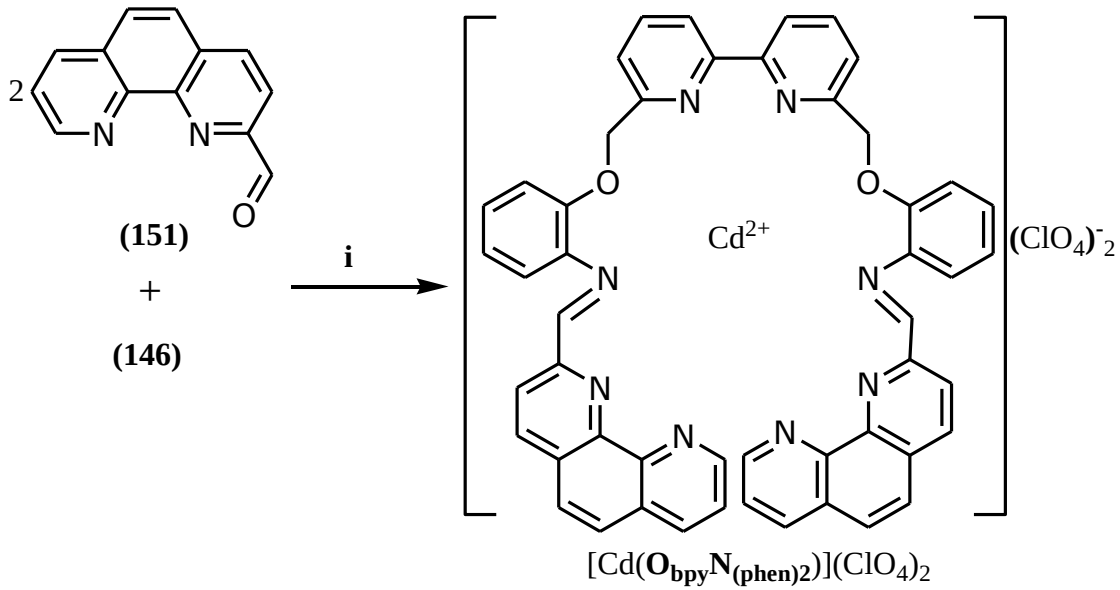
Şekil 5.49. 1,10-fenantrolin-2-karboksialdehit sentezi

Karbinol bileşiği **150** nin SeO_2 ile yükseltgenmesiye karboksialdehit bileşiği **151**, % 76 verimle elde edilmiştir (Şekil 5.49). Erime noktası 148-150 ºC olup kaynakla (152-153 ºC **[77]**) uyumludur.

IR spektrumuna bakıldığında alkol yapısında bulunan 3430 cm^{-1} deki ν(O-H) gerilme titreşiminin kaybolduğu ve 1697 cm^{-1} de ν(C=O) aldehit pikinin oluştuğu görülmüştür.

Yapının ^{1}H NMR spektrumunda 7.73,-9.30 ppm değerleri arasında aromatik halka pikleri ve 10.57 ppm de aldehitin (HC=O) protonuna ait bir singlet görülürken, 5.24 ppm de CH_2 ve 5.40 ppm de yayvan OH protonları kaybolmuştur. ^{13}C NMR spektrumunda da yapı ile uyumlu 13 karbon piki gözlenmiştir.

5.5.6. $O_{bpy}N_{(phen)2}$ Ligantının Cd(II) Perklorat Kompleksinin Metal-iyon Kontrollü Sentezi



i: $Cd(ClO_4)_2$, MeOH

Şekil 5.50. [**Cd($O_{bpy}N_{(phen)2}$)**]$(ClO_4)_2$ kompleksinin sentezi

Aldehit:amin:metal tuzunun 2:1:1 mol oranlarında reaksiyonundan sarımsı kahverengi $O_{bpy}N_{(phen)2}$ nin Cd(II) kompleksi % 62 verimle elde edilmiştir. (Şekil 5.50)

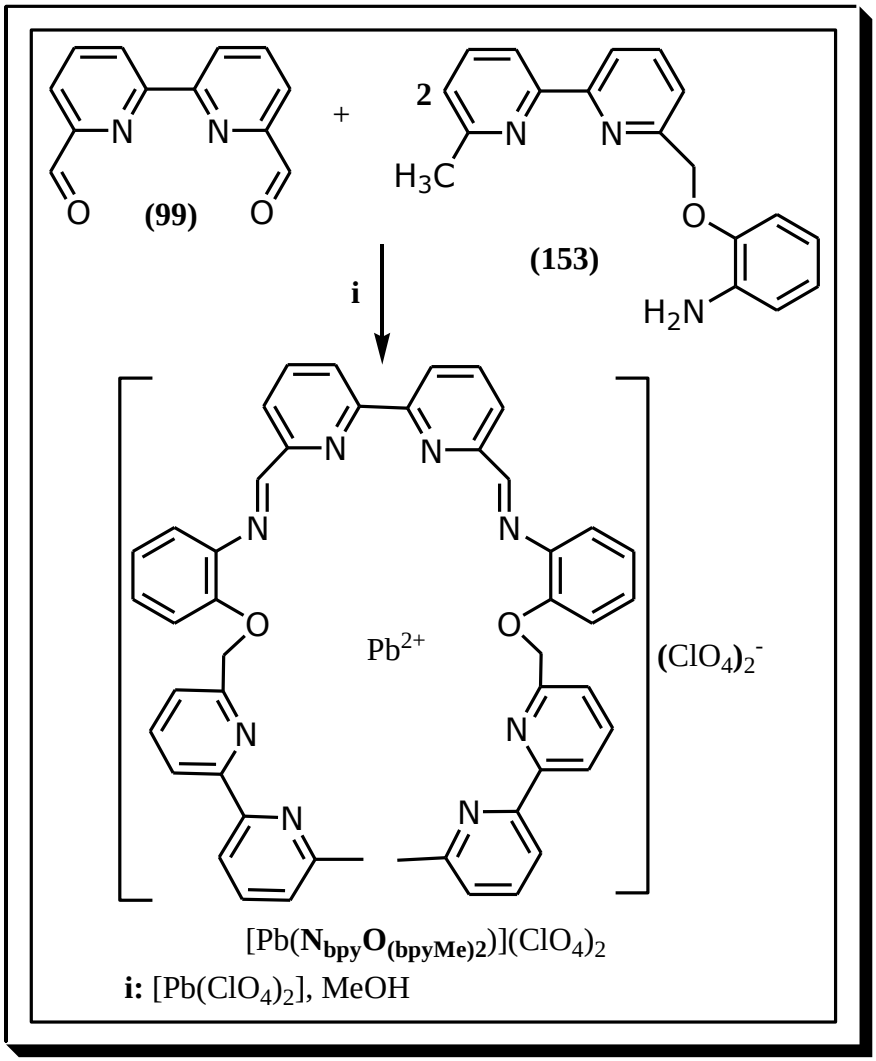
IR spektrumu incelendiğinde başlangıç maddelerinde bulunan amine ait 3454 cm^{-1} ve 3380 cm^{-1} deki ve aldehite ait 1697 cm^{-1} titreşimlerinin kaybolduğu, 1613 cm^{-1} de yani imin (C=N) titreşiminin oluştuğu ve 1079 cm^{-1} de yayvan, 621 cm^{-1} de keskin olan spesifik iyonik perklorat ν_3 ve ν_4 titreşimleri görülmüştür (EK-1).

10^{-3} M konsantrasyonlu DMSO çözeltisindeki molar iletkenlik değeri 26 ºC de 55 µS/cm olarak ölçülmüştür.

UV spektrumu incelendiğinde 288 nm de aromatik halka için $\pi \rightarrow \pi^*$ geçişleri ve 364 nm de C=N grubu $\pi \rightarrow \pi^*$ geçişleri görülmüştür (EK-2).

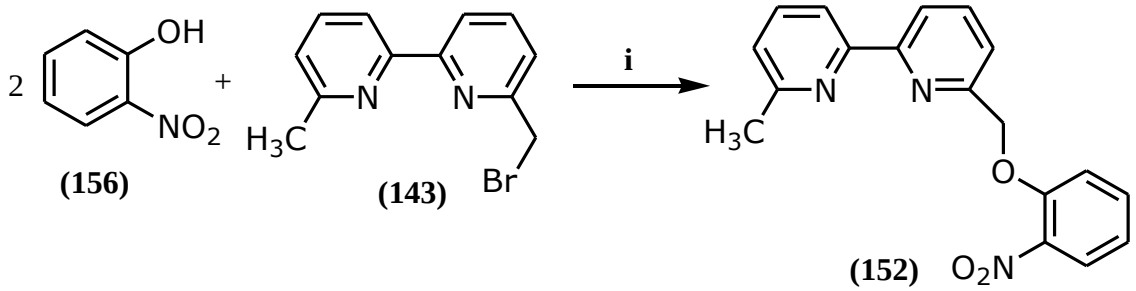
Kompleks için ölçülen effektif manyetik moment değeri 1.02 BM değerinde çıkmış ve yapının diamanyetik özellikte olduğu görülmüştür.

5.6. $N_{bpy}O_{(bpyMe)2}$ Kompleksi



Şekil 5.51. $N_{bpy}O_{(bpyMe)2}$ Kompleksinin sentezi

5.6.1. 6-Metil-6'-((2-nitrofenoksi)metil)-2,2'-bipiridin (152) [72]

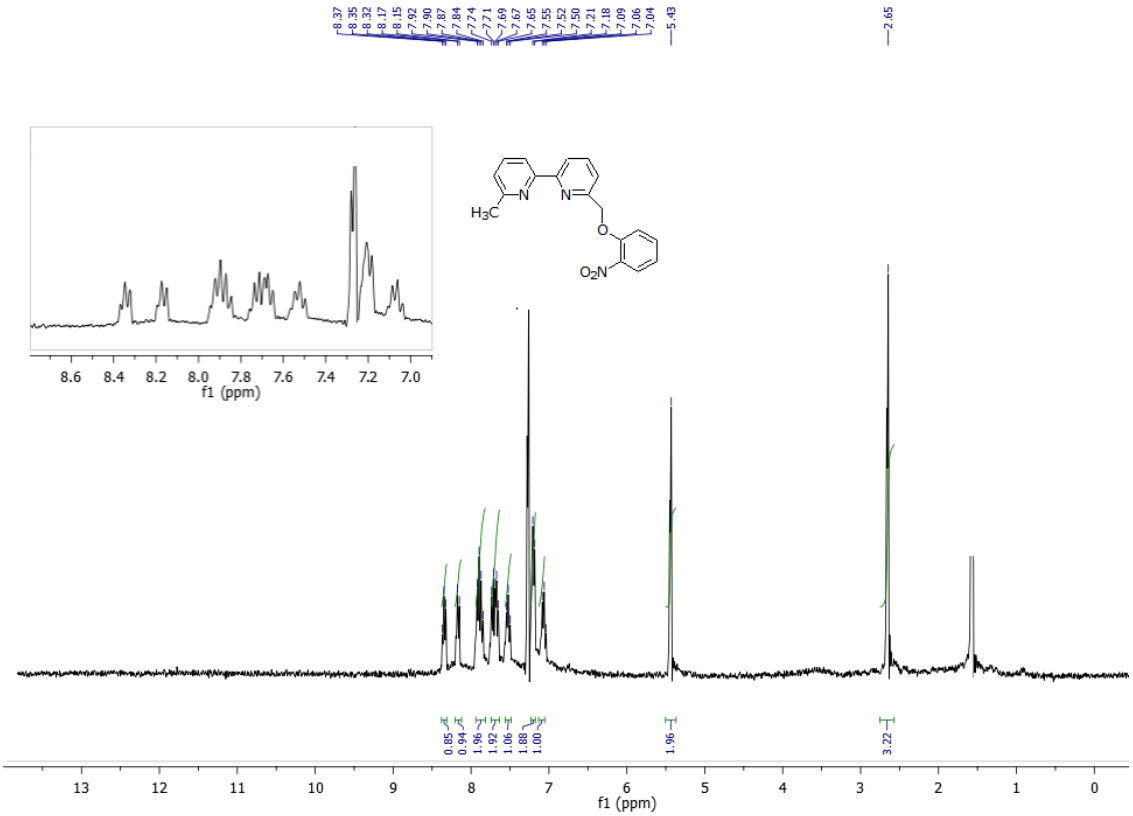


i: K_2CO_3, DMF

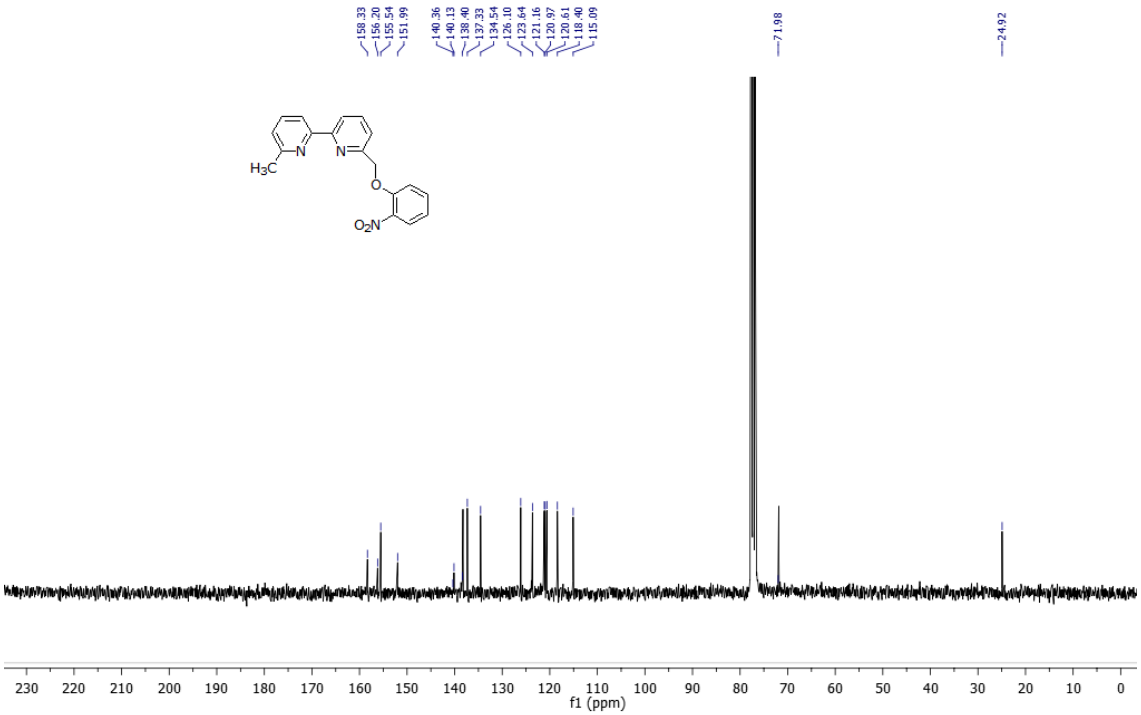
Şekil 5.52. 6-metil-6'-((2-nitrofenoksi)metil)-2,2'-bipiridin **(152)** sentezi

143 ile **156** nın Williamson eter sentezi ile kahverengi toz olarak % 90.2 gibi yüksek bir verimle yeni mono nitro bileşiği **152** elde edilmiş (Şekil 5.52) ve e.n. 118-120 ºC olarak ölçülmüştür.

Alınan ^{1}H NMR spekrumunda 2.63 ppm de CH_3 grubu protonlarına ait bir singlet, 5.43 ppm de CH_2 protonlarına ait bir singlet, 7.07-8.33 ppm aralığında da aromatik halkalara ait protonlar görülmüş ve integrasyon 15 protona karşılık gelerek yapı ile uyum sağlamıştır (Şekil 5.53). ^{13}C NMR spektrum değerleri de yapıyı destekleyecek biçimde 18 karbona karşılık gelecek şekilde olarak görülmüştür (Şekil 5.54).

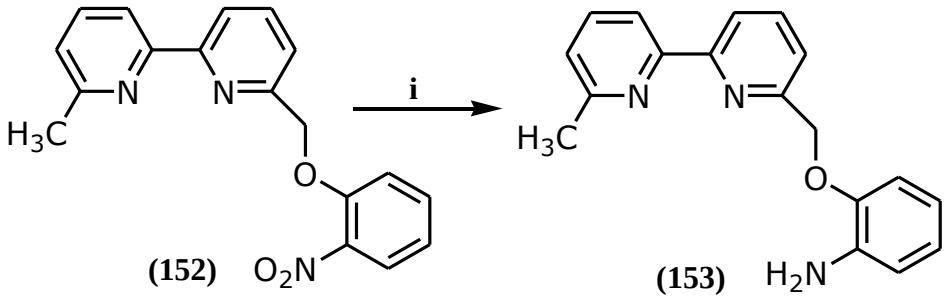


Şekil 5.53. 6-metil-6'-((2-nitrofenoksi)metil)-2,2'-bipiridin **(152)**'ye ait ^{1}H NMR spektrumu



Şekil 5.54. 6-metil-6'-((2-nitrofenoksi)metil)-2,2'-bipiridin **(152)**'ye ait ^{13}C NMR spektrumu

5.6.2. 6-Metil-6'-((2-aminofenoksi)metil)-2,2'-bipiridin (153) [73]



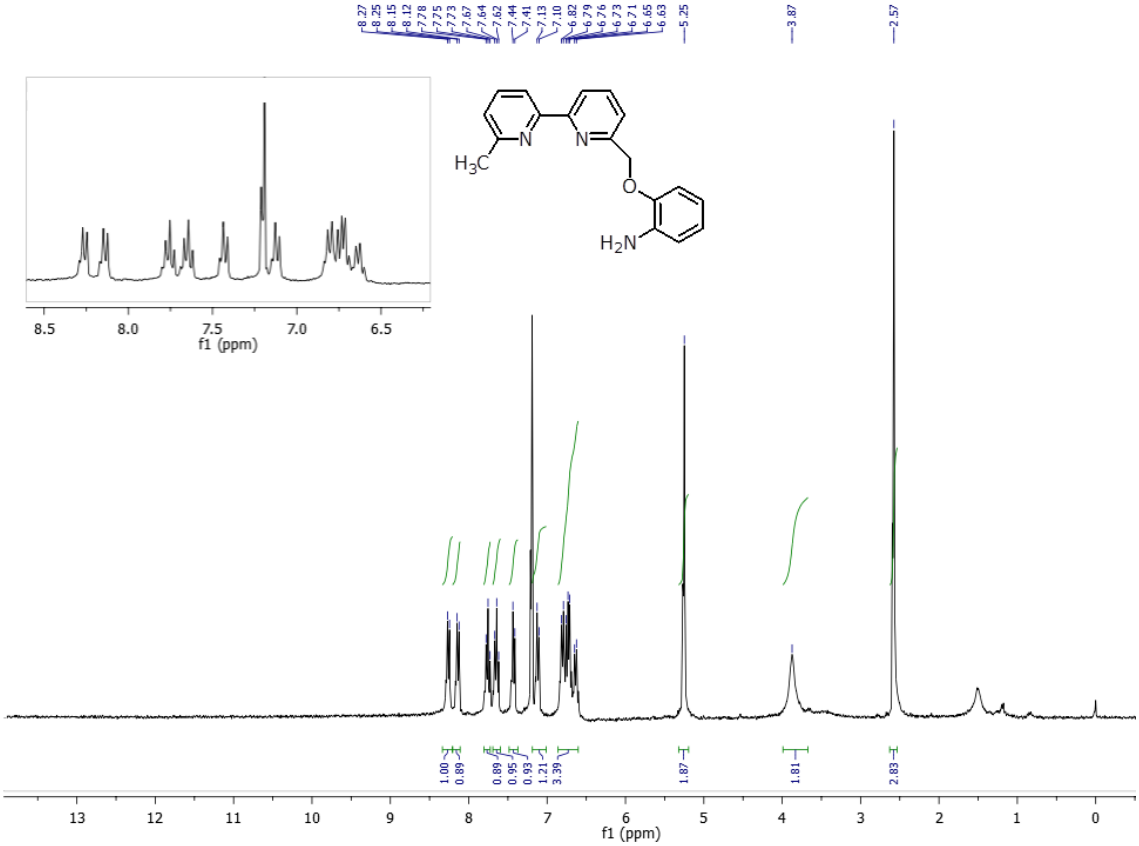
i: Fe tozu, glasiyal asetik asit, etanol:su (1:1)

Şekil 5.55. 6-metil-6'-((2-aminofenoksi)metil)-2,2'-bipiridin sentezi

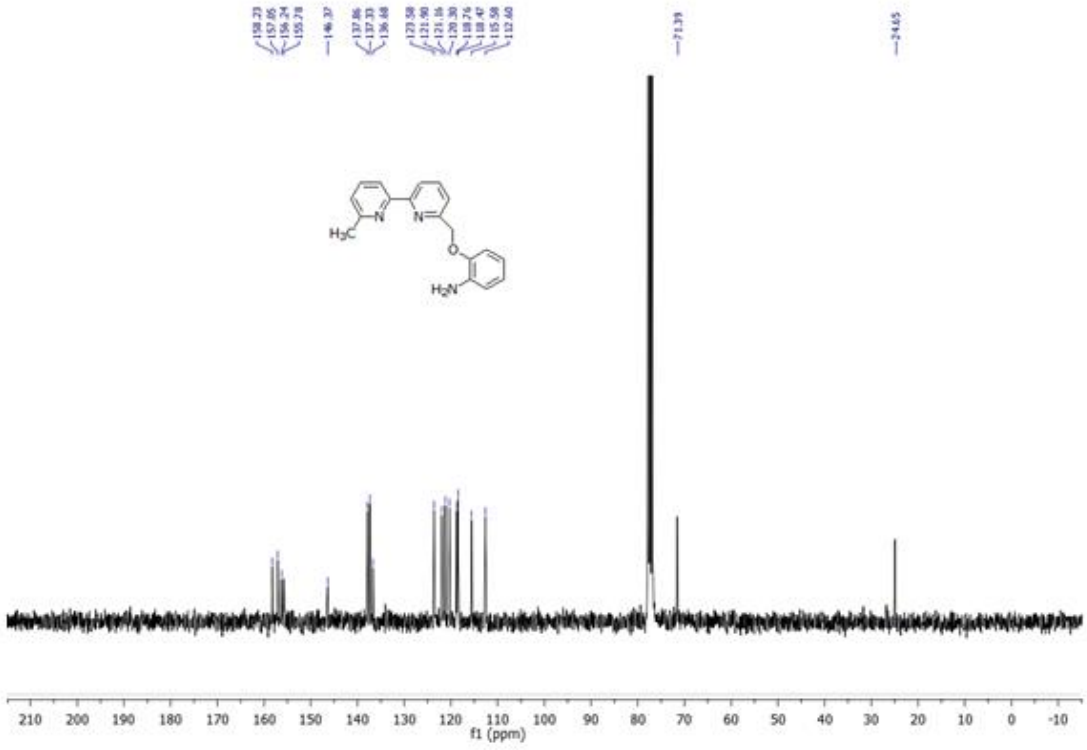
6-metil-6'-((2-nitrofenoksi)metil)-2,2'-bipiridin **(152)**, etanol:su (1:1) çözeltisi içinde Fe metali ve glasiyal asetik ile indirgenmiş ve % 45 verimle elde edilmiştir (Şekil 5.55). İlk kez tarafımızdan sentezlenen bu mono amin bileşiği **153** için erime noktası 118-120 ºC aralığında bulunmuştur.

Alınan IR spektrumunda yapı ile uyum sağlayacak şekilde 3375, 3290 cm^{-1} de ν(N-H) titreşimleri görülmüştür.

^{1}H NMR spektrumunda 2.57 ppm de CH_3 protonlarına, 3.87 ppm de NH_2 protonlarına ve 5.24 ppm de CH_2 protonlarına ait toplam üç tane singlet görülmüştür. Aromatik halkalara ait protonlar ise 6.60-8.32 ppm aralığında olup, alınan integrasyon değerleri yapı ile uyum sağlamıştır (Şekil 5.56). ^{13}C NMR spektrumunda da beklenen 18 karbon gözlenmiştir (Şekil 5.57).

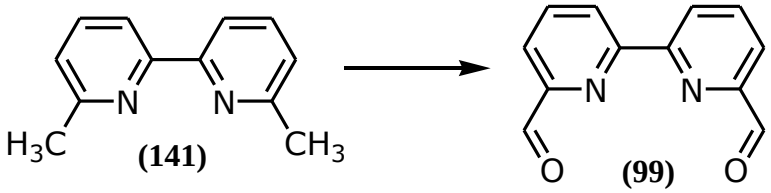


Şekil 5.56. 6-metil-6'-((2-aminofenoksi)metil)-2,2'-bipiridin'e ait ^{1}H NMR spektrumu



Şekil 5.57. 6-metil-6'-((2-aminofenoksi)metil)-2,2'-bipiridin'e ait ^{13}C NMR spektrumu

5.6.3. 2,2'-Bipiridin-6,6'-dikarbaldehit (99) [78]



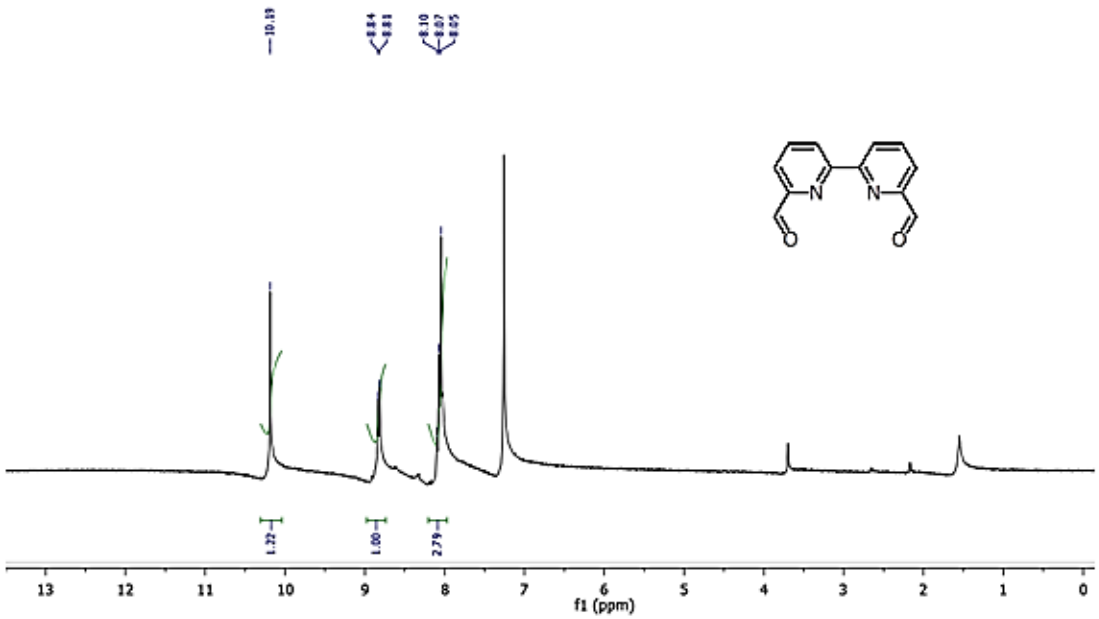
i: SeO_2, 1,4-dioksan

Şekil 5.58. 2,2'-bipiridin-6,6'-dikarbaldehit sentezi

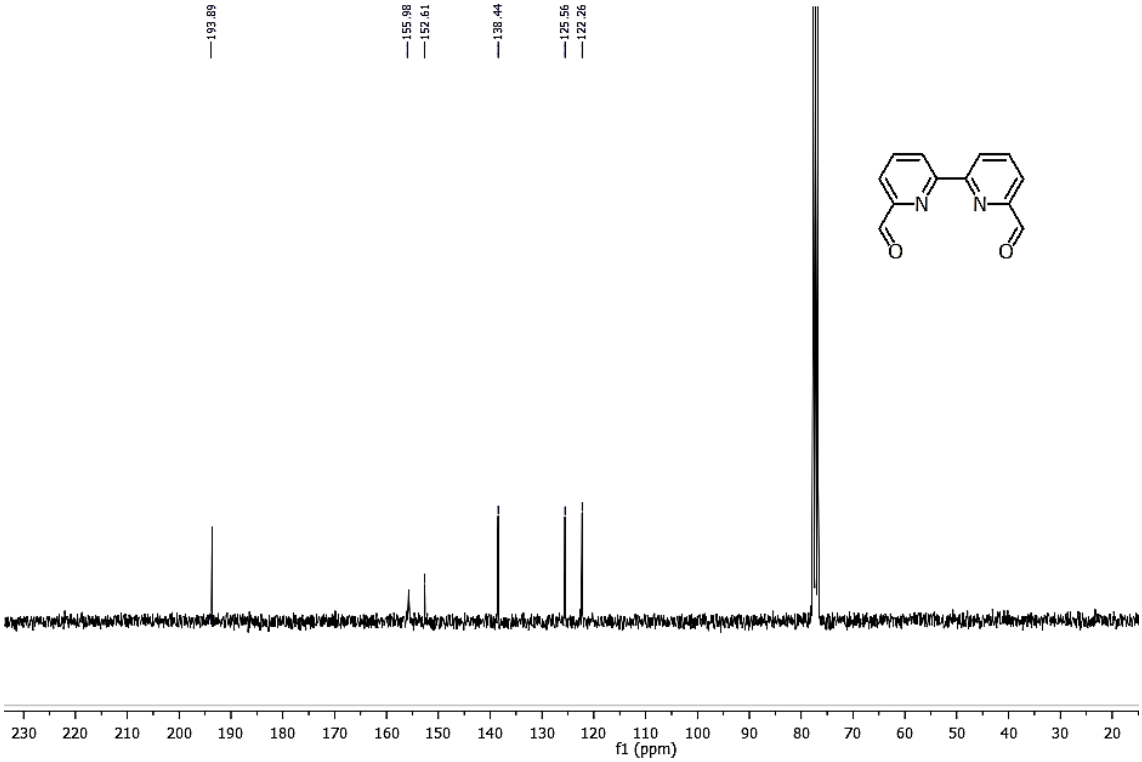
6,6'-dimetil-2,2'-bipiridinin **(141)** SeO_2 ile aldehite yükseltgenme reaksiyonu % 46 verimle gerçekleştirilmiştir (Şekil 5.58).

IR spektrumunda aldehitin oluştuğunu destekleyen karbonil grubu ν(C=O) spesifik gerilme titreşimi 1698 cm^{-1} de görülmüştür. ^1H NMR spektrumunda en düşük alan 10.18 ppm de (HC=O) protonu, 8.02-8.83 ppm aralığında aromatik halka protonları yapı ile uyum sağlayacak şekilde görülmüştür (Şekil 5.59). ^{13}C NMR spektrumunda 193.67 ppm de (HC=O) grubuna ait bir karbon ve 122.27-155.73 ppm aralığında

aromatik halkalara ait 5 karbon olmak üzere toplam 6 karbon piki görülmüştür (Şekil 5.60).



Şekil 5.59. 2,2'-bipiridin-6,6'-dikarbaldehit **(99)**'a ait ^{1}H NMR spektrumu



Şekil 5.60. 2,2'-bipiridin-6,6'-dikarbaldehit **(99)**'a ait ^{13}C NMR spektrumu

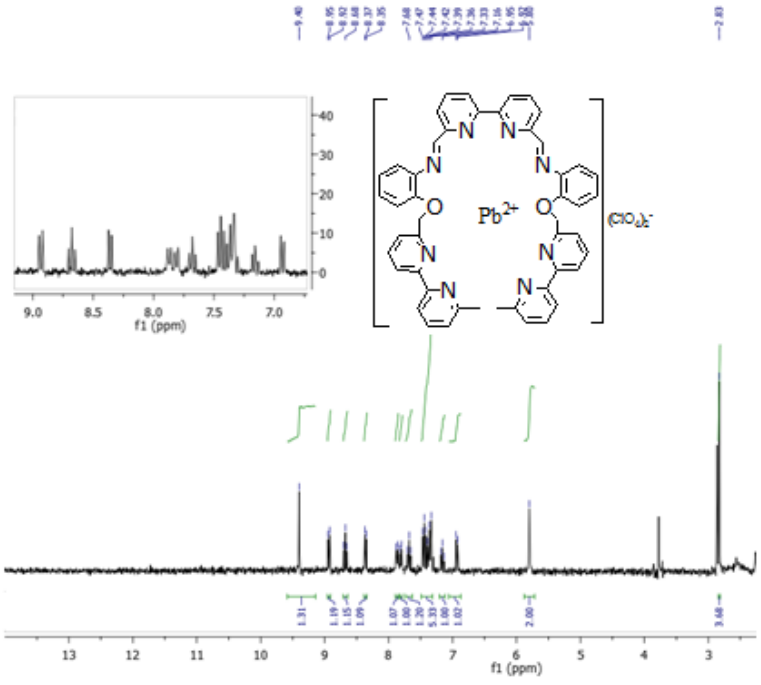
5.6.4. $N_{bpy}O_{(bpyMe)2}$ Ligantının Pb(II) Perklorat Kompleksinin Metal-iyon Kontrollü Sentezi

Aldehit:amin:metal tuzunun 1:2:1 mol oranlarında reaksiyonu ile metal yönlendiricili schiff baz reaksiyonu gerçekleştirilmiş ve ürün % 55 verimle elde edilmiştir (Şekil 5.51).

Metal kompleksi için alınan IR spektrumunda başlangıç maddelerinde bulunan amine ait 3454 ve 3380 cm^{-1} deki ν(N-H) gerilme titreşimlerinin ve aldehite ait 1698 cm^{-1} de ν(C=O) titreşimlerinin kaybolduğu ve 1609 cm^{-1} de imin ν(C=N) titreşim pikinin saptandığı, ayrıca 1083 (yayvan), 622 cm^{-1} değerlerinde de iyonik perklorat piklerinin (ν_3 ve ν_4) oluştuğu görülmüştür (EK-1).

Hazırlanan kompleksin 10^{-3} M konsantrasyonlu aseton çözeltisindeki molar iletkenlik değeri 25.7 ºC sıcaklıklığında 155 µS/cm olarak bulunmuştur. Tablo 5.1. de verilen değerlere göre hazırlanan kompleksin elektrolit tipinin 2:1 [Pb($\mathbf{N_{bpy}O_{(bpyMe)2}}$)]$(ClO_4)_2$ şeklinde olduğu tespit edilmiştir.

İncelenen ^{1}H NMR spektrumunda en yüksek alan 2.83 ppm de CH_3 protonları ve 5.80 ppm de CH_2 protonları birer singlet verirken, aromatik halkalara ait protonların 6.93-8.93 ppm aralığında olduğu ve en düşük alan 9.40 ppm de (HC=N) imin protonlarının bir singlet verdiği görülmüştür (Şekil 5.61).



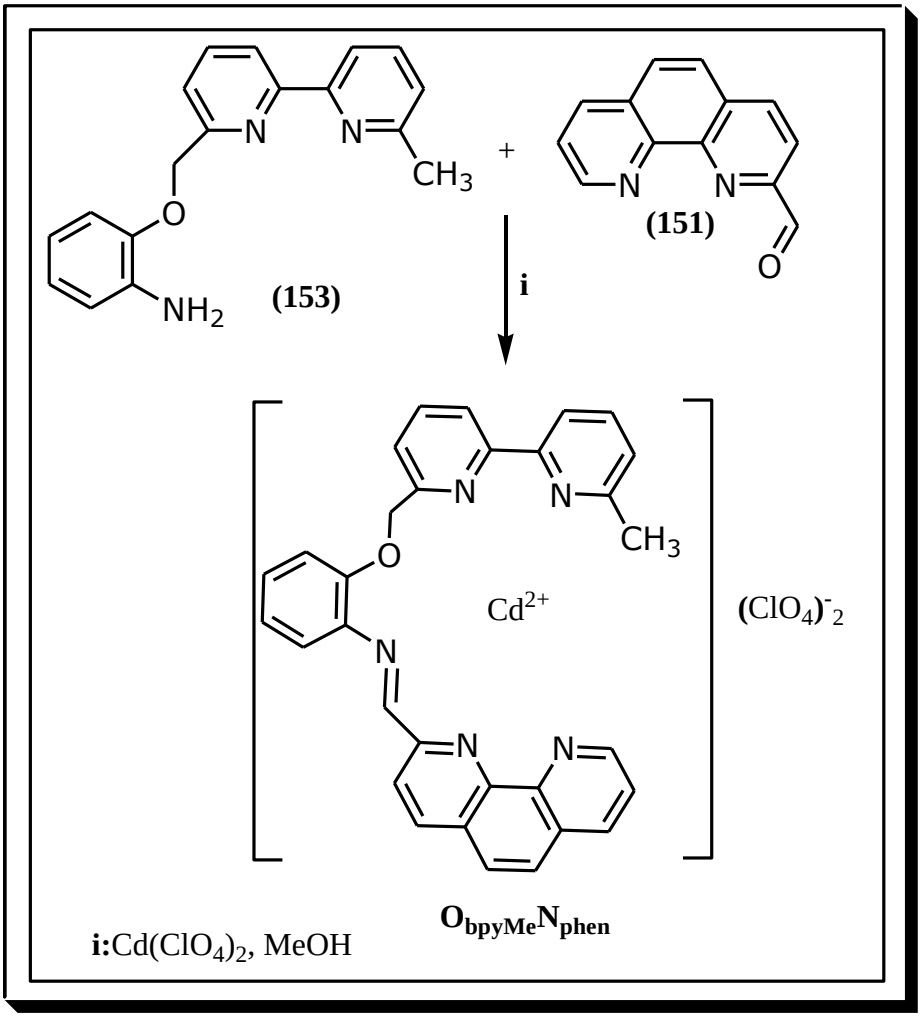
Şekil 5.61. [Pb($\mathbf{N_{bpy}O_{(bpyMe)2}}$)]$(ClO_4)_2$ e ait ^{1}H NMR spektrumu

İncelenen MALDI-TOF kütle spektrumunda kompleksten bir anyonların ard arda ayrıldığı $[Pb(\mathbf{N_{bpy}O_{(bpyMe)2}})(ClO_4)\text{-}H]^+$ ve $[Pb(\mathbf{N_{bpy}O_{(bpyMe)2}})\text{-}2H]^+$ ve daha sonra metalin ayrıldığı $[\mathbf{N_{bpy}O_{(bpyMe)}}\text{-}2H]^+$ parçalanma ürünlerinin m/z değerleri sırasıyla 1064.680, 964.890 ve 756.88 olarak tespit edilmiş ve bu iyonların hesaplanan değerleri sırasıyla 1064.24, 964.29 ve 756.31 olup, uyumlu olduğu görülmüştür (EK-3).

UV değerleri incelendiğinde kompleksin 348 nm de C=N grubundan kaynaklanan $\pi \rightarrow \pi^*$ geçişleri ve 293 nm de aromatik halkalardan kaynaklanan $\pi \rightarrow \pi^*$ geçişleri gözlenmiştir.

Kompleks için ölçülen effektif manyetik moment değeri 1.03 BM çıkmış ve yapının diyamanyetik özellikte olduğunu göstermiştir.

5.7. $\mathbf{O_{bpyMe}N_{phen}}$ Kompleksi



Şekil 5.62. $\mathbf{O_{bpyMe}N_{phen}}$ metal kompleksinin sentezi

5.7.1. $O_{bpyMe}N_{phen}$ Ligantının Cd(II) Perklorat Kompleksinin Metal-iyon Kontrollü Sentezi

Aldehit:amin:metal tuzunun 1:1:1 mol oranlarında kullanılması ile gerçekleştirilen metal yönlendiricili reaksiyonda koyu sarı renkli ürün % 57 verimle elde edilmiştir (Şekil 5.62).

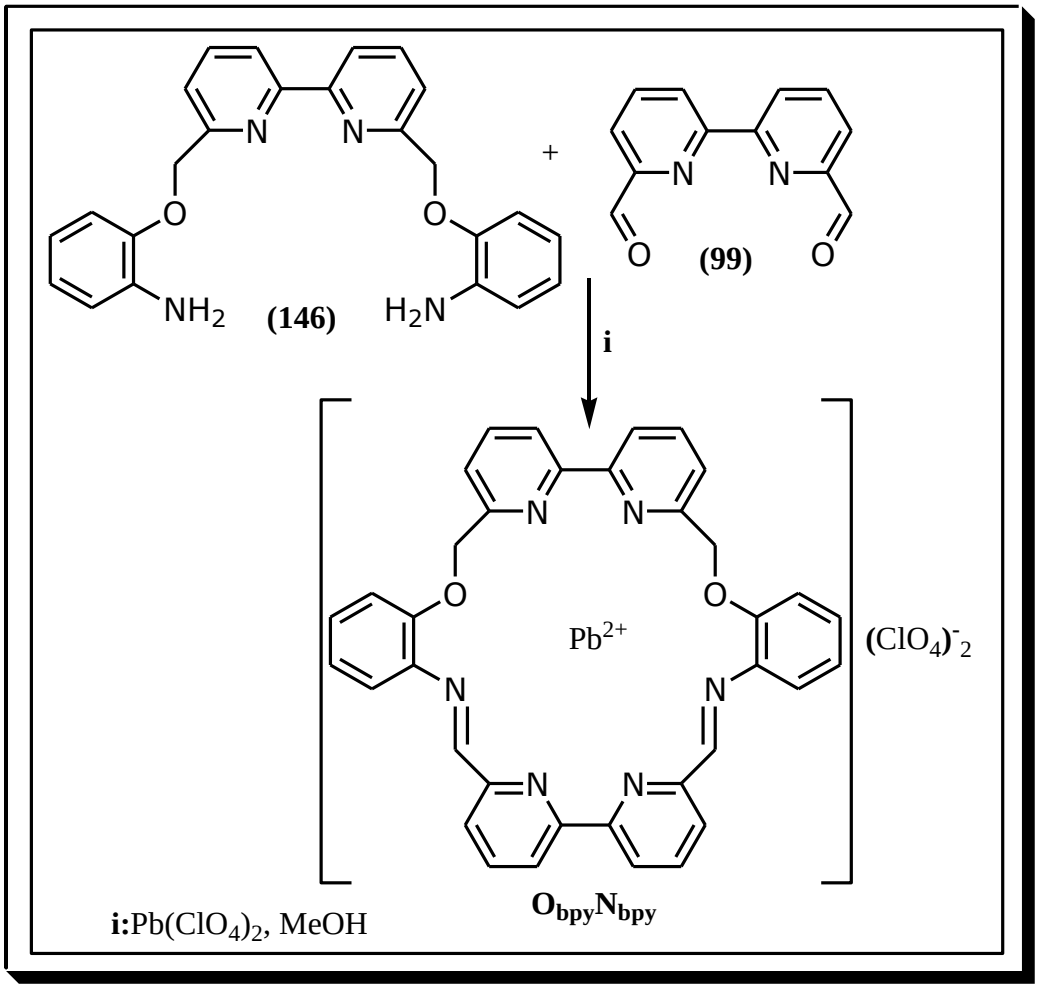
IR spektrumuna bakıldığında 1,10-fenantrolin-2-karboksialdehit için 1697 cm^{-1} deki ν(C=O) titreşimi ile amine ait 3375 ve 3290 cm^{-1} deki ν(N-H) gerilme titreşimlerinin kaybolduğu ve 1620 cm^{-1} de imin ν(C=N) titreşimi ile 1082 cm^{-1} (yayvan), 620 cm^{-1} (keskin) iyonik perklorat (ν_3 ve ν_4) piklerinin oluştuğu görülmüştür (EK-1).

Hazırlanan kompleksin 10^{-3} M konsantrasyonlu DMSO çözeltisindeki molar iletkenlik değeri 26.1 ºC sıcaklıklığında 87 μS/cm olarak bulunmuştur.

UV değerleri incelendiğinde kompleksin 364 nm de C=N grubundan kaynaklanan $\pi \rightarrow \pi^*$ geçişleri ve 288 nm de aromatik halkalardan kaynaklanan $\pi \rightarrow \pi^*$ geçişleri gözlenmiştir (EK-2).

Kompleks için ölçülen effektif manyetik moment değeri 0.99 BM çıkmış ve yapının diyamanyetik özellikte olduğunu göstermiştir.

5.8. $O_{bpy}N_{bpy}$ Kompleksi



Şekil 5.63. $O_{bpy}N_{bpy}$ metal kompleksinin sentezi

5.8.1. $O_{bpy}N_{bpy}$ Ligantının Pb(II) Perklorat Kompleksinin Metal-iyon Kontrollü Sentezi

Aldehit:amin:metal tuzunun 1:1:1 mol oranlarında kullanılması ile meydana gelen reaksiyonda sarı renkli makrohalka kompleksi % 60 verimle elde edilmiştir (Şekil 5.63).

IR spektrumu incelendiğinde 2'-bipiridin-6,6'-dikarbaldehit **(99)** için 1694 cm^{-1} de görülen spesifik ν(C=O) gerilme titreşimi ile diamine ait 3454, 3380 cm^{-1} değerlerindeki ν(N-H) gerilme titreşimleri komplekste görülmezken, 1632 cm^{-1} de oluşması beklenen imin ν(C=N) ve 1080 cm^{-1} (yayvan), 621 cm^{-1} (keskin) iyonik perklorat (ν_3 ve ν_4) titreşimlerinin yapıyla uyum sağladığı görülmüştür. (EK-1)

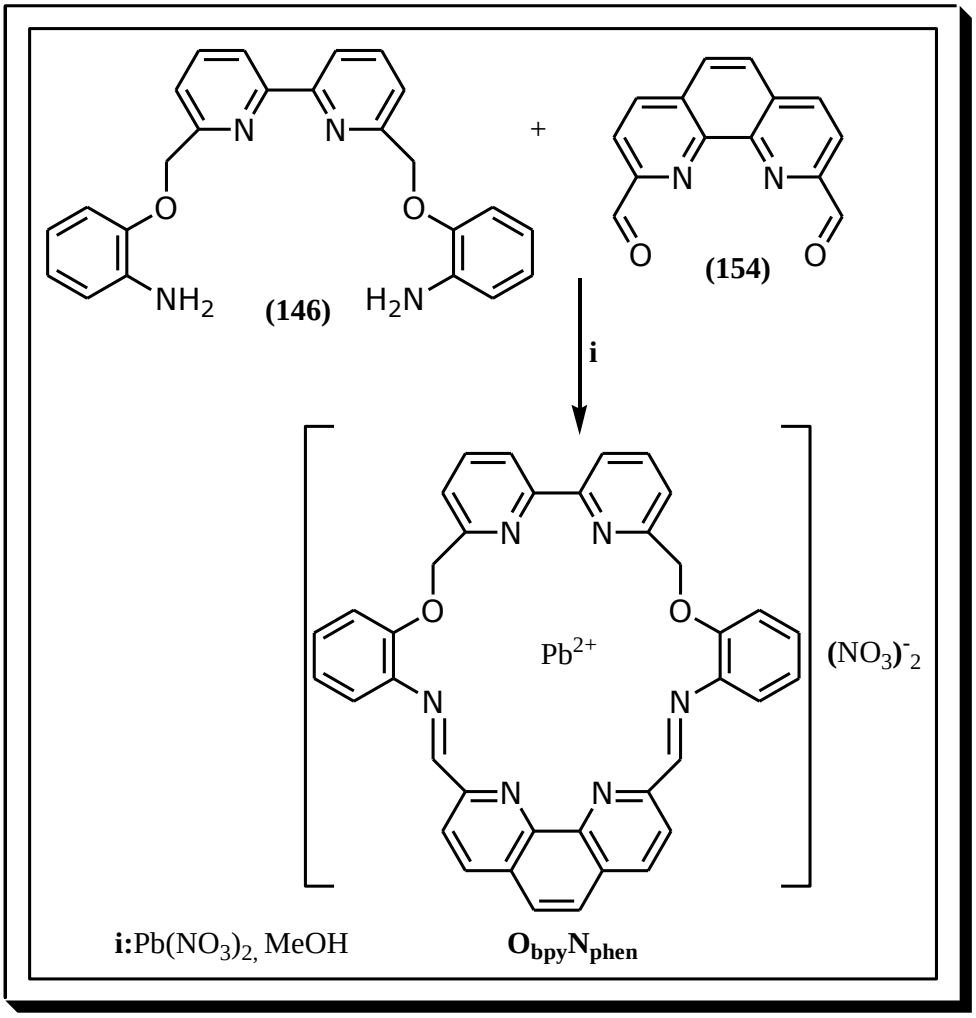
Hazırlanan kompleksin 10^{-3} M konsantrasyonlu DMSO çözeltisindeki molar iletkenlik değeri 24.5 ºC de 60 µS/cm olarak bulunmuştur.

MALDI-TOF kütle spektrumu incelendiğinde $[Pb(\mathbf{O_{bpy}N_{bpy}})](ClO_4)_2$ kompleksinden anyonların ayrılması ile oluşan parçalanma ürünü $[Pb(\mathbf{O_{bpy}N_{bpy}})]^+$ iyonunun kütlesine karşılık gelen m/z 781.788 değeri saptanmış ve bu iyona ait hesaplanan m/z 782.19 değeri ile uyumlu olduğu görülmüştür.

UV değerleri incelendiğinde kompleksin 305 nm de C=N grubundan kaynaklanan $\pi \rightarrow \pi^*$ geçişleri ve 292 nm de aromatik halkalardan kaynaklanan $\pi \rightarrow \pi^*$ geçişleri gözlenmiştir (EK-2).

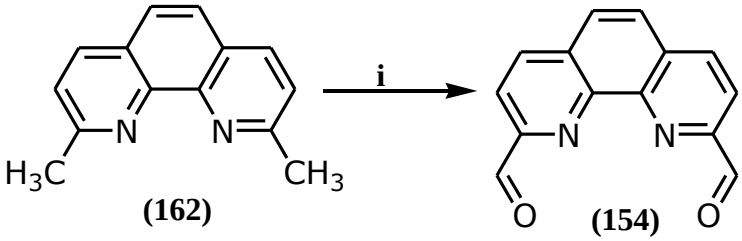
Kompleks için ölçülen effektif manyetik moment değeri 0.88 BM çıkmış ve yapının diyamanyetik özellikte olduğu sonucuna varılmıştır.

5.9. $\mathbf{O_{bpy}N_{phen}}$ Kompleksi



Şekil 5.64. $\mathbf{O_{bpy}N_{phen}}$ metal kompleksinin sentezi

5.9.1. 1,10-Fenantrolin-2,9-dikarboksialdehit (154) [78]



i: SeO_2, 1,4-dioksan

Şekil 5.65. 1,10-fenantrolin-2,9-dikarboksialdehit **(154)** sentezi

Dimetil bileşiği **162** SeO_2 ile yükseltgenerek % 81.2 verimle yünümsü dialdehit bileşiği **154** elde edilmiş, (Şekil 5.65) erime noktası 232-233 ºC saptanmış ve kaynak ile (e.n. 231-232 ºC **[78]**) uyumlu olduğu görülmüştür.

IR spektrumunda ν(C=O) titreşim piki 1699 cm^{-1} de görülerek, yapı desteklenmiştir.

^1H NMR spektrumunda en düşük alan 10.45ppm de (HC=O) protonu ve 8.90-8.39 ppm aralığında aromatik halka protonları yapı ile uyumludur.

5.9.2. $O_{bpy}N_{phen}$ Ligantının Pb(II) Nitrat Kompleksinin Metal-iyon Kontrollü Sentezi

Aldehit:amin:metal tuzunun 1:1:1 oranlarında reaksiyonu ile sarı kristaller halinde oluşan ürün % 40 verimle elde edilmiştir. Bu sentez Şekil 5.64. de verilmiştir.

IR spektrumu incelendiğinde aldehitin 1699 cm^{-1} deki ν(C=O) ve diaminin 3454 ve 3380 cm^{-1} deki ν(N-H) gerilme titreşimlerinin komplekste görülmediği ve 1607 cm^{-1} de imin ν(C=N); 1366 cm^{-1} de $\nu(NO_3)^-$ ye ait anyon pikinin oluştuğu görülmüştür (EK-1). Bir metal kompleksinde NO_3^- iyonu; L:ligant ve X:yükü nötralleştiren anyon olmak üzere, iyonik nitrat **$[M(L)](NO_3)_2$**, monodentat nitrat **$[M(L)(NO_3)_2]$**, bidentat nitrat **$[M(L)(NO_3)_2]X$**, monodentat ve bidentat nitrat **$[M(L)(NO_3)_2]$**, iyonik ve bidentat nitrat **$[M(L)(NO_3)](NO_3)$**, iyonik ve monodentat nitrat **$[M(L)(NO_3)](NO_3)$** olmak üzere altı farklı şekilde olabilir. Bu anyonların IR spektrumları ilk kez 1964 te Curtis tarafından etilendiamin (en), dietilentriamin (dien), trietilentetraamin (tet) ve 1,3-propandiaminin (pn) $Ni(NO_3)_2$ kompleksleri hazırlanarak incelenmiş ve NO_3^- anyonu için $\nu_{N=O}$, $\nu_{(asimetrik)\ NO_2}$, $\nu_{(simetrik)\ NO_2}$ olmak üzere üç gerilme titreşimi gözlenmiş ancak bunlardan

$\nu_{N=O}$ gerilme titreşimlerinin çoğu kez amin bantları ile üst üste geldiği görülmüştür. Curtis tarafından yapılan bu çalışmada iyonik NO_3^- kompleksleri için 817-823 cm^{-1} aralıklarında $\nu_{(asimetrik)\ NO_2}$ ve 1355-1368 cm^{-1} aralıklarında da $\nu_{N=O}$ gerilme titreşimleri görülmüştür **[87, 88, 89,90].** Bizim hazırladığımız kompleks için alınan IR spektrumunda da iyonik NO_3^- varlığı 828 cm^{-1} ($\nu_{(asimetrik)\ NO2}$) ve 1366 cm^{-1} ($\nu_{N=O}$) gerilme titreşimleri gözlenerek kanıtlanmıştır.

Hazırlanan kompleksin 10^{-3} M konsantrasyonlu aseton çözeltisindeki molar iletkenlik değeri 24.2 ºC de 178 μS/cm olarak bulunmuştur, Tablo 5.1. deki değerlee göre elektrolit tipi 2:1 [Pb(**$O_{bpy}N_{phen}$**)]$(NO_3)_2$ şeklindedir.

Hazırlanan kompleks için alınan MALDI-TOF kütle değeri olarak [Pb(**$O_{bpy}N_{phen}$**)]$(NO_3)_2$ kompleksinden anyonların ayrılması ile oluşan parçalanma ürünü [Pb(**$O_{bpy}N_{phen}$**)]$^+$ iyonunun kütlesine karşılık gelen m/z 805.745 değerinin, hesaplanan m/z 806.19 değeri ile uyumlu olduğu görülmüştür.

UV değerleri incelendiğinde kompleksin 310 nm de C=N grubundan kaynaklanan $\pi \rightarrow \pi^*$ geçişleri ve 286, 290 nm de aromatik halkalardan kaynaklanan $\pi \rightarrow \pi^*$ geçişleri gözlenmiştir. (EK-2)

Kompleks için ölçülen effektif manyetik moment değeri 0.99 BM çıkmış ve yapının diamanyetik özellik taşıdığı görülmüştür.

5.10. Sonuç ve Öneriler

N ve O donör atomlarına sahip bileşiklerin enzim gelişimini inhibe etmesi beklenir, çünkü enzimler serbest hidroksil gruplarına ihtiyaç duyarlar, metal kompleksleri enzimlerin lipid (yağ) tabakalarından geçip enzimin OH gruplarına bağlanarak hücreleri deaktive eder.

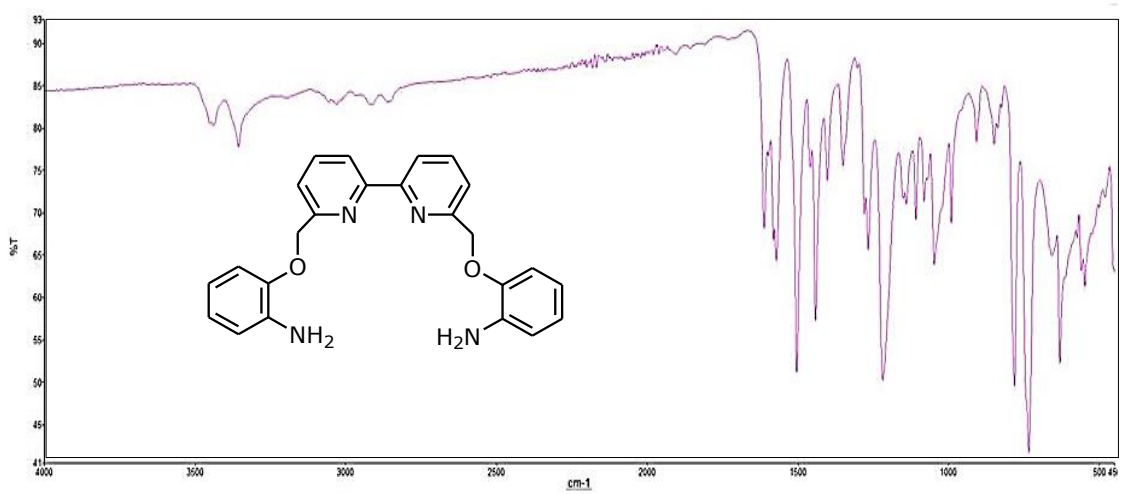
Bir bileşiğin farklı mikroorganizmalardaki etkinliğinin değişik olmasının nedeni hücre zarı geçirgenliğinin farklı özellikte olmasına bağlıdır. Hidrokarbonlar lipofilik özellikte olup yarıgeçirgen zarlardan geçebilme özelliğine sahiptir. Şelat oluşumu ile birlikte merkez metal katyonunun polarlığı, metalin pozitif yükünün ligantın donör atomları tarafından kısmen paylaşılması ve olası π-elektron delokalizasyonu sonucu düşmektedir. Bu durum kompleksin lipofilik karakterini arttırıp hücre zarından geçişini kolaylaştırmaktadır.

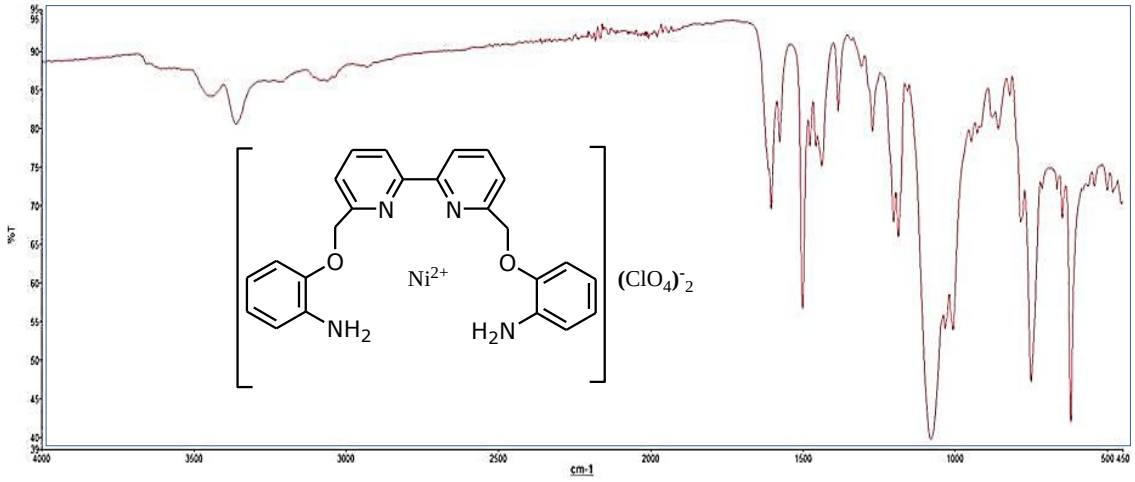
Bu çalışmada hazırlanan ligantlar ve onların metal komplekslerinin hepsi N ve O donörlerine sahiptir ve mikrobiyal etkileri incelenerek tıp alanında kullanılabileceği düşünülmektedir.

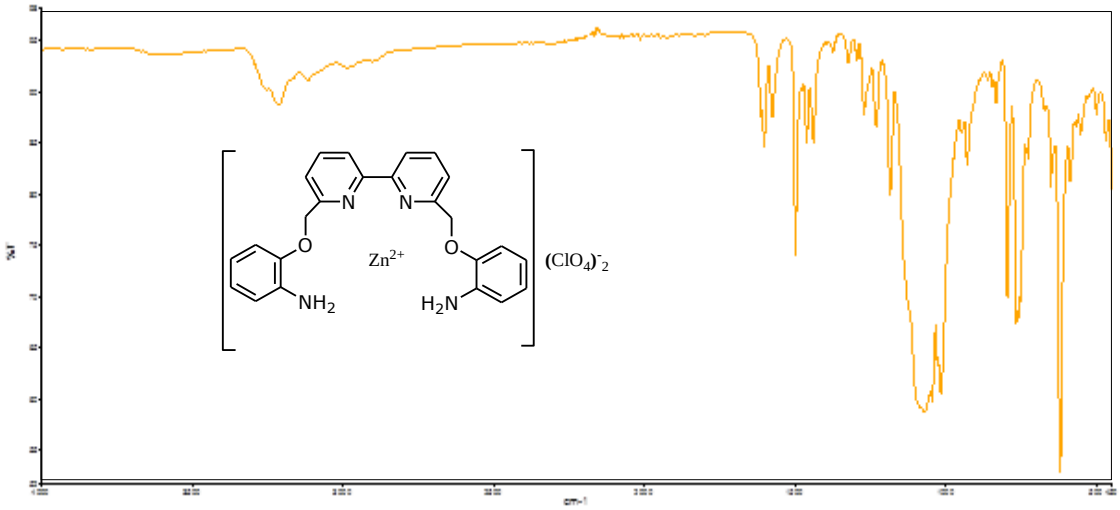
Ayrıca Schiff bazları, helikal yapılar ve koordinasyon bileşiklerinin kullanım alanı olan tıpta ilaç geliştirme, endüstride boyar madde, nanokimya ve supramoleküler kimyada çeşitli ilaç taşıma ajanları ve biyosensörler üretimi için de incelenerek faydalı kullanım alanları bulunabileceği önerilmektedir.

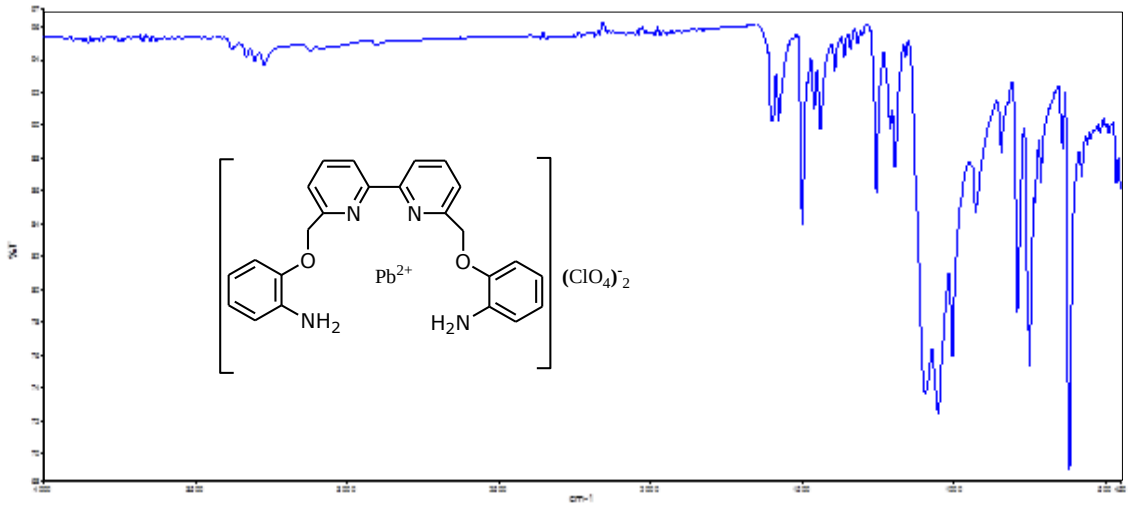
EK-1

$O_{bpy}(NH_2)_2$ Ligantı ve Metal Komplekslerinin IR Spektrumları

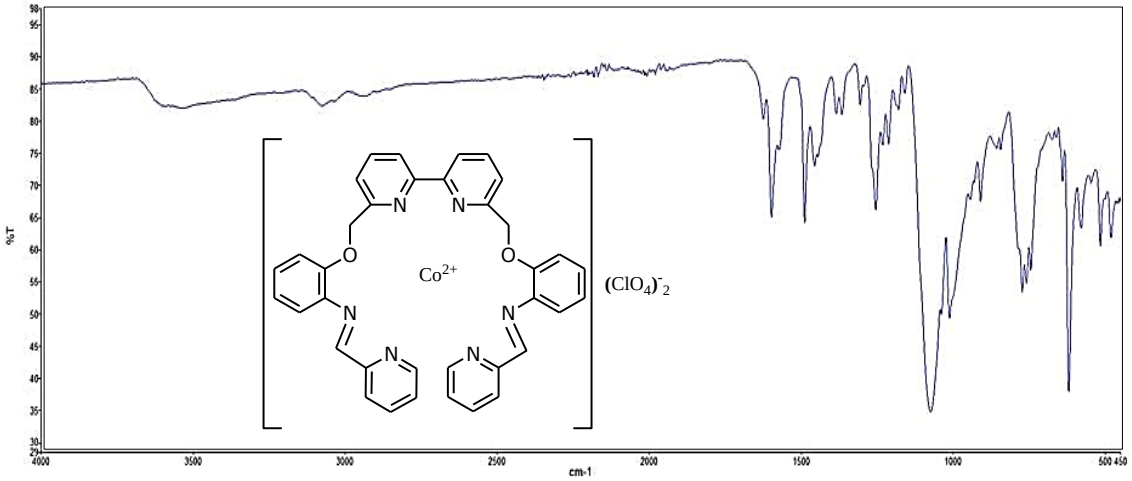


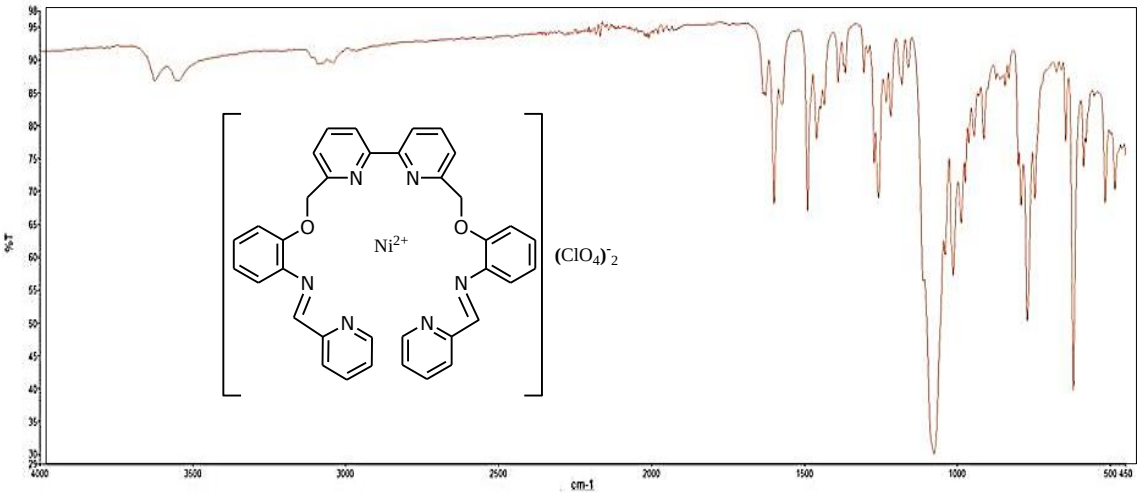


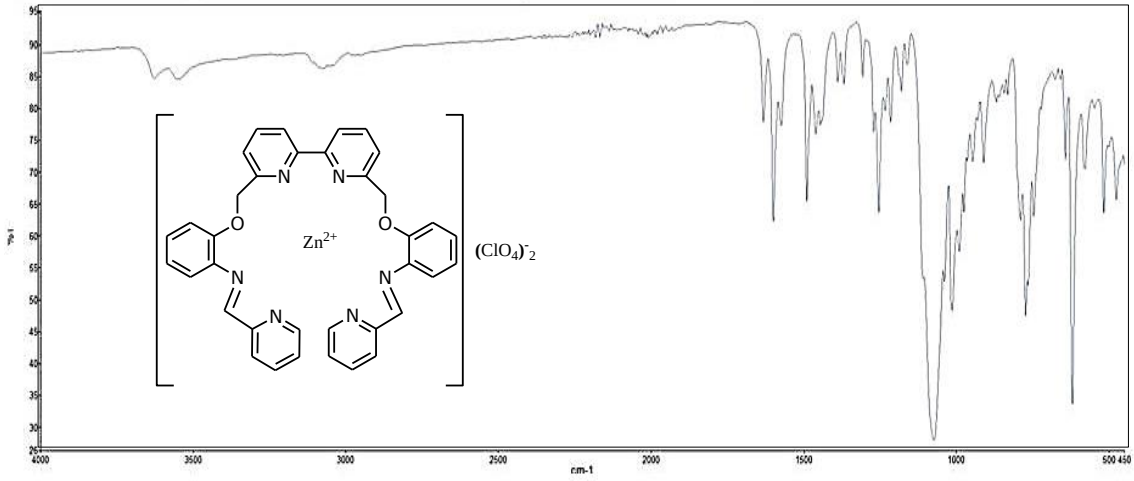


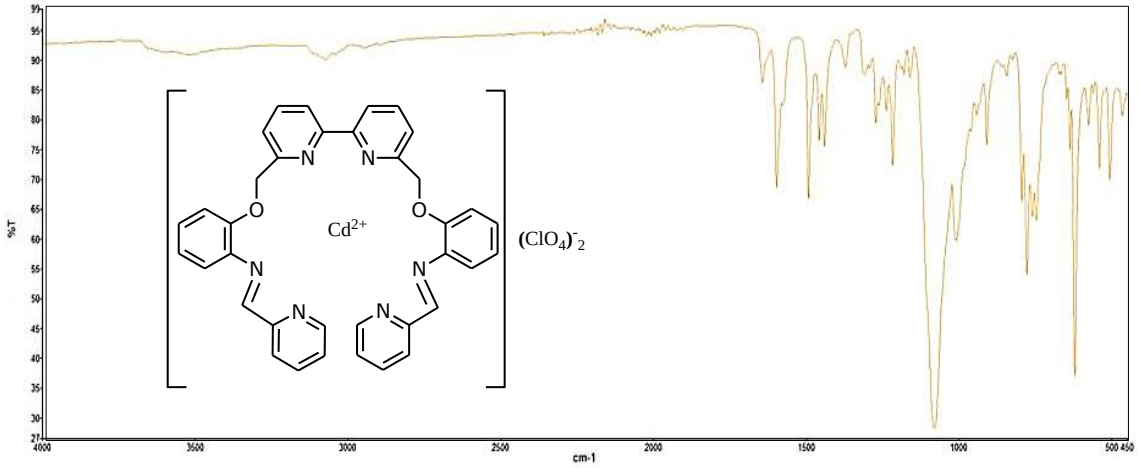


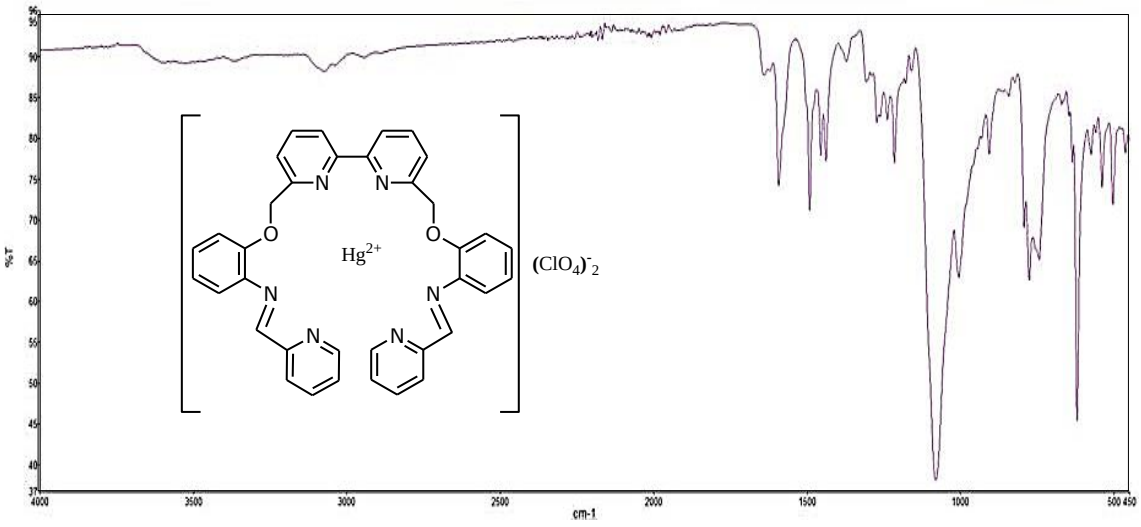
$O_{bpy}N_{(py)2}$ Komplekslerinin IR Spektrumları

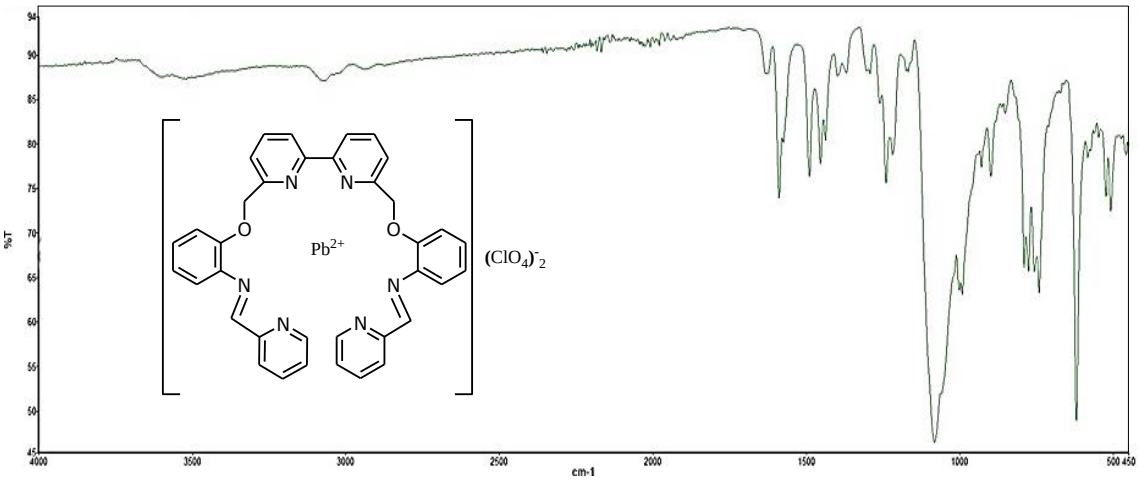




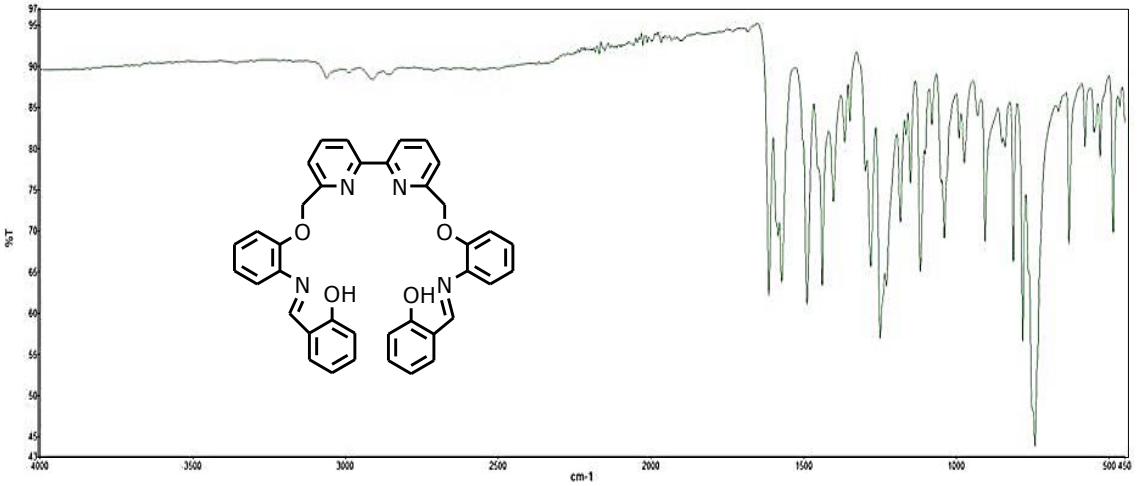

%T
cm-1
Zn2+
(ClO4)-2

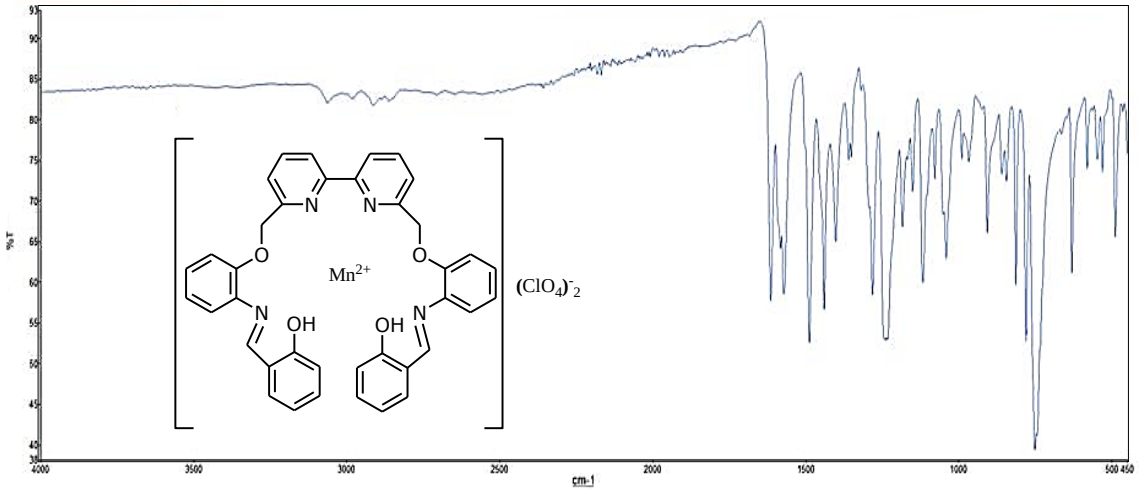

%T
cm-1
Cd2+
(ClO4)-2

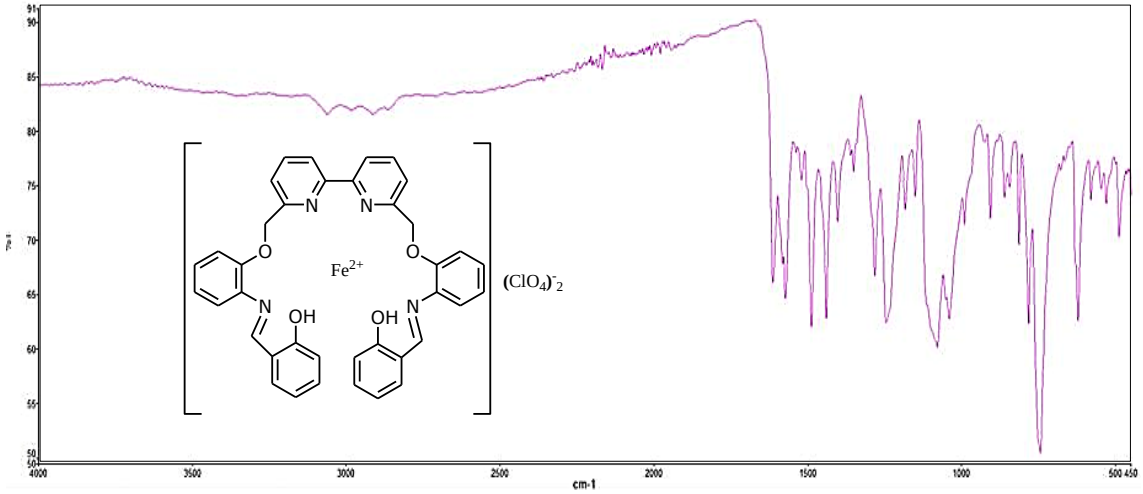

%T
cm-1
Hg2+
(ClO4)-2

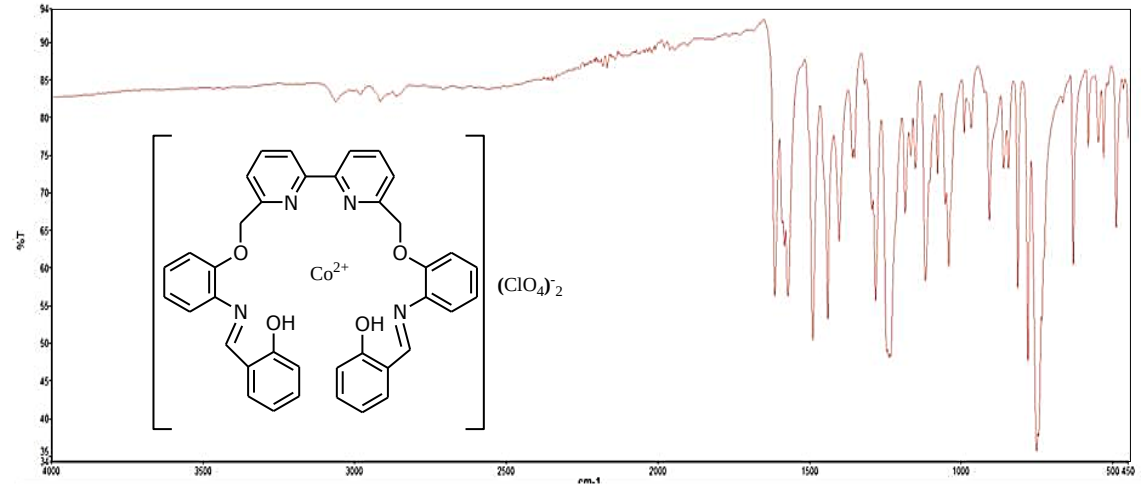


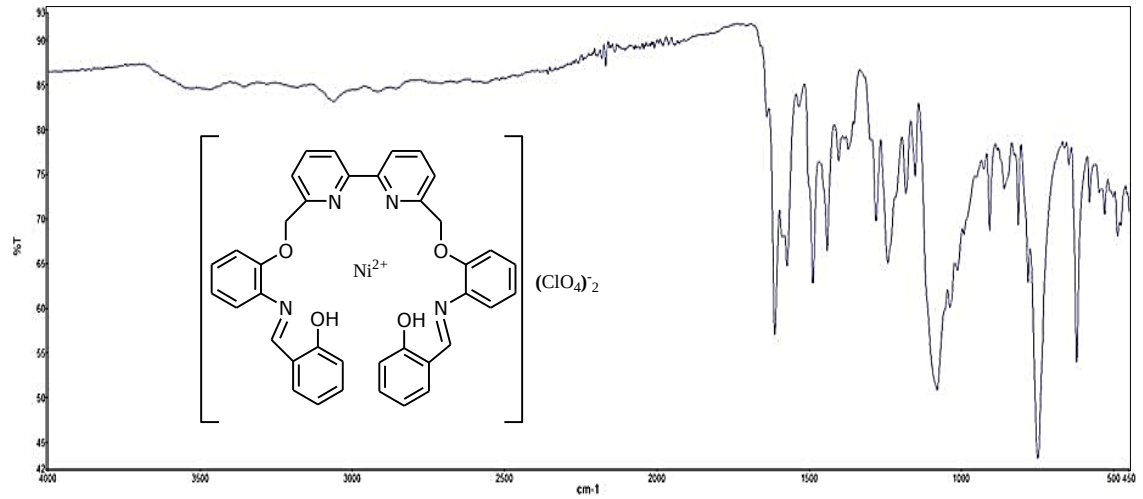
$O_{bpy}N_{(sal)2}$ Ligantı ve Metal Komplekslerinin IR Spektrumları

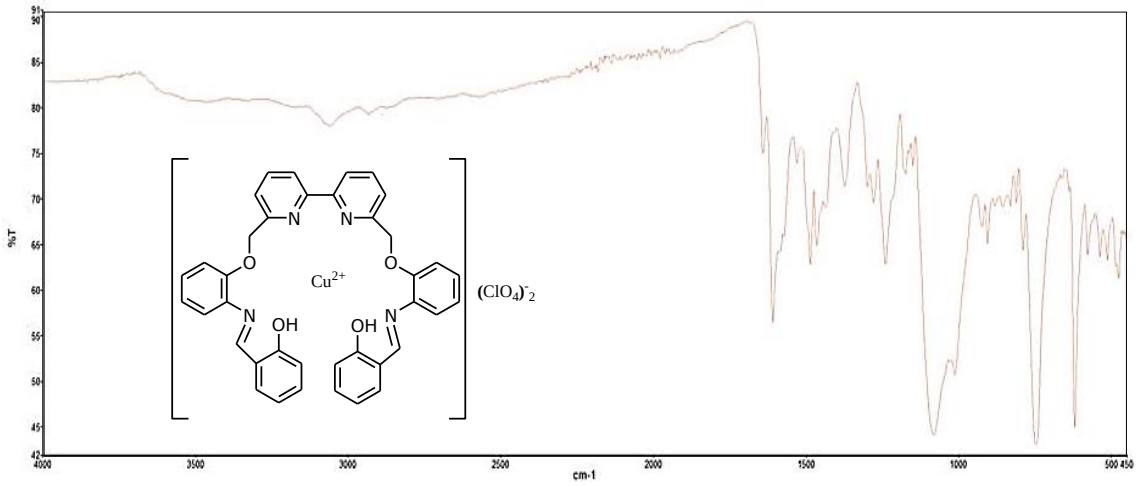


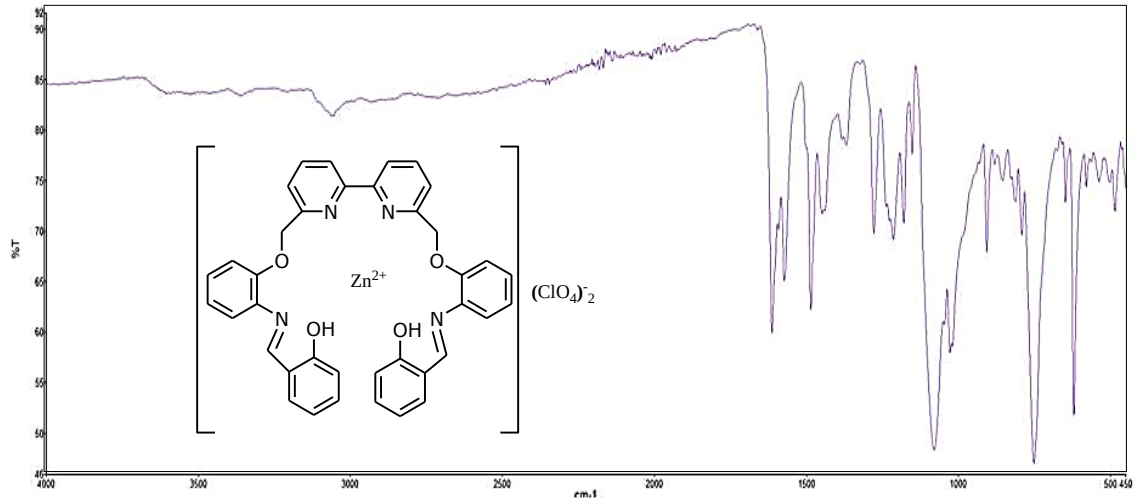


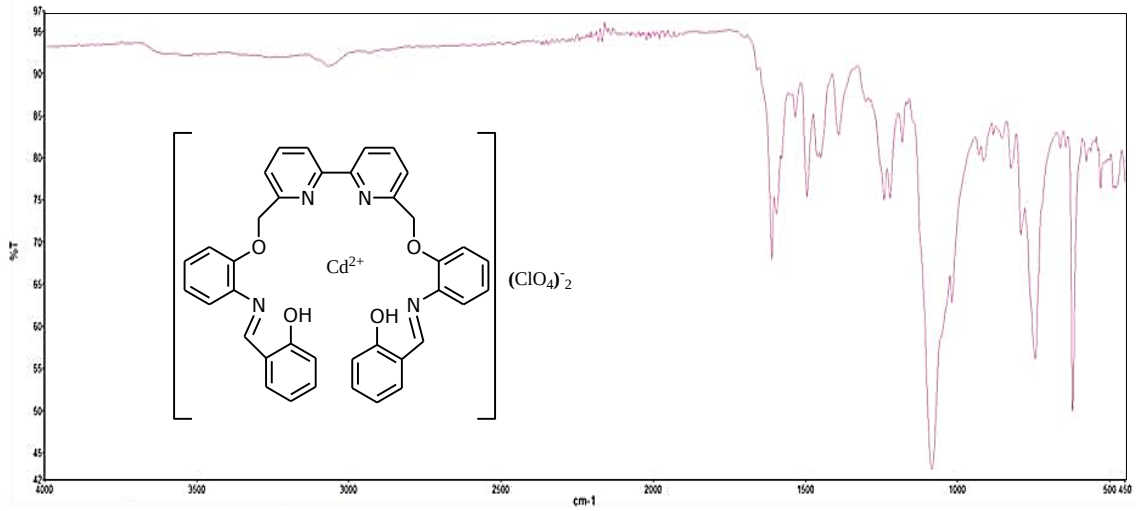

Fe2+
(ClO4)-2
cm-1

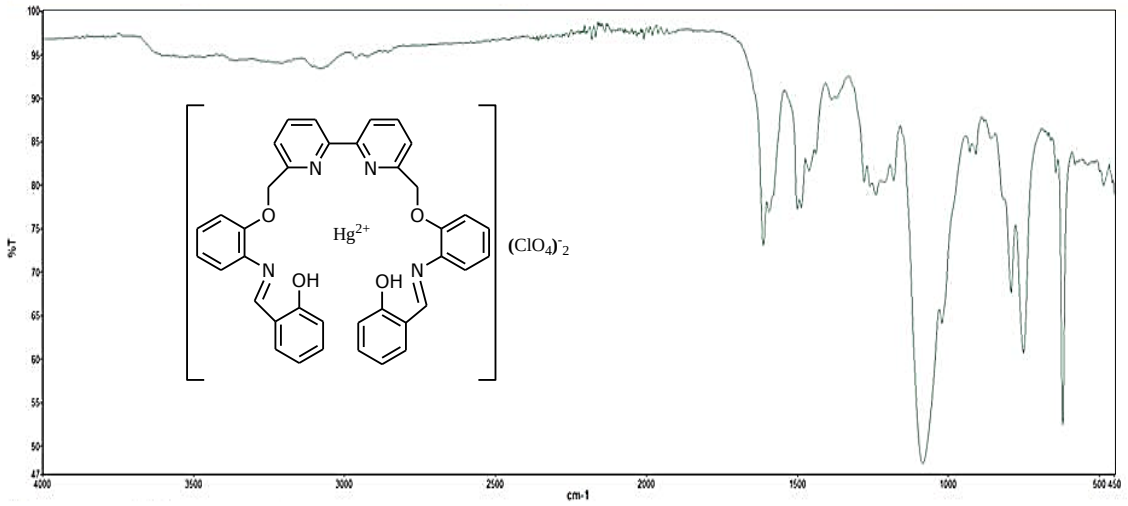

Co2+
(ClO4)-2
%T
cm-1

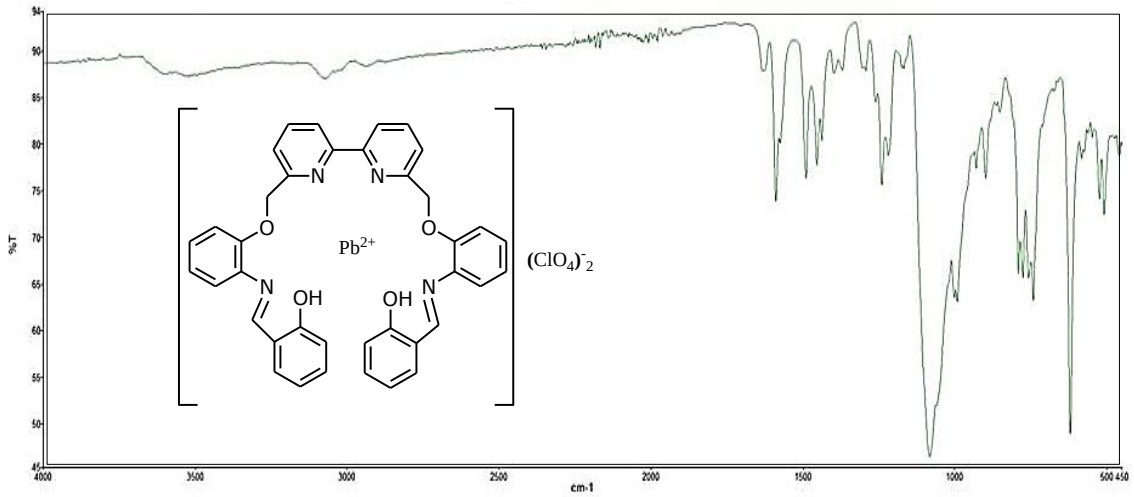

Ni2+
(ClO4)-2
%T
cm-1


%T
cm-1
Cu2+
(ClO4)-2

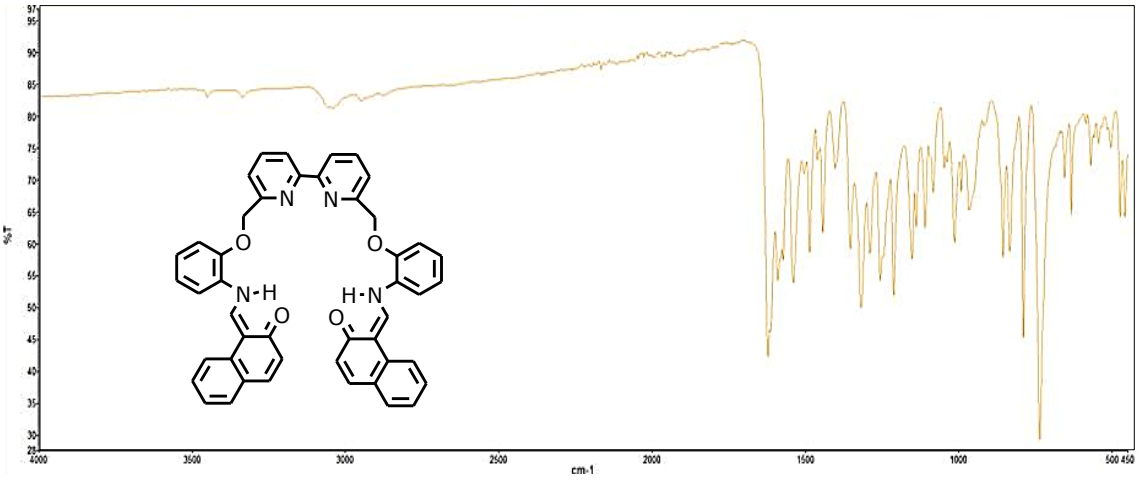

%T
cm-1
Zn2+
(ClO4)-2

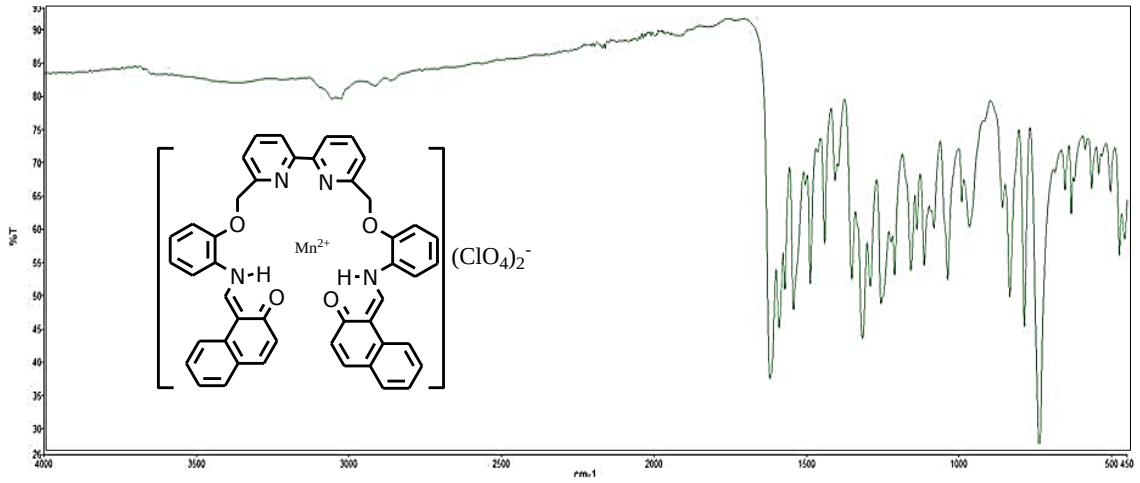

%T
cm-1
Cd2+
(ClO4)-2

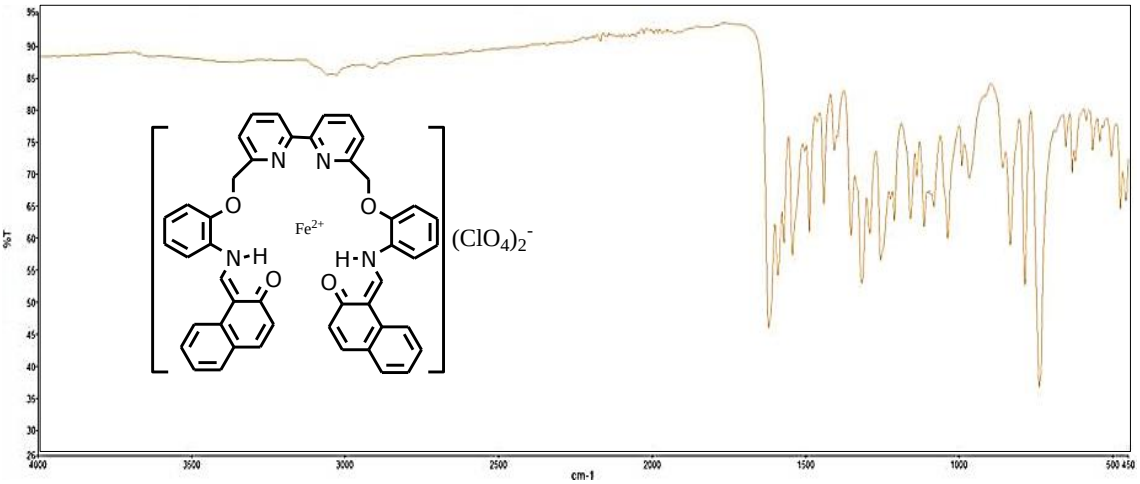


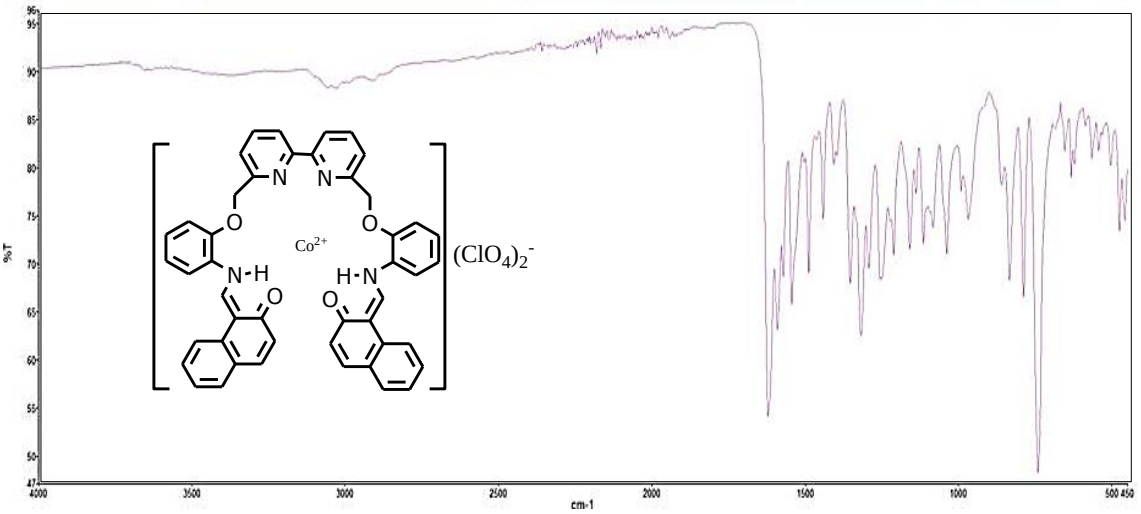


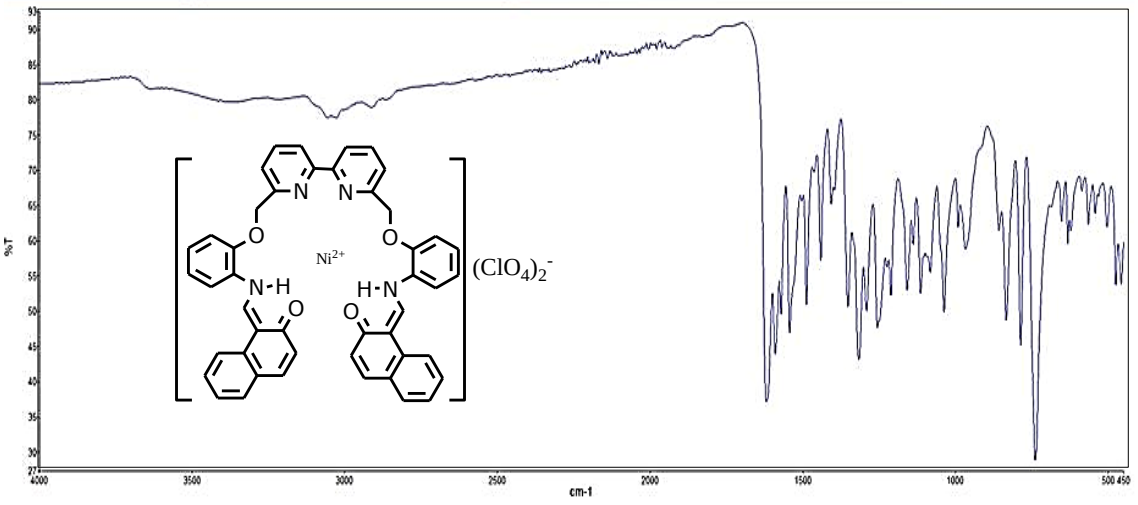
$O_{bpy}N_{(naph)2}$ Ligantının ve Metal Komplekslerinin IR Spektrumları

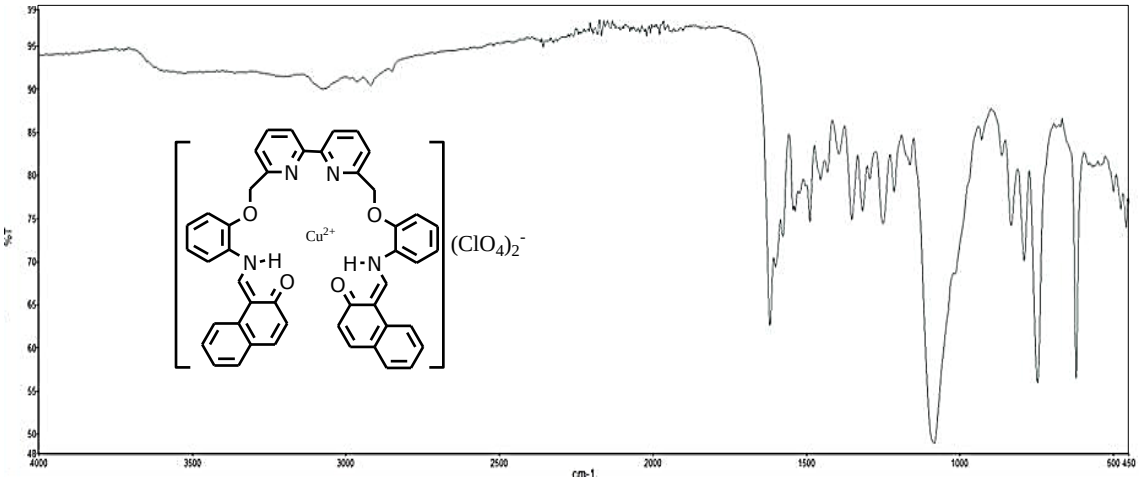


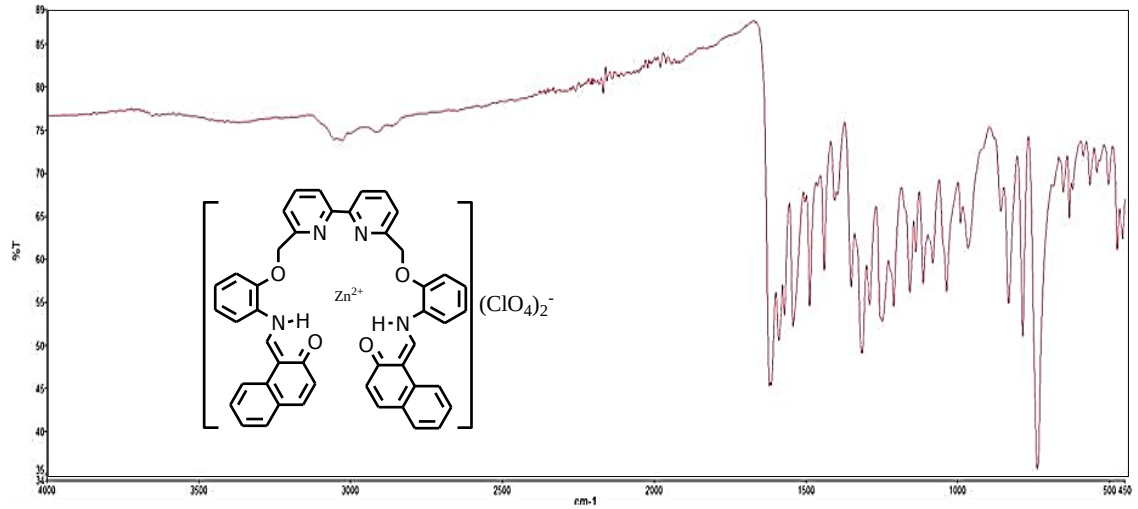

%T
cm-1
Mn2+
(ClO4)2-

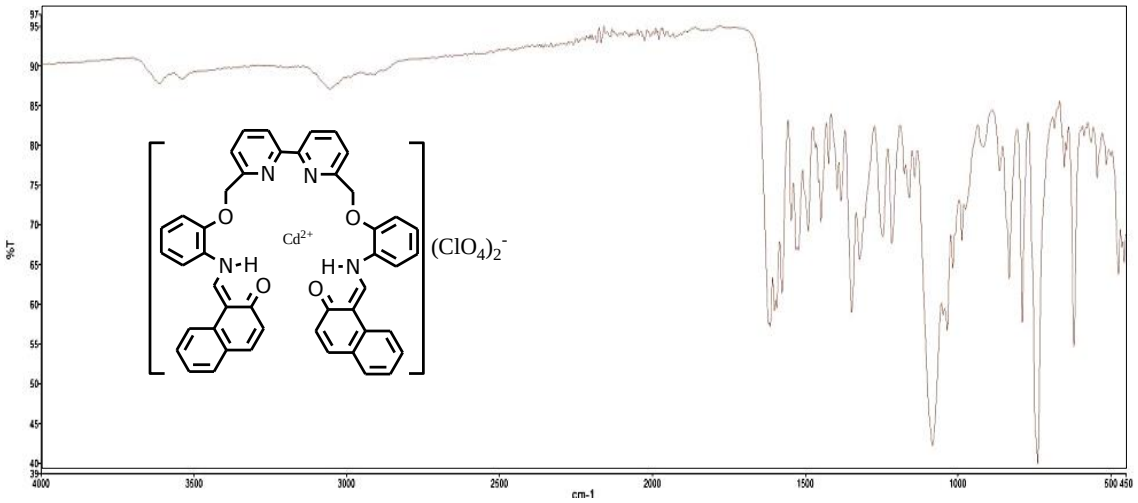

%T
cm-1
Fe2+
(ClO4)2-

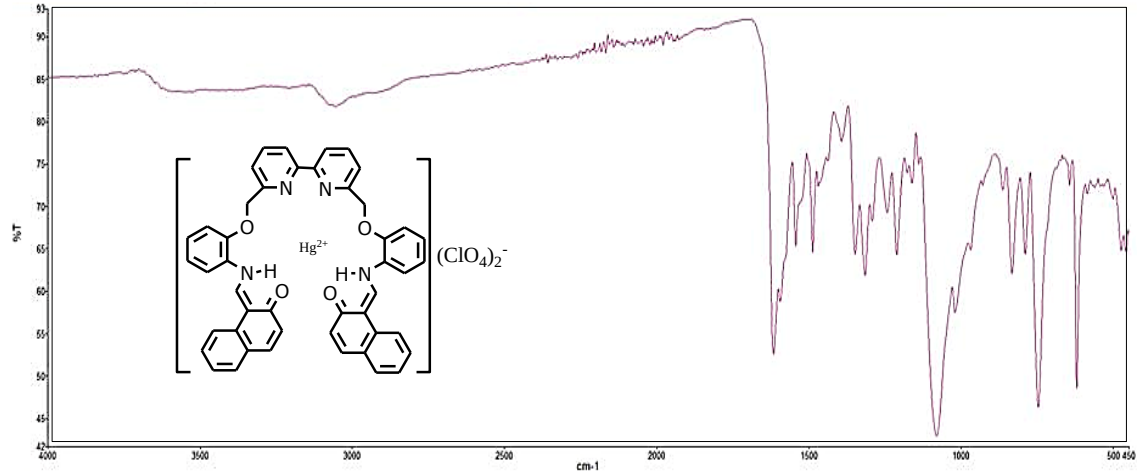

%T
cm-1
Co2+
(ClO4)2-

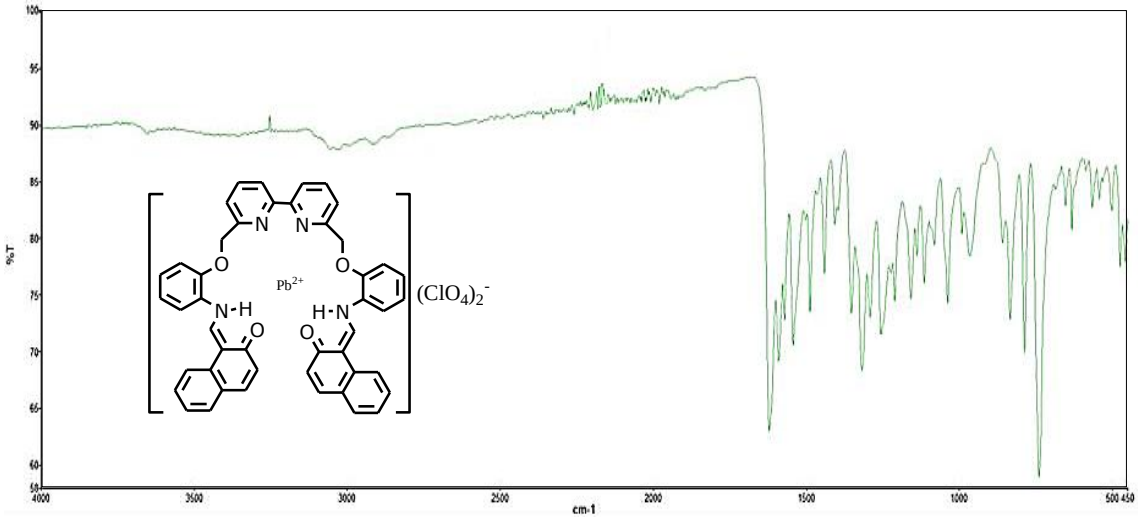

%T
cm-1
Ni2+
(ClO4)2-


%T
cm-1
Cu2+
(ClO4)2-

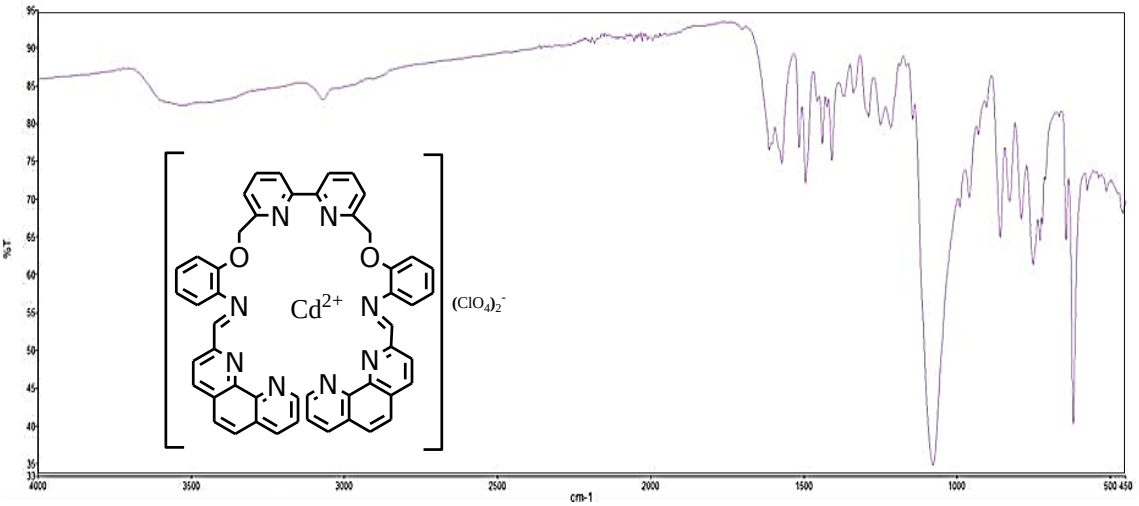

%T
cm-1
Zn2+
(ClO4)2-


%T
cm-1
Cd2+
(ClO4)2-

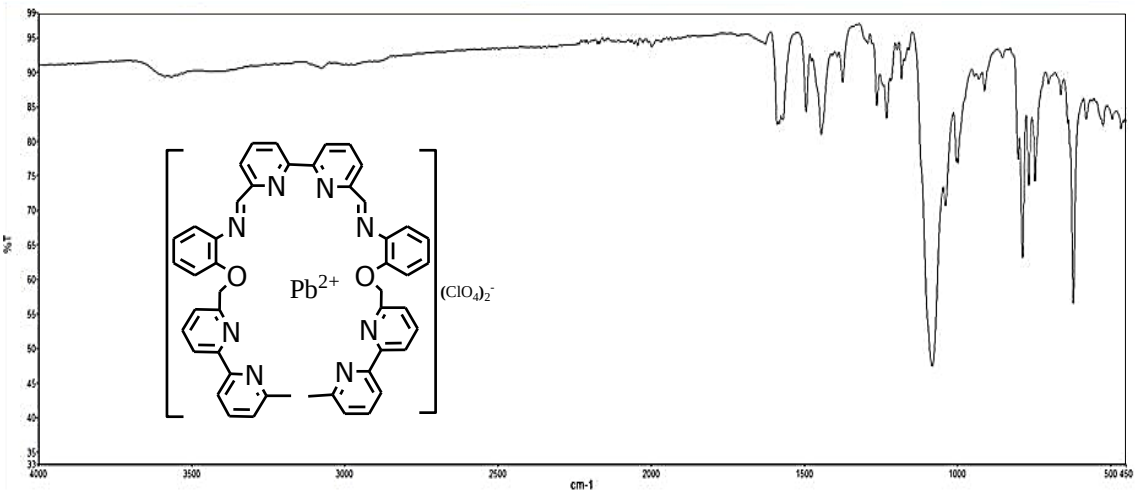

%T
cm-1
Hg2+
(ClO4)2-


%T
cm-1
Pb2+
(ClO4)2-

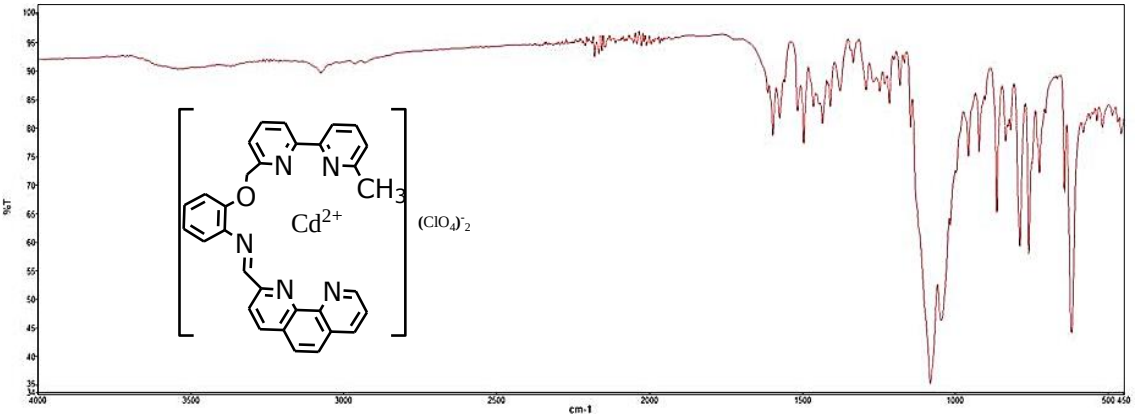
$[Cd(O_{bpy}N_{(phen)2})](ClO_4)_2$ Kompleksinin IR Spektrumu



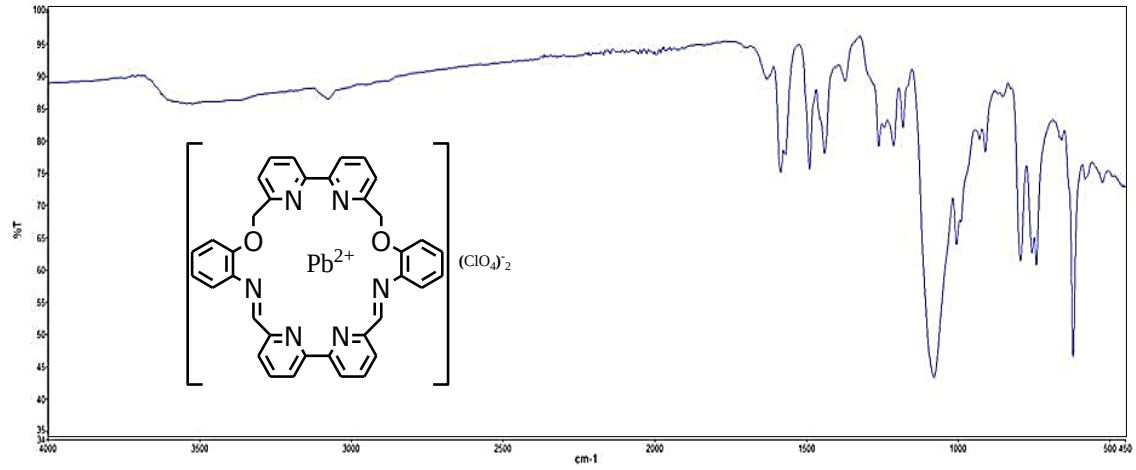
$[PbN_{bpy}O_{(bpyMe)2}](ClO_4)_2$ Kompleksinin IR Spektrumu



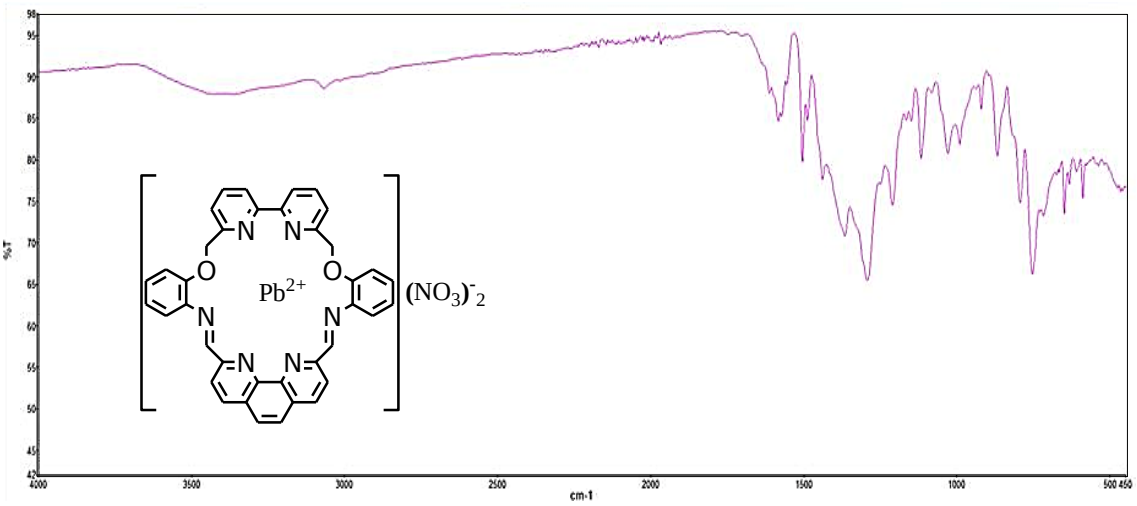
$[Cd(O_{bpyMe}N_{phen})](ClO_4)_2$ Kompleksinin IR Spektrumu



$[Pb(O_{bpy}N_{bpy})](ClO_4)_2$ Kompleksinin IR Spektrumu

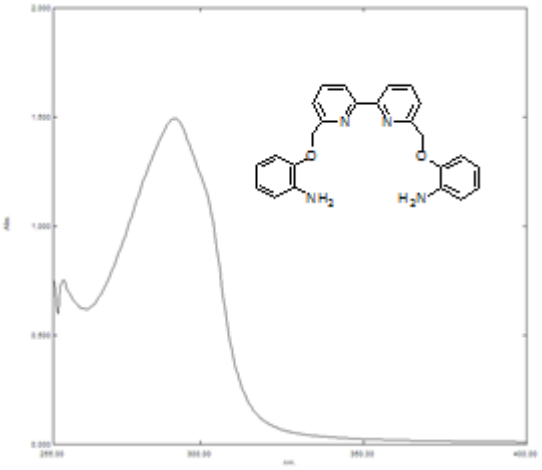


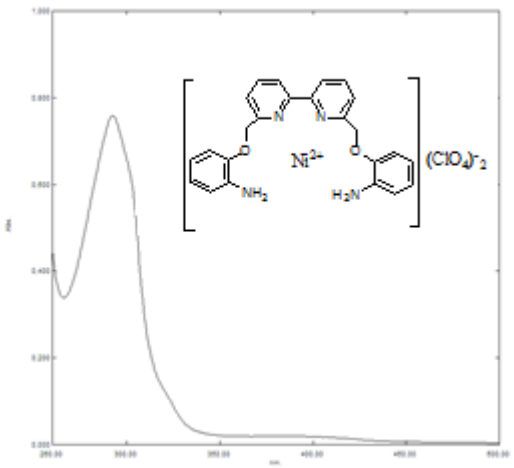
$[Pb(O_{bpy}N_{phen})](NO_3)_2$ Kompleksinin IR Spektrumu

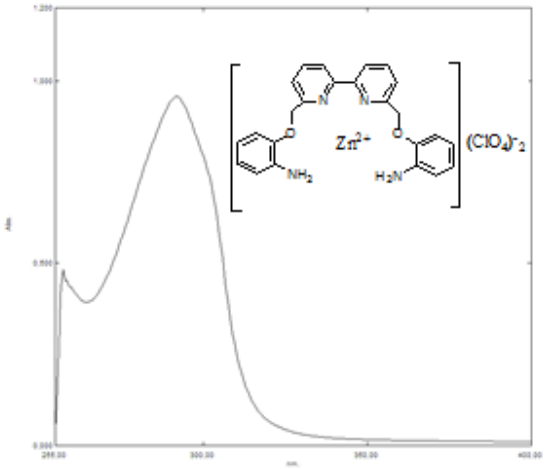


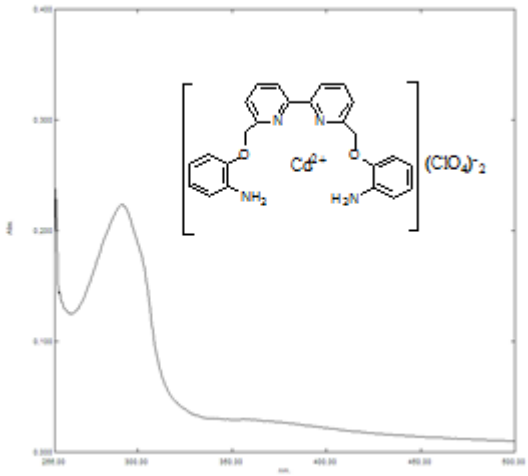
EK-2

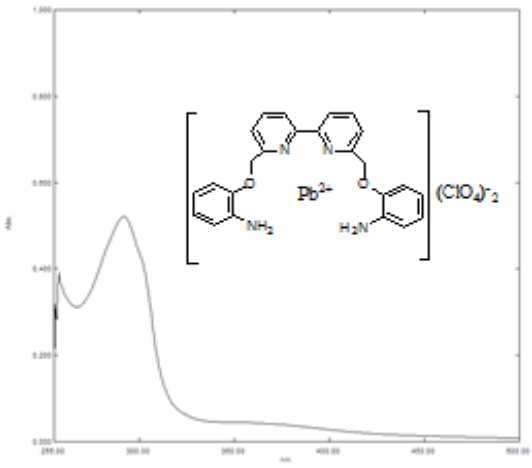
$O_{bpy}(NH_2)_2$ Ligantı ve Metal Komplekslerinin UV Spektrumları



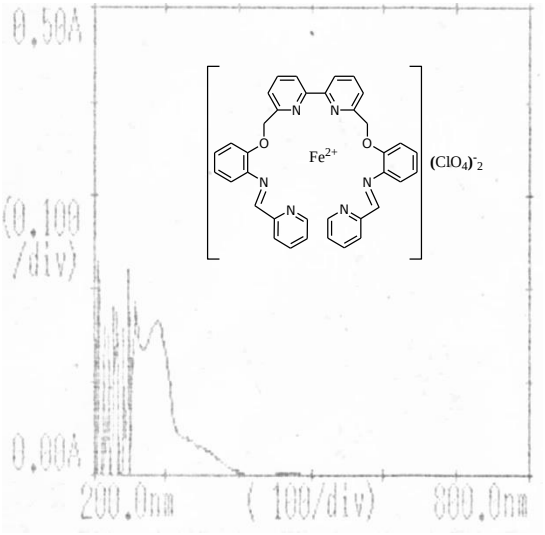


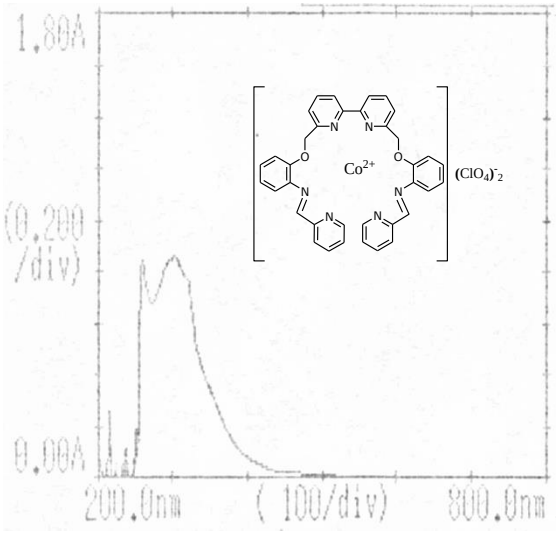


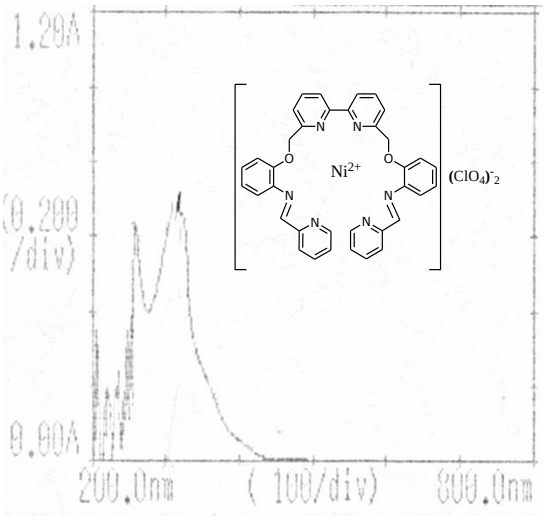


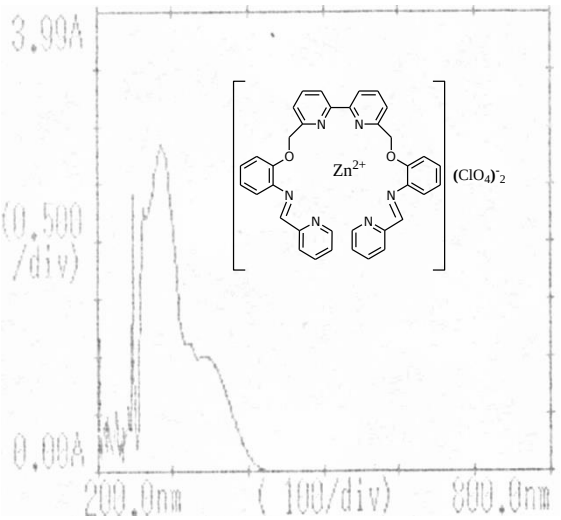


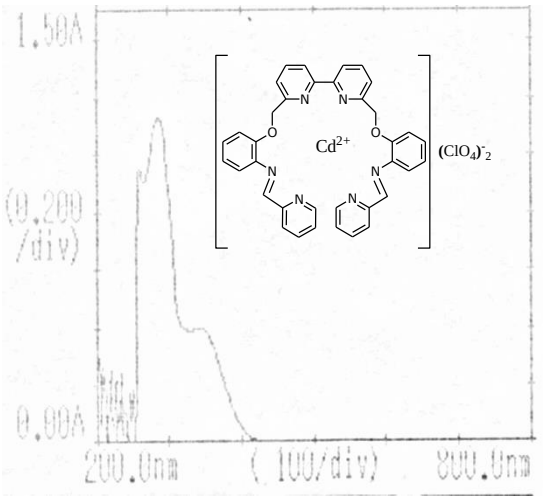
$O_{bpy}N_{(py)2}$ Komplekslerinin UV Spektrumları

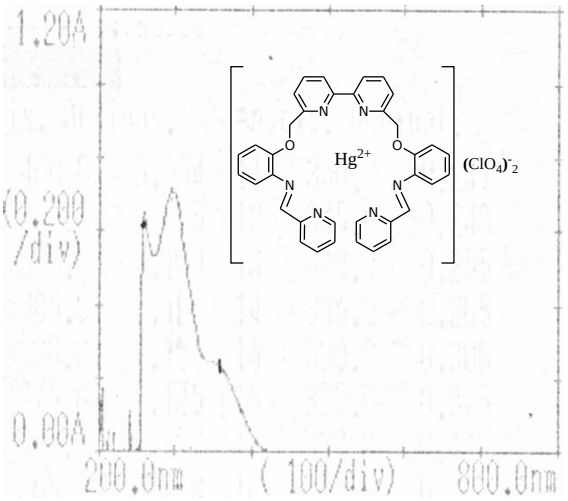


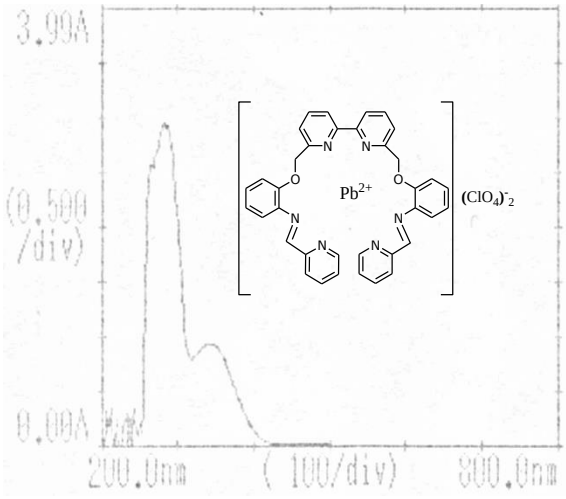




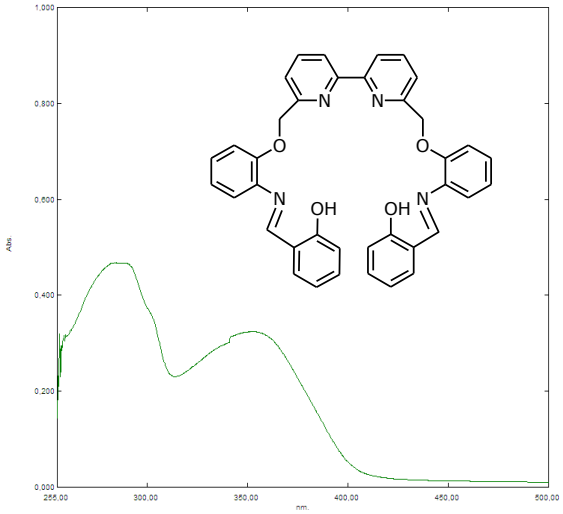


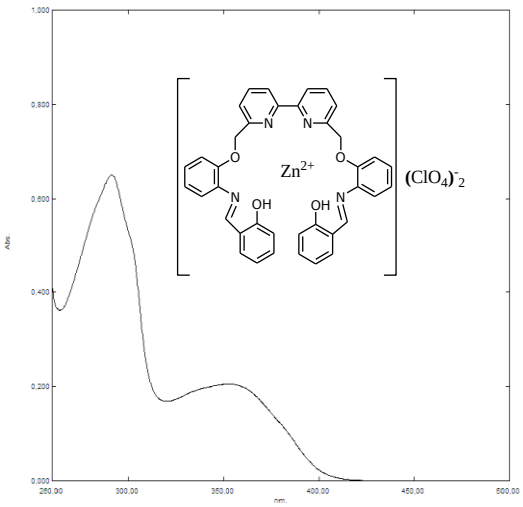


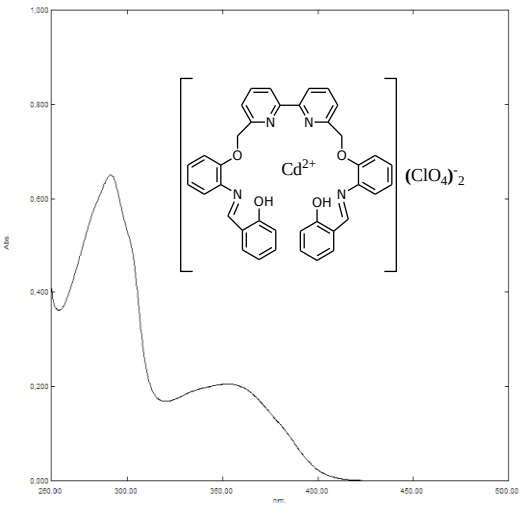


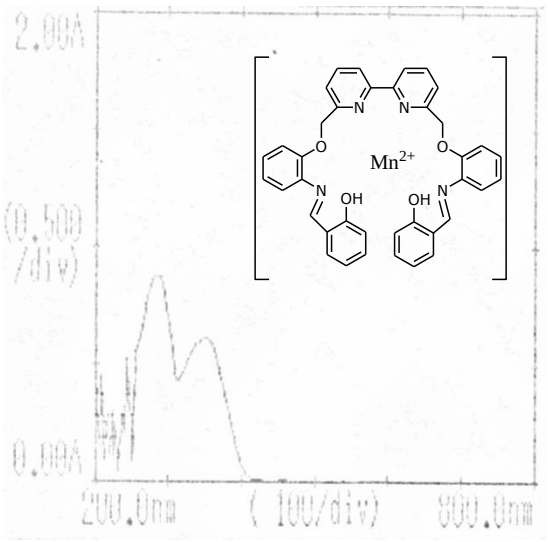


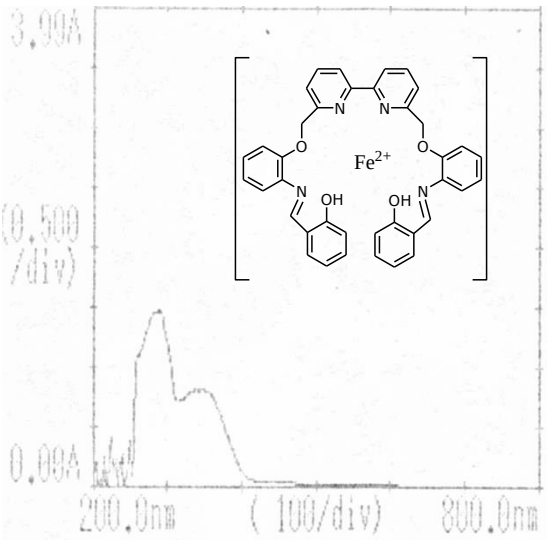
$O_{bpy}N_{(sal)2}$ Ligantı ve Metal Komplekslerinin UV Spektrumları

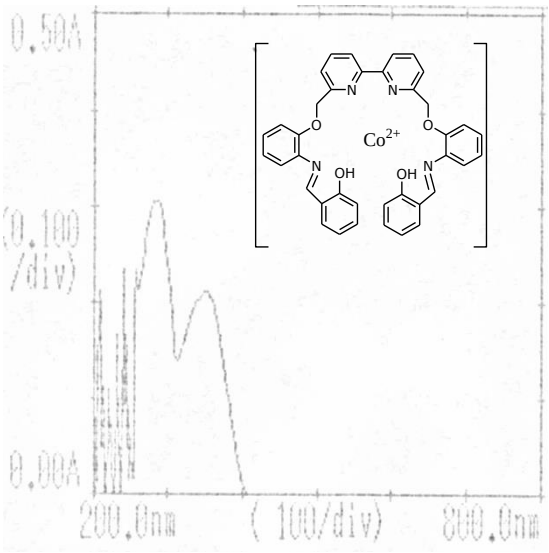


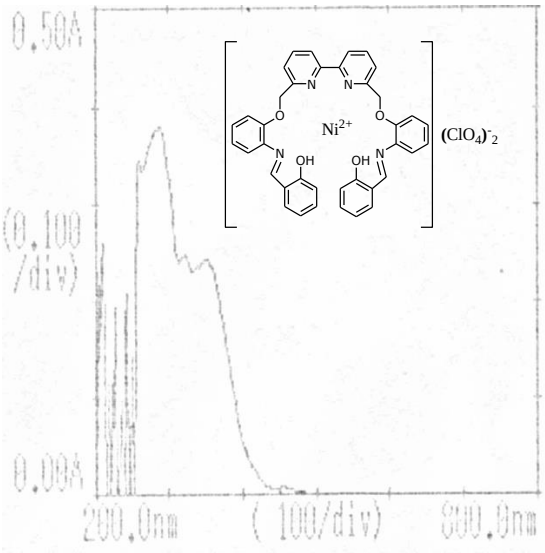


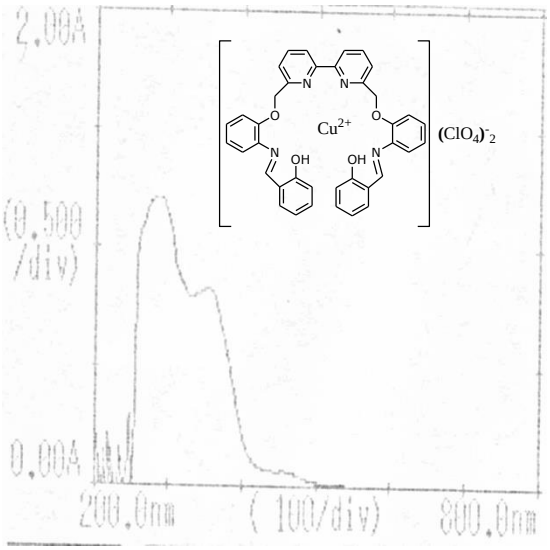


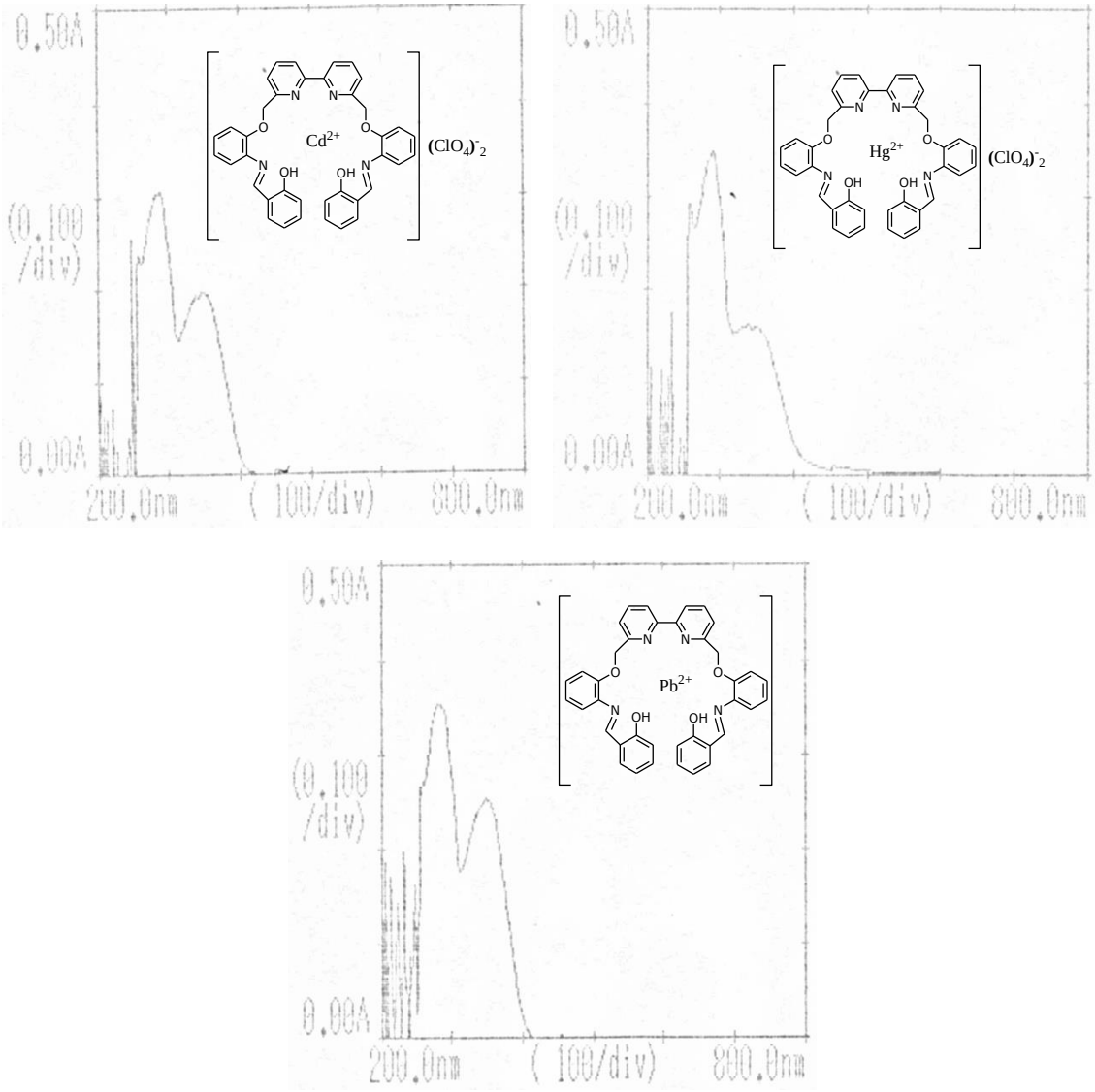

2.00A
(0.500
/div)
0.00A
200.0nm
(100/div)
800.0nm


3.99A
(0.500
/div)
0.00A
200.0nm
(100/div)
800.0nm

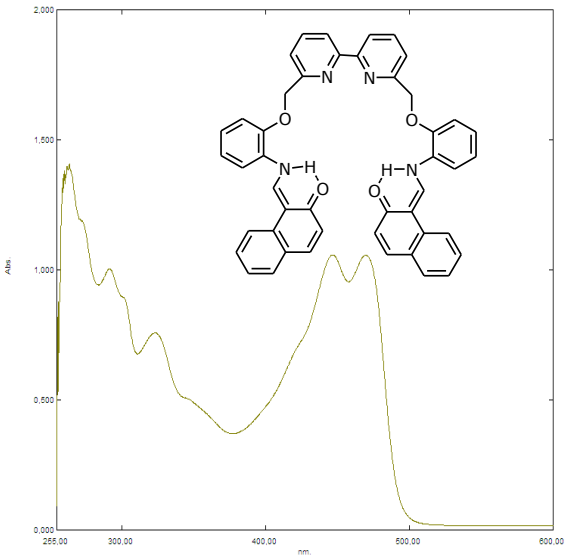

0.50A
(0.100
/div)
0.00A
200.0nm
(100/div)
800.0nm

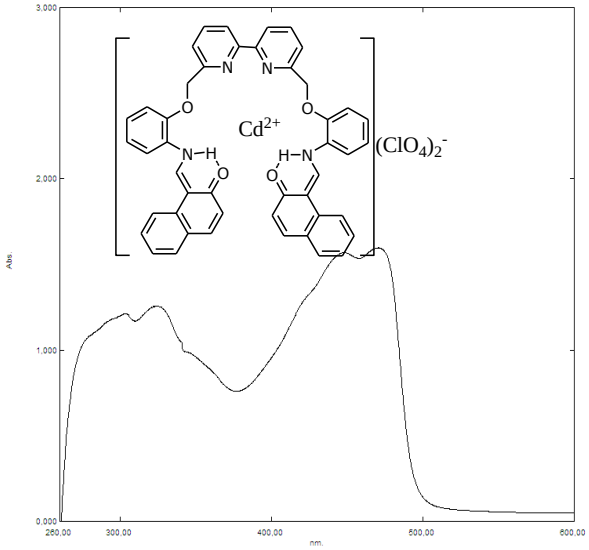

0.50A
(0.100
/div)
0.00A
200.0nm
(100/div)
800.0nm

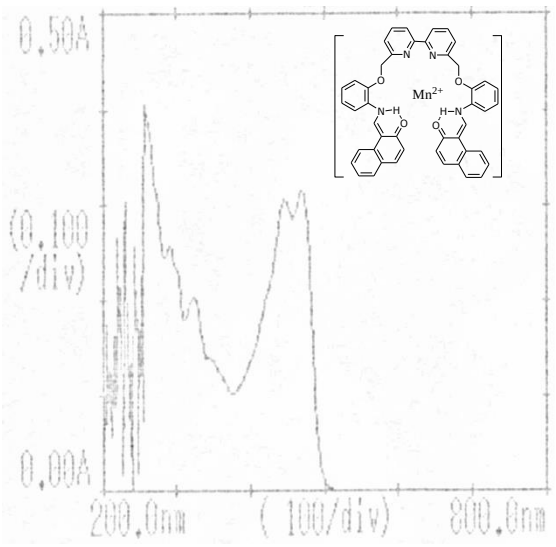

2.00A
(0.500
/div)
0.00A
200.0nm
(100/div)
800.0nm

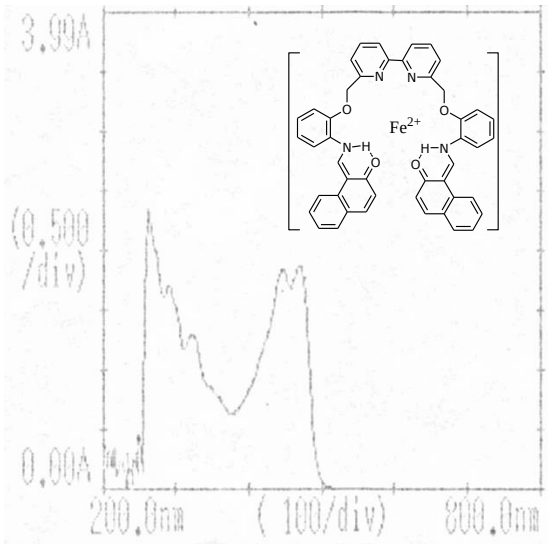


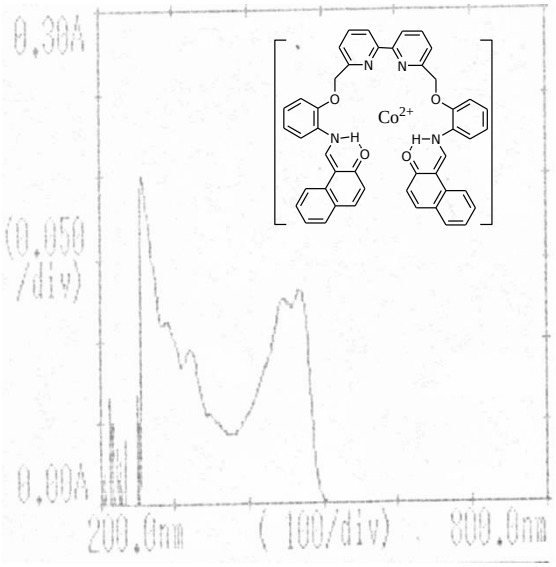
$O_{bpy}N_{(naph)2}$ Ligantının ve Metal Komplekslerinin UV Spektrumları

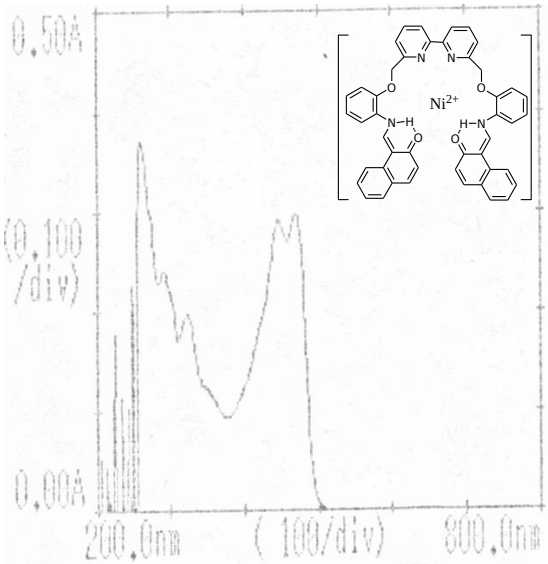


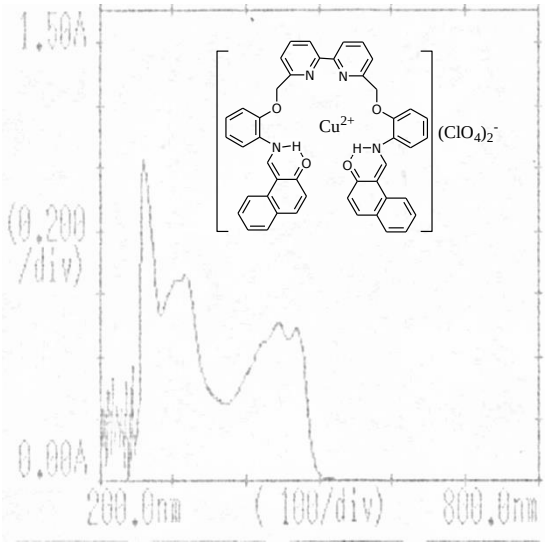

Cd2+
(ClO4)2-
Abs.
nm.

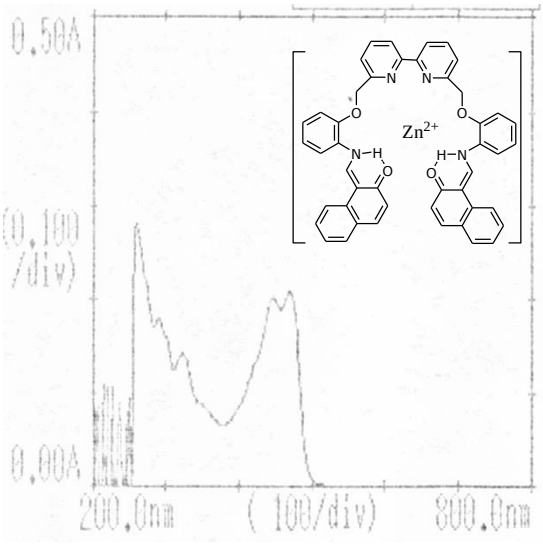

Mn2+
0.50A
(0.100 /div)
0.00A
200.0nm
(100/div)
800.0nm

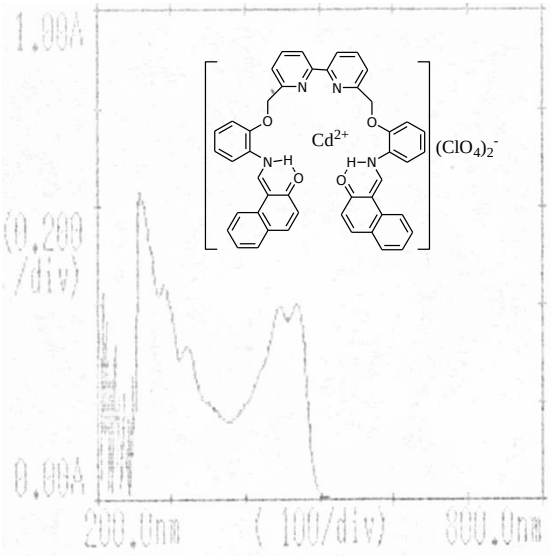

Fe2+
3.90A
(0.500 /div)
0.00A
200.0nm
(100/div)
800.0nm

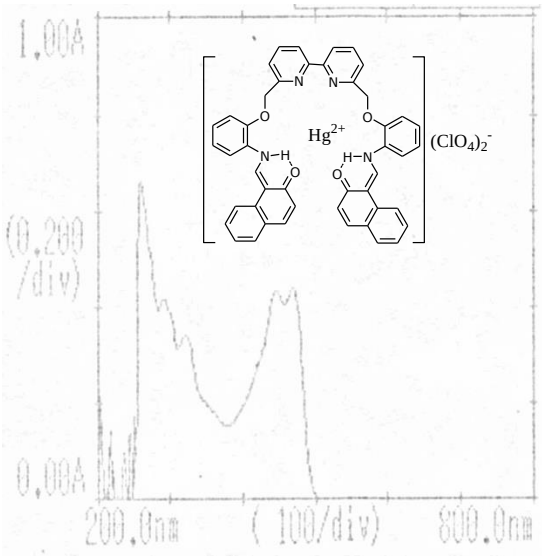

Co2+
0.30A
(0.050 /div)
0.00A
200.0nm
(100/div)
800.0nm

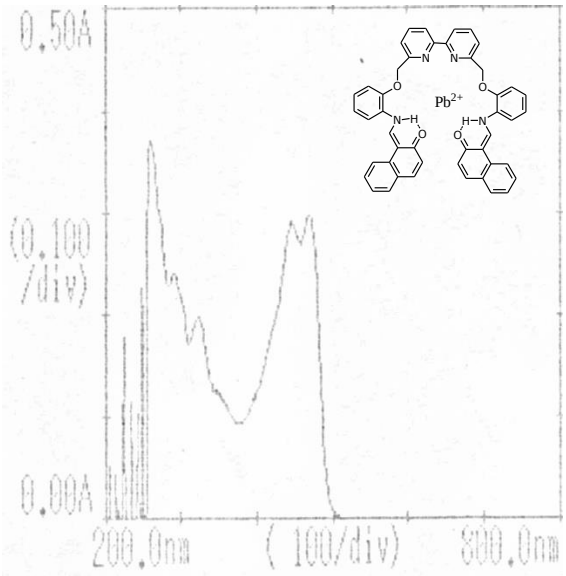

Ni2+
0.50A
(0.100 /div)
0.00A
200.0nm
(100/div)
800.0nm


1.50A
(0.200
/div)
0.00A
200.0nm
(100/div)
800.0nm
Cu2+
(ClO4)2-

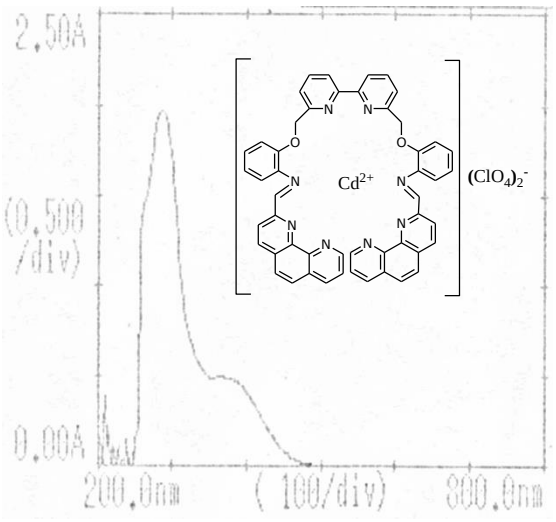

0.50A
(0.100
/div)
0.00A
200.0nm
(100/div)
800.0nm
Zn2+


1.00A
(0.200
/div)
0.00A
200.0nm
(100/div)
800.0nm
Cd2+
(ClO4)2-

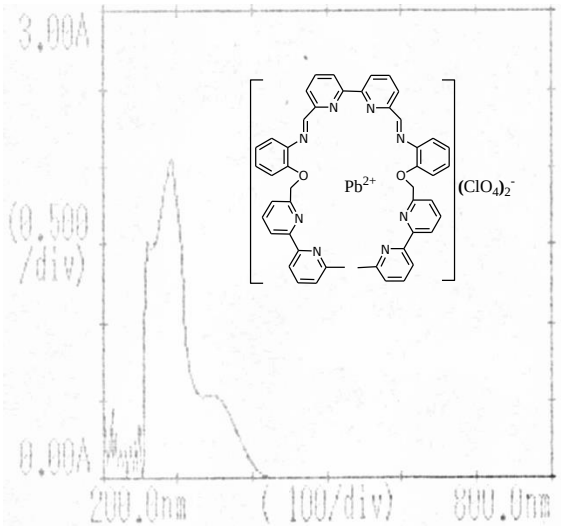

1.00A
(0.200
/div)
0.00A
200.0nm
(100/div)
800.0nm
Hg2+
(ClO4)2-


0.50A
(0.100
/div)
0.00A
200.0nm
(100/div)
800.0nm
Pb2+

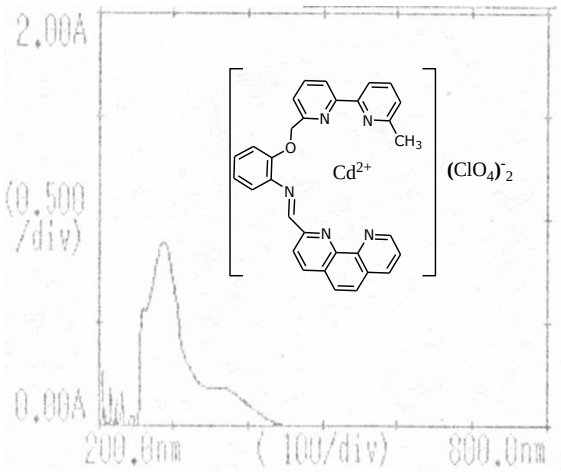
$[Cd(O_{bpy}N_{(phen)2})](ClO_4)_2$ Kompleksinin UV Spektrumu



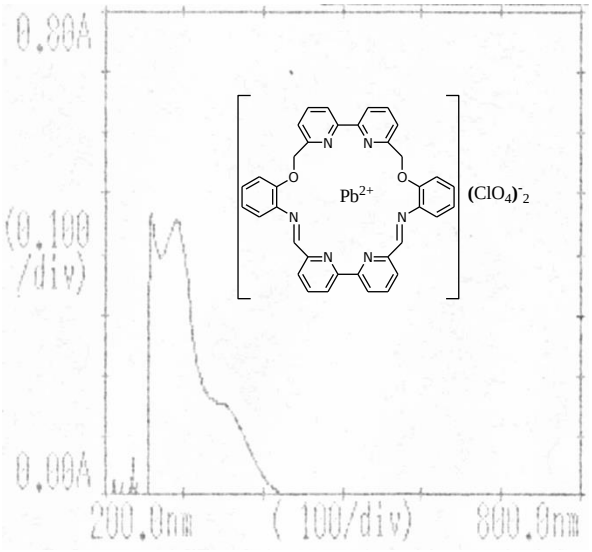
$[PbN_{bpy}O_{(bpyMe)2}](ClO_4)_2$ Kompleksinin UV Spektrumu



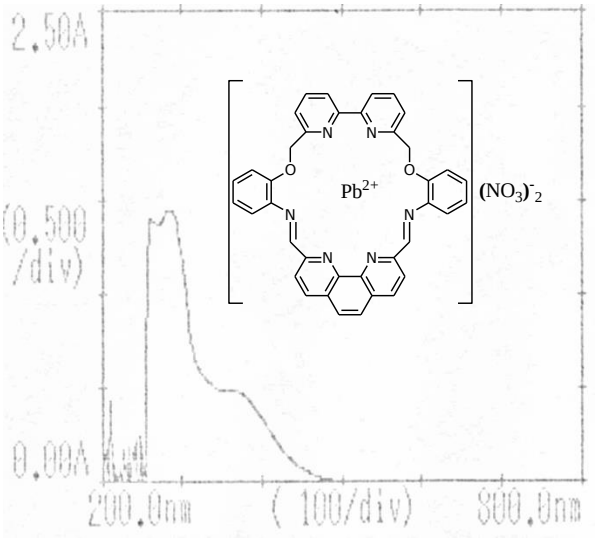
$[Cd(O_{bpyMe}N_{phen})](ClO_4)_2$ Kompleksinin UV Spektrumu



$[Pb(O_{bpy}N_{bpy})](ClO_4)_2$ Kompleksinin UV Spektrumu

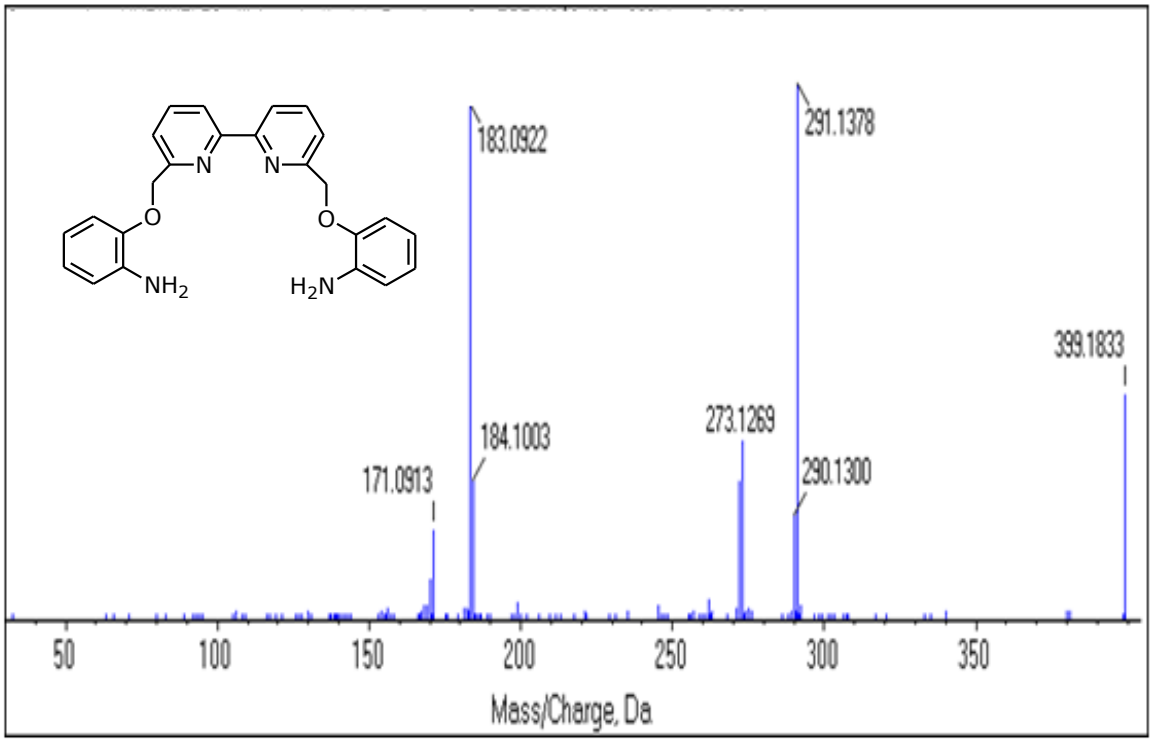


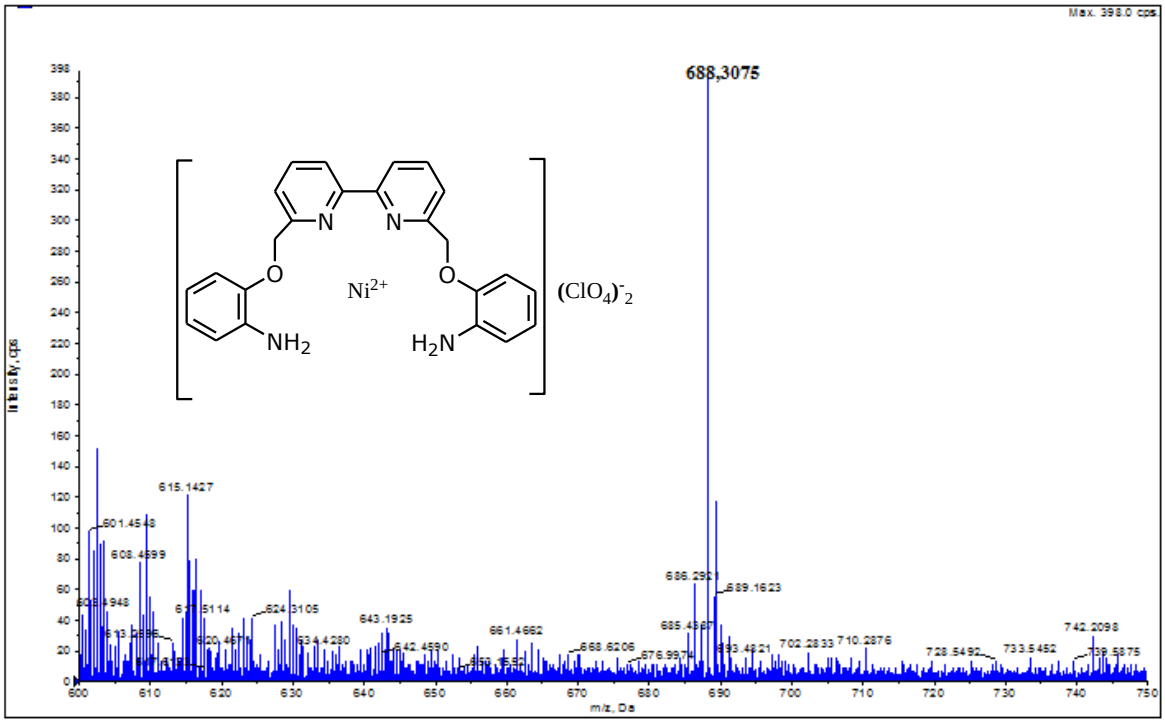
$[Pb(O_{bpy}N_{phen})](NO_3)_2$ Kompleksinin UV Spektrumu

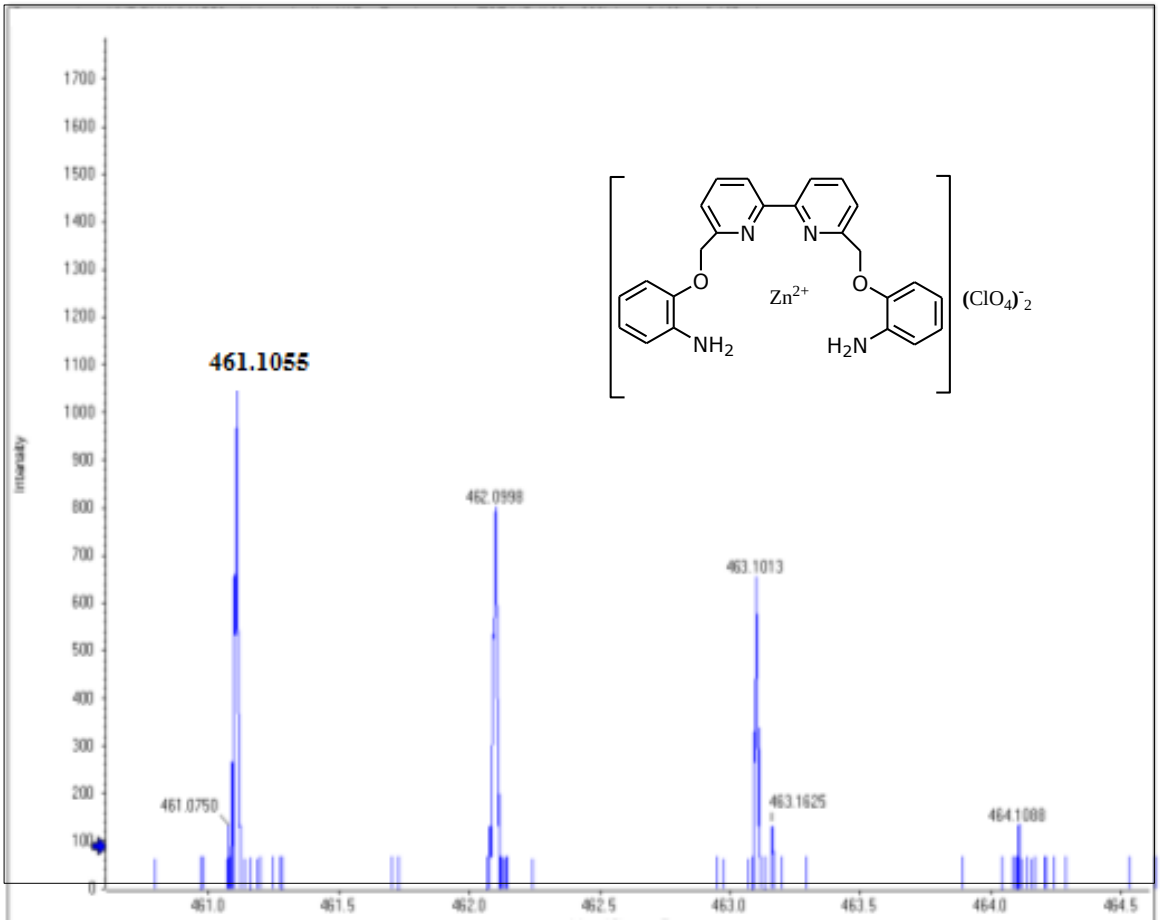


EK-3

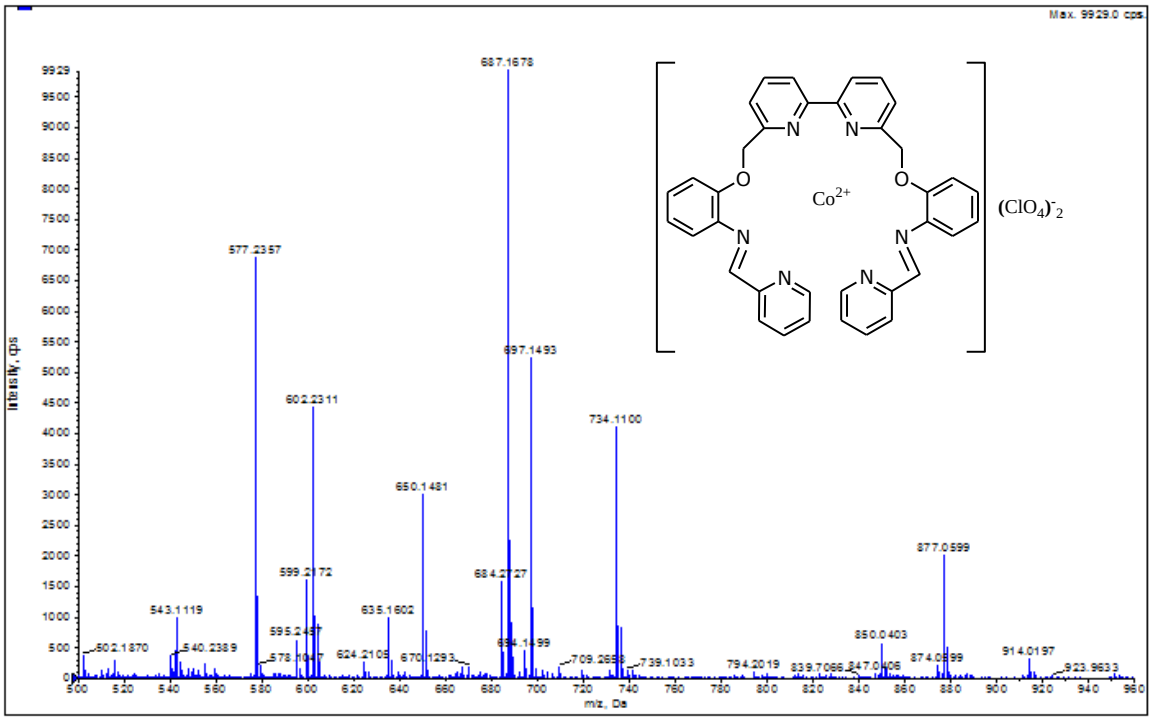
$O_{bpy}(NH_2)_2$ Ligantı ve Metal Komplekslerinin Kütle Spektrumları

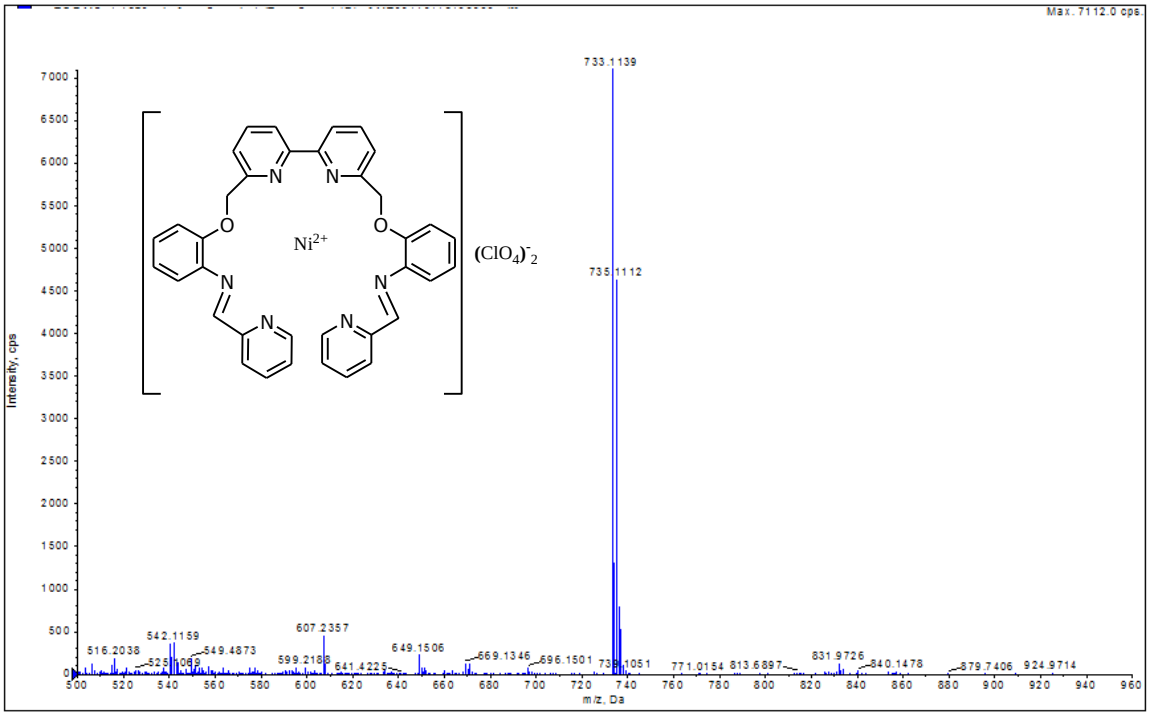


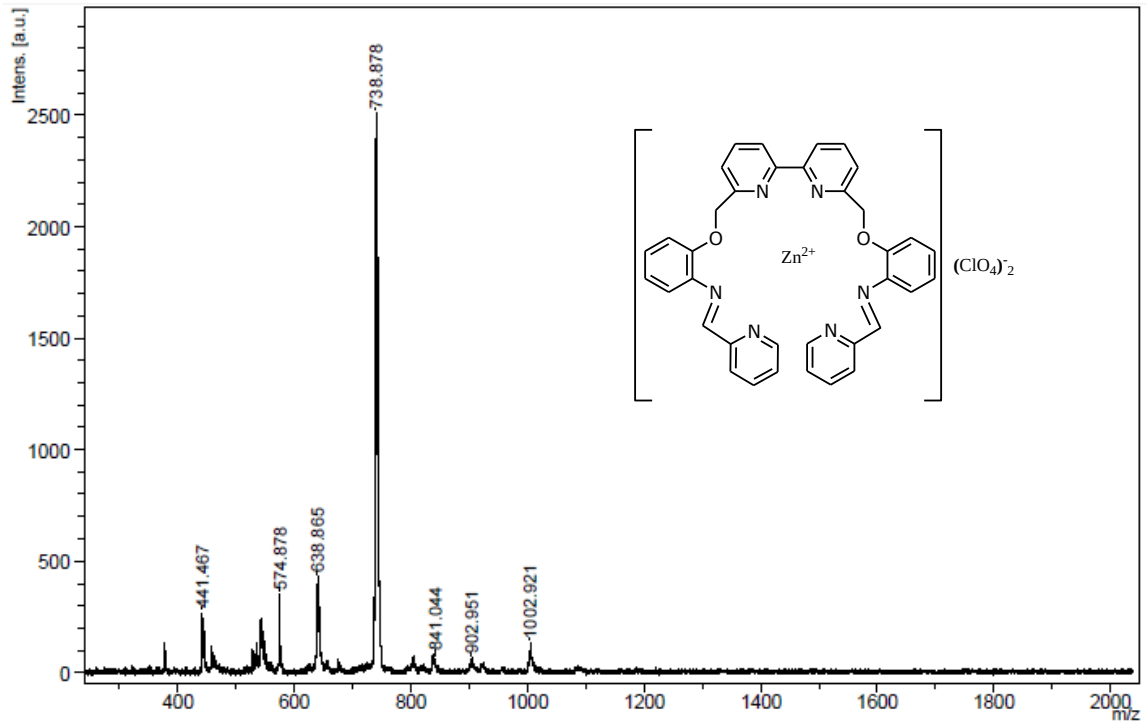


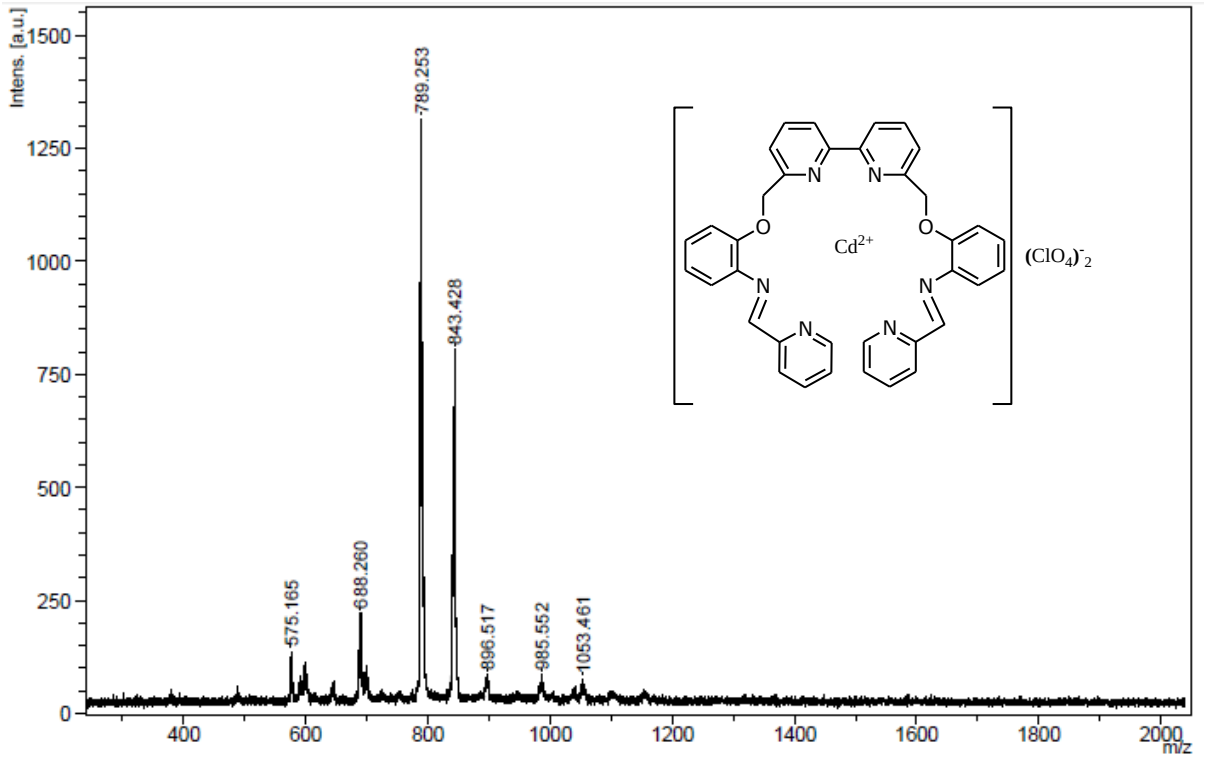

461.1055
462.0998
463.1013
461.0750
463.1625
464.1088
Intensity
1700
1600
1500
1400
1300
1200
1100
1000
900
800
700
600
500
400
300
200
100
0
461.0
461.5
462.0
462.5
463.0
463.5
464.0
464.5
N
N
O
O
NH2
H2N
Zn2+
(ClO4)-2

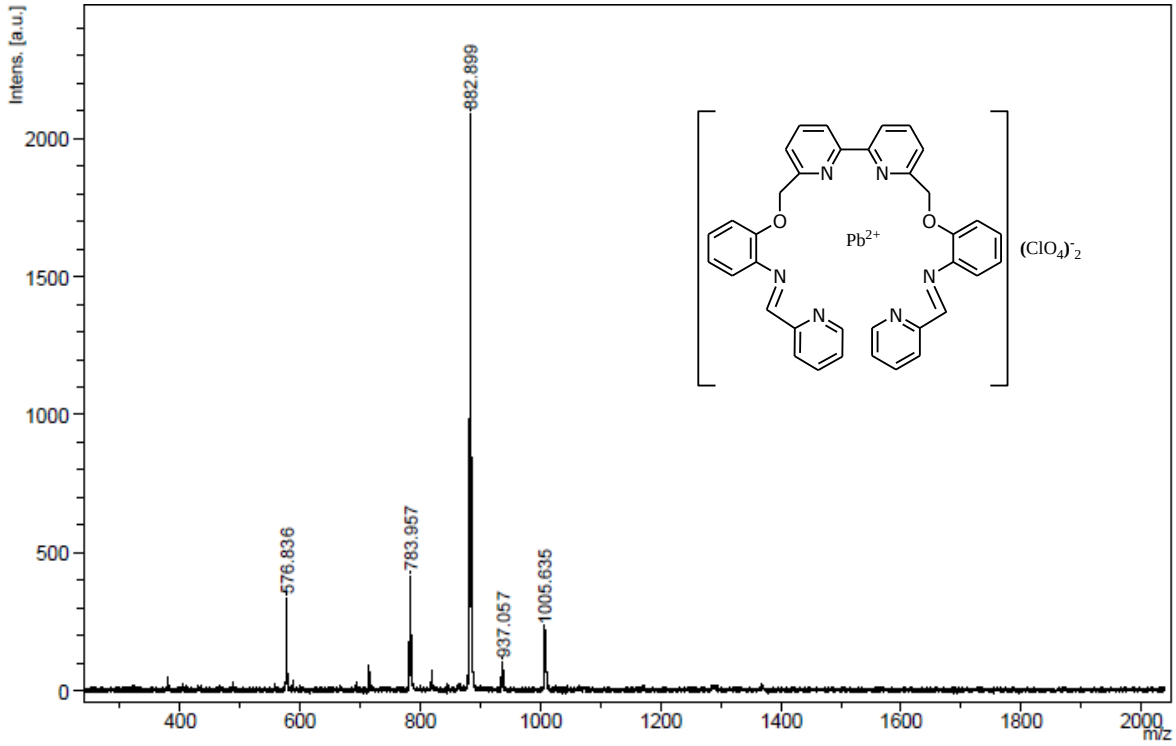
$O_{bpy}N_{(py)2}$ Komplekslerinin Kütle Spektrumları



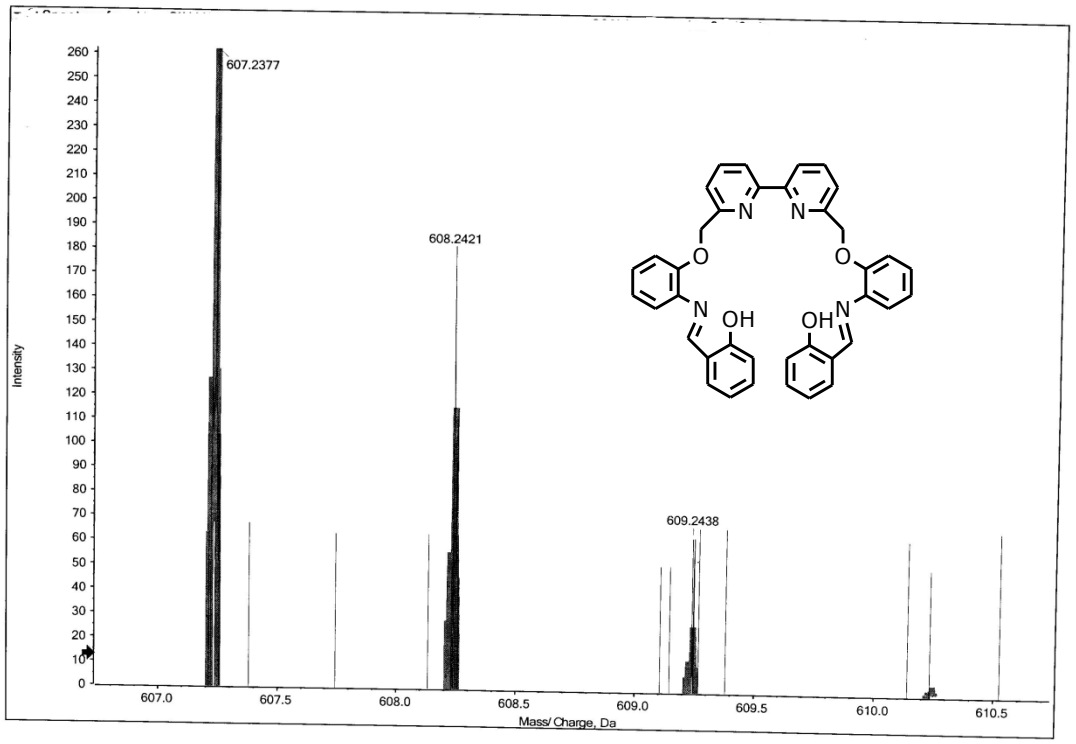


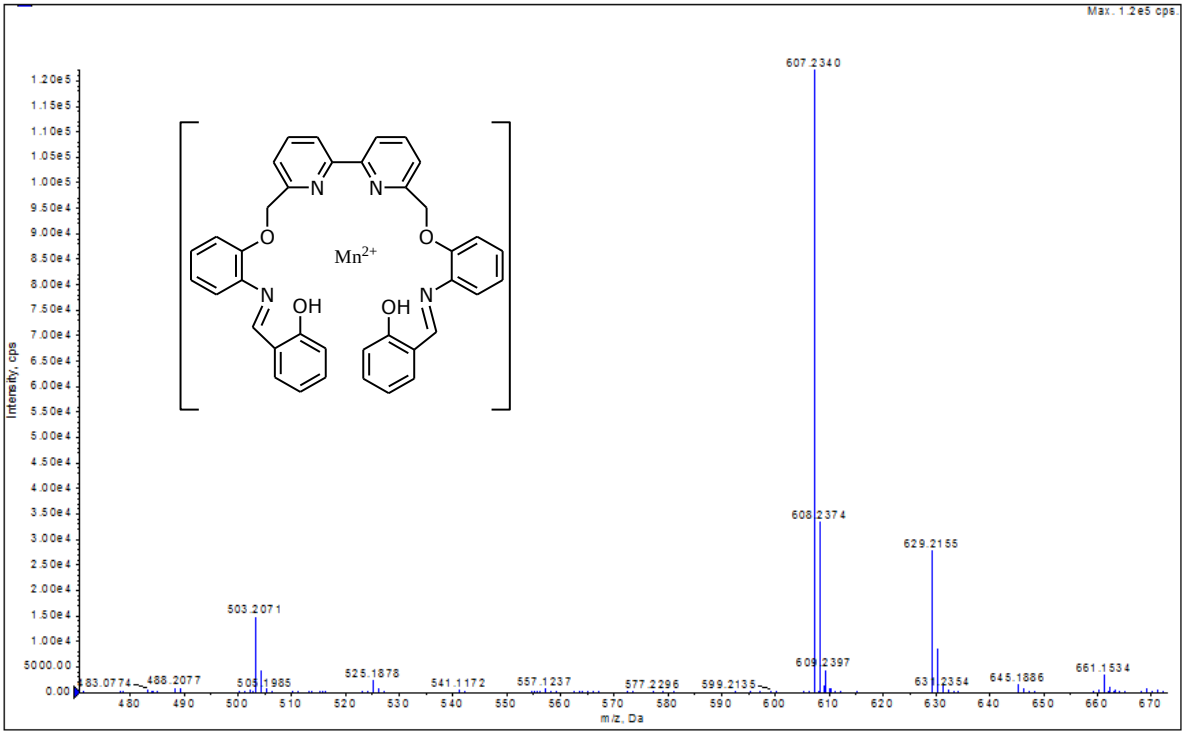

Intens. [a.u.]
2500
2000
1500
1000
500
0
738.878
441.467
574.878
638.865
841.044
902.951
1002.921
400
600
800
1000
1200
1400
1600
1800
2000
m/z
Zn2+
(ClO4)-2

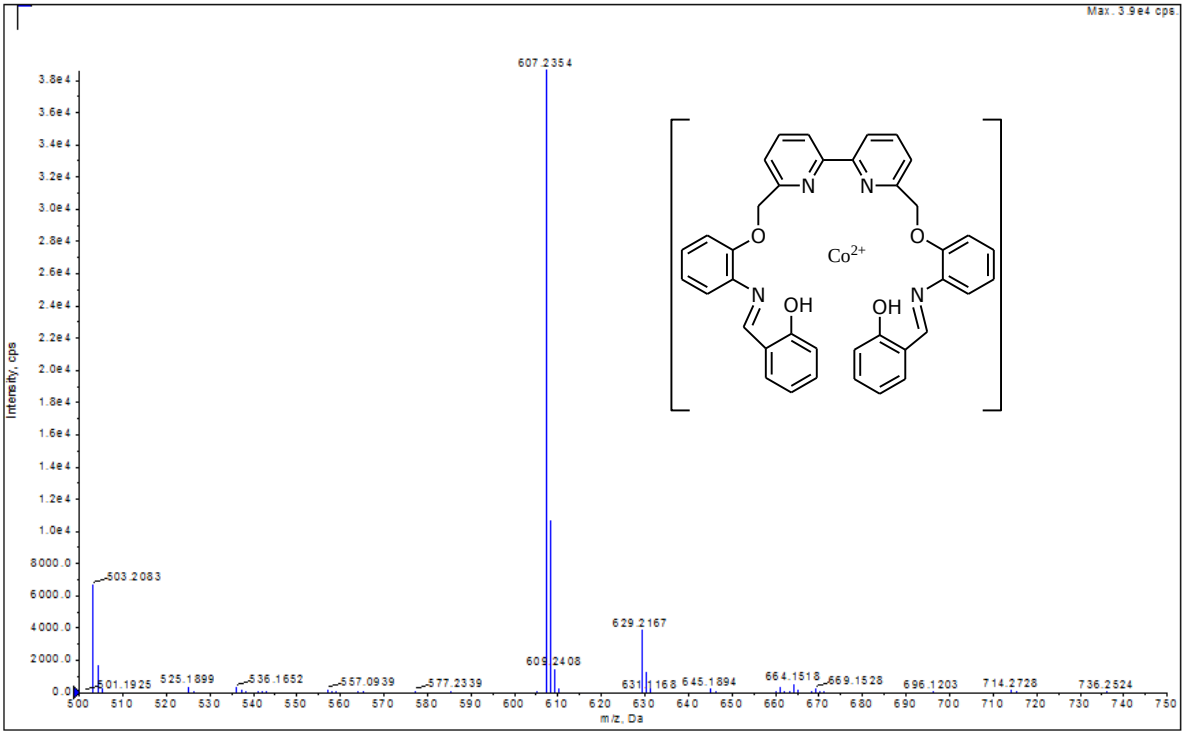

Intens. [a.u.]
1500
1250
1000
750
500
250
0
789.253
843.428
575.165
688.260
896.517
985.552
1053.461
400
600
800
1000
1200
1400
1600
1800
2000
m/z
Cd2+
(ClO4)-2

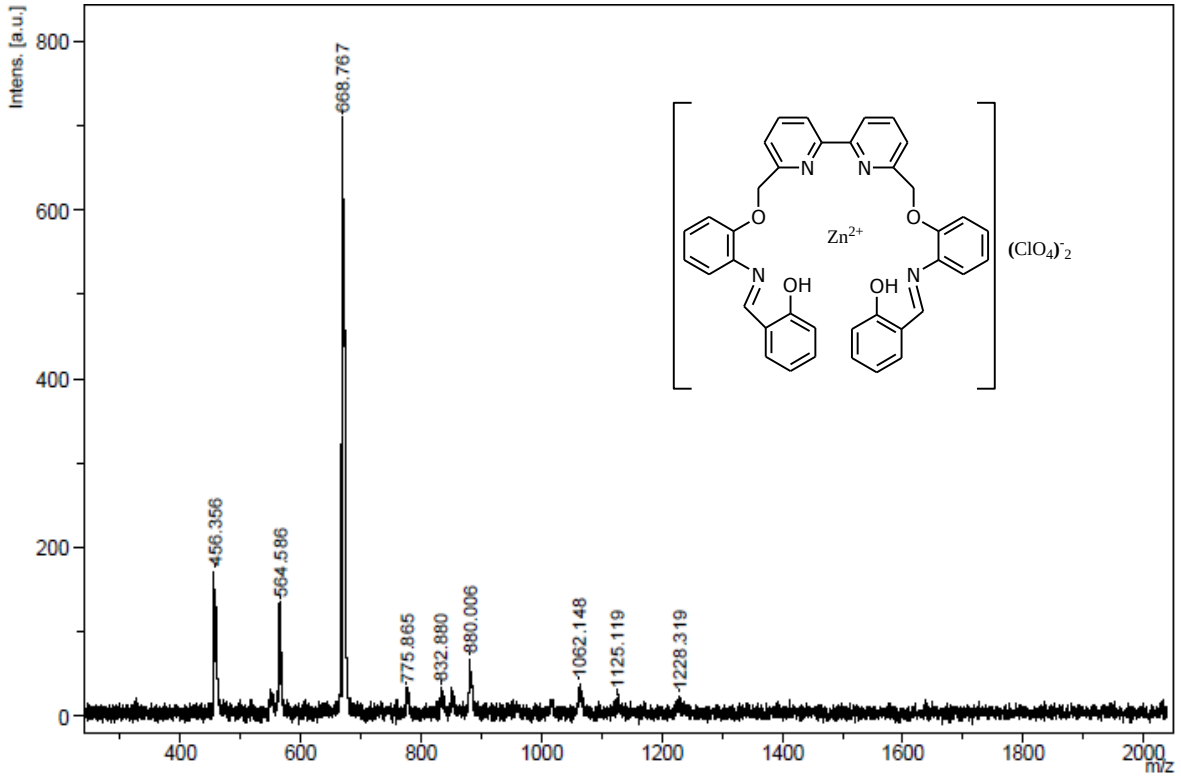


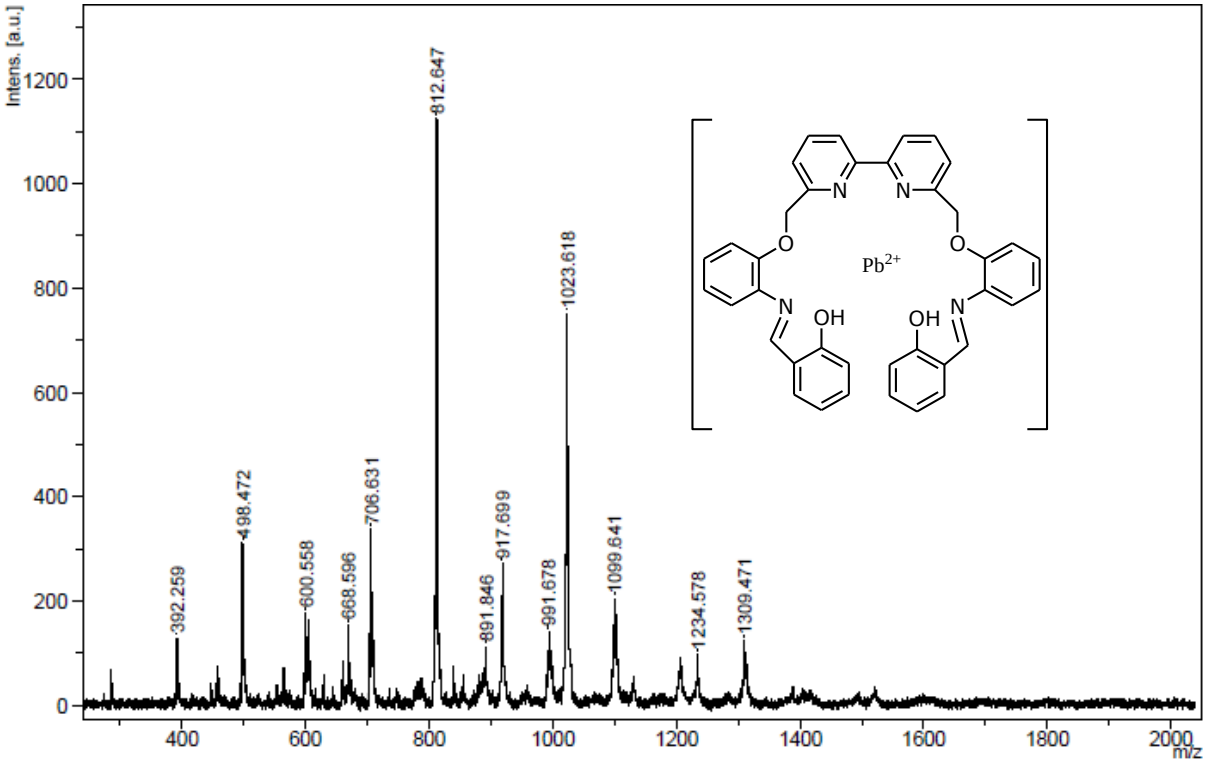
$O_{bpy}N_{(sal)2}$ Ligantı ve Metal Komplekslerinin Kütle Spektrumları



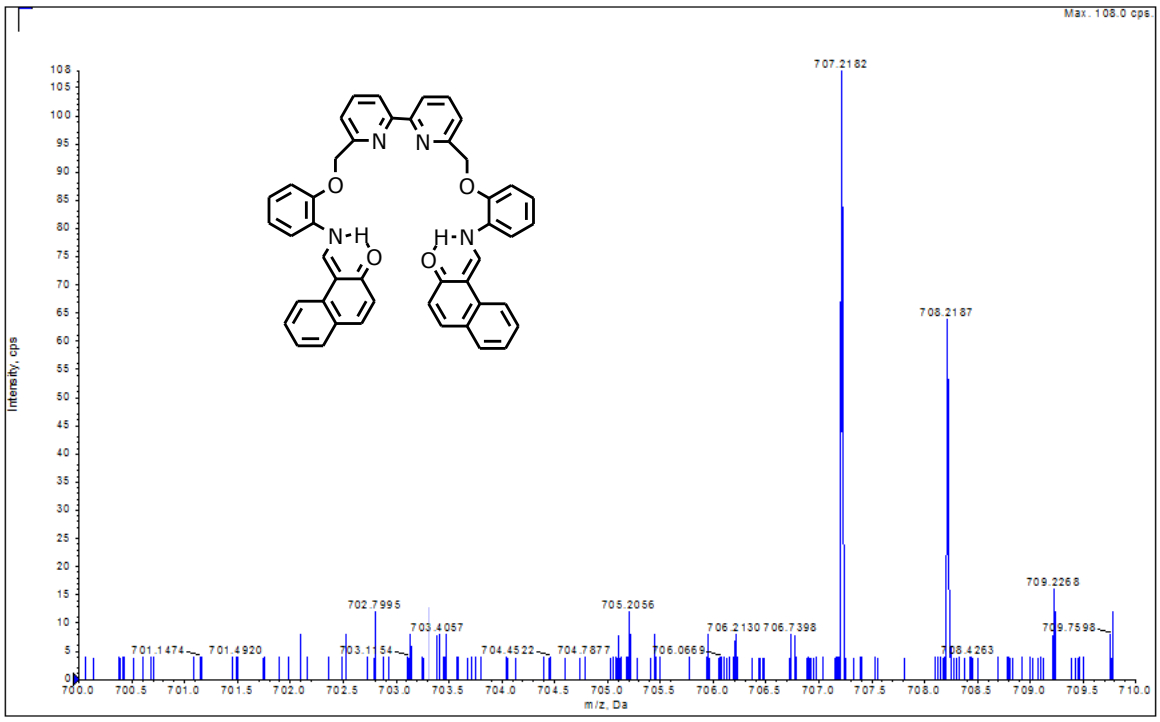

Max. 1.2e5 cps.
Intensity, cps
m/z, Da
607.2340
608.2374
629.2155
503.2071
609.2397
631.2354
645.1886
661.1534
525.1878
541.1172
557.1237
577.2296
599.2135
483.0774
488.2077
505.1985
Mn2+
OH
OH

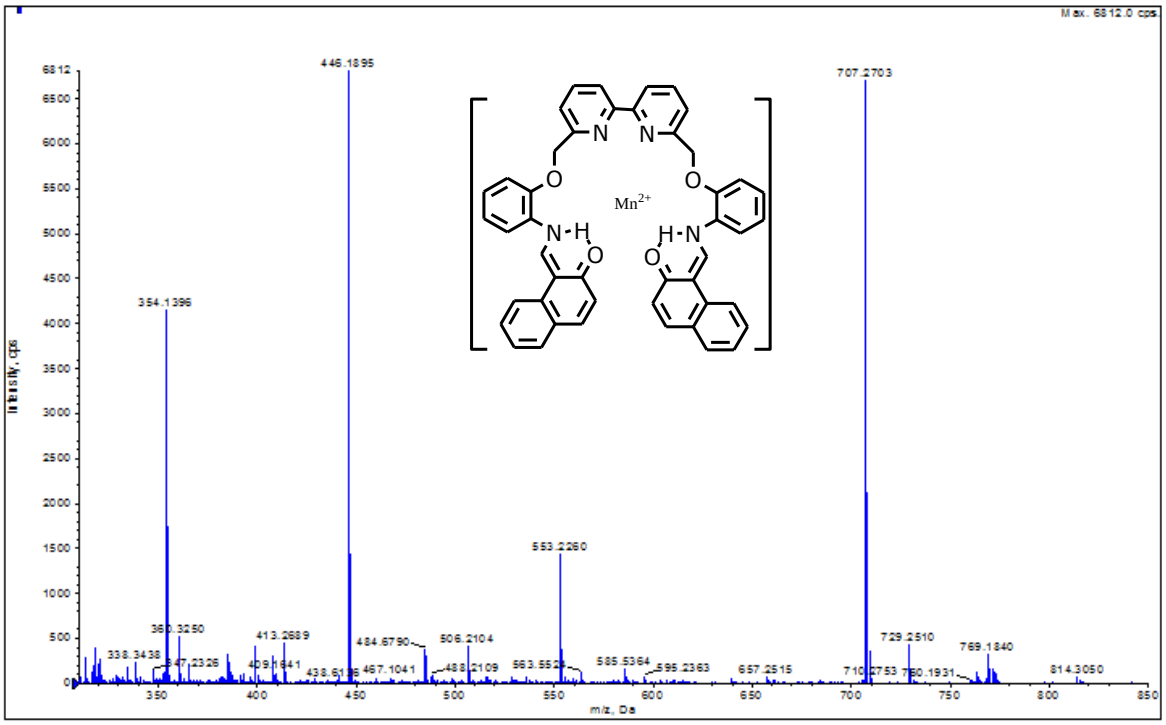

Max. 3.9e4 cps.
Intensity, cps
m/z, Da
607.2354
503.2083
629.2167
609.2408
631.2168
645.1894
664.1518
669.1528
696.1203
714.2728
736.2524
525.1899
536.1652
557.0939
577.2339
501.1925
Co2+
OH
OH

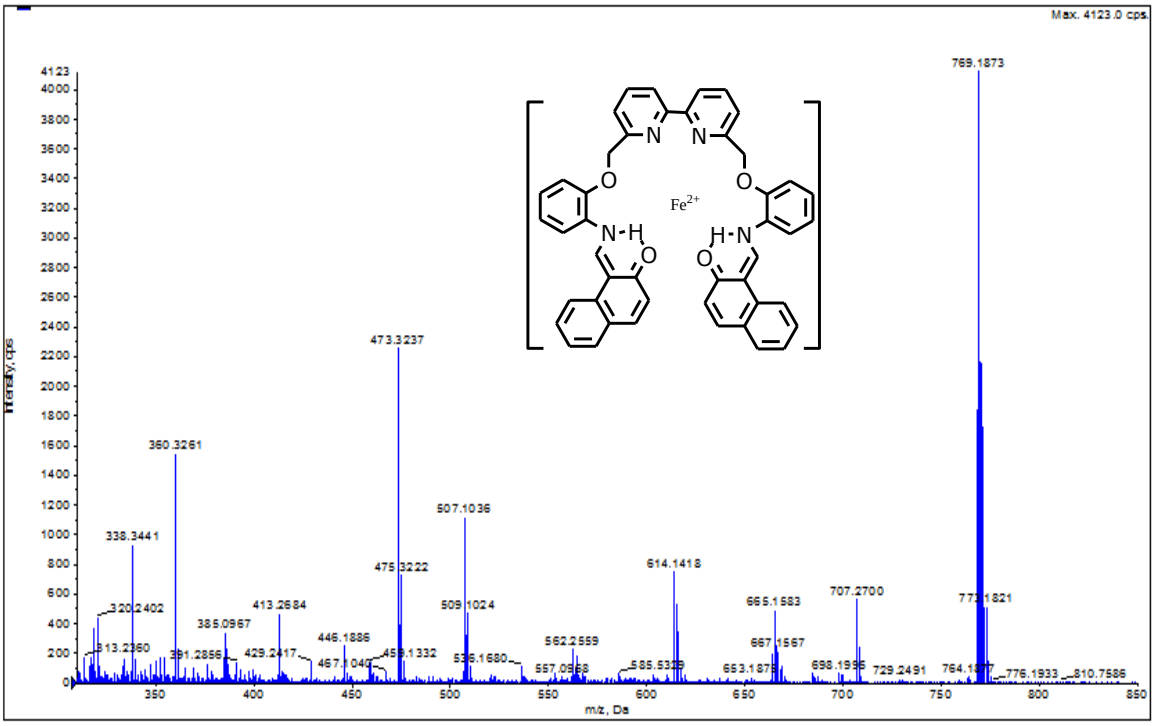

Intens. [a.u.]
800
600
400
200
0
668.767
456.356
564.586
775.865
832.880
880.006
1062.148
1125.119
1228.319
400
600
800
1000
1200
1400
1600
1800
2000
m/z
Zn2+
(ClO4)-2
N
O
OH

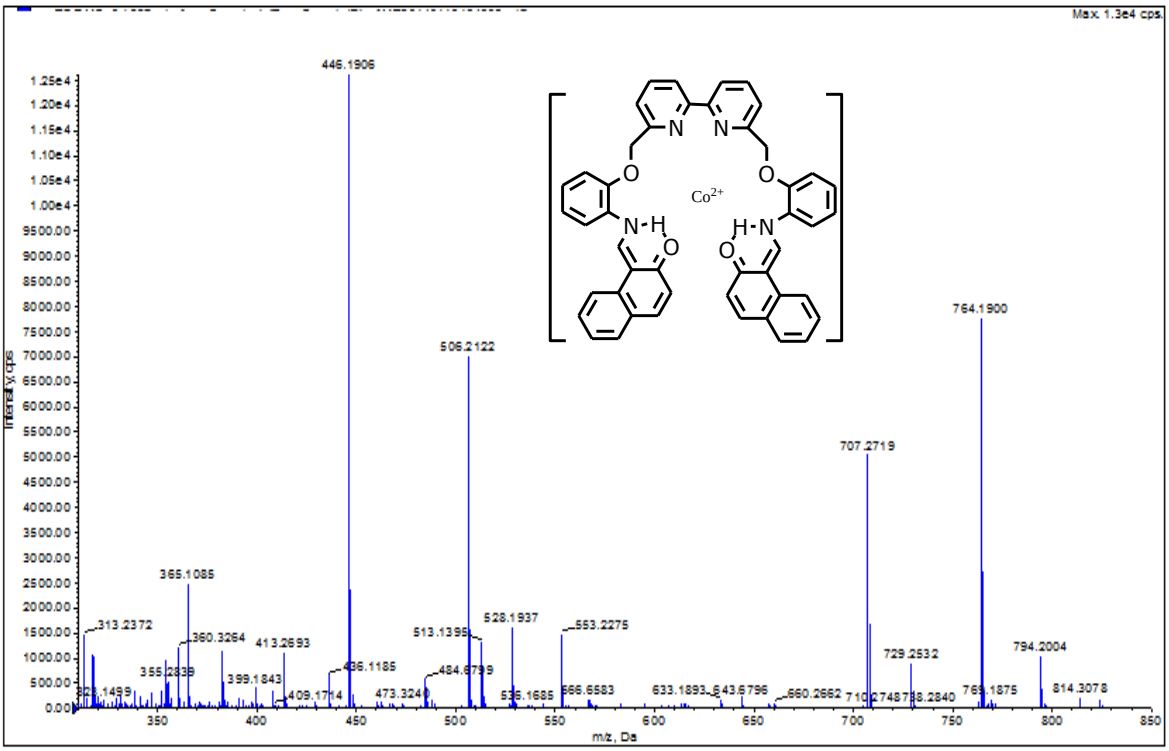

Intens. [a.u.]
1200
1000
800
600
400
200
0
812.647
1023.618
498.472
706.631
600.558
668.596
392.259
891.846
917.699
991.678
1099.641
1234.578
1309.471
400
600
800
1000
1200
1400
1600
1800
2000
m/z
Pb2+
N
O
OH

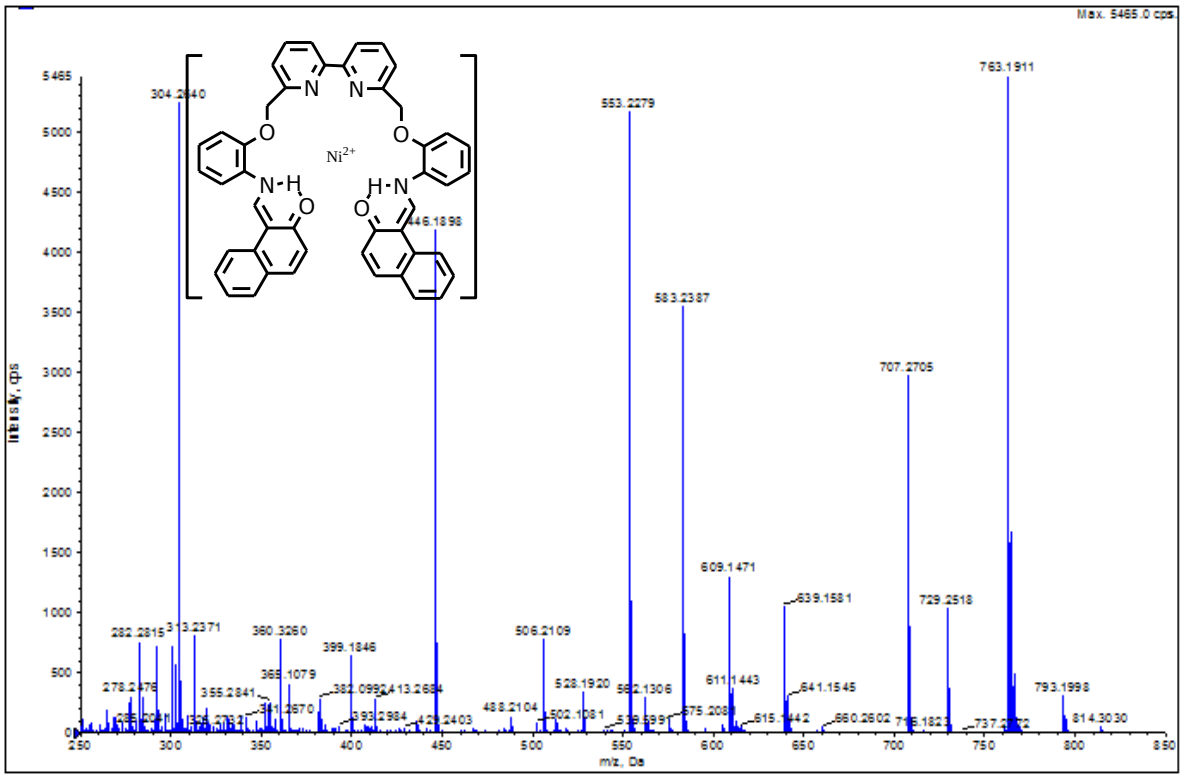
$O_{bpy}N_{(naph)2}$ Ligantının ve Metal Komplekslerinin Kütle Spektrumları

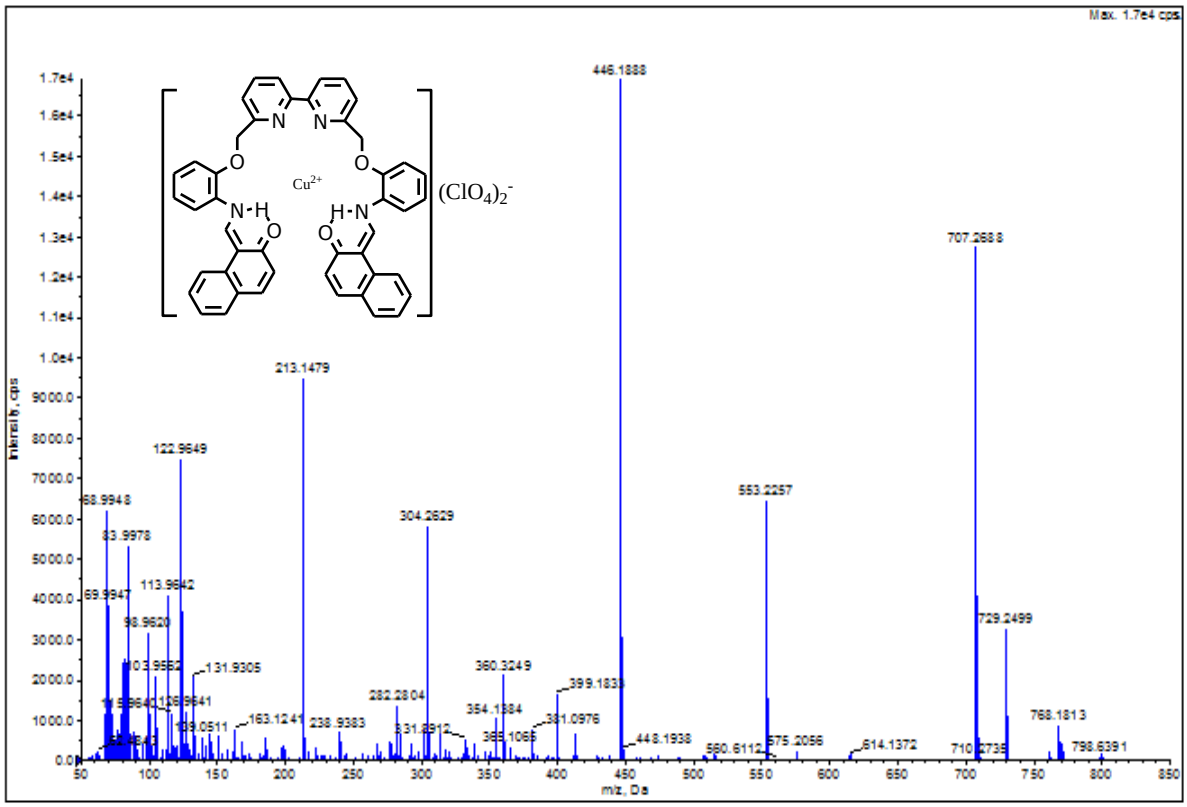


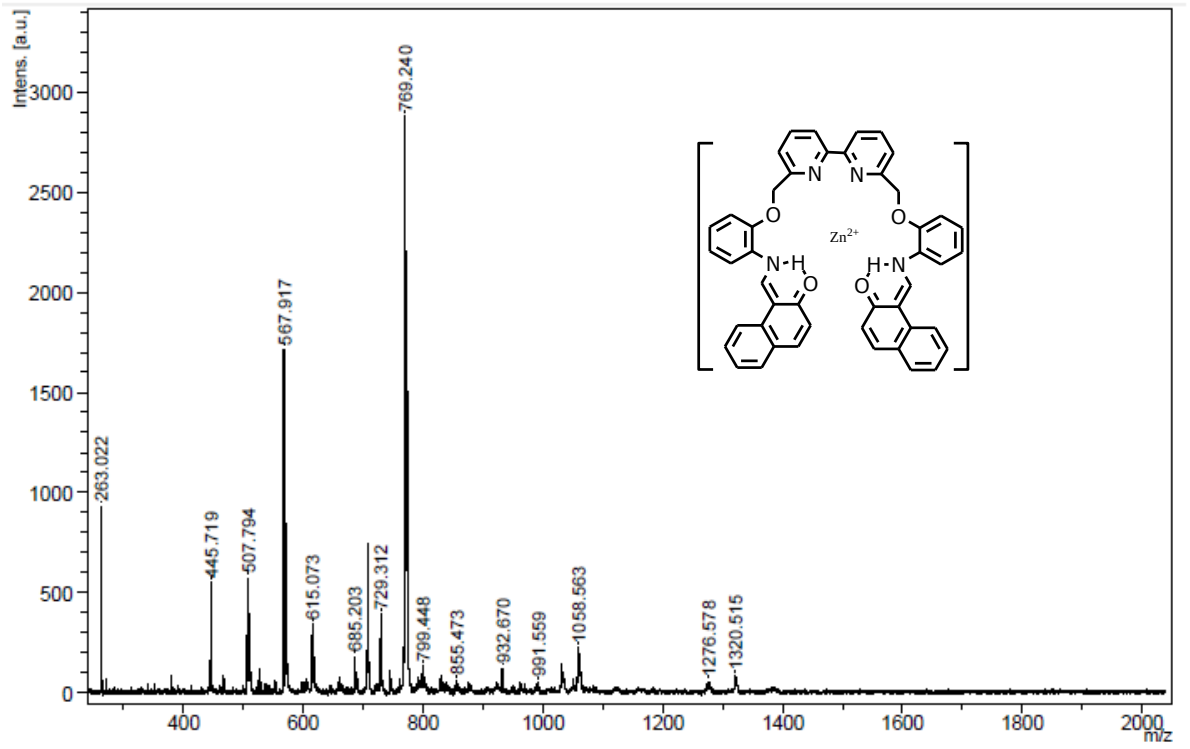


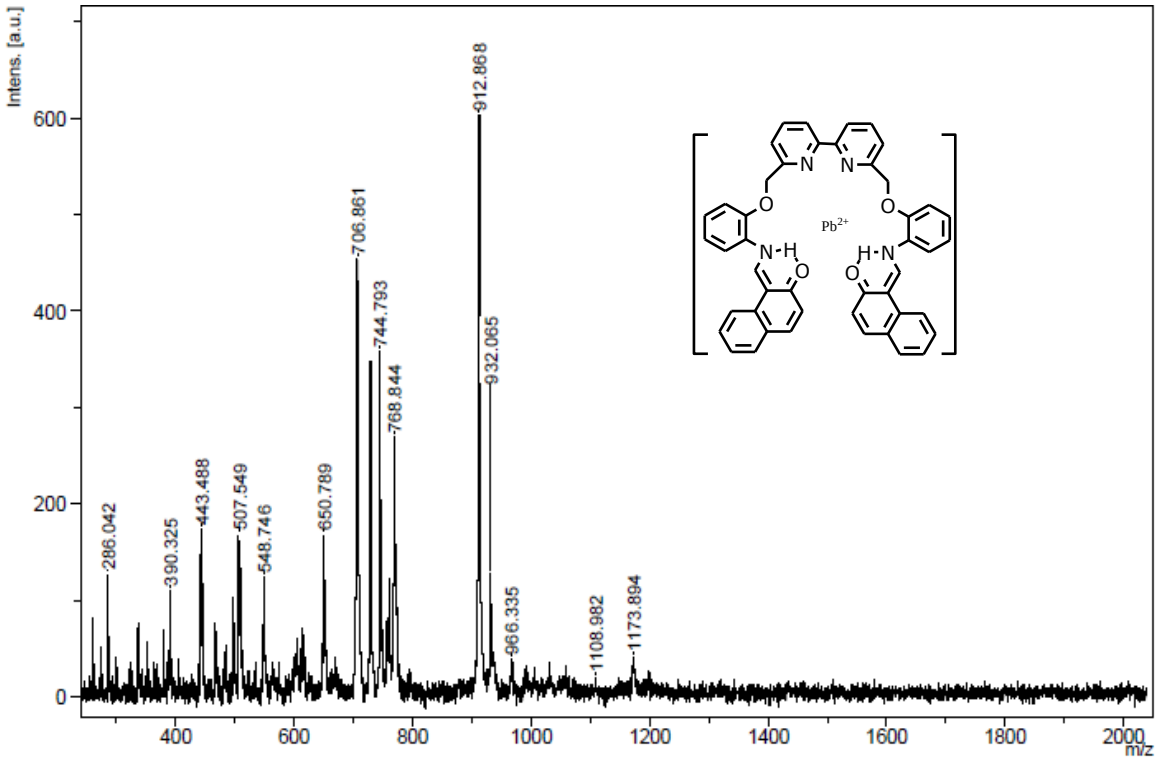

Max. 4123.0 cps.
Intensity, cps
m/z, Da
769.1873
473.3237
360.3261
507.1036
338.3441
614.1418
475.3222
707.2700
665.1583
413.2684
509.1024
320.2402
385.0967
562.2559
446.1886
313.2360
391.2856
429.2417
667.1567
729.2491
764.1877
776.1933
810.7586
Fe2+


Max. 1.3e4 cps.
Intensity, cps
m/z, Da
446.1906
764.1900
506.2122
707.2719
365.1085
528.1937
553.2275
513.1395
313.2372
360.3264
413.2693
729.2532
794.2004
355.2839
399.1843
436.1185
484.6799
409.1714
473.3240
536.1685
666.6583
633.1893
643.6796
660.2662
710.2748
738.2840
769.1875
814.3078
Co2+

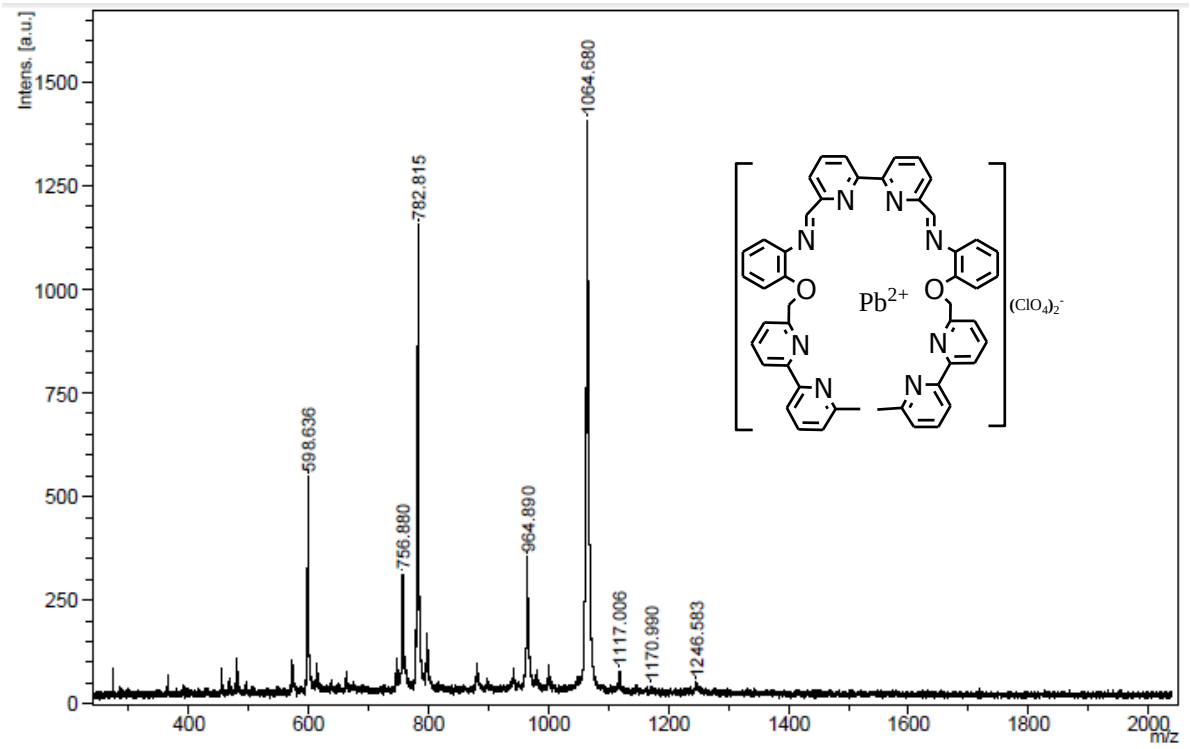

Max. 5465.0 cps.
Intensity, cps
m/z, Da
Ni2+
304.2840
553.2279
763.1911
583.2387
707.2705
609.1471
639.1581
729.2518
506.2109
446.1898
313.2371
282.2815
360.3260
399.1846
793.1998
814.3030


Max. 1.7e4 cps.
Intensity, cps
m/z, Da
Cu2+
(ClO4)2-
446.1888
707.2688
213.1479
553.2257
304.2629
122.9649
729.2499
360.3249
399.1839
282.2804
768.1813
798.6391

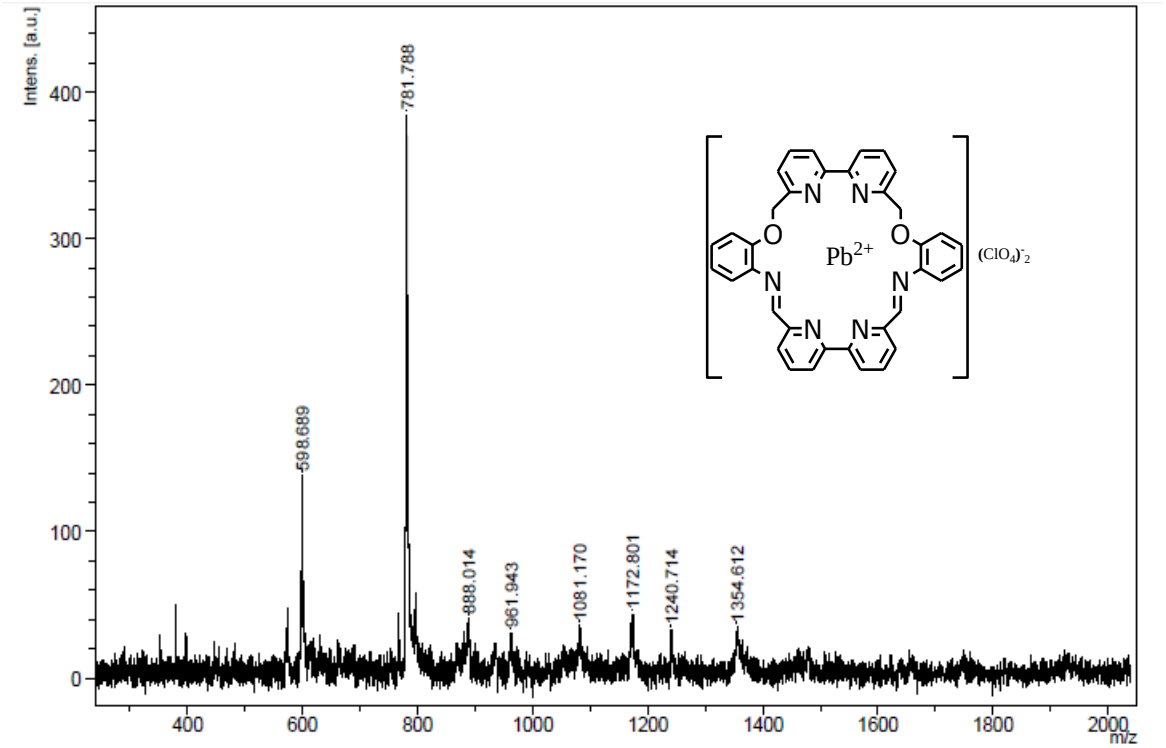

Intens. [a.u.]
3000
2500
2000
1500
1000
500
0
263.022
445.719
507.794
567.917
615.073
685.203
729.312
769.240
799.448
855.473
932.670
991.559
1058.563
1276.578
1320.515
400
600
800
1000
1200
1400
1600
1800
2000
m/z
Zn2+
N
O
N-H
H-N


Intens. [a.u.]
600
400
200
0
286.042
390.325
443.488
507.549
548.746
650.789
706.861
744.793
768.844
912.868
932.065
966.335
1108.982
1173.894
400
600
800
1000
1200
1400
1600
1800
2000
m/z
Pb2+
N
O
N-H
H-N

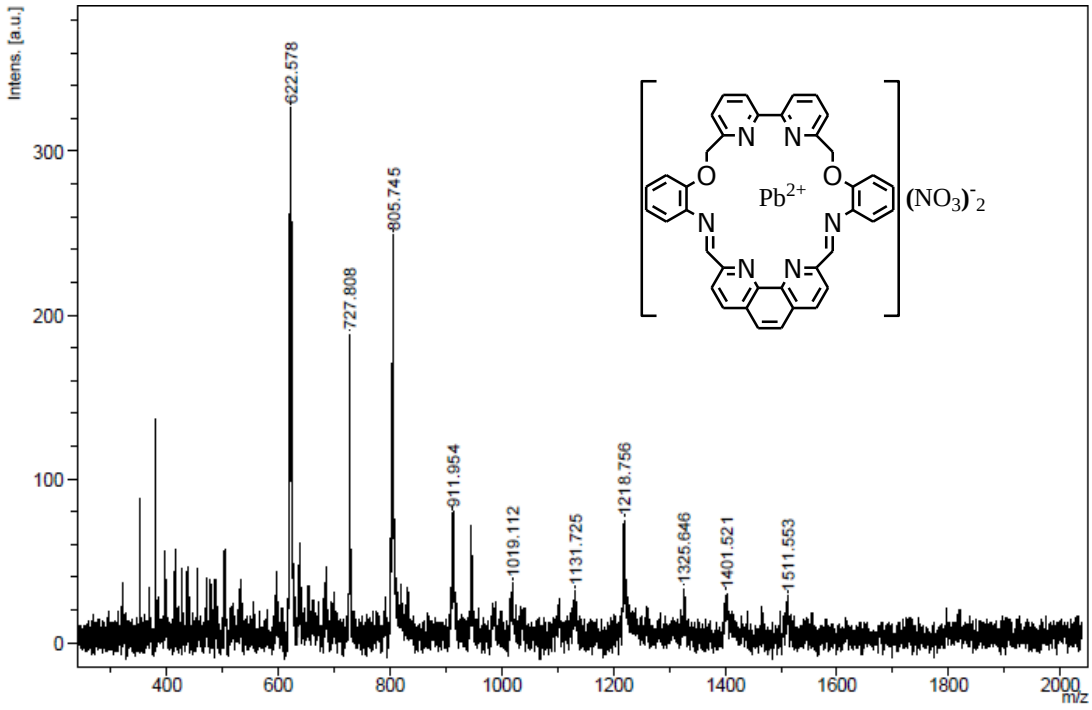
$[PbN_{bpy}O_{(bpyMe)2}](ClO_4)_2$ Kompleksinin Kütle Spektrumu



$[Pb(O_{bpy}N_{bpy})](ClO_4)_2$ Kompleksinin Kütle Spektrumu



$[Pb(O_{bpy}N_{phen})](NO_3)_2$ Kompleksinin IR Spektrumu



KAYNAKLAR

[1] Ölmez H., Yılmaz V. T., ***Anorganik Kimya Temel Kavramlar,*** MKM Yayıncılık, Bursa, 227-323, (2010).

[2] Hinz F. P., Margeum D. W., ***Ligand solvation and the macrocyclic effect Nickel(II)-tetramine complexes***, Inorg. Chem., 2941-2949, (1974).

[3] Frendsdorff H. K., ***Stability constants of cyclic polyether complexes with univalent cations,*** J. Am. Chem. Soc., 93, 3, 600-606, (1971).

[4] Lindoy L. F., ***The Chemistry of Macrocyclic Ligant Complexes,*** Cambridge University Press, Cambridge, (1989).

[5] Alexander V., ***Design and Synthesis of Macrocyclic Ligands and Their Complexes of Lanthanides and Actinides,*** Chemical Reviews, 95, 273-342, (1995).

[6] Armstrong L. G. and I. F. Lındoy, ***Studies İnvolving Nitrogen-Oxygen Donor Macrocyclic Ligands***, Inorg. Chem., Vol. 14, No. 6, (1975).

[7] Shu Y-Z., ***Recent Natural Products Based Drug Development: A Pharmaceutical Industry Perspective,*** J. Nat. Prod., 61, 1053-1071, (1998).

[8] Li P., Li J., Arıkan F., Ahlbrecht W., Dieckmann M. and Menche D., ***Stereoselective Total Synthesis of Etnangien and Etnangien Methyl Ester,*** J. Org. Chem., 75, 2429–2444, (2010).

[9] Finke A. D., Gross D. E., Han A., and Moore J. S., ***Engineering solid state Morphologies in Carbazole-Ethynylene Macrocyc***les, J. Am. Chem. Soc., 133, 14063-14070, (2011).

[10] Ema T., Tanida D., Sugita K., Sakai T., Miyazawa K-I. and Ohnishi A., ***Chiral Selector with Multiple Hydrogen-Bonding Sites in a Macrocyclic Cavity*** Org. Lett.,10, 2365-2368, (2008).

[11] Rosen W. and Busch D. H., ***Nickel (11) Complexes of Cyclic Tetradentate Thioethers,*** J. Am. Chem. Soc., 91, 4694-4697, (1969).

[12] Travis K. and Busch D. H., ***Cobalt(III) and Rhodium(III) Complexes of Cyclic Tetradentate Thioethers,*** Inorg. Chem., 13, 2591-2598, (1974).

[13] Richman J. E. and Atkins T. J., ***Nitrogen Analogs of Crown Ethers,*** J. Am. Chem. Soc., 96, 2268-2270, (1974).

[14] Beynek N., Uluçam G., Tüylü Ayaz B., Zeytinoğlu H., Benkli K., ***Synthesis and Characterization of a New Macrocyclic Ligand and Its Copper(II), Cadmium(II) and Lead(II) Complexes: Genotoxic Activity of These Complexes in Cultured Human Lymphocytes,*** Drug Chem. Toxicol., 30, 4, 399-410, (2007)

[15] Ogawa S., Yamaguchi T. and Gotoh N., ***Preparation of a conjugated tautomer of 1,14:7,8-diethenotetrapyrido-[2,1,6-*****de*****:2',1',6'-*****gh*****:2",1",6"-*****kl*****:2"',1"',6"' na][1,3,5,8,10,12]hexa-azacyclotetradecine and its metal derivatives,*** J. Chem. Soc., Perkin Trans. I, 976-978, (1974).

[16] Moser F., and Thomas A., ***Phthalocyanine Compounds***, Newyork: Reinhold, (1963).

[17] Lever A. B. P., ***The Phthalocyanines,*** Advances in İnorganic Chemistry and Radiochemistry, 7, 27-114, (1965).

[18] Curtis N. F., Einstein F. W. B. and Willis A. C., ***Reactions of the Nickel(I1) and Copper(I1) Complexes of the Dihydrazone Ligand 4,4,9,9-Tetramethyl-5,8 diazadodecane-2,ll-dione Dihydrazone with Pentane-2,4-dione Crystal Structures of Two Resultant Nickel(I1) Complexes,*** Inorg. Chem., 23, 3444-3449, (1984).

[19] Salavati-Niasari M., ***Template synthesis and characterization of host (nanopores of zeolite Y)/guest (Co(II)-tetraoxodithiatetraaza macrocyclic complexes) nanocomposite materials,*** Polyhedron, 27, 3207–3214, (2008).

[20] Kumar R., Masih I., Fahmi N., ***Template Synthesis and Spectral Studies on Mononuclear Complexes of Chromium(III) and Manganese(II) with Tetradentate N_4 donor Macrocycles,*** Spect. Acta Part A: Mol. and Biomol. Spect.101, 100–106, (2013).

[21] Akine S., Tadokoro T. and Nabeshima T., ***Oligometallic Template Strategy for Synthesis of a Macrocyclic Dimer-Type Octaoxime Ligand for Its Cooperative Complexation***, Inorg. Chem., 51, 11478−11486, (2012).

[22] Northrop B. H., Zhang Y-R., Chi K-W. and Stang P. J., ***Self-Organization in Coordination-Driven Self-Assembly,*** Acc. Chem. Res., 42, 1554-1563, (2009).

[23] Dongen V., Stijn S. F. M., Cantekin S., Elemans J. A. A. W, Rowan A. E., Nolte Roeland J. M., ***Functional interlocked systems***, Chem. Soc. Rev. 43, 99-122, (2014).

[24] Pastor A., Martınez-Viviente E., ***NMR spectroscopy in coordination supramolecular chemistry: A unique and powerful methodology,*** Coord. Chem. Rev., 252, 2314–2345, (2008).

[25] Zarges W., Hall J. and Lehn J-M., ***Helicity Induction in Helicate Self-Organisation from Chrial Tris(bipyridine) Ligand Standarts,*** Helv. Chim. Acta, 74, 1843-1852, (1991).

[26] Kendrew, J. C., Dickerson, R. E., Strandberg B. E., Hart R. G., Davies D. R., Phillips D. C., Shore V. C., ***Structure of myoglobin: A three-dimensional Fourier synthesis at 2 Å resolution***, Nature, 185, 422–427, (1960).

[27] Neurath H., ***Intramolecular folding of polypeptide chains in relation to protein structure***, J. Phys. Chem, 44, 296–305, (1940).

[28] Watson J. D. and Crick F. H. C., ***The Structure of DNA***, Cold Spring Harb Symp Quant Biol, 18, 123-131, (1953).

[29] David L. N., Michael M. C., ***Lehninger Principles of Biochemistry***, Fourth edition, W. H. Freeman, (2004).

[30] Lomize A. L., Orekhov V. I. U., Arsen A. S., ***Refinement of the Spatial Structure of the Gramicidin A ion Channel,*** Biomembr., 18, 182, (1992).

[31] Constable E. C., ***Helicates, supramolecular chemistry and metal-induced self-organization***, Angew. Chem., 103, 1482, Angew. Chem. Int. Ed., (1991).

[32] Lindoy L. F., Busch D. H., ***Metal Ion Controlled Synthesis of Novel Five-Coordinate Geometry and Their Template Reaction to Form Complexes of a Pentadentate Macrocyclic Ligand,*** Inorg. Chem., 13, 2494-2498, (1974).

[33] Beynek N., McPartlin M., Murphy B. P. and Scowen I. J., ***Ligand Control of Molecular Helicity in the Coordination of Toxic Heavy Metal İons: Crystal Structure of a Monohelical Cadmium(II) Complex,*** Polyhedron, 17, 2137-2140, (1998).

[34] Beynek N., ***Metal-ion control in the template synthesis of helical complexes,*** Doktora Tezi, University of Manchester Institute of Science and technology (UMIST) Manchester, England, (1997).

[35] Akine S., Matsumoto T., Sairenji S. and Nabeshima T., ***Synthesis of Acyclic tetrakis- and pentakis (N_2O_2) Ligands for Single-helical Heterometallic Complexes with a Greater Number of Winding turns***, Supramolecular Chemistry, 23, 106–112, (2011).

[36] Akine S., Nagumo H. and Nabeshima T., ***Hierarchical Helix of Helix in the Crystal: Formation of Variable-Pitch Helical π-Stacked Array of Single-Helical Dinuclear Metal Complexes,*** Inorg. Chem., 51, 5506−5508, (2012).

[37] Petitjean A., Cuccia L. A., Schmutz M. and Lehn J-M., ***Naphthyridine-Based Helical Foldamers and Macrocycles: Synthesis, Cation Binding, and Supramolecular Assemblies,*** J. Org. Chem., *73*, 2481-2495, (2008).

[38] Glasson C. R. K, Lindoy L. F., Meehan G. V., ***Recent developments in the d-block metallo-supramolecular chemistry of polypyridyls,*** Coord. Chem. Rev., 252, 940–963, (2008).

[39] Pfeil A., Lehn J-M., ***Helicate self-organisation: positive cooperativity in the self-assembly of double-helical metal complexes***, J. Chem. Soc., Chem. Commun. 838, (1992).

[40] Garrett T. M., Koert U., Lehn J-M., Rigault A., Meyer D. and Fischer J., ***Self-assembly of silver(I) helicates***, J. Chem. Soc., Chem. Commun., 557, (1990).

[41] Wałęsa-Chorab M., Gorczyński A., Kubicki M., Korabik M. and Patroniak V., ***Mono-, di- and trinuclear Complexes of Bis(terpyridine) Ligand: Synthesis, Crystal Structures and Magnetic Properties***, Polyhedron, 54, 260 – 271, (2013).

[42] Wałesa-Chorab M., Patroniak V., j Kubicki M., Kadziołka G., Przepiórsk J. and Michalkiewicz B., ***Synthesis, Structure, and Photocatalytic Properties of New Dinuclear Helical Complex of Silver(I) İons***., J. Cataly., 291,1–8, (2012).

[43] Dietrichbuchecker C. O., Sauvage J–P., and Kintzinger J–P., ***A New Family of Molecules - Metallo-Catenanes,*** Tetrahedron Lett., 24, 5095-5098, (1983).

[44] Dietrich-Buchecker C. O., Sauvage J–P., and Lehn J.–M., ***Templated Synthesis of Interlocked Macrocyclic Ligands: The Catenands,*** J. Am. Chem. Soc., 106, 3043-3045, (1984).

[45] Dietrichbuchecker C., and Sauvage J–P., ***Templated Synthesis of Interlocked Macrocyclic Ligands, The Catenands - Preparation and Characterization of the Prototypical Bis-30 Membered Ring-System*** Tetrahedron, 46, 503-512 (1990).

[46] Cesario M., Dietrich-Buchecker C. O., Guilhem J., Pascard C. and Sauvage J.-P., ***Molecular structure of a catenand and its copper(I) catenate: complete rearrangement of the interlocked macrocyclic ligands by complexation*** J. Chem. Soc., Chem. Commun., 244, (1985).

[47] Albrecht-Gary A. M., Saad M., Dietrich-Buchecker C.O., and Sauvage J.-P., ***Interlocked Macrocyclic Ligands: A Kinetic Catenand Effect in Copper(I) Complexes,*** J. Am. Chem. Soc., 107, 3205, (1985).

[48] Goldup S. M., Leigh D. A., Long T., McGonigal, Symes M. D. and Wu J., ***Active Metal Template Synthesis of [2]Catenanes,*** J. Am. Chem. Soc., 131 (43), 15924–15929, (2009).

[49] Was Z., ***Trefoil knot and ad-hoc classification of elementary fields in the Standard Model***, Phys. Lett., B 416, 369–372, (1998).

[50] Dietrich-Buchecker C. O., Guilhem J., Pascard C., Sauvage J.-P., Angew. Chem., ***Structure of a Synthetic Trefoil Knot Coordinated to Two Copper(I) Centers***, Int. Ed. Engl., 29, 1154, (1990).

[51] Prakasam T., Lusi M., Elhabiri M., Platas-Iglesias C., Olsen J.-C., Asfari Z., Cianférani-Sanglier S., Debaene F., Charbonnière L. J., Trabolsi A., ***Simultaneous Self-Assembly of a [2]Catenane, a Trefoil Knot, and a Solomon Link from a Simple Pair of Ligands,*** Angew. Chem. Int. Ed., 52, 9956 –9960, (2013).

[52] Durot S., Mobian., Collin J-P., Sauvage J-P., ***Synthesis of new copper(I)-complexed rotaxanes via click chemistry,*** Tetrahedron, 64, 8496–8503, (2008).

[53] Prikhodko A. I. and Sauvage J-P., ***Passing Two Strings through the Same Ring Using an Octahedral Metal Center as Template: A New Synthesis of [3]Rotaxanes,*** J. Am. Chem. Soc., 131 (19), 6794–6807, (2009).

[54] Gupta K. C., Alekha Kumar S., ***Catalytic activities of Schiff base transition metal complexes,*** Coord. Chem. Rev., 252, 1420–1450, (2008).

[55] Curtis N. F., ***Transition-metal complexes with aliphatic Schiff bases. Part I. Nickel(II) complexes with N-isopropylidene-ethylenediamine schiff bases***, J. Chem. Soc., 4409-4417, (1960).

[56] Nelson S. M., ***Developments in the synthesis and coordination chemistry of c macrocyclic schiff-base ligands***, Pure Appl. Chem., 52, 11, 2461-2476, (1980).

[57] Da Silva M. C., da Silva D. L., Modolo L. V., Alves R. B., de Resende M. A., Martins C. V. B. , de Fátima Â., ***Schiff bases: A short review of their antimicrobial activities***, J. Adv. Res., 2, 1-8, (2011).

[58] Uluçam G., Beynek N., Seller Z., Akalın G., Turan G. and Benkli K., ***Synthesis, Characterization of Some Transition-Metal Complexes of a New Heptadentate N_5S_2 Schiff-Base Ligand and the Effects of These Metal Complexes on U2OS Cells Cytotoxicity and DNA Cleavage Activity***, Phosphorus, Sulfur and Silicon, 183, 2237-2247, (2008).

[59] Borisova N. E., Reshetova M. D. and Ustynyuk Y. A., ***Metal-Free Methods in the Synthesis of Macrocyclic Schiff Bases***, J. Am. Chem. Soc., 107, 46-79, (2007).

[60] Graham Solomon T. W. and Fryhle Craig B., ***Organic Chemistry***, Published by Wiley, (2001)

[61] Costamanga J., Vargas J., Latorre R., Alvarado A., and Mena G., Coord. Chem. Rev., ***Coordination-Compounds of Copper, Nıckel and Iron With Schiff-Bases Derived From Hydroxynaphthaldehydes And Salicylaldehydes,*** 119, 67-88, (1992).

[62] Bogdan E., Plaquet A., Antonov L., Rodriguez V., Ducasse L., Champagne B. and Castet F., ***Solvent Effects on the Second-Order Nonlinear Optical Responses in the Keto-Enol Equilibrium of a 2-Hydroxy-1-naphthaldehyde Derivative***, J. Phys. Chem.,*114*, 12760–12768, (2010).

[63] Narang S., Mehta R. and Upadhyay S. N., ***Polyethylene Glycol and Montmorillonite Clay Anchored Schiff Base Ligand−Metal Complexes,*** Ind. Eng. Chem. Res., 52, 3967−3973, (2013).

[64] Chatziefthimiou S. D., Lazarou Y. G., Hadjoudis E., Dziembowska T. and Mavaridis I. M., ***Keto Forms of Salicylaldehyde Schiff Bases: Structural and Theoritical Aspects,*** J. Phys. Chem. B, 110, 23701-23709, (2006).

[65] Jiang J. and MacLachlan M. J., ***Unsymmetrical Triangular Schiff Base Macrocycles with Cone Conformations***, J. Am. Chem. Soc., 12, 1020-1023, (2010).

[66] Adams R., Miyano S., ***Condensation Reactions of Picoline 1-oxides,*** J. Am. Chem. Soc., 76, 3168-3171, (1954).

[67] Craig L. C., ***A Study of the preparation of alpha-pyridyl Halides from alpha-aminopyridine by the diazo reaction,*** J. Am. Chem. Soc., 56, 231-232, (1934).

[68] Venanzi L. M., ***Tetrahedral Nickel(II) Complexes and The Factors Determing Their Formation 1. Bistriphenylphospine Nickel(II) Compounds,*** J. Chem. Soc., 2, 719-724, (1958).

[69] Iyoda M., Otsuka H., Sato K., Nisato N., Oda M., ***Homocoupling of aryl halides using Nickel (II) complex and zinc in the presence of Et_4NI an efficient method fort he synthesis of biaryls and bipyrdine,*** Bull. Chem. Soc. Jpn., 63, 80, (1990).

[70] Fabian R. H., Klassen D. M., Stonntag R. W., ***Synthesis and spectroscopic characterizationof ruthenium and osmium complexes with sterically hindering ligands, 3. Tris complexes with methyl- and dimethyl-substituted 2,2'-bipyridine and 1,10-phenantroline,*** Inorg. Chem., 19, 1977-1982, (1980).

[71] Rodriguez-Ubis J. C., Alpha B., Plancherel D., Lehn J. M., ***Photoactive cryptands Synthesis of the sodium cryptates of macrobicyclic ligands containing bipyridine and phenanthroline groups,*** Helv. Chim. Acta., 67, 8, 2264-2269, (1984).

[72] Cannon R. D., Chiswell B. And Venanzi L. M., ***Some Complexes of Cobalt(II), Nickel(II) and Palladium(II) with Multi-dentateLigands and the Ligand Field Strenght of Co-ordinate Ethers and Sulphides,*** J. Chem. Soc. (A), 1277, (1967).

[73] Fenton D. E., Murphy B. P., Leong A. J. and Lindoy L., ***Studies of Metal-ion Recognition. The İnteraction of Co^{II}, Ni^{II} and Cu^{II} with New Oxygen-Nitrogen Donor Macro-cycles; X-Ray Structures of Complexes of Cu^{II} and Ni^{II} with a 15-membered O_2N_3 Derivative,*** J. Chem. Soc. Dalton Trans., 2543, (1987).

[74] Corey E. J., Borror A. L., Foglia T., ***Transformations in the 1,10-phenanthroline series,*** J. Org. Chem., 30, 288, (1965).

[75] Weijnen J. G. J., Koudijs A. and Engberson J. F. J., ***Carboxylic and phosphate ester hydrolysis catalysed by bivalent zinc and copper metallosurfactants,*** J. Chem. Soc., Perkin Trans., 2, 1121, (1991)

[76] Sigman D. S., Wahl G. M. And Creighton D. J., ***Models for metalloenzymes. Zinc ıon catalyzed phosphorylation of 1,10-phenantroline-2-carbinol by adenosine triphosphate,*** J. Am. Chem. Soc., 98, 4619, (1976).

[77] Creighton D. J., Hajdu J. and Sigman D. S., ***Model dehydrogenase reactions. Zinc ion catalyzed reduction of chelating aldehydes by N-propyl-1,4-dihydronicotinamides and borohydride*** J. Am. Chem. Soc., 98, 4619, (1976).

[78] Chandler C. J., Deady L. W., Reiss J. A., ***Synthesis of some 2,9-disubstitated-1,10-phenanthrolines,*** J. Heterocyclic Chem., 18, 599, (1981)

[79] Vogel A., ***Textbook of Practical Organic Chemistry,*** William Clowes Limited, London, 4th ed., 613, (1987).

[80] Tüzün C., ***Organik Reaksiyon Mekanizmaları,*** Palme Yayıncılık, Ankara, 3. Baskı, 287, 304, (1999).

[81] Navanneetham N. S. and Soundararajan S., ***4-Nitro-2-picoline-1-oxid complexes of lanthanide perclorates,*** Proc. Indian Acad. Sci., 89, 17-23, (1980).

[82] Williams D. H., Fleming I., ***Spectroscopic Metods in Organic Chemistry,*** McGraww-Hil, London, 4th ed., (1972)

[83] Geary W. J., ***The use of conductivity measurements in organic solvents for the characterization of coordination compounds,*** Coord. Chem. Rev., 7, 81-122, (1971).

[84] Issa R. M., Khedr A. M., and Rizk H., ***1H NMR, IR and UV/VIS Spectroscopic Studies of Some Schiff Bases Derived From 2-Aminobenzothiazole and 2-Amino-3-hydroxypyridine,*** J. Chinese Chem. Soc., 55, 875-884, (2008).

[85] Bilge S., Kılıç Z., Hayvalı Z., Hökelek T,. and Safran S., ***Intramolecular hydrogen bonding and tautomerism in Schiff bases:Part VI. Syntheses and structural investigation of salicylaldimine and naphthaldimine derivatives,*** J. Chem. Sci., 121, 989-1001, (2009).

[86] Broomhead J. A. and Kane-Maguire L. A. P., ***The Synthesis and Characterization of Diacidobis(ethylendiamine)-ruthenium(III) Comlexes and Related Compounds***, J. Chem. Soc., 546-553, (1967).

[87] Lodeiro C., Bastida R., Bertolo E., Macias A. and Rodriguez,A., ***Metal Complexes with Four Macrocyclic Ligands Derived from 2,6-Bis(2-formylphenoxymethyl)pyridine and 1,7-Bis(2´-formylphenyl)-1,4,7-trioxaheptane,*** Inorg. Chim. Acta, 343, 133-140, (2003a).

[88] Lodeiro C., Bastida R., Bertolo E., Macias A. and Rodriguez A., ***Coordination Chemistry of Copper(II) with Oxaza Macrocyclic Ligands. Crystal Structure of aDinuclear Tetramer Copper(II) Complex***, Polyhedron, 22; 1701-1710, (2003b)

[89] Platas C., Bastida R., Blas A., Fenton D. A., Macias A., Rodriguez A. and Rodriguez-Blas T., ***Complexes of Lanthanide(III) Ions with 18-Membered Schiff-base Macrocycle,.*** Polyhedron, 17, 1759-1765, (1998).

[90] Valencia L., Adams H., Bastida R., Fenton D. A. and Macias A., ***Synthesis and Characterisation of Silver, Zinc and Cadmium Compounds with an N_3O_2 Schiff Base Macrocycle: The Crystal and Molecular Structures of the Silver(I) and Cadmium Complexes***, Inorg. Chim. Acta, 317; 45-52, (2001).

ÖZGEÇMİŞ

Ad-Soyad: Nurcihan TAN

Doğum Yeri: İstanbul

Doğum Tarihi: 10.04.1988

Eğitim ve Akademik Durum

Lise: Büyükçekmece Yabancı Dil Ağırlıklı Lisesi (2002-2006)

Lisans: Trakya Üniversitesi Kimya Bölümü (2007-2011)

Yüksek Lisans: Trakya Üniversitesi Anorganik Kimya Anabilim Dalı (2011-2014)

Yurt Dışı Deneyimi

International Visiting Scholar, Moffit Cancer Centre and Research Institute at the University of South Florida in Tampa, Florida, U.S.A. (7 Haziran-24 ağustos 2012)

İş Deneyimi

İstanbul Gelişim Üniversitesi Öğretim Görevlisi (2013-)

TEZ ÖĞRENCİSİNE AİT TEZ İLE İLGİLİ BİLİMSEL FAALİYETLER

Nesrin BEYNEK, Nurcihan TAN, " **Synthesis and Characterized of New Open Chain 2,2'-Bipyridyl-Linked Pyridine-, Bipyridine-, or Phenanthroline-Derivatived Schiff Base Ligands"**

10° Portuguese National Meeting of Organic Chemistry and 1 st Portuguese-Brazilian Organic Chemistry Symposium., Lisbon University, Portekiz, ***4-6 Eylül 2013****, PC59, page 158.*