



Düzce Üniversitesi Bilim ve Teknoloji Dergisi

Araştırma Makalesi

2,6-bis-benzimidazolpiridin Esaslı Çinko(II) Kompleksinin Sentezi, Karakterizasyonu ve Elektrokimyasal Özelliklerinin İncelenmesi

 Fatih PEKDEMİR^{a,*}

^a Kimya Bölümü, Fen Fakültesi, Zonguldak Bülent Ecevit Üniversitesi, Zonguldak, TÜRKİYE

* Sorumlu yazarın e-posta adresi: fatihpekdir@beun.edu.tr

DOI:10.29130/dubited.1023528

Öz

Bu çalışmada, üç-dişli *bis*-benzimidazol piridin türevi ligant (L) ve bu ligantın nötr Zn(II) kompleksi [ZnLCl₂] sentezlendi. Elde edilen bu yeni koordinasyon bileşiğinin yapısı aydınlatılarak, elektrokimyasal özellikleri araştırıldı. Moleküllerin yapısal karakterizasyonunda çeşitli spektroskopik yöntemler (FT-IR, ¹H NMR, ¹³C NMR, MALDI-TOF-MS, UV-Vis gibi) kullanıldı. Elektrokimyasal özellikleri ise DMF içerisinde dönüşümlü voltametri (CV) tekniği ve kare dalga voltametri kullanılarak araştırıldı. Tarama hızı ve pik akımı arasındaki ilişki kullanılarak kompleksin elektrokimyasal mekanizması aydınlatılmış, kompleksin yarı-tersinir ve difüzyon kontrollü bir davranış sergilediği ortaya konulmuştur. Bu nedenle, kompleksin özellikle de redoks akışlı piller, güneş pilleri ve elektrokataliz gibi alanlarda uygulanabileceği düşünülmektedir.

Anahtar Kelimeler: Çinko(II), Bis-benzimidazol, Üç-dişli ligant, Elektrokimya.

Synthesis, Characterization and Investigation of Electrochemical Properties of Zinc(II) Complex Based on 2,6-bis- benzimidazolepyridine

ABSTRACT

In this study, tridentate *bis*-benzimidazole pyridine derivative ligand and its neutral Zn(II) complex [ZnLCl₂] were synthesized. The structure of this novel coordination compound obtained was elucidated and its electrochemical properties were investigated. In the structural characterization of the compounds were used various spectroscopic methods (such as FT-IR, ¹H-NMR, ¹³C-NMR, MALDI-TOF-MS, UV-Vis). Its electrochemical properties were investigated in DMF using cyclic voltammetry (CV) technique. The obtained results showed that the complex exhibits quasi-reversible redox potential. Its electrochemical properties were investigated using cyclic voltammetry (CV) technique and square wave voltammetry in DMF. Using the relationship between the scanning rate and the peak current, the electrochemical mechanism of the complex was elucidated and it was lay out shown that the complex exhibits a quasi-reversible and diffusion-controlled behavior. Therefore, it is thought that the complex can be applied especially in fields such as redox flow cells, solar cells, and electrocatalysis.

Keywords: Zinc(II), Bis-benzimidazole, Tridentate ligand, Electrochemistry.

I. GİRİŞ

Benzimidazol, birbirine kaynaşmış benzen ve imidazol halkaları içeren hetero-halkalı bir moleküldür [1]. Halkadaki modifikasyona uygun konumlardaki atomlar (karbon ve azot atomları) çok sayıda benzimidazol bileşiğinin sentezlenmesine olanak sağlamaktadır. Benzimidazol halkası B12 vitamini gibi birçok doğal bileşiğin yapısında bulunmasının yanı sıra pürin bazlarına da yapısal olarak benzemektedir [2]. Benzimidazol türevi birçok molekül biyolojik olarak yüksek aktiviteye sahip olup özellikle tıp ve eczacılık alanlarında önemli bir yere sahiptir. Biyolojik olarak aktif olan türleri antimikrobiyal, antiviral, antifungal, antioksidan, antikanser, analjezik ve enzim inhibisyonu gibi çok çeşitli farmakolojik etkilere sahiptir [3-8].

Halka yapısındaki azot atomları molekülün elektronik özellikleri üzerinde etkili olmakla birlikte metal iyonlarına karşı da donör atom olarak davranmaktadır. Dolayısıyla periyodik tablodaki birçok geçiş metali ile koordinasyon bileşiği oluşturmaya elverişlidir. Benzimidazol türevlerinden elde edilen bu tür kompleks bileşikler koordinasyon kimyasında çok geniş yer tutmaktadır [9-11]. Bu çalışma kapsamında sentezlenen ligant molekülü iki benzimidazol halkası ve bir piridin halkası üzerindeki N atomlarından metale koordine olarak üç dişli bir şelat olarak davranmaktadır. Bu tip ligantlar ve metal komplekslerinin potansiyel uygulamaları literatürde geniş yer tutmaktadır. Başta biyolojik aktiviteleri sayesinde tıp ve biyokimya alanlarında olmak üzere elektrokimyasal ve fotofiziksel özellikleri sayesinde katalitik, sensör ve optik temelli uygulamalarda sıklıkla kullanılmaktadır [12-16].

Bis-benzimidazol türevi ligant ve onların çeşitli metal komplekslerinin sahip olduğu geniş uygulama alanları bu moleküller üzerine olan ilgiyi arttırmıştır. Bu nedenle potansiyel uygulama alanlarını geliştirmeye yönelik farklı fiziksel ve kimyasal özelliklere sahip yeni moleküllerin sentezlenmesi amacıyla bu çalışma yapılmıştır. Bu çalışmada selidamik asit ve *o*-fenilendiamin'den yola çıkılarak 2,6-*bis*(1-metil benzimidazol-2-il)-4-metoksipiridin (L) ve onun nötr Zn(II) kompleksi [ZnLCl₂] sentezlenmiştir. Kompleks molekülün yapısı aydınlatılarak spektroskopik ve elektrokimyasal özellikleri araştırılmıştır.

II. DENEYSEL ÇALIŞMALAR

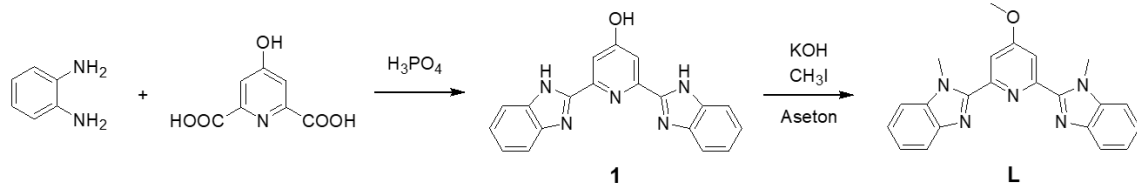
A. MATERYAL METOD

Bu çalışmada kullanılan çözücü ve kimyasal maddeler Merck, Acros ve ABCR firmalarından temin edilmiştir. Moleküllerin erime noktaları BUCHİ B-500 cihazı kullanılarak tespit edildi. İnfrared spektrumları ATR tekniği kullanılarak Perkin Elmer Spectrum 100 FT-IR spektrometresinden elde edildi. ¹H NMR ve ¹³C NMR spektrumları DMSO-*d*₆ çözücüsünde 400 MHz Bruker Biospin NMR Spektrometresinden alındı. Kütle spektrumları Rapiflex MALDI-TOF-MS (Bruker Daltonics, Bremen-GERMANY) cihazından alındı. Elektrokimyasal ölçümleri Biologic SP-50 Potentiostat cihazı kullanılarak elde edilmiştir. Elektrokimyasal ölçümlerde 3 elektrotlu sistem (referans elektrot olarak Ag/AgCl/KCl_(doy) elektrot, karşıt elektrot olarak Pt tel ve çalışma elektrotu olarak da 5 mm çapında camcı karbon elektrot kullanılmıştır.

B. MOLEKÜLLERİN SENTEZİ

B. 1. Ligant Molekülünün (L) Sentezi:

Ligant molekülü iki basamakta sentezlenmiştir. İlk basamakta Philips metodu olarak bilinen karboksilli asit ile *o*-fenilendiaminin kondenzasyonu ile benzimidazol halkaları oluşturulmuştur [17, 18]. İkinci basamakta ise piridin ve benzimidazol halkalarındaki serbest -OH ve -NH protonları metil iyodür yardımıyla metillenerek arzu edilen ligant (L) molekülü elde edilmiştir [19].



Şekil 1. Ligant molekülünün sentez şeması.

İlk basamak;

2,6-bis(1H-benzimidazol-2-il)-4-hidroksipiridin (1) molekülünün sentezi literatürdeki prosedüre göre yapılmıştır [17]. 2.5 g (13.5 mmol) selidamik asit ve 3.0 g (28.5 mmol) *o*-fenilendiamin 30 mL fosforik asit içerisinde yuvarlak dipli bir balonda karıştırıldı. Daha sonra karışım 6 saat boyunca 180 °C’de karıştırılarak ısıtıldı. Süre sonunda oda sıcaklığına soğutulduktan sonra 400 mL saf suya döküldü. Oluşan çökelek süzüldü ve %10’luk Na₂CO₃ çözeltisi ile yıkandı. Yıkama sonrasında çökelek 300 mL saf suda süspansiyon edilerek 1M HCl yardımıyla pH’ı 4’e ayarlandı. Bu pH’da çökelek süzüldü ve vakum altında 50°C’de kurutuldu. Çökelek DMSO kullanılarak yeniden kristallendirilip saflaştırıldı (Şekil 1). Ürün, beyaz katı olup %85 verimle elde edildi, e.n. > 410 °C. Moleküle ait spektral veriler literatürde bulunduğu için burada tekrar verilmemiştir [17].

İkinci basamak;

Molekül 1’in 0.7 gramı 30 mL aseton içerisinde süspansiyon edildi. Karışımın üzerine 1.15 g KOH (%85) ve 0.7 mL metil iyodür eklendi. Reaksiyon karışımı oda sıcaklığında 24 saat karıştırıldı. Süre sonunda karışım 300 mL saf su üzerine döküldü ve oluşan krem renkli çökelek süzülerek bol saf suyla yıkandı. Elde edilen katı MeOH kullanılarak yeniden kristallendirildi (Şekil 1). Ürün, krem renğinde katı olup %77 verimle elde edildi, e.n. 191-192 °C.

2,6-bis(1-metilbenzimidazol-2-il)-4-metoksipiridin (L): FT-IR (ATR, cm⁻¹) :3288, 3063, 1590, 1568, 1477, 1455, 1407, 1330, 1310, 1247, 1200, 1173, 1037, 900, 863, 728.

MALDI-TOF-MS (m/z): hesaplanan molekül iyon piki [M+H]⁺ 370.166, bulunan [M+H]⁺ 370.164.

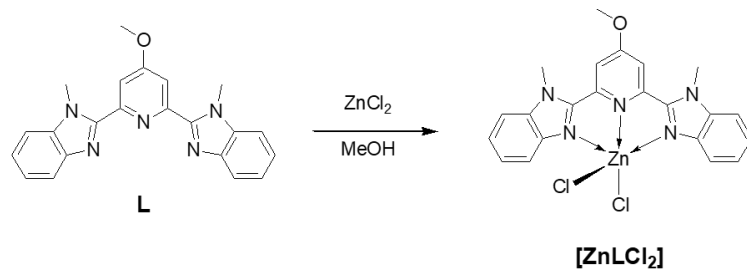
¹H NMR (400 MHz, DMSO-*d*₆) δ (ppm): 7.92 (s, 2H, H¹), 7.79 – 7.77 (m, 2H, H²), 7.71 – 7.69 (m, 2H, H⁵), 7.39 – 7.29 (m, 4H, H³⁻⁴), 4.26 (s, 6H, M1), 4.06 (s, 3H, M2).

¹³C NMR (101 MHz, DMSO-*d*₆) δ (ppm): 166.9, 151.5, 150.1, 142.4, 137.6, 123.8, 123.0, 120.0, 111.4, 111.3, 56.5, 33.0.

UV-Vis (1x10⁻⁵ M, DMF) nm (log ε): 315 (4,64).

B. 2. Kompleks Molekülün [ZnLCl₂] Sentezi:

0.10 g Ligant (L) molekülü 15 mL metanol içerisinde çözöldü. Daha sonra bu çözeltiye 0.10 g ZnCl₂.4H₂O’ nin 15 mL metanol içerisindeki çözeltisi yavaşça eklendi ve reaksiyon karışımı 4 saat reflüks edildi. Süre sonunda karışım oda sıcaklığına kadar soğutuldu ve oluşan beyaz çökelek süzülerek alındı. Elde edilen beyaz katı bol metanol ve dietil eterle yıkandıktan sonra vakum altında 50 °C’de kurutuldu (Şekil 2). Ürün, %94 verimle elde edildi, e.n. > 410 °C.



Şekil 2. ZnLCl₂ kompleks molekülünün sentez şeması.

[ZnLCl₂]: FT-IR (ATR, cm⁻¹) : 3018, 1605, 1568, 1477, 1440, 1393, 1322, 1302, 1255, 1195, 1124, 1038, 1006, 918, 847, 780, 755, 647.

MALDI-TOF-MS (m/z): hesaplanan molekül iyon piki [M]⁺ 503.025, bulunan [M-Cl]⁺ 468.055.

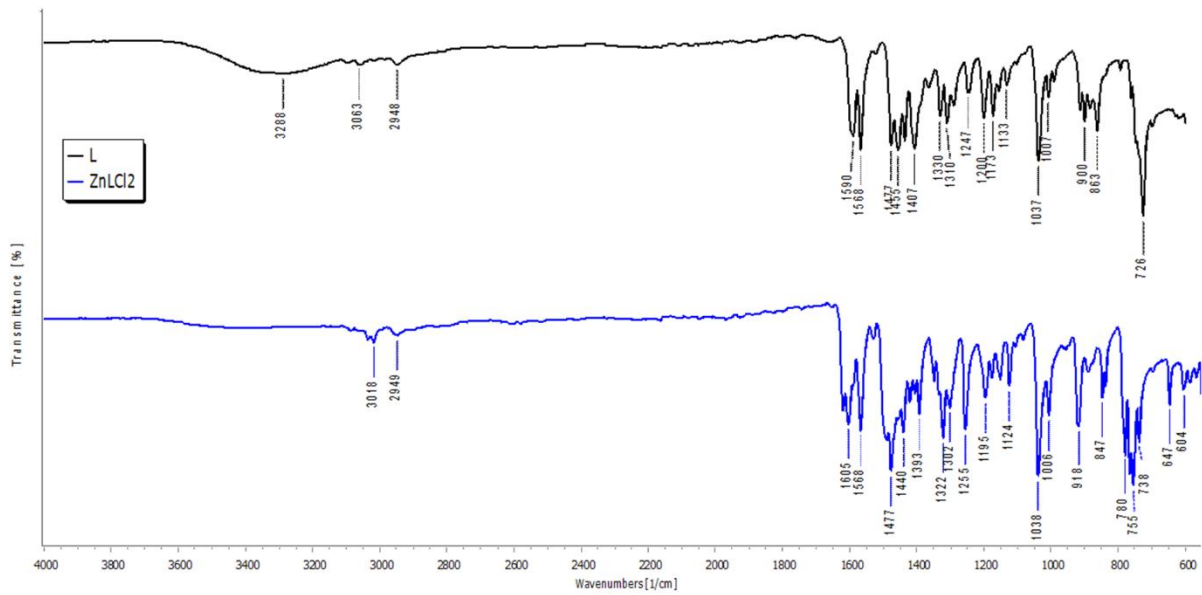
¹H NMR (400 MHz, DMSO-*d*₆) δ (ppm): 7.96 (s, 2H, H¹), 7.86-7.76 (m, 4H, H²⁻⁵), 7.44 – 7.34 (m, 4H, H³⁻⁴), 4.30 (s, 6H, M1), 4.13 (s, 3H, M2).

UV-Vis (1x10⁻⁵ M, DMF) nm (log ε): 314 (4.47), 350 (3.93).

III. BULGULAR VE TARTIŞMA

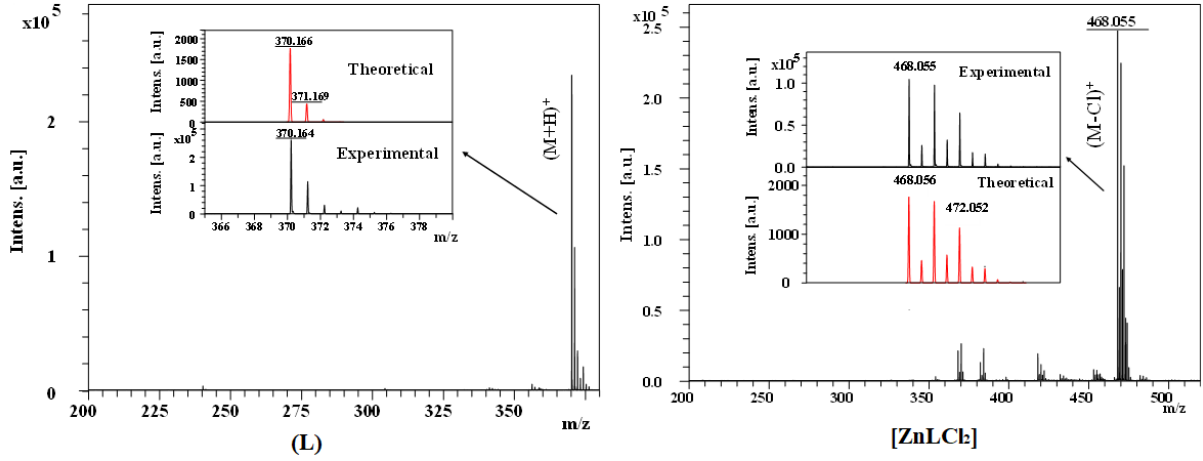
A. MOLEKÜLLERİN KARAKTERİZASYONU

Ligant molekülünün (L) FT-IR spektrumu incelendiğinde (Şekil 3), 3063 ve 2948 cm⁻¹ de gözlenen zayıf piklerin aromatik ve alifatik C-H gerilme titreşimlerine ait olduğu söylenebilir. 1590 cm⁻¹ de gözlenen şiddetli pik C=N, 1477-1455 cm⁻¹ de gözlenen pikler aromatik C=C ve 1037 cm⁻¹ de gözlenen pik de C-O gerilme titreşim bantlarına ait piklerdir. 726 cm⁻¹ de gözlenen şiddetli pik ise aromatik C-H bükülme titreşim bantlarına atfedilebilir [20, 21]. Kompleks bileşiğin (ZnLCl₂) FT-IR spektrumu Şekil 3'te verilmiştir. Spektrumda da görüldüğü gibi metal koordinasyonu sonucunda bazı piklerin dalga sayılarında kaymalar gözlenmiştir. Örneğin ligant molekülünde 1590 cm⁻¹ de gözlemlenen C=N gerilme titreşim piki kompleks molekülde 1605 cm⁻¹ e kaymıştır. Bu kaymanın sebebi liganta Zn bağlanması sonucunda imin azotu üzerindeki elektron yoğunluğunun azalmasından kaynaklanmaktadır. Spektrumda gözlenen benzer kaymalar metal ligant koordinasyonu sonucunda beklenen kaymalar olup literatürle de uyumludur [8, 20].



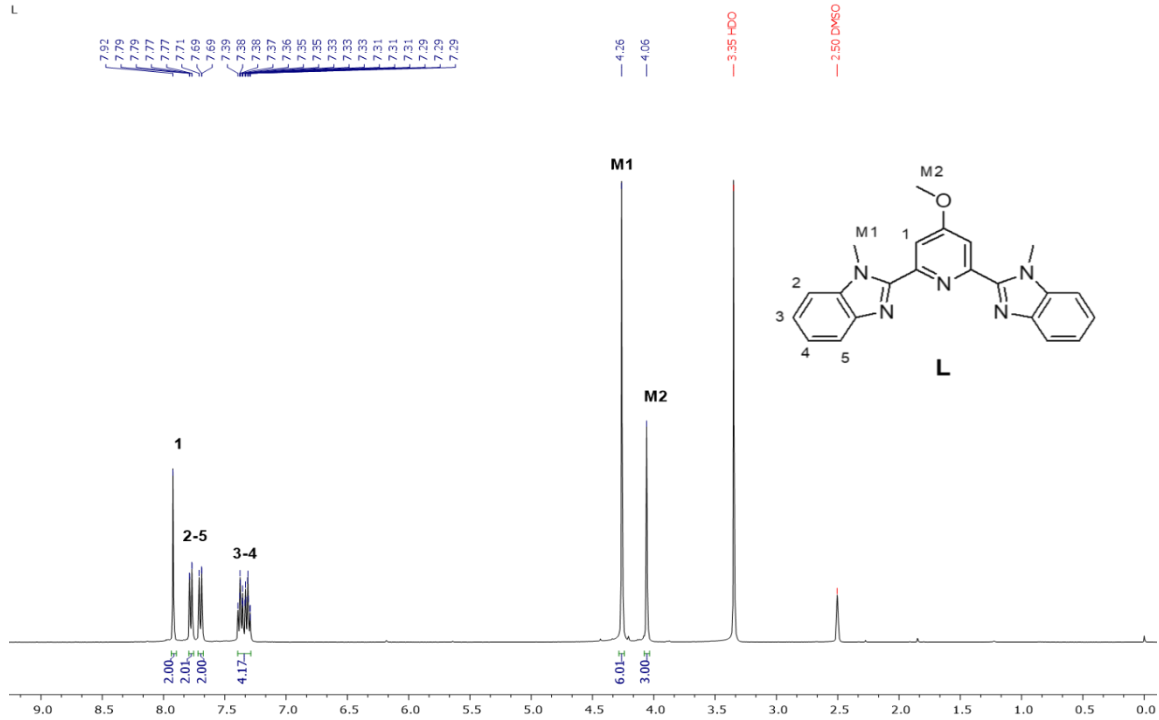
Şekil 3. L ve ZnLCl₂ moleküllerine ait FT-IR spektrumları.

Şekil 4'te L molekülüne ait MS spektrumunda [M+H]⁺ molekül iyon piki 370.164'de gözlenmektedir, bu değer teorik olarak hesaplanan (m/z: 370.166) değerle örtüşmektedir. Kompleks moleküle (ZnLCl₂) ait [M-Cl]⁺ molekül iyon piki 468.055 de gözlenmektedir. ZnLCl₂ molekülünden bir Cl⁻ iyonun ayrılmasıyla meydana gelecek [M-Cl]⁺ molekül iyon pikinin teorik hesaplanan m/z değeri 468.056 olup bu değer deneysel değerle örtüşmektedir. L ve ZnLCl₂ moleküllerine ait MALDI-TOF-MS analiz sonuçları yapıların doğruluğunu desteklemektedir (Şekil 4).



Şekil 4. L ve ZnLCl₂ moleküllerine ait MALDI-TOF-MS spektrumları.

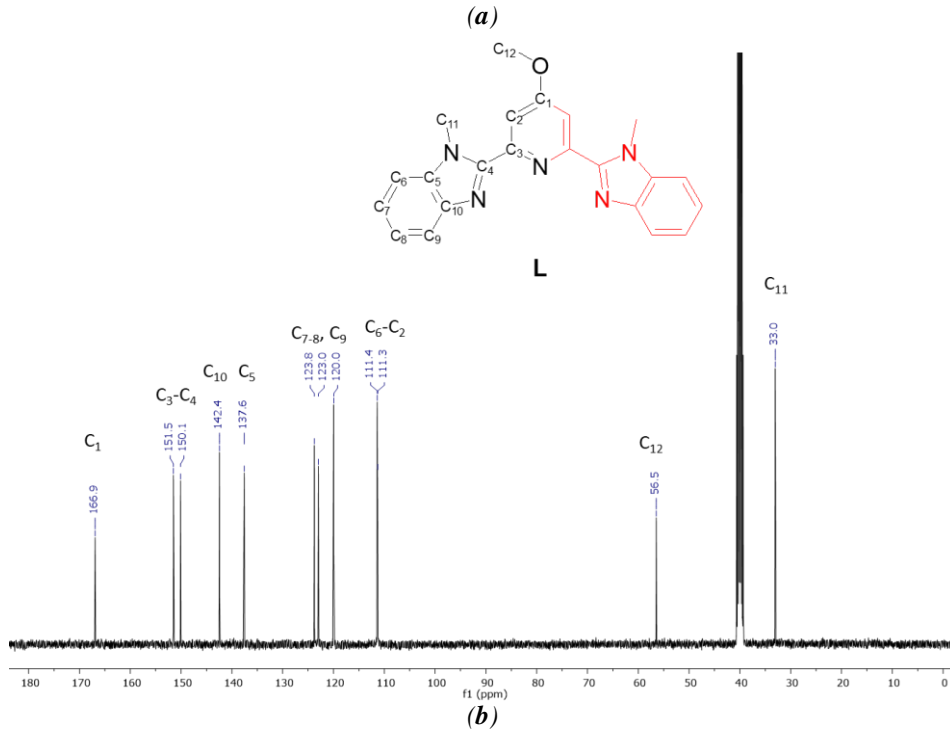
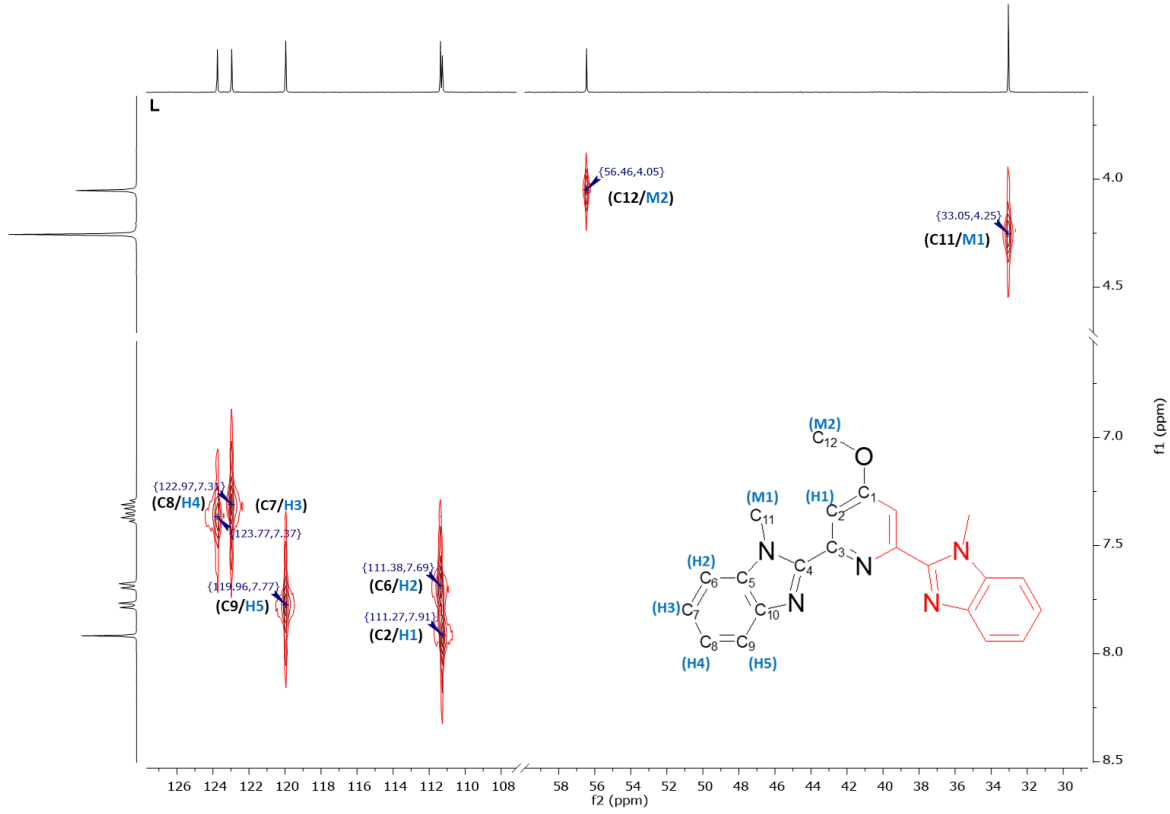
L molekülünün yapısı göz önüne alındığında 7 farklı kimyasal çevreye sahip toplam 16 adet protonun var olduğu görülmektedir (Şekil 5). Moleküle ait ¹H NMR spektrumu değerlendirilirse, piridin halkası üzerindeki 1 numaralı protonun 2H'lık singlet olarak 7.92 ppm de benzimidazol halkası üzerindeki protonlarında (2, 5, 3 ve 4 numaralı) 7.79-7.29 ppm aralığında multiplerler olarak sinyal verdikleri gözlenmektedir. Azot ve oksijen atomlarına bağlı M1 ve M2 ile gösterilen metil protonları da sırasıyla 4.26 ve 4.06 ppm'de singlet olarak gözlenmektedir (Şekil 5). Protonların kimyasal kayma ve integrasyon değerleri molekül yapısıyla uyumlu olup yapının doğruluğunu desteklemektedir.



Şekil 5. L molekülünün ¹H NMR spektrumu.

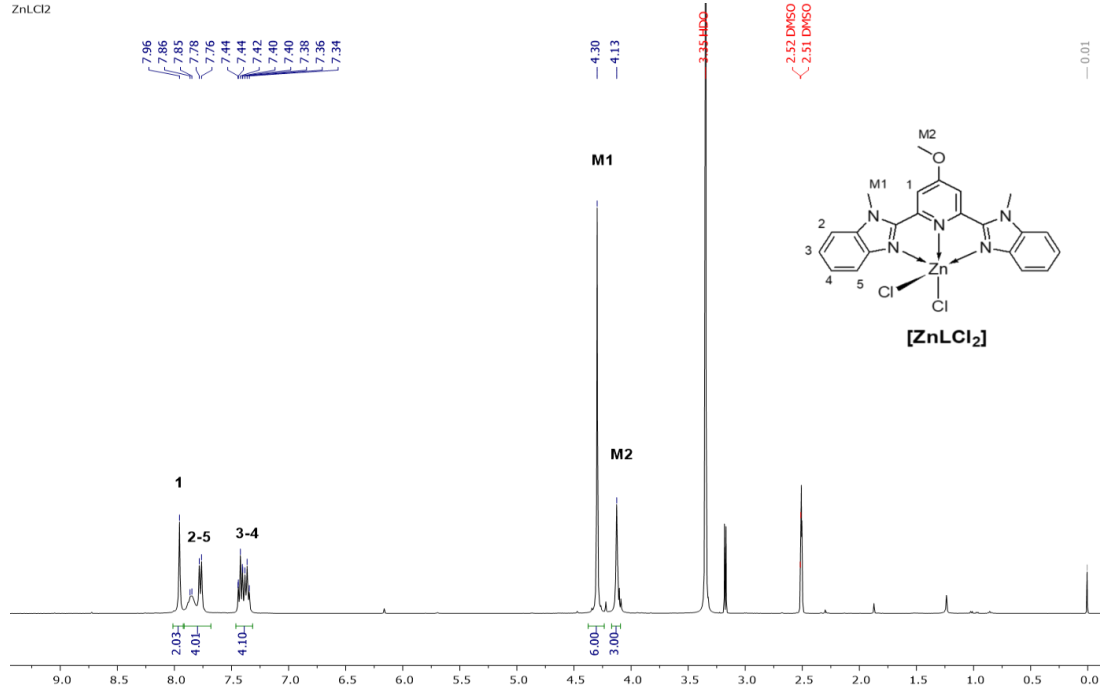
Molekül L'nin yapısı göz önüne alındığında toplam 12 farklı kimyasal çevreye sahip C atomlarının varlığı görülmektedir (Şekil 6a, 6b). Yapılan HETCOR analizinde 5 farklı kimyasal çevreye sahip aromatik protonların (H1'den H5'e) sırasıyla C2, C6, C7, C8 ve C9 numaralı C atomlarına bağlı olduğu görülmektedir. Benzer şekilde 2 farklı alifatik karakterli protonların da (M1 ve M2 numaralı) C11 ve C12 numaralı C atomlarına bağlı olduğu gözlenmektedir (Şekil 6a).

Moleküldeki tüm C atomlarını gösteren Şekil 6b’de verilen ^{13}C NMR spektrumunda 12 farklı kimyasal çevreye sahip C atomlarının varlığı açıkça görülmektedir. HETCOR spektrumuna ek olarak bu spektrumda kendisine bağlı H atomu içermeyen 5 farklı aromatik C atomunun (C1, C3, C4, C5 ve C10 numaralı) varlığı 137.6 ile 166.9 ppm arasında verdiği piklerden anlaşılmaktadır (Şekil 6b). HETCOR ve ^{13}C NMR analizlerinden elde edilen veriler molekül yapısı ile uyumlu olup yapıyı desteklemektedir.



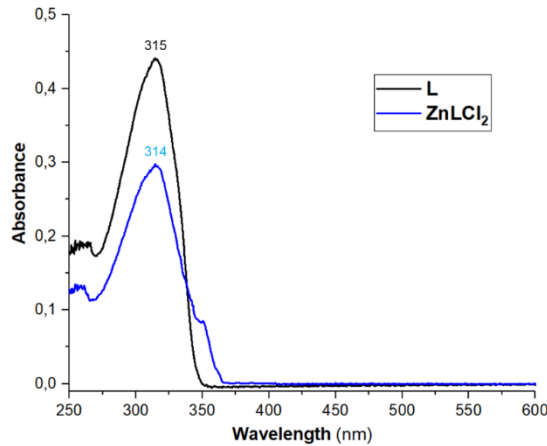
Şekil 6. L molekülünün HETCOR (a) ve ^{13}C NMR (b) spektrumları.

ZnLCl₂ molekülünün ¹H NMR spektrumu şekil 7’de verilmiştir. Spektrum incelendiğinde moleküldeki protonlara ait kimyasal kayma değerlerinin 0.07 ile 0.04 ppm kadar düşük alana kaydığı görülmektedir. L molekülünde 7.92 ppm de gözlenen 1 numaralı protonun ZnLCl₂ molekülünde 7.96 ppm değerine kaydığı görülmektedir. Azot ve oksijen atomlarına bağlı metil protonları da sırasıyla 4.30 ve 4.13 ppm de singlet olarak pik vermiştir. Benzer kaymalar moleküldeki diğer protonlarda da gözlenmektedir. L molekülünün spektrumu ile kıyaslandığında kompleks molekül protonlarında gözlenen bu kaymalar metal koordinasyonun bir sonucu olup literatürle de uyumludur [21]. ZnLCl₂ molekülünün dötero-DMSO’daki zayıf çözünürlüğünden dolayı ¹³C NMR spektrumu alınamamıştır.



Şekil 7. ZnLCl₂ molekülünün ¹H NMR spektrumu.

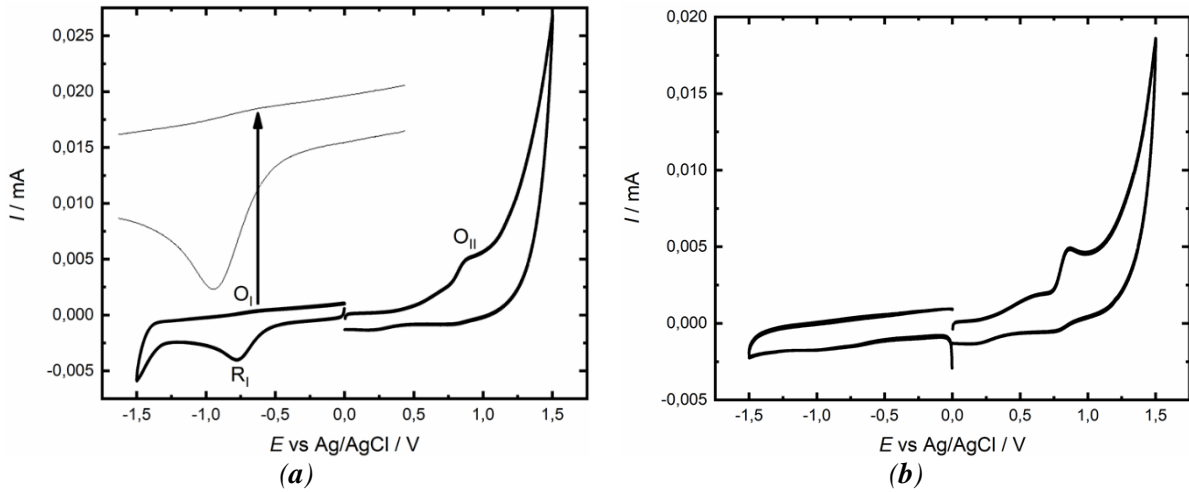
Ligant ve kompleks molekülün UV-Vis absorpsiyon spektrumları oda sıcaklığında 1x10⁻⁵ M konsantrasyonda DMF içerisinde alındı (Şekil 8). L ve ZnLCl₂ molekülünün maksimum absorpsiyon yaptıkları dalga boyları sırasıyla 315 ve 314 nm olarak gözlenmektedir. Bu bölgede yapılan absorpsiyonlar benzimidazol halkasının ligant içi π→π* geçişlerine karşılık gelmektedir. Ayrıca liganttan farklı olarak kompleksin spektrumunda 350 nm civarında omuz şeklinde bir pik gözlenmektedir. Bu ek absorpsiyon piki metal→ligant yük transfer geçişlerine atfedilebilir (Şekil 8) [8, 21].



Şekil 8. L ve ZnLCl₂ moleküllerinin UV-Vis spektrumları (1x10⁻⁵ M, DMF).

B. KOMPLEKS [ZnLCl₂] MOLEKÜLÜN ELEKTROKİMYASAL ÖZELLİKLERİ

Dönüşümlü voltametri (CV), bileşiklerin çok düşük konsantrasyonlarında redoks davranışlarını incelemek için uygulanan çok yararlı bir elektrokimyasal tekniktir. Ara yüzlerde gerçekleşen elektron transfer süreçlerinin derinlemesine araştırılması için de oldukça güvenilir ve hassas bir yöntemdir. Bu nedenle başarılı bir şekilde sentezlenmiş ZnLCl₂ kompleksine ait elektrokimyasal veriler CV tekniği ile elde edilmiştir. Örneğin, anodik pik potansiyeli ile katotik pik potansiyeli arasındaki fark (ΔE_p), yarı-dalga potansiyeli ($E_{1/2}$), anodik pik akımının katotik pik akımına oranı (I_{pa}/I_{pc}) dönüşümlü voltametri tekniği ile tespit edilmiş ve Tablo 1’de sunulmuştur. Şekil 9’da 1 mM ZnLCl₂’nin ve L’nin oda sıcaklığında (298 K), -1.5 V ila +1.5 V potansiyel aralığında, destek elektrolit olarak 0.1 M tetrabutil amonyumtetrafloroboratin (TBATFB) kullanıldığı, 100 mV s⁻¹ tarama hızında ve argon gazı ile doyurulmuş DMF çözeltisi içerisindeki CV’si gösterilmiştir. Şekil 9a’da görüleceği üzere, ZnLCl₂’nin CV’si, anodik tarama sırasında 0.87 V’da tersinmez olarak bir oksidasyon sinyali gözlemlenmiştir ki, bu pikin sadece ligandın aynı şartlar altında elde edilen CV’si göz önüne alındığında (Şekil 9b), üç dişli ligandın tersinmez oksidasyonuna maruz kalmasına işaret etmektedir [22].



Şekil 9. 1 mM’lık ZnLCl₂’nin (a) ve L’nin (b) argon gazı ile doyurulmuş 0.1 M TBATFB içeren bir DMF çözeltisi içerisindeki camsi karbon elektrot yüzeyinde 100 mV s⁻¹ tarama hızında kaydedilen CV’si.

Ayrıca anodik taramada -0.66 V’da küçük bir pik ve katotik taramada ise -0.76 V da geniş bir pik gözlenmektedir. İndirgenme yönündeki pik, Zn(II)’nin Zn’ye 2 elektron kaybederek indirgenmesine ve yükseltgenme yönündeki pikin ise, katotik tarama sırasında üretilen Zn’den tekrardan Zn(II)’nin oluşmasına atfedilebilir. Bu ilgili potansiyel değerleri literatürde daha önce çalışılan çeşitli Zn kompleksleri için bulunan değerler ile uyumludur [23-25]. Farklılıklar ilgili merkezi metal atomu etrafındaki bağlı grupların electron çekici ya da verici özelliğinden ileri gelmektedir. Çünkü elektron veren sübstitüentlerin indirgeme işlemini daha zor ve oksidasyonu ise daha kolay hale getirdiği iyi bilinmektedir. Genel redoks işlemi ise aşağıdaki denklemle temsil edilebilir (1).



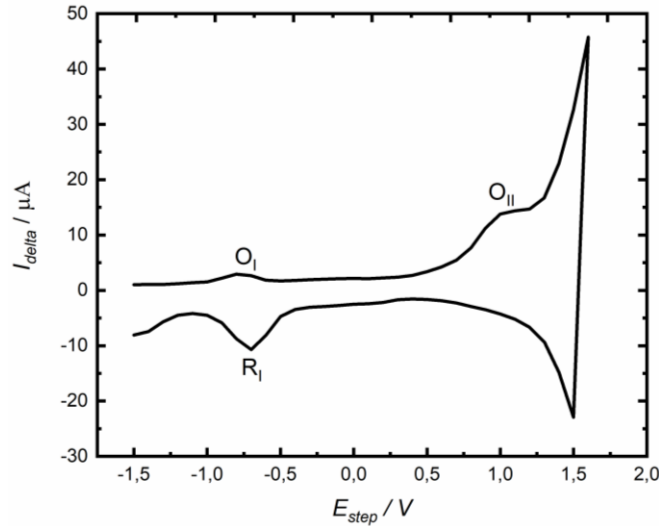
Bu söz konusu anodik ve katotik pik arasındaki potansiyel fark ise (ΔE_p) yaklaşık olarak 100 mV değerine eşittir. Bu durumda elektrokimyasal prosesin elektron transferi açısından yarı-tersinir olarak meydana geldiğini söyleyebiliriz. Çünkü literatürde de çok yaygın bir şekilde yapılan kabule göre, eğer ki; pik ayırım potansiyeli; $57 \text{ mV/n} < \Delta E_p < 200 \text{ mV/n}$ ise, elektrokimyasal proses elektron transfer kinetiği açısından yarı-tersinir olarak meydana gelir [26, 27]. Bu durumda yukarıda gösterilen elektrokimyasal reaksiyonun elektron transfer kinetiği açısından yarı-tersinir olarak meydana geldiği söylenebilir. Elektrokimyasal işlemin elektron transfer kinetiği bakımından tersinir olmadığı bir

diğer işareti de anodik pik yüksekliğinin (I_{pa}) katodik pik yüksekliğine (I_{pc}) oranıdır (I_{pa}/I_{pc}). Eğer bu oran 1'e eşitse elektrokimyasal işlem elektron transferi açısından tersinir, 1'e eşit değilse tersinir değildir [27, 28]. CV' den elde edilen verilerden bu oranın $\neq 1$ olduğu açıkça gözükmemektedir (Tablo 1). Bu durum ilgili elektrokimyasal prosesin yarı-tersinir olarak ilerlediğinin bir diğer bulgusudur. Ayrıca $ZnLCl_2$ kompleksi için 100 mV s^{-1} de elde edilen voltamogramdan elde edilen elektrokimyasal verilerden biri olan $E_{1/2}$ ve ΔE_p değerlerinin de literatür ile uyumlu olduğu gözlenmektedir [23-25].

Tablo 1. $ZnLCl_2$ kompleksinin 100 mV s^{-1} tarama hızında gerçekleştirilen CV ölçümünden elde edilen bazı elektrokimyasal veriler.

Bileşik ($ZnLCl_2$)	$E_{1/2}$ (V)	ΔE_p (mV)	I_{pa}/I_{pc}
$R_I - O_I$	-0.71	100	0.085
O_{II}	-----	-----	-----
$E_{1/2} = (E_{anodik\ pik} + E_{katodik\ pik})/2$, $\Delta E_p = E_{anodik} - E_{katodik}$, $\Delta E_{1/2} = E_{1/2\ anodik} - E_{1/2\ katodik}$			

Şekil 9a'da görüleceği üzere -0.66 V'da görülen ve Zn-L'nin Zn(II)-L'ye yükseltgenmesine ait pikin hem çok net olmamasından dolayı hem de meydana gelen elektrokimyasal prosesi daha iyi aydınlatmak için kare dalga voltametri (SWV) ölçümü gerçekleştirilmiştir ve ilgili voltamogram Şekil 10'da gösterilmiştir. Şekil 10'dan da görüleceği üzere katodik bölgede, -0.70 V'da ve anodik bölgede -0.75 V'da görülen pikler sırasıyla Zn-L'nin Zn(II)-L'ye yükseltgenmesine ve Zn(II)-L'nin Zn-L'ye indirgenmesine atfedilebilir ki, bu durum ilgili elektrokimyasal prosesin yarı-tersinir olarak ilerlediğinin bir diğer göstergesi olarak öne sürülebilir. 0.91 V'da gözlenen geniş anodik pik ise daha önce Şekil 9a'da izah edildiği gibi üç dişli ligandın tersinmez olarak yükseltgenmesini işaret etmektedir. Bu bilgiler ışığında, bu bileşiğin iyi bir redoks özelliği göstermesinden dolayı, özellikle biyosensör tasarımında, elektrokataliz işlemlerinde, redoks akışlı piller ve güneş pillerinin üretiminde potansiyel bir uygulama alanına sahip olabileceği sonucu çıkarılabilir [28-31].



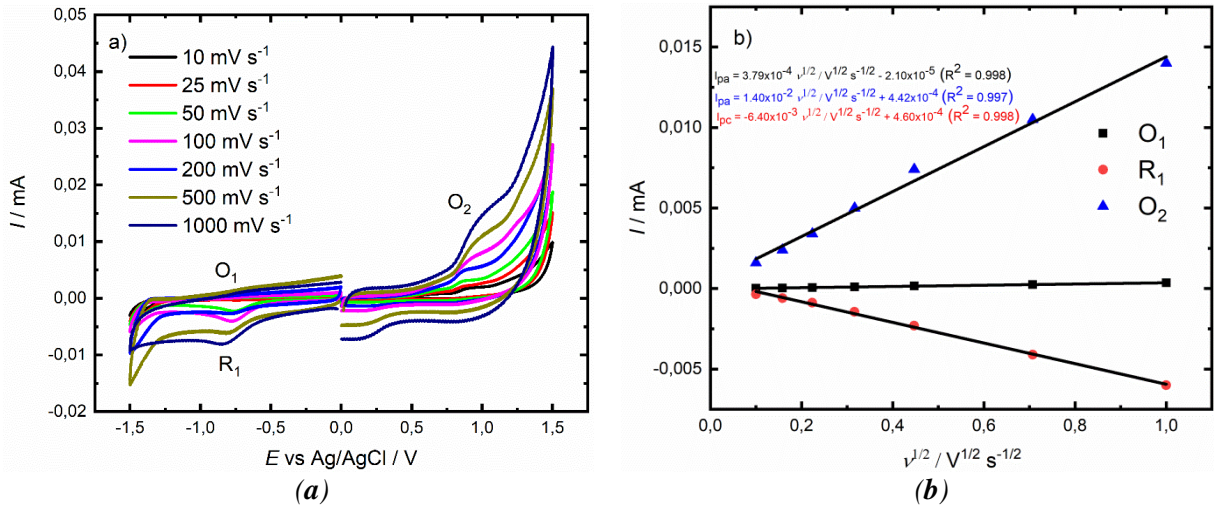
Şekil 10. 1 mM ZnLCl_2 'nin argon gazı ile doyurulmuş 0.1 M TBATFB içeren bir DMF içerisindeki camı karbon elektrot yüzeyinde 100 mV s^{-1} tarama hızında kaydedilen SWV'si.

$ZnLCl_2$ 'nin elektrokimyasal davranışı, 10 ila 1000 mV s^{-1} arasında değişen çeşitli tarama hızlarında CV sinyalleri kaydedilerek ayrıca araştırılmıştır ve elde edilen CV'ler Şekil 11'de gösterilmiştir. Şekil 11a'dan görüleceği üzere tarama hızı arttıkça, tersinmez sisteme ait olan katodik potansiyel daha negatif potansiyele, anodik pik ise daha pozitif potansiyele doğru kaymakta ve yine benzer şekilde üç dişli liganda ait tersinmez anodik piklerinde tarama hızının artmasıyla daha pozitif bölgeye kaydığı görülmektedir. Bu gözlem redoks işleminin yarı-tersinir ve tersinmez işlemlerin doğasını ayrıca doğrulamaktadır. Ayrıca Şekil 11b'de yer alan grafikten de görüleceği üzere tarama hızı arttıkça

anodik ve katodik pik akımları artmakta ve katodik ve anodik pik akımındaki bu artışın tarama hızının karekökü ile doğru orantılı olduğu görülmektedir ki, bu durum meydana gelen elektrokimyasal sürecin difüzyon kontrollü olarak meydana geldiğini göstermektedir. Yarı-tersinir bir işlem için, katodik pik akımının (I_{pc}) tarama hızının ($v^{1/2}$) karekökü ile değişimi aşağıdaki iyi bilinen Randles-Sevcik denklemi takip eder.

$$I_{pc} = -(2.99 \times 10^5) n (\alpha n)^{1/2} A C^* D_0^{1/2} v^{1/2} \quad (2)$$

burada D_0 $\text{cm}^2 \text{s}^{-1}$ cinsinden difüzyon katsayısıdır, n elektron transfer reaksiyonuna katılan elektron sayısıdır, α yük transfer katsayısı, A cm^2 cinsinden çalışma elektrotunun yüzey alanı ve C mol cm^{-3} cinsinden incelenecek elektroaktif türlerin konsantrasyonudur. D_0 'ın büyüklüğü, Şekil 11'de gösterildiği gibi $v^{1/2}$ grafiğine karşı I_{pc} eğim değerinden hesaplanmıştır ve $1.08 \times 10^{-3} \text{ cm}^2 \text{s}^{-1}$ olarak bulunmuştur.



Şekil 11. (a) 1 mM ZnLCl_2 kompleksinin argon gazı ile doyurulmuş 0.1 M TBATFB içeren bir DMF içerisindeki camı karbon elektrot yüzeyinde farklı tarama hızında kaydedilen CV'leri. (b) anodik ve katodik pik akımının tarama hızının karekökü ile lineer ilişkisini göstermektedir.

Sentezlediğimiz bu kompleksi literatürde daha önce yayınlanmış benzer yapılarla karşılaştırdığımızda; Motaung ve ark. 2,6-bis-benzimidazolpiridin esaslı Ru(II) ve Co(II) komplekslerini sentezlemişler ve güneş hücrelerinde duyarlayıcı olarak kullanılıp kullanılmayacaklarını her iki bileşiminde elektrokimyasına bakarak araştırmışlardır [32]. Co(II) kompleksinin tersinmez bir elektron transfer kinetiğine sahip olmasından dolayı duyarlayıcı olarak iyi bir performans gösteremeyeceğini ama fotoelektrokimyasal uygulamalarda kullanılabileceğini göstermişlerdir. Manbeck ve ark. ise ilgili ligandın Iridyum kompleksinin başarılı bir şekilde sentezleyerek CO_2 'nin CO'ya indirgenmesinde elektrokatalitik olarak bir etkisinin olup olmadığını incelemişler ve kompleksin CO_2 'yi seçici bir şekilde CO'ya indirgendiği ancak kompleksin kataliz olarak dayanıklılığının yüksek su konsantrasyonunda ve düşük konsantrasyondaki kuvvetli asit varlığında ciddi problemler yaşadığını tespit etmişlerdir [33]. Abdolmaleki ve ark. 2,6-bis-benzimidazolpiridin esaslı Tl(III) kompleksinin anti kanser aktivitesi üzerine yaptıkları çalışmada kanserli hücrelerin etkili bir şekilde yok edilmesini sağlamakla beraber normal sağlıklı hücrelere ise hiç bir zarar vermediğini tespit etmişlerdir [34]. Görüleceği üzere 2,6-bis-benzimidazolpiridin esaslı komplekslerin geniş bir yelpazede kullanım alanı bulunmaktadır. Buradan hareketle sentezlediğimiz ZnLCl_2 kompleksi de elektrokataliz, antikanser aktivite, güneş hücreleri ve biyosensör gibi çeşitli alanlarda uygulanabilmesi açısından oldukça umut vaat etmektedir.

IV. SONUC

Bu çalışmada, üç dişli bir ligant olan 2,6-bis(1-metil benzimidazol-2-il)-4-metokspiridin (L) ve bu ligantın Zn(II) iyonu ile koordinasyonundan nötr kompleksi ($ZnLCl_2$) sentezlendi. Ligant ve kompleks moleküllerin karakterizasyonları yapılarak yapıları aydınlatıldı. Ayrıca kompleks molekülün elektrokimyasal özellikleri de araştırıldı. Dönüşümlü voltametri (CV) ölçümleri göstermiştir ki, $ZnLCl_2$ 'nin aprotik çözücü (DMF) ortamında elektrokimyasal olarak yarı tersinir 2 elektron indirgenme işlemine maruz kalmaktadır. Bunun yanı sıra farklı tarama hızlarında gerçekleştirilen CV ölçümleri elektrokimyasal prosesin difüzyon kontrollü olarak gerçekleştiğini ortaya koymaktadır. Kompleks molekülün elektrokimyasal özellikleri göz önüne alındığında elektron alışverişine dayanan biyosensör tasarımında, elektrokatalitik süreçlerde, redoks akışlı piller ve güneş pillerinin üretiminde rol alabilecek potansiyele sahip olacağı öngörülmektedir. Dolayısıyla ileride kompleksin bahsi geçen alanlarda uygulanabilirliğini ortaya koyabilmek için daha kapsamlı çalışmalar yapılabilir.

TEŞEKKÜR: Bu çalışma Zonguldak Bülent Ecevit Üniversitesi Bilimsel Araştırma Projeleri tarafından desteklenmiştir (Proje no: 2020-72118496-05). Ayrıca moleküllerin kütle analizlerinde yardımcı olan Prof. Dr. Bekir Salih hocama da teşekkür ederim.

V. KAYNAKLAR

- [1] J.B. Wright, "The chemistry of the benzimidazoles," *Chem. Rev.*, vol. 48, no. 3, pp. 397-541, 1951.
- [2] R. Bonnett, J.M. Godfrey, V.B. Math, "Cyano-13-epicobalamin (neovitamin B12) and its relatives," *J. Chem. Soc. C: Organic.*, vol. 0, pp. 3736-3743, 1971.
- [3] Q.A. Mckellar, E.W. Scott, "The benzimidazole anthelmintic agents-a review," *J. Vet. Pharmacol Ther.*, vol. 13, no. 3, pp. 223-247, 1990.
- [4] A.A. Spasov, I.N. Yozhitsa, L.I. Bugaeva, V.A. Anisimova, "Benzimidazole derivatives: spectrum of pharmacological activity and toxicological properties (a review)," *Pharm. Chem. J.*, vol. 33, no. 5, pp. 232-243, 1999.
- [5] J.F. Rossignol, H. Maisonneuve, "Benzimidazoles in the treatment of trichuriasis: a review," *Ann. Trop. Med. Parasitol.*, vol. 78, no. 2, pp. 135-144, 1984.
- [6] M. Boiani, M. Gonzalez, "Imidazole and benzimidazole derivatives as chemotherapeutic agents," *Mini Rev. Med. Chem.*, vol. 5, no. 4, pp. 409-424, 2005.
- [7] B. Narasimhan, D. Sharma, P. Kumar, "Benzimidazole: a medicinally important heterocyclic moiety," *Med. Chem. Res.*, vol. 21, no. 21, pp. 269-283, 2012.
- [8] E. Uluçay, E. Orhan, "Biyoaktif benzimidazol aren rutenyum organometalik bileşiğinin sentezi ve karakterizasyonu," *Düzce Üniversitesi Bilim ve Teknoloji Dergisi*, c. 8, ss. 1020-1032, 2020.
- [9] M.A. Haga, "Synthesis and protonation-deprotonation reactions of ruthenium(II) complexes containing 2, 2'-bibenzimidazole and related ligands," *Inorg. Chim. Acta*, vol. 75, pp. 29-35, 1983.
- [10] M.R. Malachowski, B. Dorsey, J.G. Sackett, R.S. Kelly, A.L. Ferko, R.N. Hardin, "Effect of ligand donors on the catalytic properties of metal complexes. Copper(II) complexes as catalysts for the oxidation of 3,5-di-tert-butylcatechol," *Inorg. Chim. Acta*, vol. 249, no. 1, pp. 85-92, 1996.

- [11] M.R. Grimmett, *Imidazole and Benzimidazole Synthesis*, 1st ed., San Diego, USA: Academic Press, 1997, ch. 8, pp. 227-248.
- [12] H. Arslan, Ç. Avcı, B. Tutkun, A. Şengül, “2,6-*bis*-benzimidazolylpyridines as new catalyst in copper-based ATRP,” *Polym. Bull.*, vol. 74, pp. 931-948, 2016.
- [13] G. Muller, Christine L. Maupin, James P. Riehl, H. Birkedal, C. Piguet, J.-Claude G. Bünzli, “Structural, photophysical and chiro-optical properties of lanthanide complexes with a *bis*(benzimidazole)pyridine-based chiral ligand,” *Eur. J. Inorg. Chem.*, vol. 22, pp. 4065-4072, 2003.
- [14] N.M. Aghatabay, A. Neshat, T. Karabiyik, M. Somer, D. Hacıu, B. Dülger, “Synthesis, characterization and antimicrobial activity of Fe(II), Zn(II), Cd(II) and Hg(II) complexes with 2,6-*bis*(benzimidazol-2-yl) pyridine ligand,” *Eur. J. Med. Chem.*, vol. 42, no. 2, pp. 205-213, 2007.
- [15] M. Boča, R.F. Jameson, W. Linert, “Fascinating variability in the chemistry and properties of 2,6-*bis*-(benzimidazol-2-yl)-pyridine and 2,6-*bis*-(benzthiazol-2-yl)-pyridine and their complexes,” *Coord. Chem. Rev.*, vol. 255, pp. 290-317, 2011.
- [16] T. Tu, J. Malineni, K.H. Dötz, “A novel pyridine-bridged *bis*-benzimidazolylidene pincer palladium complex: synthesis and catalytic properties,” *Adv. Synt. & Catal.*, vol. 350, no. 11, pp. 1791-1795, 2008.
- [17] P. Froidevaux, J.M. Harrowfield, A.N. Sobolev, “Calixarenes as scaffolds: introduction of tridentate rare earth metal binding units into calix[4]arene,” *Inorg. Chem.*, vol. 39, no. 21, pp. 4678-4687, 2000.
- [18] M.A. Phillips, “The formation of 2-methylbenzimidazoles,” *J. Chem. Soc. (Resumed)*, vol. 0, pp. 172-177, 1928.
- [19] I. Mathew, W. Sun, “Photophysics in solution and Langmuir-Blodgett film and vapochromic behavior of the Pt(II) 2,6-*bis*(N-alkylbenzimidazol-2'-yl)pyridine complexes with different alkyl chains and counter anions,” *Dalton Trans.*, vol. 39, no. 25, pp. 5885-5898, 2010.
- [20] R. Pan, G. Li, S. Liu, X. Zhou, G. Yang, “Synthesis, crystal structure, electrochemical property, and antioxidant activity of copper(II) complex based on 4-butyloxy-2,6-*bis*(1-methyl-2-benzimidazolyl)pyridine,” *Monatsh. Chem.*, vol. 147, no. 7, pp. 1189-1196, 2016.
- [21] R. K. Pan, J.-L. Song, W. Y. Su, S. G. Liu, “Zinc(II) and cobalt(II) complexes derived from 4-benzyloxy-2,6-*bis*(1-methyl-2-benzimidazolyl)pyridine: synthesis, crystal structures, spectroscopic properties and antitumour activities,” *J. Chem. Crystallogr.*, vol. 50, no. 3, pp. 241-248, 2020.
- [22] R. S. Vishwanath, M. Haga, T. Watanabe, E. W. Nery, M. J. Niedziolka, “Three-phase electrochemistry of a highly lipophilic neutral Ru-complex having a tridentate bis(benzimidazolate)pyridine ligand,” *Electrochim. Acta.*, vol. 362, pp. 137090, 2020.
- [23] F. Yilmaz, V. T. Yilmaz, S. Topcu, N. Menek, “Syntheses, spectral, thermal and electrochemical studies of 3-carboxylacetonehydroxamic acid and its iron(II), cobalt(II), nickel(II), copper(II) and zinc(II) complexes,” *J. Coord. Chem.*, vol. 56, no. 10, pp. 903-911, 2003.
- [24] F. Yilmaz, V. T. Yilmaz, S. Topcu, “Transition metal complexes of acetamidomalondihydroxamate: synthesis, spectral, thermal and electrochemical studies,” *J. Coord. Chem.*, vol. 57, no. 6, pp. 525-534, 2004.

- [25] R. Sciacca, S. Zamponi, M. Berrettoni, et al., "Stable films of zinc-hexacyanoferrate: electrochemistry and ion insertion capabilities." *J. Solid State Electrochem.*, vol. 26, pp.63–72, 2022.
- [26] A. J. Bard and L. R. Faulkner, *Electrochemical Methods: Fundamentals and Applications*, 2nd ed., New York, USA: Wiley, 2001, ch. 13, pp. 534-580.
- [27] R. G. Compton and C. E., Banks, *Understanding Voltammetry*, 2nd ed., London, England: Imperial College Press, 2011.
- [28] H. Wang, S. Y. Sayed, et al., "Redox flow batteries: how to determine electrochemical kinetic parameters," *ACS Nano.*, vol. 14, pp. 2575-2584, 2020.
- [29] M. T. Uihakim, M. Rezki, K. K. Dewi, et al., "Recent trend on two-dimensional metal-organic frameworks for electrochemical biosensor application," *J. Electrochem. Soc.*, vol. 167, pp. 136509, 2020.
- [30] F. Pekdemir, İ. Koçak, A. Sengül, "Copper(II) and cobalt(II) tridentate complexes on modified graphene oxide as electrochemical biosensors for simultaneously detecting biomolecules," *Electrocatalysis* (in press), <https://doi.org/10.1007/s12678-022-00706-w>, 2022.
- [31] S. P. Singh, K. S. V. Gupta, et al., "2,6-Bis(1-methylbenzimidazol-2-yl)pyridine: A new ancillary ligand for efficient thiocyanate-free ruthenium sensitizer in dye-sensitized solar cell applications," *ACS Appl. Mater. Interfaces.*, vol. 5, no. 22, pp. 11623–11630, 2013.
- [32] M. P. Motaung, P. A. Ajibade, L. J. Le Roux, "Synthesis and photophysical studies of Ru(II) and Co(II) complexes of bis-(benzimidazolyl)pyridine and evaluation of their potential as sensitizers for dyes sensitized solar cells," *Int. J. Electrochem. Sci.*, vol. 11, pp. 10953–10964, 2016.
- [33] G. F. Manbeck, D. E. Polyansky and E. Fujita, "Comprehensive mechanisms of electrocatalytic CO₂ reduction by [Ir(bip)(ppy)(CH₃CN)](PF₆)₂," *ACS Catal.*, vol. 10, no. 11, pp. 6497–6509, 2020.
- [34] S. Abdolmaleki, M. Ghadermazi, A. Aliabadi, "Novel Tl(III) complexes containing pyridine-2,6-dicarboxylate derivatives with selective anticancer activity through inducing mitochondria-mediated apoptosis in A375 cells," *Sci. Rep.*, vol. 11, pp. 15699, 2021.