



**T.C.
SELÇUK ÜNİVERSİTESİ
FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ**

**YENİ SUBSTİTUE POLİPİRİDİNLERİN VE
METAL KOMPLEKSLERİNİN SENTEZİ,
SPEKTROSKOPİK ÖZELLİKLERİNİN
İNCELENMESİ**

Ashhan YILMAZ OBALI

DOKTORA TEZİ

Kimya Anabilim Dalı

**Nisan, 2016
KONYA
Her Hakkı Saklıdır**

TEZ KABUL VE ONAYI

Aslıhan YILMAZ OBALI tarafından hazırlanan “Yeni Substitue Polipiridinlerin ve Metal Komplekslerinin Sentezi, Spektroskopik Özelliklerinin İncelenmesi” adlı tez çalışması 21/04/2016 tarihinde aşağıdaki jüri tarafından oy birliği / ~~oy çokluğu~~ ile Selçuk Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü Kimya Anabilim Dalı’nda DOKTORA TEZİ olarak kabul edilmiştir.

Jüri Üyeleri

Başkan

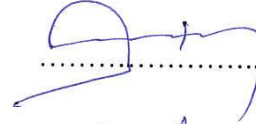
Prof. Dr. İbrahim KARATAŞ

İmza



Danışman

Prof. Dr. Halil İsmet UÇAN



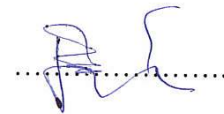
Üye

Prof. Dr. İbrahim YILMAZ



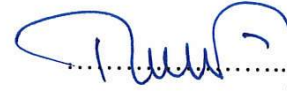
Üye

Doç. Dr. Ersin GÜLER



Üye

Doç. Dr. Nuriye KOÇAK



Yukarıdaki sonucu onaylarım.



Prof. Dr. Aşır GENÇ
FBE Müdürü

Bu tez çalışması S. Ü. BAP Koordinatörlüğü tarafından 14101002 nolu proje ile desteklenmiştir.

TEZ BİLDİRİMİ

Bu tezdeki bütün bilgilerin etik davranış ve akademik kurallar çerçevesinde elde edildiğini ve tez yazım kurallarına uygun olarak hazırlanan bu çalışmada bana ait olmayan her türlü ifade ve bilginin kaynağına eksiksiz atıf yapıldığını bildiririm.

DECLARATION PAGE

I hereby declare that all information in this document has been obtained and presented in accordance with academic rules and ethical conduct. I also declare that, as required by these rules and conduct, I have fully cited and referenced all material and results that are not original to this work.

İmza

Aslıhan YILMAZ OBALI

Tarih:



ÖZET

DOKTORA TEZİ

YENİ SUBSTİTUE POLİPİRİDİNLERİN VE METAL KOMPLEKSLERİNİN SENTEZİ, SPEKTROSKOPİK ÖZELLİKLERİNİN İNCELENMESİ

ASLIHAN YILMAZ OBALI

SELÇUK ÜNİVERSİTESİ FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ
KİMYA ANABİLİM DALI

Danışman: Prof. Dr. Halil İsmet UÇAN

2016, 129 Sayfa

Jüri

Prof. Dr. Halil İsmet UÇAN
Prof. Dr. İbrahim KARATAŞ
Prof. Dr. İbrahim YILMAZ
Doç. Dr. Ersin GÜLER
Doç. Dr. Nuriye KOÇAK

Doktora tez çalışmasında yeni polipiridin ligantlar ve Rutenyum(II)-köprülü kompleksleri sentezlendi ve karakterize edildi. Çalışmanın birinci kısmında, monopodal, dipodal, tripodal polipiridin ligantlar sentezlendi. Bu ligantlar; 4-((4-(1H-imidazo[4,5-f][1,10]fenantrolin-2-il)fenoksi)metil)benzaldehit (BA-PPY), 2-(4-(2-((4-(1H-imidazo[4,5-f][1,10]fenantrolin-2-il)fenoksi)metil)benziloksi)fenil)-1H-imidazo[4,5-f][1,10]fenantrolin (O-DIPPY), 2-(4-(4-((4-(1H-imidazo[4,5-f][1,10]fenantrolin-2-il)fenoksi)metil)benziloksi)fenil)-1H-imidazo[4,5-f][1,10]fenantrolin (P-DIPPY), 2-(4-(4,6-bis(4-(1H-imidazo[4,5-f][1,10]fenantrolin-2-il)fenoksi)1,3,5-triazin-2-iloksi)fenil)-1H-imidazo[4,5-f][1,10]fenantrolin (TZ-PPY)' dir. Schiff bazı polipiridin ligantlar ise; (E)-N-(4-((4-(1H-imidazo[4,5-f][1,10]fenantrolin-2-il)fenoksi)metil)benziliden)-piren-4-amin (PR-PPY), (E)-N-(4-((4-(1H-imidazo[4,5-f][1,10]fenantrolin-2-il)fenoksi)metil)benziliden)-1,10-fenantrolin-5amin (FN-PPY)' dir.

Tez çalışmasının ikinci kısmında değişik uçlu polipiridin ligantlar; 2-(4-(bromometil)fenil)-1H-imidazo[4,5-f][1,10]fenantrolin (BR-PPY), 2-(4-(azidometil)fenil)-1H-imidazo[4,5-f][1,10]fenantrolin (N3-PPY) ve triazol grubuna sahip polipiridin ligant 3,4-bis[(4-(metoksi)-1,2,3-triazol)1-metilfenil]-1H-imidazo[4,5-f][1,10]fenantrolin]]benzaldehit (BA-DIPPY) ligantı sentezlendi. 3,4-bis[(4-(metoksi)-1,2,3-triazol)1-metilfenil]-1H-imidazo[4,5-f][1,10]fenantrolin]]benzaldehit dışındaki bütün ligantların [Ru(phen)₂Cl₂] ve [Ru(bpy)₂Cl₂] kompleksleri ile 'köprü kompleksleri' sentezlendi ve karakterize edildi.

Bazı ligant ve komplekslerin fotokimyasal özellikleri çalışıldı. Absorpsiyon ölçümleri oda sıcaklığında asetonitril ortamında gerçekleştirildi. Podal ligantların 278 nm, 315 nm ve 328 nm’ de, komplekslerin ise 265 nm, 288 nm ve 328 nm’ de üç-omuzlu absorbanlara sahip olduğu bulunmuştur. Podal ligantların komplekslerin 462 nm’deki maksimum emisyonunun metal-ligant arasındaki d- π^* geçişine ait olduğu bulunmuştur. Emisyon ölçümleri sonucunda ligantların emisyon şiddetlerinin Rutenyum(II) kompleksleşmesiyle söndüğü görülmüştür.

Anahtar Kelimeler: Kompleks, Ligant, Polipiridin, Rutenyum(II), Schiff Bazı.

ABSTRACT

Ph.D THESIS

THE SYNTHESIS OF NEW SUBSTITUED POLYPYRIDINES AND THEIR METAL COMPLEXES, INVESTIGATIONS OF THEIR SPECTROSCOPIC PROPERTIES

ASLIHAN YILMAZ OBALI

**THE GRADUATE SCHOOL OF NATURAL AND
APPLIED SCIENCE OF SELCUK UNIVERSITY**

**THE DEGREE OF DOCTOR OF PHILOSOPHY
IN CHEMISTRY**

Advisor: Prof. Dr. Halil İsmet UÇAN

2016, 129 Pages

Jury

**Prof. Dr. Halil İsmet UÇAN
Prof. Dr. İbrahim KARATAŞ
Prof. Dr. İbrahim YILMAZ
Doç. Dr. Ersin GÜLER
Doç. Dr. Nuriye KOÇAK**

In this PhD thesis novel polypyridine ligands and Ruthenium(II)-bridged complexes were synthesized. In the first part of the thesis, monopodal, dipodal, tripodal polypyridine ligands; 4-((4-(1H-imidazo[4,5-f][1,10]phenanthroline-2-yl)phenoxy)methyl)benzaldehyde (BA-PPY), 4-(1H-imidazo[4,5-f][1,10]phenanthroline-2-yl)phenol, 2-(4-(2-((4-(1H-imidazo[4,5-f][1,10]phenanthroline-2-yl)phenoxy)methyl)benzyloxy)phenyl)-1H-imidazo[4,5-f][1,10]phenanthroline (O-DIPPY), 2-(4-(4-((4-(1H-imidazo[4,5-f][1,10]phenanthroline-2-yl)phenoxy)methyl)benzyloxy)phenyl)-1H-imidazo[4,5-f][1,10]phenanthroline (P-DIPPY) and 2-(4-(4,6-bis(4-(1H-imidazo[4,5-f][1,10]phenanthroline-2-yl)phenoxy)-1,3,5-triazine-2-yloxy)phenyl)-1H-imidazo[4,5-f][1,10]phenanthroline (TZ-PPY) were synthesized and characterized. Then schiff base polypyridine ligands; (E)-N-(4-((4-(1H-imidazo[4,5-f][1,10]phenanthroline-2-yl)phenoxy)methyl)benzylidene)-pyrene-4-amine (PR-PPY), (E)-N-(4-((4-(1H-imidazo[4,5-f][1,10]phenanthroline-2-yl)phenoxy)methyl)benzylidene)-1,10-phenanthroline-5-amine (FN-PPY) were synthesized and characterized.

In the second part of the thesis, different substituted polypyridine ligands; 2-(4-(bromomethyl)phenyl)-1H-imidazo[4,5-f][1,10]phenanthroline (BR-PPY), 2-(4-(azidomethyl)phenyl)-1H-imidazo[4,5-f][1,10]phenanthroline (N3-PPY) and triazole containing polypyridine ligand 3,4-bis[(4-(methoxy)-1,2,3-triazole)-1-methylphenyl]-1H-imidazo[4,5-f][1,10]phenanthroline (BA-DIPPY) were synthesized and characterized. Except BA-DIPPY, the bridged complexes of the other ligands were synthesized with $[\text{Ru}(\text{phen})_2\text{Cl}_2]$ and $[\text{Ru}(\text{bpy})_2\text{Cl}_2]$.

Photochemical properties of the podal ligands and complexes have also been studied. Absorption studies were performed in acetonitrile solution at room temperature. The ligands exhibit three shoulder absorbances at 278 nm, 315 nm, and 328 nm and the complexes exhibit Ruthenium(II) centered emission at 265 nm, 288 nm and 328 nm. Maximum d- π^* transition seen at 462 nm for all the complexes. Emission studies proved that after complexation with Ruthenium(II), emission intensities of the ligands were quenched.

Keywords: Complex, Ligand, Polypyridine, Ruthenium(II), Schiff Base.

ÖNSÖZ

Bu çalışma, Selçuk Üniversitesi Fen Fakültesi Kimya Bölümü Öğretim Üyesi Prof. Dr. H. İsmet UÇAN yönetiminde hazırlanarak, Selçuk Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü' ne Doktora tezi olarak sunulmuştur.

Öncelikle Doktora tez çalışmam süresince bilimsel katkıları ve yardımları ile beni her zaman destekleyen, tavsiyeleriyle beni yönlendiren ve yetiştiren değerli hocam Prof. Dr. H. İsmet UÇAN' a saygı ve teşekkürlerimi sunarım. Değerli hocalarım Prof. Dr. İbrahim KARATAŞ'a ve Prof. Dr. İbrahim YILMAZ' a teşekkürlerimi sunarım.

Selçuk Üniversitesi Fen Fakültesi Kimya Bölüm Başkanı' na, Anorganik Kimya Anabilim Dalı çalışma arkadaşlarıma, Kimya Bölümündeki hocalarıma ve arkadaşlarıma teşekkür ederim.

Öğrenim hayatım boyunca bana manevi destek olan, güven duyan annem Emel YILMAZ' a ve babam Prof. Dr. Ahmet YILMAZ' a teşekkür ederim. Eşim Uzman Öğretmen İhsan OBALI' ya, hayat enerjisiyle bana her zaman moral veren oğlum Mehmet Buğra OBALI' ya, kardeşlerim Dr. Selvihan YILMAZ' a, Arş. Gör. Begümhan YILMAZ' a ve Senemhan YILMAZ' a teşekkürü bir borç bilirim.

Tez çalışmama 14101002 proje numarasıyla maddi destek sağlayan Selçuk Üniversitesi Bilimsel Araştırma Projeleri Koordinatörlüğüne ve personeline teşekkür ederim.

Aslıhan YILMAZ OBALI

Konya, 2016

İÇİNDEKİLER

ÖZET	iv
ABSTRACT.....	vi
ÖNSÖZ.....	viii
İÇİNDEKİLER	ix
KISALTMALAR.....	xii
1. GİRİŞ.....	1
1.1. Polipiridin Ligantlar	1
1.1.1. Piridin ve Polipiridin Ligantlar.....	1
1.1.2. İmidazol	4
1.1.3. Fenantrolin	5
1.1.4. Fenantrokinon.....	6
1.1.5. Fenantrimidazol.....	7
1.2. Polipiridin Kompleksler.....	9
1.2.1. Polipiridin Türevlerinin Rutenyum(II) Kompleksleri	10
1.2.2. Rutenyum(II) Polipiridin Komplekslerin Stereokimyası.....	13
1.3. Schiff Bazlar.....	14
1.3.1 Schiff Bazlarının Tarihçesi	14
1.3.2. Schiff Bazlarının Genel Özellikleri	15
1.3.3. Schiff Bazının Oluşum Mekanizması.....	16
1.3.4. Schiff Bazlarının Sentezi	17
1.3.5. Koordinasyon Kimyasında Schiff Bazları	18
1.3.7. Schiff Bazları ve Metal Komplekslerinin Uygulama Alanları.....	20
2. KAYNAK ARAŞTIRMASI	22
2.1. Literatür Özetleri	22
2.2. Çalışmanın Amacı	31
3. MATERYAL VE YÖNTEM.....	32
3.1. Kullanılan Maddeler	32
3.2. Kullanılan Aletler	32
3.3. Ligant ve Komplekslerin Kodları, Kimyasal Formülleri, İsimleri ve Şekilleri	33
4. DENEYSEL BÖLÜM.....	40
4.1. 1,10-Fenantrolin-5,6-dion Sentezi:.....	40
4.2. cis-[Ru(phen) ₂ Cl ₂] Sentezi:	40
4.3. cis-[Ru(bpy) ₂ Cl ₂] Sentezi:	41
4.4. 4-(1H-imidazo[4,5-f][1,10]fenantrolin-2-il)fenol Sentezi:	41
4.5. [Ru(phen) ₂ (4-(1H-imidazo[4,5-f][1,10]fenantrolin-2-il)fenol)] (ClO ₄) ₂ Sentezi: ...	42
4.6. [Ru(bpy) ₂ (4-(1H-imidazo[4,5-f][1,10]fenantrolin-2-il)fenol)] (ClO ₄) ₂ Sentezi:.....	42

4.7. 4-((4-(1H-imidazo[4,5-f][1,10]fenantrolin-2-il)fenoksi)metil)benzaldehit, BA-PPY Sentezi:.....	43
4.8. [Ru(phen) ₂ (4-((4-(1H-imidazo[4,5-f][1,10]fenantrolin-2-il)fenoksi)metil)benzaldehit)] (ClO ₄) ₂ , RuP(BA-PPY) Sentezi:	43
4.9. [Ru(bpy) ₂ (4-((4-(1H-imidazo[4,5-f][1,10]fenantrolin-2-il)fenoksi)metil)benzaldehit)] (ClO ₄) ₂ , RuB(BA-PPY) Sentezi:	44
4.10. 2-(4-(2-((4-(1H-imidazo[4,5-f][1,10]fenanthrolin-2-il)fenoksi)metil)benziloksi)fenil)-1H-imidazo[4,5-f][1,10]fenantrolin, O-DIPPY Sentezi:.....	45
4.11. [(Ru(phen) ₂) ₂ (2-(4-(2-((4-(1H-imidazo[4,5-f][1,10]fenanthrolin-2-il)fenoksi)metil)benziloksi)fenil)-1H-imidazo[4,5-f][1,10]fenantrolin)] (ClO ₄) ₄ , RuP(O-DIPPY) Sentezi:.....	46
4.12. [(Ru(bpy) ₂) ₂ (2-(4-(2-((4-(1H-imidazo[4,5-f][1,10]fenanthrolin-2-il)fenoksi)metil)benziloksi)fenil)-1H-imidazo[4,5-f][1,10]fenantrolin)] (ClO ₄) ₄ , RuB(O-DIPPY) Sentezi:	47
4.13. 2-(4-(4-((4-(1H-imidazo[4,5-f][1,10]fenantrolin-2-il)fenoksi)metil)benziloksi)fenil)-1H-imidazo[4,5-f][1,10]fenantrolin, P-DIPPY Sentezi:	48
4.14. [(Ru(phen) ₂) ₂ (2-(4-(4-((4-(1H-imidazo[4,5-f][1,10]fenantrolin-2-il)fenoksi)metil)benziloksi)fenil)-1H-imidazo[4,5-f][1,10]fenantrolin)] (ClO ₄) ₄ , RuP(P-DIPPY) Sentezi:.....	48
4.15. [(Ru(bpy) ₂) ₂ (2-(4-(4-((4-(1H-imidazo[4,5-f][1,10]fenantrolin-2-il)fenoksi)metil)benziloksi)fenil)-1H-imidazo[4,5-f][1,10]fenantrolin)] (ClO ₄) ₄ , RuB(P-DIPPY) Sentezi:.....	49
4.16. 2-(4-(4,6-bis(4-(1H-imidazo[4,5-f][1,10]fenantrolin-2-il)fenoksi)-1,3,5-triazin-2-iloksi)fenil)-1H-imidazo[4,5-f][1,10]fenantrolin, TZ-PPY Sentezi:	50
4.17. [(Ru(phen) ₂) ₃ (2-(4-(4,6-bis(4-(1H-imidazo[4,5-f][1,10]fenantrolin-2-il)fenoksi)-1,3,5-triazin-2-iloksi)fenil)-1H-imidazo[4,5-f][1,10]fenantrolin)] (ClO ₄) ₆ , RuP(TZ-PPY) Sentezi:	51
4.18. [(Ru(bpy) ₂) ₃ (2-(4-(4,6-bis(4-(1H-imidazo[4,5-f][1,10]fenantrolin-2-il)fenoksi)-1,3,5-triazin-2-iloksi)fenil)-1H-imidazo[4,5-f][1,10]fenantrolin)] (ClO ₄) ₆ , RuB(TZ-PPY) Sentezi:	52
4.19. (E)-N-(4-((4-(1H-imidazo[4,5-f][1,10]fenantrolin-2-il)fenoksi)metil)benziliden)-piren-4-amin, PR-PPY Sentezi:	53
4.20. [Ru(phen) ₂ ((E)-N-(4-((4-(1H-imidazo[4,5-f][1,10]fenantrolin-2-il)fenoksi)metil)benziliden)-piren-4-amin)] (ClO ₄) ₂ , RuP(PR-PPY) Sentezi:	53
4.21. [Ru(bpy) ₂ ((E)-N-(4-((4-(1H-imidazo[4,5-f][1,10]fenantrolin-2-il)fenoksi)metil)benziliden)-piren-4-amin)] (ClO ₄) ₂ , RuB(PR-PPY) Sentezi:	54
4.22. (E)-N-(4-((4-(1H-imidazo[4,5-f][1,10]fenantrolin-2-il)fenoksi)metil)benziliden)-1,10-fenantrolin-5amin, FN-PPY Sentezi:	55
4.23. [(Ru(phen) ₂) ₂ ((E)-N-(4-((4-(1H-imidazo[4,5-f][1,10]fenantrolin-2-il)fenoksi)metil)benziliden)-1,10-fenantrolin-5amin)] (ClO ₄) ₄ , RuP(FN-PPY) Sentezi:	55
4.24. [(Ru(bpy) ₂) ₂ ((E)-N-(4-((4-(1H-imidazo[4,5-f][1,10]fenantrolin-2-il)fenoksi)metil)benziliden)-1,10-fenantrolin-5amin)] (ClO ₄) ₄ , RuB(FN-PPY) Sentezi:	56
4.25. 2-(4-(Bromometil)fenil)-1H-imidazo[4,5-f][1,10]fenantrolin, BR-PPY Sentezi:	57
4.26. [Ru(phen) ₂ (2-(4-(bromometil)fenil)-1H-imidazo[4,5-f][1,10]fenantrolin)] (ClO ₄) ₂ , RuP(BR-PPY) Sentezi:	57
4.27. [Ru(bpy) ₂ (2-(4-(bromometil)fenil)-1H-imidazo[4,5-f][1,10]fenantrolin)] (ClO ₄) ₂ , RuB(BR-PPY) Sentezi:	58
4.28. 2-(4-(azidometil)fenil)-1H-imidazo[4,5-f][1,10]fenantrolin, N3-PPY Sentezi:	58
4.29. [Ru(phen) ₂ (2-(4-(azidometil)fenil)-1H-imidazo[4,5-f][1,10]fenantrolin)] (ClO ₄) ₂ , RuP(N3-PPY) Sentezi:.....	59

4.30. [Ru(bpy) ₂ (2-(4-(azidometil)fenil)-1H-imidazo[4,5-f][1,10]fenantrolin)] (ClO ₄) ₂ , RuB(N3-PPY) Sentezi:	60
4.31. 3,4-bis(prop-2-iniloksi)benzaldehit Sentezi:	60
4.32. 3,4-bis[(4-(metoksi)-1,2,3-triazol)1-metilfenil)-1H-imidazo[4,5-f][1,10] fenantrolin]]benzaldehit, BA-DIPPY Sentezi:	61
5. ARAŞTIRMA SONUÇLARI VE TARTIŞMA.....	62
5.1. Ligant ve Komplekslerin Spektroskopik Yöntemler ile Karakterizasyonu	64
5.2. Fotofiziksel Çalışmalar	84
5.2.1. Elektronik Absorpsiyon Spektroskopisi	84
5.2.2. Floresans Spektroskopisi.....	88
6. SONUÇLAR VE ÖNERİLER	91
6.1. Sonuçlar	91
6.2. Öneriler	91
EKLER.....	92
EK-1 ¹ H-NMR SPEKTRUMLARI.....	92
EK-2 FT-IR SPEKTRUMLARI	96
EK-3 TG / DTA DİYAGRAMLARI	109
KAYNAKLAR	112
ÖZGEÇMİŞ	116

KISALTMALAR

A	Absorbans
bdc	Benzen Dikarboksilat
bdt	Benzen Ditiyolat
BM	Bohr Manyetosu
bpy	Bipiridin
CT	Charge Transfer
°C	Derece Santigrat
CHCl ₃	Klorofom
DCM	Diklorometan
DFT	Density Functional Theory
dmb	4,4'-Dimetil-2,2'-bipiridin
DMF	N,N-Dimetilformamit
DMSO	Dimetilsülfoksit
DNA	Deoksiribonükleik Asit
DSC	Differential Scanning Calorimetry
DTA	Diferansiyel Termal Analiz
E.N	Erime Noktası
ems	Emisyon
eks	Eksitasyon
FT-IR	Fourier Transform Infrared Spectroscopy
g	Gram
¹ H-NMR	Hidrojen Nükleer Manyetik Rezonans
ILCT	Intraligand Charge Transfer
LD	Linear Dichroism
LED	Light Emitting Diode
LMCT	Ligant to Metal Charge Transfer
K	Kelvin
MC	Metal Centered
MLCT	Metal to Ligand Charge Transfer
MV ²⁺	Metil Viyolojen
mL	Mililitre

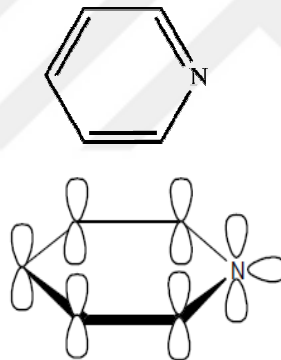
nm	Nanometre
phen	Fenantrolin
PTZ	Fenotiazin
Py	Piridin
PPy	Polipiridin
tpy	Terpiridin
TG	Termal Gravimetri
THF	Tetrahidrofuran
UV-Vis	Ultra Violet-Visible
λ	Dalgaboyu

1. GİRİŞ

1.1. Polipiridin Ligantlar

1.1.1. Piridin ve Polipiridin Ligantlar

Yapısındaki azota ait olan bir çift ortaklaşmamış elektrondan metal atomuna koordine olan ligantlara ‘N-donör’ ligantlar denir. Aromatik azot bulunduran halkalı ligantlar bütün metallerle kolaylıkla tepkime verebilmesi sebebiyle koordinasyon kimyasında çok fazla tercih edilen ligantlardır. Piridin halkasındaki atomlar sp^2 hibritine sahiptir. Halkadaki azot atomu ve karbon atomları bu sp^2 hibrit orbitallerini kullanarak σ bağları ile birbirlerine bağlanırlar. Karbonun ve azotun σ bağı oluşumunda kullanmadıkları p orbitalleri halka düzlemine dik durumdadır. Halka düzlemine dik konumdaki p orbitalleri π bulutunu oluştururlar.

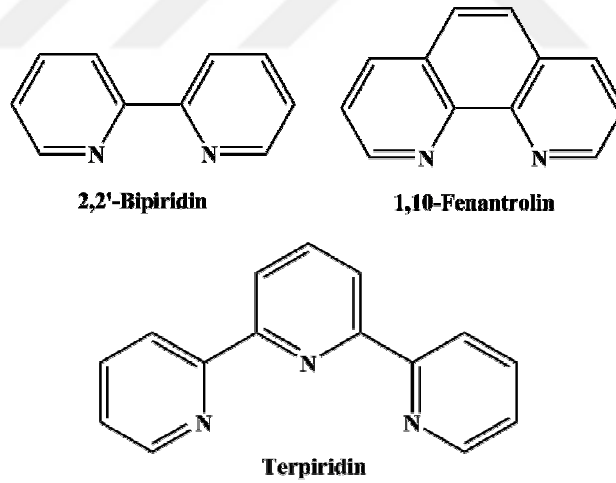


Şekil 1.1. Piridinin π moleküler orbital sayısı.

Piridinin aromatikliği bu 6p π orbitallerinden kaynaklanmaktadır. Piridin π moleküler orbitali Şekil 1.1' de görülmektedir. Ayrıca, azot atomundaki ortaklanmamış elektron çifti halka düzleminde bir sp^2 orbitalinde bulunur. Piridinde sp^2 hibritindeki azot atomu, bağ elektronlarından birini π sistemine verir. Bu elektron ve beş karbon atomunun her birinden gelen birer elektron piridin π elektron sayısını benzende olduğu gibi altıya tamamlar. Piridinde azot atomu üzerindeki ortaklaşmamış iki elektron, halkadaki atomlarla aynı düzlemde bulunan sp^2 orbitalindedir. Bu sp^2 orbitali halkadaki p orbitalleriyle örtüşmez. Azot atomunun ortaklaşmamış elektronlarının π sistemiyle bir bağlantısı olmadığından bu elektronlar piridine zayıf baz özelliği kazandırır (Lafcı 2006).

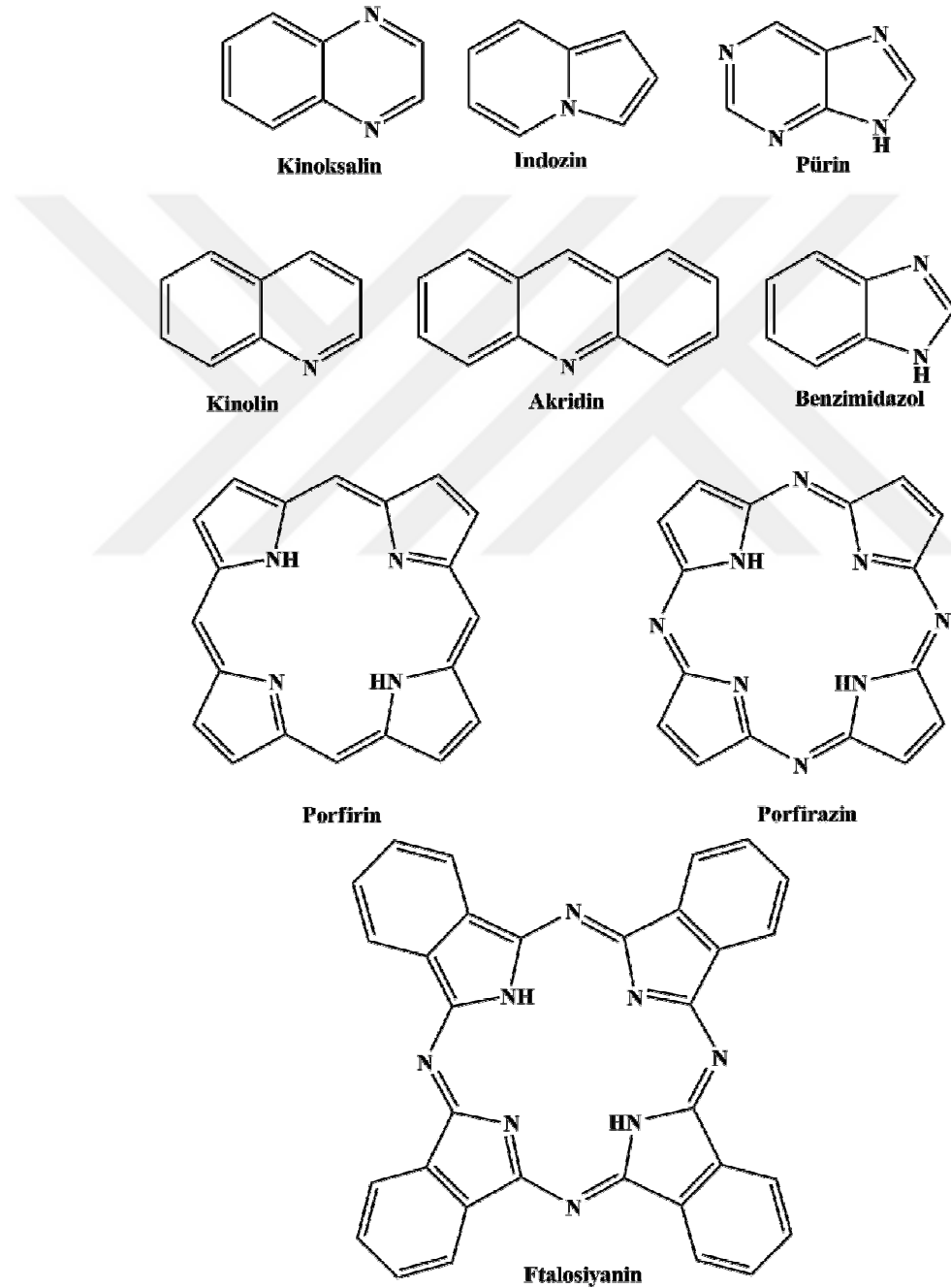
Azobenzen ve azin olarak da bilinen piridin, heterohalkalı aromatik üçüncü dereceden bir amindir. Piridin renksiz, yanıcı, aşırı zehirlidir. Polipiridin türevlerinin en temel halidir ve aromatik azot halkalı ligantların temel yapı taşıdır. Spektrokimyasal seride piridin, bipiridin ve fenantrolin kuvvetli alan ligantları olduğundan genellikle düşük oksidasyon basamağına sahip metal iyonları ile kararlı kompleksler verirler. Piridin, ilaç, tatlandırıcı, boyar madde, plastikleştirici gibi ürünlerin eldesinde başlangıç maddesi olarak kullanım alanı bulur.

Polipiridin ligantlar 2,2'-bipiridin (bpy), 1,10-fenantrolin (phen) veya 2,2':6',2''-terpiridin (tpy) gibi piridin türevi ligantlardır (Şekil 1.2). Bu ligantlar çok dişlidirler ve oluşturdukları komplekslere karakteristik özelliklerini verirler. 2,2'-bipiridin molekülü iki azot grubu bulunduran, redoks kararlılığı yüksek olan, kolay işlevselleştirilebilen yüksüz bir liganttır. 2,2'-Bipiridin tek bağla bağlanmış iki piridinden meydana gelmiş ve polipiridinlerin en basit türüdür. Koordine olmuş üç bipiridin molekülünden oluşan komplekslere trisbipiridin kompleksleri $[M(bpy)_3]^{n+}$, (M = metal iyon) denir. Bipiridindeki piridin halkaları tek bağ etrafında dönebildiklerinden şelat etkisiyle iki-dişli bir ligant olarak davranır.



Şekil 1.2. 2,2'-bipiridin, 1,10-fenantrolin ve 2,2':6',2''-terpiridin ligantları.

1,10-Fenantrolin molekülü de iki azot grubu bulunduran, rijit, düzlemsel, hidrofobik ve π -elektron konjuge sistemine sahip olması ile geçiş metalleri için klasik bir çift dişli liganttır. Bu özellikleri ile 2,2'-bipiridin ve 1,10-fenantrolin içeren ligantların metal kompleksleri katalitik, redoks, fotokimya ve fotofizik çalışmalarında tercih edilmektedir. Molekül / iyon tanınmasında ve duyarlılığında, DNA bağlanmasında / ayrılmasında yaygın olarak kullanılmaktadır (Doğan 2006).

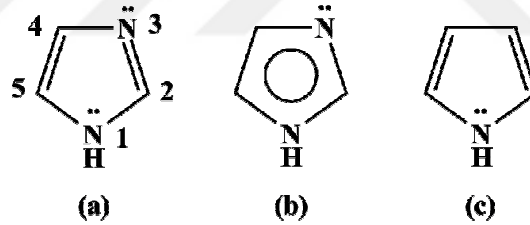


Şekil 1.3. Polipiridin ligant örnekleri.

Şekil 1.3' te görülen N-donör gruplar içeren ve bunların protonlanması veya grup eklenmesi ile katyonik yapılara dönüşen porfirin, porfirazin ve fitalosiyanın yapısındaki moleküller, medikal biyoloji, ileri teknolojik malzemeler ve kanser tedavisi gibi güncel alanlarda çok yönlü çalışılan malzemelerdir. Ayrıca tetra- veya okta- N-donör grup içeren moleküllerin gerek molekül içi gerekse moleküller arası yaptığı koordinasyonlar sonucunda da önemli özelliklere sahip metallo-oligomer yapılarına ulaşılmıştır. Değişik fonksiyonel uçlu esnek polipiridin türevleri, nanoteknolojik ürünlerin, sensörlerin yapımında da kullanılmaktadır (Kalyanasundaram and Gratzel 1998).

1.1.2. İmidazol

İmidazol, 1,3-diazol, yapısında ikisi azot olmak üzere beş atoma sahip heterosiklik organik bir moleküldür (Şekil 1.4a,b). İmino azotu N1 olarak adlandırılır ve numaralandırma üçüncü sıradaki azota (N3) en küçük numarayı verecek şekilde halkayı takip eder (Şekil 1.4a). Substitüe azot, N-substitüe imidazollerin numaralandırılması için başlangıç noktasını temsil eder.

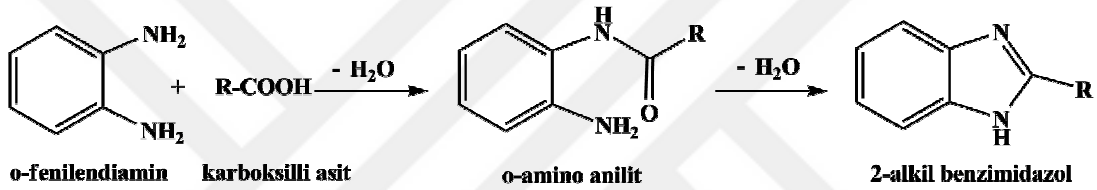


Şekil 1.4. (a) İmidazolün numaralandırılmasının, (b) İmidazolün ve (c) pirol molekülünün genel gösterimi.

İmidazol halkasındaki karbon atomlarının ve H atomunun bağlı olduğu N1' in durumu Şekil 1.4.c' de gösterilen piroldeki karbon atomlarının ve azotun elektronik durumu gibidir. İmidazoldeki N3' ün durumu ise piridin azotundaki gibidir. N3 azotunun hibritize olmayan p orbitalindeki bir elektron, karbon atomlarının p orbitallerindeki birer elektron ve N1' in hibritize olmamış bir çift elektronu, bu orbitallerin halka düzleminin üstünden ve altından çakışmasıyla, halkanın aromatikliğinden sorumlu olan ve topluca 6π elektronuna karşı olan elektron bulutunu oluştururlar.

Piridin azotunda olduğu gibi, bağ oluşumunda kullanılmayan ve iki elektron taşıyan sp^2 hibrit orbitali imidazolde N3 (azometin azotları)'ün ortaklanmamış elektron çiftini oluşturur. Aromatik rezonansa katılmayan bu elektron çifti imidazolün bazikliğinden sorumludur. α -Dikarbonil bileşiklerinin bir aldehit ve NH_3 ile bir arada muamelesinden, α -halogenoketonların amidinler ile ısıtılması sonucu, α -aminoketonların iminoesterler ile reaksiyonu sonucu ve kloroasetaldehit dietilasetalin NH_3 ve formamit ile ısıtılması sonucu imidazoller sentezlenebilir.

Benzen halkasına sahip olan imidazol türevine 'Benzimidazol' denir. Benzimidazolün doğada sadece 5,6-dimetil türevine rastlanmıştır, bu türev B12 vitamin molekülünün bir kısmını oluşturur. Benzimidazollerin elde edilmesi için uygun bir yöntem, o-aminoanilidlerin ısıtılarak halka kapanmasına uğratılmalarıdır (Şekil 1.5).

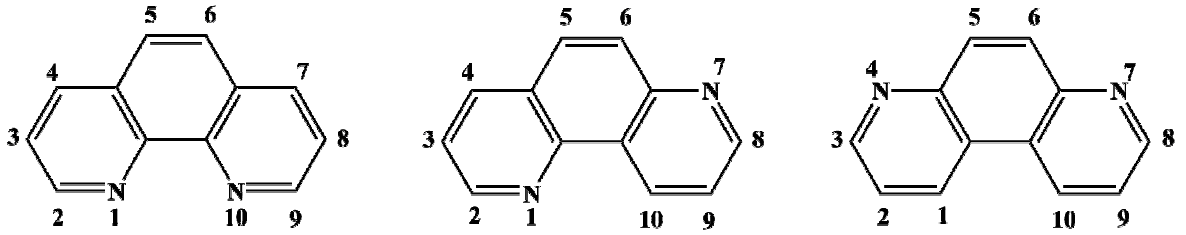


Şekil 1.5. Benzimidazol eldesi.

Bu reaksiyonda karboksilli asit olarak formik asit ($R=H$) kullanılması halinde benzimidazol ele geçer (Yılmaz 2008).

1.1.3. Fenantrolin

Fenantrolin; fenantren halka sistemindeki $-CH=$ gruplarının yerine $-N=$ gruplarının geçmesi ile oluşur. Halka indeksi dikkate alındığında Şekil 1.6' da gösterilen yapılar 1,10-fenantrolin, 1,7-fenantrolin ve 4,7-fenantrolin şeklinde adlandırılır. Bu üç farklı yapı genel olarak "Fenantrolin" olarak adlandırılır.

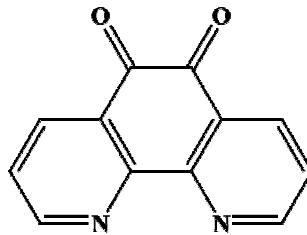


Şekil 1.6. Fenantrolin heterosiklik halka sistemleri.

Heterosiklik organik bir bileşik olan fenantrolin koordinasyon kimyasında ligant olarak kullanılabilir ve bu tip durumlarda ‘phen’ şeklinde kısaltılır. Çift dişli ligant olduğundan metal iyonları ile şelat yapmak için tercih edilirler.

1.1.4. Fenantrokinon

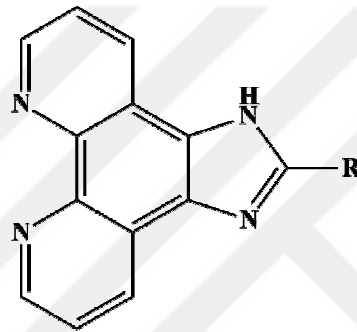
Sık kullanılan fenantrolin türevlerinden biri olan 1,10-fenantrolin-5,6-dion, organik ve biyokimyada büyük öneme sahip elektriksel özellikler gösteren maddelerin sentezinde kullanılan çok yönlü bir maddedir (Şekil 1.7). 1,10-fenantrolin-5,6-dion iki işlevselliği sayesinde çok özel bir reaktivite gösterir. Oksijen bağlı kinon fonksiyonu sayesinde redoks aktiftir ve di-imin azot atomlarının sayesinde bir Lewis bazı olarak davranır (Lei, Shi et al. 1996).



Şekil 1.7. Fenantrokinon molekülünün genel gösterimi.

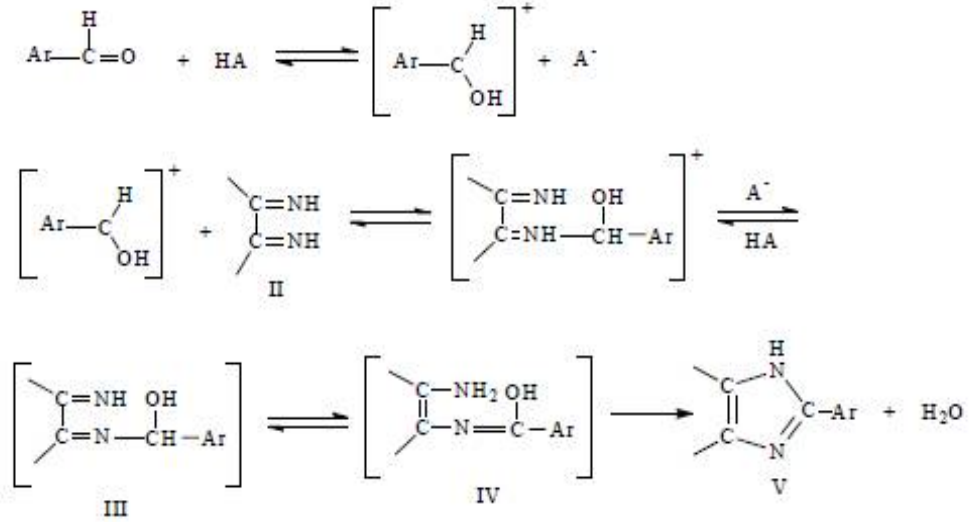
1.1.5. Fenantrimidazol

Fenantrimidazol, fenantrokinonun bir aldehit ile amonyum asetat ve glasiyal asetik asit ortamında sentezlenmesiyle oluşmuş bir imidazol türevidir. İmidazo[4,5-*f*]-1,10-fenantrolin ligantların yeni metal kompleksleri ile ilgili çalışmalar son yıllarda büyük ilgi toplamıştır (Şekil 1.8). Bu tür ligantlar düzlemseldir ve bunların büyük aromatik düzlemsel sistemlerinden DNA interkalasyon maddesi olarak oldukça çok yararlanılmıştır. Özellikle di-imin ligantlı platin kompleksleri görsel maddeler, DNA'ya interkalasyon maddesi ve güneş pili renkli maddeleri olarak geniş çapta kullanılmaktadır (Lei, Shi et al. 1996).



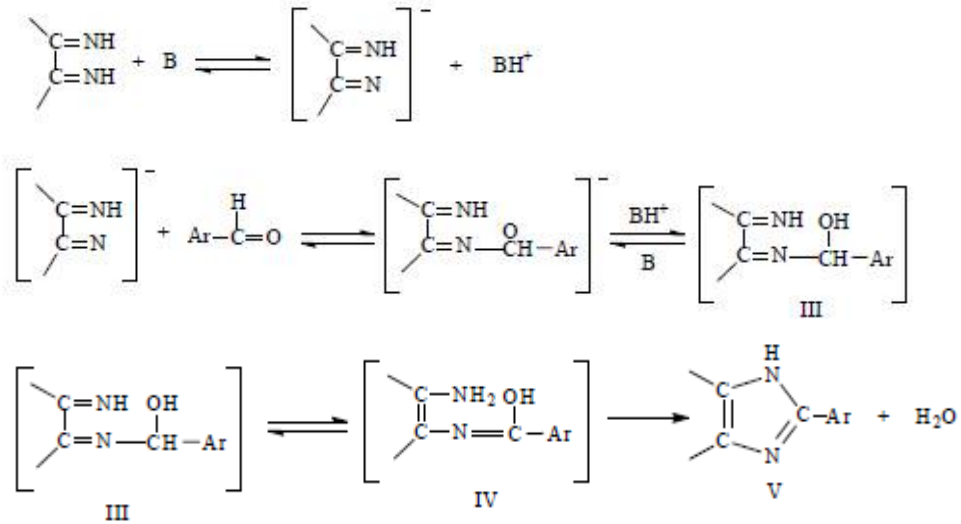
Şekil 1.8. Fenantrimidazol molekülünün genel gösterimi.

Asetik asit çözeltisindeki amonyum asetat, fenantrokinon ve aldehitin etkileşimi ile oluşan imidazol grubu bulunduran polipiridin bileşiklerinin reaksiyon şeması şu şekildedir; ilk olarak 9,10-fenantrokinon di-imin (II) oluşur, ikinci olarak ara ürünü (III) oluşturmak için bu diimin bileşiği aldehitle aldol tipi bir kondenzasyona uğrar, sonrasında ürün IV'ü oluşturmak için iki hidrojen atomu yer değiştirir ve bunları takiben imidazol (V) oluşur ve su açığa çıkar. İlk kondenzasyon bir asit katalizleme reaksiyonudur (Şekil 1.9) ve mekanizma şu şekildedir:



Şekil 1.9. Asitlerin katalitik etkisi altında fenantrimidazol oluşumu.

Fenantrimidazol oluşumu sadece asidik ortamda değil bazik ortamda NaOH kullanılarak da gerçekleşmektedir. Bazların katalitik etkisi altında III' ün oluşumu (Şekil 1.10) şu şekildedir:



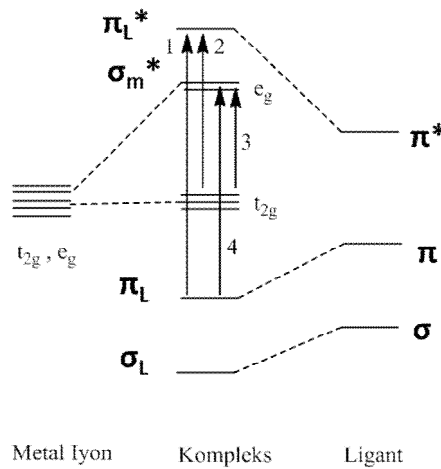
Şekil 1.10. Bazların katalitik etkisi altında fenantrimidazol oluşumu.

1.2. Polipiridin Kompleksler

N-donör ligantlar sınıfından olan polipiridinlerin kompleksleri, 2,2'-bipiridin, 1,10-fenantrolin veya 2,2';6'2"-terpiridin gibi çok dişli polipiridin ligantların metal atom veya iyonlarıyla yaptıkları koordinasyon bileşikleridir. *N*-donör ligantların metal kompleksleri birçok organik reaksiyonu katalizlediklerinden çok büyük ilgi çekmektedirler.

Bu kompleksler ısıya, ışığa ve elektrik akımına karşı dayanıklıdır çünkü metal ile ligant arasındaki bağ çok kuvvetlidir. Bunun dışında, ligantın kendisi de karardır. Bu bileşikler optik, elektrokimyasal ve manyetik özellikler taşırlar. Komplekslerinin özellikleri elektron verici, elektron çekici ve π -konjuge gruplar gibi fonksiyonel gruplar sayesinde kolaylıkla değiştirilebilir. Bazı kompleksler metal-ligant yük transfer (MLCT) veya ligant-metal yük transfer (LMCT) olarak anılan görünür bölgede güçlü absorpsiyon bantlar sergilemektedirler. Bu komplekslerin elektronik absorpsiyon spektrumundaki elektronik geçiş özellikleri Jablonski diyagramıyla açıklanabilir (Şekil 1.11). Bu diyagrama göre dört geçiş bulunmaktadır;

1. ILCT: Ligant içi $\pi_L - \pi_L^*$ geçişi,
2. MLCT: Metalin yükseltgendiği, ligantın indirgendiği bir geçiştir. Metalden Liganta olan $t_{2g} - \pi_L^*$ geçişi,
3. MC (veya dd): Metal merkezli $t_{2g} - e_g$ geçişi,
4. LMCT: Ligantın yükseltgendiği, metalin indirgendiği bir geçiştir. Liganttan Metale olan $\pi_L - \sigma_m^*$ geçişidir.



Şekil 1.11. Jablonski enerji diyagramı.

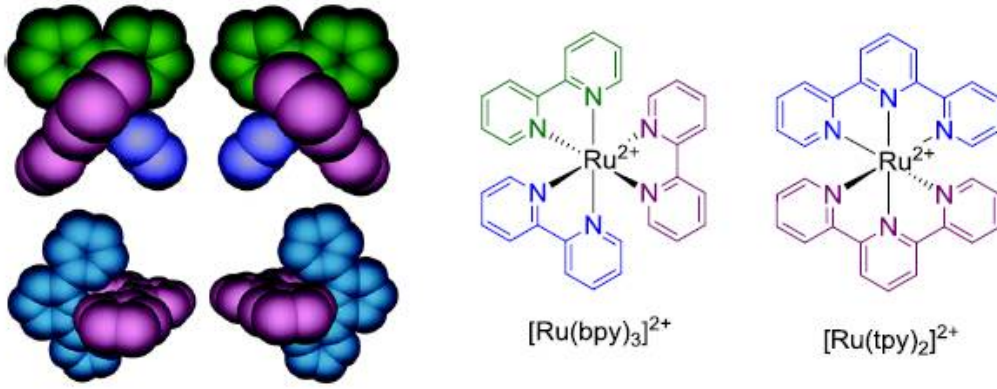
Polipiridin kompleksler metal-metal bağı, enerji transferi, DNA ile etkileşim ve paramanyetik metal merkezler arasında manyetik değişim gibi özelliklere sahiptirler. Katyonlarla seçici olarak kompleks vermelerinden dolayı kimyasal sensörler olarak, atık sulardan zehirli veya radyoaktif metal katyonların seçici olarak uzaklaştırılmasında, radyoizotopların immobilizasyonunda, alan etkili transistörler, ışık yayan diyotlar (LED), lazerler ve fotovoltaiik piller gibi pek çok elektronik cihaz tasarımında yaygın olarak kullanılmaktadırlar (Sundermeier, Mutyala et al. 2003).

1.2.1. Polipiridin Türevlerinin Rutenyum(II) Kompleksleri

Grup VIII geçiş metalleri ve katyonları 1960 yılından günümüze gelmiş supramoleküler kimya için büyük öneme sahip bir konudur. Bu grubun ilk sırasında bulunan Demir ile kıyaslandığında ikinci ve üçüncü sıradaki Rutenyum ve Osmiyum metalleri yeryüzünde nadir bulunurlar. Bunun yanı sıra bu metaller demirden farklı olarak ilgi çekici fotokimyasal ve fotofiziksel özelliklere sahip olduğu için çok yaygın olarak çalışmalarda tercih edilmektedirler. d^6 elektron dizilimine sahip Rutenyum ve Osmiyum metalleri polipiridin türevi ligantlarla çok fazla çalışılmıştır (Smidkova 2013).

En çok çalışılan polipiridin kompleksi rutenyum-bipiridin kompleksidir $[Ru(bpy)_3]^{2+}$. Şekil 1.12’ de görülen bu kompleks oda sıcaklığında, sulu çözeltisinde lüminesans özellik göstermektedir. Bir başka örnek ise platin-bipiridin-ditiyolat kompleksidir $[Pt(bpy)(bdt)]$. Bu kompleks oda sıcaklığında fotolüminesans özelliği gösterir, dalga boyu ve kullanım ömrü çeşitli substitüe gruplar ile değiştirilebilmektedir.

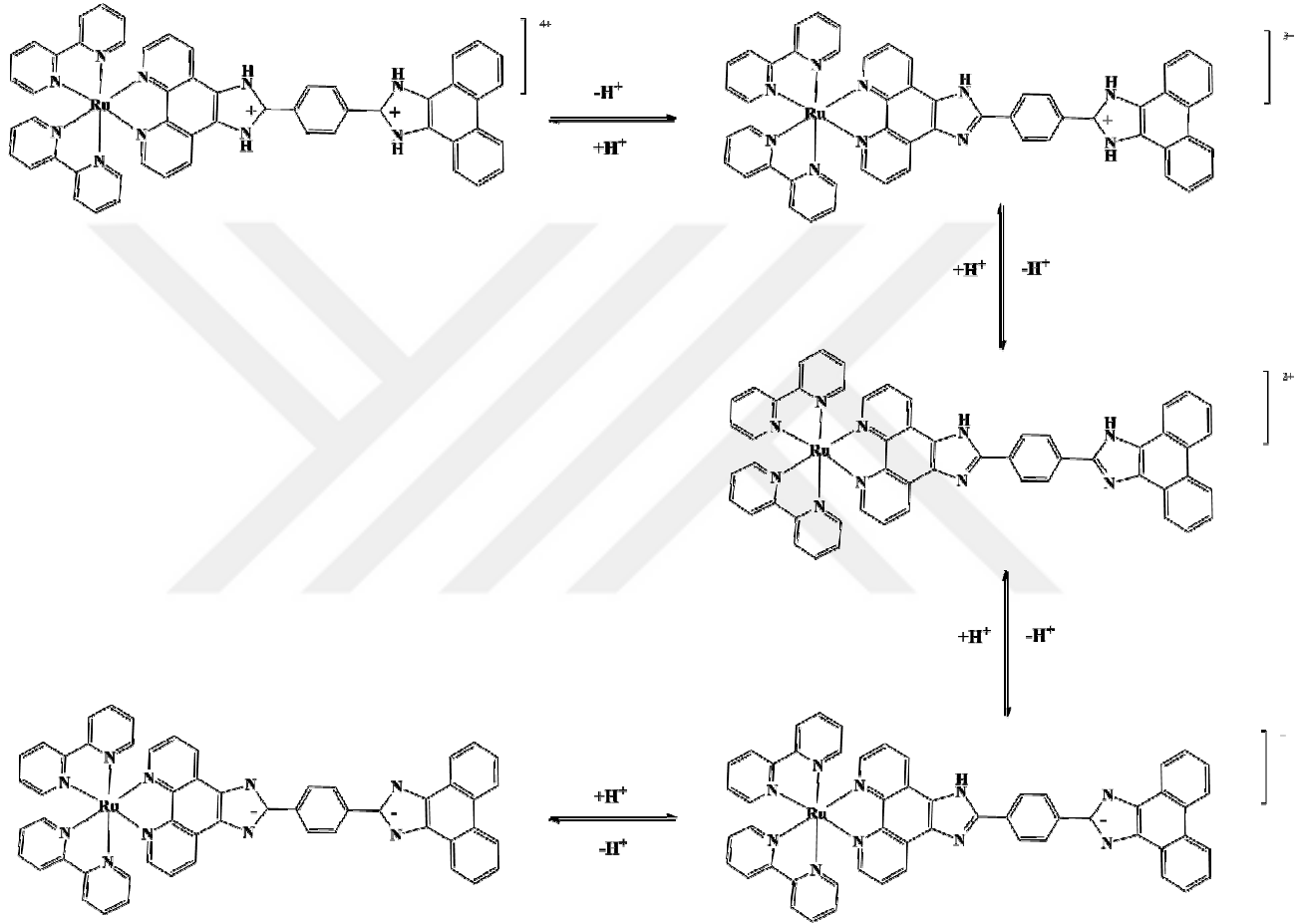
Moleküler tanımlama yapmak ve DNA dizilişini aydınlatmak amaçlı kullanılabilecek Rutenyum (II) komplekslerinin sentezlenmesine ilgi her geçen gün artmaktadır (Shavaleev, Adams et al. 2007). Bu tez çalışmasında, imidazol grubu bulunduran mono-, di- ve tripodal polipiridin ligantlar, schiff bazı polipiridin ligantlar, bu ligantların $[Ru(phen)_2Cl_2]$ ve $[Ru(bpy)_2Cl_2]$ kompleksleri ile ‘köprü kompleksleri’ ve değişik uçlu polipiridin ligantlar sentezlenmiştir.



Şekil 1.12. Rutenyum(II) kompleksleri.

1960'ların sonlarında Crosby ve arkadaşları $[\text{Ru}(\text{bpy})_3]^{2+}$ kompleksi ve başka polipiridin bileşiklerinin lüminesans özelliklerini karakterize etmişlerdir (Klassen 1965). 1972'de Gafney ve Adamson, $[\text{Ru}(\text{bpy})_3]^{2+}$ kompleksinin yük transferi uyarılmış halinin, $(\text{CT})[\text{Ru}(\text{bpy})_3]^{2+}$, $[\text{Co}(\text{NH}_3)_5\text{Cl}]^{2+}$ kullanılarak elektron-transfer sönümü yaptığını $(\text{CT})[\text{Ru}(\text{bpy})_3]^{2+} + [\text{Co}(\text{NH}_3)_5\text{Cl}]^{2+} \rightarrow [\text{Ru}(\text{bpy})_3]^{3+} + [\text{Co}(\text{NH}_3)_5\text{Cl}]^+$ reaksiyonu ile belirtmişlerdir (Gafney 1972). Gafney ve Adamson çalışmasından önce uyarılmış hal elektron transferleri fazla bilinmediği için, bu çalışma fotokimya çalışan gruplarda derin bir etkiye sebep olmuştur ve bu yayını takiben bir çok laboratuvarda $(\text{CT})[\text{Ru}(\text{bpy})_3]^{2+}$ kompleksi reaktant olarak kullanılmaya başlanmıştır (Sabbatini 1972, Natarajan 1973). Bunu takip eden birkaç yıl sonunda bu kompleksin kimyasal kararlılığı, redoks özelliği, uyarılmış hal reaktivitesi ve uyarılmış hal yarı ömrü ile önemli bir kompleks olduğu kanıtlanmıştır. Kısa süre sonra foto-redoks özelliğinden dolayı $[\text{Ru}(\text{bpy})_3]^{2+}$ kompleksi suyun hidrojen ve oksijene ayrışmasında katalizör olarak kullanılmıştır (Creutz 1975). Bu çalışmadan sonra bu tür komplekslere olan ilgi daha da artmıştır. Rutenyum-Polipiridin kompleksleri fotokimyasal özelliğiyle, kararlılığıyla günümüzde önemli yer tutmaktadır (Balzani 2001).

Protonların transferi en basit kimyasal sinyallerden biri olarak dikkate alınabilir. Uyarılmış hal sürelerinin uzunluğu ve yüksek parlaklıkları sayesinde Rutenyum kompleksleri pH sensörleri olarak son yıllarda oldukça dikkat çekmiştir (Gao, Chao et al. 2007). Polipiridin kompleksleri çözeltinin pH'ına bağlı olarak hem asit olarak hem de bir baz olarak davranabilirler. Komplekslerin protonlanması ve protonların uzaklaştırılması yoluyla bir “off-on-off” ışık anahtarı özelliği gösterirler (Şekil 1.13).



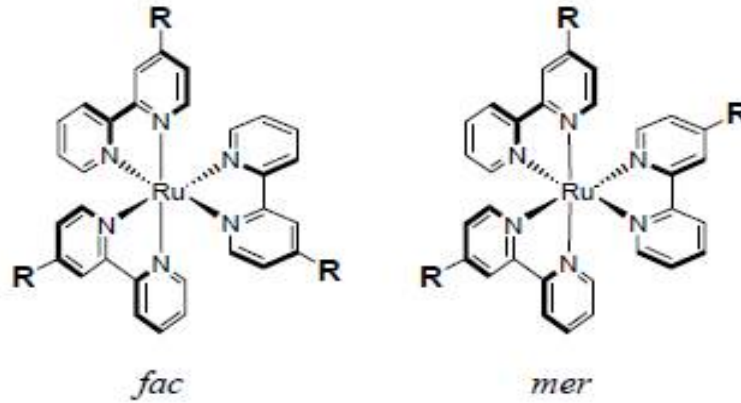
Şekil 1.13. İmidazol halkası içeren fenantrolin türevli Rutenyum(II) kompleksinin asit-baz dengesi.

Fenanimidazollerin Rutenyum ile oluşturduğu komplekslerde, 1,10-fenantrolinin 2 ve 9 konumunda substitüentler varsa bu durum kompleksleşme işlemine engel teşkil edebilmektedir ve ligant alanını zayıflatmaktadır. Bu kompleksin fotofiziksel davranışında, protonlama ve proton uzaklaştırma işlemlerinde büyük bir değişime neden olurlar (Yılmaz 2008).

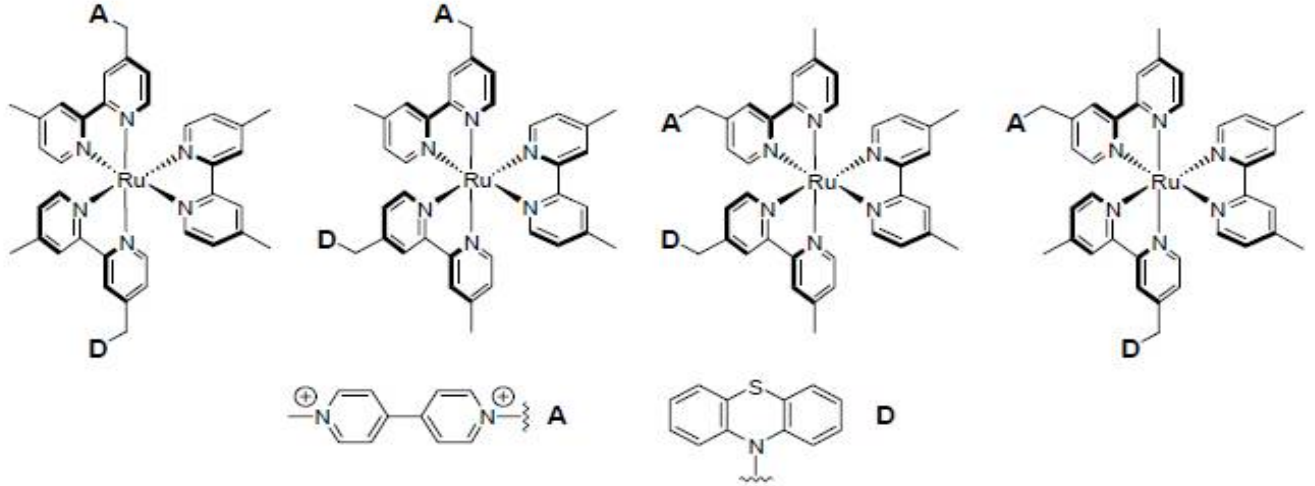
1.2.2. Rutenyum(II) Polipiridin Komplekslerin Stereokimyası

Oktahedral geometriye sahip üç-çiftlişli metal kompleksler kiraldirler ve Δ , Λ olarak iki izomerik formları vardır. Örneğin $\text{cis-}[\text{Ru}(\text{phen})_2(\text{py})_2]^{2+}$ gibi bir ligantın iki yönlendiği bulunmaktadır. Çok çekirdekli toplulukların (multinuclear assembly) hazırlanmasında genellikle bu iki izomerin etkilerinin birbirinden çok farklı olduğu bilinmektedir. Diğer bir izomerlik çeşidi ise üç tane bipyridin ligantın iki tanesinin birbirine simetrik olmadığı durumda oluşur. Bu tip kompleksler $[\text{Ru}(\text{bpy}^{\text{A}})_3]^{2+}$ (bpy^{A} : simetrik olmayan ligant) **fac** ve **mer** olarak Şekil 1.14’ deki gibi geometrik izomerlere sahip olur. $[\text{Ru}(\text{bpy}^{\text{A}})(\text{bpy}^{\text{B}})(\text{bpy})]^{2+}$ ve $[\text{Ru}(\text{bpy}^{\text{A}})_3(\text{bpy}^{\text{B}})(\text{bpy}^{\text{C}})]^{2+}$ kompleksleri gibi sübstitüentler farklı olursa sırasıyla dört ve sekiz farklı geometrik izomer oluşabilir.

İzomerlik üzerine yapılan bir çalışma olan $[\text{Ru}(\text{dmb})(\text{dmbPTZ})(\text{dmbMV}^{2+})]^{4+}$ kompleksinin geometrik izomerleri Şekil 1.15’ te gösterilmiştir (dmb: 4,4’-dimetil-2,2’-bipyridin, PTZ: fenotiazin (D) ve MV^{2+} : metil viyolojen (A)) (Lindner, Jager et al. 1997)



Şekil 1.14. $[\text{Ru}(\text{bpy}^{\text{A}})_3]^{2+}$ kompleksinin simetrik olmayan ligantlara sahip geometrik izomerleri.

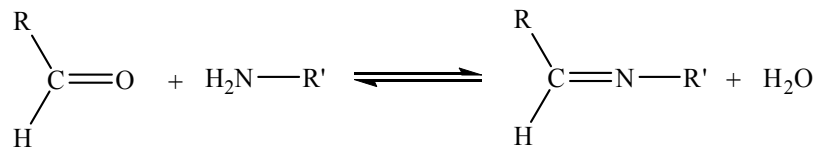


Şekil 1.15. $[\text{Ru}(\text{dmb})(\text{dmbPTZ})(\text{dmbMV}^{2+})]^{4+}$ kompleksinin geometrik izomerleri.

1.3. Schiff Bazlar

1.3.1 Schiff Bazlarının Tarihçesi

Aldehit veya ketonların primer aminlerle verdiği kondensasyon ürünleri Schiff bazı olarak bilinir. Bu reaksiyonlarda oluşan karbon-azot çift bağına ($-\text{HC}=\text{N}-$) azometin veya imin bağı adı verilir (Şekil 1.16). Karbonil bileşiği aldehit ise oluşan bağa azometin veya aldimin, keton ise oluşan bağa imin veya ketimin denir. Bu reaksiyon sonucunda bir mol su oluşmaktadır. Ortamında su bulunması reaksiyonu sola kaydırır. Bu yüzden oluşan su ortamdan uzaklaştırılması gerekir. Schiff bazının oluşumu kısaca aşağıda gösterilmiştir.



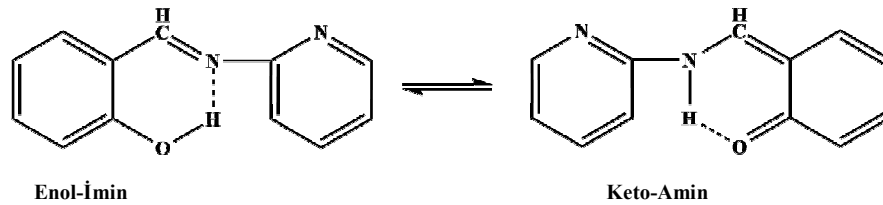
Şekil 1.16. Schiff bazının oluşum reaksiyonu.

Schiff bazları (imin) ilk defa 1860 yılında Alman kimyager Hugo Schiff tarafından sentezlenmiştir. Anselmino, Schiff bazlarının izomerleri üzerine yaptığı ilk çalışmasını Berichte’de yayınlamıştır. Aldehitler, primer aminlerle çok kolay bir şekilde reaksiyon vererek Schiff bazlarını oluştururken, bu reaksiyon ketonlarda o kadar kolay değildir ve çeşitli faktörlere bağlıdır. Bunlar; katalizör, sıcaklık, uygun pH aralığı, reaksiyonda oluşacak su ile azeotrop karışım veren bir çözücünün seçilmesine bağlıdır (İkizler 1996).

1.3.2. Schiff Bazlarının Genel Özellikleri

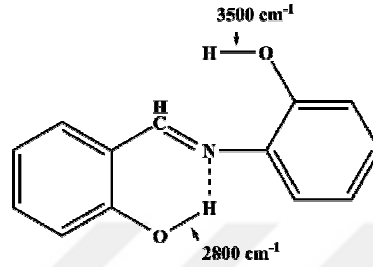
Schiff bazları, genel olarak sarı renklidir. Erime noktaları orta derecelerdir. Schiff bazları yapılarındaki imin ($-\text{CH}=\text{N}$) grubundan dolayı zayıf bazik özellik gösterir ve bu grubunun protanlanma sabiti 2×10^{-12} civarındadır. Aldehitlerin primer aminlerle reaksiyona girmesiyle oluşan N-süstitüe iminler kararsızdır. Ancak aromatik aldehitlerden oluşan N-süstitüe iminlerde ikili bağ içeren karbon atomu üzerinde bir veya iki aril grubu bulunduğundan, bu bileşikler rezonans nedeniyle kararlıdır. Azot atomu üzerinde alkil grubu içeren azometinler daha da kararlıdır.

o-hidroksi grubu içeren aromatik aldehitlerden hazırlanan Schiff bazlarında molekül içi hidrojen bağı ($\text{N}-\text{H} \cdots \text{O}$ veya $\text{N} \cdots \text{H}-\text{O}$) şeklinde iki tiptir. *orto*-OH grubu ile imin azotu arasındaki kısa hidrojen bağları, molekülün stereokimyasına bağlı olarak oluşmaktadır. Hidrojen atomu OH grubuna göre bulunduğu bazı mesafelerde, tamamen azot atomuna transfer olmaktadır. Diğer bir ifadeyle, enol-imin $\leftrightarrow$ keto-amin dengesi baskın olarak keto-amin tarafına kaymaktadır (Şekil 1.17) (Ledbetter 1982).



Şekil 1.17. *o*-hidroksi grubu içeren schiff bazlarında enol-imin $\leftrightarrow$ keto-amin dengesi.

Yapısında OH grubu bulunan Schiff bazlarında Şekil 1.18' de görüldüğü gibi, molekül içi hidrojen bağı oluşması ile beşli ya da altılı yalancı halka oluşturabilecek yapılar gözlenmiştir. Spektroskopik yöntemlerle altılı halkanın, beşli olana göre daha kuvvetli olduğu görülmüştür. Bu tür yapıların IR spektrumlarında, iki ayrı O-H gerilme titreşimi görülür. Proton verici OH grubunun 2800 cm^{-1} 'de, proton alıcı OH grubunun ise 3500 cm^{-1} 'de absorpsiyon yaptığı görülmüştür (Gunduz, Gunduz et al. 1991).



Şekil 1.18. İki O-H grubu içeren Schiff bazlarında molekül içi H bağı.

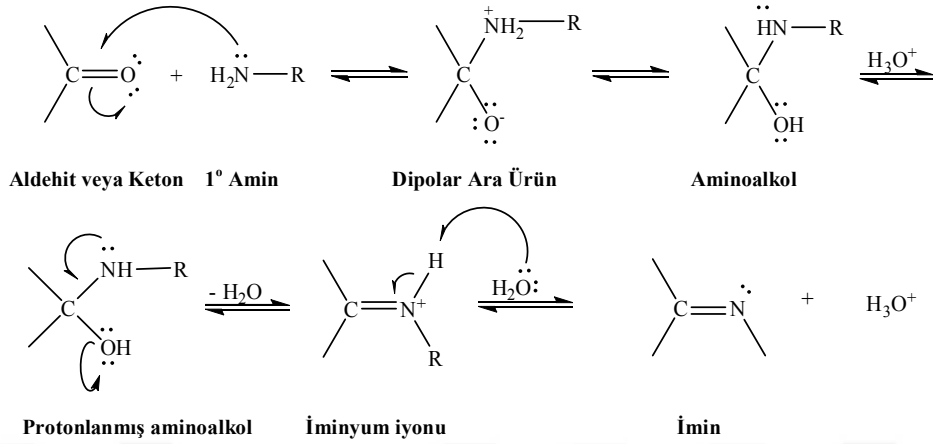
Schiff bazlarının oluşturduğu koordinasyon bileşikleri günümüzde çok çalışılan bir konudur. Pfeiffer, Schiff bazlarını ilk kez ligant olarak kullanmıştır. Schiff bazları, yapılarında bulunan donör atomların sayısına bağlı olarak etkin bir şelat grubu oluştururlar. Bu özellikler kompleks bileşikler vermelerini kolaylaştırır. Bunun yanında, Schiff bazları hazırlanırken, ligant olarak azometin bağına komşu, orto pozisyonunda –OH, –SH, –NH₂ gibi grupların bulunmasına dikkat edilir. Bu gruplar katyonla birlikte altılı halkalar oluşturdukları için dayanıklı kompleksler meydana getirirler. (Karatas 2013).

1.3.3. Schiff Bazının Oluşum Mekanizması

Schiff bazı oluşumunda en fazla kullanılan karbonil bileşikleri, salisilaldehit, β -diketonlar, pridoksal, o-hidroksi naftaldehit, piridin-2-aldehit, diasetil piridin, 4-propanoil, prazolen, diformil fenol ve pruvik asittir. Kullanılan amin bileşikleri ise alkil aminler, aminoasitler ve diaminlerdir (Yazıcı 1998).

Schiff bazı oluşumu, iki basamaklı bir mekanizma üzerinden gerçekleşir. Birinci basamak, aldehitteki karbonil grubuna protonlanmamış amino grubunun katılmasıyla bir tetrahedral karbonilamin ara ürünü oluşmasıdır. İkinci basamak ise azotun bir proton kaybetmesi ve oksijene bir proton bağlanması şeklindedir. Bu kondenzasyon

reaksiyonunda, bir mol su ayrılır. Bu imin yapısında bulunan R grupları ne kadar elektron çekici ve rezonansa uygun gruplar ise bileşik o kadar karardır (Şekil 1.19).



Şekil 1.19. Schiff bazının oluşum mekanizması.

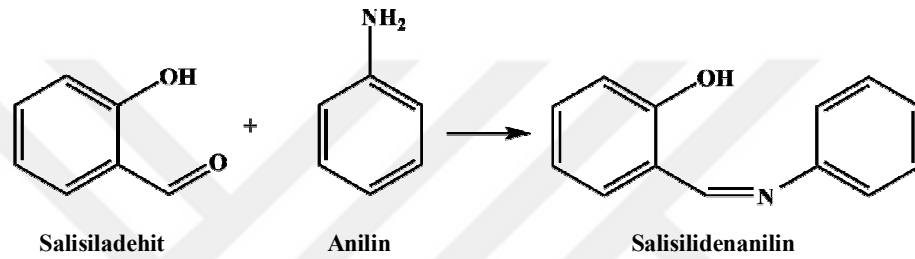
Schiff bazı (imin) oluşumu çok düşük ve çok yüksek pH' ta yavaştır ve genel olarak pH 4 ve 5 arasında en hızlı gerçekleşir. Eğer imin oluşumu için önerilen mekanizmaya bakılırsa asit katalizörün gerekli olduğu anlaşılır. Burada en önemli basamak, protonlanmış alkolün bir su molekülü kaybederek iminyum iyonu haline geldiği basamaktır. Asit, zayıf bir ayrılan grubu (-OH) protonlayarak, iyi bir ayrılan gruba çevirir. Bu reaksiyon için en uygun pH 4-5 arasındadır. Bu nedenle, karbonil reaksiyonları, kullanılan reaktifin optimum pH' ına göre belirlenen tamponlanmış ortamlarda yapılmalıdır. Bileşiklerin kimyasal özellikleri, ortamın sıcaklığı, çözücü, katalizör gibi faktörler reaksiyonun dengesini ve verimini etkiler. Aromatik aminlerin aromatik aldehitlerle kondenzasyonunda amine ve aldehite göre orto ve para yerindeki süstitüentler reaksiyon hızını ve ürününü etkiler (Balkan 1986).

1.3.4. Schiff Bazlarının Sentezi

Schiff bazlarının çeşitli sentez yöntemleri vardır. Bunlardan en önemlisi aldehit veya ketonların aminlerle olan reaksiyonudur (Şekil 1.20). Aldehit veya ketonların aminlerle kondenzasyon reaksiyonu olarak gerçekleşen sentezlerde H_2O ayrılması ile beraber karbon-azot çift bağı ($C=N$) oluşmaktadır. Schiff bazlarının hidrolize yatkın olmaları dolayısıyla, susuz ortamda çalışılmalıdır. Reaksiyonda meydana gelen su, azeotrop bir karışım oluşturabilecek bir çözücü ile uzaklaştırılmalıdır. Alkil-aril ve

diaril ketonlardan Schiff bazı elde edilirken reaksiyonda oluşan suyun uzaklaştırılmasına gerek yoktur. Yani; alkil-aril ve diaril ketiminler, hidrolize karşı aldimin ve dialkil ketiminlerden daha dayanıklıdır. Ayrıca azometin bileşiklerinin hidrolize karşı dayanıklılıklarında sterik etkilerin de rolü vardır.

Aromatik ketonlardan Schiff bazları elde edebilmek için yüksek sıcaklık, uzun reaksiyon süresi ve katalizör gereklidir. Katalizör olarak asidik katalizör kullanılır. Ultraviyole irradyasyonunun da aldehytlerden Schiff bazı eldesinde katalizör görevi gördüğü anlaşılmıştır. Bu etki; ultraviyole ışığın eser miktardaki aldehyti, karboksilli asite yükseltgenmesinden kaynaklanmaktadır (Öztürk 1998).



Şekil 1.20. Schiff baz bileşiği oluşumunun genel reaksiyon şeması.

Schiff bazları, α -bromoketonların alkil aminlerle reaksiyonu sonucu, aldehyt ve ketonların hidrazin ve türevleri ile reaksiyonları sonucu ve aldehyt ve ketonların semikarbazit ve tiyosemikarbazitler ile reaksiyonu sonucu da elde edilebilirler.

1.3.5. Koordinasyon Kimyasında Schiff Bazları

Bir metal katyonunun inorganik, organik iyon veya moleküllerle verdiği katılma ürünlerine koordinasyon bileşikler denir. Aynı zamanda bu tür bileşikler kompleks veya metal kompleks şeklinde de adlandırılır. Koordinasyon bileşiklerindeki katyona merkez atomu, katyon veya merkez atomuna bağlı olan yüklü ve yüksüz gruplara ise ligant denir. Yüklü ligantlara CN^- , Cl^- , $\text{C}_2\text{O}_4^{2-}$ gibi iyonlar, yüksüz ligantlara da H_2O , NH_3 , $\text{H}_2\text{NCH}_2\text{CH}_2\text{NH}_2$ gibi moleküller örnek verilebilir.

Ligantlar aynı zamanda merkezi atoma elektron çiftleri verebilen Lewis bazları olarak değerlendirilir. Schiff bazının imin bağındaki azot atomu çiftleşmemiş elektron bulundurduğu için elektron verici olup bazik karakterdedir. Azometin azotu olarak da tanımlanabilen bu atom, Schiff bazı için öncelikli koordinasyon noktasıdır. Azot

atomunun bir çift bağ ile bağlanmış olduğu azometin sistemi de π orbitalleri sayesinde geri bağlanmaya uygun d-metal iyonları için koordinasyon bölgesi olabilir. Sonuçta; azot atomunun da bulunduğu bu grup hem π donör hem de π donör akseptör fonksiyonu gösterebilmektedir. Bu durum, Schiff bazlarının oluşturduğu metal komplekslerinin stabil olmalarına neden olur.

Schiff bazları molekülündeki O ve N atomları arasındaki intramoleküler hidrojen bağları, metal komplekslerinin oluşmasında önemli bir role sahiptir. Schiff bazlarının iki değerlikli metal iyonlarıyla oluşturdukları komplekslerin yapıları tetragonal, tetrahedral veya oktahedral geometrilerde olabilmektedir.

Schiff bazlarının içerdiği azometin grubunun N atomunun koordine edici özelliği komplekslerin oluşumunda rol oynar. Aromatik aldehydlerin orto pozisyonundaki -OH, -NH₂, -SH, -OCH₃ gibi grupların varlığı kompleks bileşimini kararlı yapar. Örneğin, Salisilaldiminler ve türevlerinin kompleksleri iyi bilinen ve üzerinde çok çalışılmış komplekslerdir. Ligantın türüne, donör atomlarının sayısına, ligant ile metal tuzunun molar oranlarına bağlı olarak, farklı yapılarda kompleksler elde edebilmek mümkündür. Kompleksleşmeye giren metal atomlarının sayısına bağlı olarak elde edilen kompleksler mononükleer, dinükleer veya polinükleer olarak tanımlanır. Tek tür metal atomu üzerinden kompleksleşme gerçekleşmişse homonükleer kompleks, birden fazla ve farklı metal atomları üzerinden kompleks oluşmuşsa heteronükleer kompleks şeklinde tanımlar kullanılmaktadır (Koç 2006).

Schiff bazı-metal kompleksleri ile ilgili ilk çalışmalar spektrofotometrik olarak yapılmıştır. Potansiyometrik olarak incelenmesi ise Leussing ve arkadaşlarının çalışmaları ile başlamıştır. Bu çalışmalar incelendiğinde Schiff bazlarının metal iyonları ile 1:1 ve 1:2 oranlarında kompleksler oluşturduğu görülür.

Dörtlü koordine Schiff bazlarının metal kompleksleri, karedüzlem veya tetrahedral yapıda olabilirler. Bu yapıların cis-trans olmak üzere iki tip geometrik izomerleri vardır. Azota bağlı olan R grubu, yapının geometrisini etkiler. Eğer R grubu geniş hacimli ise düzlemsel geometrinin kararlılığını azaltır. Schiff bazı komplekslerinin tetrahedral yapı oluşturma dereceleri, aynı sterik çevreye sahip ligantlarda merkez atomuna da bağlıdır. Özellikle Ni²⁺ ve Co²⁺ gibi bazı geçiş metali komplekslerinin çözeltide düzlemsel tetrahedral dengesi mevcutken katı halde bozuk düzlemsel veya yalancı tetrahedral yapı mevcuttur (Işıklan 1997).

1.3.7. Schiff Bazları ve Metal Komplekslerinin Uygulama Alanları

Schiff bazları biyolojik sistemler için oldukça önemli bileşiklerdir. Gerek organizma için önemli α -amino asitlerin elde edilmesi sırasındaki rolü, gerekse bazı Schiff bazların ve bunların bazı metal komplekslerinin sahip olduğu antitümör, antikanser ve antimikrobiyel özellikler nedeniyle oldukça büyük bir öneme sahiptirler. Genellikle Schiff bazı türevlerinin antimikrobiyal aktifliğinin artması yapıda bulunan hidrofilik ve aromatikliğe bağlı olduğu görülmüştür. Hetero atomlar bileşiklerin aktifliklerinin artmasında önemli bir role sahiptir (Aykanat 2007).

Salisilaldehit ile propan, bütan, pentan diaminden türeyen Schiff bazının Galyum kompleksi kanser kemoterapisinde kullanılmaktadır. Yine salisilaldehit ile 2-süstitüe anilinlerden türeyen Schiff bazlarının Cu^{2+} , Ni^{2+} ve Co^{2+} iyonlarını ile oluşturduğu komplekslerin anti-ülser etki gösterdiği bilinmektedir (Parashar, Sharma et al. 1990). Salisilaldehit ve 2,4-dihidroksibenzaldehidin glisin ve L-alaninden oluşan Schiff bazlarının Cu, Ni, Zn ve Co iyonları ile oluşturdukları kompleksinin antitümör aktivitesine sahip oldukları ve aktivite sıralamasının $\text{Ni} > \text{Cu} > \text{Zn} > \text{Co}$ şeklinde olduğu, floresans spektroskopisi ile belirlenmiştir (Öztürk 1998). Yine bir çok Schiff bazının metal kompleksinin mikro-organizmalar üzerindeki etkili olduğu bilinmektedir (Wang, Wu et al. 1994).

Schiff bazı ve onun metal kompleksleri, kataliz ve enzimatik reaksiyonların geliştirilmesinde de önemli rol oynarlar. Elektron çekici grup içeren ligantların oluşturduğu metal komplekslerinin biyolojik aktivitelerinin fazla olduğu, bütün bakır komplekslerinin antibakteriyel aktivite gösterdiği, özellikle hidroksi süstitüe Schiff bazlarının ve komplekslerinin daha fazla aktiviteye sahip olduğu tespit edilmiştir. Co komplekslerinin oksijen ayrılması-taşınması reaksiyonları için oksijen taşıyıcı model olarak kullanıldığı, Mn ve Ru komplekslerinin suyun fotolizini katalizlediği, Ru komplekslerinin oksijen atomlarıyla alkollerin oksidasyonunu katalizlediği (Elhendawy, Alkubaisi et al. 1993). Fe komplekslerinin katodik oksijen indirgenmesinde katalizör olarak kullanıldığı bilinmektedir (Blower 1998).

Schiff bazları ve kompleksleri, tersinir olarak oksijen bağlamaları, olefinlerin hidrojenlenmesindeki katalitik aktiviteleri, elektrokimyasal elektron transferi, fotokromik özellikleri ve bazı toksik metallerle kompleks oluşturmaları gibi önemli pek çok konuda çalışılan bir konudur. Schiff bazı türevlerinin biyolojide, klinik, farmakolojik ve analitik bakımdan çok önemli bileşikler olduğu daha önceki

çalışmalarda kaydedilmiştir (Havyalı 2005). Schiff bazları ve kompleksleri, kalitatif ve kantitatif analizlerde, boyar madde endüstrisinde, ilaç ve plastik sanayisinde de kullanılmaktadır.

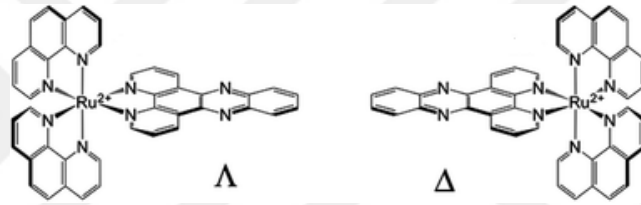
Schiff bazlarının yapılarında oksokrom gruplar bulunduğu taktirde, bunlardan elde edilen metal kompleksleri renkli maddeler olduklarından boya endüstrisinde özellikle tekstil boyacılığında pigment boyar maddesi olarak kullanılmaktadır. Örneğın, salisilaldehitin sübstitue *o*-hidroksi anilininden oluşan Schiff bazının, Zirkonyum kompleksinin tekstil endüstrisinde boyayabilme özelliğı incelenmiştir. Yine polistiren reçinelerin boyanmasında sarı yada turuncu renk elde edilmiştir. Yine, salisilaldehitin etilendiamin ve propilendiamin gibi diaminlerle kondensasyonu sonucu meydana gelen Schiff bazlarının, nikel komplekslerinin termoplastik reçineler için ışık stabilizatörü olarak kullanılmasının uygun olduğu belirlenmiştir.

Schiff bazlarının kompleksleri, tarım sahasında, polimer teknolojisinde polimerler için anti-statik madde olarak ve bazı metal komplekslerinde görülen sıvı kiristal özelliğinden faydalanılarak uçak parçası yapımında, televizyon ve bilgisayar ekranlarında, dijital saatlerin göstergelerinde ve daha birçok sanayii alanında kullnılırlar (Öztürk 1998).

2. KAYNAK ARAŞTIRMASI

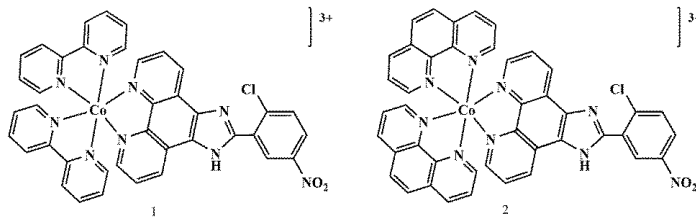
2.1. Literatür Özetleri

Catharina Hiort ve arkadaşları, $[\text{Ru}(\text{phen})_2(\text{DPPZ})]^{2+}$ (DPPZ: dipirido[3,2-a:2',3'-c]fenazin) kompleksinin iki farklı enantiyomerinin DNA'ya bağlanma özelliklerini Linear Dichroism (LD) Spektroskopisi ile incelemişlerdir (Şekil 2.1). Enantiyomerleri genel ayırma teknikleriyle ayırmanın zor olmasından dolayı bu durumu kolaylaştıran LD tekniği tercih edilmiştir. Lüminesanstaki değişiklikler, izotropik absorpsiyon, bağlanmaya bağlı uyarılmış hal yarıömrü ve LD'deki gözlemler enantiyomerlerin DNA'ya bağlanmaları hakkında bilgi vermiştir. Sonuçlara göre Δ enantiyomerinin DNA'ya daha iyi bağlandığı bulunmuştur (Hiort, Lincoln et al. 1993).



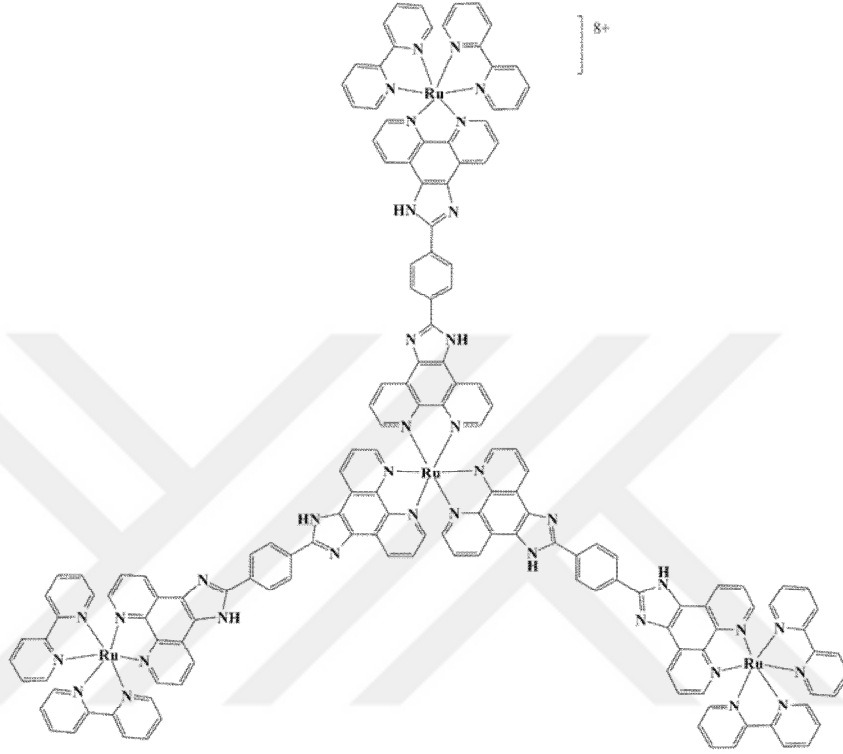
Şekil 2.1. $[\text{Ru}(\text{phen})_2(\text{DPPZ})]^{2+}$ polipiridin kompleksinin iki farklı enantiyomerinin gösterimi.

Q.L. Zang ve arkadaşları, $[\text{Co}(\text{bpy})_2(\text{CNOIP})]^{3+}$ (1) ve $[\text{Co}(\text{phen})_2(\text{CNOIP})]^{3+}$ (2) komplekslerinin DNA'ya interkalasyonla bağlanması çalışmalarını yapmışlardır (Şekil 2.2). Yapılarında bulundurdıkları NO_2 ve Cl gruplarının komplekslerin DNA'ya bağlanma ilgisini düşürdüğü bulunmuştur (Zhang, Liu et al. 2001).



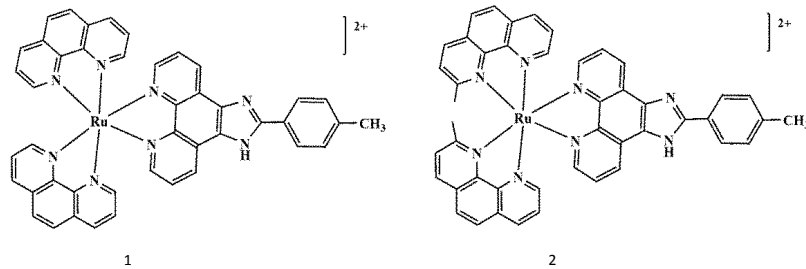
Şekil 2.2. $[\text{Co}(\text{bpy})_2(\text{CNOIP})]^{3+}$ (1) ve $[\text{Co}(\text{phen})_2(\text{CNOIP})]^{3+}$ (2) kompleksleri.

Hui Chao ve arkadaşları, sentezledikleri tek, iki ve dört çekirdekli Rutenyum(II) polipiridin komplekslerini sentezlemişlerdir (Şekil 2.3). Elektrokimyasal ve UV-Vis çalışmaları yapılmıştır. Redoks çalışmaları sonucunda potansiyelin çok zayıf olduğu bulunmuştur. Lineer olmayan optiksel özellikleri Z-Scan tekniğiyle incelenmiştir (Chao, Li et al. 2001).



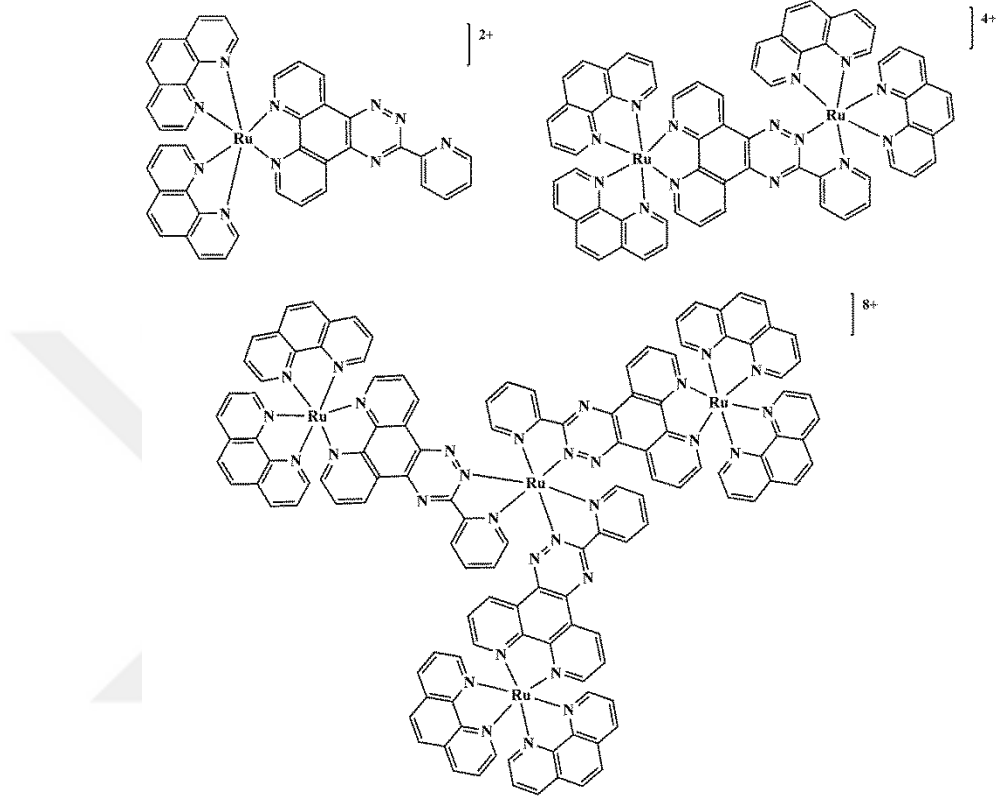
Şekil 2.3. Dört çekirdekli bir Rutenyum(II) polipiridin kompleksi.

Hong Xu ve arkadaşları, polipiridin Rutenyum(II) komplekslerinin DNA'ya bağlanması ile ilgili çalışma yapmışlardır (Şekil 2.4). Yapılan spektroskopik çalışmalar sonucunda polipiridin Rutenyum(II) komplekslerin yan gruplarının DNA bağlanmasında çok etkili olduğu bulunmuştur. Sterik engel oluşturan metil-süstitüe liganta sahip olan kompleksin DNA'ya daha az bağlandığı görülmüştür (Xu, Zheng et al. 2003).



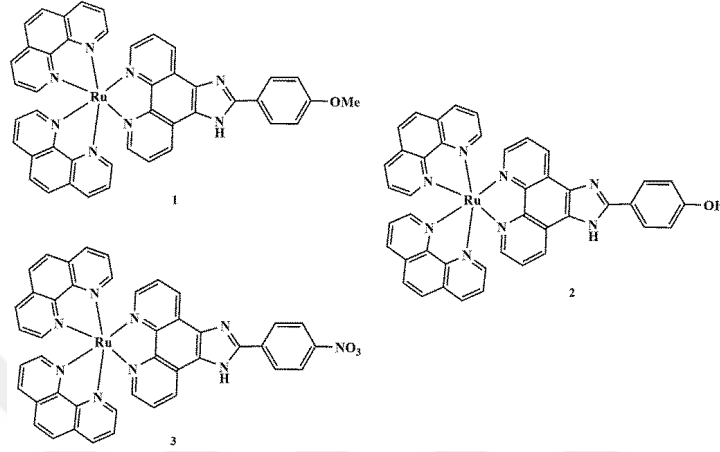
Şekil 2.4. Metil-süstitüe yan ligant bulundurmayan (1) ve bulunduran (2) Rutenyum(II) kompleksleri.

Hui Chao ve arkadaşları, tek, iki, dört çekirdekli Rutenyum(II) polipiridin kompleksleri sentezlemişlerdir (Şekil 2.5). Ligant asimetrik bir fenantrimidazol molekülüdür. İki farklı metal bağlama bölgesine sahip olmasından dolayı ikili, dörtlü Rutenyum(II) kompleksleri sentezlenmiştir (Chao, Qiu et al. 2003).



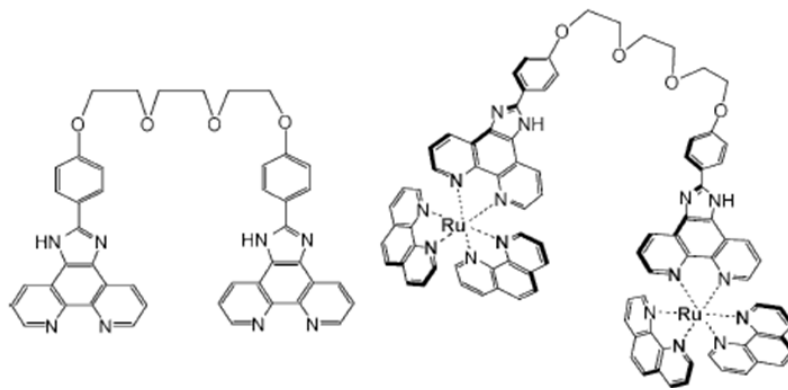
Şekil 2.5. Tek, iki ve dört çekirdekli Rutenyum(II) polipiridin kompleksleri.

Jie Liu ve arkadaşları, $[\text{Ru}(\text{phen})_2(\text{p-MOPIP})]^{2+}$ (1), $[\text{Ru}(\text{phen})_2(\text{p-HPIP})]^{2+}$ (2) ve $[\text{Ru}(\text{phen})_2(\text{p-NPIP})]^{2+}$ (3) komplekslerini sentezlemişlerdir (Şekil 2.6). Bu komplekslerin DNA'ya bağlanma çalışmaları DFT (density functional theory) metodu ile yapılmıştır (Liu, Mei et al. 2004).



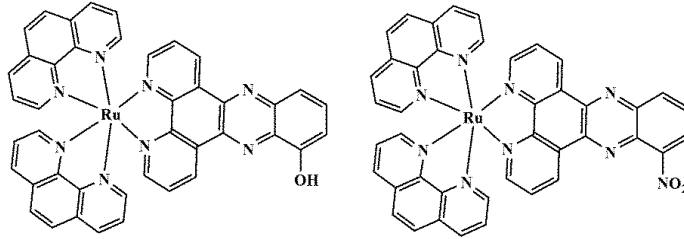
Şekil 2.6. $[\text{Ru}(\text{phen})_2(\text{p-MOPIP})]^{2+}$ (1), $[\text{Ru}(\text{phen})_2(\text{p-HPIP})]^{2+}$ (2) ve $[\text{Ru}(\text{phen})_2(\text{p-NPIP})]^{2+}$ (3) kompleksleri.

Yu Liu ve arkadaşları, dipodal fenantroimidazol ligant sentezlemişlerdir (Şekil 2.7). Bu ligantın alkali ve toprak alkali metallerle bağlanma özellikleri UV-Vis ve floresans spektroskopisi ile araştırılmıştır. Dipodal ligantın Mg^{2+} iyonuna duyarlı olduğu görülmüştür. Bu ligantın Rutenyum(II) polipiridin kompleksi de sentezlenmiştir (Liu, Duan et al. 2005).



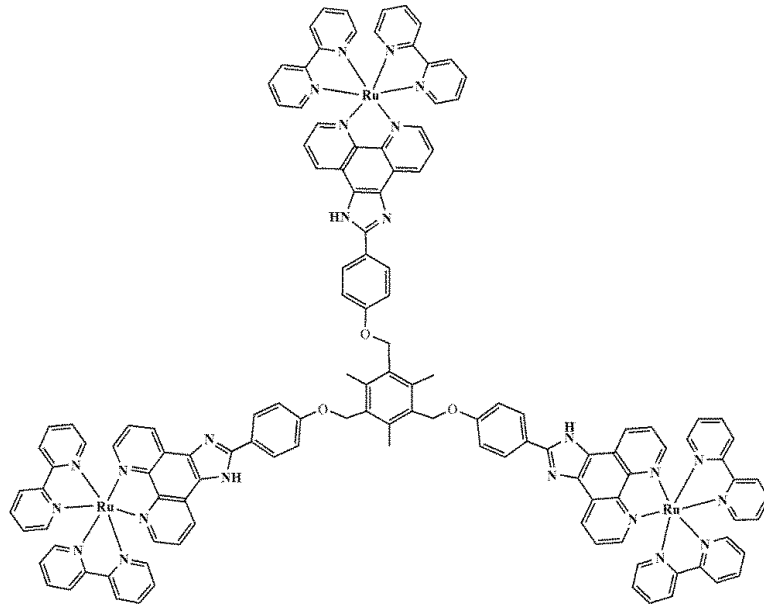
Şekil 2.7. Dipodal fenantroimidazol ligantı ve Rutenyum(II) kompleksi.

Xue-Wen Liu ve arkadaşları, $[\text{Ru}(\text{phen})_2(6\text{-OH-dppz})]^{2+}$ ve $[\text{Ru}(\text{phen})_2(6\text{-NO}_2\text{-dppz})]^{2+}$ komplekslerini sentezlemişlerdir (Şekil 2.8). Bu komplekslerin elektrokimyasal analizleri yapılarak indirgen ve yükseltgen davranışları incelenmiştir (Liu, Li et al. 2005).



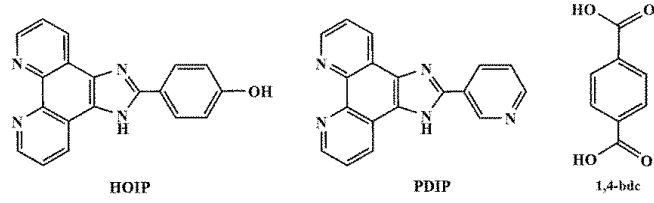
Şekil 2.8. $[\text{Ru}(\text{phen})_2(6\text{-OH-dppz})]^{2+}$ ve $[\text{Ru}(\text{phen})_2(6\text{-NO}_2\text{-dppz})]^{2+}$ kompleksleri.

Feixiang Cheng ve arkadaşları, üç çekirdekli Rutenyum(II) polipiridin komplekslerinin pH' a bağlı floresans değişimlerini incelemişlerdir (Şekil 2.9). İmidazol grubu bulunduran ligantların protonlanması ve proton uzaklaştırılması incelenmiştir ve floresanstaki değişikliklerde 'off-on-off' özelliği incelenmiştir (Cheng, Tang et al. 2010).



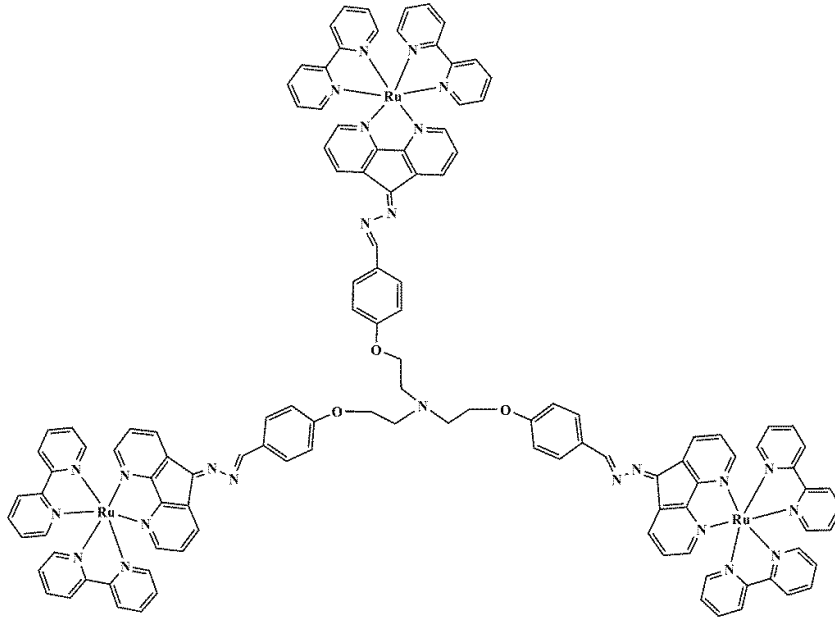
Şekil 2.9. Üç çekirdekli Rutenyum(II) polipiridin kompleksleri.

Xiu Li Wang ve arkadaşları, $[\text{Cd}(\text{HOIP})_2(1,4\text{-bdc})]$, $[\text{Cd}(\text{HOIP})(1,4\text{-bdc})]$ ve $[\text{Cd}(\text{PDIP})(1,4\text{-bdc})]$ kompleks bileşiklerini sentezlemişlerdir (Şekil 2.10). Bu komplekslerin X-Işını Difraksiyonu ile tek kristal yapılarını incelemişlerdir (Wang, Chen et al. 2010).



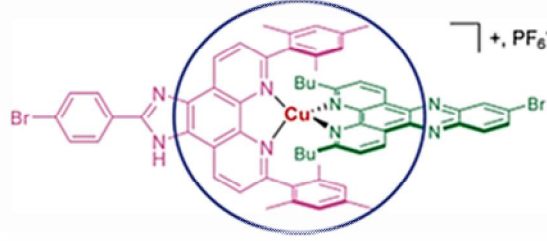
Şekil 2.10. Tek kristal yapıları sentezlenen Kadmiyum-polipiridin komplekslerindeki ligant grupları.

Feixing Cheng ve arkadaşları, diazafloren içeren dört adet üç çekirdekli Rutenyum(II) polipiridin kompleksleri sentezlemişlerdir (Şekil 2.11). Sentezlenen polipiridin komplekslerinin fotokimyasal ve elektrokimyasal çalışmaları yapılmıştır. Elektrokimyasal çalışmalar sonucunda bu maddelerin bir tane Rutenyum(II)-merkezli tersinir yükseltgenme, üç tane de ligant-merkezli indirgenme gösterdiği bulunmuştur. Fotokimyasal özellikleri incelendiğinde bu komplekslerin metal-ligant yük transferinin absorpsiyonunu 410 nm de emisyonunu da 582 nm de gösterdiği bulunmuştur (Cheng, Tang et al. 2010).



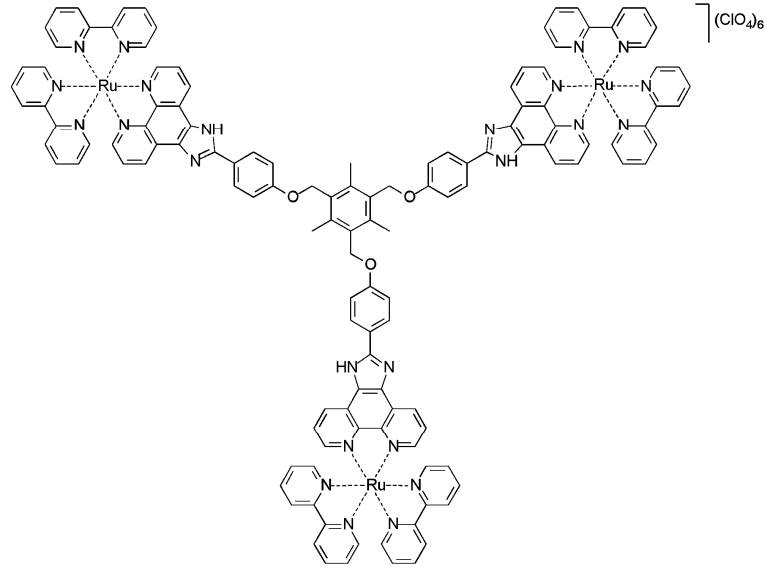
Şekil 2.11. Diazafloren bulunduran üç çekirdekli Rutenyum(II) polipiridin kompleksi.

Yann Pellegrin ve arkadaşları, yeni heteroleptik bis-fenantrolin Bakır(II) kompleksleri sentezlemişlerdir (Şekil 2.12). Elektrokimyasal, spektral ve kuantum kimyasal çalışmaları yapılmıştır (Pellegrin, Sandroni et al. 2011).



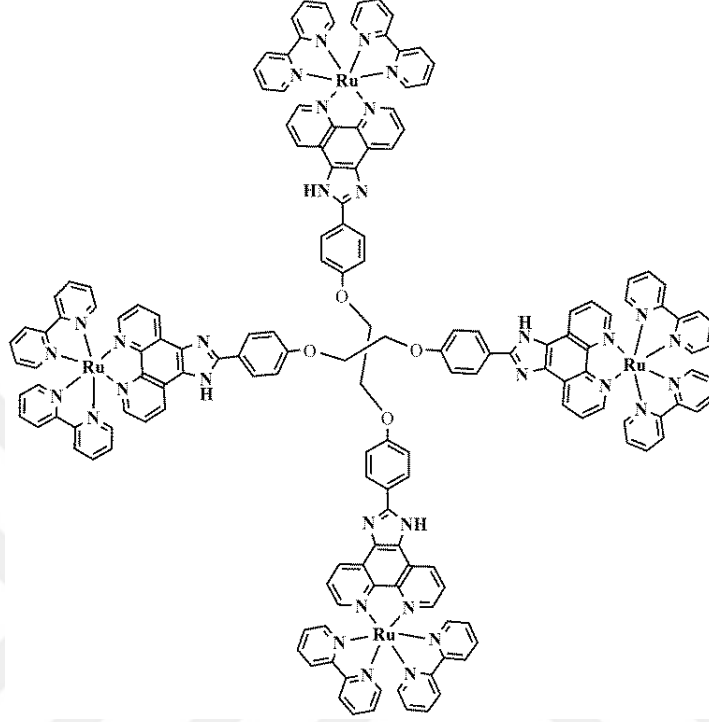
Şekil 2.12. Heteroleptik bis-fenantrolin Bakır(II) kompleksi.

N.A. Samy ve arkadaşları, $\text{Ru}(\text{bpy})_2$ ve $\text{Ru}(\text{phen})_2$ köprülü kompleksler sentezlemişlerdir (Şekil 2.13). $[(\text{Ru}(\text{bpy})_2)_3(\text{m-mes}(1,4\text{-phO-Izphen})_3)](\text{ClO}_4)_6 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$, $[(\text{Ru}(\text{phen})_2)_3(\text{m-mes}(1,4\text{-phOIzphen})_3)](\text{ClO}_4)_6 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ sentezlenen bileşiklerdendir. Bileşiklerin fotokimyasal ve elektrokimyasal özellikleri incelenmiştir (Samy and Alexander 2011).



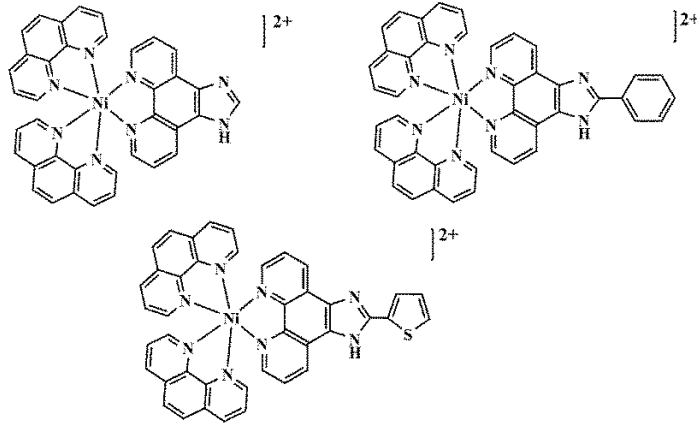
Şekil 2.13. $[(\text{Ru}(\text{bpy})_2)_3(\text{m-mes}(1,4\text{-phO-Izphen})_3)](\text{ClO}_4)_6 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ kompleksi.

Feixiang Cheng ve arkadaşları, dört çekirdekli Rutenyum(II) polipiridin kompleksleri sentezlemişlerdir (Şekil 2.14). Bu komplekslerin pH' a bağlı floresans çalışmaları yapılmıştır (Cheng, Tang et al. 2011).



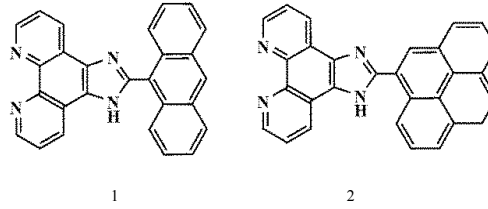
Şekil 2.14. Dört çekirdekli Rutenyum(II) polipiridin kompleksi.

Zhibin Cai ve arkadaşları, üç farklı fenantrimidazol molekülü ve bunların $[\text{Ni}(\text{phen})_2\text{L}]$ kompleksleri sentezlenmiştir (Şekil 2.15). Bu moleküllerin lineer olmayan optiksel tepkileri femtosecond lazer ile ölçülmüştür (Cai, Zhou et al. 2011).



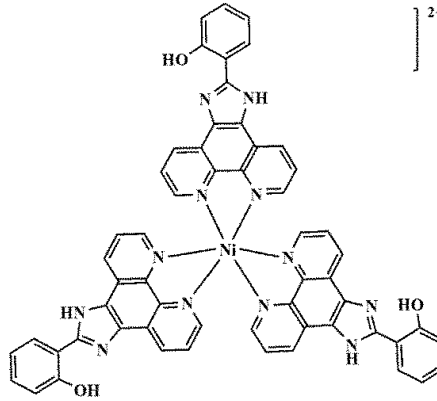
Şekil 2.15. $[\text{Ni}(\text{phen})_2\text{L}]$ kompleksleri.

C. Shobha Devi ve arkadaşları, ışığa duyarlı Rutenyum(II) polipiridin kompleksleri sentezlemişlerdir ve DNA ile bağlanma özelliklerini incelemişlerdir (Şekil 2.16). Piridin grupları bulunduran fenantrimidazol ligantlarının Rutenyum(II) komplekslerinin ışığa duyarlı özellikte olmalarının DNA'ya bağlanmasına etki ettiği bulunmuştur (Devi and Satyanarayana 2012).



Şekil 2.16. Antrasen (1) ve piren (2) grubu bulunduran polipiridin ligantlar.

Zhi-Bin Cai ve arkadaşları, -OH grubu bulunduran fenantroimidazol ligantları ve Nikel(II) kompleksleri sentezlemişlerdir (Şekil 2.17). Bu komplekslerin lineer olmayan optiksel tepkileri araştırılmıştır. Bu çalışmada polarlanabilirliği yüksek delokalize π -konjuge elektron sisteminin optiksel tepkileri etkileyen en önemli faktör olduğu bulunmuştur (Cai, Liu et al. 2013).



Şekil 2.17. -OH grubu bulunduran fenantroimidazol ligantının Nikel(II) kompleksi.

2.2. Çalışmanın Amacı

Bu çalışmanın amacı kimya alanında büyük öneme sahip polipiridin ligantlar ve Rutenyum(II) kompleksleri sentezlemek, yapılarını aydınlatmak ve floresans özelliklerini incelemektir. Bu çalışmada ana başlangıç maddesi olarak 1,10-fenantrolin kullanılmıştır. 1,10-fenantrolin asidik ortamda KBrO_3 ile reaksiyona tabi tutularak 1,10-fenantrolin-5,6-dion diketon yapısı sentezlenmiştir. Oluşan diketon, 4-hidroksibenzaldehit ile amonyum asetat ve glasiyal asetik asit içerisinde aldol kondenzasyonuna uğramış ve 4-(1H-imidazo[4,5-f][1,10]fenantrolin-2-il)fenol monopodal polipiridin bileşiği elde edilmiştir. 4-(1H-imidazo[4,5-f][1,10]fenantrolin-2-il)fenol ligantı diğer BA-PPY, O-DIPPY, P-DIPPY, TZ-PPY, PR-PPY ve FN-PPY polipiridin ligantlarının sentezinde başlangıç maddesi olarak kullanılmıştır.

BR-PPY polipiridin ligantının başlangıç maddesi 1,10-fenantrolin-5,6-dion diketondur. N3-PPY ligantının başlangıç maddesi BR-PPY olup, BA-DIPPY ligantının başlangıç maddesi de N3-PPY ligantıdır. Sentezlenen ligantlara literatürde rastlanmamış, orjinal olarak sentezlenmiştir. Rutenyum(II)-köprülü komplekslerin sentezi için gerekli olan $[\text{Ru}(\text{bpy})_2\text{Cl}_2]$ ve $[\text{Ru}(\text{phen})_2\text{Cl}_2]$ kompleksleri $\text{RuCl}_3 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ dan literatüre uygun olarak sentezlenmiştir. Rutenyum(II) kompleksleri sentezlenen ligantlarla reaksiyona tabi tutulmuş ve Rutenyum(II)-köprülü kompleksleri sentezlenmiştir. Bütün ligant ve kompleksler karakterize edilmiştir.

Sentezlenen ligantlar şu şekildedir, 4-((4-(1H-imidazo[4,5-f][1,10]fenantrolin-2-il)fenoksi)metil)benzaldehit(BA-PPY), 2-(4-(2-((4-(1H-imidazo[4,5-f][1,10]fenantrolin-2-il)fenoksi)metil)benziloksi)fenil)-1H-imidazo[4,5-f][1,10]fenantrolin(O-DIPPY), 2-(4-(4-((4-(1H-imidazo[4,5-f][1,10]fenantrolin-2-il)fenoksi)metil)benziloksi)fenil)-1H-imidazo[4,5-f][1,10]fenantrolin(P-DIPPY), 2-(4-(4,6-bis(4-(1H-imidazo[4,5-f][1,10]fenantrolin-2-il)fenoksi)1,3,5-triazin-2-iloksi)fenil)-1H-imidazo[4,5-f][1,10]fenantrolin(TZ-PPY), (E)-N-(4-((4-(1H-imidazo[4,5-f][1,10]fenantrolin-2-il)fenoksi)metil)benzili den)-piren-4-amin (PR-PPY), (E)-N-(4-((4-(1H-imidazo[4,5-f][1,10]fenantrolin-2-il)fenoksi)metil)benzili den)-1,10-fenantrolin-5amin(FN-PPY), 2-(4-(bromometil)fenil)-1H-imidazo[4,5-f][1,10]fenantrolin(BR-PPY), 2-(4-(azidometil)fenil)-1H-imidazo[4,5-f][1,10]fenantrolin(N3-PPY) ve 3,4-bis[(4-(metoksi)-1,2,3-triazol)1-metilfenil]-1H-imidazo[4,5-f][1,10]fenantrolin]]benzaldehit (BA-DIPPY).

3. MATERYAL VE YÖNTEM

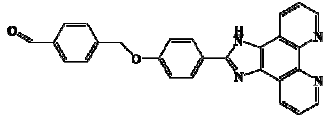
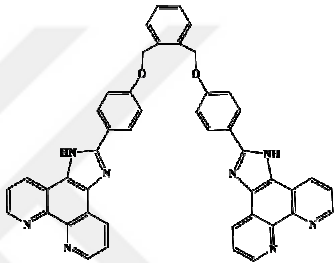
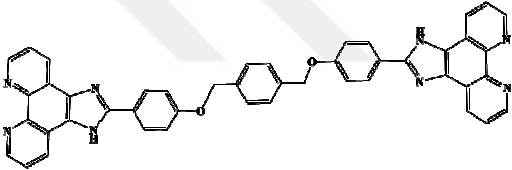
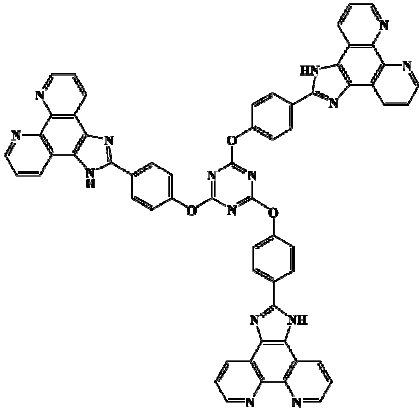
3.1. Kullanılan Maddeler

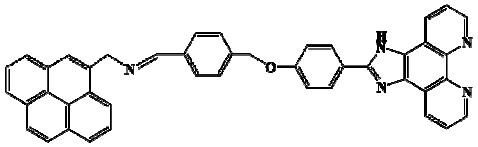
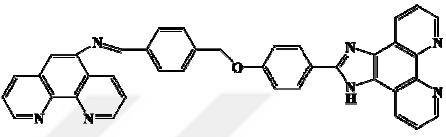
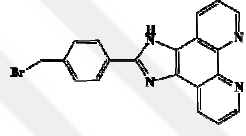
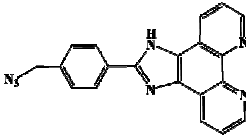
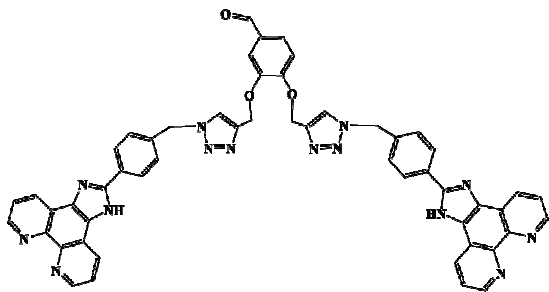
Çalışmada kullanılan bütün başlangıç maddeleri Alfa Aesar, Sigma Aldrich, Merck firmalarından temin edilmiştir. 1,10-Fenantrolin-5,6-dion, 4-(1H-imidazo[4,5-f][1,10]fenantrolin-2-il)fenol, $[\text{Ru}(\text{phen})_2\text{Cl}_2] \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ ve $[\text{Ru}(\text{bpy})_2\text{Cl}_2] \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ başlangıç maddeleri ise literatüre göre sentezlenmiştir.

3.2. Kullanılan Aletler

- FT-IR Spektrometresi: FT-IR Bruker Vertex 70 Spectrometer, Selçuk Üniversitesi Fen Fakültesi Kimya Bölümü-KONYA.
- ^1H -NMR Spektrometresi: Bruker 400-MHz Spectrometer, Selçuk Üniversitesi Fen Fakültesi Kimya Bölümü-KONYA.
- Elementel Analiz: İnönü Üniversitesi, Enstrümental Analiz Laboratuvarı, MALATYA.
- pH metre: Orion Expondoble Ion Analyzer EA 940, Selçuk Üniversitesi Fen Fakültesi Kimya Bölümü-KONYA.
- Erime Noktası Tayin Cihazı: Büchi Melting Point B-540, Selçuk Üniversitesi Fen Fakültesi Kimya Bölümü-KONYA.
- Manyetik Süseptibilite: Sheerwood Scientific MX1 Gouy Magnetic Süseptibility, Selçuk Üniversitesi Fen Fakültesi Kimya Bölümü-KONYA.
- TG / DTA: Mettler Toledo, TGA/DSC STAR System, Selçuk Üniversitesi, İLTEK, KONYA.
- Lüminesans Spektrometresi: Perkin Elmer LS 55 Luminescence Spectrometer, Selçuk Üniversitesi Fen Fakültesi Kimya Bölümü-KONYA.
- UV-Vis Spektrometresi: Perkin Elmer Lambda 25 UV-Vis Spectrometer, Selçuk Üniversitesi Fen Fakültesi Kimya Bölümü-KONYA.

3.3. Ligant ve Komplekslerin Kodları, Kimyasal Formülleri, İsimleri ve Şekilleri

Kod	Kimyasal Formül	Ligant ve Komplekslerin İsimleri	Ligant ve Komplekslerin Molekül Şekilleri
1	BA-PPY $C_{27}H_{18}N_4O_2$	4-((4-(1H-imidazo [4,5-f][1,10] fenantrolin-2-il) fenoksi)metil) benzaldehit	
2	O-DIPPY $C_{46}H_{30}N_8O_2$	2-(4-(2-((4-(1H- imidazo[4,5-f][1,10] fenantrolin-2-il) fenoksi)metil) benziloksi)fenil)-1H- imidazo[4,5-f][1,10] fenantrolin	
3	P-DIPPY $C_{46}H_{30}N_8O_2$	2-(4-(4-((4-(1H- imidazo[4,5-f][1,10] fenantrolin-2-il) fenoksi))benziloksi) fenil)-1H-imidazo [4,5-f][1,10] fenantrolin	
4	TZ-PPY $C_{60}H_{33}N_{15}O_3$	2-(4-(4,6-bis(4-(1H- imidazo[4,5-f][1,10] fenantrolin-2-il) fenoksi)-1,3,5-triazin- 2-iloksi)fenil)-1H- imidazo[4,5-f][1,10] fenantrolin	

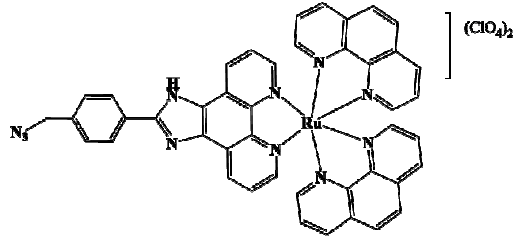
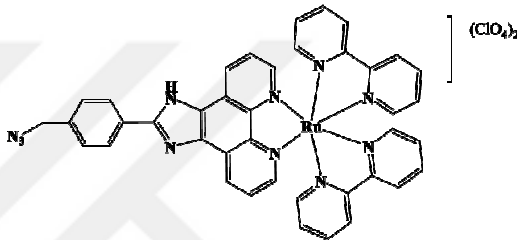
Kod	Kimyasal Formül	Ligant ve Komplekslerin İsimleri	Ligant ve Komplekslerin Molekül Şekilleri
5	PR-PPY $C_{44}H_{29}N_5O$	(E)-N-(4-((4-(1H-imidazo[4,5-f][1,10]fenantrolin-2-il)fenoksi)metil)-benziliden)-piren-4-amin	
6	FN-PPY $C_{39}H_{25}N_7O$	(E)-N-(4-((4-(1H-imidazo[4,5-f][1,10]fenantrolin-2-il)fenoksi)metil)-benziliden)-1,10-fenantrolin-5amin	
7	BR-PPY $C_{20}H_{13}N_4Br$	2-(4-(Bromometil)fenil)-1H-imidazo[4,5-f][1,10]fenantrolin	
8	N3-PPY $C_{20}H_{13}N_7$	2-(4-(azidometil)fenil)-1H-imidazo[4,5-f][1,10]fenantrolin	
9	BA-DIPPY $C_{53}H_{380}N_{14}O_3$	3,4-bis[(4-(metoksi)-1,2,3-triazol)1-metilfenil)-1H-imidazo[4,5-f][1,10]fenantrolin)]benzaldehit	

Kod	Kimyasal Formül	Ligant ve Komplekslerin İsimleri	Ligant ve Komplekslerin Molekül Şekilleri
10	$C_{51}H_{34}Cl_2N_8$ $O_{10}Ru$	[Ru(phen) ₂ (4-((4-(1H-imidazo[4,5-f][1,10]fenantrolin-2-il)fenoksi)metil)benzaldehit)] (ClO ₄) ₂	
11	$C_{47}H_{34}Cl_2N_8$ $O_{10}Ru$	[Ru(bpy) ₂ (4-((4-(1H-imidazo[4,5-f][1,10]fenantrolin-2-il)fenoksi)metil)benzaldehit)] (ClO ₄) ₂	
12	$C_{94}H_{62}Cl_4N_{16}$ $O_{18}Ru_2$	[(Ru(phen) ₂) ₂ (2-(4-(2-((4-(1H-imidazo[4,5-f][1,10]fenanthrolin-2-il)fenoksi)metil)benziloksi)fenil)-1H-imidazo[4,5-f][1,10]fenantrolin)] (ClO ₄) ₄	
13	$C_{86}H_{62}Cl_4N_{16}$ $O_{18}Ru_2$	[(Ru(bpy) ₂) ₂ (2-(4-(2-((4-(1H-imidazo[4,5-f][1,10]fenantrolin-2il)fenoksi)metil)benziloksi)fenil)-1H-imidazo [4,5-f][1,10]fenantrolin)](ClO ₄) ₄	

Kod	Kimyasal Formül	Ligant ve Komplekslerin İsimleri	Ligant ve Komplekslerin Molekül Şekilleri
14	$C_{94}H_{62}Cl_4N_{16}$ $O_{18}Ru_2$	$[(Ru(phen)_2)_2(2-(4-(4-((4-(1H-imidazo[4,5-f][1,10]fenantrolin-2-il)fenoksi)metil)benziloksi)fenil)-1H-imidazo[4,5-f][1,10]fenantrolin)] (ClO_4)_4$	
15	$C_{86}H_{62}Cl_4N_{16}$ $O_{18}Ru_2$	$[(Ru(bpy)_2)_2(2-(4-(4-((4-(1H-imidazo[4,5-f][1,10]fenantrolin-2-il)fenoksi)metil)benziloksi)fenil)-1H-imidazo[4,5-f][1,10]fenantrolin)] (ClO_4)_4$	
16	$C_{132}H_{81}Cl_6N_{27}$ $O_{27}Ru_3$	$[(Ru(phen)_2)_3(2-(4-(4,6-bis(4-(1H-imidazo[4,5-f][1,10]fenantrolin-2-il)fenoksi)-1,3,5-triazin-2-iloksi)fenil)-1H-imidazo[4,5-f][1,10]fenantrolin)] (ClO_4)_6$	

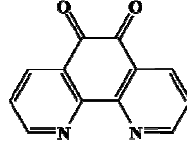
Kod	Kimyasal Formül	Ligant ve Komplekslerin İsimleri	Ligant ve Komplekslerin Molekül Şekilleri
17	$C_{120}H_{81}Cl_6N_{27}$ $O_{27}Ru_3$	$[(Ru(bpy)_2)_3(2-(4-(4,6-bis(4-(1H-imidazo[4,5-f][1,10]fenantrolin-2-il)fenoksi)-1,3,5-triazin-2-iloksi)fenil)-1H-imidazo[4,5-f][1,10]fenantrolin)] (ClO_4)_6$	
18	$C_{68}H_{45}Cl_2N_9$ O_9Ru	$[Ru(phen)_2((E)-N-(4-((4-(1H-imidazo[4,5-f][1,10]fenantrolin-2-il)fenoksi)metil)benziliden)-piren-4-amin)] (ClO_4)_2$	
19	$C_{64}H_{45}Cl_2N_9$ O_9Ru	$[Ru(bpy)_2((E)-N-(4-((4-(1H-imidazo[4,5-f][1,10]fenantrolin-2-il)fenoksi)metil)benziliden)-piren-4-amin)] (ClO_4)_2$	

Kod	Kimyasal Formül	Ligant ve Komplekslerin İsimleri	Ligant ve Komplekslerin Molekül Şekilleri
21	$C_{87}H_{57}Cl_4N_{15}O_{17}Ru_2$	$[(Ru(phen)_2)_2((E)-N-(4-((4-(1H-imidazo[4,5-f][1,10]fenantrolin-2-il)fenoksi)metil)benziliden)-1,10-fenantrolin-5amin)] (ClO_4)_4$	
22	$C_{79}H_{57}Cl_4N_{15}O_{17}Ru_2$	$[(Ru(bpy)_2)_2((E)-N-(4-((4-(1H-imidazo[4,5-f][1,10]fenantrolin-2-il)fenoksi)metil)benziliden)-1,10-fenantrolin-5amin)] (ClO_4)_4$	
23	$C_{44}H_{29}BrCl_2N_8O_8Ru$	$[Ru(phen)_2(2-(4-(bromometil)fenil)-1H-imidazo[4,5-f][1,10]fenantrolin)] (ClO_4)_2$	
24	$C_{40}H_{29}BrCl_2N_8O_8Ru$	$[Ru(bpy)_2(2-(4-(bromometil)fenil)-1H-imidazo[4,5-f][1,10]fenantrolin)] (ClO_4)_2$	

	Kod	Kimyasal Formül	Ligant ve Komplekslerin İsimleri	Ligant ve Komplekslerin Molekül Şekilleri
25	RuP(N3-PPY)	$C_{44}H_{29}Cl_2N_{11}$ O_8Ru	[Ru(phen) ₂ (2-(4-(azidometil)fenil)-1H-imidazo[4,5-f][1,10]fenantrolin)] (ClO ₄) ₂	
26	RuB(N3-PPY)	$C_{40}H_{29}Cl_2N_{11}$ O_8Ru	[Ru(bpy) ₂ (2-(4-(azidometil)fenil)-1H-imidazo[4,5-f][1,10]fenantrolin)] (ClO ₄) ₂	

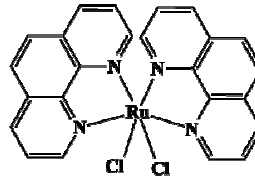
4. DENEYSEL BÖLÜM

4.1. 1,10-Fenantrolin-5,6-dion Sentezi:



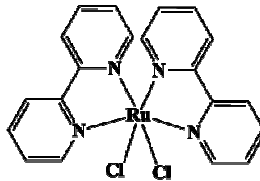
1,10-Fenantrolin (0.54 g, 3 mmol), 7 mL %60'lık H_2SO_4 çözeltisine ilave edildi. Karışım oda sıcaklığında 10 dk. karıştırıldıktan sonra üzerine (0.55 g, 3.3 mmol) $KBrO_3$ kısım kısım ilave edildi ve oda sıcaklığında 20 saat karıştırıldı. Karışım buz üzerine ilave edildi ve doymuş NaOH ile nötrleştirilerek pH 7' ye getirildi. Oluşan ürün süzüldü. Süzüntü DCM ile ekstrakte edildi, çözücüsü evaporatörde uzaklaştırıldı ve oluşan ürün metanolden kristallendirildi. Süzülen katı vakumlu etüvde kurutuldu (Zheng, Guo et al. 2010).

4.2. cis-[Ru(phen)₂Cl₂] Sentezi:



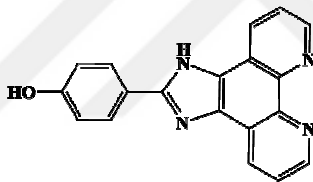
1,10-Fenantrolin (3.55 g, 20 mmol), LiCl (4.4 g, 105 mmol) ve $RuCl_3 \cdot 3H_2O$ (3.2 g, 12.5 mmol), 20 mL DMF içerisine ilave edildi ve 15 saat geri soğutucu altında karıştırıldı. Siyah-kahve ürün süzüldü, su ve eterle yıkandı. Oluşan ürün su / etanol (1:1) karışımında geri soğutucu altında karıştırıldı. Çözücü karışımındaki etanol evaporatörde uzaklaştırıldı, kalan madde süzüldü. Süzülen katı su ile yıkandı ve vakumlu etüvde kurutuldu (Ji, Huang et al. 2000).

4.3. cis-[Ru(bpy)₂Cl₂] Sentezi:



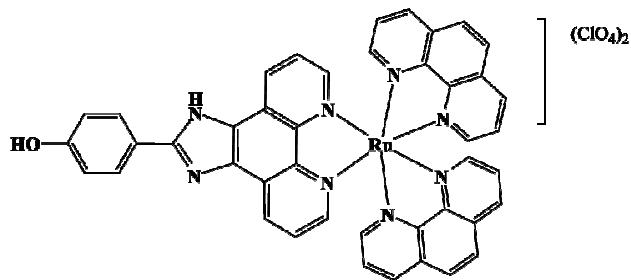
2,2'-Bipiridin (3.12 g, 20 mmol), LiCl (4.2 g, 100 mmol) ve RuCl₃.3H₂O (2.61 g, 10 mmol), 25 mL DMF içerisine ilave edildi ve 15 saat geri soğutucu altında karıştırıldı. Karışım oda sıcaklığına kadar gelince üzerine 200 mL aseton / su (1:1) karışımı ilave edildi. Yeşil-siyah mikrokristalin katı süzöldü. Oluşan ürün 200 mL su içerisinde, oda sıcaklığında 10 saat karıştırıldı ve süzöldü. Eter ile yıkandı, süzöldü ve vakumlu etüvde kurutuldu (Ji, Huang et al. 2000).

4.4. 4-(1H-imidazo[4,5-f][1,10]fenantrolin-2-il)fenol Sentezi:



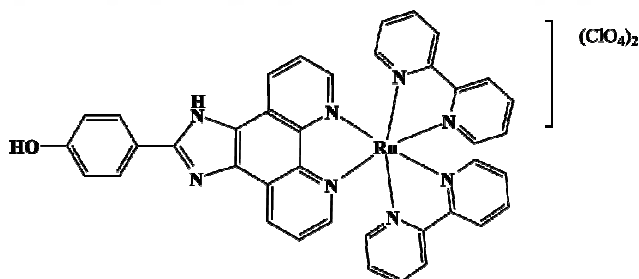
1,10-Fenantrolin-5,6-dion (0.1 g, 0.46 mmol) ve amonyum asetat (0.58 g, 13.3 mmol) üzerine 20 mL glasiyal asetik asit ilave edildi. Bu karışım üzerine 4-hidroksi benzaldehitin (0.056 g, 0.46 mmol) 10 mL glasiyal asetik asit içerisindeki çözeltisi ilave edildi. Reaksiyon karışımı 3 saat 90 °C' da karıştırıldı. Oluşan çözeltiye 200 mL su ilave edildi ve %25' lik amonyak ile çöktüröldü. Oluşan ürün süzöldü ve su ile yıkandı. Açık kahve renk ürün vakumlu etüvde kurutuldu (Lenaerts, Storms et al. 2005).

4.5. [Ru(phen)₂(4-(1H-imidazo[4,5-f][1,10]fenantrolin-2-il)fenol)] (ClO₄)₂ Sentezi:



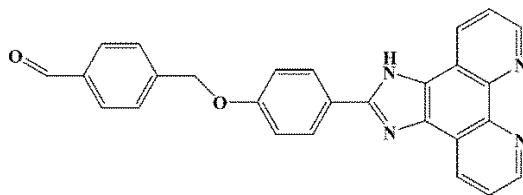
cis-[Ru(phen)₂Cl₂] (0.17 g, 0.32 mmol) ve 4-(1H-imidazo[4,5-f][1,10]fenantrolin-2-il)fenol (0.1 g, 0.32 mmol) 20 mL metanolde çözüldü ve N₂ atmosferinde 12 saat geri soğutucu altında karıştırıldı. Soğutulan karışıma 30 mL su ilave edildi ve süzüldü. Süzüntüye doymuş sodyum perklorat çözeltisi ilave edildi ve çöktürme işlemi tamamlandı. Ürün süzüldü, su ile yıkandı ve vakumlu etüvde kurutuldu (Liu, Mei et al. 2004).

4.6. [Ru(bpy)₂(4-(1H-imidazo[4,5-f][1,10]fenantrolin-2-il)fenol)] (ClO₄)₂ Sentezi:



cis-[Ru(bpy)₂Cl₂] (0.162 g, 0.32 mmol) ve 4-(1H-imidazo[4,5-f][1,10]fenantrolin-2-il)fenol (0.1 g, 0.32 mmol) 20 mL metanolde çözüldü ve N₂ atmosferinde 12 saat geri soğutucu altında karıştırıldı. Oda sıcaklığına kadar soğutulan karışıma 30 mL su ilave edildi ve süzüldü. Süzüntüye doymuş sodyum perklorat çözeltisi ilave edildi ve çöktürme işlemi tamamlandı. Ürün süzüldü, su ile yıkandı ve vakumlu etüvde kurutuldu (Mei, Liu et al. 2003).

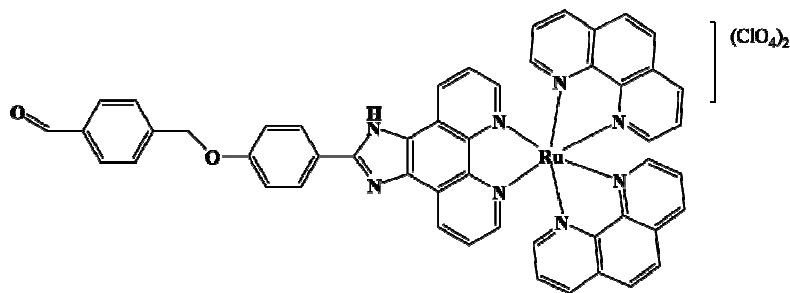
4.7. 4-((4-(1H-imidazo[4,5-f][1,10]fenantrolin-2-il)fenoksi)metil)benzaldehit, BA-PPY Sentezi:



4-(Bromometil)benzaldehit' in (0.1 g, 0.5 mmol) 30 mL DMF deki çözeltisi üzerine, 4-(1H-imidazo[4,5-f][1,10]fenantrolin-2-il)fenol (0.15 g, 0.5mmol) ve K_2CO_3 (0.13 g, 1 mmol) ilave edildi. Karışım 36 saat geri soğutucu altında 90 °C' da karıştırıldıktan sonra oda sıcaklığına kadar soğutuldu ve 50 mL su ilave edilerek çöktürme tamamlandı. Karışım süzüldü, 5 °C' a soğutulmuş su ile yıkandı ve vakumlu etüvde kurutuldu.

E.N.: 305 °C, Verim: %60, MA: 430 g/mol, FT-IR (cm^{-1}): 3049 (N-H), 1694 (C=O), 1208 (C-O-C), 804 (CH-piridin), 1H -NMR (DMSO- d_6): δ (ppm) = 5.40 (s, 2H, O-CH₂), 7.30-8.95 (m, 12H, ArH), 9.20 (s, 2H, HC=N), 10.00 (s, 1H, HC=O), 13.75 (s, 1H, -NH). Elementel Analiz; Hesaplanan (Bulunan): C, 75.34 (75.03), H, 4.21 (4.19), N, 13.02 (12.99).

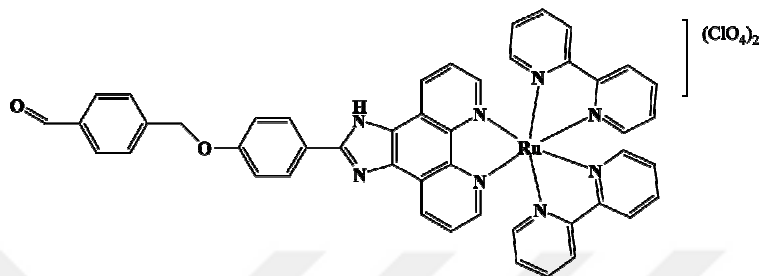
4.8. [Ru(phen)₂ (4-((4-(1H-imidazo[4,5-f][1,10]fenantrolin-2-il)fenoksi)metil)benzaldehit)](ClO₄)₂, RuP(BA-PPY) Sentezi:



cis-[Ru(phen)₂Cl₂] (0.069 g, 0.23 mmol) ve 4-((4-(1H-imidazo[4,5-f][1,10]fenantrolin-2-il)fenoksi)metil)benzaldehit (0.1 g, 0.23 mmol) 20 mL metanolde çözüldü ve N₂ atmosferinde 12 saat geri soğutucu altında karıştırıldı. Oda sıcaklığına kadar soğutulan karışıma 30 mL su ilave edildi ve süzüldü. Süzüntüye doymun sodyum perklorat çözeltisi ilave edildi ve çöktürme işlemi tamamlandı. Ürün süzüldü, su ile yıkandı ve vakumlu etüvde kurutuldu.

E.N.> 399 °C, Verim: %32, MA: 1090 g/mol, FT-IR (cm⁻¹): 3068 (N-H), 1660 (C=N), 1049 (ClO₄), 804 (CH-piridin), 540 (M-N). Elementel Analiz; Hesaplanan (Bulunan): C, 56.15 (55.70), H, 3.14 (3. 13), N, 10.27 (9.98).

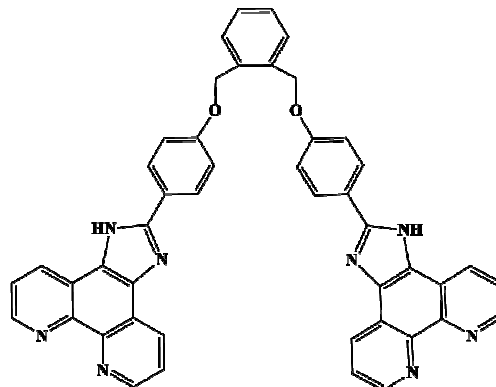
4.9. [Ru(bpy)₂(4-((4-(1H-imidazo[4,5-f][1,10]fenantrolin-2-il)fenoksi)metil)benzaldehit)] (ClO₄)₂, RuB(BA-PPY) Sentezi:



cis-[Ru(bpy)₂Cl₂] (0.063 g, 0.23 mmol) ve 4-((4-(1H-imidazo[4,5-f][1,10]fenantrolin-2-il)fenoksi)metil)benzaldehit (0.1 g, 0.23 mmol) 20 mL metanolde çözüldü ve N₂ atmosferinde 12 saat geri soğutucu altında karıştırıldıktan sonra soğutuldu, 30 mL su ilave edildi ve süzüldü. Süzüntüye doymun sodyum perklorat çözeltisi ilave edildi ve çöktürme işlemi tamamlandı. Ürün süzüldü, su ile yıkandı ve vakumlu etüvde kurutuldu kurutuldu.

E.N.> 399 °C, Verim: %43, MA: 1042 g/mol, FT-IR (cm⁻¹): 3073 (N-H), 1611 (C=N), 1073 (ClO₄), 802 (CH-piridin), 540 (M-N). Elementel Analiz; Hesaplanan (Bulunan): C, 54.13 (54.03), H, 3.29 (3. 19), N, 10.75 (9.99).

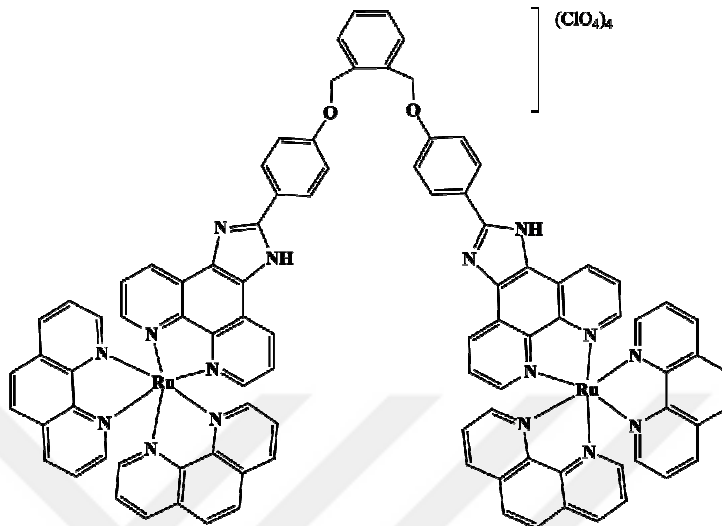
4.10. 2-(4-(2-((4-(1H-imidazo[4,5-f][1,10]fenanthrolin-2-il)fenoksi)metil)benziloksi)fenil)-1H-imidazo[4,5-f][1,10]fenantrolin, O-DIPPY Sentezi:



1,2-Bis(bromometil)benzol' ün (0.042 g, 0.16 mmol) 30 mL DMF deki çözeltisi üzerine, 4-(1H-imidazo[4,5-f][1,10]fenantrolin-2-il)fenol (0.1 g, 0.32 mmol) ve K_2CO_3 (0.08 g, 0.57 mmol) ilave edildi. Karışım 24 saat 80 °C' da karıştırıldı. Oda sıcaklığına kadar kadar soğutulan karışıma 50 mL su ilave edilerek çöktürme tamamlandı. Karışım süzüldü ve 5 °C' a soğutulmuş su ile yıkandı ve vakumlu etüvde kurutuldu.

E.N.: 235 °C, Verim: %40, MA: 726 g/mol, FT-IR (cm^{-1}): 3085 (N-H), 1607 (C=N), 1241 (C-O-C), 740 (CH-piridin). 1H -NMR (DMSO- d_6): δ (ppm) = 5.30 (s, 4H, O-CH₂), 7.80-9.05 (m, 20H, ArH), 7.52 (s, 4H, HC=N), 13.60 (s, 2H, -NH). Elementel Analiz; Hesaplanan (Bulunan): C, 76.02 (76.01), H, 4.16 (4.11), N, 15.42 (15.29).

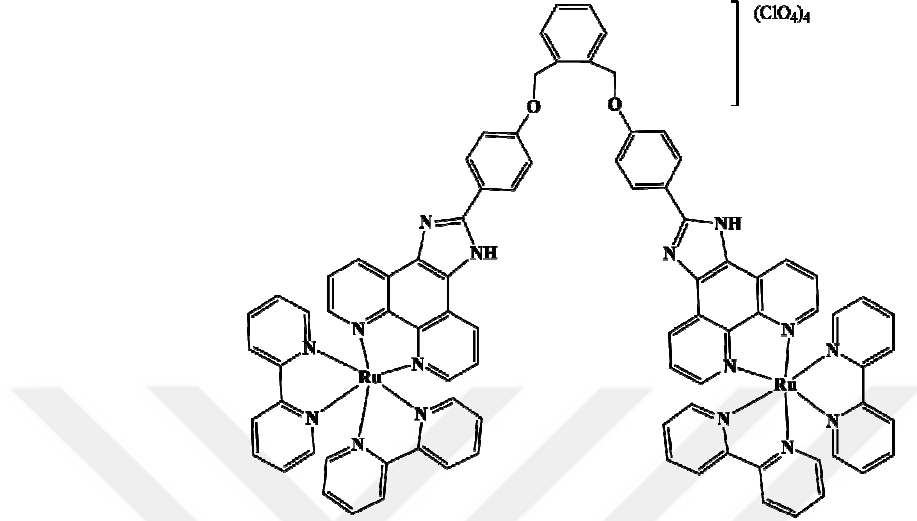
4.11. [(Ru(phen)₂)₂ (2-(4-(2-((4-(1H-imidazo[4,5-f][1,10]fenanthrolin-2-il)fenoksi)metil)benziloksi)fenil)-1H-imidazo[4,5-f][1,10]fenantrolin)] (ClO₄)₄, RuP(O-DIPPY) Sentezi:



cis-[Ru(phen)₂Cl₂] (0.1 g, 0.18 mmol) ve 2-(4-(2-((4-(1H-imidazo[4,5-f][1,10]fenanthrolin-2-il)fenoksi)metil)benziloksi)fenil)-1H-imidazo[4,5-f][1,10]fenantrolin (0.068 g, 0.093 mmol) 20 mL metanolde çözüldü ve N₂ atmosferinde 24 saat geri soğutucu altında karıştırıldı. Oda sıcaklığına kadar soğutulan karışıma 30 mL su ilave edildi ve süzüldü. Süzüntüye doymun sodyum perklorat çözeltisi ilave edildi ve çöktürme işlemi tamamlandı. Ürün süzüldü, su ile yıkandı ve vakumlu etüvde kurutuldu.

E.N.> 399 °C, Verim: %31, MA: 2046 g/mol, FT-IR (cm⁻¹): 3068 (N-H), 1609 (C=N), 1089 (ClO₄), 718 (CH-piridin), 540 (M-N). Elementel Analiz; Hesaplanan (Bulunan): C, 55.14 (52.20), H, 3.05 (3.00), N, 10.95 (9.06).

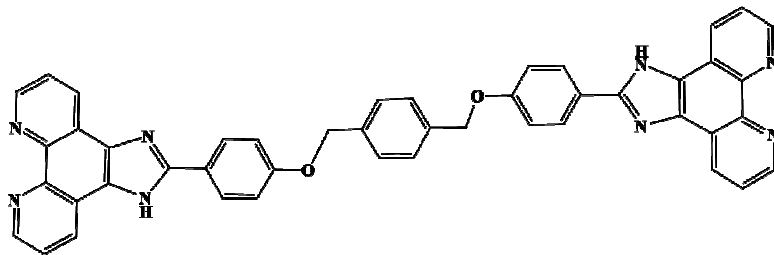
4.12. [(Ru(bpy)₂)₂ (2-(4-(2-((4-(1H-imidazo[4,5-f][1,10]fenanthrolin-2-il)fenoksi)metil)benziloksi)fenil)-1H-imidazo[4,5-f][1,10]fenantrolin)] (ClO₄)₄, RuB(O-DIPPY) Sentezi:



cis-[Ru(bpy)₂Cl₂] (0.1 g, 0.18 mmol) ve 2-(4-(2-((4-(1H-imidazo[4,5-f][1,10]fenanthrolin-2-il)fenoksi)metil)benziloksi)fenil)-1H-imidazo[4,5-f][1,10]fenantrolin (0.068 g, 0.093 mmol) 20 mL metanolde çözüldü ve N₂ atmosferinde 24 saat geri soğutucu altında karıştırıldıktan sonra soğutuldu, 30 mL su ilave edildi ve süzöldü. Süzöntüye doygün sodyum perklorat çözeltisi ilave edildi ve çöktürme işlemi tamamlandı. Ürün süzöldü, su ile yıkandı ve vakumlu etüvde kurutuldu.

E.N.> 399 °C, Verim: %25, MA: 1950 g/mol FT-IR (cm⁻¹): 3561 (N-H), 1614 (C=N), 1067 (ClO₄), 715 (CH-piridin), 540 (M-N). Elementel Analiz; Hesaplanan (Bulunan): C, 52.93 (51.90), H, 3.20 (2.90), N, 11.48 (10.00).

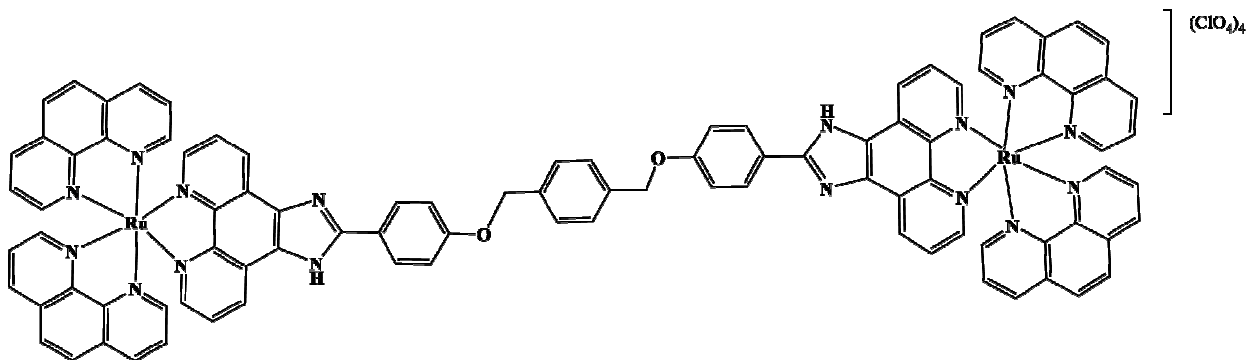
4.13. 2-(4-(4-((4-(1H-imidazo[4,5-f][1,10]fenantrolin-2-il)fenoksi)metil)benziloksi)fenil)-1H-imidazo[4,5-f][1,10]fenantrolin, P-DIPPY Sentezi:



1,4-Bis(bromometil)benzol' ün (0.042 g, 0.16 mmol) 30 mL DMF' deki çözeltisi üzerine, 4-(1H-imidazo[4,5-f][1,10]fenantrolin-2-il)fenol (0.1 g, 0.32 mmol) ve K_2CO_3 (0.08 g, 0.57 mmol) ilave edildi. Karışım 24 saat 80 °C' da karıştırıldı. Oda sıcaklığına kadar soğutulan karışıma 50 mL su ilave edilerek çöktürme tamamlandı. Karışım süzüldü, 5 °C' a soğutulmuş su ile yıkandı ve vakumlu etüvde kurutuldu.

E.N.: 298 °C, Verim: %70, MA: 726 g/mol, FT-IR (cm^{-1}): 3053 (N-H), 1656 (C=N), 1244 (C-O-C), 806 (CH-piridin). 1H -NMR (DMSO- d_6): δ (ppm) = 5.20 (s, 4H, O-CH₂), 7.58-9.02 (m, 20H, ArH), 7.58 (s, 4H, HC=N), 13.60 (b, 2H, -NH). Elementel Analiz; Hesaplanan (Bulunan): C, 76.02 (75.97), H, 4.16 (4.10), N, 15.42 (15.25).

4.14. [(Ru(phen)₂)₂ (2-(4-(4-((4-(1H-imidazo[4,5-f][1,10]fenantrolin-2-il)fenoksi)metil)benziloksi)fenil)-1H-imidazo[4,5-f][1,10]fenantrolin)] (ClO₄)₄, RuP(P-DIPPY) Sentezi:

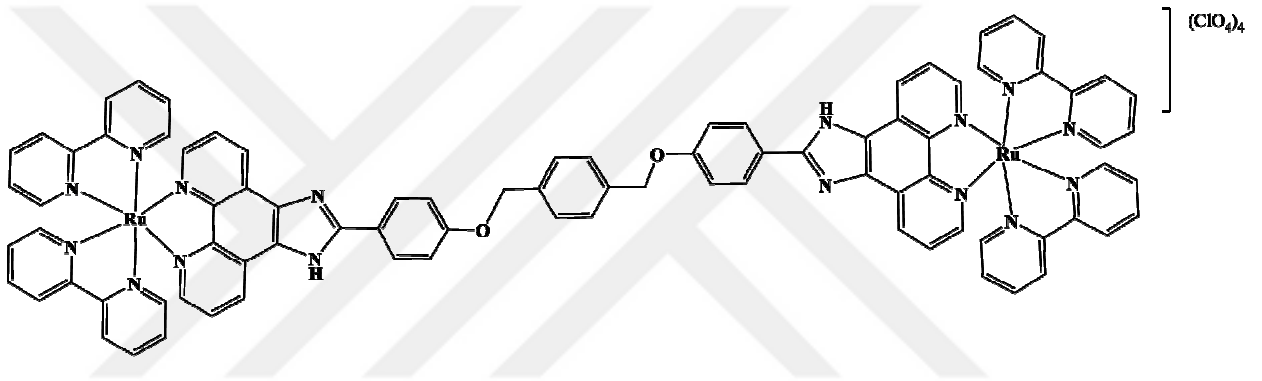


cis-[Ru(phen)₂Cl₂] (0.1 g, 0.18 mmol) ve 2-(4-(4-((4-(1H-imidazo[4,5-f][1,10]fenantrolin-2-il)fenoksi)metil)benziloksi)fenil)-1H-imidazo[4,5-f][1,10]fenantrolin (0.068 g, 0.093 mmol) 20 mL metanolde çözüldü ve N₂ atmosferinde 24 saat geri

soğutucu altında karıştırıldıktan sonra soğutuldu, 30 mL su ilave edildi ve süzüldü. Süzüntüye doymuş sodyum perklorat çözeltisi ilave edildi ve çöktürme işlemi tamamlandı. Ürün süzüldü, su ile yıkandı ve vakumlu etüvde kurutuldu.

E.N.> 399 °C, Verim: %65, MA: 2046 g/mol, FT-IR (cm⁻¹): 3063 (N-H), 1730 (C=N), 1082 (ClO₄), 717 (CH-piridin), 540 (M-N). Elementel Analiz; Hesaplanan (Bulunan): C, 55.14 (54.10), H, 3.05 (3.01), N, 10.95 (10.06).

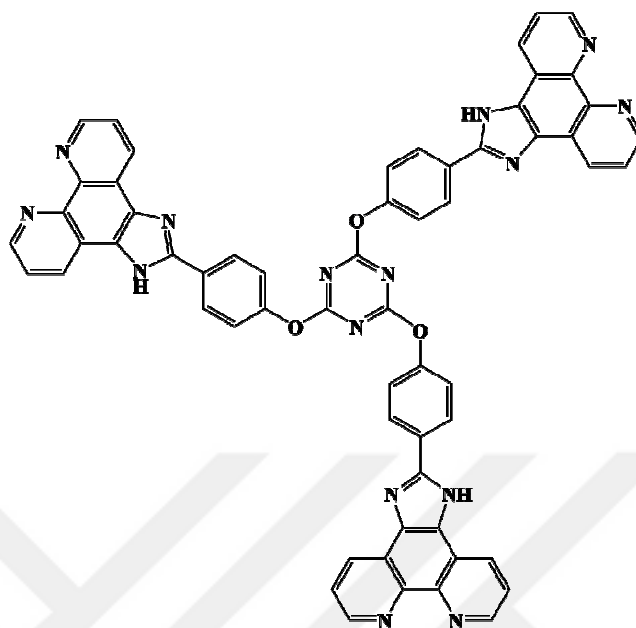
4.15. [(Ru(bpy)₂)₂ (2-(4-(4-((4-(1H-imidazo[4,5-f][1,10]fenantrolin-2-il)fenoksi)metil)benziloksi)fenil)-1H-imidazo[4,5-f][1,10]fenantrolin)](ClO₄)₄, RuB(P-DIPPY) Sentezi:



cis-[Ru(bpy)₂Cl₂] (0.1 g, 0.18 mmol) ve 2-(4-(4-((4-(1H-imidazo[4,5-f][1,10]fenantrolin-2-il)fenoksi)metil)benziloksi)fenil)-1H-imidazo[4,5-f][1,10]fenantrolin (0.068 g, 0.093 mmol) 20 mL metanolde çözüldü ve N₂ atmosferinde 24 saat geri soğutucu altında karıştırıldıktan sonra soğutuldu, 30 mL su ilave edildi ve süzüldü. Süzüntüye doymuş sodyum perklorat çözeltisi ilave edildi ve çöktürme işlemi tamamlandı. Ürün süzüldü, su ile yıkandı ve vakumlu etüvde kurutuldu.

E.N.> 399 °C, Verim: %57, MA: 1950 g/mol, FT-IR (cm⁻¹): 3100 (N-H), 1678 (C=N), 1082 (ClO₄), 717 (CH-piridin), 540 (M-N). Elementel Analiz; Hesaplanan (Bulunan): C, 52.93 (50.80), H, 3.20 (3.30), N, 11.48 (11.01).

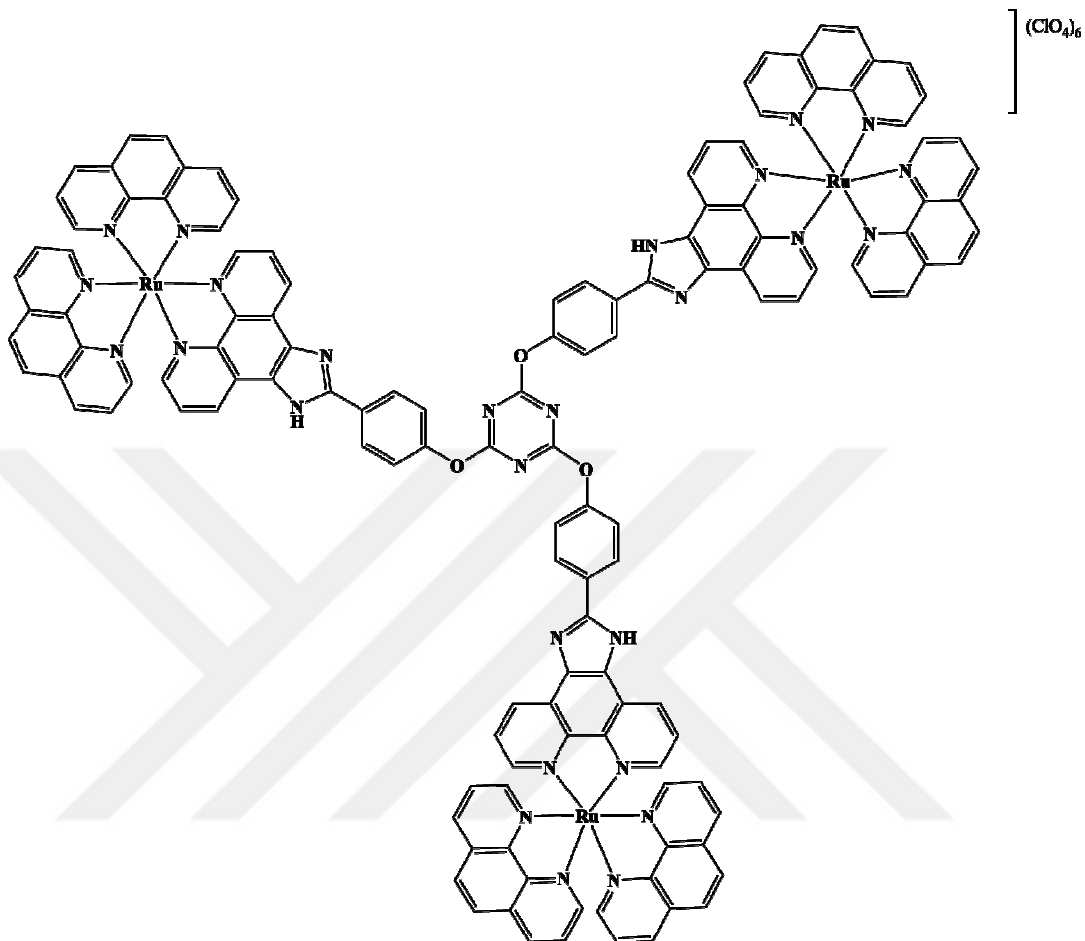
4.16. 2-(4-(4,6-bis(4-(1H-imidazo[4,5-f][1,10]fenantrolin-2-il)fenoksi)-1,3,5-triazin-2-iloksi)fenil) -1H-imidazo[4,5-f][1,10]fenantrolin, TZ-PPY Sentezi:



4-(1H-imidazo[4,5-f][1,10]fenantrolin-2-il)fenol (0.1 g, 0.32 mmol,) ve siyanürük klorür (0.0196 g., 0.10 mmol), 5 mL benzen içerisinde bulunan 1 g Na₂CO₃ süspansiyonu üzerine ilave edildi. Karışım 20 saat geri soğutucu altında karıştırıldı. Karışım soğutuldu ve katı süzülerek ayrıldı. Sıcak etil asetat ile iki kere yıkandıktan sonra, süzüntü %10'luk Na₂CO₃ ile iki defa ve su ile bir defa ekstrakte edildi. Organik faz, susuz Na₂SO₄ ile kurutuldu, elde edilen susuz organik faz ısıtılarak koyulaştırıldı. Oluşan çökelek 20 mL etil asetat ile kristallendirildi. Oluşan kristaller vakumlu etüvde kurutuldu.

E.N.: 399 °C, Verim: %53, MA: 1011 g/mol, FT-IR (cm⁻¹): 3064 (N-H), 1695 (C=N), 1204 (C-O-C), 806 (CH-piridin). ¹H-NMR (DMSO-d₆): δ (ppm) = 6.80-7.60 (m, 24H, ArH), 8.80 (s, 6H, HC=N), 13.60 (b, 2H, -NH). Elementel Analiz; Hesaplanan (Bulunan): C, 71.21 (71.02), H, 3.29 (3.01), N, 20.76 (20.34).

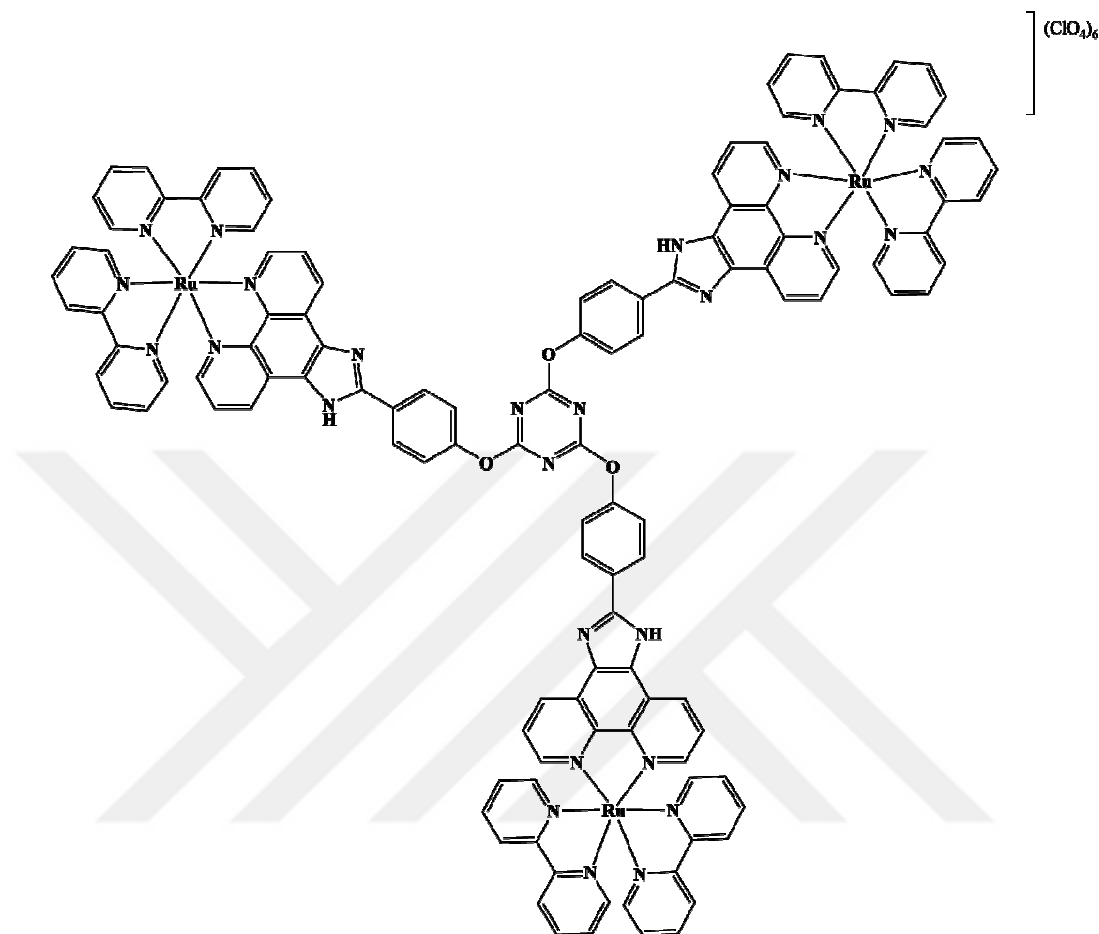
4.17. [(Ru(phen)₂)₃ (2-(4-(4,6-bis(4-(1H-imidazo[4,5-f][1,10]fenantrolin-2-il fenoksi)-1,3,5-triazin-2-iloksi)fenil)-1H-imidazo[4,5-f][1,10]fenantrolin)] (ClO₄)₆, RuP(TZ-PPY) Sentezi:



cis-[Ru(phen)₂Cl₂] (0.1 g, 0.18 mmol) ve 2-(4-(4,6-bis(4-(1H-imidazo[4,5-f][1,10]fenantrolin-2-il)fenoksi)-1,3,5-triazin-2-iloksi)fenil)-1H-imidazo[4,5-f][1,10]fenantrolin (0.063 g, 0.062 mmol) 20 mL metanolde çözüldü ve N₂ atmosferinde 24 saat geri soğutucu altında karıştırıldıktan sonra soğutuldu, 30 mL su ilave edildi ve süzüldü. Süzüntüye doymun sodyum perklorat çözeltisi ilave edildi ve çöktürme işlemi tamamlandı. Ürün süzüldü, su ile yıkandı ve vakumlu etüvde kurutuldu.

E.N.> 399 °C, Verim: %41, MA: 2991 g/mol, FT-IR (cm⁻¹): 3230 (N-H), 1640 (C=N), 1085 (ClO₄), 718 (CH-piridin), 540 (M-N). Elementel Analiz; Hesaplanan (Bulunan): C, 52.97 (52.40), H, 3.73 (3.90), N, 12.63 (11.04).

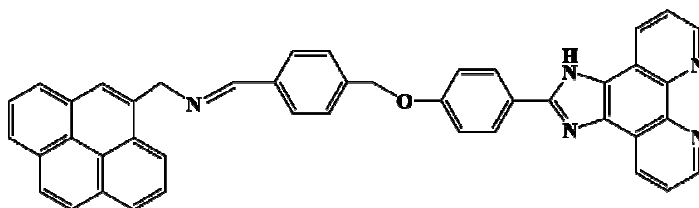
4.18. [(Ru(bpy)₂)₃ (2-(4-(4,6-bis(4-(1H-imidazo[4,5-f][1,10]fenantrolin-2-il)fenoksi)-1,3,5-triazin-2-iloksi)fenil)-1H-imidazo[4,5-f][1,10]fenantrolin)] (ClO₄)₆, RuB(TZ-PPY) Sentezi:



cis-[Ru(bpy)₂Cl₂] (0.1 g, 0.18 mmol) ve 2-(4-(4,6-bis(4-(1H-imidazo[4,5-f][1,10]fenantrolin-2-il)fenoksi)-1,3,5-triazin-2-iloksi)fenil)-1H-imidazo[4,5-f][1,10]fenantrolin (0.063 g, 0.062 mmol) 20 mL metanolde çözüldü ve N₂ atmosferinde 24 saat geri soğutucu altında karıştırıldı. Oda sıcaklığına kadar soğutulan karışıma 30 mL su ilave edildi ve süzüldü. Süzüntüye doymun sodyum perklorat çözeltisi ilave edildi ve çöktürme işlemi tamamlandı. Ürün süzüldü, su ile yıkandı ve vakumlu etüvde kurutuldu.

E.N.> 399 °C, Verim: %46, MA: 2847 g/mol, FT-IR (cm⁻¹): 3586 (N-H), 1627 (C=N), 1077 (ClO₄), 718 (CH-piridin), 540 (M-N). Elementel Analiz; Hesaplanan (Bulunan): C, 50.59 (49.01), H, 2.87 (2.10), N, 13.27 (12.94).

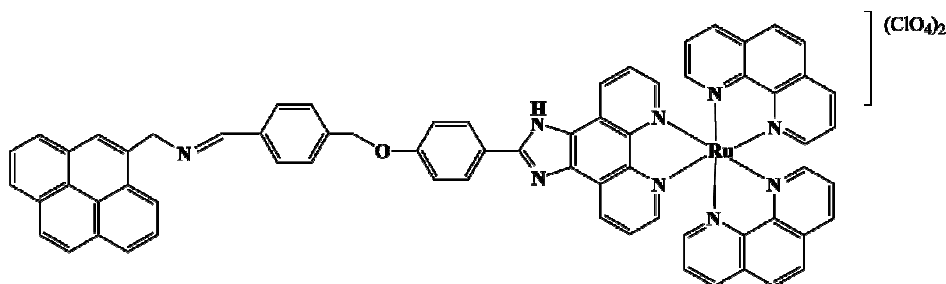
4.19. (E)-N-(4-((4-(1H-imidazo[4,5-f][1,10]fenantrolin-2-il)fenoksi)metil)benziliden)-piren-4-amin, PR-PPY Sentezi:



1-Piren(metilamin) hidroklorür' ün (0.062 g, 0.23 mmol) 25 mL metanol içerisindeki çözeltisi ve 10 mL trietilamin yarım saat karıştırıldı. Üzerine 4-((4-(1H-imidazo[4,5-f][1,10]fenantrolin-2-il)fenoksi)metil)benzaldehitin (0.1 g, 0.23 mmol) 5 mL metanoldeki çözeltisi damla damla ilave edildi. Karışım 36 saat 70 °C' da karıştırıldı. Çöken madde süzüldü. Metanolden tekrar kristallendirildi. Oluşan kristaller süzüldü ve vakumlu etüvde kurutuldu.

E.N.: 306 °C, Verim: %85, MA: 643 g/mol, FT-IR (cm⁻¹): 3044 (N-H), 1607 (C=N), 1250 (C-O-C), 813 (CH-piridin). ¹H-NMR (DMSO-d₆): δ (ppm) = 5.20 (s, 2H, O-CH₂), 5.4 (s, 2H, CH₂-N), 7.20-9.10 (m, 22H, ArH), 9.20 (s, 2H, HC=N), 13.8 (b, 1H, -NH). Elementel Analiz; Hesaplanan (Bulunan): C, 82.09 (81.94), H, 4.54 (4.21), N, 10.88 (10.29).

4.20. [Ru(phen)₂((E)-N-(4-((4-(1H-imidazo[4,5-f][1,10]fenantrolin-2-il)fenoksi)metil)benziliden)-piren-4-amin)] (ClO₄)₂, RuP(PR-PPY) Sentezi:

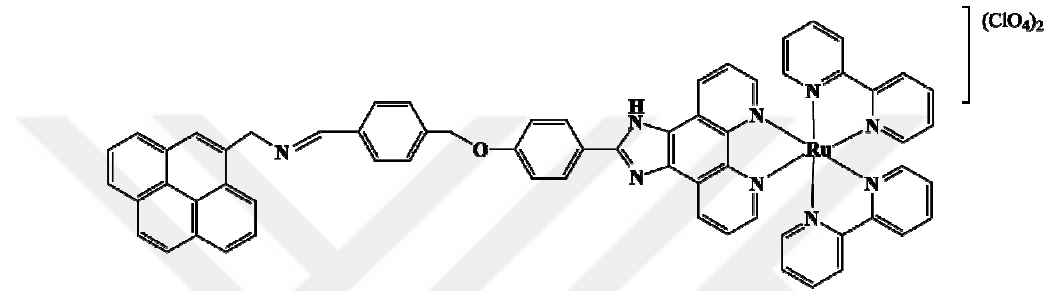


cis-[Ru(phen)₂Cl₂] (0.082 g, 0.15 mmol) ve (E)-N-(4-((4-(1H-imidazo[4,5-f][1,10]fenantrolin-2-il)fenoksi)metil)benziliden)-piren-4-amin (0.1g, 0.15 mmol) 20 mL metanolde çözüldü ve N₂ atmosferinde 12 saat geri soğutucu altında karıştırıldıktan sonra soğutuldu, 30 mL su ilave edildi ve süzüldü. Süzüntüye doygun sodyum perklorat

çözeltisi ilave edildi ve çöktürme işlemi tamamlandı. Ürün süzüldü, su ile yıkandı ve vakumlu etüvde kurutuldu.

E.N.> 399 °C, Verim: %88, MA: 1303 g/mol, FT-IR (cm⁻¹): 3131 (N-H), 1604 (C=N), 1060 (ClO₄), 711 (CH-piridin), 580 (M-N). Elementel Analiz; Hesaplanan (Bulunan): C, 62.63 (61.90), H, 3.48 (3.20), N, 9.67 (8.99).

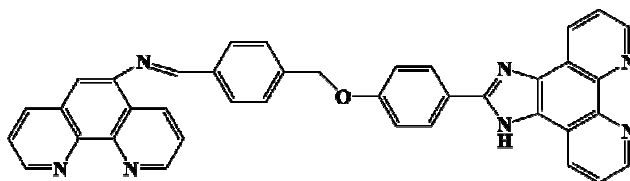
4.21. [Ru(bpy)₂((E)-N-(4-((4-(1H-imidazo[4,5-f][1,10]fenantrolin-2-il)fenoksi)metil)benziliden)-piren-4-amin)] (ClO₄)₂, RuB(PR-PPY) Sentezi:



cis-[Ru(bpy)₂Cl₂] (0.07 g, 0.15 mmol) ve (E)-N-(4-((4-(1H-imidazo[4,5-f][1,10]fenantrolin-2-il)fenoksi)metil)benziliden)-piren-4-amin (0.1 g, 0.15 mmol) 20 mL metanolde çözüldü ve N₂ atmosferinde 12 saat geri soğutucu altında karıştırıldıktan sonra soğutuldu, 30 mL su ilave edildi ve süzüldü. Süzüntüye doymun sodyum perklorat çözeltisi ilave edildi ve çöktürme işlemi tamamlandı. Ürün süzüldü, su ile yıkandı ve vakumlu etüvde kurutuldu.

E.N.> 399 °C, Verim: %74, MA: 1256 g/mol, FT-IR (cm⁻¹): 3027 (N-H), 1604 (C=N), 1060 (ClO₄), 721 (CH-piridin), 580 (M-N). Elementel Analiz; Hesaplanan (Bulunan): C, 61.20 (60.85), H, 3.61 (3.26), N, 10.04 (9.93).

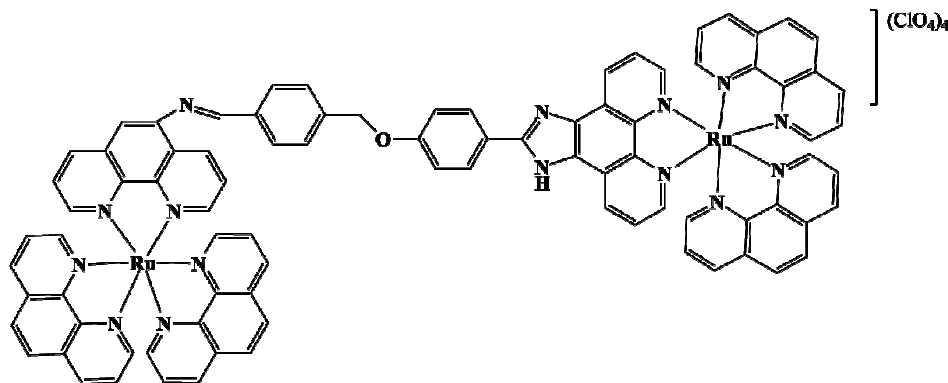
4.22. (E)-N-(4-((4-(1H-imidazo[4,5-f][1,10]fenantrolin-2-il)fenoksi)metil)benziliden)-1,10-fenantrolin-5amin, FN-PPY Sentezi:



1,10-Fenantrolin-5amin' in (0.02 g, 0.11 mmol) 25 mL metanol içerisindeki çözeltisi üzerine 4-((4-(1H-imidazo[4,5-f][1,10]fenantrolin-2-il)fenoksi)metil)benzaldehitin (0.05 g, 0.11 mmol) 5 mL metanoldeki çözeltisi damla damla ilave edilerek karışım 36 saat 70 °C' da karıştırıldı. Çöken madde süzüldü. Metanolden tekrar kristallendirildi. Oluşan kristaller vakumlu etüvde kurutuldu.

E.N.: 225 °C, Verim: %75, MA: 607 g/mol, FT-IR (cm⁻¹): 3024 (N-H), 1608 (C=N), 1242(C-O-C), 802 (CH-piridin). ¹H NMR (DMSO-d₆): δ (ppm) = 5.15 (s, 2H, O-CH₂), 7.20-9.00 (m, 21H, ArH), 8.90 (s, 1H, HC=N), 13.60 (b, 1H, -NH). Elementel Analiz; Hesaplanan (Bulunan): C, 77.09 (76.71), H, 4.15 (4.10), N, 16.14 (16.09).

4.23. [(Ru(phen)₂)₂ ((E)-N-(4-((4-(1H-imidazo[4,5-f][1,10]fenantrolin-2-il)fenoksi)metil)benziliden)-1,10-fenantrolin-5amin)] (ClO₄)₄, RuP(FN-PPY) Sentezi:

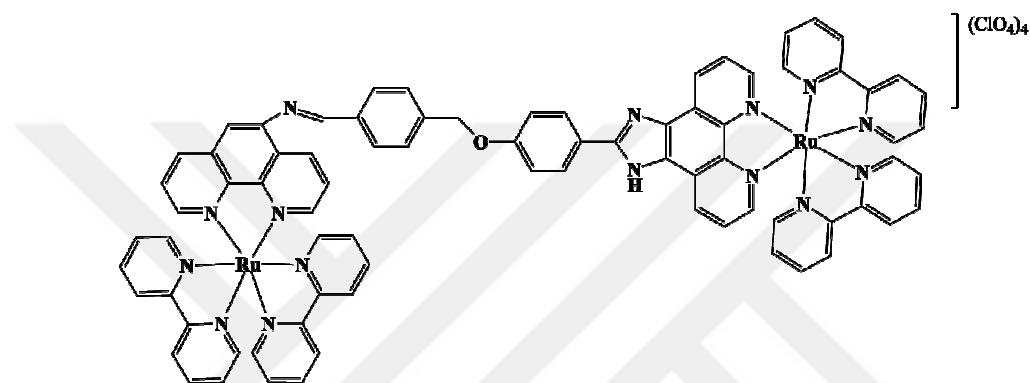


cis-[Ru(phen)₂Cl₂] (0.17 g, 0.32 mmol) ve (E)-N-(4-((4-(1H-imidazo[4,5-f][1,10]fenantrolin-2-il)fenoksi)metil)benziliden)-1,10-fenantrolin-5amin (0.1 g, 0.16 mmol) 20 mL metanolde çözüldü ve N₂ atmosferinde 12 saat geri soğutucu altında karıştırıldıktan sonra soğutuldu, 30 mL su ilave edildi ve süzüldü. Süzüntüye doygun

sodyum perklorat çözeltisi ilave edildi ve çöktürme işlemi tamamlandı. Ürün süzüldü, su ile yıkandı ve vakumlu etüvde kurutuldu.

E.N.> 399 °C, Verim: %80, MA: 1927 g/mol, FT-IR (cm⁻¹): 3402 (N-H), 1650 (C=N), 1033 (ClO₄), 750 (CH-piridin), 580 (M-N). Elementel Analiz; Hesaplanan (Bulunan): C, 54.19 (54.01), H, 2.98 (2.10), N, 10.89 (9.94).

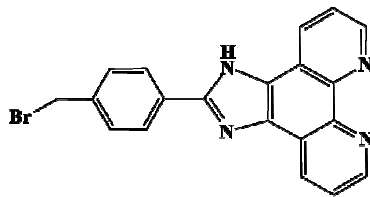
4.24. [(Ru(bpy)₂)₂ ((E)-N-(4-((4-(1H-imidazo[4,5-f][1,10]fenantrolin-2-il)fenoksi)metil)benziliden)-1,10-fenantrolin-5amin)] (ClO₄)₄, RuB(FN-PPY) Sentezi:



cis-[Ru(bpy)₂Cl₂] (0.16 g, 0.32 mmol) ve (E)-N-(4-((4-(1H-imidazo[4,5-f][1,10]fenantrolin-2-il)fenoksi)metil)benziliden)-1,10-fenantrolin-5amin (0.1 g, 0.16 mmol) 20 mL metanolde çözüldü ve N₂ atmosferinde 12 saat geri soğutucu altında karıştırıldıktan sonra soğutuldu, 30 mL su ilave edildi ve süzüldü. Süzüntüye doymuş sodyum perklorat çözeltisi ilave edildi ve çöktürme işlemi tamamlandı. Ürün süzüldü, su ile yıkandı ve vakumlu etüvde kurutuldu.

E.N.> 399 °C, Verim: %76, MA: 1831 g/mol, FT-IR (cm⁻¹): 3310 (N-H), 1606 (C=N), 1069 (ClO₄), 722 (CH-piridin), 580 (M-N). Elementel Analiz; Hesaplanan (Bulunan): C, 51.78 (51.60), H, 3.14 (3.09), N, 11.47 (11.09).

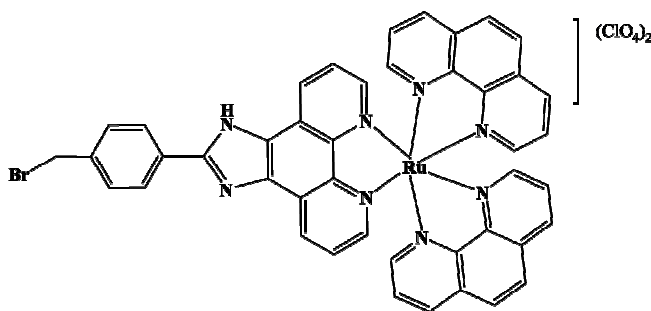
4.25. 2-(4-(Bromometil)fenil)-1H-imidazo[4,5-f][1,10]fenantrolin, BR-PPY Sentezi:



1,10-Fenantrolin-5,6-dion (0.25 g, 1.2 mmol) ve amonyum asetat (2.6 g, 1.2 mmol) üzerine 20 mL glasiyal asetik asit ilave edildi. Bu karışım üzerine 4-(bromometil) benzaldehyt' in (0.25 g, 0.46 mmol) 10 mL glasiyal asetik asit içerisindeki çözeltisi ilave edildi. Reaksiyon karışımı 48 saat 100 °C 'da karıştırıldı. Oluşan çözeltiye 200 mL su ilave edildi ve %25 amonyak ile çöktürüldü. Oluşan ürün süzöldü ve su ile yıkandı. Sarı renkli ürün vakumlu etüvde kurutuldu.

E.N.: 193 °C, Verim: %87, MA: 388 g/mol, FT-IR (cm⁻¹): 3081 (N-H), 1744 (C=N), 689 (C-Br), ¹H-NMR (DMSO-d₆): δ (ppm) = 5.15 (s, 2H, Br-CH₂), 7.15-9.0 (m, 8H, ArH), 9.10 (s, 2H, HC=N), 13.75 (b, -NH). Elementel Analiz; Hesaplanan (Bulunan): C, 61.71 (61.06), H, 3.37 (3.16), N, 20.53 (20.34).

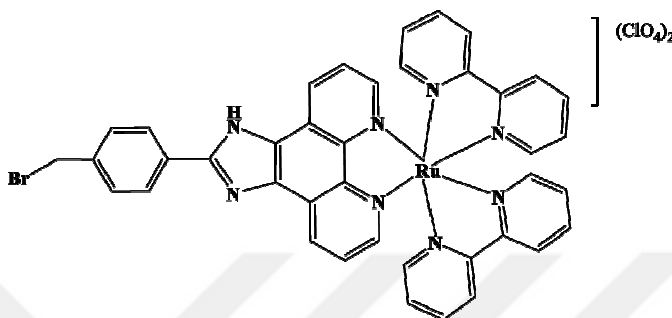
4.26. [Ru(phen)₂(2-(4-(bromometil)fenil)-1H-imidazo[4,5-f][1,10]fenantrolin)] (ClO₄)₂, RuP(BR-PPY) Sentezi:



cis-[Ru(phen)₂Cl₂] (0.076 g, 0.25 mmol) ve 2-(4-(bromometil)fenil)-1H-imidazo[4,5-f][1,10]fenantrolin (0.1 g, 0.25 mmol) 20 mL metanolde çözüldü ve N₂ atmosferinde 12 saat geri soğutucu altında karıştırıldıktan sonra soğutuldu, 30 mL su ilave edildi ve süzöldü. Süzöntüye doymun sodyum perklorat çözeltisi ilave edildi ve çöktürme işlemi tamamlandı. Ürün süzöldü, su ile yıkandı ve vakumlu etüvde kurutuldu.

E.N.> 399 °C, Verim: %64, MA: 1047 g/mol, FT-IR (cm⁻¹): 3480 (N-H), 1633 (C=N), 1085 (ClO₄), 715 (CH-piridin), 530 (M-N). Elementel Analiz; Hesaplanan (Bulunan): C, 50.35 (51.23), H, 2.78 (2.40), N, 10.68 (10.30).

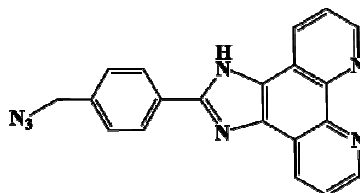
4.27. [Ru(bpy)₂(2-(4-(bromometil)fenil)-1H-imidazo[4,5-f][1,10]fenantrolin)] (ClO₄)₂, RuB(BR-PPY) Sentezi:



cis-[Ru(bpy)₂Cl₂] (0.07 g, 0.25 mmol) ve 2-(4-(bromometil)fenil)-1H-imidazo[4,5-f][1,10]fenantrolin (0.1 g, 0.25 mmol) 20 mL metanolde çözüldü ve N₂ atmosferinde 12 saat geri soğutucu altında karıştırıldıktan sonra soğutuldu, 30 mL su ilave edildi ve süzöldü. Süzöntüye doygun sodyum perklorat çözeltisi ilave edildi ve çöktürme işlemi tamamlandı. Ürün süzöldü, su ile yıkandı ve vakumlu etüvde kurutuldu.

E.N.> 399 °C, Verim: %72, MA: 999 g/mol, FT-IR (cm⁻¹): 3402 (N-H), 1610 (C=N), 1090 (ClO₄), 716 (CH-piridin), 530 (M-N). Elementel Analiz; Hesaplanan (Bulunan): C, 47.97 (46.70), H, 2.92 (2.89), N, 11.19 (11.23).

4.28. 2-(4-(azidometil)fenil)-1H-imidazo[4,5-f][1,10]fenantrolin, N3-PPY Sentezi:

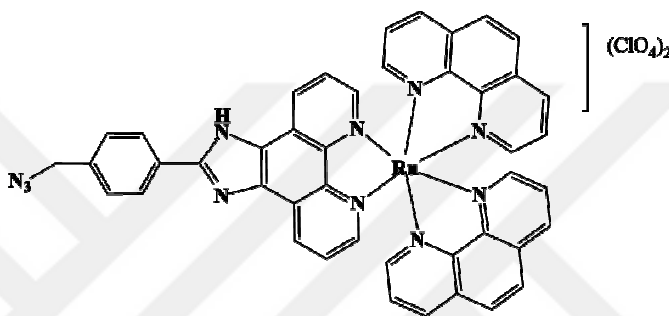


2-(4-(Bromometil)fenil)-1H-imidazo[4,5-f][1,10]fenantrolin (0.1 g, 0.25 mmol) ve sodyum azit (0.021 g, 0.32 mmol) üzerine 20 mL DMF ilave edildi. Reaksiyon karışımı 36 saat 90 °C 'da karıştırıldı. Oluşan çözeltiye 200 mL su ilave edildi, DCM ile

ektrakte edildi. Organik faz toplandıktan sonra üzerine Na_2SO_4 ilave edildi, süzöldü. çözücü evaporatörde uzaklaştırıldı. Sarı renkli ürün vakumlu etüvde kurutuldu.

E.N.: 277 °C, Verim: %42, MA: 351 g/mol, FT-IR (cm^{-1}): 3081 (N-H), 2150 ($\text{N}=\text{N}=\text{N}$), 1735 ($\text{C}=\text{N}$). ^1H -NMR (DMSO-d_6): δ (ppm) = 2.60 (s, 2H, $\text{N}_3\text{-CH}_2$), 7.50-9.00 (m, 8H, ArH), 8.98 (s, 2H, $\text{HC}=\text{N}$), 13.75 (b, 1H, -NH). Elementel Analiz; Hesaplanan (Bulunan): C, 68.37 (68.05), H, 3.73 (3.54), N, 27.90 (27.12).

4.29. [Ru(phen)₂(2-(4-(azidometil)fenil)-1H-imidazo[4,5-f][1,10]fenantrolin)] (ClO_4)₂, RuP(N3-PPY) Sentezi:

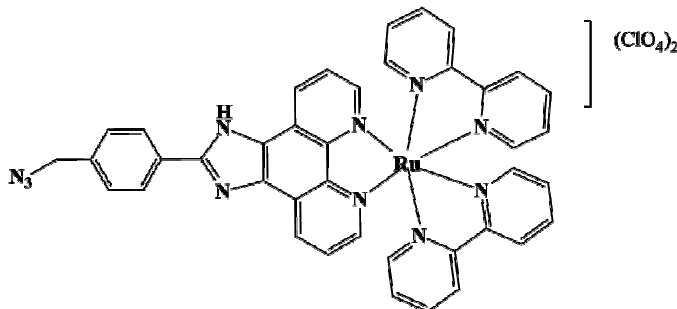


cis-[Ru(phen)₂Cl₂] (0.08 g, 0.28 mmol) ve 2-(4-(azidometil)fenil)-1H-imidazo[4,5-f][1,10]fenantrolin (0.1 g, 0.28 mmol) 20 mL metanolde çözüldü ve N_2 atmosferinde 12 saat geri soğutucu altında karıştırıldıktan sonra soğutuldu, 30 mL su ilave edildi ve süzöldü. Süzöntüye doymun sodyum perklorat çözeltisi ilave edildi ve çöktürme işlemi tamamlandı. Ürün süzöldü, su ile yıkandı ve vakumlu etüvde kurutuldu.

E.N.> 399 °C, Verim: %35, MA: 1011 g/mol, FT-IR (cm^{-1}): 3350 (N-H), 1601 ($\text{C}=\text{N}$), 1038 (ClO_4), 723 (CH-piridin), 502 (M-N). Elementel Analiz; Hesaplanan (Bulunan): C, 52.23 (52.24), H, 2.89 (2.84), N, 15.23 (14.99).

4.30. [Ru(bpy)₂(2-(4-(azidometil)fenil)-1H-imidazo[4,5-f][1,10]fenantrolin)]

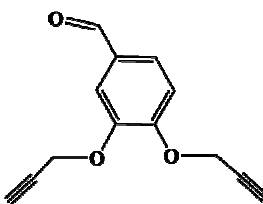
(ClO₄)₂, RuB(N3-PPY) Sentezi:



cis-[Ru(bpy)₂Cl₂] (0.07 g, 0.28 mmol) ve 2-(4-(azidometil)fenil)-1H-imidazo[4,5-f][1,10]fenantrolin (0.1 g, 0.28 mmol) 20 mL metanolde çözüldü ve N₂ atmosferinde 12 saat geri soğutucu altında karıştırıldıktan sonra soğutuldu, 30 mL su ilave edildi ve süzüldü. Süzüntüye doymun sodyum perklorat çözeltisi ilave edildi ve çöktürme işlemi tamamlandı. Ürün süzüldü, su ile yıkandı ve vakumlu etüvde kurutuldu.

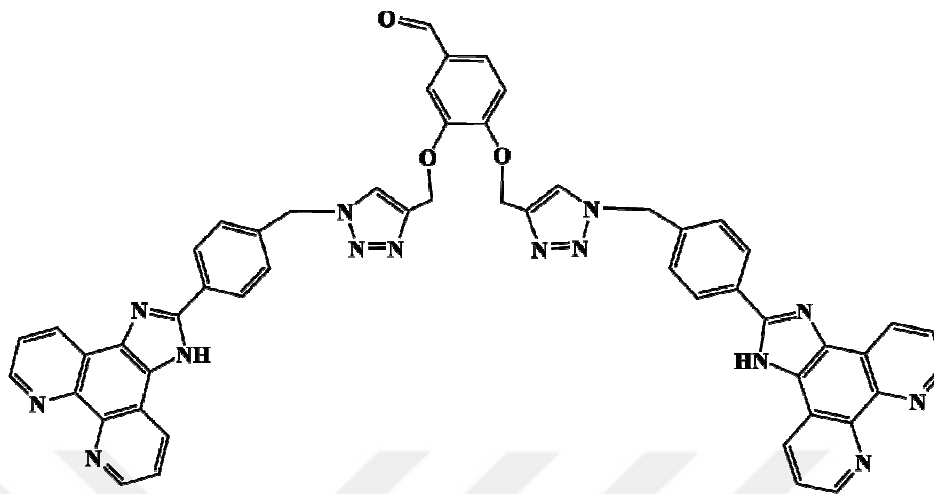
E.N.> 399 °C, Verim: %41, MA: 963 g/mol, FT-IR (cm⁻¹): 3501 (N-H), 1602 (C=N), 1084 (ClO₄), 726 (CH-piridin), 502 (M-N). Elementel Analiz; Hesaplanan (Bulunan): C, 49.85 (50.02), H, 3.03 (3.01), N, 15.99 (14.89).

4.31. 3,4-bis(prop-2-iniloksi)benzaldehit Sentezi:



3,4-Dihidroksibenzaldehit (0.1 g, 0.72 mmol), 3-bromopropen (0.2 g, 1.8 mmol), NaI (0.01 g, 0.072 mmol) ve K₂CO₃ karışımı üzerine 20 mL DMF ilave edildi. Reaksiyon karışımı 3 saat oda sıcaklığında karıştırıldı. Oluşan katı süzüldü, 1M NaCl çözeltisi ile yıkandı, vakumlu etüvde kurutuldu. Silika jel ile kolon yapıldı (hekzan/etilasetat, 20:1) (Li, Zhang et al. 2011).

4.32. 3,4-bis[(4-(metoksi)-1,2,3-triazol)1-metilfenil]-1H-imidazo[4,5-f][1,10]fenantrolin)]benzaldehit, BA-DIPPY Sentezi:

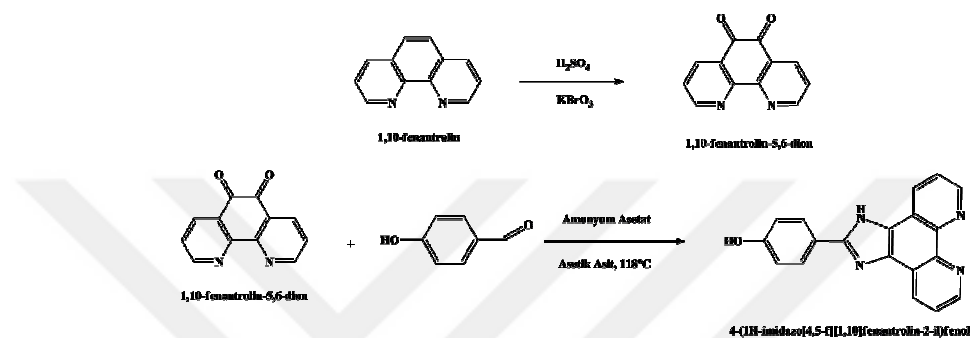


3,4-Bis(prop-2-iniloksi)benzaldehit (0.026 g, 0.074 mmol), 2-(4-(azidometil)fenil)-1H-imidazo[4,5-f][1,10]fenantrolin (0.035 g, 0.16 mmol) kloroform:metanol:su (10:1:1) karışımına ilave edildi. Üzerine sodyum askorbat (0.0045 g, 0.022 mmol) ilave edildi. 15 dk karıştırıldı ve CuSO₄ (0.0018 g, 0.011 mmol) ilave edildi. Heterojen karışım 5 gün oda sıcaklığında hızlı bir şekilde karıştırıldıktan sonra çözücüler uzaklaştırıldı. Kalan maddeye 50 mL su eklendi ve kloroform ile ekstrakte edildi. Organik faz konsantre edildi. Elde edilen katı etilasetat ile yıkandı ve vakumlu etüvde kurutuldu.

E.N.: 325 °C, Verim: %45, MA: 916 g/mol, FT-IR (cm⁻¹): 3243 (N-H), 2923 (C-H), 2160 (N=N), 1725 (C=O). ¹H-NMR (DMSO-d₆): δ (ppm) = 4.80(s, 4H, O-CH₂), 7.12-9.00 (m, 30H, ArH), 9.81 (s, 1H, HC=O), 13.75 (b, 2H, -NH). Elementel Analiz; Hesaplanan (Bulunan): C, 69.42 (68.99), H, 3.96 (3.61), N, 21.39 (21.29).

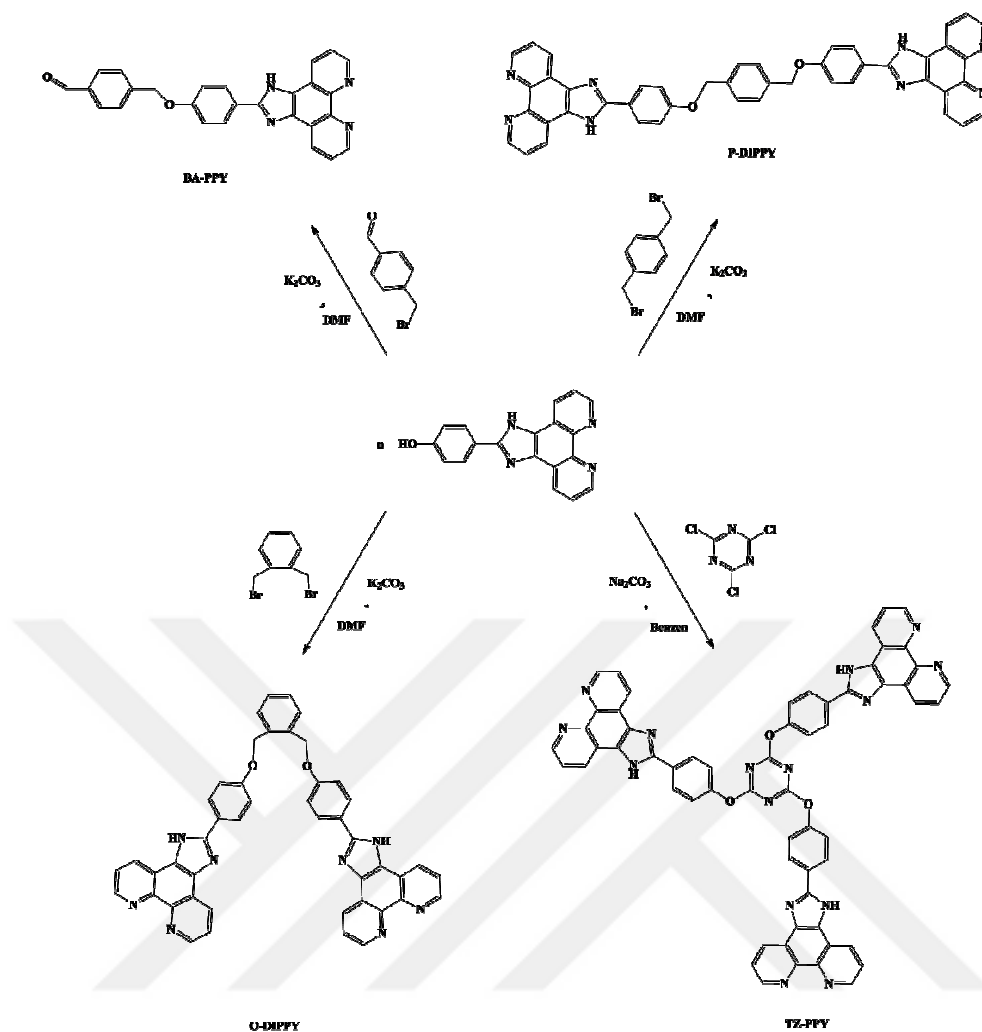
5. ARAŞTIRMA SONUÇLARI VE TARTIŞMA

Bu çalışmada ana başlangıç maddesi olarak 1,10-fenantrolin kullanılmıştır. 1,10-fenantrolin asidik ortamda KBrO_3 ile reaksiyona tabi tutularak 1,10-fenantrolin-5,6-dion diketon yapısı sentezlenmiştir. Oluşan diketon, 4-hidroksibenzaldehit ile amonyum asetat ve glasiyal asetik asit içerisinde aldol kondenzasyonuna uğramış ve 4-(1H-imidazo[4,5-f][1,10]fenantrolin-2-il)fenol monopodal polipiridin bileşiği elde edilmiştir (Şekil 5.1).

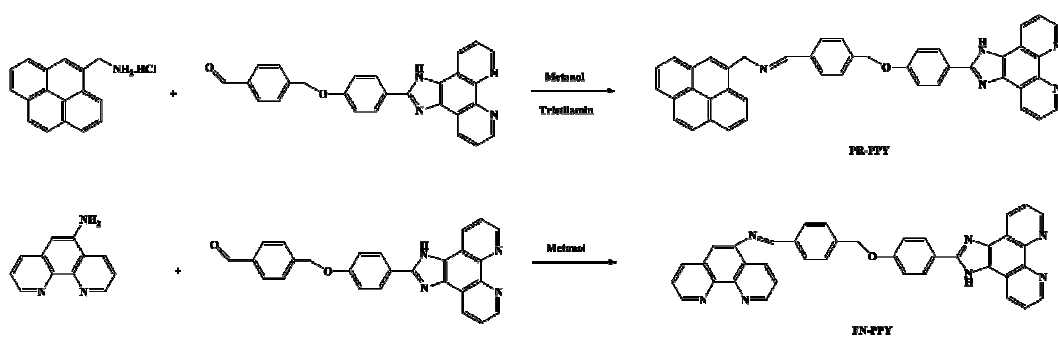


Şekil 5.1. 1,10-Fenantrolin başlangıç maddesinden 4-(1H-imidazo[4,5-f][1,10]fenantrolin-2-il)fenol sentez şeması.

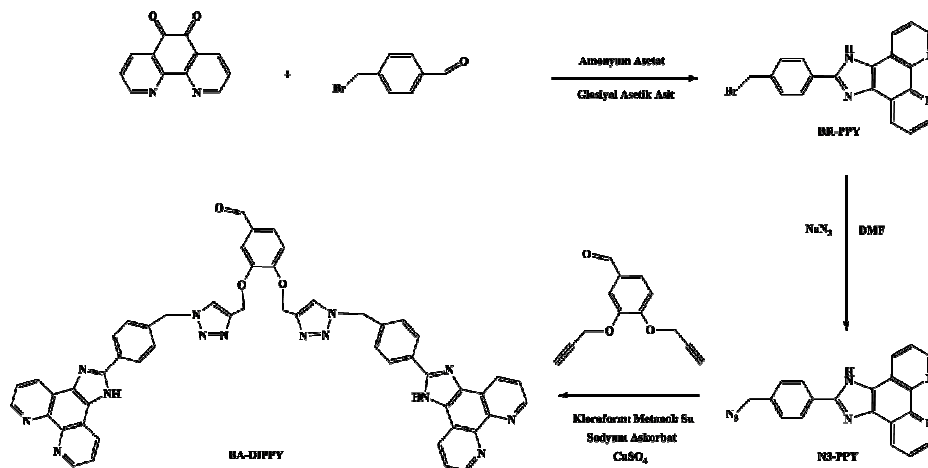
4-(1H-imidazo[4,5-f][1,10]fenantrolin-2-il)fenol ligantı BA-PPY, O-DIPPY, P-DIPPY, TZ-PPY, PR-PPY ve FN-PPY polipiridin ligantlarının sentezinde başlangıç maddesi olarak kullanılmıştır. BR-PPY polipiridin ligantının başlangıç maddesi 1,10-fenantrolin-5,6-dion diketon' dur. N3-PPY ligantının başlangıç maddesi BR-PPY olup, BA-DIPPY ligantının başlangıç maddesi de N3-PPY ligantıdır. Sentezlenen ligantlara literatürde rastlanmamış, orjinal olarak sentezlenmiştir (Şekil 5.2, 5.3 ve 5.4). Rutenyum(II)-köprülü komplekslerin sentezi için gerekli olan $[\text{Ru}(\text{bpy})_2\text{Cl}_2]$ ve $[\text{Ru}(\text{phen})_2\text{Cl}_2]$ kompleksleri $\text{RuCl}_3 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ ' dan literatüre uygun olarak sentezlenmiştir. Bu kompleksler ligantlarla reaksiyona tabi tutulmuş ve Şekil 5.5, 5.6 ve 5.7' de görülen Rutenyum(II)-köprülü kompleksleri sentezlenmiştir.



Şekil 5.2. BA-PPY, O-DIPPY, P-DIPPY, TZ-PPY ligantlarının sentezi.



Şekil 5.3. (PR-PPY) ve (FN-PPY) Schiff baz ligantlarının genel sentez şeması.



Şekil 5.4. BR-PPY, N3-PPY, BA-DIPPY değişik uçlu ligantların genel gösterimi.

5.1. Ligant ve Komplekslerin Spektroskopik Yöntemler ile Karakterizasyonu

Tez çalışmasında sentezlenen ligantlar FT-IR ve ¹H-NMR Spektroskopisi ve Elementel Analiz ile, kompleksler FT-IR Spektroskopisi, Elementel ve TG / DTA Analizleri ile karakterize edilmiştir. Rutenyum(II) komplekslerinin organik çözücülerdeki çözünürlükleri düşük olduğu için ¹H-NMR Spektroskopisinde ölçümleri alınamamıştır. FT-IR ve ¹H-NMR spektrumlarındaki karakteristik değerler Çizelge 5.1 ve 5.2’ te verilmiştir.

4-((4-(1H-imidazo[4,5-f][1,10] fenantrolin-2-il)fenoksi)metil)benzaldehit (**BA-PPY**) ligantı orjinal olarak sentezlenmiştir. BA-PPY değişik uçlu polipiridin ligantının ¹H-NMR spektrumunda fenantrolin grubuna ait kimyasal kaymalar 8.95 ve 8.2 ppm’ de görülmektedir. 7.8 ppm’ de görülen kimyasal kaymalar aromatik gruplara aittir. Yapıdaki -NH grubuna ait protonun kimyasal kayma değeri 13.75 ppm’ de görülür. CH=O grubuna ait kimyasal kayma değeri 10.0 ppm’ dir. CH₂-O grubuna ait kimyasal kayma değeri 5.4 ppm’ dir (Spektrum 1). Ligantın başlangıç maddelerinin literatürdeki spektrumlarında bulunmayan bu yeni kimyasal kayma değeri hedeflenen ligantın oluştuğunu doğrular. FT-IR spektrumunda 3049 cm⁻¹, te görülen geniş pik N-H ve C-H gerilme titreşimlerinin ikisini de kapsar. 1694 cm⁻¹, deki pik C=O gerilmesine aitken, 1208 cm⁻¹, deki pik yapıdaki eterik C-O-C bağının titreşimine aittir. 804 cm⁻¹, deki pik piridin grubuna aittir (Spektrum 10). BA-PPY ligantının Rutenyum(II)-köprülü kompleksleri [Ru(phen)₂ (4-((4-(1H-imidazo[4,5-f][1,10] fenantrolin-2-il)fenoksi)metil)benzaldehit)] (ClO₄)₂ (**RuP(BA-PPY)**) ve [Ru(bpy)₂ (4-((4-(1H-

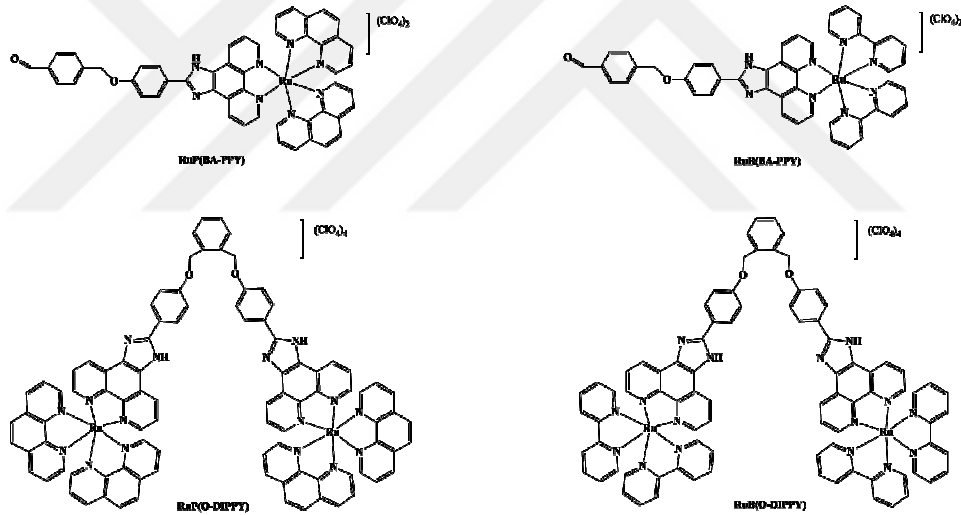
imidazo[4,5-f][1,10]fenantrolin-2-il)fenoksi)metil)benzaldehit)] (ClO_4)₂ (**RuB(BA-PPY)**)’ dir. RuP(BA-PPY) kompleksinin FT-IR spektrumunda 3068 cm^{-1} ’ te görülen geniş pik N-H ve C-H gerilme titreşimlerinin ikisini de kapsar. 1660 cm^{-1} ’ deki pik C=O gerilmesine aitken, 804 cm^{-1} ’ deki pik piridin grubuna aittir. Kompleksteki metal-ligant bağının oluştuğunu doğrulayan M-N’ nin titreşimi 540 cm^{-1} ’ de görülmektedir. Kompleksin anyonik tamamlayıcısı olan ClO_4^- spektrumunda 1049 cm^{-1} ’ de görülmektedir (Spektrum 11). RuB(BA-PPY) kompleksinin FT-IR spektrumunda 3073 cm^{-1} ’ te görülen geniş pik N-H ve C-H gerilme titreşimlerinin ikisini de kapsar. 1611 cm^{-1} ’ deki pik C=O gerilmesine aitken, 802 cm^{-1} ’ deki pik piridin grubuna aittir. Kompleksteki metal-ligant bağının oluştuğunu doğrulayan M-N’ nin titreşimi 540 cm^{-1} ’ de görülmektedir. Kompleksin anyonik tamamlayıcısı olan ClO_4^- spektrumunda 1073 cm^{-1} ’ de görülmektedir (Spektrum 12). FT-IR spektrumlarındaki Rutenyum(II)-N bağ titreşimi ve anyonik tamamlayıcı olan ClO_4^- ’ in karakteristik titreşim değeri literatür değerleriyle uyushmaktadır (Samy and Alexander 2011, Xu, Tao et al. 2012).

2-(4-(2-((4-(1H-imidazo[4,5-f][1,10]fenantrolin-2-il)fenoksi)metil)benziloksi)fenil)-1H-imidazo[4,5-f][1,10]fenantrolin (**O-DIPPY**) dipodal polipiridin ligantı ve kompleksleri orjinal olarak sentezlenmiştir. O-DIPPY polipiridin ligantının ¹H-NMR spektrumunda fenantrolin grubuna ait kimyasal kaymalar 9.05 ve 8.18 ppm’ de görülmektedir. 7.85 ve 7.55 ppm’ de görülen kimyasal kaymalar aromatik gruplara aittir. Ligantın sentezinde başlangıç maddesi olan 4-(1H-imidazo[4,5-f][1,10]fenantrolin-2-il)fenol’ e ait 10.2 ppm’ deki -OH kimyasal kayma değeri, hedeflenen yeni ligantın senteziyle kaybolmuştur. Ve yeni eterik O-CH₂ grubuna ait proton kimyasal kayma değerinin 5.3 ppm’ de oluştuğu görülmüştür. Yapıdaki -NH grubuna ait protonun kimyasal kayma değeri 13.60 ppm’ de görülmektedir (Spektrum 2). Bu da yeni ligantın oluşumunu doğrular. FT-IR spektrumunda 3085 cm^{-1} ’ te görülen geniş pik N-H ve C-H gerilme titreşimlerinin ikisini de kapsar. 1607 cm^{-1} ’ deki pik C=N gerilmesine aitken, 1241 cm^{-1} ’ deki pik yapıdaki eterik C-O-C bağının titreşimine aittir. 740 cm^{-1} ’ deki pik piridin grubuna aittir (Spektrum 13). O-DIPPY ligantının Rutenyum(II)-köprülü kompleksleri [(Ru(phen)₂)₂(2-(4-(2-((4-(1H-imidazo[4,5-f][1,10]fenantrolin-2-il)fenoksi)metil)benziloksi)fenil)-1H-imidazo[4,5-f][1,10]fenantrolin)] (ClO_4)₄ (**RuP(O-DIPPY)**), [(Ru(bpy)₂)₂(2-(4-(2-((4-(1H-imidazo[4,5-f][1,10]fenantrolin-2-il)fenoksi)metil)benziloksi)fenil)-1H-imidazo[4,5-f][1,10]fenantrolin)] (ClO_4)₄ (**RuB(O-DIPPY)**)’ dir.

RuP(O-DIPPY) kompleksinin FT-IR spektrumunda 3068 cm^{-1} 'te görülen geniş pik N-H ve C-H gerilme titreşimlerinin ikisini de kapsar. 1609 cm^{-1} 'deki pik C=N gerilmesine aitken, 718 cm^{-1} 'deki pik piridin grubuna aittir. Kompleksteki metal-ligant bağının oluştuğunu doğrulayan M-N' nin titreşimi 540 cm^{-1} 'de görülmektedir. Kompleksin anyonik tamamlayıcısı olan ClO_4^- spektrumunda 1089 cm^{-1} 'de görülmektedir (Spektrum 14). RuB(O-DIPPY) kompleksinin FT-IR spektrumunda 3561 cm^{-1} 'te görülen geniş pik N-H ve C-H gerilme titreşimlerinin ikisini de kapsar. 1614 cm^{-1} 'deki pik C=N gerilmesine aitken, 715 cm^{-1} 'deki pik piridin grubuna aittir. Kompleksteki metal-ligant bağının oluştuğunu doğrulayan M-N' nin titreşimi 540 cm^{-1} 'de görülmektedir. Kompleksin anyonik tamamlayıcısı olan ClO_4^- spektrumunda 1067 cm^{-1} 'de görülmektedir (Spektrum 15). FT-IR spektrumlarındaki Rutenyum(II)-N bağ titreşimi ve anyonik tamamlayıcı olan ClO_4^- 'in karakteristik titreşim değeri literatür değerleriyle uyushmaktadır (Samy and Alexander 2011, Xu, Tao et al. 2012).

2-(4-(4-((4-(1H-imidazo[4,5-f][1,10]fenantrolin-2-il)fenoksi)) benziloksi)fenil)-1H-imidazo[4,5-f][1,10]fenantrolin (**P-DIPPY**) dipodal polipiridin ligantı ve kompleksleri orjinal olarak sentezlenmiştir. P-DIPPY polipiridin ligantının $^1\text{H-NMR}$ spektrumunda fenantrolin grubuna ait kimyasal kaymalar 9.02 ve 8.25 ppm 'de görülmektedir. 7.8 ve 7.5 ppm 'de görülen kimyasal kaymalar aromatik gruplara aittir. Ligantın sentezinde başlangıç maddesi olan 4-(1H-imidazo[4,5-f][1,10]fenantrolin-2-il)fenol'e ait 10.2 ppm 'deki -OH kimyasal kayma değeri, hedeflenen yeni ligantın senteziyle kaybolmuştur. Ve yeni eterik O-CH₂ grubuna ait proton kimyasal kayma değerinin 5.2 ppm 'de oluştuğu görülmüştür. Yapıdaki -NH grubuna ait protonun kimyasal kayma değeri 13.60 ppm 'de görülmektedir (Spektrum 3). Bu kimyasal kayma değeri yeni ligantın oluşumunu doğrular. FT-IR spektrumunda 3053 cm^{-1} 'te görülen geniş pik N-H ve C-H gerilme titreşimlerinin ikisini de kapsar. 1656 cm^{-1} 'deki pik C=N gerilmesine aitken, 1244 cm^{-1} 'deki pik yapıdaki eterik C-O-C bağının titreşimine aittir (Spektrum 16). 718 cm^{-1} 'deki pik piridin grubuna aittir. P-DIPPY ligantının Rutenyum(II)-köprülü kompleksleri $[(\text{Ru}(\text{phen})_2)_2(2-(4-(4-((4-(1\text{H-imidazo}[4,5-f][1,10]\text{fenantrolin-2-il})\text{fenoksi})\text{metil})\text{benziloksi})\text{fenil})-1\text{H-imidazo}[4,5-f][1,10]\text{fenantrolin})] (\text{ClO}_4)_4$ (**RuP(P-DIPPY)**) ve $[(\text{Ru}(\text{bpy})_2)_2(2-(4-(4-((4-(1\text{H-imidazo}[4,5-f][1,10]\text{fenantrolin-2il})\text{fenoksi})\text{metil})\text{benziloksi})\text{fenil})-1\text{H-imidazo}-[4,5-f][1,10]\text{fenantrolin})] (\text{ClO}_4)_4$ (**RuB(P-DIPPY)**)' dir.

RuP(P-DIPPY) kompleksinin FT-IR spektrumunda 3063 cm^{-1} 'te görülen geniş pik N-H ve C-H gerilme titreşimlerinin ikisini de kapsar. 1730 cm^{-1} 'deki pik C=N gerilmesine aitken, 717 cm^{-1} 'deki pik piridin grubuna aittir. Kompleksteki metal-ligant bağının oluştuğunu doğrulayan M-N' nin titreşimi 540 cm^{-1} 'de görülmektedir. Kompleksin anyonik tamamlayıcısı olan ClO_4^- spektrumda 1082 cm^{-1} 'de görülmektedir (Spektrum 17). RuB(P-DIPPY) kompleksinin FT-IR spektrumunda 3100 cm^{-1} 'te görülen geniş pik N-H ve C-H gerilme titreşimlerinin ikisini de kapsar. 1678 cm^{-1} 'deki pik C=N gerilmesine aitken, 717 cm^{-1} 'deki pik piridin grubuna aittir. Kompleksteki metal-ligant bağının oluştuğunu doğrulayan M-N' nin titreşimi 540 cm^{-1} 'de görülmektedir. Kompleksin anyonik tamamlayıcısı olan ClO_4^- spektrumda 1082 cm^{-1} 'de görülmektedir (Spektrum 18). FT-IR spektrumlarındaki Rutenyum(II)-N bağ titreşimi ve anyonik tamamlayıcı olan ClO_4^- 'in karakteristik titreşim değeri literatür değerleriyle uyushmaktadır (Samy and Alexander 2011, Xu, Tao et al. 2012).



Şekil 5.5. Rutenyum(II)-köprülü komplekslerinin genel gösterimi.

2-(4-(4,6-bis(4-(1H-imidazo[4,5-f][1,10]fenantrolin-2-il)fenoksi)-1,3,5-triazin-2-iloksi)fenil)-1H-imidazo[4,5-f][1,10]fenantrolin (**TZ-PPY**) tripodal polipiridin ligantı ve kompleksleri orjinal olarak sentezlenmiştir. TZ-PPY polipiridin ligantının $^1\text{H-NMR}$ spektrumunda fenantrolin grubuna ait kimyasal kaymalar 8.8 ve 8.2 ppm 'de görülmektedir. 7.7 ve 6.8 ppm 'de görülen kimyasal kaymalar aromatik gruplara aittir. Ligantın sentezinde başlangıç maddesi olan 4-(1H-imidazo[4,5-f][1,10]fenantrolin-2-il)fenol' e ait 10.2 ppm 'deki -OH kimyasal kayma değeri, hedeflenen yeni ligantın

senteziyle kaybolmuştur. Bu da yeni ligantın oluşumunu doğrular. Yapıdaki -NH grubuna ait protonun kimyasal kayma değeri 13.60 ppm' de görülmektedir (Spektrum 4). FT-IR spektrumunda 3064 cm⁻¹' te görülen geniş pik N-H ve C-H gerilme titreşimlerinin ikisini de kapsar. Başlangıç maddesine ait 1230 cm⁻¹' deki Ar-O piki, TZ-PPY' nin oluşumuyla kaybolmuştur ve 1204 cm⁻¹' deki pik yapıdaki eterik C-O-C bağının oluştuğunu doğrular. 1695 cm⁻¹' deki pik C=N gerilmesine aitken, 806 cm⁻¹' deki pik piridin grubuna aittir (Spektrum 19). TZ-PPY ligantının Rutenyum(II)-köprülü kompleksleri [(Ru(phen)₂)₃(2-(4-(4,6-bis(4-(1H-imidazo[4,5-f][1,10]fenantrolin-2-il)fenoksi)-1,3,5-triazin-2-iloksi)fenil)-1H-imidazo[4,5-f][1,10] fenantrolin))] (ClO₄)₆ (**RuP(TZ-PPY)**) ve [(Ru(bpy)₂)₃(2-(4-(4,6-bis(4-(1H-imidazo[4,5-f][1,10]fenantrolin-2-il)fenoksi)-1,3,5-triazin-2-iloksi)fenil)-1H-imidazo [4,5-f] [1,10]fenantrolin))] (ClO₄)₆ (**RuB(TZ-PPY)**)' dir.

RuP(TZ-PPY) kompleksinin FT-IR spektrumunda 3230 cm⁻¹' te görülen geniş pik N-H ve C-H gerilme titreşimlerinin ikisini de kapsar. 1640 cm⁻¹' deki pik C=N gerilmesine aitken, 718 cm⁻¹' deki pik piridin grubuna aittir. Kompleksteki metal-ligant bağının oluştuğunu doğrulayan M-N' nin titreşimi 540 cm⁻¹' de görülmektedir. Kompleksin anyonik tamamlayıcısı olan ClO₄⁻ spektrumunda 1085 cm⁻¹' de görülmektedir (Spektrum 20). RuB(TZ-PPY) kompleksinin FT-IR spektrumunda 3586 cm⁻¹' te görülen geniş pik N-H ve C-H gerilme titreşimlerinin ikisini de kapsar. 1627 cm⁻¹' deki pik C=N gerilmesine aitken, 718 cm⁻¹' deki pik piridin grubuna aittir. Kompleksteki metal-ligant bağının oluştuğunu doğrulayan M-N' nin titreşimi 540 cm⁻¹' de görülmektedir. Kompleksin anyonik tamamlayıcısı olan ClO₄⁻ spektrumunda 1077 cm⁻¹' de görülmektedir (Spektrum 21). FT-IR spektrumlarındaki Rutenyum(II)-N bağ titreşimi ve anyonik tamamlayıcı olan ClO₄⁻' in karakteristik titreşim değeri literatür değerleriyle uyushmaktadır (Samy and Alexander 2011, Xu, Tao et al. 2012).

(E)-N-(4-((4-(1H-imidazo[4,5-f][1,10]fenantrolin-2-il)fenoksi)metil)benziliden)-piren-4-amin (**PR-PPY**) Schiff bazı polipiridin ligantı ve kompleksleri orjinal olarak sentezlenmiştir. PR-PPY polipiridin ligantının ¹H-NMR spektrumunda fenantrolin grubuna ait kimyasal kaymalar 9.1 ve 8.25 ppm' de görülmektedir. 7.90 ve 7.55 ppm' de görülen kimyasal kaymalar aromatik gruplara aittir. Ligantın sentezinde başlangıç maddesi olan BA-PPY ligantına ait 10.0 ppm' deki aldehite ait olan kimyasal kayma değeri, hedeflenen yeni ligantın senteziyle kaybolmuştur. Schiff bazı oluşumunu doğrulayan HC=N grubuna ait kimyasal kayma değeri 9.20 ppm' de görülmüştür. Bu da yeni ligantın oluşumunu doğrular ve literatür değerleriyle uyushmaktadır (Ziessel 2001).

Yapıdaki -NH grubuna ait protonun kimyasal kayma değeri 13.8 ppm' de görülür. CH₂-O ve CH₂-N grubuna ait kimyasal kayma değerleri sırasıyla 5.2 ve 5.4 ppm' dir (Spektrum 5). FT-IR spektrumunda 3044 cm⁻¹ te görülen geniş pik N-H ve C-H gerilme titreşimlerinin ikisini de kapsar. 1607 cm⁻¹ deki pik C=N gerilmesine aitken, 1250 cm⁻¹ deki pik yapıdaki eterik C-O-C bağının titreşimine aittir. 813 cm⁻¹ deki pik piridin grubuna aittir (Spektrum 22). PR-PPY ligantının Rutenyum(II)-köprülü kompleksleri [Ru(phen)₂((E)-N-(4-((4-(1H-imidazo[4,5-f][1,10]fenantrolin-2-il)fenoksi)metil)benziliden)-piren-4-amin)] (ClO₄)₂ (**RuP(PR-PPY)**) ve [Ru(bpy)₂((E)-N-(4-((4-(1H-imidazo[4,5-f][1,10]fenantrolin-2-il)fenoksi)metil)benziliden)-piren-4-amin)] (ClO₄)₂ (**RuB(PR-PPY)**)' dir.

RuP(PR-PPY) kompleksinin FT-IR spektrumunda 3131 cm⁻¹ te görülen geniş pik N-H gerilme titreşimine, 2950 cm⁻¹ te görülen pik ise C-H gerilme titreşimlerine aittir. 1604 cm⁻¹ deki pik C=N gerilmesine aitken, 711 cm⁻¹ deki pik piridin grubuna aittir. Kompleksteki metal-ligant bağının oluştuğunu doğrulayan M-N' nin titreşimi 580 cm⁻¹ de görülmektedir. Kompleksin anyonik tamamlayıcısı olan ClO₄⁻ spektrumunda 1060 cm⁻¹ de görülmektedir (Spektrum 23). RuB(PR-PPY) kompleksinin FT-IR spektrumunda 3027 cm⁻¹ te görülen geniş pik N-H gerilme titreşimine, 2980 cm⁻¹ te görülen pik ise C-H gerilme titreşimlerine aittir. 1604 cm⁻¹ deki pik C=N gerilmesine aitken, 721 cm⁻¹ deki pik piridin grubuna aittir. Kompleksteki metal-ligant bağının oluştuğunu doğrulayan M-N' nin titreşimi 580 cm⁻¹ de görülmektedir. Kompleksin anyonik tamamlayıcısı olan ClO₄⁻ spektrumunda 1060 cm⁻¹ de görülmektedir (Spektrum 24). FT-IR spektrumlarındaki Rutenyum(II)-N bağ titreşimi ve anyonik tamamlayıcı olan ClO₄⁻' in karakteristik titreşim değeri literatür değerleriyle uyushmaktadır (Samy and Alexander 2011, Xu, Tao et al. 2012).

(E)-N-(4-((4-(1H-imidazo[4,5-f][1,10]fenantrolin-2-il)fenoksi)metil) benziliden)-1,10-fenantrolin-5amin (**FN-PPY**) Schiff bazı polipiridin ligantı ve kompleksleri orjinal olarak sentezlenmiştir. FN-PPY polipiridin ligantının ¹H-NMR spektrumunda fenantrolin grubuna ait kimyasal kaymalar 9.0 ve 8.15 ppm' de görülmektedir. 7.8 ve 7.3 ppm' de görülen kimyasal kaymalar aromatik gruplara aittir. Ligantın sentezinde başlangıç maddesi olan BA-PPY ligantına ait 10.0 ppm' deki aldehite ait olan kimyasal kayma değeri, hedeflenen yeni ligantın senteziyle kaybolmuştur. Schiff bazı oluşumunu doğrulayan HC=N grubuna ait kimyasal kayma değeri 8.9 ppm' de görülmüştür. Bu da yeni ligantın oluşumunu doğrular ve literatür değerleriyle uyushmaktadır (Ziessel 2001). Yapıdaki -NH grubuna ait protonun kimyasal kayma değeri 13.6 ppm' de görülür

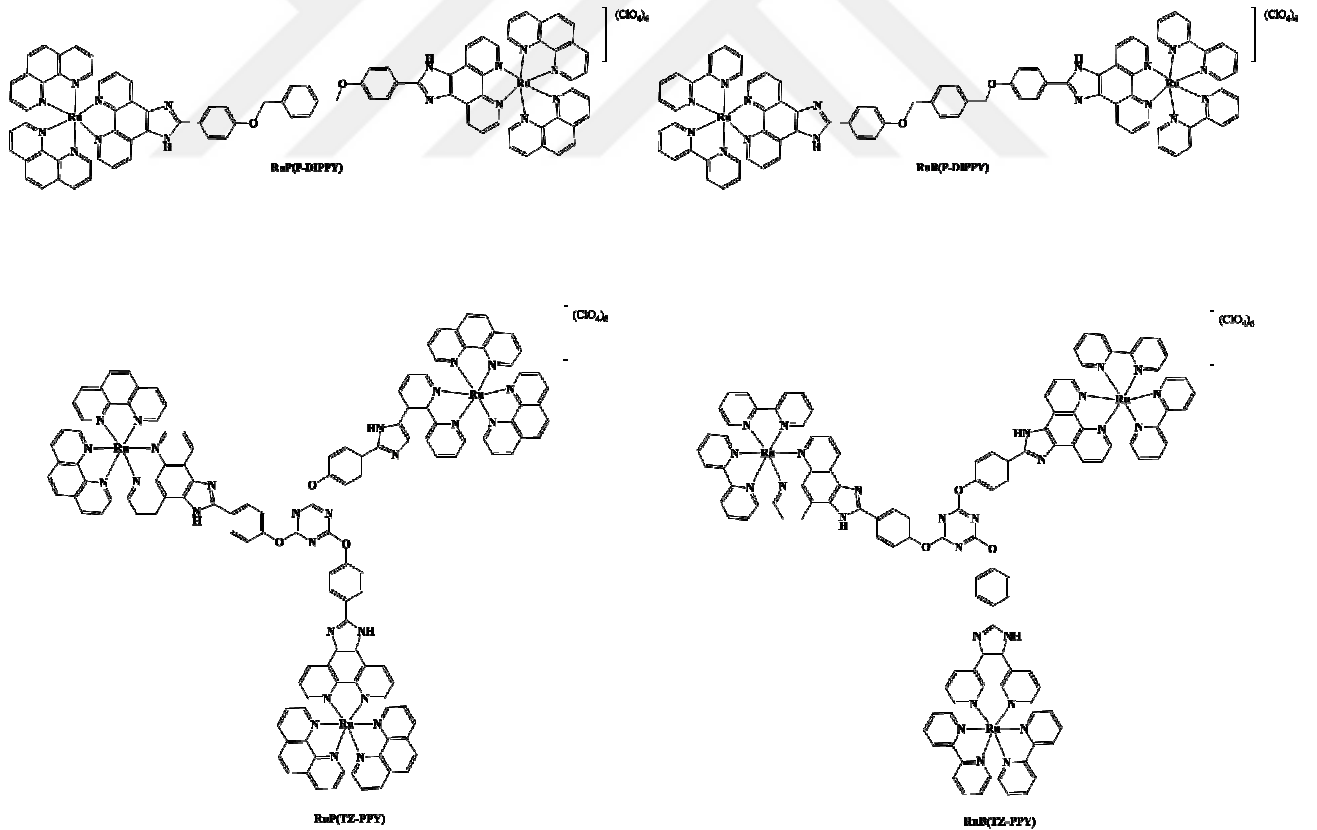
(Spektrum 6). $\text{CH}_2\text{-O}$ grubuna ait kimyasal kayma değeri 5.15 ppm' dir. FT-IR spektrumunda 3024 cm^{-1} ' te görülen geniş pik N-H ve C-H gerilme titreşimlerinin ikisini de kapsar. 1608 cm^{-1} ' deki pik C=N gerilmesine aitken, 1242 cm^{-1} ' deki pik yapıdaki eterik C-O-C bağının titreşimine aittir. 802 cm^{-1} ' deki pik piridin grubuna aittir (Spektrum 25). FN-PPY ligantının Rutenyum(II)-köprülü kompleksleri $[(\text{Ru}(\text{phen})_2)_2((\text{E})\text{-N-(4-((4-(1H-imidazo[4,5-f][1,10]\text{fenantrolin-2-il)fenoksi)metil)benziliden)-1,10-fenantrolin-5amin})] (\text{ClO}_4)_4$ (**RuP(FN-PPY)**) ve $[(\text{Ru}(\text{bpy})_2)_2((\text{E})\text{-N-(4-((4-(1H-imidazo[4,5-f][1,10]\text{fenantrolin-2-il)fenoksi)metil)benziliden)-1,10-fenantrolin-5amin})] (\text{ClO}_4)_4$ (**RuB(FN-PPY)**)' dir.

Çizelge 5.1. Polipiridin Ligantların $^1\text{H-NMR}$ Spektrumlarındaki karakteristik kimyasal kayma değerleri (ppm).

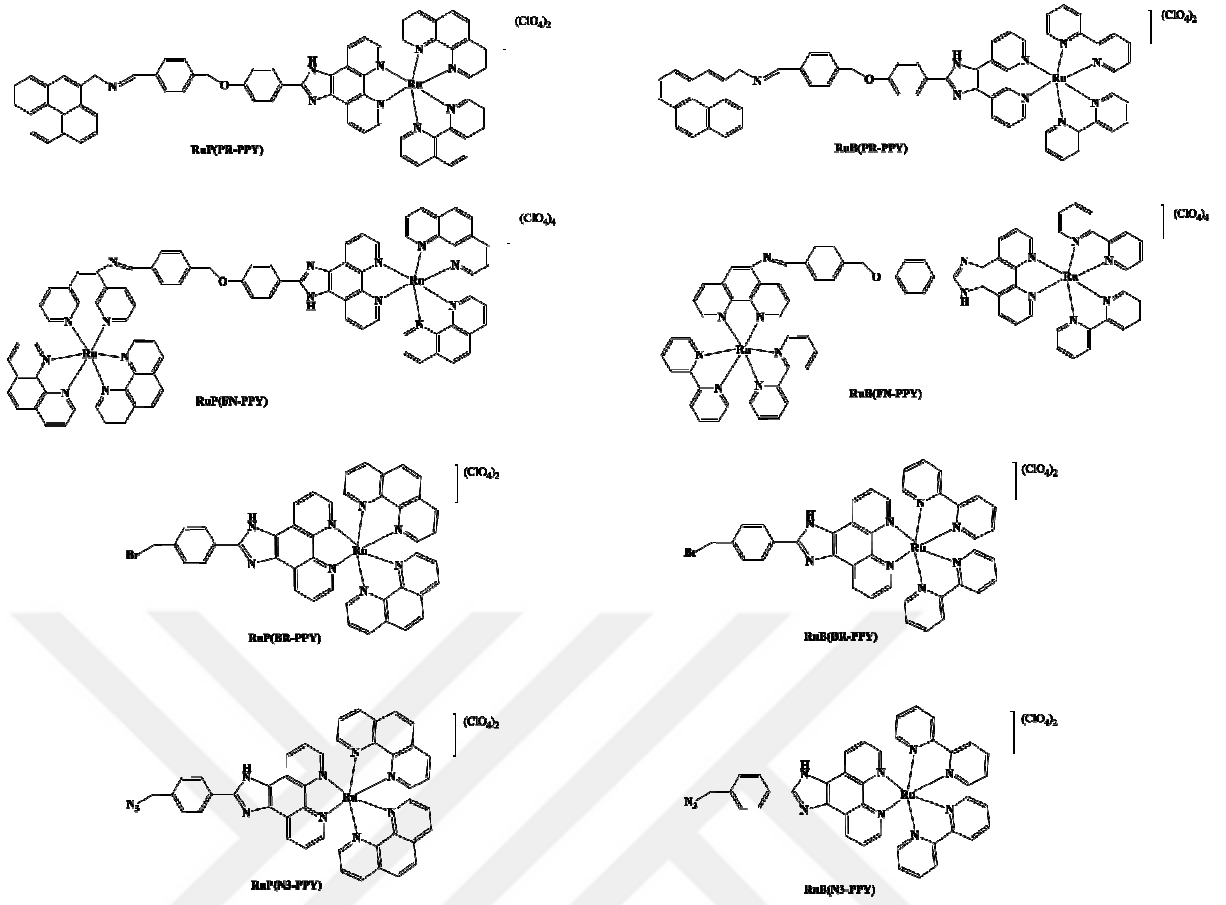
	Ligant	Fenantrolin	Fenil	O-CH ₂	Br-CH ₂	N ₃ -CH ₂	C=O	N-CH ₂	C=N	N-H
1	BA-PPY	8.95, 8.20	7.84	5.40			10.00			13.75
2	O-DIPPY	9.05, 8.18	7.85, 7.55	5.30						13.60
3	P-DIPPY	9.02, 8.25	7.80, 7.50	5.20						13.60
4	TZ-PPY	8.80, 8.20	7.70, 6.80							13.60
5	PR-PPY	9.10, 8.25	7.90, 7.55	5.20				5.40	9.20	13.80
6	FN-PPY	9.00, 8.15	7.80, 7.30	5.15					8.90	13.60
7	BR-PPY	8.90, 8.40	7.80, 7.60		5.15					13.75
8	N3-PPY	9.00, 8.30	7.80, 7.50			2.60				13.75
9	BA-DIPPY	8.85, 8.30	8.10, 7.25	4.80			9.81			13.75

RuP(FN-PPY) kompleksinin FT-IR spektrumunda 3402 cm^{-1} 'te görülen geniş pik N-H gerilme titreşimine, 2922 cm^{-1} 'te görülen pik ise C-H gerilme titreşimlerine aittir. 1650 cm^{-1} 'deki pik C=N gerilmesine aitken, 750 cm^{-1} 'deki pik piridin grubuna aittir. Kompleksteki metal-ligant bağının oluştuğunu doğrulayan M-N' nin titreşimi 580 cm^{-1} 'de görülmektedir. Kompleksin anyonik tamamlayıcısı olan ClO_4^- spektrumunda 1033 cm^{-1} 'de görülmektedir (Spektrum 26). RuB(FN-PPY) kompleksinin FT-IR spektrumunda 3310 cm^{-1} 'te görülen geniş pik N-H gerilme titreşimine, 2921 cm^{-1} 'te görülen pik ise C-H gerilme titreşimlerine aittir. 1606 cm^{-1} 'deki pik C=N gerilmesine aitken, 722 cm^{-1} 'deki pik piridin grubuna aittir. Kompleksteki metal-ligant bağının oluştuğunu doğrulayan M-N' nin titreşimi 580 cm^{-1} 'de görülmektedir.

Kompleksin anyonik tamamlayıcısı olan ClO_4^- spektrumunda 1069 cm^{-1} 'de görülmektedir (Spektrum 27). FT-IR spektrumlarındaki Rutenyum(II)-N bağ titreşimi ve anyonik tamamlayıcı olan ClO_4^- 'in karakteristik titreşim değeri literatür değerleriyle uyushmaktadır (Samy and Alexander 2011, Xu, Tao et al. 2012).



Şekil 5.6. Rutenyum(II)-köprülü komplekslerinin genel gösterimi.



Şekil 5.7. Rutenyum(II)-köprülü komplekslerinin genel gösterimi (devamı).

Çizelge 5.2. Polipiridin Ligantların ve Komplekslerin FT-IR Spektrumlarındaki karakteristik frekans değerleri (cm⁻¹).

	Ligant-Kompleksler	N- H	C-H	N ₃	C=O	C=N	CO-C	ClO ₄	Piridin	C-Br	M-N
1	BA-PPY	3049	3049		1694		1208		804		
2	O-DIPPY	3085	3085			1607	1241		740		
3	P-DIPPY	3053	3053			1656	1244		806		
4	TZ-PPY	3064	3064			1695	1204		806		
5	PR-PPY	3044	3044			1607	1250		813		
6	FN-PPY	3024	3024			1608	1242		802		
7	BR-PPY	3081	3081			1744			800	689	
8	N3-PPY	3081	3081	2150		1735			804		
9	BA-DIPPY	3243	3243		1725		1225		809		
10	RuP(BA-PPY)	3068	3068		1660			1049	804		540
11	RuB(BA-PPY)	3073	3073		1611			1073	802		540
12	RuP(O-DIPPY)	3068	3068			1609		1089	718		540
13	RuB(O-DIPPY)	3561	3561			1614		1067	715		540
14	RuP(P-DIPPY)	3063	3063			1730		1082	717		540
15	RuB(P-DIPPY)	3100	3100			1678		1082	717		540
16	RuP(TZ-PPY)	3230	3230			1640		1085	718		540
17	RuB(TZ-PPY)	3586	3586			1627		1077	718		540
18	RuP(PR-PPY)	3131	2950			1604		1060	711		580
19	RuB(PR-PPY)	3027	2980			1604		1060	721		580
20	RuP(FN-PPY)	3402	2922			1650		1033	750		580
21	RuB(FN-PPY)	3310	2921			1606		1069	722		580
22	RuP(BR-PPY)	3480	3480			1633		1085	715	690	530
23	RuB(BR-PPY)	3402	3402			1610		1090	716	692	530
24	RuP(N3-PPY)	3350	3350	2010		1601		1038	723		502
25	RuB(N3-PPY)	3501	3501	2015		1602		1084	726		502

2-(4-(Bromometil)fenil)-1H-imidazo[4,5-f][1,10]fenantrolin (**BR-PPY**) değişik uçlu polipiridin ligantı orjinal olarak sentezlenmiştir. BR-PPY polipiridin ligantının ¹H-NMR spektrumunda fenantrolin grubuna ait kimyasal kaymalar 8.9 ve 8.4 ppm’ de görülmektedir. 7.8 ve 7.6 ppm’ de görülen kimyasal kaymalar aromatik gruplara aittir. Yapıdaki -NH grubuna ait protonun kimyasal kayma değeri 13.75 ppm’ de görülür. CH₂-Br grubuna ait kimyasal kayma değeri 5.15 ppm’ dir (Spektrum 7). Bu pikler hedeflenen ligantın oluştuğunu doğrular. FT-IR spektrumunda 3081 cm⁻¹, te görülen geniş pik N-H ve C-H gerilme titreşimlerinin ikisini de kapsar. 1744 cm⁻¹, deki pik C=N gerilmesine aitken, 800 cm⁻¹, deki pik piridin grubuna aittir. 689 cm⁻¹, deki pik yapıdaki C-Br bağının titreşimine aittir (Spektrum 28). BR-PPY ligantının Rutenyum(II)-köprülü kompleksleri [Ru(phen)₂ (2-(4-(bromometil)fenil)-1H-imidazo[4,5-f][1,10]fenantrolin)] (ClO₄)₂, (**RuP(BR-PPY)**) ve [Ru(bpy)₂ (2-(4-(bromometil)fenil)-1H-imidazo[4,5-f][1,10]fenantrolin)] (ClO₄)₂, (**RuB(BR-PPY)**)’ dir.

RuP(BR-PPY) kompleksinin FT-IR spektrumunda 3480 cm⁻¹, te görülen geniş pik N-H ve C-H gerilme titreşimlerinin ikisini de kapsar. 1633 cm⁻¹, deki pik C=O gerilmesine aitken, 715 cm⁻¹, deki pik piridin grubuna aittir. Kompleksteki metal-ligant bağının oluştuğunu doğrulayan M-N’ nin titreşimi 530 cm⁻¹, de görülmektedir. Kompleksin anyonik tamamlayıcısı olan ClO₄⁻ spektrumunda 1085 cm⁻¹, de görülmektedir (Spektrum 29). RuB(BR-PPY) kompleksinin FT-IR spektrumunda 3402 cm⁻¹, te görülen geniş pik N-H ve C-H gerilme titreşimlerinin ikisini de kapsar. 1610 cm⁻¹, deki pik C=O gerilmesine aitken, 716 cm⁻¹, deki pik piridin grubuna aittir. Kompleksteki metal-ligant bağının oluştuğunu doğrulayan M-N’ nin titreşimi 530 cm⁻¹, de görülmektedir. Kompleksin anyonik tamamlayıcısı olan ClO₄⁻ spektrumunda 1090 cm⁻¹, de görülmektedir (Spektrum 30). FT-IR spektrumlarındaki Rutenyum(II)-N bağ titreşimi ve anyonik tamamlayıcı olan ClO₄⁻’ ın karakteristik titreşim değeri literatür değerleriyle uyulmaktadır (Samy and Alexander 2011, Xu, Tao et al. 2012).

2-(4-(Azidometil)fenil)-1H-imidazo[4,5-f][1,10]fenantrolin (**N3-PPY**) değişik uçlu polipiridin ligantı orjinal olarak sentezlenmiştir. N3-PPY polipiridin ligantının ¹H-NMR spektrumunda fenantrolin grubuna ait kimyasal kaymalar 9.0 ve 8.3 ppm’ de görülmektedir. 7.78 ve 7.5 ppm’ de görülen kimyasal kaymalar aromatik gruplara aittir. Başlangıç maddesi olan Br-PPY ligantına ait 5.15’ teki pik azit uçlu ligantın senteziyle kaybolmuştur. Ve yeni ligantın spektrumunda CH₂-N₃ grubuna ait kimyasal kayma değeri 2.6 ppm’ de grlmştir. Bu da hedeflenen ligantın oluştuğunu doğrular. Yapıdaki -NH grubuna ait protonun kimyasal kayma değeri 13.70 ppm’ de görülür

(Spektrum 8). FT-IR spektrumunda 3080 cm^{-1} ' te görülen geniş pik N-H ve C-H gerilme titreşimlerinin ikisini de kapsar. 2150 cm^{-1} ' deki pik yapıdaki N=N bağının titreşimine aittir. 1735 cm^{-1} ' deki pik C=N gerilmesine aitken, 804 cm^{-1} ' deki pik piridin grubuna aittir (Spektrum 31). N3-PPY ligantının Rutenyum(II)-köprülü kompleksleri $[\text{Ru}(\text{phen})_2\text{ (2-(4-(azidometil)fenil)-1H-imidazo[4,5-f][1,10] fenantrolin)) (ClO}_4)_2$ (**RuP(N3-PPY)**) ve $[\text{Ru}(\text{bpy})_2\text{ (2-(4-(azidometil)fenil)-1H-imidazo[4,5-f][1,10] fenantrolin)) (ClO}_4)_2$, (**RuB(N3-PPY)**)' dir.

RuP(N3-PPY) kompleksinin FT-IR spektrumunda 3350 cm^{-1} ' te görülen geniş pik N-H ve C-H gerilme titreşimlerinin ikisini de kapsar. 1601 cm^{-1} ' deki pik C=O gerilmesine aitken, 723 cm^{-1} ' deki pik piridin grubuna aittir. Kompleksteki metal-ligant bağının oluştuğunu doğrulayan M-N' nin titreşimi 502 cm^{-1} ' de görülmektedir. Kompleksin anyonik tamamlayıcısı olan ClO_4^- spektrumda 1038 cm^{-1} ' de görülmektedir (Spektrum 32). RuB(N3-PPY) kompleksinin FT-IR spektrumunda 3501 cm^{-1} ' te görülen geniş pik N-H ve C-H gerilme titreşimlerinin ikisini de kapsar. 1602 cm^{-1} ' deki pik C=O gerilmesine aitken, 726 cm^{-1} ' deki pik piridin grubuna aittir. Kompleksteki metal-ligant bağının oluştuğunu doğrulayan M-N' nin titreşimi 502 cm^{-1} ' de görülmektedir. Kompleksin anyonik tamamlayıcısı olan ClO_4^- spektrumda 1084 cm^{-1} ' de görülmektedir (Spektrum 33). FT-IR spektrumlarındaki Rutenyum(II)-N bağ titreşimi ve anyonik tamamlayıcı olan ClO_4^- ' ın karakteristik titreşim değeri literatür değerleriyle uyushmaktadır (Samy and Alexander 2011, Xu, Tao et al. 2012).

3,4-bis[(4-(metoksi)-1,2,3-triazol)1-metilfenil]-1H-imidazo[4,5-f][1,10] fenantrolin]]benzaldehit (**BA-DIPPY**) ligantı orjinal olarak 'click reaksiyon' ile sentezlenmiştir. BA-DIPPY değişik uçlu polipiridin ligantının $^1\text{H-NMR}$ spektrumunda fenantrolin grubuna ait kimyasal kaymalar 8.85 ve 8.3 ppm ' de görülmektedir. $8.1-7.25\text{ ppm}$ ' de görülen kimyasal kaymalar aromatik gruplara aittir. Yapıdaki -NH grubuna ait protonun kimyasal kayma değeri 13.75 ppm ' de görülmektedir. $\text{CH}_2\text{-O}$ grubuna ait kimyasal kayma değeri 4.8 ppm ' dir. CH=O grubuna ait kimyasal kayma değeri 9.81 ppm ' dir. Reaksiyonun başlangıç maddesi olan 3,4-bis(prop-2-iniloksi)benzaldehyde ait olan 2.63 ppm ' deki alkin protonuna ait kimyasal kaymanın kaybolması ile triazol grubu içeren ligantın oluştuğunu doğrular. Triazol grubuna ait bu karakteristik değer literatür değerleriyle uyushmaktadır (Fleischel, Wu et al. 2010, Lopez-Ruiz, de la Cerda-Pedro et al. 2013) (Spektrum 9). FT-IR spektrumunda 3243 cm^{-1} ' te görülen geniş pik N-H ve C-H gerilme titreşimlerinin ikisini de kapsar. 1725 cm^{-1} ' deki pik C=O gerilmesine aitken,

1225 cm⁻¹' deki pik eterik C-O-C bağının titreşimine aittir. 809 cm⁻¹' deki pik piridin grubuna aittir (Spektrum 34).

Rutenyum(II)-köprülü kompleksleri için manyetik süsseptibilite ölçümleri yapılmıştır. Bu ölçümler sentezlenen köprülü komplekslerin manyetizmaları hakkında bilgi vermektedir. d₆ yapısındaki Rutenyum(II) komplekslerinin diamanyetik olduğu bulunmuştur. Bipiridin ve fenantrolin çift-dişli yan ligantların kuvvetli alan ligantları olması sebebiyle elektronlar düşük spinlidir. Rutenyum(II)' nin d orbitallerinde eşleşmemiş elektron bulunmadığı için diamanyetik olduğu teorik olarak bilinmektedir. Manyetik süsseptibilite ölçümleri ile komplekslerin diamanyetik olduğu doğrulanmıştır.

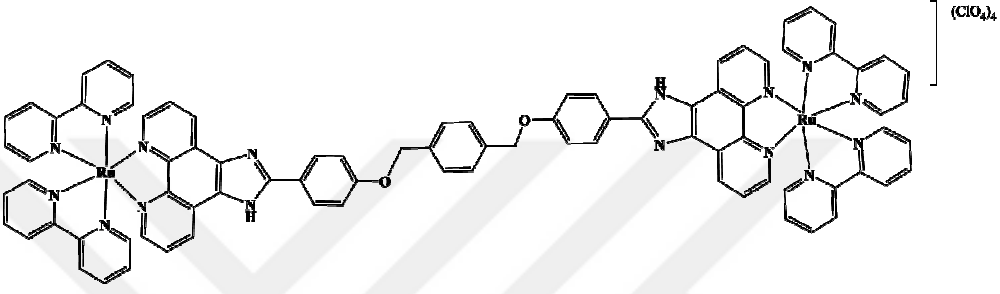
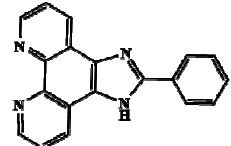
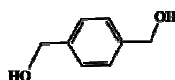
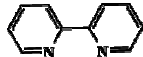
Rutenyum(II)-köprülü komplekslerinin 40-1000 °C arası 20 °C / dk ısıtma hızıyla TG / DTA analizleri gerçekleştirilmiştir. Bu kompleksler, [(Ru(bpy)₂)₂(2-(4-(4-((4-(1H-imidazo[4,5-f][1,10]fenantrolin-2-il)fenoksi)metil)benziloksi)fenil)-1H-imidazo[4,5-f][1,10] fenantrolin)] (ClO₄)₄ (**RuB(P-DIPPY)**), [(Ru(phen)₂)₃(2-(4-(4,6-bis(4-(1H-imidazo[4,5-f][1,10]fenantrolin-2-il)fenoksi)-1,3,5-triazin-2-iloksi)fenil)-1H-imidazo[4,5-f][1,10]fenantrolin)] (ClO₄)₆ (**RuP(TZ-PPY)**), [(Ru(bpy)₂)₃(2-(4-(4,6-bis(4-(1H-imidazo[4,5-f][1,10]fenantrolin-2-il)fenoksi)-1,3,5-triazin-2-iloksi)fenil)-1H-imidazo[4,5-f][1,10]fenantrolin)] (ClO₄)₆ (**RuB(TZ-PPY)**), [Ru(phen)₂((E)-N-(4-((4-(1H-imidazo[4,5-f][1,10]fenantrolin-2-il)fenoksi)metil)benziliden)-piren-4-amin)] (ClO₄)₂ (**RuP(PR-PPY)**), [Ru(bpy)₂((E)-N-(4-((4-(1H-imidazo[4,5-f][1,10]fenantrolin-2-il)fenoksi)metil)benziliden)-piren-4-amin)] (ClO₄)₂ (**RuB(PR-PPY)**)' dir.

TGA diyagramlarında görüldüğü üzere, 50-350 °C aralığındaki bozunmalar fiziksel olarak adsorplanan su moleküllerinin uzaklaştığını göstermektedir. 250-500 °C aralığında Rutenyuma bağlı olmayan amin ve oksijenli grupların uzaklaştığı görülmektedir. 400-650 °C aralığında perklorat molekülünün bozunması görülmektedir. Bunlara ek olarak da 450-900 °C aralığında Rutenyuma bağlı olan ligant gruplarının bozunduğu görülmektedir. Bozunmadan kalan kalıntının Karbon siyahından, Rutenyum ve Oksijenin çeşitli bileşiklerinden olduğu düşünülmektedir (Ru₂O₃, RuO₂, RuCl₃ vb.). Bu değerler literatür değerleriyle uyushmaktadır (Kumar, Sain et al. 2014).

RuB(P-DIPPY)' nin TGA diyagramına bakıldığında (Diyagram 1.) 4 basamakta endotermik entalpi değişimlerine karşılık gelen ağırlık azalmaları görülmüştür. 1. termal bozunma 40-166 °C aralığındadır ve su moleküllerinin yapıdan uzaklaştığı görülür. 3.0805 mg' lık numunede 166-950 °C aralığında bozulmalar görülmüştür. Numunenin % 71' lik kütle kaybı oranı 2.1861 mg' a karşılık gelmektedir. Kalan madde miktarı % 22 düzeyindedir, bu da 0.8944 mg'dır. Diyagrama bakıldığında 2. termal bozunma 166 -

398 °C aralığındadır ve % 34' lük bir kütle kaybı vardır, 1.047 mg kayba karşılık gelmektedir. 3. termal bozunma 398-493 °C aralığındadır ve % 26' lık bir kütle kaybı vardır, 0.8011 mg kayba karşılık gelmektedir. 4. termal bozunma 493-950 °C aralığındadır ve % 11' lik bir kütle kaybı vardır, 0.338 mg kayba karşılık gelmektedir. (Çizelge 5.3). TGA diyagramları ve kütle kayıpları literatür değerleriyle uyuşmaktadır (Wang, Xu et al. 2010, Kumar, Sain et al. 2014).

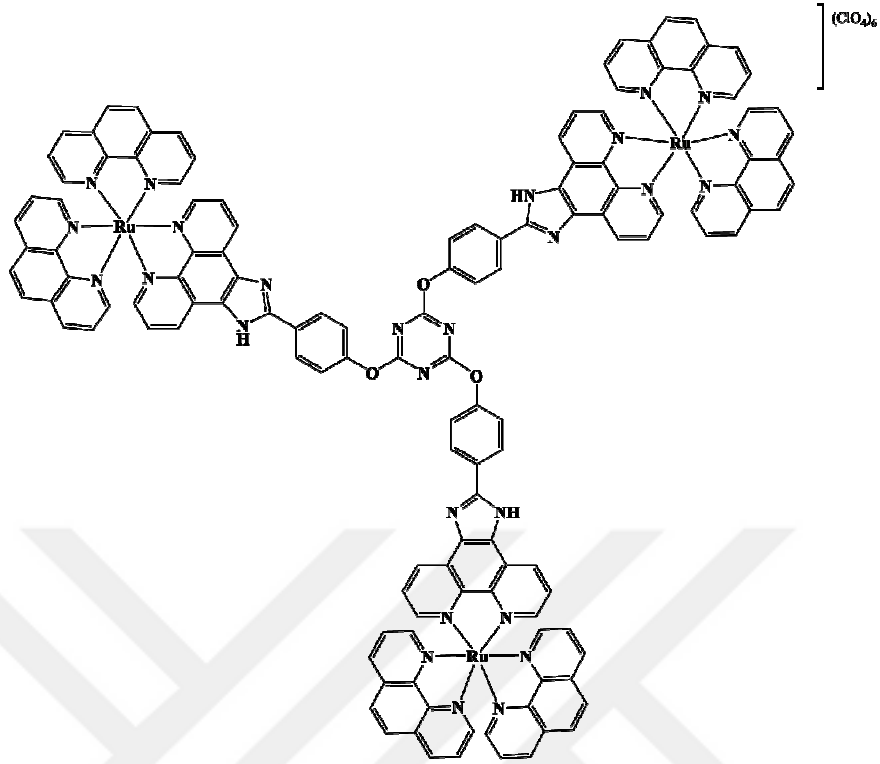
Çizelge 5.3. TG/ DTA Diyagramı 1' e göre kütle kayıpları ve ayrılan grupların gösterimi.

			
	Sıcaklık Aralığı	Kütle Kaybı	Ayrılan Gruplar
1. Termal Bozunma	40 – 166 ° C		Fiziksel olarak adsorplanan su molekülleri uzaklaşır.
2. Termal Bozunma	166 – 398 ° C	%34 Hesaplanan %30 Bulunan	
3. Termal Bozunma	398 – 493 ° C	%26 Hesaplanan %27 Bulunan	 ve (ClO ₄) ₄
4. Termal Bozunma	493 – 950 ° C	%11 Hesaplanan %16 Bulunan	
Kalıntı	Ru ₂ O ₃ . RuO ₂ .RuCl ₃ Karışımı (%22 Hesaplanan, %21 Bulunan)		

RuP(TZ-PPY)' nin TGA diyagramına bakıldığında (Diyagram 2.) 4 basamakta endotermik entalpi değişimlerine karşılık gelen ağırlık azalmaları görülmüştür. 1. termal bozunma 40-115 °C aralığındadır ve su moleküllerinin yapıdan uzaklaştığı görülür. 1.2672 mg' lık numunede 115-972 °C aralığında bozulmalar görülmüştür. Numunenin % 56' lık kütle kaybı oranı 0.7164 mg' a karşılık gelmektedir. Kalan madde miktarı % 61 düzeyindedir, bu da 0.7826 mg kalıntıdır. Diyagrama bakıldığında 2. termal bozunma 115-550 °C aralığındadır ve % 18' lik bir kütle kaybı vardır, 0.228 mg kayba karşılık gelmektedir. 3. termal bozunma 550-701 °C aralığındadır ve % 13' lük bir kütle kaybı vardır, 0.1647 mg kayba karşılık gelmektedir. 4. termal bozunma 701-972 °C aralığındadır ve % 26' lık bir kütle kaybı vardır, 0.3234 mg kayba karşılık gelmektedir (Çizelge 5.4). TGA diyagramları ve kütle kayıpları literatür değerleriyle uyushmaktadır (Wang, Xu et al. 2010, Kumar, Sain et al. 2014).

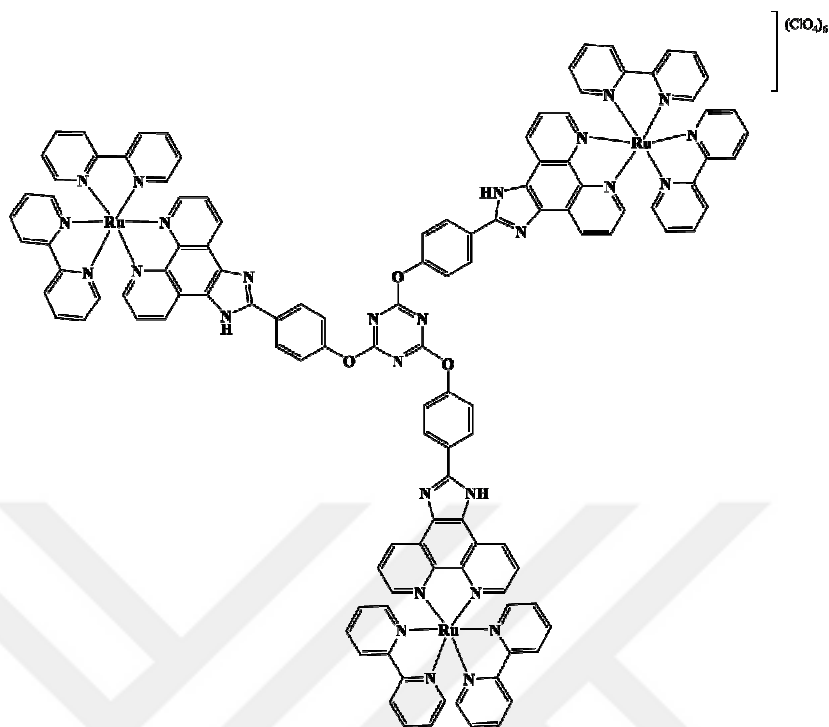
RuB(TZ-PPY)' nin TGA diyagramına bakıldığında (Diyagram 3.) 3 basamakta endotermik entalpi değişimlerine karşılık gelen ağırlık azalmaları görülmüştür. 40-350 °C aralığında su moleküllerinin yapıdan uzaklaştığı görülür. 2.3658 mg' lık numunede 252-904 °C aralığında bozulmalar görülmüştür. Numunenin % 70' lik kütle kaybı oranı 1.6670 mg' a karşılık gelmektedir. Kalan madde miktarı % 27 düzeyindedir ve 0.6621 mg' dır. Diyagrama bakıldığında 1. termal bozunma 373-410 °C aralığındadır ve % 51' lik bir kütle kaybı vardır, 1.206 mg kayba karşılık gelmektedir. 2. termal bozunma 410-780 °C aralığındadır ve % 2' lik bir kütle kaybı vardır, 0.0473 mg kayba karşılık gelmektedir. 3. termal bozunma 780-904 °C aralığındadır ve % 12' lik bir kütle kaybı vardır, 0.2843 mg kayba karşılık gelmektedir (Çizelge 5.5). TGA diyagramları ve kütle kayıpları literatür değerleriyle uyushmaktadır (Wang, Xu et al. 2010, Kumar, Sain et al. 2014).

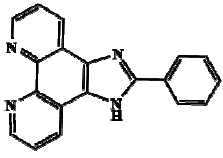
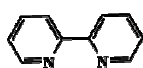
Çizelge 5.4. TG/ DTA Diyagramı 2' ye göre kütle kayıpları ve ayrılan grupların gösterimi.



	Sıcaklık Aralığı	Kütle Kaybı	Ayrılan Gruplar
1. Termal Bozunma	40 – 115 ° C		Fiziksel olarak adsorplanan su molekülleri uzaklaşır.
2. Termal Bozunma	115 – 550 ° C	%18 Hesaplanan %20 Bulunan	 ve (ClO ₄) ₆
3. Termal Bozunma	550 – 701 ° C	%13 Hesaplanan %9 Bulunan	
4. Termal Bozunma	701 – 972 ° C	%26 Hesaplanan %36 Bulunan	
Kalıntı	Ru ₂ O ₃ . RuO ₂ .RuCl ₃ Karışımı ve Triazin Molekülü (%61 Hesaplanan, %70 Bulunan)		

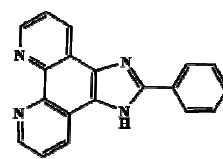
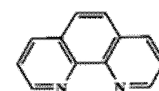
Çizelge 5.5. TG / DTA Diyagramı 3' e göre kütle kayıpları ve ayrılan grupların gösterimi.



	Sıcaklık Aralığı	Kütle Kaybı	Ayrılan Gruplar
1. Termal Bozunma	40 – 373 ° C		Fiziksel olarak adsorplanan su molekülleri uzaklaşır.
2. Termal Bozunma	373 – 410 ° C	%51 Hesaplanan %45 Bulunan	 ve (ClO ₄) ₄
3. Termal Bozunma	410 – 780 ° C	%2 Hesaplanan %1.1 Bulunan	O ₂
4. Termal Bozunma	780 – 904 ° C	%12 Hesaplanan %20 Bulunan	
Kalıntı	Ru ₂ O ₃ . RuO ₂ .RuCl ₃ Karışımı ve Triazin Molekülü (%27 Hesaplanan %34 Bulunan)		

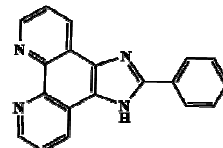
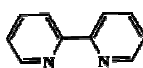
RuP(PR-PPY)' nın TGA diyagramına bakıldığında (Diyagram 4.) 3 basamakta endotermik entalpi değişimlerine karşılık gelen ağırlık azalmaları görülmüştür. 1. termal bozunma 40-171 °C aralığındadır ve su moleküllerinin yapıdan uzaklaştığı görülür. 2.3658 mg' lık numunede 171-806 °C aralığında bozulmalar görülmüştür. Numunenin % 64' lük kütle kaybı oranı 3.0270 mg' a karşılık gelmektedir. Kalan madde miktarı % 35 düzeyindedir, bu da 1.6678 mg' dır. Diyagrama bakıldığında 2. termal bozunma 171-456 °C aralığındadır ve % 21' lik bir kütle kaybı vardır, 0.977 mg kayba karşılık gelmektedir. 3. termal bozunma 456-806 °C aralığındadır ve % 44' lük bir kütle kaybı vardır, 2.049 mg kayba karşılık gelmektedir (Çizelge 5.6). TGA diyagramları ve kütle kayıpları literatür değerleriyle uyushmaktadır(Wang, Xu et al. 2010, Kumar, Sain et al. 2014).

Çizelge 5.6. TG/ DTA Diyagramı 4' e göre kütle kayıpları ve ayrılan grupların gösterimi.

	Sıcaklık Aralığı	Kütle Kaybı	Ayrılan Gruplar
1. Termal Bozunma	40 – 171 ° C		Fiziksel olarak adsorplanan su molekülleri uzaklaşır.
2. Termal Bozunma	171 – 456 ° C	%21 Hesaplanan %23 Bulunan	
3. Termal Bozunma	456 – 806 ° C	%44 Hesaplanan %42 Bulunan	 Ve (ClO ₄) ₂
Kalıntı	Ru ₂ O ₃ . RuO ₂ .RuCl ₃ Karışımı ve Piren Molekülü (%35 Hesaplanan %55 Bulunan)		

RuB(PR-PPY)' nin TGA diyagramına bakıldığında (Diyagram 5.) 5 basamakta endotermik entalpi değişimlerine karşılık gelen ağırlık azalmaları görülmüştür. 1. termal bozunma 40-220 °C aralığındadır ve su moleküllerinin yapıdan uzaklaştığı görülür. 3.0179 mg' lık numunede 220-948 °C aralığında bozulmalar görülmüştür. Numunenin % 64' lük kütle kaybı oranı 1.9450 mg' a karşılık gelmektedir. Kalan madde miktarı % 42 düzeyindedir, bu da 1.2930 mg' dır. Diyagrama bakıldığında 2. termal bozunma 220-596 °C aralığındadır ve % 31' lik bir kütle kaybı vardır, 0.9355 mg kayba karşılık gelmektedir. 3. termal bozunma 596-948 °C aralığındadır ve % 32' lik bir kütle kaybı vardır, 0.970 mg kayba karşılık gelmektedir (Çizelge 5.7). TGA diyagramları ve kütle kayıpları literatür değerleriyle uyumaktadır (Wang, Xu et al. 2010, Kumar, Sain et al. 2014).

Çizelge 5.7. TG/ DTA Diyagramı 5' e göre kütle kayıpları ve ayrılan grupların gösterimi.

	Sıcaklık Aralığı	Kütle Kaybı	Ayrılan Gruplar
1. Termal Bozunma	40 – 220 ° C		Fiziksel olarak adsorplanan su molekülleri uzaklaşır.
2. Termal Bozunma	220 – 596 ° C	%31 Hesaplanan %24 Bulunan	
3. Termal Bozunma	596 – 948 ° C	%32 Hesaplanan %40 Bulunan	 ve (ClO ₄) ₂
Kalıntı	Ru ₂ O ₃ . RuO ₂ .RuCl ₃ Karışımı ve Piren Molekülü (%42 Hesaplanan %50 Bulunan)		

Sentezlenen bütün ligant ve komplekslerin elementel analizleri yapıldı. Analiz sonuçlarının hesaplanan değerler ile uyuşması sebebiyle hedeflenen yeni bileşiklerin oluştuğu sonucuna ulaşıldı. Polipiridin ligantların ve Rutenyum(II)-köprülü komplekslerinin elementel analiz değerleri şu şekildedir, Hesaplanan (Bulunan); **BA-PPY**: C, 75.34 (75.03), H, 4.21 (4.19), N, 13.02 (12.99), **O-DIPPY**: C, 76.02 (76.01), H, 4.16 (4.11), N, 15.42 (15.29), **P-DIPPY**: C, 76.02 (75.97), H, 4.16 (4.10), N, 15.42 (15.25), **TZ-PPY**: C, 71.21 (71.02), H, 3.29 (3.01), N, 20.76 (20.34), **PR-PPY**: C, 82.09 (81.94), H, 4.54 (4.21), N, 10.88 (10.29), **FN-PPY**: C, 77.09 (76.71), H, 4.15 (4.10), N, 16.14 (16.09), **BR-PPY**: C, 61.71 (61.06), H, 3.37 (3.16), N, 20.53 (20.34), **N3-PPY**: C, 68.37 (68.05), H, 3.73 (3.54), N, 27.90 (27.12), **BA-DIPPY**: C, 69.42 (68.99), H, 3.96 (3.61), N, 21.39 (21.29), **RuP(BA-PPY)**: C, 56.15 (55.19), H, 3.14 (3.12), N, 10.27 (10.01), **RuB(BA-PPY)**: C, 54.13 (54.20), H, 3.29 (3.10), N, 10.75 (10.89), **RuP(O-DIPPY)**: C, 55.14 (52.20), H, 3.05 (3.00), N, 10.95 (9.06), **RuB(O-DIPPY)**: C, 52.93 (51.90), H, 3.20 (2.90), N, 11.48 (10.00), **RuP(P-DIPPY)**: C, 55.14 (54.10), H, 3.05 (3.01), N, 10.95 (10.06), **RuB(P-DIPPY)**: C, 52.93 (50.80), H, 3.20 (3.30), N, 11.48 (11.01), **RuP(TZ-PPY)**: C, 52.97 (52.40), H, 3.73 (3.90), N, 12.63 (11.04), **RuB(TZ-PPY)**: C, 50.59 (49.01), H, 2.87 (2.10), N, 13.27 (12.94), **RuP(PR-PPY)**: C, 62.63 (61.90), H, 3.48 (3.20), N, 9.67 (8.99), **RuB(PR-PPY)**: C, 61.20 (60.85), H, 3.61 (3.26), N, 10.04 (9.93), **RuP(FN-PPY)**: C, 54.19 (54.01), H, 2.98 (2.10), N, 10.89 (9.94), **RuB(FN-PPY)**: C, 51.78 (51.60), H, 3.14 (3.09), N, 11.47 (11.09), **RuP(BR-PPY)**: C, 50.35 (51.23), H, 2.78 (2.40), N, 10.68 (10.30), **RuB(BR-PPY)**: C, 47.97 (46.70), H, 2.92 (2.89), N, 11.19 (11.23), **RuP(N3-PPY)**: C, 52.23 (52.24), H, 2.89 (2.84), N, 15.23 (14.99), **RuB(N3-PPY)**: C, 49.85 (50.02), H, 3.03 (3.01), N, 15.99 (14.89).

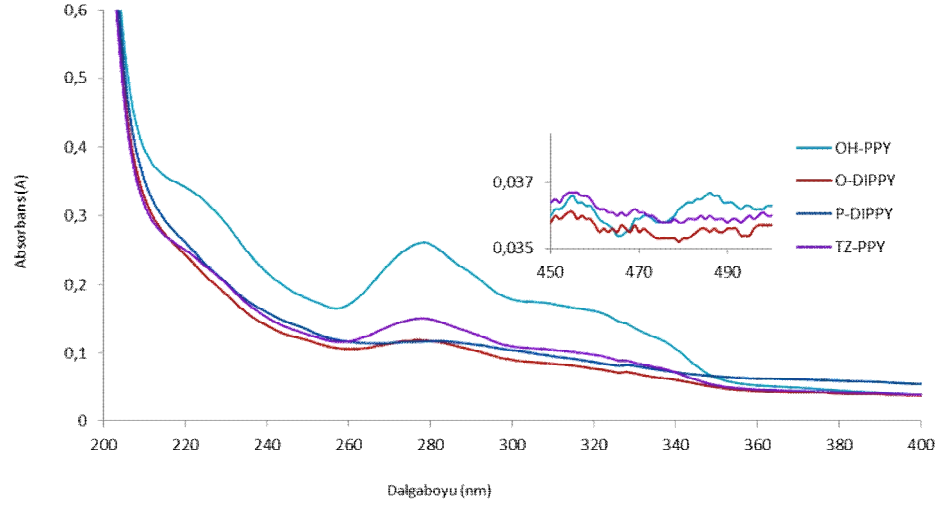
Sentezlenen ligant ve komplekslerin organik çözücüler için çözünürlük testleri yapılmıştır. Bu testlere göre ligantlar DMSO' da tam çözünmektedir, Asetonitril, DMF, THF' de ise kısmen çözünmektedirler. Diğer çözücülerde ise çözünmemektedirler. Komplekslerin ise çözünürlüklerinin düşük olduğu çözünürlük testlerinde görülmüştür.

5.2. Fotofiziksel Çalışmalar

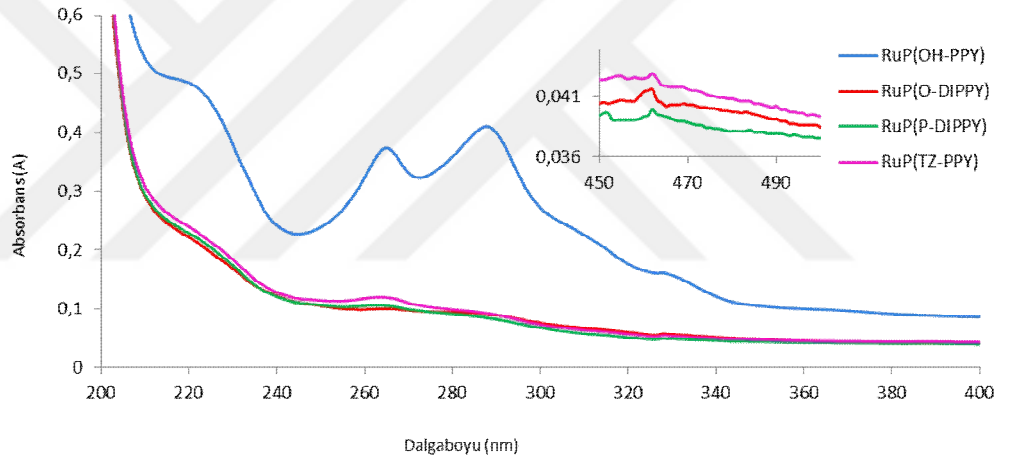
Mono, di ve tripodal polipiridin ligantlar OH-PPY, O-DIPPY, P-DIPPY, TZ-PPY' nin, Schiff bazı polipiridin ligantlar PR-PPY, FN-PPY' nin ve bu ligantların Rutenyum(II) köprülü komplekslerinin elektronik absorpsiyon ve emisyon çalışmaları UV-Vis ve Floresans Spektroskopisi ile yapıldı. 1 cm' lik absorpsiyon hücresi kullanılarak absorpsiyon çalışmaları, 1 cm' lik kuartz hücre ile de emisyon çalışmaları yapıldı. Absorpsiyon ve emisyon ölçümleri 200-800 nm aralığında yapıldı (Eks: 275 nm).

5.2.1. Elektronik Absorpsiyon Spektroskopisi

Elektronik absorpsiyon ölçümleri için podal ligantların ve komplekslerinin asetonitril ortamında 1×10^{-4} M konsantrasyonundaki çözeltileri hazırlandı ve 200-800 nm aralığında elektronik absorpsiyon spektrumları kaydedildi (Şekil 5.8, 5.9). Absorpsiyon spektrumlarında bütün ligantların 278 nm, 315 nm ve 328 nm' de üç omuzlu bantlar verdiği görülmüştür. Bu bantlar ligant içi yük transferine (ILCT) aittir. 278 nm ve 315 nm' deki ikili omuzlar ligantlara ait $\pi \rightarrow \pi^*$ geçişleridir. 328 nm' deki küçük omuz ise fenantrimidazol grubuna ait bir geçiştir. Komplekslerin ILCT bantları 265 nm, 288 nm ve 328 nm' de görülmüştür. Bu geçişlere ek olarak 462 nm' deki düşük enerji absorpsiyonu Rutenyum(II)-Ligant arası yük transferine (MLCT) aittir. Bu değerler benzer literatür değerleriyle uyumaktadır. (OH-PPY: 4-(1H-imidazo[4,5-f][1,10]fenantrolin-2-il)fenol). (Girardot, Lemercier et al. 2007, Goze, Sabatini et al. 2008). Podal ligant ve komplekslerin (1×10^{-4} M) asetonitril ortamındaki en yüksek absorbansa sahip oldukları $\lambda_{\max}$ değerleri, absorbans değerleri (A) ve $\epsilon = A_{\max}/l.C$ ($l=1$ cm) eşitliğine göre hesaplanan molar absorbans (ϵ) değerleri. Çizelge 4.8a' da verilmiştir.



Şekil 5.8. Mono, di ve tripodal polipiridin ligantlarının asetonitril ortamındaki (1×10^{-4} M) absorbans spektrumları.



Şekil 5.9. Podal Rutenyum(II)-köprülü komplekslerin asetonitril ortamındaki (1×10^{-4} M) absorbans spektrumları.

Çizelge 5.8. Podal ligant ve komplekslerin (1×10^{-4} M) (a) ve Schiff bazı ligant ve komplekslerin (1×10^{-6} M) (b) asetonitril ortamındaki en yüksek absorbansa sahip oldukları $\lambda_{\max}$ değerleri, absorbans değerleri ve $\epsilon = A_{\max}/l.C$ ($l=1$ cm) eşitliğine göre hesaplanan molar absorbans (ϵ) değerleri.

(a)

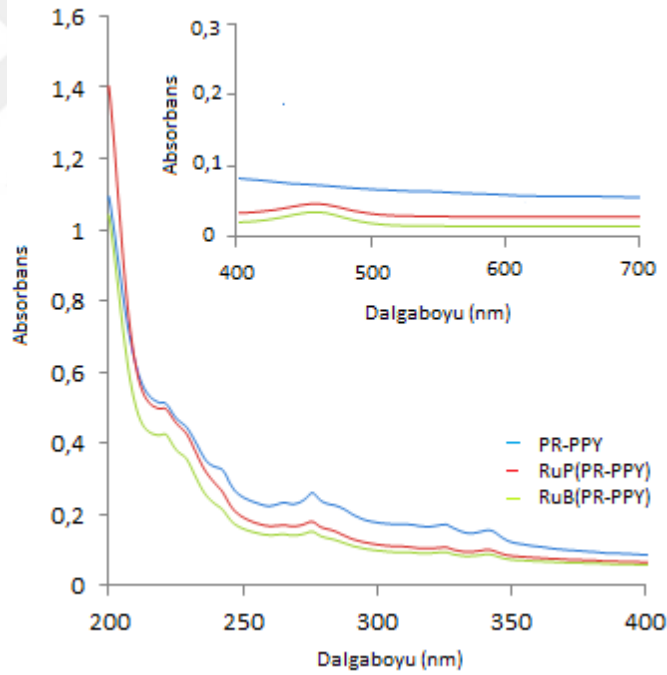
	$\lambda_{\max}$ (278 nm)	ϵ ($M^{-1}.cm^{-1}$)		$\lambda_{\max}$ (265 nm)	ϵ ($M^{-1}.cm^{-1}$)
O-DIPPY	0.1184	1184	RuP(O-DIPPY)	0.1001	1001
P-DIPPY	0.1166	1166	RuP(P-DIPPY)	0.1056	1056
TZ-PPY	0.1506	1506	RuP(TZ-PPY)	0.1193	1193

(b)

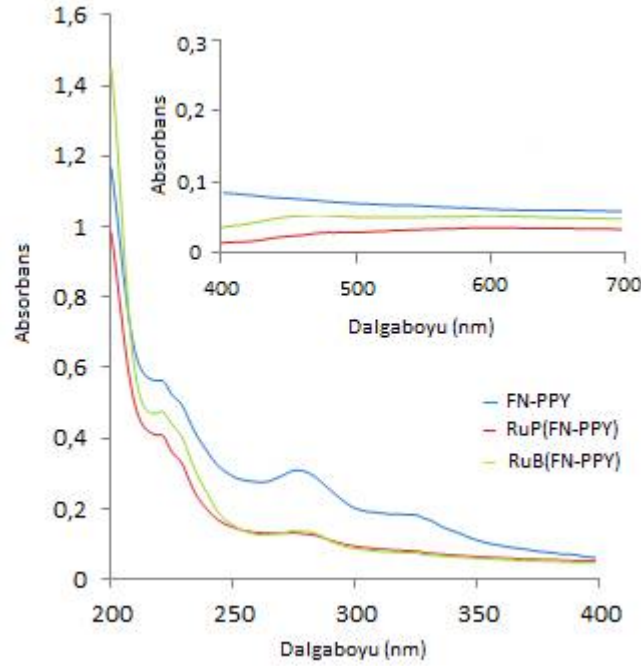
	$\lambda_{\max}$ (275 nm)	ϵ ($M^{-1}.cm^{-1}$)
PR-PPY	0.2575	257500
FN-PPY	0.3087	308700
RuP(PR-PPY)	0.1802	180200
RuP(FN-PPY)	0.1315	131500
RuB(PR-PPY)	0.1521	152100
RuB(FN-PPY)	0.1368	136800

Elektronik absorpsiyon ölçümleri için piren ve fenantrolin grupları bulunduran Schiff bazı polipiridin ligantların ve komplekslerinin asetonitril ortamında 1×10^{-6} M konsantrasyonundaki çözeltileri hazırlandı ve 200-800 nm aralığında elektronik absorpsiyon spektrumları kaydedildi (Şekil 5.10, 5.11). Absorbans değerleri literatür değerleriyle uyuşmaktadır (Cheng, Chen et al. 2012). Absorpsiyon spektrumlarında, PR-PPY ligantı ve RuP(PR-PPY), RuB(PR-PPY) kompleksleri için 200-300 nm aralığında, FN-PPY ve RuP(FN-PPY), RuB(FN-PPY) kompleksleri için de 200-270 nm aralığında görülen absorbans bantları ligant içi yük transferine ait $\pi \rightarrow \pi^*$ geçişleridir (ILCT). PR-PPY ligant ve komplekslerinin spektrumlarında görülen 328-345 nm' deki omuzlar ve FN-PPY ligant ve komplekslerinin spektrumlarında görülen 276-324 nm' deki omuzlar ise fenantrimidazol grubuna ait bir geçiştir. RuP(PR-PPY), RuB(PR-PPY), RuP(FN-PPY) ve RuB(FN-PPY) komplekslerinin spektrumlarında sırasıyla 485, 475, 476 ve 453 nm' de geniş absorpsiyon bantları görülmüştür. Bu bantlar da düşük enerjili Rutenyum(II)-Ligant arası yük transferine ($d_{\pi} - \pi^*$) (MLCT) aittir. MLCT geçişleri

$d_{\pi}(\text{Ru})-\pi^*(\text{bpy})$ ve $d_{\pi}(\text{Ru})-\pi^*(\text{L})$ bileşenlerinden oluşmaktadır. ‘Bpy’ yan ligantları bulunduran $\text{RuB}(\text{PR-PPY})$ ve $\text{RuB}(\text{FN-PPY})$ komplekslerinin $\lambda_{\text{max}} = 475$ ve 453 nm ’ de görülen bantlarının ve ‘Phen’ yan ligantları bulunduran $\text{RuP}(\text{PR-PPY})$ and $\text{RuP}(\text{FN-PPY})$ komplekslerinin $\lambda_{\text{max}} = 485$ ve 476 nm ’ de görülen bantlarının, referans ligantlar $[\text{Ru}(\text{bpy})_3]^{2+}$ ($\lambda_{\text{max}} = 451 \text{ nm}$) ve $[\text{Ru}(\text{phen})_3]^{2+}$ ($\lambda_{\text{max}} = 446 \text{ nm}$) ile kıyaslandığında batokromik kayma yaptıkları görülmüştür. Bu da piren ve fenantrolin grupları bulunduran yeni komplekslerin daha büyük bir π -bulutuna sahip olmasıyla açıklanmaktadır. Schiff bazı ligant ve komplekslerin ($1 \times 10^{-6} \text{ M}$) asetonitril ortamındaki en yüksek absorbansa sahip oldukları λ_{max} değerleri, absorbans değerleri (A) ve $\epsilon = A_{\text{max}}/l.C$ ($l=1 \text{ cm}$) eşitliğine göre hesaplanan molar absorbans (ϵ) değerleri. Çizelge 4.8b’ de verilmiştir. Molar absorbans değerlerine bakıldığında piren ve fenantrolin kromofor grupları bulundurmaları sebebiyle Schiff bazı ligant ve komplekslerinin kuvvetli absorplama yaptıkları görülmüştür.



Şekil 5.10 Schiff bazı polipiridin ligantı PR-PPY ve Rutenyum(II) komplekslerinin asetonitril ortamındaki ($1 \times 10^{-6} \text{ M}$) absorbans spektrumları.

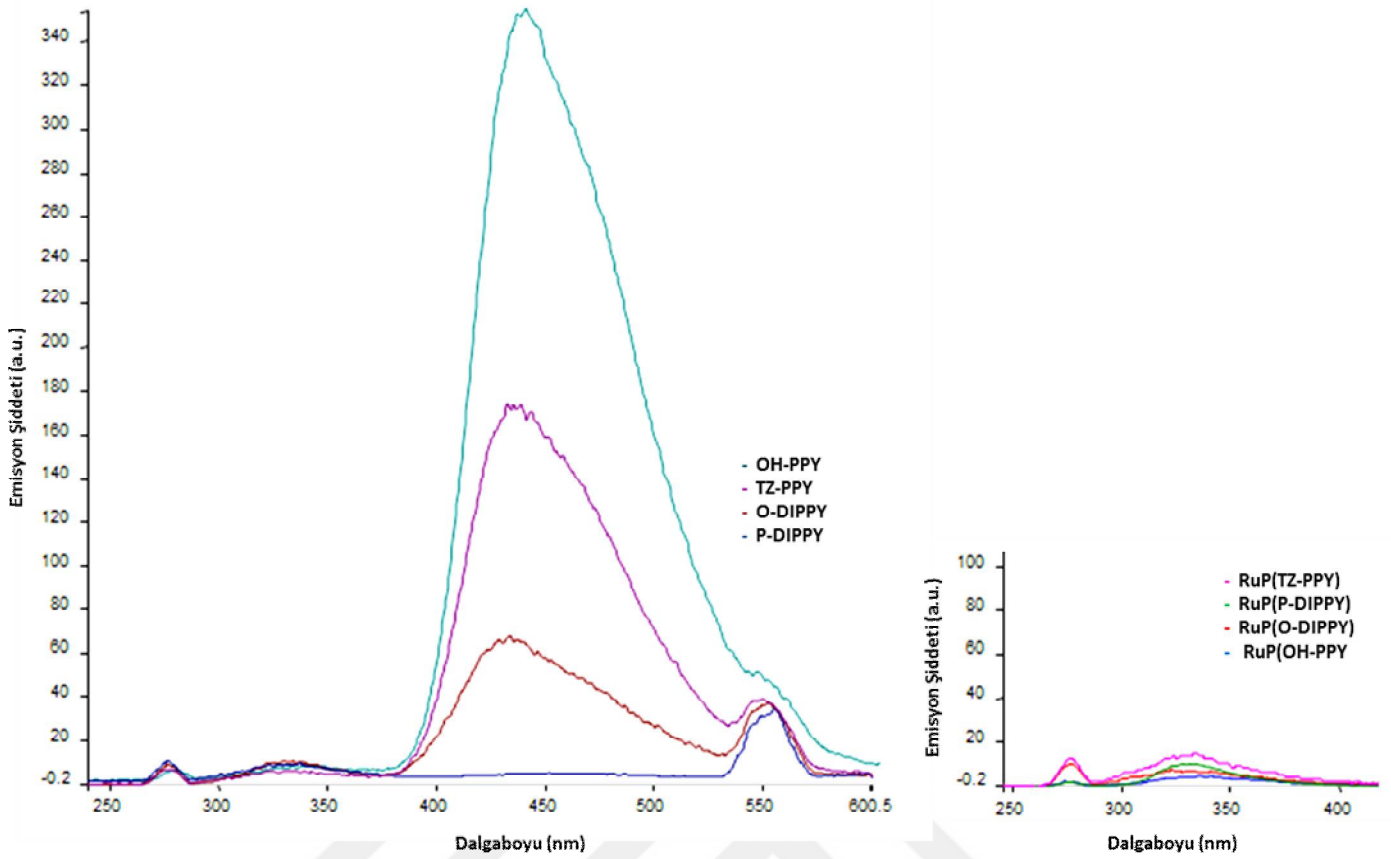


Şekil 5.11 Schiff bazı polipiridin ligantı FN-PPY ve Rutenyum(II) komplekslerinin asetonitril ortamındaki (1×10^{-6} M) absorban spektrumları.

5.2.2. Floresans Spektroskopisi

Floresans ölçümleri için podal ligantlarının ve komplekslerinin asetonitril ortamında 1×10^{-4} M konsantrasyonundaki çözeltileri hazırlanmıştır. Eks:275 nm' ye uyarılarak 200-800 nm aralığında floresans spektrumları kaydedilmiştir (Şekil 5.10).

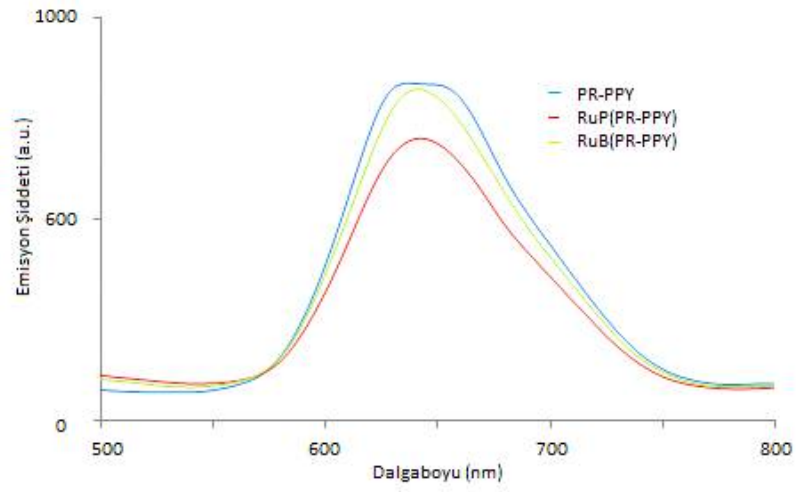
Floresans spektrumları incelendiğinde, podal ligantlar için maksimum emisyon şiddetleri 433 nm' de görülürken, Rutenyum(II)-köprülü komplekslerinde 330 nm' de görülmektedir. Ligantların 433 nm' deki emisyon şiddetlerinin birbirleriyle olan karşılaştırmaları şu şekildedir; OH-PPY: 345-kat, O-DIPPY: 70-kat, P-DIPPY: 10-kat, TZ-PPY: 160-kat. Ligantların yüksek emisyon şiddetlerinin kompleksleşme sonucunda sönmeye uğradığı görülmektedir.



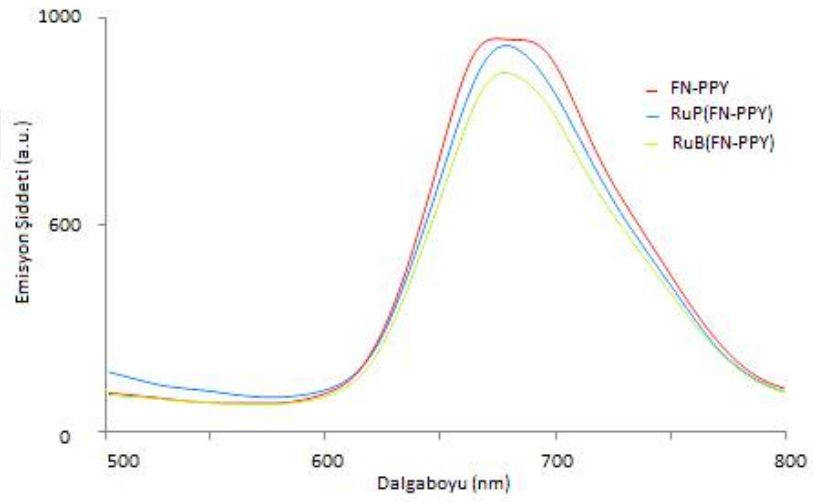
Şekil 5.12. Mono, di ve tripodal polipiridin ligantların ve Rutenyum(II) komplekslerinin emisyon spektrumları (1×10^{-4} M).

Schiff bazı ligantlarının ve komplekslerinin de floresans ölçümleri asetonitril ortamında 1×10^{-6} M konsantrasyonunda gerçekleştirilmiştir. Eks:275 nm' ye uyarılarak 200-800 nm aralığında floresans spektrumları kaydedilmiştir (Şekil 5.13, 5.14).

Floresans spektrumları incelendiğinde, piren bağlı polipiridin ligant PR-PPY' nin maksimum emisyon değeri $\lambda_{\text{ems}} = 616$ nm' de, fenantrolin bağlı polipiridin ligant FN-PPY' nin maksimum emisyon değeri $\lambda_{\text{ems}} = 668$ nm' de görülmektedir. Tek çekirdekli kompleksler RuP(PR-PPY) ve RuB(PR-PPY)' nin maksimum emisyon değeri $\lambda_{\text{ems}} = 646$ nm' de görülürken, çift çekirdekli kompleksler RuP(FN-PPY) ve RuB(FN-PPY)' nin maksimum emisyon değeri $\lambda_{\text{ems}} = 685$ nm' de görülmektedir. Floresans spektrumlarına bakıldığında ligantların emisyonlarının komplekslere göre daha şiddetli olduğu görülmektedir. Bu da Rutenyum (II) metalinin kromofor grupları üzerindeki söndürme özelliği ile açıklanabilir. Emisyon değerleri literatür değerleriyle uyushmaktadır (Samy and Alexander 2011).



Şekil 5.13. Schiff bazı ligantı PR-PPY ve Rutenyum(II) komplekslerinin floresans spektrumları (1×10^{-6} M) .



Şekil 5.14. Schiff bazı ligantı FN-PPY ve Rutenyum(II) komplekslerinin floresans spektrumları (1×10^{-6} M).

6. SONUÇLAR VE ÖNERİLER

6.1. Sonuçlar

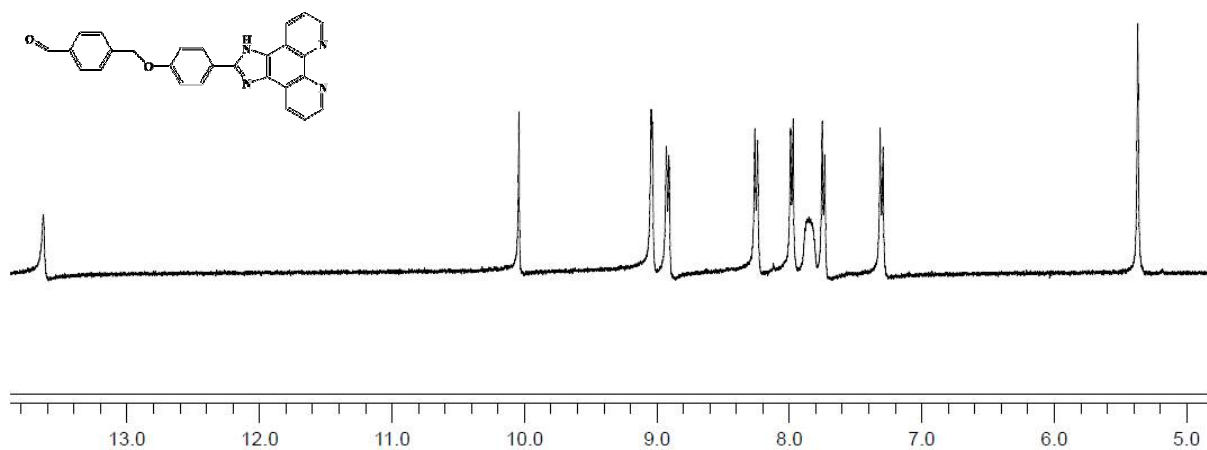
Bu doktora tez çalışmasında polipiridin türevi ligantlar ve Rutenyum(II)-köprülü kompleksleri sentezlenmiştir. Bu çalışmada ana başlangıç maddesi olarak 1,10-fenantrolin kullanılmıştır. 1,10-fenantrolin-5,6-dion diketon yapısı sentezlenmiştir. Oluşan diketon, 4-hidroksibenzaldehit ile amonyum asetat ve glasiyal asetik asit içerisinde aldol kondenzasyonuna uğramış ve 4-(1H-imidazo[4,5-f][1,10]fenantrolin-2-il)fenol monopodal polipiridin bileşiği elde edilmiştir. 4-(1H-imidazo[4,5-f][1,10]fenantrolin-2-il)fenol ligantı diğer BA-PPY, O-DIPPY, P-DIPPY, TZ-PPY, PR-PPY ve FN-PPY polipiridin ligantlarının sentezinde başlangıç maddesi olarak kullanılmıştır.

BR-PPY polipiridin ligantının başlangıç maddesi 1,10-fenantrolin-5,6-dion diketon' dur. N3-PPY ligantının başlangıç maddesi BR-PPY olup, BA-DIPPY ligantının başlangıç maddesi de N3-PPY ligantıdır. Sentezlenen ligantlara literatürde rastlanmamış olup orjinal bileşiklerdir. Rutenyum(II)-köprülü komplekslerin sentezi için gerekli olan $[Ru(bpy)_2Cl_2]$ ve $[Ru(phen)_2Cl_2]$ kompleksleri $RuCl_2 \cdot 3H_2O$ ' dan literatüre uygun olarak sentezlenmiştir (Cheng, Tang et al. 2010). Ligantların Rutenyum(II)-köprülü kompleksleri sentezlenmiştir.

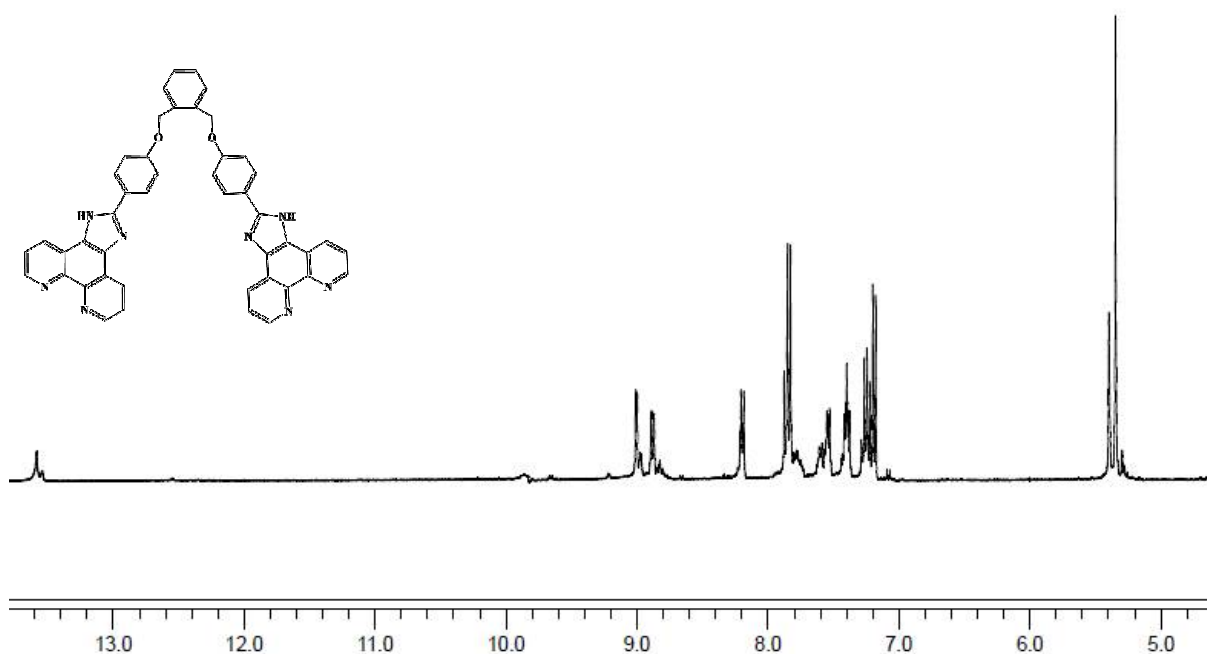
Elde edilen maddelerin yapıları FT-IR, 1H -NMR Spektroskopisi, Elementel Analiz, TG / DTA ve Manyetik Süsseptibilite ölçümleri ile aydınlatılmıştır. UV-Vis ve Lüminesans Spektrometresi ile fotokimyasal özellikleri incelenmiştir.

6.2. Öneriler

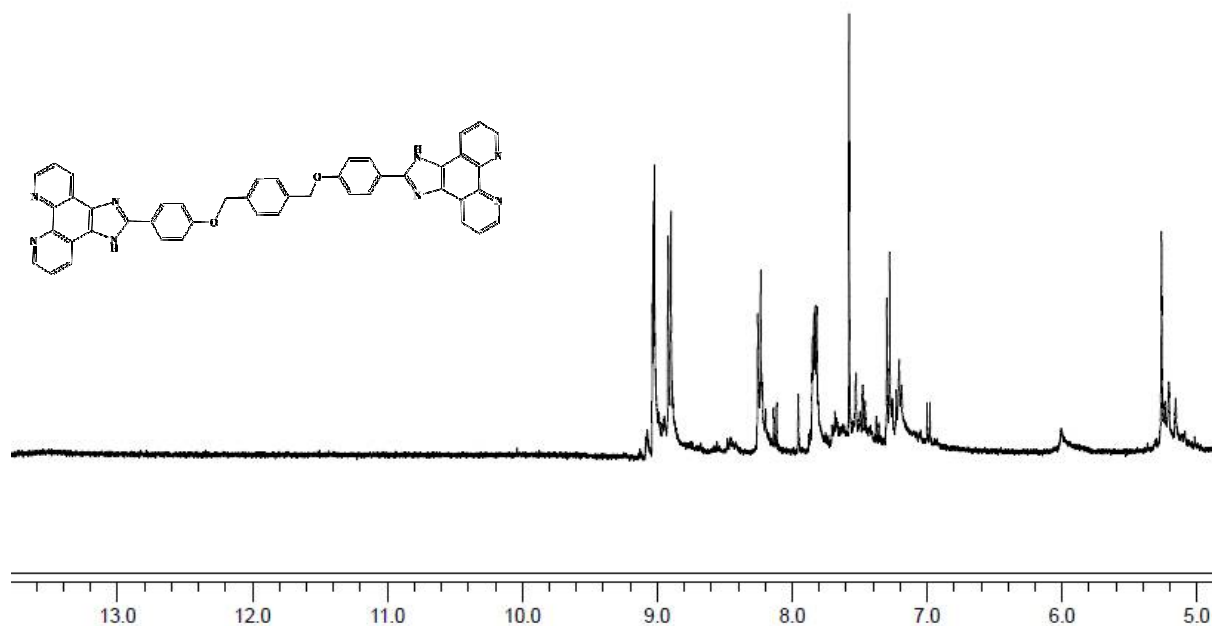
Çalışmanın devamı olarak farklı süstitüentler bulunduran polipiridin ligantlar ve farklı metallerle kompleksleri sentezlenebilir. Bu ligant ve komplekslerin elektrokimyasal çalışmaları yapılabilir ve DNA ile bağlanmaları incelenebilir. İmidazol grubu bulunduran bu polipiridin ligantların antimikrobiyal özellikleri incelenebilir. Doktora sonrası için grubumuzdaki bazı araştırmacılar ile birlikte bu moleküllerin katalitik etkileşimlerini, DNA ile bağlantılarını, hücre ile etkileşimlerini ve sensör özelliklerini çalışmak için planlarımız bulunmaktadır.

EKLER**EK-1 ^1H -NMR SPEKTRUMLARI**

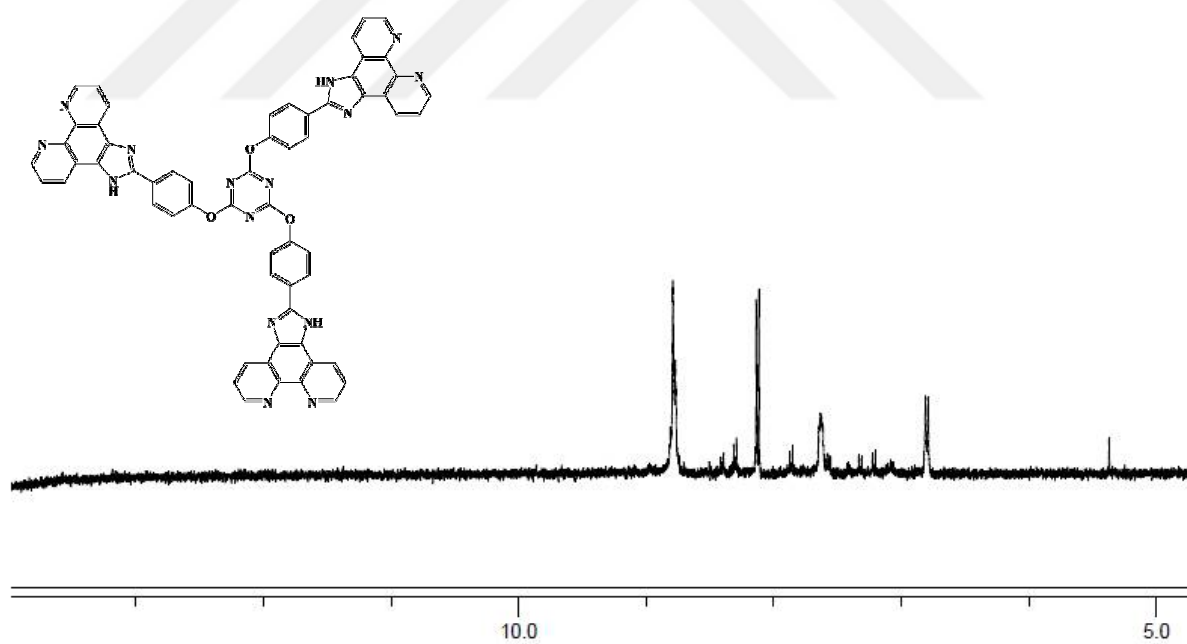
Spektrum 1. BA-PPY ligantının ^1H -NMR spektrumu.



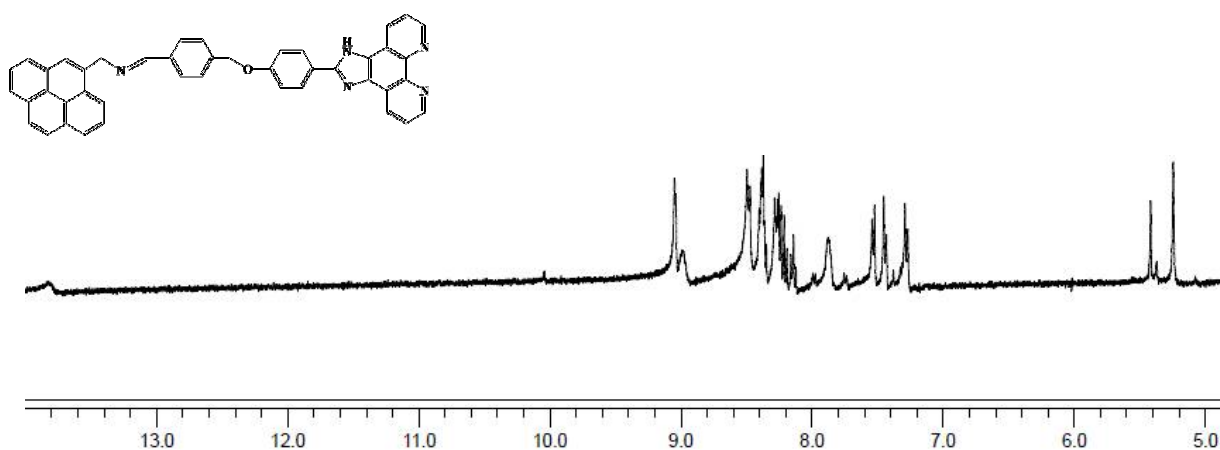
Spektrum 2. O-DIPPY ligantının ^1H -NMR spektrumu.



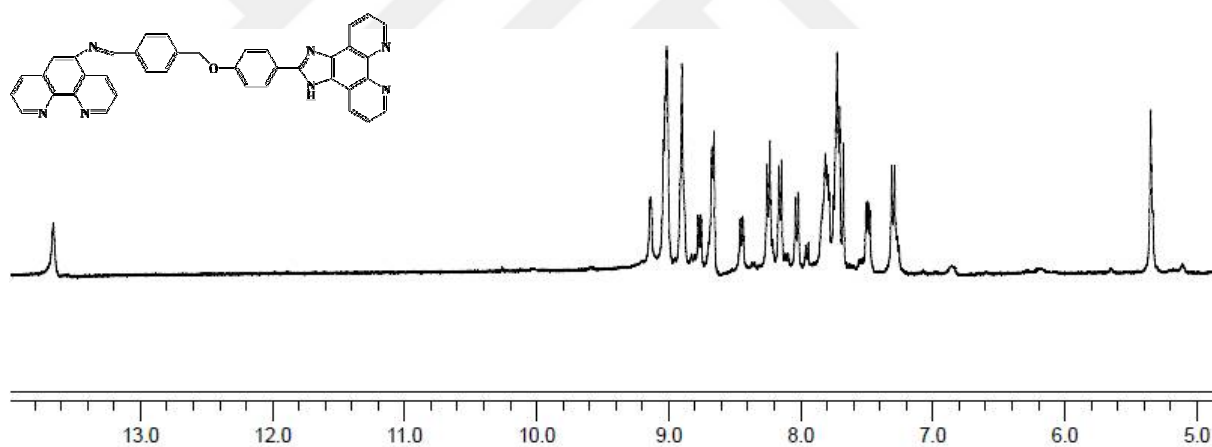
Spektrum 3. P-DIPPY ligantının ¹H-NMR spektrumu.



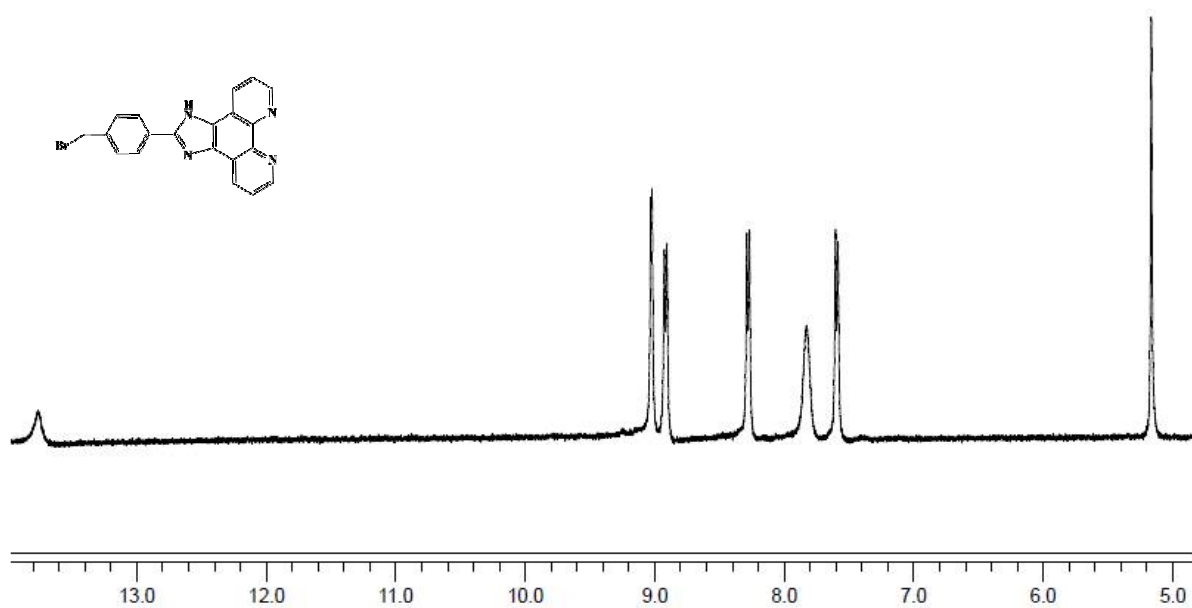
Spektrum 4. TZ-PPY ligantının ¹H-NMR spektrumu.



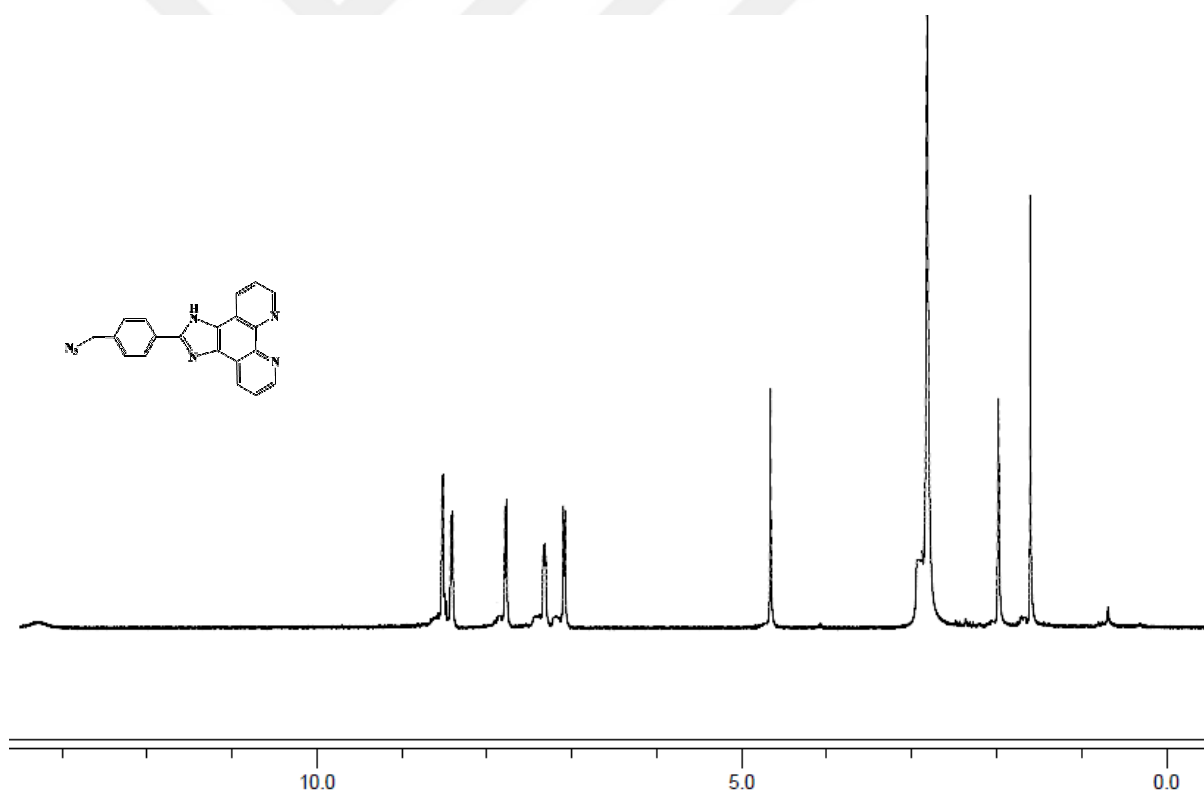
Spektrum 5. PR-PPY ligantının ^1H -NMR spektrumu.



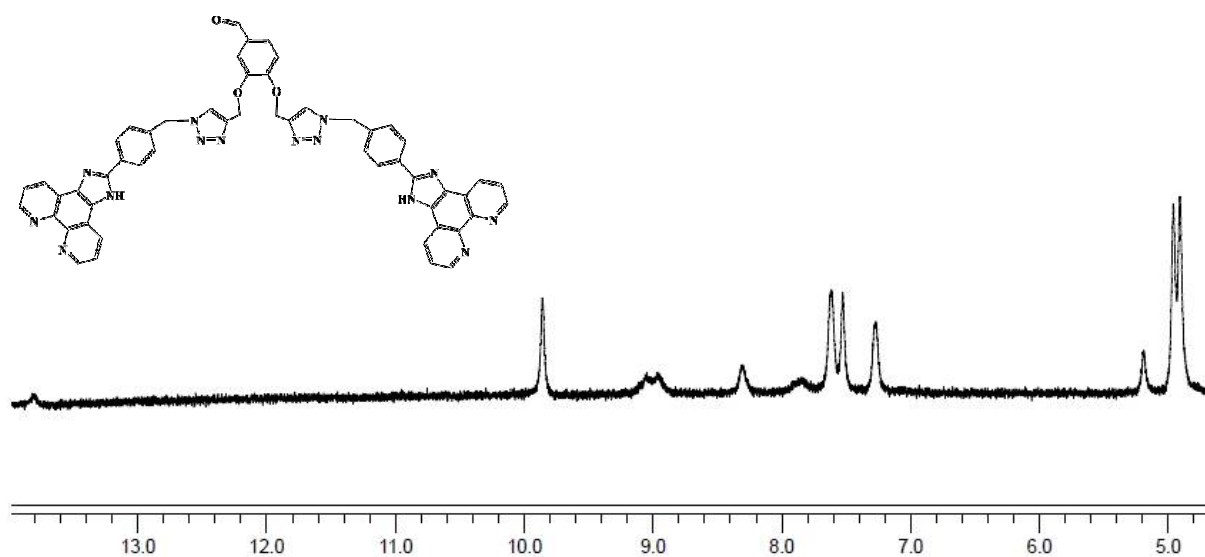
Spektrum 6. FN-PPY ligantının ^1H -NMR spektrumu.



Spektrum 7. BR-PPY ligantının ¹H-NMR spektrumu.

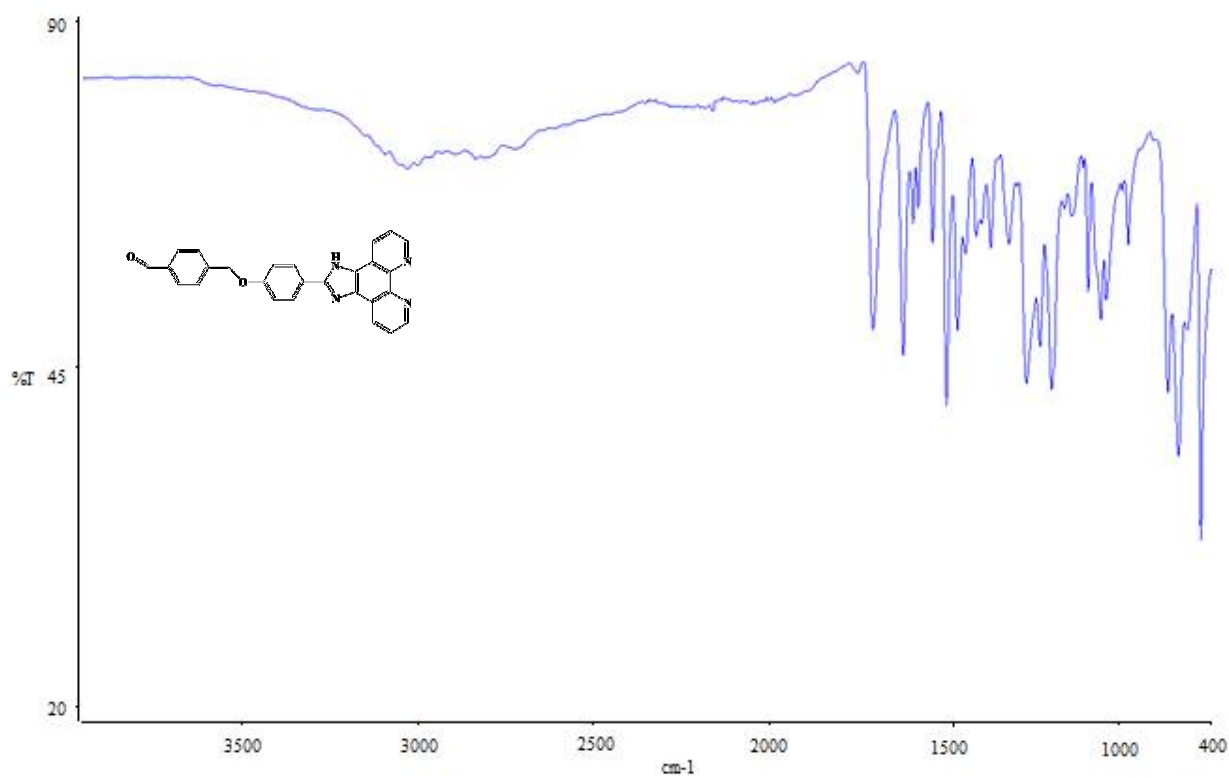


Spektrum 8. N3-PPY ligantının ¹H-NMR spektrumu.

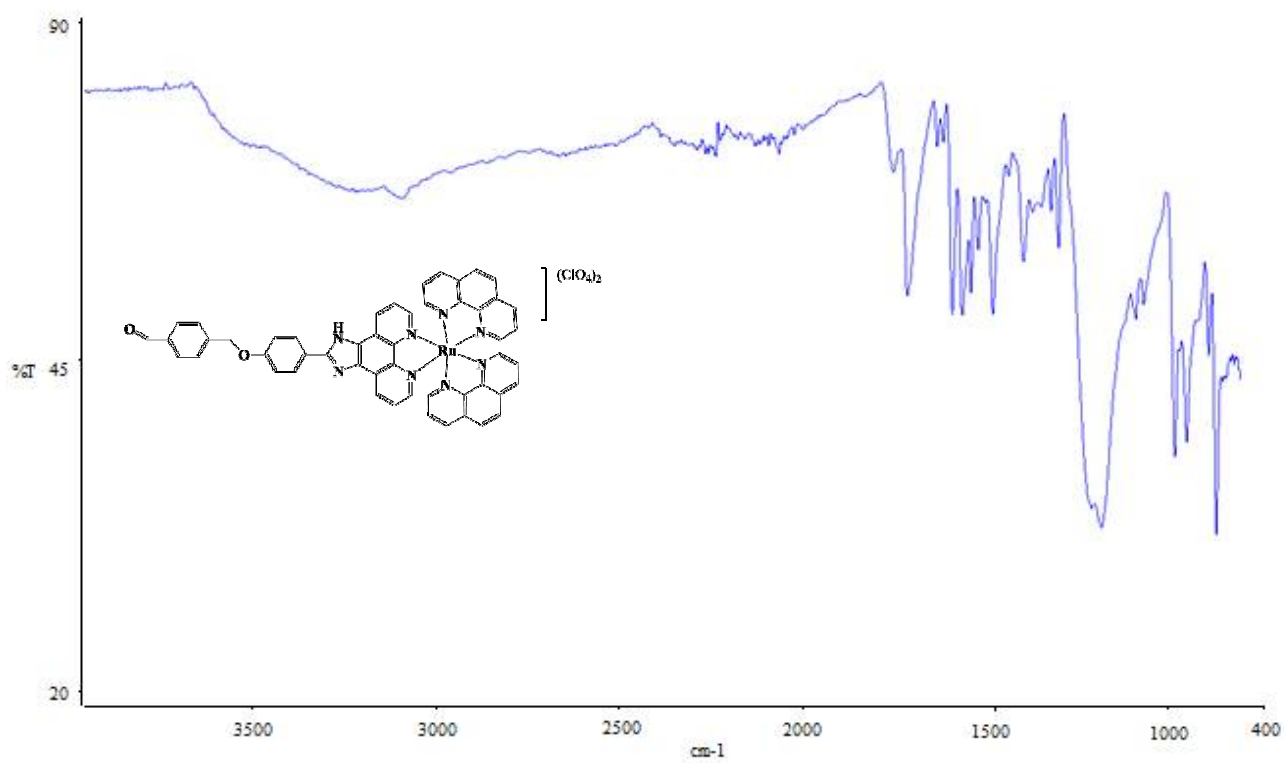


Spektrum 9. BA-DIPPY ligantının $^1\text{H-NMR}$ spektrumu.

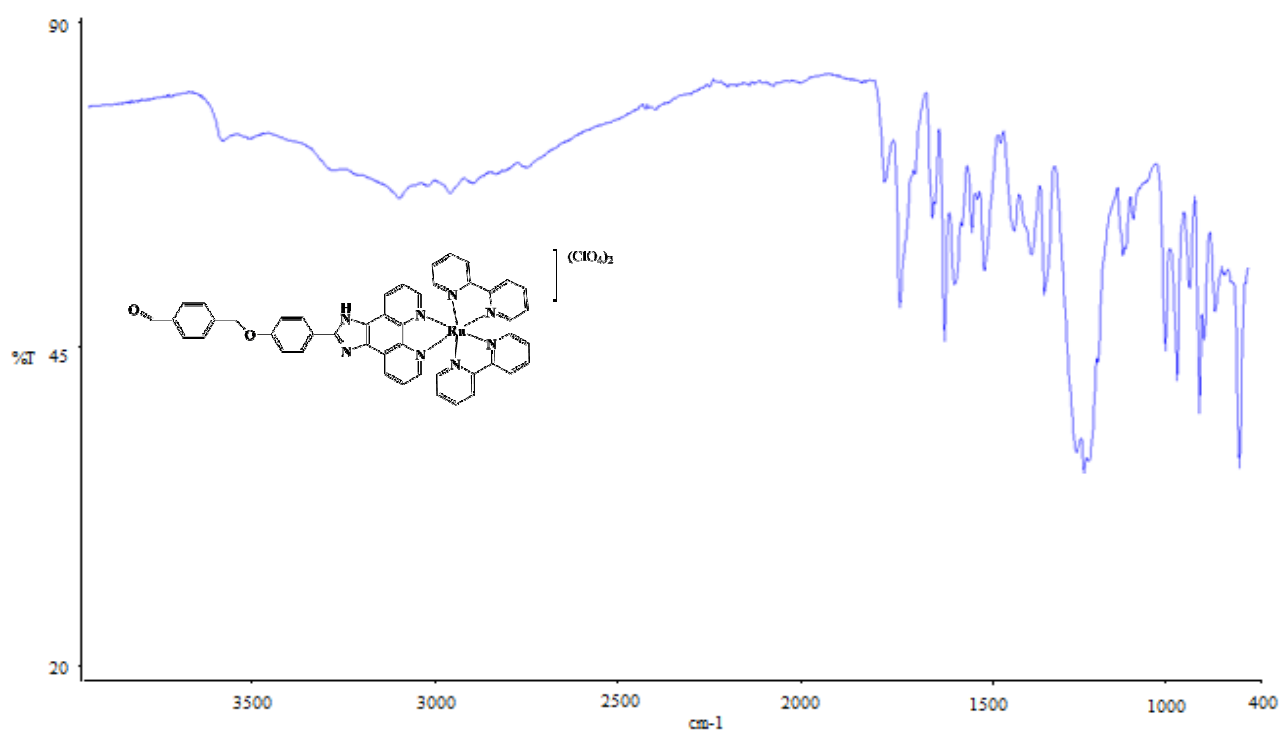
EK-2 FT-IR SPEKTRUMLARI



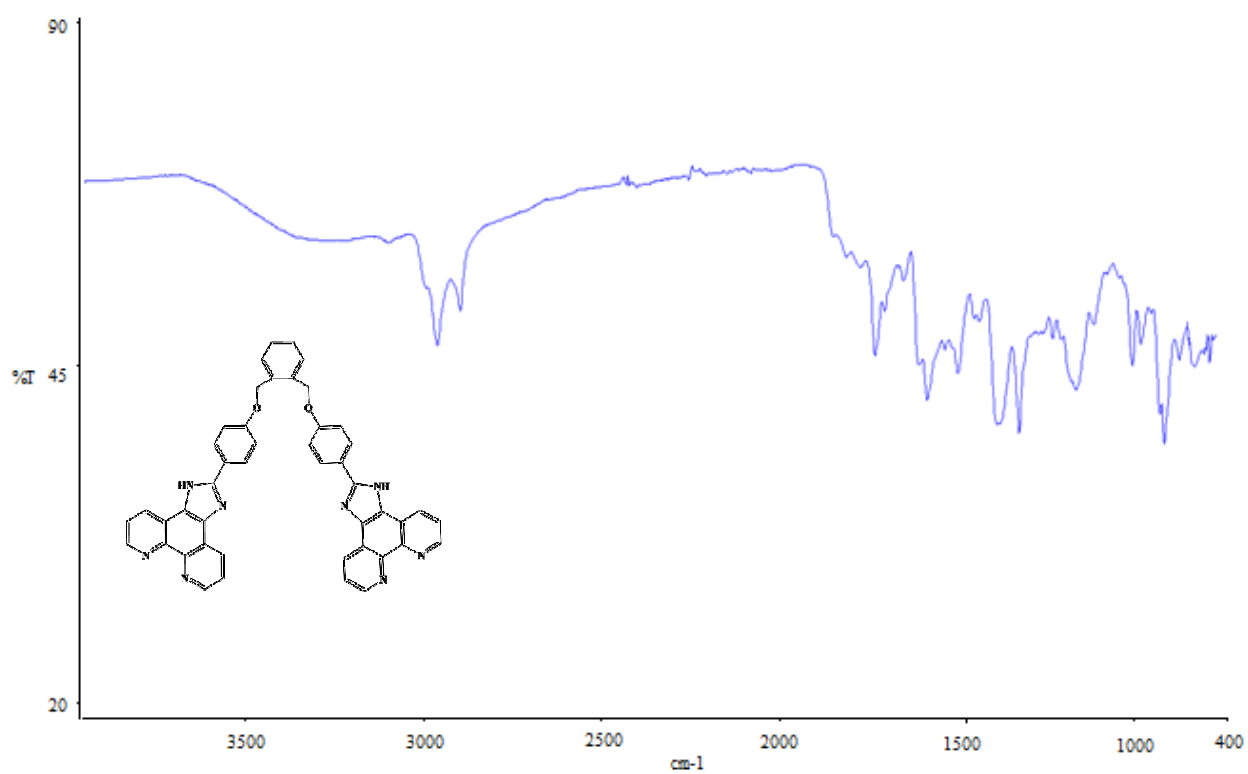
Spektrum 10. BA-PPY ligantının FT-IR spektrumu.



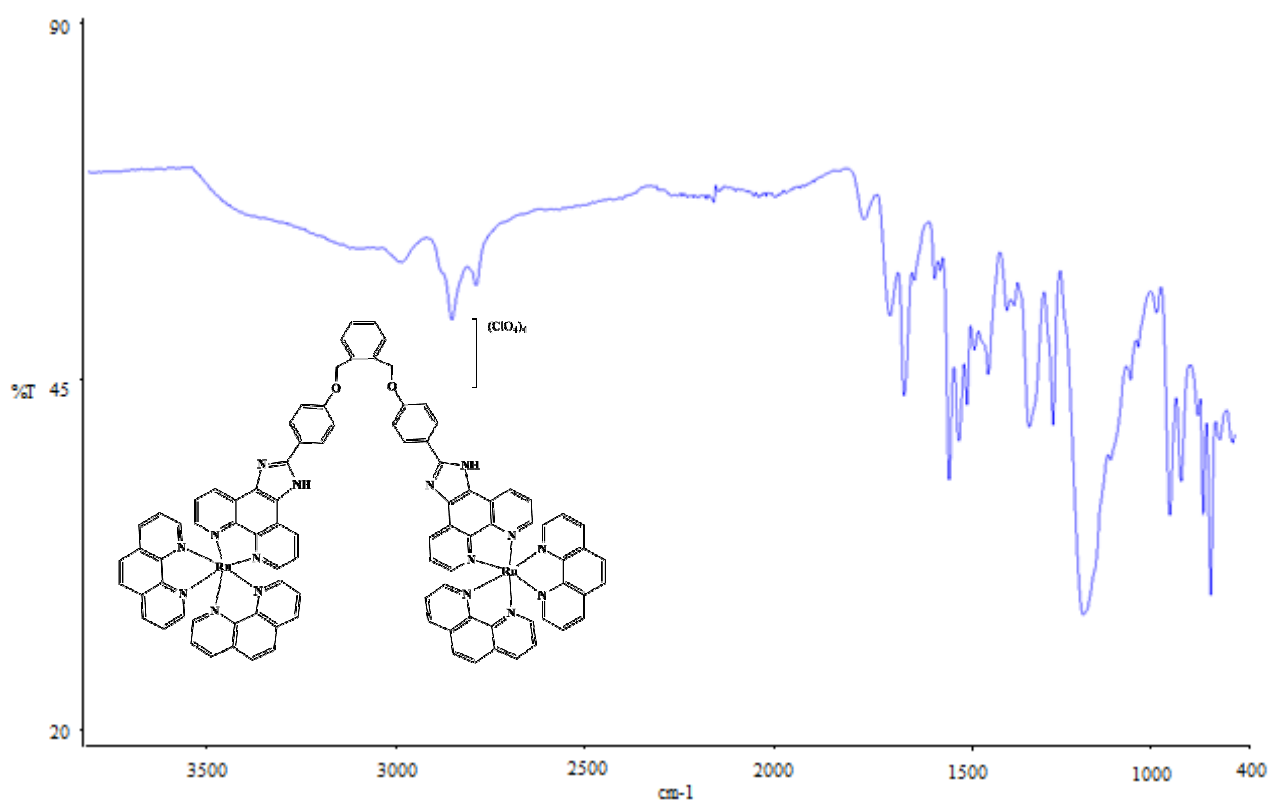
Spektrum 11. RuP(BA-PPY) kompleksinin FT-IR spektrumu.



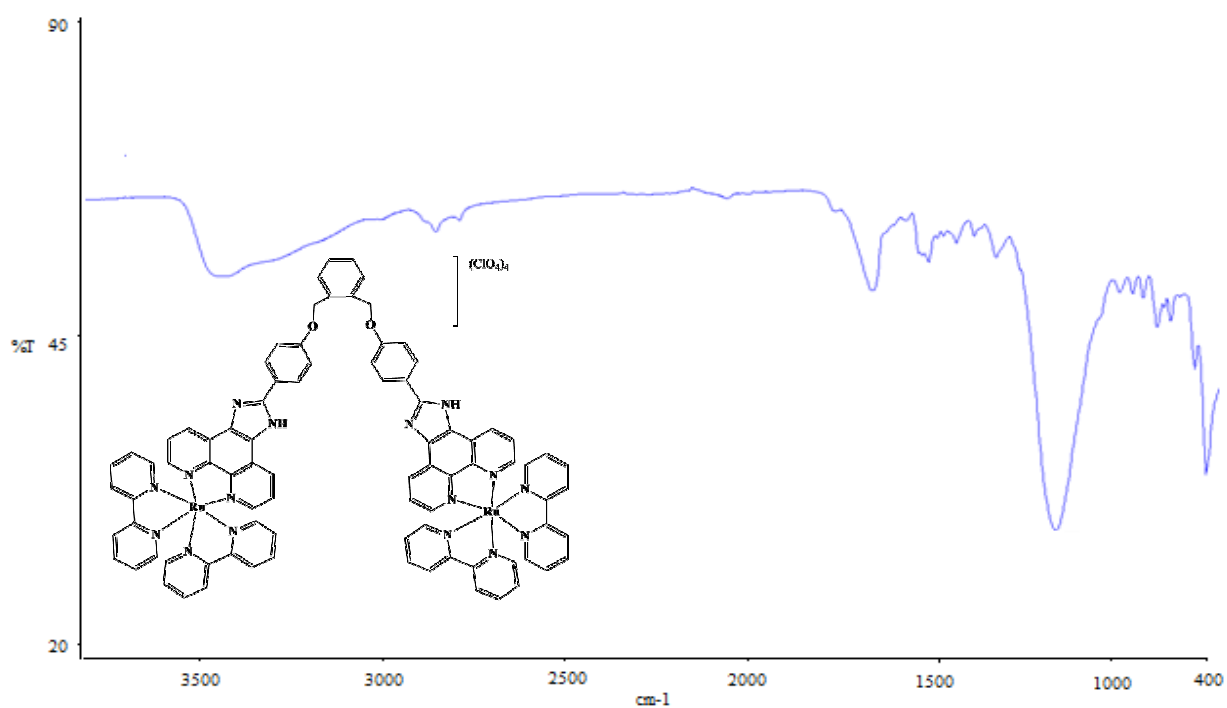
Spektrum 12. RuB(BA-PPY) kompleksinin FT-IR spektrumu.



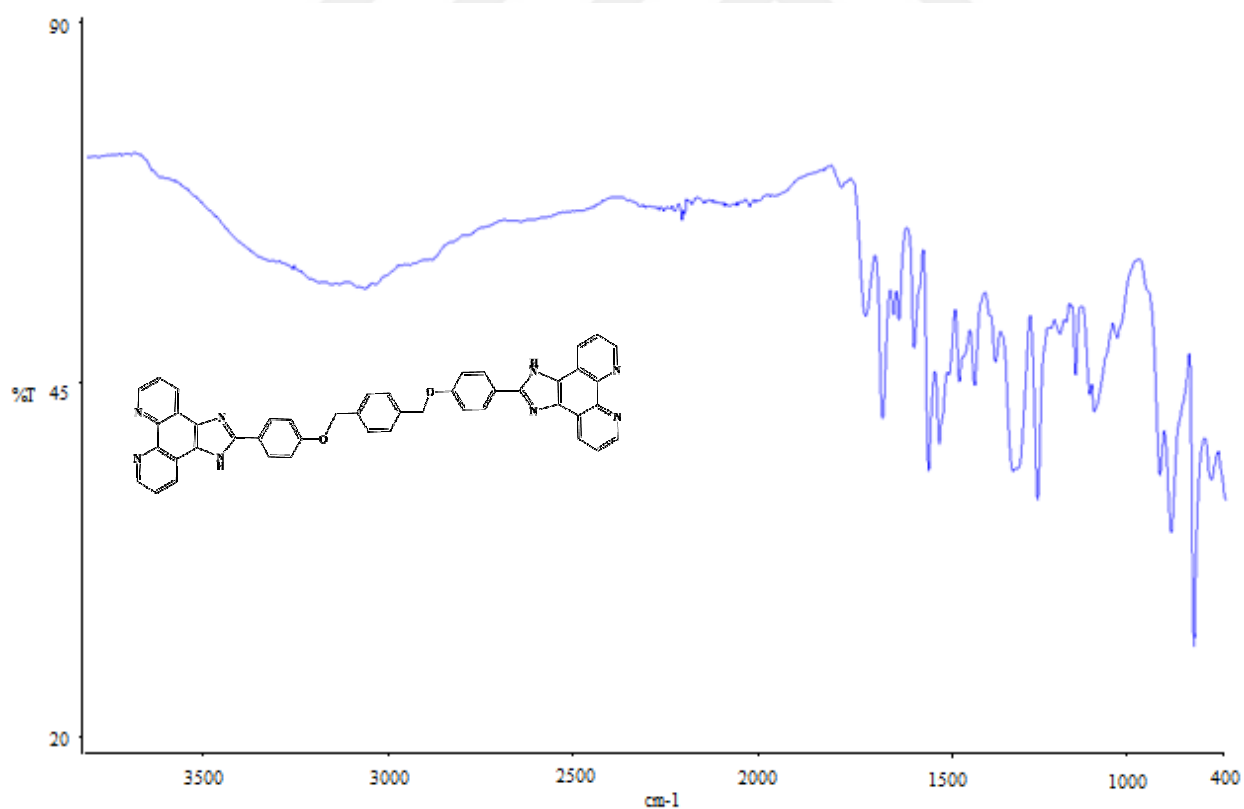
Spektrum 13. O-DIPPY ligantının FT-IR spektrumu.



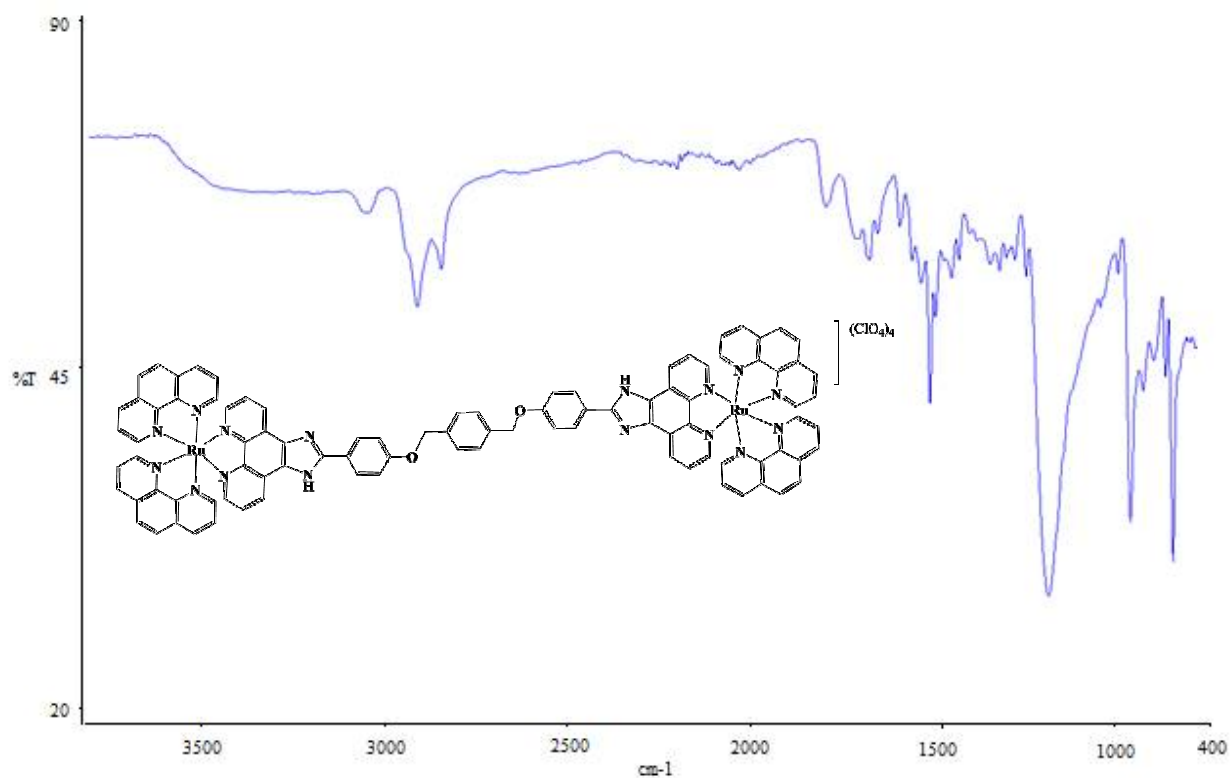
Spektrum 14. RuP(O-DIPPY) kompleksinin FT-IR spektrumu.



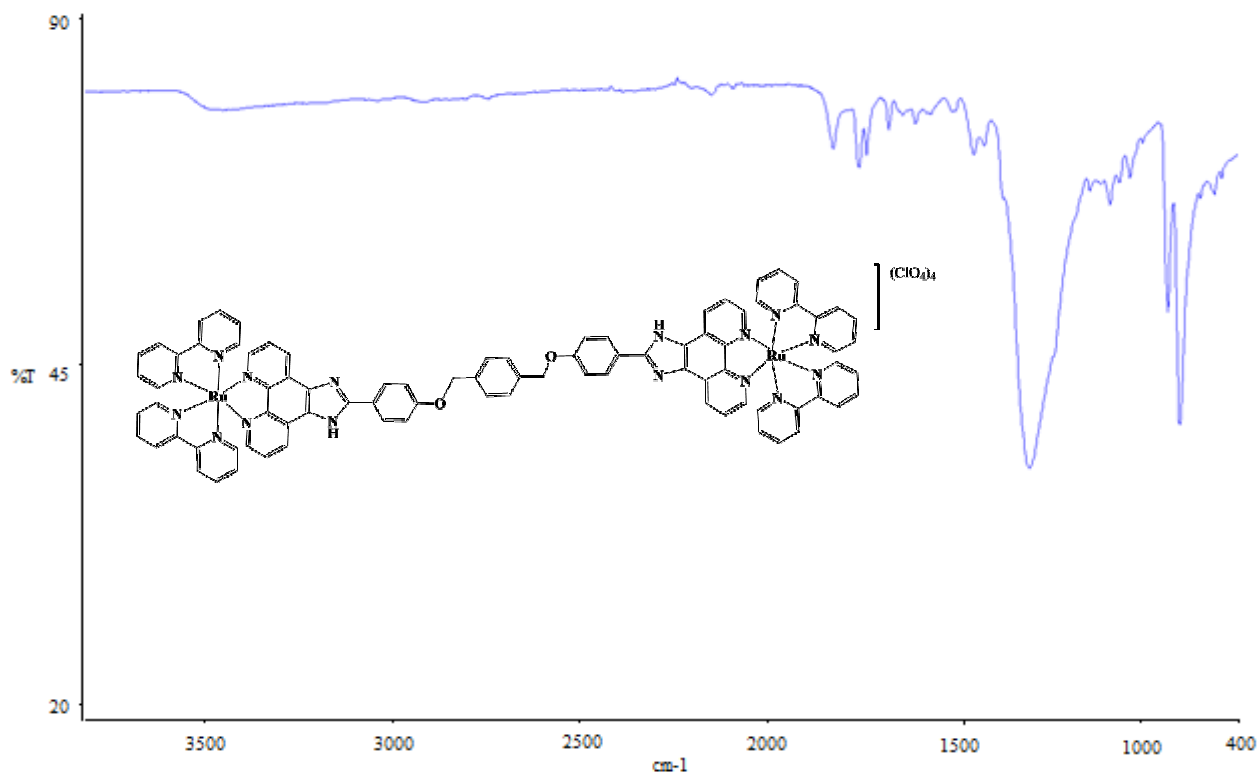
Spektrum 15. RuB(O-DIPPY) kompleksinin FT-IR spektrumu.



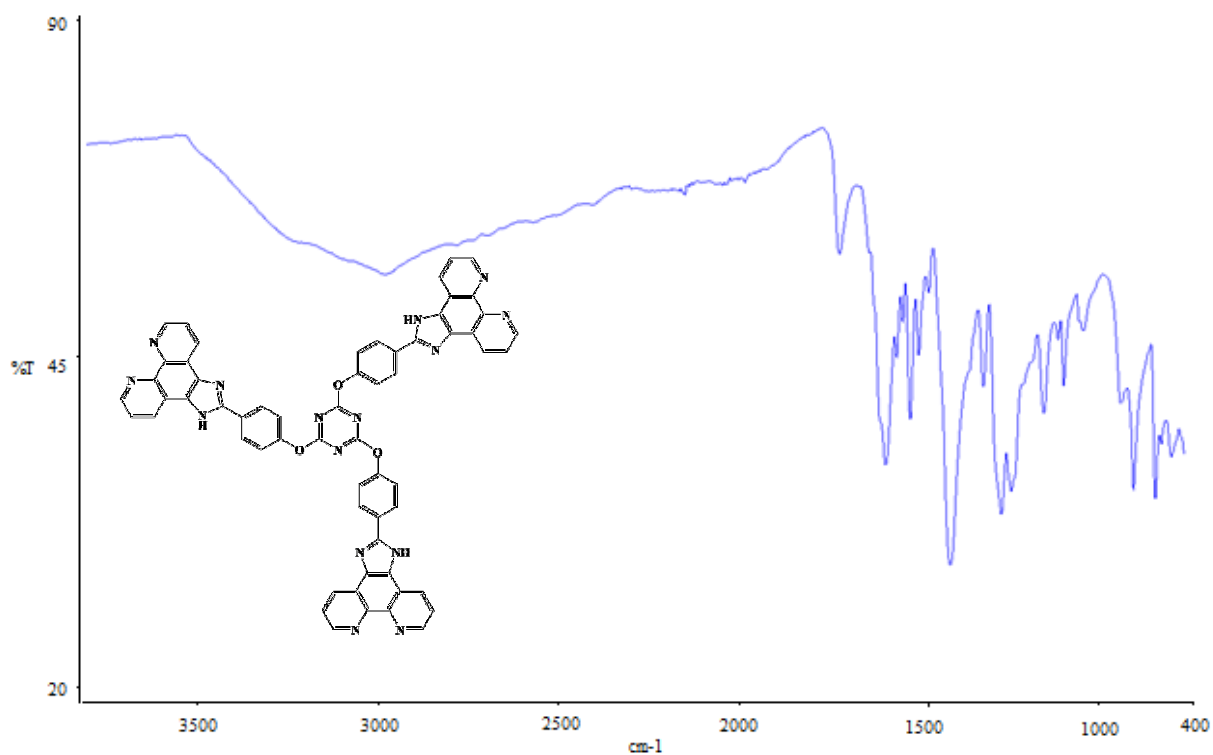
Spektrum 16. P-DIPPY ligantının FT-IR spektrumu.



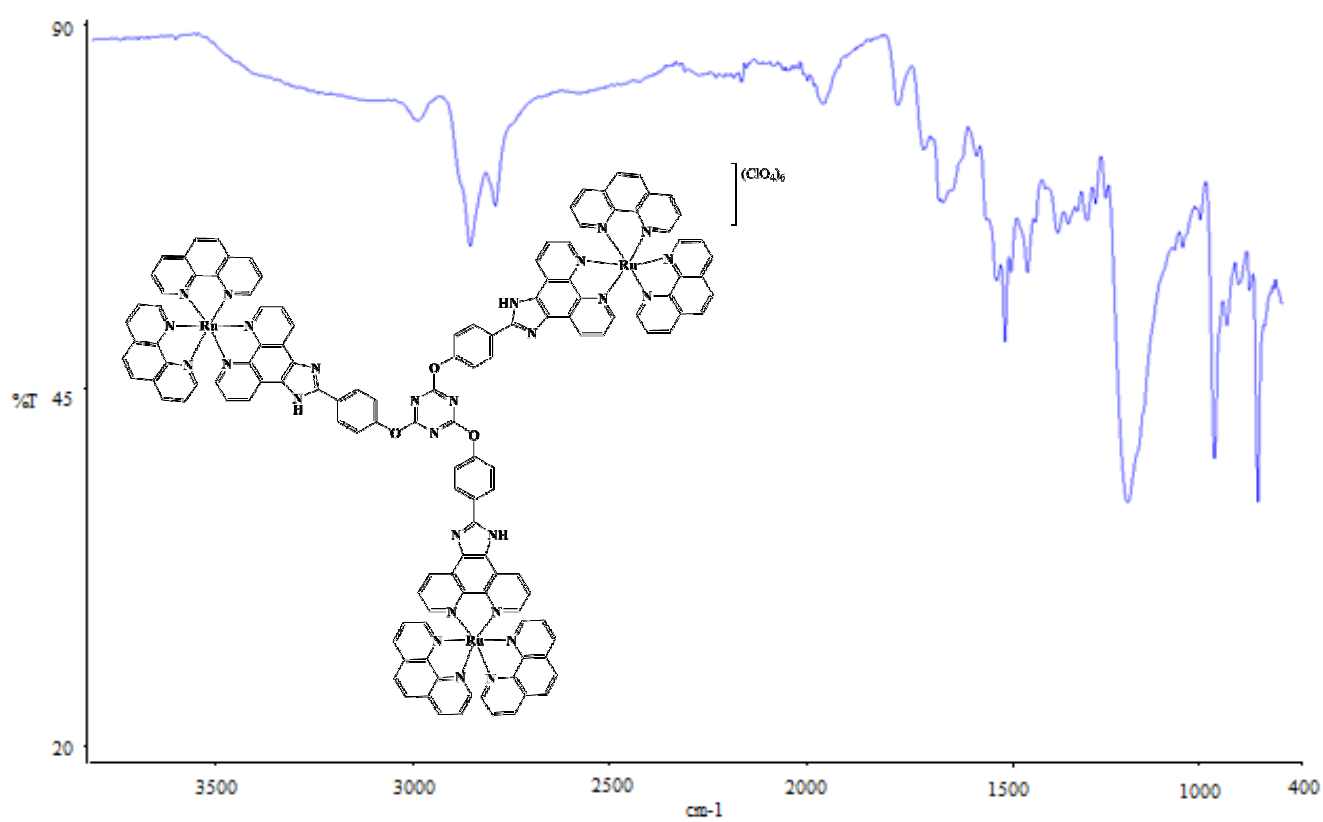
Spektrum 17. RuP(P-DPPY) kompleksinin FT-IR spektrumu.



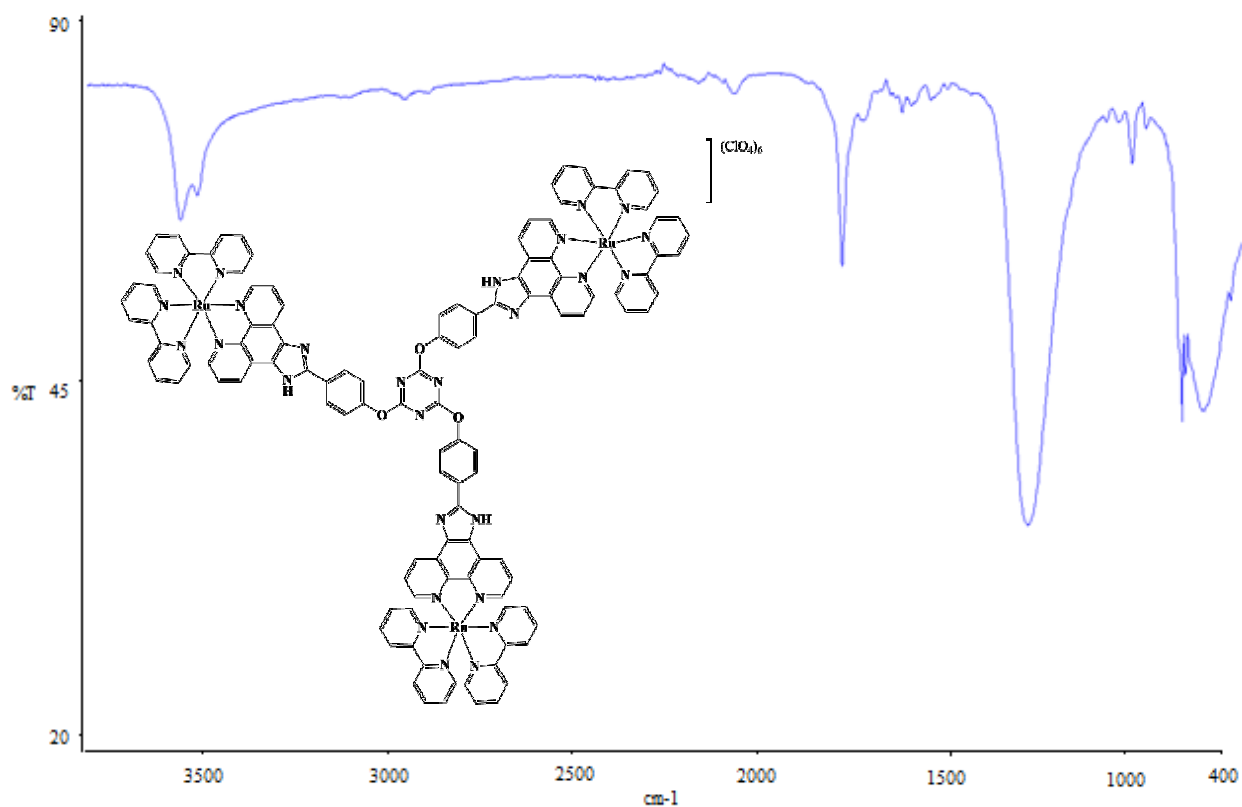
Spektrum 18. RuB(P-DIPPY) kompleksinin FT-IR spektrumu.



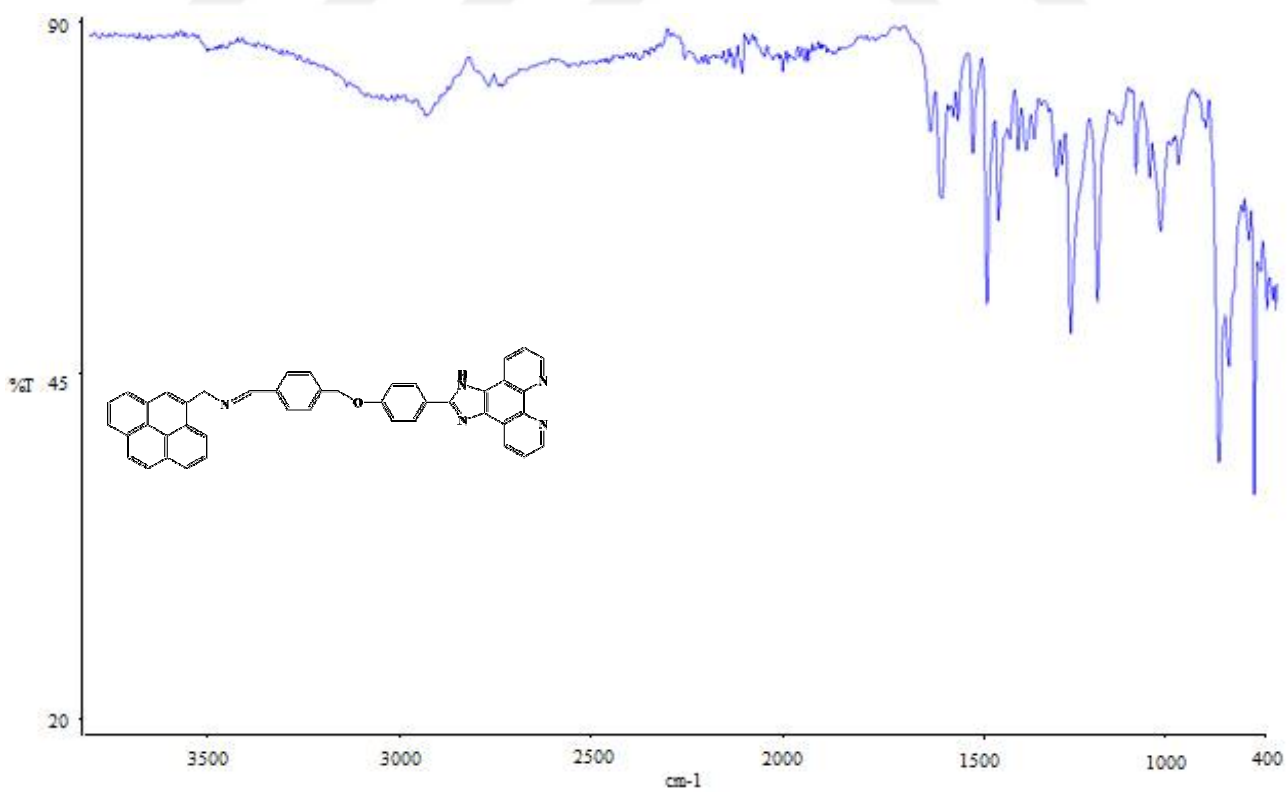
Spektrum 19. TZ-PPY ligantının FT-IR spektrumu.



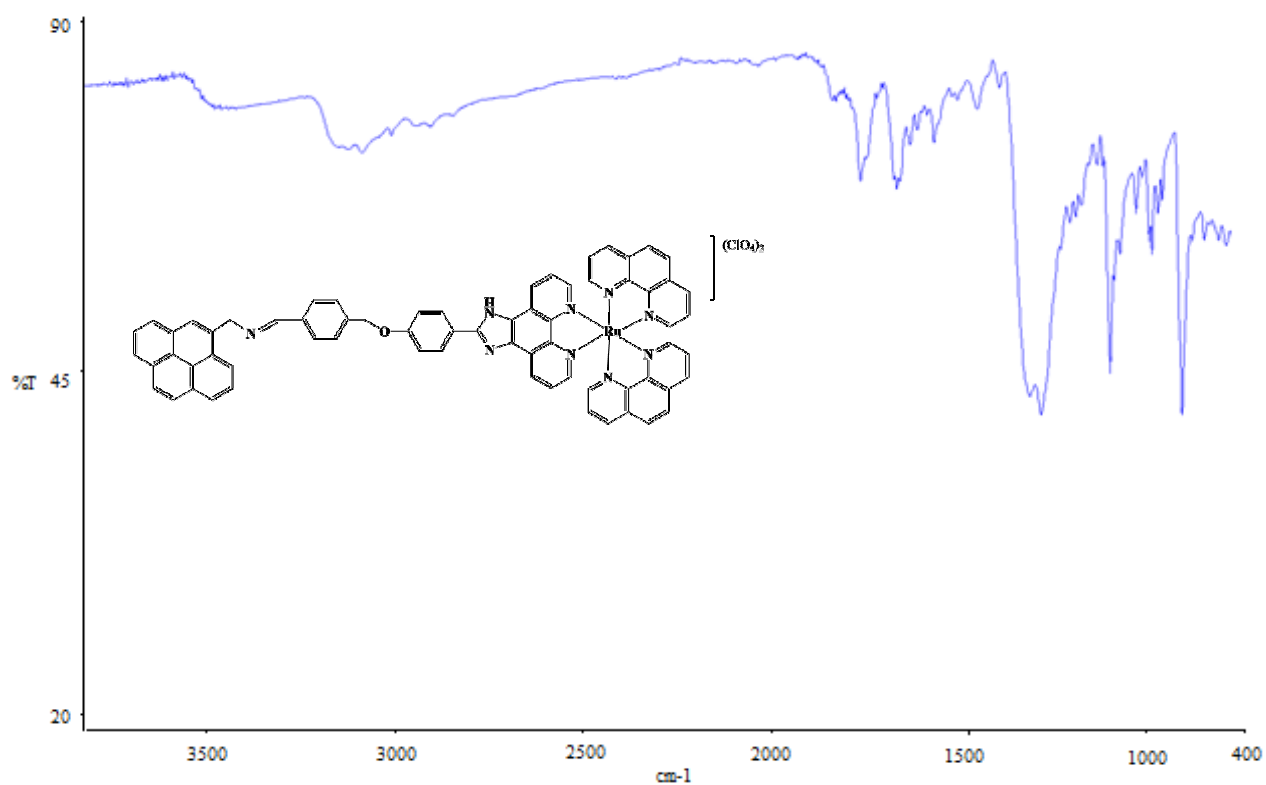
Spektrum 20. RuP(TZ-PPY) kompleksinin FT-IR spektrumu.



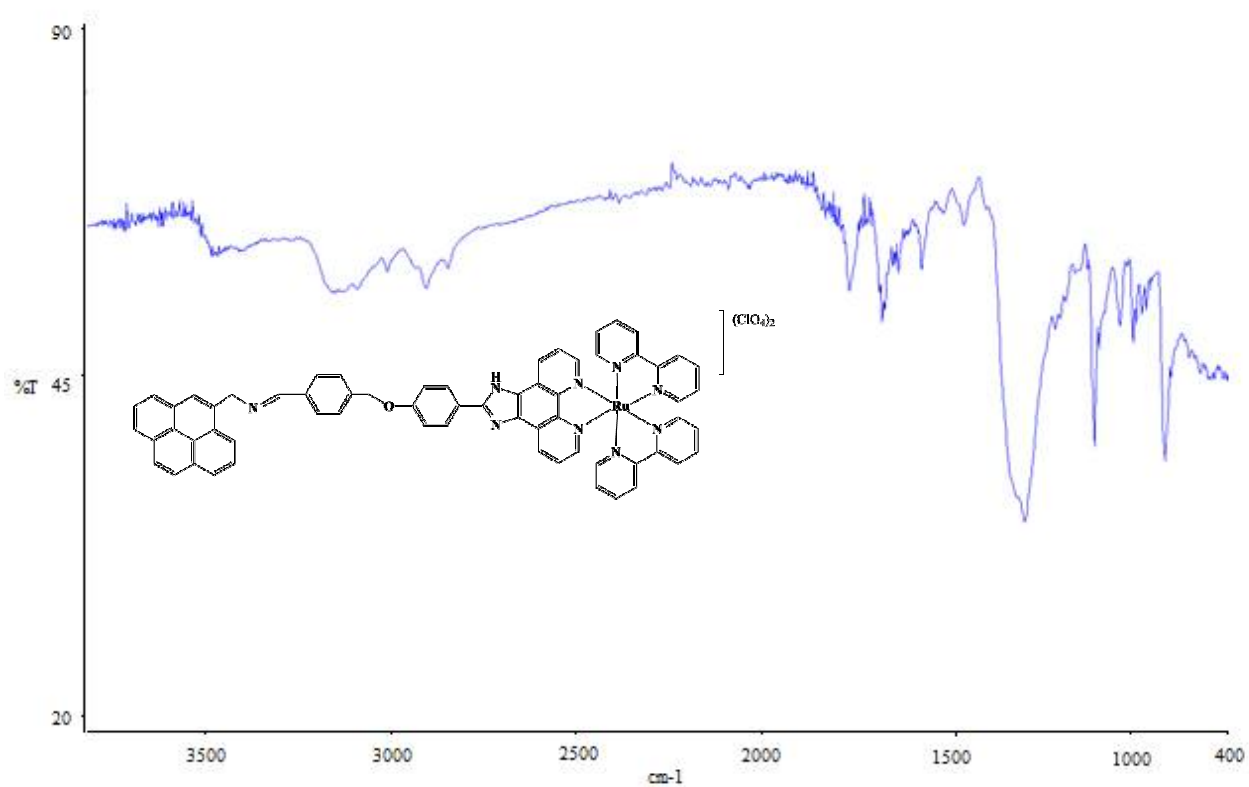
Spektrum 21. RuB(TZ-PPY) kompleksinin FT-IR spektrumu.



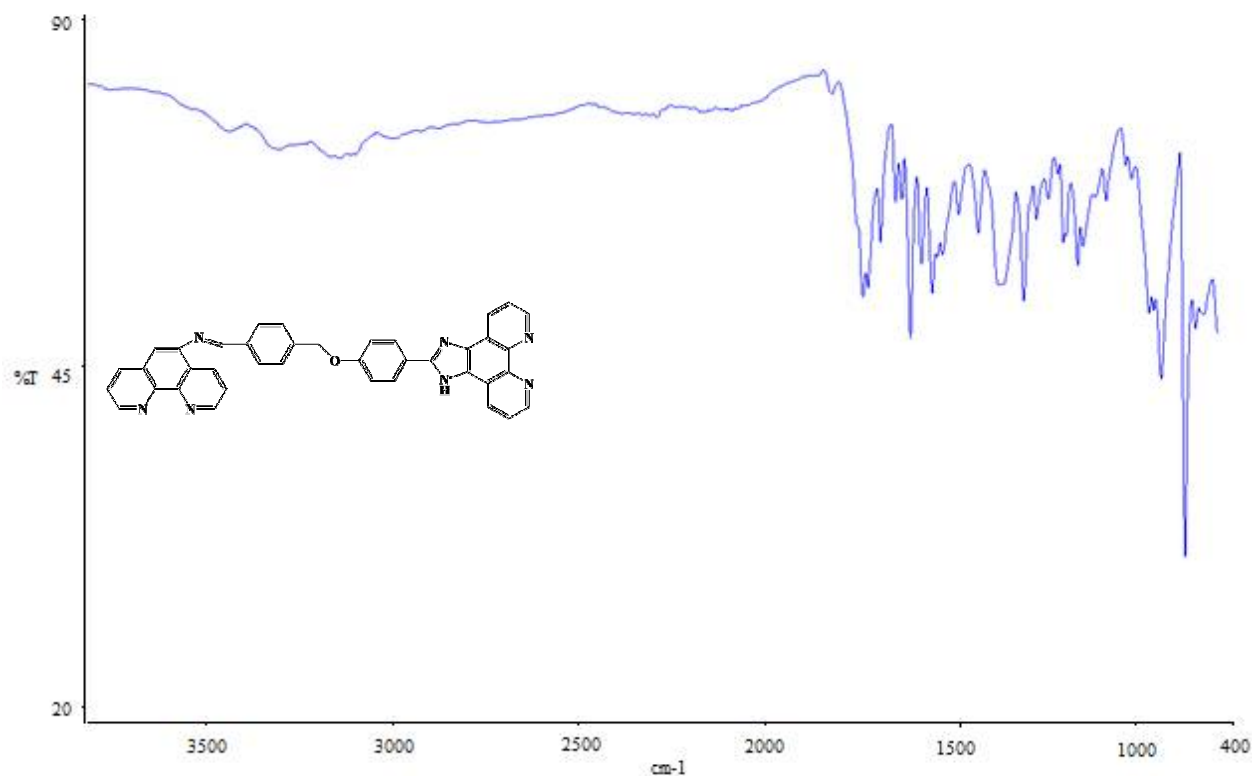
Spektrum 22. PR-PPY ligantının FT-IR spektrumu.



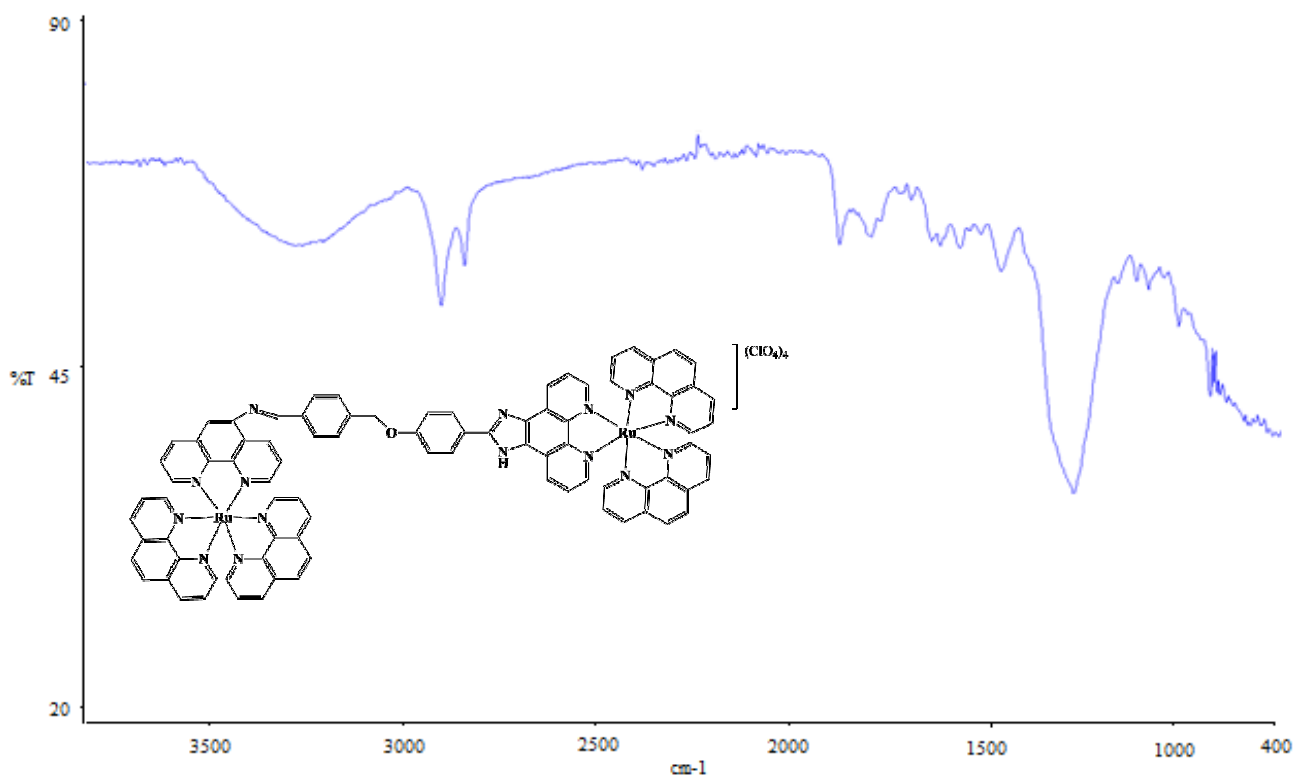
Spektrum 23. RuP(PR-PPY) kompleksinin FT-IR spektrumu.



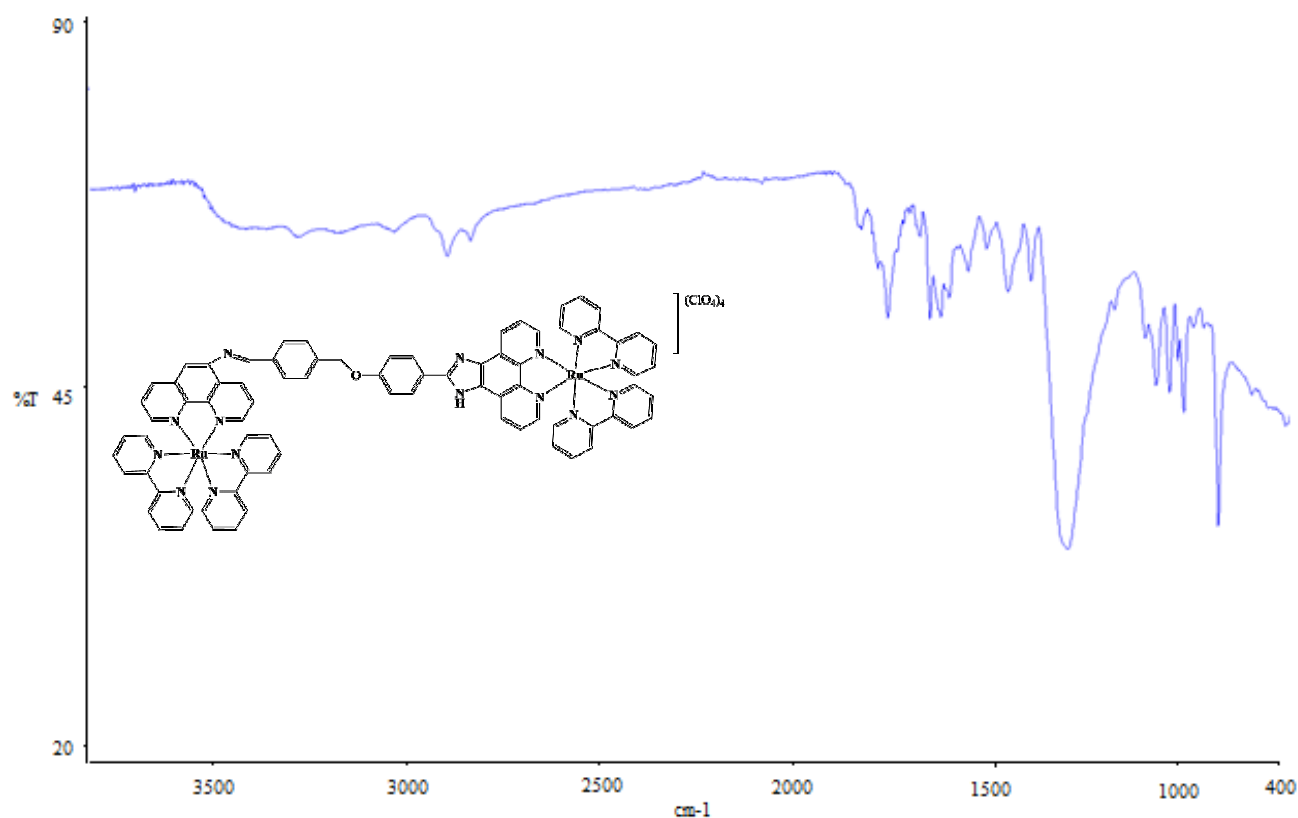
Spektrum 24. RuB(PR-PPY) kompleksinin FT-IR spektrumu.



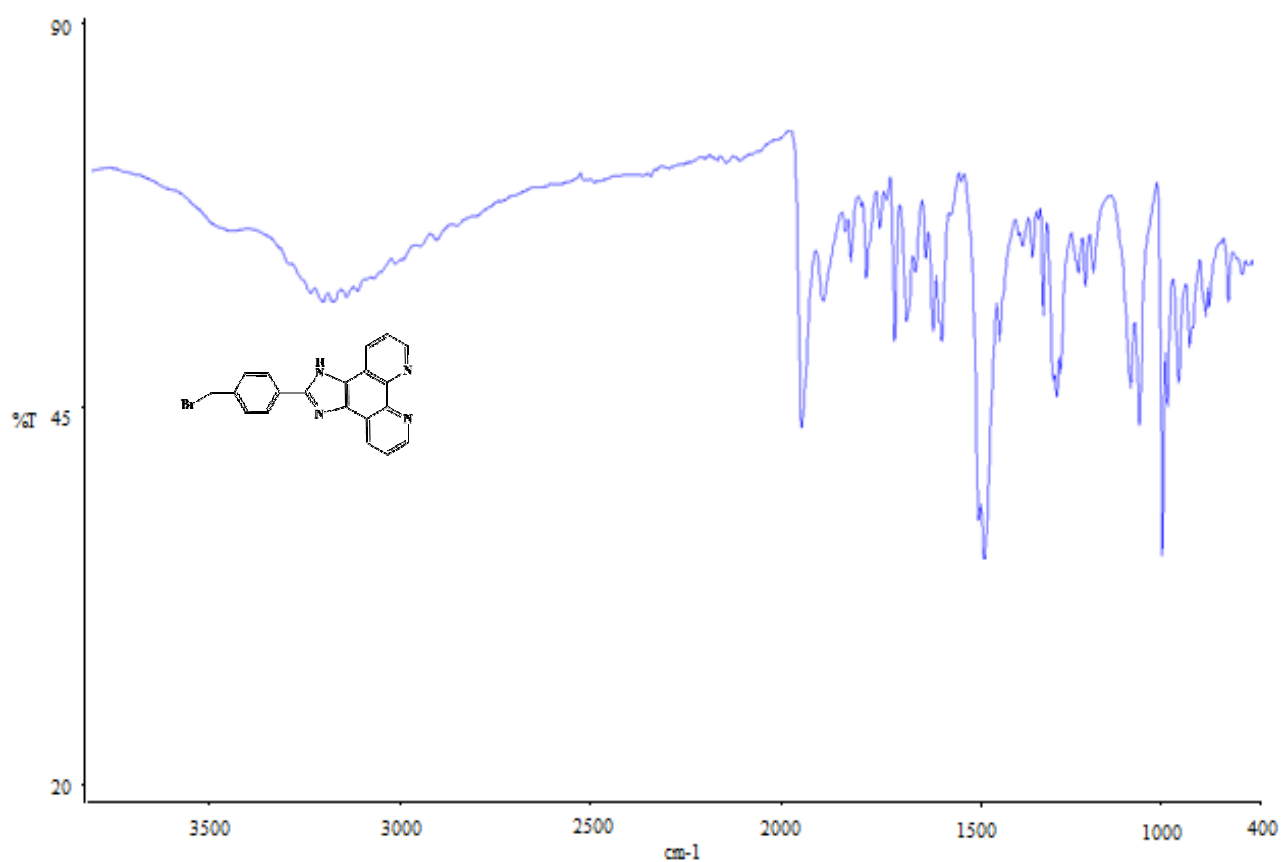
Spektrum 25. FN-PPY ligantının FT-IR spektrumu.



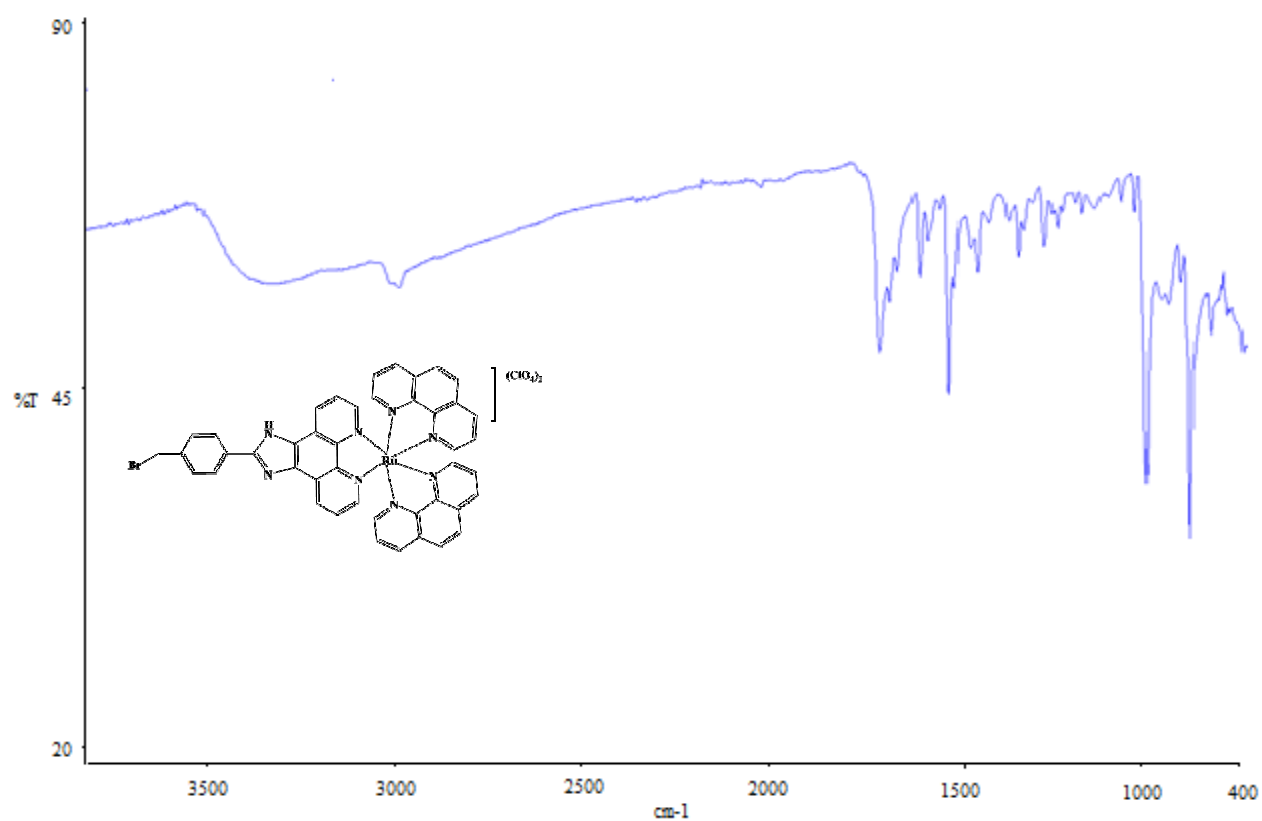
Spektrum 26. RuP(FN-PPY) kompleksinin FT-IR spektrumu.



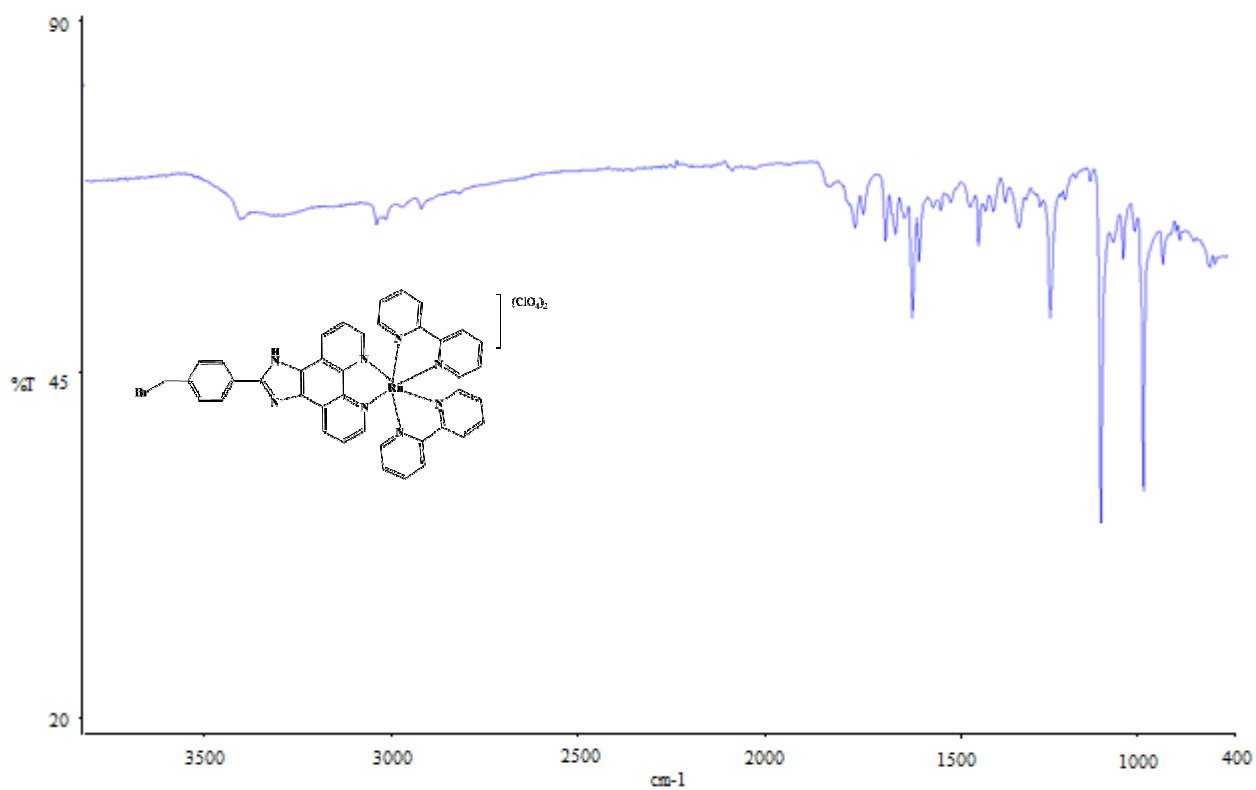
Spektrum 27. RuB(FN-PPY) kompleksinin FT-IR spektrumu.



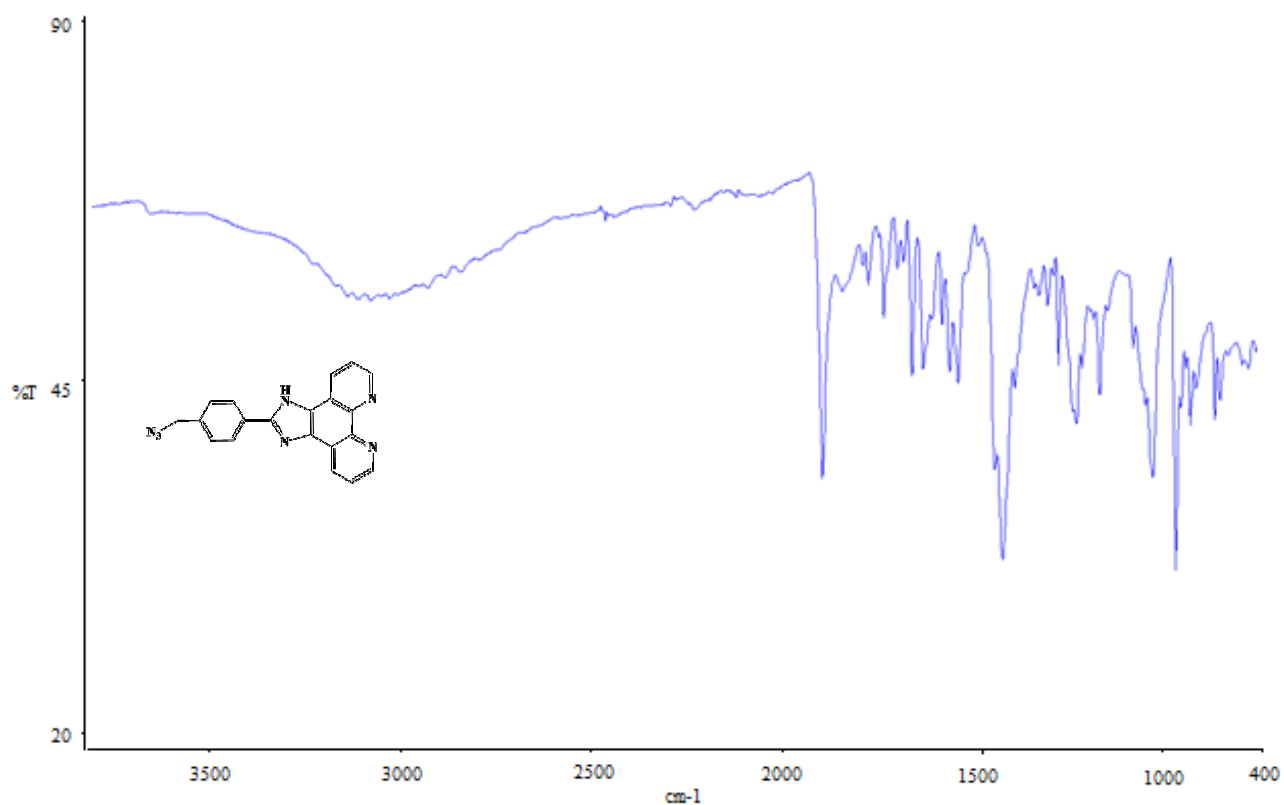
Spektrum 28. BR-PPY ligantının FT-IR spektrumu.



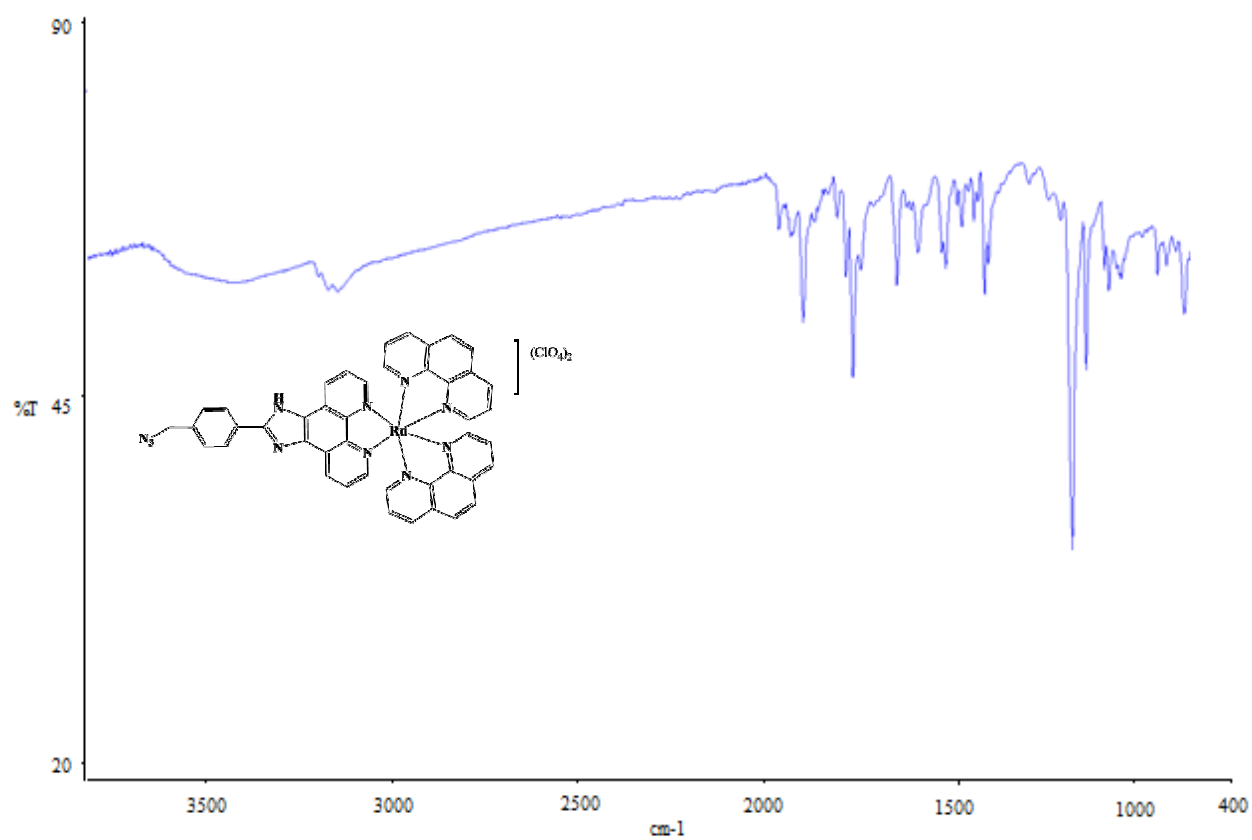
Spektrum 29. RuP(BR-PPY) kompleksinin FT-IR spektrumu.



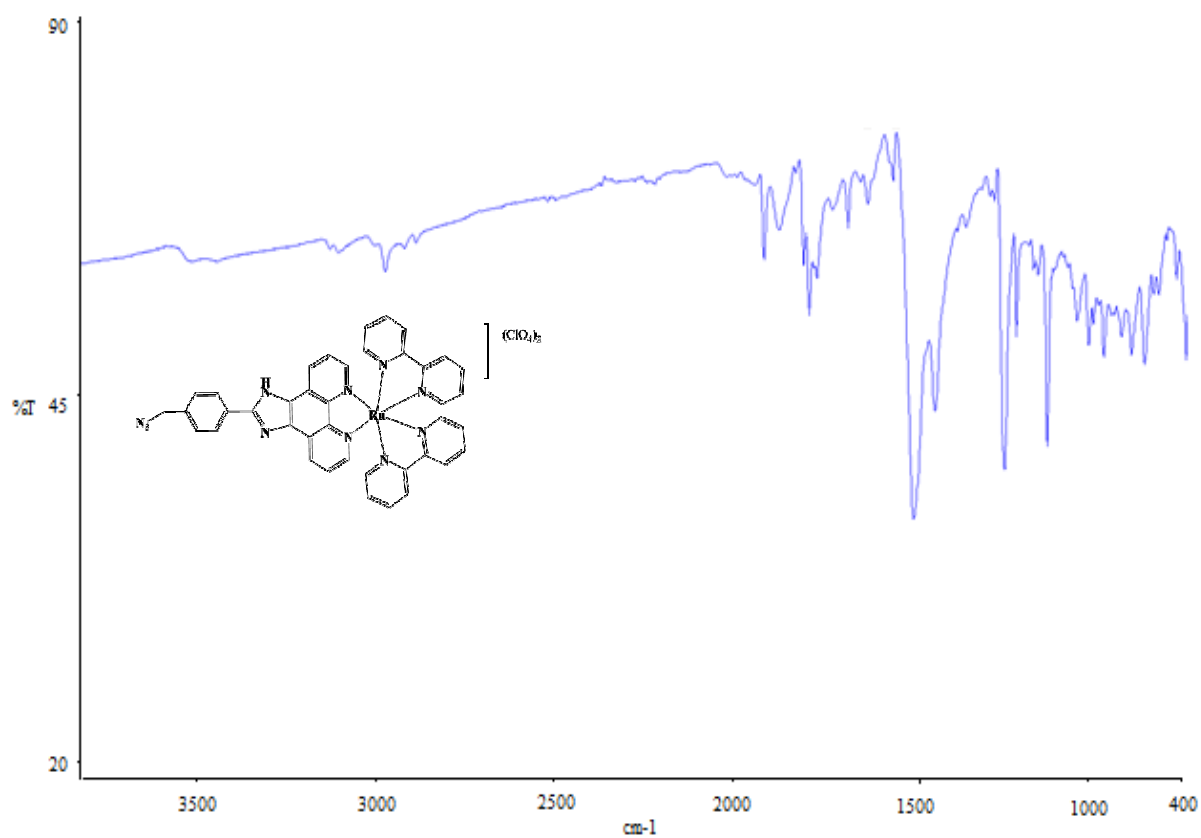
Spektrum 30. RuB(BR-PPY) kompleksinin FT-IR spektrumu.



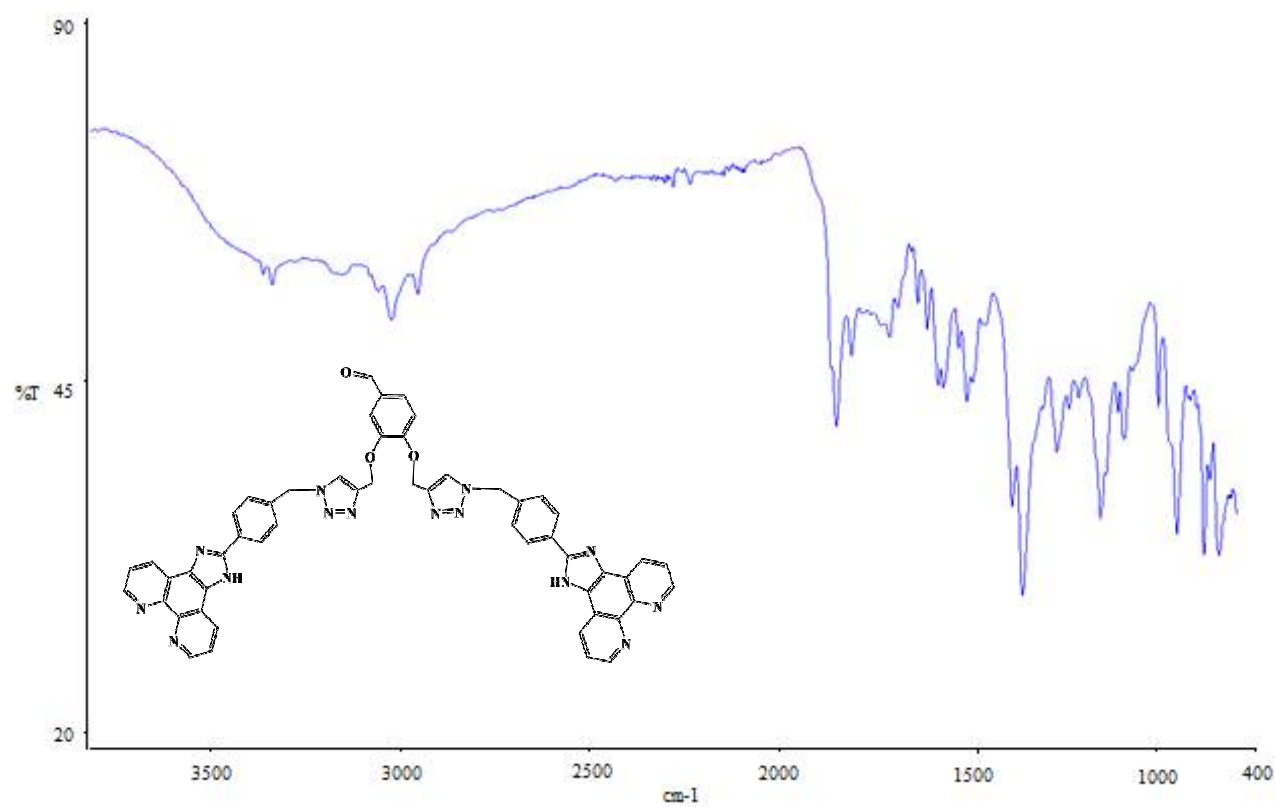
Spektrum 31. N3-PPY ligantının FT-IR spektrumu.



Spektrum 32. RuP(N3-PPY) kompleksinin FT-IR spektrumu.

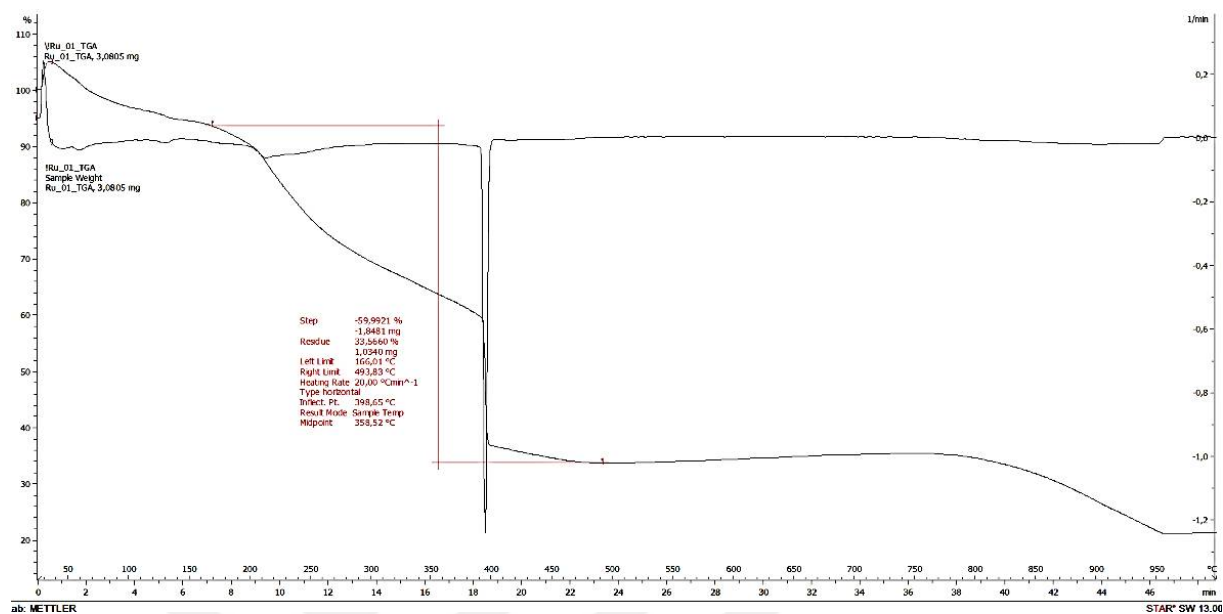


Spektrum 33. RuB(N3-PPY) kompleksinin FT-IR spektrumu.

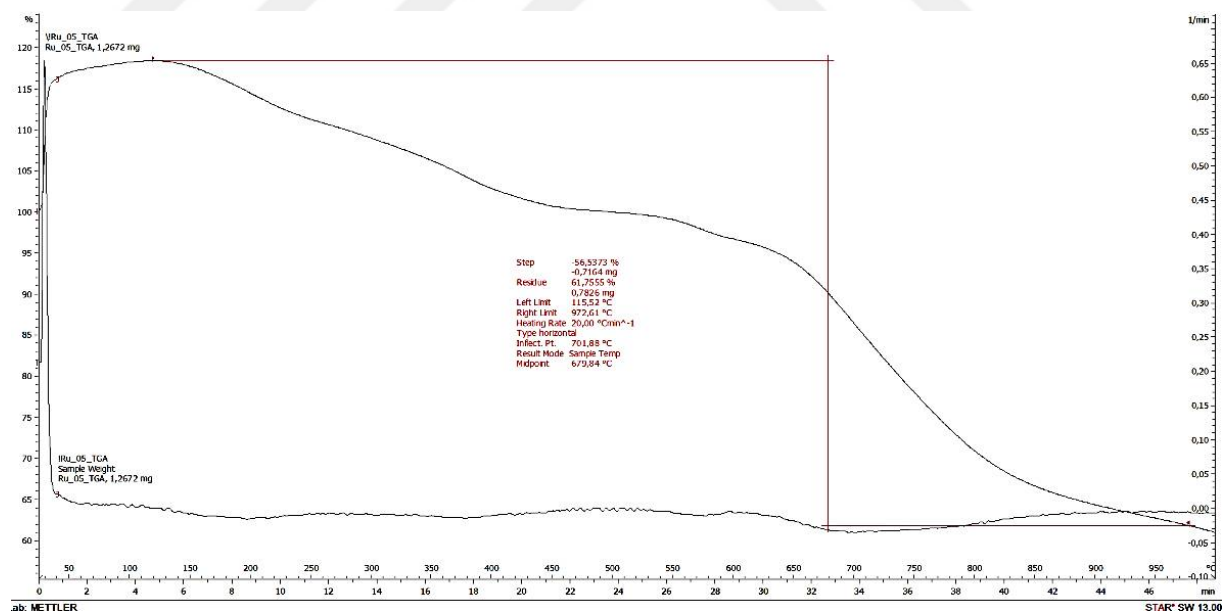


Spektrum 34. BA-DIPPY ligantının FT-IR spektrumu.

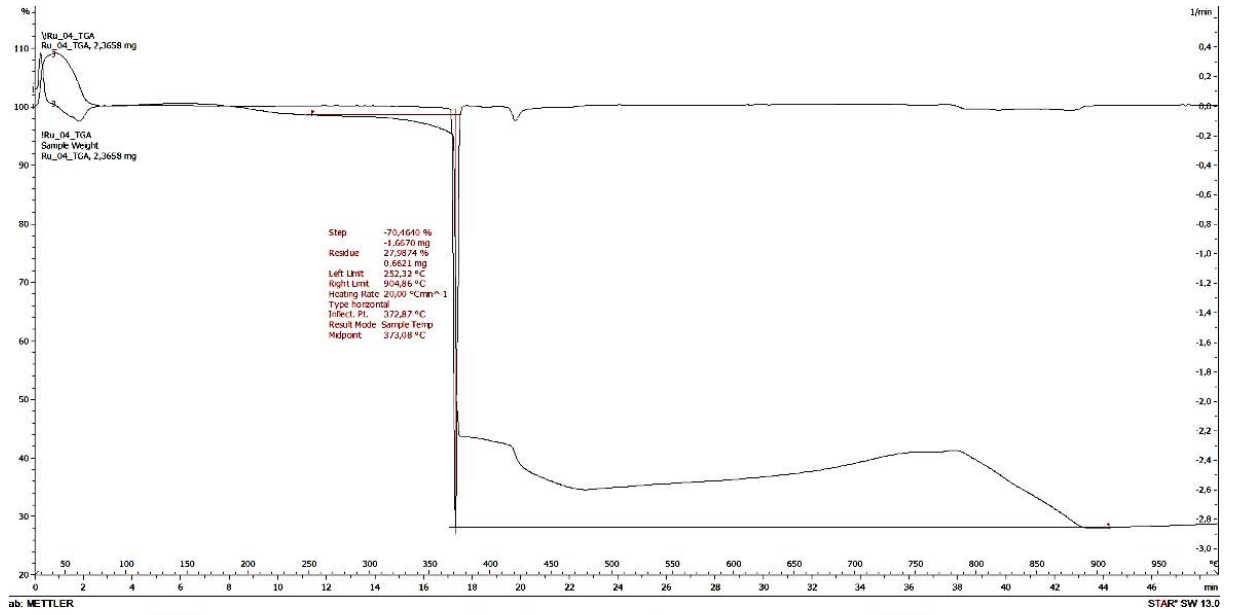
EK-3 TG / DTA DİYAGRAMLARI



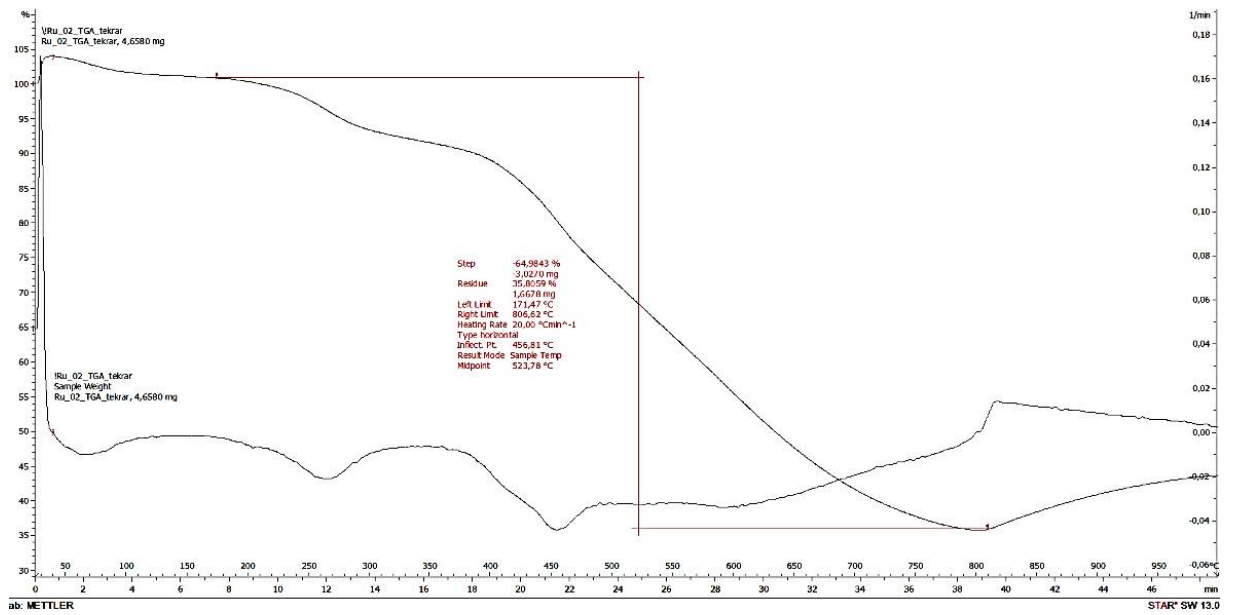
Diyagram 1. RuB(P-DIPPY) kompleksinin TGA diyagramı.



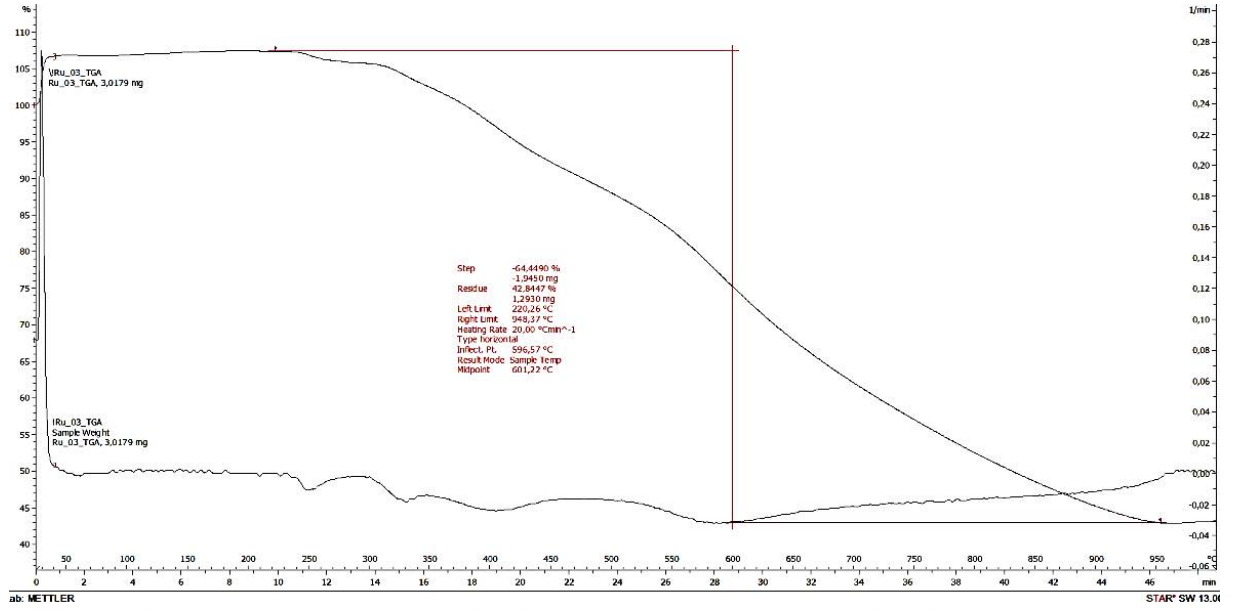
Diyagram 2. RuP(TZ-PPY) kompleksinin TGA diyagramı.



Diyagram 3. RuB(TZ-PPY) kompleksinin TGA diyagramı.



Diyagram 4. RuP(PR-PPY) kompleksinin TGA diyagramı.



Diyagram 5. RuB(PR-PPY) kompleksinin TGA diyagramı.

KAYNAKLAR

- Aykanat, Y. Ö. (2007). "Piridin Türevli Schiff Bazlarından Bakır Komplekslerinin Sentezi.", Yüksek Lisans Tezi, Anadolu Üniv, Eskişehir.
- Balkan, S. (1986). "H-kelatları kütle spektrometresi ile Schiff bazlarında inceleme." Fen Bilimleri Dergisi, Marmara Üniversitesi, İstanbul.
- Balzani, V. (2001). "Photochemistry and photophysics of Ru(II)-polypyridine complexes in the Bologna group. From early studies to recent developments." Coordination Chemistry Reviews **211**: 97-115.
- Blower, P. J. (1998). "Small coordination complexes as radiopharmaceuticals for cancer targeting." Transition Metal Chemistry **23**(1): 109-112.
- Cai, Z. B., L. F. Liu, Y. Q. Hong and M. Zhou (2013). "Synthesis, characterization, and nonlinear optical responses of nickel(II) complexes with phenanthroline-based ligands." Journal of Coordination Chemistry **66**(13): 2388-2397.
- Cai, Z. B., M. Zhou and J. H. Xu (2011). "Degenerate four-wave mixing determination of third-order optical nonlinearities of three mixed ligand nickel(II) complexes." Journal of Molecular Structure **1006**(1-3): 282-287.
- Chao, H., R. H. Li, C. W. Jiang, H. Li, L. N. Ji and X. Y. Li (2001). "Mono-, di- and tetra-nuclear ruthenium(II) complexes containing 2,2'-p-phenylenebis(imidazo[4,5-f]phenanthroline): synthesis, characterization and third-order non-linear optical properties." Journal of the Chemical Society-Dalton Transactions(12): 1920-1926.
- Chao, H., Z. R. Qiu, L. R. Cai, H. Zhang, X. Y. Li, K. S. Wong and L. N. Ji (2003). "Mono-, di-, and tetranuclear ruthenium(II) complexes containing 3-(pyridin-2-yl)-as-triazino[5,6-f]1,10-phenanthroline: Synthesis, characterization, and electrochemical and photophysical properties." Inorganic Chemistry **42**(26): 8823-8830.
- Cheng, F. X., J. S. Chen, F. Wang, N. Tang, N. B. Hou and G. Chen (2012). "Synthesis, characterization, and pH-induced luminescence switching of two trinuclear Ru(II) polypyridyl complexes containing imidazole." Transition Metal Chemistry **37**(5): 415-421.
- Cheng, F. X., N. Tang, J. S. Chen, L. H. Chen, L. Jia and G. Chen (2010). "Preparation, spectroscopic, and electrochemical properties of four novel trinuclear Ru(II) polypyridyl complexes containing diazafluorene." Inorganic Chemistry Communications **13**(2): 258-261.
- Cheng, F. X., N. Tang, J. S. Chen, F. Wang and L. H. Chen (2010). "A new family of trinuclear Ru(II) polypyridyl complexes acting as pH-induced fluorescence switch." Inorganic Chemistry Communications **13**(6): 757-761.
- Cheng, F. X., N. Tang, J. S. Chen, F. Wang and L. H. Chen (2011). "pH-induced fluorescence switch of two novel tetranuclear Ru(II) polypyridyl complexes." Inorganic Chemistry Communications **14**(6): 852-855.
- Creutz, C. (1975). Proc. Natl. Acad. Sci. USA **72**: 2858.
- Devi, C. S. and S. Satyanarayana (2012). "Review: Synthesis, characterization, and DNA-binding properties of Ru(II) molecular "light switch" complexes." Journal of Coordination Chemistry **65**(3): 474-486.
- Doğan, H. Z. (2006). "Fenantrolin ve Bipiridin Türevlerinin Sentezi ve Metal Kompleksleri.", Bilim Uzmanlığı Tezi, Karaelmas Üniv, Zonguldak.
- Elhendawy, A. M., A. H. Alkubaisi, A. E. Elkourashy and M. M. Shanab (1993). "Ruthenium(II) Complexes of O,N-Donor Schiff-Base Ligands and Their Use as Catalytic Organic Oxidants." Polyhedron **12**(19): 2343-2350.

- Fleischel, O., N. Wu and A. Petitjean (2010). "Click-triazole: coordination of 2-(1,2,3-triazol-4-yl)-pyridine to cations of traditional tetrahedral geometry (Cu(I), Ag(I))." Chemical Communications **46**(44): 8454-8456.
- Gafney, A. D. (1972). J. Am. Chem. Soc. **94**: 8238.
- Gao, F., H. Chao, F. Zhou, B. Peng and L. N. Ji (2007). "pH responsive "off-on-off" luminescent switch of a novel ruthenium(II) complex [Ru(bpy)(2)(pipipH(2))](2+)." Inorganic Chemistry Communications **10**(2): 170-173.
- Girardot, C., G. Lemerrier, J. C. Mulatier, J. Chauvin, P. L. Baldeck and C. Andraud (2007). "Novel ruthenium(II) and zinc(II) complexes for two-photon absorption related applications." Dalton Transactions(31): 3421-3426.
- Goze, C., C. Sabatini, A. Barbieri, F. Barigelletti and R. Ziessel (2008). "Synthesis, electrochemical and optical properties of Ru(II)-diphenylphenanthroline-ethynylpyrenephenanthroline systems." European Journal of Inorganic Chemistry(8): 1293-1299.
- Gunduz, T., N. Gunduz, E. Kilic, O. Atakol and F. Koseoglu (1991). "Potentiometric Investigations of Intramolecular 9-Membered and 10-Membered Ring Hydrogen-Bonds Observed in Schiff-Bases." Analytica Chimica Acta **249**(2): 427-431.
- Havyalı, Z. (2005). "Bazı Ynei İmin Bileşiklerinin Sentezi ve Spektroskopik Yöntemlerle Yapılarının Aydınlatılması." B.A.Ü. Fen Bilimleri Dergisi **7**: 14-17.
- Hiort, C., P. Lincoln and B. Norden (1993). "DNA-Binding of Delta-[Ru(Phen)2dppz]2+ and Lambda-[Ru(Phen)2dppz]2+." Journal of the American Chemical Society **115**(9): 3448-3454.
- İkizler, A. (1996). "Heterohalkalı Bileşikler.", II.Baskı, KTÜ, Trabzon.
- Işıklan, M. (1997). "2-Hidroksi-1-Naftaldehitin Primer Aminlerle Schiff Bazlarının Sentezi ve Bazı Geçiş Metal Komplekslerinin Hızırlanması.", Yüksek Lisans Tezi, Kırıkkale Ün., Kırıkkale.
- Ji, Z., S. D. Huang and A. R. Guadalupe (2000). "Synthesis, X-ray structures, spectroscopic and electrochemical properties of ruthenium(II) complexes containing 2,2'-bipyrimidine." Inorganica Chimica Acta **305**(2): 127-134.
- Kalyanasundaram, K. and M. Gratzel (1998). "Applications of functionalized transition metal complexes in photonic and optoelectronic devices." Coordination Chemistry Reviews **177**: 347-414.
- Karatas, E. (2013). "1,3,5-Triazin ve Sübstitüe Hidroksikinolin Türevlerinin Sentezi ve Metal Komplekslerinin İncelenmesi."
- Klassen, D. M. (1965). J. Chem. Phys. **43**: 1498.
- Koç, Z. E. (2006). "Tripodal Schiff Bazlı Ligantların Sentezi ve Metal Komplekslerinin İncelenmesi.", Doktora Tezi, Selçuk Üniversitesi, Konya.
- Kumar, P., B. Sain and S. L. Jain (2014). "Photocatalytic reduction of carbon dioxide to methanol using a ruthenium trinuclear polyazine complex immobilized on graphene oxide under visible light irradiation." Journal of Materials Chemistry A **2**(29): 11246-11253.
- Lafcı, M. (2006). "Bazı Sübstitüe Piridin Türevlerinin Asitlik ve Bazlık Davranışlarının Teorik Olarak İncelenmesi.", Yüksek Lisans Tezi, Osmangazi Ün., Eskişehir.
- Ledbetter, J. W. (1982). "Resonance Raman-Spectra of the Tautomers of Pyridoxal and Salicylaldehyde Schiff-Bases." Journal of Physical Chemistry **86**(13): 2449-2451.
- Lei, Y. B., C. N. Shi and F. C. Anson (1996). "Effects of coordination to transition metals on the hydration and electroactivity of the chelating ligand 1,10-phenanthroline-5,6-dione." Inorganic Chemistry **35**(10): 3044-3049.
- Lenaerts, P., A. Storms, J. Mullens, J. D'Haen, C. Gorller-Walrand, K. Binnemans and K. Driesen (2005). "Thin films of highly luminescent lanthanide complexes covalently

- linked to an organic-inorganic hybrid material via 2-substituted imidazo[4,5-f]-1,10-phenanthroline groups." *Chemistry of Materials* **17**(20): 5194-5201.
- Li, J., D. M. Zhang, X. Zhu, Z. J. He, S. Liu, M. F. Li, J. Y. Pang and Y. C. Lin (2011). "Studies on Synthesis and Structure-Activity Relationship (SAR) of Derivatives of a New Natural Product from Marine Fungi as Inhibitors of Influenza Virus Neuraminidase." *Marine Drugs* **9**(10): 1887-1901.
- Lindner, E., A. Jager, M. Kemmler, F. Auer, P. Wegner, H. A. Mayer, A. Benez and E. Plies (1997). "Synthesis and characterization of poly(alumosiloxane)-bound (ether-phosphine)ruthenium(II) complexes." *Inorganic Chemistry* **36**(5): 862-866.
- Liu, J., W. J. Mei, L. J. Lin, K. C. Zheng, H. Chao, F. C. Yun and L. N. Ji (2004). "Electronic effects on the interactions of complexes [Ru(phen)(2)(p-L)](2+) (L = MOIP, HPIP, and NPIP) with DNA." *Inorganica Chimica Acta* **357**(1): 285-293.
- Liu, X. W., J. Li, H. Li, K. C. Zheng, H. Chao and L. N. Ji (2005). "Synthesis, characterization, DNA-binding and photocleavage of complexes [Ru(phen)(2)(6-OH-dppz)](2+) and [Ru(phen)(2)(6-NO₂-dppz)](2+)." *Journal of Inorganic Biochemistry* **99**(12): 2372-2380.
- Liu, Y., Z. Y. Duan, H. Y. Zhang, X. L. Jiang and J. R. Han (2005). "Selective binding and inverse fluorescent behavior of magnesium ion by podand possessing plural imidazo[4,5-f]-1,10-phenanthroline groups and its Ru(II) complex." *Journal of Organic Chemistry* **70**(4): 1450-1455.
- Lopez-Ruiz, H., J. E. de la Cerda-Pedro, S. Rojas-Lima, I. Perez-Perez, B. V. Rodriguez-Sanchez, R. Santillan and O. Coreno (2013). "Cuprous oxide on charcoal-catalyzed ligand-free synthesis of 1,4-disubstituted 1,2,3-triazoles via click chemistry." *Arkivoc*: 139-164.
- Mei, W. J., J. Liu, K. C. Zheng, L. J. Lin, H. Chao, A. X. Li, F. C. Yun and L. N. Ji (2003). "Experimental and theoretical study on DNA-binding and photocleavage properties of chiral complexes Delta- and Lambda-[Ru(bpy)(2)L] (L = o-hpip, m-hpip and p-hpip)." *Dalton Transactions*(7): 1352-1359.
- Natarajan, P. (1973). *J. Phys. Chem.* **77**: 971.
- Öztürk, N. S. (1998). "Değişik Piridin Aldehitler ile Çeşitli Anilinlerden Türeyen Schiff Bazılarının Sentezi ve Bazı Geçiş Metal Komplekslerinin Hazırlanması.", Doktora Tezi, İstanbul Üniv., İstanbul.
- Parashar, R. K., R. C. Sharma and G. Mohan (1990). "Biological-Activity of Some Schiff-Bases and Their Metal-Complexes." *Biological Trace Element Research* **23**: 145-150.
- Pellegrin, Y., M. Sandroni, E. Blart, A. Planchat, M. Evain, N. C. Bera, M. Kayanuma, M. Sliwa, M. Rebarz, O. Poizat, C. Daniel and F. Odobel (2011). "New Heteroleptic Bis-Phenanthroline Copper(I) Complexes with Dipyridophenazine or Imidazole Fused Phenanthroline Ligands: Spectral, Electrochemical, and Quantum Chemical Studies." *Inorganic Chemistry* **50**(22): 11309-11322.
- Sabbatini, N. (1972). *J. Am. Chem. Soc.* **94**: 7587.
- Samy, N. A. and V. Alexander (2011). "New star-shaped trinuclear Ru(II) polypyridine complexes of imidazo[4,5-f][1,10]phenanthroline derivatives: syntheses, characterization, photophysical and electrochemical properties." *Dalton Transactions* **40**(34): 8630-8642.
- Shavaleev, N. M., H. Adams and J. A. Weinstein (2007). "Platinum(II) imidazo[4, 5-f]-1,10-phenanthroline chloride and thiolate complexes: Synthesis and crystal structures." *Inorganica Chimica Acta* **360**(2): 700-704.

- Smidkova, M. (2013). "Ruthenium(II) complexes of amino-substituted polypyridine ligands: Synthesis and photophysical studies with a potential application for molecular switches." Aus der Tscechischen Republic Basel.
- Sundermeier, M., S. Mutyala, A. Zapf, A. Spannenberg and M. Beller (2003). "A convenient and efficient procedure for the palladium-catalyzed cyanation of aryl halides using trimethylsilylcyanide." Journal of Organometallic Chemistry **684**(1-2): 50-55.
- Wang, X. L., Y. Q. Chen, G. C. Liu, J. X. Zhang, H. Y. Lin and B. K. Chen (2010). "Extended structures of three new coordination polymers based on 1,10-phenanthroline derivatives and 1,4-benzenedicarboxylate mixed ligands: Preparation, structural characterization and properties." Inorganica Chimica Acta **363**(4): 773-778.
- Wang, Y. R., S. G. Xu, T. Chen, H. W. Guo, Q. Y. Liu, B. X. Ye, Z. Zhang, Z. Q. He and S. K. Cao (2010). "Synthesis and preliminary photovoltaic behavior study of a soluble polyimide containing ruthenium complexes." Polymer Chemistry **1**(7): 1048-1055.
- Wang, Z., Z. S. Wu, Z. H. Yen, Z. F. Le, X. D. Zhu and Q. H. Huang (1994). "Synthesis, Characterization and Antifungal Activity of Copper(Ii), Zinc(Ii), Cobalt(Ii) and Nickel(Ii) Complexes Derived from 2-Chlorobenzaldehyde and Glycine." Synthesis and Reactivity in Inorganic and Metal-Organic Chemistry **24**(9): 1453-1460.
- Xu, H., K. C. Zheng, H. Deng, L. J. Lin, Q. L. Zhang and L. N. Ji (2003). "Effects of the ancillary ligands of polypyridyl ruthenium(II) complexes on the DNA-binding behaviors." New Journal of Chemistry **27**(8): 1255-1263.
- Xu, H. H., X. Tao, Y. Q. Li, Y. Z. Shen and Y. H. Wei (2012). "Synthesis and characterization of a series of transition metal polypyridyl complexes and the pH-induced luminescence switch of Zn(II) and Ru(II) complexes." Polyhedron **33**(1): 347-352.
- Yazıcı, A. (1998). "Aminoasitlerden türeyen Schiff bazlarının metal komplekslerinin araştırılması.", Bitirme Projesi, İstanbul Üniv., İstanbul.
- Yılmaz, H. (2008). "Schiff Bazlı İmidazo[4,5-f]fenantrolin Türevi ve Bakır Kompleksinin Sentezi.", Yüksek Lisans Tezi, KTÜ, Trabzon.
- Zhang, Q. L., J. G. Liu, J. Liu, G. Q. Xue, H. Li, J. Z. Liu, H. Zhou, L. H. Qu and L. N. Ji (2001). "DNA-binding and photocleavage studies of cobalt(III) mixed-polypyridyl complexes containing 2-(2-chloro-5-nitrophenyl)imidazo [4,5-f][1,10]phenanthroline." Journal of Inorganic Biochemistry **85**(4): 291-296.
- Zheng, R. H., H. C. Guo, H. J. Jiang, K. H. Xu, B. B. Liu, W. L. Sun and Z. Q. Shen (2010). "A new and convenient synthesis of phendiones oxidated by KBrO₃/H₂SO₄ at room temperature." Chinese Chemical Letters **21**(11): 1270-1272.
- Ziessel, R. (2001). "Schiff-based bipyridine ligands. Unusual coordination features and mesomorphic behaviour." Coordination Chemistry Reviews **216**: 195-223.

ÖZGEÇMİŞ

KİŞİSEL BİLGİLER

Adı Soyadı : ASLIHAN YILMAZ OBALI
Uyruğu : T.C.
Doğum Yeri ve Tarihi : ANKARA, 1984
Telefon : 05363628208
Faks : 03322412499
e-mail : aslihanyilmaz@selcuk.edu.tr

EĞİTİM

Derece	Adı, İlçe, İl	Bitirme Yılı
Lise	: Meram Anadolu Lisesi, KONYA	2002
Üniversite	: Hacettepe Üniversitesi, ANKARA	2007
Yüksek Lisans	: Selçuk Üniversitesi, KONYA	2010
Doktora	: Selçuk Üniversitesi, KONYA	2016

İŞ DENEYİMLERİ

Yıl	Kurum	Görevi
2008	SELÇUK ÜNİVERSİTESİ FEN FAKÜLTESİ KİMYA BÖLÜMÜ	ARAŞTIRMA GÖREVLİSİ

UZMANLIK ALANI : KİMYA

YABANCI DİLLER: İNGİLİZCE

YAYINLAR

1. Aslihan Yilmaz Obali, Halil Ismet Ucan, Aromatic Chromophore-Tethered Schiff Base Ligands and Their Iron(III)/Chromium(III) Salen and Saloph Capped Complexes, J Fluoresc (2012) 22:1357–1370, DOI 10.1007/s10895-012-1075-8 (YÜKSEK LİSANS TEZİNDEN ÜRETİLMİŞTİR.)

2. Aslihan Yilmaz Obali, Halil Ismet Ucan, Ruthenium (II) Complexes of Mono-, Di- and Tripodal Polypyridine Ligands: Synthesis, Characterization, and Spectroscopic Studies, J Fluoresc (2015) 25:647–655 DOI 10.1007/s10895-015-1550-0 (DOKTORA TEZİNDEN ÜRETİLMİŞTİR.)