

**T.C.
İNÖNÜ ÜNİVERSİTESİ
FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ**

**Ru-BENZİMİDAZOL KOMPLEKSLERİ VE AMİN ALKİLASYON
TEPKİMELERİNDEKİ KATALİTİK AKTİVİTELERİ**

YÜKSEK LİSANS TEZİ

Funda DOĞAN KARABEKMEZ

Kimya Anabilim Dalı

Tez Danışmanı: Prof. Dr. Nevin GÜRBÜZ

HAZİRAN 2022

T.C
İNÖNÜ ÜNİVERSİTESİ
FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ

**Ru-BENZİMİDAZOL KOMPLEKSLERİ VE AMİN ALKİLASYON
TEPKİMELERİNDEKİ KATALİTİK AKTİVİTELERİ**

YÜKSEK LİSANS TEZİ

**Funda DOĞAN KARABEKMEZ
(36193613013)**

Kimya Anabilim Dalı

**Tez Danışmanı: Prof. Dr. Nevin GÜRBÜZ
Eş Danışman: Doç. Dr. Emine Özge KARACA**

HAZİRAN 2022

TEŞEKKÜR VE ÖNSÖZ

Bu tez çalışmasının her aşamasında yardım, öneri, bilgi, tecrübe ve desteklerini esirgmeden beni her konuda yönlendiren danışman hocam Sayın **Prof. Dr. Nevin GÜRBÜZ'e**,

Yapmış olduğum çalışmaların deneysel tüm bölümlerinde bilgi ve desteklerini esirgemeyen hocam; Sayın; **Prof. Dr. İsmail ÖZDEMİR** ve eşdanışmanım Sayın; **Doç. Dr. Emine Özge KARACA'ya**

Laboratuvar çalışmalarımın sırasında yardımını esirgemeyen Doktora öğrencisi Sayın; **Enes EVREN'e**

Bileşiklerin yapılarını X-ışını spektroskopisi ile aydınlatan Ondokuz Mayıs Üniversitesi Öğretim Üyesi Sayın; **Doç.Dr. Namık ÖZDEMİR'e**,

Tüm hayatım boyunca olduğu gibi bu çalışmalarım süresince de bana her türlü desteklerini gösteren sevgili aileme,

Tezin uygulama aşamasında vermiş oldukları maddi ve manevi destekten dolayı İnönü Üniversitesi Kataliz Araştırma ve Uygulama Merkezi ve Organometalik Kimya Kataliz Laboratuvar Grubuna

Teşekkür ederim.

ONUR SÖZÜ

Yüksek lisans tezi olarak sunduğum “Ru-Benzimidazol Kompleksleri ve Amin Alkilasyon Tepkimelerindeki Katalitik Aktiviteleri” başlıklı bu çalışmanın bilimsel ahlak ve geleneklere aykırı düşecek bir yardıma başvurmaksızın tarafımdan yazıldığına ve yararlandığım bütün kaynakların hem metin içinde hem de kaynakçada yöntemine uygun biçimde gösterilenlerden oluştuğunu belirtir, bunu onurumla doğrularım.

Funda DOĞAN KARABEKMEZ



İÇİNDEKİLER

TEŞEKKÜR VE ÖNSÖZ	i
ONUR SÖZÜ.....	ii
İÇİNDEKİLER.....	iii
ÇİZELGELER DİZİNİ.....	v
ŞEMALAR DİZİNİ	vi
ŞEKİLLER DİZİNİ	vii
SİMGELER VE KISALTMALAR.....	viii
ÖZET.....	ix
ABSTRACT.....	x
1 GİRİŞ VE KURAMSAL TEMELLER	1
1.1 Aminlerin Alkilasyonu.....	1
1.1.1 Rutenyum katalizörlüğünde aminlerin alkilasyonu.....	3
1.1.2 Aminlerin rutenyum <i>N</i> -heterosiklik karben kompleksleri ile alkilasyonu.....	8
1.2 Heterosiklik Bileşikler.....	10
1.3 Azol Bileşikleri.....	11
1.3.1. Benzimidazoller.....	12
1.3.2. Benzimidazollerin sentez yöntemleri.....	13
1.3.3 Azol bileşiklerinin rutenyum kompleksleri ve uygulamaları.....	15
1.4 Çalışmanın Amacı.....	20
2 MATERYAL VE YÖNTEM.....	22
2.1. <i>N</i> -Alkilbenzimidazollerin Sentezi.....	23
2.1.1 <i>N</i> -(izo-Bütil)benzimidazol sentezi, 1a	23
2.1.2 <i>N</i> -(izo-Bütil)-5,6-benzimidazolsentezi, 1b	23
2.1.3 <i>N</i> -(3-Metiloksietan-3-il)metilbenzimidazol sentezi, 1c	23
2.1.4 <i>N</i> -(3-metiloksietan-3-il)metil)-5,6-dimetilbenzimidazol sentezi, 1d	24
2.1.5 <i>N</i> -(2,2-dimetil-1,3-dioksalan-4-ilmetil)benzimidazol sentezi, 1e	24
2.2. <i>N</i> -Koordine Benzimidazol Rutenyum(II) Komplekslerinin Sentezi.....	24
2.2.1 Dikloro-[1-(izo-bütil)benzimidazol](<i>p</i> -simen)rutenyum(II) sentezi, 2a ...	24
2.2.2 Dikloro-[1-(izo-bütil)-5,6-dimetilbenzimidazol](<i>p</i> -simen)rutenyum(II) sentezi, 2b	25
2.2.3 Dikloro-[1-(3-metiloksietan-3-il)metil)benzimidazol](<i>p</i> -simen) rutenyum (II) sentezi, 2c	25
2.2.4 Dikloro-[1-(3-metiloksietan-3-il)metil)-5,6-dibenzimidazol](<i>p</i> -simen) rutenyum (II) sentezi, 2d	26
2.2.5 Dikloro-[1-(2,2-dimetil-1,3-dioksalan-4-il)metilbenzimidazol](<i>p</i> -simen) rutenyum (II) sentezi, 2e	26
2.3 Komplekslerin X-ışını Kırınımı Yöntemi ile Yapıların Aydınlatılması	27
2.4 <i>N</i> -Koordine Benzimidazol Rutenyum(II) Kompleksleri Katalizörlüğünde Aminlerin <i>N</i> -Alkilasyonu.....	27
2.4.1 Benzil alkoller ile anilin türevlerinin alkilasyonu.....	27

2.4.2 Furfuril alkol ile anilin türevlerinin alkilasyonu.....	28
2.4.3 2-Aminopridinin ile alkol türevleri ile alkilasyonu.....	28
3 ARAŞTIRMA BULGULARI VE TARTIŞMA	29
3.1 <i>N</i> -Alkilbenzimidazollerin Sentezi.....	30
3.2 <i>N</i> -Alkilbenzimidazollerin Ru(II) Komplekslerinin Sentezi.....	39
3.3 2a, 2b, 2c ve 2e Bileşiklerinin X-Işını Yapıları	50
3.4 Katalitik Çalışmaları	55
3.4.1 Benzimidazol-rutenyum(II) komplekslerinin (2a-2e) alkoller ile anilin türevlerinin <i>N</i> -alkilasyon Tepkimeleri.....	55
4 SONUÇ VE ÖNERİLER.....	63
KAYNAKLAR.....	66
ÖZGEÇMİŞ	71



ÇİZELGELER DİZİNİ

Çizelge 3.1:	1a Bileşiğine ait ^1H - ^{13}C NMR spektrumları	31
Çizelge 3.2:	1b Bileşiğine ait ^1H - ^{13}C NMR spektrumları.....	33
Çizelge 3.3:	1c Bileşiğine ait ^1H - ^{13}C NMR spektrumları.....	34
Çizelge 3.4:	1d Bileşiğine ait ^1H - ^{13}C NMR spektrumları.....	36
Çizelge 3.5:	1e Bileşiğine ait ^1H - ^{13}C NMR verileri.....	37
Çizelge 3.6:	2a Bileşiğine ait ^1H - ^{13}C NMR verileri.....	40
Çizelge 3.7:	2b Bileşiğine ait ^1H - ^{13}C NMR verileri.....	42
Çizelge 3.8:	2c Bileşiğine ait ^1H - ^{13}C NMR verileri.....	44
Çizelge 3.9:	2d Bileşiğine ait ^1H - ^{13}C NMR verileri.....	46
Çizelge 3.10:	2e Bileşiğine ait ^1H - ^{13}C NMR verileri.....	48
Çizelge 3.11:	2a, 2b, 2c ve 2e kompleksleri için kristal verileri ve yapı tanımlama parametreleri.....	51
Çizelge 3.12:	2a, 2b, 2c ve 2e Bileşiklerinin bağ uzunlukları (Å) ve bağ açıları	52
Çizelge 3.13:	Anilinin benzil alkol türevleri ile alkilasyonu.....	56
Çizelge 3.14:	2,4-Dimetilanilinin benzil alkol türevleri ile alkilasyonu.....	57
Çizelge 3.15:	2-Aminopiridinin benzil alkol türevleri ile alkilasyonu.....	58
Çizelge 3.16:	3-(Triflorometil)anilinin benzil alkol türevlerinin alkilasyonu....	59
Çizelge 3.17:	Furfuril alkolün amin türevleri ile alkilasyonu.....	61

ŞEMALAR DİZİNİ

Şema 1.1:	Primer aminlerden halkalı aminlerin sentezi	4
Şema 1.2:	Piperazin sentezi	5
Şema 1.3:	Benzilik aminlerin alifatik primer aminler ile alkilasyonu.....	7
Şema 1.4:	<i>o</i> -Fenilendiamin ve karboksilik asit ile benzimidazollerin sentezi...	13
Şema 1.3:	1-Metribenzimidazol sentez yöntemleri	14
Şema 3.1:	Sentezlenen <i>N</i> -koordine yapıların ve <i>N</i> -koordine Ru (II) komplekslerinin genel gösterimi.	29
Şema 3.2:	Sentezlenen <i>N</i> -alkil benzimidazoller	30
Şema 3.3:	1-Sübstitübenzimidazollerden Ru(II) komplekslerinin sentezi	39

ŞEKİLLER DİZİNİ

Şekil 1.1:	Hidrojen transfer yöntemiyle amin alkilasyonu	2
Şekil 1.2:	Heterosiklik bileşiklere bazı örnekler.....	10
Şekil 1.3:	Azol ve benzazol heterosiklikler.....	11
Şekil 3.1:	1a Bileşiğine ait ^1H ve ^{13}C NMR spektrumları	31
Şekil 3.2:	1b Bileşiğine ait ^1H ve ^{13}C NMR spektrumları	33
Şekil 3.3:	1c Bileşiğine ait ^1H ve ^{13}C NMR spektrumları.....	34
Şekil 3.4:	1d Bileşiğine ait ^1H ve ^{13}C NMR spektrumları.....	36
Şekil 3.5:	1e Bileşiğine ait ^1H ve ^{13}C NMR spektrumları.....	37
Şekil 3.6:	2a Bileşiğine ait ^1H - ^{13}C NMR spektrumları.....	40
Şekil 3.7:	2a bileşiğinin FT-IR spektrumu	41
Şekil 3.8:	2b Bileşiğine ait ^1H ve ^{13}C NMR spektrumları.....	42
Şekil 3.9:	2b bileşiğinin FT-IR spektrumu	43
Şekil 3.10:	2c Bileşiğine ait ^1H ve ^{13}C NMR spektrumları.....	44
Şekil 3.11:	2c bileşiğinin FT-IR spektrumu	45
Şekil 3.12:	2d Bileşiğine ait ^1H ve ^{13}C NMR spektrumları	46
Şekil 3.13:	2d bileşiğinin FT-IR spektrumu	47
Şekil 3.14:	2e Bileşiğine ait ^1H ve ^{13}C NMR spektrumları	48
Şekil 3.15:	2e Bileşiğinin FT-IR spektrumu	49
Şekil 3.16:	2a Bileşiğinin X-ışını yapısı	53
Şekil 3.17:	2b Bileşiğinin X-ışını yapısı	53
Şekil 3.18:	2c Bileşiğinin X-ışını yapısı	54
Şekil 3.19:	2e Bileşiğinin X-ışını yapısı	54

SEMBOLLER VE KISALTMALAR

THF	:Tetrahidrofuran
DMF	:Dimetilformamit
DCM	:Diklorometan
ter-	:Tersiyer
Me	:Metil
Et	:Etil
Ph	Fenil
Bu'	: <i>ter</i> -bütil
kat	:Katalizör
Ar	:Aril
Et₂O	:Eter
NMR	:Nükleer Manyetik Rezonans
IR	:Infrared Spektroskopisi
e.n	:Erime noktası
k.n	:Kaynama noktası
<i>p</i>-simen	: $(\text{CH}_3)_2\text{CHC}_6\text{H}_4\text{CH}_3$ - <i>p</i>
<i>p</i>-	:para
<i>o</i>-	:orto
DMSO	:Dimetilsülfoksit
TMS	:Tetrametil silan
<i>i</i>-Pr	., <i>zo</i> -propil
R	:Alkil
en	:Etilendiamin

ÖZET

Yüksek Lisans Tezi

Ru-BENZİMİDAZOL KOMPLEKSLERİ VE AMİN ALKİLASYON TEPKİMELERİNDEKİ KATALİTİK AKTİVİTELERİ

FUNDA DOĞAN KARABEKMEZ

İnönü Üniversitesi
Fen Bilimleri Enstitüsü
Kimya Anabilim Dalı

71 + x sayfa

2022

Danışman: Prof. Dr. Nevin GÜRBÜZ
Eş Danışman: Doç. Dr. Emine Özge KARACA

Aminler, kimya ve biyolojide oldukça önemli bir bileşik sınıfını oluşturur. Aminler farmasötikler, kimyasallar, pestisitler, polimerler, boyalar, pigmentler, emülgatörler ve plastikleştiricilerin üretiminde yaygın olarak kullanılırlar. Aminlerin sentezlenmesi için pratik yöntemler son on yılda geliştirilmiştir. Bunun yanı sıra, bilinen yöntemlerde çevreye zarar veren halojenür türevlerinin kullanılıyor olması, başlangıç malzemeleri olarak yüksek maliyetli aminlerin kullanılması, büyük miktarlarda atık oluşumu ve düşük seçicilik gibi dezavantajları vardır. Bu nedenle, daha verimli ve çevre dostu bir katalitik süreç geliştirmek önemlidir. Son yıllarda amin sentezinde kullanılan otomatik hidrojen transfer işlemi ek hidrojen gerektirmez ve bu nedenle özel ekipman kullanılmadan atmosfer basıncında gerçekleştirilir. Azoller fosfin ligantlarına benzeyen özelliklere sahip farklı bir ligand sınıfıdır. Bu alanda azol komplekslerinin sınırlı kullanımı nedeniyle yeni katalizörlerin geliştirilmesi önemlidir. Bu nedenle, tez kapsamında yeni azot koordine karben öncülleri ve kompleksleri sentezlendi ve aminlerin sentezindeki katalitik aktiviteleri araştırıldı.

Bulunan sonuçlar üç başlıkta özetlenebilir;

- 1) Tez kapsamında öncelikle 1-süstitüye benzimidazol (**1a-e**) sentezlenerek yapıları spektroskopik yöntemlerle belirlendi.
- 2) Sentezi gerçekleştirilen 1-süstitüye benzimidazol ligantlarının $[RuCl_2(p\text{-sime})]_2$ kompleksi ile etkileştirilerek karşılık gelen koordine Ru (II) kompleksleri (**2a-e**) sentezlenmiş ve yapıları uygun spektroskopik yöntemler ile aydınlatılmıştır.
- 3) Sentezlenen koordine Ru (II) komplekslerinin (**2a-e**) anilinin alkollerle alkilasyonu reaksiyonundaki katalitik aktiviteleri incelenmiştir.

Anahtar Kelimeler: Amin, *N*-alkilasyon, hidrojen oto-transfer yöntemi, *N*-koordine Ru(II)

ABSTRACT

Master Thesis

Ru-BENZIMIDAZOLE COMPLEXES AND CATALYTIC AKTIVITIES OF AMINE
ALKYLATION REACTIONS.

FUNDA DOĞAN KARABEKMEZ

Inonu University
Graduate School of Nature and Applied Sciences
Department of Chemistry

71 + 10 pages

2022

Supervisor: Prof. Dr. Nevin GÜRBÜZ
Co-Supervisor: Doç. Dr. Emine Özge KARACA

Amines form an important class of compounds in chemistry and biology. Amines are widely used in the manufacture of pharmaceuticals, chemicals, pesticides, polymers, dyes, pigments, emulsifiers and plasticizers. Practical methods for synthesizing amines have been developed over the last decade. However, these methods have disadvantages such as the use of environmentally harmful halide derivatives, the use of expensive amines as starting materials, the formation of large amounts of waste salt, and low selectivity. Therefore, it is important to develop a more efficient and environmentally friendly catalytic process. The automatic hydrogen transfer process used in amine synthesis in recent years does not require additional hydrogen and is therefore carried out at atmospheric pressure without the use of special equipment. Azole ligands are an interesting class of ligands with properties similar to phosphines. The development of new catalysts is important because of the limited use of azole complexes in this field. Therefore, within the scope of the thesis, new azole precursors and complexes were synthesized and their catalytic activities in the synthesis of substituted amines were investigated.

- 1) Within the scope of this study, firstly 1-substituted benzimidazole (**1a-e**) was synthesized and their structures were determined by spectroscopic methods.
- 2) The corresponding coordinated Ru(II) complexes (**2a-e**) were synthesized by interacting the synthesized 1-substituted benzimidazole ligands with the $[\text{RuCl}_2(p\text{-simen})]_2$ complex and their structures were elucidated by appropriate spectroscopic methods.
- 3) The catalytic activities of the synthesized Ru(II) complexes (**2a-e**) in the alkylation reaction of aniline derivatives with alcohols were investigated.

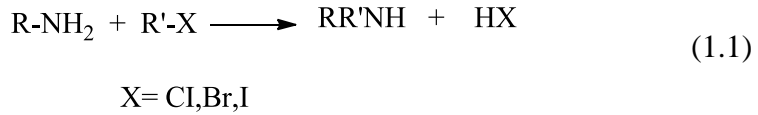
Keywords: Amine, *N*-alkylation, hydrogen atom-transfer method, *N*-coordinate Ru(II)

1. GİRİŞ ve KURAMSAL TEMELLER

1.1 Aminlerin Alkilasyonu

Amin, amit ve azot ihtiva eden bileşiklerin kimyası, özellikle organik sentezlerde oldukça önem arzeder. Azot atomları içeren yapılar, ilaçtan pestisitlere kadar çok sayıda alanda kullanılmaktadır. Bunun yanısıra bu yapılar boya, kumaş yumuşatıcı, deterjan ve petrol katkı maddelerinin üretiminde kullanıldıkları için kimya endüstrisi için büyük önem taşımaktadır. Aminler azot içeren bileşiklerde önemli bir yer işgal eder. Amin bileşiklerini sentezlemek için çeşitli sentetik yöntemler geliştirilmiştir ve bu konudaki araştırmalar günümüzde de güncelliğini korumaktadır.

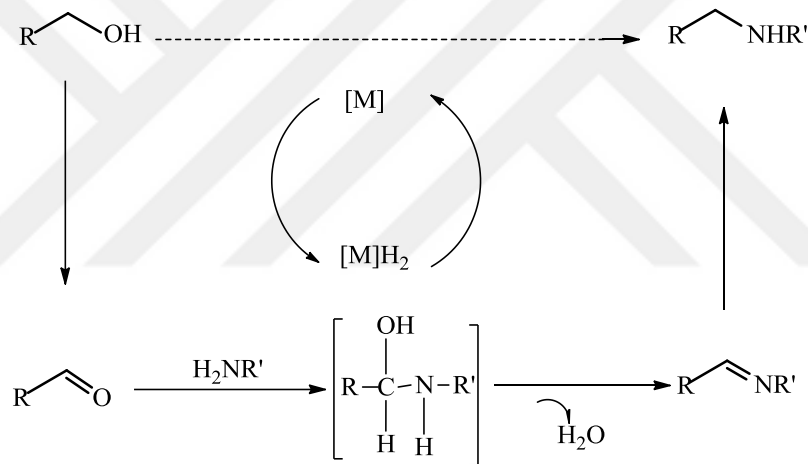
1990'lı yıllara gelene kadar amin bileşikleri karbonil bileşiklerinin indirgeyici aminasyonu, elektrofilik alkilasyon ve aril/alkil halojenürlerin alkilasyonu gibi bilinen metotlarla sentezlendi. Bu metotlardan en sık olarak kullanılanı, aminlerin alkil halojenürler ile stokiometrik oranda gerçekleştirilen tepkimesidir (1.1). Bu metotların kullanıldığı tepkimelerde yüksek verimler elde edilmiştir.



Bu reaksiyonların çoğu, aminin çoklu alkilasyonları ile sonuçlanmış ve seçicilik çok önemli görülmemiştir. Tepkime sonunda alkilamonyum halojenürler, istenmeyen üçüncül aminler, büyük miktarlarda atık inorganik tuzlar ve kuaterner amonyum tuzları oluşmuştur [1]. 1990'ların başında, çevre bilinci arttıkça kimyagerlerin yeni sentetik yöntemler geliştirmesi gerekmiştir. Amin sentezinin verimliliği göz önüne alındığında, onları sentezlemenin birkaç yaygın yolu bildirilmiştir. Bunlardan biri olefinlerin veya alkinlerin hidroaminasyonudur. Bu reaksiyonlar, azolt reaktiflerinin zayıf elektrofilik özelliklerinden dolayı sınırlıdır ve bu yöntemle metilasyon, benzilasyon ve benzeri reaksiyonların gerçekleştirilmesi mümkün olmamıştır. Amin sentezinin başka bir yöntemi,

ödünç alınan hidrojen veya kendi kendine sağlanan aktif hidrojen sistemi olarak bilinen transfer otohijenasasyon yöntemidir [2].

Alkol, hidrojen ototransfer tepkimesinde bir alkil reaktifi kullanılır. Alkol, alkil halojenürlerden çok daha ekonomik ve daha az toksiktir. Alkilasyon tepkimesinin sonunda, düşük moleküler ağırlıklı yan ürünler olarak sadece su açığa çıkmaktadır. Düşük elektrofilik özelliklerinden dolayı, aminler alkollerle doğrudan tepkimeye giremezler. Bu sebeple, bir aktive edici ya da katalizör kullanmak gerekir. Geçiş metali katalizörü tarafından alkol bir karbonil bileşiğine oksitlenir, elde edilen karbonil bileşiği, imin oluşturmak üzere suyun ayrıldığı, kararlı olmayan hemiaminal bileşik oluşturmak üzere amine katılır. Geçiş metali katalizörleri, hidrojenasyon yoluyla iminleri alkilamin bileşiklerine dönüştürür. Tepkime sırasında yan ürün olarak sadece su meydana gelir (Şekil 1.1) [3].



Şekil 1.1: Transfer otohijenasasyon yöntemiyle amin alkilasyonu.

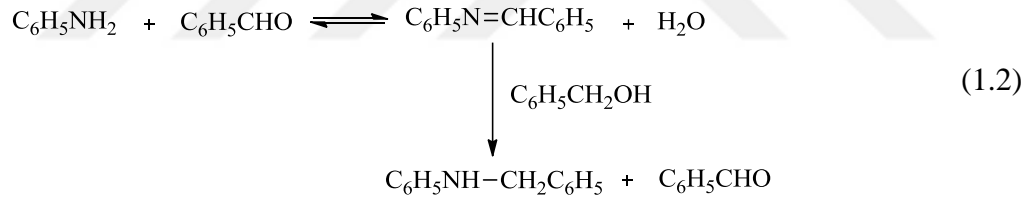
Alkollerin hidrojen oto-transfer işlemiyle aminasyon tepkimesi uzun yıllardır bilinmektedir. 1932'de ilk heterojen nikel katalizörleri kullanıldı. Homojen katalizörlerden rodyum, iridyum ve rutenyum ise 1981'de Grigg ve diğerleri tarafından aminasyon tepkimesinde kullanılmıştır. Hidrojen ototransfer yöntemiyle gerçekleştirilen aminlerin alkilasyon reaksiyonlarında alkoller ile birlikte aminlerde elektrofilik kaynaklar olarak kullanılmıştır. Bu yöntemin, kolay olması, hazır olması ve toksik olmayan başlangıç malzemeleri kullanma avantajı vardır. [4].

Amin alkilasyon reaksiyonları homojen ve heterojen katalizörler kullanılarak gerçekleştirilmektedir. Alkollerin ve aminlerin alkilasyonu CN bağları oluşturur, CO bağlarını kırar, reaksiyon termodinamik olarak ilerler ve su ayrılır. Aminlerin alkilasyonu

ilk olarak 1901'de bildirilmiş ve anilinin alkilasyon reaksiyonu çeşitli sodyum alkoksitler kullanılarak gerçekleştirilmiştir [5]. Alkilasyon reaksiyonlarının katı, sıvı ve gaz fazlarında heterojen katalizörler kullanılmıştır. Heterojen katalizörlerin, yeniden kullanılabilir olması homojen katalizörlere göre avantaj sağlamaktadır [6].

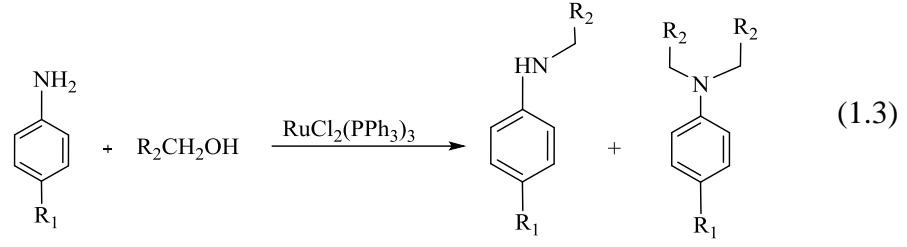
Homojen katalizörler ile tepkimeler düşük sıcaklıkta, oldukça seçicidir ve heterojen katalizörlerden daha kolay reaksiyonları katalize eder. Anilinin alkol ile *N*-alkilasyonu ilk olarak 1901'de geçiş metali katalizörleri kullanılmadan gerçekleştirilmiştir [7]. Anilinin *N*-alkilasyonu 80 yıl sonra renyum ve rutenyum gibi çeşitli homojen geçiş metali katalizörleri kullanılarak gerçekleştirilmiştir.

Katalitik koşullar altındaki tepkimeler, katalizör olmadan çeşitli reaksiyon koşulları altında da gerçekleştirilebilir. Genellikle yüksek sıcaklık, yüksek basınç, fazla reaktifler, uzun reaksiyon süreleri veya çözümsüz koşullar gereklidir. Aminlerin *N*-alkilasyon reaksiyonu, yüksek sıcaklıklarda ve güçlü bazlar kullanılarak katalizörler olmadan gerçekleştirilebilir. Örneğin, anilinin alkoksit ile 250-300 °C'de birkaç saat ısıtılması ile düşük verim gözlenirken, alüminyum oksit kullanılması da benzer reaksiyon koşulları altında yüksek verim vermiştir (1.2) [8].

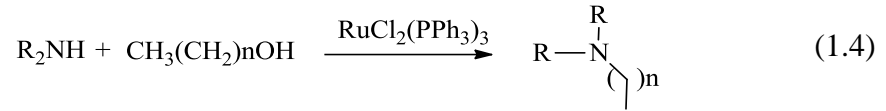


1.1.1. Rutenyum katalizörlüğünde amin alkilasyonu

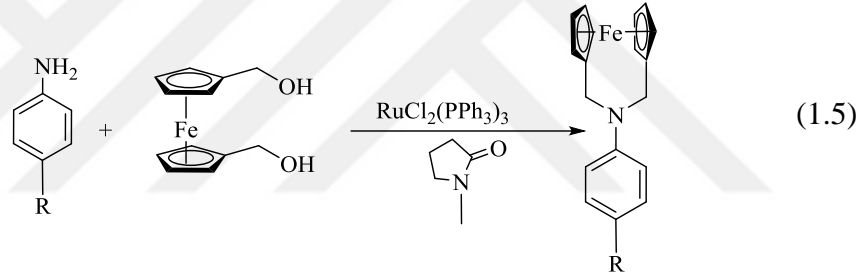
Rutenyum katalizörleri, geçiş metali komplekslerinin ilk katalizör örneği olarak organik sentezde yaygın olarak kullanılmaktadır. Birçok rutenyum türevidir, tek tip hidrojen transfer işlemi ile aminlerin alkilasyonu için mükemmel katalizörlerdir. En popülerleri $\text{RuCl}_2(\text{PPh}_3)_3$ 'tür. $\text{RuCl}_2(\text{PPh}_3)_3$ kompleksinin ilk kullanımı anilin ve türevlerinin birincil alkoller ile alkilasyonu tepkimesinde olmuştur (1.3). Tepkimede elde edilen ana ürün *N,N*-dialkilamindir ve çözügen kullanılmamıştır. Elektron veren grup aromatik anilin türevinin *p*-pozisyonuna bağlandığında hem tepkime hızı hem de veriminin arttığı gözlenmiştir.



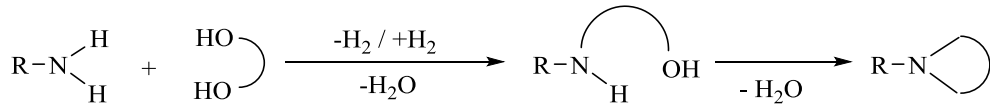
Simetrik ikincil aminler, tepkimede çözücü kullanılmadan uzun zincirli alifatik birincil alkollerle alkillenir (1.4).



Birincil aminlerin çift alkilasyonu diol bileşikleri kullanılarak gerçekleştirilir. Örneğin, 1,1-ferrosen dimetanol, bir ferrosenilamin bileşiği verecek şekilde çözücü olarak *N*-metilpirlizin içerisinde çeşitli anilin türevleri ile etkileştirilmiştir (1.5) [9].

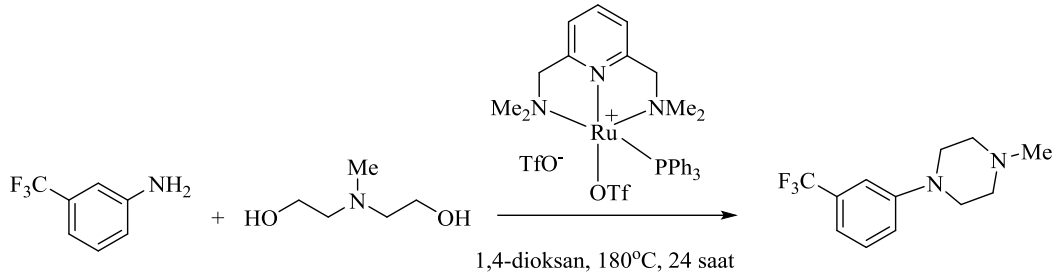


Azotlu heterosiklik yapılar, doğal ürünlerde ve farmasötik bileşiklerin yapısında bulunan bileşiklerdir. Uygun substratlar seçilerek azot içeren halkalı bileşikler sentezlenebilir. Pirimer aminlerin diolle tepkimesi de bu bileşiklerin hazırlanması için kullanılan yöntemlerden biridir. Uygun transfer otohidrojenasyon katalizörleri bu işlem için kullanılabilir. Tepkimede pirimer aminin çift alkilasyonu gerçekleşir (Şema 1.1).



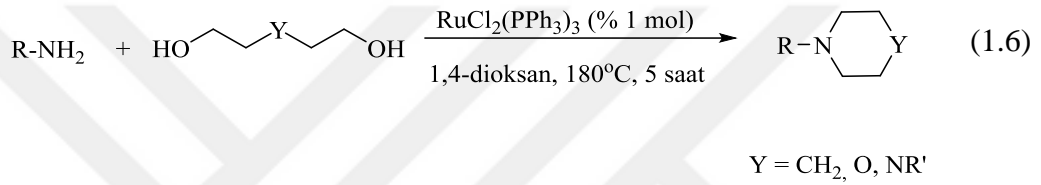
Şema 1.1: Pirimer aminlerden halkalı aminlerin sentezi

van Koten ve arkadaşları rutenyum pincer komplekslerini kullanarak anilin ve amindiolden piperazini sentezlemişlerdir [10] (Şema 1.2).



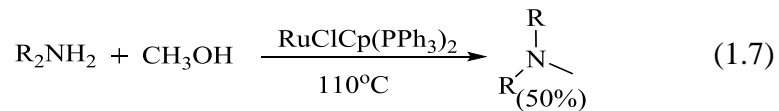
Şema 1.2: Piperazin sentezi

Watanebe ve arkadaşları rutenyum fosfin kompleksleriyle piperidin, morfoline ve piperazin türevlerini hazırlamışlardır [11].



$RuCl_2(PPh_3)_3$ kompleksi ayrıca benzoazol ve benzimidazol benzeri heterosiklik bileşiklerin sentezinde de kullanılmıştır. Başka bir yöntem olarak, son zamanlarda bazı dönüşümler için $RuH_2(PPh_3)_3(CO)$ kullanılmıştır. Bu kompleks, çeşitli hidrojen transfer reaksiyonlarında kullanılmıştır. *N*-Süstitüye siklik aminler, amino alkollerin birincil alkollerle veya birincil aminlerin diollerle tepkimesiyle hazırlanmıştır [12].

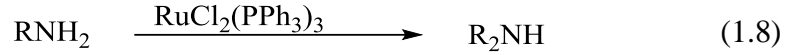
Yarı sandviç rutenyum kompleksi $RuCl(\eta^5-C_5H_5)(PPh)_2$, nükleofilik ikincil aminlerin *N*-alkilasyonu için katalizör olarak kullanılmıştır. *N*-Metil (veya *N,N*-dimetil) üçüncül aminlerin türevleri, reaksiyonda metanolün aşırısı kullanılarak elde edilmiştir. Amin süstitüentinin bazlığı arttıkça reaksiyondaki ürün miktarı arttığı bildirilmiştir [13]. Örneğin, simetrik ikincil aminlerin metilasyonu, $RuClCp(PPh_3)_2$ katalizörlüğünde gerçekleştirilmiştir (1.7).



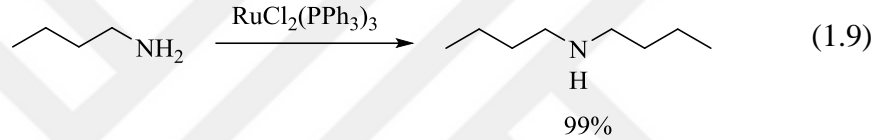
Bilinen rutenyum kompleks katalizörlerinin kullanılmasına ek olarak, hidrojen ototransfer işleminde tepkime ortamında üretilen çeşitli katalizörler de kullanılmaktadır. Bu

katalizörlerden ilki, $\text{RuCl}_3 \cdot n\text{H}_2\text{O}$ ve fosfin karışımından elde edilmiştir. $\text{RuCl}_3 \cdot n\text{H}_2\text{O}$ ve PBun_3 karışımı, anilin ve metanolün *N*-metilasyonu için bir katalizör görevi görmüştür.

Aminlerin elektrofil kaynağı olarak kullanıldığı reaksiyonlarda da katalizör rutenyum kompleksleri oldukça aktiftir. $\text{RuCl}_2(\text{PPh}_3)_3$ kompleksi, birincil aminlerin *N*-alkilasyonu için bir katalizör olarak kullanılmış, çözümsüz şartlarda yüksek verimle simetrik ikincil aminler elde edilmiştir (1.8).

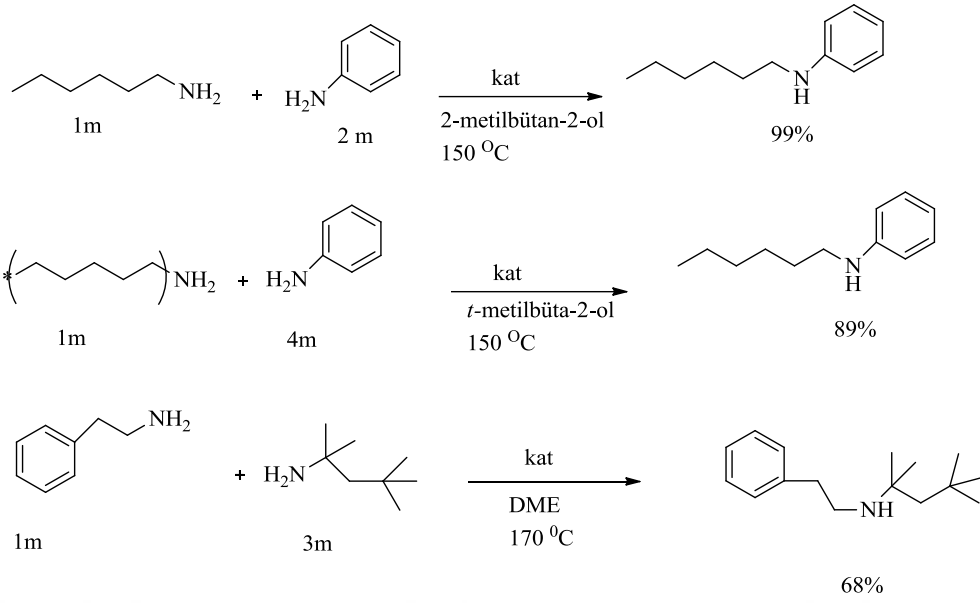


Aminler elektrofil kaynağı olarak kullanıldığı tepkimler, birincil terminal aminler ile gerçekleştirildiğinde, ikincil simetrik aminlerin yüksek verimleri (1.9) ile sonuçlanmıştır [14].



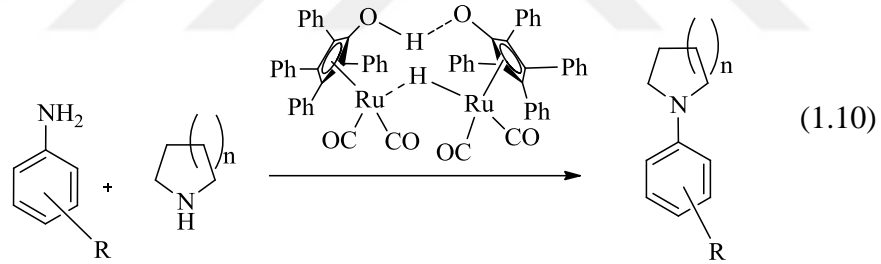
Çeşitli aminler için elektrofilik kaynaklar olarak diğer basit katalizörler kullanılmış ve aminlerin *N*-alkilasyonu reaksiyonlarında aktif olduğu gözlemlenmiştir. Örneğin, $\text{Ru}_3(\text{CO})_{12}$, bir azot atmosferi altında trietilamin ve tripropilamin arasındaki transalkilasyon reaksiyonunu katalize ederek dietilpropilamin ve etildipropilamin ile sonuçlanmıştır.

Çeşitli aromatik aminler, yüksek verimde ikincil amin bileşikleri elde etmek için birincil aminlerle alkilenmiştir. Sübstitüentin elektronik yapısı ve aromatik halka üzerindeki konumunun sonuçları etkilemediği gözlenmiştir. Nitro gruplarının çeşitli bileşiklere indirgenmesi nedeniyle düşük verimlerde sadece nitroanilin türevleri elde edilmiştir [15]. Alifatik birincil aminler, ikincil aminler, benzilamin türevleri ve heterosiklik amin bileşikleri gibi alkilaminler, yüksek verimlerde amin türevi bileşikleri elde etmek için elektrofilik kaynak olarak kullanılmıştır (Şema 1.3) [16].



Şema 1.3: Benzilic aminlerin alifatik primer aminler ile alkilasyonu.

Elektrofil kaynağı olarak siklik aminlerin kullanımı, anilin bileşiklerinin çift alkilasyonuna yol açar ve *N*-fenil ile süstitüye siklik aminler oluşmuştur (1.10). Anilinin *p*-pozisyonuna halojen gibi elektron çeken bir grup eklendiğinde verim azalmıştır.

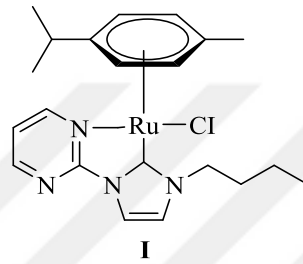


Çeşitli geçiş metali kompleksleri, aminlerin diğer aminler ile alkilasyonunu aktive edebilir. $\text{Os}_3(\text{CO})_{12}$ kompleksi, bir azot atmosferinde trietilamin ve tripropilamin arasındaki bilinen transalkilasyon reaksiyonları için etkili olmuştur. Son yıllarda, karbenilidyum komplekslerinin, anilinin farklı süstitüye birincil aminlerle alkilasyonunu başarılı bir şekilde katalize edebildiği gözlemlenmiştir. $\text{SnCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ varlığında benzende $\text{PtCl}_2(\text{PPh})_3$ kompleks primer aminlerin tepkimesinde kullanılmıştır. Bu yöntem, 1,4-bütandiaminin siklizasyonu için kullanılmış ve düşük verimle sonuçlanmıştır [17].

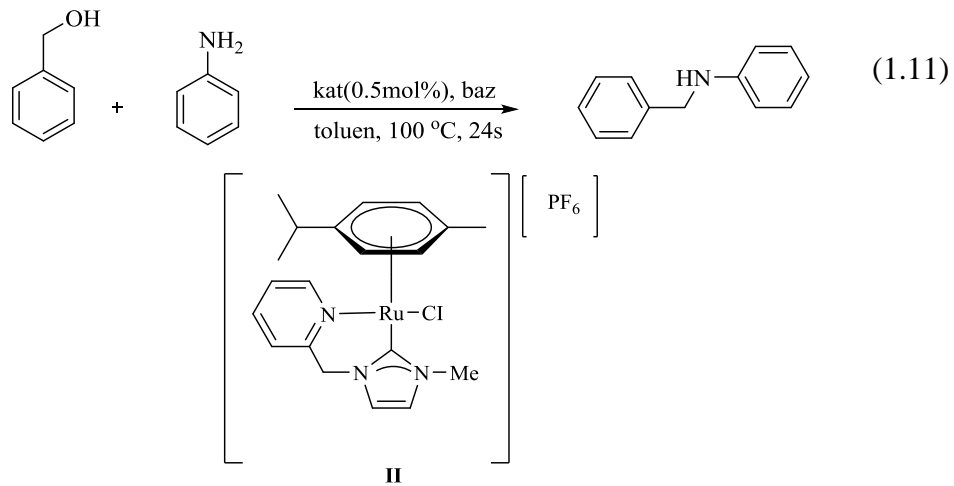
1.1.2. Aminlerin rutenyum *N*-heterosiklik karben kompleksleri ile alkilasyonu

Amin-alkol alkilasyon reaksiyonlarını katalize etmek için birçok geçiş metali kompleksi kullanılmıştır. Son zamanlarda, *N*-heterosiklik karben kompleksleri, organometalik kimyada homojen kataliz sentezinde fosfin ligandlarına alternatif olarak yaygın bir şekilde kullanılmaktadır [18].

N-Heterosiklik karbenler, homojen katalizde ilginç bir ligandır. Christopher ve arkadaşları sentezledikleri pirimidin rutenyum(II), **I**, kompleksinin alkoller ile aminlerin alkilasyon tepkimesinde kullanmışlardır. Katalitik tepkimede rutenyum kompleksinin aktif olduğu görülmüştür [19].

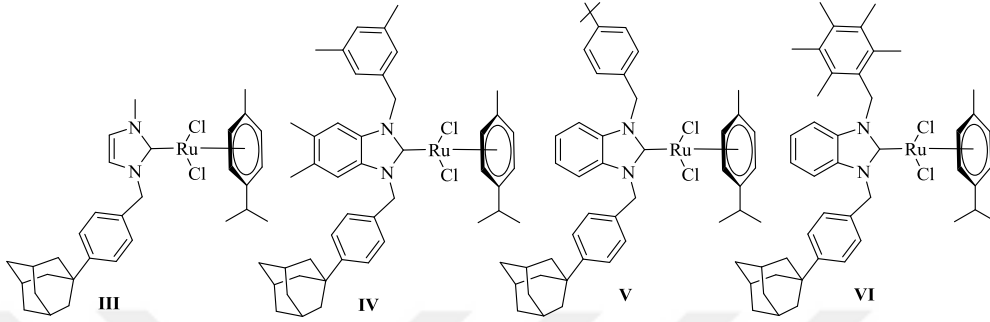
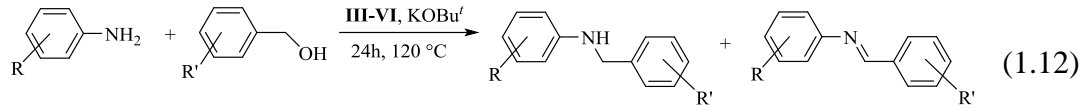


Carmen ve arkadaşları, anilin ve benzil alkolün rutenyum NHC ile katalitik reaksiyonunu optimal tepkime koşullarında incelemiş ve alkilasyon reaksiyonlarında zayıf bazların (NaHCO₃, K₂CO₃) etkili olmadığı, ancak güçlü bazların (KO^tBu, KOH) mükemmel sonuçlar verdiği gözlenmiştir (1.11). Sentezlenen rutenyum NHC'lerin içinde katalitik aktivite açısından en iyi kompleksin, **II**, olduğunu belirtilmiştir [20].

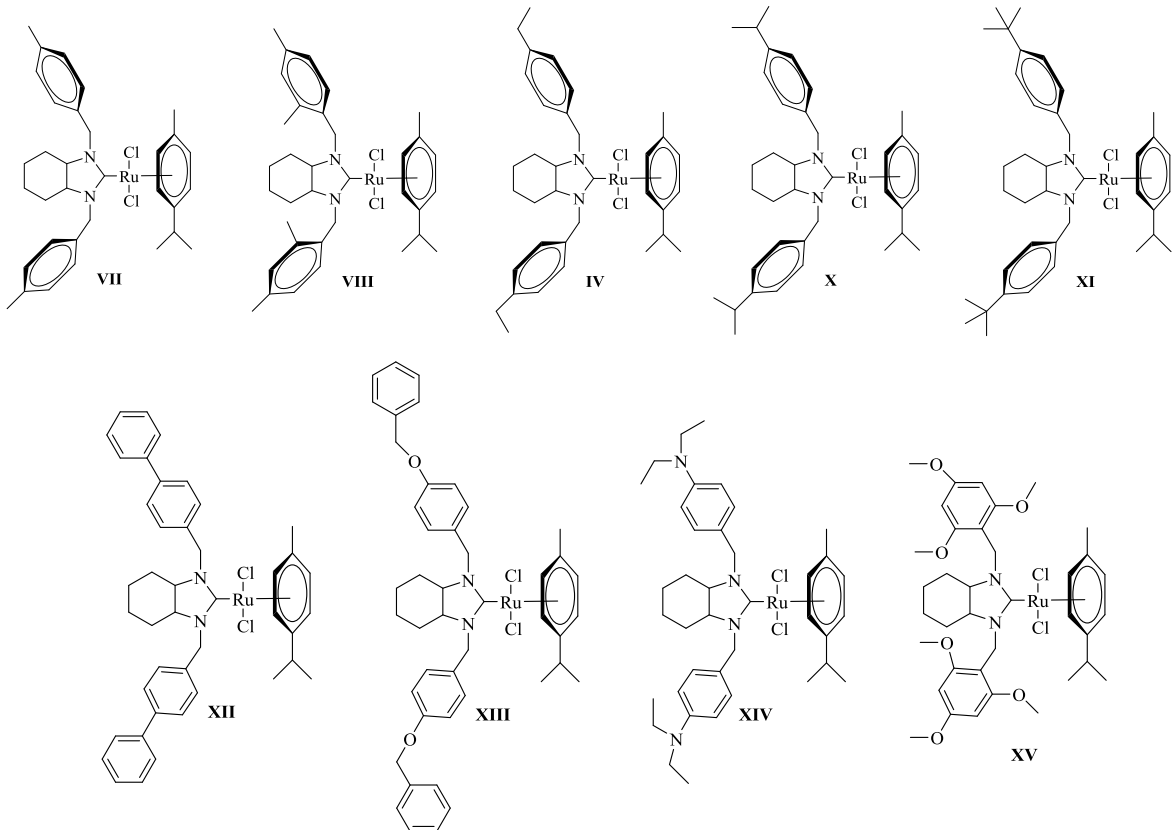


Özdemir ve arkadaşları sentezledikleri hacimli benziladamantil sübstitüye NHC komplekslerini, **III-VI**, çözücüsüz ortamda, 24 saatte çeşitli alkollerle anilin türevlerini hidrojen ototransfer reaksiyonunda denemişlerdir. Elde edilen sonuçlar sentezlenen

katalizörlerin tepkimede aktif katalizör olduğunu görülmüştür [21]. İstenilen ürünler yüksek verimler ile elde edilmiştir.

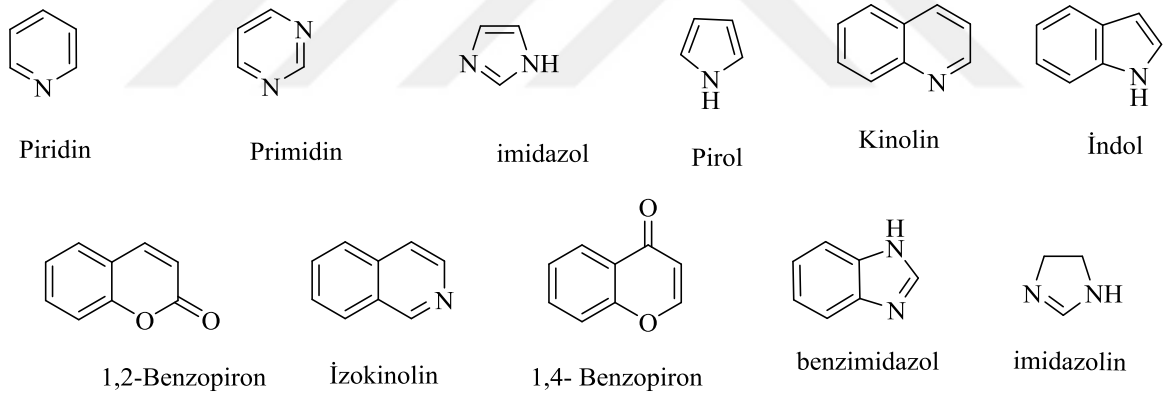


Özdemir ve arkadaşları yaptıkları başka çalışmalarında, perhidrobenzimidazol-2-iliden-Ru komplekslerini, **VII-XI**, aminlerin alkilasyonu tepkimesinde katalizör olarak kullanmışlar ve sonuçta çözücüsüz ortamda yüksek verimler elde ettiklerini bildirmişlerdir [23,24].



1.2. Heterosiklik Bileşikler

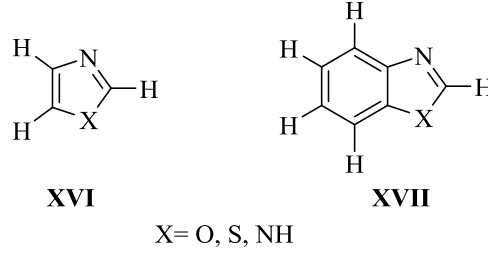
Bir bileşiğin biyolojik aktivitesi, molekülün yapısına bağlıdır. Diğer bileşiklere kıyasla heterosiklik bileşikler, biyolojik olarak oldukça aktif görünmektedir. Heterosiklik bileşikler sınıfının, özellikle beş ya da altı üyeli olan grubu biyolojik etkilerinden dolayı ilaç endüstrisinin uzun zamandır ilgi odağı olmaya devam etmektedir. Azot, kükürt ve oksijen gibi heteroatomlar içeren çok işlevli heterosiklik yapılar, ilaç keşfinde oldukça önemli bir rol üstlenir [24,25]. Heterosiklik bileşikler, aromatik halkalara ek olarak karbon veya başka birçok element içeren yapılardır. Kükürt, oksijen ve azot en yaygın heteroatomlardır. Silisyum, fosfor, kalay, bor ve bromür gibi anormal atomlar barındıran heterosiklik bileşikler, son yıllarda yoğun bir şekilde araştırmalara konu olmuştur. Doğada yaygın olarak bulunmaları ve fizyolojik aktivite göstermeleri heterosiklik bileşiklerin önemini daha da artırmaktadır. Heterosikler grupları arasında sayılabilecek önemli bileşiklerin örnekleri arasında vitaminler, antibiyotikler, alkaloidler, klorofiller, diğer bitki pigmentleri, amino asitler, boyalar, ilaçlar, enzimler yer alır. Heterosiklik bileşiklerin bazı temel halkaları Şekil 1.2'de gösterilmiştir [26].



Şekil 1.2: Heterosiklik bileşiklere bazı örnekler

Biyolojik olarak mevcut heterosiklik azol ve benzazol bileşiklerinin çoğu, metal atomları ile etkileşime girer ve biyolojik sistemin birçok önemli işlevinde yer alır. Azoller, biyolojik aktivitesine ve yeni tedavilerde ve yeni ilaçlar keşfetme potansiyeline ek olarak, geniş malzeme bilimi uygulamaları yelpazesıyla bu alanda araştırmaları kolaylaştırmış ve zaman içinde önemli katkılar sağlamıştır. Benzazol ise çeşitli işlevleri yerine getiren biyolojik sistemlere katılır. Örnek verilecek olursa benzimidazol, B12 vitamininin kobalt (II) atomuna koordine olur. Deniz hayvanlarında birkaç benzoksazol türevi bulunmuş ve bunların antibakteriyel özellikleri incelenmiştir. Modifiye azoller ve benzoksazoller

biyositler, antiparazitler ve fungusitler olarak yaygın kullanılmaktadır. Benzoksazolün nörosistiserkoz tedavisinde kullanıldığı bilinmektedir. Benzimidazol koordinasyon bileşiklerinin fotosentezdeki elektron transfer reaksiyonları üzerindeki etkisi, benzazol ile plastosiyaninler etkileşerek incelenmiştir. Doğada biyoluminesansda kullanılan lusiferaz enzimi, tiyazol ve benzotiyazol bileşiklerinden oluşur. İmidazol, probiyotik koşullar altında nitrojen biyomoleküllerinin sentezi ile ilişkilidir (Şekil 1.3) [27].



Şekil 1.3: Azol ve benzazol heterosiklikler

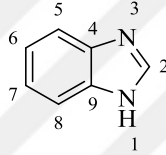
1.3. Azol Bileşikleri

Azol bileşikleri çok sayıda alanda yaygın olarak kullanılmaktadır. Bu yapılar organik boyalar, indikatörler, radikal başlatma reaksiyonları, terepatik maddeler ve ilaç taşıyıcı maddeler olarak kullanılır. Ayrıca doğrusal olmayan optiklerde, optik kalkanlarda, kimyasal sensörlerde, fotokimyasal cihazlarda ve elektronik cihazlarda kullanılan dikkat çeken bileşiklerdir. Bu nedenle aromatik azo bileşiklerinin sentezine güçlü bir ilgi vardır [28]. En çok bilinen azol bileşikleri imidazol, imidazolin ve benzimidazol olarak sıralanabilir. Heterosiklik karben ve imidazol, imidazolin ve benzimidazol içeren geçiş metali kompleksleri, organometalik kimya ve homojen kataliz alanında yoğun olarak çalışılmıştır. Örneğin, palladyum-*N*-heterosiklik karben kompleksleri, hava ve nem stabilizörleri ve hassas hazırlama yöntemleri nedeniyle Mizuoroki-Heck ve Suzuki-Miyaura C-C birleştirme reaksiyonlarında kapsamlı bir şekilde incelenmiştir. Aslında benzimidazol öncüsünden türetilen benzanul karben, doymuş ve doymamış analoglar arasında bir yerde bulunduğu için ilginç özellikler sergiler [29]. Diğer azoller, 19. yüzyıldan beri bilinen ve triazol ve tetrazol olarak adlandırılan üç veya dört nitrojen atomu içeren aromatik 5 üyeli heterosiklik bileşiklerdir.

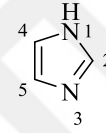
1.3.1. Benzimidazoller

Benzimidazol aromatik bir heterosiklik farmakordur ve tıbbi kimyada önemli bir yer alır. Benzimidazoller, çok sayıda özelliği bulunmakta ve tercih edilmektedirler. Doğada çok fazla bulunan benzimidazol bileşiği, B12 vitamininde kobalt için aksiyal ligand görevi gören *N*-ribozil-dimetilbenzimidazol yapısıdır [30].

Benzimidazol molekülü, bir benzen molekülünün imidazol halkasının 4. ve 5. konumlarına bağlanmasıyla oluşturulur. İskeletinde iki farklı nitrojen atomu bulunur. Hidrojen atomlu nitrojen atomlarına "imino nitrojen" veya "pirol nitrojen" denir ve üçüncül yapıya sahip diğer nitrojen atomlarına "piridin nitrojen" veya "üçüncül nitrojen" denir. İmino nitrojen tarafından taşınan hidrojen atomuna "imino hidrojen" denir [31]. Benzimidazol ve imidazol bileşiklerinin numaralandırılması, **XVIIIa-b**, aşağıda gösterilmiştir. Numaralandırma, imino nitrojen ile başlar ve üçüncü nitrojen atomuna 3 sayısı atanarak devam eder.



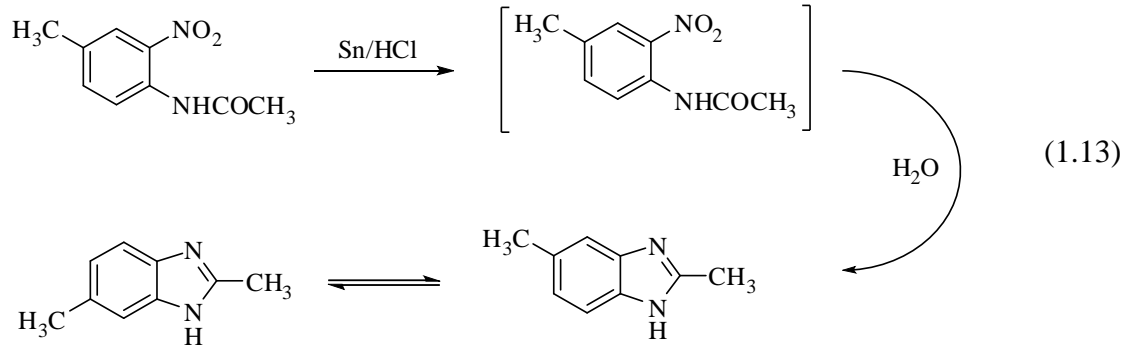
XVIII a



XVIII b

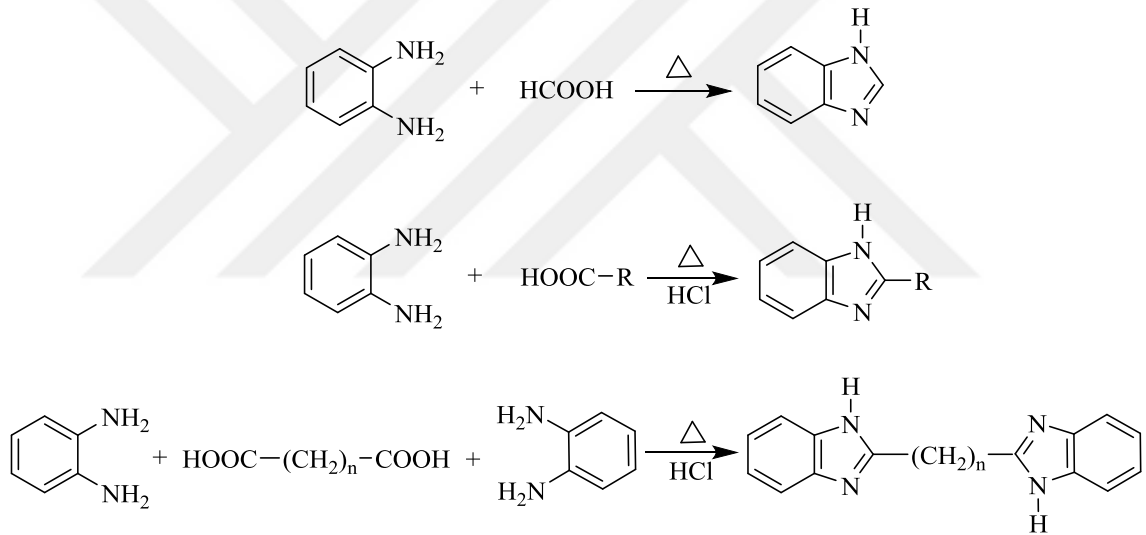
Benzimidazol gibi yapılar genellikle oldukça yüksek erime ve kaynama noktalarına sahip bileşiklerdir. Mesela, benzimidazol bileşiği 170°C'de erir. Bu yapılar polar çözücülerde kolayca ve polar olmayan çözücülerde az çözünür. Polar çözücülerde, serbest imino hidrojen bağlanır ve bunun ikamesi kaynama noktasını ve erime noktasını önemli ölçüde düşürür. Serbest iminohidrojen içeren benzimidazol, tautomerik bir yapıya sahiptir. Benzimidazolün tautomerik özelliklerini göstermek için 1942 yılında yapılan bir çalışmada Green ve ekibi, 3-nitro-4-asetamido-benzoik asit ve 4-nitro-3-asetamidobenzoik asiti indirgenerek aynı benzimidazole bileşiğini elde edilmiştir.

2-Nitro-4-metil asetanilidin indirgenmesi ile 1872 yılında ilk benzimidazol sentezi gerçekleştirilmiş ve 2,5(6)-dimetilbenzimidazol türevi sentezlenmiştir (1.13).



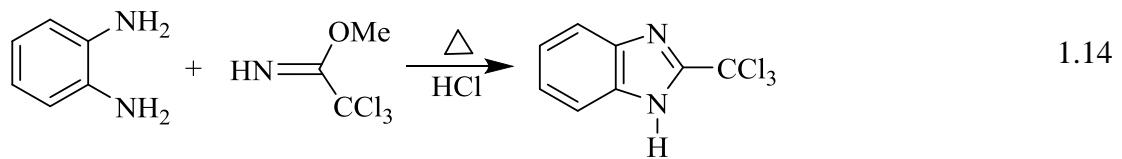
1.3.2. Benzimidazollerin sentez yöntemleri

Yaygın olarak kullanılan yöntemlerden biri, *o*-arilendiaminlerin mono ya da dikarboksilik asitlerle tepkimesinden benzimidazol ve bisbenzimidazollerin sentezidir (Şema 1.4) [28].

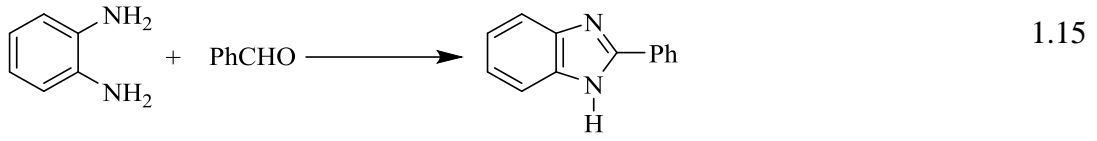


Şema 1.4: *o*-Fenilendiamin ve karboksilik asit ile benzimidazollerin sentezi.

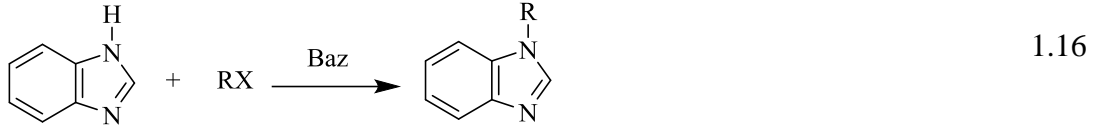
Bir diğer sentez yöntemi, *o*-arilendiaminlerin imino eterler (imidatlar) ile tepkimesinden sentezidir (1.14).



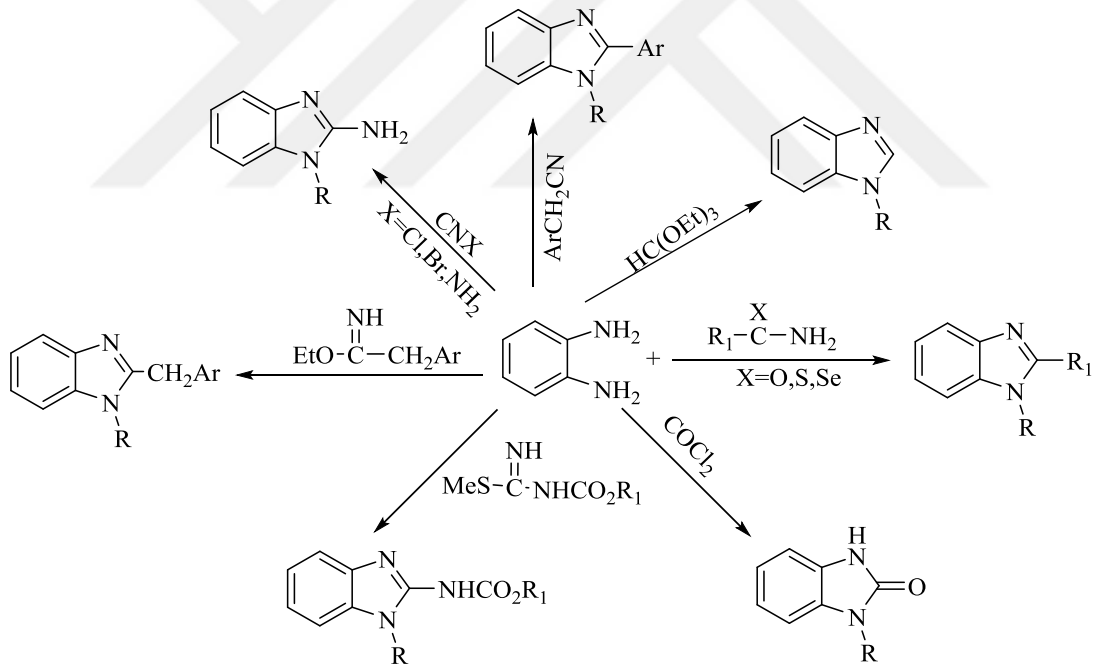
Başka bir yöntem ise yine *o*-arilendiaminlerin aldehitler ile reaksiyonu sonucu 2-sübstitüye benzimidazol sentezidir (1.15).



Bazık ortamda benzimidazolün alkil halojenürlerle etkileştirilmesiyle *N*-süstitüye benzimidazoller sentezlenir (1.16) [31].

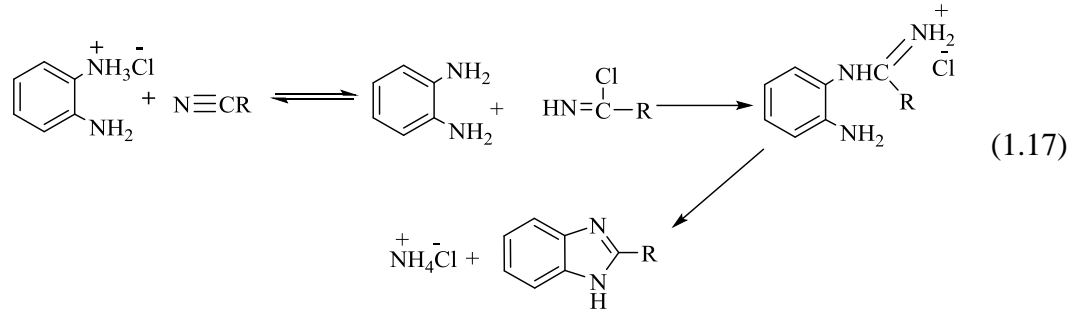


N-Metil-*o*-fenilendiaminden yola çıkılarak 1-metilbenzimidazol türevleri farklı yöntemlerle sentezlenmektedir. Literatürde uygulanan bu yöntemlerden bazıları Şema 1.5’de gösterilmiştir.

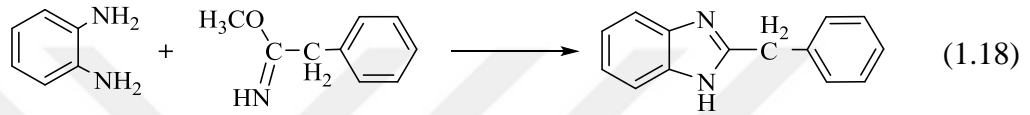


Şema 1.5: 1-Metilbenzimidazol sentez yöntemleri

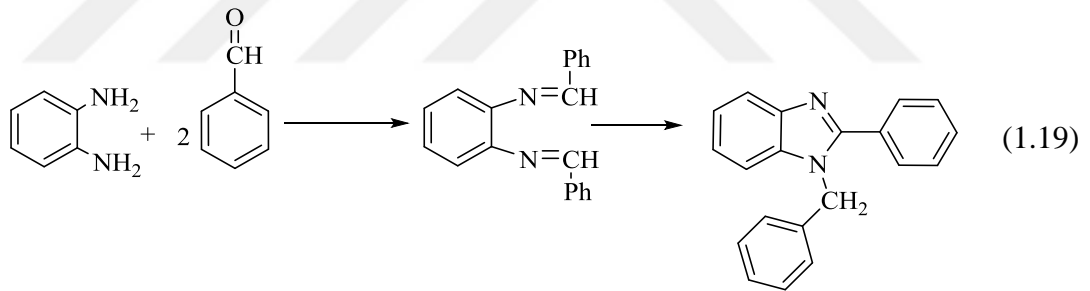
200 °C’de bir alifatik ya da aromatik nitrilin, *o*-fenilendiaminin mono HCl tuzu ile reaksiyonundan 2-alkil/arilsüstitüe benzimidazol bileşiği elde edilmektedir (1.17) [32].



Metanol içerisinde fenasetimino metil eterin *o*-fenilendiamin ile ısıtılması sonucu 2-benzilbenzimidazol sentezlenmektedir (1.18).

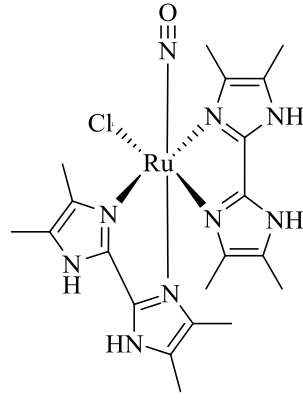


2 Mol aldehit ile bir mol *o*-fenilendiaminin Schiff bazı yöntemiyle, benzimidazol sentezine ait yöntem ile 1-benzil-2-fenilbenzimidazol bileşiği sentezlenmiştir (1.19) [33].



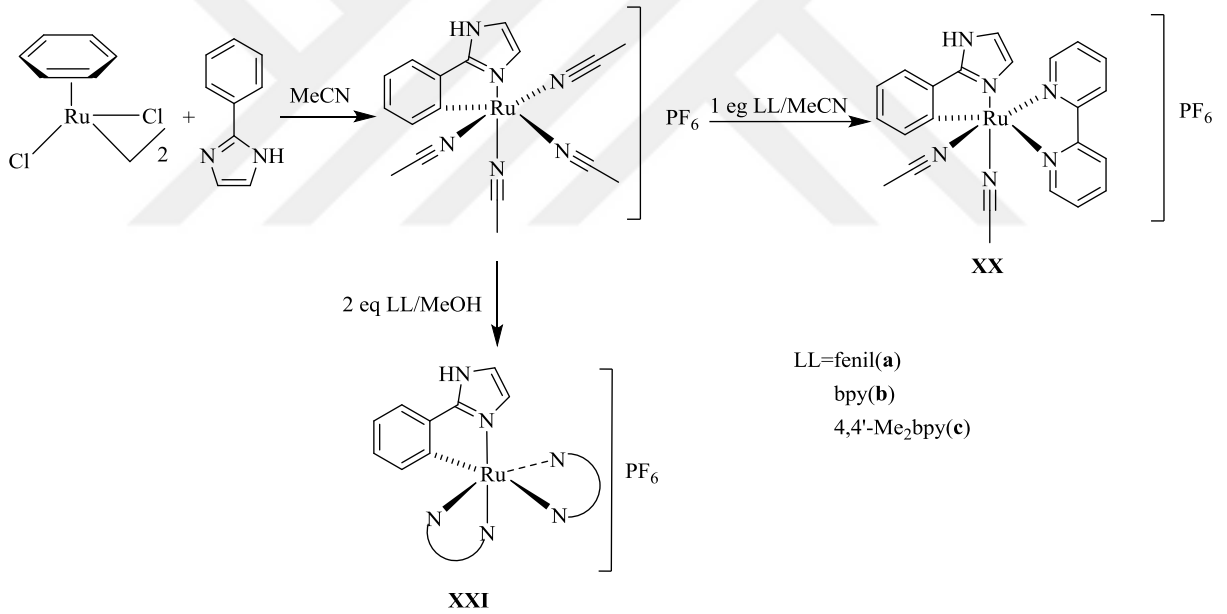
1.3.3. Azol bileşiklerinin rutenyum kompleksleri ve uygulamaları

Stringfield ve ekibi tarafından 2003 yılında 2,2'-bis(4,5-dimetilimidazol), $\text{RuCl}_3(\text{NO})(\text{H}_2\text{O})_2$ ile etanolde etkileştirilmesiyle imidazol-Ru kompleksi sentezlenmiştir [34].

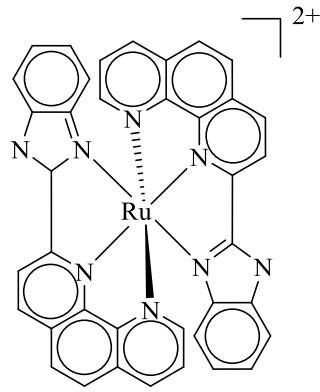


XIX

Soukharev ve ekibi 2003 yılında $[\text{Ru}(\eta^6\text{-C}_6\text{H}_6)(\mu\text{-Cl})\text{Cl}]_2$ kompleksinin NaOH eşliğinde 2-fenilimidazol ile etkileştirilmesiyle elde edilen rutenyum bileşiğiyle, **XX-XXI**, elde edilen elektrotlar glukoz oksidaza karşı biyosensör olarak kullanılmıştır [35].

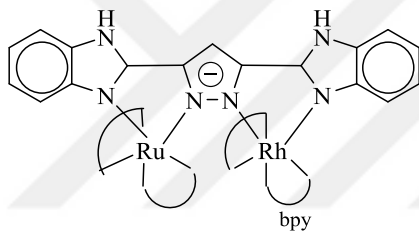


Jiang ve ekibi 2004 yılında homoleptik rutenyum(II) kompleksini, 2-(benzimidazol-2-il)-1,10-fenantrolin, asimetrik tridentat ligant ve $\text{RuCl}_3 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ kompleksini etilen glikolde etkileştirilerek sentezlemiştir [36].

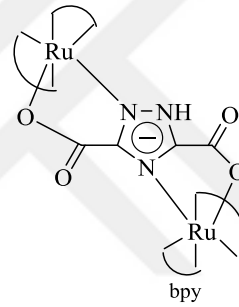


XXII

Baitalik ve ekibi 2004 yılında **XXIII** ve **XXIV** ile gösterilen kompleksleri sentezlemiş spektroskopik ve redoks özelliklerini incelemiştir [37].

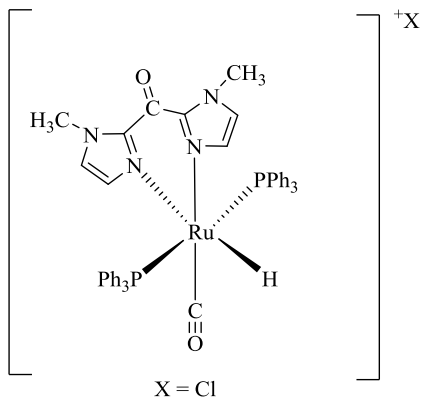


XXIII



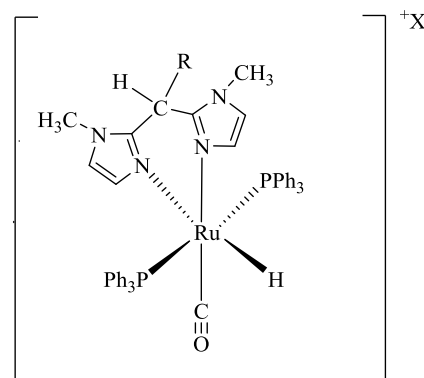
XXIV

1997 yılında Elgafi ve ekibi bidentat imidazol ligandlar içeren XV, XVI ve XVII nolu bileşikler sentezlemiştir [38].



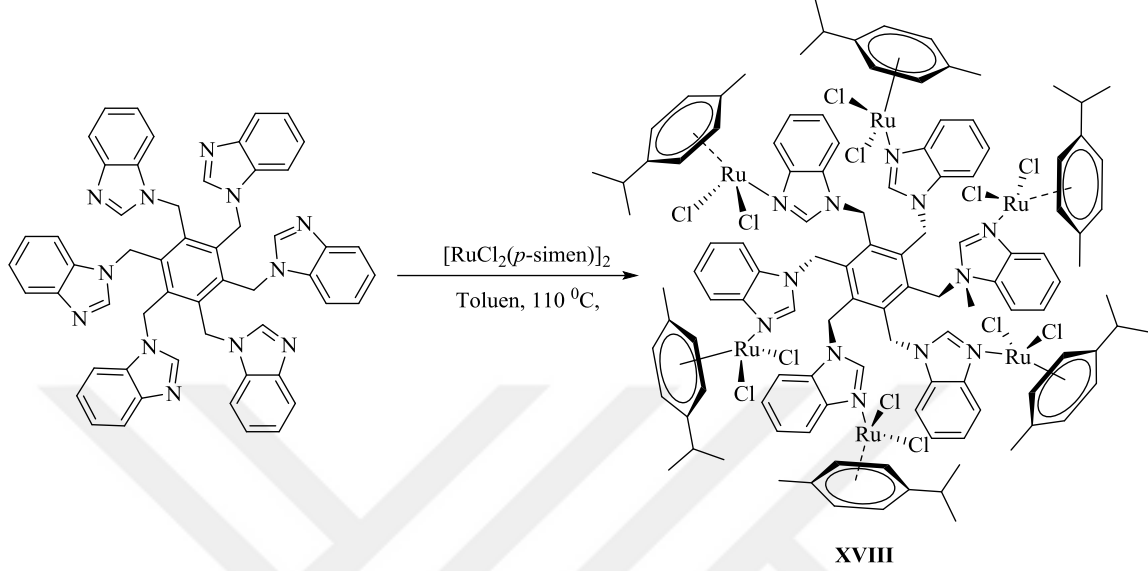
X = Cl

XV

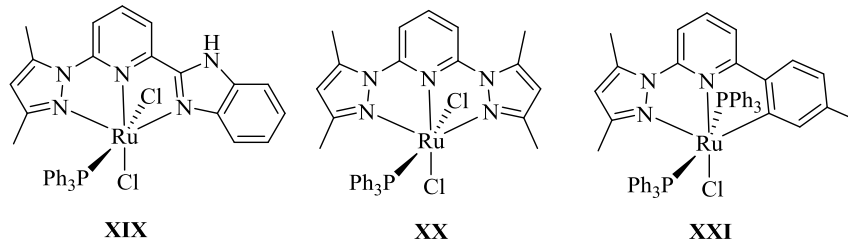


R = OH, X = Cl **XVI**
R = H, X = Cl **XVII**

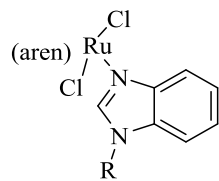
2011 yılında Pozgan ve ekibi bildirdikleri bir çalışmada, heksabenzimidazol ligandını sentezleyerek onun rutenyum kompleksini elde etmiş yapısını X-ışını ile aydınlatmıştır (Şema 1.8) [39].



2014 yılında Wang ve ekibi tarafından bildirilen çalışmada, üç farklı azol kompleksi sentezlenmiş ve ikincil alkollerin Oppenauer tipi oksidasyonunda çalışılmıştır. Sentezlenen komplekslerin transfer hidrojenasyon reaksiyonunda da aktif oldukları bildirilmiştir (Şekil 1.5) [40].



2004 yılında Özdemir ve arkadaşları tarafından yapılan bir çalışmada sentezledikleri $RuCl_2(aren)$ komplekslerinin katalitik özellikleri olduklarını bildirmişlerdir [41].



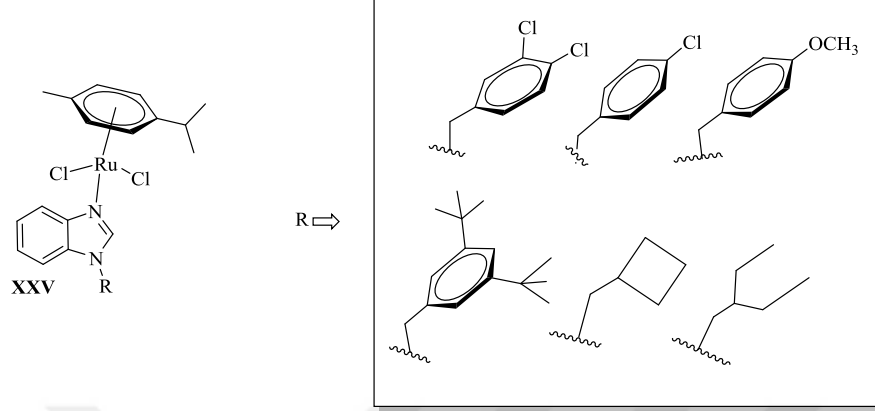
aren= C_6Me_6
R

XXII: nBü

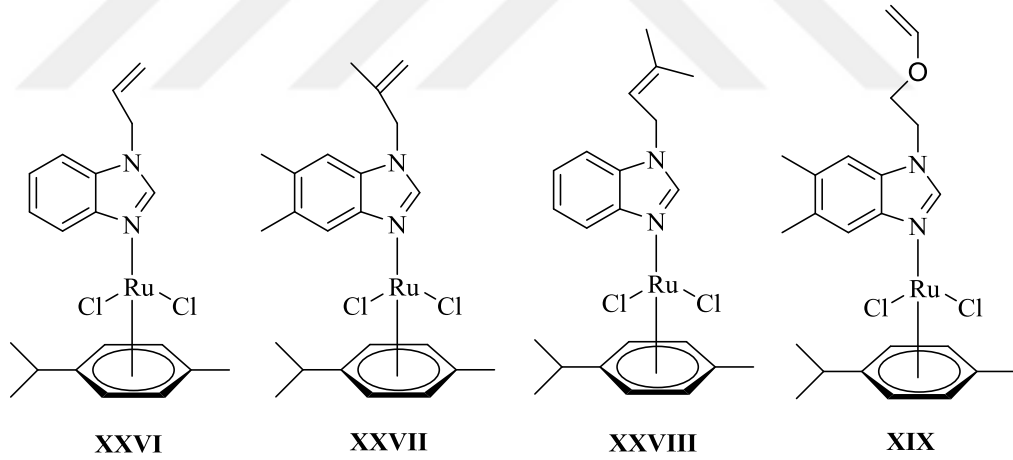
XXIII: $CH_2CH_2OCH_3$

XXIV: $CH_2-(2,4,6-Me_3C_6H_2)$

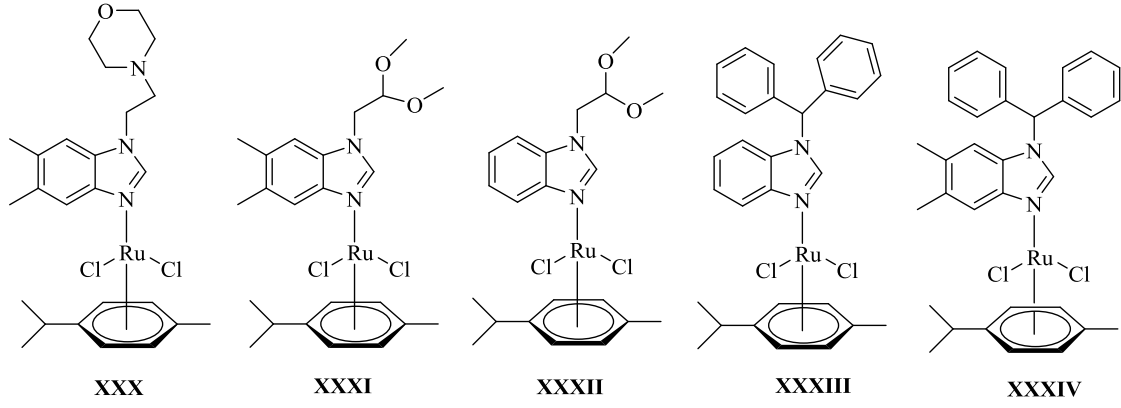
Özdemir ve ekibi 2014 yılında bildirdikleri bir çalışmada, *N*-süstitüe benzimidazol ve $[\text{RuCl}_2(\text{n}^6\text{-}p\text{-simen})]_2$ tepkimesiyle elde ettikleri Ru(II) komplekslerinin, **XXV**, *N*-alkilasyon tepkimesinde aktif katalizörler olduklarını bulmuşlardır [42].



2019 yılında Özdemir ve arkadaşları aminlerin alkol türevleri ile doğrudan *N*-alkilasyon tepkimelerini araştırmışlardır. Bu amaçla, *N*-koordine benzimidazol kompleksleri taşıyan yeni seri rutenyum(II) sentezlemişler ve çözücüsüz ortamda katalitik aktivitesini incelemişlerdir [43].



2021 yılında Çiçek ve arkadaşları aminlerin alkol türevleri ile doğrudan *N*-alkilasyon reaksiyonlarını araştırmışlardır. Bu amaçla, *N*-koordine benzimidazol kompleksleri taşıyan yeni seri rutenyum (II) sentezlemişler, yapılarını X-ışını ile aydınlatmışlar ve çözücüsüz ortamda katalitik aktivitesini incelemişlerdir [44].



1.4. Çalışmanın Amacı

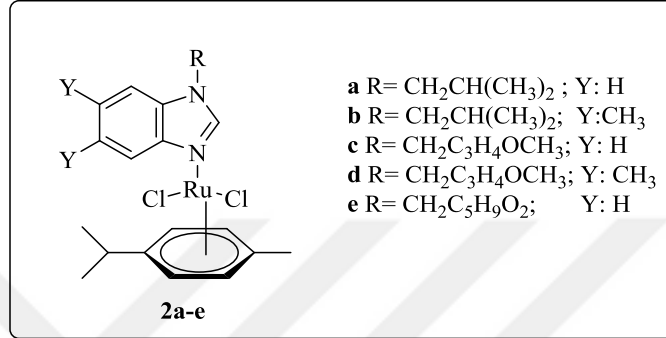
Artan çevre bilinci ve sınırlı hammadde kaynakları, yeşil teknolojiye yol açan katalizörlerin önemini artırmaktadır. Kimyanın en önemli amaçlarından biri, ucuz ve bol kimyasallardan yüksek verim ve seçicilik ile ilgi çeken yeni ürünler elde etmektir. Bu nedenle, yeni, etkili ve oldukça seçici katalizörlere ihtiyaç duyulmaktadır. Sunucu atomu azot olan ligantların oluşturduğu geçiş metal kompleksleri birçok organik bileşiğin sentezinde katalizör olarak kullanılmalarının yanı sıra, değişik farmakolojik özelliklerinden dolayı son yıllarda artan bir ilgi ile araştırılmaktadır.

Amin, amit ve diğer azot içeren bileşikler organik sentezlerde önemli bir rol oynar. İlk sentezlenen organik bileşiğin üre olması bunun bir göstergesidir. Azot içeren bileşiklerin önemini gösteren faktörlerden biri doğadır; amino asit ve nükleoitler gibi hayatın yapıtaşlarının oluştururlar. Bunun yanı sıra doğal toksik maddeler, nörotransformirlar, alkaloidler ve diğer aktif biomoleküller bu gruba dahil edilebilir [45].

Azot içeren bileşikler farmasötik ve zirai ilaç endüstrisinde farklı moleküllerin sentezinde önemli rol oynamaktadır. Farmasötik endüstride kullanılan bileşiklerin çoğu en az bir azot atomu içerir. Üstelik azot içeren bileşikler, boya, deterjan, sürfaktan, yumuşatıcı, emülsiyon, pigment sabitleyici, epoksi sertleştirici, vulkanizasyon reaktifleri ve petrol endüstrisinde büyük bir öneme sahiptir [46]. Azot içeren bileşikler arasında aminler en önemli olanıdır ve birçok yöntemle hazırlanabilir: Elektrofilik alkilasyon [47], redüktif alkilasyon [48], aril halojenürlerin aminasyonu [49]. Bu yöntemler yüksek verimlerle gerçekleşir. Bununla beraber 1990 ların başından itibaren kimyacılar çevresel faktörleri de dikkate alarak yeni yöntemler geliştirmeye başlamışlardır. Son yıllarda amin sentezinde kullanılan

hidrojen ototransfer işlemi ek hidrojen gerektirmez ve bu nedenle özel ekipman kullanılmadan atmosfer basıncında gerçekleştirilir.

Hidrojen ototransferiyle aminlerin alkilasyonunda son birkaç yıl içinde çok az sayıda *N*-koordine Ru(II) içeren katalizörler kullanılmıştır. Bu amaçla tez kapsamında yeni *N*-koordine Ru(II) komplekslerinin sentezlenmesi ve sentezlenen bu komplekslerin *N*-alkilasyon reaksiyonlarındaki katalitik aktivitesinin incelenmesi amaçlanmıştır.



2. MATERİYAL ve YÖNTEM

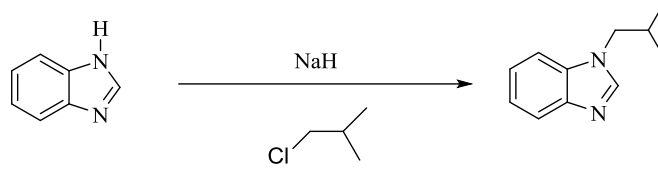
Sentezlenen bazı bileşikler havanın nemine ve oksijene karşı hassas olduklarından dolayı tüm deneyler inert atmosfer ortamında, Schlenk tekniği kullanılarak gerçekleştirildi. Tepkimelerde kullanılan cam malzemeler kullanılmadan önce vakum uygulanıp ısıtılarak içerisindeki nem ve oksijen uzaklaştırıldı ve daha sonra argon gazıyla dolduruldu. Çözücüler ve reaktifler kullanılmadan önce literatürde verilen yöntemler esas alınarak kurutulup inert ortamda saflaştırıldı [50].

Tepkimelerde kullanılan reaktiflerin bir kısmı laboratuvarımızda sentezlenirken bir kısmı da ticari olarak satın alındı. Ticari olarak satın alınan reaktifler ve çözücüler; 5,6-dimetilbenzimidazol, 3-klorometil-3-metil oksetan, 4-klorometil-2,2-dimetil-1,3-dioksalan, izobütil klorür, anilin, 3-(triflorometil)anilin, 2,4-dimetil anilin, 2-aminopridin, benzil alkol, 4-metilbenzil alkol, 4-metoksibenzil alkol, 4-izopropil alkol, furfural alkol, toluen, etanol, *o*-fenilendiamin, formik asit, diklorometan, hekzan, dietil eter, tetrahidrofuran, *N,N*-dimetilformamit ve $\text{RuCl}_3 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ Aldrich ve Merck firmalarından temin edilmiştir. $[\text{RuCl}_2(p\text{-simen})_2]$ bileşiği ise literatürde verilen yöntemlere göre sentezlendi [51].

NMR spektrumları Bruker Avanced III 400 MHz NMR'sinde İnönü Üniversitesi Kataliz Araştırma ve Uygulama Merkezi'nde alındı. Çözücü ve olarak CDCl_3 , FT-IR spektrumları Perkin Elmer Spektrum 100 spektrometresinde $400\text{-}4000\text{ cm}^{-1}$ aralığında alındı. Erime noktaları elektrotermal erime noktası tayin cihazıyla belirlendi. Gaz kromatografisi analizleri Shimadzu 2025 GC System'de kolon uzunluğu 30 m, kolon çapı 0.25 mm olan RX-5MS kolonu ile yapıldı. Element analizleri İnönü Üniversitesi Bilimsel ve Teknolojik Araştırma Merkezi'nde yaptırıldı.

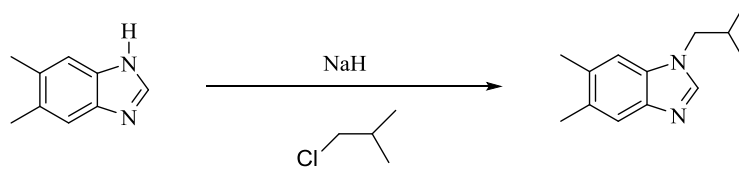
2.1 *N*-Alkilbenzimidazollerin Sentezi

2.1.1 *N*-(*izo*-Bütıl)benzimidazol sentezi, **1a** [52]



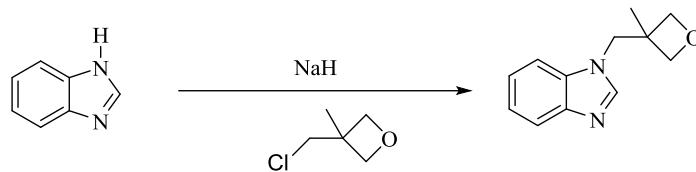
Havası ve nemi uzaklaştırılan bir schlenke yağı hekzan ile yıkayıp kurutulan sodyum hidrür (1.2 g / 50 mmol) eklendi. Üzerine THF (50 mL) ilave edildi ve çözelti oda sıcaklığında bir müddet karıştırıldı. Sonra benzimidazol (5.90 g / 50 mmol) ilave edildi. Gaz çıkışı bittikten sonra çözeltiye izobütılklorür (9.85 g / 49,7 mmol) eklendi. Bir gece oda sıcaklığında karıştırılan çözelti daha sonra yağ banyosunda 3 gün refluks edildi. Daha sonra THF vakumla uzaklaştırılarak diklorometan (40 mL) ilave edildi. Çözelti filtreden süzöldükten sonra DCM vakumla uzaklaştırıldı ve geriye kalan yağimsı sarı renkli madde damıtıldı (140-150 °C /0.01 mmHg). Verim: %72.7 (8.5 g)

2.1.2 *N*-(*izo*-Bütıl)-5,6-dimetilbenzimidazol sentezi, **1b** [52]



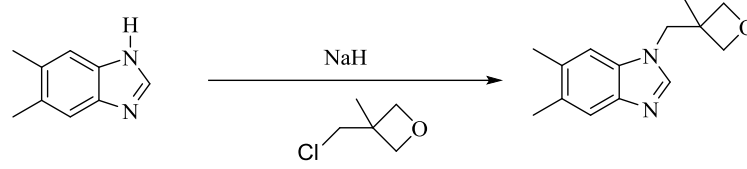
1b Bileşiğı **1a** bileşiğine benzer yöntemle, 5,6-dimetilbenzimidazol (50 mmol) ile izobütılklorürden (50 mmol) sentezlendi. Verim : % 85 (1,03 g).

2.1.3 *N*-(3-Metiloksietan-3-il)metilbenzimidazol sentezi, **1c** [53]



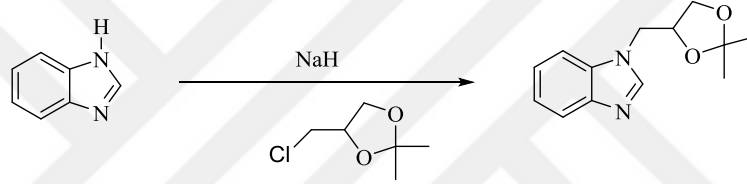
1c Bileşiği **1a** bileşiğine benzer yöntemle, benzimidazol (50 mmol) ile 3-(klorometil)-3-metiloksietandan (50 mmol) sentezlendi. Verim: % 89 (2.14 g).

2.1.4 *N*-(3-Metiloksietan-3-il)metil)-5,6-dimetilbenzimidazol sentezi, **1d** [53]



1d Bileşiği **1a** bileşiğine benzer yöntemle, 5,6-dimetilbenzimidazol (50 mmol) ile 3-(klorometil)-3-metiloksietandan (50 mmol) sentezlendi. Verim: % 78 (1.80 g).

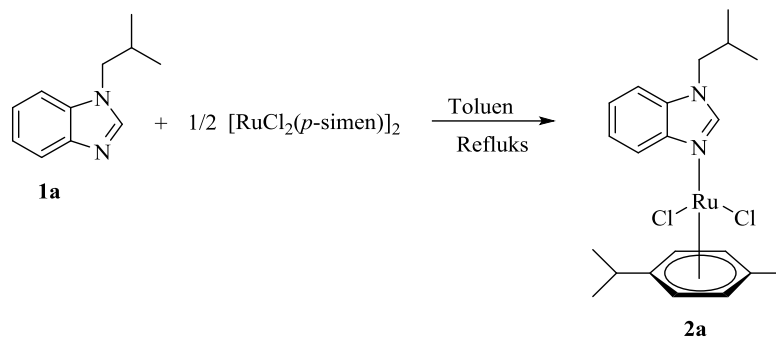
2.1.5 *N*-(2,2-dimetil-1,3-dioksalan-4-il-metil)benzimidazol sentezi, **1e**



1e Bileşiği **1a** bileşiğine benzer yöntemle, benzimidazol (50 mmol) ile 4-klorometil-2,2-dimetil-1,3-dioksalan'dan (50 mmol) sentezlendi. Verim: % 80 (1.85 g).

2.2. *N*-koordine Benzimidazol Rutenyum(II) Komplekslerinin Sentezi

2.2.1. Dikloro-[1-(*izo*-bütil)benzimidazol](*p*-simen)rutenyum(II) sentezi, **2a**

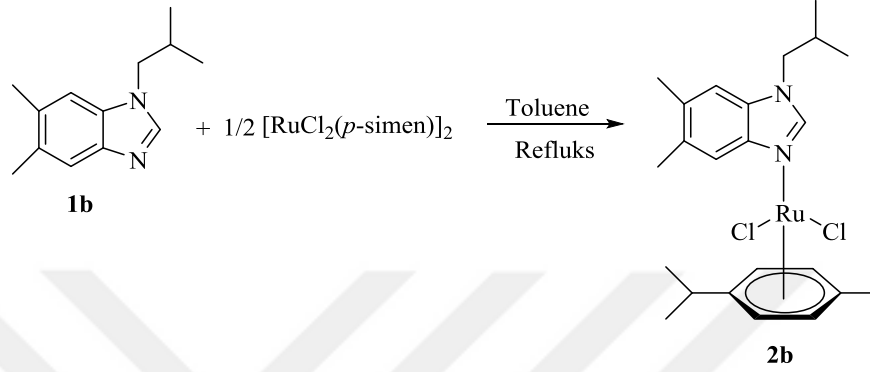


N-(*izo*-Bütil)benzimidazol (1,00 mmol) kuru toluende (10 mL) çözüldü ve buna $[RuCl_2(p\text{-simen})]_2$ kompleksi (0,5 mmol) ilave edildi. Toluene sıcaklığında 4 saat reflüks edildi. Oluşan koyu turuncu renkli çözeltiliye hekzan ilave edildi ve koyu turuncu kristaller

ayrıldı. Ürün süzüldü ve heksanda yıkanıp vakumda kurutuldu. Diklormetan/eter (1:3) ortamında kristallendirildi. Verim: 0,56 g; %92.

Verim: % 88 (0.4 g), e.n.: 217-218 °C, $\nu_{\text{CN}}=1514\text{cm}^{-1}$. % Element analizi $\text{C}_{23}\text{H}_{34}\text{Cl}_2\text{N}_2\text{Ru}$: Hesaplanan: C, 54.11; H, 6.71; N, 5.49. Bulunan: C, 52.31; H, 6.14; N, 6.13.

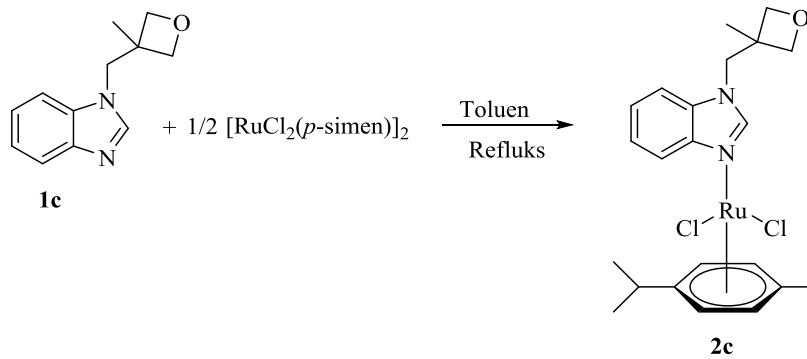
2.2.2. Dikloro-[1-(*izo*-bütil)-5,6-dimetilbenzimidazol](*p*-simen)rutenyum(II) sentezi, 2b



2b Bileşiği **2a** bileşiğine benzer yöntemle, *N*-(*izo*-bütil)-5,6-dimetilbenzimidazol (1,00 mmol) ile $[\text{RuCl}_2(\textit{p}\text{-simen})]_2$ kompleksinden (0,5 mmol) sentezlendi.

Verim: % 84 (0.41 g), e.n.: 209-210 °C, $\nu_{\text{CN}}=1514\text{cm}^{-1}$. % Element analizi $\text{C}_{25}\text{H}_{38}\text{Cl}_2\text{N}_2\text{Ru}$: Hesaplanan: C, 55.75; H, 7.11; N, 5.20. Bulunan: C, 53.63; H, 6.85; N, 4.89.

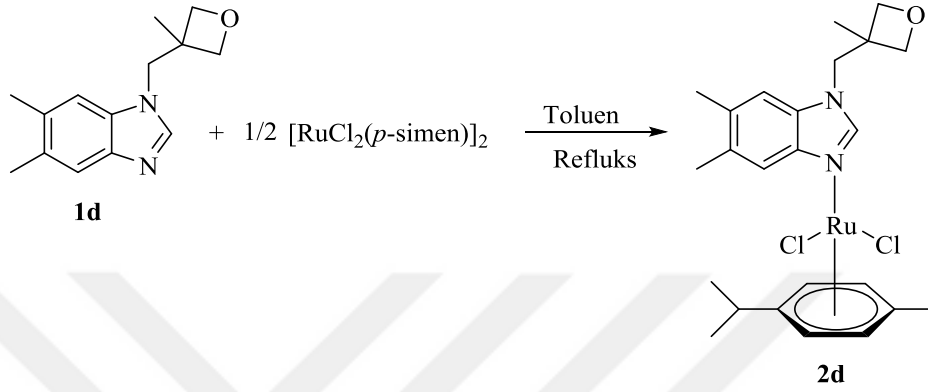
2.2.3. Dikloro-[1-(3-metiloksietan-3-il)metil]benzimidazol(*p*-simen)rutenyum(II) sentezi, 2c



2c Bileşiği **2a** bileşiğine benzer yöntemle, *N*-(3-metiloksietan-3-il)metil)benzimidazol (1,00 mmol) ile $[\text{RuCl}_2(\textit{p}\text{-simen})]_2$ kompleksinden (0,5 mmol) sentezlendi.

Verim: % 80 (0.38 g), e.n.: 204-205 °C, $\nu_{\text{CN}}= 1509\text{cm}^{-1}$. % Element analizi $\text{C}_{24}\text{H}_{34}\text{Cl}_2\text{N}_2\text{ORu}$: Hesaplanan: C, 53.53; H, 6.36; N, 5.20. Bulunan: C, 52.21; H, 5.54; N, 5.78.

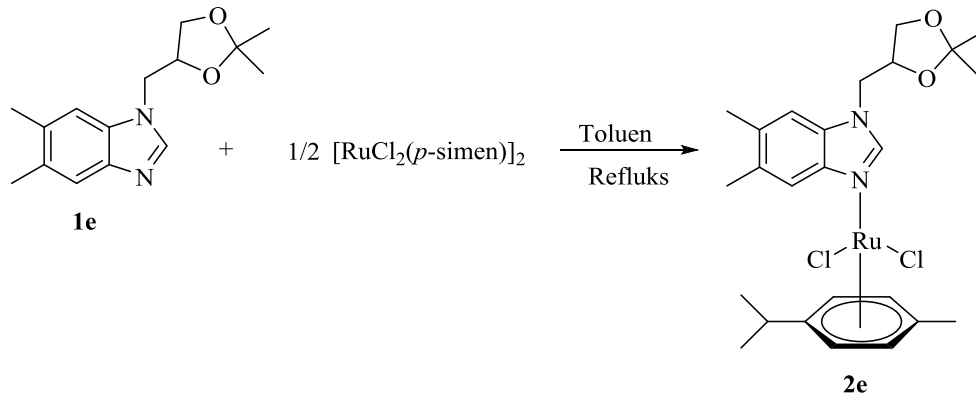
2.2.4. Dikloro-[1-(3-metiloksietan-3-il)metil]-5,6-dimetilbenzimidazol](*p*-simen)rutenyum(II) sentezi, 2d



2d Bileşiği **2a** bileşiğine benzer yöntemle, *N*-(3-metiloksietan-3-il)metil)-5,6-dimetilbenzimidazol (1,00 mmol) ile $[\text{RuCl}_2(\textit{p}\text{-simen})]_2$ kompleksinden (0,5 mmol) sentezlendi.

Verim: % 85 (0.39 g), e.n.: 220-221 °C, $\nu_{\text{CN}}= 1509 \text{ cm}^{-1}$. % Element analizi $\text{C}_{26}\text{H}_{38}\text{Cl}_2\text{N}_2\text{ORu}$: Hesaplanan: C, 55.12; H, 6.76; N, 4.94. Bulunan: C, 52.66; H, 6.40; N, 5.21.

2.2.5. Dikloro-[1-(2,2-dimetil-1,3-dioksalan-4-il)metil)benzimidazol](*p*-simen)rutenyum(II) sentezi, 2e



2e Bileşiği **2a** bileşiğine benzer yöntemle, *N*-(2,2-dimetil-1,3-dioksalan-4-il)metilbenzimidazol (1,00 mmol) ile [RuCl₂(*p*-simen)]₂ kompleksinden (0,5 mmol) sentezlendi.

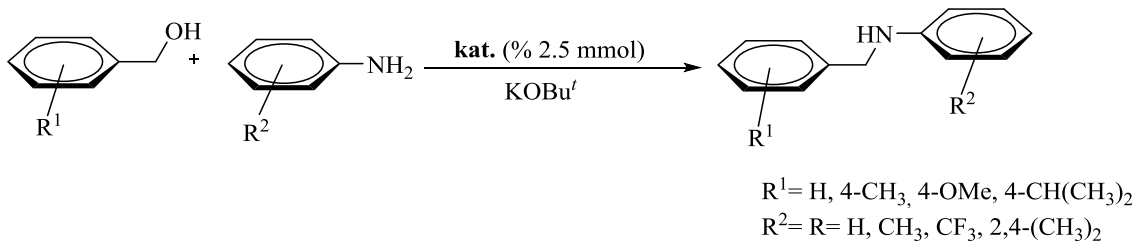
Verim: % 82 (0.40 g), e.n.: 218-219 °C, $\nu_{\text{CN}}= 1509 \text{ cm}^{-1}$. % Element analizi C₂₅H₃₆Cl₂N₂O₂Ru: Hesaplanan: C, 52.81; H, 6.38; N, 4.93. Bulunan: C, 49.96; H, 5.79; N, 5.73.

2.3. Komplekslerin X-ışını Kırınımı Yöntemi ile Yapıların Aydınlatılması

2a-c, 2e Komplekslerinin X-ışını kırınım bilgileri *u*-scan metot uygulanarak oda sıcaklığında bir STOE IPDS II difraktometre kullanılarak toplandı. Kristal yapı analizi için veri toplama ve arıtım işlemi X-AREA uygulanırken, veri indirgenmesi X-RED32 kullanılarak yapılmıştır [54]. Bileşiklerin kristal yapıları SIR2019 yöntemiyle çözüldü ve SHELXT-2018 programı kullanılarak F² üzerinden full-matrix en küçük-kareler yöntemi ile arıtım işlemi yapılmıştır [55-56].

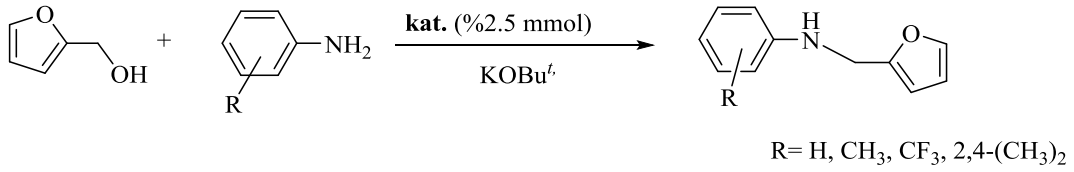
2.4. *N*-koordine Benzimidazol Rutenyum(II) Kompleksleri Katalizörlüğünde Aminlerin *N*-Alkilasyonu

2.4.1. Benzil alkoller ile anilin türevlerinin alkilasyonu



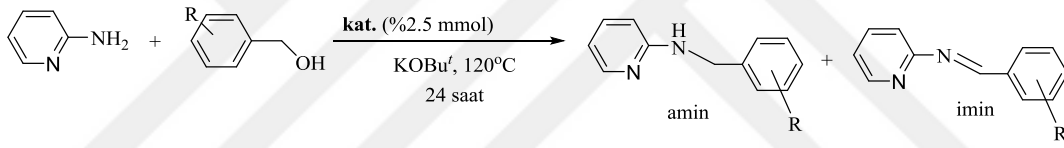
Sentezlenen *N*-koordine benzimidazol rutenyum(II) kompleksleri anilin türevlerinin benzil alkol türevleri ile alkilenmesinde katalizör olarak kullanıldı. Katalizör (0.025 mmol), alkol türevleri (1.5 mmol), anilin türevleri (1 mmol) ve KOBu^t (1 mmol) argon gazı altında schlenk içerisine eklenip 120 °C de 24 saat ısıtıldı. Tepkime sonunda karışım silika üzerinde süzüldü. Ürün dönüşüm ve verimleri GC ile belirlendi.

2.4.2. Furfuril alkol ile anilin türevlerinin alkilasyonu



Sentezlenen *N*-koordine benzimidazol rutenyum(II) kompleksleri anilin türevlerinin furfuril alkol ile alkilenmesinde katalizör olarak kullanıldı. Katalizör (0.025 mmol), furfuril alkol (1.5 mmol), anilin türevleri (1 mmol) ve KOBu^t (1 mmol) argon gazı altında schlenk içerisine eklenip 120 °C de 24 saat ısıtıldı. Tepkime sonunda karışım silika üzerinde süzüldü. Ürün dönüşüm ve verimleri GC ile belirlendi.

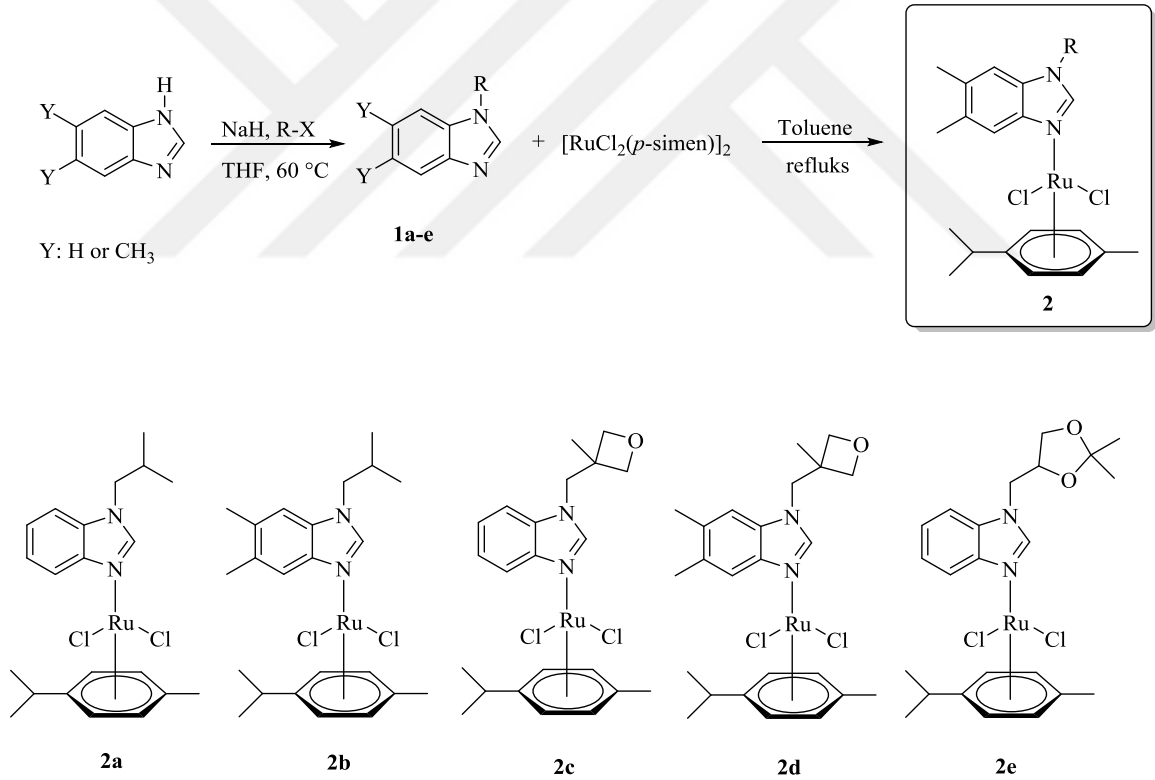
2.4.3.2-Aminopridinin ile alkol türevleri ile alkilasyonu



Sentezlenen *N*-koordine benzimidazol rutenyum(II) kompleksleri 2-aminopridinin alkol türevleri ile alkilenmesinde katalizör olarak kullanıldı. Katalizör (0.025 mmol), alkol türevleri (1.5 mmol), anilin türevleri (1 mmol) ve KOBu^t (1 mmol) argon gazı altında schlenk içerisine eklenip 120 °C de 24 saat ısıtıldı. Tepkime sonunda karışım silika üzerinde süzüldü. Ürün dönüşüm ve verimleri GC ile belirlendi.

3. ARAŞTIRMA BULGULARI ve TARTIŞMA

Birinci bölümde *N*-koordine bileşikler, *N*-koordine rutenyum komplekslerinin sentezi ve bu komplekslerin uygulama alanı hakkında bilgi verilmiştir. Tez kapsamında bu uygulama alanlarından biri olan aminlerin *N*-alkilasyonu tepkimeleri incelendi. Bu amaçla yeni *N*-koordine bileşikler sentezlendi. Sentezlenen *N*-koordine bileşikler rutenyum bileşikleri ile etkileştirilerek *N*-koordine Ru(II) kompleksleri hazırlandı (Şema 3.1).



Şema 3.1: Sentezlenen *N*-koordine yapıların ve *N*-koordine Ru (II) komplekslerinin genel gösterimi.

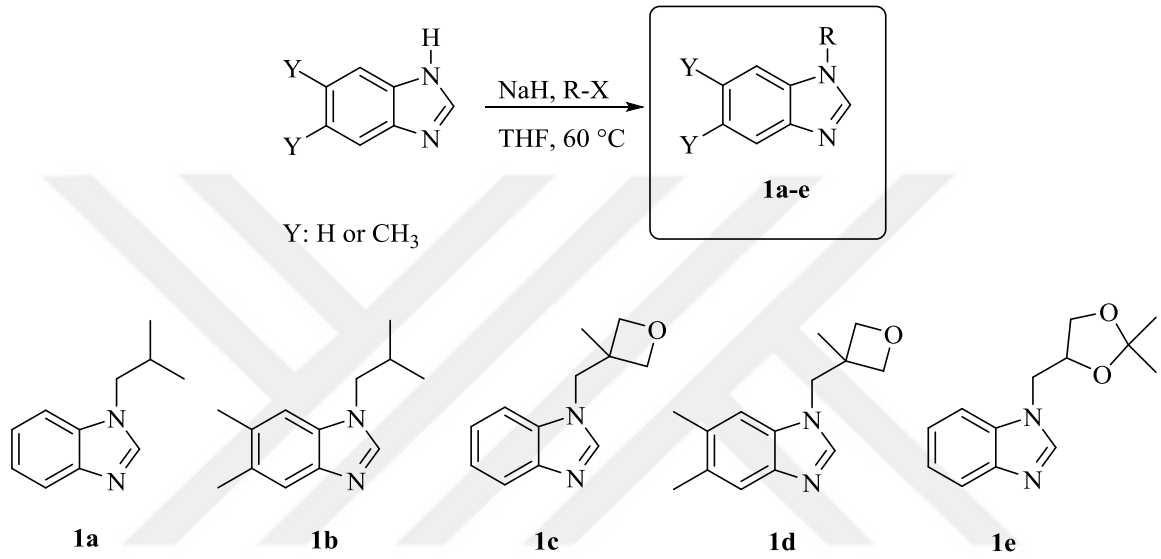
Bulunan sonuçlar üç başlıkta özetlenebilir:

- Azot üzerinde işlevsel grup içeren *N*-alkil benzimidazollerin sentezi.
- N*-alkil benzimidazollerden *N*-koordine Ru (II) komplekslerinin sentezi.

- iii) *N*-koordine Ru (II) komplekslerinin komplekslerinin aminlerin alkilasyon tepkimelerinde aktivitelerinin incelenmesi.

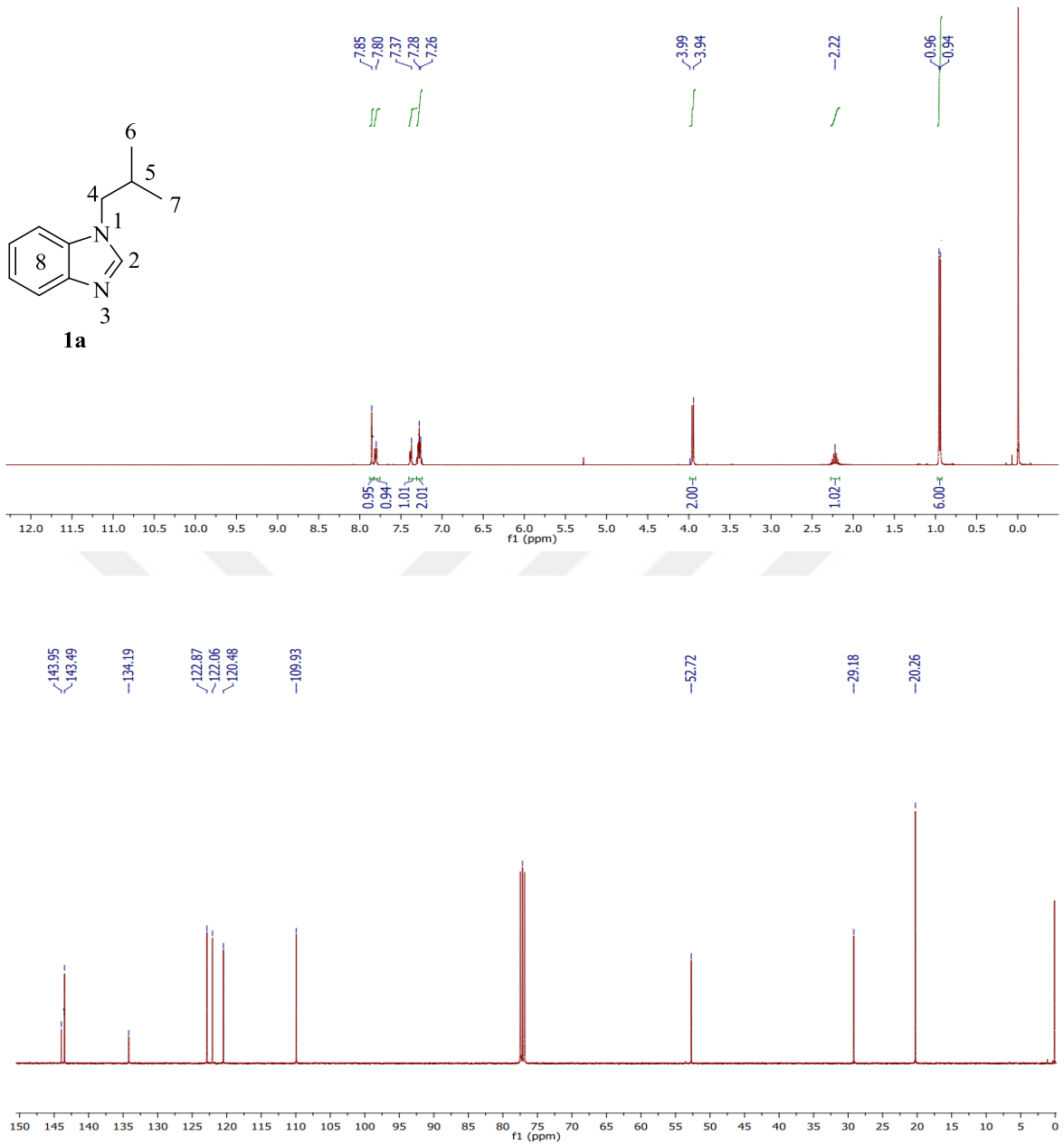
3.1. *N*-Alkilbenzimidazollerin Sentezi

N-Alkilbenzimidazollerin sentezi için benzimidazol; sodyumhidrür ile etkileştirilip farklı alkil halojenür ilave edilerek beş farklı *N*-alkilbenzimidazole türevi (**1a-e**) sentezlendi (Şema 3.2).



Şema 3.2: Sentezlenen *N*-alkilbenzimidazoller

Sentezlenen *N*-alkilbenzimidazollere ait ¹H spektrumları Şekil 3.1-3.5’de, bu spektrumlardan elde edilen bilgilere göre yorumlanan NMR verileri Çizelge 3.1-3.5’de sunulmuştur.



Şekil 3.1: **1a** Bileşiğine ait ¹H ve ¹³C NMR spektrumları.

Çizelge 3.1: **1a** Bileşiğine ait ¹H ve ¹³C NMR verileri.

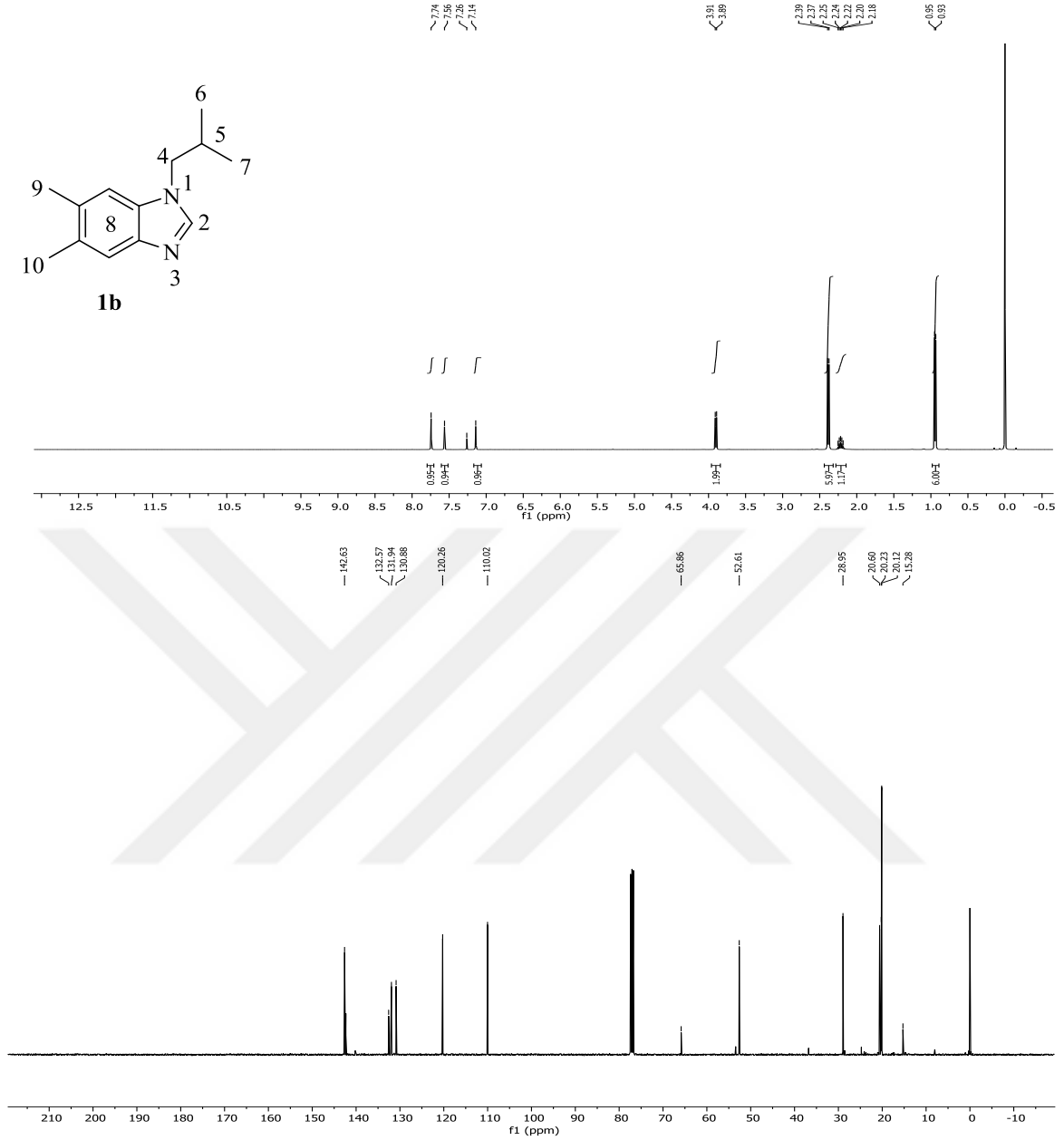
Konum	¹ H NMR (δ ppm)	¹³ C NMR (δ ppm)	<i>J</i> (Hz)
2	7.85 (s, 1H)	144.0	-
4	3.97 (d, 2H)	52.7	8
5	2.22 (sept., 1H)	29.2	8
6,7	0.95 (d, 6H)	20.3	4
8	7.26-7.85 (m, 4H)	109.9, 120.5, 122.1, 122.9, 134.2, 143.5	-

1a Bileşiğinin $^1\text{H-NMR}$ spektrumunda (Şekil 3.1) NCHN protonu $\delta = 7.85$ ppm'de singlet, izobütil grubuna ait $\text{NCH}_2\text{CH}(\text{CH}_3)_2$ hidrojenleri $\delta = 0.95$ ppm'de dublet ($J = 4$ Hz), $\text{NCH}_2\text{CH}(\text{CH}_3)_2$ hidrojenleri $\delta = 2.22$ ppm'de septet ($J = 8$ Hz), $\text{NCH}_2\text{CH}(\text{CH}_3)_2$ hidrojeni $\delta = 3.97$ ppm'de dublet ($J = 8$ Hz) ve C_6H_4 hidrojenleri ise $\delta = 7.26-7.85$ ppm'de multipler olarak gözlenmektedir.

1a Bileşiğinin $^{13}\text{C-NMR}$ spektrumu incelendiğinde (Şekil 3.1), NCHN karbonu $\delta = 144.0$ ppm'de, izobütil grubuna ait $\text{NCH}_2\text{CH}(\text{CH}_3)_2$ karbonları $\delta = 20.3$ ppm'de, $\text{NCH}_2\text{CH}(\text{CH}_3)_2$ karbonu $\delta = 29.2$ ppm'de, $\text{NCH}_2\text{CH}(\text{CH}_3)_2$ karbonu $\delta = 52.7$ ppm'de ve C_6H_4 karbonları ise $\delta = 109.9, 120.5, 122.1, 122.9, 134.2$ ve 143.5 ppm'de gözlenmektedir. Bulunan sonuçlar literatür ile uyumludur [45].

1b Bileşiğinin $^1\text{H-NMR}$ spektrumu incelendiğinde (Şekil 3.2), NCHN protonu $\delta = 7.74$ ppm'de singlet, izobütil grubuna ait $\text{NCH}_2\text{CH}(\text{CH}_3)_2$ hidrojenleri $\delta = 0.94$ ppm'de dublet ($J = 4$ Hz), $\text{NCH}_2\text{CH}(\text{CH}_3)_2$ hidrojenleri $\delta = 2.21$ ppm'de septet ($J = 8$ Hz), $5,6-(\text{CH}_3)_2\text{-C}_6\text{H}_2$ hidrojenleri $\delta = 2.37$ ve 2.39 ppm'de singlet, $\text{NCH}_2\text{CH}(\text{CH}_3)_2$ hidrojeni $\delta = 3.90$ ppm'de dublet ($J = 4$ Hz) ve $5,6-(\text{CH}_3)_2\text{-C}_6\text{H}_2$ hidrojenleri ise $\delta = 7.56$ ve 7.75 ppm'de singlet olarak gözlenmektedir.

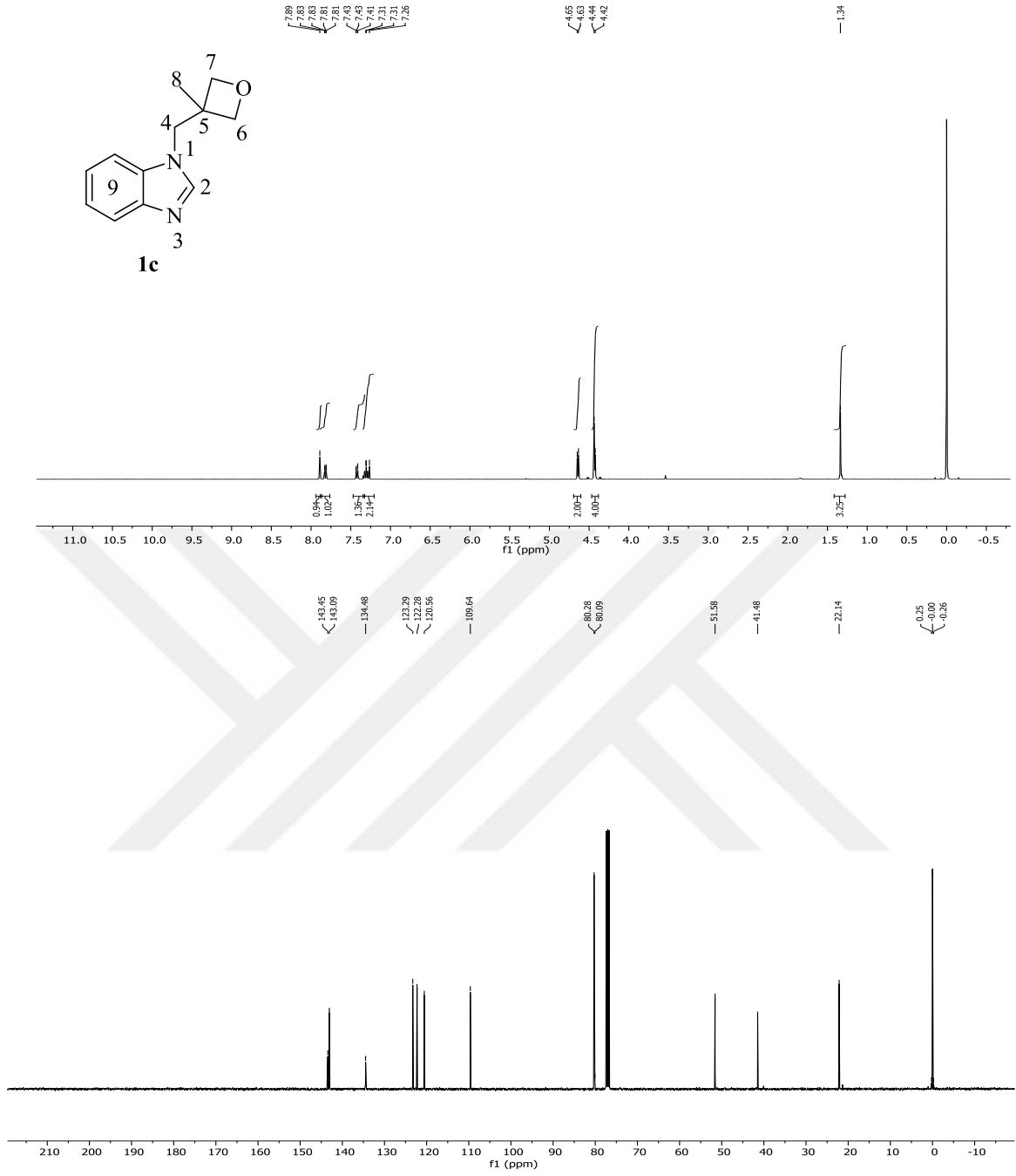
1b Bileşiğinin $^{13}\text{C NMR}$ spektrumu incelendiğinde (Şekil 3.2), NCHN karbonu $\delta = 142.6$ ppm'de, izobütil grubuna ait $\text{NCH}_2\text{CH}(\text{CH}_3)_2$ karbonları $\delta = 15.3$ ppm'de, $5,6-(\text{CH}_3)_2\text{-C}_6\text{H}_2$ karbonları $\delta = 20.2$ ve 20.6 ppm'de, $\text{NCH}_2\text{CH}(\text{CH}_3)_2$ karbonu $\delta = 28.9$ ppm'de, $\text{NCH}_2\text{CH}(\text{CH}_3)_2$ karbonu $\delta = 52.6$ ppm'de ve $5,6-(\text{CH}_3)_2\text{-C}_6\text{H}_2$ hidrojenleri ise $\delta = 110.0, 120.3, 130.9, 131.9, 132.6$ ve 142.6 ppm'de gözlenmektedir. Bulunan sonuçlar literatür ile uyumludur [52].



Şekil 3.2: **1b** Bileşiğine ait ^1H ve ^{13}C NMR spektrumları.

Çizelge 3.2: **1b** Bileşiğine ait ^1H ve ^{13}C NMR verileri.

Konum	^1H NMR (δ ppm)	^{13}C NMR (δ ppm)	J (Hz)
2	7.74 (s, 1H)	142.6	
4	3.90 (d, 2H)	52.6	4
5	2.21 (sept., 1H)	28.9	8
6,7	0.94 (d, 6H)	15.3	4
8	7.56 ve 7.75 (s, 2H)	110.0, 120.3, 130.9, 131.9, 132.6, 142.6	-
9,10	2.37 ve 2.39 (s, 6H)	20.2 ve 20.6	-



Şekil 3.3: 1c Bileşiğine ait ^1H ve ^{13}C NMR spektrumları.

Çizelge 3.3: 1c Bileşiğine ait ^1H ve ^{13}C NMR verileri.

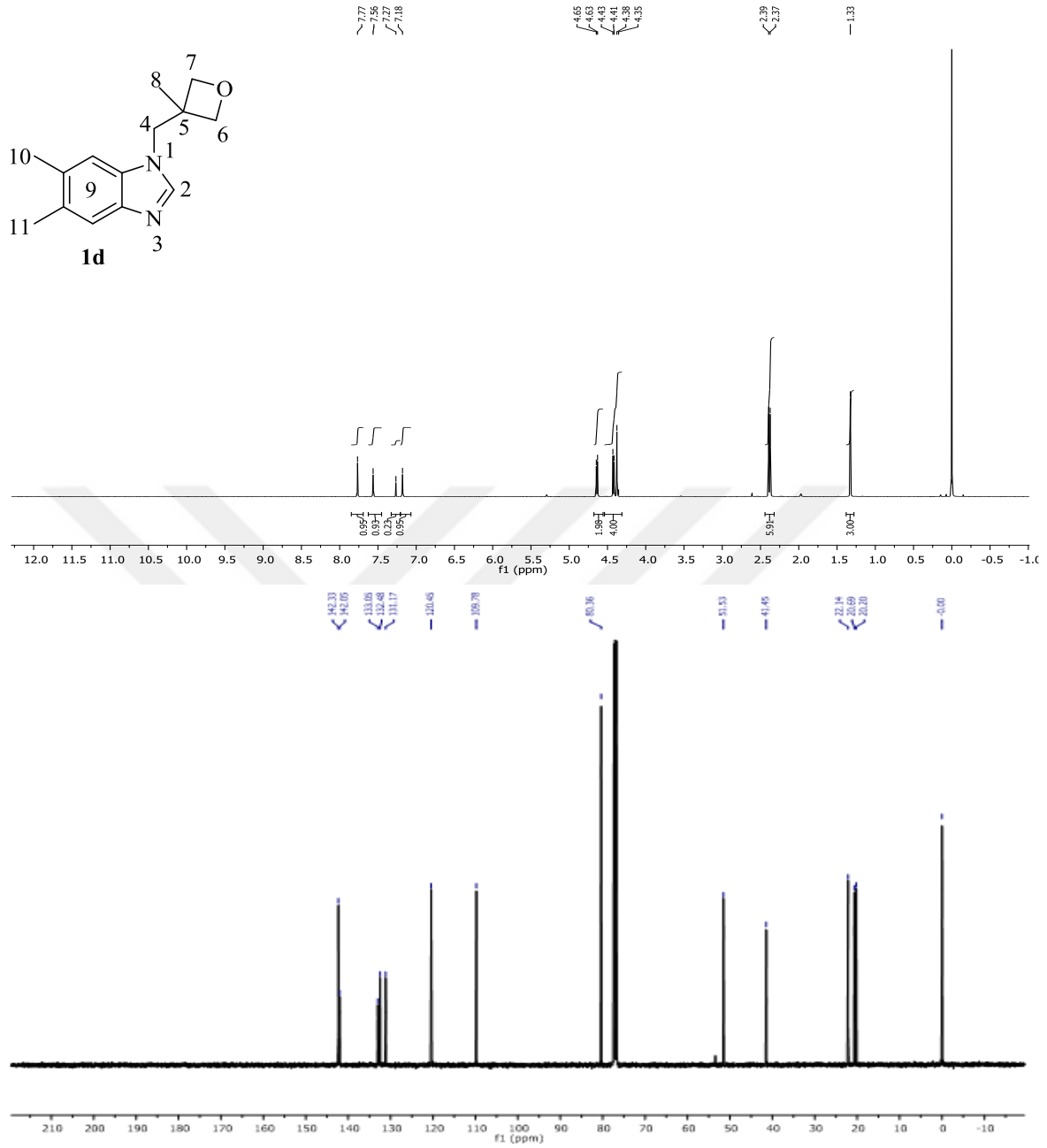
Konum	^1H NMR (δ ppm)	^{13}C NMR (δ ppm)	J (Hz)
2	7.95 (s, 1H)	143.5	-
4	4.64 (d, 2H)	51.6	4
5	-	80.2	-
6,7	4.42 ve 4.44 (s, 4H)	41.5	-
8	1.34 (s, 3H)	22.1	-
9	7.27-7.89 (m, 4H)	109.6, 120.6, 122.3, 123.3, 134.5, 143.4	-

1c Bileşiminin $^1\text{H-NMR}$ spektrumu incelendiğinde (Şekil 3.3), NCHN protonu $\delta = 7.95$ ppm'de singlet, 3-metil oksetan grubuna ait $\text{NCH}_2\text{C}_3\text{H}_4\text{OCH}_3$ hidrojenleri $\delta = 1.34$ ppm'de singlet, $\text{NCH}_2\text{C}_3\text{H}_4\text{OCH}_3$ hidrojenleri $\delta = 4.42$ ve 4.44 ppm'de singlet, $\text{NCH}_2\text{C}_3\text{H}_4\text{OCH}_3$ hidrojenleri $\delta = 4.64$ ppm'de dublet ($J = 4$ Hz), C_6H_4 hidrojenleri $\delta = 7.27$ - 7.89 ppm'de multipler olarak gözlenmektedir.

1c Bileşiminin $^{13}\text{C NMR}$ spektrumu incelendiğinde (Şekil 3.3), NCHN karbonu $\delta = 143.5$ ppm'de, 3-metil oksetan grubuna ait $\text{NCH}_2\text{C}_3\text{H}_4\text{OCH}_3$ karbonu $\delta = 22.1$ ppm'de, $\text{NCH}_2\text{C}_3\text{H}_4\text{OCH}_3$ karbonları $\delta = 41.5$ ppm'de, $\text{NCH}_2\text{C}_3\text{H}_4\text{OCH}_3$ karbonu $\delta = 51.6$ ppm'de, $\text{NCH}_2\text{C}_3\text{H}_4\text{OCH}_3$ karbonu $\delta = 80.2$ ppm'de, C_6H_4 karbonları $\delta = 109.6, 120.6, 122.3, 123.3, 134.5$ ve 143.4 ppm'de gözlenmektedir. Bulunan sonuçlar literatür ile uyumludur [53].

1d Bileşiminin $^1\text{H-NMR}$ spektrumu incelendiğinde (Şekil 3.4), NCHN protonu $\delta = 7.77$ ppm'de singlet, 3-metil oksetan grubuna ait $\text{NCH}_2\text{C}_3\text{H}_4\text{OCH}_3$ hidrojenleri $\delta = 1.33$ ppm'de singlet, 5,6- $(\text{CH}_3)_2\text{-C}_6\text{H}_2$ hidrojenleri $\delta = 2.37$ ve 2.39 ppm'de singlet, $\text{NCH}_2\text{C}_3\text{H}_4\text{OCH}_3$ hidrojenleri $\delta = 4.38, 4.41$ ve 4.43 ppm'de singlet, $\text{NCH}_2\text{C}_3\text{H}_4\text{OCH}_3$ hidrojenleri $\delta = 4.64$ ppm'de dublet ($J = 4$ Hz), 5,6- $(\text{CH}_3)_2\text{-C}_6\text{H}_2$ hidrojenleri ise $\delta = 7.56$ ve 7.77 ppm'de singlet olarak gözlenmektedir.

1d Bileşiminin $^{13}\text{C NMR}$ spektrumu incelendiğinde (Şekil 3.4), NCHN karbonu $\delta = 142.3$ ppm'de, 3-metil oksetan grubuna ait $\text{NCH}_2\text{C}_3\text{H}_4\text{OCH}_3$ karbonu $\delta = 22.1$ ppm'de, 5,6- $(\text{CH}_3)_2\text{-C}_6\text{H}_2$ karbonları $\delta = 20.2$ ve 20.6 ppm'de, $\text{NCH}_2\text{C}_3\text{H}_4\text{OCH}_3$ karbonları $\delta = 41.5$ ppm'de, $\text{NCH}_2\text{C}_3\text{H}_4\text{OCH}_3$ karbonu $\delta = 51.5$ ppm'de, $\text{NCH}_2\text{C}_3\text{H}_4\text{OCH}_3$ karbonu $\delta = 80.4$ ppm'de, 5,6- $(\text{CH}_3)_2\text{-C}_6\text{H}_2$ karbonları ise $\delta = 109.8, 120.5, 131.2, 132.5, 133.1$ ve 142.2 ppm'de gözlenmektedir. Bulunan sonuçlar literatür ile uyumludur [53].



Şekil 3.4: 1d Bileşiğine ait ¹H ve ¹³C NMR spektrumları.

Çizelge 3.4: 1d Bileşiğine ait ¹H-¹³C NMR verileri.

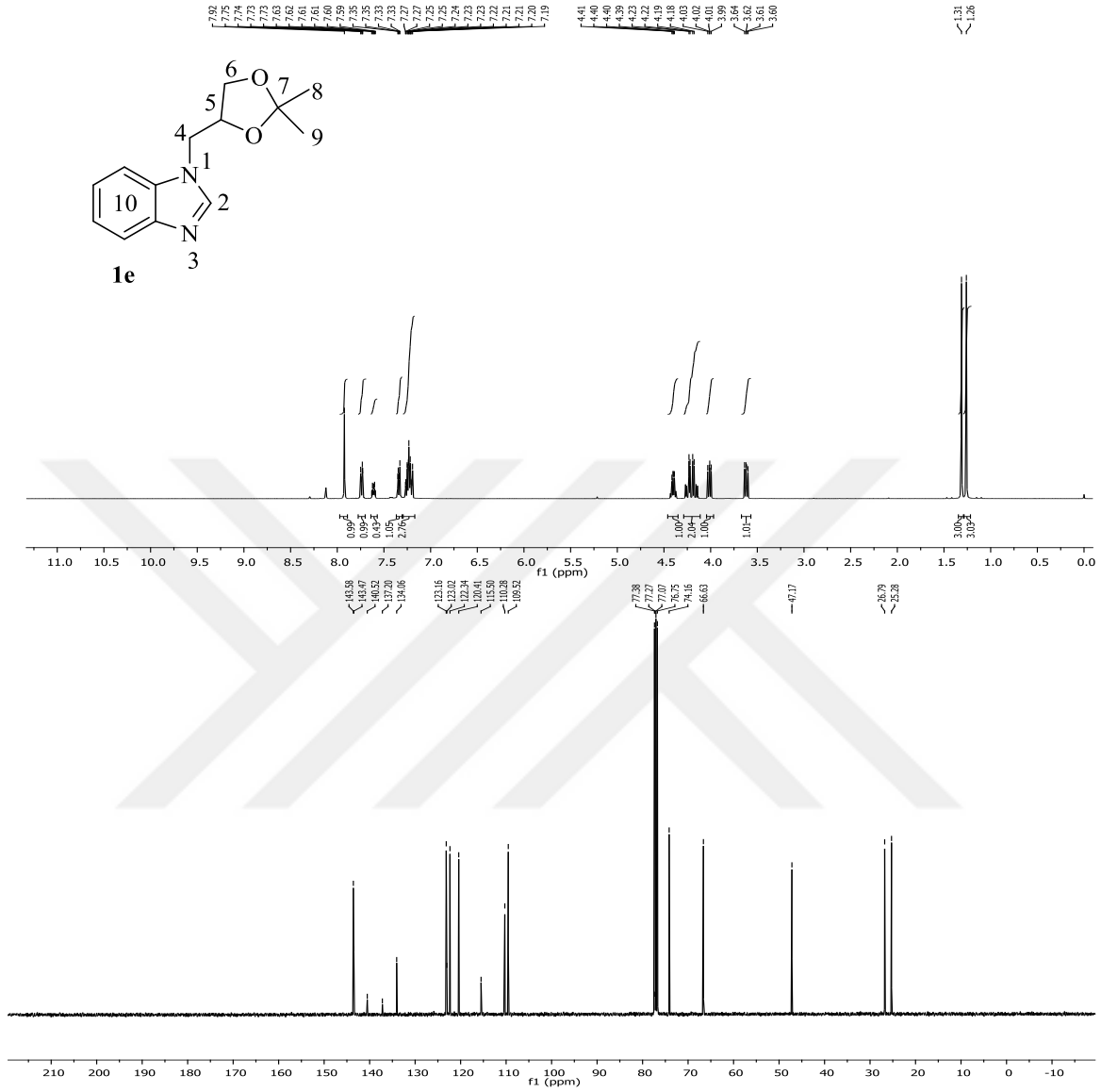
Konum	¹ H NMR (δ ppm)	¹³ C NMR (δ ppm)	J (Hz)
2	7.77 (s, 1H)	142.3	
4	4.64 (d, 2H)	51.5	4
5	-	80.4	-
6,7	4.38, 4.41 ve 4.43 (s, 4H)	41.5	-
8	1.33 (s, 3H)	22.1	-
9	7.56 ve 7.77 (s, 2H)	109.8, 120.5, 131.2, 132.5, 133.1, 142.2	-

10,11

2.37 ve 2.39 (s, 6H)

20.2 ve 20.6

-



Şekil 3.5: 1e Bileşiğine ait ^1H ve ^{13}C NMR spektrumları.

Çizelge 3.5: 1e Bileşiğine ait ^1H ve ^{13}C NMR verileri.

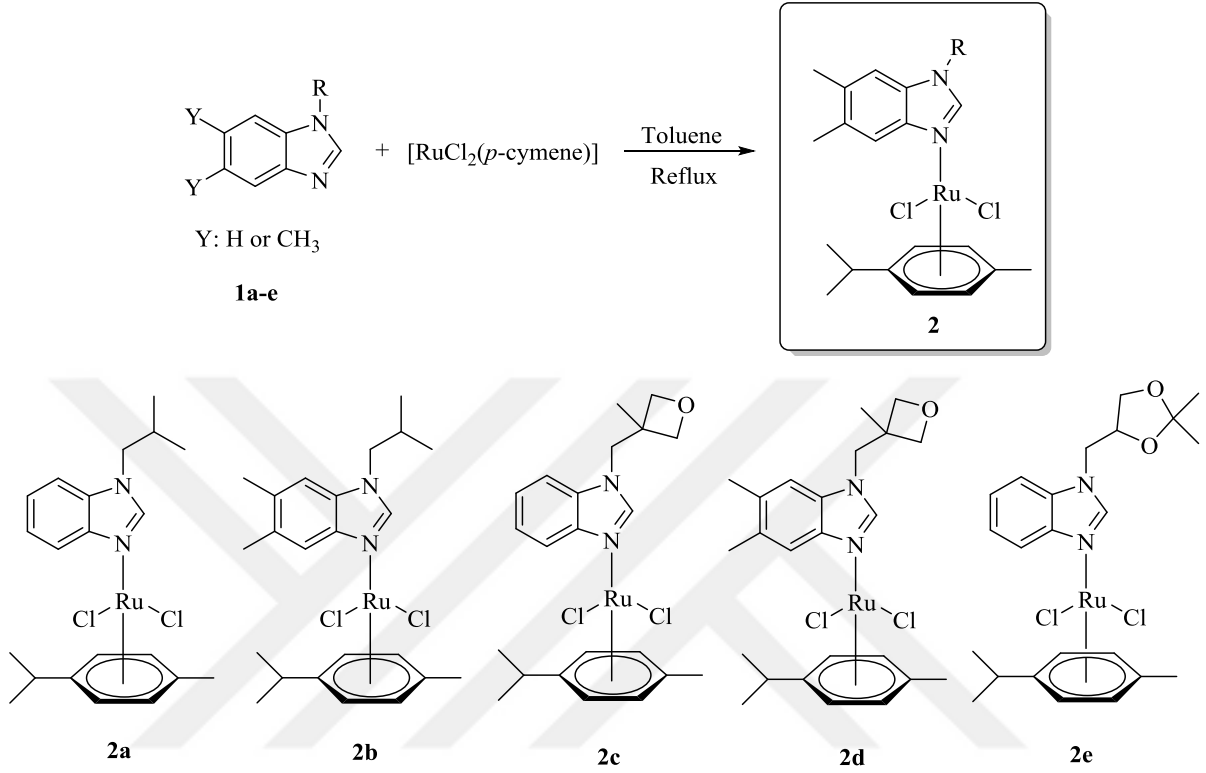
Konum	^1H NMR (δ ppm)	^{13}C NMR (δ ppm)	J (Hz)
2	7.92	143.6	
4	4.24 (m, 2H)	47.2	-
5	4.40 (m, 1H)	74.2	-
6	3.62 ve 4.01 (dd, 2H)	66.6	8
7	-	109.5	
8,9	1.26 ve 1.31 (s, 6H)	25.3 ve 26.8	-
10	7.19-7.76 (m, 4H)	110.3, 120.4, 122.3, 123.3, 134.1, 143.5	-

1e Bileşiminin $^1\text{H-NMR}$ spektrumu incelendiğinde (Şekil 3.5), NCHN protonu $\delta = 7.92$ ppm'de singlet, 2,2-dimetil-1,3-dioksalan grubuna ait CH_3 hidrojenleri $\delta = 1.26$ ve 1.31 ppm'de singlet, $\text{NCH}_2\text{CHCH}_2\text{O}_2(\text{CH}_3)_2$ hidrojenleri $\delta = 3.62$ ve 4.1 ppm'de dubletin dubleti ($J = 8$ Hz), $\text{NCH}_2\text{CHCH}_2\text{O}_2(\text{CH}_3)_2$ hidrojeni $\delta = 4.40$ ppm'de multipler, $\text{NCH}_2\text{C}_2\text{H}_3\text{O}_2(\text{CH}_3)_2$ benzilik hidrojenleri $\delta = 4.24$ ppm'de multipler, C_6H_4 hidrojenleri ise $\delta = 7.19-7.76$ ppm arasında multipler gözlenmektedir.

1 Bileşiminin $^{13}\text{C NMR}$ spektrumu incelendiğinde (Şekil 3.5), NCHN karbonu $\delta = 143.6$ ppm'de, 2,2-dimetil-1,3-dioksalan grubuna ait CH_3 karbonları $\delta = 25.3$ ve 26.8 ppm'de, $\text{NCH}_2\text{CHCH}_2\text{O}_2(\text{CH}_3)_2$ karbonu $\delta = 66.6$ ppm'de, $\text{NCH}_2\text{CHCH}_2\text{O}_2(\text{CH}_3)_2$ karbonu $\delta = 74.2$ ppm'de $\text{NCH}_2\text{C}_2\text{H}_3\text{O}_2(\text{CH}_3)_2$ benzilik karbonu $\delta = 47.2$ ppm'de, C_6H_4 karbonları ise $\delta = 110.3, 120.4, 122.3, 134.1$ ve 143.5 ppm'de gözlenmektedir. Bulunan sonuçlar literatür ile uyumludur [53].

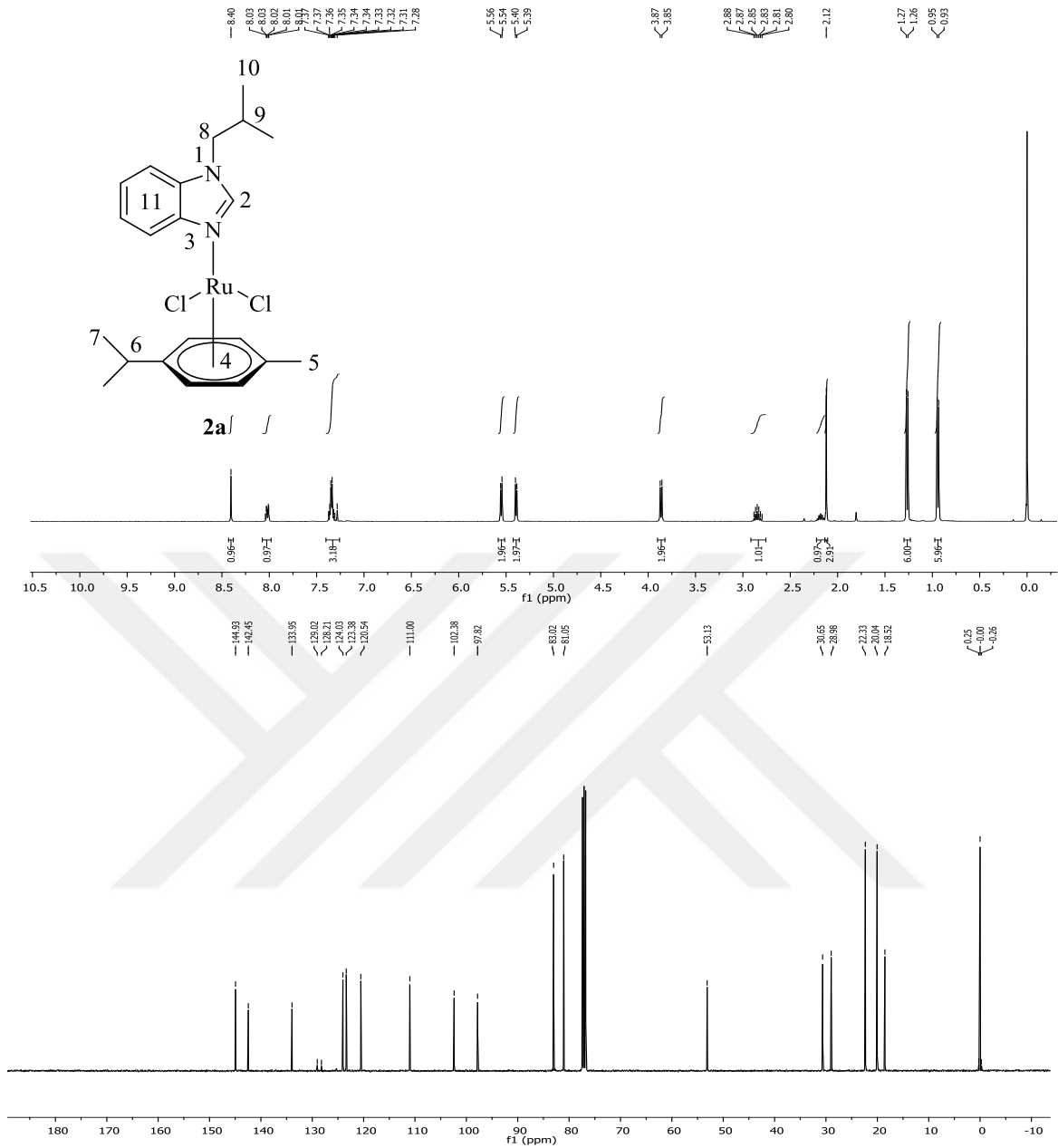
3.2. *N*-Alkilbenzimidazollerin Ru(II) Komplekslerinin Sentezi

N-Alkilbenzimidazollerin $[\text{RuCl}_2(p\text{-simen})]_2$ bileşikleri ile toluen içinde ısıtılmasıyla **2a-e** kompleksleri elde edildi (Şema 3.3).



Şema 3.3: 1-Süstitüyebenzimidazollerden Ru(II) komplekslerinin sentezi

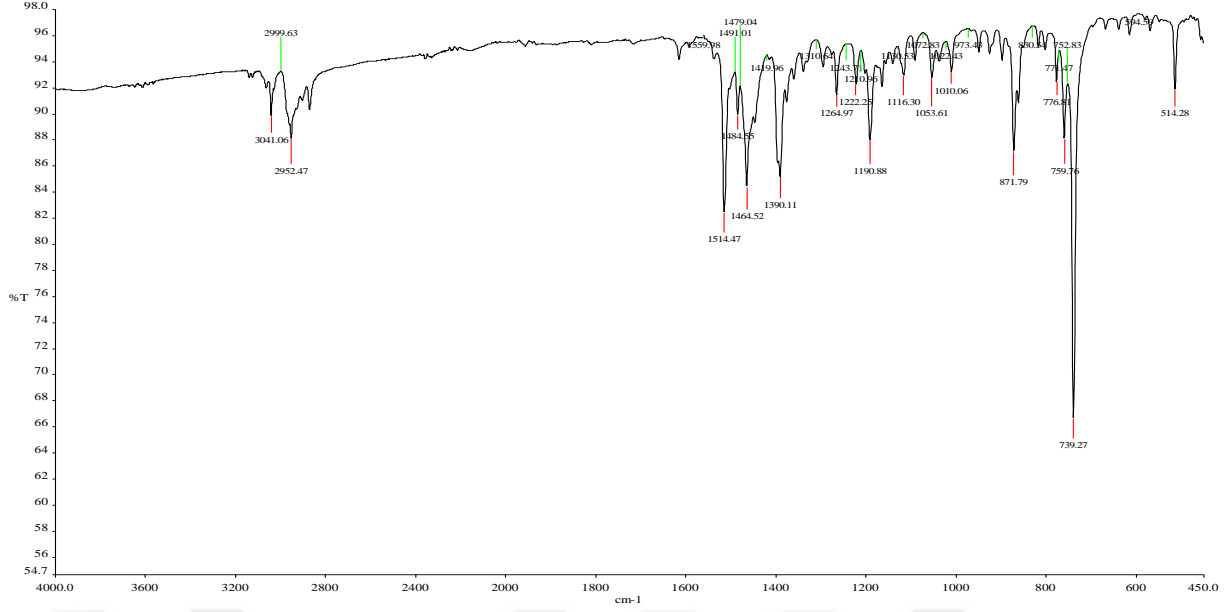
Sentezlenen *N*-süstitüyebenzimidazol Ru(II) komplekslerine ait ¹H ve ¹³C-NMR spektrumları Şekil 3.6-3.10'da, bu spektrumlardan elde edilen bilgilere göre yorumlanan NMR verileri çizelge 3.6-3.10'da sunulmuştur. Ayrıca **2a**, **2b**, **2c** ve **2e** komplekslerinin yapısı X-ışını tekniği kullanılarak da aydınlatılmıştır (Şekil 3.11-3.14).



Şekil 3.6: 2a Bileşiğine ait ^1H ve ^{13}C NMR spektrumları.

Çizelge 3.6: 2a Bileşiğine ait ^1H - ^{13}C NMR verileri.

Konum	^1H NMR (δ ppm)	^{13}C NMR (δ ppm)	J (Hz)
2	8.40 (s, 1H)	144.9	4
4	5.40 ve 5.55 (d, 4H)	81.1, 83.0, 97.8, 102.4	4
5	2.12 (s, 3H)	18.5	-
6	2.84 (sept. 1H)	30.6	8
7	1.27 (d, 6H)	22.3	4
8	3.86 (d, 2H)	53.1	4
9	2.18 (sept. 1H)	28.9	8
10	0.94 (d, 6H)	20.4	4
11	7.28-8.03 (m, 4H)	111.0, 120.5, 123.4, 124.0, 133.9, 142.5	-

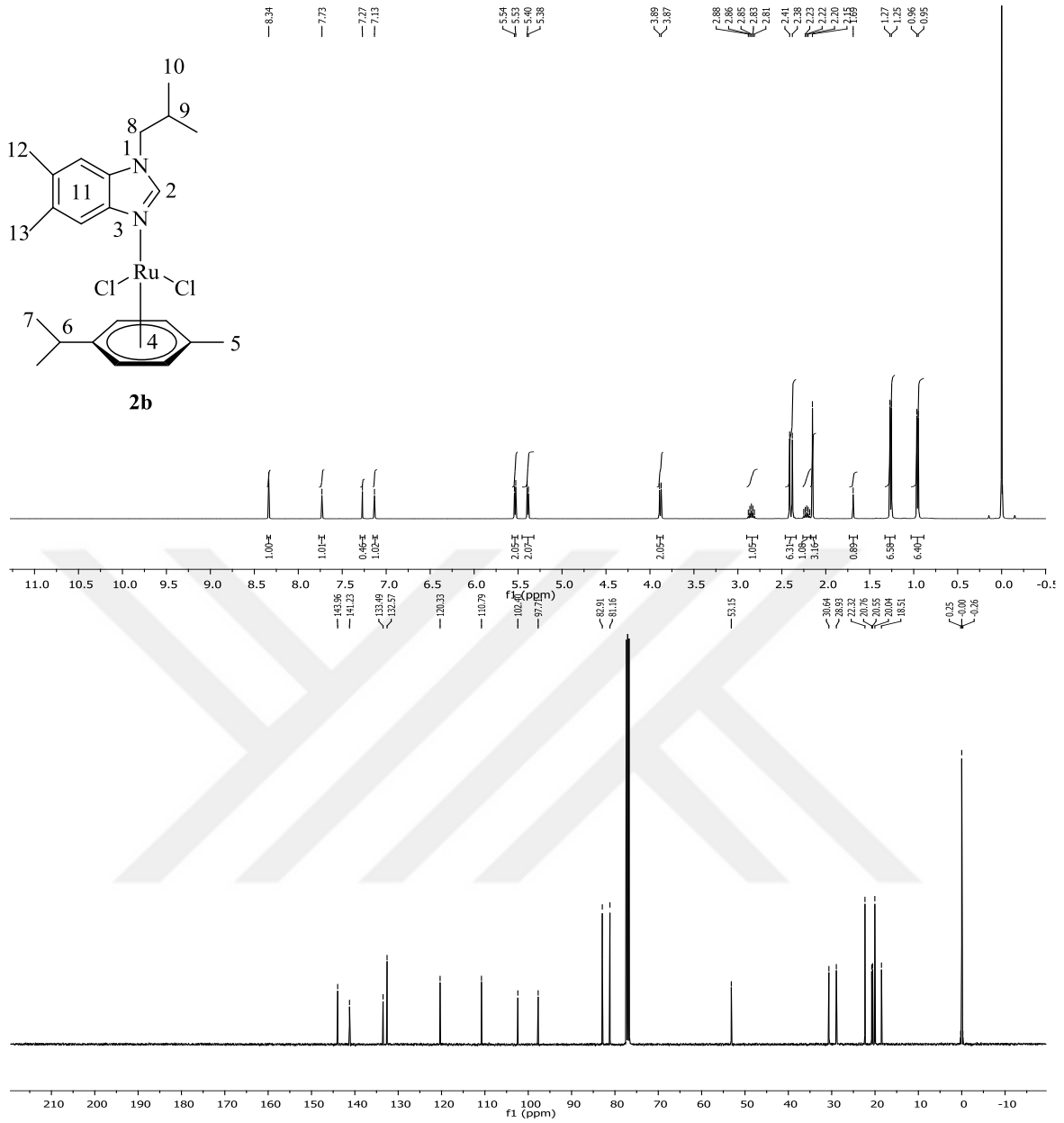


Şekil 3.7 2a bileşiğinin FT-IR spektrumu.

2a Bileşiğinin $^1\text{H-NMR}$ spektrumu incelendiğinde (Şekil 3.6), asidik karaktere sahip ^2CH hidrojeninin $\delta = 8.40$ ppm'de singlet verdiği gözlenmektedir. İzobütil grubuna ait $\text{NCH}_2\text{CH}(\text{CH}_3)_2$ hidrojenleri $\delta = 0.94$ ppm'de dublet ($J = 4$ Hz), $(\text{CH}_3)_2\text{CHC}_6\text{H}_4\text{CH}_3$ -*p* hidrojenleri $\delta = 1.27$ ppm'de dublet ($J = 4$ Hz), $(\text{CH}_3)_2\text{CHC}_6\text{H}_4\text{CH}_3$ -*p* hidrojenleri $\delta = 2.12$ ppm'de singlet, $(\text{CH}_3)_2\text{CHC}_6\text{H}_4\text{CH}_3$ -*p* hidrojeni $\delta = 2.18$ ppm'de septet ($J = 8$ Hz), $\text{NCH}_2\text{CH}(\text{CH}_3)_2$ hidrojeni $\delta = 2.84$ ppm'de septet ($J = 4$ Hz), $\text{NCH}_2\text{CH}(\text{CH}_3)_2$ hidrojenleri $\delta = 3.86$ ppm'de dublet ($J = 4$ Hz), $(\text{CH}_3)_2\text{CHC}_6\text{H}_4\text{CH}_3$ -*p* hidrojenleri $\delta = 5.39$ ve 5.54 ppm'de dublet ($J = 4$ Hz), ve C_6H_4 hidrojenleri ise $\delta = 7.28$ - 8.03 ppm'de multipl olarak gözlenmektedir.

2a Bileşiğinin $^{13}\text{C-NMR}$ spektrumu incelendiğinde (Şekil 3.6), asidik hidrojenin bağlı olduğu ^2CH karbonunun $\delta = 144.9$ ppm'de sinyal verdiği gözlenmektedir. İzobütil grubuna ait $\text{NCH}_2\text{CH}(\text{CH}_3)_2$ karbonları $\delta = 20.4$ ppm'de, $(\text{CH}_3)_2\text{CHC}_6\text{H}_4\text{CH}_3$ -*p* karbonları $\delta = 22.3$ ppm'de, $(\text{CH}_3)_2\text{CHC}_6\text{H}_4\text{CH}_3$ -*p* karbonu $\delta = 18.5$ ppm'de, $(\text{CH}_3)_2\text{CHC}_6\text{H}_4\text{CH}_3$ -*p* karbonu $\delta = 28.9$ ppm'de, $\text{NCH}_2\text{CH}(\text{CH}_3)_2$ karbonu $\delta = 30.6$ ppm'de, $\text{NCH}_2\text{CH}(\text{CH}_3)_2$ karbonu $\delta = 53.1$ ppm'de, $(\text{CH}_3)_2\text{CHC}_6\text{H}_4\text{CH}_3$ -*p* karbonları $\delta = 81.1, 83.0, 97.8$ ve 102.4 ppm'de, ve C_6H_4 karbonları ise $\delta = 111.0, 120.5, 123.4, 124.0, 133.9$ ve 142.5 ppm'de gözlenmektedir. Bulunan sonuçlar literatür ile uyumludur [42].

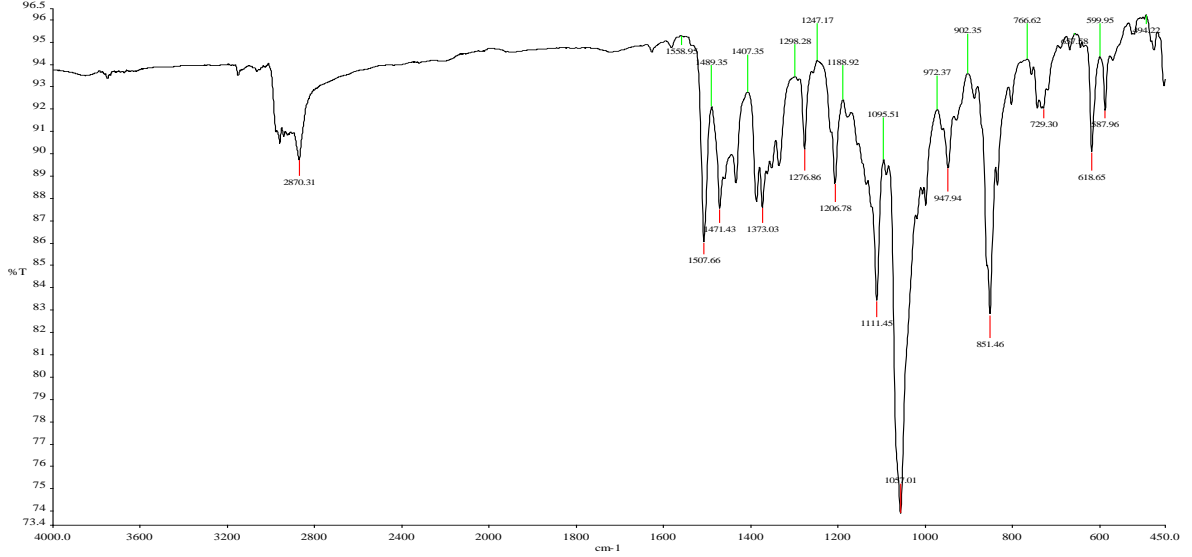
2a Bileşiğine ait FT-IR spektrumunda (Şekil 3.7) (CN) bağ titreşim frekansı 1514 cm^{-1} 'de pik vermektedir.



Şekil 3.8: 2b Bileşiğine ait ¹H ve ¹³C NMR spektrumları.

Çizelge 3.7: 2b Bileşiğine ait ¹H-¹³C NMR verileri.

Konum	¹ H NMR (δ ppm)	¹³ C NMR (δ ppm)	J (Hz)
2	8.34 (s, 1H)	143.9	-
4	5.39 ve 5.54 (d, 4H)	81.2, 82.9, 97.7, 102.4	4
5	2.15 (s, 3H)	18.5	-
6	2.85 (sept. 1H)	30.6	8
7	1.26 (d, 6H)	22.3	4
8	3.88 (d, 2H)	53.2	4
9	2.22 (sept. 1H)	28.9	8
10	0.96 (d, 6H)	20.0	4
11	7.13 ve 7.73 (s, 4H)	110.7, 120.3, 132.6, 133.5, 141.2	-
12	2.38 (s, 3H)	20.6	-
13	2.41 (s, 3H)	20.7	-

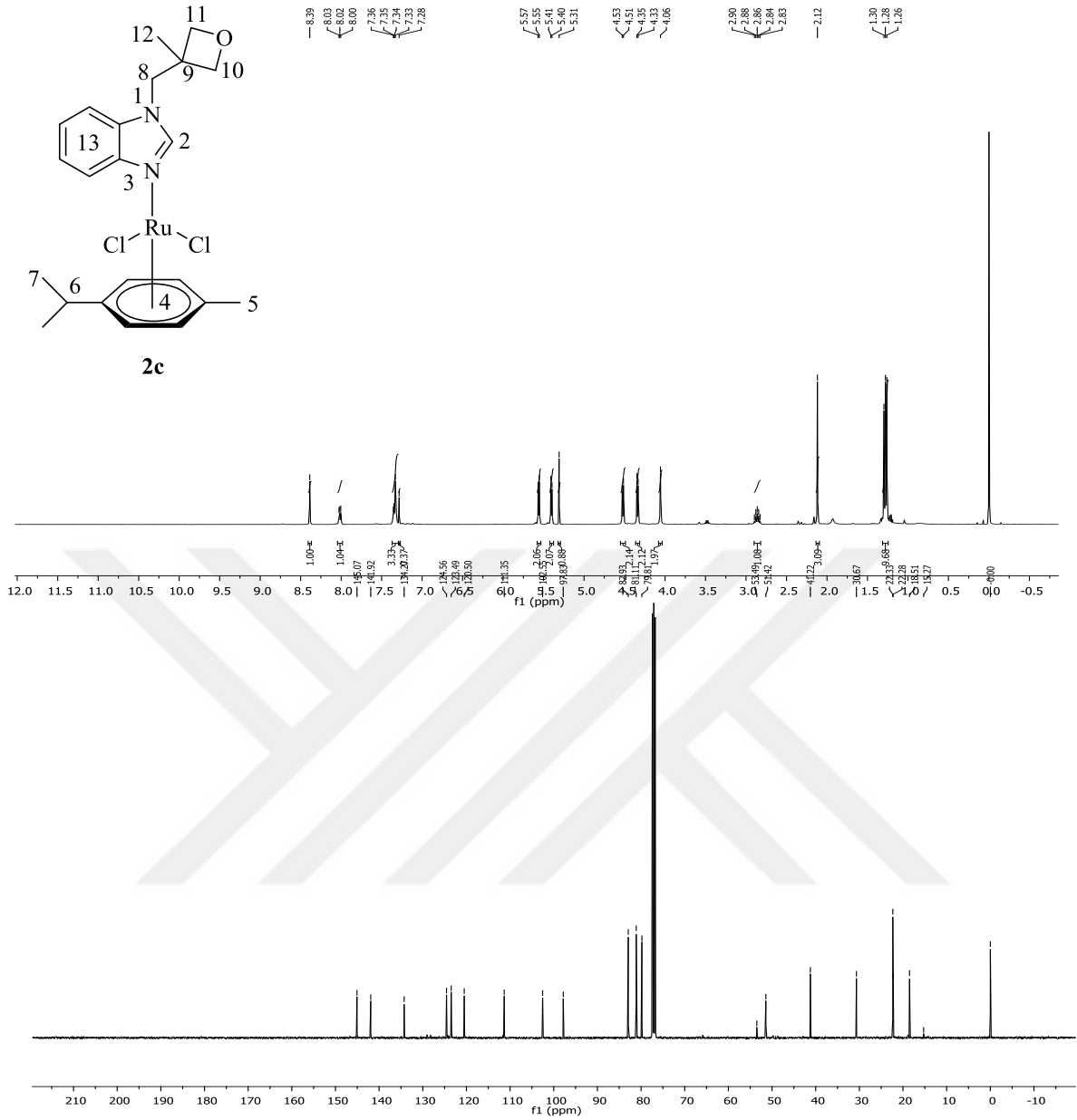


Şekil 3.9: **2b** bileşiğinin FT-IR spektrumu

2b Bileşiğinin $^1\text{H-NMR}$ spektrumu incelendiğinde (Şekil 3.8), asidik karaktere sahip ^2CH hidrojeninin $\delta = 8.34$ ppm'de singlet verdiği gözlenmektedir. İzobütil grubuna ait $\text{NCH}_2\text{CH}(\text{CH}_3)_2$ hidrojenleri $\delta = 0.96$ ppm'de dublet ($J = 4$ Hz), $(\text{CH}_3)_2\text{CHC}_6\text{H}_4\text{CH}_3$ -*p* hidrojenleri $\delta = 1.26$ ppm'de dublet ($J = 4$ Hz), $(\text{CH}_3)_2\text{CHC}_6\text{H}_4\text{CH}_3$ -*p* hidrojenleri $\delta = 2.15$ ppm'de singlet, $(\text{CH}_3)_2\text{CHC}_6\text{H}_4\text{CH}_3$ -*p* hidrojeni $\delta = 2.22$ ppm'de septet ($J = 8$ Hz), 5,6- $(\text{CH}_3)_2$ - C_6H_2 hidrojenleri $\delta = 2.38$ ve 2.41 ppm'de singlet, $\text{NCH}_2\text{CH}(\text{CH}_3)_2$ hidrojeni $\delta = 2.85$ ppm'de septet ($J = 4$ Hz), $\text{NCH}_2\text{CH}(\text{CH}_3)_2$ hidrojenleri $\delta = 3.88$ ppm'de dublet ($J = 4$ Hz), $(\text{CH}_3)_2\text{CHC}_6\text{H}_4\text{CH}_3$ -*p* hidrojenleri $\delta = 5.39$ ve 5.54 ppm'de dublet ($J = 4$ Hz), ve 5,6- $(\text{CH}_3)_2$ - C_6H_2 hidrojenleri ise $\delta = 7.13$ - 7.73 ppm'de multipllet olarak gözlenmektedir.

2b Bileşiğinin $^{13}\text{C-NMR}$ spektrumu incelendiğinde (Şekil 3.8), asidik hidrojenin bağlı olduğu ^2CH karbonunun $\delta = 143.9$ ppm'de sinyal verdiği gözlenmektedir. İzobütil grubuna ait $\text{NCH}_2\text{CH}(\text{CH}_3)_2$ karbonları $\delta = 20.4$ ppm'de, 5,6- $(\text{CH}_3)_2$ - C_6H_2 karbonları $\delta = 20.6$ ve 20.7 ppm'de, $(\text{CH}_3)_2\text{CHC}_6\text{H}_4\text{CH}_3$ -*p* karbonları $\delta = 22.3$ ppm'de, $(\text{CH}_3)_2\text{CHC}_6\text{H}_4\text{CH}_3$ -*p* karbonu $\delta = 18.5$ ppm'de, $(\text{CH}_3)_2\text{CHC}_6\text{H}_4\text{CH}_3$ -*p* karbonu $\delta = 28.9$ ppm'de, $\text{NCH}_2\text{CH}(\text{CH}_3)_2$ karbonu $\delta = 30.6$ ppm'de, $\text{NCH}_2\text{CH}(\text{CH}_3)_2$ karbonu $\delta = 53.2$ ppm'de, $(\text{CH}_3)_2\text{CHC}_6\text{H}_4\text{CH}_3$ -*p* karbonları $\delta = 81.2$, 82.9 , 97.7 ve 102.4 ppm'de, ve 5,6- $(\text{CH}_3)_2$ - C_6H_2 karbonları ise $\delta = 110.7$, 120.3 , 132.6 , 133.5 ve 141.2 ppm'de gözlenmektedir. Bulunan sonuçlar literatür ile uyumludur [42].

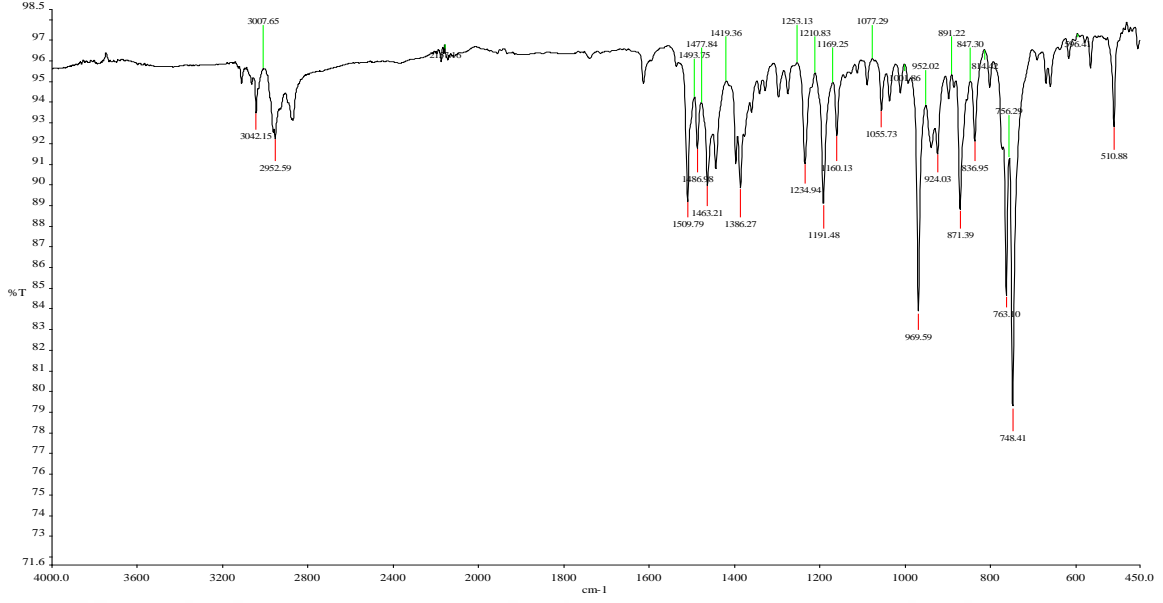
2b Bileşiğine ait FT-IR spektrumunda (Şekil 3.9) (CN) bağ titreşim frekansı 1514 cm^{-1} 'de pik vermektedir.



Şekil 3.10: 2c Bileşiğine ait ^1H ve ^{13}C NMR spektrumları.

Çizelge 3.8: 2c Bileşiğine ait ^1H - ^{13}C NMR verileri.

Konum	^1H NMR (δ ppm)	^{13}C NMR (δ ppm)	J (Hz)
2	8.39 (s, 1H)	145.1	-
4	5.41 ve 5.56 (d, 4H)	81.1, 82.9, 97.8, 102.6	4
5	2.12 (s, 3H)	18.5	-
6	2.86 (sept. 1H)	30.7	8
7	1.27 (d, 6H)	22.3	4
8	4.06 (s, 2H)	53.5	-
9	-	51.4	-
10	4.34 (d, 2H)	79.8	4
11	4.52 (d, 2H)	79.8	4
12	1.30 (s, 3H)	15.3	-
13	7.28-8.03 (m, 4H)	111.4, 120.5, 123.5, 124.6, 134.3, 141.9	-

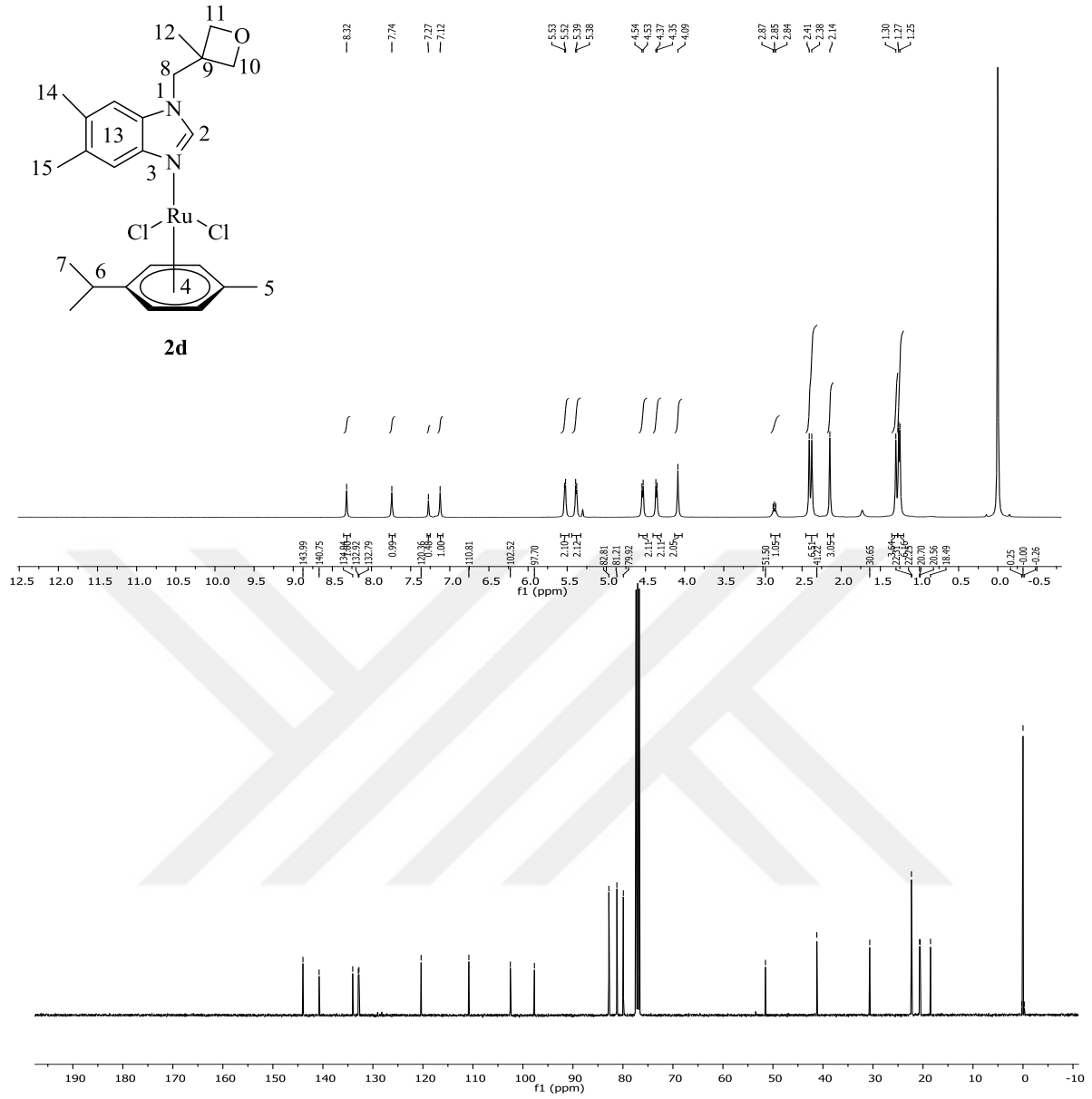


Şekil 3.11: 2c bileşiğinin FT-IR spektrumu

2c Bileşiğinin $^1\text{H-NMR}$ spektrumu incelendiğinde (Şekil 3.10), asidik karaktere sahip ^2CH hidrojeninin $\delta = 8.39$ ppm'de singlet verdiği gözlenmektedir. 3-Metiloksietan-3-il)metil grubuna ait $\text{NCH}_2\text{C}_3\text{H}_4\text{OCH}_3$ hidrojenleri $\delta = 1.30$ ppm'de singlet, $(\text{CH}_3)_2\text{CHC}_6\text{H}_4\text{CH}_3$ -*p* hidrojenleri $\delta = 1.27$ ppm'de dublet ($J = 4$ Hz), $(\text{CH}_3)_2\text{CHC}_6\text{H}_4\text{CH}_3$ -*p* hidrojenleri $\delta = 2.12$ ppm'de singlet, $(\text{CH}_3)_2\text{CHC}_6\text{H}_4\text{CH}_3$ -*p* hidrojeni $\delta = 2.86$ ppm'de septet ($J = 8$ Hz), $\text{NCH}_2\text{C}_3\text{H}_4\text{OCH}_3$ hidrojenleri $\delta = 4.06$ ppm'de singlet, $\text{NCH}_2\text{C}_3\text{H}_4\text{OCH}_3$ hidrojenleri $\delta = 4.34$ ve 4.52 ppm'de singlet, $(\text{CH}_3)_2\text{CHC}_6\text{H}_4\text{CH}_3$ -*p* hidrojenleri $\delta = 5.41$ ve 5.56 ppm'de dublet ($J = 4$ Hz), C_6H_4 hidrojenleri $\delta = 7.28$ - 8.03 ppm'de multipler olarak gözlenmektedir.

2c Bileşiğinin $^{13}\text{C-NMR}$ spektrumu incelendiğinde (Şekil 3.10), asidik hidrojenin bağlı olduğu ^2CH karbonunun $\delta = 145.1$ ppm'de sinyal verdiği gözlenmektedir. 3-Metiloksietan-3-il)metil grubuna ait $\text{NCH}_2\text{C}_3\text{H}_4\text{OCH}_3$ karbonu $\delta = 15.3$ ppm'de, $(\text{CH}_3)_2\text{CHC}_6\text{H}_4\text{CH}_3$ -*p* karbonları $\delta = 22.3$ ppm'de, $(\text{CH}_3)_2\text{CHC}_6\text{H}_4\text{CH}_3$ -*p* karbonu $\delta = 18.5$ ppm'de, $(\text{CH}_3)_2\text{CHC}_6\text{H}_4\text{CH}_3$ -*p* karbonu $\delta = 30.7$ ppm'de, $\text{NCH}_2\text{C}_3\text{H}_4\text{OCH}_3$ karbonu $\delta = 53.5$ ppm'de, $\text{NCH}_2\text{C}_3\text{H}_4\text{OCH}_3$ karbonları $\delta = 79.8$ ppm'de, $(\text{CH}_3)_2\text{CHC}_6\text{H}_4\text{CH}_3$ -*p* karbonları $\delta = 81.1, 82.9, 97.8$ ve 102.6 ppm'de, C_6H_4 karbonları $\delta = 111.4, 120.5, 123.5, 124.6, 134.3$ ve 141.9 ppm'de gözlenmektedir. Bulunan sonuçlar literatür ile uyumludur [42].

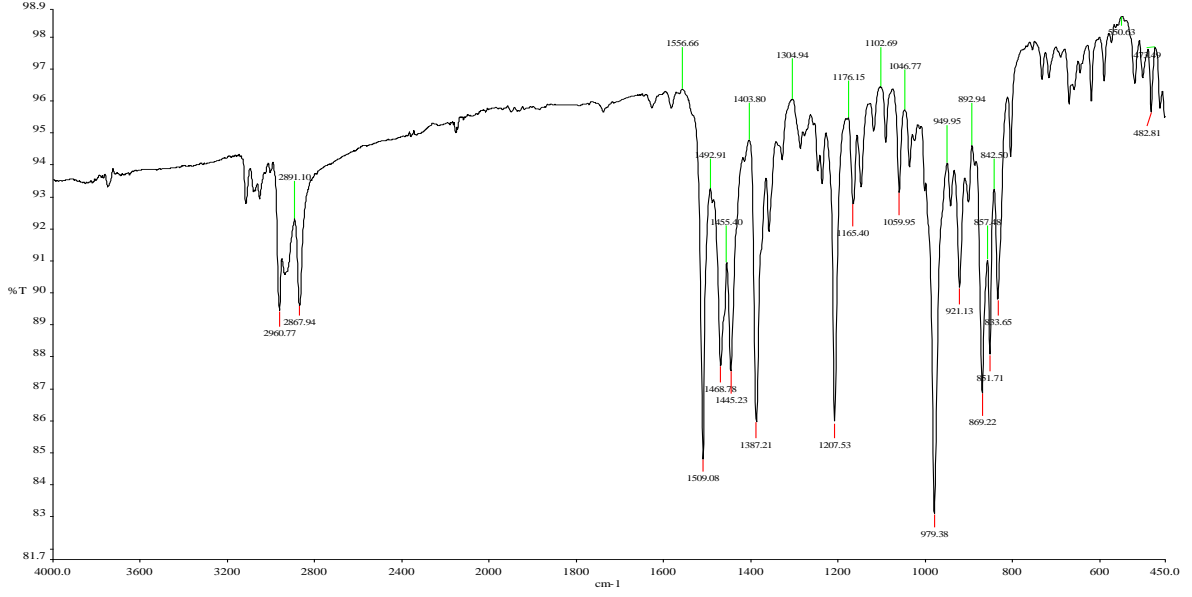
2c Bileşiğine ait FT-IR spektrumunda (Şekil 3.11) (CN) bağ titreşim frekansı 1509 cm^{-1} 'de pik vermektedir.



Şekil 3.12: 2d Bileşiğine ait ¹H ve ¹³C NMR spektrumları.

Çizelge 3.9: 2d Bileşiğine ait ¹H-¹³C NMR verileri.

Konum	¹ H NMR (δ ppm)	¹³ C NMR (δ ppm)	J (Hz)
2	8.32 (s, 1H)	143.9	-
4	5.39 ve 5.53 (d, 4H)	81.2, 82.8, 97.7, 102.5	4
5	2.14 (s, 3H)	18.5	-
6	2.85 (sept. 1H)	30.7	8
7	1.26 (d, 6H)	22.3	4
8	4.09 (s, 2H)	51.5	-
9	-	41.2	-
10,11	4.36 ve 4.54 (d, 2H)	79.9	4
12	1.30 (s, 3H)	18.4	-
13	7.12 ve 7.74 (s, 2H)	110.8, 120.4, 132.8, 132.9, 134.0, 140.8	-
14,15	2.38 ve 2.41 (s, 6H)	20.6 ve 20.7	-

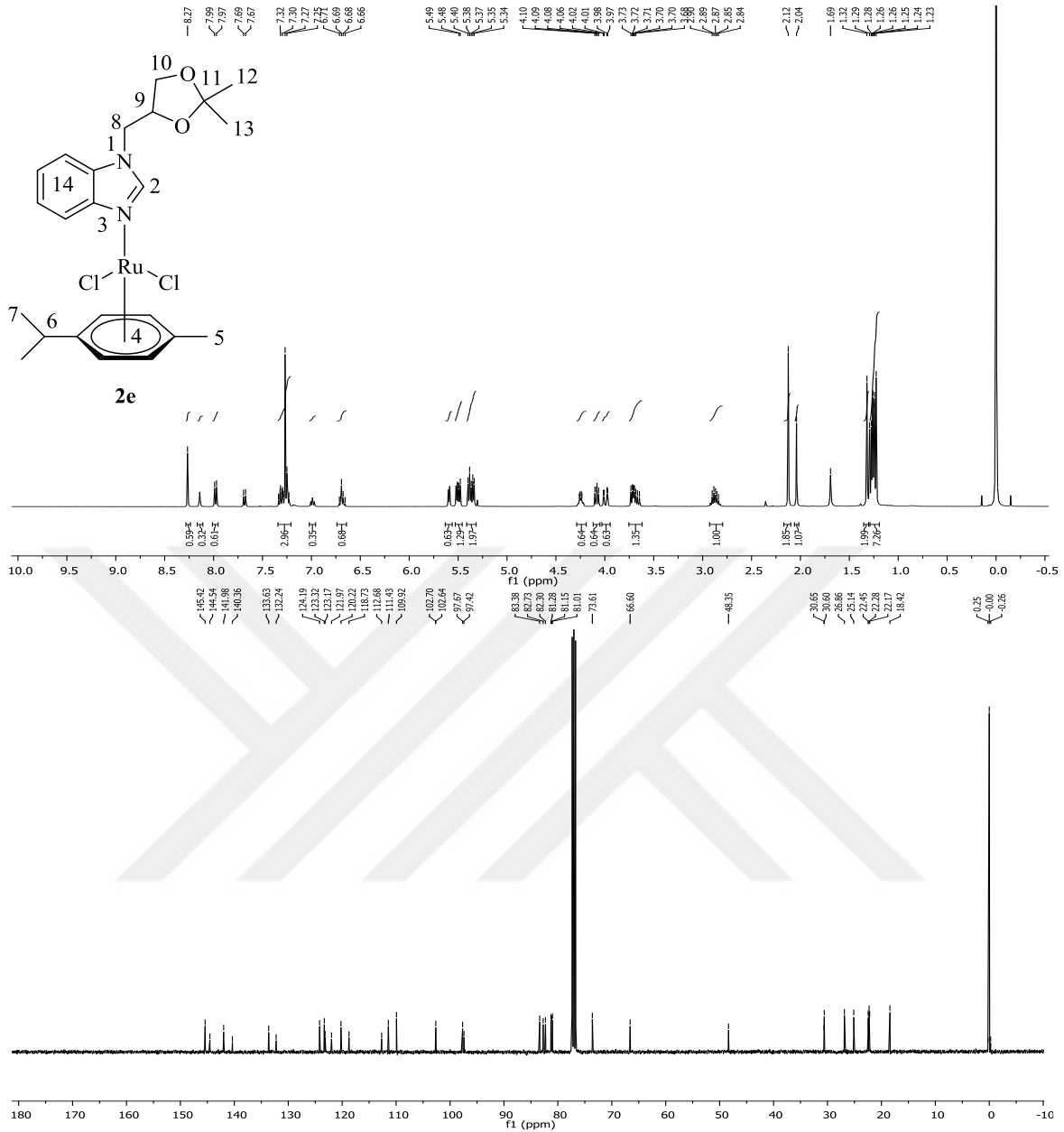


Şekil 3.13: 2d bileşiğinin FT-IR spektrumu.

2d Bileşiğinin $^1\text{H-NMR}$ spektrumu incelendiğinde (Şekil 3.12), asidik karaktere sahip ^2CH hidrojeninin $\delta = 8.32$ ppm'de singlet verdiği gözlenmektedir. 3-Metiloksietan-3-il)metil grubuna ait $\text{NCH}_2\text{C}_3\text{H}_4\text{OCH}_3$ hidrojenleri $\delta = 1.30$ ppm'de singlet, $(\text{CH}_3)_2\text{CHC}_6\text{H}_4\text{CH}_3$ -*p* hidrojenleri $\delta = 1.26$ ppm'de dublet ($J = 4$ Hz), $(\text{CH}_3)_2\text{CHC}_6\text{H}_4\text{CH}_3$ -*p* hidrojenleri $\delta = 2.14$ ppm'de singlet, 5,6- $(\text{CH}_3)_2$ - C_6H_2 hidrojenleri $\delta = 2.38$ ve 2.41 ppm'de singlet, $(\text{CH}_3)_2\text{CHC}_6\text{H}_4\text{CH}_3$ -*p* hidrojeni $\delta = 2.85$ ppm'de septet ($J = 8$ Hz), $\text{NCH}_2\text{C}_3\text{H}_4\text{OCH}_3$ hidrojenleri $\delta = 4.09$ ppm'de singlet, $\text{NCH}_2\text{C}_3\text{H}_4\text{OCH}_3$ hidrojenleri $\delta = 4.36$ ve 4.54 ppm'de singlet, $(\text{CH}_3)_2\text{CHC}_6\text{H}_4\text{CH}_3$ -*p* hidrojenleri $\delta = 5.39$ ve 5.53 ppm'de dublet ($J = 4$ Hz), 5,6- $(\text{CH}_3)_2$ - C_6H_2 hidrojenleri ise $\delta = 7.12$ ve 7.74 ppm'de singlet olarak gözlenmektedir.

2d Bileşiğinin $^{13}\text{C-NMR}$ spektrumu incelendiğinde (Şekil 3.12), asidik hidrojenin bağlı olduğu ^2CH karbonunun $\delta = 143.9$ ppm'de sinyal verdiği gözlenmektedir. 3-Metiloksietan-3-il)metil grubuna ait $\text{NCH}_2\text{C}_3\text{H}_4\text{OCH}_3$ karbonu $\delta = 18.4$ ppm'de, 5,6- $(\text{CH}_3)_2$ - C_6H_2 karbonları $\delta = 20.6$ ve 20.7 ppm'de, $(\text{CH}_3)_2\text{CHC}_6\text{H}_4\text{CH}_3$ -*p* karbonları $\delta = 22.3$ ppm'de, $(\text{CH}_3)_2\text{CHC}_6\text{H}_4\text{CH}_3$ -*p* karbonu $\delta = 18.4$ ppm'de, $(\text{CH}_3)_2\text{CHC}_6\text{H}_4\text{CH}_3$ -*p* karbonu $\delta = 30.7$ ppm'de, $\text{NCH}_2\text{C}_3\text{H}_4\text{OCH}_3$ karbonu $\delta = 51.5$ ppm'de, $\text{NCH}_2\text{C}_3\text{H}_4\text{OCH}_3$ karbonları $\delta = 79.9$ ppm'de, $(\text{CH}_3)_2\text{CHC}_6\text{H}_4\text{CH}_3$ -*p* karbonları $\delta = 81.2$, 82.8 , 97.7 ve 102.5 ppm'de, ve 5,6- $(\text{CH}_3)_2$ - C_6H_2 karbonları ise $\delta = 110.8$, 120.4 , 132.8 , 132.9 , 134.0 ve 140.8 ppm'de gözlenmektedir. Bulunan sonuçlar literatür ile uyumludur [42].

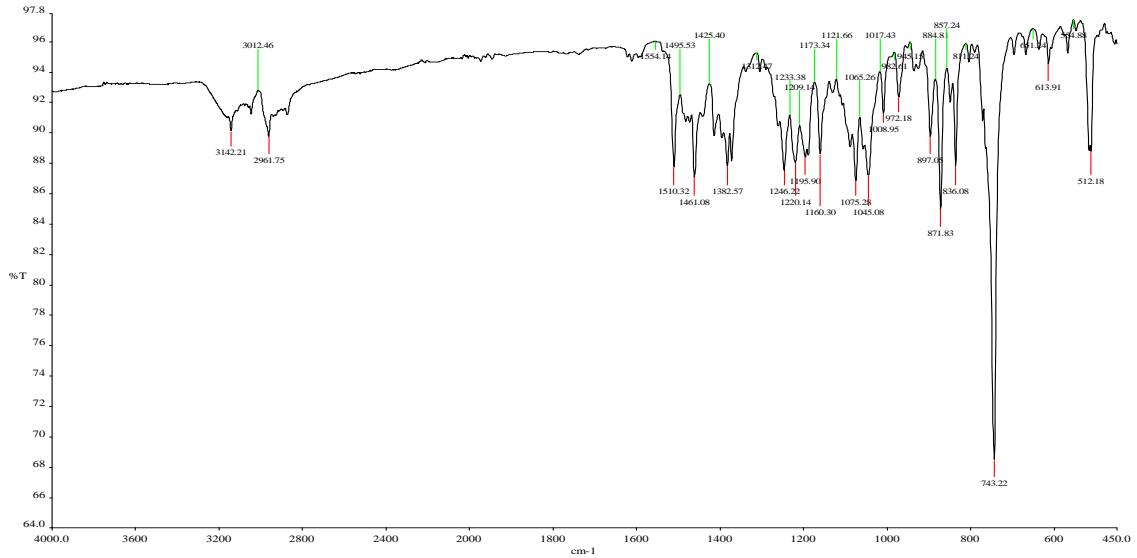
2d Bileşiğine ait FT-IR spektrumunda (Şekil 3.13) (CN) bağ titreşim frekansı 1509 cm^{-1} 'de pik vermektedir.



Şekil 3.14: 2e Bileşiğine ait ¹H ve ¹³C NMR spektrumları.

Çizelge 3.10: 2e Bileşiğine ait ¹H ve ¹³C NMR verileri.

Konum	¹ H NMR (δ ppm)	¹³ C NMR (δ ppm)	J (Hz)
2	8.27 (s, 1H)	145.4	-
4	5.34-5.60 (m, 4H)	82.3, 8278, 97.7, 102.7	-
5	2.12 (s, 3H)	18.4	-
6	2.87 (sept. 1H)	30.7	8
7	1.25 (d, 6H)	22.3	6.8
8	5.38 (m, 2H)	48.4	-
9,10	3.65-4.26 (m, 3H)	66.6 ve 73.6	-
11	-	109.9	-
12, 13	1.23 ve 1.32 (s, 6H)	25.2 ve 26.9	-
14	6.66-7.99 (m, 4H)	111.4, 120.2, 123.3, 124.2, 133.6, 141.9	-



Şekil 3.15: 2e bileşiğinin FT-IR spektrumu.

2e Bileşiğinin $^1\text{H-NMR}$ spektrumu incelendiğinde (Şekil 3.14), asidik karaktere sahip ^2CH hidrojeninin $\delta = 8.27$ ppm’de singlet verdiği gözlenmektedir. 2,2-Dimetil-1,3-dioksalan grubuna ait $\text{NCH}_2\text{C}_3\text{H}_3\text{O}_2(\text{CH}_3)_2$ hidrojenleri $\delta = 1.23$ ve 1.32 ppm’de singlet, $(\text{CH}_3)_2\text{CHC}_6\text{H}_4\text{CH}_3$ -*p* hidrojenleri $\delta = 1.25$ ppm’de dublet ($J = 6.8$ Hz), $(\text{CH}_3)_2\text{CHC}_6\text{H}_4\text{CH}_3$ -*p* hidrojenleri $\delta = 2.12$ ppm’de singlet, $(\text{CH}_3)_2\text{CHC}_6\text{H}_4\text{CH}_3$ -*p* hidrojeni $\delta = 2.87$ ppm’de septet ($J = 8$ Hz), $\text{NCH}_2\text{C}_3\text{H}_3\text{O}_2(\text{CH}_3)_2$ hidrojenleri $\delta = 3.65$ - 4.26 ppm’de multiyet, $\text{NCH}_2\text{C}_3\text{H}_3\text{O}_2(\text{CH}_3)_2$ hidrojenleri $\delta = 5.38$ multiyet, $(\text{CH}_3)_2\text{CHC}_6\text{H}_4\text{CH}_3$ -*p* hidrojenleri $\delta = 5.34$ - 5.60 ppm’de multiyet, C_6H_4 hidrojenleri $\delta = 6.66$ - 7.99 ppm’de multiyet olarak gözlemlendi.

2e Bileşiğinin $^{13}\text{C-NMR}$ spektrumu incelendiğinde (Şekil 3.14), asidik hidrojenin bağlı olduğu ^2CH karbonunun $\delta = 145.4$ ppm’de sinyal verdiği gözlenmektedir. 2,2-Dimetil-1,3-dioksalan grubuna ait $\text{NCH}_2\text{C}_3\text{H}_3\text{O}_2(\text{CH}_3)_2$ karbonları $\delta = 22.2$ ve 22.3 ppm’de, 2,2-dimetil-1,3-dioksalan grubuna ait CH_3 karbonları $\delta = 25.2$ ve 26.9 ppm’de sinyal vermektedir. $(\text{CH}_3)_2\text{CHC}_6\text{H}_4\text{CH}_3$ -*p* karbonları $\delta = 22.3$ ppm’de, $(\text{CH}_3)_2\text{CHC}_6\text{H}_4\text{CH}_3$ -*p* karbonu $\delta = 18.4$ ppm’de, $(\text{CH}_3)_2\text{CHC}_6\text{H}_4\text{CH}_3$ -*p* karbonu $\delta = 30.7$ ppm’de, $\text{NCH}_2\text{CHCH}_2\text{O}_2(\text{CH}_3)_2$ karbonu $\delta = 66.6$ ve 73.6 ppm’de, $\text{NCH}_2\text{C}_2\text{H}_3\text{O}_2(\text{CH}_3)_2$ benzik karbonu $\delta = 48.4$ ppm’de, $(\text{CH}_3)_2\text{CHC}_6\text{H}_4\text{CH}_3$ -*p* karbonları $\delta = 82.3$, 82.78 , 97.7 ve 102.7 ppm’de, C_6H_4 karbonları ise $\delta = 111.4$, 120.2 , 123.3 , 124.2 , 133.6 ve 141.9 ppm’de gözlenmektedir. Bulunan sonuçlar literatür ile uyumludur [53].

2e Bileşiğine ait FT-IR spektrumunda (Şekil 3.15) (CN) bağ titreşim frekansı 1510 cm^{-1} 'de pik vermektedir.

3.3. 2a, 2b, 2c ve 2e Bileşiklerinin X-Işını Yapıları

Bileşiklerin X-ışını kırınım bilgileri SHELXT-2018 programı kullanılarak ve SHELXL-2018 programı kullanılarak F^2 üstünde, full-matrix en küçük kareler yöntemi uygulandı. Bütün bu H atomları idealize pozisyonlarda içine yerleştirilmiş ve bir model olarak ele alındı, bağ uzunlukları metin CH için, aromatik CH, CH_2 ve CH_3 atomları için sırasıyla 0.98-0.93-0.97 ve 0.96 Å dur. Yer değiştirme parametreleri H atomlarının $U_{\text{iso}}(\text{H})=1.2 U_{\text{eg}}$ ($1.5 U_{\text{eg}}$ CH_3 için) de sabittir. Kristalografik bilgi ve saflaştırma parametreleri Çizelge 3.11` de gösterilmiştir. Moleküler grafik OLEX2 programı kullanılarak oluşturuldu.

2a-2e`nin moleküler yapıları Şekil 3.16-3.19`da gösterilmiştir. Önemli bağ uzunlukları ve açıları Çizelge 3.12`de listelenmiştir. Bu kompleksler iki klor ligandları ile bir *p*-simen, Ru^{II} metal merkezi ile bir benzimidazol ligandından oluşmuştur. Komplekslerin moleküler titreşimi benzimidazol ligandının monodentat bağlandığını göstermektedir. kaynaklanmaktadır.

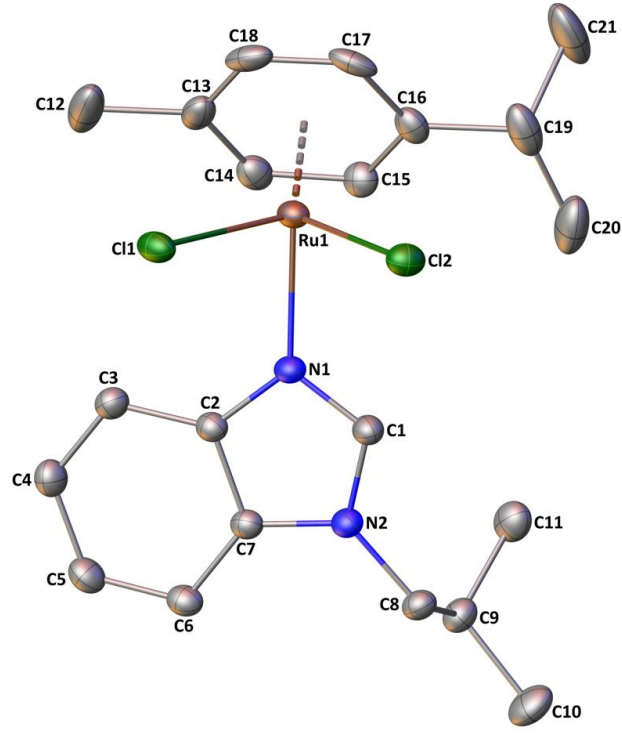
Komplekslerde Ru atomunun “3-ayaklı piyano taburesi” koordinasyon geometrisine sahip olduğu kabul edilmiştir. Rutenyum(II) merkezi, *p*-simen grubu 3-yüzeysel koordinasyon sağlamasıyla bir pseudo-oktahedral geometriye sahiptir. Ancak, metal atomlarının çevresindeki geometri önemli ölçüde trigonal bozulma ile tetrahedron olarak düşünülebilir. Aromatik halkanın kitle merkezi olarak C_g tanımlanmış, Ru- C_g mesafesi 1.6560(14) ve 1.6705(12) Å, $\text{Cl}_1\text{-Ru}_1\text{-C}_g$, $\text{Cl}_2\text{-Ru}_1\text{-C}_g$ açıları sırasıyla 127.32(6)-128.39(7)°, 124.92(6)-127.49(6)° ve 128.70(9)-130.52(7)° ve 128.23(8)-131.01(9)° olarak bulundu. Rutenyum atomunun *p*-simen halkasına π -bağlıdır ve ortalama Ru-C bağ uzunluğu 2.18 Å, Ru-Cl ve $\text{Ru}_1\text{-N}$ bağ uzunluğu 2.4128(9) den 2.4219(7) Å ve 2.112(2) den 2.133(2) Å a değişmektedir. Bu uzunluklar aynı koordinasyon küresine sahip Ru(II)-aren kompleksleri ile benzerdir [57, 58, 43,44].

Çizelge 3.11: 2a, 2b, 2c ve 2c kompleksleri için kristal verileri ve yapı tanımlama parametreleri

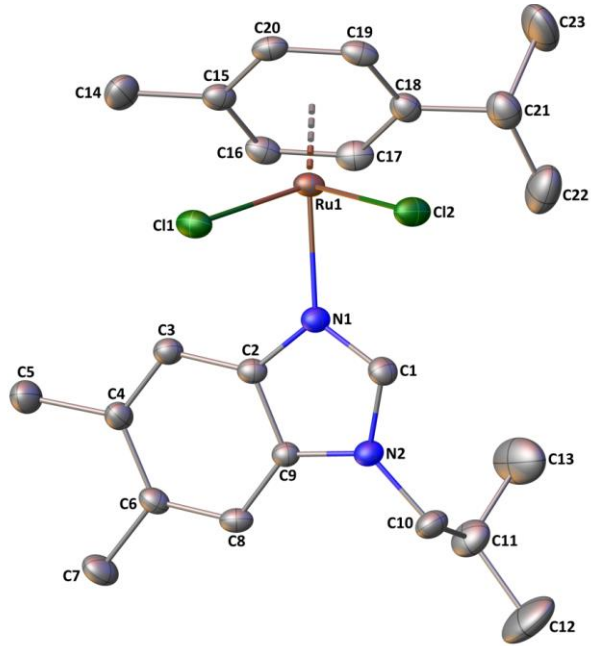
Parameters	2a	2b	2c	2c
CCDC depository	2163148	2163149	2163150	2163151
Renk/şekil	Kahverengi/prizma	Kahverengi/prizma	Koyu kırmızı/prizma	Koyu kırmızı/prizma
Kimyasal formül	$[\text{RuCl}_2(\text{C}_{10}\text{H}_{14})(\text{C}_{11}\text{H}_{14}\text{N}_2)]$	$[\text{RuCl}_2(\text{C}_{10}\text{H}_{14})(\text{C}_{13}\text{H}_{18}\text{N}_2)]$	$[\text{RuCl}_2(\text{C}_{10}\text{H}_{14})(\text{C}_{12}\text{H}_{14}\text{N}_2\text{O})]$	$[\text{RuCl}_2(\text{C}_{10}\text{H}_{14})(\text{C}_{13}\text{H}_{14}\text{N}_2\text{O}_2)]$
Formül ağırlığı	480.42	508.47	508.43	550.55
Sicaklık (K)	296(2)	296(2)	296(2)	296(2)
Dalga boyu (Å)	0.71073 Mo K α	0.71073 Mo K α	0.71073 Mo K α	0.71073 Mo K α
Kristal sistemi	Monoklinik	Trigonal	Trigonal	Monoklinik
Uzay grubu	$P2_1/n$ (No. 14)	$R-3$ (No. 148)	$R-3$ (No. 148)	$P2_1/c$ (No. 14)
a, b, c (Å)	13.5995(5), 7.9491(3), 19.8565(7)	30.6543(13), 30.6543(13), 14.1757(6)	30.3343(17), 30.3343(17), 13.3144(6)	10.4826(4), 17.8416(7), 13.0731(5)
α, β, γ (°)	90, 100.653(3), 90	90, 90, 120	90, 90, 120	90, 93.457(3), 90
Volume (Å ³)	2109.54(14)	11536.1(11)	10610.1(13)	2440.56(16)
Z	4	18	18	4
D_{calc} (g/cm ³)	1.513	1.317	1.432	1.498
μ (mm ⁻¹)	1.004	0.830	0.906	0.878
Soğurma düzeltilmesi	Integrasyon	Integrasyon	Integrasyon	Integrasyon
$T_{\text{min.}}, T_{\text{max.}}$	0.7315, 0.8196	0.7746, 0.9190	0.5565, 0.6422	0.6581, 0.8233
F_{000}	984	4716	4680	1144
Kristal boyutu (mm ³)	$0.48 \times 0.31 \times 0.26$	$0.79 \times 0.14 \times 0.13$	$0.79 \times 0.60 \times 0.58$	$0.51 \times 0.45 \times 0.21$
Difraktometre/ölçüm yöntemi	STOE IPDS II	STOE IPDS II	STOE IPDS II	STOE IPDS II
Ölçüm metodu	ω scan	ω scan	ω scan	ω scan
İndeks aralığı	$-17 \leq h \leq 17, -10 \leq k \leq 10, -25 \leq l \leq 23$	$-39 \leq h \leq 40, -31 \leq k \leq 40, -17 \leq l \leq 18$	$-38 \leq h \leq 38, -38 \leq k \leq 28, -16 \leq l \leq 15$	$-14 \leq h \leq 14, -24 \leq k \leq 24, -15 \leq l \leq 17$
θ range for data collection (°)	$2.000 \leq \theta \leq 27.677$	$1.628 \leq \theta \leq 28.350$	$1.343 \leq \theta \leq 26.831$	$1.933 \leq \theta \leq 28.800$
Toplanan yansımalar	12842	13925	19238	18189
Bağımsız/gözlenen yansımalar	4900/3717	6366/3201	5021/4180	6321/4712
R_{int}	0.0402	0.0556	0.0583	0.0337
Aritim yöntemi	En küçük kareler yöntemi	En küçük kareler yöntemi	En küçük kareler yöntemi	En küçük kareler yöntemi
Veri/sınırlama/parametre	4900/0/240	6366/0/260	5021/0/257	6321/0/285
Goodness-of-fit on F^2	0.963	0.812	1.011	1.006
Final R indeksleri [$I > 2\sigma(I)$]	$R_1 = 0.0354, wR_2 = 0.0833$	$R_1 = 0.0365, wR_2 = 0.0533$	$R_1 = 0.0342, wR_2 = 0.0869$	$R_1 = 0.0396, wR_2 = 0.1048$
R indeksleri (hepsi)	$R_1 = 0.0521, wR_2 = 0.0883$	$R_1 = 0.0969, wR_2 = 0.0603$	$R_1 = 0.0427, wR_2 = 0.0897$	$R_1 = 0.0607, wR_2 = 0.1130$
$\Delta\rho_{\text{max.}}, \Delta\rho_{\text{min.}}$ (e/Å ³)	0.44, -0.56	0.37, -0.45	0.31, -0.74	0.70, -0.50

Çizelge 3.12: 2a, 2b ve 2c Bileşiklerinin bağ uzunlukları (Å) ve bağ açıları (°)

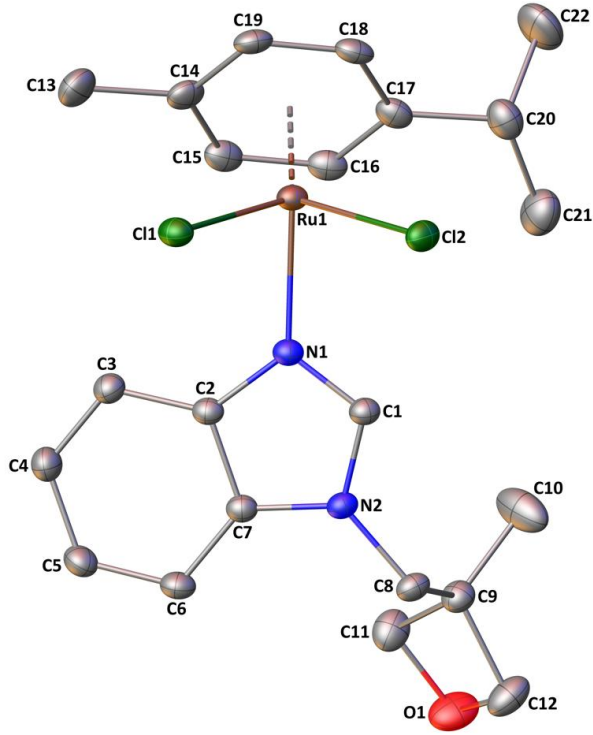
Parametreler	2a	2b	2c	2e
Bağ uzunluğu (Å)				
Ru1—Cg	1.6679(15)	1.6641(14)	1.6705(12)	1.6560(14)
Ru1—Cl1	2.4186(7)	2.4142(9)	2.4219(7)	2.4142(9)
Ru1—Cl2	2.4160(9)	2.4134(9)	2.4154(6)	2.4128(9)
Ru1—N1	2.120(2)	2.112(2)	2.133(2)	2.131(2)
Ru1—C _{arene}	2.162(3)-2.208(3)	2.151(3)-2.204(3)	2.176(3)-2.206(3)	2.153(3)-2.198(3)
N1—C1	1.319(3)	1.314(4)	1.313(3)	1.311(4)
N2—C1	1.342(4)	1.360(3)	1.351(3)	1.358(4)
N1—C2	1.388(4)	1.396(4)	1.395(3)	1.403(4)
N2—C7/C9	1.388(4)	1.375(4)	1.386(3)	1.392(4)
Bağ açısı (°)				
Cl1—Ru1—Cl2	87.56(3)	88.33(3)	87.96(3)	88.46(4)
Cl1—Ru1—N1	86.49(6)	84.57(7)	85.41(6)	84.34(8)
Cl1—Ru1—Cg	127.33(5)	128.39(7)	127.32(6)	127.51(6)
Cl1—Ru1—C _{arene}	90.99(9)-156.01(9)	90.11(10)-161.24(10)	89.20(9)-159.14(8)	90.18(10)-157.83(9)
Cl2—Ru1—N1	85.54(7)	86.35(7)	85.43(5)	86.28(8)
Cl2—Ru1—Cg	127.49(6)	126.11(7)	126.58(6)	124.92(6)
Cl2—Ru1—C _{arene}	90.23(9)-155.90(12)	89.25(9)-157.95(11)	89.46(8)-158.13(8)	87.79(10)-155.97(10)
N1—Ru1—Cg	128.23(8)	128.80(9)	129.72(7)	131.01(9)
N1—Ru1—C _{arene}	91.94(11)-155.71(15)	90.97(11)-160.06(12)	92.17(9)-160.46(9)	93.64(11)-159.84(13)
N1—C1—N2	112.9 (3)	112.9(3)	113.2(2)	113.1(3)



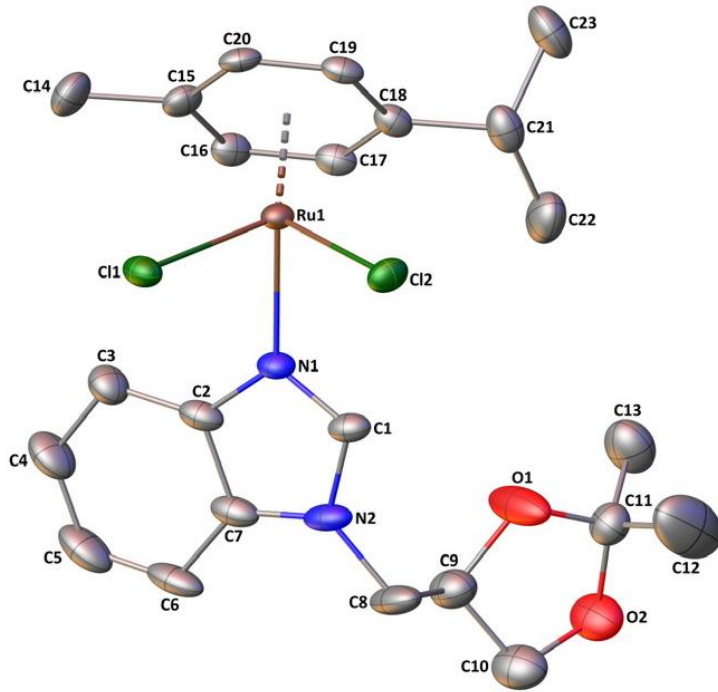
Şekil 3.16: 2a Bileşiğinin X-ışını yapısı.



Şekil 3.17: 2b Bileşiğinin X-ışını yapısı.



Şekil 3.18: 2c Bileşiminin X-ışını yapısı.



Şekil 3.19: 2e Bileşiminin X-ışını yapısı.

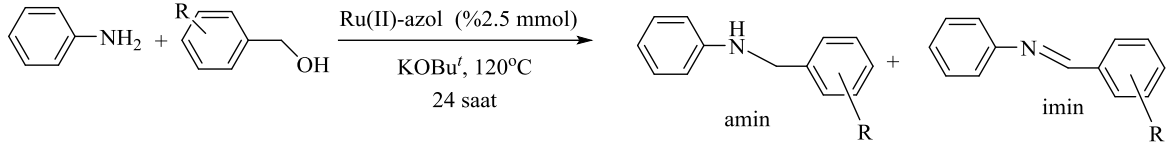
3.3. Katalitik Çalışmaları

3.3.1. Benzimidazol-rutenyum(II) komplekslerinin (2a-2e) alkoller ile anilin türevlerinin *N*-alkilasyon tepkimeleri

Hazırlanan **2a-2e** komplekslerinin susuz ortamda hidrojen oto-transfer yöntemi kullanılarak arilmetil alkoller ile anilin *N*-alkilasyon tepkimeleri için katalitik özellikleri incelendi. Çalışmada önceden optimize edilmiş reaksiyon şartları kullanıldı [23, 44]. Ru(II)-benzimidazol kompleksi (**2a-2e**) (0.025 mmol, %2.5 mol), anilin türevi (1.0 mmol), alkol türevi (1.5 mmol), KOBu^t (1.0 mmol) argon gazı altında schlenk içerisine eklenerek 120 °C de 24 saat ısıtıldı. Oda sıcaklığına soğutularak CH₂Cl₂ (2 mL) eklendi. Elde edilen karışım küçük silika jel kolondan geçirilerek filtrelenmiş ürün GC cihazında analiz edildi. **Çizelge 3.13-3.17'de** tepkimelere ait şartlar ve benzil alkol türevlerine göre belirlenen verimler (%) görülmektedir.

2a-2e Rutenyum komplekslerin katalizörlüğünde, anilin türevlerinin *N*-alkilasyon reaksiyonu, anilin, 2,4-dimetilanilin ve 3-(triflorometil)anilin ile benzil alkol, 4-metilbenzil alkol, 4-metoksibenzil alkol, 4-izopropil alkol ve furfuril alkol kullanılarak araştırıldı. Çizelge 3.13, anilin benzil alkoller ile *N*-alkilasyonunu özetlemektedir. Benzil alkoller ile anilin reaksiyonunda *N*-benzilanilin başlıca ürün olarak elde edildi. Seçicilik amin oluşumu yönünde yüksek orandadır. Elektron verici metil ve metoksi grupları taşıyan arilmetil alkoller ile alkilasyon reaksiyonları yüksek dönüşümle sonuçlandı, ürün olarak başlıca amin elde edildi (Çizelge 3.13, deney no:6-15). Alkilleyici madde olarak 4-metilbenzil alkol kullanıldığında, yüksek dönüşümle *N*-(4-metilbenzil)anilin elde edildi (Çizelge 3.13, deney no: 9,10). 4-metoksibenzil alkol kullanan tüm reaksiyonlar, yüksek verimlerde seçici olarak *N*-(4-metoksibenzil)anilin oluşumuyla sonuçlandı (amin seçiciliği, %73-94) (Çizelge 3.13, deney no: 11-15).

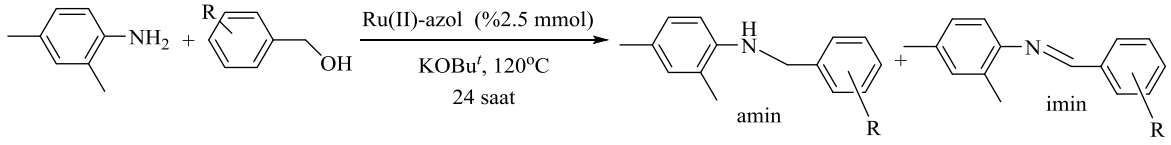
Çizelge 3.13: Anilinın benzil alkol türevleri ile alkilasyonu.



Deney No	Alkoller	Ru(II)-azol kompleksleri	Dönüşüm (%)	Amin (%)	İmin (%)
1		2a	100	94	6
2		2b	77	92	8
3		2c	92	95	5
4		2d	89	90	10
5		2e	94	98	2
6		2a	96	90	10
7		2b	82	89	11
8		2c	98	95	5
9		2d	88	96	4
10		2e	100	96	4
11		2a	98	89	11
12		2b	70	73	27
13		2c	97	94	6
14		2d	98	90	10
15		2e	94	79	21
16		2a	100	98	2
17		2b	99	98	2
18		2c	79	94	6
19		2d	100	90	10
20		2e	86	81	19

Tepkime şartları: Ru(II)-benzimidazol (0.025 mmol, %2.5 mol), anilin (1.0 mmol), alkol (1.5 mmol), KOBu^t (1.0 mmol), 120 °C, 24 saat

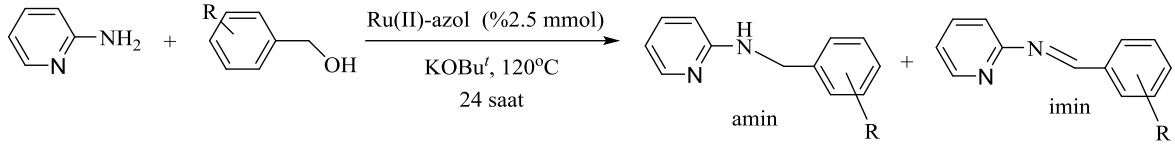
Çizelge 3.14: 2,4-Dimetilanilin benzil alkol türevleri ile alkilasyonu.



Deney No	Alkoller	Ru(II)-azol kompleksleri	Dönüşüm (%)	Amin (%)	İmin (%)
1		2a	91	70	30
2		2b	100	87	13
3		2c	98	56	44
4		2d	80	70	30
5		2e	86	58	42
6		2a	100	50	50
7		2b	100	71	29
8		2c	94	66	34
9		2d	82	66	34
10		2e	71	59	41
11		2a	100	100	-
12		2b	66	100	-
13		2c	99	100	-
14		2d	62	100	-
15		2e	63	100	-
16		2a	62	91	9
17		2b	81	100	-
18		2c	47	73	27
19		2d	43	57	43
20		2e	45	87	13

Tepkime şartları: Ru(II)-benzimidazol (0.025 mmol, %2.5 mol), anilin (1.0 mmol), alkol (1.5 mmol), KOBu^t (1.0 mmol), 120 °C, 24 saat

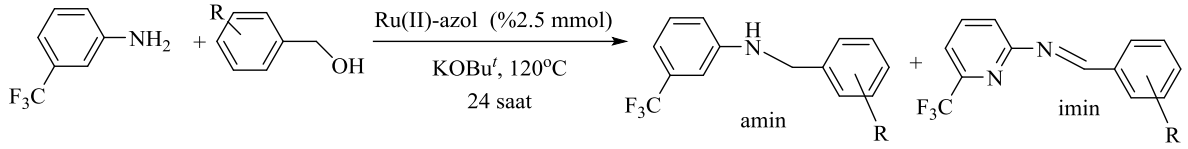
Çizelge 3.15: 2-Aminopiridin'in benzil alkol türevleri ile alkilasyonu.



Deney No	Alkoller	Ru(II)-azol kompleksleri	Dönüşüm (%)	Amin (%)	İmin (%)
1		2a	99	87	13
2		2b	74	96	4
3		2c	92	96	4
4		2d	88	80	20
5		2e	77	92	8
6		2a	93	94	6
7		2b	96	89	11
8		2c	95	94	6
9		2d	95	100	-
10		2e	94	96	4
11		2a	100	96	4
12		2b	89	95	5
13		2c	94	97	3
14		2d	100	100	-
15		2e	100	94	6
16		2a	100	100	-
17		2b	100	100	-
18		2c	100	100	-
19		2d	100	78	22
20		2e	89	100	-

Tepkime şartları: Ru(II)-benzimidazol (0.025 mmol, %2.5 mol), piridin (1.0 mmol), alkol (1.5 mmol), KOBu^t (1.0 mmol), 120 °C, 24 saat

Çizelge 3.16: 3-(Triflorometil)anilin'in benzil alkol türevlerinin alkilasyonu.



Deney No	Alkoller	Ru(II)-azol kompleksleri	Dönüşüm (%)	Amin (%)	İmin (%)
1		2a	90	94	6
2		2b	86	96	4
3		2c	75	79	21
4		2d	95	100	-
5		2e	75	82	18
6		2a	83	90	10
7		2b	100	99	1
8		2c	73	88	12
9		2d	100	100	-
10		2e	90	94	6
11		2a	93	98	2
12		2b	96	98	2
13		2c	98	98	2
14		2d	94	98	2
15		2e	95	100	-
16		2a	81	80	20
17		2b	97	95	5
18		2c	75	73	27
19		2d	98	100	-
20		2e	88	80	20

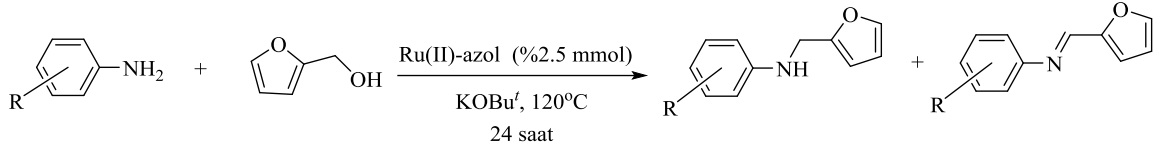
Tepkime şartları: Ru(II)-benzimidazol (0.025 mmol, %2.5 mol), anilin (1.0 mmol), alkol (1.5 mmol), KOBu^t (1.0 mmol), 120 °C, 24 saat

Çizelge 3.14 incelendiğinde, sterik olarak engellenmiş 2,4-dimetilanilin kullanıldığında dönüşümlerin nispeten düşük olduğunu görülmektedir. Substrat olarak 2,4-dimetilanilin kullanıldığında, reaksiyon daha zor ilerlediği görüldü, benzil alkol ile sadece % 58-87 verimle *N*-(benzil)-2,4-dimetilanilin elde edilebildi (Çizelge 3.14, deney no: 1-5). *N*-benzil-2,4-dimetilanilin %56-80 seçicilik ile elde edildi (Çizelge 3.14, deney no: 1-5). Bu reaksiyonda, katalizör olarak **2b** kompleksi kullanıldığında, 66/34'lük bir amin/imin oranıyla % 91 dönüşüm gözlemlendi (Çizelge 3.14, deney no: 7). 2,4- Dimetilanilin ayrıca 4-metilbenzil alkol etkileştirildiğinde, %54-92 verimle *N*-(4-metilbenzil)-2,4-dimetilanilin oluştu (Çizelge 3.14, deney no: 6-10). Ayrıca 2,4-dimetilanilin 4-metoksibenzil alkol ile reaksiyonunda, farklı olarak imin türevleri % 27-62 dönüşüm ve %93-99 seçicilikle elde edildi. Elde edilen bu sonuçlar gösterdi ki anilin üzerindeki orto-pozisyonundaki sterik engelleme reaksiyonu etkilemektedir.

2a-2e Katalizörlüğünde mevcut olan optimize edilmiş katalitik sistem kullanılarak, 2-aminpiridin çeşitli alkol türevleriyle (benzil alkol, 4-metilbenzil alkol, 4-metoksibenzil alkol, furfuril alkol ve 3,4-dimetoksibenzil alkol) etkileştirildiğinde *N*-mono-alkilli sekonder aminler elde edildi (Çizelge 3.15). 2-(*N*-alkilamino)piridinler %2.5 katalizörlerin varlığında yüksek seçicilikle elde edildi.

CF₃ gibi elektron çeken bir gruba sahip anilin kullanıldığında, yüksek seçicilikle (%100'e kadar) amin türevleri elde edilmiştir (Çizelge 3.16). Benzil alkol kullanıldığında, yüksek dönüşümlerle mono-alkillenmiş anilin seçici olarak elde edilmiştir (Çizelge 3.16, deney no: 1-5). Bulunan sonuçlar diğer anilin türevleri içinde benzerlik gösterdi.

Çizelge 3.17: Furfuril alkolün amin türevleri ile alkilasyonu



Deney No	Alkoller	Ru(II)-azol kompleksleri	Dönüşüm (%)	Amin (%)	İmin (%)
1		2a	91	100	-
2		2b	84	100	-
3		2c	80	100	-
4		2d	100	100	-
5		2e	77	92	8
6		2a	100	100	-
7		2b	90	100	-
8		2c	88	68	32
9		2d	70	100	-
10		2e	94	97	3
11		2a	63	82	18
12		2b	73	80	20
13		2c	41	73	27
14		2d	70	58	42
15		2e	100	53	47
16		2a	90	100	-
17		2b	97	100	-
18		2c	88	100	-
19		2d	100	78	22
20		2e	100	98	2

Tepkime şartları: Ru(II)-benzimidazol (0.025 mmol, %2.5 mol), anilin (1.0 mmol), alkol (1.5 mmol), KOBu⁺ (1.0 mmol), 120 °C, 24 saat.

Furfuril alkol bir alkilasyon maddesi olarak kullanıldığında anilin ve 3-triflorometilanilin mono-alkillenmiş amin bütün kompleksler için yüksek seçicilikle oluştu. *N*-(2-Furfurilmetil)anilin başlıca ürün olarak elde dildi ve nispeten düşük imin oluşum oranı gözlendi (Çizlege 3.17).

Katalitik sonuçlar değerlendirildiği zaman bütün rutenyum kompleksleri hidrojen oto transfer reaksiyonuyla alkoller ile aromatik aminlerin *N*-alkilasyon reaksiyonu için etkili olduğu bulunmuştur. Rutenyum komplekslerinin yapıları benzer olmalarından dolayı kompleksler arasında önemli bir fark bulunmamaktadır ve alkoller ile aromatik aminlerin *N*-alkilasyonu için katalitik aktiviteleri bakımından ve alkol ve aminlerin yapısına bağlı olarak reaksiyonun seçiciliği bakımından önemli bir fark gözlenmemiştir.



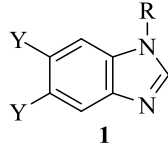
4. SONUÇ ve ÖNERİLER

Aminlerin alkilasyonunda hidrojen ototransferi olarak bilinen süreç homojen ve heterojen bir katalizör ile kolayca uygulanabilir. Organik kimyada yaygın olarak bir nükleofil olarak kabul edilen alkol, bu reaksiyonda bir elektrophil işlevi görür. Ayrıca alkolün kullanım kolaylığı, kullanıma hazır olması, stabilitesi ve düşük maliyeti nedeniyle bu reaksiyonlarda kullanımı kolaydır. Geleneksel amin alkilasyonu işlemlerinde kullanılan alkil halojenürler, sülfonatlar veya sülfatlar çevre dostu ve ucuz değildir. Hidrojen transfer prosesi ile aminlerin alkilasyonunun tek yan ürünü sudur. Atığın düşük moleküler ağırlığı, bu işlemi atomik etkiler açısından eşsiz kılmaktadır. Tüm bu özellikler, bu yöntemi çevre dostu ve yeşil kimya için uygun kılmaktadır.

Katalizörler, modern organik sentezde en önemli faktördür. Artan çevre bilinci ve sınırlı hammadde kaynakları, katalizörlerin önemini artırmış ve çevre dostu teknolojilere yol açmıştır. Bu, etkili, yeni, seçici ve çevre dostu katalizörler ve katalitik sistemler gerektirir. Yeni ve etkili katalizörlerin geliştirilmesi yoluyla seçiciliğin ve verimliliğin artırılması, endüstriyel ve akademik açıdan büyük önem taşımaktadır. Azot verici ligandların koordinasyon bileşikleri, sterik ve elektronik etkileri nedeniyle metal merkezdeki yük yoğunluğunu kolayca ayarlayabiliyor olmalarından dolayı oldukça ilgi çekicidir. Rutenyum atomlarının etrafındaki grupları kolayca değiştirebilmeleri nedeniyle, komplekslerinin ayarlanabilir doğası, özellikle kimyasal teknoloji ve organik sentezde birçok kullanıma yol açmıştır. Benzimidazoller, koordinasyon, tıbbi ve supramoleküler kimya gibi birçok uygulamada kullanılmaları nedeniyle büyük ilgi görmüştür. Benzimidazol ligandlı metal kompleksleri, yüksek termal kararlılıkları, iyi katalitik verimleri ve üstün optik özellikleri nedeniyle önemlidir. Aminlerin alkollerle alkilasyonunda *N*-koordineli benzimidazol içeren rutenyum (II) komplekslerinin kullanımına ilişkin çalışmalar literatürde nadirdir

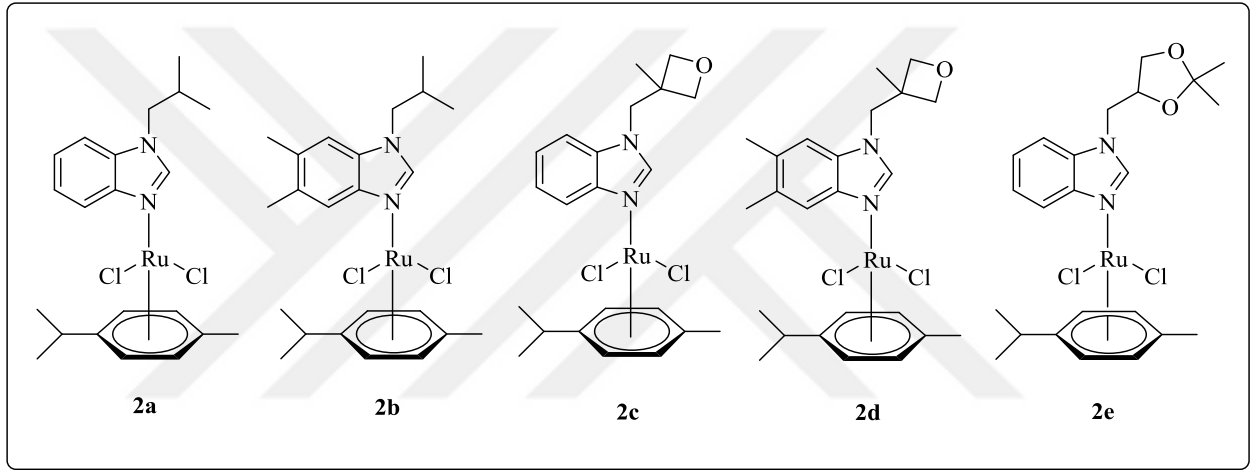
Bu amaçla tez kapsamında,

1. *N*-üzerinde işlevsel grup içeren farklı süstitüentlere sahip 1-süstitüye benzimidazol (**1a-e**) bileşikleri sentezlenerek yapıları ¹H-NMR spektrumu ile aydınlatıldı.

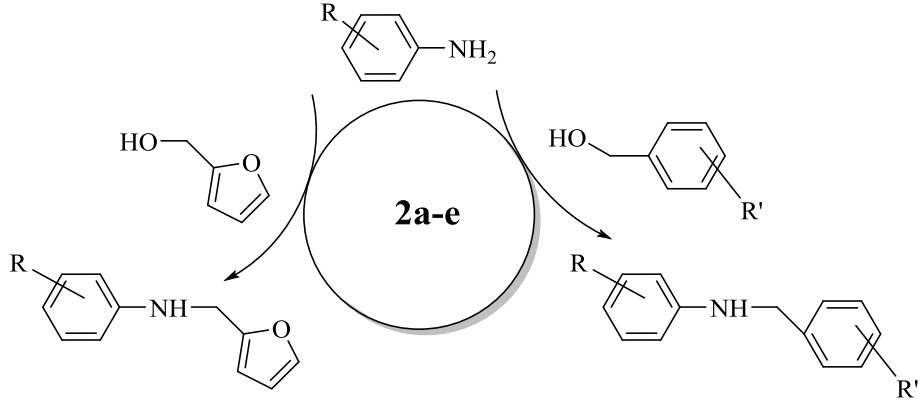


- a** R= CH₂CH(CH₃)₂; Y: H
b R= CH₂CH(CH₃)₂; Y: CH₃
c R= CH₂C₃H₄OCH₃; Y: H
d R= CH₂C₃H₄OCH₃; Y: CH₃
e R= CH₂C₅H₉O₂; Y: H

2. Sentezlenen 1-sübstitüye benzimidazol (**1a-e**) bileşikleri [RuCl₂(*p*-simen)₂] ile etkileştirilip yeni *N*-koordine Ru (II) kompleksleri (**2a-e**) elde edildi. Sentezlenen komplekslerin yapıları spektroskopik yöntemlerle aydınlatıldı. **2a**, **2c**, **2d** ve **2e** Kompleksinin yapısı X-ışını spektroskopisi kullanılarak da aydınlatılmıştır.



3. Sentezlenen *N*-koordine Ru (II) kompleksleri (**2a-e**) anilin türevlerinin benzil alkol türevleriyle alkilasyonunda katalizör olarak kullanıldı. *N*-koordine Ru (II) komplekslerinin hidrojen ototransfer yöntemiyle sübstitüye amin sentezinde aktif katalizörler olduğu görüldü.
4. Sentezlenen *N*-koordine Ru (II) kompleksleri (**2a-e**) anilin türevlerinin furfuril alkol ile alkilasyonunda katalizör olarak kullanıldı ve aktif katalizör olduğu görüldü.
5. Sentezlenen *N*-koordine Ru (II) kompleksleri (**2a-e**) 2-aminopridinin alkol türevleri ile alkilasyonunda katalizör olarak kullanıldı ve aktif katalizör olduğu görüldü. Katalitik sonuçlar incelendiğinde *N*-koordine Ru (II) kompleksleri komplekslerinin bu tepkimede aktif olduğu görülmüştür.



Ayrıca daha sonraki çalışmalarda:

- i) Benzimidazol ligantları Ag bileşikleriyle etkileştirilerek karşılık gelen kompleksler hazırlanabilir.
- ii) Ag-azol komplekslerinin biyolojik (antibakteriyel, antikanserojen vb. gibi) özellikleri incelenebilir. Böylece bu çalışma yeni projelerin üretilmesi ve biyolojik olarak aktif yeni bileşiklerin keşfedilmesi katkı sağlayabilir.
- iii) Ru-NHC kompleksleri, hidrojen transfer, metatez, hidroformilasyon, C-H bağ aktivasyon, vb. gibi tepkimelerde katalizör olarak kullanılabilir.
- iv) Benzimidazol ligantları Pd bileşikleriyle etkileştirilerek karşılık gelen kompleksler hazırlanabilir ve C-C bağ oluşum tepkimelerindeki katalitik aktiviteleri incelenebilir.

Böylece tez kapsamında hazırlanan bileşiklere, farklı uygulama alanları verilmiş olacaktır.

KAYNAKLAR

- [1] **Kim, J.W.** et al. (2009). Heterogeneously catalyzed selective N-alkylation of aromatic and heteroaromatic amines with alcohols by a supported ruthenium hydroxide, *Journal of Catalysis* 263, 205-208.
- [2] **Edwards, M.G., Williams, J.M.** (2002). Catalytic Electronic Activation: Indirect “Wittig” Reaction of Alcohols, *Angew. Chem.*, 41, 4740.
- [3] **Ishida, T., Takamura, R., Takei, T., Akita, T., Haruta, M.** (2012). Support effects of metal oxides on gold-catalyzed one-pot N-alkylation of amine with alcohol, *Applied Catalysis A: General* 413–414, 261–266.
- [4] **Pasek, J., Kondelik, P., Richter, P.** (1972). Equilibrium Conditions for Amination of Alcohols and Carbonyl Compounds, *Ind. Eng. Chem., Prod. Res. DeV.*, 11, 333-337.
- [5] **Nef, J.U.** (1901). *Dissociation processes in the monatomic alcohols, ethers and salts*, Liebigs Ann. Chem. 318, 137-230.
- [6] **Forrat, V.J., Ramon, D.J., Yus, M.** (2006). *Polymer supported trans-1-phenylsulfonylamino-2-isoborneolsulfonylaminocyclohexane ligand for the titanium catalyzed organozinc addition to ketones*, Tetrahedron: Asymmetry, 17. 2054-2058.
- [7] **Brown, A.B., Reid, E.E.** (1924). Catalytic alkylation of aniline, *J. Am. Chem. Soc.*, 46, 1836-1839..
- [8] **Sprinzak, Y.** (1956). *Reduction and Benzylolation by Means of Benzyl Alcohol. II. N-Benzylolation. The Preparation of Secondary Aromatic Benzylamines*, 78. 3207-3208.
- [9] **Yamaguchi, I., Sakano, T., Ishii, H., Osakada, K., Yamamoto, T.** (1999). N-Substituted 2-aza-[3]-ferrocenophanes. New synthesis using $\text{RuCl}_2(\text{PPh}_3)_3$ catalyzed condensation, structure, and electrochemical behavior, *J. Organomet. Chem.*, 584, 213-216.
- [10] **Abbenhuis R. A. T. M., Boersma J., Koten G. Van.** (1998). Ruthenium-Complex-Catalyzed N-(Cyclo)alkylation of Aromatic Amines with Diols. Selective Synthesis of N-(ω -Hydroxyalkyl)anilines of Type $\text{PhNH}(\text{CH}_2)_n\text{OH}$ and of Some Bioactive Arylpiperazines, *J. Org. Chem.*, 63, 4282-4290.
- [11] **Tsuji Y., Huh K.-T., Ohsugi Y., Watanabe Y.** (1985). Ruthenium complex catalyzed N-heterocyclization. Syntheses of N-substituted piperidines, morpholines, and piperazines from amines and 1,5-diols, *J. Org. Chem.*, 50, 1365-1370,
- [12] **Kondo, T., Yang, S., Huh, K., Kobayashi, M., Kotachi, S., Watanabe, Y.** (1991). Ruthenium Complex-Catalyzed Facile Synthesis of 2-Substituted, *Benzoazoles*, *Chem. Lett.*, 1275-1278.
- [13] **Zotto, A.D., Baratta, W., Sandri, M., Verardo, G., Rigo, P.** (2004). Cyclopentadienyl Ru^{II} Complexes as Highly Efficient Catalysts for the N-Methylation of Alkylamines by Methanol, *Eur. J. Inorg. Chem.*, 524-529.

- [14] **Concilio, C., Porzi, G.** (1981). Cyclization of .alpha.,.omega. aliphatic diamines and conversion of primary amines to symmetrical tertiary amines by a homogeneous ruthenium catalyst, *J. Org. Chem.*, 46, 1759-1760.
- [15] **Hollmann, D., Bahn, S., Tillack, A., Beller, M.** (2007). A General Ruthenium-Catalyzed Synthesis of Aromatic Amines, *Angew. Chem., Int. Ed.*, 46, 8291-8294.
- [16] **Hollmann, D., Bahn, S., Tillack, A., Beller, M.** (2008). N-Dealkylation of aliphatic amines and selective synthesis of monoalkylated aryl amines, *Chem. Commun.*, 3199-3201.
- [17] **Tsuji, Y., Shida, J., Takeuchi, R., Watanabe, Y.** (1984). The platinum complex catalyzed transformation of primary amine to secondary amin, *Chem. Lett.*, 13, 889-890.
- [18] **Diez-Gonzalez, S., Marion, N., Nolan, S.P.** (2009). N-Heterocyclic Carbenes in Late Transition Metal Catalysis, *Chem. Rev.*, 109, 3612–3676, (b) F.E. Hahn, M.C. Jahnke, *Heterocyclic Carbenes: Synthesis and Coordination Chemistry*, *Angew. Chem.*, 47 (2008) 3122–3172.
- [19] **Gnanamgari, D., Effiette, L.O.S., Nathan, D.S., Butler, C., Christopher, D. I., Robert, H.C.** (2009). *Iridium and Ruthenium Complexes with Chelating N-Heterocyclic Carbenes: Efficient Catalysts for Transfer Hydrogenation, β -Alkylation of Alcohols, and N-Alkylation of Amines*, *Organometallics*, 28, 321–325.
- [20] **Francys, E.F., Carmen, M.P., Valerga, P.** (2012). *Ruthenium(II) Picolyl-NHC Complexes: Synthesis, Characterization, and Catalytic Activity in Amine N-alkylation and Transfer Hydrogenation Reactions*, *Organometallics*, 31, 6868–6879.
- [21] **Karaca, E. Ö., Dehimat, Z. I., Yaşar, S., Gürbüz, N., Tebbani, D., Çetinkaya, B., Özdemir, İ.** (2021). Ru(II)-NHC catalysed N-Alkylation of amines with alcohols under solvent-free conditions, *Inorganica Chimica Acta*, Volume 520, 120294
- [22] **Yiğit, B., Karaca, E. Ö., Yiğit, M., Gürbüz, N., Aslan, H., & Özdemir, İ.** (2020). Active ruthenium(II)-NHC complexes for alkylation of amines with alcohols using solvent-free conditions. *Polyhedron*, 175, 114234.
- [23] **Yiğit, M., Karaca, E. Ö., Yiğit, B., Gürbüz, N., Özdemir, İ.** (2019). Ruthenium(II)- NHC- catalyzed (NHC = perhydrobenzimidazol- 2- ylidene) alkylation of amines using the hydrogen borrowing methodology under solvent- free conditions, *Transition Metal Chemistry*, 44:565-573.
- [24] **Padmavathi, V., Subbaiah, D. R. C. V., Mahesh, K., Lakshmi, T. R.** (2007). Synthesis and bioassay of amino-pyrazolone, amino-isoxazolone and amino-pyrimidinone derivatives. *Chem. Pharm. Bull.*, 55, 1704-1709, b) **Ansari, K. F., Lal, C.** (2009). Synthesis, physicochemical properties and antimicrobial activity of some new benzimidazole derivatives. *Eur. J. Med. Chem.*, 44, 2294-2298.
- [25] **M. Rehman, M. Imran, M. Arif, M. Farooq.** (2013). Mannich Base derivatives of Benzimidazole: Synthesis & Antimicrobial properties – *A Short Review World Applied Programming*, Vol (3), Issue (12), December, 558-564.
- [26] **R.G. Ingle, D.D. Magar.** (2011). Heterocyclic Chemistry of Bezimidazoles and PotentialActivities of Derivatives, *Int. J. Drug Res. Tech.* Vol. 1 (1) 26-32.
- [27] **Contreras, R., Flores-Parra, A., Mijangos, E., Téllez, F., Lopez-Sandoval, H., Barba-Behrens, N.** (2009). From mono to polydentate azole and benzazole

- derivatives, versatile ligands for main group and transition metal atoms; *Coordination Chemistry Reviews*, 253, 1979–1999.
- [28] Zhao, R., Tan, C., Xie, Y., Gao, C., Liu, H., Jiang, Y. (2011). One step synthesis of azo compounds from nitroaromatics and anilines, *Tetrahedron Let.*, 52, 3805–3809.
- [29] Gülcemal, S., Kahraman, S., Daran, J.C., Çetinkaya, E., Çetinkaya, B. (2009). The synthesis of oligoether-substituted benzimidazolium bromides and their use as ligand precursors for the Pd-catalyzed Heck coupling in water, *Journl. Organometallic Chem.*, 694, 3580–3589.
- [30] Walia, R., Hedaitullah, Md., Naaz, S.F., Iqbal, K., Lamba, HS. (2011). Benzimidazole Derivatives– an overview, *IJRPC*. 1(3), 2231-2781.
- [31] Hoffmann, K. *Imidazole and its derivatives*. Interscience Publishers, INC, New York, 1953.
- [32] a) Wright, J.B. (1951). *The Chemistry of Benzimidazoles*, Chem. Rev., 48, 397, b) Yılmaz, F. (2011). *Bazı yeni benzimidazol türevlerinin sentezi ve yapılarının aydınlatılması*, Yüksek Lisans Tezi, Rize Üniversitesi, Rize.
- [33] Çapan, İ. (2010) *Benzimidazol Sübstitüe 1,2,4-Triazol ve 1,3,4-Tiyadiazollerin Mikro Dalgı Destakli Sentezleri*, Yüksek Lisans Tezi, Erciyes Üniversitesi, Kayseri.
- [34] Stringfield, T.W., Somayajula, K.V., Muddiman, D.C., Flora, J.W., Shepherd, R.E. (2003). ^1H NMR and electrospray mass spectrometry of the mono-ionized bis(2,2'-bis(4,5-dimethylimidazole)chloronitrosylruthenium(II) complex $[\text{Ru}(\text{NO})\text{Cl}(\text{LH}_2)_2]^+$, $\text{LH}_2=2,2'$ -bis(4,5-dimethylimidazole), *Inorg. Chim. Acta*, 343, 317.
- [35] Soukharev, V.S., Ryabov, A.D., Csöregi, E. (2003). Synthesis, properties, and biosensor applications of cycloruthenated 2-phenylimidazoles, *J. Organomet. Chem.*, 668, 75.
- [34] Jiang, C.W. (2004). Homoleptic ruthenium (II) complexes containing asymmetric tridentate 2-(benzimidazole-2-yl)-1,10-phenanthroline like ligands: syntheses, Characterization and DNA binding, *J. Inorg. Biochem.*, 98, 1399.
- [37] Baitalik, S., Dutta, B., Nag, K. (2004). Spectroscopic and redox properties of $\text{Rh}^{\text{III}}\text{Ru}^{\text{II}}$ and $\text{Ru}^{\text{II}}\text{Ru}^{\text{II}}$ complexes derived from 2,2'-bipyridine, pyrazole-3,5-bis(benzimidazole) and 1,2,4-triazole-3,5-dicarboxylic acid as bridging ligands, *Polyhedron*, 23, 913.
- [38] Elgafi, S., Field, L.D., Messerle, B.A., Hambley, T.W., Turner, P. (1997). Synthesis of novel ruthenium complexes containing bidentate imidazole-based ligands, *J. Chem. Soc., Dalton Trans*, 2341.
- [39] Wang, Q., Du, W., Liu, T., Chai, H., Yu, Z. (2014). Ruthenium(II)–NNN complex catalyzed Oppenauer-type oxidation of secondary alcohols, *Tetrahedron Let.*, 55, 1585–1588.
- [40] Özdemir, İ., Çetinkaya, E., Çetinkaya, B., Çicek, M., Semeril, D., Bruneau, C., Dixneuf, P.H. (2004). Access to 3-Methyl-4-methylene-N-tosylpyrrolidine and 3,4-Dimethyl- N-tosylpyrrolidine by Ruthenium-Catalyzed Cascade Cycloisomerization/ Isomerization Reactions, *Eur. J. Inorg. Chem.* 418-422.
- [41] Şahin, N., Moll, H.E., Sémeril, D., Matt, D., Özdemir, İ., Kaya, C., Toupet, L. (2011). Synthesis and use of trans-dichlorido-tetrakis-(N-R-imidazole)nickel(II) complexes in Kumada–Tamao–Corriu cross-coupling reactions, *Polyhedron*, 30, 2051–2054.

- [42] **Özdemir, İ., Demir, S., Coşkun, F.** (2014). The first used half sandwich ruthenium(II) complexes bearing benzimidazole moiety for *N*-alkylation of amines with alcohols. *J. Organomet. Chem.* 755, 134-140.
- [43] **Şahin, N., Özdemir, N., Gürbüz, N., Özdemir, İ.** (2019). Novel *N*-Alkylbenzimidazole- Ruthenium (II) complexes: Synthesis and catalytic activity of *N*- alkylating reaction under solvent- free medium. *Applied Organometallic Chemistry*, 33, 4704.
- [44] **Çiçek, M., Gürbüz, N., Özdemir, N., Özdemir, İ., İspir, E.** (2021). Half-sandwich Ru(II) arene complexes bearing benzimidazole ligands for the *N*-alkylation reaction of aniline with alcohols in a solvent-free medium. *New J. Chem.*, 45, 11075–11085.
- [45] **Wöhler, F.** (2007). Ueber die künstliche Bildung des Harnstoffe. Poggendorfs, *Ann. Phys. Chem.* 12, 253-256
- [46] **Wittcoff, H. A.; Reuben, B. G.; Plotkin, J. S.** (2004). *Industrial Organic Chemicals*; Wiley-Interscience: Hoboken, NJ,
- [47] **Salvatore, R. N., Yoon C. H., Jung K. W.** (2001). Synthesis of secondary amines. *Tetrahedron* 57, 7785-7811.
- [48] **Olsen, C. A.; Franzyk, H.; Jaroszewski, J. W.** (2005). *N*-Alkylation reactions and indirect formation of amino functionalities in solid-phase synthesis, *Synthesis* 2631-2653.
- [49] **Hartwig, J. F. H.** (2008). Evolution of a fourth generation catalyst for the amination and thioetherification of aryl halides, *Acc. Chem. Res.* 41, 1534-1544,
- [50] **Perrin, D.D., Armarego, W.F.F., Perrin, D.R.** Purification of laboratory chemicals, Pergamon Press Ltd, Sec. Ed (1980)
- [51] **Bennett, M.A., Huang, T.N., Matheson, T.W., Smith, A.K.** η^6 -Hexamethylbenzene)Ruthenium Complexes, *Inorganic Syntheses*, 21 (1982) 74-78.
- [52] **Slimani, I., Mansour, L., Abutaha, N., Halim, A., Jameel Al-Tamimi, H., Gürbüz, N., Özdemir, İ., Hamdi, N.** (2020). Synthesis, structural characterization of silver(I)-NHC complexes and their antimicrobial, antioxidant and antitumor activities. *Journal of King Saud University-Science*, 32, 1544-1554.
- [53] **Nawaz, Z., Ullah, H., Gürbüz, N., Naveed Zafar, M., Verpoort, F., Nawaz Tahir, M., Özdemir, İ., Trovitch, R.J.** (2022). Benzimidazole-based *N*-heterocyclic carbene silver complexes as catalysts for the formation of carbonates from carbon dioxide and epoxides. *Molecular Catalysis*, 526, 112369.
- [54] **Stoe & Cie** (2002). X-Area Version 1.18 and X-RED32 Version 1.04. Stoe & Cie GmbH, Darmstadt, Germany.
- [55] **Burla, M.C., Caliandro, R., Carrozzini, B., Cascarano, G.L., Cuocci, C., Giacovazzo, C., Mallamo, M., Mazzone, A., Polidori, G.** (2015). Crystal structure determination and refinement via SIR2014, *J. Appl. Crystallogr.* 48 306–309.
- [56] **Sheldrick, G.M.** (2015). Crystal structure refinement with SHELXL, *Acta Crystallogr. C*, 71, 3–8.
- [57] **Malecki, J.G.** (2011). Synthesis, molecular and electronic structures of half-sandwich ruthenium(II) complexes with 2,2'-bis(4,5-dimethylimidazolyl) and 4,5-diphenylimidazole ligand, *J. Coord. Chem.* 64, 390–399.
- [58] **Nazarov, A.A., Gardini, D., Baquié, M., Juillerat-Jeanneret, L., Serkova, T.P., Shevtsova, E.P., Scopelliti, R., Dyson, P.J.** (2013). Organometallic

anticancer agents that interfere with cellular energy processes: a subtle approach to inducing cancer cell death Dalton Trans. 42, 2347–2350.



ÖZGEÇMİŞ

Ad-Soyad : Funda Doğan Karabekmez

ÖĐRENİM DURUMU:

- **Lisans** : 2009 yılı İnönü Üniversitesi, Fen Edebiyat Fakültesi, Kimya Bölümü

MESLEKİ DENEYİM:

- 2010-2013 Kimya Öğretmeni olarak çalıştı.

YÜKSEK LİSANS TEZİNDEN TÜRETİLEN ÇALIŞMALAR

- F.D. Karabekmez, E. Ö. Karaca, N. Gürbüz, İ. Özdemir, “*Benzimidazol Ru(II) arene complexes for the N-alkylation reaction of aniline with alcohols*”, 8th National Catalysis Conference, NCC8 September 9-12/2021, Ankara.