

**T.C.
PAMUKKALE ÜNİVERSİTESİ
FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ
KİMYA ANABİLİMDALI**

**BİPİRİDİN TÜREVLERİ İÇEREN BAZI RUTENYUM
KOMPLEKSLERİNİN SENTEZİ, YAPISAL
KARAKTERİZASYONU VE ELEKTROKİMYASAL
ÖZELLİKLERİNİN İNCELENMESİ**

YÜKSEK LİSANS TEZİ

SIDIKA DEMET KILINÇARSLAN

DENİZLİ, OCAK-2021

**T.C.
PAMUKKALE ÜNİVERSİTESİ
FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ
KİMYA ANABİLİMDALI**



**BİPİRİDİN TÜREVLERİ İÇEREN BAZI RUTENYUM
KOMPLEKSLERİNİN SENTEZİ, YAPISAL
KARAKTERİZASYONU VE ELEKTROKİMYASAL
ÖZELLİKLERİNİN İNCELENMESİ**

YÜKSEK LİSANS TEZİ

SIDIKA DEMET KILINÇARSLAN

DENİZLİ, OCAK-2021

Bu tez çalışması Pamukkale üniversitesi tarafından 2019FEBE027 nolu proje ile desteklenmiştir.

Bu tezin tasarımı, hazırlanması, yürütülmesi, araştırmalarının yapılması ve bulgularının analizlerinde bilimsel etiğe ve akademik kurallara özenle riayet edildiğini; bu çalışmanın doğrudan birincil ürünü olmayan bulguların, verilerin ve materyallerin bilimsel etiğe uygun olarak kaynak gösterildiğini ve alıntı yapılan çalışmalara atfedildiğine beyan ederim.

Sídika Demet KILINÇARSLAN

ÖZET

**BİPİRİDİN TÜREVLERİ İÇEREN BAZI RUTENYUM
KOMPLEKSLERİNİN SENTEZİ, YAPISAL KARAKTERİZASYONU VE
ELEKTROKİMYASAL ÖZELLİKLERİNİN İNCELENMESİ
YÜKSEK LİSANS TEZİ
SIDIKA DEMET KILINÇARSLAN
PAMUKKALE ÜNİVERSİTESİ FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ
KİMYA ANABİLİM DALI**

(TEZ DANIŞMANI:DOÇ.DR. ÇİĞDEM ŞAHİN)

DENİZLİ, OCAK - 2021

Bu tez çalışmasında bipiridin ligandları olan; *N,N'*-dipropil-4,4'-dikarboksiamit-2,2'-bipiridin (**L₁**), *N,N'*-diheksil-4,4'-dikarboksiamit-2,2'-bipiridin (**L₂**), *N,N'*-dibenzil-4,4'-dikarboksiamit-2,2'-bipiridin (**L₃**), *N,N'*-diisobütil-4,4'-dikarboksiamit-2,2'-bipiridin (**L₄**) bileşikleri sentezlendi. Bu ligandların dikloro(*p*-simen)rutenyum(II) dimerik tuzu ile etkileştirilmesi sonucunda, yeni Ru(II)-kompleksleri, **RuL₁-RuL₄** ([RuL₁(*p*-simen)Cl]Cl, [RuL₂(*p*-simen)Cl]Cl, [RuL₃(*p*-simen)Cl]Cl, [RuL₄(*p*-simen)Cl]Cl) sentezlenmiştir. Bu ligandların ve komplekslerin yapılarının aydınlatılmasında UV-Vis, ¹H- ve ¹³C-NMR Spektroskopisi, Kütle Spektroskopisi ve FT-IR yöntemleri kullanılmıştır. Sentezlenen rutenyum komplekslerinin elektrokimyasal özellikleri döngüsel voltametri yöntemi kullanılarak incelenmiştir.

ANAHTAR KELİMELELER: Rutenyum(II)-kompleksi, bipiridin, elektrokimyasal özellikler, organometalik bileşik

ABSTRACT

SYNTHESIS, STRUCTURAL CHARACTERIZATION AND ELECTROCHEMICAL PROPERTIES OF SOME RUTHENIUM COMPLEXES CONTAINING BIPYRIDINE DERIVATIVES

MSC THESIS

SIDIKA DEMET KILINÇARSLAN

PAMUKKALE UNIVERSITY INSTITUTE OF SCIENCE

CHEMISTRY DEPARTMENT

(SUPERVISOR:DOÇ. DR. ÇİĞDEM ŞAHİN)

DENİZLİ, JANUARY 2021

In this thesis, bipyridine ligands; *N,N'*-dipropyl-4,4'-dicarboxamide-2,2'-bipyridine (**L**₁), *N,N'*-dihexyl-4,4'-dicarboxamide-2,2'-bipyridine (**L**₂), *N,N'*-dibenzyl-4,4'-dicarboxamide-2,2'-bipyridine (**L**₃), *N,N'*-diisobutyl-4,4'-dicarboxamide-2,2'-bipyridine (**L**₄) compounds were synthesized. As a result of the interaction of these ligands with the dichloro(*p*-cymene)ruthenium(II) dimeric salt, new Ru(II)-complexes, **RuL**₁-**RuL**₄ ([RuL₁(*p*-cymene)Cl]Cl, [RuL₂(*p*-cymene)Cl], [RuL₃(*p*-cymene)Cl]Cl, [RuL₄(*p*-cymene)Cl]Cl) were synthesized. UV-Vis, ¹H- and ¹³C-NMR Spectroscopy, Mass Spectroscopy and FT-IR methods were used to illuminate the structures of these ligands and complexes. The electrochemical properties of synthesized ruthenium complexes have been investigated by cyclic voltammetry.

KEYWORDS: Ruthenium(II)-complex, bipyridine, electrochemical properties, organometallic compound.

İÇİNDEKİLER

Sayfa

ÖZET	I
ABSTRACT	II
İÇİNDEKİLER	III
ŞEKİLLER LİSTESİ	VI
TABLolar LİSTESİ	IX
KISALTMALAR	X
ÖNSÖZ	XII
1. GİRİŞ	1
1.1 Bpiridin Tipi Ligantlar.....	2
1.2 Rutenyum Kompleksleri ve Özellikleri.....	3
1.2.1 Ru(II)-Aren Kompleksleri.....	8
1.2.2 Yarı-Sandviç-Tipi Ru(II) Kompleksleri.....	10
1.2.3 Ru(II)-Polipiridil Kompleksleri.....	13
2. RUTENYUM POLİPİRİDİL KOMPLEKSLERİNİN ÖZELLİKLERİ ... 18	
2.1 Fotofiziksel ve Fotokimyasal Özellikleri.....	18
2.1.1 Oksidatif Çapraz Bağlanma Tepkimeleri.....	21
2.2 Elektrokimyasal Özellikleri.....	23
2.3 Redoks Özellikleri.....	24
3. RUTENYUM POLİPİRİDİL KOMPLEKSLERİNİN STEREOKİMYASI	25
4. RUTENYUM POLİPİRİDİL KOMPLEKSLERİNİN SENTEZİ 27	
4.1 Tris(bidentat) rutenyum komplekslerinin sentezi.....	28
4.1.1 Rutenyum homoleptik komplekslerin sentezi.....	28
4.1.2 Rutenyum bis-heteroleptik komplekslerin sentezi.....	29
4.1.3 Rutenyum tris-heteroleptik komplekslerin sentezi.....	30
4.1.4 Rutenyum bis(tridentat) Komplekslerinin Sentezi.....	31
5. RUTENYUM POLİPİRİDİL KOMPLEKSLERİNİN ANA KULLANIM ALANLARI ve UYGULAMALARI 32	
5.1 Güneş Enerjisi Dönüşümü.....	32
5.2 Su Ayrışması ve CO ₂ İndirgeme.....	37

5.3 Işıklı Çalışan Moleküler Cihazlar ve Makineler.....	39
5.4 Işıklı Yayan Cihazlar.....	40
5.5 Optik Moleküler Kemosensörle.....	41
5.6 Biyomoleküllerle Etkileşim.....	42
6. DENEYSEL BÖLÜM.....	43
6.1 Araç ve Gereçler.....	43
6.1.1 Kullanılan Kimyasal Maddeler.....	43
6.1.2 Kullanılan Cihazlar.....	43
6.2 <i>N,N'</i> -dialkil-4,4'-dikarboksiamit-2,2'-bipiridin Ligandlarının Sentezi.....	44
6.2.1 4,4'-dikarboksilik asit-2,2'-bipridin sentezi.....	45
6.2.2 4,4'-dikarboksilik asit-2,2'-bipridin sentezi.....	46
6.2.3 <i>N,N'</i> -dipropil-4,4'-dikarboksiamit-2,2'-bipiridin sentezi (L_1).....	46
6.2.4 <i>N,N'</i> -diheksil-4,4'-dikarboksiamit-2,2'-bipiridin sentezi (L_2).....	47
6.2.5 <i>N,N'</i> -dibenzil-4,4'-dikarboksiamit-2,2'-bipiridin sentezi (L_3).....	47
6.2.6 <i>N,N'</i> -diisobütil-2,2'-bipiridin-4,4'-dikarboksiamit sentezi (L_4).....	48
6.3 Ru(II)-Komplekslerinin (RuL_1 - RuL_4) Genel Sentezi.....	48
6.3.1 $[RuCl(p\text{-simen})(N,N'\text{-dipropil-4,4'-dikarboksiamit-2,2'-bipiridin})]Cl$, RuL_1	49
6.3.2 $[RuCl(p\text{-simen})(N,N'\text{-diheksil-4,4'-dikarboksiamit-2,2'-bipiridin})]Cl$, RuL_2	50
6.3.3 $[RuCl(p\text{-simen})(N,N'\text{-dibenzil-4,4'-dikarboksiamit-2,2'-bipiridin})]Cl$, RuL_3	51
6.3.4. $[RuCl(p\text{-simen})(N,N'\text{-diisobütil-4,4'-dikarboksiamit-2,2'-bipiridin})]Cl$, RuL_4	52
7. SONUÇ VE ÖNERİLER.....	53
7.1 NMR ve FT-IR Sonuçları.....	53
7.2 Absorpsiyon Çalışmaları.....	61
7.3 Kütle Spektrometresi Sonuçları.....	62
7.4 Elektrokimyasal Çalışmalar.....	64
8. KAYNAKLAR.....	67
9. EKLER.....	90
9.1 Ek A.....	90
Ek 9.1: L_1 ligandına ait 1H -NMR ($DMSO-d_6$) spektrumu.....	90
Ek 9.2: $Ru-L_1$ kompleksine ait 1H -NMR ($CDCl_3$) spektrumu.....	90

Ek 9.3: Ru-L ₁ kompleksine ait ¹³ C-NMR (CDCl ₃) spektrumu.....	91
Ek 9.4: L ₂ ligandına ait ¹ H-NMR (DMSO-d ⁶) spektrumu.....	91
Ek 9.5: Ru-L ₂ kompleksine ait ¹ H-NMR (CDCl ₃) spektrumu.....	92
Ek 9.6: Ru-L ₂ kompleksine ait ¹³ C-NMR (CDCl ₃) spektrumu.....	92
Ek 9.7: L ₃ ligandına ait ¹ H-NMR (DMSO-d ⁶) spektrumu.....	93
Ek 9.8: Ru-L ₃ kompleksine ait ¹ H-NMR (CDCl ₃) spektrumu.....	93
Ek 9.9: Ru-L ₃ kompleksine ait ¹³ C-NMR (CDCl ₃) spektrumu.....	94
10. ÖZGEÇMİŞ.....	95

ŞEKİLLER LİSTESİ

	<u>Sayfa</u>
Şekil 1.1:	Bipiridin ligandının numaralandırılması..... 2
Şekil 1.2:	Sıkça kullanılan bazı bipiridin ligandları..... 3
Şekil 1.3:	İndirgenme mekanizması yoluyla uyarlanan Ru(II) aktivasyonunun şematik gösterimi..... 4
Şekil 1.4:	Antikanser aktivite sergileyen bazı Ru(II) ve Ru(III) komplekslerinin yapıları..... 4
Şekil 1.5:	Alken metatezinde kullanılan grubss katalizörleri..... 5
Şekil 1.6:	Dearomatize Ru(II)-PNN kompleksinin hazırlanması..... 5
Şekil 1.7:	Piridin esaslı H-Ru(II)-pincer komplekslerinin sentezi..... 6
Şekil 1.8:	MNP destekli kiral Ru katalizörü kullanılarak aromatik ketonların varlığında asimetrik hidrojenasyon..... 6
Şekil 1.9:	Proton bağlı elektron transferi (PCET) aracılığıyla bir Ru okso ara ürününün oluşumu..... 8
Şekil 1.10:	Metal merkezli beş üyeli halka (20) veya altı üyeli halka (21) oluşturan ligandları içeren Ru(II)-aren komplekslere örnekler.. 9
Şekil 1.11:	Hipoksi yi (hypoxia) indükleyen faktör-1 α inhibitörü (YC-1) içeren Ru(II) bileşiklerinin yapıları..... 10
Şekil 1.12:	Farklı yüz-kapak parçası içeren yarı-sandviç organometalik ve koordinasyon bileşiklerinin şematik gösterimi a) η^6 -aren, b) 9-ane-S3, c) 9-ane-N3, d) { <i>fac</i> -Ru(dmsO-S) ₃ }..... 11
Şekil 1.13:	Üç yarı-sandviç Ru(II)-9-ane-S3 koordinasyon bileşiğinin moleküler yapıları..... 11
Şekil 1.14:	Üç yarı-sandviç Ru(II)-9-ane-N3 koordinasyon bileşiğinin moleküler yapıları..... 12
Şekil 1.15:	Üç yarı-sandviç Ru(II)-dmsO koordinasyon bileşiğinin moleküler yapıları..... 12
Şekil 1.16:	Yarı-sandviç Ru(II)-(9-ane-S3) koordinasyon bileşiklerinin yapıları..... 13
Şekil 1.17:	Ru(<i>N-N</i>) komplekslerinin (36-52) şematik gösterimi..... 14
Şekil 1.18:	[Ru(Cl-tpy)(bpy)Cl][Cl] (41), [Ru(Cl-Ph-tpy)(bpy)Cl][Cl] (44), [Ru(Cl-Ph-tpy)(phen)Cl][Cl] (45), [Ru(Cl-Ph-tpy)(<i>o</i> -bqdi)Cl][NO ₃] (46), [Ru(Cl-tpy)(en)(dmsO-S)][CF ₃ SO ₃] ₂ (47), [Ru(Cl-tpy)(bpy)(dmsO-S)][CF ₃ SO ₃] ₂ (49) komplekslerinin moleküler yapıları..... 15
Şekil 1.19:	Ferrosen ile bağlanmış iki rutenyum-simen parçası içeren heteronükleer kompleks..... 17
Şekil 1.20:	fedpm içeren yarı-sandviç Ru(II) dipirrinato kompleksi..... 18
Şekil 2.1:	Ru(II)-bipiridil oktahedral komplekslerinde farklı elektronik geçişlere ait gösterimi..... 19
Şekil 2.2:	[Ru(bpy) ₃] ⁺² bileşiğine ait Jablonski diyagramı ve uyarılma sonrası muhtemel geçişler..... 19
Şekil 2.3:	[Ru(bpy) ₃] ⁺² ve ilişkili komplekslerin fotokataliz mekanizması..... 20
Şekil 2.4:	Ru-fotokatalizlenmiş oksidatif çapraz bağlanma tepkimeleri. 21
Şekil 2.5:	Ru-fotokatalizli oksidatif etiketleme tepkimeleri..... 23
Şekil 2.6:	Çeşitli rutenyum polipridil komplekslerinde HOMO (t _{2g}) ve LUMO (π^*) orbital enerjisinin ayarlanması..... 24

Şekil 3.1:	(a) Ru(II)-simetrik tris(bidentat) komplekslerinin Λ ve Δ geometrik izomerleri, (b) simetrik olmayan bir ligand içeren Ru(II)-tris(bidentat) komplekslerin <i>fac</i> - ve <i>mer</i> - izomerleri, (c) bis(bidentat) rutenyum komplekslerinin <i>trans</i> ve iki <i>cis</i> izomerleri.....	26
Şekil 3.2:	(a) Rutenyum tris(bidentat) polipiridil kompleksleri; 4'-pozisyonunda iki sübstitüent, bir sübstitüent ve herhangi bir sübstitüent olmadan (soldan sağa).....	27
Şekil 4.1:	py ligandı içeren heteroleptik rutenyum komplekslerinin sentezi.....	28
Şekil 4.2:	Üç bidentat ligand içeren homoleptik rutenyum komplekslerinin sentetik yolları. (NN ₁) bir bidentat şelat ligandır.....	29
Şekil 4.3:	Üç bidentat ligandı içeren bis-heteroleptik rutenyum komplekslerinin sentetik yolları. (NN ₁) ve (NN ₂) farklı bidentat şelat ligandlarıdır.....	30
Şekil 4.4:	Bir öncü olarak karbonil kompleksleri kullanılarak üç bidentat ligandı içeren tris-heteroleptik rutenyum komplekslerinin sentetik yolları. (NN ₁), (NN ₂) ve (NN ₃) farklı bidentat şelat ligandlarıdır.....	30
Şekil 4.5:	Farklı öncüller kullanılarak üç bidentat ligand içeren tris-heteroleptik rutenyum komplekslerinin sentetik yolları. (NNN ₁) ve (NNN ₂) farklı tridentat-şelat ligandlarıdır.....	32
Şekil 5.1:	Metal-içerikli duyarlaştırıcıların moleküler yapıları (a) oktahedral Ru(II) kompleksi (Nazeeruddin ve diğ. 2005), (b) oktahedral Os(II) kompleksi (Argazzi, 2004), (c) kare düzlem Pt(I) kompleksi (Islam ve diğ. 2001), (d) oktahedral Re(I) kompleksi (Hasselmann ve Meyer, 1999), (e) tetrahedral Cu(I) kompleksi (Bessho ve diğ. 2008), (f) oktahedral Fe(II) kompleksi (Ferrere, 2000).....	33
Şekil 5.2:	Bir seri organik boyaların moleküler yapıları. (a) bir trifenil amin donör iskeleti ile donör- π -alıcı boya (Hagberg ve diğ. 2008), (b) bir kumarin donör iskeleti ile donör- π -alıcı boya (Wang ve diğ. 2007), (c) skuarin boyası (Yum ve diğ. 2007), (d) perilen boyası (Edvinsson ve diğ. 2007), (e) porfirin boyası (Fornelli ve diğ. 2008) ve (f) ftalosiyanın boyası (Cid ve diğ. 2007).....	34
Şekil 5.3:	DSSCs'de kullanılan doğal boyaların moleküler yapıları.....	35
Şekil 5.4:	DSSC'de yüksek dönüştürme verimliliğine sahip bazı Ru içerikli boyalar.....	36
Şekil 5.5:	DSSC'de yüksek dönüştürme verimliliğine sahip bazı Ru içerikli boyalar.....	37
Şekil 5.6:	<i>N</i> -Heterosiklik karben/Piridin bazlı-Ru duyarlaştırıcılar.....	37
Şekil 5.7:	H ₂ O oksidasyonu yapan bir DSPEC hücresi için şematik diyagram.....	38
Şekil 5.8:	Rotaksan ⁺⁶ modüler yapısını gösteteren kimyasal formülü (a) ve şematik gösterimi (b). Moleküler modeller, rotaksan molekülünün yaklaşık 5 nm uzunluğunda ve ~ 1.3 nm halka çapına sahip olduğunu gösterir.....	40
Şekil 5.9:	Eksiton oluşumu.....	41

Şekil 6.1:	<i>N,N'</i> -dialkil-4,4'-dikarboksiamit-2,2'-bipiridin ligantlarının sentezi.....	45
Şekil 6.2:	Ru(II)-komplekslerinin genel sentezi.....	49
Şekil 7.1:	Sentezlenen L ₁ -L ₄ ligandlarına ait FT-ATR spektrumları.....	57
Şekil 7.2:	Sentezlenen Ru(II) komplekslerine ait FT-ATR spektrumları...	58
Şekil 7.3:	L ₄ ligandına ait ¹ H-NMR (DMSO-d ⁶) spektrumu.....	59
Şekil 7.4:	Ru-L ₄ kompleksine ait ¹ H-NMR (CDCl ₃) spektrumu.....	59
Şekil 7.5:	Ru-L ₄ kompleksine ait ¹³ C-NMR (CDCl ₃) spektrumu.....	60
Şekil 7.6:	RuL ₁ -RuL ₄ komplekslerinin asetonitril çözücüsü içerisindeki absorpsiyon spektrumları.....	61
Şekil 7.7:	RuL ₁ kompleksinin kütle spektrumu.....	62
Şekil 7.8:	RuL ₂ kompleksinin kütle spektrumu.....	62
Şekil 7.9:	RuL ₃ kompleksinin kütle spektrumu.....	63
Şekil 7.10:	RuL ₄ kompleksinin kütle spektrumu.....	63
Şekil 7.11:	Rutenyum komplekslerine ait döngüsel voltamogramlar.....	65
Şekil 7.12:	RuL ₁ kompleksine ait 5 kez ardışık taranmış döngüsel voltamogramı.....	65

TABLULAR LİSTESİ

	<u>Sayfa</u>
Tablo 1.1: Ru kompleksleri için IC50 değerleri.....	16
Tablo 7.1: Ligand ve Ru(II) komplekslerinin seçilmiş FT-IR değerleri ($\bar{\nu}$, cm^{-1}).....	53
Tablo 7.2: Ligand ve Ru(II) komplekslerinin $^1\text{H-NMR}$ değerleri (δ , ppm).....	54
Tablo 7.3: Ru(II) komplekslerinin $^{13}\text{C-NMR}$ değerleri (δ , ppm).....	55
Tablo 7.4: Ru(II)-komplekslerinin asetonitril içerisinde alınan absorpsiyon verileri.....	61
Tablo 7.5: Rutenyum komplekslerine ait elektrokimyasal veriler.....	66

KISALTMALAR

Acac	: Asetilasetonat
<i>o</i>-bqdi	: <i>o</i> -benzoquinondiimin
Bpy	: Bpiridin
COD	: 1,5-siklooktadien
Cy	: Sikloheksil
CV	: Döngüsel Voltametri
Cys	: Sistein
DABCO	: 1,4-diazabisiklo[2,2,2]oktan
dach	: Diaminosikloheksan
DCM	: Diklorometan
DMSO	: Dimetil sülfoksit
DSSC	: Boya Duyarlı Güneş Hücresi
EtOH	: Etil Alkol
ESI-MS	: Elektrosprey iyonizasyon-kütle spektroskopisi
fcdpm	: 5-ferrosenildipirrometen
GPCR	: G proteini kenetli reseptör
MNP	: Manyetik Nanoparçacık
MeOH	: Metanol
OLED	: Organik Işık Yayan Diyot
OSC	: Organik Güneş Hücresi
IPA	: İso propilalkol
ISC	: Intersystem crossing; sistemiçi geçiş
MLCT	: Metalden Liganda Yük Transferi
NHC	: <i>N</i> -Heterosiklik Karben
OLED	: Organik Işık Yayan Diyot
PCE	: Güç Dönüşüm Verimliliği
Ph	: Fenil
Phen	: Fenatrolin
PSC	: Perovskit Güneş Hücresi
Py	: Piridin
PV	: Fotovoltaik pil
SET	: Single electron transfer; tek elektron transfer

QDSC	: Kuantum Dot Güneş Hücresi
TMEDA	: Tetrametiletildiamin
tpy	:2,2',6',2''-terpiridin
trp	: Triptofan
tyr	: Tirozin
UvsY	: Rekombinasyon proteini

ÖNSÖZ

Bu tezdeki çalışma konusunun seçilmesinde, yürütülmesinde ve sonuçların değerlendirilmesinde bana yön veren, önerilerini ve desteklerini esirgemeyen, bilgi ve hoşgörüsünden yararlandığım danışman hocam Sayın Doç. Dr. Çiğdem ŞAHİN'e;

Bugünlere gelmemde çok büyük emekleri bulunan, ilgilerini, desteklerini hiçbir zaman esirgemeyen ve hayatımın tüm aşamalarında olduğu gibi yüksek lisans çalışmalarım boyunca da yanımda olan değerli AİLEM'e;

Bu tez çalışmasının gerçekleşmesinde 2019FEBE027 nolu proje ile finansal destek sunan Pamukkale Üniversitesi Bilimsel Araştırma Projeleri Birimi'ne teşekkür ederim.

1. GİRİŞ

Koordinasyon kimyasında farklı ligand türleri kullanılarak metal iyonlarının özellikleri üzerinde bir takım ayarlamalar yapılabilmektedir (Lawrence 2010; Sears ve diğ. 2010; Wilkins 1974). Bu özellikler metal iyonunun nükleofilik, elektrofilik özellikleri, çözücüye afinitesi (solofilite) ve farklı oksidasyon basamaklarının kararlılıkları şeklinde özetlenebilir (Boyer ve diğ. 2010; Goo ve diğ. 2015; Tolman 1977). Koordinasyon sırasında ligandların özellikleride modifiye edilir. Örneğin, guanin gibi serbest oksipuruinlerin birkaç hidrojen-bağlanma modeli yoluyla DNA/RNA baz eşleşmesindeki farmakolojik aktiviteler ve bunların kritik rolü, kompleks oluşumundan sonra önemli ölçüde değişebilir (Mohapatra ve Verma 2013; Patel ve diğ. 2012). Buna dayanarak, ligand üzerinde ince ayar yapılarak istenen özelliklere sahip farklı koordinasyon bileşikleri tasarlamak bu aktivitenin bir parçası olmuştur (Bruijninx ve Sadler 2009; Mishra ve diğ. 2012; Motswainyana ve Ajibade 2015). Bu açıdan bakıldığında, rutenyum komplekslerinin biyolojik aktivitelerini incelemek için kimya alanında artan bir ilgi vardır (Allardyce ve Dyson 2016; Kratz ve Messori 1993). Rutenyum ($[Kr]5s^24d^6$) fizyolojik koşullarda sıklıkla +2 ve +3 oksidasyon basamaklarına erişir ve hücre içinde nükleik asitler, proteinler, sülfür veya oksijen içeren bileşikler ve su ile etkileşime girebilir (Alessio 2011; Dabrowiak 2009; Page ve Wheeler 2012; Reedijk 2008; van Rijt ve Sadler 2009). Bu özellikleri nedeniyle terapötik uygulamalar için kullanışlıdır.

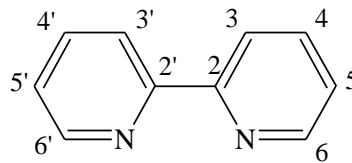
Bipiridin ve türevleri uzun zamandır geçiş metallerinin koordinasyonu için ilginç organik ligandlar olarak tanınmakla birlikte, şelatlayıcı özelliklerinin kuvvetli olması nedeniyle kararlı kompleksler verirler. Bunlardan özellikle 2,2'-bipiridin (bpy) türevleri; analitik uygulamalar, ilaç kimyası ve enerji dönüşümü çalışmalarında kullanılmakla birlikte, son on yıl içinde polimer ve dendrimer bilimindeki araştırmalar, fotokimyasal, elektrokimyasal ve katalitik özelliğe sahip materyaller, supramoleküler kimya alanında yeni yapılarda bu tip türevlerin kullanıldığı literatür de bilinmektedir. Bu heyecan verici uygulamalarla birlikte bipiridin türevlerinin sentezi için farklı sentetik yolların arayışı devam etmektedir. Diğer taraftan, bipiridin türevlerinden sentezlenen kompleksler; alkilasyon, aminasyon, hidrojenasyon, hidroformülasyon ve izomerizasyon gibi birçok organik tepkimede katalizör olarak, tıp ve kanser araştırmaları ve biyolojik aktivite gibi birçok uygulamada kullanıldığı gibi özellikle

rutenyum metali içeren komplekslerin fotofiziksel, fotokimyasal ve elektrokimyasal özellikleri nedeniyle organik ışık yayan diyotlarda (OLED), optik sensörlerde, güneş enerjisi dönüşüm sistemlerinde, kimyasal/elektrokimyasal kataliz ve biyosensör olarak kullanılmaktadır (Lan ve diğ. 2011; McDaniel ve diğ. 2008; Nazeeruddin ve diğ. 1993; Oter ve diğ. 2008; You ve diğ. 2014).

Bu çalışmada bazı yeni bipiridin türevi içeren ligandlar ve onlardan sentezlenen heteroleptik rutenyum kompleksleri hazırlanmış ve karakterizasyon işlemleri FT-IR, UV-Vis, NMR ve CV teknikleri kullanılarak yapılmıştır. Hazırlanan komplekslerin döngüsel voltametri (CV) ile yükseltgenme potansiyelleri ölçüldü ve HOMO-LUMO enerjileri ile birlikte band boşlukları hesaplandı. Bu şekilde komplekslerin optiksel ve elektrokimyasal özelliklerindeki değişimler incelendi.

1.1 Bipiridin Tipi Ligandlar

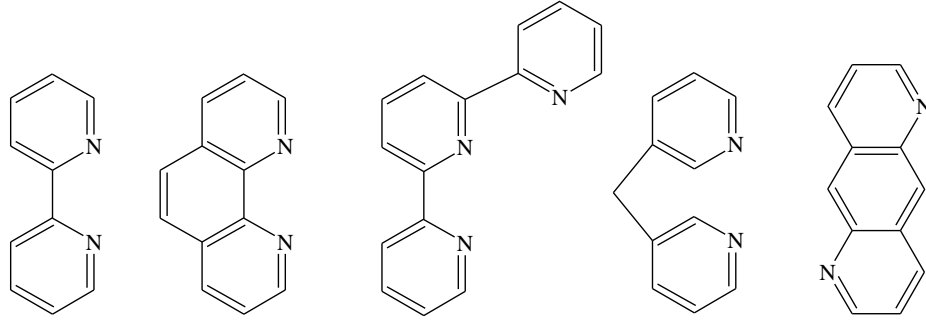
N-heterohalkalı yapıdaki ligandlar metallerle tepkime verebilme eğilimlerinden dolayı, organometalik kimya alanında yaygın kullanılan ligand grubundadır. Oktahedral geometride ligand koordinasyonunun alan üzerindeki etkisini ortaya koyan spektrokimyasal seriye bakıldığında piridin (py), bipiridin (bpy) ve fenantrolin (phen) kuvvetli alan ligandları olduklarından düşük yükseltgenme basamağı içeren metal iyonları ile güçlü metal-ligand ($d-\pi^*$) elektron geri verme etkisi nedeniyle daha kararlı kompleksler verdikleri bilinmektedir (Cotton ve Wilkinson 1988; Shriver ve Atkins 2001).



Şekil 1.1: Bipiridin ligandının numaralandırılması

2,2'-bipiridin (bpy) (Şekil 1.1), σ -donör ve π -alıcı özelliğe sahip olup, azot atomu üzerindeki elektron çifti merkez atomu ile σ -bağı yaparken, aromatik sistem π -geri bağlanma yapabilir (Vögtle 1991). İki ve daha fazla donör atom içeren ligandlar merkez atomu ile şelat yapma özelliğine sahiptirler. Bpy ligandı iki azot atomu üzerinden metal atomuyla beş üyeli bir halka oluşturur ki, bu üye sayısına sahip

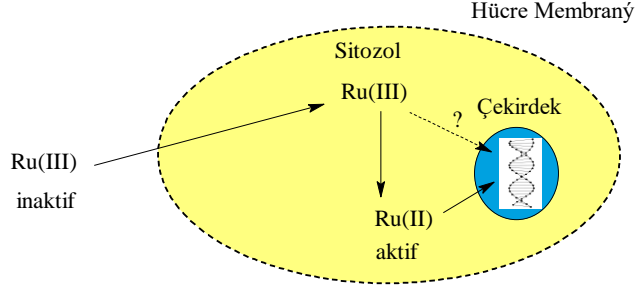
halkalar en kararlı yapı oluştururlar. Şelat halka içinde di-imin elektronları delokalize olmaktadır (Bazargan ve diğ. 2019; Shriver ve Atkins 2001). Bu yönüyle polipiridin ligandlarının yüksek kararlılıkları ve çok yönlü fonksiyonellikleri supramoleküler kimya, nanoteknoloji ve boya duyarlı güneş hücresi vs. uygulama alanlarında yaygın kullanılmalarına olanak sağlamış ve sıkça kullanılan bazı bipiridin ligandları Şekil 1.2’de verilmiştir (Abahmane ve diğ. 2011).



Şekil 1.2: Sıkça kullanılan bazı bipiridin ligandları

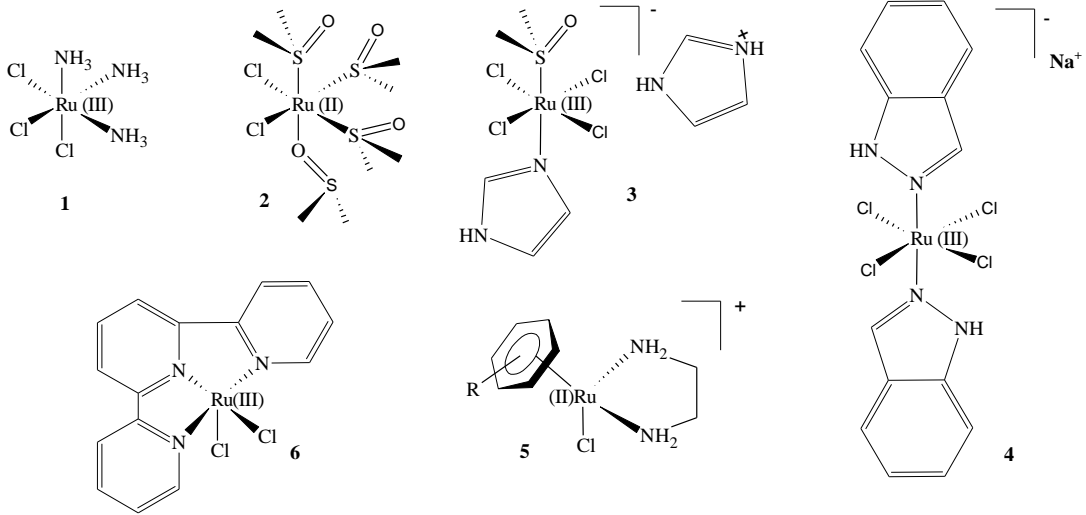
1.2 Rutenyum Kompleksleri ve Özellikleri

Rutenyum periyodik cetvelde demir ile aynı grupta (8B) bulunan bir geçiş metali olup, Ru(II) ve Ru(III) olmak üzere iki temel oksidasyon basamağına sahiptir. Ru(IV) bileşikleri de bilinmekle birlikte, onların yüksek oksidasyon basamağında bulunmalarından dolayı genellikle kararsızdırlar (Duan ve diğ. 2009). Rutenyum iyonu oktahedral koordinasyon geometrileri ile tipik olarak altı (6)-koordinelidir. Genellikle Ru(III) komplekslerinin termodinamik ve kinetik kararlılığı Ru(II) komplekslerinkinden daha düşüktür ve Ru(II/III) bileşiklerinin hidrasyon kinetiği ligandların doğasına ve net yüküne bağlıdır (Abid ve diğ. 2016). Bununla birlikte bu kararsızlık, tıp alanında kanserli hücrelerin tedavisinde kullanışlı olabilir. Birçok Ru(III) bileşiği değiştirilebilir ligand içerir ve tümör mikro ortamı tarafından aktive edilmesi gerekir (Dragutan ve diğ. 2015). Ru(III) komplekslerinin antitümör özellikleri onların yerini tutan *in vivo* sistemdeki Ru(II) benzerlerine indirgenğinde ortaya çıkar (Şekil 1.3) (Antonarakis ve Emadi 2010; Hartinger ve diğ. 2013; Minchinton ve Tannock 2006).



Şekil 1.3: İndirgenme mekanizması yoluyla uyarılan Ru(II)-aktivasyonunun şematik gösterimi (Clarke 1980)

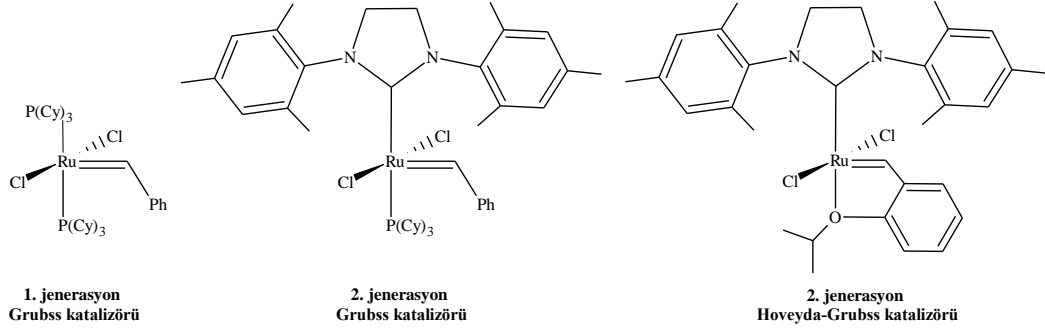
Antikanser aktivite sergileyen bazı rutenyum komplekslerinin yapıları Şekil 1.4.'de verilmiştir (Simovic ve diğ. 2019).



Şekil 1.4: Antikanser aktivite sergileyen bazı Ru(II) ve Ru(III) komplekslerinin yapıları: *fac*-[RuCl₃(NH₃)₃] (1), *cis*-[RuCl₂(dmsO)₄] (2), [ImH]*trans*-[RuCl₄(Im)(dmsO-S)] (3), [Na]*trans*-[RuCl₄(Ind)₂] (4), [Ru(η⁶-aren)(en)Cl][PF₆] (5), *mer*-[Ru(tpy)Cl₃] (6)

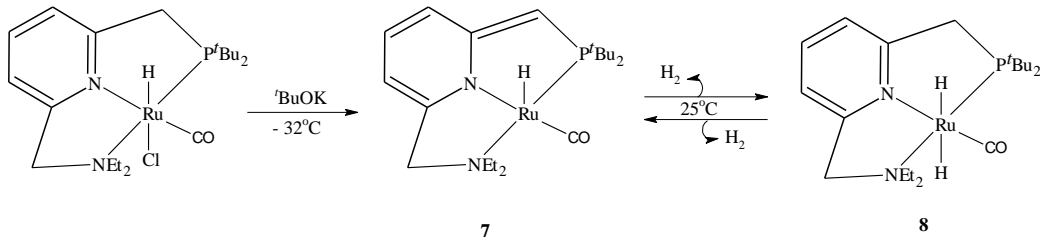
Rutenyum kompleksleri elektron transferi, fotofiziksel, katalitik, biyolojik ve elektrokimyasal özellikleri nedeniyle geniş uygulama alanına sahiptir. Son yıllarda özellikle kataliz alanında, rutenyum komplekslerinin katalizör olarak önemli başarılar elde ettiğini görmekteyiz. Örneğin, başlangıçta iyi anlaşılmayan bir katalitik süreç olan olefin metatez, karbon-karbon bağlarının sentezi için en yaygın yöntemlerden biri haline gelmiştir (Cano-Yelo 1984; Chatgialoglu 2012; Ishitani ve diğ. 1984). 1970'lerde başlayan bu süreçte geçiş metal-karbon komplekslerinin olefin metatez tepkimelerini kataliz edebileceği bulunmuş, günümüze kadar hava, neme karşı dayanıklı ve çok aktif birçok metatez katalizörleri geliştirilmiş olup, ligand üzerinde ince ayarlar yapılarak alana özgü yeni tip katalizörler geliştirilmiştir. Kuşkusuz bu

alanda büyük başarılar imza atan ve ticari olarak satılan Grubbs katalizörü (Şekil 1.5) kullanılarak Ogba ve diğ. (2018), olefin metatezi; organik sentez, polimer kimyası ve kimyasal biyoloji dahil olmak üzere çeşitli alanlarda büyük başarılar kazanmaya devam etmektedir.



Şekil 1.5: Alken metatezinde kullanılan Grubbs katalizörleri

Rutenyum kompleksleri seçici organik dönüşümlerde yeni katalitik tepkimelerin tasarımında kullanılmakta, endüstriyel olarak önemli proseslerde “yeşil” yaklaşımların geliştirilmesine öncülük etmektedir. Bu amaçla piridin iskeletine dayanan Ru(II)-pincer kompleksleri (Şekil 1.6) metal-ligand işbirliği yaklaşımı ile H₂ aktivasyonu için başarılı bir şekilde kullanılmaktadır (Kanai ve diğ. 2013; Milstein 2010).

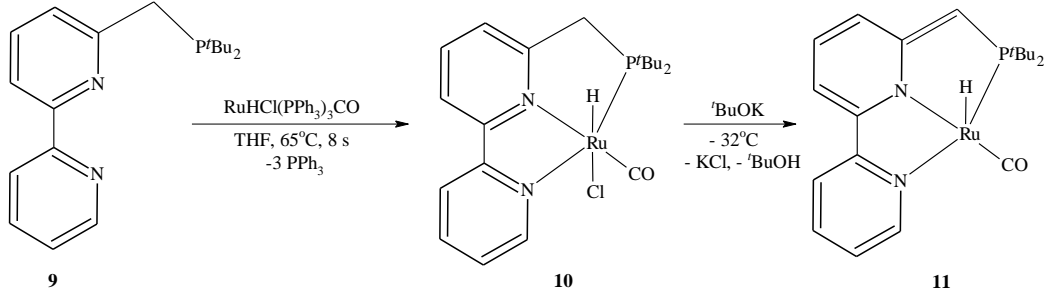


Şekil 1.6: Dearomatize Ru(II)-PNN kompleksinin hazırlanması ve H₂'e karşı reaktivitesi

Hacimli, elektronca-zengin dearomatize piridin esaslı Ru(II)-PNN-kompleksi'ne (7) dihidrojen ilavesi, dihidrojenin heterolitik bölünmesi sonucu (bir proton liganda, diğer proton metal merkezine) metal-ligand işbirliği kavramını ortaya koyan koordinatif olarak doymuş trans-dihidrid kompleksi'ne (8) dönüşür.

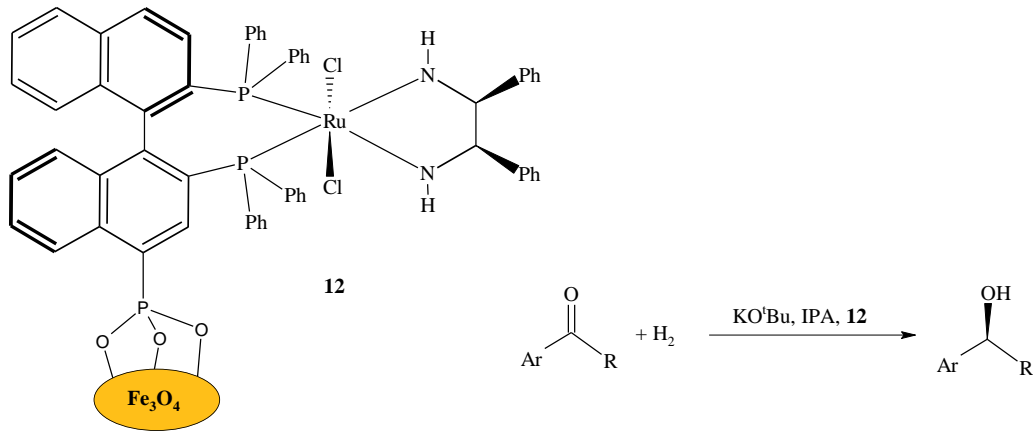
Elektronca zengin bipiridin bazlı Ru(II)-PNN pincer kompleksi (10), tridentat ligandın, BPy-^tBuPNN (9), THF'de 65°C'de [RuHCl(PPh₃)₃(CO)] ile tepkimeye girmesiyle sentezlenmiştir (Şekil 1.7). Bu rutenyum kompleksleri ılımlı koşullarda amidlerin alkol ve aminlere direkt olarak hidrojenasyonunda iyi aktivite

sergilemişlerdir (Balaraban 2010).



Şekil 1.7: Piridin esaslı H-Ru(II)-pincer komplekslerinin sentezi

Geri dönüştürülebilir katalizörler sürdürülebilir ve pratik kimya kapsamında, hem akademik alanda hem de endüstride en büyüleyici gelişmelerden biri olmuştur (Astruc ve diğ. 2005; Lu ve diğ. 2004). Hidrojenasyon tepkimeleri, özellikle asimetrik hidrojenasyon farmasötik bilimden petrokimya ya kadar tüm kimya alanlarında literatürde yaygın bir araştırma konusudur. Son yıllarda manyetik nanoparçacıklara (MNP) sahip manyetik olarak geri dönüştürülebilir katalizörler, trend haline gelmektedir. MNP ile hareketsizleştirilmiş Ru komplekslerinin (Şekil 1.8), doymamış bileşiklerin asimetrik veya simetrik hidrojenasyon için etkili katalizörler oldukları gösterilmiştir (Hu ve diğ. 2005).

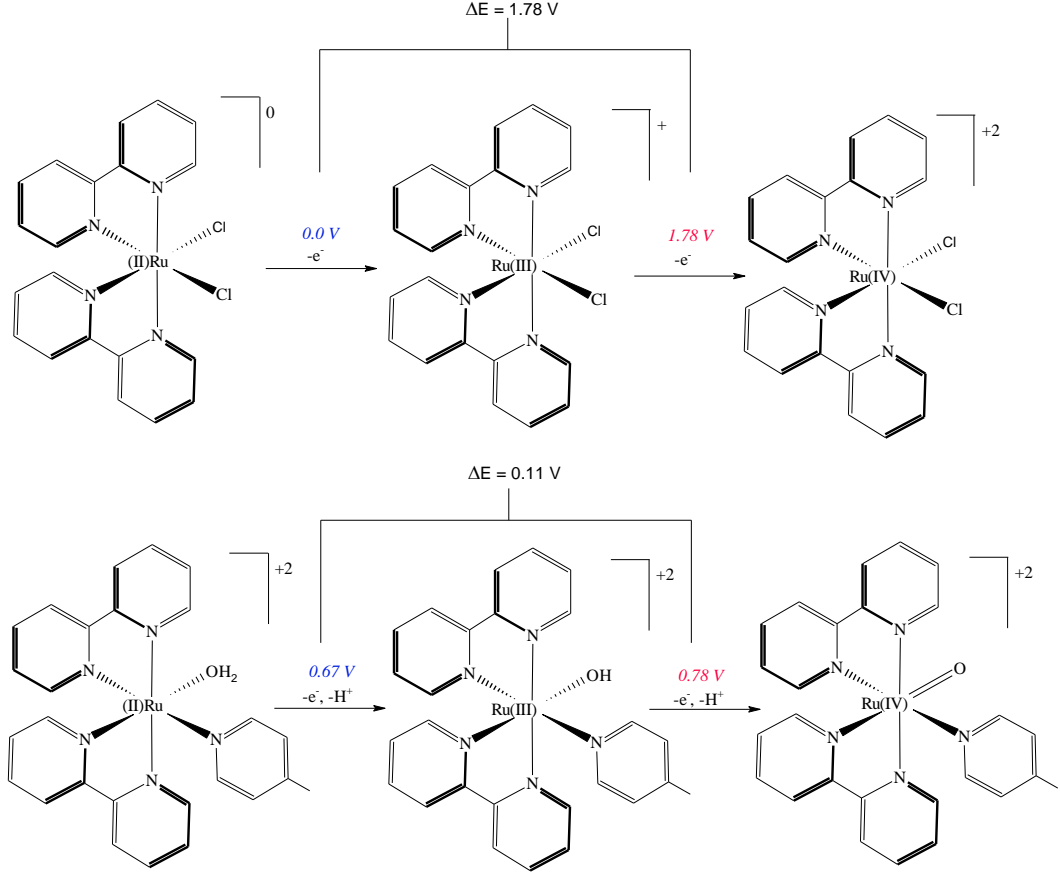


Şekil 1.8: MNP destekli kiral Ru katalizörü kullanılarak aromatik ketonların varlığında asimetrik hidrojenasyon

Polipiridil rutenyum kompleksleri üzerine araştırma, Avusturyalı kimyager Francis P. Dwyer ve çalışma arkadaşları tarafından 1940'lı ve 1960'lı

yıllarda yapılmıştır. Dwyer ve ekibi, mono ve bis-2,2'-bipiridin komplekslerini hazırlamıştır (Dwyer ve diğ. 1963). Komplekslerle ilgili ilk çalışmalar komplekslerin optik aktiviteleri üzerine olmuş, 1949 yılında önemli bir keşif yapılmıştır. Dwyer ve arkadaşı $\text{Ru}^{\text{II}}(\text{phen})_3^{+2}$ bileşiğini sentezlemiş ve yapının $\text{Ru}(\text{III})$ 'e oksidasyonunda optik aktivitesini koruduğunu, inertlik nedeniyle basit bir elektrokimyasal bir değişimin söz konusu olduğunu göstermiştir (Dwyer ve Gyarfas 1949). Gerçektende Ru -polipiridil kompleksleri sübstiyüsyona karşı dayanıklı olma eğilimindedirler. Elektronik açıdan bakıldığında, metal-ligand σ^* (LUMO) orbitallerinin erişilebilirliği piridil ligandlarının güçlü σ -verici özelliği ve piridil π^* orbitallerine metal-ligand geri bağlanması ligand alan ayırma enerjilerinin dahada arttırması nedeniyle onları kararsızlaştırdığı için kolay değildir. Ayrıca şelat etkisinin sağladığı ek kararlılık nedeniyle polipiridil ligandları substitüsyona karşı daha dayanıklıdır (Khamdar ve Grotjahn 2019). $\text{pH}= 7$ tamponunda $[\text{Ru}(\text{bpy})_2\text{Cl}_2]$ ve $[\text{Ru}(\text{bpy})_2(\text{py})(\text{H}_2\text{O})_2]^{+2}$ bileşiklerinin $\text{Ru}(\text{II})/(\text{III})$ ve $\text{Ru}(\text{III})/(\text{IV})$ çiftlerinin basit elektrokimyasal karşılaştırması ilginç farklılıklar ortaya koymaktadır (Şekil 1.9).

Şekil 1.9'de görüldüğü gibi, $[\text{Ru}(\text{bpy})_2\text{Cl}_2]$ kompleksinde $\text{Ru}(\text{II})/(\text{III})$ ve $\text{Ru}(\text{III})/(\text{IV})$ çiftleri sırasıyla 0.0 V ve 1.78 V olarak gözlenirken tam aksine, $[\text{Ru}(\text{bpy})_2(\text{py})(\text{H}_2\text{O})_2]^{+2}$ kompleksinde $\text{Ru}(\text{II})/(\text{III})$ ve $\text{Ru}(\text{III})/(\text{IV})$ çiftleri sırasıyla 0.67 V ve 0.78 V olarak gözlenmiştir. ΔE değerleri arasındaki dramatik farklılık ($[\text{Ru}(\text{bpy})_2\text{Cl}_2]$ için $\Delta E= 1.7$ V, $[\text{Ru}(\text{bpy})_2(\text{py})(\text{H}_2\text{O})_2]^{+2}$ için $\Delta E= 0.11$ V) anyonik Cl^- ligandları ile bir nötral piridin ve redoks aktivitesi üzerinde derin etkisi olan bir akua ligandları arasındaki basit yer değiştirmeyi işaret eder (Moyer ve Meyer 1981; Meyer ve Huynh 2003).



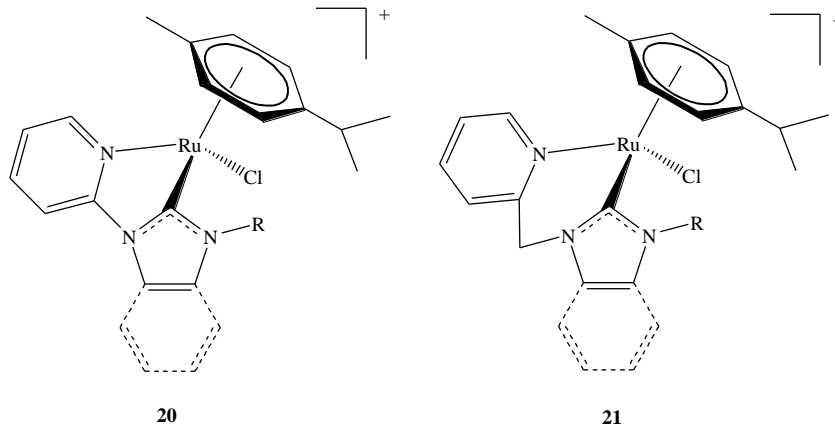
Şekil 1.9: Proton bağlı elektron transferi (PCET) aracılığıyla bir Ru-okso ara ürününün oluşumu.

1.2.1 Ru(II)-Aren Kompleksleri

Son yıllarda çok popüler olan rutenyum(II) bileşikleri $[\text{Ru}(\eta^6\text{-aren})(\text{şelatlayıcı})\text{X}]\text{Y}_n$ yapısında olup, burada nötral veya mono-anyonik bir **N,N-**; **N,O-** veya **O,O-şelatlayıcı** ligand (örneğin; en, bpy, pikolinat, 8-hidroksikinolat, asetil asetonat, malonat) ve **X** ise tipik bir halojenürdür (yük, şelatlayıcı ve X in doğasına bağlıdır) (Yan ve diğ. 2005; Scolaro ve diğ. 2005; Habtemariam ve diğ. 2006; Gasser ve diğ. 2011). Bu tip komplekslerin aktivasyonunu sağlayan anahtar mekanizmada aktif bir mono-fonksiyonel Ru-OH₂ metabolitinin oluşumu olup, bunun halojenürün ayrılması ile gerçekleştiği düşünülmektedir (Chen ve diğ. 2003). Metabolit tercihen DNA'nın qunainin kalıntılarına (N7 koordinasyonu yoluyla,) bağlanır (Bergamo ve Sava 2007). $[\text{Ru}(\eta^6\text{-aren})(\text{nükleobaz})]^{+2}$ ve $[\text{Ru}(\eta^6\text{-aren})(\text{nükleosit})]^{+2}$ kasyonlarının her ikisinde hazırlanmış ve yapıları X-ray kristalografisi ile belirlenmiştir. Çözelti ve katı hal kanıtlarına göre, Temel Ru-N7 (quanin) koordinasyon bağı quanin'in karbonil O6 ve etilen diaminin (en) NH'1 arasında stereospesifik hidrojen bağı ve buna ek

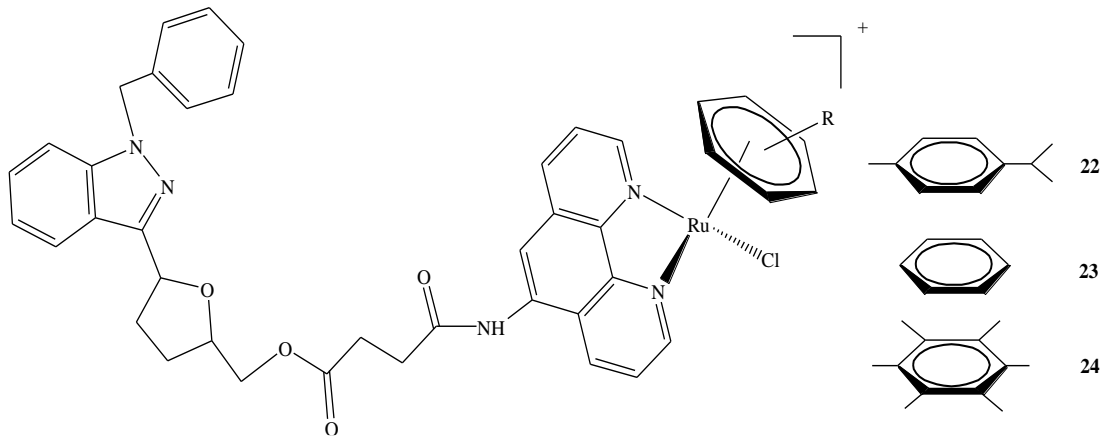
olarak aromatik ligand ve nükleobaz arasındaki π - π istifleme etkileşimi ile ek olarak sağlamlaştırılır (Chen ve diğ. 2002; 2003).

Yarı sandviç Ru(II) kompleksleri ile elde edilen ümit verici sonuçlar göz önüne alındığında, Ru(II)-aren kimyası π -bağlı aren ve periferik ligandların türetildiği veya değiştirildiği kapsamlı yapı-aktivite incelemelerinin konusu olmuştur (Auzias ve diğ. 2008; Novakova ve diğ. 2009). Yeni sentezlenen sayısız Ru(II)-aren kompleksleri arasında, *N*-heterosiklik karbenleri (NHC) taşıyanlar, koordinasyon kimyası, kataliz ve tıbbi inorganik kimyada kullanılabilirlikleri için çok dikkat çekmiştir (Liu ve Gust 2013; Oehninger ve Rubbiani 2013). Son yıllarda, Hartinger ve arkadaşları farklı bidentat NHC-piridil ligandları içeren Ru-(*p*-simen) komplekslerinin hazırlanmasını bildirirken komplekslerin biyolojik aktivitesi üzerine yapılan sentez hidrofilik ve hidrofobik grupların etkisini değerlendirmek üzere yapılmıştır (Movassaghi ve diğ. 2018). Bu çalışmada bazı türevlerin su ve DMSO'daki stabilitesi, ligandların seçimine ve komplekslerin genel yapısına açıkça bağlı olduğu, komplekslerin stabilitesinin biyomoleküllerle reaktivitelerini de etkilediği ifade edilmiştir. Metal merkezle koordineli olarak altı üyeli bir halka (Şekil 1.10'de **21**) oluşturan bir ligand içeren kompleks, beş üyeli bir metalosaykıl (metallocycle) (Şekil 1.10'de **20**) ilgili kompleksten daha kararlı olduğu anlaşılmıştır. Bu kararlılık biyotahlillerde kullanılmayı sağlamış, bileşiklerin antiproliferatif (çoğalmaya karşı) etkinliği, N,C-bidentat ligandın lipofilikliğinden büyük ölçüde etkilenmiştir (Movassaghi ve diğ. 2018).



Şekil 1.10: Metal merkezli beş üyeli halka (**20**) veya altı üyeli halka (**21**) oluşturan ligandları içeren Ru(II)-aren komplekslere örnekler

Vücuttaki oksijen düzeyinin düşmesi anlamındaki Hipoksiyi indükleyen inhibitörler umut verici antikanser terapötikleri olmakla birlikte klinik olarak onaylanmamıştır. Bu gerçeği kullanmak için Zhao ve ark. bu inhibitörlerden birini, yani hipoksi ile indüklenebilir faktör-1 α inhibitörünü (YC-1), üç organometalik rutenyum(II) bileşiğine dahil etmiştir (22-24, Şekil 1.11). Bu komplekslerin hipoksik tümör mikro çevresini hedef alması beklenmiş, yani antikanser aktivitelerini çoklu mekanizmalarla uygulamak üzere tasarlanmışlardır (Zhao ve diğ. 2018). Organometalik Ru(II) kompleksleri içinde YC-1 varlığının sadece tümör hipoksisini hedefleme potansiyeli değil, aynı zamanda antikanser aktivitelerini de arttırdığı ortaya çıkmıştır. Dahası, seçilen kompleksler, normal insan hücrelerine (örn., insan göbek damarı endotel hücre çizgisi, HUVEC), insan kanser hücrelerine kıyasla çok daha az sitotoksikite göstermiştir (Zhao ve diğ. 2018).

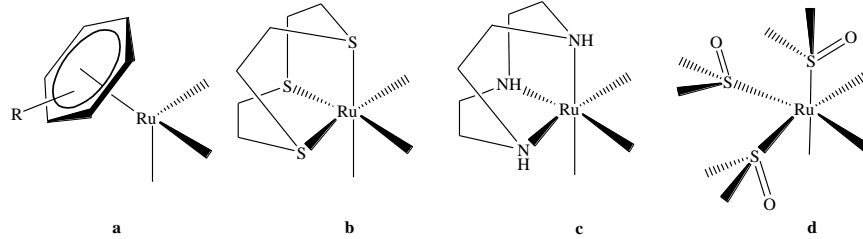


Şekil 1.11: Hipoksi yi (hypoxia) indükleyen faktör-1 α inhibitörü (YC-1) içeren Ru(II) bileşiklerinin yapıları

1.2.2 Yarı-Sandviç-Tipi Ru(II) Kompleksleri

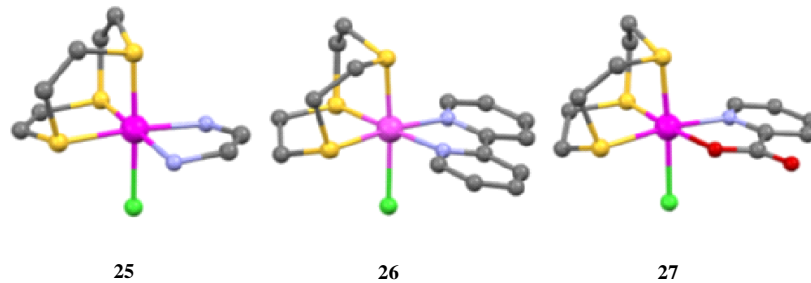
Organometalik Ru(II)-aren komplekslerinden elde edilen cesaretlendirici sonuçlar, Alessio ve arkadaşlarını organometalik yarı-sandviç bileşiklerindeki η^6 -aren ligandının antikanser aktiviteleri için anahtar bir özellik olup olmadığını incelemek için bir yapı-aktivite ilişkisi çalışması yapmaya teşvik etmiştir. Onlar ayrıca, diğer ligandları değiştirmeden, η^6 -aren ligandının, daha az sterik etkiyle başka bir nötr 6-elektron donörüne sahip yüzey-kapak ligandı ile etkin bir şekilde değiştirilip değiştirilemeyeceğini test etmeye de amaçlamışlardır (Şekil 1.12). Bu bağlamda,

yüzey-kapak ligandı (fcl) olarak 9-ane-S3 olarak adlandırılan 1,4,7-tritiasiklonan veya 9-ane-N3 olarak adlandırılan 1,4,7-triazasiklonan içeren, $[Ru(fcl)(\text{şelatlayıcı})X][Y]_n$ genel formülüne sahip bir dizi yarı-sandviç Ru(II) koordinasyon bileşikleri geliştirdiler (Bratsos ve diğ. 2007; 2008; 2011; 2012; Kljun ve diğ. 2013).

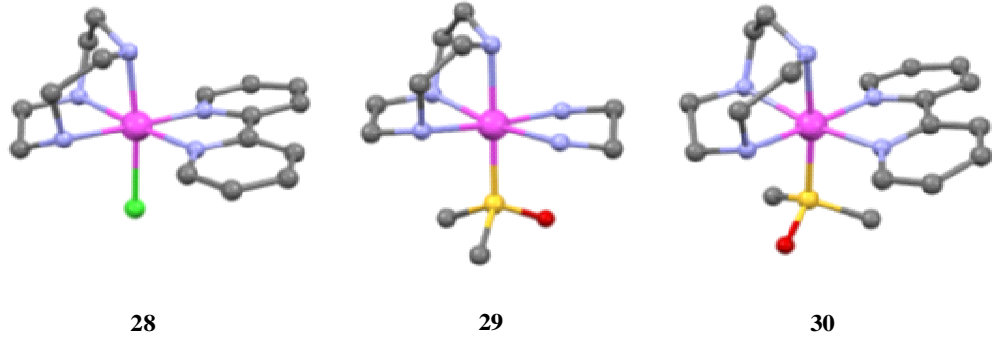


Şekil 1.12: Farklı yüz-kapak parçası içeren yarı-sandviç organometalik ve koordinasyon bileşiklerinin şematik gösterimi **a)** η^6 -aren, **b)** 9-ane-S3, **c)** 9-ane-N3, **d)** $\{fac-Ru(dmsO-S)_3\}$

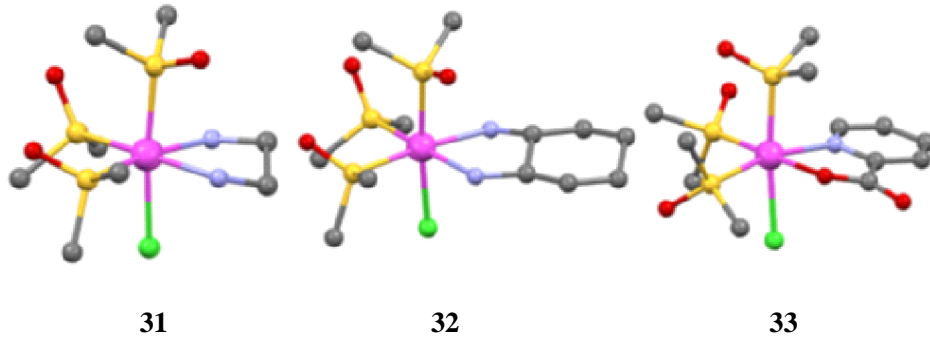
Bu seride (Şekil 1.12), şelatlayıcı; nötr veya anyonik bir ligand (N-N = en, dach: 1,2-diaminosikloheksan, bpy veya süstitüye edilmiş bpy, süstitüye edilmiş triazololler; N-O = pikolinat; O-O = oksalat, malonat, acac, kinolonlar), monodentat ligand (X) olarak; Cl veya dmsO-S ve Y = CF_3SO_3 , PF_6 , Cl (n = şelatlayıcı ve X'in yüküne bağlı olarak) olarak kullanılmıştır. $\{fac-Ru(dmsO-S)_3\}$ parçasının Ru(II) üzerinde özellikle kararlı olduğu bilindiği için yarı-sandviç tip koordinasyon bileşiklerine *fac*-geometride yüzey-kapak görevini yapan S bağlı dmsO ligandlarında yapı-aktivite ilişkisi (Bratsos ve diğ. 2011) çalışmasına dahil edilmiştir (Alessio 2004). Yıllarca süren bu çalışma sırasında çok sayıda yeni bileşik sentezlenmiş ve bunların birçoğu için moleküler yapı tek-kristal X-ışını kırınımı ile elde edilmiştir. Temsili yapılarının bazıları Şekil 1.13-15'de verilmiştir.



Şekil 1.13: Üç yarı-sandviç Ru(II)-9-ane-S3 koordinasyon bileşiğinin moleküler yapıları: $[Ru(9-ane-S3)(en)Cl][PF_6]$ (**25**) (Bratsos ve diğ. 2012), $[Ru(9-ane-S3)(bpy)Cl][PF_6]$ (**26**) (Rilak ve diğ. 2012) ve $[Ru(9-ane-S3)(resim)Cl]$ (**27**) (Bratsos ve diğ. 2012). Karşı iyonlar ve hidrojen atomları, anlaşılır olması için atlanmıştır.

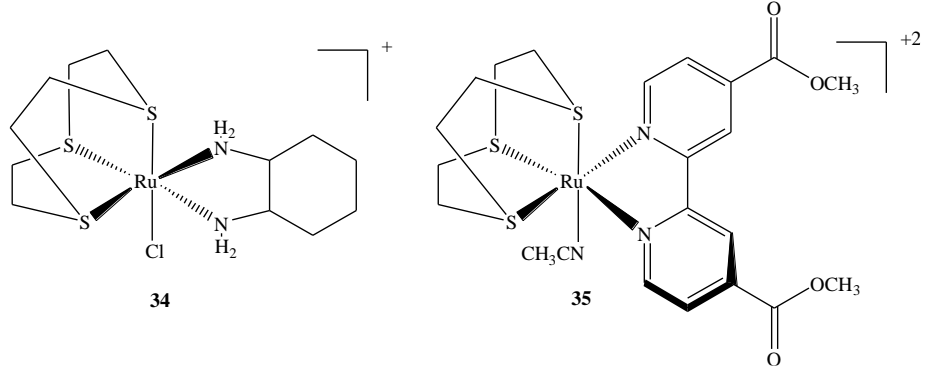


Şekil 1.14: Üç yarı-sandviç Ru(II)-9-ane-N3 koordinasyon bileşiğinin moleküler yapıları: $[\text{Ru}(9\text{-ane-N3})(\text{bpy})\text{Cl}][\text{Cl}]$ (**28**), $[\text{Ru}(9\text{-ane-N3})(\text{en})(\text{dmsO-S})][\text{Cl}]_2$ (**29**) ve $[\text{Ru}(9\text{-ane-N3})(\text{bpy})(\text{dmsO-S})][\text{PF}_6]_2$ (**30**) (Bratsos ve diğ. 2012). Karşı iyonlar ve hidrojen atomları, anlaşılır olması için atlanmıştır.



Şekil 1.15: Üç yarı-sandviç Ru(II)-dmsO koordinasyon bileşiğinin moleküler yapıları: *fac*- $[\text{Ru}(\text{dmsO-S})_3(\text{en})\text{Cl}][\text{PF}_6]$ (**31**), *fac*- $[\text{Ru}(\text{dmsO-S})_3(\text{dach})\text{Cl}][\text{PF}_6]$ (**32**) ve *fac*- $[\text{Ru}(\text{dmsO-S})_3(\text{resim})\text{Cl}]$ (**33**) (Bratsos ve diğ. 2011). Karşı iyonlar ve hidrojen atomları, anlaşılır olması için atlanmıştır.

Görüntülenen tüm komplekslerde rutenyum iyonu, beklenen oktahedral moleküler geometride olup, bu yapıda üç yönlü ligandlar (9-ane-S3 veya 9-ane-N3) ve üç tane dmsO-S ligandı geometrinin yüzeyinde üç pozisyonda (*fac*) yer alırken, bidentat ligand (N-N veya N-O) klasik şelat yapısında yer alırlar (Bratsos ve diğ. 2011; 2012; Rilak ve diğ. 2012). Yukarıda belirtilen yarı sandviç tipi bileşiklerin bazıları, meme kansinomu MDA-MB-231 hücre hattına karşı *in vitro* sitotoksosite değerlendirmesine tabi tutulmuştur (Bratsos ve diğ. 2008; 2012; Serli ve diğ. 2005). Sadece iki bileşik, yani $[\text{Ru}(9\text{-ane-S3})(\text{en})\text{Cl}][\text{PF}_6]$ (**25**) ve $[\text{Ru}(9\text{-ane-S3})(\text{-dach})\text{Cl}][\text{PF}_6]_2$ (**34**), en etkili organometalik kompleks için ölçülenden, $[\text{Ru}(\eta^6\text{-Bip})(\text{en})\text{Cl}][\text{PF}_6]$ (Bip = bifenil; $\text{IC}_{50} = 10\mu\text{M}$) (Bratsos ve diğ. 2008), en az on kat daha yüksek olan sırasıyla IC_{50} yaklaşık 80 ve $124\mu\text{M}$ ile orta derecede bir sitotoksosite göstermiştir (Bratsos ve diğ. 2012).



Şekil 1.16: Yarı-sandviç Ru(II)-(9-ane-S3) koordinasyon bileşiklerinin yapıları: [Ru(9-ane-S3)(dach)Cl]⁺ (**34**), [Ru(9-ane-S3)(dmcbpy)CH₃CN]⁺² (**35**)

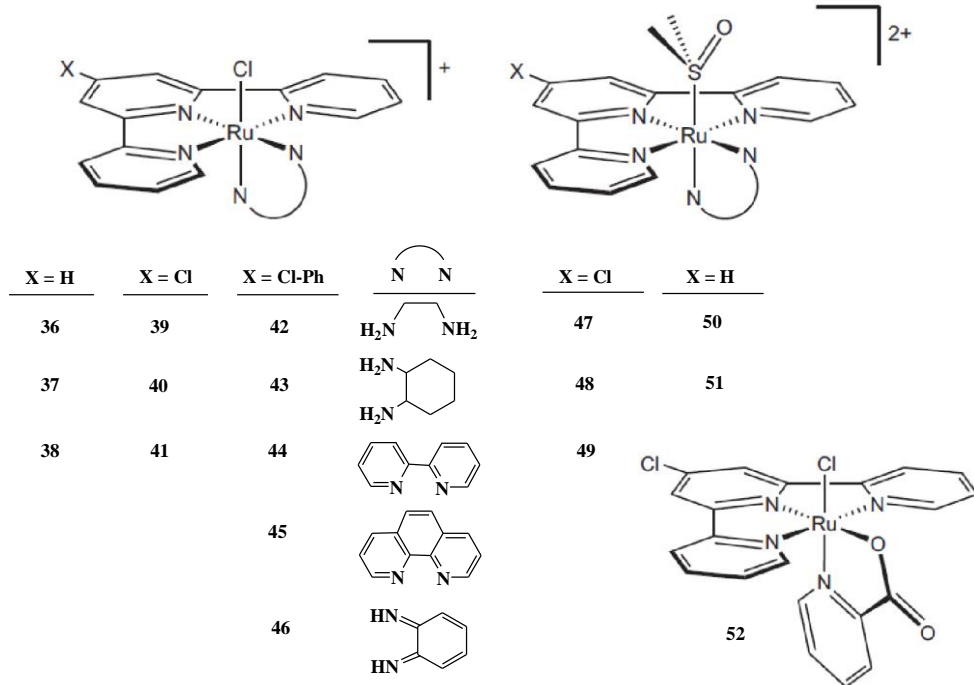
Her iki Ru-(9-ane-S3) kompleksi, çoğalmayı önleyici aktiviteleri için anahtar gibi görünen iki özelliğe sahiptir: i) klorür salınımı (yani aktivasyon) oldukça hızlı bir şekilde gerçekleşir ve ii) şelatlayıcı ligand hidrojen bağlanma kabiliyetine sahiptir. Aksine sulu çözeltilerde çok kararlı olan Ru-(9-ane-N3) ve {*fac*-Ru(dmsO-S)₃} bileşikleri, herhangi bir anlamlı sitotoksiste sergilememiştir (IC₅₀ > 300 µM) (Bratsos ve diğ. 2012). Son dönemde, Wong ve arkadaşları tarafından, [Ru(9-ane-S3)(dmcbpy)Cl]⁺ (dmcbpy = 4,4'-dimetoksikarbonil -2,2'-bipiridin) bileşiği protein tespitinde lüminesan açma/kapama probu olarak incelenmiştir (Wong ve diğ. 2014). Onlar solvatize olmuş bir analogun, yani [Ru(9-ane-S3)(dmcbpy)(CH₃CN)]⁺² (Şekil 1.16, **35**), L-Histidin için diğer amino asitlere göre oldukça seçici olduğunu ve sodyum dodesil sülfat-poliakrilamid jel elektroforezinde (SDS-PAGE) protein boyama için kullanılabilir olduğunu gösterdiler.

1.2.3 Ru(II)-Polipiridil Kompleksleri

Rutenyum polipiridil kompleksleri, yapıya ve DNA'da bölgeye özgü bağları nedeniyle son on yılda çok dikkat çekmiştir. Ayrıca, bu bileşikler çekici fotofiziksel özelliklere sahiptir (Brabec ve Novakova 2006; Gill ve Thomas 2012). Metal merkezine koordine edilen en az bir iyi ayrılma grubunu barındıran ru-polipiridil kompleksleri genellikle iyi interkalatördürler (araya girici; aralayıcı; sağlayıcı), fakat aynı zamanda kovalent bir bağ (esas olarak guanin kalıntılarında) yoluyla DNA molekülüne bağlanabilirler (Gill ve Thomas 2012). Bu bileşiklerin birkaçında antitümör aktivitesi görülmüştür. Brabec ve arkadaşları, Ru-polipiridil komplekslerinin DNA bağlanma özelliklerini sitotoksiteleriyle ilişkilendirmeye

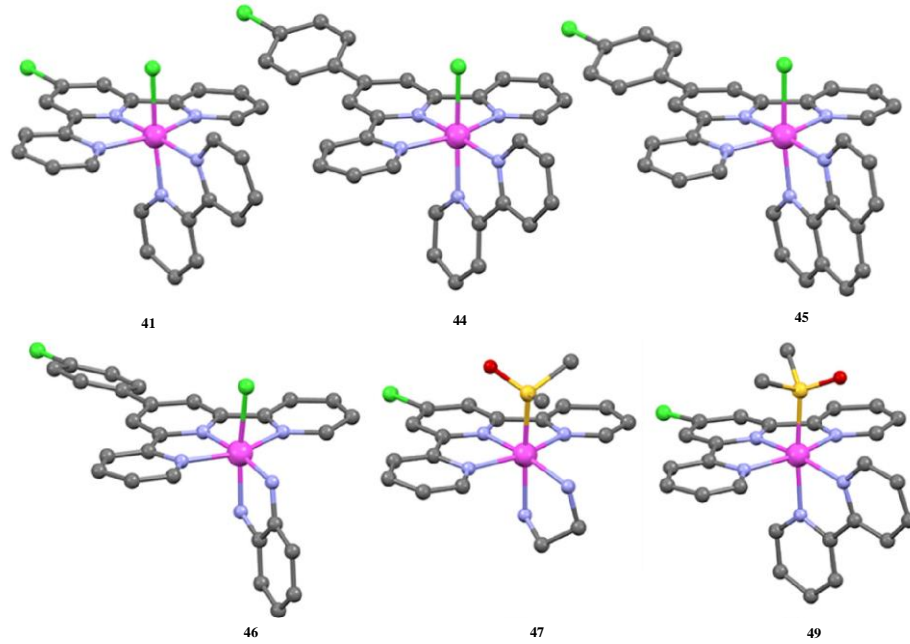
çalışarak ayrıntılı korelasyon çalışmaları gerçekleştirdiler. Onlar, IC50 değerleri $[\text{Ru}(\text{tpy})(\text{bpy})\text{Cl}][\text{Cl}]$ ve $\text{cis-}[\text{Ru}(\text{bpy})_2\text{Cl}_2]$ bileşiklerinden oldukça düşük olan gelecek vaad eden bir $\text{mer-}[\text{Ru}(\text{tpy})\text{Cl}_3]$ sitotoksitesini (canlı hücre üzerindeki toksit etki) ortaya çıkarmışlardır. Bu çalışmada yazarlar, polipiridil komplekslerinin sitotoksik aktivitesi ile DNA bağlanma biçimleri arasında güçlü bir ilişkinin olduğunu belirtmişlerdir (Brabec ve Novakova 2006; Novakova ve diğ. 1995).

Genel olarak Ru-polipiridil bileşikleri sınırlı bir çözünürlüğe sahiptir ve bu gerçek gelişimlerini büyük ölçüde sınırlandırmıştır. Ayrıca mer- (meridyen) geometrisi olan komplekslerin fac- (yüz) geometrisi olanlardan çok daha az çalışıldığı görülmektedir (Brabec ve Novakova 2006; Corral ve diğ. 2007; Mulyana ve diğ. 2011). Bu noktada, sadece meridyen konfigürasyonda terpiridin taşıyan kompleksler üzerinde odaklanılmıştır. Buradan hareketle, $[\text{Ru}(\text{L}_3)(\text{şelatlayıcı})(\text{X})][\text{Y}]_n$ genel formülüne sahip kompleksler dikkate alınmış, burada L_3 grubu olarak; tpy veya 4'-tpy (örneğin; 4'-kloro-2,2': 6',2''-terpiridin (Cl-tpy) veya 4'-(4'-klorofenil)-2,2':6',2''-terpiridin (Cl-Ph-tpy)), şelatlayıcı ise bidentat ligand ($N-N = \text{en, dach, bpy, phen, o-bqdi}$, veya $N-O =$ şekil 1.20), n ise şelatlayıcı ve X'in doğasına bağlıdır. Şekil 1.17'de belirtilen Ru-tpy komplekslerinin yapıları verilmiştir.



Şekil 1.17: Ru(N-N) komplekslerinin (36-52) şematik gösterimi

Altı adet rutenyum kompleksinin katı hal moleküler yapıları, yani $[\text{Ru}(\text{Cl-tpy})(\text{bpy})\text{Cl}][\text{Cl}]$ (**41**), $[\text{Ru}(\text{Cl-Ph-tpy})(\text{bpy})\text{Cl}][\text{Cl}]$ (**44**), $[\text{Ru}(\text{Cl-Ph-tpy})(\text{phen})\text{Cl}][\text{Y}]$ (**45**; $\text{Y} = \text{Cl}$ veya PF_6), $[\text{Ru}(\text{Cl-Ph-tpy})(o\text{-bqdi})\text{Cl}][\text{NO}_3]$ (**46**), $[\text{Ru}(\text{Cl-tpy})(\text{en})(\text{dmsO-S})][\text{Y}]_2$ (**47**; $\text{Y} = \text{PF}_6$ veya CF_3SO_3) ve $[\text{Ru}(\text{Cl-tpy})(\text{bpy})(\text{dmsO-S})][\text{CF}_3\text{SO}_3]_2$ (**49**) tek-kristal X-ışını kırınım analizi ile belirlenmiştir (Şekil 1.18) (Canovic ve diğ. 2017; Milutinovic^a ve diğ. 2017; Rilak ve diğ. 2014).



Şekil 1.18: $[\text{Ru}(\text{Cl-tpy})(\text{bpy})\text{Cl}][\text{Cl}]$ (**41**) (Rilak ve diğ. 2014), $[\text{Ru}(\text{Cl-Ph-tpy})(\text{bpy})\text{Cl}][\text{Cl}]$ (**44**) (Milutinovic ve diğ. 2017), $[\text{Ru}(\text{Cl-Ph-tpy})(\text{phen})\text{Cl}][\text{Cl}]$ (**45**) (Canovic, ve diğ. 2017), $[\text{Ru}(\text{Cl-Ph-tpy})(o\text{-bqdi})\text{Cl}][\text{NO}_3]$ (**46**) (Canovic, ve diğ. 2017), $[\text{Ru}(\text{Cl-tpy})(\text{en})(\text{dmsO-S})][\text{CF}_3\text{SO}_3]_2$ (**47**) (Rilak ve diğ. 2014), $[\text{Ru}(\text{Cl-tpy})(\text{bpy})(\text{dmsO-S})][\text{CF}_3\text{SO}_3]_2$ (**49**) (Milutinovic ve diğ. 2017) komplekslerinin moleküler yapıları.

Rutenyum iyonu bozulmuş oktahedral geometride olmak üzere, tpy ligandının üç azot atomu (beklenen *mer*-geometrisi içinde), şelatlayıcı *N-N* donörünün iki azot atomu ve klor atomu (**41**, **44**, **45**, **46**'da) veya dmsO-S (**47**, **49**'da) tarafından koordine olur. Son zamanlarda, Ru(II)-tpy komplekslerinin (**36-46**) sitotoksik potansiyeli, insan kanserlerinden türetilen dört hücre çizgisinde ki örneğin; meme karsinomu (MCF-7),serviks karsinomu (HeLa), kolon karsinomu (HCT116) ve akciğerde, yine farelerden türetilen kolon karsinom hücre çizgisinde (CT26) ve insan fetüs akciğer fibroblastlarının normal hücre çizgisinde MRC-5'de test edilmiştir (Canovic ve diğ. 2017; Lazic ve diğ. 2016; Milutinovic^a ve diğ. 2017). Karşılaştırılmış IC50 değerleri

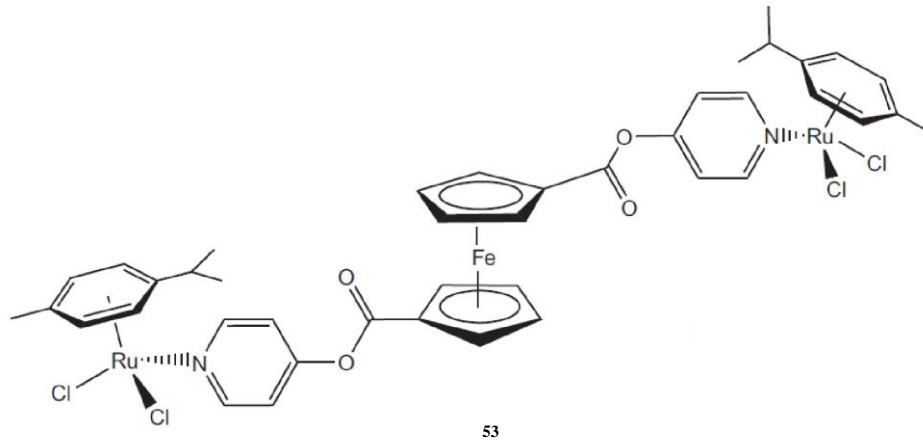
Tablo 1’de özetlenmiştir. En aktif komplekslerin **44** (pby), **45** (phen) ve **46** (*o*-bqdi) olduğu kanıtlanmıştır. **45** nolu bileşik 72 saatlik bir inkübasyon süresinin ardından MCF7 ve A549 hücrelerine karşı etkili bir sitotoksik ajan olarak ortaya çıkmıştır. Benzer şekilde, aynı inkübasyon periyodunu takiben kompleks **46**, A549, MCF7 ve HeLa hücrelerinin canlılığını önemli ölçüde azaltmıştır. En belirgin etki MCF hücrelerinde fark edilmiştir. Bununla birlikte, belirli kanser türlerine karşı seçici bir aktivite gösterdiği önerilen **45** ve **46** kompleksleri, normal MRC-5 hücrelerine karşı ihmal edilebilir Sitotoksik etkiler gösterdiği görülmüştür.

Tablo 1.1: Ru kompleksleri (**38** (Huang ve diğ. 2015); **39, 40, 41** (Lazic ve diğ. 2016); **42, 43, 44** (Milutinovic^b ve diğ. 2017); **45, 46** (Canovic, ve diğ. 2017); ve **52** (Lazic ve diğ. 2016)) için IC50 değerleri

	IC ₅₀ [μM]						LogP _{o/w}
	HeLa	A549	MCF7	HCT116	CT26	MRC-5	
38	>100	>100	-	-	-	-	-1.1
39	71.3	>100	-	66.3	32.8	86.7	-1.33
40	>100	>100	-	84.4	72.8	>100	-1.45
41	>100	>100	-	>100	>100	>100	-1.1
42	84.9	>100	-	-	-	>100	0.27
43	96.3	>100	-	-	-	>100	0.20
44	12.7	53.8	-	-	-	97.7	0.39
45	75.5	4.6	13.8	-	-	192.6	1.13
46	6.4	21.7	4.6	-	-	238.1	-1.14
52	-	>100	-	>100	>100	-	-

Kompleks **45** ve **46**’nın iki proteinin oranını (Bcl-2/Bax: bu oran apoptozu etkileyen kaspaz-3 aktivasyonuna yol açan sitokrom c’nin mitokondriyal salıverilmesine neden olur) azalttığı gösterilmiştir. Sonuç olarak, şelatlayıcı ligandlar (en veya dach) olarak alifatik diamine sahip olan Cl-tpy (Gill ve Thomas 2012) ve Cl-Ph-tpy (Milutinovic^b ve diğ. 2017) analoglarıyla karşılaştırıldığında, **44-46** aromatik şelatlayıcılara sahip kompleksler, test edilen hücre çizgilerine karşı daha yüksek bir sitotoksikite uyguladıkları rapor edilmiştir (Milutinovic^b ve diğ. 2017). Bu bulgu, Ru(II) komplekslerindeki aromatikliğin antikanser aktivitesine önemli ölçüde katkıda bulunduğunu vurgulamıştır. Ayrıca, Ru(II)-terpiridil komplekslerinin incelenen

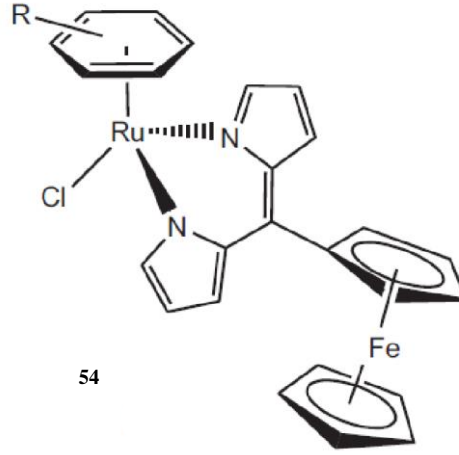
hücrelerdeki aktivitesinin, *mer*-tridentat ligandının aromatikliğine bağlı olduğu gösterilmiştir. Tpy ligandına bir klorofenil sübstitüentinin eklenmesi gelişmiş antikanser özellikleri olan Ru(II) bileşiklerini ortaya çıkarmıştır. Ayrıca, en aktif Cl-Ph-tpy kompleksleri (**44-46**) (bpy, phen veya *o*-bqdi), klorürü **42** (en) ve **43**'den (dach) daha yavaş hidrolize etmiştir. Açıkçası, **44-46** kompleksleri Ru(II) merkezi etrafında bir koordinasyon boşluğu olmasa bile sitotoksitelerini uygulamışlardır. Bu deneysel gerçek, daha önce bahsedilen yarı-sandviç bileşikleri için gözlenenlerle tutarlı olmadığı bildirilmiştir (Bratsos ve diğ. 2008; 2012; Lazic ve diğ. 2016; Yan ve diğ. 2005). Ayrıca bu çalışmalardan, hidrojen bağı yapamayan bir şelatlayıcı ligandın (**44**, **45** ve **46** omplekslerinde sırasıyla bpy, phen ve bqdi) varlığının, Sitotoksik aktivitenin azalması ile ilgisi olmadığı sonucu ortaya konmuştur (Simovic ve diğ. 2019). Nitekim, **44-46** kompleksleri en büyük sitotoksik aktiviteyi sergilediği ve bu durumun hidrofobiklikleriyle ilişkili olduğu, buna bağlı olarak bileşiklere daha fazla lipofilik ligand katılması ile sitotoksitenin daha da belirgin olabileceğide ifade edilmiştir (Tablo 1.1) (Simovic ve diğ. 2019). Gerçekten de Tablo 1.1'e bakıldığında en yüksek lipofilikliği (log P_{o/w} = 1.13) **45** göstermiştir ve bu nedenle test edilen hücreler üzerinde en güçlü Sitotoksik etkiye neden olmuştur (IC₅₀ 4.6 µM) (Canovic, ve diğ. 2017). Bu sonuçlarla tutarlı olarak rutenyum komplekslerinin aren lipofilikliği ile Sitotoksik gücü arasında bir ilişki olduğunu Sadlar ve ekibi tarafından da bildirilmiştir (Aird ve diğ. 2002).



Şekil 1.19: Ferrosen ile bağlanmış iki rutenyum-simen parçası içeren heteronükleer kompleks

Piridil-ferrosen türevlerine bağlı rutenyum(II)-aren parçaları taşıyan heteronükleer kompleksler (Şekil 1.19, **53**) hazırlanmış, lipofilikleri ve suda çözünürlükleri ile ilişkili olan sitotoksiteleri açısından çalışılmış ve incelenmiştir

(Auzias ve diğ. 2008). 2014 yılında, 5-ferrosenildipirrometen (fcdpm) içeren yarı-sandviç Ru(II)-dipirrinato komplekslerinin sentezi rapor edilmiştir (Şekil 1.20, 54). Bu çalışmada yazarlar, bu komplekslerin sığır serum albümini (BSA) ve DNA'ya nasıl bağlandığını ve Dalton'un lenfoma (DL) hücreleri üzerinde antikanser aktivitesine sahip olduklarını açıklamışlardır. İncelenen antikanser özellikleri yine bileşiklerin lipofilikliği ile ilgili oldukları belirtmişlerdir (Paitandi ve diğ. 2014).

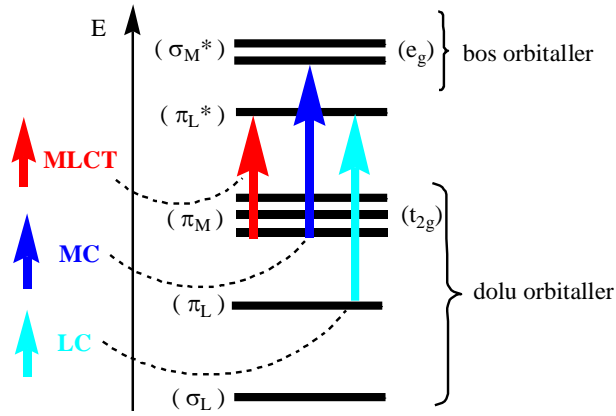


Şekil 1.20: fcdpm içeren yarı-sandviç Ru(II) dipirrinato kompleksi

2. RUTENYUM POLİPİRİDİL KOMPLEKSLERİNİN ÖZELLİKLERİ

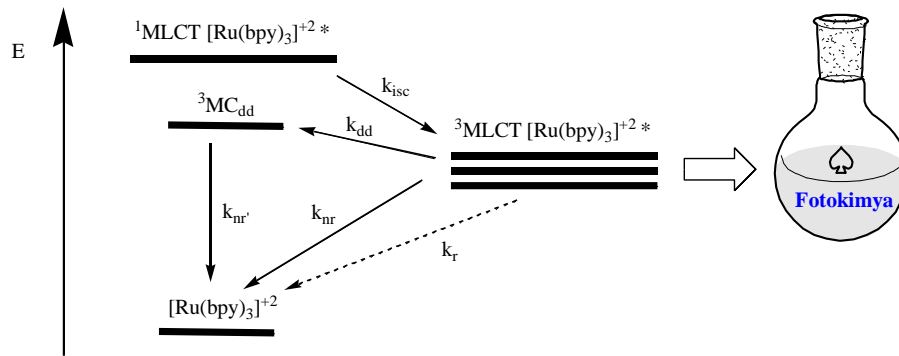
2.1 Fotofiziksel ve Fotokimyasal Özellikleri

Ru(II)-polipiridil kompleksleri, elektromanyetik spektrumun ultraviyole (morötesi) ve görünür bölgenin büyük bir kısmını absorplama kapasitesine sahiptirler (Zakeeruddin ve diğ. 1998). Absorpsiyon spektroskopisi yardımıyla rutenyum kompleksleri analiz edildiğinde; metal-ligand yük transfer geçişi (MLCT; metal 4d \rightarrow ligand π^*), metal orbitalinden yine boş metal orbitaline (σ^*) (MC), ligand içindeki $\pi \rightarrow \pi^*$ yük geçişi (LC) olarak adlandırılan geçişler görülmektedir (Şekil 2.1). Bu durum Ru(II)-polipiridil kompleksleri açısından incelendiğinde, MLCT için 350-700 nm, MC için 322-344 nm (omuz tipi pik) ve LC için 185-300 nm aralıklarında gerçekleştiği belirtilmiştir (Li ve diğ. 2008).



Şekil 2.1: Ru(II)-bipiridil oktahedral komplekslerinde farklı elektronik geçişlere ait gösterim

Birçok Ru(II)-polipiridil komplekslerinin uyarılmış seviyede oluşan fotokimyasal tepkimeleri, en alt enerji seviyesi olan metal-ligand yük transferinin gerçekleştiği (MLCT) enerji düzeyinde gerçekleşir. Şekil 2.2’de verilen Jablonski diyagramında $[\text{Ru}(\text{bpy})_3]^{+2}$ bileşiğine ait uyarılmış hal sonrası muhtemel geçişleri görülmektedir. Görünür dalga boyu aralığına sahip ışığı absorpladıktan sonra uyarılan elektron, $^1\text{MLCT}$ ile belirtilen singlet uyarılmış hal seviyesinden femtosaniye sonrası $^3\text{MLCT}$ ile belirtilen triplet uyarılmış hal seviyesine geçiş yapmaktadır (Juris ve diğ. 1988; Yeh ve diğ. 2000). $^3\text{MLCT}$ uyarılmış hal düzeyinden temel hal seviyesine geçişler, ışıklı (k_r) ve ışısız (k_{nr}) geçişler veya $^3\text{MLCT}$ seviyesinden MC seviyesine olan geçişleri takiben ışısız geçişler (k_{nr}) ile olabilir. $^3\text{MLCT}$ uyarılmış hal düzeyinden nanosaniye mertebesinde geçişler meydana gelmektedir (Sahin 2010).



Şekil 2.2: $[\text{Ru}(\text{bpy})_3]^{+2}$ bileşiğine ait Jablonski diyagramı ve uyarılma sonrası muhtemel geçişler (k_{isc} = sistemler arası geçiş; k_{dd} = spin değişimli iç dönüşüm; k_r = ışıklı geçiş; k_{nr} = ışısız geçiş; k_{nr}' = $^3\text{MLCT}$ seviyesinden MC seviyesine geçişleri takiben ışısız geçiş)

Rutenyum polipiridil komplekslerinin gözlemlenen uyarılmış durum ömürleri (τ), ışığa (k_r) ve ışığa olmayan (k_{nr}) bozunma hız sabitlerine bağlıdır. Arrhenius denklemi

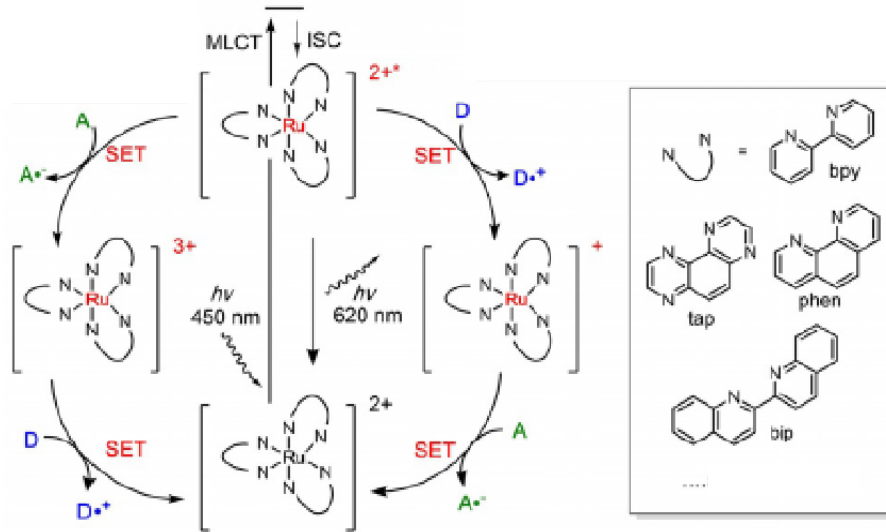
ile tanımlanabilecek emisyon ömrü aşağıdaki Denklem 2.1’de verilmiştir (burada k_t ; termal olarak aktive edilen proses için ön faktördür ve E_a , k_{nr} durumuna karşı aktivasyon enerji bariyeridir).

$$1/\tau = k_r + k_{nr} + k_t^{(E_a/R.T)} \quad \text{Denklem (2.1)}$$

$$\Phi = \eta_{sag} \cdot k_r \cdot \tau \quad \text{Denklem (2.2)}$$

Emisyon kuantum verimi (Φ) ve k_r arasındaki ilişki Denklem 2.2 ile verilmiştir (η_{sag} , sistemler arası geçişin verimliliğidir) (Wang ve diğ. 2004). Uyarılmış durumlar arasındaki enerji boşluğunu artırmak, uyarılmış durumun ömrünü uzatmak için iyi bir yaklaşımdır (Medlycott ve Hanan 2005).

Trisbipiridin tipi rutenyum kompleksleri, güneş hücresi, verimli ve ekonomik olarak sudan H_2 ayrıştırılması, görüntüleme ve fotodinamik terapi gibi uygulamalarda yaygın olarak kullanılmaktadır (Balzani ve diğ. 1996; Campagna ve diğ. 2007; Gratzel, 2009; Heinemann ve diğ. 2017). Yakın zamanda $[Ru(bpy)_3]Cl_2$ ’ün kimyası ve ilişkili analogları, görünür ışıkla tek elektron transfer (SET) fotokatalizi nedeniyle sentetik kimyada yeniden ilgi duyulmaya başlamıştır (Prier ve diğ. 2013). Kompleksin foto-uyarılması (photoexcitation), bir metal-ligand yük transferine (MLCT), ardından bir sistemiçi geçişe (ISC) yol açar ve üçlü bir uyarılmış durum verir (Şekil 2.3). $[Ru(bpy)_3]Cl_2$ için MLCT λ_{max} 452 nm’dir. Bununla birlikte, bipiridin dışında birçok ligand araştırılmıştır ve onların kompleksin λ_{max} ’ı üzerinde etkisi olabilir.



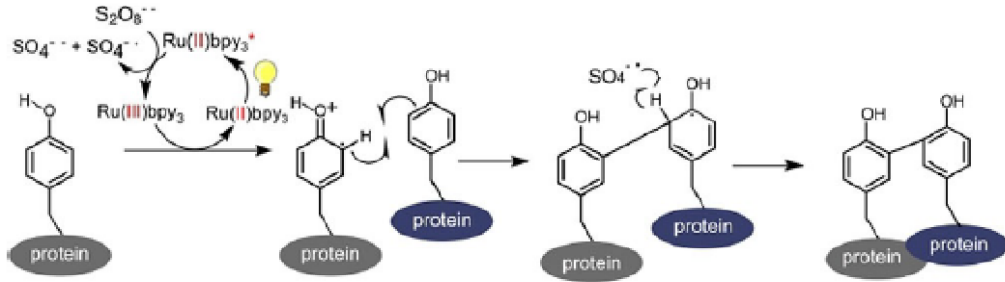
Şekil 2.3. $[Ru(bpy)_3]^{2+}$ ve ilişkili komplekslerin fotokataliz mekanizması: (**A** = $Na_2S_2O_8$, $Co(acac)_3$, violojen, CBr_4 ,; **D** = *tert*-aminler { Et_3N , DABCO, $PhNMe_2$, TMEDA }, askorbik asit, formik asit, NADPH, ...)

Örneğin, $[\text{Ru}(\text{biq})_2\text{phen}]^{+2}$ için MLCT λ_{max} 'ı 550 nm'dir (Wachter ve diğ. 2012). Bir reaktant yokluğunda, uyarılmış haldeki $[\text{Ru}(\text{bpy})_3]^{+2}$ fosforesans emisyonu ile zemin durumuna gevşeyecektir (τ : 1100 ns, $[\text{Ru}(\text{bpy})_3]\text{Cl}_2$ için $\lambda_{\text{max}} = 615$ nm; ligandların doğası ile değişir). Polipiridil kompleksinin lüminesan özellikleri canlı hücrelerde DNA'nın görüntülenmesi için kullanılırken (Gill ve diğ. 2009), böyle komplekslerin parlaklığı, daha zayıf absorpsiyon katsayısından dolayı geleneksel organik floresans boyalardan çok daha düşüktür.

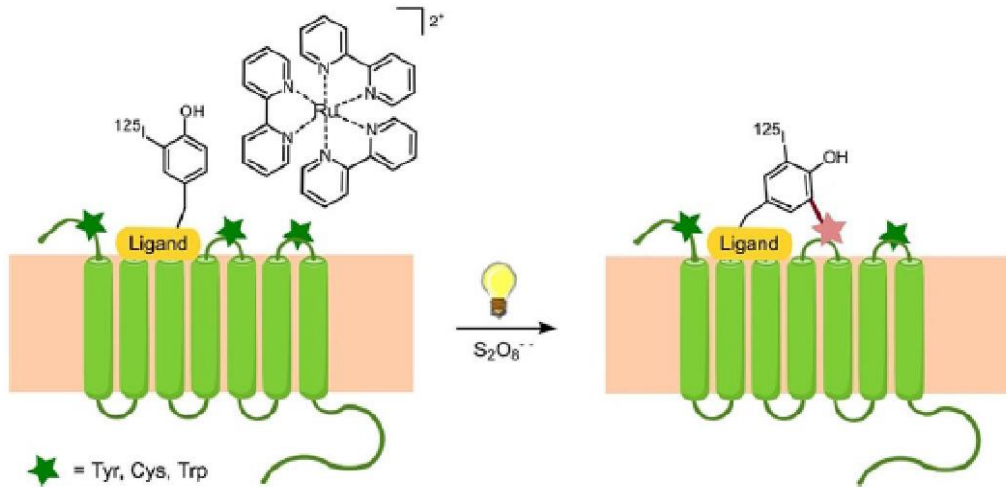
2.1.1 Oksidatif Çapraz Bağlanma Tepkimeleri

Kodadek ve grubu yaklaşık 20 yıl önce amonyum persülfat, $(\text{NH}_4)_2\text{S}_2\text{O}_8$ ile oksidatif koşullar altında $[\text{Ru}(\text{bpy})_3]^{+2}$ 'nin fotokatalitik özelliklerini kullanarak proteinlerin çapraz bağlanmasına ilişkin çalışmalarını rapor etmişlerdir (Şekil 2.4A) (Angerani ve Winssinger 2019; Fancy ve Kodadek 1999).

A) Ru-fotokatalizli trosin oksidasyonu yoluyla protein çapraz-bağlanması



B) GPCR'nin radyoaktif olarak etiketlenmiş tirozil ligandı ile çapraz-bağlanması



Şekil 2.4: Ru-fotokatalizlenmiş oksidatif çapraz bağlanma tepkimeleri (Angerani ve Winssinger, 2019; Fancy ve Kodadek, 1999).

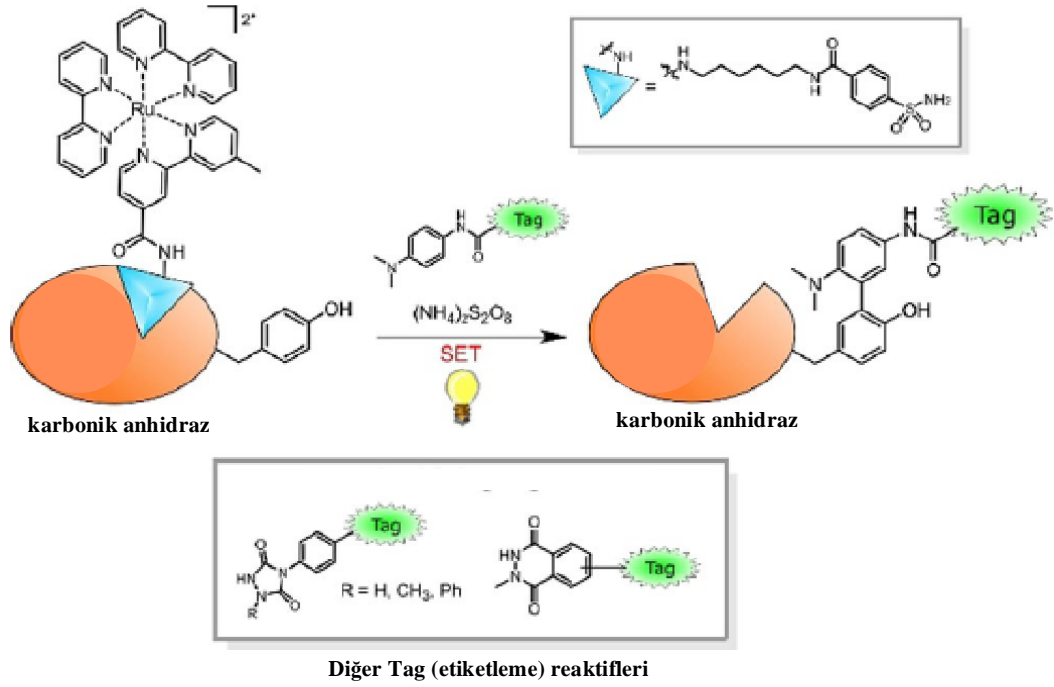
Şekil 2.4A'da şematize edilen çalışmada, 125µM [Ru(bpy)₃]Cl₂ ve 2.5mM amonyum persülfat ve 150W ksenon ark lambası (> 380 nm emisyon) kullanılarak <1 sn altında ışınlama zamanı ile çapraz bağlanma ürünleri yüksek verimde elde edilmiştir. Çalışmada bakteriyofaj T4 rekombinasyonunda yer alan doğal bir hegzamer olan UvsY'nin %60 verimle çapraz-bağlanması gösterilmiştir. Benzer prosedür, transkripsiyon faktörleri olarak bilinen homodimerler veya tetramer formlarının çapraz-bağlanmasında da kullanılmıştır.

Çapraz-bağlanmanın önerilen mekanizmasında, fotouyarılmış halin, [Ru(bpy)₃]^{+2*}, persülfat tarafından [Ru(bpy)₃]⁺³ ve bir sülfat radikali verecek şekilde oksidasyonunu içerir. Bir tirozin kalıntısından [Ru(bpy)₃]⁺³'e tek elektron transferi (SET), komşu bir nükleofil (tirozin, triptofan, metiyonin veya sistein) ile tepkimeye giren, ardından çapraz bağlı ürünü vermek üzere sülfat radikali tarafından hidrojen transferini izleyen bir reaktif bir tirozil radikalini verir (Hamada ve diğ. 1993). Bu yöntem, doğal bir amino asit kalıntısının reaktivitesinden yararlandığı ve ultraviyole yerine görünür ışıkla ilerlediği için kendini klasik azid veya benzofenon bazlı çapraz bağlayıcılardan açıkça ayırır. Teknolojide ham hücre lizatlarında da çalıştığı gösterilmiştir (Fancy ve diğ. 2000).

Bu metodoloji, Bonnafous ve ekibi tarafından, GPCR'ler (G proteini kenetli reseptör) ve bir tirozin içeren peptid ligandları arasında çapraz bağlanmayı gösterecek şekilde daha da genişletildi. Çapraz-bağlanmış ürünün belirlenmesini basitleştirmek için tirozil kalıntısı radyo-iyotlanmıştır (Şekil 2.4B) (Duroux-Richard ve diğ. 2005). Etiketleme çalışmaları, 3 saniye ışınlama (200 W tungsten lamba) ile 0.5 mM [Ru(bpy)₃]Cl₂ ve 0.5 mM amonyum persülfat kullanılarak bozulmamış hücreler üzerinde gerçekleştirilmiştir. Kodadek ve ekibi tarafından yapılan önceki gözlemler paralel olarak, yazarlar reaksiyona triptofan, tirozin ve sistein eklenmesinin (fenilalanin, histidin ve lizin'de görülmedi) çapraz bağlanmayı engellediğini ve çapraz bağlanmanın radikal bir birleşmenin, hedef protein üzerinde bir Trp, Tyr veya Cys disülfür kalıntısı olayı geçiren tirozil radikalinden geçtiğini desteklediler (Angerani ve Winssinger 2019). Metodoloji, protokolün geniş uygulanabilirliğini gösteren bradikinin reseptörü (B₁ ve B₂), bir anjiyotensin II reseptörü (AT1), vazopressin reseptörü (V1a) ve oksitosin reseptörünün agonistleri ve antagonistleri ile doğrulandı.

İlgilenilen bir proteini, kimyasını incelemek adına bir katalizör ile seçici olarak hedefleyen bir ligandı fonksiyonel hale getirme büyük ilgi görmüştür (Tamura ve diğ.

2018; Tsukiji ve Hamachi 2014). Nakamura grubu, tirozin kalıntılarının oksidasyonunu yönlendirmek ve tirozil radikal yakalama ajanları ile birleştirmek için $[Ru(bpy)_3]^{2+}$ konjugatlarının kullanımını araştırmıştır (Şekil 2.5). Bir fenilendiaminin en iyi performansı sergilediği (test edilen 25 alternatif içinde) ve etiketli proteinin jel içi görüntülenmesi için rodamin veya biyotin ile fonksiyonelleştirilebildiği gösterilmiştir (Sato ve Nakamura 2013; Tsushima ve diğ. 2017).



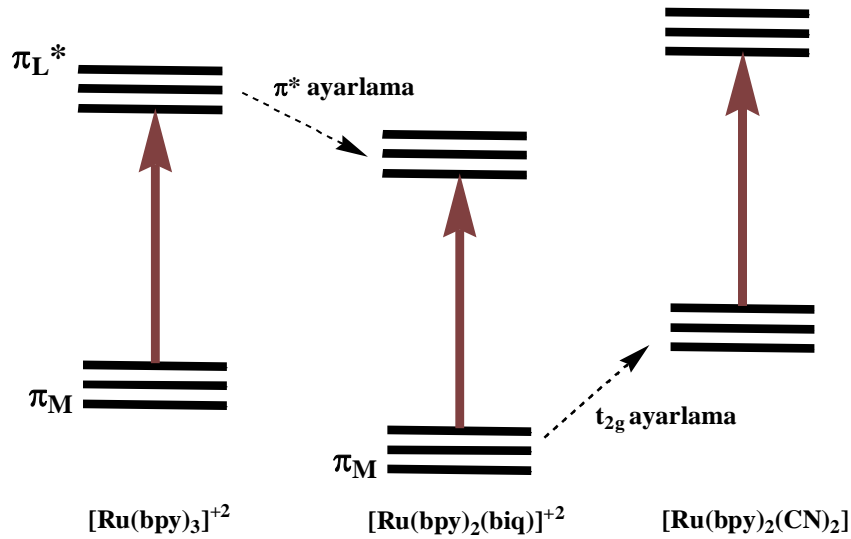
Şekil 2.5: Ru-fotokatalizli oksidatif etiketleme tepkimeleri (Sato ve Nakamura 2013; Tsushima ve diğ. 2017).

2.2 Elektrokimyasal Özellikleri

Polipiridil ligandın yapısı, uygun kenetleme ligandlarının sokulmasıyla modifiye edilebilen rutenyum kompleksinin redoks ve spektroskopik özelliklerini belirler (Islam ve diğ. 2003). Genellikle, bu özellikleri ayarlamak için iki strateji kullanılır: (a) MLCT'ye dahil olan düşük π^* -moleküler orbitale sahip bir ligand sokularak LUMO enerji seviyesinin modifikasyonu veya (b) ligandların verici veya alıcı özelliklerinden etkilenen t_{2g} metal orbitalinin dengesizleştirilmesidir (HOMO enerji seviyesi) (Anderson ve diğ. 1994).

HOMO ve LUMO enerji seviyelerinin modifikasyonu, rutenyum komplekslerinin MLCT geçişleri üzerinde doğrudan bir etkiye sahiptir ve sonuç olarak

molekülün absorpsiyon spektrumlarında bir değişikliğe sebep olur. Uyarılmış durum enerji seviyelerinin kontrol edilebilir ayarlamaları, MLCT'ye dahil olan uygun ligandların seçimi ile gerçekleştirilebilir (Örneğin, $[\text{Ru}(2,2'\text{-bipiridin})_3]^{+2}$ ve $[\text{Ru}(2,2'\text{-bipiridin})_2(2,2'\text{-bikinolin})]^{+2}$). Bununla birlikte, LUMO enerji seviyelerindeki daha küçük değişiklikler, ligandların aromatik halkalarına sübstitüentlerin basitçe eklenmesiyle yapılır (Örneğin, $[\text{Ru}(2,2'\text{-bipiridin})_3]^{+2}$ ve $[\text{Ru}(4,4'\text{-dimetil-2,2'\text{-bipiridin})_3]^{+2}$). Ayrıca, rutenyum komplekslerinin spektral özelliklerinde, metal t_{2g} orbitallerini kararsızlaştıran kromoforik olmayan bir donör ligandı ile MLCT geçişine dahil olmayan bir ligandın sübstitüsyonu ile önemli değişiklikler elde edilebilir (Örneğin, $[\text{Ru}(2,2'\text{-bipiridin})(2,2'\text{-bikinolin})_2]^{+2}$ ve $[\text{Ru}(2,2'\text{-bikinolin})_2(\text{CN})_2]$), (Şekil 2.6) (Juris ve diğ. 1988).

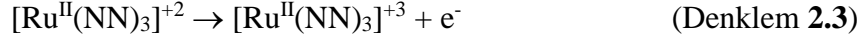


Şekil 2.6: Çeşitli rutenyum polipiridil komplekslerinde HOMO (t_{2g}) ve LUMO (π^*) orbital enerjisinin ayarlanması

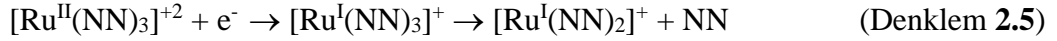
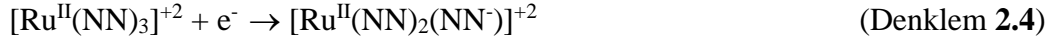
2.3 Redoks Özellikleri

Ru^{+2} polipiridil kompleksleri t_{2g}^6 konfigürasyonuna sahip oktahedral ve diyamanyetiktir. Bununla birlikte, çok sayıda kararlı oksidasyon basamakları nedeniyle rutenyum polipiridil kompleksleri hem elektron alıcısı hemde elektron donörleri olarak hizmet eder (Tokel-Takvoryan ve diğ. 1973). Bir d^6 Ru^{+2} polipiridin kompleksinin oksidasyonu, bir elektronun en yüksek enerjili moleküler orbitalden (HOMO, genellikle metal merkezli bir π_M (t_{2g}) orbitali) uzaklaştırılması ile ligand

sübstitüsyonuna inert olan paramanyetik düşük spin d^5 Ru^{+3} oluşumu ilgilidir (Denklem 2.3).



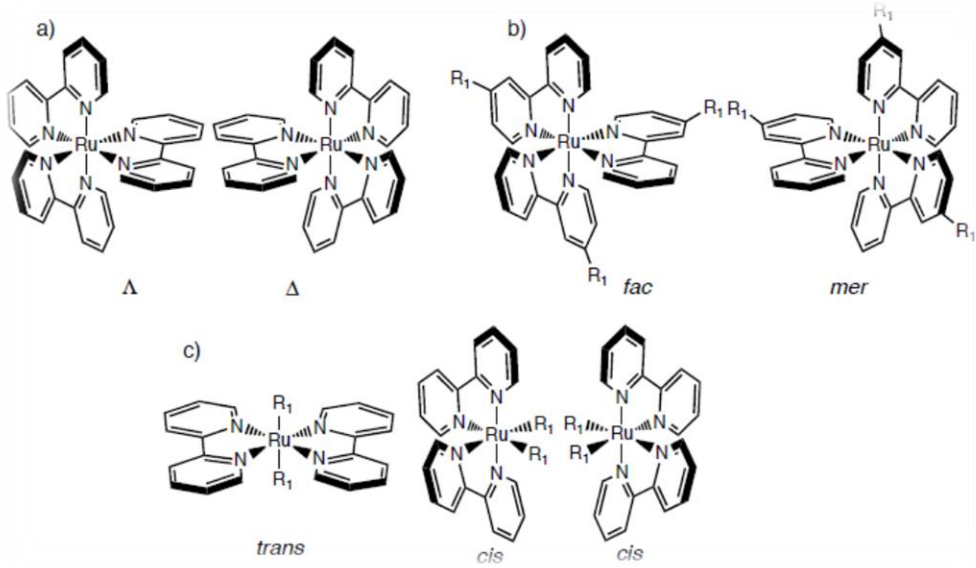
Diğer taraftan, bir Ru^{II} polipiridil kompleksinin indirgenmesi, enerji seviyesi düzenine bağlı olarak metal merkezli (σ^*_M) veya ligand merkezli bir orbitale (π^*_L) olarak konumlanmış en düşük boş moleküler orbital (LUMO) içine bir elektronun aktarılmasıyla ilişkilendirilebilir. Genellikle, rutenyum metal iyonlarına koordine edilen polipiridin ligandları kolayca azaltılır ve azalma ligand üzerinde gerçekleşir (Denklem 2.4). Bu durumda, rutenyum metal iyonları d^6 düşük sıkma konfigürasyonlarını korurlar. Bu türler genellikle inerttir ve indirgeme reaksiyonu tersine çevrilebilir. Bununla birlikte, en düşük enerjili boş yörünge metal merkezli orbital olduğunda, elektron metal merkezli orbitale eklenir. Bu komplekslerin indirgenmesi, reaksiyonun geri dönüşümsüz olmasını sağlayan, hızlı bir ligand ayrışmasına yol açan kararsız bir düşük spin d^7 elektronik konfigürasyonu üretir (Denklem 2.5).



Polipiridil rutenyum komplekslerinin elektrokimyasal davranışı, metal iyonunu çevreleyen ligandların doğasına bağlıdır. Metal bir çiftin redoks potansiyelleri, 1990 yılında Lever tarafından tanımlanan ligand elektrokimyasal parametreleri (E_L) kullanılarak tahmin edilebilir (Lever 1990). E_L , ligandın σ -donör ve π -alıcı özelliklerinin bir fonksiyonudur ve ligandın bağlı olduğu metalden bağımsızdır (Fielder ve diğ. 1995).

3. RUTENYUM POLİPİRİDİL KOMPLEKSLERİNİN STEREOKİMYASI

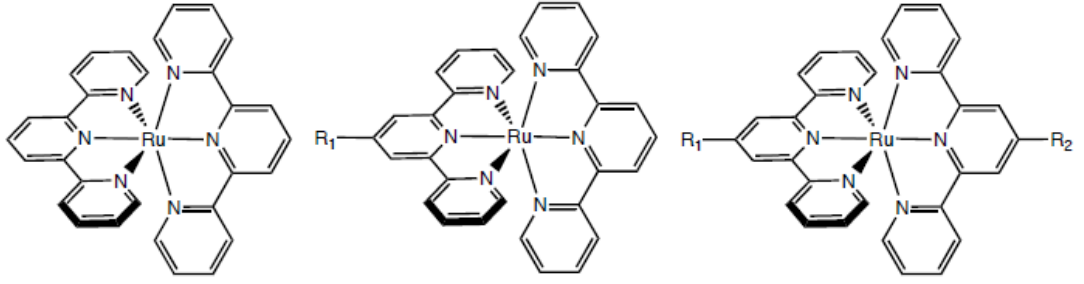
Bidentat ligand-Ru(II) gibi oktahedral metal komplekslerinin bir başka özelliği stereoizomerizmidir (Keene 1997). Simetrik ligandlar ile homoleptik tris(bidentat) kompleksler için olası iki enantiyomer Λ ve Δ olarak adlandırılır (Şekil 3.1.a).



Şekil 3.1: (a) Ru(II)-simetrik tris(bidentat) komplekslerinin Λ ve Δ geometrik izomerleri, (b) simetrik olmayan bir ligand içeren Ru(II)-tris(bidentat) komplekslerin *fac*- ve *mer*- izomerleri, (c) bis(bidentat) rutenyum komplekslerinin *trans* ve iki *cis* izomerleri

İki geometrik izomer (facial, *fac*- ve meridional, *mer*-) simetrik olmayan bidentat şelat ligandlarla (R-NN) oluşan kompleksler için mümkündür (Şekil 3.1.b). Bununla birlikte, simetrik olmayan süstitüveli ligandlar rutenyum metal merkezine ikili $[\text{Ru}(\mathbf{R}_1\text{-NN}_1)(\mathbf{R}_2\text{-NN}_2)(\mathbf{NN})]$ veya üçlü $[\text{Ru}(\mathbf{R}_1\text{-NN}_1)(\mathbf{R}_2\text{-NN}_2)(\mathbf{R}_3\text{-NN}_3)]$ bağlandığı zaman izomerlerin sayısı 4 veya 8'e yükselir ($\mathbf{R}^1\text{-NN}_1$, $\mathbf{R}_2\text{-NN}_2$ and $\mathbf{R}_3\text{-NN}_3$ bidentat şelat ligandları içeren farklı simetrik olmayan azottur). Bis(bidentat) kompleksleri için iki geometrik izomer (*cis*/*trans*) ve ayrıca *cis* formunun iki enantiyomeri oluşturulabilir (Şekil 3.1.c). Ayrıca, olası izomerlerin sayısı, polinükleer komplekslerin sentezindeki metal iyonlarının sayısı ile katlanarak artar.

Stereokimyasal problemlerden kaçınmak için, rutenyum komplekslerinin enantioselektif sentezinde, örneğin bidentat ligandları yerine tridentat kullanımı (Constable ve Thompson 1992), önceden belirlenmiş bir stereokimya ile kompleksleri sentezlemek için kiral yapı taşlarının kullanılması (Muerner ve diğ. 1996), ve rutenyum komplekslerin de ışığa bağlı izomerizm (Nazeeruddin ve diğ. 2000) gibi çeşitli yaklaşımlar kullanılmıştır. Stereokimyasal problemler, rutenyum metal merkezine bir akiral merkez oluşturan meridyen formda koordine olan tpy gibi tridentat ligandlar kullanıldığında çözülür. Ayrıca, terpiridinin 4'-pozisyonuna bir süstitüent eklenmesi geometrik izomer sayısını arttırmaz (Şekil 3.2) (Sauvage ve diğ. 1994).

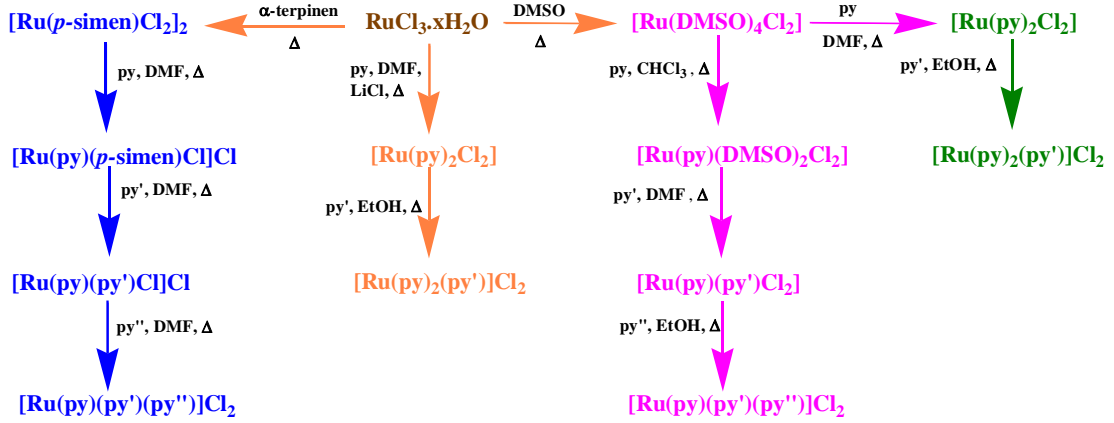


Şekil 3.2: (a) Rutenyum tris(bidentat) polipiridil kompleksleri; 4'-pozisyonunda iki sübstitüent, bir sübstitüent ve herhangi bir sübstitüent olmadan (soldan sağa).

4. RUTENYUM POLİPİRİDİL KOMPLEKSLERİNİN SENTEZİ

Rutenyum polipiridil kompleksleri geniş ve iyi bilinen bir sentetik kimyaya sahiptir (Spiccia ve diğ. 2004). Bileşikleri çok çeşitli mono-, bi-, tri- ve tetradentat ligandları ile yüksek stabilite ve esneklik gösterir. Ayrıca, ligandlar sıralı olarak değiştirilebilir, stereokimyasal bütünlüğünün yanısıra diğerleri varlığını korurken bunların bir kısmı uzaklaştırılabilir.

Rutenyum mononükleer polipiridil kompleksleri için en yaygın sentetik öncü maddelerden biri, ticari olarak temin edilebilen $\text{RuCl}_3 \cdot x\text{H}_2\text{O}$ 'dur. $[\text{Ru}(\text{CO})_2\text{Cl}_2]_n$ (Anderson ve diğ. 1995), $[\text{Ru}(\text{DMSO})_4\text{Cl}_2]$ (Evans ve diğ. 1973), $[\text{Ru}(\eta^6\text{-aren})\text{Cl}_2]_2$ (Freedman ve diğ. 2001) ve $[\text{Ru}(\text{COD})\text{Cl}_2]_n$ (Albers ve diğ. 2007), $\text{RuCl}_3 \cdot x\text{H}_2\text{O}$ 'dan bir adımda sentezlenebilir. Rutenyum polipiridil komplekslerin sentezinde çözügen seçimi çok önemlidir. Protik (metanol, etanol gibi) veya yüksek kaynama noktasına sahip çözücüler (DMF, DMSO gibi) kullanıldığında, tepkime mono ve di kompleks karışımını takip eder. CH_2Cl_2 gibi düşük kaynama noktalı çözücülerde ise verimler %40'ın altındadır (Zakeeruddin ve diğ. 1998). Yüksek sıcaklıkta yapılması gereken tepkimelerde ise en yaygın olarak kullanılan yöntem $\text{RuCl}_3 \cdot x\text{H}_2\text{O}$ başlangıç maddesi ile bipiridil ligandlarının geri soğutucu altında kaynatılması ile homoleptik ve heteroleptik komplekslerin elde edilmesidir (Nazeeruddin ve diğ. 1997). Rutenyum komplekslerinin sentezine yönelik farklı sentetik yollar bulunmaktadır (Şekil 4.1) (Ocakoğlu, 2006).



Şekil 4.1: py ligandı içeren heteroleptik rutenyum komplekslerinin sentezi

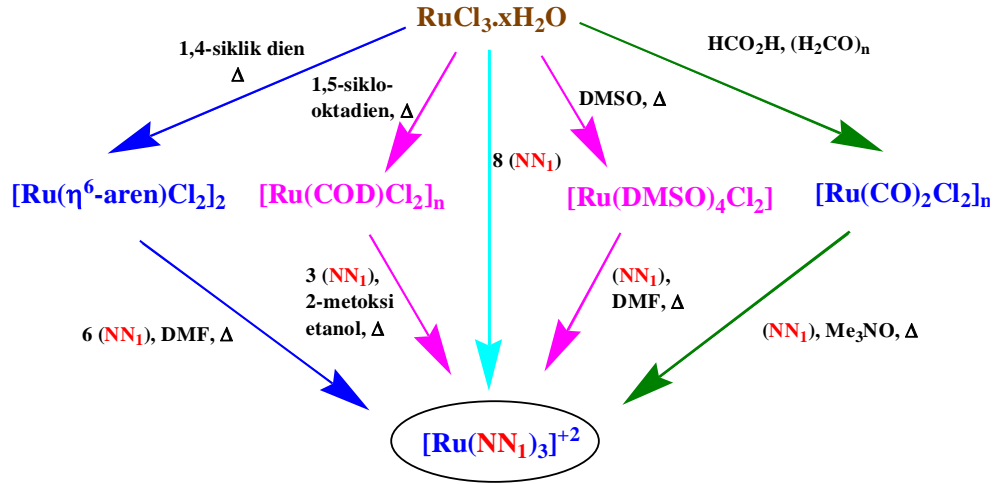
Bununla birlikte homoleptik (halkalar aynı) ve heteroleptik (halkalar farklı) polipridil rutenyum komplekslerinin sentezi için çeşitli sentetik yollar aşağıda detaylandırılmıştır.

4.1 Tris(bidentat) Rutenyum Komplekslerinin Sentezi

Rutenyum(II) metal iyonu, azot içeren üç bidentat şelat ligandını (NN) bulundurabilir ki bunlar; homoleptik komplekslerin oluşumu $[\text{Ru}(\text{NN}_1)_3]^{+2}$, bis-heteroleptik komplekslerin oluşumu $[\text{Ru}(\text{NN}_1)_2(\text{NN}_2)]^{+2}$, tris-heteroleptik komplekslerin oluşumu $[\text{Ru}(\text{NN}_1)(\text{NN}_2)(\text{NN}_3)]^{+2}$ şeklinde sonuçlanabilir.

4.1.1 Rutenyum Homoleptik Komplekslerin Sentezi

Bir homoleptik rutenyum kompleksinin, $[\text{Ru}(\text{bpy})_3]\text{Cl}_2$, ilk sentezi 1936 yılında rapor edilmiştir (Burstall, 1936). $\text{RuCl}_3 \cdot x\text{H}_2\text{O}$ ile bir piridin bileşiğinin (NN_1) rıflaksı rutenyum homoleptik tris(bidentate) oluşumu ile sonuçlanır. Bu sentez tepkime karışımına fosfinik asit veya hidroksilamin hidroklorür gibi indirgeyici reaktiflerin ilavesiyle geniş bir aralıkta bidentat ligandlarının kullanılmasıyla genişletilmiştir (Lin ve diğ. 1976; Crosby ve Watts 1971). Rutenyum tris-bipiridil komplekslerini elde etmek için en basit tepkime rutenyum(III) klorüre dayalı olsa da, homoleptik bileşikler, $[\text{Ru}(\text{CO})_2\text{Cl}_2]_n$ (Thomas ve Deacon, 1989), $[\text{Ru}(\text{DMSO})_4\text{Cl}_2]$ (Haberecht ve diğ. 2008), $[\text{Ru}(\eta^6\text{-aren})\text{Cl}_2]_2$ (Freedman ve diğ. 2001), $[\text{Ru}(\text{COD})\text{Cl}_2]_n$ (Walker ve diğ. 2004) gibi öncüllerden iki basamakta hazırlanabilir (Şekil 4.2).



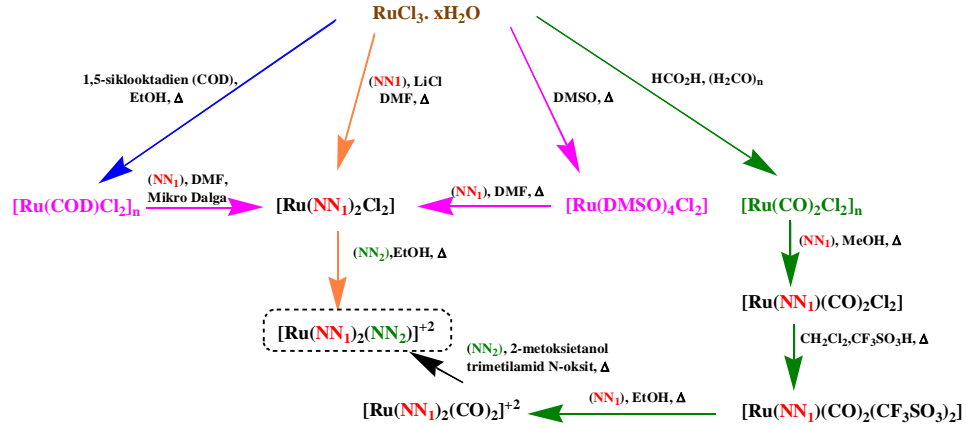
Şekil 4.2: Üç bidentat ligand içeren homoleptik rutenyum komplekslerinin sentetik yolları. (NN₁) bir bidentat şelat ligandır.

Tepkime süresinde bir azalma sunan önceki sentetik yollara ilginç bir alternatif olarak, RuCl₃.xH₂O (Xiao ve diğ. 2002) veya [Ru(*p*-cymene)Cl₂]₂ (Bolink ve diğ. 2006) gibi farklı öncüllerin mikrodalga destekli tepkimesidir.

4.1.2 Rutenyum Bis-Heteroleptik Komplekslerin Sentezi

Bazı durumlarda, spesifik bir uygulama için rutenyum kompleksinin spektroskopik ve elektrokimyasal özelliklerini değiştirmek için farklı şelat ligandlarının metal iyonuna koordinasyonu gereklidir. [Ru(NN₁)₂(NN₂)]⁺² tipindeki rutenyum kompleksleri için sentetik yollar, ligandların bir rutenyum öncüsüne ardışık olarak eklenmesine dayanır. Yaygın olarak kullanılan sentetik bir yaklaşım, bidentat ligandın iki eşdeğeri ile RuCl₃.xH₂O'un direk tepkimesi yoluyla bir [Ru(NN₁)₂Cl₂] kompleksi elde ederek iki şelat ligandının katılmasını içerir. Bu tür komplekslerin sentezinde kullanılan diğer öncüler [Ru(COD)Cl₂] (Rau ve diğ. 2004) ve [Ru(DMSO)₄Cl₂]'un (Johansson ve diğ. 2004) dezavantajı birden fazla sentetik adım içermesidir. Daha sonra uygun bir ortam içinde [Ru(NN₁)₂Cl₂] kompleksine üçüncü bir diimin eklenmesi, [Ru(NN₁)₂(NN₂)]⁺² oluşumu ile sonuçlanır (Şekil 4.3) (Hesek ve diğ. 2000).

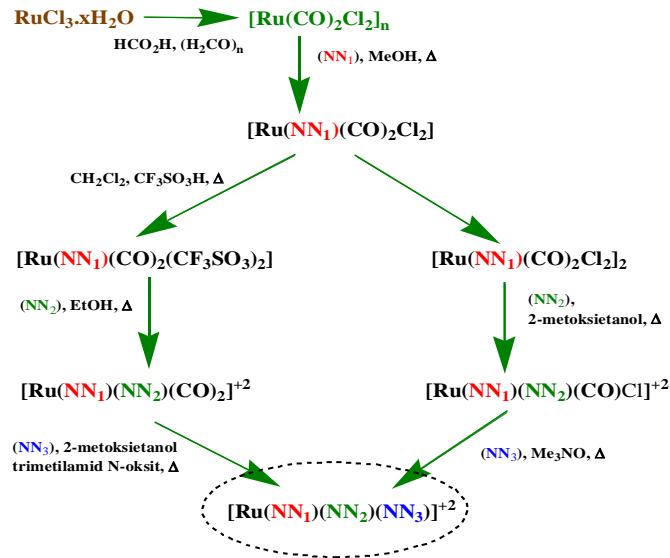
Rutenyum bis-homoleptik kompleksleri elde etmek için başka bir sentetik yöntem, üç şelat ligandının [Ru(CO)₂Cl₂]_n oligomerine ardışık olarak katılmasına dayanır (Rutherford ve diğ. 1994).



Şekil 4.3: Üç bidentat ligandı içeren bis-heteroleptik rutenyum komplekslerinin sentetik yolları. (NN_1) ve (NN_2) farklı bidentat şelat ligandlarıdır.

4.1.3 Rutenyum Tris-Heteroleptik Komplekslerin Sentezi

Rutenyum tris-heteroleptik komplekslerin hazırlanması için çeşitli sentetik metodolojiler geliştirilmiştir. Bu sentetik yolların tümü, kararsız ligandların süstitüsyonu ile şelat ligandlarının ardışık olarak katılmasına dayanır. Başlangıç materyali olarak $[\text{Ru}(\text{CO})_2\text{Cl}_2]_n$ kullanılarak $[\text{Ru}(\text{NN}_1)(\text{NN}_2)(\text{NN}_3)]^{+2}$ komplekslerinin sentezi için iki sentetik yol kapsamlı bir şekilde incelenmiştir (Şekil 4.4). Her iki metodolojideki ilk adım, bir şelat ligandının sokulmasıdır. Sonraki dekarbonilasyon adımları farklıdır. İlk yöntemde, kararsız CO ligandları ısı uygulamasıyla (Strouse ve diğ. 1992) süstitüye edilirken, ikinci dekarbonilasyon UV ışığı ile ışınlama yapılır (Deacon 1999).



Şekil 4.4: Bir öncü olarak karbonil kompleksleri kullanılarak üç bidentat ligandı içeren tris-heteroleptik rutenyum komplekslerinin sentetik yolları. (NN_1) , (NN_2) ve (NN_3) farklı bidentat şelat ligandlarıdır.

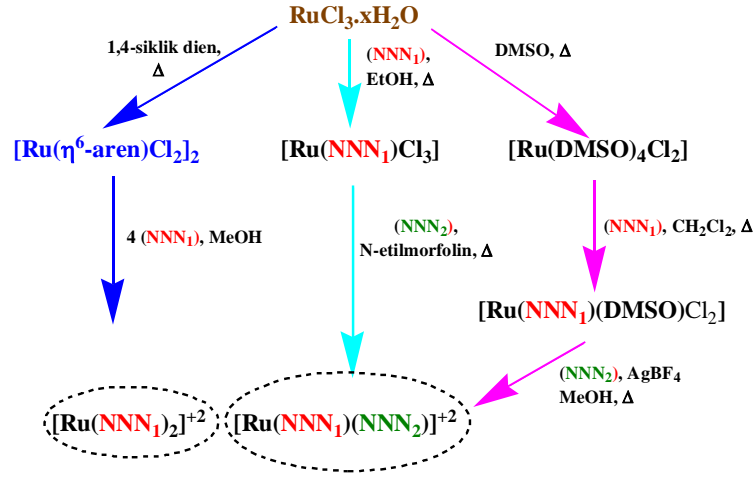
Yaygın olarak incelenen sentetik yollar, başlangıç bileşeni olarak $\text{RuCl}_3 \cdot x\text{H}_2\text{O}$ (Hesek ve diğ. 2000) $[\text{Ru}(\text{DMSO})_4\text{Cl}_2]$ (Zakeeruddin ve diğ. 1998) veya $[\text{Ru}(\eta^6\text{-aren})\text{Cl}_2]_2$ (Freedman ve diğ. 2001) gibi farklı öncüller kullanılarak $[\text{Ru}(\text{NN}_1)(\text{NN}_2)\text{Cl}_2]$ aramaddelerinin sentezlenmesine ve farklı tepkime koşullarında şelat ligantlarının ardışık olarak katılmasına dayanır.

4.1.4 Rutenyum Bis(Tridentat) Komplekslerinin Sentezi

Rutenyum metal iyonlarının iki adet tridentat ligand ile kompleksleştirilmesi, bozulmuş bir oktahedral geometriye sahip bir kompleks oluşumuna yol açar (Sauvage ve diğ. 1994). Sentetik yollar, iki eşit veya farklı tridentat ligandının ardışık olarak sokulmasıyla iki aşamalı bir adım içerir.

En yaygın kullanılan sentetik yöntemde öncü olarak $\text{RuCl}_3 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ kullanır. İlk ligandın katılması, $[\text{Ru}(\text{NNN}_1)\text{Cl}_3]$ 'ün oluşumuyla sonuçlanır, burada (NNN) azot içeren bir tridentat ligandır. İkinci ligand metal iyonu ile koordine edildiğinde $\text{Ru(III)} \rightarrow \text{Ru(II)}$ dönüşümü için indirgeyici madde gereklidir (Maestri ve diğ. 1995). Sentetik yaklaşımı, aynı ligandı iki veya iki farklı ligand uygulayarak hem homoleptik hem de heteroleptik rutenyum komplekslerinin sentezine izin verir. Ayrıca, bu sentez bir mikrodalga içinde gerçekleştirilebilir, bu da çok büyük bir zaman tasarrufu sağlar (Şekil 4.5) (Greene ve Mingos 1991).

Kolayca ayrışabilen ligandlar için alternatif bir prosedür, başlangıç materyali olarak $[\text{Ru}(\text{DMSO})_4\text{Cl}_2]$ kullanılarak bis(tridentat) rutenyum komplekslerinin ılımlı koşullar altında sentezdir (Ziessel ve diğ. 2004). $[\text{Ru}(\eta^6\text{-aren})\text{Cl}_2]_2$ 'yi ligandın iki eşdeğeriyle reaksiyona sokarak simetrik bis(tridentat) kompleksleri elde etmek için üçüncü bir sentetik strateji mevcuttur (Lalrempuia ve Kollipara 2003).



Şekil 4.5: Farklı öncüller kullanılarak üç bidentat ligand içeren tris-heteroleptik rutenyum komplekslerinin sentetik yolları. (NNN_1) ve (NNN_2) farklı tridentat-şelat ligandlarıdır.

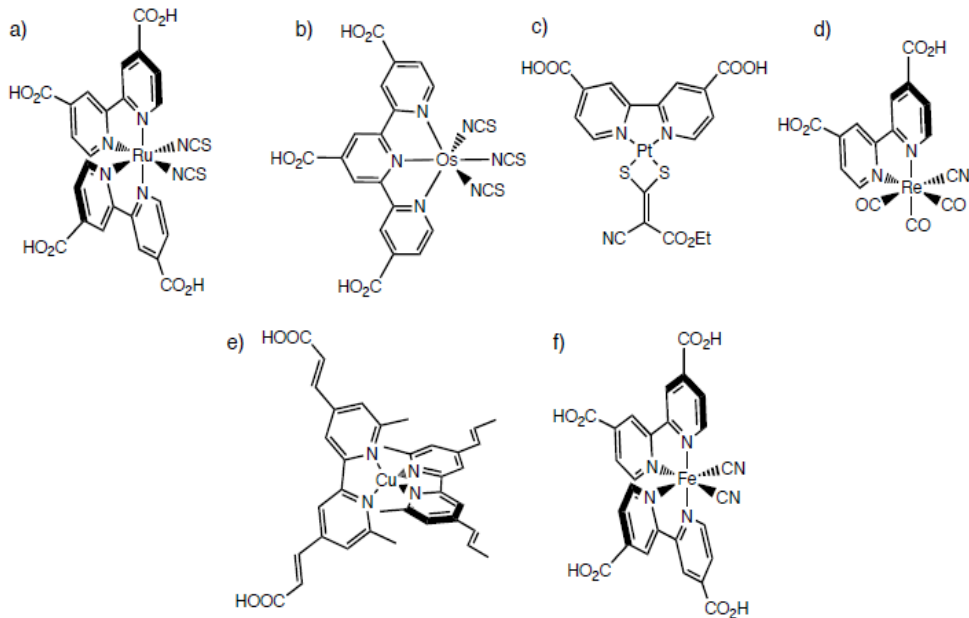
5. RUTENYUM POLİPİRİDİL KOMPLEKSLERİNİN ANA KULLANIM ALANLARI ve UYGULAMALARI

Rutenyum polipiridil kompleksleri, eşsiz spektroskopik ve elektrokimyasal özellikleri nedeniyle farklı alanlarda geniş bir uygulama alanına sahiptir (Vos ve Kelly 2006). Bu bileşiklerin popülaritesi, farklı süstitüentlerin katılmasıyla özelliklerini ayarlama yeteneğinden kaynaklanır ve rutenyum komplekslerinin istenen özelliklere sahip rasyonel tasarımını mümkün kılar. Ayrıca, süstitüsyon maddelerinin kimyasal olarak yönlendirilmesi, bu komplekslerin çeşitli yüzeylere sabitlenmesine izin verir.

5.1 Güneş Enerjisi Dönüşümü

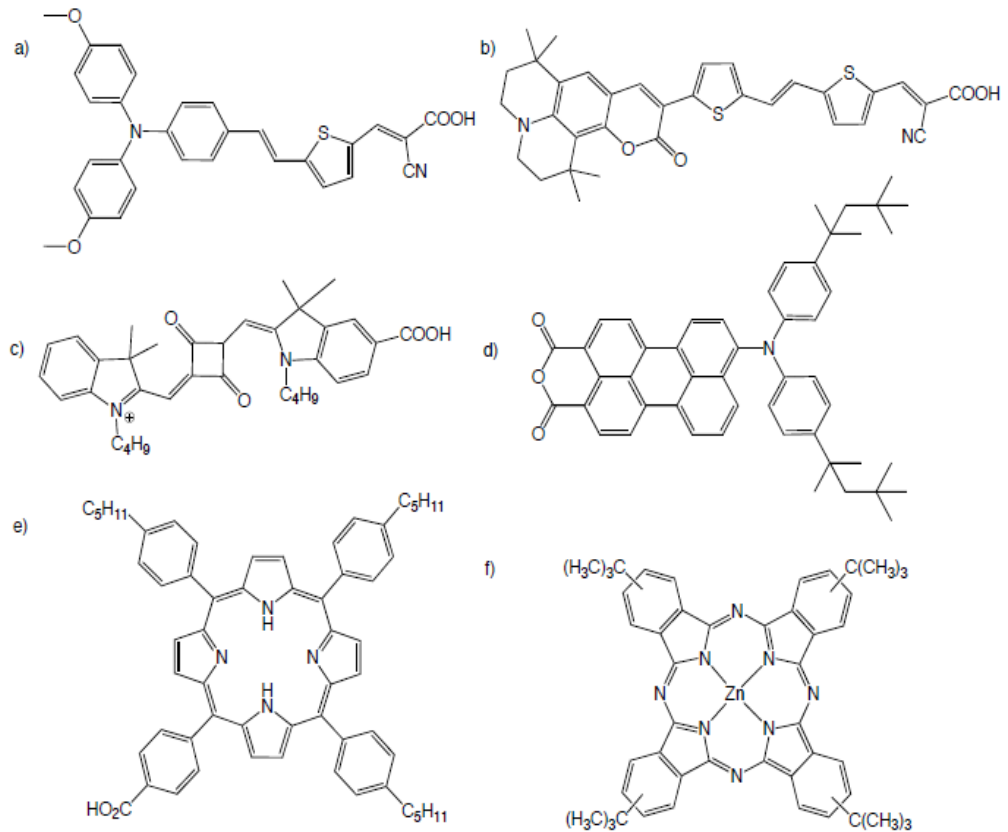
Rutenyum polipiridil komplekslerinin, güneş enerjisinin elektrik enerjisine dönüştürülmesinde foto-duyarlılaştırıcılar olarak hareket etme potansiyeli ilgi çekici bir çalışma konusu haline gelmiştir (Islam ve diğ. 2003; Kalyanasundaram ve Grätzel 1998; Polo ve diğ. 2004). Uygun moleküler tasarım sayesinde rutenyum polipiridil kompleksleri, UV-görünür bölgede absorpsiyon yapan ve farklı yükseltgenme basamaklarına sahip çok çeşitli renkler sergileyebilir. Alanda ilk buluş, 1991'de O'Regan ve Grätzel tarafından yayınlanan ilk makale ile, geniş bant boşluklu mezo-yarıiletkenlerin hassasiyetine üzerine yeni bir güneş hücresi türü bildirilmiştir (O'Regan ve Grätzel 1991). O zamandan beri, boyaya duyarlı güneş hücreleri kapsamlı bir şekilde araştırılmıştır. Geçen on yıl içinde DSSCs'ler üzerinde foto-anod katman, buna karşı elektrodlar, sıvı veya katı elektrolitler olmak üzere çeşitli yardımcı

ekipmanlar denenmiştir. Bu noktada en önemli nokta kuşkusuz fotoduyarlaştırıcı boya olmuştur. Çünkü, uyarılma yöntemi ve elektronun enjeksiyon mekanizması bakımından güç dönüşüm verimliliğini direkt olarak etkileyen başroldeki malzemedir. Güneş pili uygulamaları için birçok farklı bileşik araştırılmıştır. Üç ana gruba ayrılabilirler: metal içeren kompleksler (Polo ve diğ. 2004), organik boyalar (Mishra ve diğ. 2009; Ooyama ve Harima, 2009) ve doğal bileşikler (Smestad ve Gratzel 1998). Mononükleer ve polinükleer geçiş metal kompleksleri, ışığa duyarlı hale getiriciler olarak geniş çapta incelenmiştir (Bignozzi ve diğ. 2000). Farklı sabitleyici (anchoring) ligandlarının katılması veya farklı kromoforik grupların katılması gibi boya bileşenlerinin sistematik optimizasyonu, Ru(II) (Nazeeruddin ve diğ. 2004; Islam ve diğ. 2003), Os(II) (Heimer ve diğ. 1993; Kuciauskas ve diğ. 2001), Pt(II) (Islam ve diğ. 2001; Geary ve diğ. 2005), Re(I) (Hasselmann ve Meyer 1999), Cu(I) (Alonsove ve diğ. 1994; Bessho ve diğ. 2008) veya Fe(II) (Ferrere 2000; Ferrere ve Gregg 1998) gibi farklı metal iyonlarına dayanan boyalarda test edilmiştir. (Şekil 5.1). Bununla birlikte, DSSC'lerde en çok kullanılan bileşikler rutenyum kompleksleridir. Kolayca ayarlanabilen redoks ve fotofiziksel özellikler ve bu komplekslerin sentetik yaklaşımı, farklı ligandların ardışık olarak katılmasına izin verir, bu bileşikleri yarı iletken duyarlılaştırma için mükemmel potansiyel adaylar haline getirir.



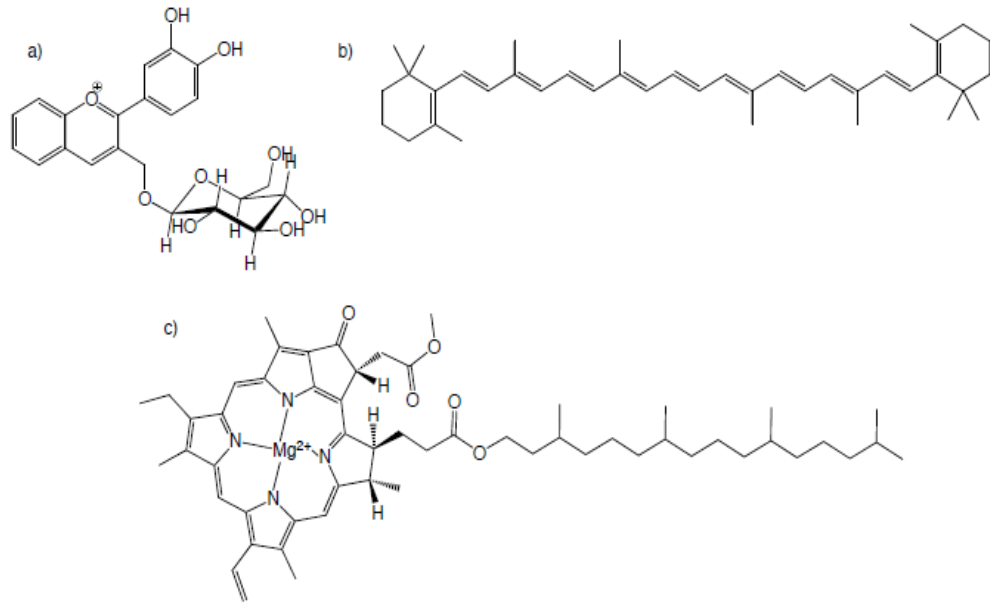
Şekil 5.1: Metal-içerikli duyarlılaştırıcıların moleküler yapıları (a) oktahedral Ru(II) kompleksi (Nazeeruddin ve diğ. 2005), (b) oktahedral Os(II) kompleksi (Argazzi, 2004), (c) kare düzlem Pt(II) kompleksi (Islam ve diğ. 2001), (d) oktahedral Re(I) kompleksi (Hasselmann ve Meyer, 1999), (e) tetrahedral Cu(I) kompleksi (Bessho ve diğ. 2008), (f) oktahedral Fe(II) kompleksi (Ferrere 2000).

Metal kompleks duyarlaştırıcılarına ek olarak, çok çeşitli organik boyalar araştırılmıştır. Bu tür boyalar, daha yüksek molar sönme katsayıları, ucuz ve nispeten kolay hazırlama ve saflaştırma teknikleri, çok çeşitli farklı yapılar ve kromoforik gruplar, reaktiflerin erişilebilirliği ve bariz gerçek gibi metal içeren analoglarına kıyasla çeşitli avantajlar sunar. Porfirinler, ftalosiyaninler, perilenler, squarainler, konjuge donör-alıcı kısımlar, vb. gibi organik boyalar araştırılmıştır (Şekil 5.2) (Mishra ve diğ. 2009; Ooyama ve Harima 2009; Imahori ve diğ. 2009). Bununla birlikte, organik boyalardan hazırlanan cihazlarla elde edilen verimlilik hala rutenyum bazlı DSSC'lerden daha düşüktür. Metal içermeyen boyaların ana olumsuz özellikleri, daha zayıf güneş ışığının toplanmasına, TiO₂ iletim bandına elektron enjeksiyonunu önleyen agrega oluşturma eğilimi ve metal komplekslerine kıyasla daha düşük bir stabiliteye neden olan dar emilim bantlarıdır.



Şekil 5.2: Bir seri organik boyaların moleküler yapıları. (a) bir trifenil amin donör iskeleti ile donör- π -alıcı boya (Hagberg ve diğ. 2008), (b) bir kumarin donör iskeleti ile donör- π -alıcı boya (Wang ve diğ. 2007), (c) skuarin boyası (Yum ve diğ. 2007), (d) perilen boyası (Edvinsson ve diğ. 2007), (e) porfirin boyası (Fornelli ve diğ. 2008) ve (f) ftalosiyanin boyası (Cid ve diğ. 2007).

Doğal fotoduyarlaştırıcılar fotovoltaiik moleküler cihazlarda boya olarak da kullanılabilir. Doğal boyalar, temel olarak eğitim amaçlı, DSSC'lerin hazırlanması için hızlı, düşük maliyetli ve çevre dostu bir kaynak olarak kullanılan bitkiler, çiçekler ve meyvelerden ekstrakte edilen pigmentlerdir. En çok çalışılan boyalar antosiyaninlerdir, ancak bu tür boyanın genel verimleri organik veya metal kompleks duyarlaştırıcılara kıyasla genellikle çok daha düşüktür (Şekil 5.3) (Calogero ve Marco 2008; Kay ve Gratzel 1993; Smestad ve Graetzel 1998).

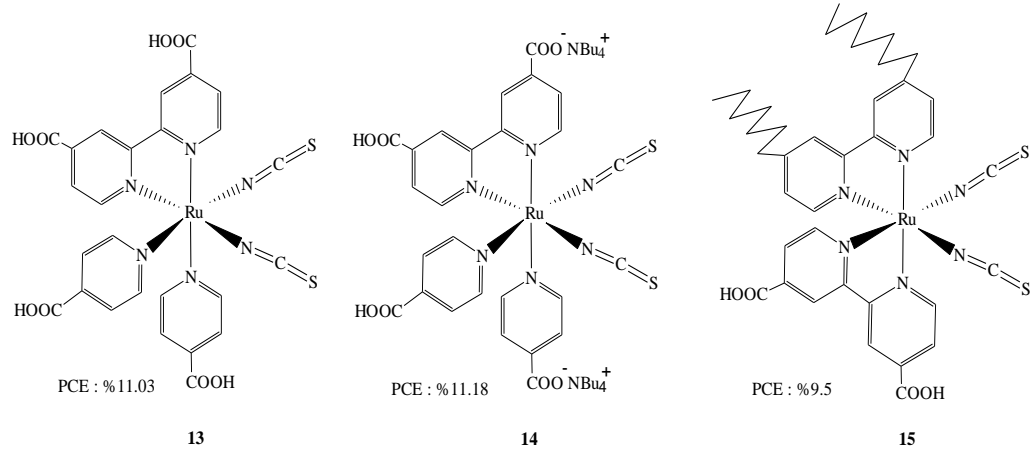


Şekil 5.3: DSSCs’de kullanılan doğal boyaların moleküler yapıları. (a) Siyanin boyası (Smestad ve Gratzel 1998), (b) β -karoten boyası (Suryana ve diğ. 2013), ve (c) klorofil bir boya (Kay ve Graetzel 1993).

Fotovoltaiik (güneş) hücre sisteminde, ışığı fotoduyarlaştırıcı boyanın absorplaması fotovoltaiik sürecin en önemli basamağıdır. Bu yüzden DSSC’lerde boyanın elektromanyetik spektrumun görünür bölge aralığında absorpsiyonunu sağlayacak konjugatif gruplar ve ayrıca elektronik özellikleri belirlemede kullanılan süstitüentler önemlidir. Ru^{II} -polipiridin kompleksleri foto-kimya, foto-fizik, foto-kataliz, elektrokimya, elektron ve enerji transfer prosesi vs. uygulama alanlarında kullanılmaktadır (Freys ve diğ. 2012; Adeloye ve Ajibade 2014). $Ru(II)$ -komplekslerinin uyarılmış hal durumundaki özellikleri metale bağlı ligandın düşük enerjideki boş enerji seviyesine, yine ligand π^* orbitali enerji seviyesine ve rutenyum $d\pi$ orbital enerji düzeylerine bağlıdır. Dolayısıyla Ru komplekslerinde bu işlevselliği ayarlayabilmek için genellikle destekleyici gruplarda kullanılır. Bunlara $COOH$,

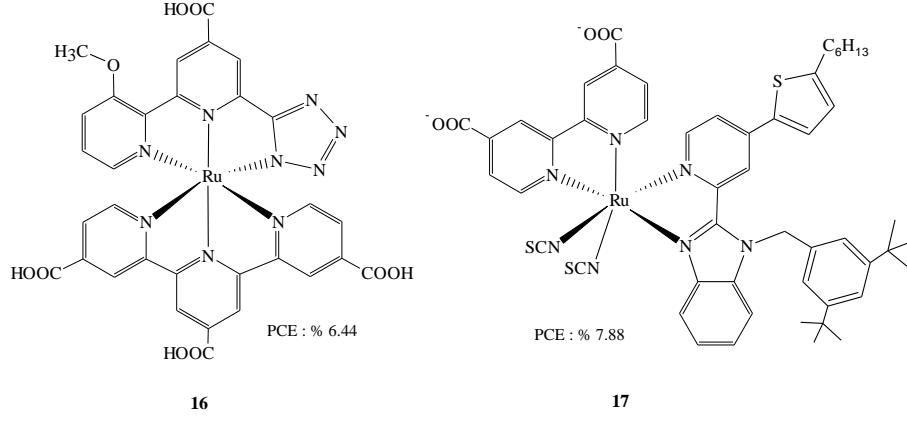
COOEt gibi elektron çekici gruplar örnek verilebilir ki, bu yardımcılar düşük π^* enerjileri ile emisyon dalga boyunu artırılmasına neden olurlar. Metil gibi elektron verici gruplar rutenyum merkezini kararlı halde tutarak enerji band mesafesini artırır ki buda kuantum verimi ve ayrıca uyarılmış halin süresini uzatır. HOMO enerji seviyesi yüksek ligand elektron verici özelliği güçlü olurken, LUMO enerji seviyesi düşük ligand ise elektron-çekici özelliği güçlü olabilir. Bu yönüyle, Ru-polipiridinlerin redoks yetenekleri elektron verici ya da elektron çekici özelliğe sahip ligandlar ile ince ayarlanabilir, metal-ligand yük transferi sağlanabilir (Grabulosa ve diğ. 2009).

1990'lı yıllarda Gratzel ve Oregan tarafından yapılan çalışmalar sonucunda yüksek PCE verimliliğine ulaştıkları **13** tipindeki boya keşfedilmiştir. Yine daha sonraki yıllarda da yüksek dönüştürme verimliliklerine sahip rutenyum içeren boyalar **14**, **15** ve $[\text{Bu}_4\text{N}]_3[\text{Ru}(\text{tctpy})(\text{NCS})_3]$ hazırlanmıştır (Şekil 5.4) (Hagfeldt ve diğ. 2010; She ve diğ. 2015).



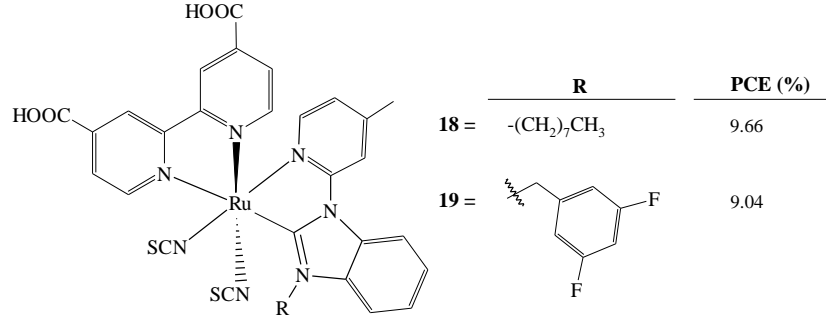
Şekil 5.4: DSSC'de yüksek dönüştürme verimliliğine sahip bazı Ru içerikli boyalar

Bununla birlikte, tiyosiyanat grubu içermeyen rutenyum kompleksleriyle araştırmalarda da yine yüksek güç dönüşüm verimliliklerine ulaşılmıştır (Şekil 5.5, **16**) (Wu ve diğ. 2016). Son yıllarda, piridin-benzimidazollerin süstitüe grup içeren türevlerini içeren birçok çalışma yapılmış, ilgi çekici kimyasal ve fotovoltaik yetenekler sergiledikleri gözlenmiş olup bunlardan **17** tipindeki Ru kompleksi yüksek PCE değerine sahip olmuştur (Pashaei ve diğ. 2016; Jella ve diğ. 2015).



Şekil 5.5: DSSC’de yüksek dönüştürme verimliliğine sahip bazı Ru içerikli boyalar

DSSC’lerde fotoduyarlayıcı boya olarak kullanılmak üzere, Şekil 5.6’de verilen **18** ve **19** nolu Rutenyum kompleksleri hazırlanarak bunların güneş enerjisini dönüştürme verimlilikleri araştırılmıştır. **18** için PCE; %9,69 iken, **19** için ise %9,04 olarak bulunmuştur. Referans alınan boya değerlerine yakın olması ise kuvvetli elektron-verici olan NHC ligandından ileri gelmektedir (Chang ve diğ. 2010).



Şekil 5.6: N-Heterosiklik karben/Piridin bazlı-Ru duyarlayıcılar

5.2 Su Ayırışması ve CO₂ İndirgeme

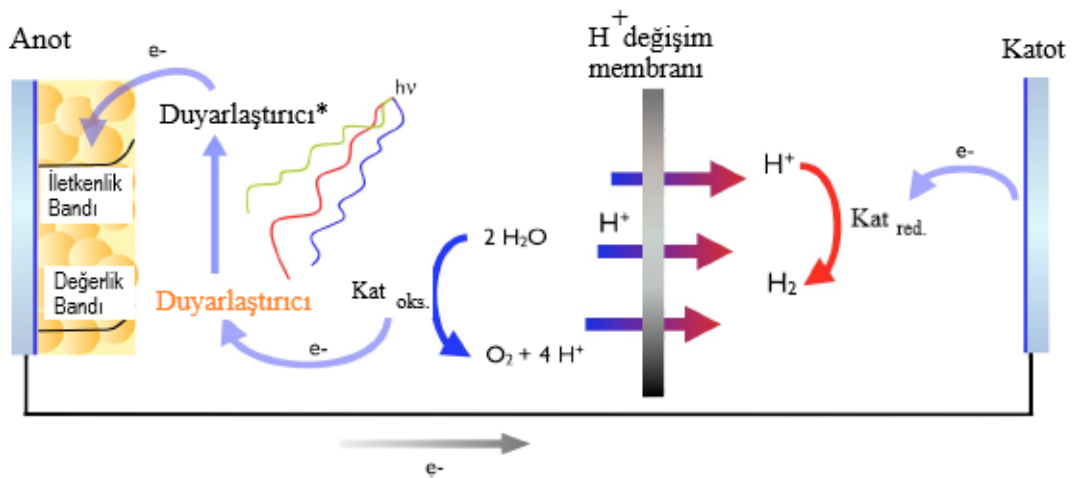
Yapay fotosentezin amacı, çevre dostu enerji kaynakları elde etmek için bitkiler ve diğer fotosentetik organizmalar tarafından gerçekleştirilen su ve güneş ışığının dönüşümünü taklit etmektir (Meyer 1989). Karbonsuz yakıtların (H₂) oluşumuyla sonuçlanan ilginç bir reaksiyon, suyun ayırışmasıdır.

Işığa bağlı homojen su ayırma cihazları, moleküler seviyede en az üç temel bileşen içerir ki bunlar; bir fotoduyarlayıcı, bir su oksitleyici katalizörü ve bir hidrojen indirgeme katalizörüdür (Brimblecombe ve diğ. 2009). Rutenyum kompleksleri, karakterizasyon kolaylığı nedeniyle su oksidasyon katalizörleri ve

boyaları olarak kullanıldığında önemli bir rol oynar (Sala ve diğ. 2009). Bugüne kadar, dimerik ve monomerik rutenyum akua-polipiridil kompleksleri; elektronları ve protonları kaybetme ve kazanma kapasiteleri ve çok sayıda kararlı oksidasyon durumu nedeniyle en iyi incelenmiş ve karakterize edilen oksidasyon katalizörleridir (Gersten ve diğ. 1982; Sens ve diğ. 2004; Zong ve Thummel 2005). Diğer yandan, rutenyum fotoduyarlaştırıcıları, oksidasyon katalizörünün oksidasyon potansiyelinden daha yüksek bir oksidasyon potansiyeline sahip görünür ışığı emebilen polipridil kompleksleridir.

Suyun hidrojen ve oksijene dönüştürülmesi için ilginç bir yaklaşım, bir güneş yakıt hücresi veya boya duyarlılaştırılmış fotoelektrokimyasal hücre (DSPEC) adı verilen tam bir fonksiyonel cihaz katalitik sistemidir (Şekil 5.7) (Herrero ve diğ. 2008). Bu cihaz, oksidasyon ve indirgeme reaksiyonlarının bir elektrokimyasal hücrenin katotunda ve anot elektrotlarında gerçekleştiği, boyaya duyarlı güneş pilinin modifikasyonuna dayanmaktadır.

CO₂'nin indirgenmesi, su oksidasyon tepkimesinden türetilen elektronlar ve protonlarla, ışıkla çalışan bir tepkimeyle gerçekleştirilebilir. CO₂'nin daha karmaşık kimyasallara indirgeme tepkimesi, DSPEC'ler için kullanılana benzer şematik bir diyagramda tam fonksiyonel cihazlara da entegre edilebilir. Metal hidrit bağına CO₂ molekülleri ekleyebilen bir rutenyum hidrit kompleksi, bir CO₂ indirgeme katalizörü olarak kullanılabilir (Jessop ve diğ. 2004).

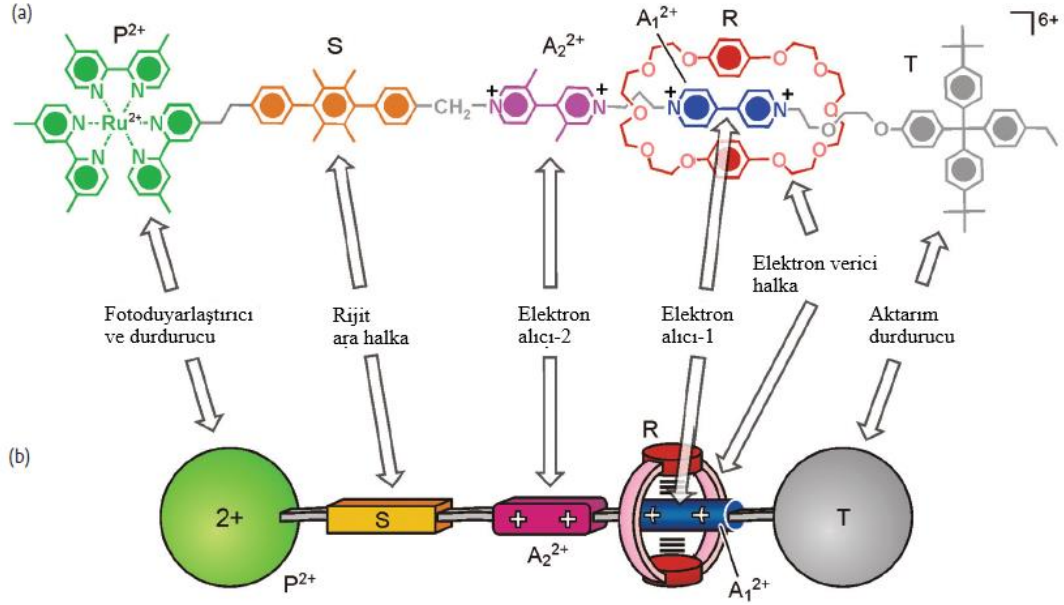


Şekil 5.7: H₂O oksidasyonu yapan bir DSPEC hücresi için şematik diyagram (Herrero ve diğ. 2008).

5.3 Işıklı Çalışan Moleküler Cihazlar ve Makineler

Moleküler bir cihaz, belirli bir işlevi yerine getirmek üzere tasarlanmış moleküler bileşenlerin bir araya getirilmesidir; moleküler bir makine ise harici bir uyarıyı mekanik benzeri harekete dönüştürebilen özel bir moleküler cihaz türüdür. Moleküler cihazlar ve makineler için enerji kaynağı kimyasal, fotokimyasal veya elektrokimyasal uyarıcılardan kaynaklanabilir. Bununla birlikte, ışıkla uyarma, sistem kimyasal reaktiflerin eklenmesi ile değiştirilmediğinden, bu tip güç sistemlerine giden en ilginç yollardan biridir (Ballardini ve diğ. 2001). Bu nedenle, lüminesans veya foto-redoks aktif metal kompleksleri, moleküler cihazların ve makinelerin inşası için temel bileşenler olarak kullanılmıştır (Şekil 5.8) (Balzani ve diğ. 2008).

Moleküler cihaz örnekleri; moleküler teller, moleküler anahtarlar ve moleküler anten reseptörleridir. Moleküler teller, bir verici ve bir alıcı birim arasında uzun mesafelerde ve belirlenen bir yönde elektron veya yük aktarımlarına izin veren moleküler tabanlı cihazlardır (Grosshenny ve diğ. 1996). Moleküler anahtarlar, bağlayıcının yapısı veya konformasyonu üzerinde geri dönüşümlü modifikasyonlar ile moleküler cihazın iki bileşeni, bir alıcı ve bir donör ünitesi arasındaki elektron veya enerji transferine izin verebilir veya engelleyebilir (Otsuki ve diğ. 2008). Bu iki tip moleküler cihazda, *rutenyum polipiridil kompleksleri*, ışığa maruz bırakıldığında moleküler cihazın alıcı kısmına bir elektron aktarabilen kromoforik ajanlar olarak kullanılır. Öte yandan dendrimerler, birkaç kromoforik bileşenin olay ışığını emdiği ve uyarma enerjisini ortak bir alıcı bileşene doğru yönlendirdiği organize sistemlerdir (Serroni ve diğ. 2003; Voegtle ve diğ. 1999). Bu tip cihazlarda, rutenyum kompleksleri enerjiyi başka bir metal merkezine aktarabilen bir kromoforik ajan; veya dendrimerin birkaç aromatik biriminin UV ışığını emdiği ve enerjiyi rutenyum metal merkezine aktardığı iç enerji kapanı olarak hareket edebilir.



Şekil 5.8: Rotaksan $+6$ modüler yapısını gösteren kimyasal formülü (a) ve şematik gösterimi (b). Moleküler modeller, rotaksan molekülünün yaklaşık 5 nm uzunluğunda ve ~ 1.3 nm halka çapına sahip olduğunu gösterir (Credi 2006).

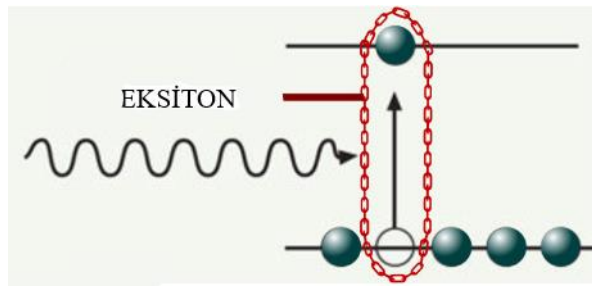
Moleküler makineler, harici bir enerjiyi sistemin bazı bileşenlerinin büyük bir yer değiştirmesine dönüştürür (Balzani ve diğ. 2003). Moleküler makineler tarafından pratik uygulamalar için gerçekleştirilen en önemli hareketler, doğrusal ve döner hareketler, moleküler yapılarındaki değişiklikler, bileşenlerin ve kasılmaların ve uzantıların yer değiştirmesidir. Özellikle ilginç moleküler makineler, rutenyum komplekslerinin, elektron yoluyla hareketleri uyarabilen veya moleküler makinelerin alıcı parçalarına transferleri yükleyebilen fotoduyarlayıcılar olarak kullanılabilenlerdir (Bonnet ve Colin 2008).

5.4 Işık Yayan Cihazlar

Bir ağır geçiş metali elemanına sahip olan organometalik kompleksler, güçlü fosforesans yayıcılar olup, onların varlığı ışık yayan cihazlardaki çalışmaları uygun hale getirir (Yersin 2004). Bu tür cihazlar ekran ve aydınlatma uygulamaları için çok ilginçtir.

Organik ışık yayan diyotlar (OLED'ler), iki elektrot arasındaki yayıcı bir aromatik organik katmana dayanır. Bir elektrik potansiyeli uygulandığında, organik katman anotta yükseltgenir ve katotta indirgenir ve organik katmandaki elektronlar ve

delikler arasında rekombinasyon, HOMO ve LUMO organik molekülleri arasındaki farka benzer bir enerjiye sahip bir eksiton üretir (Şekil 5.9). Tris-(bidentat) $[\text{Ru}(\text{NN})_3]^{+2}$ gibi rutenyum kompleksleri, ışık yayan cihazlarda tek bir yayan katman formunda (Handy ve diğ. 1999; Buda ve diğ. 2002) kullanılabilir, polimerize edilebilir (Mak ve Chan 2008) veya eylemsiz bir katı matrise (Gong ve diğ. 1998) dahil edilebilir. Bununla birlikte, ışığın yayılması, rutenyum kompleksinin yükseltgenmiş $[\text{Ru}(\text{NN})_3]^{+3}$ ve indirgenmiş $[\text{Ru}(\text{NN})_3]^+$ formları arasındaki rekombinasyon tepkimesinden kaynaklanmaktadır (Leprêtre ve diğ. 2002).



Şekil 5.9: Eksiton oluşumu (Snoke, D.W. 2006).

5.5 Optik Moleküler Kemosensörler

Kemosensörler, belirli bir analit türüne spesifik bir tepki gösteren moleküllerdir. Optik kemosensörler, özel türlerde ömür süresi veya yoğunluğu, emisyon veya absorpsiyon spektrumlarında bir değişiklik sunar.

Diatomik oksijen iyi bilinen bir ışıldama söndürücü olduğundan, rutenyum polipiridil kompleksleri O_2 'nin saptanması için yaygın olarak kullanılmaktadır (Demas ve DeGraff 1997). Ek olarak, bu bileşikler seçici anyonları (halojenler, CH_3COO^- , H_2PO_4^-), kationlar (H^+ , metal iyonları), küçük moleküller (CO_2 , NH_3) ve biyomolekülleri analitlerin optik tespiti için uygun hale getirir (Demas ve DeGraff 2001). Ayrıca rutenyum kompleksleri, kovalent veya kovalent olmayan bağlar yoluyla geçirgen bir katı matris (örneğin; zeolitler, polimerler, sol-jel tipi destekler vb.) üzerine hareketsizleştirilebilir. Bir kemosensörün katı bir yüzeye sabitlenmesi, taşınabilir cihazların hazırlanmasına ve ticarileştirilmesine izin verir.

5.6 Biyomoleküllerle Etkileşim

Kararlı, inert ve suda çözünen geçiş metali kompleksleri, kemoterapide ve oldukça hassas teşhis ajanlarının geliştirilmesinde yaygın olarak kullanılmaktadır (Lo, 2007). Özellikle, rutenyum kompleksleri spektrumların görünür bölgesinde uzun ömürlü bir lüminesans gösterir, bu da tespit ve görüntüleme çalışmalarında kullanılmalarını sağlar. Ayrıca, absorpsiyon ve emisyon spektrumlarının, yoğunluklarının ve ömürlerinin DNA veya proteinler gibi farklı biyomolekül mikroçevrelerine duyarlılığı, bu kompleksleri biyomolekül algılama için çekici adaylar haline getirir (Xiong ve Ji 1999). Rutenyum kompleksinin ligandlarını değiştirerek, biyomoleküllere bağlanmanın doğası ve gücü değiştirilebilir. Bu nedenle, kemosensörler olarak kullanılan rutenyum polipiridil kompleksleri, kovalent veya kovalent olmayan bağlar yoluyla biyomoleküller ile etkileşime girebilir.

"Prob", katyonik metal kompleksleri ile polianyonik nükleik asitler arasındaki elektrostatik çekim gibi kovalent olmayan etkileşimler yoluyla biyomolekülleri bağlayan komplekslere verilen addır. Diğer yandan, kovalent bağlar yoluyla biyomoleküllerle etkileşime giren rutenyum komplekslerine "etiketler" denir. Bu metal kompleksleri, iki farklı biyomolekül parçası arasında bir ışıltama bağlayıcısı olarak sokulabilir veya biyomolekülleri bağlamak için spesifik bir reaktif grupta işlevselleştirilebilir (Verdu 2010).

6. DENEYSEL BÖLÜM

6.1 Araç ve Gereçler

Sentezlerde deneyler standart Schlenk tekniği kullanılarak ve havaya hassas maddeler için argon gazı atmosferi koşullarında deneyler yapılmış olup, deneylerde kullanılan cam malzemeler, deneyden önce vakum altında ısıtılarak içerisindeki nem ve oksijen uzaklaştırıldıktan sonra kuru inert gaz ile eklenmiştir. Analitik saflıkta satın alınan reaktifler saflaştırılmadan ve çözücüler ise kurutulmadan direkt olarak kullanılmıştır.

6.1.1 Kullanılan Kimyasal Maddeler

Ligandların sentezlerinde kullanılan benzil amin, *n*-heksil amin, *iso*-bütil amin ve *n*-propil amin MERCK firmasından; 4,4'-dimetil-2,2'-bipiridin, HCl, H₂SO₄, KOH, MgSO₄.7H₂O, CrO₃ ve komplekslerin sentezinde kullanılan dichloro(*p*-cymene)ruthenium(II); tepkime çözücüsü ve ayırma-saflaştırma işlemlerinde kullanılan çözücülerden EtOH, MeOH, THF, Et₂O, CHCl₂ ve CHCl₃ Aldrich firmasından ticari olarak temin edildi.

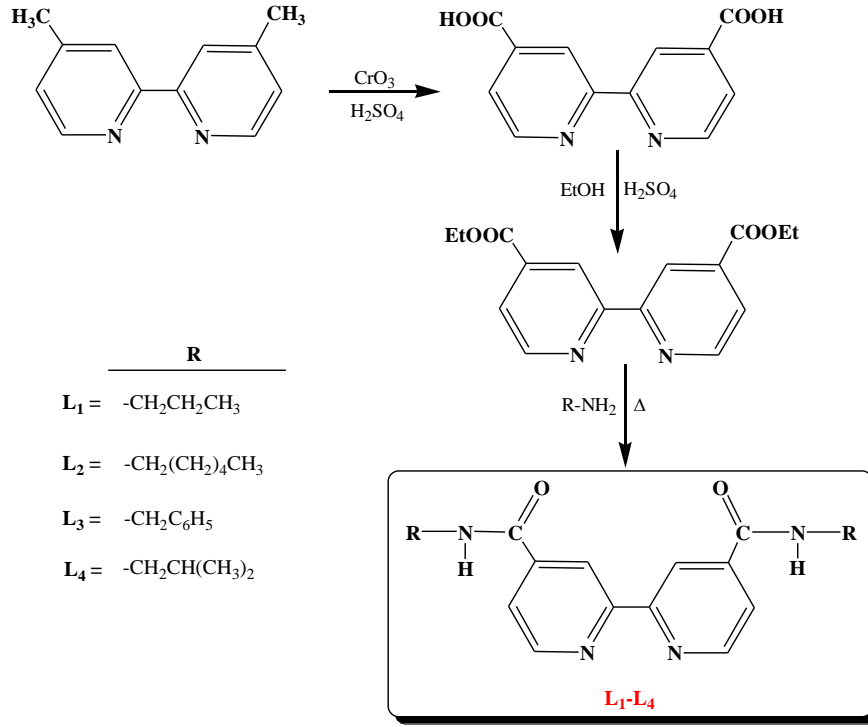
6.1.2 Kullanılan cihazlar

Ligand ve rutenyum(II)-komplekslerinin hazırlanmasında; hassas tartımlar için Precisa XB 220A marka (10⁻⁴ hassasiyetli) elektronik hassas terazi, ısıtma ve karıştırma prosedürlerinde Heidolph markalı manyetik karıştırıcılı-ısıtıcı, çözücülerin değiştirilmesi ve uzaklaştırılması için Büchi B-100 marka döner buharlaştırıcı cihazı kullanılmıştır. Bileşiklerin yapı-karakterizasyonu işlemlerinde spektroskopik yöntemlerden yararlanılmıştır. Infrared spektrumları, Perkin Elmer FT-ATR spektrometre cihazında alınmıştır. UV-Vis spektroskopi ölçümleri, çift yollu Shimadzu 1800 UV-Vis spektrofotometresi kullanılarak alınmış olup, ölçümler hızlı tarama modunda ve 1 nm aralıkla, kuvarz küvet içerisinde yapılmıştır. ¹H ve ¹³C-NMR spektrumları Varian VNMRJ 400 MHz spektrometre cihazı kullanılarak elde edilmiştir. NMR spektrumlarının alınmasında çözücü olarak CDCl₃, iç standart olarak

TMS kullanıldı. J değerleri Hz olarak verilmiştir. Kütle spektrumları, Thermoscientific LC/MS/MS, (iyonlaştırma tekniği ile) kütle spektrometresinde alınmıştır. Elektrokimyasal ölçümler DropSens μ Stat potansiyostat kullanılarak gerçekleştirilmiştir.

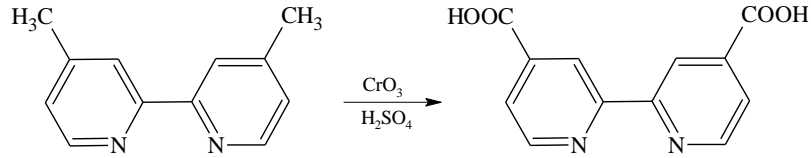
6.2 N,N' -dialkil-4,4'-dikarboksiamit-2,2'-bipiridin Ligandlarının (L_1 - L_4) Sentezi

Ru(II)-komplekslerinin hazırlanmasında kullanılacak olan ligand türevleri (N,N' -dialkil-2,2'-bipiridin-4,4'-dikarboksiamit, L_1 - L_4), üç aşamada sentezlenmiştir (Şekil 6.1). Birinci aşamada, ticari olarak satın alınan 4,4'-dimetil-2,2'-bipiridin kullanılarak, krom(VI) oksit ve H_2SO_4 eşliğinde 4,4'-dikarboksilik asit-2,2'-bipridin bileşiği sentezlenmiştir (Garelli ve Vierling, 1992). İkinci aşamada, 4,4'-dikarboksilik asit-2,2'-bipridin'nin etanolde H_2SO_4 ile etkileştirilmesiyle 4,4'-dietoksikarbonil-2,2'-bipiridin sentezlenmiştir (Günyar ve diğ. 2010). Üçüncü aşamada ise 4,4'-dietoksikarbonil-2,2'-bipiridin'nin ilgili alifatik-amin türevleri ile etkileştirilmesiyle ligand olarak kullanılacak N,N' -dialkil-4,4'-dikarboksiamit-2,2'-bipiridin türevleri (L_1 - L_4) elde edilmiştir. N,N' -dipropil-4,4'-dikarboksiamit-2,2'-bipiridin (L_1), N,N' -diheksil-4,4'-dikarboksiamit-2,2'-bipiridin (L_2), N,N' -dibenzil-4,4'-dikarboksiamit-2,2'-bipiridin (L_3) literatüre göre sentezlenmiş olup, N,N' -diisobütil-2,2'-bipiridin-4,4'-dikarboksiamit sentezinde (L_4) alifatik amin olarak diisobütil amin kullanılmıştır. (Gören 2014; Sahin 2018; Hallet ve Jones 2011).



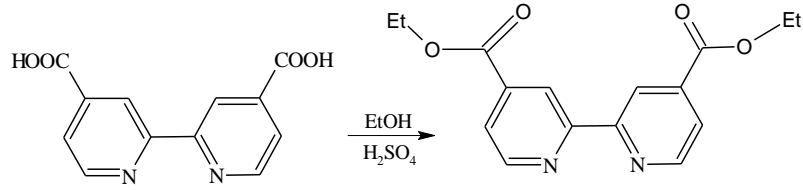
Şekil 6.1: *N,N'*-dialkil-4,4'-dikarboksiamit-2,2'-bipiridin ligantlarının sentezi

6.2.1 4,4'-dikarboksilik asit-2,2'-bipiridin sentezi



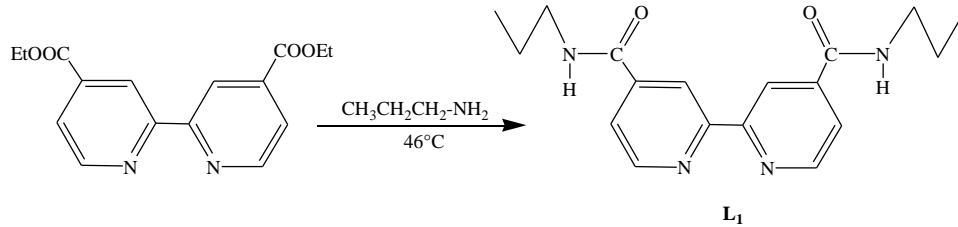
4,4'-dimetil-2,2'-bipiridin (1,00 g, 5,40 mmol) 12,5 mL derişik H_2SO_4 'de çözüldü. Çözelti buz banyosunda $0^\circ C$ 'de soğutulduktan sonra, CrO_3 (3,25 g, 32,57 mmol) az miktarlarda belirli aralıklar da 1 saat sürede çözeltiliye eklendi. Karışım rengi yeşil renge dönünceye kadar 4 saat süreyle $75^\circ C$ 'de, 10 saat sürede oda sıcaklığında karıştırıldı. Süre sonunda karışım, buz-su karışımına döküldü. Yeşil çökelek santrifüj yardımıyla ayrıldı ve birkaç kez su ile yıkandı. Daha sonra, yeşil renkli madde su ile süspanse edildi ve çözelti bazik oluncaya kadar KOH eklenerek hızlıca karıştırıldı. Açık-mavi çözünmeyen tortu çökelek süzüldü ve su ile yıkandı. Oluşan süzüntüye yavaş yavaş derişik HCl ilave edildi. Oluşan renksiz katı süzüldü ve su ile birkaç kez yıkandıktan sonra sırasıyla MeOH ve en son Et_2O ile yıkandıktan sonra kurumaya bırakıldı (Garelli ve Vierling 1992). Renk: beyaz katı; Verim: %85 (1,12 g) FT-ATR (cm^{-1}): (OH): 3115; (C=O): 1709, (bpy): 1604, 1563 ; (C-O): 1284.

6.2.2 4,4'-dietoksikarbonil-2,2'-bipiridin sentezi



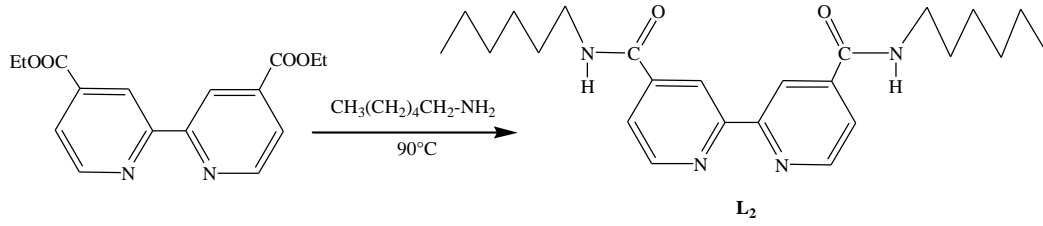
Buz banyosu içersinde (0°C), 4,4'-dikarboksilik asit-2,2'-bipiridin (1,13 g, 4.64 mmol) 18,0 mL EtOH ve 1,5 mL derişik H₂SO₄ eklenerek karıştırıldı. Daha sonra, inert ortamda 8 saat süreyle reflaks edildi. Süre sonunda, karışım 50 mL suya döküldü ve beyaz bulamaç oluştu. Karşıma yedi kez 25mL'lik CHCl₃ çözücüsü eklenerek madde ekstrakte edildi. CHCl₃ fazı kuru MgSO₄ ile muamele edilerek süzüldü. Çözücü evaporatörde uçuruldu (Günyar ve diğ. 2010). Renk: Beyaz katı; Verim: %58 (0,81 g). FT-ATR (cm⁻¹): (C=O): 1724; (Alifatik C-H): 2973-2990; (bpy): 1597, 1557; (C-O): 1098; (C=N): 1557.

6.2.3 N,N'-dipropil-4,4'-dikarboksiamit-2,2'-bipiridin sentezi (L₁)



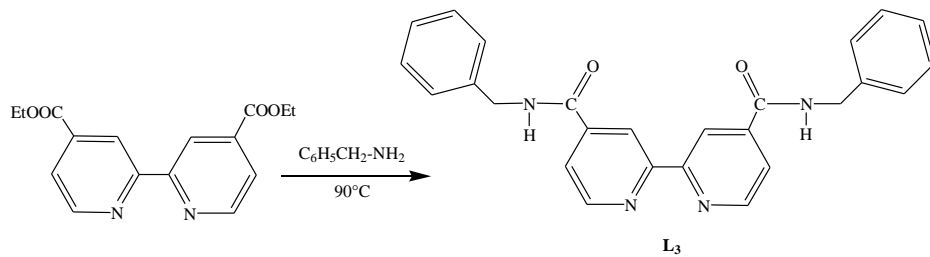
4,4'-dietoksikarbonil-2,2'-bipiridin (0,500 g 1,665 mmol) ve 17 mL propil amin eklenerek 46°C'de 72 saat süreyle karıştırıldı ve oda sıcaklığına soğutuldu. Oluşan beyaz renkli katı süzüldü, Et₂O ile yıkandı ve kurutuldu (Gören, 2014; Sahin, 2018; Hallet ve Jones, 2011). Renk: Beyaz katı; Verim: %75 (407,6 mg). FT-ATR (cm⁻¹): (N-H): 3285; (Ar-H): 3065; (Alifatik C-H): 2873-2961; (bpy): 1592, 1532; (C=O): 1635; (C-N): 1373. ¹H-NMR (400 MHz, DMSO-d₆): δppm= 0,90 (t, 6H, J= 7,4 Hz, CH₃-CH₂CH₂); 1,55 (m, 4H, CH₃CH₂-CH₂); 3,26 (q, 4H, J= 6,5 Hz, CH₃CH₂CH₂); 7,83 (dd, J= 5,0 Hz, J= 1,8 Hz, 2H, Ar-CH, bpy); 8,77 (dd, 2H, J= 1,6 Hz, J= 0,8 Hz, Ar-CH, bpy); 8,84 (dd, 2H, J= 5,0 Hz, J= 0,6 Hz, Ar-CH, bpy); 8,92 (t, 2H, J= 5,6 Hz, NH).

6.2.4 *N,N'*-diheksil-4,4'-dikarboksiamit-2,2'-bipiridin sentezi (L₂)



4,4'-dietoksikarbonil-2,2'-bipiridin (0,500 g 1,665 mmol) ve 40,0 mL *n*-heksil amin eklenerek 90°C'de 72 saat süreyle karıştırıldı ve oda sıcaklığına soğutuldu. Oluşan beyaz renkli katı süzüldü, Et₂O ile yıkandı ve kurutuldu (Gören, 2014; Sahin, 2018; Hallet ve Jones, 2011). Renk: Beyaz katı; Verim: %82 (560,5 mg). FT-ATR (cm⁻¹): (N-H): 3305; (Ar-H): 3047; (Alifatik C-H): 2871-2957; (bpy): 1592, 1552; (C=O): 1632; (C-N): 1374. ¹H-NMR (400 MHz, DMSO-d₆): δppm= 0,86 (t, 6H, *J*= 6,8 Hz, CH₃-(CH₂)₅-heksil); 1,28 (m, 12H, CH₃CH₂-CH₂-CH₂-CH₂CH₂-heksil); 1,54 (m, 4H, CH₃(CH₂)₃CH₂CH₂-heksil); 3,29 (q, 4H, *J*= 4,6 Hz, CH₃(CH₂)₄CH₂-heksil); 7,82 (dd, 2H, *J*=5,2 Hz, *J*= 1,6 Hz, Ar-CH, bpy); 8,76 (dd, 2H, *J*= 1,6 Hz, *J*= 0,8 Hz, Ar-CH, bpy); 8,84 (dd, 2H, *J*= 5,2 Hz, *J*= 0,8 Hz, Ar-CH, bpy); 8,90 (t, 2H, *J*= 5,6 Hz, NH).

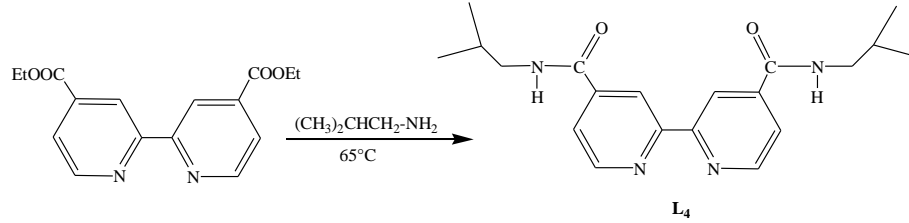
6.2.5 *N,N'*-dibenzil-4,4'-dikarboksiamit-2,2'-bipiridin sentezi (L₃)



4,4'-dietoksikarbonil-2,2'-bipiridin (0,500 g 1,665 mmol) ve 55 mL benzil amin eklenerek 90°C'de 72 saat süreyle karıştırıldı ve oda sıcaklığına soğutuldu. Oluşan beyaz renkli katı süzüldü, Et₂O ile yıkandı ve kurutuldu Gören, 2014; Sahin, 2018; Hallet ve Jones, 2011). Renk: Beyaz katı; Verim: %68 (478.3 mg). FT-ATR (cm⁻¹): (N-H): 3277; (Ar-H): 3054; (Alifatik C-H): 2915; (bpy): 1592, 1532; (C=O): 1642; (C-N): 1355. ¹H-NMR (400 MHz, DMSO-d₆): δppm= 4,52 (d, 4H, *J*= 6,0 Hz, CH₂-C₆H₅); 7,27 (m, 10H, Ar-CH-benzil); 7,87 (dd, 2H, *J*= 5,0 Hz, *J*= 1,4 Hz, Ar-CH,

bpy); 8,82 (t, 2H, $J= 0,8$ Hz, Ar-CH, bpy); 8,85 (d, 2H, $J= 4,8$ Hz, Ar-CH, bpy); 9,40 (t, 2H, $J= 5,8$ Hz, NH,).

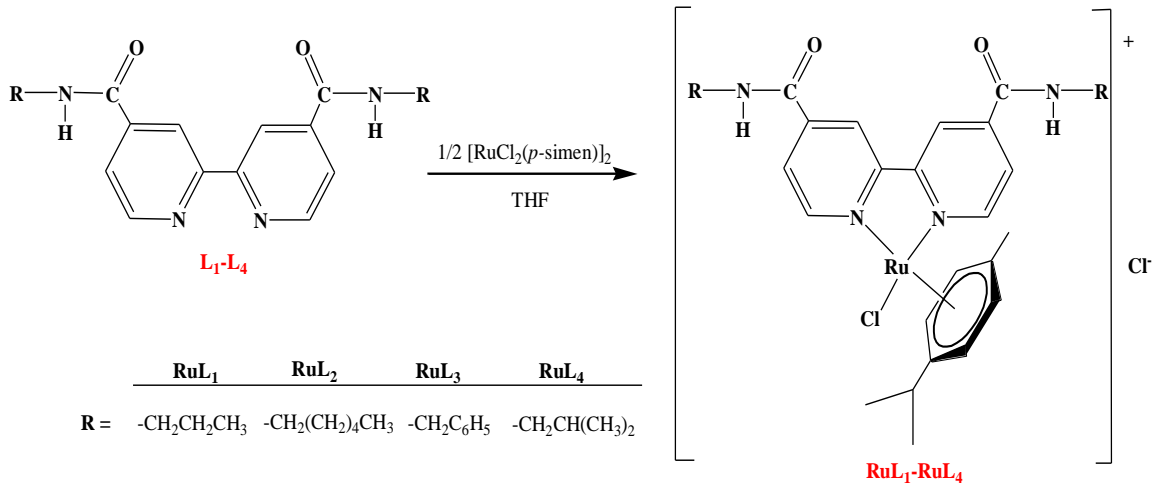
6.2.6 N,N' -diisobütil-2,2'-bipiridin-4,4'-dikarboksiamit sentezi (L_4)



4,4'-dietoksikarbonil-2,2'-bipiridin (0,500 g 1,665 mmol) ve 82,0 mL isobütil amin eklenerek 65°C'de 72 saat süreyle karıştırıldı ve oda sıcaklığına soğutuldu. Oluşan beyaz renkli katı süzüldü, Et₂O ile yıkandı ve kurutuldu (Gören, 2014; Sahin, 2018; Hallet ve Jones, 2011). Renk: Beyaz katı; Verim: %68 (401.3 mg). FT-ATR (cm⁻¹): (N-H): 3297; (Ar-H): 3047; (Alifatik C-H): 2811-2961; (bpy): 1593, 1532; (C=O): 1641; (C-N): 1388. ¹H-NMR (400 MHz, DMSO-d₆) δppm= 0.88 (dd, 12H, $J= 6,8$ Hz; $J= 1,2$ Hz, -CH(CH₃)₂), 1,81-1,90 (m, 2H, CH(CH₃)₂), 3,10 (t, 4H, $J= 6,4$ Hz, -CH₂-CH(CH₃)₂), 7,82 (dt, 2H, $J= 4,8$ Hz, $J= 1,5$ Hz, Ar-CH, bpy), 8,76 (s, 2H, Ar-CH, bpy), 8,84 (dd, 2H, $J= 5,2$ Hz, $J= 0,4$ Hz, Ar-CH, bpy); 8,94 (t, 2H, $J= 5,6$ Hz, NH).

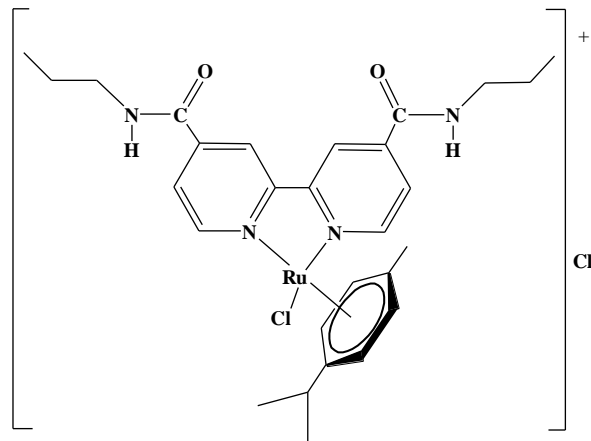
6.3 Ru(II)-Komplekslerinin (RuL₁-RuL₄) Genel Sentezi

Ru(II) komplekslerinin sentezi, tek basamakta (Şekil 6.2) gerçekleştirilmiştir. Sentez için, ilgili N,N' -dialkil-4,4'-dikarboksiamit-2,2'-bipiridin türevi (0,05 mmol) ve [RuCl₂(*p*-simen)]₂ tuzu (0,025 mmol) THF'de (10,0 mL) karıştırılarak, 6 saat süreyle reflaks edildi. Süre sonunda, karışım oda sıcaklığına soğutulduktan sonra üzerine Et₂O (20,0 mL) eklenerek çöktürüldü ve süzüldü. Birkaç kez Et₂O ile yıkandı ve kurutuldu.



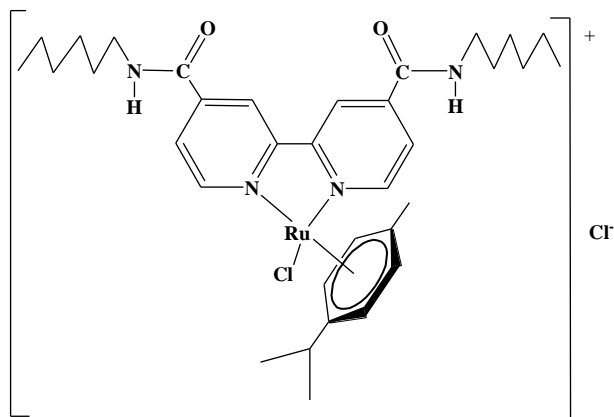
Şekil 6.2: Ru(II)-komplekslerinin genel sentezi

6.3.1 [RuCl(*p*-simen)(*N,N'*-dipropil-4,4'-dikarboksiamit-2,2'-bipiridin)]Cl, RuL₁



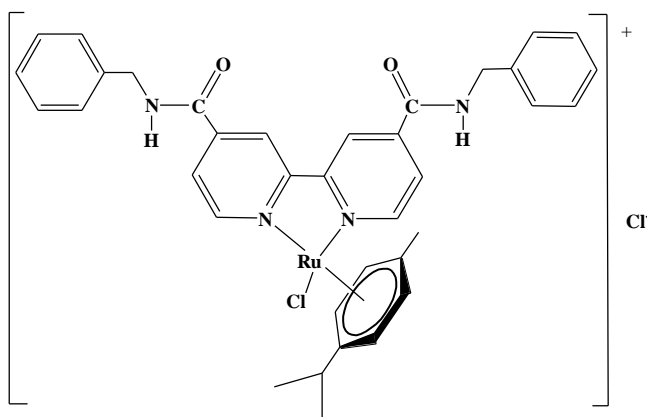
Renk: koyu-sarı; Verim: %68 (20,30 mg). FT-ATR (cm⁻¹): (N-H): 3233; (Ar-H): 3059; (Alifatik C-H): 2877-2967; (bpy): 1621, 1555; (C=O): 1660. ¹H-NMR (400 MHz, CDCl₃): δppm= 0,98 (t, 6H, *J*=7,4 Hz, CH₃-CH₂CH₂); 1,03 (d, 6H, *J*= 6,8 Hz, (CH₃)₂CH-*p*-simen); 1,76-1,86 (m, 4H, CH₃-CH₂-CH₂); 2,29 (s, 3H, CH₃-*p*-simen); 2,56-2,63 (m, 1H, CH(CH₃)₂-*p*-simen); 3,52 (q, 4H, *J*= 6,8 Hz, CH₃CH₂-CH₂); 5,55 (d, 2H, *J*= 6,4 Hz, Ar-CH, *p*-simen); 5,70 (d, 2H, *J*= 6,0 Hz, Ar-CH, *p*-simen); 8,28 (dd, 2H, *J*=6,0 Hz, *J*=1,6 Hz, Ar-CH, bpy); 9,11 (d, 2H, *J*= 6,0 Hz, Ar-CH, bpy); 9,46 (t, 2H, *J*= 5,6 Hz, Ar-CH, bpy); 10,55 (d, 2H, *J*= 1,6 Hz, NH). ¹³C-NMR (100,56 MHz, CDCl₃): δppm = 18,98; 22,11; 31,13 (CH₃)₂CH, CH₃ = *p*-simen; 11,64; 22,52; 42,46 (CH₃CH₂CH₂-propil); 84,02; 86,46; 104,46; 105,11 (Ar-C = *p*-simen); 123,13; 126,86; 144,95; 154,25; 155,52 (Ar-C = bpy); 161,46 (C=O).

6.3.2 [RuCl(*p*-simen)(*N,N'*-diheksil-4,4'-dikarboksiamit-2,2'-bipiridin)]Cl, RuL₂



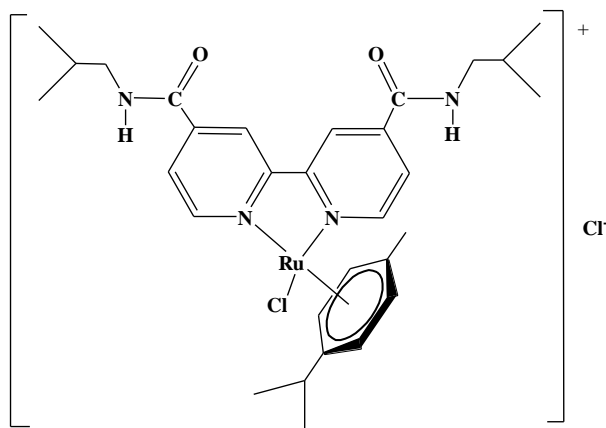
Renk: koyu sarı; Verim: %54 (18,40 mg). FT-ATR (cm^{-1}): (N-H): 3244; (Ar-H): 3055; (Alifatik C-H): 2859-2959; (bpy): 1621, 1539; (C=O): 1660. $^1\text{H-NMR}$ (400 MHz, CDCl_3): δ ppm= 0,85 (t, 6H, $J= 7,0$ Hz, $\text{CH}_3\text{-(CH}_2)_5\text{-heksil}$); 1,04 (d, 6H, $J= 6,8$ Hz, $(\text{CH}_3)_2\text{CH-}p\text{-simen}$); 1,23-1,42 (m, 12H, $\text{CH}_3\text{CH}_2\text{-CH}_2\text{-CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{-heksil}$); 1,73-1,81 (m, 4H, $\text{CH}_3(\text{CH}_2)_3\text{CH}_2\text{CH}_2\text{-heksil}$); 2,29 (s, 3H, $\text{CH}_3\text{-}p\text{-simen}$); 2,56-2,64 (m, 1H, $\text{CH}(\text{CH}_3)_2\text{-}p\text{-simen}$); 3,52-3,57 (m, 4H, $\text{CH}_3(\text{CH}_2)_4\text{CH}_2\text{-heksil}$); 5,55 (d, 2H, $J= 6,0$ Hz, Ar-CH, $p\text{-simen}$); 5,71 (d, 2H, $J= 6,0$ Hz, Ar-CH, $p\text{-simen}$); 8,29 (d, 2H, $J= 5,2$ Hz, Ar-CH, bpy); 9,11 (d, 2H, $J= 6,0$ Hz, Ar-CH, bpy); 9,47 (s, 2H, Ar-CH, bpy); 10,55 (s, 2H, NH) $^{13}\text{C-NMR}$ (100,56 MHz, CDCl_3): δ ppm = 19,02; 22,15; 31,18 ($(\text{CH}_3)_2\text{CH}$, $\text{CH}_3 = p\text{-simen}$); 14,10; 22,61; 26,82; 29,26; 31,51; 40,86 ($\text{CH}_3\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{-heksil}$); 84,17; 86,46; 104,35; 105,29 (Ar-C = $p\text{-simen}$); 123,32; 126,95; 145,09; 154,26; 155,55 (Ar-C = bpy); 161,43 (C=O).

**6.3.3 [RuCl(*p*-simen)(*N,N'*-dibenzil-4,4'-dikarboksiamit-2,2'-bipiridin)]Cl,
RuL₃**



Renk: koyu sarı; Verim: %60 (20,80 mg). FT-ATR (cm⁻¹): (N-H): 3281; (Ar-H): 3060; (Alifatik C-H): 2875-2969; (bpy): 1587, 1539; (C=O): 1661. ¹H-NMR (400 MHz, CDCl₃): δppm= 0,99 (dd, 6H, *J*= 6,8 Hz; *J*= 1,6 Hz, (CH₃)₂CH-*p*-simen); 2,22 (s, 3H, CH₃-*p*-simen); 2,52-2,59 (m, 1H, CH(CH₃)₂-*p*-simen); 4,71 (s, 4H, CH₂-C₆H₅); 5,52 (d, 2H, *J*= 3,6 Hz, Ar-CH-*p*-simen); 5,68 (d, 2H, *J*= 3,2 Hz, Ar-CH-*p*-simen); 7,19 (t, 2H, *J*= 8,0 Hz, Ar-CH-benzil); 7,28 (t, 4H, *J*= 6,0 Hz, Ar-CH-benzil); 7,54 (d, 4H, *J*= 6,0 Hz, Ar-CH-benzil); 8,23 (d, 2H, *J*= 3,6 Hz, Ar-CH-bpy); 9,10 (d, 2H, *J*= 3,2 Hz, Ar-CH-bpy); 10,09 (s, 2H, Ar-CH-bpy); 10,51 (s, 2H, NH). ¹³C-NMR (100,56 MHz, CDCl₃): δppm = 18,95; 22,13; 31,14 (CH₃)₂CH, CH₃ = *p*-simen; 44,22 (CH₂-C₆H₅); 84,10; 86,41; 104,30; 105,83 (Ar-C = *p*-simen); 123,26; 126,93; 144,73; 154,30; 155,51 (Ar-C = bpy), 127,12; 128,43; 128,51; 138,37 (C₆H₅-benzil); 161,56 (C=O).

6.3.4 [RuCl(*p*-simen)(*N,N'*-diisobütil-4,4'-dikarboksiamit-2,2'-bipiridin)]Cl, RuL4



Renk: koyu sarı; Verim: %58 (18,13 mg). FT-ATR (cm^{-1}): (N-H): 3244; (Ar-H): 3056; (Alifatik C-H): 2873-2961; (bpy): 1619, 1539; (C=O): 1660. $^1\text{H-NMR}$ (400 MHz, CDCl_3): δ ppm= 0,98 (d, 6H, $J= 6,4$ Hz, $(\text{CH}_3)_2\text{CHCH}_2$ -isobütil); 1,04 (d, 6H, $J= 6,0$ Hz, $(\text{CH}_3)_2\text{CH-}p$ -simen); 2,15-2,22 (m, 2H, $(\text{CH}_3)_2\text{CH-CH}_2$ -isobütil); 2,30 (s, 3H, CH_3 - p -simen); 2,57-2,64 (m, 1H, $\text{CH}(\text{CH}_3)_2$ - p -simen); 3,38 (t, 4H, $J= 6,0$ Hz, $(\text{CH}_3)_2\text{CHCH}_2$ -isobütil); 5,56 (d, 2H, $J= 6,0$ Hz, Ar-CH, p -simen); 5,73 (d, 2H, $J= 5,2$ Hz, Ar-CH, p -simen); 8,30 (d, 2H, $J= 4,8$ Hz, Ar-CH, bpy); 9,14 (d, 2H, $J= 4,4$ Hz, Ar-CH, bpy); 9,45 (s, 2H, Ar-CH, bpy); 10,58 (s, 2H, NH). $^{13}\text{C-NMR}$ (100,56 MHz, CDCl_3): δ ppm = 19,04; 22,17; 31,19 ($(\text{CH}_3)_2\text{CH}$, $\text{CH}_3 = p$ -simen); 20,44; 28,32; 48,11 ($(\text{CH}_3)_2\text{CHCH}_2$ -isobütil); 84,18; 86,48; 104,44; 105,27 (Ar-C = p -simen); 123,38; 127,07; 145,06; 154,25; 155,59 (Ar-C = bpy); 161,58 (C=O).

7. SONUÇ VE ÖNERİLER

7.1 NMR ve FT-IR Sonuçları

Yapılan çalışmada, 2,2'-bipiridin türevleri içeren dört farklı Ru(II)-kompleksi sentezlenmiştir. Sentezlenen bileşiklerin (**L₁-L₄** ve **RuL₁-RuL₄**) yapısal karakterizasyonlarında ¹H ve ¹³C-NMR ve FT-ATR teknikleri kullanılmıştır.

L₁-L₄ ligandlarına ait IR-spektrumları incelendiğinde (Tablo 7.1; Şekil 7.1), 3277-3305 cm⁻¹ aralığında -NH gerilme titreşimleri, 3047-3065 cm⁻¹ aralığında aromatik halka C-H gerilme titreşimleri, 2811-2961 cm⁻¹ aralığında alifatik C-H gerilme titreşimleri, 1632-1642 cm⁻¹ dolaylarında karbonil grubuna (C=O) ait ve 1355-1388 cm⁻¹ aralığında ise C-N gerilme titreşimine ait bandlar gözlenmiştir. Ru(II)-komplekslerinin (**RuL₁-RuL₄**) IR-spektrumlarında ise (Tablo 7.1; Şekil 7.2), 3233-3281 cm⁻¹ aralığında -NH gerilme titreşimleri, 3055-3060 cm⁻¹ aromatik C-H gerilme titreşimleri, 2859-2969 cm⁻¹ aralığında alifatik C-H gerilme titreşimleri ve 1660-1661 cm⁻¹ civarında ise karbonil (C=O) gerilme titreşimlerine ait bandlar gözlenmektedir.

Tablo 7.1: Ligand ve Ru(II) komplekslerinin seçilmiş FT-IR değerleri ($\bar{\nu}$, cm⁻¹)

Madde	<i>N-H</i>	<i>C-H</i> _(Aromatik)	<i>C-H</i> _(Alifatik)	<i>C=O</i>	<i>C-N, bpy</i>
L₁	3285	3065	2873-2961	1635	1373, 1592, 1532
L₂	3305	3047	2871-2957	1632	1374, 1592, 1552
L₃	3277	3054	2915	1642	1355, 1592, 1532
L	3297	3047	2811-2961	1641	1388, 1593, 1532
Ru-L₁	3233	3059	2877-2967	1660	1621, 1555
Ru-L₂	3244	3055	2859-2959	1660	1621, 1539
Ru-L₃	3281	3060	2875-2969	1661	1587, 1539
Ru-L₄	3244	3056	2873-2961	1660	1619, 1539

L₁-L₄ ligandlarına ait ¹H-NMR (DMSO-d₆) spektrumları incelendiğinde; **L₁**, **L₂** ve **L₄** bileşiklerinde, $\delta = 0,85-0,89$ ppm aralığında -CH₃ grubuna ait pikler, $\delta = 1,28-1,55$ ppm aralığında -CH₂ grubuna ait pikler (**L₁**, **L₂**) ve ayrıca -NH grubuna bağlı -CH₂ protonları ise $\delta = 3,10-3,27$ ppm aralığında, $\delta = 7,82-8,94$ ppm aralığında bipiridin

yapısındaki 6 (altı) adet aromatik protona ait 3 (üç) adet pik ve $\delta = 8,84$ ppm’de ise -NH protonuna ait pikler görülmüştür. Benzil grubu içeren **L₃** bileşiğinin NMR spektrumunda; $\delta = 4,51$ ppm’de -NH grubuna bağlı -CH₂ ve $\delta = 7,27$ ppm’de benzildeki aromatik 10 (on) adet protona ait pik, $\delta = 7,87-9,40$ ppm aralığında bipiridin yapısındaki 6 (altı) adet aromatik protona ait 3 (üç) adet pik ve $\delta = 8,84$ ppm’de ise -NH protonuna ait pik görülmüştür. Ligand ve komplekslere ait ¹H- ve ¹³C-NMR değerleri Tablo 7.2 ve 7.3’de özetlenmiştir.

Tablo 7.2: Ligand ve Ru(II) komplekslerinin ¹H-NMR değerleri (δ , ppm)

	CH ₃	CH ₂	CH	Aromatik	NH	p-simen	
						Alifatik	Ar-CH
L₁	0,89(t)	1,55(m)	-	7,83(dd)	8,92(t)	-	-
		3,25(q)		8,77(dd)			
				8,84(dd)			
L₂	0,85(t)	1,28(m)	-	7,82(dd)	8,90(t)	-	-
		1,54(m)		8,76(dd)			
		3,27(q)		8,84(dd)			
L₃	-	4,52(d)	-	7,27(m)-C ₆ H ₅	9,40(t)	-	-
				7,87(dd)-bpy			
				8,81(t)-bpy			
				8,84(d)-bpy			
L₄	0,88(dd)	3,10(t)	1,81-1,90(m)	7,82(dt)	8,94(t)	-	-
				8,76(s)			
				8,84(dd)			
RuL₁	0,98(t)	1,76-1,86(m)	-	8,28(dd)	9,46(t)	1,03(d)	5,55(d)
		3,52(q)		9,11(d)		2,29(s)	5,70(d)
				10,55(d)		2,56-2,63(m)	
RuL₂	0,85(t)	1,23-1,42(m)	-	8,29(d)	9,47(s)	1,04(d)	5,55(d)
		1,73-1,82(m)		9,11(d)		2,29(s)	5,71(d)
		3,52-3,57(m)		10,55(s)		2,56-2,64(m)	
RuL₃	-	4,71(s)	-	7,19(t) -C ₆ H ₅	10,09(s)	0,99(dd)	5,52(d)
				7,28(t) -C ₆ H ₅		2,22(s)	5,68(d)
				7,54(d)-C ₆ H ₅		2,52-2,59(m)	
				8,23(d)-bpy			
				9,10(d)-bpy			
RuL₄	0,98(d)	3,38(t)	2,15-2,22(m)	8,30(d)	9,45(s)	1,04(d)	5,56(d)
				9,14(d)		2,30(s)	5,73(d)
				10,58(s)		2,57-2,64(m)	

RuL1-RuL4 komplekslerinin ^1H ve ^{13}C -NMR (CDCl_3) spektrumları sırasıyla incelendiğinde (Tablo 7.2, 7.3 ve Ekler-8.1-8.9); **RuL1**, **RuL2** ve **RuL4** bileşiklerinde, rutenyum metaline bağlı ligandlara ait olmak üzere; $\delta = 0,85-0,98$ ppm aralığında $-\text{CH}_3$ grubuna ait pikler, $\delta = 1,23-1,86$ ppm aralığında $-\text{CH}_2$ grubuna ait pikler (**RuL1**, **RuL2**) ve ayrıca $-\text{NH}$ grubuna bağlı $-\text{CH}_2$ protonları ise $\delta = 3,38-3,57$ ppm aralığında, $\delta = 8,28-10,58$ ppm aralığında bipiridin yapısındaki 6 (altı) adet aromatik protona ait 3 (üç) adet pik ve $\delta = 9,45-9,47$ ppm aralığında ise $-\text{NH}$ protonuna ait pikler görülmüştür. Ayrıca, **RuL1**, **RuL2** ve **RuL4** bileşiklerinde, rutenyuma bağlı “*p*-simen” grubuna ait olmak üzere; $\delta = 1,03-1,04$ ppm ve $\delta = 2,29-2,30$ ppm aralığında aralığında $-\text{CH}_3$ grubuna ait $[(\text{CH}_3)_2\text{CH}-$ ve $-\text{CH}_3-$ *p*-simen] pikler, $\delta = 2,56-2,64$ ppm aralığında ise $-\text{CH}$ grubuna ait $[(\text{CH}_3)_2\text{CH}-p\text{-simen}]$ pikler ve $\delta = 5,55-5,73$ ppm aralığında aromatik- $-\text{CH}$ grubuna ait pikler görülmüştür.

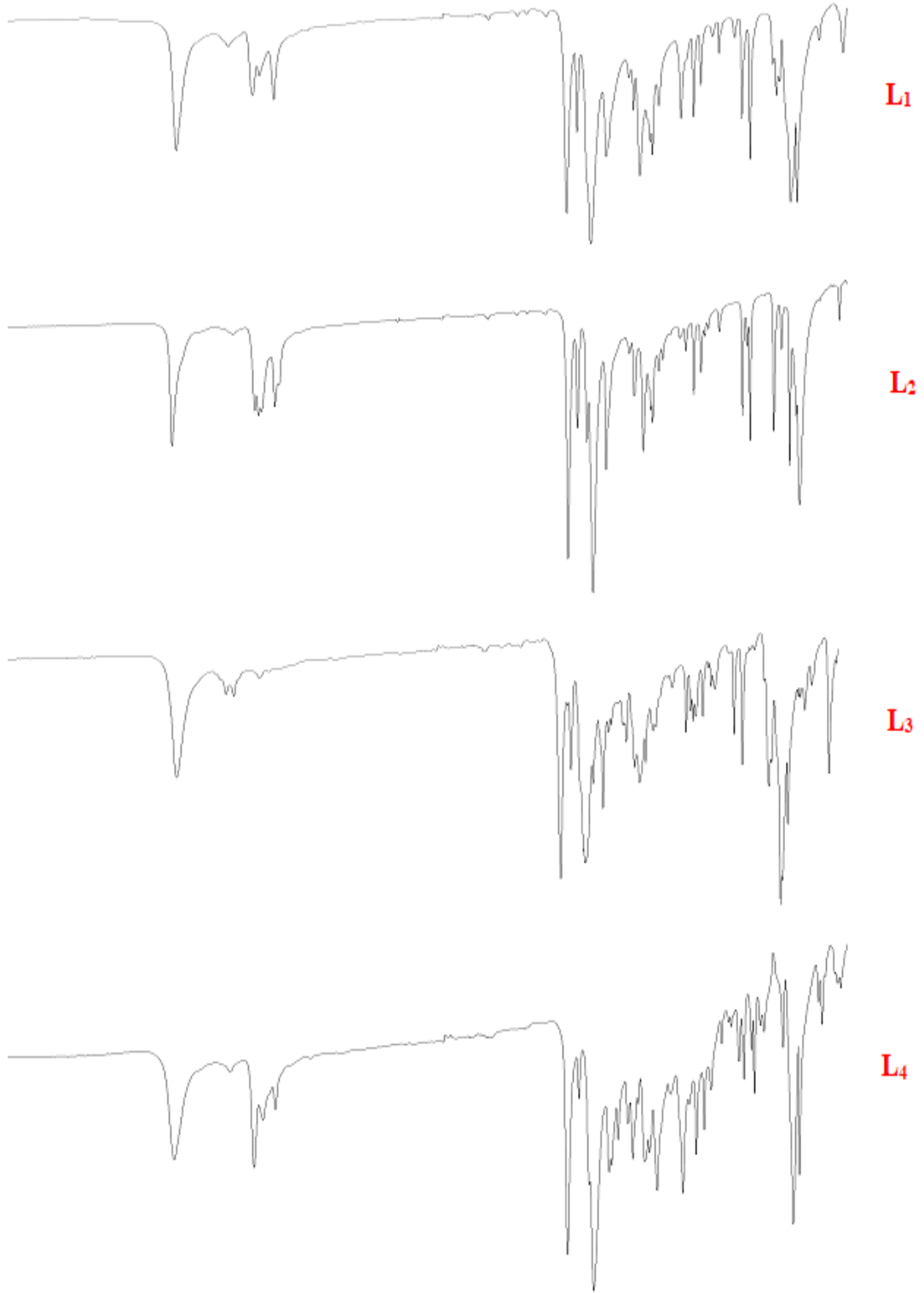
Tablo 7.3: Ru(II) komplekslerinin ^{13}C -NMR değerleri (δ , ppm)

	R^*	Aromatik	$\text{C}=\text{O}$	<i>p</i> -simen			
				Alifatik	Ar-CH		
RuL1	11,64; 42,46	22,52; 123,13; 144,95; 155,52	126,86; 154,25;	161,46	18,98; 31,19	22,11; 84,02; 104,46; 105,11	86,46;
RuL2	14,10; 26,82; 31,51; 40,86	22,61; 123,32; 145,09; 155,55	126,95; 154,26;	161,43	19,02; 31,18	22,15; 84,17; 104,35; 105,29	86,46;
RuL3	44,22	123,26; 144,73; 155,51 (bpy). 127,12; 128,51; 138,37 (C_6H_5)	126,93; 154,30;	161,56	18,95; 31,14	22,13; 84,10; 104,30; 105,83	86,41;
RuL4	20,44; 48,11	28,32; 123,38; 145,06; 155,59	127,07; 154,25;	161,58	19,04; 22,1; 31,19	84,18; 104,44; 105,27	86,48;

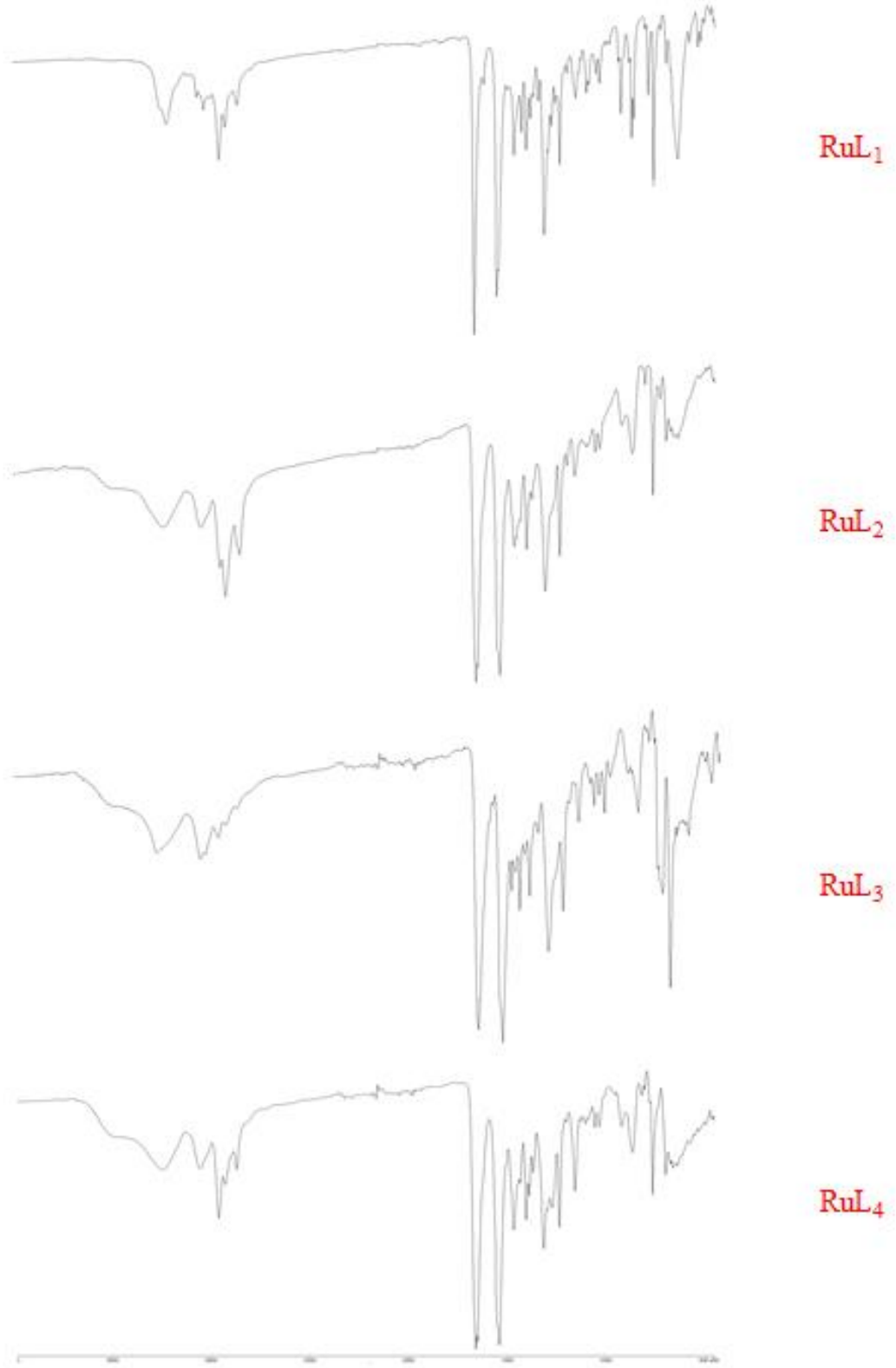
$R^* = \text{CH}_3, \text{CH}_2, \text{CH}$

RuL1, **RuL2** ve **RuL4** bileşiklerinin ^{13}C -NMR spektrumları incelendiğinde, $\delta = 18,98-31,19$ ppm ve $\delta = 84,02-125,29$ ppm aralığında *p*-simen grubuna ait alifatik ve aromatik karbon pikleri, $11,64-48,11$ ppm aralığında ligandlara ait alifatik karbon pikleri, $123,13-155,59$ ppm aralığında ise bipiridin aromatik karbon pikleri ve $161,43-161,58$ ppm aralığında $\text{C}=\text{O}$ ait karbon pikleri görülmüştür. Benzil grubu içeren **RuL3**

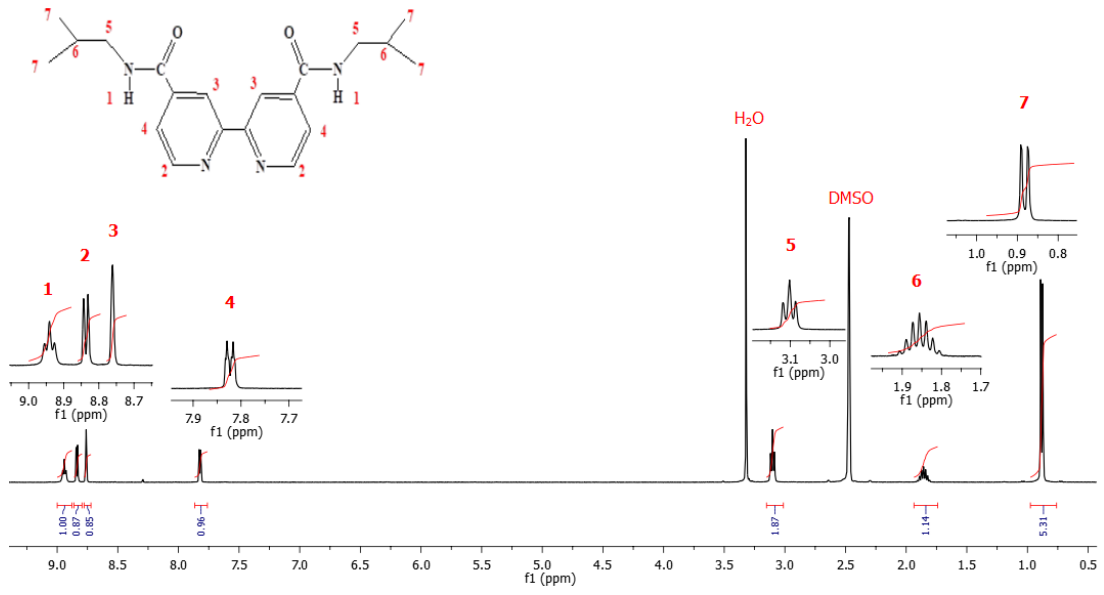
kompleksinin NMR spektrumunda; rutenyum metaline bağlı liganda ait olmak üzere; $\delta = 4,71$ ppm'de -NH grubuna bağlı benzilik-CH₂ protonları, $\delta = 7,19-7,54$ ppm aralığında benzildeki aromatik 10 (on) adet protona ait pik, $\delta = 8,23-10,51$ ppm aralığında bipiridin yapısındaki 6 (altı) adet aromatik protona ait 3 (üç) adet pik ve $\delta = 10,09$ ppm'de ise -NH protonuna ait pik yanında rutenyuma bağlı "p-simen" grubuna ait olmak üzere; $\delta = 0,99$ ppm ve $\delta = 2,22$ ppm'de -CH₃ grubuna ait [(CH₃)₂CH- ve -CH₃- p-simen], $\delta = 2,52-2,59$ ppm aralığında ise -CH grubuna ait [(CH₃)₂CH-p-simen] pik ve $\delta = 5,52-5,68$ ppm aralığında yine p-simen aromatik-CH grubuna ait pikler görölmekte olup, $\delta = 18,95-31,14$ ppm ve $\delta = 84,10-105,83$ ppm aralığında p-simen grubuna ait alifatik ve aromatik karbon pikleri, $\delta = 44,22$ ppm'de benzilik CH₂ grubuna ait karbon piki, $\delta = 127,12-138,37$ ppm aralığında benzilik aromatik karbon pikleri, $\delta = 123,26-155,51$ ppm'de ise ise bipiridin aromatik karbon pikleri ve 161,56 ppm'de C=O ait karbon piki görölmüştür.



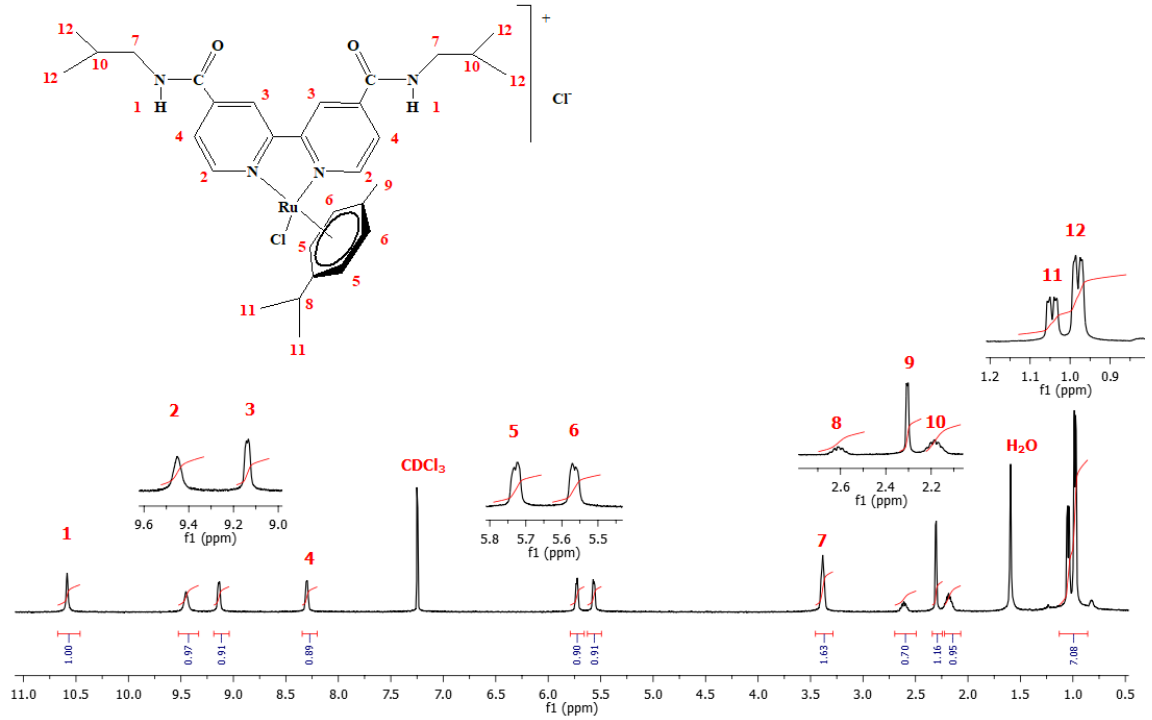
Şekil 7.1: Sentezlenen L₁-L₄ ligandlarına ait FT-ATR spektrumları



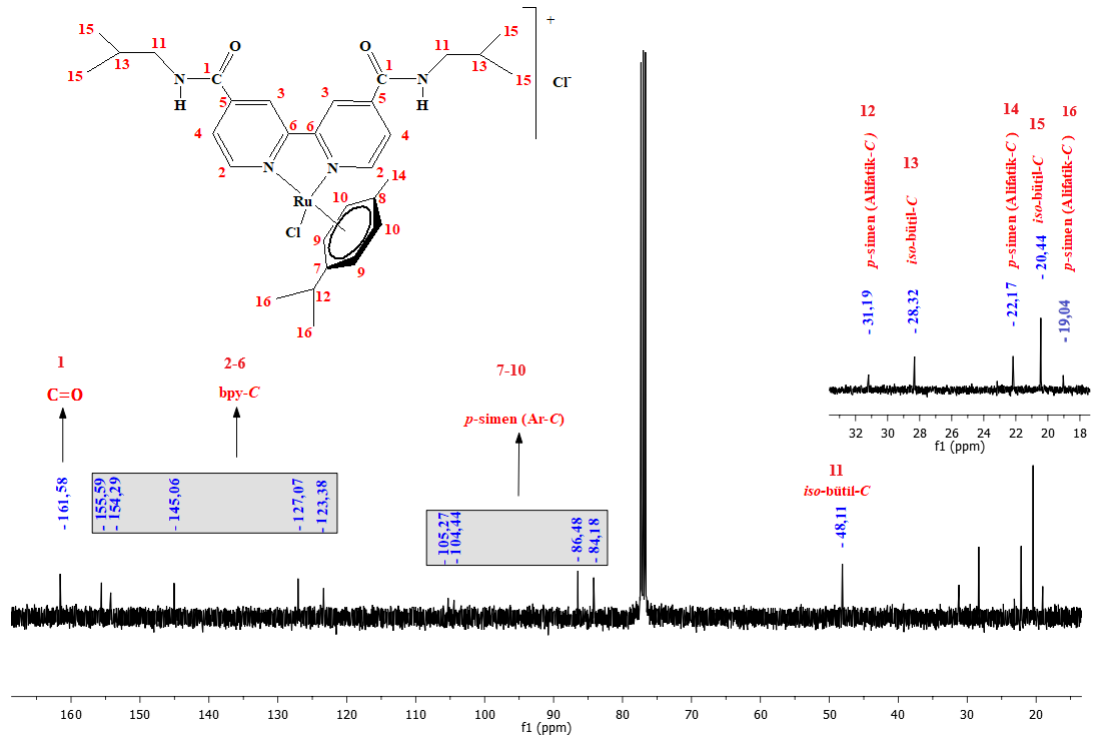
Şekil 7.2: Sentezlenen Ru(II)-komplekslerine ait FT-ATR spektrumları



Şekil 7.3: L4 ligandına ait $^1\text{H-NMR}$ (DMSO-d_6) spektrumu



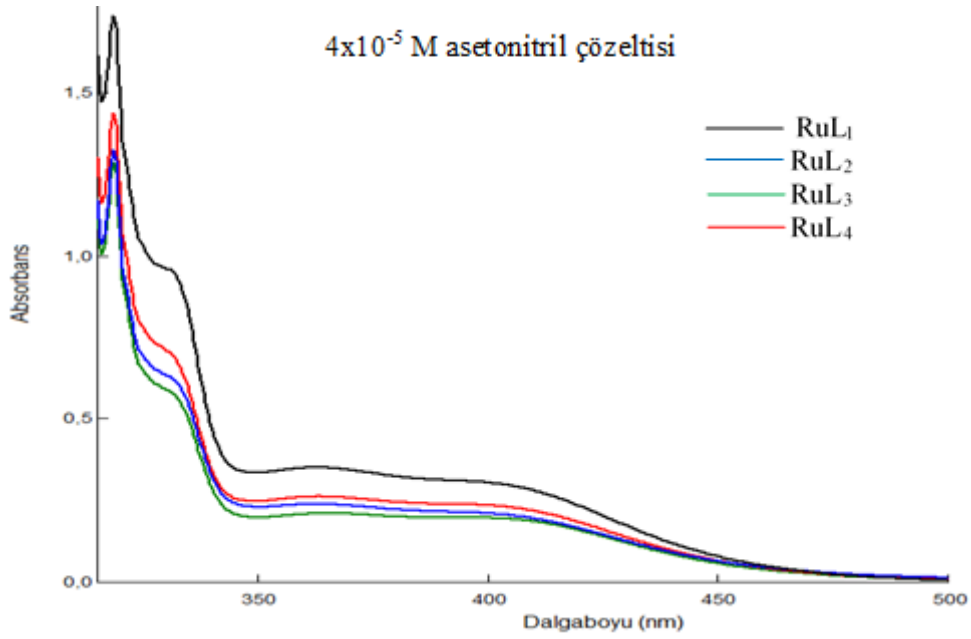
Şekil 7.4: Ru-L4 kompleksine ait $^1\text{H-NMR}$ (CDCl_3) spektrumu



Şekil 7.5: Ru-L₄ kompleksine ait $^{13}\text{C-NMR}$ (CDCl₃) spektrumu

7.2 Absorpsiyon Çalışmaları

UV-Vis spektrumları asetonitril içerisinde alınmıştır. Spektrumlar incelendiğinde (Şekil 7.6) RuL₁-RuL₄ komplekslerinin 319-332 nm aralığındaki bandlar ligand merkezli ($\pi \rightarrow \pi^*$) yük transfer geçişlerinden, 363-406 nm aralığındaki bandlar spin izinli metalden liganda yük transfer geçişinden (MLCT) kaynaklanan bandar gözlenmiştir (Tablo 7.4).

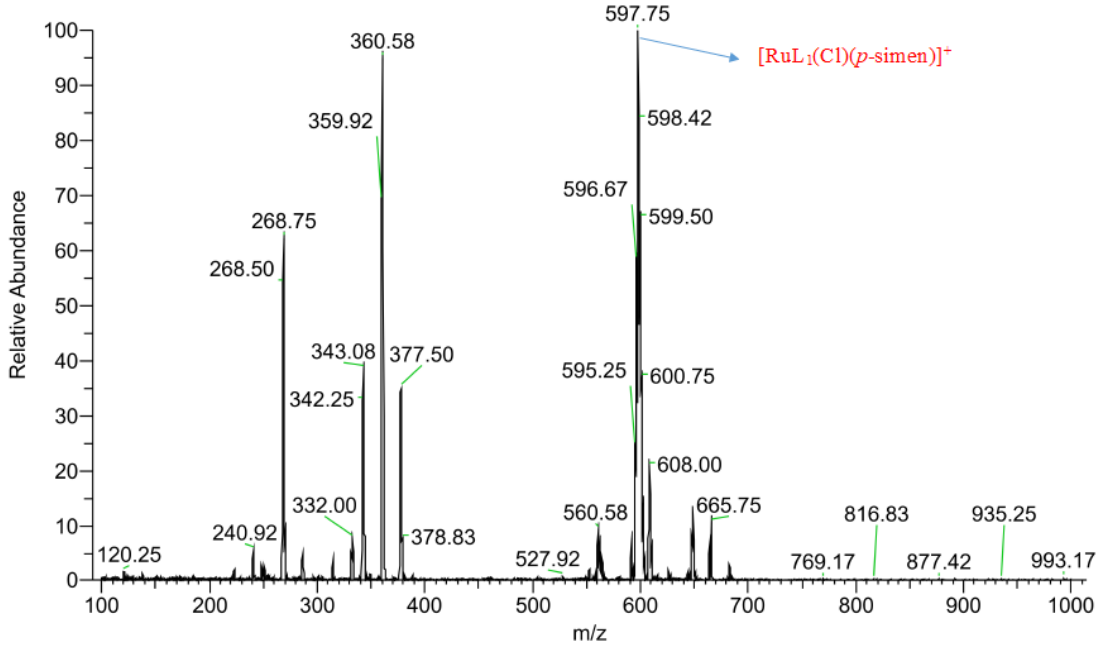


Şekil 7.6: RuL₁-RuL₄ komplekslerinin asetonitril çözücüsü içerisindeki absorpsiyon spektrumları

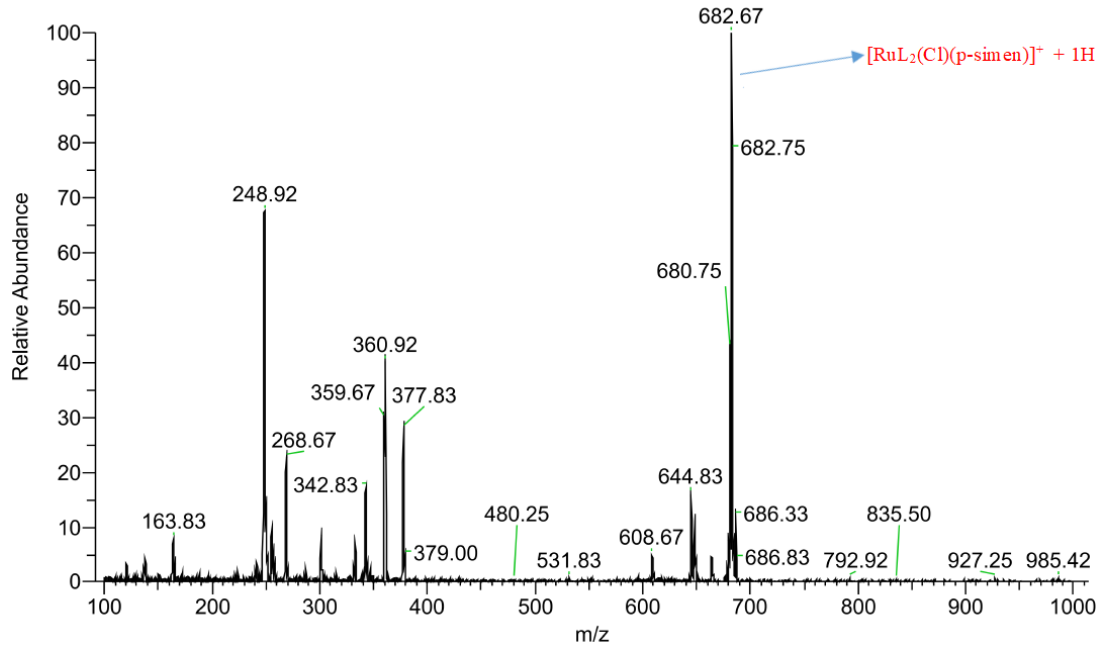
Tablo 7.4: Ru(II)-komplekslerinin asetonitril içerisinde alınan absorpsiyon verileri

Kompleks	Absorpsiyon $\lambda_{maks.}(nm)$ ($\epsilon/10^3 M^{-1}.cm^{-1}$)	
	$\pi \rightarrow \pi^*$	MLCT
RuL ₁	318 (3,53); 332 (1,96)	363 (0,72);403 (0,62)
RuL ₂	319 (3,21); 332 (1,53)	363(0,60);404 (0,52)
RuL ₃	319 (3,12); 332 (1,42)	364 (0,53); 405 (0,49)
RuL ₄	318 (3,49); 332 (1,71)	363 (0,66); 403 (0,58)

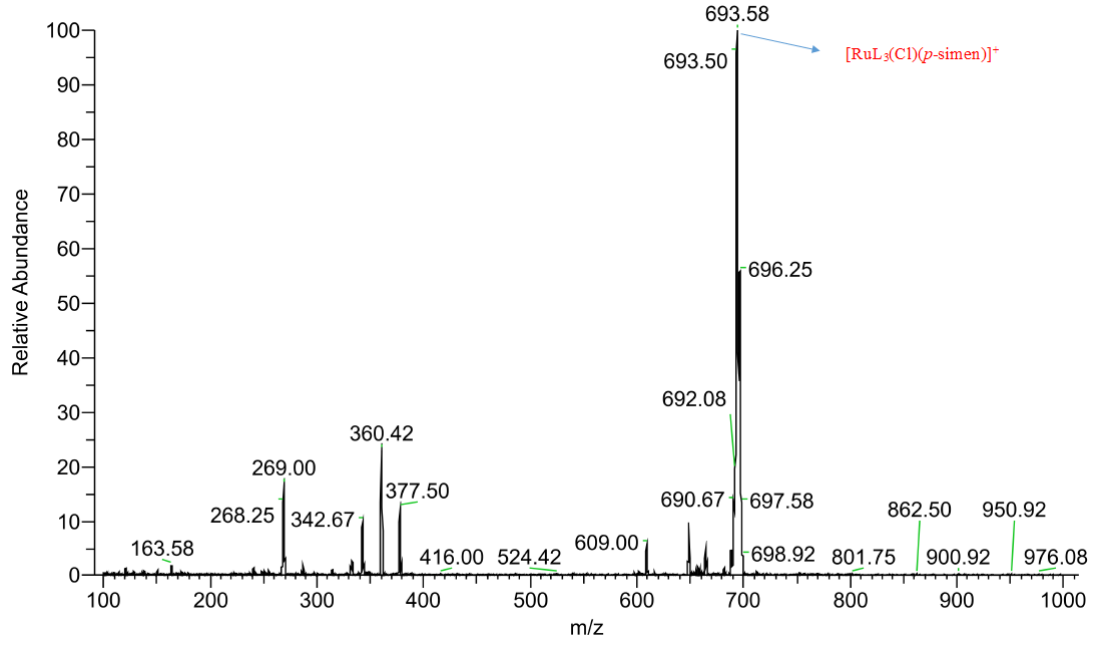
7.3 Kütle Spektrometresi Sonuçları



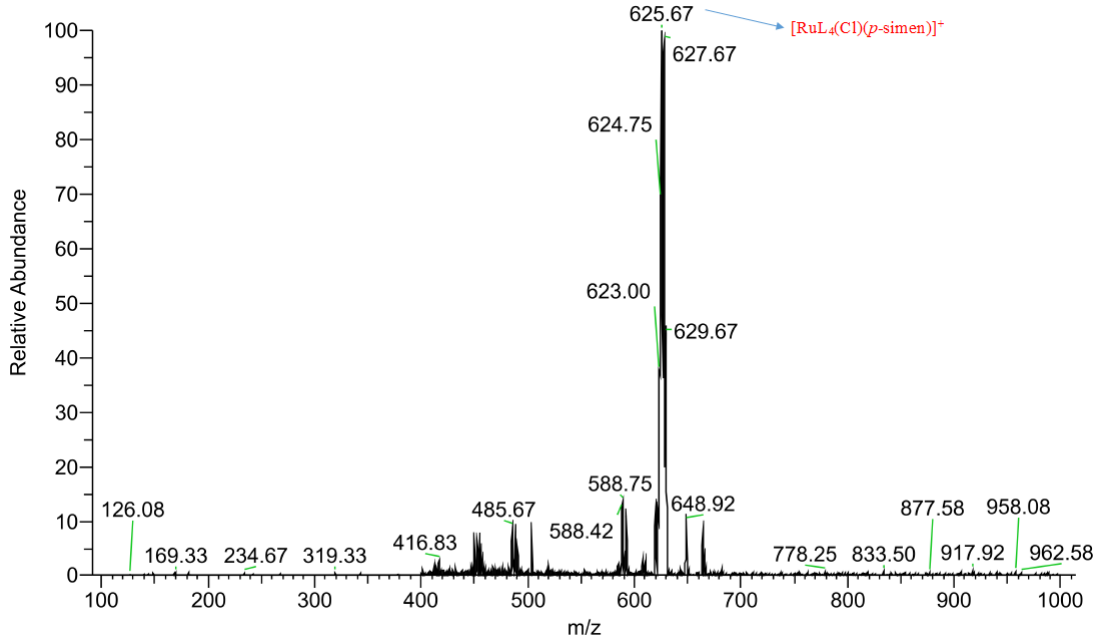
Şekil 7.7: RuL₁ kompleksinin kütle spektrumu



Şekil 7.8: RuL₂ kompleksinin kütle spektrumu



Şekil 7.9: RuL₃ kompleksinin kütle spektrumu



Şekil 7.10: RuL₄ kompleksinin kütle spektrumu

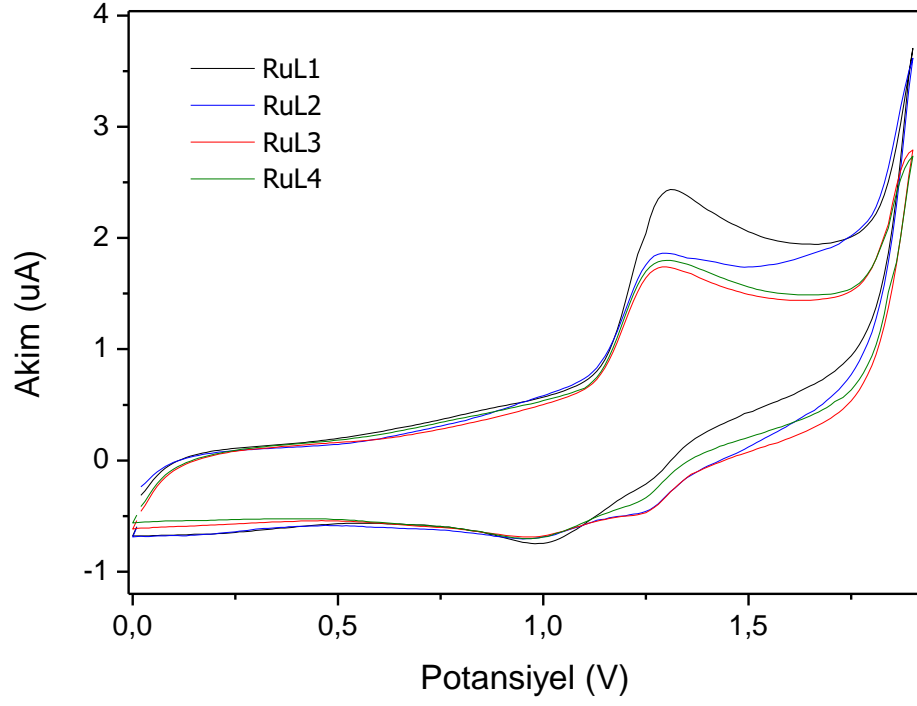
RuL₁-RuL₄ iyonik komplekslerinin kütle (ESI-MS) spektrumları Şekil 7.7-7.10'da verilmiştir. *N,N'*-dipropil-4,4'-dikarboksiamit-2,2'-bipiridin ve yardımcı ligandlar (Cl ve *p*-simen) içeren **Ru-L₁** kompleksinin kütle spektrumuna (Şekil 7.7) bakıldığında kütle parçalanması, koordinasyon küresinde yüksek bollukta 597,75'de

gözlenen $[M-Cl]^+$ dışında kalan Cl grubunun uzaklaşmasıyla sonuçlanmıştır. Benzer şekilde diğer kompleksler için (**RuL₂**, **RuL₃** ve **RuL₄**) $[M-Cl]^+$ pikleri sırasıyla yüksek bollukta 682,67 (+1H), 693,58 ve 625,67'de gözlenmiştir. Ayrıca, $[M^+ + 1H; M^+ + 2H; M^+ + 3H]$ tüm komplekslerde gözlenmiştir. Kütle spektrumlarında iyonik kompleks katyonlarının molekül ağırlıklarının varlığı, ligandlara rutenyum metalinin koordine olduğunu ve yine yardımcı ligandlar olan Cl ve *p*-simen gruplarının kompleks yapısı içinde olduğunu göstermiştir.

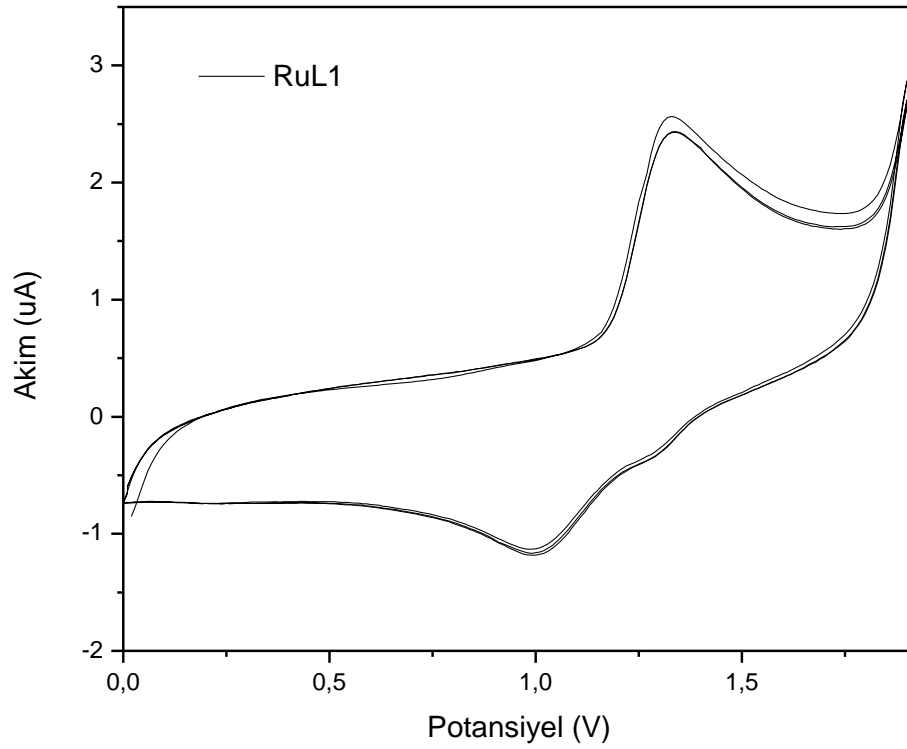
7.4 Elektrokimyasal Çalışmalar

Sentezlenen rutenyum komplekslerinin elektrokimyasal özellikleri döngüsel voltametri yöntemi kullanılarak tetrabutilamonyum hekzaflorofosfat içeren asetonitril içerisinde gerçekleştirilmiştir (Şekil 7.11). Ölçümlerde çalışma elektrotu olarak camsı karbon, referans elektrot olarak gümüş tel ve yardımcı elektrot olarak platin tel kullanılmıştır. Rutenyum komplekslerinin HOMO ve LUMO enerji seviyeleri literatürde yer alan prosedüre göre hesaplanmıştır (Shafiee ve diğ. 2011). LUMO enerji seviyelerinin hesabında kullanılan band aralığı değeri ise absorpsiyon spektrumu kullanılarak hesaplanmıştır (Lin ve diğ., 2016). Sentezlenen rutenyum komplekslerinin yükseltgenme potansiyeli, HOMO ve LUMO enerji seviye değerleri Tablo 7.5'de yer almaktadır ve benzer sonuçlar gösterdiği gözlenmiştir. Elde edilen sonuçlar yan zincirlerde yer alan propil, hekzil, benzil ve isobutil grupların elektrokimyasal özelliklere önemli bir etkisi olmadığı gözlenmiştir.

RuL₁ kompleksine ait ardışık taranmış döngüsel voltamogram elde edildiğinde akım ve potansiyelde önemli değişiklik olmadığı gözlenmiştir (Şekil 7.12). Bu sonuç kompleksin elektrokimyasal kararlılığına sahip olduğunu göstermektedir.



Şekil 7.11: Ru(II) komplekslerine ait döngüsel voltamogramlar



Şekil 7.12: RuL₁ kompleksine ait 5 kez ardışık taranmış döngüsel voltamogramı

Tablo 7.5: Rutenyum komplekslerine ait elektrokimyasal veriler

Kompleks	E_{ox} (V)	HOMO (eV)	LUMO (eV)	Band aralığı (E_g) (eV)
RuL₁	1.12	-5.46	2.99	2.47
RuL₂	1.12	-5.46	3.01	2.45
RuL₃	1.11	-5.45	3.00	2.45
RuL₄	1.11	-5.45	2.98	2.47

8. KAYNAKLAR

Abahmane, L., Knauer, A., Köhler, J.M., Grob, G.A., “Synthesis of Polypyridine Derivatives Using Alumina Supported Gold Nanoparticles Under Micro Continuous Flow Conditions”, *Chemical Engineering Journal*, 167, 519-526, (2011).

Abid M, Shamsi F, Azam A., “Ruthenium Complexes: An Emerging Ground to the Development of Metallopharmaceuticals for Cancer Therapy”, *Mini-Rev in Med Chem.*, 16(10), 772-786, (2016).

Adeloye, A.O., Ajibade, P.A., “Towards the Development of Functionalized Polypyridine Ligands for Ru(II) Complexes as Photosensitizers in Dye-Sensitized Solar Cells (DSSCs)”, *Molecules*, 19, 12421-12460, (2014).

Aird, R.E., Cummings, J., Ritchie, A.A., Muir, M., Jodrell, D.I., Morris, R.E., Chen, H., Sadler, P.J., “In Vitro and In Vivo Activity and Cross Resistance Profiles of Novel Ruthenium(II) Organometallic Arene Complexes In Human Ovarian Cancer”, *Br. J. Cancer*, 86, 1652–1657, (2002).

Albers, M.O., Ashworth, T.V., Oosthuizen, H.E., Singleton, E., Merola, J.S., Kacmarcik, R.T., “(η^4 -1,5-cyclooctadiene)ruthenium(II) complexes”, *Inorg. Sytn.* 68-77, (2007).

Alessio, E., “Synthesis and reactivity of Ru-, Os-, Rh-, Ir-halide-sulfoxide complexes”, *Chem. Rev.*, 104, 4203–4242, (2004).

Alessio, E., *Bioinorganic Medicinal Chemistry*, John Wiley&Sons, New York, NY, USA, (2011).

Allardyce, C.S., Dyson, P. J., “Metal-based drugs that break the rules,” *Dalton Transactions*, 45(8), 3201–3209, (2016).

Alonsovante, N., Nierengarten, J.-F., Sauvage, J.-P., “Spectral sensitization of large-band-gap semiconductors (thin-films and ceramics) by a carboxylated bis(1,10-phenanthroline)copper(I) complex”, *J. Chem. Soc., Dalton Trans.*, (11), 1649-1654, (1994).

Anderson, P. A.; Strouse, G. F.; Treadway, J. A.; Keene, F. R.; Meyer, T. J., “Black MLCT Absorber”, *Inorg. Chem.*, 33 (18), 3863-3864, (1994).

Anderson, P.A., Deacon, G.B., Haarmann, K.H., Keene, F.R., Meyer, T.J., Reitsma, D.A., Skelton, B.W., Strouse, G.F., Thomas, N.C., Treadway, J.A., et al. “Designed synthesis of mononuclear tris(heteroleptic) ruthenium complexes

containing bidentate polypyridyl ligands” *Inorg. Chem.* 34, 6145–6157, (1995).

Angarani, S., Winssinger, N., “Ruthenium photocatalysis in chemical biology”, *Chem. Eur. J.*, 25, 6661-6672, (2019).

Antonarakis ES, Emadi A. “Ruthenium-based chemotherapeutics: are they ready for prime time?”, *Cancer Chemother and Pharmacol.*, 66, 1–9, (2010).

Argazzi, R., Larramona, G., Contado, C., Bignozzi, C.A., “Preparation and photoelectrochemical characterization of a red sensitive osmium complex containing 4,4',4''-tricarboxy-2,2':6',2''-terpyridine and cyanide ligands”, *J. Photochem. Photobiol., A*, 164 (1-3), 15-21, (2004).

Astruc, D.; Lu, F.; Ruiz, J., “Nanoparticles as Recyclable Catalysts: The Frontier between Homogeneous and Heterogeneous Catalysis”, *Angew. Chem. Int. Ed.*, 44, 7852–7872, (2005).

Auzias, M., Therrien, B., Suess-Fink, G., Stepnicka, P., Ang, W.H., Dyson, P.J., “Ferrocenoyl Pyridine Arene Ruthenium Complexes with Anticancer Properties: Synthesis, Structure, Electrochemistry, and Cytotoxicity”, *Inorg. Chem.*, 47, 578–583, (2008).

Balaraman, E., Gnanaprakasam, B., Shimon, L.J.W., Milstein, D., “Direct Hydrogenation of Amides to Alcohols and Amines under Mild Conditions”, *J Am Chem Soc.*, 132, 16756, (2010).

Ballardini, R., Balzani, V., Credi, A., Gandolfi, M.T., Venturi, M., Artificial molecular-level machines: Which energy to make them work?, *Acc. Chem. Res.*, 34 (6), 445-455, (2001).

Balzani, V., Juris, A., Venturi, M., Campagna, S., Serroni, S., “Luminescent and Redox-Active Polynuclear Transition Metal Complexes”, *Chem. Rev.*, 96, 759–833, (1996).

Balzani, V.; Venturi, M., Credi, A., “Molecular Devices and Machines”: *A Journey into the Nano World*, (2003).

Balzani, V., Bergamini, G., Ceroni, P., “From the photochemistry of coordination compounds to light-powered nanoscale devices and machines”, *Coord. Chem. Rev.*, 252(23+24), 2456-2469, (2008).

Bazargan, M., Mirzaei, M., Franconetti, A., Frontera, A., “On the preferences of five-membered chelate rings in coordination chemistry: insights from the

Cambridge Structural Database and theoretical calculations, 48, 5476-5490, (2019).

Bergamo, A., Sava, G., "Ruthenium Complexes Can Target Determinants of Tumour Malignancy", *Dalton Trans.*, 1267–1272, (2007).

Bessho, T., Constable, E.C., Grätzel, M., Redondo, A.H., Housecroft, C.E., Kylberg, W., Nazeeruddin, M.K., Neuburger, M., Schaffner, S., "An element of surprise - efficient copper-functionalized dye-sensitized solar cells", *Chem. Commun.*, (32), 3717-3719, (2008).

Bignozzi, C.A., Argazzi, R., Kleverlaan, C.J., "Molecular and supramolecular sensitization of nanocrystalline wide band-gap semiconductors with mononuclear and polynuclear metal complexes", *Chem. Soc. Rev.*, 29 (2), 87-96, (2000).

Bolink, H. J., Cappelli, L., Coronado, E., Graetzel, M., Nazeeruddin, M. K., *J. Am. Chem. Soc.*, 128 (1), 46-47, (2006).

Bonnet, S., Collin, J.-P., "Ruthenium-based light-driven molecular machine prototypes: synthesis and properties", *Chem. Soc. Rev.*, 37(6), 1207-1217, (2008).

Boyer, J.L., Rochford, J., Tsai, M.-K., Muckerman, J.T., Fujita, E., "Ruthenium complexes with non-innocent ligands: electron distribution and implications for catalysis," *Coordination Chemistry Reviews*, 254, 309–330, (2010).

Brabec, V., Novakova, O., "DNA binding mode of ruthenium complexes and relationship to tumor cell toxicity", *Drug Resist. Updates*, 9, 111–122, (2006).

Bratsos, I., Birarda, G., Jedner, S., Zangrando, E., Alessio, E., "Half-sandwich Ru^{II}-[9]aneS₃ complexes with dicarboxylate ligands: synthesis, characterization and chemical behavior", *Dalton Trans.*, 4048–4058, (2007).

Bratsos, I., Jedner, S., Bergamo, A., Sava, G., Gianferrara, T., Zangrando, E., Alessio, E., "Half-Sandwich Ru^{II}-[9]aneS₃ complexes structurally similar to antitumor-active organometallic piano-stool compounds: Preparation, structural characterization and *in vitro* cytotoxic activity", *J. Inorg. Biochem.* 102, 1120–1133, (2008).

Bratsos, I., Urankar, D., Zangrando, E., Genova-Kalou, P., Košmrlj, J., Alessio, E., Turel, I., "1-(2-Picolyl)-substituted 1,2,3-triazole as novel chelating ligand for the preparation of ruthenium complexes with potential anticancer activity", *Dalton Trans.*, 40, 5188–5199, (2011).

Bratsos, I., Simonin, C., Zangrando, E., Gianferrara, T., Bergamo, A., Alessio, E., “New half sandwich-type Ru(II) coordination compounds characterized by the *fac*-Ru(dmsO-S)₃ fragment: influence of the face-capping group on the chemical behavior and *in vitro* anticancer activity”, *Dalton Trans.*, 40, 9533–9543, (2011).

Bratsos, I., Mitri, E., Ravalico, F., Zangrando, E., Gianferrara, T., Bergamo, A., Alessio, E., “New half sandwich Ru(II) coordination compounds for anticancer activity”, *Dalton Trans.*, 41, 7358–7371, (2012).

Brimblecombe, R., Dismukes, G. C., Swiegers, G. F., Spiccia, L., Molecular water-oxidation catalysts for photoelectrochemical cells, *Dalton Trans.*, (43), 9374-9384, (2009).

Bruijninx, P.C.A., Sadler, P.J., “Controlling platinum, ruthenium, and osmium reactivity for anticancer drug design,” *Advances in Inorganic Chemistry*, 61, 1–62, (2009).

Buda, M., Kalyuzhny, G., Bard, A.J., “Thin-Film Solid-State Electroluminescent Devices Based on Tris(2,2'-bipyridine)ruthenium(II) Complexes”, *J. Am. Chem. Soc.*, 124 (21), 6090-6098, (2002).

Burstall, F.H., “Optical activity dependent on co-ordinated bivalent ruthenium”, *J. Chem. Soc.*, 173-175, (1936).

Calogero, G., Marco, G.D., “Red Sicilian orange and purple eggplant fruits as natural sensitizers for dye-sensitized solar cells”, *Sol. Energy Mater. Sol. Cells*, 92 (11), 1341-1346, (2008).

Campagna, S., Puntoriero, F., Nastasi, F., Bergamini, G., Balzani, V., “Photochemistry and Photophysics of Coordination Compounds: Ruthenium in Photochemistry and Photophysics of Coordination Compounds I, (Eds.: V. Balzani, S. Campagna), Springer, Berlin, 117–214, (2007).

Cano-Yelo, H., Deronzier, A., “Photocatalysis of the Pschorr reaction by tris-(2,2'-bipyridyl) ruthenium(II) in the phenanthrene series”, *J Chem Soc Perkin Trans.*, 2, 1093–1098, (1984).

Canovic, P., Rilak Simovic, A., Radisavljevic, S., Bratsos, I., Demitri, N., Mitrovic, M., Zelen, I., Bugarcic, Z.D., “Impact of Aromaticity on Anticancer Activity of Polypyridyl Ruthenium(II) Complexes Synthesis, Structure, DNA/Protein Binding, Lipophilicity and Anticancer Activity”, *J. Biol. Inorg. Chem.*, 22, 1007–1028, (2017).

Chang, W.C., Chen, H.S., Li, T.Y., Hsu, N.M., Tingare, Y.S., Li, C.Y., Highly “Efficient N-Heterocyclic Carbene/Pyridine-Based Ruthenium Sensitizers: Complexes for Dye-Sensitized Solar Cells”, *Angewandte Chemie*, 49, 8161-8164, (2010).

Chatgililoglu, C., Studer, A., (eds), *Encyclopedia of radical in chemistry, biology and materials*. Wiley, Chichester, (2012).

Chen, H., Parkinson, J.A., Parsons, S., Coxall, R.A., Gould, R.O., Sadler, P.J., “Organometallic ruthenium(II) diamine anticancer complexes: Arene-nucleobase stacking and stereospecific hydrogen-bonding in guanine adducts”, *J. Am. Chem. Soc.*, 124, 3064–3082, (2002).

Chen, H., Parkinson, J.A. Morris, R.E., Sadler, P.J., “Highly Selective Binding of Organometallic Ruthenium Ethylenediamine Complexes to Nucleic Acids: Novel Recognition Mechanisms”, *J. Am. Chem. Soc.* 125, 173–186, (2003).

Chen, H., Parkinson, J.A., Nováková, O., Bella, J., Wang, F., Dawson, A., Gould, R., Parsons, S., Brabec, V., Sadler, P.J., “Induced-fit Recognition of DNA by Organometallic Complexes with Dynamic Stereogenic Centers”, *Proc. Natl. Acad. Sci. U.S.A.*, 100, 14623–14628, (2003).

Chen, R.K., Yang, X.C., Tian, H.N., Wang, X.N., Hagfeldt, A., Sun, L.C., “Effect of tetrahydroquinoline dyes structure on the performance of organic dye-sensitized solar cells”, *Chemistry of Materials*, 19(16), 4007-4015, (2007).

Cid, J.J., Yum, J.H., Jang, S.R., Nazeeruddin, M.K., Martinez-Ferrero, E., Palomares, E., Ko, J., Grätzel, M., Torres, T., “Molecular cosensitization for efficient panchromatic dye-sensitized solar cells”, *Angew. Chem., Int. Ed.*, 46 (44), 8358-8362, (2007).

Clarke, M.J., “Oncological implications of the chemistry of ruthenium,” *Metals Ions in Biological System*, 11, 231–283, (1980).

Constable, E. C., Thompson, A., “Multinucleating 2,2':6',2"-terpyridine ligands as building blocks for the assembly of co-ordination polymers and oligomers”, *J. Chem. Soc.-Dalton Trans.*, (24), 3467-3475, (1992).

Corral, E., Hotze, A.C.G., Magistrato, A., Reedijk, J., “Interaction between the DNA Model Base 9-Ethylguanine and a Group of Ruthenium Polypyridyl Complexes: Kinetics and Conformational Temperature Dependence”, *Inorg. Chem.*, 46, 6715–6722, (2007).

Cotton, F.A., Wilkinson, G., *Advanced Inorganic Chemistry, John Wiley & Sons, New York*, 35-83, (1988).

Credi, A., “Artificial molecular motors powered by light”, *Aust. J. Chem.*, 59, 157-169, (2006).

Crosby, G.A.; Watts, R.J., “Spectroscopic characterization of complexes of ruthenium(II) and iridium(III) with 4,4'-diphenyl-2,2'-bipyridine and 4,7-diphenyl-1,10-phenanthroline”, *J. Am. Chem. Soc.*, 93(13), 3184-3188, (1971).

Dabrowiak, J.C.R., “Titanium and gallium for cancer,” in *Metals in Medicine*, 149–189, John Wiley & Sons, New York, NY, USA, (2009).

Deacon, G.B., Kepert, C.M., Sahely, N., Skelton, B.W., Spiccia, L., Thomas, N. C., White, A.H., “Synthesis and structures of photodecarbonylated ruthenium(II) complexes—potential intermediates for mixed ligand complexes”, *J. Chem. Soc., Dalton Trans.*, (3), 275-278, (1999).

Demas, J.N.; DeGraff, B.A., “Applications of Luminescent transition metal complexes to sensor technology and molecular probes”, *J. Chem. Educ.*, 74(6), 690-695, (1997).

Demas, J.N., DeGraff, B.A., “Applications of luminescent transition platinum group metal complexes to sensor technology and molecular probes”, *Coord. Chem. Rev.*, 211, 317-351, (2001).

Dragutan I, Dragutan V, Demonceau A., “Editorial of Special Issue Ruthenium Complex: The Expanding Chemistry of the Ruthenium Complexes”, *Molecules*, 20, 17244–17274, (2015).

Duan L, Fischer A, Xu Y, Sun L., “Isolated Seven-Coordinate Ru(IV) Dimer Complex with [HOHOH]⁻ Bridging Ligand as an Intermediate for Catalytic Water Oxidation” *J Am Chem Soc.* 131, 10397–10399, (2009).

Duroux-Richard, I., Vassault, P., Subra, G., Guichou, J.F., Richard, E., Mouillac, B., Barberis, C., Marie, J., Bonnafous, J.C., “Crosslinking photosensitized by a ruthenium chelate as a tool for labeling and topographical studies of G-protein-coupled receptors”, *Chem. Biol.*, 12, 15–24, (2005).

Dwyer, F.P.; Gyarfas, E.C., “Persistence of Optical Activity in an Oxidation-Reduction Reaction”, *Nature*, 163, 918, (1949).

Dwyer, F.P.; Goodwin, H.A.; Gyarfas, E.C., “Mono- and Bis-(2,2'-bipyridine) and -(1,10-phenanthroline) Chelates of Ruthenium and Osmium. II.

Bischelates of Bivalent and Tervalent Ruthenium”, *Aust. J. Chem.*, 16, 544–548, (1963).

Edvinsson, T., Li, C., Pschirer, N., Schöneboom, J., Eickemeyer, F., Sens, R., Boschloo, G., Herrmann, A., Müllen, K., Hagfeldt, A., “Intramolecular charge-transfer tuning of perylenes: Spectroscopic features and performance in Dye-sensitized solar cells”, *J. Phys. Chem. C*, 111(42), 15137-15140, (2007).

Evans, I.P., Spencer, A., Wilkinson, G., “Dichlorotetrakis(dimethyl sulphoxide)ruthenium(II) and its use as a source material for some new ruthenium(II) complexes”, *J. Chem. Soc.: Dalton Trans.*, 204-209, (1973).

Fancy, D.A., Kodadek, T., “Chemistry for the analysis of protein–protein interactions: Rapid and efficient cross-linking triggered by long wavelength light”, *Proc. Natl. Acad. Sci. USA*, 96, 6020–6024, (1999).

Fancy, D.A., Denison, C., Kim, K., Xie, Y.Q., Holdeman, T., Amini, F., Kodadek, T., “Scope, limitations and mechanistic aspects of the photo-induced cross-linking of proteins by water-soluble metal complexes”, *Chem. Biol.*, 7, 697–708, (2000).

Ferrere, S.; Gregg, B. A., “Photosensitization of TiO₂ by [Fe-II(2,2'-bipyridine-4,4'-dicarboxylic acid)(2)(CN)(2)]: Band selective electron injection from ultra-short-lived excited states”, *J. Am. Chem. Soc.*, 120(4), 843-844, (1998).

Ferrere, S., “New photosensitizers based upon [Fe(L)(2)(CN)(2)] and [Fe(L)(3)](L = substituted 2,2'-bipyridine): Yields for then photosensitization of TiO₂ and effects on the band selectivity”, *Chem. Mater.*, 12(4), 1083-1089, (2000).

Fielder, S. S.; Osborne, M. C.; Lever, A. B. P.; Pietro, W. J., “First-principles interpretation of ligand elektrochemical (E(L)(L)) parameters-factorization of the sigma-donor and pi-donor and pi-acceptor capabilities of ligands”, *J. Am. Chem. Soc.*, 117 (26), 6990-6993, (1995).

Forneli, A., Planells, M., Sarmentero, M.A., Martinez-Ferrero, E., O'Regan, B.C., Ballester, P., Palomares, E., “The role of para-alkyl substituents on meso-phenyl porphyrin sensitised TiO₂ solar cells: control of the e(TiO₂)/electrolyte(+) recombination reaction”, *J. Mater. Chem.*, 18(14), 1652-1658, (2008).

Freedman, D.A., Evju, J.K., Pomije, M.K., Mann, K.R., “Convenient synthesis of tris-heteroleptic ruthenium(II) polypyridyl complexes”, *Inorg. Chem.* 40(22), 5711-5715, (2001).

Freys, J.C., Gardner, J.M., D'Amerio, L., Brown, A.M., Hammarström, L., "Ru-based Donor-Acceptor Photosensitizer that Retards Charge Recombination in a P-Type -Dye-Sensitized Solar Cell", *Dalton Transactions* 41, 13105-13111, (2012).

Garelli, N., Vierling, P., "Synthesis of new amphiphilic perfluoroalkylated bipyridines", *J. Org. Chem.*, 57, 3046-3051, (1992).

Gasser, G., Ott, I., Metzler-Nolte, N., "Organometallic Anticancer Compounds", *J. Med. Chem.*, 54, 3-25, (2011).

Geary, E.A.M., Yellowlees, L.J., Jack, L.A., Oswald, I.D.H., Parsons, S., Hirata, N., Durrant, J.R., Robertson, N., "Synthesis, structure, and properties of [Pt(II)(diimine)(dithiolate)] dyes with 3,3',-4,4',- and 5,5'-disubstituted bipyridyl: Applications in dye-sensitized solar cells", *Inorg. Chem.*, 44(2), 242-250, (2005).

Gersten, S. W., Samuels, G. J., Meyer, T. J., "Catalytic oxidation of water by an oxo-bridged ruthenium dimer", *J. Am. Chem. Soc.*, 104(14), 4029-4030, (1982).

Gill, M.R., Garcia-Lara, J., Foster, S.J., Smythe, C., Battaglia, G., Thomas, J.A., "Ruthenium(II) polypyridyl complex for direct imaging of DNA structure in living cells", *Nat. Chem.*, 1, 662-667, (2009).

Gill, M.R., Thomas, J.A., "Ruthenium(II) polypyridyl complexes and DNA from structural probes to cellular imaging and therapeutics", *Chem. Soc. Rev.*, 41, 3179-3192, (2012).

Grabulosa, A., Beley, M., Gros, P.C., Cazzanti, S., Caramori, S., Bignozzi, C.A., "Homoleptic Ruthenium Complex Bearing Dissymmetrical 4-Carboxy-4'-pyrrolo-2,2'-bipyridine for Efficient Sensitization of TiO₂ in Solar Cells", *Inorganic Chemistry*, 48, 8030-8036, (2009).

Gratzel, M., "Recent Advances in Sensitized Mesoscopic Solar Cells", *Acc. Chem. Res.*, 42, 1788-1798, (2009).

Greene, D. L.; Mingos, D. M. P., "Application of microwave dielectric loss heating effects for the rapid and convenient synthesis of ruthenium(II) polypyridine complexes", *Transition Met. Chem.*, 16(1), 71-72, (1991).

Gong, X., Ng, P.K., Chan, W.K., "Trifunctional light-emitting molecules based on rhenium and ruthenium bipyridine complexes", *Adv. Mater.*, 10(16), 1337-1340, (1998).

Goo, Y.R., Maity, A.C., Cho, K.-B., Lee, Y.M., Seo, M.S., Park, Y.J., Cho, J., Nam, W., “Tuning the reactivity of Chromium(III)-superoxo species by coordinating axial ligands,” *Inorganic Chemistry*, 54(21), 10513–10520, (2015).

Gören, A., “Kırmızı emisyonu sahip karboksi amit bipyridil ligandı içeren bazı iridyum komplekslerinin sentez ve yapısal karakterizasyonu”, Pamukkale Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü, Yüksek Lisans Tezi, (2014).

Grosshenny, V., Harriman, A., Hissler, M., Ziessel, R., “The development of molecular wires, Ruthenium and osmium polypyridine complex terminals for fast electron movement along polyene bridges”, *Platinum Met. Rev.*, 40(1), 26–35, (1996).

Günyar, A., Betz, D., Drees, M., Herdtweck, E., Kühn, F.E., “Highly soluble dichloro, dibromo and dimethyl dioxomolybdenum(VI)-bipyridine complexes as catalysts for the epoxidation of olefins” *J. Mol. Catal. A: Chem.*, 331, 117–124, (2010).

Haberecht, M., Schnorr, J. M., Andreitchenko, E. V., Clark, C. G., Wagner, M., Müllen, K., Tris(2,2'-bipyridyl)ruthenium(II) with Branched Polyphenylene Shells: A Family of Charged Shape-Persistent Nanoparticles, *Angew. Chem., Int. Ed.*, 47(9), 1662-1667, (2008).

Habtemariam, A., Melchart, M., Fernandez, R., Parsons, S., Oswald, I.D.H., Perkin, A., Fabbiani, F.P.A., Davidson, J.E., Dawson, A., Aird, R.E., Jodrell, D.I., Sadler, P.J., “Structure-activity relationships for cytotoxic ruthenium(II) arene complexes containing N,N-, N,O-, and O,O-chelating ligands”, *J. Med. Chem.*, 49, 6858–6868, (2006).

Hagberg, D. P., Yum, J.-H., Lee, H., De Angelis, F., Marinado, T., Karlsson, K. M., Humphry-Baker, R., Sun, L.; Hagfeldt, A., Grätzel, M., Nazeeruddin, M. K., “Molecular engineering of organic sensitizers for dye-sensitized solar cell applications”, *J. Am. Chem. Soc.*, 130(19), 6259-6266, (2008).

Hagfeldt, A., Boschloo, G., Sun, L., Kloo, L., Pettersson, H., Kalyanasundaram, K., “Dye-Sensitized Solar Cells”, *Chem. Rev.*, 110, 6595–6663, (2010).

Hallett, A.J., Jones, J.E., “Purification-free synthesis of a highly efficient ruthenium dye complex for dye-sensitized solar cells (DSSCs)” *Dalton Trans.*, 40, 3871–3876, (2011).

Hamada, T., Ishida, H., Usui, S., Watanabe, Y., Tsumura, K., Ohkubo, K., “A novel photocatalytic asymmetric synthesis of (*R*)-(+)-1,1'-bi-2-naphthol derivatives by oxidative coupling of 3-substituted-2-naphthol with Δ -[Ru(menbpy)₃]²⁺[menbpy = 4,4'-di(1*R*,2*S*,5*R*)-(-)-menthoxy-carbonyl-2,2'-bipyridine], which possesses molecular helicity”, *J. Chem. Soc. Chem. Commun.*, 909–911, (1993).

Handy, E.S., Pal, A.J., Rubner, M.F., “Solid-State Light-Emitting Devices Based on the Tris-Chelated Ruthenium(II) Complex. 2. Tris(bipyridyl)ruthenium(II) as a High-Brightness Emitter”, *J. Am. Chem. Soc.*, 121(14), 3525-3528, (1999).

Hartinger CG, Groessl M, Meier SM, Casini A, Dyson PJ., “Application of mass spectrometric techniques to delineate the modes-of-action of anticancer metallodrugs”, *Chemical Society Reviews*. 42:6186–6199, (2013).

Hasselmann, G.M., Meyer, G.J., “Diffusion-limited interfacial electron transfer with large apparent driving forces”, *J. Phys. Chem. B*, 103 (36), 7671-7675, (1999).

Heimer, T.A., Bignozzi, C.A., Meyer, G.J., “Molecular level photovoltaics: the electrooptical properties of metal cyanide complexes anchored to titanium dioxide”, *J. Phys. Chem.*, 97(46), 11987-11994, (1993).

Heinemann, F., Karges, J., Gasser, G., “Critical Overview of the Use of Ru(II) Polypyridyl Complexes as Photosensitizers in One-Photon and Two-Photon Photodynamic Therapy”, *Acc. Chem. Res.*, 50, 2727–2736, (2017).

Herrero, C., Lassalle-Kaiser, B., Leibl, W., Rutherford, A. W., Aukauloo, A., “Artificial systems related to light driven electron transfer processes in PSII”, *Coord. Chem. Rev.*, 252(3-4), 456-468, (2008).

Hesek, D.; Inoue, Y.; Everitt, S. R. L.; Ishida, H.; Kunieda, M.; Drew, M. G. B., “Diastereoselective Preparation And Characterization of Ruthenium Bis(bipyridine) Sulfoxide Complexes”, *Inorg.Chem.*, 39 (2), 308-316, (2000).

Hu, A.; Yee, G.T.; Lin, W.; Nicolaou, K.C.; Edmonds, D.J.; Bulger, P.G., “Magnetically Recoverable Chiral Catalysts Immobilized on Magnetite Nanoparticles for Asymmetric Hydrogenation of Aromatic Ketones”, *J. Am. Chem. Soc.*, 127, 12486–12487, (2005).

Huang, H., Zhang, P., Chen, Y., Ji, L., Chao, H., “Labile ruthenium(II) complexes with extended phenyl-substituted terpyridyl ligands: synthesis, aquation and anticancer evaluation”, *Dalton Trans.*, 44, 15602–15610, (2015).

Imahori, H.; Umeyama, T.; Ito, S., “Large pi-Aromatic Molecules as Potential Sensitizers for Highly Efficient Dye-Sensitized Solar Cells”, *Acc. Chem. Res.*, 42 (11), 1809-1818, (2009).

Ishitani, O., Pac, C., Sakurai, H., “Redox-photosensitized reactions. 11. Ru(bpy)₃²⁺ photosensitized reactions of 1-benzyl-1,4-dihydronicotinamide with aryl-substituted enones, derivatives of methyl cinnamate, and substituted cinnamionitriles: electron-transfer mechanism and structure-reactivity relationships”, *J Org Chem*, 49, 26–34, (1984).

Islam, A., Sugihara, H., Hara, K., Singh, L.P., Katoh, R., Yanagida, M., Takahashi, Y., Murata, S., Arakawa, H., Fujihashi, G., “Dye sensitization of nanocrystalline titanium dioxide with square planar platinum(II) diimine dithiolate complexes”, *Inorg. Chem.*, 40(21), 5371-5380, (2001).

Islam, A.; Sugihara, H.; Arakawa, H., “Molecular design of ruthenium(II) polypyridyl photosensitizers for efficient nanocrystalline TiO₂ solar cells”, *J. Photochem. Photobiol., A*, 158 (2-3), 131-138, (2003).

Jella, T., Srikanth, M., Bolligarla, R., Soujanya, Y., Singh, S.P., Giribabu, L., “Benzimidazole Functionalized Ancillary Ligands for Heteroleptic Ru(II) Complexes: Synthesis, Characterization and Dye-Sensitized Solar Cell Applications”, *Dalton Transactions*, 44, 14697-14706, (2015).

Jessop, P. G., Joó, F., Tai, C. C., “Recent advances in the homogeneous hydrogenation of carbon dioxide”, *Coord. Chem. Rev.*, 248(21-24), 2425-2442, (2004).

Johansson, O., Wolpher, H., Borgstrom, M., Hammarstrom, L., Bergquist, J., Sun, L., Akermark, B., “Intramolecular charge separation in a hydrogen bonded tyrosine–ruthenium(II)–naphthalene diimide triad”, *Chem. Commun.*, (2), 194-195, (2004).

Juris, A.; Balzani, V.; Barigelletti, F.; Campagna, S.; Belser, P.; Von Zelewsky, A., “Ru(II) polypyridine complexes: photophysics, photochemistry, electrochemistry, and chemiluminescence”, *Coord. Chem. Rev.*, 84, 85-277, (1988).

Kalyanasundaram, K.; Gratzel, M., “Applications of functionalized transition metal complexes in photonic and optoelectronic devices”, *Coord. Chem. Rev.*, 77, 347-414, (1998).

Kanai M., Ikariya T., Ooi T., Ding K., Milstein D., “Recent topics in cooperative catalysis: asymmetric catalysis, polymerization, hydrogen

activation, and water splitting”. In: Ding K, Dai L-X (eds) Organic chemistry-breakthroughs and perspectives. Wiley-VCH, Weinheim, 385–412, (2013).

Kay, A., Graetzel, M., “Artificial photosynthesis.1. photosensitization of TiO₂ solar-cells with chlorophyll derivatives and related natural porphyrins”, *J. Phys. Chem.*, 97 (23), 6272-6277, (1993).

Keene, F.R., “Spectrochemistry and polymetallic ligand-bridged molecular assemblies”, *Coord. Chem. Rev.*, 166, 121-159, (1997).

Khamdar, J.M., Grotjhan, D.B., “An Overview of Significant Achievements in Ruthenium-Based Molecular Water Oxidation Catalysis”, *Molecules*, 24(3), 494, (2019).

Kljun, J., Bratsos, I., Alessio, E., Psomas, G., Repnik, U., Butinar, M., Turk, B., Turel, I., “New Uses for Old Drugs: Attempts to Convert Quinolone Antibacterials into Potential Anticancer Agents Containing Ruthenium”, *Inorg. Chem.*, 52, 9039–9052, (2013).

Kratz, F., Messori, L., “Spectral characterization of ruthenium(III) transferrin,” *Journal of Inorganic Biochemistry*, 49(2),79–82, (1993).

Kuciauskas, D.; Freund, M. S.; Gray, H. B.; Winkler, J. R.; Lewis, N. S., “Electron transfer dynamics in nanocrystalline titanium dioxide solar cells sensitized with ruthenium or osmium polypyridyl complexes”, *J. Phys. Chem. B*, 105(2), 392-403, (2001).

Lalrempuia, R., Rao Kollipara, M., “Reactivity studies of η⁶-arene ruthenium(II) dimers with polypyridyl ligands: isolation of mono, binuclear p-cymene ruthenium(II) complexes and bis-terpyridine ruthenium(II) complexes”, *Polyhedron*, 22(23), 3155-3160, (2003).

Lan, Y.H., Hsiao, C.H., Lee, P.Y., Bai, Y.C., Lee, C.C., Yang, C.C., Leung, M.K., Wei, M.K., Chiu, T.L., Lee, J.H., “Dopant effects in phosphorescent white organic light-emitting device with double-emitting layer”, *Org. Electron.*, 12, 756-765, (2011).

Lawrence, G.A., “*Introduction to Coordination Chemistry*”, John Wiley & Sons, University of Newcastle, New South Wales, Australia, (2010).

Lazic, D., Arsenijevic, A., Puchta, R., Bugarcic, Z.D., Rilak, A., “DNA binding properties, histidine interaction and cytotoxicity studies of water soluble ruthenium(II) terpyridine complexes”, *Dalton Trans.*, 45, 4633–4646, (2016).

Leprêtre, J.C., Deronzier, A., Stéphan, O., “Light-emitting electrochemical cells based on ruthenium(II) using crown ether as solid electrolyte”, *Synth. Met.*, 131(1-3), 175-183, (2002).

Lever, A. B. P., “Electrochemical parametrization of metal complex redox potentials, using the ruthenium(III)/ruthenium(II) couple to generate a ligand electrochemical series”, *Inorg. Chem.*, 29 (6), 1271-1285, (1990).

Li, X., Gui, J., Yang, H., Wud, W., Li, F., Tian, H. and Huang C., “A new carbazole-based phenanthrenyl ruthenium complex as sensitizer for a dye-sensitized solar cell”, *Inorganica Chimica Acta*, 361, 2835–2840 (2008).

Lin, C. T.; Boettcher, W.; Chou, M.; Creutz, C.; Sutin, N., “Mechanism of the quenching of the emission of substituted polypyridineruthenium(II) complexes by iron(III), chromium(III), and europium(III) ions”, *J. Am. Chem. Soc.*, 98(21), 6536-6544, (1976).

Lin, M., Li, D., Wang, X., Luo, C., Ling, Q., “Synthesis and optical properties of white phosphorescent carbazole-iridium copolymers”, *J. Macromol. Sci. A*, 53, 222-226, (2016).

Liu, W.K., Gust, R., “Metal N-heterocyclic carbene complexes as potential antitumor metallodrugs”, *Chem. Soc. Rev.* 42, 755–773, (2013).

Lo, K.K.-W., “Luminescent transition metal complexes as biological labels and probes”, *Struct. Bond.*, 123, 205-245, (2007).

Lu, F.; Ruiz, J.; Astruc, D., “Palladium-dodecanethiolate nanoparticles as stable and recyclable catalysts for the Suzuki-Miyaura reaction of aryl halides under ambient conditions”, *Tetrahedron Lett.*, 45, 9443–9445, (2004).

Maestri, M.; Armaroli, N.; Balzani, V.; Constable, E. C.; Thompson, A. M. W. C., “Complexes of the Ruthenium (II)-2, 2': 6', 2"-terpyridine Family. Effect of Electron-Accepting and-Donating Substituents on the Photophysical and Electrochemical Properties”, *Inorg.Chem.*, 34 (10), 2759-2767, (1995).

McDaniel, N.D., Coughlin, F.J., Tinker, L.L., Bernhard, S., “Cyclometalated iridium(III) aquo complexes: Efficient and tunable catalysts for the homogeneous oxidation of water”, *J. Am. Chem. Soc.*, 130, 210-217, (2008).

Mak, C.S.K., Chan, W.K., “Highly Efficient OLEDs with Phosphorescent Materials”, Wiley-VCH, 329-362, (2008).

Medlycott, E. A., Hanan, G. S., “Designing Tridentate Ligands for Ruthenium (II) Complexes with Enhanced Room Temperature Luminescence Lifetimes”, *Chem. Soc. Rev.* 34 (2), 133-142, (2005).

Meyer, T.J., “Chemical approaches to artificial photosynthesis”, *Acc. Chem. Res.* 22(5), 163-170, (1989).

Meyer, T.J.; Huynh, M.H.V., “The Remarkable Reactivity of High Oxidation State Ruthenium and Osmium Polypyridyl Complexes”, *Inorg. Chem.*, 42, 8140–8160, (2003).

Milstein, D., “Discovery of Environmentally Benign Catalytic Reactions of Alcohols Catalyzed by Pyridine-Based Pincer Ru Complexes, Based on Metal-Ligand Cooperation”, *Topics In Catalysis.*, 53, 915-923, (2010).

^a Milutinovic, M.M., Elmroth, S.K.C., Davidovic, G., Rilak, A., Klisuric, O.R., Bratsos, I., Bugarcic, Z.D., “Kinetic and mechanistic study on the reactions of ruthenium(II) chlorophenyl terpyridine complexes with nucleobases, oligonucleotides and DNA”, *Dalton Trans.*, 46, 2360–2369, (2017).

^b Milutinovic, M.M., Rilak, A., Bratsos, I., Klisuric, O., Vraneš, M., Gligorijevic, N., Radulovic, S., Bugarcic, Z.D., “New 4'-(4-chlorophenyl)-2,2':6',2''-terpyridine Ruthenium(II) Complexes: Synthesis, Characterization, Interaction with DNA/BSA and cytotoxicity Studies”, *J. Inorg. Biochem.*, 169, 1–12, (2017).

Minchinton AI, Tannock IF., “Drug penetration in solid tumours”, *Nat Rev Cancer*, 6, 583–592, (2006).

Mishra, A., Fischer, M.K.R., Bäuerle, P., “Metal-Free Organic Dyes for Dye-Sensitized Solar Cells: From Structure: Property Relationships to Design Rules”, *Angew. Chem., Int. Ed.*, 48(14), 2474-2499, (2009).

Mishra, A., Jung, H., Park, J.W., Kim, H.K., Kim, H., Stang, P.J., Chi, K.-W, “Anticancer activity of selfassembled molecular rectangles via arene-ruthenium acceptors and a new unsymmetrical amide ligand,” *Organometallics*, 31(9), 3519–3526, (2012).

Mohapatra, B., Verma, S., “Crystal engineering with modified 2-aminopurine and group 12 metal ions,” *Crystal Growth & Design*, 13(7), 2716–2721, (2013).

Motswainyana, W.M., Ajibade, P.A. “Anticancer activities of mononuclear ruthenium(II) coordination complexes,” *Advances in Chemistry*, Article ID 859730, p. 21, (2015).

Movassaghi, S., Singh, S., Mansur, A., Tong, K.K.H., Hanif, M., Holtkamp, H.U., Söhnel, T., Jamieson, S.M.F., Hartinger, C.G., “(Pyridin-2-yl)-NHC Organoruthenium Complexes: Antiproliferative Properties and Reactivity toward Biomolecules”, *Organometallics*, 37, 1575–1584, (2018).

Moyer, B.A.; Meyer, T.J., “Properties of the oxo/aqua system $(bpy)_2(py)RuO_2^+/(bpy)_2(py)Ru(OH_2)^{2+}$ ”, *Inorg. Chem.*, 20, 436–444, (1981).

Muerner, H., Belser, P., von Zelewsky, A., “New Configurationally Stable Chiral Building Blocks for Polynuclear Coordination Compounds: $Ru(chiragen[X])Cl_2$ ”, *J. Am. Chem. Soc.*, 118 (34), 7989-7994, (1996).

Mulyana, Y., Collins, G., Keene, R.J., “Synthesis, Nucleic Acid Binding and Cytotoxicity of Oligonuclear Ruthenium Complexes Containing labile Ligands”, *Inclusion Phenom. Macrocyclic Chem.*, 71, 371–379, (2011).

Nazeeruddin, M.K., Kay, I., Rodicio, A., Humphry-Baker, R., Müller, E., Liska, P., Vlachopoulos, N., Grätzel, M., “Conversion of Light to Electricity by Cis-X₂bis (2,2'-bipyridyl-4,4'-dicarboxylate) ruthenium(II) Charge-Transfer Sensitizers (X = Cl-, Br-, I-, CN-, and SCN-) on Nanocrystalline Titanium Dioxide Electrodes”, *Journal of American Chemical Society*, 115, 6382-6390, (1993).

Nazeeruddin, M.K., Pechy, P. and Grätzel, M., “Efficient panchromatic sensitization of nanocrystalline TiO₂ films by a black dye based on a trithiocyanato–ruthenium complex”, *Chem. Commun.*, 1705-1706, (1997).

Nazeeruddin, M. K.; Zakeeruddin, S. M.; Humphry-Baker, R.; Gorelsky, S. I.; Lever, A.B. P.; Gratzel, M., “Synthesis, spectroscopic and a ZINDO study of *cis* and *trans*-(X₂)(4,4'-dicarboxylic acid-2,2'-bipyridine)ruthenium(II) complexes (X= Cl⁻, H₂O, NCS⁻), *Coord. Chem. Rev.*, 208, 213-225, (2000).

Nazeeruddin, M.K., Zakeeruddin, S.M., Lagref, J.J., Liska, P., Comte, P., Barolo, C., Viscardi, G., Schenk, K., Grätzel, M., “Stepwise assembly of amphiphilic ruthenium sensitizers and their applications in dye-sensitized solar cell”, *Coord. Chem. Rev.*, 248(13-14), 1317-1328, (2004).

Nazeeruddin, M.K., De Angelis, F., Fantacci, S., Selloni, A., Viscardi, G., Liska, P., Ito, S., Takeru, B., Grätze, M., Combined Experimental and DFT-TDDFT Computational Study of Photoelectrochemical Cell Ruthenium

Sensitizers, *Journal of American Chemical Society*, 127, 16835–16847, (2005).

Novakova, O., Kasparkova, J., Vrana, O., van Vliet, P.M., Reedijk, J., Brabec, V., “Correlation between Cytotoxicity and DNA Binding of Polypyridiyl Ruthenium Complexes”, *Biochemistry*, 34, 12369–12378, (1995).

Novakova, O., Nazarov, A.A., Hartinger, C.G. Keppler, B.K., Brabec, V., “DNA interactions of dinuclear Ru^{II} arene antitumor complexes in cell-free media”, *Biochem. Pharmacol.*, 77, 364–374, (2009).

Ocañoğlu, K., “Organometalik Fotosensörlerin Sentezi ve Foto-Organik Kimyasal Çalışmalar”, Doktora tezi, Ege Üniversitesi, 95s, (2006).

Oehninger, L., Rubbiani, R., Ott, I., “N-Heterocyclic carbene metal complexes in medicinal chemistry”, *Dalton Trans.*, 42, 3269–3284, (2013).

Ogba, O.M., Warner, N.C., O’leary, D.J., Grubbs, R.H., “Recent advances in ruthenium-based olefin metathesis”, *Chem. Soc. Rev.*, 47, 4510-4544, (2018).

Ooyama, Y., Harima, Y., “Molecular Designs and Syntheses of Organic Dyes for Dye-Sensitized Solar Cells”, *Eur. J. Org. Chem.*, 2009(18), 2903-2934, (2009).

O’Regan, B., Gratzel, M., “A low-cost, high-efficiency solar-cell based on dyesensitized colloidal TiO₂ films”, *Nature*, 353(6346), 737-740, (1991).

Oter O., Ertekin K., Dayan O., Çetinkaya B., “Photocharacterization of Novel Ruthenium Dyes and Their Utilities as Oxygen Sensing Materials in Presence of Perfluorochemicals”, *Journal of Fluorescence*, 18, 269-276, (2008).

Otsuki, J., Akasaka, T., Araki, K., “Molecular switches for electron and energy transfer processes based on metal complexes”, *Coord. Chem. Rev.*, 252(1+2), 32-56, (2008).

Page, S., Wheeler, R., “Ruthenium compounds as anticancer agents,” Education in Chemistry, <http://www.rsc.org/eic>, (2012).

Paitandi, R.P., Gupta, R.K., Singh, R.S., Sharma, G., Koch, B., Pandey, D.S., “Intercation of Ferrocene Appended Ru(II), Rh(III) and Ir(III) Dipyrinato Complexes with DNA/Protein, MOlecular Docking and Antitumor Activity”, *Eur. J. Med. Chem.*, 84, 17–29, (2014).

Pashaei, B., Shahroosvand, H., Grätzel, M., Nazeeruddin, M.K., “Influence of Ancillary Ligands in Dye-Sensitized Solar Cells”, *Chemical Reviews*, 116, 9485-9564, (2016).

Patel, D.K., Domínguez-Martín, A., del Pilar Brandi-Blanco, M., Choquesillo-Lazarte, M.D., Nurchi, V.M., Nicolás-Gutiérrez, J., “Metal ion binding modes of hypoxanthine and xanthine versus the versatile behaviour of adenine,” *Coordination Chemistry Reviews*, 256, 193–211, (2012).

Polo, A. S.; Itokazu, M. K.; Murakami Iha, N. Y., “Metal complex sensitizer in dye-sensitized solar cells”, *Coord. Chem. Rev.*, 248(13-14), 1343-1361, (2004).

Prier, C.K., Rankic, D.A., MacMillan, D.W., “Visible Light Photoredox Catalysis with Transition Metal Complexes: Applications in Organic Synthesis”, *Chem. Rev.*, 113, 5322–5363, (2013).

Rau, S., Bernhard, S., Grübing, A., Schebesta, S., Lamm, K., Vieth, J., Görls, H., Walther, D., Rudolph, M., Grummt, U. W., Birkner, E., “Efficient synthesis of ruthenium complexes of the type (R-bpy)₂Ru(Cl)₂ and [(R-bpy)₂Ru(L-L)]Cl₂ by microwave-activated reactions (R: H, Me, tert-But) (L-L: substituted bibenzimidazoles, bipyrimidine, and phenanthroline)”, *Inorg. Chim. Acta*, 357, 4496-4503, (2004).

Reedijk, J., “Metal-ligand exchange kinetics in platinum and ruthenium complexes: significance for effectiveness as anticancer drugs,” *Platinum Metals Review*, 52(1), 2–11, (2008).

Rilak, A., Bratsos, I., Zangrando, E., Kljun, J., Turel, I., Bugarcic, Z.D., Alessio, E., “Factors that influence the antiproliferative activity of half sandwich Ru^{II}-[9]aneS₃ coordination compounds: activation kinetics and interaction with guanine derivatives”, *Dalton Trans.*, 41, 11608–11618, (2012).

Rilak, A., Bratsos, I., Zangrando, E., Kljun, J., Turel, I., Bugarcic, Z.D., Alessio, E., “New Water-Soluble Ruthenium(II) Terpyridine Complexes for Anticancer Activity: Synthesis, Characterization, Activation Kinetics, and Interaction with Guanine Derivatives”, *Inorg. Chem.*, 53, 6113–6126, (2014).

Rutherford, T. J.; Reitsma, D. A.; Keene, F. R., “Stereochemistry in tris (bidentate ligand) ruthenium (II) complexes containing unsymmetrical polypyridyl ligands”, *J. Chem. Soc., Dalton Trans.*, (24), 3659-3666, (1994).

Sahin, C., “Heteroleptik Polipridil Rutenyum Komplekslerinin Sentezi ve Fotofiziksel ve Fotokimyasal Özelliklerinin İncelenmesi”, Ege Üniv. Fen Bil. Enst., Doktora Tezi, 87 sayfa, (2010).

Sahin, C., Gören, A., Demir, S., Cavus, M.S., “New amide based iridium(III) complexes: Synthesis, characterization, photoluminescence and DFT/TD-DFT studies”, 42, 2979-2988, *New J. Chem.*, (2018).

Sala, X.; Romero, I.; Rodriguez, M.; Escriche, L.; Llobet, A., “Molecular catalysts that oxidize water to dioxygen”, *Angew. Chem., Int. Ed.*, 48 (16), 2842-2852, (2009)

Sato, S., Nakamura, H., “Ligand-directed selective protein modification based on local single-electron-transfer catalysis”, *Angew. Chem.*, 125, 8843–8846, (2013); *Angew. Chem.*, 125, 8843–8846, (2013).

Sauvage, J. P., Collin, J. P., Chambron, J. C., Guillerez, S., Coudret, C., Balzani, V., Barigelletti, F., De Cola, L., Flamigni, L., “Ruthenium(II) and osmium(II) bis(terpyridine) complexes in covalently-linked multicomponent systems: synthesis, electrochemical behavior, absorption spectra, and photochemical and photophysical properties”, *Chem. Rev.*, 94 (4), 993-1019, (1994).

Sears, R.B., Joyce, L.E., Turro, C., “Electronic tuning of ruthenium complexes by 8-quinolate ligands,” *Photochemistry and Photobiology*, 86(6), 1230–1236, (2010).

Sens, C.; Romero, I.; Rodríguez, M.; Llobet, A.; Parella, T.; Benet-Buchholz, J., A., “New Ru Complex Capable of Catalytically Oxidizing Water to Molecular Dioxygen”, *J. Am. Chem. Soc.*, 126(25), 7798-7799, (2004).

Serli, B., Zangrando, E., Gianferrara, T., Scolaro, C., Dyson, P.J., Bergamo, A., Alessio, E., “Is the Aromatic Fragment of Piano-Stool Ruthenium Compounds an Essential Feature for Anticancer Activity? The Development of New Ru^{II}-[9]aneS₃ Analogues” *Eur. J. Inorg. Chem.*, 3423–3434, (2005).

Serroni, S., Campagna, S., Puntoriero, F., Loiseau, F., Ricevuto, V., Passalacqua, R., Galletta, M., “Dendrimers made of Ru(II) and Os(II) polypyridine subunits as artificial light-harvesting antennae”, *C. R. Chim.*, 6(8-10), 883-893, (2003).

Scolaro, C., Bergamo, A., Brescacin, L., Delfino, R., Cocchietto, M., Laurenczy, G., Geldbach, T.J., Sava, G., Dyson, P.J., “In vitro and in vivo

evaluation of ruthenium(II)-arene PTA complexes”, *J. Med. Chem*, 48, 4161–4171, (2005).

Shafiee, A., Salleh, M.M., Yahaya, M., “Determination of HOMO and LUMO of [6,6]-Phenyl C61-butyric acid 3-ethylthiophene ester and poly (3-octylthiophene-2, 5-diyl) through voltametry characterization”, *Sains Malaysiana*, 40, 173-176, (2011).

She, Z. J., Cheng, Y. G., Zhang, L. Q., Li, X. Y., Wu, D., Guo, Q. et al., “Novel ruthenium sensitizers with a phenothiazine conjugated bipyridyl ligand for high-efficiency dye-sensitized solar cells”, *ACS Applied Materials & Interfaces*, 7(50), 27831-27837, (2015).

Shriver, D.F., Atkins, P.W., *Inorganic Chemistry* 3rd edition, Oxford University Press, 227-236, (2001).

Simovic, A.R., Masnikosa, R., Bratsos, I., Alessio, E., “Chemistry and reactivity of ruthenium complexes: DNA/protein binding mode and anticancer activity are related to the complex structure”, *Coord. Chem. Rev.*, 398, 113011, (2019).

Smestad, G.P., Gratzel, M., “Demonstrating electron transfer and nanotechnology: A natural dye-sensitised nanocrystalline energy converter”, *J. Chem. Educ.*, 75 (6), 752-756, (1998).

Snoke, D.W., “Excitonic Circuits: New Tools for Manipulating Photons” [online](january,2006),https://www.photonics.com/Articles/Excitonic_Circuits_New_Tools_for_Manipulating/a23970, (2006)

Spiccia, L., Deacon, G. B., Kepert, C. M., “Synthetic routes to homoleptic and heteroleptic ruthenium(II) complexes incorporating bidentate imine ligands”, *Coord. Chem. Rev.*, 248 (13-14), 1329-1341, (2004).

Strouse, G.F., Anderson, P.A., Schoonover, J.R., Meyer, T. J., Keene, F. R., “Synthesis of polypyridyl complexes of ruthenium (II) containing three different bidentate ligands”, *Inorg. Chem.*, 31(14), 3004-3006, (1992).

Suryana, R., Khoiruddin, Supriyanto, A., “Beta-Carotene Dye of *Daucus Carota* as Sensitizer on Dye-Sensitized Solar Cell”, *Nanotechnology applications in energy and environment*, 737, 15-19, (2013).

Tamura, T., Ueda, T., Goto, T., Tsukidate, T., Shapira, Y., Nishikawa, Y., Fujisawa, A., Hamachi, I., “Rapid labelling and covalent inhibition of

intracellular native proteins using ligand-directed N-acyl-N-alkyl sulfonamide”, *Nat. Commun.*, 9, 1870, (2018).

Thomas, N.C., Deacon, G.B., Tris(bidentate)ruthenium(II) bis[hexafluorophosphate] complexes, *Inorg. Synth.*, 25, 107-110, (1989).

Tokel-Takvoryan, N. E.; Hemingway, R. E.; Bard, A. J., “Electrogenerated chemiluminescence. XIII. Electrochemical and electrogenerated chemiluminescence studies of ruthenium chelates”, *J. Am. Chem. Soc.*, 95 (20), 6582-6589, (1973).

Tolman, C.A., “Steric effects of phosphorus ligands in organometallic chemistry and homogeneous catalysis,” *Chemical Reviews*, 77(3), 313–348, (1977).

Tsukiji, S., “Hamachi, I., Ligand-directed tosyl chemistry for in situ native protein labeling and engineering in living systems: from basic properties to applications”, *Curr. Opin. Chem. Biol.*, 21, 136–143, (2014).

Tsushima, M., Sato, S., Nakamura, H., “Selective purification and chemical labeling of a target protein on ruthenium photocatalyst-functionalized affinity beads”, *Chem. Commun.*, 53, 4838-4841, (2017).

Van Rijt, S.H. Sadler, P.J. “Current applications and future potential for bioinorganic chemistry in the development of anticancer drugs,” *Drug Discovery Today*, 14, 1089–1097, (2009).

Verdu, A.R., “Ruthenium polypyridyl complexes as photosensitizers for molecular photovoltaic devices: Influence of the dye structure and the presence of additives to the device performance”, Ph.D. Thesis, Tarragona, Institut Català d’Investigació Química - Universitat Rovira i Virgili, (2010).

Voegtle, F., Plevoets, M., Nieger, M., Azzellini, G. C., Credi, A., De Cola, L., De Marchis, V., Venturi, M., Balzani, V., “Dendrimers with a photoactive and redox-active [Ru(bpy)(3)](2+)-type core: Photophysical properties, electrochemical behaviour, and excited-state electron-transfer reactions”, *J. Am. Chem. Soc.*, 121(26), 6290-6298, (1999).

Vos, J. G.; Kelly, J. M., Ruthenium polypyridyl chemistry; from basic research to applications and back again, *Dalton Trans.*,(41), 4869-4883, (2006).

Vögtle, F., Supramolecular Chemistry An Introduction, *John Wiley & Sons, Chichester*, 9-26, (1991).

Wachter, E., Heidary, D.K., Howerton, B.S., Parkin, S., Glazer, E.C., “Light-activated ruthenium complexes photobind DNA and are cytotoxic in the photodynamic therapy window”, *Chem. Commun.*, 48, 9649–9651, (2012).

Walker, G. W., Nocera, D. G., Swavey, S., Brewer, K. J., “Tris(4,7-diphenyl-1,10-phenanthroline)ruthenium(II) chloride, $[\text{Ru}(4,7\text{-ph}(2)\text{phen})(3)]\text{Cl}(2)$ ”, *Inorg. Synth.*, 34, 66-68, (2004).

Wang, X.-Y., Del Guerzo, A., Schmechl, R. H., “Photophysical behavior of transition metal complexes having interacting ligand localized and metal-to-ligand charge transfer states”, *J. Photochem. Photobiol., C*, 5 (1),55-77, (2004).

Wang, Z.-S., Cui, Y., Dan-oh, Y., Kasada, C., Shinpo, A., Hara, K., “Thiophene-functionalized coumarin dye for efficient dye-sensitized solar cells: Electron lifetime improved by coadsorption of deoxycholic acid”, *J. Phys. Chem. C*, 111(19), 7224-7230, (2007).

Wilkins, R.G., “*The Study of Kinetics and Mechanism of Reactions of Transition Metal Complexes*”, Allyn and Bacon, Boston, Mass, USA, (1974).

Wong, C.-Y., Chung, L.-H., Lin, S., Shiu-Hin Chan, D., Leung, C.-H., Ma, D.-L., “Perspectives on ambulatory anesthesia: the patient’s point of view”, *Sci. Rep.*, 4, 1–6, (2014).

Wu, G. H., Kaneko, R., Islam, A., Zhang, Y. H., Sugawa, K., Han, L. Y. et al., “Thiocyanate-free asymmetric ruthenium(II) dye sensitizers containing azole chromophores with near-IR light-harvesting capacity”, *Journal of Power Source*, 331, 100-111, (2016).

Xiao, X., Sakamoto, J., Tanabe, M., Yamazaki, S., Yamabe, S., Matsumura-Inoue, T., “Microwave synthesis and electrochemical study on ruthenium(II) polypyridine complexes”, *J. Electroanal. Chem.*, 527(1-2), 33-40, (2002).

Xiong, Y., Ji, L.-N., “Synthesis, DNA-binding and DNA-mediated luminescence quenching of Ru(II) polypyridine complexes”, *Coord. Chem. Rev.*, 185-186, 711-733, (1999).

Yan, Y.K., Melchart, M., Habtemariam, A., Sadler, P.J., “Organometallic Chemistry, Biology and Medicine: Ruthenium Anticancer Complexes”, *Chem. Commun*, 4764–4776, (2005).

Yersin, H., "Triplet Emitters for OLED Applications. Mechanisms of Exciton Trapping and Control of Emission Properties", *Top. Curr. Chem., (Transition Metal and Rare Earth Compounds)*, 241, 1-26, (2004).

You, Y., Cho, S., Nam, W., "Cyclometalated Iridium(III) Complexes for Phosphorescence Sensing of Biological Metal Ions", *Inorg. Chem.*, 53, 1804-1815, (2014).

Yum, J.-H., Walter, P., Huber, S., Rentsch, D., Geiger, T., Nüesch, F., De Angelis, F., Grätzel, M., Nazeeruddin, M.K., "Efficient far red sensitization of nanocrystalline TiO₂ films by an unsymmetrical squaraine dye", *J. Am. Chem. Soc.*, 129(34), 10320-10321, (2007).

Zakeeruddin, S.M., Nazeeruddin, M.K. Humphry-Baker, R. and Grätzel, M., "Stepwise Assembly of Tris-Heteroleptic Polypyridyl Complexes of Ruthenium(II)", *Inorg. Chem.*, 37, 5251-5259, (1998).

Zhao, J., Li, W., Gou, S., Li, S., Lin, S., Wei, Q., Xu, G., "Hypoxia-Targeting Organometallic Ru(II)-Arene Complexes with Enhanced Anticancer Activity in Hypoxic Cancer Cells", *Inorg. Chem.* 57, 8396-8403, (2018).

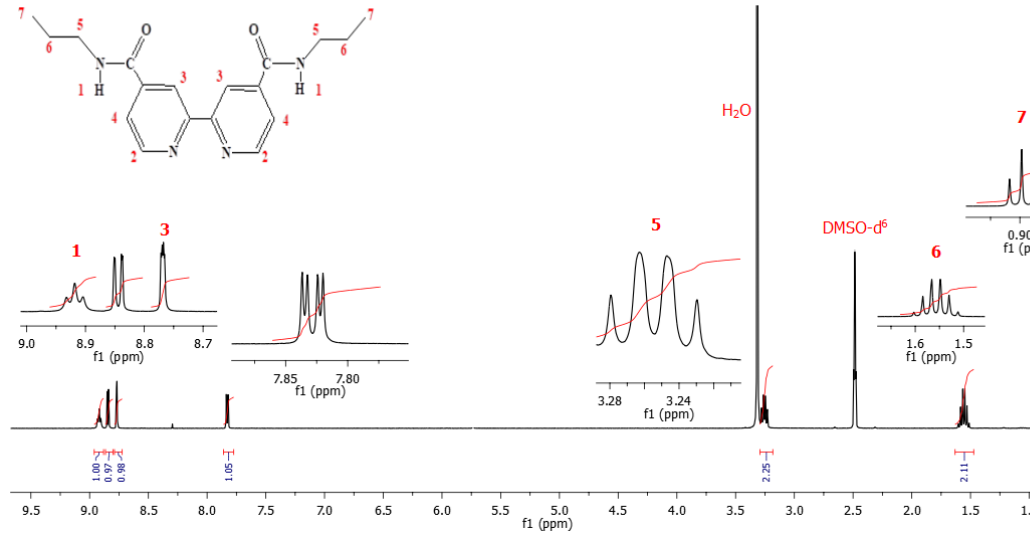
Ziessel, R., Grosshenny, V., Hissler, M., Stroth, C., "*cis*-[Ru(2,2':6',2''-terpyridine)(DMSO)Cl₂]: Useful Precursor for the Synthesis of Heteroleptic Terpyridine Complexes under Mild Conditions", *Inorg. Chem.*, 43(14), 4262-4271, (2004).

Zong, R., Thummel, R. P., "A New Family of Ru Complexes for Water Oxidation", *J. Am. Chem. Soc.*, 127 (37), 12802-12803, (2005).

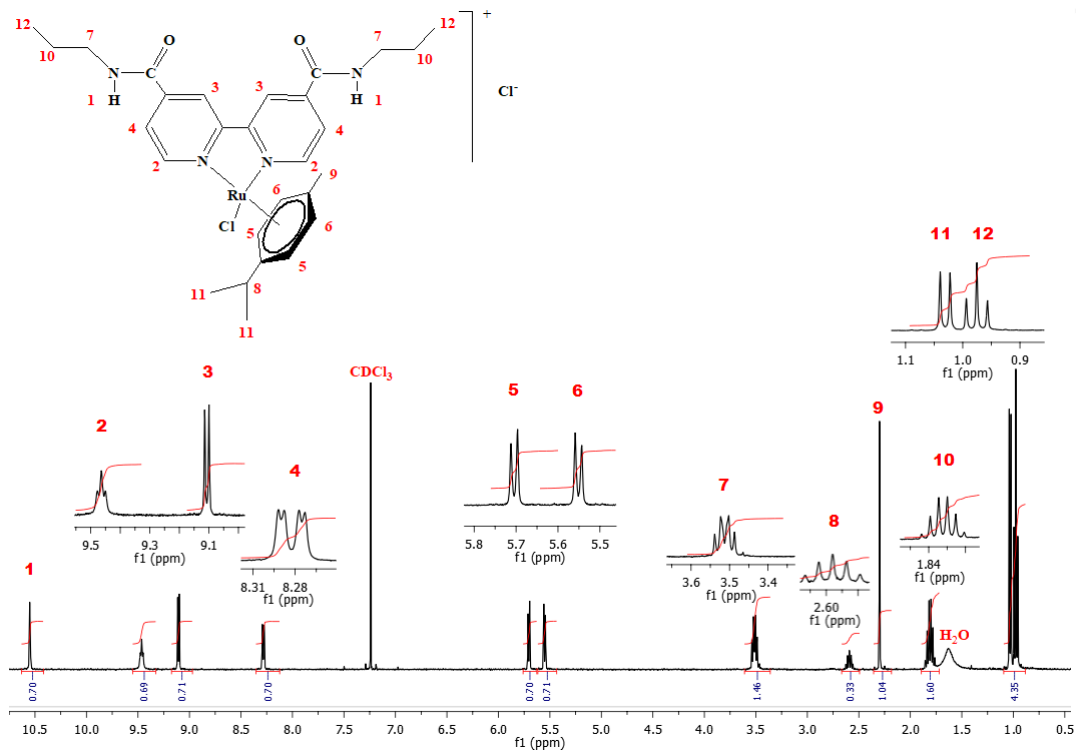
EKLER

9. EKLER

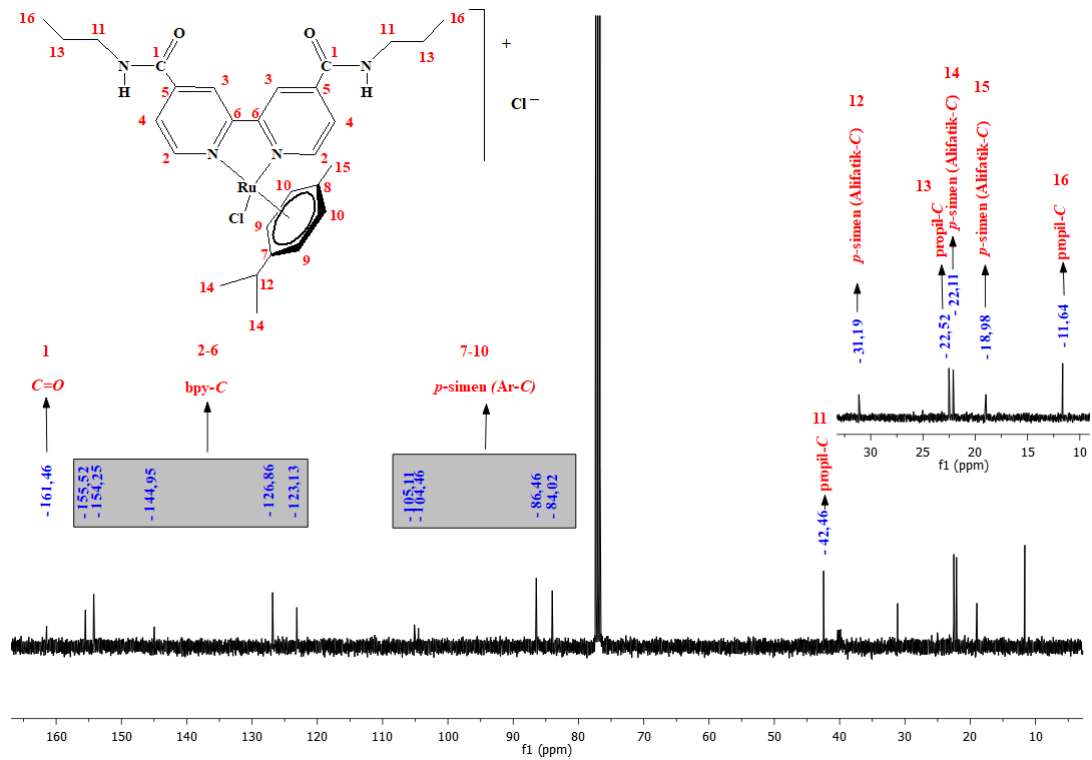
9.1 Ek A



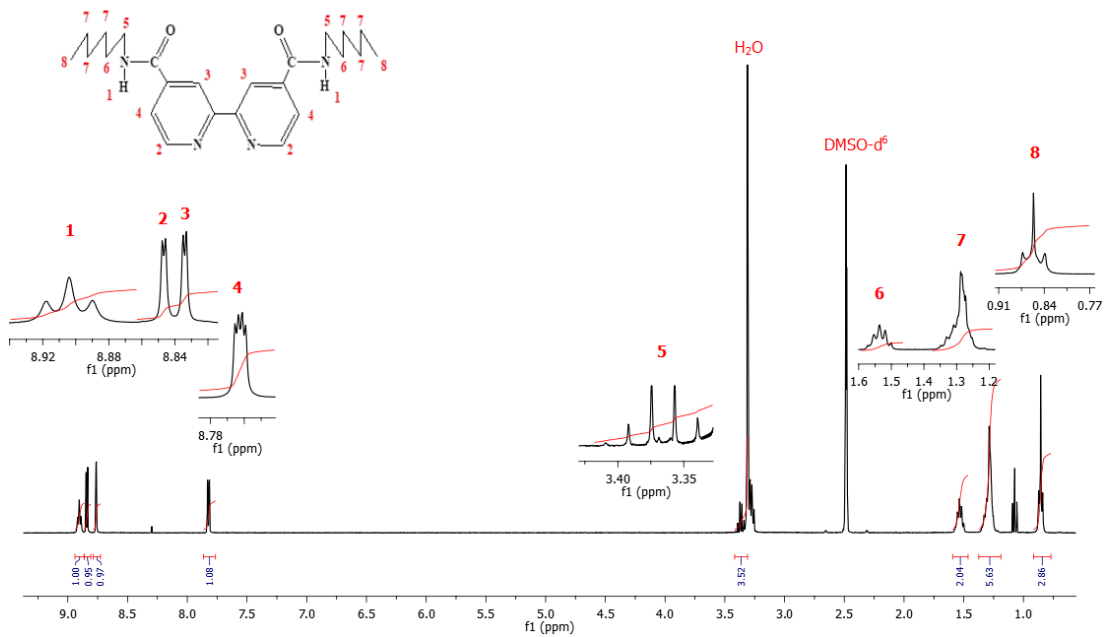
Ekler 9.1: L₁ ligandına ait ¹H-NMR (DMSO-d₆) spektrumu



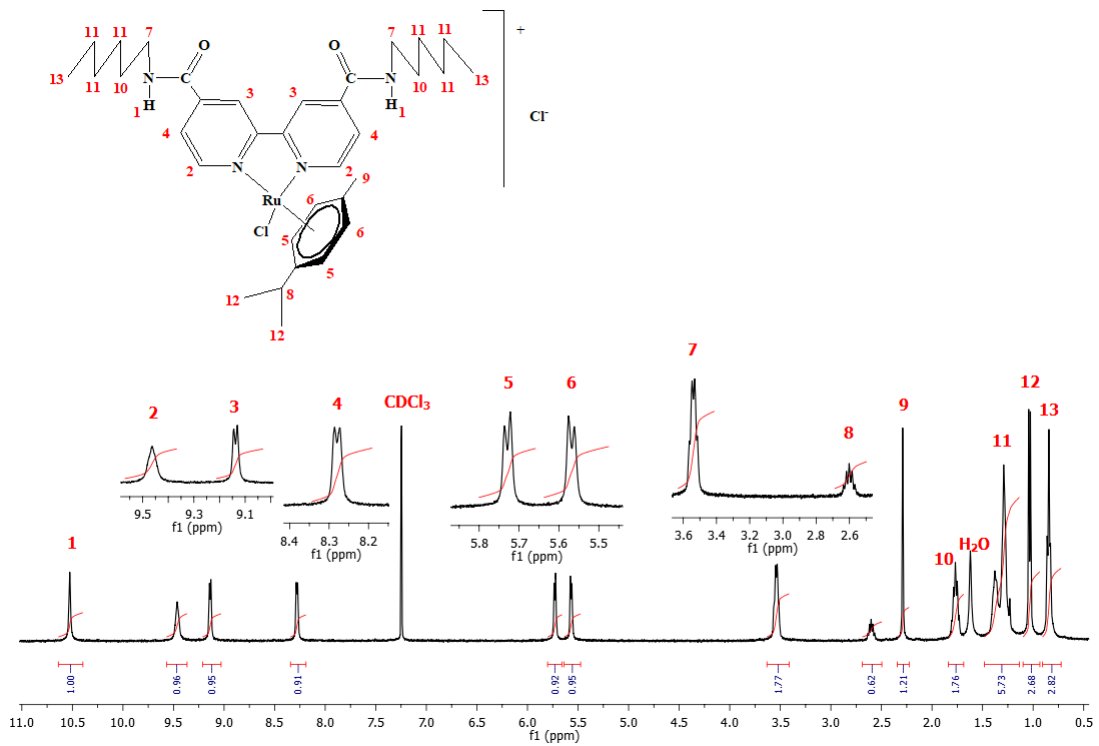
Ekler 9.2: Ru-L₁ kompleksine ait ¹H-NMR (CDCl₃) spektrumu



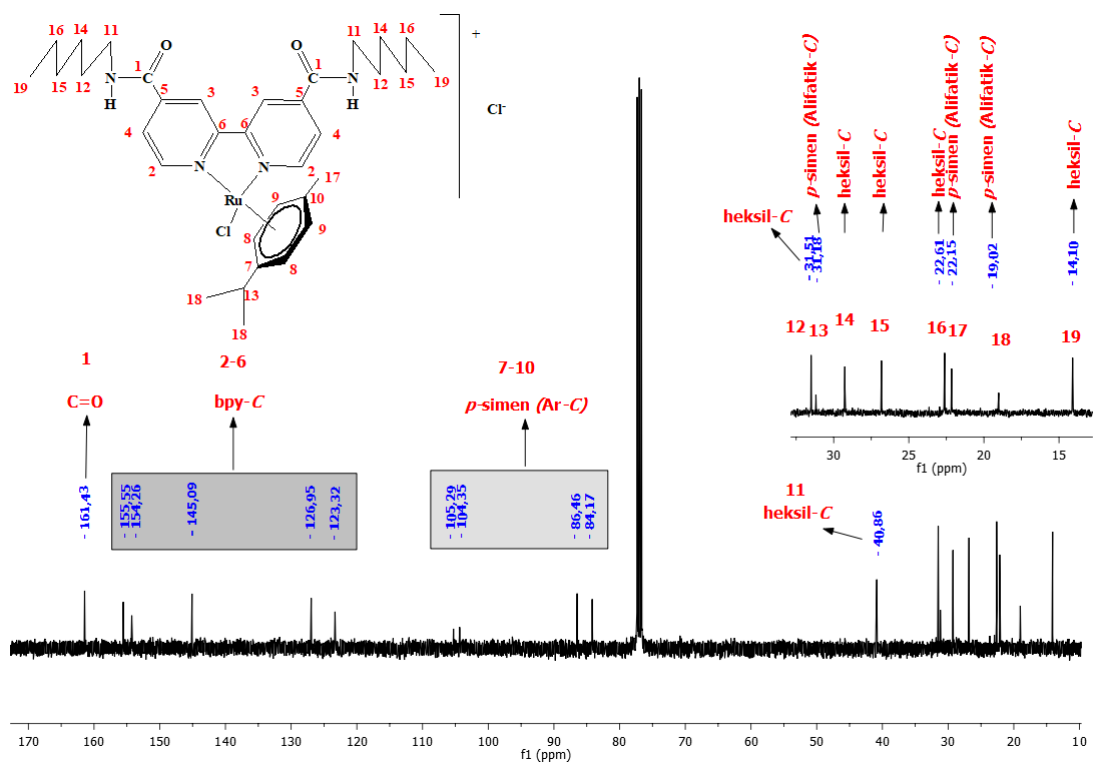
Ekler 9.3: Ru-L₁ kompleksine ait ¹³C-NMR (CDCl₃) spektrumu



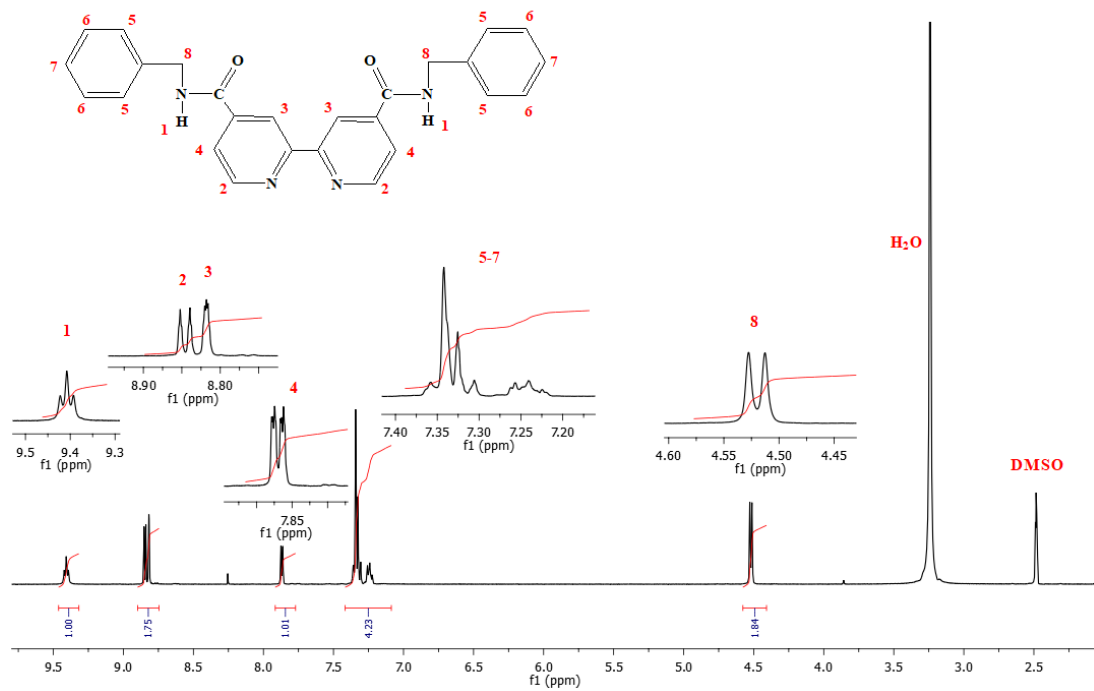
Ekler 9.4: L₂ ligandına ait ¹H-NMR (DMSO-d₆) spektrumu



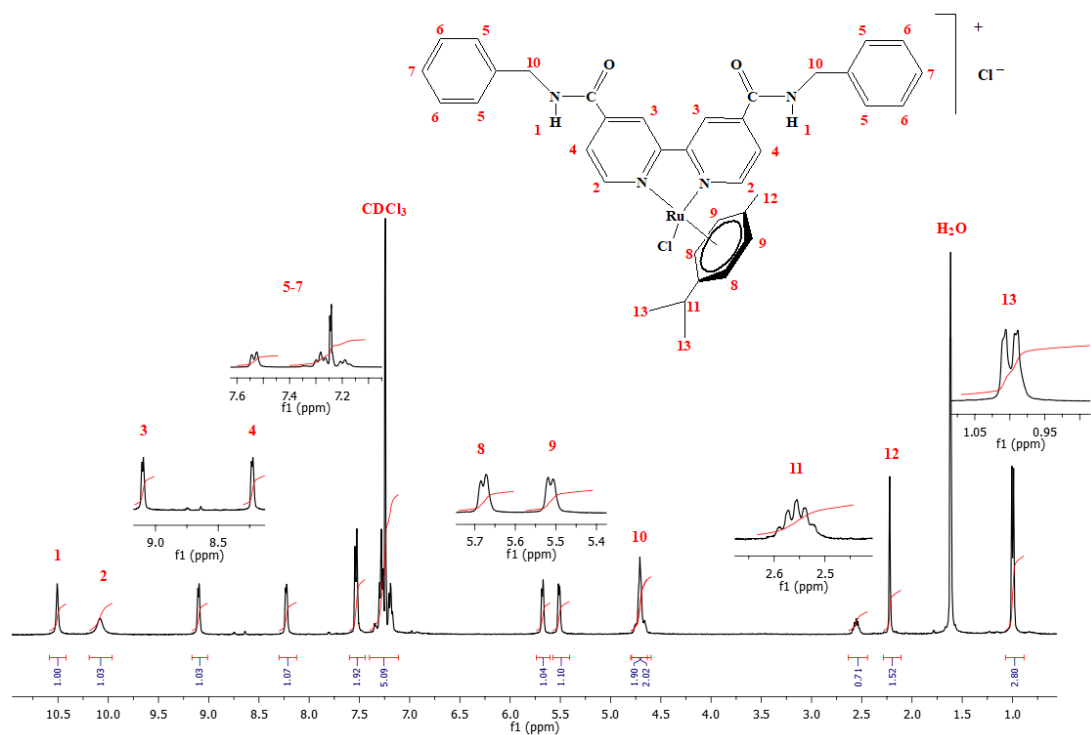
Ekler 9.5: Ru-L₂ kompleksine ait ¹H-NMR (CDCl₃) spektrumu



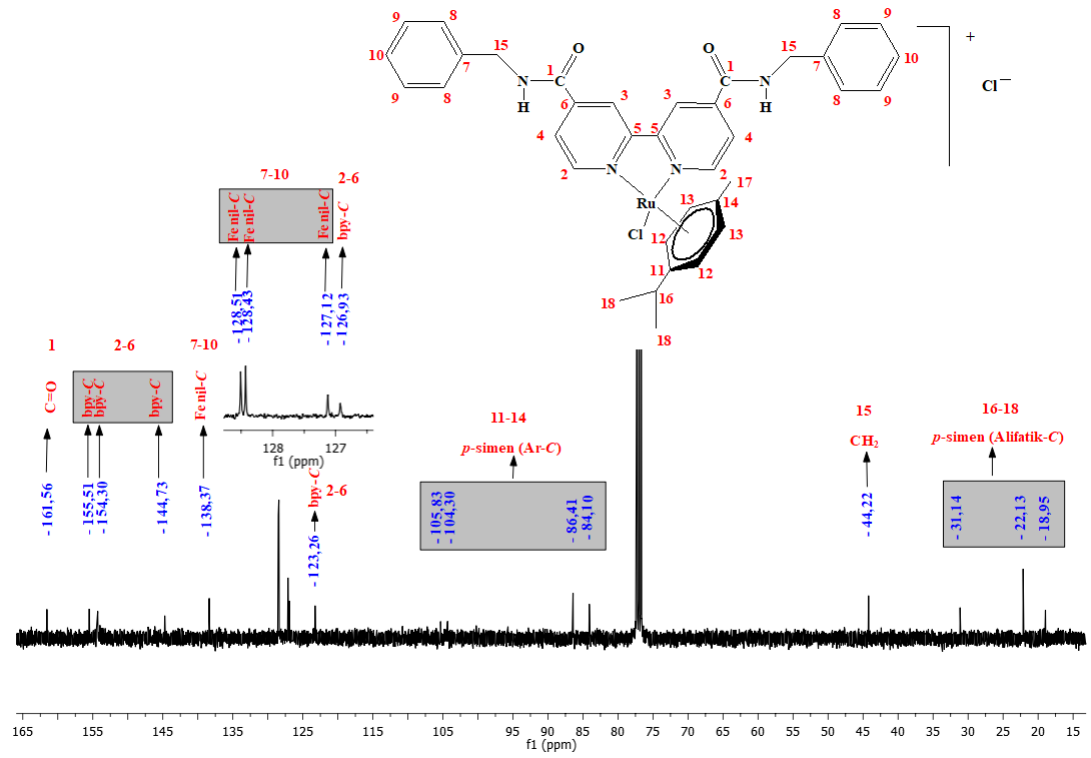
Ekler 9.6: Ru-L₂ kompleksine ait ¹³C-NMR (CDCl₃) spektrumu



Ekler 9.7: L₃ ligandına ait ¹H-NMR (DMSO-d₆) spektrumu



Ekler 9.8: Ru-L₃ kompleksine ait ¹H-NMR (CDCl₃) spektrumu



Ekler 9: Ru-L₃ kompleksine ait ¹³C-NMR (CDCl₃) spektrumu

10. ÖZGEÇMİŞ

Adı Soyadı : Sıdıka Demet KILINÇARSLAN
Doğum Yeri ve Tarihi : Denizli / 22.08.1978
Lisans Üniversitesi : Pamukkale Üniversitesi, Fen-Edebiyat
Fakültesi, Kimya Bölümü
Y. Lisans Üniversitesi (varsa) :
Elektronik posta : dkarslan@hotmail.com
İletişim Adresi : Hallaçlar Mah. 3018 sok. No:2 Seyir Sitesi A
Blok D:5 Merkezefendi / DENİZLİ

Konferans Listesi

- S. Demet Kılınçarslan, Çiğdem Şahin, “Synthesis, structural characterization and electrochemical properties of a new ruthenium (II) complex containing bipyridine ligand”, 8th International Conference on Advanced Technologies (ICAT’19)-2019-Sarajevo-Bosna Hersek.

Projeler

- Pamukkale Üniversitesi Bilimsel Araştırma Projeleri “Bipiridin Türevleri İçeren Organometalik Bileşiklerin Sentezi, Yapısal Karakterizasyonu ve Elektrokimyasal Özelliklerinin İncelenmesi” 2019FEBE027 numaralı proje. Araştırmacı.