



**BAKIR-BENZOİMİDAZOL ANİLİN
KOMPLEKSLERİNİN SENTEZİ,
KARAKTERİZASYONU VE ALKOL
OKSİDASYONU ÜZERİNDEKİ KATALİTİK
ETKİNLİKLERİNİN ARAŞTIRILMASI**

Yüksek Lisans Tezi

Karya KANMAZALP

Eskişehir 2024

**BAKIR-BENZOİMİDAZOL ANİLİN KOMPLEKSLERİNİN SENTEZİ,
KARAKTERİZASYONU VE ALKOL OKSİDASYONU ÜZERİNDEKİ
KATALİTİK ETKİNLİKLERİNİN ARAŞTIRILMASI**

Karya KANMAZALP

Yüksek Lisans Tezi

Kimya Anabilim Dalı

Anorganik Kimya Bilim Dalı

Danışman: Doç. Dr. Hakan ÜNVER

Eskişehir

Eskişehir Teknik Üniversitesi

Lisansüstü Eğitim Enstitüsü

Nisan 2024

Bu tez çalışması BAP Komisyonu tarafından kabul edilen 23LÖT209 no.lu proje kapsamında desteklenmiştir.

JÜRİ VE ENSTİTÜ ONAYI

Karya KANMAZALP'in BAKIR-BENZOİMİDAZOL ANİLİN KOMPLEKSLERİNİN SENTEZİ, KARAKTERİZASYONU VE ALKOL OKSİDASYONU ÜZERİNDEKİ KATALİTİK ETKİNLİKLERİNİN ARAŞTIRILMASI başlıklı çalışması 16/04/2024 tarihinde aşağıdaki jüri tarafından değerlendirilerek "Eskişehir Teknik Üniversitesi Lisansüstü Eğitim-Öğretim ve Sınav Yönetmeliği'nin ilgili maddeleri uyarınca, Kimya Anabilim dalında Yüksek Lisans Tezi olarak kabul edilmiştir.

Jüri Üyeleri

Unvan Adı Soyadı

İmza

Üye (Tez Danışmanı)

: Doç. Dr. Hakan ÜNVER

Üye

: Doç. Dr. Ulviye ACAR ÇEVİK

Üye

: Doç. Dr. Yasemin SÜZEN
DEMİRCİOĞLU

Prof. Dr. Semra KURAMA
Lisansüstü Eğitim Enstitüsü Müdürü

DANIşMAN ONAYI

Danişmanlığını yürüttüğüm Yüksek Lisans đrencisi Karya KANMAZALP, BAKIR-BENZOİMİDAZOL ANİLİN KOMPLEKSLERİNİN SENTEZİ, KARAKTERİZASYONU VE ALKOL OKSİDASYONU ÜZERİNDEKİ KATALİTİK ETKİNLİKLERİNİN ARAşTIRILMASI başlıklı tez çalışmasını tamamlamıştır. Hazırlamış olduğu tez tarafımca incelenmiş ve öğrencinin tez savunma sınavına alınması bilimsel ve etik açıdan uygun görülmüştür.

Tez Daniřmanı

Doç. Dr. Hakan ÜNVER

ÖZET

BAKIR-BENZOİMİDAZOL ANİLİN KOMPLEKSLERİNİN SENTEZİ, KARAKTERİZASYONU VE ALKOL OKSİDASYONU ÜZERİNDEKİ KATALİTİK ETKİNLİKLERİNİN ARAŞTIRILMASI

Karya KANMAZALP

Kimya Anabilim Dalı

Anorganik Kimya Bilim Dalı

Eskişehir Teknik Üniversitesi, Lisansüstü Eğitim Enstitüsü, Nisan 2024

Danışman: Doç. Dr. Hakan ÜNVER

Katalizörler, endüstride geniş kullanım alanlarına sahip olan ve genellikle yapısında bir geçiş metali taşıyan bileşiklerdir. Bu bileşiklerin yapıları hedef ürünün daha verimli ve daha ekonomik olarak elde edilmesi amacıyla, farklı elektronik ve yapısal düzenlemeler ile tasarlanabilmektedir. Katalizörle ilerleyen reaksiyonlarda, daha az enerji, zaman ve maliyet gibi pek çok avantaj da beraberinde gelmektedir. Alkollerin oksidasyonu reaksiyonlarından pek çok alanda ara ürün ya da başlangıç maddesi olarak gereken aldehit, keton ya da karboksilik asitlerin elde edilmesi amacıyla geniş çapta yararlanılmaktadır. Benzimidazoller, kimyasal dayanıklılıkları ve biyolojik aktiviteleriyle son yıllarda fazlasıyla ilgi çekmektedir. Aynı zamanda, bu bileşikler metaller ile kolay bağlanabilme, yüksek stabilite, düşük toksisite gibi özelliklerinden dolayı endüstride oldukça önemli bir yere sahiptir. Sunulan tez çalışmasında, 2-(1-etil-1*H*-benzo[*d*]imidazol-2-il)anilin (Ligant-1), 2-(1-(4-bromobenzil)-1*H*-benzo[*d*]imidazol-2-il)anilin (Ligant-2), 2-(1-(4-metillbenzil)-1*H*-benzo[*d*]imidazol-2-il)anilin (Ligant-3) bileşikleri ve bu bileşiklerin bakır kompleksleri sentezlenerek, yapıları başlıca X-Işınları Tek Kristal, Kızılötesi, Nükleer Manyetik Rezonans, UV-Gör Spektroskopileri, Elementel Analiz ve Manyetik Duyarlılık yöntemleri ile aydınlatılmıştır. Ardından, bu komplekslerin katalitik etkinlikleri, çeşitli primer ve sekonder alkollerin oksidasyon reaksiyonları üzerinde test edilmiştir.

Anahtar Sözcükler: Alkol oksidasyonu, Benzimidazol, Bakır, Kataliz.

ABSTRACT

SYNTHESIS, CHARACTERIZATION, AND INVESTIGATION OF THE CATALYTIC ACTIVITIES OF COPPER-BENZIMIDAZOLE ANILINE COMPLEXES IN ALCOHOL OXIDATION

Karya KANMAZALP

Department of Chemistry

Program in Inorganic Chemistry

Eskişehir Technical University, Institute of Graduate Programs, April 2024

Supervisor: Doç. Dr. Hakan ÜNVER

Catalysts are compounds that have a wide range of uses in industry and usually contain a transition metal in their structure. The structures of these compounds can be designed with different electronic and structural arrangements in order to obtain the target product more efficiently and more economically. Reactions proceeding with a catalyst have many advantages, such as less energy, time and cost. Alcohol oxidation reactions are widely used in many fields to obtain aldehydes, ketones or carboxylic acids required as intermediate products or starting materials. Benzimidazoles have attracted much attention in recent years with their chemical stability and biological activities. At the same time, these compounds have a very important place in the industry due to their properties such as easy bonding with metals, high stability and low toxicity. Within the scope of the presented thesis, 2-(1-ethyl-1*H*-benzo[*d*]imidazol-2-yl)aniline (Ligant-1), 2-(1-(4-bromobenzyl)-1*H*-benzo[*d*]imidazol-2-yl)aniline (Ligant-2), 2-(1-(4-methylbenzyl)-1*H*-benzo[*d*]imidazol-2-yl)aniline (Ligant-3) compounds and their copper complexes were synthesized. Molecular structures of synthesized compounds were elucidated mainly by Single Crystal X-Ray Diffraction Spectroscopy, Elemental Analysis, Infrared Spectroscopy, Nuclear Magnetic Resonance Spectroscopy, UV- Vis Spectroscopy and Magnetic Susceptibility methods. Subsequently, the catalytic activities of these complexes were tested on the oxidation reactions of various primary and secondary alcohols.

Keywords: Alcohol oxidation, Benzimidazole, Copper, Catalysis.

TEŞEKKÜR

Lisans ve Yüksek Lisans hayatım boyunca desteğini, bilgisini esirgemeyen her zaman yol gösteren, bütün tecrübelerini benimle paylaşan çok değerli danışman hocam Doç. Dr. Hakan ÜNVER'e,

Bu tez çalışmasına 23LÖT209 proje kodu ile sağladığı maddi destekten dolayı Eskişehir Teknik Üniversitesi Bilimsel Araştırmalar Proje Birimi'ne,

Hayatım boyunca her zaman maddi, manevi arkamda olan ve kendi ayakları üzerinde duran güçlü bir kadın olmam için eğitim hayatıma sağladıkları her türlü katkıdan dolayı minnet duyduğum canım anneme ve babama,

Yüksek lisans boyunca birbirimize hep destek olduğumuz laboratuvar arkadaşım İrem Taşkınlar'a,

Her yolda olduğu gibi bu yolu da benimle birlikte yürüten, moral, motivasyon ve sevgisiyle her zaman yanımda olan Serhat KATIRCI' ya

Sonsuz teşekkürlerimi sunarım.

Karya KANMAZALP

ETİK İLKE VE KURALLARA UYGUNLUK BEYANNAMESİ

Bu tezin bana ait, özgün bir çalışma olduğunu; çalışmamın hazırlık, veri toplama, analiz ve bilgilerin sunumu olmak üzere tüm aşamalarında bilimsel etik ve kurallara uygun davrandığımı; bu çalışma kapsamında elde edilen tüm veri ve bilgiler için kaynak gösterdiğimi ve bu kaynaklara kaynakçada yer verdiğimi; bu çalışmanın Eskişehir Teknik Üniversitesi tarafından kullanılan “bilimsel intihal tespit programıyla tarandığını ve hiçbir şekilde “intihal içermediğini” beyan ederim. Herhangi bir zamanda, çalışmamla ilgili yaptığım bu beyana aykırı bir durumun saptanması durumunda, ortaya çıkacak tüm ahlaki ve hukuki sonuçları kabul ettiğimi bildiririm.

Karya KANMAZALP

İÇİNDEKİLER

Sayfa

BAŞLIK SAYFASI	i
JÜRİ VE ENSTİTÜ ONAYI.....	ii
DANIŞMAN ONAYI	iii
ÖZET	iv
ABSTRACT.....	v
TEŞEKKÜR	vi
ETİK İLKE VE KURALLARA UYGUNLUK BEYANNAMESİ.....	vii
İÇİNDEKİLER	viii
TABLolar DİZİNİ.....	xi
ŞEKİLLER DİZİNİ.....	xiii
SİMGELER VE KISALTMALAR DİZİNİ.....	xv
1. GİRİŞ	1
1.1. Benzimidazoller Hakkında Genel Bilgi.....	2
1.1.1. Benzimidazol yapısı ve kullanım alanları	2
1.1.2. N-sübstütüe benzimidazollerin genel sentez yöntemleri.....	4
1.1.3. 1-Sübstütüe benzimidazol sentezi.....	4
1.1.4. 2-Sübstütüe benzimidazol sentezi	5
1.1.4.1. o-Fenilendiaminden yola çıkarak karboksilik asitlerle benzimidazol sentezi.....	5
1.1.4.2. o-Fenilendiaminden yola çıkarak asit anhidritler ile benzimidazol sentezi.....	6
1.1.4.3. o-Fenilendiamin açıl türevlerinden benzimidazol sentezi	6
1.1.4.4. o-Fenilendiaminden yola çıkarak nitriller ile benzimidazol sentezi	7
1.1.4.5. o-Fenilendiaminden yola çıkarak ketonlar ile benzimidazol sentezi	7
1.1.4.6. o-Fenilendiaminden yola çıkarak aldehitler ile benzimidazol sentezi	8

1.1.4.7. <i>o</i> -Fenilendiaminden yola çıkarak siyonojen bromür varlığında reaksiyonları.....	8
1.1.4.8. <i>o</i> - Fenilendiaminden yola çıkarak nitro bileşikleriyle ile benzimidazol sentezi.....	9
1.1.4.9. 1,2-Disüstitüe benzimidazol sentezi	9
1.2. Kataliz ve Katalizör Kavramları	11
1.3. Homojen Kataliz Sistemleri	13
1.4. Heterojen Kataliz Sistemleri	13
1.5. Alkollerin Katalitik Oksidasyonu	15
2. MATERYAL VE YÖNTEM.....	23
2.1. Materyal.....	23
2.1.1. Sentezlerde ve katalitik çalışmalarda kullanılan çözücüler	23
2.1.2. Sentezlerde ve katalitik alkol oksidasyonunda kullanılan kimyasallar	24
2.1.2.1. Uygulamada kullanılan genel laboratuvar ekipmanları.....	26
2.1.2.2. Spektroskopik ve kromatografik cihazlar	26
2.2. Yöntem	26
2.2.1. Benzo[d]imidazol ligandlarının sentezi.....	27
2.2.1.1. 2-(1-Etil-1 <i>H</i> -benzo[d]imidazol-2-il)anilin, ligant -1 sentezi	27
2.2.1.2. 2-(1-(4-Bromobenzil)-1 <i>H</i> -benzo[d]imidazol-2-il)anilin, ligant-2 sentezi	28
2.2.1.3. 2-(1-(4-Metilbenzil)-1 <i>H</i> -benzo[d]imidazol-2-il)anilin, ligant-3 sentezi	29
2.2.2. Bakır- benzoimidazol komplekslerinin sentezi.....	30
2.2.2.1. [Cu(Ligant-1) ₂ (NO ₃)](NO ₃), kompleks-1 sentezi.....	30
2.2.2.2. [Cu(Ligant-2) ₂ (NO ₃)](NO ₃), kompleks-2 sentezi.....	30
2.2.2.3. [Cu(Ligant-3) ₂ (NO ₃)](NO ₃), kompleks-3 sentezi.....	31
2.2.3. Katalitik alkol oksidasyonu reaksiyonu prosedürü	32
3. BULGULAR VE TARTIŞMA.....	33
3.1. Sentez Reaksiyonlarında Elde Edilen Bileşiklerin Karakterizasyonları	34
3.1.1. Ligant-1'in karakterizasyon çalışmaları.....	35

3.1.2. Ligant-2'nin karakterizasyon çalışmaları	36
3.1.3. Ligant-3'ün karakterizasyon çalışmaları.....	38
3.1.4. Kompleks-1'in karakterizasyon çalışmaları.....	41
3.1.5. Kompleks-2'nin karakterizasyon çalışmaları	45
3.1.6. Kompleks 3'ün karakterizasyon çalışmaları.....	48
3.2. Bakır Benzoimidazol Anilin Komplekslerinin Alkol Oksidasyonlarındaki Katalitik Davranışlarının İncelenmesi	50
3.2.1. [Cu(Ligant-1) ₂ (NO ₃)](NO ₃) kompleksi için katalitik davranışların incelenmesi	50
3.2.2. [Cu(Ligant-2) ₂ (NO ₃)](NO ₃) kompleksi için katalitik davranışların incelenmesi	56
3.3.3. [Cu(Ligant-3) ₂ (NO ₃)](NO ₃) kompleksi için katalitik davranışların incelenmesi	61
4. SONUÇLAR VE ÖNERİLER	67
KAYNAKÇA.....	70
EKLER	
ÖZGEÇMİŞ	

TABLÖLAR DİZİNİ

Sayfa

Tablo 1.1. Bazı ticari olarak satılan benzimidazol ve türevi içeren ilaçlar.	3
Tablo 1.2. Homojen heterojen katalizörlerin kıyaslanması	15
Tablo 1.3. Çalışmada sunulan bazı substrat ve ürün dönüşümleri	20
Tablo 1.4. Diasetatobis(2-kinolilbenzimidazol)bakır(II) kompleksinin çözücü denemesi ve ürün dönüşümleri	21
Tablo 3.1. Sentezlenen ligantlar ve komplekslerin yapılarına ait bilgiler.....	34
Tablo 3.2. Ligant-1'e ait FT-IR verileri	35
Tablo 3.3. Ligant-1'e ait UV-Gör. spektrumu değerleri	36
Tablo 3.4. Ligant-2'e ait FT-IR verileri	36
Tablo 3.5. Ligant-2'ye ait UV-Gör. spektrumu değerleri	38
Tablo 3.6. Ligant-3'e ait FT-IR verileri	38
Tablo 3.7. Ligant-3'e ait kristal parametreleri	39
Tablo 3.8. Ligant-3'e ait UV-Gör. spektrumu değerleri	40
Tablo 3.9. $[\text{Cu}(\text{Ligant-1})_2(\text{NO}_3)](\text{NO}_3)$ kompleksine ait manyetik duyarlılık değerleri....	41
Tablo 3.10. $[\text{Cu}(\text{Ligant-1})_2(\text{NO}_3)](\text{NO}_3)$ kompleksine ait FT-IR verileri.....	42
Tablo 3.11. $[\text{Cu}(\text{Ligant-1})_2(\text{NO}_3)](\text{NO}_3)$ kompleks-1'e ait kristal parametreleri	43
Tablo 3.12. $[\text{Cu}(\text{Ligant-1})_2(\text{NO}_3)](\text{NO}_3)$ kompleksine ait UV-Gör. spektrumu değerleri	45
Tablo 3.13. $[\text{Cu}(\text{Ligant-2})_2(\text{NO}_3)](\text{NO}_3)$ kompleksine ait manyetik duyarlılık değerleri	45
Tablo 3.14. $[\text{Cu}(\text{Ligant-2})_2(\text{NO}_3)](\text{NO}_3)$ kompleksine ait FT-IR verileri.....	46
Tablo 3.15. $[\text{Cu}(\text{Ligant-2})_2(\text{NO}_3)](\text{NO}_3)$ kompleksine ait UV-Gör. spektrumu değerleri	47
Tablo 3.16. $[\text{Cu}(\text{Ligant-3})_2(\text{NO}_3)](\text{NO}_3)$ kompleksine ait manyetik duyarlılık değerleri	48
Tablo 3.17. $[\text{Cu}(\text{Ligant-3})_2(\text{NO}_3)](\text{NO}_3)$ kompleksine ait FT-IR verileri.....	48
Tablo 3.18. $[\text{Cu}(\text{Ligant-3})_2(\text{NO}_3)](\text{NO}_3)$ kompleksine ait UV-Gör. spektrumu değerleri	49

Tablo 3.19. Benzil alkol ile gerçekleştirilen $[\text{Cu}(\text{Ligant-1})_2(\text{NO}_3)](\text{NO}_3)$ katalizörlüğünde katalitik alkol oksidasyonunda çözücü etkisi	51
Tablo 3.20. Benzil alkol ile gerçekleştirilen $[\text{Cu}(\text{Ligant-1})_2(\text{NO}_3)](\text{NO}_3)$ katalizörlüğünde katalitik alkol oksidasyonunda çözücü etkisi (H_2O_2) varlığında	52
Tablo 3.21. Benzil alkol ile gerçekleştirilen $[\text{Cu}(\text{Ligant-1})_2(\text{NO}_3)](\text{NO}_3)$ katalizörlüğünde katalitik alkol oksidasyonunda oksidant etkisi	53
Tablo 3.22. Benzil alkol ile gerçekleştirilen $[\text{Cu}(\text{Ligant-1})_2(\text{NO}_3)](\text{NO}_3)$ katalizörlüğünde katalitik alkol oksidasyonunda sıcaklık etkisi	54
Tablo 3.23. Benzil alkol ile gerçekleştirilen $[\text{Cu}(\text{Ligant-1})_2(\text{NO}_3)](\text{NO}_3)$ katalizörlüğünde katalitik alkol oksidasyonunda substrat/katalizör etkisi	54
Tablo 3.24. Benzil alkol ile gerçekleştirilen $[\text{Cu}(\text{Ligant-1})_2(\text{NO}_3)](\text{NO}_3)$ katalizörlüğünde katalitik alkol oksidasyonunda substrat etkisi	55
Tablo 3.25. Benzil alkol ile gerçekleştirilen $[\text{Cu}(\text{Ligant-2})_2(\text{NO}_3)](\text{NO}_3)$ katalizörlüğünde katalitik alkol oksidasyonunda çözücü etkisi (<i>t</i> -BuOOH) varlığında	56
Tablo 3.26. Benzil alkol ile gerçekleştirilen $[\text{Cu}(\text{Ligant-2})_2(\text{NO}_3)](\text{NO}_3)$ katalizörlüğünde katalitik alkol oksidasyonunda çözücü etkisi (H_2O_2) varlığında	58
Tablo 3.27. Benzil alkol ile $[\text{Cu}(\text{Ligant-2})_2(\text{NO}_3)](\text{NO}_3)$ katalizörlüğünde katalitik alkol oksidasyonunda oksidant denemesi.....	59
Tablo 3.28. Benzil alkol ile gerçekleştirilen $[\text{Cu}(\text{Ligant-2})_2(\text{NO}_3)](\text{NO}_3)$ katalizörlüğünde katalitik alkol oksidasyonunda sıcaklık etkisi	59
Tablo 3.29. Benzil alkol ile gerçekleştirilen $[\text{Cu}(\text{Ligant-2})_2(\text{NO}_3)](\text{NO}_3)$ katalizörlüğünde katalitik alkol oksidasyonunda substrat/ katalizör etkisi	60
Tablo 3.30. Benzil alkol ile gerçekleştirilen $[\text{Cu}(\text{Ligant-2})_2(\text{NO}_3)](\text{NO}_3)$ katalizörlüğünde katalitik alkol oksidasyonunda substrat etkisi	61
Tablo 3.31. Benzil alkol ile gerçekleştirilen $[\text{Cu}(\text{Ligant-3})_2(\text{NO}_3)](\text{NO}_3)$ katalizörlüğünde katalitik alkol oksidasyonunda çözücü etkisi	62
Tablo 3.32. Benzil alkol ile gerçekleştirilen $[\text{Cu}(\text{Ligant-3})_2(\text{NO}_3)](\text{NO}_3)$ katalizörlüğünde katalitik alkol oksidasyonunda çözücü etkisi (H_2O_2) varlığında	63
Tablo 3.33. Benzil alkol ile gerçekleştirilen $[\text{Cu}(\text{Ligant-3})_2(\text{NO}_3)](\text{NO}_3)$ katalizörlüğünde katalitik alkol oksidasyonunda oksidant denemesi.....	64
Tablo 3.34. Benzil alkol ile gerçekleştirilen $[\text{Cu}(\text{Ligant-3})_2(\text{NO}_3)](\text{NO}_3)$ katalizörlüğünde katalitik alkol oksidasyonunda sıcaklık etkisi	64
Tablo 3.35. Benzil alkol ile gerçekleştirilen $[\text{Cu}(\text{Ligant-3})_2(\text{NO}_3)](\text{NO}_3)$ katalizörlüğünde katalitik alkol oksidasyonunda substrat/katalizör etkisi	65
Tablo 3.36. Benzil alkol ile gerçekleştirilen $[\text{Cu}(\text{Ligant-3})_2(\text{NO}_3)](\text{NO}_3)$ katalizörlüğünde katalitik alkol oksidasyonunda substrat etkisi	66

ŞEKİLLER DİZİNİ

Sayfa

Şekil 1.1. Genel benzimidazol yapısı (Acheson, 1947).....	2
Şekil 1.2. Benzimidazol tautomerizmi	4
Şekil 1.3. 1-(pirolidin-1-il-metil)-1H-benzimidazol bileşiğinin oluşum şeması	4
Şekil 1.4. 1-((1H-benzimidazol-1-il)metil) üre sentez şeması	5
Şekil 1.5. Phillips yöntemi ile benzimidazol sentezi (Phillips, 1928)	5
Şekil 1.6. <i>o</i> -Fenilendiaminden yola çıkarak ve karboksilik asitlerle genel reaksiyonları	6
Şekil 1.7. <i>o</i> -Fenilendiaminden yola çıkarak asetik anhidritler ile reaksiyonu	6
Şekil 1.8. <i>o</i> -Fenilendiamin açıl türevlerinden sentezi	6
Şekil 1.9. <i>o</i> -Fenilendiaminden yola çıkarak nitriller ile reaksiyonu	7
Şekil 1.10. İlgili makalede geçen 2-sübstitüe benzimidazol sentezi	8
Şekil 1.11. <i>o</i> -Fenilendiaminden yola çıkarak aldehitlerle ile reaksiyonu	8
Şekil 1.12. <i>o</i> -Fenilendiamin ve siyonojen bromür ile reaksiyonları.....	8
Şekil 1.13. <i>o</i> -Fenilendiamin den yola çıkarak nitro bileşiklerin ile reaksiyonları.....	9
Şekil 1.14. Benzimidazollerin asetil klorür varlığında sentezi	9
Şekil 1.15. İlgili makalededeki 1-benzil–2-fenilbenzimidazol sentez şeması	10
Şekil 1.16. İlgili makalede bahsedilen sentez şeması	10
Şekil 1.17. Katalizörlü ve katalizörsüz tepkimeye ait enerji grafiği (Ranade ve Joshi, 2016).	11
Şekil 1.18. Katalitik döngü (Hagen,2000)	12
Şekil1.19. Birincil, ikincil ve üçüncül alkollerin oksidasyon basamakları (Yıldırım, 2003)	16
Şekil 1.20. Epilepsi tedavisinde kullanılan Levetirasetam ilacının sentez basamağı (Zhong ve ark, 2021).....	17
Şekil 1.21. Bağırsak problemlerinde sıkça kullanılan Eluxadoline ilacının sentez basamağı (Flick, 2015).....	18
Şekil 1.22. İlgili makalede adı geçen $[Cu_2(GBGA)_2(NO_3)_2](NO_3)_2$ kompleksi kristalografisi	19
Şekil.1.23. Çalışmada bahsedilen ligandın sentez şeması	21

Şekil 1.24. Çalışmada bahsedilen rutenyum kompleksi oluşum şeması	22
Şekil 2.1. Ligant-1'e ait oluşum reaksiyonu	27
Şekil 2.2. Ligant-2'ye ait oluşum reaksiyonu	28
Şekil 2.3. Ligant-3'e ait oluşum reaksiyonu	29
Şekil 2.4. Kompleks-1 sentezine ait reaksiyon şeması	30
Şekil 2.5. Kompleks-2 sentezine ait sentez şeması	31
Şekil 2.6. Kompleks-3 sentezine ait reaksiyon şeması	32
Şekil 3.1. Ligant-3'e ait x-ışınları tek kristal analizi	39
Şekil 3.2. $[\text{Cu}(\text{Ligant-1})_2(\text{NO}_3)](\text{NO}_3)$ kompleks-1'e ait x-ışınları tek kristal analizi ...	43
Şekil 3.3. Kompleks-1 ve ligant-1'e ait UV-Gör. spektrumu	44
Şekil 3.4. Kompleks-2 ve ligant-2'ye ait UV-Gör. spektrumu	47
Şekil 3.5. Kompleks-3 ve ligant-3'ün UV-Gör. spektrumu	49

SİMGELER VE KISALTMALAR DİZİNİ

Cu	:	Bakır
TOF	:	Çevrim frekansı
TON	:	Çevrim sayısı
DMSO	:	Dimetilsülfoksit
DMSO- <i>d</i> ₆	:	<i>Dötero</i> -dimetilsülfoksit
d	:	Dublet
dd	:	Dubletin dubleti
EtOH	:	Etanol
C _{Ar}	:	Fenil halkasında bulunan karbon
GC	:	Gaz Kromatografisi
İTK	:	İnce tabaka kromatografisi
¹³ C-NMR	:	Karbon-13 nükleer magnetik rezonans spektroskopisi
MeOH	:	Metanol
μl	:	Mikrolitre
mL	:	Mililitre
m	:	Multiplet
DMF	:	<i>N, N</i> -Dimetilformamit
NMR	:	Nükleer magnetik rezonans spektroskopi
¹ H-NMR	:	Proton nükleer magnetik rezonans spektroskopisi
°C	:	Santigrad derece
s	:	Singlet
NaH	:	Sodyum hidrür
H ₂ O	:	Su
s/k	:	Substrat/katalizör
THF	:	Tetrahidrofuran
t	:	Triplet
J (Hz)	:	Yarılma sabiti

1. GİRİŞ

Kimyasal reaksiyonların daha verimli ve ekonomik olarak ilerletilebilmesi için bu reaksiyonlara katılan ancak reaksiyonların sonunda yapılarında herhangi bir değişiklik oluşmadan uzaklaşabilen özel bileşiklere ihtiyaç duyulmaktadır. Reaksiyonların daha hızlı, daha verimli, daha çevreci ve daha ekonomik olarak gerçekleşmesini sağlayabilen bu özel bileşiklere **katalizör** adı verilmektedir. Katalizörler, genellikle geçiş metalleri ve bunların kompleksleri halinde kullanılmaları ile birlikte, organik yapıda katalizör bileşikleri de bulunmaktadır. Geçiş metalinin elektronik yapısı ve metale bağlanan organik moleküllerin (ligant) özel olarak tasarlanabilmesi ile istenilen etkinliğe sahip katalitik sistemlerin elde edilebilmeleri mümkün hale gelebilmektedir. Uygun bir katalitik sistemle yürütülen reaksiyonlar sonucunda, yüksek ürün seçiciliği, yüksek ürün verimi, katalizörün yeniden kullanılabilirliği gibi avantajlar elde edilebilmektedir.

Üzerinde birçok çalışma yapılmış ve çalışmalarını günümüzde de devam eden antiülser, antihistaminik, analjezik, antifungal, antikanser gibi birçok ticari ilaç grubunun sentezinin en az bir basamağında katalitik alkol oksidasyonu reaksiyonlarına rastlanabilmektedir. Bu katalitik reaksiyonlarda kullanılan metal komplekslerinin yapısında bakır atomunun bulunması diğer pahalı geçiş metallerinin (paladyum, titanyum vb.) kullanımına kıyasla daha ekonomik ve daha sürdürülebilir bir ortam oluşturmaktadır.

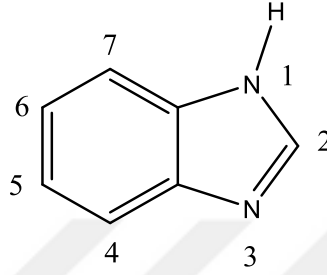
Günümüzde aktif olarak kullanılan birçok ilacın iskeletinde heterosiklik halka yapısı görülmektedir. Yapısında heterosiklik halka bulunan bileşiklerde karbon (C) atomu yerine bir veya birden fazla konumda kükürt (S), azot (N), oksijen (O) gibi heteroatomlar yer almaktadır (Akkoç, 2012). Benzimidazoller ise bilinen en eski heterosiklik yapıya sahip bileşiklerden olup imidazol halka yapısının içerisinde farklı iki konumda azot (N) atomu bulundurmaktadır. Benzimidazoller, doğada bulunan birçok bileşiğin içerisinde yer alması ve üzerinde bulunan azot atomlarının kontrollü şartlarda kolay süstitüe olması ile birçok araştırmacının dikkatini çekmektedir (Walia ve ark., 2011; Yu vd., 2008).

Sunulan tezde, 3 farklı benzimidazol ligandı ve bu ligandların 3 farklı bakır kompleksi sentezlenmiş ve yapıları aydınlatılmıştır. Sentezi yapılan bakır komplekslerinin katalitik etkinlikleri çeşitli primer ve sekonder alkol oksidasyonu reaksiyonları üzerinde test edilmiştir. Bu bağlamda; ilerleyen konularda benzimidazolün yapısı, sentez yöntemleri ve alkol oksidasyonu ile ilgili bilgilere değinilmiştir.

1.1. Benzimidazoller Hakkında Genel Bilgi

1.1.1 Benzimidazol yapısı ve kullanım alanları

19. yüzyılın sonlarından günümüze kadar üzerinde pek çok çalışma yapılmış olan benzimidazoller hala birçok araştırmaya konu olmaya devam etmektedir (Gönülalan, 2011). Yapılan araştırmalar sonucu oldukça fazla türüne rastlanan benzimidazoller, yüksek aktivite gösterebilen son derece çarpıcı bileşiklerdir.



Şekil 1.1. Genel benzimidazol yapısı (Acheson,1947).

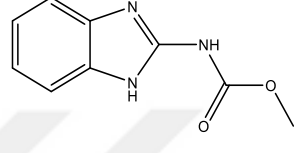
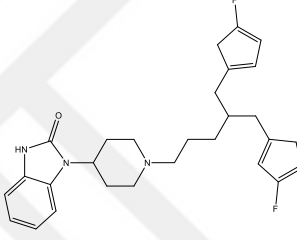
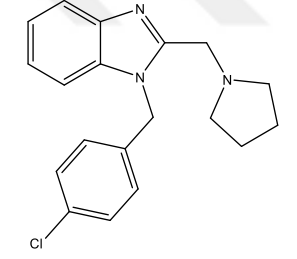
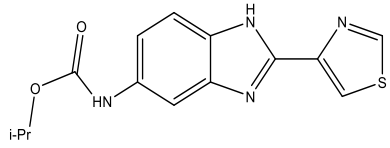
Şekil 1.1’de gösterildiği üzere benzimidazoller 1. ve 3. konumlarında iki azot atomu taşıyan organik moleküllerdir (Arslaner, 2017; Habernickel, 1992). Üzerinde hidrojen atomu taşıyan ve 1. konumda bulunan azota **pirol azotu**, üzerinde hidrojen taşımayan 3. konumdaki azota ise **tersiyer azot** adı verilmektedir. Adlandırma yapılırken numaralandırmaya pirol azotundan başlanır ve tersiyer azota doğru halka boyunca numaralandırmaya devam edilmektedir (Boiani ve González, 2005; Aran vd., 2005; Faheem vd., 2020). Benzimidazoller; 3-azaindol, azindol, benzoglioksalin, 3-benzodiazol, 1,3 diazainden olarak adlandırılabilirler literatürde bulunmaktadır (Sivakumar ve ark., 2013; Townsend ve Revankar, 1970).

İmidazol halkasının 4.ve 5. konumlarında bulunan karbon atomlarının benzen halkasına bağlanması ile oluşan benzimidazoller, farmakolojik açıdan aktivitelerinin yüksek olması, düşük toksisite göstermesi, kolay şartlarda metal kompleks oluşturmaları ve kararlı yapıları sebebiyle tıp ve ilaç dünyasındaki önemini bir kez daha ortaya koymaktadır (Akhtar vd., 2017; Devivar vd., 1994; Gaba ve Mohan, 2016; Külen, 2021). Ayrıca, B₁₂ molekülünün çekirdeğinde 5,6-dimetilbenzimidazolün bulunması bu tür azol bileşiklerini biyolojik açıdan daha önemli bir hale getirmektedir (Külen, 2021).

Benzimidazol halka yapısının sahip olduğu bu özelliklerden dolayı son yıllarda benzimidazol iskeletine sahip ilaç moleküllerinin farklı süstitüe gruplar içeren türevleri

çok kapsamlı farmakolojik aktivitelerin gözlenmesine yol açmıştır. Bu aktiviteler arasında özellikle; anti-oksidan (Kuş, 2008), anti-mikrobiyal (Gokher vd., 2002), anti-kanser (Starcevic vd., 2007; Gowda, vd., 2009), anti-helmintik (Dubey R. vd., 1985; Habernickel, 1992), anti-hipertansif (Kuba vd., 1993), anti-inflamatuar (Lazer vd., 1987; Savall vd., 2010), analjezik (Kulkarni,ve Patil, 1981; İto vd., 1982), anti-protozoal (Navarette-Vazquez vd., 2001), anti-hepatit (Li vd., 2006) gibi etkiler bilim dünyası için oldukça önemli araştırma konuları arasında yer almaktadır.

Tablo 1.1. Bazı ticari olarak satılan benzimidazol ve türevi içeren ilaçlar.

Karbendazim	Antikanser	
Pimozid	Anti-piskotik	
Klemizol penisilin	Bakteri öldürücü	
Komendazol	Antihelmintik	

Benzimidazol türü bileşiklerde genellikle kristal yapıda gözlenen ayrıca yüksek erime ve kaynama noktasına sahip bileşiklerdir (Hoffmann, 1953). Benzimidazoller yapısında bulunan iki azot atomu sayesinde hem bazik hem asidik karakter gösterebilen amfoterik bileşiklerdir (Curini vd., 1990). Üzerinde ortaklanmamış elektron çifti bulunan ve bağ yapmaya hazır azot atomu (3. konum) proton alıcısı gibi davranır. Ayrıca metallerle kolayca koordine olabildiğinden dolayı bazik karakterli olduğu literatürde bahsedilmektedir (Akkoç, 2012). Yapıya asidik özellik kazandıran ise 1. konumda

bulunan azot atomuna bağılı hidrojenidir. Burada hidrojen, uzaklaşabilen proton özelliğı göstererek yapının asidik olmasını sağlamaktadır. Bunun yanı sıra benzimidazollere koordine olan elektronegatif sübstitüe grupların halkadaki elektron yoğunluğunu çekerek halkayı pozitif yükle yüklemesiyle asidik özelliğı arttırdığı araştırmacılar tarafından literatürde bahsedilmiştir (Wright, 1951; Arslaner, 2017; Hoffmann K.,1953).

Yapıda 1. ve 3. konumda bulunan azotlar sayesinde benzimidazoller için tautomerizm söz konusudur. Pirel azotunun üzerindeki serbest hidrojen atomunun tersiyer azot üzerine geçmesiyle tautomerizm meydana gelmektedir. Fakat serbest hidrojenin tersiyer azot atomu üzerine geçmesiyle pirel azotu yerine bağlanacak olan gruplar bu tautomerizm ihtimalini yok etmektedir. (Hoffmann K., 1953).



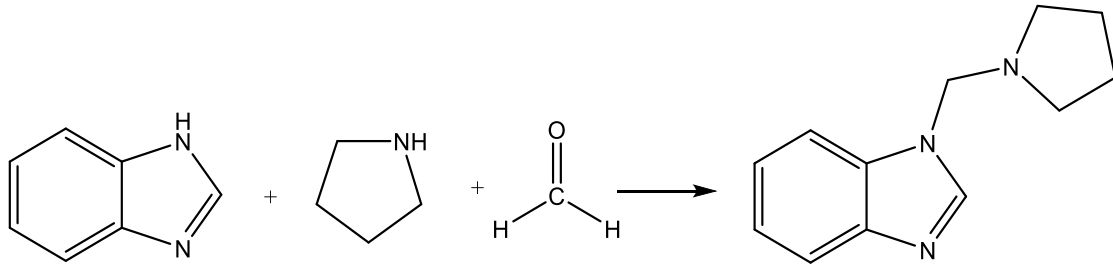
Şekil 1.2. Benzimidazol tautomerizmi

1.1.2. N-sübstitüe benzimidazollerin genel sentez yöntemleri

N-sübstitüe benzimidazollerin farklı yollarla sentezleri literatürde bulunmaktadır. Bu tez kapsamında 1,2-disübstitüe benzimidazol türevleri ile çalışıldığı için kısaca 1-sübstitüe, 2-sübstitüe ve 1,2-disübstitüe benzimidazol bileşiklerinin farklı sentez yöntemlerinden bahsedilecektir.

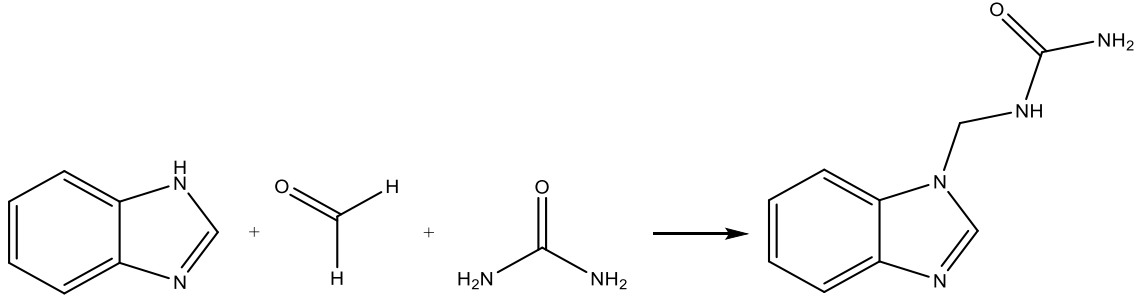
1.1.3. 1-Sübstitüe benzimidazol sentezi

Benzimidazoller, Mannich reaksiyonu sonucu ürün oluşturabilen heterosiklik moleküllerdir. (Jesudason, 2008). Katritzky ve ekibi yaptıkları çalışmada, Şekil 1.3 'de görüldüğü üzere benzimidazol, formaldehit ve pirolidin bileşiklerini kullanarak 1-(pirolidin-1-il-metil)-1H-benzimidazol elde etmeyi başarmışlardır (Katritzky vd., 1997).



Şekil 1.3. 1-(pirolidin-1-il-metil)-1H-benzimidazol bileşiğinin oluşum şeması

Chakkaravarthi ve ekibi tarafından yapılan çalışmada; benzimidazol, formaldehit ve üre varlığında bir reaksiyon gerçekleştirmişlerdir (Şekil 1.4). Reaksiyon sonucunda, başarılı bir şekilde 1-((1*H*-benzimidazol-1-il)metil)üre sentezlediklerini literatüre eklemişlerdir (Chakkaravarthi vd., 2014).

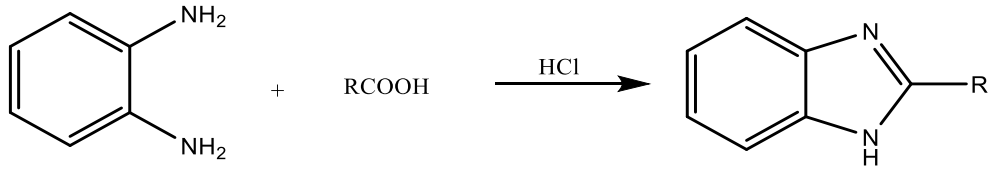


Şekil 1.4. 1-((1*H*-benzimidazol-1-il)metil) üre sentez şeması

1.1.4. 2-Süstitüe benzimidazol sentezi

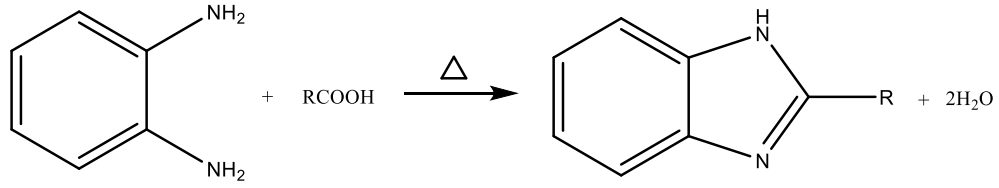
1.1.4.1. *o*-Fenilendiaminden yola çıkarak karboksilik asitlerle benzimidazol sentezi

o-Fenilendiamin, karboksilik asit ve katalizör olarak HCl (Hidroklorik asit) varlığında reaksiyonu sentezlemeyi başarmıştır. Phillips, bu yönteme *Phillips benzimidazol sentez yöntemi* olarak adlandırmıştır. Bu yöntemle 2-alkilbenzo[*d*]imidazolleri yüksek verimlilikle elde etmiştir (Phillips, 1928).



Şekil 1.5. Phillips yöntemi ile benzimidazol sentezi (Phillips, 1928)

o-Fenilendiamin ile alifatik karboksilik asitin karıştırılıp ısıtılarak reaksiyona bırakılması sonucunda erime ve kaynama noktası yüksek olan 2-Alkil benzimidazolleri elde etmeyi başarmışlardır (Pool vd., 1937).



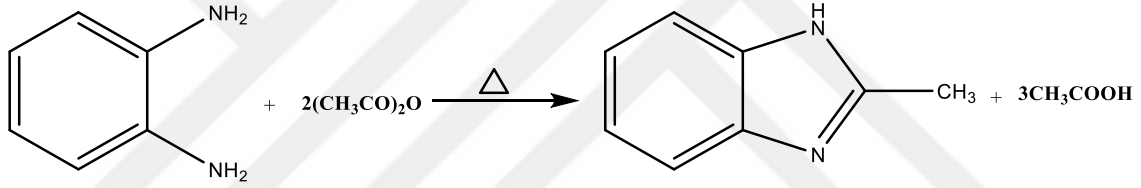
R= Aril, Alkil

Şekil 1.6. *o*-Fenilendiaminden yola çıkarak ve karboksilik asitlerle genel reaksiyonları

Hein ve arkadaşları, 2-aril veya alkil benzimidazol türevlerini *o*-Fenilendiamin ve alifatik/aromatik karboksilik asit kullanarak polifosforik asit varlığında yüksek verimle sentezleyebildiklerini bildirmişlerdir (Hein vd., 1957).

1.1.4.2. *o*-Fenilendiaminden yola çıkarak asit anhidritler ile benzimidazol sentezi

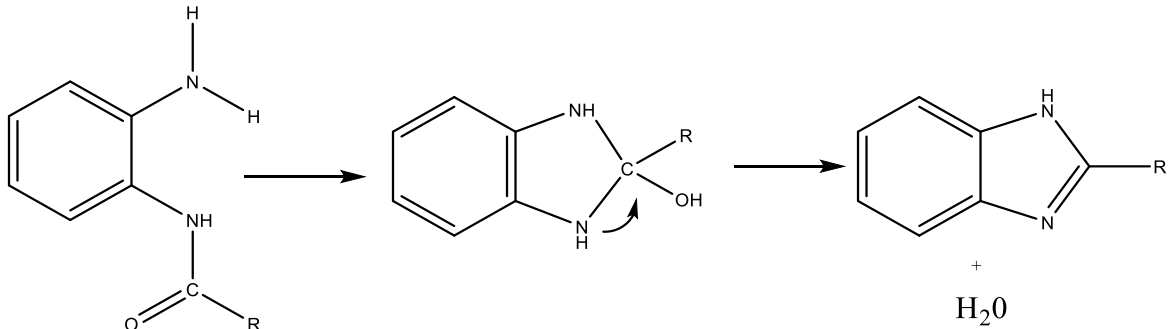
o-Fenilendiamin ve asetik anhidrit ısıtıldığında kısa bir sürede 2-metilbenzimidazole dönüştüğü araştırmacılar tarafından gözlenmiştir (Wright, 1951).



Şekil 1.7. *o*-Fenilendiaminden yola çıkarak asetik anhidritler ile reaksiyonu

1.1.4.3. *o*-Fenilendiamin açıl türevlerinden benzimidazol sentezi

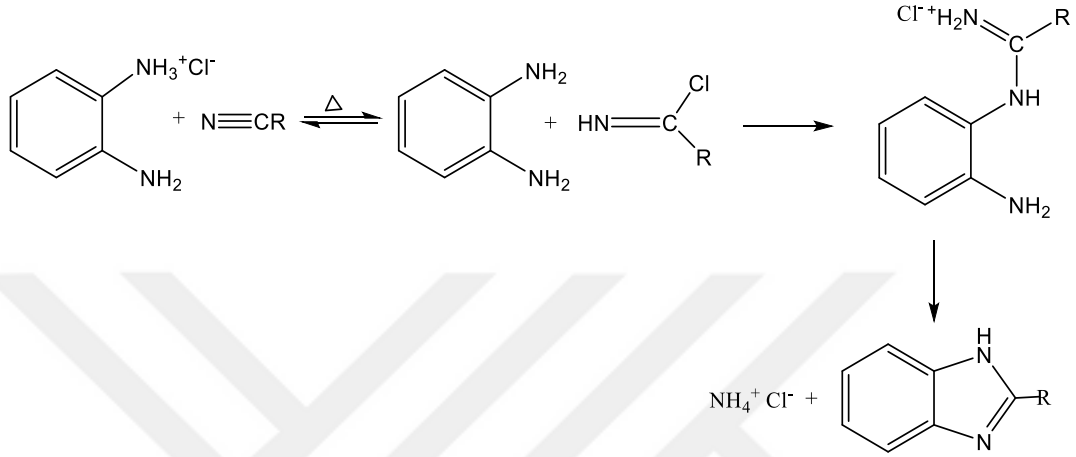
Yapılan çalışmada, tek başına *o*-Fenilendiamin monoaçıl ve türevlerinin ısı etkisiyle 2-süstitüe benzimidazollere dönüştüğünü göstermiştir. Kullanılan açıl türevinin erime noktasının üzerinde bir sıcaklık kullanılması gerektiğini bildirilmiştir (Wright, 1951).



Şekil 1.8. *o*-Fenilendiamin açıl türevlerinden sentezi

1.1.4.4. *o*-Fenilendiaminden yola çıkarak nitriller ile benzimidazol sentezi

Wagner 1940 yılında yaptığı çalışmada, *o*-Fenilendiaminden yola çıkarak mono HCL tuzu (Hidroklorik asit) varlığında alifatik nitril kullanarak 200 °C’de reaksiyon gerçekleştirmiş ve bunun sonucunda 2-Arilsüstitübenzimidazol yapılarının oluştuğunu tespit etmiştir (Wagner, 1940).

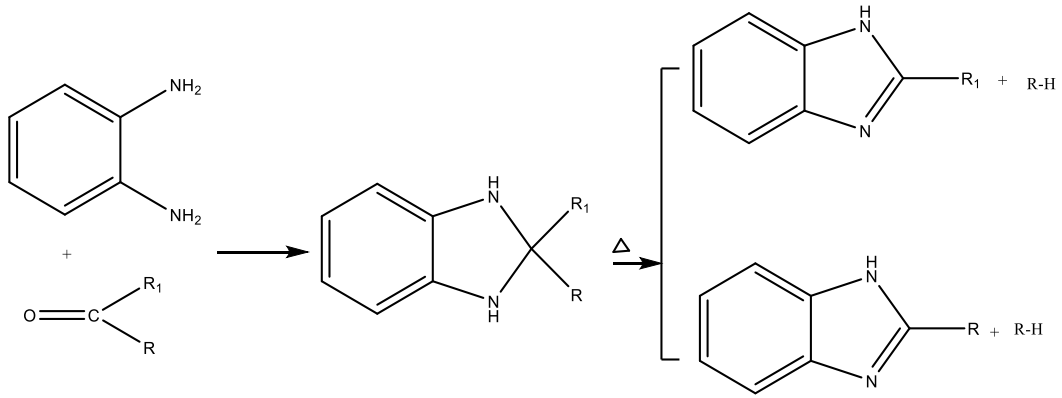


Şekil 1.9. *o*-Fenilendiaminden yola çıkarak nitriller ile reaksiyonu

1.1.4.5. *o*-Fenilendiaminden yola çıkarak ketonlar ile benzimidazol sentezi

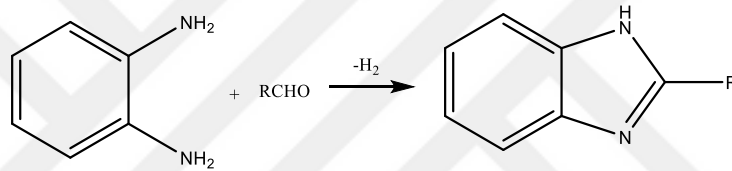
Kiselyov, güçlü bir asit katalizörü TsOH (Tosilik asit) varlığında *o*-Fenilendiamin türevi ve triflorometil aril ketonu reaksiyona sokarak imin ara maddelerini daha kolay bir yöntemle oluşabildiğini gözlemiştir. Daha sonra oluşan imin ara maddesini güçlü bir baz ile sodyum heksametildisilazid (NaHMDS) 2-arilbenzimidazolleri elde etmeyi başarmıştır. Reaksiyon şartları oluşacak yan ürünleri önlemek amacıyla -78 C° sıcaklıkta ve THF çözücüsü içinde gerçekleştirmiştir. (Kiselyov, 1999; Hao ve Yang, 2003).

Yapılan çalışmada, *o*-Fenilendiamin ve ketonların reaksiyonu sonucunda 2,2-disüstitü benzimidazol bileşiği oluşmuş ve oluşan bileşik ısıya maruz kaldığında parçalanarak 2-süstitü benzimidazol ve hidrokarbon yapılarının oluştuğunu bildirilmiştir (Şekil 1.10) (Elderfield ve Mc Carthy, 1951).



Şekil 1.10. İlgili makalede geçen 2-süstitüe benzimidazol sentezi

1.1.4.6. *o*-Fenilendiaminden yola çıkarak aldehitler ile benzimidazol sentezi

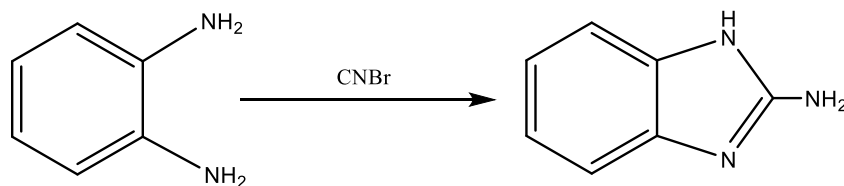


Şekil 1.11. *o*-Fenilendiaminden yola çıkarak aldehitlerle ile reaksiyonu

Jiang ve arkadaşları yaptıkları çalışmada, Alifatik/aromatik/heteroatomik aldehitlerden ve *o*-Fenilendiamin türevlerini kullanarak 2-sübsitüe benzimidazol türevlerini sentezlemek için su çözücüsünde ve NaHSO₃ (Sodyum bisülfıt) varlığında bir prosedür geliştirmişlerdir (Jiang vd., 2018).

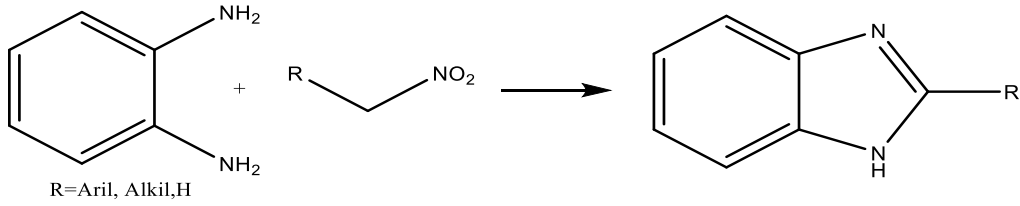
1.1.4.7. *o*-Fenilendiaminden yola çıkarak siyanojen bromür varlığında reaksiyonları

Sharma ve ekibi, bazik ortamda *o*-Fenilendiamin (5 mL içerisinde sulu çözeltisi) ile siyanojen bromür (0,60 mL asetonitril çözeltisi) ve Na₂CO₃ (Sodyum karbonat) varlığında 40 saat boyunca ve oda sıcaklığında yürütülen bu reaksiyon sonucunda yüksek verimle (%85) 2-aminobenzo[d]imazol elde ettiklerini rapor etmiştir (Sharma vd., 2012).



Şekil 1.12. *o*-Fenilendiamin ve siyanojen bromür ile reaksiyonları

1.1.4.8. *o*-Fenilendiaminden yola çıkarak nitro bileşikleriyle ile benzimidazol sentezi

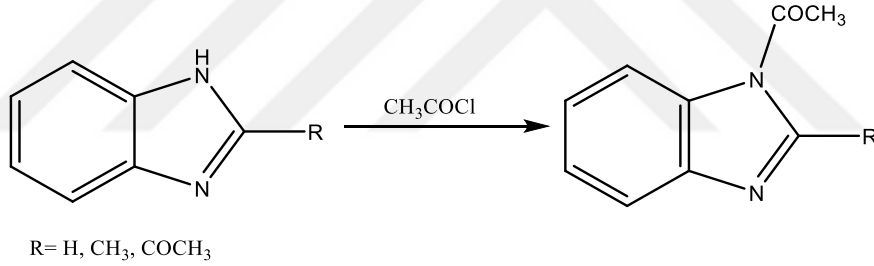


Şekil 1.13. *o*-Fenilendiaminden yola çıkarak nitro bileşiklerin ile reaksiyonları

Aksenov ve ekibi tarafından yapılan çalışmada, polifosforik asit (PFA) varlığında ve *o*-Fenilendiamin ve nitro bileşikleri reaksiyona sokularak 2-sübstitüe benzimidazol bileşiğini %78 verimle sentezlemişlerdir (Aksenov vd., 2015).

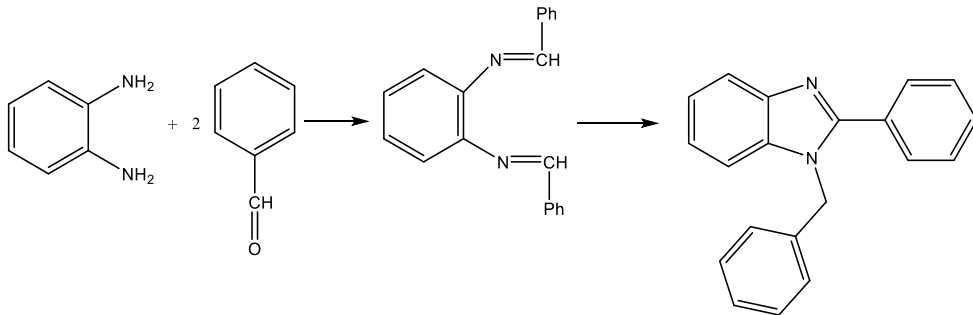
1.1.4.9. 1,2-Disübstitüe benzimidazol sentezi

Çalışmada, 1,2-disübstitüe benzimidazol bileşiğini asetil klorür ile reaksiyonu sonucunda disübstitüe benzimidazol sentezini gerçekleştirmişlerdir (Eldebss vd., 2019).



Şekil 1.14. Benzimidazollerin asetil klorür varlığında sentezi

Hinsberg'in yaptığı çalışmada, başlangıç maddesi olarak *o*-Fenilendiamin (1 mol) varlığında ve aril aldehit (2 mol) kullanarak 1-benzil-2-fenilbenzimidazol yapısı sentezlemeyi başarmıştır. Ancak yapılan bu çalışmada verimin oldukça düşük olduğu görmüştür (Hinsberg, 1886).

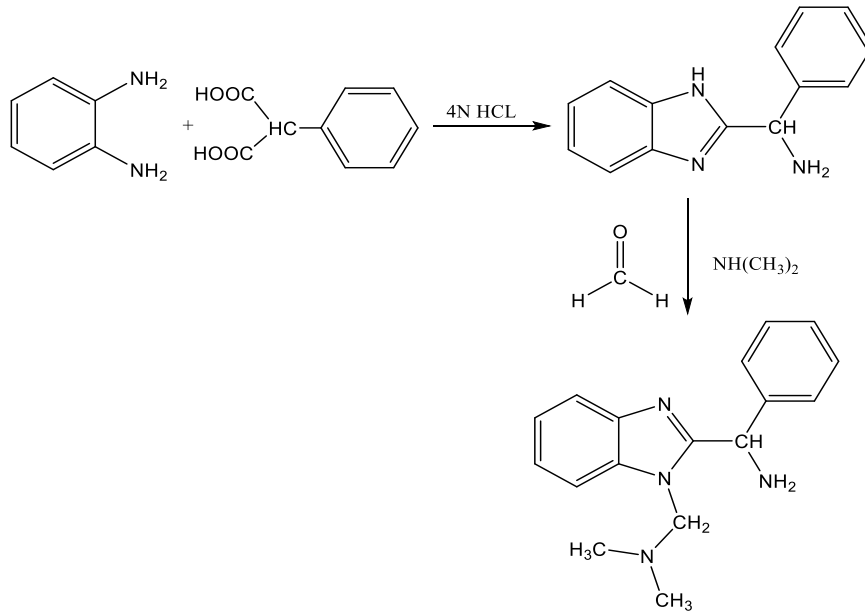


Şekil 1.15. İlgili makalededeki 1-benzil-2-fenilbenzimidazol sentez şeması

Azarifar ve arkadaşları tarafından 2010 yılında yayınlanan çalışmada, aromatik aldehitlerin *o*-Fenilendiamin ile kondenzasyonu yoluyla 2-aril-1-(arilmetil)-1*H*-benzimidazol sentezi için etkili bir yöntem sunulmuştur. Ayrıca kullanılan yöntem, son derece düşük toksisite ve yüksek verimle elde etmişlerdir (Azarifar vd., 2020).

Hunger ve ekibi, *o*-kloro nitrobenzen ve alkilamin basınç ile reaksiyonu sonucu oluşan *o*-nitro-*N*-alkilanolin redüksiyonuyla *N*-alkil-*o*-fenilendiamin sentezi gerçekleştirmişlerdir. sentezlenen bu bileşiğin ve fenilasetik asit kondensasyon reaksiyonu sonucunda 1. konumdan süstitüe 2- benzilbenzimidazol türevi sentezlendiği araştırmacılar tarafından bildirilmiştir (Hunger vd., 1960)

Reddy tarafından 2010 yılında, 1,2-disüstitüe benzimidazol türevlerinin Mannich bazları yardımıyla kolayca sentezlenebildiği bildirilmiştir. Yapılan çalışmada, karboksilik asit türevi ile 4N HCl varlığında, *o*-Fenilendiamin ile reaksiyonundan elde edilen 2-(1-aminobenzil)benzimidazol bileşiğini; DMSO içerisinde çözüp, uygun bulunan sekonder amin ve formaldehit kullanarak 70- 75 °C sıcaklığında reaksiyona bırakıldığı ve 5 saatin sonunda %65 verimle 1-dimetil amino-2-(2-benzil amin) benzimidazol elde etmeyi başarmışlardır. İlgili reaksiyon Şekil 1.16' da gösterilmektedir (Reddy, 2010).

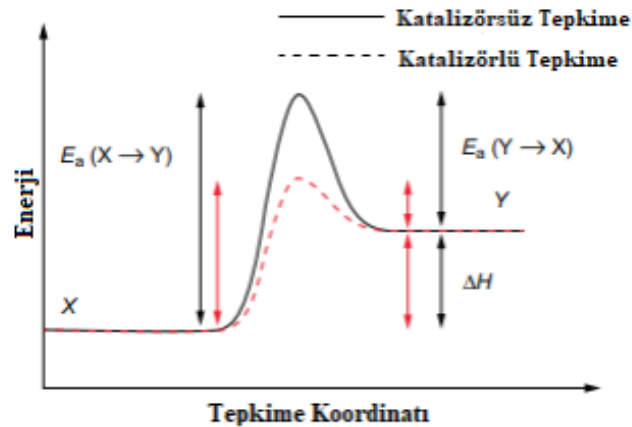


Şekil 1.16. İlgili makalede bahsedilen sentez şeması

1.2. Kataliz ve Katalizör Kavramları

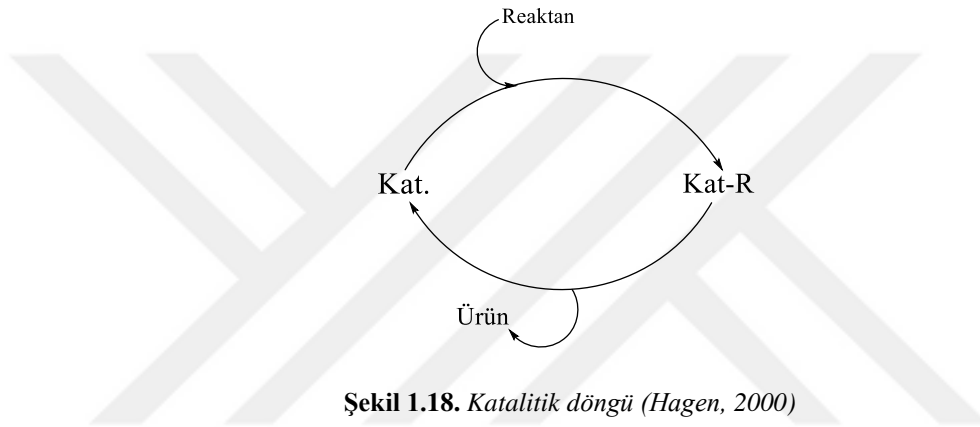
Bir kimyasal tepkimenin hızlı, seçici ve ekonomik olarak sonuca ulaşması endüstriyel açıdan fazlaca önem arz etmektedir (Gürel, 2001). **Kataliz**; uygun bir kimyasal reaksiyonun bahsedilen avantajları sağlayarak gerçekleştirildiği bir reaksiyon biçimi olarak tanımlanabilir (Sakallıoğlu, 2013). Bu reaksiyonların hızlı olmasını sağlayan bileşiklere ise **katalizör** denilmektedir. Kataliz kavramı 1836 yılında ilk kez Jöns Jakob Berzelius tarafından ifade edilmiştir (Berzelius 1836; Ranade ve Joshi, 2016). Kataliz, ilgili reaksiyonun sadece daha hızlı olmasını değil, aynı zamanda daha seçici gerçekleşmesine yardımcı olarak, ekosistemin korunması için de oldukça önemlidir (Hagen, 2000). 19. yüzyılın başlarından itibaren üzerinde oldukça fazla araştırma yapılan katalizörler, günümüzde de oldukça geniş bir çalışma alanına sahiptir (Sakallıoğlu, 2013). Bazı bileşikler reaksiyonları hızlandırırken bazıları da yavaşlatma özelliği gösterebilmektedir. Reaksiyonu hızlandıran bileşiklere katalizör ya da pozitif katalizör, yavaşlatan bileşiklere ise inhibitör ya da negatif katalizör denilmektedir (Sakallıoğlu, 2013).

Katalizörler Şekil 1.17.' de görüldüğü üzere, uygun bir kimyasal reaksiyonun daha düşük aktivasyon enerjili başka bir yoldan ilerlemesini sağlayan, aynı zamanda da sistemin termodinamik yapısını bozmayan maddelerdir (Weitkamp ve Puppe 1999; Ranade ve Joshi, 2016; Constable, 1975; Erdik, 1993). Katalizörler sistemin katalizörsüz olarak ilerleyen yolunu değiştirmezler, katalizörle daha düşük enerjiyle ilerleyen yeni yollar oluşturarak, bu yolların sistem tarafından tercih edilmesini sağlamaktadırlar.



Şekil 1.17. Katalizörlü ve katalizörsüz tepkimeye ait enerji grafiği (Ranade ve Joshi, 2016).

Katalitik döngüyü en sade biçimde anlatmak gerekirse, katalizör ve substratın etkileşimi, ürün oluşumu ve substrat ve katalizörün birbirinden ayrılması olarak tanımlanabilir. Reaksiyona giren maddenin (substrat) ve katalizörün birbirine bağlanma gücü orta kuvvette olmalı, aksi takdirde oluşan ara ürün(ler) kararlı hale gelmekte ve istenilen sonuca ulaşılması imkansız hale gelmektedir. Diğer taraftan etkileşim olması gerekenden daha zayıf olursa, bu kez de katalitik aktivite gözlenememektedir (Crabtree, 2001). Katalizörlerin katalitik döngü süresinde defalarca görev yaptığı bilinse de bir süre sonunda oldukça fazla kimyasal olaya maruz kaldığı için etkinlikleri azalmakta ve bu duruma katalizör zehirlenmesi adı verilmektedir (Hagen, 2000).



Şekil 1.18. Katalitik döngü (Hagen, 2000)

Aktif bir katalizörün birbirini izleyen döngülerle gerçekleştiği ve katalizörlerin bazı ara formlara girerek reaksiyon gerçekleştirdiği Şekil 1.18’ de gösterilmiştir. Katalizörler bu döngü yoluyla tekrar kendi formuna ulaştığı için tüketilmesi zordur. Reaksiyonun bu döngüyle gerçekleşmesi sayesinde katalizör miktarı, substrat miktarına göre oldukça az kullanılabilmekte dolayısı ile az miktarda katalizör fazla miktarda substratı ürüne dönüştürebilmektedir (Köse, 2013). Katalizörlerin bu özelliği kimya endüstrisi için madde kullanımını azaltmakta bu durumda da maliyetin düşmesine imkân sağlamaktadır (Shriver, 1990). Her katalizör her reaksiyonda katalitik aktivite gösterememekte ve yürütülecek reaksiyon türü için uygun bir katalizörün tasarlanması gerekmektedir (Koç, 1997). Katalizörlerin reaksiyonları hızlandırarak daha kısa sürede sonlanması ise aktiflikleriyle ilgilidir. Buna göre, katalizör aktivitesi artış gösterdikçe reaksiyon hızı da artış göstermektedir (Lloyd, 2011). Bir katalizörün verimini açıklayabilmek için substrat/katalizör oranına gerek duyulur bu da çevrim sayısı (TON) ve çevrim frekansı (TOF) değerleri ile ilişkilidir (Leeuwen, 2004). Çevrim sayısı; katalizörün reaksiyon ortamında ürüne çevirdiği substrat moleküllerinin toplam sayısını, çevrim frekansı ise

birim zamanda elde edilen çevrim sayısını belirtmektedir. Katalizörün katalitik etkisi TOF (Turnover Frequency) formülü ile bulunurken, aktiflik derecesi TON (Turnover Number) formülü ile bulunmaktadır (Avşar, 2008).

$$\text{TON} = \text{Oluşan ürünün mol sayısı} / \text{katalizörün mol sayısı}$$

$$\text{TOF} = \text{Oluşan ürünün mol sayısı} / (\text{katalizörün mol sayısı} \times \text{zaman})$$

Bu durumda, katalizörün bir molü birim zamanda ne kadar çok ürün verimi elde ediyorsa, o katalizör kullanıldığı reaksiyon için o kadar aktif olarak ifade edilmektedir (Leeuwen, 2004).

Katalizörler reaksiyon içinde homojen ve heterojen katalizörler olarak iki farklı şekilde yer alabilmektedirler.

1.3. Homojen Kataliz Sistemleri

Katalizörün ve substratın aynı fazda olduğu yani moleküler olarak dağılım gösterdiği reaksiyonlara homojen kataliz adı verilmektedir (Karabulut, 2018). Buna göre, çözelti ortamında oluşan bir tepkimede giriş maddeleriyle homojen olarak karışabilen bir katalizör kullanımı, homojen katalize örnek olarak sunulabilir. Homojen katalitik sistemlerde substrat ve katalizör aynı fazda oldukları için reaksiyon sonunda birbirinden ayrılıp saflaştırılmaları zordur. Dolayısı ile katalizörün yeniden kullanılabilmesi için daha fazla basamak ve maliyet ortaya çıkmaktadır (Hamilton ve Davis, 2003).

Geçiş metal kompleksleri içeren homojen katalizörler, endüstride oksidasyon, hidrojenasyon, polimerizasyon vb. gibi birçok organik reaksiyonda kullanılmaktadır (Spessord, 1997). Metal ve ligandın koordine olmasıyla oluşan homojen katalizörler, bağlanan ligandın olası modifikasyonları ile sentezlenecek katalizörün seçiciliğinde artış yani hedeflenen yan ürün(ler)in daha az ya da hiç oluşmamasını sağlayabilmektedir (Köse, 2013). Homojen katalitik sistemlerde, katalizör ve substratlar aynı fazda bulunduğundan dolayı substrat-katalizör etkileşimi daha kolay gerçekleşmekte dolayısı ile homojen katalizörlerin iyi aktivite sağlamasına neden olmaktadır. Bir katalizörde aktivite ve seçiciliğin yüksek olması ise sentezlenen reaksiyonların çevreye verdiği zararı en az seviyede tutmaktadır (Cornils vd., 1996).

1.4. Heterojen Kataliz Sistemleri

Katalizörün ve substratın birbirinden farklı fazlarda bulunduğu katalitik sistemlere heterojen kataliz adı verilmektedir. Heterojen kataliz sistemlerinde katalitik reaksiyon,

katalizör yüzeyinde gerçekleşmektedir (Miessler, 2002). Fakat, yüzeyde bulunan atomların hepsi katalizör olarak davranış göstermemektedir. Bu görevi yapan bölgelere **aktif bölge** adı verilir (Petrucci, 1995; Kurtça, 2015). Heterojen katalitik sistemlerde katalizör ve substrat farklı fazlarda bulunduklarından dolayı reaksiyon sonunda ürün(ler) reaksiyon ortamından kolayca izole edilebilmektedir. Dolayısı ile heterojen kataliz, kimya endüstrisinde çokça kullanılan sistemlerden biri halindedir. Bu tarz reaksiyonlarda katalizörün katı bir inorganik madde olması bazı fiziksel özellikleri ön plana çıkarmaktadır. Yüksek yüzey alanı, gözenek hacmi, gözenek boyutu dağılımı, parçacık şekli gibi fiziksel özellikler substratın katalizör yüzeyine tutunabilmesi (adsorpsiyon) için son derece önemli parametrelerdir (Clark ve Rhodes, 2000). Adsorpsiyon, katı bir yüzeye moleküllerin tutunması durumu olup, fiziksel ve kimyasal olmak üzere iki türe ayrılmaktadır. Fiziksel adsorpsiyonda, moleküller yüzeye fiziksel etkileşimlerle tutunur. Heterojen kataliz sistemlerinde ise daha çok kimyasal adsorpsiyon durumu gerçekleşir ve moleküller katalitik yüzeye kimyasal bağlar ile tutunmaktadır.

Heterojen katalizörlerde çoğunlukla tercih edilen geçiş metalleri; demir (Fe), kobalt (Co), nikel (Ni), paladyum (Pd), platin (Pt), krom (Cr), mangan (Mn), tungsten (W), gümüş (Ag) ve bakır (Cu) olarak sıralayabiliriz. Bu geçiş metallerinin d orbitalleri substrat ile etkileşimin nispeten kolay olması, tepkimeye giren maddeleri kolaylıkla adsorplayabilmesine imkan sağlamaktadır (Yılmaz, 2015). Alüminyum oksit (Al_2O_3), Krom(III) oksit (Cr_2O_3), Vanadyum pentoksit (V_2O_5), Çinko oksit (ZnO), Nikel oksit (NiO) ve Demir(III) oksit (Fe_2O_3) ise en çok kullanılan metal oksit katalizörleridir. Fosforik asit (H_3PO_4) ve Sülfirik asit (H_2SO_4) en çok kullanılan asit katalizörleri olarak endüstride yer almaktadır (Deniz, 2009; Yılmaz, 2015).

Heterojen kataliz sistemlerinde kullanılan katalizör genellikle katı olduğu için ayırma ve saflaştırma basamakları kolaylaşmakta, dolayısı ile endüstriyel olarak daha çok tercih edilmektedir. Bu kolaylıkların yanında, katalitik reaksiyonların genellikle yüksek sıcaklık ve basınç altında gerçekleşmeleri, seçiciliklerin homojen katalize nazaran daha düşük olması ise heterojen katalizin önemli dezavantajları arasında yer alır (Kurtça, 2012).

Homojen ve heterojen katalizörlerin bazı özelliklerini kıyaslamak gerekirse;

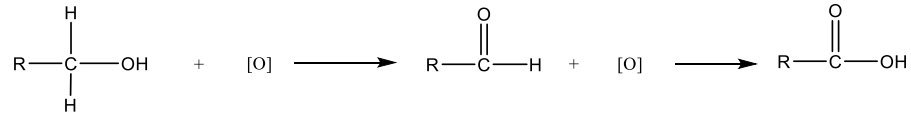
Tablo 1.2. *Homojen heterojen katalizörlerin kıyaslanması*

	Homojen Katalizör	Heterojen Katalizör
Seçicilik	Ayarlanabilir	Zayıftır
Oluşumu	Metal kompleksler	Metal oksitler ve metaller
Modifikasyon	Kolaydır	Zordur
Kullanılabilirlik	Zor ve pahalıdır	Kolay ve ucuzdur
Termal Kararlılık	Zayıftır	Kararlıdır
Geri Dönüşebilirlik	Kolayca geri dönüşebilir.	Geri dönüşmesi zordur.
Katalizör Ömrü	Kolayca zehirlenir	Uzundur.

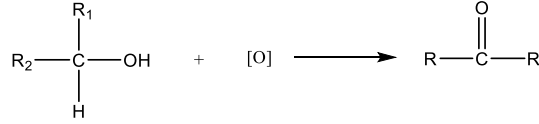
Bir reaksiyon için hangi katalitik sistemin kullanılması gerekliliğine, yukarıda bahsedilen avantaj ve dezavantajlar göz önünde bulundurularak karar verilmektedir (Balagurumurthy vd., 2015).

1.5. Alkollerin Katalitik Oksidasyonu

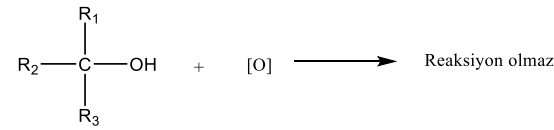
Sentezlenen organik reaksiyonlarda alkollerin üzerinde bulunan hidroksil grubunun, hidrojen kaybederek (oksidasyon ile) karbonil bileşiklerine dönüşmesi birçok kimyasal prosesin ara veya giriş maddesini elde etmek için oldukça yaygın ve önemli bir reaksiyon türüdür. Buna göre; alkollerin oksidasyon reaksiyonları, alfa karbonu üzerinde bulunan hidrojenlerin sayılarında eksilme ile meydana gelmektedir. Alkol oksidasyonu sonucunda elde edilecek ürün, alkolün türüne bağlı olarak değişkenlik göstermektedir. Örneğin; birincil alkoller ilk oksidasyon reaksiyonu sonucunda aldehitlere, ikinci oksidasyon reaksiyonu sonucunda ise karboksilik asitlere dönüşmektedir. İkincil alkoller ise oksidasyon reaksiyonu sonucunda ketonlara yükseltgenmektedirler (Solomons, 2002). Üçüncül alkollerde ise alfa karbonu üzerinde bir hidrojen atomu yer almadığı için, oksidasyona karşı dirençlidir. Bu yüzden geleneksel oksitleyiciler ile üçüncül alkoller yükseltgemek zordur. Fakat kuvvetli asidik yükseltgen kullanarak üçüncül alkollerin dehidre olarak oksidasyonu sonucu alkenleri elde etmek mümkün olduğu bilinmektedir (Sağlam, 2007).



Birincil Alkoller



İkincil Alkoller



Üçüncül Alkoller

Şekil 1.19. Birincil, ikincil ve üçüncül alkollerin oksidasyon basamakları (Yıldırım, 2003)

19. yüzyılın ortalarından günümüze kadar, alkollerin yükseltgenmesi endüstriyel açıdan giderek daha önemli bir hal almıştır. Alkol oksidasyonu ilaç endüstrisinde birçok ilaç etken maddenin sentez aşamasında yer almakta ve ayrıca, polimer, parfüm, tatlandırıcı, boya ve tekstil endüstrileri gibi sektörlerde de önemli araştırma konusu olarak karşımıza çıkmaktadır (Davis, 2013). Geçmiş zamandan günümüze kadar oksidasyon reaksiyonlarında kullanılan oksitleyiciler genellikle krom(IV) oksit, potasyum dikromat, mangan(IV) oksit, potasyum permanganat gibi inorganik yapıda olup çevreye ve insan sağlığına son derece zararlı yan ürünler oluşturmaktadır (Ünver, 2018, s.16). Bu sebeple, araştırmacılar son yıllarda çevreye daha az ya da hiç zarar vermeyen oksidanların kullanımı konusuna yoğunlaşmışlardır. Çevreye ve insan sağlığına zarar vermeyen oksidant kaynakları arasında; oksijen gazı (O_2), hidrojen peroksit (H_2O_2), *tert*-bütillhidroperoksit (TBHP), ozon gazı (O_3) yer almakta ve günümüzde yapılan oksidasyon çalışmalarında ise geleneksel oksitleyicilere nazaran daha çok tercih edilmektedir (Schultz, 2006; Parmeggiani ve Cardona, 2012; Smith ve Notheisz 1999).

Katalitik alkol oksidasyon reaksiyonlarının seçici ürün oluşturması için kullanılan geçiş metal kompleksleri katalizör olarak oldukça fazla kullanılmaktadır. Bakır, demir, kobalt, altın, osminyum ve paladyum içeren metal katalizörler için en çok tercih edilen metallerdir. Oksidasyon reaksiyonlarında geçiş metal kompleksi kullanımı reaksiyon sonucunda verim, aktiflik ve seçicilik gibi önemli parametreleri beraberinde

getirmektedir (Sağlam, 2017). Özellikle bakır kompleksleri, bulunması kolay, ekonomik ayrıca doğal yapısı nedeniyle alkol oksidasyonlarında çokça tercih edilen geçiş metalleridir (Ünver, 2018, s.17).

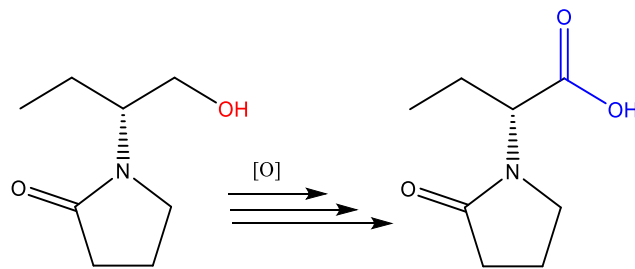
Alkollerin katalitik oksidasyon reaksiyonlarının avantajlarını özetlemek gerekirse;

- Çevreye zarar vermeyen yan ürünlerin meydana gelmesi,
- Ekonomik oksijen kaynakları ve çözücülerin kullanılması,
- Seçiciliğin genellikle yüksek olması,
- Oluşan ürün çeşitliliğin yüksek olması (aldehit, keton, karboksilik asit vb.),
- Endüstrinin birçok alanında gerekli başlangıç ve ara ürünlerin elde edilebilmesi,

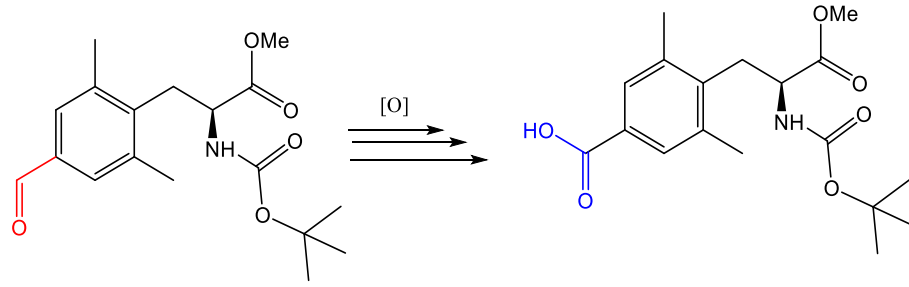
Alkollerin katalitik oksidasyon reaksiyonlarının dezavantajlarını özetlemek gerekirse;

- Alkol oksidasyonu için kullanılan katalizör homojen ise geri kazanım zorluğu oluşabilmekte,
- Bazı alkol oksidasyonu türleri yüksek sıcaklık ve basınç altında gerçekleşebilmekte,
- Çevreye zararlı oksijen kaynaklarının kullanılması durumunda meydana gelen zehirli yan ürünler önemli dezavantajlar arasındadır.

Aşağıda sentezinde alkol oksidasyonu bulunan bazı ilaç aktif maddelere örnek verilmiştir;



Şekil 1.20. Epilepsi tedavisinde kullanılan Levetirasetam ilacının sentez basamağı (Zhong ve ark, 2021)



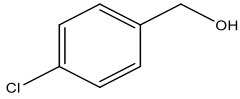
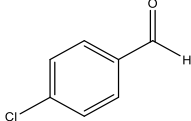
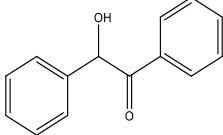
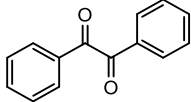
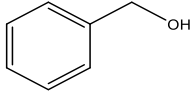
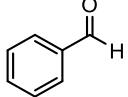
Şekil 1.21. Bağırsak problemlerinde sıkça kullanılan Eluxadoline ilacının sentez basamağı (Flick, 2015)

Metal tuzları ve benzimidazoller uygun çözücü içerisinde ve nötrale yakın ortamda ligant-metal kompleksi şeklinde kolayca sentezlenebilmektedir (Xue vd., 1989; Ghani, 2011; Buldurun, 2015). Sentezi gerçekleşen benzimidazol komplekslerinin, benzimidazol halkası üzerinde ortaklanmamış elektron çifti bulunan azot atomunun elektronlarını metale vermesiyle (3. konum) ligant olarak davranmaktadır. Bu durumda kullanılan metal ve benzimidazol halkası arasında koordinasyon bağı oluşumu gerçekleşmektedir.

Benzimidazol bileşiklerinin ligand olarak kullanıldığı geçiş metal kompleksleri ile gerçekleştirilen katalitik alkol oksidasyonu reaksiyonları son zamanlarda araştırmacılar tarafından oldukça ilgi çekmektedir. Bu çalışmalardan bazıları aşağıda verilmiştir;

Tehlan ve ark. tarafından 2003 yılında yapılan çalışmada, *N*-oktilatlı bis(benzimidazol) diamid ligandları ile oluşturulan bakır(II) komplekslerinin sentezini gerçekleştirmişlerdir. Sentezlenen kompleksin kristal yapısı şekil 1.22.'de verilmiştir. Oluşan bu kompleksin hidrojen peroksit oksidandı varlığında katalitik alkol oksidasyonu üzerindeki etkileri incelenmişlerdir. Çalışma kapsamında, 40-45°C de gerçekleştirilen reaksiyonlarda, çeşitli substratlar denendiği ve aldehitlere seçici ürün dönüşümleri rapor edilmiştir. Benzil alkol substrat olarak kullanıldığında %32 ürün dönüşümü, 4-nitrobenzil alkol kullanıldığında ise %65 ürün dönüşümüne ulaşıldığı rapor edilmiştir. Sonuç olarak alkol oksidasyonu için etkili bir katalizör sistemi oluşturulduğu rapor edilmiştir (Tehlan vd., 2003).

Tablo 1.3. Çalışmada sunulan bazı substrat ve ürün dönüşümleri

No	Substrat	Ürün	Saat	Dönüşüm(%)
1			1.5(s)	90
2			0.5 (s)	100
3			2(s)	85

Tyagi ve ekibi tarafından, 3,3'-disülfanediil-bis-(*N*-((1*H*-benzo[*d*]imidazol-2-il)metil)propanamid) (L) ligandını sentezlemiş ardından bu ligandın bakır kompleksini hazırlamışlardır. Oluşan komplekste $[Cu(L)X] \cdot X \cdot H_2O$ ($X=Cl, NO_3$) olabilmektedir. Yapılan çalışmada ligandların elementel analizleri IR Spektroskopisi, 1H NMR, kütle spektrometresi tek kristal ve PXRD kullanarak yapılarını aydınlatmışlardır. $[Cu(L)(NO_3)]NO_3 \cdot H_2O$ kompleksi kristallenmiş ve yapısı aynı yöntemler ile aydınlatmışlardır. Daha sonra tert-bütül hidropeksit ve hidrojen peroksit H_2O_2 varlığında katalitik alkol oksidasyonu deneyleri yapmışlardır. Okside edilen türler GS-MS cihazıyla analiz ve ekip tarafından rapor edilmiştir. Sonuçlara bakıldığında H_2O_2 (Hidrojen peroksit) ile %100 verimle dönüşüm elde edilmiş tert-bütül hidroperoksit ile ise %48 ürün dönüşümü gözlenmiştir (Tyagi ve ark, 2013).

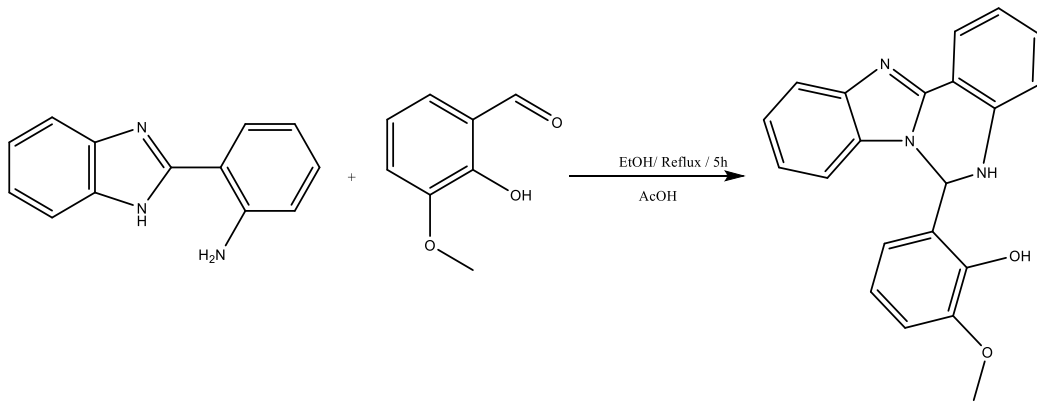
Shilpa ve Gayathri yaptıkları çalışmada, polimer destekli diasetatobis(2-kinolilbenzimidazol)bakır(II) kompleksi sentezlemişler ve yapılan sentez, analitik ve spektroskopik tekniklerle aydınlatılmıştır. Sentezlenen bu kompleksin katalitik alkol oksidasyonu çalışmaları için fenol, benzil alkol ve sikloheksanol dahil olmak üzere çeşitli substratlarla alkollerin oksidasyon çalışmaları yapılmıştır. Sonuç olarak, en iyi ürün dönüşümü sikloheksanol %100 verimle sikloheksanona, benzil alkol %98 verimle benzaldehite ve fenol %98 verimle katekole dönüşmüştür. Ayrıca, katalizör aktifliğinde fazla katalizör kaybı olmadan beş kere geri dönüştürmeyi başarmışlardır (Shilpa ve Gayathri, 2012).

Tablo 1.4. *Diasetatobis(2-kinolilbenzimidazol)bakır(II) kompleksinin çözücü denemesi ve ürün dönüşümleri*

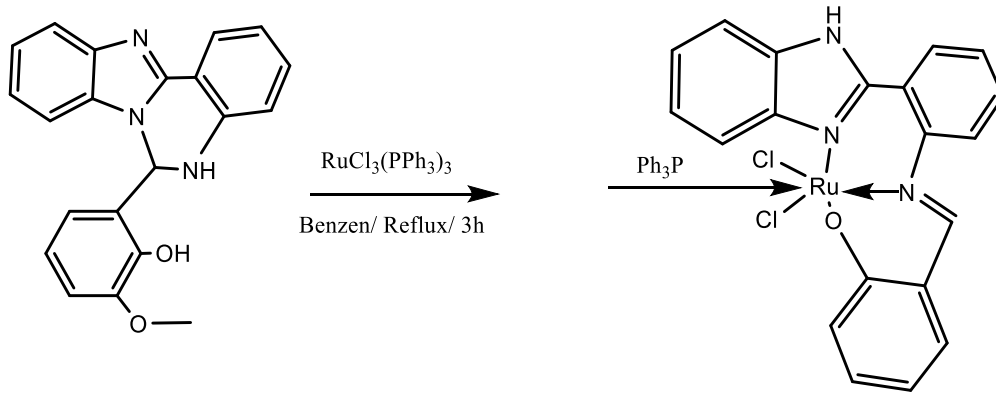
Substrat	Farklı çözücülerde % dönüşümler					
	Asetonitril	Metanol	Etanol	THF	Etilasetat	Benzen
Fenol	98	70	57	80	85	29
Sikloheksanol	100	78	59	86	70	35
Benzil alkol	98	78	69	56	49	34

2009 yılında Mathur ve Singla tarafından yapılan çalışmada, pentakis benzimidazol penta-amid [GBDTPA] ligandı sentezlenmiş ve Mn(II) metaliyle kompleksi hazırlanmıştır [Mn₂(GBDTPA)X₄] (X= Cl⁻, NO₃⁻ ve Br⁻). Yapılan katalitik çalışmalarda THBP (tert-bütillhidroperoksit) oksijen kaynağı olarak kullanılmış ve Cl⁻ bağlı Mn (II) kompleksinin [Mn₂(GBDTPA)Cl₄] alkol oksidasyonunu katalizlediği yani aldehit oluşumu, araştırmacılar tarafından gözlenmiştir (Mathur ve Singla, 2009).

Kumar, Manjunatha ve Ramakrishna çalışmalarında, 2-(5,6-dihidrobenzo[4,5]imidazo[1,2-c]kinazolin-6-yl)-6-(11-oksidanil)fenol ligandı ile (Şekil 1.23) rutenyum metaliyle oluşturulan kompleksini (Şekil.1.24.) çözücü kullanmadan hidrojen peroksit varlığında ılımlı alkol oksidasyonu gerçekleştirilmiştir. Ru(L)PPh₃Cl₂ kompleksi ile aromatik alkollerin (substrat) aldehitlere dönüşümü sonucunda yüksek seçicilik elde edilmiştir ve bu işlem 60°C de ve 1 saatte %90 verimle sonuçlandırmıştır (Kumar, Manjunatha, Ramakrishna, 2020).



Şekil.1.23. *Çalışmada bahsedilen ligandın sentez şeması*



Şekil 1.24. Çalışmada bahsedilen rutenyum kompleksi oluşum şeması

Dayan, Tercan ve Özdemir 2016 yılında, 5 adet kinolin-2-karboksilik asitten türetilen bidentat türevi ligandları sentezlemiştir. Sentezlenen ligandlar sırasıyla; 2-(1H-benzimidazol-2-il)kinolin (L1), 2-(1-benzil-1H-benzimidazol-2-il)kinolin (L2), 2-[1-(2,3,5,6-tetrametilbenzil)-1H-benzimidazol-2-il]kinolin (L3), 2-[1-(4-klorobenzil)-1H-benzimidazol-2-il]kinolin (L4) ve 2-[1-(4-metilbenzil)-1H-benzimidazol-2-il]kinolin (L5)'dir. Sentezi gerçekleştirilen ligandların ruthenyum metaliyle kompleksleri oluşturulmuş ve ^1H ve ^{13}C NMR, FT-IR ve UV-Gör. spektroskopisi gibi yöntemler kullanarak karakterize edilmiştir. Daha sonra, benzil alkol (substrat) ve H_5IO_6 (Periyodik asit) oksidandı varlığında; Asetonitril, DMF, MeOH, H_2O gibi farklı çözücülerle katalitik alkol oksidasyonu gerçekleştirilmiş ve yapılan katalitik çalışmalar sonucunda en yüksek verim $[\text{RuCl}(\text{L2})(\text{p-simen})]\text{PF}_6$ kompleksi için 82°C ve asetonitrilde gözlenmiştir (Dayan, Tercan ve Özdemir, 2016).

2. MATERYAL VE YÖNTEM

2.1. Materyal

Tezin uygulama basamaklarında kullanılan kimyasalların ve çözücülerin satın alındığı firma isimleri ve kullanım amaçları aşağıda belirtilmiştir.

2.1.1. Sentezlerde ve katalitik çalışmalarda kullanılan çözücüler

Aseton: Isolab Chemicals markasından analitik saflıkta temin edilmiş olup katalitik deneylere ait numunelerin seyreltilmesi amacıyla kullanılmıştır.

1,4-dioksan: Merck firmasından analitik saflıkta temin edilmiş olup kimyasal katalitik deneylerde için çözücü olarak kullanılmıştır.

Metanol: Tekkim firmasından analitik saflıkta temin edilmiş olup kimyasal katalitik deneylerde için çözücü olarak kullanılmıştır.

Etanol: Isolab Chemicals firmasından analitik saflıkta temin edilmiş olup kimyasal katalitik deneylerde için çözücü olarak kullanılmıştır.

Toluen: Sigma Aldrich firmasından analitik saflıkta temin edilmiş olup kimyasal katalitik deneylerde için çözücü olarak kullanılmıştır.

Kloroform: Fisher Chemical firmasından analitik saflıkta temin edilmiş olup kimyasal katalitik deneylerde için çözücü olarak kullanılmıştır.

Asetonitril: Sigma Aldrich firmasından analitik saflıkta temin edilmiş olup kimyasal katalitik deneylerde için çözücü olarak kullanılmıştır.

Tetrahidrofuran: Sigma Aldrich firmasından analitik saflıkta temin edilmiş olup kimyasal katalitik deneylerde için çözücü olarak kullanılmıştır.

Saf su: Saf su arıtma cihazı sayesinde saflaştırılan su kimyasal katalitik deneyler için çözücü olarak kullanılmıştır.

Dimetilsülfoksit: Sigma Aldrich firmasından analitik saflıkta temin edilmiş olup kimyasal katalitik deneylerde için çözücü olarak kullanılmıştır.

N,N-Dimetilformamit: Sigma Aldrich firmasından analitik saflıkta temin edilmiş olup kimyasal katalitik deneylerde için çözücü olarak kullanılmıştır.

Dötero-dimetilsülfoksit: Aldrich'ten analitik saflıkta temin edilmiş olup ligant ve komplekslerin NMR ölçümleri sırasında kullanılmıştır.

2.1.2. Sentezlerde ve katalitik alkol oksidasyonunda kullanılan kimyasallar

Benzil alkol: Sigma Aldrich firmasından analitik saflıkta temin edilmiş olup, alkol oksidasyonu reaksiyonlarında substrat olarak kullanılmıştır.

Benzaldehit: Sigma Aldrich firmasından analitik saflıkta temin edilmiş olup, alkol oksidasyonu reaksiyonlarında substrat olarak kullanılmıştır.

Benzoik asit: Sigma Aldrich firmasından analitik saflıkta temin edilmiş olup, alkol oksidasyonu reaksiyonlarında substrat olarak kullanılmıştır.

4-Bromo benzil alkol: TCI firmasından analitik saflıkta temin edilmiş olup, alkol oksidasyonu reaksiyonlarında substrat olarak kullanılmıştır.

4-Bromo benzaldehit: TCI firmasından analitik saflıkta temin edilmiş olup, alkol oksidasyonu reaksiyonlarında substrat olarak kullanılmıştır.

4-Bromo benzoik asit: TCI firmasından analitik saflıkta temin edilmiş olup, alkol oksidasyonu reaksiyonlarında substrat olarak kullanılmıştır.

4-Metoksibenzil alkol: TCI firmasından analitik saflıkta temin edilmiş olup, alkol oksidasyonu reaksiyonlarında substrat olarak kullanılmıştır.

4-Metoksibenzaldehit: TCI firmasından analitik saflıkta temin edilmiş olup, alkol oksidasyonu reaksiyonlarında substrat olarak kullanılmıştır.

p-Anisik asit: Thermo scientific firmasından analitik saflıkta temin edilmiş olup, alkol oksidasyonu reaksiyonlarında substrat olarak kullanılmıştır.

4-Metilbenzil alkol: TCI firmasından analitik saflıkta temin edilmiş olup, alkol oksidasyonu reaksiyonlarında substrat olarak kullanılmıştır.

p-Tolualdehit: Thermo scientific firmasından analitik saflıkta temin edilmiş olup, alkol oksidasyonu reaksiyonlarında substrat olarak kullanılmıştır.

p-Toluik asit: Thermo scientific firmasından analitik saflıkta temin edilmiş olup, alkol oksidasyonu reaksiyonlarında substrat olarak kullanılmıştır.

Furfuril alkol: Acros Organics firmasından analitik saflıkta temin edilmiş olup, alkol oksidasyonu reaksiyonlarında substrat olarak kullanılmıştır.

2-Furaldehit: Thermo scientific firmasından analitik saflıkta temin edilmiş olup, alkol oksidasyonu reaksiyonlarında substrat olarak kullanılmıştır.

2-Furoik asit: Acros Organics firmasından analitik saflıkta temin edilmiş olup, alkol oksidasyonu reaksiyonlarında substrat olarak kullanılmıştır.

Siklopentanol: Thermo scientific firmasından analitik saflıkta temin edilmiş olup, alkol oksidasyonu reaksiyonlarında substrat olarak kullanılmıştır.

Siklopentanon: TCI firmasından analitik saflıkta temin edilmiş olup, alkol oksidasyonu reaksiyonlarında substrat olarak kullanılmıştır.

Siklohekzanol: Sigma Aldrich firmasından analitik saflıkta temin edilmiş olup, alkol oksidasyonu reaksiyonlarında substrat olarak kullanılmıştır.

Siklohekzanon: Acros Organics firmasından analitik saflıkta temin edilmiş olup, alkol oksidasyonu reaksiyonlarında substrat olarak kullanılmıştır.

2-Hekzanol: TCI firmasından analitik saflıkta temin edilmiş olup, alkol oksidasyonu reaksiyonlarında substrat olarak kullanılmıştır.

2-Pentanon: TCI firmasından analitik saflıkta temin edilmiş olup, alkol oksidasyonu reaksiyonlarında substrat olarak kullanılmıştır.

1-Feniletanol: TCI firmasından analitik saflıkta temin edilmiş olup, alkol oksidasyonu reaksiyonlarında substrat olarak kullanılmıştır.

Asetofenon: TCI firmasından analitik saflıkta temin edilmiş olup, alkol oksidasyonu reaksiyonlarında substrat olarak kullanılmıştır.

Azot: HABAŞ'tan yüksek saflıkta (%99,99) temin edilen bu gaz kataliz deneylerinin GC analizleri sırasında hareketli faz olarak kullanılmıştır.

Kuru hava: HABAŞ'tan yüksek saflıkta (%99,99) temin edilen bu gaz kataliz deneylerinin GC cihazında FID dedektörün yakılması amacıyla kullanılmıştır.

Hidrojen: HABAŞ'tan yüksek saflıkta (%99,99) temin edilen bu gaz kataliz deneylerinin GC cihazında dedektörün yakılması amacıyla kullanılmıştır.

2.1.2.1. Uygulamada kullanılan genel laboratuvar ekipmanları

Kontak termometreli ısıtıcı manyetik karıştırıcı: LAB COMPANION firmasından temin edilmiş olup, sentez reaksiyonlarında ve katalitik reaksiyonlarda kullanılmıştır

Hassas Terazı: OHAUS firmasından temin edilmiş olup, kimyasalların tartımı amacıyla kullanılmıştır.

Erime noktası tayin cihazı: STUART firmasından temin edilmiş olup, sentezlenen ligandların ve komplekslerin erime noktasını tespit etmek için kullanılmıştır.

Evaporatör: BUCHI firmasından temin edilmiş olup, ligant ve katalizör sentezi sırasında düşük basınç altında çözücülerin uzaklaştırılması amacıyla kullanılmıştır.

Cam malzemeler: Sentezler ve Alkol Oksidasyonu sırasında kullanılmıştır.

2.1.2.2. Spektroskopik ve kromatografik cihazlar

Thermo marka (Permabond SE-54-DF-0.25, 25 m x 0.32 mm ID kolon) **Gaz Kromatografi cihazı**, katalitik reaksiyonlar sırasında ve reaksiyon sonunda substrat/ürün dönüşümlerinin analizi saptamak amacıyla kullanılmıştır.

Agilent Technologies 400 MHz NMR spektrometresi, sentezlenen ligant ve komplekslerin moleküler yapı karakterizasyonunu saptamak amacıyla kullanılmıştır.

Perkin Elmer marka FT-IR cihazı, sentezlenen ligant ve komplekslerin moleküler yapı karakterizasyonunu saptamak amacıyla kullanılmıştır.

SHIMADZU marka TCC-240A model UV-Gör. spektrofotometresi, sentezlenen ligant ve komplekslerin moleküler yapı karakterizasyonunu saptamak amacıyla kullanılmıştır.

2.2. Yöntem

Bu tez kapsamında Katalitik Alkol Oksidasyon reaksiyonlarında kullanılabilecek 3 adet benzo[d]imidazol ligandı ve 3 adet yeni bakır kompleksi sentezlenmiştir. Yapılan çalışma üç basamakta gerçekleşmiştir.

Benzo[d]imidazol ligandlarının sentezleri ve karakterizasyonları

Bakır-benzo[d]imidazol kompleks bileşiklerinin sentezleri ve karakterizasyonları

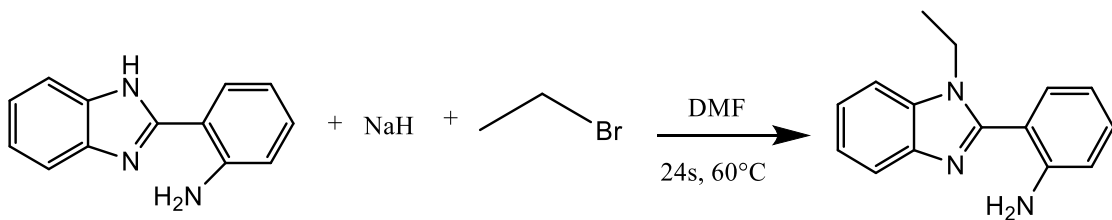
Bakır-benzo[d]imidazol komplekslerinin Alkol Oksidasyonları reaksiyonlarında katalitik çalışmaların yapılması

2.2.1. Benzo[d]imidazol ligandlarının sentezi

2.2.1.1. 2-(1-Etil-1H-benzo[d]imidazol-2-il)anilin, ligant -1 sentezi

Buz banyosu hazırlanarak içerisine 50 mL hacimli dibi yuvarlak balon yerleştirilmiştir. Balonun içerisine 15 mL (Dimetilformamid) DMF eklenmiş ardından 2-(1H-benzo[d]imidazol-2-il)anilin (1 eşd, 1000 mg, 4,5 mmol) eklenmiştir. 0°C’de 2-(1H-benzo[d]imidazol-2-il)anilin çözünmesi için manyetik balık yardımıyla karıştırılmıştır. (Sodyum hidrür) NaH (1.5 eşd., 300 mg, 18,75 mmol) parça parça eklenmiştir. Isıtıcı 60°C’ye ayarlandıktan sonra reaksiyon ısıtıcıya yerleştirilmiştir. Yarım saat karışmanın ardından bromoetan (1 eşd., 0,5292 mg, 0,0048 mmol) eklemesi yapılmış ve reaksiyon karışmaya bırakılmıştır. 24 saatin sonunda reaksiyon ortamından bir miktar numune alınarak ince tabaka kromatografisi yöntemi ile ürün dağılımına bakılmıştır. Reaksiyonun tamamlanmasının ardından, 3 kez etilasetat/su ile ekstrakte edilmiştir. Daha sonra organik faz magnezyum sülfat (MgSO₄) ile kurutulmuş ve çözücüsü evaporatörde uçurulmuştur. Ardından hedef ürün, kromatografi kolonu kurularak (Etil Asetat/Hekzan 1:9) saflaştırılmıştır. (500 mg, 2.48 mmol, %47 verim) **Erime Noktası:** 150°C **¹H-NMR (400 MHz, DMSO-*d*⁶)** δ 7.63 (dd, *J* = 13.9, 7.7 Hz, 2H, C_{Ar} -H), 7.23 (m, *J* = 16.6, 7.3 Hz, 4H, C_{Ar} -H), 6.84 (d, *J* = 8.1 Hz, 1H, C_{Ar} -H), 6.68 (t, *J* = 7.4 Hz, 1H, C_{Ar} -H), 5.66 (s, 2H, -NH₂), 4.19 (q, *J* = 7.1 Hz, 2H, -CH₂), 1.26 (t, *J* = 7.2 Hz, 3H, -CH₃). **¹³C-NMR (101.6 MHz, DMSO-*d*⁶):** δ (ppm) 152.20, 148.18, 143.06, 135.10, 130.89, 130.27, 122.59, 122.16, 119.23, 116.12, 116.09, 113.34, 111.09 (13C, C_{Ar}), 39.60 (1C, -CH₂), 15.36 (1C, -CH₃). **FT-IR (KBr, cm⁻¹):** 3400 (N-H₂), 3329-2976 (C_{Ar}-H), 1634 (C=N), 1508 (C_{Ar}-C), 750 (C-H bükülme). **UV-Gör. (DMSO):** 336, 287,50, 259,50, 205,50 nm.

Senteze ait oluşum şeması Şekil 2.1. ‘de verilmiştir.

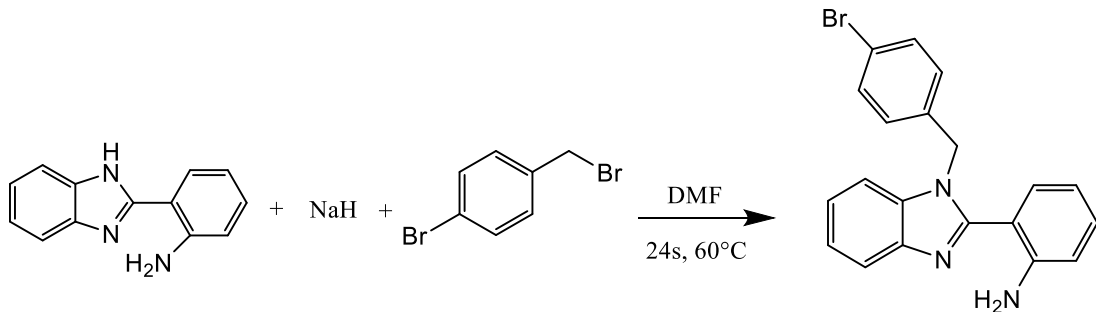


Şekil 2.1. Ligant-1'e ait oluşum reaksiyonu

2.2.1.2. 2-(1-(4-Bromobenzil)-1H-benzo[d]imidazol-2-il)anilin, ligant-2 sentezi

Buz banyosu hazırlanarak içerisine 50 mL hacimli dibi yuvarlak balon yerleştirilmiştir. Balonun içerisine 15 mL (Dimetilformamid) DMF eklenmiş ardından 2-(1H-benzo[d]imidazol-2-il)anilin (1 eşd, 1000 mg, 4,5 mmol) eklenmiştir. 0°C’de 2-(1H-benzo[d]imidazol-2-il)anilin çözünmesi için manyetik balık yardımıyla karıştırılmıştır. (Sodyum hidrür) NaH (1.5 eşd., 300 mg, 18,75 mmol) parça parça eklenmiştir. Isıtıcı 60°C’ye ayarlandıktan sonra reaksiyon ısıtıcıya yerleştirilmiştir. Yarım saat karışmanın ardından 1,4- dibromobenzen (1 eşd., 0,66 mg, $2,99 \times 10^{-3}$ mmol) eklemesi yapılmış ve reaksiyon karışmaya bırakılmıştır. 24 saatin sonunda reaksiyon ortamından bir miktar numune alınarak ince tabaka kromatografisi yöntemi ile ürün dağılımına bakılmıştır. Reaksiyonun tamamlanmasının ardından, 3 kez etilasetat/su ile ekstrakte edilmiştir. Daha sonra organik faz magnezyum sülfat (MgSO_4) ile kurutulmuş ve çözücüsü evaporatörde uçurulmuştur. Ardından hedef ürün, kromatografi kolonu kurularak (Etil Asetat/Hekzan 1:9) saflaştırılmıştır. (1370 mg, 3,6 mmol, %81 verim) **Erime Noktası:** 130°C **$^1\text{H-NMR}$ (400 MHz, $\text{DMSO-}d^6$)** δ 7.68 (d, $J = 7.6$ Hz, 1H, $\text{C}_{\text{Ar}}\text{-H}$), 7.41 (dd, $J = 22.7, 7.6$ Hz, 3H, $\text{C}_{\text{Ar}}\text{-H}$), 7.25 – 7.12 (m, 4H, v), 6.92 (d, $J = 8.1$ Hz, 2H), v, 6.83 (d, $J = 8.0$ Hz, 1H, $\text{C}_{\text{Ar}}\text{-H}$), 6.58 (t, $J = 7.4$ Hz, 1H, $\text{C}_{\text{Ar}}\text{-H}$), 5.78 (s, 2H, $-\text{CH}_2$), 5.41 (s, 2H, $-\text{NH}_2$). **$^{13}\text{C-NMR}$ (101.6 MHz, $\text{DMSO-}d^6$):** δ (ppm) 152.81, 148.27, 142.99, 136.83, 135.37, 132.04, 131.18, 130.30, 128.98, 123.00, 122.59, 120.98, 119.35, 116.30, 116.11, 112.76, 111.45 (17C, C_{Ar}), 47.42 (1C, $-\text{CH}_2$). **FT-IR (KBr, cm^{-1}):** 3468 (N-H₂), 3334-2900($\text{C}_{\text{Ar}}\text{-H}$), 1616 (C=N), 1587 ($\text{C}_{\text{Ar}}\text{-C}$), 810 (1,4-disüstitüe), 747 (C-H bükülme). **UV-Gör. (DMSO):** 338, 287, 258 nm

Senteze ait oluşum şeması Şekil 2.2. ‘de verilmiştir.

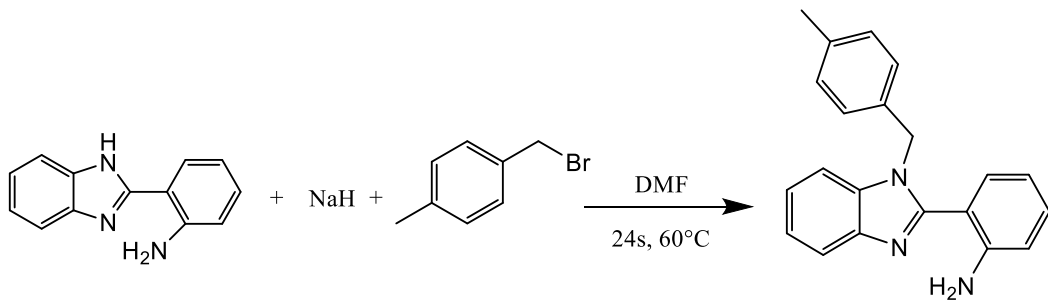


Şekil 2.2. Ligant-2’ye ait oluşum reaksiyonu

2.2.1.3. 2-(1-(4-Metilbenzil)-1H-benzo[d]imidazol-2-il)anilin, ligant-3 sentezi

Buz banyosu hazırlanarak içerisine 50 mL hacimli dibi yuvarlak balon yerleştirilmiştir. Balonun içerisine 15 mL (Dimetilformamid) DMF eklenmiş ardından 2-(1H-benzo[d]imidazol-2-il)anilin (1 eşd, 1000 mg, 4,5 mmol) eklenmiştir. 0°C’de 2-(1H-benzo[d]imidazol-2-il)anilin çözünmesi için manyetik balık yardımıyla karıştırılmıştır. (Sodyum hidrür) NaH (1.5 eşd., 300 mg, 18,75 mmol) parça parça eklenmiştir. Isıtıcı 60°C’ye ayarlandıktan sonra reaksiyon ısıtıcıya yerleştirilmiştir. Yarım saat karışmanın ardından 1-(bromometil)-4-metilbenzen(1 eşd., 0,62 mg, 2,96×10⁻³ mmol) eklemesi yapılmış ve reaksiyon karışmaya bırakılmıştır. 24 saatin sonunda reaksiyon ortamından bir miktar numune alınarak ince tabaka kromatografisi yöntemi ile ürün dağılımına bakılmıştır. Reaksiyonun tamamlanmasının ardından, 3 kez etilasetat/su ile ekstrakte edilmiştir. Daha sonra organik faz magnezyum sülfat (MgSO₄) ile kurutulmuştur ve madde kristallenmeye bırakılmıştır. (680 mg, 2,55 mmol, %48 verim) **Erime Noktası:** 126°C **¹H-NMR (400 MHz, DMSO-*d*⁶)** 7.68 (d, *J* = 6.8 Hz, 1H, C_{Ar} -H), 7.41 (dd, *J* = 22.7, 7.6 Hz, 3H, C_{Ar} -H), 7.27 – 7.10 (m, 4H, C_{Ar} -H), 6.92 (d, *J* = 8.1 Hz, 2H, C_{Ar} -H), 6.83 (d, *J* = 8.0 Hz, 1H, C_{Ar} -H), 6.58 (t, *J* = 7.4 Hz, 1H, C_{Ar} -H), 5.78 (s, 2H, -CH₂), 5.41 (s, 2H, -NH₂), 2.19 (s, 3H, -CH₃). **¹³C-NMR (101.6 MHz, DMSO-*d*⁶):** δ (ppm) 152.83, 148.33, 143.03, 137.07, 135.46, 134.34, 131.08, 130.29, 129.71, 126.70, 122.82, 122.43, 119.27, 116.30, 116.04, 112.91, 111.55 (17C, C_{Ar}), 47.80 (1C, CH₂), 21.05 (1C, CH₃). **FT-IR (KBr, cm⁻¹):** 3444 (N-H₂), 3339-2882 (C_{Ar}-H), 1618 (C=N), 1512-1450 (C_{Ar}-C), 806 (1,4-disüstitüe), 746 (C-H bükülme). **UV-Gör. (DMSO):** 335, 290, 287, 259 nm.

Senteze ait oluşum şeması Şekil 2.3. ‘de verilmiştir.



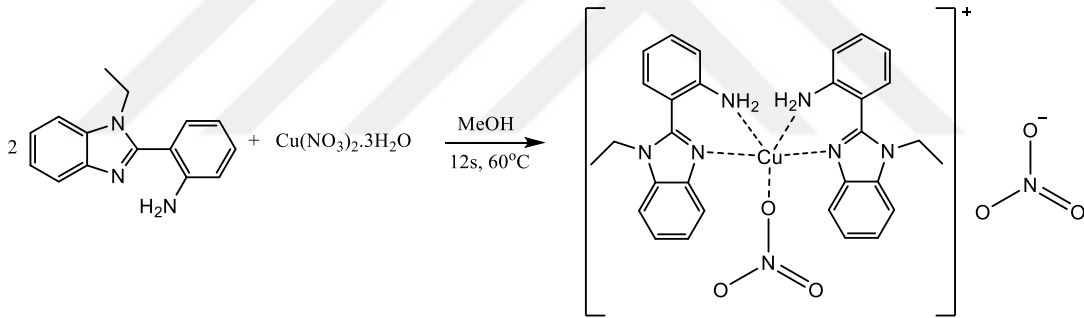
Şekil 2.3. Ligant-3 ‘e ait oluşum reaksiyonu

2.2.2. Bakır- benzoimidazol komplekslerinin sentezi

2.2.2.1. $[Cu(\text{Ligant-1})_2(\text{NO}_3)](\text{NO}_3)$, kompleks-1 sentezi

Dibi yuvarlak ve 50 mL hacimli balonun içersine 10 mL metanol eklenerek ısıtıcının 60°C'ye ulaşması sağlanmıştır. İçersine Ligant-1'in katısı (2 eşd., 200 mg, 1,68 mmol) eklenerek çözünmesi için karıştırıcıda 10 dakika bırakılmıştır. Daha sonra bir beherin içersinde Bakır(II) nitrat trihidrat katısı (1 eşd., 110 mg, 0,58 mmol) bir 10 mL metanol ile çözülmüştür. Çözünen metal tuzu damla damla ligandın bulunduğu balonun içersine aktarılmış ve reaksiyon 12 saat boyunca 60 °C'de karışmaya bırakılmıştır. Reaksiyon sonunda çözelti mavi bant süzgeç kâğıdı ile süzölmüş ve kristallenmeye bırakılmıştır. Bir hafta sonunda koyu yeşil kristaller elde edilmiştir. (270,8 mg, 0,409 mmol, %49 verim) **Erime noktası:** 171°C **FT-IR (KBr, cm⁻¹):** 3396 (N-H₂), 3192-2977 (C_{Ar}-H), 1618 (C=N), 1482 (C_{Ar}-C), 749 (C-H bükölme), M-N (535). **UV-Gör. (DMSO):** 286, 259, 242, 235 nm.

Senteze ait reaksiyon şeması Şekil 2.4'te verilmiştir



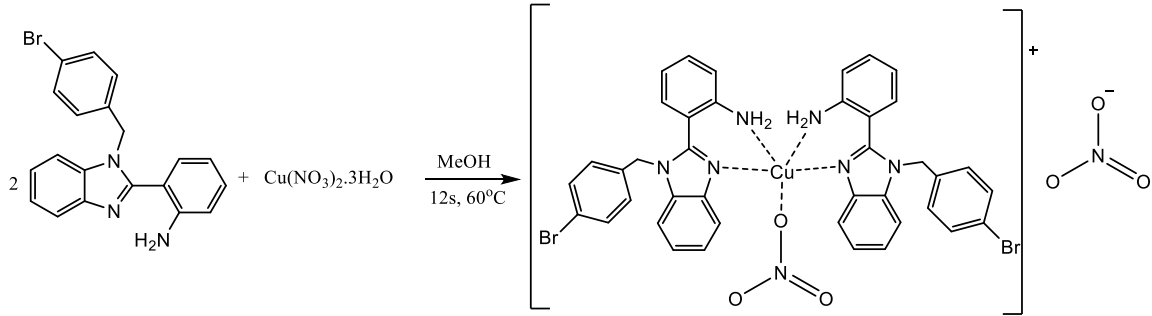
Şekil 2.4. Kompleks-1 sentezine ait reaksiyon şeması

2.2.2.2. $[Cu(\text{Ligant-2})_2(\text{NO}_3)](\text{NO}_3)$, kompleks-2 sentezi

Dibi yuvarlak ve 50 mL hacimli balonun içersine 10 mL metanol eklenerek ısıtıcının 60°C'ye ulaşması sağlanmıştır. İçersine Ligant-2 katısı (2 eşd., 200 mg, 1,05 mmol) eklenerek çözünmesi için karıştırıcıda 10 dakika bırakılmıştır. Daha sonra bir beherin içersine Bakır (II) nitrat trihidrat katısı (1 eşd., 62 mg, 0,16 mmol) eklenerek 10 mL metanol ile çözülmüştür. Çözünen metal tuzu damla damla ligandığın bulunduğu balonun içersine aktarılmış ve reaksiyon 12 saat boyunca 60 °C'de karışmaya bırakılmıştır. Reaksiyon sonunda çözelti mavi bant süzgeç kâğıdı ile süzölmüş ve kristallenmeye bırakılmıştır. Kristal oluşumu gözlenmemiştir. (168 mg, 0,177 mmol, %34 verim) **Erime Noktası:** 176°C **FT-IR (KBr, cm⁻¹):** 3410 (N-H₂), 3192-2859 (C_{Ar}-

H), 1616 (C=N), 1484 (C_{Ar}-C), 746 (C-H bükülme), M-N (527). **UV-Gör. (DMSO):** 333, 288, 258 nm.

Senteze ait reaksiyon şeması Şekil 2.5'te verilmiştir.

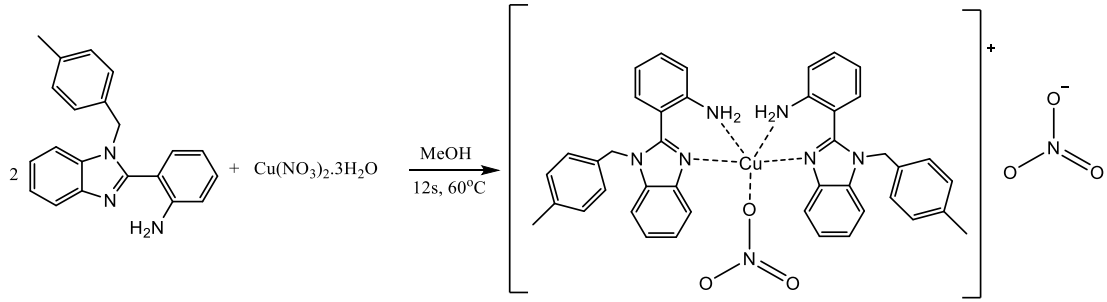


Şekil 2.5. Kompleks-2 sentezine ait sentez şeması

2.2.2.3. [Cu(Ligant-3)₂(NO₃)](NO₃), kompleks-3 sentezi

Dibi yuvarlak ve 50 mL hacimli balonun içerisine 10 mL metanol eklenerek ısıtıcının 60°C'ye ulaşması sağlanmıştır. İçerisine Ligant-3 katısı (2 eşd., 200 mg, 1,276 mmol) eklenerek çözünmesi için karıştırıcıda 10 dakika bırakılmıştır. Daha sonra bir beherin içerisine Bakır (II) nitrat trihidrat katısı (1 eşd., 74 mg, 0,236 mmol) eklenerek 10 mL metanol ile çözülmüştür. Çözünen katı damla damla balonun içerisine aktarılmıştır ve reaksiyon başlatılmıştır. Çözünen metal tuzu damla damla ligandın bulunduğu balonun içerisine aktarılmış ve reaksiyon 12 saat boyunca 60 °C'de karışmaya bırakılmıştır. Reaksiyon sonunda çözelti mavi bant süzgeç kâğıdı ile süzölmüş ve kristallenmeye bırakılmıştır. Kristal oluşumu gözlenmemiştir. (220 mg, 0,27 mmol, %42 verim) **Erime Noktası:** 172°C **FT-IR (KBr, cm⁻¹):** 3432 (N-H₂), 3192 (C_{Ar}-H), 1616 (C=N), 1515 (C_{Ar}-C), 749 (C-H bükülme), M-N (540). **UV-Gör. (DMSO):** 326, 287, 259, 249 nm.

Senteze ait reaksiyon şeması Şekil 2.6'da verilmiştir.



Şekil 2.6. Kompleks-3 sentezine ait reaksiyon şeması

2.2.3. Katalitik alkol oksidasyonu reaksiyonu prosedürü

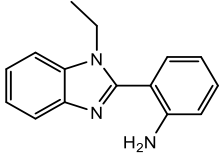
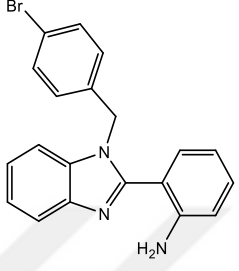
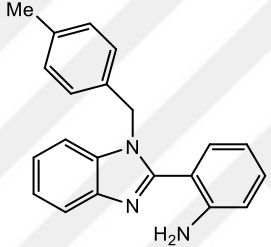
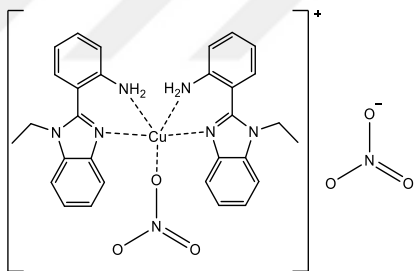
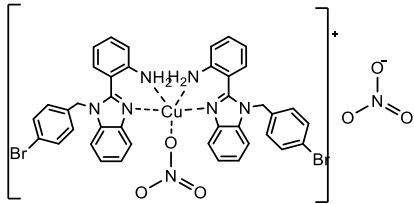
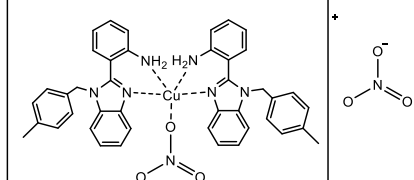
Sentezlenen ve karakterizasyonları başarılı bir şekilde tamamlanan 3 farklı bakır komplekslerinin katalitik etkinlikleri çeşitli alkollerin oksidasyon reaksiyonları üzerinde test edilmiştir. Genel bir katalitik reaksiyonda, substrat/katalizör oranlarına (100, 200, 300) göre değişen primer ve sekonder alkollerle (benzil alkol, 4-bromobenzil alkol, 4-metoksibenzil alkol, 4-metilbenzil alkol, furfural alkol, 1-feniletanol, siklopentanol, 2-heksanol, sikloheksanol) hesaplanan miktarlarda oksidant, bakır katalizörü ve 4 mL’lik çözücü (su, asetonitril, toluen, metanol, etanol, 1,4-dioksolan, kloroform, THF, DMF) denemesinden sonra reaksiyonda farklı sıcaklıklarda (20°C , 40°C ve 60°C) 24 saat boyunca reaksiyonlar devam etmiştir. 2, 4, 6 ve 24 saat alınan numuneler gaz kromatografisi (GC) cihazında analiz edilerek substrat ve ürünlerin dönüşüm oranları tespit edilmiştir. Elde edilen veriler ve tabloları bulgular bölümünde ayrıntılı bir şekilde verilmiştir.

3. BULGULAR VE TARTIŞMA

Bu tez çalışmasında sentezlenen tüm bileşiklerin yapı karakterizasyonları, Erime Noktası, Manyetik Duyarlılık, FT-IR, UV-Gör, ^1H -NMR, ^{13}C -NMR, X-Işınları Tek Kristal Spektroskopisi yöntemleriyle tayin edilmiştir. Bileşiklerin; ^1H -NMR, ^{13}C -NMR spektrumlarındaki kimyasal kaymalar, yarımla sabitleri ve ^1H -NMR spektrumlarındaki pik alanları yapıdaki hidrojen ve karbon atomlarının sayıları ve bulundukları konum hakkında yol göstermiştir. Analizler sonucunda, sentezlerin hedeflenen yapıda oluşup oluşmadığı belirlenmiştir. Ayrıca Katalitik Alkol Oksidasyon reaksiyonu uygulamalarında reaksiyon ortamından alınan 2, 4, 6 ve 24. saatlik toplam 4 adet numune alınarak gaz kromatografi cihazı ile analiz edilmesi sonucunda ortaya çıkan veriler sentezlenen komplekslerin katalitik etkinlikleri ile ilgili sonuçlar ortaya çıkarmıştır. Sentezlenen kompleks katalizörlerin katalitik aktivitelerin belirlenmesi sırasında elde edilen veriler ilgili bölümlerde detaylı bir şekilde anlatılmıştır. Sentezlenen ligandların ve komplekslerin karakterizasyonları aşamasında kullanılan spektroskopik analiz verilerine ait cihaz çıktıları ise EKLER kısmında verilmiştir.

3.1. Sentez Reaksiyonlarında Elde Edilen Bileşiklerin Karakterizasyonları

Tablo 3.1. Sentezlenen liganlar ve komplekslerin yapılarına ait bilgiler

Madde kodu	Açık formülü	Kapalı formülü	M _A (g/mol)
Ligant-1		C ₁₅ H ₁₅ N ₃	237,31
Ligant-2		C ₂₀ H ₁₆ BrN ₃	378,27
Ligant-3		C ₂₁ H ₁₉ N ₃	313,40
Kompleks-1		C ₃₀ H ₃₀ CuN ₈ O ₆	661,17
Kompleks-2		C ₄₀ H ₃₂ Br ₂ CuN ₈ O ₆	944,10
Kompleks 3		C ₄₂ H ₃₈ CuN ₈ O ₆	814,36

3.1.1. Ligant-1'in karakterizasyon çalışmaları

FT-IR analizi:

Ligant-1'e ait FT-IR spektrumu EK-13'de verilmiştir. Bileşiğe ait seçilen bazı pikler Tablo 3.2'de verilmiştir.

Tablo 3.2. Ligant-1'e ait FT-IR verileri

Molekül	νNH_2	$\nu\text{C}_{\text{Ar}}\text{-H}$	$\nu\text{C}=\text{N}$	$\nu\text{C-C}_{\text{Ar}}$	$\nu\text{C-H}$ (bükülme)
Ligant-1	3400	3329-2976	1634	1508	750

Ligant-1'in FT-IR spektrumuna ait bazı karakteristik pikler Tablo 3.2.'de verilmiştir. Ligandın spektrumu $4000\text{-}400\text{ cm}^{-1}$ aralığında KBr (potasyum bromür) tableti hazırlanarak kaydedilmiştir. Ligant-1'e ait -NH_2 gerilme pikleri 3400 cm^{-1} 'de gözlenmiştir. Aromatik C-H titreşim pikleri $3329\text{-}2976\text{ cm}^{-1}$ aralığında gözlenmiştir (Hatam ve ark., 2020). 1634 cm^{-1} 'de gözlenen pik C=N gerilmesine (Banerjee ve ark., 2014), 1508 cm^{-1} arasında görülen orta şiddetli piklerin aromatik halka C=C gerilmesine ve 750 cm^{-1} 'de gözlenen pikin ise C-H bükülmesine ait olduğu tespit edilmiştir (Erdik, 1993).

Nükleer Manyetik Rezonans (NMR) analizleri:

Ligant-1'e ait $^1\text{H-NMR}$ ve $^{13}\text{C-NMR}$ spektrumları EK-1 ve EK-2'de yer almaktadır. 2-(1-etil-1H-benzo[d]imidazol-2-il)anilin, (Ligant-1) bileşiği için $^1\text{H-NMR}$ spektrumu DMSO- d_6 çözücüsü içerisinde alınmıştır. Yapılan analiz sonucunda, benzimidazol halkasına 1. konumdan bağlı süstitüe etil grubunda bulunan -CH_3 'e ait proton pikleri 1.26 ppm 'de triplet pik olarak, $\text{-CH}_2\text{-}$ protonları ise komşu karbonun (-CH_3) üzerinde bulunan hidrojen sayısından dolayı quartet pik olarak 4.18 ppm 'de tespit edilmiştir. Anilin halkasında bulunan (-NH_2) protonları ise singlet pik olarak 5.66 ppm 'de gözlenmiştir. Ligandın yapısında 2 adet benzen halkası vardır. Benzen halkalarına ait aromatik protonlar 7.63 ppm 'de dubletin dubleti olarak 7.23 'te multiplet pik olarak, 6.84 ppm 'de dublet pik olarak ve 6.68 ppm 'de triplet pik olarak gözlenmiştir. Yapıda 15 proton yer almaktadır ve yapılan integrasyon sonucunda proton sayılarında tutarlılık tespit edilmiştir.

Ligant-1 için $^{13}\text{C-NMR}$ spektrumu DMSO- d_6 çözücü içine alınmıştır. Ligandın yapısı incelendiğinde, imidazol halkasında iki adet elektronegatif azot atomu arasında kalan karbon atomu 152.20 ppm 'de gözlenmiştir. Anilin halkasında bulunan C-N karbonu

148.18 ppm’de gözlenmiştir. İmidazol halkasının 4. ve 5. konumdan bağlanan benzen halkasında azot atomuna komşu karbon atomları 143.06 ppm (4. konum) ve 135.06 ppm’de (5. konum) gözlenmiştir. Ligandın yapısında bulunan 2 benzen halkasına ait aromatik karbon pikleri 111.09-135.10 ppm aralığında gözlenmiştir. Benzimidazol halkasına süstitüe olan etil grubuna ait -CH₂- karbonu 39.60 ppm’de tespit edilmiştir. Aynı şekilde etil grubuna -CH₃ karbonu ise 15.36 ppm’de gözlenmiştir. Ligant-1’in NMR spektrumuna bakıldığında beklenildiği gibi 15 adet karbon sinyali tespit edilmiştir.

UV-Gör. analizi

Ligant-1’e ait UV-Gör. spektrumları EK-19’da yer almaktadır.

Tablo 3.3. Ligant-1’e ait UV-Gör. spektrumu değerleri

Madde	λ_{max} (nm)	Absorbans
Ligant-1	336.00	0.479
	287.50	0.860
	259.50	0.988
	205.50	0.368

Sentezlenen ligandın UV-Gör. spektrumu DMSO (Dimetilsülfoksit) içerisinde 200-800 nm aralığında kaydedilmiştir. Benzimidazol halkasındaki ortaklanmamış elektrona sahip olan azot atomu bağ yapmayan elektronlara sahiptir ve molekülde n- π^* geçişlerine neden olmaktadır (Sertekin, 2009). Sentezlenen Ligant-1 için yapılan analiz sonucu 4 adet absorbans piki gözlenmiştir. Absorbans pikleri sırasıyla; 205.50, 287.50, 336 nm olarak gözlenmiştir. 336.00 nm’de gözlenen geçişin n $\rightarrow\pi^*$; 205.50, 259.50, 287.50 nm’de olan geçişlerin ise daha yüksek enerjili olmasından dolayı $\pi\rightarrow\pi^*$ geçişlerine ait olduğu düşünülmektedir.

3.1.2. Ligant-2’nin karakterizasyon çalışmaları

FT-IR analizi:

Ligant-2’e ait FT-IR spektrumu EK-14’te verilmiştir.

Tablo 3.4. Ligant-2’e ait FT-IR verileri

Molekül	ν_{NH_2}	$\nu_{\text{C}_{\text{Ar}}-\text{H}}$	$\nu_{\text{C}=\text{N}}$	$\nu_{\text{C}-\text{C}_{\text{Ar}}}$	1,4-disüstitüe	$\nu_{\text{C}-\text{H}}$ (bükülme)
Ligant-2	3468	3334-2900	1616	1587	810	747

Ligant-2’in FT-IR spektrumuna ait bazı karakteristik pikler Tablo 3.4.’de verilmiştir. Ligandın spektrumu 4000-400 cm⁻¹ aralığında KBr (potasyum bromür) tableti

hazırlanarak kaydedilmiştir. Ligant-2'ye ait -NH₂ gerilme pikleri 3468 cm⁻¹'de gözlenmiştir. Benzimidazol absorpsiyon spektrumuna ait az şiddetli pikler ve aromatik C-H gerilme pikleri 3334-2900 cm⁻¹ aralığında gözlenmiştir. 1616 cm⁻¹'de gözlenen pik C=N gerilmesine, 1587 cm⁻¹ arasında görülen orta şiddetli piklerin aromatik halka C=C gerilmesine, 747 cm⁻¹'de gözlenen pikin C-H bükülmesine ve 810 cm⁻¹'de gözlenen orta şiddetli pikin ise benzen halkasındaki 1,4 disüstitüe'nin varlığına ait olduğu tespit edilmiştir (Erdik, 1993).

Nükleer Manyetik Rezonans (NMR) analizleri:

Ligant-2'ye ait ¹H-NMR ve ¹³C-NMR spektrumları EK-3 ve EK-4'te yer almaktadır. 2-(1-(4-bromobenzil)-1*H*-benzo[*d*]imidazol-2-il)anilin, (Ligant-2) bileşiği için ¹H-NMR spektrumu DMSO-*d*₆ çözücüsü içerisinde alınmıştır. İmidazol halkasına 1. konumdan bağlı -CH₂- protonlarına ait singlet pik 5.41'de gözlenmiştir. 5.78 ppm'de gözlemlenen singlet pik ise anilin halkasındaki -NH₂ protonlarına aittir. Benzimidazol, anilin ve 1,4-disüstitüe benzen halkalarına ait aromatik proton pikleri 6.58-7.68 ppm arasında gözlenmektedir. Yapıda 16 proton bulunmaktadır, yapılan integrasyon sonucunda 16 proton piki olduğu tespit edilmiştir.

Ligant-2 için ¹³C-NMR spektrumu DMSO-*d*₆ çözücü içerisine alınmıştır. Ligandın yapısı incelendiğinde, imidazol halkasının 2. konumunda bulunan karbon atomu sinyali 152.81 ppm'de gözlenmiştir. Anilin halkasında bulunan -C-N- karbonu sinyali 148.27 ppm'de gözlenmiştir. İmidazol halkasına bağlı bulunan benzenin azot atomuna komşu karbon atomları 142.99 ppm (4. konum) ve 136.83 ppm'de (5. konum) gözlenmiştir (Pilyugin vd., 2006; Sırım, 2019) Alifatik bölgede 47.42 ppm'de gözlenen singlet pikin -CH₂- karbonuna ait olduğu tespit edilmiştir. Benzimidazol halkasına 1. konumundan bağlı 1,4-disüstitüe benzen halkasında 2 adet karbon atomunun aynı kimyasal çevreye ait yani simetrik olduğu bilinmektedir. Bunun sonucu olarak toplamda 18 adet karbon piki gözlenmiştir.

UV-Gör. analizi

Ligant-2'ye ait UV-Gör. spektrumu EK- 20'de yer almaktadır.

Tablo 3.5. Ligant-2'ye ait UV-Gör. spektrumu değerleri

Madde	$\lambda_{\max}$ (nm)	Absorbans
Ligant-2	338	0.436
	287	0.549
	258	0,951

Sentezlenen ligandın UV-Gör. spektrumu DMSO (Dimetilsülfoksit) içerisinde 200-800 nm aralığında kaydedilmiştir. Yapılan analiz sonucunda 3 adet absorbans piki gözlenmiştir. Gözlenen maksimum absorbans pikleri 258, 287, 338 nm olarak Tablo 3.5'te verilmiştir. Benzimidazol halkasındaki ortaklanmamış elektrona sahip olan azot atomu bağ yapmayan elektronlara sahiptir ve molekülde $n-\pi^*$ geçişlerine neden olmaktadır. 338 nm'de gözlenen pikin $n-\pi^*$ geçişine; 287 ve 258 nm'de gözlenen maksimum absorbans piklerinin ise daha yüksek enerjili olmasından dolayı $\pi \rightarrow \pi^*$ geçişlerine ait olduğu düşünülmektedir.

3.1.3. Ligant-3'ün karakterizasyon çalışmaları

FT-IR analizi:

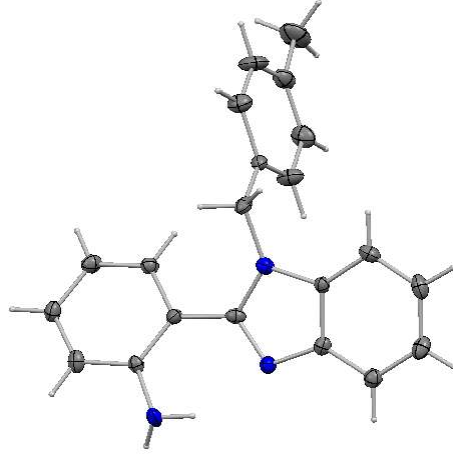
Ligant-3'e ait FT-IR spektrumu EK-15 'de verilmiştir.

Tablo 3.6. Ligant-3'e ait FT-IR verileri

Molekül	ν_{NH_2}	$\nu_{\text{C}_{\text{Ar}}-\text{H}}$	$\nu_{\text{C}=\text{N}}$	$\nu_{\text{C}-\text{C}_{\text{Ar}}}$	1,4-disüstitüe	$\nu_{\text{C}-\text{H}}$ (bükülme)
Ligant-3	3444	3339-2882	1618	1512-1450	806	746

Ligant-3'ün FT-IR spektrumuna ait bazı karakteristik pikler Tablo 3.6.'da verilmiştir. Ligandın spektrumu $4000-400 \text{ cm}^{-1}$ aralığında KBr (potasyum bromür) tableti hazırlanarak kaydedilmiştir. Ligant-2'ye ait $-\text{NH}_2$ gerilme pikleri 3444 cm^{-1} 'de gözlenmiştir. Benzimidazol absorpsiyon spektrumuna ait az şiddetli pikler ve aromatik C-H gerilme pikleri $3339-2882 \text{ cm}^{-1}$ aralığında gözlenmiştir. 1618 cm^{-1} 'de gözlenen pik C=N gerilmesine, $1512-1450 \text{ cm}^{-1}$ arasında görülen orta şiddetli piklerin aromatik halka C=C gerilmesine, 746 cm^{-1} 'de gözlenen pikin C-H bükülmesine ve 806 cm^{-1} 'de gözlenen orta şiddetli pikin ise benzen halkasındaki 1,4 disüstitüe'nin varlığına ait olduğu tespit edilmiştir (Erdik, 1993).

X-ışınları Tek Kristal analizi



Şekil 3.1. Ligant-3'e ait x-ışınları tek kristal analizi

Tablo 3.7. Ligant-3'e ait kristal parametreleri

Empirical formula	C ₂₇ H ₁₉ N ₃
Formula weight	313.89
Temperature/K	273.15
Crystal system	orthorhombic
Space group	Pna2 ₁
a/Å	12.4543(17)
b/Å	8.0755(11)
c/Å	33.715(5)
α /°	90
β /°	90
γ /°	90
Volume/Å ³	3390.8(8)
Z	8
$\rho_{\text{calc}}/\text{cm}^{-3}$	1.230
μ/mm^{-1}	0.074
F(000)	1332.0
Crystal size/mm ³	0.16 × 0.13 × 0.1
Radiation	MoK α (λ = 0.71073)
2 θ range for data collection/°	4.832 to 52.874
Index ranges	-15 ≤ h ≤ 15, -9 ≤ k ≤ 10, -42 ≤ l ≤ 42
Reflections collected	35827
Independent reflections	6827 [R _{int} = 0.0964, R _{sigma} = 0.1031]
Data/restraints/parameters	6827/1/437
Goodness-of-fit on F ²	1.039
Final R indexes [I > 2 σ (I)]	R ₁ = 0.0895, wR ₂ = 0.2178
Final R indexes [all data]	R ₁ = 0.1467, wR ₂ = 0.2492
Largest diff. peak/hole / e Å ⁻³	0.33/-0.31
Flack parameter	-2(8)

Nükleer Manyetik Rezonans (NMR) analizleri:

Ligant-3'e ait ¹H-NMR ve ¹³C-NMR spektrumları EK-5 ve EK-6'da yer almaktadır. 2-(1-(4-metilbenzil)-1H-benzo[d]imidazol-2-il)anilin (Ligant-3) bileşiği için ¹H-NMR spektrumu DMSO-*d*₆ çözücüsü içerisinde alınmıştır. Yapılan karakterizasyon sonucunda, 2.19 ppm'de -CH₃ protonlarına ait singlet sinyal tespit edilmiştir. İmidazol halkasına 1. konumdan bağlı -CH₂- protonlarına ait singlet pik 5.39'de gözlenmiştir. 5.82 ppm'de gözlenen singlet pik ise anilin halkasında bulunan -NH₂ protonlarına ait olduğu tespit edilmiştir. Ligandın yapısına bakıldığında 3 adet benzen halkası görülmektedir. Benzimidazol, anilin ve 1,4-disüstitüe benzen halkalarına ait proton pikleri 6.58-7.67

ppm arasında aromatik bölgede tespit edilmiştir. İntegrasyon sonucunda yapıyla uyumlu olarak 19 proton tespit edilmiştir.

Ligant-3 için ^{13}C -NMR spektrumu DMSO- d_6 çözücü içerine alınmıştır. Ligandın yapısı incelendiğinde, imidazol halkasının 2. konumunda yer alan karbon atomu 152.83 ppm'de gözlenmiştir. Anilin halkasındaki NH_2 ' nin bağlı olduğu karbon atomu 148.33 ppm'de tespit edilmiştir. İmidazol halkasında bulunan benzenin azot atomuna komşu karbon atomları 143.03 ppm (4. konum) ve 137.07 ppm'de (5. konum) gözlenmiştir. Alifatik bölgede 47.41 ppm'de gözlenen singlet pikin $-\text{CH}_2-$ karbonuna ait olduğu görülmüştür. 21.05 ppm'de gözlenen singlet karbon pikin metil ($-\text{CH}_3$) karbonuna ait olduğu tespit edilmiştir. Benzimidazol halkasına 1. konumundan bağlı 1,4-disüstitüe benzen halkasında 2 adet karbon atomunun aynı kimyasal çevreye ait yani simetrik olduğu bilinmektedir. Bunun sonucu olarak toplamda 19 adet karbon piki gözlenmiştir.

UV-Gör. analizi

Ligant-3'e ait UV-Gör. spektrumu EK-21'de verilmiştir.

Tablo 3.8. Ligant-3'e ait UV-Gör. spektrumu değerleri

Madde	λ_{max} (nm)	Absorbans
Ligant-3	335	0,518
	290	0,532
	287	0,756
	259	1,008

Sentezlenen ligandın UV-Gör. spektrumu DMSO (Dimetilsülfoksit) içerisinde 200-800 nm aralığında kaydedilmiştir. Yapılan analiz sonucunda 4 adet absorbans piki gözlenmiştir. Gözlenen maksimum absorbans pikleri 259, 287, 290, 335 nm olarak Tablo 3.8'de verilmiştir. Benzimidazol halkasındaki ortaklanmamış elektrona sahip olan azot atomu bağ yapmayan elektronlara sahiptir ve molekülde $n-\pi^*$ geçişlerine neden olmaktadır. 335 nm'de gözlenen pikin $n-\pi^*$ geçişine; 259, 287, 290 nm'de gözlenen maksimum absorbans piklerinin ise daha yüksek enerjili olmasından dolayı $\pi \rightarrow \pi^*$ geçişlerine ait olduğu düşünülmektedir.

3.1.4. Kompleks-1'in karakterizasyon çalışmaları

Manyetik duyarlılık ölçümleri:

Her üç kompleksin de manyetik duyarlılık analizleri Evans metoduna göre yapılmıştır. Numuneler özel ölçüm tüplerine 1-2 cm yüksekliğine kadar doldurulmuş ve Gouy Terazisi ile ölçümler alınmıştır. Ardından elde edilen sayısal veriler aşağıdaki eşitlikler yardımıyla deneysel ve teorik manyetik moment değerleri olarak hesaplanmıştır.

$$X_g = \frac{C_{ter} \times l \times (R - R_o)}{10^9 \times m}$$

Eşitlik 1.1.

X_g = gram duyarlılık

l = numune yüksekliği (cm)

m = numunenin ağırlığı (g)

R_o = boş tüp için okunan değer

R = dolu tüp için okunan değer

C_{ter} = terazinin kalibrasyon sabiti ($C=0,924$)

$$X_M = X_g \times M_A$$

Eşitlik 1.2.

M_A = numunenin molekül ağırlığı

X_M = molar duyarlılık

$$\mu = 2,828 \sqrt{X_M \times T}$$

Eşitlik 1.3.

μ = manyetik moment (Bohr Manyetonu, BM)

T = mutlak sıcaklık (K)

Teorik manyetik moment hesabı için ise;

$$\mu_s = \sqrt{n \times (n + 2)}$$

Eşitlik 1.4.

μ_s = spin manyetik moment (BM)

n = tek elektron sayısı

[Cu(Ligant-1)₂(NO₃)](NO₃) kompleksine ait teorik ve deneysel manyetik duyarlılık değerleri Tablo 3.9'de verilmiştir.

Tablo 3.9. [Cu(Ligant-1)₂(NO₃)](NO₃) kompleksine ait manyetik duyarlılık değerleri

	d^x	n	Teorik μ_s (BM)	Deneysel μ_s (BM)	Manyetizma
Kompleks-1	d^9	1	1.73	1.29	Paramanyetik

[Cu(Ligant-1)₂(NO₃)](NO₃) kompleksinin Cu²⁺ metal iyonu d^9 elektron dizilişine sahiptir. Deneysel spin manyetik moment değeri 1.29 olarak tespit edilmiştir. Bu durum,

merkez atom elektronlarının tamamının eşleşmediği, 1 tane ortaklanmamış elektrona sahip olduğunu ve kompleksin paramanyetik özellikte olduğunu göstermektedir.

FT-IR analizi:

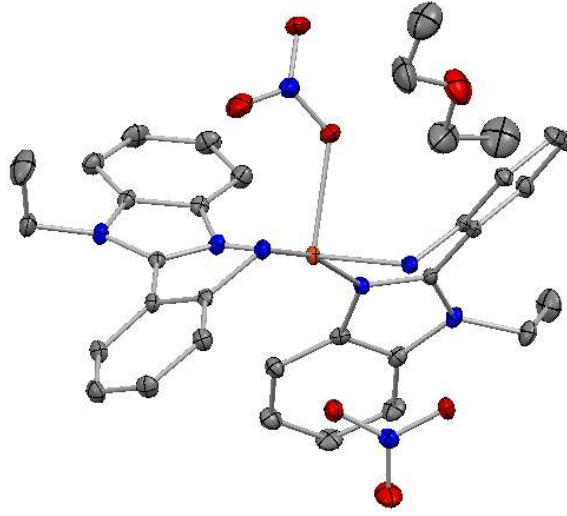
Kompleks-1'e ait FT-IR spektrumu EK-16 'da verilmiştir. Bileşiğe ait seçilen bazı pikler Tablo 3.10'da verilmiştir.

Tablo 3.10. $[Cu(Ligant-1)_2(NO_3)](NO_3)$ kompleksine ait FT-IR verileri

Molekül	νNH_2	$\nu C_{Ar}-H$	$\nu C=N$	$\nu C-C_{Ar}$	$\nu C-H$ (bükülme)	$\nu M-N$
Kompleks-1	3396	3192-2977	1618	1482	749	535

Ligandın anilin azotunun metalle doğrudan koordine olmasıyla serbest liganda ait 3400 cm^{-1} 'de gözlenen $-NH_2$ pikin şiddetinde zayıflama ve kayma tespit edilmiştir (3396 cm^{-1}). $3192-2977\text{ cm}^{-1}$ 'de düşük şiddetli aromatik C-H gerilme titreşimlerine ait pikler, 1618 cm^{-1} 'de azometin (C=N) bağına ait orta şiddetli gerilme titreşim frekansı pikleri, 1482 cm^{-1} 'de orta şiddetli C-C_{Ar} (aril halkası) titreşim frekansı pikleri tespit edilmiştir (Yılmaz, 2011). Buna ek olarak, 749 cm^{-1} de gözlenen keskin pikin C-H alifatik bükülme pikine ait olduğu tespit edilmiştir. Bakır metaline koordine olduğu tespit edilen ve serbest ligantta gözlemlenmeyen Cu-N karakteristik piki 535 cm^{-1} 'de tespit edilmiştir (Hatam vd., 2020). Sonuç olarak, merkez atomun her iki azot atomundan da koordine olduğu tespit edilmiştir (Demetgül vd., 2009).

X-ışınları Tek Kristal Analizi:



Şekil 3.2. $[Cu(\text{Ligant-1})_2(\text{NO}_3)](\text{NO}_3)$ kompleks-1'e ait x-ışınları tek kristal analizi

Tablo 3.11. $[Cu(\text{Ligant-1})_2(\text{NO}_3)](\text{NO}_3)$ kompleks-1'e ait kristal parametreleri

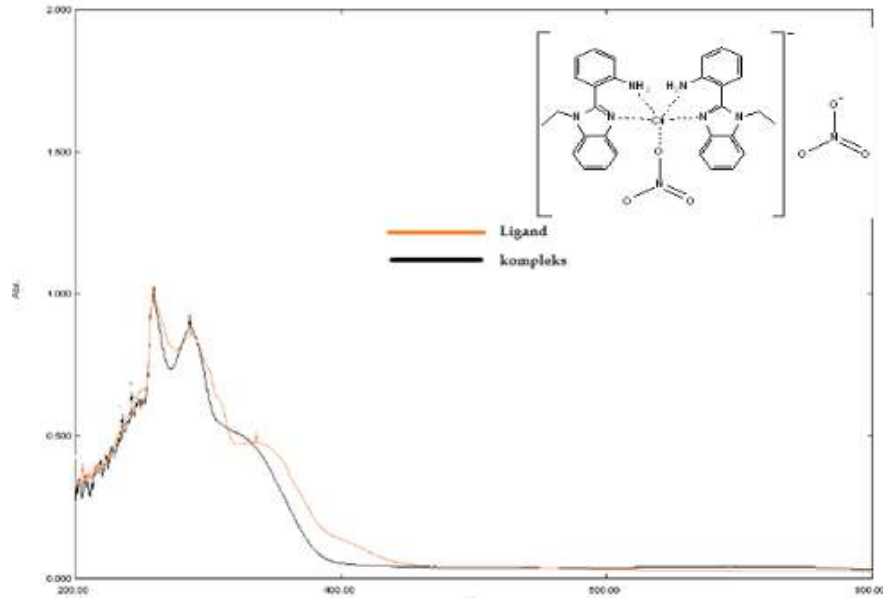
Empirical formula	$\text{C}_{34}\text{H}_{40}\text{CuN}_8\text{O}_7$
Formula weight	736.28
Temperature/K	293(2)
Crystal system	monoclinic
Space group	$\text{P2}_1/\text{c}$
a/Å	9.9713(7)
b/Å	11.2601(9)
c/Å	31.044(2)
$\alpha/^\circ$	90
$\beta/^\circ$	92.368(3)
$\gamma/^\circ$	90
Volume/Å ³	3482.6(5)
Z	4
$\rho_{\text{calc}}/\text{g}/\text{cm}^3$	1.404
μ/mm^{-1}	0.687
F(000)	1540.0
Crystal size/mm ³	0.14 × 0.08 × 0.07
Radiation	MoK α ($\lambda = 0.71073$)
2 θ range for data collection/ $^\circ$	3.848 to 51
Index ranges	$-12 \leq h \leq 12, -13 \leq k \leq 13, -37 \leq l \leq 37$
Reflections collected	84257
Independent reflections	6470 [$R_{\text{int}} = 0.0902, R_{\text{sigma}} = 0.0498$]
Data/restraints/parameters	6470/0/455
Goodness-of-fit on F^2	1.064
Final R indexes [$I \geq 2\sigma(I)$]	$R_1 = 0.0567, wR_2 = 0.1046$
Final R indexes [all data]	$R_1 = 0.0867, wR_2 = 0.1163$
Largest diff. peak/hole / e Å ⁻³	0.37/-0.39

Nükleer Manyetik Rezonans (NMR) analizleri:

Kompleks-1'e ait ^1H -NMR spektrumu EK-7 yer almaktadır. $[\text{Cu}(\text{Ligant-1})_2(\text{NO}_3)](\text{NO}_3)$ kompleksi için ^1H -NMR spektrumu $\text{DMSO-}d_6$ çözücüsü içerisinde alınmıştır. Paramanyetik bileşiklerin NMR analizleri elektronik etkileşimlerden kaynaklı olarak genellikle zayıf sinyal vermektedir (Kumar ve Vishnu, 2020). Dolayısı ile, kompleks-1'in paramanyetik olması (Tablo 3.9), elde edilen spektrumunun zayıf sinyaller vermesine neden olmaktadır. Ancak yine de ligandın koordine olması sonucunda liganda ait karakteristik pikler spektrumdan tespit edilmektedir. Serbest liganda ait $-\text{NH}_2$ protonlarının kimyasal kayma değeri 5.66 ppm'de gözlenmişken, azot atomu üzerinden koordinasyon sonrasında bu pikler 5.87 ppm'de tespit edilmiştir. $-\text{NH}_2$ protonlarının tekrar gözlenmesi, bu protonların değişmeden kaldığını ispatlarken; $-\text{NH}_2$ proton sinyallerinin aşağı alana kayması ise koordinasyonun buradan olduğunu doğrudan bir göstergesidir. Etil grubuna ait $-\text{CH}_3$ protonları triplet pik olarak 1.30 ppm'de gözlenmiştir. Ayrıca yapıda bulunan aromatik protonlara ait pikler ise koordinasyon sonrasında aşağı alanda 7.26-7.94 ppm aralığında tespit edilmiştir.

UV-Gör. analizi

Şekil 3.3.'de Ligant-1 ve Kompleks-1 için UV-Gör. spektrum görüntüsü yer almaktadır. EK-19 VE EK-22 İlgili ligant ve kompleksin maksimum absorbans piklerini gösteren spektrumlar yer almaktadır.



Şekil 3.3. Kompleks-1 ve ligant-1 'e ait UV-Gör. Spektrumu

Sentezlenen kompleks, DMSO içerisinde belli derişimlerde 200-800 nm dalgaboyu aralığında alınmıştır. Tablo 3.12’ da Kompleks-1 için maksimum absorbands pikleri verilmiştir.

Tablo 3.12. $[Cu(Ligant-1)_2(NO_3)](NO_3)$ kompleksine ait UV-Gör. spektrumu değerleri

Molekül	λ_{max} (nm)	Absorbans
Kompleks- 1	296	0.884
	259	0.986
	242	0.618
	235	0.539

Sentezlenen serbest Ligant-1 ‘in UV-Gör. spektrumuna bakıldığında 205, 259, 287, 336 nm’de 4 adet absorbands piki gözlenmiştir. Bu pikler Azot atomunun ortaklanmamış elektronlarından kaynaklanan $n \rightarrow \pi^*$ geçişine ve yüksek enerjiye sahip $\pi \rightarrow \pi^*$ geçişlerini işaret etmektedir. Kompleksleşme sonrası oluşan absorbands pikleri 235, 242, 259, 296 nm’de gözlenmiştir. Ligandın metal ile koordinasyonu sonucu maksimum absorbands piklerinde yani $n \rightarrow \pi^*$ geçişinde ve $\pi \rightarrow \pi^*$ geçişlerinde daha düşük dalga boylarına kaymalar meydana gelmiştir. Bu duruma “maviye kayma” denilmektedir (Ünver, 2016). Kompleksleşme sırasında metal ile liganddaki azot atomunda bulunan ortaklanmamış elektronlardan koordine (bağlanma) olduğunu $n \rightarrow \pi^*$ geçişindeki dalgaboyu değişiminden gözlenebilmektedir. Önerilen kompleksin yapısında d-d elektronik geçiş bölgesinde (400-800) bir absorpsiyon gözlenmemektedir.

3.1.5. Kompleks-2’nin karakterizasyon çalışmaları

$[Cu(Ligant-2)_2(NO_3)](NO_3)$ kompleksine ait teorik ve deneysel manyetik duyarlılık değerleri Tablo 3.13’te verilmiştir.

Tablo 3.13. $[Cu(Ligant-2)_2(NO_3)](NO_3)$ kompleksine ait manyetik duyarlılık değerleri

Molekül	d^x	n	Teorik μ_s (BM)	Deneysel μ_s (BM)	Manyetizma
Kompleks-2	d^9	1	1.73	1.99	Paramanyetik

$[Cu(Ligant-2)_2(NO_3)](NO_3)$ kompleksinin Cu^{+2} metal iyonu d^9 elektron dizilişine sahiptir. Deneysel spin manyetik moment değeri 1.99 olarak tespit edilmiştir. Bu durum, merkez atom elektronlarının tamamının eşleşmediği, 1 tane ortaklanmamış elektrona sahip olduğunu ve kompleksin paramanyetik özellikte olduğunu göstermektedir.

FT-IR analizi:

Kompleks-2'ye ait FT-IR spektrumu EK 17'de yer almaktadır. Tablo 3.14' de Kompleks-2'ye ait bazı karakteristik pikler verilmiştir.

Tablo 3.14. *[Cu(Ligant-2)₂(NO₃)](NO₃) kompleksine ait FT-IR verileri*

Molekül	νNH_2	$\nu\text{C}_{\text{Ar}}\text{-H}$	$\nu\text{C}=\text{N}$	$\nu\text{C-C}_{\text{Ar}}$	$\nu\text{C-H}$ (bükülme)	$\nu\text{M-N}$
Kompleks-2	3410	3192-2859	1616	1484	746	527

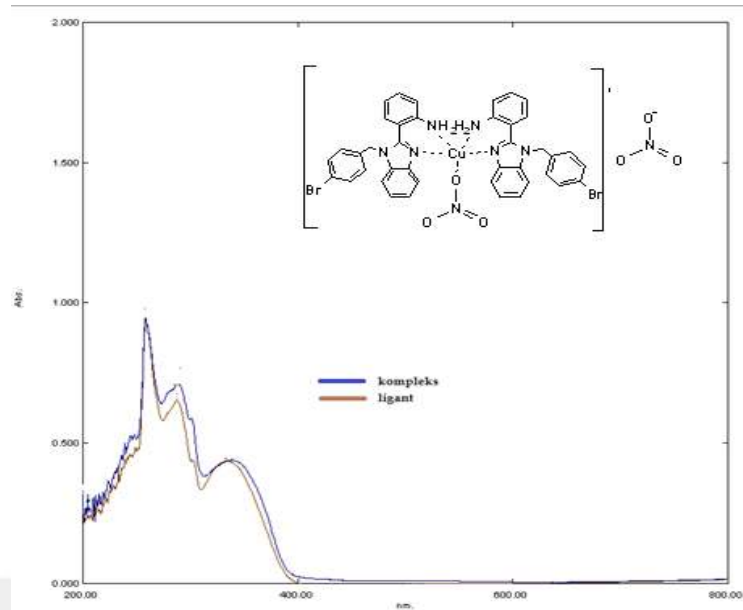
Ligandın anilin azotunun metalle doğrudan koordine olmasıyla serbest liganda ait 3468 cm^{-1} 'de gözlenen -NH_2 pikin şiddetinde zayıflama ve kayma tespit edilmiştir (3410 cm^{-1}). $3192\text{-}2859\text{ cm}^{-1}$ 'de düşük şiddetli aromatik C-H gerilme titreşimlerine ait pikler, 1616 cm^{-1} 'de azometin ($\text{C}=\text{N}$) bağına ait orta şiddetli gerilme titreşim frekansı pikleri, 1484 cm^{-1} 'de orta şiddetli C-C_{Ar} (aril halkası) titreşim frekansı pikleri tespit edilmiştir. Buna ek olarak, 746 cm^{-1} de gözlenen keskin pikin C-H alifatik bükülme pikine ait olduğu tespit edilmiştir. Bakır metale koordine olduğu tespit edilen ve serbest liganda gözlemlenmeyen Cu-N karakteristik piki 527 cm^{-1} 'de tespit edilmiştir. Sonuç olarak, merkez atomun her iki azot atomundan da koordine olduğu tespit edilmiştir.

Nükleer Manyetik Rezonans (NMR) analizleri:

Kompleks-2'ye ait $^1\text{H-NMR}$ spektrumu EK-8'de yer almaktadır. $[\text{Cu}(\text{Ligant-2})_2(\text{NO}_3)](\text{NO}_3)$ kompleksi için $^1\text{H-NMR}$ spektrumu DMSO- d_6 çözücüsü içerisinde alınmıştır. Kompleks-2'in paramanyetik olması (Tablo 3.13), elde edilen spektrumunun zayıf sinyaller vermesine neden olmaktadır. Ancak yine de liganda ait bazı karakteristik pikler spektrumdan tespit edilmiştir. Yapıda bulunan aromatik protonlara ait pikler koordinasyon sonrasında aşağı alanda $6.67\text{-}7.74\text{ ppm}$ aralığında tespit edilmiştir.

UV-Gör. analizi

Şekil 3.4.'de Ligant-2 ve Kompleks-2 için UV-Gör. spektrum görüntüsü yer almaktadır. EK-20 ve EK-22 ilgili ligant ve kompleksin maksimum absorban piklerini gösteren spektrumlar yer almaktadır.



Şekil 3.4. Kompleks-2 ve ligant-2 'ye ait UV-Gör. spektrumu

Sentezlenen kompleks, DMSO içerisinde belli derişimlerde 200-800 nm dalgaboyu aralığında alınmıştır. Tablo 3.15.'de Kompleks-2 için maksimum absorbens pikleri verilmiştir.

Tablo 3.15. $[Cu(Ligant-2)_2(NO_3)](NO_3)$ kompleksine ait UV-Gör. spektrumu değerleri

Molekül	λ_{max} (nm)	Absorbans
Kompleks-2	333	0.440
	288	0.711
	258	0.949

Sentezlenen serbest Ligant-2' nin UV-Gör. spektrumuna bakıldığında 258, 287, 338 nm'de 3 adet absorbens piki gözlenmiştir. Bu pikler Azot atomunun ortaklanmamış elektronlarından kaynaklanan $n \rightarrow \pi^*$ geçişine ve yüksek enerjiye sahip $\pi \rightarrow \pi^*$ geçişlerini işaret etmektedir. Kompleksleşme sonrası oluşan absorbens pikleri 258, 288, 333 nm'de gözlenmiştir. Ligandın metal ile koordinasyonu sonucu maksimum absorbens piklerinde yani $n \rightarrow \pi^*$ geçişinde ve $\pi \rightarrow \pi^*$ geçişlerinde daha düşük dalga boylarına (maviye kayma) kaymalar meydana gelmiştir. Kompleksleşme sırasında metal ile liganddaki azot atomunda bulunan ortaklanmamış elektronlardan koordine (bağlanma) olduğunu $n \rightarrow \pi^*$ geçişindeki dalgaboyu değişiminden gözlenebilmektedir. Önerilen kompleksin yapısında d-d elektronik geçiş bölgesinde (400-800 nm) bir absorpsiyon gözlenmemektedir.

3.1.6 Kompleks 3'ün karakterizasyon çalışmaları

[Cu(Ligant-3)₂(NO₃)](NO₃) kompleksine ait teorik ve deneysel manyetik duyarlılık değerleri Tablo 3.16'te verilmiştir.

Tablo 3.16. [Cu(Ligant-3)₂(NO₃)](NO₃) kompleksine ait manyetik duyarlılık değerleri

Molekül	d ^s	n	Teorik μ _s (BM)	Deneysel μ _s (BM)	Manyetizma
Kompleks 3	d ⁹	1	1,73	1,29	Paramanyetik

[Cu(Ligant-3)₂(NO₃)](NO₃) kompleksinin Cu⁺² metal iyonu d⁹ elektron dizilişine sahiptir. Deneysel spin manyetik moment değeri 1,29 olarak tespit edilmiştir. Bu durum, merkez atom elektronlarının tamamının eşleşmediği, 1 tane ortaklanmamış elektrona sahip olduğunu ve kompleksin paramanyetik özellikte olduğunu göstermektedir.

FT-IR analizi:

[Cu(Ligant-3)₂(NO₃)](NO₃) kompleksine ait FT-IR spektrumu EK-8' de FT-IR verileri ise Tablo 3.17'de verilmiştir.

Tablo 3.17. [Cu(Ligant-3)₂(NO₃)](NO₃) kompleksine ait FT-IR verileri

Molekül	νNH ₂	νC _{Ar} -H	νC=N	νC-C _{Ar}	νC-H (bükülme)	νM-N
Kompleks 3	3432	3192-2923	1616	1515	749	540

Ligandın anilin azotunun metalle doğrudan koordine olmasıyla serbest liganda ait 3444 cm⁻¹'de gözlenen -NH₂ pikin şiddetinde zayıflama ve kayma tespit edilmiştir (3432 cm⁻¹). 3192-2923 cm⁻¹'de düşük şiddetli aromatik C-H gerilme titreşimlerine ait pikler, 1616 cm⁻¹'de azometin (C=N) bağına ait orta şiddetli gerilme titreşim frekansı pikleri, 1515 cm⁻¹'de orta şiddetli C-C_{Ar} (aril halkası) titreşim frekansı pikleri tespit edilmiştir. Buna ek olarak, 749 cm⁻¹ de gözlenen keskin pikin C-H alifatik bükülme pikine ait olduğu tespit edilmiştir. Bakır metaline koordine olduğu tespit edilen ve serbest ligantta gözlemlenmeyen Cu-N karakteristik piki 540 cm⁻¹'de tespit edilmiştir. Sonuç olarak, merkez atomun her iki azot atomundan da koordine olduğu tespit edilmiştir (Kumaravel ve Raman 2017; Shrivastava G. ve Shrivastava M., 2018).

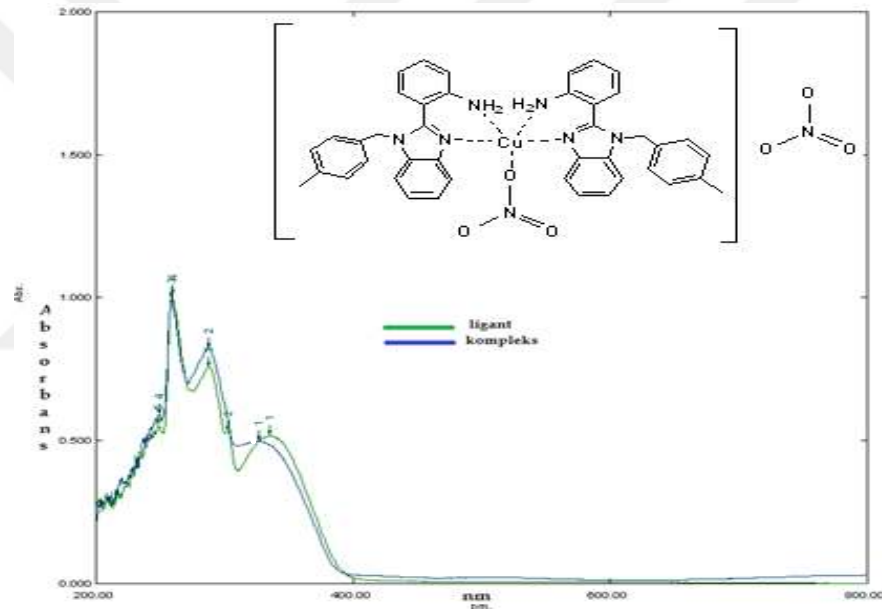
Nükleer Manyetik Rezonans (NMR) analizleri:

Kompleks-3'e ait ¹H-NMR spektrumu EK-9'da yer almaktadır. [Cu(Ligant-3)₂(NO₃)](NO₃) kompleksi için ¹H-NMR spektrumu DMSO-d₆ çözücüsü içerisinde

alınmıştır. Kompleks-3'ün paramanyetik olması (Tablo 3.16), elde edilen spektrumunun zayıf sinyaller vermesine neden olmaktadır. Ancak yine de liganda ait bazı karakteristik pikler spektrumdan tespit edilmiştir. Yapıda bulunan aromatik protonlara ait pikler koordinasyon sonrasında aşağı alanda 6.83-7.74 ppm aralığında tespit edilmiştir. Serbest ligandın 2.19 ppm'de gözlenen metil grubu proton sinyalleri ise kompleksleşme sonrasında 2.29 ppm'de gözlenmiştir.

UV-Gör. analizi

Şekil 3.5.'de Ligant-3 ve Kompleks-3 için UV-Gör. spektrum görüntüsü yer almaktadır. EK-21 ve EK-24 ilgili ligant ve kompleksin maksimum absorbanz piklerini gösteren spektrumlar yer almaktadır.



Şekil 3.5. Kompleks-3 ve ligant-3'ün UV-Gör. Spektrumu

Sentezlenen kompleks, DMSO içerisinde belli derişimlerde 200-800 nm dalgaboyu aralığında alınmıştır. Tablo 3.18.'de Kompleks-3 için maksimum absorbanz pikleri verilmiştir.

Tablo 3.18. $[Cu(Ligant-3)_2(NO_3)](NO_3)$ kompleksine ait UV-Gör. spektrumu değerleri

Molekül	λ_{max} (nm)	Absorbans
Kompleks- 3	326	0,498
	287	0,822
	259	0,988
	249	0,592

Sentezlenen serbest Ligant-3 'ün UV-Gör. spektrumuna bakıldığında 259, 287, 302, 335 nm'de 4 adet absorbans piki gözlenmiştir. Bu pikler Azot atomunun ortaklanmamış elektronlarından kaynaklanan $n \rightarrow \pi^*$ geçişine ve yüksek enerjiye sahip $\pi \rightarrow \pi^*$ geçişlerini işaret etmektedir. Kompleksleşme sonrası oluşan absorbans pikleri 249, 259, 287, 326 nm'de gözlenmiştir. Ligandın metal ile koordinasyonu sonucu maksimum absorbans piklerinde yani $n \rightarrow \pi^*$ geçişinde ve $\pi \rightarrow \pi^*$ geçişlerinde daha düşük dalga boylarına (maviye kayma) kaymalar meydana gelmiştir. Kompleksleşme sırasında metal ile liganda bağlı azot atomunda bulunan ortaklanmamış elektronlardan koordine (bağlanma) olduğunu $n \rightarrow \pi^*$ geçişindeki dalgaboyu değişiminden gözlenebilmektedir. Önerilen kompleksin yapısında d-d elektronik geçiş bölgesinde (400-800 nm) bir absorpsiyon gözlenmemektedir.

3.2. Bakır Benzoimidazol Anilin Komplekslerinin Alkol Oksidasyonlarındaki Katalitik Davranışlarının İncelenmesi

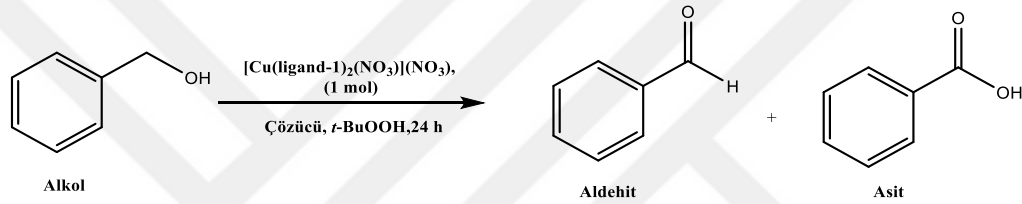
Örnek tepkime reaksiyonu üzerinden yola çıkılarak optimum şartların sağlanması, bunun için ise bazı denemeler yapılması gerekmektedir. Katalizörün aktifliği ve seçiciliği, optimizasyonda kullanılan bütün parametrelerden etkilenmektedir. Bu optimum şartların belirlenmesinde; substrat/katalizör oranı, sıcaklık, oksidant türü, çözücü türü ve miktarı bulunmaktadır. Bu tez kapsamında, üç farklı katalizör sentezlenmiş ve bu katalizörlerin her bir parametresi değiştirilerek optimum reaksiyon şartları belirlenmiştir. Literatürde sıklıkla çözücü olarak kullanılan 9 farklı polar ve apolar çözücüler (saf su, toluen, asetonitril, etanol, metanol, kloroform, tetrahidrofuran, dimetilformamid, 1-4 dioksan) seçilmiştir. 20, 40 ve 60°C olmak üzere 3 farklı sıcaklık ve 4 çeşit oksidant (t-BuOOH, H₂O₂, O₂, açık hava) türü denenmiştir. Substrat türleri olarak, çeşitli primer ve sekonder alkoller (4-bromobenzil alkol, 4-metoksibenzil alkol, 4-metilbenzil alkol, furfuril alkol, 1-feniletanol, siklopentanol, 2-hekzanol, siklohekzanol) katalitik çalışmalarda test edilmiştir. 24 saat boyunca devam eden reaksiyonlar esnasında 2., 4., 6. ve 24. saat numuneleri alınarak Gaz Kromatografi (GC) cihazında analiz edilmiştir. Reaksiyon esnasında ve sonucunda gözlenen ürün dağılımları ilgili tablolarda verilmiştir.

3.2.1. [Cu(Ligant-1)₂(NO₃)](NO₃) kompleksi için katalitik davranışların incelenmesi

Bu tez kapsamında sentezlenen [Cu(Ligant-1)₂(NO₃)](NO₃) kompleks katalizörü için örnek tepkimeden yola çıkılarak katalitik reaksiyonlar gerçekleştirilmiştir. Sonuçlar Tablo 3.19'da verilmiştir.

Substrat (Benzil alkol), sıcaklık (60 °C), oksidant (*t*-BuOOH), s/k=100 sabit tutularak 9 farklı çözücünde gerçekleştirilen deneylerin zamana bağlı sonuçları ilgili tabloda yer almaktadır. Deneyler sonucunda ürün oluşumlarının seçici olduğu ve dolayısı ile sentezlenen katalizörün de aldehite seçici davrandığı tespit edilmiştir. Deneylerin sonunda, en yüksek dönüşümün oranına asetonitril (CH₃CN) çözücüsü içerisinde ulaşıldığı görülmüştür (TON=100, TOF=4 s⁻¹). Tablo 3.19’da görüldüğü üzere 24 saat sonunda asetonitril çözücüsü içerisinde %100 benzoik asit oluşumu gözlenmiştir (Deney No:6). Çözücü denemesi ilk etapta, *t*-BuOOH oksidandı kullanılarak gerçekleştirilmiştir.

Tablo 3.19. Benzil alkol ile gerçekleştirilen [Cu(Ligand-1)₂(NO₃)](NO₃) katalizörlüğünde katalitik alkol oksidasyonunda çözücü etkisi



Deney No	Çözücü	Sıcaklık (°C)	Oksidant	Zaman (s)	Verim (%)		TON	TOF (s ⁻¹)
					Aldehit	Asit		
1	1,4-Dioksan	60	<i>t</i> -BuOOH	2	46	-	46	23
				4	59	-	59	15
				6	82	4	86	14
				24	85	5	90	4
2	Metanol	60	<i>t</i> -BuOOH	2	25	-	25	13
				4	25	-	25	6
				6	54	12	66	11
				24	36	35	71	3
3	Etanol	60	<i>t</i> -BuOOH	2	28	-	28	14
				4	28	-	28	7
				6	29	-	29	5
				24	29	-	29	1
4	Toluen	60	<i>t</i> -BuOOH	2	44	-	44	22
				4	47	2	49	12
				6	46	3	49	8
				24	55	10	65	3
5	Kloroform	60	<i>t</i> -BuOOH	2	35	4	39	20
				4	41	18	59	15
				6	39	20	59	10
				24	30	65	95	4
6	Asetonitril	60	<i>t</i> -BuOOH	2	63	-	63	32
				4	36	64	100	25
				6	12	88	100	17
				24	-	100	100	4
7	Tetrahidrofuran	60	<i>t</i> -BuOOH	2	17	-	17	9
				4	17	-	17	4
				6	17	-	17	3
				24	20	-	20	1

[Tablo 3.19. (Devam) Benzil alkol ile gerçekleştirilen $[Cu(Ligant-1)_2(NO_3)](NO_3)$ katalizörlüğünde katalitik alkol oksidasyonunda çözücü etkisi]

8	Su	60	<i>t</i> -BuOOH	2	24	-	24	12
				4	30	-	30	8
				6	32	-	32	5
				24	33	48	81	3
9	Dimetilformamid	60	<i>t</i> -BuOOH	2	36	-	36	18
				4	83	-	83	21
				6	89	-	89	15
				24	91	-	91	4

Reaksiyon koşulları: Katalizör (0.01 mmol), oksidant (1 mL), benzil alkol (100 µL), çözücü (4 mL), s/k=100, süre 24 s.

Oksidant türü etkisini test etmek amacıyla aynı şartlar altında çözücü denemeleri hidrojen peroksit (H_2O_2) kullanılarak denenmiştir ve sonuçlar Tablo 3.20.'de verilmiştir. Reaksiyonlarda en yüksek ürün verimine (%100, TON=100, TOF=25 s⁻¹) asetonitrilde 4. saatte ulaşılmıştır (Deney No: 6). Reaksiyon sonunda (24. saat) ortamda sadece benzoik asit varlığı tespit edilmiş ve reaksiyonun benzoik asite seçici olduğu gözlenmiştir (%100) Dolayısı ile kullanılan katalizörün benzil alkolü, benzoik asite kadar yükseltgeyebildiğini göstermektedir.

Tablo 3.20. Benzil alkol ile gerçekleştirilen $[Cu(Ligant-1)_2(NO_3)](NO_3)$ katalizörlüğünde katalitik alkol oksidasyonunda çözücü etkisi (H_2O_2) varlığında

Deney No	Çözücü	Sıcaklık (°C)	Oksidant	Zaman (s)	Verim (%)		TON	TOF (s ⁻¹)
					Aldehit	Asit		
1	1,4-Dioksan	60	H_2O_2	2	14	-	14	7
				4	16	-	16	4
				6	21	-	21	4
				24	50	-	50	2
2	Metanol	60	H_2O_2	2	17	-	17	9
				4	22	-	22	6
				6	22	-	22	4
				24	21	1	22	1
3	Etanol	60	H_2O_2	2	6	-	6	3
				4	12	-	12	3
				6	12	-	12	2
				24	36	-	36	2
4	Toluen	60	H_2O_2	2	17	-	17	9
				4	22	-	22	6
				6	38	-	38	6
				24	64	-	64	3
5	Kloroform	60	H_2O_2	2	12	-	12	6
				4	13	-	13	3
				6	13	1	14	2
				24	18	1	19	1
6	Asetonitril	60	H_2O_2	2	45	24	69	35
				4	61	39	100	25
				6	55	45	100	17
				24	-	100	100	4

[Tablo 3.20. (Devam) *Benzil alkol ile gerçekleştirilen [Cu(Ligant-1)₂(NO₃)](NO₃) katalizörlüğünde katalitik alkol oksidasyonunda çözücü etkisi (H₂O₂) varlığında]*

7	Tetrahidrofuran	60	H ₂ O ₂	2	10	-	10	5
				4	11	-	11	3
				6	12	-	12	2
				24	22	-	22	1
8	Su	60	H ₂ O ₂	2	10	-	10	5
				4	27	-	27	7
				6	39	-	39	7
				24	60	-	60	3
9	Dimetilformamid	60	H ₂ O ₂	2	16	-	16	8
				4	18	-	18	5
				6	18	-	18	3
				24	35	-	35	2

Reaksiyon koşulları: Katalizör (0.01 mmol), oksidant (1.24 mL), benzil alkol (100 µL), çözücü (4 mL), s/k=100, süre 24 s.

Hidrojen peroksit oksidantı için de en uygun çözücünün yine asetonitril olduğu tespit edilmiş ve diğer oksidantların etkilerine de aynı sistemlerde bakılmıştır (Tablo 3.22). Benzer şartlar altında, oksidant olarak moleküler oksijen ve açık hava kullanılarak yürütülen deneylerde ise herhangi bir aktivite gözlenmemiştir (Deney No:1-2)

Tablo 3.21. *Benzil alkol ile gerçekleştirilen [Cu(Ligant-1)₂(NO₃)](NO₃) katalizörlüğünde katalitik alkol oksidasyonunda oksidant etkisi*

Deney No	Çözücü	Sıcaklık (°C)	Oksidant	Zaman (s)	Verim (%)		TON	TOF (s ⁻¹)
					Aldehit	Asit		
1	Asetonitril	60	Moleküler Oksijen	2	-	-	0	0
				4	-	-	0	0
				6	-	-	0	0
				24	-	-	0	0
2	Asetonitril	60	Açık Hava	2	-	-	0	0
				4	-	-	0	0
				6	-	-	0	0
				24	-	-	0	0

Reaksiyon koşulları: Katalizör (0.01 mmol), benzil alkol (100 µL), çözücü (4 mL), s/k=100, süre 24 s.

Reaksiyonlar için en uygun ortamın asetonitril ve oksidantın ise H₂O₂ olduğu tespit edildikten sonra, sıcaklık denemelerine geçilmiştir (Tablo 3.21). Sıcaklık artışıyla birlikte beklenildiği üzere ürün oluşum yüzdelerinde bir artış gözlenmiştir. Bunun nedeni ortamın ortalama kinetik enerjisinin artmasıyla birlikte aktivasyon enerjisini aşan molekül sayısındaki artış olduğu bilinmektedir (Bolat, 2015) En uygun sıcaklığın 60 °C olduğu kanıtlanmıştır (Deney No: 1) (TON=100, TOF=4 s⁻¹).

Tablo 3.22. Benzil alkol ile gerçekleştirilen $[Cu(Ligant-1)_2(NO_3)](NO_3)$ katalizörlüğünde katalitik alkol oksidasyonunda sıcaklık etkisi

Deney No	Çözücü	Sıcaklık (°C)	Oksidant	Zaman (s)	Verim (%)		TON	TOF (s ⁻¹)
					Aldehit	Asit		
1	Asetonitril	60	H ₂ O ₂	2	45	24	69	35
				4	61	39	100	25
				6	55	45	100	17
				24	-	100	100	4
2	Asetonitril	40	H ₂ O ₂	2	17	-	17	9
				4	35	-	35	9
				6	37	-	37	6
				24	44	-	44	2
3	Asetonitril	20	H ₂ O ₂	2	13	-	13	7
				4	13	-	13	3
				6	35	-	35	6
				24	40	-	40	2

Reaksiyon koşulları: Katalizör (0.01 mmol), oksidant (1.24 mL), benzil alkol (100 µL), çözücü (4 mL), s/k=100, süre 24 s.

Bir diğer parametre olan substrat/katalizör oranı incelenmiş ve sonuçlar Tablo 3.23'te verilmiştir. Alınan sonuçlara göre, s/k oranında artış yapıldığında katalizörün aktifliğinin azaldığı dolayısı ile ürün verimin de azaldığı tespit edilmiştir. Deney No 1'de s/k oranı 100 iken % 100 ürün oluşumu gözlenmiş (TON=100, TOF=4 s⁻¹), Deney No 2'de toplam ürün oluşumu % 62'ye (TON=124, TOF=5 s⁻¹), Deney No 3'te ise % 35'e (TON=105, TOF=3 s⁻¹) kadar düştüğü gözlenmiştir. Sonuç olarak, ortamdaki substrat miktarı arttıkça birim katalizöre düşen substrat miktarı da artar, reaksiyon yavaşlar ve ürün veriminde düşüş meydana gelir. En yüksek ürün oluşumunun s/k=100 koşullarında olduğu tespit edilmiştir.

Tablo 3.23. Benzil alkol ile gerçekleştirilen $[Cu(Ligant-1)_2(NO_3)](NO_3)$ katalizörlüğünde katalitik alkol oksidasyonunda substrat/katalizör etkisi

Deney No	Çözücü	Sub/Kat	Oksidant	Zaman (s)	Verim (%)		TON	TOF (s ⁻¹)
					Aldehit	Asit		
1	Asetonitril	100	H ₂ O ₂	2	45	24	69	35
				4	61	39	100	25
				6	55	45	100	17
				24	-	100	100	4
2	Asetonitril	200	H ₂ O ₂	2	29	-	58	29
				4	32	-	64	16
				6	35	-	70	12
				24	42	20	124	5
3	Asetonitril	300	H ₂ O ₂	2	18	-	54	27
				4	23	-	69	17
				6	24	-	72	12
				24	20	15	105	3

Reaksiyon koşulları: Katalizör (0.01 mmol), oksidant (1.24 mL), çözücü (4 mL), sıcaklık 60 °C, süre 24 s.

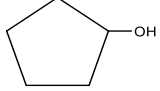
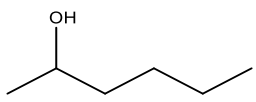
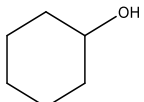
Bütün parametreler için optimizasyon sağlandıktan sonra, substrat türü etkisi deneylerine geçilmiştir. Deneylerde, çeşitli birincil ve ikincil alkollerden oluşan 8 farklı substrat türü incelenmiş ve sonuçlar Tablo 3.24.'te verilmiştir.

Optimum parametreler belirlendikten sonra, asetonitril ortamında, H_2O_2 oksidantı varlığında, $s/k=100$ ve $60\text{ }^{\circ}C$ koşullarında substrat türü deneylerine geçilmiştir. Reaksiyonlarda kullanılan primer ve sekonder alkollerin dönüşüm yüzdelerinin yüksek olduğu tespit edilmiş ve dolayısı ile $[Cu(Ligant-1)_2(NO_3)](NO_3)$ katalizörünün aktivitesinin yüksek olduğu tespit edilmiştir. Tabloda görüldüğü üzere Deney No 4'te Furfuril alkol substratı kullanıldığında katalizörün aldehit için son derece seçici olduğu tespit edilmiştir (%100, TON=100, TOF=4 s^{-1}). Ayrıca Deney No:6'da görüldüğü üzere ikincil alkol olan siklopentanol (%86, TON= 86, TOF=4 s^{-1}) ve Deney No: 8'de sikloheksanol (%86, TON= 86, TOF= 4 s^{-1}) substratlarında, Deney No: 7'deki alifatik ikincil alkol olan 2- hekzanole (%74, TON=74, TOF=3 s^{-1}) göre daha yüksek keton oluşumları gözlenmiştir. Halkalı alkollerin ürün dönüşümlerinin, ikincil alifatik alkole göre daha yüksek verimle sonuçlandığı tespit edilmiştir.

Tablo 3.24. Benzil alkol ile gerçekleştirilen $[Cu(Ligant-1)_2(NO_3)](NO_3)$ katalizörlüğünde katalitik alkol oksidasyonunda substrat etkisi

Deney No	Substrat	Zaman (s)	Verim (%)		TON	TOF (s^{-1})
			Keton	Asit		
1		2	16	31	47	24
		4	14	47	61	15
		6	12	53	65	11
		24	7	58	65	3
2		2	59	-	59	30
		4	47	13	60	15
		6	58	16	74	12
		24	60	34	94	4
3		2	38	32	70	35
		4	32	40	72	18
		6	46	54	100	17
		24	40	60	100	4
4		2	67	-	67	34
		4	78	-	78	20
		6	94	-	94	16
		24	100	-	100	4
5		2	25		25	13
		4	31		31	8
		6	31		31	5
		24	58		58	2

[Tablo 3.24. (Devam) Benzil alkol ile gerçekleştirilen $[Cu(Ligant-1)_2(NO_3)](NO_3)$ katalizörlüğünde katalitik alkol oksidasyonunda substrat etkisi]

6		2	37	37	19
		4	60	60	15
		6	51	51	9
		24	86	86	4
7		2	69	69	35
		4	69	69	17
		6	69	69	12
		24	74	74	3
8		2	37	37	19
		4	60	60	15
		6	60	60	10
		24	86	86	4

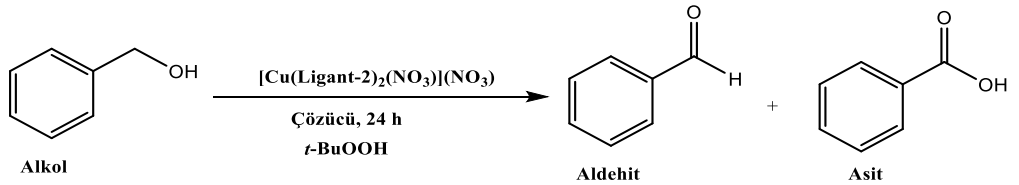
Reaksiyon koşulları: Katalizör (0.01 mmol), oksidant (1.24 mL), çözücü (4 mL), sıcaklık 60 °C, süre 24 s.

3.2.2. $[Cu(Ligant-2)_2(NO_3)](NO_3)$ kompleksi için katalitik davranışların incelenmesi

Bu tez kapsamında sentezlenen $[Cu(Ligant-2)_2(NO_3)](NO_3)$ katalizörü için örnek tepkimeden yola çıkarak reaksiyonlar hazırlanmıştır. Optimum koşulları bulmak için her bir parametreyi sırasıyla değiştirip reaksiyon sonuçları GC 'de analiz edilmiştir.

Substrat (Benzil alkol), sıcaklık (60°C), oksidant (*t*-BuOOH), s/k=100 sabit tutularak 9 farklı çözücüde gerçekleştirilen deneylerin zamana bağlı sonuçları ilgili tabloda yer almaktadır (Tablo 3.25). Deneyler sonucunda, en yüksek dönüşüm oranına asetonitril çözücüsü içerisinde olduğu gözlenmiştir (Asetonitril, TON=100, TOF=4s⁻¹). Tablo 3.25'te görüldüğü üzere 6. Saatten itibaren asetonitril çözücüsü içerisinde %100 benzoik asit oluşumu gözlenmiştir (Deney No: 6). Çözücü denemesi ilk olarak *t*-BuOOH oksidantı varlığında gerçekleştirilmiştir.

Tablo 3.25. Benzil alkol ile gerçekleştirilen $[Cu(Ligant-2)_2(NO_3)](NO_3)$ katalizörlüğünde katalitik alkol oksidasyonunda çözücü etkisi (*t*-BuOOH) varlığında



Deney No	Çözücü	Sıcaklık (°C)	Oksidant	Zaman (s)	Verim (%)		TON	TOF (s ⁻¹)
					Aldehit	Asit		
1	1,4-Dioksan	60	<i>t</i> -BuOOH	2	39	-	39	20
				4	43	-	43	11
				6	47	3	50	8
				24	50	8	58	3

[Tablo 3.25. (Devam) Benzil alkol ile gerçekleştirilen $[Cu(Ligant-2)_2(NO_3)](NO_3)$ katalizörlüğünde katalitik alkol oksidasyonunda çözücü etkisi (*t*-BuOOH) varlığında]

2	Metanol	60	<i>t</i> -BuOOH	2 4 6 24	3 13 16 32	- - - 11	3 13 16 43	2 3 3 2
3	Etanol	60	<i>t</i> -BuOOH	2 4 6 24	11 15 19 25	- - - -	11 15 19 25	6 4 3 1
4	Toluen	60	<i>t</i> -BuOOH	2 4 6 24	33 40 42 53	- - 5 13	33 40 47 66	17 10 8 3
5	Kloroform	60	<i>t</i> -BuOOH	2 4 6 24	32 33 26 3	2 16 23 90	34 49 49 93	17 12 8 4
6	Asetonitril	60	<i>t</i> -BuOOH	2 4 6 24	31 9 - -	43 91 100 100	54 100 100 100	35 25 17 4
7	Tetrahidrofuran	60	<i>t</i> -BuOOH	2 4 6 24	16 18 20 23	- - - 2	16 18 20 25	8 5 3 1
8	Su	60	<i>t</i> -BuOOH	2 4 6 24	20 19 19 12	- 17 30 77	20 36 49 89	10 9 8 4
9	Dimetilformamit	60	<i>t</i> -BuOOH	2 4 6 24	27 32 40 40	- - - -	27 32 40 40	14 8 7 2

Reaksiyon koşulları: Katalizör (0.01 mmol), oksidant (1 mL), çözücü (4 mL), sıcaklık 60 °C, süre 24 s.

Oksidant türü etkisini test etmek amacıyla aynı şartlar altında çözücü denemeleri hidrojen peroksit (H_2O_2) kullanılarak denenmiştir ve sonuçlar Tablo 3.26’da verilmiştir. Reaksiyonlarda en yüksek ürün verimine (TON=100, TOF=4 s⁻¹) su çözücüsünde ulaşılmıştır (Deney No:8). Deneyler sonucunda ürün oluşumlarının seçici olduğu ve dolayısı ile sentezlenen katalizörün de H_2O_2 oksidantı varlığında aldehite seçici davrandığı tespit edilmiştir. Su çözücüsü daha ekonomik ve kolay ulaşılabilmesi ayrıca yeşil bir reaksiyon ortamı sağlaması sentezlenen katalizör için büyük bir avantajdır.

Tablo 3.26. Benzil alkol ile gerçekleştirilen $[Cu(Ligant-2)_2(NO_3)](NO_3)$ katalizörlüğünde katalitik alkol oksidasyonunda çözücü etkisi (H_2O_2) varlığında.

Deney No	Çözücü	Sıcaklık (°C)	Oksidant	Zaman (s)	Verim (%)		TON	TOF (s^{-1})
					Aldehit	Asit		
1	1,4-Dioksan	60	H_2O_2	2	14	-	14	7
				4	15	-	15	4
				6	15	-	15	3
				24	29	-	29	1
2	Metanol	60	H_2O_2	2	13	-	13	7
				4	13	-	13	3
				6	13	-	13	2
				24	13	-	13	1
3	Etanol	60	H_2O_2	2	10	-	10	5
				4	10	-	10	3
				6	10	-	10	2
				24	10	-	10	0.4
4	Toluen	60	H_2O_2	2	17	-	17	9
				4	27	-	27	7
				6	33	-	33	6
				24	60	7	67	3
5	Kloroform	60	H_2O_2	2	20	-	20	10
				4	20	-	20	5
				6	20	-	20	3
				24	52	-	52	2
6	Asetonitril	60	H_2O_2	2	41	6	47	24
				4	44	17	61	15
				6	51	30	81	14
				24	46	47	93	4
7	Tetrahidrofuran	60	H_2O_2	2	10	-	10	5
				4	10	-	10	3
				6	10	-	10	2
				24	15	4	19	1
8	Su	60	H_2O_2	2	35	-	35	18
				4	47	-	47	12
				6	79	-	79	13
				24	15	85	100	4
9	Dimetilformamit	60	H_2O_2	2	18	-	18	9
				4	18	-	18	5
				6	18	-	18	3
				24	18	-	18	1

Reaksiyon koşulları: Katalizör (0.01 mmol), oksidant (1.24 mL), çözücü (4 mL), sıcaklık 60 °C, süre 24 s.

Hidrojen peroksit oksidantı için en uygun çözücünün su olduğu tespit edilmiş ve diğer oksidantının etkilerine de aynı sistemlerde bakılmıştır (Tablo 3.27). Benzer şartlar altında, oksidant olarak moleküler oksijen ve açık hava kullanılarak yürütülen deneylerde ise herhangi bir aktivite gözlenmemiştir (Deney No: 1-2)

Tablo 3.27. Benzil alkol ile $[Cu(Ligant-2)_2(NO_3)](NO_3)$ katalizörlüğünde katalitik alkol oksidasyonunda oksidant denemesi

Deney No	Çözücü	Sıcaklık (°C)	Oksidant	Zaman (s)	Verim (%)		TON	TOF (s ⁻¹)
					Aldehit	Asit		
1	Su	60	Moleküler Oksijen	2	-	-	0	0
				4	-	-	0	0
				6	-	-	0	0
				24	-	-	0	0
2	Su	60	Açık Hava	2	-	-	0	0
				4	-	-	0	0
				6	-	-	0	0
				24	-	-	0	0

Reaksiyon koşulları: Katalizör (0.01 mmol), çözücü (4 mL), sıcaklık 60 °C, süre 24 s.

Reaksiyonlar için en uygun ortamın su ve oksidantın ise H₂O₂ olduğu tespit edildikten sonra, sıcaklık denemelerine geçilmiştir (Tablo 3.28). Sıcaklık artışıyla birlikte beklendiği üzere ürün oluşum yüzdelерinde bir artış gözlenmiştir. Bunun nedeni ortamın ortalama kinetik enerjisinin artmasıyla birlikte aktivasyon enerjisini aşan molekül sayısındaki artış olduğu bilinmektedir. En uygun sıcaklığın 60 °C olduğu kanıtlanmıştır (Deney No: 1) (TON=100, TOF=4 s⁻¹)

Tablo 3.28. Benzil alkol ile gerçekleştirilen $[Cu(Ligant-2)_2(NO_3)](NO_3)$ katalizörlüğünde katalitik alkol oksidasyonunda sıcaklık etkisi

Deney No	Çözücü	Sıcaklık (°C)	Oksidant	Zaman (s)	Verim (%)		TON	TOF (s ⁻¹)
					Aldehit	Asit		
1	Su	60	H ₂ O ₂	2	35	-	35	18
				4	47	-	47	12
				6	79	-	79	13
				24	15	85	100	4
2	Su	40	H ₂ O ₂	2	29	-	29	15
				4	41	-	41	10
				6	53	-	53	9
				24	43	13	56	2
3	Su	20	H ₂ O ₂	2	23	-	23	12
				4	35	-	35	9
				6	42	-	42	7
				24	55	-	55	2

Reaksiyon koşulları: Katalizör (0.01 mmol), oksidant (1.24 mL), benzil alkol (100 µL), çözücü (4 mL), s/k=100, süre 24 s.

Bir diğer parametre olan substrat/katalizör oranı incelenmiş ve sonuçlar Tablo 3.29’da verilmiştir. Alınan sonuçlara göre, s/k oranında artış yapıldığında katalizörün aktifliğinin azaldığı dolayısı ile ürün verimin de azaldığı tespit edilmiştir. Deney No 1’de s/k oranı 100 iken % 100 ürün oluşumu gözlenmiş (TON=100, TOF=4 s⁻¹), Deney No 2’de toplam ürün oluşumu % 93’e (TON=186, TOF=8 s⁻¹), Deney No 3’te ise % 62’ye (TON=186, TOF=8 s⁻¹) kadar düştüğü gözlenmiştir. Sonuç olarak, ortamdaki substrat

miktarı arttıkça birim katalizöre düşen substrat miktarı da artar, reaksiyon yavaşlar ve ürün veriminde düşüş meydana gelir. En yüksek ürün oluşumunun s/k=100 koşullarında olduğu tespit edilmiştir.

Tablo 3.29. Benzil alkol ile gerçekleştirilen $[Cu(Ligant-2)_2(NO_3)](NO_3)$ katalizörlüğünde katalitik alkol oksidasyonunda substrat/ katalizör etkisi

Deney No	Çözücü	Sub/Kat	Oksidant	Zaman (s)	Verim (%)		TON	TOF (s^{-1})
					Aldehit	Asit		
1	Su	100	H_2O_2	2	35	-	35	18
				4	47	-	47	12
				6	79	-	79	13
				24	15	85	100	4
2	Su	200	H_2O_2	2	31	-	62	31
				4	56	12	136	34
				6	48	17	130	22
				24	53	40	186	8
3	Su	300	H_2O_2	2	16	-	48	24
				4	24	6	90	23
				6	35	14	147	25
				24	38	24	186	8

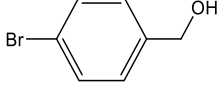
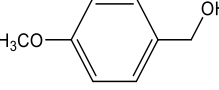
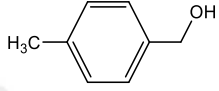
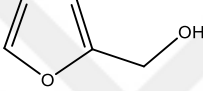
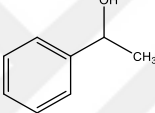
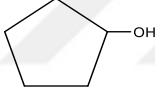
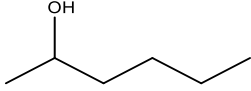
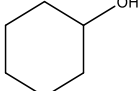
Reaksiyon koşulları: Katalizör (0.01 mmol), oksidant (1.24 mL), benzil alkol (100 μ L), çözücü (4 mL), süre 24 s.

Bütün parametreler için optimizasyon sağlandıktan sonra, substrat türü etkisi deneylerine geçilmiştir. Deneylerde, çeşitli birincil ve ikincil alkollerden oluşan 8 farklı substrat türü incelenmiş ve sonuçlar Tablo 3.30’da verilmiştir.

Optimum parametreler belirlendikten sonra, su ortamında, H_2O_2 oksidantı varlığında, s/k=100 ve 60 °C koşullarında substrat türü deneylerine geçilmiştir.

Tabloda görüldüğü üzere aromatik olmayan sekonder alkollerde; siklopentanol (TON=30, TOF=1 s^{-1}), 2-hekzanol (TON= 25, TOF=1 s^{-1}) ve siklohekzanol (TON=15, TOF=0.60 s^{-1}) (Deney No: 6-7-8) ürün verimlerinin aromatik alkollere göre; 4-bromobenzil alkol (TON= 40, TOF= 2 s^{-1}), 4-metoksibenzil alkol (TON=68, TOF=3 s^{-1}), 4-metilbenzil alkol (TON=33, TOF=1 s^{-1}), furfuril alkol (TON=81, TOF=3 s^{-1}) ve 1-feniletanol (TON=88, TOF=4 s^{-1}) (Deney No: 1-2-3-4-5) daha düşük verimle sonuçlandırıldığı tespit edilmiştir.

Tablo 3.30. Benzil alkol ile gerçekleştirilen $[Cu(Ligant-2)_2(NO_3)](NO_3)$ katalizörlüğünde katalitik alkol oksidasyonunda substrat etkisi

Deney No	Substrat	Zaman (s)	Verim (%)		TON	TOF (s^{-1})
			Keton	Asit		
1		2	9	-	9	5
		4	12	-	12	3
		6	16	-	16	3
		24	40	-	40	2
2		2	15	-	15	8
		4	26	-	26	7
		6	38	-	38	6
		24	68	-	68	3
3		2	9	-	9	5
		4	16	-	16	4
		6	20	-	20	3
		24	33	-	33	1
4		2	31	30	61	31
		4	26	39	65	16
		6	28	40	68	11
		24	17	64	81	3
5		2	34		34	17
		4	59		59	15
		6	59		59	10
		24	88		88	4
6		2	5		5	3
		4	8		8	2
		6	11		11	2
		24	30		30	1
7		2	2		2	1
		4	5		5	1
		6	5		5	1
		24	25		25	1
8		2	2		2	1
		3	3		3	0.8
		3	3		3	0.5
		15	15		15	0.6

Reaksiyon koşulları: Katalizör (0.01 mmol), oksidant (1.24 mL), çözücü (4 mL), süre 24 s.

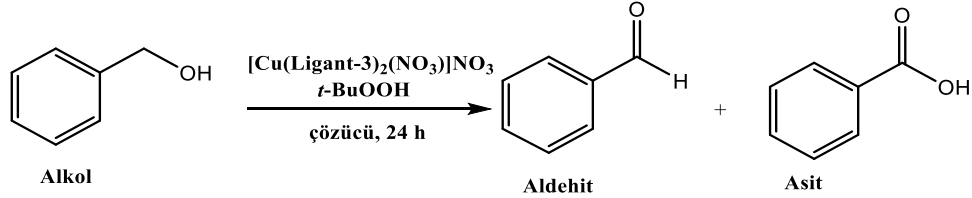
3.3.3. $[Cu(Ligant-3)_2(NO_3)](NO_3)$ kompleksi için katalitik davranışların incelenmesi

Bu tez kapsamında sentezlenen $[Cu(Ligant-3)_2(NO_3)](NO_3)$ katalizörü için örnek tepkimeden yola çıkarak reaksiyonlar hazırlanmıştır. Optimum koşulları bulmak için her bir parametreyi sırasıyla değiştirip reaksiyon sonuçları GC’de analiz edilmiştir.

Substrat (Benzil alkol), sıcaklık ($60^{\circ}C$), oksidant (t -BuOOH), $s/k=100$ sabit tutularak 9 farklı çözücüde gerçekleştirilen deneylerin zamana bağlı sonuçları ilgili tabloda yer almaktadır (Tablo 3.31). Deneyler sonucunda, en yüksek dönüşüm oranına asetonitil çözücüsü içerisinde olduğu gözlenmiştir (TON=100, TOF= $4s^{-1}$). Tablo

3.31’de görüldüğü asetonitril çözücüsü içerisinde %100 benzoik asit oluşumu gözlenmiştir (Deney No:6). Çözücü denemesi ilk olarak *t*-BuOOH oksidantı varlığında gerçekleştirilmiştir.

Tablo 3.31. Benzil alkol ile gerçekleştirilen $[Cu(Ligant-3)_2(NO_3)](NO_3)$ katalizörlüğünde katalitik alkol oksidasyonunda çözücü etkisi



Deney No	Çözücü	Sıcaklık (°C)	Oksidant	Zaman (s)	Verim (%)		TON	TOF (s ⁻¹)
					Aldehit	Asit		
1	1,4-Dioksan	60	<i>t</i> -BuOOH	2	26	-	26	13
				4	34	6	40	12
				6	37	12	49	8
				24	46	12	58	2
2	Metanol	60	<i>t</i> -BuOOH	2	8	-	8	4
				4	11	-	11	3
				6	14	-	14	2
				24	28	9	37	2
3	Etanol	60	<i>t</i> -BuOOH	2	12	-	12	6
				4	13	-	13	3
				6	17	-	17	3
				24	33	11	44	2
4	Toluen	60	<i>t</i> -BuOOH	2	29	1	30	15
				4	38	6	44	11
				6	41	16	57	10
				24	37	33	70	3
5	Kloroform	60	<i>t</i> -BuOOH	2	22	3	25	13
				4	24	10	34	9
				6	25	14	39	7
				24	27	60	87	4
6	Asetonitril	60	<i>t</i> -BuOOH	2	25	-	25	13
				4	41	25	66	17
				6	29	56	85	14
				24	-	100	100	4
7	Tetrahidrofuran	60	<i>t</i> -BuOOH	2	8	-	8	4
				4	10	-	10	3
				6	18	-	18	3
				24	19	-	19	1
8	Su	60	<i>t</i> -BuOOH	2	23	-	23	12
				4	31	10	41	10
				6	32	16	48	8
				24	17	68	85	4
9	Dimetilformamid	60	<i>t</i> -BuOOH	2	26	-	26	13
				4	34	-	34	9
				6	34	-	34	6
				24	35	-	35	2

Reaksiyon koşulları: Katalizör (0.01 mmol), oksidant (1 mL), benzil alkol (100 µL), çözücü (4 mL), s/k=100, süre 24 s.

Oksidant türü etkisini test etmek amacıyla aynı şartlar altında çözücü denemeleri hidrojen peroksit (H_2O_2) kullanılarak denenmiştir ve sonuçlar Tablo 3.32’de verilmiştir. Reaksiyonlarda en yüksek ürün verimine ($TON=60$, $TOF=3\ s^{-1}$) asetonitril çözücüsünde ulaşılmıştır (Deney No: 6). Deneyler sonucunda ürün oluşumlarının seçici olduğu ve dolayısı ile sentezlenen katalizörün de H_2O_2 oksidantı varlığında aldehite seçici davrandığı tespit edilmiştir.

Tablo 3.32. Benzil alkol ile gerçekleştirilen $[Cu(Ligant-3)_2(NO_3)](NO_3)$ katalizörlüğünde katalitik alkol oksidasyonunda çözücü etkisi (H_2O_2) varlığında

Deney No	Çözücü	Sıcaklık (°C)	Oksidant	Zaman (s)	Verim (%)		TON	TOF (s^{-1})
					Aldehit	Asit		
1	1,4-Dioksan	60	H_2O_2	2	6	-	6	3
				4	9	-	9	2
				6	11	-	11	2
				24	19	-	19	1
2	Metanol	60	H_2O_2	2	6	-	6	3
				4	6	-	6	2
				6	6	-	6	1
				24	6	-	6	0.3
3	Etanol	60	H_2O_2	2	6	-	6	3
				4	6	-	6	2
				6	6	-	6	1
				24	6	-	6	0.3
4	Toluen	60	H_2O_2	2	8	-	8	4
				4	13	-	13	3
				6	16	-	16	3
				24	34	-	34	1
5	Kloroform	60	H_2O_2	2	5	-	5	3
				4	5	-	5	1
				6	11	-	11	2
				24	22	-	22	1
6	Asetonitril	60	H_2O_2	2	25	-	25	13
				4	31	-	31	8
				6	36	-	36	6
				24	20	40	60	3
7	Tetrahidrofuran	60	H_2O_2	2	5	-	5	3
				4	5	-	5	1
				6	6	-	6	1
				24	8	-	8	0.3
8	Su	60	H_2O_2	2	37	-	37	19
				4	39	-	39	10
				6	42	-	42	7
				24	32	12	44	2
9	Dimetilformamid	60	H_2O_2	2	12	-	12	6
				4	13	-	13	3
				6	13	-	13	2
				24	13	-	13	1

Reaksiyon koşulları: Katalizör (0.01 mmol), oksidant (1.24 mL), çözücü (4 mL), sıcaklık 60 °C, süre 24 s.

t-BuOOH oksidantı için en uygun çözücünün asetonitril olduğu tespit edilmiş ve diğer oksidantın etkilerine de aynı sistemlerde bakılmıştır (Tablo 3.33). Benzer şartlar

altında, oksidant olarak moleküler oksijen ve açık hava kullanılarak yürütülen deneylerde ise herhangi bir aktivite gözlenmemiştir (Deney No: 1-2)

Tablo 3.33. Benzil alkol ile gerçekleştirilen $[Cu(Ligant-3)_2(NO_3)](NO_3)$ katalizörlüğünde katalitik alkol oksidasyonunda oksidant denemesi

Deney No	Çözücü	Sıcaklık (°C)	Oksidant	Zaman (s)	Verim (%)		TON	TOF (s ⁻¹)
					Aldehit	Asit		
1	Asetonitril	60	Moleküler Oksijen	2	-	-	0	0
				4	-	-	0	0
				6	-	-	0	0
				24	-	-	0	0
2	Asetonitril	60	Açık Hava	2	-	-	0	0
				4	-	-	0	0
				6	-	-	0	0
				24	-	-	0	0

Reaksiyon koşulları: Katalizör (0.01 mmol), çözücü (4 mL), sıcaklık 60 °C, süre 24 s.

Reaksiyonlar için en uygun ortamın asetonitril ve oksidantın ise *t*-BuOOH olduğu tespit edildikten sonra, sıcaklık denemelerine geçilmiştir (Tablo 3.34). Sıcaklık artışıyla birlikte beklendiği üzere ürün oluşum yüzdelerinde bir artış gözlenmiştir. Bunun nedeni ortamın ortalama kinetik enerjisinin artmasıyla birlikte aktivasyon enerjisini aşan molekül sayısındaki artış olduğu bilinmektedir. En uygun sıcaklığın 60 °C olduğu kanıtlanmıştır (Deney No: 1) (TON=100, TOF=4 s⁻¹)

Tablo 3.34. Benzil alkol ile gerçekleştirilen $[Cu(Ligant-3)_2(NO_3)](NO_3)$ katalizörlüğünde katalitik alkol oksidasyonunda sıcaklık etkisi

Deney No	Çözücü	Sıcaklık (°C)	Oksidant	Zaman (s)	Verim (%)		TON	TOF (s ⁻¹)
					Aldehit	Asit		
1	Asetonitril	60	<i>t</i> -BuOOH	2	25	-	25	13
				4	41	25	66	17
				6	29	56	85	14
				24	-	100	100	4
2	Asetonitril	40	<i>t</i> -BuOOH	2	10	-	10	5
				4	14	-	14	4
				6	19	-	19	3
				24	38	44	82	3
3	Asetonitril	20	<i>t</i> -BuOOH	2	5	-	5	3
				4	8	-	8	2
				6	10	-	10	2
				24	28	-	28	1

Reaksiyon koşulları: Katalizör (0.01 mmol), oksidant (1 mL), benzil alkol (100 µL), çözücü (4 mL), s/k=100, süre 24 s.

Bir diğer parametre olan substrat/katalizör oranı incelenmiş ve sonuçlar Tablo 3.35'te verilmiştir. Alınan sonuçlara göre, s/k oranında artış yapıldığında katalizörün aktifliğinin azaldığı dolayısı ile ürün verimin de azaldığı tespit edilmiştir. Deney No 1'de

s/k oranı 100 iken % 100 ürün oluşumu gözlenmiş (TON=100, TOF=4 s⁻¹), Deney No 2’ de toplam ürün oluşumu % 93’e (TON=186, TOF=8 s⁻¹), Deney No 3’te ise % 73’e (TON=219, TOF=9 s⁻¹) kadar düştüğü gözlenmiştir. Sonuç olarak, ortamdaki substrat miktarı arttıkça birim katalizöre düşen substrat miktarı da artar, reaksiyon yavaşlar ve ürün veriminde düşüş meydana gelir. En yüksek ürün oluşumunun s/k=100 koşullarında olduğu tespit edilmiştir.

Tablo 3.35. Benzil alkol ile gerçekleştirilen [Cu(Ligant-3)₂(NO₃)](NO₃) katalizörlüğünde katalitik alkol oksidasyonunda substrat/katalizör etkisi

Deney No	Çözücü	Sub/Kat	Oksidant	Zaman (s)	Verim (%)		TON	TOF (s ⁻¹)
					Aldehit	Asit		
1	Asetonitril	100	<i>t</i> -BuOOH	2	25	-	25	13
				4	41	25	66	17
				6	29	56	85	14
				24	-	100	100	4
2	Asetonitril	200	<i>t</i> -BuOOH	2	20	-	40	20
				4	34	12	92	23
				6	37	27	128	21
				24	3	90	186	8
3	Asetonitril	300	<i>t</i> -BuOOH	2	15	-	45	23
				4	29	7	72	18
				6	39	11	150	25
				24	37	36	219	9

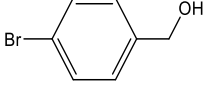
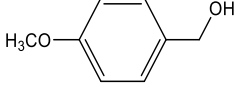
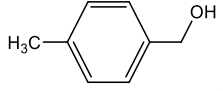
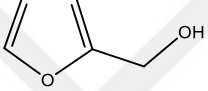
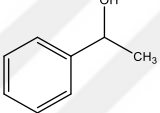
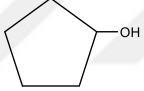
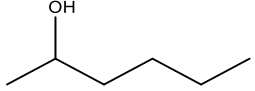
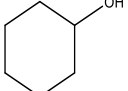
Reaksiyon koşulları: Katalizör (0.01 mmol), oksidant (1 mL), çözücü (4 mL), sıcaklık 60 °C, süre 24 s.

Bütün parametreler için optimizasyon sağlandıktan sonra, substrat türü etkisi deneylerine geçilmiştir. Deneylerde, çeşitli birincil ve ikincil alkollerden oluşan 8 farklı substrat türü incelenmiş ve sonuçlar Tablo 3.36’da verilmiştir.

Optimum parametreler belirlendikten sonra, asetonitril ortamında, *t*-BuOOH oksidantı varlığında, s/k=100 ve 60 °C koşullarında substrat türü deneylerine geçilmiştir.

Tabloda görüldüğü üzere Kompleks-3’ün primer ve sekonder alkoller için yüksek ürün dönüşümlerine ulaşılmıştır. Bu durum katalizörün aktivitesinin yüksek olduğunu göstermektedir. 1-feniletanol substratı (deney No: 5) için reaksiyon süresinden daha kısa sürede keton oluşumu gözlenmiştir (TON=100, TOF=4 s⁻¹). Ayrıca, 4-bromobenzil alkol (TON=100, TOF=4 s⁻¹), 4-metoksibenzil alkol (TON=100, TOF=4 s⁻¹) ve 4-metilbenzil alkol (TON=100, TOF=4 s⁻¹) substratlarının kullanıldığı deneylerde katalizörün benzoik asite seçici olduğu gözlenmiştir (Deney No: 1-2-3).

Tablo 3.36. Benzil alkol ile gerçekleştirilen $[Cu(Ligant-3)_2(NO_3)](NO_3)$ katalizörlüğünde katalitik alkol oksidasyonunda substrat etkisi

Deney No	Substrat	Zaman (s)	Verim (%)		TON	TOF (s^{-1})
			Keton	Asit		
1		2	36	-	36	18
		4	40	40	80	20
		6	25	75	100	17
		24	-	100	100	4
2		2	27	5	32	16
		4	33	34	67	17
		6	22	63	85	14
		24	-	100	100	4
3		2	36	13	49	25
		4	24	66	90	23
		6	5	95	100	17
		24	-	100	100	4
4		2	30	-	30	15
		4	50	-	50	13
		6	50	14	64	11
		24	60	18	78	3
5		2	73		73	37
		4	95		95	24
		6	100		100	17
		24	100		100	4
6		2	30		30	15
		4	55		55	14
		6	70		70	12
		24	81		81	3
7		2	24		24	12
		4	47		47	12
		6	64		64	11
		24	83		83	3
8		2	27		27	14
		3	47		47	12
		3	72		72	12
		15	81		81	3

Reaksiyon koşulları: Katalizör (0.01 mmol), oksidant (1 mL), çözücü (4 mL), sıcaklık 60 °C, süre 24 s.

4. SONUÇLAR VE ÖNERİLER

Bu tez kapsamında yapılan çalışmalar 3 aşamada gerçekleştirilmiştir. İlk olarak kullanılacak olan 3 farklı benzimidazol ligandlarının sentezleri ve karakterizasyonları yapılmıştır. İkinci aşamada ise sentezlenen ligandlar ile bakır(II) nitrat tuzu reaksiyona sokularak 3 yeni bakır kompleks elde edilmiştir. Elde edilen ligant ve komplekslerin ^1H , ^{13}C -NMR, FT-IR, UV-Gör., Manyetik duyarlılık ve Erime Noktasına ölçümleri alınmıştır. Ayrıca, Kompleks-1 ve Ligant-3'e ait kristallerin moleküler yapılarını aydınlatmak için X-Işınları Tek Kristal Spektroskopisi yöntemi kullanılmıştır. Son aşamada ise, sentezlenen bakır komplekslerinin katalitik etkinlikleri çeşitli primer ve sekonder alkollerin oksidasyon reaksiyonlarında test edilmiştir.

Optimum parametrelerin tespit edilebilmesi amacıyla, substrat olarak benzil alkol seçilmiş olup, 3 farklı sıcaklık (20, 40, 60 °C), 3 farklı s/k oranı (100, 200, 300), 4 farklı oksidant (*t*-BuOOH, H_2O_2 , O_2 ve açık hava) ve 9 farklı çözücü (1,4- dioksan, metanol, etanol, toluen, kloroform, asetonitril, tetrahidrofuran, dimetilformamid, su) ile katalitik denemeler gerçekleştirilmiştir. Bununla birlikte farklı kimyasal çevrelerin alkol dönüşümlerini nasıl etkileyebileceğini test edebilmek amacı ile 8 farklı substrat (4-bromobenzil alkol, 4-metoksibenzil alkol, 4-metilbenzil alkol, furfuril alkol, 1-feniletanol, siklopentanol, 2-hekzanol, siklohekzanol) etkisi de taranmıştır. Tez çalışması kapsamında bahsedilen parametreler takip edilerek katalitik aktiviteleri test edilecek olan 3 yeni bakır(II) kompleksleri ise $[\text{Cu}(\text{Ligant-1})_2(\text{NO}_3)](\text{NO}_3)$, $[\text{Cu}(\text{Ligant-2})_2(\text{NO}_3)](\text{NO}_3)$ ve $[\text{Cu}(\text{Ligant-3})_2(\text{NO}_3)](\text{NO}_3)$ 'tır. 24 saat süren katalitik reaksiyonlardan alınan ara numuneler ise 2., 4., 6. ve 24.saatin sonunda gaz kromatografisi (GC) cihazı ile analiz edilmiştir. Reaksiyon verimleri ve sonucunda oluşan ürünler ilgili tablolarda yer almaktadır.

$[\text{Cu}(\text{Ligant-1})_2(\text{NO}_3)](\text{NO}_3)$ kompleksi için yapılan katalitik çalışmaların sonucunda, s/k=100 iken uygun çözücünün asetonitril (CH_3CN), optimum sıcaklığın 60 °C, uygun oksidandın hidrojen peroksit (H_2O_2) olduğu tespit edilmiştir. Kompleks-1 için optimum koşullar belirlendikten sonra substrat etkisi denemelerine geçilmiştir. Furfuril alkol substrat olarak kullanıldığında, 24. saatin sonunda reaksiyonun %100 verimle aldehite seçici olduğu ve 4-metil benzil alkol kullanıldığında ise %100 verimle ürün oluşumu tespit edilmiştir.

[Cu(Ligant-2)₂(NO₃)](NO₃) kompleksi kullanılarak yürütülen katalitik çalışmalar sonucunda, s/k=100 iken en uygun çözücünün su (H₂O), optimum sıcaklığın 60 °C, uygun oksijen kaynağının ise hidrojen peroksit (H₂O₂) olduğu tespit edilmiştir. Kompleks-2 için optimum koşullar belirlendikten sonra substrat aktivitelere geçilmiştir. En yüksek ürün dönüşümüne 1-fenil etanol ile ulaşılmış ve reaksiyon %88 toplam keton verimine ulaşılmıştır. Sonuç olarak reaksiyon için uygun çözücü ortamının su ve oksidant kaynağının ise H₂O₂ olması Kompleks-2 için daha yeşil bir reaksiyon ortamı sağlamıştır.

[Cu(Ligant-3)₂(NO₃)](NO₃) kompleksi kullanılarak yürütülen katalitik çalışmalar sonucunda, s/k=100 iken en uygun çözücünün asetonitril (CH₃CN), optimum sıcaklığın 60°C ve en uygun oksidandın ise *t*-BuOOH (*tert*-Bütil hidroperoksit) olduğu belirlenmiştir. Kompleks-3 için optimum koşullar belirlendikten sonra substrat etkisi deneyleri yürütülmüştür. Alınan sonuçlara göre, en yüksek dönüşümler aromatik alkollerden; 4-bromo benzil alkol (%100), 4-metoksi benzil alkol (%100), 4-metil benzil alkol (%100) ve 1-fenil etanol (%100) elde edilmiştir. Kompleks-3'ün kullanıldığı bütün substrat türlerinde yüksek verim değerleri elde edilmiştir.

Sonuç olarak, tez kapsamında sentezlenen Cu(II)-benzimidazol komplekslerinin alkol oksidasyonu reaksiyonlarındaki katalitik etkinlikleri; farklı polaritelerdeki çözücüler, sıcaklıklar, oksidant türleri, çeşitli primer ve sekonder alkoller üzerinde test edilmiştir. Her üç katalizörün de yüksek katalitik etkinliğe sahip olduğu belirlenmiştir. En yüksek aktivite değerlerine genellikle polar protik ve polar aprotik çözücü ortamlarında ulaşılmıştır. Bunun yanında, her üç katalizörün de en yüksek katalitik aktiveyi gösterdikleri sıcaklık 60 °C olarak belirlenmiştir. Elde edilen verim değerleri orta-yüksek olarak nitelenebilir iken aromatik alkollerde nispeten daha yüksek verim değerlerine ulaşılmıştır.

Benzimidazol ligandına elektron verici grupların (etil ve metil) (Kompleks-1 ve Kompleks-3) bağlanması ile katalitik etkinlikte genel bir artış tespit edilmiş olup, elektron çekici grubun (bromo) (Kompleks-2) bağlı olduğu katalizörün kullanılması ile ürün verimlerinde nispeten daha düşük değerler elde edilmiştir.

Kimya endüstrisinde çok miktarlarda kullanılan uçucu ve zararlı organik çözücüler zaman geçtikçe çevreye ciddi boyutlarda zarar vermektedir. Bunun için bilim dünyasında daha güvenli kimyasallar ve bununla birlikte daha yeşil prosesler gün geçtikçe önem kazanmaktadır. Katalizörler, az miktarda hammadde kullanılarak maksimum ürün verimi

ve minimum atık madde oluşturmak amacıyla kullanılan bileşiklerdir. Bu sebeple, kimya endüstrisinde seçici ve aktivitesi yüksek katalizörlerin kullanımının önemi büyüktür. Diğer taraftan, azot atomu içeren (heterosiklik) ligandlar (imidazol, benzimidazol vb.) koordinasyon kimyası için oldukça önemli bir yere sahiptir. Özellikle, bu liganda sahip metal komplekslerinin kolay sentezlenebilmeleri, yüksek seçicilik ve aktivite göstermeleri ve düşük toksisite sergilemeleri bu bileşiklerin önemini giderek artırmaktadır (Buldurun, 2015).

Tüm bu sonuçlardan yola çıkılarak bu tez kapsamında tasarlanan katalitik sistemlerin meydana getirdiğı katalizör geri kazanımı, katalizör dayanıklılığı ve maliyeti gibi dezavantajların ortadan kaldırılması amacıyla yapılabilecek bazı geliştirmelerden de bahsedilebilir. Bunlardan söz etmek gerekirse;

1. Katalizörlerin reaksiyon ortamından kolayca ayrılması amacıyla kompleksler uygun bir katı desteğı (polimer, kil vb.) tutturularak katalizöre heterojen yapı kazandırılıp tekrar tekrar kullanılmaları sağlanabilir,
2. Katalitik çalışmaların kapsamı genişletilip daha farklı substratların katalitik aktivite üzerindeki etkileri incelenebilir,
3. Ligandların farklı geçiş metalleriyle literatürde yeni kompleksleri sentezlenip, bu komplekslerin katalitik aktiviteleri araştırılabilir.

KAYNAKÇA

- Acheson, R. M., King, F. E., & Spensley, P. C. (1947). Benzimidazoles related to paludrine. *Nature*, 160(4054), 53-53.
- Akhtar, W., Khan, M. F., Verma, G., Shaquiquzzaman, M., Rizvi, M. A., Mehdi, S. H., ... & Alam, M. M. (2017). Therapeutic evolution of benzimidazole derivatives in the last quinquennial period. *European journal of medicinal chemistry*, 126, 705-753.
- Akkoç, S. (2012). *N-heterosiklik tuzların sentezi ve özellikleri* (Master's thesis, İnönü Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü).
- Aksenov, A. V., Smirnov, A. N., Aksenov, N. A., Bijieva, A. S., Aksenova, I. V., & Rubin, M. (2015). Benzimidazoles and benzoxazoles via the nucleophilic addition of anilines to nitroalkanes. *Organic & Biomolecular Chemistry*, 13(14), 4289-4295.
- Arán, V. J., Ochoa, C., Boiani, L., Buccino, P., Cerecetto, H., Gerpe, A., ... & Castellano, E. E. (2005). Synthesis and biological properties of new 5-nitroindazole derivatives. *Bioorganic & medicinal chemistry*, 13(9), 3197-3207.
- Arslaner, C. (2017). *Benzimidazol Bileşiklerinin Sentezi Ve Bazı Metal Komplekslerinin İncelenmesi* (Doctoral dissertation, Yüksek Lisans Tezi, Selçuk Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü/Kimya Anabilim Dalı, Konya).
- Atkins, P. (2010). *Shriver and Atkins' inorganic chemistry*. Oxford University Press, USA.
- Avşar, G. (2008). *Orijinal Nitelikte Florlanmış Fosfin ve Rodyum (I) Komplekslerinin Sentezi ve Süperkritik Karbondioksit Ortamında Hidrojenasyon Reaksiyonlarında Kullanımı* (Doctoral dissertation, Doktora Tezi, Çukurova Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü, Adana).
- Azarifar, D., Pirhayati, M., Maleki, B., Sanginabadi, M., & Yami, N. R. (2010). Acetic acid-promoted condensation of o-phenylenediamine with aldehydes into 2-aryl-1-(arylmethyl)-1H-benzimidazoles under microwave irradiation. *Journal of the Serbian chemical society*, 75(9), 1181-1189.
- Balagurumurthy, B., Singh, R., & Bhaskar, T. (2015). Catalysts for thermochemical conversion of biomass. In *Recent Advances in thermo-chemical conversion of biomass* (pp. 109-132). Elsevier.
- Berkem A. R., (1972). *Fizikokimya, İstanbul Üniversitesi Yayınları*, İstanbul.
- Berzelius J.J., (1836). *Ann Chim.Phys*.
- Boiani, M., & González, M. (2005). Imidazole and benzimidazole derivatives as chemotherapeutic agents. *Mini reviews in medicinal chemistry*, 5(4), 409-424.
- Bolat, S. (2016). *Tek, Çift Ve Polimerik Yapılı Mn (Ii)-Benzoik Asit Komplekslerinin Sentezi Ve Katalitik Etkilerinin Araştırılması* (Doctoral dissertation, Anadolu University (Turkey)).
- Buldurun, K. (2015). *Benzimidazol çekirdeği içeren azol komplekslerinin sentezi ve katalitik özellikleri*.

- Chakkaravarthi, K., Gokulakrishnan, K., Suman, T., & Tamilvendan, D. (2013). Synthesize, spectral, antimicrobial and antioxidant studies of diamide mannich base derivatives. *International journal of pharmacy and pharmaceutical sciences*, 6(1), 492-495.
- Clark, J. H., & Rhodes, C. N. (2007). *Clean synthesis using porous inorganic solid catalysts and supported reagents*. Royal Society of Chemistry.
- Cole-Hamilton, Davis. J. (2003). Homogeneous catalysis--new approaches to catalyst separation, recovery, and recycling. *Science*, 299(5613), 1702-1706.
- Constable, F. H. (1975). Kataliz Notları.
- Cornils, B., Herrmann, W. A., Beller, M., & Paciello, R. (Eds.). (2017). *Applied homogeneous catalysis with organometallic compounds: a comprehensive handbook in four volumes* (Vol. 4). John Wiley & Sons..
- Crabtree, R. H. (2009). *The organometallic chemistry of the transition metals*. John Wiley & Sons.
- Curini, R., Materazzi, S., D'Ascenzo, G., & De Angelis, G. (1990). Thermal behaviour of biologically interesting coordination compounds of benzimidazole with divalent metal ions. *Thermochimica acta*, 161(2), 297-307.
- Curran, D. P., Fischer, K., & Moura-Letts, G. (2004). A soluble fluorous palladium complex that promotes heck reactions and can be recovered and reused. *Synlett*, 2004(08), 1379-1382.
- Davis, S. E., Ide, M. S., & Davis, R. J. (2013). Selective oxidation of alcohols and aldehydes over supported metal nanoparticles. *Green Chemistry*, 15(1), 17-45.
- Dayan, O., Tercan, M., & Özdemir, N. (2016). Syntheses and molecular structures of novel Ru (II) complexes with bidentate benzimidazole based ligands and their catalytic efficiency for oxidation of benzyl alcohol. *Journal of Molecular Structure*, 1123, 35-43.
- Demetgül, C., Karakaplan, M., Serin, S., & Diğrak, M. (2009). Synthesis, characterization, and biological properties of Ni (II), Co (II), and Cu (II) complexes of Schiff bases derived from 4-aminobenzylamine. *Journal of Coordination Chemistry*, 62(21), 3544-3551.
- Deniz, S. (2009). Bazı benzimidazollerin katalitik özelliklerinin incelenmesi.
- Devivar, R. V., Kawashima, E., Revankar, G. R., Breitenbach, J. M., Kreske, E. D., Drach, J. C., & Townsend, L. B. (1994). Benzimidazole Ribonucleosides: Design, Synthesis, and Antiviral Activity of Certain 2-(Alkylthio)-and 2-(Benzylthio)-5, 6-dichloro-1-(β -D-ribofuranosyl) benzimidazoles. *Journal of medicinal chemistry*, 37(18), 2942-2949.
- Dubey, R., Abuzar, S., Sharma, S., Chatterjee, R. K., & Katiyar, J. C. (1985). Synthesis and anthelmintic activity of 5 (6)-[(benzimidazol-2-yl) carboxamido]-and (4-substituted piperazin-1-yl) benzimidazoles. *Journal of medicinal chemistry*, 28(11), 1748-1750.
- Eldebss, T. M., Farag, A. M., & Shamy, A. Y. (2019). Synthesis of Some Benzimidazole-

- based Heterocycles and their Application as Copper Corrosion Inhibitors. *Journal of Heterocyclic Chemistry*, 56(2), 371-390.
- Elderfield, R. C., & McCarthy, J. R. (1951). The Reaction of o-Phenylenediamines with Carbonyl Compounds. II. Aliphatic Ketones. *Journal of the American Chemical Society*, 73(3), 975-984.
- Erdik, E., & Sarıkaya, Y. (1993). *Temel üniversite kimyası: (SI birimleri ile)*. Gazi Büro Kitapevi.
- Faheem, M., Rathaur, A., Pandey, A., Kumar Singh, V., & Tiwari, A. K. (2020). A review on the modern synthetic approach of benzimidazole candidate. *ChemistrySelect*, 5(13), 3981-3994.
- Flick, A. C., Ding, H. X., Leverett, C. A., Kyne Jr, R. E., Liu, K. K. C., Fink, S. J., & O'Donnell, C. J. (2017). *Synthetic approaches to the new drugs approved during 2015*. *Journal of medicinal chemistry*, 60(15), 6480-6515.
- Gaba, M., & Mohan, C. (2016). Development of drugs based on imidazole and benzimidazole bioactive heterocycles: recent advances and future directions. *Medicinal Chemistry Research*, 25, 173-210.
- Ghani, N. T. A., & Mansour, A. M. (2011). Palladium (II) and platinum (II) complexes containing benzimidazole ligands: Molecular structures, vibrational frequencies and cytotoxicity. *Journal of Molecular Structure*, 991(1-3), 108-126.
- Gowda, N. T., Kavitha, C. V., Chiruvella, K. K., Joy, O., Rangappa, K. S., & Raghavan, S. C. (2009). Synthesis and biological evaluation of novel 1-(4-methoxyphenethyl)-1H-benzimidazole-5-carboxylic acid derivatives and their precursors as antileukemic agents. *Bioorganic & Medicinal Chemistry Letters*, 19(16), 4594-4600.
- Gönülalan, G. Y., & Dinçer, S. T. D. (2011). *Yeni benzimidazol Schiff bazlarının sentezi ve yapılarının incelenmesi* (Doctoral dissertation, Ankara Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü Kimya Anabilim Dalı).
- Gürel, Z. (2001). Katalizörlerin hazırlanması ve endüstrideki kullanılışları.
- Habernickel, V. J. (1992). Alkyl-5-heterocyclic-benzimidazolyl-carbamate Derivatives. *Drugs made in Germany*, 35, 97.
- Hagen, J. (2015). *Industrial catalysis: a practical approach*. John Wiley & Sons.
- Hao, J. Y., Ge, Z. Y., & Yang, S. Y. (2003). Convenient Synthesis of 2-Arylbenzimidazoles and 2, 2'-Diaryl-bis benzimidazoles. *Synthetic communications*, 33(1), 79-86.
- Hatam, R. S., Shaheed, I. M., & Hussain, A. F. (2020). Spectrophotometric Determination of Copper (II) using 2, 2 [O-Tolidine-4, 4-bis azo] bis [4, 5-diphenyl imidazole](MBBAI). *Baghdad Sci J*, 17(1), 287-294.
- Hein, D. W., Alheim, R. J., & Leavitt, J. J. (1957). The use of polyphosphoric acid in the synthesis of 2-aryl-and 2-alkyl-substituted benzimidazoles, benzoxazoles and benzothiazoles. *Journal of the American Chemical Society*, 79(2), 427-429.
- Hinsberg, O. (1886). Zur constitution der aldehydine. *Berichte der deutschen chemischen*

Gesellschaft, 19(2), 2025-2027.

- Hoffmann K. , (1953). Imidazole and its derivatives. *Interscience Publishers, INC*, New York.
- Hunger, V. A., Kebrle, J., Rossi, A., & Hoffmann, K. (1960). Benzimidazol-Derivate und verwandte Heterocyclen III. Synthese von 1-Aminoalkyl-2-nenzyl-nitro-benzimidazolen. *Helvetica Chimica Acta*, 43(4), 1032-1046.
- Islam, S. M., Roy, A. S., Mondal, P., Paul, S., & Salam, N. (2012). A recyclable polymer anchored copper (II) catalyst for oxidation reaction of olefins and alcohols with tert-butylhydroperoxide in aqueous medium. *Inorganic Chemistry Communications*, 24, 170-176.
- Ito, K., Kagaya, H., Fukuda, T., Yoshino, K., & Nose, T. (1982). Pharmacological studies of a new non-steroidal antiinflammatory drug: 2-(5-ethylpyridin-2-yl) benzimidazole (KB-1043). *Arzneimittel-forschung*, 32(1), 49-55.
- Jesudason, E. P., Sridhar, S. K., Malar, E. P., Shanmugapandiyar, P., Inayathullah, M., Arul, V., ... & Jayakumar, R. (2009). Synthesis, pharmacological screening, quantum chemical and in vitro permeability studies of N-Mannich bases of benzimidazoles through bovine cornea. *European journal of medicinal chemistry*, 44(5), 2307-2312.
- Jiang, Y. Q., Jia, S. H., Li, X. Y., Sun, Y. M., Li, W., Zhang, W. W., & Xu, G. Q. (2018). An efficient NaHSO₃-promoted protocol for chemoselective synthesis of 2-substituted benzimidazoles in water. *Chemical Papers*, 72, 1265-1276.
- Karabulut, D. (2020). *Heterojen katalizör varlığında benzil alkol ile benzenin benzilasyon tepkimesinin incelenmesi* (Doctoral dissertation, Anadolu University (Turkey)).
- Katritzky, A. R., Aslan, D. C., Leeming, P., & Steel, P. J. (1997). Asymmetric induction using chiral 1, 2, 4-triazole and benzimidazole derivatives. *Tetrahedron: Asymmetry*, 8(9), 1491-1500.
- Kiselyov, A. S. (1999). Unexpected behavior of imines derived from trifluoromethylaryl ketones under basic conditions: Convenient synthesis of 2-arylbenzimidazoles and 2-arylbenzoxazoles. *Tetrahedron letters*, 40(22), 4119-4122.
- Koç, S. N. (1997). *Bakır/zirkonyum oksit esaslı katalizörlerin hazırlanması* (Master's thesis, Fen Bilimleri Enstitüsü).
- Kongkaew, M., Sitthisuwannakul, K., Nakarajouyphon, V., Pornsuwan, S., Kongsaree, P., & Sangtrirutnugul, P. (2016). Benzimidazole–triazole ligands with pendent triazole functionality: unexpected formation and effects on copper-catalyzed aerobic alcohol oxidation. *Dalton Transactions*, 45(42), 16810-16819.
- Köse, D. (2013). Manyetik nanopartikül destekli katalizör sentezi. *Yüksek Lisans Tezi, Çukurova Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü*.
- Kubo, K., Kohara, Y., Imamiya, E., Sugiura, Y., Inada, Y., Furukawa, Y., ... & Naka, T. (1993). Nonpeptide angiotensin II receptor antagonists. Synthesis and biological activity of benzimidazolecarboxylic acids. *Journal of medicinal chemistry*, 36(15), 2182-2195.

- Kulkarni, M. V., & Patil, V. D. (1981). Synthesis, Spectral Studies and Anti-Inflammatory Activity of Some New 2-Aryloxybenzimidazoles. *Archiv der Pharmazie*, 314(5), 440-447.
- Kumar, B. V., Manjunatha, K. B., & Ramakrishna, D. (2020). Ruthenium-Benzimidazole complex: structural, optical and solvent-free catalytic studies. *Chemical Engineering Journal Advances*, 2, 100010.
- Kumaravel, G., & Raman, N. (2017). A treatise on benzimidazole based Schiff base metal (II) complexes accentuating their biological efficacy: Spectroscopic evaluation of DNA interactions, DNA cleavage and antimicrobial screening. *Materials Science and Engineering: C*, 70, 184-194.
- Kurtça, M. (2015). Florlu Alkil Grupları Bağlanmış Pirel Türevli Rodyum ve Paladyum Komplekslerinin Sentezi ve Hidrojenasyon Tepkimelerine Karşı Katalitik Etkisinin Araştırılması (*Doctoral dissertation, Anadolu University (Turkey)*).
- Kuş, C., Ayhan-Kılıçgil, G., Özbey, S., Kaynak, F. B., Kaya, M., Çoban, T., & Can-Eke, B. (2008). Synthesis and antioxidant properties of novel N-methyl-1, 3, 4-thiadiazol-2-amine and 4-methyl-2H-1, 2, 4-triazole-3 (4H)-thione derivatives of benzimidazole class. *Bioorganic & medicinal chemistry*, 16(8), 4294-4303.
- Külen. S., (2021). Bazı 2-Süstitüe Benzimidazol Türevlerinin Yeni Geçiş Metali Komplekslerinin Sentezlenmesi, Yapılarının Aydınlatılması Ve Buğdayın Çimlenme Parametreleri Üzerine Etkilerinin İncelenmesi, *Ankara Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü Doktora Tezi*.
- Ladenburg, A. (1875). Derivate von diaminen. *Berichte der deutschen chemischen Gesellschaft*, 8(1), 677-678..
- Lazer, E. S., Matteo, M. R., & Possanza, G. J. (1987). Benzimidazole derivatives with atypical antiinflammatory activity. *Journal of medicinal chemistry*, 30(4), 726-729.
- Li, Y. F., Wang, G. F., He, P. L., Huang, W. G., Zhu, F. H., Gao, H. Y., ... & Zuo, J. P. (2006). Synthesis and anti-hepatitis B virus activity of novel benzimidazole derivatives. *Journal of medicinal chemistry*, 49(15), 4790-4794.
- Lloyd, L.,(2011). Handbook of Industrial Catalysts, Fundamental and Applied Catalysis, *Springer*, LLC.
- Lokhande, P. D., Waghmare, S. R., Gaikwad, H., & Hankare, P. P. (2012). Copper catalyzed selective oxidation of benzyl alcohol to benzaldehyde. *Journal of the Korean Chemical Society*, 56(5), 539-541.
- Mahiya, K., & Mathur, P. (2013). Morphology dependant oxidation of aromatic alcohols by new symmetrical copper (II) metallatriangles formed by self-assembly of a shared bis-benzimidazolyl diamide ligand. *Inorganica Chimica Acta*, 399, 36-44.
- Miessler, G. L., & Tarr, D. A. (2002). İnorganik Kimya (Çeviri Editörleri: N. Karacan ve P. Gürkan). *Palme Yayıncılık*, 256.
- Navarrete-Vázquez, G., Cedillo, R., Hernández-Campos, A., Yépez, L., Hernández-Luis, F., Valdez, J., ... & Castillo, R. (2001). Synthesis and antiparasitic activity of 2-

- (trifluoromethyl) benzimidazole derivatives. *Bioorganic & medicinal chemistry letters*, 11(2), 187-190..
- Parmeggiani, C., & Cardona, F. (2012). Transition metal based catalysts in the aerobic oxidation of alcohols. *Green Chemistry*, 14(3), 547-564.
- Petrucci, R. H., & Harwood, W. S. (1995). Genel Kimya 2 (ed: Uyar, T). 6. Baskı, *Palme Yayıncılık, Ankara*, s, 541.
- Phillips, M. A. (1928). CCCXVII.—The formation of 2-substituted benziminazoles. *Journal of the Chemical Society (Resumed)*, 2393-2399.
- Pilyugin, V. S., Sapozhnikov, Y. E., Davydov, A. M., Chikisheva, G. E., Vorob'eva, T. P., Klimakova, E. V., ... & Yumadilov, R. K. (2006). ¹³C NMR spectra and biological activity of N-(1 H-benzimidazol-2-yl) benzamides. *Russian journal of general chemistry*, 76(10), 1653-1659.
- Pinder, J. L., Davis, R. E., & Charrier, J. D. (2014). A facile, one-pot procedure for the formation of benzimidazoles from esters using DABAL-Me₃, an air stable source of AlMe₃. *Tetrahedron Letters*, 55(35), 4853-4855..
- Pool, W. O., Harwood, H. J., & Ralston, A. W. (1937). 2-Alkylbenzimidazoles as derivatives for the identification of aliphatic acids. *Journal of the American Chemical Society*, 59(1), 178-179.
- Ranade, V. V., & Joshi, S. S. (2016). Industrial Catalytic Processes for Fine and Specialty Chemicals. *Elsevier*.
- Reddy BA. Synthesis, characterization and biological evaluation of 1,2-disubstituted benzimidazole derivatives using Mannich bases. *E-J. Chem*, 2010; 7(1): 222-226.
- Sağlam, S. (2015). Florlu piridin türevli paladyum kompleksinin sentezi ve oksidasyon tepkimelerine katalitik etkisinin araştırılması (*Doctoral dissertation, Anadolu University (Turkey)*).
- Sakallıoğlu, H. (2013). Manyetik nanopartiküller üzerine desteklenmiş Schiff bazı türevi metal komplekslerinin sentezleri ve katalitik etkinliklerinin incelenmesi. Çukurova Üniversitesi. *Fen Bilimleri Enstitüsü, Kimya Anabilim Dalı, Yüksek Lisans Tezi*.
- Saptal, V. B., Sasaki, T., & Bhanage, B. M. (2018). Ru@ PsIL-Catalyzed Synthesis of N-Formamides and Benzimidazole by using Carbon Dioxide and Dimethylamine Borane. *ChemCatChem*, 10(12), 2593-2600.
- Sarkı, G. (2014). Metallsız ve metalli ftalosiyanınların sentezi, karakterizasyonu ve kobalt (II) ftalosiyanınin benzil alkol oksidasyonu üzerine katalitik etkilerinin incelenmesi. *Karadeniz Teknik Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü Kimya Anabilim Dalı*.
- Savall, B. M., Edwards, J. P., Venable, J. D., Buzard, D. J., Thurmond, R., Hack, M., & McGovern, P. (2010). Agonist/antagonist modulation in a series of 2-aryl benzimidazole H₄ receptor ligands. *Bioorganic & medicinal chemistry letters*, 20(11), 3367-3371.

- Schou, M., & Halldin, C. (2012). Radiolabeling of two ^{11}C -labeled formylating agents and their application in the preparation of [^{11}C] benzimidazole. *Journal of Labelled Compounds and Radiopharmaceuticals*, 55(13), 460-462.
- Schultz, M. J., & Sigman, M. S. (2006). Recent advances in homogeneous transition metal-catalyzed aerobic alcohol oxidations. *tetrahedron*, 62(35), 8227-8241.
- Sertekin S. (2009). Etilendiamin İçeren Ni(II), Co(II), Cu(II) Komplekslerinin Sentezi Ve Yapılarının Aydınlatılması. *Çukurova Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü Yüksek Lisans Tezi, Adana*.
- Sezgin, İ. (2007). *Lignin için Model Bir Bileşik Olan 3, 4-Dimetoksibenzil Alkolün Demir Porfirin Katalizörlüğünde Oksidasyonu* (Doctoral dissertation, Anadolu University (Turkey)).
- Sharma, P., Kumar, A., Sharma, M., Singh, J., Bandyopadhyay, P., Sathe, M., & Kaushik, M. P. (2012). Synthesis and exploration of QSAR model of 2-methyl-3-[2-(2-methylprop-1-en-1-yl)-1 H-benzimidazol-1-yl] pyrimido [1, 2-a] benzimidazol-4 (3 H)-one as potential antibacterial agents. *Journal of enzyme inhibition and medicinal chemistry*, 27(2), 294-301.
- Shilpa, M. L., & Gayathri, V. (2013). A polymer-supported diacetatobis (2-quinolylbenzimidazole) copper (II) complex as an efficient catalyst for oxidation of alcohols with tert-butyl hydroperoxide. *Transition Metal Chemistry*, 38, 53-62..
- Shrivastava, G., & Shrivastava, M. (2018). Microwave assisted synthesis and characterization of schiff base of 2-amino-6-nitrobenzothiazole. *Int. Res. J. Pharm*, 9, 81-84.
- Sırım, M. M. (2019). Bazı 2-Süstitüe-1H-Benzimidazol Türevleri Üzerinde Çalışmalar.
- Singla, M., & Mathur, P. (2009). Oxidation of alcohols using a manganese (II) complex based on a pentakis benzimidazole amide ligand. *Spectrochimica Acta Part A: Molecular and Biomolecular Spectroscopy*, 74(2), 536-543.
- Sivakumar, R., Pradeepchandran, R., Jayaveera, K. N., Kumarnallasivan, P., Vijaianand, P. R., & Venkatnarayanan, R. (2011). Benzimidazole: an attractive pharmacophore in medicinal chemistry. *International Journal of Pharmaceutical Research*, 3(3), 19-31.
- Smith, G. V., & Notheisz, F. (1999). *Heterogeneous catalysis in organic chemistry*. Academic Press..
- Solomons, G. T. W., & Fryhle, B. C. (2002). Organik Kimya (Çev. G. Okay ve Y. Yıldırım). *İstanbul: Literatür Yayınları*, 649(1015), 1020-1021.
- Spessard, G. O., & Miessler, G. L. (2010). Organometallic chemistry. (*No Title*).
- Srestha, N., Banerjee, J., & Srivastava, S. (2014). A review on chemistry and biological significance of benzimidazole nucleus. *IOSR J Pharm*, 4(12), 28-41.
- Sun, Z., Bottari, G., & Barta, K. (2015). Supercritical methanol as solvent and carbon source in the catalytic conversion of 1, 2-diaminobenzenes and 2-nitroanilines to benzimidazoles. *Green Chemistry*, 17(12), 5172-5181.

- Tandon, V. K., & Kumar, M. (2004). BF₃· Et₂O promoted one-pot expeditious and convenient synthesis of 2-substituted benzimidazoles and 3, 1, 5-benzoxadiazepines. *Tetrahedron letters*, 45(21), 4185-4187.
- Tehlan, S., Hundal, M. S., & Mathur, P. (2004). Copper (II) complexes of N-octylated bis (benzimidazole) diamide ligands and their peroxide-dependent oxidation of aryl alcohols. *Inorganic chemistry*, 43(21), 6589-6595.
- Townsend, L. B., & Revankar, G. R. (1970). Benzimidazole nucleosides, nucleotides, and related derivatives. *Chemical Reviews*, 70(3), 389-438.
- Tyagi, N., Kumar, R., Mahiya, K., & Mathur, P. (2013). Copper (II) complexes of a new tetradentate bis-benzimidazolyl diamide ligand with disulfanediyl linker: synthesis, characterization, and oxidation of some pyridyl, naphthyl, and benzyl alcohols. *Journal of Coordination Chemistry*, 66(19), 3335-3348.
- Ünver H., (2018). Catalytic Oxidation of Alcohols with Copper Complexes in Green Media, Eskişehir, (s.16,17)
- Ünver, H. (2018). *Bazı Yeni N-Açıl Benzotriazol Pd (II), Rh (I) ve Ru (III) Komplekslerinin Sentezi ve İyonik Sıvı Ortamında Hidrojenasyon Aktivitelerinin İncelenmesi* (Doctoral dissertation, Anadolu University (Turkey)).
- Van Leeuwen, P. W. (2006). *Homogeneous catalysis: understanding the art*. Springer Science & Business Media.
- Wagner, E. C. (1940). Some reactions of amidines as ammonio-carboxylic acids or esters. *The Journal of Organic Chemistry*, 5(2), 133-141.
- Walia, R., Hedaitullah, M., Naaz, S. F., Iqbal, K., & Lamba, H. S. (2011). Benzimidazole derivatives-an overview. *Int. J. Res. Pharm. Chem*, 1(3), 565-74.
- Weitkamp, J., & Puppe, L. (Eds.). (2013). *Catalysis and zeolites: fundamentals and applications*. Springer Science & Business Media.
- Wright, J. B. (1951). The chemistry of the benzimidazoles. *Chemical reviews*, 48(3), 397-541.
- Xin, P. Y., Niu, H. Y., Qu, G. R., Ding, R. F., & Guo, H. M. (2012). Nickel catalyzed alkylation of N-aromatic heterocycles with Grignard reagents through direct C–H bond functionalization. *Chemical Communications*, 48(53), 6717-6719.
- Xue, G., Zhang, J., Shi, G., Wu, Y., & Shuen, B. (1989). Spectroscopic studies on the polymerization of benzimidazole with metallic copper. *Journal of the Chemical Society, Perkin Transactions 2*, (1), 33-36.
- Yıldırım İ., *Organik Kimyada İndirgenme - Yükseltgenme Reaksiyonları (Organik Redoks)*, Erciyes Üniversitesi Yayınları, Kayseri, Türkiye, 2003
- Yılmaz, F. (2011). *Bazı yeni benzimidazol türevlerinin sentezi ve yapılarının aydınlatılması* (Master's thesis, Rize Üniversitesi/Fen Bilimleri Enstitüsü/Kimya Anabilim Dalı).
- Yılmaz, F. (2015). *Süperkritik CO₂ ortamında çözünebilen katalizör Sentezi Ve Kimyasal Tepkimelere uygulanması* (Doctoral dissertation, Anadolu University (Turkey)).
- Yu, Q., Schwidom, D., Exner, A., & Carlsen, P. (2008). Synthesis of novel homo-N-

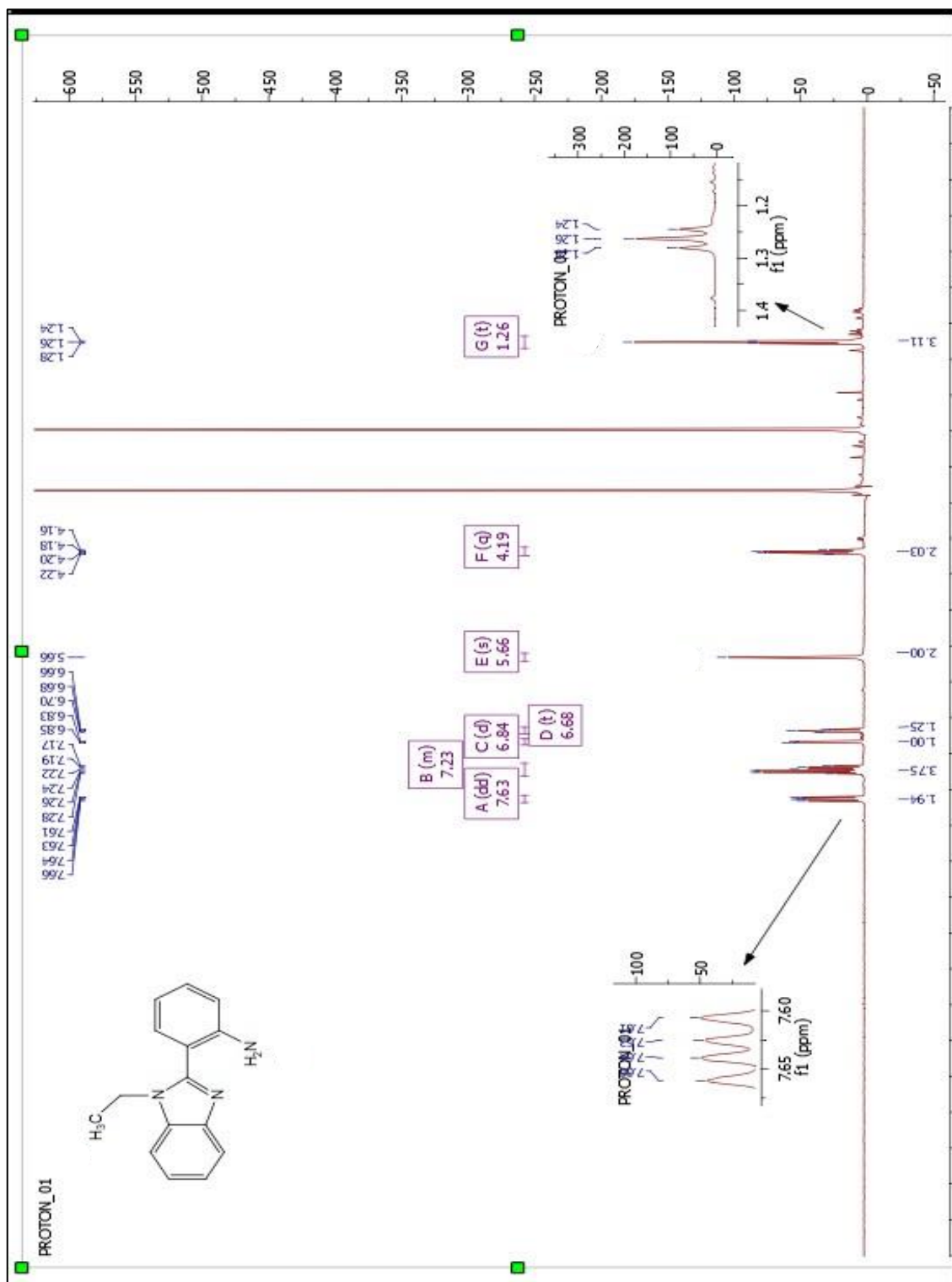
nucleoside analogs composed of a homo-1, 4-dioxane sugar analog and substituted 1, 3, 5-triazine base equivalents. *Molecules*, 13(12), 3092-3106.

Zhong, X., Hoque, M. A., Graaf, M. D., Harper, K. C., Wang, F., Genders, J. D., & Stahl, S. S. (2021). Scalable flow electrochemical alcohol oxidation: maintaining high stereochemical fidelity in the synthesis of levetiracetam. *Organic Process Research & Development*, 25(12), 2601-2607.

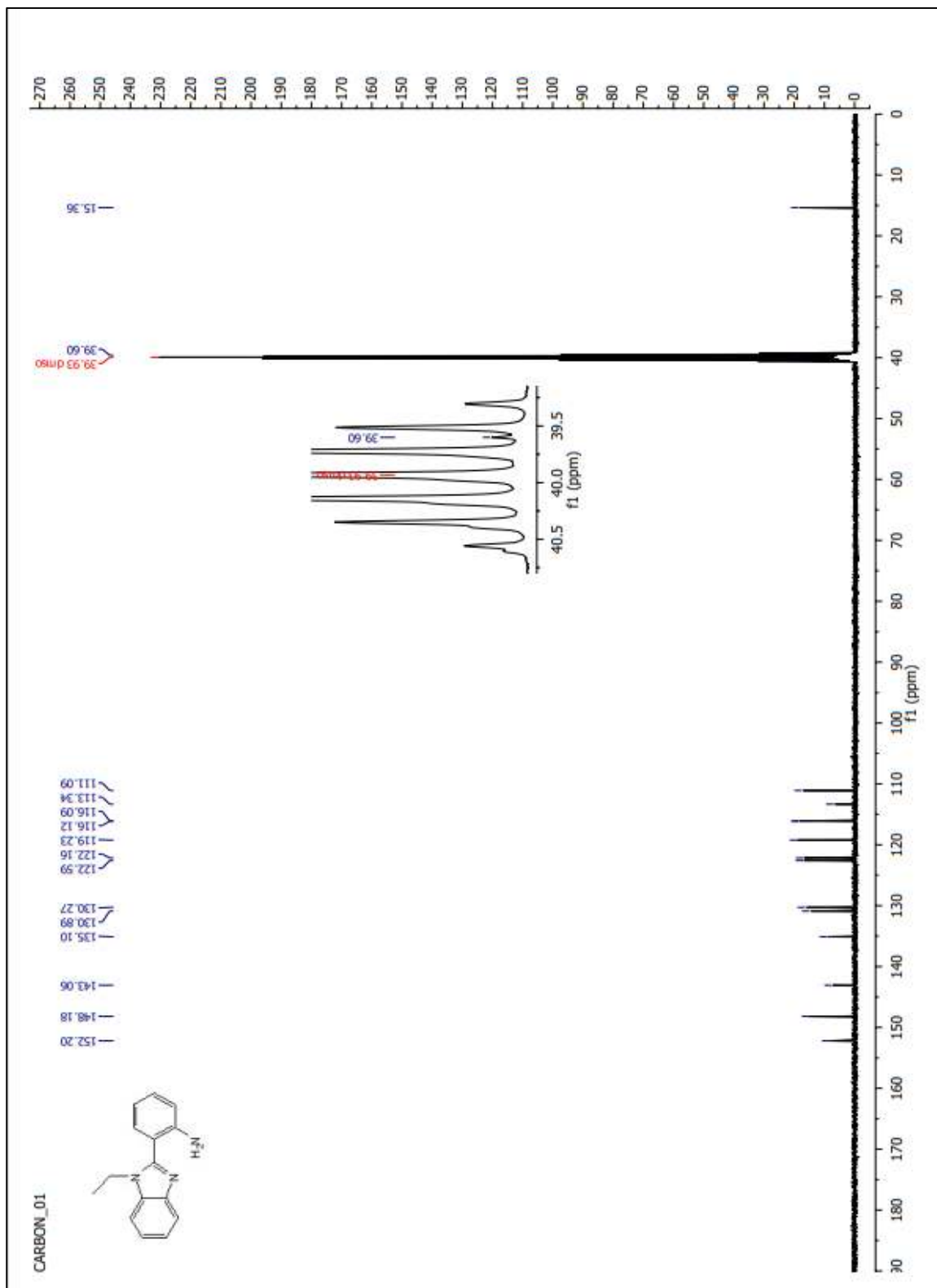


EKLER

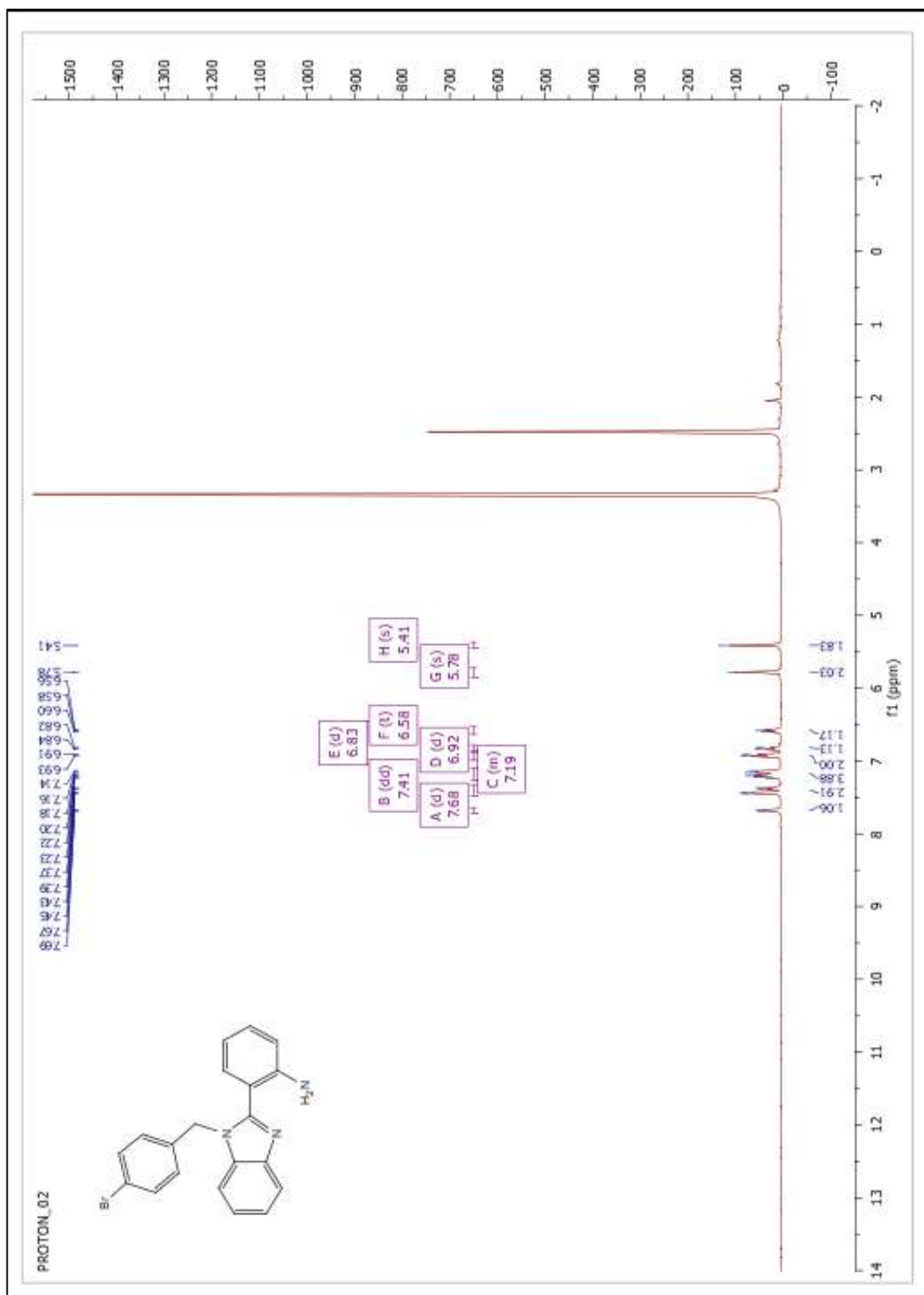
Ek-1. 2-(1-etil-1H-benzo[d]imidazol-2-il)anilin (Ligant-1) ^1H -NMR



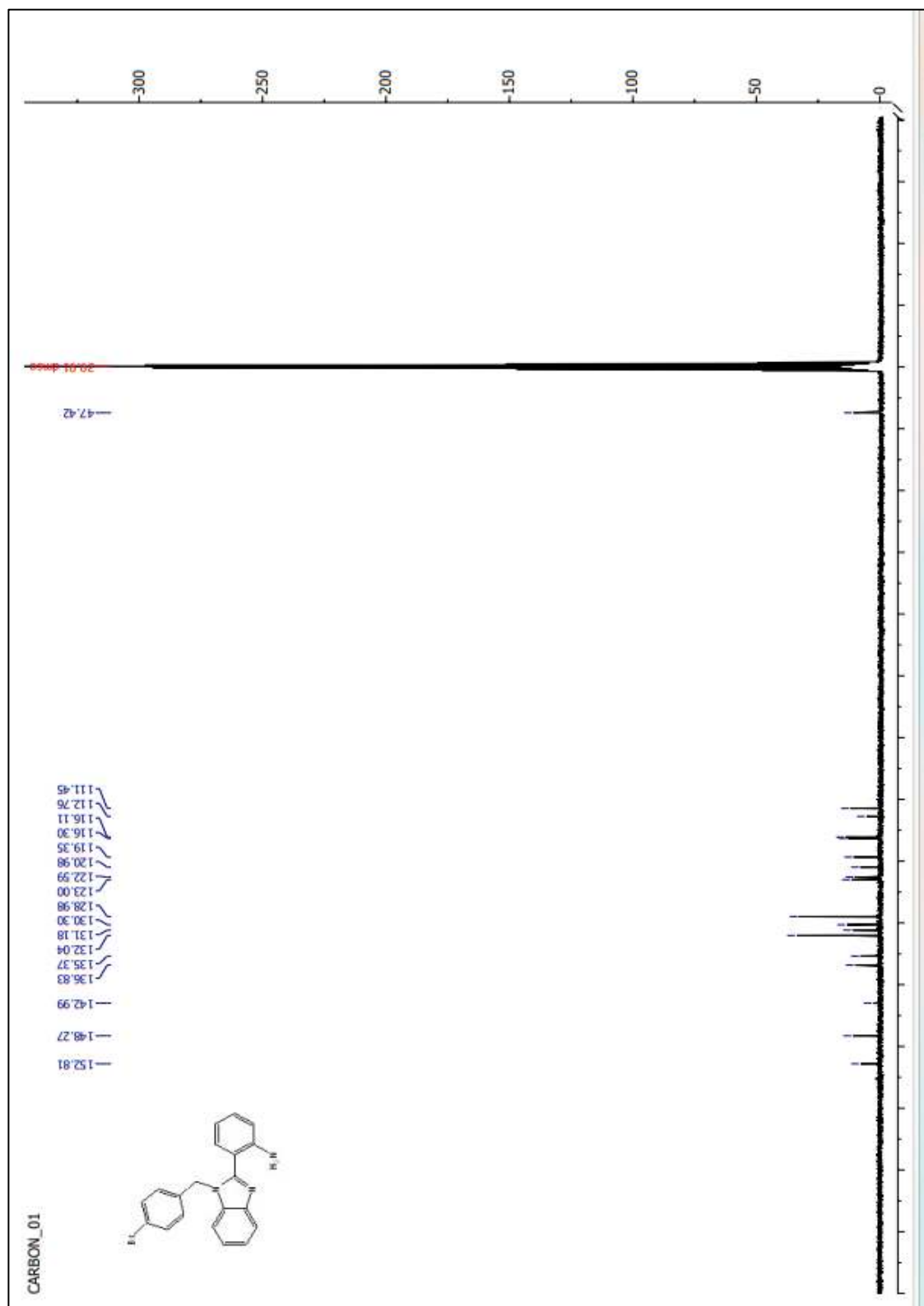
Ek -2. 2-(1-etil-1H-benzo[d]imidazol-2-il)anilin (Ligant-1) ¹³C-NMR



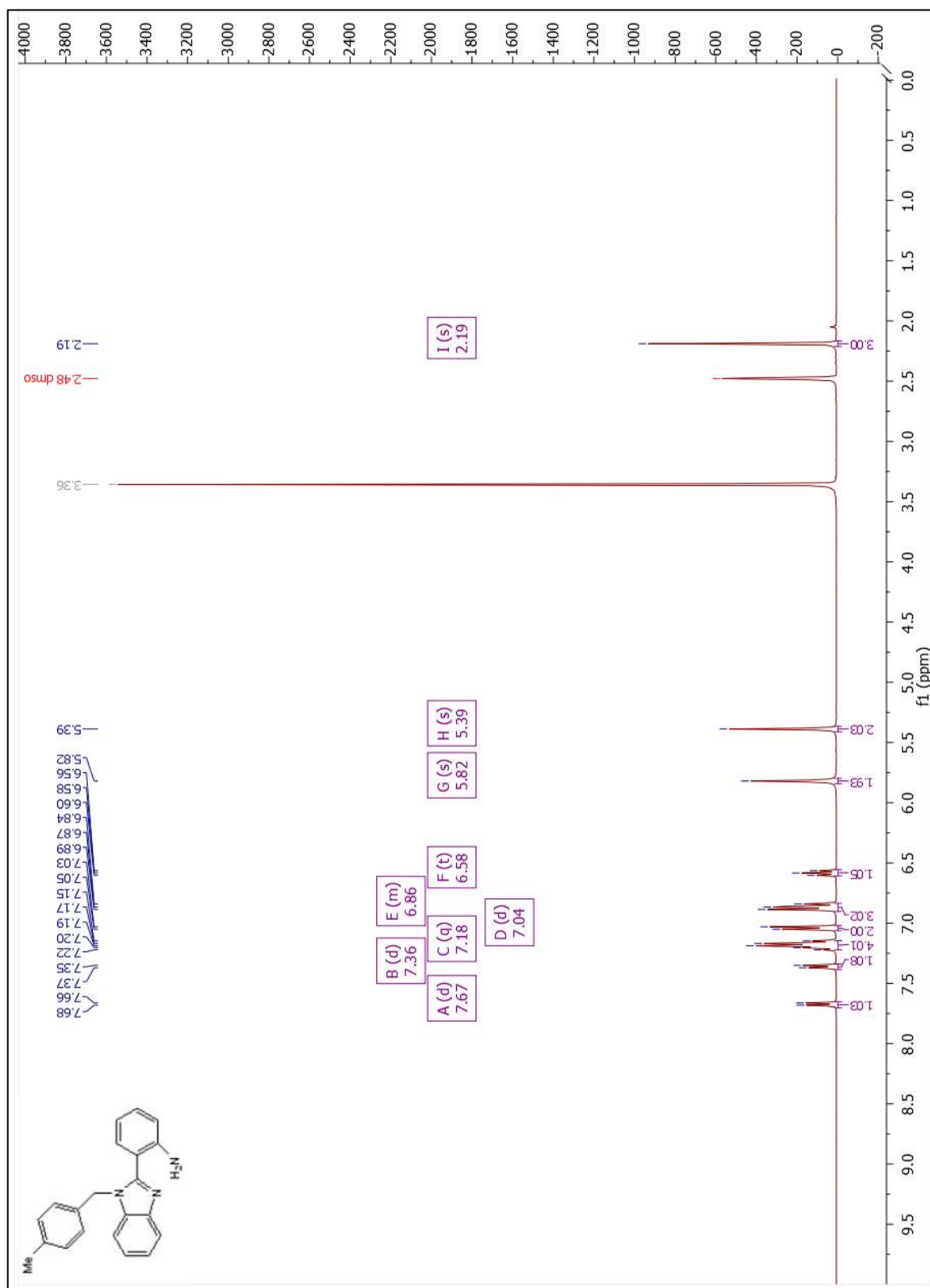
Ek-3. 2-(1-(4-bromobenzil)-1H-benzo[d]imidazol-2-yl)anilin (Ligant-2) ^1H -NMR



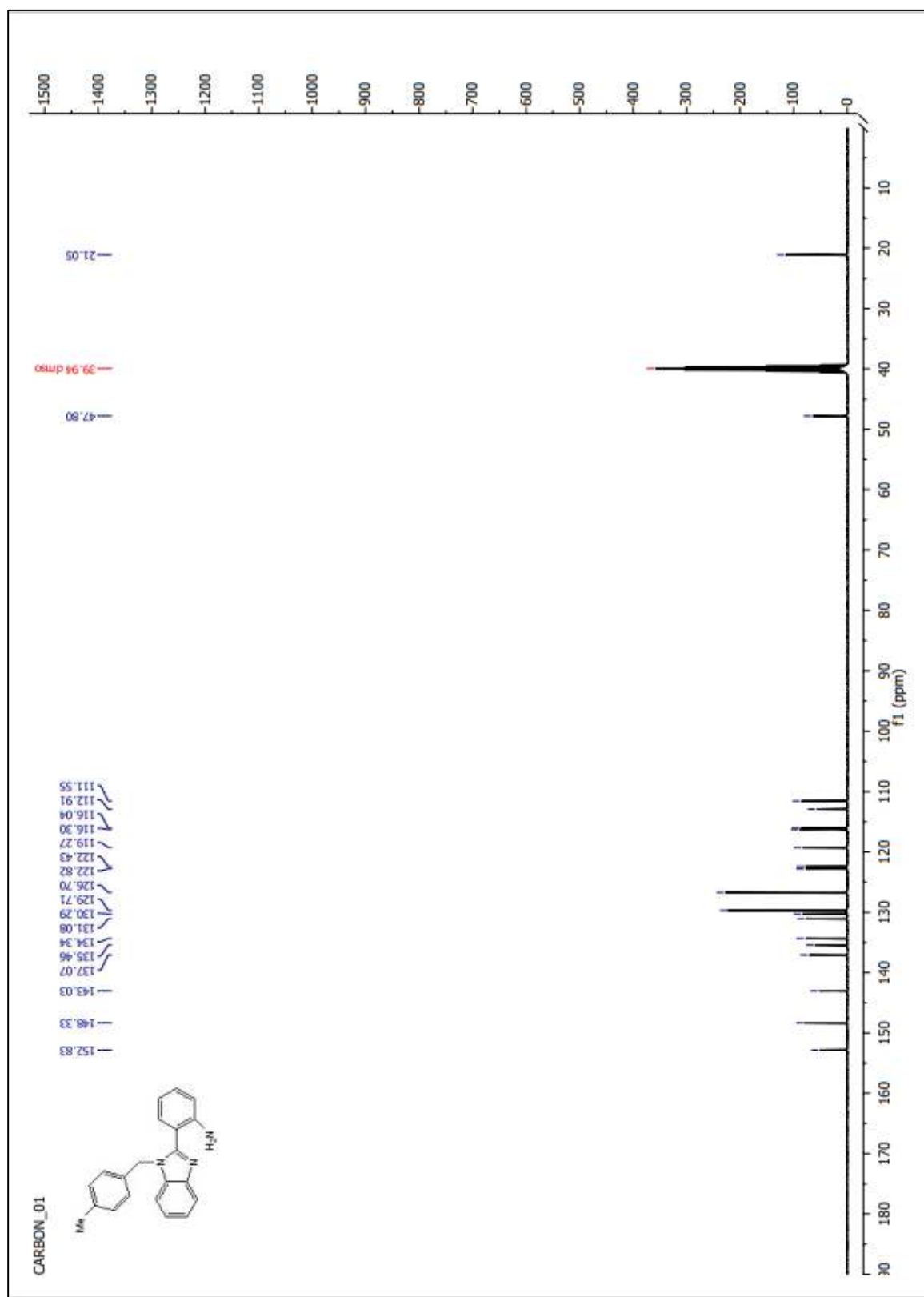
Ek-4. 2-(1-(4-bromobenzil)-1H-benzo[d]imidazol-2-yl)anilin (Ligant-2) ^{13}C -NMR



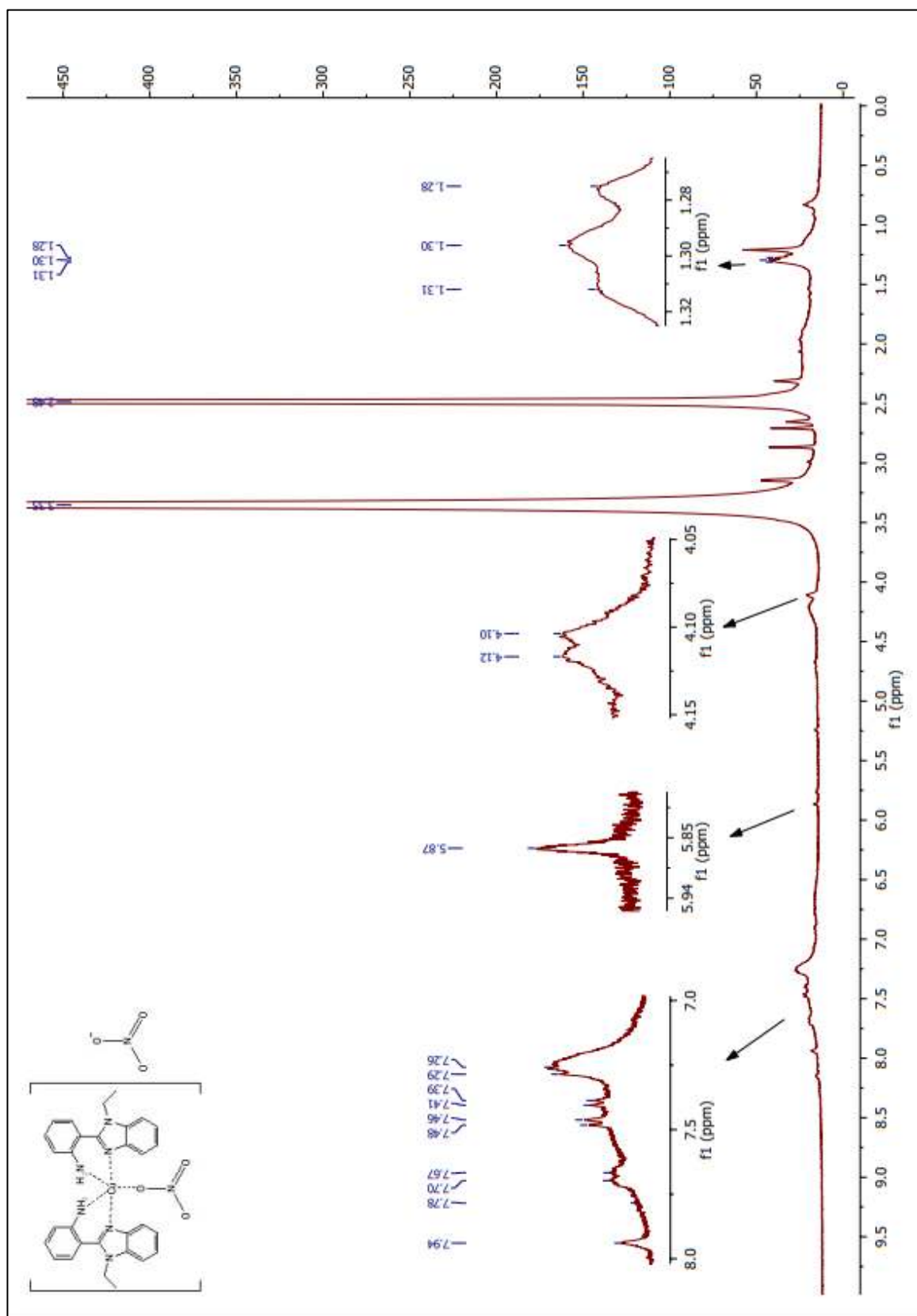
Ek-5. 2-(1-(4-metillbenzil)-1H-benzo[d]imidazol-2-il)anilin (Ligant-3) ^1H -NMR



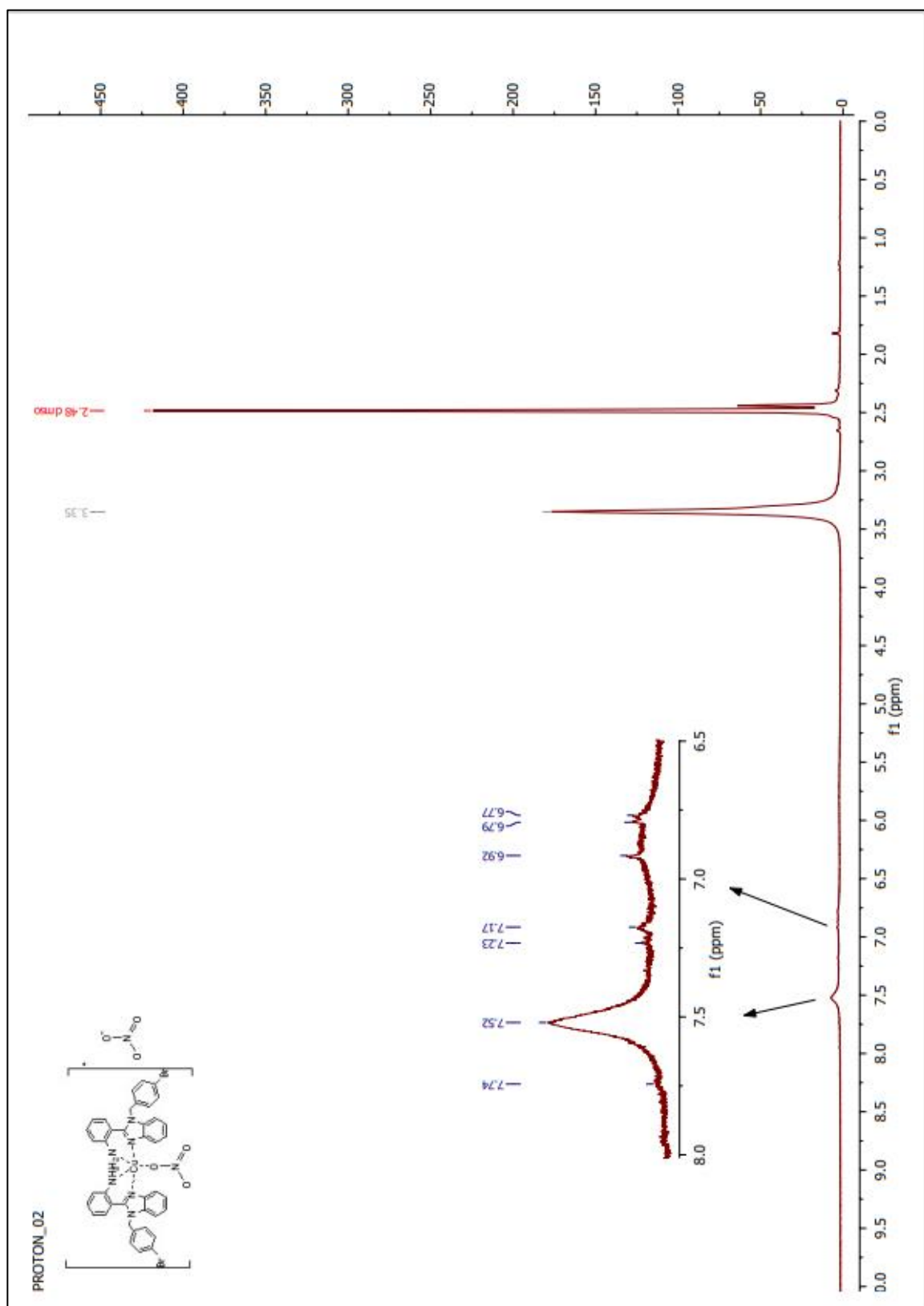
Ek-6. 2-(1-(4-metillbenzil)-1H-benzo[d]imidazol-2-il)anilin (Ligant-3) ^{13}C -NMR



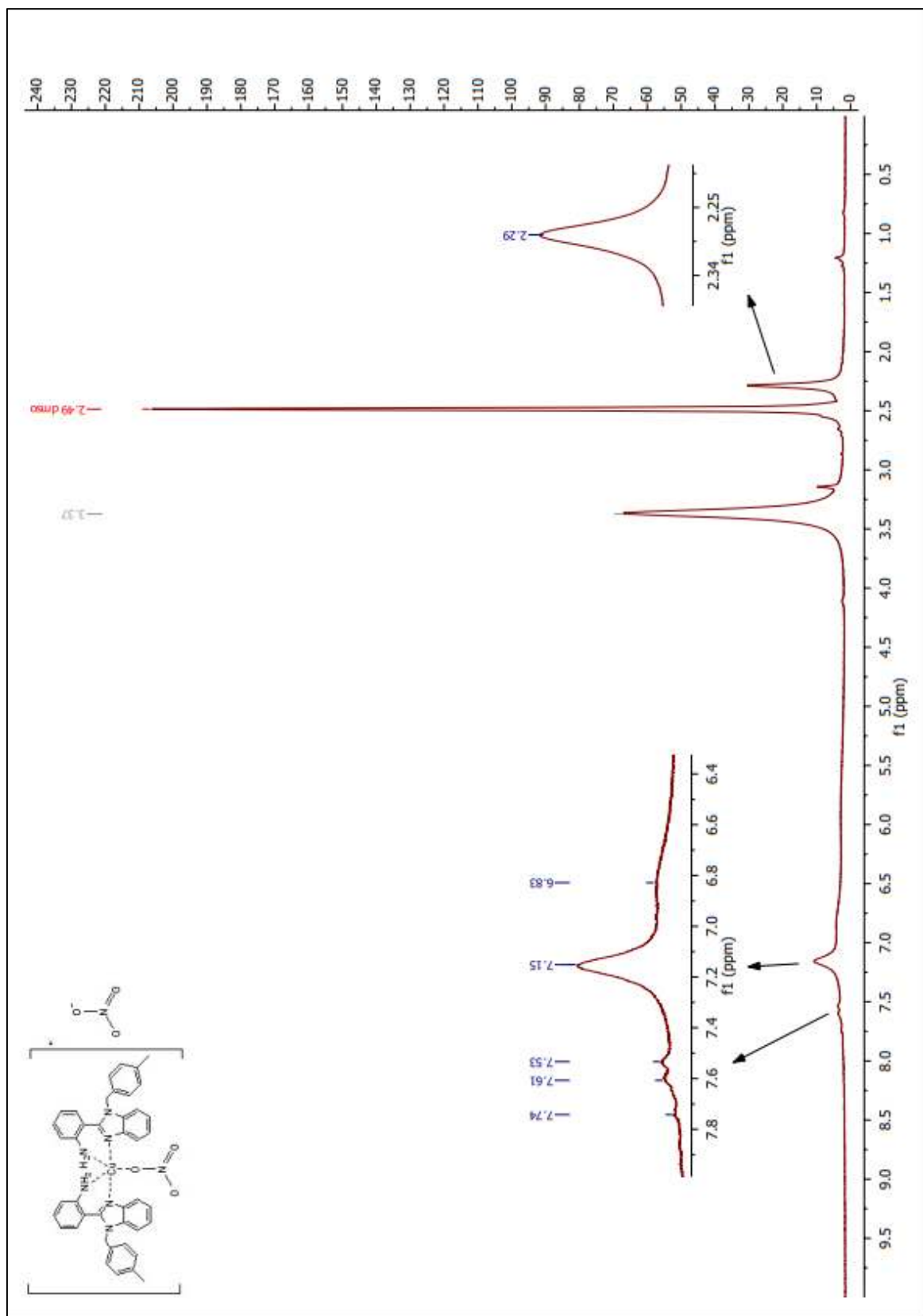
Ek-7. $[\text{Cu}(\text{Ligant-1})_2(\text{NO}_3)](\text{NO}_3)$ Kompleksine ait ^1H -NMR



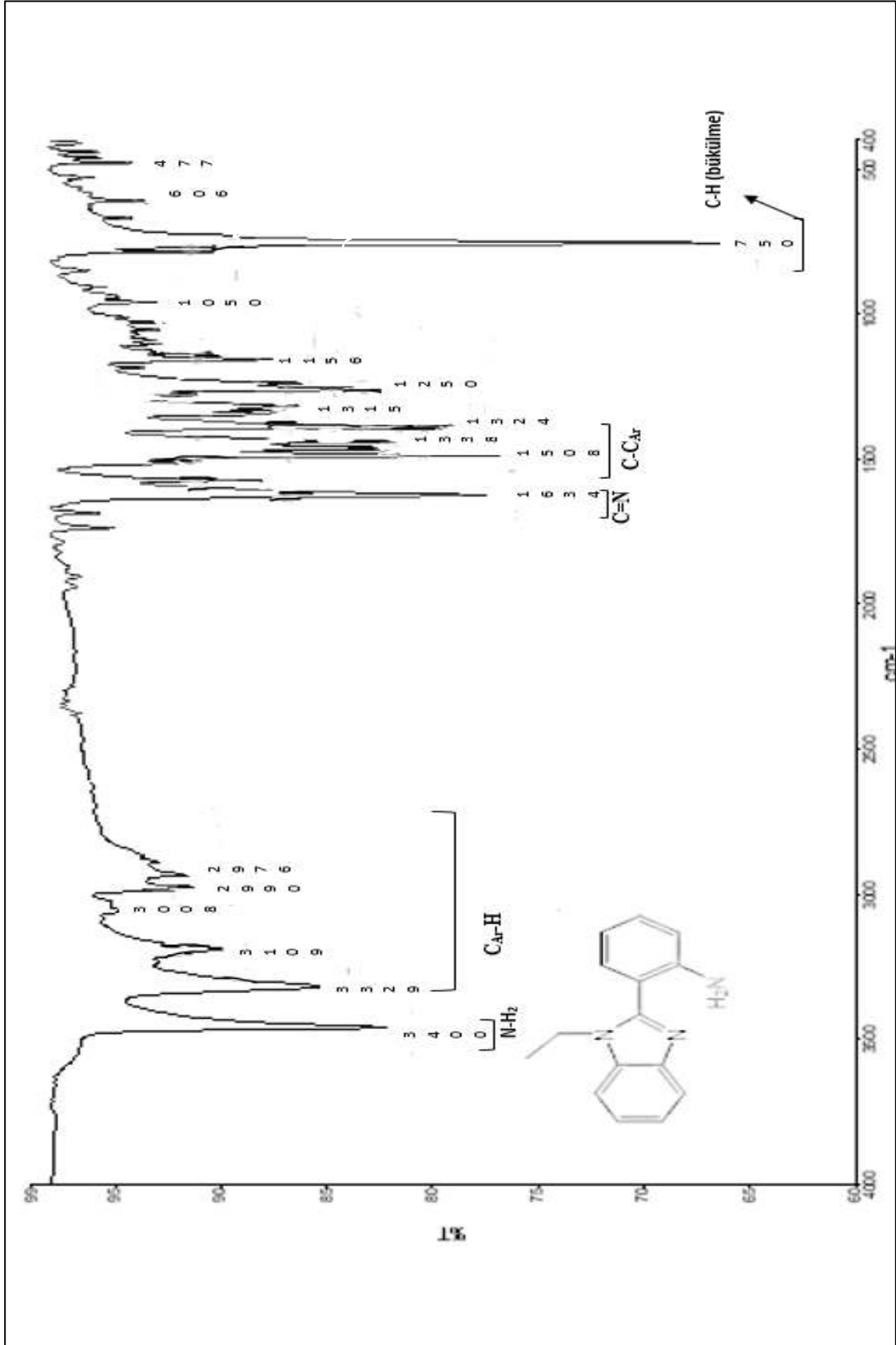
Ek-8. $[\text{Cu}(\text{Ligant-2})_2(\text{NO}_3)](\text{NO}_3)$ Kompleksine ait ^1H -NMR



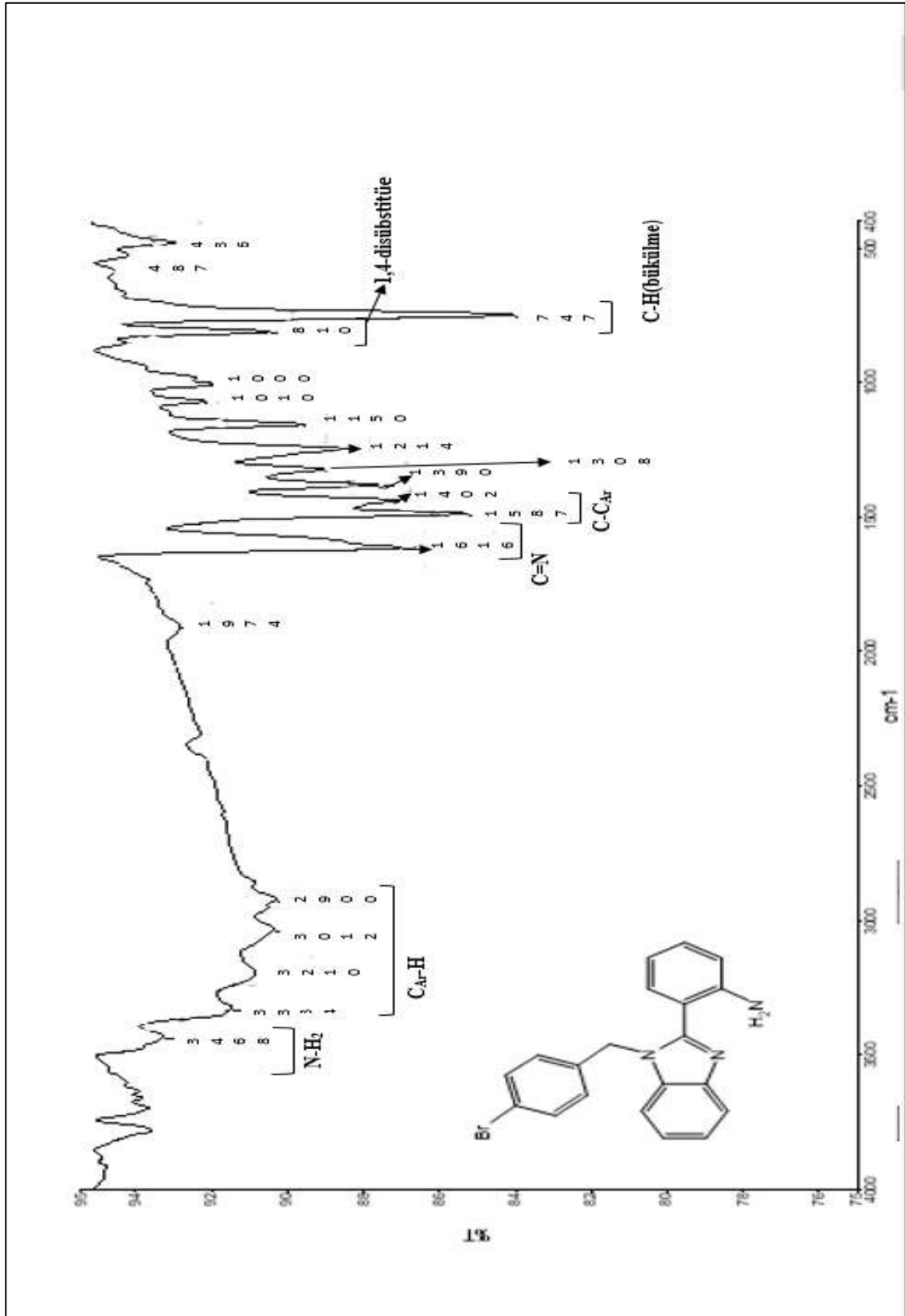
Ek-9. $[\text{Cu}(\text{Ligant-3})_2(\text{NO}_3)](\text{NO}_3)$ Kompleksine ait ^1H -NMR



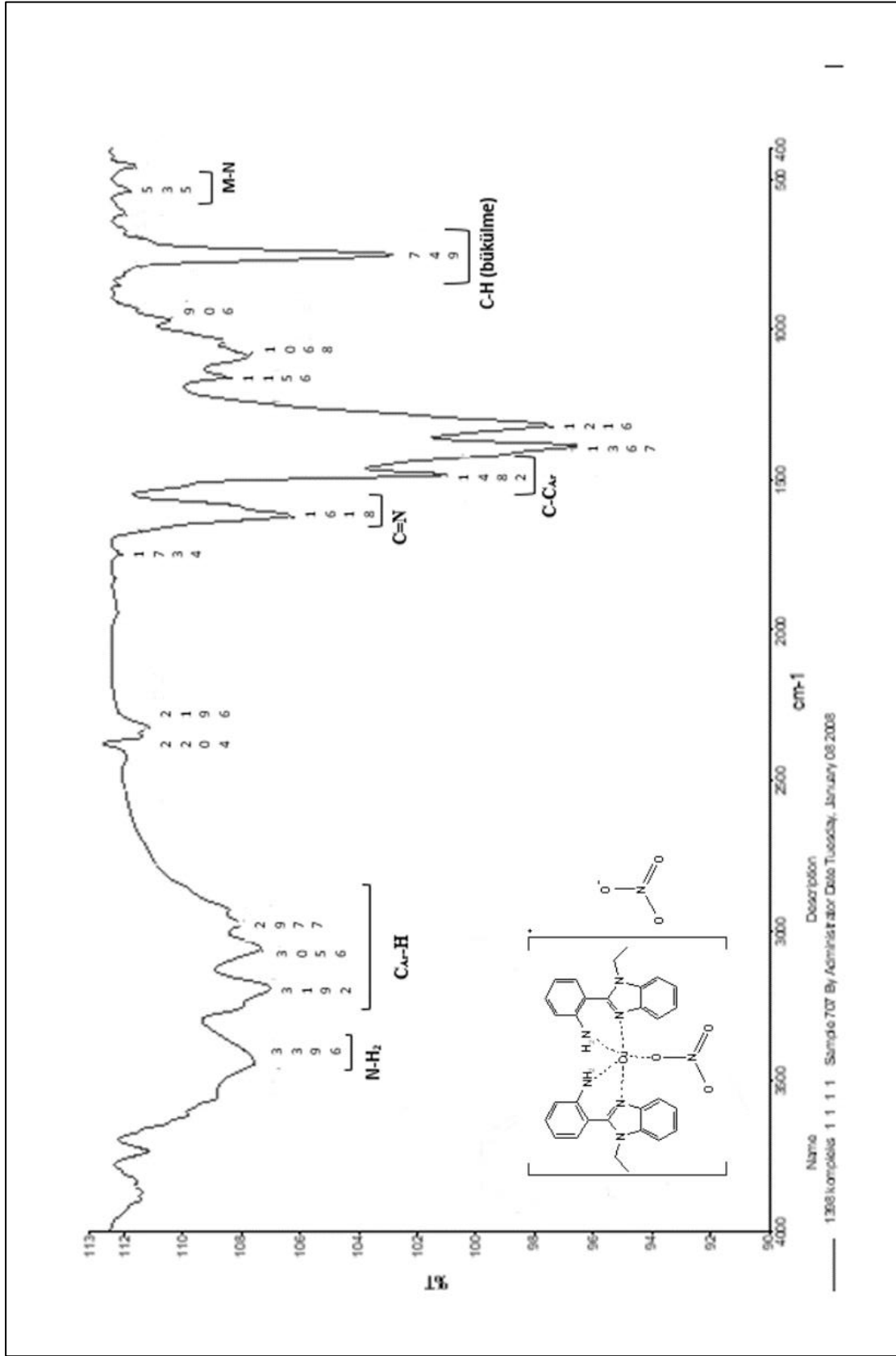
Ek-13. 2-(1-etil-1H-benzo[d]imidazol-2-il)anilin (Ligant-1) FT-IR verileri



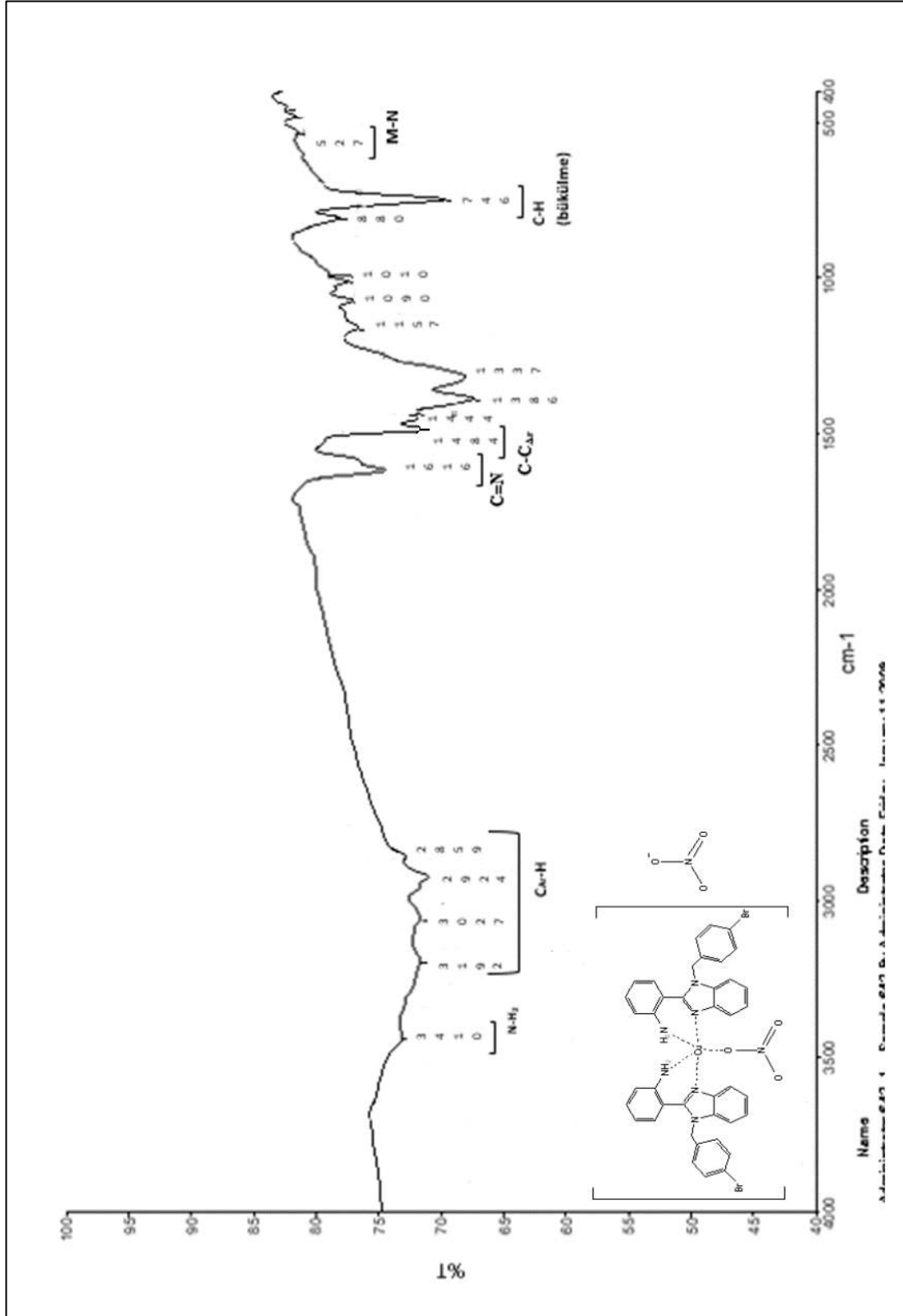
Ek-14. 2-(1-(4-bromobenzil)-1H-benzo[d]imidazol-2-il)anilin (Ligant-2) FT-IR verileri



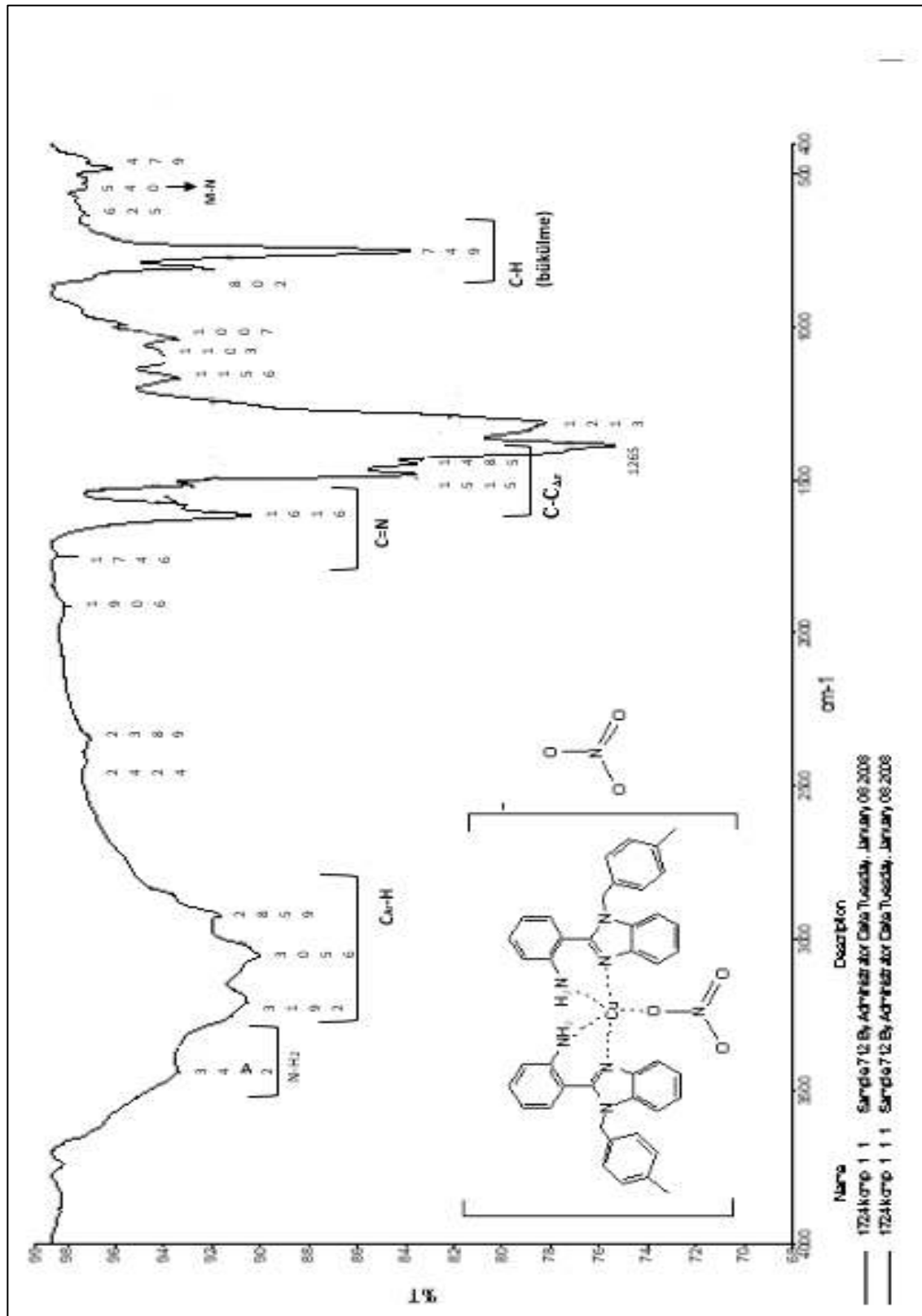
Ek-16. $[\text{Cu}(\text{Ligant-1})_2(\text{NO}_3)](\text{NO}_3)$ Kompleksine ait FT-IR verileri



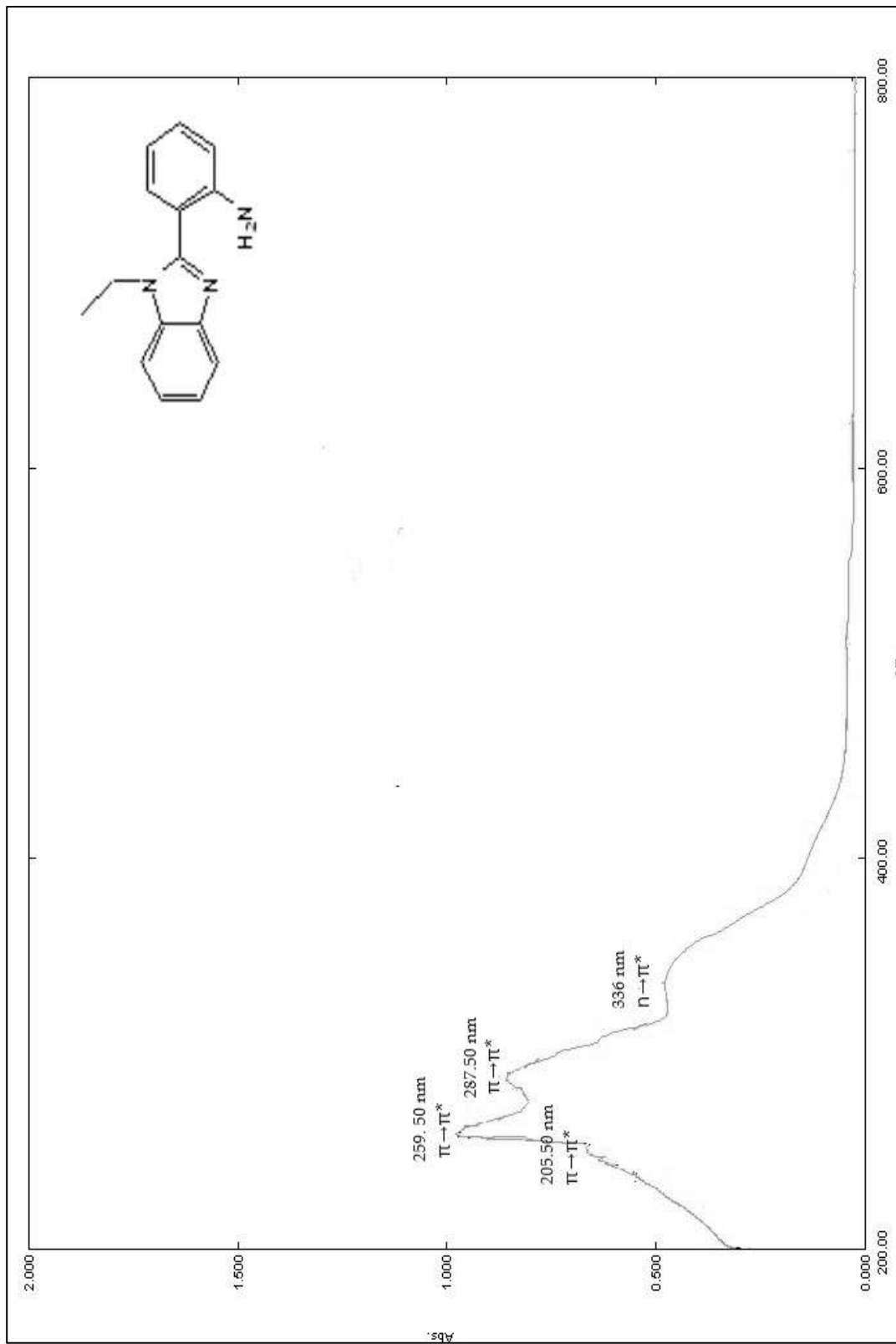
Ek-17. $[\text{Cu}(\text{Ligant-2})_2(\text{NO}_3)](\text{NO}_3)$ Kompleksine ait FT-IR verileri



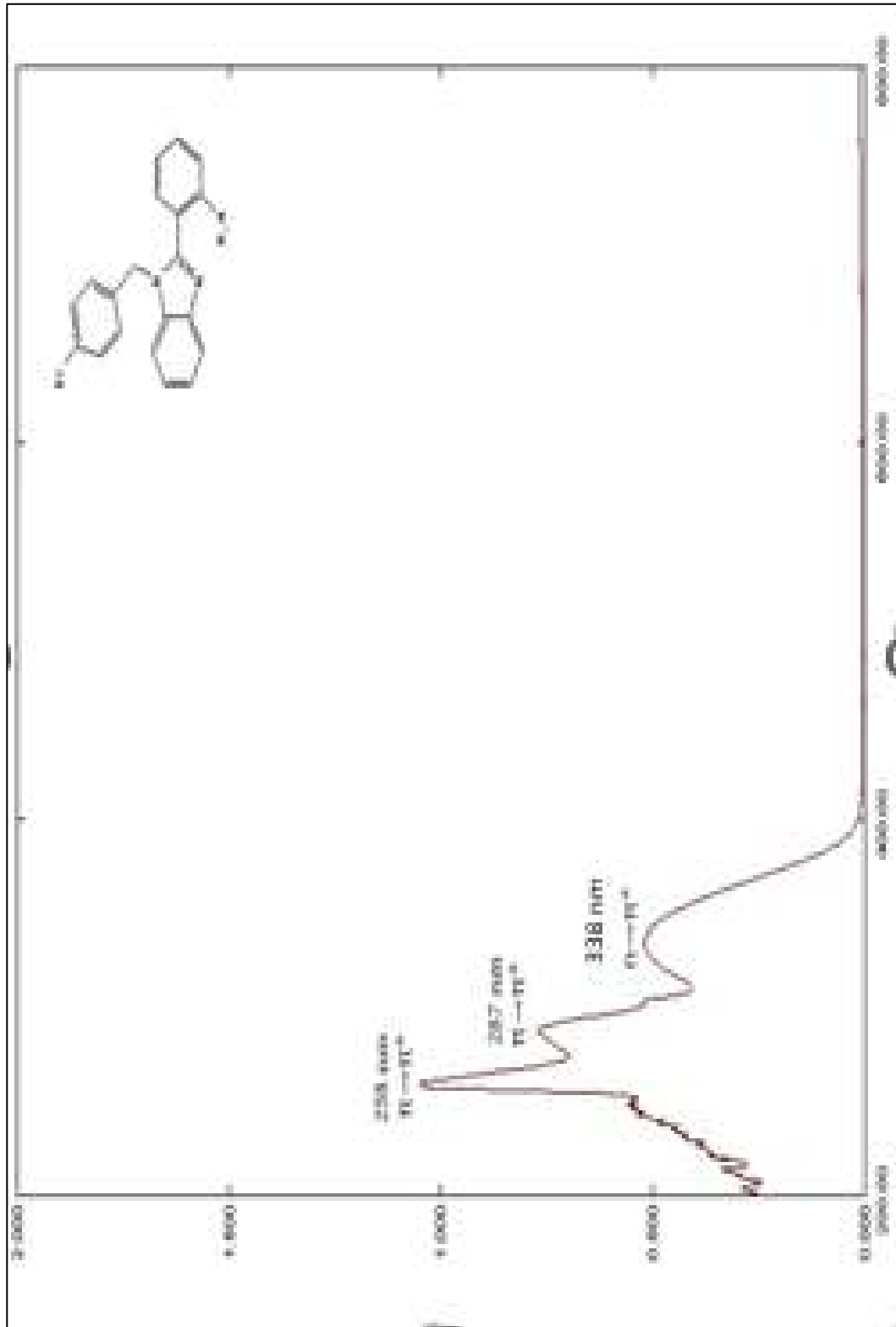
Ek-18. $[\text{Cu}(\text{Ligant-3})_2(\text{NO}_3)](\text{NO}_3)$ Kompleksine ait FT-IR verileri



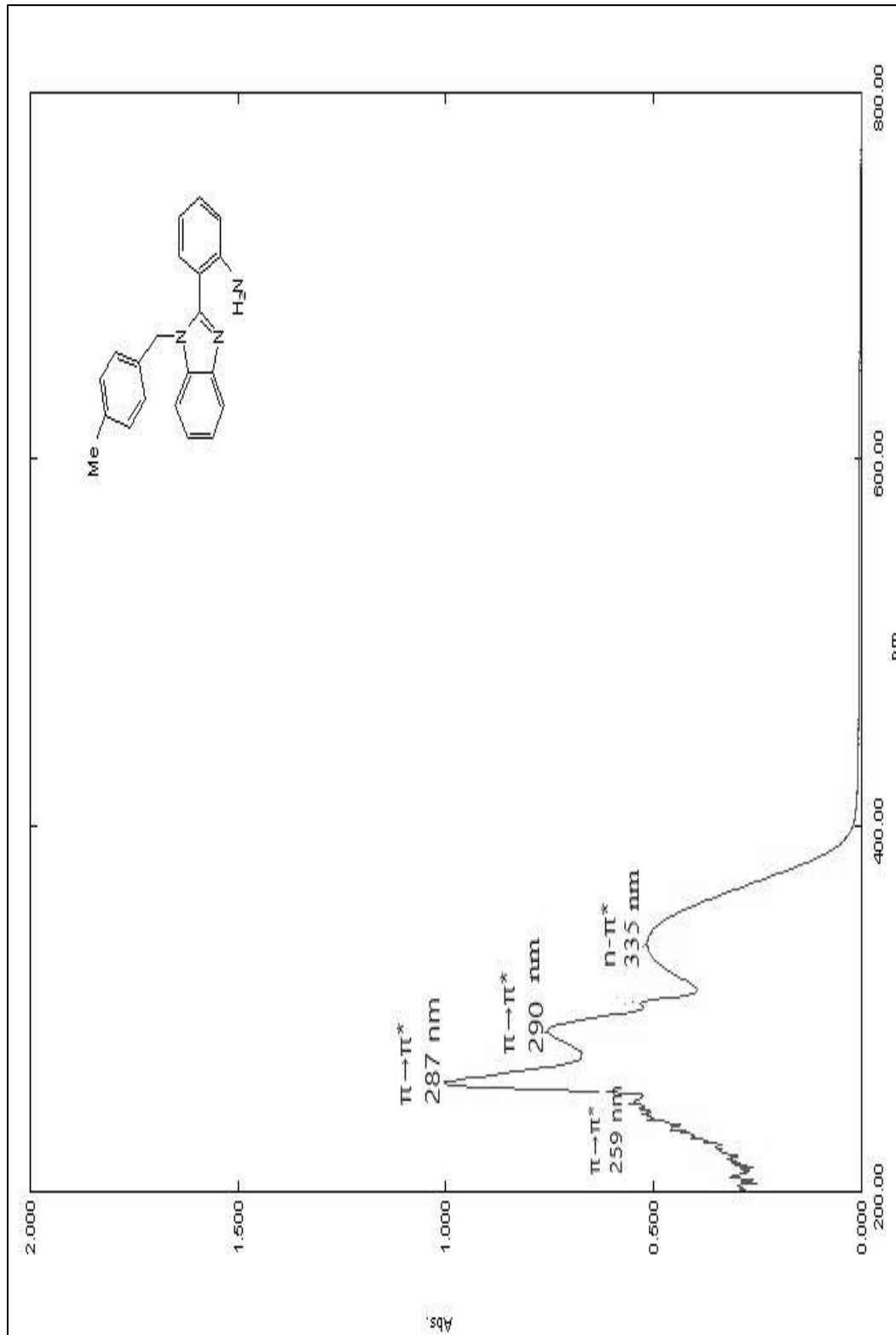
Ek-19. 2-(1-etil-1H-benzo[d]imidazol-2-il)anilin (Ligant-1) UV-Gör verileri



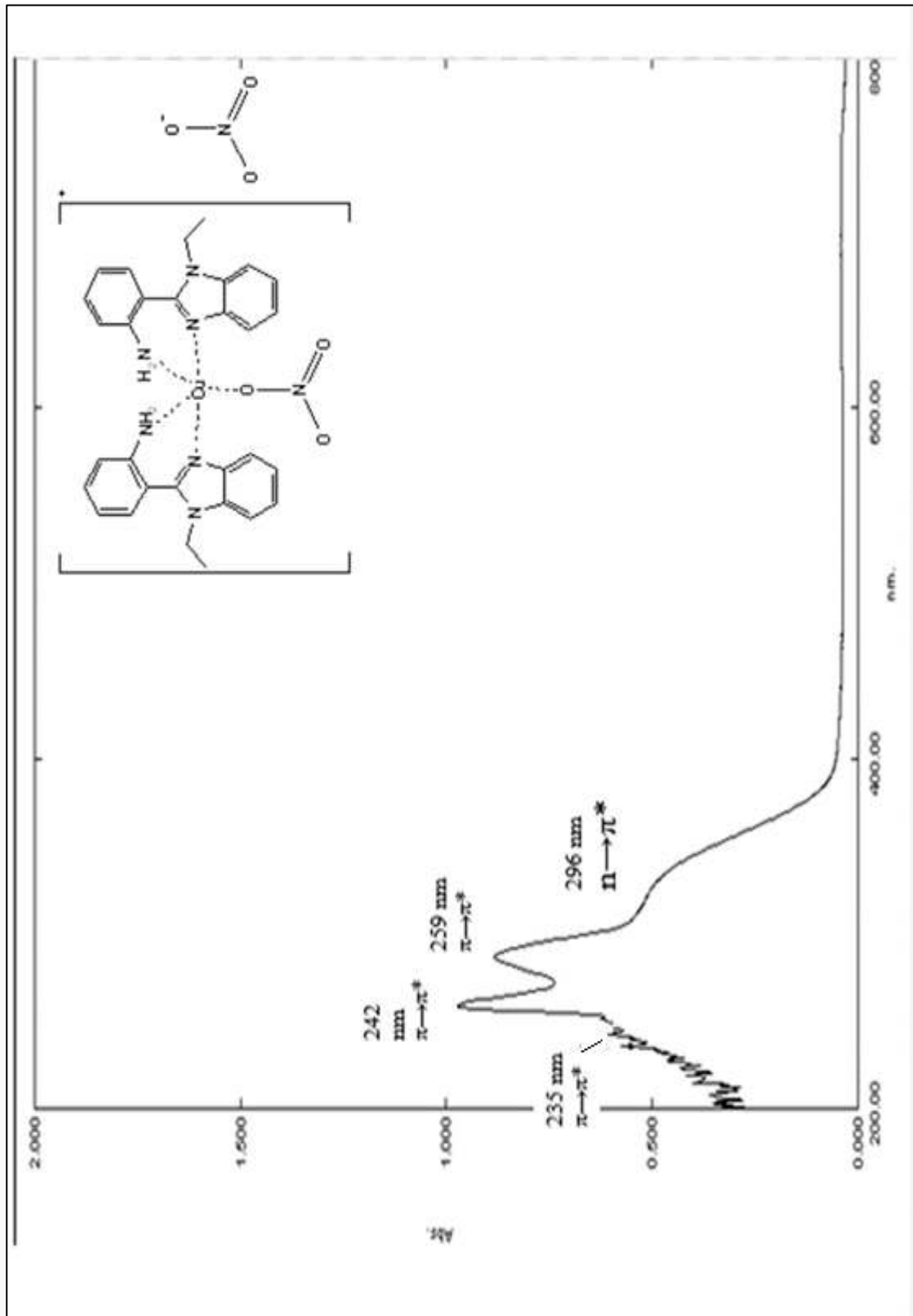
Ek-20. 2-(1-(4-bromobenzil)-1H-benzo[d]imidazol-2-yl)anilin (Ligant-2) UV-Gör ver.



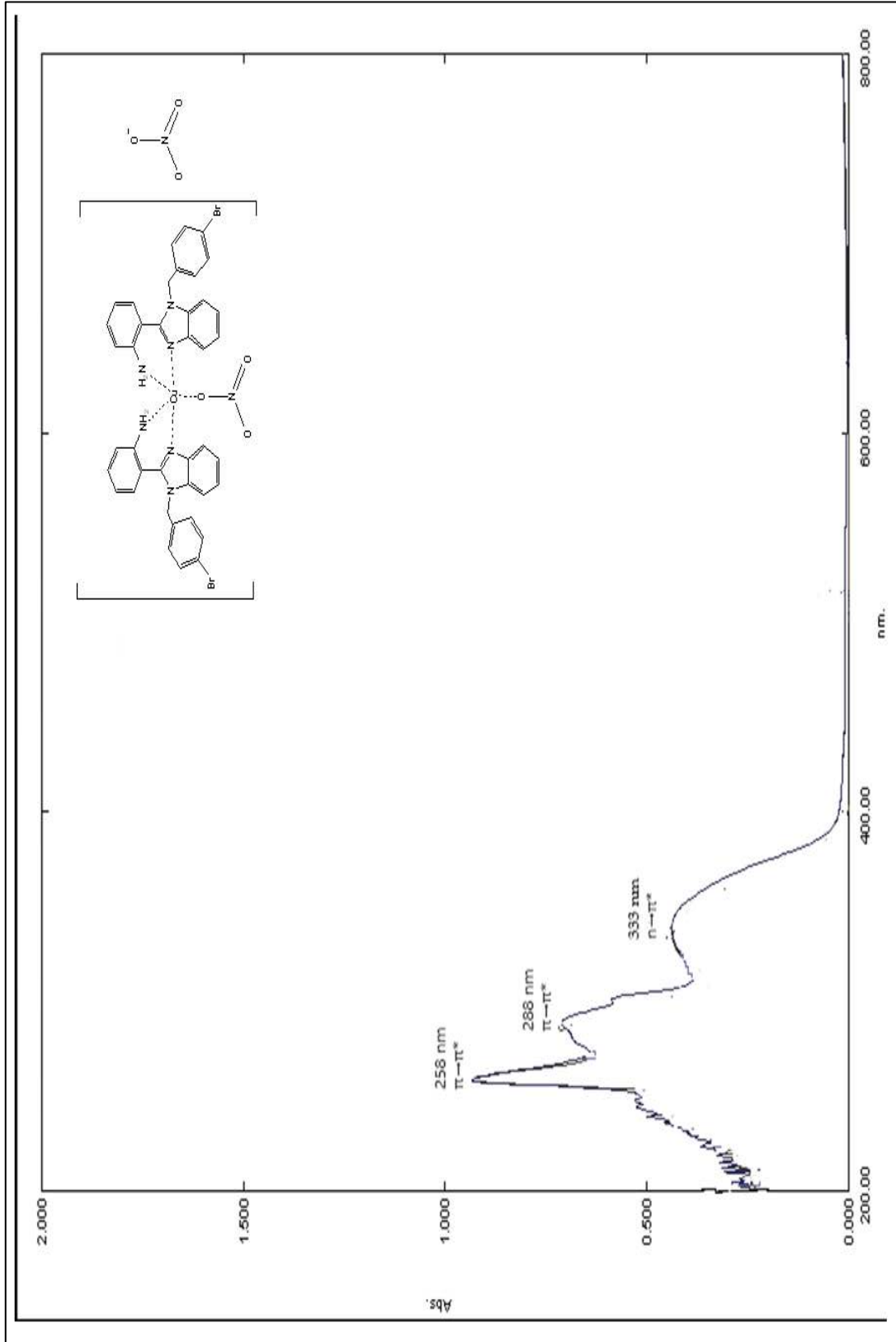
Ek-21. 2-(1-(4-metillbenzil)-1H-benzo[d]imidazol-2-il)anilin (Ligant-3) UV-Gör ver.



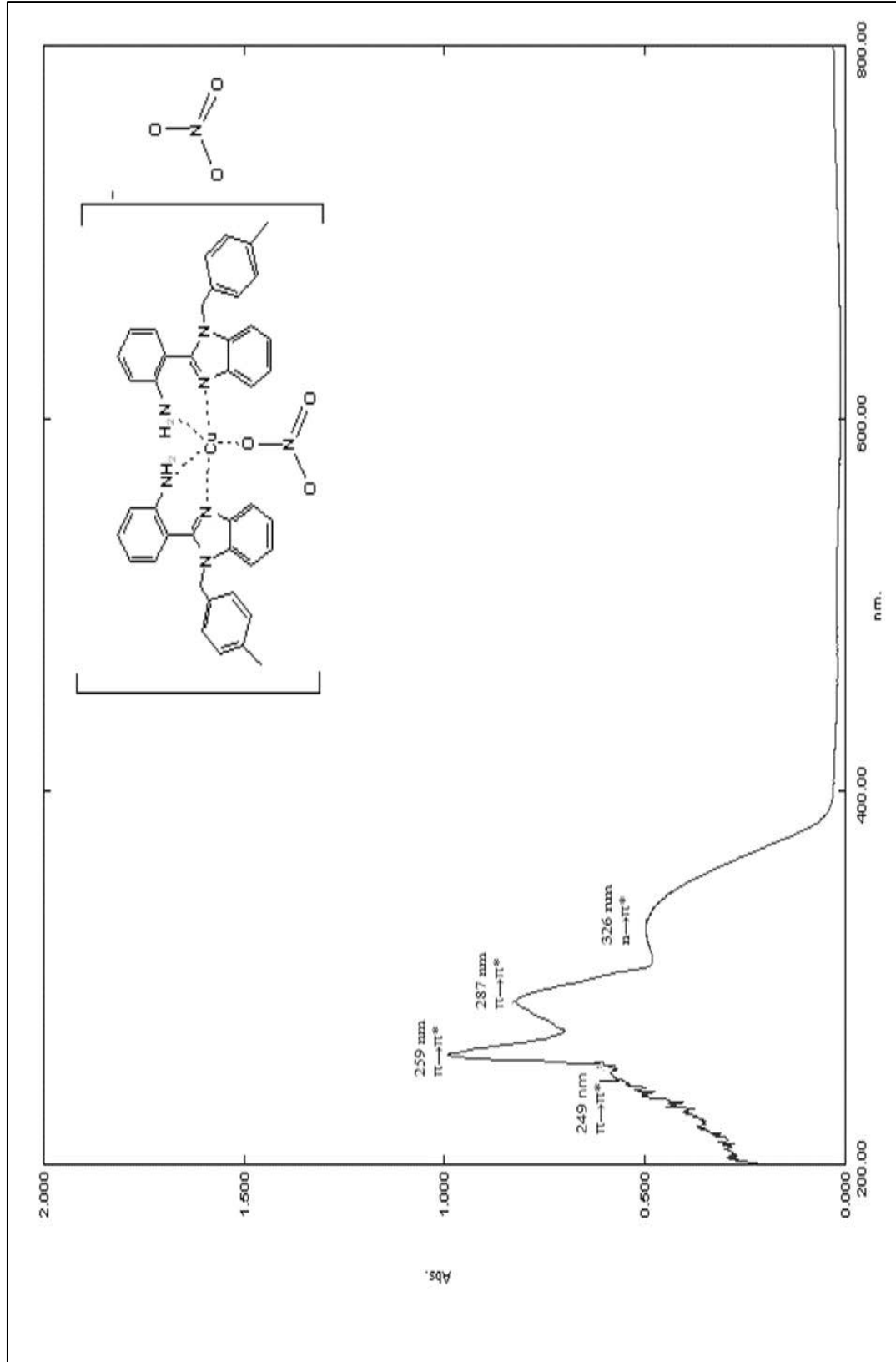
Ek-22. $[\text{Cu}(\text{Ligant-1})_2(\text{NO}_3)](\text{NO}_3)$ Kompleksine ait UV-Gör verileri



Ek-23. $[\text{Cu}(\text{Ligant-2})_2(\text{NO}_3)](\text{NO}_3)$ Kompleksine ait UV-Gör verileri



Ek-24. $[\text{Cu}(\text{Ligant-3})_2(\text{NO}_3)](\text{NO}_3)$ Kompleksine ait UV-Gör verileri



ÖZGEÇMİŞ

ORCID ID : 0009-0008-7674-1952
Adı Soyadı : Karya KANMAZALP
Yabancı Dili : İngilizce

Eğitim ve Mesleki Geçmişi:

- 2021, Eskişehir Teknik Üniversitesi, Kimya Bölümü

