



T.C.
SELÇUK ÜNİVERSİTESİ
FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ

BENZİMİDAZOL-SCHİFF BAZ
BİLEŞİKLERİNİN MİKRODALGA YOLU İLE
SENTEZİ VE BAZI METAL
KOMPLEKSLERİNİN İNCELENMESİ

Gülcan ERDEMİR

YÜKSEK LİSANS TEZİ

Kimya Anabilim Dalı

AĞUSTOS-2023
KONYA
Her Hakkı Saklıdır

TEZ KABUL VE ONAYI

Gülcan Erdemir tarafından hazırlanan “Benzimidazol-Schiff Baz Bileşiklerinin Mikrodalga Yolu İle Sentezi Ve Bazı Metal Komplekslerinin İncelenmesi” adlı tez çalışması 14/08/2023 tarihinde aşağıdaki jüri tarafından oy birliği / oy çokluğu ile Selçuk Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü Kimya Anabilim Dalı’nda YÜKSEK LİSANS TEZİ olarak kabul edilmiştir.

Jüri Üyeleri**İmza****Başkan**

Unvanı Adı SOYADI

.....

Danışman

Unvanı Adı SOYADI

.....

Üye

Unvanı Adı SOYADI

.....

Üye

Unvanı Adı SOYADI

.....

Üye

Unvanı Adı SOYADI

.....

Yukarıdaki sonucu onaylarım.

Prof. Dr. Ömer Faruk YÜKSEL

FBE Müdürü

Bu tez çalışması BAP tarafından 19201126 nolu proje ile desteklenmiştir.

TEZ BİLDİRİMİ

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

DECLARATION PAGE

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

İmza

Gülcan ERDEMİR
AĞUSTOS-2023

ÖZET**YÜKSEK LİSANS TEZİ****BENZİMİDAZOL-SCHIFF BAZ BİLEŞİKLERİNİN MİKRODALGA YOLU İLE SENTEZİ VE BAZI METAL KOMPLEKSLERİNİN İNCELENMESİ****Gülcan ERDEMİR****Selçuk Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü
Kimya Anabilim Dalı****Danışman: Prof. Dr. Ziya Erdem KOÇ****2023, 56 Sayfa****Jüri****Prof. Dr. Ziya Erdem KOÇ
Prof. Dr. Ahmed Nuri KURŞUNLU
Dr. Öğr. Üyesi Meliha KUTLUCA ALICI**

Bu çalışmada çıkış maddesi olarak 3,4-diaminobenzoik asit kullanıldı, literatürde verilen metotlardan faydalanılarak asit katalizörlüğünde 1,2-fenilendiamin ile reaksiyona girerek 4-(1*H*-benzimidazol) benzen-1,2-diamin (Bpzda) elde edildi. Etanol ortamında çözülmüş, 4-(1*H*-benzimidazol) benzen-1,2-diamin (Bzpd) ligandına yine etanolde çözülmüş 2-hidroksibenzaldehit, 2,4-dihidroksibenzaldehit ve 2,5-dihidroksibenzaldehit kondenzasyon reaksiyonu ile benzimidazol içerikli Schiff bazları N,N'-(4-(1*H*-benzimidazol)-1,2-fenilen)bis(2-hidroksi-1-fenilmetanimin)/ N,N'-(4-(1*H*-benzimidazol)-1,2-fenilen)bis(2,4-dihidroksi-1-fenilmetanimin)/ N,N'-(4-(1*H*-benzimidazol)-1,2-fenilen) bis(2,5-dihidroksi-1-fenilmetanimin) (Bzpd2/Bzpd24/Bzpd25) elde edildi. Daha sonra elde ettiğimiz ligandlar ile bazı geçiş metal kompleksleri sentezlendi.

Sonuç olarak, bir adet benzimidazol bileşiği, üç farklı ligand ve bu üç ligandın Co(II), Ni(II) ve Cu(II) kompleksleri elde edildi. Daha sonra bileşiklerin elementel analizleri, FT-IR, ¹H-NMR ve manyetik süsebtibilite ölçümleri alınarak yapıları aydınlatıldı.

Anahtar Kelimeler: Benzimidazol, Heterosiklik, Metal Kompleks, Schiff baz, Bazı Geçiş Metalleri.

ABSTRACT**MS THESIS****THE SYNTHESIS OF BENZIMIDAZOLE-SCHIFF BASES BY MICROWAVE
ASISTED AND INVESTIGATION OF SOME OF THEIR METAL
COMPLEXES****Gulcan ERDEMİR****THE GRADUATE SCHOOL of NATURAL and APPLIED SCIENCE of
SELÇUK UNIVERSITY
THE DEGREE of MASTER of SCIENCE IN CHEMISTRY****Advisor: Prof. Dr. Ziya Erdem KOÇ****2023, 56 Pages****Jury****Prof. Dr. Ziya Erdem KOÇ
Prof. Dr. Ahmed Nuri KURŞUNLU
Assistant Prof. Dr. Meliha KUTLUCA ALICI**

In this study, 3,4-diaminobenzoic acid was used as starting materials, by using the methods given in the literature 4-(1*H*-benzimidazole)benzene-1,2-diamine (Bpzda) was obtained by reacting with 1,2-phenyldenediamine under acid catalysis. Benzimidazole-Schiff bases containing N'-(4-(1*H*-benzimidazole)-1,2-phenylene)bis(2-hydroxy-1-phenylmethanimine)/ N,N'-(4-(1*H*-benzimidazole)-1,2-phenylene)bis(2,4-dihydroxy-1-phenylmethanimine)/ N,N'-(4-(1*H*-benzimidazole)-1,2-phenylene)bis(2,5-dihydroxy-1-phenylmethanimine) (Bzpd2/Bzpd24/Bzpd25) were obtained by condensation reaction of 2-hydroxybenzaldehyde, 2,4-dihydroxybenzaldehyde and 2,5-dihydroxybenzaldehyde to 4-(1*H*-benzimidazole)benzene-1,2-diamine (Bzpd) ligand dissolved in ethanol. Later complexes were synthesized with the ligands we obtained.

In conclusion, one benzimidazole compound, three different ligands and fractions of these three ligands Co(II), Ni(II) and Cu(II) were obtained. Then, their structures were characterized by FT-IR, 1H-NMR and magnetic susceptibility measurements.

Keywords: Benzimidazole, Heterocyclic, Metal Complex, Schiff base, Some transition metal.

ÖNSÖZ

Bu tez kapsamında Benzimidazol-Schiff baz içerikli bileşiklerin sentezi ve metal komplekslerinin incelenmesi verilmiştir.

Yüksek lisans tez çalışmalarımın planlanması, yürütülmesi ve sonuçlandırılmasında yakın desteğini gördüğüm, bilgi ve deneyimlerini esirgemeyen danışmanım Selçuk Üniversitesi Fen Fakültesi Kimya Bölümü Anorganik Kimya ABD Öğretim Üyesi Prof. Dr. Ziya Erdem KOÇ' a teşekkürlerimi sunarım.

Ayrıca Kimya Bölümü Başkanımız Prof. Dr. Ahmet KOÇAK ve Anorganik Kimya ABD Başkanı Prof. Dr. Özcan KOÇYİĞİT'e teşekkürü borç bilirim.

Tez çalışmamda maddi desteğini esirgemeyen S.Ü. Bilimsel Araştırma Projesi Daire Başkanlığına teşekkürü borç bilirim.

Ayrıca şu an çalışmakta olduğum Alltech Türkiye'de iş arkadaşım Erhan MÜSTECEP'e göstermiş olduğu destek ve sabır karşısında teşekkürü borç bilirim.

Beni yetiştiren, hayatım boyunca maddi ve manevi desteklerini esirgemeyen başta annem ve babam olmak üzere, tez çalışmalarım boyunca destek veren abim ve ablama, her konuda destekleyen ve her zaman yanımda olduğunu hissettiren eşim Mehmet ERDEMİR'e teşekkürü borç bilirim.

Gülcan ERDEMİR

KONYA-2023

İÇİNDEKİLER

1. GİRİŞ	9
1.1. Benzimidazol Bileşikleri.....	10
1.1.1. Phillips Yöntemi ile Benzimidazol Sentezi	13
1.1.2. Hoebrecker Yöntemi	15
1.1.3. Karboksilik Asit İçerikli Benzimidazol Reaksiyonları	15
1.1.4. Benzimidazol Bileşiklerinin Mikrodalga Yolu ile Sentezi	17
1.1.5. Benzimidazol ve Türevlerinin Kullanım Alanları	20
1.2. Schiff Baz Bileşikleri	22
1.2.1. Schiff Bazları Reaksiyon Mekanizması	22
1.2.2. Schiff Bazları	23
1.2.3. Benzimidazol-Schiff Baz Sentezleri	24
1.2.4. Schiff Bazlarının Metal Kompleksleri	27
2. KAYNAK ARAŞTIRMASI	29
2.1. Literatür Özetleri.....	29
2.2. Çalışmanın Amacı.....	29
3. MATERYAL VE YÖNTEM.....	31
3.1. Kullanılan Maddeler	31
3.2. Kullanılan Aletler	31
4. ARAŞTIRMA SONUÇLARI VE TARTIŞMA.....	32
4.1. Deneysel Bölüm.....	32
4.1.1. 4-(1 <i>H</i> -benzimidazol)benzen-1,2-diamin (Bzpd _a) Sentezi.....	32
4.1.2. N,N'-(4-(1 <i>H</i> -benzimidazol)-1,2-fenilen)bis(2-hidroksi-1-fenilmetanimin) (Bzpd _{a2}) Sentezi.....	33
4.1.3. N,N'-(4-(1 <i>H</i> -benzimidazol)-1,2-fenilen)bis(2,4-dihidroksi-1-fenilmetanimin) (Bzpd _{a24}) sentezi	34
4.1.4 N,N'-(4-(1 <i>H</i> -benzimidazol)-1,2-fenilen)bis(2,5-dihidroksi-1-fenilmetanimin) (Bzpd _{a25}) sentezi	35
4.1.5. Bzpd _{a2} , Bzpd _{a24} , Bzpd _{a25} Komplekslerinin Sentezi	36
4.2. Sonuç ve Tartışma	38
5. SONUÇLAR VE ÖNERİLER	41
5.1. Sonuçlar	41
5.2. Öneriler	41
KAYNAKLAR	43
ÖZGEÇMİŞ	Hata! Yer işareti tanımlanmamış.

KISALTMALAR

Bpzda:	4-(1 <i>H</i> -benzimidazol)benzen-1,2-diamin
Bpzda2:	N,N'-(4-(1 <i>H</i> -benzimidazol)-1,2-fenilen)bis(2-hidroksi-1-fenilmetanimin)
Bpzda24:	N,N'-(4-(1 <i>H</i> -benzimidazol)-1,2-fenilen)bis(2,4-dihidroksi-1-fenilmetanimin)
Bpzda25:	N,N'-(4-(1 <i>H</i> -benzimidazol)-1,2-fenilen)bis(2,5-dihidroksi-1-fenilmetanimin)
TRIPOD:	2,4,6-tris(p-formilfenoksi)-1,3,5-Triazin
BM:	Bohr Manyetosu
PPA:	Polifosforik asit
OAD:	orto-aromatikdiaminlerin

1. GİRİŞ

Heterosiklik bileşikler, biyolojik modellerdeki işlevleri sebebi ile önemli bileşik kategorisindedir. Heterosiklik bileşiklerde, azot, oksijen, kükürt gibi heteroatomlardan bir ya da birden fazlası halkada olan karbon ile yer değiştirmiş olarak bulunur. Heterosiklik bileşiklerin içinde bulunan benzimidazoller biyolojik aktivitelerinin çeşitli türleri ile önemli bir yer tutar. Heterosiklik bileşiklerin, çevre kimyası, biyokimya, boyar madde, koordinasyon kimyası, polimer kimyası gibi pek çok alanda kullanımı hızla artmaktadır. Özellikle son yıllarda bilim insanlarının ilgisini çeken benzimidazol bileşikleri, yapısındaki azot atomlarının belirli şartlarda kolay süstitüe olması nedeni ile bilim insanlarını çalışma yapmaya yöneltmiştir (Yu ve ark., 2008).

Benzimidazol sentezleri ve biyolojik işlevlerinin araştırmasını kapsayan çalışmalar zaman içerisinde gelişmektedir. 1970'li yıllarda biyolojik sistemler için benzimidazol komplekslerinin örnek olarak düşünölmeye başlandığı ve ilerleyen yıllarda bu tür araştırmalara yoğunlaştığı gözlemlenmektedir (Nzeyimana, 2016).

1919 yılında Pellizzari ile Gaiter tarafından ilk olarak yapılmış olan çalışma benzimidazollerin platin tuzları ile olan reaksiyonudur. Bu çalışmalarda 2-benzimidazolilüre ve 2-aminobenzimidazol bileşiklerinin HCL içinde hazırlanmış çözeltileri ile potasyum tetrakloroplatinatın tepkimesinden sentezlenen ve kristal yapıda olan kompleksler sentezlenmiştir (Nzeyimana ve ark., 2017).

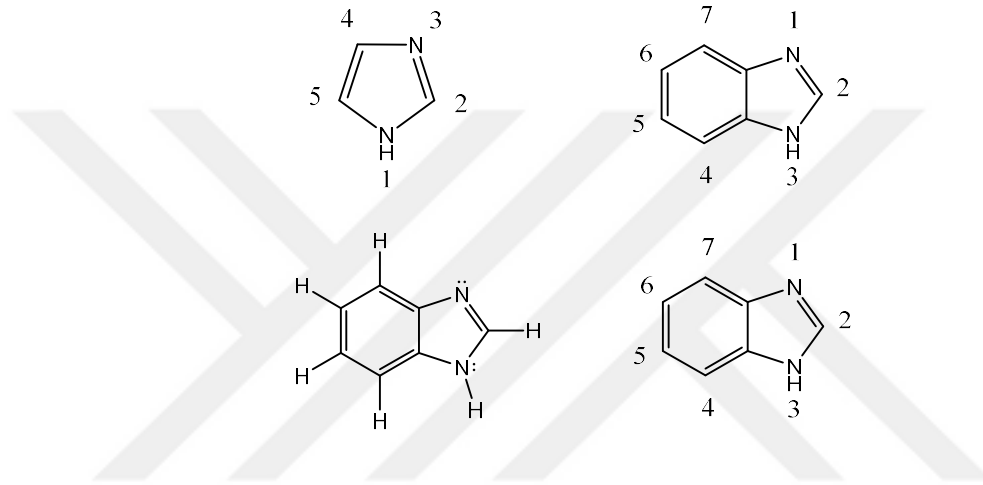
İmin bazları, keton ve aldehitlerin uygun şartlarda primer aminler ile reaksiyonu sonucunda oluşan ve yapısında karbon-azot çift bağı bulunan bileşiklerdir. İlk olarak Alman Kimyager Hugo Schiff tarafından 19. yüzyılda sentezlenmiştir. Günümüzde, biyokimya, besin kimyası, farmakoloji, nano teknolojisi ve plastik endüstrilerinde yapılan çalışmalar artmakla birlikte patentli pigment ve boya çalışmaları da yapılmaktadır (Shamsipur ve ark., 2003).

Bu tez çalışması, bir adet benzimidazol bileşiği ile üç farklı ligand ve bu üç ligandın Co(II), Ni(II) ve Cu(II) komplekslerinin elementel analizleri, FT-IR, ¹H-NMR ve manyetik süsseptibilite ölçümleri alınarak yapılarının aydınlatılmasını içerir.

1.1. Benzimidazol Bileşikleri

Benzimidazol heterosiklik yapılı geniş bir bileşik sınıfını ifade eden temel yapının kalıp ismi olmakla beraber, imidazol halkasının benzo türevi için de kullanılan bir isimdir (Şekil 1.1.1). Benzimidazoller yüksek sıcaklıklarda eriyebilen, kristal yapıya sahip bileşiklerdir.

Benzimidazol halka sistemi numaralandırılırken bir numara imidazol halkasının hidrojen atomu taşıyan azotuna verilir ve diğer azota doğru numaralandırmaya devam edilir.

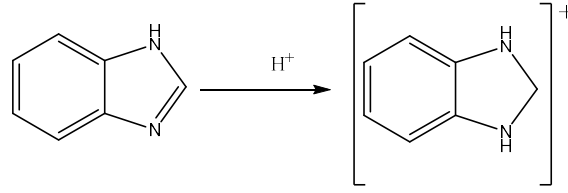


Şekil 1.1.1. Benzimidazol Yapısı

Benzimidazoller polar çözücüler içinde çözünen, apolar çözücülerde kısmen çözünen heterosiklik bileşiklerdir. 1858'de imidazol bileşiğinin ilk defa sentezlenmesine karşın 1800'de keşfedilen alantoin ile 1837'de keşfedilen parabanik asit gibi imidazol bileşikleri daha önce biliniyordu. Bir aminoasit olan histamin ile histidin ve suda çözünen B vitamini kompleksi olan biyotin, imidazol yapısında bulunmaktadır.

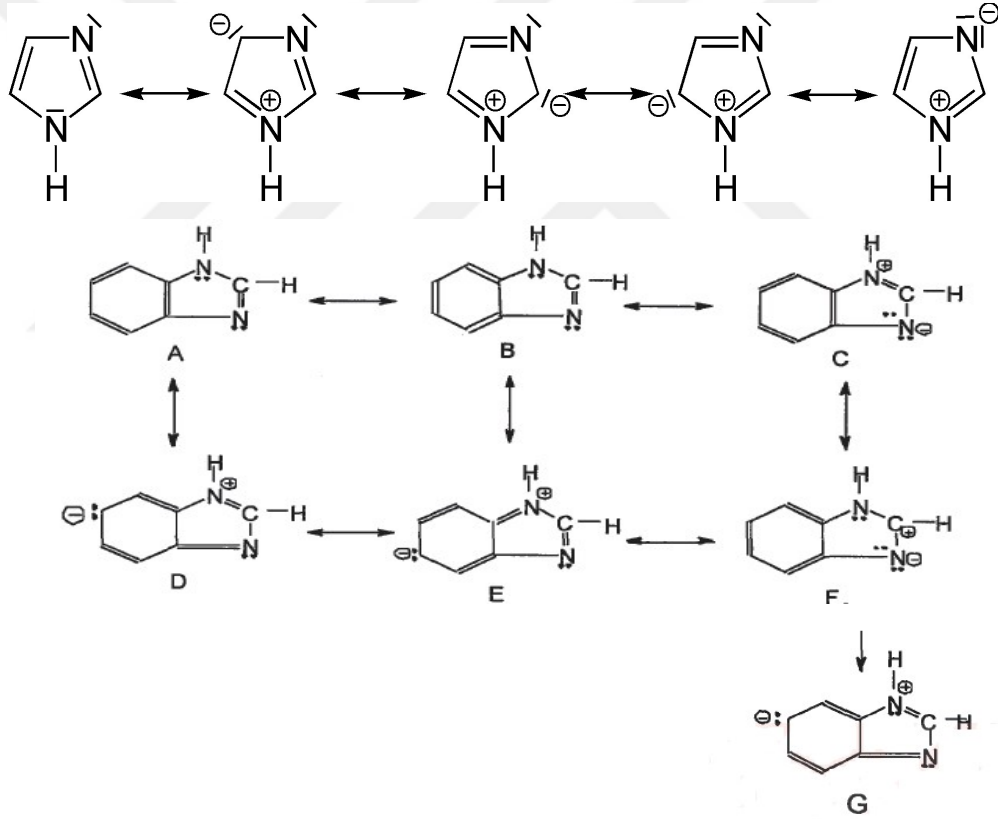
Karbon atomları ve azot atomları benzimidazol halkasında, sp^2 hibriti olarak bulunmaktadır. Benzimidazol halkasının aromatik karakterleri, halka düzlemine dik konumda olan p orbitallerinin halka düzlemi ile girişim yapmaları ve karbon ile azot atomlarının birer elektron taşıyan ve topluca 6π elektronuna denk gelen elektron bulutundan ileri gelir. Benzimidazol halkasının yapısında yer alan piridin azotu nedeniyle imidazol bileşiğine göre daha zayıf bazik özellik göstermesinin sebebi

imidazol, benzimidazol ve benzen halkası arasındaki konjugasyondan dolayıdır (Şekil 1.1.2).



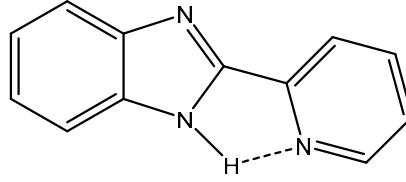
Şekil 1.1.2. Benzimidazolün bazik yapısı

Benzimidazoller için rezonans formülleri Şekil 1.1.3’de gösterildiği gibidir.



Şekil 1.1.3. Benzimidazol rezonans formülleri

Azot üzerindeki elektronların benzen halkası ile rezonans oluşturan yapılar, elektrofilik süstitüsyon, 5 numaralı karbona doğru gerçekleşir (Ficken, 1963).



Şekil 1.1.4. Benzimidazol hidrojen bağı

Benzimidazol ve türevlerinin metal kompleksleri üzerinde yapılan çalışmaların ilk örneği 1919 yılında Pellizari ve Gaiter tarafından ortaya atılmıştır (Pellizari ve Gaiter, 1919). Daha sonraki yıllarda aletli analiz yöntemleri ile yapılarının açıklanması, bazı fiziksel ve kimyasal özelliklerinin belirlenmesine yönelik çalışmaların yayınlandığı görülmektedir.

Literatürde benzimidazol türevleri ile çeşitli metal kompleksleri sentezi ve yapılarının aydınlatılması ile ilgili çok fazla yayına rastlanmaktadır. Benzimidazollerin çeşitli metaller ile kompleks oluşturma reaksiyonlarından faydalanılarak, bazı metallerin kantitatif ve kalitatif miktar tayini (Bera, 1966), biyolojik sistemler için model bileşik olarak düşünülmesine ve bazı benzimidazol metal komplekslerinin, antibakteriyel, antifungal, antiviral etkileri üzerinde çalışmalar yapılmıştır ve günümüzde bu çalışmalar gelişerek devam etmektedir.

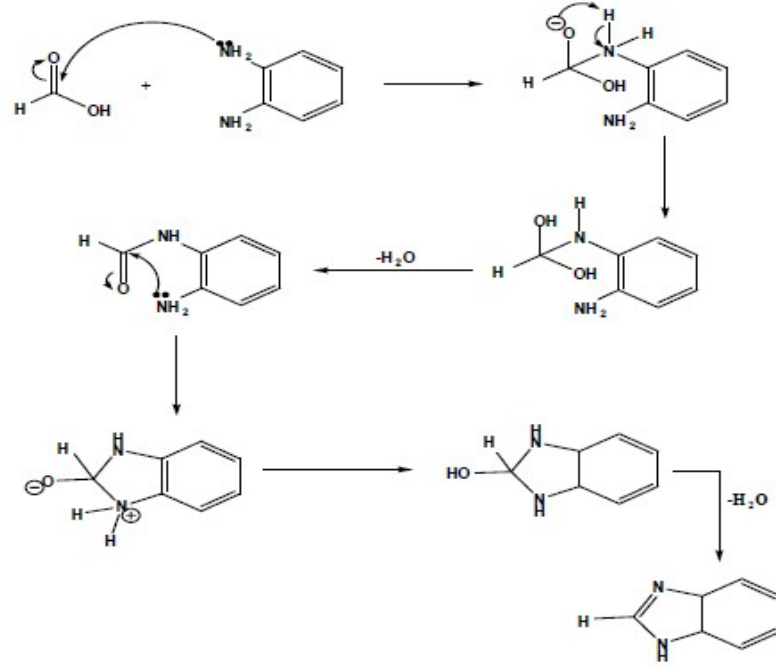
Uygun çözeltiler içinde ve nötral ortamda benzimidazol ve çeşitli metal tuzları heterosiklik metal kompleksleri oluştururlar (Xue ve ark., 1989; Curini ve ark., 1990). Üç numaralı konumda bulunan ve bazik karakterde olan azotun ortaklanmamış elektron çifti ile ligand etkisi gösterir. Bunun sonucunda koordinasyon bağı oluşmaktadır.

Benzimidazol halkasının üç numaralı azotta bulunan elektron çifti ile farklı komplekslerde yer almaktadır (Gündüz, 1994; Apak, 1994). Metal ve ligandın yapısal özellikleri, ortam şartları, pH, kullanılan metal, sıcaklık vb. unsurlar; benzimidazollerin türevleri ve farklı metal komplekslerinin oluşumu reaksiyonları sırasında ürünlerin yapılarının belirlenmesinde rol oynar (Goodgame DML, 1967b; 1967a; Faivre ve ark., 1991).

İlk benzimidazol bileşiği 1872 yılında Hoebrecker tarafından sentezlenen 2,5(2,6)-dimetilbenzimidazoldür (Hobrecker, 1872).

1875 yılında ise, ilk olarak benzimidazolün elde edilmesinden sonra; Ladenburg aynı bileşiği asetik asit içerisinde 2,5- (ya da 2,6) dimetil benzimidazol sentezlemiştir (Ladenburg, 1875; Wright, 1951).

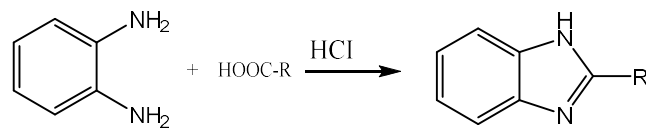
Benzimidazol genel mekanizması aşağıda görülmektedir (Mohanty ve ark., 2018).



Şekil 1.1.5. Benzimidazol genel mekanizması

1.1.1. Phillips Yöntemi ile Benzimidazol Sentezi

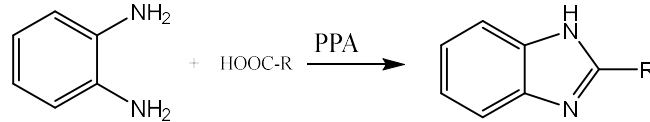
Benzimidazol sentezinde kullanılan Phillips yöntemi, *o*-fenilendiaminin genellikle 4N hidroklorik asit ile karboksilik asit ya da asit anhidritinin reaksiyonu ile gerçekleşmiştir (Phillips, 1928)(Şekil 1.1.6).



Şekil 1.1.6. Benzimidazolün ana halkası

Blatt tarafından benzimidazol verimlerini görmek amacıyla yapılan reaksiyonlarda, formik asit (CH_2O_2) kullanıldığında 1 *H*-benzimidazol veriminin %83-85 olduğu, asetik asit (CH_3COOH) kullanıldığında ise 2-metil benzimidazol veriminin %68 olarak bulunduğu görülmüştür (Blatt, 1946).

2-Alkil-sübstitüe türevi bileşiklerin sentezlenmesinde Philips yöntemi kullanıldığında reaksiyon veriminin iyi olmasına rağmen, 2-aril-sübstitüe benzimidazollerin sentezlenmesinde reaksiyon veriminin düşük olduğu tespit edilmiştir. 1,2-fenilendiamin bileşiğın, PPA varlığında aril veya alkil karboksilli asitler ile reaksiyonunda yüksek verimle 2-alkil/aril benzimidazol türevleri sentezlenebilmektedir (Phillips, 1942)(Şekil 1.1.7).



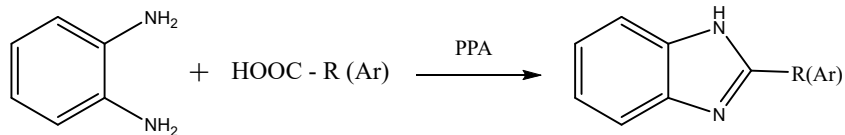
Şekil 1.1.7. Benzimidazol türevi bileşikler

Benzimidazol içeri bileşikler, Phillips yöntemi ile çeşitli verimlerle elde edilebildiğini yapılan çalışmalar göstermektedir (Phillips, 1942; Agh-Atabay ve ark., 2003)(Şekil 1.1.8).



Şekil 1.1.8. Phillips yöntemi ile bisbenzimidazol yöntemi

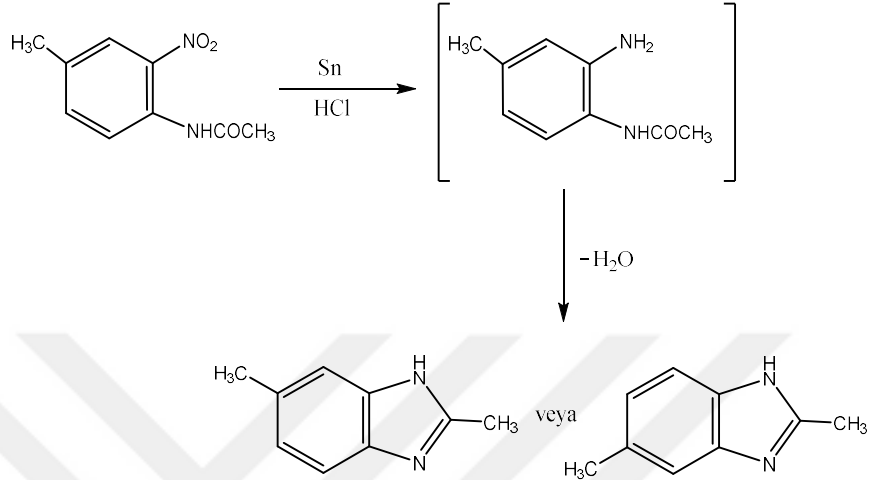
Yapılan çalışmalar, Phillips yöntemi ile 2-alkil benzimidazol türevlerinin sentezlenmesinde reaksiyon veriminin yüksek olduğunu göstermektedir (Phillips, 1928). Karboksilli asitler ile ve 1,2-fenilendiamin reaksiyonu ile PPA varlığında yüksek verim ile benzimidazol türevleri sentezlenebilmektedir (Hein, 1957)(Şekil 1.1.9).



Şekil 1.1.9. Karboksilli asitler ile 1,2-fenilendiamin PPA eşliğinde halka kapanması reaksiyonu

1.1.2. Hoebrecker Yöntemi

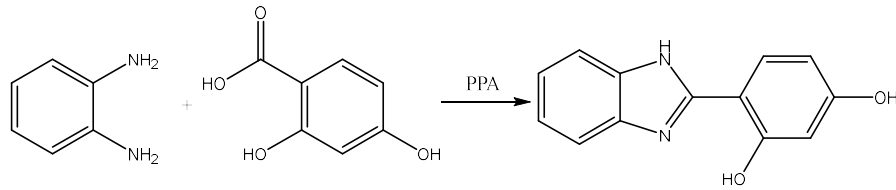
İlk benzimidazol bileşiği 1872 yılında, Hoebrecker tarafından elde edilmiştir. (Hoebrecker, 1872).



Şekil 1.1.10. Hoebrecker yöntemi ile benzimidazol sentezi

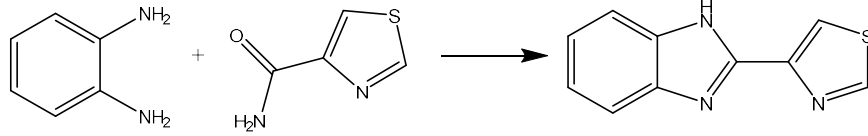
1.1.3. Karboksilik Asit İçerikli Benzimidazol Reaksiyonları

Biokonjugasyon ve antibakteriyel alanında kullanılan fenoksazin bileşikleri Patil ve arkadaşları tarafından sentezlenmiştir (Patil, 2015; Patil ve ark., 2015)(Şekil 1.1.11).



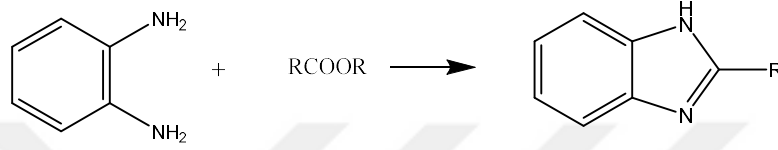
Şekil 1.1.11. Fenoksazin bileşiklerinin sentezi

Townsend ve Wise yaptığı çalışmada antihelmintik özellik gösteren tiyabendazol bu yöntemi kullanarak sentezlemiştir (Townsend, 1990)(Şekil 1.1.12).



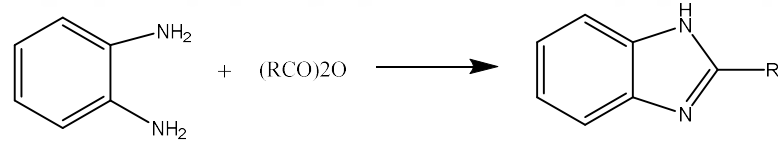
Şekil 1.1.12. Tiyabendazol sentezi

1,2-Diaminobenzen ve esterlerin reaksiyonu sonucu benzimidazol türevleri sentezlenebilmektedir (Gönülalan, 2011)(Şekil 1.1.13).



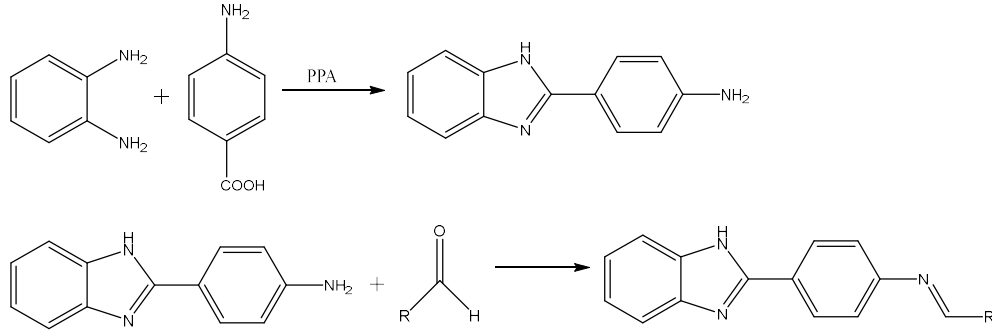
Şekil 1.1.13. Esterlerin 1,2-Diaminobenzen ile halkalaşma reaksiyonu

Anhidritlerle etkileşim sonucu benzimidazol türevi elde edilmektedir (Gönülalan, 2011)(Şekil 1.1.14).



Şekil 1.1.14. Anhidritlerle 1,2-Diaminobenzen reaksiyonu

Benzimidazol ve türevlerinin biyolojik aktivitelerde önemli rol aldığı son yapılan çalışmalar ile ortaya konulmuştur. Örneğin; antimikrobiyal, anti-diabet, antiviral, antikanser, anti-tümör, kinase inhibitör. Benzimidazolller asit katalizli aldehytlerin aminler ile reaksiyonlarında sentezlenmiştir. Son zamanlarda mikrodalga ile ısıtma işlemlerinin de homojeniteyi koruduğu, reaksiyon verimi ve süresini azalttığı için önem kazanmıştır. Yapılan çalışmalar da 1,2-fenilendiamin ve 4-aminobenzoik asit ile polifosforik asit katalizörlüğünde sentezlenen 4-(1*H*-benzo[d]imidazol-2yl) aniline farklı aldehytlerle kondenzasyon reaksiyonu ile İmin bazları sentezlenmiştir (Amira S. Abd El-All, 2013 ; Ragab ve ark., 2017)(Şekil 1.1.15).



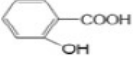
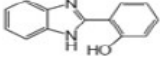
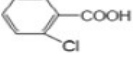
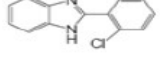
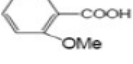
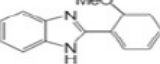
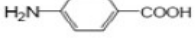
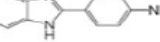
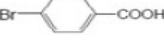
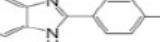
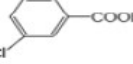
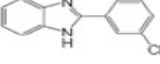
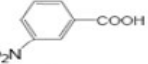
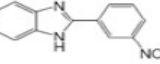
Şekil 1.1.15. Benzimidazol bileşiklerin kondenzasyon reaksiyonları

1.1.4. Benzimidazol Bileşiklerinin Mikrodalga Yolu ile Sentezi

Benzimidazol sentezi için yüksek reaksiyon sıcaklığı, uzun reaksiyon süresi, toksik çözücü ve yüksek fiyatlı katalizörlere ihtiyaç vardır. Bu nedenle benzimidazol sentezi için hafif, verimli ve çevresel olarak zararsız, düşük maliyetli, kısa süreli bir yöntemin geliştirilmesi araştırmacılar için hala önemli bir konudur.

Mikrodalga destekli sentez, genellikle kısa reaksiyon süreleri, elde edilen ürünlerin yüksek saflığı ve verimi nedeniyle özellikle son yirmi yılda popüler hale gelmiştir.

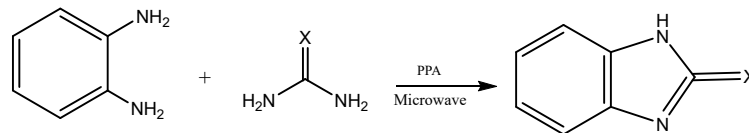
Benzimidazol türevleri, mikrodalga yardımı ile yüksek verimle elde edilmektedir (Kaplan, 2019).

Karboksilik asit	Zaman (dk)	Ürün	Verim (%)
	18		81
	4		83
	4		78
	4		83
	4		80
	4		79
	7		77

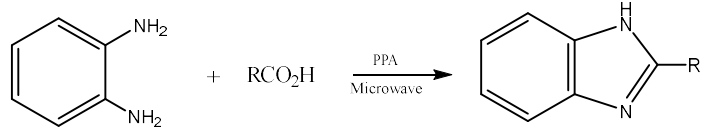
Şekil 1.1.16. Mikrodalga kullanılarak sentezlenen benzimidazollerin yüzde verimleri

İlk olarak 1980'lerin ortasında, mikrodalga yardımı ile reaksiyon kimyasında kullanıldı. 1986 yılında Gedye ve arkadaşları tarafından mikrodalga yöntemi ile sentezlemiştir (Kaplan, 2019). Mikrodalga yöntemli sentez, klasik yöntemlere göre daha üstün olduğu, hızlı, verimli ve saflığın en üst seviyelerde elde edildiği bir yöntem olduğundan dolayı araştırmacılar tarafından tercih edilmektedir (Wathey ve ark., 2002).

Reaksiyonlarda mikrodalga titreşimleri, verimli ve hızlı olduğu için kullanılabilirliği artmaktadır (Loupy ve ark., 1998).

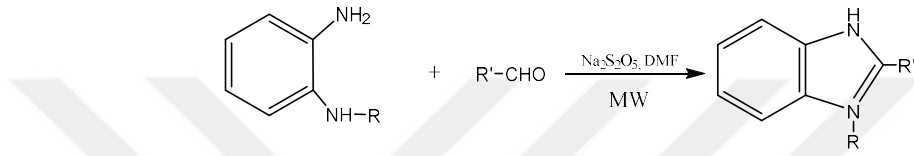


Şekil 1.1.17. Mikrodalga ile organik reaksiyon sentezi



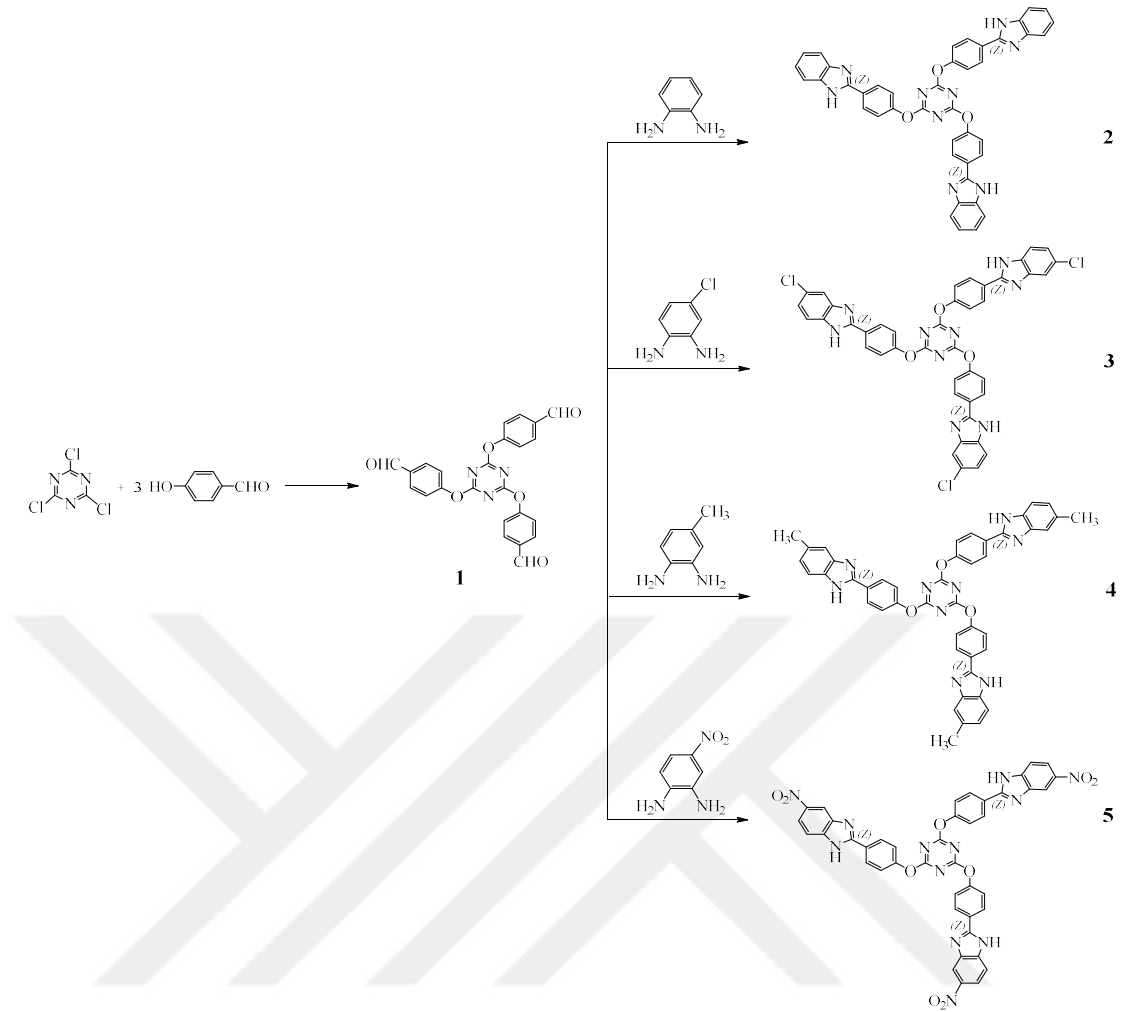
Şekil 1.1.18. Mikrodalga ile organik reaksiyon sentezi

Günümüzde mikrodalga sentezlerinde sübstitüe benzimidazoller anti-inflamatori etkisi ile ilaç sanayinde birçok alanda kullanılmaktadır (Secci ve ark., 2012) (Kaplan, 2019)(Şekil 1.1.19).



Şekil 1.1.19. Sübstitüe benzimidazol türevleri

Koç ve arkadaşları tarafından 2,4,6-trikloro-1,3,5-triazinin p-hidroksibenzaldehit ile reaksiyonu sonucunda TRIPOD sentezlenmiştir. (Tahmassebi ve Sasaki, 1994; 1998). TRIPOD kullanılarak çeşitli diaminler ile dört farklı benzimidazol elde edilmiştir. (Koc ve ark., 2010) (Şekil 1.1.20).



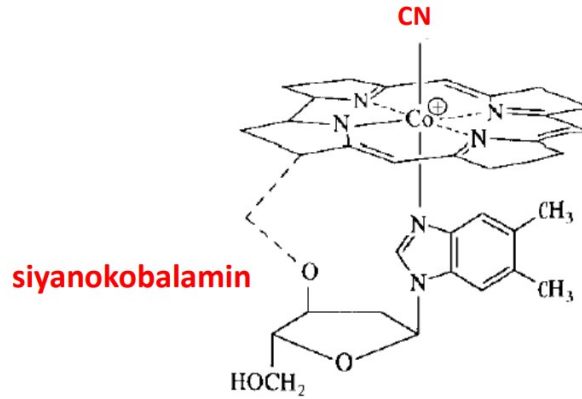
Şekil 1.1.20. s-Triazin merkezli tripodal-benzimidazol bileşikleri

1.1.5. Benzimidazol ve Türevlerinin Kullanım Alanları

Benzimidazol, biyolojik olarak aktif moleküllerdeki kimyasal işlevselliği araştırmak için ayrıcalıklı bir heterosiklik yapıdır. Biyolojik özellikleri nedeni ile kapsamlı bir şekilde çalışılmıştır. Son yıllardaki araştırmalarda benzimidazol bileşiklerinin, analjezik, antifungal, antimikrobiyal, antikanser özellikleri tespit edilmiştir.

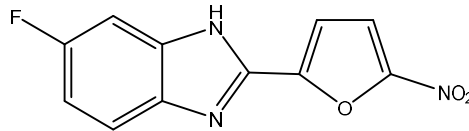
Ek olarak bu yapılar, nitrojen atomundan birini kullanarak geçiş metali atomlarına ligand gibi davranır (Küçükbay, 2017).

Benzimidazol bileşikleri, antimikrobiyal özellikleri aromatik halkadaki süstitüsyonlarının önemi vurgulanmıştır. B₁₂ vitaminin yapısında bulunan heterosiklik türevleri farmakolojik olarak önem kazanmıştır (Arslaner, 2017) (Şekil 1.1.21).



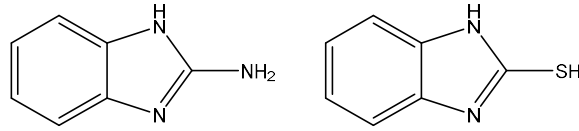
Şekil 1.1.21. B₁₂ vitamini yapısı

Antimikrobiyal ve antifungal aktivite açısından benzimidazol ve benzoksazol bileşikleri karşılaştırılarak; heterosiklik türevinin etkisi daha üstündür. (Meo ve ark., 1989) (Şekil 1.1.22).



Şekil 1.1.22. 5-fluoro-2-(5'-nitro-2'-furyl)benzimidazol

Heterosiklik türevleri, alaşım ve metaller için korozyon engelleyici olarak sistemlerde kullanılmaktadırlar. Heterosiklik halkanın elektronik yapısı incelendiğinde heteroatom üzerinde bulunan elektronların metal yüzeyi ile koordinasyon bağı yaptığı görülmüştür (Christov ve Popova, 2004; Popovi'c, 2004) (Şekil 1.1.23).



Şekil 1.1.23. İnhibitörler: 2-aminobenzimidazol ve 2-merkaptobenzimidazol

1.2. Schiff Baz Bileşikleri

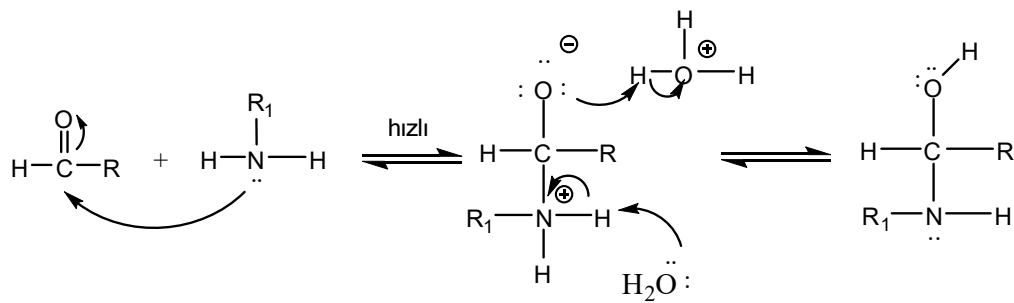
1.2.1. Schiff Bazları Reaksiyon Mekanizması

İlk olarak Alman Kimyager Hugo Schiff tarafından 1864 yılında sentezlenen Schiff bazları, primer amin ve aktif karbonil grubunun kondenzasyonu ile sentezlenebilen ve içerisinde azometin grubu bulunduran ligandlardır.

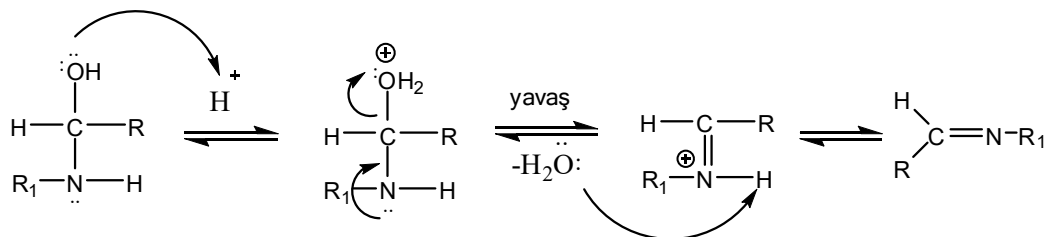
Günümüzde ve günümüze kadar yapılan çalışmalarda, İmin bazları mekanizma ve kompleks oluşturma yetenekleri büyük ölçüde incelenmiştir.

İmin bazları reaksiyon mekanizması iki temel basamakta gerçekleşmektedir. Birinci aşamada, primer amin ile karbonil grubunun kondenzasyonundan bir ara bileşik meydana gelmiştir, ikinci aşamada ise dehidratasyonundan İmin bazları oluşmuştur (Arslaner, 2017) (Şekil 1.2.1).

1.Basamak: Katılma



2.Basamak: Ayrılma



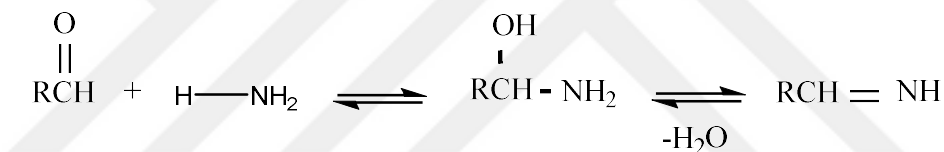
Şekil 1.2.1. İmin bazları reaksiyon mekanizması

Yukarıdaki mekanizmaya göre H₂O açığa çıkmaktadır. Ortamda su bulunması hidrolize neden olacağından, reaksiyon ortamından suyun uzaklaştırılması gerekmektedir.

1.2.2. Schiff Bazları

Ligand olarak aktif rol oynayan Schiff bazları, C=N içeren bileşiklerdir (Schiff, 1869). Schiff bazları RCH=NR₁ formülü ile gösterilir ve R ve R₁ alkil veya aril sübstitüentleridir.

1930'larda Alman kimyager P. Pfeifferin çeşitli Schiff bazları ile binlerce kompleks hazırlamıştır (Pfeiffer ve ark., 1933). 1930'larda bilim insanları amin (NH₂), hidrazin (H₂N-NH₂), kalsiyum kromat (C₂O₄) ve siyanür (CN) gibi bileşikleri ligand olarak kullanmaktaydılar. Kompleks bileşiklerinde birden fazla koordinasyona giren grup var ise bu halkaya “şelat” adı verilir.



Şekil 1.2.2. Schiff bazı reaksiyonu

Günümüzde İmin baz-metal komplekslerinin oluşumunda hidroksil ve imin atomları arasındaki moleküller arası hidrojen bağları nedeniyle koordinasyon kimyası alanında ligand olarak yaygın kullanılmaktadır. İmin bazlarında bulunan hidrojen bağı çok güçlüdür ve ligandlar, moleküller arası hidrojen bağı oluşumunu destekleyen yeterli molekül içi mesafe ile nispeten düzlemsel yapıya sahiptir (Kalem, 2021).

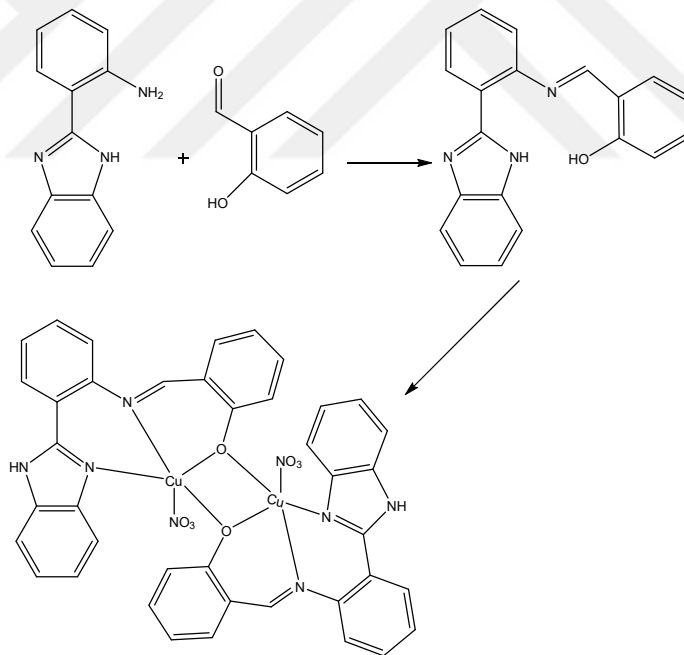
İmin bazları yüksek pH değerinde bozulmazken, düşük pH değerinde karalılığını kaybederek, hidrolize olmaktadır. Böylece kendisini oluşturan amin ve karbonil bileşiğine dönüşmektedir.

İmin baz komplekslerinin araştırma alanının geniş olması nedeni ile hızlı bir şekilde çalışmalar geliştirilmiştir. Çeşitli İmin bazlarının genotoksisiteye, antibakteriyel, antifungal özelliklere sahip olduğu bildirilmiştir. Bir İmin baz ligandı içeren geçiş metal komplekslerine artan ilgi, biyolojik sistemlerdeki köklü rollerinin yanı sıra katalitik ve farmasötik uygulamalarından kaynaklanmaktadır (Salama ve ark., 2017).

Dört dişli İmin baz komplekslerinin stabil kompleksler oluşturduğu gözlemlenmiştir. 4-hidroksisalisilaldehit ve aminlerden üretilen İmin baz komplekslerinin antikanser aktiviteye sahip olduğu belirlenmiştir (Zeishen ve ark., 1990). Antiviral, anti-HIV, antiprotozoal, antihelmintik aktivitelere sahip olan İmin bazları, bunların yanı sıra antikor ve antienflamatuvar ajan olarak da kullanılırlar. İmin yapısında bulunan gruplara bağlı olarak sentezlenen metal kompleksleri ise renklilik göstermektedir ve bu nedenle boya endüstrisi, tekstil boyacılığı ve pigment boyar maddesi olarak kullanılmasında kolaylık sağlamaktadır (Kalem, 2021).

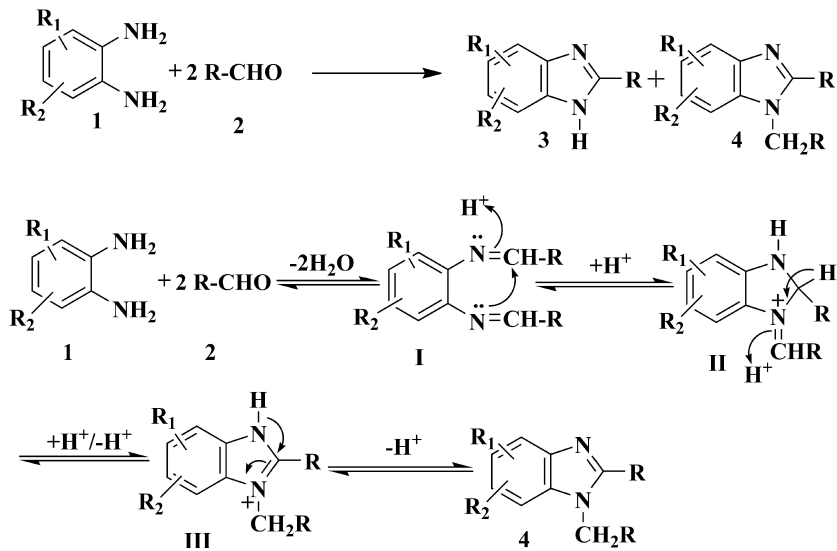
1.2.3. Benzimidazol-Schiff Baz Sentezleri

Benzimidazol-Schiff baz metal komplekslerinin biyokimyasal aktivitesini gözlemlmek amacı ile aşığıdaki sentezlenen ligand kullanılarak homonükleer bakır(II) kompleksi elde edilmiştir (Gupta ve ark., 2015)(Şekil 1.2.3).



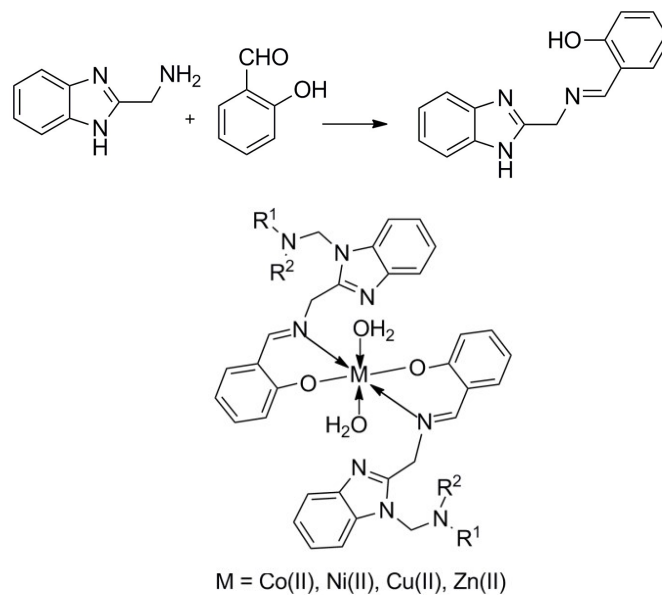
Şekil 1.2.3. Benzimidazol-Schiff baz metal kompleksi

Benzimidazoller genel olarak 1,2-fenilendiamin, hidroklorik asit ve polifosforik asit gibi güçlü asitler kullanılarak su kaybının meydana geldiği koşullar altında karboksilik asit, asit klorürler gibi karbonil içeren bileşiklerle reaksiyonundan elde edilirler.



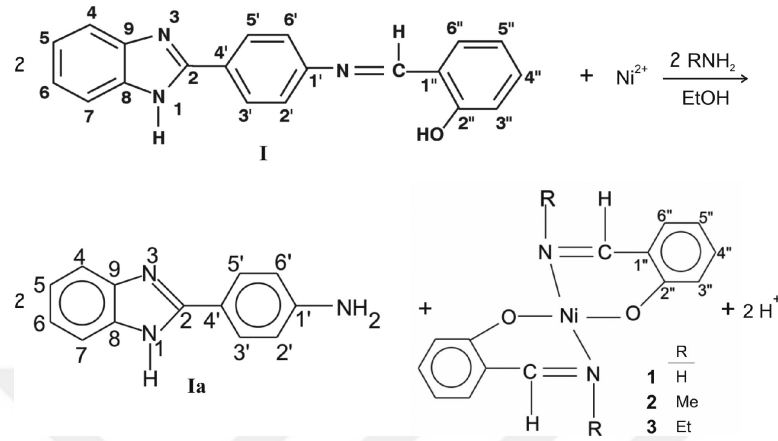
Şekil 1.2.4. Benzimidazol reaksiyon mekanizması

Mannich bazları kullanılarak farklı 1,2-disüstitüye benzimidazol türev bileşiklerin sentezlenebileceği Reddy tarafından bulunmuştur. Mannich baz ve heterosiklik türevi formaldehit ve OAD ile reaksiyonu sonucunda Zn(II), Cu(II), Ni(II) ve Co(II) kompleksleri elde edilmiştir (Misbah ur Rehman, 2013)(Şekil 1.2.5.).



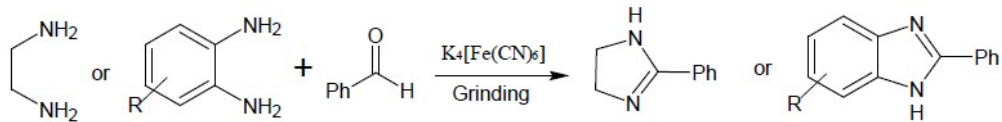
Şekil 1.2.5. Benzimidazolün Mannich baz türevi ve metal kompleksleri

Schiff bazlarının azot-karbon bağı etanol kullanılarak 2-salisiliden-4-aminofenilbenzimidazol (SAPbzIH), Ni(II) ile imin bazı-benzimidazol içerikli kompleks yapılar elde edilmiştir (Chandrakala ve ark., 2010) (Şekil 1.2.6.).



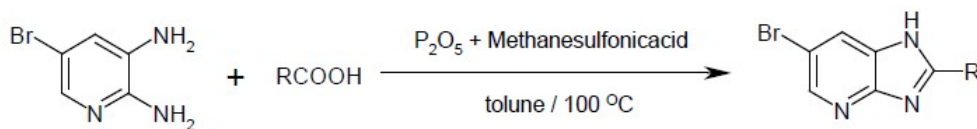
Şekil 1.2.6. SAPbzIH bileşiğinin Ni(II) iyonları ile Schiff bazı-benzimidazol içerikli kompleks yapıları

Shaikh ve arkadaşı, çevre dostu ve daha ucuz potasyum ferrosiyandır katalizörü kullanarak benzimidazollerin mükemmel verimlerde sentezi için verimli bir reaksiyon bildirdiler (Shaikh ve Patil, 2012)(Şekil 1.2.7.).



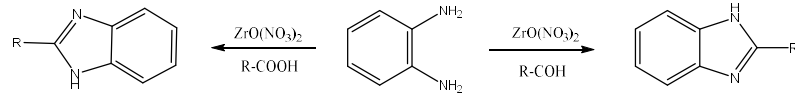
Şekil 1.2.7. Potasyum ferrosiyandır katalizörlü benzimidazol sentezi

Daha kısa sürede ve etkili biyolojik aktivitelere sahip benzimidazol sentezi için, metansülfonik asit katalizörünün kullanıldığı görülmektedir (Şekil 1.2.8.).



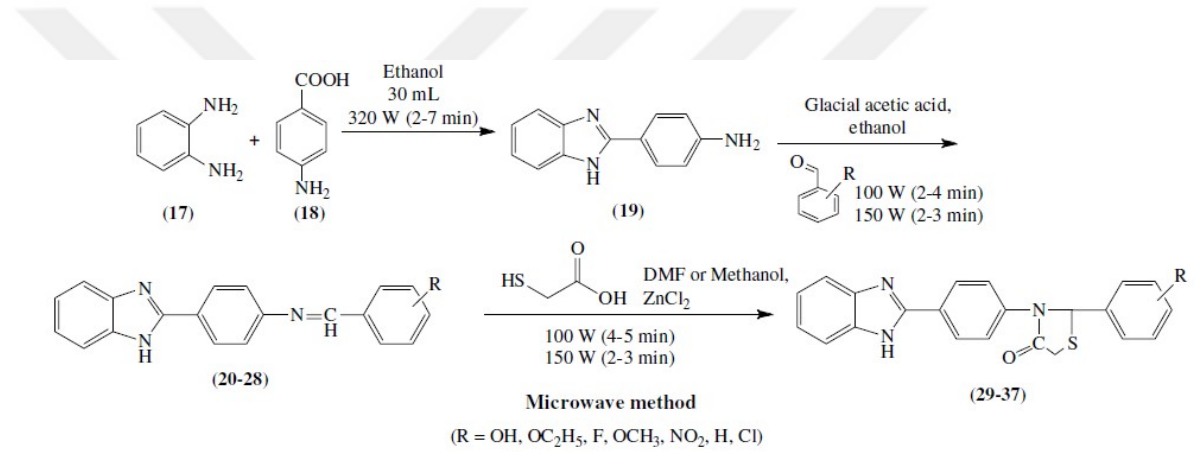
Şekil 1.2.8. Metansülfonik asit katalizörlü benzimidazol sentezi

Benzimidazol sentezi için çevre dostu, kısa sürede yüksek verimle elde edildiği katalizör olarak $ZrO(NO_3)_2$ bileşiği kullanılmıştır (Şekil 1.2.9.).



Şekil 1.2.9. $ZrO(NO_3)_2$ ile benzimidazol sentezi

Pathak ve arkadaşları, o-fenilendiamin ve p-aminobenzoik asidi eşit oranda etanol çözücü kullanarak mikrodalga yöntemi ile gerçekleştirdikleri reaksiyon sonucu benzimidazol-Schiff bazlarını sentezlenmişlerdir (Pathak, 2021)(Şekil 1.2.10).

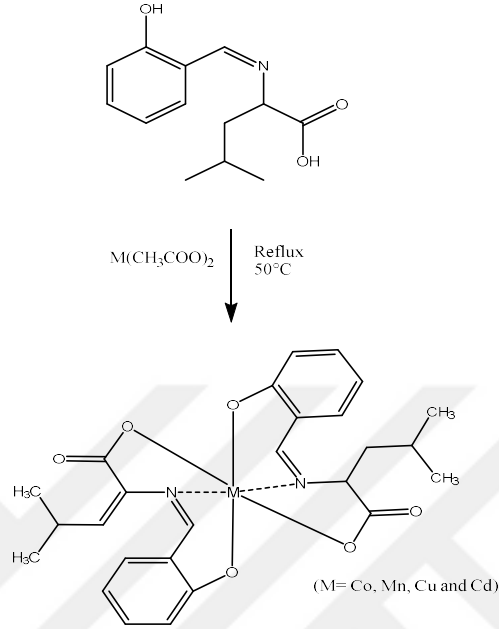


Şekil 1.2.10. Benzimidazol-Schiff baz sentezi

1.2.4. Schiff Bazlarının Metal Kompleksleri

Schiff baz ligandlarından elde edilen metalik kompleks oluşturma, genellikle İmin bazının metal amidler, alkil, asetatlar veya halojenürler dahil olmak üzere kolayca bulunabilen metalik komplekslerle birleştirilmesiyle sentezlenir. Bu işlem basit ve katalitik uygulamalar için uygundur. Schiff bazları aktif bir imin C=N bağı içerir. Bu nedenle geçiş metalleri, azot, oksijen ve/veya kükürt içeren komplekslerin oluşumundan sorumludur. Schiff baz metal komplekslerinin sentezlenmesi için çeşitli yöntemler yayınlanmıştır (Boulechfar, 2023).

Schiff bazlarının metal alkoksitler $M(OR)_n$, metal amidler $M(NMe_2)_4$, metal alkiler MR_n , metal asetatlar $M(OAc)_2$, metal halojenürler MX_n ile reaksiyonları çalışılmıştır (Boulechfar, 2023) (Şekil 1.2.11).



Şekil 1.2.11. Metal asetat yolu ile İmin baz metal kompleksi oluşumu

Schiff baz kompleksleri, çok sayıda potansiyel uygulamaları ortaya çıkardı ve devam eden araştırmaların daha da fazlasını ortaya çıkarması bekleniyor. Schiff baz komplekslerinin temel uygulamalarında bu bileşiklerin, biyomedikal, manyetik alan, güneş pilleri, sensörler, biyosensörler gibi alanlarda etkili bir şekilde kullanımı görülmektedir.

Schiff baz komplekslerinin güçlü antioksidan özelliklere sahip olduğu ve antibakteriyel, antienflamatuvar da olmak üzere çeşitli biyolojik aktivitelerde rol aldığı bulunmuştur. Ayrıca antimikrobiyal ve antihelmintik özelliklere sahip olup, organik sentezlerde katalizör olarak çalışmalarda kullanılmıştır.

Schiff baz kompleksleri kapsamlı bir şekilde incelenmiştir. Korozyon önleyici kullanımına sahip oldukları da araştırmalar kapsamında bulunmuştur (Boulechfar, 2023).

2. KAYNAK ARAŞTIRMASI

2.1. Literatür Özetleri

Koç ve arkadaşları tarafından 2,4,6-trikloro-1,3,5-triazinin p-hidroksibenzaldehit ile reaksiyonu sonucunda TRIPOD sentezlenmiştir. (Tahmassebi ve Sasaki, 1994; 1998). TRIPOD kullanılarak çeşitli diaminler ile dört farklı benzimidazol elde edilmiştir (Koc ve ark., 2010)(Şekil 1.1.20).

Pathak ve arkadaşları, o-fenilendiamin ve p-aminobenzoik asidi eşit oranda etanol çözücü kullanarak mikrodalga yöntemi ile gerçekleştirdikleri reaksiyon sonucu benzimidazol-Schiff bazlarını sentezlenmişlerdir (Pathak, 2021).

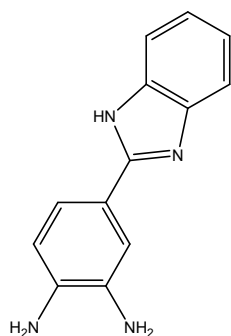
Mohanty ve arkadaşları tarafından benzimidazolün bazı yeni azo türevleri ve diazonyum tuzları hazırlanmıştır. Daha sonra aromatik bileşiklerle benzimidazol kimyasal yapısı doğrulanarak antitüberküloz ve antimikrobiyal etkileri incelenmiştir (Mohanty ve ark., 2018).

Duarte ve arkadaşları tarafından benzotiyazol ve salophen kısımlarına dayalı Schiff bazları sentezlenmiştir. Bu çalışmada bir salophen sensörünü tanımlanarak seçici metal sensörler oluşturulmuştur (Duarte, 2020).

Schiff bazlarının azot-karbon bağı etanol kullanılarak 2-salisiliden-4-aminofenilbenzimidazol (SAPbzIH), Ni(II) ile imin bazı-benzimidazol içerikli kompleks yapılar elde edilmiştir (Chandrakala ve ark., 2010).

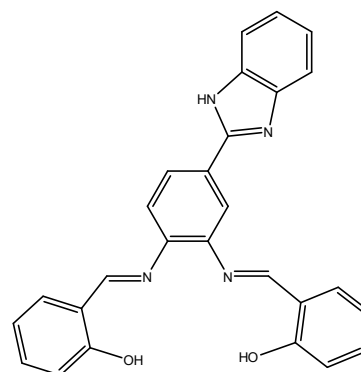
2.2. Çalışmanın Amacı

Bu çalışmanın amacı özellikle anorganik ve organik kimyada önemli olan ve son yıllarda çok çalışılan heterosiklik-imin baz özelliklerini araştırmak ve kompleks yapıları sentezlemektir. Bu amaçla 3,4-diaminobenzoik asit ve 1,2-fenilendiaminin reaksiyonu ile benzimidazol bileşimini sentezledikten sonra çeşitli aldehitler kullanılarak yeni ligandlar elde edilmiştir. Elde edilen bu ligandlar ve komplekslere literatürde rastlanmamıştır. Elde edilen maddelerin yapıları FT-IR, ¹H NMR spektrumları, elementel analiz ve manyetik süssebtibilite ölçümleri ile aydınlatılmaya çalışılmıştır.



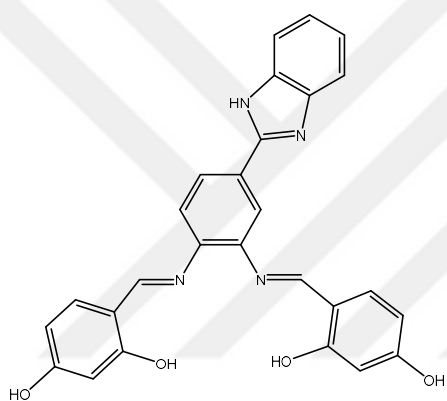
$C_{13}H_{12}N_4$ (Bzpd_a)

4-(1*H*-benzimidazol)benzen-1,2-diamin



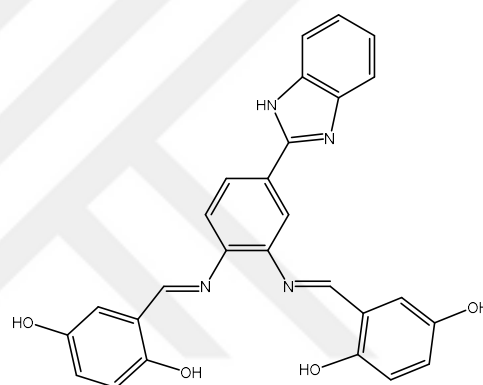
$C_{27}H_{20}N_4O_2$ (Bzpd_{a2})

N,N'-(4-(1*H*-benzimidazol)-1,2-fenilen)bis(2-hidroksi-1-fenilmetanimin)



$C_{27}H_{20}N_4O_4$ (Bzpd_{a24})

N,N'-(4-(1*H*-benzimidazol)-1,2-fenilen)bis(2,4-dihidroksi-1-fenilmetanimin)



$C_{27}H_{20}N_4O_4$ (Bzpd_{a25})

N,N'-(4-(1*H*-benzimidazol)-1,2-fenilen)bis(2,5-dihidroksi-1-fenilmetanimin)

3. MATERYAL VE YÖNTEM

3.1. Kullanılan Maddeler

Çalışmada kullanılan maddeler Merck, Fluka ve Aldrich'ten temin edilmiştir. Etil alkol, metil alkol, tolüen, etilasetat, benzen, 1,2-fenilendiamin, 3,4-diaminobenzoik asit, PPA, 2-hidroksibenzaldehit, 2,4-dihidroksibenzaldehit, 2,5-dihidroksibenzaldehit susuz $\text{Co}(\text{CH}_3\text{CO}_2)_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$, $\text{Ni}(\text{CH}_3\text{CO}_2)_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ ve $\text{Cu}(\text{CH}_3\text{CO}_2)_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$ kullanılmıştır.

3.2. Kullanılan Aletler

IR-Spektrofotometresi: Perkin Elmer 1600 Spectrum 100 ATR Polarizasyon, Selçuk Üniversitesi Fen Fakültesi Kimya Bölümü-KONYA.

^1H NMR Spektrometresi: Varian, 400 MHz spektrometre. Selçuk Üniversitesi Fen Fakültesi Kimya Bölümü-KONYA.

-Elementel Analiz: (C, H, N) LECO kullanımı için uygundur, CHNS-932 model analizör, MALATYA.

-pH metre: İyon analizi EA 940, Selçuk Üniversitesi Fen Fakültesi Kimya Bölümü-KONYA.

-Erime Noktası Tayin Cihazı: Otomatik erime noktası tayini ölçümü için uygundur. Selçuk Üniversitesi Fen Fakültesi Kimya Bölümü-KONYA.

-Manyetik Süsebtibilite Sheerwood Scientific MX1 Gouy Magnetic Süsebtibility, Selçuk Üniversitesi Fen Fakültesi Kimya Bölümü-KONYA.

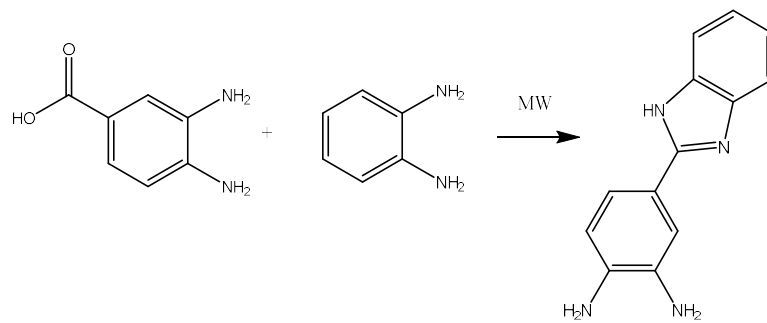
4. ARAŞTIRMA SONUÇLARI VE TARTIŞMA

4.1. Deneysel Bölüm

Bu çalışmada, sentezi yapılan ligand ve komplekslere ait ^1H NMR, FTIR spektrum değerleri, elementel analizler, Manyetik süsebtibilite ve bazı fiziksel özelliklerin sonuçları, ilgili tablolar ve deneyler kısmında verilmiştir.

4.1.1. 4-(1*H*-benzimidazol)benzen-1,2-diamin (Bzpd) Sentezi

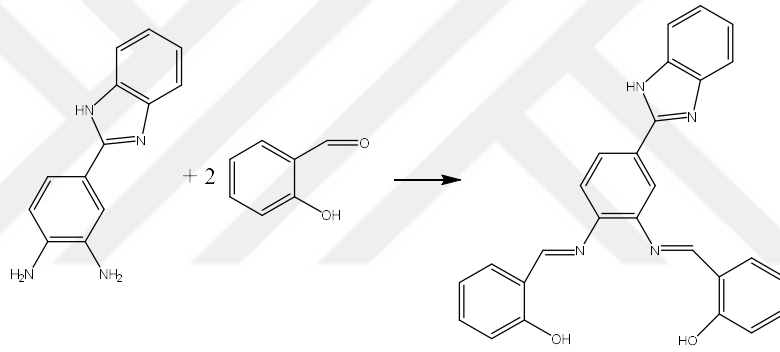
3,4-diaminobenzoik asit (5 mmol, 0,76 g) ile 1,2-fenilendiamin (5 mmol, 0,54 g) ve 2 mL polifosforik asit 100 mL'lik balonda karıştırılarak çamur haline getirildi. Elde edilen karışım mikrodalga fırınında 350 W 15 dk süre ile kaynatıldı. Süre sonunda karışım oda sıcaklığına gelinceye kadar soğutuldu. Elde edilen çökelek %10'luk Na_2CO_3 çözeltisi kullanılarak pH=7'ye getirilerek çökelek süzüldü. Verim: (77%); E.N.: 229 °C; molekül formülü $\text{C}_{13}\text{H}_{12}\text{N}_4$. Elemental analiz Bulunan: C, 67.93; H, 5.43; N, 22.78 %. Hesaplanan: C, 69.62; H, 5.39; N, 24.98 %); FT-IR(cm^{-1}): 3400 (NH), 1589 (C=C), 1503 (C=N), ^1H NMR (400 MHz, DMSO- d_6) (δ : ppm): 8.44-7.09 (m, 6H, CH_{arom}), 7.37 (s, H, CH_{arom}).



Şekil 4.1.1. 4-(1*H*-benzimidazol)benzen-1,2-diamin (Bzpd) sentezi

4.1.2. N,N'-(4-(1*H*-benzimidazol)-1,2-fenilen)bis(2-hidroksi-1-fenilmetanimin) (Bzpd2) Sentezi

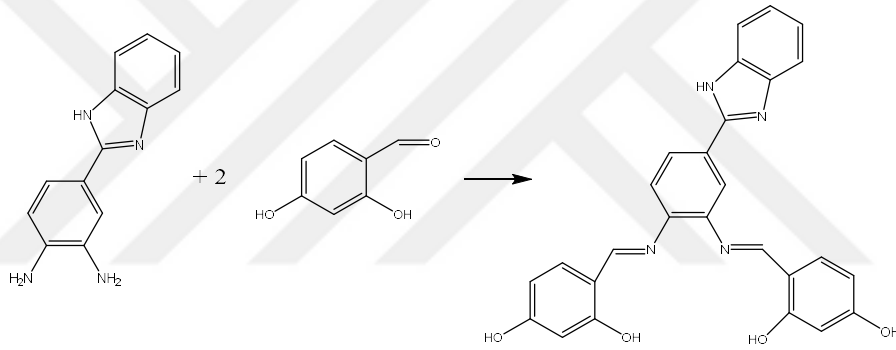
Sentezlenen (5 mmol, 1,12 g) 4-(1*H*-benzimidazol)benzen-1,2-diamin (Bzpd) üzerine (10 mmol, 1,04 mL) salisilaldehit ve 20 mL etanol çözeltisi eklendi. Mikrodalga fırınında 350 W 15 dk süre ile kaynatıldı. Süre sonunda karışım oda sıcaklığına gelinceye kadar soğutuldu. Oda şartlarında soğumaya bırakıldı. Süzülerek 105 °C etüvde kurutuldu. Verim: (82%); E.N.:300°C; molekül formülü C₂₇H₂₀N₄O₂, Elemental analiz Bulunan: C, 76.69; H, 4.51; N, 13.15; O, 7.28 %. Hesaplanan: C, 74.98; H, 4.66; N, 12.95; O,7.40 %) FT-IR(cm⁻¹): 3159 (OH) ,1665 (C=N), 1592 (C=N). ¹H NMR (400 MHz, DMSO-d₆) (δ: ppm): 10.16 (s, 2H, OH), 8.94 (s, 2H, CH), 8.44-6.19 (d, 14H, CH_{arom}), 8.34 (s, H, CH_{arom}).



Şekil 4.1.2. N,N'-(4-(1*H*-benzimidazol)-1,2-fenilen)bis(2-hidroksi-1-fenilmetanimin) (Bzpd2) sentezi

4.1.3. N,N'-(4-(1*H*-benzimidazol)-1,2-fenilen)bis(2,4-dihidroksi-1-fenilmetanimin) (Bzpd24) sentezi

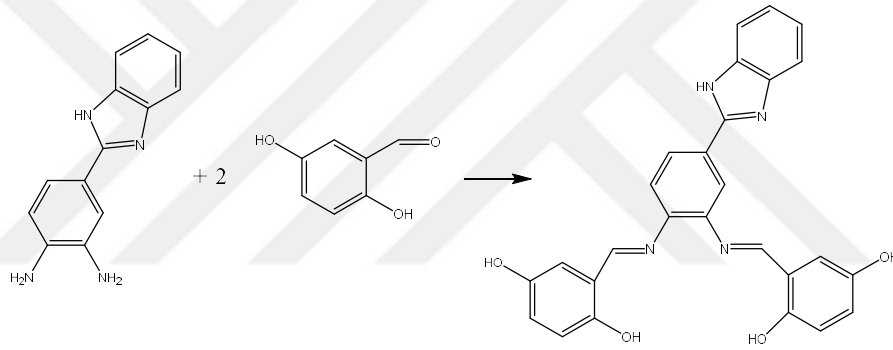
Sentezlenen (5 mmol, 1,12 g) 4-(1*H*-benzimidazol)benzen-1,2-diamin (Bzpd) üzerine (10 mmol, 1,38 g) 2,4-dihidroksibenzaldehit ve 20 mL etanol çözeltisi eklendi. ve mikrodalga fırınında 350 W 15 dk süre ile kaynatıldı. Süre sonunda karışım oda sıcaklığına gelinceye kadar soğutuldu. Oda şartlarında soğumaya bırakıldı. Süzülerek 105 °C etüvde kurutuldu. Verim: (75%); E.N.:267°C; molekül formülü C₂₇H₂₀N₄O₄, Elemental analiz Bulunan: C, 67.85; H, 4.51; N, 11.15; O, 12.45 %. Hesaplanan: C, 69.82; H, 4.34; N, 12.06; O,13.78 %) FT-IR(cm⁻¹): 3162 (OH) 1664 (C=N), 1590 (C=N). ¹H NMR (400 MHz, DMSO-d₆) (δ: ppm): 10.07 (s, 4H, OH), 8.77 (s, 2H, CH), 8.10-6.36 (m, 13H, CH_{arom}).



Şekil 4.1.3. N,N'-(4-(1*H*-benzimidazol)-1,2-fenilen)bis(2,4-dihidroksi-1-fenilmetanimin) (Bzpd24) sentezi

4.1.4 N,N'-(4-(1*H*-benzimidazol)-1,2-fenilen)bis(2,5-dihidroksi-1-fenilmetanimin) (Bzpd25) sentezi

Sentezlenen (5 mmol, 1,12 g) 4-(1*H*-benzimidazol)benzen-1,2-diamin (Bzpd) üzerine (10 mmol, 1,38 g) 2,5-dihidroksibenzaldehit ve 20 mL etanol çözeltisi eklendi. ve mikrodalga fırınında 350 W 15 dk süre ile kaynatıldı. Süre sonunda karışım oda sıcaklığına gelinceye kadar soğutuldu. Oda şartlarında soğumaya bırakıldı. Süzülerek 105 °C etüvde kurutuldu. Verim: (82%); E.N.:283°C; molekül formülü C₂₇H₂₀N₄O₄, Elemental analiz Bulunan: C, 67.52; H, 4.44; N, 12.14; O, 12.22 %). Hesaplanan: C, 69.82; H, 4.34; N, 12.06; O,13.78 %) FT-IR(cm⁻¹): 3303 (OH) 1637 (C=N), 1589 (C=N). ¹H NMR (400 MHz, DMSO-d₆) (δ: ppm): 11.92 (s, H, NH), 8.90 (s, 2H, CH), 8.73-8.34 (m, 6H, CH_{arom}), 8.19 (s, H, CH_{arom}), 7.70 (d, 4H,) 6.75 (d, 2H,) ppm.



Şekil 4.1.4. N,N'-(4-(1*H*-benzimidazol)-1,2-fenilen)bis(2,5-dihidroksi-1-fenilmetanimin) (Bzpd25) sentezi

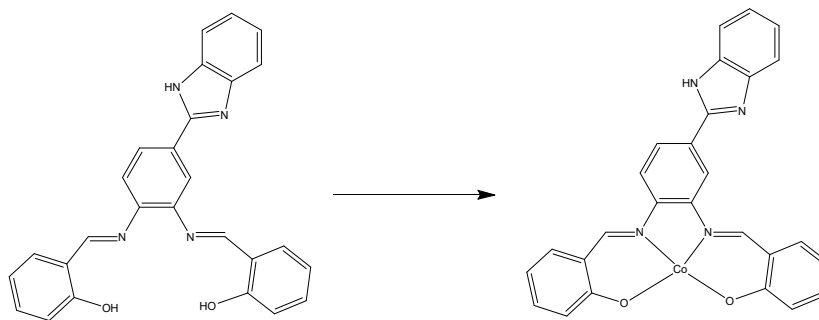
4.1.5. Bzpd2, Bzpd24, Bzpd25 Komplekslerinin Sentezi

N,N'-(4-(1*H*-benzimidazol)-1,2-fenilen)bis(2-hidroksi-1-fenilmetanimin) (**Bzpd2**), N,N'-(4-(1*H*-benzimidazol)-1,2-fenilen)bis(2,4-dihidroksi-1-fenilmetanimin) (**Bzpd24**), N,N'-(4-(1*H*-benzimidazol)-1,2-fenilen)bis(2,5-dihidroksi-1-fenilmetanimin) (**Bzpd25**) (1 mmol 0,43/0,46/0,46 g) ve 40 mL etanolde süspansiyonu 100 mL'lik balonda hazırlandı, üzerine sırasıyla (1 mmol 0,18/0,25/0,20 g) Co(CH₃CO₂)₂.4H₂O/Ni(CH₃CO₂)₂.4H₂O/Cu(CH₃CO₂)₂.H₂O ilave edildi. 100 °C civarında 4 saat geri soğutucu altında kaynatıldı. Soğumaya bırakıldı (oda şartlarında). Bir gün bekletilip vakumda süzüldü ve 105 °C'de etüvde kurutuldu.

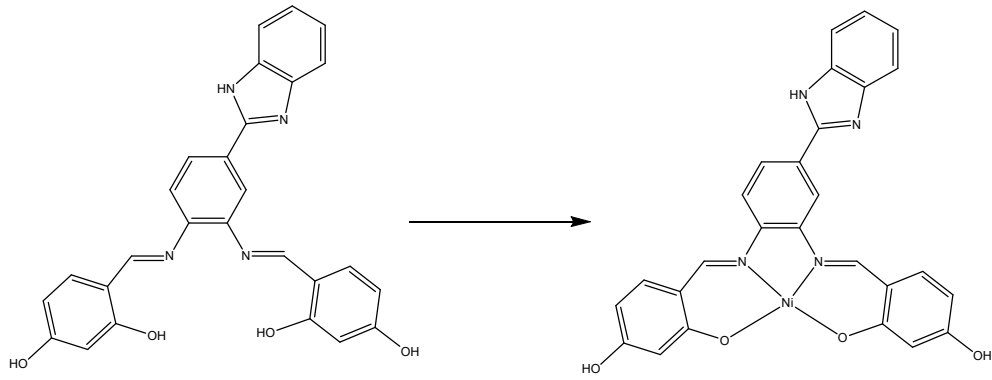
Verim: (80%); E.N.:300> °C; **C₂₇H₂₀N₄O₂Co**, Elemental analiz Bulunan: C, 67.02; H, 3.20; N, 11.56; O, 6.45 (%). Hesaplanan: C, 66.26 H, 3.71; N, 11.45; O, 6.54 (%) FT-IR(cm⁻¹): 3215 (NH), 1723 (C=N), 1628 (C=N), 788 (M-N), 750 (M-O) (Şekil 4.1.5).

Verim: (80%); E.N.:300> °C; **C₂₇H₂₀N₄O₄Ni**, Elemental analiz Bulunan: C, 62.15; H, 3.63; N, 10.01; O, 12.22 (%). Hesaplanan: C, 62.23 H, 3.48; N, 10.75; O, 12.28 (%) FT-IR(cm⁻¹): 3069 (NH), 1721 (C=N), 1694 (C=N) 2869 788(M-N), 749 (M-O). (Şekil 4.1.6).

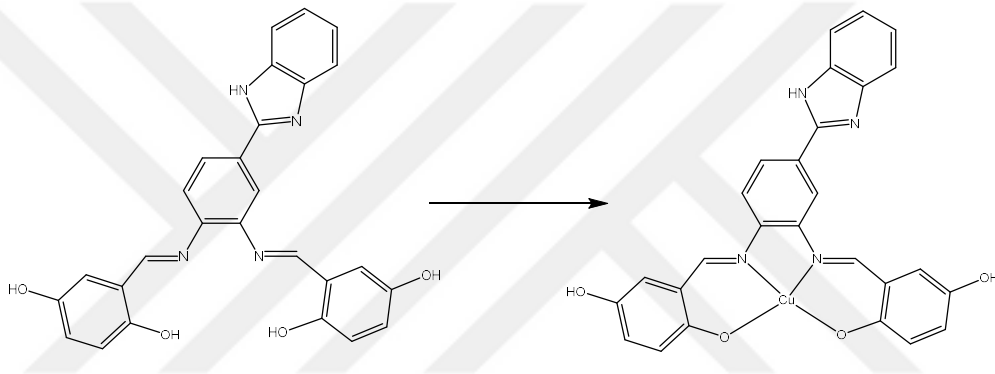
Verim: (80%); E.N.:300> °C; **C₂₇H₂₀N₄O₄Cu**, Elemental analiz Bulunan: C, 61.46 H, 3.22; N, 10.66; O, 12.22 (%). Hesaplanan: C, 61.65; H, 3.45; N, 10.65; O, 12.17 (%) FT-IR(cm⁻¹): 2998 (NH), 1660 (C=N), 1496 (C=N), 754 (M-N), 664 (M-O). (Şekil (4.1.7)).



Şekil 4.1.5. Bzpd2-Co(II) kompleksi



Şekil 4.1.6. Bzpda24-Ni(II) kompleksi



Şekil 4.1.7. Bzpda25-Cu(II) kompleksi

4.2. Sonuç ve Tartışma

Bu çalışmada başlangıç maddesi olarak 3,4-diaminobenzoik asit kullanıldı. Literatürde ki Phillips metodu yardımıyla polifosforik asit katalizörlüğünde 1,2-fenilendiamin bileşiğinden seçilen 3,4-diaminobenzoik asit ile kondenzasyon reaksiyonu ile benzimidazol bileşiği 4-(1*H*-benzimidazol)benzen-1,2-diamin (**Bzpd**) sentezlenmiştir. Elde edilen 4-(1*H*-benzimidazol)benzen-1,2-diamin (**Bzpd**) bileşiği ile 2-hidroksibenzaldehit, 2,4-dihidroksibenzaldehit ve 2,5-dihidroksibenzaldehit bileşiklerinin kondenzasyonu ile benzimidazol-Schiff bazları olan N,N'-(4-(1*H*-benzimidazol)-1,2-fenilen)bis(2-hidroksi-1-fenilmetanimin) (**Bzpd2**), N,N'-(4-(1*H*-benzimidazol)-1,2-fenilen)bis(2,4-dihidroksi-1-fenilmetanimin) (**Bzpd24**) ve N,N'-(4-(1*H*-benzimidazol)-1,2-fenilen)bis(2,5-dihidroksi-1-fenilmetanimin) (**Bzpd25**) ligandları elde edildi. Etanol ortamında çözülmüş, Benzimidazol-Schiff baz ligandlarımızı yine etanolde çözülmüş [Co(II)/Ni(II)/Cu(II)] kompleksleri ilave edilerek çift oksijen ve çift azot ile koordine edilerek homonükleer metal kompleksleri elde edildi. Sonuç olarak, bir benzimidazol bileşiği, üç farklı ligand ve kompleksleri sentezlenmiştir. Bu benzimidazol bileşiğinin ve üç ligandın yapıları, ¹H NMR, FT-IR, elementel analizden faydalanarak aydınlatıldı. Elde edilen bileşiklerin komplekslerin elementel analizleri, FT-IR, manyetik süssebtibilite ile yapıları aydınlatıldı.

Ligandların ¹H NMR çalışmalarına bakıldığında, N,N'-(4-(1*H*-benzimidazol)-1,2-fenilen)bis(2-hidroksi-1-fenilmetanimin) (**Bzpd2**), N,N'-(4-(1*H*-benzimidazol)-1,2-fenilen)bis(2,4-dihidroksi-1-fenilmetanimin) (**Bzpd24**) ve N,N'-(4-(1*H*-benzimidazol)-1,2-fenilen)bis(2,5-dihidroksi-1-fenilmetanimin) (**Bzpd25**) ¹H NMR spektrumunda fenil halkasında bulunan OH protonları incelendiğinde sırasıyla 10.07/10.16/10.20 ppm arasında OH protonlarına karşılık gelen bir singlet kimyasal kayma değerinin meydana geldiği gözlemlendi. Schiff baz içerikli benzimidazol ligandların ¹H NMR çalışmalarına bakıldığında CH protonlarına sırasıyla karşılık gelen 8.90/8.77/8.94 ppm bir singlet kimyasal kayma değerinin meydana geldiği gözlemlendi. Ligandların ¹H NMR değerleri yapılan diğer analizler ile uyumlu ve birbirini desteklemektedir.

Sentezlenen bileşiklerin FT-IR spektrumları alındı. Benzimidazol-Schiff baz ligand ve komplekslerinin bazılarının FT-IR spektral verileri deneysel bölümde ayrı ayrı verilmiştir.

İlk olarak elde ettiğimiz 4-(1*H*-benzimidazol)benzen-1,2-diamin (**Bzpd**) ligandının NH₂ ve NH pikleri sırasıyla 3000/3009 cm⁻¹ gözlemlenmiştir. N,N'-(4-(1*H*-benzimidazol)-1,2-fenilen)bis(2-hidroksi-1-fenilmetanimin) (**Bzpd**2), ligandının kondenzasyon reaksiyonu sonucunda OH 3159 cm⁻¹ ve C=N 1665 cm⁻¹ görülmüştür. Benzimidazol- Schiff baz içerikli (**Bzpd**2) ligandımız metal ile koordine olmuş kompleksinin sonucunda OH piklerinin kaybolduğu gözlenmiştir.

N,N'-(4-(1*H*-benzimidazol)-1,2-fenilen)bis(2,4-dihidroksi-1-fenilmetanimin) (**Bzpd**24) ve N,N'-(4-(1*H*-benzimidazol)-1,2-fenilen)bis(2,5-dihidroksi-1-fenilmetanimin) (**Bzpd**25), ligandlarının kondenzasyon reaksiyonu sonucunda oluşan Schiff bazı reaksiyonu ile C=N gerilme titreşimleri sırasıyla 1664, 1637 cm⁻¹'de olarak izlenmiştir. Bunun yanında N,N'-(4-(1*H*-benzimidazol)-1,2-fenilen)bis(2,4-dihidroksi-1-fenilmetanimin) (**Bzpd**24) ve N,N'-(4-(1*H*-benzimidazol)-1,2-fenilen)bis(2,5-dihidroksi-1-fenilmetanimin) (**Bzpd**25) bileşiklerinden gelen 3162 cm⁻¹ ve 3398 cm⁻¹ OH pikleri gözlenmiştir ve C=O titreşimleri kaybolmuştur.

Metal komplekslerinde Co(II)/Ni(II)/Cu(II) metallerinin M-O ve M-N bağları sırasıyla 788-750/788-749/754-664 cm⁻¹ 'de olduğu gözlemlenmiştir (Karatat ve Ucan, 1998; Kopel ve ark., 1998; Celik ve ark., 2002).

N,N'-(4-(1*H*-benzimidazol)-1,2-fenilen)bis(2-hidroksi-1-fenilmetanimin) (**Bzpd**2), N,N'-(4-(1*H*-benzimidazol)-1,2-fenilen)bis(2,4-dihidroksi-1-fenilmetanimin) (**Bzpd**24) ve N,N'-(4-(1*H*-benzimidazol)-1,2-fenilen)bis(2,5-dihidroksi-1-fenilmetanimin) (**Bzpd**25) ligandlarının metal kompleksleri N-N-O-O ile koordine olmuş manyetik süsebtibilite değerlerinde düşük spinli olduğu gözlenmiştir. Benzimidazol-Schiff baz ligandlarının Co(II), Ni(II) ve Cu(II) komplekslerinin sırası ile paramanyetik d⁷ (t_{2g}⁶e_g¹), diyamanyetik d⁸ (t_{2g}⁶e_g²) ve paramanyetik d⁹ (t_{2g}⁶e_g³) metal iyonu düzeninde ki Benzimidazol-Schiff baz kompleksleri 1.90, dia ve 1.77 BM değerlerine sahiptir. Metal iyonu düzenin de ki Benzimidazol-Schiff baz komplekslerinde teorik BM değerleri tek elektrona karşılık gelen 1.73 BM değerinden Co(II) ve Cu(II) ile uyum içindedir. Bu sonuçlara göre çift oksijen ve azot ile koordine olmuş komplekslerinin sırasıyla Co(II), Ni(II) ve Cu(II) dsp² hibritleşmesine sahip kare düzlem yapıda iç d kompleksi özelliğinde olduğu düşünülmektedir (Uysal ve ark., 2012) (Tablo1).

Benzimidazol-Schiff bazları hakkında şimdiye kadar literatürde benzer çalışmalar olmasına karşılık, hem Schiff bazı hem Benzimidazol ligandlarının ve kompleksleri hakkında çok az çalışmaya rastlanılmıştır. Elde edilen Benzimidazol-

Schiff baz ligandlar ve kompleksler DMSO, THF ve DMF’de çözünmektedir. (Koc ve ark., 2010).

Sonuç olarak bu çalışmada, literatürde benzeri olmayan bir adet benzimidazol bileşiği ve üç adet Benzimidazol-Schiff baz ligandı ve [Co(II)/Ni(II)/Cu(II)] kompleksleri elde edildi. Ligandların ve komplekslerin yapıları ¹H NMR, FT-IR, manyetik süssebtibilite, elementel analiz yöntemleri ile aydınlatılmaya çalışıldı (Boca ve ark., 2000; Gembicky ve ark., 2000; Uysal ve ark., 2012).



5. SONUÇLAR VE ÖNERİLER

5.1. Sonuçlar

Çalışmada benzimidazol bileşiği, Benzimidazol-Schiff baz ligandı ve kompleksleri elde edilmiştir. Elde edilen ligandlar ve kompleksler oluşturulmuştur.

Benzimidazol-Schiff baz ve metal komplekslerinin sonuçları aşağıda gösterilmiştir;

- i.* Benzimidazol-Schiff baz bileşikler 3,4-diaminobenzoik asit ve 1,2-fenilen diaminin kondensasyon reaksiyonu ile 4-(1*H*-benzimidazol)benzen-1,2-diamin (**Bzpd**) elde edildi.
- ii.* Daha sonra 2-hidroksibenzaldehit, 2,4-dihidroksibenzaldehit, 2,5-dihidroksi benzaldehit molekülleri kullanılarak Benzimidazol-Schiff bazları elde edildi.
- iii.* Elde ettiğimiz Benzimidazol-Schiff bazları kullanılarak [Co(II)/Ni(II)/Cu(II)] ile çift oksijen ve çift azot ile koordine edilmiş kompleksleri elde edildi.
- iv.* Elde edilen komplekslerin manyetik özellikleri incelendi.

5.2. Öneriler

Benzimidazol-Schiff baz türevleri koordinasyon kimyası, biyokimya, plastik sanayisinde, boyar maddeler ve ilaç kimyası pek çok alanda önem kazanmaktadır. Benzimidazol-Schiff baz bileşiklerinin pek çok kullanım alanlarının olması, bu konuda yapılan araştırmaların hızlı bir şekilde devam etmekte olduğunu göstermektedir. Bu bileşiklerin geçiş metalleri ile kompleks vermesi sonucu koordinasyon kimyasının yanında biyoinorganik kimya açısından da büyük bir öneme sahip olmuştur. Son yıllarda yapılan araştırmalarda benzimidazol türevlerinin antikanser, antiviral ve antitümör etkilerinin de ortaya çıkması ile farmakolojik alanda önemli yapılar oldukları belirlenmiştir. Pek çok organik reaksiyonda, metal iyonlarının yönlendirme etkisi dolayısıyla sentezlenmesi mümkün olmayan veya çok düşük verimle elde edilebilen birçok heterosiklik bileşiğin elde edilmesi bu sayede mümkün olmuştur.

Ayrıca yapılan literatür çalışmalarında, Benzimidazol-Schiff bazı sentezlerinin özellikle koordinasyon kimyası alanında çok fazla çalışmaya rastlanmamıştır. Bizim amacımız bu yönde çalışmalarımızı geliştirmek bunun yanında elde ettiğimiz kompleks yapıların klasik koordinasyon bileşiklerinden çıkarıp daha çok mikrodalga yönteminden

faaydalanarak daha saf, daha kısa sürede ve daha verimli reaksiyonları ne çıkarmaktır. Bu konu ile ilgili daha önceden yaptığımız çalışmaların ışığında mikrodalga ile yapılan çalışmalar önem kazanmıştır. Bundan yola çıkarak daha sonraki aşamalarda farklı ligandlar ve metaller kullanılarak moleküler manyetik materyaller sentezlenmeye çalışılacaktır.



KAYNAKLAR

- Agh-Atabay, N. M., Dulger, B. ve Guçin, F., 2003, Synthesis and investigation of antimicrobial activity of some bisbenzimidazole-derived chelating agents, *European Journal of Medicinal Chemistry*, 38 (10), 875-881.
- Amira S. Abd El-All, F. A. F. R., Asmaa A. Magd El-Din, Mohamed M. Abdalla, Mahmoud M. El-Hefnawi and Ahmed A. El-Rashedy, 2013 Design, Synthesis and Anticancer Evaluation of Some Selected Schiff Bases Derived from Benzimidazole Derivative, *Global Journal of Pharmacology* 7(2), 143-152.
- Apak, R., 1994, Koordinasyon Kimyasına Giriş, *İstanbul*, İstanbul Üniversitesi Mühendislik Yayınları, p.
- Arslaner, C., 2017, Benzimidazol Bileşiklerinin Sentezi ve Bazı Metal Komplekslerinin İncelenmesi, *Selçuk Üniversitesi*, Konya.
- Bera, B. C., Chakrabarty, M. M., 1966, Amperometric Titration of Palladium, Silver and Copper with Benzimidazol-2-ylmethanethiol, and HS Application to Non-ferrous Materials, *Talanta*, 13, 1186-1190.
- Blatt, A. H., 1946, Organic Syntheses, *Collective*, 11, 65-73.
- Boca, R., Fukuda, Y., Gembicky, M., Herchel, R., Jarosciak, R., Linert, W., Renz, F. ve Yuzurihara, J., 2000, Spin crossover in mononuclear and binuclear iron(III) complexes with pentadentate Schiff-base ligands, *Chemical Physics Letters*, 325 (4), 411-419.
- Boulechfar, C. F., H.; Delimi, A.; Djedouani, A.; Kahlouche, A.; Boublia, A.; Darwish, A. S.; Lemaoui, T.; Verma, R.; Benguerba, Y., 2023, Schiff bases and their metal Complexes: A review on the history, synthesis, and applications, *Inorganic Chemistry Communications*, 150.
- Celik, C., Tumer, M. ve Serin, S., 2002, Complexes of tetradentate Schiff base ligands with divalent transition metals, *Synthesis and Reactivity in Inorganic and Metal-Organic Chemistry*, 32 (10), 1839-1854.
- Chandrakala, M., Sheshadri, B. S., Gowda, N. M. N., Murthy, K. G. S. ve Nagasundara, K. R., 2010, Synthesis and spectral studies of 2-salicylidine-4-aminophenyl benzimidazole and its reaction with divalent Zn, Cd and Hg: crystal structure of the cadmium bromide complex, *Journal of Chemical Research* (10), 576-580.
- Christov, M. ve Popova, A., 2004, Adsorption characteristics of corrosion inhibitors from corrosion rate measurements, *Corrosion Science*, 46 (7), 1613-1620.
- Curini, R., Materazzi, S., Dascenzo, G. ve Deangelis, G., 1990, Thermal-Behavior of Biologically Interesting Coordination-Compounds of Benzimidazole with Divalent Metal-Ions, *Thermochimica Acta*, 161 (2), 297-307.
- Duarte, L. G. T. A. C., F.L., 2020, A selective proton transfer optical sensor for copper II based on chelation enhancement quenching effect (CHEQ), *Dyes and Pigments*, 181.
- Faivre, V., Brebilla, A., Roizard, D. ve Lochon, P., 1991, Zn(++)-Complexes as Models of Metalloenzymes in Micellar Esterolysis - Ligand Structure-Dependent Stoichiometry of the Complexes, *Tetrahedron Letters*, 32 (2), 193-196.
- Ficken, G. E., Fry D.J., 1963, The Nitration of 5-nitro- and 2-methyl-5-nitrobenzimidazoles, *Journal of Organic Chemistry*, 28, 736-738.
- Gembicky, M., Boca, R. ve Renz, F., 2000, A heptanuclear Fe(II)-Fe(III)(6) system with twelve unpaired electrons, *Inorganic Chemistry Communications*, 3 (11), 662-665.

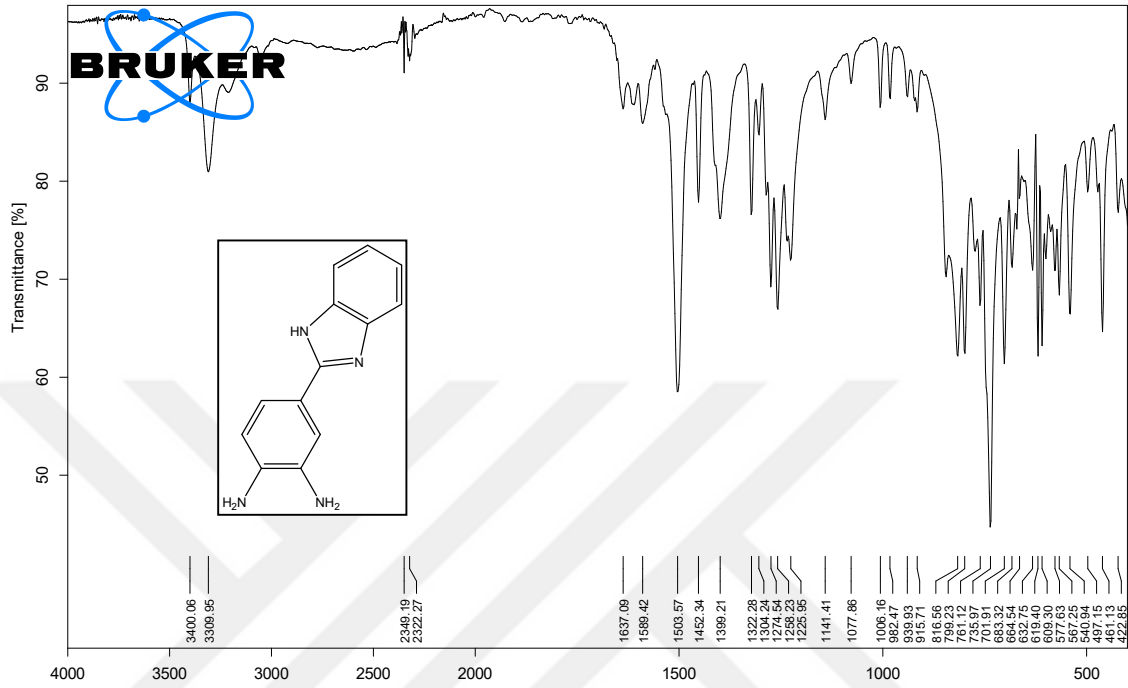
- Goodgame DML, G. M., Weeks MJ, 1967a, Isomerism and unusual magnetic behaviour of some benzimidazole complexes of nickel (II), *J Chem Soc A*, 1125-1132.
- Goodgame DML, G. M., Weeks MJ., 1967b, Tetrahedral complexes of Nickel (II) with benzimidazole, *J Chem Soc A*, , 1676-1679.
- Gönülalan, G., 2011, Yeni Benzimidazol Schiff Bazlarının Sentezi Ve Yapılarının İncelenmesi, *Ankara Üniversitesi Ankara*.
- Gupta, S., Chaurasia, S., Sankar, M. J., Deorari, A. K., Paul, V. K. ve Agarwal, R., 2015, Neonatal Research in India: Current Status, Challenges, and the Way Forward (vol 81, pg 1212, 2014), *Indian Journal of Pediatrics*, 82 (4), 396-396.
- Gündüz, T., 1994, Koordinasyon Kimyası, *Ankara*, Bilge Yayıncılık, p.
- Hein, D. W., 1957, The use of Polyphosphoric Acid in the Synthesis of 2-Aryl- and 2-Alkyl-substituted Benzimidazoles, Benzoxazoles and Benzothiozoles, *J. Am. Chem. Soc.*, 79, 427-429.
- Hobrecker, F., 1872, Ueber Reductionsprodukte der Nitracetamidverbindungen, *European Journal of Inorganic Chemistry*, 5 (2), 920-924.
- Kalem, E. A., E., 2021, Schiff Bazlarının Biyolojik Aktivitesi, *21. Yüzyılda Fen ve Teknik*, 8 (16).
- Kaplan, E., 2019, Bisbenzimidazol Bileşiklerinin Mikrodalga Yolu ile Sentezi ve Bazı Metal Komplekslerinin İncelenmesi, *Selçuk Üniversitesi, Konya*.
- Karatas, I. ve Ucan, H., 1998, The synthesis of biphenylglyoxime and bis(phenylglyoxime) and their complexes with Cu(II), Ni(II) and Co(II), *Synthesis and Reactivity in Inorganic and Metal-Organic Chemistry*, 28 (3), 383-391.
- Koc, Z. E., Bingol, H., Saf, A. O., Torlak, E. ve Coskun, A., 2010, Synthesis of novel tripodal-benzimidazole from 2,4,6-tris(p-formylphenoxy)-1,3,5-triazine: Structural, electrochemical and antimicrobial studies, *Journal of Hazardous Materials*, 183 (1-3), 251-255.
- Kopel, P., Sindelar, Z., Biler, M. ve Klicka, R., 1998, Complexes of iron(III) salen and saloph Schiff bases bridged by dicarboxylic acids, *Polish Journal of Chemistry*, 72 (9), 2060-2066.
- Küçükbay, H., 2017, Microwave-Assisted Synthesis of Benzimidazoles: An Overview, *Journal of the Turkish Chemical Society Section A: Chemistry*, 4, 1-22.
- Ladenburg, A., 1875, Zur Constitution des Benzols, *European Journal of Inorganic Chemistry*, 8 (2), 1209-1214.
- Loupy, A., Petit, A., Hamelin, J., Texier-Boullet, F., Jacquault, P. ve Mathe, D., 1998, New solvent free organic synthesis using focused microwaves, *Synthesis-Stuttgart* (9), 1213-1234.
- Meo, D., Pedini, M. ve Ricci, A., 1989, Nuovi derivati eterociclici ad attività germicida. VI. Sintesi ed attività di nuovi 2-benzossalil-2'-furani e tiofeni, variamente sostituiti in 5 e 5', *Farmaco*, 44, 475-482.
- Misbah ur Rehman, M. I., Muhammad Arif, Muhammad Farooq, 2013, Metal-based Antimicrobial agents: Synthesis, Characterization and Biological studies of Mannich base derivatives of Benzimidazole and their Metal complexes *Science Journal of Chemistry* 1(5), 56-66.
- Mohanty, S. K., Khuntia, A., Yellasubbaiah, N., Ayyanna, C., Naga Sudha, B. ve Sai Harika, M., 2018, Design, synthesis of novel azo derivatives of benzimidazole as potent antibacterial and anti tubercular agents, *Beni-Suef University Journal of Basic and Applied Sciences*, 7, 4.

- Nzeyimana, A., 2016, Benzimidazol Türevi Platin Komplekslerinin Sentezi, Yapılarının Aydınlatılması Ve Biyolojik Aktivitelerinin İncelenmesi, Ms, *Mersin Üniversitesi*, Mersin, 81.
- Nzeyimana, A., Utku, S., Acik, L. ve Keskin, A. C., 2017, Synthesis, Characterization and DNA Interaction of Novel Platinum(II) Complexes Containing Substituted Benzimidazole Ligands, *Revue Roumaine De Chimie*, 62 (3), 227-236.
- Pathak, A. M., P.; Dwivedi, P. K. and Chaturvedi, D., 2021, Eco-Friendly Novel Synthesis, Characterization of 2,3-Disubstituted 4-Thiazolidinone Derivatives and their Antimicrobial Evaluations, *Asian Journal of Chemistry*, 33 (11).
- Patil, V., Padalkar, V. ve Sekar, N., 2015, Environment-sensitive benzoxazole based fluorescein derivatives: Synthesis and application to the design of ON-OFF fluorescent chemosensors for microenvironment, *Journal of Luminescence*, 158, 243-251.
- Patil, V. S., Padalkar, V. S., Phatangare, K. R., Umape, P. G., Borase, B. N. ve Sekar, N., 2015, Synthesis, Characterization, and Antibacterial Activity of Novel (1H-Benzo[d]imidazole-2-yl)-6-(diethylamino)-3H-one-xanthene, Phenoxazine, and Oxazine, *Journal of Heterocyclic Chemistry*, 52 (1), 124-129.
- Pellizzari, G. ve Gaiter, A., 1919, Action of cyanogen halides on phenylhydrazine IV. transformation into derivatives of o-phenylenediamine, *Organic Chemistry*, 1 (13), 134-137.
- Pfeiffer, P., Breith, E., Lubbe, E. ve Tsumaki, T., 1933, Tricyclische Orthokondensierte Nebenvolenzringe, *Annalen Der Chemie*, 503, 84-127.
- Phillips, M. A., 1928, The Formation of 2-Substituted Benzimidazoles, *J. Chem.Soc*, 2393-2399.
- Phillips, M. A., 1942, Bis-Benzimidazoles, *J. Am.Chem. Soc*, 64, 187.
- Popovi'c, Z., Pavlocic, G., Roje, V., Doslic, N., Matkovic Calogovic', D. and Leban, I., 2004, Nitroaniline Derivatives of 2-Oxo-1-naphthylideneamines, *Structural Chemistry*, 15 (6), 587-598.
- Ragab, F. A. F., Abou-Seri, S. M., Abdel-Aziz, S. A., Alfayomy, A. M. ve Aboelmagd, M., 2017, Design, synthesis and anticancer activity of new monastrol analogues bearing 1,3,4-oxadiazole moiety, *European Journal of Medicinal Chemistry*, 138, 140-151.
- Salama, M. M., Ahmed, S. G. ve Hassan, S. S., 2017, Synthesis, Characterizations, Biological, and Molecular Docking Studies of Some Amino Acid Schiff Bases with Their Cobalt(II) Complexes, *Advances in Biological Chemistry*, 7, 182-194.
- Schiff, H., 1869, Untersuchungen über Salicinderivate, *Ann. Chem.*, 150 (2), 193-200.
- Secci, D., Bolasco, A., D'Ascenzio, M., della Sala, F., Yanez, M. ve Carradori, S., 2012, Conventional and Microwave-Assisted Synthesis of Benzimidazole Derivatives and Their In Vitro Inhibition of Human Cyclooxygenase, *Journal of Heterocyclic Chemistry*, 49 (5), 1187-1195.
- Shaikh, K. A. ve Patil, V. A., 2012, An efficient solvent-free synthesis of imidazolines and benzimidazoles using K₄[Fe(CN)₆] catalysis, *Organic Communications - ACG Publications*, 5:1, 12-17.
- Shamsipur, M., Saeidi, M., Sharghi, H. ve Naeimi, H., 2003, Selective determination of trace copper(II) by cathodic adsorptive stripping voltammetry with a naphthol-derivative Schiff's base, *Annali Di Chimica*, 93 (5-6), 561-569.
- Tahmassebi, D. C. ve Sasaki, T., 1994, Synthesis of a New Trialdehyde Template for Molecular Imprinting, *Journal of Organic Chemistry*, 59 (3), 679-681.
- Tahmassebi, D. C. ve Sasaki, T., 1998, Synthesis of a three-helix bundle protein by reductive amination, *Journal of Organic Chemistry*, 63 (3), 728-731.

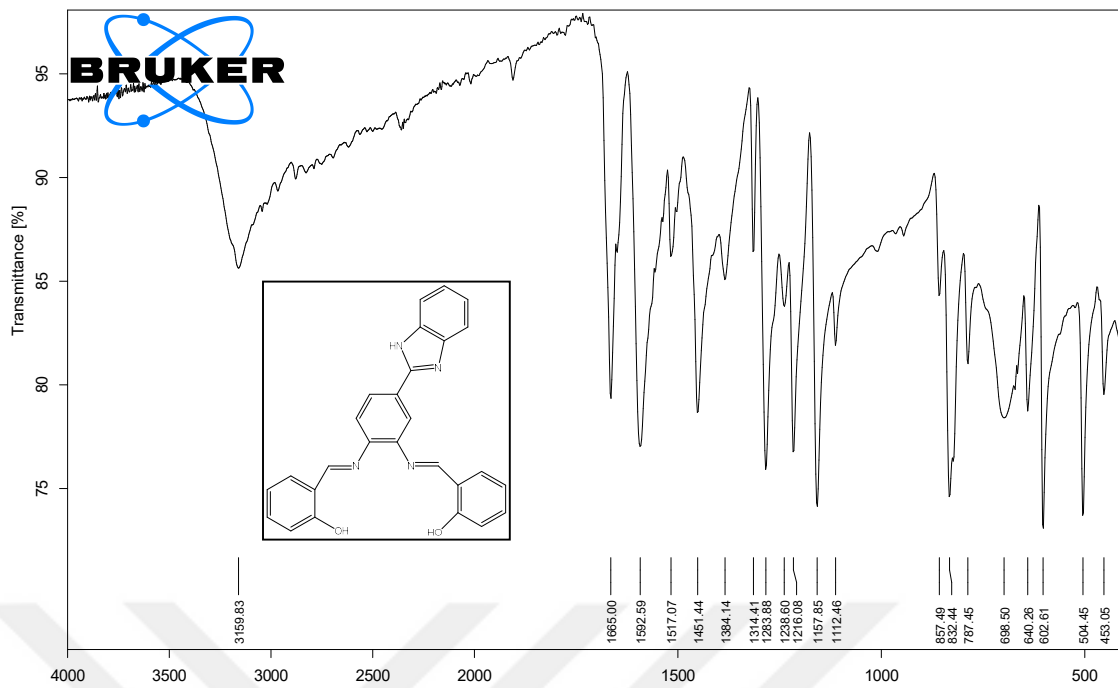
- Townsend, L. B. W. D. S., 1990, The synthesis and chemistry of certain anthelmintic benzimidazoles, *Parasitology Today*, 6 (107).
- Uysal, S., Koc, Z. E., Celikbilek, S. ve Ucan, H. I., 2012, Synthesis of Star-Shaped Macromolecular Schiff Base Complexes Having Melamine Cores and Their Magnetic and Thermal Behaviors, *Synthetic Communications*, 42 (7), 1033-1044.
- Wathey, B., Tierney, J., Lidstrom, P. ve Westman, J., 2002, The impact of microwave-assisted organic chemistry on drug discovery, *Drug Discovery Today*, 7 (6), 373-380.
- Wright, J. B., 1951, The chemistry of benzimidazoles, *Chem Rev*, 48 (3), 397-541.
- Xue, G., Zhang, J. F., Shi, G. Q., Wu, Y. P. ve Shuen, B., 1989, Spectroscopic Studies on the Polymerization of Benzimidazole with Metallic Copper, *Journal of the Chemical Society-Perkin Transactions 2* (1), 33-36.
- Yu, Q., Schwidom, D., Exner, A. ve Carlsen, P., 2008, Synthesis of Novel Homo-N-Nucleoside Analogs Composed of a Homo-1,4-Dioxane Sugar Analog and Substituted 1,3,5-Triazine Base Equivalents, *Molecules*, 13 (12), 3092-3106.
- Zeishen, W., Zigi, G. ve Zhenhuan, Y., 1990, Synthesis, characterization and anticancer activity of L – alanin Schiff base complexes of cooper (II), zinc(II), and cobalt (II), *Synth. React. Inorg. Met. Org. Chem*, 20 (3), 335-344.

EKLER

EK-1 Sentezlenen ligand ve komplekslerin FTIR, ^1H NMR şekilleri aşağıda verilmiştir.

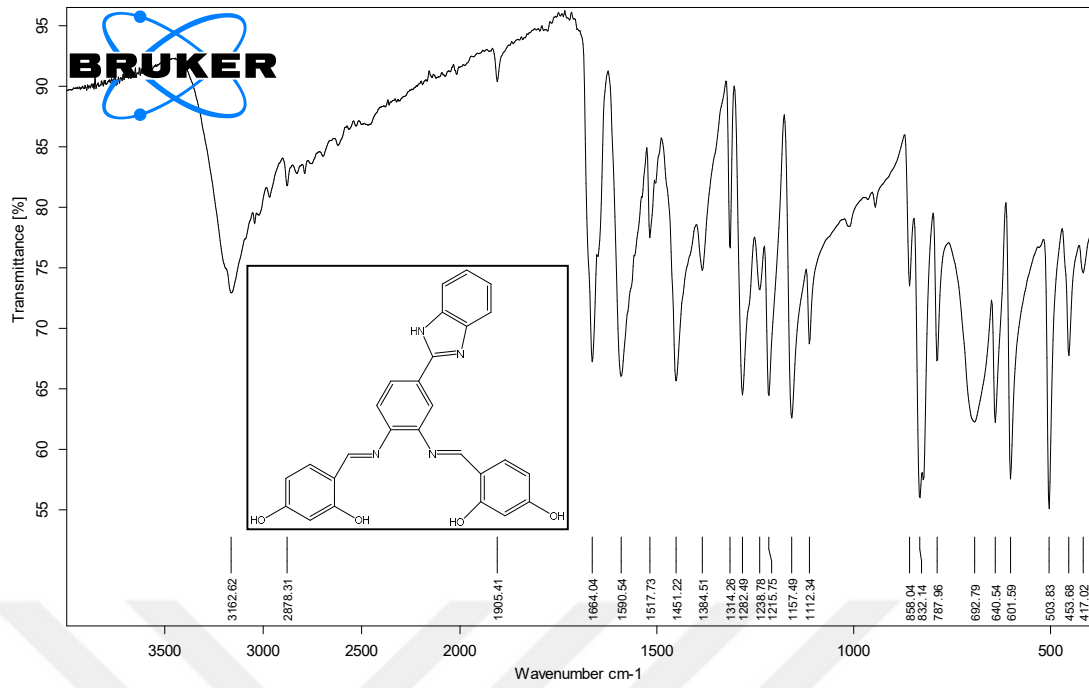


Şekil 1.1. 4-(1H-benzimidazol)benzen-1,2-diamin (Bzpd) FTIR spektrumu

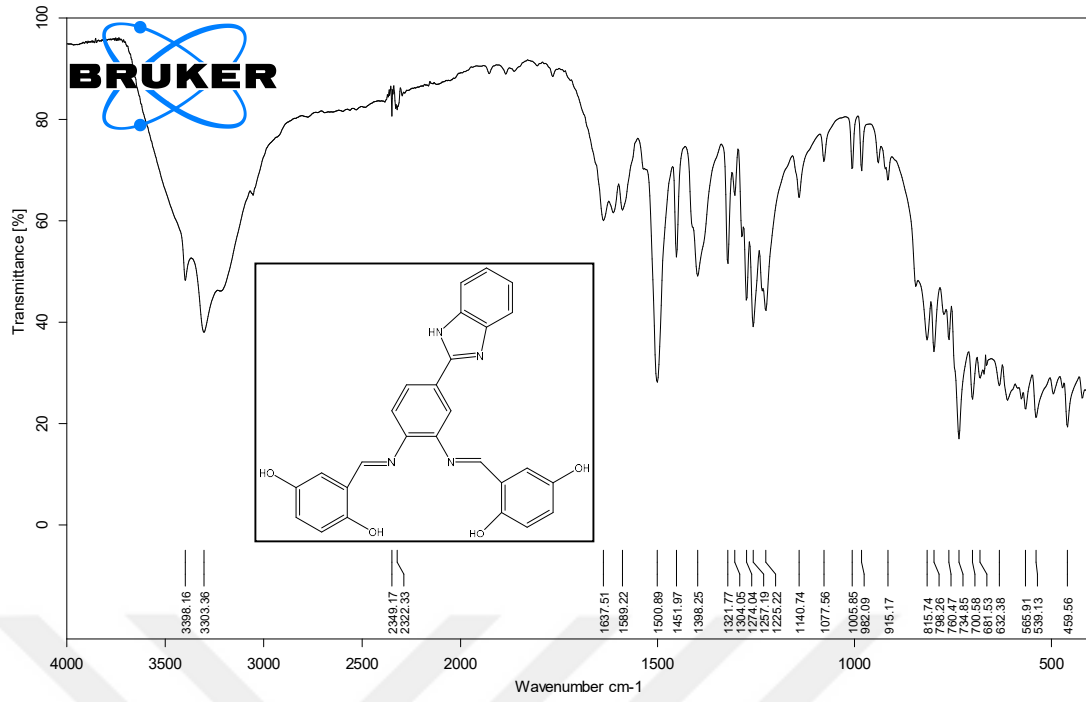


Şekil 1.2. *N,N'*-(4-(1*H*-benzimidazol)-1,2-fenilen)bis(2-hidroksi-1-fenilmetanimin) (Bzpd2)

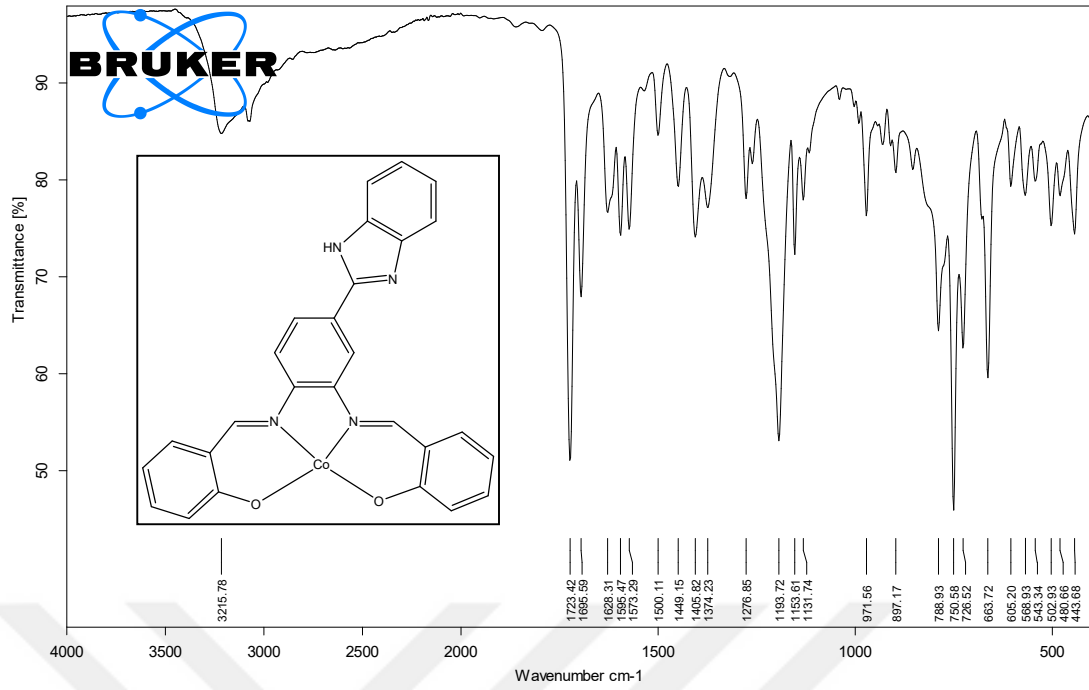
FTIR spektrumu



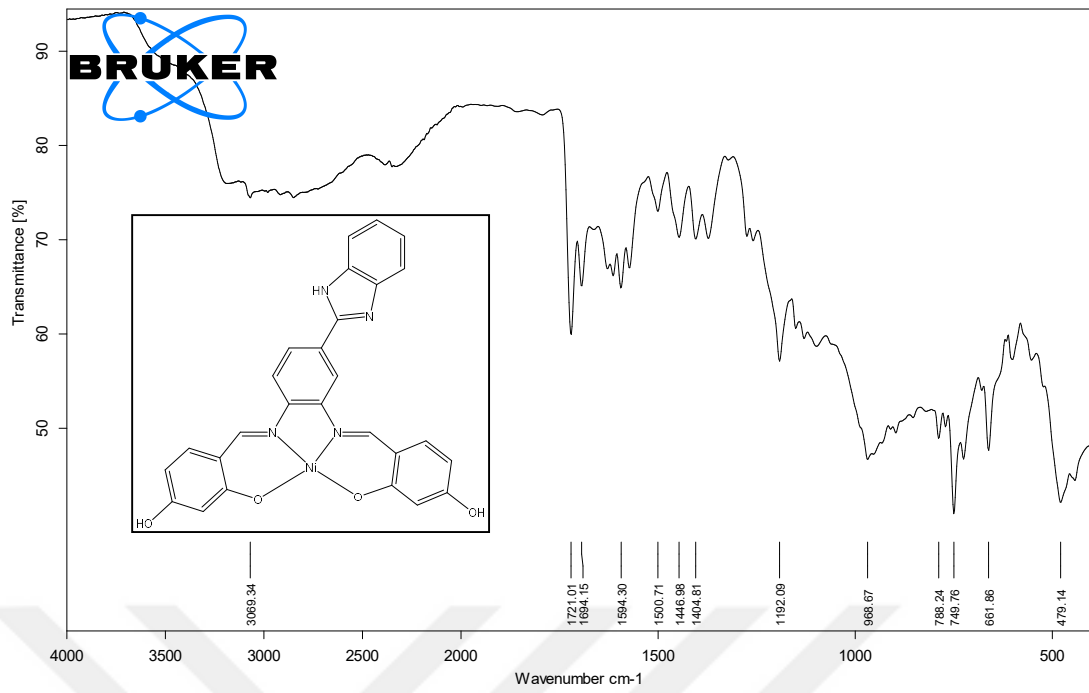
Şekil 1.3. N,N' -(4-(1*H*-benzimidazol)-1,2-fenilen)bis(2,4-dihidroksi-1-fenilmetanimin) (Bzpd24) FTIR spektrumu



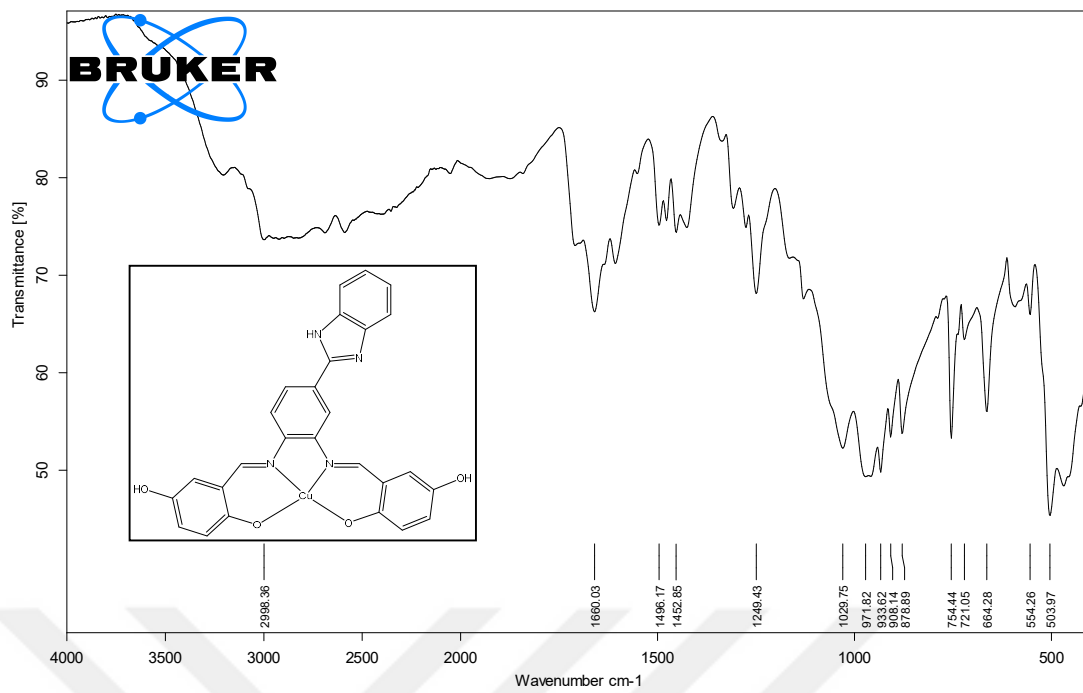
Şekil 1.4. N,N' -(4-(1*H*-benzimidazol)-1,2-fenilen)bis(2,5-dihidroksi-1-fenilmetanimin) (Bzpd25) FTIR spektrumu



Şekil 1.5. Bzpd2-Co(II) kompleksi FTIR spektrumu



Şekil 1.6. Bzpd24-Ni(II) kompleksi FTIR spektrumu



Şekil 1.7. Bzdpa25-Cu(II) kompleksi FTIR spektrumu

EK-2 Ligandların ve Bunların Metal Komplekslerinin Bazı Fiziksel Özellikleri.

Bileşikler	[M _A] Renk	Verim (%)	E.N. (°C)	μ_{eff} (B.M.) 296 K	Bulunan (Hesaplanan) (%)		
					C	H	N
(Bzpd _a) C ₁₃ H ₁₂ N ₄	[224,27] krem	77	229	-	67.93 (69.62)	5.43 (5.39)	22.78 (24.98)
(Bzpd _a 2) C ₂₇ H ₂₀ N ₄ O ₂	[438,48] kahverengi	82	300	-	76.69 (74.98)	4.51 (4.66)	13.15 (12.95)
(Bzpd _a 24) C ₂₇ H ₂₀ N ₄ O ₄	[464,48] sarı	75	267	-	67.85 (69.82)	4.51 (4.34)	11.15 (12.06)
(Bzpd _a 25) C ₂₇ H ₂₀ N ₄ O ₄	[464,48] kahverengi	82	283	-	67.52 (69.82)	4.44 (4.34)	12.14 (12.06)
Bzpd _a 2-Co(II) C ₂₇ H ₂₀ N ₄ O ₂ Co	[489,40] turuncu	80	300>	1.90	67.02 (66.26)	3.20 (3.71)	11.56 (11.45)
Bzpd _a 24-Ni(II) C ₂₇ H ₂₀ N ₄ O ₄ Ni	[521.16] yeşil	80	300>	Dia	62.15 (62.23)	3.63 (3.48)	10.01 (10.75)
Bzpd _a 25-Cu(II) C ₂₇ H ₂₀ N ₄ O ₄ Cu	[526.01] kahverengi	80	300>	1.77	61.46 (61.65)	3.22 (3.45)	10.66 (10.65)