

T.C.
İNÖNÜ ÜNİVERSİTESİ
FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ

AZOT KOORDİNE METAL KARBONİL KOMPLEKSLERİ

FEYZULLAH COŞKUN

YÜKSEK LİSANS TEZİ
KİMYA ANABİLİMDALI

MALATYA
HAZİRAN 2014

Onay Sayfası

Tezin Başlığı: Azot Koordine Metal Karbonil Kompleksleri

Tezi Hazırlayan: Feyzullah COŞKUN

Sınav Tarihi: 22.08.2014

Yukarıda adı geçen tez jüri üyemizce değerlendirilerek Kimya Ana Bilim Dalında Yüksek Lisans Tezi olarak kabul edilmiştir.

Sınav Jüri Üyeleri

Tez Danışmanı: Doç. Dr. Serpil DEMİR

.....

İnönü Üniversitesi

Prof. Dr. Bülent ALICI

.....

İnönü Üniversitesi

Prof. Dr. İsmail ÖZDEMİR

.....

İnönü Üniversitesi

Prof. Dr. Mehmet ALPASLAN

Enstitü Müdürü

ONUR SÖZÜ

Yüksek Lisans Tezi olarak sunduğum “Azot koordine metal karbonil kompleksleri” başlıklı bu çalışmanın bilimsel ahlak ve geleneklere aykırı düşecek bir yardıma başvurmaksızın tarafımdan yazıldığını ve yararlandığım bütün kaynakların, hem metin hem de kaynakçada yöntemine uygun biçimde gösterilenlerden oluştuğunu belirtir, bunu onurumla doğrularım.

Feyzullah COŞKUN

ÖZET

Yüksek Lisans Tezi

AZOT KOORDİNE METAL KARBONİL KOMPLEKSLERİ

Feyzullah COŞKUN

İnönü Üniversitesi
Fen Bilimleri Enstitüsü
Kimya Anabilim Dalı

xviii+98 sayfa

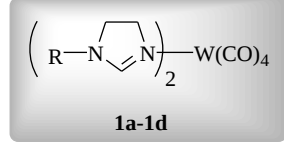
2014

Danışman: Doç. Dr. Serpil DEMİR

VIB grubu karbonil kompleksleri pek çok yıldır ilgi odağı olmuştur. Bu kompleksler çok farklı kullanım alanları sergilemektedir. Özellikle molibden karbonil kompleksleri katalizör olarak kullanılır. Son zamanlarda metal karbonil kompleksleri tedavide CO-salınım özelliği gösteren moleküller (CORMS) olarak biyolojik denemelerde kullanılmıştır. Çalışmamızda ligant olarak N-süstitüye imidazolin ve N-süstitüye benzimidazol içeren metal karbonil komplekslerinin sentezlerini gerçekleştirildi. Bu komplekslerin yapıları spektroskopik yöntemlerle aydınlatıldı.

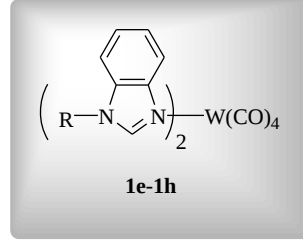
Yapılan çalışmalar üç başlıkta özetlenebilir:

- 1) *N*-süstitüye imidazolin ve *N*-süstitüye benzimidazol bileşiklerinin $W(CO)_6$ ile etkileşimi ile iki tane *N*-koordine ligant (L) ve 4 tane CO ligantı içeren 8 adet yeni $L_2W(CO)_4$ tipi kompleksler sentezlendi (**1a-1h**). Yeni komplekslerin yapıları uygun spektroskopik yöntemlerle aydınlatıldı.



R

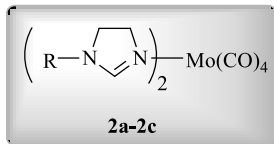
- | | |
|-----------|----------------------------|
| 1a | $CH_2C_6H_4(CH_3)-4$ |
| 1b | $CH_2C_6H(CH_3)_4-2,3,5,6$ |
| 1c | $CH_2C_6H_4(Cl)-4$ |
| 1d | $CH_2C_6H_3CH_3-3,5$ |



R

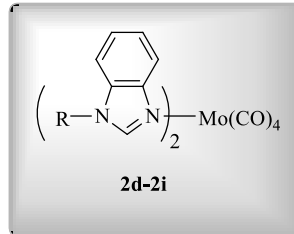
- | | |
|-----------|-----------------------------|
| 1e | $CH_2C_6H_4(C(CH_3)_3)-4$ |
| 1f | $CH_2C_6H_4(CH_3)-4$ |
| 1g | $CH_2C_6H_4(Cl)-2$ |
| 1h | $CH_2C_6(CH_3)_5-2,3,4,5,6$ |

- 2) *N*-süstitüye imidazolin ve *N*-süstitüye benzimidazol bileşiklerinin $Mo(CO)_6$ ile etkileşimi ile iki tane *N*-koordine ligant (L) ve 4 tane CO ligantı içeren 9 adet yeni $L_2Mo(CO)_4$ tipi kompleksler sentezlendi (**2a-2i**). Yeni komplekslerin yapıları uygun spektroskopik yöntemlerle aydınlatıldı.



R

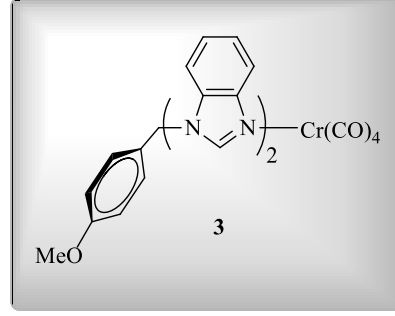
- | | |
|-----------|----------------------------|
| 2a | $CH_2C_6H_4(Cl)-4$ |
| 2b | $CH_2C_6H(CH_3)_4-2,3,5,6$ |
| 2c | $CH_2C_6H_4(CH_3)-4$ |



R

- | | | | |
|-----------|---------------------|-----------|------------------------------|
| 2d | $CH_2C_6H_4(Cl)-2$ | 2g | $CH_2C_6H_4(Cl)-4$ |
| 2e | $CH_2C_6H_4(OMe)-4$ | 2h | $CH_2CH_2OC_6H_4(OC_2H_5)-2$ |
| 2f | $CH_2C_6H_5$ | 2i | $CH_2C_6H_3(Cl_2)-3,4$ |

3) 4-metoksibenzilbenzimidazol ligantının (L) $\text{Cr}(\text{CO})_6$ ile etkileşiminden $\text{L}_2\text{Cr}(\text{CO})_4$ tipi kompleks sentezlendi (3). Yeni kompleksin yapısı uygun spektroskopik yöntemlerle aydınlatıldı.



ANAHTAR KELİMELELER: *N*-süstitüye imidazolin,*N*-süstitüye benzimidazol, karbonil kompleksi, VIB grubu metal karbonilleri

ABSTRACT

M.Sc. Thesis

NITROJEN COORDINATED METAL CARBONYL COMPLEXES

Feyzullah COŞKUN

Inonu University
Graduate School of Natural and Applied Sciences
Chemistry Department

xviii+98 pages

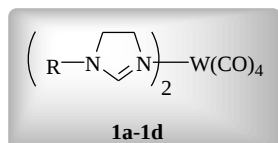
2014

Supervisor: Assoc. Prof. Serpil DEMİR

The Group VI carbonyl complexes have been of interest for many years. These complexes are used in a number of different roles. Especially molybdenum carbonyl complexes have been used as catalysts. Recently metal carbonyls complexes have been used for biological assays as therapeutic CO-release molecules (CORMs). In this work, we prepared metal carbonyl complexes bearing N-substituted imidazoline and N-substituted benzimidazole as ligand . The structures of these complexes were elucidated with spectroscopic methods.

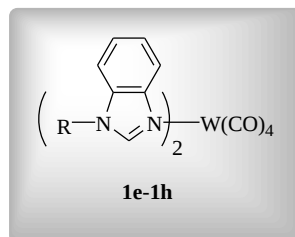
The studies summarized in four categories:

1) A new 8 number $L_2W(CO)_4$ type complexes bearing 2 number *N*-coordinated ligand (L) and 4 number CO ligand were synthesized from treatment with $W(CO)_6$ of *N*-substituted imidazoline and *N*-substituted benzimidazole (**1a-1h**). The structures of new complexes were elucidated with appropriate spectroscopic methods.



R

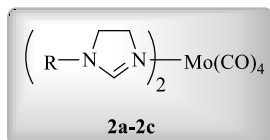
- | | |
|-----------|-----------------------------|
| 1a | $CH_2C_6H_4(CH_3)$ -4 |
| 1b | $CH_2C_6H(CH_3)_4$ -2,3,5,6 |
| 1c | $CH_2C_6H_4(Cl)$ -4 |
| 1d | $CH_2C_6H_3CH_3$ -3,5 |



R

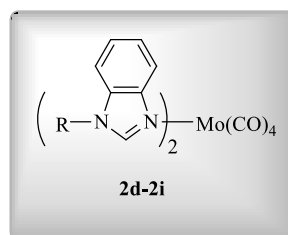
- | | |
|-----------|------------------------------|
| 1e | $CH_2C_6H_4(C(CH_3)_3)$ -4 |
| 1f | $CH_2C_6H_4(CH_3)$ -4 |
| 1g | $CH_2C_6H_4(Cl)$ -2 |
| 1h | $CH_2C_6(CH_3)_5$ -2,3,4,5,6 |

2) A new 9 number $L_2Mo(CO)_4$ type complexes bearing 2 number *N*-coordinated ligand (L) and 4 number CO ligand were synthesized from treatment with $Mo(CO)_6$ of *N*-substituted imidazoline and *N*-substituted benzimidazole (**2a-2i**). The structures of new complexes were elucidated with appropriate spectroscopic methods.



R

- | | |
|-----------|-----------------------------|
| 2a | $CH_2C_6H_4(Cl)$ -4 |
| 2b | $CH_2C_6H(CH_3)_4$ -2,3,5,6 |
| 2c | $CH_2C_6H_4(CH_3)$ -4 |

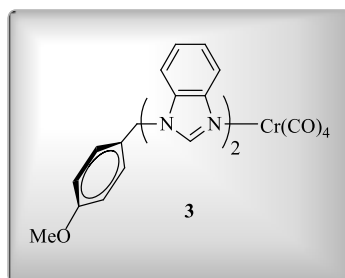


R

- | | | | |
|-----------|----------------------|-----------|-------------------------------|
| 2d | $CH_2C_6H_4(Cl)$ -2 | 2g | $CH_2C_6H_4(Cl)$ -4 |
| 2e | $CH_2C_6H_4(OMe)$ -4 | 2h | $CH_2CH_2OC_6H_4(OC_2H_5)$ -2 |
| 2f | $CH_2C_6H_5$ | 2i | $CH_2C_6H_3(Cl_2)$ -3,4 |

3) $L_2Cr(CO)_4$ type complex was synthesized from treatment with $Cr(CO)_6$ of 4-metoksibenzilbenzimidazole ligand (**3**). The structure of new complexe was elucidated with appropriate spectroscopic methods.

.



KEYWORDS: *N*-substituted imidazoline, *N*-substituted benzimidazole, carbonyl complex, group VIB metal carbonyl

TEŞEKKÜR

Çalışma boyunca ilminden faydalandığım, insani ve ahlaki değerleri ile de örnek edindiğim, yanında çalışmaktan onur duyduğum ve ayrıca tecrübelerinden yararlanırken göstermiş olduğu hoşgörü ve sabırdan dolayı değerli hocam, sayın Doç. Dr. Serpil DEMİR’e teşekkür ederim.

Tez çalışmamın her aşamasında bilgi ve yardımlarını esirgemeyen hocalarım sayın Prof. Dr. İsmail ÖZDEMİR, Prof. Dr. Nevin GÜRBÜZ ve Prof. Dr. Bülent ALICI’ya teşekkürlerimi sunarım.

TÜBİTAK tarafından 112T320 nolu proje ile desteklenen bu çalışmanın yapılmasında her konuda destek veren proje yürütücüsü Ordu Üniversitesi öğretim üyesi Yrd. Doç. Dr. Elvan ÜSTÜN’e teşekkür ederim.

Yeni bileşiklerin sentezinde ve deneysel çalışmalar sırasında katkı sağlayarak desteklerini sunan Arş. Gör. Murat KALOĞLU’na teşekkür ederim. Bazı komplekslerin IR spektrumunun alımında desteğini gördüğümüz Cumhuriyet Üniversitesi’nden Dr. Neslihan ŞAHİN’e teşekkür ederim.

Tez çalışmalarım boyunca manevi desteğini bir an olsun esirgemeyen Zeynel ŞAHİN’e teşekkür ederim

Bugünlere gelene kadar hayatımda çok büyük emekleri olan, her konuda desteklerini arkamda hissettiğim ve beni başarıya teşvik eden değerli AİLEM’e özellikle ANNEM’e teşekkürlerimi sunmayı bir borç bilirim.

Bu çalışmayı gerçekleştirmemde 2014/05 no’lu “Azot koordine metal kompleksleri” başlıklı proje ile finansal destek sunan İnönü Üniversitesi Bilimsel Araştırma Projeleri Birimine teşekkürlerimi sunarım.

İÇİNDEKİLER

ONUR SÖZÜ	i
ÖZET	ii
ABSTRACT	v
TEŞEKKÜR	viii
İÇİNDEKİLER	ix
ŞEKİLLER DİZİNİ	xii
ŞEMALAR DİZİNİ	xiii
ÇİZELGELER DİZİNİ	xvi
TABLO DİZİNİ	xvii
KISALTMALAR	xviii
1.GİRİŞ VE KURAMSAL TEMELLER	1
1.1. Metal Karbonillerde Bağlanma	4
1.1.1. C-O Gerilme frekansını etkileyen faktörler	6
1.1.1.1. Metalin yükü	6
1.1.1.2. Karbonilin metale bağlanma şekli	6
1.1.1.3. Karbonile trans konumdaki ligandın π bağı oluşturma yeteneği	7
1.2. Metal Karbonillerin Sentezi	8
1.2.1. Doğrudan katılım	8
1.2.2. Redüktif karbonilasyon	8
1.2.3. Fotokimyasal yöntemle sentezi	9
1.2.4. Sodyum borhidrür katalizli tepkime	10
1.2.5. Metal karbonil hidrür kompleksinin sentezi	11
1.2.6. Karbonil metalatların sentezi	12
1.2.7. Kalkojen metal karbonillerin sentezi	12
1.2.8. Karbonil alken komplekslerinin sentezi	14
1.2.9. Siklopentadienil ligantlı metal karbonillerin sentezi	14
1.3. Metal Karbonillerin Uygulama Alanları	15
1.3.1. Hidrojenasyon	15

1.3.2. Olefinlerin izomerizasyonu	16
1.3.3. Okso (hidroformilasyon) prosesi	17
1.3.4. Monsanto prosesi	18
1.3.5. Cativa prosesi	20
1.3.6. Pauson-Khand tepkimesi.....	21
1.4. Azoller.....	23
1.4.1. İmidazol.....	24
1.4.2. İmidazolin	26
1.4.3. Benzimidazol.....	28
1.5. Azol-metal kompleksleri ve özellikleri.....	31
1.6 Karbonil azol metal kompleksleri ve özellikleri	32
1.7. Çalışmanın Amacı.....	37
2. MATERYAL YÖNTEM	38
2.1. <i>N</i> -süstitüye İmidazolin Sentezi	39
2.2. <i>N</i> -süstitüye Benzimidazol Sentezi	40
2.3. <i>N</i> -Süstitüye Ligantların VIB Grubu Karbonil Kompleksleri ile Etkileşimi	41
2.3.1 <i>N</i> -süstitüye metal karbonil tungsten komplekslerinin sentezi.....	41
2.3.1.1. Tetrakarbonilbis(<i>N</i> -(4-metilbenzil)imidazolin)tungsten(0), 1a, sentezi ...	41
2.3.1.2. Tetrakarbonilbis(<i>N</i> -(2,3,4,5,6-tetrametilbenzil)imidazolin)tungsten(0), 1b, sentezi.....	42
2.3.1.3. Tetrakarbonilbis(<i>N</i> -(4-klorbenzil)imidazolin)tungsten (0), 1c, sentezi ...	42
2.3.1.4. Tetrakarbonilbis(<i>N</i> -((3,5-dimetilbenzil)imidazolin)tungsten(0), 1d, sentezi.....	43
2.3.1.5. Tetrakarbonilbis(<i>N</i> -(4-terciyerbütilbenzil))benzimidazol tungsten(0), 1e, sentezi.....	43
2.3.1.6. Tetrakarbonilbis(<i>N</i> -(4-metilbenzil)benzimidazol)tungsten(0), 1f, sentzi	44
2.3.1.7. Tetrakarbonilbis(<i>N</i> -(2-klorbenzil)benzimidazol)tungsten(0), 1g, sentezi	44

2.3.1.8.	Tetrakarbonilbis(<i>N</i> -(2,3,4,5,6pentametilbenzil)benzimidazol)tungsten(0), 1h, sentezi.....	45
2.3.2.	<i>N</i> -Süstitüye metal karbonil molibden komplekslerinin sentezi	45
2.3.2.1.	Tetrakarbonilbis(<i>N</i> -(4-klorbenzil)imidazolin)molibden(0), 2a, sentezi ..	46
2.3.2.2.	Tetrakarbonilbis(<i>N</i> -(2,3,5,6-tetrametilbenzil)imidazolin) molibden(0), 2b, sentezi.....	46
2.3.2.3.	Tetrakarbonilbis(<i>N</i> -(4-metilbenzil)imidazolin)molibden(0), 2c, sentezi	47
2.3.2.4.	Tetrakarbonilbis(<i>N</i> -(2-klorbenzil)benzimidazol)molibden(0), 2d, sentezi.....	47
2.3.2.5.	Tetrakarbonilbis(<i>N</i> -(4-metoksibenzil)benzimidazol) molibden(0), 2e, sentezi.....	48
2.3.2.6.	Tetrakarbonilbis(<i>N</i> -(benzil)benzimidazol)molibden(0), 2f, sentezi	48
2.3.2.7.	Tetrakarbonilbis(<i>N</i> -(4-klorbenzil)benzimidazol)molibden(0), 2g, sentezi.....	49
2.3.2.8.	Tetrakarbonilbis(<i>N</i> -(2-(2-etoksifenoksi)etil)benzimidazol)molibden(0), 2h, sentezi.....	49
2.3.2.9.	Tetrakarbonilbis(<i>N</i> -(3,4-diklorbenzil)benzimidazol)molibden(0),2i, sentezi.....	50
2.3.3.	<i>N</i> -Süstitüye metal karbonil krom kompleksinin sentezi	50
2.3.3.1.	Tetrakarbonilbis(<i>N</i> -(4-metoksibenzil)benzimidazol)krom(0), 3, sentezi	50
3.	ARAŞTIRMA BULGULARI VE TARTIŞMA	51
3.1.	<i>N</i> -Süstitüye metal karbonil tungsten komplekslerinin sentezi	52
3.2.	<i>N</i> -Süstitüye metal karbonil molibden komplekslerinin sentezi.....	68
3.3.	<i>N</i> -Süstitüye metal karbonil krom kompleksinin sentezi.....	83
4.	SONUÇ VE ÖNERİLER	87
5.	KAYNAK	88
	ÖZGEÇMİŞ.....	98

ŞEKİLLER DİZİNİ

Şekil 1.1. Tetrakarbonil nikelin gösterimi	2
Şekil 1.2. Karbonile ait moleküler orbital diyagramı.....	5
Şekil 1.3. Karbonilin metale bağlanmasındaki farklılığı gösteren IR aralıkları	7
Şekil 3.1. 1a bileşiğine ait ^1H ve ^{13}C NMR spektrumları	53
Şekil 3.2. 1a bileşiğine ait IR spektrumu	54
Şekil 3.3. 1b bileşiğine ait ^1H ve ^{13}C NMR spektrumları	55
Şekil 3.4. 1b bileşiğine ait IR spektrumu	56
Şekil 3.5. 1c bileşiğine ait ^1H ve ^{13}C NMR spektrumları.....	57
Şekil 3.6. 1c bileşiğine ait IR spektrumu	58
Şekil 3.7. 1d bileşiğine ait ^1H ve ^{13}C NMR spektrumları	59
Şekil 3.8. 1d bileşiğine ait IR spektrumu	60
Şekil 3.9. 1e bileşiğine ait ^1H ve ^{13}C NMR spektrumları.....	61
Şekil 3.10. 1e bileşiğine ait IR spektrumu	62
Şekil 3.11. 1f bileşiğine ait ^1H ve ^{13}C NMR spektrumları	63
Şekil 3.12. 1f bileşiğine ait IR spektrumu.....	64
Şekil 3.13. 1g bileşiğine ait ^1H ve ^{13}C NMR spektrumları	65
Şekil 3.14. 1g bileşiğine ait IR spektrumu	66
Şekil 3.15. 1g bileşiğine ait kütle spektrumu	67
Şekil 3.16. 1h bileşiğine ait IR spektrumu	68
Şekil 3.17. 2a bileşiğine ait ^1H ve ^{13}C NMR spektrumları	69
Şekil 3.18. 2a bileşiğine ait IR spektrumu	70
Şekil 3.19. 2b bileşiğine ait ^1H ve ^{13}C NMR spektrumları	71
Şekil 3.20. 2b bileşiğine ait IR spektrumu	72
Şekil 3.21. 2c bileşiğine ait ^1H ve ^{13}C NMR spektrumları.....	73
Şekil 3.22. 2d bileşiğine ait IR spektrumu	75
Şekil 3.23. 2e bileşiğine ait IR spektrumu	76
Şekil 3.24. 2f bileşiğine ait ^1H ve ^{13}C NMR spektrumları	77
Şekil 3.25. 2f bileşiğine ait IR spektrumu.....	78
Şekil 3.26. 2g bileşiğine ait IR spektrumu	79
Şekil 3.27. 2h bileşiğine ait IR spektrumu	80
Şekil 3.28. 2i bileşiğine ait ^1H ve ^{13}C NMR spektrumları	81
Şekil 3.29. 2i bileşiğine ait IR spektrumu	82
Şekil 3.30. 3 bileşiğine ait ^1H ve ^{13}C NMR spektrumları	84
Şekil 3.31. 3 bileşiğine ait IR spektrumu	85
Şekil 3.32. 3 bileşiğine ait kütle spektrumu	85

ŞEMALAR DİZİNİ

Şema 1.1. Saf nikelin eldesi	1
Şema 1.2. Mononükleer karbonil kompleksleri	3
Şema 1.3. Karbonilin metale bağlanma şekilleri	3
Şema 1.4. İki ve çok çekirdekli metal karboniller	4
Şema 1.5. Metal karbonillerde orbital etkileşimini gösteren bağlanma.....	5
Şema 1.6. Doğrudan katılım yöntemi ile metal karbonil sentezi	8
Şema 1.7. Redüktif karbonilasyonla metal karbonil sentezi	9
Şema 1.8. Fotokimyasal yolla metal karbonil sentezi.....	9
Şema 1.9. Metal karbonillerin fotokimyasal tepkime ile ligant süstitüsüyonu	10
Şema 1.10. NaBH ₄ katalizli karbonil metal kompleks sentezi.....	11
Şema 1.11. Hieber Tepkimesi	12
Şema 1.12. Karbonil metalatların sentezi	12
Şema 1.13. Hieber tepkimesi sonucu elde edilen komplekse kalkojen modifiyesi yaparak yeni kompleks oluşumu.....	12
Şema 1.14. Kalkojen içeren rutenyum karbonil sentezi.....	13
Şema 1.15. [Te{Cr(CO) ₅ } ₂] ²⁻ ve [Te{Cr(CO) ₅ } ₃] ²⁻ komplekslerinin sentezi	13
Şema 1.16. Grup 6 metallerinin karbonil alken komplekslerinin fotokimyasal	
sentezi.....	14
Şema 1.17. Fe ₂ (CO) ₄ (η ⁵ -C ₅ H ₅) ₂ oluşum tepkimesi.....	14
Şema 1.18. Fe ₂ (CO) ₄ (η ⁵ -C ₅ H ₅) ₂ oluşum mekanizması	15
Şema 1.19. Metal karbonil katalizliğinde norbornadienin hidrojenasyonu	15
Şema 1.20. 1,5,9-siklododesatrienin rutenyum karbonil kompleksi katalizörlüğünde hidrojenasyonu.....	16
Şema 1.21. Bikarboksilik asitlerin rutenyum karbonil katalizli hidrojenasyonu	16

Şema 1.22. 6B grubu metallerin olefin izomerizasyonu	17
Şema 1.23. Hidroformilasyon Tepkimesi	17
Şema 1.24. İridyum ve rodyum karbonil fosfin katalizörünün sentezi ve uygulaması	18
Şema 1.25. Rh(I) ₂ (CO) ₂ katalizörlüğünde asetik asit oluşum mekanizması (Monsanto mekanizması).....	19
Şema 1.26. Ir(I) ₂ (CO) ₂ katalizörlüğünde asetik asit oluşum mekanizması (Cativa mekanizması).....	21
Şema 1.27. Pauson-Khand tepkimesi.....	22
Şema 1.28. Pauson-Khand mekanizması	22
Şema 1.29. TMANO kullanılarak gerçekleştirilen Pauson-Khand reaksiyonu	23
Şema 1.30. Azol türevleri	23
Şema 1.31. İmidazolin sentezine ait tepkimeler.....	26
Şema 1.32. Asetal yöntemi ile imidazolin sentezi	27
Şema 1.33. 2-süstitüye imidazolin sentezi	27
Şema 1.34. Aldehit ve etilendiaminden 2-süstitüye imidazolin sentezi	27
Şema 1.35. Olefin ve aminden 2-süstitüye imidazolin sentezi	28
Şema 1.36. NHC ve azol ligantlı Nikel kompleksinin sentezi.....	31
Şema 1.37. XXIII ve XXIV katalizörlerinin indol ile 2-nitrovinilbenzen tepkimesini katalizlemesi.....	31
Şema 1.38. XXIV kompleksinin indol ve β-nitrostirenin Friedel crafts tepkimesini katalizlemesi.....	31
Şema 1.39. Katalizör destekli benzil alkol ile anilinin N-alkilasyonu.....	32
Şema 1.40. mono ve binükleer pirazin kompleksler	32
Şema 1.41. Tungsten karbonil pirazin fosfit kompleksinin sentezi	33
Şema 1.42. Piridilbenzoksazol ve piridilbenzotiyazol ligantlı VIB grubu metal Komplekslerinin sentezi.....	34

Şema 1.43. <i>N</i> -koordine ligantlı rutenyum karben katalizörlü amit oluşum tepkimesi.....	35
Şema 1.44. İmidazol ligantlı metal karbonil kompleksinin sentezi	36
Şema 1.45. CORMs olarak kullanılan komplekslerden bazıları	36
Şema 3.1. Yeni sentezlenen <i>N</i> -koordine ligantlı VIB grubu metal karbonilleri.....	51
Şema 3.2. Sentezlenen <i>N</i> -koordine ligantlı tungsten karbonil kompleksleri.....	52
Şema 3.3. Sentezlenen <i>N</i> -koordine ligantlı molibden karbonil kompleksleri	68
Şema 3.4. Sentezlenen <i>N</i> -koordine ligantlı krom karbonil kompleksi.....	83

ÇİZELGELER DİZİNİ

Çizelge 3.1. 1a bileşiğine ait ^1H ve ^{13}C NMR verileri	53
Çizelge 3.2. 1b bileşiğine ait ^1H ve ^{13}C NMR verileri	55
Çizelge 3.3. 1c bileşiğine ait ^1H ve ^{13}C NMR verileri	57
Çizelge 3.4. 1d bileşiğine ait ^1H ve ^{13}C NMR verileri	59
Çizelge 3.5. 1e bileşiğine ait ^1H ve ^{13}C NMR verileri	61
Çizelge 3.6. 1f bileşiğine ait ^1H ve ^{13}C NMR verileri	63
Çizelge 3.7. 1g bileşiğine ait ^1H ve ^{13}C NMR verileri	65
Çizelge 3.8. 2a bileşiğine ait ^1H ve ^{13}C NMR verileri	69
Çizelge 3.9. 2b bileşiğine ait ^1H ve ^{13}C NMR verileri	71
Çizelge 3.10. 2c bileşiğine ait ^1H ve ^{13}C NMR verileri	73
Çizelge 3.11. 2f bileşiğine ait ^1H ve ^{13}C NMR verileri	77
Çizelge 3.12. 2i bileşiğine ait ^1H ve ^{13}C NMR verileri	81
Çizelge 3.13. 3 bileşiğine ait ^1H ve ^{13}C NMR verileri	84

TABLO DİZİNİ

Tablo 1.1. Bazı komplekslerde karbonile ait titreşim değerleri	6
Tablo 1.2. Karbonilin metale bağlanma şekliyle değişen gerilme titreşim değerleri...	7
Tablo 1.3. Karbonile trans konumundaki grubun C-O titreşim frekansına etkisi.....	8
Tablo 1.4. Monsanto prosesinde kullanılan katalizörlerin karşılaştırması.....	19
Tablo 1.5. Rutenyum karbonil kompleksi katalizörlüğünde oksidasyon uygulama sonuçları.....	34

KISALTMALAR

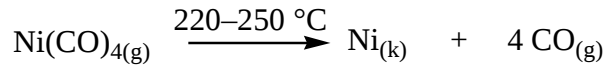
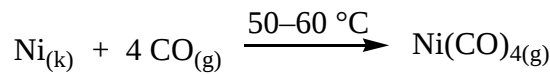
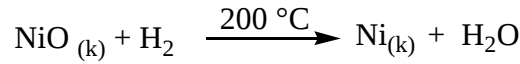
NHC	<i>N</i> -heterosiklik karben
HOMO	En yüksek enerjili boş moleküler orbital
LUMO	En düşük enerjili moleküler orbital
UV	Morötesi ışınım ya da ultraviyole
L	Ligant
THF	Tetrahidrofuran
VE	Valans elektron
Ph	Fenil
MeCN	Asetonitril
NBD	Norbornadien
PBu ₃	Tribütilfosfin
DCM	Diklormetan
NMO	N-metilmorfolin-N-oksit
TMANO	Trimetilaminoksit
TBS	Terbütildimetilsilil
Pyz	Pirazin
CORMs	CO salan moleküller
e.n.	Erime noktası
r.t.	Oda sıcaklığı
FT-IR	Fourier dönüşümlü kızılötesi spektroskopisi
NMR	Nükleer manyetik rezonans

1.GİRİŞ VE KURAMSAL TEMELLER

Karbonmonoksit renksiz ve kokusuz bir gazdır. Yanmalı motorlarda da olduğu gibi karbon içerikli bileşiklerin kısmen oksitlenmesiyle oluşmaktadır. Yüksek konsantrasyonlarda karbonmonoksit insanlar ve hayvanlar için toksiktir.

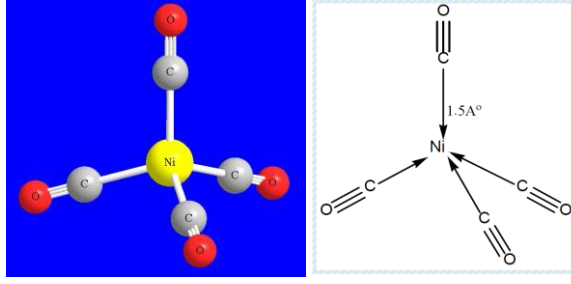
Karbonilin ligand olarak kullanıldığı organometalik bileşiklere metal karboniller denir. İlk metal karbonil kompleksleri $[\text{Pt}(\text{CO})_2\text{Cl}_2]$, $[\text{Pt}_2(\text{CO})_4\text{Cl}_4]$ ve $[\text{Pt}_2(\text{CO})_3\text{Cl}_4]$ Schützenbergl tarafından 1868 yılında sentezlenmiş olmasına rağmen ilk ikili metal karbonil bileşiğı 1890 yılında L. Mond tarafından sentezlenen $\text{Ni}(\text{CO})_4$ kompleksidir [1-3].

1884 yılında Ludwing Mond nikel vanaların CO tarafından korozyona uğradığını farkederek nikel tozunu CO akımı altında ısıtıp $\text{Ni}(\text{CO})_4$ olan ilk metal karbonil kompleksinin sentezlemiştir. Ayrıca daha fazla ısıtmayla $\text{Ni}(\text{CO})_4$ ün parçalandığını ve saf nikel verdiğini de bulmuştur. Bugün hala kullanılan bu nikel rafinasyon işlemi Mond prosesi olarak bilinmektedir. Bu işlem 19. yy sonlarına doğru ticari olarak kullanılmaya başlanmıştır [4]. (Şema 1.1)



Şema 1.1. Saf nikelin eldesi

Net bir dipol momente sahip olmayan $\text{Ni}(\text{CO})_4$ ün moleküller arası kuvvetleri nispeten zayıf olduğundan oda sıcaklığında sıvıdır. (Şekil 1.1)



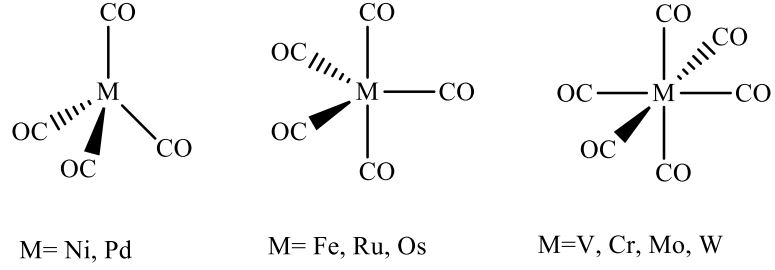
Şekil 1.1. Tetrakarbonil nikelin gösterimi

İlk metal karbonil bileşiğinin hemen endüstriyel uygulama bulması, diğer metallerin karbonil bileşiklerinin elde edilmesinde itici güç oluşturmuştur ve kısa zamanda bugün bilinen ikili metal karbonillerin hemen hemen hepsi sentezlenmiştir.

Metal karboniller, kolay elde edilebilir ve kızılötesi spektroskopisi ile kolay izlenebilir olmalarından dolayı, kısa zamanda çok ayrıntılı bir şekilde incelenmiş ve geniş uygulama alanı bulmuştur. Günümüzde hemen hemen bütün geçiş metallerinin karbonil kompleksleri bilinmektedir [5].

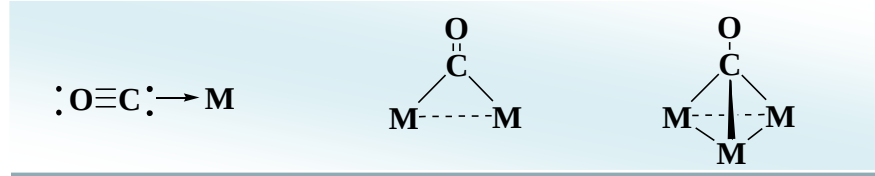
Metal karbonillerin çoğunun erime ve kaynama noktaları oldukça düşük uçucu bileşiklerdir ve vakumda kolaylıkla süblimleşirler. Özellikle tetrakarbonilnikel(0) ve pentakarbonildemir(0) gibi uçucu olan sıvı metal karboniller son derece zehirlidir bu bileşiklerle çok dikkatli ve kapalı sistemde çalışılmalıdır. Zehirli olmalarının nedeni, kararlı olmamalarından kaynaklıdır. Kolaylıkla parçalanarak karbon monoksit gazı oluştururlar. Karbon monoksitin demirdeki hemoglobini bloke ederek kanda oksijen taşımamasını engellediği çok iyi bilinmektedir. Bu bileşiklerin solunan havaya karışmaması için çok dikkatli olmak gerekir.

Metal karboniller, tek çekirdekli ve çok çekirdekli metal karboniller olmak üzere iki grupta sınıflandırılır. $M(CO)_n$ genel formülü ile gösterilebilen tek çekirdekli metal karbonillerde M-C-O grupları daima doğrusaldır. Bu nedenle $Ni(CO)_4$ tetrahedral, $M(CO)_5$ (M: Fe, Os, Ru) trigonal bipramit ve $M(CO)_6$ (M: Cr, Mo, V, W) oktahedral yapıya sahiptir [6]. (Şema 1.2)



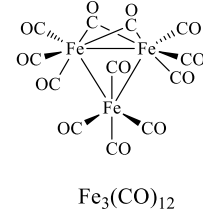
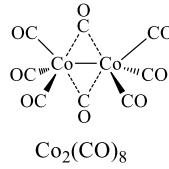
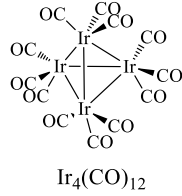
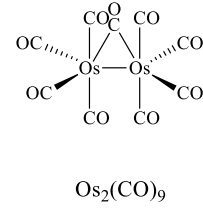
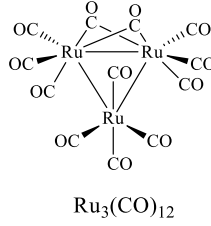
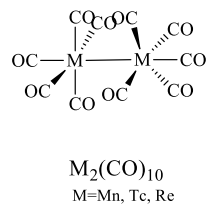
Şema 1.2. Mononükleer karbonil kompleksleri

$M_m(\text{CO})_n$ genel formülü ile gösterilebilen çok çekirdekli metal karbonillerde M-CO bağlarının yanı sıra M-M bağları da vardır. Bu tür metal karboniller uç ve köprülü metal karboniller olmak üzere iki gruba ayrılır. Çok çekirdekli uç metal karboniller metal-metal bağları içerirler. (Şema 1.3)



Şema 1.3. Karbonilin metale bağlanma şekilleri

Bunlara örnek olarak iki çekirdekli, üç çekirdekli, ve dört çekirdekli kompleksler verilebilir. Köprülü metal karbonillerde metal-metal bağlarının yanı sıra karbonil köprüleri de bulunmaktadır [7]. (Şema 1.4)



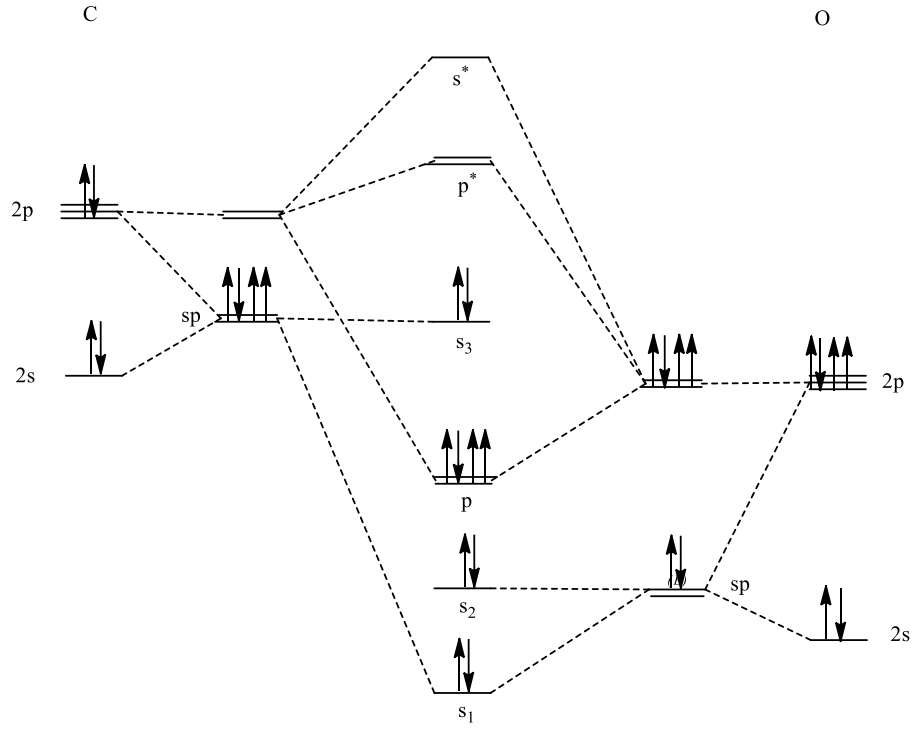
Şema 1.4. İki ve çok çekirdekli metal karboniller

Uç ya da köprü konumunda hangisi daha kararlı ise kompleks onu tercih edecektir. Karbonil ligandının iki büyük metal atomu arasında köprü olması güçtür. Çünkü köprü ile oluşacak metal-karbon bağları gereğinden fazla uzun olmak zorunda kalır ve bağ zayıf olur. Dolayısı ile metal atomu ne kadar büyükse, doğrusal yapı o derece tercih edilir. Örneğin $Fe_3(CO)_{12}$ kompleksinde iki karbonil köprü yaparken, $Ru_3(CO)_{12}$ ve $Os_3(CO)_{12}$ komplekslerinde köprü yapan CO grubu yoktur. Yine $Co_4(CO)_{12}$ ve $Rh_4(CO)_{12}$ komplekslerinde üç CO grubu köprü yaparken $Ir_4(CO)_{12}$ deki tüm karboniller doğrusaldır.

1.1. Metal Karbonillerde Bağlanma

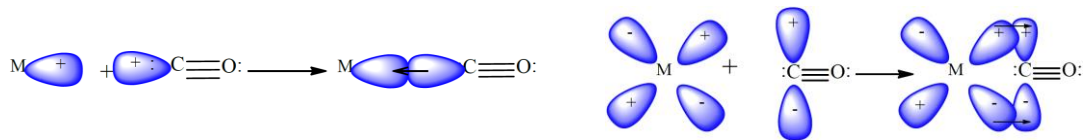
Karbon monoksit, karbon ve oksijen arasında lokalize olmuş iki dolu π ve bir tane dolu σ moleküler orbitaline sahiptir. Ayrıca karbon ve oksijen atomları üzerinde bağ yapmamış elektronlar vardır. Karbon monoksitin metale karbon ucundan bağlanması moleküler orbital enerji diyagramı ile açıklanır.

Metal ile karbonil arasındaki bağlanma oluşumunun iki aşamada gerçekleştiği düşünülebilir. Birinci aşamada; karbonil, en yüksek enerjili orbitalindeki (HOMO) elektron çiftini, ki bu elektronlar karbon karakterli sp hibrit orbitalindedir, metalin uygun simetrisindeki boş d orbitaline vererek bir σ bağı oluşturur (koordine kovalent bağı). İkinci aşamada ise metal, elektronlarını karbonilin en düşük enerjili (LUMO) boş orbitaline verir, ki bu orbital π^* orbitalidir, bir π bağı oluşturur. (geri bağlanma) bu bağlanmaya ait molekül orbital diyagramı şekil 1.2. de verilmiştir



Şekil 1.2. Karbonile ait moleküler orbital diyagramı

π etkileşimi ile metal, bir anlamda σ etkileşimi ile artan elektron yoğunluğunu liganda geri vermektedir. π ve σ etkileşimi sinerjiktir. Yani, biri diğerini bir dereceye kadar kuvvetlendirir. Karbon monoksit, σ etkileşimi ile metalin elektron yoğunluğunu ne kadar çok artırırorsa metal de fazla elektron yoğunluğunu azaltmak üzere o ölçüde π etkileşimi yapar. Öte yandan karbon monoksit geri bağlanma ile metalden ne kadar çok elektron alırsa o oranda fazla elektron verir ve sinerjik etkiden dolayı metal-karbon bağı kuvvetlenir. Bu iki yönlü kuvvetin etkisi C-O arası gerilme frekansını ve bağ uzunluğunu değiştirir. Orbital etkileşimini gösteren metal karbonillerde bağlanma şema 1.5’de verilmiştir.



Şema 1.5. Metal karbonillerde orbital etkileşimini gösteren bağlanma

1.1.1. C-O Gerilme frekansını etkileyen faktörler

1.1.1.1. Metalin yükü

Geri bağlanmaya etki eden en önemli faktörlerden biri metal karboniller üzerindeki yük veya metalin yükseltgenme basamağıdır. Metalin yükü arttıkça üzerindeki elektron yoğunluğunu azaltmak için o derecede liganda elektron verir. Sinerjik etkiden dolayı M-C bağ derecesi artarken C-O bağ derecesi azalır [8]. Böylece metal karbon bağı kuvvetlenir ve kısalır. Buna bağlı olarak karbon oksijen bağı zayıflar ve uzar. Sonuç olarak karbonil gerilme frekansı düşer. (Tablo 1.1)

Tablo 1.1. Bazı komplekslerde karbonile ait titreşim değerleri

Kompleksler	$\nu(\text{CO}) \text{ cm}^{-1}$
$[\text{Ti}(\text{CO})_6]^{2-}$	1748
$[\text{V}(\text{CO})_6]^-$	1859
$\text{Cr}(\text{CO})_6$	2000
$[\text{Mn}(\text{CO})_6]^+$	2100
$[\text{Fe}(\text{CO})_6]^{2+}$	2204

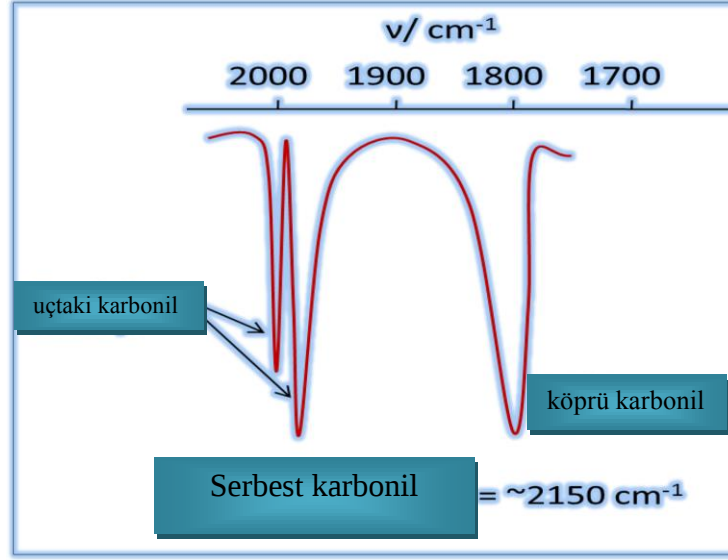
Görüldüğü gibi, en kuvvetli π bağı $[\text{Ti}(\text{CO})_6]^{2-}$ kompleks iyonunda oluşmuştur. Çünkü merkezi atom üzerindeki negatif yük arttıkça π bağı oluşumu artar, C-O bağ derecesi azalır. Sonuç olarak metalin negatif yükü arttıkça C-O bağ gerilme titreşimi azalır diyebiliriz.

1.1.1.2. Karbonilin metale bağlanma şekli

Karbonilin metale bağlanma şekliyle C-O bağ derecesi değişeceğinden, karbonilin metale bağlanma şeklinin C-O bağ gerilme titreşimini değiştireceği beklenir. (Tablo 1.2 ve şekil 1.3)

Tablo 1.2. Karbonilin metale bağlanma şekliyle değişen gerilme titreşim değerleri

Karbonil Tipi	$\nu_{(\text{CO})} \text{ cm}^{-1}$
Serbest karbonil	2143
Uç konumdaki karbonil	1850-2120
Köprü konumundaki karbonil	1700-1850



Şekil 1.3. Karbonilin metale bağlanmasındaki farklılığı gösteren IR aralıkları

1.1.1.3. Karbonile trans konumundaki ligandın π bağı oluşturma yeteneği

Karbonile trans konumda bulunan bir L ligandının π bağı verme yeteneği, karbonilin geri bağlanma yapmasını önemli ölçüde etkilemektedir. L, karbonile göre zayıf π bağı yapan bir ligand ise karbonilin titreşim frekansı azalacak, daha kuvvetli π bağı yapan bir ligand ise karbonilin titreşim frekansı artacaktır. Merkezi atomu aynı olan komplekslerde karbonile trans konumda olan ligandın π bağı yapma gücünün azalmasıyla C-O gerilme bandlarının frekanslarının azaldığı açıkça görülmektedir.

Farklı bir ligant ile karbonil grubunun yer değiştirmesi, komplekste geriye kalan karbonil gruplarının karbon-oksijen ve metal-karbon bağının bağ derecesini etkiler. Bunun sonucu olarak karbonilin gerilme frekansında da değişimler olur. Bağlanan ligant karbonilden daha fazla σ bağı yapma özelliğine sahipse karbonil grubunun gerilme frekansı düşer. (Tablo 1.3)

Tablo 1.3. Karbonile trans konumundaki grubun C-O titreşim frekansına etkisi

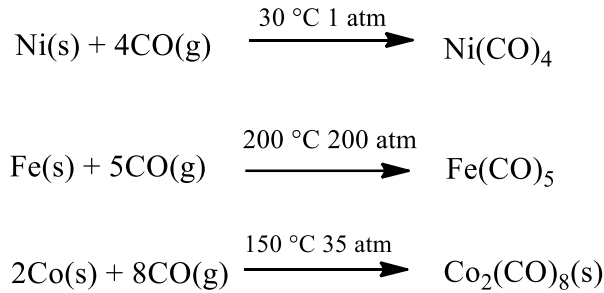
Bileşik	C-O titreşim frekansı /cm ⁻¹
[Mo(CO) ₃ (PCl ₃) ₃]	1989
[Mo(CO) ₃ (PhPCl ₂) ₃]	1943
[Mo(CO) ₃ (Ph ₂ PCl) ₃]	1885
[Mo(CO) ₃ (Ph ₃ P) ₃]	1835

Görüldüğü gibi, [Mo(CO)₃(PCl₃)₃] kompleksinde C-O gerilme titreşim frekansı daha fazladır. Bunun nedeni, bu komplekste trans konumda bulunan grubun (PCl₃) π bağı verme yeteneğinin, diğer bileşiklerdeki gruplarınkinden daha fazla olmasıdır. Sonuç olarak karbonile trans konumdaki grubun π bağı verme yeteneği ile C-O bağı gerilme titreşimi doğru orantılıdır diyebiliriz.

1.2. Metal Karbonillerin Sentezi

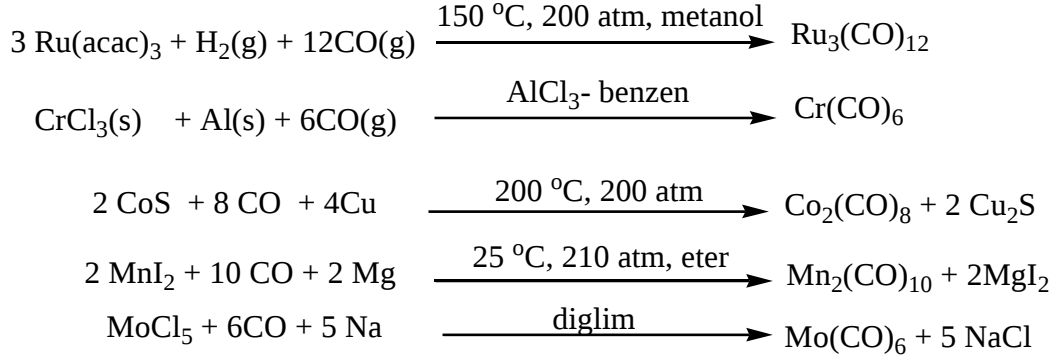
1.2.1. Doğrudan katılım

Sadece Ni(CO)₄ ile Fe(CO)₅ ve Co₂(CO)₈ uygun bir sıcaklık ve basınç altında, ince bölünmüş metal üzerinde karbon monoksitin tepkimesinden elde edilir. (Şema 1.6)

**Şema 1.6.** Doğrudan katılım yöntemi ile metal karbonil sentezi

1.2.2. Redüktif karbonilasyon

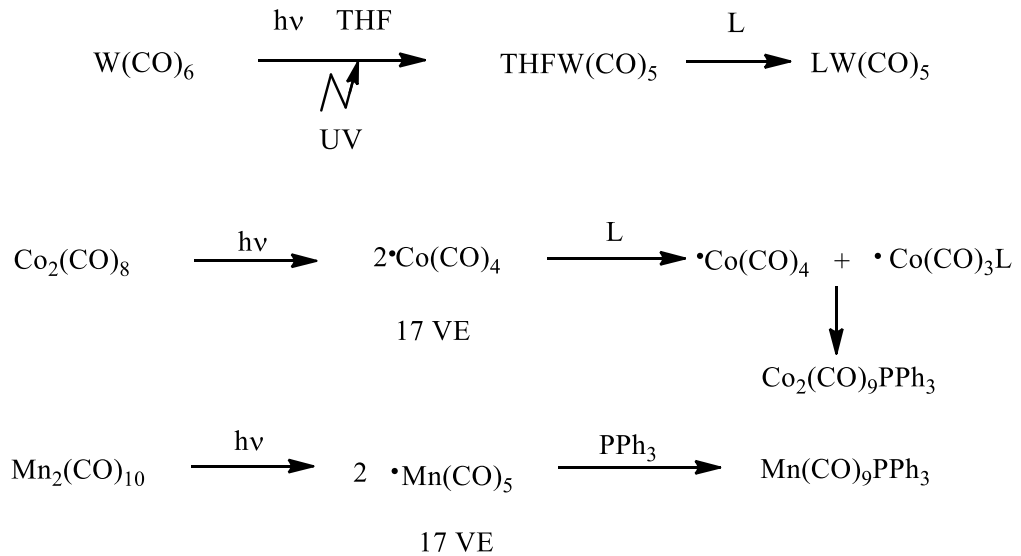
Ru(acac)₃, CrCl₃, Re₂O₇, CCl₃, CoS, Co(CO)₃, CoI₂ vb tuzları Şema 1.7’de gösterildiği üzere Mg, Ag, Cu, Na gibi uygun bir indirgeyici madde varlığında, karbon monoksit ile muamele edilerek birçok metal karbonil kompleksleri elde edilir.



Şema 1.7. Redüktif karbonilasyonla metal karbonil sentezi

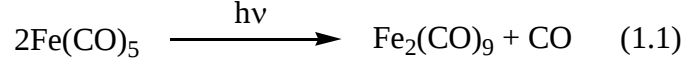
1.2.3. Fotokimyasal yöntemle sentezi

Şema 1.8 de gösterildiği gibi geçiş alan ligantlarının UV ışığını absorplayıp uyarılmasıyla elektronlar M-CO bağlayıcı moleküler orbitalden ayrılıp M-CO karşı bağlayıcı moleküler orbitale geçer ve karbonil uzaklaşır.

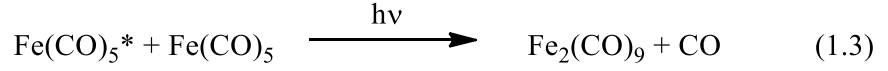
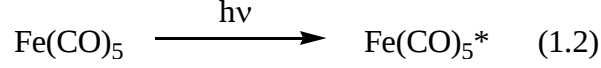


Şema 1.8. Fotokimyasal yolla metal karbonil sentezi

Metal karbonil türevlerinin sentezlenmesinde fotokimyasal yöntem oldukça yaygın bir şekilde kullanılmaktadır. Fotokimyasal tepkimelerin bilinen ilk klasik örneği denklem 1.1 de verilmiştir.

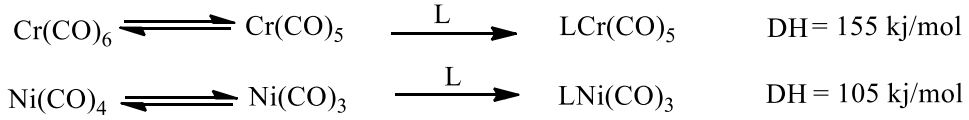
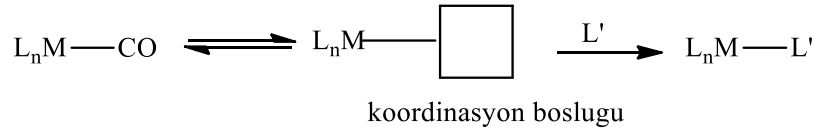


Bu tepkime mekanizmasının basamakları 1.2 ve 1.3 denklemleriyle gösterilmiştir.



VIB grubu metal karbonillerin fotokimyasal yer değiştirme tepkimelerinde ilk ara ürün metal karbonilden bir metalin ayrılmasıyla oluşan kare pramidal yapıdaki

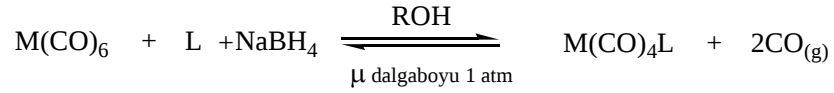
$\text{M}(\text{CO})_5$ dir. Ortamda uygun ligantların bulunması durumunda oldukça reaktif olan $\text{M}(\text{CO})_5$ üzerinden çeşitli metal karbonil türevleri oluşmaktadır. (şema 1.9)



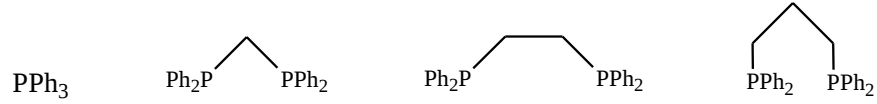
Şema 1.9. Metal karbonillerin fotokimyasal tepkime ile ligant süstitüsüonu

1.2.4. Sodyum borhidrür katalizli tepkime

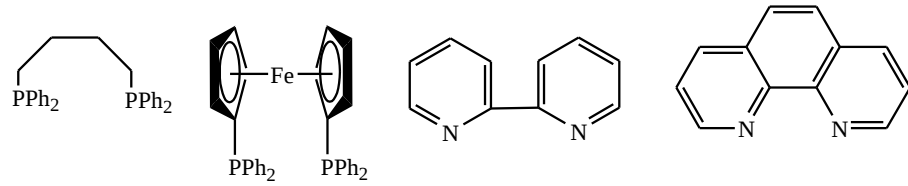
Karbonil metal komplekslerinin termal yöntemle tepkime koşulları hem süre hem de ısı olarak zor koşullar gerektirir [9-10]. Bu zor koşullar için NaBH_4 [11-12] ve NaOH [13-14] gibi çeşitli stratejiler geliştirilmiştir. Bunlar zamanda ve ısıda önemli derecede azaltma sağlamışlardır. (Şema 1.10)



M= Cr, Mo, W



L :

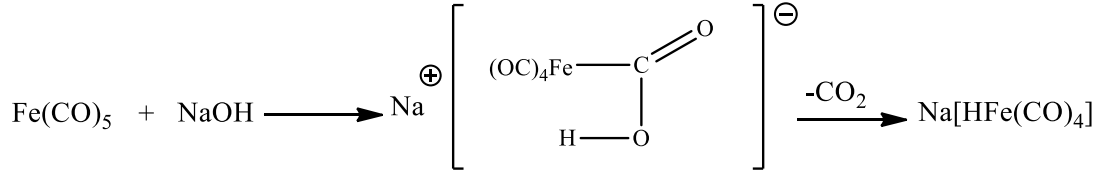


Şema 1.10. NaBH₄ katalizli karbonil metal kompleks sentezi

Geçen on yılda bazı çalışma grupları mikrodalga ile kısa sürede metal karbonil komplekslerini sentezde başarı sağlamışlardır. Green, yüksek ısı ve yüksek basınçta bazı VI grubu karbonil kompleksini çok kısa sürede sentezini belirtmiştir [15]. Hogarth, yüksek ısı ve atmosferik basıncında hızlı bir şekilde bir kaç grup 6 karbonil komplekslerini sentezlemiştir [16]. Leadbeter, birkaç rutenyum karbonil kümeli kompleksini mikrodalga reaktörlerde yüksek basınçta kısa süre içinde sentezlemiştir [17]. Chatt, VI grubu metal karbonil komplekslerinin sentezi için katalizör olarak borhidrürü ilk kullanan kişidir [18]. Chatt'in çalışmalarına modifiye yapılarak mikrodalgada çeşitli alkol çözeltilerinde NaBH₄ kullanarak karbonil komplekslerindeki sentez etkinliği artırılmıştır [19].

1.2.5. Metal karbonil hidrür kompleksinin sentezi

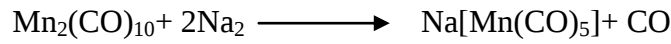
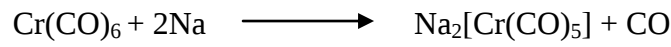
Walter Hieber, ilk metal karbonil hidrür kompleksini 1931 yılında sentezlemiştir. Metal karbonilin bu tepkimesi Hieber baz tepkimesi olarak bilinmektedir. Bu tepkimede bir hidroksit iyonu ile metalin karbonil ligantı tepkime vermektedir. Pentakarbonil demirin nükleofilik saldırısıyla ara ürün olan metal karboksilik asit oluşmaktadır. Karbon monoksit uzaklaşarak sodyum hidrido tetrakarbonil ferrat oluşmaktadır. (Şema 1.11)



Şema 1.11. Hieber Tepkimesi

1.2.6. Karbonil metalatların sentezi

Sodyum, metal karbonillerde indirgeme için kullanılır ve karbonil metalatlar sentezlenir. (Şema 1.12)

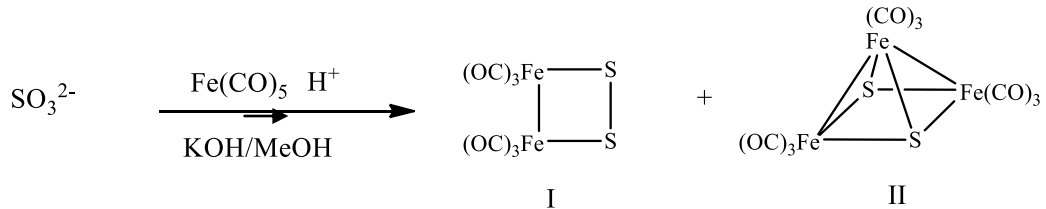


Şema 1.12. Karbonil metalatların sentezi

1.2.7. Kalkojen metal karbonillerin sentezi

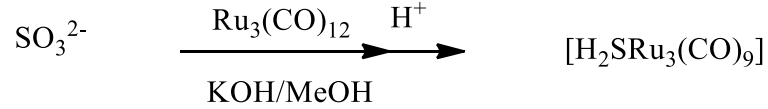
Metal karbonillerin kalkojenit türevleri karakteristik kümeler olarak bulunmakta olup bu alan son birkaç yılda gelişme göstermiştir. [20-23]. Anyonik metal karbonil kümelerinin kimyası nispeten sınırlı kalmasına rağmen bu tür kümelerin üzerine çalışmalar yapılmıştır [20,21,24]. Bu anyonik metal kümelerinin çok reaktif olduğu bilinmektedir ve çoğu uygun yükseltgenip indirgenmeyen katyonik tuzlar ile metatezden sonra katı halde izole edilebilir.

Walter Hieber, asidifikasyonu takip eden Fe(CO)_5 kompleksi ile bazik metanol çözeltide binükleer tetrahedral $[\text{E}_2\text{Fe}_2(\text{CO})_6]$ (E = S) (I) ve kare pramidallı üçlü demir kompleksleri $[\text{E}_2\text{Fe}_3(\text{CO})_9]$ (E = S) (II) elde etmek için aşağıdaki kolay yöntemi belirtmiştir. (Şema 1.13)



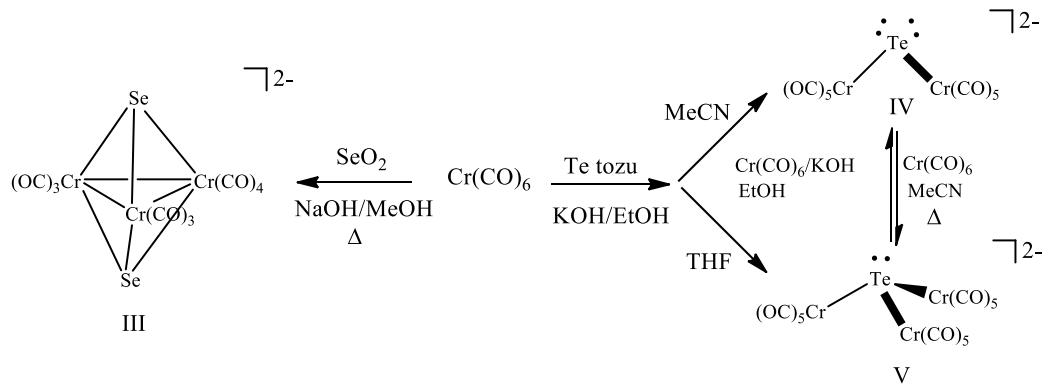
Şema 1.13. Hieber tepkimesi sonucu elde edilen komplekse kalkojen modifiyesi yaparak yeni kompleks oluşumu

İlk olarak bu tepkimelerden üretilen anyonik türler tam karakterize edilememesine rağmen grup 15 ve 16 yı içeren metal karbonil kompleksleri bu yöntemle elde edilmektedir. Şema 1.14 de gösterildiği gibi $[H_2SRu_3(CO)_9]$ kompleksi, asidifikasyon sonrası $Ru_3(CO)_{12}$ ile SO_3^{2-} ün bazik metanol çözeltisinde (KOH/MeOH) elde edilmektedir.



Şema 1.14. Kalkojen içeren rutenyum karbonil sentezi

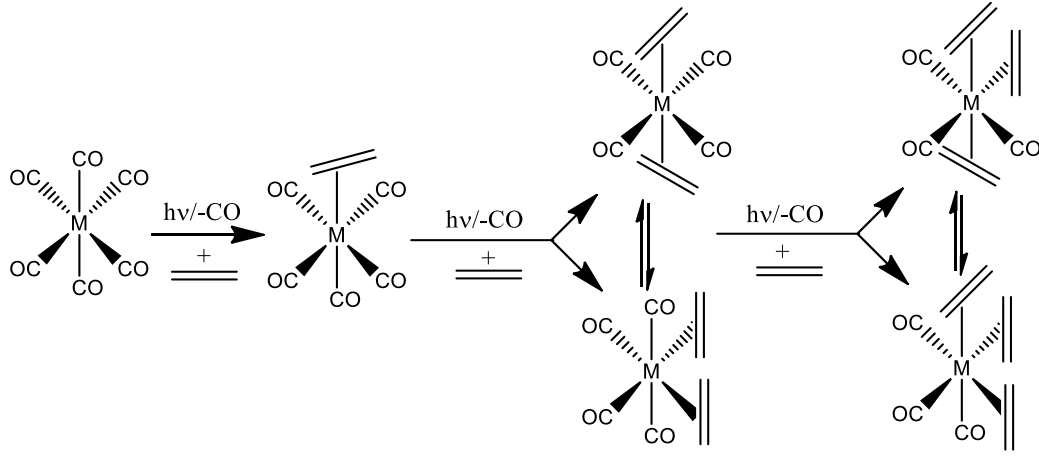
2001 yılında SeO_2 ile $Cr(CO)_6$ in bazik alkol (NaOH/MeOH) çözeltisindeki tepkimesiyle hazırlanmış ilk örnek, selenyum kaplı trikrom karbonil anyonik kümesidir. $[Se_2Cr_3(CO)_{10}]^{2-}$ (III) aynı tepkime NaOH yerine KOH ile gerçekleşmemektedir. KOH/MeOH ortamında $Cr(CO)_6$ ile tellür tozunun tepkimesi sonucu $[Te\{Cr(CO)_5\}_2]^{2-}$ ve $[Te\{Cr(CO)_5\}_3]^{2-}$ kompleksleri oluşmaktadır. Bunların izolasyonları farklı çözücüler olan THF ve MeCN ile sağlanmaktadır. IV nolu kompleksinin V nolu komplekse dönüşebilmesi için ortama $Cr(CO)_6$ ekleyip MeCN varlığında ısıtmak gerekiyor. V kompleksinin IV nolu komplekse dönüşmesi için de V nolu kompleks ile $Cr(CO)_6$ nın KOH/EtOH ortamda tepkimeye sokulması gerekmektedir. (Şema 1.15)



Şema 1.15. $[Te\{Cr(CO)_5\}_2]^{2-}$ ve $[Te\{Cr(CO)_5\}_3]^{2-}$ komplekslerinin sentezi

1.2.8. Karbonil alken komplekslerinin sentezi

İki koordineli alken geçiş metalleri; izomerizasyon, hidrojenasyon, hidrosilasyon, dimerizasyon, siklik olefinlerin polimerizasyon metatezi gibi bir çok katalitik sürecin özünü oluşturmaktadır. Bununla ilgili $[M(CO)_5(\eta^2\text{-alken})]$ ve $trans\text{-}[M(CO)_4(\eta^2\text{-alken})_2]$ kompleksleri 1963 yılından beri bilinmektedir. $M(CO)_6$ ($M = Mo, W$) Grup 6 metallerin karbonil alken komplekslerin fotokimyasal sentezi şema 1.16 da verilmiştir.

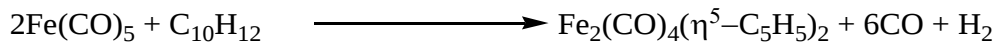


şema 1.16. Grup 6 metallerinin karbonil alken komplekslerinin fotokimyasal sentezi

1.2.9. Siklopentadienil ligantlı metal karbonillerin sentezi

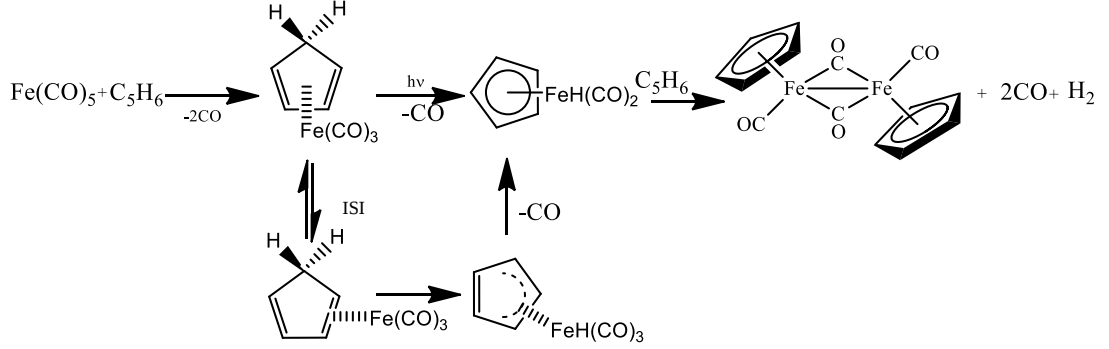
Siklopentadienil ligandı içeren geçiş metal kompleksleri sentetik organometalik kimyada geniş bir uygulama alanı bulmuştur. Bunun nedeni; komplekslerin katalitik etkinlikleri, yapısal özellikleri ve metal merkezinin tepkimeye girme kabiliyeti üzerinde bağlı grupların etkilerine, önemli derecede ilginin olmasıdır [25]. Bu nedenle bu bileşikler sentez kimyasında oldukça önemli bir yere sahiptir. Dolayısıyla bu tür bileşiklerin yapılarının aydınlatılması önemli bir çalışma konusu olmuştur.

Siklopentadienildemir dikarbonil dimeri, $Fe_2(CO)_4(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_5)_2$ formülüne sahip organometalik bir komplekstir. $Fe_2(CO)_4(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_5)_2$, disiklopentadien ve $Fe(CO)_5$ 'in tepkimesinden sentezlenir [26]. (şema 1.17)



şema 1.17. $Fe_2(CO)_4(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_5)_2$ oluşum tepkimesi

$\text{Fe}(\text{CO})_5$ ile tepkimeye giren disiklopentadien dimeri siklopentadienili oluşturmaktadır. Siklopentadien, $\text{Fe}(\text{CO})_5$ 'le, CO'nin uzaklaşmasını takip eden tepkimeyi verir. Ardından fotokimyasal ve termal yollarla ürün oluşturulur [27]. (Şema 1.18)



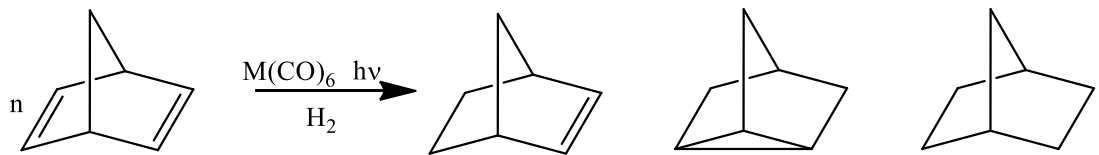
Şema 1.18. $\text{Fe}_2(\text{CO})_4(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_5)_2$ oluşum mekanizması

$\text{Fe}_2(\text{CO})_4(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_5)_2$ kompleksi, yükseltgenmeye ve termal bozunmaya karşı oldukça kararlı olup hem fotokimyasal hem de termal yolla çok sayıda kompleks oluşturmaları nedeniyle organometalik komplekslerin sentezinde başlangıç maddesi, organik tepkimelerde de katalizör olarak kullanılmaktadır. Bu nedenle sentez kimyasında önemli bir yere sahiptir.

1.3. Metal Karbonillerin Uygulama Alanları

1.3.1. Hidrojenasyon

Dienlerin hidrojenasyonunda grup 6 metal karbonillerin fotokatalitik etkinlikleri bu konudaki örneklerinden ilkinin oluşturmaktadır [28-31]. Yapılan birçok çalışma sonrasında metal karbonil katalizliğinde norbornadienin hidrojenasyonu sonunda şema 1.19 da gösterildiği gibi mümkün hidrojenasyon ürünleri olan nortisiklin, norboren, norboran oluşturulabilir.

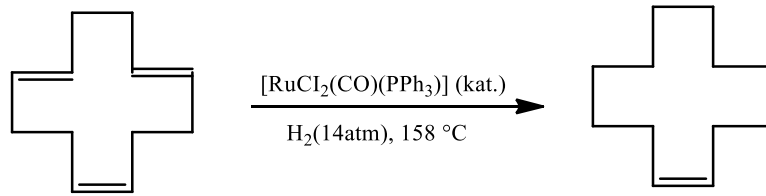


Şema 1.19. Metal karbonil katalizliğinde norbornadienin hidrojenasyonu

Krom karboniller, ürün olarak nortrisiklen oluşmasını sağlar ve esasen ağırlıkla norboran veren molibden ve tungsten bileşik türevlerine göre çok daha iyi katalizörlerdir. Detaylı infrared spektroskopik araştırmalar, bir η^2 alken kaybetmiş $[M(CO)_3(\eta^4\text{-NBD})(\eta^2\text{-NBD})]$ tipindeki *mer* ve *fac* trikarbonil bileşiklerinin katalitik süreçte önemli rol aldığını göstermiştir [32-33].

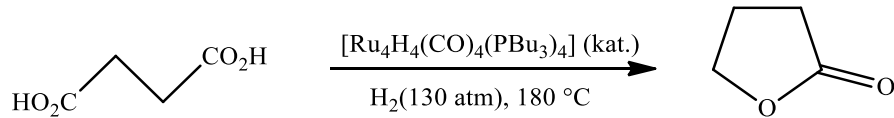
Homojen ve heterojen rutenyum karbonil komplekslerinin fonksiyonel olefinler, aldehitler, ketonlar, diğer karbonil bileşikleri ve nitro bileşikleri dahil olmak üzere, çeşitli substratların hidrojenasyonunu katalizlediği belirtmiştir [34-36].

$[RuCl_2(CO)(PPh_3)_3]$, kompleksi belirtilen tepkime koşulları altında kararlı ve son derece yüksek verimli bir siklododesen için 1,5,9-siklododesatrienin seçici hidrojenasyonunda etkili bir katalizördür [37]. (Şema 1.20)



Şema 1.20. 1,5,9-siklododesatrienin rutenyum karbonil kompleksi katalizörlüğünde hidrojenasyonu

$[Ru_4H_4(CO)_8(PBu_3)_4]$, kompleksi uygun alkoller veya laktonları elde etmek için çeşitli bikarboksilik asitlerin ve doymuş monokarboksilik asitlerin hidrojenasyonunu katalizlediği gösterilmiştir [38]. (Şema 1.21)

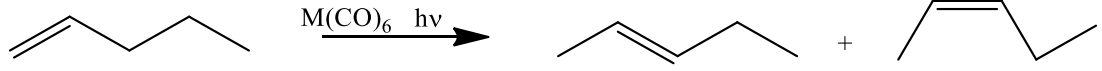


Şema 1.21. Bikarboksilik asitlerin rutenyum karbonil katalizli hidrojenasyonu

1.3.2. Olefinlerin izomerizasyonu

VI B grubu metal karbonil komplekslerinin, fotokimyasal olarak olefinin *cis-trans* izomerizasyonunda ve çift bağ göçünde (1,3 hidrojen değişimi) katalitik aktivitelerinin olduğunu Wrighton ve arkadaşları 30 yılı aşkın süre önce belirtmişlerdir [39-41].

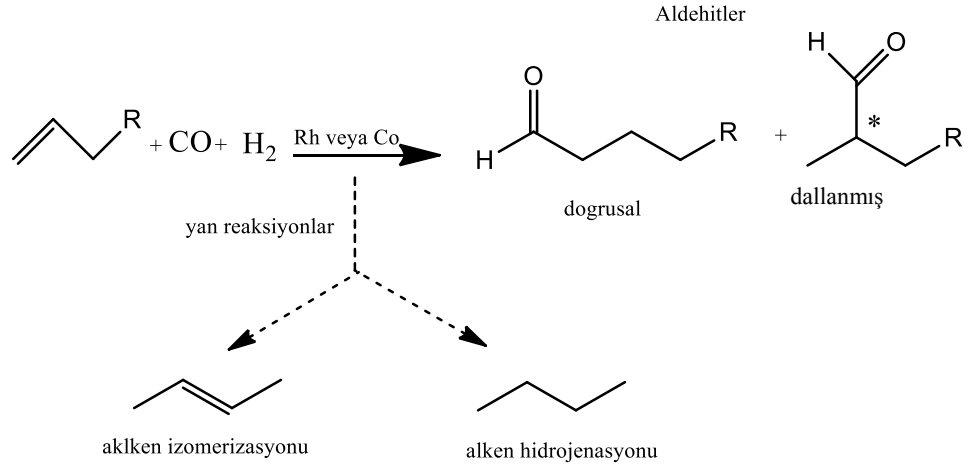
Olefin izomerizasyonunda karbonil metal komplekslerinin aktiviteleri metale bağlı olarak $W > Mo > Cr$ şeklinde değişmektedir. Bu sıralama olefinle tungsten arasındaki etkileşimin olefinin molibden ve kromla etkileşiminden daha güçlü olmasıyla açıklanmıştır. (Şema 1.22)



Şema 1.22. 6B grubu metallerin olefin izomerizasyonu

1.3.3. Okso (hidroformilasyon) prosesi

Otto Roelen kobalt katalizli Fischer-Tropsch tepkimelerinde meydana gelen oksijenli ürünlerin başlangıcını araştırırken 1938 yılında hidroformilasyonu keşfetmiştir. Etilen, H_2 ve CO in yüksek basınçta propanale ve dietil ketona dönüştüğünü gözlemlemesi hidroformasyonun başlangıcı olmuştur. (Şema 1.23)



Şema 1.23. Hidroformilasyon Tepkimesi

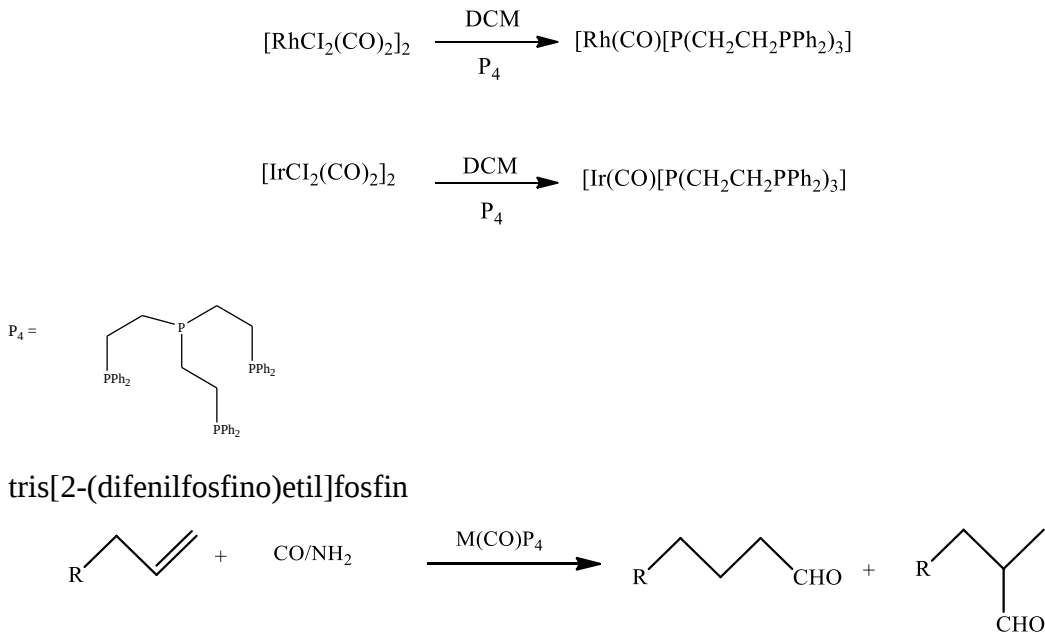
Hidroformilasyonda kullanılan katalizörler; Kobalt karbonil kompleksi, fosfin modifiyeli kobalt karbonil kompleksi, rodyum fosfin karbonil kompleksi olmak üzere üç grupta incelenir.

1970'lerden önce rodyum katalizörü, ticarileştirilene kadar kobalt katalizörü hidroformilasyona hakimdi. 2004 yılında hidroformilasyon prosesinin yaklaşık %75 i rodyumtriaryl fosfin kompleksi ile yapılmaktadır.

Fosfin temelli geçiş metal karbonil komplekslerinin geniş bir kısmı kk moleküllerin aktivasyonunda önemli bir aktivite gösterir. [42-46]

Farklı ligantların sodyum ve iridyum kompleksleri onların hem kimyasının geniş olması hem de akademik ve endüstriyel açıdan önemli olması bunlara ilginin sebebidir. Rodyum temelli monsanto prosesi ile metanolün karbonilasyonu ile asetik asit üretimi ve iridyum temelli [47,48] L-DOPA sentezi [49], Cativa prosesi [50] mevcut endüstriyel proseslerin en iyi bilinen birkaç örneğidir. Bunların dışında rodyum kompleksleri ve alkenlerin ilgili aldehitlere hidroformilasyonunda etkili bir katalizör olarak rol aldığı da bilinmektedir [51-55].

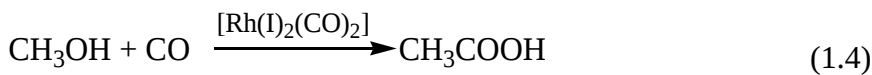
Dutta ve grubu 2014 yılında tetradentat fosfin ligantının katyonik penta koordineli rodyum (I) ve iridyum (I) karbonil komplekslerinin sentez ve karakterizasyonunu belirterek alkenlerin hidroformilasyonda aktivitelerini çalışmışlardır.[56] (şema 1.24)



şema 1.24. İridyum ve rodyum karbonil fosfin katalizörünün sentezi ve uygulaması

1.3.4. Monsanto prosesi

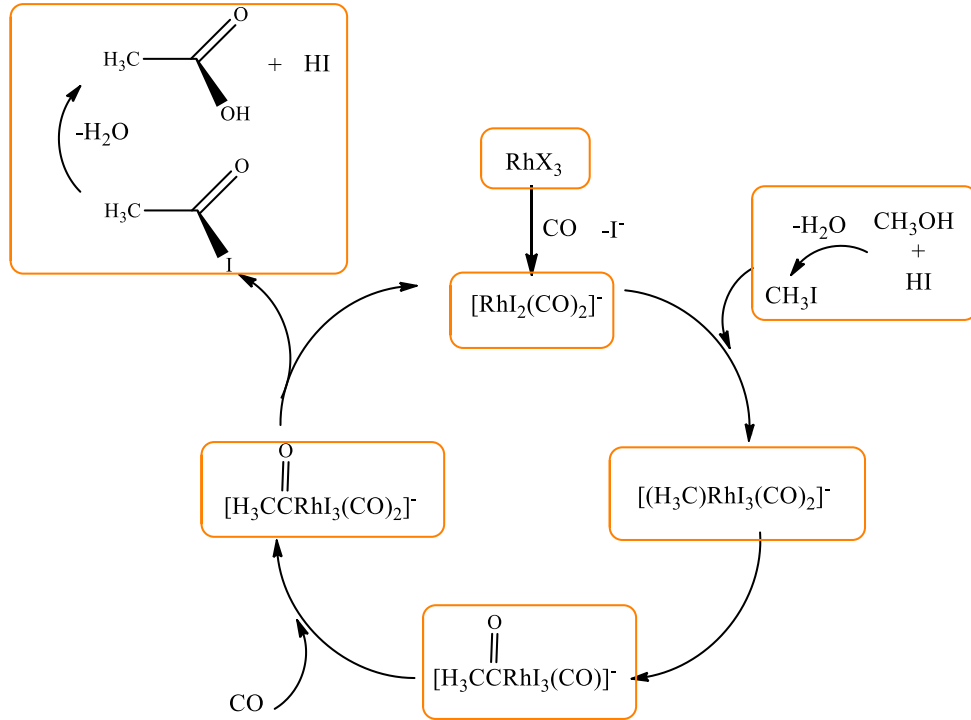
Rodyum katalizli metanolün karbonilasyonu ile asetik asit eldesi çok başarılı ticari süreç oluşturmuştur. Asetik asit eldesi olan bu işlem Monsanto prosesi olarak bilinmektedir. Kobalt, rodyum ve iridyum 1.4 tepkimesini katalizler



Tablo 1.4. Monsanto prosesinde kullanılan katalizörlerin karşılaştırması

	Kobalt	Rodyum
Konsantrasyon	10^{-1}	10^{-3}
Sıcaklık	230 °C	180 °C
basınç	500-700 atm	30-40 atm
seçicilik	%90	> %99
H ₂ etkisi	CH ₄ , CH ₃ CHO, EtOH yan ürünleri	Olumsuz etkisi yok

Tabloya göre en aktif katalizörün rodyum olduğu görülmektedir. Daha öncesinde kobalt kompleksi kullanılmıştır, ancak tablo 1.4 de görüldüğü gibi oldukça ağır koşullar gerektirir. 1970 yılında Monsanto rodyum katalizörünü geliştirerek daha düşük basınçlarda daha iyi sonuçlar alarak maliyeti düşürmüştür. Monsanto mekanizması şema 1.25'te verilmektedir.

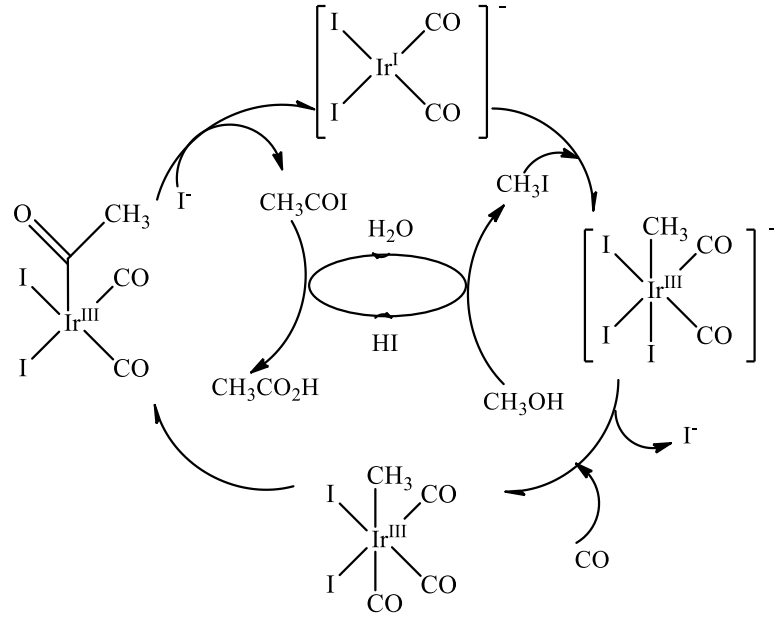


Şema 1.25. $Rh(I)_2(CO)_2$ katalizörlüğünde asetik asit oluşum mekanizması (Monsato mekanizması)

Ürün olarak elde edilen asetik asitin bu derece önemli olmasının nedeni bir çok sanayi alanında kullanılıyor olmasından kaynaklanmaktadır. En önemli kullanımı vinil asetat üretimidir ve bundan elde edilen polivinil asetat tahta tutkalı olarak kullanılır. Bunu asetik anhidrit ve asetik ester üretimi izler. Sirke üretiminde kullanımı nispeten önemsizdir. Asetik asitin bir diğer önemli kullanımı ise çözücü olarak etki göstermesidir. PET plastiklerin üretiminde kullanılan tereftalik asit üretiminde asetik asit çözücü olarak kullanılır, bu kullanım asetik asitin tüm kullanımının %5-10'unu oluşturur. Asetik asit gıda sanayinde tampon özelliğinden dolayı E260 adıyla bir katkı maddesi olarak kullanılır. Asetik asidin türevlerinin de çeşitli kullanımları vardır. Örneğin, Sodyum asetat dokuma sanayinde ve gıda katkı maddesi olarak (E262) kullanılır. Selüloz asetat fotoğraf filmi üretiminde kullanılır.

1.3.5. Cativa prosesi

Cativa prosesi metanolün karbonilasyonu ile asetik asit eldesi için kullanılan bir yöntem olan Monsanto prosesine benzerlik gösterir. Bu proses $[\text{Ir}(\text{CO})_2\text{I}_2]^-$ kompleksi gibi iridyum içeren katalizör tarafından gerçekleştirilmektedir. Rodyum katalizörü son derece seçici olsa da bazı yan tepkimeler vermesi gibi. Bu yan tepkime, karbon monoksit ham maddesi ile ilgili olarak seçicilik kaybına neden olur [57]. Buna ek olarak Rodyum ile iridyum arasında aşırı fiyat farkı bulunmaktadır. Araştırmalar sonucu iridyum kompleks türlerinin aşırı dayanıklı olduğu da tespit edilmiştir [58]. Rodyum analogları, inaktif geridönüşümü mümkün olmayan tuzlara parçalanmasına rağmen iridyum aynı koşullar altında kararlıdır. İridyum katalizörlüğünde Cativa mekanizması şema 1.26'da verilmektedir.



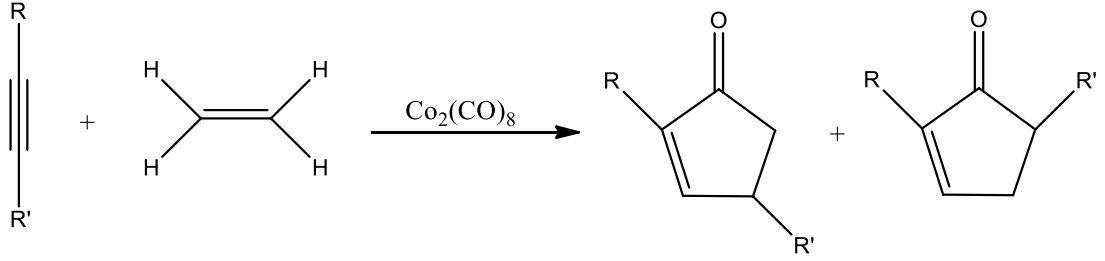
Şema 1.26. $\text{Ir}(\text{I})_2(\text{CO})_2$ katalizörlüğünde asetik asit oluşum mekanizması (Cativa mekanizması)

1.3.6. Pauson-Khand tepkimesi

Dikobalt oktakarbonil katalizörü eşliğinde alken alkin ve karbonmonoksit bileşenlerinden meydana gelen önemli bir organik sentezdir.

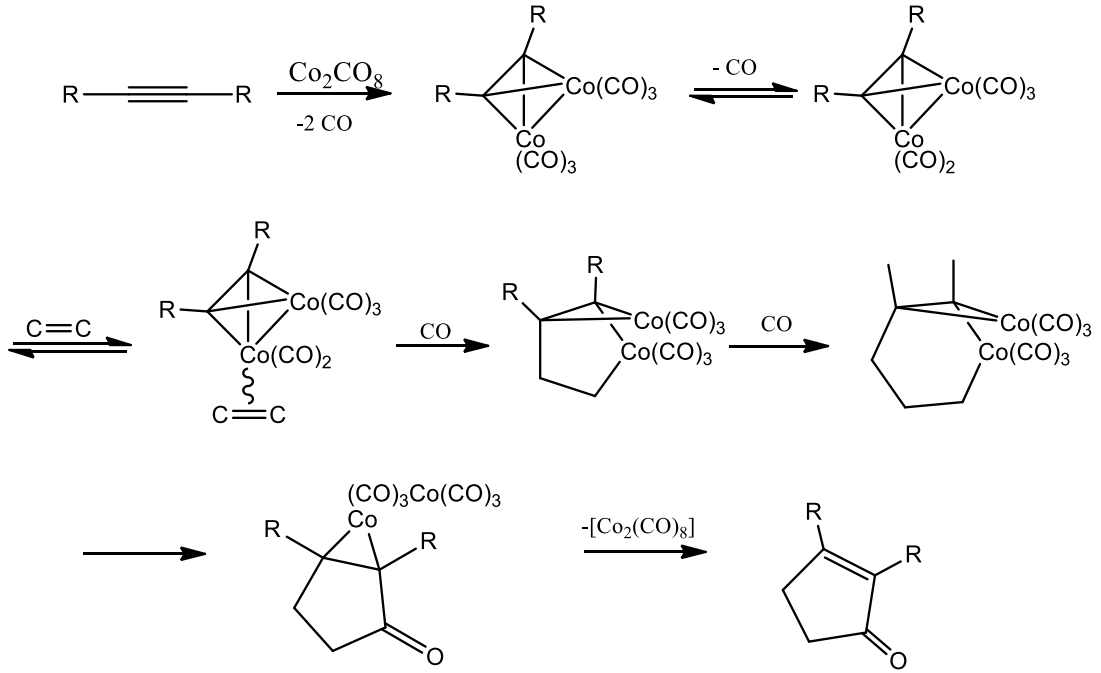
Bu tepkime siklopentenon eldesinde yaygın olarak kullanılan bir yöntemdir [59]. Pauson Khand tepkimesinden önce bu üç bileşenin halka oluşturmak için doğrudan kondenzasyon yapması çok zorken bu tepkime ile birlikte çok daha kolay gerçekleşebilmektedir. Pauson-Khand tepkimesi detaylı olarak ilk kez 1973'te açıklanmıştır [60].

Pauson-Khand tepkimesinin (Şema 1.27) tiyoeterler, tersiyer aminler, amidler, sülfonamidler, nitriller, ve alkoller gibi işlevselliğinin geniş ölçüde toleranslı olması bu organik sentez yöntemini çekici kılmaktadır.



Şema 1.27. Pauson-Khand tepkimesi

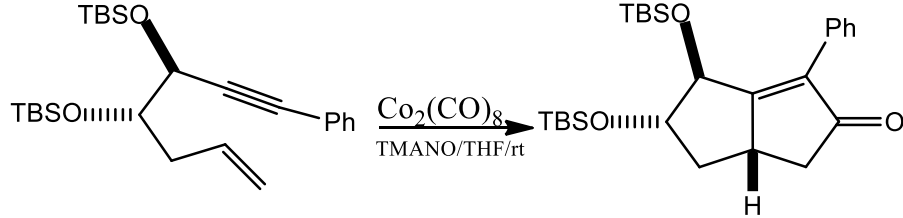
Bu katalizör birçok işlevsel grup için uygun olsa da pek çok kısıtlamaları da bulunmaktadır. Pauson-Khand tepkimesinde $\text{Co}_2(\text{CO})_8$ stokiyometrik oranda kullanılmaktadır [60]. Sert koşullarda dönüşümü sağlamak için yüksek sıcaklık gerekmektedir. Bu durum da ürünün alt tabakalarına ayrışmasına neden olmaktadır. Aynı zamanda bölgesel seçicilik de bir problemdir. Tepkime alkin süstitüenti için seçiciyken alken süstitüenti için değildir. Tepkimeye ait mekanizma şema 1.28’de verilmiştir.



Şema 1.28. Pauson-Khand mekanizması

Pauson-Khand reaksiyonunda termal olarak karbonilin uzaklaşması için sert koşullar gerektirmektedir. Schreiber [61] ve Jeong [62] Pauson-Khand tepkimesinden bağımsız bu reaksiyona yardımcı olacak tersiyer amin N-oksiti geliştirmişlerdir. Schreiber, NMO nun Pauson-Khand tepkimesini oda sıcaklığında gerçekleştirdiğini

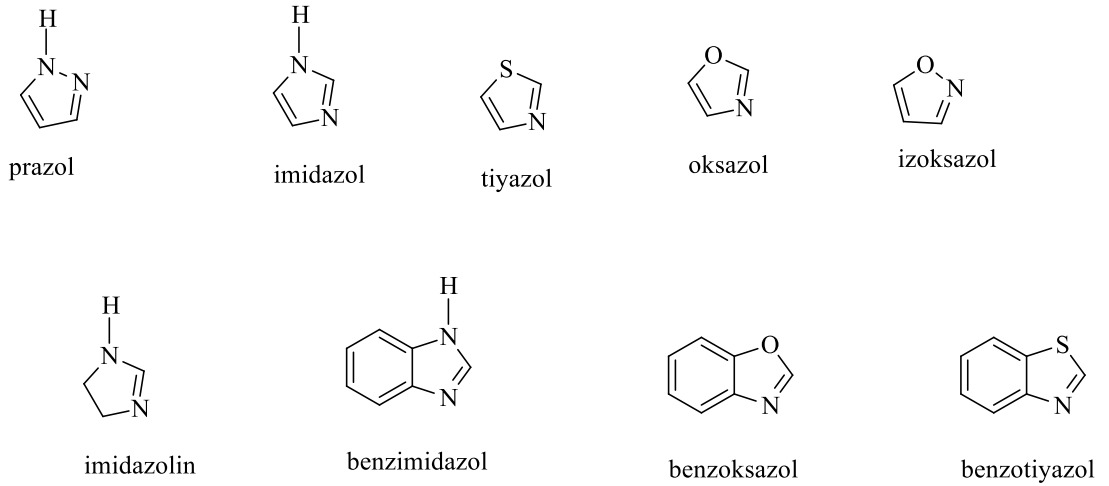
belirlemiştir. Jeong, hem NMO hem de TMANO'yu incelemiştir. N-oksitlerin kullanılması Pauson-Khand tepkimesinin çok hafif koşullarda gerçekleşmesini sağlamıştır. (Şema 1.29)



Şema 1.29. TMANO kullanılarak gerçekleştirilen Pauson-Khand reaksiyonu

1.4. Azoller

Azoller, karbon atomu dışında en az bir tane azot atomu içeren heterohalkalı bileşiklerin önemli bir sınıfıdır. Ana bileşikler aromatik olup iki adet çift bağ içerirler. Önemli azol bileşikleri şema 1.30'da verilmektedir.

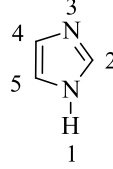


Şema 1.30. Azol türevleri

1.4.1. İmidazol

Bu bileşik π elektronlarının bulunması nedeniyle aromatik olarak sınıflandırılmıştır.

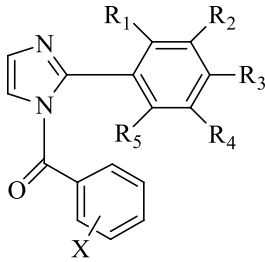
Protonlanmış azot atomu ve halkanın geri kalan dört atomunun her birinden bir çift elektron içermektedir. İmidazol (VI) aynı zamanda amfoterik özelliğe sahiptir.



VI

İmidazol, anti fungal ve anti bakteriyel, anti enflamatuar ve analjezik, anti tüberküloz, anti depresan, anti kanser anti viral gibi çeşitli farmakolojik özellikler göstermektedir.

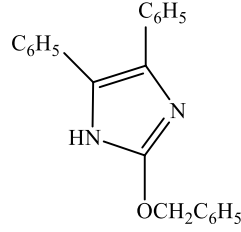
Deepika Sharma'nın sentezlemiş olduğu 2 - (sübstitye fenil)-1*H*-imidazol ve (sübstitye fenil) - [2 - (sübstitye fenil)-imidazol-1-il]-metanon (VII) analogları gram negatif, gram pozitif ve mantarlara karşı aktivite göstermiştir. Norfloksasin, kuvvetli bir bileşik olarak kullanılmaktadır [63].



R₁=Cl, R₂=H, R₃=H, R₄=H, R₅=H, X=4-NO₂
R₁=COOH, R₂=H, R₃=H, R₄=H, R₅=H, X=4-NO₂
R₁=H, R₂=H, R₃=H, R₄=H, R₅=H, X=2-Br
R₁=H, R₂=H, R₃=NO₂, R₄=H, R₅=H, X=2-Br

VII

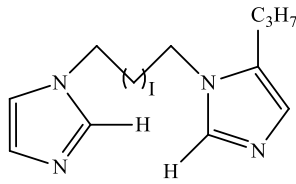
Puratchikody A. 2 - (benziloksi) -4,5-difenil-1 *H*-imidazol (VIII) bileşiği ilaç olarak kullanılmaya yönelik yüksek aktivite gösteren indometazindir [64].



2-(benziloksi)-4,5-difenil-1*H*-imidazol

VIII

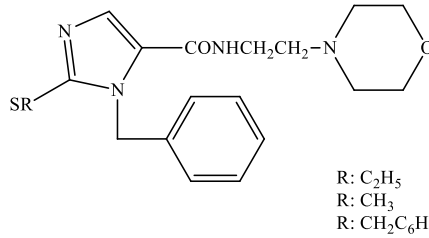
Jyoti Pandey mikrobakteri tüberküloz içi bir dizi imidazol türevi (**IX**) sentezlemiştir ve iyi sonuçlar elde etmiştir [65].



1-(3-(1*H*-imidazol-1-il)propil)-5-propil-1*H*-imidazol

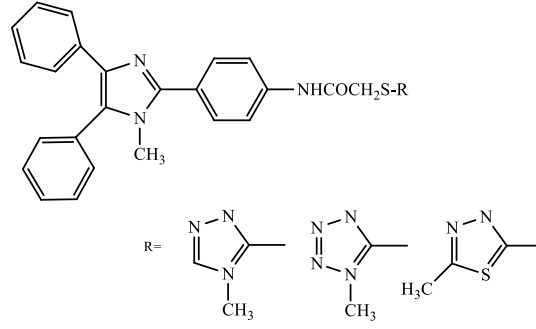
IX

Farzin Hadizadeh **X** ile gösterilen imidazol bileşiğini sentezleyerek anti depresan aktivite belirlemiştir [66].



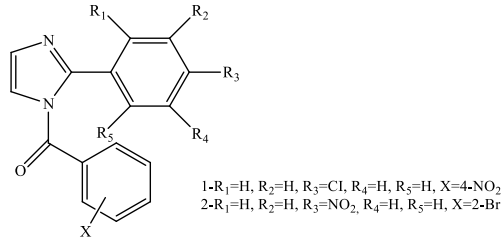
X

Yusuf Özkay, anti kanser amaçlı incelemeler için yeni birkaç imidazol-(benz)azol ve imidazol epiperazin türevleri sentezlemiştir. Araştırma sonucu anti kanser aktivitesi yüksek bileşikler elde edilmiştir [67].



XI

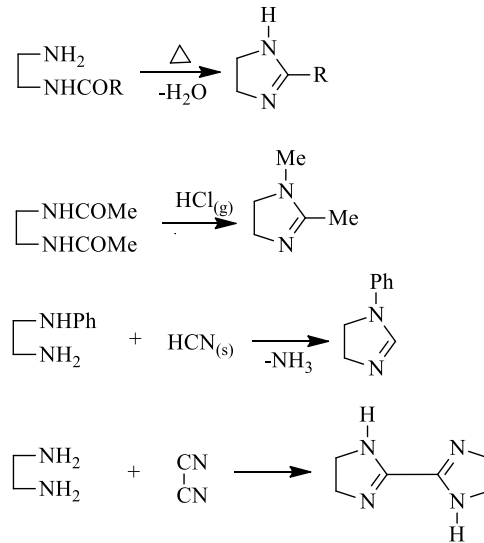
Deepika Sharma anti viral özellik gösteren (sübstütiye fenil) - [2 - (sübstütiye fenil)-imidazol-1-il]-metanon ve imidazol türevleri sentezlemiştir. Ribavirin ilaç olarak kullanılmıştır [68].



XII

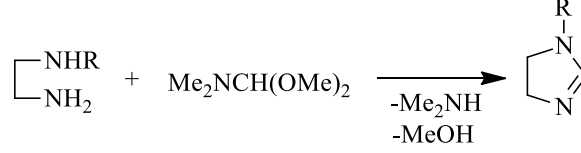
1.4.2. İmidazolin

İmidazolinlerin aşağıda verilen tepkimlerde gösterildiği gibi diamin türevlerinden sentezleri için birçok yöntem vardır. (Şema 1.31)



Şema 1.31. İmidazolin sentezine ait tepkimeler

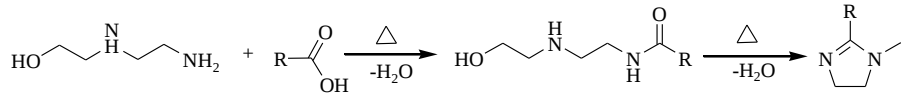
Bu tepkimelerde verim genellikle düşüktür veya çıkış maddeleri siyano grubu içerdiğinden toksik özellik gösterir. Oysa son zamanlarda gerçekleştirilen asetal yöntemi 1-sübstitüye imidazolinlerin sentezinde önemli bir kolaylık sağlamıştır. (Şema 1.32)



Şema 1.32. Asetal yöntemi ile imidazolin sentezi

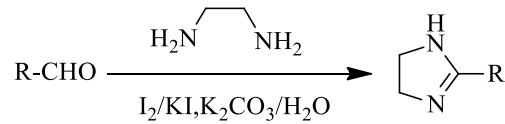
Bu yöntemde monosübstitüye etilendiamin *N,N*-dimetilformamit dimetil asetalin biraz fazlası ile ısıtılır. Me_2NH ve MeOH kolayca uzaklaştığı için geride saf sayılabilecek ürün kalır. Ürün sıvı ise damıtılarak; katı ise kristallendirilerek saflaştırılır. Bu yöntemle, trietilentetraamin gibi sübstitüye aminler de imidazolinler vermektedir [69].

İki konumunda sübstitüyant içeren imidazolinlerin sentezi çözgensiz ortamda mikrodalga ışıma yöntemi ile belirtilmiştir [70]. (Şema 1.33)



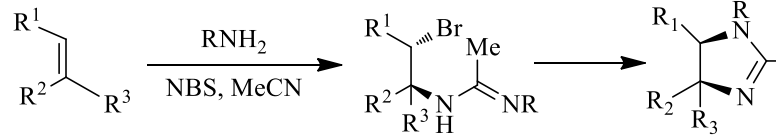
Şema 1.33. 2-sübstitüye imidazolin sentezi

aldehit ve bir etilendiaminin moleküler iyot varlığında sulu ortamda etkileşiminden 2-sübstitüye imidazolin sentezi belirtilmiştir [71]. (Şema 1.34)



Şema 1.34. Aldehit ve etilendiaminden 2-sübstitüye imidazolin sentezi

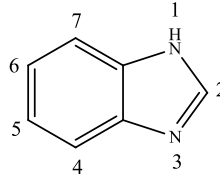
2011 yılında yapılan bir çalışmada çeşitli olefinler kullanılarak imidazolinler sentezlenmiştir [72]. (Şema 1.35)



Şema 1.35. Olefin ve aminden 2-sübstitüye imidazolin sentezi

1.4.3. Benzimidazol

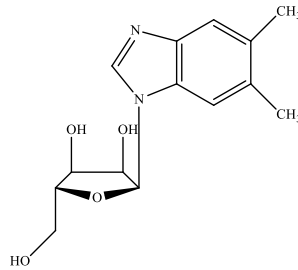
Benzimidazol, (XIII) heterosiklik aromatik organik bir bileşiktir. Bu bileşik tıbbi kimya alanında önemli bir farmakofor ve ayrıcalıklı bir yapıdır. Benzimidazol, imidazol sisteminin uzantısı olarak geliştirilmiştir. NHC iskeletinin karbonu olarak kullanılmıştır. NHC lerde genellikle ligant olarak kullanılmaktadır [73-74].



1H-Benzimidazol

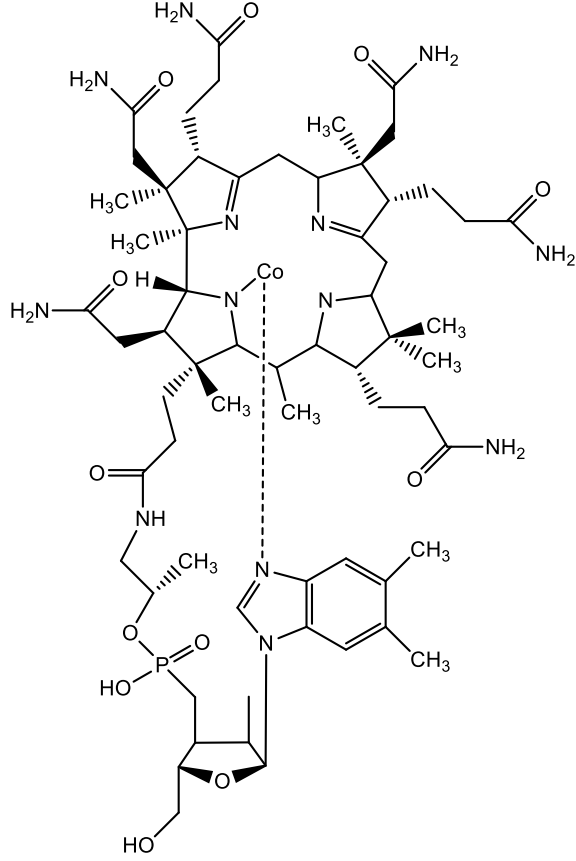
XIII

Benzimidazol, benzen ve imidazolün füzyonundan meydana gelmiş doğada bisiklik halde bulunan bileşiktir. Günümüzde bir çok farmokolojik özelliklere sahip bu yapının doğadaki en belirgin bileşiği *N*-ribozil-dimetilbenzimidazoldür. (XIV)



XIV

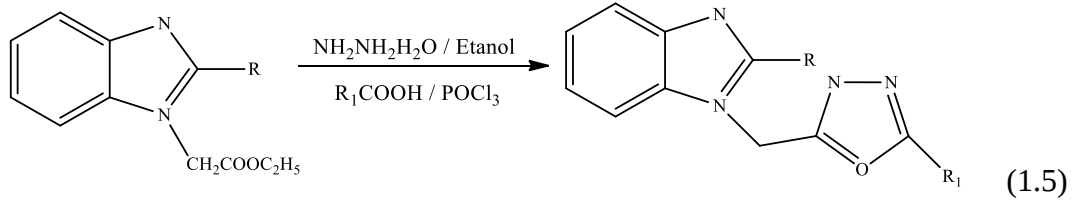
B12 kobalt vitamini (XV) için eksenel ligant olarak kullanılan benzimidazol kullanımını uzun yıllar öncesine dayanır [75-76].



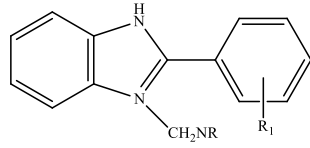
XV

1990 da kararlı ve biyolojik aktiviteye sahip çeşitli benzimidazol türevlerini florin, propilen, tetrahidrokinolin ile sentezlenmiştir [77-78].

Literatür araştırmalarına göre benzimidazol türevleri arasında 2 sübstüiyentli olanlar farmokolojik açıdan daha kuvvetli olması nedeniyle bu benzimidazollerin sentezine yönelinmiştir. (1.5)

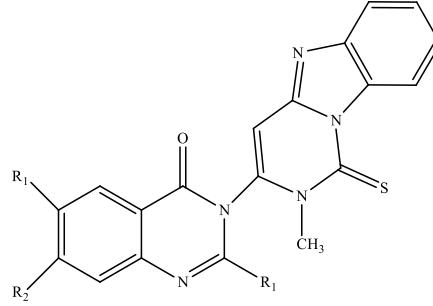


Benzimidazolün, Antienflamatuar(**XVI**), diüretik(**XVII**), antimikrobiyal(**XVIII**), antiviral(**XIX**), antitümör(**XX**), antioksidan(**XXI**), analjezik, antidiyabetik, antihelminetik gibi birçok biyolojik etki alanı bulunmaktadır.



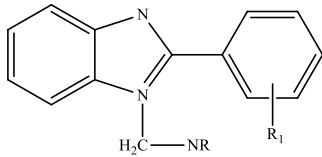
R= morfolin, difenilamin, dimetilamin, imidazol
R₁= Cl

XVI



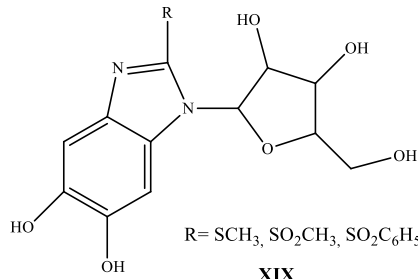
R₁= CH₃, Br, R₂= C₆H₅, H, R₃= H, Br

XVII



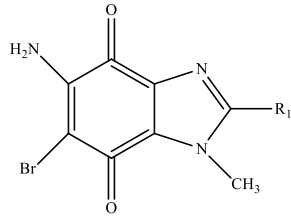
R= piperazin, dimetilamin, dietilamin
R₁= Cl

XVIII



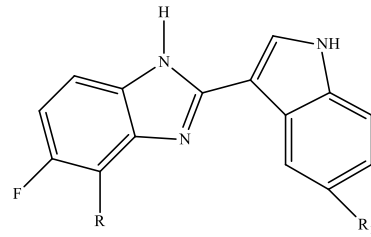
R= SCH₃, SO₂CH₃, SO₂C₆H₅

XIX



R₁= —CH=CH₂(CH₃)₂ —CH₂CH(CH₃)₂NO₂

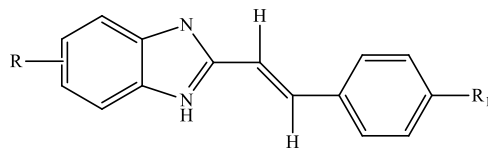
XX



R= 4-CH₃C₅H₁₀N, 4-C₆H₅C₄H₉N₂
R₁=H, Br, OCH₃

XXI

Ramya V. yeni 5-(nitro/bromo)-2-stiril-benzimidazol (**XXII**) türevlerini sentezlemiş ve bunların anti tüberküloz aktivitelerinin olduğunu görmüştür. Strepamosin ilaç olarak kullanılmaya başlanmıştır [79].

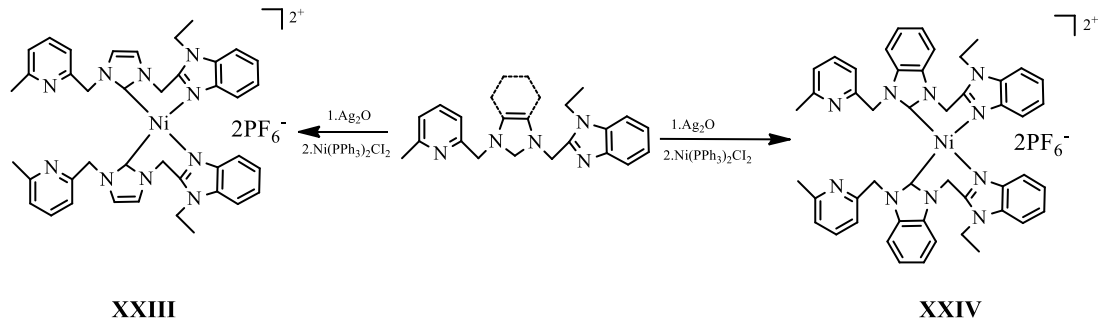


R=Br, R₁=H
R=Br, R₁=3,4-OCH₃
R=Br, R₁=4-CH₃
R=Br, R₁=2,4-Cl

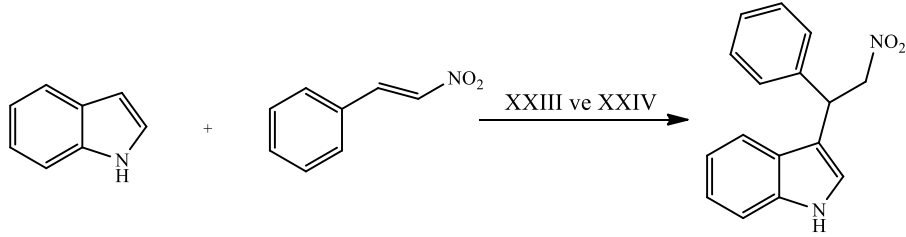
XXII

1.5. Azol-metal kompleksleri ve özellikleri

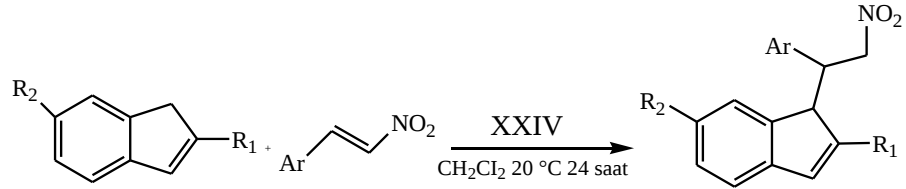
Friedel Craft alkilasyonu en önemli C-C bağ oluşumlarından biridir. Farmakolojik ve biyolojik açıdan aktif indol alkaloidlerin hazırlanmasında ve indol türevlerinin sentetik yönlülüğü de dikkate alındığında organik sentezde önemli yer tutmaktadır [80]. Diğer geçiş metallerine göre daha ucuz olan nikel ile hazırlanmış benzimidazol ligantlı kompleks ve cıva ile hazırlanmış kompleksler ılımlı koşullar altında nitroalkenler ile indollerin Friedel Craft alkilasyonu için çok etkili katalizörlerdir. (Şema 1.36-38)



Şema 1.36. NHC ve azol ligantlı Nikel kompleksinin sentezi



Şema 1.37. XXIII ve XXIV katalizörlerinin indol ile 2-nitrovinilbenzen tepkimesini katalizlemesi

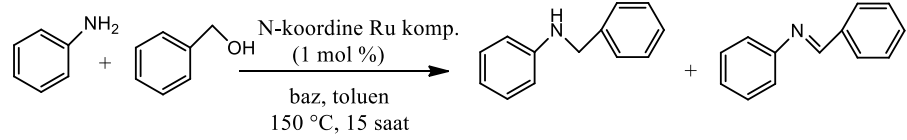


Şema 1.38. XXIV kompleksinin indol ve β -nitrostirenin Friedel crafts tepkimesini katalizlemesi

Alkile edilmiş aminler, sentetik ara maddeler, farmasötik maddeler, tarım ilaçları gibi bir çok kullanım alanı olan önemli kimyasallardır. Aminlerin alkilasyonu alkil halojenlerin sübtitüsyon reaksiyonu ile elde edilir. Ancak bu reaksiyon

alkilasyon haricinde birçok alkil halojenür ve alkile edici ajanlar ile toksite neden olabilmektedir [81]. Alkile aminlerin üretimi için yeni etkili yöntem olan alkoller ile primer aminlerin *N*-alkilasyonuna yönelinmiştir [82].

N- koordine Ru komplekslerinin amin alkilasyonunda katalizör olarak kullanımı belirtilmiştir [83]. (Şema 1.39)



Şema 1.39. Katalizör destekli benzil alkol ile anilin N-alkilasyonu

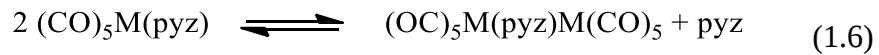
1.6 Karbonil azol metal kompleksleri ve özellikleri

Pirazin, para konumunda iki donör azot atomu içeren aromatik, heterosiklik bir moleküldür. Bu nedenle küçük boyutlu sonsuz zincir yapısında metal iyonları arasında bağlayıcı olarak bilinmektedir [84]. π^* Lumo orbitalinin düşük enerjili olmasından dolayı pirazinin iyi bir π alıcı ligant olması beklenmektedir [85].

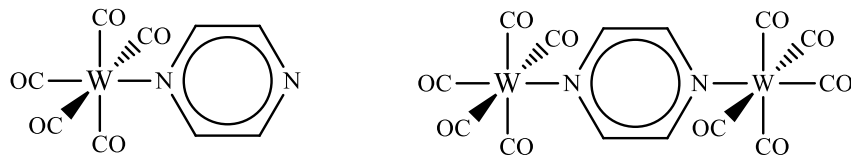
İlk geçiş metal pirazin kompleksi $[\text{Ru}(\text{NH}_3)_5(\text{pyz})]^{2+}$ tir. Bu kompleks pirazinin iyi bir π alıcı ligant olduğunu göstermektedir [86].

$\text{M}(\text{CO})_5(\text{pyz})$ tipinde bir grup 6 metal pirazin kompleksinde pirazin ortam sıcaklığında kolaylıkla ayrılır [87].

Bu ayrıştırma sonucu iki çekirdekli kompleks oluşumu belirtilmiştir [84,85,88]; (1.6)

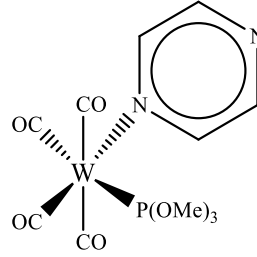
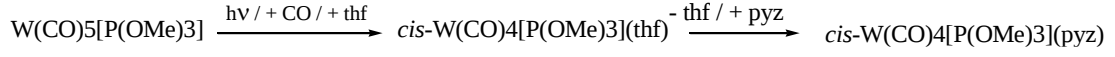


Özkar ve grubu hem mono hem de binükleer pirazin komplekslerinin karakterizasyonunu belirtmişlerdir. (Şema 1.40)



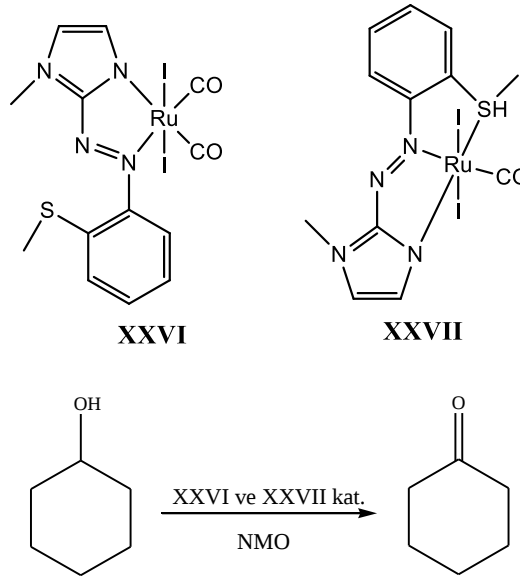
Şema 1.40. Mono ve binükleer pirazin kompleksler

Tungsten metalinin kararlı karbonil pirazin komplekslerinin sentezi için $W(CO)_5(pyz)$ kompleksinde bir karbonil grubunun bir fosfitle yer değiştirmesinden metal pirazin bağının güçlendiği gözlenmiştir. Böylece kararlı kompleks sentezlenmiştir [89]. (Şema 1.41)



Şema 1.41. Tungsten karbonil pirazin fosfit kompleksinin sentezi

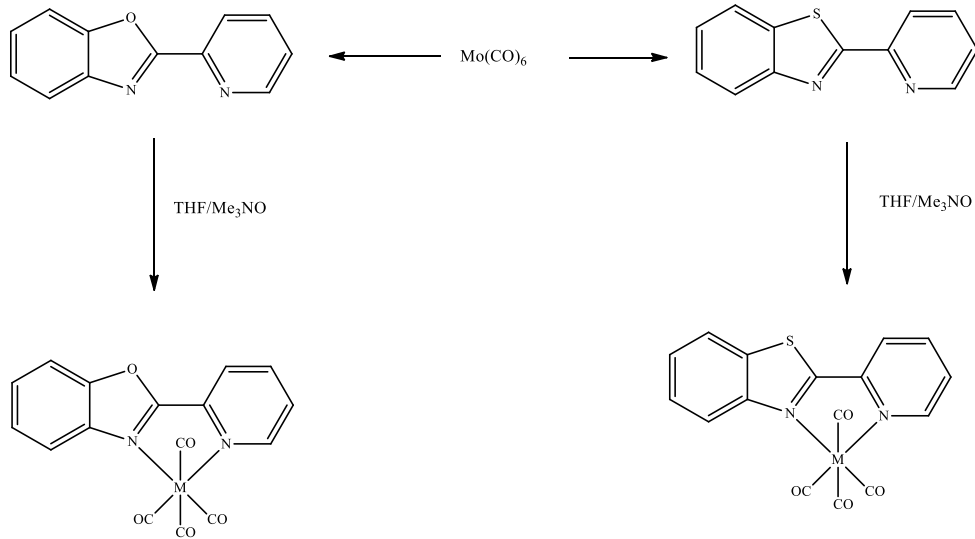
Rutenyum karbonil kompleksleri, organik bileşiklerin oksidasyonu için katalizör olarak kullanılmaktadır [90-91]. Alkollerin oksidasyonu organik sentezde önemli bir rol oynar. 2014 yılında rutenyum-iyodo-karbonil kompleksinin oksidasyon bileşiği olarak N-metil-morfolin-N-oksit (NMO) varlığında primer ve sekonder alkollerin aldehit ve ketonlara oksidasyonunda katalitik aktiviteler çalışılmıştır [92]. (Tablo 1.5)



Tablo 1.5. Rutenyum karbonil kompleksi katalizörlüğünde oksidasyon uygulama sonuçları

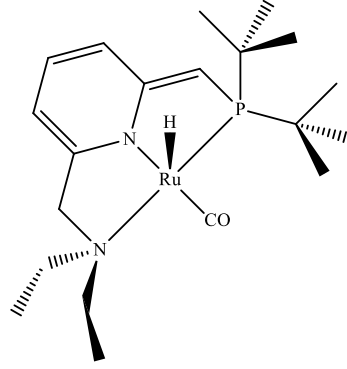
SUBSTRAT	ÜRÜN	XXVI	XXVII
Benzil alkol	Benzaldehit	76	83
Sikloheksanol	Sikloheksanon	81	88
2-bütanol	2-bütanon	76	81

Sinha ve grubu 2011 yılında piridilbenzoksazol ve piridilbenzotiyanol ligantlı VI B grubu metal karbonil kompleksinin sentezini belirtmişlerdir [93].(Şema 1.42)



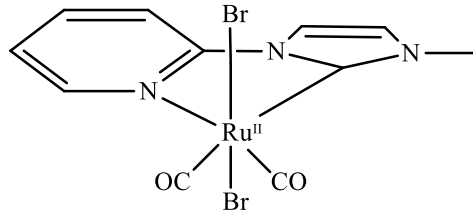
Şema 1.42. Piridilbenzoksazol ve piridilbenzotiyazol ligantlı VIB grubu metal komplekslerinin sentezi

Amit bağları hem doğal hem de sentetik sistemlerde önemli bir kimyasal bileşendir. Biyopolimer proteinler ve çok sayıda sentetik polimer amit bağlarını içerir [94]. Milstein'in Ru-PNN kompleksi (**XXVIII**) herhangi bir baz ve hidrojen kaynağı olmaksızın alkolller ve primer aminlerden direkt olarak amit sentezi için ilk belirtilen katalizördür.

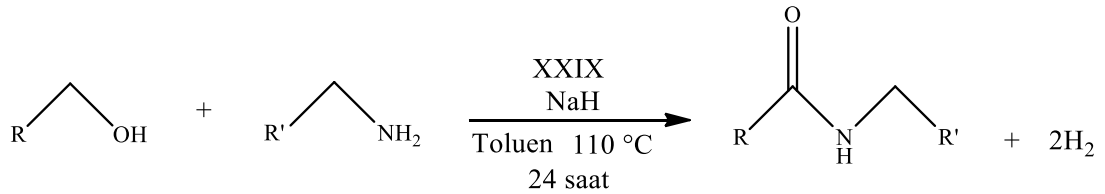


XXVIII

Karbonilhidrido[6-di-*t*-bütilfosfinometil)-2-(*N,N*-dietilaminometil)-1,6-dihidropridin)rutenyum(II) Bera ve grubu 2014 yılında (**XXIX**) nolu bileşiğin sentezini belirtmiş alkol ve aminden amit oluşumu tepkimesindeki katalitik özelliğini araştırmışlardır [95]. (Şema 1.43)

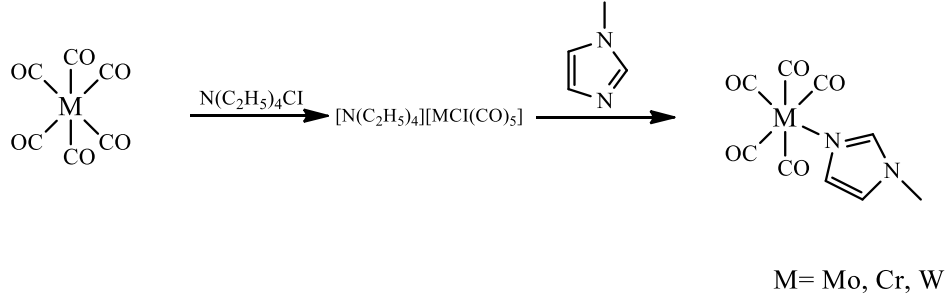


XXIX



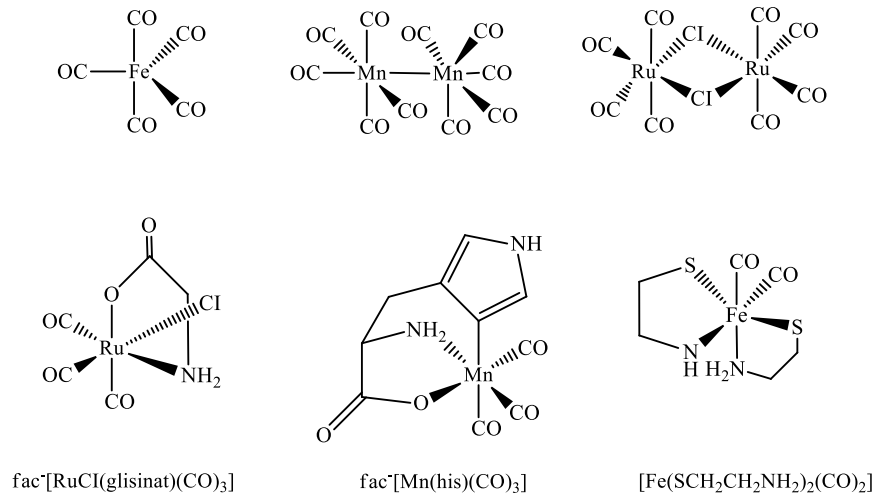
Şema 1.43. N- koordine ligantlı rutenyum karben katalizörlü amit oluşum tepkimesi
Nitrikoksit gibi karbon monoksitte son zamanlarda biyolojik olarak kullanılan bir molekül olarak bilinir. Gaz olarak CO'nun hemoglobine karşı yüksek ilgi ve düşük biyokararlılıktan dolayı kullanımı riskli ve sınırlıdır. Gaz CO'nun yerine CO bırakan moleküllerin (CORMs) kullanımı doku ve organlara CO'nun direkt olarak kontrollü

miktarını vermek için umut veren bir stratejidir. Zhao ve grubu CORMs moleküller olarak grup 6B metallerinin azol ligantlı komplekslerinin sentezini belirtmişlerdir. Şema 1.44'te verilen kompleksler NEt_4Cl ve $\text{M}(\text{CO})_6$ nın etkileşiminden elde edilen ve ara basamakta oluşan $[\text{N}(\text{C}_2\text{H}_5)_4][\text{MCl}(\text{CO})_5]$ 'i kullanarak ligant değişim tepkimesiyle istenilen molekülleri elde etmişlerdir [96].



Şema 1. 44. İmidazol ligantlı metal karbonil kompleksinin sentezi

Karbonmonoksitin yararlı etkileri doğal olarak bir hücre koruyucu olarak kullanılmak üzere ilaç endüstrisinin dikkatini çekmiştir. Karbon monoksit anti enflamatuar, anti proliferatif vazoregülatör gibi sayısız yollara katılmakta olan ve heme oksijenaz enzimi tarafından heme nin katabolizmasından endojen olarak üretilmektedir. Karbon monoksit salan moleküllerin (CORMs) sentezi zararlı gazın kullanımıyla ilgili endişelere yol açmıştır. Uzun süreli ve güvenli olarak düşük dozlarda hücresel odaklı karbonil verilmesi birçok metal karbonil kompleksinin kullanılmasına olarak sağlamıştır. Şema 1.45'te CORMs olarak kullanılan moleküllerin bazıları verilmiştir.



Şema 1.45. CORMs olarak kullanılan komplekslerden bazıları

1.7. Çalışmanın Amacı

Geçiş metal karbonil kompleksleri inorganik ve organometalik kimyada metal ligant bağlanmasının klasik örneklerini oluşturur. Bu komplekslerin bir kısmı katalizör olarak kullanılırken bir kısmı da özellikle son zamanlarda ilgi odağı olan tedavide kontrollü CO-salınım özelliği gösteren moleküller (CORMs) olarak önem kazanmıştır. VIB grubu karbonil kompleksleri ise pek çok yıldır ilgi alanı oluşturmuştur. Fosfor ve azot donör atomlu ligant ve karbonil ligantını içeren pek çok VIB grubu metal kompleksleri mevcuttur. Azot donör atomlu ligantlar arasında bipyridin, fenantrolin, pirazin, benzotiyazol ve benzoksazolün VIB grubu kompleksleri özellikle son yıllarda başarıyla sentezlenmiştir. Ancak imidazolin ve benzimidazol ligantı içeren VIB grubu metal karbonillerin sentezi fazla çalışılmamıştır. Özellikle ligantın elektronik ve sterik etkisi metal komplekslerinin aktivitesinde en önemli etken olarak ortaya çıkmasından dolayı biz de çalışmamızda öncelikle ligant olarak elektron sağlayıcı ve elektron çekici sübstitüent içeren N-sübstitüye imidazolin ve N-sübstitüye benzimidazol sentezini gerçekleştirdik. Bu tür ligantların özellikle rutenyum ve palladyum kompleksleri oldukça iyi bilinmesine [97-99] rağmen VIB grubu karbonil komplekslerinin sayısı oldukça azdır. Bu amaçla tez kapsamında VIB grubunu metallerinin heksakarbonil komplekslerini N-sübstitüye imidazolin ve N-sübstitüye benzimidazol ligantları ile etkileştirerek ligant sübstitüsyon tepkimesi ile karbonil ligantının yerini N-koordine ligantı olarak farklı yapıdaki komplekslerin sentezlenmesi ve bunların yapısının aydınlatılması hedeflenmiştir.

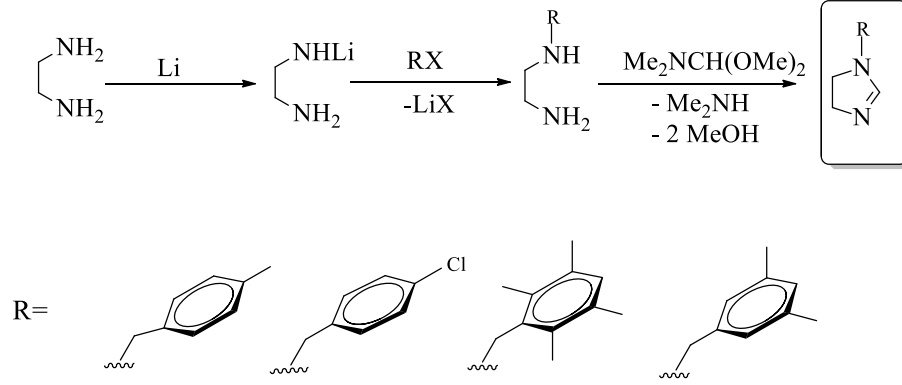
2. MATERYAL YÖNTEM

Sentezlenen bileşiklerin havanın nemi ve oksijenine karşı son derece duyarlı olmalarından dolayı tüm deneyler inert atmosfer düzeneğinde gerçekleştirildi. Bu yüzden cam malzemeler kullanılmadan önce vakum altında ısıtılarak içerisindeki nem ve havanın uzaklaştırılması sağlandı ve daha sonra argon gazı ile dolduruldu. Kullanılan tüm çözücüler ve reaktifler kullanılmadan önce literatürde verilen yöntemlere göre saflaştırıldı [100].

Tepkimede kullanılan reaktiflerin bir kısmı laboratuvarımızda sentezlenirken bir kısmı da ticari olarak satın alındı. 1-Alkilimidazolin ve 1-Alkilbenzimidazol bileşikleri laboratuvarımızda sentezlendi. Aril ve alkil halojenürler, $W(CO)_6$, $Mo(CO)_6$, $Cr(CO)_6$ ve tüm çözücüler Aldrich, Merck, Fluka firmalarından satın alındı.

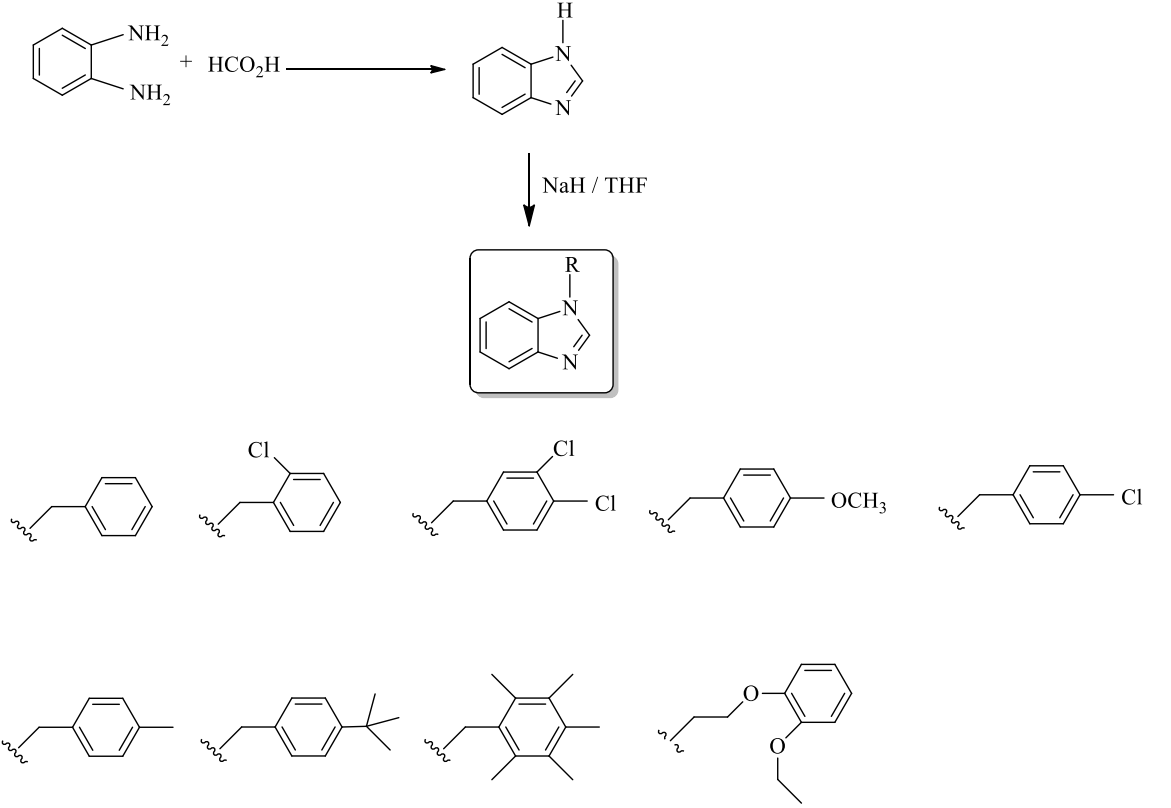
NMR spektrumları Bruker Ultra Shield 300 MHz NMR' sinde İnönü Üniversitesi Merkezi Araştırma Laboratuvarında alındı. Komplekslerin FT-IR spektrumları KBr diski halinde Matson-1000 spektrofotometrisinde $400-4000\text{ cm}^{-1}$ aralığında ligantlarının ise ATR yöntemi kullanarak alındı. Erime noktaları elektrotermal 9600 model erime noktası tayin cihazı ile belirlendi. Kütle spektrumu Agilent 1100 Series cihazında asetonitril çözücüsü kullanılarak İnönü Üniversitesi Merkezi Araştırma Laboratuvarında, Bruker micrOTOF 88 cihazı kullanılarak da Würzburg Üniversitesinden alınmıştır.

2.1. N-süstitüye İmidazolin Sentezi



Havası ve nemi vakumda ısıtılarak alınan çift boyunlu bir balona etilendiamin (50 mL) ilave edildi. Etilendiamin kum banyosunda yaklaşık 110°C' ye kadar ısıtıldıktan sonra lityum (0.321 g) küçük parçalar halinde eklendi, bir saat karıştırılan çözelti oda sıcaklığına kadar soğutuldu. Oda sıcaklığındaki çözeltiye alkil halojenür (10.0 g) ve toluen (30 mL) eklendi. Karışım bir gün karıştırıldıktan sonra oluşan lityum klorür süzüldü. Çözücüler vakumda uzaklaştırıldı ve geride kalan yağimsı madde damıtıldı.

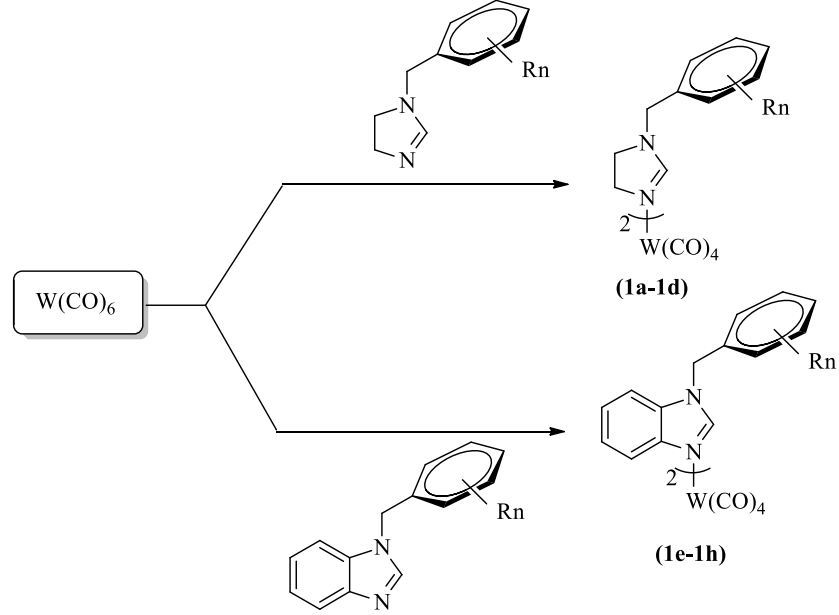
2.2. N-süstitüye Benzimidazol Sentezi



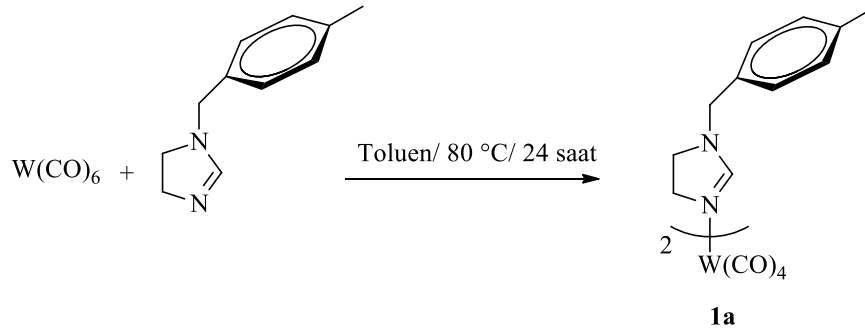
Hekzan ile yıkanıp kurutulan sodyum hidrür (1.0 mol) havası boşaltılmış schlenke eklenerek üzerine THF (50 mL) ilave edildi ve elde edilen süspansiyona oda sıcaklığında benzimidazol (1.0 mol) ilave edildi. Gaz çıkışı bittikten sonra çözeltiye alkil halojenür (1.1 mol) eklendi. Oluşan çözelti bir gece oda sıcaklığında, 3 saat su banyosunda karıştırıldı. Çözelti soğutuldu ve THF vakumda uzaklaştırıldı. Elde edilen katı üzerine diklormetan (40 mL) ilave edildi ve filtreden süzüldü. Ham ürün DCM/Et₂O (1:2) karışımında kristallendirildi.

2.3. *N*-Süstitüye Ligantların VIB Grubu Karbonil Kompleksleri ile Etkileşimi

2.3.1 *N*-süstitüye metal karbonil tungsten komplekslerinin sentezi

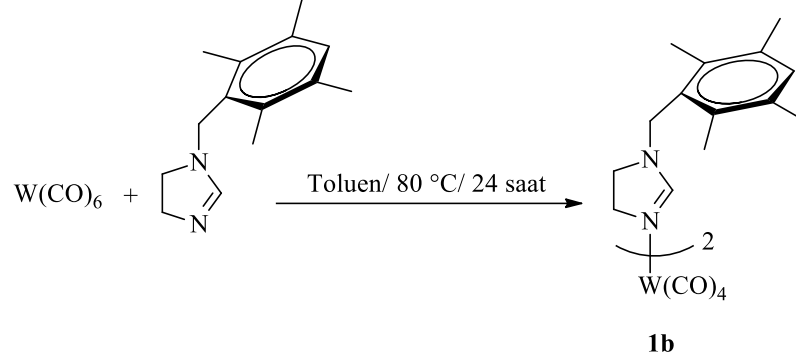


2.3.1.1. Tetrakarbonilbis(*N*-(4-metilbenzil)imidazolin)tungsten(0), 1a, sentezi



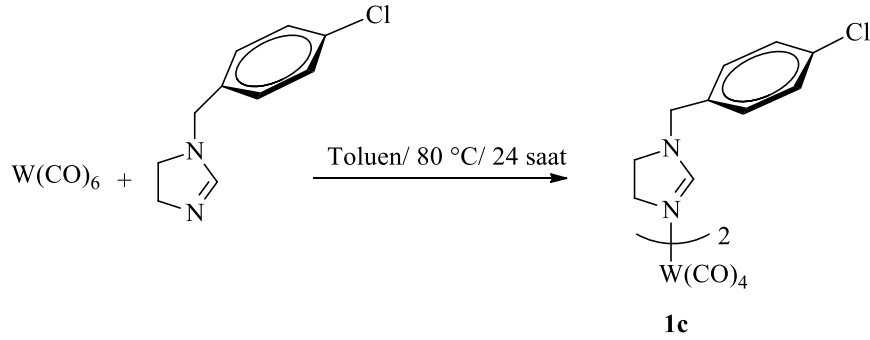
N-(4-metilbenzil)imidazolin (1.00 mmol) kuru toluende (10 mL) çözüldü ve çözeltiye $W(CO)_6$ kompleksi (1.00 mmol) ilave edildi. 80 °C de 24 saat ısıtıldı. Toluene/hekzan (1:2) ortamında kristallendirildi. Verim: 300 mg (% 47), e.n.: 207-209 °C, $\nu_{(CO)} = 1791, 1889, 1997 \text{ cm}^{-1}$ $\nu_{(CN)} = 1604 \text{ cm}^{-1}$, % Elementel analizi: $C_{26}H_{28}N_4O_4W$: Hesaplanan, C: 48.46; H: 4.38; N: 8.69, bulunan, C: 48.07; H: 4.50; N: 8.35.

2.3.1.2. Tetrakarbonilbis(*N*-(2,3,5,6-tetrametilbenzil)imidazolin) tungsten(0), 1b, sentezi



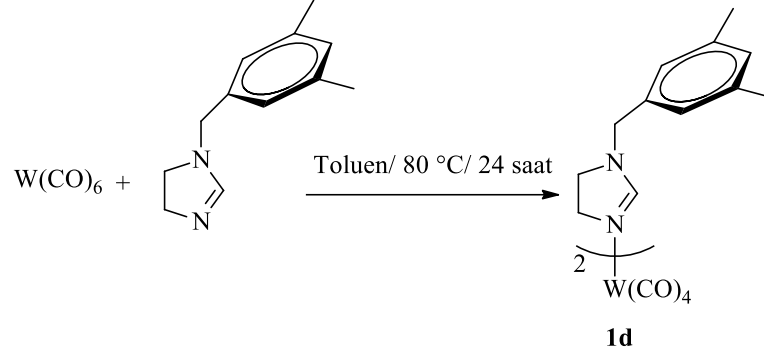
1b kompleksi 1a’da belirtilen yöntemle sentezlenmiştir. Verim: 350 mg (% 48), e.n.: 215-218 °C, $\nu_{\text{(CO)}} = 1810, 1988 \text{ cm}^{-1}$, $\nu_{\text{(CN)}} = 1596 \text{ cm}^{-1}$, % Elementel analizi: $\text{C}_{32}\text{H}_{40}\text{N}_4\text{O}_4\text{W}$: Hesaplanan, C: 52.76; H: 5.53; N: 7.69, bulunan, C: 52.80; H: 5.60; N: 7.65.

2.3.1.3. Tetrakarbonilbis(*N*-(4-klorbenzil)imidazolin)tungsten (0), 1c, sentezi



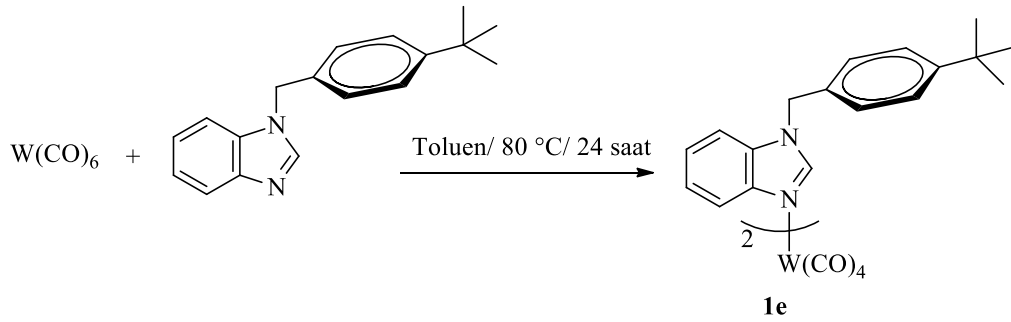
1c kompleksi 1a’da belirtilen yöntemle sentezlenmiştir. Verim: 360 mg (% 53), e.n.: 161-162 °C, $\nu_{\text{(CO)}} = 1592, 1648 \text{ cm}^{-1}$, $\nu_{\text{(CN)}} = 1484 \text{ cm}^{-1}$, % Elementel analizi: $\text{C}_{24}\text{H}_{22}\text{ClN}_4\text{O}_4\text{W}$: Hesaplanan, C: 42.07; H: 3.24; N: 8.18, bulunan, C: 42.11; H: 3.28; N: 8.22.

2.3.1.4. Tetrakarbonilbis(*N*-((3,5-dimetilbenzil)imidazolin)tungsten(0), **1d, sentezi**



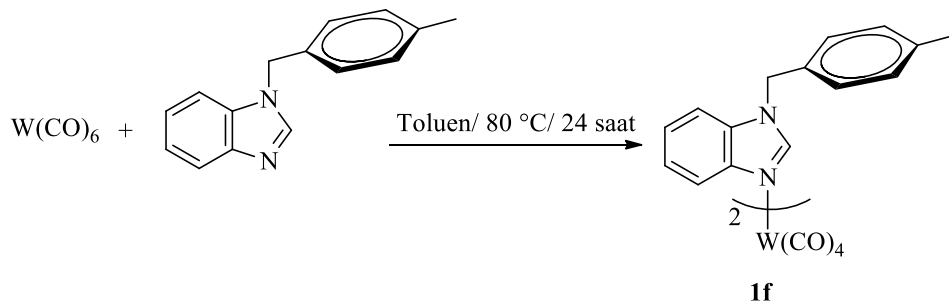
1d kompleksi 1a'da belirtilen yöntemle göre sentezlenmiştir. Verim: 380 mg (%56), e.n.: 146-147 °C, $\nu_{\text{(CO)}} = 1794, 1855, 1950 \text{ cm}^{-1}$ $\nu_{\text{(CN)}} = 1609 \text{ cm}^{-1}$, % Elementel analizi: $\text{C}_{28}\text{H}_{32}\text{N}_4\text{O}_4\text{W}$: Hesaplanan, C: 50.01; H: 4.80; N: 8.33, bulunan, C: 50.10; H: 4.72; N: 8.25.

2.3.1.5. Tetrakarbonilbis(*N*-(4-tertiyerbütilbenzil)benzimidazol tungsten(0), **1e, sentezi**



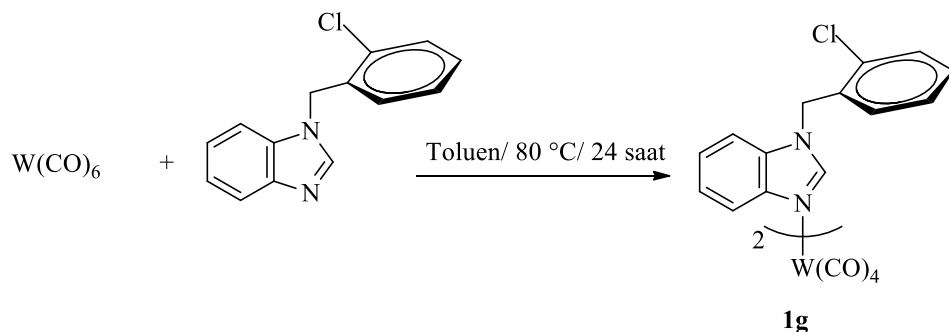
N-(4-tertiyerbütilbenzil)benzimidazol (1.00 mmol) kuru toluende (10 mL) çözüldü ve çözeltiye W(CO)_6 kompleksi (1.00 mmol) ilave edildi. 80 °C de 24 saat ısıtıldı. Çözücünün tamamı vakumda uzaklaştırılıp kurutuldu. Diklormetan/hekzan (1:2) ortamında kristallendirildi. Verim: 400 mg (% 49), e.n.: 202-205 °C, $\nu_{\text{(CO)}} = 1818, 1901, 1990 \text{ cm}^{-1}$ $\nu_{\text{(CN)}} = 1490 \text{ cm}^{-1}$, % Elementel analizi: $\text{C}_{40}\text{H}_{40}\text{N}_4\text{O}_4\text{W}$: Hesaplanan, C: 58.26; H: 4.89; N: 6.79, bulunan, C: 58.28; H: 4.75; N: 6.75.

2.3.1.6. Tetrakarbonilbis(*N*-(4-metilbenzil)benzimidazol)tungsten(0), 1f, sentezi



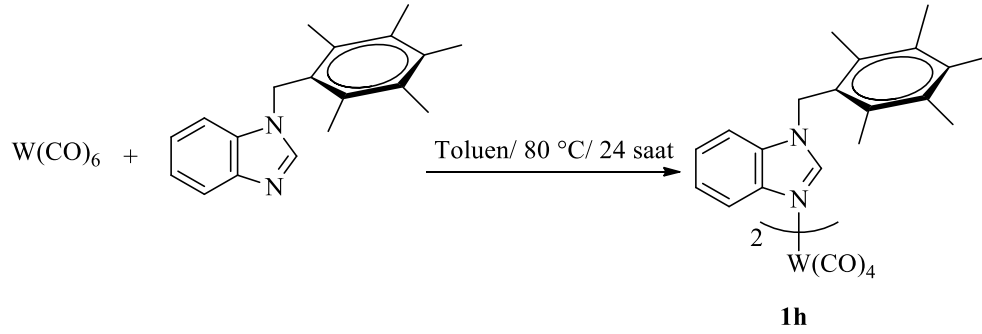
1f kompleksi 1e’de belirtilen yöntemle göre sentezlenmiştir. Verim: 380 mg (%51), e.n.: 208-210 °C, $\nu_{\text{CO}} = 1770, 1855, 2001 \text{ cm}^{-1}$ $\nu_{\text{CN}} = 1511 \text{ cm}^{-1}$, % Elementel analizi: $\text{C}_{34}\text{H}_{28}\text{N}_4\text{O}_4\text{W}$: Hesaplanan, C: 55.15; H: 3.81; N: 7.57, bulunan, C: 55.00; H: 3.78; N: 7.50.

2.3.1.7. Tetrakarbonilbis(*N*-(2-klorbenzil)benzimidazol)tungsten(0), 1g, sentezi



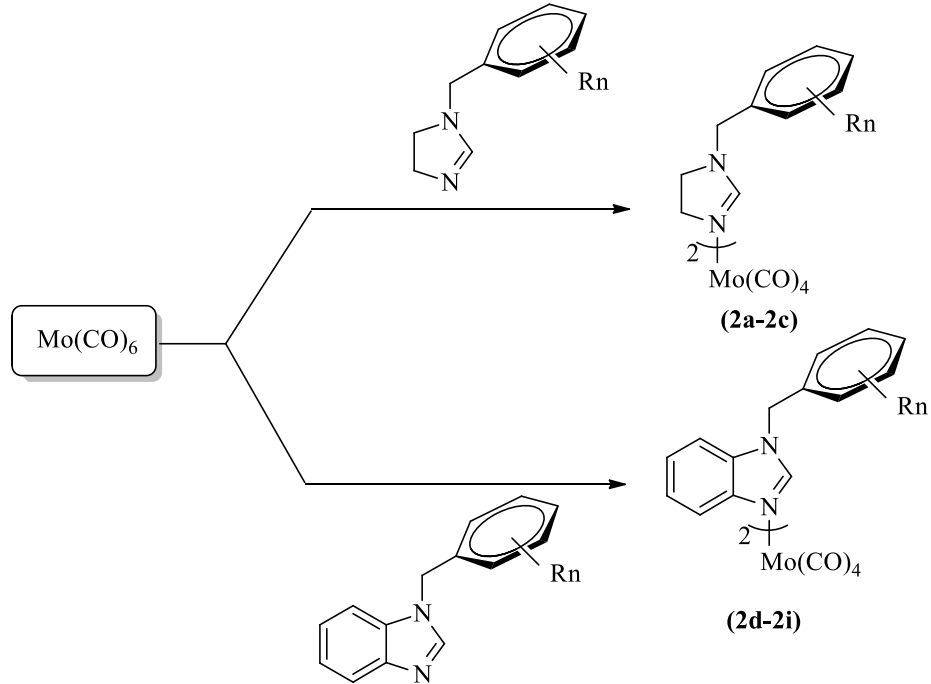
1g kompleksi 1e’de belirtilen yöntemle göre sentezlenmiştir. Verim: 380 mg (% 48), e.n.: 188-190 °C, $\nu_{\text{CO}} = 1790, 1840, 1990 \text{ cm}^{-1}$ $\nu_{\text{CN}} = 1510 \text{ cm}^{-1}$, % Elementel analizi: $\text{C}_{32}\text{H}_{22}\text{Cl}_2\text{N}_4\text{O}_4\text{W}$: Hesaplanan, C: 49.19; H: 2.84; N: 7.17, bulunan, C: 49.30; H: 2.96; N: 7.20.

2.3.1.8. Tetrakarbonilbis(*N*-(2,3,4,5,6-pentametilbenzil)benzimidazol)tungsten(0), 1h, sentezi

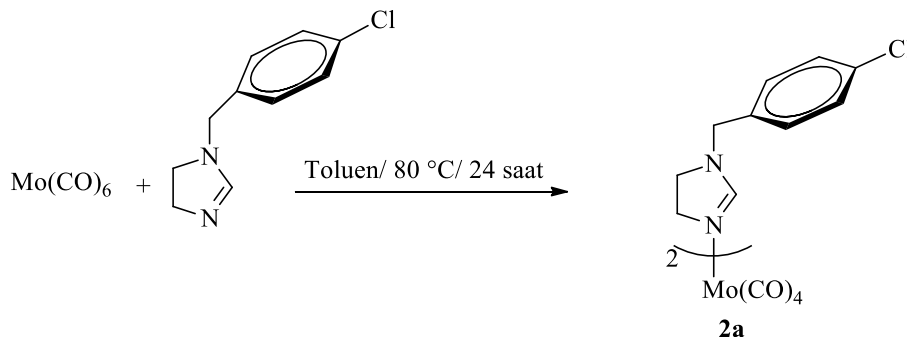


1h kompleksi 1e’de belirtilen yöntemle sentezlenmiştir. Verim: 405 mg (% 48), e.n.: 244-246 °C, $\nu_{\text{CO}} = 1805, 1851, 1997 \text{ cm}^{-1}$, $\nu_{\text{CN}} = 1517 \text{ cm}^{-1}$, % Elementel analizi: $\text{C}_{42}\text{H}_{44}\text{N}_4\text{O}_4\text{W}$: Hesaplanan, C: 59.16; H: 5.20; N: 6.57, bulunan, C: 59.18; H: 5.40; N: 6.60.

2.3.2. *N*-Süstitüye metal karbonil molibden komplekslerinin sentezi

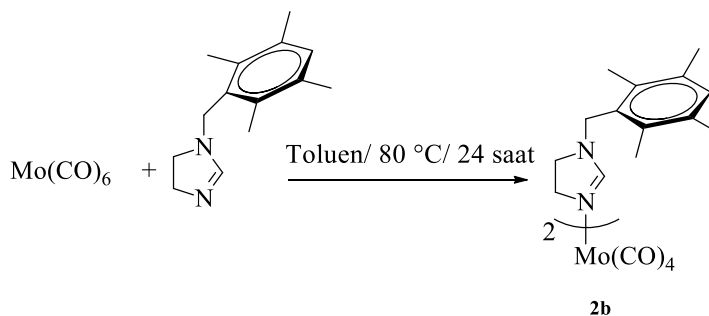


2.3.2.1.Tetrakarbonilbis(*N*-(4-klorbenzil)imidazolin)molibden(0), 2a, sentezi



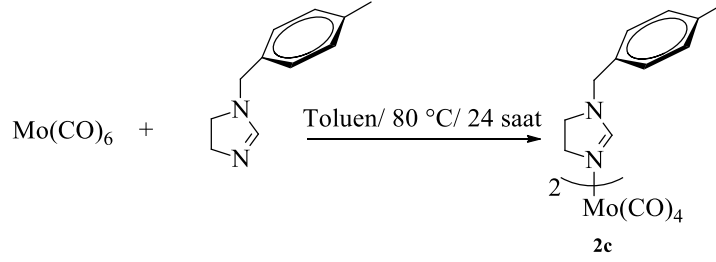
N-(4-klorbenzil)imidazolin (1.00 mmol) kuru toluende (10 mL) çözüldü ve çözeltiye Mo(CO)_6 kompleksi (1.00 mmol) ilave edildi. 80 °C de 24 saat ısıtıldı. Toluene/Hekzan (1:2) ortamında kristallendirildi. Verim: 400 mg (% 67), e.n.: 266-267 °C, $\nu_{\text{CO}} = 1808, 1844 \text{ cm}^{-1}$, $\nu_{\text{CN}} = 1613 \text{ cm}^{-1}$, % Elementel analizi: $\text{C}_{24}\text{H}_{22}\text{Cl}_2\text{MoN}_4\text{O}_4$: Hesaplanan, C: 48.26; H: 3.71; N: 9.38, bulunan, C: 48.30; H: 3.52; N: 9.30.

2.3.2.2.Tetrakarbonilbis(*N*-(2,3,5,6-tetrametilbenzil)imidazolin) molibden(0), 2b, sentezi



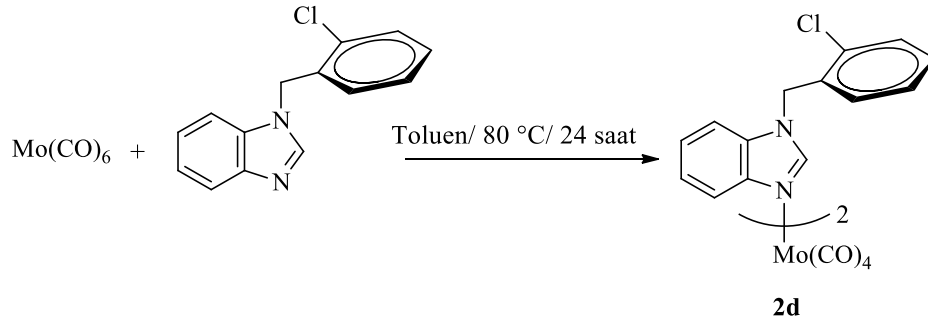
2b kompleksi 2a'da belirtilen yöntemle sentezlenmiştir. Verim: 335 mg (%52), e.n.: 181-183 °C, $\nu_{\text{CO}} = 1781, 1849, 1997 \text{ cm}^{-1}$, $\nu_{\text{CN}} = 1594 \text{ cm}^{-1}$, % Elementel analizi: $\text{C}_{32}\text{H}_{40}\text{MoN}_4\text{O}_4$: Hesaplanan, C: 59.99; H: 6.29; N: 8.75, bulunan, C: 59.80; H: 6.20; N: 8.68.

2.3.2.3.Tetrakarbonilbis(*N*-(4-metilbenzil)imidazolin)molibden(0), 2c, sentezi



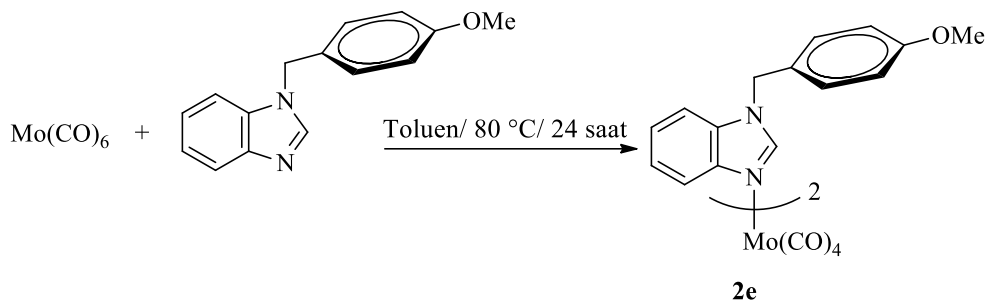
2c kompleksi 2a’da belirtilen yöntemle göre sentezlenmiştir. Verim: 340 mg (% 61).
% Elementel analizi: C₂₆H₂₈MoN₄O₄: Hesaplanan, C: 56.12; H: 5.07; N: 10.07, bulunan, C: 56.30; H: 5.18; N: 9.80.

2.3.2.4.Tetrakarbonilbis(*N*-(2-klorbenzil)benzimidazol)molibden(0), 2d, sentezi



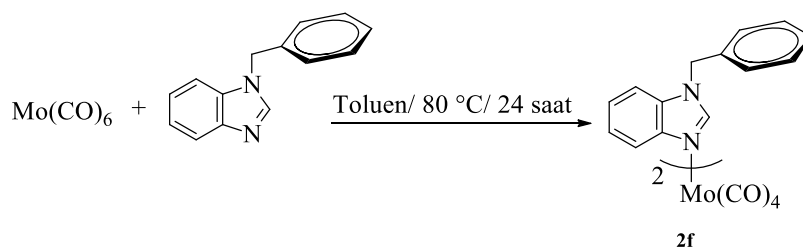
N-(2-klorbenzil)benzimidazol (1.00 mmol) kuru toluende (10 mL) çözüldü ve çözeltiye Mo(CO)₆ kompleksi (1,00 mmol) ilave edildi. 80 °C de 24 saat ısıtıldı. Çözücünün tamamı vakumda uzaklaştırılıp kurutuldu. Diklormetan/hekzan (1:2) ortamında kristallendirildi. Verim: 375 mg (%54), e.n.: 175-176 °C, $\nu_{\text{(CO)}}$ = 1808, 1849, 2073 cm⁻¹, $\nu_{\text{(CN)}}$ = 1513 cm⁻¹, % Elementel analizi: C₃₂H₂₂Cl₂MoN₄O₄: Hesaplanan, C: 55.43; H: 3.20; N: 8.08, bulunan, C: 55.50; H: 3.26; N: 8.02.

2.3.2.5.Tetrakarbonilbis(*N*-(4-metoksibenzil)benzimidazol) molibden(0), 2e, sentezi



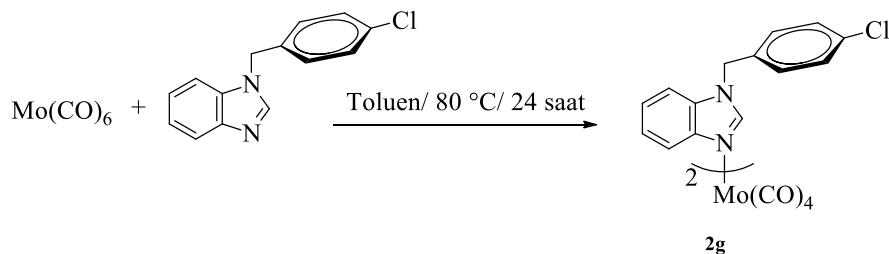
2e kompleksi 2d’de belirtilen yöntemle göre sentezlenmiştir. Verim: 380 mg (% 55), e.n.: 161-162 °C, $\nu_{(\text{CO})}= 1872, 1965, 2069 \text{ cm}^{-1}$, $\nu_{(\text{CN})}= 1508 \text{ cm}^{-1}$, % Elementel analizi: $\text{C}_{34}\text{H}_{28}\text{MoN}_4\text{O}_6$: Hesaplanan, C: 59.65; H: 4.12; N: 8.18, bulunan, C: 59.55; H: 4.20; N: 8.15.

2.3.2.6.Tetrakarbonilbis(*N*-(benzil)benzimidazol)molibden(0), 2f, sentezi



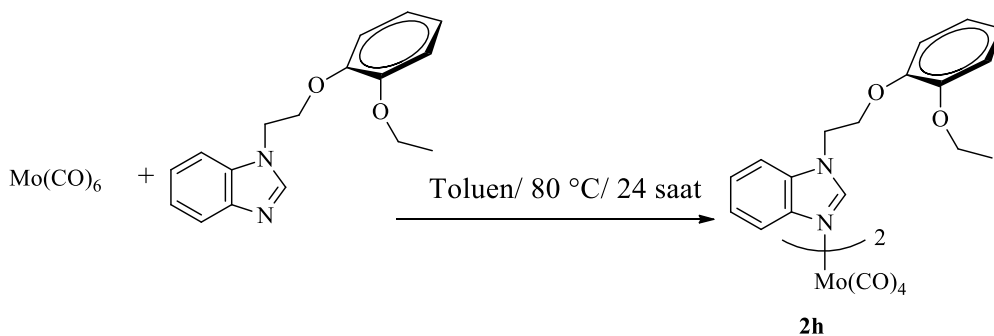
2f kompleksi 2d’de belirtilen yöntemle göre sentezlenmiştir. Verim: 350 mg (%56), e.n.: 178-179 °C, $\nu_{(\text{CO})}= 1823, 1885, 2006 \text{ cm}^{-1}$, $\nu_{(\text{CN})}= 1514 \text{ cm}^{-1}$, % Elementel analizi: $\text{C}_{32}\text{H}_{24}\text{MoN}_4\text{O}_4$: Hesaplanan, C: 61.54; H: 3.87; N: 8.97, bulunan, C: 61.60; H: 3.87; N: 8.90.

2.3.2.7.Tetrakarbonilbis(*N*-(4-klorbenzil)benzimidazol)molibden(0), 2g, sentezi



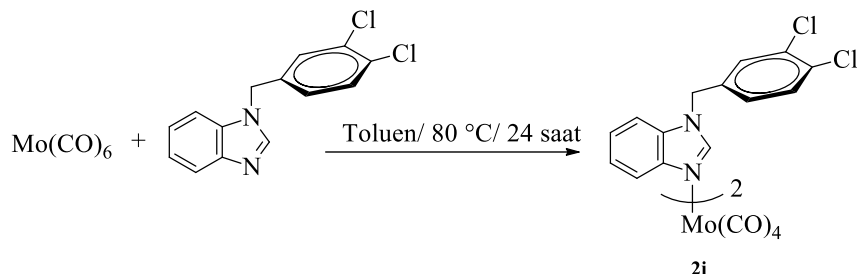
2g kompleksi 2d’de belirtilen yönteme göre sentezlenmiştir.Verim: 380 mg (%55), e.n.: 199-201 °C, $\nu_{(\text{CO})}$ = 1830, 1894, 2010 cm^{-1} , $\nu_{(\text{CN})}$ = 1477 cm^{-1} , % Elementel analizi: C₃₂H₂₂Cl₂MoN₄O₄: Hesaplanan, C: 55.43; H: 3.20; N: 8.08, bulunan, C:55.40; H:3.10; N:8.02

2.3.2.8.Tetrakarbonilbis(*N*-(2-(2-etoksifenoksi)etil)benzimidazol)molibden(0), 2h, sentezi



2h kompleksi 2d’de belirtilen yönteme göre sentezlenmiştir. Verim: 390 mg (%50), e.n.: 134-137 °C, $\nu_{(\text{CO})}$ = 1967, 2071 cm^{-1} , $\nu_{(\text{CN})}$ = 1500 cm^{-1} , % Elementel analizi: C₃₈H₃₆MoN₄O₈: Hesaplanan, C: 59.07; H: 4.70; N: 7.25, bulunan, C: 59.10; H: 4.78; N: 7.32.

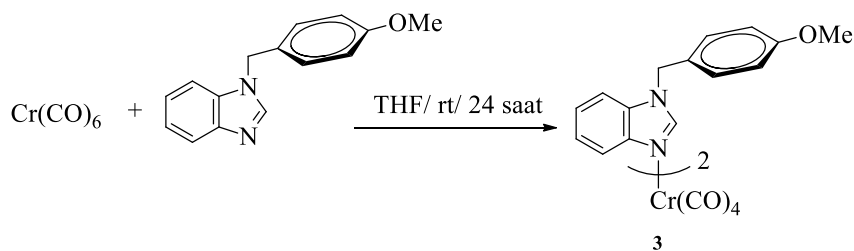
2.3.2.9. Tetrakarbonilbis(*N*-(3,4-diklorbenzil)benzimidazol)molibden(0), 2i, sentezi



2i kompleksi 2d'de belirtilen yönteme göre sentezlenmiştir. Verim: 395 mg (%52), e.n.: 115-116  C, $\nu_{\text{(CO)}} = 1884, 1924 \text{ cm}^{-1}$, $\nu_{\text{(CN)}} = 1502 \text{ cm}^{-1}$, % Elementel analizi: $\text{C}_{32}\text{H}_{20}\text{Cl}_4\text{MoN}_4\text{O}_4$: Hesaplanan, C: 50.42; H: 2.64; N: 7.35, bulunan, C: 50.40; H: 2.70; N: 7.15.

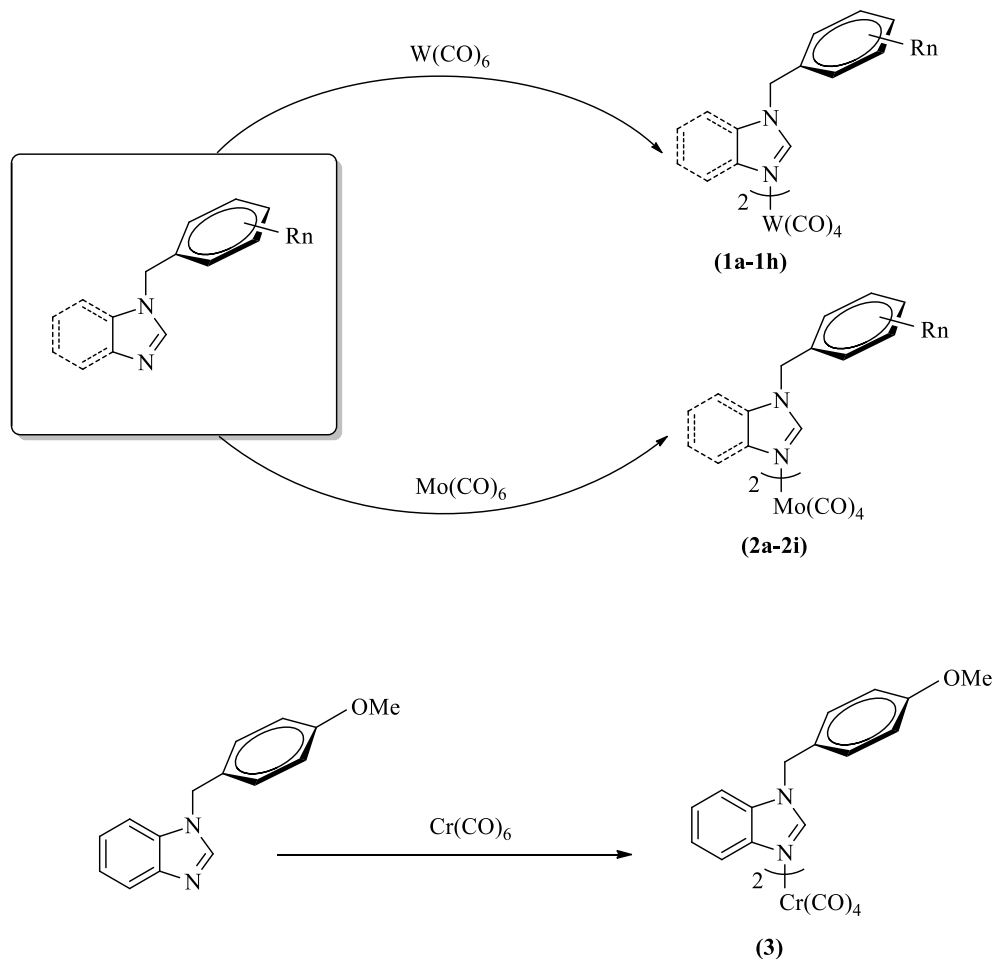
2.3.3. *N*-Sübstitüye metal karbonil krom kompleksinin sentezi

2.3.3.1. Tetrakarbonilbis(*N*-(4-metoksibenzil)benzimidazol)krom(0), 3, sentezi



N-(4-metoksibenzil)benzimidazol (1.00 mmol) kuru toluende (10 mL)   z ld  ve çözeltiye Cr(CO)_6 kompleksi (1.00 mmol) ilave edildi. 80  C de 24 saat ısıtıldı. Çözücünün tamamı vakumda uzaklaştırılıp kurutuldu. Diklormetan/hekzan (1:2) ortamında kristallendirildi. Verim: 350 mg (%55), e.n.: 120-123  C, $\nu_{\text{(CO)}} = 1874, 1965, 2061 \text{ cm}^{-1}$, $\nu_{\text{(CN)}} = 1510 \text{ cm}^{-1}$, % Elementel analizi: $\text{C}_{34}\text{H}_{28}\text{CrN}_4\text{O}_6$: Hesaplanan, C: 63.75; H: 4.41; N: 8.75, bulunan, C: 63.70 H: 4.38; N: 8.67.

3. ARAŞTIRMA BULGULARI VE TARTIŞMA



Şema 3.1. Yeni sentezlenen N-koordine ligantlı VIB grubu metal karbonilleri

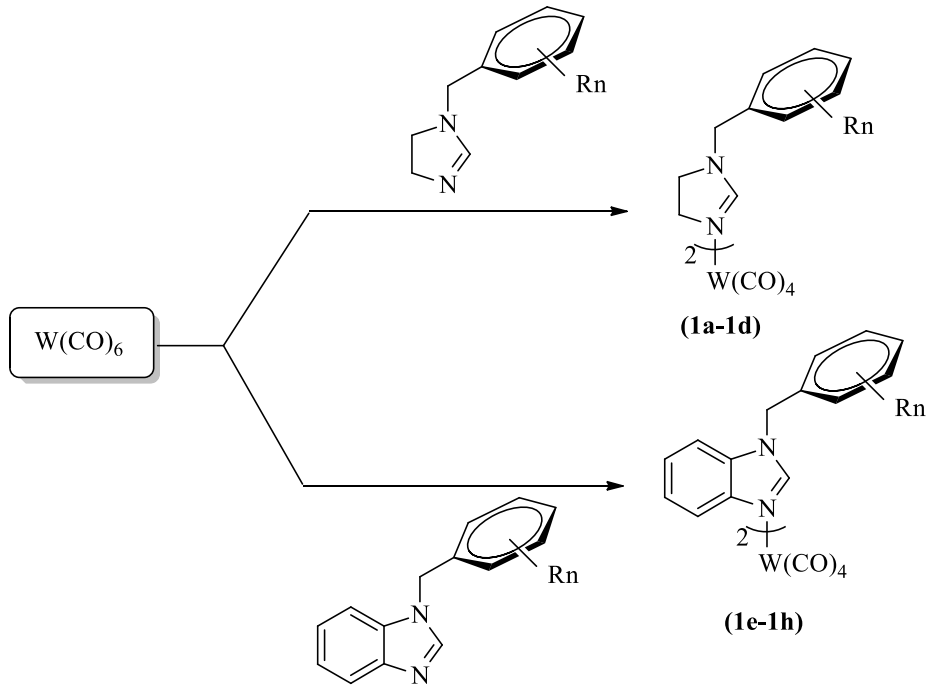
Tez kapsamında N-süstitüye imidazolin ve N-süstitüye benzimidazol ligantları sentezlenerek VIB grubu metal karbonilleri ile etkileştirildi. Karbonil grubunun süstitüsyon tepkimesinden yararlanarak VIB grubu metal karbonillerden iki tane CO ligantının yerine iki tane N-süstitüye ligant bağlanması gerçekleştirildi.

Bulunan sonuçlar üç başlıkta özetlenebilir:

- i) N-süstitüye imidazolin ve N-süstitüye benzimidazol bileşiklerinin W(CO)₆ ile etkileşimi ile iki tane N-koordine ligant (L) ve 4 tane CO ligantı içeren 8 adet yeni L₂W(CO)₄ tipi komplekslerin sentezlenmesi (**1a-1h**).

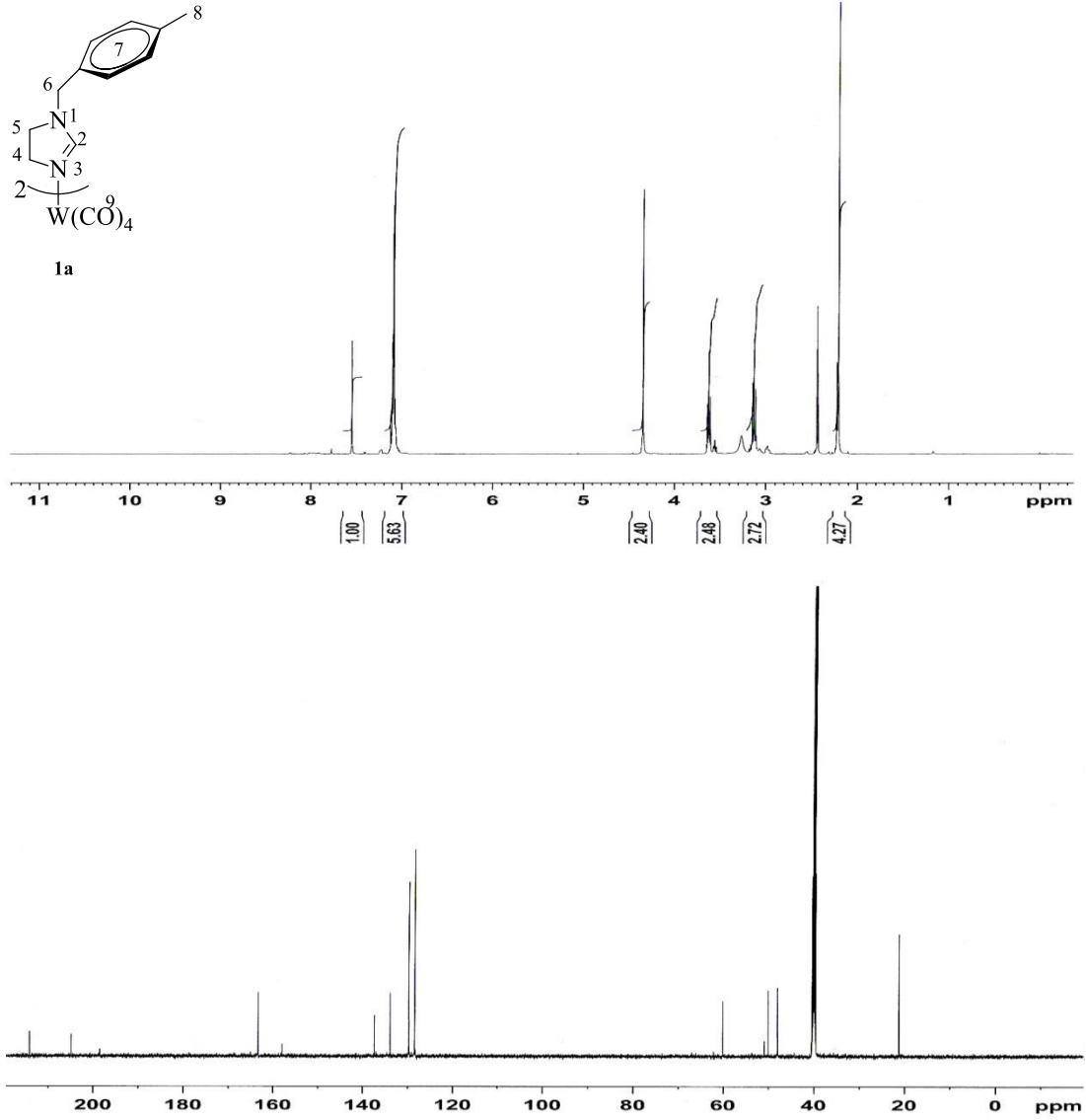
- ii) *N*-süstitüye imidazolin ve *N*-süstitüye benzimidazol bileşiklerinin $\text{Mo}(\text{CO})_6$ ile etkileşimi ile iki tane *N*-koordine ligant (L) ve 4 tane CO ligantı içeren 9 adet yeni $\text{L}_2\text{Mo}(\text{CO})_4$ tipi komplekslerin sentezlenmesi (**2a-2i**).
- iii) 4-metoksibenzilbenzimidazol ligantının $\text{Cr}(\text{CO})_6$ ile etkileşiminden $\text{L}_2\text{Cr}(\text{CO})_4$ tipi kompleksin sentezlenmesi (**3**).

3.1.*N*-Süstitüye metal karbonil tungsten komplekslerinin sentezi



Şema 3.2. Sentezlenen *N*-koordine ligantlı tungsten karbonil kompleksleri

Sentezlenen yeni karbonil komplekslerine ait ^1H , ^{13}C -NMR spektrumları ve IR grafikleri şekil 3.1-3.14 ve 3.16' da verilmiştir. 1g bileşiğine ait kütle spektrumu sonucu ise şekil 3.15'de verilmiştir. Bu spektrumlardan elde edilen bilgilere göre bileşiklerin NMR verileri çizelge 3.1-3.7' 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)	<i>J</i> (Hz)	¹³ C NMR (δ ppm)
2	7.55 (s, 1H)	-	163.2
4,5	3.12 (t, 2H)	5.1	47.9, 50.0
	3.62 (t, 2H)	5.1	
6	4.34 (s, 2H)		60.0
7	7.07-7.10 (m, 4H)		128.4, 129.6, 133.8, 137.3
8	2.20 (s, 3H)	-	21.1
9	-	-	204.8, 214.1

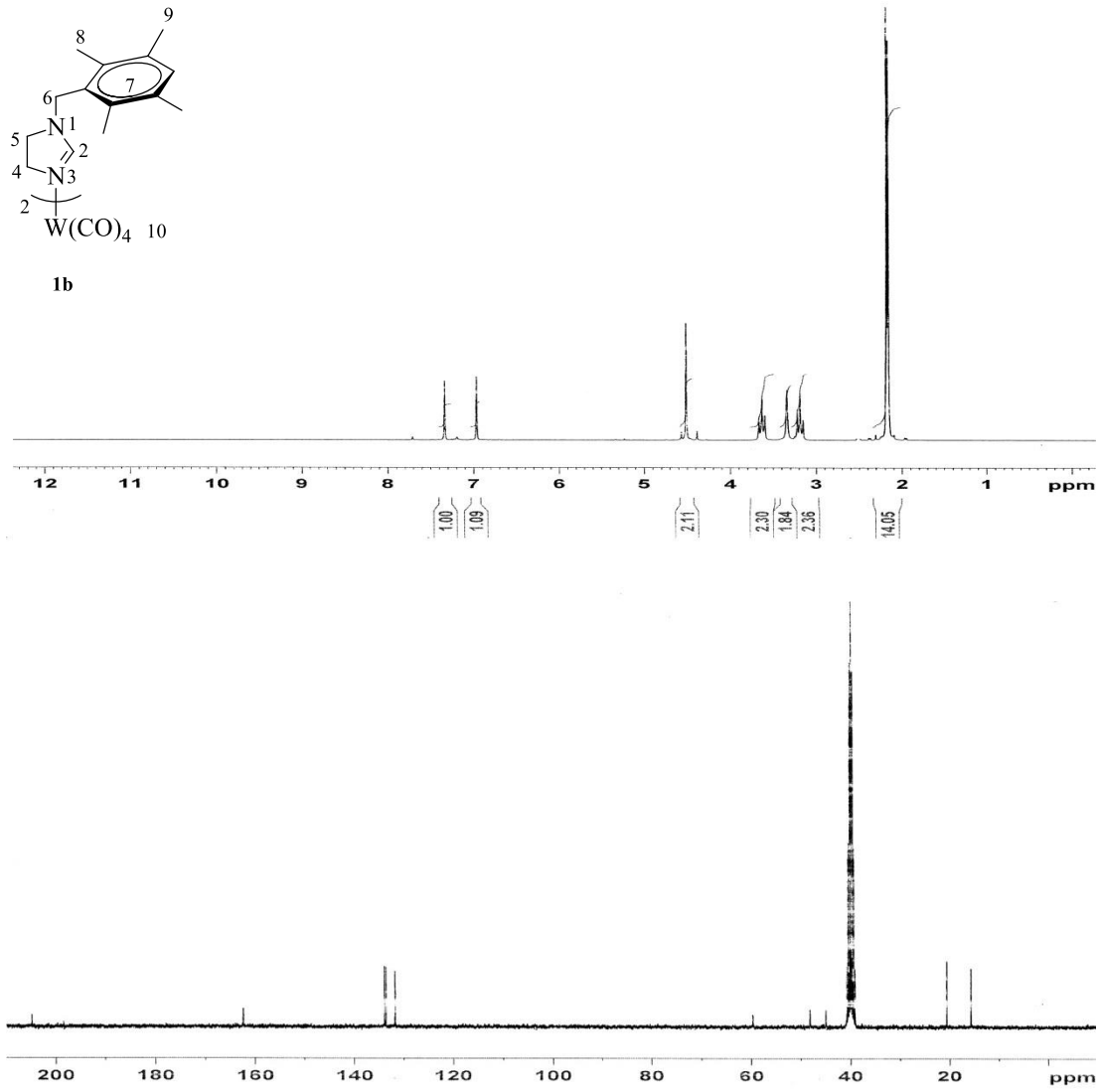


Şekil 3.2. **1a** bileşiğine ait IR spektrumu

1a bileşiğinin ^1H -NMR spektrumu incelendiğinde; iki nolü karbonun hidrojeninde NCHN piki $\delta = 7.55$ ppm'de singlet sinyal şeklinde görülmektedir. $\text{NCH}_2\text{CH}_2\text{N}$ grubundaki hidrojenler 3.12 ppm'de triplet ($J = 5.1$ Hz) ve 3.62 ppm'de triplet ($J = 5.1$ Hz) şeklinde sinyal vermektedir $\text{CH}_2\text{C}_6\text{H}_4((\text{CH}_3)-4)$ grubuna ait benzilik hidrojenler $\delta = 4.34$ ppm'de singlet sinyal vermektedir. $\text{CH}_2\text{C}_6\text{H}_4((\text{CH}_3)-4)$ grubuna ait hidrojenler $\delta = 7.07-7.10$ ppm'de multipler sinyal vermektedir $\text{CH}_2\text{C}_6\text{H}_4(\text{CH}_3)-4$ grubunun metile ait hidrojenleri ise $\delta = 2.20$ ppm'de singlet olarak görülmektedir.

1a bileşiğinin ^{13}C -NMR spektrumunda ise NCHN grubunun karbonu $\delta = 163.2$ ppm'de sinyal vermektedir. $\text{CH}_2\text{C}_6\text{H}_4((\text{CH}_3)-4)$ grubuna ait benzilik karbon $\delta = 60.0$ ppm'de sinyal vermektedir. $\text{CH}_2\text{C}_6\text{H}_4((\text{CH}_3)-4)$ grubundaki metil karbonuna ait pik $\delta = 21.1$ ppm de sinyal vermektedir. NCH₂CH₂N grubunun karbonları $\delta = 47.9$ ppm ve $\delta = 50.0$ ppm de gelmiştir. $\text{CH}_2\text{C}_6\text{H}_4((\text{CH}_3)-4)$ grubundaki aromatik karbon atomlarının sinyalleri ise $\delta = 128.4, 129.6, 133.8, 137.3$ ppm'de görülmektedir. Metale bağlı karbonil pikleri ise $\delta = 204.8, 214.1$ ppm'de iki sinyal vermektedir.

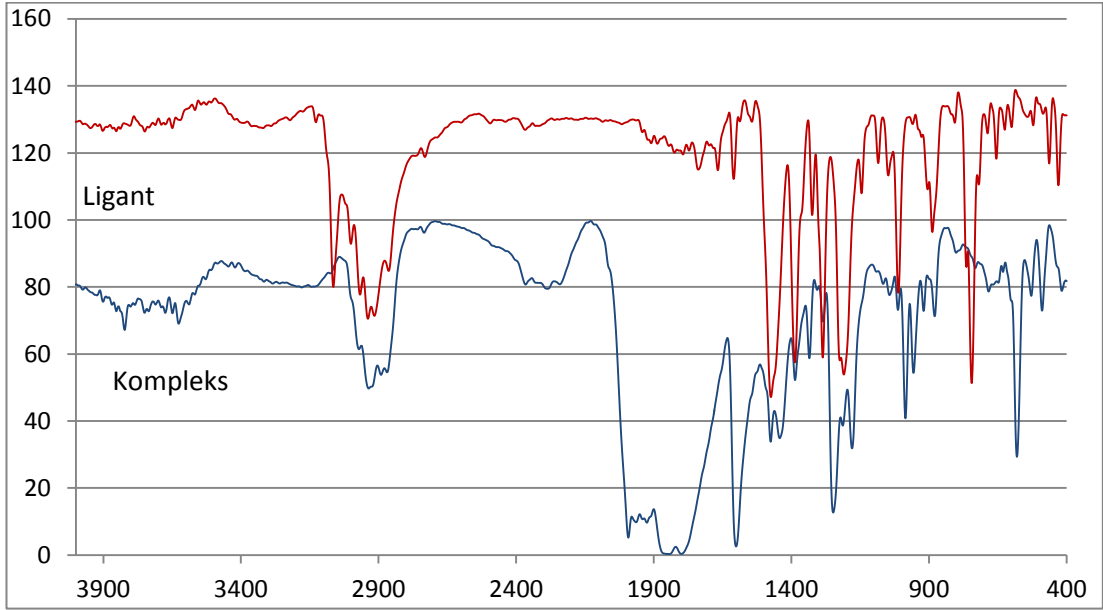
Bileşiğin IR spektrumunda karbonil grubuna ait titreşim frekansları 1791, 1889 ve 1997 cm^{-1} de pik vermektedir. NCHN grubuna ait NC=N titreşim frekansı ise 1604 cm^{-1} de görülmektedir.



Şekil 3.3. 1b bileşiğine ait ¹H ve ¹³C NMR spektrumları

Çizelge 3.2. 1b bileşiğine ait ¹H ve ¹³C NMR verileri

Konum	¹ H NMR (δ ppm)	J (Hz)	¹³ C NMR (δ ppm)
2	7.34 (s, 1H)	-	162.5
4,5	3.19 (t, 2H)	10.5	45.1, 48.2
	3.63 (t, 2H)	10.5	
6	4.51 (s, 2H)	-	59.7
7	6.97 (s, 4H)	-	131.8, 133.6, 134.0
8	2.16 (s, 6H)	-	20.6
9	2.18 (s, 6H)	-	15.7
10	-	-	204.8

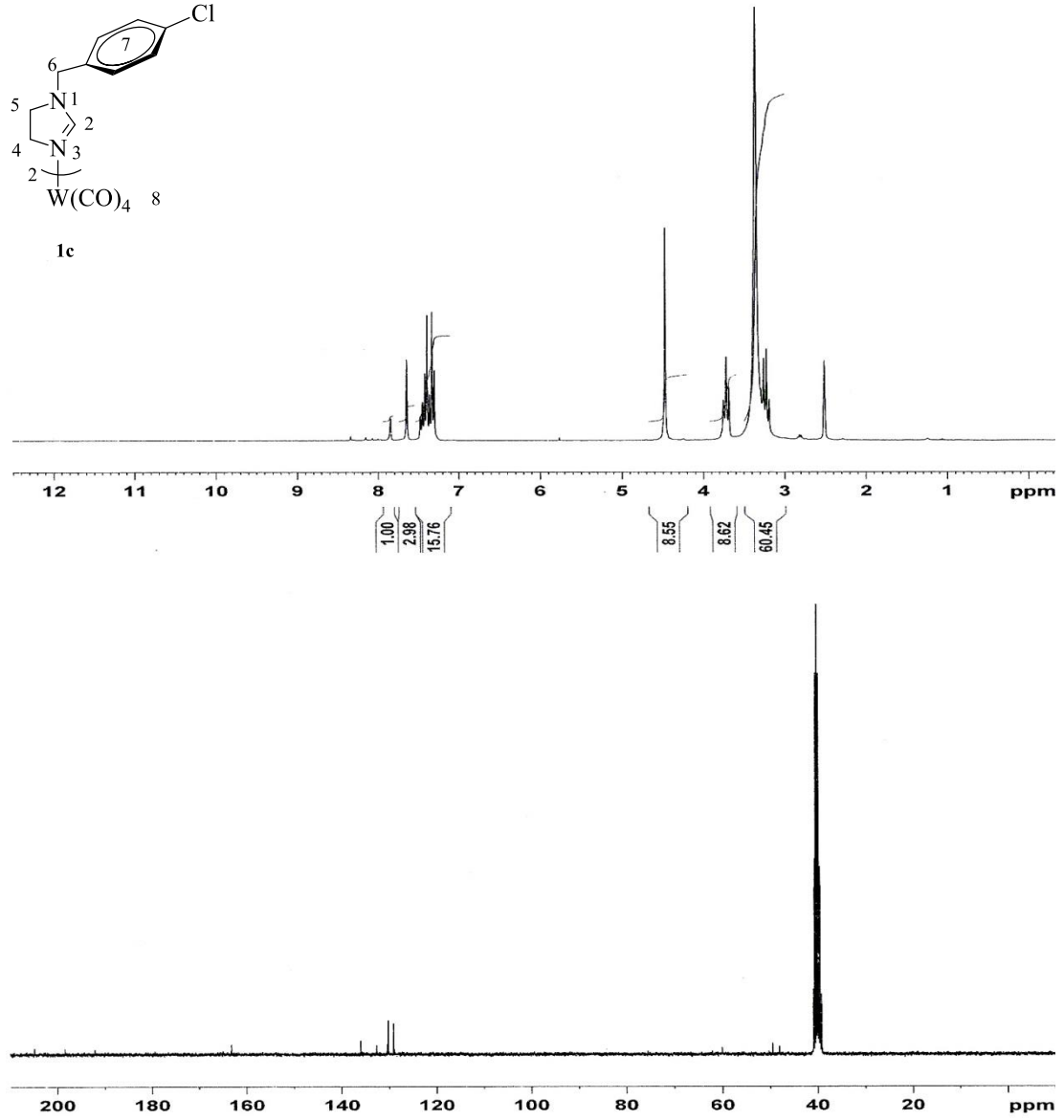


Şekil 3.4. 1b bileşiğine ait IR spektrumu

1b bileşiğinin $^1\text{H-NMR}$ spektrumu incelendiğinde; iki nolu karbonun hidrojeninde NCHN piki $\delta = 7.34$ ppm'de singlet sinyal şeklinde görülmektedir. $\text{NCH}_2\text{CH}_2\text{N}$ grubundaki hidrojenler 3.19 ppm'de triplet ($J = 10.5$ Hz) ve 3.63 ppm'de triplet ($J = 10.5$ Hz) şeklinde sinyal vermektedir $\text{CH}_2\text{C}_6\text{H}((\text{CH}_3)_4-2,3,5,6)$ grubuna ait benzilik hidrojenler $\delta = 4.51$ ppm'de singlet sinyal vermektedir. $\text{CH}_2\text{C}_6\text{H}((\text{CH}_3)_4-2,3,5,6)$ grubuna ait hidrojen $\delta = 6.97$ ppm'de singlet sinyal vermektedir. $\text{CH}_2\text{C}_6\text{H}((\text{CH}_3)_4-2,3,5,6)$ grubunda metillere ait hidrojenler ise $\delta = 2.16$ ppm'de ve $\delta = 2.18$ ppm'de singlet olarak sinyal vermiştir.

1b bileşiğinin $^{13}\text{C-NMR}$ spektrumunda ise NCHN grubunun karbonu $\delta = 162.5$ ppm'de sinyal vermektedir. $\text{CH}_2\text{C}_6\text{H}((\text{CH}_3)_4-2,3,5,6)$ grubuna ait benzilik karbon $\delta = 59.7$ ppm'de sinyal vermektedir. $\text{CH}_2\text{C}_6\text{H}((\text{CH}_3)_4-2,3,5,6)$ grubundaki metil karbonuna ait pik $\delta = 15.7$ ve $\delta = 20.6$ ppm de sinyal vermektedir. $\text{NCH}_2\text{CH}_2\text{N}$ grubunun karbonları $\delta = 45.1$ ppm ve $\delta = 48.2$ ppm de gelmiştir. $\text{CH}_2\text{C}_6\text{H}((\text{CH}_3)_4-2,3,5,6)$ grubundaki aromatik karbon atomlarının sinyalleri ise $\delta = 131.8, 133.6, 134.0$ ppm'de görülmektedir. Metale bağlı karbonillere ait pik 204.8 ppm'de sinyal vermektedir.

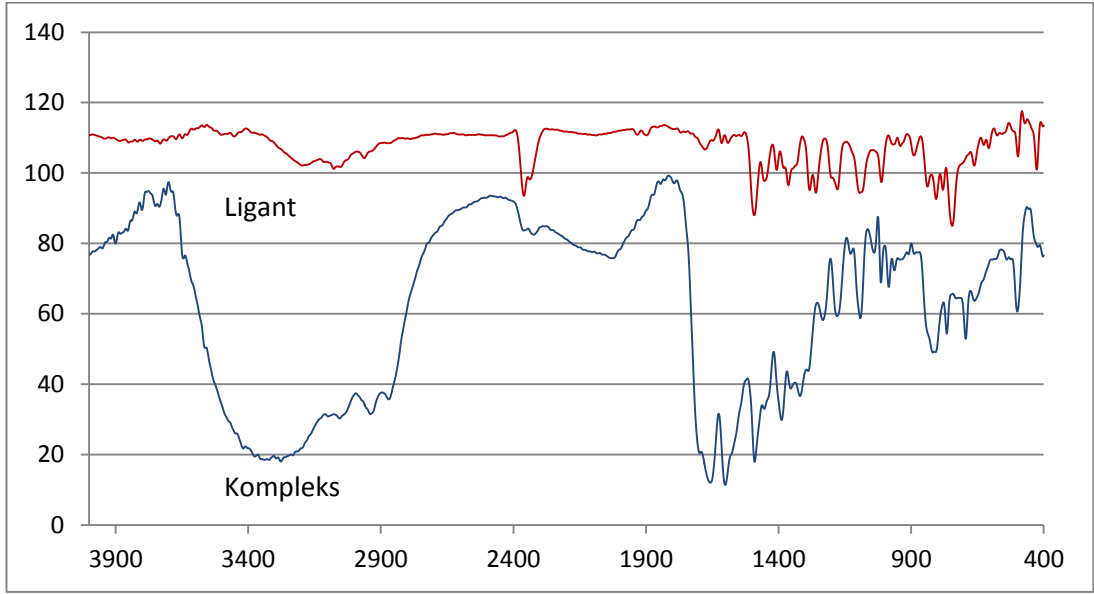
$^{13}\text{C-NMR}$ sinde tek bir CO pikinin varlığı yapının trans olabileceğini göstermektedir. Bu durum IR spektrumu ile de desteklenmiştir. NCHN grubuna ait NC=N titreşim frekansı ise 1596 cm^{-1} de görülmektedir.



Şekil 3.5. **1c** bileşiğine ait ¹H ve ¹³C NMR spektrumları

Çizelge 3.3. **1c** bileşiğine ait ¹H ve ¹³C NMR verileri

Konum	¹ H NMR (δ ppm)	<i>J</i> (Hz)	¹³ C NMR (δ ppm)
2	7.65 (s, 1H)	-	163.3
4,5	3.22 (t, 2H)	10.2	48.1, 49.5
	3.72 (t, 2H)	10.2	
6	4.47 (s, 2H)	-	60.1
7	7.32 (d, 2H)	8.4	129.1, 130.2, 132.7,
	7.41 (d, 2H)	8.4	136.1
8	-	-	192.1, 198.4, 204.8

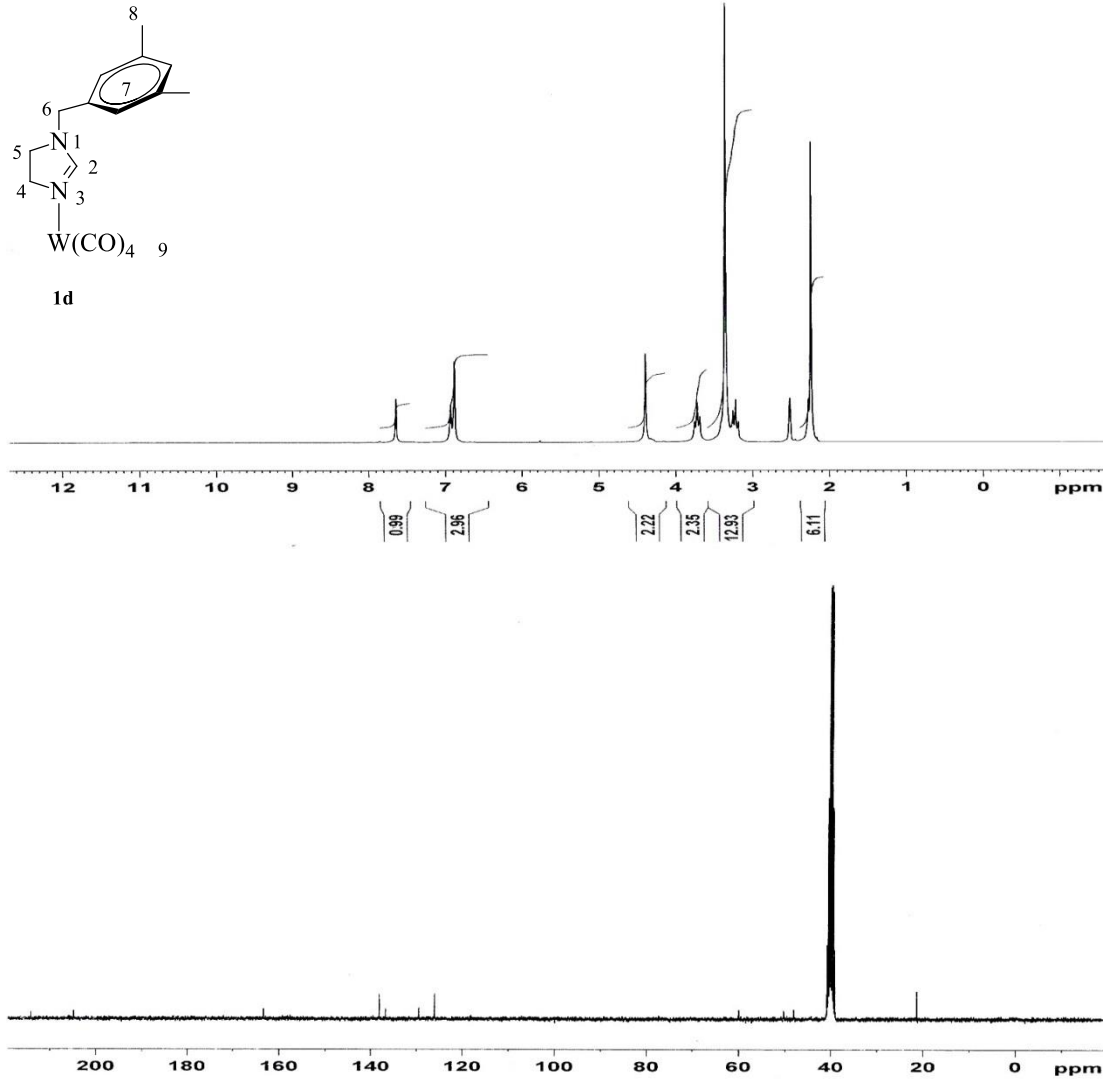


Şekil 3.6. **1c** bileşiğine ait IR spektrumu

1c bileşiğinin ^1H -NMR spektrumu incelendiğinde; iki nolu karbonun hidrojeninde NCHN piki $\delta = 7.65$ ppm'de singlet sinyal şeklinde görülmektedir. $\text{NCH}_2\text{CH}_2\text{N}$ grubundaki hidrojenler $\delta = 3.22$ ppm'de triplet ($J = 10.2$ Hz) ve $\delta = 3.72$ ppm'de triplet ($J = 10.2$ Hz) şeklinde sinyal vermektedir. $\text{CH}_2\text{C}_6\text{H}_4\text{Cl}-4$ grubuna ait benzilik hidrojenler $\delta = 4.47$ ppm'de singlet sinyal vermektedir. $\text{CH}_2\text{C}_6\text{H}_4\text{Cl}-4$ grubuna ait hidrojenler $\delta = 7.32$ ppm'de dublet ($J = 8.4$ Hz) ve $\delta = 7.41$ ppm'de dublet ($J = 8.4$ Hz) sinyal vermektedir.

1c bileşiğinin ^{13}C -NMR spektrumunda ise NCHN grubunun karbonu $\delta = 163.3$ ppm'de sinyal vermektedir. $\text{CH}_2\text{C}_6\text{H}_4\text{Cl}-4$ grubuna ait benzilik karbon $\delta = 60.1$ ppm'de sinyal vermektedir. $\text{NCH}_2\text{CH}_2\text{N}$ grubunun karbonları $\delta = 48.1$ ppm ve $\delta = 49.5$ ppm de gelmiştir. $\text{CH}_2\text{C}_6\text{H}_4\text{Cl}-4$ grubundaki aromatik karbon atomlarının sinyalleri ise $\delta = 129.1, 130.2, 132.7, 136.1$ ppm'de görülmektedir. Metale bağlı karbonil pikleri ise $\delta = 192.1, 198.4$ ve 204.8 ppm'de sinyal vermektedir.

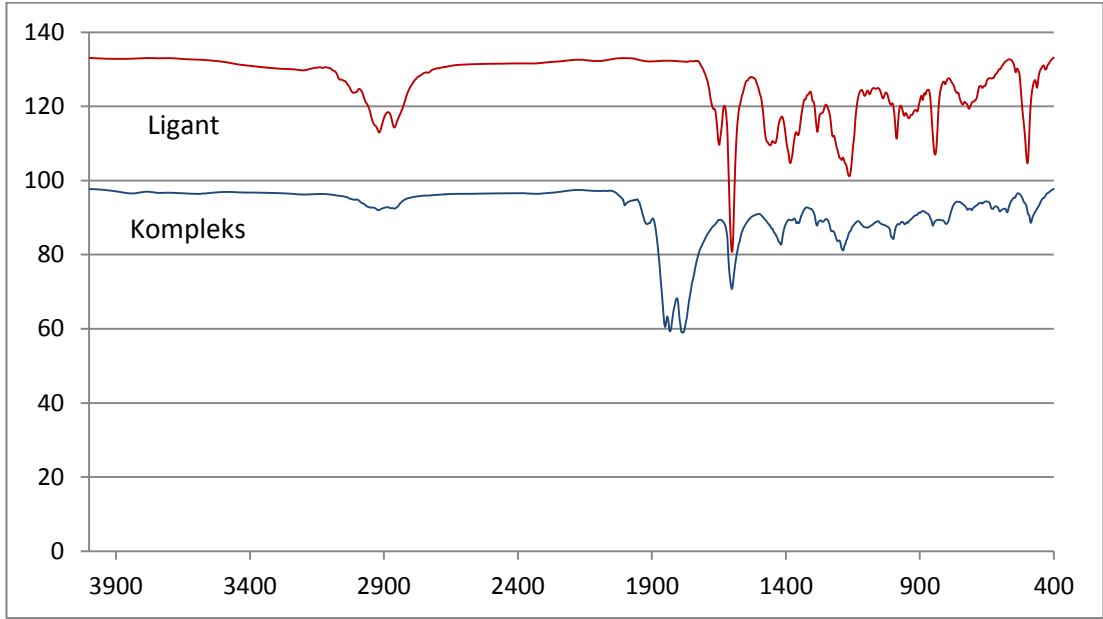
IR spektrumunda karbonile ait sinyaller 1592 ve 1648 cm^{-1} de gözlenmiştir. NCHN grubuna ait $\text{NC}=\text{N}$ titreşim frekansı ise 1484 cm^{-1} de görülmektedir.



Şekil 3.7. **1d** bileşiğine ait ^1H ve ^{13}C NMR spektrumları

Çizelge 3.4. **1d** bileşiğine ait ^1H ve ^{13}C NMR verileri

Konum	^1H NMR (δ ppm)	J (Hz)	^{13}C NMR (δ ppm)
2	7.64 (s, 1H)	-	163.4
4,5	3.22 (t, 2H)	9.9	48.0, 50.3
	3.72 (t, 2H)	9.9	
6	4.39 (s, 2H)	-	59.9
7	6.88 (s, 2H)	8.4	126.0, 129.5, 136.0,
	6.93 (s, 1H)	8.4	138.2
8	2.23 (s, 6H)	-	21.3
9	-	-	204.9, 214.3

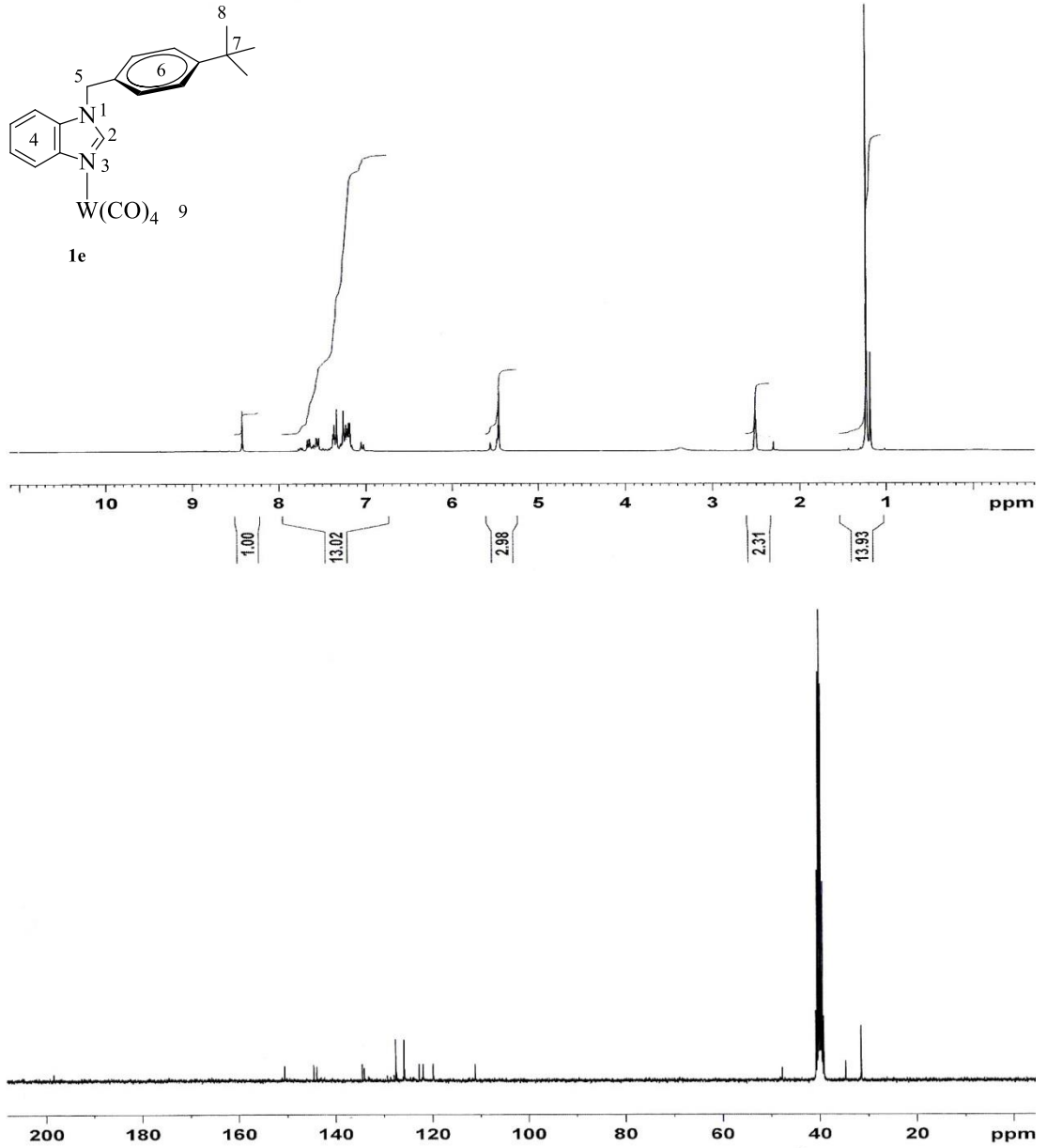


Şekil 3.8. **1d** bileşiğine ait IR spektrumu

1d bileşiğinin ^1H -NMR spektrumu incelendiğinde; iki nolu karbon hidrojenin NCHN piki $\delta = 7.64$ ppm’de singlet sinyal şeklinde görülmektedir. $\text{NCH}_2\text{CH}_2\text{N}$ grubundaki hidrojenler 3.22 ppm’de triplet ($J = 9.9$ Hz) 3.72 ppm’de triplet ($J = 9.9$ Hz) şeklinde sinyal vermektedir. $\text{CH}_2\text{C}_6\text{H}_2((\text{CH}_3)_2-3,5)$ grubuna ait benzilik hidrojenler $\delta = 4.39$ ppm’de singlet sinyal vermektedir. $\text{CH}_2\text{C}_6\text{H}_2((\text{CH}_3)_2-3,5)$ grubuna ait hidrojenler $\delta = 6.88$ ve 6.89 ppm’de ayrı şekilde singlet sinyal vermektedir $\text{CH}_2\text{C}_6\text{H}_2((\text{CH}_3)_2-3,5)$ grubunun metile ait hidrojenleri ise 2.23 ppm’de singlet olarak sinyal vermiştir.

1d bileşiğinin ^{13}C -NMR spektrumunda ise NCHN grubunun karbonu $\delta = 163.4$ ppm’de sinyal vermektedir. $\text{CH}_2\text{C}_6\text{H}_2((\text{CH}_3)_2-3,5)$ grubuna ait benzilik karbon $\delta = 59.9$ ppm’de sinyal vermektedir. $\text{CH}_2\text{C}_6\text{H}_2((\text{CH}_3)_2-3,5)$ grubundaki metil karbonuna ait pik 21.3 ppm de sinyal vermektedir. $\text{NCH}_2\text{CH}_2\text{N}$ grubunun karbonları 48.0 ppm ve 50.3 ppm de gelmiştir $\text{CH}_2\text{C}_6\text{H}_2((\text{CH}_3)_2-3,5)$ grubundaki aromatik karbon atomlarının sinyalleri ise $\delta = 126.0, 129.5, 136.0, 138.2$ ppm’de görülmektedir. Metale bağlı karbonil pikleri ise 204.9, 214.3 ppm’de sinyal vermektedir.

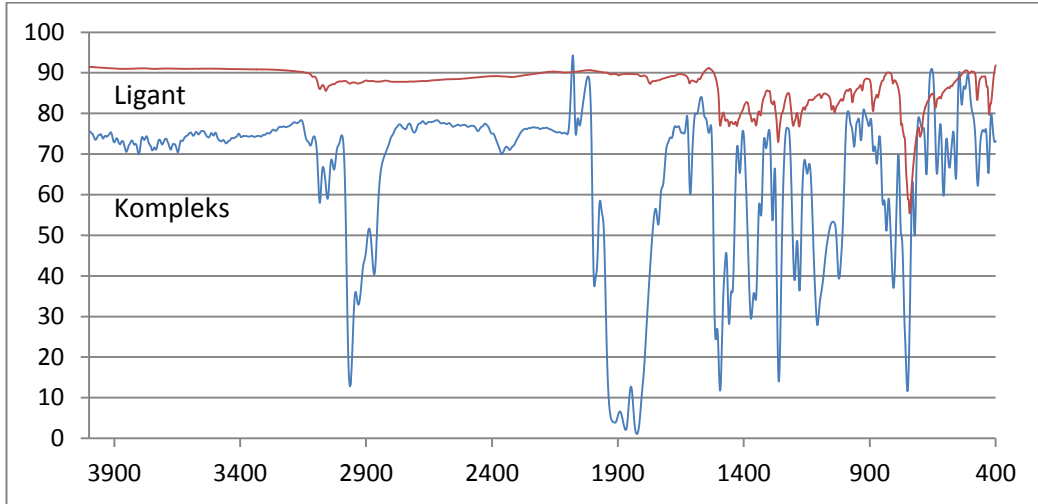
1d bileşiğinin IR spektrumunda CO grubuna ait pikler 1794, 1855 ve 1950 cm^{-1} de gözlemlenmiştir. NCHN grubuna ait $\text{NC}=\text{N}$ titreşim frekansı ise 1609 cm^{-1} de görülmektedir.



Şekil 3.9. **1e** bileşiğine ait ^1H ve ^{13}C NMR spektrumları

Çizelge 3.5. **1e** bileşiğine ait ^1H ve ^{13}C NMR verileri

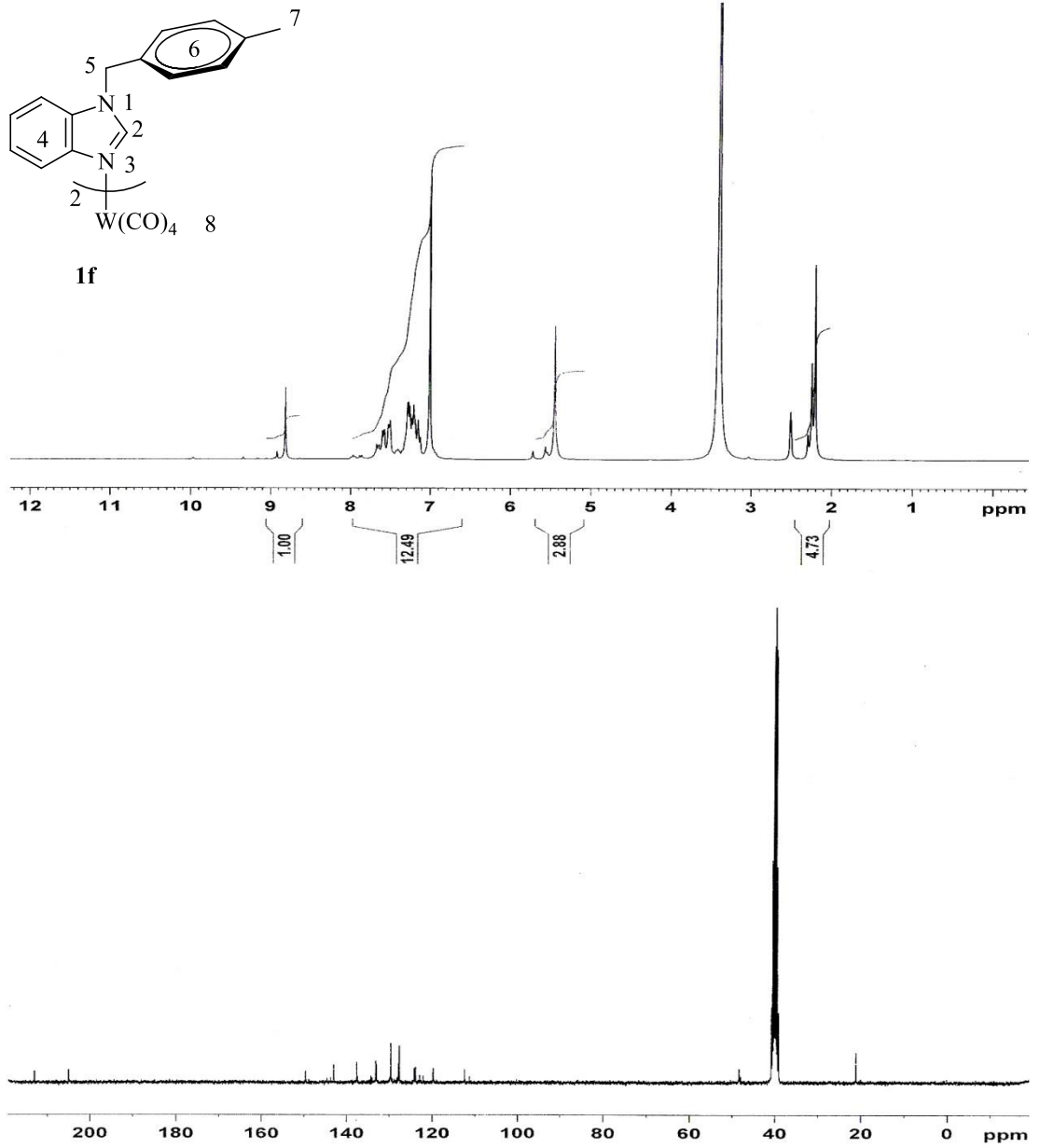
Konum	^1H NMR (δ ppm)	J (Hz)	^{13}C NMR (δ ppm)
2	8.42 (s, 1H)	-	150.6
5	5.46 (s, 2H)	-	47.7
4,6	7.16-7.26 (m, 4H)	-	111.2, 119.9, 122.0,
	7.28-7.40 (m, 2H)	-	122.8, 125.9, 127.6,
	7.54-7.67 (m, 2H)	-	134.1, 134.5, 143.9,
			144.6
7	-	-	31.5
8	1.22 (s, 9H)	-	34.7
9	-	-	198.4



Şekil 3.10. **1e** bileşiğine ait IR spektrumu

1e bileşiğinin $^1\text{H-NMR}$ spektrumu incelendiğinde; iki nolu karbonun hidrojeninde NCHN piki $\delta = 8.42$ ppm'de singlet sinyal şeklinde görülmektedir. $\text{CH}_2\text{C}_6\text{H}_4(\text{C}(\text{CH}_3)_3-4)$ benzilik grubuna ait hidrojenler $\delta = 5.46$ ppm'de singlet sinyal vermektedir. $\text{NC}_6\text{H}_4\text{N}$ grubuna ait hidrojenler $\delta = 7.16-7.26$ ppm de multiplet ve $\text{CH}_2\text{C}_6\text{H}_4(\text{C}(\text{CH}_3)_3-4)$ grubunun hidrojenleri ise $\delta = 7.28-7.40$ ppm'de multiplet ve $\delta = 7.54-7.67$ ppm'de multiplet olarak sinyal vermiştir. $\text{CH}_2\text{C}_6\text{H}_4(\text{C}-4(\text{CH}_3)_3)$ grubunun t-bütil kısmındaki metillere ait hidrojenler ise 1.22 ppm'de singlet olarak sinyal vermişlerdir.

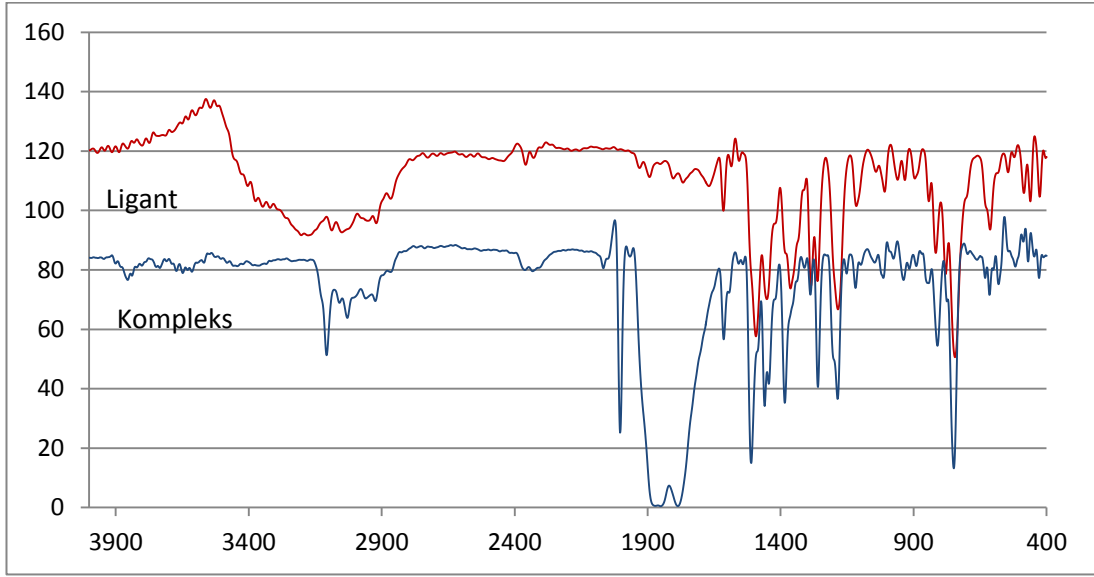
1e bileşiğinin $^{13}\text{C-NMR}$ spektrumunda ise NCHN grubunun karbonu $\delta = 150.6$ ppm'de sinyal vermektedir. $\text{CH}_2\text{C}_6\text{H}_4(\text{C}(\text{CH}_3)_3-4)$ grubuna ait benzilik karbon $\delta = 47.7$ ppm'de sinyal vermektedir. $\text{CH}_2\text{C}_6\text{H}_4(\text{C}(\text{CH}_3)_3-4)$ grubundaki karbon atomu $\delta = 31.5$ ppm'de buna bağlı metil karbonunun $\text{CH}_2\text{C}_6\text{H}_4(\text{C}(\text{CH}_3)_3-4)$ pikleri ise $\delta = 34.7$ ppm'de sinyal vermiştir. $\text{NC}_6\text{H}_4\text{N}$ ve $\text{CH}_2\text{C}_6\text{H}_4(\text{C}-4(\text{CH}_3)_3)$ gruplarındaki aromatik karbon atomlarının sinyalleri ise $\delta = 111.2, 119.9, 122.0, 122.8, 125.9, 127.6, 134.1, 134.5, 143.9, 144.6$ ppm'de görülmektedir. Metale bağlı karbonillerin sinyali 198.4 ppm'de gözlenmiştir. $^{13}\text{C-NMR}$ sinde tek karbonil pikinin gözlenmesi yapıdaki N-koordine ligantların trans konumunda bağlı olabileceğini göstermektedir. IR spektrumunda karbonil grubuna ait sinyaller 1818, 1901 ve 1990 cm^{-1} de görülmektedir. NCHN grubuna ait NC=N titreşim frekansı ise 1490 cm^{-1} de görülmektedir.



Şekil 3.11. 1f bileşiğine ait 1H ve ^{13}C NMR spektrumları

Çizelge 3.6. 1f bileşiğine ait 1H ve ^{13}C NMR verileri

Konum	1H NMR (δ ppm)	J (Hz)	^{13}C NMR (δ ppm)
2	8.81 (s, 1H)	-	149.5
5	5.45 (s, 2H)	-	48.3
4,6	7.00-7.67 (m, 8H)	-	112.4, 119.7, 123.9, 124.1, 127.7, 127.9, 129.6, 129.7, 132.9, 133.1, 137.6, 143.0
7	2.20 (s, 3H)	-	21.1
8	-	-	204.9, 213.0

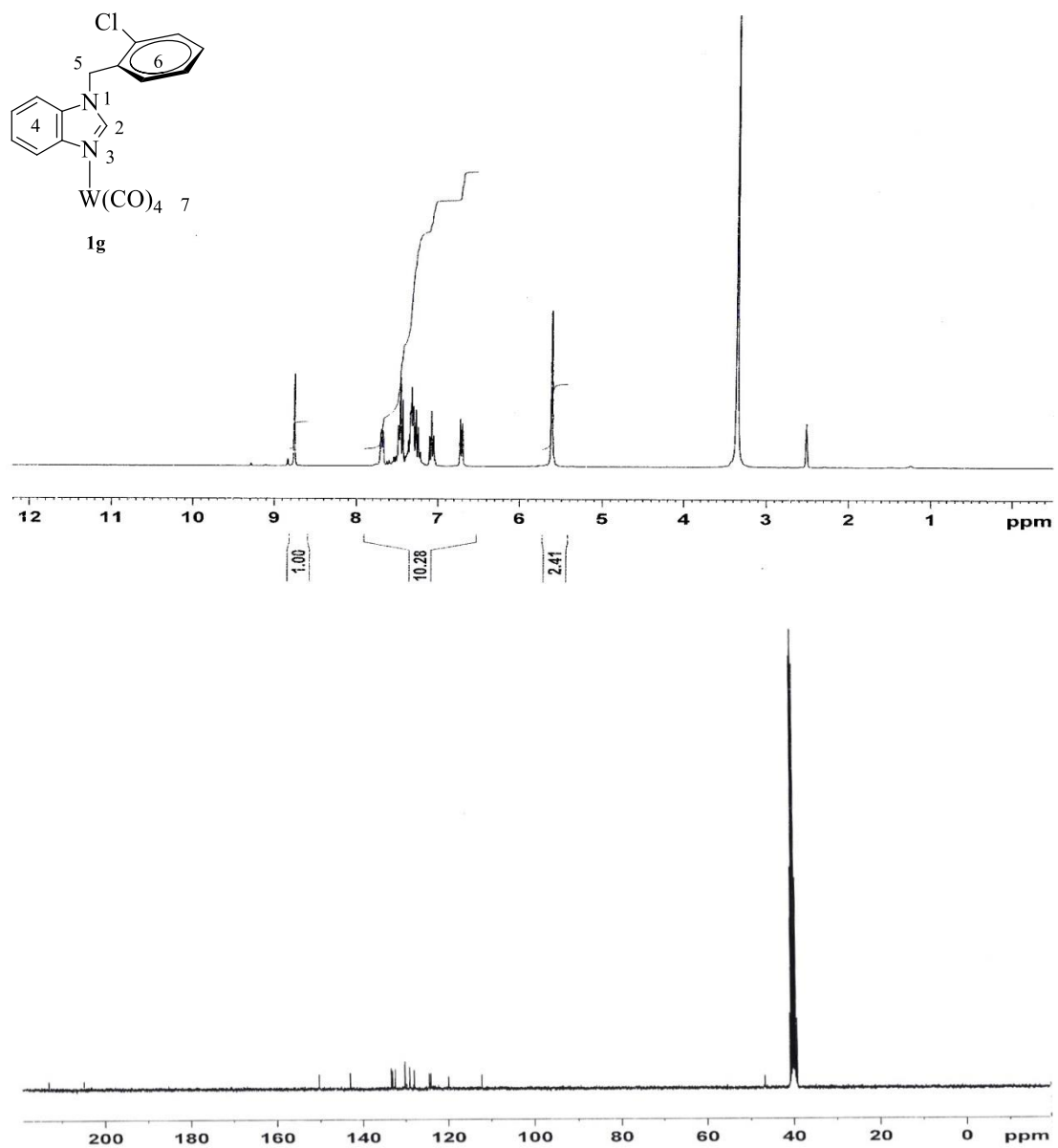


Şekil 3.12. **1f** bileşiğine ait IR spektrumu

1f bileşiğinin $^1\text{H-NMR}$ spektrumu incelendiğinde; iki nolu karbonun hidrojeninde NCHN piki $\delta = 8.81$ ppm'de singlet sinyal şeklinde görülmektedir. $\text{CH}_2\text{C}_6\text{H}_4((\text{CH}_3)-4)$ benzik grubuna ait hidrojenler $\delta = 5.45$ ppm'de singlet sinyal vermektedir. $\text{NC}_6\text{H}_4\text{N}$ ve $\text{CH}_2\text{C}_6\text{H}_4((\text{CH}_3)-4)$ grubuna ait hidrojenler $\delta = 7.00-7.67$ ppm'de multiplet sinyal vermektedir. $\text{CH}_2\text{C}_6\text{H}_4((\text{CH}_3)-4)$ grubundaki hidrojenler $\delta = 2.20$ ppm'de singlet sinyal vermektedir.

1f bileşiğinin $^{13}\text{C-NMR}$ spektrumunda ise NCHN grubunun karbonu $\delta = 149.5$ ppm'de sinyal vermektedir. $\text{CH}_2\text{C}_6\text{H}_4((\text{CH}_3)-4)$ grubuna ait benzik karbon $\delta = 48.3$ ppm 'de sinyal vermektedir. $\text{CH}_2\text{C}_6\text{H}_4((\text{CH}_3)-4)$ grubuna ait pik $\delta = 21.1$ ppm de sinyal vermektedir. $\text{NC}_6\text{H}_4\text{N}$ ve $\text{CH}_2\text{C}_6\text{H}_4((\text{CH}_3)-4)$ gruplarındaki aromatik karbon atomlarının sinyalleri ise $\delta = 112.4, 119.7, 123.9, 124.1, 127.7, 127.9, 129.6, 129.7, 132.9, 133.1, 137.6, 143.0$ ppm'de görülmektedir. Metale bağlı karbonil pikleri ise $204.9, 213.0$ ppm'de sinyal vermektedir.

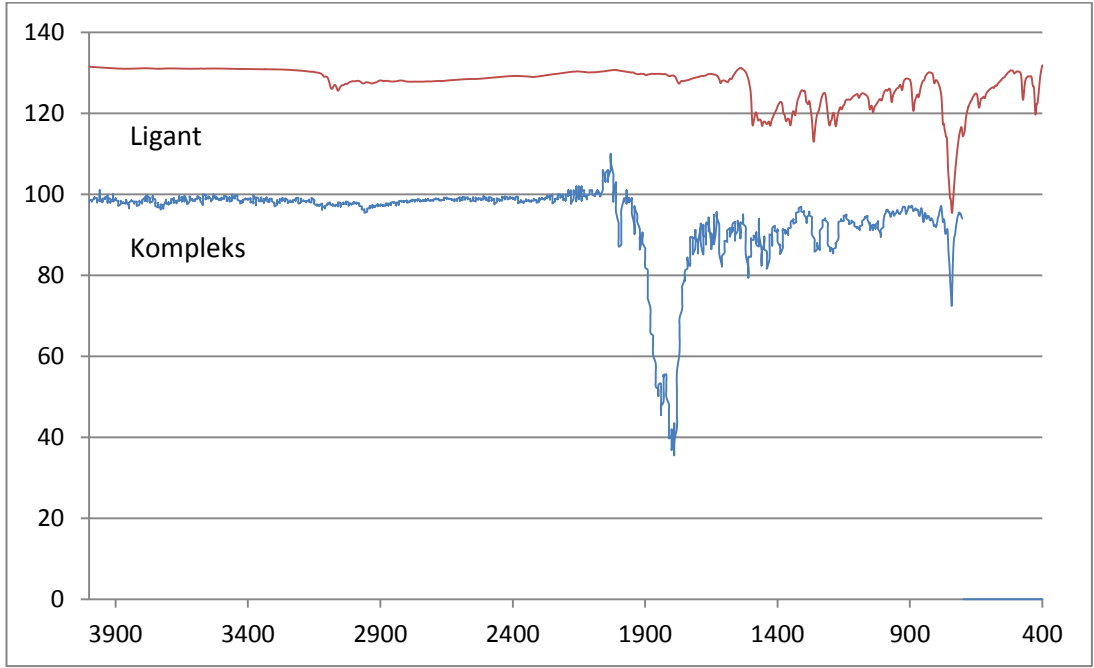
Bileşiğin IR spektrumunda karbonil grubuna ait pikler $1770, 1855$ ve 2001 cm^{-1} de sinyal vermiştir. NCHN grubuna ait $\text{NC}=\text{N}$ titreşim frekansı ise 1511 cm^{-1} de görülmektedir.



Şekil 3.13. **1g** bileşiğine ait 1H ve ^{13}C NMR spektrumları

Çizelge 3.7. **1g** bileşiğine ait 1H ve ^{13}C NMR verileri

Konum	1H NMR (δ ppm)	J (Hz)	^{13}C NMR (δ ppm)
2	8.76 (s, 1H)	-	142.9
5	5.62 (s, 2H)	-	46.6
4	6.71 (d, 1H)	7.5	111.2, 119.9, 124.1,
	7.08 (t, 1H)	7.5	124.5, 128.0, 129.0,
	7.48 (d, 1H)	7.5	129.8, 132.4, 133.1,
	7.68 (dd, 1H)	1.8-6	133.4, 150.3
6	7.22-7.40 (m, 4H)	-	
7	-	-	204.9, 213.0

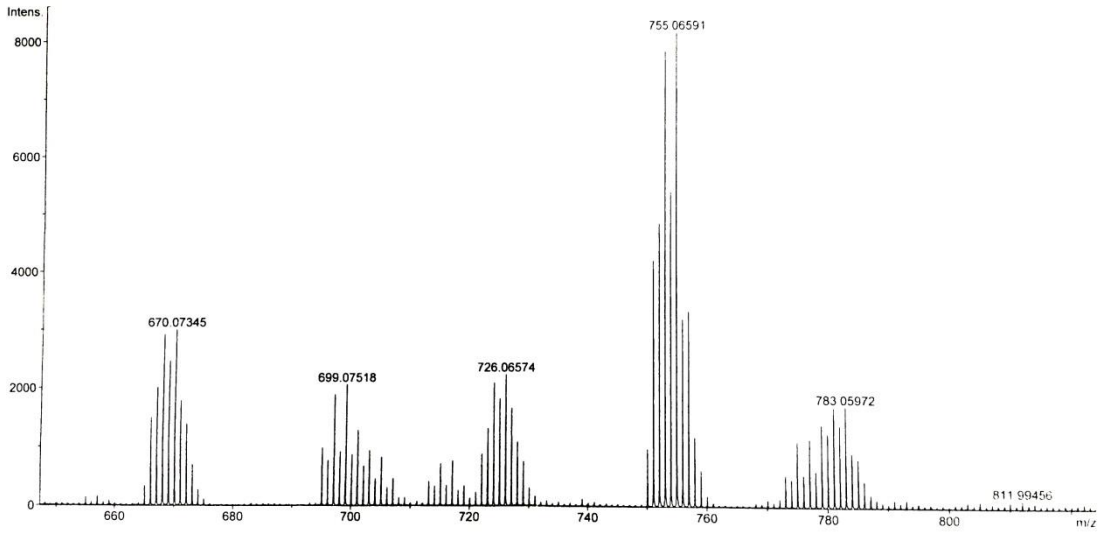


Şekil 3.14. **1g** bileşiğine ait IR spektrumu

1g bileşiğinin $^1\text{H-NMR}$ spektrumu incelendiğinde; NCHN piki $\delta = 8.76$ ppm’de singlet sinyal şeklinde görülmektedir. $\text{CH}_2\text{C}_6\text{H}_4\text{Cl-2}$ benzilik grubuna ait hidrojen $\delta = 5.62$ ppm’de singlet sinyal vermektedir. $\text{NC}_6\text{H}_4\text{N}$ grubuna ait hidrojenler $\delta = 6.71$ ppm’de dublet ($J = 7.5$ Hz), $\delta = 7.08$ ppm de triplet ($J = 7.5$ Hz) ve $\delta = 7.48$ ppm de dublet ($J = 7.5$ Hz) $\delta = 7.68$ ppm’de dubletin dubleti şeklinde ($J = 6$ Hz ve 1.8 Hz) sinyal vermektedir. $\text{CH}_2\text{C}_6\text{H}_4\text{Cl-2}$ grubuna ait pikler $\delta = 7.22\text{-}7.40$ ppm’de multiplet sinyal vermektedir.

1g bileşiğinin $^{13}\text{C-NMR}$ spektrumunda ise NCHN grubunun karbonu $\delta = 142.9$ ppm’de sinyal vermektedir. $\text{CH}_2\text{C}_6\text{H}_4\text{Cl-2}$ grubuna ait benzilik karbon $\delta = 46.6$ ppm’de sinyal vermektedir. $\text{NC}_6\text{H}_4\text{N}$ ve $\text{CH}_2\text{C}_6\text{H}_4\text{Cl-2}$ gruplarındaki aromatik karbon atomlarının sinyalleri ise $\delta = 111.2, 119.9, 124.1, 124.5, 128.0, 129.0, 129.8, 132.4, 133.1, 133.4, 150.3$ ppm’de görülmektedir. Metale bağlı karbonil pikleri ise $\delta = 204.9, 213.0$ ppm’de sinyal vermektedir.

Bileşiğin IR spektrumunda yapıdaki karbonillerin sinyalleri görülmektedir. NCHN grubuna ait NC=N titreşim frekansı ise 1510 cm^{-1} de görülmektedir.



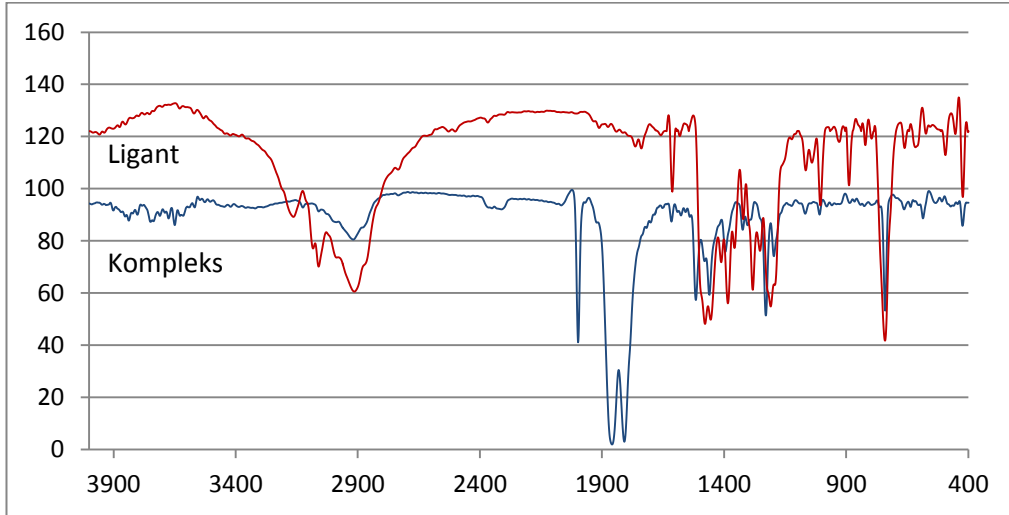
Şekil 3.15. 1g bileşiğine ait kütle spektrumu

1g bileşiğinin kütle spektrumunda $L_2M(CO)_4$ formülüne sahip olan bileşiğin yapısında karbonil ligantların sırasıyla uzaklaştığını ve karşılık gelen kütlelerin yapıyı doğruladığı görülmektedir.

1h bileşiğinin 1H -NMR spektrumu incelendiğinde; iki nolu karbonun hidrojeninde NCHN piki $\delta = 8.69$ ppm'de singlet sinyal şeklinde görülmektedir. $CH_2C_6((CH_3)-2,3,4,5,6)$ benzilik grubuna ait hidrojenler $\delta = 5.46$ ppm'de singlet sinyal vermektedir. NC_6H_4N grubuna ait hidrojenler $\delta = 7.24-7.76$ ppm'de multiplet sinyal vermektedir. $CH_2C_6((CH_3)-2,3,4,5,6)$ grubundaki metile ait hidrojenler 1.89 ppm'de singlet, 2.20 ppm'de singlet ve 2.17 ppm'de singlet sinyal vermektedir.

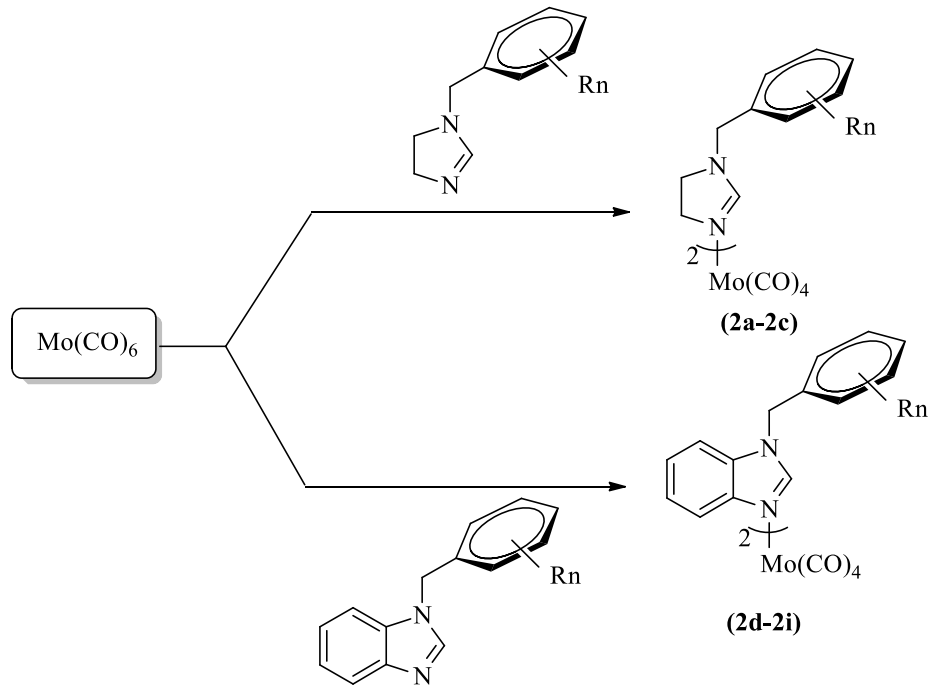
1h bileşiğinin ^{13}C -NMR spektrumunda ise NCHN grubunun karbonu $\delta = 142.6$ ppm'de sinyal vermektedir. $CH_2C_6((CH_3)-2,3,4,5,6)$ grubuna ait benzilik karbon $\delta = 44.6$ ppm 'de sinyal vermektedir. $CH_2C_6((CH_3)-2,3,4,5,6)$ grubundaki metile ait karbonlar 16.8, 16.9, 17.1 ppm'de sinyal vermektedir. NC_6H_4N ve $CH_2C_6((CH_3)-2,3,4,5,6)$ gruplarındaki aromatik karbon atomlarının sinyalleri ise $\delta = 111.3, 119.4, 122.6, 123.2, 128.4, 133.1, 133.3, 133.6, 133.7, 135.6$ ppm'de görülmektedir. Metale bağlı karbonile ait pik 198.5 ppm'de sinyal vermektedir.

Bileşiğin IR spektrumuna ait sinyaller $1805, 1851$ ve 1997 cm^{-1} de görülmektedir. NCHN grubuna ait $NC=N$ titreşim frekansı ise 1517 cm^{-1} de görülmektedir.



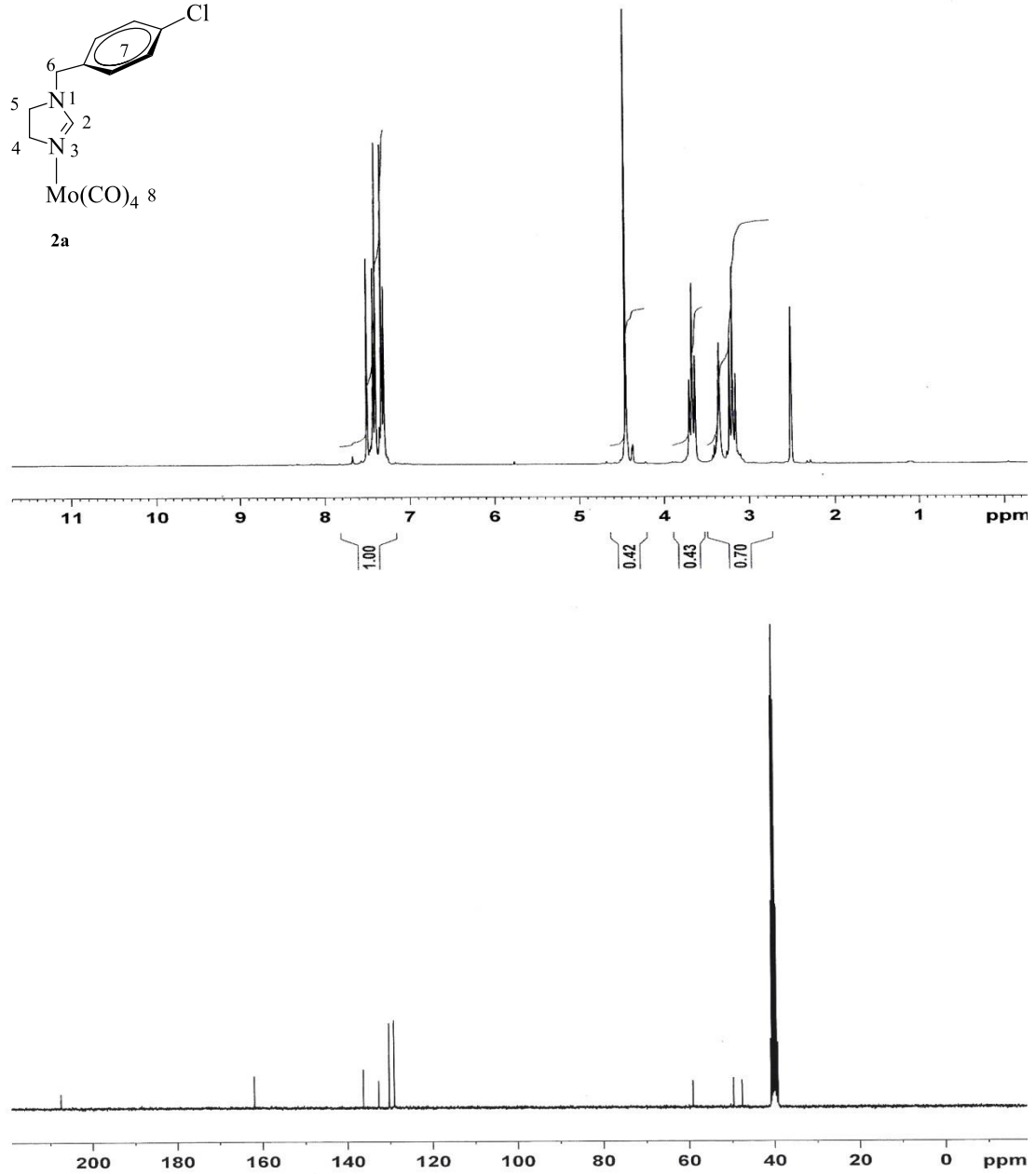
Şekil 3.16. 1h bileşiğine ait IR spektrumu

3.2.N-Sübstitüye metal karbonil molibden komplekslerinin sentezi



Şema 3.3. Sentezlenen N-koordine ligantlı molibden karbonil kompleksleri

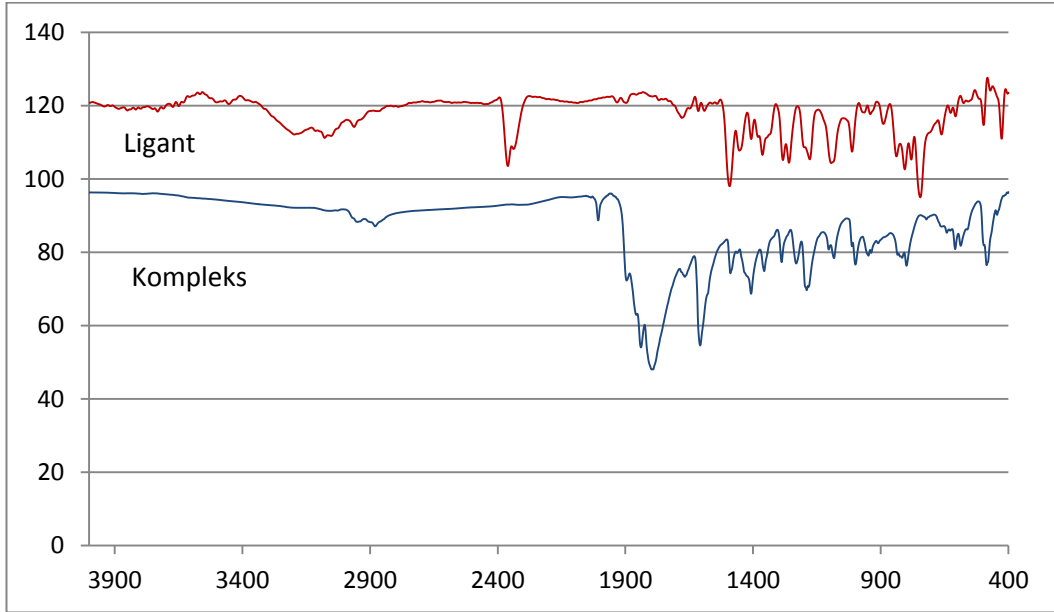
Sentezlenen yeni karbonil komplekslerine ait ^1H , ^{13}C -NMR spektrumları ve IR grafikleri şekil 3.17-3.29' de verilmiştir. Bu spektrumlardan elde edilen bilgilere göre bileşiklerin NMR verileri çizelge 3.8-3.12' de sunulmuştur.



Şekil 3.17. 2a bileşiğine ait ^1H ve ^{13}C NMR spektrumları

Çizelge 3.8. 2a bileşiğine ait ^1H ve ^{13}C NMR verileri

Konum	^1H NMR (δ ppm)	J (Hz)	^{13}C NMR (δ ppm)
2	7.50 (s, 1H)	-	161.9
4,5	3.22 (t, 2H)	10.2	47.6, 49.6
	3.66 (t, 2H)	10.2	
6	4.45 (s, 2H)	-	59.1
7	7.31 (d, 2H)	8.4	129.1, 130.2, 132.7,
	7.41 (d, 2H)	8.4	136.3
8	-	-	207.5

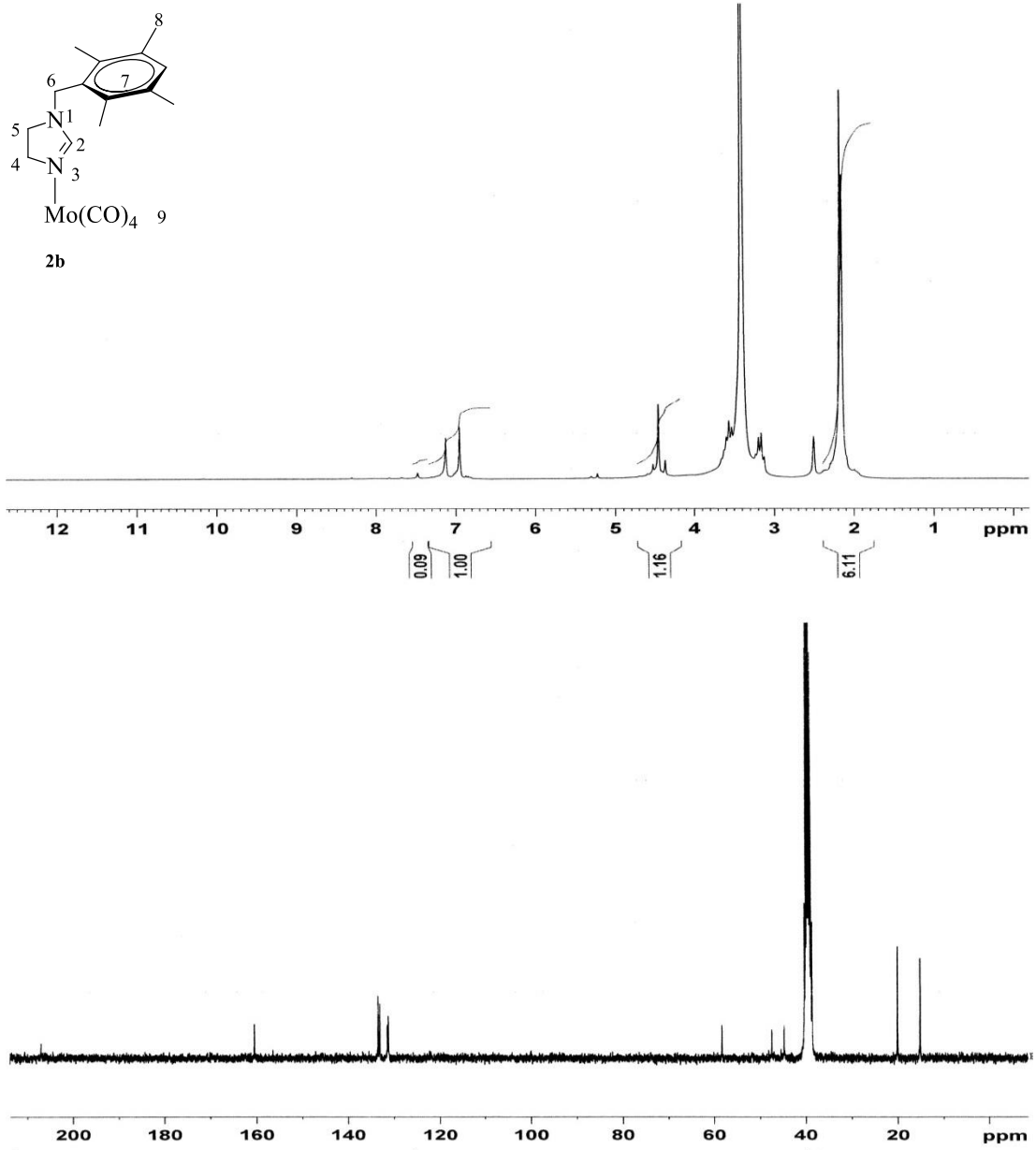


Şekil 3.18. 2a bileşiğine ait IR spektrumu

2a bileşiğinin ^1H -NMR spektrumu incelendiğinde; iki nolu karbonun hidrojeninde NCHN piki $\delta = 7.50$ ppm'de singlet sinyal şeklinde görülmektedir. $\text{NCH}_2\text{CH}_2\text{N}$ grubundaki hidrojenler 3.22 ppm'de triplet ($J = 10.2$ Hz), 3.66 ppm'de triplet ($J = 10.2$ Hz) şeklinde sinyal vermektedir. $\text{CH}_2\text{C}_6\text{H}_4\text{Cl}$ -4 grubuna ait benzilik hidrojenler $\delta = 4.45$ ppm'de singlet sinyal vermektedir. $\text{CH}_2\text{C}_6\text{H}_4\text{Cl}$ -4 grubuna ait hidrojenler $\delta = 7.31$ ppm'de dublet ($J = 8.4$ Hz) ve 7.41 ppm'de dublet ($J = 8.4$ Hz) sinyal vermektedir.

2a bileşiğinin ^{13}C -NMR spektrumunda ise NCHN grubunun karbonu $\delta = 161.9$ ppm'de sinyal vermektedir. $\text{CH}_2\text{C}_6\text{H}_4\text{Cl}$ -4 grubuna ait benzilik karbon $\delta = 59.1$ ppm'de sinyal vermektedir. $\text{NCH}_2\text{CH}_2\text{N}$ grubunun karbonları $\delta = 47.6$ ppm ve $\delta = 49.6$ ppm de gelmiştir. $\text{CH}_2\text{C}_6\text{H}_4\text{Cl}$ -4 grubundaki aromatik karbon atomlarının sinyalleri ise $\delta = 129.1, 130.2, 132.7, 136.3$ ppm'de görülmektedir. Metale bağlı karbonil pikleri ise $\delta = 207.5$ ppm'de sinyal vermektedir.

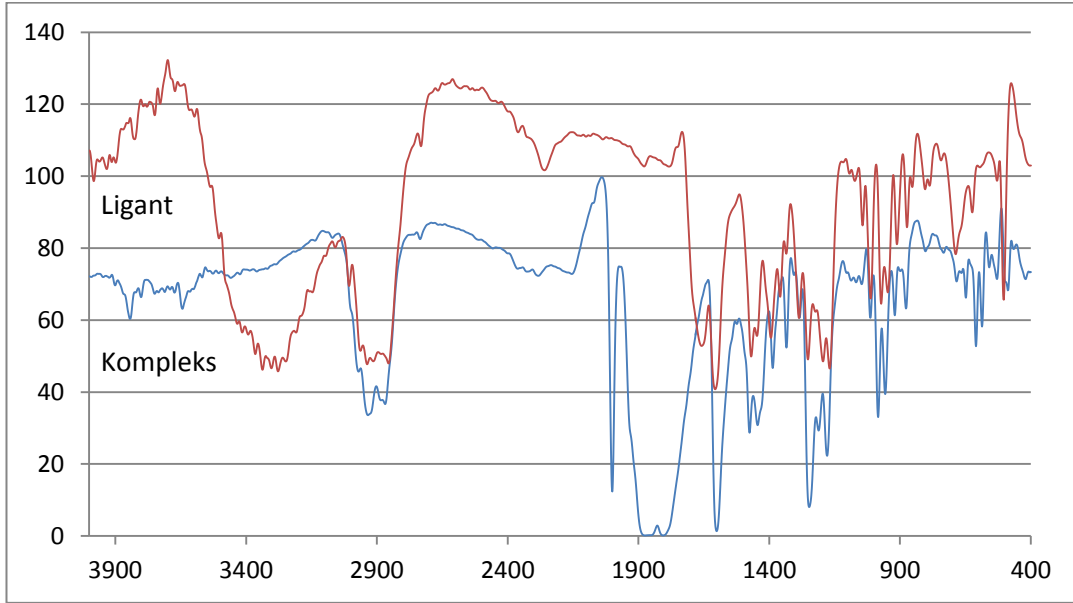
Bileşiğe ait IR spektrumunda karbonil grubuna ait pikler $1808, 1844\text{ cm}^{-1}$ görülmüştür. NCHN grubuna ait $\text{NC}=\text{N}$ titreşim frekansı ise 1613 cm^{-1} de görülmektedir. ^{13}C -NMR'sinde karbonillere ait tek bir sinyal gözlenmesi yapının trans olma ihtimalini gösterir.



Şekil 3.19. 2b bileşiğine ait ^1H ve ^{13}C NMR spektrumları

Çizelge 3.9. 2b bileşiğine ait ^1H ve ^{13}C NMR verileri

Konum	^1H NMR (δ ppm)	J (Hz)	^{13}C NMR (δ ppm)
2	7.12 (s, 1H)	-	160.5
4,5	3.17 (t, 2H)	10.5	44.2, 47.4
	3.56 (t, 2H)	10.5	
6	4.45 (s, 2H)	-	58.3
7	6.95 (s, 1H)	-	131.2, 131.5, 133.1,
8	2.15 ve 2.17 (s, 12H)	-	133.5
	-		15.6, 20.5
9	-	-	204.9, 206.9

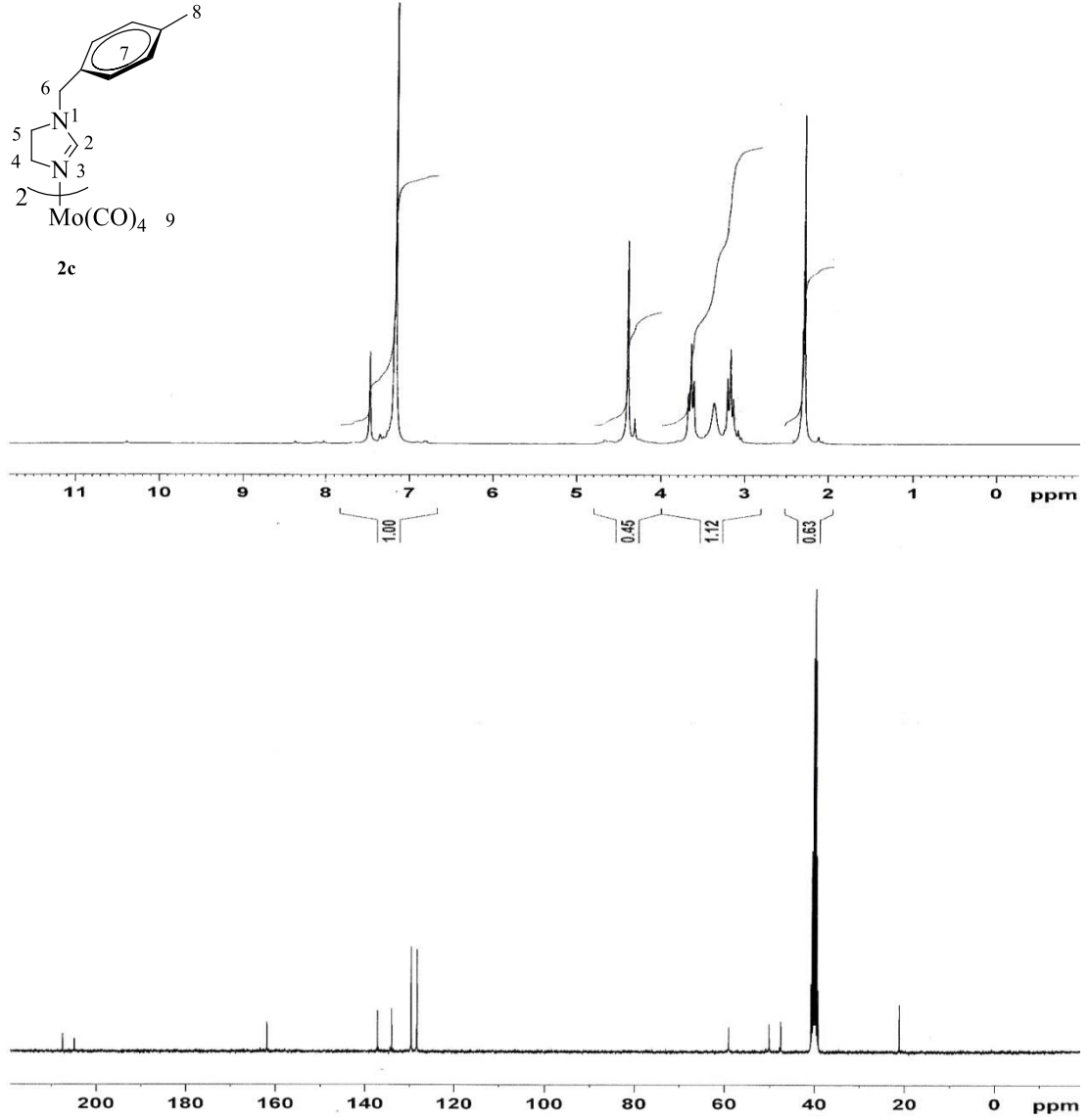


Şekil 3.20. **2b** bileşiğine ait IR spektrumu

2b bileşiğinin ^1H -NMR spektrumu incelendiğinde; iki nolu karbonun hidrojeninde NCHN piki $\delta = 7.12$ ppm'de singlet sinyal şeklinde görülmektedir. $\text{NCH}_2\text{CH}_2\text{N}$ grubundaki hidrojenler 3.17 ppm'de triplet ($J = 10.5$ Hz), $\delta = 3.56$ ppm'de triplet ($J = 10.5$ Hz) şeklinde sinyal vermektedir $\text{CH}_2\text{C}_6\text{H}((\text{CH}_3)_4-2,3,5,6)$ grubuna ait benzilik hidrojenler $\delta = 4.45$ ppm'de singlet sinyal vermektedir. $\text{CH}_2\text{C}_6\text{H}((\text{CH}_3)_4-2,3,5,6)$ grubuna ait hidrojen $\delta = 6.95$ ppm'de singlet sinyal vermektedir. $\text{CH}_2\text{C}_6\text{H}((\text{CH}_3)_4-2,3,5,6)$ grubunda metillere ait hidrojenler ise 2.15 ppm'de ve 2.17 ppm'de singlet olarak sinyal vermiştir.

2b bileşiğinin ^{13}C -NMR spektrumunda ise NCHN grubunun karbonu $\delta = 160.5$ ppm'de sinyal vermektedir. $\text{CH}_2\text{C}_6\text{H}((\text{CH}_3)_4-2,3,5,6)$ grubuna ait benzilik karbon $\delta = 58.3$ ppm'de sinyal vermektedir. $\text{CH}_2\text{C}_6\text{H}((\text{CH}_3)_4-2,3,5,6)$ grubundaki metil karbonuna ait pik 15.6 ve 20.5 ppm de sinyal vermektedir. NCH₂CH₂N grubunun karbonları 44.2 ppm ve 47.4 ppm de gelmiştir $\text{CH}_2\text{C}_6\text{H}((\text{CH}_3)_4-2,3,5,6)$ grubundaki aromatik karbon atomlarının sinyalleri ise $\delta = 131.2, 131.5, 133.1, 133.5$ ppm de görülmektedir. Metale bağlı karbonil pikleri ise 206.9 ppm'de sinyal vermektedir.

Bileşiğe ait IR spektrumunda karbonil grubuna ait 1781, 1889 ve 1997 cm^{-1} de üç pik görülmektedir. NCHN grubuna ait $\text{NC}=\text{N}$ titreşim frekansı ise 1594 cm^{-1} de görülmektedir.



Şekil 3.21. 2c bileşiğine ait ^1H ve ^{13}C NMR spektrumları

Çizelge 3.10. 2c bileşiğine ait ^1H ve ^{13}C NMR verileri

Konum	^1H NMR (δ ppm)	J (Hz)	^{13}C NMR (δ ppm)
2	7.47 (s, 1H)	-	163.4
4	3.17 (t, 2H)	10.2	47.5, 50.1
5	3.64 (t, 2H)	10.2	
6	4.39 (s, 2H)	-	59.1
7	7.16 (s, 4H)	-	128.4, 129.6, 134.0,
8	2.28 (s, 3H)	-	137.2
9	-	-	204.9, 207.5

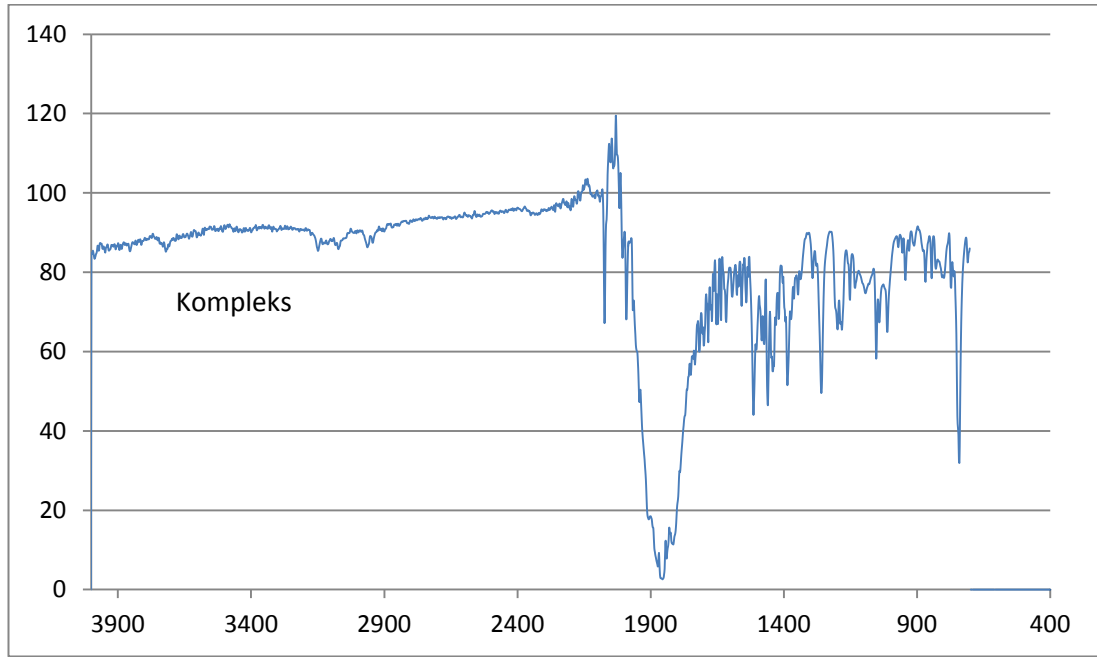
2c bileşiğinin ^1H -NMR spektrumu incelendiğinde; iki nolu karbonun hidrojeninde NCHN piki $\delta = 7.47$ ppm'de singlet sinyal şeklinde görülmektedir. $\text{NCH}_2\text{CH}_2\text{N}$ grubundaki hidrojenler 3.17 ppm'de triplet ($J=10.2$ Hz), $\delta = 3.64$ ppm'de triplet ($J=10.2$ Hz) şeklinde sinyal vermektedir. $\text{CH}_2\text{C}_6\text{H}_4((\text{CH}_3)-4)$ grubuna ait benzilik hidrojenler $\delta = 4.39$ ppm'de singlet sinyal vermektedir. $\text{CH}_2\text{C}_6\text{H}_4((\text{CH}_3)-4)$ grubuna ait hidrojenler $\delta = 7.16$ ppm'de singlet sinyal vermektedir. $\text{CH}_2\text{C}_6\text{H}_4(\text{CH}_3)-4$ grubunun metile ait hidrojenleri ise 2.28 ppm'de singlet olarak sinyal vermiştir.

2c bileşiğinin ^{13}C -NMR spektrumunda ise NCHN grubunun karbonu $\delta = 163.4$ ppm'de sinyal vermektedir. $\text{CH}_2\text{C}_6\text{H}_4((\text{CH}_3)-4)$ grubuna ait benzilik karbon $\delta = 59.1$ ppm'de sinyal vermektedir. $\text{CH}_2\text{C}_6\text{H}_4((\text{CH}_3)-4)$ grubundaki metil karbonuna ait pik 21.1 ppm de sinyal vermektedir. NCH₂CH₂N grubunun karbonları 47.5 ppm ve 50.1 ppm de gelmiştir. $\text{CH}_2\text{C}_6\text{H}_4((\text{CH}_3)-4)$ grubundaki aromatik karbon atomlarının sinyalleri ise $\delta = 128.4, 129.6, 134.0, 137.2$ ppm'de görülmektedir. Metale bağlı karbonil pikleri ise 204.9, 207.5 ppm'de gözlenmiştir.

2d bileşiğinin ^1H -NMR spektrumu incelendiğinde; NCHN piki $\delta = 8.62$ ppm'de singlet sinyal şeklinde görülmektedir. $\text{CH}_2\text{C}_6\text{H}_4\text{Cl}-2$ benzilik grubuna ait hidrojen $\delta = 5.61$ ppm'de singlet sinyal vermektedir. $\text{NC}_6\text{H}_4\text{N}$ grubuna ait hidrojenler $\delta = 7.78$ ppm de dublet ($J = 7.8$ Hz), 7.06 ppm de triplet ($J=7.8$ Hz) ve $\delta = 6.75$ ppm de dublet şeklinde ($J=7.8$ Hz) sinyal vermektedir. $\text{NC}_6\text{H}_4\text{N}$ grubunda tek hidrojen ve $\text{CH}_2\text{C}_6\text{H}_4\text{Cl}-2$ grubuna ait hidrojen pikleri 7.12-7.78 ppm'de multipler sinyal olarak görülmüştür.

2d bileşiğinin ^{13}C -NMR spektrumunda ise NCHN grubunun karbonu $\delta = 143.2$ ppm'de sinyal vermektedir. $\text{CH}_2\text{C}_6\text{H}_4\text{Cl}-2$ grubuna ait benzilik karbon $\delta = 47.1$ ppm 'de sinyal vermektedir. $\text{NC}_6\text{H}_4\text{N}$ ve $\text{CH}_2\text{C}_6\text{H}_4\text{Cl}-2$ gruplarındaki aromatik karbon atomlarının sinyalleri ise $\delta = 112.4, 119.3, 124.4, 124.5, 127.9, 128.2, 129.1, 130.1, 130.4, 133.3, 133.5, 150.2$ ppm'de görülmektedir. Metale bağlı karbonil pikleri ise 204.9, 207.8, 213.3 ppm'de sinyal vermektedir.

Bileşiğe ait IR spektrumu şekil 3.22 de verilmiştir. Karbonillerin varlığını gösteren sinyaller IR spektrumunda görülmektedir. NCHN grubuna ait NC=N titreşim frekansı ise 1513 cm^{-1} de gözlenmektedir.

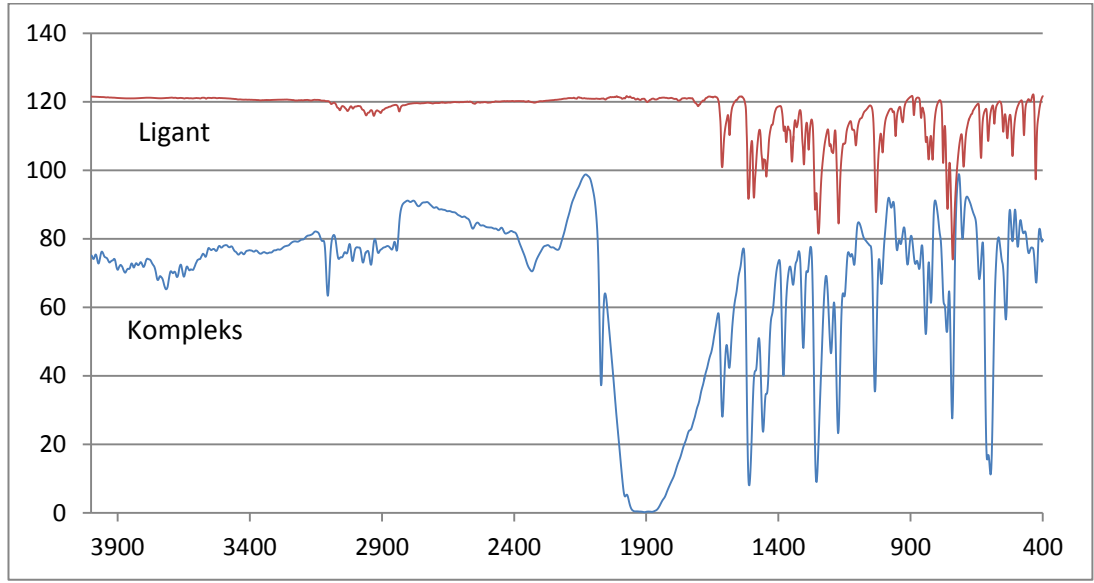


Şekil 3.22. 2d bileşiğine ait IR spektrumu

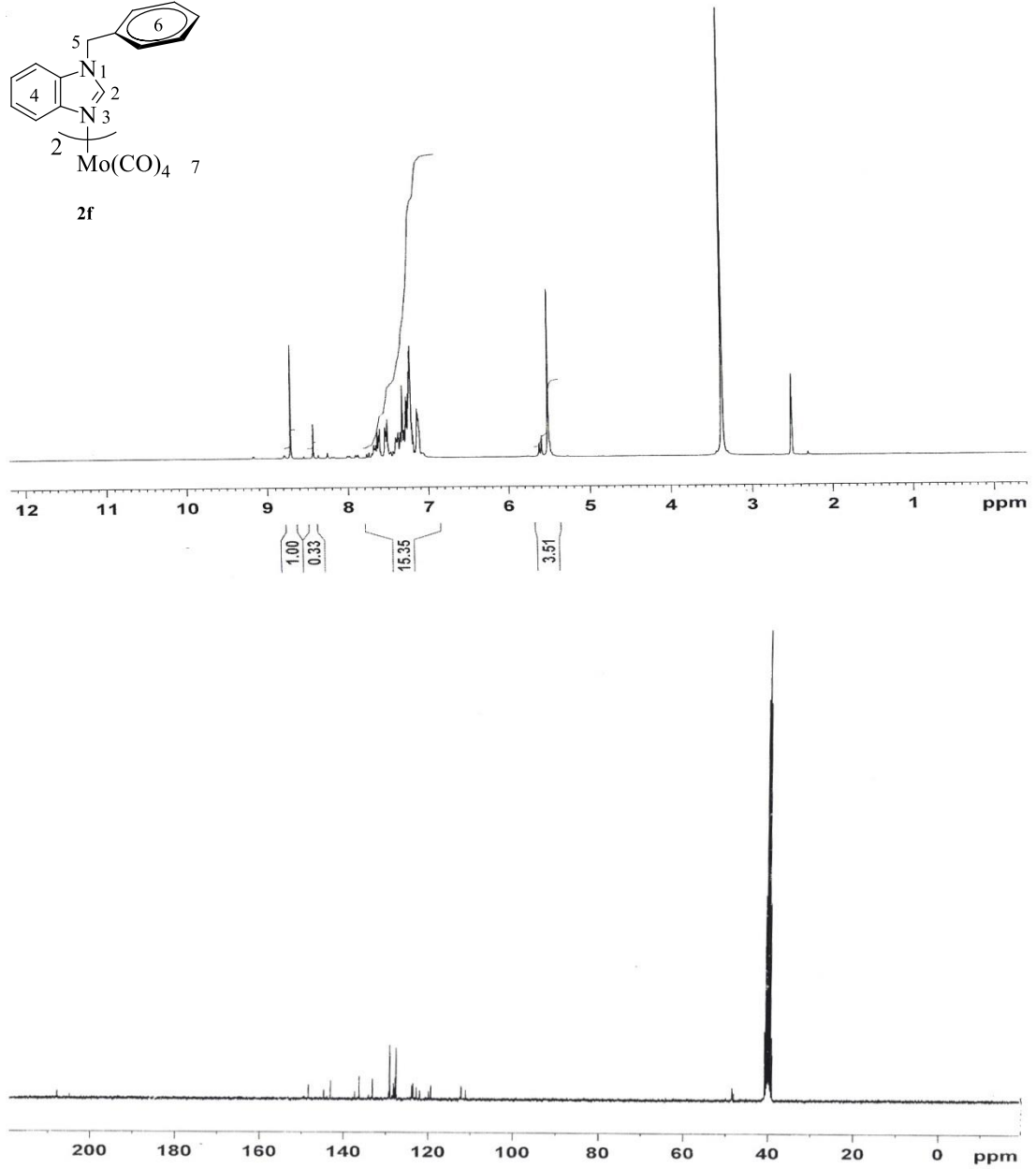
2e bileşiğinin $^1\text{H-NMR}$ spektrumu incelendiğinde; iki nolü karbonun hidrojeninde NCHN piki $\delta = 8.04$ ppm'de singlet sinyal şeklinde görülmektedir. $\text{CH}_2\text{C}_6\text{H}_4(\text{OCH}_3-4)$ benzilik grubuna ait hidrojenler $\delta = 5.33$ ppm'de singlet sinyal vermektedir. $\text{NC}_6\text{H}_4\text{N}$ grubuna ait pikler $\delta = 7.28-7.89$ ppm'de multiplet, $\delta = 6.92$ ppm'de triplet ($J = 9.0$ Hz) sinyal verirken $\text{CH}_2\text{C}_6\text{H}_4(\text{OCH}_3-4)$ grubuna ait aromatik hidrojenler $\delta = 7.21$ ppm de dublet ($J = 8.4$ Hz) ve $\delta = 6.76$ ppm'de dublet ($J = 8.4$ Hz) sinyal vermektedir. $\text{CH}_2\text{C}_6\text{H}_4(\text{OCH}_3-4)$ grubundaki metoksiye ait hidrojenler ise $\delta = 3.83$ ppm'de singlet sinyal vermektedir.

2e bileşiğinin $^{13}\text{C-NMR}$ spektrumunda ise NCHN grubunun karbonu $\delta = 146.2$ ppm'de sinyal vermektedir. $\text{CH}_2\text{C}_6\text{H}_4(\text{OCH}_3-4)$ grubuna ait benzilik karbon $\delta = 49.3$ ppm 'de sinyal vermektedir. $\text{CH}_2\text{C}_6\text{H}_4(\text{OCH}_3-4)$ grubundaki metoksiye ait tek karbon 55.4 ppm de sinyal vermektedir. $\text{NC}_6\text{H}_4\text{N}$ ve $\text{CH}_2\text{C}_6\text{H}_4(\text{OCH}_3-4)$ gruplarındaki aromatik karbon atomlarının sinyalleri ise $\delta = 111.0, 114.5, 114.7, 120.2, 124.1, 125.7, 128.5, 128.9, 160.0$ ppm'de görülmektedir. Metale bağlı karbonil piki ise 204.7 ppm'de görülmektedir.

2e bileşiğinin IR spektrumunda CO ya ait pikler şekil 3.23 de görülmektedir. NCHN grubuna ait $\text{NC}=\text{N}$ titreşim frekansı ise 1508 cm^{-1} de gözlenmektedir.



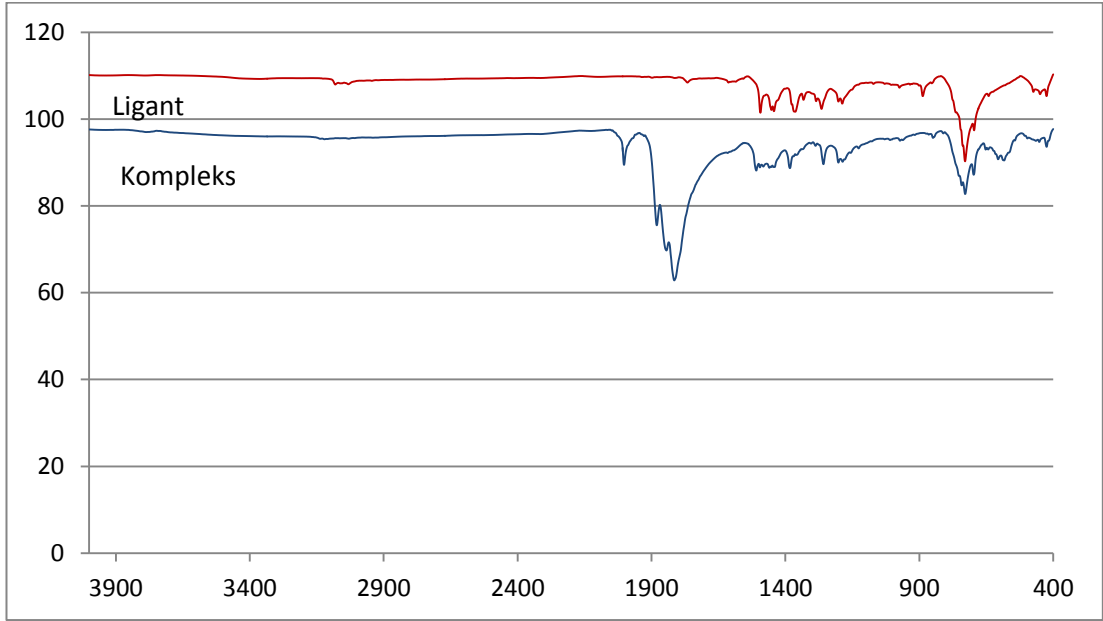
Şekil 3.23. 2e bileşiğine ait IR spektrumu



Şekil 3.24. 2f bileşiğine ait ^1H ve ^{13}C NMR spektrumları

Çizelge 3.11. 2f bileşiğine ait ^1H ve ^{13}C NMR verileri

Konum	^1H NMR (δ ppm)	J (Hz)	^{13}C NMR (δ ppm)
2	8.76 (s, 1H)	-	142.9
5	5.62 (s, 2H)	-	46.6
4	6.71 (d, 1H)	7.5	111.2, 119.9, 124.1,
	7.08 (t, 1H)	7.5	124.5, 128.0, 129.0,
	7.48 (d, 1H)	7.5	129.8, 132.4, 133.1,
	7.68 (dd, 1H)	1.8-6	133.4, 150.3
6	7.22-7.40 (m, 4H)	-	
7	-	-	204.9, 213.0

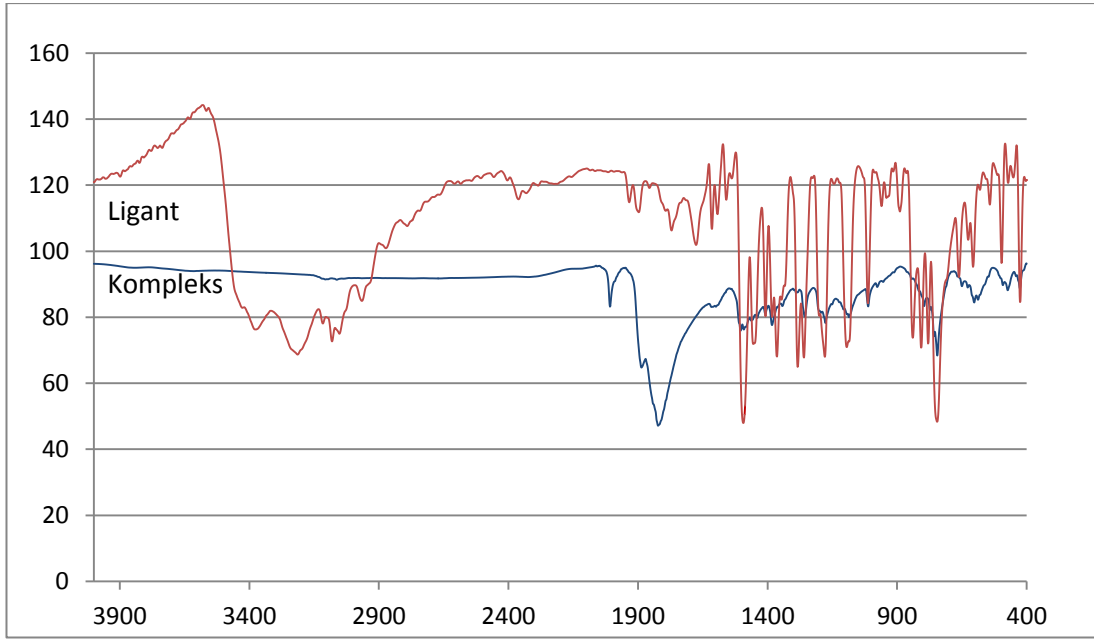


Şekil 3.25. **2f** bileşiğine ait IR spektrumu

2f bileşiğinin ^1H -NMR spektrumu incelendiğinde; iki nolü hidrojenle NCHN piki $\delta = 8.76$ ppm'de singlet sinyal şeklinde görülmektedir. $\text{CH}_2\text{C}_6\text{H}_5$ benzilik grubuna ait hidrojen $\delta = 5.62$ ppm'de singlet sinyal vermektedir. $\text{NC}_6\text{H}_4\text{N}$ grubuna ait hidrojenler $\delta = 6.71$ ppm'de dublet ($J = 7.5$ Hz), $\delta = 7.08$ ppm'de triplet ($J = 7.5$ Hz) ve $\delta = 7.48$ ppm'de dublet ($J = 7.5$ Hz), $\delta = 7.68$ ppm'de dubletin dubleti ($J = 1.8-6$ Hz) olarak sinyal vermektedir. $\text{CH}_2\text{C}_6\text{H}_5$ grubuna ait pikler $\delta = 7.22-7.40$ ppm'de multipler sinyal vermektedir.

2f bileşiğinin ^{13}C -NMR spektrumunda ise NCHN grubunun karbonu $\delta = 142.9$ ppm'de sinyal vermektedir. $\text{CH}_2\text{C}_6\text{H}_5$ grubuna ait benzilik karbon $\delta = 46.6$ ppm 'de sinyal vermektedir. $\text{NC}_6\text{H}_4\text{N}$ ve $\text{CH}_2\text{C}_6\text{H}_5$ gruplarındaki aromatik karbon atomlarının sinyalleri ise $\delta = 111.2, 119.9, 124.1, 124.5, 128.0, 129.0, 129.8, 132.4, 133.1, 133.4, 150.3$ ppm'de görülmektedir. Metale bağlı karbonil pikleri ise $\delta = 204.9, 213.0$ ppm'de sinyal vermektedir.

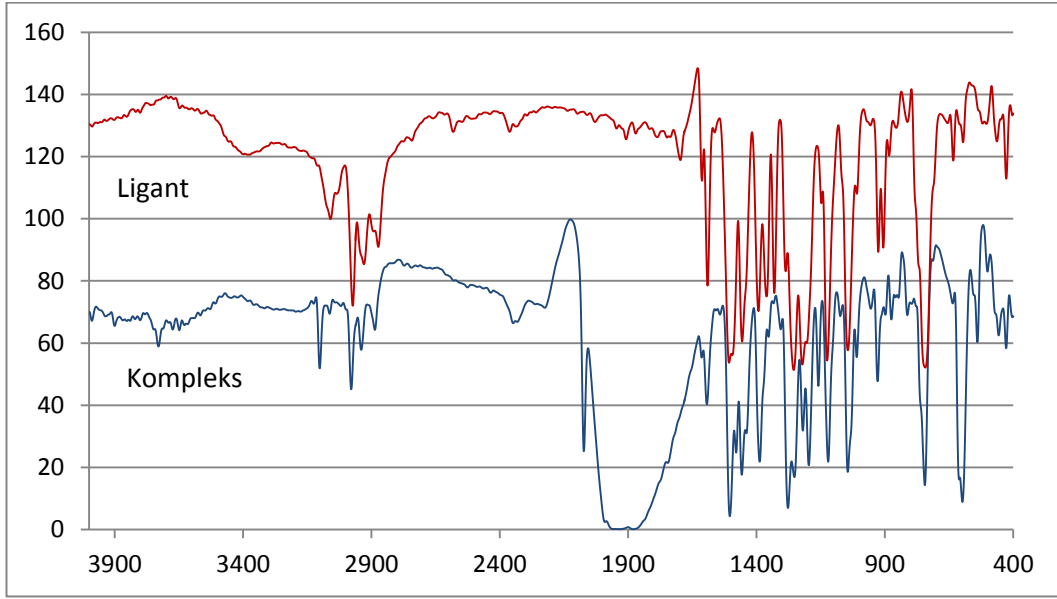
2f bileşiğinin IR spektrumunda CO grubuna ait sinyaller $1823, 1885$ ve 2006 cm^{-1} de görülmektedir. NCHN grubuna ait $\text{NC}=\text{N}$ titreşim frekansı ise 1514 cm^{-1} de gözlenmektedir.



Şekil 3.26. 2g bileşiğine ait IR spektrumu

2g bileşiğinin ^1H -NMR spektrumu incelendiğinde; iki nolu karbonun hidrojeninde NCHN piki $\delta = 8.69$ ppm’de singlet sinyal şeklinde görülmektedir. $\text{CH}_2\text{C}_6\text{H}_4\text{Cl-4}$ benzilik grubuna ait hidrojenler $\delta = 5.51$ ppm’de singlet sinyal vermektedir. $\text{NC}_6\text{H}_4\text{N}$ grubuna ait hidrojenler $\delta = 7.22\text{-}7.69$ ppm’de multiplet, $\text{CH}_2\text{C}_6\text{H}_4\text{Cl-4}$ grubunda aromatik kısma ait pikler ise 7.11 ppm’de dublet ($J = 8.4$ Hz) ve 7.21 ppm de dublet ($J = 8.4$ Hz) sinyal vermektedir.

2g bileşiğinin ^{13}C -NMR spektrumunda ise NCHN grubunun karbonu $\delta = 148.4$ ppm’de sinyal vermektedir. $\text{CH}_2\text{C}_6\text{H}_4\text{Cl-4}$ grubuna ait benzilik karbon $\delta = 47.7$ ppm’de sinyal vermektedir. $\text{NC}_6\text{H}_4\text{N}$ ve $\text{CH}_2\text{C}_6\text{H}_4\text{Cl-4}$ gruplarındaki aromatik karbon atomlarının sinyalleri ise $\delta = 112.1, 112.2, 119.4, 123.7, 124.1, 129.2, 129.4, 129.8, 132.9, 133.2, 135.4, 143.1$ ppm’de görülmektedir. Metale bağlı karbonillerin pikleri de $\delta = 204.9, 207.9$ ppm’de sinyal vermektedir. Bileşiğe ait IR spektrumu şekil 3.26 da verilmiştir. Bileşiğe ait karbonil sinyalleri görülmekte olup NCHN grubuna ait $\text{NC}=\text{N}$ titreşim frekansı ise 1477 cm^{-1} de gözlenmektedir.

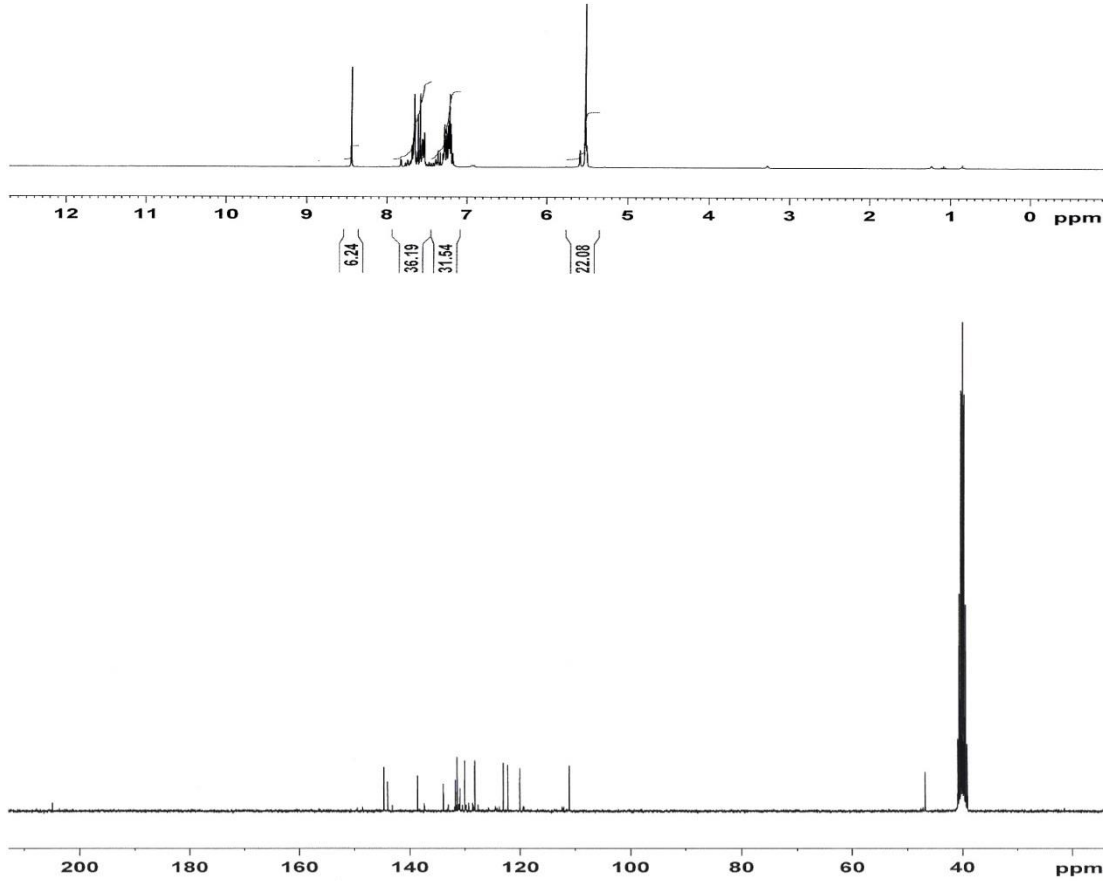
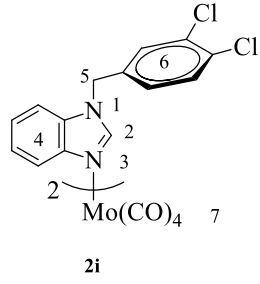


Şekil 3.27. **2h** bileşiğine ait IR spektrumu

2h bileşiğinin $^1\text{H-NMR}$ spektrumu incelendiğinde; iki nolu karbonun hidrojeninde NCHN piki $\delta = 8.86$ ppm'de singlet sinyal şeklinde görülmektedir. $\text{NC}_6\text{H}_4\text{N}$ ve $\text{CH}_2\text{CH}_2\text{OC}_6\text{H}_4(\text{OCH}_2\text{CH}_3)$ grubundaki hidrojenler $\delta = 6.88\text{-}7.90$ ppm'de multiplet sinyal vermektedir. $\text{CH}_2\text{CH}_2\text{OC}_6\text{H}_4(\text{OCH}_2\text{CH}_3)$ grubuna ait hidrojenler $\delta = 4.36$ ppm'de triplet ($J=5.1$ Hz), $\delta = 4.76$ ppm'de triplet ($J=5.1\text{Hz}$) sinyal vermektedir. $(\text{CH}_2\text{CH}_2\text{OC}_6\text{H}_4(\text{OCH}_2\text{CH}_3))$ hidrojenler $\delta = 3.91$ ppm'de quartet ($J=6.6$ Hz) sinyal verirken $(\text{CH}_2\text{CH}_2\text{OC}_6\text{H}_4(\text{OCH}_2\text{CH}_3))$ hidrojenleri de $\delta = 1.21$ ppm'de triplet ($J=6.6$ Hz) sinyal vermektedir.

2h bileşiğinin $^{13}\text{C-NMR}$ spektrumunda ise NCHN grubunun karbonu $\delta = 148.0$ ppm'de sinyal vermektedir. $\text{CH}_2\text{CH}_2\text{OC}_6\text{H}_4(\text{OCH}_2\text{CH}_3)$ grubunun karbonları sırasıyla 45.4 ppm 67.6 ppm'de gelmektedir. $\text{CH}_2\text{CH}_2\text{OC}_6\text{H}_4(\text{OCH}_2\text{CH}_3)$ karbonları ise sırasıyla 64.1 ppm 15 ppm'de gelmektedir. $\text{NC}_6\text{H}_4\text{N}$ ve $\text{CH}_2\text{CH}_2\text{OC}_6\text{H}_4(\text{OCH}_2\text{CH}_3)$ gruplarındaki aromatik karbon atomlarının sinyalleri ise $\delta = 112.8, 114.1, 114.4, 114.6, 118.9, 121.1, 122.2, 124.1, 128.7, 129.4, 133.8, 142.9$ ppm'de görülmektedir. Metale bağlı karboniller de 204.9 ppm'de tek bir sinyal vermektedir.

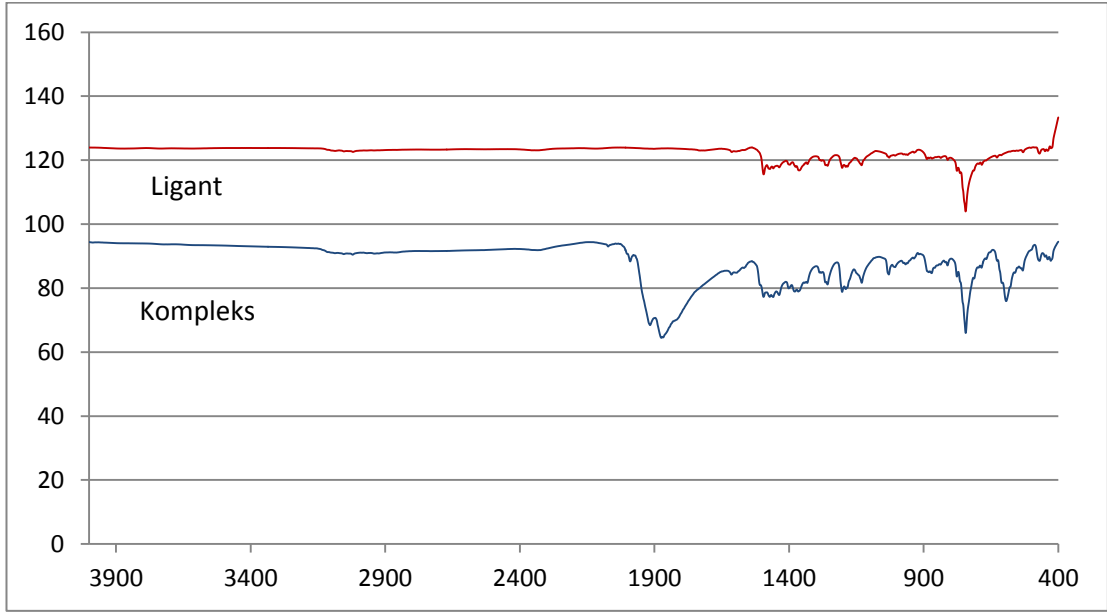
2h bileşiğine ait IR spektrumu şekil 3.27 de verilmektedir. Bileşikteki karbonile ait sinyaller spektrumda görülürken NCHN grubuna ait $\text{NC}=\text{N}$ titreşim frekansı ise 1500 cm^{-1} de gözlenmektedir.



Şekil 3.28. 2i bileşiğine ait ^1H ve ^{13}C NMR spektrumları

Çizelge 3.12. 2i bileşiğine ait ^1H ve ^{13}C NMR verileri

Konum	^1H NMR (δ ppm)	J (Hz)	^{13}C NMR (δ ppm)
2	8.44 (s, 1H)	-	144.7
5	5.53 (s, 2H)	-	46.8
4,6	7.18-7.75 (m, 3H)	-	111.1, 120.1, 122.2,
	7.48-7.69 (m, 4H)	-	123.1, 128.2, 130.5,
			130.9, 131.4, 131.7,
			133.9, 138.6, 144.0
7	-	-	204.9



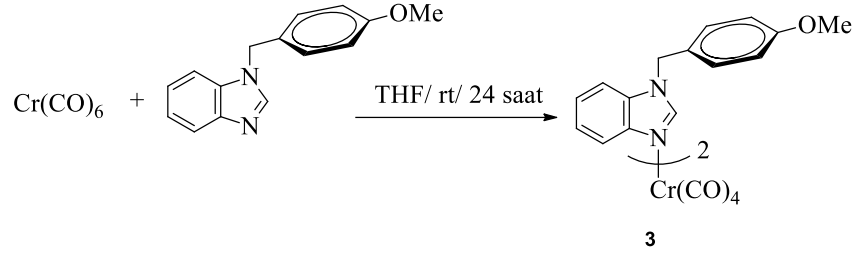
Şekil 3.29. **2i** bileşiğine ait IR spektrumu

2i bileşiğinin $^1\text{H-NMR}$ spektrumu incelendiğinde; iki nolu karbonun hidrojeninde NCHN piki $\delta = 8.44$ ppm’de singlet sinyal şeklinde görülmektedir. $\text{CH}_2\text{C}_6\text{H}_3\text{Cl}_2$ -3,4 benzilik grubuna ait hidrojenler $\delta = 5.53$ ppm’de singlet sinyal vermektedir. $\text{NC}_6\text{H}_4\text{N}$ ve $\text{CH}_2\text{C}_6\text{H}_3\text{Cl}_2$ -3,4 grubuna ait hidrojenler $\delta = 7.18$ -7.75 ppm’de multiplet ve $\delta = 7.48$ -7.69 ppm’de multiplet sinyal vermektedir.

2i bileşiğinin $^{13}\text{C-NMR}$ spektrumunda ise NCHN grubunun karbonu $\delta = 144.7$ ppm’de sinyal vermektedir. $\text{CH}_2\text{C}_6\text{H}_3\text{Cl}_2$ -3,4 grubuna ait benzilik karbon $\delta = 46.8$ ppm ‘de sinyal vermektedir. $\text{NC}_6\text{H}_4\text{N}$ ve $\text{CH}_2\text{C}_6\text{H}_3\text{Cl}_2$ -3,4 gruplarındaki aromatik karbon atomlarının sinyalleri ise $\delta = 111.1, 120.1, 122.2, 123.1, 128.2, 130.5, 130.9, 131.4, 131.7, 133.9, 138.6, 144.0$ ppm’de görülmektedir. Metale bağlı karbonillere ait sinyal ise $\delta = 204.9$ ppm’de tek bir pik olarak görülmektedir.

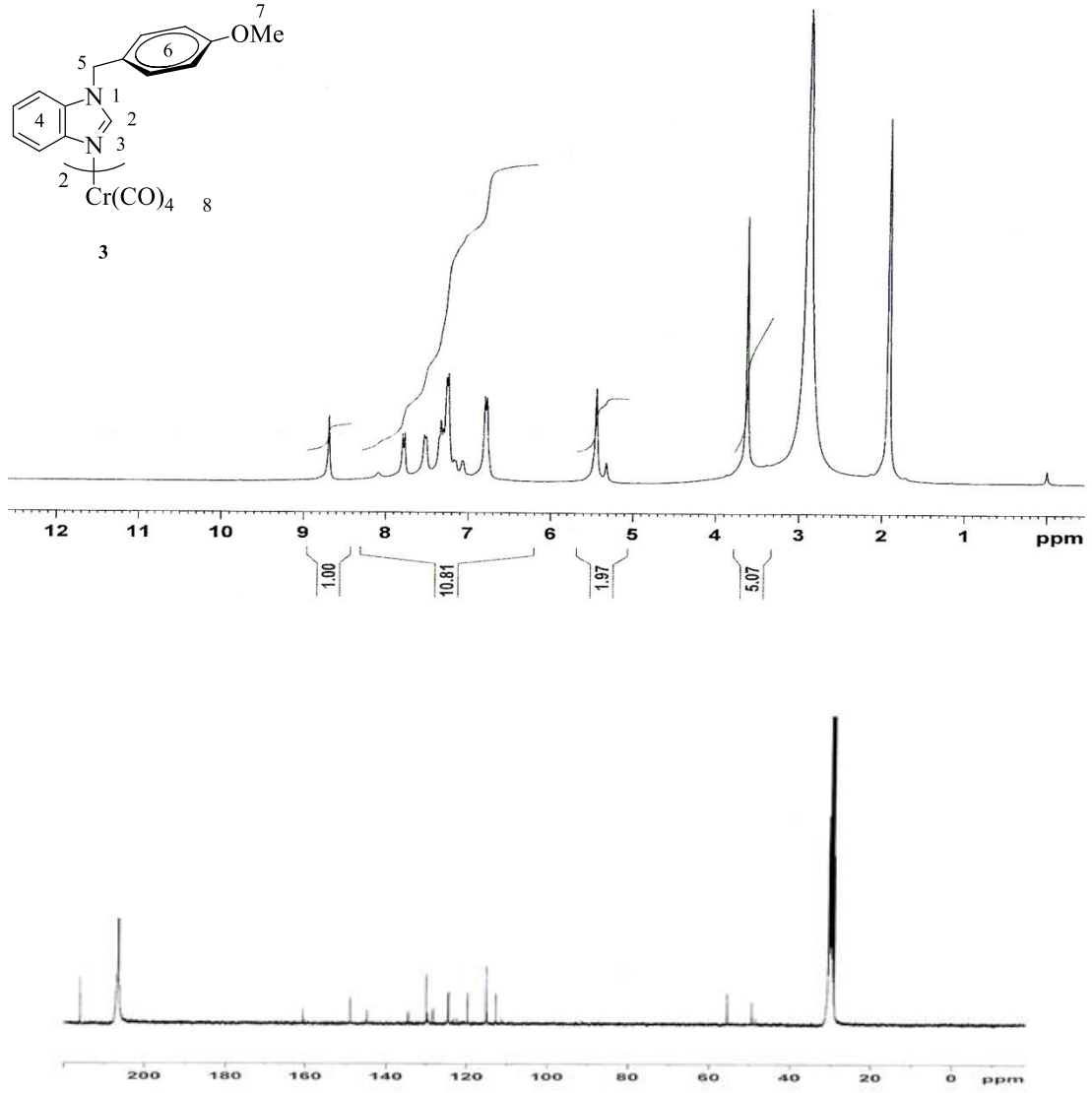
Bileşiğe ait IR spektrumunda karbonil grubuna ait uygun pikin gözlenmesi ve $^{13}\text{C-NMR}$ sinde tek bir CO sinyalinin olması ligantların trans konumunda bağlandığını göstermektedir. NCHN grubuna ait $\text{NC}=\text{N}$ titreşim frekansı ise 1500 cm^{-1} de görülmektedir.

3.3.N-Süstitüye metal karbonil krom kompleksinin sentezi



Şema 3.4. Sentezlenen N-koordine ligantlı krom karbonil kompleksi

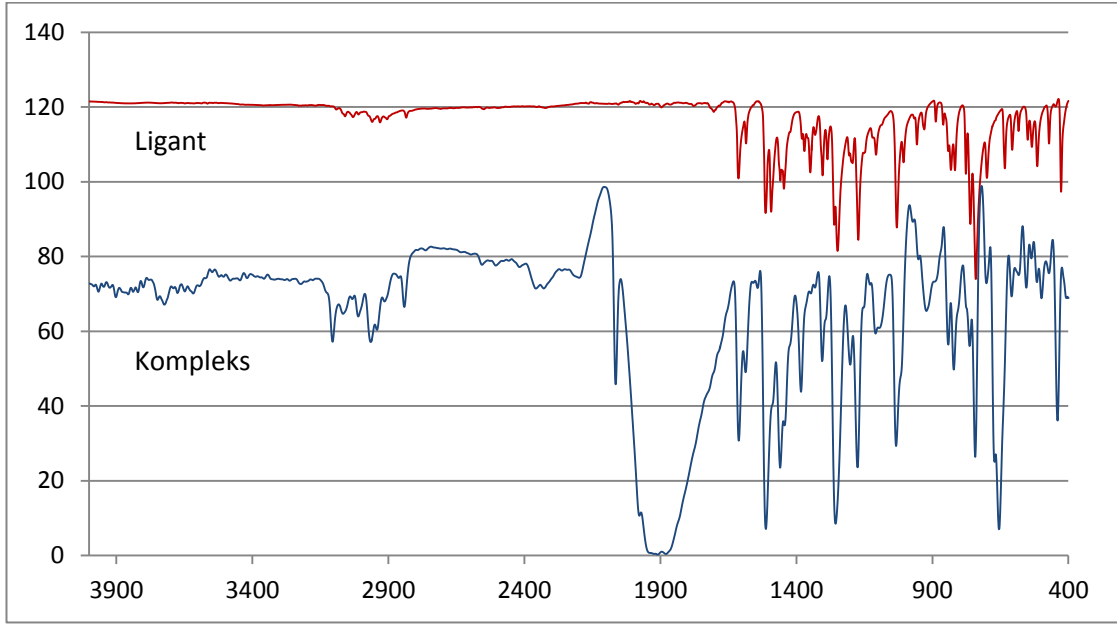
Sentezlenen yeni krom karbonil kompleksine ait ¹H ve ¹³C-NMR spektrumları ve IR grafiği şekil 3.30-3.31' de verilmiştir. Bu spektrumlardan elde edilen bilgilere göre bileşiğin NMR verileri çizelge 3.13' de sunulmuştur. Komplekse ait kütle spektrumu sonucu ise şekil 3.32'de sunulmuştur.



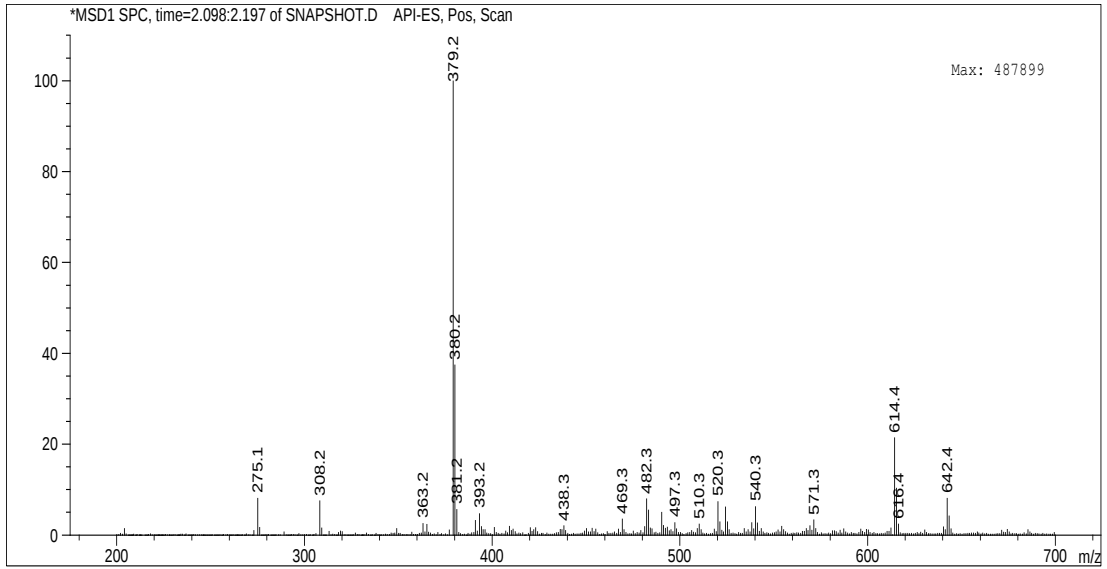
Şekil 3.30. 3 bileşiğine ait ^1H ve ^{13}C NMR spektrumları

Çizelge 3.13. 3 bileşiğine ait ^1H ve ^{13}C NMR verileri

Konum	^1H NMR (δ ppm)	J (Hz)	^{13}C NMR (δ ppm)
2	8.69 (s, 1H)	-	149.0
5	5.45 (s, 2H)	-	49.5
	6.79 (d, 2H)	7.5	
4,6	7.78 (d, 1H)	7.5	112.8, 115.2, 119.9,
	7.07-7.7 (m, 5H)	-	124.5, 124.8, 128.7,
		-	130.1, 145.3, 161.2
		-	
7	3.63 (s, 3H)		55.6
8	-		206.5, 216.0



Şekil 3.31. 3 bileşiğine ait IR spektrumu



Şekil 3.32. 3 bileşiğine ait kütle spektrumu

3 bileşiğinin ^1H -NMR spektrumu incelendiğinde; iki nolu karbonun hidrojeninde NCHN piki $\delta = 8.69$ ppm'de singlet sinyal şeklinde görülmektedir. $\text{CH}_2\text{C}_6\text{H}_4(\text{OCH}_3-4)$ benzilik grubuna ait hidrojenler $\delta = 5.45$ ppm'de singlet sinyal vermektedir. $\text{CH}_2\text{C}_6\text{H}_4(\text{OCH}_3-4)$ grubuna ait hidrojenlerden ikisi $\delta = 6.79$ ppm'de dublet ($J = 7.5$ Hz) sinyal vermektedir. $\text{NC}_6\text{H}_4\text{N}$ grubuna ait hidrojenlerden biri ise 7.78 ppm de dublet ($J = 7.5$ Hz) sinyal vermektedir. $\text{NC}_6\text{H}_4\text{N}$ ve $\text{CH}_2\text{C}_6\text{H}_4(\text{OCH}_3-4)$ gruplarının aromatik kısımlarına ait diğer pikler 7.07 - 7.70 ppm'de multipler sinyal vermektedir. Son olarak $\text{CH}_2\text{C}_6\text{H}_4(\text{OCH}_3-4)$ grubundaki metoksiye ait hidrojenler ise 3.63 ppm de singlet sinyal vermektedir.

3 bileşiğinin ^{13}C -NMR spektrumunda ise NCHN grubunun karbonu $\delta = 149.0$ ppm'de sinyal vermektedir. $\text{CH}_2\text{C}_6\text{H}_4(\text{OCH}_3-4)$ grubuna ait benzilik karbon $\delta = 49.5$ ppm'de sinyal vermektedir. $\text{CH}_2\text{C}_6\text{H}_4(\text{OCH}_3-4)$ grubundaki metoksiye ait karbon 55.6 ppm de sinyal vermektedir. $\text{NC}_6\text{H}_4\text{N}$ ve $\text{CH}_2\text{C}_6\text{H}_4(\text{OCH}_3-4)$ gruplarındaki aromatik karbon atomlarının sinyalleri ise $\delta = 112.8, 115.2, 119.9, 124.5, 124.8, 128.7, 130.1, 145.3, 161.2$ ppm'de görülmektedir. Metale bağlı karbonillerin pikleri $206.5, 216.0$ ppm'de sinyal vermektedir.

3 bileşiğinin IR spektrumunda CO grubuna ait sinyaller $1874, 1965$ ve 2061 cm^{-1} de görülmektedir. NCHN grubuna ait $\text{NC}=\text{N}$ titreşim frekansı ise 1510 cm^{-1} de gözlenmektedir.

3 bileşiğinin kütle spektrumu incelendiğinde kompleksin $\text{L}_2\text{Cr}(\text{CO})_4$ yapısında olduğu görülmüştür. Spektrumdaki kütle değerleri incelendiğinde kompleks yapısından ilk uzaklaşan grubun bir CO olduğu, daha sonra ise beklenildiği gibi CO uzaklaşmayıp yerine OMe grubunun uzaklaştığı görülmüştür.

Krom komplekslerinde CO bileşiğinin kolay uzaklaşmadığı kütle spektrumlarından da anlaşılmıştır. Bu nedenle $\text{Cr}(\text{CO})_6$ kompleksi ile N-koordine ligantın etkileşiminden sadece bir tane kompleks sentezi gerçekleştirilebilmiştir. VIB grubu karbonillerinin M-CO bağ uzunluğu incelendiğinde $\text{Cr}(\text{CO})_6$ için M-CO bağ uzunluğu 1.908 Å iken $\text{Mo}(\text{CO})_6$ için M-CO bağ uzunluğu 2.079 Å , $\text{W}(\text{CO})_6$ için ise bu değer 2.106 Å olarak bilinmektedir. Bu veriler Mo ve W in karbonil komplekslerinin Cr'a göre daha kolay tepkime verme yatkınlığının olduğunu gösterir.

4. SONUÇ VE ÖNERİLER

Önemli bir ligant olan karbonilin koordinasyon kimyası gerek organometalik kimyada gerekse de kataliz ile ilgili olarak yaygın bir şekilde araştırılmaktadır. Metal karbonil komplekslerinin sentez kimyasının iyi bilinmesi ve sentezlenen bileşiklerin yapılarının belirlenmesinde IR gibi kolay bir teknikle iyi sonuçlar alınması bu bileşiklere ilginin artmasına neden olmaktadır. 1990 lı yıllarda organometalik komplekslerin medikal uygulamalarının araştırılması çalışmalarında alınan başarılı sonuçlar biyoorganometalik kimyanın gelişimine büyük ivme kazandırmıştır. Pekçok diğer organometalik kompleksler gibi metal karbonillerin farmosetik uygulamaları da önemli bir yer tutar. Karbon monoksitin tedavi edici özellikleri araştırılmaya ve bu araştırmalardan başarılı sonuçlar alınmaya başladıktan sonra metal karbonil komplekslerine olan ilgi artmıştır. Çünkü CO toksik bir gazdır ve tedavi edici olarak kullanılabilmesi için geri kalan bölgede olumsuz bir etkiye neden olmadan ihtiyaç olan bölgeye kontrollü ve etkin şekilde uygulanması gerekir. Bu amaç için hem kontrollü CO salıcı hem de katı bir CO deposu olarak metal karbonil kompleksleri düşünülmüştür. Ligant olarak ise farmosetik özellikleri olduğu bilinen imidazolin ve benzimidazol ligantları seçilmiştir. Belirtilen bu önemli uygulama alanından dolayı VIB grubu metal karbonilleri, elektron çekici ve elektron sağlayıcı süstitüent içeren imidazolin ve benzimidazol ligantları ile etkileştirilerek $L_2M(CO)_4$ (M: Cr, Mo, W) yapısında 18 adet yeni kompleks sentezi gerçekleştirildi. CO salınım özelliği gösteren moleküller (CORMs) olma potansiyeline sahip bu komplekslerin yapıları spektroskopik yöntemlerle aydınlatılmıştır. Ayrıca

- Sentezlenen bu komplekslerin CO salınım özellikleri, tez çalışmasını da kapsayan 112T320 nolu TÜBİTAK projesi kapsamında araştırılmaktadır.
- Bu çalışmaya ek olarak farklı deneysel yöntemler araştırılarak sentezlenen ligantların krom komplekslerinin de sayısının artırılması planlanmaktadır.
- N-süstitüye ligantlar kullanılarak diğer geçiş metal karbonil komplekslerinin sentezi de düşünülmektedir.

5. KAYNAK

- [1] P. Schützenberger, **Bull. Soc. Chim. Fr.** 10 (1868) 188.
- [2] P. Schützenberger, **C. R. Hebd. Seances Acad. Sci.** 70, (1870) 1134.
- [3] P. Schützenberger, **C. R. Hebd. Seances Acad. Sci.** 70 (1870) 1287.
- [4] *The Extraction of Nickel from its Ores by the Mond Process* Nature, 59 (1898) 63-64.
- [5] S. Özkar, *Anorganik Kimya*, Gazi Kitapevi Ankara 5. Baskı 2005.
- [6] Huhey, J.E., *Inorganic Chemistry*, New York. Huggins, Sec. Ed. 1978.
- [7] Purcel, K.F., Kotz, J.C., *Inorganic Chemistry*, Hong Kong, 1977.
- [8] Nakamoto, K., *Infrared and Raman Spectra*, Thrd. Ed 1978.
- [9] J. Chatt, H.R. Watson, *Reations of di and tri-tertiary phosphines with the hexacarbonyls of metals of Group VI*, **J. Chem. Soc.** (1961) 4980–4987.
- [10] S.O. Grim, W.L. Briggs, R.C. Barth, C. Tolman, J.P. Jesson, *Unsymmetrical bis-phosphorus ligands, IV. Group VI metal carbonyl derivatives of diphenylphosphinomethyl and diphenylphosphinoethyl phosphinites, and unusual phosphorus chemical shift chelate effect*, **Inorg. Chem.** 13 (1974) 1095–1099.
- [11] J. Chatt, G.J. Leigh, N. Thankarajan, *Improved preparation of tertiary phosphine and related substitution products of Group VI metal carbonyls*, **J. Organomet. Chem.** 29 (1971) 105–110.
- [12] M.Y. Darensbourg, N. Walker, R.R. Burch, *Ligand lability studies in bridging hydride complexes of Group 6B metal carbonylates*, **Inorg. Chem.** 17 (1978) 52–56.
- [13] K.Y. Hui, B.L. Shaw, *Phase-transfer catalysed substitution of group VI metal carbonyls*, **J. Organomet. Chem.** 124 (1977) 262–264.

- [14] D.J. Darensbourg, B.J. Baldwin, J.A. Froelich, *Phase-transfer-catalyzed nucleophilic reactions of hydroxide ions at metal-bound carbon monoxide centers*, **J. Am. Chem. Soc.** 102 (1980) 4688–4694.
- [15] S.L. VanAtta, B.A. Duclos, D.B. Green, *Microwave-assisted synthesis of Group 6 (Cr, Mo, W) zerovalent organometallic carbonyl compounds*, **Organometallics** 19 (2000) 2397–2399.
- [16] M. Ardon, G. Hogarth, D.T.W. Oscroft, *Organometallic chemistry in a conventional microwave oven: the facile synthesis of group 6 carbonyl complexes*, **J. Organomet. Chem.** 689 (2004) 2429–2435.
- [17] N.E. Leadbeater, K.M. Shoemaker, *Preparation of ruthenium and osmium carbonyl complexes using microwave heating: demonstrating the use of a gas-loading accessory and real-time reactio*, **Organometallics**, 27 (6) (2008) 1254–1258.
- [18] J. Chatt, G.J. Leigh, N. Thankarajan, *Improved preparation of tertiary phosphine and related substitution products of Group VI metal carbonyls*, **J. Organomet. Chem.** 29 (1971) 105–110.
- [19] Kurt R. Birdwhistell, Brian E. Schulz, Paula M. Dizon, *Rapid synthesis of Group VI carbonyl complexes by coupling borohydride catalysis and microwave heating*, **Inorganic Chemistry Communications**, 26 (2012) 69–71.
- [20] R.B. King, T.E. Bitterwolf, *Metal carbonyl analogues of iron–sulfur clusters found in metalloenzyme chemistry*, **Coord. Chem. Rev.** 206–207 (2000) 563.
- [21] M.G. Richmond, *Annual survey of organometallic metal cluster chemistry for the year 2003*, **Coord. Chem. Rev.** 249 (2005) 2763.
- [22] P. Braunstein, L.A. Oro, P.R. Raithby (Eds.), *Metal Clusters in Chemistry*, Wiley-VCH, Weinheim, 1999
- [23] M. Shieh, C.-Y. Miu, *Carbonylchromium Chalcogenide Complexes: Synthesis, Reactivity and Properties*, **J. Chin. Chem. Soc.** 57 (2010) 956.
- [24] B.-H. Zhu, Y. Shibata, S. Muratsugu, Y. Yamanoi, H. Nishihara, *A Cyclic Hexanuclear Heterometalladithiolene Cluster $[(Cp^*Rh)_2Mo(\mu-$*

$\text{CO})_2(\text{CO})\}_2(\text{S}_2\text{C}_6\text{H}_2\text{S}_2)_2]$ with Two π -Conjugated $\text{S}_2\text{C}_6\text{S}_2$ Bridges: Synthesis, Crystal Structure, and Properties, **Angew. Chem., Int. Ed. Engl.** 48 (2009) 3858.

[25] M.A. Hinnavi, El-Khateeb, M.Y. I. Jibril, S.T. Abu-Orabi, *Organometallic Sulfur Complexes. IV^a. Synthesis and Characterization of $[\text{Fe}(\text{Bu}^t\text{C}_5\text{H}_4)(\text{CO})_2]_2$ and $[\text{Fe}(1, 3\text{-di-Bu}^t\text{C}_5\text{H}_3)(\text{CO})_2]_2$ and the S-Bonded Thiocarboxylate Derivatives, $\text{Fe}(\text{Bu}^t\text{C}_5\text{H}_4)(\text{CO})_2\text{Scor}$ and $\text{Fe}(1, 3\text{-di-Bu}^t\text{C}_5\text{H}_3)(\text{CO})_2\text{Scor}$* , **Synth. and Reac. Inorg. and Metal. Chem.** 19 (1989) 809-826.

[26] G. Girolami, T. Rauchfuss, R. Angelici, *Synthesis and Technique in Inorganic Chemistry*, 3rd Edition, Sausalito University Science Books, 1999, 171-180.

[27] G. Wilkinson, *Dinuclear Iron Compounds with Hydrocarbon Ligands*, **Comp. Organomet. Chem.** Volume 4, 1982, 513-613.

[28] M. Wrighton, *Photochemistry of metal carbonyls*, **Chem. Rev.** 74 (1974) 401.

[29] G. Platbrood, L. Wilputte-Steinert, *The mechanism of the photoinduced hydrogenation of norbornadiene catalyzed by chromium carbonyl complexes*, **J. Organomet. Chem.** 70 (1974) 393-405.

[30] M.J. Mirbach, T.N. Phu, A. Saus, *Photocatalytic hydrogenation of dienes with chromium carbonyls*, **J. Organomet. Chem.** 236 (1982) 309.

[31] A. Thomas, M. Haake, F.-W. Grevels, J. Bargon, *In Situ NMR Investigations of Photocatalyzed Hydrogenations with Parahydrogen in the Presence of Metal Carbonyl Compounds of Group 6*, **Angew. Chem. Int. Ed. Engl.** 33 (1994) 755-757.

[32] S.A. Jackson, P.M. Hodges, M. Poliakoff, J.J. Turner, F.-W. Grevels, *Infrared spectroscopic studies on the photocatalytic hydrogenation of norbornadiene by Group 6 metal carbonyls. 1. The role of H_2 and the characterization of nonclassical dihydrogen complexes, $(\eta^4\text{-norbornadiene})\text{M}(\text{CO})_3(\eta^2\text{-H}_2)$* , **J. Am. Chem. Soc.** 112 (1990) 1221.

[33] P.M. Hodges, S.A. Jackson, J. Jacke, M. Poliakoff, J.J. Turner, F.-W. Grevels, *Infrared spectroscopic studies on the photocatalytic hydrogenation of norbornadiene by Group 6 metal carbonyls. 2. The role of the diene and the characterization of $(\eta^4\text{-$*

norbornadiene)(η^2 -norbornadiene) $M(CO)_3$ complexes, **J. Am. Chem. Soc.** 112 (1990) 1234.

[34] B.R. James, *Homogeneous Hydrogenation*, Wiley, New York, 1973.

[35] T. Naota, H. Takaya, S.I. Murahashi, *Chem. Rev.* 98 (1998) 2599; (c) S.-I. Murahashi (Ed.), *Ruthenium in Organic Synthesis*, Wiley-VCH, 2004.

[36] S. Sabo-Etienne, *Interplay between Hydrido/Dihydrogen and Amine/Amido Ligands in Ruthenium-Catalyzed Transfer Hydrogenation of Ketones*, **Inorg. Chem.** 49 (2010) 1310-1312.

[37] D.R. Fahey, *Selective hydrogenation of 1,5,9-cyclododecatriene to cyclododecene catalyzed by ruthenium complexes*, **J. Org. Chem.** 38 (1973) 80.

[38] M. Bianchi, G. Menchi, F. Francalanci, F. Piacenti, U. Matteoli, P. Frediani, C. Botteghi, *Homogeneous catalytic hydrogenation of free carboxylic acids in the presence of cluster ruthenium carbonyl hydrides*, **J. Organomet. Chem.** 188 (1980) 109-119.

[39] M. Wrighton, G.S. Hammond, H.B. Gray, *Isomerization of conjugated dienes via photolysis of metal carbonyl-diene complexes*, **J. Am. Chem. Soc.** 92 (1970) 6068.

[40] M. Wrighton, G.S. Hammond, H.B. Gray, *Metal carbonyl photoassisted cis-trans isomerization of stilbene*, **J. Am. Chem. Soc.** 93 (1971) 3285.

[41] M. Wrighton, G.S. Hammond, H.B. Gray, *Group VI metal carbonyl photoassisted isomerization of olefins*, **J. Organomet. Chem.** 70 (1974) 283.

[42] R.H. Crabtree, *The Organometallic Chemistry of the Transition Metals*, 2nd ed., John Wiley and Sons, New York, 1994.

[43] P.W.N.M. van Leeuwen, *Homogeneous Catalysis*, Kluwer Academic Publishers, Dordrecht, The Netherlands, 2004.

[44] D.K. Dutta, B. Deb, *Potential rhodium and ruthenium carbonyl complexes of phosphine-chalcogen (P-O/S/Se) donor ligands and catalytic applications*, **Coord. Chem. Rev.** 255 (2011) 1686–1690.

- [45] D.K. Dutta, B. Deb, B.J. Sarmah, J.D. Woollins, A.M.Z. Slawin, A.L. Fuller, R.A.M. Randall, *Electron-Rich Vaska-Type Complexes trans-[Ir(CO)Cl(2-Ph₂PC₆H₄COOMe)₂] and trans-[Ir(CO)Cl(2-Ph₂PC₆H₄OMe)₂]: Synthesis, Characterisation and Reactivity*, **Eur. J. Inorg. Chem.** (2011) 835–841.
- [46] I. Piras, R. Jennerjahn, R. Jackstell, A. Spannenberg, R. Franke, M. Beller, *A General and Efficient Iridium-Catalyzed Hydroformylation of Olefins*, **Angew. Chem. Int. Ed.** 50 (2011) 280–284.
- [47] F.E. Paulik, J.F. Roth, *Novel catalysts for the low-pressure carbonylation of methanol to acetic acid*, **Chem. Commun.** (1968) 1578.
- [48] P.P. Sarmah, D.K. Dutta, *Rhodium(I) carbonyl complexes of quinoline carboxylic acid: Synthesis, reactivity and catalytic carbonylation reaction* **J. Mol. Catal. A**, 372 (2013) 1–5.
- [49] W.S. Knowles, *Application of organometallic catalysis to the commercial production of L-DOPA*, **J. Chem. Educ.** 63 (1986) 222–225.
- [50] G.J. Sunley, D.J. Watson, *High productivity methanol carbonylation catalysis using iridium: The Cativa™ process for the manufacture of acetic acid*, **Catal. Today** 58 (2000) 293–307.
- [51] F. Ungvary, *Application of transition metals in hydroformylation: Annual survey covering the year 2006*, **Coord. Chem. Rev.** 251 (2007) 2087–2090.
- [52] C. Kubis, D. Selent, M. Sawall, R. Ludwig, K. Neymeyr, W. Baumann, R. Franke, A. Borner, *Exploring Between the Extremes: Conversion-Dependent Kinetics of Phosphite-Modified Hydroformylation Catalysis*, **Chem. Eur. J.** 18 (2012) 8780–8790.
- [53] M.A. Moreno, M. Haukka, T.A. Pakkanen, *Promoted iridium complexes as catalysts in hydroformylation of 1-hexene*, **J. Catal.** 215 (2003) 326–331.
- [54] M. Rosales, J.A. Duran, A. Gonzalez, I. Pacheco, R.A. Sanchez-Delgado, *Kinetics and mechanisms of homogeneous catalytic reactions: Part 7. Hydroformylation of 1-hexene catalyzed by cationic complexes of rhodium and iridium containing PPh₃*, **J. Mol. Catal. A** 270 (2007) 250–256.

- [55] E. Mieczynska, A.M. Trzeciak, J.J. Ziolkowski, I. Kownacki, B. Marciniak, *Hydroformylation and related reactions of vinylsilanes catalyzed by siloxide complexes of rhodium(I) and iridium(I)*, **J. Mol.Catal. A** 237 (2005) 246–253.
- [56] K. Saikia, B. Deb, D. K. Dutta, *Synthesis of cationic rhodium(I) and iridium(I) carbonyl complexes of tetradentate $P(CH_2CH_2PPh_2)_3$ ligand: An implication of steric inhibition and catalytic hydroformylation reaction*, **J. Mol.Catal. A** 381 (2014) 188–193.
- [57] F.E. Paulik, J.R. Roth, **J. Am.Chem.Soc.** (1968) 1578.
- [58] C. J. E. Vercauteren, K. E. Clode, D. J. Watson, **Eumpurn** Patent 616, 997, (1994).
- [59] K. M Brummond, J. L. Kent, *Recent advances in the Pauson-Khand reaction and related $[2+2+1]$ cycloadditions*, **Tetrahedron** 56 (2000) 3263-3283.
- [60] I. U. Khand, G. R. Knox, P. L. Pauson, W. E. Watts, M. I. Foreman, *Organocobalt complexes. Part II. Reaction of acetylenehexacarbonyl-dicobalt complexes, $(R^1C_2R^2)Co_2(CO)_6$, with norbornene and its derivatives*, **J. Chem. Soc., Perkin Trans. 1** (1973) 977.
- [61] S. Shambayati, W.E. Crowe, S.L. Schreiber, *N-oxide promoted Pauson-Khand cyclizations at room temperature*, **Tetrahedron Lett.** 31 (1990) 5289.
- [62] N. Jeong, Y.K. Chung, B.Y. Lee, S.H. Lee, S.-E. Yoo, *A dramatic acceleration of the Pauson-Khand reaction by trimethylamine N-oxide*, **Synlett**, (1991) 204.
- [63] D. Sharma, B. Narasimhan, P. Kumar, V. Judge, R. Narang, E. De Clercq, J. Balzarini, *Synthesis, antimicrobial and antiviral evaluation of substituted imidazole derivatives*, **Eur. J. Med. Chem.**, 44 (2009) 2347–2353.
- [64] A. Puratchikodya, M. Doble, *Antinociceptive and antiinflammatory activities and QSAR studies on 2-substituted-4,5-diphenyl-1H-imidazoles*, **Bioorganic & Med. Chem.**, 15(2007) 1083–1090.

- [65] P. Jyoti, T. K. Vinod, V. S. Shyam, C. Vinita, S. Bhatnagar, S. Sinha, A. N. Gaikwad and R. P. Tripathi, *Synthesis and antitubercular screening of imidazole derivatives*, **Eur. J. Med. Chem.** 44 (2009) 3350-3355.
- [66] F. Hadizadeh, H. Hosseinzadeh, V. Sadat Motamed-Shariaty, M. Seifi and S. Kazemi, *Synthesis and Antidepressant Activity of N-Substituted Imidazole-5-Carboxamides in Forced Swimming Test Model* **Iranian J. Pharmac. Res.** 7(1) (2008) 29-33.
- [67] Y. Özkay, I. Iskar, Z. Incesu, G. Akalın, *Synthesis of 2-substituted-N-[4-(1-methyl-4,5-diphenyl-1H-imidazole-2-yl)phenyl]acetamide derivatives and evaluation of their anticancer activity*, **Eur. J. Med. Chem.** 45 (2010) 3320-3328.
- [68] D. Sharma, B. Narasimhan, P. Kumar, V. Judge, R. Narang, E. De Clercq, J. Balzarini, *Synthesis, antimicrobial and antiviral evaluation of substituted imidazole derivatives* **Eur. J. Med. Chem.** 44 (2009) 2347-2353.
- [69] M.Y. Lai, C.H. Chen, W.S. Huang, J.T. Lin, T.H. Ke, L.Y. Chen, et al. *Benzimidazole/Amine-Based Compounds Capable of Ambipolar Transport for Application in Single-Layer Blue-Emitting OLEDs and as Hosts for Phosphorescent Emitters*, **Angew. Chem. Int. Ed.** 47(3) (2008) 581.
- [70] Q.-X. Liu, A.-H. Chen, X.-J. Zhao, Y. Zang, X.-M. Wu, X.-G. Wang, J.-H. Guo, *N-Heterocyclic carbene copper(I), mercury(II) and silver(I) complexes containing durenelinker: synthesis and structural studies*, **Cryst Eng. Comm.** 13 (2011) 293.
- [71] M. Ishihara, H. Togo *An Efficient Preparation of 2-Imidazolines and Imidazoles from Aldehydes with molecular Iodine and (Diacetoxiodo)benzene* **Synlett**, 2006: 227-230.
- [72] Zhou, L.; Zhou, J.; Tan, C. K.; Chen, J.; Yeung, Y.-Y. *N-Bromosuccinimide Initiated One-pot Synthesis of Imidazoline*, **Org. Lett.** 13 (2011) 2448-2451.
- [73] S.N. Pandeya, R. Kumar, A.K. Pathak, G. Nath *Synthesis and biological evaluation of triazine derivatives*. **Der Pharm. Chem.** 2(2) (2010) 257-266.

- [74] A.H.A. Rahman, E.M. Keshk, M.A.Hanna *Synthesis and evaluation of some new spiroindoline based hetrocycles as potentially active antimicrobial*. **Bioorg. Med. Chem.** 12 (2004) 2483-2488.
- [75] H.A. Barker, R.D. Smyth, H. Weissbach, J.I. Toohey, J.N. Ladd, B.E. Volcani, *Isolation and properties of crystalline cobamide coenzymes containing Benzimidazole or 5,6- Dimethylbenzimidazole*. **J. Biologic. Chem.** 235(2) (1960) 480-488.
- [76] A. Patil, S. Ganguly, S. Surana, *A systematic review of benzimidazole derivatives as an antiulcer agent*. **Rasayan J Chem.** 1(3) (2008) 447-460.
- [77] K. Kubo, K. Oda, T. Kaneko, H. Satoh, A. Nohara, *Synthesis of 2-(4-Fluoroalkoxy-2-pyridyl) methyl] sulfinyl]-1H-benzimidazoles as Antiulcer Agents*. **Chem Pharm Bull.** 38(10) (1990) 2853-2858.
- [78] M. Uchida, M. Chihiro, S. Morita, H. Yamashita, K. Yamasaki, T. Kanbe, Y. Yabuuchi, K. Nakagawz, *Synthesis and Antiulcer Activity of 4- Substituted 8-[(2-Benzimidazolyl) sulfinylmethyl]-1,2,3,4-tetrahydroquinolines and Related Compounds*. **Chem. Pharm. Bull.** 38(6) (1990) 1575-1586.
- [79] R. V. Shingalapur, K. M. Hosamani, R.S. Keri, *Synthesis and evaluation of in vitro anti-microbial and anti-tubercular activity of 2-styryl benzimidazoles* **Eur. J. Med. Chem.** 44 (2009) 4244–4248.
- [80] M. Bandini, A. Eichholzer, *Catalytic Functionalization of Indoles in a New Dimension* **Angew. Chem. Int. Ed.** 48 (2009) 9608-9644.
- [81] R.N. Salvatore, C.H. Yoon, K.W. Jung, *Synthesis of secondary amines* **Tetrahedron** 57 (2001) 7785-7811.
- [82] A.J.A. Watson, J.M.J. Williams, *The Give and Take of Alcohol Activation* **Science** 329 (2010) 635-636.
- [83] S. Demir, F. Coşkun, İ. Özdemir *The first used half sandwich ruthenium(II) complexes bearing benzimidazole moiety for N-alkylation of amines with alcohols* **J.Organomet. Chem.** 755 (2014) 134-140

- [84] M. Munakata, L. Ping Wu, T. Kuroda-Sowa, M. Maekawa, K. Moriwaki, S. Kitagawa, *Two Types of New Polymeric Copper(I) Complexes of Pyrazinecarboxamide Having Channel and Helical Structures*, **Inorg. Chem.** 36 (1997) 5416.
- [85] A.J. Lees, J.M. Fobare, E.F. Mattimore, *Excited-state properties of binuclear Group VIB metal carbonyl complexes. Emission and photochemistry in fluid solution*, **Inorg. Chem.** 23 (1984) 2709-2713.
- [86] P.C. Ford, R. Gaunter, H. Taube, *Synthesis and properties of pentaamminepyridineruthenium(II) and related pentaammineruthenium complexes of aromatic nitrogen heterocycles*, **J. Am. Chem. Soc.** 90 (1968) 1187.
- [87] T.W. Stringfield, Y. Chen, R.E. Shepherd, *A large C₆D₆ solvent effect on the ¹H NMR shifts of pyrazines coordinated to the M(CO)₅ series (M = W, Mo, Cr)* **Inorg. Chim. Acta** 285 (1999) 157.
- [88] W. Bruns, W. Kaim, E. Waldhoer, M. Krejčík, *Electronic Structure of the 16 Valence Electron Fragments M(CO)₃(PR₃)₂ (M = Mo, W; R = ⁱPr, Cy) in Their Complexes with H₂, THF, and Three π -Conjugated Dinucleating Ligands: Electrochemistry and Spectroscopy of Different Oxidation States* **Inorg. Chem.** 34 (1995) 663-672.
- [89] F. Alper, C. Kayran, S. Özkar, *A stable carbonyl–pyrazine–metal(0) complex: Synthesis and characterization of cis tetracarbonylpyrazinetrimethylphosphitetungsten(0)* **J. Organomet. Chem.** 691 (2006) 2734–2738.
- [90] J.A. Treadway, J.A. Moss, T.J. Meyer, *Visible Region Photooxidation on TiO₂ with a Chromophore–Catalyst Molecular Assembly*, **Inorg. Chem.** 38 (1999) 4386–4387.
- [91] W. Chen, F.N. Rein, R.C. Rocha, *Homogeneous Photocatalytic Oxidation of Alcohols by a Chromophore–Catalyst Dyad of Ruthenium Complexes* **Angew. Chem. Int. Ed.** 48 (2009) 9672–9675.

- [92] S. Jana, M. S. Jana, S. Biswas, C. Sinha, T. Kumar Mondal *Synthesis, electronic structure and catalytic activity of ruthenium-iodo-carbonyl complexes with thioether containing NNS donor ligand*, **J. Mol. Structure** 1065-1066 (2014) 52–60
- [93] P. Datta, D. Sardar, A. P. Mukhopadhyay, E. López-Torres, C. J. Pastor, C. Sinha, *Group-6 metal carbonyl complexes of pyridylbenzoxazole and pyridylbenzothiazole: Synthesis, structure, electrochemistry, photophysical property and DFT calculations*, **J. Organomet. Chem.** 696 (2011) 488-495
- [94] V.R. Pattabiraman, J.W. Bode, *Rethinking Amide Bond Synthesis*, *Nature* 480 (2011) 471.
- [95] B. Saha, G. Sengupta, A. Sarbajna, I. Dutta, J.K. Bera *Amide synthesis from alcohols and amines catalyzed by a Ru^{II}-Nheterocyclic carbene (NHC)ecarbonyl complex*, **J. Organomet. Chem.** (2014) 1-7
- [96] P. Wang, H. Liu , Q. Zhao, Y. Chen, B. Liu, B. Zhang, Q. Zheng *Syntheses and evaluation of drug-like properties of CO-releasing molecules containing ruthenium and group 6 metal* **Eur. J. Med. Chem.** 74 (2014) 199-215
- [97] N. Şahin, *N-Koordine metal komplekslerinin sentezi ve özellikleri*, Yüksek Lisans Tezi, İnönü Üniversitesi, Malatya, 2005.
- [98] N. Şahin, *Pd(II), Ni(II) ve Ru(II) Metallerinin Azol Komplekslerinin Sentezi ve Katalitik Özellikleri*, Doktora Tezi, Cumhuriyet Üniversitesi, Sivas, 2012.
- [99] M. Çiçek, *1-alkilimidazolin ve 1- alkilbenzimidazol komplekslerinin sentezi ve özellikleri*, Yüksek Lisans Tezi, İnönü Üniversitesi, Malatya, 2002
- [100] D. D. Perin, W. F. F. Armerago, D. R. Perrin, *Purication of laboratory chemicals*, **Pergamon Pres Ltd.**, Sec. Ed. (1980).

ÖZGEÇMİŞ

Ad Soyad: Feyzullah COŞKUN

Doğum Yeri ve Tarihi: Malatya-1989

Adres: Salköprü mah. Çorbacı sok. Ağbaba sit. 23/7 MALATYA / YEŞİLYURT

E-Posta: feyzullahcoskun89@gmail.com

Lisans: İnönü Üniversitesi Fen Fakültesi Kimya Bölümü

YAYINLAR / SUNUMLAR

1. S. Demir, F. Coşkun, İ. Özdemir, *The first used half sandwich ruthenium(II) complexes bearing benzimidazole moiety for N-alkylation of amines with alcohols*, **Journal of Organometallic Chemistry** 755 (2014) 134-140.
2. E. Üstün, S. Demir, M. Kaloğlu, F. Coşkun, U. Schatzschneider, İ.Özdemir, *New Photoactivatable CO-Releasing Molecules: Molybdenum Carbonyl Complexes with Benzimidazole Ligands*, MRIC 2013, P43, Erlangen-Germany, 2013.
3. F. Coşkun, V. Tunç, S. Demir, İ. Özdemir, N-Süstitüye Benzimidazol Ligantlı η^6 - Aren Rutenyum Kompleksleri, *IV. Ulusal Anorganik Kimya Kongresi*, P81, Tokat, 2013.