

T.C.
ÇANAKKALE ONSEKİZ MART ÜNİVERSİTESİ
FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ
YÜKSEK LİSANS TEZİ

BENZİMİDAZOL TÜREVLERİ İÇEREN
METAL KOMPLEKSLERİNİN SENTEZİ KARAKTERİZASYONU
ve KATALATİK ÖZELLİKLERİNİN İNCELENMESİ

Deniz DİLEK
Kimya Anabilim Dalı

Tezin Sunulduğu Tarih: **18.06.2013**

Tez Danışmanı:
Doç. Dr. Osman DAYAN

ÇANAKKALE

YÜKSEK LİSANS TEZİ SINAV SONUÇ FORMU

DENİZ DİLEK tarafından DOÇ. DR. OSMAN DAYAN yönetiminde hazırlanan “BENZİMİDAZOL TÜREVLERİ İÇEREN METAL KOMPLEKSLERİNİN SENTEZİ KARAKTERİZASYONU ve KATALATİK ÖZELLİKLERİNİN İNCELENMESİ” başlıklı tez tarafımızdan okunmuş olup, kapsamı ve niteliği açısından bir Yüksek Lisans tezi olarak kabul edilmiştir.

Doç. Dr. Osman DAYAN

Danışman

Doç.Dr. Mustafa YILDIZ

Jüri Üyesi

Yrd. Doç. Dr. Gürsoy MERİÇ

Jüri Üyesi

Sıra No:

Tez Savunma Tarihi: 18/06/2013

Doç. Dr. Zeki KARACA

Müdür

Fen Bilimleri Enstitüsü

Hazırlanan bu Yüksek Lisans Tezi ÇOMÜ BAP tarafından 2012/40 no’lu projeden desteklenmiştir.

İNTİHAL (AŞIRMA) BEYAN SAYFASI

Bu tezde görsel, işitsel ve yazılı biçimde sunulan tüm bilgi ve sonuçların akademik ve etik kurallara uyularak tarafımdan elde edildiğini, tez içinde yer alan ancak bu çalışmaya özgü olmayan tüm sonuç ve bilgileri tezde kaynak göstererek belirttiğimi beyan ederim.

Deniz DİLEK

TEŞEKKÜR

Yüksek lisans eğitimin süresince bilgi ve deneyimleri ile bana yol gösteren maddi manevi desteğini esirgemeyen danışmanım Sayın Doç. Dr. Osman DAYAN'a en derin saygılarımla teşekkürü bir borç bilirim.

Her zaman desteğini gördüğüm, yüksek lisans çalışma arkadaşlarım M. Yunus İNAN ve Selin DEMİRMEN'e , ayrıca dostluklarıyla ve yardımlarıyla bana her zaman destek olan ve yanımda bulunan İ. Nezahat ÇILDIR, Memduh BİLMEZ, Melek YAVAŐOĐLU ve Ferah CÖMERT'e teşekkür ederim.

Bugünlere gelmemde büyük emek ve çabaları olan, maddi ve manevi desteklerini her zaman hissettiğim çok sevdiğim aileme teşekkür ederim.

Deniz DİLEK

SİMGELER VE KISALTMALAR

$^1\text{H-NMR}$	Proton Nükleer Magnetik Rezonans Spektroskopisi
$^{13}\text{C-NMR}$	Karbon Nükleer Magnetik Rezonans Spektroskopisi
IR	Infrared Spektrofotometresi
GC	Gaz Kromatografisi
g	Gram
mg	Miligram
$^{\circ}\text{C}$	Santigrat derece
mL	Mililitre
ppm	Milyonda bir birim
e.n	Erime noktası
<i>p</i> -	Para
<i>o</i> -	Orto
Ph	Fenil
KOH	Potasyum hidroksit
NaOH	Sodyum hidroksit
THF	Tetrahidrofur
DMSO	Dimetilsülfoksit
CH_2Cl_2	Diklorometan
Cs_2CO_3	Sezyumkarbonat
K_2CO_3	Potasyumkarbonat
Na_2CO_3	Sodyumkarbonat

ÖZET

BENZİMİDAZOL TÜREVLERİ İÇEREN METAL KOMPLEKSLERİNİN SENTEZİ KARAKTERİZASYONU ve KATALATİK ÖZELLİKLERİNİN İNCELENMESİ

Deniz DİLEK

Çanakkale Onsekiz Mart Üniversitesi

Fen Bilimleri Enstitüsü

Kimya Anabilim Dalı Yüksek Lisans Tezi

Danışman: Doç. Dr. Osman DAYAN

18/06/2013, 59

Bu tezde 2-Aril-1H-benzimidazol (L^{1-3}) ve 1-benzil-2-Aril-1H-benzimidazol ($^{4-6}$) sentezlendi. Sentezlenen benzimidazol türevleri $[RuCl_2(p\text{-simen})]_2$ ile tepkimeye sokularak heteroleptik aren-Ru(II) (K^{1-6}) kompleksleri sentezlendi. Sentezlenen Ru(II) kompleksleri K^{1-6} asetofenon türevlerinin transfer hidrojenasyon reaksiyonlarında katalizör olarak kullanıldı. Sentezlenen tüm bileşiklerin karakterizasyonu $^1H\text{-NMR}$, $^{13}C\text{-NMR}$ ve IR yöntemleri kullanılarak gerçekleştirildi. Sentezlenen komplekslerin katalitik aktivitelerinin iyi olduğu belirlendi.

Anahtar sözcükler: Benzimidazol, Transfer hidrojenasyon, Katalitik aktivite,

ABSTRACT

SYNTHESIS and CHARACTERIZATION of METAL COMPLEXES CONTAINING BENZIMIDAZOLE DERIVATES and THEIR CATALYTIC ACTIVITY

Deniz DİLEK

Çanakkale Onsekiz Mart University

Graduate School

Chair For Chemistry Thesis of Master of Science

Advisor: Doç. Dr. Osman DAYAN

18/06/2013, 59

Benzimidazole derivatives ligands form stable complexes with Ru. In this thesis 2-aryl-1H-benzimidazole (L^{1-3}) and 1-benzyl-2-Aryl-1H-benzimidazole (L^{4-6}) synthesized. Benzimidazole derivative ligands is reacted with $[RuCl_2(p\text{-cymene})]_2$ to give aren-Ru(II) (K^{1-6}) complexes. Synthesized Ru(II) complexes (K^{1-6}) are used to transfer hydrogenation of acetophenone derivatives. All compounds were characterized by 1H -NMR, ^{13}C -NMR and IR methods. Synthesized complexes catalytic activities were determined to be good.

Keywords: Benzimidazole, transfer hydrogenation, Catalytic activity

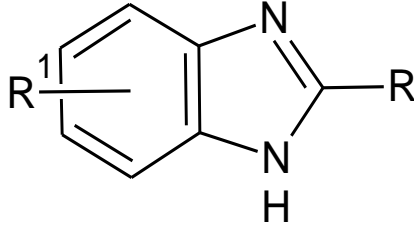
İÇERİK	Sayfa
TEZ SINAVSONUÇ FORMU.....	ii
İNTİHAL(AŞIRMA) BEYAN BELGESİ.....	iii
TEŞEKKÜR.....	iv
SİMGELER ve KISALTMALAR.....	v
ÖZET.....	vi
ABSTRACT.....	vii
BÖLÜM1- GİRİŞ.....	1
BÖLÜM2-ÖNCEKİ ÇALIŞMALAR.....	5
2.1.Benzimidazolsentez yöntemleri.....	5
2.2.Benzimidazolkullanım alanları.....	7
2.3.Benzimidazolligandıçerenmetal kompleksleri.....	8
2.4.Kataliz olgusuna ilişkin temel kavramlar.....	9
2.4.1.Homojen Kataliz.....	9
2.4.2.Heterojen Kataliz.....	10
2.5.Transfer hidrojenasyon.....	10
2.5.1.Ketonların transfer hidrojenasyon reaksiyonları.....	11
2.5.2.Transfer hidrojenasyonda kullanılan hidrojen kaynakları.....	11
2.5.3.Transfer hidrojenasyonda kullanılan bazlar.....	13
2.5.4.Transfer hidrojenasyon mekanizmaları.....	13
2.5.5.Transfer hidrojenasyonda kullanılan metaller.....	14
BÖLÜM 3- MATERYAL ve YÖNTEM.....	18
3.1.Materyaller.....	18
3.1.1 Kullanılan KimyasalMaddeler.....	18
3.1.2 Kullanılan Cihazlar.....	18

3.2 Deneysel Yöntemler	18
3.2.1 Ligandların ve komplekslerin sentezi	18
3.2.2. Transfer hidrojenasyon reaksiyonları	25
BÖLÜM 4- ARAŞTIRMA BULGULARI ve TARTIŞMA	26
4.1 Ligantların ve kompleksleri karakterizasyonu	28
4.2. Transfer hidrojenasyon reaksiyonları	51
BÖLÜM 5- SONUÇLAR ve ÖNERİLER	52
KAYNAKLAR	55
Şekiller	I
Çizelgeler	IV
Ekler	V
Özgeçmiş	XXV

BÖLÜM 1

GİRİŞ

Benzimidazol türevleri pek çok doğal üründe ve ilaçta bulunurlar (Ohta ve ark. 1991).

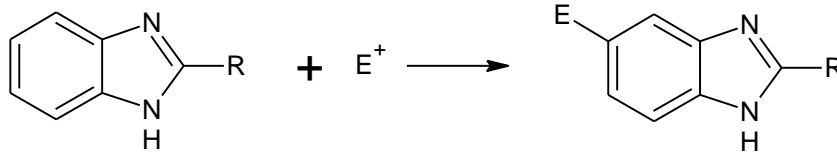


Şekil 1.1. Benzimidazol ve türevlerinin yapısı.

Bu bileşikler benzo[d]imidazol yapısında, düzlemsel ve aromatik yapıda olup, 3-konumunda taşıdıkları azot atomu nedeniyle oldukça bazik özelliktedirler. Benzimidazol yapısında bulunan sp^2 Hibritleşmiş azot bir proton alıcı, sp^3 hibritleşmiş azot ve ona bağlı hidrojen ise bir proton verici olarak iki aktif merkezi oluştururlar. Bu bileşiklerin reaksiyonların da bu iki aktif merkezin büyük önemi vardır (Brown Matzuk ve ark. 1961).

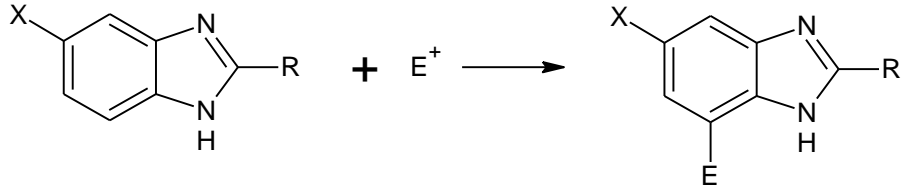
sp^2 Hibritleşmiş azot, asitlerle kolaylıkla protonlanarak tuz oluştururlar. sp^3 Hibritleşmiş azotun hidrojeni metallerle yer değiştirebilecek kadar asidiktir ve metal benzimidazollerini verirler (Fischer, 1893).

Benzimidazol türevlerinin elektrofilik süstitüsyon reaksiyonları Wright ve Preston tarafından geniş bir şekilde incelenmiş ve benzen halkasında süstitüent taşımayan benzimidazol elektrofilik süstitüsyonun 5(6)- konumunda oluştuğu gözlenmiştir (Wright ve ark., 1951; Preston ve ark., 1974)

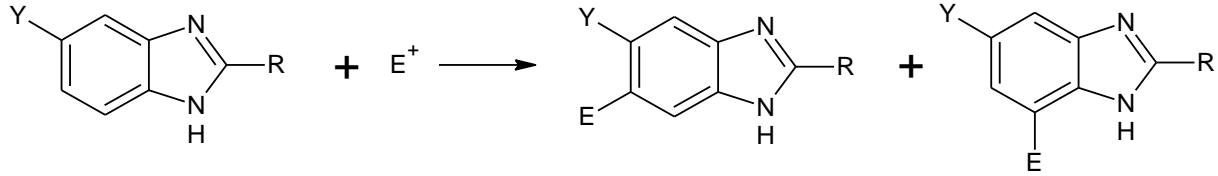


Şekil.1.2. Benzimidazol ve türevlerinin elektrofilik süstitüsyon reaksiyonu.

Elektrofilik atak, beşinci konumda elektron verici bir grubun varlığında yedinci konuma, elektron çekici bir grubun varlığında ise yedinci konumdan çok altıncı konuma yönelir.



X: Elektron verici grup

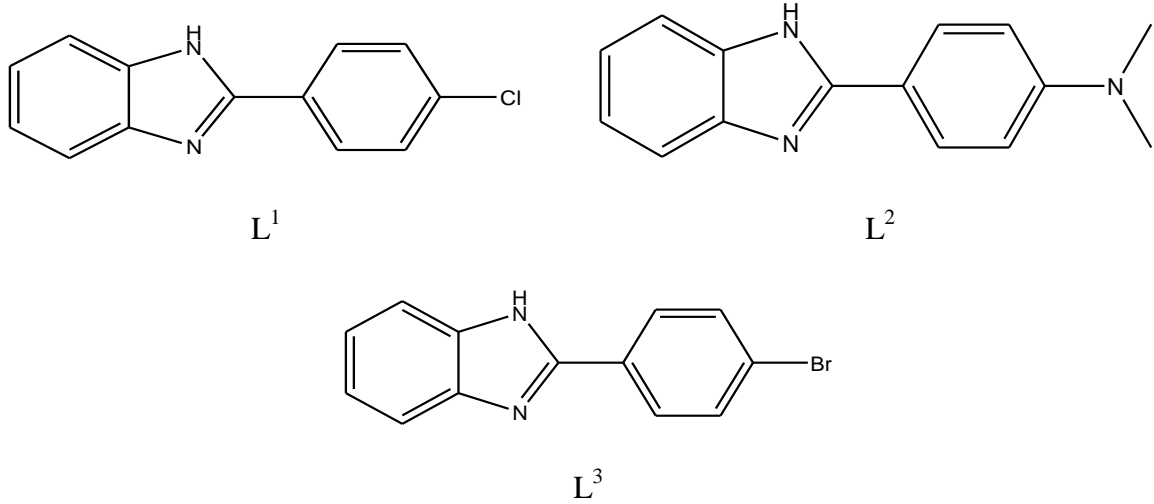


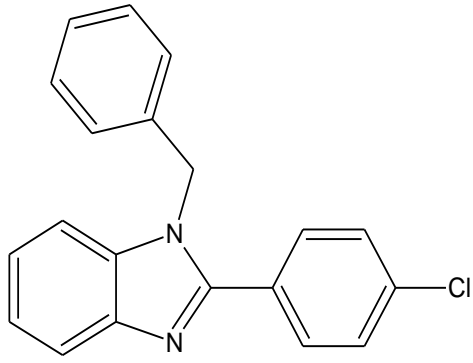
Y: Elektron çekici grup

Şekil 1.3. Benzimidazol ve türevlerinin reaksiyonları.

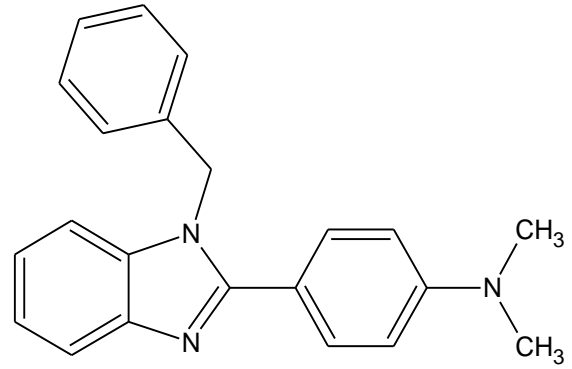
TEZİN KAPSAMI

Bu tezde, bir seri benzimidazol (L^{1-6}) türevi sentezlendi. Sentezlenen bu ligantlar $[\text{RuCl}_2(p\text{-simen})]_2$ ile tepkimeye sokularak $[\text{RuCl}_2(p\text{-simen})L^{1-6}]$ (K^{1-6}) türü kompleksler sentezlendi. Sentezlenen tüm bileşiklerin yapıları değişik karakterizasyon teknikleri kullanılarak aydınlatıldı. K^{1-6} kompleksleri asetofenon türevlerinin transfer hidrojenasyonunda katalizör olarak kullanıldı.

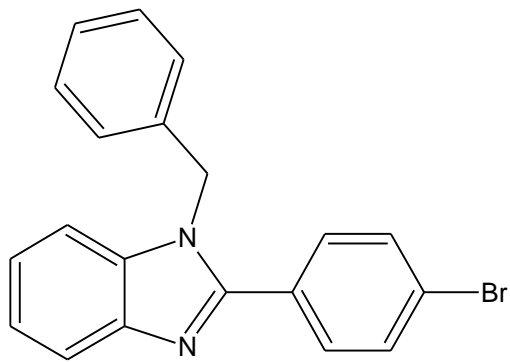




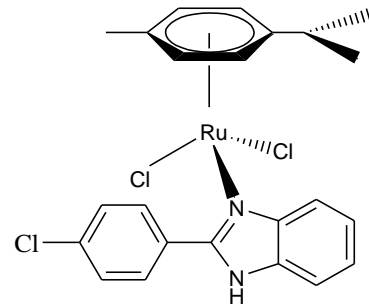
L⁴



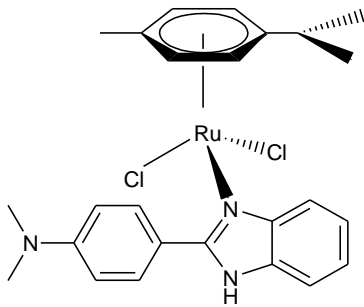
L⁵



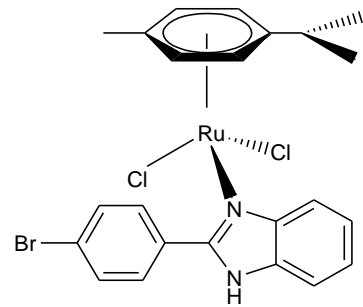
L⁶



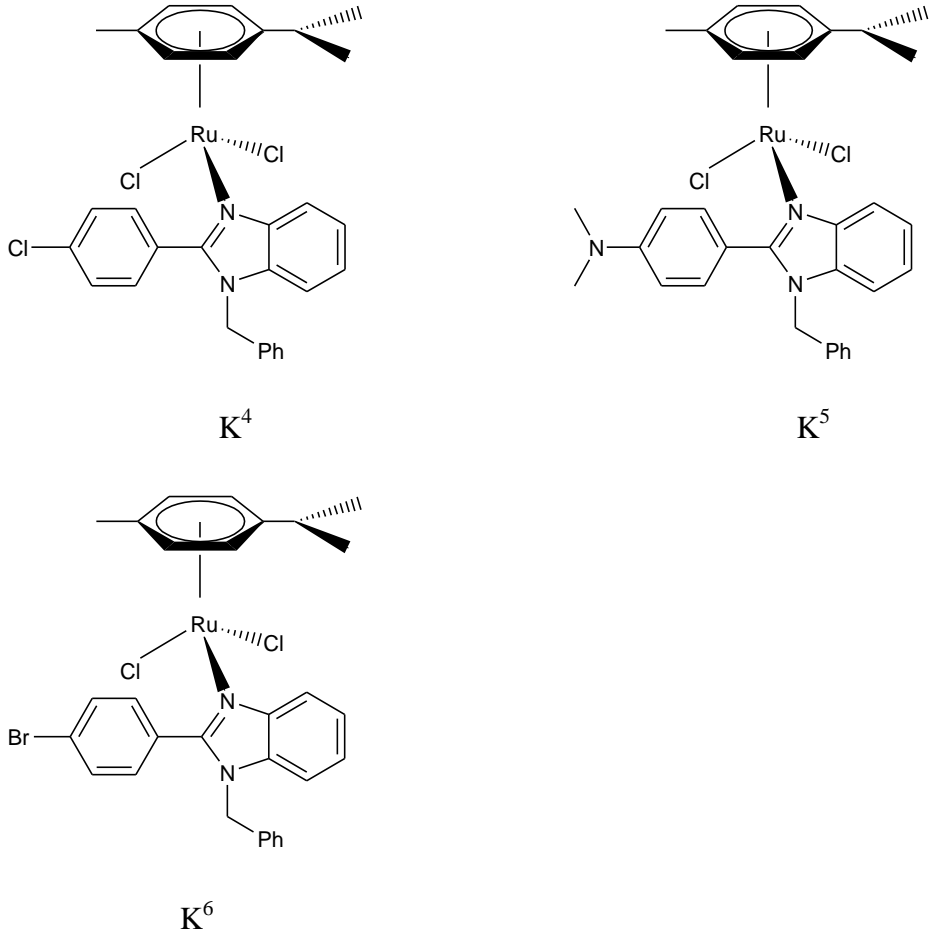
K¹



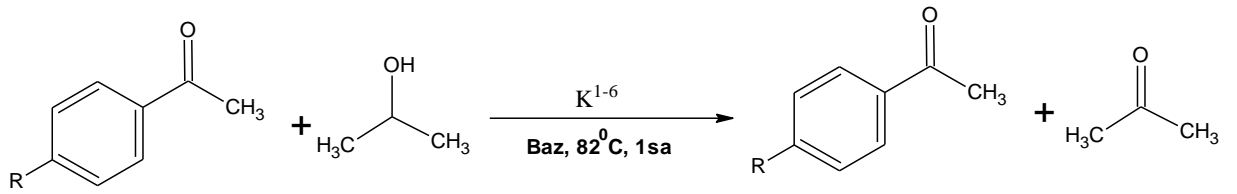
K²



K³



Şekil.1.4. Sentezlenen bileşiklerin genel gösterimi.



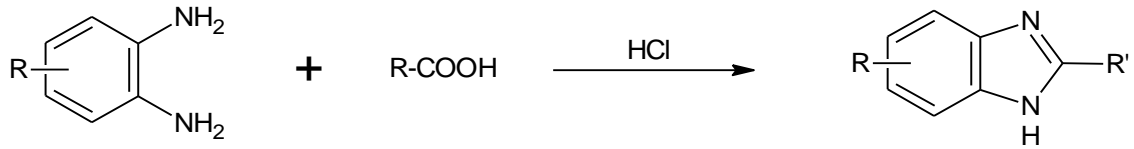
Şekil.1.5. Transfer hidrojenasyon reaksiyonları.

BÖLÜM 2

ÖNCEKİ ÇALIŞMALAR

2.1. Benzimidazol sentez yöntemleri

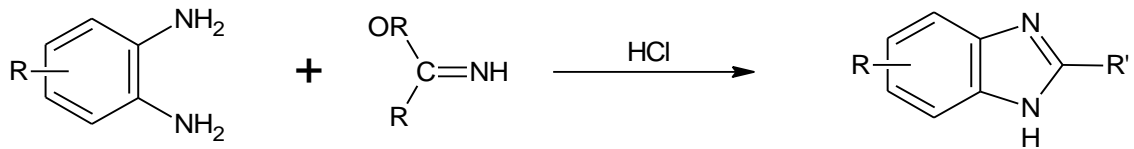
Benzimidazol yapısının sentezinde uygulanan en yaygın method Phillips yöntemidir.(Phillips, 1929). Yöntemin esası, hidroklorik asit katalizörlüğünde bir 1,2-arildiaminin bir karboksilik asit ile birlikte kaynatılmasına dayanır. Hidroklorik asit karbonil oksijenini protonlayarak karbonyum iyonunu oluşturur. Arilendiaminin bir amin grubunun karbonyum iyonuna yaptığı atakla monoaçil türevini oluşturur. Bu olayın tekrarlanması benzimidazol yapısını verir. Ortamda suyun gerekli olduğunu Roeder ve Day, bir dizi reaksiyonla göstermişlerdir (Hein ve ark., 1957).



Şekil.2.1. Benzimidazol sentez reaksiyonu.

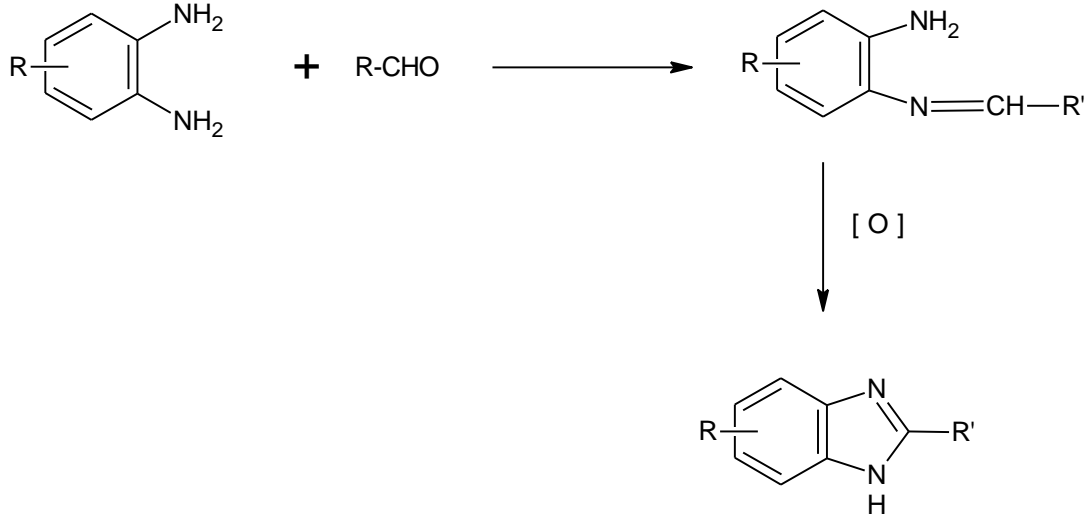
Aromatik karboksilik asitlerin Phillips yöntemiyle olumlu sonuç vermediği saptanmıştır, bu reaksiyonlarda katalizör ve su çekici ajan olarak polifosforik asit ve polifosfat esterleri kullanılmıştır.

Phillips yönteminde asit kataliz nedeniyle protonlanmış halde bulunan amin gruplarının karbonyum iyonuna atağının engellenme problemi vardır. Bu problemin karbonil grubu yerine bazik olan imino gruplarının geçirilmesiyle giderilmesi düşünülmüş ve nitril grubu önce iminoeter yapısına getirilip sonra arildiamin ile etkileştirilmiştir. Bu reaksiyonun bir eşit mol hidroklorik asit ile daha hızlı yürüdüğü saptanmıştır.



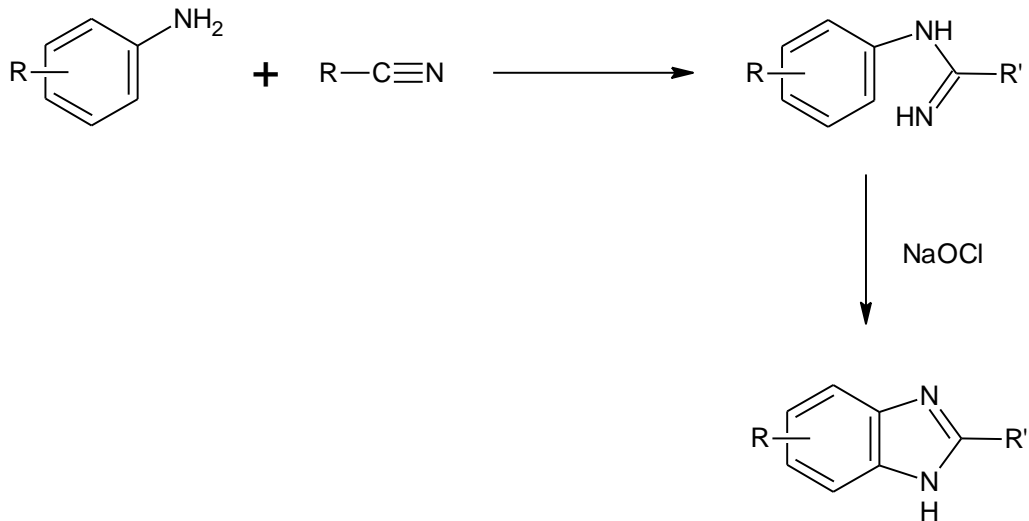
Şekil.2.2. Benzimidazol sentez reaksiyonu.

İkinci konumda heterosiklik grup taşıyan türevler elde etmek için yaygın olarak kullanılan bir yöntem 1,2-arildiamin ile bir aldehitin Schiff bazı ara basamağından sonra bakır II asetat, kurşun IV asetat sodyum bisülfid ve nitrobenzen gibi oksitleyici madde etkisiyle kapatılmasıdır.



Şekil.2.3. Benzimidazol sentez reaksiyonu.

Anilin türevlerinin nitrillerle alüminyum triklorür katalizörlüğünde verdiği imdat yapısının sodyum hipoklorit etkisiyle benzimidazol sentezi, arilendiamin gerektirmeyen diğer bir yöntemdir.



Şekil.2.4. Benzimidazol sentez reaksiyonu.

2.2.Benzimidazol kullanım alanları

Benzimidazol türevi moleküller antikanser, antialerjik, antioksidan, antihistaminik, ve antimikrobiyel gibi bir çok ilginç biyolojik aktivitelerde etkindirler. Farklı substitüe grubu bulunan benzimidazol yapıları birçok ilacın içinde bulunurlar (Kılıcıgil ve Altanlar, 2005).

Farklı konumdaki olası substitüe grupları benzimidazol yapılarının ilaçlarda kullanılmasına yol açmıştır. 2 ve 5 konumunda küçük substitüentlerin olması anti-helmentik, 2 konumundaki hacimli substitüe gruplar mide ülseri ilaçlarında kullanılmıştır (Nagawade ve Shinde, 2006).

Benzimidazol türevlerinin orta derecede anti-HIV aktivitesi olduğu gözlenmiştir. Son yıllarda benzimidazol içeren geçiş metal kompleksleri, bazı mikroorganizmalara karşı aktivite gösterdiği bulunmuştur. Benzimidazol türevli geçiş metal kompleksleri yüksek antimikrobiyal aktivite göstermiştir (Sanjo O. ve arkadaşları 2005).

Benzimidazoller laboratuvar ortamında ve canlı hücre ortamında endothelial hücre gelişimini inhibe eden biomimetik olarak kullanılmaktadır. Özellikle substitüye benzimidazol türevleri tirozinkinaz inhibitörüdür ve kanser tedavisinde hücre sayısının artmasını inhibe eder (Arumugam ve ark., 2010).

Hepatit C hastalığı (HCV) C virüsünün neden olduğu bulaşıcı bir hastalıktır. HCV tedavisi için şu anda kullanılan ilaçlar, düşük etki ve yan etkilere sahiptir. Bu sebepler araştırmacıları benzimidazol türevi içeren yeni yapılar araştırmaya sevk etmiştir. Araştırmacılar anti-HCV olan benzimidazol türevleri sentezlemiştir (Ishida ve ark. 2006)

2-substitüeli benzimidazol türevleri antiviral ve antiproliferatif faaliyetleri nedeniyle önem kazanmıştır. Yeni 2-arilbenzimidazol türevleri, DNA hasarını kontrol etmekte ve radyoterapide öncül olan chk2kinaz inhibinasyonunda yüksek seçicilik göstermiştir (Arumugam ve ark. 2011).

2.3. Benzimidazol ligandı içeren metal kompleksleri

Geçiş metal kompleksleri endüstriyel açıdan önemli olan organik bileşiklerin sentezlenmesinde katalizör olarak yaygın bir şekilde kullanılmaktadır (Nicholas ve ark. 2002, Balue ve ark. 1999). Polimer kimyası, ilaç endüstrisi, gıda katkı maddeleri ve kozmetik gibi alanlarda kullanılan organik bileşiklerin sentezinde, aklenlerin polimerizasyonunda, hidrojenasyon ve hidroformilasyonda kullanılmaktadır (M.Keleş ve ark. 2007, W.A. Hermann ve ark. 2001).

Azot ve kükürt içeren organik bileşikler ve onların metal kompleksleri antibakteriyel, antitümör, antiviral ajan ve antifungal olarak geniş biyolojik uygulama alanına sahiptir. Sübstitüe benzimidazol ve türevleri cyclin-dependentkinaz ve hücre proliferasyonunda kanser tedavisi için yararlıdır (Arjmand ve ark. 2005).

Cis-platin testis, yumurtalık, mesane, baş ve boyun kanser tedavisinde kullanılan en etkili ilaçlardan biridir. Tedavide çok etkili olmasının yanında çok fazla yan etkilere sahiptir. Yan etkileri azaltmak için yeni platin kompleksleri araştırılmaktadır. Yapılan araştırmalarda benzimidazol ve türevleri içeren platin komplekslerinin daha az yan etki sağladığı bulunmuştur (Gümüş ve ark. 2003).

Etilen oligomerizasyonu temel endüstriyel prosestir ve etilen oligomerizasyonu için yeni katalizörler aramak akademik ve endüstriyel açıdan ilgi alanı olmuştur. Etilen oligomerizasyonunda temel proses nikel metal komplekslerinin katalizör olarak kullanılmasıdır. 2-sübstitüe benzimidazol ligandı bulunduran nikel metal kompleksleri kullanılarak etilen oligomerizasyonunda başarılı olunmuştur (Zhang ve ark. 2007).

Oksidasyon reaksiyonları organik molekül sentezinde en çok kullanılan yöntemlerden biridir. Benzimidazol türevleri içeren Cu, Fe ve Zn metal kompleksleri oksidasyon reaksiyonlarında sıklıkla kullanılır (Wang ve ark. 2004, Buczkoskowska ve ark. 2011).

Hidrojenasyon reaksiyonları organik molekül sentezinde kullanılan bir diğer yöntemdir. Benzimidazol ve türevleri ligandı içeren Ru(II), Rh(I) ve Ir(I) metal kompleksleri hidrojenasyon reaksiyonlarında kullanılır (Chalpam ve ark. 2004, Malacea ve ark. 2010, Jokic ve ark. 2011).

2.4.Kataliz olgusuna ilişkin temel kavramlar

Kataliz termodinamik yönden istemli bir kimyasal tepkimenin hızlandırılması işlemidir. Bu hızlandırma işlemi katalizör vasıtasıyla, kimyasal tepkimeler de daha düşük aktivasyon enerjisine sahip başka bir mekanizma sağlanarak gerçekleştirilir. Kataliz tepkimesinde kullanılan katalizörün aktifliği ve seçiciliği önemli parametrelerdir. Bir katalizörün verimliliğini ifade etmek için çevrim sayısı (TON) veya çevrim frekansı (TOF) tanımları kullanılır. TON bir katalizörün ürün moleküllerine dönüştürdüğü substrat moleküllerinin toplam sayısına, TOF ise birim zamandaki çevrim sayısını ifade eder. Bir katalizörün aktifliğinin derecesi TON ile katalitik etkinliğinin derecesi ise TOF ile ölçülmektedir (Göktürk 2008).

2.4.1.Homojen Kataliz

Tepkime karışımı ile aynı ortamda bulunan bir katalizöre homojen katalizör ve uygulanan işleme homojen kataliz denir (Sarıkaya ve ark. 1997). Homojen kataliz sisteminde kullanılan katalizörler moleküler yapıdadır. Reaktifler katalizöre koordine olup çeşitli aşamalardan geçerek katalizörden ayrılarak ürüne dönüşürler. Homojen katalizde katalizörlere bağlanan ligandların modifikasyonu ile seçicilik özellikleri artırılabilir veya istenilen farklı özellikler kazandırılabilirler (Göktürk 2008) Bu amaçla çok sayıda ligand sentezlenmiştir. Günümüzde yaygın olarak kullanılan bazı önemli homojen katalitik tepkimeler alkenlerin hidroformillenmesi (Okso süreci), alkenlerin oksitlenmesi (Wacker süreci), metanolün asetik aside karbonillenmesi (Monsanto süreci), bütadienin adiponitrile hidrosiyanürülenmesi, etenin oligomerleşmesi, olefin metatezi (alken dismütasyonu) ve prokiralaklenlerin asimetrik hidrojenlenmesi reaksiyonlarıdır (Elschenbroich ve ark. 1997).

Homojen kataliz tepkimelerinde reaktif ve katalizörün her ikisi de aynı fazda bulunur. Homojen katalizlemede, daha uygun tepkime ortamlarında tepkimenin gerçekleşmesi ve seçiciliğin yüksek olması gibi avantajların yanında, pahalı katalizörlerin geri kazanımının zor olması gibi bir dezavantajı vardır. Homojen katalizörlerin çoğu termal olarak hassas maddelerdir ve genellikle 150°C nin üzerinde bozunurlar. Ürünleri katalizörden ayırmak için düşük basınçta destilasyon işlemi yapılması pahalı katalizörlerin bozunmasına neden olduğu için bu yolla ayırım yapılamamaktadır. Kromatografi ve ekstraksiyon gibi ayırma metotlarında da katalizör geri kazanılmadığı için tercih edilmez. Ürünlerin reaktiflerden ayrılmasının zor olması ve genellikle toksik etkiye sahip organik çözücülerin kullanılması, homojen katalizin diğer dezavantajlarındandır. Ancak homojen katalizde katalizör aktivitesinin ve seçiciliğin yüksek olması nedeniyle atık problemi

azalmakta ve ürünlerin saflaştırılması kısmen daha kolay olmaktadır (Göktürk ve ark. 2008).

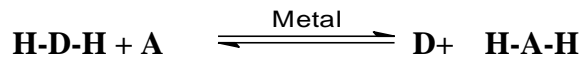
2.4.2.Heterojen Kataliz

Tepkime karışımında ikinci bir faz olarak bulunan katalizöre ise heterojen katalizör ve yapılan işleme heterojen kataliz denir (Sarıkaya ve ark. 1197). Heterojen kataliz, katalizörün geri kazanımın kolay olmasından dolayı sanayide kimyasal madde sentezinde çok kullanılan yöntemlerden biridir. Heterojen kataliz sisteminde, reaktif veya substratlar katalizörün yüzeyine geçici olarak adsorbe olmaktadır.

Heterojen katalizde, katalizörler reaktiflerden farklı bir fazda bulunur ve bu sayede tepkime sonunda kolaylıkla ayrılabilir. Ancak tepkime koşullarının oldukça zor olması ve katalizörün seçiciliğinin düşük olması gibi dezavantajları da bulunmaktadır (Göktürk ve ark. 2008).

2.5.Transfer hidrojenasyon

Organik bileşiklerin indirgenmesi hem laboratuvar hemde endüstriyel açıdan önemli sentetik işlemlerden birisidir. Çoklu bağların, anorganik veya organik sunucudan (gaz hidrojenden başka),hidrojen katılmasıyla indirgenmesi hidrojen transferi veya transfer hidrojenasyon olarak bilinir (Zassinovich ve Mestroni 1992).



H donörü (DH₂)' den substrat A'ya hidrür transferi olur.(Özdemir ve ark.2005)

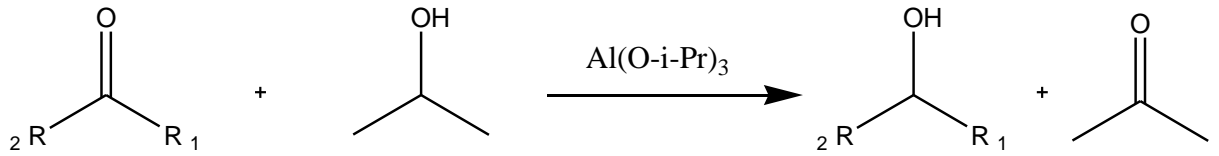
Hidrojen transfer reaksiyonları, indirgeme yöntemleri, yüksek seçicilik ve çalışma kolaylığından dolayı sentetik kimyada büyük ilgi görmektedir. Doymamış bileşiklerin asimetric indirgenmesi, organik bileşiklerin yapısına yeni fonksiyonel grupların ve yeni stereojenik merkezlerin eş zamanlı katılımı için uygun bir metottur. Bu nedenle bu yöntem, asimetric sentezde en yaygın yöntemlerden birine dönüşmüş olup günümüzde biyolojik olarak aktif çeşitli fonksiyonel grupları içeren organik bileşiklerin hazırlanmasında kullanılmaktadır (Galadiali ve ark. 2006).

Transfer hidrojenasyon yöntemin basitliği, çevreye zarar vermemesi ve reaksiyon koşullarının oldukça ılımlı ve kolay uygulanabilir olmasından dolayı da oldukça önemlidir (Özdemir ve ark. 2005).

Homojen ve heterojen kataliz ortamında transfer hidrojenasyonla çok sayıda substrat kullanılabilir. Bunlara örnek olarak ketonlar, α,β -doymamış karbonil bileşikleri, α,β -doymamış asit ve eterler, imin ve nitro bileşikleri verilebilir (Zassinovich ve Mestroni, 1992).

2.5.1. Ketonların transfer hidrojenasyon reaksiyonları

Ketonların indirgenmesi alkollerin sentezi için endüstriyel uygulamalarda en başarılı yöntemdir ve organik sentez reaksiyonlarında sıklıkla kullanılır. Bir mol hidrojenin ketondan alkole transferi şeklinde bilinen hidrojen transfer reaksiyonları 1925 den beri bilinmektedir. Bu indirgenme keşfedenler tarafından Meerwein-Poondorf-Verlay(MPV) indirgenmesi olarak da bilinir.

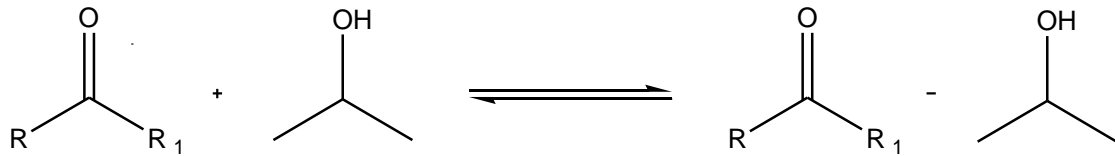


Şekil.2.5. Ketonların transfer hidrojenasyon reaksiyonları .

Hidrojen transfer reaksiyonları iki yönlü reaksiyonlardır. Başlangıç maddesiyle alkol ve ya ketonun fazla kullanılması tepkime yönünü değiştirmektedir. Bu yüzden MPV indirgenmesi, transfer hidrojenasyonda 2-propanol'ün fazlası kullanılır.

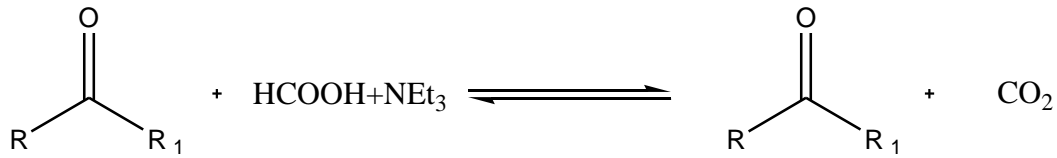
2.5.2. Transfer hidrojenasyonda kullanılan hidrojen kaynakları

Transfer hidrojenasyonda kullanılan H donörünün rolü önemlidir. Transfer hidrojenasyonda çok kullanılan H donörleri, 2-propanol, formik asit ve trietilenamindir (Zhou ve ark., 2012).



Şekil.2.6. Hidrojenasyon reaksiyonlarında 2-propanol'ün kullanımı.

Reaksiyonda görüldüğü üzere 2-propanol asetona yükseltgenir. 2-propanol'ün ucuz, kolay elde edilebilir olması ve çevreye zarar vermemesinin yanı sıra çözücülerin pH'nı değiştirmemesi gibi bir avantajı da vardır (Noyori ve Hashiguchi, 1996). 2-propanol çözeltilisindeki birçok metal katalizörün yaşam süresi kaynama sıcaklığında bile genellikle yeterince uzun olduğundan reaksiyonların çoğu yüksek dönüşümle gerçekleşir. 2-propanol H kaynağı olduğunda başlangıç kompleksinin katalitik aktivasyonu için genellikle bir baz gereklidir. Bu amaçla sodyum ya da potasyum karbonat, hidroksit ya da alkoksitleri değişik derişimlerde kullanılır (Arikawa ve ark. 1998). 2-propanol çevre dostu ve kolay elde edilmesine rağmen reaksiyonun tersinirliği asimetrik hidrojen transferinde büyük bir dezavantaj olarak kalmaktadır. Aseton oluşur oluşmaz sürekli destillenmesi veya seyreltik çözeltide çalışılması ile bu sınırlamanın üstesinden gelinebilir (Mizushima ve ark. 1999).



Şekil.2.7. Hidrojenasyon reaksiyonlarında formik asitin kullanımı.

Formik asit-trietilamin karışımının izopropanole göre daha uygun hidrojen kaynağıdır. Çünkü formik asit-trietilamin açık sistemdeki dehidrojenasyonuyla CO₂'in açığa çıkmasından dolayı tersinir değildir (Li ve ark. 2009). 5:2 oranındaki formikasit-trietilaminazeotropik karışımı indirgen madde olarak sıklıkla kullanılır ve bu da oda sıcaklığında tek faz verir. 20°C-60°C deki birçok çözücü ile karışabilir ve yüksek substrat derişimine izin verir. (Hashiguchi ve ark. 1995).

Tersinmez ve rasemik olmayan yüksek dönüşümlere neden olur. Formikasit-trietilamin karışımının kullanımında da bazı kısıtlamalar vardır. Bazı kompleksler formik asitin varlığında hızlı bir şekilde bozulmaya uğramakta ve katalitik aktivitelerini tamamen kaybetmektedirler. Çünkü asit, baz tarafından desteklenen aktivasyon süresinin adımlarından birini inhibe eder (Galadiali ve ark. 2006).

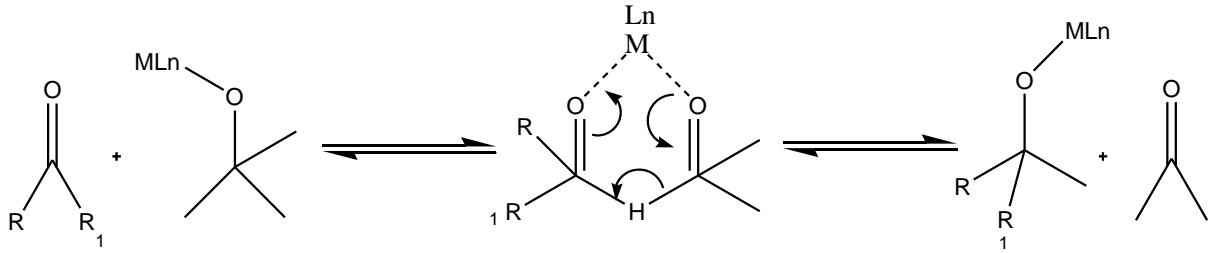
2.5.3. Transfer hidrojenasyonda kullanılan bazlar

Transfer hidrojenasyonda KOH, NaOH, K₂CO₃, Cs₂CO₃ ve ^tBuOK gibi kuvvetli bazlar sıklıkla kullanılır. Ortamda baz bulunmaması halinde hidrojenasyon gerçekleşmeyebilir (Zassinovich ve Mestroni, 1992). Baz alkolü protondan soyutlayarak Rutenyumalkoksit oluşumunu kolaylaştırır (Raja ve ark. 2010). Baz ne kadar kuvvetli ise verim o kadar iyidir (Türkmen ve ark. 2009).

Transfer hidrojenasyon denemelerin farklı bazlar kullanılmıştır. Yapılan çalışmalarda NaOH ve KOH'in benzer özellikler göstermesine rağmen KOH'in daha verimli olduğu bulunmuştur.

2.5.4. Transfer hidrojenasyon mekanizmaları

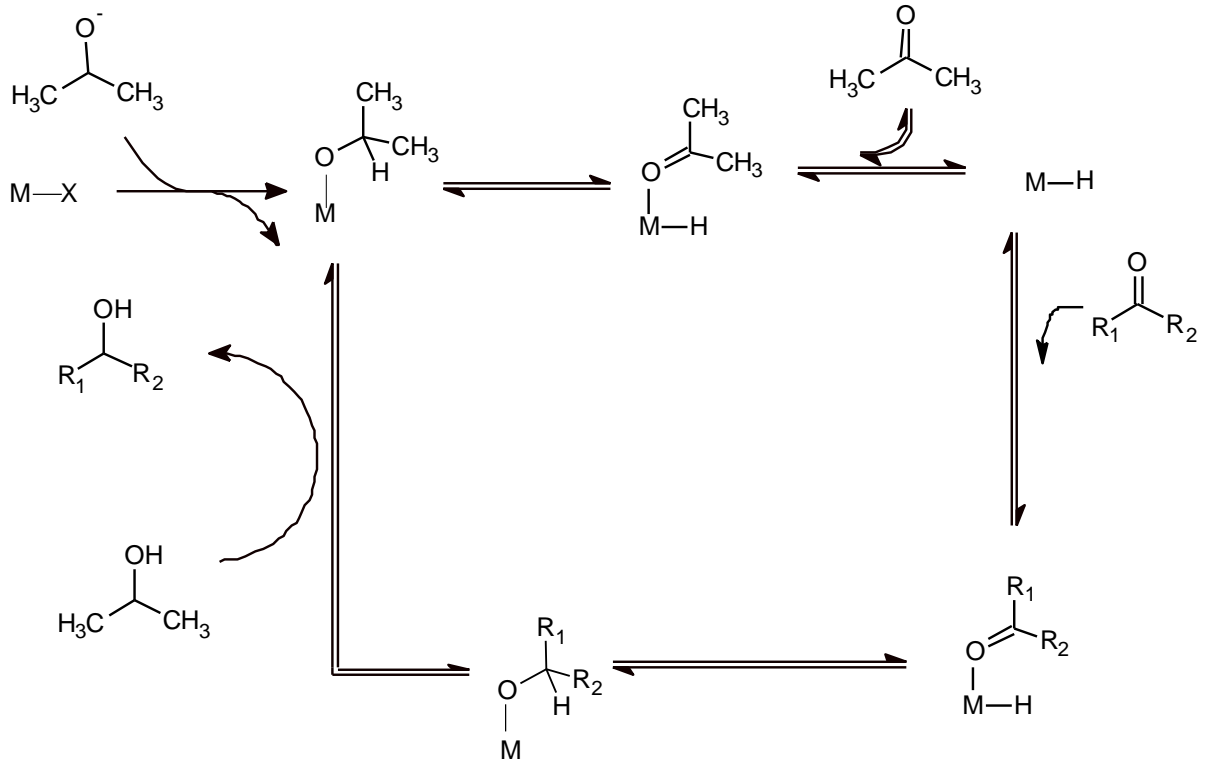
Transfer hidrojenasyon için iki farklı reaksiyon mekanizması önerilir. Bunlardan biri 'direkt hidrojen transferi' diğeri de 'hidrür yolu'dur (Raja ve ark. 2010, Brochu 2004).



Şekil.2.8. Direk hidrojen transfer reaksiyon mekanizması.

Doğrudan H transferi hem H verici hem de alıcının metale bağlı olduğu ve yakın mesafede tutulduğu bir kompleks üzerinden yürür (Bruneau ve ark., 2006). Substrat metale koordine olduğunda hidrürün nükleofil atağına karşı aktif hale gelir. Metal bir kalıp olarak davranan reaktiflerin hidrürün tek basamakta değişikliğini mümkün olabilmesi için uygun bir yönelme sağlar (Hanh ve ark., 2005).

Hidridik rota, katalizörün hidrojen vericisiyle etkileşmesiyle ve sonra metal hidrürden substrata hidrür transferi ile ayrı bir metal hidrürün ara ürün oluşturmasını içerir. Bu yüzden verici ve alıcı, tepkimenin farklı aşamalarında metal ile ayrı ayrı etkileşmektedir (Bi ve ark., 2007).



Şekil.2.9. Hidrür yolu reaksiyon mekanizması.

Bu mekanizma genellikle geçiş metal komplekslerinde olur ve katalitik uygulamada ara ürün olarak metal hidrür oluşumunu gerektirir. Buradaki X anyonik bir liganttır ve tipik olarak bir halojenürdür. Baz 2-propanolün bir protonunu alarak propoksit iyonu oluşturur ve oluşan bu propoksit iyonu metale bağlanır. β -eliminasyonu ile bir M-H indirgeyici türü ve aseton oluşur. Kiral bir ligand içeren metal kompleksinin katalizör olarak kullanılmasıyla asimetric indirgenme meydana gelir (Noyori ve Ohkuma 2001).

2.5.5. Transfer hidrojenasyonda kullanılan metaller

Periyodik tablonun ikinci geçiş serisinin çoğu elementinin katalitik homojen indirgenme için uygun metallerdir. Pd, Pt, Ru, Ir, Rh, Ni, ve Co elementlerinin tuzları ve kompleksleri moleküler hidrojen veya organik substrat hidrojen sunucudan hidrojen transfer reaksiyonları için katalizör olarak kullanılmıştır. Genellikle Rh, Ru ve Ir tuz ve kompleksleri en aktif katalizör olarak bulunmuştur.

Geçiş metal katalizli hidrojen transfer reaksiyonları ilk örnek olarak 1960'da Hensbest tarafından bildirilmiştir. İridyum hidrür DMSO kompleksi katalizör olarak kullanılarak ılımlı sonuçlar alınmıştır. İlk rutenyum katalizli transfer hidrojenasyon reaksiyonunun pratik olarak kullanımı Sesson ve Blum tarafından 1972 yılında bildirildi.

Rutenyum atom numarası 44, atom ağırlığı 101,07 erime noktası 2250 °C, kaynama noktası 3900 °C olan bir geçiş elementidir. Ru(II)'nin transfer hidrojenasyonda avantajları vardır.

Bu avantajlardan biri Rh ve Ir ile karşılaştırıldığında çok daha ucuzdur. Maliyetin ucuz olması Ru(II) komplekslerine olan ilgiyi arttırmıştır (Pugh ve ark. 2006). Ru(II) metal kompleksleri iyi enantio seçicilerdir (Bharti ve ark. 2000).

Bir diğer neden ise Ru'un $4d^75s^1$ elektronik konfigürasyona sahip olmasıdır. Bu özelliği sayesinde Ru periyodik tablodaki tüm elementler içinde yükseltgenme basamağı en geniş olandır (Totev ve ark. 2004). Bu elektronik konfigürasyon için çeşitli geometrik şekillere sahiptir (Hanh ve ark.2010, Rocha ve ark. 2001).

Ru kompleksleri ketonların transfer hidrojenasyonunda en kullanışlı katalizörlerdir (Kumar ve ark. 2010). Ru komplekslerinin katalizör olarak kullanılmaya başlamasından itibaren organik sentezlerde çok başarılı olunmuştur. Ketonların transfer hidrojenasyonu kimyasal ve ilaç olarak kullanılan ikincil alkoller kolaylıkla sentezlenmiştir (Aydemir ve ark., 2010).

Ru komplekslerine bağlı ligandlar transfer hidrojenasyonda oldukça önemlidir. NCN ve PNP ligandları transfer hidrojenasyonda çok etkili ligandlardır.(Moya ve ark. 2010). Benzimidazol türevleri bulunduran metal kompleksleri son zamanlarda ketonların transfer hidrojenasyonunda ilgi görmüştür (Praetorius ve ark. 2009).

Panda ve Jain (2011); 2-Arilbenzimidazol ligandların sentezi için etkili ve kolay bir yöntem bulmuştur. Reaksiyon süresinin azlığı, ürünün kolay ve hızlı izole edilmesi ve mükemmel verim bu yöntemin avantajlarından. Bu yöntem 2-Arilbenzimidazol türevi ligandları su içinde sentezlemektir.

Krishnamurthy ve Shashika (2009); 2-monosüstitüe ve 1,2 disüstitüe benzimidazol türevi rutenyum(II) karbonil komplekslerini sentezlemiş ve karakterize etmiştir. Polimerik karbonil $[RuCl_2(CO)_2]_x$, 2-monosüstitüe ve 1,2-disüstitüe benzimidazol türevleri kullanarak formülü $[Ru(CO)_2Cl_2(L)]$ olan kompleksler sentezlenmişlerdir.

Ligandların sentezleri 2:1 oranında aldehit türevleri ve *o-fenilendiamin* benzen içinde 1 saat reflux edilmiştir. Çözelti soğutulmuş ve 1 gece karıştırılmıştır. Çözücünün uzaklaştırılmasından sonra ligandlar elde edilmiştir.

Özdemir ve arkadaşları (2007); 6 farklı $[RuCl_2(1-alkilbenzimidazol)(p-simen)]$ türevi kompleks hazırlamış ve hazırlanan komplekslerin yapıları C,H,N analizleri,

^1H -NMR ve ^{13}C - NMR ile aydınlatmıştır. Sentezlenen komplekslerin ketonların transfer hidrojenasyon reaksiyonlarında $^t\text{BuOK}$ varlığında alkollere dönüşümünü incelemiştir.

Kompleksler 1-alkilbenzimidazol türevleri ile binükleer $[\text{RuCl}_2(p\text{-simen})]_2$ kompleksinin toluen içinde reflüks edilmesi ile %78-92 verimle elde edilmiştir.

Sentezlenen komplekslerin farklı aseton türevlerinin transfer hidrojenasyondaki hikatalitik aktiviteyi incelenmiştir. Elde edilen sonuçlara göre sentezlenen kompleksler bir çok ketonda yüksek aktivite gösterdi. Substratta para konumunda Cl ve Br bulunması durumunda C=O bağı üzerindeki elektron yoğunluğunun artmasından dolayı hidrojenasyon kolaylaşmıştır.

Gürbüz ve arkadaşları (2010); Bir seri benzimidazolyum ligandı ve $[\text{RuCl}_2(p\text{-simen})]_2$ Ruthenyum(II) N-heterosiklik karben komplekslerini vermek üzere reaksiyona soktular. Yeni benzimidazol-2-ylidene komplekslerinin ketonların transfer hidrojenasyon reaksiyonlarında katalitik aktiviteleri incelendi. Sentezlenen Ru(II) komplekslerinin etkili katalizör oldukları saptanmıştır.

Baz seçimi için Cs_2CO_3 , K_2CO_3 , KOH, NaOH ve $^t\text{BuOK}$ kullanılmıştır. NaOH ve KOH kullanıldığında yakın verimler elde edilmesine rağmen en iyi sonuç KOH kullanıldığında elde edilmiştir.

Sentezlenen Ru(II) kompleksleri farklı ketonların transfer hidrojenasyon reaksiyonlarında denenmiştir. Elde edilen sonuçlara göre kullanılan ketonlarda aromatik halka üzerinde büyük sübstituent bulunması durumunda verimin düştüğü saptanmıştır.

Yiğit ve arkadaşları (2012); Benzimidazol türevleri ve $[\text{RuCl}_2(\text{aren})]_2$ toluende reaksiyona sokarak $\text{RuCl}_2(n^6\text{-aren}, n^1\text{-karben})$ ve $\text{RuCl}_2(\text{NHC})$ türevi kompleksler hazırladılar. Komplekslerin katalitik aktiviteleri ketonların transfer hidrojenasyon reaksiyonlarında denendi.

Ru kompleksleri asetofenon, *o*-metoksiasetofenon, *p*-metoksiasetofenon, *p*-floroasetofenon, *p*-kloroasetofenon ve *p*-bromoasetofenon ketonlarında katalitik aktiviteleri incelendi. *p*- konumunda $-\text{OCH}_3$ bulunan keton, *o*- konumunda $-\text{OCH}_3$ bulunan ketona göre daha aktif olduğu bulunmuştur.

BÖLÜM 3 MATERYAL ve YÖNTEM

3.1 Materyaller

3.1.1 Kullanılan Kimyasal Maddeler

Komplekslerin sentezinde Merck marka tetrahydrofuran, 4-dimetilaminobenzaldehit, benzilchlorür, potasyum hidroksit; J.T. Baker marka metanol, dietileter; Alfa Aesar marka ortofenilendiamin, 4-bromobenzaldehit; Sigma Aldrich marka 4-klorobenzaldehit; Tekkim marka diklormetan; Smyras marka etanol kullanıldı.

3.1.2 Kullanılan Cihazlar

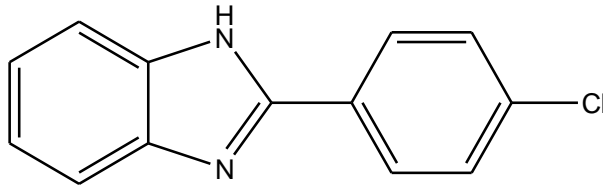
FTIR spektrumları ATR örnekleme aksesuarı ($4000-550\text{ cm}^{-1}$) kullanılarak sistemi kullanılarak Perkin-Elmer spektrum One FTIR sisteminde kaydedildi. NMR spektrumları; 297 K' de Bruker 300 MHz Ultrashield TM NMR spektrometresinde 300 MHz (^1H), 75.48 MHz (^{13}C) de ve ya 297 K'de Varian Mercury AS 400 NMR spektrometresinde 400 MHz (^1H), 100.56 MHz (^{13}C) de ölçüldü. C, H ve N analizleri CHNS-932 (LECO) marka cihaz kullanılarak yapıldı. Erime noktası kapiler tüpler ile dijital Stuart SMP10 erime noktası cihazı ile ölçüldü. Gaz kromatografisi analizleri; Younglin Acme 6100 GC cihazında alev iyonizasyon dedektörü ile ve optima 5 MS kapiler kolon kullanılarak yapıldı. (GC parametreleri; fırın 80°C (izotermik), taşıyıcı gaz H_2 (split oranı 15:1), debi 4ml/dk, enjektör noktası sıcaklığı 220°C , dedektör sıcaklığı 280°C , enjeksiyon hacmi 6.0 μL .)

Ayrıca deneylerin çeşitli aşamalarında manyetik karıştırıcı ısıtıcı, vakum pompası, etüv ve tartım cihazı kullanılmıştır.

3.2 Deneysel Yöntemler

3.2.1 Ligandların ve komplekslerin sentezi;

2-(4-Klorofenil)-1H-benzimidazol (L^1) un sentezi;

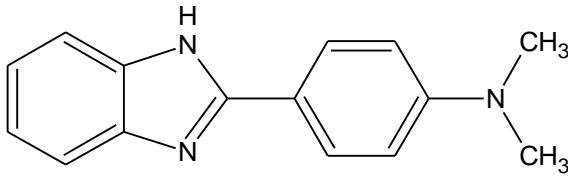


Şekil.3.1. L^1 ligandının gösterimi.

L^1 literatürdeki yöntemin değiştirilmesi ile sentezlendi (Bachhav, Bhagat, ve Telvekar, Efficient protocol for the synthesis of quinoxaline, benzoxazole and benzimidazole derivatives using glycerol as green solvent, Tetrahedron Letters, 52(43), 5697-5701; 2011.).

o-fenilendiamin (4,6 mmol ,500 mg) ve 4-klorobenzaldehit (4,6 mmol, 640 mg) saf su (10 mL) içerisinde geri soğutucu altında 12 saat reflüks edildi. Süre sonunda su destile edilerek alındı. Katı 10 mL dietileter ile yıkandı, süzöldü. Vakum altında kurutuldu. Verim : % 65, 0,683 g. e.n:120°C.

4-(1*H*-benzimidazol 2-yl)-*N,N*-dimetil anilin (L^2) in sentezi;

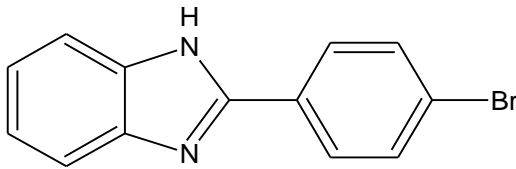


Şekil.3.2. L^2 ligandının gösterimi.

L^2 literatürdeki yöntemin (Bachhav, Bhagat, ve Telvekar, Efficient protocol for the synthesis of quinoxaline, benzoxazole and benzimidazole derivatives using glycerol as green solvent, Tetrahedron Letters, 52(43), 5697-5701; 2011.) değiştirilmesi ile L^1 de kullanılan yöntem ile sentezlendi.

o-fenilendiamin (4,6 mmol, 500 mg) ve 4-dimetilaminobenzaldehit (4,6 mmol, 686 mg) kullanılarak L^1 sentez yöntemi kullanılmıştır. Verim : % 72, 0,785g, e.n: 231°C.

2-(4-Bromofenil)-1*H*-benzimidazol (L^3) un sentezi;

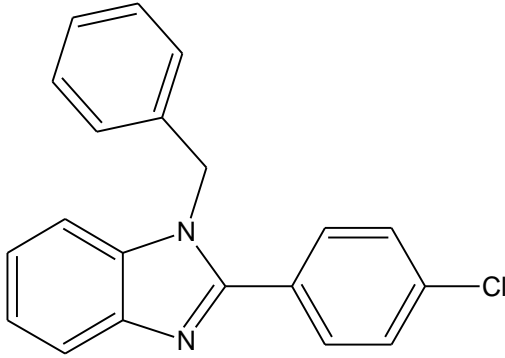


Şekil.3.3. L^3 ligandının gösterimi.

L³ literatürdeki yöntemin (Bachhav, Bhagat, ve Telvekar, Efficient protocol for the synthesis of quinoxaline, benzoxazole and benzimidazole derivatives using glycerol as green solvent, Tetrahedron Letters, 52(43), 5697-5701; 2011.) değiştirilmesi ile **L¹** de kullanılan yöntem ile sentezlendi.

o-fenilendiamin (4,6 mmol 500 mg) ve 4-brombenzalhit (4,6 mmol, 850 mg) kullanılarak **L¹** sentez yöntemi kullanılmıştır. Verim : %58, 0,728g, e.n: >280°C.

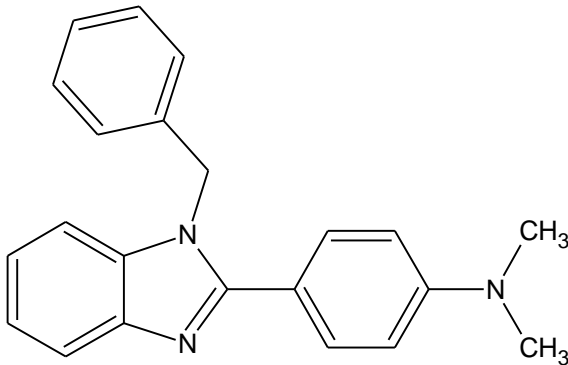
1-Benzil-2-(4-klorofenil)-1*H*-benzimidazol (L⁴**);**



Şekil.3.4. **L⁴** ligandının gösterimi.

L¹ (2,18 mmol 500 mg) ve KOH (2,18 mmol 140 mg) THF (5 mL) içinde geri soğutucu altında 4 saat reflüks edildi. Oda sıcaklığına getirilen çözeltiye benzilklorür (2,18 mmol, 0,247 mL) ilave edildi. 1 saat oda sıcaklığında, 24 saat kaynama noktasında karıştırıldı. THF vakum altında uzaklaştırıldı. Kalıntı su ile yıkandı, süzüldü. Etilalkol ile kristallendirildi. Verim: % 50, 0,347g e.n: 160-162°C;

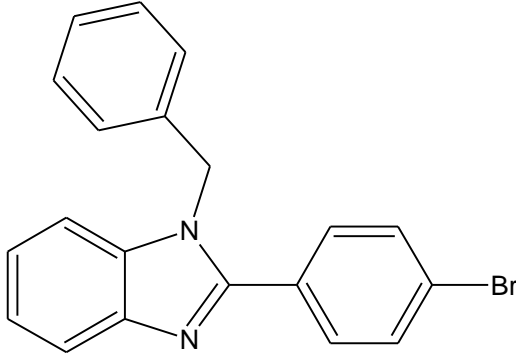
4-(1-Benzil-1*H*-benzimidazol-2-yl)-*N,N*-dimetilanilin (L⁵**) in sentezi;**



Şekil.3.5. **L⁵** ligandının gösterimi.

L^2 (2,1 mmol 500 mg), KOH (2,1 mmol 138 mg) ve benzilchlorür (2,1 mmol, 0,24ml) kullanılarak L^4 sentez yöntemi kullanılmıştır. Verim: %45, 0,309g, e.n:154-156°C.

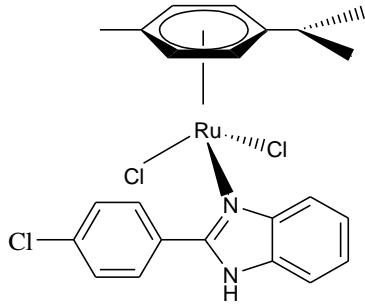
1-Benzil-2-(4-bromofenil)-1H-benzimidazol (L^6) un sentezi;



Şekil.3.6. L^6 ligandının gösterimi.

L^3 (1,8 mmol 500 mg), KOH (1,8 mmol 117 mg) ve (1,8 mmol 0,209 mL) benzilchlorür kullanılarak L^4 sentez yöntemi kullanılmıştır. Verim: %57, 0,372g, e.n: 130-132°C

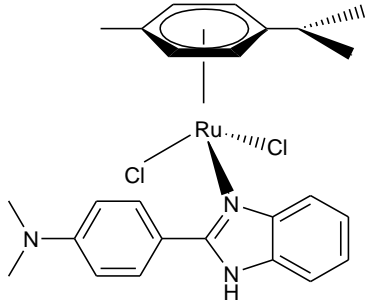
[(2-(4-Klorofenil)-1H-benzimidazol)dikloro](*p*-simen)rutenyum(II) (K^1) nin sentezi [Ru(*p*-simen)(L^1)Cl₂];



Şekil.3.7. K^1 kompleksinin gösterimi.

[RuCl₂(*p*-simen)]₂ (0,16 mmol 100mg) ve L^1 (0,32 mmol, 75 mg) metilalkol (10 mL) içerisinde geri soğutucu altında 24 saat reflüks edildi. Süre sonunda çözelti 2 ml kalıncaya kadar deriştirildi. Dietileter (6 mL) ilave edilerek kompleks çöktürüldü, süzüldü. Kalıntı dietileter (2 x 10mL) ile yıkandı. Vakum altında kurutuldu.. Verim: %55, 0,93g, e.n:>280°C C₂₃H₂₂Cl₃N₂Ru için hesaplanan %C: 51.65; %H: 4.33; %N: 5.24; bulunan %C: 49.32; %H: 4.89; %N: 4.38.

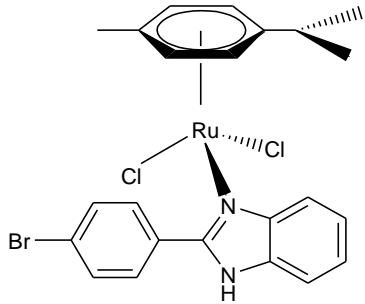
[(4-(1*H*-benzimidazol2-yl)-*N,N*-dimetilanolin)dikloro](*p*-simen)rutenyum(II) (K²)
[Ru(*p*-simen)(L²)Cl₂];



Şekil.3.8. K² kompleksinin gösterimi.

[RuCl₂(*p*-simen)]₂ (0,16 mmol, 100mg) ve L² (0,32 mmol 80 mg) kullanılarak K¹ sentez yöntemi kullanılmıştır. Verim: %55, 0,93g, e.n:>280°C C₂₃H₂₂Cl₃N₂Ru için hesaplanan %C: 55.25; %H: 5.38; %N: 7.73; bulunan %C: 50.50; %H: 5,34; %N: 7.16.

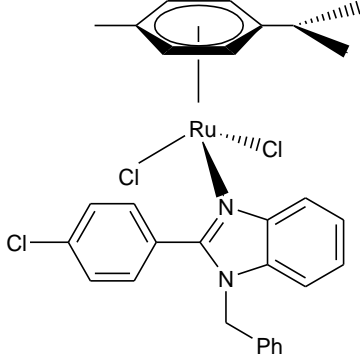
[(2-(4-Bromofenil)-1*H*-benzimidazol)dikloro](*p*-simen)rutenyum (II) (K³) [Ru(*p*-simen)(L³)Cl₂];



Şekil.3.9. K³ kompleksinin gösterimi.

[RuCl₂(*p*-simen)]₂ (0,16 mmol 100mg) ve L³ (0,32 mmol, 87 mg) kullanılarak K¹ sentez yöntemi kullanılmıştır. Verim: %64, 0,118g, e.n:>280°C C₂₃H₂₂Cl₂BrN₂Ru için hesaplanan %C: 47.68; %H: 4.00; %N: 4.84; bulunan %C: 47.00; %H: 3.71; %N: 4.78.

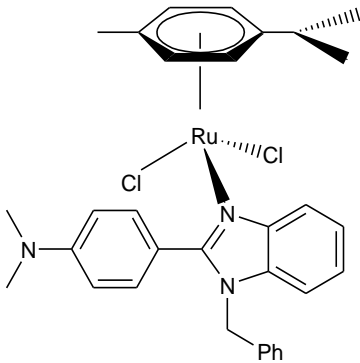
[(1-Benzil-2-(4-klorofenil)-1H-benzimidazol)dikloro](*p*-simen)rutenyum (II) (K⁴)
[Ru(*p*-simen)(L⁴)Cl₂];



Şekil.3.10. K⁴ kompleksinin gösterimi.

[RuCl₂(*p*-simen)]₂ (0,16 mmol 100mg) ve L⁴ (0,32 mmol 106 mg) kullanılarak K¹ sentez yöntemi kullanılmıştır. Verim: %48, 0,095g, e.n:>280°C C₃₀H₂₈Cl₃N₂Ru için hesaplanan %C: 57.65; %H: 4.68; %N: 4.48; bulunan %C: 53.43; %H: 4.80; %N: 3.20.

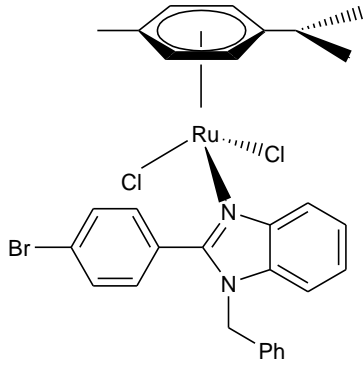
[(4-(1-Benzil-1H-benzimidazol-2-yl)-N,N-dimetilanilin)dikloro](*p*-simen)rutenyum(II) (K⁵) [Ru(*p*-simen)(L⁵)Cl₂];



Şekil.3.11. K⁵ kompleksinin gösterimi.

[RuCl₂(*p*-simen)]₂ (0,16 mmol, 100mg) ve L⁵ (0,32mmol, 108 mg) kullanılarak K¹ sentez yöntemi kullanılmıştır. Verim: %70, 0,125g, e.n:>280°C C₃₂H₃₄Cl₂N₃Ru için hesaplanan %C: 57.65; %H: 4.68; %N: 4.48; bulunan %C: 53.43; %H: 4.80; %N: 3.20.

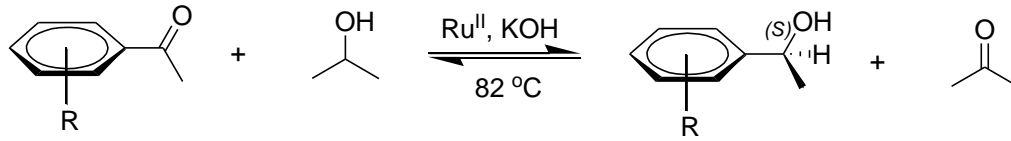
[(1-Benzil-2-(4-bromofenil)-1*H*-benzimidazol)dikloro](*p*-simen)rutenyum (II) (K^6);



Şekil.3.12. K^6 kompleksinin gösterimi.

$[RuCl_2(p\text{-simen})]_2$ (0,16 mmol, 100mg) ve L^6 (0,32mmol, 120 mg) kullanılarak K^1 sentez yöntemi kullanılmıştır. Verim: %65, 0,139g, e.n:>280°C $C_{30}H_{28}BrCl_2N_2Ru$ için hesaplanan %C: 53.82; %H: 4.37; %N: 4.18; bulunan %C: 54.38; %H: 4.52; %N: 4.13.

3.2.2. Transfer hidrojenasyon reaksiyonları.

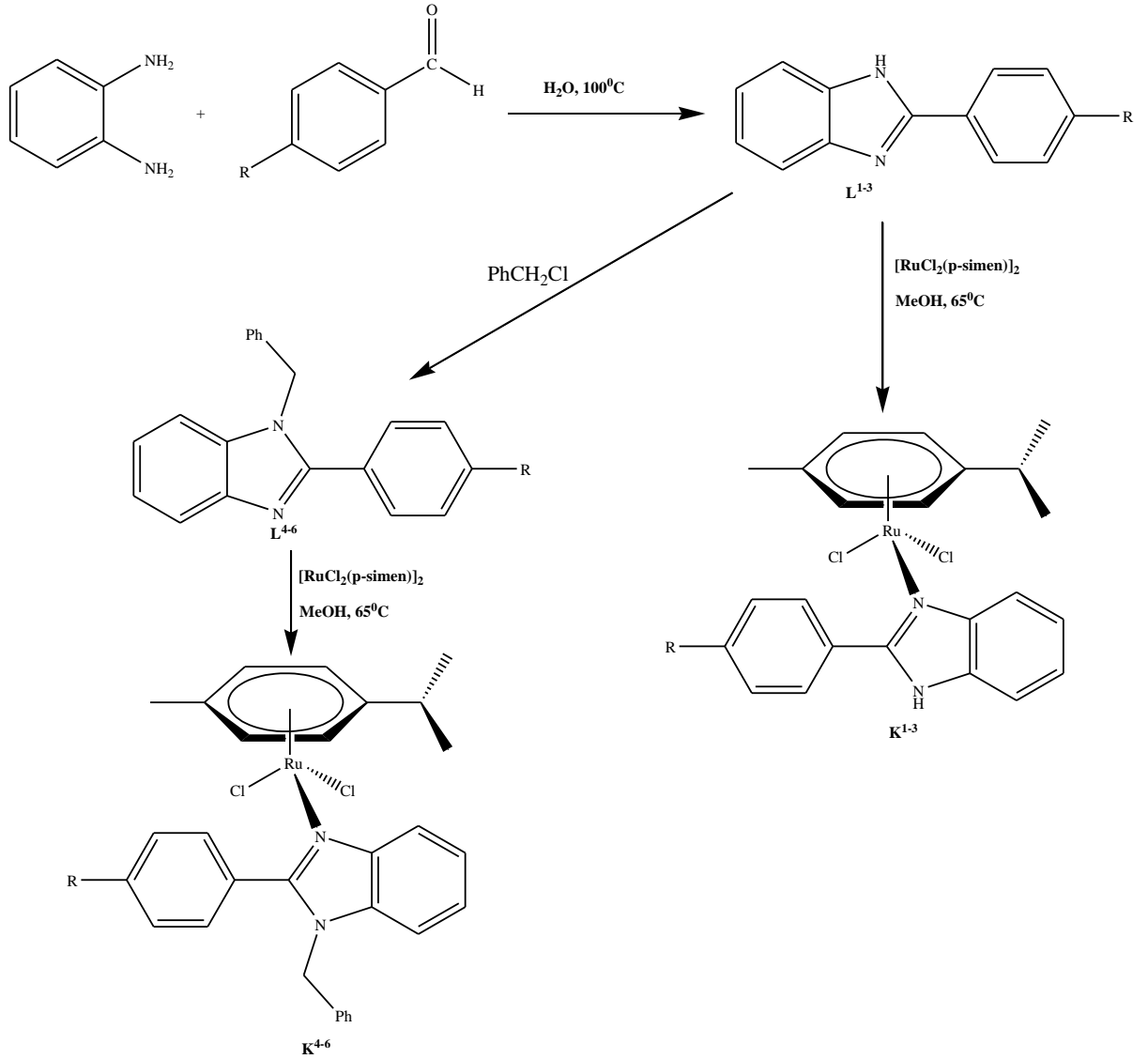


Şekil.3.13. Ketonların transfer hidorjenasyon reaksiyonları.

İnert gaz ile doldurulmuş reaksiyon balonu içine Ru(II) kompleksleri (K^{1-6}) (0,01 mmol), substrat (1,00 mmol) 2-propanol (2ml) içerisinde 82°C'de 5 dakika karıştırıldı. KOH (0, 1 mmol) ilave edildi. Reaksiyon karışımından belli sürelerde alınan örnekler üzerine 3 ml dietileter ilave edildi. Kolondan geçirilen örnekler GC ile analiz edildi.

BÖLÜM 4 ARAŞTIRMA BULGULARI VE TARTIŞMA

İmidazol halkası içeren bileşiklerin sentezine olan ilgi gösterdikleri fiziksel ve kimyasal özelliklerden dolayı son yıllarda artarak devam etmektedir. Bu açıdan, benzimidazol ve türevleri en çok çalışılan bileşik grubundandır. Benzimidazol ve türevleri bilhassa koordinasyon kimyası açısından ilgi çekici ligandlardır. Benzimidazol bileşiği yapısında 1 adet piridin tipi azot ve 1 adet pirol tipi azot bulundurur. Piridin tipi azot üzerinden geçiş metalleri ile kolayca koordinasyon bileşiği oluştururken, pirol tipi azot kısmından ise N-alkilasyon yolu ile kolayca metal üzerindeki sterik ve elektronik parametreler değiştirilebilir. Bu tezde, 2-Aril-1H-benzimidazol (L^{1-3}) ve 1-benzil-2-Aril-1H-benzimidazoller (L^{4-6}) sentezlendi. Sentezlenen benzimidazol türevleri (L^{1-6}) $[RuCl_2(p\text{-simen})_2]$ ile tepkimeye sokularak heteroleptik aren-Ru(II) L^{1-6} (K^{1-6}) kompleksleri sentezlendi. Sentezlenen Ru(II) kompleksleri (K^{1-6}) asetofenon türevlerinin transfer hidrojenasyonunda katalizör olarak kullanıldı. Sentezlenen tüm bileşiklerin karakterizasyonu uygun yöntemler kullanılarak gerçekleştirildi. Sentezlenen bileşiklerin sentez diyagramları Şema 4.1 de verildi.



Şema.4.1. Sentezlenen bileşiklerin sentez diyagramı.

2-Aril-1H-benzimidazoller (L¹⁻³), *o*-fenilendiaminin uygun aldehytler ile sulu ortamda reflüks edilmesi ile sentezlendi. Sentezlenen 2-Aril-1H-benzimidazoller (L¹⁻³) ¹H- ve ¹³C-NMR ve IR spektroskopisi kullanılarak yapıları aydınlatıldı. 1-benzil-2-Aril-1H-benzimidazoller (L⁴⁻⁶), L¹⁻³ ligandlarına THF çözücüsünde KOH ve benzilchlorürün reflüks edilmesi ile sentezlendi. Sentezlenen 1-benzil-2-Aril-1H-benzimidazoller (L⁴⁻⁶) ¹H- ve ¹³C-NMR ve IR spektroskopisi kullanılarak yapıları aydınlatıldı. L¹⁻⁶ Bileşikleri metanol, etanol, DMSO, CH₂Cl₂ gibi pek çok çözücüde çözünmektedir.

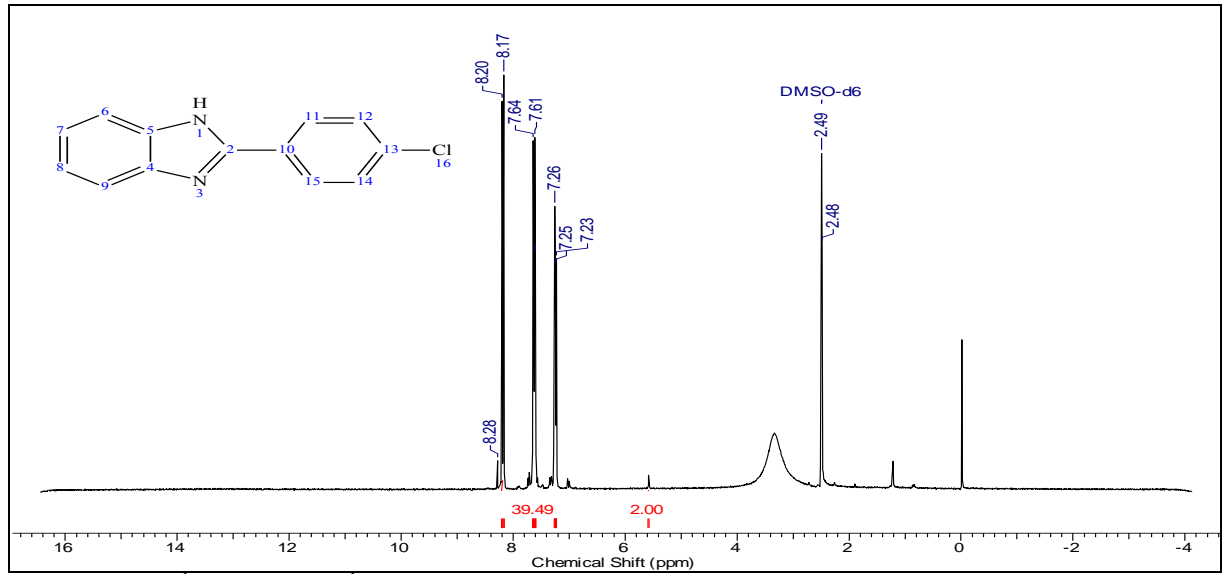
4.1. Ligantların ve komplekslerin karakterizasyonu

L¹ Ligandının karakterizasyonu

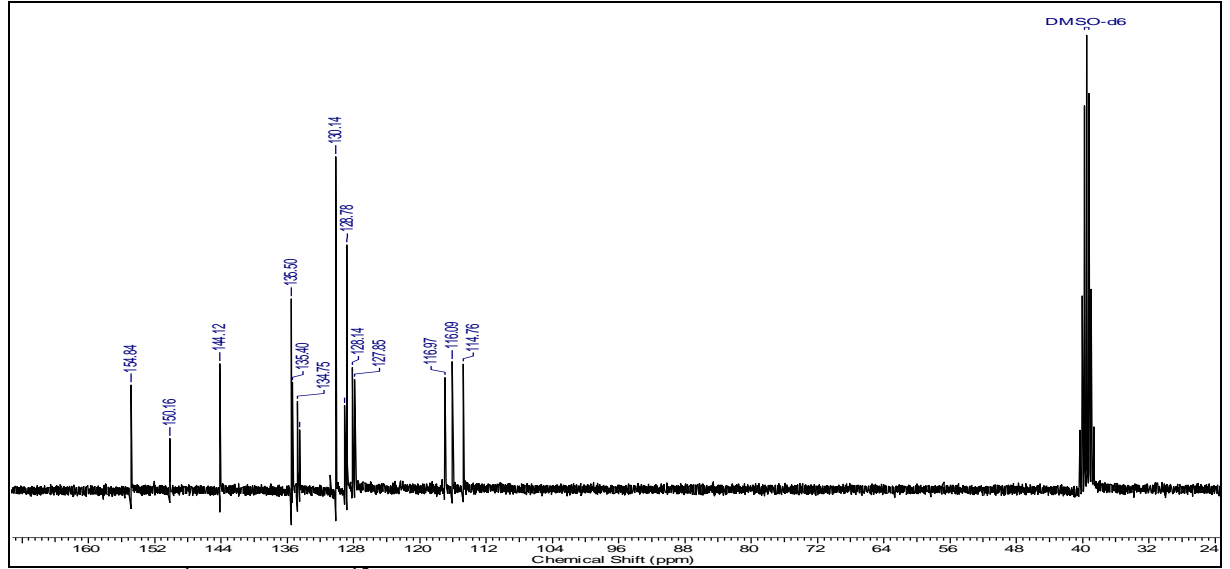
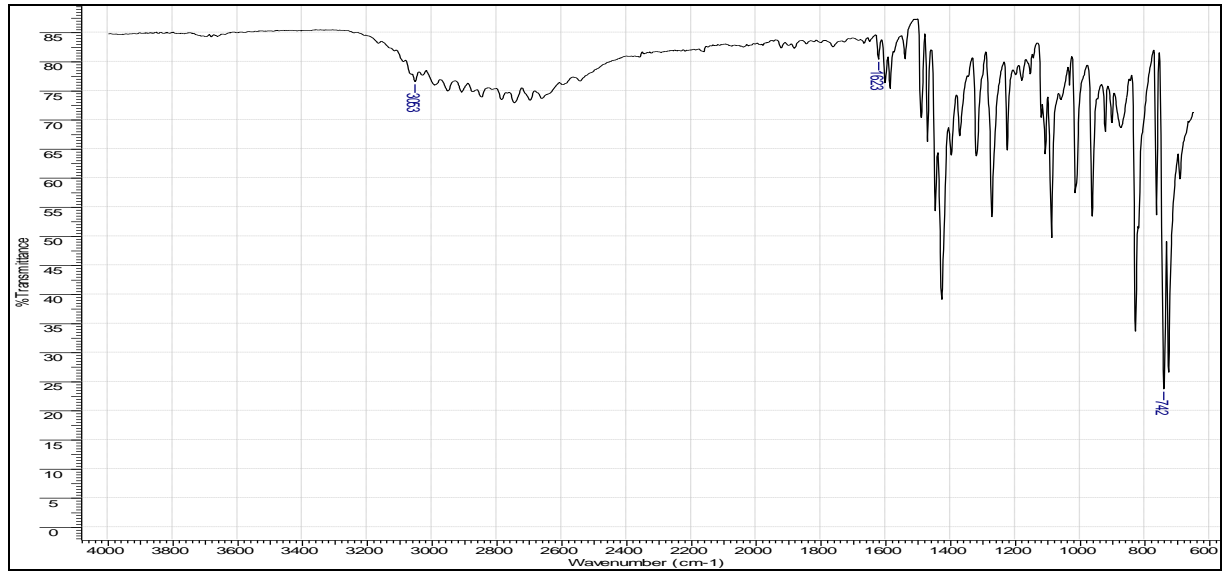
L¹ ligandının ¹H-NMR spektrumunda (Şekil.4.1.a); *H*₆₋₉ protonları 8.20 ppm de iki protona eşdeğer ikili pik, *H*₇₋₈ protonları 7.26 ppm de iki protona eşdeğer ikili pik, *H*₁₁₋₁₅ protonları 7.64 ppm de iki protona eşdeğer ikili pik, *H*₁₂₋₁₄ protonları 7.61 ppm de iki protona eşdeğer ikili pik olarak gözlenmektedir.

L¹ in ¹³C-NMR spektrumunda (Şekil.4.1.b.); 13 aromatik karbona ait 114.8;116.1; 117.0;127.9;128.1;128.8;130.1;134.7;135.4;135.4;144.1;150.1;154.8 ppm de 13 pik gözlenmektedir.

L¹ in IR spektrumunda (Şekil.4.1.c.) ; $\nu_{(\text{Ar-CH})}$ (3053cm⁻¹); $\nu_{(\text{HC=N})}$ (1623 cm⁻¹); $\nu_{(\text{Ar-CL})}$ (728 cm⁻¹) karakteristik pikler gözlenmektedir.



Şekil.4.1.a. L¹ Ligandının ¹H-NMR spektrumu.

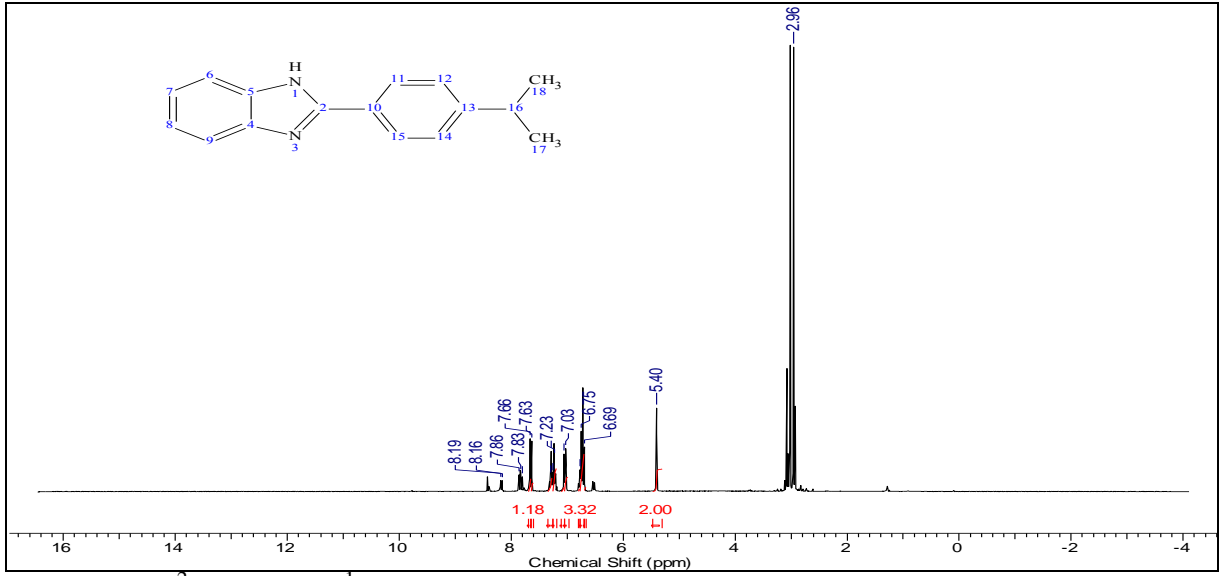
Şekil.4.1.b. L^1 Ligandının ^{13}C -NMR spektrumu.Şekil.4.1.c. L^1 Ligandının IR spektrumu.

L^2 Ligandının karakterizasyonu

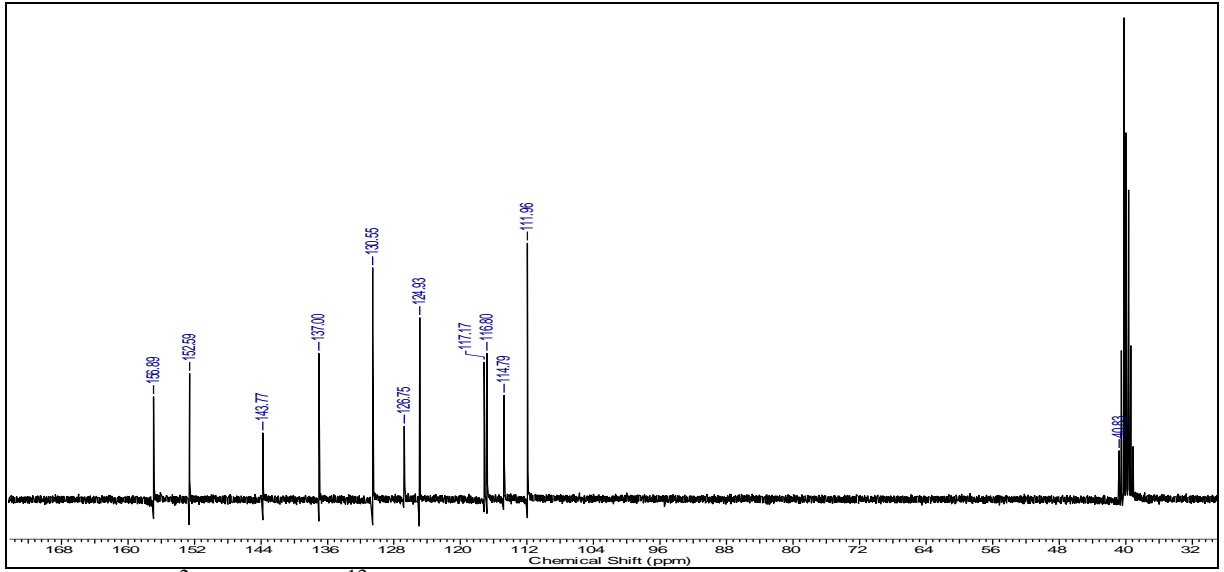
L^2 ligandının 1H -NMR spektrumunda (Şekil.4.2.a.); H_{6-5} protonları 7.66 ppm de iki protona eşdeğer ikili pik, H_{7-8} protonları 7.23 ppm de iki protona eşdeğer ikili pik, H_{11-15} protonları 7.29 ppm de iki protona eşdeğer ikili pik, H_{12-14} protonları 6.63 ppm de iki protona eşdeğer ikili pik, H_{17-18} protonları 2,96 ppm de iki protona eşdeğer ikili pik olarak gözlenmektedir.

L^2 nin ^{13}C -NMR spektrumunda (Şekil.4.2.b.); 40.2 ppm de- CH_2 piki; 11 aromatik karbonuna ait 112.0;114.8;116.8;117.2;124.9;126.8;130.6;137.0;143.8;152.6;156.9 ppm de 12 pik gözlenmektedir.

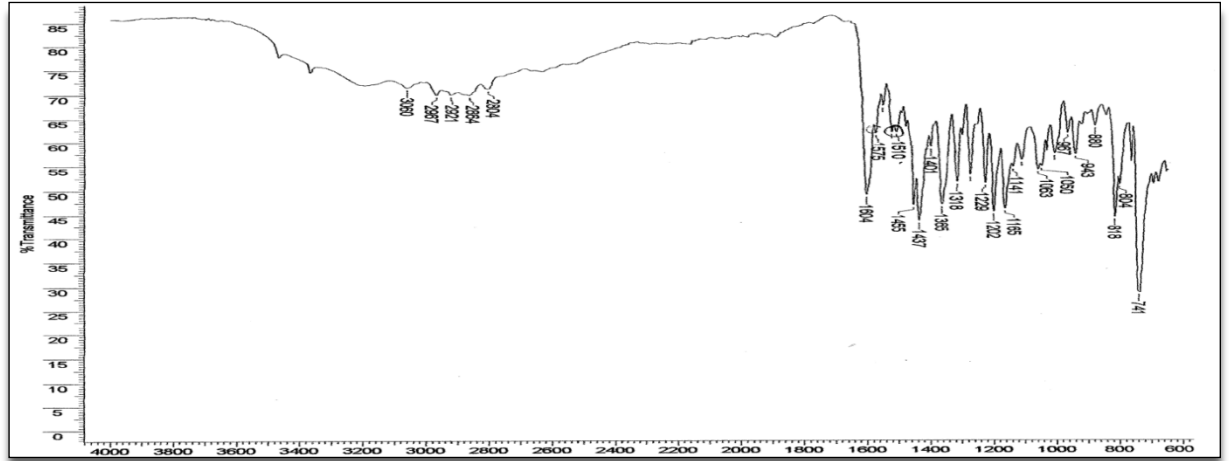
L^2 nin IR spektrumunda (Şekil.4.2.c); $\nu_{(Ar-CH)}$ (3060 cm^{-1}); $\nu_{(HC=N)}$ (1604 cm^{-1}); $\nu_{(HN-CH)}$ (1510 cm^{-1}) karakteristik pikleri gözlenmektedir.



Şekil.4.2.a. L^2 Ligandının $^1\text{H-NMR}$ spektrumu.



Şekil.4.2.b. L^2 Ligandının $^{13}\text{C-NMR}$ spektrumu.



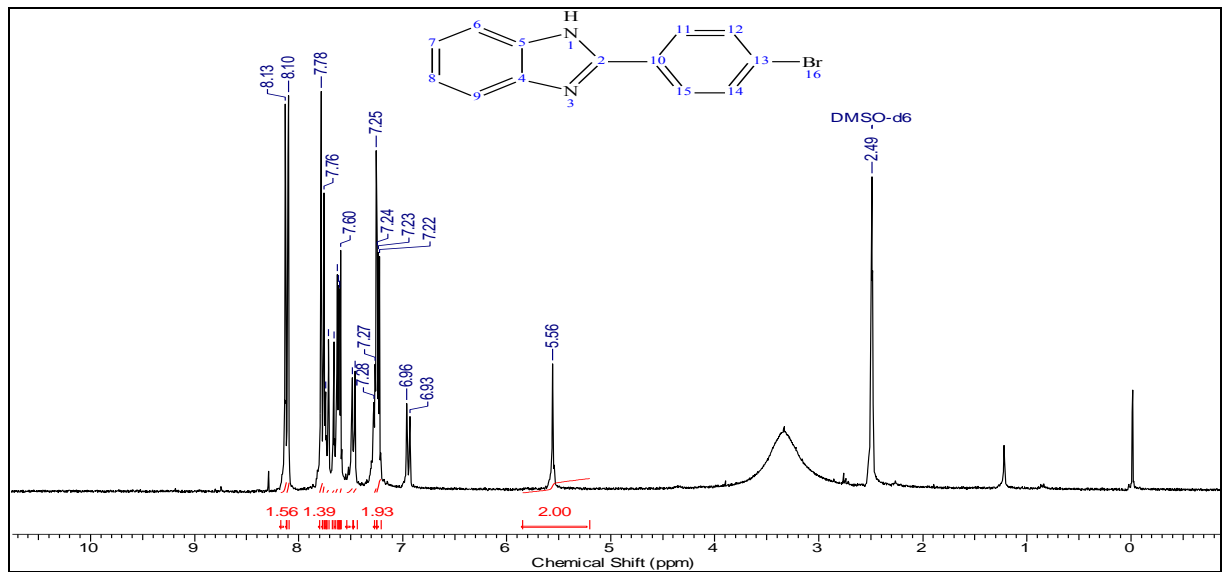
Şekil.4.2.c. L^2 Ligandının IR spektrumu.

L^3 Ligandının karakterizasyonu

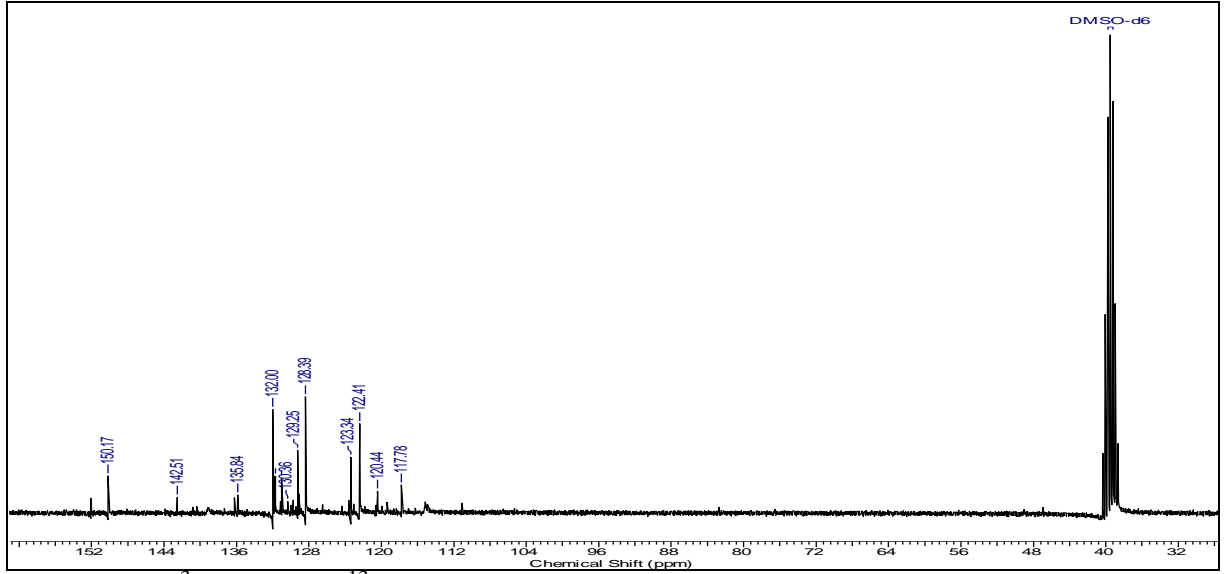
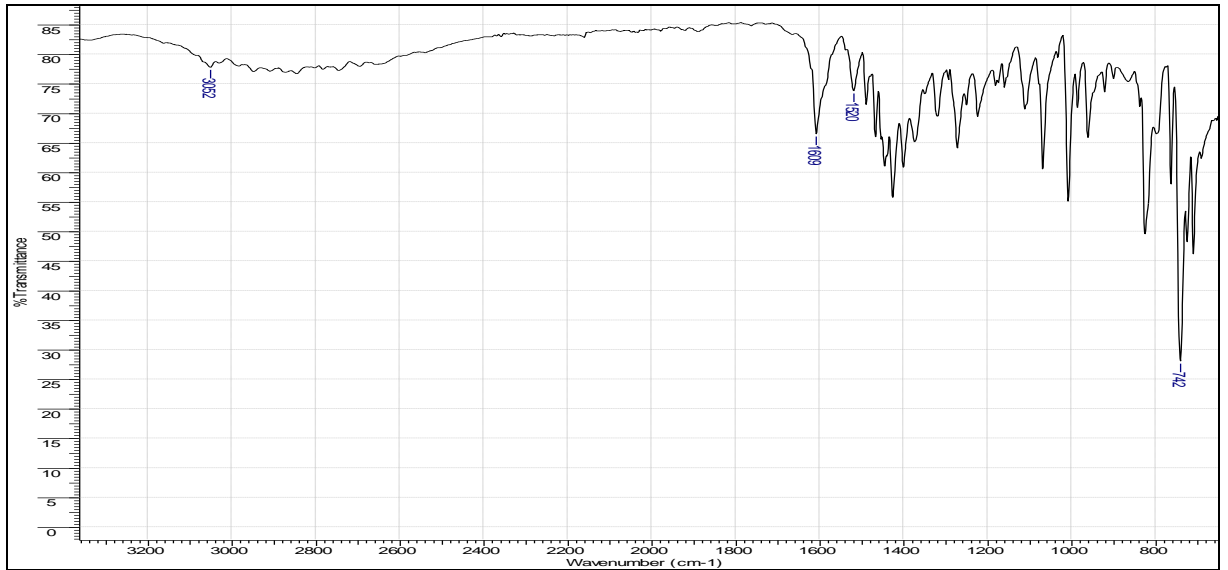
L^3 ligandının $^1\text{H-NMR}$ spektrumunda (Şekil.4.3.a.); H_{7-8} protonları 8.13 ppm de iki protona eşdeğer ikili pik, H_{12-14} 7.78 ppm de iki protona eşdeğer ikili pik, H_{11-13} protonları 7.61 ppm de iki protona eşdeğer ikili pik, H_{7-8} protonları 7.25 ppmde iki protona eşdeğer ikili pik olarak gözlenmektedir.

L^3 nın $^{13}\text{C-NMR}$ spektrumunda (Şekil.4.3.b.); 13 aromatik karbona ait 117.8;120.4;122.4;123.3;128.4;129.3;130.36;131.0;131.7;131.9;132.0;142.5;150.2 ppm de 13 pik gözlenmektedir.

L^3 nın IR spektrumunda (Şekil.4.3.c.); $\nu(\text{Ar-CH})$ (3052cm^{-1}); $\nu(\text{HC=N})$ (1609cm^{-1}); $\nu(\text{N-CH})$ (1520cm^{-1}); $\nu(\text{Ar-Cl})$ (742cm^{-1}) karakteristik pikleri gözlenmektedir.



Şekil.4.3.a. L^3 Ligandının $^1\text{H-NMR}$ spektrumu.

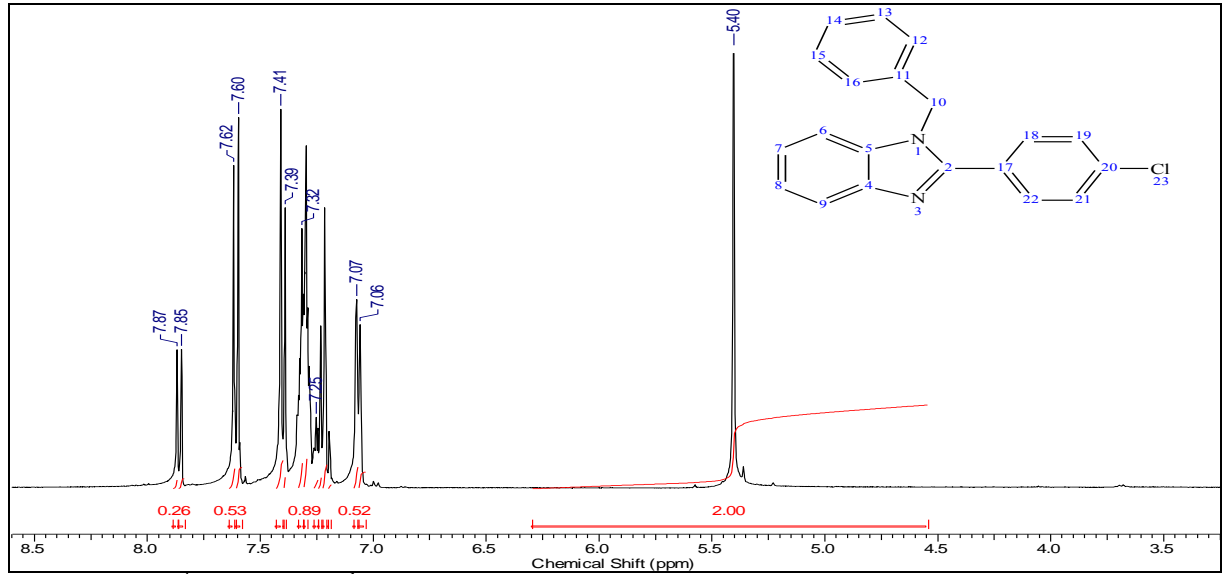
Şekil.4.3.b. L^3 Ligandının ^{13}C -NMR spektrumuŞekil.4.3.c. L^3 Ligandının IR spektrumu.

L^4 Ligandının karakterizasyonu

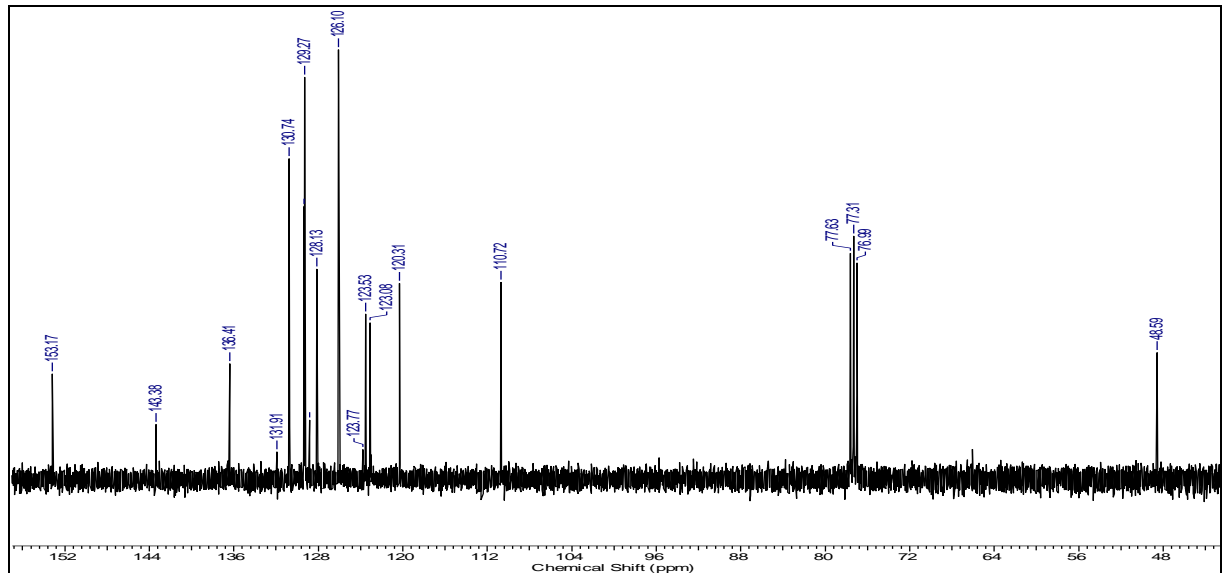
L^4 ligandının 1H -NMR spektrumunda (Şekil.4.4.a.); H_{7-8} protonları 7.25 ppm de iki protona eşdeğer ikili pik, H_{12-13} protonları 7.06 ppm da iki protona eşdeğer ikili pik, H_{15-16} protonları 7.32 ppm de iki protona eşdeğer ikili pik, H_{18-19} protonları 7.07 ppm de iki protona eşdeğer ikili pik, H_{21-22} protonları 7.34 ppm de iki protona eşdeğer ikili pik olarak gözlenmektedir.

L^4 ligandının ^{13}C -NMR spektrumunda (Şekil.4.4.b.); 48.5 ppm de $-\text{CH}_2$ ve 13 aromatik karbonuna ait 110.7;120.3;123.0;123.5;123.7;126.1;128.1;129.2;130.7;131.9;136.4;143.4 ;153.1; ppm de 14 pik gözlenmektedir.

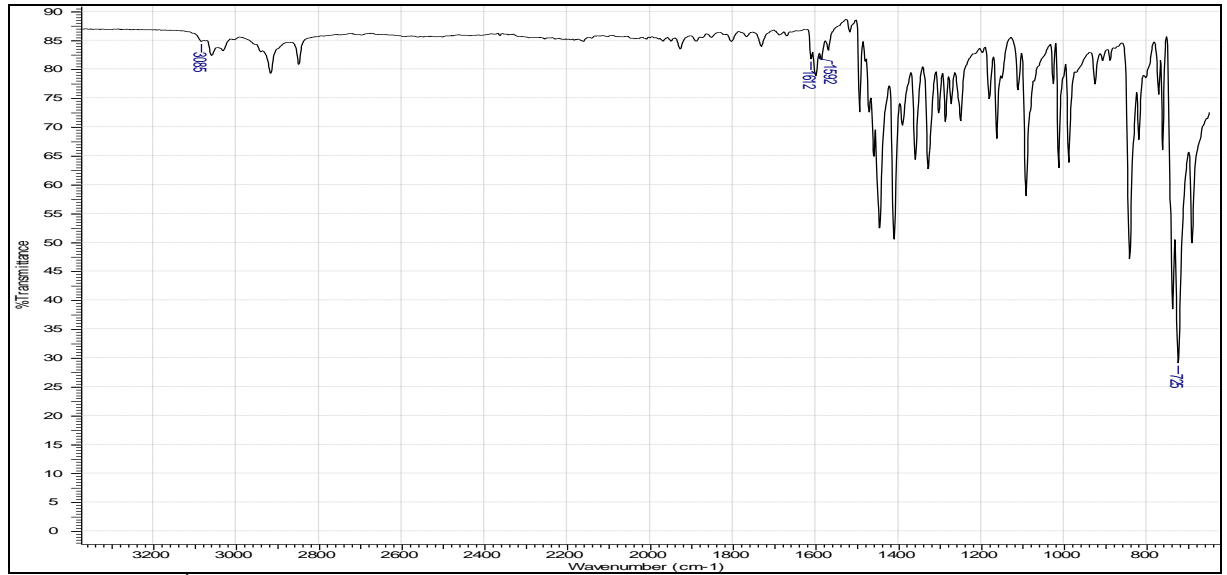
L^4 ligandının IR spektrumunda (Şekil.4.4.c.); $\nu_{(\text{Ar-CH}_3)}$ (3085 cm^{-1}); $\nu_{(\text{N-CH}_2)}$ (1590 cm^{-1}); $\nu_{(\text{HC=N})}$ (1612 cm^{-1}); $\nu_{(\text{Ar-Cl})}$ (725 cm^{-1}) karakteristik pikleri gözlenmektedir.



Şekil.4.4.a. L^4 Ligandının ^1H -NMR spektrumu.



Şekil.4.4.b. L^4 Ligandının ^{13}C -NMR spektrumu.



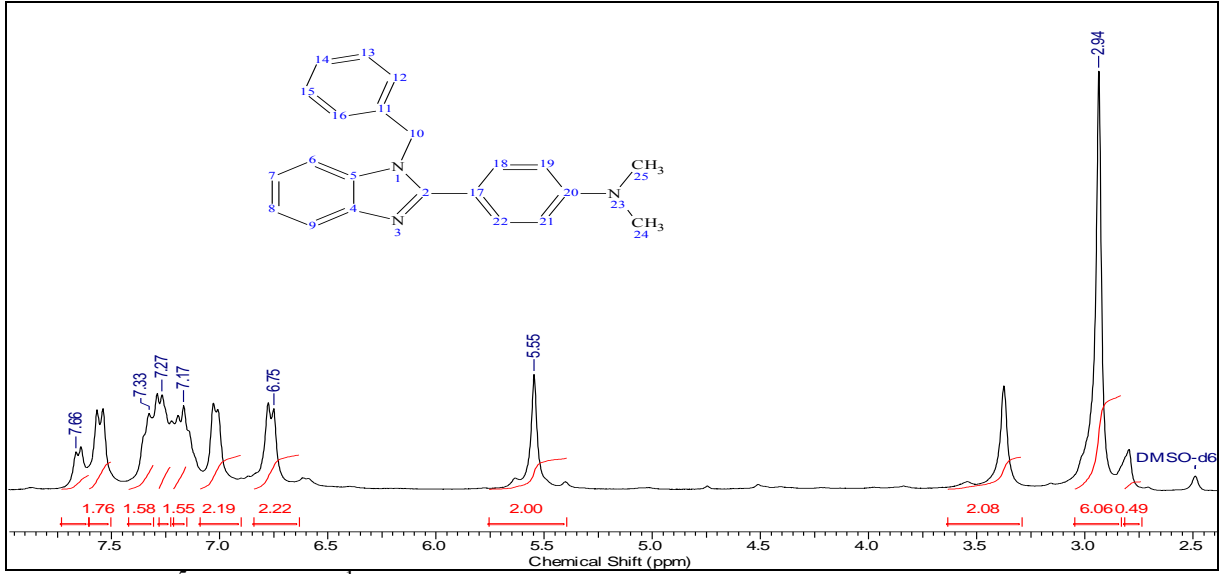
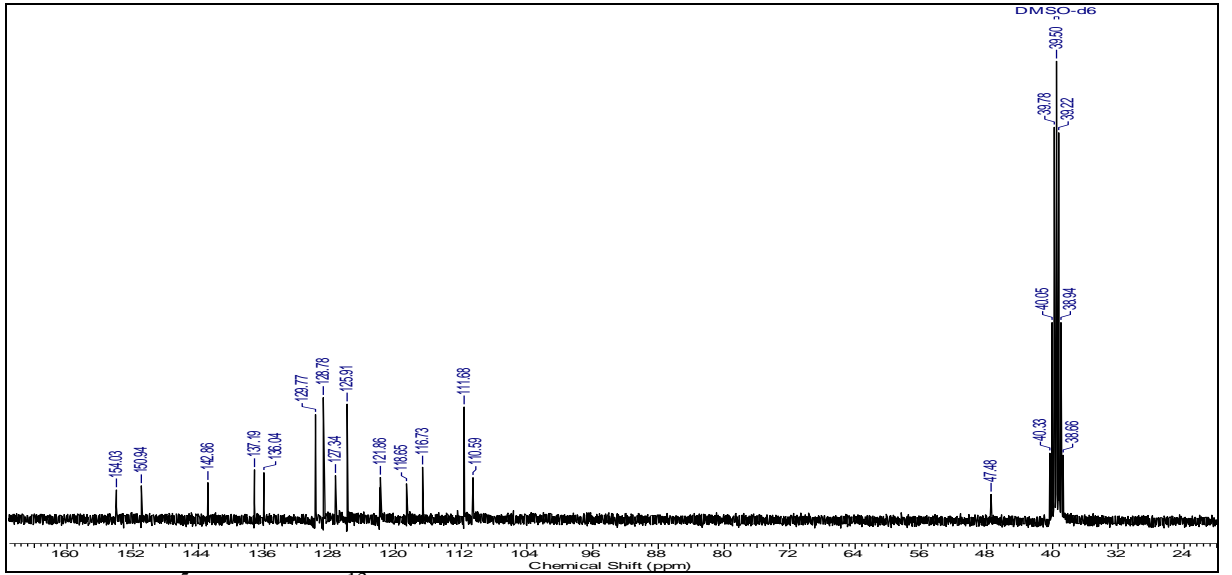
Şekil.4.4.c. L^4 Ligandının IR spektrumu.

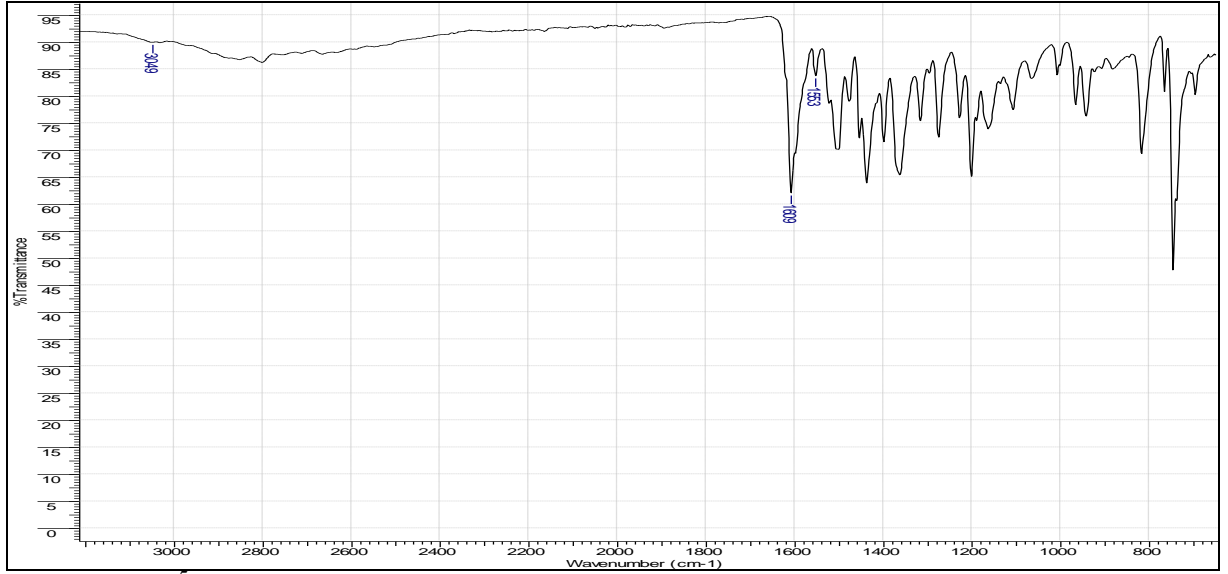
L^5 Ligandının karakterizasyonu

L^5 ligandının 1H -NMR spektrumunda (Şekil.4.5.a.); H_{6-9} protonları 7.66 ppm de iki protona eşdeğer ikili pik, H_{7-8} protonları 7.33 ppm de iki protona eşdeğer ikili pik, H_{12-13} protonları 7.13 ppm de iki protona eş değer ikili pik, H_{15-16} protonları 7.33 ppm de iki protona eşdeğer ikili pik, H_{19-21} protonları 6.75 ppm de iki protona eşdeğer ikili pik, H_{21-22} protonları 7.27 ppm de iki protona eşdeğer ikili pik, H_{24-25} protonları 2.94 ppm de iki protona eşdeğer ikili pik olarak gözlenmiştir.

L^5 ligandının ^{13}C -NMR spektrumunda (Şekil.4.5.b.); 47.4;39.78 ppm de 2 tane – CH_2 piki ve 15 aromatik karbonuna ait 110.6;111.7;116.7;118.7;121.9;125.9;127.3;128.8;129.8;136.0;137.2;142.9;150.9;154.0 ppm de 15 pik gözlenmektedir.

L^5 ligandının IR spektrumunda (Şekil.4.5.c.); $\nu_{(Ar-CH)}$ (3047 cm^{-1}); $\nu_{(HC=N)}$ (1604 cm^{-1}); $\nu_{(N-CH)}$ (1581 cm^{-1}) karakteristik pikleri gözlenmektedir.

Şekil.4.5.a. L^5 Ligandının 1H -NMR spektrumu.Şekil.4.5.b. L^5 Ligandının ^{13}C -NMR spektrumu.



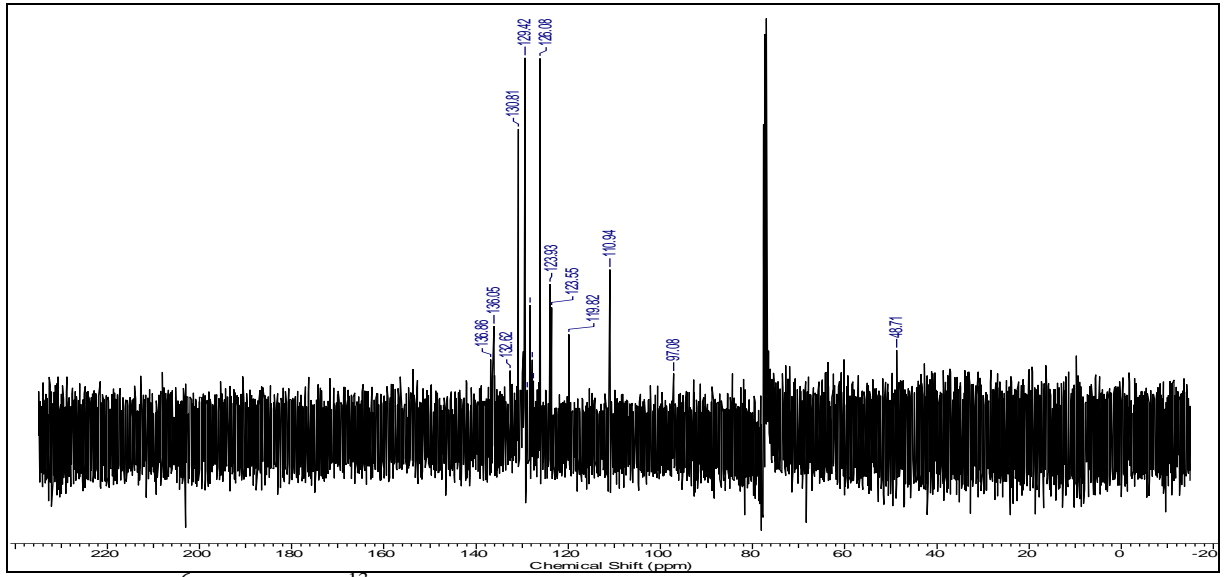
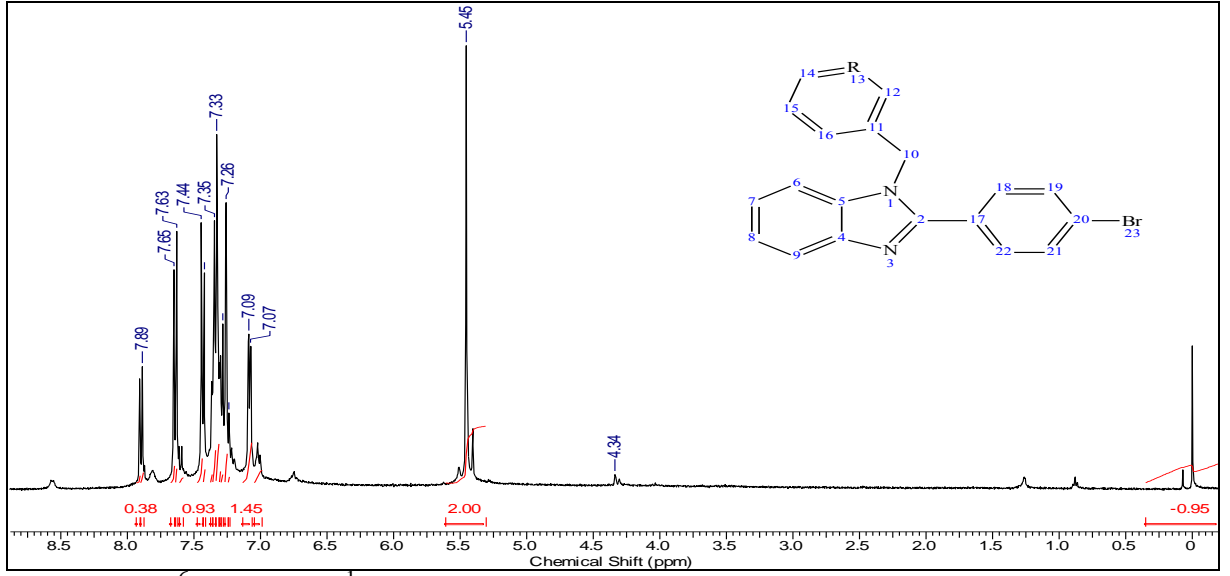
Şekil.4.5.c. L^5 Ligandının IR spektrumu.

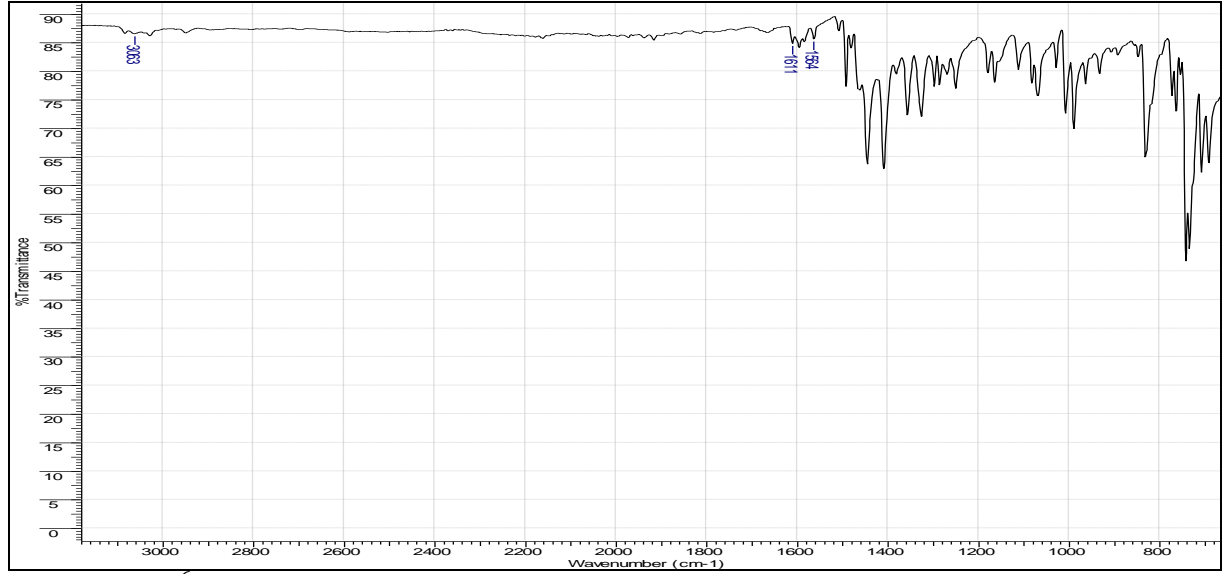
L^6 Ligandının karakterizasyonu

L^6 ligandının 1H -NMR spektrumunda (Şekil.4.6.a.); H_{6-9} protonları 7.9 ppm de iki protona eş değer ikili pik, H_{7-8} protonları 7.35 ppm de iki protona eşdeğer ikili pik, H_{12-16} protonları 7.26 ppm de iki protona eşdeğer ikili pik, H_{13-15} protonları 7.24 ppm de iki protona eşdeğer ikili pik, H_{18-22} protonları 7.44 ppm de iki protona eşdeğer ikili pik, H_{19-21} protonları 7.65 ppm de iki protona eşdeğer ikili pik, H_{14} protonu 7.07 de tek protona eşdeğer tekli pik, olarak gözlenmiştir.

L^6 ligandının ^{13}C -NMR spektrumunda (Şekil.4.6.b.); 48.7 ppm de $-CH_2$ ve 15 adet aromatic karbona ait 110.6;119.5;123.2;123.6;125.8;127.5;128.0;129.1;129.6;130.5;135.7;136.5;141.8;152.5;185.6 ppm de 15 pik gözlenmektedir.

L^6 ligandının IR spektrumunda (Şekil.4.6.c.); $\nu_{(Ar-CH)}$ (3063 cm^{-1}); $\nu_{(HC=N)}$ (1620 cm^{-1}); $\nu_{(N-CH)}$ (1564 cm^{-1}) karakteristik pikleri gözlenmektedir.



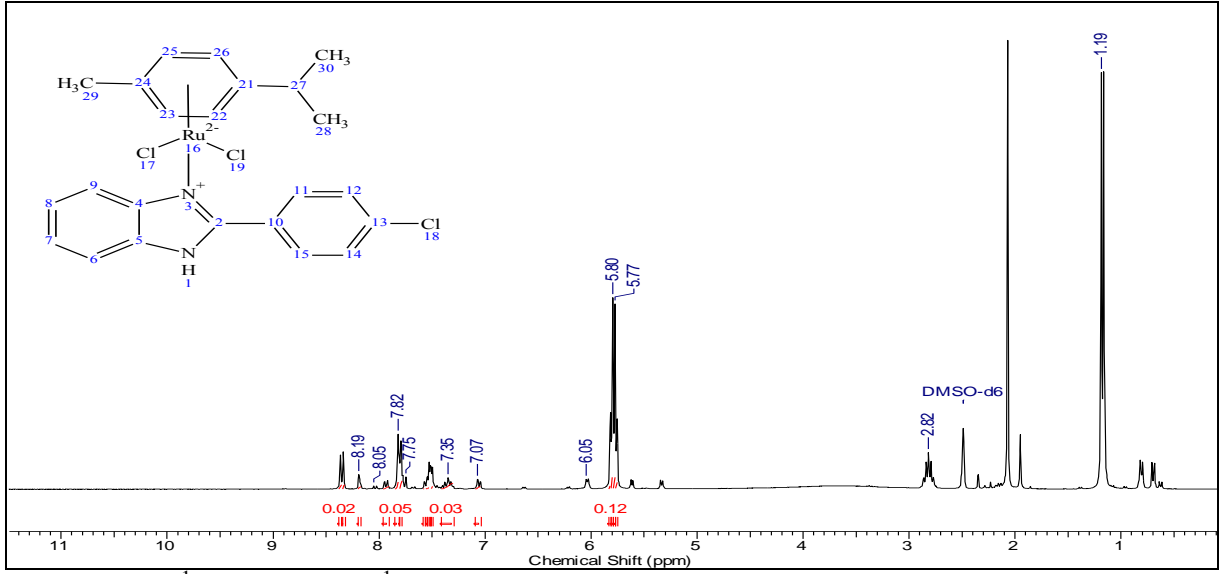
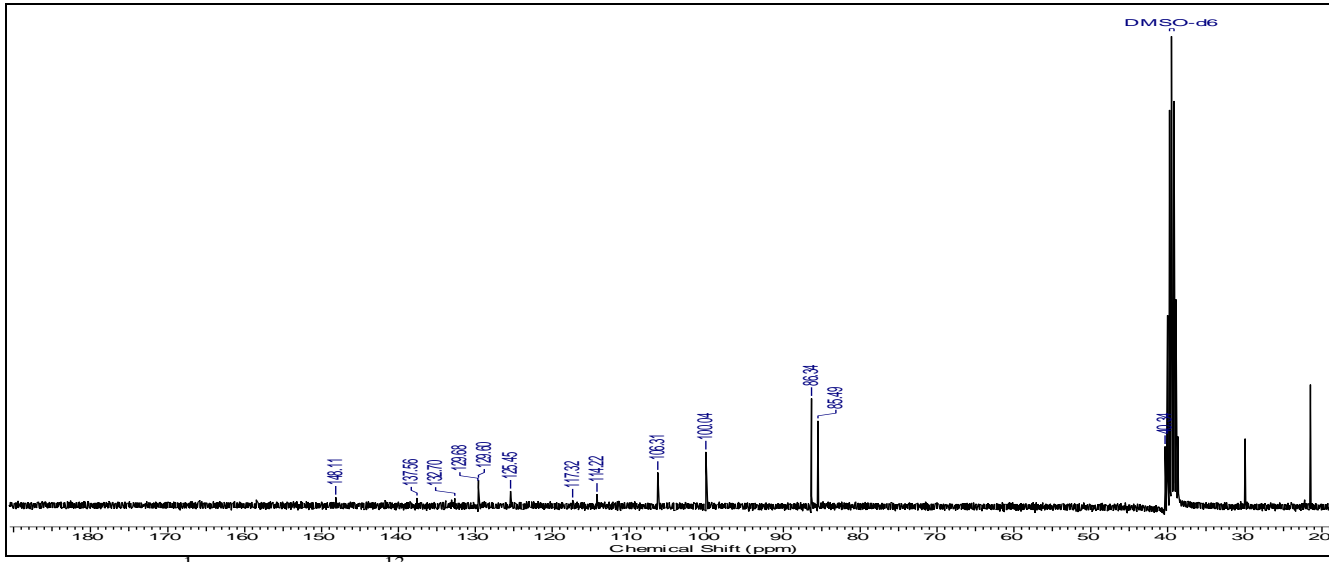
Şekil.4.6.c. L⁶ Ligandının IR spektrumu

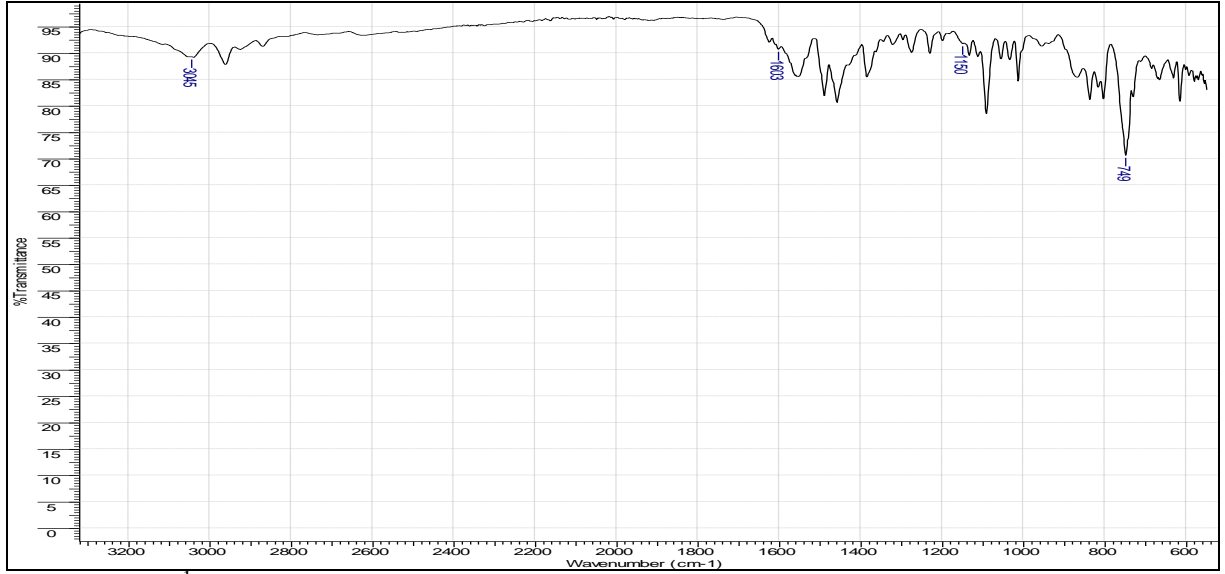
K¹ kompleksinin karakterizasyonu

K¹ kompleksinin ¹H-NMR spektrumuna (Şekil.4.7.a.); *H*₇₋₈ protonları 7.75 ppm de iki protona eşdeğer ikili pik; *H*₆₋₉ protonları 8.19 ppm de iki protona eş değer ikili pik; *H*₁₁₋₁₃ protonları 8.1 ppm de iki protona eşdeğer ikili pik; *H*₁₂₋₁₄ protonları 7.75 ppm de iki protona eşdeğer ikili pik; *H*₂₃₋₂₅ protonları 7.35 ppm de iki protona eşdeğer ikili pik; *H*₂₂₋₂₆ protonları 7.10 ppm de iki protona eşdeğer ikili pik; *H*₂₈₋₃₀ protonları 1.19 ppm de iki protona eşdeğer ikili pik; *H*₂₉ protonu 2.82 ppm de tek protona eş değer tekli pik olarak gözlenmektedir.

K¹ kompleksinin ¹³C-NMR spektrumunda (Şekil.4.7.b.); 40.3 ppm de -CH₂ piki ve 100.55;106.82;114.74;125.96;130.11;130.19 ppm de 6 tane aromatik -C piki gözlenmektedir.

K¹ kompleksinin IR spektrumunda (Şekil.4.7.c.); $\nu_{(\text{Ar-CH})}$ (3045 cm⁻¹); $\nu_{(\text{N-CH})}$ (1154 cm⁻¹); $\nu_{(\text{HC=N})}$ (1603 cm⁻¹) ve $\nu_{(\text{Ar-Cl})}$ (749 cm⁻¹) de karakteristik pikleri gözlenmektedir.

Şekil.4.7.a. K^1 kompleksinin 1H -NMR spektrumu.Şekil.4.7.b. K^1 kompleksinin ^{13}C -NMR spektrumu.



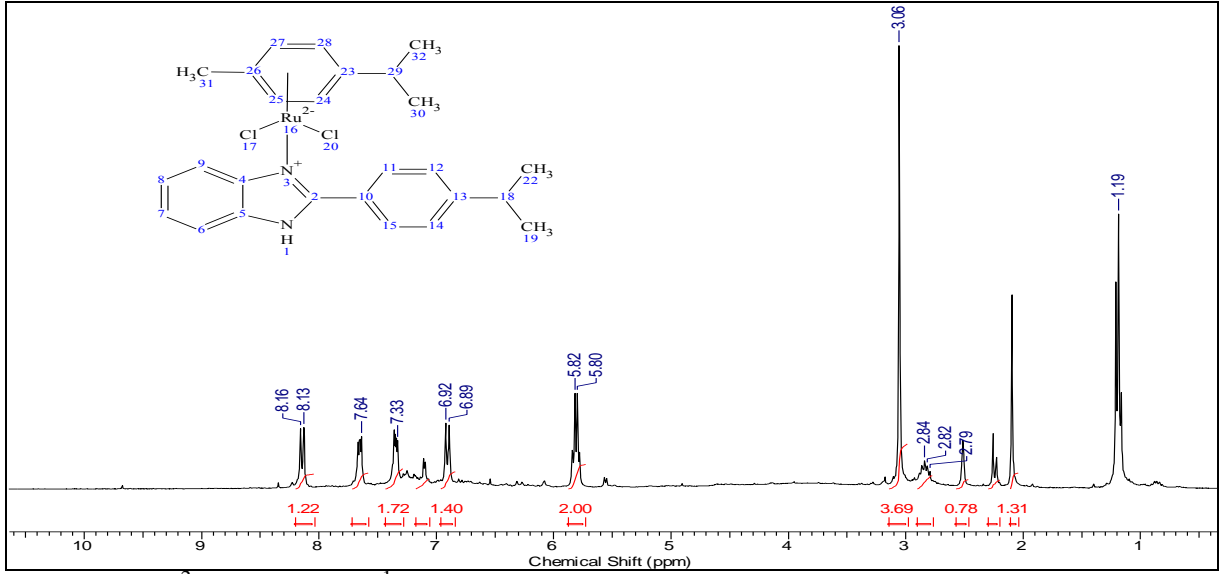
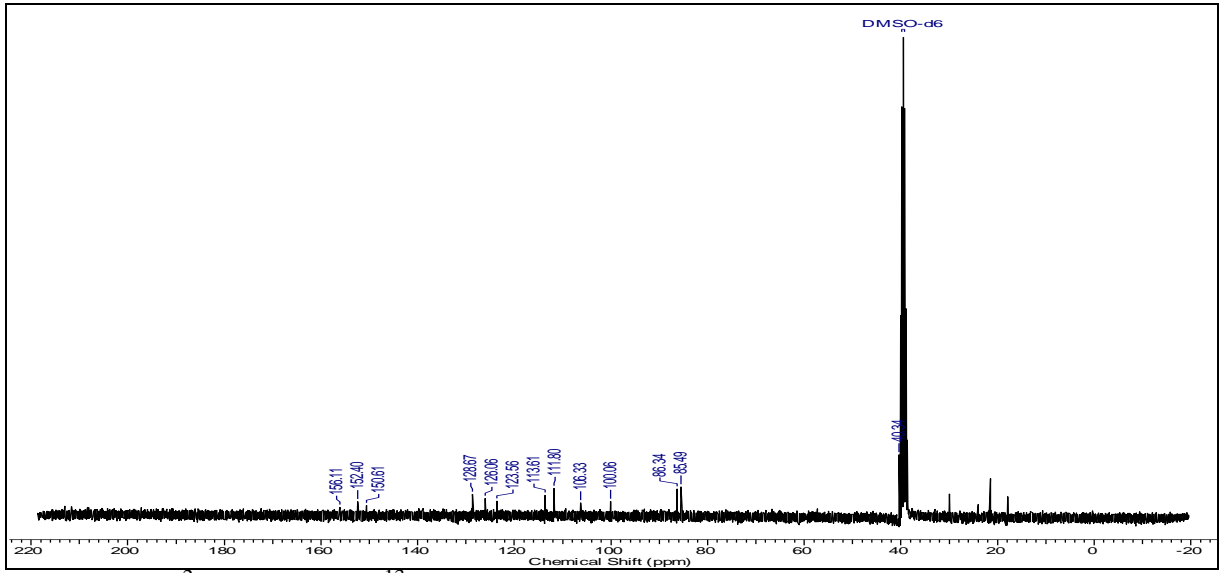
Şekil.4.7.c. K¹ kompleksinin IR spektrumu.

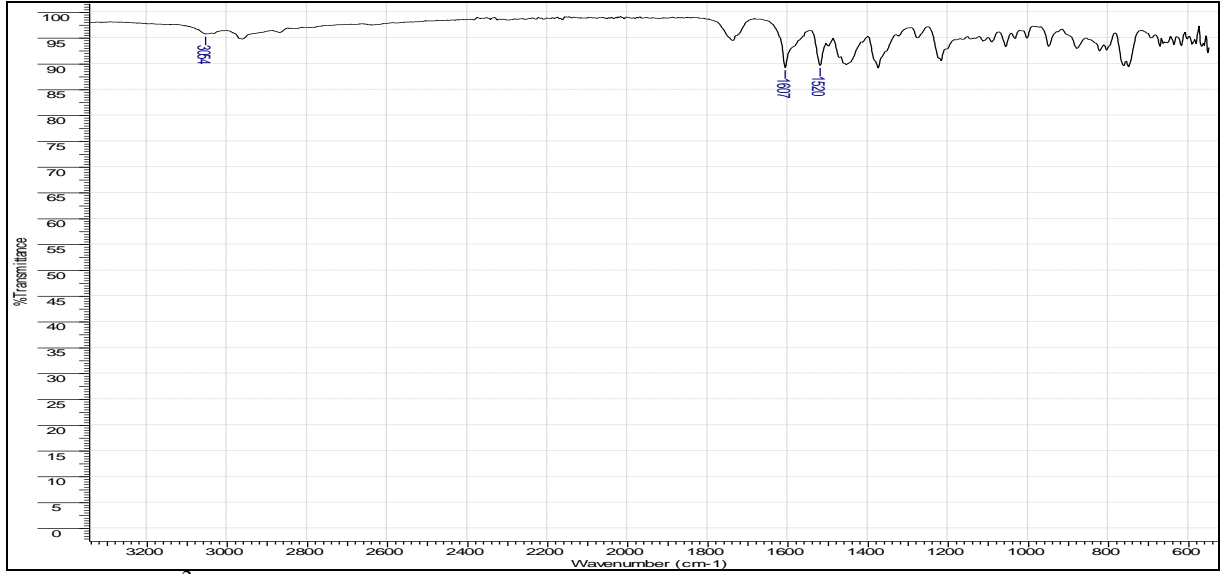
K² kompleksinin karakterizasyonu;

K² kompleksinin ¹H-NMR spektrumunda (Şekil.4.8.a.); *H*₂₄₋₂₆ protonları 7.64 ppm de iki protona eşdeğer ikili pik; *H*₁₁₋₁₄ protonları 7.33 ppm de iki protona eşdeğer ikili pik; *H*₂₇₋₂₃ protonları 8.13 ppm de iki protona eşdeğer ikili pik, *H*₇₋₈ protonları 6.92 ppm de iki protona eşdeğer ikili pik; *H*₉₋₆ protonları 6.88 ppm de iki protona eşdeğer ikili pik; *H*₃₁₋₂₉ protonları 1.19 ppm de iki protona eşdeğer ikili pik; *H*₂₁₋₁₉ protonları 2.84 ppm de iki protona eşdeğer ikili pik; *H*₂₈ protonları 3.06 ppm de tek protona eşdeğer tekli pik; *H*₃₀ protonu 2.79 ppm de tek protona eşdeğer tekli pik; *H*₂ protonu 5.80 ppm de tek protona eşdeğre tekli pik; *H*₁ protonu 5.82 ppm de tek protona eşdeğer tekli pik olarak gözlenmektedir.

K² kompleksinin ¹³C-NMR spektrumunda (Şekil.4.8.b.); 4.0 ppm de -CH₂ piki ve 85.5;86.3;100.0;106.3;111.8;113.6;123.6;126.0;128.7;150.6;152.4;156.11 ppm de 12 aromatik C piki gözlenmektedir.

K² kompleksinin IR spektrumunda (Şekil.4.8.c.); $\nu_{(\text{Ar-CH})}$ 3054 cm⁻¹; $\nu_{(\text{HC=N})}$ (1607 cm⁻¹); $\nu_{(\text{N-CH})}$ (1520) cm⁻¹ de karakteristik pikler gözlenmektedir.

Şekil.4.8.a. K² kompleksinin ¹H-NMR spektrumu.Şekil.4.8.b. K² kompleksinin ¹³C-NMR spektrumu.



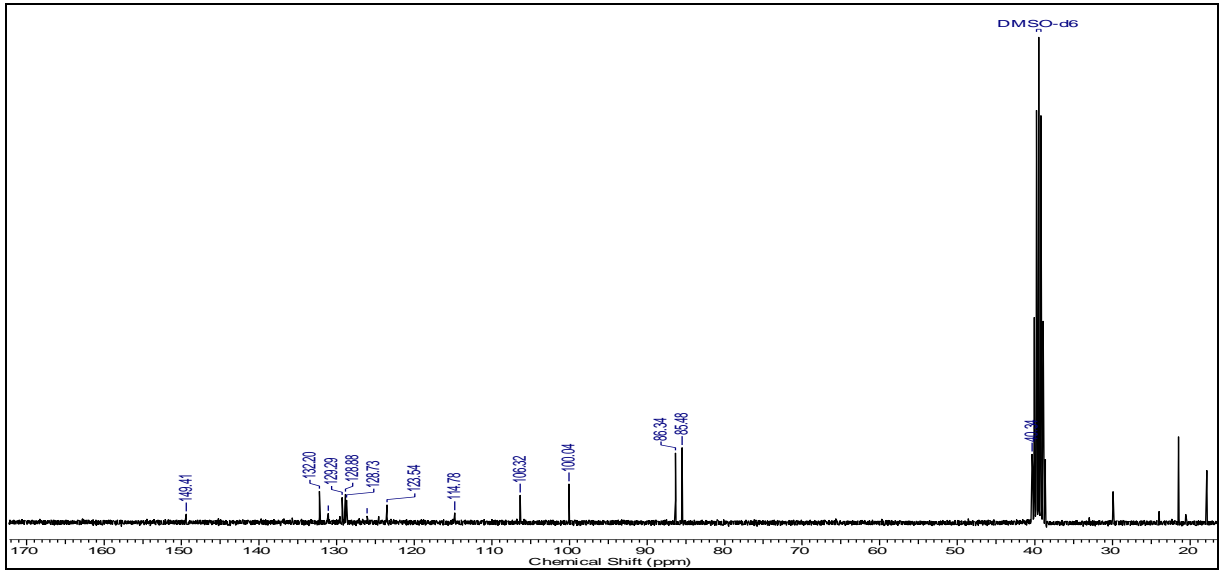
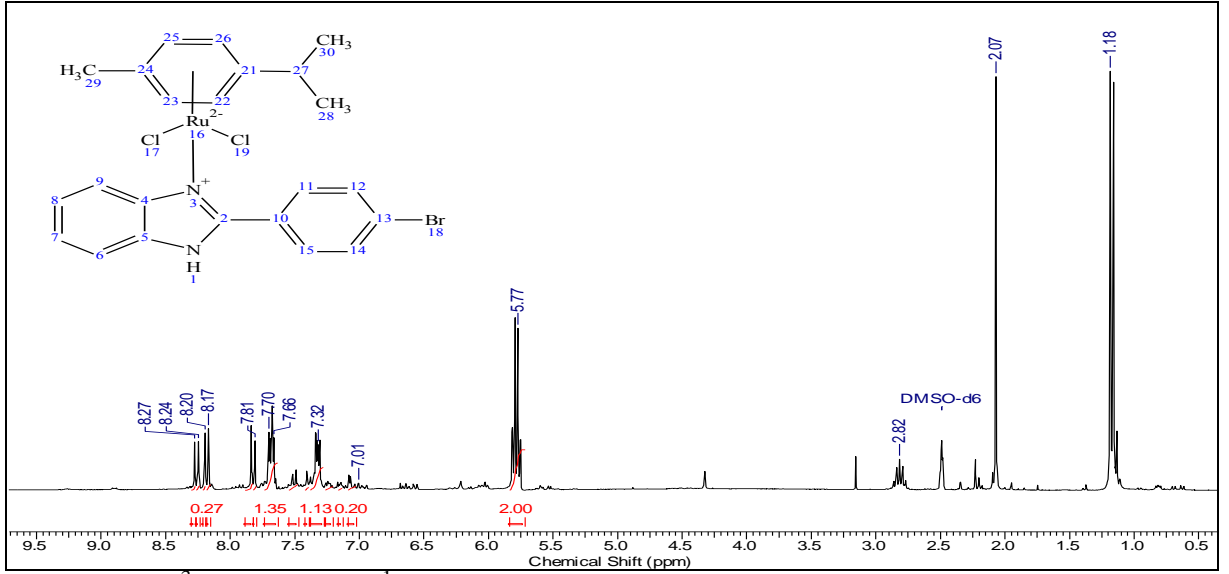
Şekil.4.8.c. K^2 kompleksinin IR spektrumu.

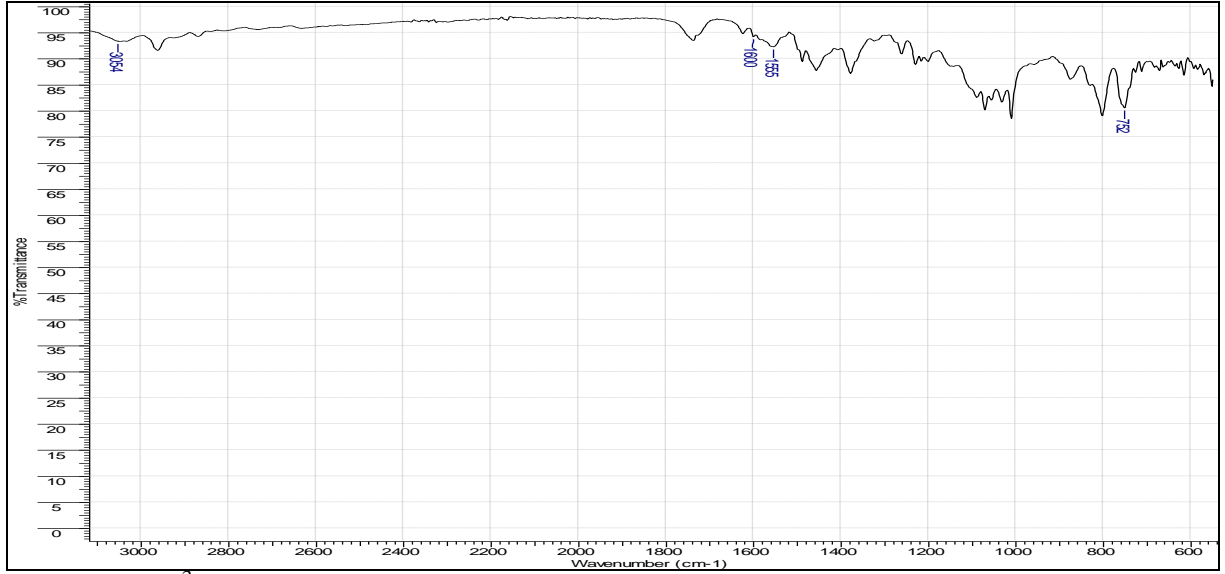
K^3 kompleksinin karakterizasyonu;

K^3 kompleksinin 1H -NMR spektrumunda(Şekil.4.9.a.); H_{29-31} protonları 1.18 ppm de iki protona eşdeğer ikili pik; H_{24-26} protonları 7.01 ppm de iki protona eşdeğer ikili pik; H_{7-8} protonları 7.32 ppm de iki protona eşdeğer ikili pik; H_{13-17} protonları 7.66 ppm de iki protona eşdeğer ikili pik; H_{14-16} protonları 7.81 ppm de iki protona eşdeğer ikili pik olarak; H_{6-9} protonları 8.17 ppm de iki protona eşdeğer ikili pik; H_{30} protonu 2.07 ppm de tek protona eşdeğer tekli pik ve H_{28} protonu 2.82 ppm de tek protona eşdeğer tekli pik olarak gözlenmektedir.

K^3 kompleksinin ^{13}C -NMR spektrumunda(Şekil.4.9.b.);40.0 ppm de $-CH_2$ piki ve 85.5;86.3;100.0;106.3;114.7;123.5;126.0;128.7;128.9;129.3;132.2;149.4 ppm de 12 aromatic C piki gözlenmektedir.

K^3 kompleksinin IR spektrumunda(Şekil.4.9.c.); $\nu_{(Ar-CH)}$ (3054 cm^{-1}); $\nu_{(HC=N)}$ (1600 cm^{-1}); $\nu_{(N-CH)}$ (1555 cm^{-1}) ve $\nu_{(Ar-Br)}$ (752 cm^{-1}) de karakteristik pikler gözlenmektedir.





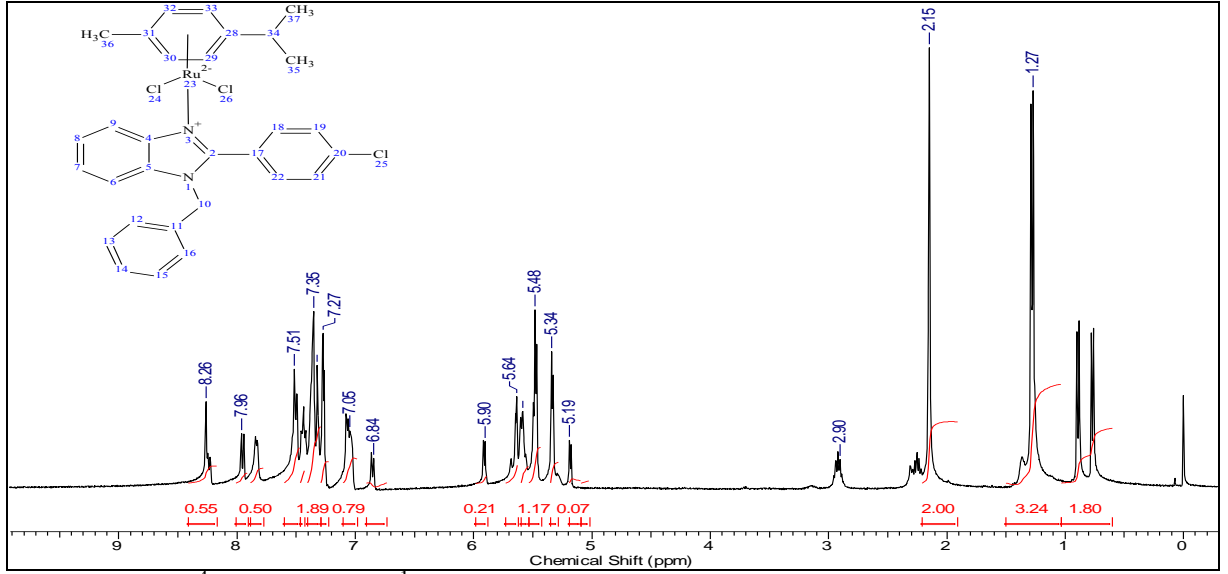
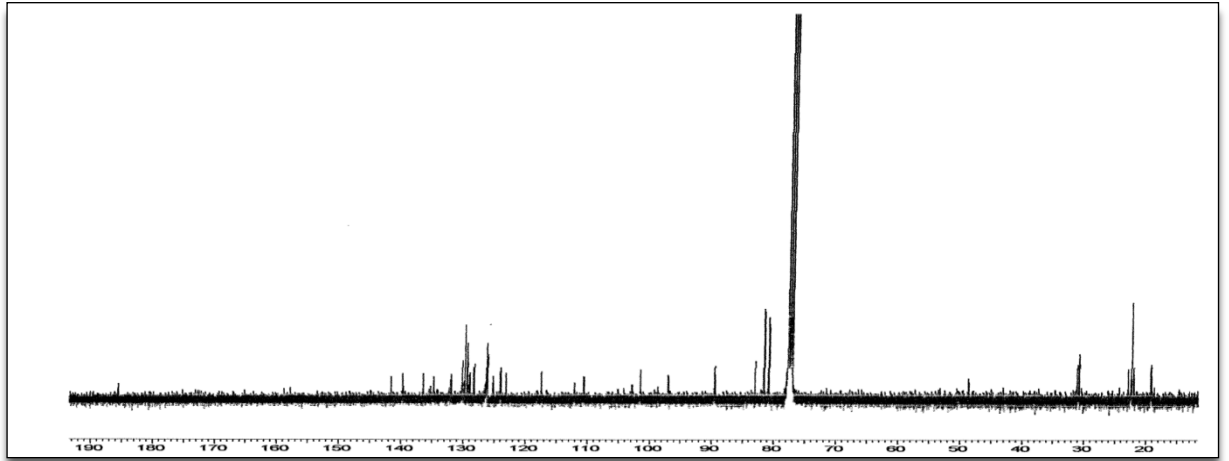
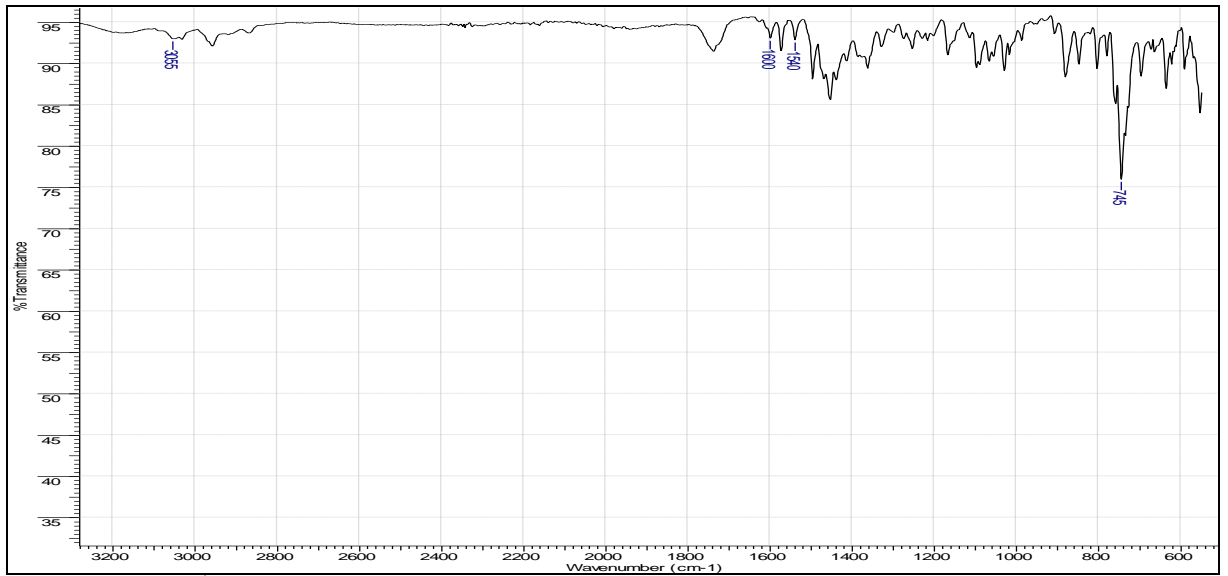
Şekil.4.9.c. K³ kompleksinin IR spektrumu.

K⁴ kompleksinin karakterizasyonu;

K⁴ kompleksinin ¹H-NMR spektrumunda(Şekil.4.10.a.); *H*₉₋₆ protonları 8.26 ppm de iki protona eşdeğer ikili pik; *H*₁₈₋₂₂ protonları 7.96 ppm de iki protona eşdeğer ikili pik; *H*₇₋₈ protonları 7.51 ppm de iki protona eşdeğer ikili pik; *H*₃₀₋₃₂ protonları 7.27 ppm de iki protona eşdeğer ikili pik; *H*₂₉₋₃₃ protonları 7.32 ppm de iki protona eşdeğer ikili pik; *H*₁₂₋₁₆ protonları 7.35 ppm de iki protona eşdeğer ikili pik; *H*₁₃₋₁₅ protonları 7.51 ppm de iki protona eşdeğer ikili pik; *H*₃₅₋₃₇ protonları 1.27 ppm de iki protona eşdeğer ikili pik; *H*₃₆ protonu 2.90 ppm de tek protona eşdeğer tekli pik olarak gözlenmektedir.

K⁴ kompleksinin ¹³C-NMR spektrumunda(Şekil.4.10.b.); 40.3;39.22 ppm de 2 tane -CH₂ piki ve 85.5;86.3;100.0;106.3;111.75;112.7;113.1;126.2;127.9;128.7;129.0;130.8;133.1;135.1;152.6 ppm de 15 aromatic C piki gözlenmektedir.

K⁴ kompleksinin IR spektrumunda(Şekil.4.10.c.); $\nu_{(Ar-CH)}$ (3055cm⁻¹); $\nu_{(HC=N)}$ (1600 cm⁻¹); $\nu_{(N-CH)}$ (1540 cm⁻¹) ve $\nu_{(Ar-Cl)}$ (745cm⁻¹) de karakteristik pikler gözlenmektedir.

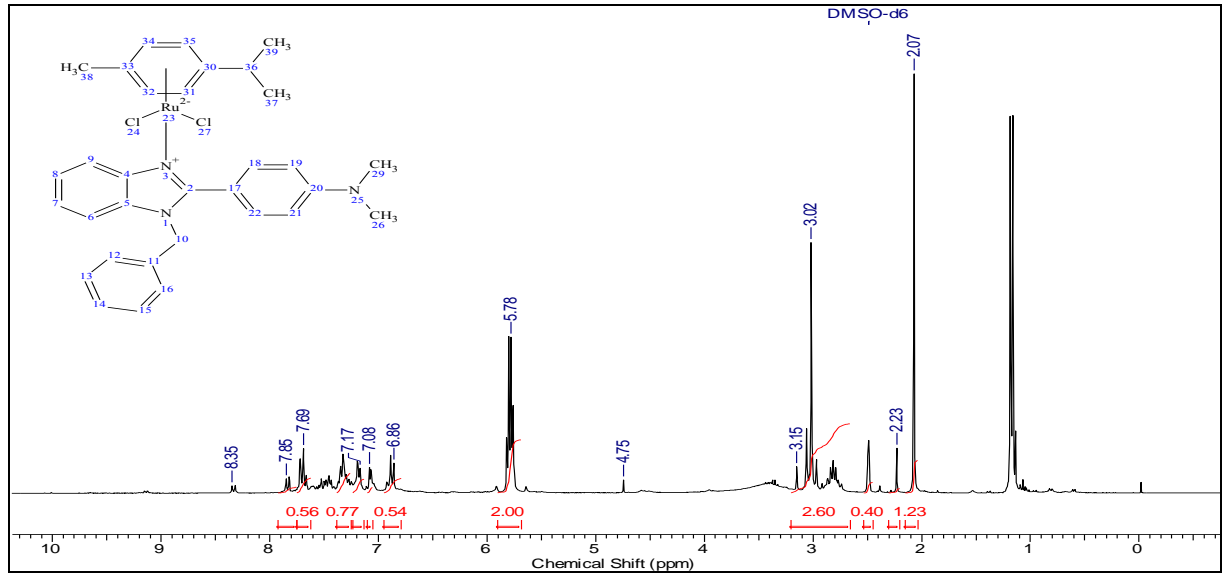
Şekil.4.10.a. K^4 kompleksinin 1H -NMR spektrumu.Şekil.4.10.b. K^4 kompleksinin ^{13}C -NMR spektrumu.Şekil.4.10.c. K^4 kompleksinin IR spektrumu.

K⁵ kompleksinin karakterizasyonu;

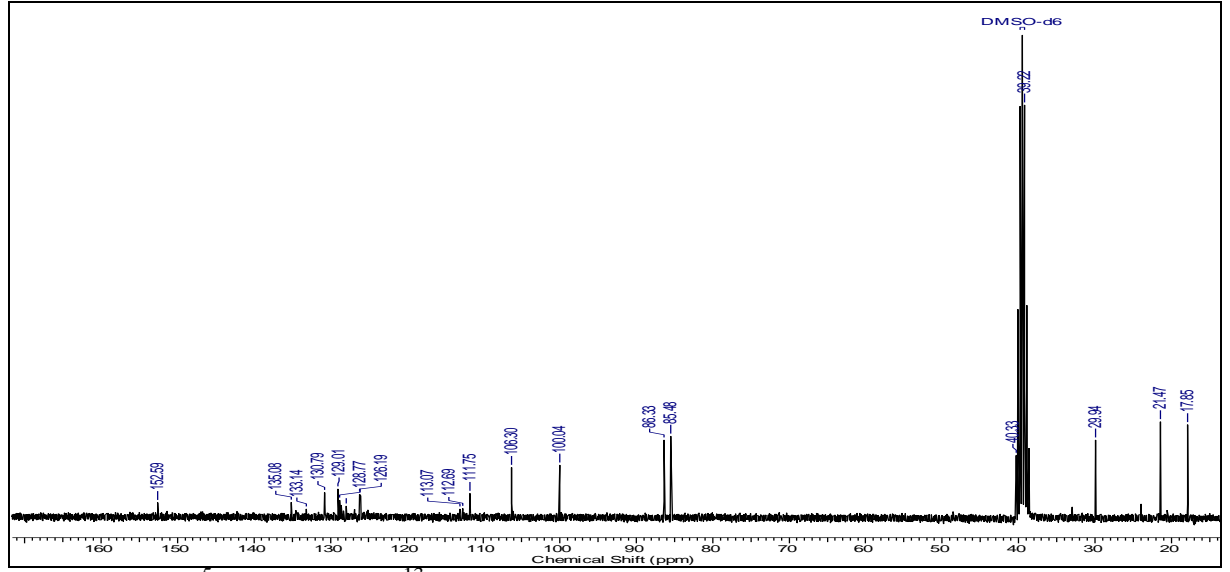
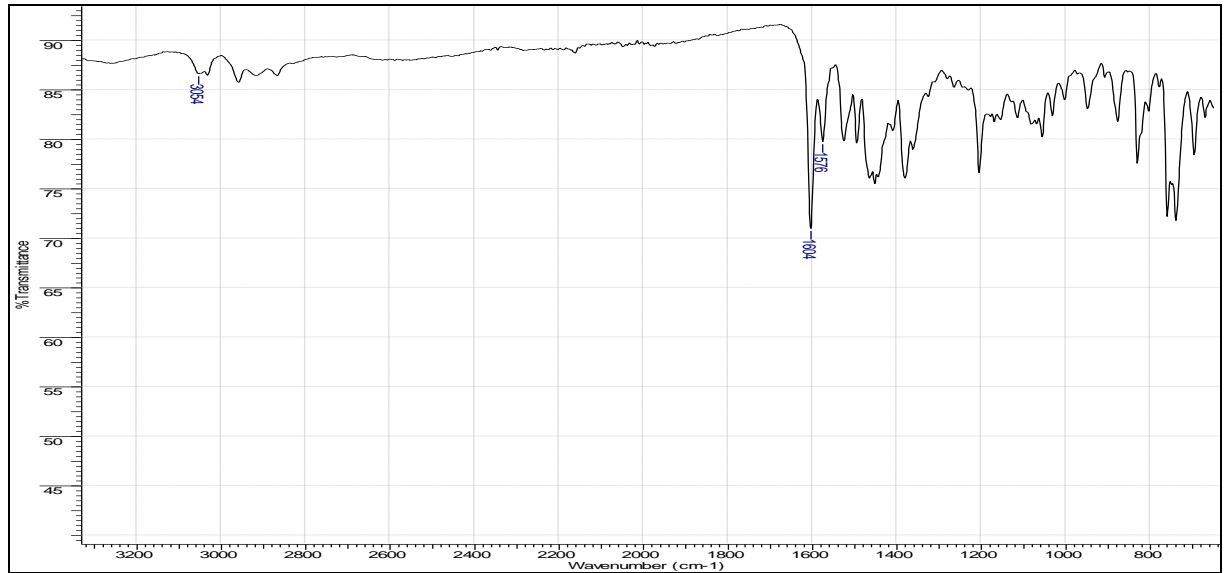
K⁵ kompleksinin ¹H-NMR spektrumunda(Şekil.4.11.a.); *H*₃₈₋₄₀ protonları 1.281 ppm de iki protona eşdeğer ikili pik; *H*₂₆₋₃₀ protonları 3.02 ppm de iki protona eşdeğer ikili pik *H*₁₉₋₂₁ protonları 6.86 ppm de iki protona eşdeğer ikili pik; *H*₁₂₋₁₆ protonları 7.17 ppm de iki protona ikili pik; *H*₁₃₋₁₅ protonları 7.08 ppm de iki protona eşdeğer ikili pik; *H*₃₉ protonu 2.23 ppm de tek protona eşdeğer tekli pik olarak gözlenmektedir.

K⁵ kompleksinin ¹³C-NMR spektrumunda (Şekil.4.11.b.); 40.3;39.22 ppm de 2 tane -CH₂ piki ve 85.5;86.3;100.0;106.3;111.75;112.7;113.1;126.2;127.9;128.7;129.0;130.8;133.1;135.1;152.6 ppm de 15 aromatic C piki gözlenmektedir.

K⁵ kompleksinin IR spektrumunda (Şekil.4.11.c.); $\nu_{(Ar-CH)}$ (3054cm⁻¹); $\nu_{(HC=N)}$ (1604 cm⁻¹); $\nu_{(N-CH)}$ (1576 cm⁻¹) de karakteristik pikler gözlenmektedir.



Şekil.4.11.a. K⁵ kompleksinin ¹H-NMR spektrumu.

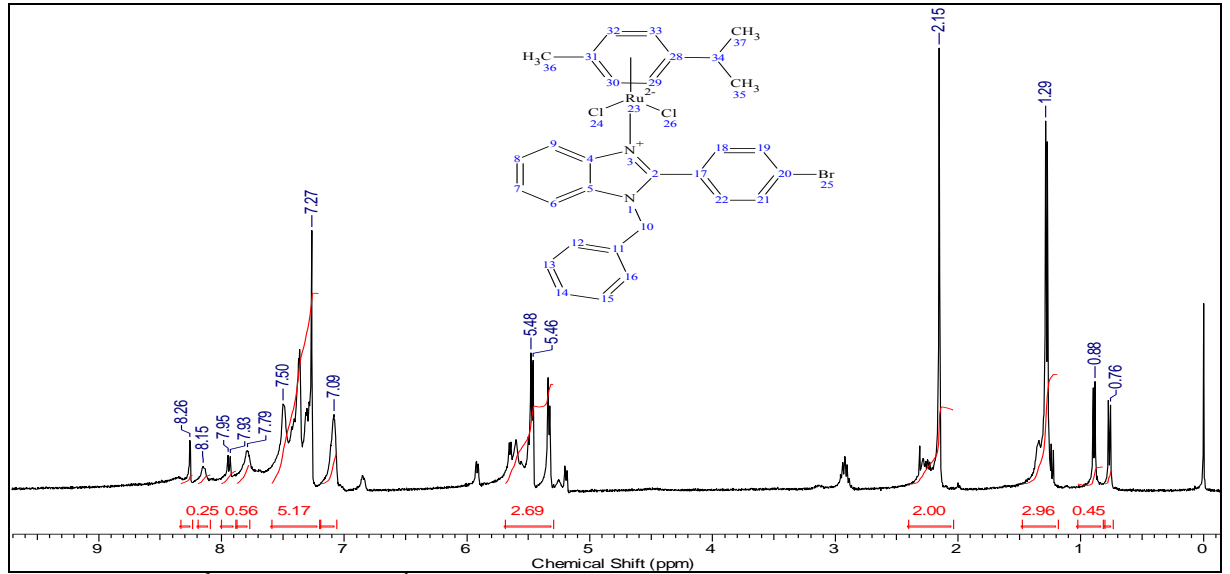
Şekil.4.11.b. K⁵ kompleksinin ¹³C-NMR spektrumu.Şekil.4.11.c. K⁵ kompleksinin IR spektrumu.

K⁶ kompleksinin karakterizasyonu;

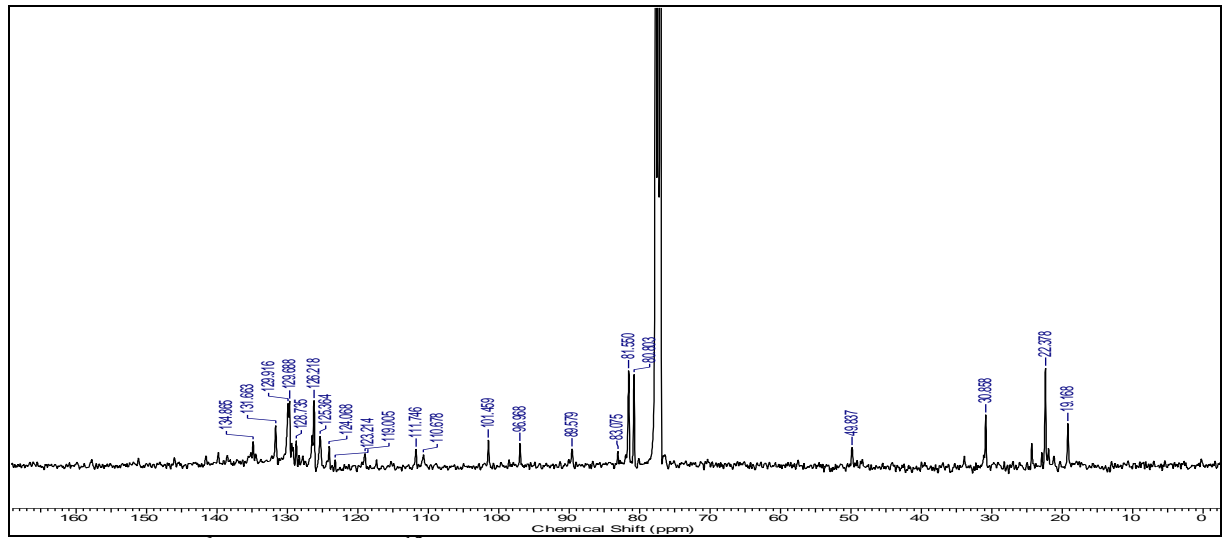
K⁶ kompleksinin ¹H-NMR spektrumunda(Şekil.4.12.a.); H_{35-37} protonları 1.29 ppm de iki protona eşdeğer ikili pik; H_{30-32} protonları 7.09 ppm de iki protona eşdeğer ikili pik; H_{29-33} protonları 7.27 ppm de iki protona eşdeğer ikili pik; H_{12-16} protonları 7.50 ppm de iki protona eşdeğer ikili pik; H_{18-22} protonları 7.79 ppm de iki protona eşdeğer ikili pik; H_{6-9} protonları 8.15 ppm de iki protona eşdeğer ikili pik; H_{7-8} protonları 7.95 ppm de iki protona eşdeğer ikili pik; H_{19-21} protonları 7.93 ppm de iki protona eşdeğer ikili pik; H_{36} protonu 2.15 ppm de tek protona eşdeğer tekli pik olarak gözlenmektedir.

K^6 kompleksinin ^{13}C -NMR spektrumunda(Şekil.4.12.b.); 77.05;77.37;77.69 ppm de 3 tane $-CH_2$ piki ve 101.45;126.22;126.47;129.18;129.36; ve 129.66 ppm de 6 tane aromatik C piki gözlenmektedir.

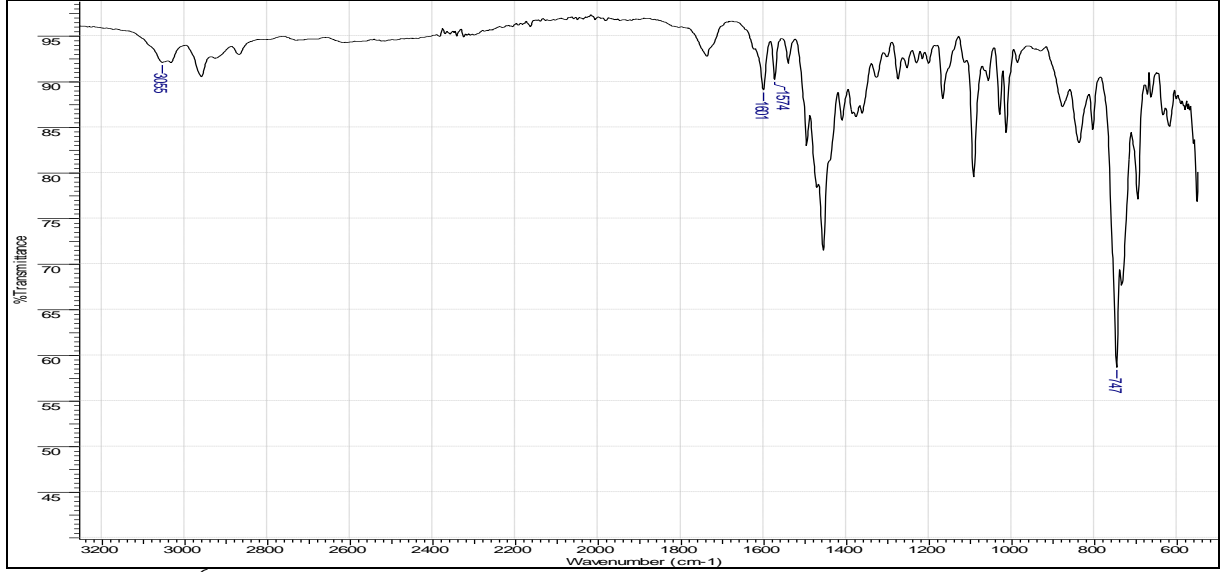
K^6 kompleksinin IR spektrumunda(Şekil.4.12.c.); $\nu_{(Ar-CH)}$ (3055 cm^{-1}); $\nu_{(HC=N)}$ (1601 cm^{-1}); $\nu_{(N-CH)}$ (1574 cm^{-1}) ve $\nu_{(Ar-Br)}$ (747 cm^{-1}) de karakteristik pikler gözlenmektedir.



Şekil.4.12.a. K^6 kompleksinin 1H -NMR spektrumu.

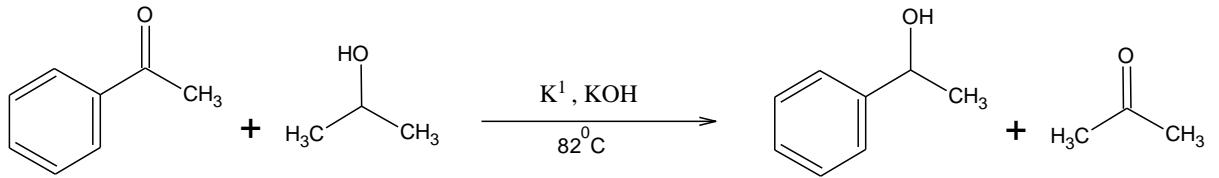


Şekil.4.12.b. K^6 kompleksinin ^{13}C -NMR spektrumu

Şekil.4.12.c. K⁶ kompleksinin IR spektrumu.

4.2. Transfer hidrojenasyon reaksiyonları

Katalitik çalışmalarda parametrelerin belirlenebilmesi için bir seri deney yapılmış ve deney sonuçları değerlendirilerek reaksiyon şartları belirlenmiştir. Reaksiyon şartları belirlemek için yapılan deneylerde, kompleks miktarı, hidrojen kaynağı miktarı, baz ve sıcaklık parametreleri değiştirilmiştir.

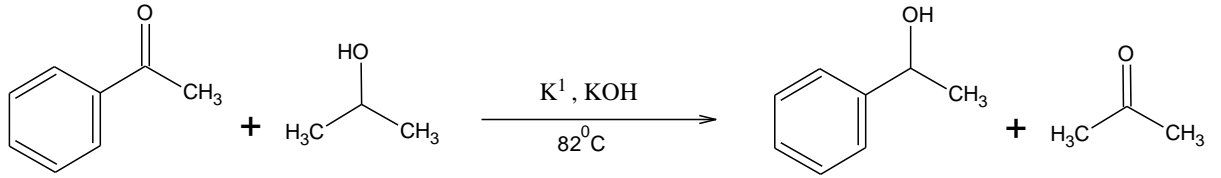


Çizelge 4-1. Transfer hidrojenasyon reaksiyonlarda 2-propanol kullanımı.

Deney no	Katalizör	2-propanol (ml)	Süre (saat)	Verim (%)
1	K ¹	2 mL	1.0	94
2	K ¹	4 mL	1.0	85
3	K ¹	6 mL	1.0	82

Ru:Baz:Substrat:0,01:0,1:1 mmol, 82 °C.

1 mmol asetofenon, 0,1 mmol KOH ve 0,01 mmol K¹ kompleksi kullanılarak gerçekleştirilen reaksiyonda 2ml, 4ml ve 6ml 2-propanol kullanılmıştır. Sonuçlar incelendiğinde % 94 verimle en iyi sonuç 2 ml 2-propanol kullanıldığında gözlenmiştir.

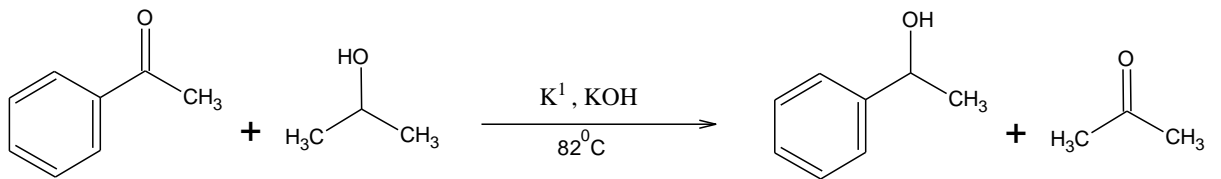


Çizelge 4-2. Transfer hidrojenasyon reaksiyonlarda baz kullanımı

Deney no (%)	Katalizör	Baz	Süre (saat)	Verim
1	K ¹	Cs ₂ CO ₃	1.0	40
2	K ¹	K ₂ CO ₃	1.0	66
3	K ¹	Na ₂ CO ₃	1.0	44
4	K ¹	NaHCO ₃	1.0	34
5	K ¹	NaOH	1.0	75
6	K ¹	KOH	1.0	94

Ru:Baz:Substrat:0,01:0,1:1 mmol, 82 °C.

1 mmol asetofenon, 0,1 mmol baz ve 0,01 mmol K¹ kompleksi ve 2 ml 2-propanol kullanılarak gerçekleştirilen reaksiyonda Cs₂CO₃, K₂CO₃, Na₂CO₃, NaHCO₃, NaOH ve KOH bazları kullanılmıştır. Sonuçlar incelendiğinde %95 verimle en iyi sonuç KOH kullanıldığında gözlenmiştir.



Çizelge 4-3. Transfer hidrojenasyon reaksiyonlarda sıcaklık

Deney no	Katalizör	Sıcaklık (°C)	Süre (saat)	Verim (%)
1	K ¹	25	1.0	0
2	K ¹	50	1.0	0
3	K ¹	82	1.0	94

Ru:Baz:Substrat:0,01:0,1:1 mmol, 2 ml 2-propanol.

1 mmol asetofenon, 0,1 mmol KOH ve 0,01 mmol K¹ kompleksi ve 2 ml 2-propanol kullanılarak gerçekleştirilen reaksiyonda 25°C, 50°C ve 82°C'de çalışılmıştır. Sonuçlar incelendiğinde %94 verimle en iyi sonuç 82°C'de gözlenmiştir. 82°C 2-propanol'ün kaynama noktasıdır. Sonuçtan anlaşıldığı gibi hidrojenasyon olması için 2-propanol'ün kaynaması gerekmektedir.

Çizelge 4-4. Asetofenon türevlerinin transfer hidrojenasyon reaksiyonları

Deney no	Katalizör	R	Süre (saat)	Verim (%)
1	K ¹	H	1.0	94
2	K ²	H	1.0	40
3	K ³	H	1.0	41
4	K ⁴	H	1.0	73
5	K ⁵	H	1.0	68
6	K ⁶	H	1.0	90
7	K ¹	Br	1.0	56
8	K ²	Br	1.0	64
9	K ³	Br	1.0	70
10	K ⁴	Br	1.0	55
11	K ⁵	Br	1.0	75
12	K ⁶	Br	1.0	20
13	K ¹	Cl	1.0	45
14	K ²	Cl	1.0	59
15	K ³	Cl	1.0	43
16	K ⁴	Cl	1.0	56
17	K ⁵	Cl	1.0	63
18	K ⁶	Cl	1.0	85
19	K ¹	OCH ₃	1.0	50
20	K ²	OCH ₃	1.0	58
21	K ³	OCH ₃	1.0	31
22	K ⁴	OCH ₃	1.0	29
23	K ⁵	OCH ₃	1.0	48
24	K ⁶	OCH ₃	1.0	39
25	K ¹	2,4,6-(CH ₃) ₃	1.0	6
26	K ²	2,4,6-(CH ₃) ₃	1.0	9
27	K ³	2,4,6-(CH ₃) ₃	1.0	4
28	K ⁴	2,4,6-(CH ₃) ₃	1.0	14
29	K ⁵	2,4,6-(CH ₃) ₃	1.0	17
30	K ⁶	2,4,6-(CH ₃) ₃	1.0	9

Ru:Baz:Substrat:0,01:0,1:1 mmol, 2 ml 2-propanol, 82 °C.

**BÖLÜM 5
SONUÇLAR ve ÖNERİLER**

Ketonların transfer hidrojenasyon reaksiyonları endüstride ve akademik çalışmalarda çok yer almaktadır. Ayrıca bu yöntem organik moleküllerin sentezinde kullanılmaktadır. Yöntemin kolay uygulanabilir olması, tehlikeli olmaması ve düşük maliyetli olması tercih nedenlerindedir.

Transfer hidrojenasyon reaksiyonlarının tehlikeli olmamasının nedeni H₂ gazı yerine 2-propanol ve ya formik asit-trietilenamin gibi hidrojen kaynaklarının kullanılmasıdır.

Ketonların transfer hidrojenasyon reaksiyonlarında Pd, Pt, Ru, Ir, Rh, Ni, ve Co kullanılabilir. Bunların içinde en çok kullanılan Rh, Ir ve Ru kompleksleridir. Ru diğerlerine göre daha çok yükseltgenme sayısına sahip olması ve ucuz olması nedeniyle tercih sebebidir.

Bu çalışmada benzimidazol türevi (L¹, L², L³, L⁴, L⁵ ve L⁶) ligandları sentezlenmiştir. Sentezlenen ligandların IR, ¹H-NMR ve ¹³C-NMR spektrumları alınmış ve yapıları aydınlatılmıştır. Spektrumlar incelendiğinde yapılar ile spektrumların uyum içinde olduğu belirlenmiştir.

Sentezlenen ligandlar karakterize edildikten sonra RuCl₂(*p-simen*) kullanılarak (K¹, K², K³, K⁴, K⁵ ve K⁶) Ru kompleksleri sentezlenmiştir. Sentezlenen komplekslerin IR, ¹H-NMR ve ¹³C-NMR alınmış ve yapıları aydınlatılmıştır. Spektrumlar incelendiğinde yapılar ile spektrumların uyum içinde olduğu belirlenmiştir.

Transfer hidrojenasyon reaksiyonlarında şilenk sistemi kullanılmıştır. Reaksiyonlarda 1 mmol keton türevi substrat; 0,1 mmol KOH; 0,01 mmol Ru kompleksi 2mL 2-propanol kullanılarak 82⁰C'de gerçekleştirilmiştir. Çözelti 1 saat manyetik karıştırıcıda bekletildikten sonra 1 mL çözelti alınmış kolondan geçirilip analiz edilmek üzere GC'ye verilmiştir.

Hidrojenasyon reaksiyonlarında parametreleri belirlemek için asetofenon ve K¹ kompleksi temel alınarak baz, kompleks miktarı, hidrojen kaynağı miktarı ve sıcaklık değerleri değiştirilerek denemeler yapılmıştır.

Substrat miktarı sabit tutulup Cs_2CO_3 , K_2CO_3 , Na_2CO_3 , NaHCO_3 , NaOH ve KOH bazları denenmiştir. En iyi verim KOH kullanıldığında elde edilmiştir.

Keton	Cs_2CO_3	K_2CO_3	Na_2CO_3	NaHCO_3	NaOH	KOH
Asetofenon	%81	%67	%39	%34	%57	%95

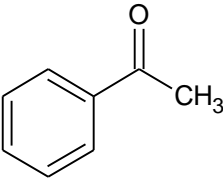
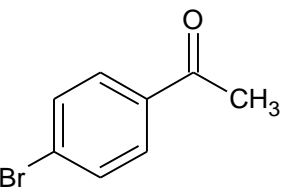
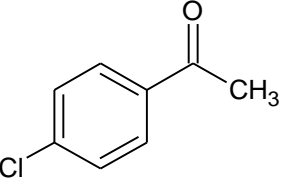
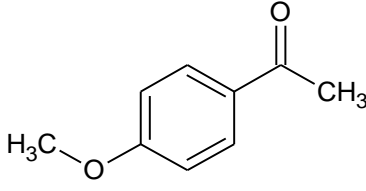
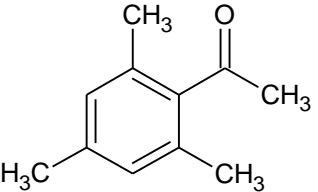
Ru:Baz:Substrat:0,01:0,1:1 2 ml 2-propanol kullanılarak 82°C 'de 1 saat te gerçekleştirilmiştir.

Yapılan denemelerde K^1 kompleksinin miktarda değiştirilmiştir. K^1 kompleksinin miktarı yarıya indirildiğinde 1 saat sonunda % 40 verim elde edilmiştir. K^1 kompleksinin miktarı 2 katına çıkarıldığında 1 saat sonunda %100 verim elde edilmiştir.

Yapılan denemelerde hidrojen kaynağı olarak kullanılan 2-propanol miktarı da değiştirilmiştir. 2 propanol miktarı 4 mL yapıldığında 1 saat te %85 verim elde edilmiştir. 2-propanol miktarı 6 mL yapıldığında 1 saatte %82 verim elde edilmiştir.

Tüm parametreler sabit tutulup sıcaklık 25°C ve 50°C yapılmıştır. 25°C 'de hiç çevrim olmamış, 50°C 'de %5'lik çevrim gözlenmiştir. Bu da bize dönüşümün sadece kaynama noktasında olduğunu göstermiştir.

Tüm parametreler incelendiğinde hidrojenasyon reaksiyonun Ru:Baz:Substrat:0,01:0,1:1 mmol oranında 82°C 'de 1 saat sürede 2mL 2-propanol kullanılarak yapılmasına karar verilmiştir.

Keton	Çevrim %					
	K ¹	K ²	K ³	K ⁴	K ⁵	K ⁶
	95	74	65	77	95	68
	48	32	38	45	28	76
	48	45	38	56	70	64
	53	44	58	40	35	52
	8	5	5	18	10	19

Ru:Baz:Substrat:0,01:0,1:1 mmol; 82°C; 2ml 2-propanol; 1 saat

K¹ kompleksinin transfer hidrojenasyon reaksiyonları sonuçları incelendiğinde en iyi çevrimin asetofenonda olduğu saptanmıştır. Daha sonra sırasıyla o-metoksiasetofenon, p-kloro asetofenon, p-bromoasetofenon ve 2,4,6-trimetilasetofenon olduğu bulunmuştur.

K² kompleksinin transfer hidrojenasyon reaksiyonları sonuçları incelendiğinde en iyi çevrimin asetofenonda olduğu saptanmıştır. Daha sonra sırasıyla p-kloroasetofenon, o-metoksiasetofenon, p-bromoasetofenon ve 2,4,6-trimetilasetofenon olduğu bulunmuştur.

K³ kompleksinin transfer hidrojenasyon reaksiyonları sonuçları incelendiğinde en iyi çevrimin asetofenonda olduğu saptanmıştır. Daha sonra sırasıyla o-metoksiasetofenon, p-kloro asetofenon, p-bromoasetofenon ve 2,4,6-trimetilasetofenon olduğu bulunmuştur.

K⁴ kompleksinin transfer hidrojenasyon reaksiyonları sonuçları incelendiğinde en iyi çevrimin asetofenonda olduğu saptanmıştır. Daha sonra sırasıyla p-kloroasetofenon, p-bromoasetofenon, o-metoksiasetofenon ve 2,4,6-trimetilasetofenon olduğu bulunmuştur.

K⁵ kompleksinin transfer hidrojenasyon reaksiyonları sonuçları incelendiğinde en iyi çevrimin asetofenonda olduğu saptanmıştır. Daha sonra sırasıyla p-kloroasetofenon, o-metoksiasetofenon, p-bromoasetofenon ve 2,4,6-trimetilasetofenon olduğu bulunmuştur.

K⁶ kompleksinin transfer hidrojenasyon reaksiyon sonuçları incelendiğinde en iyi çevrimin p-bromoasetofenon'da olduğu saptanmıştır. Daha sonra sırasıyla asetofenon, p-kloroasetofenon, o-metoksiasetofenon ve 2,4,6-trimetilasetofenon olduğu saptanmıştır.

KAYNAKLAR

- Arikawa Y., Ueoka M., Matoba K., Nishibayashi Y., Hidai M. ve Uemura S. ,1999. *Ruthenium(II)-catalyzed asymmetric transfer hydrogenation of ketones using chiral oxazolinylferrocenylphosphines and one of their Ru(II) complex*. Journal of Organometallic Chemistry 572: 163–168.
- Arjmand F., Mohani B. ve Ahmad S. ,2005. *Synthesis, antibacterial, antifungal activity and interaction of CT-DNA with a new benzimidazole derived Cu(II) complex*. European Journal of Medicinal Chemistry 40: 1103–1110.
- Aydemir M., Baysal A., Özkar S. ve Yıldırım T. L. ,2010. *Ruthenium complexes of aminophosphine ligands and their use as pre-catalysts in the transfer hydrogenation of aromatic ketones: X-ray crystal structure of thiophene-2-(N-diphenylthiophosphino)methylamine*. Polyhedron 30: 796–804.
- Balue, J. ve Bayon, J. C. ,1999. *Hydroformylation of Styrene Catalyzed by a Rhodium Thiolate Binuclear Catalyst Supported on aCationic Exchange Resin*. Journal Catalysis A: Chemical.137, 193.
- Corlins B. ve Herrmann W. A. ,(Eds.) ,1996. *Applied Homogeneous Catalysis with Organometallic Compounds*. Wiley-VCH, Weinheim.
- Bharti N., Maurya R. M., Naqvi F. ve Azam A. ,2000. *Synthesis and Antiamoebic Activity of New Cyclooctadiene Ruthenium(II) Complexes with 2-Acetylpyridine and Benzimidazole Derivatives*. Bioorganic & Medicinal Chemistry Letters 10: 2243-2245.
- Bi S., Xie Q., Zhao X., Zhao Y. ve Kong X. ,2007. *Theoretical investigation on the mechanisms of transfer hydrogenation of ketones catalyzed by iridium complexes*. Journal of Organometallic Chemistry 693: 633–638.
- Brochu P. M., Brown P. S., Macmillan D, ve W. C. ,2004. *Direct and Enantioselective Organocatalytic α -Chlorination of Aldehydes*. J. Am. Chem. Soc.,126: 4108–4109
- Chalpam E.,S., Hadzovich A., Morris H.ve R. ,2004. *Mechanisms of the H₂-hydrogenation and transfer hydrogenation of polar bonds catalyzed by ruthenium hydride complexes*. Coordination Chemistry Reviews 248: 2201–2237.
- Roeder C. H. ve Day A. R., Org. J., 1941. Chem. 6, 25.
- Elschenbroich, Ch.; Salzer, A. 1997. Organometallics “ A Concise Introduction” VCH, Weinheim, New York, Basel, Cambridge.

- Galadiali S. ve Alberico E. ,2006 *Asymmetric transfer hydrogenation: chiral ligands and applications* Chem. Soc. Rev. 35: 226-236.
- Göktürk, A. ,2008. *Orijinal Nitelikte Florlanmış Fosfin ve Rodyum (I) Komplekslerinin Sentezi ve Süper Kritik Karbondioksit Ortamında Hidrojenasyon reaksiyonlarında Kullanımı, Doktora Tezi, Çukurova Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü.*
- Gülgün A. K., Canan K., Nurten A., Süheyla Ö., (2005) *Synthesis and Antimicrobial Evaluation of Some New 2-(2-(p-chlorophenyl) benzimidazol-1-yl Methyl)-5-substituted amino -[1,3,4]-thiadiazoles.*turk J. Chem. 29 (2005), 153-162.
- Gümüş F., Algül Ö., Eren G., Eroğlu H., Diril N., Gür S. ve Özkul A. ,2003. *Synthesis, cytotoxic activity on MCF-7 cell line and mutagenic activity of platinum(II) complexes with 2 substituted benzimidazole ligands.* European Journal of Medicinal Chemistry 38 (2003) 473_ 480
- Hanh F. E., Holtgrewe C., Pape T., Martin M., Sola E. ve Oro L. A. ,2005. *Iridium Complexes with N-Allyl-Substituted Benzimidazol-2-ylidene Ligands and Their Application in Catalytic Transfer Hydrogenation.* Organometallics 24: 2203-2209.
- Hanh F. E., Naziruddin R. A., Hepp A. ve Pape T. ,2010. *Synthesis, Characterization, and H-Bonding Abilities of Ruthenium(II) Complexes Bearing Bidentate NR,NH-Carbene/Phosphine Ligands.* Organometallics 29: 5283–5288.
- Hashiguchi S., Fujii A., Takehara J., Ikariya T. ve Noyori R. ,1995. *Asymmetric Transfer Hydrogenation of Aromatic Ketones Catalyzed by Chiral Ruthenium Complexes.* J. Am. Chem. SOC. 117: 7562-7563.
- Jokic B., N., Presse Z., M., Goh L.,M.,S., Straubinger S., C., Bechlars B., Herrmann A., W. ve Kühn E. F. ,2011. *Symmetrically bridged bis-N-heterocyclic carbene rhodium (I) complexes and their catalytic application for transfer hydrogenation reaction.* Journal of Organometallic Chemistry 696: 3900e3905.
- Keleş M., Altan O. ve Serindağ O. ,2007. *Synthesis and Characterization of Bis(diphenylphosphinomethyl)amino Ligands and Their Ni(II), Pd(II) Complexes: Application to Hydrogenation of Styren.* Heteroatom Chemistry.

- Kumar P., Singh K. A., Yadav M., Li P., Singh K. S., Xu Q. ve Pandey D. S. ,2010. *Synthesis and characterization of ruthenium(II) complexes based on diphenyl-2-pyridylphosphine and their applications in transfer hydrogenation of ketones.* Inorganica Chimica Acta 368: 124–131.
- Leadbeater N. E. ve Marco M., ,2002, *Preparation of Polymer-Supported Ligands and Metal Complexes for Use in Catalysis.* Chem. Rev. 102, 3217-3274.
- Li Y., Ding K. ve Sandoval A. C. ,2009. *Hybrid NH₂-Benzimidazole Ligands for Efficient Ru-Catalyzed Asymmetric Hydrogenation of Aryl Ketones.* Organic Letters 11: 907-910.
- Malacea R., Poli R. ve Manoury E. ,2010. *Asymmetric hydrosilylation, transfer hydrogenation and hydrogenation of ketones catalyzed by iridium complexes.* Coordination Chemistry Reviews 254: 729–752
- M.A. Phillips, J. Chem. Soc., (1928). 2393
- Mizushima E., Yamaguchi M. ve Yamagishi T. ,1999. *Effective transfer hydrogenation of unsaturated compounds by ruthenium dihydride complex in propan-2-ol.* Journal of Molecular Catalysis A. Chemical 148: 69–75.
- Moya S. A., Vidal A., Abarca G., Martinez C., Guerchais V., Bozec L. H., Garland M. T., Rodriguez S. ve Aguirre P. ,2010. *Synthesis, structure and catalytic activities for hydrogen transfer reaction of the carbonyl ruthenium(II) complex containing polypyridine and phosphine ligands.* Inorganic Chemistry Communications 13: 1519–1521.
- Natarajan A., Aisyah S., Abdul R., Hasnah O., Ching K., Q. ve Hoong K., F. ,2010. *Ethyl 1-sec-butyl-2-(4-chlorophenyl)-1H-benzimidazole-5-carboxylate.* Acta Crystallographica Section E ISSN 1600-5368
- Natarajan A., Nurziana N., Shafida A. H. ve Aisyah S. A. R. ,2011. *Ethyl 2-(4-bromophenyl)-1-sec-butyl-1H-benzimidazole-5-carboxylate.* Acta Cryst. E67, o3453
- Noyori J. ve Ohkuma T. 2001. *Asymmetric Catalysis by Architectural and Functional Molecular Engineering: Practical Chemo- and Stereoselective Hydrogenation of Ketone.* Angewandte Chemie International Edition 40: 40-73.
- Noyori R. ve Hashiguchi S. ,1996. *Asymmetric Transfer Hydrogenation Catalyzed by Chiral Ruthenium Complexes.* Acc. Chem. Res. 30: 97-102.

- Özdemir İ., Demir S., Yaşar S. ve Çetinkaya B. ,2005. *Palladium-catalyzed Suzuki reaction of aryl chlorides in aqueous media using 1,3-dialkylimidazolidin-2-ylidene ligands*” Appl. Organometal. Chem.,19: 55-58.
- P.N. Preston, Chem. Rev., (1974). 74, 279.
- Pugh D. ve Danopoulos A. A. ,2006. *Metal complexes with ‘pincer’-type ligands incorporating N-heterocyclic carbene functionalities*. Coordination Chemistry Reviews 251: 610–641.
- Raja U., M., Raja N. ve Ramesh R. ,2010. *Transfer Hydrogenation of Ketones Using Recyclable (*n*⁶-Arene) Ruthenium(II) Naphthylazo-*p*-Methyl Phenolate Complex*. The Open Catalysis Journal, 3: 30-33.
- Rocha C. R., Rein N. F. ve Toma E. H. ,2001. *Ruthenium and Iron Complexes with Benzotriazole and Benzimidazole Derivatives as Simple Models for Proton-Coupled Electron Transfer Systems*. J. Braz. Chem. Soc. 12: 234-242.
- Sarıkaya, Y. Fizikokimya, 2. Baskı, Gazi Kitabevi, Ankara, 1997, 726-747.
- Shunsaku O., Yoshihiro N., Teruyuki Y., Shoko H., Masakazu K., Kyoko K., Ikuo K. ve Masayuki Y. ,1991. *Synthesis and Application of Imidazole Derivates. Synthesis of Pyrrolo[1,2-*a*]benzimidazoles and Azepino [1,2-*a*]benzimidazoles*. Chem. Pharm. Bull. 39(11)2787-2792(1991)
- Tomi A., Takayoshi S., Shintaro H., Kenji M., Atsuhito Y., Izuru A., Satoru I., Tsuyoshi A. ve Hiromasa H. ,2006. *Benzimidazole inhibitors of hepatitis C virus NS5B polymerase Identification of 2-[(4-diarylmethoxy)phenyl]- benzimidazole*. Bioorganic & Medicinal Chemistry Letters 16: 1859-1863.
- Totev D., Salzer D., Carmona D., Oro L. A., Lahoz F. J. ve Dobrinovitch I. T. ,2004. *Synthesis and characterization of Ru(II), Rh(III) and Ir(III) complexes of the ‘Daniphos’ ligands and their application in the hydrogen transfer catalysis*. Inorganica Chimica Acta 357: 2889–2898.
- Türkmen H., Pape T., Hanh F. E. ve Çetinkaya B. ,2009. *Efficient Transfer Hydrogenation Using Iridium and Rhodium Complexes of Benzannulated N-Heterocyclic Carbenes*. Eur. J. Inorg. Chem. 5418–5423.
- Wang M., Sun H., Wang Y., Wang X., Li F. ve Sun L. ,2004. *Preparation, characterization and catalytic oxidation properties of tris[2-(2-*

pyridyl)benzimidazole]iron(II) complexes. Appl. Organometal. Chem. 18: 277–281.

Wei W., Jia-Yin S., Dao-Jun Z., Tian-You S., Wei S., Li-Ying Z., Yan-Li C., Yong F. ve Ping Z. ,2011. *New two-dimensional metal-organic frameworks constructed 1H-benzimidazole-5,6-dicarboxylic acid with luminescent studies* . *Inorganica Chimica Acta* 384(2012)105-110.

Wright JB. *The chemistry of the benzimidazoles.* Chem Rev. 1951. 48:397-541

Zassinovich G. ve Mestroni G. ,1992. *Asymmetric Hydrogen Transfer Reactions Promoted by Homogeneous Transition Metal Catalysts.* Chem. Rev. 92: 1051-1009

Zhang M., Zhang S., Hao P., Jie S., Sun W. H., Li P. ve Lu X. ,2007. *Nickel Complexes Bearing 2-(Benzimidazol-2-yl)-1,10-phenanthrolines: Synthesis, Characterization and Their Catalytic Behavior Toward Ethylene Oligomerization.* *Eur. J. Inorg. Chem.* 3816–3826.

Zhou X., Wu X., Yang B.ve Xiao J. ,2012. Varying the ratio of formic acid to triethylamine impacts on asymmetric transfer hydrogenation of ketones. *Journal of Molecular Catalysis A: Chemical* 357: 133– 140.

ŞEKİLLER

Sayfa No

Şekil.1.1. Benzimidazol ve türevlerinin yapısı.....	1
Şekil.1.2. Benzimidazol ve türevlerinin elektrofilik süstitisyon reaksiyonu.....	1
Şekil.1.3. Benzimidazol ve türevlerinin reaksiyonları.....	2
Şekil.1.4. Transfer hidrojenasyon reaksiyonları.....	2
Şekil.2.1. Benzimidazol sentez reaksiyonu.....	5
Şekil.2.2. Benzimidazol sentez reaksiyonu.....	5
Şekil.2.3. Benzimidazol sentez reaksiyonu.....	6
Şekil.2.4. Benzimidazol sentez reaksiyonu.....	6
Şekil.2.5. Ketonların transfer hidrojenasyon reaksiyonları.....	11
Şekil.2.6. Hidrojenasyon reaksiyonlarında 2-propanol'ün kullanımı.....	11
Şekil.2.7. Hidrojenasyon reaksiyonlarında formik asitin kullanımı.....	12
Şekil.2.8. Direk hidrojen transfer reaksiyon mekanizması.....	13
Şekil.2.9. Hidrür yolu reaksiyon mekanizması.....	14
Şekil.3.1. L ¹ ligandının gösterimi.....	18
Şekil.3.2. L ² ligandının gösterimi.....	19
Şekil.3.3. L ³ ligandının gösterimi.....	19
Şekil.3.4. L ⁴ ligandının gösterimi.....	20
Şekil.3.5. L ⁵ ligandının gösterimi.....	21
Şekil.3.6. L ⁶ ligandının gösterimi.....	21
Şekil.3.7. K ¹ kompleksinin gösterimi.....	22
Şekil.3.8. K ² kompleksinin gösterimi.....	22
Şekil.3.9. K ³ kompleksinin gösterimi.....	23

Şekil.3.10. K^4 kompleksinin gösterimi.....	23
Şekil.3.11. K^5 kompleksinin gösterimi.....	24
Şekil.3.12. K^6 kompleksinin gösterimi.....	24
Şekil.3.13. Ketonların transfer hidorjenasyon reaksiyonları.....	25
Şekil.4.1.a. L^1 ligandının 1H -NMR spektrumu.....	28
Şekil.4.1.b. L^1 ligandının ^{13}C -NMR spektrumu.....	29
Şekil.4.1.c. L^1 ligandının IR spektrumu.....	29
Şekil.4.2.a. L^2 ligandının 1H -NMR spektrumu.....	30
Şekil.4.2.b. L^2 ligandının ^{13}C -NMR spektrumu.....	30
Şekil.4.2.c. L^2 ligandının IR spektrumu	31
Şekil.4.3.a. L^3 ligandının 1H -NMR spektrumu.....	32
Şekil.4.3.b. L^3 ligandının ^{13}C -NMR spektrumu.....	32
Şekil.4.3.c. L^3 ligandının IR spektrumu.....	33
Şekil.4.4.a. L^4 ligandının 1H -NMR spektrumu.....	34
Şekil.4.4.b. L^4 ligandının ^{13}C -NMR spektrumu.....	34
Şekil.4.4.c. L^4 ligandının IR spektrumu.....	35
Şekil.4.5.a. L^5 ligandının 1H -NMR spektrumu.....	36
Şekil.4.5.b. L^5 ligandının ^{13}C -NMR spektrumu.....	36
Şekil.4.5.c. L^5 ligandının IR spektrumu.....	37
Şekil.4.6.a. L^6 ligandının 1H -NMR spektrumu.....	38
Şekil.4.6.b. L^6 ligandının ^{13}C -NMR spektrumu.....	38
Şekil.4.6.c. L^6 ligandının IR spektrumu.....	39
Şekil.4.7.a. K^1 kompleksinin 1H -NMR spektrumu.....	40
Şekil.4.7.b. K^1 kompleksinin ^{13}C -NMR spektrumu.....	40

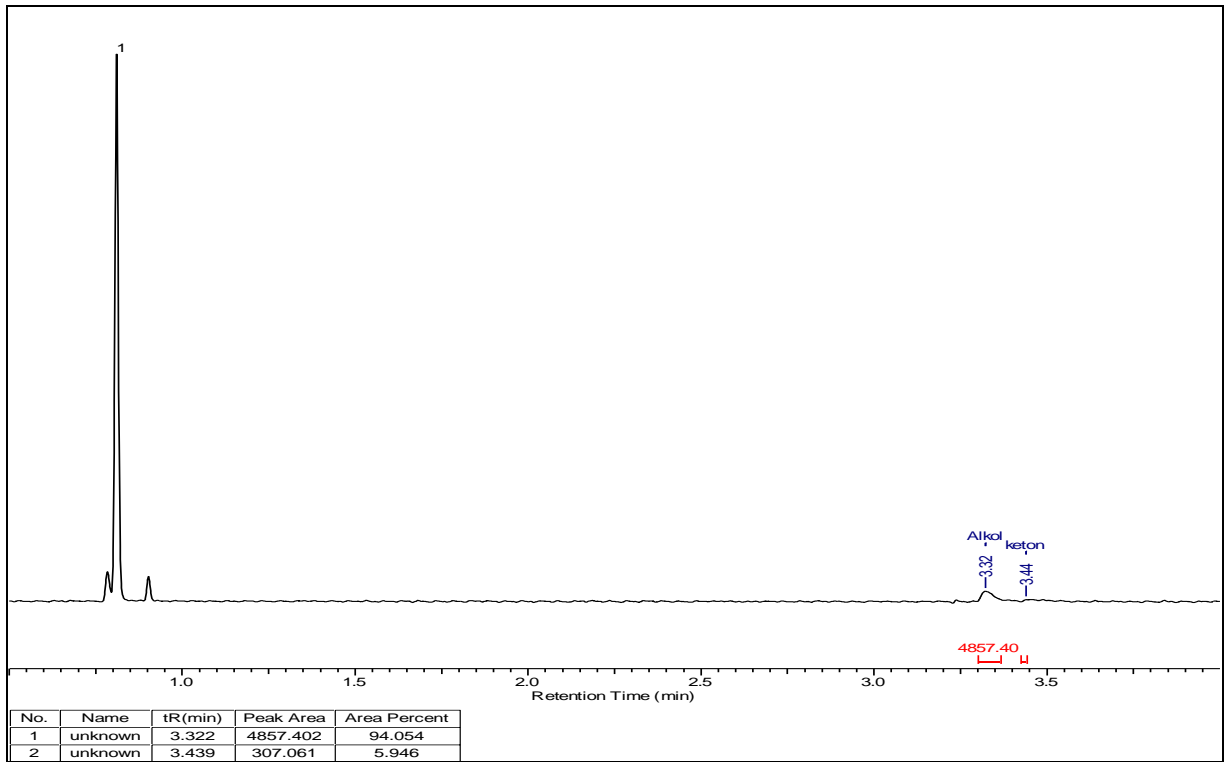
Şekil.4.7.c. K ¹ kompleksinin IR spektrumu.....	41
Şekil.4.8.a. K ² kompleksinin ¹ H-NMR spektrumu.....	42
Şekil.4.8.b. K ² kompleksinin ¹³ C-NMR spektrumu.....	42
Şekil.4.8.c. K ² kompleksinin IR spektrumu.....	43
Şekil.4.9.a. K ³ kompleksinin ¹ H-NMR spektrumu.....	44
Şekil.4.9.b. K ³ kompleksinin ¹³ C-NMR spektrumu.....	44
Şekil.4.9.c. K ³ kompleksinin IR spektrumu.....	45
Şekil.4.10.a. K ⁴ kompleksinin ¹ H-NMR spektrumu.....	46
Şekil.4.10.b. K ⁴ kompleksinin ¹³ C-NMR spektrumu.....	46
Şekil.4.10.c. K ⁴ kompleksinin IR spektrumu.....	47
Şekil.4.11.a. K ⁵ kompleksinin ¹ H-NMR spektrumu.....	48
Şekil.4.11.b. K ⁵ kompleksinin ¹³ C-NMR spektrumu.....	48
Şekil.4.11.c. K ⁵ kompleksinin IR spektrumu.....	49
Şekil.4.12.a. K ⁶ kompleksinin ¹ H-NMR spektrumu.....	50
Şekil.4.12.b. K ⁶ kompleksinin ¹³ C-NMR spektrumu.....	50
Şekil.4.12.c. K ⁶ kompleksinin IR spektrumu.....	51

ÇİZELGELER

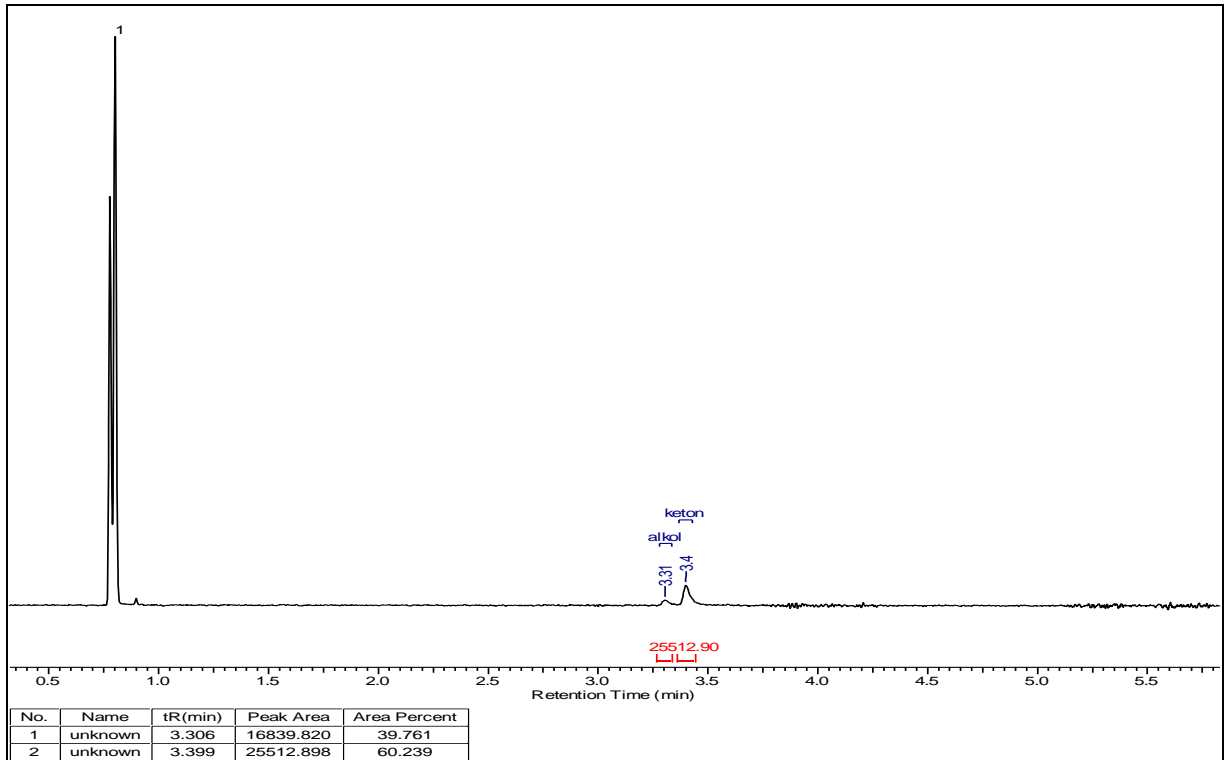
Sayfa No

Çizelge 4-1. Transfer hidrojenasyon reaksiyonlarda 2-propanol kullanımı.....	51
Çizelge 4-2. Transfer hidrojenasyon reaksiyonlarında katalizör miktarı	52
Çizelge 4-3. Transfer hidrojenasyon reaksiyonlarda sıcaklık.....	53
Çizelge 4-4. Asetofenon türevlerinin transfer hidrojenasyon reaksiyonları.....	54

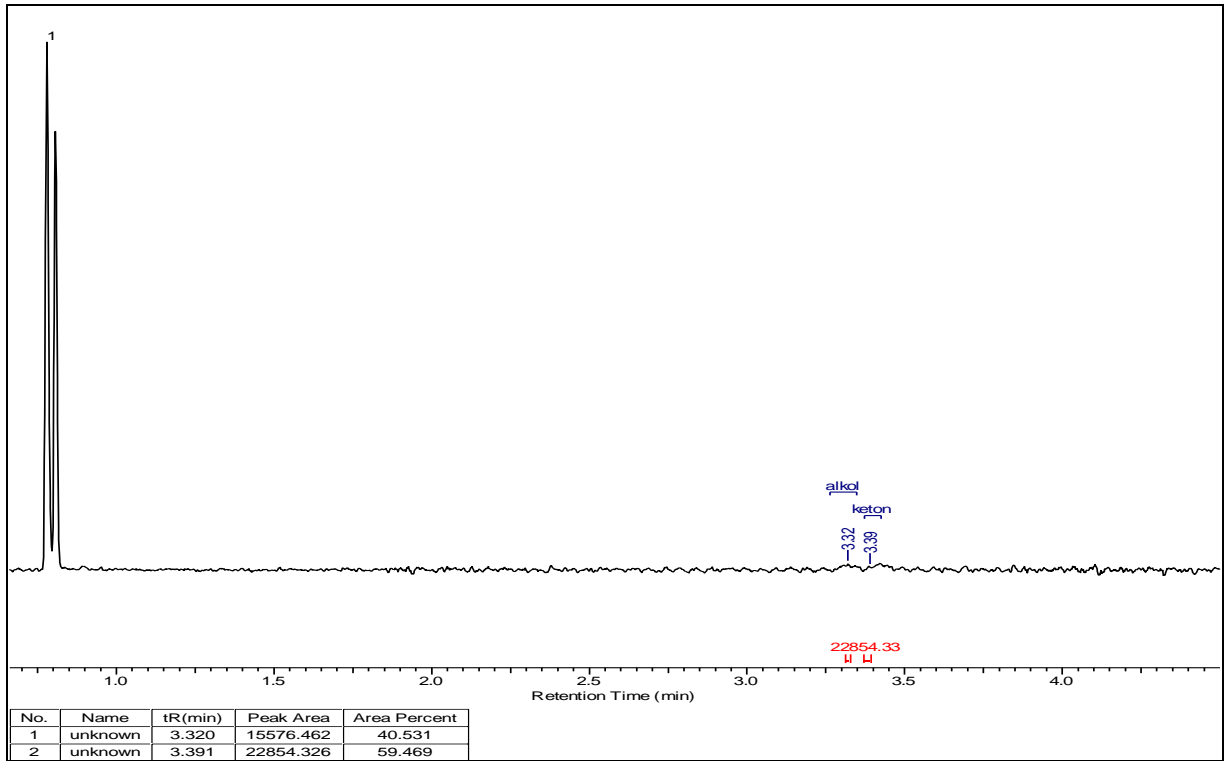
EKLER



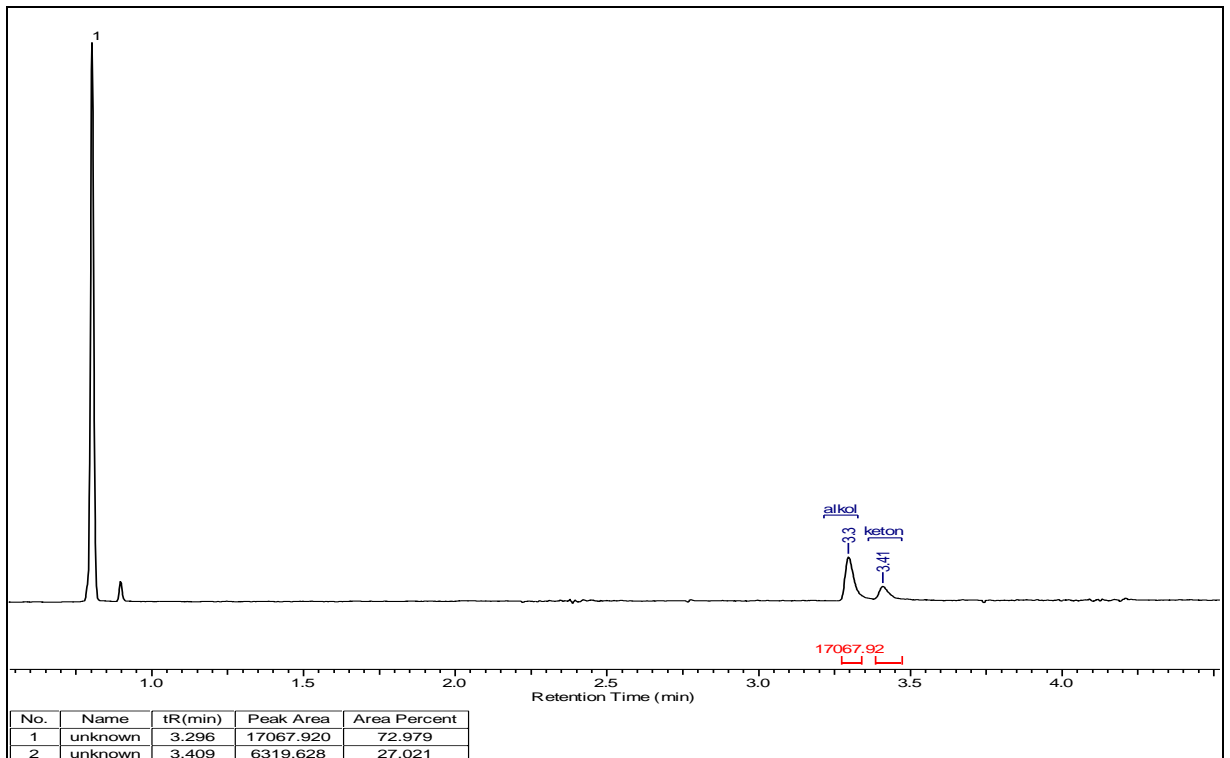
Ek 1. K¹ kompleksinin asetofenon transfer hidrojenasyon reaksiyonu GC spektrumu



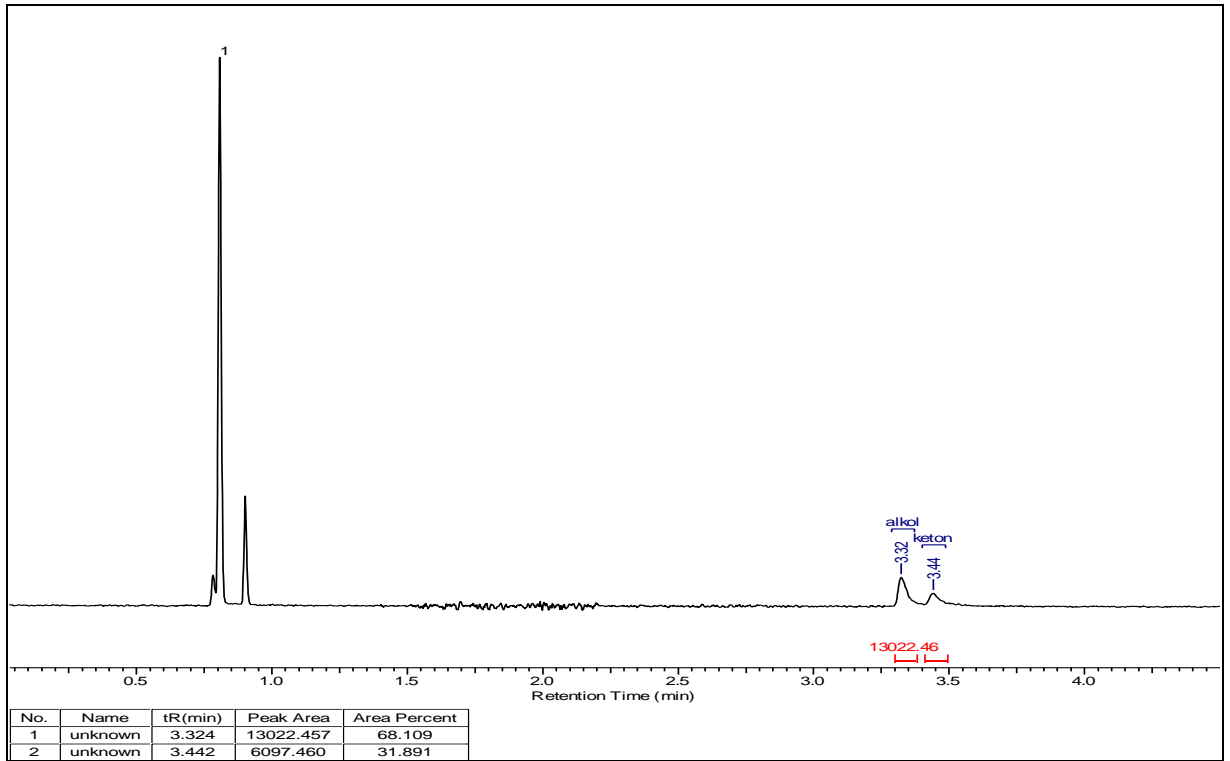
Ek 2. K² kompleksinin asetofenon transfer hidrojenasyon reaksiyonu GC spektrumu



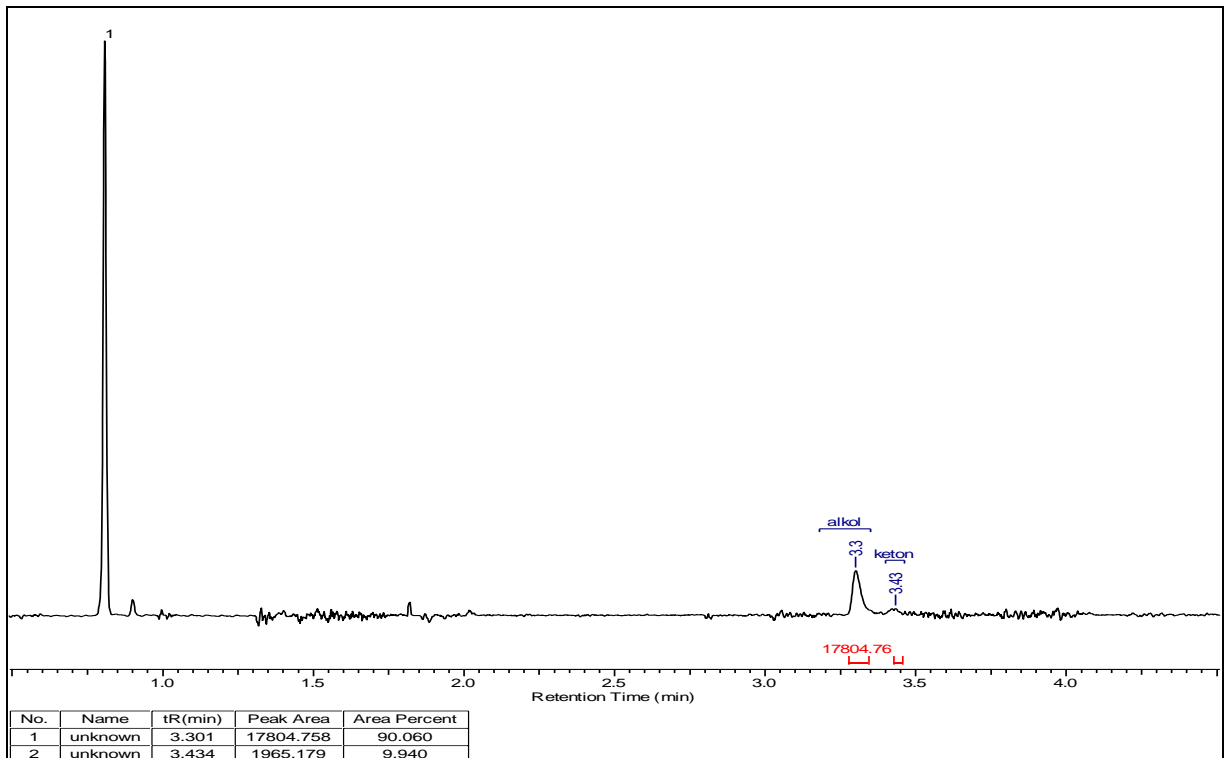
Ek 3. K^3 kompleksinin asetofenon transfer hidrojenasyon reaksiyonu GC spektrumu



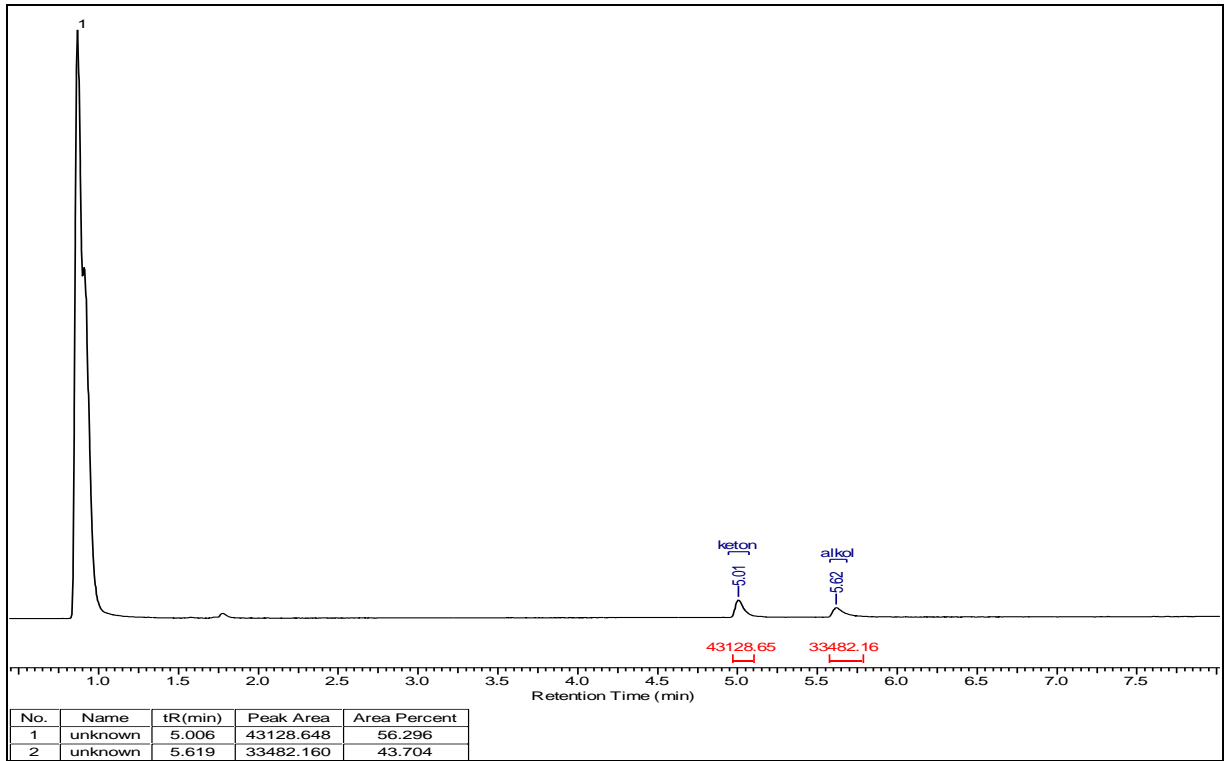
Ek 4. K^4 kompleksinin asetofenon transfer hidrojenasyon reaksiyonu GC spektrumu



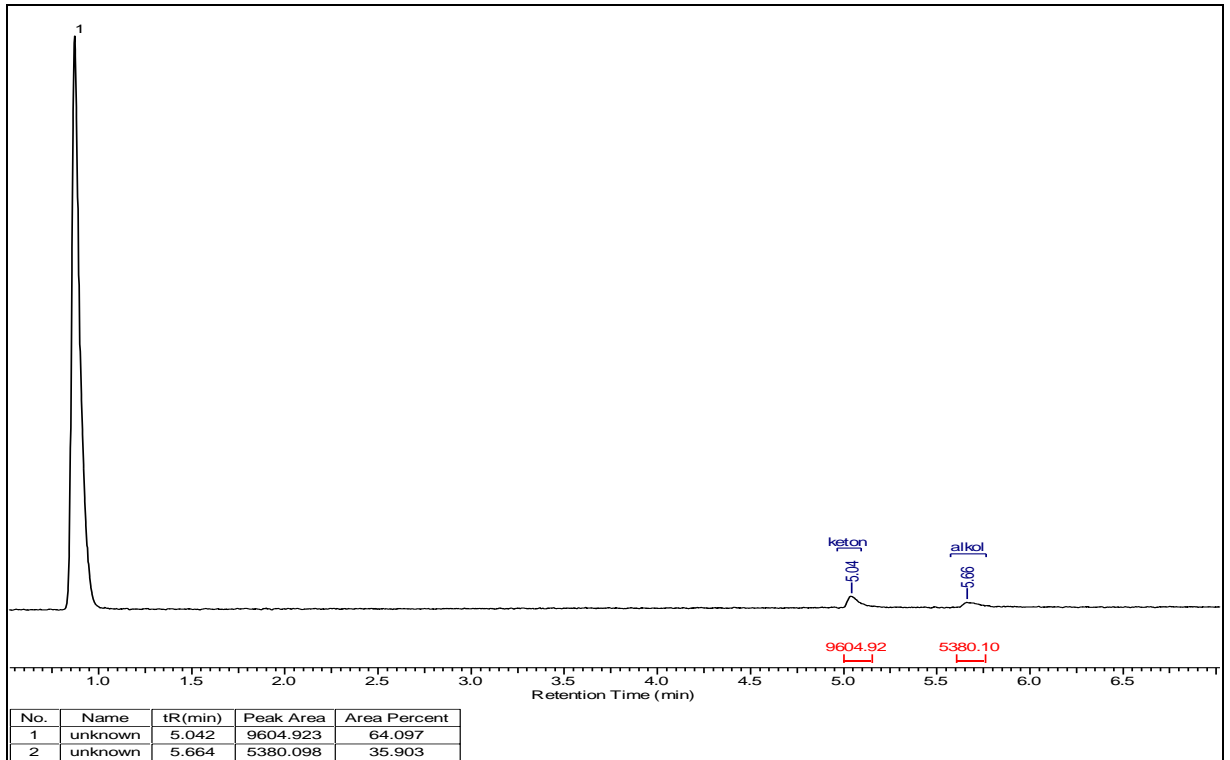
Ek 5. K⁵ kompleksinin asetofenon transfer hidrojenasyon reaksiyonu GC spektrumu



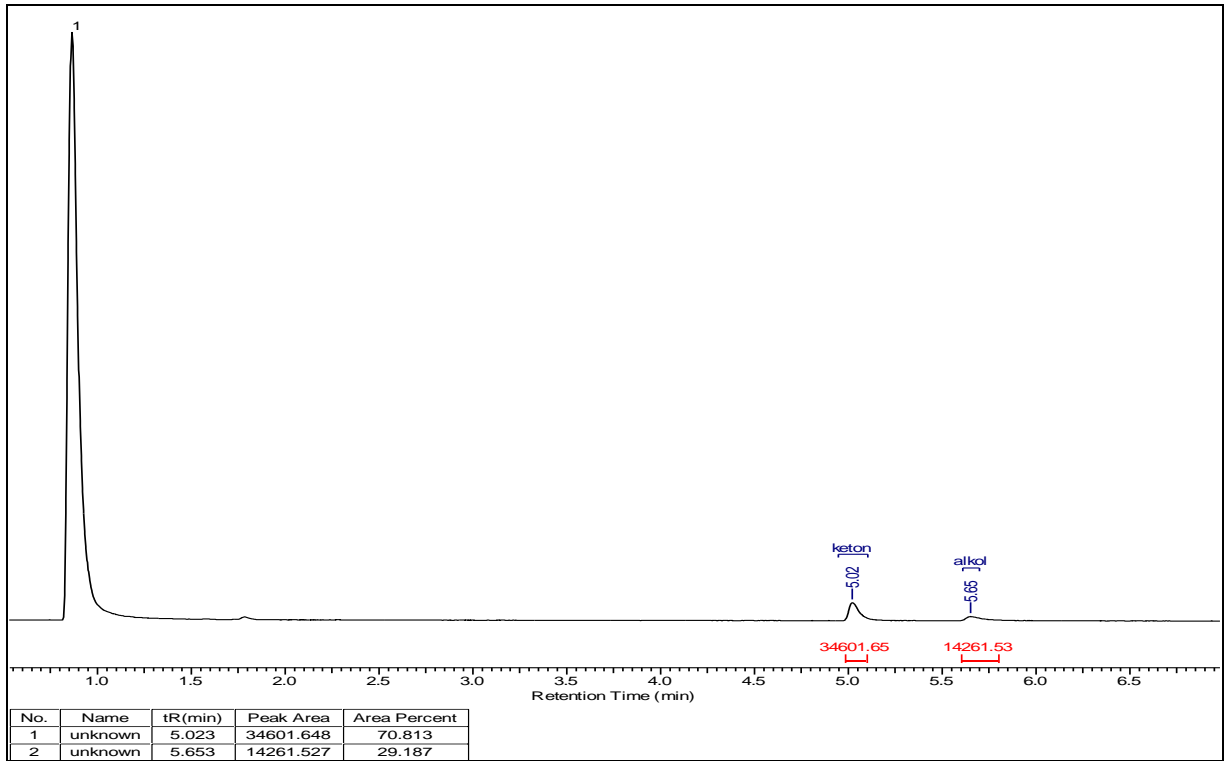
Ek 6. K⁶ kompleksinin asetofenon transfer hidrojenasyon reaksiyonu GC spektrumu



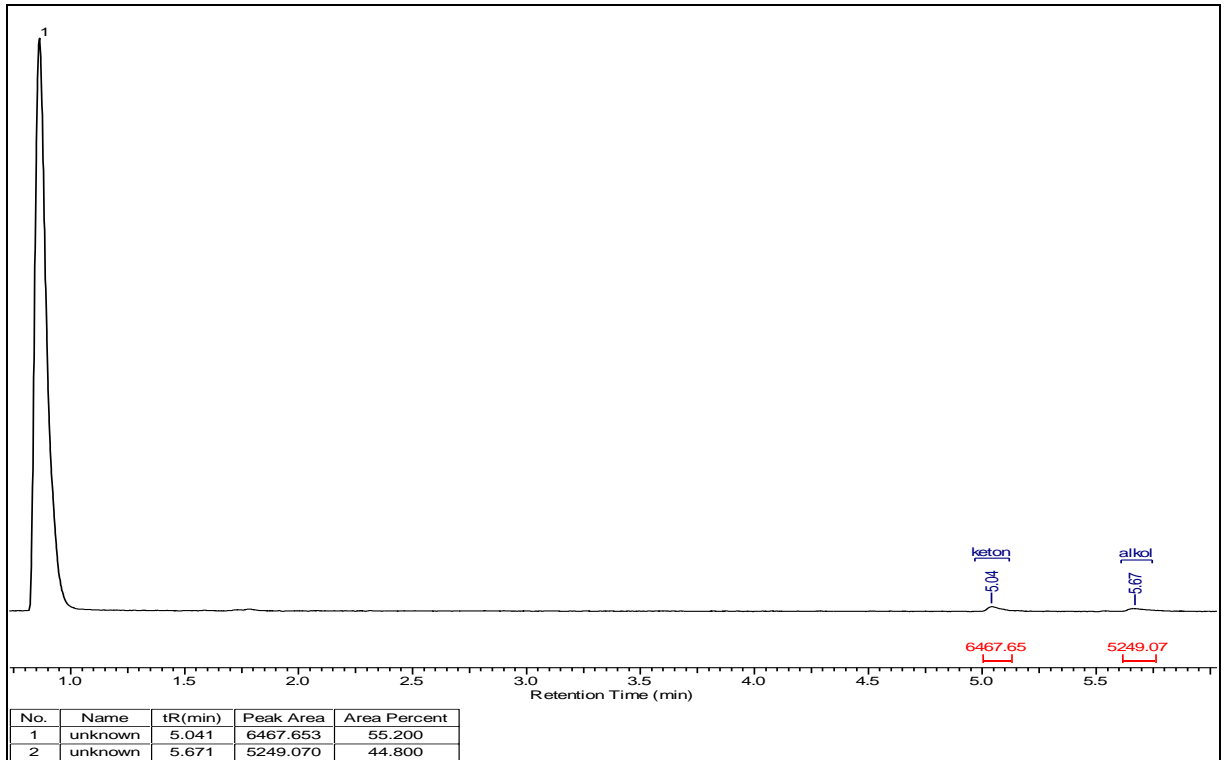
Ek 7. K^1 kompleksinin 4-bromoasetofenon transfer hidrojenasyon reaksiyonu GC spektrumu



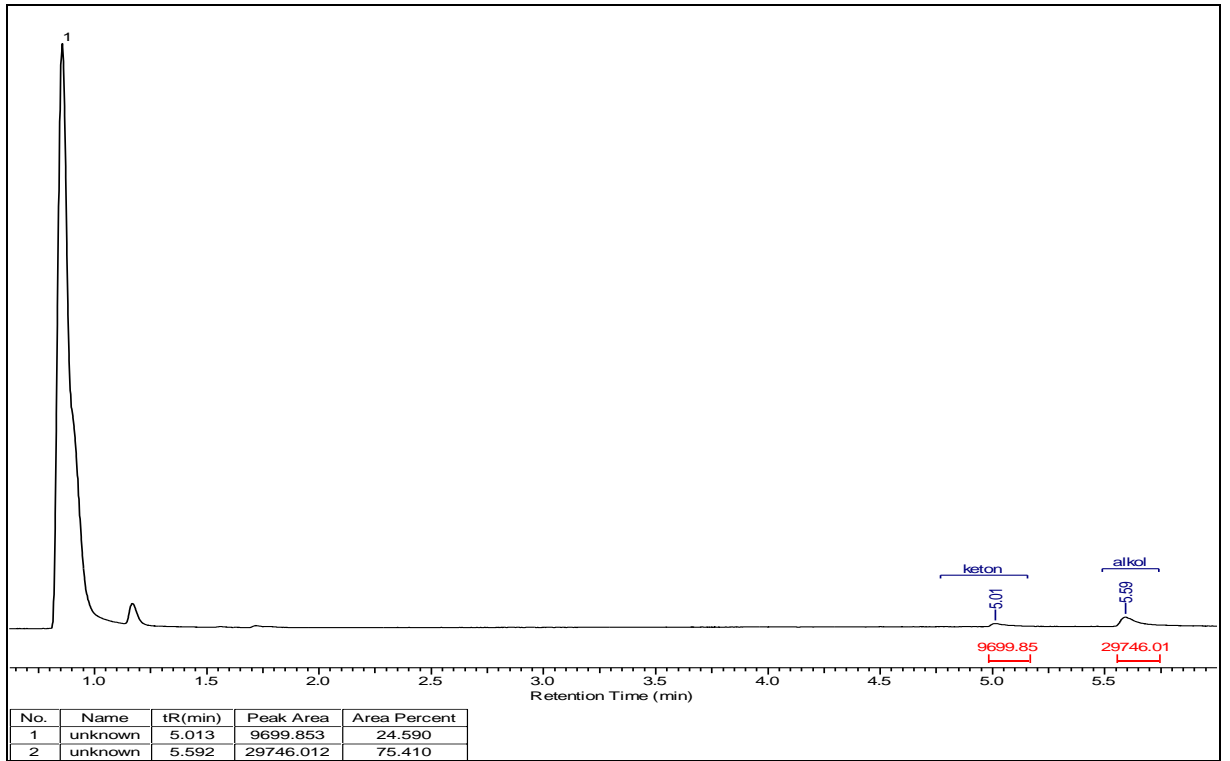
Ek 8. K^2 kompleksinin 4-bromoasetofenon transfer hidrojenasyon reaksiyonu GC sonucu



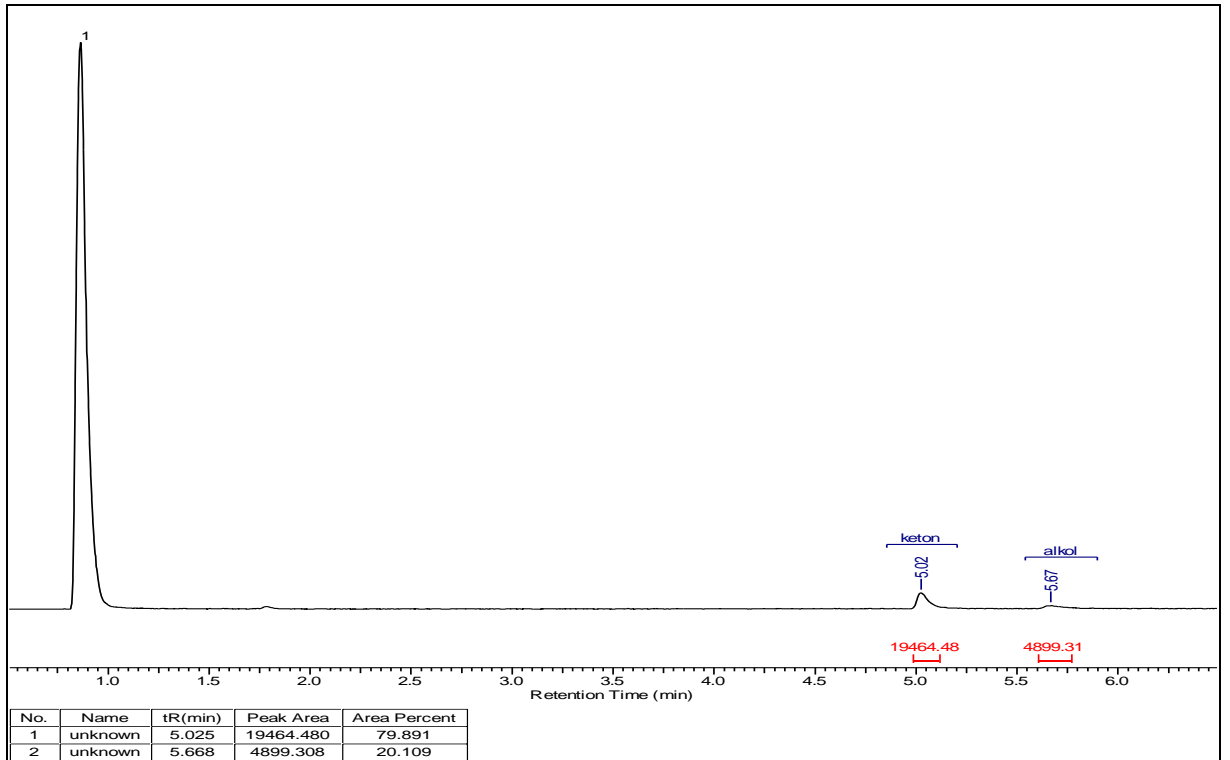
Ek 9. K^3 kompleksinin 4-bromoasetofenon transfer hidrojenasyon reaksiyonu GC spektrumu



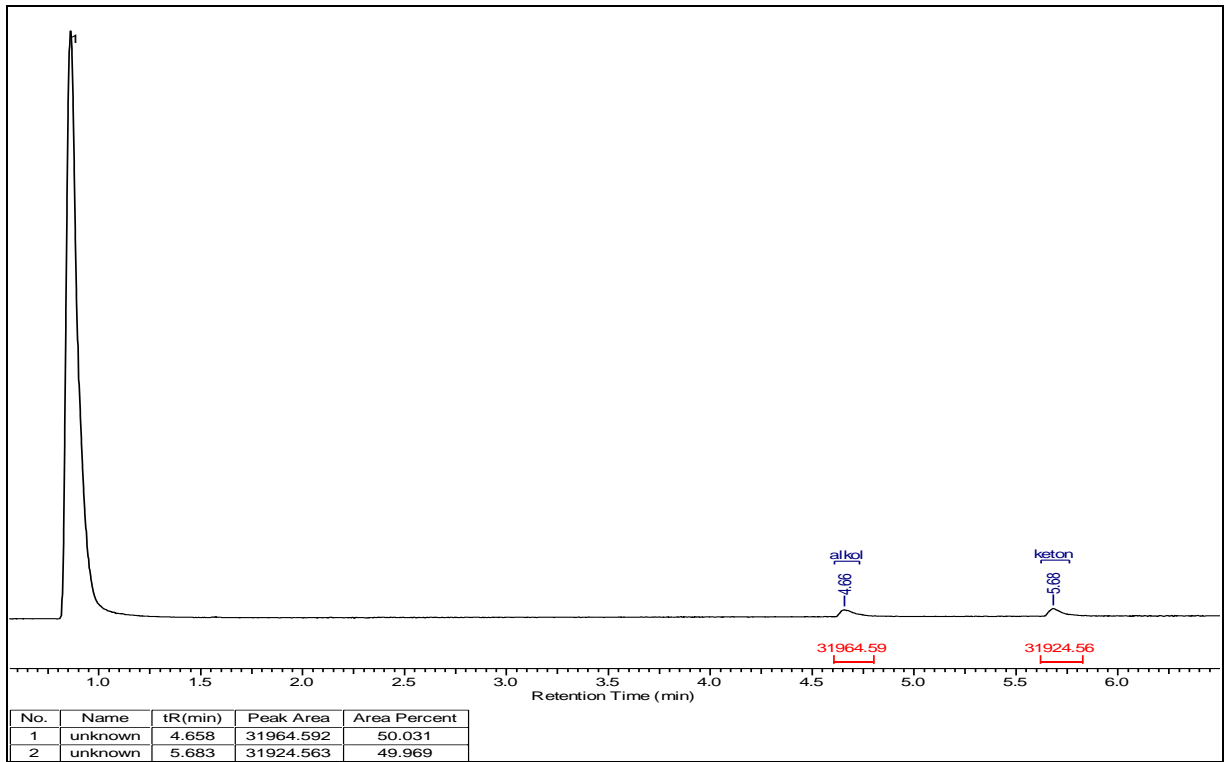
Ek 10. K^4 kompleksinin 4-bromoasetofenon transfer hidrojenasyon reaksiyonu GC spektrumu



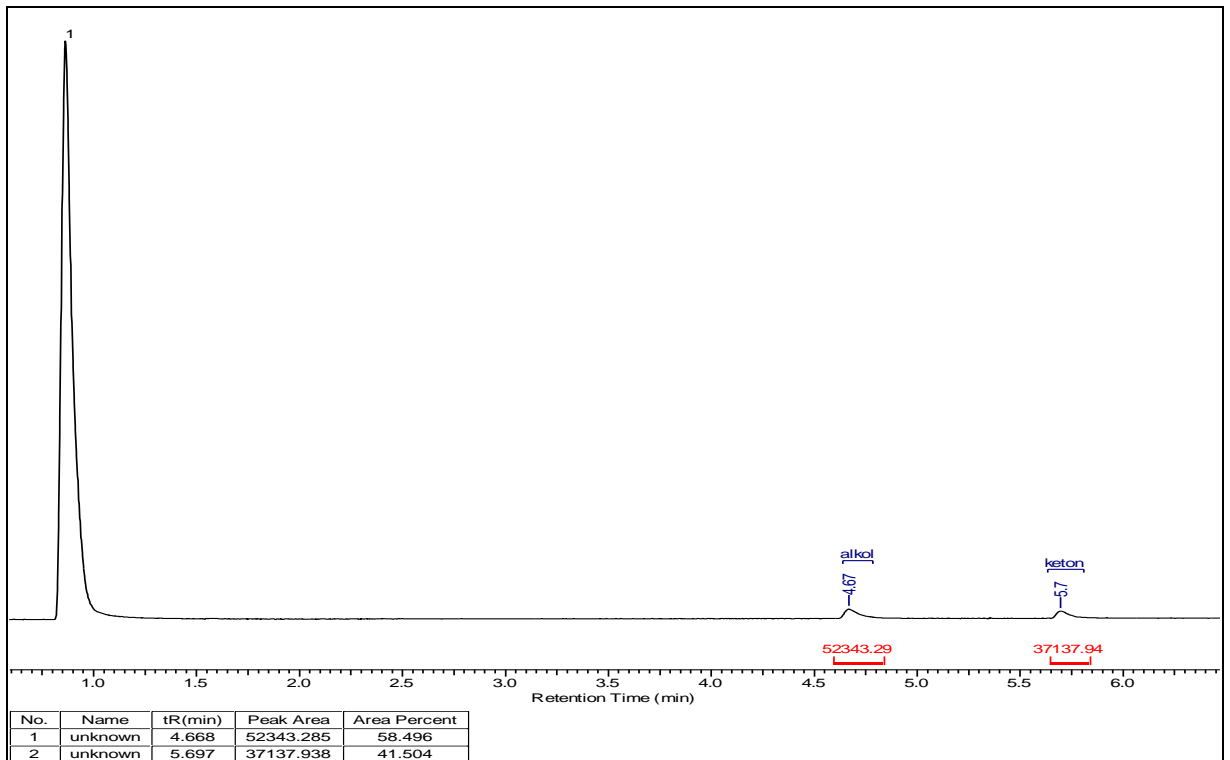
Ek 11. K^5 kompleksinin 4-bromoasetofenon transfer hidrojenasyon reaksiyonu GC spektrumu



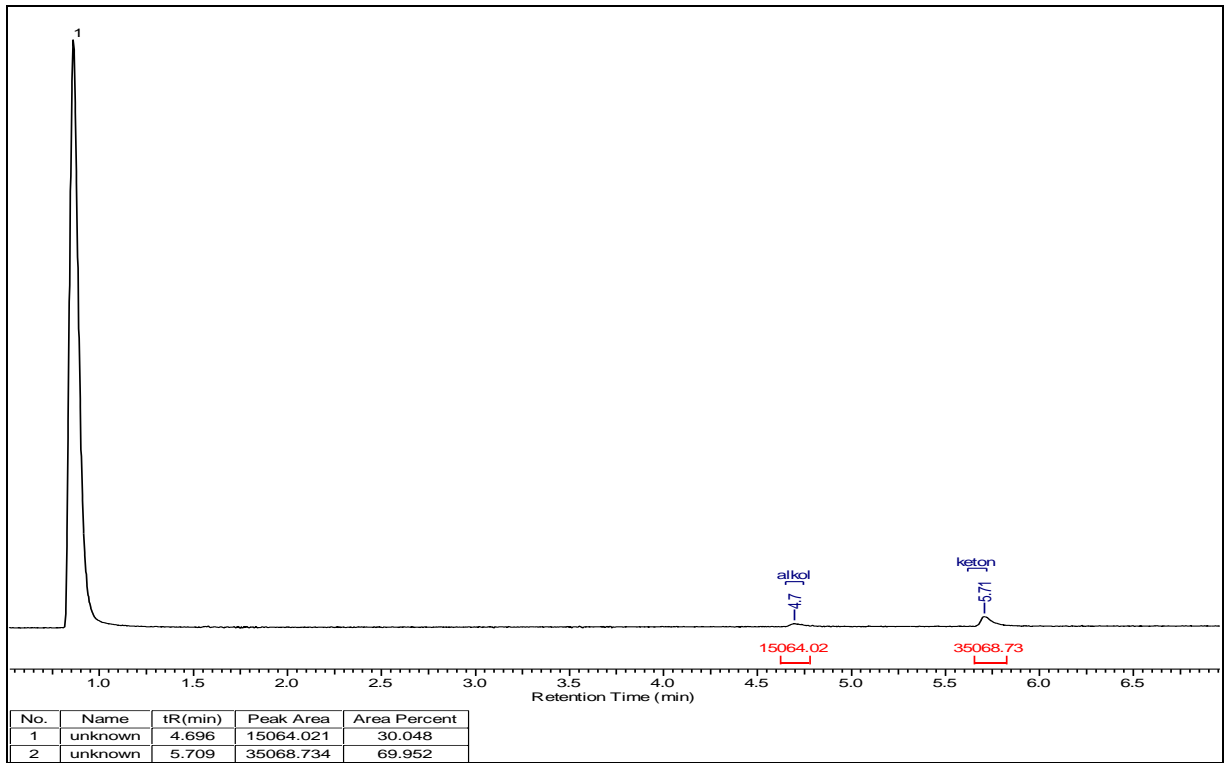
Ek 12. K^6 kompleksinin 4-bromoasetofenon transfer hidrojenasyon reaksiyonu GC spektrumu



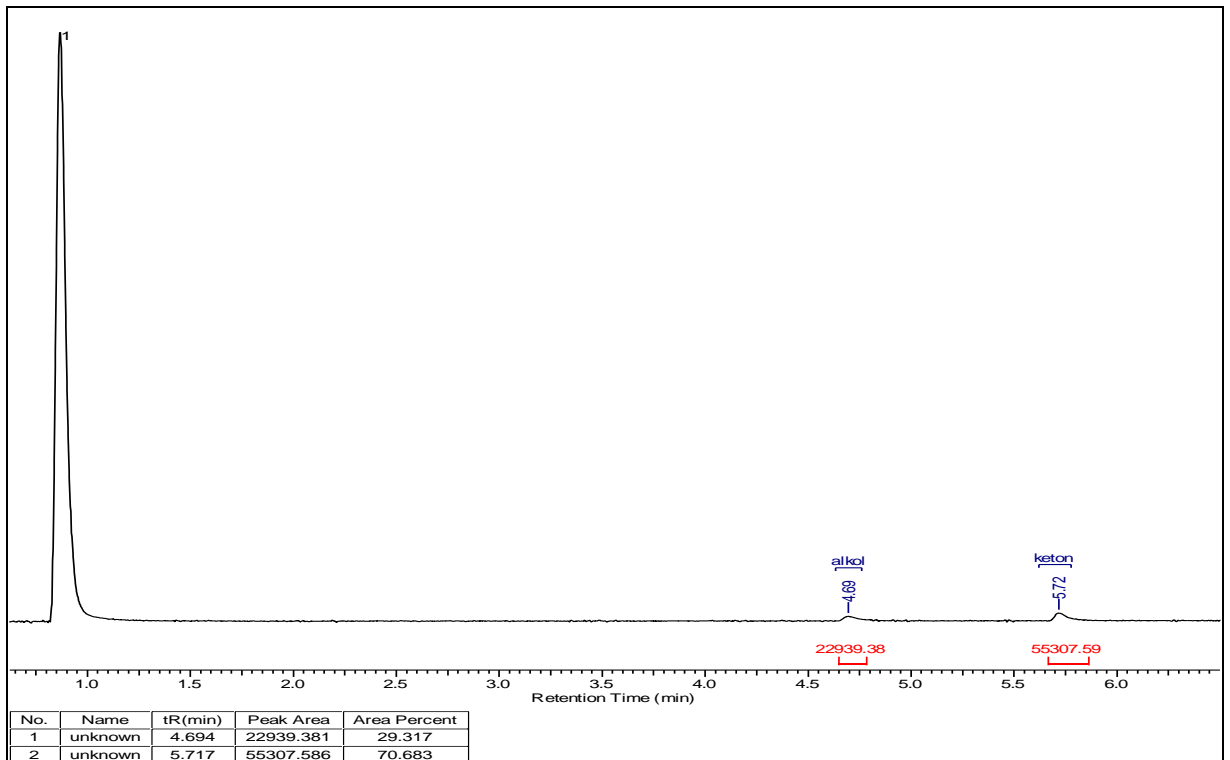
Ek 13. K¹ kompleksinin 4-metoksiasetofenon transfer hidrojenasyon reaksiyonu GC spektrumu



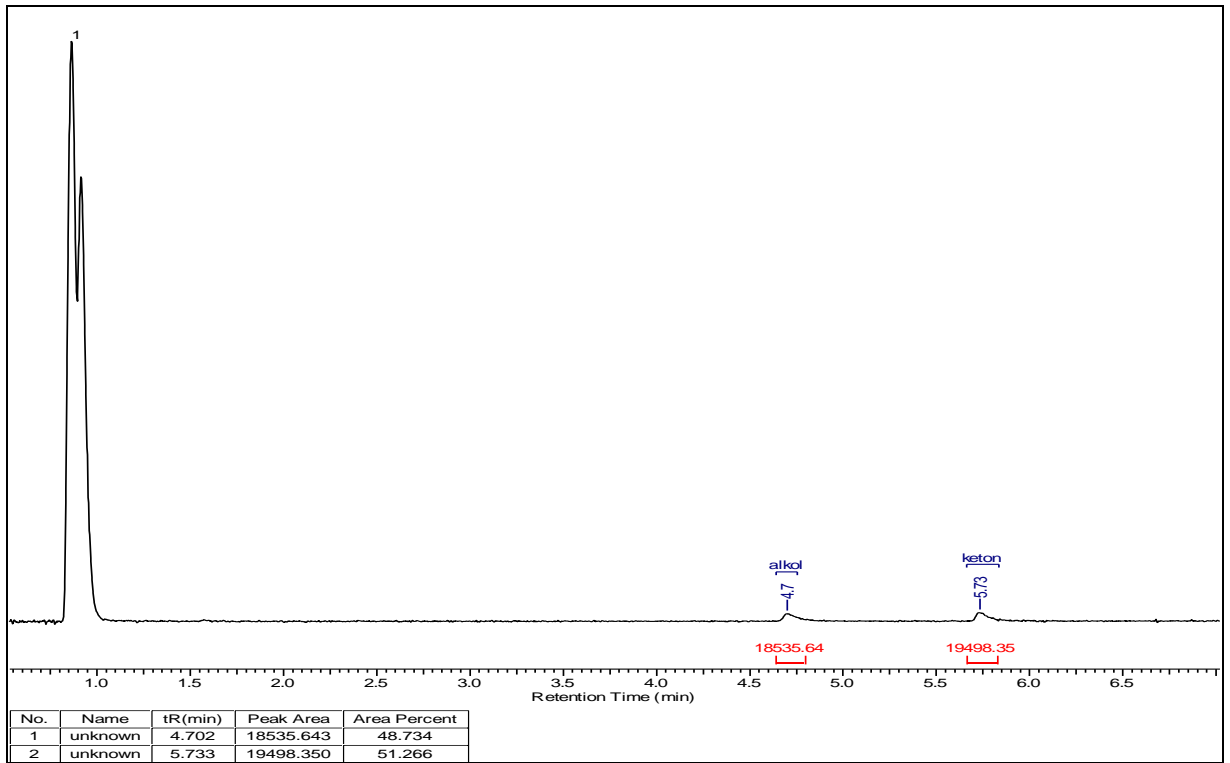
Ek 14. K² kompleksinin 4-metoksiasetofenon transfer hidrojenasyon reaksiyonu GC spektrumu



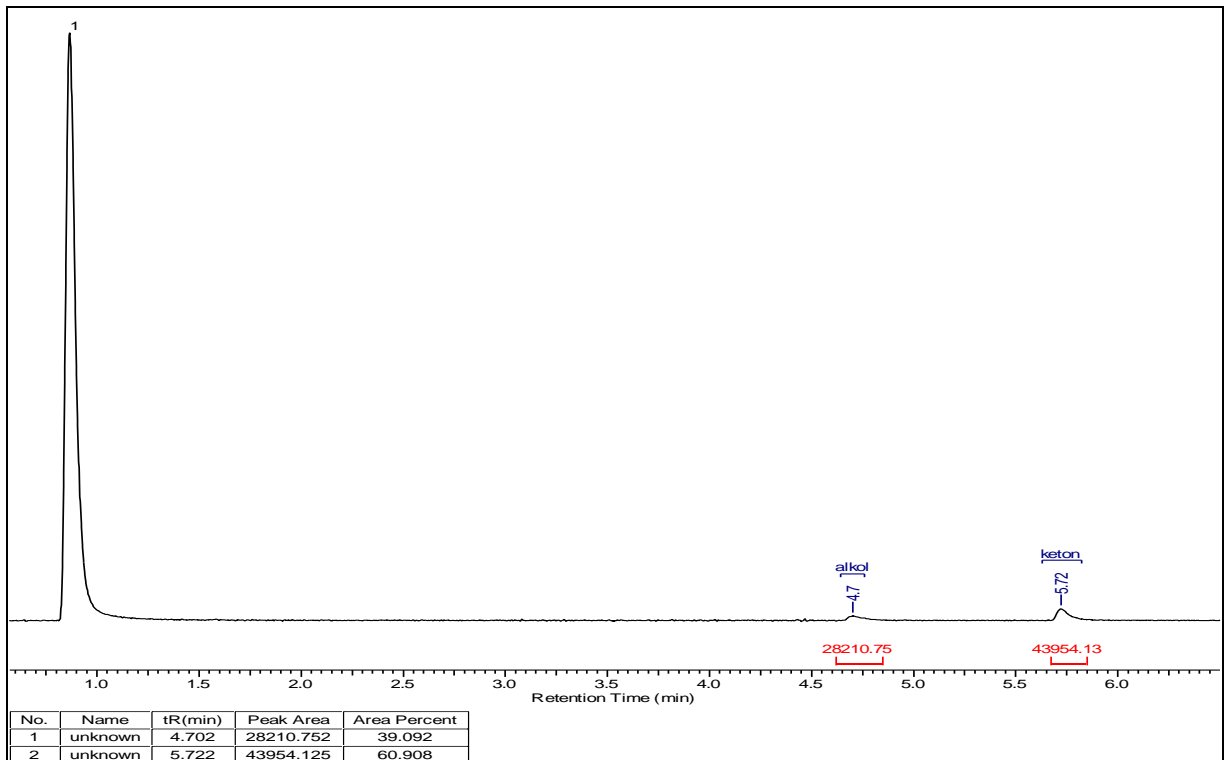
Ek 15. K³ kompleksinin 4-metoksiasetofenon transfer hidrojenasyon reaksiyonu GC spektrumu



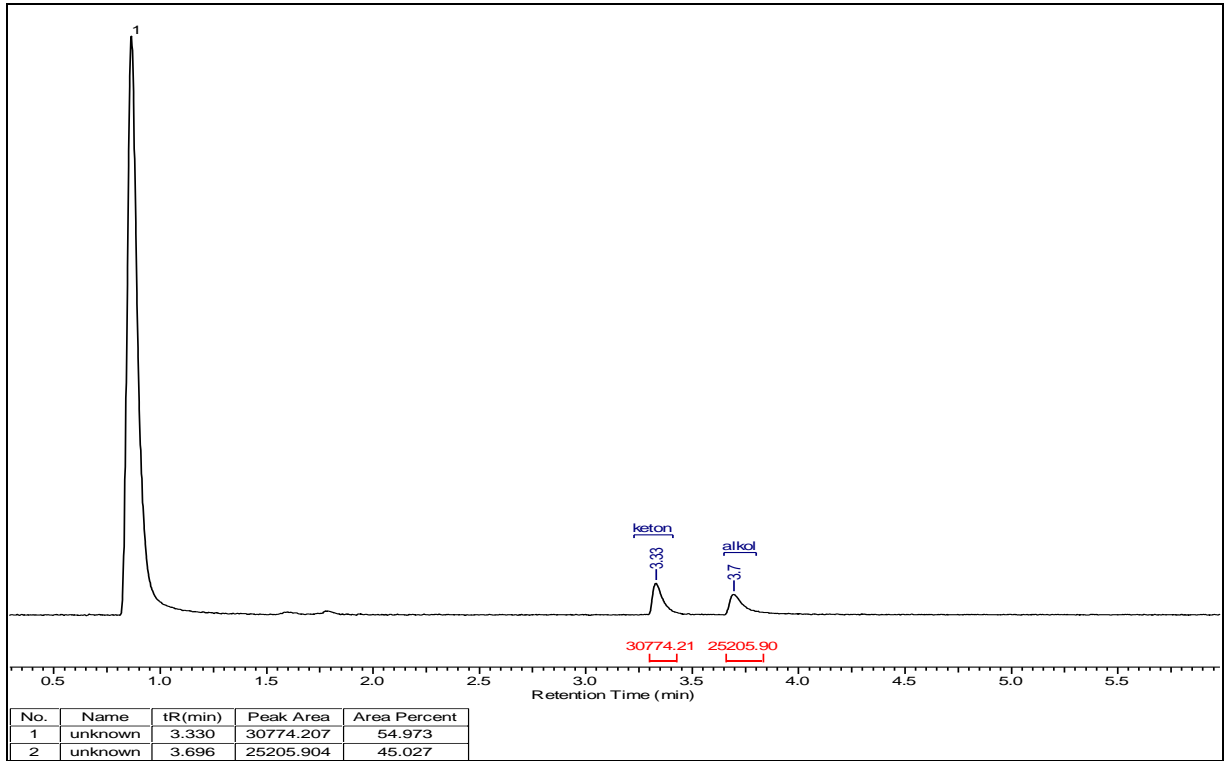
Ek 16. K⁴ kompleksinin 4-metoksiasetofenon transfer hidrojenasyon reaksiyonu GC spektrumu



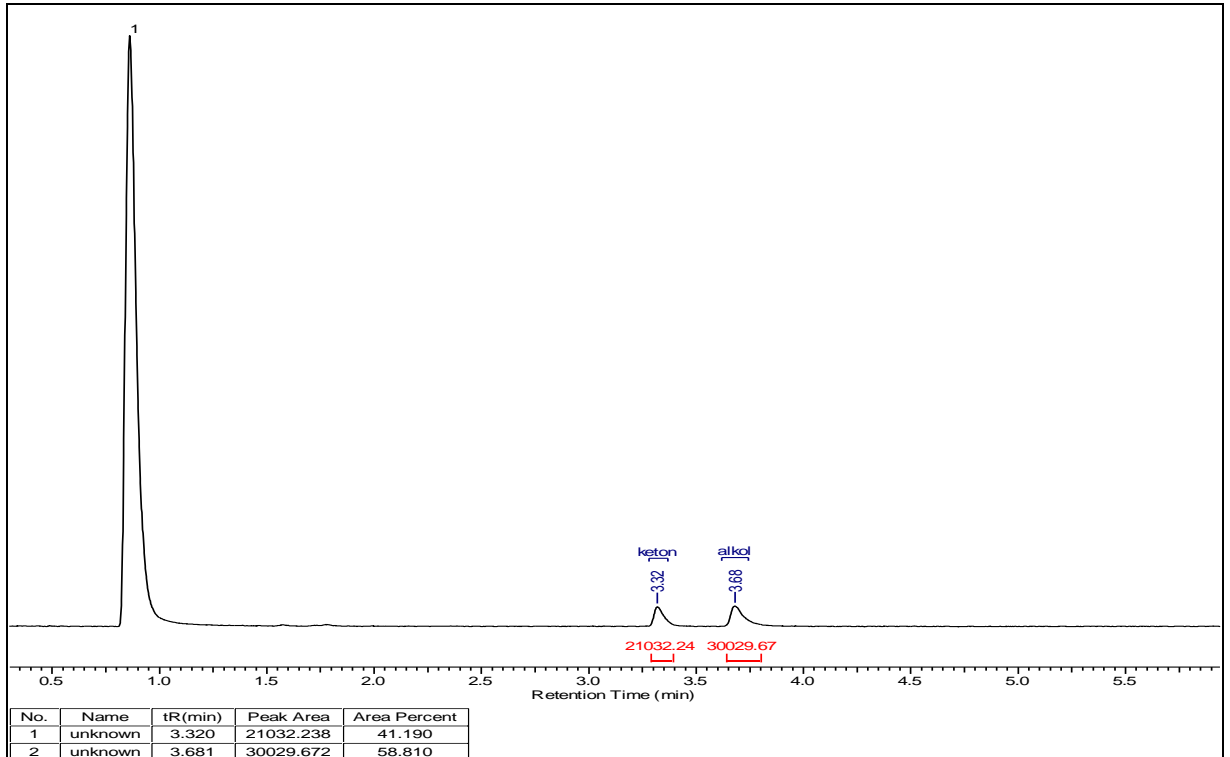
Ek 17. K⁵ kompleksinin 4-metoksiasetofenon transfer hidrojenasyon reaksiyonu GC spektrumu



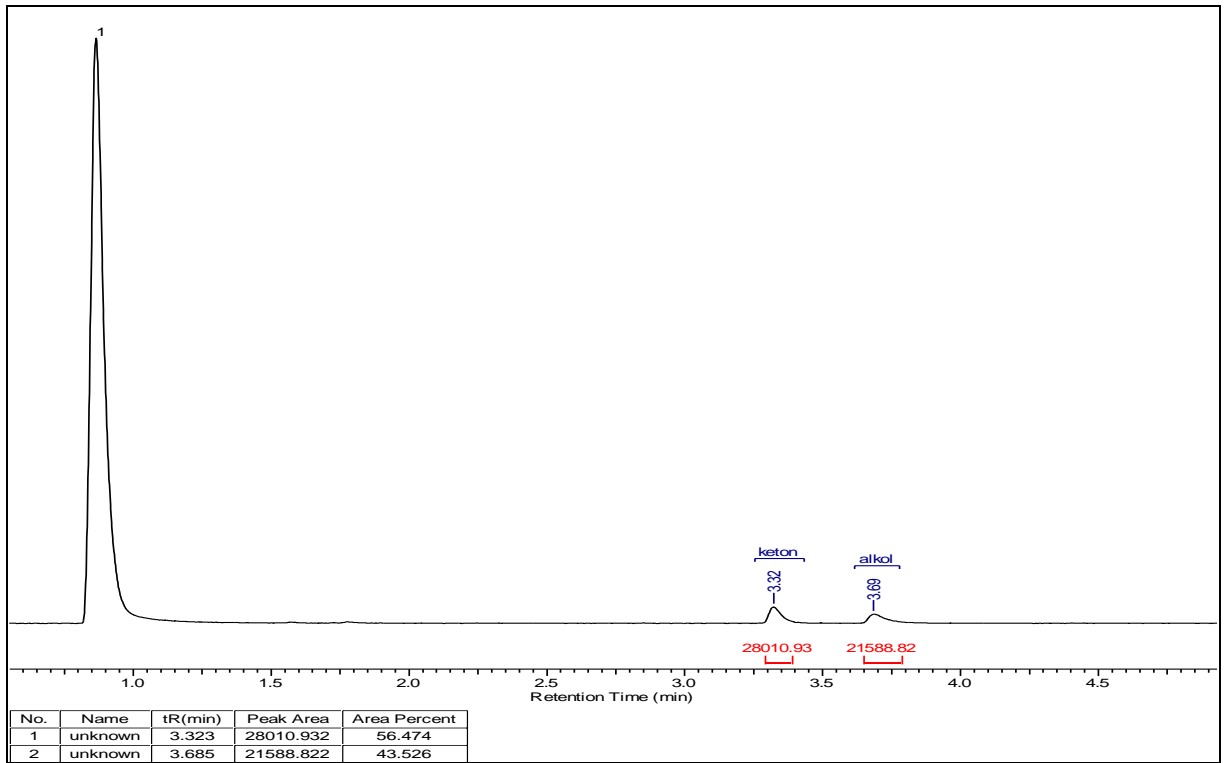
Ek 18. K⁶ kompleksinin 4-metoksiasetofenon transfer hidrojenasyon reaksiyonu GC spektrumu



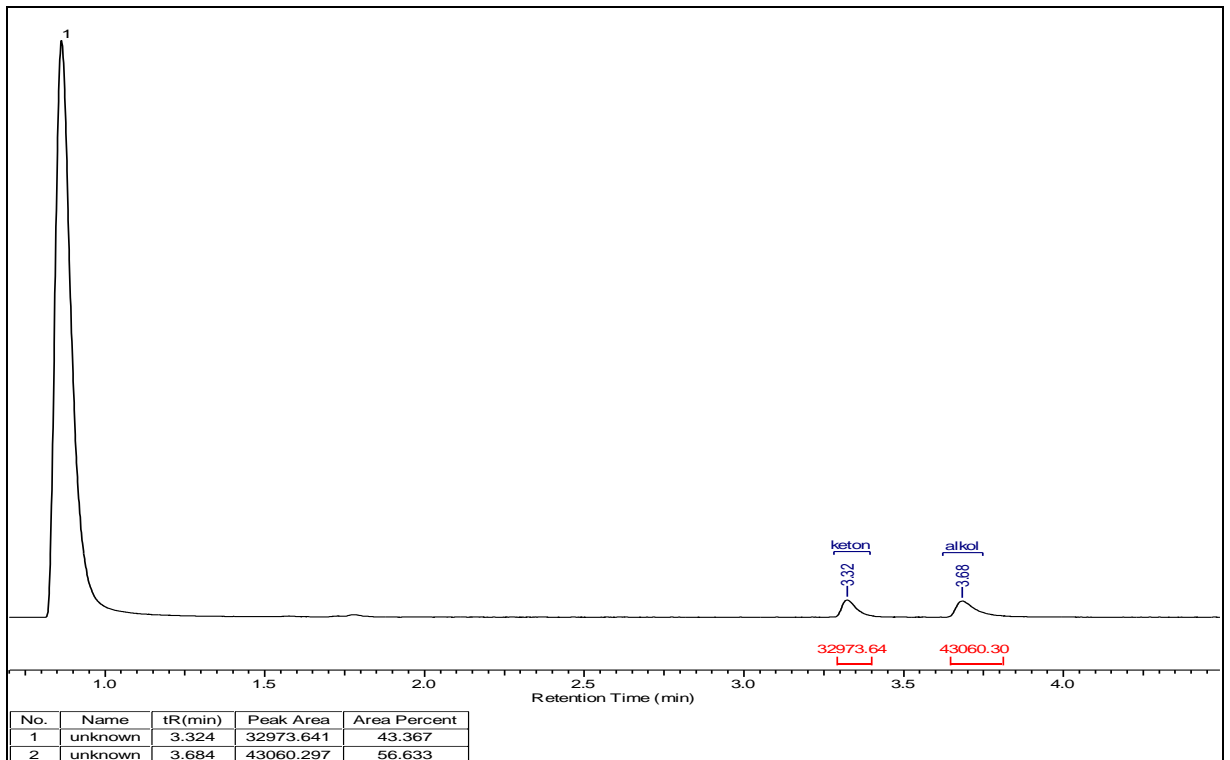
Ek 19. K¹ kompleksinin 4-kloroasetofenon transfer hidrojenasyon reaksiyonu GC spektrumu



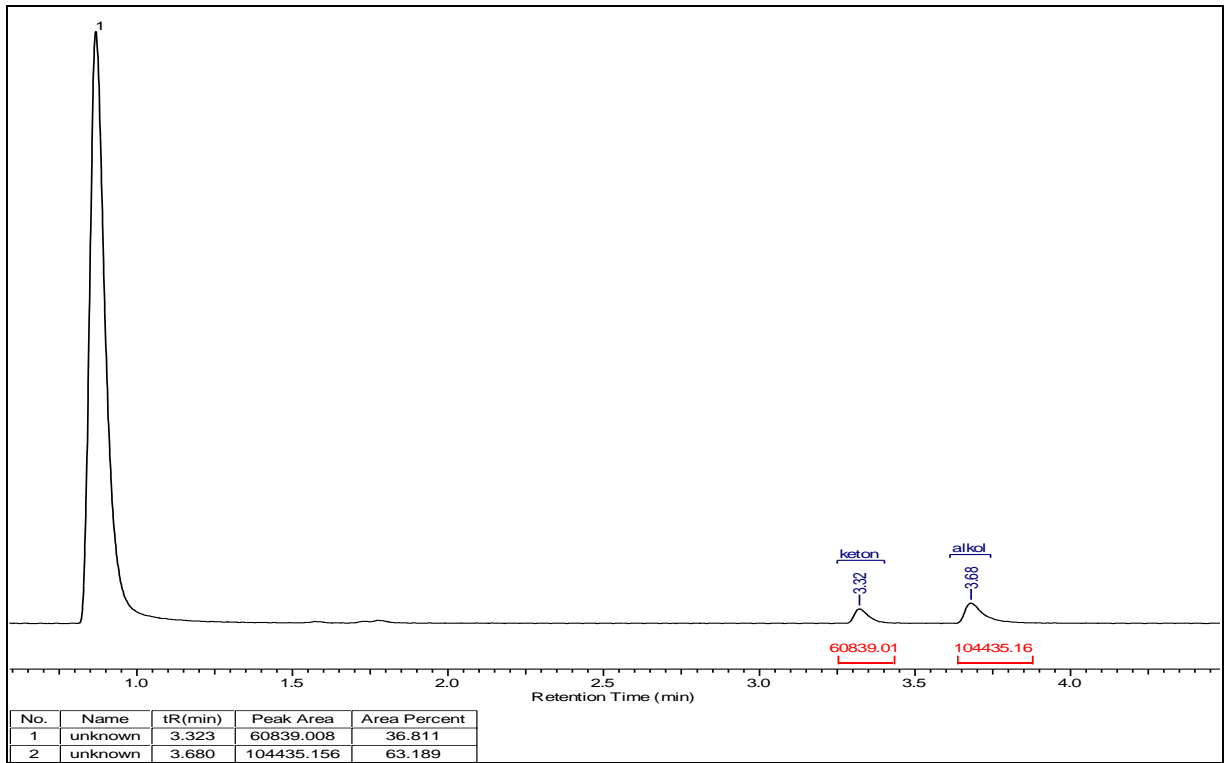
Ek 20. K² kompleksinin 4-kloroasetofenon transfer hidrojenasyon reaksiyonu GC spektrumu



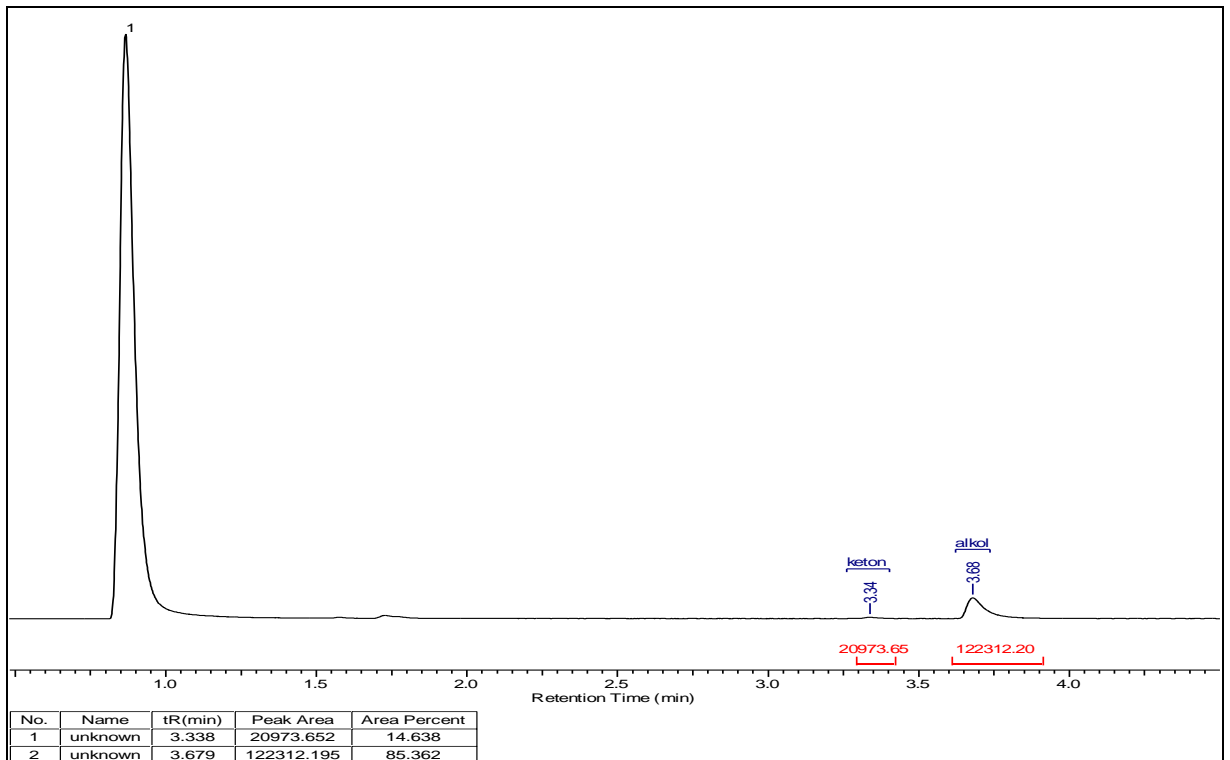
Ek 21. K³ kompleksinin 4-kloroasetofenon transfer hidrojenasyon reaksiyonu GC spektrumu



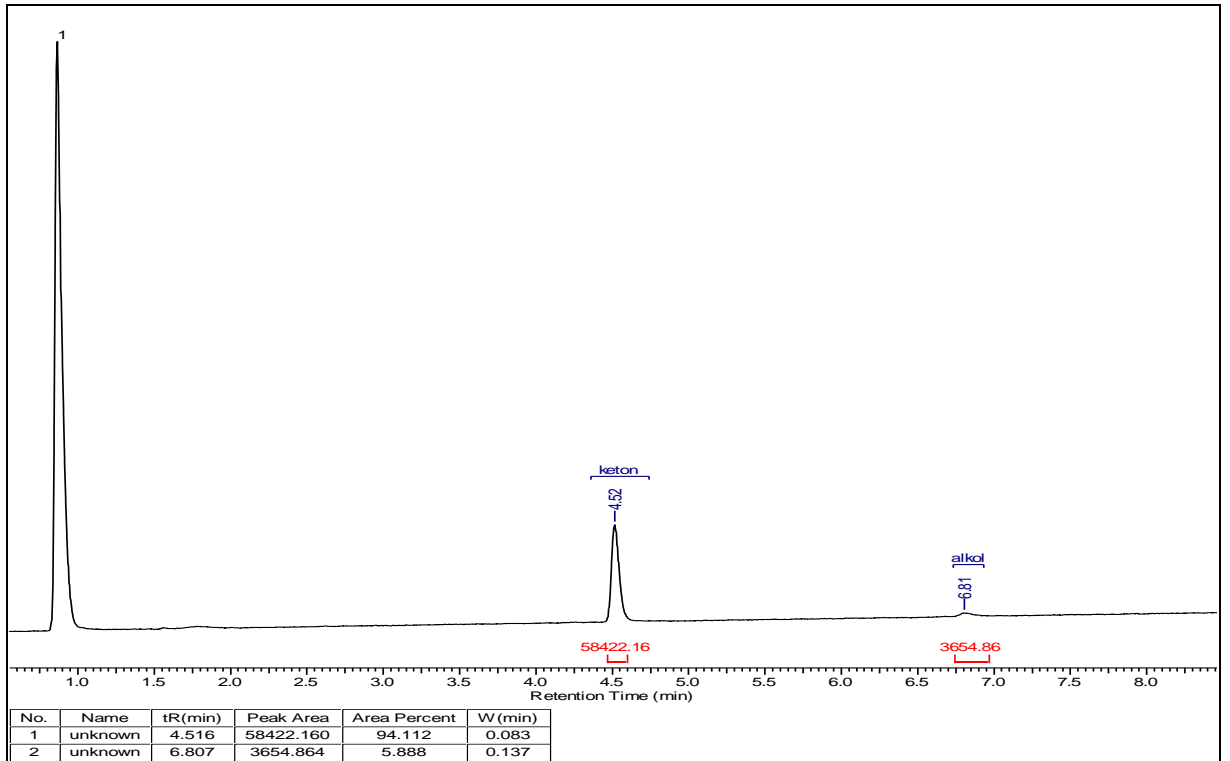
Ek 22. K⁴ kompleksinin 4-kloroasetofenon transfer hidrojenasyon reaksiyonu GC spektrumu



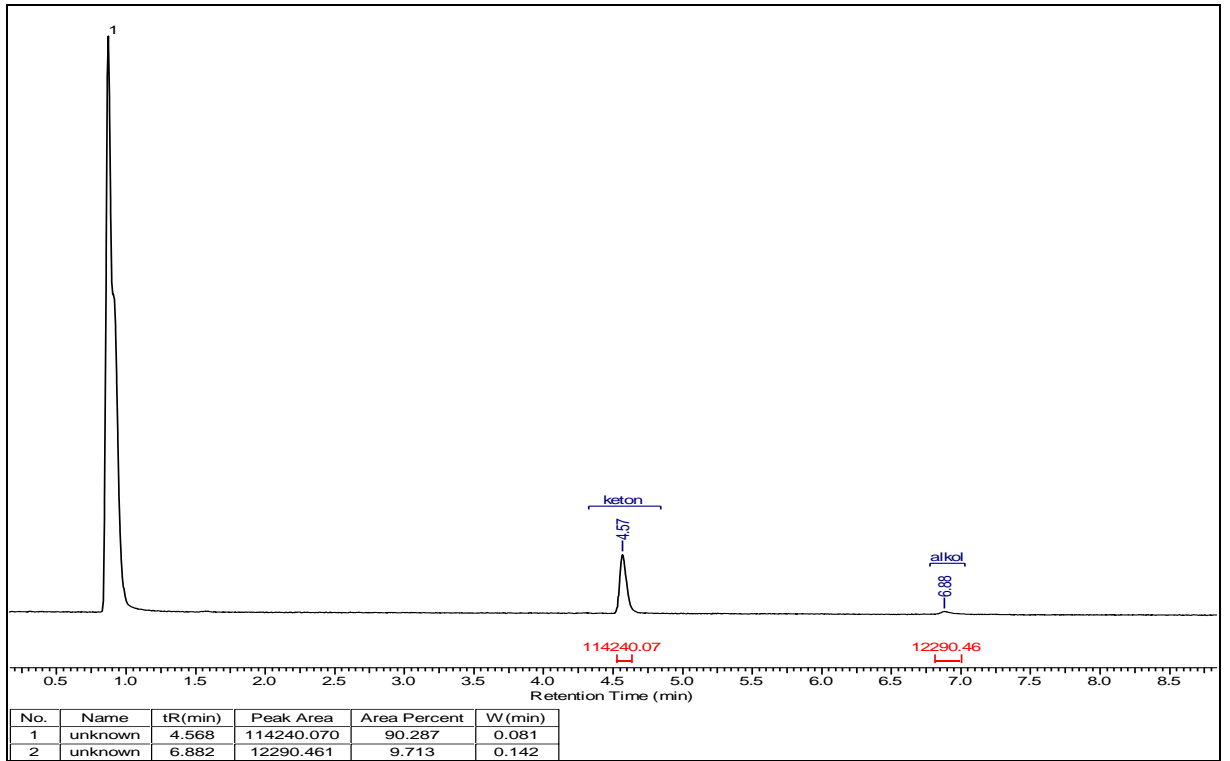
Ek 23. K⁵ kompleksinin 4-kloroasetofenon transfer hidrojenasyon reaksiyonu GC spektrumu



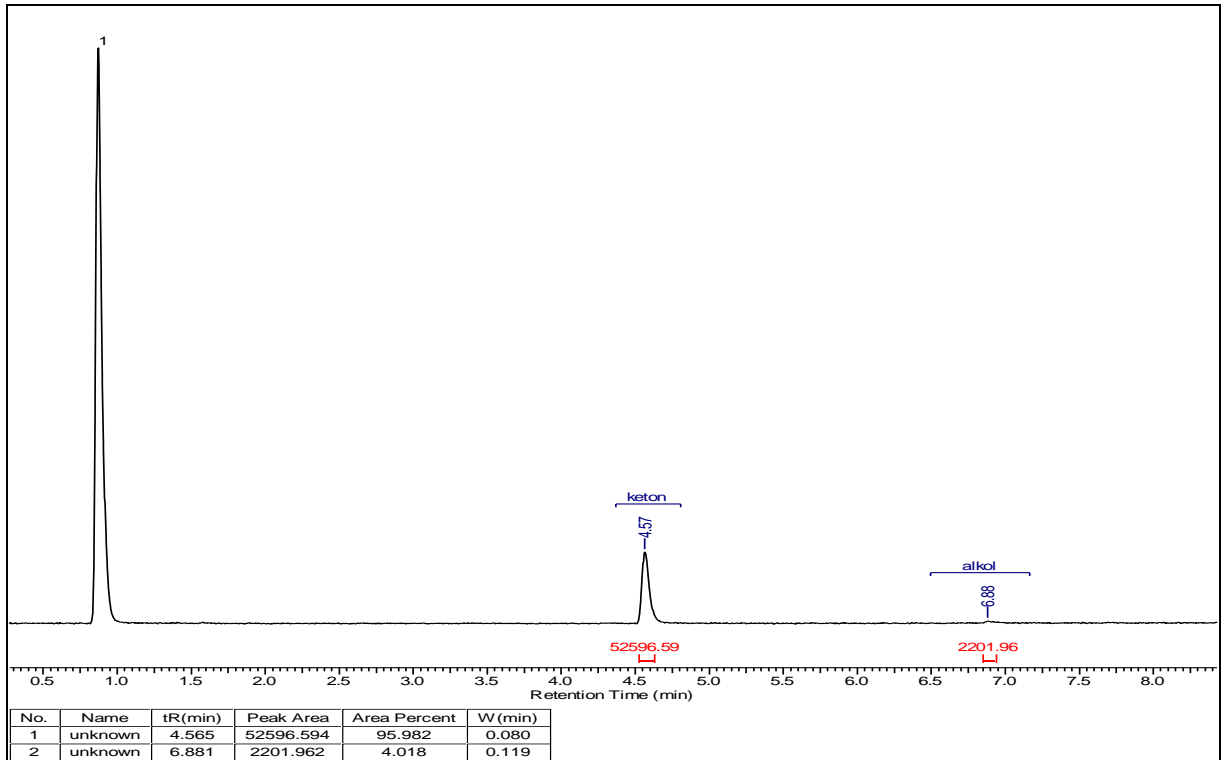
Ek 24. K⁶ kompleksinin 4-kloroasetofenon transfer hidrojenasyon reaksiyonu GC spektrumu



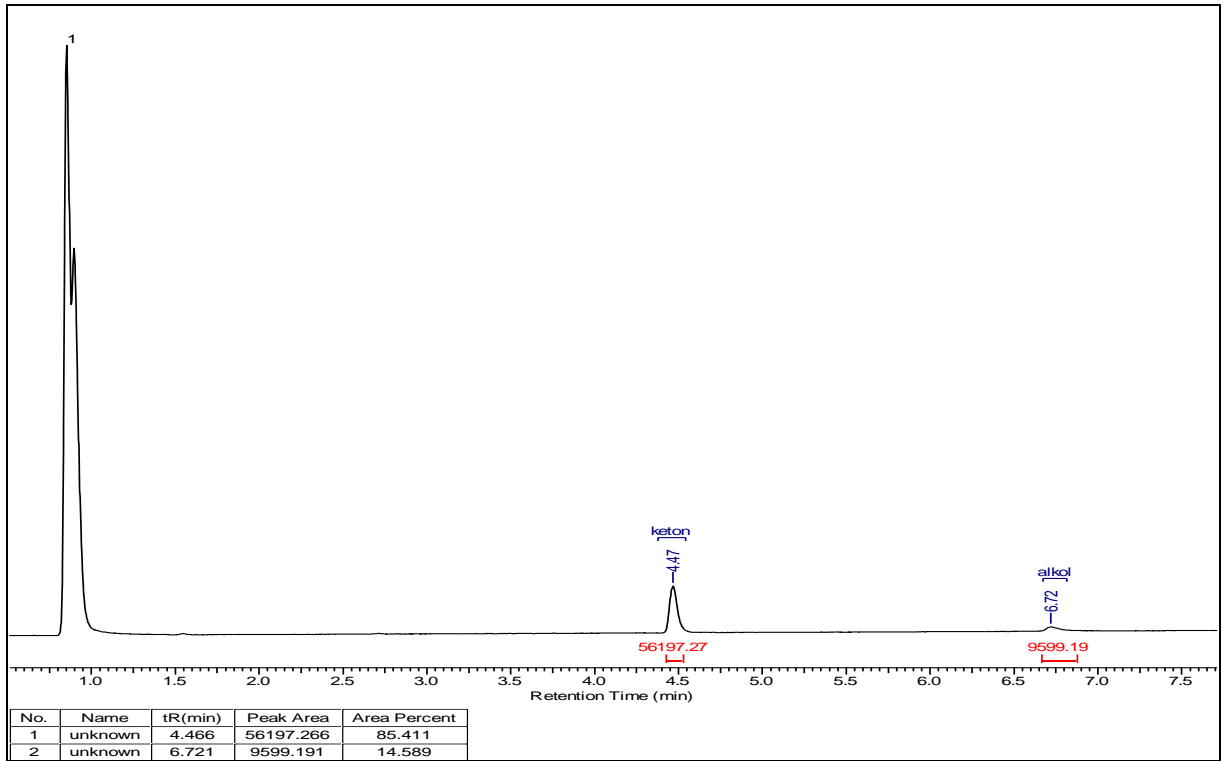
Ek 25. K¹ kompleksinin 2,4,6-trimetilasetofenon transfer hidrojenasyon reaksiyonu GC spektrumu



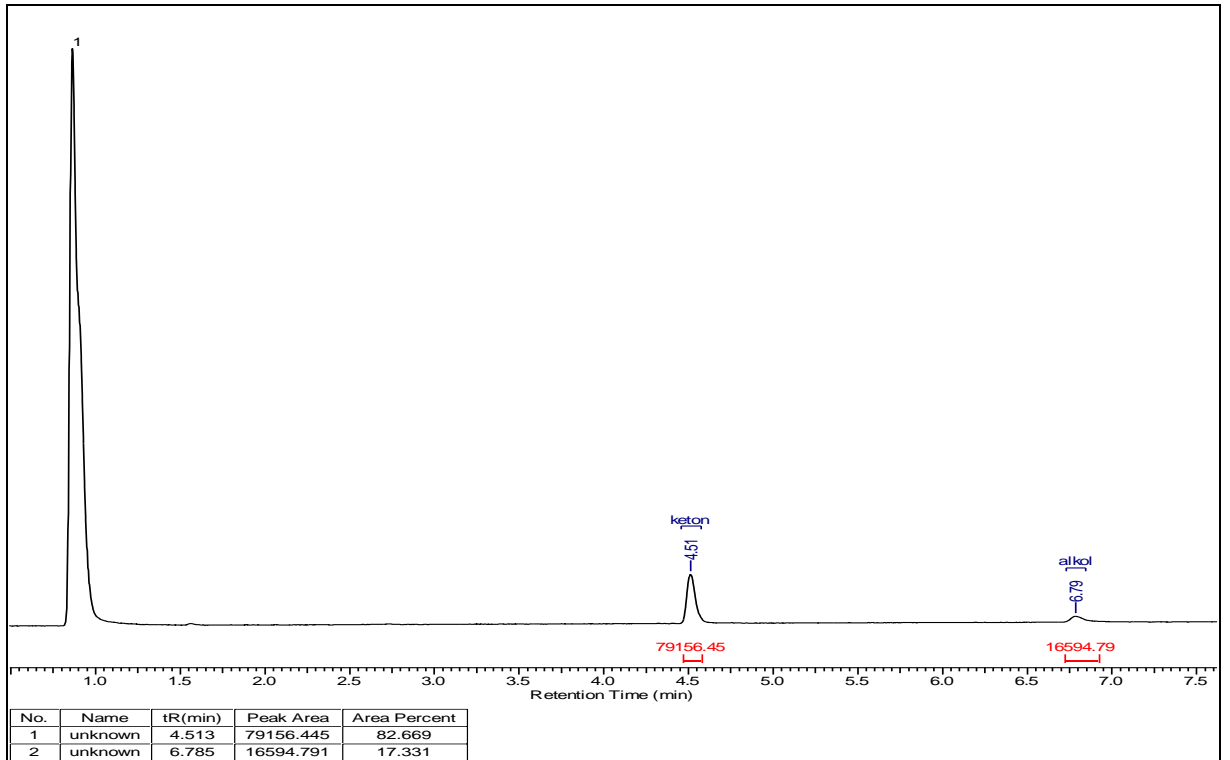
Ek 26. K^2 kompleksinin 2,4,6-trimetilasetofenon transfer hidrojenasyon reaksiyonu GC spektrumu



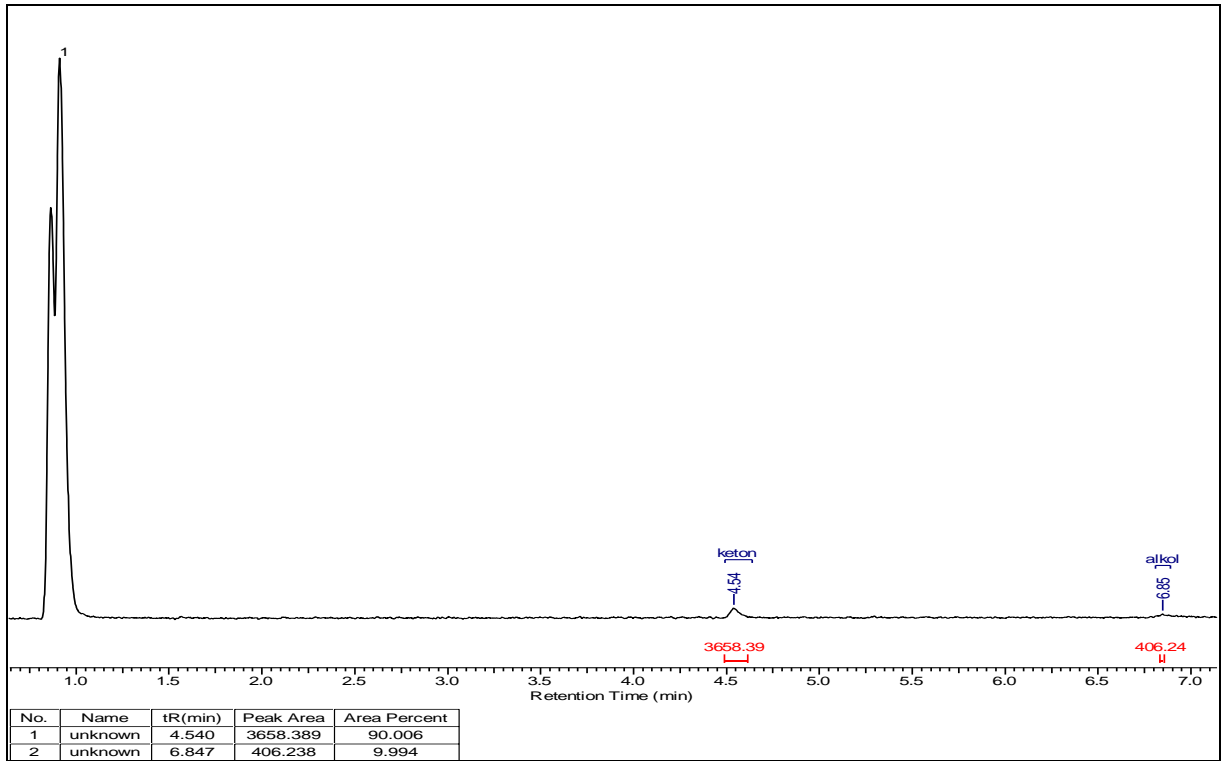
Ek 27 K^3 kompleksinin 2,4,6-trimetilasetofenon transfer hidrojenasyon reaksiyonu GC spektrumu



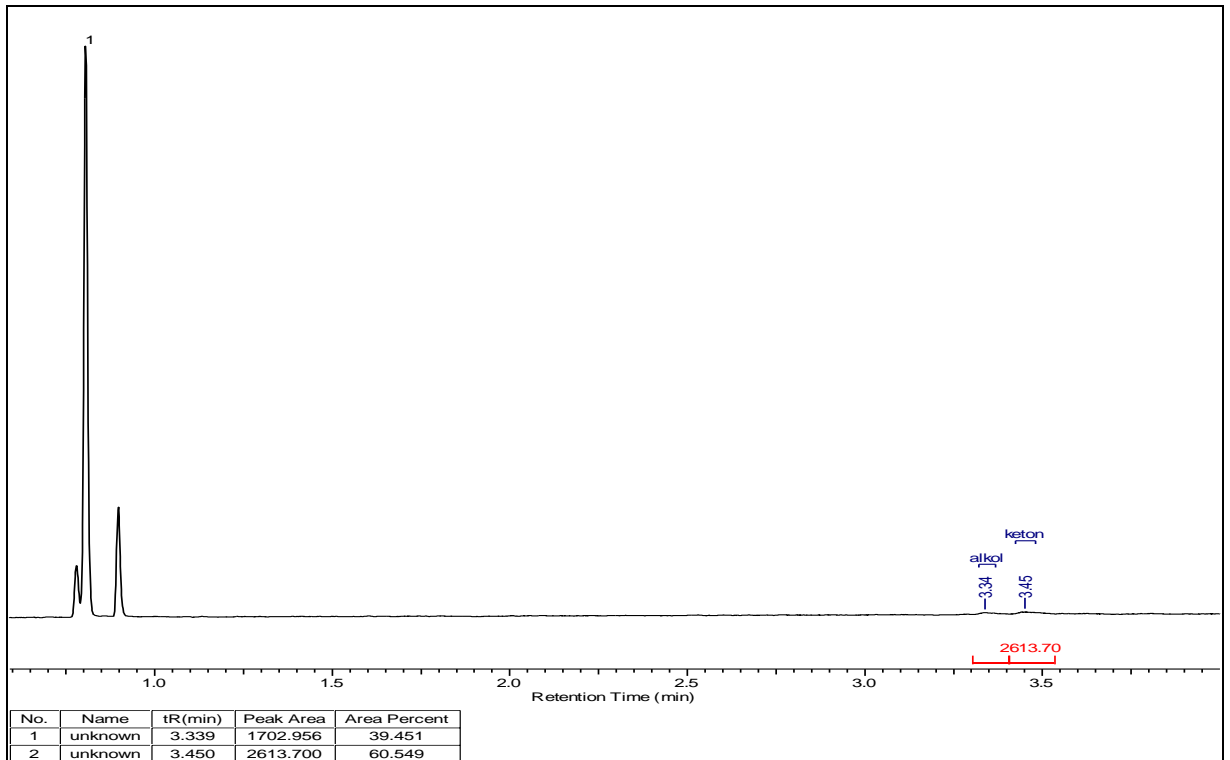
Ek 28. K^4 kompleksinin 2,4,6-trimetilasetofenon transfer hidrojenasyon reaksiyonu GC spektrumu



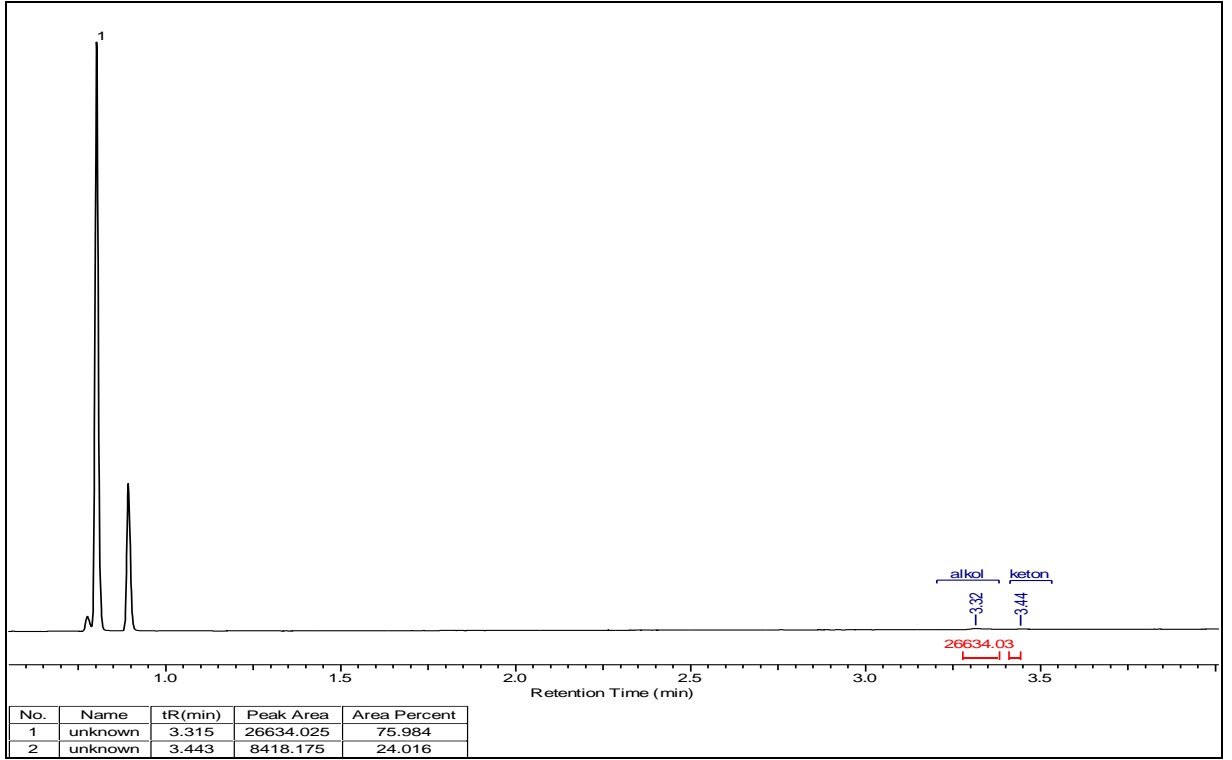
Ek 29. K^5 kompleksinin 2,4,6-trimetilasetofenon transfer hidrojenasyon reaksiyonu GC spektrumu



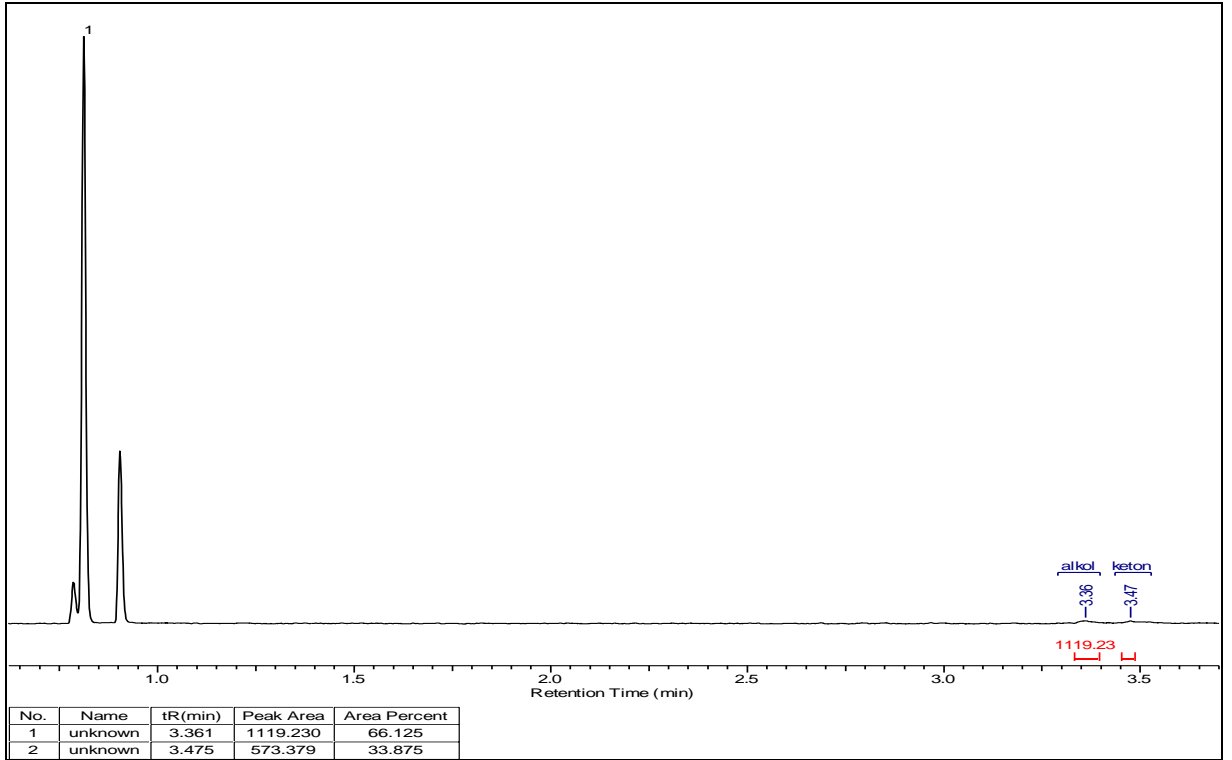
Ek 30. K^6 kompleksinin 2,4,6-trimetilasetofenon transfer hidrojenasyon reaksiyonu GC spektrumu



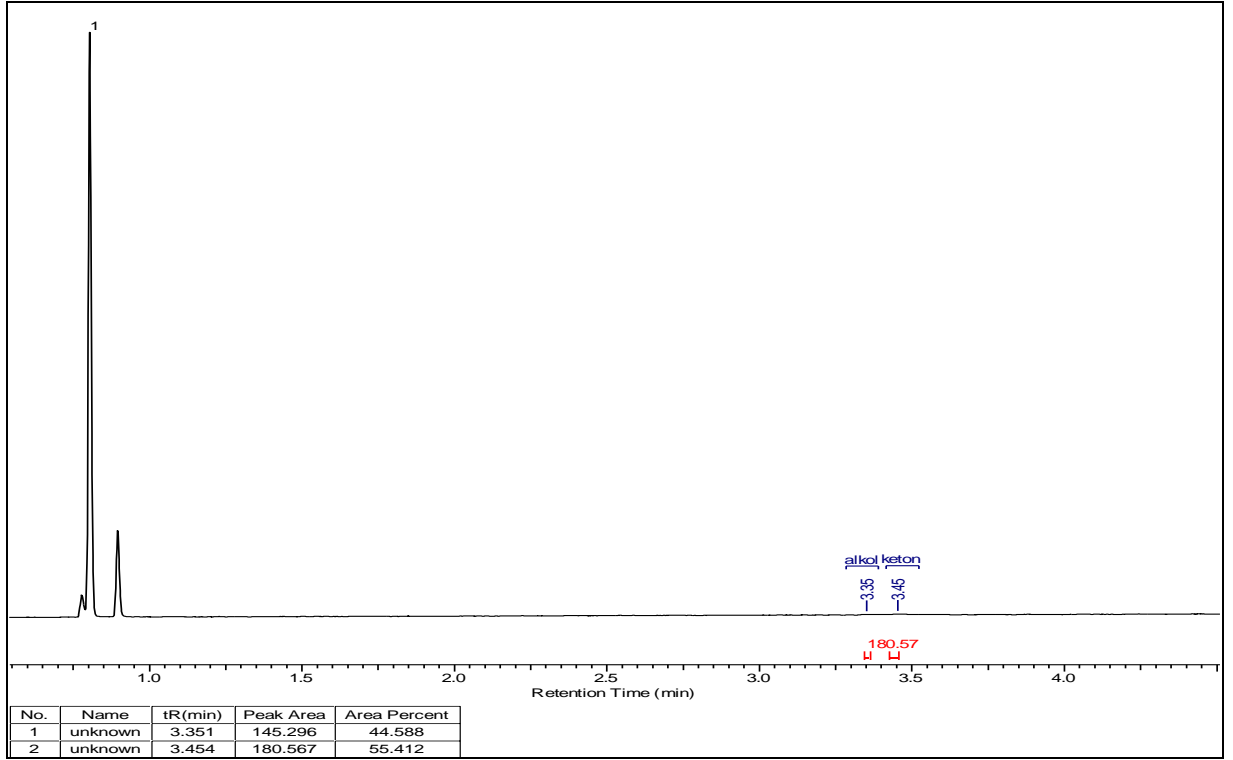
Ek 31. K^1 kompleksi ve Cs_2CO_3 kullanılarak yapılan asetofenon transfer hidrojenasyon reaksiyonu GC spektrumu



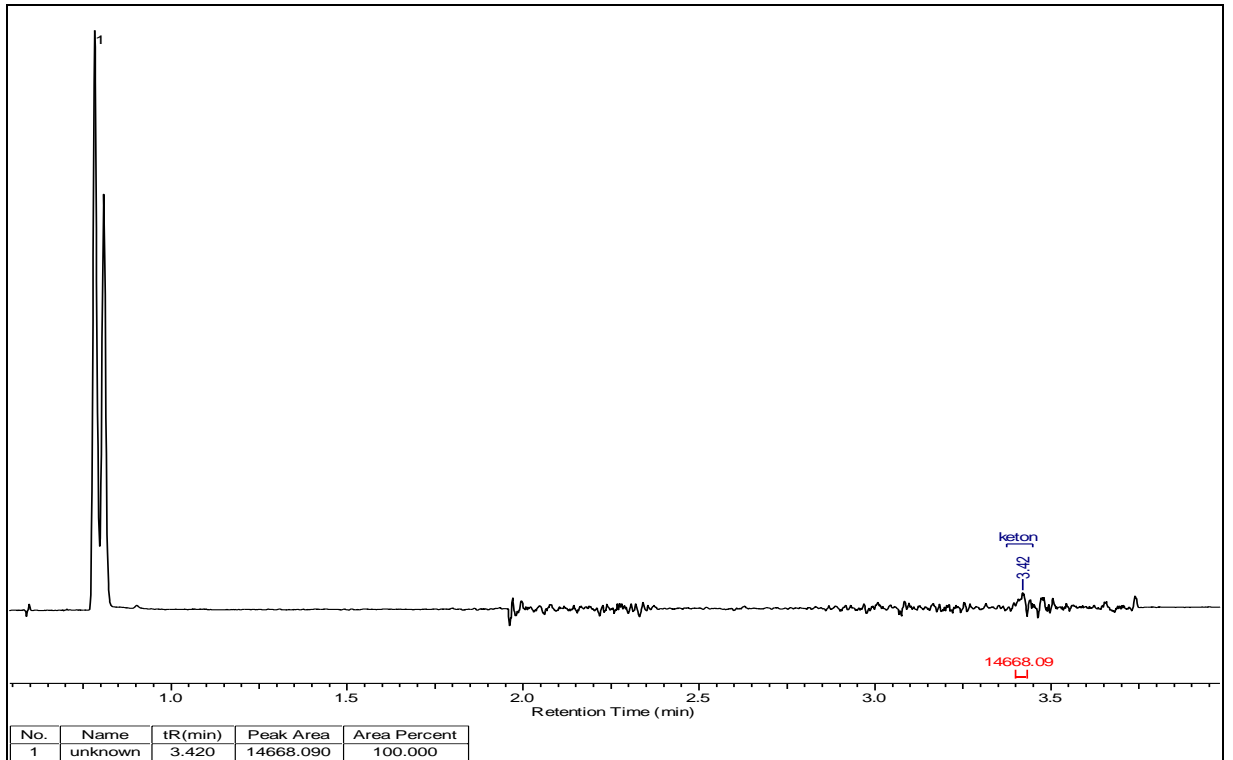
Ek 32. K^1 kompleksi ve NaOH kullanılarak yapılan asetofenon transfer hidrojenasyon reaksiyonu GC spektrumu



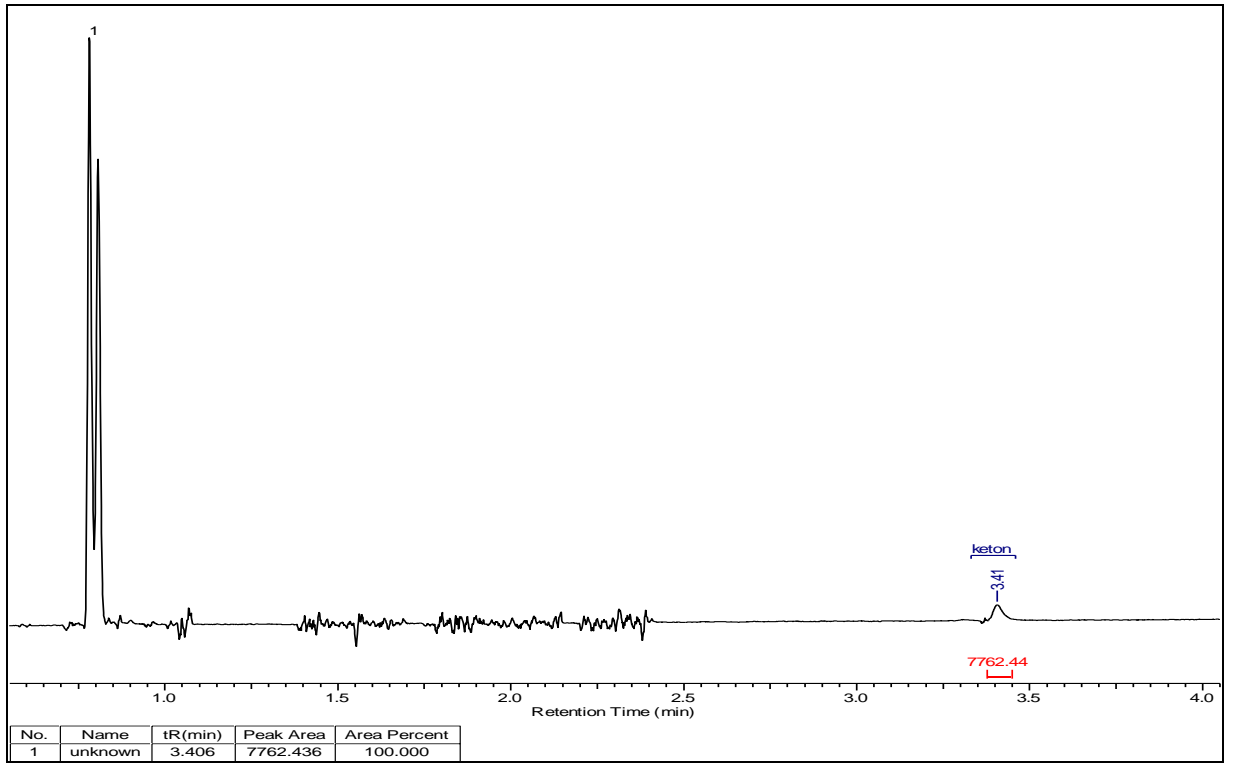
Ek 33. K^1 kompleksi ve K_2CO_3 kullanılarak yapılan asetofenon transfer hidrojenasyon reaksiyonu GC spektrumu



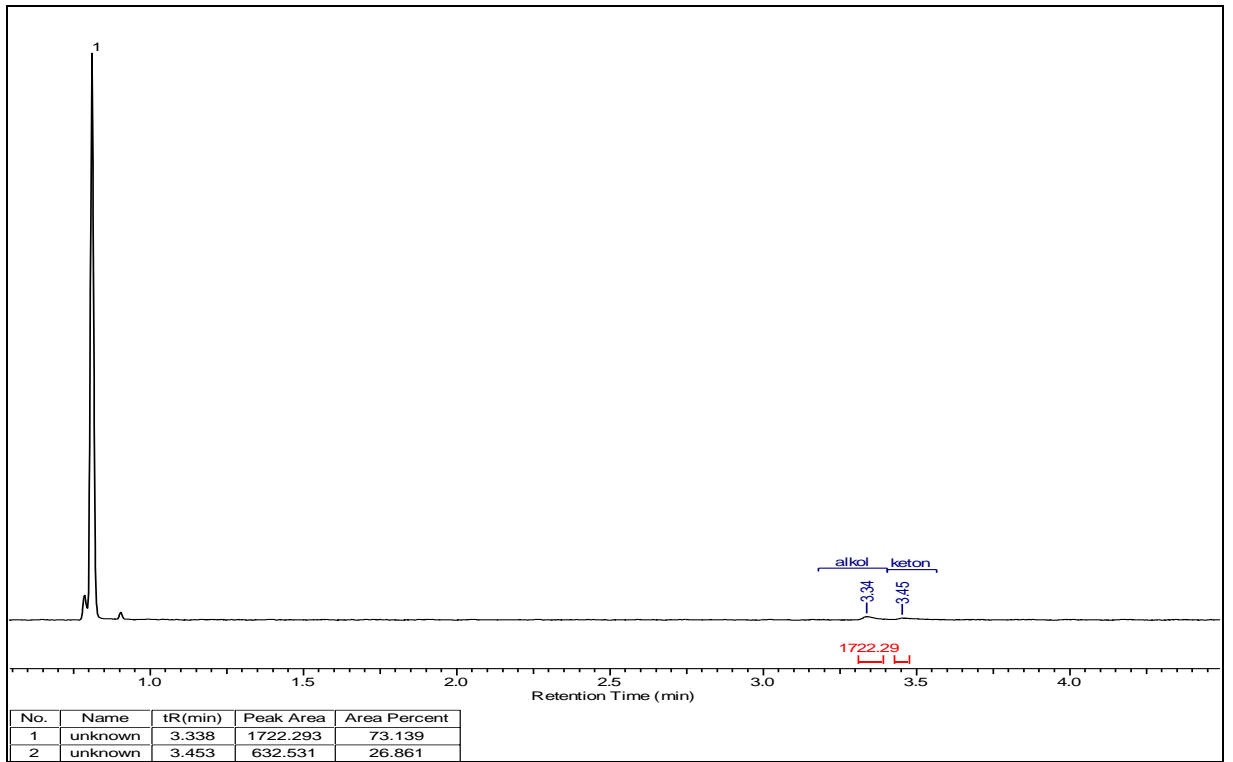
Ek 34. K^1 kompleksi ve Na_2CO_3 kullanılarak yapılan asetofenon transfer hidrojenasyon reaksiyonu GC spektrumu



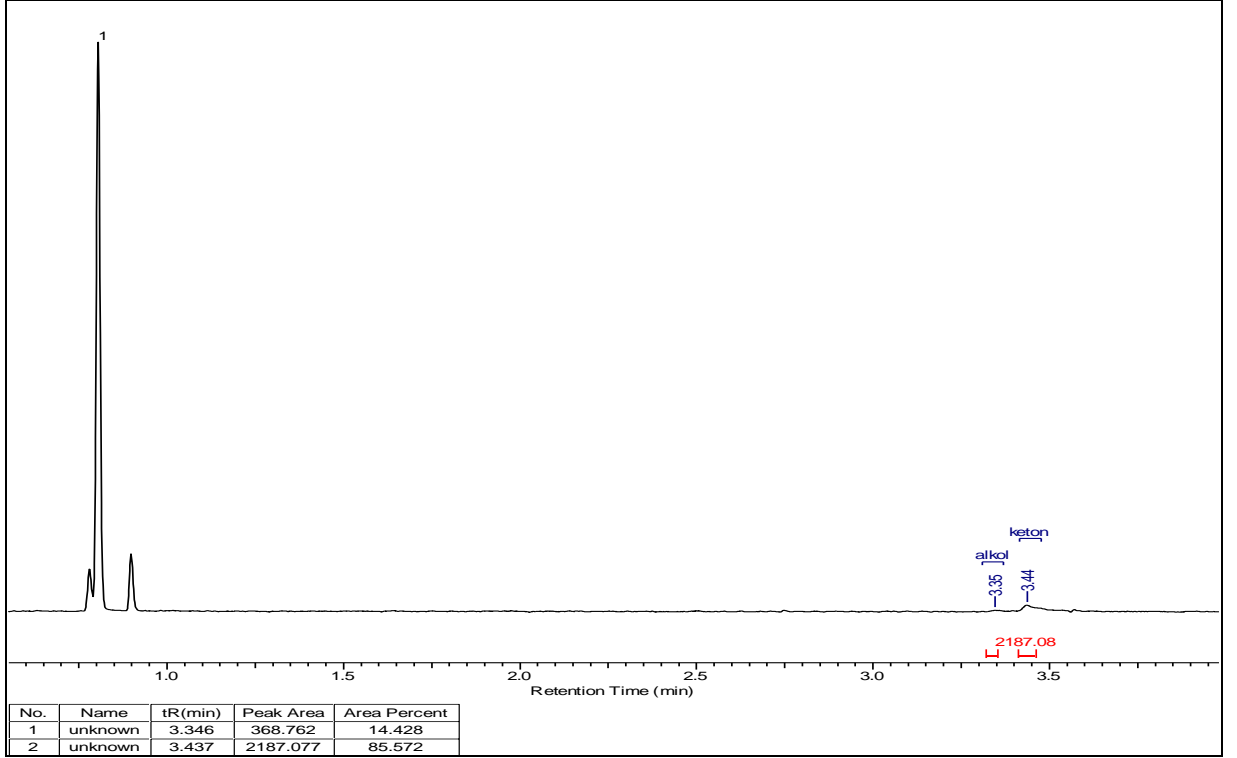
Ek 35. 25 °C'de K^1 kompleksi kullanılarak gerçekleştirilen asetofenonun transfer hidrojenasyon reaksiyonu GC spektrumu



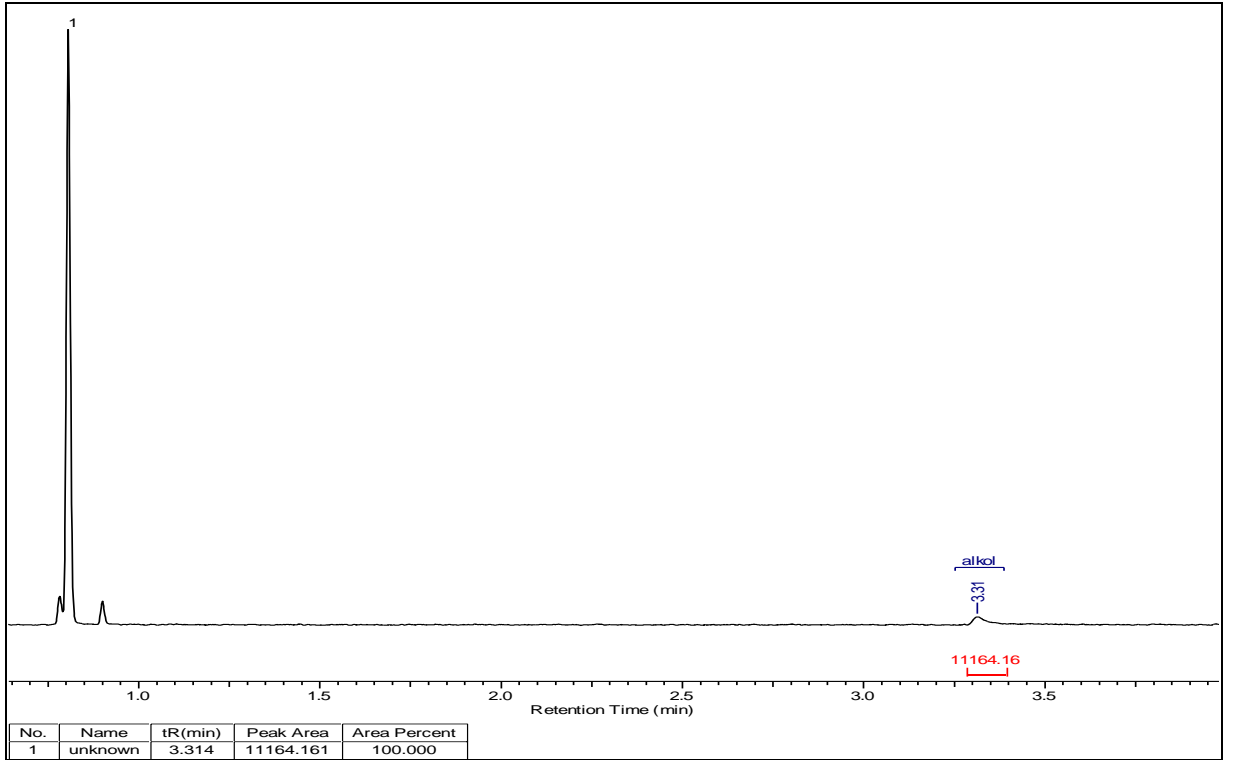
Ek 36. 50 °C’de K¹ kompleksi kullanılarak gerçekleştirilen asetofenonun transfer hidrojenasyon reaksiyonu GC spektrumu



Ek 37. 6 ml 2-propanol ve K¹ kompleksi kullanılarak gerçekleştirilen asetofenonun transfer hidrojenasyon reaksiyonu GC spektrumu



Ek 38. Yarı oranda K^1 kompleksi kullanılarak gerçekleştirilen asetofenonun transfer hidrojenasyon reaksiyonu GC spektrumu



Ek 39. İki kat oranda K^1 kompleksi kullanılarak gerçekleştirilen asetofenonun transfer hidrojenasyon reaksiyonu GC spektrumu

ÖZGEÇMİŞ

KİŞİSEL BİLGİLER

Adı Soyadı: Deniz DİLEK

Doğum Yeri: ÇANAKKALE

Doğum Tarihi: 04.04.1985

EĞİTİM DURUMU

Lisans Öğrenimi: Çanakkale Onsekiz Mart Üniversitesi /Fen- Edebiyat Fakültesi / KİMYA
(Haziran- 2010)

Yüksek Lisans Öğrenimi: Çanakkale Onsekiz Mart Üniversitesi /Fen- Edebiyat Fakültesi /
Kimya Anabilim Dalı

Bildiği Yabancı Diller: İngilizce

BİLİMSEL FAALİYETLERİ

a) Yayınlar -SCI –Diğer

- 1- D. Dilek, F. Doğan, A. Bilici and İ. Kaya, Oxidative synthesis of a novel polyphenol having pendant Schiff base group: Synthesis, characterization, non-isothermal decomposition kinetics, *Thermochimica Acta*, 518 (1-2), 72-81 (2011).

b) Bildiriler -Uluslararası –Ulusal

- 1- 2-Aril-1H-Benzimidazol Ligantları İçeren Cu(II) Komplekslerinin Sentezi, Karakterizasyonu, antimikrobiyel Özellikleri ve Katalitik Uygulamaları, Deniz DİLEK, Namık ÖZDEMİR, Zafer ŞERBETÇİ, Cahit AKGÜL, Osman DAYAN, III. Ulusal Anorganik Kimya Kongresi, 19-22 Mayıs 2011, ÇANKAKALE, P330.
- 2- Synthesis of New Ruthenium Complexes Bearing Benzimidazole Lİgands and Their Catalytic Activity in theTransfer Hydrogenation of Acetophenone Derivatives. Deniz Dilek, Osman Dayan, National Catalysis Conference-4,21-24 Marc 2012, KOCAELİ,

c) Bitirme ödevi

Poli(metakrilik asit)- karboksi metil selüloz ağ yapılı hidrojellerin şişme davranışlarının incelenmesi, 2008, Çanakkale Onsekiz Mart Üniversitesi

İŞ DENEYİMİ

Çalıştığı Kurumlar ve Yıl

Dünya Group LTD. ŞTİ (2012)

İLETİŞİM

E-posta Adresi :denzdileksalem@hotmail.com