

T.C.
FIRAT ÜNİVERSİTESİ
FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ

1,10-FENANTROLİNİN İMİN, İMİDAZOL TÜREVLERİNİN SENTEZİ
ve BAZI METAL KOMPLEKSLERİNİN İNCELENMESİ

Zafer ŞERBETÇİ

DOKTORA TEZİ
KİMYA ANABİLİM DALI

ELAZIĞ, 2006

T.C.
FIRAT ÜNİVERSİTESİ
FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ

1,10-FENANTROLİNİN İMİN, İMİDAZOL TÜREVLERİNİN SENTEZİ
ve BAZI METAL KOMPLEKSLERİNİN İNCELENMESİ

Zafer ŞERBETÇİ

Doktora Tezi
Kimya Anabilimdalı

Bu tez, tarihinde aşağıda belirtilen jüri tarafından oybirliği /oyçokluğu ile başarılı / başarısız olarak değerlendirilmiştir.

Danışman:

Üye:

Üye:

Üye:

Üye:

Bu tezin kabulü, Fen Bilimleri Enstitüsü Yönetim Kurulu'nun/...../..... tarih ve sayılı kararıyla onaylanmıştır.

TEŞEKKÜR

Bu çalışmanın planlanması ve yürütülmesinde, çalışmalarım süresince benden her türlü ilgi, teşvik ve hoşgörüsünü esirgemeyen tez danışmanım Prof. Dr. Sayın Cihan ALKAN'na şükranlarımı sunar, teşekkürü bir borç bilirim.

Doktora çalışmam süresince her türlü imkânını esirgmeden yardım ettiği için Prof. Dr. Sayın Mehmet ŞEKERCİ'ye derin bilgileriyle aydınlattığı için Yrd. Doç. Dr. Sayın Süleyman SERVİ'ye, ayrıca Kimya Bölümü öğretim üyelerinden Prof. Dr. Sayın Mehmet YAMAN, Doç. Dr. Sayın Ahmet CANSIZ, Doç. Dr. Sayın Fikret KARATAŞ ve Yüksek Kimyager Sayın Zühal ERGİN'e çalışmalarım sırasında yardımlarından dolayı teşekkür ederim.

Zafer ŞERBETÇİ

İÇİNDEKİLER

Sayfa

İÇİNDEKİLER	I
ŞEKİLLER LİSTESİ.....	III
TABLOLAR LİSTESİ	VI
ÖZET	VIII
ABSTRACT	IX
1. GİRİŞ	1
2. FENANTROLİN İLE YAPILAN ÇALIŞMALAR	3
2.1 Fonksiyonel Grupsuz 1,10-Fenantrolinin Oluşturduğu Yapılar ve Özellikleri.....	3
2.2 Fonksiyonel Gruplu Fenantrolin Halkasının Kompleks Bileşikleri ve Özellikleri.....	5
2.3 1,10-Fenantrolin-5,6-dion Bileşiği Tepkimeleri	6
2.3.1 İmidazol Tepkimeleri ile Yapılan Çalışmalar	6
2.4 İmin Tepkimeleri	8
3. MATERYAL VE METOT	10
3.1 Kullanılan Araç ve Gereçler	10
3.2 Kullanılan Kimyasal Maddeler	10
3.3 Analiz ve Ölçümler	10
3.3.1 Element Analizleri	10
3.3.2 Spektroskopik Ölçümler	10
3.3.3 Termal Özelliklerin İncelenmesi	11
4. SENTEZLER	12
4.1 1,10-Fenantrolin-5,6-Dion Sentezi	12
4.2 Ligandların Sentezi.....	12
4.2.1 2-(3-Nitrofenil)-1H-İmidazo[4,5-f][1,10]Fenantrolin(L ₁)in Sentezi.....	12
4.2.2 4-(1H-İmidazo[4,5-f][1,10]Fenantrolin-2-il)-N,N-Dimetilbenzenamin(L ₂)in Sentezi	13
4.2.3 1,10-Fenantrolin-5,6-[4,4'-(Ethen-1,2-Diilbis(oksi))Dibenzenamin](L ₃)in sentezi.....	13
4.2.4 2-(4-Klorfenil)-1H-İmidazo[4,5-f][1,10]Fenantrolin(L ₄)in Sentezi	14
4.3 KOMPLEKSLERİN SENTEZİ	14
4.3.1 2-(3-Nitrofenil)-1H-İmidazo[4,5-f][1,10]Fenantrolin(L ₁)in Metal Asetatlarıyla Yapılan Komplekslerinin Genel Sentez Yöntemi	14
4.3.2 2-(3-Nitrofenil)-1H-İmidazo[4,5-f][1,10]Fenantrolin(L ₁)'in Metal Sülfatlarıyla Yapılan Komplekslerinin Genel Sentez Yöntemi	15
4.3.3 4-(1H-İmidazo[4,5-f][1,10]Fenantrolin-2-il)-N,N-Dimetilbenzenamin(L ₂)in Metal Asetatlarıyla Yapılan Komplekslerinin Genel Sentez Yöntemi	16
4.3.4 1,10-Fenantrolin-5,6-[4,4'-(Ethen-1,2-Diilbis(oksi))Dibenzenamin](L ₃)'in Metal Asetatlarıyla Yapılan Komplekslerinin Genel Sentez Yöntemi	17
4.3.5 2-(4-Klorofenil)-1H-İmidazo[4,5-f][1,10]Fenantrolin(L ₄)'in Metal Asetatlarıyla Yapılan Komplekslerinin Genel Sentez Yöntemi	18
5. BULGULAR VE TARTIŞMA	20
5.1. 1,10-Fenantrolin-5,6-Dion'un Karakterizasyonu	20
5.2. 2-(3-nitrofenil)-1H-imidazo[4,5-f][1,10]fenantrolin(L ₁) in Karakterizasyonu	20
5.2.1. [Zn(L ₁) ₂ (CH ₃ COO) ₂]. 8H ₂ O Kompleksinin Karakterizasyonu	22
5.2.2 [Ni(L ₁) ₂ (CH ₃ COO) ₂]. H ₂ O Kompleksinin Karakterizasyonu	24
5.2.3 [Co(L ₁) ₂ (CH ₃ COO) ₂]. 8H ₂ O Kompleksinin Karakterizasyonu	26
5.2.4 [Cu(L ₁) ₂ (CH ₃ COO) ₂]. 6H ₂ O Kompleksinin Karakterizasyonu	28
5.2.5. [Cd(L ₁) ₂ (CH ₃ COO) ₂]. H ₂ O Asetat Kompleksinin Karakterizasyonu	30
5.2.6 [Co(L ₁) ₂ SO ₄]. 6H ₂ O Kompleksinin Karakterizasyonu	32
5.2.7 [Ni(L ₁) ₂ SO ₄]. 6H ₂ O Kompleksinin Karakterizasyonu	34

5.2.8 [Cu(L ₁) ₂ SO ₄]. 6H ₂ O Kompleksinin Karakterizasyonu	37
5.2.9 [Zn(L ₁) ₂ SO ₄]. 2H ₂ O Kompleksinin Karakterizasyonu	39
5.3. 4-(1H-İmidazo[4,5-f][1,10]Fenantrolin-2-il)-N,N-Dimetilbenzenamin(L ₂)in karakterizasyonu	40
5.3.1. [Zn(L ₂) ₂ (CH ₃ COO) ₂].6H ₂ O Kompleksinin Karakterizasyonu	42
5.3.2. [Cd(L ₂) ₂ (CH ₃ COO) ₂].6H ₂ O Kompleksinin Karakterizasyonu	44
5.3.3. [Co(L ₂) ₂ (CH ₃ COO) ₂]. 6H ₂ O Kompleksinin Karakterizasyonu	46
5.3.4. [Cu(L ₂) ₂ (CH ₃ COO) ₂]. 6H ₂ O Kompleksinin Karakterizasyonu	48
5.3.5. [Ni(L ₂) ₂ (CH ₃ COO) ₂] 8H ₂ O Kompleksinin Karakterizasyonu	50
5.4. 1,10-Fenantrolin-5,6-[4,4'-(Ethen-1,2-Diilbis(oksi))Dibenzenamin](L ₃)nin karakterizasyonu	52
5.4.1. [Ni(L ₃) ₂ (CH ₃ COO) ₂]. 8H ₂ O Kompleksinin Karakterizasyonu	53
5.4.2. [Cu(L ₃) ₂ (CH ₃ COO) ₂].8H ₂ O Kompleksinin Karakterizasyonu	55
5.4.3. [Co(L ₃) ₂ (CH ₃ COO) ₂] 8H ₂ O Kompleksinin Karakterizasyonu	57
5.4.4. [Zn(L ₃) ₂ (CH ₃ COO) ₂]. 8H ₂ O Kompleksinin Karakterizasyonu	59
5.4.5. [Cd(L ₃) ₂ (CH ₃ COO) ₂]. 8H ₂ O Kompleksinin Karakterizasyonu	61
5.5. 2-(4-Klorofenil)-1H-İmidazo[4,5-f][1,10]Fenantrolin(L ₄) in Karakterizasyonu.....	62
5.5.1 [Co(L ₄) ₂ (CH ₃ COO) ₂]. 4H ₂ O] Kompleksinin Karakterizasyonu	64
5.5.2 [Ni(L ₄) ₂ (CH ₃ COO) ₂]. 6H ₂ O Kompleksinin Karakterizasyonu	66
5.5.3. [Cu(L ₄) ₂ (CH ₃ COO) ₂]. 6H ₂ O Kompleksinin Karakterizasyonu	68
5.5.4. [Cd(L ₄) ₂ (CH ₃ COO) ₂]. 6H ₂ O Kompleksinin Karakterizasyonu	70
5.5.5. [Zn(L ₄) ₂ (CH ₃ COO) ₂]. 7H ₂ O Kompleksinin Karakterizasyonu	71
7.KAYNAKLAR	73

ŞEKİLLERİN LİSTESİ

	Sayfa
Şekil 1.1. 1,10-fenantrolinin açık formülü	2
Şekil 2.1. Platin (II) kompleksine bir örnek	2
Şekil 2.2. Renyum kompleksi	3
Şekil 2.3. Altın (III) kompleksi	3
Şekil 2.4. Rutenyum kompleksi	4
Şekil 2.5. Rutenyum(II) kompleksi	4
Şekil 2.6. Palladyum kompleksi	5
Şekil 2.7. Değişik karbonlara bağlı fenantrolin bileşikleri	5
Şekil 2.8. Lantan kompleksi	5
Şekil 2.9. İmidazol tepkimesi mekanizması	7
Şekil 2.10. Europiyum imidazol kompleksi	7
Şekil 2.11. Rutenyum ile kompleksi yapılan imidazol ligandı	7
Şekil 2.12. Kobalt imidazol kompleksi	8
Şekil 2.13. Rutenyum ile kompleksi yapılan shiff bazı ligandı	8
Şekil 2.14. Shiff bazı kompleksi	9
Şekil 2.15. 1,10-fenantrolin-5,6-amin ile diketonik yapının oluşturduğu ligand	9
Şekil 5.1. 1,10-Fenantrolin-5,6-dion'un IR spektrumu	20
Şekil 5.2. 2-(3-nitrofenil)-1H-imidazo[4,5-f][1,10]fenantrolin bileşiğinin IR spektrumu.....	21
Şekil 5.3. 2-(3-nitrofenil)-1H-imidazo[4,5-f][1,10]fenantrolin bileşiğinin ¹ H-NMR spektrumu	21
Şekil 5.4. [Zn(L ₁) ₂ (CH ₃ COO) ₂]. 8H ₂ O bileşiğinin TGA eğrisi	23
Şekil 5.5. [Zn(L ₁) ₂ (CH ₃ COO) ₂]. 8H ₂ O bileşiğinin IR spektrumu	24
Şekil 5.6. [Zn(L ₁) ₂ (CH ₃ COO) ₂]. 8H ₂ O bileşiğinin ¹ H-NMR spektrumu	24
Şekil 5.7. [Ni(L ₁) ₂ (CH ₃ COO) ₂]. H ₂ O bileşiğinin UV-görünür bölge spektrumları...	25
Şekil 5.8. [Ni(L ₁) ₂ (CH ₃ COO) ₂]. H ₂ O bileşiğinin TGA eğrisi	25
Şekil 5.9. [Ni(L ₁) ₂ (CH ₃ COO) ₂]. H ₂ O bileşiğinin IR spektrumu	26
Şekil 5.10. [Co(L ₁) ₂ (CH ₃ COO) ₂]. 8H ₂ O bileşiğinin UV-görünür bölge spektrumları	27
Şekil 5.11. [Co(L ₁) ₂ (CH ₃ COO) ₂]. 8H ₂ O bileşiğinin TGA eğrisi	27
Şekil 5.12. [Co(L ₁) ₂ (CH ₃ COO) ₂]. 8H ₂ O bileşiğinin IR spektrumu	28
Şekil 5.13. [Cu(L ₁) ₂ (CH ₃ COO) ₂]. 6H ₂ O UV görünür bölge spektrumları	29
Şekil 5.14. [Cu(L ₁) ₂ (CH ₃ COO) ₂]. 6H ₂ O bileşiğinin IR spektrumu	29
Şekil 5.15. [Cu(L ₁) ₂ (CH ₃ COO) ₂]. 6H ₂ O bileşiğinin TGA eğrisi	30
Şekil 5.16. [Cd(L ₁) ₂ (CH ₃ COO) ₂]. H ₂ O bileşiğinin IR spektrumu	31
Şekil 5.17. [Cd(L ₁) ₂ (CH ₃ COO) ₂]. H ₂ O bileşiğinin TGA eğrisi	32
Şekil 5.18. [Co(L ₁) ₂ SO ₄]. 6H ₂ O bileşiğinin IR spektrumu	32
Şekil 5.19. [Co(L ₁) ₂ SO ₄]. 6H ₂ O bileşiğinin UV-görünür bölge spektrumları	33
Şekil 5.20. [Co(L ₁) ₂ SO ₄]. 6H ₂ O bileşiğinin TGA eğrisi	33
Şekil 5.21. [Ni(L ₁) ₂ SO ₄]. 6H ₂ O bileşiğinin IR spektrumu	35
Şekil 5.22. [Ni(L ₁) ₂ SO ₄]. 6H ₂ O UV görünür bölge spektrumları	36
Şekil 5.23. [Ni(L ₁) ₂ SO ₄]. 6H ₂ O bileşiğinin TGA eğrisi	36
Şekil 5.24. [Cu(L ₁) ₂ SO ₄]. 6H ₂ O bileşiğinin TGA eğrisi	37
Şekil 5.25. [Cu(L ₁) ₂ SO ₄]. 6H ₂ O bileşiğinin IR spektrumları	38
Şekil 5.26. [Cu(L ₁) ₂ SO ₄]. 6H ₂ O bileşiğinin UV-görünür bölge spektrumları	38
Şekil 5.27. [Zn(L ₁) ₂ SO ₄]. 2H ₂ O bileşiğinin IR spektrumu	40
Şekil 5.28. [Zn(L ₁) ₂ SO ₄]. 2H ₂ O bileşiğinin TGA eğrisi	40

Sekil 5.29. 4-(1H-imidazo[4,5-f][1,10]fenantrolin-2-il)-N,N-dimetilbenzenamin bileşiğinin IR spektrumu	41
Şekil 5.30. 4-(1H-imidazo[4,5-f][1,10]fenantrolin-2-il)-N,N-dimetilbenzenamin bileşiğinin ¹ H-NMR spektrumu	41
Şekil 5.31. [Zn(L ₂) ₂ (CH ₃ COO) ₂].6H ₂ O bileşiğinin IR spektrumu	43
Şekil 5.32. [Zn(L ₂) ₂ (CH ₃ COO) ₂].6H ₂ O bileşiği ¹ H-NMR spektrumu	43
Şekil 5.33. [Zn(L ₂) ₂ (CH ₃ COO) ₂].6H ₂ O bileşiği IR spektrumu	44
Şekil 5.34. [Cd(L ₂) ₂ (CH ₃ COO) ₂].6H ₂ O bileşiğinin IR spektrumu	44
Şekil 5.35. [Cd(L ₂) ₂ (CH ₃ COO) ₂].6H ₂ O bileşiğinin TGA eğrisi	45
Şekil 5.36. [Co(L ₂) ₂ (CH ₃ COO) ₂]. 6H ₂ O bileşiğinin IR spektrumu	47
Şekil 5.37. [Co(L ₂) ₂ (CH ₃ COO) ₂]. 6H ₂ O bileşiğinin UV-görünür bölge spektrumları	47
Şekil 5.38. [Co(L ₂) ₂ (CH ₃ COO) ₂]. 6H ₂ O bileşiğinin TGA eğrisi	47
Şekil 5.39. [Cu(L ₂) ₂ (CH ₃ COO) ₂]. 6H ₂ O bileşiğinin IR spektrumu	49
Şekil 5.40. [Cu(L ₂) ₂ (CH ₃ COO) ₂]. 6H ₂ O bileşiğinin UV-görünür bölge spektrumu ..	49
Şekil 5.41. [Cu(L ₂) ₂ (CH ₃ COO) ₂]. 6H ₂ O bileşiğinin TGA eğrisi	49
Şekil 5.42. [Ni(L ₂) ₂ (CH ₃ COO) ₂]. 8H ₂ O bileşiğinin IR spektrumu.....	51
Şekil 5.43. [Ni(L ₂) ₂ (CH ₃ COO) ₂]. 8H ₂ O bileşiğinin UV-görünür bölge spektrumları	51
Şekil 5.44. [Ni(L ₂) ₂ (CH ₃ COO) ₂]. 8H ₂ O bileşiğinin TGA eğrisi	51
Şekil 5.45. 1,10-fenantrolin-5,6-[4,4'-(ethen-1,diilbis(oksi))dibenzenamin] bileşiğinin IR spektrumu	52
Şekil 5.46. 1,10-fenantrolin-5,6-[4,4'-(ethen-1,2-diilbis(oksi))dibenzenamin] bileşiğinin ¹ H-NMR spektrumu	53
Şekil 5.47. a) 1,10-fenantrolin-5,6-[4,4'-(ethen-1,2-diilbis(oksi))dibenzenamin] b) [Ni(L ₃) ₂ (CH ₃ COO) ₂]. 8H ₂ O bileşiklerinin UV- görünür bölge spektrumları	54
Şekil 5.48. [Ni(L ₃) ₂ (CH ₃ COO) ₂]. 8H ₂ O bileşiğinin IR spektrumu.....	54
Şekil 5.49. [Ni(L ₃) ₂ (CH ₃ COO) ₂]. 8H ₂ O bileşiğinin TGA eğrisi	55
Şekil 5.50. a) 1,10-fenantrolin-5,6-[4,4'-(ethen-1,2-diilbis(oksi))dibenzenamin] b) [Cu(L ₃) ₂ (CH ₃ COO) ₂].8H ₂ O bileşiklerinin UV- görünür bölge spektrumları	56
Şekil 5.51. [Cu(L ₃) ₂ (CH ₃ COO) ₂].8H ₂ O bileşiğinin IR spektrumu	56
Şekil 5.52. [Cu(L ₃) ₂ (CH ₃ COO) ₂].8H ₂ O bileşiğinin TGA eğrisi	57
Şekil 5.53. a) 1,10-fenantrolin-5,6-[4,4'-(ethen-1,2-diilbis(oksi))dibenzenamin] b) [Co(L ₃) ₂ (CH ₃ COO) ₂]. 8H ₂ O bileşiklerinin UV- görünür bölge spektrumları	58
Şekil 5.54. [Co(L ₃) ₂ (CH ₃ COO) ₂]. 8H ₂ O bileşiğinin IR spektrumu	58
Şekil 5.55. [Co(L ₃) ₂ (CH ₃ COO) ₂]. 8H ₂ O bileşiğinin TGA eğrisi	59
Şekil 5.56. [Zn(L ₃) ₂ (CH ₃ COO) ₂]. 8H ₂ O bileşiğinin IR spektrumu	60
Şekil 5.57. [Zn(L ₃) ₂ (CH ₃ COO) ₂]. 8H ₂ O bileşiğinin TGA eğrisi	60
Şekil 5.58. [Cd(L ₃) ₂ (CH ₃ COO) ₂]. 8H ₂ O bileşiğinin IR spektrumu	62
Şekil 5.59. [Cd(L ₃) ₂ (CH ₃ COO) ₂]. 8H ₂ O bileşiğinin TGA eğrisi	62
Şekil 5.60. 2-(4-klorofenil)-1H-imidazo[4,5-f][1,10]fenantrolin bileşiğinin IR spektrumu	63
Şekil 5.61. 2-(4-klorofenil)-1H-imidazo[4,5-f][1,10]fenantrolin bileşiğinin ¹ H-NMR spektrumu	64
Şekil 5.62. [Co(L ₄) ₂ (CH ₃ COO) ₂]. 4H ₂ O bileşiğinin UV-görünür bölge spektrumu ..	65
Şekil 5.63. [Co(L ₄) ₂ (CH ₃ COO) ₂]. 4H ₂ O bileşiğinin IR spektrumu	65
Şekil 5.64. [Co(L ₄) ₂ (CH ₃ COO) ₂]. 4H ₂ O bileşiğinin TGA eğrisi	65
Şekil 5.65. [Ni(L ₄) ₂ (CH ₃ COO) ₂]. 6H ₂ O bileşiğinin UV-görünür bölge spektrumu ..	67
Şekil 5.66. [Ni(L ₄) ₂ (CH ₃ COO) ₂]. 6H ₂ O bileşiğinin IR spektrumu.....	67
Şekil 5.67. [Ni(L ₄) ₂ (CH ₃ COO) ₂]. 6H ₂ O bileşiğinin TGA eğrisi	67
Şekil 5.68. [Cu(L ₄) ₂ (CH ₃ COO) ₂]. 6H ₂ O bileşiğinin UV-görünür bölge spektrumları.....	68

Şekil 5.69. $[\text{Cu}(\text{L}_4)_2(\text{CH}_3\text{COO})_2] \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ bileşiğinin IR spektrumu	69
Şekil 5.70. $[\text{Cu}(\text{L}_4)_2(\text{CH}_3\text{COO})_2] \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ bileşiğinin TGA eğrisi	69
Şekil 5.71. $[\text{Cd}(\text{L}_4)_2(\text{CH}_3\text{COO})_2] \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ bileşiğinin IR spektrumu	71
Şekil 5.72. $[\text{Cd}(\text{L}_4)_2(\text{CH}_3\text{COO})_2] \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ bileşiğinin TGA eğrisi	71
Şekil 5.73. $[\text{Zn}(\text{L}_4)_2(\text{CH}_3\text{COO})_2] \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ bileşiğinin IR spektrumu	72
Şekil 5.74. $[\text{Zn}(\text{L}_4)_2(\text{CH}_3\text{COO})_2] \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ bileşiğinin TGA eğrisi	72

TABLOLARIN LİSTESİ

	Sayfa
Tablo 4.1. 2-(3-nitrofenil)-1H-imidazo[4,5-f][1,10]fenantrolin'in metal asetat komplekslerinin fiziksel özellikleri	15
Tablo 4.2. 2-(3-nitrofenil)-1H-imidazo[4,5-f][1,10]fenantrolin'in metal metal sülfat komplekslerinin fiziksel özellikleri	16
Tablo 4.3. 4-(1H-imidazo[4,5-f][1,10]fenantrolin-2-il)-N,N-dimetilbenzenamin metal asetat komplekslerinin fiziksel özellikleri.....	17
Tablo 4.4. 1,10-fenantrolin-5,6-[4,4'-(eten-1,2-diilbis(oksi))dibenzenamin ligantının fiziksel özellikleri	18
Tablo 4.5. 2-(4-klorofenil)-1H-imidazo[4,5-f][1,10]fenantrolin bileşiğinin fiziksel Özellikleri	19
Tablo 5.1. 2-(3-nitrofenil)-1H-imidazo[4,5-f][1,10]fenantrolin bileşiğinin ¹ H-NMR ve IR spektrumuna ait bazı pikler	22
Tablo 5.2 [Zn(L ₁) ₂ (CH ₃ COO) ₂]. 8H ₂ O bileşiğinin ¹ H-NMR , IR ve elementel analiz sonuçları	22
Tablo 5.3. [Ni(L ₁) ₂ (CH ₃ COO) ₂]. H ₂ O bileşiğinin IR ve elementel analiz sonuçları	26
Tablo 5.4. [Co(L ₁) ₂ (CH ₃ COO) ₂]. 8H ₂ O bileşiğinin IR ve elementel analiz sonuçları..	28
Tablo 5.5. [Cu(L ₁) ₂ (CH ₃ COO) ₂]. 6H ₂ O bileşiğinin IR ve elementel analiz sonuçları...	29
Tablo 5.6. [Cd(L ₁) ₂ (CH ₃ COO) ₂]. H ₂ O bileşiğinin IR ve elementel analiz sonuçları....	31
Tablo 5.7. [Co(L ₁) ₂ SO ₄]. 6H ₂ O bileşiğinin IR ve elementel analiz sonuçları.....	34
Tablo 5.8. [Ni(L ₁) ₂ SO ₄]. 6H ₂ O bileşiğinin IR ve elementel analiz sonuçları	35
Tablo 5.9. [Cu(L ₁) ₂ SO ₄]. 6H ₂ O bileşiğinin IR ve elementel analiz sonuçları.....	37
Tablo 5.10. Zn(L ₁) ₂ SO ₄ . 2H ₂ O bileşiğinin IR ve elementel analiz sonuçları.....	39
Tablo 5.11 4-(1H-imidazo[4,5-f][1,10]fenantrolin-2-il)-N,N-dimetilbenzenamin bileşiğinin IR ve elementel analiz sonuçları	42
Tablo 5.12. [Zn(L ₂) ₂ (CH ₃ COO) ₂].6H ₂ O bileşiğinin IR, ¹ HNMR ve elementel analiz sonuçları.....	42
Tablo 5.13. [Cd(L ₂) ₂ (CH ₃ COO) ₂].6H ₂ O bileşiğinin IR ve elementel analiz sonuçları..	45
Tablo 5.14. [Co(L ₂) ₂ (CH ₃ COO) ₂]. 6H ₂ O bileşiğinin IR ve elementel analiz sonuçları..	46
Tablo 5.15. [Cu(L ₂) ₂ (CH ₃ COO) ₂]. 6H ₂ O bileşiğinin IR ve elementel analiz sonuçları..	48
Tablo 5.16. [Ni(L ₂) ₂ (CH ₃ COO) ₂].8H ₂ O bileşiğinin IR ve elementel analiz sonuçları....	50
Tablo 5.17. 1,10-fenantrolin-5,6-[4,4'-(ethen-1,2-diilbis(oksi))dibenzenamin] bileşiğinin IR ve ¹ H-NMR analiz sonuçları	52
Tablo 5.18. [Ni(L ₃) ₂ (CH ₃ COO) ₂]. 8H ₂ O bileşiğinin IR ve elementel analiz sonuçları...	54
Tablo 5.19. Cu(L ₃) ₂ (CH ₃ COO) ₂ . 8H ₂ O bileşiğinin IR ve elementel analiz sonuçları....	55
Tablo 5.20. [Co(L ₃) ₂ (CH ₃ COO) ₂]. 8H ₂ O bileşiğinin IR ve elementel analiz sonuçları...	57
Tablo 5.21. Zn(L ₃) ₂ (CH ₃ COO) ₂ . 8H ₂ O bileşiğinin IR ve elementel analiz sonuçları....	59
Tablo 5.22. Cd(L ₃) ₂ (CH ₃ COO) ₂ . 8H ₂ O bileşiğinin IR ve elementel analiz sonuçları ...	61
Tablo 5.23. 2-(4-klorofenil)-1H-imidazo[4,5-f][1,10]fenantrolin bileşiğinin IR ve ¹ H-NMR analiz sonuçları	63

Tablo 5.24. $\text{Co}(\text{L}_4)_2(\text{CH}_3\text{COO})_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ bileşiğinin IR ve elementel analiz sonuçları....	64
Tablo 5.25. $\text{Ni}(\text{L}_4)_2(\text{CH}_3\text{COO})_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ bileşiğinin IR ve elementel analiz sonuçları....	66
Tablo 5.26. $[\text{Cu}(\text{L}_4)_2(\text{CH}_3\text{COO})_2] \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ bileşiğinin IR ve elementel analiz sonuçları..	68
Tablo 5.27. $\text{Cd}(\text{L}_4)_2(\text{CH}_3\text{COO})_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ bileşiğinin IR ve elementel analiz sonuçları..	70
Tablo 5.28. $[\text{Zn}(\text{L}_4)_2(\text{CH}_3\text{COO})_2] \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ bileşiğinin IR ve elementel analiz sonuçları..	72

ÖZET
Doktora Tezi

**1,10-FENANTROLİNİN İMİN, İMİDAZOL TÜREVLERİNİN SENTEZİ ve BAZI
METAL KOMPLEKSLERİNİN İNCELENMESİ**

Fırat Üniversitesi

Fen Bilimleri Enstitüsü

Kimya Anabilim Dalı

2006, Sayfa: 77

Bu çalışmada 1,10-fenantrolin içeren organik ligandlar 2-(3-nitrofenil)-1H-imidazo[4,5-f][1,10]fenantrolin(L₁), 4-(1H-imidazo[4,5-f][1,10]fenantrolin-2-il)-N,N-dimetilbenzenamin(L₂), 1,10-fenantrolin-5,6-[4,4'-(eten-1,2-diilbis(oksi))dibenzenamin](L₃) ve 2-(4-klorofenil)-1H-imidazo[4,5-f][1,10]fenantrolin(L₄) sentezlendi. Bunun için ilk önce sentezlenen bu organik ligandların miktarları artırıldı. Daha sonra bu ligantların farklı metal asetat ve sülfatları ile kompleksleri elde edildi.

Ligandların sentezleri iki adımda yapıldı. Birinci adımda 1,10-fenantrolin HNO₃ ve H₂SO₄ karışımı ile NaBr'ün katalizörlüğünde reaksiyona sokularak 1,10-fenantrolin-5,6-dion bileşiğine dönüştürüldü. İkinci adımda, 1,10-fenantrolin-5,6-dion ile 3-nitrobenzaldehit, 4-(dimetilamin)benzaldehit, 4,4'-(eten-1,2-diilbis(oksi))dibenzenamin ve 4-klorbenzaldehit reaksiyona sokularak L₁, L₂, L₃ ve L₄ ligandlarına geçildi. Üçüncü adımda Ni(II), Co(II), Cu(II), Cd(II) ve Zn(II) metallerinin bu ligandlarla kompleksleri elde edildi.

Metal komplekslerin ve ligandların kimyasal yapıları elementel analiz, IR, UV, NMR ve TGA yöntemleri ile aydınlatıldı. Yapılan çalışmalar sonucunda sentezlenen komplekslerin bozulmuş oktahedral geometrik yapıya sahip oldukları tespit edildi.

Anahtar Kelimeler: 1,10-fenantrolin, 1,10-fenantrolin-5,6-dion, imidazol, kompleks

ABSTRACT

PhD Thesis

SYNTHESIS OF IMIN, IMIDAZOLE DERIVATIVES OF 1,10-PHENANTHROLINE AND EXAMINATION OF SOME METAL COMPLEXES

Zafer ŞERBETÇİ

Fırat University

Graduate School of Natural and Applied Sciences

Department of Chemistry

2006, Page : 77

In this study, organic ligands including 1,10-phenanthroline, 2-(3-nitrophenyl)-1H-imidazo[4,5-f][1,10]phenanthroline(L₁), 4-(1H-imidazo[4,5-f][1,10]phenanthrolin-2-yl)-N,N-dimethylbenzenamine(L₂), 1,10-phenanthroline-5,6-[4,4'-(ethane-1,2-diylbis(oxy))dibenzenamine](L₃) and 2-(4-chlorophenyl)-1H-imidazo[4,5-f][1,10](L₄)phenanthroline have been synthesized. For this, the yields of these organic ligands were increased and then their metal complexes were prepared by using acetates and sulfates of different metals.

The synthesis of the ligands was carried out two steps. At first step, 1,10-phenanthroline with HNO₃+H₂SO₄ and as catalyst NaBr were one by one introduced to reaction and in result 1,10-phenanthroline-5,6-dione was obtained. At second step, the 1,10-phenanthroline-5,6-dione with 3-nitrobenzaldehyde, 4-(dimethylamino)benzaldehyde, 4,4'-(ethane-1,2-diylbis(oxy))dibenzenamine, 3-chlorobenzaldehyde, were one by one introduced to reaction. The obtained products are L₁, L₂, L₃ ve L₄. At third step, the Cu(II), Co(II), Zn(II), Cd(II) and Ni(II) complexes with ligands were synthesized.

The chemical structure of the synthesized metal complexes and ligands were determined by means of elemental analysis, IR, UV, ¹H-NMR and TGA techniques. It is observed that the synthesized complexes have distorted octahedral geometrical structures.

Keywords: 1,10-phenanthroline, 1,10-phenanthroline-5,6-dione, imidazole, complexes

1.GİRİŞ

Çeşitli tipte ligandların geçiş metalleriyle oluşturdukları kompleksler konusunda ilk bilimsel çalışmalar Alfred Werner tarafından yapılmış ve koordinasyon kimyasının esas temelleri bu bilim adamının başarılı çalışmaları üzerine inşa edilmiştir [1]. Bileşikler bir arada tutan kimyasal bağlara Pauling tarafından kuvantum mekaniğinin uygulanmasıyla valans bağ teorisi doğmuştur. Bu teori komplekslerin sadece hibrit türü ve geometrisi ile ilgilenir. Metallerin ve elektronların elektriksel alandaki davranışlarını göz önüne almaz. Daha sonra kristal alan teorisi ve moleküler orbital teorisinin de gelişmesiyle koordinasyon bileşiklerindeki bağlanma, komplekslerin elektronik spektrumlarındaki yük transfer olayları ve diğer yapısal özelliklerin izahı mümkün olmuştur[2]. Spektroskopik yöntemlerin gelişmesi ve bu alanda kullanılması da çalışmalara büyük katkı sağlamıştır [3].

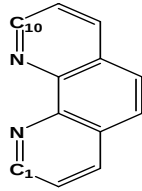
Kompleks bileşikler olarak da bilinen koordinasyon bileşikler gün geçtikçe daha fazla ilgi toplamaktadır. Kimya ve anorganik kimyadaki araştırmaların büyük bir kısmı bu bileşikler ile ilgilidir. Bunların sentez ve karakterizasyonları, kullanım alanları ve değişik ortamdaki davranışları büyük önem taşımaktadır. Bu gün koordinasyon bileşiklerinin girmediği alan yok gibidir [4].

Literatürde kompleks bileşiklerin bir çok özellikleri incelenmektedir. Bunlardan bazıları, biyoaktif, yarıiletken, manyetik özelliklerdir. Özellikle çeşitli metal komplekslerinin canlı organizmadaki etkinliğinin tespit edilmesi bu bileşiklere olan ilgiyi artırmaktadır. Vücutta biriken zararlı maddelerin atılmasında, kanser tedavisinde koordinasyon bileşiklerinden faydalanılır. Donör atomlara sahip moleküllerin geçiş metalleri ile meydana getirdikleri komplekslerin boyar madde ve ilaç kimyası gibi pek çok alanlarda kullanılması, bu bileşiklerin önemini daha da artırmaktadır[5]. Bu konularda son zamanlarda yayınlar giderek artmaktadır. Yarıiletken kompleksler üzerinde değişik çalışmalar yapılmaktadır. Alışılmış silis türü yarıiletkenlerin üzeri bu kompleks maddelerle boyanarak verimleri iki-üç kat artırılabilir [6-8]. Bazı kompleksler sıcaklıkla değişebilir iletken özellik kazanmaktadırlar. Bir sıcaklık aralığında yalıtkan olan kompleks, bir başka sıcaklıkta yarı iletken, iletken veya süper iletken özelliklere sahip olabilmektedir[9]. Bütün bunlar bir kimyasal maddeye önem kazandıran ilginç özelliklerdir. Elektroliz hücrelerinde katalitik özelliklerinden faydalanılarak daha yüksek verimle güneş enerjisi, elektrik veya hidrojen enerjisine dönüştürülebilmektedir ve bu çalışmaların daha ileri safhalara gitmesi için denemelere devam edilmektedir[10].

Koordinasyon bileşiklerinin endüstrideki önemi giderek artmaktadır. Boyar madde ve polimer teknolojisinde, ilaç sanayinde, tıpta, biyolojik olayların açıklanmasında, tarım alanında,

suların sertliğinin giderilmesinde, antioksidan, dezenfektan ve stabilizatör maddelerin sentezinde, roket yakıtı hazırlanmasında ve bunlardan başka daha bir çok alanda bu bileşiklerden büyük ölçüde yararlanılmakta, yeni sentezlerin yapılması yönündeki çalışmalar yoğun bir şekilde devam etmektedir [11-17].

Bu çalışmada, 1,10- Fenantrolinden yola çıkarak 1,10- fenantrolin -5,6- dion elde edildi. Elde edilen bu dion üzerinde imin ve imidazol reaksiyonları sonucu çalışmamızda ligant olarak kullanılan bileşikler sentezlendi. Sentezlenen bu bileşiklerin bakır, kobalt, çinko, kadmiyum ve nikel tuzları ile etkileştirerek kompleksleri oluşturuldu. Fenantrolin konjuge yapılı olması bakımından elektriksel iletkenliğe katkısı yüksek olan bir maddedir. Dolayısıyla son zamanlarda değişik türevleri üzerinde çokça çalışma yapılmıştır[18-25]. Bu çalışmalardan bazı örnekler üzerinde daha sonra durulacaktır. 1,10-fenantrolin Şekil 1.1 de görüldüğü gibi 1. ve 10. karbona bağlı azot donör atomlarından kompleks vermektedir. Ayrıca değişik yerlerine takılan yeni gruplarla birçok türevleri elde edilebilmekte ve komplekslerine geçilebilmektedir[26-31].

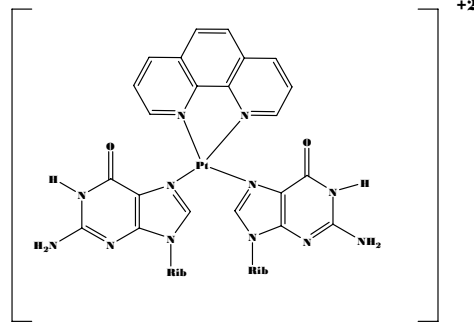


Şekil 1.1. 1,10-fenantrolinin açık formülü

2. FENANTROLİN İLE YAPILAN ÇALIŞMALAR

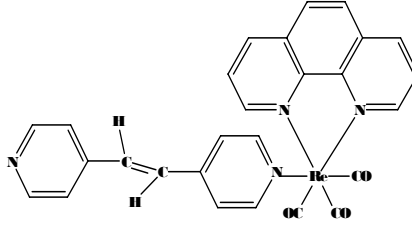
2.1 Fonksiyonel Grupsuz 1,10-Fenantrolinin Oluşturduğu Yapılar ve Özellikleri

Omoshile Clement ve arkadaşları [32] Pt(II) ile fenantrolinin kompleksini elde ederek, guanosinin bir yapısını oluşturup cis-trans özelliğini $^1\text{H-NMR}$ spektroskopisiyle incelemiştir (Şekil 2.1).



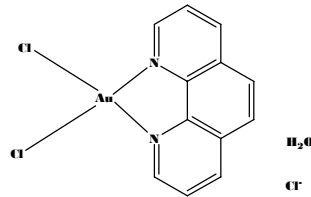
Şekil 2.1. Platin (II) kompleksine bir örnek

Melinina Hokozy ve arkadaşları [33] 1,10-Fenantrolinin renyum kompleksini sentezleyerek, DNA'ya bağlayıp antitümör etkisini araştırmıştır. Ayrıca başı sonuna bağlı halka şeklinde polimerik moleküller elde etmişlerdir (Şekil 2.2).



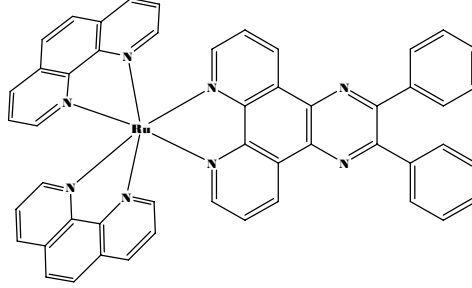
Şekil 2.2. Renyum kompleksi

F. Abbete ve arkadaşları [34] 1,2-diklor (*o*-fenantrolin) altın (III) klorür bileşiğinden meydana gelen kare düzlem yapıdaki bileşiğin yapısını, X-ışını difraksiyonu ve $^1\text{H-NMR}$ spektroskopisiyle açıklamıştır (Şekil 2.3).



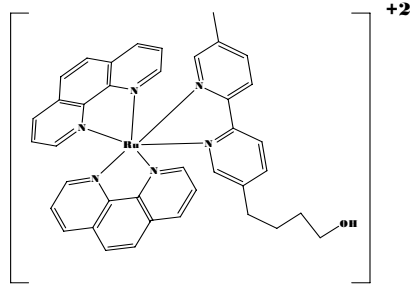
Şekil 2.3. Altın (III) kompleksi

Qi-Xiong Zhen ve arkadaşları [35] fenantrolinden elde ettikleri yeni ligandı rutenyumla etkileştirerek yaptığı kompleksi tekrar 1,10-fenantrolinle tepkimeye sokarak sentezlediği yapının, DNA yapıları için prob olarak kullanabileceğini ileri sürmüş, absorpsiyon ve emisyon spektrumlarını incelemiştir (Şekil 2.4).



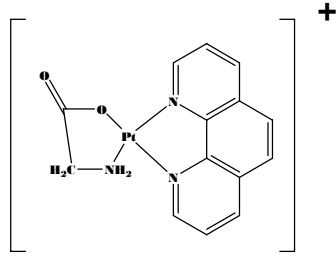
Şekil 2.4. Rutenyum kompleksi

Elisabeth Holder ve arkadaşları [36] 5-(4-hidroksibütil)-5 metil-2,2-piridin) –bis (1,10 fenantrolin) rutenyum (II) kompleksini sentezleyip, DNA ile etkileştirerek nükleik asit çalışmalarında model bileşik olarak kullanmışlardır. Kiral komplekslerin L ve D formlarını birbirinden ayırarak lümünesans yarı ömürlerini incelemiştir (Şekil 2.5).



Şekil 2.5. Rutenyum(II) kompleksi

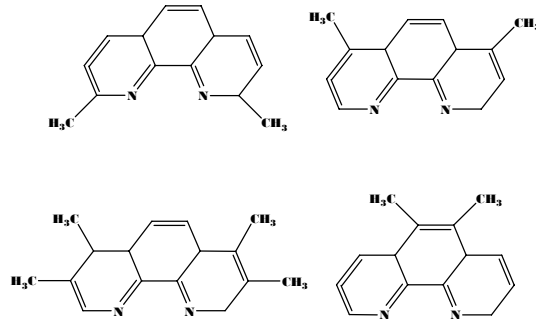
Victor X. Jin ve arkadaşı [37] 1,10-fenantrolin ile amino asidin tepkimesinden elde ettiği ürünün palladyum ve platin komplekslerinin, antikanser ve antitümör özelliklerini araştırmışlardır (Şekil 2.6).



Şekil 2.6. Palladyum kompleksi

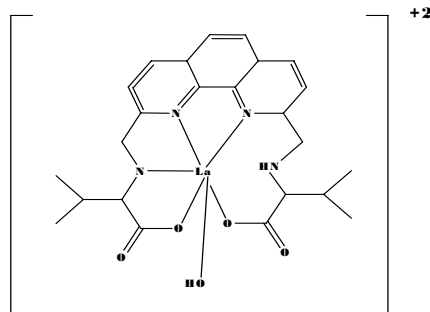
2.2 Fonksiyonel Gruplu Fenantrolin Halkasının Kompleks Bileşikleri ve Özellikleri

Mary Satterfield ve arkadaşları [38] 1,10-fenantrolin halkası üzerindeki karbonlarına değişik fonksiyonel gruplar bağlayarak Co, Ni, Cu, Zn, Cd, Mg ve Ca komplekslerini sentezlemiş ve kütle spektrometresi ile gaz fazında bağ kuvvetlerini incelemişlerdir (Şekil 2.7).



Şekil 2.7. Değişik karbonlara bağlı fenantrolin bileşikler

Zhong Wang ve arkadaşları [39] fenantrolinin lantan kompleksini sentezleyerek, bu yapıyı DNA'ya bağlayıp UV spektroskopisi ile incelemişlerdir (Şekil 2.8).



Şekil 2.8. Lantan kompleksi

2.3 1,10-Fenantrolin-5,6-dion Bileşiği Tepkimeleri

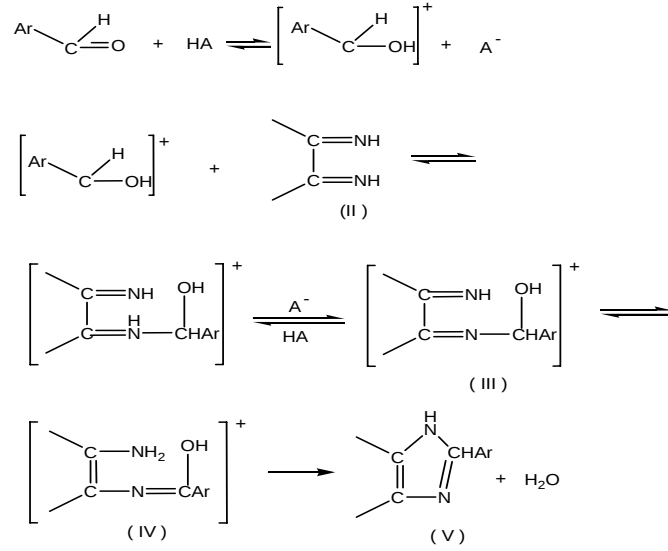
2.3.1 İmidazol Tepkimeleri ile Yapılan Çalışmalar

Kreps, Day ve Stein'nin [40] araştırmaları retenkinon ve fenantrokinon ya da kinoniminlerin aldehitlerle aminler ve aldehitlerin NH_3 ile reaksiyonları sonucu 2-substitüe oksozollerin oluşumunu içeren reaksiyonların mekanizmaları üzerinde çalışmıştır.

Bu çalışma ile fenantrokinon ve retenkinon buzlu asetik asit içinde amonyum asetat ve aldehitlerin reaksiyonundan fenontramidazol ve retenimidazol sentezleri gerçekleşmiştir. 1,2-diamino bileşikleri kullanarak imidazol sentezi yaygın olarak kullanılmakta olmasına rağmen 1,2-diketonik türlerin kullanımına ait çok az bilgi mevcuttur. Radziszewski, 4,5-difenilimidazollerini ilk kez kuru amonyakla ve benzil aldehitin alkol çözeltisi içinde sentezledi [40]. Davidson ve arkadaşları, 4,5-difenilimidazollerin veriminin; çözücü olarak, buzlu glasiyel asetik asit kullanıldığında ve amonyak kaynağı olarak amonyum karbonat ya da amonyum asetat kullanıldığında arttığını bulmuşlardır [40].

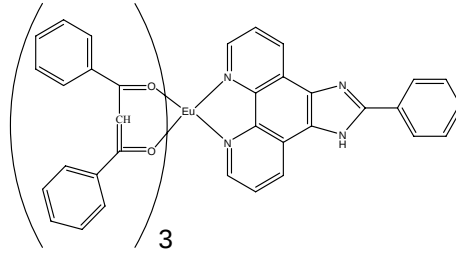
Japp ve Stratfield [40] çalışmalarında fenantrokinon ve aldehitin amonyum asetat içeren glasiyel asetik asit ile reflaks edildiğinde çok yüksek verimle 2-substitüe fenantrokinon sentezlemeyi başarmışlardır. Ayrıca çok sayıda imidazolün kantitatif miktarda izole edilmesi ile oksozol oluşumunu farklı bir mekanizma önererek açıklamışlardır. Radziszewski ve Japp [40] metodlarının modifikasyonunda kullanılan reaksiyon karışımı (buzlu asetik asit içerisinde amonyum asetat) asetamit oluşumuna neden olduğunu bulmuşlardır. Reaksiyon başlangıç aşamasında kinonla amitin reaksiyona girmesi beklenirken, bu çalışmalarda kullanılan şartlarda yapılan deneyler göstermiştir ki amit reaksiyona girmemiştir. Diğer bir ihtimal de aldehit ve amidin reaksiyonu için gerekli ara ürünün oluşturmasıdır.

İmidazol oluşumu için temel ara ürün fenantrakinon ve amonyum asetat reaksiyonundan oluşmaktadır. Fenantrakinon buzlu asetik asit içinde amonyum asetat ile reflaks edildiğinde bir kristal ara ürün elde edilebileceği görülmüştür. Üstelik bu ara ürün asetik asit çözeltisinde aldehitle reaksiyona girdiğinde yüksek verimle 2-substitüe fenantroimidazollerini oluşturduğu, reaksiyonun veriminin ara ürün izole edilip daha sonra reaksiyona devam edildiğinde yine aynı olduğunu bulmuşlardır. Bu ara ürünün analizi bir di-imin tri-asetat ya da di-amin tri-asetat olabileceği gösterilmiştir. Asetik asit içinde amonyum asetaldehit ve fenantrokinonun reaksiyonunda bir ara ürünün izolasyonu ve bu şartlarda imidazol oluşumu için reaksiyon mekanizması önermişlerdir (Şekil 2.9) [40].



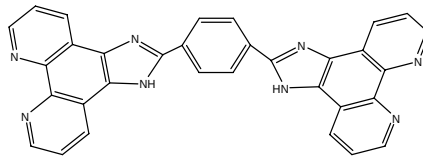
Şekil 2.9. İmidazol tepkimesi mekanizması

Deging Gao ve arkadaşları [41] 2-fenil-imidazol-(4,5-f)-1,10-fenantrolinin europiyum (III) kompleksini sentezleyerek, elektrolümünescans özelliklerini incelemişlerdir (Şekil 2.10).



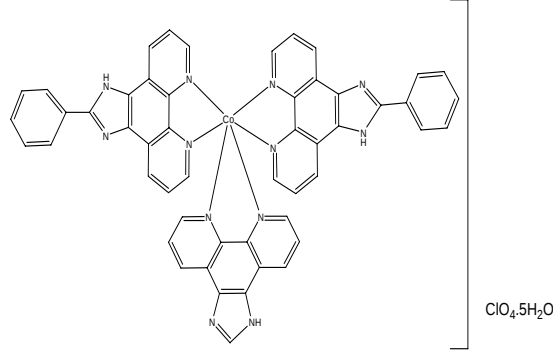
Şekil 2.10. Europiyum imidazol kompleks

Hui Chau ve arkadaşları [42] 1,3-bis (1,10) fenantrolin-(5,6-d) imidazol-2-il benzen bileşiğinin rutenyum kompleksini sentezleyerek bu kompleksin, proton çekme ve proton verme özelliğini asit-baz ortamında NMR spektroskopisi ile incelemişlerdir (Şekil 2.11).



Şekil 2.11. Rutenyum ile kompleksi yapılan imidazol ligandı

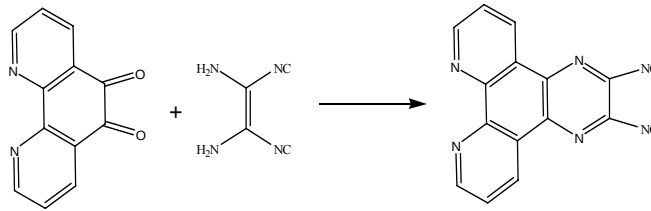
Qion-Ling Zhong ve arkadaşları [43] elde ettikleri değişik yapılardaki imidazol bileşiklerinin kobalt komplekslerini sentezleyerek dönüşümlü voltametre ve UV-görünür bölge spektrometresinde özelliklerini araştırmışlardır (Şekil 2.12).



Şekil 2.12. Kobalt imidazol kompleksi

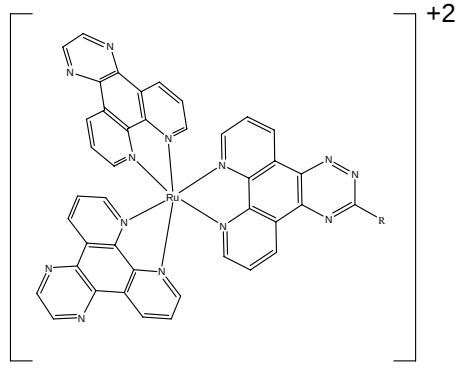
2.4 İmin Tepkimeleri

Antonio Montalban ve arkadaşları [44] 1,10-fenatrolin-5,6- dion bileşiği ile shiff bazı ile yaptığı reaksiyon sonucunda elde ettiği kompleksin Mg ve Zn kompleksinin rutenyum ile oluşturduğu yeni yapıyı $^1\text{H-NMR}$ ve UV-görünür bölge spektroskopisi ile araştırmışlardır (Şekil 2.13).



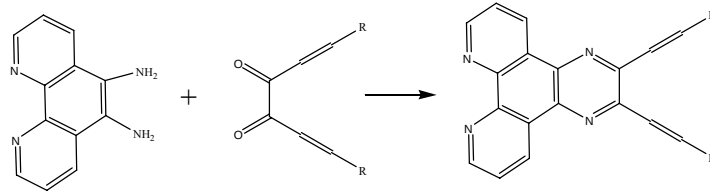
Şekil 2.13. Rutenyum ile kompleksi yapılan shiff bazı ligandı

Gunthen ve arkadaşları [45] fenantrolinin imin tepkimesi sonucu elde ettiği ligantların rutenyum (II) ile yaptığı kompleksinin IR ve NMR ile incelemişlerdir (Şekil 2.14).



Şekil 2.14. Schiff bazı kompleksi

Ridigen Faust ve arkadaşları [46] fenantrolinden elde ettikleri 5,6 amino bileşiği ile diketonik yapılu bileşiklerin reaksiyonundan elde ettikleri ligandın rutenyum (II) kompleksini sentezleyerek UV spektroskopisinde incelemişlerdir (Şekil 2.15).



Şekil 2.15. 1,10-fenantrolin-5,6-amin ile diketonik yapının oluşturduğu ligand

3. MATERYAL VE METOT

3.1 Kullanılan Araç ve Gereçler

1. Shimadzu TA 60 ws TGA cihazı
2. Bruker H-NMR-(300 MHz) spektrometresi
3. FT-IR (Ati Unicam Mattson 1000 Series) spektrofotometresi
4. Elementel analiz cihazı (Leco 932 CHNS-O)
5. Magnetik ve mekanik karıştırıcı
6. Shimadzu UV-1700 spektrofotometresi
7. Ati Unicam 929 model atomik absorpsiyon spektrofotometresi
8. Schmelzpuriktbestimer SMP II erime noktası cihazı
9. Etüv
10. Elektronik terazi
11. Çeşitli ebatlarda reaksiyon balonları, geri soğutucular, huniler ve beherler.

3.2 Kullanılan Kimyasal Maddeler

Deneylerde 1,10-fenantrolin, 1,10-fenantrolin-5,6-dion, 3 nitrobenzaldehit, 4 klorbenzaldehit, amonyak, sülfürik asit, nitrik asit, potasyum bromür, hidroklorik asit, amonyum asetat, N,N dimetil parabenzaldehid, 1,10-fenantrolin-5,6-[4,4'-(eten-1,2-diilbis(oksi))dibenzenamin], Co(II), Ni(II), Cu(II), Zn(II), Cd (II) asetat ve sülfat tuzları, buzlu asetik asit, mutlak etanol, metanol, toluen, , kloroform, DMSO, n-hekzan, DMF kullanıldı. Deneylerde kullanılan kimyasal maddeler, analitik saflıkta olup Merck, Fluka, Sigma, Aldrich gibi firmalardan temin edilmiştir.

3.3 Analiz ve Ölçümler

3.3.1 Element Analizleri

Ligandların ve komplekslerin C, H, N, analizleri İnönü Üniversitesi Bilimsel Araştırmalar Merkezi'nde Leco 932 C, H, N, S elementel analiz cihazında yapıldı.

Metallerin analizi Fırat Üniversitesi Fen-Edebiyat Fakültesi Kimya Bölümü'nde Ati Unicam 929 model atomik absorpsiyon spektrofotometresi ile yapıldı.

3.3.2 Spektroskopik Ölçümler

Ligandların ve komplekslerin IR spektrumları, KBr ile 10 ton / cm² lik basınç altında disk haline getirilerek 4000 – 400 cm⁻¹ aralığında Shimadzu FTIR spektrofotometresi ile alındı.

¹H-NMR spektrumları örnekler DMSO-d₆ çözülerek İnönü Üniversitesi Bilimsel Araştırma Merkez'inde Bruker ¹H-NMR-300 MHz spektrometresi ile alındı.

UV-görünür bölge spektrumları Shimadzu UV-1700 spektrofotometresi ile Fırat Üniversitesi Fen-Edebiyat Fakültesi Kimya Bölümü'nde alınmıştır.

Erime noktaları Schmelzpuriktbestimer SMP II erime noktası cihazı ile tayin edilmiştir. Cihazın özelliğinden dolayı erime noktalarına 360 °C'ye kadar bakılabilmektedir.

3.3.3 Termal Özelliklerin İncelenmesi

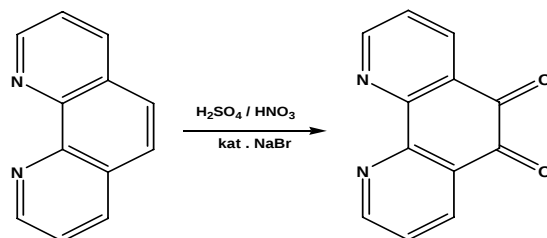
TGA ölçümleri Fırat Üniversitesi Fen-Edebiyat Fakültesi Kimya Bölümü'nde Shimadzu TA 60 ws ile yapıldı. Komplekslerin termogramları platin kapsül içerisinde 20 °C / dakika hızla, azot atmosferinde, yapıya bağlı su ve nem miktarının tespiti için 400 °C kadar alındı.

TGA cihazında 1100 ve 1400 °C kadar ısıtılan birkaç örnekte meddelerin bozunmaları hakkında yeterli bilgi elde edilemediğinden, numunelerin 400 °C kadar olan bozunmaları ile yetinilmiştir.

4. SENTEZLER

4.1 1,10-Fenantrolin-5,6-Dion Sentezi

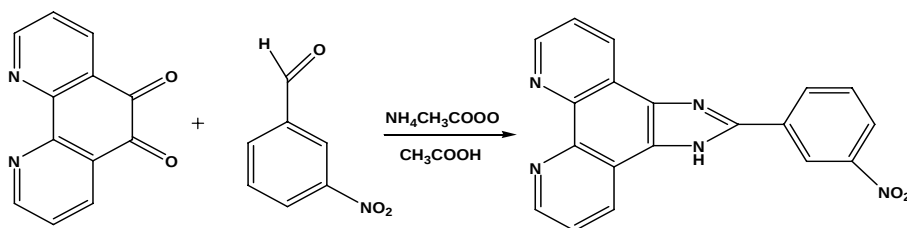
100 mL deney balonunda 5 g (25,20 mmol) 1,10-fenantrolin hidrad, 5 g NaBr karışımı 30 mL derişik sülfürik asitte çözüldü. Sonra yavaş yavaş 15 mL (%70) nitrik asit eklenerek, 80 °C’ de geri soğutucu altında 2 saat karıştırıldı. Oluşan ürün oda koşullarında 30 dakika soğutulduktan sonra, 400 g buz üzerine dökülerek çözelti oluşana kadar beklendi. Çözelti 10 M sodyum hidroksit ile nötrleştirilerek diklormetan ile ekstraksiyon yapıldı. Diklormetan içinde çözülmüş ürün evaporatörde çözücüsü uçurularak alındı. Sonra 400 mL toluende çözülüp çözücüsünün uçurulması ile madde kristallendirildi. Oluşan keton (2,4 g, % 40,9) portakal sarısı renginde olup erime noktası 255 °C’dir [47].



4.2 Ligandların Sentezi

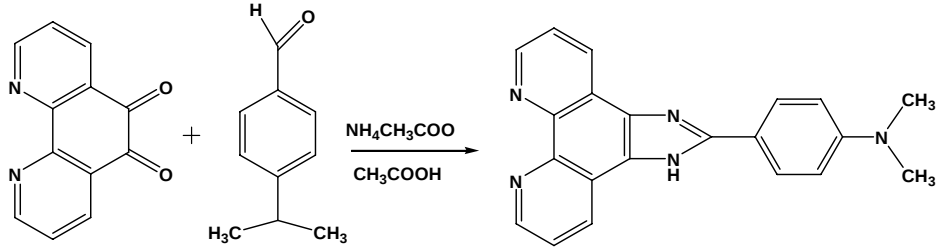
4.2.1 2-(3-Nitrofenil)-1H-İmidazo[4,5-f][1,10]Fenantrolin(L₁)in sentezi

100 mL iki ağızlı deney balonunda, 0,410 g (2 mmol) 1,10-fenantrolin-5,6-dion ve 3,08 g (40 mmol) amonyum asetat karışımı 30 mL buzlu asetik asitte çözüldü. Çözelti üzerine yavaş yavaş 0,3 g 3-nitrobenzaldehyd’in 10 mL buzlu asetik asit içersindeki çözeltisi ilave edildi. Geri soğutucu altında 2 saat süre ile 60 °C’de karıştırıldı. Oluşan çözeltinin sıcaklığı oda koşullarına getirilerek 40 mL su ilavesi ile madde çöktürüldü. Çökelek 50 mL su ve 5 ml etil alkolle süzgeç kâğıdından yıkanarak kurutuldu. Parlak sarı renkte bir ürün elde edildi (0,52 g, % 76). Erime noktası 253 °C olup dimetilformamitte çözölmektedir [40- 43].



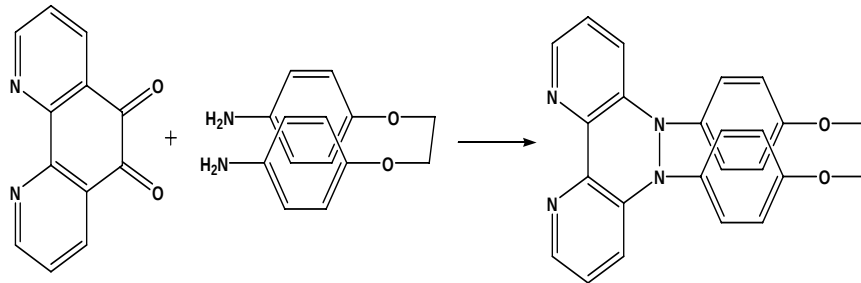
4.2.2 4-(1H-İmidazo[4,5-f][1,10]Fenantrolin-2-il)-N,N-Dimetilbenzenamin(L₂)'in Sentezi

100 mL iki ağızlı deney balonunda, 0,410 g (2 mmol) 1,10-fenantrolin-5,6-dion ve 3,08 g (40 mmol) amonyum asetat karışımı 30 mL buzlu asetik asitte çözüldü. Çözelti üzerine yavaş yavaş 0,3 g 4-(dimetilamino)benzaldehyd'in 10 mL buzlu asetik asit içerisindeki çözeltisi ilave edildi. Geri soğutucu altında 2 saat süre ile 50 °C'de karıştırıldı. Oluşan çözeltinin sıcaklığı oda koşullarına getirilerek, 50 mL saf su ile seyreltildi ve çözelti sulu amonyak ilavesiyle nötürleştirilerek çöktürme işlemi yapıldı. Sarı çökelek 20 mL su ve 5 ml etil alkolle süzgeç kâğıdından yıkanarak ürün etil alkolde çözüldü ve 0,1 g silikajel ilave edilip karıştırılarak tekrar süzgeç kâğıdından alkolle yıkanarak çözeltiye geçirildi. Çözücüsü kendiliğinden uçurularak kurutuldu (0,4 g ,% 59) [40- 43].



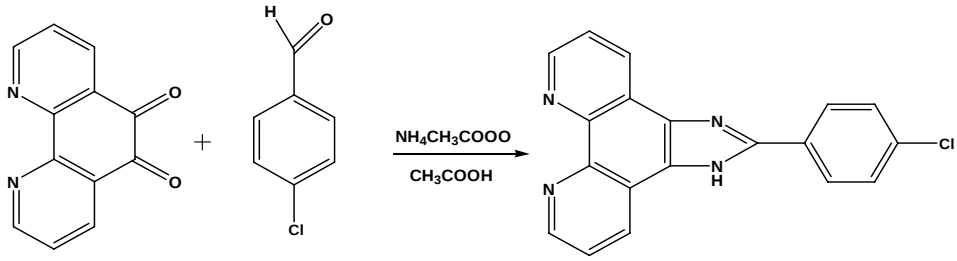
4.2.3. 1,10-Fenantrolin-5,6-[4,4'-(Eten-1,2-Diilbis(oksi))Dibenzenamin] (L₃)'in sentezi

20 mL etil alkolde çözülmüş olan 0.210 g 1,10-fenantrolin-5,6-dion çözeltisi üzerine 0,244 g 4,4'-(eten-1,2-diilbis(oksi))dibenzenaminin 10 mL alkolde hazırlanmış çözeltisi damla damla ilave edilerek 12 saat süreyle 60 °C'de karıştırıldı. Oda şartlarında soğutulduktan sonra 5 mL su ilavesi ile kendiliğinden çökme oldu. Oluşan çökelek süzgeç kâğıdından vakumda süzülerek ayrıldı. Sıcak n-bütanol ve etanol ile sırasıyla yıkandıktan sonra etüvde 60 °C'de kurutuldu (0,25 g , % 63)[44].



4.2.4. 2-(4-Klorfenil)-1H-İmidazo[4,5-f][1,10]Fenantrolin(L₄)in Sentezi

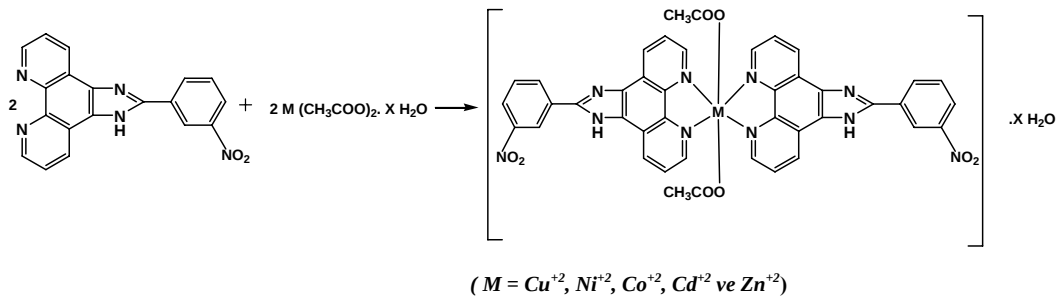
100 mL iki ağızlı deney balonunda, 0,410 g (2 mmol) 1,10-fenantrolin-5,6-dion ve 3,08 g (40 mmol) amonyum asetat karışımı 30 mL buzlu asetik asitte çözüldü. Çözelti üzerine yavaş yavaş 0,101 g (1,5 mmol) 4 klor benzaldehit'in 30 mL buzlu asetik asit içerisindeki çözeltisi ilave edildi. Geri soğutucu altında 2 saat süre ile 80 °C'de karıştırıldı. Oluşan çözeltinin sıcaklığı oda koşullarına getirilerek, 40 mL saf su ilavesiyle seyreltildi ve çözelti sulu amonyak ile nötürleştirilerek çöktürme işlemi yapıldı. Sarı çökelek 30 mL su ve 5 ml etil alkolle süzgeç kâğıdından yıkanarak ürün dimetilformamitte çözüldü. 0,1 g silikajel ilave edilip karıştırılarak tekrar süzgeç kâğıdından dimetilformamit ile çözülerek slikağel den ayrıldı. Çözücüsü uçurulup kurutuldu, sarı renkli bir ürün elde edildi (0,17 g, % 25) [40- 43].



4.3 Komplekslerin Sentezi

4.3.1 2-(3-Nitrofenil)-1H-İmidazo[4,5-f][1,10]Fenantrolin(L₁)in Metal Asetatlarıyla Yapılan Komplekslerinin Genel Sentez Yöntemi

İki ağızlı bir balona 0,116 g (0,34 mmol) 2-(3-nitrofenil)-1H-imidazo[4,5-f][1,10]fenantrolinin 20 mL dimetilformamitteki çözeltisi konuldu. Karıştırmak suretiyle reaksiyon ortamı 60 °C'ye getirildi. Bu karışıma, 0,17 mmol M(CH₃COO)₂ .X H₂O'un 10 mL dimetilformamitteki çözeltisi yavaş yavaş ilave edildi. Reaksiyona 2 saat geri soğutucu altında ısıtarak (60 °C) devam edildikten sonra elde edilen ürün süzgeç kâğıdından süzülerek dimetil formamitte ve etil alkolde sırasıyla yıkanarak vakum ortamında kurutuldu. Metal komplekslerini elde etmek için M(CH₃COO)₂ .X H₂O yerine Cu(CH₃COO)₂ .H₂O, Ni(CH₃COO)₂ .4 H₂O, Zn(CH₃COO)₂ .2 H₂O, Co(CH₃COO)₂ .4 H₂O ve Cd(CH₃COO)₂ .2 H₂O metal tuzları eklenerek kompleks bileşikler elde edildi. Bu bileşikler DMF de çözünmektedir. Bu bileşiklere ait formül ve fiziksel özellikler Tablo 4.1'de verilmiştir.



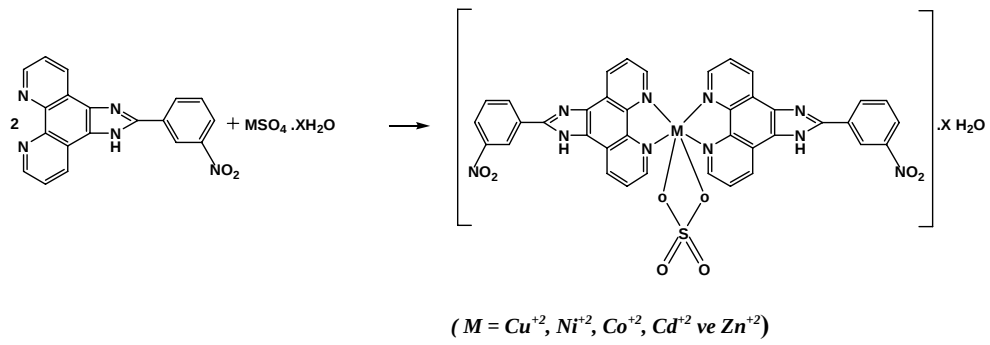
Tablo 4.1. 2-(3-nitrofenil)-1H-imidazo[4,5-f][1,10]fenantrolinin metal asetat komplekslerinin fiziksel özellikleri

Bileşik Formülü	Renk	Erime noktası (°C)	Verim (%)
$Zn(L_1)_2(CH_3COO)_2 \cdot 8H_2O$	Açık sarı	340	76
$Cu(L_1)_2(CH_3COO)_2 \cdot 6H_2O$	Açık kahve	300	76
$Cd(L_1)_2(CH_3COO)_2 \cdot H_2O$	Açık sarı	360*	66
$Co(L_1)_2(CH_3COO)_2 \cdot 8H_2O$	Kavuniçi	300	69
$Ni(L_1)_2(CH_3COO)_2 \cdot H_2O$	Parlak sarı	351	76

* Erime noktası 360 °C'den büyük.

4.3.2 2-(3-Nitrofenil)-1H-İmidazo[4,5-f][1,10]Fenantrolin(L₁)in Metal Sülfatlarıyla Yapılan Komplekslerinin Genel Sentez Yöntemi

İki ağızlı bir balona 0,116 g (0,34 mmol) 2-(3-nitrofenil)-1H-imidazo[4,5-f][1,10]fenantrolin'in 20 mL dimetilformamitdeki çözeltisi konuldu. Reaksiyon ortamı 60 °C'ye getirilerek magnetik karıştırıcı ile karıştırılmaya başlandı. Bu karışıma 0,17 mmol $MSO_4 \cdot x H_2O$ 'un 15 mL dimetilformamitdeki çözeltisi damla damla ilave edildi. Reaksiyona 3 saat geri soğutucu altında ısıtarak devam edildikten sonra elde edilen ürün süzgeç kâğıdında süzülerek dimetil formamitde ve etil alkolde sırasıyla yıkanarak vakum ortamında kurutuldu. Metal komplekslerini elde etmede $MSO_4 \cdot x H_2O$ yerine $CuSO_4 \cdot 5 H_2O$, $NiSO_4 \cdot 5 H_2O$, $Zn SO_4 \cdot 7 H_2O$, $CoSO_4 \cdot 7 H_2O$ ve $CdSO_4 \cdot 8 H_2O$ metal tuzları eklenerek kompleks bileşikler elde edilmiştir. Bu bileşiklere ait formüller ve fiziksel özellikleri Tablo 4.2.'de verilmiştir.



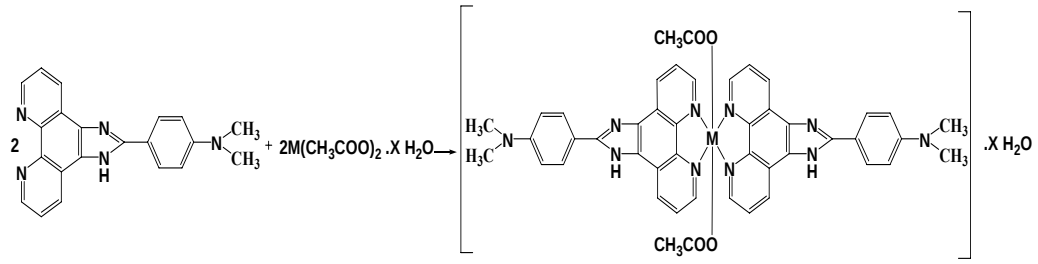
Tablo 4.2. 2-(3-nitrofenil)-1H-imidazo[4,5-f][1,10]fenantrolinin metal metal sülfat komplekslerinin fiziksel özellikleri

Bileşik Formülü	Renk	Erime Noktası (°C)	Verim (%)
$Zn(L_1)_2SO_4 \cdot 2H_2O$	Parlak sarı	360*	76
$Cu(L_1)_2SO_4 \cdot 6H_2O$	Yeşil	360*	76
$Co(L_1)_2SO_4 \cdot 6H_2O$	Açık kavun içi	360*	66
$Ni(L_1)_2SO_4 \cdot 6H_2O$	Kavun içi	360*	69

* Erime noktası 360 °C'den büyük.

4.3.3 4-(1H-İmidazo[4,5-f][1,10]Fenantrolin-2-il)-N,N-Dimetilbenzenamin(L₂)in Metal Asetatlarıyla Yapılan Komplekslerinin Genel Sentez Yöntemi

İki ağırlıklı bir balona 0,1136 g (0.33 mmol) 4-(1H-imidazo[4,5-f][1,10]fenantrolin-2-il)-N,N-dimetilbenzenamin 15 mL etil alkoldeki çözeltisi konuldu. Reaksiyon ortamı 50 °C'ye getirilerek magnetik karıştırıcı ile karıştırılmaya başlandı. Bu karışıma 0,17 mmol $M(CH_3COO)_2 \cdot X H_2O$ 'un 10 mL etil alkoldeki çözeltisi yavaş yavaş ilave edildi. Reaksiyona 12 saat geri soğutucu altında ısıtarak devam edildikten sonra elde edilen ürün süzgeç kâğıdında süzülerek etil alkol ve saf su ile sırasıyla yıkanarak vakum ortamında kurutuldu. Metal komplekslerini elde etmede $M(CH_3COO)_2 \cdot X H_2O$ yerine $Cu(CH_3COO)_2 \cdot H_2O$, $Ni(CH_3COO)_2 \cdot 4 H_2O$, $Zn(CH_3COO)_2 \cdot 2 H_2O$, $Co(CH_3COO)_2 \cdot 4 H_2O$ ve $Cd(CH_3COO)_2 \cdot 2 H_2O$ metal tuzları eklenerek kompleks bileşikler elde edilmiştir. Bu bileşikler DMF de çözünmektedir. Bu bileşiklere ait formül ve fiziksel özellikleri Tablo 4.3.'de verilmiştir.



($M = Cu^{+2}, Ni^{+2}, Co^{+2}, Cd^{+2}$ ve Zn^{+2})

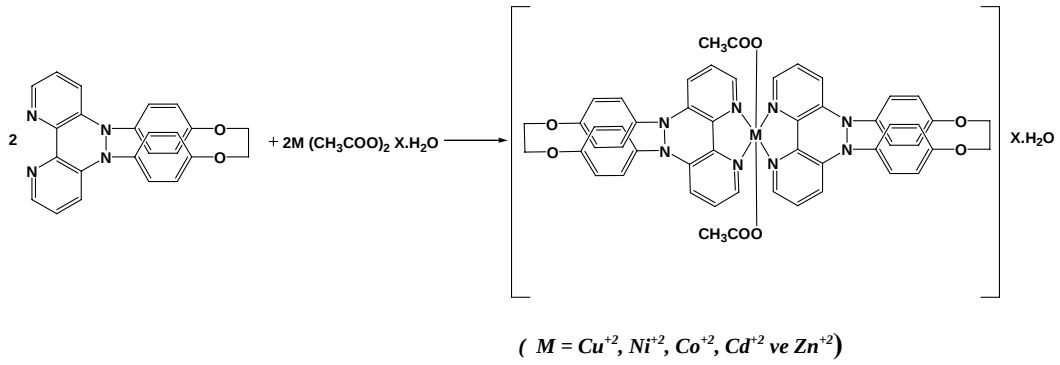
Tablo 4.3. 4-(1H-imidazo[4,5-f][1,10]fenantrolin-2-il)-N,N-dimetilbenzenamin metal asetat komplekslerinin fiziksel özellikleri

Bileşik Formülü	Renk	Erime noktası (°C)	Verim (%)
$Zn(L_2)_2(CH_3COO)_2 \cdot 6H_2O$	Sarı	320	79
$Cu(L_2)_2(CH_3COO)_2 \cdot 6H_2O$	Açık kahve	240	64
$Cd(L_2)_2(CH_3COO)_2 \cdot 6H_2O$	Sarı	360*	74
$Co(L_2)_2(CH_3COO)_2 \cdot 6H_2O$	Turuncu	356	50
$Ni(L_2)_2(CH_3COO)_2 \cdot 8H_2O$	Açık kırmızı	248	65

* Erime noktası 360 °C'den büyük.

4.3.4 1,10-Fenantrolin-5,6-[4,4'-(Eten-1,2-Diilbis(oksi))Dibenzenamin](L₃)in Metal Asetatlarıyla Yapılan Komplekslerinin Genel Sentez Yöntemi

İki ağızlı bir balona 0,1136 g (0.334 mmol) 1,10-fenantrolin-5,6-[4,4'-(eten-1,2-diilbis(oksi))dibenzenamin]'in 15 mL dimetilformamitteki çözeltisi konuldu. Reaksiyon ortamı 70 °C'ye getirilerek magnetik karıştırıcı ile karıştırılmaya başlandı. Bu karışıma 0,17 mmol $M(CH_3COO)_2 \cdot X H_2O$ 'un 10 mL dimetilformamitteki çözeltisi yavaş yavaş ilave edildi. Reaksiyona 6 saat geri soğutucu altında ısıtarak devam edildikten sonra elde edilen ürün süzgeç kâğıdında süzülerek dimetilformamit ve etil alkol ile sırasıyla yıkanarak vakum ortamında kurutuldu. Metal komplekslerini elde etmede $M(CH_3COO)_2 \cdot X H_2O$ yerine $Cu(CH_3COO)_2 \cdot H_2O$, $Ni(CH_3COO)_2 \cdot 4 H_2O$, $Zn(CH_3COO)_2 \cdot 2 H_2O$, $Co(CH_3COO)_2 \cdot 4 H_2O$ ve $Cd(CH_3COO)_2 \cdot 2 H_2O$ metal tuzları eklenerek kompleks bileşikler elde edilmiştir. Bu bileşiklere ait formül ve fiziksel özellikleri Tablo 4.4. 'de verilmiştir.



Tablo 4.4. 1,10-fenantrolin-5,6-[4,4'-(eten-1,2-diilbis(oksi))dibenzenamin ligantının fiziksel özellikleri

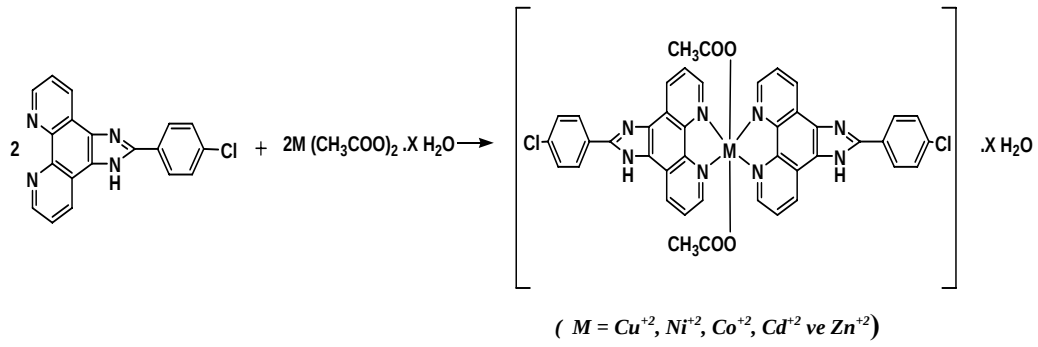
Bileşik Formülü	Renk	Erime noktası (°C)	Verim (%)
$Zn((L_3))_2(CH_3COO)_2 \cdot 8H_2O$	Mavi	310	47
$Cu(L_3)_2(CH_3COO)_2 \cdot 8H_2O$	Mavi	360*	32
$Cd(L_3)_2(CH_3COO)_2 \cdot 8H_2O$	Mavi	360*	37
$Co(L_3)_2(CH_3COO)_2 \cdot 8H_2O$	Mavi	340	39
$Ni(L_3)_2(CH_3COO)_2 \cdot 8H_2O$	Mavi	360*	50

* Erime noktası 360 °C'den büyük.

4.3.5 2-(4-Klorofenil)-1H-İmidazo[4,5-f][1,10]Fenantrolin(L₄)in Metal Asetatlarıyla

Yapılan Komplekslerinin Genel Sentez Yöntemi

İki ağızlı bir balona 0,110 g (0.33 mmol) 2-(4-Klorofenil)-1H-İmidazo[4,5-f][1,10]Fenantrolin 15 mL dimetilformamitteki çözeltisi konuldu. Reaksiyon ortamı 70 dereceye getirilerek magnetik karıştırıcı ile karıştırılmaya başlandı. Bu karışıma 0,17 mmol $M(CH_3COO)_2 \cdot X H_2O$ 'un 10 mL dimetilformamitteki çözeltisi yavaş yavaş ilave edildi. Reaksiyona 6 saat geri soğutucu altında ısıtarak devam edildikten sonra elde edilen ürün süzgeç kâğıdında süzülerek dimetilformamitte ve etil alkol ile sırasıyla yıkanarak vakum ortamında kurutuldu. Metal komplekslerini elde etmede $M(CH_3COO)_2 \cdot X H_2O$ yerine $Cu(CH_3COO)_2 \cdot H_2O$, $Ni(CH_3COO)_2 \cdot 4 H_2O$, $Zn(CH_3COO)_2 \cdot 2 H_2O$, $Co(CH_3COO)_2 \cdot 4 H_2O$ ve $Cd(CH_3COO)_2 \cdot 2 H_2O$ metal tuzları eklenerek kompleks bileşikler elde edilmiştir. Bu bileşikler DMF de çözünmektedir. Bu bileşiklere ait formül ve fiziksel özellikleri Tablo 4.5'de verilmiştir.



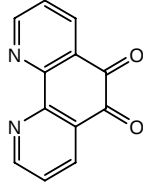
Tablo 4.5. 2-(4-klorofenil)-1H-imidazo[4,5-f][1,10]fenantrolin bileşiğinin fiziksel Özellikleri

Bileşik Formülü	Renk	Erime noktası (°C)	Verim (%)
$\text{Zn}(\text{L}_4)_2(\text{CH}_3\text{COO})_2 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$	Açık sarı	320	47
$\text{Cu}(\text{L}_4)_2(\text{CH}_3\text{COO})_2 \cdot 6 \text{H}_2\text{O}$	Sarı	360*	70
$\text{Cd}(\text{L}_4)_2(\text{CH}_3\text{COO})_2 \cdot 6 \text{H}_2\text{O}$	Açık sarı	360*	37
$\text{Co}(\text{L}_4)_2(\text{CH}_3\text{COO})_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$	Sarı	360*	42
$\text{Ni}(\text{L}_4)_2(\text{CH}_3\text{COO})_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$	Parlak sarı	340	39

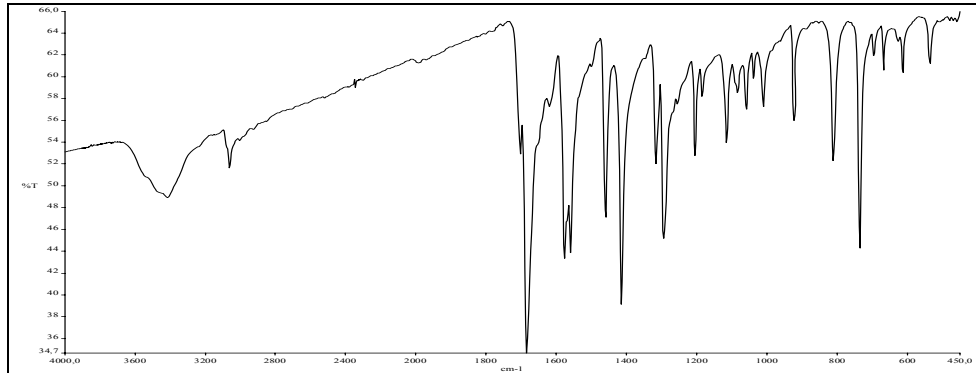
* Erime noktası 360 °C'den büyük.

5. BULGULAR VE TARTIŞMA

5.1. 1,10-Fenantrolin-5,6-Dionun Karakterizasyonu

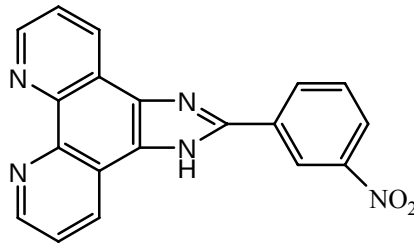


Keton bileşiğine ait IR spektrumu Şekil 5.1’de verilmiştir. 1,10-fenantrolin-5,6-dion bileşiğinin KBr diski yapılarak elde edilen IR spektrumlarına bakıldığında 1685 cm^{-1} ’de görülen keskin pik C=O yapısına aittir. Bu da ketonun sentezlendiğini göstermektedir.



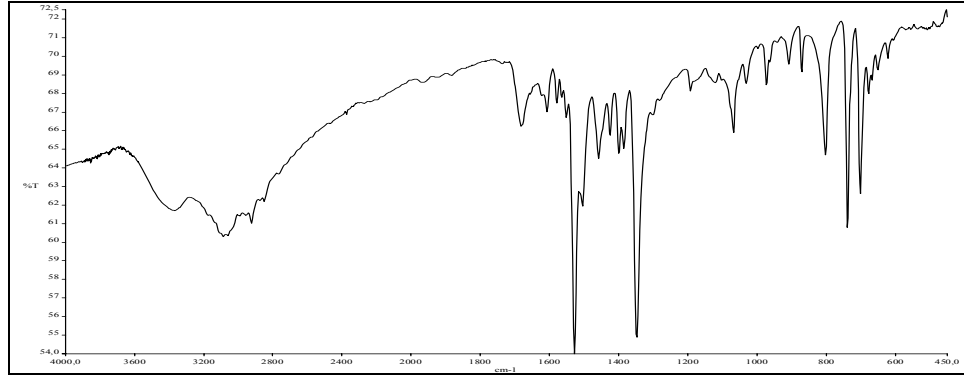
Şekil 5.1. 1,10-Fenantrolin-5,6-dionun IR spektrumu

5.2. 2-(3-nitrofenil)-1H-imidazo[4,5-f][1,10]fenantrolin(L₁)in Karakterizasyonu



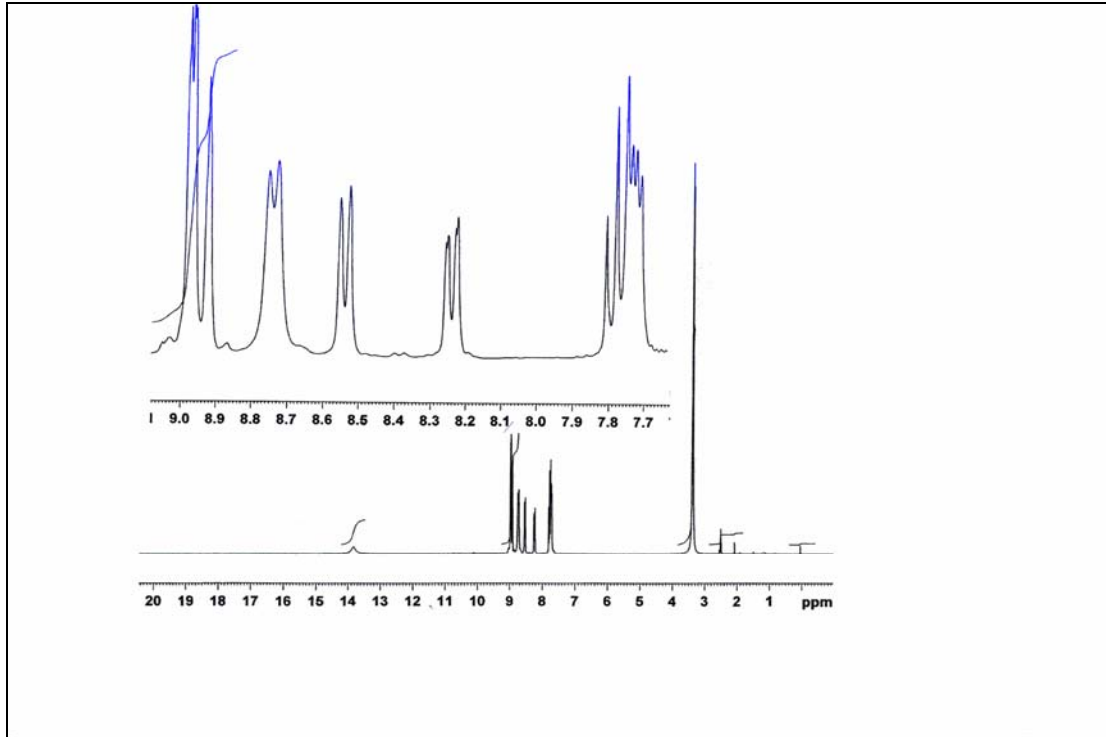
L₁ bileşiğinin IR ve ¹H-NMR spektrumları Şekil 5.2, 5.3 ve Tablo 5.1 de verilmiştir. IR spektrumuna bakıldığında 1685 cm^{-1} ’de bulunan C=O piklerinin kaybolması ve 3089 cm^{-1} ’de

oluşan N-H imidazol piki yapının oluştuğunu göstermektedir. Ayrıca 1607 cm^{-1} 'de C=N bağına ait pik bulunmaktadır [48].



Şekil 5.2. 2-(3-nitrofenil)-1H-imidazo[4,5-f][1,10]fenantrolin bileşiğinin IR spektrumu

^1H -NMR spektrumuna bakıldığında imidazolun karakteristik N-H protonu 13,83 ppm de belirgin olarak görülmektedir. Aromatik yapıya ait hidrojenler ise 7,63–9,10 ppm arasında gözlenmektedir

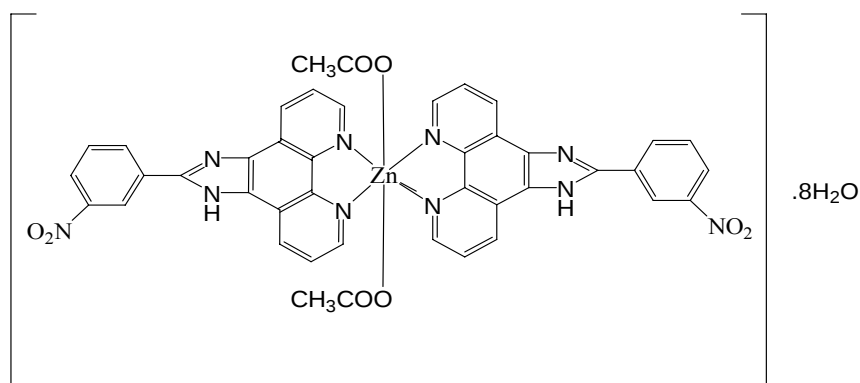


Şekil 5.3. 2-(3-nitrofenil)-1H-imidazo[4,5-f][1,10]fenantrolin bileşiğinin ^1H -NMR spektrumu

Tablo 5.1. 2-(3-nitrofenil)-1H-imidazo[4,5-f][1,10]fenantrolin bileşiğinin ¹H-NMR ve IR spektrumuna ait bazı pikler

IR (cm ⁻¹)	¹ H-NMR (ppm)
3089: N-H 3057,2913: C-H (Ar) 1607: C=N 1349: C-NO ₂	C-H (Ar): 9,10-7,63 N-H: 13,83

5.2.1. [Zn(L₁)₂(CH₃COO)₂].8H₂O Kompleksinin Karakterizasyonu



Tablo 5.2 [Zn(L₁)₂(CH₃COO)₂]. 8H₂O bileşiğinin ¹H-NMR , IR ve elementel analiz sonuçları

IR (cm ⁻¹)	¹ H-NMR (ppm)	Element Analizi (Teorik/Deneysel)
3454: H ₂ O 3068: N-H 3057,2913: C-H (Ar) 1644: O-H koor. su 1606: C=N 1558: ν_{OCOasm} 1404: ν_{OCOsm} 1344: C-NO ₂	C-H (asetat) : 1,90 C-H (Ar): 9,10–7,60 H ₂ O: 4,30	Zn: (6,47/6,3) H: (4,39/4,20) C: (49,9/47,2) N: (13,86/13,5)

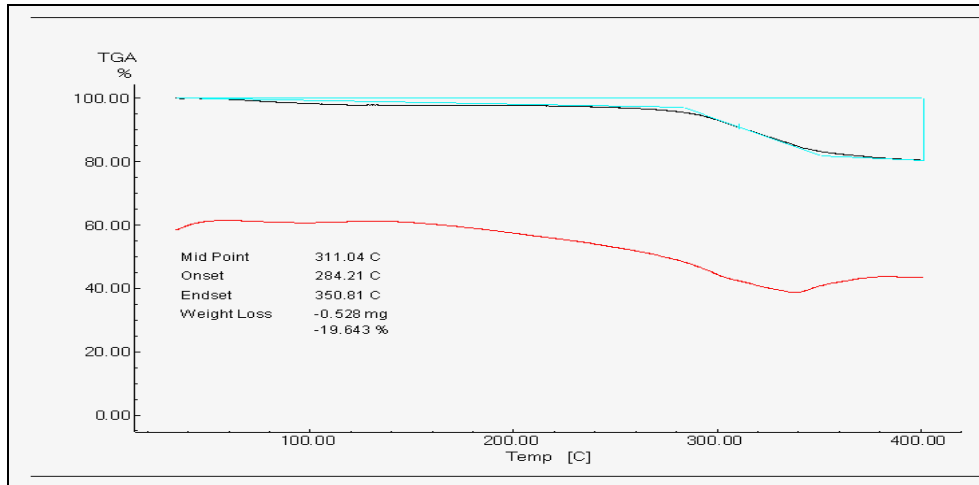
[Zn(L₁)₂(CH₃COO)₂]. 8H₂O bileşiğinin TGA eğrisinde (Şekil 5.4) 300 °C'ye kadar 8 mol su ayrılması devam etmektedir. Literatürde fenantrolin ligandının bulunduğu komplekslerde 8 mol sulu yapılar rastlanmaktadır[52]. 300 °C'ye kadar olan su kaybı molekül

yapısı ile uyumlu olduğu görülmektedir. Element analiz sonuçları (Tablo 5.2) önerilen yapıya uygun düşmektedir.

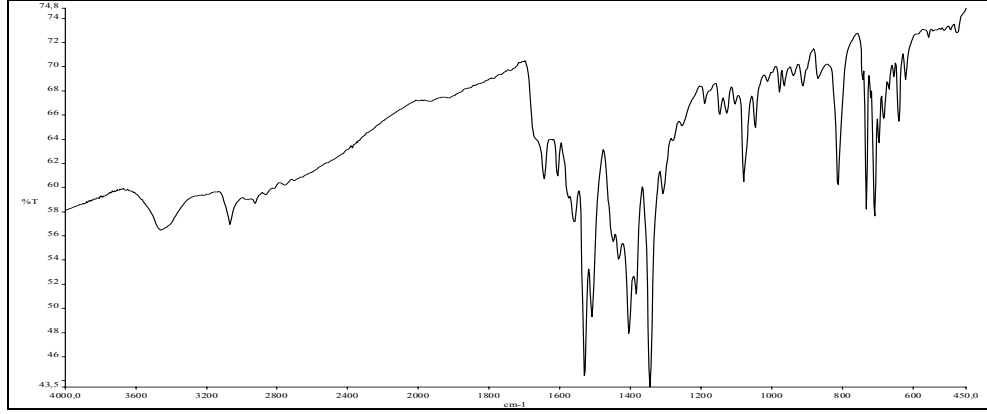
Komplekslerin IR spektrumu (Şekil 5.5, Tablo 5.2)'nda 1573 cm^{-1} 'de asetata ait asimetrik gerilme ile 1383 cm^{-1} 'de simetrik gerilme titreşimlerine ait pikler görülmektedir. Literatüre göre : $\nu_{\text{OCOasm}} - \nu_{\text{OCOsm}} = 1573 - 1383 = 190$ gibi büyük fark asetatin tek dişli (ünidentat) bağlandığına delil olarak gösterilmektedir [49,50]. 1644 cm^{-1} 'deki pik koordinasyon halindeki suya atfedilmiştir[51]. Bu da bazı moleküllerde asetat yerine suyun ligand olarak girdiğini göstermektedir. Bu durumda asetatin iyon olduğu yapı ile ligand olduğu yapı arasında bir dengenin varlığından da bahsedilebilir.

$^1\text{H-NMR}$ spektrumu (Şekil 5.6, Tablo 5.2)'nda 4,30 ppm'deki yayvan pik kristal ve koordinasyon halindeki suya aittir. Su pikinin beklenenden daha düşük alana kayması, kompleks ile su molekülleri arasındaki hidrojen bağı veya koordinasyon bağının çekim olarak çok etkili olduğunu göstermektedir. Kompleksin $^1\text{H-NMR}$ spektrumunda imidazol protonunun görülmemesi literatüre uygundur. Literatürde, protonun ayrılıp bağlanma periyoduna $^1\text{H-NMR}$ cihazının tarama periyodunun uyumlu olmadığı durumlarda bu olayın ortaya çıktığına dair bilgi mevcuttur[42].

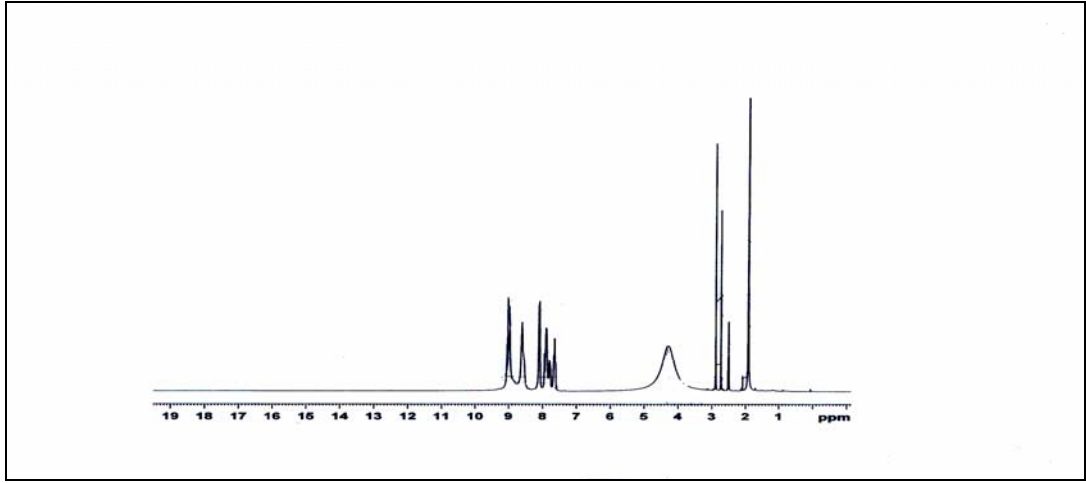
TGA eğrisinde sekiz mol suyun uzaklaşmasının $300\text{ }^{\circ}\text{C}$ gibi beklenenden yüksek sıcaklıklara kadar sürmesi, yukarıda söz konusu edilen kompleks ile su molekülleri arasındaki çekim kuvvetinin büyük olduğu düşüncesi ile uyuşum halindedir.



Şekil 5.4. $[\text{Zn}(\text{L}_1)_2(\text{CH}_3\text{COO})_2] \cdot 8\text{H}_2\text{O}$ bileşiğinin TGA eğrisi

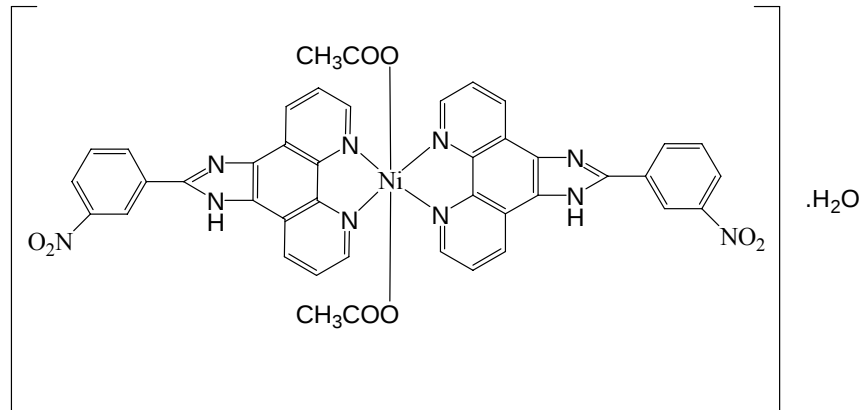


Şekil 5. 5. $[\text{Zn}(\text{L}_1)_2(\text{CH}_3\text{COO})_2] \cdot 8\text{H}_2\text{O}$ bileşiğinin IR spektrumu

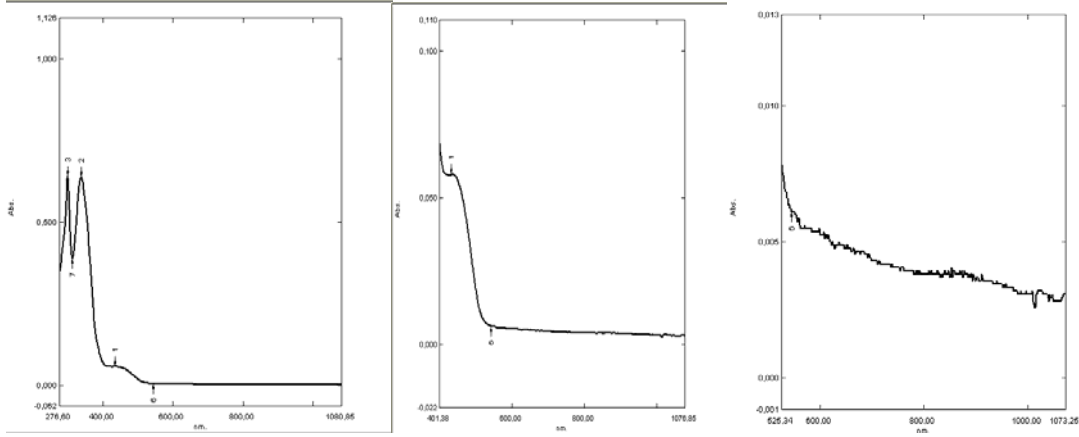


Şekil 5.6. $[\text{Zn}(\text{L}_1)_2(\text{CH}_3\text{COO})_2] \cdot 8\text{H}_2\text{O}$ bileşiğinin ^1H -NMR spektrumu

5.2.2 $[\text{Ni}(\text{L}_1)_2(\text{CH}_3\text{COO})_2] \cdot \text{H}_2\text{O}$ Kompleksinin Karakterizasyonu

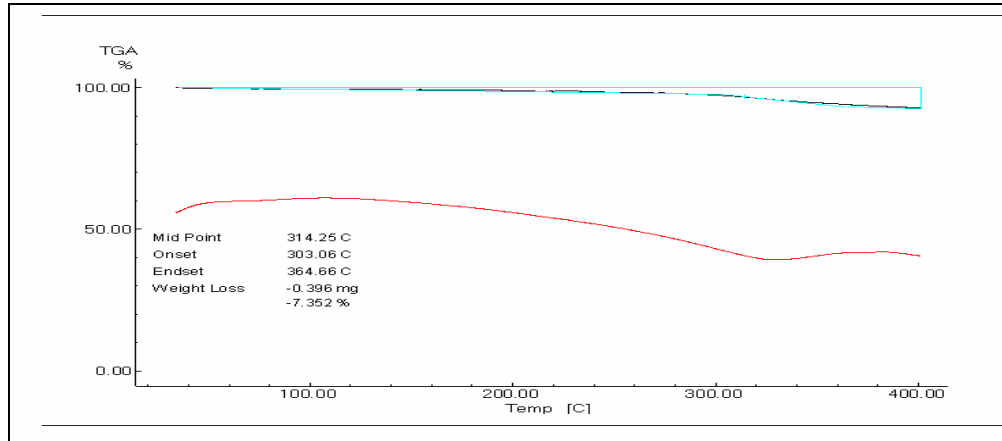


$[\text{Ni}(\text{L}_1)_2(\text{CH}_3\text{COO})_2] \cdot \text{H}_2\text{O}$ kompleksine ait UV-görünür bölge spektrumları, TGA eğrisi ve IR Şekil 5.7-5.9'da verilmiştir. Elementel analiz ve IR spektrumuna ait önemli pikler Tablo 5.3'de verilmiştir.



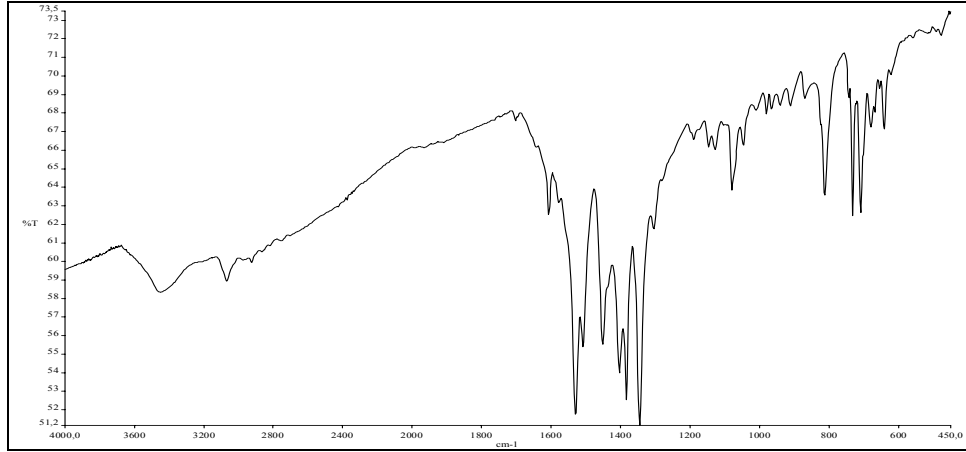
Şekil 5.7. $[\text{Ni}(\text{L}_1)_2(\text{CH}_3\text{COO})_2] \cdot \text{H}_2\text{O}$ bileşiğinin UV- görünür bölge spektrumları

UV-görünür bölge spektrumu sonuçlarına göre 22700 cm^{-1} , 16600 cm^{-1} , 14200 cm^{-1} , 11700 cm^{-1} ve 9170 cm^{-1} enerjilerinde yayvan pikler ortamda farklı simetrilerde moleküllerin varlığını göstermektedir. Bu piklerin ait olduğu geçişlerin tespiti ileri araştırmalar gerektirmektedir. IR spektrumunda asetata ait $\nu_{\text{OCOasm}} = 1577 \text{ cm}^{-1}$ 'deki ve $\nu_{\text{OCOsm}} = 1383 \text{ cm}^{-1}$ 'deki piklerine ait $\nu_{\text{OCOasm}} - \nu_{\text{OCOsm}} = 195$ farkı asetatin tek dişli olarak bağlandığını göstermektedir[49,50]. 1643 cm^{-1} 'de koordinasyon suyuna atfedilen pikin bulunması kompleksin bazı moleküllerinde asetat yerine ligand olarak suyun bağlandığını ifade etmektedir[51].



Şekil 5.8. $[\text{Ni}(\text{L}_1)_2(\text{CH}_3\text{COO})_2] \cdot \text{H}_2\text{O}$ bileşiğinin TGA eğrisi

TGA eğrisinde 310°C deki su kaybı yüzdesi ve element analizi değerleri yukarıda önerilen formüle uygundur. Bu durumda kompleks bozulmuş oktahedral yapıda fakat C_{2v} , C_{4v} ve D_{4h} gibi simetriye sahip geometriler halinde olabilir.

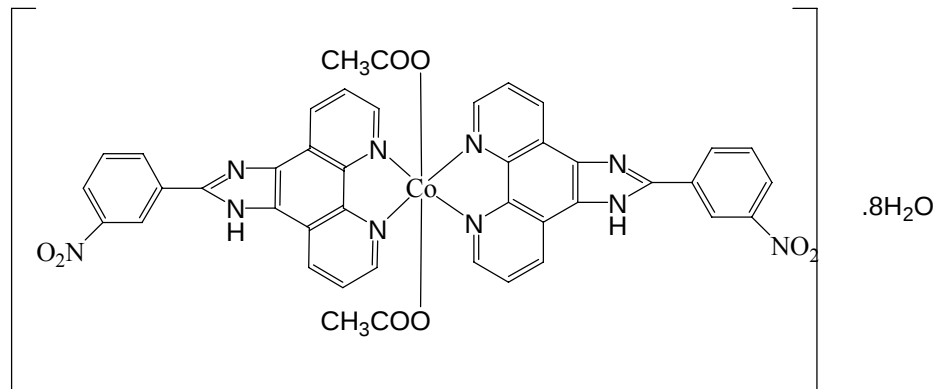


Şekil 5.9. $[\text{Ni}(\text{L}_1)_2(\text{CH}_3\text{COO})_2] \cdot \text{H}_2\text{O}$ bileşiğinin IR spektrumu

Tablo 5.3. $[\text{Ni}(\text{L}_1)_2(\text{CH}_3\text{COO})_2] \cdot \text{H}_2\text{O}$ bileşiğinin IR ve elementel analiz sonuçları

IR (cm^{-1})	Element Analizi (Teorik/Deneysel)
3452: O-H Gerilme	Ni: (6.69/7.00)
3071: N-H	H: (3.45/3.52)
3057,2913: C-H (Ar)	C: (57.49/56.30)
1643: O-H koor. su	N: (15.96/14.96)
1607: C=N	
1577: ν_{OCOasm}	
1383: ν_{OCOsm}	
1344: C-NO ₂	

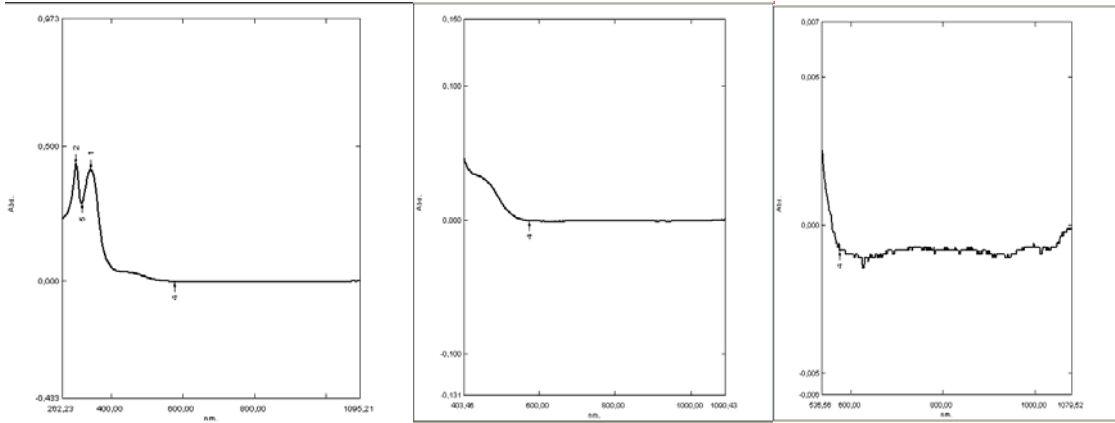
5.2.3 $[\text{Co}(\text{L}_1)_2(\text{CH}_3\text{COO})_2] \cdot 8\text{H}_2\text{O}$ Kompleksinin Karakterizasyonu



$[\text{Co}(\text{L}_1)_2(\text{CH}_3\text{COO})_2] \cdot 8\text{H}_2\text{O}$ bileşiğinin UV- görünür spektrumları, TGA eğrisi ve IR spektrumu Şekil 5.10-5.12’de verilmiştir. Elementel analiz ve IR spektrumuna ait önemli pikler Tablo 5.4’de gösterilmiştir.

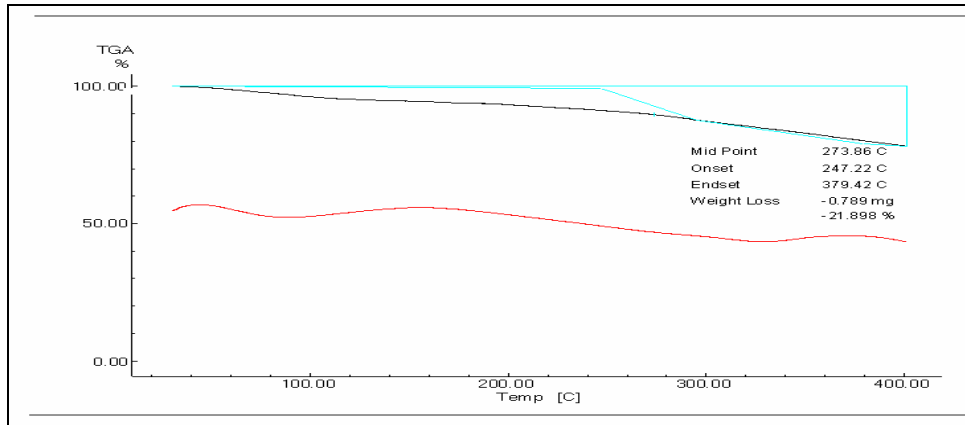
Elementel analizi önerilen yapıyı doğrulamaktadır. TGA eğrisi incelendiğinde 300 °C ye kadar sekiz mol suyun ayrıldığı görülmektedir. Bu da kütle kaybı olarak önerilen molekül formülünü doğrulamaktadır.

IR spektrumunda 1566 cm^{-1} 'deki ν_{OCOasm} ve 1383 cm^{-1} 'deki ν_{OCOsm} titreşim pikleri tek dişli asetatin ($\nu_{\text{OCOasm}} - \nu_{\text{OCOsm}} = 183$) varlığını göstermektedir [49,50]. Koordinasyon suyuna literatürde atfedilen 1655 cm^{-1} civarında düşük şiddetteki pik suyun ligand olarak çok az sayıda bağlandığını ifade etmektedir [51].

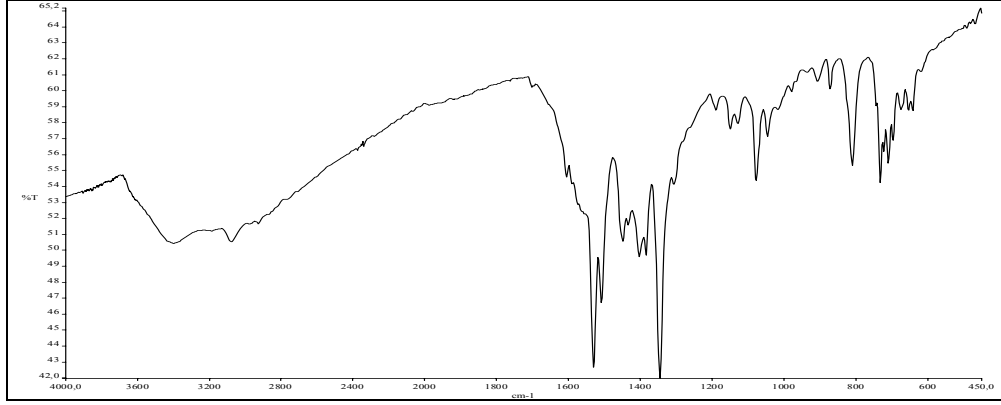


Şekil 5.10. $[\text{Co}(\text{L}_1)_2(\text{CH}_3\text{COO})_2] \cdot 8\text{H}_2\text{O}$ bileşiğinin UV- görünür bölge spektrumları

UV-görünür bölge spektrumunda 22500 cm^{-1} , 13700 cm^{-1} ve 10500 cm^{-1} geçişlerine ait birbirine yakın yayvan bantlar farklı simetritlerdeki geçişlerin birbirini örtmesinden kaynaklanmış olabilir. Dolayısıyla geçişlerin hangi yapılara ait olduğunu tespit etmek oldukça güçtür.



Şekil 5.11. $[\text{Co}(\text{L}_1)_2(\text{CH}_3\text{COO})_2] \cdot 8\text{H}_2\text{O}$ bileşiğinin TGA eğrisi

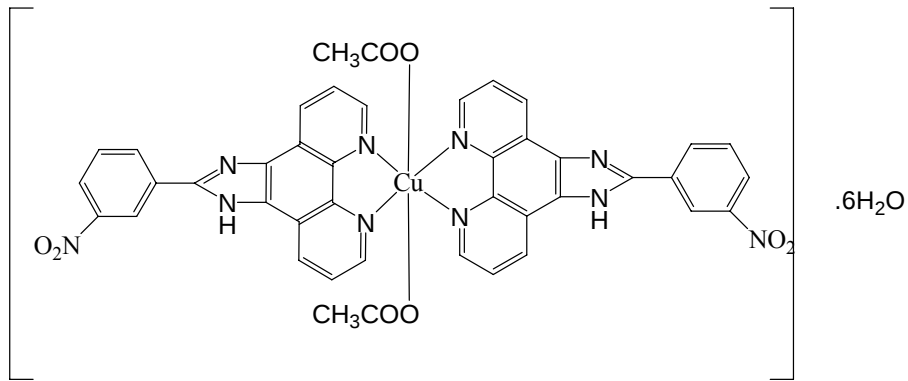


Şekil 5.12. $[\text{Co}(\text{L}_1)_2(\text{CH}_3\text{COO})_2] \cdot 8\text{H}_2\text{O}$ bileşiğinin IR spekturumu

Tablo 5.4. $[\text{Co}(\text{L}_1)_2(\text{CH}_3\text{COO})_2] \cdot 8\text{H}_2\text{O}$ bileşiğinin IR ve Elementel Analiz Sonuçları

IR (cm^{-1})	Element Analizi (Teorik/Deneysel)
3379: O-H	Co: (5,87/5,36)
3075: N-H	C: (50,25/49,2)
3057,2913: C-H (Ar)	H: 4,42/4,10)
1604: C=N	N: (13,95/13,30)
1655: O-H Koor. su	
1566: ν_{OCOasm}	
1383: ν_{OCOsm}	
1344: C-NO ₂	

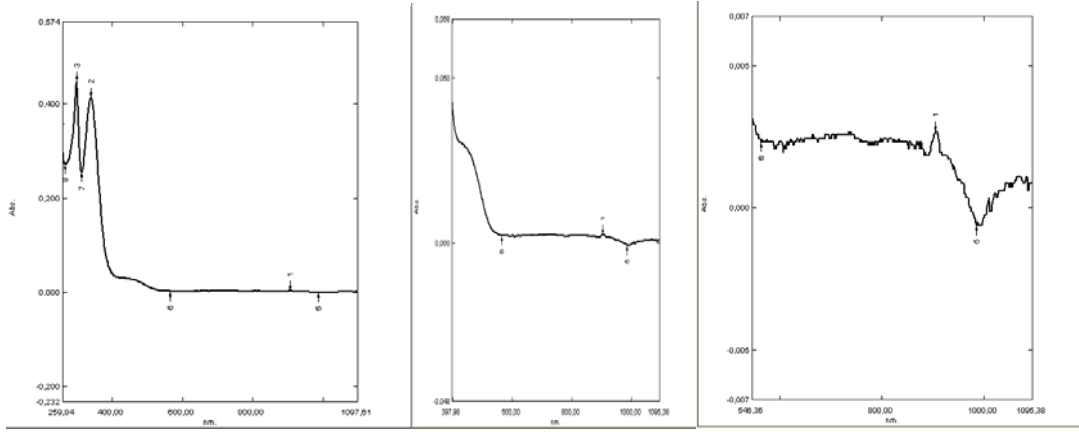
5.2.4 $[\text{Cu}(\text{L}_1)_2(\text{CH}_3\text{COO})_2] \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ Kompleksinin Karakterizasyonu



$[\text{Cu}(\text{L}_1)_2(\text{CH}_3\text{COO})_2] \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ kompleksine ait UV-görünür bölge spektrumları, IR spektumu ve TGA eğrisi Şekil 5.13–5.15’de verilmiştir. Elementel analiz ve IR spektrumuna ait önemli pikler Tablo 5.5’de verilmiştir.

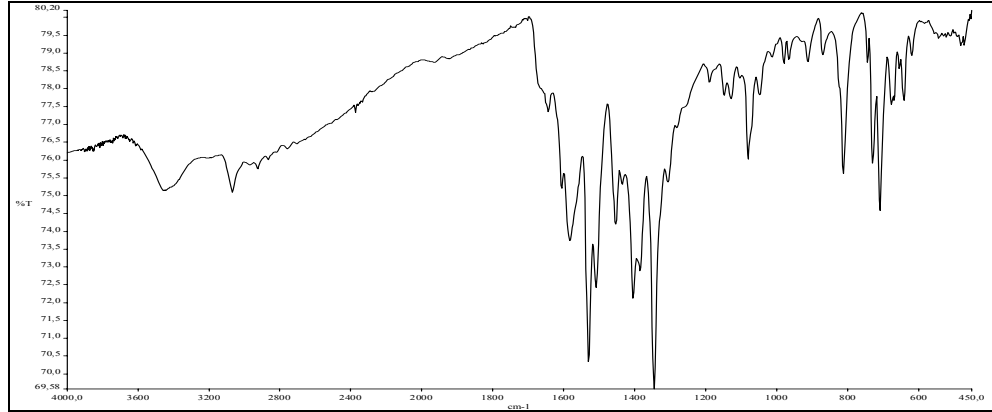
Tablo 5.5. $[\text{Cu}(\text{L}_1)_2(\text{CH}_3\text{COO})_2] \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ bileşiğinin IR ve elementel analiz sonuçları

IR (cm^{-1})	Element Analizi (Teorik/Deneysel)
3456: O-H	Cu: (6,54/6,75)
3065: N-H	C : (51,88/52,40)
2971: C-H (Ar)	H: (4,15/ 3,52)
1646:O-H Koor. su	N: (14,40/14,81)
1602: C=N	
1344: C-NO ₂	
1583: ν_{OCOasm}	
1383: ν_{OCOsm}	



Şekil 5.13. $[\text{Cu}(\text{L}_1)_2(\text{CH}_3\text{COO})_2] \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ UV- görünür bölge spektrumları

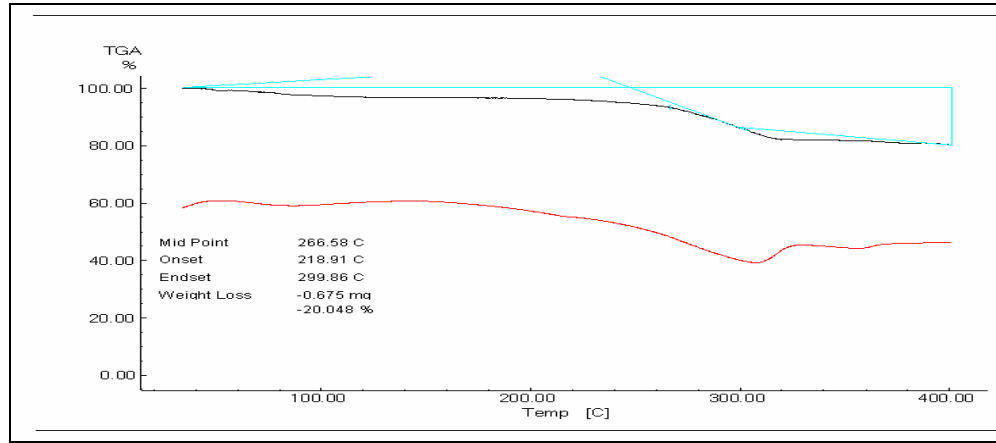
UV-görünür bölge spektrumu 21200 cm^{-1} (442 nm), 17300 cm^{-1} (578 nm), 16600 cm^{-1} (602 nm), 14300 cm^{-1} (699 nm), 12500 cm^{-1} (800 nm), 11100 cm^{-1} (900 nm) ve 9000 cm^{-1} (1111 nm) civarlarındaki piklerin hangi geometrik yapıya ait olduğunu belirtmek oldukça güçtür.



Şekil 5.14. $[\text{Cu}(\text{L}_1)_2(\text{CH}_3\text{COO})_2] \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ bileşiğinin IR spektrumu

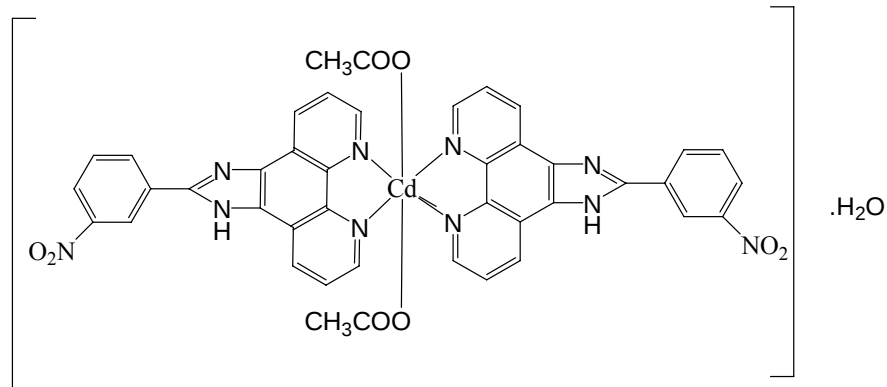
Bileşiğin IR spektrumunda 1583 cm^{-1} 'de ν_{OCOasm} ve 1404 cm^{-1} 'deki ν_{OCOsm} ligand olarak tek dişli ($\nu_{\text{OCOasm}} - \nu_{\text{OCOsm}} = 200$) asetata aittir [49,50]. 1646 cm^{-1} 'de koordine suya ait eğilme titreşimleri piki bulunmaktadır [51]. Bu durum kompleksin asetat ligandının su ile yer değiştirebildiğini ifade etmektedir.

Elementel analiz sonuçları önerilen formülle uyum halindedir. TGA eğrisinde $300\text{ }^{\circ}\text{C}$ ye kadar olan su kaybı söz konusu formüle uygundur.



Şekil 5.15. $[\text{Cu}(\text{L}_1)_2(\text{CH}_3\text{COO})_2] \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ bileşiğinin TGA eğrisi

5.2.5. $[\text{Cd}(\text{L}_1)_2(\text{CH}_3\text{COO})_2] \cdot \text{H}_2\text{O}$ Asetat Kompleksinin Karakterizasyonu



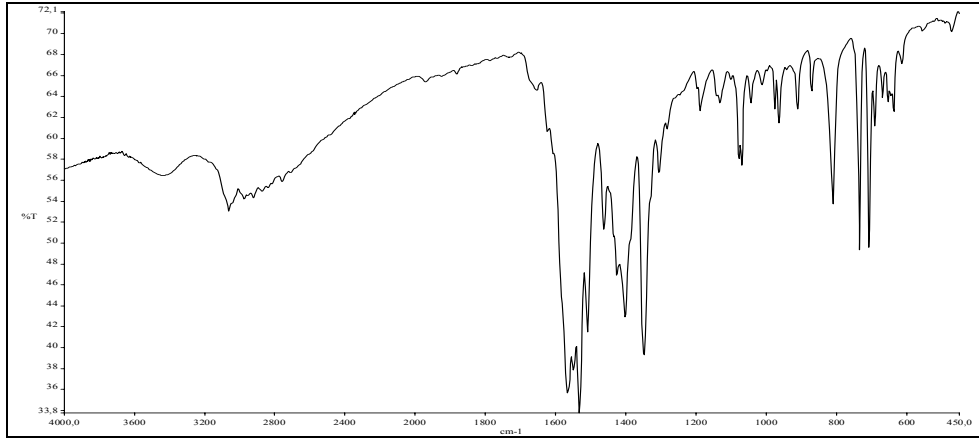
$[\text{Cd}(\text{L}_1)_2(\text{CH}_3\text{COO})_2] \cdot \text{H}_2\text{O}$ kompleksine ait IR spektrumu ve TGA eğrisi Şekil 5.16 ve 5.17'de verilmiştir. Elementel analiz ve IR spektrumuna ait önemli pikler Tablo 5.6'da verilmiştir.

Tablo 5.6. $[\text{Cd}(\text{L}_1)_2(\text{CH}_3\text{COO})_2] \cdot \text{H}_2\text{O}$ bileşiğinin IR ve elementel analiz sonuçları

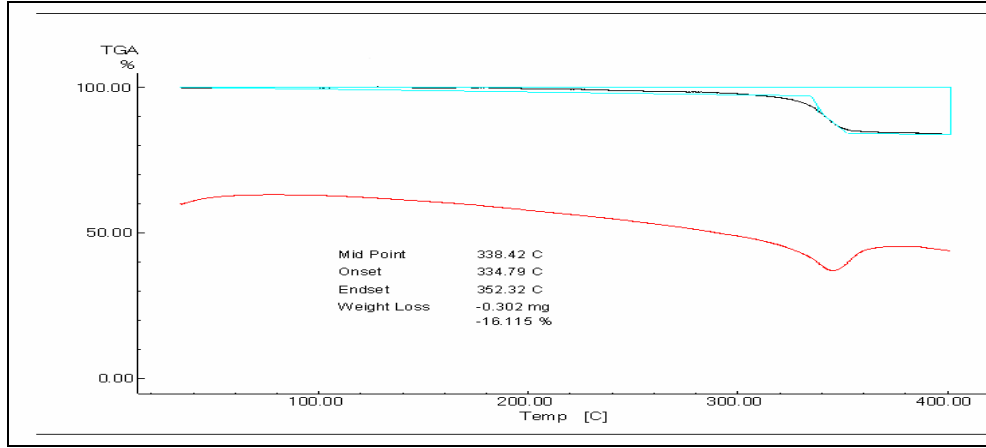
IR (cm^{-1})	Element Analizi (Teorik/Deneysel)
3434: O-H 3071: N-H 3057,2913: C-H (Ar) 1604: C=N 1344: C-NO ₂ 1651: O-H Koor. su 1566: ν_{OCOasm} 1387: ν_{OCOsm}	Cd: (12,07/11,8) C: (54,17/53,9) H: (3,25/3,15) N: (15,04/14,7)

Element analizi ve TGA eğrisi birlikte ele alındığında kompleksin altılı koordinasyonlu tetragonal veya C_{2v} yapısında olmasını gerekli kılmaktadır.

IR spektrumunda 1566 cm^{-1} 'de ν_{OCOasm} 1387 cm^{-1} 'de ν_{OCOsm} tek dişli ($\nu_{\text{OCOasm}} - \nu_{\text{OCOsm}} = 179$) asetat ligandına aittir[49,50]. 1651 cm^{-1} 'de koordine suya ait eğilme titreşimi bulunmaktadır[51]. Bu verilere göre komplekslerde su ile asetat ligandının yer değiştirebildikleri ileri sürülebilir.

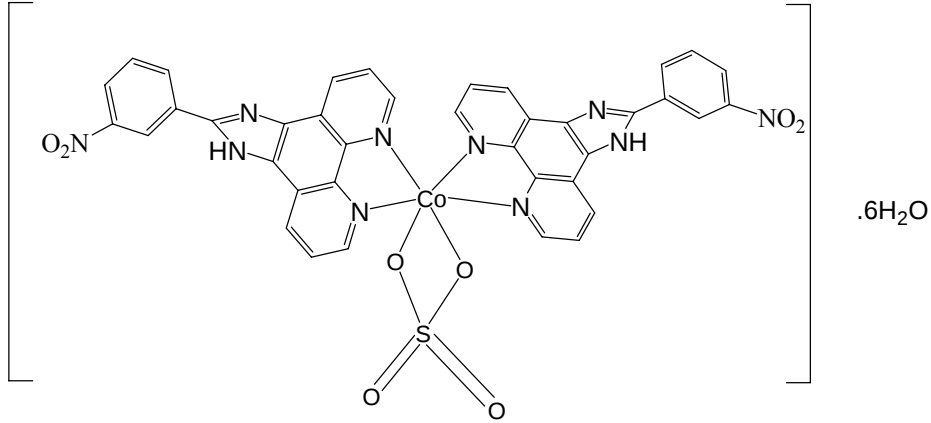


Şekil 5.16. $[\text{Cd}(\text{L}_1)_2(\text{CH}_3\text{COO})_2] \cdot \text{H}_2\text{O}$ bileşiğinin IR spektrumu

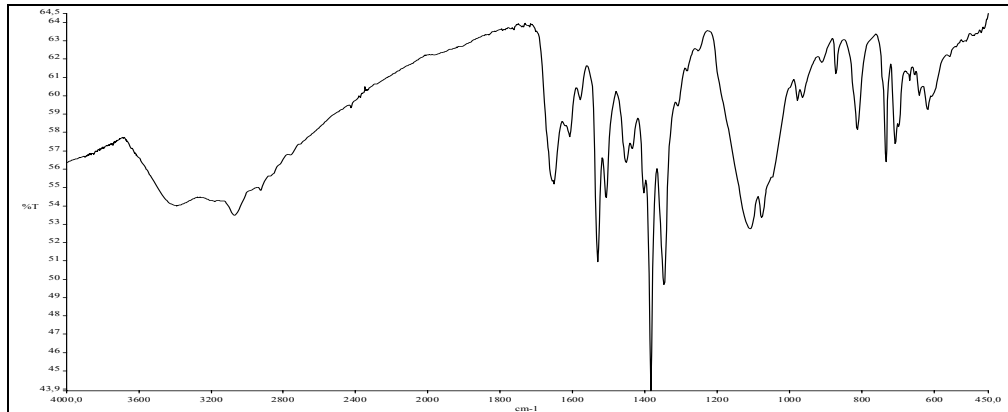


Şekil 5.17. $[\text{Cd}(\text{L}_1)_2(\text{CH}_3\text{COO})_2] \cdot \text{H}_2\text{O}$ bileşiğinin TGA eğrisi

5.2.6 $[\text{Co}(\text{L}_1)_2\text{SO}_4] \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ Kompleksinin Karakterizasyonu

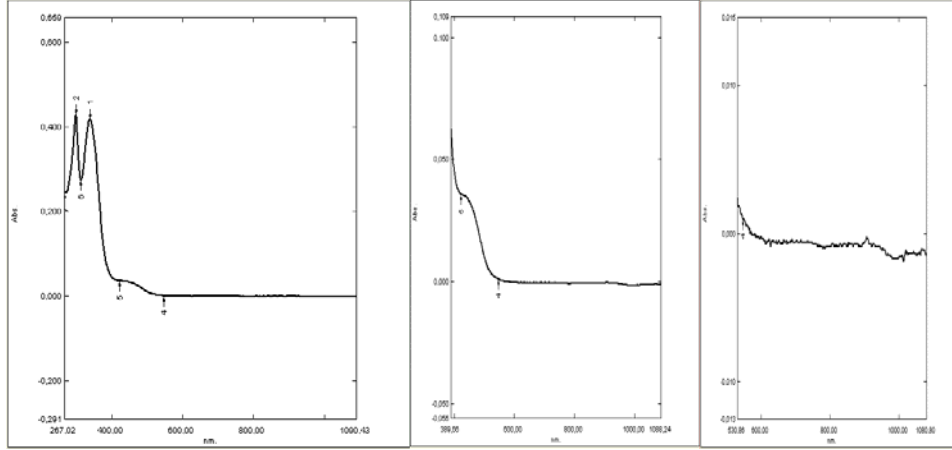


$[\text{Co}(\text{L}_1)_2\text{SO}_4] \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ kompleksine ait IR, UV-görünür bölge spektrumu ve TGA eğrisi Şekil 5.18–5.20’de verilmiştir. Elementel analiz ve IR spektrumuna ait önemli pikler Tablo 5.7’de gösterilmiştir.



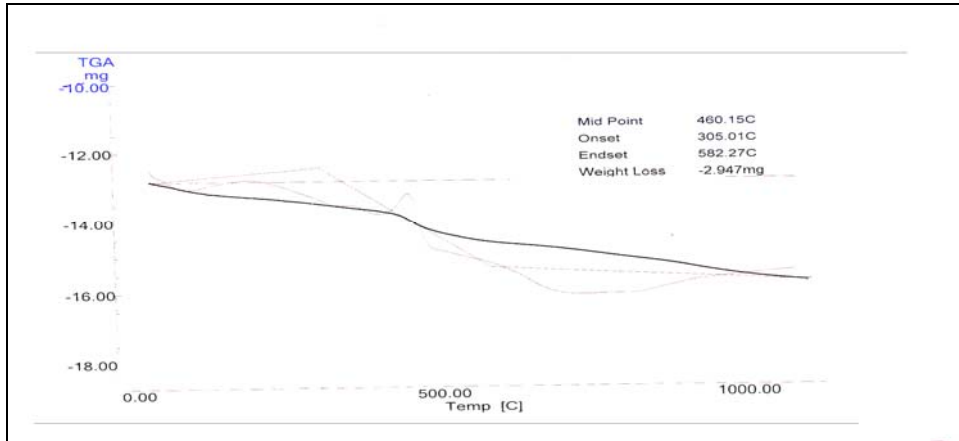
Şekil 5.18 . $[\text{Co}(\text{L}_1)_2\text{SO}_4] \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ Bileşiğinin IR spektrumu

IR spektrumunda C_{2v} , C_{3v} ve T_d simetritelerindeki ν_1 , ν_3 ve ν_4 titreşimleri yayvan bant halinde bulunmaktadır[50]. Bu da kompleksin hem iyonik yapıda hem de tek ve iki dişli ligand şeklinde olabileceğini göstermektedir. 1646 cm^{-1} 'de koordinasyon suyuna ait pikin varlığı da bu düşüncüyü kuvvetlendirmektedir[51]. Element analizi ve TGA daki su kaybı sonuçları da önerilen yapıyı desteklemektedir.



Şekil 5.19. $[\text{Co}(\text{L}_1)_2\text{SO}_4] \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ Bileşiğinin UV-görünür bölge spektrumları

UV-görünür bölge spektrumu sonuçlarına göre 23500 cm^{-1} , 14200 cm^{-1} , 10800 cm^{-1} , 9700 cm^{-1} ve 9170 cm^{-1} enerjilerinde yayvan bant halinde geçişler gözlenmektedir. Bu da kompleksin değişik simetride bozulmuş oktahedral yapısından kaynaklanmaktadır.

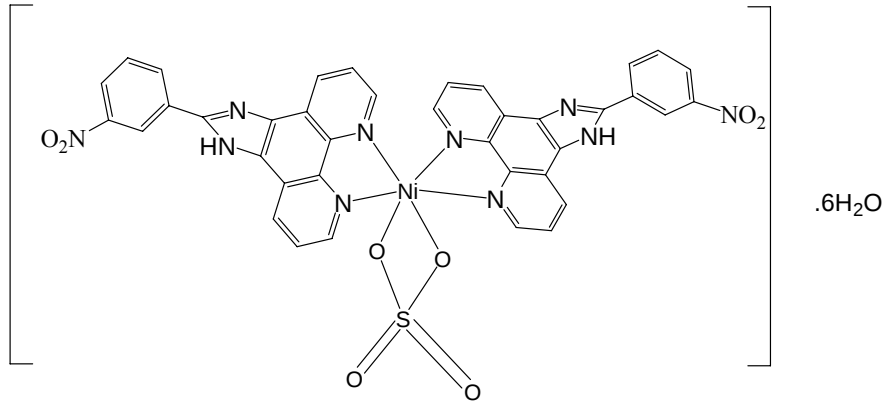


Şekil 5.20 . $[\text{Co}(\text{L}_1)_2\text{SO}_4] \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ bileşiğinin TGA eğrisi

Tablo 5.7. $[\text{Co}(\text{L}_1)_2\text{SO}_4] \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ bileşiğinin IR ve elementel analiz sonuçları

IR (cm^{-1})	Element Analizi (Teorik/Deneysel)
3390: O-H	Co: (6,23/6,25)
3073: N-H	C: (48,26/47,89)
1651: koor.su	H: (3,62/ 3,42)
1607: C=N	N: (14,81/14,40)
1385: C-NO ₂	S:(3,39/3,05)
SO ₄ : (C _{2v} , C _{3v} ve T _d)	
ν_1 :960	
ν_3 :1109, 1072, 1068	
ν_4 :610, 618, 642	

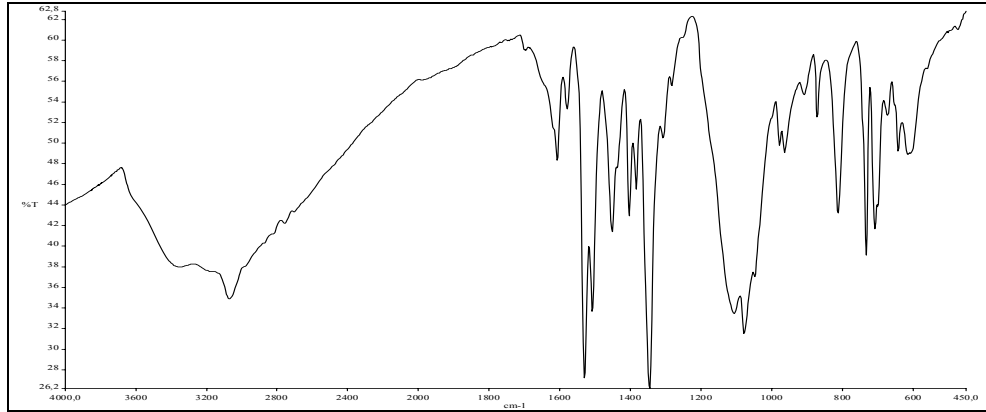
5.2.7 $[\text{Ni}(\text{L}_1)_2\text{SO}_4] \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ Kompleksinin Karakterizasyonu



$[\text{Ni}(\text{L}_1)_2\text{SO}_4] \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ kompleksine ait IR, UV-spektrumları ve TGA eğrisi Şekil 5.21-5.23’de verilmiştir. Elementel analiz ve IR spektrumuna ait önemli pikler Tablo 5.8’de verilmiştir.

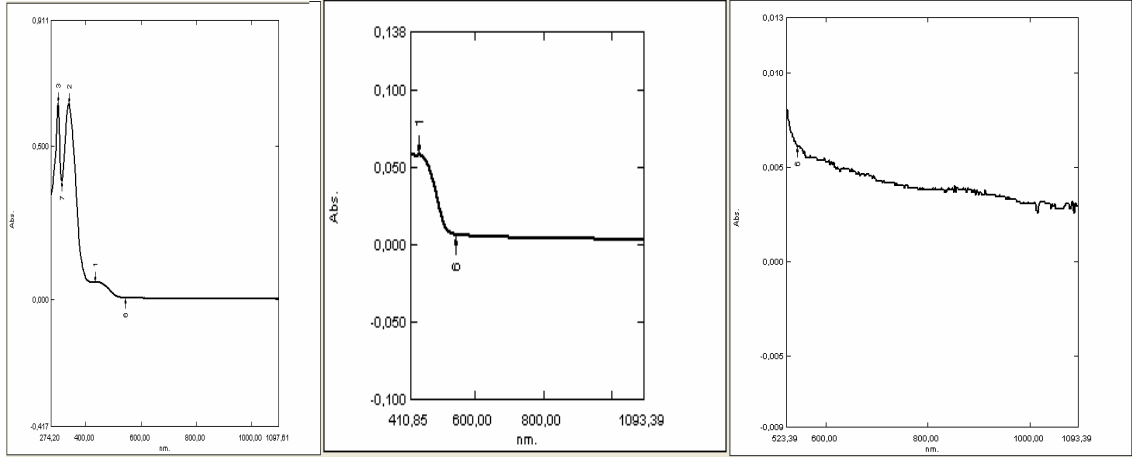
Tablo 5.8. $[\text{Ni}(\text{L}_1)_2\text{SO}_4] \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ bileşiğinin IR ve elementel analiz sonuçları

IR (cm^{-1})	Element Analizi (Teorik/Deneysel)
3390: O-H	Ni: (6,21/6,10)
3073: N-H	C: (48,27/46,80)
1650: koor.su	H: (3,62/3,22)
1607: C=N	N: (14,81/14,40)
1385: C-NO ₂	S:(3,39/3,20)
SO ₄ : (C _{2v} , C _{3v} ve T _d)	
ν_1 :963	
ν_3 :1103, 1074, 1046	
ν_4 :610, 616, 641	



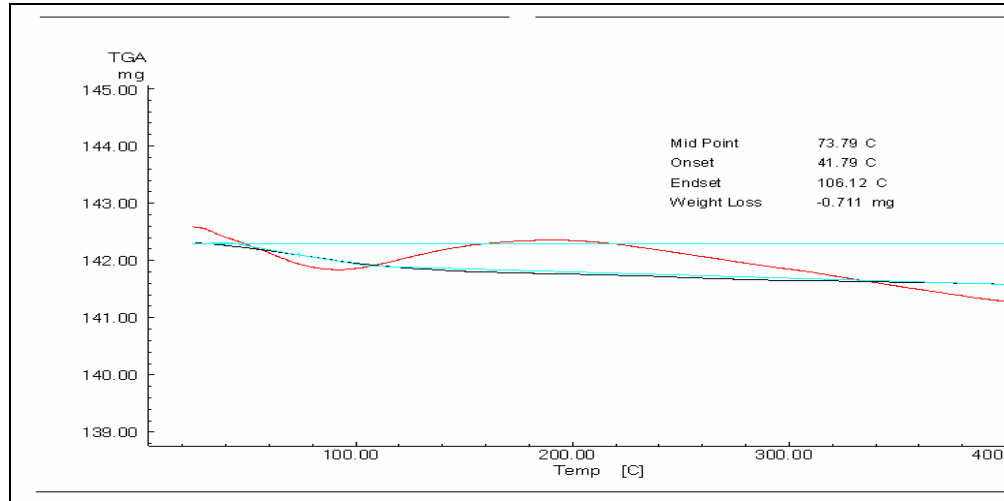
Şekil 5.21. $[\text{Ni}(\text{L}_1)_2\text{SO}_4] \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ bileşiğinin IR spektrumu

Element analizi sonuçlarının önerilen yapıya uygun olduğu görülmektedir. IR spektrumundaki iki dişli (C_{2v}) , tek dişli (C_{3v}) ve iyonik yapıda (T_d) ki sülfata ait yayvan bant halinde ν_1 , ν_3 ve ν_4 titreşim piklerinin varlığı sülfatın farklı şekillerde bağlandığını göstermektedir[50]. Yine 1650 cm^{-1} 'deki koordinasyon pikinin omuz halinde de olsa varlığı[51], kompleksin değişik simetrik yapılarda oluştuğunu göstermektedir.



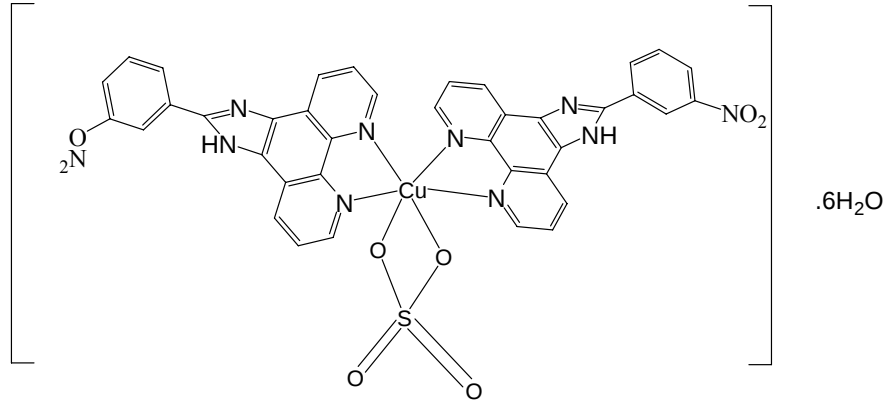
Şekil 5.22. $[\text{Ni}(\text{L}_1)_2\text{SO}_4] \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ UV-görünür bölge spektrumları

UV-görünür bölge spektrumuna bakıldığında 23200 cm^{-1} , 16400 cm^{-1} , 12000 cm^{-1} , 10000 cm^{-1} ve 9170 cm^{-1} enerjilerindeki geçişlerin yayvan bantlar halinde oldukları gözlenmektedir. Bu da değişik şekilde bağlanmış bozulmuş oktahedral yapıdan kaynaklanmaktadır. TGA analizindeki su kaybı yüzdesi de önerilen yapıya uygun düşmektedir.



Şekil 5.23. $[\text{Ni}(\text{L}_1)_2\text{SO}_4] \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ bileşiğinin TGA eğrisi

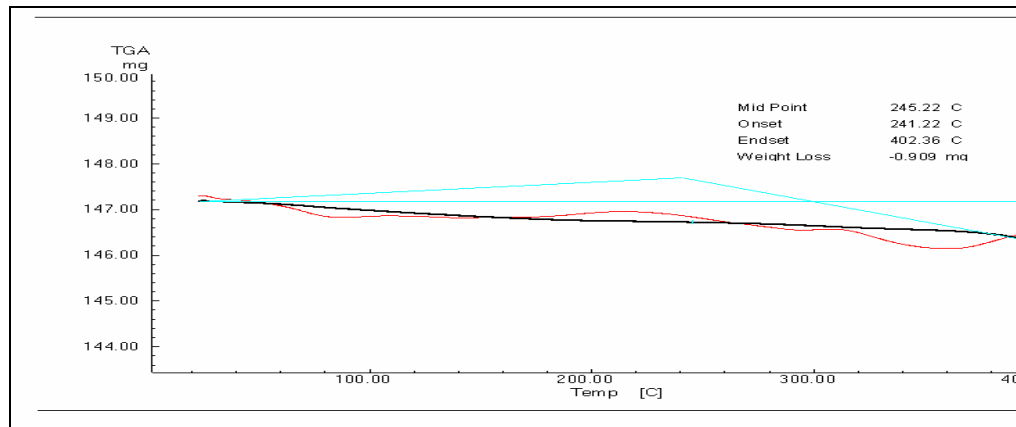
5.2.8 [Cu(L₁)₂SO₄]. 6H₂O Kompleksinin Karakterizasyonu



[Cu(L₁)₂SO₄]. 6H₂O kompleksine ait TGA eğrisi, IR ve UV-görünür bölge spektrumları Şekil 5.24-5.26’da verilmiştir. Elementel analiz ve IR spektrumuna ait önemli pikler Tablo 5.9’da verilmiştir.

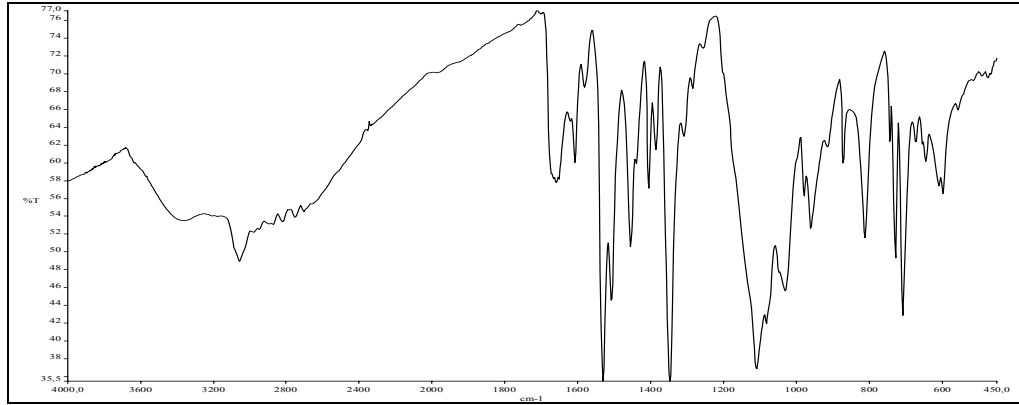
Tablo 5.9. [Cu(L₁)₂SO₄]. 6H₂O bileşiğinin IR ve elementel analiz sonuçları

IR (cm ⁻¹)	Element Analizi (Teorik/Deneysel)
3368: O-H	Cu: (6,69/6,52)
3073: N-H	C: (48,03/47,90)
1659: koor.su	H: (3,61/3,52)
1608: C=N	N: (14,74/14,3)
1385: C-NO ₂	S:(3,37/3,25)
SO ₄ : (C _{2v} , C _{3v} ve T _d)	
ν ₁ :961	
ν ₃ :1110, 1100, 1070	
ν ₄ :606, 646, 599	

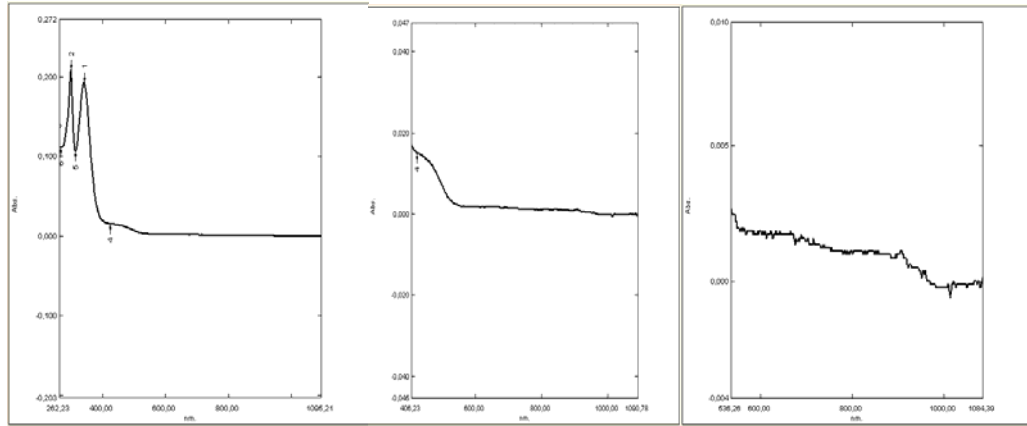


Şekil 5.24. [Cu(L₁)₂SO₄]. 6H₂O bileşiğinin TGA eğrisi

Element ve TGA analizi (su kaybı % 11,13) önerilen formülle uygundur. IR spektrumunda C_{2v} , C_{3v} ve iyonik yapıdaki (T_d) sülfata atfedilebilecek ν_1 , ν_3 ve ν_4 titreşim pikleri gözlenmektedir. Ayrıca 1646 cm^{-1} 'deki koordinasyon halindeki su pikinin varlığı [51] komplekste sülfatın iyonik ve tek dişli yapıda bağlı olabileceğini ifade etmektedir. Dolayısıyla kompleksin bozulmuş oktahedral yapıların (C_{2v} , C_{3v} , D_{4h}) karışımı halinde bulunabileceği ileri sürülebilir.



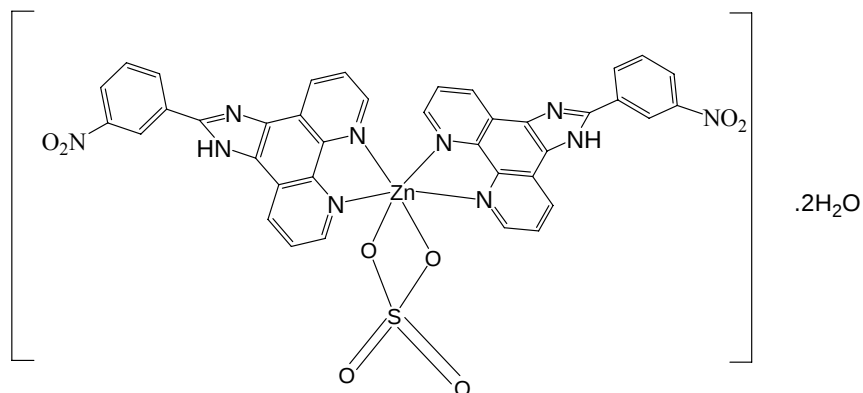
Şekil 5.25. $[Cu(L_1)_2SO_4]. 6H_2O$ bileşiğinin IR spektrumları



Şekil 5.26. $[Cu(L_1)_2SO_4]. 6H_2O$ bileşiğinin UV-görünür bölge spektrumları

UV-görünür spektrumunda 22200 cm^{-1} , 14490 cm^{-1} , 12300 cm^{-1} ve 10800 cm^{-1} enerjilerinde yayvan bantlar gözlenmesi değişik şekilde bozulmuş oktahedral yapıların karışımlarından ileri gelmiş olabilir.

5.2.9 [Zn(L₁)₂SO₄]. 2H₂O Kompleksinin Karakterizasyonu

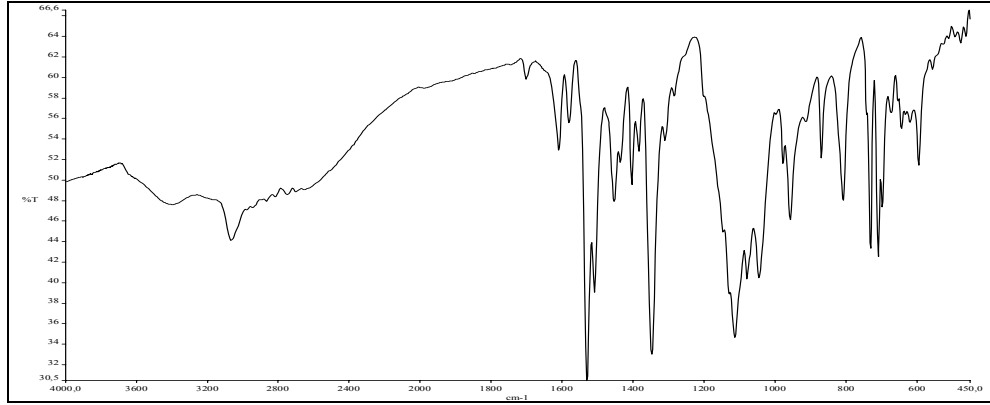


[Zn(L₁)₂SO₄]. 2H₂O kompleksine ait IR spektrumları ve TGA eğrisi Şekil 5.27 ve 5.28’de verilmiştir. Elementel analiz ve IR spektrumuna ait önemli pikler Tablo 5.10’da verilmiştir.

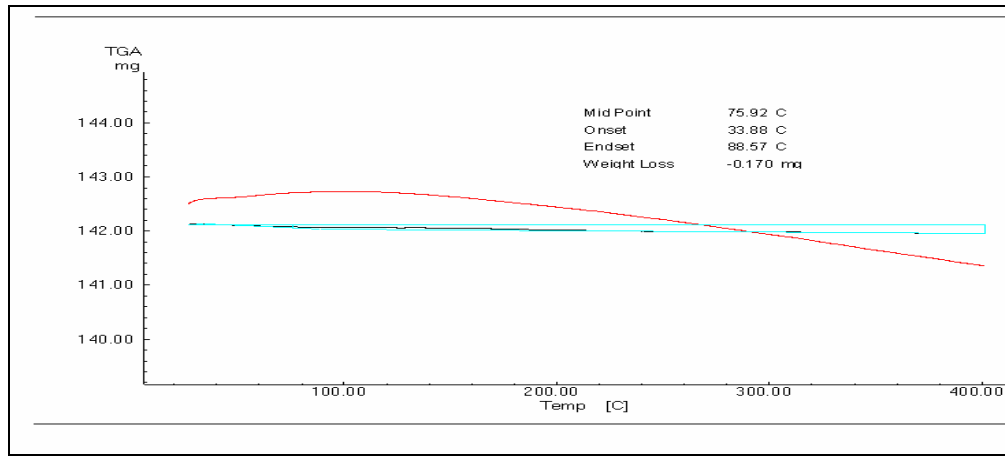
Tablo 5.10. Zn(L₁)₂SO₄. 2H₂O Bileşiğinin IR ve Elementel Analiz Sonuçları

IR sonuçları(cm ⁻¹)	Element Analizi (Teorik/Deneysel)
3395: O-H	Zn : (7,43/7,12)
3069: N-H	C: (51,86/50,6)
1659: koor.su	H: (2,98/2,93)
1608: C=N	N: (15,91/15,60)
1347: C-NO ₂	S:(3,64/3,52)
SO ₄ : (C _{2v} , T _d)	
ν_1 :958	
ν_3 :1114, 1079, 1045	
ν_4 :621, 638, 652	

Element analizi ve TGA daki kütle kaybı önerilen formüle uygundur. IR spektrumunda 1650 cm⁻¹ civarında koordinasyon suyuna ait pik gözlenmemektedir. Dolayısıyla sülfatın bu komplekste iki dişli (C_{2v}) ligand halinde bağlandığı ileri sürülebilir. Kompleks için önerilen geometri, bu durumda sadece C_{2v} simetrisi olabilir.

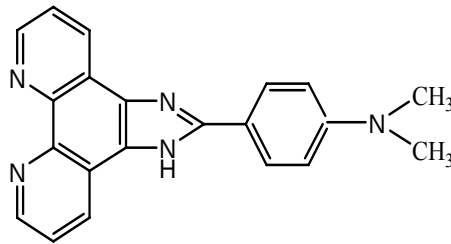


Şekil 5.27. $[Zn(L_1)_2SO_4] \cdot 2H_2O$ bileşiğinin IR spektrumu



Şekil 5.28. $[Zn(L_1)_2SO_4] \cdot 2H_2O$ bileşiğinin TGA eğrisi

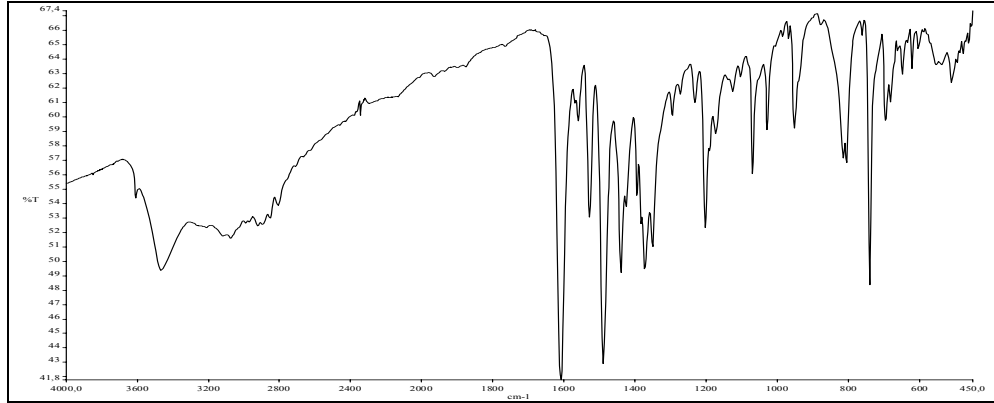
5.3. 4-(1H-İmidazo[4,5-f][1,10]Fenantrolin-2-il)-N,N-Dimetilbenzenamin(L₂)in karakterizasyonu



4-(1H-imidazo[4,5-f][1,10]fenantrolin-2-il)-N,N-dimetilbenzenamin bileşiğinin IR ve 1H -NMR spektrumları Şekil 5.29 ve 5.30'da spektrumların önemli verilerde Tablo 5.11'de verilmiştir.

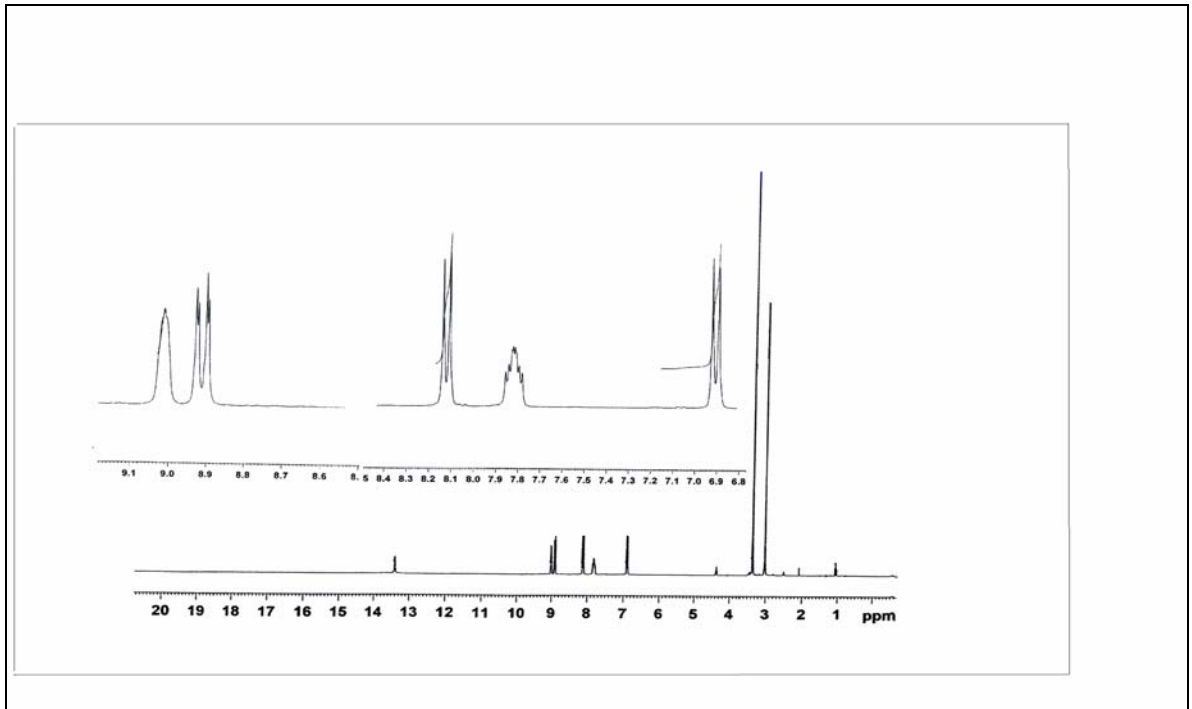
4-(1H-imidazo[4,5-f][1,10]fenantrolin-2-il)-N,N-dimetilbenzenamin bileşiğinin IR spektrumuna bakıldığında 1608 cm^{-1} 'de oluşan keskin pikin C=N gerilme titreşimlerine ait

olması, çıkış maddesinde 1684 cm^{-1} 'deki C=O karbonil pikinin kaybolması, ayrıca 3474 cm^{-1} 'de N-H gerilme titreşimine ait pikin varlığı, ligandın oluştuğunu göstermektedir.



Şekil 5.29. 4-(1H-imidazo[4,5-f][1,10]fenantrolin-2-il)-N,N-dimetilbenzenamin bileşiğinin IR spektrumu

^1H -NMR spektrumu (DMSO-d_6)'nda 13,70 ppm'de N-H, 9,02 ile 6,89 ppm arasında aromatik C-H ve 3,07 ppm' de N-CH₃ protonlarına ait pikler yapının oluştuğunu göstermektedir.

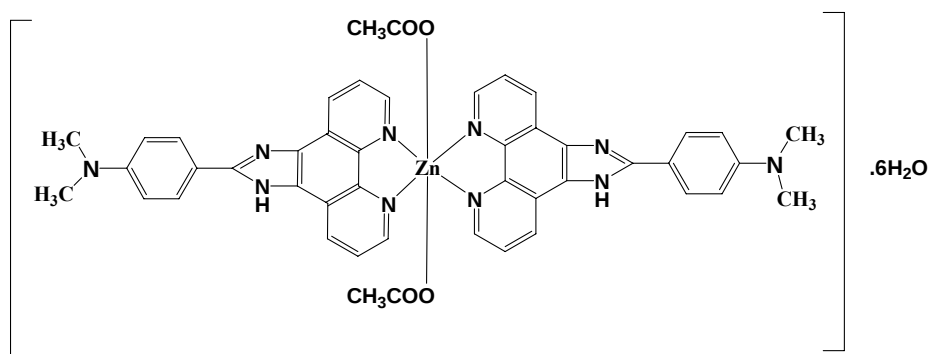


Şekil 5.30. 4-(1H-imidazo[4,5-f][1,10]fenantrolin-2-il)-N,N-dimetilbenzenamin bileşiğinin ^1H -NMR spektrumu

Tablo 5.11 4-(1H-imidazo[4,5-f][1,10]fenantrolin-2-il)-N,N-dimetilbenzenamin bileşiğinin IR ve elementel analiz sonuçları

IR (cm ⁻¹)	¹ H-NMR (ppm)
3474: N-H 3077, 3120: C-H (Ar.) 2801, 2917: C-H (al.) 1608: C=N 1527: N-H eğilme	N-H: 13,08 C-H (Ar): 9,02-6,8 N-CH ₃ : 3,07

5.3.1. [Zn(L₂)₂(CH₃COO)₂].6H₂O Kompleksinin Karakterizasyonu



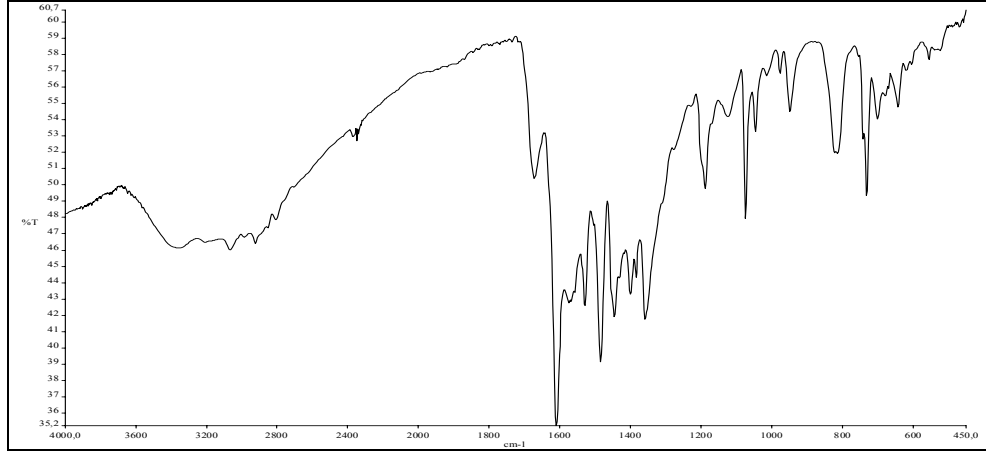
[Zn(L₂)₂(CH₃COO)₂].6H₂O bileşiğinin IR, ¹H-NMR spektrumları ve TGA eğrisi Şekil 5.31–5.33’de elementel analiz sonuçları ile spektrumların önemli bazı değerleri Tablo 5.12’de verilmiştir.

Tablo 5.12. [Zn(L₂)₂(CH₃COO)₂].6H₂O bileşiğinin IR, ¹HNMR ve elementel analiz sonuçları

IR (cm ⁻¹)	¹ H-NMR (ppm)	Element Analizi (Teorik/Deneysel)
3202: C-H (Ar.) 1607: C=N 1529: N-H eğilme 1673: O-H koor. su	Yapıya bağlı su: 4,30 C-H (Ar): 6,01–9,30 Asetata bağlı CH ₃ : 1,90	Zn: (6,74/7,3) H: (5,40/4,44) C: (56,94/57,72) N: (14,43/13,47)

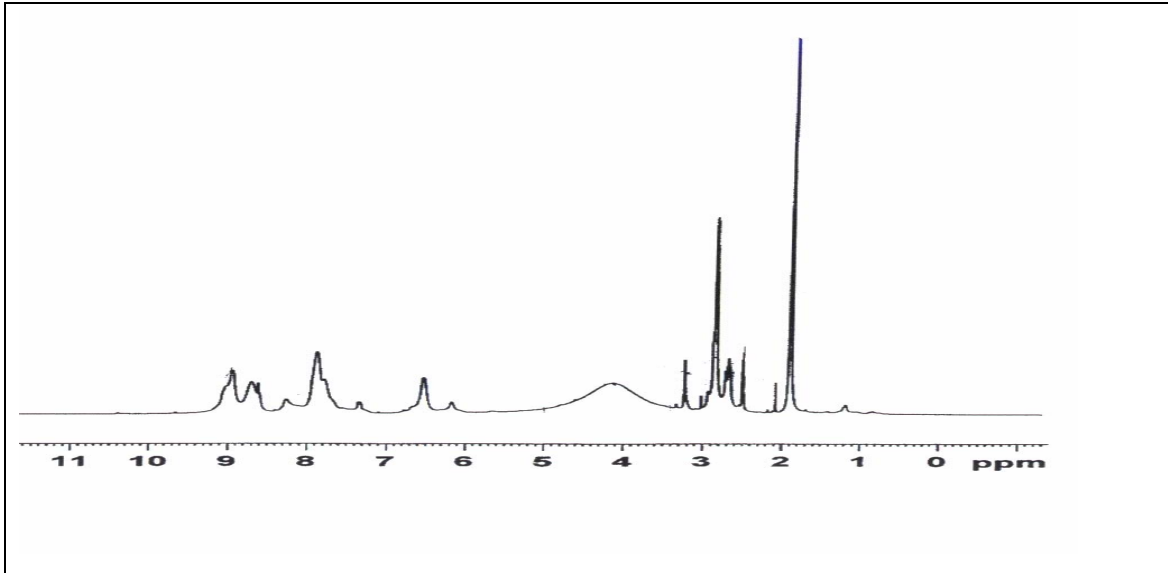
Element ve TGA (% su kaybı = 6 mol H₂O) analizi değerleri komplekslerin önerilen yapısını doğrulamaktadır. 1673 cm⁻¹’de kordine suya atfedilen pikin varlığı[51] komplekste

asetat ile suyun ligand olarak yer değiştirdiğini göstermektedir. ^1H -NMR spektrumunda 4,30 ppm’de gözlenen yayvan su piki de suyun ligand olarak bulunabileceğini göstermektedir. Bu pikin yayvan olması koordine ve kristal suların farklı bağ kuvvetinde olmasından kaynaklanabilir.

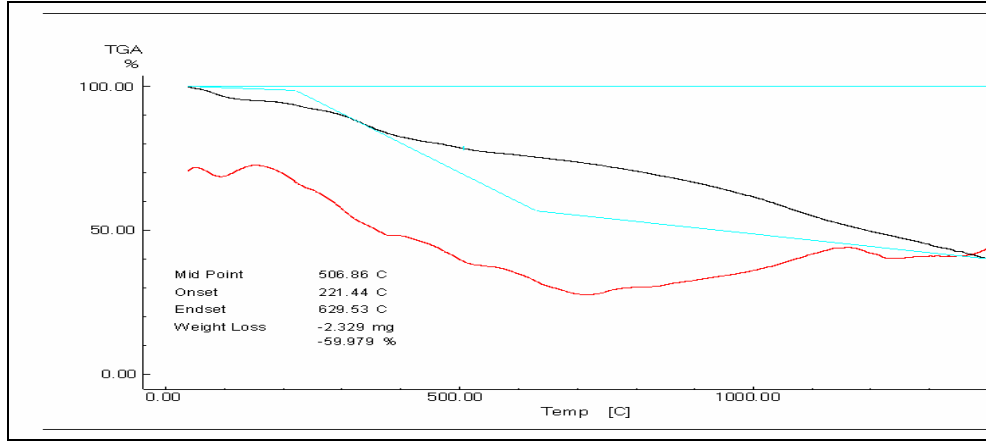


şekil 5.31. $[\text{Zn}(\text{L}_2)_2(\text{CH}_3\text{COO})_2] \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ bileşiğinin IR spektrumu

^1H -NMR spektrumu DMSO-d_6 cznerek alındı. Asetata ait CH_3 piki 1,90 ppm’de gözlenmektedir. Aromatik yapıya bağlı hidrojenler 6,01-9,30 ppm arasında ve N-CH_3 ise 2,80 ppm’de bulunmaktadır.

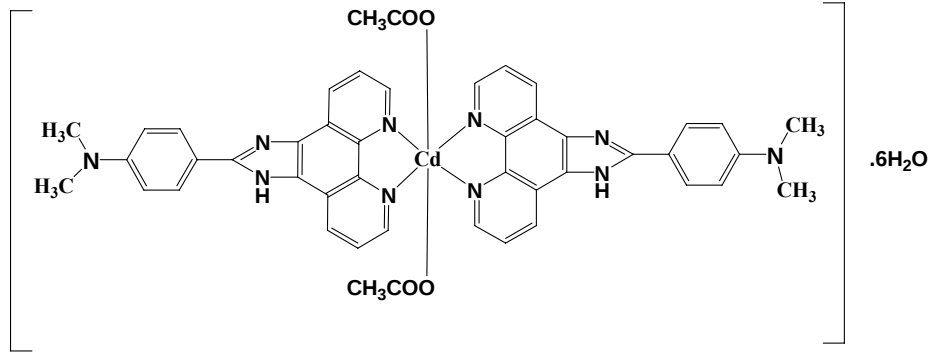


şekil 5.32. $[\text{Zn}(\text{L}_2)_2(\text{CH}_3\text{COO})_2] \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ bileşiği ^1H -NMR spektrumu

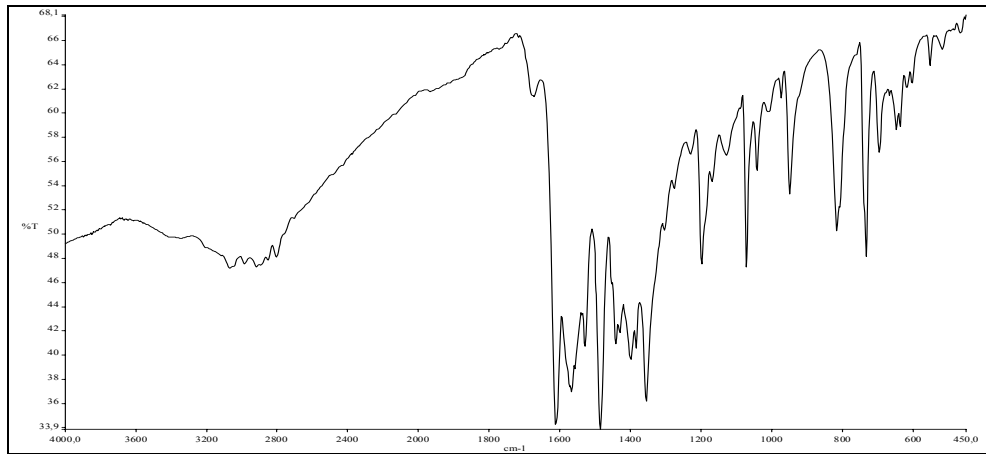


Şekil 5.33. $[\text{Zn}(\text{L}_2)_2(\text{CH}_3\text{COO})_2] \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ bileşiğinin TGA eğrisi

5.3.2. $[\text{Cd}(\text{L}_2)_2(\text{CH}_3\text{COO})_2] \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ Kompleksinin Karakterizasyonu



$[\text{Cd}(\text{L}_2)_2(\text{CH}_3\text{COO})_2] \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ bileşiğinin IR spektrumları ve TGA eğrisi Şekil 5.34 ve 5.35’de elementel analiz sonuçları ile spektrumların önemli verileri Tablo 5.13’de verilmiştir.

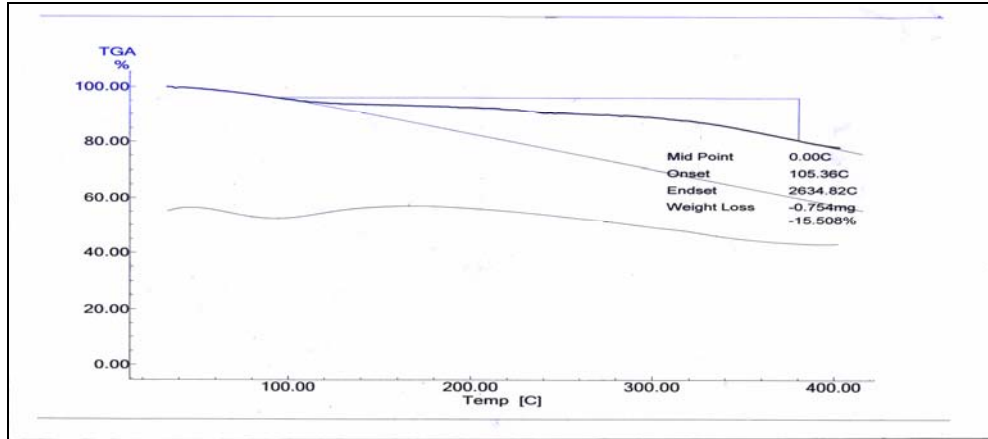


Şekil 5.34. $[\text{Cd}(\text{L}_2)_2(\text{CH}_3\text{COO})_2] \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ bileşiğinin IR spektrumu

IR spektrumundaki 1670 cm^{-1} 'deki pik koordine suya [51] ait eğilme titreşimine, 1571 cm^{-1} 'deki ν_{OCOasm} ve 1382 cm^{-1} 'deki ν_{OCOsm} titreşimleri komplekslerde su ile asetatın ligand olarak bulunduklarını göstermektedir. Muhtemelen bu moleküllerde bu iki ligand arasında ayrılıp bağlanma bakımından bir denge olabilir. Literatüre göre [49, 50] $\nu_{\text{OCOasm}} - \nu_{\text{OCOsm}} = 189$ gibi büyük kabul edilebilecek fark asetatın tek dişli ligand olarak bağlandığını göstermektedir. TGA eğrisindeki yüzde su kaybı ve element analizi sonuçları yukarıda önerilen formülü doğrulamaktadır.

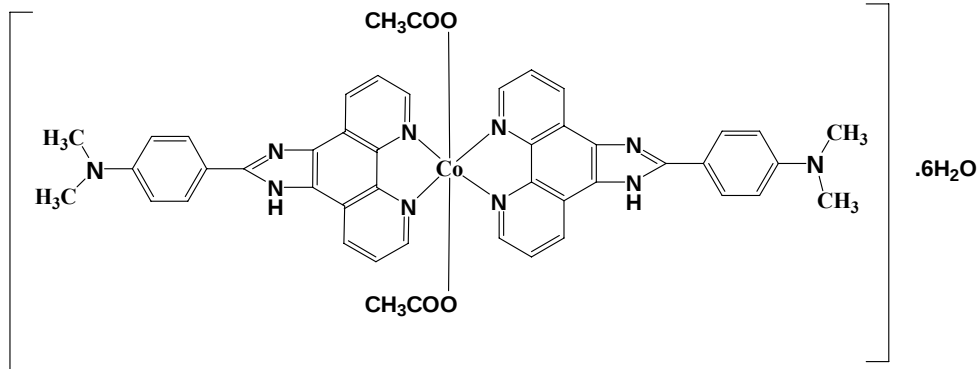
Tablo 5.13. $[\text{Cd}(\text{L}_2)_2(\text{CH}_3\text{COO})_2] \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ bileşiğinin IR ve elementel analiz sonuçları

IR (cm^{-1})	Element Analizi (Teorik/Deneysel)
3368: O-H gerilme	Cd: (11,05/11,10)
2980: C-H (Ar.)	C: (54,31/53,07)
1676: O-H koor. su	H: (5,15/4,19)
1612: C=N	N: (13,77/14,50)
1529: N-H eğilme	
1571: ν_{OCOasm}	
1382: ν_{OCOsm}	



Şekil 5.35. $[\text{Cd}(\text{L}_2)_2(\text{CH}_3\text{COO})_2] \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ bileşiğinin TGA eğrisi

5.3.3. $[\text{Co}(\text{L}_2)_2(\text{CH}_3\text{COO})_2] \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ Kompleksinin Karakterizasyonu

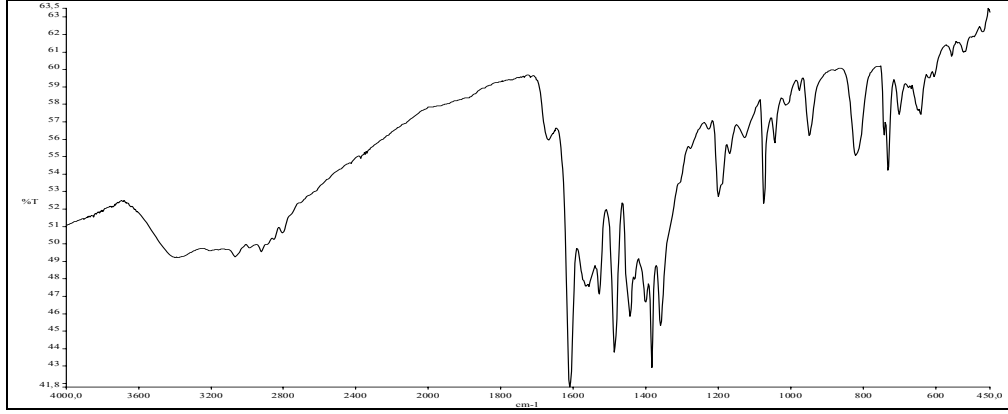


$[\text{Co}(\text{L}_2)_2(\text{CH}_3\text{COO})_2] \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ bileşiğinin IR, UV-görünür bölge spektrumları ve TGA eğrisi Şekil 5.36–5.38’de elementel analiz sonuçları ile spektrumların önemli verileri Tablo 5.14’de verilmiştir.

Tablo 5.14. $[\text{Co}(\text{L}_2)_2(\text{CH}_3\text{COO})_2] \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ bileşiğinin IR ve elementel analiz sonuçları

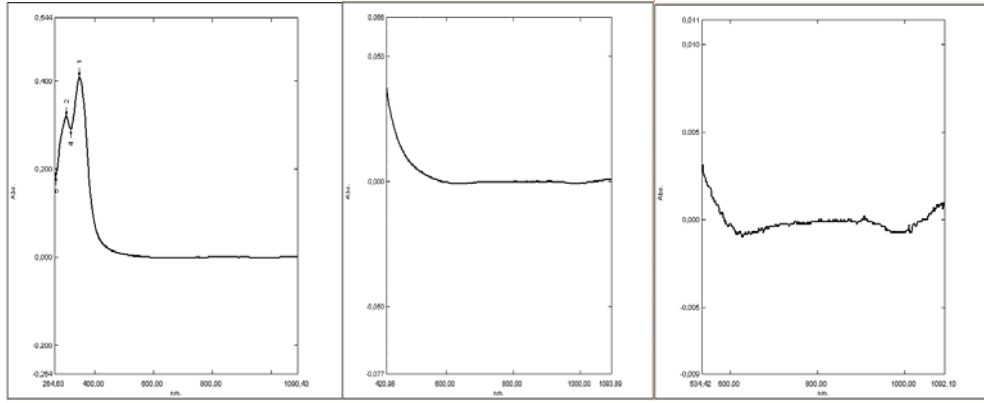
IR (cm^{-1})	Element Analizi (Teorik/Deneysel)
3400: O-H gerilme	Co: (6,11/6,5)
3057: C-H (ar.)	C: (57,32/56,2)
1676: O-H koor. su	H: (5,44/4,76)
1607: C=N	N: (14,53/13,98)
1529: N-H eğilme	
1566: ν_{OCOasm}	
1382: ν_{OCOsm}	

IR spektrumunda $\nu_{\text{OCOasm}} - \nu_{\text{OCOsm}} = 184$ farkı asetat ligandının tek dişli olarak bağlandığını ifade etmektedir[50]. Ayrıca 1667 cm^{-1} ’deki koordinasyon suyuna atfedilen pikin varlığı suyun da ligand olarak bağlandığını göstermektedir[51]. Dolayısıyla oluşan kompleks bozulmuş oktahedral yapısında ve farklı simetrilere bulunabilir. TGA’daki su kaybı ve element analizi değerleri önerilen formüle uygundur.



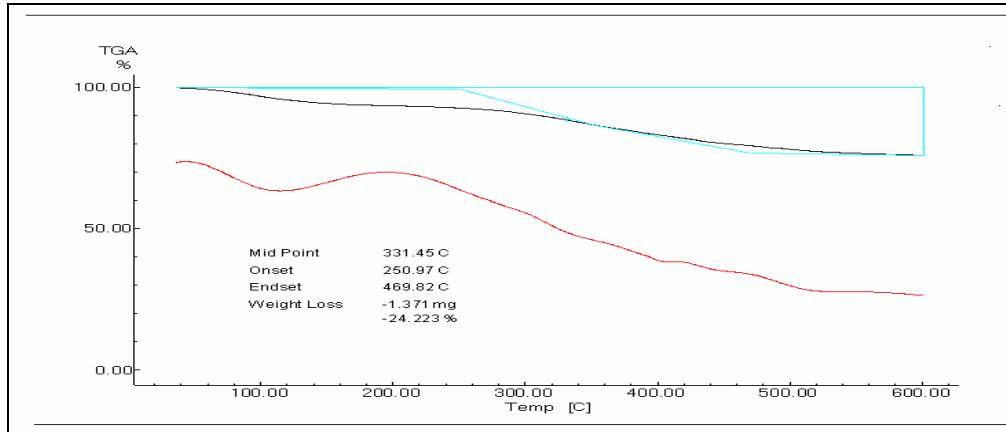
Şekil 5.36. $[\text{Co}(\text{L}_2)_2(\text{CH}_3\text{COO})_2] \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ bileşiğinin IR spektrumu

UV-görünür bölge spektrumunun 20000 cm^{-1} , 15000 cm^{-1} , 13600 cm^{-1} , 11700 cm^{-1} ve 9000 cm^{-1} 'de bantlar halinde pikler gözlenmektedir.



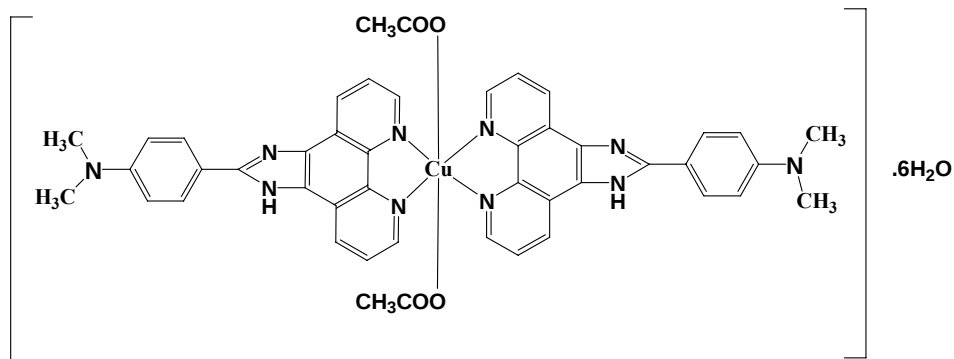
Şekil 5.37. $[\text{Co}(\text{L}_2)_2(\text{CH}_3\text{COO})_2] \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ bileşiğinin UV görünür bölge spektrumları

UV-görünür bölge spektrumunda asetat ile suyun yer değiştirmesi sonucunda C_{2v} , C_{4v} ve D_{4h} gibi geometriler meydana gelebileceğinden pik sayısında artış olmaktadır. Bu da spektrumun yorumlanabilmesi için ilave çalışmaları gerekli kılmaktadır.



Şekil 5.38. $[\text{Co}(\text{L}_2)_2(\text{CH}_3\text{COO})_2] \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ bileşiğinin TGA eğrisi

5.3.4. $[\text{Cu}(\text{L}_2)_2(\text{CH}_3\text{COO})_2] \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ Kompleksinin Karakterizasyonu

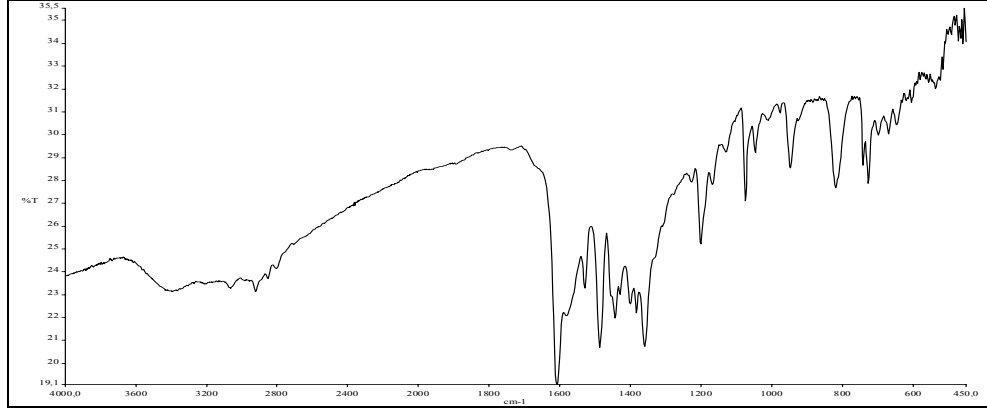


$[\text{Cu}(\text{L}_2)_2(\text{CH}_3\text{COO})_2] \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ bileşiğinin IR, UV-görünür bölge spektrumları ve TGA eğrisi Şekil 5.39-5.41’da elementel analiz sonuçları ile spektrumların önemli verileri Tablo 5.15’de verilmiştir.

Tablo 5.15. $[\text{Cu}(\text{L}_2)_2(\text{CH}_3\text{COO})_2] \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ bileşiğinin IR ve elementel analiz sonuçları

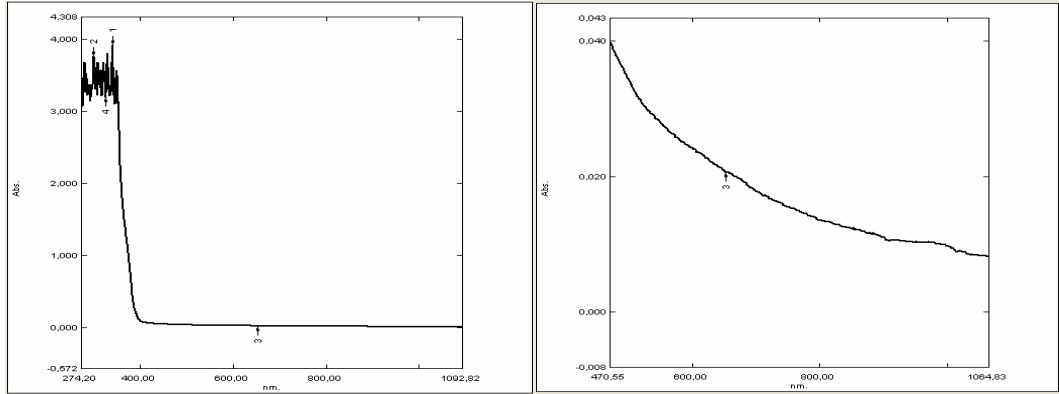
IR (cm^{-1})	Element Analizi (Teorik/Deneysel)
3390: O-H gerilme	Cu: (6,56/6,50)
2917: C-H (ar.)	C: (57,05/56,70)
1665: O-H koor. su	H: (5,41/4,80)
1608: C=N	N: (14,46/14,42)
1528: N-H eğilme	
1580: ν_{OCOasm}	
1383: ν_{OCOasm}	

IR de $\nu_{\text{OCOasm}} - \nu_{\text{OCOam}} = 197$ gibi büyük fark asetatin tek dişli ligand olarak bağlandığını ifade etmektedir [50]. 1665 cm^{-1} deki omuz halindeki koordine su piki ise suyun ligand olarak bulunduğunu göstermektedir[51]. Bu durumda asetat ile su yer değiştirerek farklı simetride (C_{2v} , C_{4v} , D_{4h}) bozulmuş oktahedral yapının oluştuğu ileri sürülebilir. TGA (250°C ’deki su kaybı yüzdesi) ve element analizi değerleri önerilen formüle uygundur.

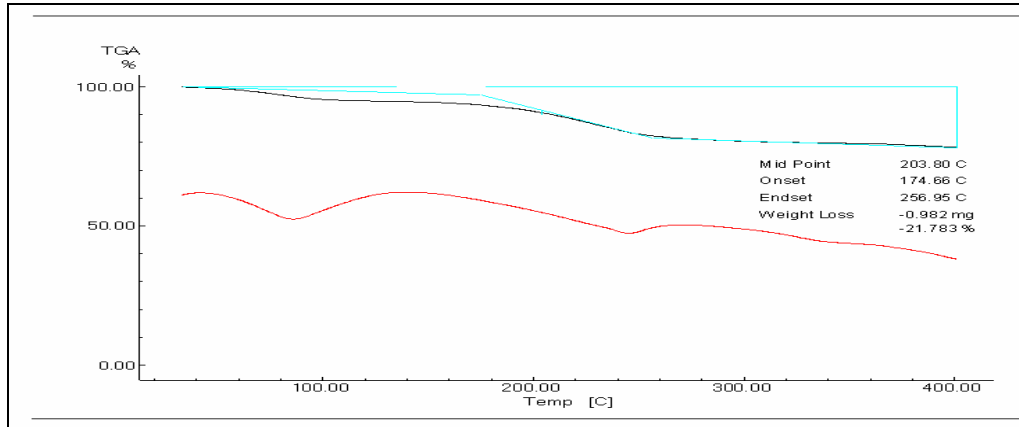


Şekil 5.39. $[\text{Cu}(\text{L}_2)_2(\text{CH}_3\text{COO})_2] \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ bileşiğinin IR spektrumu

UV-görünür bölge spektrumundaki pikler 22000 cm^{-1} , 158000 cm^{-1} , 14000 cm^{-1} , 12300 cm^{-1} , 11100 cm^{-1} ve 10300 cm^{-1} 'de bantlar halinde gözlenmektedir. UV-görünür bölge spektrumunda görülen bu çoklu piklerin farklı simetrilerden, yani ligandların yer değiştirmesi ile oluşan farklı koordinasyon izomerlerinden kaynaklandığı ileri sürülebilir.

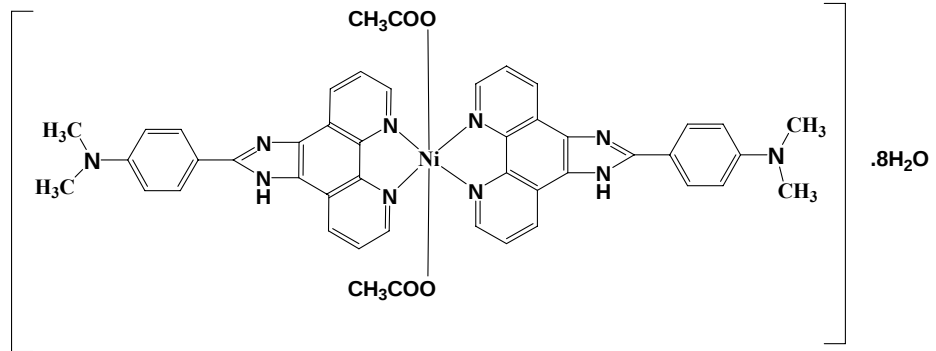


Şekil 5.40. $[\text{Cu}(\text{L}_2)_2(\text{CH}_3\text{COO})_2] \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ bileşiğinin UV-görünür bölge spektrumu



Şekil 5.41. $[\text{Cu}(\text{L}_2)_2(\text{CH}_3\text{COO})_2] \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ bileşiğinin TGA eğrisi

5.3.5. $[\text{Ni}(\text{L}_2)_2(\text{CH}_3\text{COO})_2] \cdot 8\text{H}_2\text{O}$ Kompleksinin Karakterizasyonu

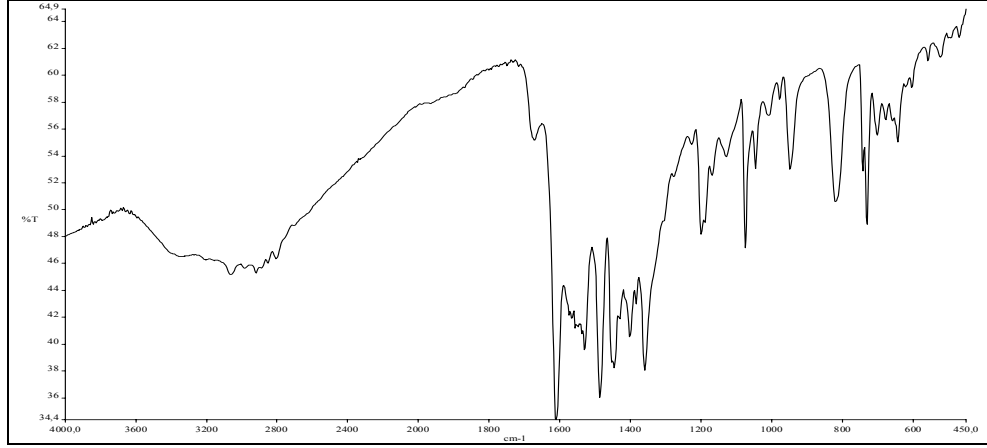


$[\text{Ni}(\text{L}_2)_2(\text{CH}_3\text{COO})_2] \cdot 8\text{H}_2\text{O}$ bileşiğinin IR, UV-görünür bölge spektrumları ve TGA eğrisi Şekil 5.42–5.44’de elementel analiz sonuçları ile spektrumların önemli verileri bazı Tablo 5.16’de verilmiştir.

Tablo 5.16. $[\text{Ni}(\text{L}_2)_2(\text{CH}_3\text{COO})_2] \cdot 8\text{H}_2\text{O}$ bileşiğinin IR ve elementel analiz sonuçları

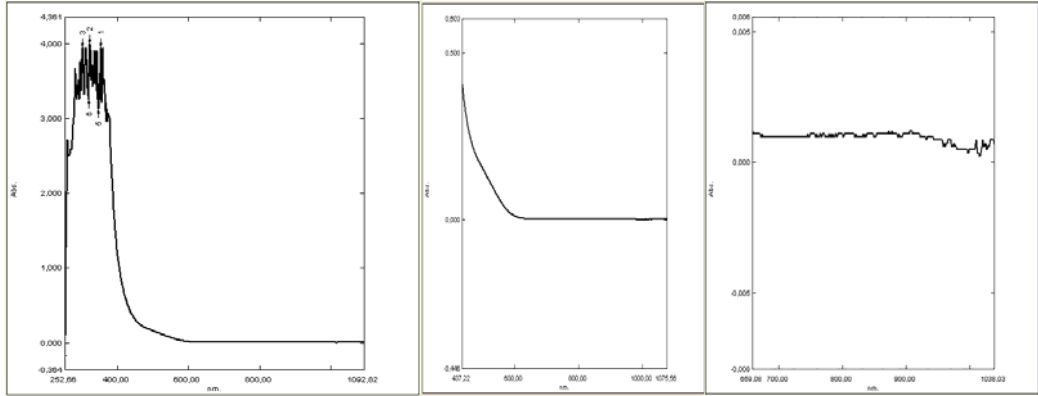
IR (cm^{-1})	Element Analizi (Teorik/Deneysel)
3368: O-H gerilme	Ni: (5,87/6,40)
2065: C-H (ar.)	C: (55,27/54,00)
1673: O-H koor. su	H: (5,65/5,20)
1610: C=N	N: (14,01/13,43)
1530: N-H eğilme	
1569: ν_{OCOasm}	
1383: ν_{OCOsm}	

IR de $\nu_{\text{OCOasm}} - \nu_{\text{OCOam}} = 1569 - 1383 = 186$ gibi yüksek sayılabilecek fark asetatin tek dişli ligand olarak bağlandığını göstermektedir. Bunun yanı sıra 1673 cm^{-1} ’de koordine suya ait pikin bulunması suyun da ligand olarak bulunduğunu ifade etmektedir [50,51]. Bu durumda farklı ligandların bağlanmasıyla koordinasyon izomerlerinin oluştuğu söylenebilir.

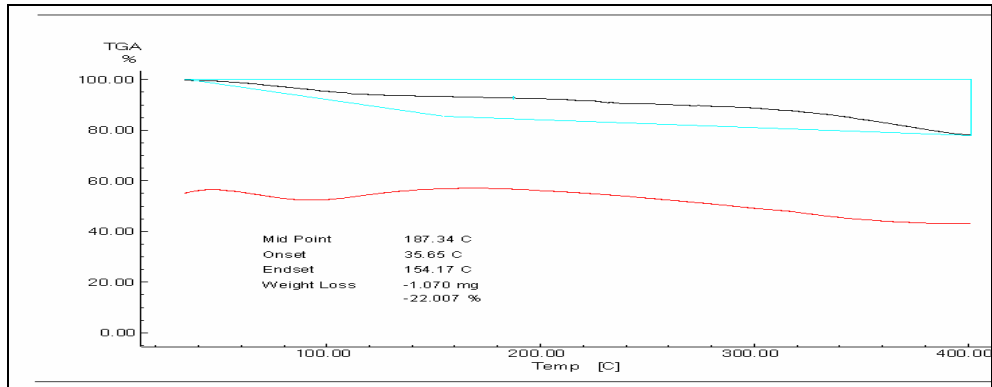


Şekil 5.42. $[\text{Ni}(\text{L}_2)_2(\text{CH}_3\text{COO})_2] \cdot 8\text{H}_2\text{O}$ bileşiğinin IR spektrumu

UV-görünür bölge spektrumu 19600 cm^{-1} , 15300 cm^{-1} , 14200 cm^{-1} , 13300 cm^{-1} , 13000 cm^{-1} , 11500 cm^{-1} , 11230 cm^{-1} , 10600 cm^{-1} , 10400 cm^{-1} ve 10000 cm^{-1} 'de bant halinde çoklu pikler bozulmuş oktahedral yapılardan kaynaklanmış olabilir. Bu tip yapıların spektrumlarının değerlendirilmesi ileri çalışmaları gerektirmektedir. Kompleksin $330\text{ }^\circ\text{C}$ deki su kaybı yüzdesi ve element analizi değerleri önerilen altı koordinasyonlu yapıyı doğrulamaktadır.

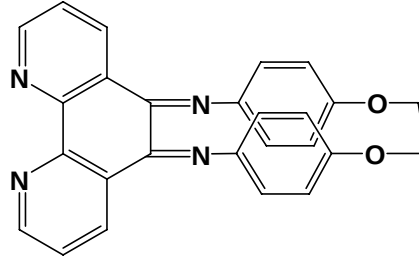


Şekil 5.43. $[\text{Ni}(\text{L}_2)_2(\text{CH}_3\text{COO})_2] \cdot 8\text{H}_2\text{O}$ bileşiğinin UV-görünür bölge spektrumları



Şekil 5.44. $[\text{Ni}(\text{L}_2)_2(\text{CH}_3\text{COO})_2] \cdot 8\text{H}_2\text{O}$ bileşiğinin TGA eğrisi

5.4. 1,10-Fenantrolin-5,6-[4,4'-(Eten-1,2-Diilbis(oksi))Dibenzenamin](L₃)nin karakterizasyonu

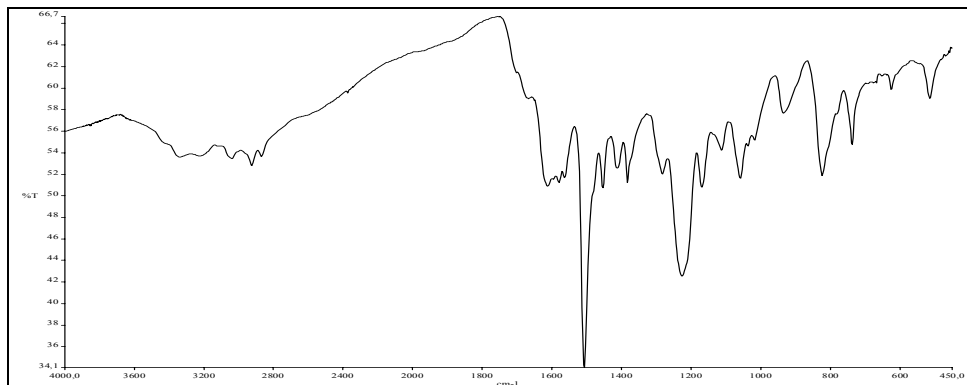


1,10-fenantrolin-5,6-[4,4'-(eten-1,2-diilbis(oksi))dibenzenamin] bileşiğinin IR ve ¹H-NMR spektrumları Şekil 5.45 ve 5.46'da, spektrumların önemli bazı verileri Tablo 5.17'de verilmiştir.

Tablo 5.17. 1,10-fenantrolin-5,6-[4,4'-(ethen-1,2-diilbis(oksi))dibenzenamin] bileşiğinin IR ve ¹H-NMR analiz sonuçları

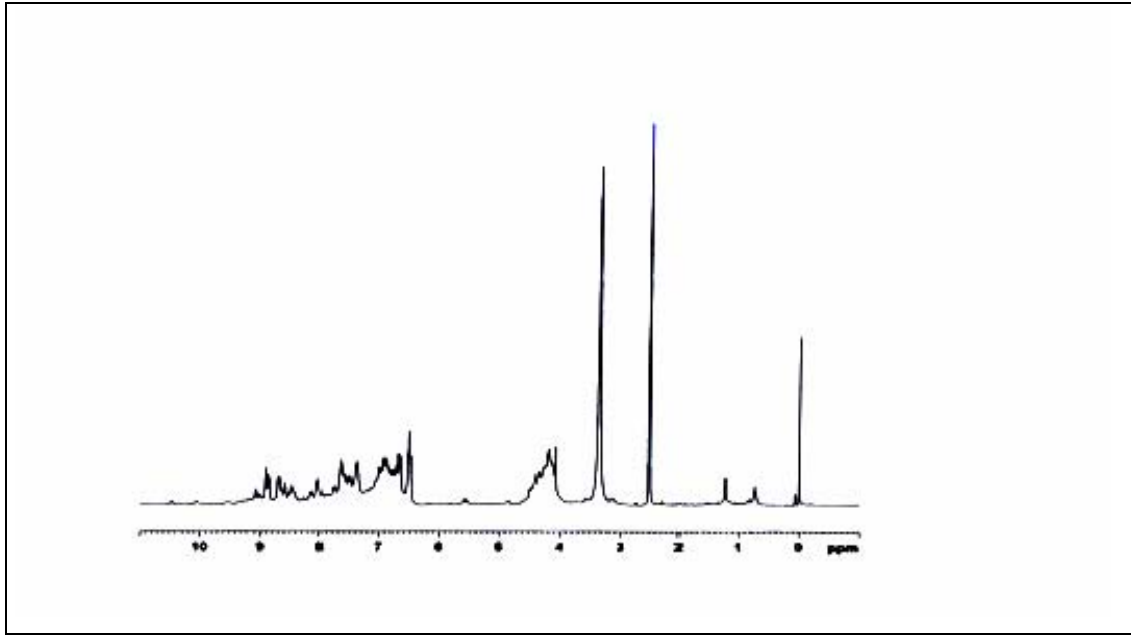
IR (cm ⁻¹)	¹ H-NMR (ppm)
3217: C-H (Ar.)	C-H (Ar): 6,50-9,20
2928: C-H (Al.)	C-H (Alifatik) : 4,00.-4,70
1622: C=N	

IR spektrumu incelendiğinde 1684 cm⁻¹'de başlangıç maddesi ketona ait karbonil pikinin kaybolması ve 2908–2807 cm⁻¹'de alifatik karbonlara ait C-H gerilme titreşimleri söz konusu bileşiğin yapısına uygundur.



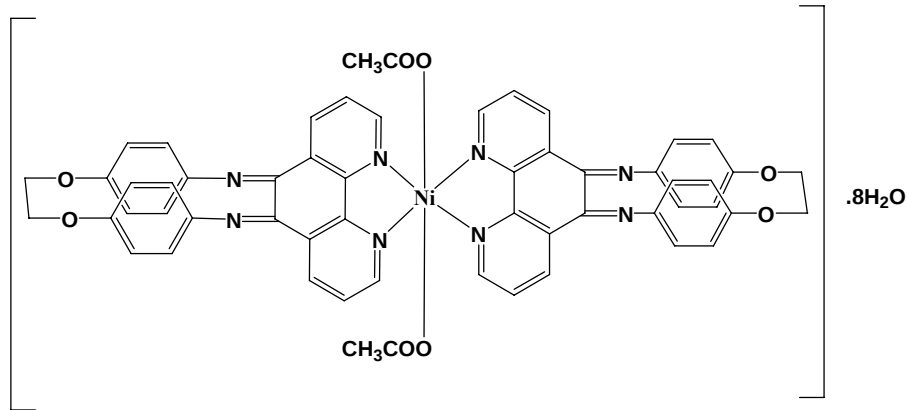
Şekil 5.45. 1,10-fenantrolin-5,6-[4,4'-(eten-1,2-diilbis(oksi))dibenzenamin] bileşiğinin IR spektrumu

¹H-NMR deki piklerin yerleri yapıya uygundur. Ayrıca 2,50 ppm de DMSO, 3,50 ppm de su ve 0.70 ile 1.50 ppm arasında ise safzsızlıklara ait düşük şiddette pikler bulunmaktadır.



Şekil 5.46. 1,10-fenantrolin-5,6-[4,4'-(eten-1,2-diilbis(oksi))dibenzenamin] bileşiğinin $^1\text{H-NMR}$ spektrumu

5.4.1. $[\text{Ni}(\text{L}_3)_2(\text{CH}_3\text{COO})_2] \cdot 8\text{H}_2\text{O}$ Kompleksinin Karakterizasyonu



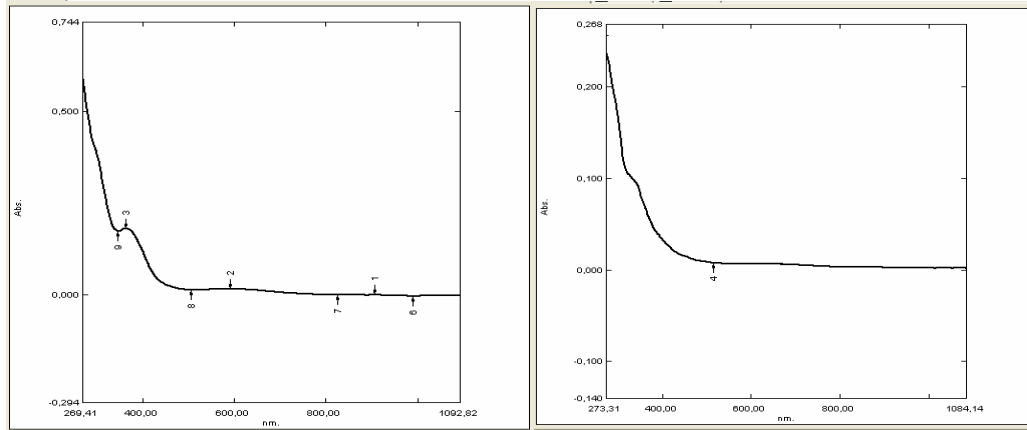
$[\text{Ni}(\text{L}_3)_2(\text{CH}_3\text{COO})_2] \cdot 8\text{H}_2\text{O}$ bileşiğinin IR, UV-görünür bölge spektrumları ve TGA eğrisi Şekil 5.47-5.49'da elementel analiz sonuçları ile spektrumların önemli verileri Tablo 5.18'de verilmiştir.

IR spektrumunda $\nu_{\text{OCOasm}} - \nu_{\text{OCOam}} = 1587 - 1380 = 207$ gibi büyük bir fark asetatin tek dişli ligand olduğunu göstermektedir [50]. Ayrıca 1662 cm^{-1} 'de koordine suya ait omuz halindeki pik suyun da ligand halinde olabileceğini ifade etmektedir [51]. Bu kompleksde de

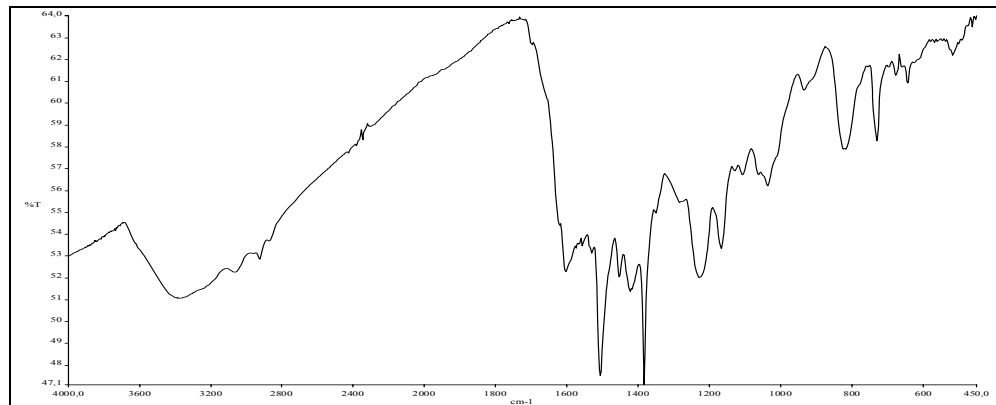
karışık izomerik yapılarının oluşturduğu ortaya çıkmaktadır. TGA daki 300 °C' deki su kaybı yüzdesi ve element analizi sonuçları önerilen formülü doğrulamaktadır. UV-görünür bölge spektrumunda liganda ait pikler (250, 300, 600 ve 900 nm) kompleksin piklerini örtmektedir. Dolayısıyla UV-görünür bölge spektrumu yapı hakkında bilgi vermemektedir.

Tablo 5.18. $[\text{Ni}(\text{L}_3)_2(\text{CH}_3\text{COO})_2] \cdot 8\text{H}_2\text{O}$ bileşiğinin IR ve elementel analiz sonuçları

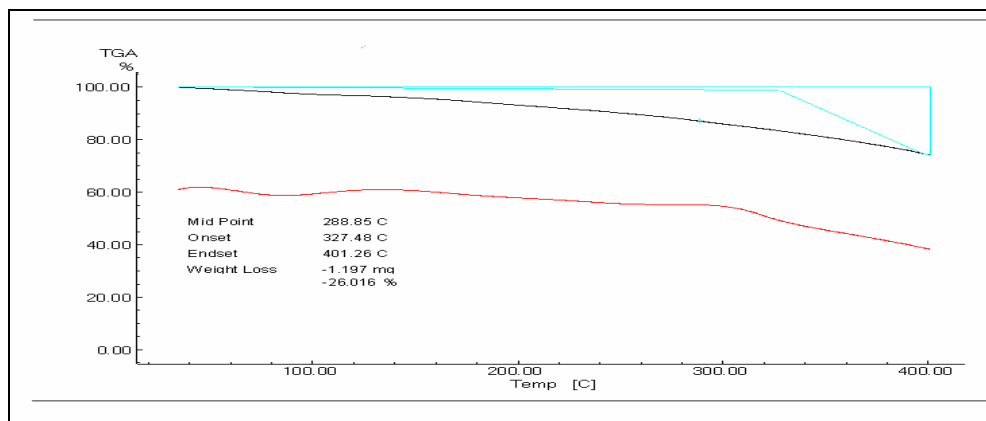
IR (cm^{-1})	Element Analizi (Teorik/Deneysel)
3368: O-H gerilme	Ni: (5,29/5,10)
3060: C-H (Ar.)	C: (56,28/54,91)
2868: C-H (al.)	H: (5,27/4,96)
1602: C=N	N: (10,10/9,56)
1587: ν_{OCOsm}	
1380: ν_{OCOsm}	



Şekil 5.47. a) 1,10-fenantrolin-5,6-[4,4'-(eten-1,2-diilbis(oksi))dibenzenamin] b) $[\text{Ni}(\text{L}_3)_2(\text{CH}_3\text{COO})_2] \cdot 8\text{H}_2\text{O}$ bileşiklerinin görünür bölge spektrumları

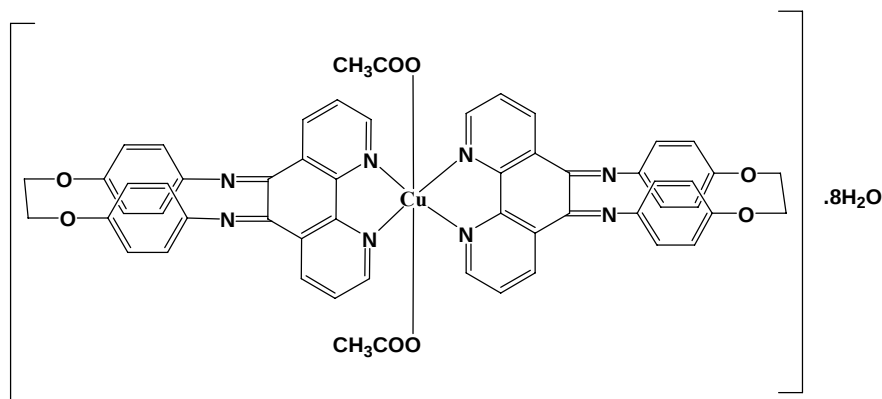


Şekil 5.48. $[\text{Ni}(\text{L}_3)_2(\text{CH}_3\text{COO})_2] \cdot 8\text{H}_2\text{O}$ bileşiğinin IR spektrumu



Şekil 5.49. $[\text{Ni}(\text{L}_3)_2(\text{CH}_3\text{COO})_2] \cdot 8\text{H}_2\text{O}$ bileşiğinin TGA eğrisi

5.4.2. $[\text{Cu}(\text{L}_3)_2(\text{CH}_3\text{COO})_2] \cdot 8\text{H}_2\text{O}$ Kompleksinin Karakterizasyonu

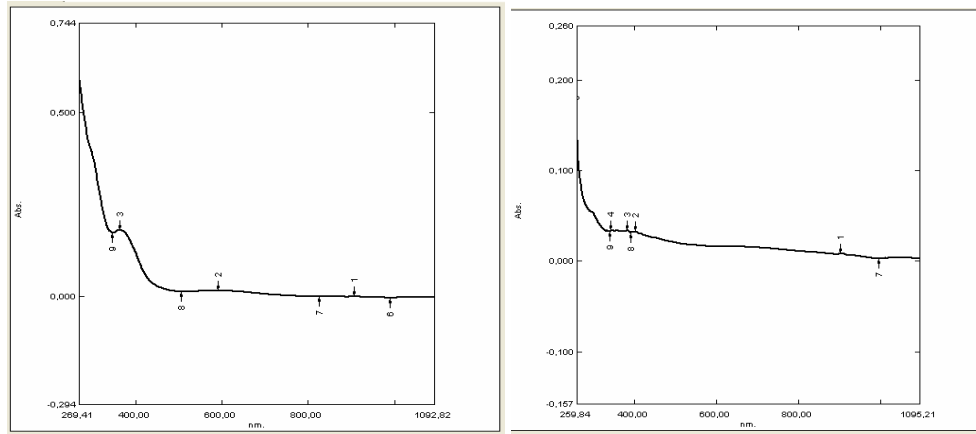


$[\text{Cu}(\text{L}_3)_2(\text{CH}_3\text{COO})_2] \cdot 8\text{H}_2\text{O}$ bileşiğinin IR, UV-görünür bölge spektrumları ve TGA eğrisi Şekil 5.50-5.52’de, elementel analiz sonuçları ile spektrumların önemli verileri Tablo 5.19’da verilmiştir.

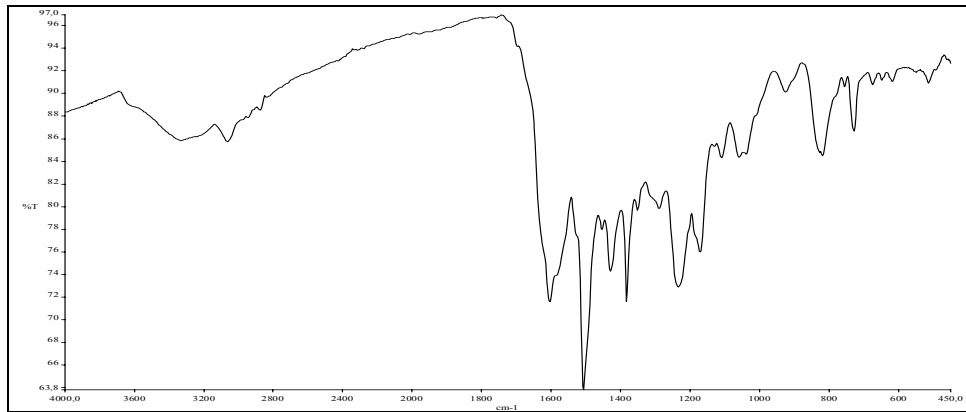
Tablo 5.19. $\text{Cu}(\text{L}_3)_2(\text{CH}_3\text{COO})_2 \cdot 8\text{H}_2\text{O}$ bileşiğinin IR ve elementel analiz sonuçları

IR (cm^{-1})	Element Analizi (Teorik/Deneysel)
3378: O-H gerilme	Cu: (5,70/6,25)
3065: C-H (Ar.)	C: (56,03/53,6)
2879: C-H (al.)	H: (5,24/5,12)
1604: C=N	N: (10,05/9,95)
1585: ν_{OCOasm}	
1380: ν_{OCOsm}	

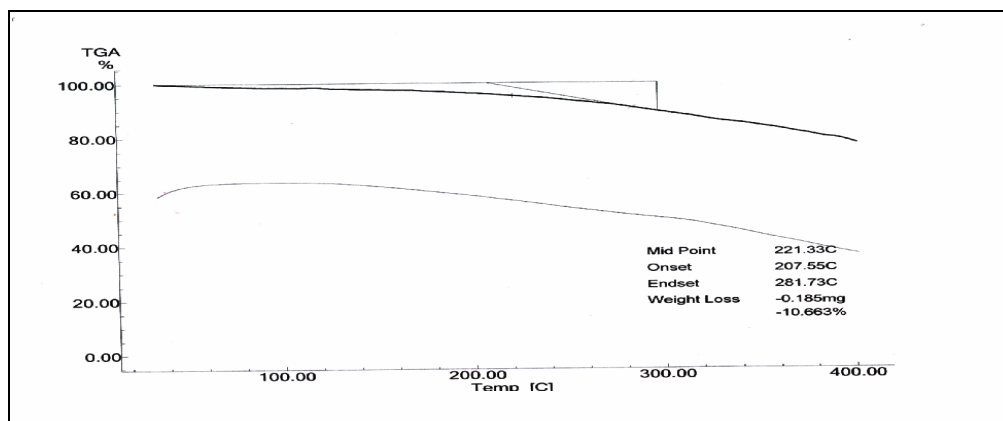
TGA'da 300 °C' de ayrılan suyun yüzdesi ve element analiz sonuçları önerilen formülü doğrulamaktadır. IR spektrumunda ν_{OCOasm} ve ν_{OCOam} farkı 205 gibi büyük bir değer asetatın tek dişli ligand olduğunu ifade etmektedir 1662 cm^{-1} deki omuz halindeki pik koordine suya atfedilebilir. Bu durumda kompleks bozulmuş oktahedral (C_{2v} , C_{4v} , D_{4h} simetrilerinde) yapıda olabilir. Ligandın örtmesi sonucu UV-görünür bölge spektrumu yapı hakkında bilgi vermemektedir.



Şekil 5.50. a) 1,10-fenantrolin-5,6-[4,4'-(eten-1,2-diilbis(oksi))dibenzenamin
b) $[\text{Cu}(\text{L}_3)_2(\text{CH}_3\text{COO})_2] \cdot 8\text{H}_2\text{O}$ bileşiklerinin görünür bölge spektrumları

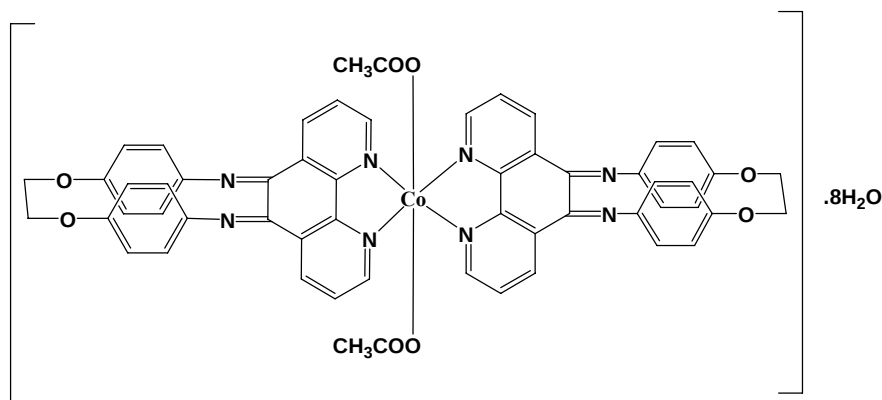


Şekil 5.51. $[\text{Cu}(\text{L}_3)_2(\text{CH}_3\text{COO})_2] \cdot 8\text{H}_2\text{O}$ bileşiğinin IR spektrumu



Şekil 5.52. $[\text{Cu}(\text{L}_3)_2(\text{CH}_3\text{COO})_2] \cdot 8\text{H}_2\text{O}$ bileşiğinin TGA eğrisi

5.4.3. $[\text{Co}(\text{L}_3)_2(\text{CH}_3\text{COO})_2] \cdot 8\text{H}_2\text{O}$ Kompleksinin Karakterizasyonu



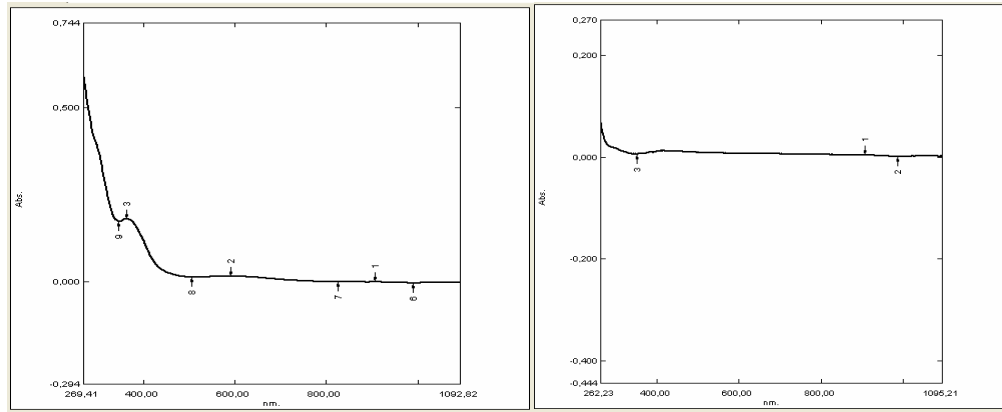
$[\text{Co}(\text{L}_3)_2(\text{CH}_3\text{COO})_2] \cdot 8\text{H}_2\text{O}$ bileşiğinin IR, UV-görünür bölge spektrumları ve TGA eğrisi Şekil 5.53-5.55’de elementel analiz sonuçları ile spektrumların önemli verileri Tablo 5.20’de verilmiştir.

Tablo 5.20. $[\text{Co}(\text{L}_3)_2(\text{CH}_3\text{COO})_2] \cdot 8\text{H}_2\text{O}$ bileşiğinin IR ve elementel analiz sonuçları

IR (cm^{-1})	Element Analizi (Teorik/Deneysel)
3328: O-H gerilme	Co: (5,31/5,20)
3049: C-H (ar.)	C: (56,27/55,40)
2923: C-H (al.)	H: (5,27/4,69)
1600: C=N	N: (10,09/90,89)
1561: ν_{OCOasm}	
1380: ν_{OCOsm}	

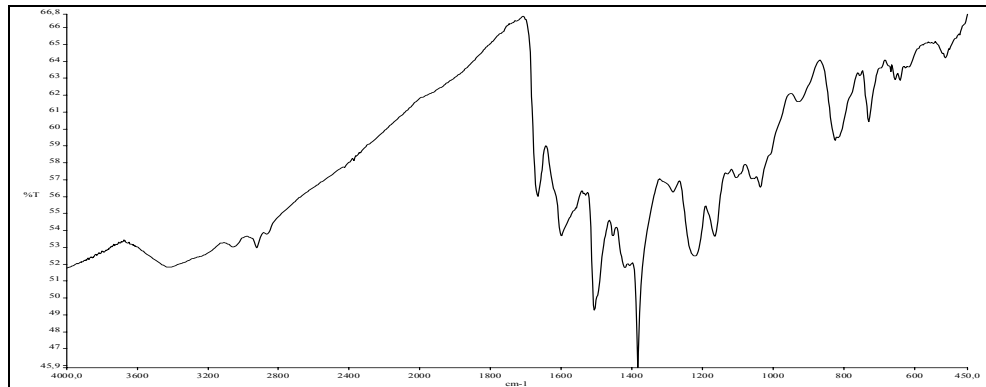
IR spektrumunda ν_{OCOasm} ve ν_{OCOsm} titreşim dalga sayıları farkının 181 gibi bir değer alması literatüre göre [50] asetatın tek dişli ligand olarak bağlandığını göstermektedir. 1667 cm^{-1} de koordine suya ait eğilme titreşiminin bulunması yapıda su molekülünün ligand olarak bağlanabileceğini ifade etmektedir. Bu durumda daha öncekiler gibi, bu kompleksin de bozulmuş oktahedral yapıda, fakat farklı simetrilerde (C_{2v} , C_{4v} , D_{4h}) bulunduğu ileri sürülebilir.

Ligandın örtmesi sonucu UV-görünür bölge spektrumu yapı hakkında bilgi vermemektedir. TGA'da 310 °C'de ayrılan suyun yüzdesi ve element analiz sonuçları önerilen formülü doğrulamaktadır.

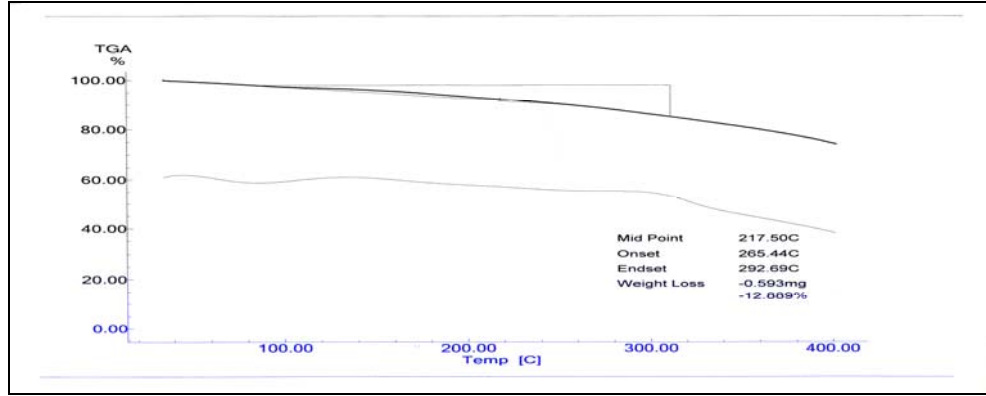


Şekil 5.53. a) 1,10-fenantrolin-5,6-[4,4'-(eten-1,2-diilbis(oksi))dibenzenamin]

b) $[\text{Co}(\text{L}_3)_2(\text{CH}_3\text{COO})_2] \cdot 8\text{H}_2\text{O}$ bileşiklerinin görünür bölge spektrumları

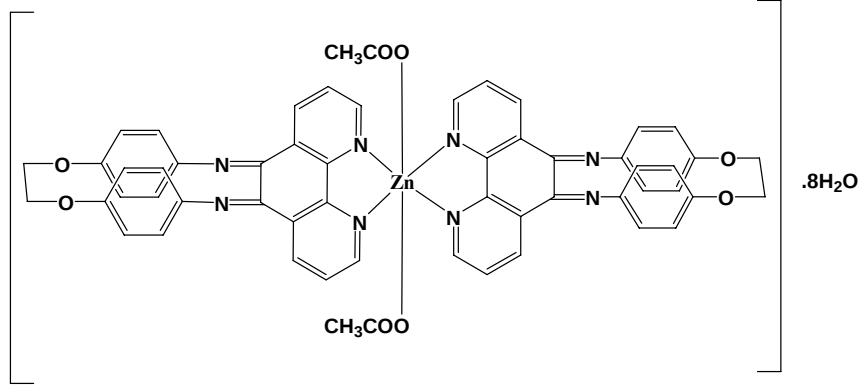


Şekil 5.54. $[\text{Co}(\text{L}_3)_2(\text{CH}_3\text{COO})_2] \cdot 8\text{H}_2\text{O}$ bileşiğinin IR spektrumu



Şekil 5.55. $[\text{Co}(\text{L}_3)_2(\text{CH}_3\text{COO})_2] \cdot 8\text{H}_2\text{O}$ bileşiğinin TGA eğrisi

5.4.4. $[\text{Zn}(\text{L}_3)_2(\text{CH}_3\text{COO})_2] \cdot 8\text{H}_2\text{O}$ Kompleksinin Karakterizasyonu

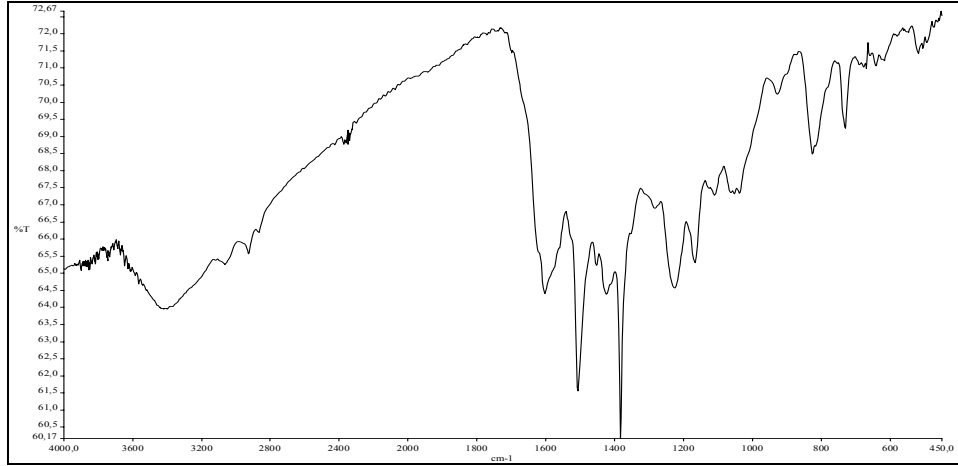


$[\text{Zn}(\text{L}_3)_2(\text{CH}_3\text{COO})_2] \cdot 8\text{H}_2\text{O}$ bileşiğinin IR spektrumları ve TGA eğrisi Şekil 5.56-5.57'de, elementel analiz sonuçları ile spektrumların önemli verileri Tablo 5.21'de verilmiştir.

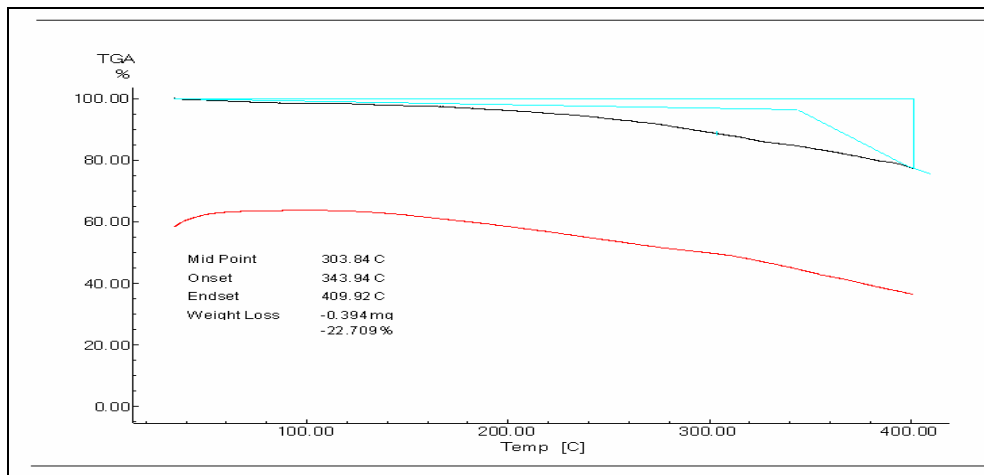
Tablo 5.21. $\text{Zn}(\text{L}_3)_2(\text{CH}_3\text{COO})_2 \cdot 8\text{H}_2\text{O}$ bileşiğinin IR ve elementel analiz sonuçları

IR (cm^{-1})	Element Analizi (Teorik/Deneysel)
3401: O-H gerilme	Zn: (5,86/5,56)
3062: C-H (Ar.)	C: (55,94/54,85)
2862: C-H (al.)	H: (5,24/5,20)
1603: C=N	N: (10,04/9,98)
1576: ν_{OCOasm}	
1384: ν_{OCOsm}	

IR spektrumunda, diğer kompleksler gibi ν_{OCOasm} ve ν_{OCOsm} titreşim farkı 192 gibi büyük sayılabilecek bir değer [50]asetatın tek dişli ligand olarak bağlandığını göstermektedir. 1664 cm^{-1} 'de koordine suya ait atfedilen pikin mevcudiyeti, suyunda ligand olarak bulunabileceğini göstermektedir. Yapının tam olarak bulunması yani asetat ile su ligandının molekülde hangi sayıda bulundukları konusu ancak, tek kristalinin incelenmesiyle mümkün olabilir. Esasında bu durum sentezlenen bütün kompleksler için geçerlidir. Kanaatimizce kompleksler farklı koordinasyon izomerleri şeklinde olabilir. Yani aslında hepsi bozulmuş oktahedral yapıda ve aynı formüle sahip C_{2v} , C_{4v} ve D_{4h} gibi simetrilere bulunabilir. Yahut da bunların arasında bir denge olabilir. Belki daha ileri çalışmalar yapılarak bu konunun tam olarak ortaya konması mümkün olabilir. TGA analizinde 340°C ' de ayrılan su yüzdesi ve element analizi formüle uygun düşmektedir.

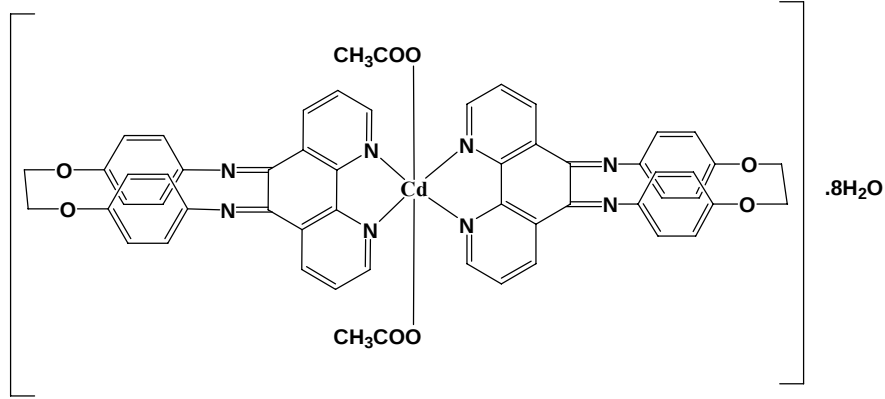


Şekil 5.56. $[\text{Zn}(\text{L}_3)_2(\text{CH}_3\text{COO})_2] \cdot 8\text{H}_2\text{O}$ bileşiğinin IR spektrumu



Şekil 5.57. $[\text{Zn}(\text{L}_3)_2(\text{CH}_3\text{COO})_2] \cdot 8\text{H}_2\text{O}$ bileşiğinin TGA eğrisi

5.4.5. $[\text{Cd}(\text{L}_3)_2(\text{CH}_3\text{COO})_2] \cdot 8\text{H}_2\text{O}$ Kompleksinin Karakterizasyonu

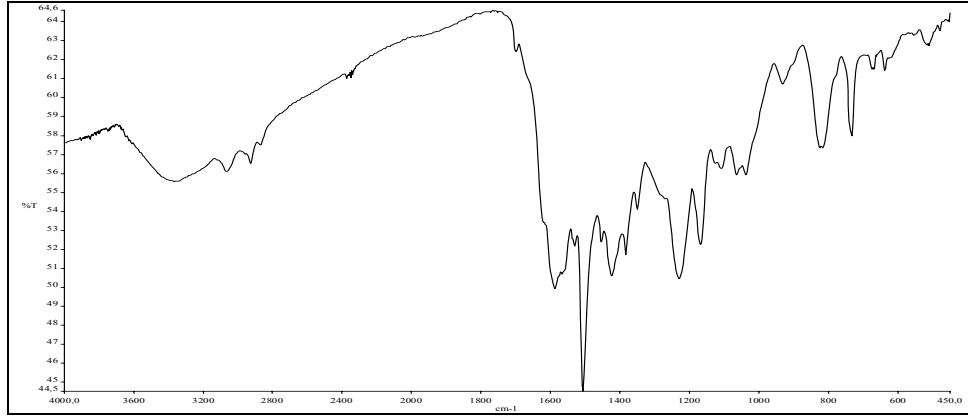


$[\text{Cd}(\text{L}_3)_2(\text{CH}_3\text{COO})_2] \cdot 8\text{H}_2\text{O}$ bileşiğinin IR spektrumları ve TGA eğrisi Şekil 5.58 ve 5.59’da, elementel analiz sonuçları ile spektrumların önemli verileri Tablo 5.22’de verilmiştir.

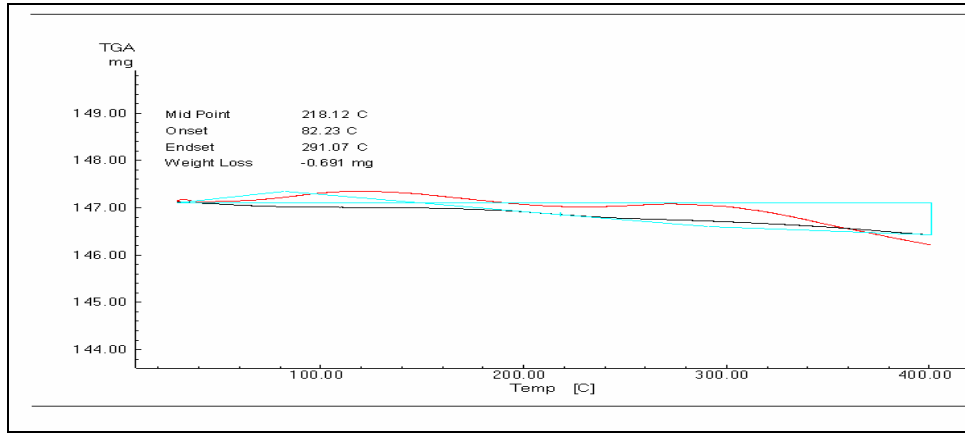
Tablo 5.22. $\text{Cd}(\text{L}_3)_2(\text{CH}_3\text{COO})_2 \cdot 8\text{H}_2\text{O}$ bileşiğinin IR ve elementel analiz sonuçları

IR (cm^{-1})	Element Analizi (Teorik/Deneysel)
3368: O-H gerilme	Cd: (9,66/9,26)
3058: C-H (ar.)	C: (53,68/51,65)
2862: C-H (al.)	H: (5,02/5,00)
1616: C=N	N: (9,63/9,52)
1588: ν_{OCOasm}	
1382: ν_{OCOsm}	

IR spektrumunda ν_{OCOasm} ve ν_{OCOsm} farkı 206 gibi büyük bir değere sahiptir. Bu da asetat ligandlarının tek dişli olarak bulunduğunu ifade etmektedir[50] 1650 cm^{-1} de omuz halinde koordine suyuana ait pik bulunmaktadır[51]. Dolayısıyla yapı yine bozulmuş oktahedral olup, ligandların farklı bağlanması sonucu (C_{2v} , C_{4v} ve D_{4h}) simetrilerinde izomerler söz konusudur. TGA analizinde 300°C ’deki su kaybı ve element analizi değerleri formül ile uyum halindedir.

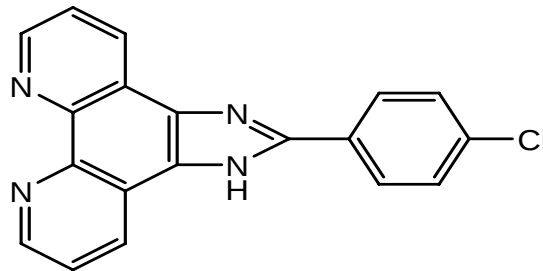


Şekil 5.58. $[\text{Cd}(\text{L}_3)_2(\text{CH}_3\text{COO})_2] \cdot 8\text{H}_2\text{O}$ bileşiğinin IR spektrumu

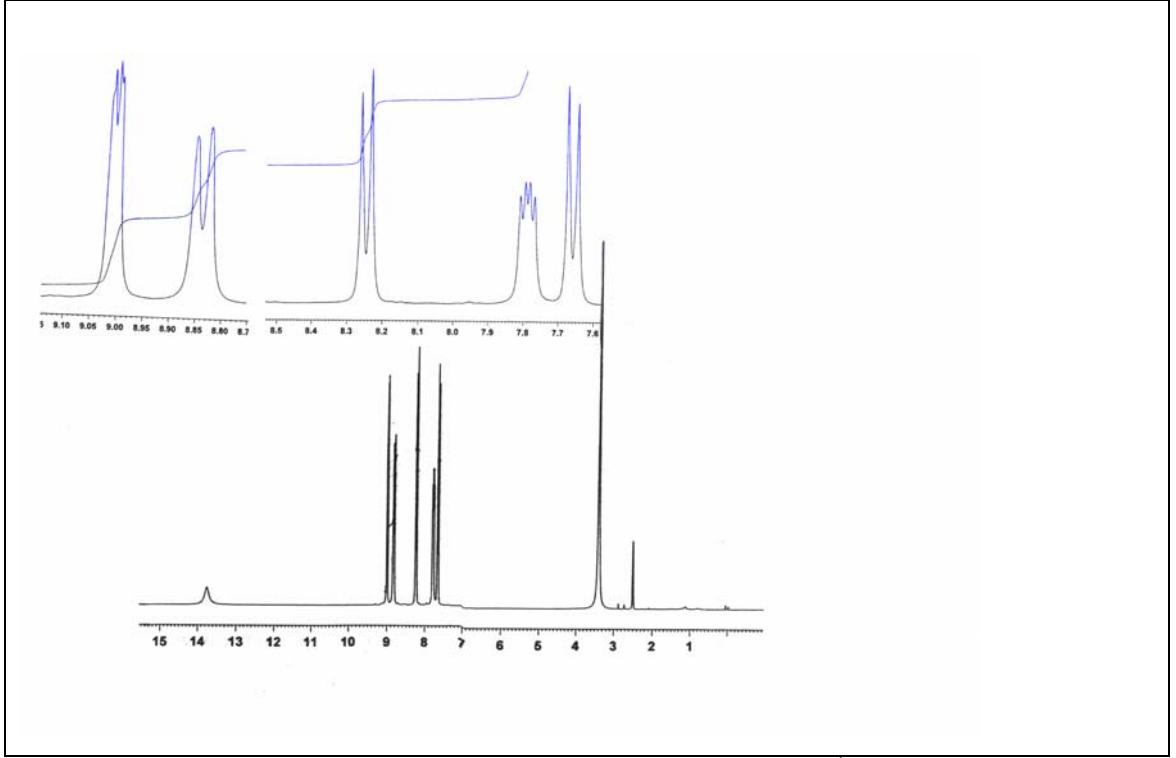


Şekil 5.59. $[\text{Cd}(\text{L}_3)_2(\text{CH}_3\text{COO})_2] \cdot 8\text{H}_2\text{O}$ bileşiğinin TGA eğrisi

5.5. 2-(4-Klorofenil)-1H-İmidazo[4,5-f][1,10]Fenantrolin(L₄)in Karakterizasyonu



2-(4-klorofenil)-1H-imidazo[4,5-f][1,10]fenantrolin bileşiğinin ^1H -NMR ve IR spektrumları Şekil 5.60 ve 5.61’de spektrumların önemli verileri Tablo 5.23’de verilmiştir.

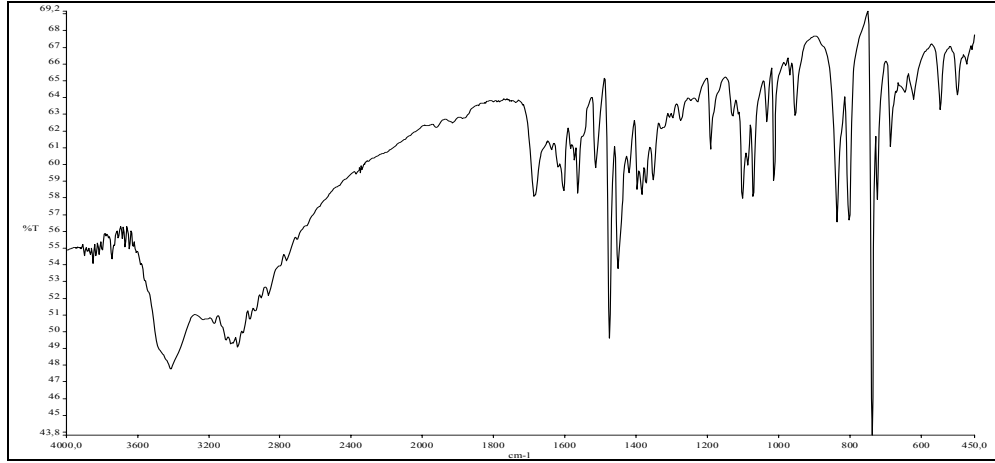


Şekil 5.60. 2-(4-klorofenil)-1H-imidazo[4,5-f][1,10]fenantrolin bileşiğinin ¹H-NMR spektrumu

Tablo 5.23. 2-(4-klorofenil)-1H-imidazo[4,5-f][1,10]fenantrolin bileşiğinin IR ve ¹H-NMR analiz sonuçları

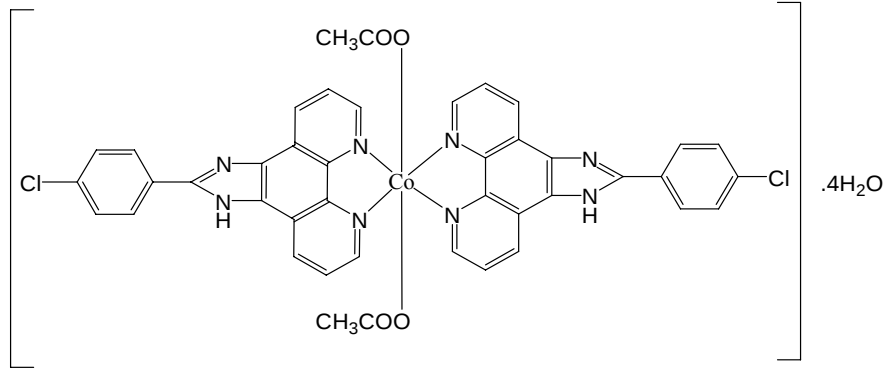
IR (cm ⁻¹)	¹ H-NMR (ppm)
3415: N-H	N-H: 13,76
3063: C-H (Ar.)	C-H (Ar.) : 7,65–9,01
1604: C=N	
742: C-Cl	

IR spektrumu incelendiğinde 3415 cm⁻¹ imidazol yapısına ait N-H piki gözlenmektedir. 742 cm⁻¹'de klora ait pik gözlenmektedir. Yine başlangıç maddesi olan ketona ait 1684 cm⁻¹'de karbonil pikinin kaybolması yapının oluştuğunu göstermektedir. ¹H-NMR spektrumuna bakıldığında 13,76 ppm'deki imidazola ait asidik hidrojen pikinin gözlenmesi bileşiğin oluştuğuna dair en belirgin delildir. 9,01–7,65 ppm'deki pikler aromatik halkaya ait protonları göstermektedir. Bunun dışındaki küçük pikler safsızlığa, 2,50 ppm'deki pik dimetil sülfoksit, 3,40 ppm'deki pik ise DMSO içindeki suya aittir.



Şekil 5.61. 2-(4-klorofenil)-1H-imidazo[4,5-f][1,10]fenantrolin bileşiğinin IR spektrumu

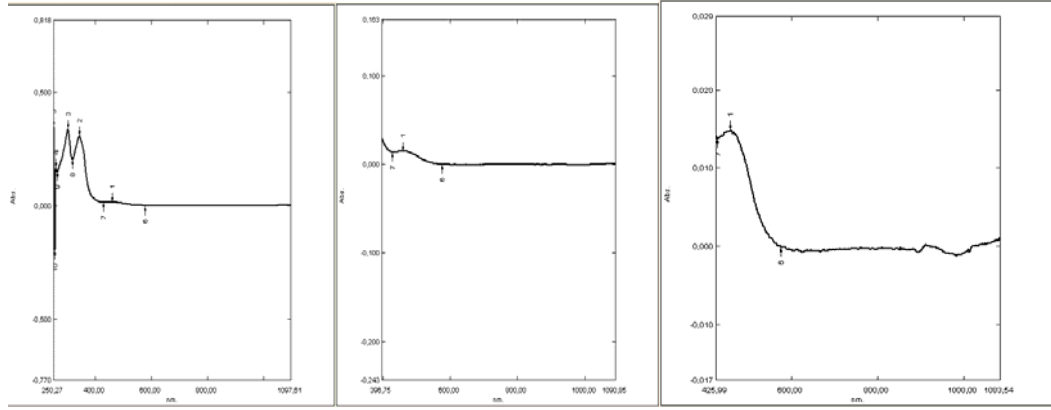
5.5.1. $[\text{Co}(\text{L}_4)_2(\text{CH}_3\text{COO})_2] \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ Kompleksinin Karakterizasyonu



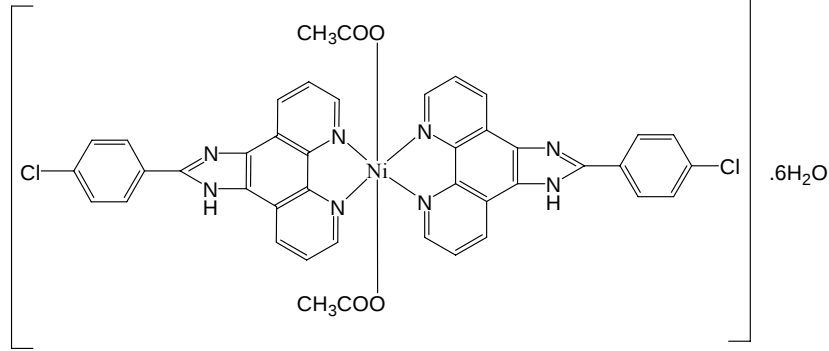
$[\text{Co}(\text{L}_4)_2(\text{CH}_3\text{COO})_2] \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ bileşiğinin UV-görünür bölge, IR spektrumları ve TGA eğrisi Şekil 5.62-5.64'de elementel analiz sonuçları ile spektrumların önemli verileri Tablo 5.24'de verilmiştir.

Tablo 5.24. $\text{Co}(\text{L}_4)_2(\text{CH}_3\text{COO})_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ bileşiğinin IR ve elementel analiz sonuçları

IR (cm ⁻¹)	Element Analizi (Teorik/Deneysel)
3070: N-H	Co: (6,44/6,20)
1664: O-H koor.su	C: (55,15/53,40)
3070: N-H	H: (4,41/4,30)
1604: C=N	N: (12,25/11,70)
1566: ν_{OCOasm}	
1384: ν_{OCOsm}	
735: C-Cl	



5.5.2. $[\text{Ni}(\text{L}_4)_2(\text{CH}_3\text{COO})_2] \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ Kompleksinin Karakterizasyonu

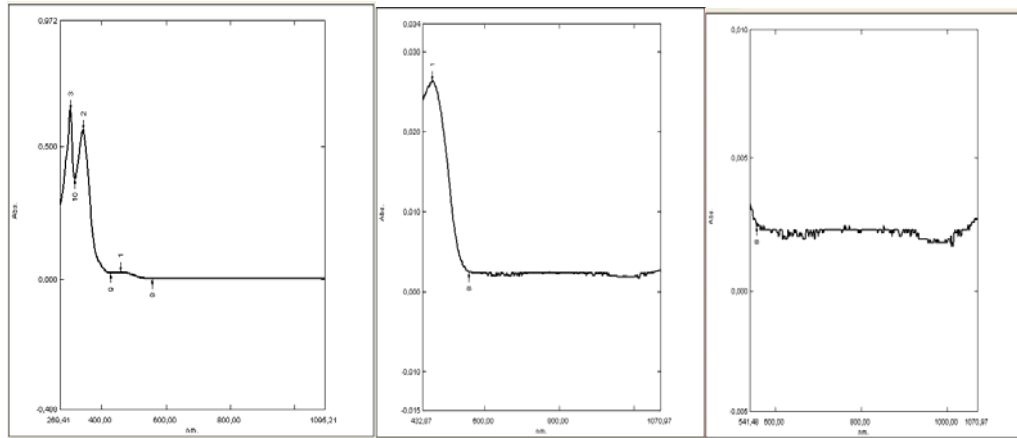


$[\text{Ni}(\text{L}_4)_2(\text{CH}_3\text{COO})_2] \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ bileşiğinin UV-görünür bölge, IR spektrumları ve TGA eğrisi Şekil 5.65-5.67’de elementel analiz sonuçları ile spektrumların önemli verileri Tablo 5.25’de verilmiştir.

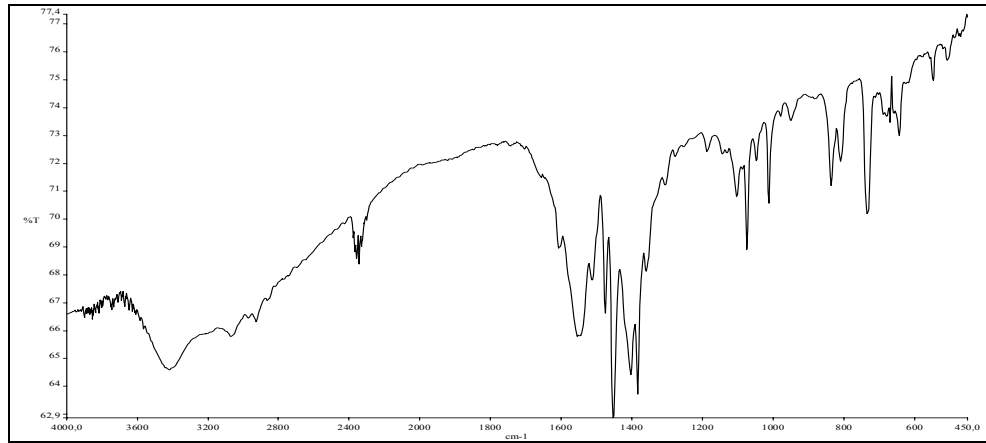
Tablo 5.25. $[\text{Ni}(\text{L}_4)_2(\text{CH}_3\text{COO})_2] \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ bileşiğinin IR ve elementel analiz sonuçları

IR (cm^{-1})	Element Analizi (Teorik/Deneysel)
3065: N-H	Ni: (6,18/5,90)
1660: O-H koor.su	C: (53,08/54,00)
1602: C=N	H: (4,67/3,95)
1575: ν_{OCOasm}	N: (11,79/11,89)
1384: ν_{OCOsm}	
735: C-Cl	

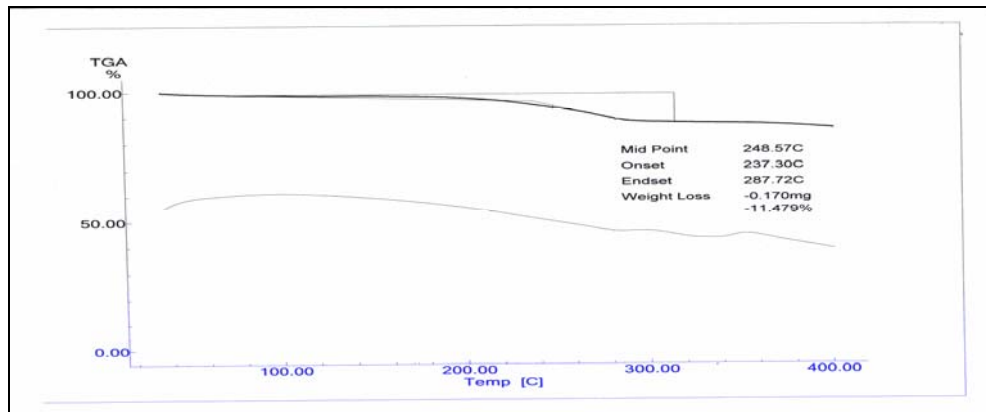
IR spektrumunda asetat karboniline ait $\nu_{\text{OCOasm}} - \nu_{\text{OCOsm}} = 191$ değeri asetatın tek dişli ligand olduğunu göstermektedir [50] 1655 cm^{-1} deki koordine suya ait eğilme titreşimi piki bulunmaktadır. Dolayısıyla kompleks molekülü bozulmuş oktahedral (C_{2v} , C_{4v} , D_{4h}) yapıda öncekiler gibi koordinasyon izomerleri şeklinde olabilir. TGA eğrisinde 280°C ’deki su kaybı yüzdesi ve element analizi sonuçları önerilen formülle uyum halindedir. UV-görünür bölge spektrumda 21300 cm^{-1} , 15900 cm^{-1} , 14500 cm^{-1} , 11700 cm^{-1} ve 9200 cm^{-1} enerjilerindeki geçişlerin yorumlanması oldukça güçtür. Çünkü farklı izomerlerin farklı simetrik yapılarından dolayı piklerde yarılmalar vardır. Bu yarılmaların hangi simetrik yapıdan kaynaklandığını ortaya koyabilmek ileri spektrometrik çalışmaları gerektirmektedir.



Şekil 5.65. $[\text{Ni}(\text{L}_4)_2(\text{CH}_3\text{COO})_2] \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ bileşiğinin UV-görünür bölge spektrumu

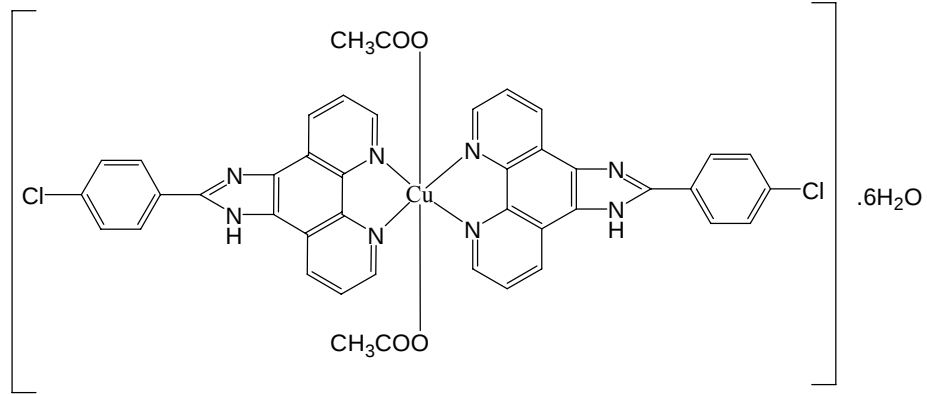


Şekil 5.66. $[\text{Ni}(\text{L}_4)_2(\text{CH}_3\text{COO})_2] \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ bileşiğinin IR spektrumu



Şekil 5.67. $[\text{Ni}(\text{L}_4)_2(\text{CH}_3\text{COO})_2] \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ bileşiğinin TGA eğrisi

5.5.3. $[\text{Cu}(\text{L}_4)_2(\text{CH}_3\text{COO})_2] \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ Kompleksinin Karakterizasyonu

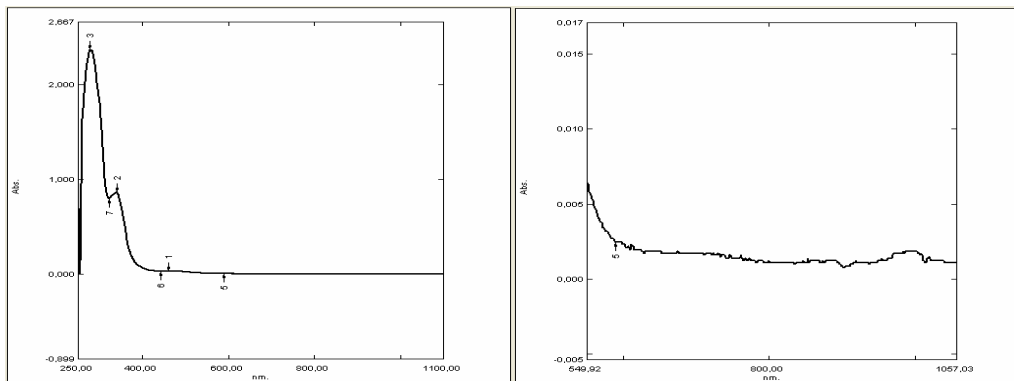


$[\text{Cu}(\text{L}_4)_2(\text{CH}_3\text{COO})_2] \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ bileşiğinin UV-görünür bölge, IR spektrumları ve TGA eğrisi Şekil 5.68-5.70'de elementel analiz sonuçları ile spektrumların önemli verileri Tablo 5.26'da verilmiştir.

Tablo 5.26. $[\text{Cu}(\text{L}_4)_2(\text{CH}_3\text{COO})_2] \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ bileşiğinin IR ve elementel analiz sonuçları

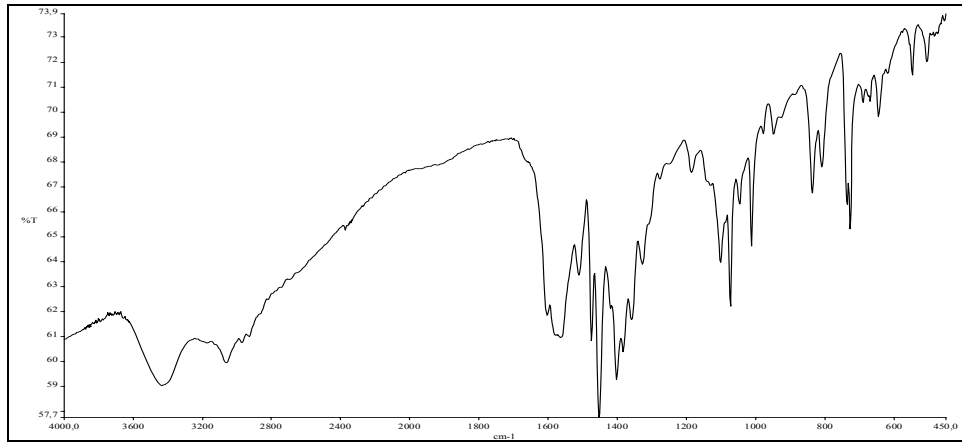
IR (cm^{-1})	Element Analizi (Teorik/Deneysel)
3060: N-H	Cu: (6,65/6,80)
1662: O-H koor.su	C: (52,81/52,10)
1602: C=N	H: (4,64/4,30)
1578: ν_{OCOasm}	N: (11,73/11,13)
1382: ν_{OCOsm}	
727: C-Cl	

Asetat karboniline ait $\nu_{\text{OCOasm}} - \nu_{\text{OCOsm}}$ farkı 196 gibi büyük sayılabilecek bir değerdir. Dolayısıyla asetatin tek dişli ligand halinde olması gerekmektedir. Bu durumda su ve asetat yer değiştirerek değişik izomer yapılarında bozulmuş oktahedral kompleksler oluşmuş olmalıdır.

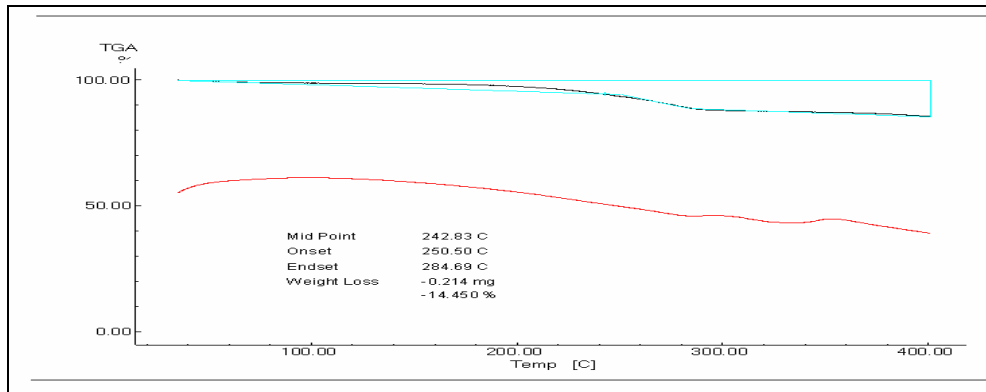


Şekil 5.68. $[\text{Cu}(\text{L}_4)_2(\text{CH}_3\text{COO})_2] \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ bileşiğinin UV-görünür bölge spektrumları

UV- görünür bölge spektrumundaki pikler 21000 cm^{-1} , 16000 cm^{-1} , 15600 cm^{-1} , 10700 cm^{-1} , 10000 cm^{-1} , 9800 cm^{-1} ve 9250 cm^{-1} 'yayvan bantlardan oluşmaktadır. Kanaatimize göre D_{4h} , C_{4v} ve C_{3v} yapısı karışık haldedir. UV görünür bölge spektrumlarının çok sayıda pikin oluşması bu yapılardan kaynaklanmış olmalıdır. Bundan dolayı UV-görünür bölge spektrumlarının hangi geçişlere ait olduğunu belirtmek daha kapsamlı hesaplar gerekmektedir. TGA eğrisinde $280\text{ }^{\circ}\text{C}$ deki su kaybı yüzdesi ve element analizi sonuçları önerilen formülle uyum halindedir.

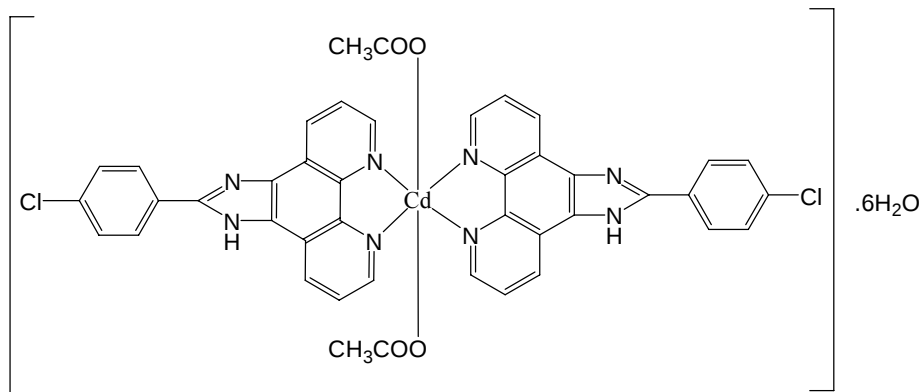


Şekil 5.69. $[\text{Cu}(\text{L}_4)_2(\text{CH}_3\text{COO})_2] \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ bileşiğinin IR spektrumu



Şekil 5.70. $[\text{Cu}(\text{L}_4)_2(\text{CH}_3\text{COO})_2] \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ bileşiğinin TGA eğrisi

5.5. 4. $[\text{Cd}(\text{L}_4)_2(\text{CH}_3\text{COO})_2] \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ Kompleksinin Karakterizasyonu

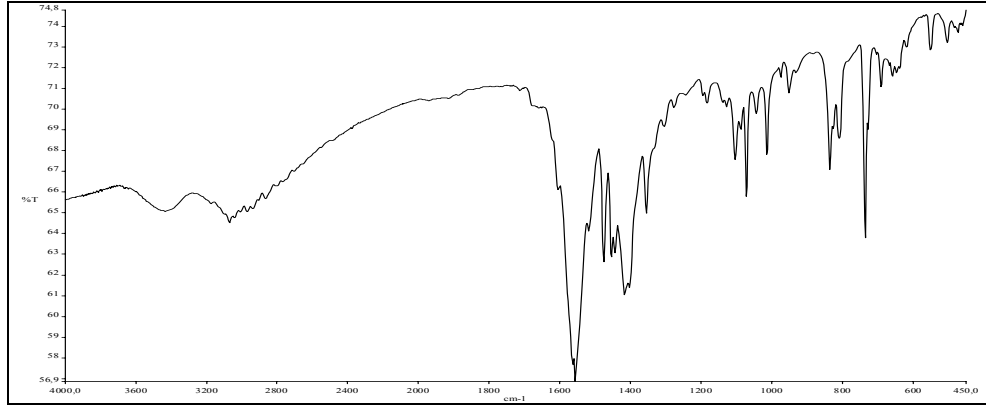


$[\text{Cd}(\text{L}_4)_2(\text{CH}_3\text{COO})_2] \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ bileşiğinin IR spektrumları ve TGA eğrisi Şekil 5.71 ve 5.72’de elementel analiz sonuçları ile spektrumların önemli verileri Tablo 5.27’de verilmiştir.

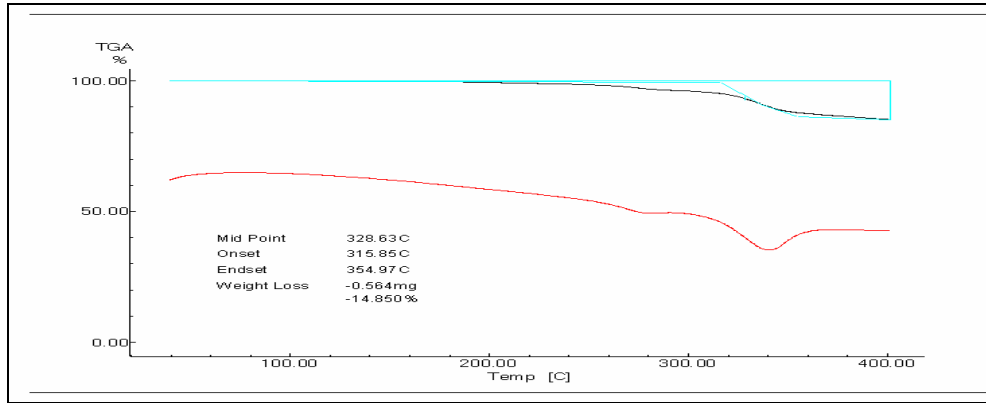
Tablo 5.27. $\text{Cd}(\text{L}_4)_2(\text{CH}_3\text{COO})_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ Bileşiğinin IR ve Elementel Analiz Sonuçları

IR (cm^{-1})	Element Analizi (Teorik/Deneysel)
3071: N-H	Cd: (11,19/12,50)
1650: O-H koor.su	C: (50,24/49,60)
1602: C=N	H: (4,42/4,46)
1564: ν_{OCOasm}	N: (11,16/11,50)
1382: ν_{OCOsm}	
736: C-Cl	

IR spektrumunda asetata ait $\nu_{\text{OCOasm}} - \nu_{\text{OCOsm}} = 182$ değerine sahiptir. Bu fark asetatin tek dişli ligand olduğunu göstermektedir [50]. Koordine suya atfedilebilecek 1650 cm^{-1} ’deki pik yapıda suyun da ligand olarak bulunduğunu ifade etmektedir [51]. Dolayısıyla yapı bozulmuş oktahedral (C_{2v} , C_{4v} , D_{4h}) olmakla beraber ligand olarak su ile asetatin yer değiştirmiş olduğu moleküller de karışım halinde bulunabilirler. TGA eğrisinde 330°C deki su kaybı yüzdesi ve element analizi değerleri formül ile uyum halindedir.

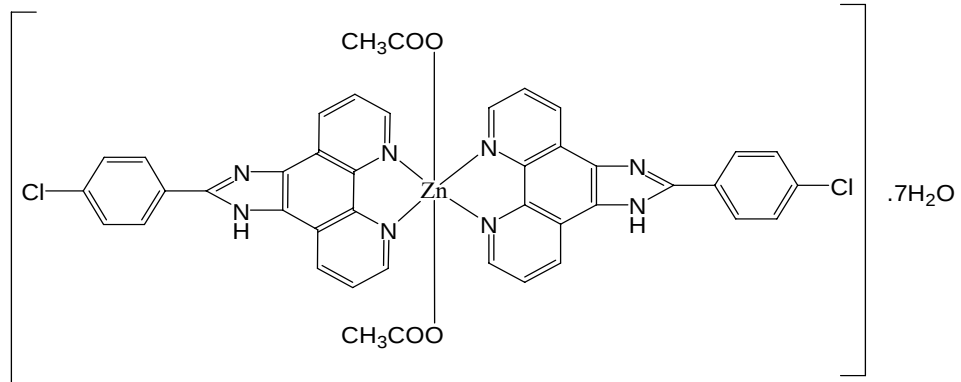


Şekil 5.71. $[\text{Cd}(\text{L}_4)_2(\text{CH}_3\text{COO})_2] \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ bileşiğinin IR spektrumu



Şekil 5.72. $[\text{Cd}(\text{L}_4)_2(\text{CH}_3\text{COO})_2] \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ bileşiğinin TGA eğrisi

5.5.5. $[\text{Zn}(\text{L}_4)_2(\text{CH}_3\text{COO})_2] \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ Kompleksinin Karakterizasyonu



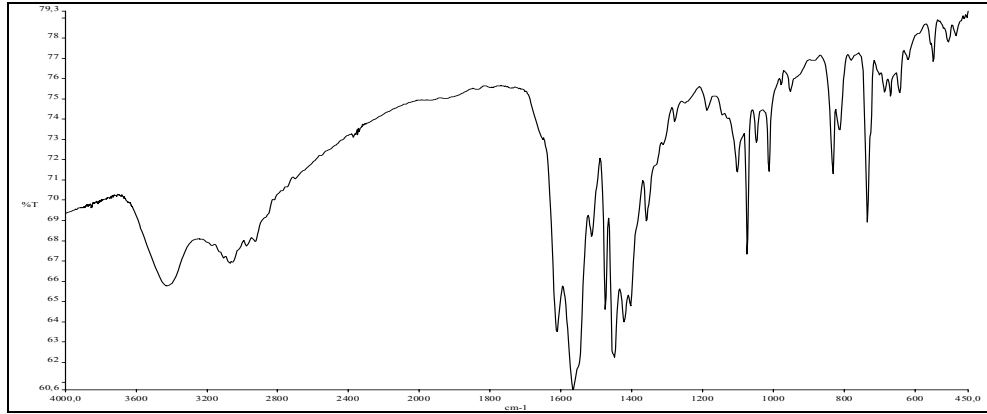
$[\text{Zn}(\text{L}_4)_2(\text{CH}_3\text{COO})_2] \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ bileşiğinin IR spektrumları ve TGA eğrisi Şekil 5.73 ve 5.74’de elementel analiz sonuçları ile spektrumların önemli verileri Tablo 5.28’de gösterilmiştir.

IR spektrumunda asetata ait ν_{OCOasm} ile ν_{OCOsm} farkı 185 değerine sahiptir. Yani asetat tek dışli ligand olarak bağlanmıştır[50]. Fakat 1648 cm^{-1} deki koordinasyon suyuna ait pikin bulunması bazı moleküllerde asetatin yerine suyun bağlanmış olabileceğini göstermektedir.

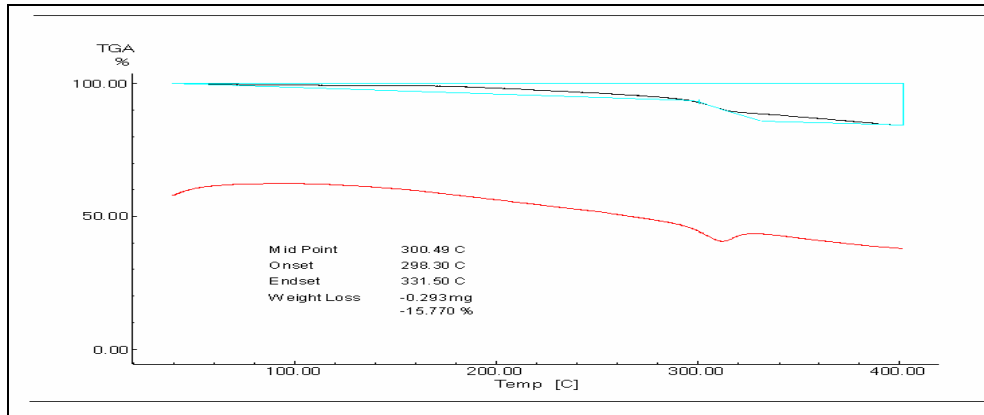
Yapı her durumda bozulmuş oktahedral geometriye sahiptir. Böylece kompleks içerisinde C_{2v} , C_{4v} ve D_{4h} gibi simetrilerde koordinasyon izomerleri olabilir. TGA eğrisinde 320 °C'deki su kaybı yüzdesi ve element analizi değerlerinin önerilen formüle uygun olduğu hesaplamalardan ortaya çıkmaktadır.

Tablo 5.28. $[Zn(L_4)_2(CH_3COO)_2] \cdot 7H_2O$ bileşiğinin IR ve elementel analiz sonuçları

IR (cm^{-1})	Element Analizi (Teorik/Deneysel)
3060: N-H	Zn: (6,71/7,20)
1660: O-H koor.su	C: (51,73/49,30)
1612: C=N	H: (4,75/4,60)
1567: ν_{OCOasm}	N: (11,49/12,10)
1382: ν_{OCOsm}	
735: C-Cl	



Şekil 5.73. $[Zn(L_4)_2(CH_3COO)_2] \cdot 7H_2O$ bileşiğinin IR spektrumu



Şekil 5.74. $[Zn(L_4)_2(CH_3COO)_2] \cdot 7H_2O$ bileşiğinin TGA eğrisi

7.KAYNAKLAR

1. Bekaroğlu, Ö., Can, S., 1988, Synthesis and Characterization of a Crown-Ether Substituted Salicylaldehyde Schiff Base Ligands and Its Complexes with Cobalt(II), Copper(II), Nickel(II) and Uranyl(IV), J. Chem. Soc. Dalton Trans, 2831.
2. Griffith, J.S., Orgel, L.E., 1957. Ligand-Field Theory, Quart. REVIEWS., Vol. 11, pp. 381-389.
3. Huheey, E. J., 1972, *Inorganic Chemistry*, Principles of Structure and Reactivity, Harper and Row, New York.
4. Diaz, R., Reyes, O., Francois, A., Leiva, A.M. and Loeb, B. Synthesis of a New Polypyridinic Highly Conjugated Ligand With Electron-Acceptor Properties, Tetrahedron Letters 42 (2001) 6463-6467
5. Bekaroğlu, Ö., 1972, Koordinasyon Kimyası, Kurtuluş Matbaası, İstanbul.
6. Ian, L. and et. al., 1987, Coordination Chemistry of Semiconductor Photoelectrodes: Reactions of Etched n-GaAs With Co (III) Complexes J. Am. Chem. Soc. 109, 3472-3474
7. Richard, P. Von Duyne, and et. al., 1985, Surface-Enhanced Resonance Raman Spectroscopy of Transition Metal (Fe and Ru) Complexes on Ag/GaAs and Ag/Si'', J. Phys. Chem. 89, 4055-4061
8. Moser, J., and et. al., 1991, Surface Complexation of Colloidal Semiconductors Strongly Enhances Interfacial Electron-Transfer Rates', Langmuir 7, 30, 12-18.
9. Masound, M. S., and et. al. 1986, Conducting Properties of Some Azo complexes'' Reactivity of Solids, 2, 269-276.
10. Ulrich, T., and et. al., 1984, [1.1] Ferrocenophones as Effective Catalysts in the Photoelectrochemical Hydrogen Evolution From Acidic Aqueous Media'', J. Am. Chem. Soc. 106, 5361-5382.
11. Lee, C.Y., Cheng, M.F., Yu, M.S., and Pan, M.J., Purification and Characterization of a Putative Virulence Factor, Serine Protease, From *Vibrio Parahaemolyticus* FEMS, Microbiology Letters 209 (2002) 31-37
12. M. Sengupta, M. and Data, A., Two Membrane Proteins Located in the Nag Regulon of *Candida Albicans* Confer Multidrug Resistance, Biochemical and Biophysical Research Communications 301 (2003) 1099-1108
13. Lobysheva, I.L., Stupakova, M.V., Mikoyan, V.D., Vasilieva, S.V., Anatoly and Vanin, A.F., Induction of the SOS DNA Repair Response in *Escherichia Coli* By Nitric Oxide Donating Agents: Dinitrosyl Iron Complexes With Thiol-Containing Ligands and S-Nitrosothiols, FEBS Letters 454 (1999) 177-180
14. Ruiz, A.D., Muller, A.R., Ramirez, L.R., Kass, G.E.N., Kelland, L.R. Orrand, R.M. and Dobrota, M., Induction of Apoptosis By a Novel Copper Based Anticancer

- Compound, Casiopeina II, in L1210 Murine Leukaemia and CH1 Human Ovarian Carcinoma Cells, *Toxicology in Vitro* 14 (2000) 1-5
15. Mudasir, Yoshioka, N. and Inoue, H., DNA Binding of Iron(II) Mixed-Ligand Complexes Containing 1,10-Phenanthroline and 4,7-Diphenyl-1,10-Phenanthroline, *Journal of Inorganic Biochemistry* 77 (1999) 239-247
 16. Murtaza, Z., Herman, P. and Lakowicz, J.R., Synthesis and Spectral Characterization of a Long-Lifetime Osmium(II) Metal-Ligand Complex: A Conjugatable Red Dye For Applications in Biophysics, *Biophysical Chemistry* 80 (1999) 143-151
 17. Liu, J.G., Ye, B.H. Li, H., Zhen, Q.Z., Ji, L.N. and Fu, Y.H., Polypyridyl Ruthenium(II) Omplexes Containing Intramolecular Hydrogen-Bond Ligand: Syntheses, Characterization and DNA-Binding Properties, *Journal of Anorganic Biochemistry* 76 (1999) 265-271
 18. Rice, C.R and Anderson, K.M., A New Synthesis of a Potentially Versatile Ligand 2,2-bi-(1,10-Phenanthroline): Crystal Structure and Complexation Chemistry, *Polyhedron* 19 (2000) 495-498
 19. Dong, Y.B., Yang, L., Cheung, K.K. and Mayr, A., Development of a T-Joint for Covalent Molecular Construction Based on 2,2-Bipyridine and Phenanthroline Isocyanide Metal Complexes, *Journal of Organometallic Chemistry* 598 (2000) 55-62
 20. Bolger, J., Gourdon, A., Ishow, E. and Launay, J.P., Mononuclear and Binuclear Tetrapyrro Phenazine (tpphz) Ruthenium and Osmium Complexes, *Inorg.Chem*, 1996, 35, 2937-2944
 21. Belser, P., Bernhard, S., Blum, C., Beyeler, A., Cola, L.D. and Balzani, V., Molecular Architecture in the Field of Photonic Devices, *Coordination Chemistry Reviews* 190-192 (1999) 155-169
 22. Sen, S., Mitra, S., Kundu, P., Saha, M.K., Krüger, C. and Bruckmann, J., Synthesis, Characterization and Structural Studies of Mono and Polynuclear Complexes of Zinc(II) With 1,10-Phenanthroline, 2,2-Bipyridine and 4,4-Bipyridine, *Polyhedron* Vol.16 No.14. pp. 2475-2481, 1997 Elsevier Science
 23. Lindner, E., Zong, R., Eichele, K., and Ströbele, M., Preparation, Properties and Reactions of Metal-Containing Heterocycles, *Journal of Organometallic Chemistry* 00 (2202) 1-7
 24. Zheng, K.C., Wang, J.P., liu, X.W., Shen, Y., and Yun, F.C., Studies of Substituent Effects on the Electronic Structure and Related Properties of $[\text{Ru}(\text{phen})_3]^{+2}$ With DFT Method, *Journal of Molecular Structure (Theochem)* 577 (2002) 95-105

25. Loiseau, F., Pietro, C.D., Serroni, S., Campagna, S., Licciardello, A., Manfredi, A., Pozzi, G., and Quici, S., A New Polytopic Bis-Diazacrown-Ether-Polypyridine Ligand and Its Complexes With Zn(II) Salts and Mononuclear and Dendritic Ru(II) Precursors. Synthesis, Absorption Spectra, Redox Behavior and Luminescence Properties, *Inorg.Chem.*2001, 40, 6901-6909
26. Ganesan, R. and Viswanathan, B., Synthesis, Characterization and Catalytic Activity of μ -oxo Bridged Dinuclear Iron 1,10-Phenanthroline Complex Encapsulated in MCM-41, *Journal of Molecular Catalysis A: Chemical* 181 (2002) 99-107
27. Yang, C.T., Moubaraki, B., Murrah, K.S., Ranford, J.D., and Vittal, J., Interconversion of a Monomer and Two Coordination Polymers of a Copper (II) –Reduced Schiff Base Ligand -1,10-Phenanthroline Complexs Based on Hydrogen-and Coordinative-Bonding, *Inorg.Chem.* 2001, 40, 5934-5941
28. Selvi, P.T. and Palaniandavar, M., Spectral, Viscometric and Electrochemical Studies on Mixed Ligand Cobalt Complexes of Certain Diimine Ligand Bound to Calf Thymus DNA, *Inorganica Chimica Acta* 337 (2002) 420-428
29. Dong, Y., K.Narla, R.K., Sudbeck, E. and Uckun, F.M., Synthesis, X-ray Structure and Anti-Leukemic Activity of Oxovanadium (IV) Complexes, *Journal of Inorganic Biochemistry* 78 (2000) 321-330
30. Zhao, G., Sun, H., Lin, H., Zhu, H. , Su, X. and Chen, Y., Palladium(II) Complexes With N,N'-Dialkyl-1,10-Phenanthroline -2,9-Dimethanamine: Synthesis, Characterization and Cytotoxic Activity, *Journal of Inorganic Biochemistry* 72 (1998) 173-177
31. Groen, J.H., Jong, J., Ernsting, M., Vrieze, K., Smeets, W.J.J. and Spek, A.L., Synthesis, Characterization and Reactivity of Ionic Palladium(II) Complexes Containing Bidentate Nitrogen Ligands in a Unidentate Coordination Mode, *Journal of Organometallic Chemistry* 573 (1999) 3-1
32. Clement, O., Macartney, D.H. and Buncl, E. , Reactions of 1,10-Phenanthroline Complexes of Pt (II) With Purines. Evidence for Mono-Coordinated 2,9-Dimethyl-1,10-Phenanthroline (dmphen) Ligand in the Complex Between (Pt(dmphen)) and Guanosine , *Inorganica Chimica Acta* 264 (1997) 117-124
33. Itokazu, M.K., Polo, A.S D.L.A. Bignizzo, C. A., and Iha, N.Y.M., Syntheses and Spectroscopic Characterization of L=trans-and cis-1,2-bis (4-pyridyl) Ethylene, *Inorganica Chimica Acta* 313 (2001) 149-155
34. Abbate, F., Orioli, P., Bruni, B., Marcon, G. and Messori, L., Crystal Structure and Solution Chemistry of the Cytotoxic Complex 1,2-dichloro (o-phenanthroline) Gold(III) Chloride, *Inorganica Chimica Acta* 311(2000) 1-5

35. Zhen, Q.Z., Ye, B.H., Liu, J.G., Zhank, Q.L., Nian, Ji, L. and Wang, L., Synthesis, Characterization and DNA-Binding Properties of $(\text{Ru}(\text{phen})_2\text{tapt})^{+2}$ and $(\text{Ru}(\text{phen})_2\text{dptatp})^{+2}$, *Inorganica Chimica Acta* 303 (2000) 141-147
36. Holder, E., Trap, G., Grimm, J.C., Schurig, V. and Lindner, E., Synthesis and Rapid Enantiomeric Separation of the Chiral Mixed Ligand (5-(4-hydroxybutyl)-5-Methyl-2,2-Bipyridine)-Bis (1,10-Phenanthroline) - Ruthenium(II) Complex by Electrokinetic Chromatography, *Tetrahedron: Asymmetry* 13 (2002) 2673-2678
37. Jin, V.X., and Ranford, J.D., Complexes of Platinum(II) or Palladium(II) With 1,10-Phenanthroline and Amino Acids, *Inorganica Chimica Acta* 304 (2000) 38-44
38. Stetterfield, M. and Brodbeld, J.S., Relative Binding Energies of Gas-Phase Pyridyl Ligand/Metal Complexes by Quadrupole Ion Trap Energy-Variable Collisionally Activated Dissociation in a Quadrupole Ion Trap, *Inorg. Chem.* 2001, 40, 5393-5400
39. Wang, Z.M., Lin, H.K., Zhu, S.R., Liu, T.F. and Chen, Y.T., Spectroscopy, Cytotoxicity and DNA-Binding of the Lanthanum(III) Complex of an L-Valine Derivative of 1,10-Phenanthroline, *Journal Inorganic Biochemistry* 89 (2002) 97-106
40. Steck, E.A. and Day, A.R., Reactions of Phenanthraquinone and Retenequinone With Aldehydes and Ammonium Acetate in Acetic Solution, *J. Am. Chem. Soc.* 65 (1943) 344
41. Gao, D., Bian, Z., Wang, K., Jin, L. and Huang, C.H., Synthesis and Electroluminescence Properties of an Organic Europium Complex, *Journal of Alloys and Compounds* 358 (2003) 188-192
42. Chao, H., Ye, B.H., Li, H., Li, R.H., Zhou, J.Y. and Ji, L.N., Synthesis, Electrochemical and Spectroscopic Properties of Ruthenium(II) Complexes Containing 1,3-bis(1,10-Phenanthroline-(5,6-d)imidazol-2-yl)Benzene, *Polyhedron* 19 (2000) 1975-1983
43. Zhang, Q.L., Liu, J.G., Liu, J., Xue, G.Q., Li, H., Liu, J.Z., DNA-Binding and Photocleavage Studies of Cobalt(III) Mixed Polypyridyl Complexes Containing 2-(2-chloro-5-nitrophenyl) Imidazo(4-5f)1,10-Phenanthroline *Journal of Inorganic Biochemistry* 83 (2001) 49-55
44. Montalban, A.G., Sakellariou, E.G., Riguet, E., Barrett, G.M. and Hoffman, B.M., Phenanthroline-Appended Porphyrins: Synthesis and Conversion Into Solitaire Ru(II) Complexes, *Inorganica Chimica Acta* 317 (2001) 143-148
45. Pabst, G.R., Pfüller, O.C. and Sauer, J., The New and Simple LEGO System: Synthesis and Reactions of Ruthenium(II) Complexes, *Tetrahedron* 55 (1999) 8045-8064
46. Faust, R. and Ott, S., A-Substituted Pyrazino(2,3-f)(1,10) Phenanthrolines and their Ru(II) Complexes, Electronic Properties and an Exploration of Their Suitability as Building

- Bloks For Metal-Coordinated Dehydroannulenes, J.Chem.Soc.Dalton Trans., 2002, 1946-1953
47. Hiort, C., Lincoln, P. and Norden B., DNA Binding of Δ and Δ (Ru(phen)DPPZ), J. Am. Chem. Soc. 1993, 115, 3448–345
 48. Hengshan, D., Hongzhu, M., Bo, W. And Shiyan, Y., XPS and Chiroptical Studies on Ternary Lanthanide Complexes of D-Camphor- β - Sulfonic Acid and 1,10-Phenanthroline, Polyhedron Vol. 16. No. 3, pp, 427–431 1997
 49. Reza, J., Matsushima, M.Y., Koikawa, H., Nakashima, M. and Tokii, M., Synthesis and Crystal Structure of a Novel Hexanuclear Zr(IV) Complex With 1,10-Phenanthroline Including Carboxylato, Hydroxo and Oxo Bridging, Polyhedron 18 (1999) 787-792
 50. Nakamoto, K., Infrared and Raman Spectra of Inorganic and Coordination Compounds 1998
 51. Cotton, F.A. and Wilkinson, G., Advanced Inorganic Chemistry, Sixth Edition 1999
 52. Finn, R.C. and Zubieta, J, The Synthesis and Characterization of Two New Copper Phosphonates: the One-Dimensional $[\text{Cu}(\text{trepy})(\text{HO}_3\text{PCH}_2\text{PO}_3)] \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ and the Molecular $[\{\text{Cu}(\text{phen})(\text{H}_2\text{O})\}_2(\text{O}_3\text{PCH}_2\text{CH}_2\text{PO}_3)] \cdot 9 \text{H}_2\text{O}$, Inorganica Chimica Acta 000 (2002) 1–4