

T.C.  
İNÖNÜ ÜNİVERSİTESİ  
FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ

BENZİMİDAZOL ÇEKİRDEĞİ İÇEREN AZOL  
KOMPLEKSLERİNİN SENTEZİ VE KATALİTİK  
ÖZELLİKLERİ

KENAN BULDURUN

DOKTORA TEZİ  
KİMYA ANABİLİM DALI

MALATYA  
2015

*Ağabeyim Mehmet Emin BULDURUN'a*

## Onay Sayfası

Tezin Başlığı: **Benzimidazol Çekirdeği İçeren Azol Komplekslerinin Sentezi ve Katalitik Özellikleri**

Tezi Hazırlayan: Kenan BULDURUN

Sınav Tarihi: 30.04.2015

Yukarıda adı geçen tez jürimizce değerlendirilerek Kimya Ana Bilim Dalında Doktora Tezi olarak kabul edilmiştir.

### Sınav Jüri Üyeleri Tez Danışmanı:

Prof. Dr. İsmail ÖZDEMİR.....  
İnönü Üniversitesi

Prof. Dr. Bülent ALICI.....  
İnönü Üniversitesi

Prof. Dr. Nevin GÜRBÜZ.....  
İnönü Üniversitesi

Prof. Dr. Erdal CANPOLAT.....  
Fırat Üniversitesi

Yrd. Doç. Dr. Nevin TURAN.....  
Muş Alparslan Üniversitesi

Prof. Dr. Alaattin ESEN  
Enstitü Müdürü

## ONUR SÖZÜ

Doktora tezi olarak sunduğum “Benzimidazol Çekirdeği İçeren Azol Komplekslerinin Sentezi ve Katalitik Özellikleri’ başlıklı bu çalışmanın bilimsel ahlak ve geleneklere aykırı düşecek bir yardıma başvurmaksızın tarafımdan yazıldığını ve yararlandığım bütün kaynakların, hem metin içinde hem de kaynakçada yöntemine uygun biçimde gösterilenlerden oluştuğunu belirtir, bunu onurumla doğrularım.

Kenan BULDURUN

# ÖZET

Doktora Tezi

## **BENZİMİDAZOL ÇEKİRDEĞİ İÇEREN AZOL KOMPLEKSLERİNİN SENTEZİ VE KATALİTİK ÖZELLİKLERİ**

Kenan BULDURUN

İnönü Üniversitesi  
Fen Bilimleri Enstitüsü  
Kimya Anabilim Dalı

xvii + 161

2015

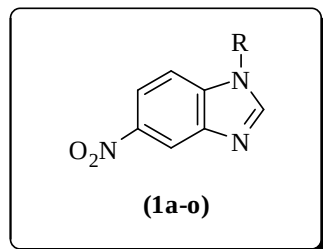
Danışman: Prof. Dr. İsmail ÖZDEMİR

Homojen katalizörlerin sentetik uygulamaları son 30 yıl boyunca yoğun bir şekilde çalışılmaktadır. Bu alandaki son araştırmalar, geniş bir yelpazede kararlı, etkili ve yenilenebilir katalizörlerin sentezi için yeni metotlar üzerine olmaktadır. Bu hem ekonomi hem de çevre için büyük yarar ifade etmektedir. Nispeten ligant serisindeki çok küçük bir değişiklik hem sterik hem de elektronik etkileri mükemmel şekilde kontrol edilebilen az sayıda homojen geçiş metal katalizörü vardır.

Azol bileşikleri değişik alanlarda yaygın bir şekilde kullanıldığından dolayı aromatik azo bileşiklerin sentezine yoğun bir ilgi olmuştur. İmidazol, imidazolin, benzimidazol bilinen en yaygın azol bileşikleridir. İmidazol, benzimidazol, benzoksazol ve benzotiyazol içeren ilgili bileşikler biyometrik ve kataliz yönündeki özelliklerinden dolayı koordinasyon kimyasında yoğun bir şekilde çalışılmaktadır. Ayrıca, azoller iyi elektron verici olarak görev alan ve zayıf etkileşim sağlayan koordine malzemeler alanında da kullanılmaktadır. Donör azot atomu içeren organometalik kompleksler, organik sentezde, homojen katalizde ve koordinasyon kimyası alanlarında genellikle yüksek aktivite sergilediklerinden dolayı gittikçe dikkatleri üzerine toplayan popüler bir alan olmuştur.

Bulunan sonuçlar 4 başlıkta özetlenebilir;

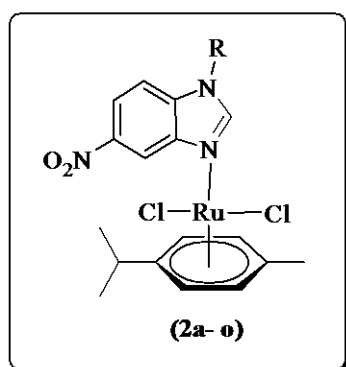
1. N-süstitübenzimidazol (**1a-1o**) ligantları sentezlendi, yapıları uygun spektroskopik yöntemlerle aydınlatıldı.



R

- 1a**  $\text{CH}_2\text{C}_6\text{H}_5$
- 1b**  $\text{CH}_2\text{C}_6\text{H}_4(\text{CH}_3)_2$ -2
- 1c**  $\text{CH}_2\text{C}_6\text{H}_2(\text{CH}_3)_3$ -2,4,6
- 1d**  $\text{CH}_2\text{C}_6\text{H}(\text{CH}_3)_4$ -2,3,5,6
- 1e**  $\text{CH}_2\text{C}_6(\text{CH}_3)_5$ -2,3,4,5,6
- 1f**  $\text{CH}_2\text{C}_6\text{H}_4(\text{OCH}_3)_2$ -4
- 1g**  $\text{CH}_2\text{C}_6\text{H}_4(\text{CH}(\text{CH}_3)_2)_2$ -4
- 1h**  $\text{CH}_2(\text{CH}(\text{CH}_3)_2)_2$
- 1i**  $\text{CH}_2\text{C}_6\text{H}_3(\text{CH}_3)_2$ -3,5
- 1j**  $\text{CH}_2\text{CH}_2\text{C}_6\text{H}_{11}$
- 1k**  $\text{CH}_2\text{C}_4\text{H}_7$
- 1l**  $\text{CH}_2\text{C}_6\text{H}_4(\text{OCH}_3)_2$ -3
- 1m**  $\text{CH}_2\text{C}_6\text{H}_4(\text{CH}_3)_2$ -4
- 1n**  $\text{CH}_2\text{C}_6\text{H}_4(\text{CH}_3)_2$ -3
- 1o**  $\text{CH}_2\text{C}_6\text{H}_2(\text{OCH}_3)_3$ -3,4,5

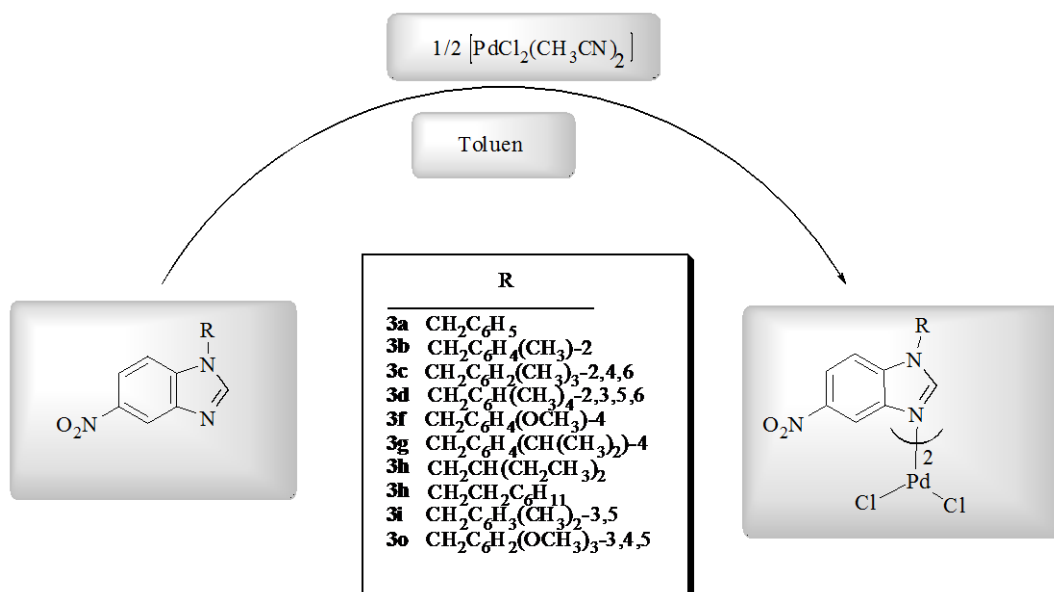
2. Benzimidazol ligantları  $[\text{RuCl}_2(p\text{-simen})]_2$  kompleksi ile etkileştirilerek 5-nitrobenzimidazol-Ru kompleksleri (**2a-o**) sentezlendi ve yapıları uygun spektroskopik yöntemler ile aydınlatıldı.



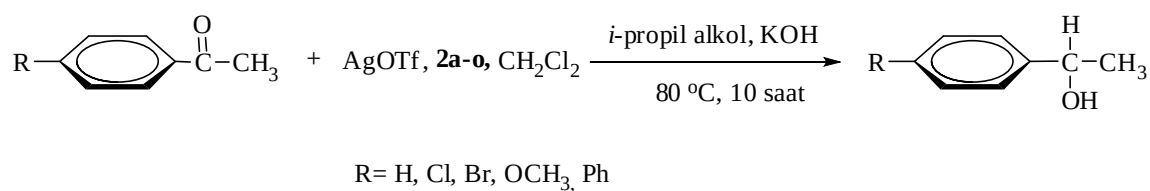
R

- 2a**  $\text{CH}_2\text{C}_6\text{H}_5$
- 2b**  $\text{CH}_2\text{C}_6\text{H}_4(\text{CH}_3)_2$ -2
- 2c**  $\text{CH}_2\text{C}_6\text{H}_2(\text{CH}_3)_3$ -2,4,6
- 2d**  $\text{CH}_2\text{C}_6\text{H}(\text{CH}_3)_4$ -2,3,5,6
- 2e**  $\text{CH}_2\text{C}_6(\text{CH}_3)_5$ -2,3,4,5,6
- 2f**  $\text{CH}_2\text{C}_6\text{H}_4(\text{OCH}_3)_2$ -4
- 2g**  $\text{CH}_2\text{C}_6\text{H}_4(\text{CH}(\text{CH}_3)_2)_2$ -4
- 2h**  $\text{CH}_2\text{CH}(\text{CH}_2\text{CH}_3)_2$
- 2i**  $\text{CH}_2\text{CH}_2\text{C}_6\text{H}_{11}$
- 2j**  $\text{CH}_2\text{C}_6\text{H}_3(\text{CH}_3)_2$ -3,5
- 2k**  $\text{CH}_2\text{C}_6\text{H}_4(\text{OCH}_3)_2$ -3
- 2l**  $\text{CH}_2\text{C}_6\text{H}_4(\text{CH}_3)_2$ -4
- 2m**  $\text{CH}_2\text{C}_6\text{H}_4(\text{CH}_3)_2$ -3
- 2o**  $\text{CH}_2\text{C}_6\text{H}_2(\text{OCH}_3)_3$ -3,4,5

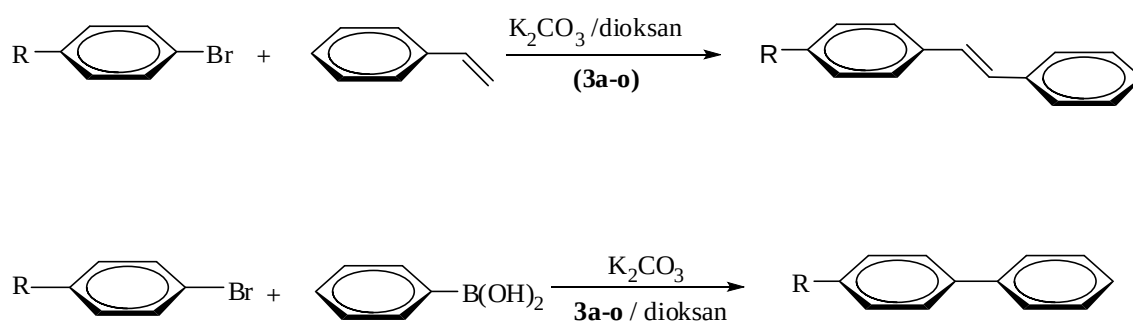
3. Benzimidazol ligantları  $[\text{PdCl}_2(\text{CH}_3\text{CN})_2]_2$  kompleksi ile etkileştirilerek 5-nitrobenzimidazol-Pd kompleksleri (**3a-o**) sentezlendi ve yapıları uygun spektroskopik yöntemler ile aydınlatıldı.



4. Sentezlenen Ru(II)-benzimidazol komplekslerinin (**2a-o**) transfer hidrojenasyon tepkimelerindeki katalitik aktiviteleri incelendi.



Sentezlenen Pd(II)-azol komplekslerinin (**3a-o**) Mizoroki-Heck, Suzuki-Miyaura eşleşme tepkimelerindeki katalitik aktiviteleri incelendi.



**ANAHTAR KELİMELE:** Azol, *N*-süstitüye benzimidazol, Suzuki, Heck, Katalitik aktivite

## **ABSTRACT**

Ph.D. Thesis

### **SYNTHESIS AND CATALYTIC PROPERTIES OF AZOLE COMPLEX CONTAINING BENZIMIDAZOLE CORE**

Kenan BULDURUN

Inonu University  
Institute of Natural and Applied Sciences  
Chemistry Department

xvii + 161

2015

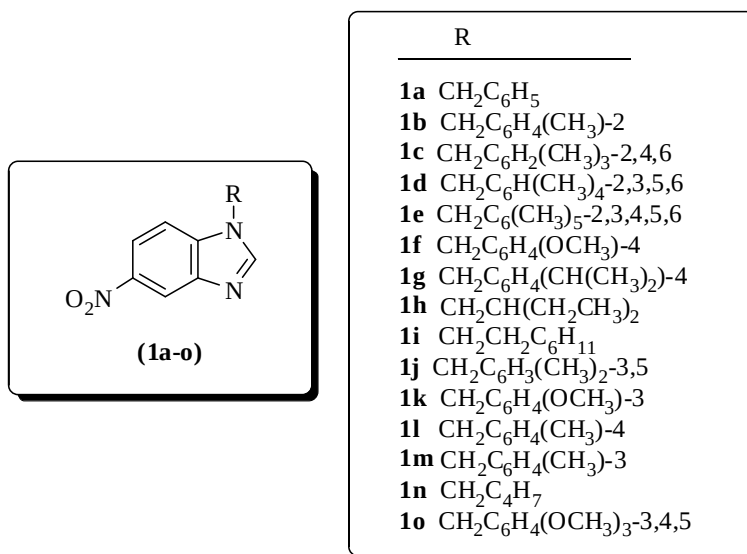
Supervisor: Prof. Dr. İsmail ÖZDEMİR

Synthetic applications of homogeneous catalysts are studied intensively over the last 30 years. Recent researches in this field, in a stable wide range, are on new methods for the synthesis of efficient and renewable catalyst. This represents a great benefit for both the economy and the environment. With relatively a small change in ligands series, there are a few homogeneous transition metal catalysts whose both electronic and steric effects can be controlled perfectly.

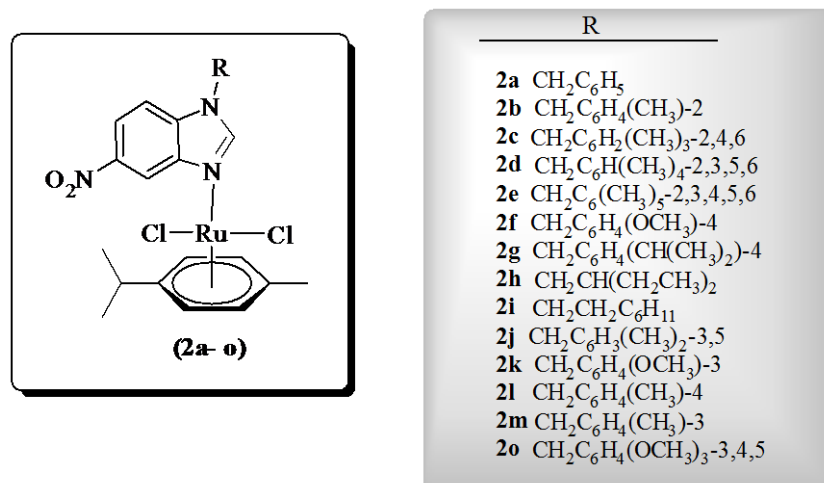
Due to the fact that the syntheses of aromatic azo compounds are used widely in various fields, there has been a great interest to azole compounds. Imidazole, imidazoline, benzimidazole are most commonly known azole compounds. Related compounds containing imidazole and benzimidazoles, benzoxazoles and benzothiazoles have been extensively studied in the coordination of chemistry because of their roles in aspects of catalysis and biomimetics. Azoles are also used in the area of coordinated functional materials which serve as good electron donors and which provide weak interactions. As organometallic complexes containing nitrogen donor ligands in the fields of coordination chemistry, homogeneous catalysis and organic synthesis generally exhibit high activities, nitrogen-containing heterocyclic ligands have become a popular field which receives more attention.

Results can be summarized under four titles.

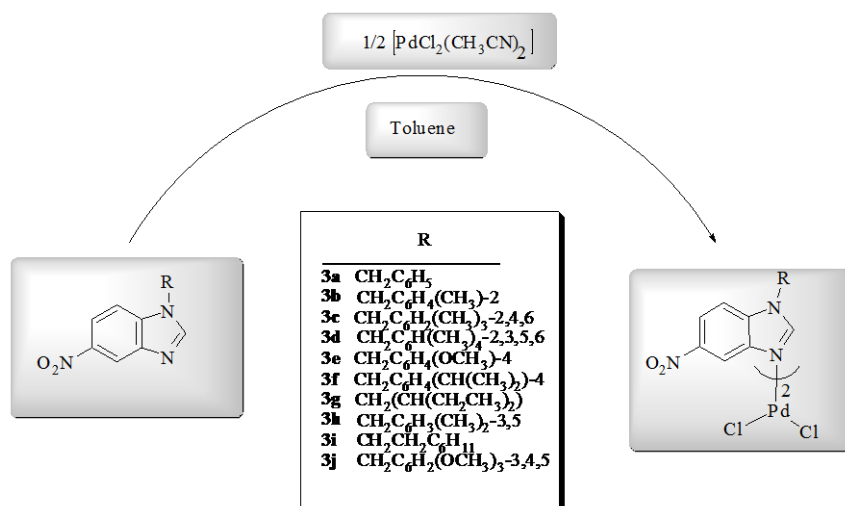
- 1) *N*-substituted benzimidazole (**1a-o**) ligands were prepared and their structure was elucidated by spectroscopic techniques.



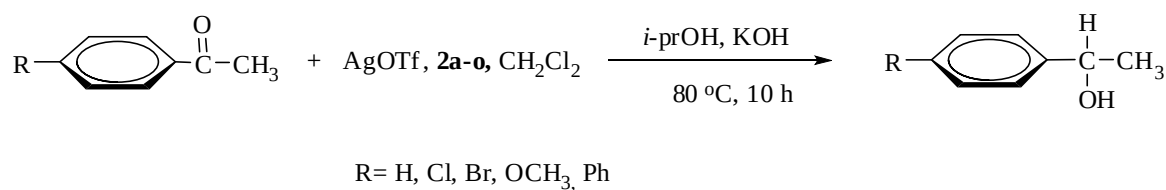
- 2) *N*-substituted benzimidazole (**1a-o**) ligands were reacted with [RuCl<sub>2</sub>(*p*-cymene)]<sub>2</sub> complexes and the corresponding complexes (**2a-o**) were prepared and their structure were elucidated by spectroscopic techniques.



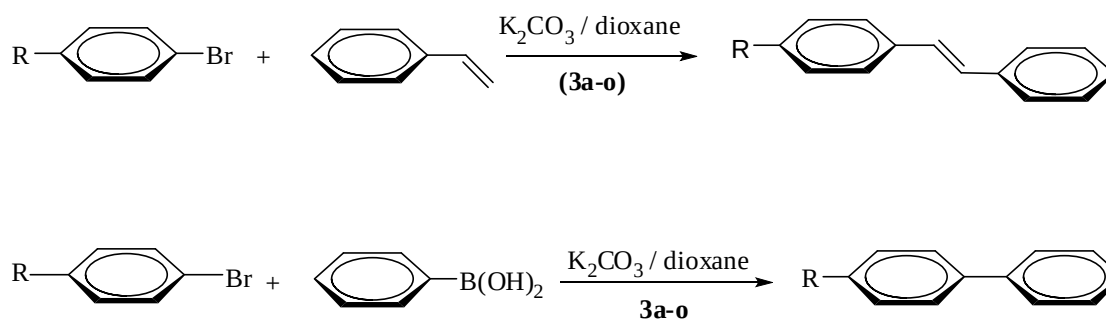
- 3) *N*-substituted benzimidazole (**1a-o**) ligands were reacted with [PdCl<sub>2</sub>(CH<sub>3</sub>CN)]<sub>2</sub> complexes and the corresponding complexes (**3a-o**) were prepared and their structure were elucidated by spectroscopic techniques.



4) The catalytic activities of the synthesized Ru(II) complexes-benzimidazole (**2a-o**) in transfer hydrogenation reactions were investigated.



The catalytic activities of the synthesized Pd(II) complexes-azol (**3a-o**) in Mizoroki-Heck, Suzuki-Miyaura cross coupling reactions were investigated.



**Keywords:** Azole, *N*-substituedbenzimidazole, 5-nitrobenzimidazole, Suzuki, Heck, Catalytic activities.

## TEŞEKKÜR

Bu çalışmanın tez konusu olarak seçilmesinde, planlanmasında ve yürütülmesinde bana yön veren, her konuda destek ve ilgisini esirgemeyen, bilgi ve hoşgörüsünden yararlandığım sayın hocam Prof. Dr. İsmail ÖZDEMİR'e sonsuz saygı ve teşekkürlerimi sunarım.

Bu çalışmanın her aşamasında bilgi ve yardımlarını esirgemeyen hocalarım sayın Prof. Dr. Nevin GÜRBÜZ, Prof. Dr. Bülent ALICI, Doç. Dr. Serpil DEMİR ve Doç. Dr. Sedat YAŞAR'a teşekkürlerimi sunarım.

Bugünlere gelene kadar hayatımın her aşamasında çok büyük emeği bulunan, ilgisini, desteğini hiçbir zaman esirgemeyen değerli aileme ve özellikle ağabeyim Mehmet Emin BULDURUN'a teşekkürlerimi sunmayı bir borç bilirim.

Bu zahmetli süreçte maddi ve manevi her türlü desteği sağlayan ve yalnız bırakmayan eşim Mensure'ye, çocuklarım M. Enes, İ. Şeyma ve de küçük Betül'e,

Tez çalışmamın her aşamasında bilgi ve yardımlarını esirgemeyen, her türlü konuda yardımını gördüğüm Muş Alparslan Üniversitesi Kimya Bölümünde hocalarım Yrd. Doç. Dr. Nevin TURAN, Yrd. Doç. Dr. Mustafa ER'e

Deneyisel çalışmalarına destek veren arkadaşlarım ve dostlarım Mittat AKKOÇ, Aydın AKTAŞ'a ve İnönü Üniversitesi Anorganik Kimya Anabilim Dalı lisansüstü öğrencilerine teşekkürlerimi sunarım.

## İÇİNDEKİLER

|                                                                                             |      |
|---------------------------------------------------------------------------------------------|------|
| ÖZET .....                                                                                  | ii   |
| ABSTRACT.....                                                                               | v    |
| TEŞEKKÜR.....                                                                               | viii |
| İÇİNDEKİLER .....                                                                           | ix   |
| ŞEKİLLER DİZİNİ .....                                                                       | xii  |
| ŞEMALAR DİZİNİ .....                                                                        | xiv  |
| ÇİZELGELER DİZİNİ .....                                                                     | xv   |
| SİMGELER VE KISALTMALAR.....                                                                | xvii |
| 1. GİRİŞ VE KURAMSAL TEMELLER.....                                                          | 1    |
| 1.1. Azol Bileşikleri .....                                                                 | 3    |
| 1.1.1. İmidazoller .....                                                                    | 3    |
| 1.1.2. İmidazolin .....                                                                     | 7    |
| 1.1.3. Benzimidazol .....                                                                   | 10   |
| 1.1.4. Diğer Azoller .....                                                                  | 19   |
| 1.2. Azol Bileşiklerinin Kompleksleri.....                                                  | 21   |
| 1.3. Azol Komplekslerinin Uygulama Alanları .....                                           | 34   |
| 1.3.1. C-C Bağ oluşum reaksiyonları.....                                                    | 34   |
| 1.3.1.1. Suzuki-Miyaura eşleşmesi .....                                                     | 36   |
| 1.3.1.2. Mizoroki-Heck Reaksiyonu .....                                                     | 37   |
| 1.4. Hidrojen Transferi.....                                                                | 39   |
| 1.5. Çalışmanın Amacı.....                                                                  | 42   |
| 2. MATERYAL VE YÖNTEM.....                                                                  | 44   |
| 2.1. 5-Nitrobenzimidazol Ligantlarının Sentezi.....                                         | 45   |
| 2.1.1. <i>N</i> -(Benzil)-5-nitrobenzimidazol, <b>1a</b> , sentezi.....                     | 45   |
| 2.1.2. <i>N</i> -(2-Metilbenzil)-5-nitrobenzimidazol, <b>1b</b> , sentezi .....             | 46   |
| 2.1.3. <i>N</i> -(2,4,6-Trimetilbenzil)-5-nitrobenzimidazol, <b>1c</b> , sentezi .....      | 46   |
| 2.1.4. <i>N</i> -(2,3,5,6-Tetrametilbenzil)-5-nitrobenzimidazol, <b>1d</b> , sentezi .....  | 47   |
| 2.1.5. <i>N</i> -(2,3,4,5,6-Pentametilbenzil) 5-nitrobenzimidazol, <b>1e</b> , sentezi..... | 47   |
| 2.1.6. <i>N</i> -(4-Metoksibenzil)-5-nitrobenzimidazol, <b>1f</b> , sentezi.....            | 47   |
| 2.1.7. <i>N</i> -(4-İzopropilbenzil)-5-nitrobenzimidazol, <b>1g</b> , sentezi .....         | 48   |
| 2.1.8. <i>N</i> -(2-Etilbütan)-5-nitrobenzimidazol, <b>1h</b> , sentezi.....                | 48   |
| 2.1.9. <i>N</i> -(Metilsikloheksil)-5-nitrobenzimidazol, <b>1i</b> , sentez.....            | 49   |
| 2.1.10. <i>N</i> -(3,5-Dimetilbenzil)-5-nitrobenzimidazol, <b>1j</b> , sentezi.....         | 49   |
| 2.1.11. <i>N</i> -(3-Metoksibenzil)-5-nitrobenzimidazol, <b>1k</b> , sentezi.....           | 49   |
| 2.1.12. <i>N</i> -(4-Metilbenzil)-5-nitrobenzimidazol, <b>1l</b> , sentezi .....            | 50   |
| 2.1.13. <i>N</i> -(3-Metilbenzil)-5-nitrobenzimidazol, <b>1m</b> , sentezi .....            | 50   |
| 2.1.14. <i>N</i> -(2-Metilsiklobütan)-5-nitrobenzimidazol, <b>1n</b> , sentezi .....        | 51   |

|                                                                                                                                   |    |
|-----------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|----|
| 2.1.15. <i>N</i> -(3,4,5-Trimetoksibenzil)-5-nitrobenzimidazol, <b>1o</b> , sentezi.....                                          | 51 |
| 2.2. Rutenyum-Benzimidazol Komplekslerinin Sentezi .....                                                                          | 52 |
| 2.2.1. Dikloro-[( <i>N</i> -benzil)-5-nitrobenzimidazol]p-simenrutenyum(II), <b>2a</b> , sentezi.....                             | 52 |
| 2.2.2. Dikloro-[ <i>N</i> -(2-metilbenzil)-5-nitrobenzimidazol]p-simenrutenyum (II), <b>2b</b> , sentezi .....                    | 52 |
| 2.2.3. Dikloro- [ <i>N</i> -(2,4,6-trimetilbenzil) 5-nitrobenzimidazol] p-simen rutenyum (II), <b>2c</b> ,<br>sentezi .....       | 53 |
| 2.2.4. Dikloro-[ <i>N</i> -(2,3,5,6-tetrametilbenzil) 5-nitrobenzimidazol] p-simen rutenyum (II), <b>2d</b> ,<br>sentezi .....    | 54 |
| 2.2.5. Dikloro- [ <i>N</i> -(2,3,4,5,6-pentametilbenzil)- 5-nitrobenzimidazol] p-simen rutenyum (II),<br><b>2e</b> , sentezi..... | 54 |
| 2.2.6. Dikloro-[ <i>N</i> -(4-metoksibenzil)-5-nitrobenzimidazol]p-simenrutenyum(II), <b>2f</b> , sentezi.....                    | 55 |
| 2.2.7. Dikloro- [ <i>N</i> -(4-izopropilbenzil)- 5-nitrobenzimidazol]p-simen rutenyum (II), <b>2g</b> ,<br>sentezi .....          | 55 |
| 2.2.8. Dikloro-[ <i>N</i> -(2-etilbütan)- 5-nitrobenzimidazol] p-simen rutenyum(II), <b>2h</b> , sentezi .....                    | 56 |
| 2.2.9. Dikloro- [ <i>N</i> -(2-metilsikloheksil)- 5-nitrobenzimidazol]p-simen rutenyum (II), <b>2i</b> ,<br>sentezi .....         | 56 |
| 2.2.10. Dikloro- [ <i>N</i> -(3,5-dimetilbenzil)- 5-nitrobenzimidazol] p-simen rutenyum (II), <b>2j</b> ,<br>sentezi .....        | 57 |
| 2.2.11. Dikloro- [ <i>N</i> -(3-metoksibenzil)- 5-nitrobenzimidazol] p-simen rutenyum (II), <b>2k</b> ,<br>sentezi .....          | 58 |
| 2.2.12. Dikloro- [ <i>N</i> -(4-metilbenzil)- 5-nitrobenzimidazol] p-simenrutenyum(II), <b>2l</b> , sentezi.....                  | 58 |
| 2.2.13. Dikloro- [ <i>N</i> -(3-metilbenzil)- 5-nitrobenzimidazol] p-simen rutenyum(II), <b>2m</b> , sentezi.....                 | 59 |
| 2.2.14. Dikloro [ <i>N</i> -(3,4,5-trimetoksibenzil)- 5-nitrobenzimidazol] psimen rutenyum (II), <b>2o</b> ,<br>sentezi.....      | 59 |
| 2.3. <i>N</i> -5-Nitrobenzimidazol-Palladyum Komplekslerinin Sentezi.....                                                         | 60 |
| 2.3.1. Dikloro-bis[ <i>N</i> -(benzil)-5-nitrobenzimidazol]-palladyum(II), <b>3a</b> , sentezi.....                               | 60 |
| 2.3.2. Dikloro-bis[ <i>N</i> -(2-metilbenzil)-5-nitrobenzimidazol]palladyum(II), <b>3b</b> , sentezi.....                         | 61 |
| 2.3.3. Dikloro-bis[ <i>N</i> -(2,4,6-trimetilbenzil)5-nitrobenzimidazol]palladyum(II), <b>3c</b> , sentezi.....                   | 61 |
| 2.3.4. Dikloro-bis [ <i>N</i> -(2,3,5,6-tetrametilbenzil) 5-nitrobenzimidazol] paladyum (II), <b>3d</b> ,<br>sentezi .....        | 62 |
| 2.3.5. Dikloro-bis[ <i>N</i> -(4-metoksibenzil)-5-nitrobenzimidazol]palladyum(II), <b>3f</b> , sentezi .....                      | 62 |
| 2.3.6. Dikloro-bis[ <i>N</i> -(4-izopropilbenzil)5-nitrobenzimidazol]palladyum(II), <b>3g</b> , sentezi .....                     | 63 |
| 2.3.7. Dikloro-bis[ <i>N</i> -(2-etilbütan)-5-nitrobenzimidazol]palladyum(II), <b>3h</b> , sentezi .....                          | 63 |
| 2.3.8. Dikloro-bis[ <i>N</i> -(2-metilsikloheksil)-5-nitrobenzimidazol]palladyum(II), <b>3i</b> , sentezi...                      | 64 |
| 2.3.9. Dikloro-bis[ <i>N</i> -(3,5-dimetilbenzil)-5-nitrobenzimidazol]palladyum(II), <b>3j</b> , sentezi.....                     | 64 |
| 2.3.10. Dikloro-bis[ <i>N</i> -(3,4,5-trimetoksibenzil)5-nitrobenzimidazol]palladyum (II), <b>3o</b> ,<br>sentezi .....           | 65 |
| 2.4. Azol Komplekslerinin Uygulama Alanları .....                                                                                 | 65 |
| 2.4.1. Suzuki-Miyaura eşleşmesi .....                                                                                             | 65 |

|                                                                       |     |
|-----------------------------------------------------------------------|-----|
| 2.4.2. Mizoroki-Heck reaksiyonu .....                                 | 65  |
| 2.5. Hidrojen Transferi .....                                         | 66  |
| 3. ARAŞTIRMA BULGULARI VE TARTIŞMA .....                              | 67  |
| 3.1. 5-Nitrobenzimidazol Ligantlarının Sentezi .....                  | 68  |
| 3.2. Ru(II)-Benzimidazol Komplekslerinin Sentezi.....                 | 92  |
| 3.3. Pd(II)-Azol Komplekslerinin Sentezi.....                         | 121 |
| 3.4. Ru(II), Pd(II)-Azol Komplekslerinin Katalitik Aktiviteleri ..... | 137 |
| 3.4.1. Suzuki Eşleşme Tepkimesi .....                                 | 137 |
| 3.4.2. Heck eşleşme tepkimesi.....                                    | 139 |
| 3.5. Hidrojen Transferi .....                                         | 142 |
| 4. SONUÇ VE ÖNERİLER .....                                            | 146 |
| 5. KAYNAKLAR .....                                                    | 155 |
| ÖZGEÇMİŞ .....                                                        | 161 |

## ŞEKİLLER DİZİNİ

|                                                                                              |     |
|----------------------------------------------------------------------------------------------|-----|
| Şekil 1.1 Farklı heterosiklik halkalı bileşikler .....                                       | 1   |
| Şekil 1.2 Azol ve benzazol heterosiklikler.....                                              | 2   |
| Şekil 1.3 İmidazolde tautomerik denge.....                                                   | 3   |
| Şekil 1.4 2-Süstitüimidazolin türevleri.....                                                 | 8   |
| Şekil 1.5 Çeşitli azol bileşiklerinin yapısı.....                                            | 27  |
| Şekil 1.6 <i>N</i> -süstitü benzimidazol Ru(II) kompleksleri.....                            | 30  |
| Şekil 1.7 Sentezlenen <i>N</i> -süstitü benzimidazol Ru(II) kompleksleri.....                | 41  |
| Şekil 3.1 <b>1a</b> Bileşiğine ait <sup>1</sup> H ve <sup>13</sup> C NMR spektrumları.....   | 69  |
| Şekil 3.2 <b>1b</b> Bileşiğine ait <sup>1</sup> H ve <sup>13</sup> C NMR spektrumları.....   | 71  |
| Şekil 3.3 <b>1c</b> Bileşiğine ait <sup>1</sup> H ve <sup>13</sup> C NMR spektrumları .....  | 72  |
| Şekil 3.4 <b>1d</b> Bileşiğine ait <sup>1</sup> H ve <sup>13</sup> C NMR spektrumları.....   | 74  |
| Şekil 3.5 <b>1e</b> Bileşiğine ait <sup>1</sup> H ve <sup>13</sup> C NMR spektrumları .....  | 75  |
| Şekil 3.6 <b>1f</b> Bileşiğine ait <sup>1</sup> H ve <sup>13</sup> C NMR spektrumları .....  | 77  |
| Şekil 3.7 <b>1g</b> Bileşiğine ait <sup>1</sup> H ve <sup>13</sup> C NMR spektrumları.....   | 78  |
| Şekil 3.8 <b>1h</b> Bileşiğine ait <sup>1</sup> H ve <sup>13</sup> C NMR spektrumları.....   | 80  |
| Şekil 3.9 <b>1i</b> Bileşiğine ait <sup>1</sup> H ve <sup>13</sup> C NMR spektrumları.....   | 81  |
| Şekil 3.10 <b>1j</b> Bileşiğine ait <sup>1</sup> H ve <sup>13</sup> C NMR spektrumları.....  | 82  |
| Şekil 3.11 <b>1k</b> Bileşiğine ait <sup>1</sup> H ve <sup>13</sup> C NMR spektrumları.....  | 84  |
| Şekil 3.12 <b>1l</b> Bileşiğine ait <sup>1</sup> H ve <sup>13</sup> C NMR spektrumları.....  | 85  |
| Şekil 3.13 <b>1m</b> Bileşiğine ait <sup>1</sup> H ve <sup>13</sup> C NMR spektrumları ..... | 87  |
| Şekil 3.14 <b>1n</b> Bileşiğine ait <sup>1</sup> H ve <sup>13</sup> C NMR spektrumları.....  | 88  |
| Şekil 3.15 <b>1o</b> Bileşiğine ait <sup>1</sup> H ve <sup>13</sup> C NMR spektrumları ..... | 90  |
| Şekil 3.16 <b>2a</b> Bileşiğine ait <sup>1</sup> H ve <sup>13</sup> C NMR spektrumları.....  | 93  |
| Şekil 3.17 <b>2b</b> Bileşiğine ait <sup>1</sup> H ve <sup>13</sup> C NMR spektrumları.....  | 95  |
| Şekil 3.18 <b>2c</b> Bileşiğine ait <sup>1</sup> H ve <sup>13</sup> C NMR spektrumları ..... | 97  |
| Şekil 3.19 <b>2d</b> Bileşiğine ait <sup>1</sup> H ve <sup>13</sup> C NMR spektrumları.....  | 99  |
| Şekil 3.20 <b>2e</b> Bileşiğine ait <sup>1</sup> H ve <sup>13</sup> C NMR spektrumları ..... | 101 |
| Şekil 3.21 <b>2f</b> Bileşiğine ait <sup>1</sup> H ve <sup>13</sup> C NMR spektrumları.....  | 103 |
| Şekil 3.22 <b>2g</b> Bileşiğine ait <sup>1</sup> H ve <sup>13</sup> C NMR spektrumları.....  | 105 |
| Şekil 3.23 <b>2h</b> Bileşiğine ait <sup>1</sup> H ve <sup>13</sup> C NMR spektrumları.....  | 107 |
| Şekil 3.24 <b>2i</b> Bileşiğine ait <sup>1</sup> H ve <sup>13</sup> C NMR spektrumları.....  | 109 |
| Şekil 3.25 <b>2j</b> Bileşiğine ait <sup>1</sup> H ve <sup>13</sup> C NMR spektrumları.....  | 111 |
| Şekil 3.26 <b>2k</b> Bileşiğine ait <sup>1</sup> H ve <sup>13</sup> C NMR spektrumları.....  | 113 |
| Şekil 3.27 <b>2l</b> Bileşiğine ait <sup>1</sup> H ve <sup>13</sup> C NMR spektrumları.....  | 115 |
| Şekil 3.28 <b>2m</b> Bileşiğine ait <sup>1</sup> H ve <sup>13</sup> C NMR spektrumları ..... | 117 |

|                                                                                           |     |
|-------------------------------------------------------------------------------------------|-----|
| Şekil 3.29 <b>2o</b> Bileşiğine ait $^1\text{H}$ ve $^{13}\text{C}$ NMR spektrumları..... | 119 |
| Şekil 3.30 <b>3a</b> Bileşiğine ait $^1\text{H}$ ve $^{13}\text{C}$ NMR spektrumları..... | 122 |
| Şekil 3.31 <b>3b</b> Bileşiğine ait $^1\text{H}$ ve $^{13}\text{C}$ NMR spektrumları..... | 123 |
| Şekil 3.32 <b>3c</b> Bileşiğine ait $^1\text{H}$ ve $^{13}\text{C}$ NMR spektrumları..... | 125 |
| Şekil 3.33 <b>3d</b> Bileşiğine ait $^1\text{H}$ ve $^{13}\text{C}$ NMR spektrumları..... | 126 |
| Şekil 3.34 <b>3f</b> Bileşiğine ait $^1\text{H}$ ve $^{13}\text{C}$ NMR spektrumları..... | 128 |
| Şekil 3.35 <b>3g</b> Bileşiğine ait $^1\text{H}$ ve $^{13}\text{C}$ NMR spektrumları..... | 129 |
| Şekil 3.36 <b>3h</b> Bileşiğine ait $^1\text{H}$ ve $^{13}\text{C}$ NMR spektrumları..... | 131 |
| Şekil 3.37 <b>3i</b> Bileşiğine ait $^1\text{H}$ ve $^{13}\text{C}$ NMR spektrumları..... | 132 |
| Şekil 3.38 <b>3j</b> Bileşiğine ait $^1\text{H}$ ve $^{13}\text{C}$ NMR spektrumları..... | 133 |
| Şekil 3.39 <b>3o</b> Bileşiğine ait $^1\text{H}$ ve $^{13}\text{C}$ NMR spektrumları..... | 135 |

## ŞEMALAR DİZİNİ

|                                                                                                                                         |     |
|-----------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|-----|
| Şema1.1 2,4,5-Trifenilimidazol sentezi .....                                                                                            | 4   |
| Şema1.2 Farklı çözücü ve substratlar kullanılarak benzimidazol eldesi.....                                                              | 15  |
| Şema1.3 Tepkime şartları ve verimleri .....                                                                                             | 16  |
| Şema1.4 Süstitüe benzimidazol sentez yöntemleri .....                                                                                   | 17  |
| Şema1.5 2-Süstitüe benzimidazol bileşiklerinin sentezi .....                                                                            | 18  |
| Şema1.6 Çeşitli benzotriazol türevlerinin sentezi .....                                                                                 | 20  |
| Şema1.7 Ru(II) benzoilhidrazon komplekslerinin sentezi .....                                                                            | 21  |
| Şema1.8 Azol halkalarını içeren Au(I) kompleksleri .....                                                                                | 24  |
| Şema 1.9 Sentezlenen metal-azo komplekslerinin yapısı .....                                                                             | 25  |
| Şema 1.10 Hekzabenzimidazol ligandı ve Ru(II) kompleksleri .....                                                                        | 27  |
| Şema 1.11 Sentezlenen RuCl <sub>2</sub> (aren) benzimidazol kompleksleri.....                                                           | 28  |
| Şema 1.12 Sentezlenen 1-(indol-3-il) metil)-1- <i>H</i> -imidazolyum tuzları.....                                                       | 32  |
| Şema 1.13 C-C bağ oluşumuna ait genel tepkime .....                                                                                     | 36  |
| Şema 1.14 Ligant ve palladyum kompleksinin yapısı .....                                                                                 | 37  |
| Şema 1.15 Sentezlenen 1-benzil-3-fenil kalkojenitmetil-1,3-dihidrobenz imidazol-2-<br>kalkojenit ligantları ve Ru(II) kompleksleri..... | 40  |
| Şema 1.16 Sentezlenen bileşikler ve Ru(II) kompleksleri .....                                                                           | 41  |
| Şema 3.1 Sentezlenen 5-nitrobenzimidazol ligandları ve metal kompleksleri, katalitik<br>tepkimleri .....                                | 67  |
| Şema 3.2 Sentezlenen 5-nitrobenzimidazol ligantları.....                                                                                | 68  |
| Şema 3.3 Sentezlenen Ru(II)-benzimidazol kompleksleri.....                                                                              | 92  |
| Şema 3.4 Sentezlenen Pd (II)-azol kompleksleri.....                                                                                     | 121 |

## ÇİZELGELER DİZİNİ

|                                                                                                                                           |     |
|-------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|-----|
| Çizelge 3.1 <b>1a</b> Bileşiğine ait $^1\text{H}$ ve $^{13}\text{C}$ NMR verileri .....                                                   | 69  |
| Çizelge 3.2 <b>1b</b> Bileşiğine ait $^1\text{H}$ ve $^{13}\text{C}$ NMR verileri .....                                                   | 71  |
| Çizelge 3.3 <b>1c</b> Bileşiğine ait $^1\text{H}$ ve $^{13}\text{C}$ NMR verileri.....                                                    | 72  |
| Çizelge 3.4 <b>1d</b> Bileşiğine ait $^1\text{H}$ ve $^{13}\text{C}$ NMR verileri .....                                                   | 74  |
| Çizelge 3.5 <b>1e</b> Bileşiğine ait $^1\text{H}$ ve $^{13}\text{C}$ NMR verileri.....                                                    | 75  |
| Çizelge 3.6 <b>1f</b> Bileşiğine ait $^1\text{H}$ ve $^{13}\text{C}$ NMR verileri .....                                                   | 77  |
| Çizelge 3.7 <b>1g</b> Bileşiğine ait $^1\text{H}$ ve $^{13}\text{C}$ NMR verileri .....                                                   | 78  |
| Çizelge 3.8 <b>1h</b> Bileşiğine ait $^1\text{H}$ ve $^{13}\text{C}$ NMR verileri .....                                                   | 80  |
| Çizelge 3.9 <b>1i</b> Bileşiğine ait $^1\text{H}$ ve $^{13}\text{C}$ NMR verileri .....                                                   | 81  |
| Çizelge 3.10 <b>1j</b> Bileşiğine ait $^1\text{H}$ ve $^{13}\text{C}$ NMR verileri .....                                                  | 82  |
| Çizelge 3.11 <b>1k</b> Bileşiğine ait $^1\text{H}$ ve $^{13}\text{C}$ NMR verileri .....                                                  | 84  |
| Çizelge 3.12 <b>1l</b> Bileşiğine ait $^1\text{H}$ ve $^{13}\text{C}$ NMR verileri .....                                                  | 85  |
| Çizelge 3.13 <b>1m</b> Bileşiğine ait $^1\text{H}$ ve $^{13}\text{C}$ NMR verileri .....                                                  | 87  |
| Çizelge 3.14 <b>1n</b> Bileşiğine ait $^1\text{H}$ ve $^{13}\text{C}$ NMR verileri .....                                                  | 88  |
| Çizelge 3.15 <b>1o</b> Bileşiğine ait $^1\text{H}$ ve $^{13}\text{C}$ NMR verileri. ....                                                  | 90  |
| Çizelge 3.16 <b>2a</b> Bileşiğine ait $^1\text{H}$ ve $^{13}\text{C}$ NMR verileri .....                                                  | 93  |
| Çizelge 3.17 <b>2b</b> Bileşiğine ait $^1\text{H}$ ve $^{13}\text{C}$ NMR verileri .....                                                  | 95  |
| Çizelge 3.18 <b>2c</b> Bileşiğine ait $^1\text{H}$ ve $^{13}\text{C}$ NMR verileri.....                                                   | 97  |
| Çizelge 3.19 <b>2d</b> Bileşiğine ait $^1\text{H}$ ve $^{13}\text{C}$ NMR verileri .....                                                  | 99  |
| Çizelge 3.20 <b>2e</b> Bileşiğine ait $^1\text{H}$ ve $^{13}\text{C}$ NMR verileri.....                                                   | 101 |
| Çizelge 3.21 <b>2f</b> Bileşiğine ait $^1\text{H}$ ve $^{13}\text{C}$ NMR verileri .....                                                  | 103 |
| Çizelge 3.22 <b>2g</b> Bileşiğine ait $^1\text{H}$ ve $^{13}\text{C}$ NMR verileri .....                                                  | 105 |
| Çizelge 3.23 <b>2h</b> Bileşiğine ait $^1\text{H}$ ve $^{13}\text{C}$ NMR verileri .....                                                  | 107 |
| Çizelge 3.24 <b>2i</b> Bileşiğine ait $^1\text{H}$ ve $^{13}\text{C}$ NMR verileri .....                                                  | 109 |
| Çizelge 3.25 <b>2j</b> Bileşiğine ait $^1\text{H}$ ve $^{13}\text{C}$ NMR verileri .....                                                  | 111 |
| Çizelge 3.26 <b>2k</b> Bileşiğine ait $^1\text{H}$ ve $^{13}\text{C}$ NMR verileri .....                                                  | 113 |
| Çizelge 3.27 <b>2l</b> Bileşiğine ait $^1\text{H}$ ve $^{13}\text{C}$ NMR verileri .....                                                  | 115 |
| Çizelge 3.28 <b>2m</b> Bileşiğine ait $^1\text{H}$ ve $^{13}\text{C}$ NMR verileri .....                                                  | 117 |
| Çizelge 3.29 <b>2o</b> Bileşiğine ait $^1\text{H}$ ve $^{13}\text{C}$ NMR verileri. ....                                                  | 119 |
| Çizelge 3.30 <b>3a</b> Bileşiğine ait $^1\text{H}$ ve $^{13}\text{C}$ NMR verileri .....                                                  | 122 |
| Çizelge 3.31 <b>3b</b> Bileşiğine ait $^1\text{H}$ ve $^{13}\text{C}$ NMR verileri .....                                                  | 123 |
| Çizelge 3.32 <b>3c</b> Bileşiğine ait $^1\text{H}$ ve $^{13}\text{C}$ NMR verileri.....                                                   | 125 |
| Çizelge 3.33 <b>3d</b> Bileşiğine ait $^1\text{H}$ ve $^{13}\text{C}$ NMR verileri. ....                                                  | 126 |
| Çizelge 3.34 <b>3f</b> Bileşiğine ait $^1\text{H}$ ve $^{13}\text{C}$ NMR verileri .....                                                  | 128 |
| Çizelge 3.35 <b>3g</b> Bileşiğine ait $^1\text{H}$ ve $^{13}\text{C}$ NMR verileri .....                                                  | 129 |
| Çizelge 3.36 <b>3h</b> Bileşiğine ait $^1\text{H}$ ve $^{13}\text{C}$ NMR verileri .....                                                  | 131 |
| Çizelge 3.37 <b>3i</b> Bileşiğine ait $^1\text{H}$ ve $^{13}\text{C}$ NMR verileri .....                                                  | 132 |
| Çizelge 3.38 <b>3j</b> Bileşiğine ait $^1\text{H}$ ve $^{13}\text{C}$ NMR verileri .....                                                  | 133 |
| Çizelge 3.39 <b>3o</b> Bileşiğine ait $^1\text{H}$ ve $^{13}\text{C}$ NMR verileri. ....                                                  | 135 |
| Çizelge 3.40 <b>3a-o</b> komplekslerinin fenilboronik asit ile aril bromürlerin Suzuki eşleşme tepkimesindeki katalitik aktiviteleri..... | 138 |
| Çizelge 3.41 <b>3a-o</b> komplekslerinin stiren ile aril bromürlerin Heck eşleşme tepkimesindeki katalitik aktiviteleri .....             | 140 |

|                                                                                                                             |     |
|-----------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|-----|
| Çizelge3.42 Asetofenon türevlerinin H-transfer tepkimelerinde Ru(II)-benzimidazol (3a-o) komplekslerinin aktiviteleri ..... | 143 |
|-----------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|-----|

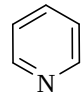
## SİMGELER VE KISALTMALAR

|                    |                                                                                            |
|--------------------|--------------------------------------------------------------------------------------------|
| AgOTf              | Gümüştrifilat (triflorosülfonat)                                                           |
| Ar                 | Aril                                                                                       |
| Bü <sup>t</sup>    | <i>ter</i> -Bütil                                                                          |
| BaMnO <sub>4</sub> | Baryummanganat                                                                             |
| BOC                | <i>ter</i> -bütilasetat                                                                    |
| <i>d</i>           | Dublet                                                                                     |
| <i>t</i>           | Triplet                                                                                    |
| <i>m</i>           | Multiplet                                                                                  |
| <i>k</i>           | Kuartert                                                                                   |
| DCM                | Diklorometan                                                                               |
| DMF                | Dimetilformamit                                                                            |
| DMSO               | Dimetilsülfoksit                                                                           |
| e.n.               | Erime noktası                                                                              |
| Et <sub>2</sub> O  | Eter                                                                                       |
| FTIR               | Fourier Dönüşümlü Kızılötesi Spektroskopisi                                                |
| GC                 | Gaz Kromotografisi                                                                         |
| <i>i</i> -Pr       | izopropil                                                                                  |
| Kat                | Katalizör                                                                                  |
| KOBü <sup>t</sup>  | Potasyum <i>ter</i> -bütoksit                                                              |
| KOH                | Potasyumhidroksit                                                                          |
| NHC                | <i>N</i> -heterosiklikkarben                                                               |
| NMR                | Nükleer Manyetik Rezonans                                                                  |
| <i>o</i>           | Orto                                                                                       |
| <i>p</i> -         | Para                                                                                       |
| Ph                 | Fenil                                                                                      |
| <i>p</i> -simen    | (CH <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> CHC <sub>6</sub> H <sub>4</sub> CH <sub>3</sub> - <i>p</i> |
| R                  | Alkil                                                                                      |
| <i>s</i>           | Singlet                                                                                    |
| TMDEA              | Tetrametiletilendiamin                                                                     |

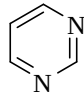
## 1. GİRİŞ VE KURAMSAL TEMELLER

Bileşiklerin biyolojik aktiviteleri molekülün yapısına bağlıdır. Heterosiklik bileşikler diğerleri ile kıyasladığında biyolojik olarak daha aktif oldukları görülmektedir. Heterosiklik bileşikler, özellikle, beş veya altı üyeli olanlar biyolojik özelliklerinden dolayı yıllardır farmasötik topluluğunun ilgilendiği bir konu olmuştur. Azot, kükürt, oksijen gibi heteroatomlar içeren polifonksiyonlu heterosiklik bileşikler ilaç keşiflerinde önemli rol oynamaktadır [1,2].

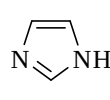
Heterosiklik bileşikler aromatik halkanın yanı sıra karbon ya da diğer birçok element içeren bileşiklerdir. En yaygın heteroatomlar azot, oksijen ve kükürttür. Fosfor, kalay, bor, silisyum, bromür gibi yaygın olmayan atomlar içeren heterosiklik bileşiklerde son zamanlarda yoğun araştırma konusu olmuştur. Heterosiklik bileşiklerin doğada çok yaygın bulunması ve fizyolojik aktivite göstermeleri önemini daha da artırmıştır. Heterosiklik halka içeren önemli bileşiklere, B kompleks vitamininin tüm üyeleri, alkaloidler, antibiyotikler, klorofil, diğer bitki pigmentleri, aminoasitler, boyalar, ilaçlar, enzimler, genetik malzeme, DNA örnek olarak verilebilir. Heterosiklik bileşiklerin temel halkalarının birkaçı Şekil1.1’de verilmiştir [3].



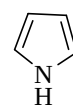
Piridin



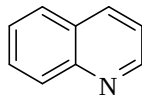
Primidin



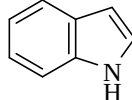
imidazol



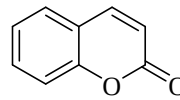
Pirol



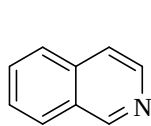
Kinolin



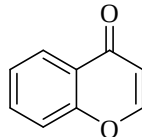
İndol



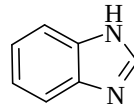
1,2-Benzopiron



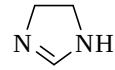
İzokinolin



1,4- Benzopiron



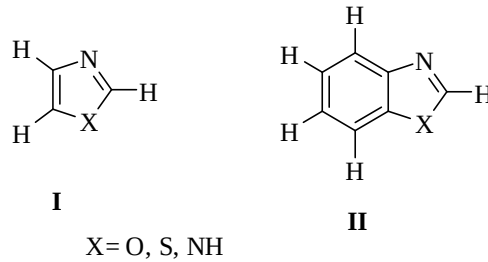
benzimidazol



imidazolin

Şekil 1.1 Farklı heterosiklik halkalı bileşikler

Çoğu biyolojik olarak meydana gelen azol ve benzazol heterosiklik bileşikler metal atomları ile etkileşerek biyolojik sistemlerde birçok önemli işlevlere katılır. Azoller biyolojik etkinlikleri, yeni ilaç ve tedavileri keşfetme potansiyellerinin yanı sıra geniş spektrumlu malzeme bilimi uygulamalarıyla da bu alandaki araştırmaları teşvik etmiş, zamanla çok önemli katkı sağlamıştır. Diğer taraftan benzazoller, değişik fonksiyonları gerçekleştiren biyolojik sistemlere katılır. Örneğin, benzimidazol, B<sub>12</sub> vitaminindeki kobalt(II) atomuna koordine olmaktadır. Bazı benzoksazol türevleri, deniz canlılarında bulunmuş ve sahip olduğu antimikrobakteriyel özellikleri araştırılmıştır. Modifiye azoller ve benzoksazoller yaygın bir şekilde biyosidler, fungusitler ve antiparazitler olarak kullanılmaktadır. Nörosistiserkosis tedavisinde benzoksazollerin kullanıldığı bilinmektedir. Benzazoller ile plastosiyanin etkileştirilerek, fotosentezdeki elektron transfer reaksiyonlarına benzimidazolik koordinasyon bileşiklerinin etkisi incelenmiştir. Biyoluminesans için doğada kullanılan luciferase enzimi, benzotiyazol ve tiyazol bileşiklerinden meydana gelmektedir. İmidazoller prebiyotik şartlarda azotlu biyomoleküllerin sentezi ile ilişkilendirilmektedir (Şekil1.2) [4].



**Şekil 1.2** Azol ve benzazol heterosiklikler

Azol bileşikleri birkaç endüstriyel süreçte parçalanır. Atık su arıtma tesislerinde kullanılan bu bileşiklerin anaerobik parçalanması, potansiyel kanserojen aromatik aminler gibi zararlı ara maddelerin oluşumu ile ilişkilendirilir. Bu nedenle çevreyi korumak amacıyla daha engelleyici yasalar çıkartılmış ve azo bileşiklerin etkili ve ekonomik bir mineralizasyonu için alternatif yaklaşımlara yönelme olmuştur [5].

Heterosiklik bir bileşik olan 1,3-azoller çok sayıda farmakolojik ve biyolojik molekülün yanı sıra doğal olarak oluşan ürünlerde de yaygın olarak bulunur. Heterosiklik türevlerin bu sınıfının sentezi, sentetik organik ve tıbbi araştırma ile ilgili geniş bir alanı oluşturmaktadır. Sentez çoğunlukla ya heterosiklik sübstituentlerin modifikasyonu ya da farklı asiklik öncüllerin halka kapanmasıyla başarılmıştır [6].

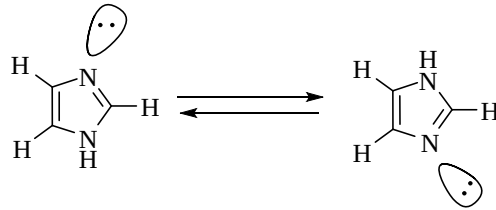
İmidazol, benzimidazol, benzoksazol ve benzotiyazol türevleri antineoplastik özellik göstermektedir. Bazı benzimidazol bileşikleri zayıf etkileşimlerle kararlı olan düzlem yapılarından dolayı, DNA'daki interkalasyona katkıda bulunabilir. Benzimidazol L-ribosidler antiviral aktivite göstermektedir [4].

### 1.1. Azol Bileşikleri

Azol bileşikleri değişik alanlarda yaygın bir şekilde kullanılmaktadır. Bu bileşikler organik boyalar, indikatörler, radikal başlama reaksiyonları, terepatik ve ilaç dağıtım ajanları olarak kullanılır. Aynı zamanda lineer olmayan optik, optik koruyucu, kemosensör, fotokimyasal araçlar ve elektronik aygıtlarda da kullanılan önemli bileşiklerdir. Bu yüzden aromatik azo bileşiklerinin sentezine yoğun bir ilgi olmuştur [7]. İmidazol, imidazolin, benzimidazol bilinen en yaygın azol bileşikleridir. İmidazol, imidazolin ve benzimidazol halkaları içeren *N*-heterosiklik karbenlerin geçiş metal kompleksleriorganometalik kimya ve homojen katalizde yoğun bir şekilde çalışılmaktadır. Örneğin paladyum-NHC kompleksleri Mizoroki-Heck ve Suzuki-Miyaura C-C eşleşme reaksiyonlarında hava ve neme karşı kararlı olmaları ve hassas hazırlama yöntemlerinden dolayı yaygın bir şekilde çalışılmaktadır. Hatta benzimidazol öncüllerinden türetilen benzanul karbenler doymuş ve doymamış analoglar arasında ara pozisyonlarından dolayı ilginç özellikler göstermektedir [8].

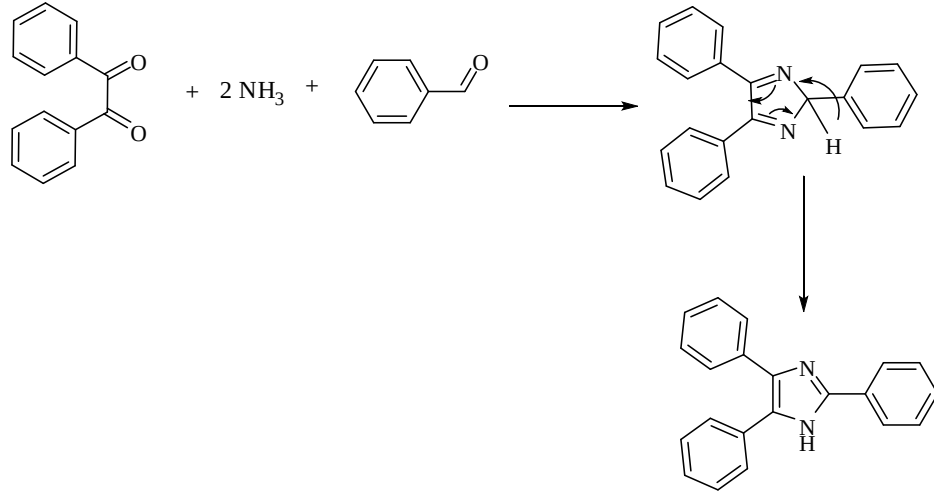
#### 1.1.1. İmidazoller

İmidazol (1,3-diaza-2,4-siklopentadien) 1 ve 3 konumundaki iki N ve üç C atomlarıyla düzlemsel beş üyeli halka sistemidir. İmidazoller suda ve diğer polar çözücüler de çözünürler. İmidazol halkasının iki tautomerik formu vardır, çünkü hidrojen atomu halka içindeki her iki azot atomu üzerinde de bulunabilir (Şekil1.3). Bu halka sistemi histidin ve ilgili histamin hormonu gibi önemli biyolojik blokların yapılarında mevcuttur. İmidazol, baz ve zayıf bir asit olarak etki gösterebilir [9].



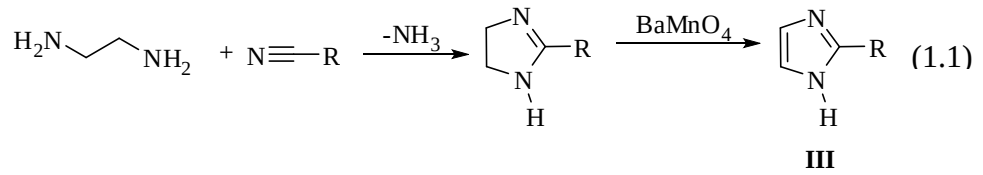
Şekil 1.3 İmidazolde tautomerik denge

İmidazol glioksal,  $\alpha$ -ketoaldehit veya  $\alpha$ -diketonlar gibi dikarbonil bir bileşimin amonyak varlığında aldehitle kondenzasyonu ile oluşur. Benzaldehit, benzil ve 2 eşdeğer amonyanın etkileştirilmesi ile 2,4,5-trifenilimidazol oluşur (Şekil 1.4) [10].

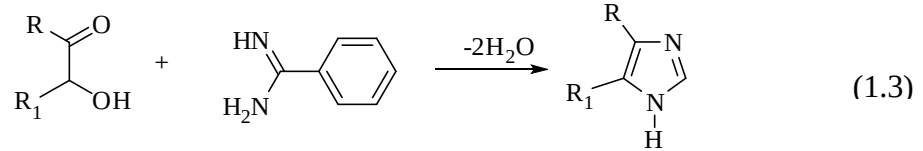
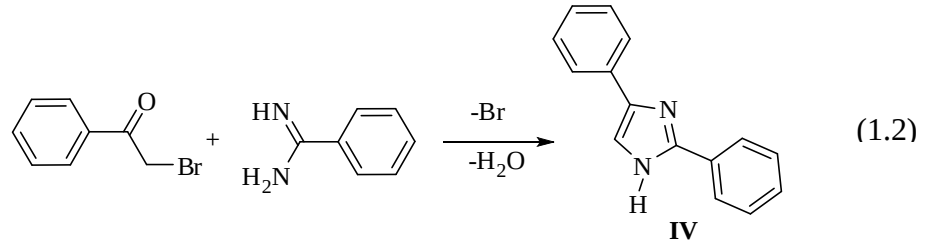


**Şema 1.1** 2,4,5-Trifenilimidazol sentezi

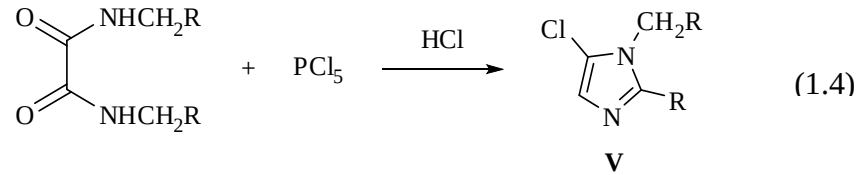
Knapp ve çalışma arkadaşları sülfür ortamında imidazolinlerin imidazole dönüşümü için daha uygun şartlarda  $\text{BaMnO}_4$  katalizörünü kullandıklarını bildirmişlerdir. Alkil nitril ile 1,2-etilendiamin reaksiyonunda imidazolin elde edilmiş,  $\text{BaMnO}_4$  ile reaksiyonunda da 2-süstitüe imidazol, **III**, elde edilmiştir (1.1).



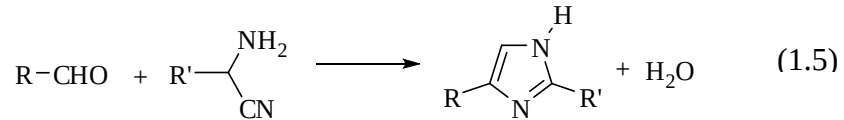
İmin ile bir  $\alpha$ -haloketon reaksiyonunda imidazol elde edilir. Bu yöntemle başarılı bir şekilde fenasilbromür ile benzimidin tepkimesiyle 2,4-difenilimidazol bileşiği, **IV**, sentezlenmiştir (1.2,1.3) [11].



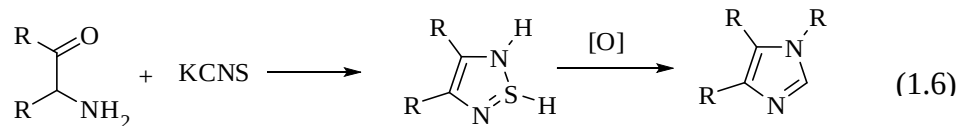
*N,N*-Dimetiloksamit ile fosforpentaklorürün tepkimesinin hidroklorik asitle indirgenmesi sonucu bir klorür içeren *N*-metil imidazol, **V**, elde edilir (1.4).



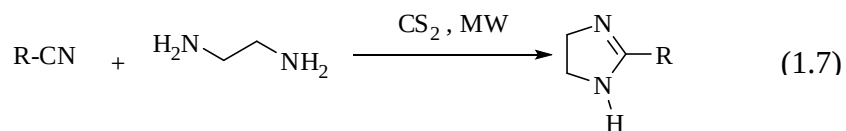
Değişik aldehytlerin aminonitriller ile tepkimesinde sübstitüe imidazoller elde edilir (1.5).



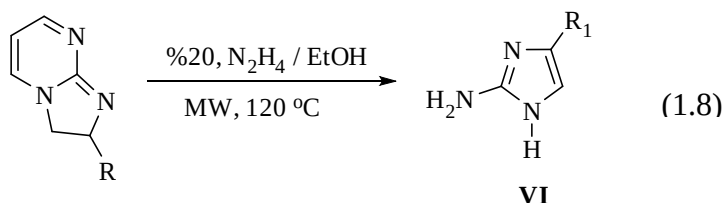
$\alpha$ -Amino ketonlar veya aldehytler ve tiyosiyanattan 2-merkaptimidazol eldesi 2- tiyosübstitüeimidazol sentezi için kullanılır (1.6)[12].



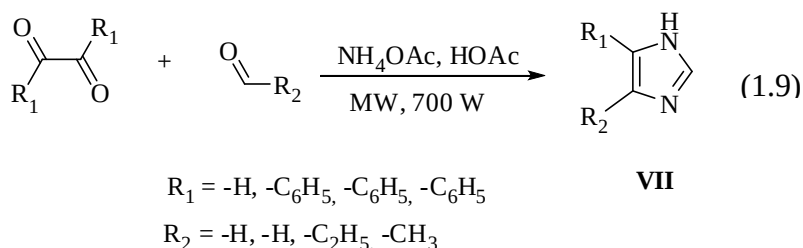
Pahtan ve arkadaşları karbon disülfür varlığında mikrodalga yöntemiyle etilendiamin ile alkil siyanür tepkimesinden 2-sübstitüe imidazolinler elde etmişlerdir. Bu yöntemle reaksiyon süresinin azaldığını ve ürün veriminin oldukça yüksek olduğunu bildirmişlerdir (1.7) [13].



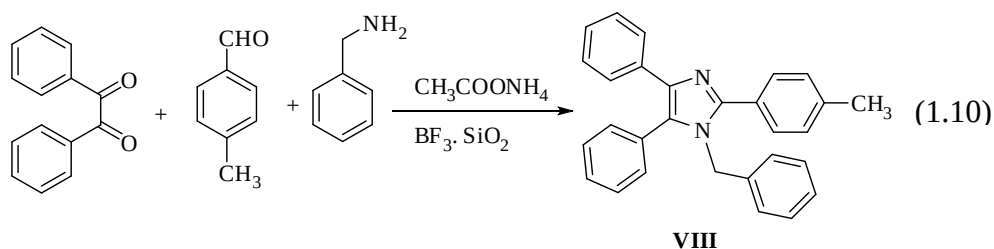
Ermolat ve arkadaşları mikrodalga destekli sübstitüe imidazo[1,2a] pirimidinlerin hidrazinoliziyle mono ve disübstitüe 2-amino-1*H*-imidazol sentezlemişlerdir (1.8).



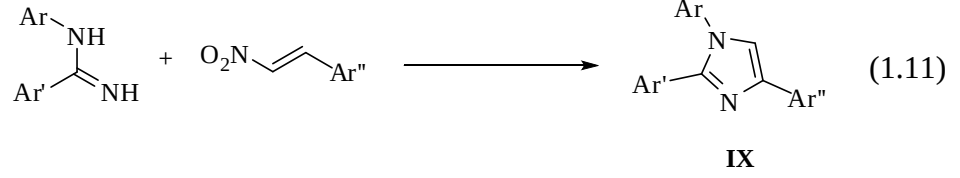
Wahyuningrum ve arkadaşları 2007 yılında mikrodalga yöntemiyle uygun diketonların, bazı keton ya da aldehitlerle tepkimesinden 4,5-sübstitüe imidazol türevleri, **VII**, sentezlemişler ve karbon çelik yüzeyler üzerinde korozyon önleyici mekanizmaları araştırmışlardır (1.9) [14].



Sadeghi ve arkadaşları bortriflorür silisyum dioksit (BF<sub>3</sub>.SiO<sub>2</sub>)'in katalizör olarak kullanıldığı bir çalışmada benzil, *p*-metilbenzaldehit ve benzilamin, amonyum asetat varlığında çözücü kullanmaksızın, 140 °C de 2 saat yürütülen reaksiyon sonucunda, 1-benzil-2-(4-metilfenil)-4,5-difenil-1*H*-imidazol bileşiğini, **VIII**, yüksek verimle elde etmişlerdir (1.10) [15].



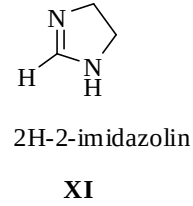
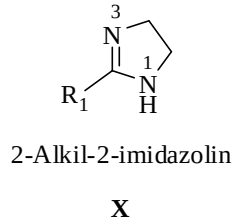
Yong-Xin Chen ve arkadaşları bakır katalizli [3+2] siklokatılma reaksiyonu ile pahalı katalizör kullanmaksızın oksidasyonla, DMF içerisinde 90 °C ve 5 saatte yüksek verimle multi sübstitüentli imidazoller, **IX**, elde etmişlerdir (1.11) [16].



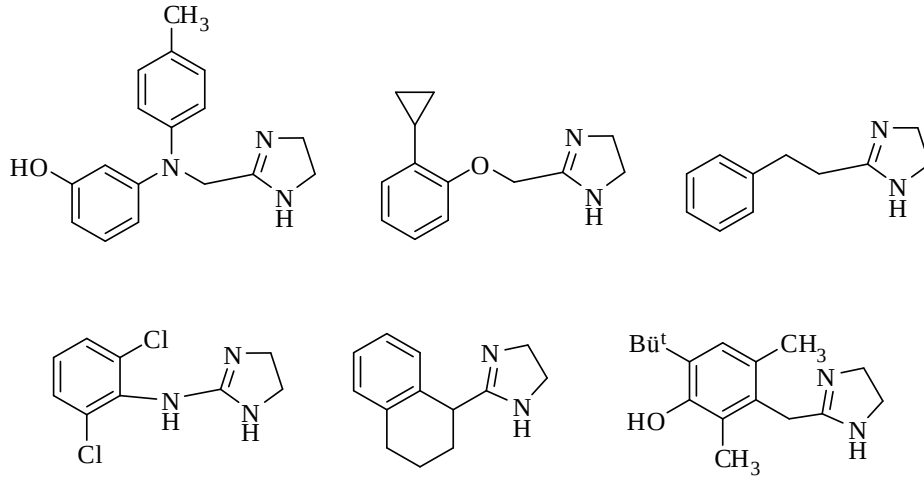
### 1.1.2. İmidazolin

İmidazolinler beş üyeli önemli heterosiklik bileşiklerdir. Çift bağın durumuna göre imidazolinler; 3-imidazolin, 2-imidazolin ve 4-imidazolin olarak sınıflandırılabilirler. Bazı yayınlar benzimidazol ve doymuş imidazolü aynı zamanda imidazolin olarak adlandırır. 2, 3 ve 4-imidazolinler arasında kimyanın değişik alanlardaki geniş uygulamalarından dolayı en önemlisi 2-imidazolindir. Halkaya bağlı sübstitüentler aril, alkil ve hatta heteroatom gruplar olabilir.

2-Sübstitüeimidazolinler, **X**, farmakolojide önemli bileşiklerin geliştirilmesinde son yıllarda yoğun bir şekilde araştırılmaktadır. 2-imidazolin, **XI**, 4,5-dihidroimidazolü tanımlamak için kullanılır [17].



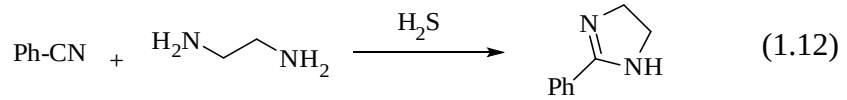
2-Sübstitüe imidazolinin farmakolojik olarak aktif olan çok sayıda örneği mevcuttur ve şuan klinikte kullanımda olanların yanı sıra bazı bileşikleri hala araştırılmaktadır. Bu bileşiklerin en çok adrenejik aktiviteleri üzerinde durulmaktadır (Şekil1.4) [18-21].



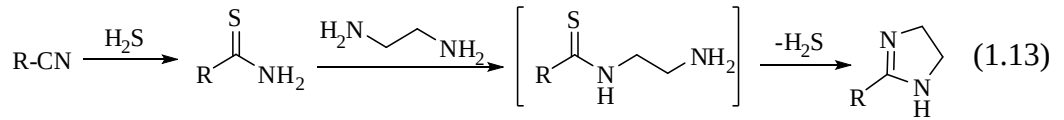
**Şekil 1.4** 2-Süstitüeimidazolin türevleri

Potansiyel kullanımının böyle geniş bir yelpazede olması 2-süstitüe imidazolinlerin artan sentetik ilgisi onları en önemli bileşik haline getirmiştir. İmidazolinlerin sentezinde çok sayıda değişik yöntemler mevcuttur.

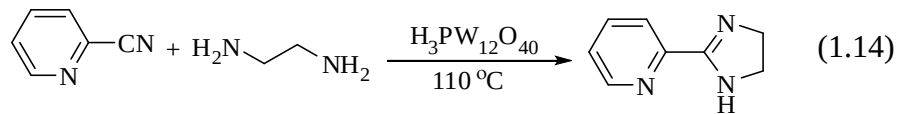
Benzonitrilin 3 eşdeğer 1,2-etilendiamin ile tepkimesinde aşırı miktarda  $H_2S$  kullanılarak oda şartlarında yüksek verimle 2-fenilimidazolin elde edilmiştir (1.12).



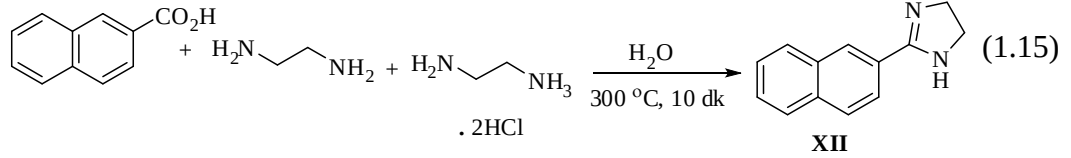
$H_2S$ , nitril ile tiyoamit oluşturmak için tepkimeye girdiğinde, diaminlerin karşılık gelen amitten daha hızlı tepkime verdiği gözlemlenmiştir (1.13) [22].



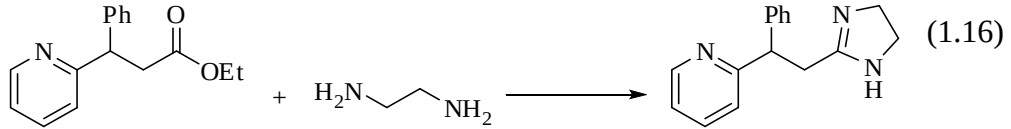
Çözücüsüz ortamda katalitik tungstosforikasit kullanılarak nitril ve diaminlerden 2- süstitüeimidazolin elde edilmiştir (1.14) [23].



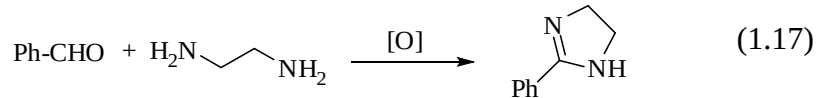
Son yıllarda karboksilik asitten başlanarak kimyasal çözücü kullanmaksızın sulu ortamda kısa sürede farklı süstitüentli 2-imidazolin türevleri, **XII**, sentezlenmiştir (1.15) [24].



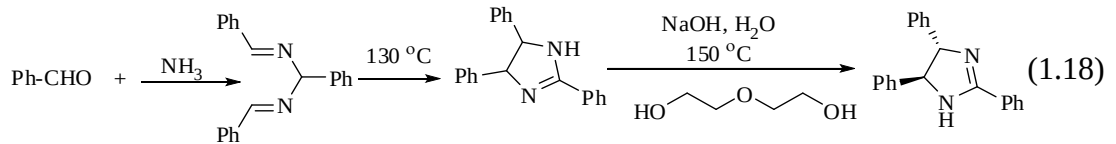
R. David tarafından yapılan çalışmada 2-imidazolin sentezlemek için ester gibi karboksilik asit türevleri kullanıldığında bir karboksilik asitin substrat olarak kullanıldığı durumlarda daha fazla verim elde edilmiştir (1.16).



Genellikle istenilen 2-sübtitüye imidazolinleri elde etmek için örneğin; 2-fenil imidazolin sentezi bir oksitleyici ajan varlığında benzaldehitin diaminlerle tepkimesiyle elde edilir (1.17) [25].

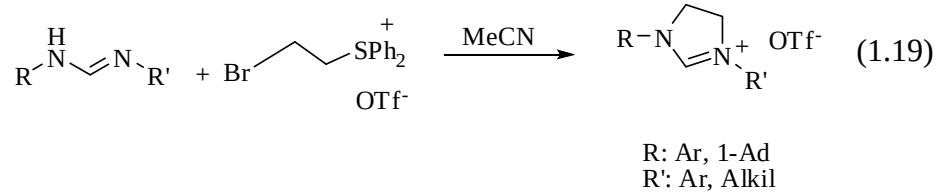


Aynı çalışmada benzaldehit benzer şekilde bis-imin oluşumu ile termal olarak 2,4,5-trifenil-2,5-dihidroimidazol şeklinde yeniden düzenlenerek tri-süstitüe imidazolin, dönüşümü yapılmıştır (1.18) [26].



Formamitlerin ve (2-bromoetil) difenilsülfonyum triflatın reaksiyonu ılımlı koşullarda ve daha kısa sürede yüksek verimle çeşitli simetrik ve asimetrik imidazolyum triflat tuzlarının sentezlenmesine olanak tanımış, yapılan çalışmada

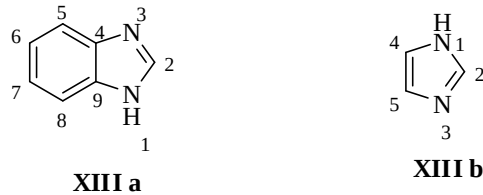
reaksiyon brometilsülfonyum triflattan bir vinil sülfonyum ara ürünü oluşumu yoluyla sağlanmıştır (1.19) [27].



### 1.1.3. Benzimidazol

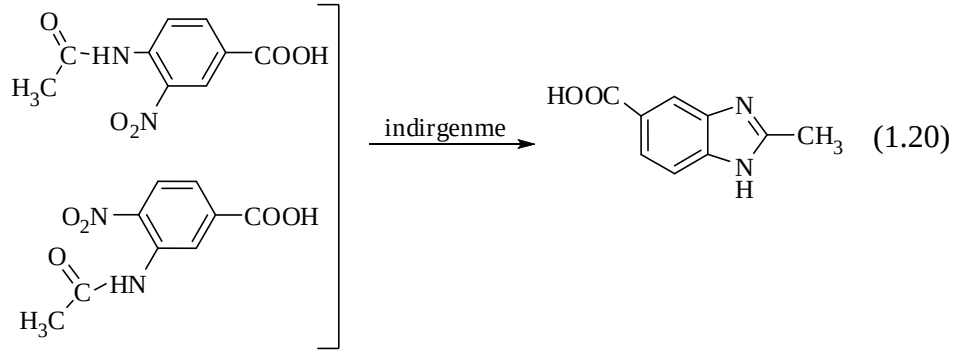
Benzimidazol, aromatik heterosiklik bir farmakor olup ilaç kimyasında önemli bir yere sahiptir. Günümüzde birçok farmakolojik özelliklere sahip olan ve tercih edilen bir yapıdır. Doğada en yaygın benzimidazol bileşiği B<sub>12</sub> vitaminindeki kobalt için bir aksiyal ligant olarak görev yapan *N*-ribozil-dimetil benzimidazol yapısıdır [28].

Benzimidazol molekülü, imidazol halkasının 4. ve 5. konumlarına benzen molekülünün bağlanmasıyla meydana gelmiştir. Yapısında iki farklı azot atomu bulunmaktadır. Üzerinde hidrojen atomu taşıyan azot atomuna “imino azotu” veya “pirol azotu”, tersiyer yapıdaki diğer azot atomuna ise “piridin azotu” veya “tersiyer azot” denmektedir. İmino azotunun taşıdığı hidrojen atomuna ise “imino hidrojeni” denir [29]. Benzimidazol ve imidazol, **XIIIa-b**, için numaralandırma sistemi aşağıda verilmiştir. Numaralandırmaya imino azotundan başlanır ve tersiyer azot atomuna 3 numara verilerek devam edilir.

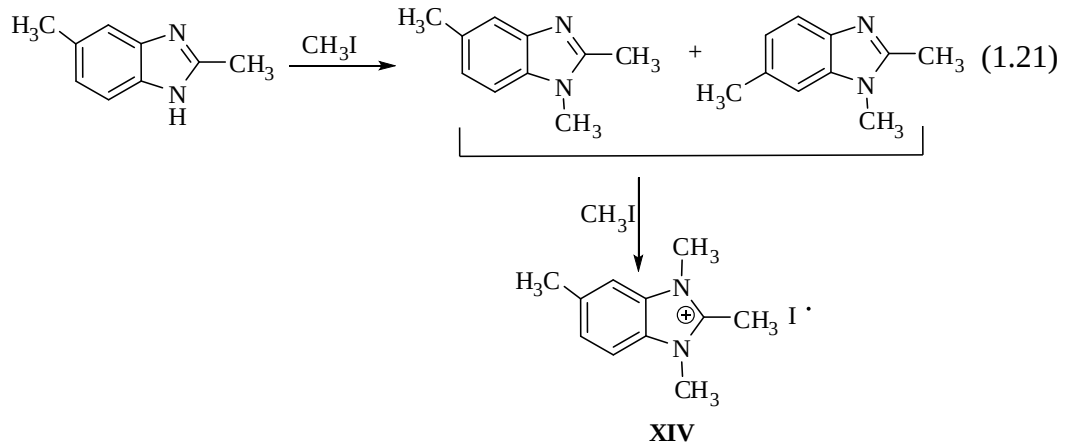


Benzimidazol türevi bileşikler genellikle yüksek erime ve kaynama noktasına sahip bileşiklerdir. Örneğin, benzimidazol molekülü 170 °C’de erir. Bu bileşikler polar çözücülerde çok, apolar çözücülerde ise az çözünür. Polar çözücülerde serbest imino hidrojeni assosiyasyon halinde bulunur ve süstitüsüyonu kaynama ve erime noktalarını önemli ölçüde düşürür. Serbest imino hidrojeni içeren benzimidazoller tautomerik

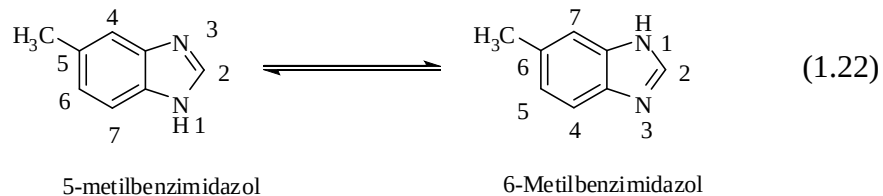
yapıya sahiptir. Benzimidazolün tautomerik karakterini göstermek amacıyla, Green ve arkadaşlarının 1942 yılında yaptıkları bir çalışmada, 3-nitro-4-asetamido-benzoik asit ve 4-nitro-3-asetamidobenzoik asitin indirgenmesi ile aynı benzimidazolü elde etmişlerdir (1.20).



Aynı grup tarafından yapılan başka bir çalışmada da nötral şartlar altında benzimidazollerin tautomer yapılarının olduğu görülmektedir. 2,5-Dimetilbenzimidazolün metiliyodür ile tepkimesiyle 1,2,5-trimetilbenzimidazol ve 1,2,6-trimetilbenzimidazolü ayrı ayrı elde ettiklerini ve her iki izomer tekrar metil iyodür ile kuarternize edildiğinde tek bir türev, **XIV**, elde ettiklerini belirtmişlerdir (1.21) [30].

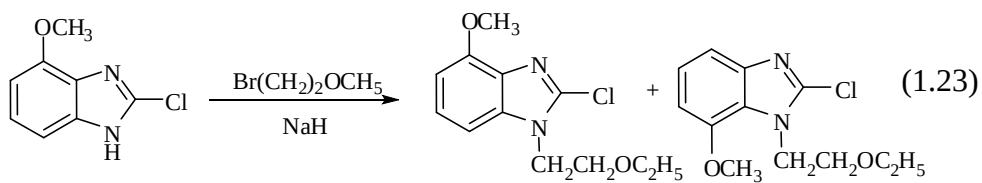


İmidazoller ve amitler gibi bir hidrojen atomu içeren benzimidazoller 1-konumunun hızlı tautomerleşmesiyle azota bağlanır. Bu olay 5(6)-metilbenzimidazolde görülebilir (1.22).



5-Metilbenzimidazol, 6-metilbenzimidazolün bir tautomeridir ve heriki yapı aynı bileşiği işaret eder. Fakat *N*-süstitüe benzimidazol aynı tautomeriyi göstermez. Bundan dolayı 1,5-dimetilbenzimidazol ve 1,6-dimetilbenzimidazoller farklı yapılardır.

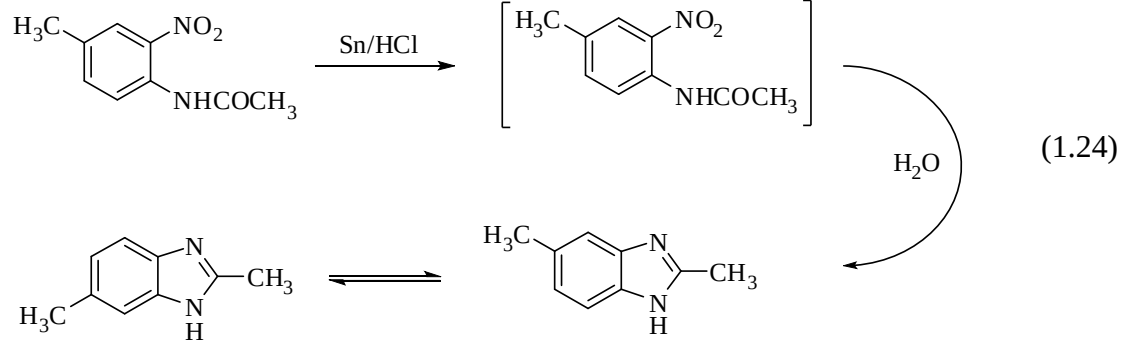
Iemura ve grubu tarafından yapılan bir çalışmada, 2-kloro-4-metoksi-benzimidazolün imino hidrojeninin süstitüsyonu ile 2-kloro-1-(2-etoksietil)-4-metoksi-1*H*-benzimidazol ve 2-kloro-1-(2-etoksietil)-7-metoksi-1*H*-benzimidazol bileşikleri elde edilmiş ve bu izomerler kolon kromatografisi ile ayrılmıştır (1.23) [31].



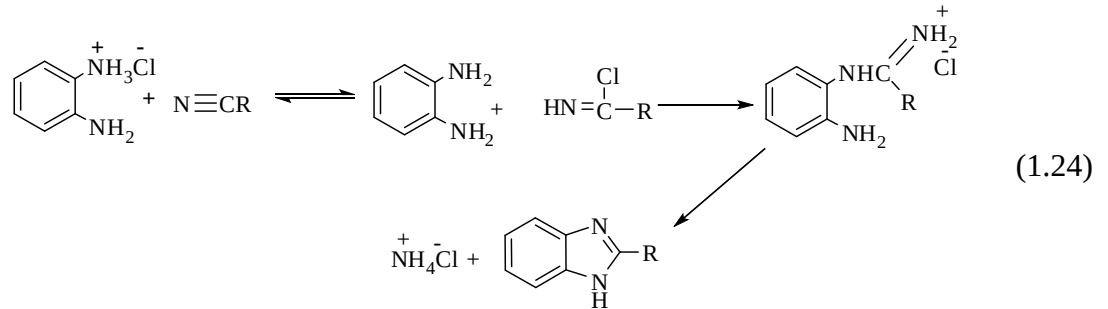
Benzimidazoller 1-konumunda hidrojen atomu bulundurmaları durumunda polar çözücülerde genellikle iyi çözünür. Ancak 1[*H*]-benzimidazol suda normal derecede çözünürken, etanolda oldukça iyi çözünür, eterde zayıf çözünür, petrol eteri veya benzen gibi apolar çözücülerde ise çözünmez. Fakat benzimidazol halka sisteminde herhangi bir konumunda apolar bir fonksiyonel grup bulunduruyorsa, apolar çözücülerde çözünürlüğü artmaktadır. Örneğin 2-metil benzimidazol eterde iyi çözünür [32].

Benzimidazollerin geniş yelpazede farmakolojik aktiviteleri ve endüstriyel uygulamalarından dolayı, literatürde benzimidazol ve türevleri sentezlemek için çeşitli yöntemler rapor edilmiştir. Bu yöntemler *o*-fenilendiamin ile asetik asit veya türevlerinin siklokondenzasyonunu içerir. Yayımlanan birçok metod etkili iken, bazı metodların ise ciddi tepkime koşulları, düşük verim, istenmeyen yan ürünler, tepkime için yüksek sıcaklık, toksik çözücülerin gerekliliği, pahalı reaktifler ve uzun reaksiyon süresi gibi koşullardan dolayı birden çok dezavantajı vardır.

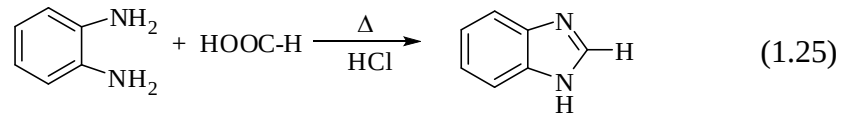
İlk benzimidazol sentezi, 1872 yılında 2-nitro-4-metil asetanilidin indirgenmesi ile gerçekleştirilmiş ve 2,5(6)-dimetilbenzimidazol türevi elde edilmiştir (1.24).



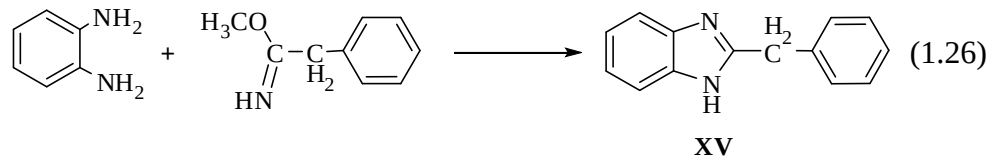
*o*-Fenilendiaminin mono HCl tuzu ile bir alifatik ya da aromatik nitrilin 200 °C de reaksiyonuyla 2-alkil/arilsübstitüe benzimidazol yapısı elde edilmektedir (1.24) [33].



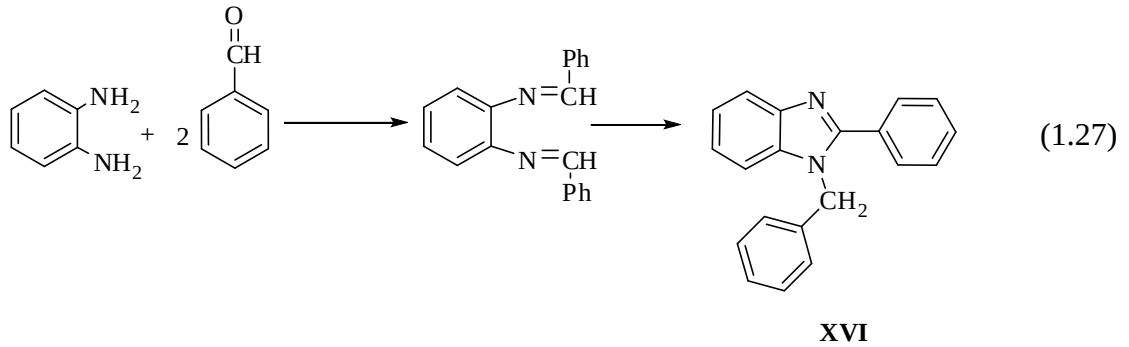
*o*-Fenilendiamin ile formik asit etkileştirilerek hiçbir sübstitüent taşımayan benzimidazol ana halkası sentezlenmiştir (1.25).



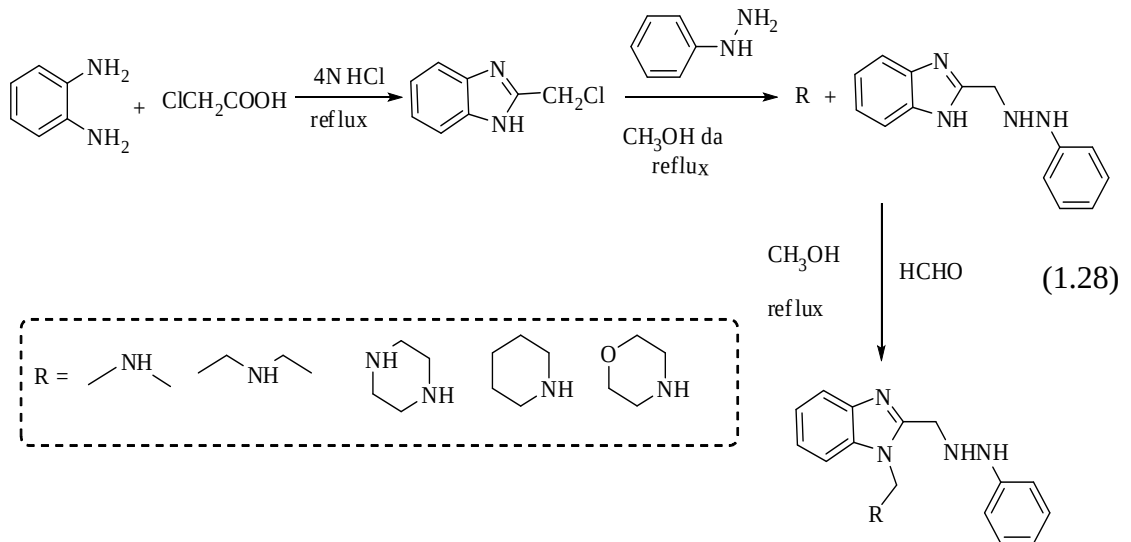
*o*-Fenilendiamin ile fenasetimino metil eterin, metanoldeki çözeltisinin ısıtılması sonucu 2-benzilbenzimidazol, **XV**, elde edilmektedir (1.26).



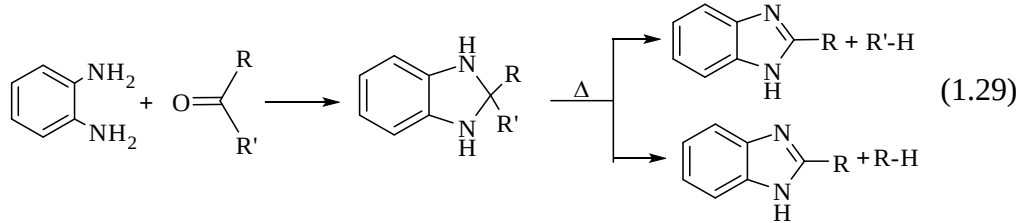
Bir mol *o*-fenilendiamin ile 2 mol aldehit arasından Schiff bazını izleyerek, benzimidazol yapısının oluşumuna ait reaksiyon ile 1-benzil-2-fenilbenzimidazol bileşiği sentezlenmiştir (1.27) [34].



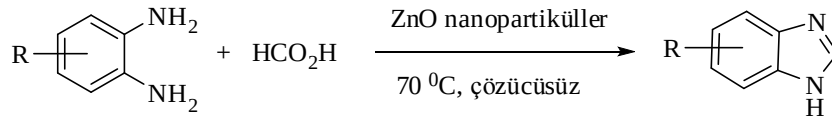
Franc ve arkadaşları yaptıkları bir çalışmada, 2-klorometil benzimidazol halkasını benzimidazol türevlerini sentezlemek için kullanmışlardır. Ayrıca hedeflenen bileşikleri tek bir basamakta, saf ve yüksek verimle sentezlediklerini bildirmişlerdir (1.28) [35].



*o*-Fenilendiamin, ketonlar ile tepkimesinde 2,2-disübstitüe benzimidazolinleri vermekte ve bu oluşan ürün ısıtıldığı zaman 2-sübstitüe benzimidazol ve hidrokarbon yapılarını vermek üzere parçalanmaktadır (1.29) [36].



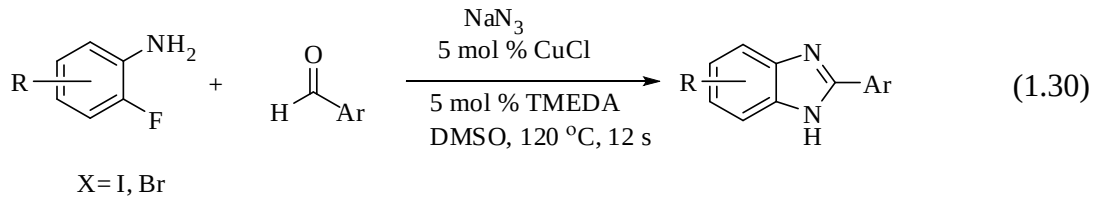
Heshmatollah Alinezhad ve arkadaşlarının 2012’de yaptığı bir çalışmada, sentezlenen NAP-ZnO katalizörünün kullanılmasıyla formik asit ile benzimidazolün sentezinde yüksek verime ulaştıklarını rapor etmişlerdir. Geliştirdikleri prosedürle pahalı reaktiflerin kullanmasını önleyerek reaksiyonun çözücüsüz ortamda, verimli bir şekilde ve çevreye uyumlu koşullarda gerçekleştiğini göstermişlerdir (Şema1.2) [19].



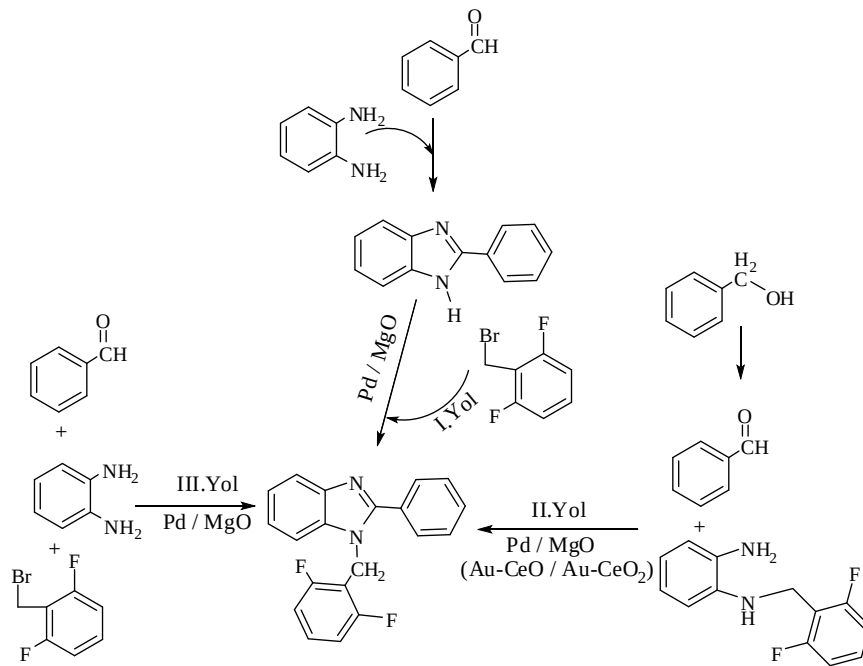
| Deney. No | Çözücü                          | zaman (dk) | ürün (%) |
|-----------|---------------------------------|------------|----------|
| 1         | CH <sub>3</sub> CN              | 35         | 50       |
| 2         | CH <sub>2</sub> Cl <sub>2</sub> | 60         | 60       |
| 3         | H <sub>2</sub> O                | 30         | 50       |
| 4         | Çözücüsüz                       | 30         | 94       |

**Şema 1.2** Farklı çözücü ve substratlar kullanılarak benzimidazol eldesi

Bakır katalizörlüğünde, 2-haloanilinlerin, NaN<sub>3</sub> ve aldehitlerin üç bileşenli reaksiyonunda katalitik miktarlarda CuCl ve TMDEA kullanılarak yüksek verimle benzimidazollerin sentezi gerçekleştirilmiştir. Tepkimenin ester, nitro ve klorür gibi birçok işlevsel gruplara uygulanabileceği bildirilmiştir (1.30) [38].

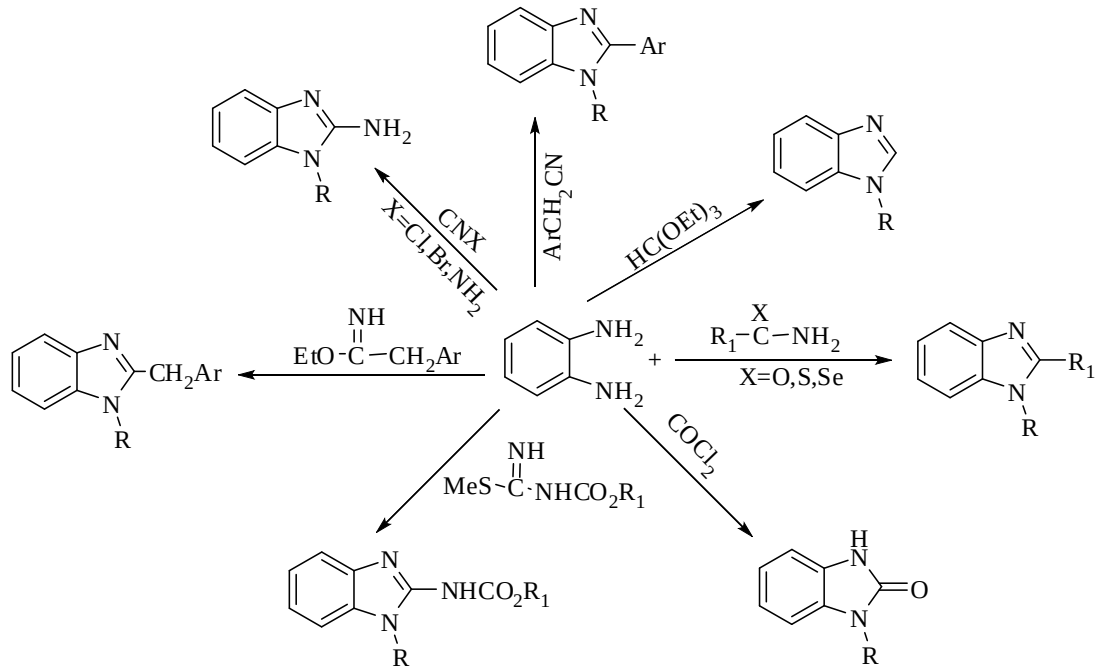


Ruiz ve arkadaşları 1-(2,6-difluorobenzil)-2-fenilbenzimidazol bileşiğini çeşitli katalizörler kullanarak 3 farklı yolla sentezlemişlerdir. I. Benzaldehit ve 1,2-fenilendiaminden hareketle ilk basamakta 2-fenilbenzimidazolü sentezledikten sonra katalizör varlığında 2,6-diflorobenzilbromür ile reaksiyona sokarak 1-(2,6-diflorobenzil)-2-fenilbenzimidazol elde edilmiştir. II. Benzilalkolden elde edilen, benzaldehit bileşiği ile 1,2-fenilendiaminin 2,6-diflorobenzil bromür ile NHEt<sub>2</sub> ve THF’li ortamda 24 saatte ısıtılması ile oluşan N-(2,6-diflorobenzil)benzen-1,2-diamin bileşiği iki farklı katalizör varlığında ayrı ayrı reaksiyonlar ile hedeflenen bileşik sentezlemiştir. III. Başlangıç maddelerinin tamamı aynı anda reaksiyon kabına konularak tepkime gerçekleştirilmiştir [39]. Tepkime şartları ile verimleri Şema1.3’de gösterilmiştir.



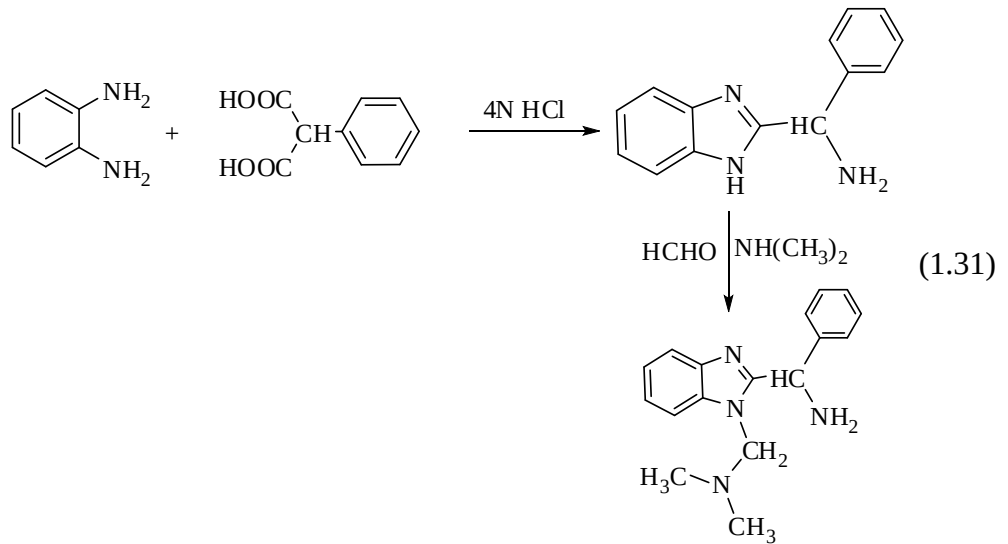
**Şema 1.3** Tepkime şartları ve verimleri

1-Metilbenzimidazol türevleri, N-metil-o-fenilendiaminden hareketle değişik yöntemler uygulanarak elde edilmektedir. Literatürde bu yöntemlerden bazıları şema 1.4’de verilmiştir.

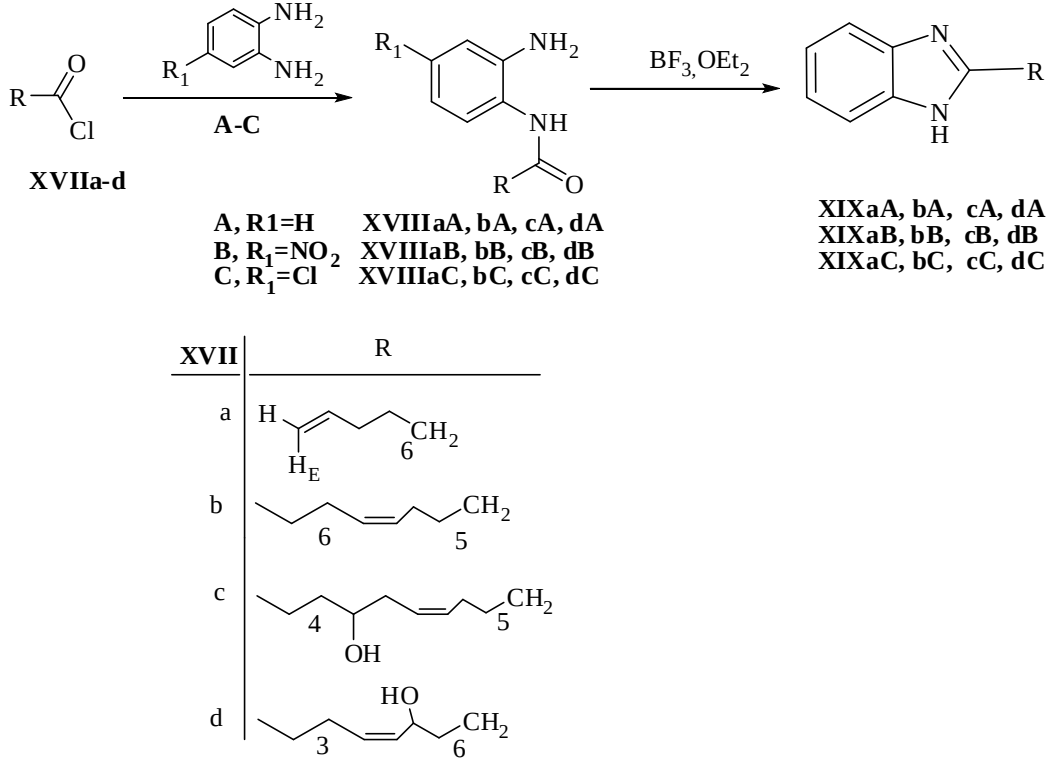


**Şema 1.4** Sübstütie benzimidazol sentez yöntemleri

Mannich bazları kullanılarak değişik 1,2-disübsitüye benzimidazol türevi bileşiklerin kolay bir şekilde sentezlenebileceği Reddy tarafından bildirilmiştir. Çalışmada uygun karboksilik asit türevinin 4N HCl’li ortamda 1,2-fenilendiamin ile reaksiyonundan elde edilen 2-(1-aminobenzil)benzimidazol bileşiği, DMSO içerisinde çözüldükten sonra, uygun sekonder amin ile formaldehitli ortamda 70-75 °C’ de 5 saatte %65 verimle elde edilmiştir (1.31) [31].

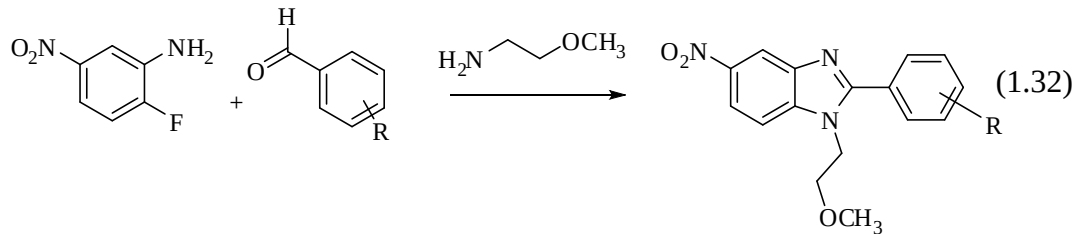


Sharma ve arkadaşları bir dizi yeni 2-süstitüe benzimidazol ve imidazollerini uzun zincirli alkenoik asitlerden çıkararak sentezlemişlerdir. Tepkime uygun şartlarda iyi bir verimle elde edilmiştir (Şema1.5) [40].

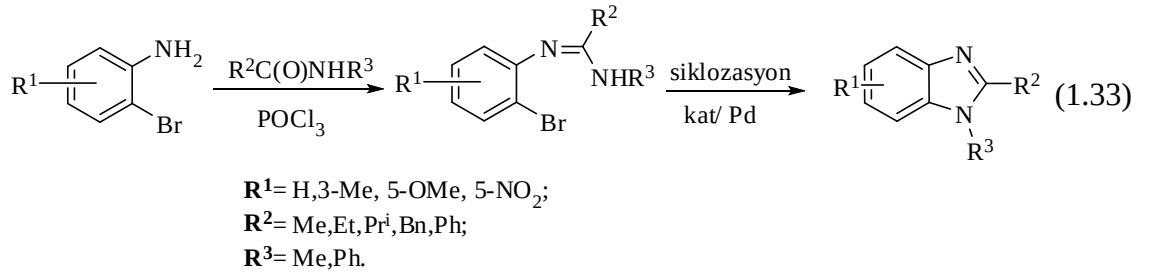


**Şema 1.5** 2-Süstitüe benzimidazol bileşiklerinin sentezi

F.A. Romero ve arkadaşları 2010 yılında yeni bir yöntem geliştirerek, çözücüsüz ve oksidant eklemekten, hem çevre dostu hem de uygun maliyette ürün elde ettiklerini bildirmişlerdir (1.32) [41].



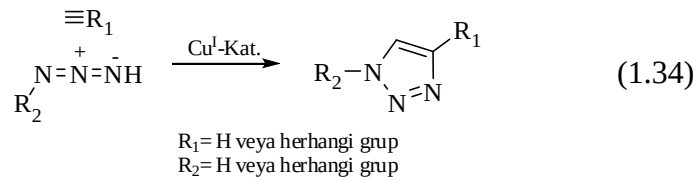
Son zamanlarda, *N*-süstitüe benzimidazollerin bir sentez metoduda, amidlerle *o*-bromoanilin'in reaksiyonu ile hazırlanan *N*-(*o*-bromofenil)amidlerin palladyum bileşiği ile katalizlenen, molekül içi arilasyon temeline dayanan tepkimedir (1.33) [42].



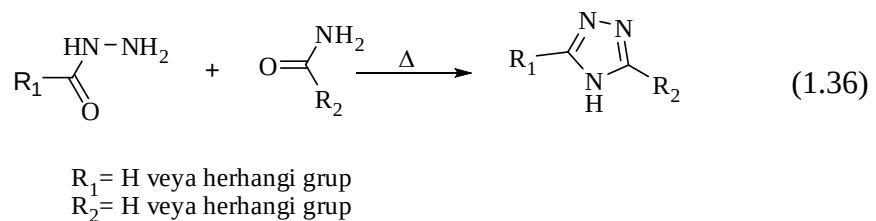
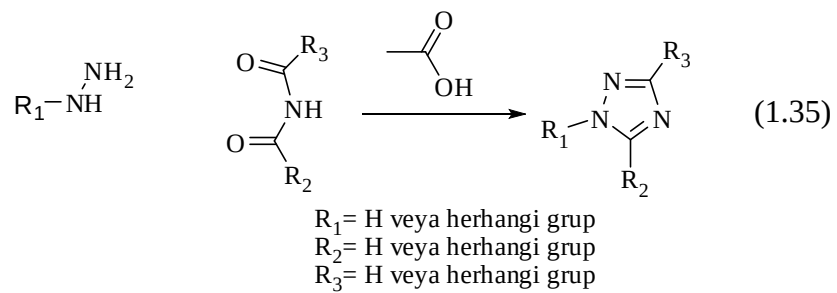
#### 1.1.4. Diğer Azoller

Triazoller ve tetraazoller 19. yüzyıldan beri bilinen, üç veya dört azot atomu içeren, aromatik beş üyeli heterosiklik bileşiklerdir. Değişik yöntemler kullanılarak elde edilir.

Alkinler ile azidlerin 1,3-dipol katılma reaksiyonu sonucu 1,2,3-triazol türevleri elde edilmektedir (1.34).



1,2,4-Triazoller genellikle alkilhidrazin ile bir amidinyüksek sıcaklıkta kondenzasyonu (Einhorn-Brunner reaksiyonu) ile sentezlenmektedir (1.35, 1.36) [43].



Chemical reaction scheme showing the synthesis of 1,2,3-benzotriazoles from 1,2-diphenylhydrazones.

Starting material: 1,2-diphenylhydrazone derivative (with R group).

Reaction conditions:

- $R = CH_2$  (top pathway)
- $R = OEt$  (bottom pathway)

Products:

- Top pathway: 1,2,3-benzotriazole derivative (with N-X group).
- Bottom pathway: 1,2,3-benzotriazole derivative (with N-CH<sub>2</sub>X group).

Substituents (R groups) shown in the reaction scheme:

- $Ph$  (phenyl)
- $CN$  (cyano)
- $NH_2$  (amino)
- $COOH$  (carboxylic acid)
- $Ar$  (aromatic)
- $Y = CN, (COCH_2)_2$
- $R =$  (alkyl, alkenyl, hydroxyalkyl chains)

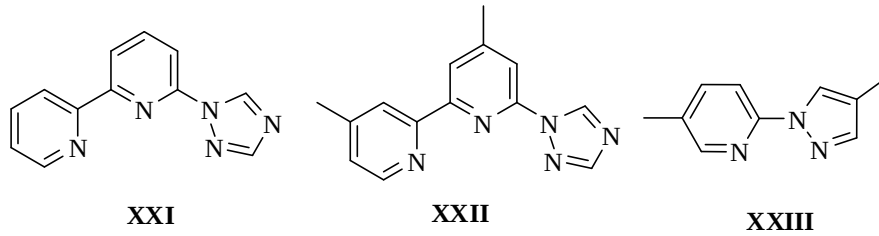
Asati ve grubu tarafından çeşitli benzotriazol türevleri, **XX**, sentezlenerek, *Bacillus subtilis*, *Salmonellatyphimurium*, *Escherichia coli* ve *Bacillus anthracis* bakterilerine karşı biyolojik aktiviteleri incelenmiştir [44].



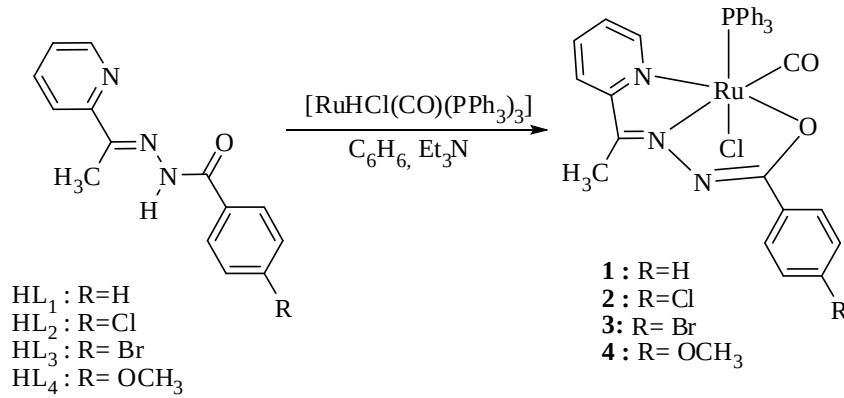
## 1.2. Azol Bileşiklerinin Kompleksleri

İmidazol halkası; pürin, histamin, histidin ve nükleik asit gibiönemli doğal ürünlerin temel yapısında olmasının yanı sıra aynı zamanda hemen hemen tüm bakır(II) ve çinko(II) içeren enzimlerin yapısında da bulunmaktadır. Geçiş metal iyonları ile elde edilen imidazol komplekslerinin histidin parçalarını içeren biyolojik sistemlerde bulunması dolayısıyla oldukça ilgi çekicidir [49].

Shavaleev ve arkadaşları iki veya üç dişli azol-piridin ligantları, **XXI**, **XXII** ve **XXIII**, ile çok sayıda Co(II) kompleksleri sentezleyerek, elektrokimyasal özelliklerini incelemişlerdir [45].

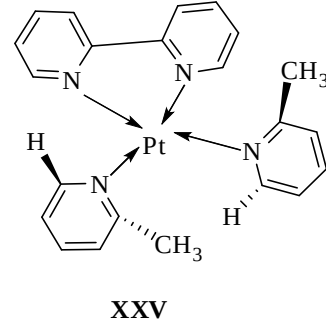
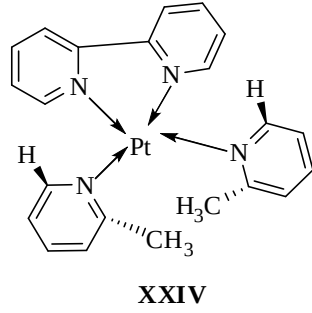


Pandimuni ve arkadaşları 2015 yılında yayımlanan bir çalışmada, 2-süstitüe asetilpiridin benzoilhidrazon ligantı ile  $[\text{RuHCl}(\text{CO})(\text{PPh}_3)_3]$  bileşiğinin tepkimesinden yeni oktahedral rutenyum(II) karbonil benzoilhidrazon komplekslerini sentezlemişlerdir. Komplekslerin yapıları, spektral ve analitik metotlarla aydınlatılarak, hidrojen transfer tepkimelerindeki katalitik aktivitelerini araştırmışlardır. Özellikle **1** kompleksinin hidrojen transfer reaksiyonunda oldukça etkili olduğunu bildirmişlerdir (Şema 1.7) [46].

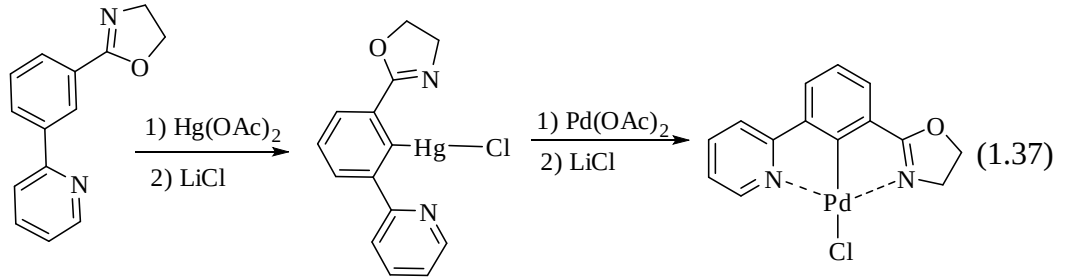


Şema 1.7 Ru(II) benzoilhidrazon komplekslerinin sentezi

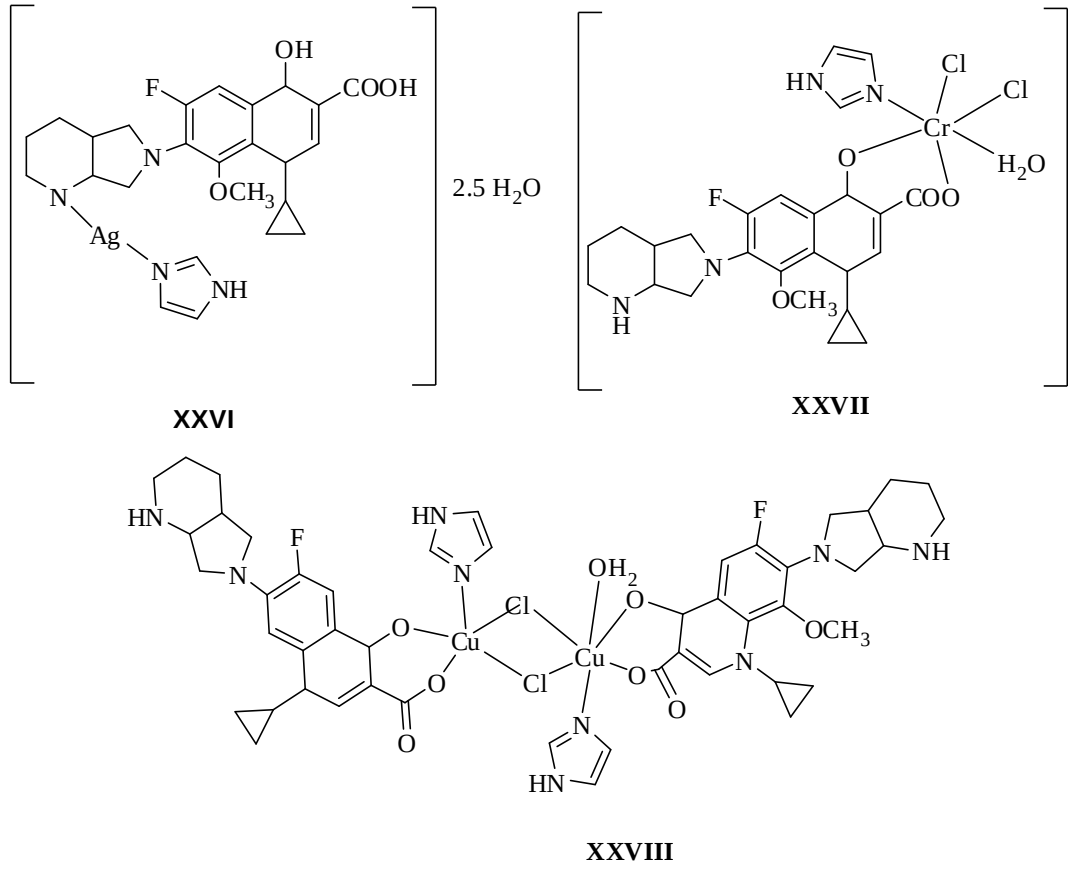
Pt–N bağları arasındaki dönmeler ve kare-düzlem Pt(II), d<sup>8</sup>komplekslerinin dönme izomerlerinin esnek hareketleri son yıllarda bilim insanlarının ilgisini çekmektedir. Bunun yanında Pt–N dönme limitleri (guanin ya da adenin) DNA çiftleşmesinin (duplikasyon) engellenmesinde kullanılır. Bu amaçla, 2,2'-bipiridil-*bis*(piridin)platin(II) ve ilgili katyonik komplekslerin, **XXIV**, **XXV**, kristal yapıları da incelenmiştir [47].



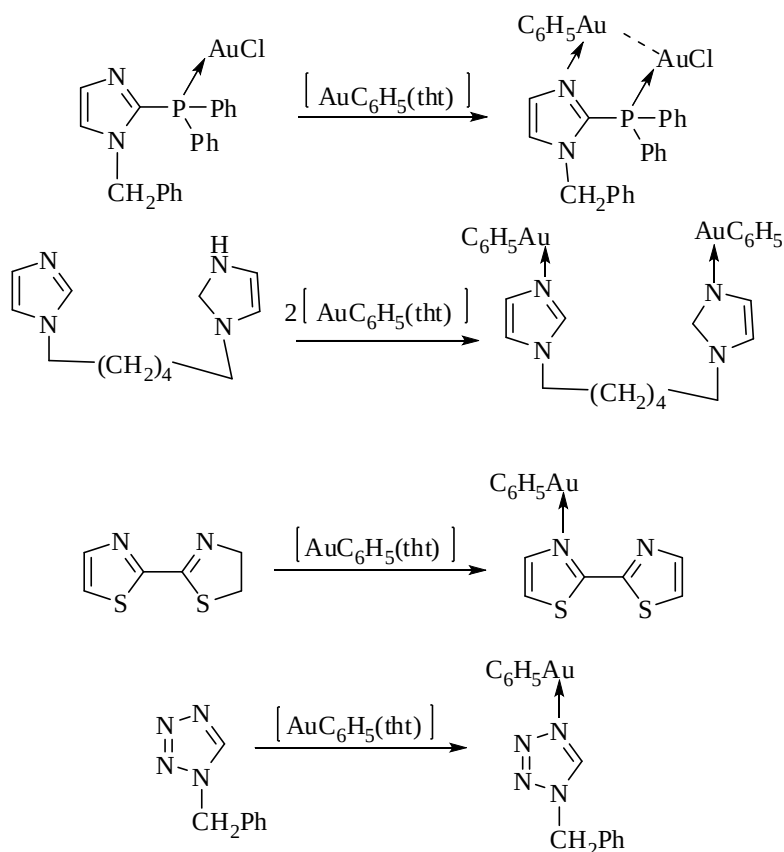
Ping Li ve arkadaşları simetrik olmayan [2-(2-oksazolinil)-6-(2-piridil)]fenilpalladyum(II) klorür bileşiğini transmerkürasyon yöntemiyle elde etmişler ve Suzuki eşleşme tepkimelerinde Pd(II) bileşiklerinin arilchlorürlerden çok arilbromürlerle yüksek aktivite gösterdiğini belirtmişlerdir (1.37) [48].



Soayed ve arkadaşları imidazol ve moxifloxacin ligantlarının komplekslerini çalışmış ve bu bileşiklerin antibakteriyel ve antifungal aktivitelerini incelemişlerdir. Elde edilen bileşiklerin, **XXVI**, **XXII**, **XXVIII**, antimikrobiyal ve antifungal aktivitelere sahip olduğu tespit edilmiştir [49].

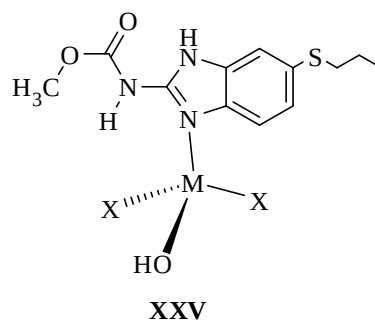
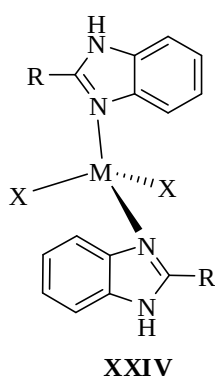


William F. Gabrielli tarafından 2012 yılında yapılan bir çalışma ile imidazol, tiyazol ve tetrazol halkalarını içeren yedi mono ve iki çekirdekli yeni bileşikler ile Au(I) nötür pentaflorofenil kompleksleri izole edilerek yapıları aydınlatılmıştır. Ayrıca bilinen kanser hücre kültürlerine karşı biyolojik aktiviteleri incelenmiştir (Şema1.8) [50].

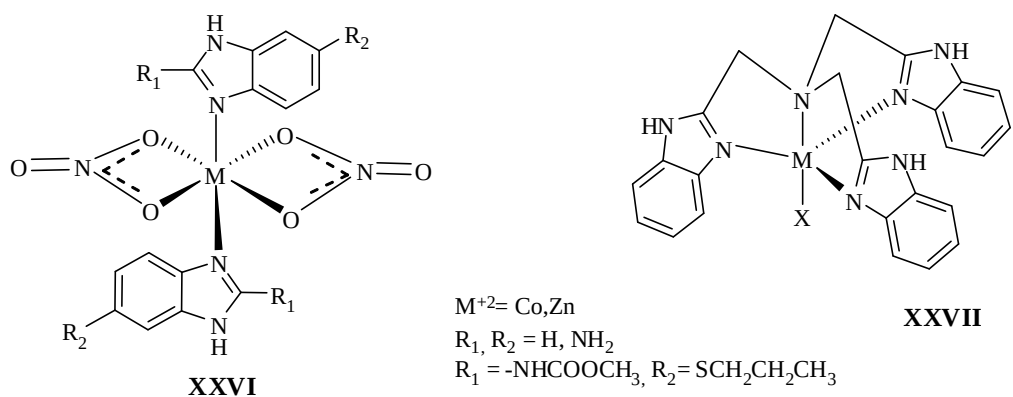


**Şema 1.8** Azol halkalarını içeren Au(I) kompleksleri

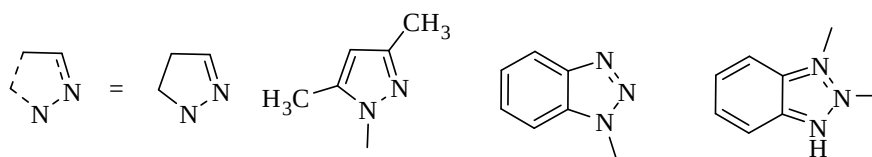
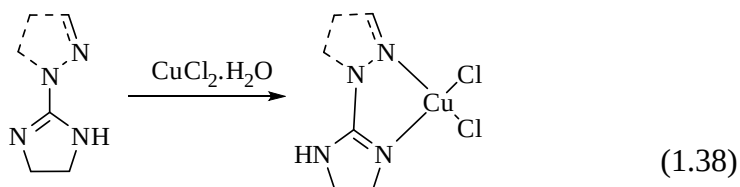
Lopez-Sandoval ve arkadaşları 2008 yılında yaptıkları bir çalışmada, benzimidazol ve 2-süstitüe benzimidazol türevlerinin kobalt(II) ve çinko(II) koordinasyon bileşiklerini sentezlemiş, bu bileşiklerin, **XXIV-XXVII**, *Staphylococcus aureus*, *Micrococcus luteus*, *Salmonella typhi*, *Pseudomonas aeruginosa*, *Escherichia coli* ve *Proteus vulgaris* bakterilerine karşı in vitro aktivitelerini incelemişlerdir [51].



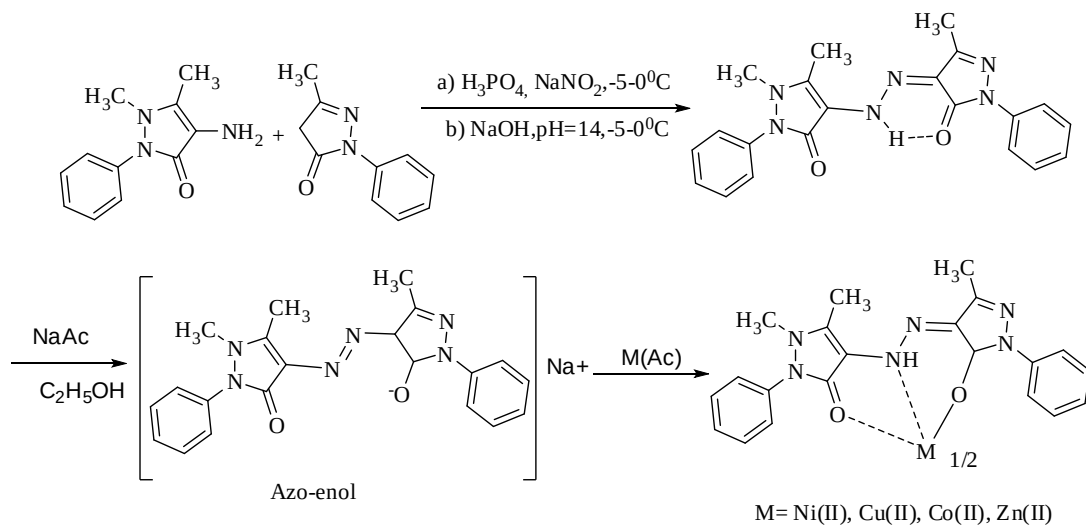
$M^{2+} = Co, Zn$   $X = Cl, Br$   
 $R = H$   
 $R = -NH_2$



Franciszek ve arkadaşları tarafından 2007’de yapılan bir çalışmada, değişik azol bileşiklerinin bakır(II) kompleksleri sentezlenmiş ve elde edilen bu bileşiklerin sitotoksik ve süper oksit dismutas aktiviteleri rapor edilmiştir (1.38) [52].

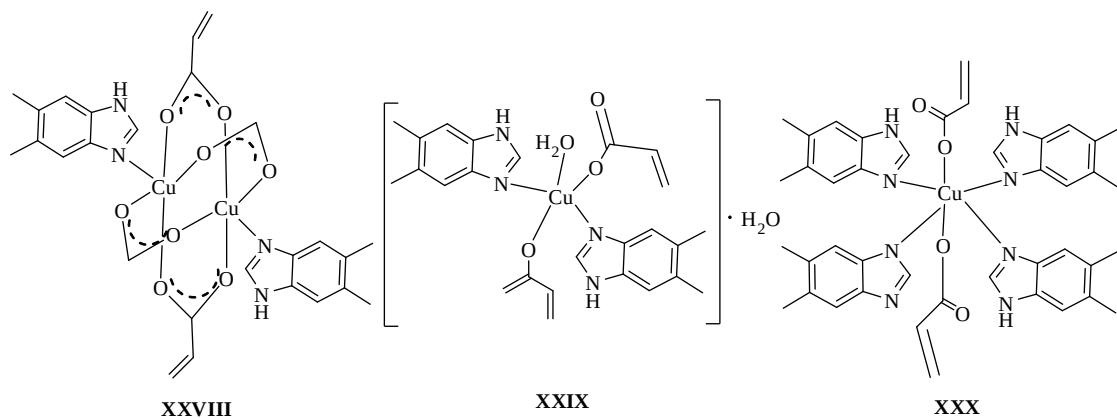


X. Li ve arkadaşları metal-azo komplekslerini sentezlemiş ve bu bileşiklerin bazı spektroskopik, termal ve optik özelliklerini incelemişlerdir (Şema1.9) [53].

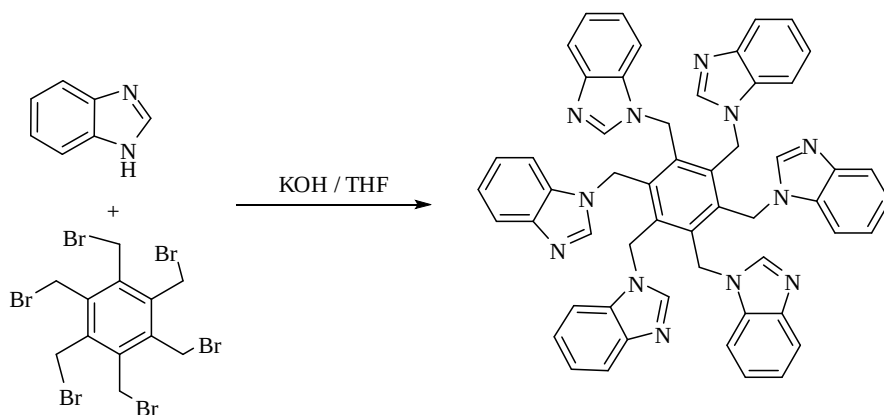


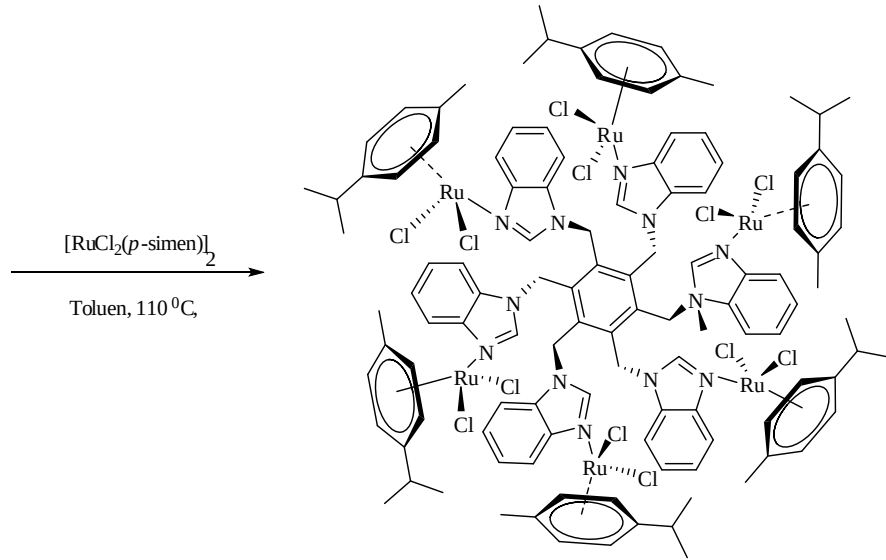
Şema 1.9 Sentezlenen metal-azo komplekslerinin yapısı

Vlaicu ve arkadaşlarının yakın zamanda yaptığı bir çalışmada, 5,6-dimetilbenzimidazol ile bakır(II)'nin yeni birçok kompleksi, **XXVIII-XXX**, sentezlenmiştir. Tüm bileşiklerin hem planktonik hem de biyofilm gömülü hücrelere karşı antimikrobiyal aktivite gösterdikleri belirtilmiştir [54].



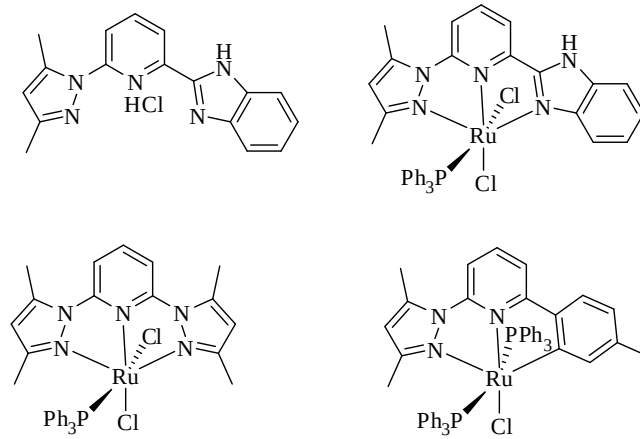
Franc Pozgan ve arkadaşları tarafından 2011 yılında yapılan bir çalışmada, heksabenzimidazol ligandı ve heksakisbenzimidazol rutenyum(II) kompleksleri sentezlenmiş ve X-ışını ile yapıları aydınlatılmıştır (Şema 1.10) [55].





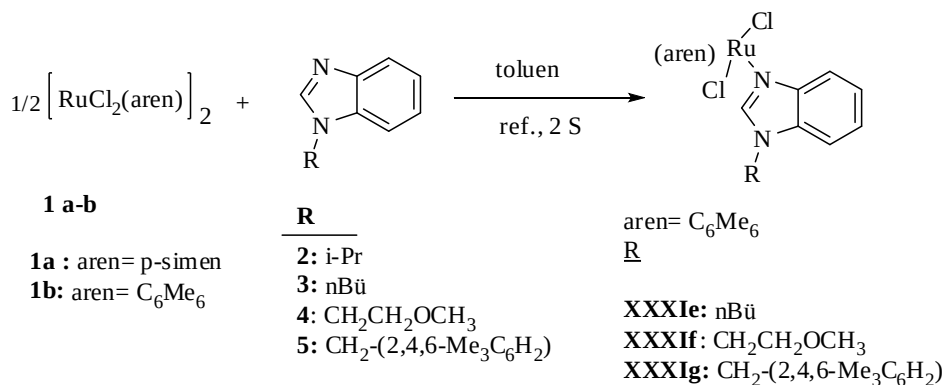
**Şema 1.10** Hekzabenzimidazol ligandı ve Ru(II) kompleksleri

Wang ve arkadaşları tarafından 2014 yılında yapılan bir çalışmada, çeşitli azol kompleksleri sentezlenmiş ve bu bileşiklerin sekonder alkollerin Oppenauer tipi oksidasyonu çalışılmıştır. Ayrıca bu bileşiklerin ketonların hidrojen transfer tepkimesinde etkin katalizörler oldukları bildirilmiştir (Şekil 1.5) [56].



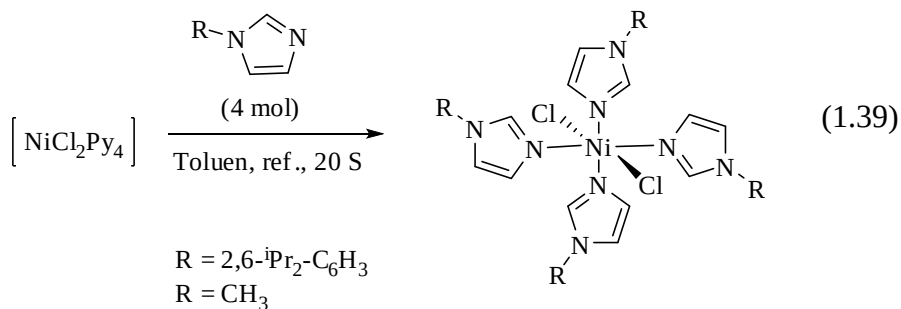
**Şekil 1.5** Çeşitli azol bileşiklerinin yapısı

Özdemir ve arkadaşları tarafından 2004 yılında  $\text{RuCl}_2(\text{aren})$  ile (benzimidazol) komplekslerinden yeni rutenyum kompleksleri sentezlenmiş, bu bileşiklerin spesifik katalitik özellik sergiledikleri tespit edilmiştir (Şema 1.11) [57].

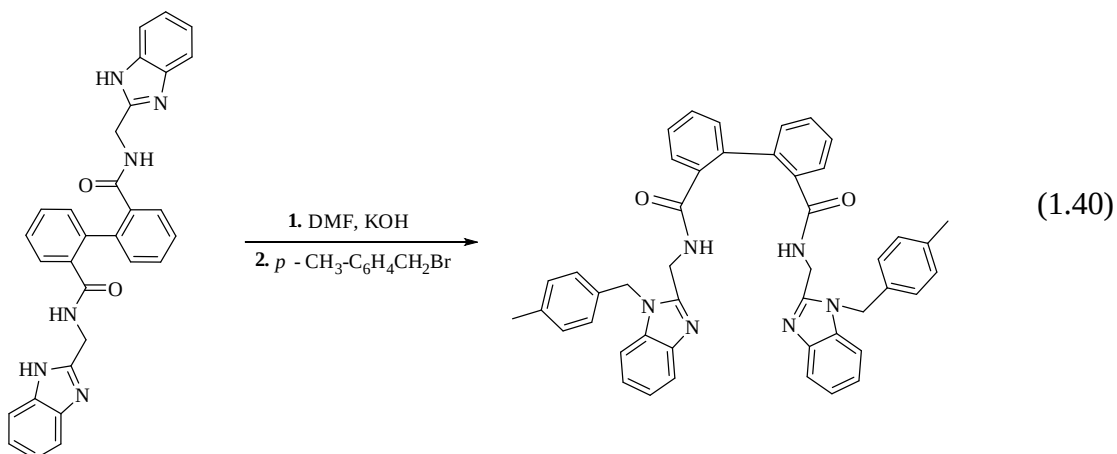


**Şema 1.11** Sentezlenen RuCl<sub>2</sub>(aren) benzimidazol kompleksleri

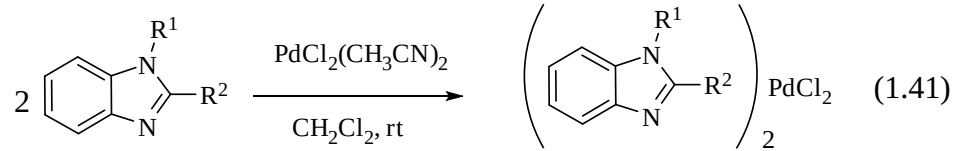
Şahin ve arkadaşları tarafından iki ayrı dikloro-tetrakis-(N-R-imidazol)nikel(II) kompleksleri sentezlenmiş, Kumada-Tamao-Corriu eşleşme reaksiyonlarında oldukça aktif oldukları tespit edilmiştir (1.39) [58].



Mahiye ve arkadaşları, yeni bis-benzimidazol diamin ligandı ve bunun üç çekirdekli bakır(II) komplekslerini sentezlemiş ve ligantın Fe<sup>+3</sup>, Cu<sup>+2</sup>, Ag<sup>+</sup>, Ni<sup>+2</sup>, Co<sup>+2</sup>, Mn<sup>+2</sup>, Mg<sup>+2</sup>, Zn<sup>+2</sup> ve Pb<sup>+2</sup> gibi farklı metal iyonlarına karşı floresans özelliklerini incelemişlerdir (1.40) [59].



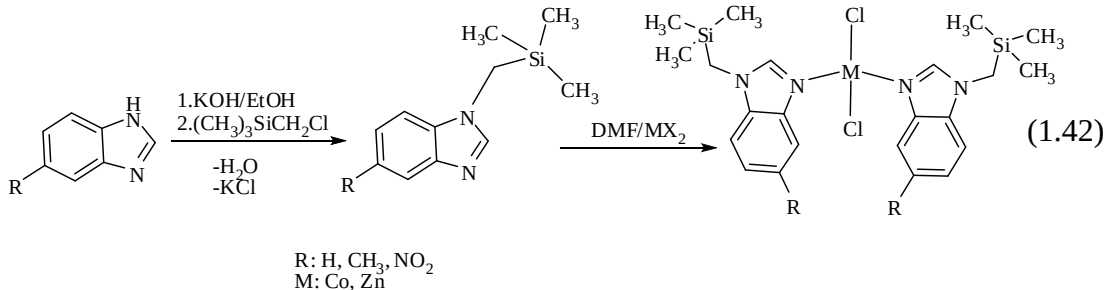
Chanjuan ve arkadaşları tarafından 2-arilbenzimidazol ile  $\text{PdCl}_2(\text{CH}_3\text{CN})_2$  tepkimesiyle yüksek verimle benzimidazol paladyum(II) kompleksleri sentezlenmiş, X-ışını ile yapıları aydınlatılmıştır. Sentezlenen bileşiklerin cis-konumunda olanların Suzuki-Miyaura eşleşme reaksiyonlarında oldukça yüksek katalitik aktivite gösterdikleri bildirilmiştir (1.41) [60].



1.  $\text{R}^1 = \text{Me}$ ,  $\text{R}^2 = \text{Ph}$ , ürün: %97
2.  $\text{R}^1 = i\text{-Pr}$ ,  $\text{R}^2 = \text{Ph}$ , ürün: %76
3.  $\text{R}^1 = \text{Me}$ ,  $\text{R}^2 = m\text{-Tolil}$ , ürün: %90

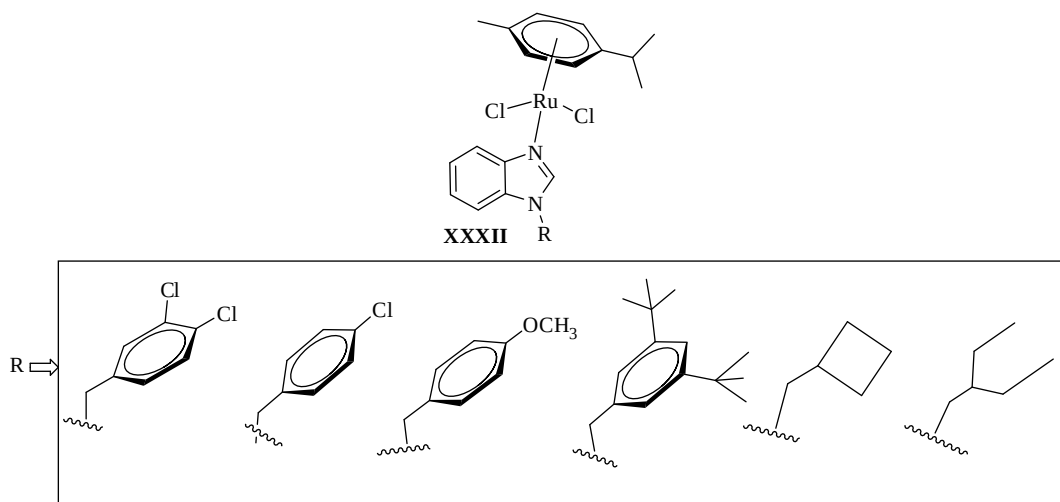
Benzimidazol, biyolojik öneme sahip moleküllerin bir bileşeni ve donör azot atomunu içeren tipik bir heterosiklik liganttır. Benzimidazol halkası modern ilaç keşfinde önemli bir farmakordur. Çok sayıda benzimidazol türevi ve onların metal kompleksleri, Pd(II), Ru(II) komplekslerinin katalitik aktiviteleri ve farmakolojik gibi çok yönlü özellikleri için yoğun bir şekilde çalışılmıştır. Bazı silil-süstitüe benzimidazol ve onların metal komplekslerinin antitümör özellikleri rapor edilmiştir. Benzimidazollerin geçiş metal kompleksleri önemli biyo-inorganik sistemleri modellemek için kullanılmaktadır.

Şireci ve arkadaşları tarafından 2010'da yapılan bir çalışmada, trimetilsilil-süstitüe benzimidazol ligantları ve Co(II), Zn(II) kompleksleri sentezlenerek yapıları aydınlatılmıştır (1.42) [61].



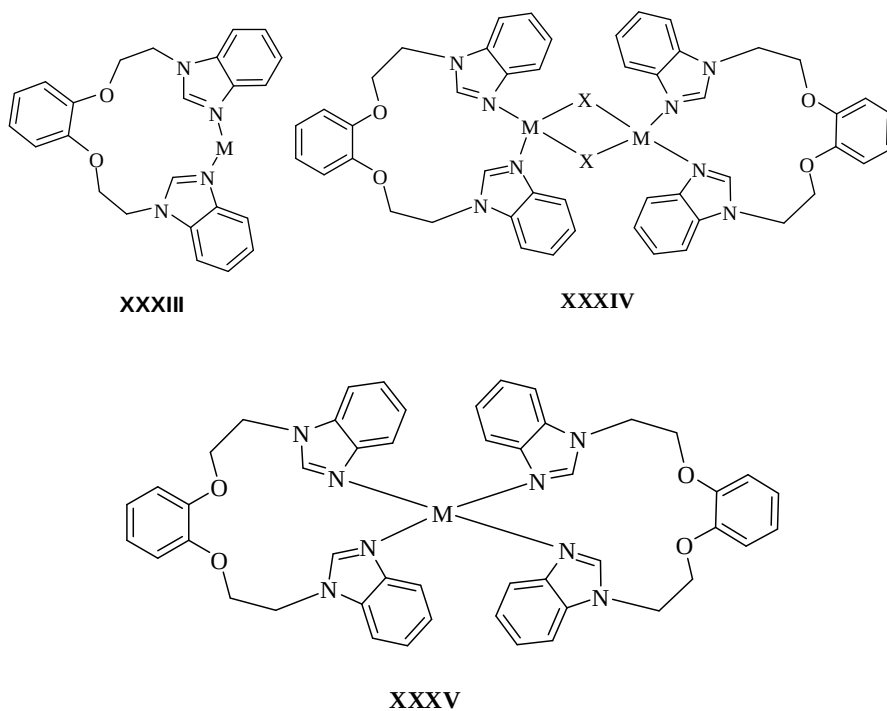
Demir ve arkadaşları 2014 yılında yaptıkları bir çalışmada,  $[\text{RuCl}_2(\text{n}^6\text{-p-simen})]_2$  ve N-süstitüe benzimidazolden Ru(II) kompleksler, **XXXII**, sentezleyerek yapılarını aydınlatmışlar, hidrojen transfer yöntemini kullanarak tüm bileşiklerin N-

alkilasyon reaksiyonunda oldukça etkili katalizör olduklarını tespit etmişlerdir (Şekil 1.6) [62].

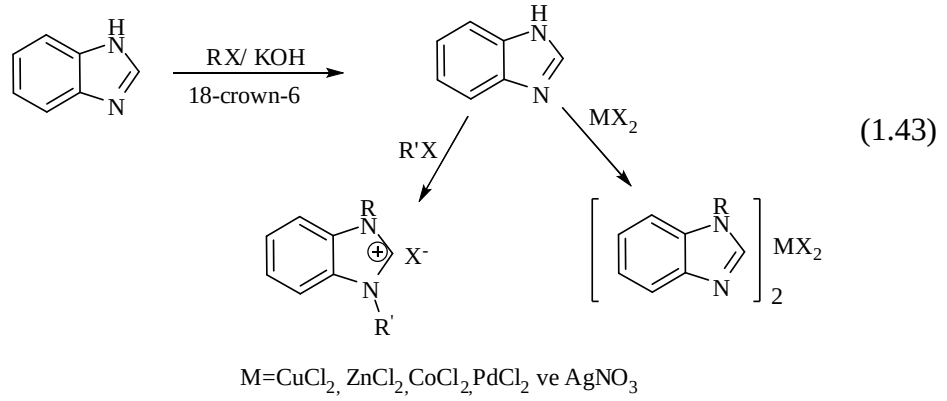


Şekil 1.6 N-süstitüe benzimidazol Ru(II) kompleksleri

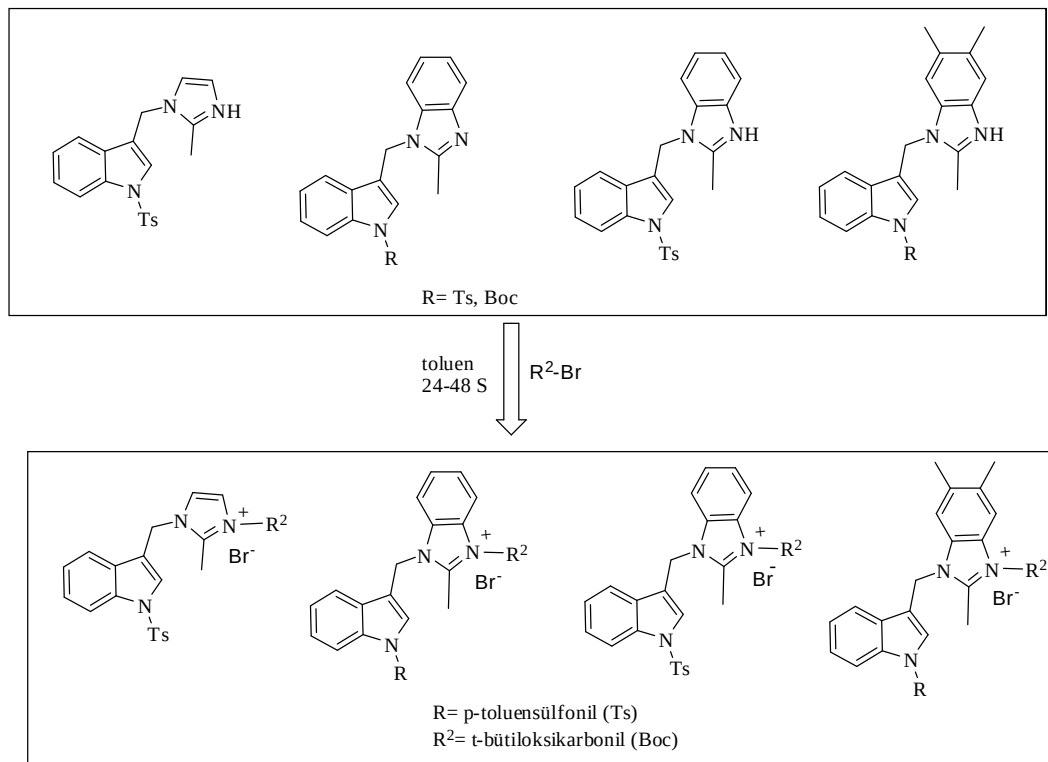
Liu ve arkadaşları, 2014 yılında yaptıkları bir çalışmada azot koordineli bis-benzimidazol halkası içeren bileşikler sentezlemiş ve Co(II), Cu(II) komplekslerinin, XXXIII-XXXVI, yapılarını X-ışını difraksiyonu yöntemi ile aydınlatmışlardır [63].





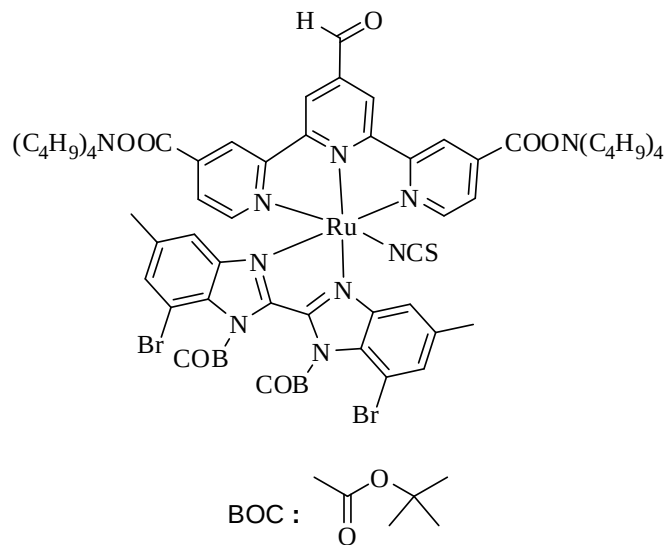


Yan Li ve arkadaşları, kolaylıkla temin edilen imidazol ve benzimidazol türevleri ile indol-3-metanolün alkilasyonu sonucu üç basamakta 1-(indol-3-il) metil)-1-*H*-imidazolyum tuzlarını sentezleyerek, *in vitro* olarak insan hücre kültürüne karşı iyi aktivite gösterdiklerini bildirmiştir (Şema 1.12) [66].



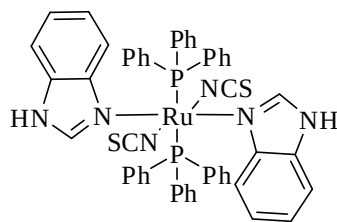
**Şema 1.12** Sentezlenen 1-(indol-3-il) metil)-1-*H*-imidazolyum tuzları

Swetha ve arkadaşları, yardımcı karboksilik gruplarla terpiridin ligantı taşıyan yeni heteroleptik Ru duyarlı GS7 ve Ru merkezli redoks özelliği gösteren bir tiyosiyanat ligant ve yardımcı ligant olarak da yeni dizayn edilen çift dişli benzimidazol türevlerini sentezlemişlerdir, elde ettikleri bileşiklerin, **XXXVIII**, fotovoltatik özelliklerini incelemişlerdir [67].



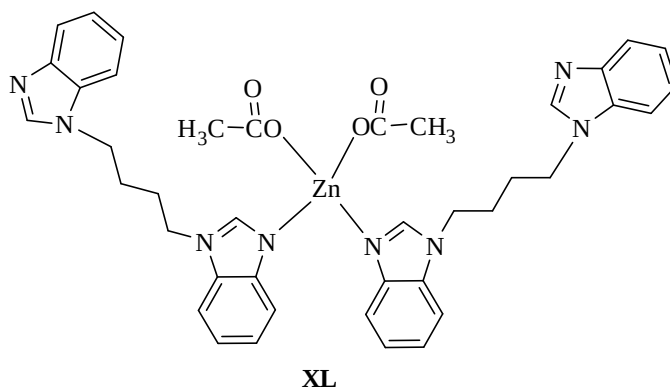
**XXXVIII**

Malecki yaptığı bir çalışmada, benzimidazolün Ru(II) komplekslerini, **XXXIX**, sentezlemiş ve bileşiklerin kristal yapısını açıklamıştır [68].

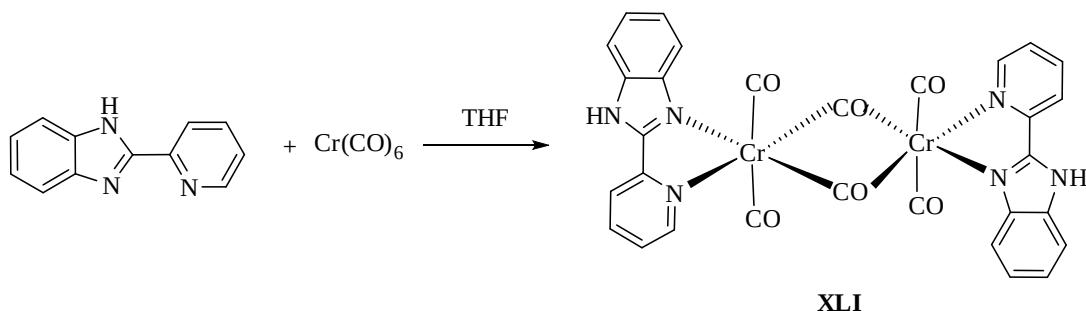


**XXXIX**

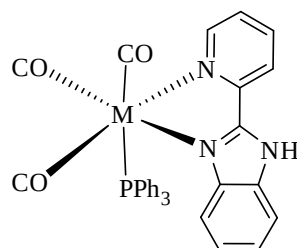
Xiao ve arkadaşları, 1,1-(1,4-bütandiil)-bis-1-*H*-benzimidazol ve Zn(OAc)<sub>2</sub>·2H<sub>2</sub>O bileşiğini metanol içerisinde oda sıcaklığında karıştırarak polimerik Zn komplekslerini, **XL**, elde etmişlerdir [69].



Mohamed ve arkadaşları, 2-(2'-piridil)benzimidazol ile 6. grup metal karbonilleri THF içerisinde tepkimesinden, **XLI**, kompleksleri sentezlemişlerdir.



Aynı yöntemle ortama trifenilfosfin(PPh<sub>3</sub>) ilavesiyle monomer ürün, **XLII**, elde edilmiştir [70].



M = Cr, Mo, W

**XLII**

### 1.3. Azol Komplekslerinin Uygulama Alanları

#### 1.3.1. C-C Bağ oluşum reaksiyonları

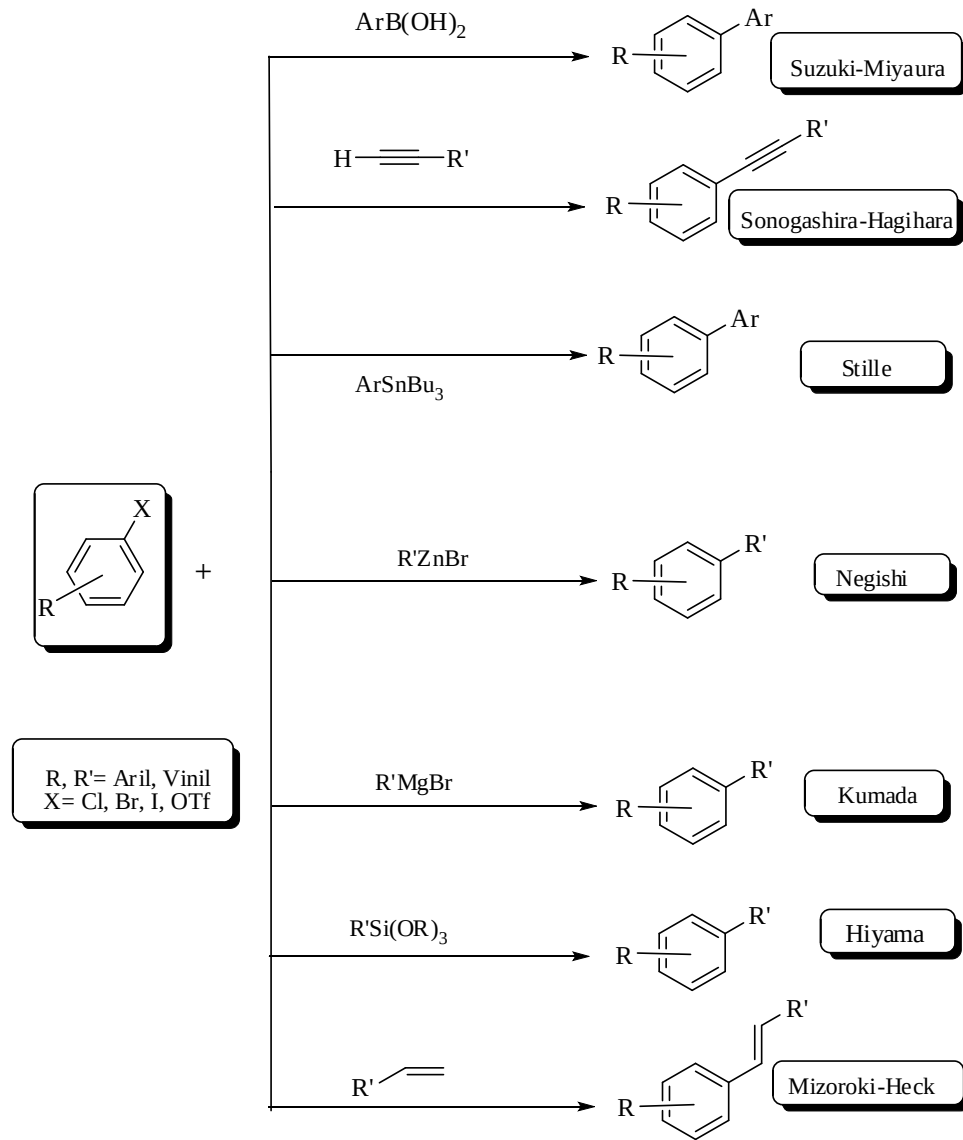
Biariller farmakoloji ve tarım ilaçları gibi biyolojik aktif maddelerin sentezi için oldukça önemli yapı taşlarıdır. Triflatlar ve organometalik (Sn, Mg, B, Li, Zn vb.) maddeler veya aril halojenürler arasındaki palladyum katalizli çapraz eşleşme reaksiyonları sentetik dönüşümler için çok yönlü ve etkili bir metot olarak gelişmiştir. Bu reaksiyonlar arasında, Suzuki-Miyaura reaksiyonu olarak da bilinen, aril halojenür ile aril boronik asitler arasında meydana gelen palladyum çapraz eşleşme reaksiyonları, simetrik ve asimetrik biarillerin sentezi için büyük öneme sahiptir. Bu

yöntemin popülaritesi tepkimede kullanılan boronik asitin; düşük toksitesi, kolay eldesi ve geniş fonksiyonel gruplara uygulanabilirliği [71].

Çapraz eşleşme tepkimeleri, çapraz yapıli organik bileşikler elde etmek için sıkça kullanılan önemli bir yöntemdir. Bu tepkimeyle iki organik maddenin uygun koşullarda istenilen özellikleri birleştirilebilir. Katalitik eşleşme tepkimeleri ile birçok ilacın, doğal ürünlerin, endüstriyel başlangıç maddelerinin sentezi mümkün olmaktadır [72].

Bu teknolojilerin gelişimi, kullanılan spesifik metodların geliştirilmesine dayanmaktadır. Eşleşme tepkimelerinin önemi fark edilmiş ve 2010 yılında Nobel ödülü bu konuya önemli katkıları bulunan Richard F. Heck, Ei-ichi Negishi ve Akira Suzuki'ye verilmiştir [73]. Çapraz eşleşme tepkimelerinde aktif olarak palladyum temelli katalizörler kullanılır.

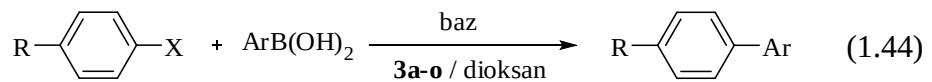
C-C bağ oluşumuna ait genel tepkime şema 1.13'de verilmiştir.



**Şema 1.13** C-C bağ oluşumuna ait genel tepkime

### 1.3.1.1. Suzuki-Miyaura eşleşmesi

Suzuki tepkimesi; bir aril veya vinil boronik asit ile aril veya vinil halojenürün palladyum(0) katalizöründe eşleşme tepkimesidir (1.44).

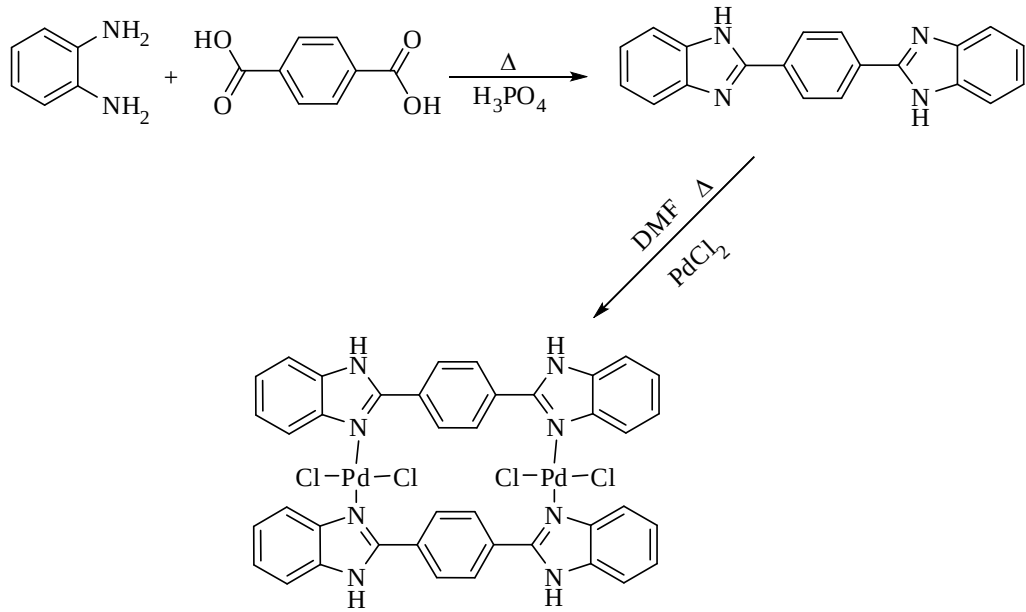


Suzuki eşleşmesi borik asit türevleri ile organik elektrofiller arasında meydana gelen C-C bağ oluşum reaksiyonları için tercih edilen en güçlü ve yaygın bir tepkimedir. C-C ve karbon-heteroatom bağ oluşum reaksiyonları değişik yapıdaki

palladyum katalizörleri tarafından katalizlenir. Suzuki eşleşme tepkimesi neme karşı kimyasalların hazırlanmasında önemli rol oynamaktadır. Toksik olmaması, nem ve havaya karşı duyarlı olması ve çevreye duyarlı çözücülerin kullanılması gibi üstün özelliklere sahiptir [74].

Son zamanlarda Pd(II) katalizörü çeşitli *N*-donör ligandlarla katalitik uygulamalar için oldukça dikkat çekmiştir. Çünkü bu güçlü  $\sigma$ -donör ligandlar hem oksidatif katılma hemde redüktif eliminasyon basamakları için katalitik döngüde oldukça önemlidir.

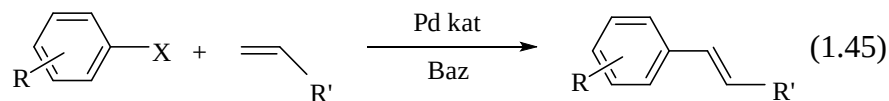
Pal ve arkadaşları tarafından 2007 yılında yapılan bir çalışmada oldukça kararlı benzimidazol azot donör çift çekirdekli paladyum siklik komplekslerinin bir örneğini rapor etmişlerdir. Bu kompleks oda sıcaklığında ve MeOH içerisinde Suzuki eşleşme reaksiyonlarında etkin bir şekilde katalizör özellik göstermiştir (Şema 1.14) [75].



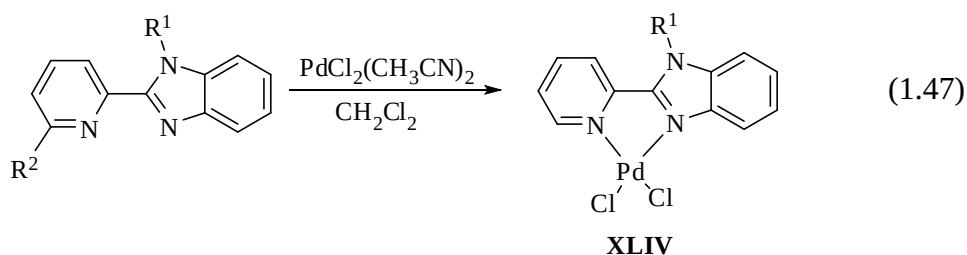
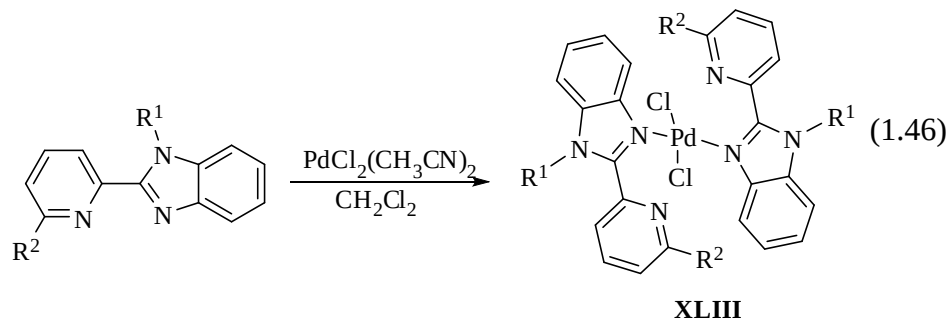
**Şema 1.14** Ligant ve palladyum kompleksinin yapısı

### 1.3.1.2. Mizoroki-Heck Reaksiyonu

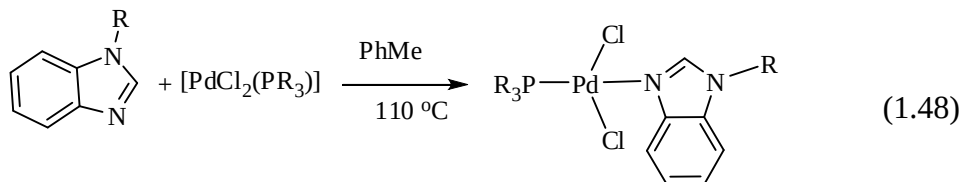
Palladyum katalizli Mizoroki-Heck tepkimesi Mizoroki ve Heck tarafından keşfedilip Heck tarafından geliştirilmiştir. Bu katalitik yöntem çeşitli sübstitüentli olefinler, dienler ve diğer doymamış bileşikler elde etmek için kullanılan basit bir metottur. Heck 2010 yılında çalışmalarından dolayı Nobel Kimya ödülünü almıştır (1.45) [76,77].



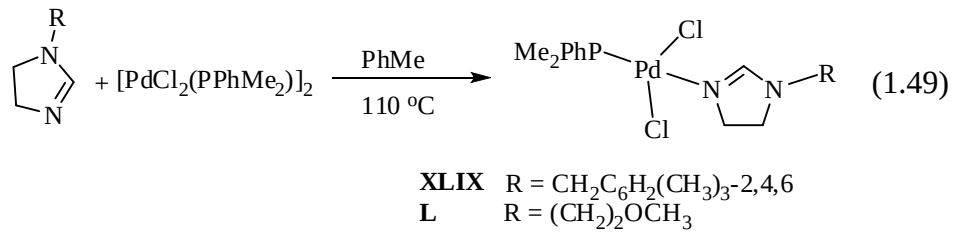
Chen ve arkadaşları, birseri palladyum(II) kompleksler, piridilbenzimidazol ve  $\text{PdCl}_2(\text{CH}_3\text{CN})_2$ 'nin tepkimesi ile hazırlayarak, **XLIII**, **XLIV**, bu kompleksleri Heck reaksiyonunda katalizör olarak kullanmışlardır (1.46 ve 1.47) [78].



Özdemir ve arkadaşları, 1-sübstitüe imidazolin ve benzimidazol türevlerini uygun Pd(II) bileşikleriyle etkileştirerek uygun azol kompleksleri, **XLV-L**, hazırlamış ve bunların Heck ve Suzuki tepkimelerinde etkin katalizörler olduklarını belirtmişlerdir (1.48 ve 1.49) [79].



|               |                                                             |                                |
|---------------|-------------------------------------------------------------|--------------------------------|
| <b>XLV</b>    | R = $\text{CH}_2\text{C}_6\text{H}_2(\text{CH}_3)_3$ -2,4,6 | $\text{PR}_3 = \text{PPhMe}_2$ |
| <b>XLVI</b>   | R = $\text{CH}_2\text{C}_6\text{H}_2(\text{CH}_3)_3$ -2,4,6 | $\text{PR}_3 = \text{PPh}$     |
| <b>XLVII</b>  | R = $(\text{CH}_2)_2\text{OCH}_3$                           | $\text{PR}_3 = \text{PPhMe}_2$ |
| <b>XLVIII</b> | R = $\text{CH}(\text{CH}_3)_2$                              | $\text{PR}_3 = \text{PPhMe}_2$ |



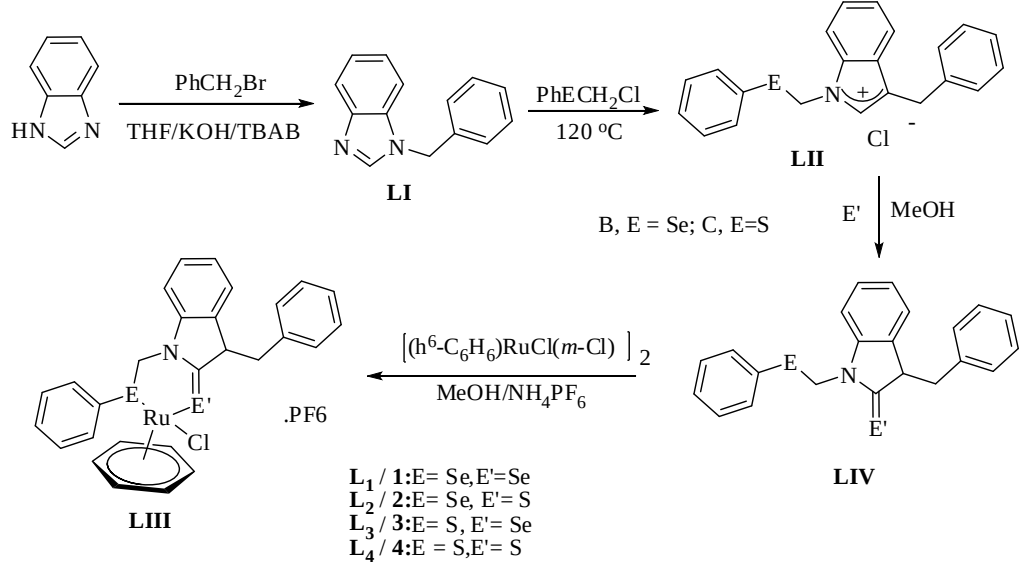
#### 1.4. Hidrojen Transferi

Hidrojen transferi, alkollerin indirgenmesinde kullanılan uygun ve oldukça popüler bir metottur. Çevre dostu, toksik olmayan, son derece seçici ve pahalı reaktifler gerektirmeyen veya ılıman koşullarda oluşan, geniş yelpazede alkollerin hazırlanması için kullanılan bir tepkimedir. Bu amaçla birçok hidrojen kaynağı 2-propanol, formik asit, gliserol ve siklopentanol gibi kaynaklar keşfedilmiştir. 2-propanol, kolay eldesi, ucuz olması, toksik olmaması ve çevre dostu olmasından dolayı en çok kullanılan çözücü ve hidrojen kaynağıdır. Benzer şekilde hidrojen transfer reaksiyonlarını aktifleştirmek amacıyla birçok katalizör taranmıştır. Şimdiye kadar rapor edilen bütün katalizörler arasında Ru(II), Rh(III), Ir(III) ve Ir(I) kompleksleri en başarılı olanlar olmuştur.

Hidrojen transfer reaksiyonlarında çeşitli metal kompleksleri arasında, homojen katalizör olarak Ru(II) komplekslerinin kullanılması eskilere dayanmaktadır. Ru(II) kompleksleri son zamanlarda katalitik hidrojen transferi reaksiyonları için yoğun bir ilgi kazanmıştır. Rutenyum yarım sandvich komplekslerinde genellikle benzen ve *p*-simen gruplarını bulunduranların katalitik hidrojen transferinde aktif oldukları tespit edilmiştir. Bu tür kompleksleri sentezlemek için piridil/bipiridil içeren ligandlar dahil benzimidazol, NHC ve triazoller gibi eş ligantlar kullanılmaktadır.

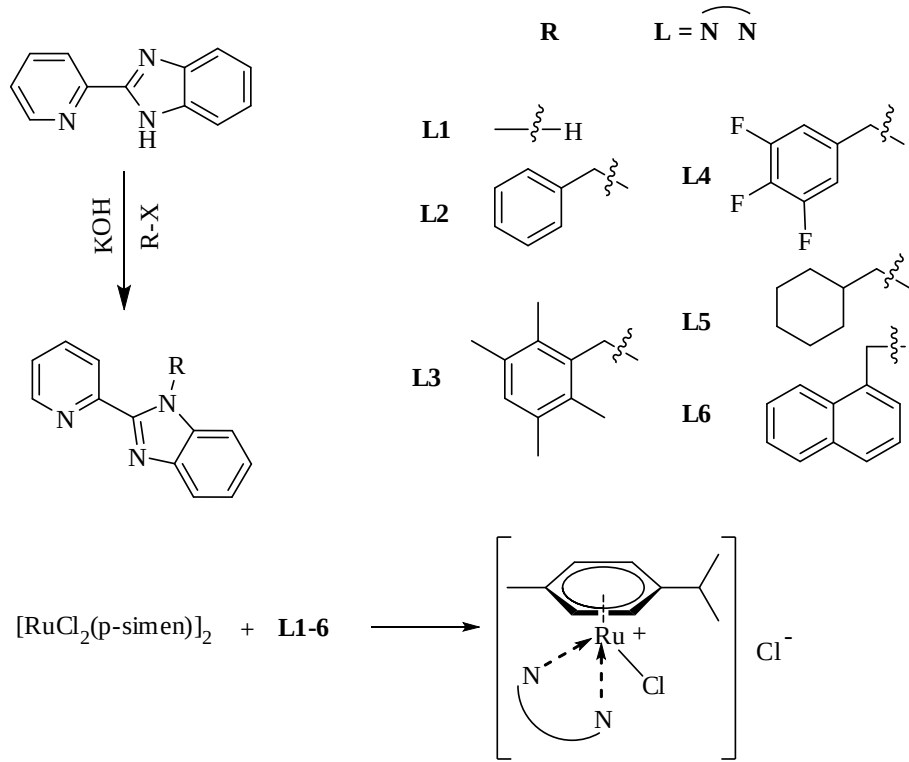
Rutenyum kompleksleri içeren siklometalath ve *N*-heterosiklik karben ligandlar, pincer ligandlar, Schiff bazı ligantları, tripodal ligantlar, aren ligantlar ve fosfin veya amin dayalı ligantlar yoğun bir şekilde çalışılmıştır. Bunların dönüşümler için etkili homojen katalizör oldukları tespit edilmiştir. Çoğu çalışmada hidrojen transfer reaksiyonlarında Ru katalizörünün kapsamı ve çok yönlülüğü vurgulanmış, koordine ligantların niteliği ve dizaynının önemi, reaksiyon şartları (çözücü, hidrojen kaynağı, baz, katkı maddeleri, sıcaklık gibi), kinetik çalışmalar ve mekanik özellikler incelenmiştir [80,81].

Sharma ve arkadaşları, 1-Benzil-3-fenil kalkojenitmetil-1,3-dihidrobenz imidazol-2-kalkojenit ligantları, **LIV-LI**, ve bunların ( $\eta^6$ -benzene)Ru(II) komplekslerini, **LIII**, sentezleyerek, bu yarım sandviç Ru(II) komplekslerinin aldehit ve ketonlarla katalitik hidrojen transfer tepkimelerini araştırmışlardır (Şema 1.15) [80].



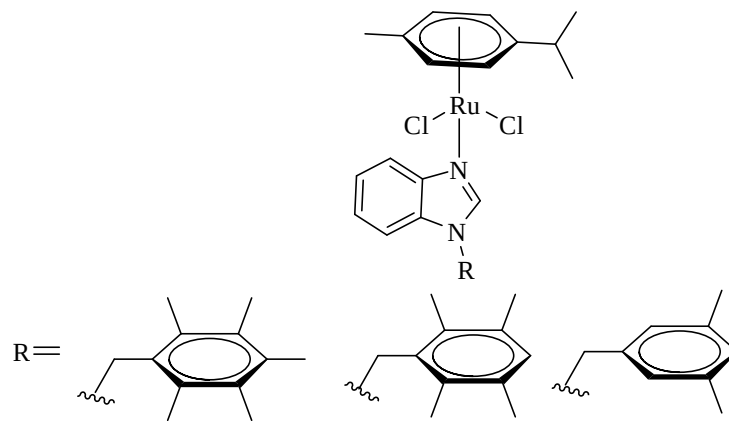
**Şema 1.15** Sentezlenen 1-benzil-3-fenil kalkojenitmetil-1,3-dihidrobenz imidazol-2-kalkojenit ligantları ve Ru(II) kompleksleri

Dayan ve arkadaşları tarafından yapılan bir çalışmada, bidentat piridil-benzimidazol ligantları ile dimer  $[\text{RuCl}_2(p\text{-simen})]_2$  bileşiğinin tepkimesinden bidentat piridil-benzimidazol  $[\text{RuCl}_2(p\text{-simen})]_2$  kompleksleri sentezlenmiş ve yapıları aydınlatılmıştır. Sentezlenen Ru(II) komplekslerinin hidrojen transfer reaksiyonlarındaki katalitik özellikleri incelenmiştir. Tüm komplekslerin hidrojen transfer reaksiyonları için oldukça aktif oldukları belirtilmiştir (Şema 1.16) [82].



**Şema 1.16** Sentezlenen bileşikler ve Ru(II) kompleksleri

Özdemir ve arkadaşları, *N*-süstitüe benzimidazol ve imidazol ligandları ve bunların yeni rutenyum komplekslerini  $[RuCl_2(\eta^6-p-simen)(L)]$  ( $L=N$ -süstitüe benzimidazol/imidazol) sentezleyerek, bileşiklerin yapılarını aydınlatmışlardır. Komplekslerin, ketonların hidrojen transferinde aktif katalizörler olduğunu belirtmişlerdir (Şekil1.7) [83].



**Şekil 1.7** Sentezlenen *N*-süstitüe benzimidazol Ru(II) kompleksleri

## 1.5. Çalışmanın Amacı

Büyük miktarlarda uçucu zararlı organik çözücülerin endüstride kullanımı çevre için ciddi tehdit oluşturmaktadır. Bunun için daha güvenli tepkimeler ve kimyasallar, yenilenebilir kaynakların kullanımı, atıkların azaltılması, enerji verimliliği, çözgen değişimi ve katalizör gibi alanlara yoğun bir ilgi duyulmuştur. Organik çözücülere en sürdürülebilir alternatiflerden biride sudur. Ucuz olması, toksik olmaması, yanmaması, doğada oldukça bol olması çevre açısından büyük bir popülerlik kazanmıştır.

Günümüzde artan enerji talebi ve fosil yakıtların aşırı kullanımı, hammadde kaynaklarının azalmış olması ve çevre bilincinin artması yeşil kimyaya olan ilgiyi artırmaktadır. Seçici bir katalizörün; özellikle kullanılacak hammaddenin ucuz ve kolay eldesi, toksik çözücüler ve oluşabilecek yan ürünleri mümkün olabilecek minimum düzeyde tutması gerekmektedir. Katalizörün etkin olabilmesinde ligant seçimi çok önemlidir. Ligantın sterik ve elektronik yapısı katalizörün aktivitesinin belirgin şekilde değişmesine neden olabilmektedir. Gerçekten de, geçiş metal katalizörleri oldukça yüksek aktivite göstermekte ve dolayısıyla asimetrik sentez, C-C ve C-H bağ oluşumu gibi pek çok organik tepkimede katalizör olarak endüstriyel ve laboratuvar boyutunda kullanılmaktadırlar.

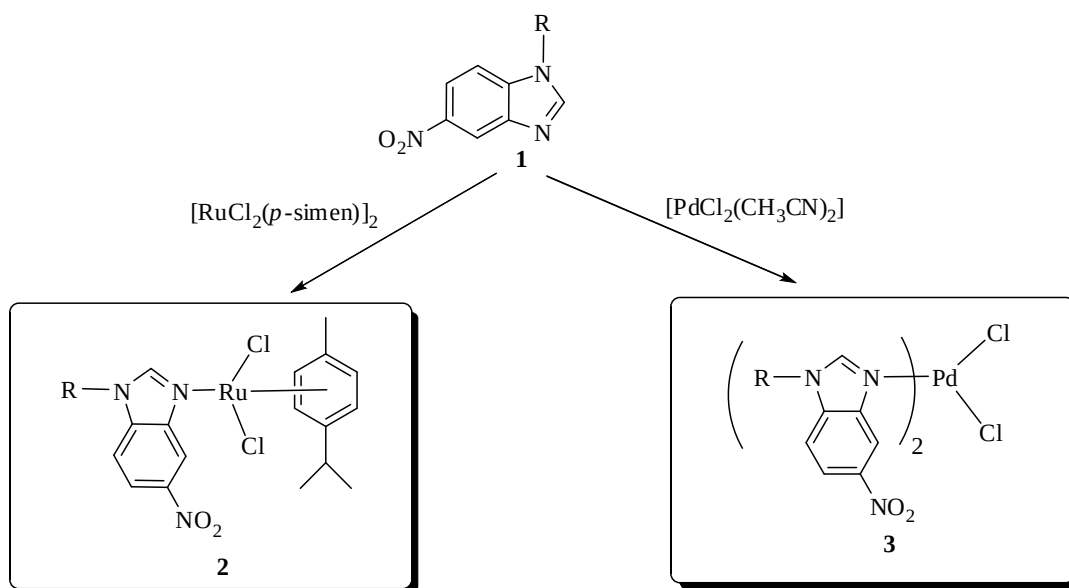
Donör azot atomu içeren organometalik kompleksler, organik sentezde, homojen katalizde ve koordinasyon kimyası alanlarında genellikle yüksek aktivite sergilediklerinden dolayı popüler bir alan olmuştur. İmidazol ve benzimidazol, benzoksazol ve benzotiyazol içeren ilgili bileşikler biyometrik ve kataliz yönündeki özelliklerinden dolayı koordinasyon kimyasında yoğun bir şekilde çalışılmaktadır. Son zamanlarda azot ihtiva eden ligantlar ile geçiş metal komplekslerinin atom ekonomi ile molekülerin seçici katalitik dönüşümlerini gerçekleştirmek için kendi potansiyellerini göstermektedirler. Özellikle çeşitli  $[RuX_2(aren)-L]$  kompleksleri furan oluşturmak için, üçlü bağlara nükleofilik katılma ( $L = imidazol, tetrahidroprimidin, benzimidazol$ ), hidrojen transfer ( $L = aminoasit, amino alkol$ ), siklopropanasyon ( $L = diamin$ ), veya Diels-Alder siklokatılma ve Claisen kondenzasyonu ( $L = bisoksazolin$ ) gibi çeşitli reaksiyonları teşvik etmişlerdir [84].

Noyori tarafından Ru(II) komplekslerinin karbon hidrojen transferinde en popüler katalizör oldukları keşfedildiğinden beri çok değişik alanlarda çalışılmıştır. O zamandan beri çok sayıdaki çalışma komplekslerin katalitik aktivitelerinin ligant

özellği bağı olduğu belirtilmiştir. Ketonların transfer hidrojenasyon reaksiyonu sonucu oluşan sekonder alkoller sağlık endüstrisinde kullanılmaktadır. Homojen katalizör olarak Ru, Rh, Ir ve son yıllarda Os kompleksleri ketonların transfer hidrojenasyon reaksiyonlarında kullanılmaktadır [85].

Paladyum katalizli Suzuki-Miyaura ve Heck-Mizoroki eşleşme tepkimeleri C-C bağ oluşumunda bilinen en kullanışlı yöntemlerin başında gelirler. Bu tepkimelerden elde edilen biaril ve stilben türevleri birçok farmasötik ve biyolojik aktiviteye sahip olup, çok yönlü ara ürünlerdir.

Yukarıda belirtilen özelliklerden dolayı bu çalışmada *N*-koordine benzimidazol ligantları (**1**) ve bunların Ru-benzimidazol (**2**), Pd-azolkomplekslerinin (**3**) sentezi amaçlanmıştır. Sentezlenen yeni bileşiklerin Heck, Suzuki eşleşme tepkimesi ve hidrojen transfer tepkimelerindeki katalitik aktivitelerinin araştırılması hedeflenmiştir.



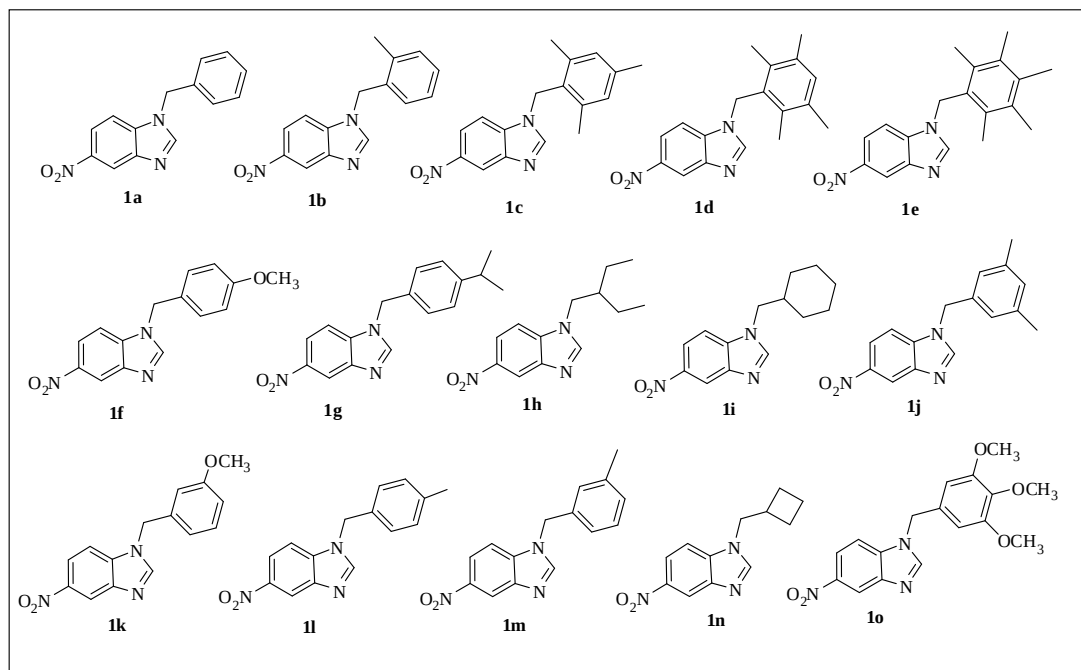
## 2. MATERYAL VE YÖNTEM

Sentezlenen bazı bileşikler havanın nemine ve oksijene karşı hassas olduklarından dolayı deneyler inert atmosfer ortamında gerçekleştirildi ve tepkimelerde schlenk tekniği kullanıldı. Tepkimelerde kullanılan cam malzemeler kullanılmadan önce vakum uygulanıp ısıtılarak içerisindeki nem ve oksijen uzaklaştırıldı ve daha sonra argon gazıyla dolduruldu. Çözücüler ve reaktifler kullanılmadan önce literatürde verilen yöntemler esas alınarak kurutulup inert ortamda saflaştırıldı [86].

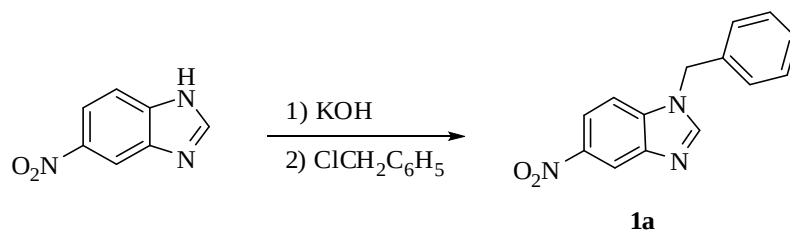
Tepkimelerde kullanılan reaktiflerin bir kısmı laboratuvarımızda sentezlenirken bir kısmı da ticari olarak satın alındı. Ticari olarak satın alınan reaktifler ve çözücüler: 5-Nitrobenzimidazol, 3-metoksibenzil klorür, 4-metilbenzil klorür, benzil klorür, 2,3,4,5,6-pentametilbenzil klorür, 2,3,5,6-tetrametilbenzil klorür, 2-metilbenzil klorür, 3-metilbenzil klorür, 4-metoksibenzil klorür, 4-izopropilbenzil klorür, bromometilsiklobütan, 1-bromo-2-etilbütan, 2,4,6-trimetilbenzil klorür, 3,4,5-trimetoksibenzil klorür, bromometilsikloheksil, 5-dimetilbenzil bromür, toluen, etanol, diklorometan, hekzan, dioksan, dietil eter,  $[\text{PdCl}_2(\text{CH}_3\text{CN})_2]$ , KOH,  $\text{KOBu}^t$ ,  $\text{Cs}_2\text{CO}_3$ ,  $\text{K}_2\text{CO}_3$  gibi bazlar Aldrich ve Merck firmalarından temin edildi.  $[\text{RuCl}_2(p\text{-simen})]_2$  bileşiği ise literatürde verilen yönteme göre sentezlendi [87].

NMR spektrumları Bruker Ultra Shield 300 MHz NMR'sinde İnönü Üniversitesi Merkezi Araştırma Laboratuvarı'nda alındı. Çözücü ve iç standart olarak  $\text{CDCl}_3$  ve  $\text{DMSO-d}_6$  kullanıldı. FT-IR spektrumları Perkin Elmer Spektrum 100 spektrometresinde  $400\text{-}4000\text{ cm}^{-1}$  aralığında alındı. Erime noktaları elektrotermal erime noktası tayin cihazıyla belirlendi. Gaz kromatografisi analizleri Agilent 6890N Network GC System'de kolon uzunluğu 30 m, kolon çapı 0.32 mm, kolon dolgu büyüklüğü  $0.25\text{ }\mu\text{m}$  ve sıcaklık aralığı  $50\text{ }^\circ\text{C}$ 'den  $300\text{ }^\circ\text{C}$ 'ye kadar olan HP-5 kolonu ile yapıldı. GC-MS analizleri Shimadzu GCMS-QP2010 Plus da HP-5 kolonu kullanılarak yapıldı.

## 2.1. 5-Nitrobenzimidazol Ligantlarının Sentezi

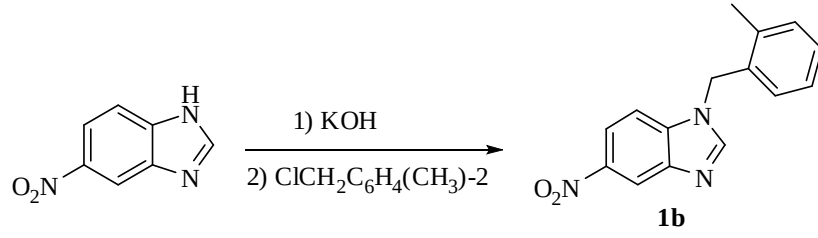


### 2.1.1. N-(Benzil)-5-nitrobenzimidazol, 1a, sentezi



Potasyum hidroksit (0.68 g; 12.14 mmol) ve 5-nitrobenzimidazol (2 g; 12.26 mmol) etilalkol (30 mL) içerisinde 6 saat karıştırıldı. Üzerine (1.5 g; 11.85 mmol) benzil klorür eklenerek, 2-3 gün reflüks edildi. Oluşan KCl süzülerek, etilalkol vakumdan uzaklaştırıldı. Ham ürün etilalkol/Et<sub>2</sub>O karışımında kristallendirildi. Verim: 2.73 g (%91), e.n: 155-157 °C,  $\nu_{\text{CN}} = 1522 \text{ cm}^{-1}$ , % Elementel analizi: C<sub>14</sub>H<sub>11</sub>N<sub>3</sub>O<sub>2</sub>: Hesaplanan, C: 66.33; H: 4.34; N: 16.58, bulunan, C: 66.30; H: 4.33; N: 16.44.

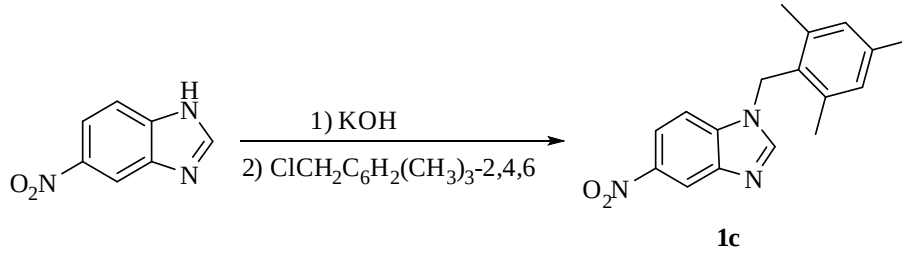
### 2.1.2. *N*-(2-Metilbenzil)-5-nitrobenzimidazol, **1b**, sentezi



**1b** Bileşiği 5-nitrobenzimidazol ve 2-metilbenzil klorür (1.74 g; 12.38 mmol) etil alkol içerisinde **1a**'ya benzer yöntemle sentezlendi.

Verim: 2.06 g (%62), e.n: 147-150 °C,  $\nu_{\text{CN}} = 1520 \text{ cm}^{-1}$ , % Elementel analizi:  $\text{C}_{15}\text{H}_{13}\text{N}_3\text{O}_2$ : Hesaplanan, C: 67.34; H: 4.86; N: 15.71, bulunan, C: 67.32; H: 4.84; N: 15.70.

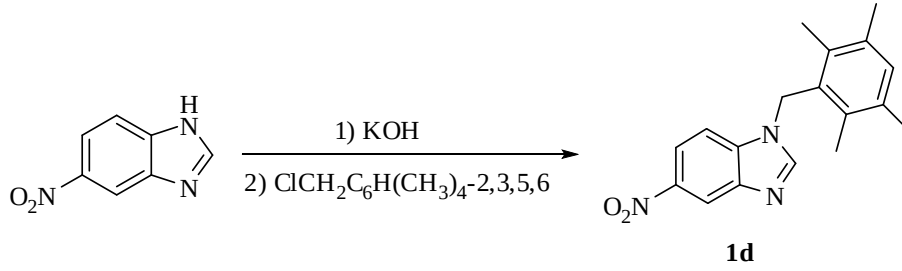
### 2.1.3. *N*-(2,4,6-Trimetilbenzil)-5-nitrobenzimidazol, **1c**, sentezi



**1c** Bileşiği 5-nitrobenzimidazol ve 2,4,6-trimetilbenzil klorür (2.02 g; 11.98 mmol) etil alkol içerisinde **1a**'ya benzer yöntemle sentezlendi.

Verim: 1.75 g (%49), e.n: 141-143 °C,  $\nu_{\text{CN}} = 1517 \text{ cm}^{-1}$ , % Elementel analizi:  $\text{C}_{17}\text{H}_{17}\text{N}_3\text{O}_2$ : Hesaplanan, C: 69.07; H: 5.75; N: 14.22, bulunan, C: 69.05; H: 5.74; N: 14.21.

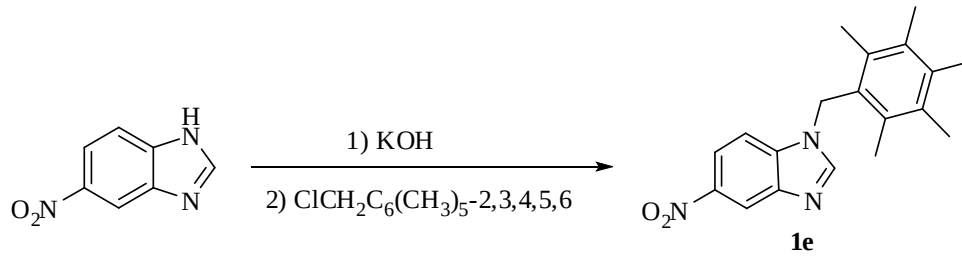
#### 2.1.4. *N*-(2,3,5,6-Tetrametilbenzil)-5-nitrobenzimidazol, 1d, sentezi



**1d** Bileşiğı 5-nitrobenzimidazol ve 2,3,5,6-tetrametilbenzil klorür (2.23 g; 12.20 mmol) etil alkol içerisinde **1a**'ya benzer yöntemle sentezlendi.

Verim: 2.80 g (%74), e.n: 150-152 °C,  $\nu_{\text{CN}} = 1518 \text{ cm}^{-1}$ , % Elementel analizi:  $\text{C}_{18}\text{H}_{19}\text{N}_3\text{O}_2$ : Hesaplanan, C: 69.82; H: 6.14; N: 13.57, bulunan, C: 69.83; H: 6.11; N: 13.54.

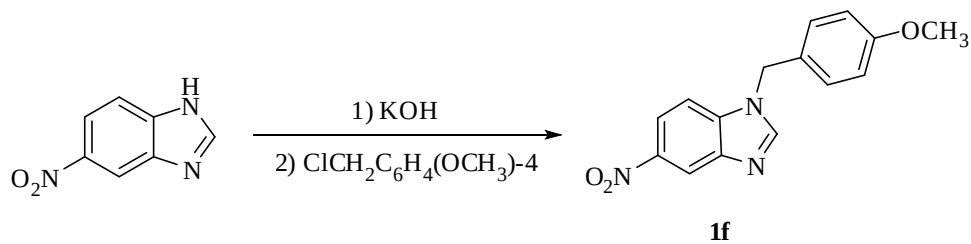
#### 2.1.5. *N*-(2,3,4,5,6-Pentametilbenzil) 5-nitrobenzimidazol, 1e, sentezi



**1e** Bileşiğı 5-nitrobenzimidazol ve 2,3,4,5,6-pentametilbenzil klorür (2.30 g; 11.69 mmol) etil alkol içerisinde **1a**'ya benzer yöntemle sentezlendi.

Verim: 1.47 g (%38), e.n: 181-182 °C,  $\nu_{\text{CN}} = 1515 \text{ cm}^{-1}$ , % Elementel analizi:  $\text{C}_{19}\text{H}_{21}\text{N}_3\text{O}_2$ : Hesaplanan, C: 70.50; H: 6.49; N: 12.98, bulunan, C: 70.50; H: 6.51; N: 13.01.

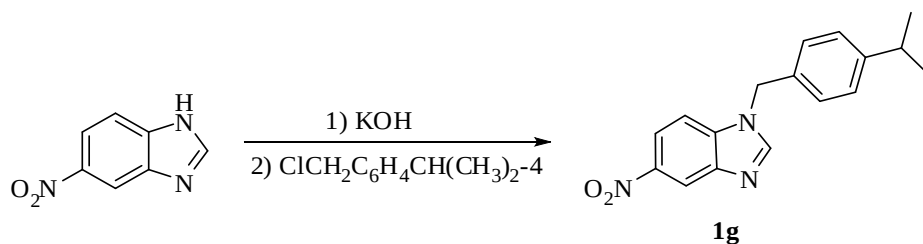
#### 2.1.6. *N*-(4-Metoksibenzil)-5-nitrobenzimidazol, 1f, sentezi



**1f** Bileşiği 5-nitrobenzimidazol ve 4-metoksibenzil klorür (1.88 g; 12.01 mmol) etil alkol içerisinde **1a**'ya benzer yöntemle sentezlendi.

Verim: 2.17 g (%63), e.n: 180-182 °C,  $\nu_{\text{CN}}= 1522 \text{ cm}^{-1}$ , % Elementel analizi:  $\text{C}_{15}\text{H}_{13}\text{N}_3\text{O}_3$ : Hesaplanan, C: 63.51; H: 4.58; N: 14.82, bulunan, C: 63.50; H: 4.61; N: 14.81.

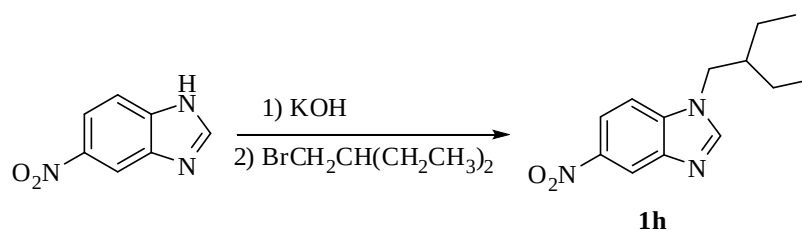
#### 2.1.7. *N*-(4-İzopropilbenzil)-5-nitrobenzimidazol, **1g**, sentezi



**1g** Bileşiği 5-nitrobenzimidazol ve 4-izopropilbenzilklorür (2.01 g; 11.92 mmol) etil alkol içerisinde **1a**'ya benzer yöntemle sentezlendi.

Verim: 2.44 g (%69), e.n: 177-178 °C,  $\nu_{\text{CN}}= 1518 \text{ cm}^{-1}$ , % Elementel analizi:  $\text{C}_{17}\text{H}_{17}\text{N}_3\text{O}_2$ : Hesaplanan, C: 69.07; H: 5.75; N: 14.22, bulunan, C: 69.05; H: 5.73; N: 14.23

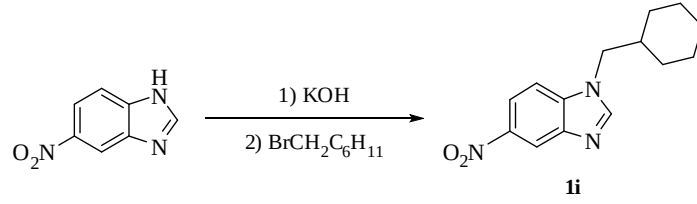
#### 2.1.8. *N*-(2-Etilbütan)-5-nitrobenzimidazol, **1h**, sentezi



**1h** Bileşiği 5-nitrobenzimidazol ve 1-bromo-2-etilbütan (1.88 g; 11.39 mmol) etil alkol içerisinde **1a**'ya benzer yöntemle sentezlendi.

Verim: 1.40 g (%49), e.n: 113-115 °C,  $\nu_{\text{CN}}= 1458 \text{ cm}^{-1}$ , % Elementel analizi:  $\text{C}_{13}\text{H}_{17}\text{N}_3\text{O}_2$ : Hesaplanan, C: 63.08; H: 6.87; N: 16.98, bulunan, C: 63.85; H: 6.90; N: 16.95.

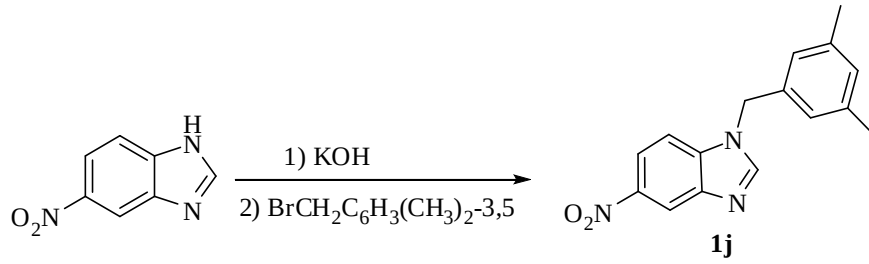
### 2.1.9. *N*-(Metilsikloheksil)-5-nitrobenzimidazol, **1i**, sentez



**1i** Bileşiğı 5-nitrobenzimidazol ve 2-bromometilsikloheksil (2.30 g, 12.95 mmol) etil alkol içerisinde **1a**'ya benzer yöntemle sentezlendi.

Verim: 2.80 g (%83), e.n: 152-155 °C,  $\nu_{\text{CN}} = 1514 \text{ cm}^{-1}$ , % Elementel analizi: C<sub>14</sub>H<sub>17</sub>N<sub>3</sub>O<sub>2</sub>: Hesaplanan, C: 64.78; H: 6.55; N: 16.19, bulunan, C: 64.77; H: 6.64; N: 16.17.

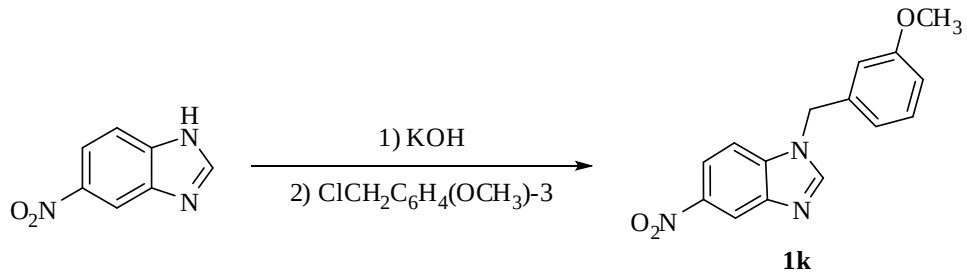
### 2.1.10. *N*-(3,5-Dimetilbenzil)-5-nitrobenzimidazol, **1j**, sentezi



**1j** Bileşiğı 5-nitrobenzimidazol ve 3,5-dimetilbenzilbromür (2.32 g; 11.62mmol) etil alkol içerisinde **1a**'ya benzer yöntemle sentezlendi.

Verim: 2.24 g (%68), e.n: 162-164 °C,  $\nu_{\text{CN}} = 1560 \text{ cm}^{-1}$ , % Elementel analizi: C<sub>16</sub>H<sub>15</sub>N<sub>3</sub>O<sub>2</sub>: Hesaplanan, C: 68.25; H: 5.33; N: 14.91, bulunan, C: 68.28; H: 5.32; N: 14.92.

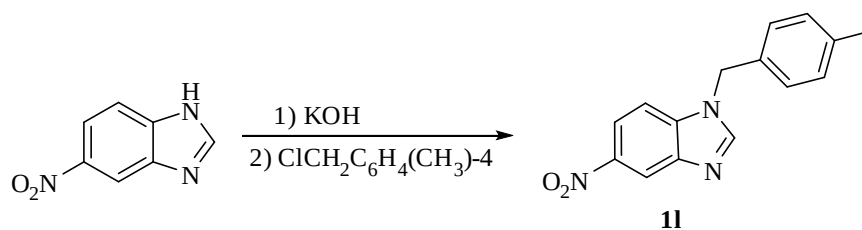
### 2.1.11. *N*-(3-Metoksibenzil)-5-nitrobenzimidazol, **1k**, sentezi



**1k** Bileşiği 5-nitrobenzimidazol ve 3-metoksibenzilklorür (1.88 g; 12.01 mmol) etil alkol içerisinde **1a**'ya benzer yöntemle sentezlendi.

Verim: 2.10 g (%61), e.n: 130-133 °C,  $\nu_{\text{CN}}= 1522 \text{ cm}^{-1}$ , % Elementel analizi:  $\text{C}_{15}\text{H}_{13}\text{N}_3\text{O}_3$ : Hesaplanan, C: 63.54; H: 4.58; N: 14.82, bulunan, C: 63.55; H: 4.58; N: 14.77.

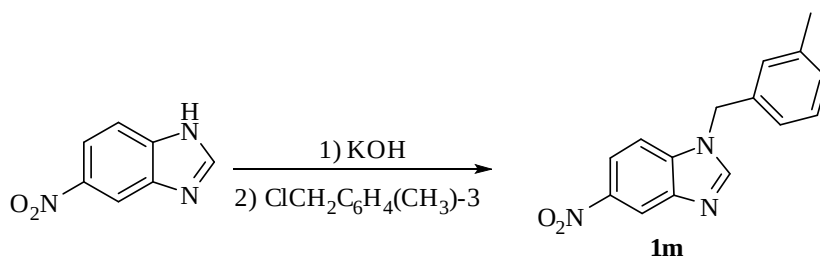
#### 2.1.12. *N*-(4-Metilbenzil)-5-nitrobenzimidazol, **1l**, sentezi



**1l** Bileşiği 5-nitrobenzimidazol ve 4-metilbenzilklorür (1.69 g, 12.02 mmol) etil alkol içerisinde **1a**'ya benzer yöntemle sentezlendi.

Verim: 2.38 g (%74), e.n: 126 °C,  $\nu_{\text{CN}}= 1516 \text{ cm}^{-1}$ , % Elementel analizi:  $\text{C}_{15}\text{H}_{13}\text{N}_3\text{O}_2$ : Hesaplanan, C: 67.34; H: 4.86; N: 15.71, bulunan, C: 67.35; H: 4.87; N: 15.68.

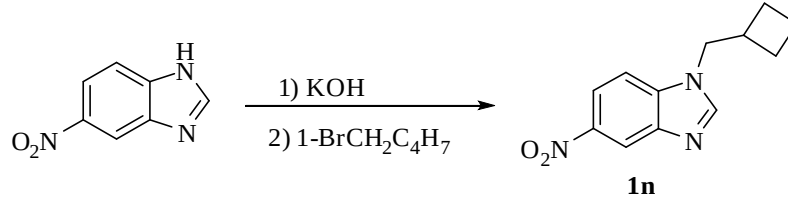
#### 2.1.13. *N*-(3-Metilbenzil)-5-nitrobenzimidazol, **1m**, sentezi



**1m** Bileşiği 5-nitrobenzimidazol ve 3-metilbenzilklorür (1.70 g, 12.09 mmol) **1a**'ya benzer yöntemle sentezlendi.

Verim: 2.30 g (%71), e.n: 123-125 °C,  $\nu_{\text{CN}}= 1515 \text{ cm}^{-1}$ , % Elementel analizi:  $\text{C}_{15}\text{H}_{13}\text{N}_3\text{O}_2$ : Hesaplanan, C: 67.34; H: 4.86; N: 15.71, bulunan, C: 67.37; H: 4.88; N: 15.70.

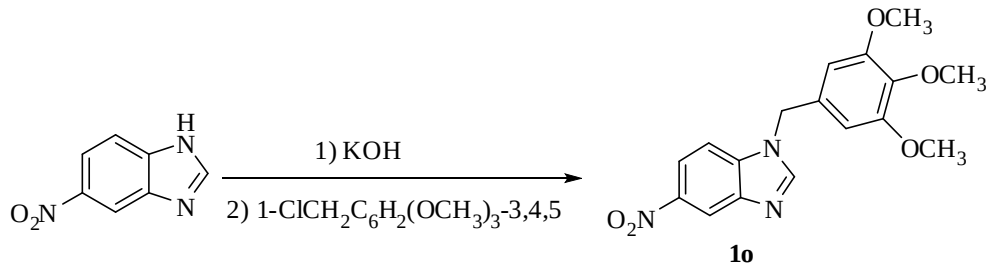
#### 2.1.14. *N*-(2-Metilsiklobütan)-5-nitrobenzimidazol, **1n**, sentezi



**1n** Bileşiği 5-nitrobenzimidazol ve 1-bromometilsiklobütan (1.8 g; 12.04 mmol) etil alkol içerisinde **1a**'ya benzer yöntemle sentezlendi.

Verim: 2.40 g (%86), e.n: 116 °C,  $\nu_{\text{CN}}= 1550 \text{ cm}^{-1}$ , % Elementel analizi: C<sub>12</sub>H<sub>13</sub>N<sub>3</sub>O<sub>2</sub>: Hesaplanan, C: 62.27; H: 5.62; N: 18.16, bulunan, C: 62.28; H: 5.61; N: 18.18.

#### 2.1.15. *N*-(3,4,5-Trimetoksibenzil)-5-nitrobenzimidazol, **1o**, sentezi

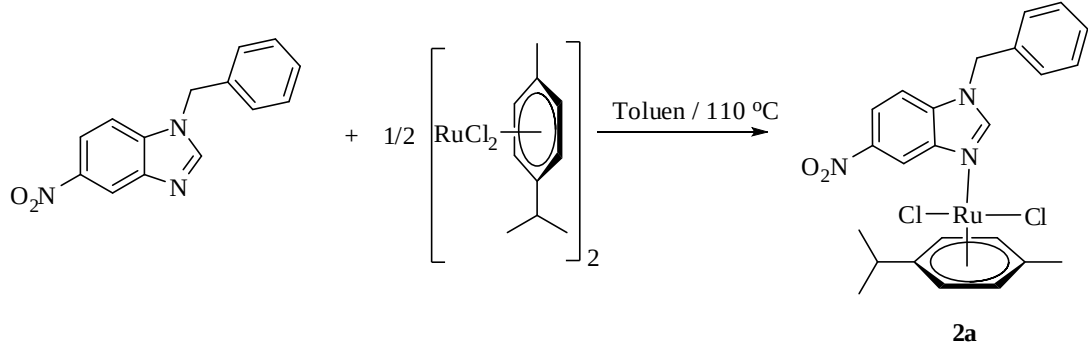


**1o** Bileşiği 5-nitrobenzimidazol ve 3,4,5-trimetoksibenzilchlorür (2.60 g; 12.00 mmol) etil alkol içerisinde **1a**'ya benzer yöntemle sentezlendi.

Verim: 2.73 g (%66), e.n: 180 °C,  $\nu_{\text{CN}}= 1523 \text{ cm}^{-1}$ , % Elementel analizi: C<sub>17</sub>H<sub>17</sub>N<sub>3</sub>O<sub>5</sub>: Hesaplanan, C: 59.41; H: 4.95; N: 12.23, bulunan, C: 59.41; H: 4.89; N: 12.18.

## 2.2. Rutenyum-Benzimidazol Komplekslerinin Sentezi

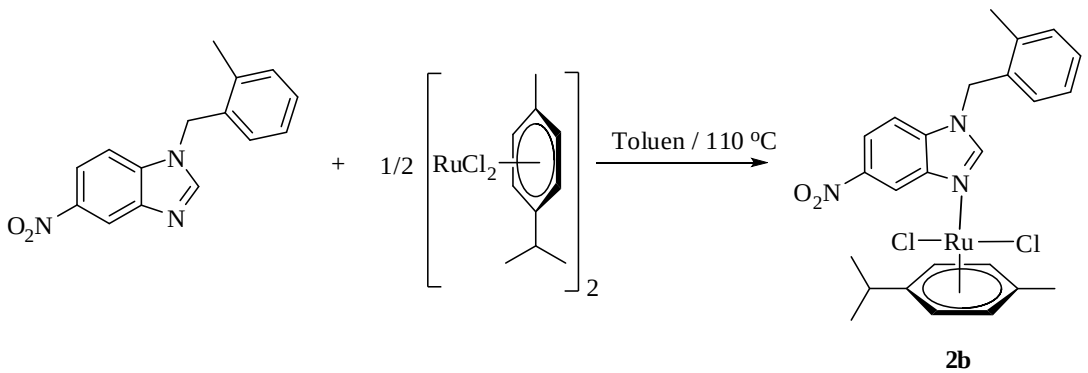
### 2.2.1. Dikloro-[(*N*-benzil)-5-nitrobenzimidazol]*p*-simenrutenyum(II), 2a, sentezi



*N*-(benzil)5-nitrobenzimidazolün (0.26 g; 1.02 mmol) kuru toluende (10 mL) çözüldü ve çözeltiye [RuCl<sub>2</sub>(*p*-simen)]<sub>2</sub> bileşiği (0.30 g; 0.48 mmol) ilave edildi. Toluenin kaynama sıcaklığında 4 saat ısıtıldı. Çözücünün tamamı vakumda uzaklaştırılıp turuncu renkteki ham ürün eterle yıkandı ve vakumda kurutuldu. Ürün CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>/Et<sub>2</sub>O karışımında kristallendirildi.

Verim: 0.39 g (%72), e.n: 255-257 °C,  $\nu_{\text{CN}} = 1514 \text{ cm}^{-1}$ , % Element analizi C<sub>24</sub>H<sub>25</sub>N<sub>3</sub>O<sub>2</sub>RuCl<sub>2</sub>: Hesaplanan: C, 51.51; H, 4.47; N, 7.50, bulunan: C, 51.51; H, 4.43; N, 7.44.

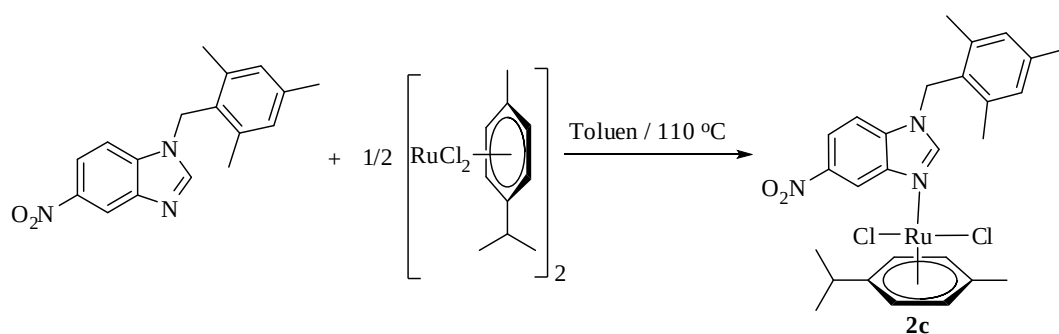
### 2.2.2. Dikloro-[*N*-(2-metilbenzil)-5-nitrobenzimidazol]*p*-simenrutenyum(II), 2b, sentezi



**2b** Kompleksi, *N*-(2-metilbenzil)5-nitrobenzimidazolün (0.28 g, 1.04 mmol) toluende (10 mL)  $[\text{RuCl}_2(p\text{-simen})]_2$  bileşiği ile etkileşiminden **2a** kompleksine benzer yöntemle sentezlendi.

Verim: 0.43 g (%78), e.n: 233-235 °C,  $\nu_{\text{CN}} = 1516 \text{ cm}^{-1}$ , % Element analizi  $\text{C}_{25}\text{H}_{27}\text{N}_3\text{O}_2\text{RuCl}_2$ : Hesaplanan: C, 52.35; H, 4.71; N, 7.32, bulunan: C, 52.32; H, 4.63; N, 7.27.

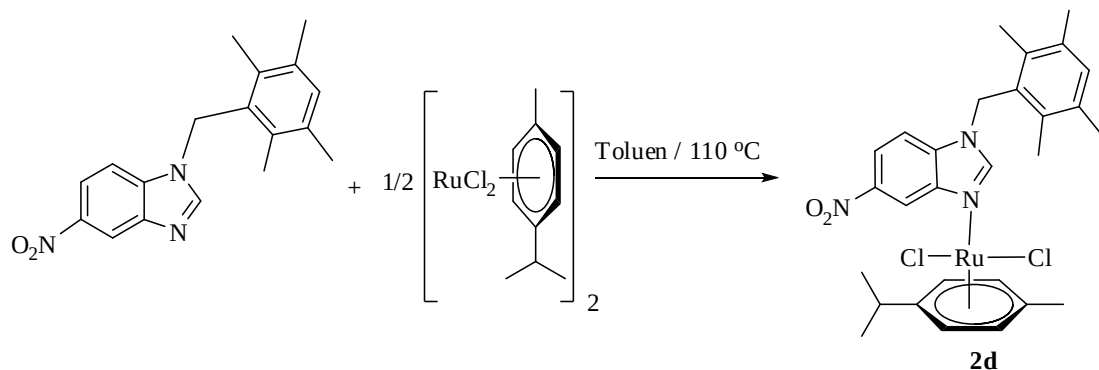
### 2.2.3. Dikloro- [*N*-(2,4,6-trimetilbenzil) 5-nitrobenzimidazol] *p*-simen rutenyum (II), **2c**, sentezi



**2c** Kompleksi, *N*-(2,4,6-trimetilbenzil)5-nitrobenzimidazolün (0.29 g; 0.98 mmol) toluende (10 mL)  $[\text{RuCl}_2(p\text{-simen})]_2$  bileşiği ile etkileşiminden **2a** kompleksine benzer yöntemle sentezlendi.

Verim: 0.37 g (%64), e.n: 235 °C,  $\nu_{\text{CN}} = 1512 \text{ cm}^{-1}$ , % Element analizi  $\text{C}_{27}\text{H}_{31}\text{N}_3\text{O}_2\text{RuCl}_2$ : Hesaplanan: C, 53.91; H, 5.15; N, 6.98, bulunan: C, 53.91; H, 5.11; N, 6.91.

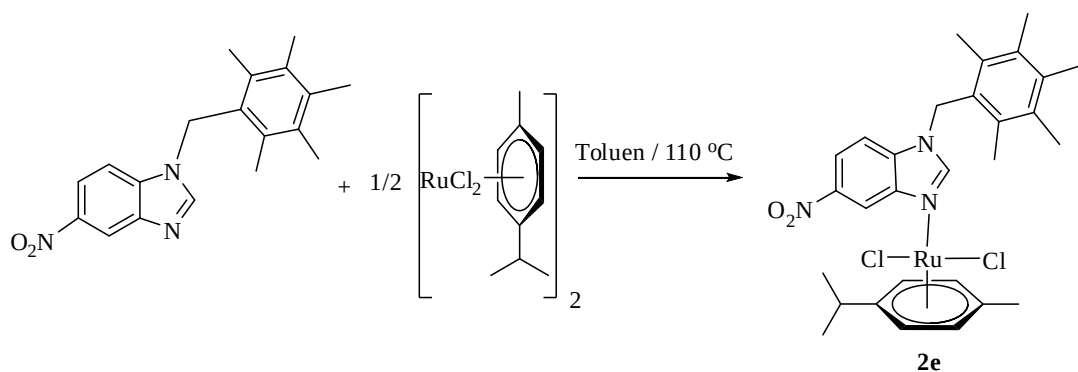
#### 2.2.4. Dikloro-[*N*-(2,3,5,6-tetrametilbenzil) 5-nitrobenzimidazol] *p*-simen rutenyum (II), 2d, sentezi



**2d** Kompleksi, *N*-(2,3,5,6-tetrametilbenzil)5-nitrobenzimidazolün (0.31 g; 1.00 mmol) toluende (10 mL) [RuCl<sub>2</sub>(*p*-simen)]<sub>2</sub> bileşiği ile etkileşiminden **2a** kompleksine benzer yöntemle sentezlendi.

Verim: 0.43 g (%72), e.n: 239-241 °C,  $\nu_{\text{CN}} = 1518 \text{ cm}^{-1}$ , % Element analizi C<sub>28</sub>H<sub>33</sub>N<sub>3</sub>O<sub>2</sub>RuCl<sub>2</sub>: Hesaplanan: C, 54.63; H, 5.36; N, 6.82, bulunan: C, 54.55; H, 5.32; N, 6.82.

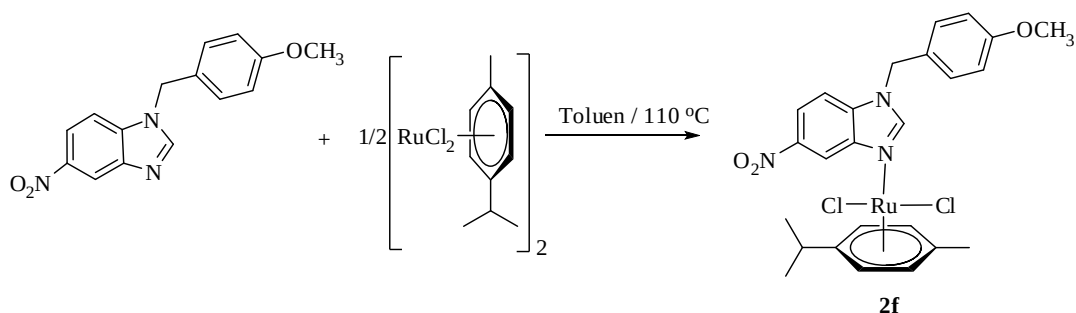
#### 2.2.5. Dikloro- [*N*-(2,3,4,5,6-pentametilbenzil)- 5-nitrobenzimidazol] *p*-simen rutenyum (II), 2e, sentezi



**2e** Kompleksi, *N*-(2,3,4,5,6-pentametilbenzil)5-nitrobenzimidazol (0.32 g; 0.98 mmol) toluende (10 mL) [RuCl<sub>2</sub>(*p*-simen)]<sub>2</sub> bileşiği ile etkileşiminden **2a** kompleksine benzer yöntemle sentezlendi.

Verim: 0.43 g (%71), e.n: 239-241 °C,  $\nu_{\text{CN}} = 1518 \text{ cm}^{-1}$ , % Element analizi  $\text{C}_{29}\text{H}_{35}\text{N}_3\text{O}_2\text{RuCl}_2$ : Hesaplanan: C, 55.31; H, 5.56; N, 6.67, bulunan: C, 55.29; H, 5.52; N, 6.63.

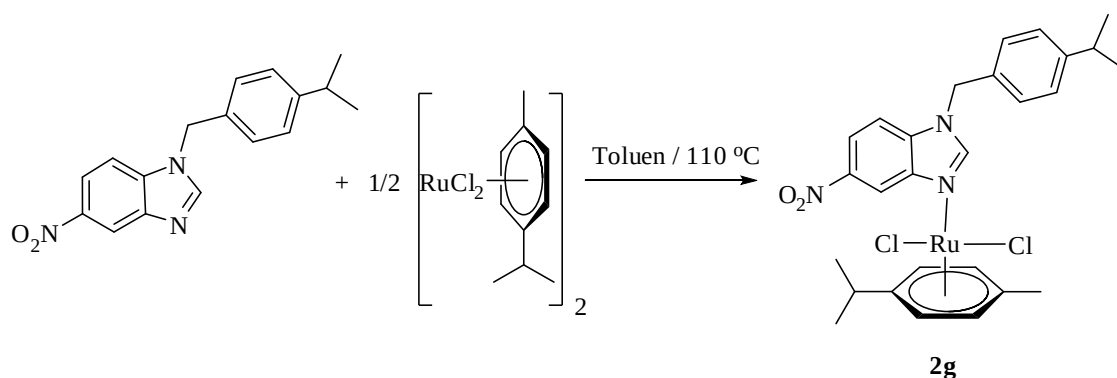
#### 2.2.6. Dikloro-[*N*-(4-metoksibenzil)-5-nitrobenzimidazol]*p*-simenrutenyum(II), **2f**, sentezi



**2f** Kompleksi, *N*-(4-Metoksibenzil)5-nitrobenzimidazol (0.28 g; 0.98 mmol) toluende (10 mL)  $[\text{RuCl}_2(p\text{-simen})]_2$  bileşiği ile etkileşiminden **2a** kompleksine benzer yöntemle sentezlendi.

Verim: 0.38 g (%67), e.n: 205-207 °C,  $\nu_{\text{CN}} = 1514 \text{ cm}^{-1}$ , % Element analizi  $\text{C}_{25}\text{H}_{27}\text{N}_3\text{O}_3\text{RuCl}_2$ : Hesaplanan: C, 50.93; H, 4.58; N, 7.13, bulunan: C, 50.92; H, 4.53; N, 7.10.

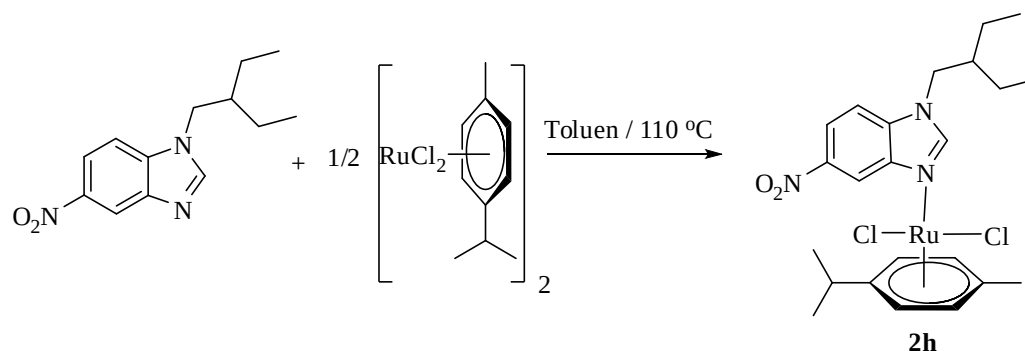
#### 2.2.7. Dikloro- [*N*-(4-izopropilbenzil)- 5-nitrobenzimidazol]*p*-simen rutenyum (II), **2g**, sentezi



**2g** Kompleksi, *N*-(4-izopropilbenzil)5-nitrobenzimidazolün (0.29 g; 0.98 mmol) toluende (10 mL)  $[\text{RuCl}_2(p\text{-simen})]_2$  bileşiği ile etkileşiminden **2a** kompleksine benzer yöntemle sentezlendi.

Verim: 0.44 g (%76) e.n: 228-231 °C,  $\nu_{\text{CN}} = 1518 \text{ cm}^{-1}$ , % Element analizi  $\text{C}_{27}\text{H}_{31}\text{N}_3\text{O}_2\text{RuCl}_2$ : Hesaplanan: C, 53.90; H, 5.15; N, 6.98, bulunan: C, 53.85; H, 5.15; N, 6.92.

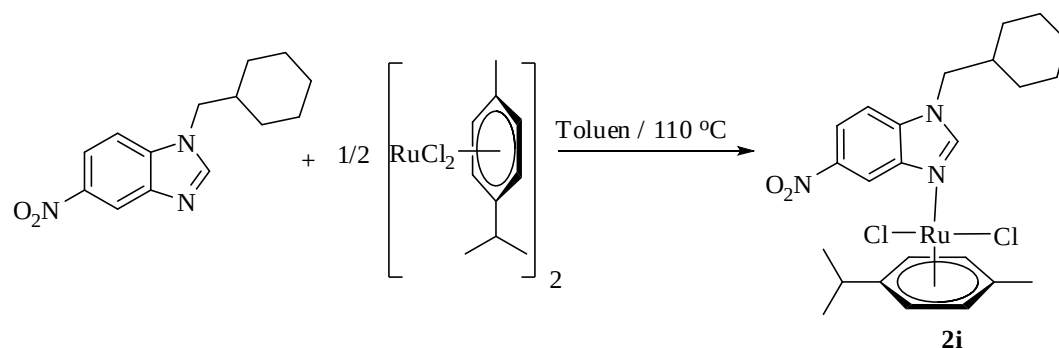
### 2.2.8. Dikloro-[*N*-(2-etilbütan)- 5-nitrobenzimidazol] *p*-simen rutenyum(II), **2h**, sentezi



**2h** Kompleksi, *N*-(2-etilbütan)5-nitrobenzimidazolün (0.25 g; 1.01 mmol) toluende (10 mL)  $[\text{RuCl}_2(p\text{-simen})]_2$  bileşiği ile etkileşiminden **2a** kompleksine benzer yöntemle sentezlendi.

Verim: 0.36 g (%67), e.n: 231-233 °C,  $\nu_{\text{CN}} = 1516 \text{ cm}^{-1}$ , % Element analizi  $\text{C}_{23}\text{H}_{31}\text{N}_3\text{O}_2\text{RuCl}_2$ : Hesaplanan: C, 49.90; H, 5.60; N, 7.59, bulunan: C, 49.85; H, 5.55; N, 7.52.

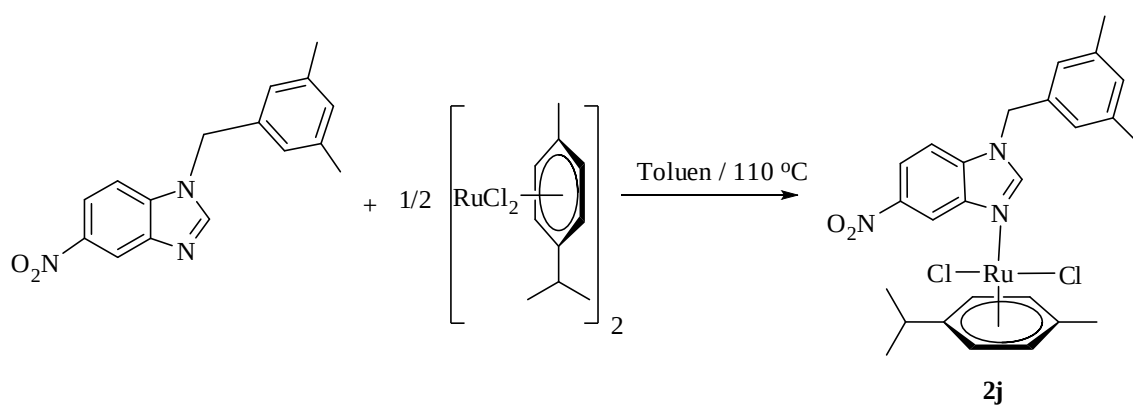
### 2.2.9. Dikloro- [*N*-(2-metilsikloheksil)- 5-nitrobenzimidazol]*p*-simen rutenyum (II), **2i**, sentezi



**2i** Kompleksi, *N*-(2-metilsikloheksil)5-nitrobenzimidazolün (0.25 g; 1.01 mmol) toluende (10 mL)  $[\text{RuCl}_2(p\text{-simen})]_2$  bileşiği ile etkileşiminden **2a** kompleksine benzer yöntemle sentezlendi.

Verim: 0.44 g (%77), e.n: 255-257 °C,  $\nu_{\text{CN}} = 1516 \text{ cm}^{-1}$ , % Element analizi  $\text{C}_{24}\text{H}_{31}\text{N}_3\text{O}_2\text{RuCl}_2$ : Hesaplanan: C, 50.97; H, 5.48; N, 7.43, bulunan: C, 50.85; H, 5.45; N, 7.41.

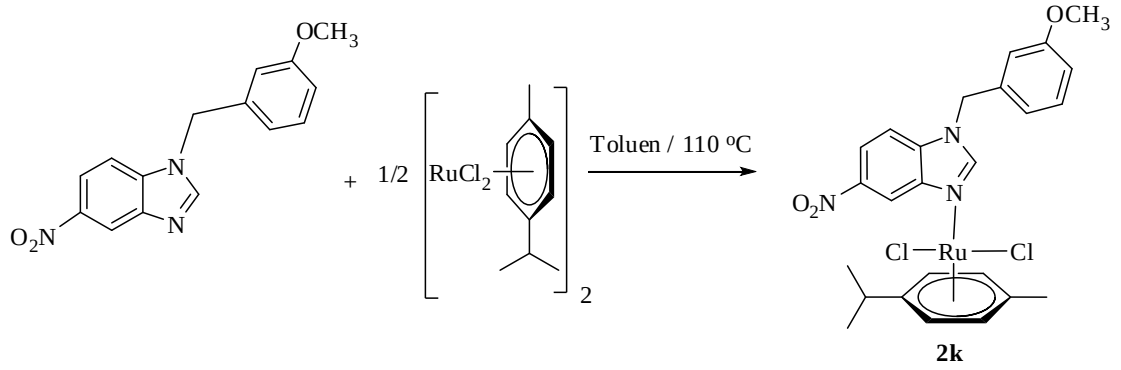
#### 2.2.10. Dikloro- [*N*-(3,5-dimetilbenzil)- 5-nitrobenzimidazol] *p*-simen rutenyum (II), **2j**, sentezi



**2j** Kompleksi, *N*-(3,5-dimetilbenzil)5-nitrobenzimidazolün (0.30 g; 1.06 mmol) toluende (10 mL)  $[\text{RuCl}_2(p\text{-simen})]_2$  bileşiği ile etkileşiminden **2a** kompleksine benzer yöntemle sentezlendi.

Verim: 0.41 g (%72), e.n: 234-237 °C,  $\nu_{\text{CN}} = 1514 \text{ cm}^{-1}$ , % Element analizi  $\text{C}_{26}\text{H}_{29}\text{N}_3\text{O}_2\text{RuCl}_2$ : Hesaplanan: C, 53.15; H, 4.94; N, 7.15, bulunan: C, 53.11; H, 4.91; N, 7.10.

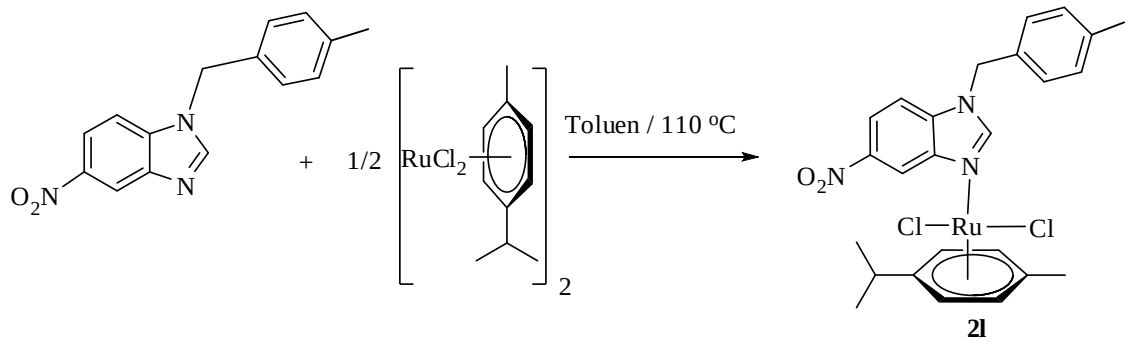
**2.2.11. Dikloro- [N-(3-metoksibenzil)- 5-nitrobenzimidazol] *p*-simen rutenyum (II), 2k, sentezi**



**2k** Kompleksi, *N*-(3-Metoksibenzil)5-nitrobenzimidazolün (0.32 g; 1.12 mmol) toluende (10 mL) [RuCl<sub>2</sub>(*p*-simen)]<sub>2</sub> bileşiği ile etkileşiminden **2a** kompleksine benzer yöntemle sentezlendi.

Verim: 0.43 g (%76), e.n: 234-236 °C,  $\nu_{\text{CN}} = 1522 \text{ cm}^{-1}$ , % Element analizi C<sub>25</sub>H<sub>27</sub>N<sub>3</sub>O<sub>3</sub>RuCl<sub>2</sub>: Hesaplanan: C, 50.93; H, 4.58; N, 7.13, bulunan: C, 50.90; H, 4.51; N, 7.10.

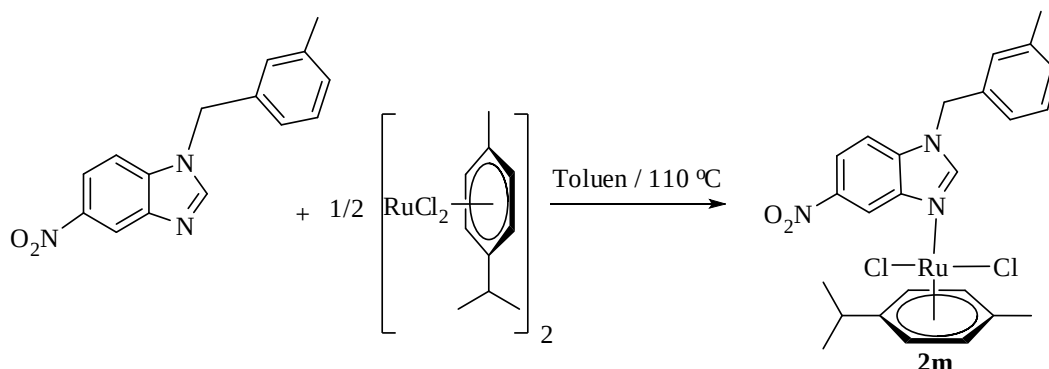
**2.2.12. Dikloro- [N-(4-metilbenzil)- 5-nitrobenzimidazol] *p*-simenrutenyum(II), 2l, sentezi**



**2l** Kompleksi, *N*-(4-metilbenzil)5-nitrobenzimidazolün (0.28 g, 1.04 mmol) toluende (10 mL) [RuCl<sub>2</sub>(*p*-simen)]<sub>2</sub> bileşiği ile etkileşiminden **2a** kompleksine benzer yöntemle sentezlendi.

Verim: 0.45 g (%81) e.n: 225 °C,  $\nu_{\text{CN}} = 1514 \text{ cm}^{-1}$ , % Element analizi  $\text{C}_{25}\text{H}_{27}\text{N}_3\text{O}_2\text{RuCl}_2$ : Hesaplanan: C, 52.35; H, 4.71; N, 7.32, bulunan: C, 52.32 ; H, 4.63; N, 7.27.

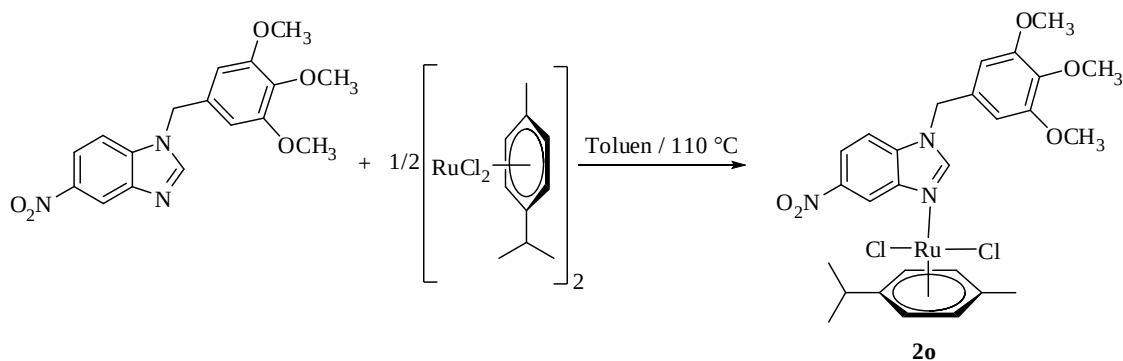
### 2.2.13. Dikloro- [N-(3-metilbenzil)- 5-nitrobenzimidazol] *p*-simen rutenyum(II), **2m**, sentezi



**2m** Kompleksi, N-(3-metilbenzil)5-nitrobenzimidazolün (0.30 g; 1.12 mmol) toluede (10 mL)  $[\text{RuCl}_2(\text{p-simen})]_2$  bileşiği ile etkileşiminden **2a** kompleksine benzer yöntemle sentezlendi.

Verim: 0.42 g (%76), e.n: 262-265 °C,  $\nu_{\text{CN}} = 1515 \text{ cm}^{-1}$ , % Element analizi  $\text{C}_{25}\text{H}_{27}\text{N}_3\text{O}_2\text{RuCl}_2$ : Hesaplanan: C, 52.35; H, 4.71; N, 7.32, bulunan: C, 52.30 ; H, 4.65; N, 7.30.

### 2.2.14. Dikloro [N-(3,4,5-trimetoksibenzil)- 5-nitrobenzimidazol] *p*simen rutenyum (II), **2o**, sentezi

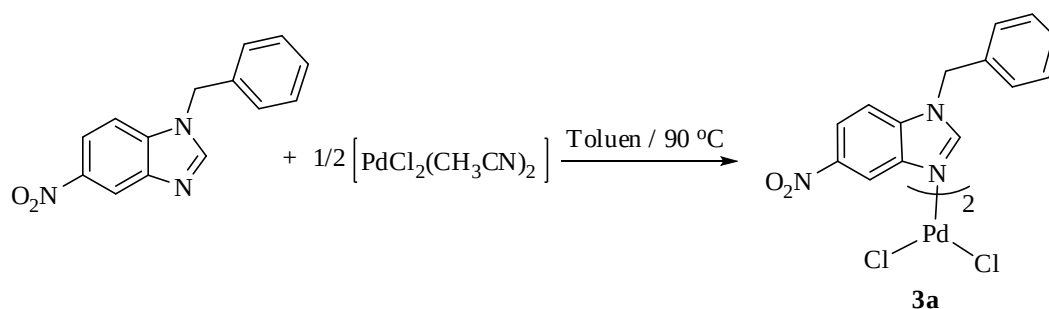


**2o** Kompleksi, *N*-(3,4,5-trimetoksibenzil)5-nitrobenzimidazolün (0.34 g; 0.99 mmol) toluende (10 mL) [RuCl<sub>2</sub>(*p*-simen)]<sub>2</sub> bileşiği ile etkileşiminden **2a** kompleksine benzer yöntemle sentezlendi.

Verim: 0.49 g (%78), e.n: 296 °C,  $\nu_{\text{(CN)}}$  = 1518 cm<sup>-1</sup>, % Element analizi C<sub>27</sub>H<sub>31</sub>N<sub>3</sub>O<sub>5</sub>RuCl<sub>2</sub>: Hesaplanan: C, 49.92; H, 4.77; N, 6.47, bulunan: C, 49.87; H, 4.71; N, 6.45.

### 2.3. *N*-5-Nitrobenzimidazol-Palladyum Komplekslerinin Sentezi.

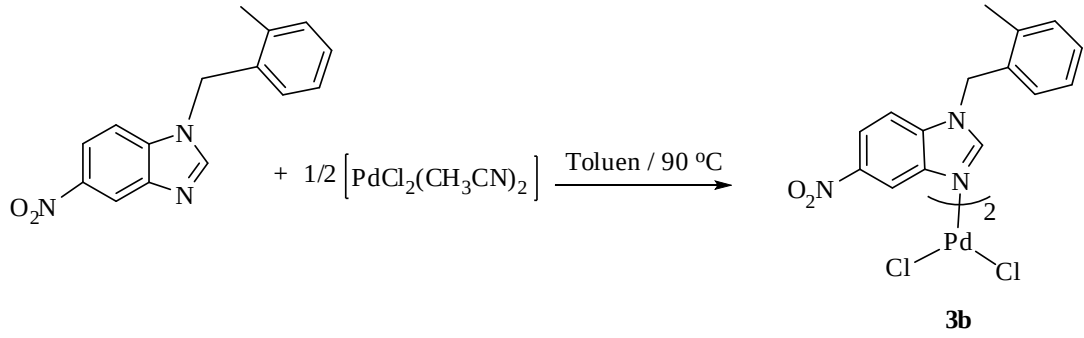
#### 2.3.1. Dikloro-bis[*N*-(benzil)-5-nitrobenzimidazol]-palladyum(II), **3a**, sentezi



**3a** Kompleksi, *N*-(benzil)5-nitrobenzimidazol (0.3 g; 1.18 mmol) ve [PdCl<sub>2</sub>(CH<sub>3</sub>CN)<sub>2</sub>] (0.15 g; 0.58 mmol) schlenk içerisine konularak üzerine kuru tolüen (20 mL) ilave edilerek, 90 °C’de 5 saat karıştırıldıktan sonra tolüen tamamen vakumda uzaklaştırıldı. Ürün CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>/Et<sub>2</sub>O karışımında kristallendirildi.

Verim: 0.22 g (%27), e.n: 142 °C,  $\nu_{\text{(CN)}}$  = 1518 cm<sup>-1</sup>, % Elementel analizi: C<sub>28</sub>H<sub>22</sub>N<sub>6</sub>O<sub>4</sub>PdCl<sub>2</sub>: Hesaplanan, C: 49.16; H: 3.22; N: 12.29, bulunan, C: 49.16; H: 3.20; N: 12.28.

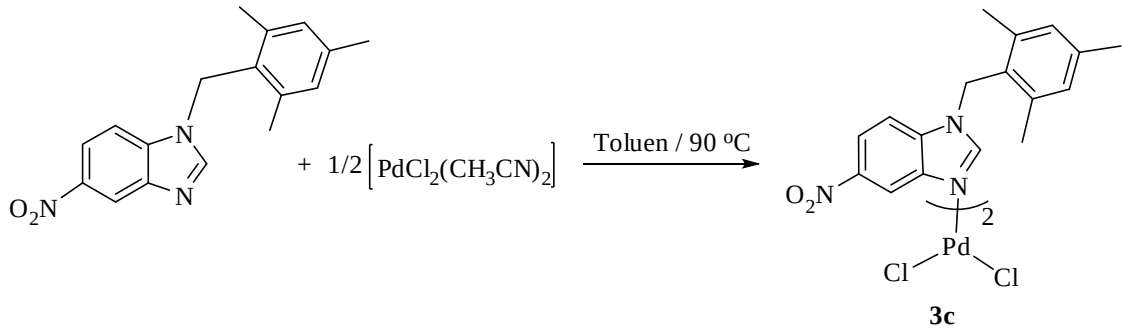
**2.3.2. Dikloro-bis[*N*-(2-metilbenzil)-5-nitrobenzimidazol]palladyum(II), 3b, sentezi**



**3b** Kompleksi, *N*-(2-metilbenzil)5-nitrobenzimidazol (0.3 g; 1.12 mmol) ve tolun içerisinde [PdCl<sub>2</sub>(CH<sub>3</sub>CN)<sub>2</sub>] ile etkileştirilerek **3a** bileşiğine benzer yöntemle sentezlendi.

Verim: 0.22 g (%26), e.n: >330 °C,  $\nu_{\text{CN}} = 1513 \text{ cm}^{-1}$ , % Elementel analizi: C<sub>30</sub>H<sub>26</sub>N<sub>6</sub>O<sub>4</sub>PdCl<sub>2</sub>: Hesaplanan, C: 50.60; H: 3.65; N: 11.80, bulunan, C: 50.61; H: 3.64; N: 11.80.

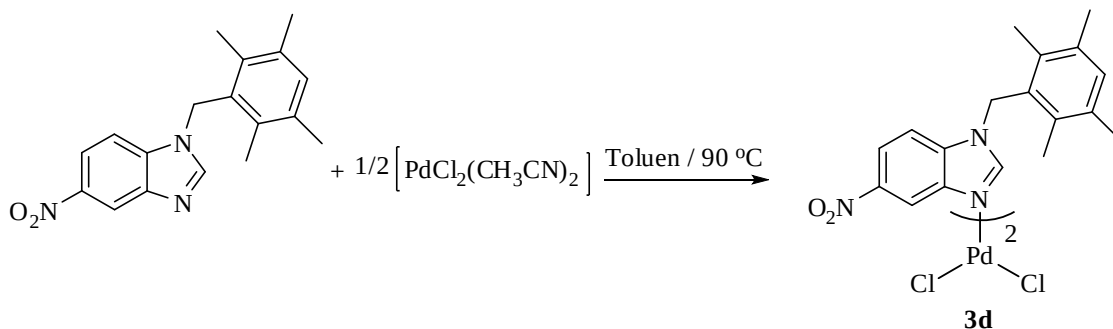
**2.3.3. Dikloro-bis[*N*-(2,4,6-trimetilbenzil)5-nitrobenzimidazol]palladyum(II), 3c, sentezi**



**3c** Kompleksi, *N*-(2,4,6-trimetilbenzil)-5-nitrobenzimidazol (0.3 g; 1.01 mmol) ve tolun içerisinde [PdCl<sub>2</sub>(CH<sub>3</sub>CN)<sub>2</sub>] ile etkileştirilerek **3a** bileşiğine benzer yöntemle sentezlendi.

Verim: 0.28 g (%31) e.n: >330 °C,  $\nu_{\text{CN}} = 1520 \text{ cm}^{-1}$ , % Elementel analizi: C<sub>34</sub>H<sub>34</sub>N<sub>6</sub>O<sub>4</sub>PdCl<sub>2</sub>: Hesaplanan, C: 53.16; H: 4.43; N: 10.95, bulunan, C: 53.14; H: 4.41; N: 10.92.

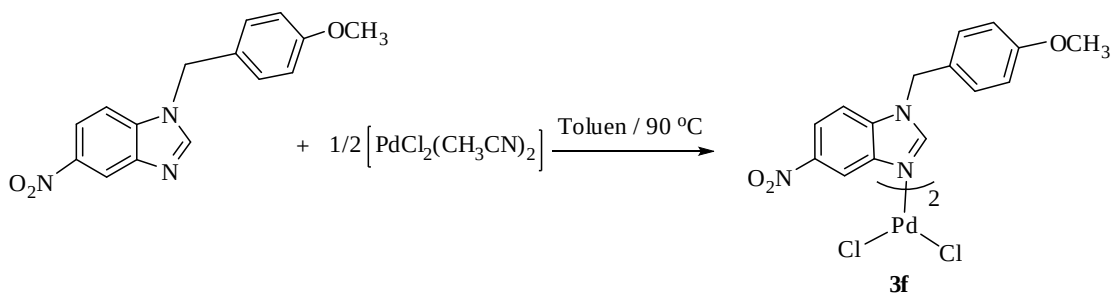
### 2.3.4. Dikloro-bis [*N*-(2,3,5,6-tetrametilbenzil) 5-nitrobenzimidazol] paladyum (II), 3d, sentezi



**3d** Kompleksi, *N*-(2,3,5,6-tetrametilbenzil)-5-nitrobenzimidazol (0.3 g; 0.97 mmol) ve toluen içerisinde  $[\text{PdCl}_2(\text{CH}_3\text{CN})_2]$  ile etkileştirilerek **3a** bileşiğine benzer yöntemle sentezlendi.

Verim: 0.22 g (%23), e.n: 309-311 °C,  $\nu_{\text{CN}} = 1516 \text{ cm}^{-1}$ , % Elementel analizi:  $\text{C}_{36}\text{H}_{38}\text{N}_6\text{O}_4\text{PdCl}_2$ : Hesaplanan, C: 54.31; H: 4.77; N: 10.56, bulunan, C: 54.30; H: 4.76; N: 10.52.

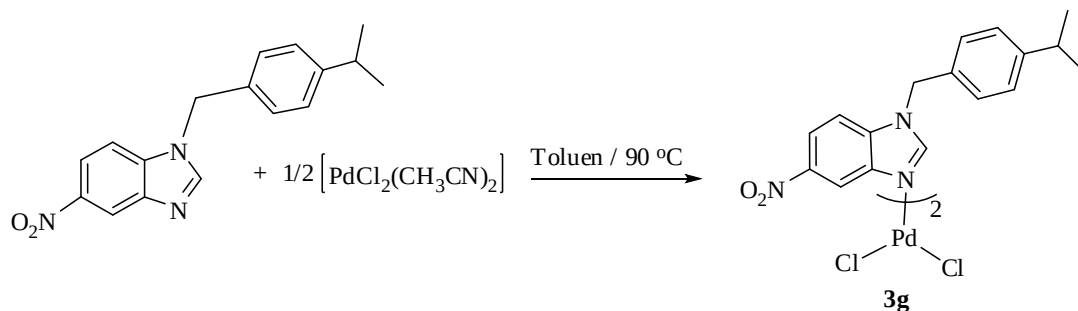
### 2.3.5. Dikloro-bis[*N*-(4-metoksibenzil)-5-nitrobenzimidazol]palladyum(II), 3f, sentezi



**3f** Kompleksi, *N*-(4-metoksibenzil)-5-nitrobenzimidazol (0.3 g; 1.06 mmol) ve toluen içerisinde  $[\text{PdCl}_2(\text{CH}_3\text{CN})_2]$  ile etkileştirilerek **3a** bileşiğine benzer yöntemle sentezlendi.

Verim: 0.25 g (%29), e.n: >320 °C,  $\nu_{\text{CN}} = 1510 \text{ cm}^{-1}$ , % Elementel analizi:  $\text{C}_{30}\text{H}_{26}\text{N}_6\text{O}_6\text{PdCl}_2$ : Hesaplanan, C: 48.39; H: 3.49; N: 11.29, bulunan, C: 48.2; H: 3.41; N: 11.28.

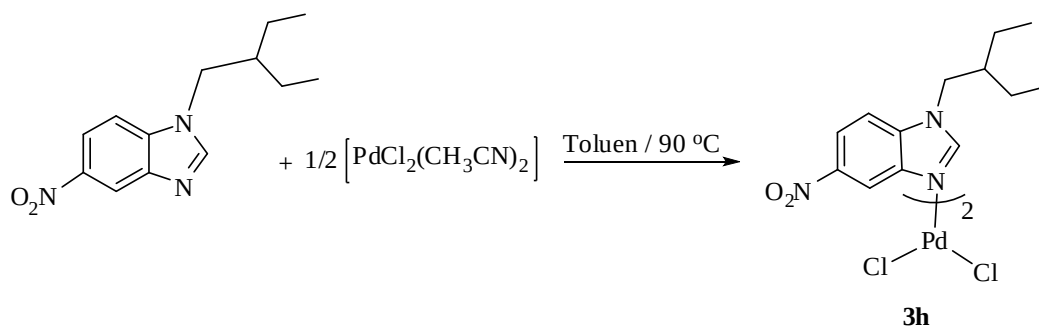
### 2.3.6. Dikloro-bis[*N*-(4-izopropilbenzil)5-nitrobenzimidazol]palladyum(II), **3g**, sentezi



**3g** Kompleksi, *N*-(4-izopropilbenzil)5-nitrobenzimidazol (0.3 g; 1.01 mmol) ve toluen içerisinde  $[PdCl_2(CH_3CN)_2]$  ile etkileştirilerek **3a** bileşiğine benzer yöntemle sentezlendi.

Verim: 0.24 g (%27), e.n: 259-262  $^{\circ}\text{C}$ ,  $\nu_{(CN)} = 1520\text{ cm}^{-1}$ , % Elementel analizi:  $C_{34}H_{34}N_6O_4PdCl_2$ : Hesaplanan, C: 53.16; H: 4.43; N: 10.94, bulunan, C: 53.12; H: 4.41; N: 10.92.

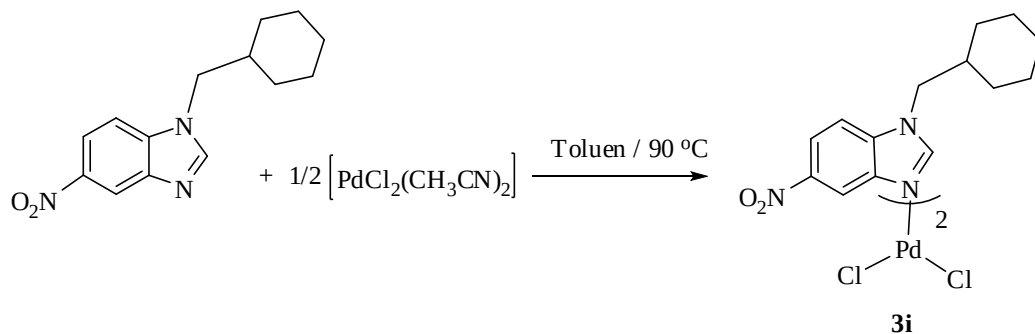
### 2.3.7. Dikloro-bis[*N*-(2-etilbütan)-5-nitrobenzimidazol]palladyum(II), **3h**, sentezi



**3h** Kompleksi, *N*-(2-etilbütan)5-nitrobenzimidazol (0.3 g, 1.21 mmol) ve toluen içerisinde  $[PdCl_2(CH_3CN)_2]$  ile etkileştirilerek **3a** bileşiğine benzer yöntemle sentezlendi.

Verim: 0.21 g (%27),  $\nu_{(CN)} = 1514\text{ cm}^{-1}$ , % Elementel analizi:  $C_{26}H_{34}N_6O_4PdCl_2$ : Hesaplanan, C: 46.45; H: 5.06; N: 12.51, bulunan, C: 46.47; H: 5.04; N: 12.50.

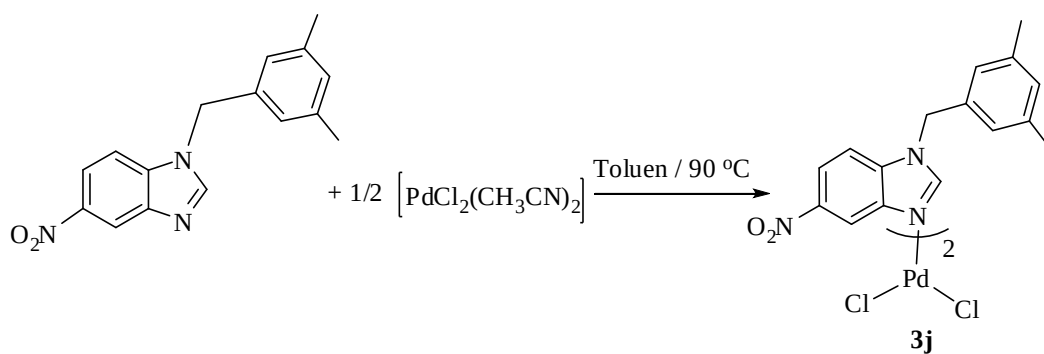
### 2.3.8. Dikloro-bis[*N*-(2-metilsikloheksil)-5-nitrobenzimidazol]palladyum(II), **3i**, sentezi



**3i** Kompleksi, *N*-(2-metilsikloheksil)-5-nitrobenzimidazol (0.3 g; 1.15 mmol) ve toluen içerisinde  $[\text{PdCl}_2(\text{CH}_3\text{CN})_2]$  ile etkileştirilerek **3a** bileşiğine benzer yöntemle sentezlendi.

Verim: 0.20 g (%24), e.n: 136 °C,  $\nu_{\text{CN}} = 1514 \text{ cm}^{-1}$ , % Elementel analizi:  $\text{C}_{28}\text{H}_{34}\text{N}_6\text{O}_4\text{PdCl}_2$ : Hesaplanan, C: 48.31; H: 4.88; N: 12.07, bulunan, C: 48.28; H: 4.86; N: 12.05.

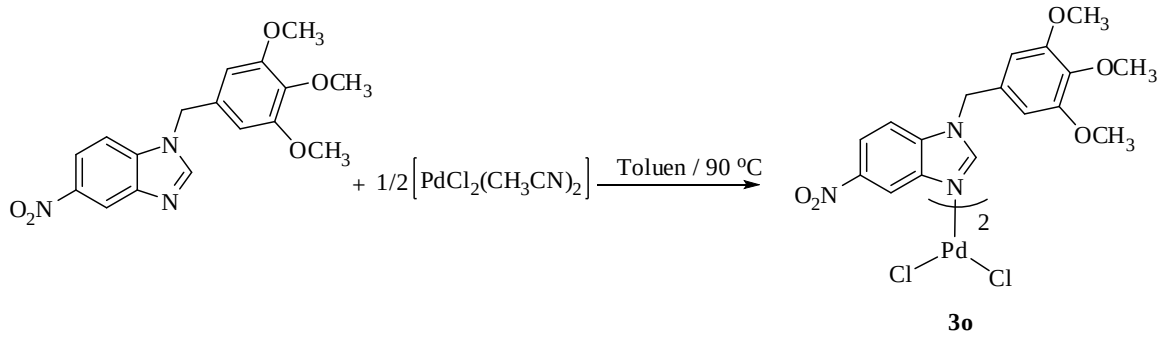
### 2.3.9. Dikloro-bis[*N*-(3,5-dimetilbenzil)-5-nitrobenzimidazol]palladyum(II), **3j**, sentezi



**3j** Kompleksi, *N*-(3,5-dimetilbenzil)-5-nitrobenzimidazol (0.3 g; 1.06 mmol) ve toluen içerisinde  $[\text{PdCl}_2(\text{CH}_3\text{CN})_2]$  ile etkileştirilerek **3a** bileşiğine benzer yöntemle sentezlendi.

Verim: 0.29 g (%33), e.n: 279 °C,  $\nu_{\text{CN}} = 1514 \text{ cm}^{-1}$ , % Elementel analizi:  $\text{C}_{32}\text{H}_{30}\text{N}_6\text{O}_4\text{PdCl}_2$ : Hesaplanan, C:51.93; H: 4.05; N: 11.36, bulunan, C: 51.90; H: 4.04; N: 11.34.

### 2.3.10. Dikloro-bis[*N*-(3,4,5-trimetoksibenzil)5-nitrobenzimidazol]palladyum (II), 3o, sentezi

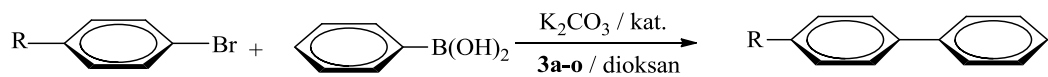


**3o** Kompleksi, *N*-(3,4,5-trimetoksibenzil)-5-nitrobenzimidazol (0.3 g; 0.87 mmol) ve tolüen içerisinde [PdCl<sub>2</sub>(CH<sub>3</sub>CN)<sub>2</sub>] ile etkileştirilerek **3a** bileşiğine benzer yöntemle sentezlendi.

Verim: 0.25 g (%25), e.n: 296 °C,  $\nu_{\text{CN}}$  = 1510 cm<sup>-1</sup>, % Elementel analizi: C<sub>34</sub>H<sub>34</sub>N<sub>6</sub>O<sub>10</sub>PdCl<sub>2</sub>: Hesaplanan, C: 47.25; H: 3.93; N: 9.72, bulunan, C: 47.23; H: 3.91; N: 9.71.

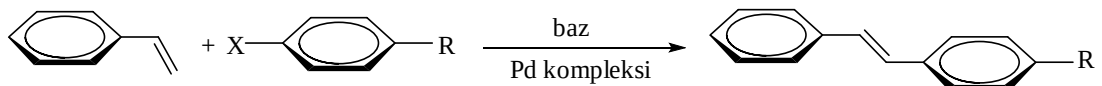
## 2.4. Azol Komplekslerinin Uygulama Alanları

### 2.4.1. Suzuki-Miyaura eşleşmesi



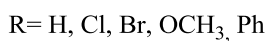
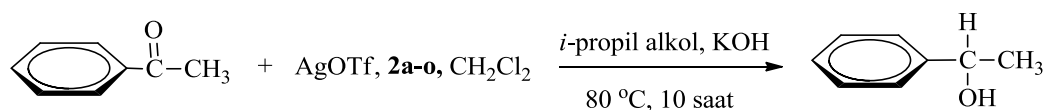
Palladyum-azol kompleksleri (**3a-o**) (%1 mmol), aril bromür (1.0 mmol), fenilboronik asit (1.5 mmol), K<sub>2</sub>CO<sub>3</sub> (2.0 mmol) ve 1,4-dioksan (3 mL) schlenk tüp içerisinde eklendi. Karışım 80 °C’de üç saat ısıtıldı. Tepkime tamamlandıktan sonra karışım oda sıcaklığına soğutuldu. EtOAc/Hekzan (1/5) ile kolon yapıldıktan sonra GC ile ürün dönüşümleri belirlendi.

### 2.4.2. Mizoroki-Heck reaksiyonu



Palladyum-azol kompleksleri (**3a-o**) (% 1 mmol), aril bromür (1.0 mmol), stiren (1.5 mmol), K<sub>2</sub>CO<sub>3</sub> (2.0 mmol) ve 1,4-dioksan (3 mL) schlenk tüp içerisine eklendi. Karışım 80 °C’de üç saat ısıtıldı. Tepkime tamamlandıktan sonra karışım oda sıcaklığına soğutuldu. EtOAc/Hekzan (1/5) ile kolon yapıldıktan sonra GC ile ürün dönüşümleri belirlendi.

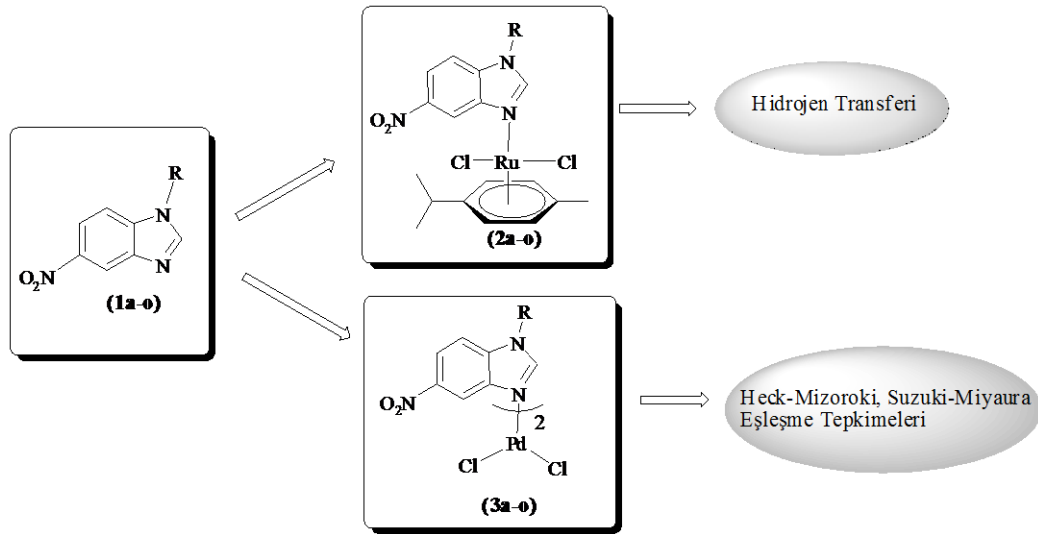
## 2.5. Hidrojen Transferi



Rutenyum-benzimidazol kompleksleri (**2a-o**) (0.005 mmol) ve AgOTf (0.005 mmol), diklormetan (3 mL) argon gazı altında Schlenk tüpe eklendi, 30 dakika karıştırıldı. Çözücü vakumdan uzaklaştırıldı ve daha sonra (1.0 mmol) substrat ile (4 mmol) KOH, *i*-propanol (10 mL) içerisinde, Schlenk tüpe argon gazı altında eklendi, 80 °C’de 10 saat ısıtıldı. Çözgen vakumda çekilerek ürün EtOAc/Hekzan (1/5) karışımında kolon yapıldı ve dönüşümler NMR ve GC ile kontrol edildi.

### 3. ARAŞTIRMA BULGULARI VE TARTIŞMA

Birinci bölümde azoller, metal–azol kompleksleri ve bu komplekslerin uygulama alanları hakkında bilgi verildi. Tez kapsamında bu uygulama alanlarından Heck eşleşme tepkimesi, Suzuki-Miyaura eşleşme tepkimesi ve Transfer Hidrojenasyon tepkimeleri incelendi. Bu amaçla yeni 5-nitrobenzimidazol (**1a-o**) ligantları ve bu ligantların Ru(II) (**2a-o**) ve Pd(II) (**3a-o**) kompleksleri sentezlendi (Şema 3.1).



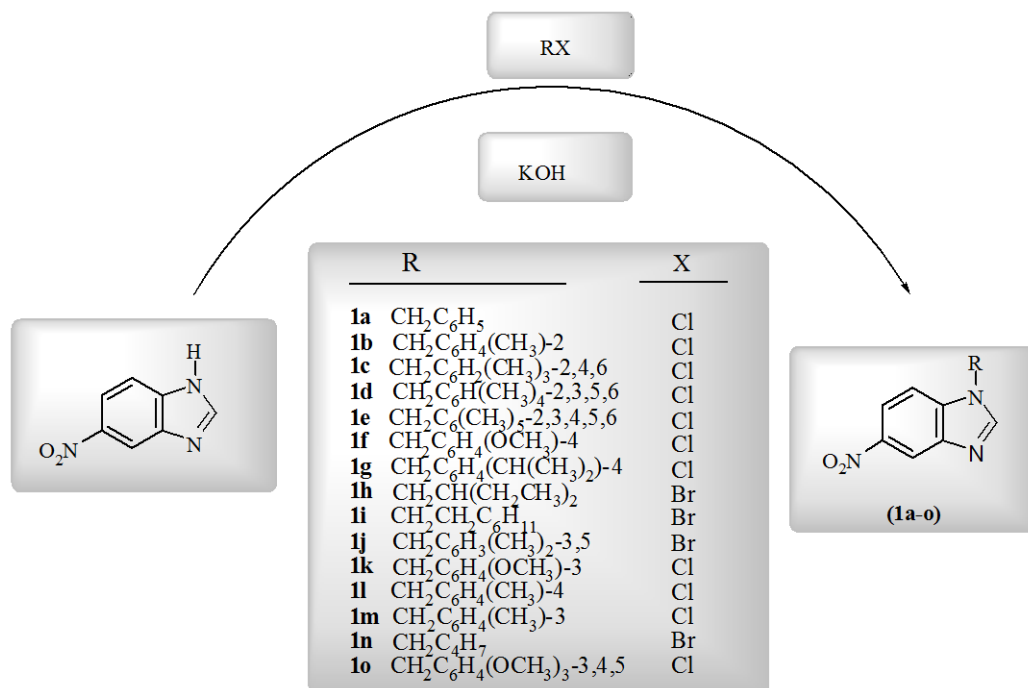
**Şema 3.1** Sentezlenen 5-nitrobenzimidazol ligandları ve metal kompleksleri, katalitik tepkimeleri

Bulunan sonuçlar dört başlıkta özetlenebilir.

1. 5-Nitrobenzimidazol ligantlarının sentezi,
2. Ru(II) ve Pd(II)-azol komplekslerinin sentezi,
3. Pd(II)-azol komplekslerinin Heck-Suzuki eşleşme tepkimelerinin incelenmesi,
4. Ru(II)-benzimidazol komplekslerinin Transfer Hidrojenasyon tepkimelerinin incelenmesi,

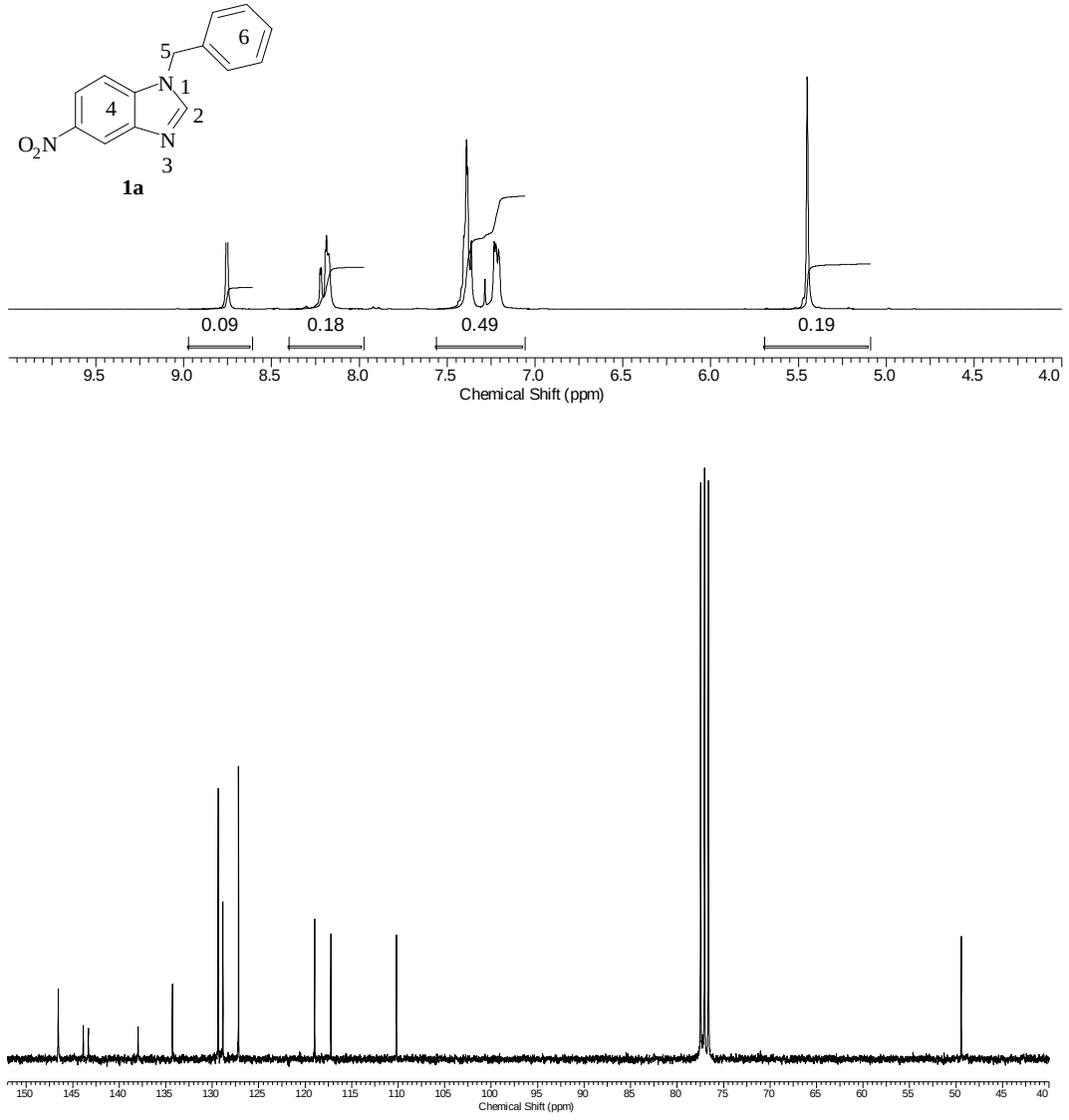
### 3.1. 5-Nitrobenzimidazol Ligantlarının Sentezi

5-Nitrobenzimidazol etilalkol içerisinde KOH ile etkileştirildikten sonra farklı aril halojenürler eklenerek *N*-Süstitüe benzimidazol ligantları (**1a-o**) sentezlendi (Şema 3.2).



**Şema 3.2** Sentezlenen 5-nitrobenzimidazol ligantları

Sentezlenen benzimidazol ligantlarına ait <sup>1</sup>H ve <sup>13</sup>C NMR spektrumları Şekil 3.1-3.15’de, bu spektrumlardan elde edilen bilgilere göre yorumlanan NMR verileri Çizelge 3.1-3.15’de verilmiştir.



**Şekil 3.1** 1a Bileşiğine ait  $^1\text{H}$  ve  $^{13}\text{C}$  NMR spektrumları

**Çizelge 3.1** 1a Bileşiğine ait  $^1\text{H}$  ve  $^{13}\text{C}$  NMR verileri

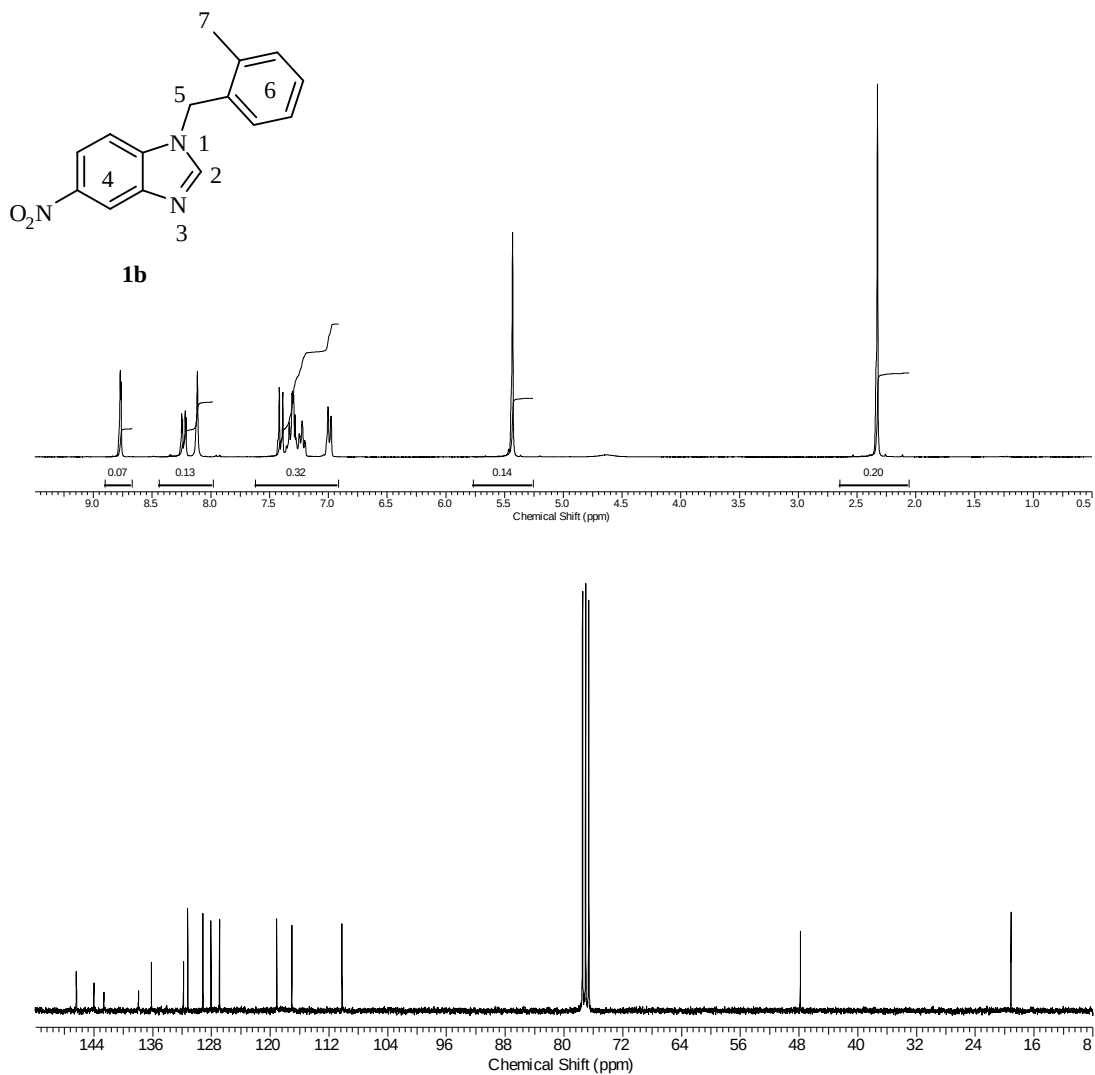
| Konum | $^1\text{H}$ NMR ( $\delta$ ppm) | $^{13}\text{C}$ NMR ( $\delta$ ppm)                                 | $J$ (Hz) |
|-------|----------------------------------|---------------------------------------------------------------------|----------|
| 2     | 8.76 (s, 1H)                     | 146.6                                                               | -        |
| 4,6   | 8.22-7.21 (m, 8H)                | 110.1, 117.2, 118.9,<br>127.2, 128.8, 129.3,<br>134.3, 137.9, 143.6 | -        |
| 5     | 5.46 (s, 2H)                     | 49.4                                                                | -        |

**1a** Bileşiğinin  $^1\text{H}$ -NMR spektrumu incelendiğinde (Şekil 3.1), benzimidazol halkasının 2-konumundaki NCHN hidrojeni  $\delta = 8.76$  ppm'de singlet sinyal vermektedir.  $\text{NC}_6\text{H}_3\text{N}$  ve  $\text{NCH}_2\text{C}_6\text{H}_5$  gruplarına ait aromatik hidrojenler  $\delta = 8.22$ - $7.21$  ppm'de multiplet sinyal vermektedir.  $\text{NCH}_2\text{C}_6\text{H}_5$  grubuna ait benzilik hidrojenler  $\delta = 5.46$  ppm'de singlet sinyal vermektedir.

**1a** Bileşiğinin  $^{13}\text{C}$ -NMR spektrumu incelendiğinde (Şekil 3.1), benzimidazol halkasının 2-konumundaki NCHN karbonu  $\delta = 146.6$  ppm'de sinyal vermektedir.  $\text{NC}_6\text{H}_3\text{N}$  ve  $\text{NCH}_2\text{C}_6\text{H}_5$  aromatik karbonlarına ait sinyaller  $\delta = 110.1, 117.2, 118.9, 127.2, 128.8, 129.3, 134.3, 137.9, 143.6$  ppm'de görülmektedir.  $\text{NCH}_2\text{C}_6\text{H}_5$  benzilik karbonuna ait sinyal ise  $\delta = 49.4$  ppm'de görülmektedir. Bulunan sonuçlar literatür ile uyumludur [88].

**1b** Bileşiğinin  $^1\text{H}$ -NMR spektrumu incelendiğinde (Şekil 3.2) benzimidazol halkasının 2-konumundaki NCHN hidrojeni  $\delta = 8.77$  ppm'de singlet sinyal vermektedir.  $\text{NC}_6\text{H}_3\text{N}$  ve  $\text{NCH}_2\text{C}_6\text{H}_4(\text{CH}_3)-2$  gruplarına ait aromatik hidrojenler  $\delta = 8.25$ - $6.98$  ppm'de multiplet sinyal vermektedir.  $\text{NCH}_2\text{C}_6\text{H}_4(\text{CH}_3)-2$  grubuna ait benzilik hidrojenler  $\delta = 5.45$  ppm'de singlet sinyal vermektedir.  $\text{NCH}_2\text{C}_6\text{H}_4(\text{CH}_3)-2$  grubuna ait metil hidrojenleri ise  $\delta = 2.32$  ppm'de singlet sinyal olarak görülmektedir.

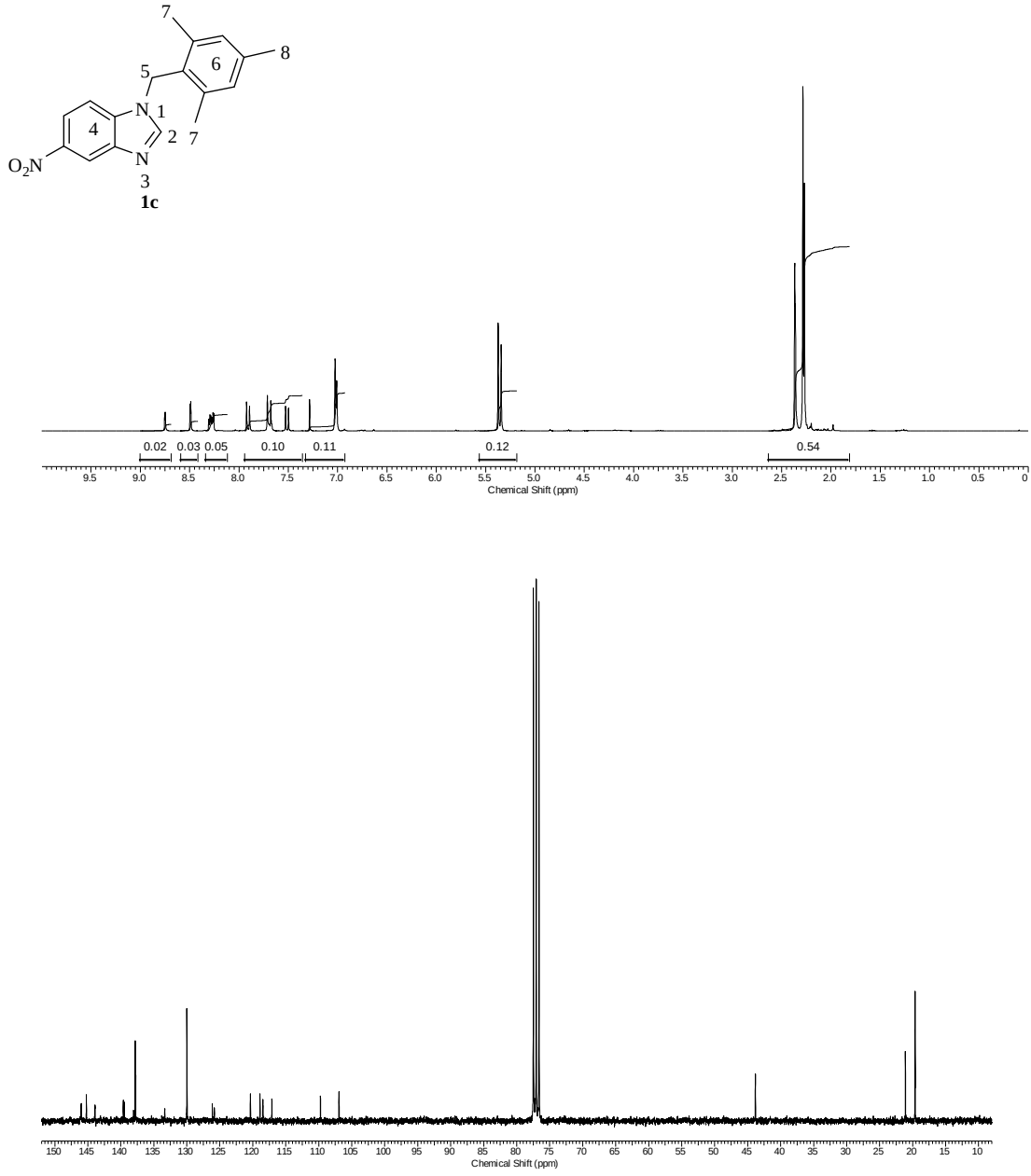
**1b** Bileşiğinin  $^{13}\text{C}$ -NMR spektrumu incelendiğinde (Şekil 3.2), benzimidazol halkasının 2 konumundaki NCHN karbonu  $\delta = 146.4$  ppm'de sinyal vermektedir.  $\text{NC}_6\text{H}_3\text{N}$  ve  $\text{NCH}_2\text{C}_6\text{H}_4(\text{CH}_3)-2$  aromatik karbonlarına ait sinyaller  $\delta = 110.2, 117.1, 119.1, 127.0, 128.1, 129.2, 131.2, 136.1, 137.9, 142.6, 144.0$  ppm'de görülmektedir.  $\text{NCH}_2\text{C}_6\text{H}_4(\text{CH}_3)-2$  benzilik karbonuna ait sinyal ise  $\delta = 47.8$  ppm'de görülmektedir.  $\text{NCH}_2\text{C}_6\text{H}_4(\text{CH}_3)-2$  grubundaki metil karbonuna ait sinyal ise  $\delta = 19.2$  ppm'de görülmektedir.



Şekil 3.2 1b Bileşiğine ait  $^1\text{H}$  ve  $^{13}\text{C}$  NMR spektrumları

Çizelge 3.2 1b Bileşiğine ait  $^1\text{H}$  ve  $^{13}\text{C}$  NMR verileri

| Konum | $^1\text{H}$ NMR ( $\delta$ ppm) | $^{13}\text{C}$ NMR ( $\delta$ ppm)                                         | $J$ (Hz) |
|-------|----------------------------------|-----------------------------------------------------------------------------|----------|
| 2     | 8.77 (s, 1H)                     | 146,4                                                                       | -        |
| 4,6   | 8.25 ve 6.98 (m, 7H)             | 110.2, 117.1, 119.1, 127.0, 128.1, 129.2, 131.2, 136.1, 137.9, 142.6, 144.0 | -        |
| 5     | 5.45 (s, 2H)                     | 47.8                                                                        | -        |
| 7     | 2.32 (s, 3H)                     | 19.2                                                                        | -        |



**Şekil 3.3** 1c Bileşiğine ait <sup>1</sup>H ve <sup>13</sup>C NMR spektrumları

**Çizelge 3.3** 1c Bileşiğine ait <sup>1</sup>H ve <sup>13</sup>C NMR verileri

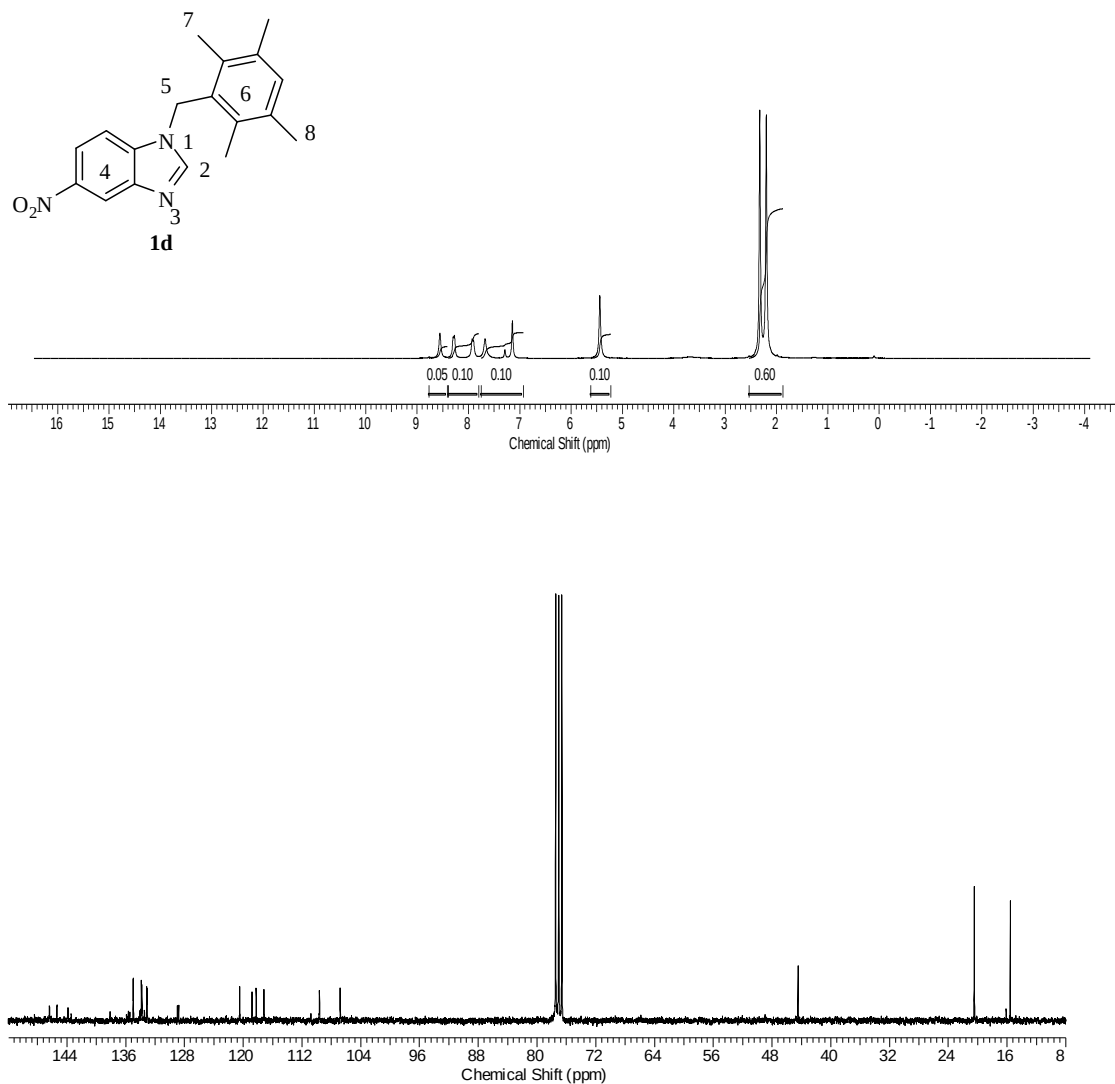
| Konum | <sup>1</sup> H NMR (δ ppm) | <sup>13</sup> C NMR (δ ppm)                                          | J (Hz) |
|-------|----------------------------|----------------------------------------------------------------------|--------|
| 2     | 8.47 (s, 1H)               | 146.01                                                               | -      |
| 4,6   | 8.26 ve 7.01 (m, 5H)       | 109.8, 117.1, 118.8, 120.0, 126.1, 129.6, 133.3, 137.8, 139.5, 145.2 | -      |
| 5     | 5.34 (s, 2H)               | 43.8                                                                 | -      |
| 7,8   | 2.26 ve 2.36 (s, 9H)       | 21.1, 19.6                                                           | -      |

**1c** Bileşiğinin  $^1\text{H}$ -NMR spektrumu incelendiğinde (Şekil 3.3), benzimidazol halkasının 2-konumundaki NCHN hidrojeni  $\delta = 8.47$  ppm'de singlet sinyal vermektedir.  $\text{NC}_6\text{H}_3\text{N}$  ve  $\text{NCH}_2\text{C}_6\text{H}_2(\text{CH}_3)_{3-2,4,6}$  aromatik halkadaki hidrojenlere ait sinyaller  $\delta = 8.26-7.01$  ppm aralığında multipler olarak gözlenmektedir. İzodiren grubuna ait  $\text{NCH}_2\text{C}_6\text{H}_2(\text{CH}_3)_{3-2,4,6}$  metil hidrojenleri  $\delta = 2.26$  ve  $2.36$  ppm'de ve benzilik  $\text{NCH}_2\text{C}_6\text{H}_2(\text{CH}_3)_{3-2,4,6}$  hidrojenleri  $\delta = 5.34$  ppm'de singlet sinyal vermektedir.

**1c** Bileşiğinin  $^{13}\text{C}$ -NMR spektrumu incelendiğinde (Şekil 3.3), benzimidazol halkasının 2-konumundaki NCHN karbonu  $\delta = 146.01$  ppm'de;  $\text{NC}_6\text{H}_3\text{N}$  ve  $\text{NCH}_2\text{C}_6\text{H}_2(\text{CH}_3)_{3-2,4,6}$  aromatik karbonlarına ait sinyaller  $\delta = 109.8, 117.1, 118.8, 120.0, 126.1, 129.6, 133.3, 137.8, 139.5, 145.2$  ppm'de görülmektedir.  $\text{NCH}_2\text{C}_6\text{H}_2(\text{CH}_3)_{3-2,4,6}$  grubundaki benzilik karbonuna ait sinyal  $\delta = 43.8$  ppm'de görülmektedir.  $\text{NCH}_2\text{C}_6\text{H}_2(\text{CH}_3)_{3-2,4,6}$  metil karbonlarına ait sinyaller ise  $\delta = 21.1$  ve  $19.6$  ppm'de görülmektedir. Bulunan sonuçlar literatür ile uyumludur [89].

**1d** Bileşiğinin  $^1\text{H}$ -NMR spektrumu incelendiğinde (Şekil 3.4), benzimidazol halkasının 2-konumundaki NCHN hidrojeni  $\delta = 8.76$  ppm'de singlet sinyal vermektedir.  $\text{NC}_6\text{H}_3\text{N}$  ve  $\text{NCH}_2\text{C}_6\text{H}(\text{CH}_3)_{4-2,3,5,6}$  grubuna ait aromatik hidrojenler  $\delta = 8.56$  ppm ve  $\delta = 7.15$  ppm'de multipler olarak sinyal verirken,  $\text{NCH}_2\text{C}_6(\text{CH}_3)_{4-2,3,5,6}$  grubuna ait benzilik hidrojenleri  $\delta = 5.44$  ppm'de singlet sinyal vermektedir.  $\text{NCH}_2\text{C}_6\text{H}(\text{CH}_3)_{4-2,3,5,6}$  grubundaki metil hidrojenleri  $\delta = 2.33-2.20$  ppm'de singlet olarak sinyal vermektedir.

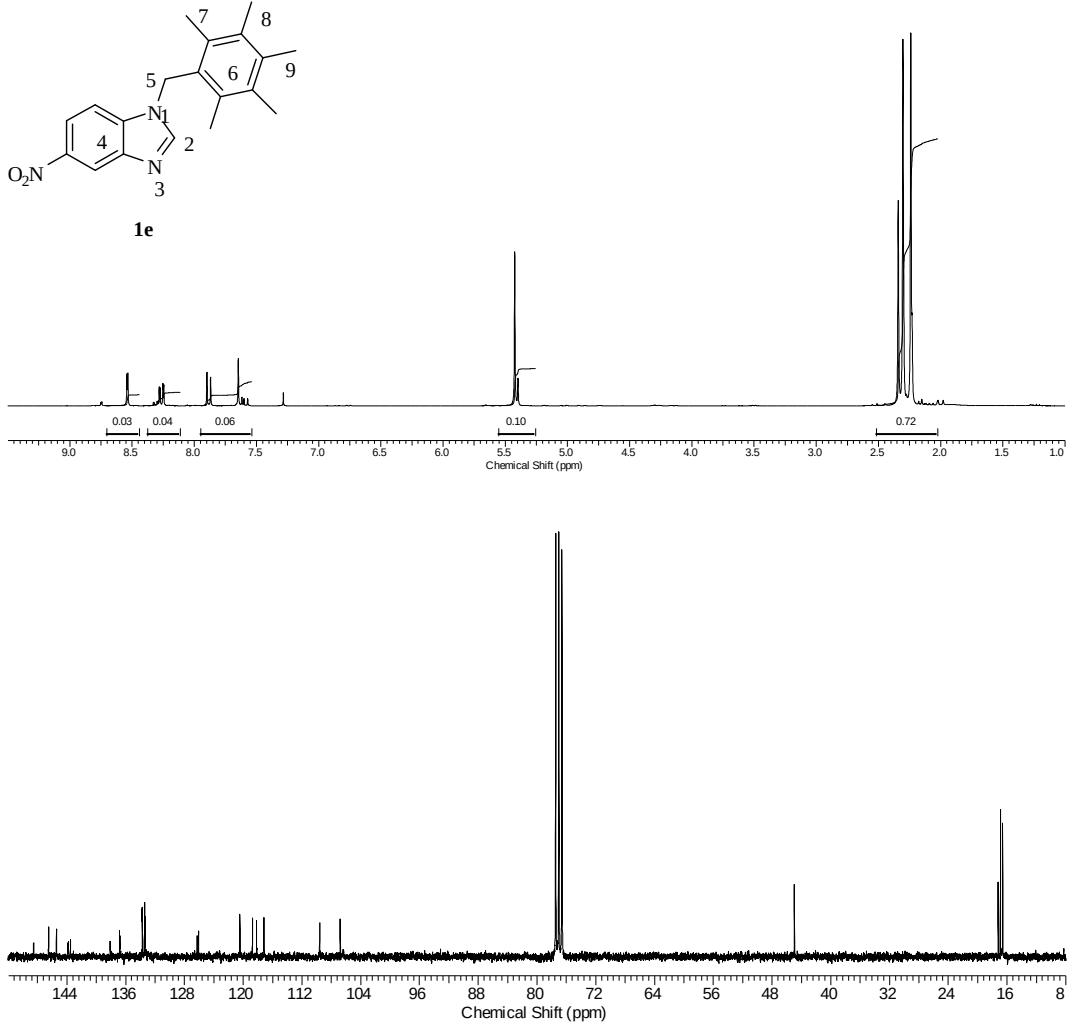
**1d** Bileşiğinin  $^{13}\text{C}$ -NMR spektrumu incelendiğinde (Şekil 3.4), benzimidazol halkasının 2-konumundaki NCHN karbonu  $\delta = 146.8$  ppm'de sinyal vermektedir.  $\text{NC}_6\text{H}_3\text{N}$  ve  $\text{NCH}_2\text{C}_6\text{H}(\text{CH}_3)_{4-2,3,5,6}$  grubuna ait aromatik karbonlar  $\delta = 111.20, 115.73, 118.08, 130.43, 132.05, 133.7, 138.40$  ve  $142.65$  ppm'de sinyal vermektedir.  $\text{NCH}_2\text{C}_6\text{H}(\text{CH}_3)_{4-2,3,5,6}$  grubuna ait benzilik karbonu  $\delta = 44.01$  ppm'de görülmektedir.  $\text{NCH}_2\text{C}_6(\text{CH}_3)_{4-2,3,5,6}$  metil karbonlarına ait sinyaller ise  $\delta = 20.1$  ve  $15.4$  ppm'de görülmektedir. Bulunan sonuçlar literatür ile uyumludur [61,83,89].



Şekil 3.4 1d Bileşiğine ait  $^1\text{H}$  ve  $^{13}\text{C}$  NMR spektrumları.

Çizelge 3.4 1d Bileşiğine ait  $^1\text{H}$  ve  $^{13}\text{C}$  NMR verileri

| Konum | $^1\text{H}$ NMR ( $\delta$ ppm) | $^{13}\text{C}$ NMR ( $\delta$ ppm)                           | $J.$ (Hz) |
|-------|----------------------------------|---------------------------------------------------------------|-----------|
| 2     | 8.76 (s,1H)                      | 146,8                                                         | -         |
| 4,6   | 8.56 ve 7.15 (m, 4H)             | 111.20, 115.73, 118.08, 130.43, 132.05, 133.7, 138.40, 142.65 | -         |
| 5     | 5.44 (s, 2H)                     | 44.01                                                         | -         |
| 7,8   | 2.33 ve 2.20 (s, 12H)            | 20.01, 15.04                                                  | -         |



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

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

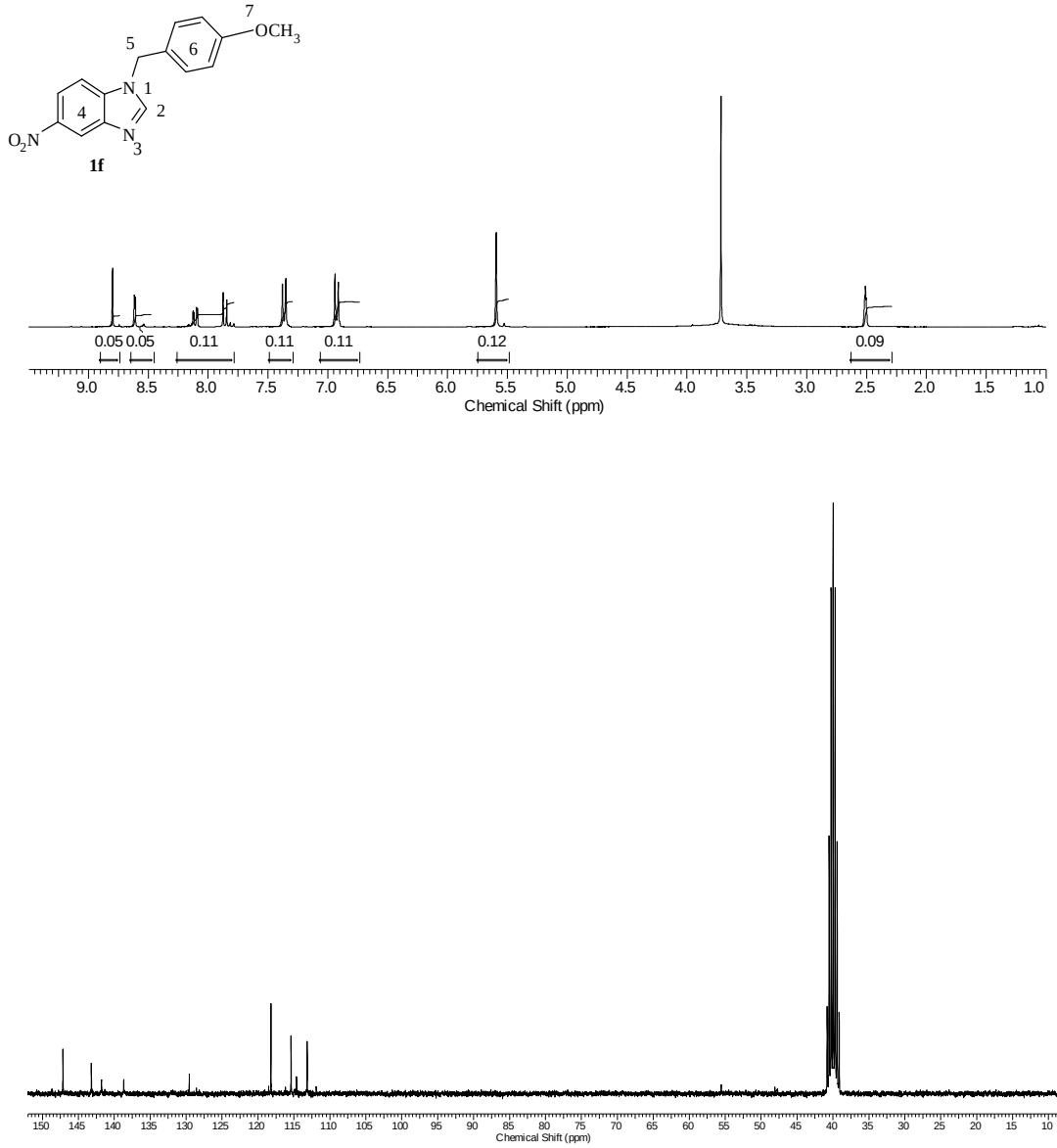
| Konum | $^1\text{H}$ NMR ( $\delta$ ppm) | $^{13}\text{C}$ NMR ( $\delta$ ppm)                                 | $J$ (Hz) |
|-------|----------------------------------|---------------------------------------------------------------------|----------|
| 2     | 8.54 (s, 1H)                     | 148.0                                                               | -        |
| 4,6   | 8.33 ve 7.28 (m, 3H)             | 111.10, 117.75, 119.70,<br>125.50, 133.60, 137.5,<br>142.33, 144.60 | -        |
| 5     | 5.41 (s, 2H)                     | 46.10                                                               | -        |
| 7,8,9 | 2.32, 2.26, 2.20 (s, 15H)        | 17.30, 16.93, 16.77                                                 | -        |

**1e** Bileşiğinin  $^1\text{H}$ -NMR spektrumu incelendiğinde (Şekil 3.5), benzimidazolün 2-konumundaki NCHN hidrojeni  $\delta = 8.54$  ppm’de singlet sinyal vermektedir.  $\text{NC}_6\text{H}_3\text{N}$  ve  $\text{NCH}_2\text{C}_6\text{H}(\text{CH}_3)_{5-2,3,4,5,6}$  grubuna ait aromatik hidrojenler  $\delta = 8.33$  ppm ve  $\delta = 7.28$  ppm’de multipler olarak sinyal verirken,  $\text{NCH}_2\text{C}_6(\text{CH}_3)_{5-2,3,4,5,6}$  grubuna ait benzilik hidrojenleri  $\delta = 5.41$  ppm’de singlet sinyal vermektedir.  $\text{NCH}_2\text{C}_6\text{H}(\text{CH}_3)_{5-2,3,4,5,6}$  grubundaki metil hidrojenleri  $\delta = 2.32$ ,  $2.26$  ve  $2.20$  ppm’de singlet olarak sinyal vermektedir.

**1e** Bileşiğinin  $^{13}\text{C}$ -NMR spektrumu incelendiğinde (Şekil 3.5), benzimidazol halkasının 2-konumundaki NCHN karbonu  $\delta = 148.0$  ppm’de sinyal vermektedir.  $\text{NC}_6\text{H}_3\text{N}$  ve  $\text{NCH}_2\text{C}_6\text{H}(\text{CH}_3)_{5-2,3,4,5,6}$  grubuna ait aromatik karbonlar  $\delta = 111.10$ ,  $117.75$ ,  $119.70$ ,  $125.50$ ,  $133.60$ ,  $137.5$ ,  $142.33$  ve  $144.60$  ppm’de sinyal vermektedir.  $\text{NCH}_2\text{C}_6\text{H}(\text{CH}_3)_{5-2,3,4,5,6}$  grubuna ait benzilik karbonu  $\delta = 46.10$  ppm’de görülmektedir.  $\text{NCH}_2\text{C}_6(\text{CH}_3)_{5-2,3,4,5,6}$  metil karbonlarına ait sinyaller ise  $\delta = 17.30$ ,  $16.93$  ve  $16.77$  ppm’de görülmektedir.

**1f** Bileşiğinin  $^1\text{H}$ -NMR spektrumu incelendiğinde (Şekil 3.6), benzimidazol halkasının 2-konumundaki NCHN hidrojeni  $\delta = 8.79$  ppm’de singlet sinyal vermektedir.  $\text{NC}_6\text{H}_3\text{N}$  ve  $\text{NCH}_2\text{C}_6\text{H}_4(\text{OCH}_3)_4$  aromatik halkaya ait sinyaller  $\delta = 8.61$  ve  $6.90$  ppm’de multipler olarak görülmektedir.  $\text{NCH}_2\text{C}_6\text{H}_4(\text{OCH}_3)_4$  grubuna ait benzilik hidrojenleri  $\delta = 5.60$  ppm’de singlet sinyal vermektedir.  $\text{NCH}_2\text{C}_6\text{H}_4(\text{OCH}_3)_4$  grubundaki *p*-metoksi hidrojenleri  $\delta = 3.71$  ppm’de singlet olarak sinyal vermektedir.

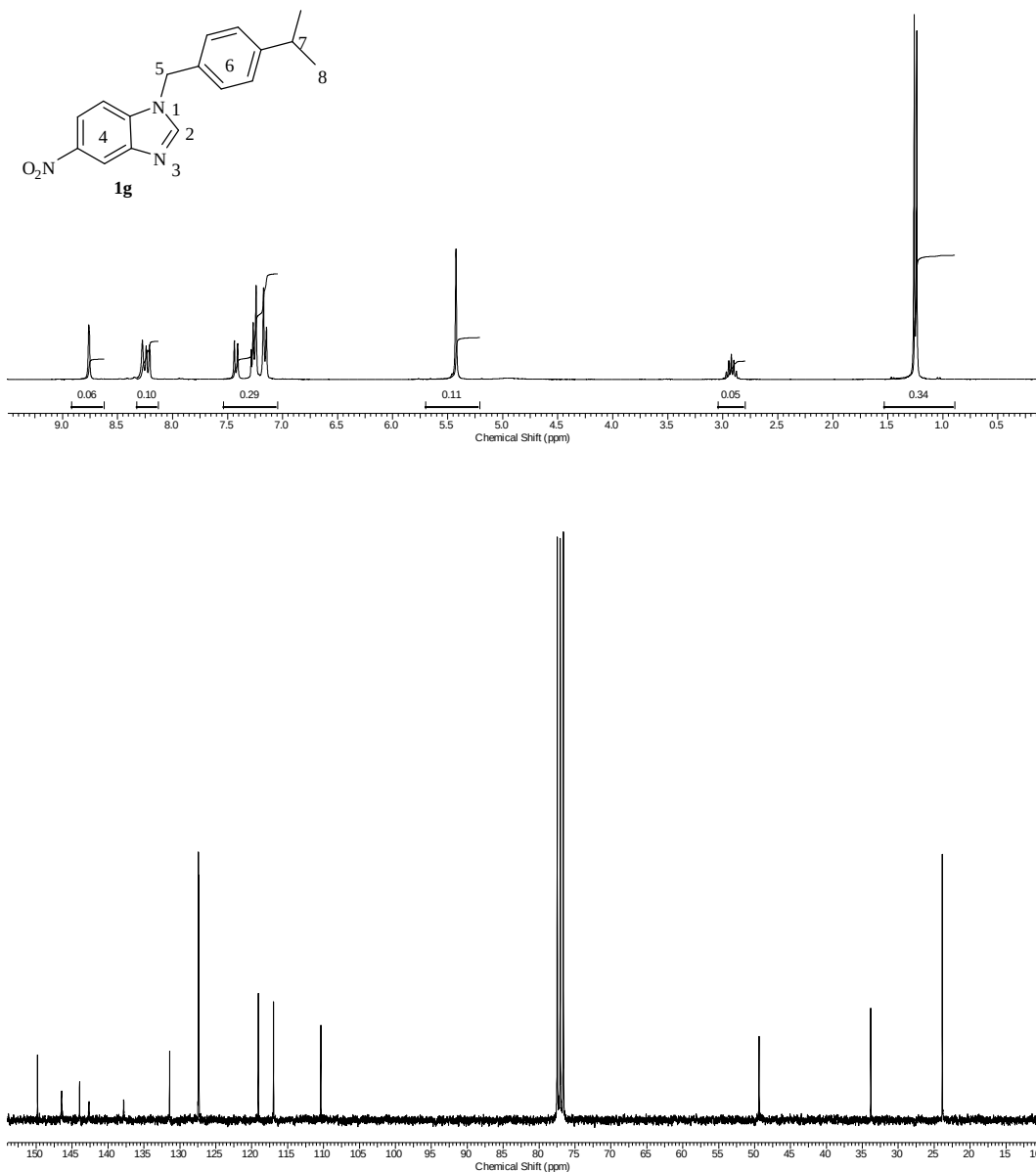
**1f** Bileşiğinin  $^{13}\text{C}$ -NMR spektrumu incelendiğinde (Şekil 3.6), benzimidazolün 2-konumundaki NCHN karbonu  $\delta = 160.18$  ppm’de sinyal vermektedir.  $\text{NC}_6\text{H}_3\text{N}$  ve  $\text{NCH}_2\text{C}_6\text{H}_4(\text{OCH}_3)_4$  aromatik halkada farklı kimyasal çevreden etkilenen karbon atomlarına ait sinyaller  $\delta = 110.2$ ,  $113.6$ ,  $119.0$ ,  $130.5$ ,  $135.7$ ,  $144.4$ ,  $146.6$  ppm’de gözlenmektedir.  $\text{CH}_2\text{C}_6\text{H}_4(\text{OCH}_3)_4$  benzilik karbonun sinyali  $\delta = 55.32$  ppm’de görülmektedir.  $\text{NCH}_2\text{C}_6\text{H}_4(\text{OCH}_3)_4$  grubundaki metoksi karbona ait sinyal  $\delta = 49.31$  ppm’de görülmektedir.



Şekil 3.6 1f Bileşiğine ait  $^1\text{H}$  ve  $^{13}\text{C}$  NMR spektrumları

Çizelge 3.6 1f Bileşiğine ait  $^1\text{H}$  ve  $^{13}\text{C}$  NMR veriler

| Konum | $^1\text{H}$ NMR ( $\delta$ ppm) | $^{13}\text{C}$ NMR ( $\delta$ ppm)                | $J$ (Hz) |
|-------|----------------------------------|----------------------------------------------------|----------|
| 2     | 8.79 (s, 1H)                     | 160.18                                             | -        |
| 4,6   | 8.61 ve 6.90 (m, 7H)             | 110.2, 113.6, 119.0, 130.5,<br>135.7, 144.4, 146.6 | -        |
| 5     | 5.60 (s, 2H)                     | 55.32                                              | -        |
| 7     | 3.71 (s, 3H)                     | 49.31                                              | -        |



**Şekil 3.7 1g Bileşiğine ait  $^1\text{H}$  ve  $^{13}\text{C}$  NMR spektrumları**

**Çizelge 3.7 1g Bileşiğine ait  $^1\text{H}$  ve  $^{13}\text{C}$  NMR verileri**

| Konum | $^1\text{H}$ NMR ( $\delta$ ppm) | $^{13}\text{C}$ NMR ( $\delta$ ppm)                                   | $J$ (Hz) |
|-------|----------------------------------|-----------------------------------------------------------------------|----------|
| 2     | 8.76 (s, 1H)                     | 149.8                                                                 | -        |
| 4,6   | 8.34 ve 7.16 (m, 7H)             | 110.40, 116.97, 119.1,<br>127.4, 131.4, 137.8,<br>142.6, 143.9, 146.5 | -        |
| 5     | 5.44 (s, 2H)                     | 49.3                                                                  | -        |
| 7     | 2.92 (h, 1H)                     | 33.8                                                                  | 6.9      |
| 8     | 1.20 ve 1.25 (d, 6H)             | 23.8                                                                  | 6.6      |

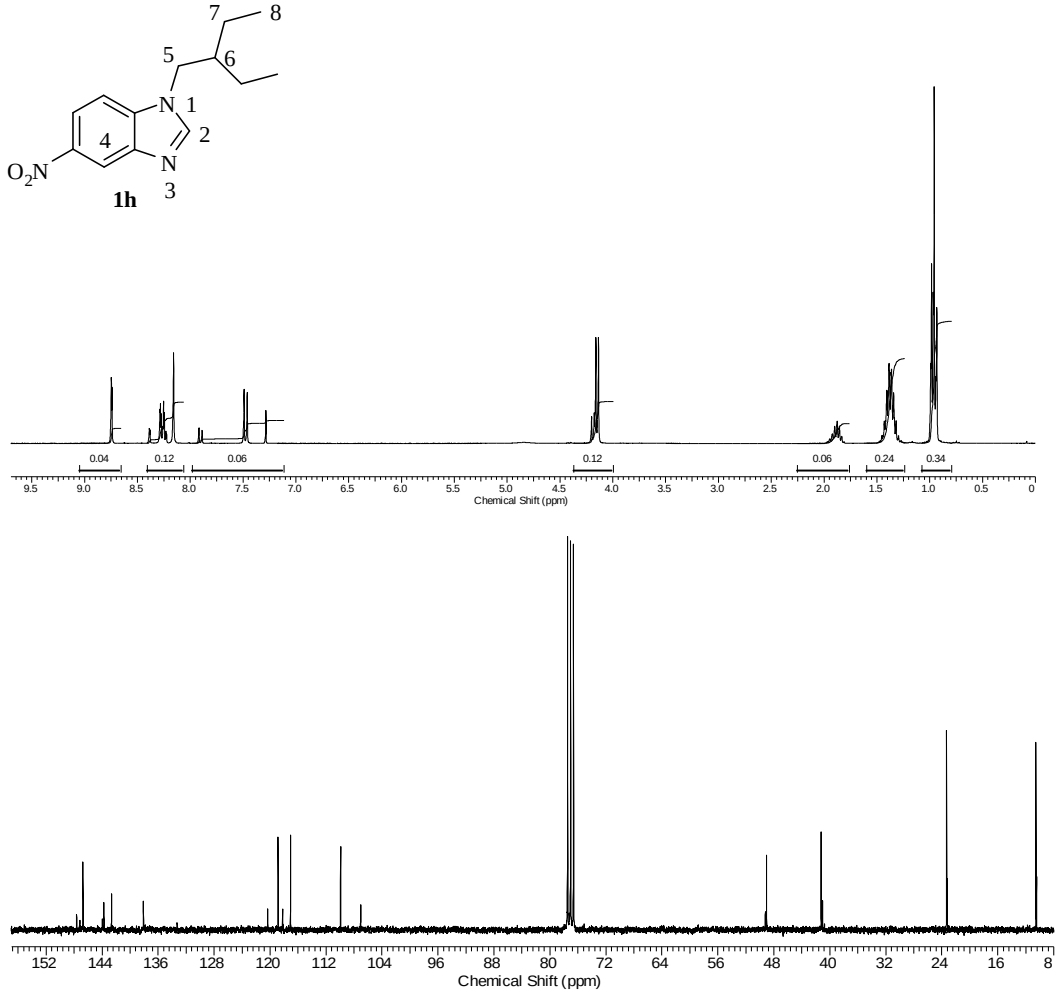
**1g** Bileşiğinin  $^1\text{H}$ -NMR spektrumu incelendiğinde (Şekil 3.7), benzimidazolün 2-konumundaki  $\text{NCHN}$  hidrojeni  $\delta = 8.76$  ppm’de singlet sinyal vermektedir.  $\text{NC}_6\text{H}_3\text{N}$  ve  $\text{NCH}_2\text{C}_6\text{H}_4\text{CH}(\text{CH}_3)_{2-4}$  aromatik hidrojenlerine ait sinyaller beklenildiği gibi  $\delta = 8.34$  ve  $7.16$  ppm’de multipler sinyal vermektedir.  $\text{NCH}_2\text{C}_6\text{H}_4\text{CH}(\text{CH}_3)_{2-4}$  grubundaki benzik hidrojenlerine ait sinyaller  $\delta = 5.44$  ppm’de singlet olarak görülmektedir.  $\text{NCH}_2\text{C}_6\text{H}_4\text{CH}(\text{CH}_3)_{2-4}$  grubuna ait metil hidrojenleri ise  $\delta = 1.20$ - $1.25$  ppm’de dublet ( $J = 6.6$  Hz) sinyal olarak görülmektedir.  $\text{NCH}_2\text{C}_6\text{H}_4\text{CH}(\text{CH}_3)_{2-4}$  grubundaki  $\text{CH}$  hidrojeni  $\delta = 2.92$  ppm’de heptet ( $J = 6.9$  Hz) olarak sinyal vermektedir.

**1g** Bileşiğinin  $^{13}\text{C}$ -NMR spektrumu incelendiğinde (Şekil 3.7), benzimidazolün 2-konumundaki  $\text{NCHN}$  karbonu  $\delta = 149.8$  ppm’de;  $\text{NCH}_2\text{C}_6\text{H}_4\text{CH}(\text{CH}_3)_{2-4}$  grubundaki benzik karbonuna ait sinyal  $\delta = 49.3$  ppm’de görülmektedir.  $\text{NC}_6\text{H}_3\text{N}$  ve  $\text{NCH}_2\text{C}_6\text{H}_4\text{CH}(\text{CH}_3)_{2-4}$  aromatik halkadaki karbon atomlarına ait sinyaller  $\delta = 110.40, 116.97, 119.1, 127.4, 131.4, 137.8, 142.6, 143.9,$  ve  $146.5$  ppm’de görülmektedir.  $\text{NCH}_2\text{C}_6\text{H}_4\text{CH}(\text{CH}_3)_{2-4}$  grubundaki metil karbonuna ait sinyal ise  $\delta = 23.8$  ppm’de görülmektedir.  $\text{NCH}_2\text{C}_6\text{H}_4\text{CH}(\text{CH}_3)_{2-4}$  grubundaki  $\text{CH}$  karbonu  $\delta = 33.8$  ppm’de sinyal vermektedir. Bulunan sonuçlar literatür ile uyumludur [88,90].

**1h** Bileşiğinin  $^1\text{H}$ -NMR spektrumu incelendiğinde (Şekil 3.8), benzimidazolün 2-konumundaki  $\text{NCHN}$  hidrojeni  $\delta = 8.75$  ppm’de singlet sinyal vermektedir.  $\text{NC}_6\text{H}_3\text{N}$  benzimidazol halkasındaki aromatik hidrojenler  $\delta = 8.38$ - $7.46$  ppm’de multipler sinyal vermektedir.  $\text{NCH}_2\text{CH}(\text{CH}_2\text{CH}_3)_2$  grubundaki benzik hidrojenlerine ait sinyaller  $\delta = 4.17$  ppm’de ( $J = 7.4$  Hz) dublet sinyal vermektedir.  $\text{NCH}_2\text{CH}(\text{CH}_2\text{CH}_3)_2$  grubundaki  $\text{CH}$  hidrojeni  $\delta = 1.89$  ppm’de multipler ( $J = 6.4$  Hz) sinyal vermektedir.  $\text{NCH}_2\text{CH}(\text{CH}_2\text{CH}_3)_2$  grubuna ait  $\text{CH}_2$  hidrojenleri beklenildiği gibi  $\delta = 1.37$  ppm’de multipler ( $J = 5.7$  Hz) olarak gözlenmektedir.  $\text{NCH}_2\text{CH}(\text{CH}_2\text{CH}_3)_2$  grubuna ait metil  $\delta = 0.96$  ppm’de triplet ( $J = 2.6$  Hz) olarak sinyal vermektedir.

**1h** Bileşiğinin  $^{13}\text{C}$ -NMR spektrumu incelendiğinde (Şekil 3.8), benzimidazolün 2-konumundaki  $\text{NCHN}$  karbonu  $\delta = 147.4$  ppm’de;  $\text{NC}_6\text{H}_3\text{N}$  grubundaki aromatik karbonları  $\delta = 109.9, 118.0, 119.6, 138.1, 143.8, 146.7$  ppm’de görülmektedir.  $\text{NCH}_2\text{CH}(\text{CH}_2\text{CH}_3)_2$  grubundaki metilen karbonuna ait sinyal ise  $\delta = 49.10$  ppm’de görülmektedir.  $\text{NCH}_2\text{CH}(\text{CH}_2\text{CH}_3)_2$  grubundaki  $\text{CH}$  karbonu  $\delta = 41.2$  ppm’de sinyal vermektedir.  $\text{NCH}_2\text{CH}(\text{CH}_2\text{CH}_3)_2$  grubundaki  $\text{CH}_2$  karbonları  $\delta = 23.3$  ppm’de sinyal vermektedir.  $\text{NCH}_2\text{CH}(\text{CH}_2\text{CH}_3)_2$  grubuna ait metil karbonlarına ait

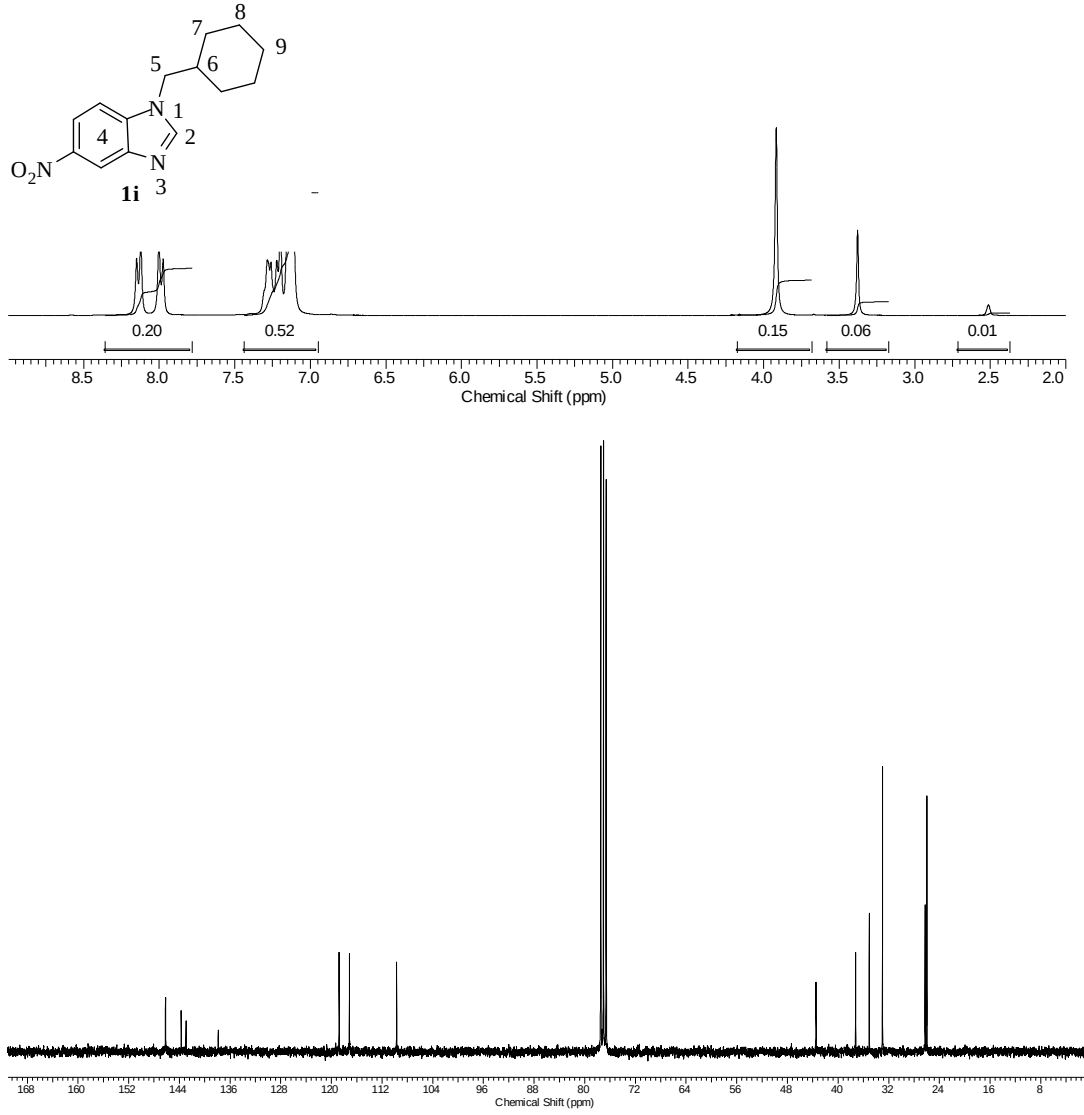
sinyaller ise  $\delta = 10.5$  ppm'de görülmektedir. Bulunan sonuçlar literatür ile uyumludur [62].



**Şekil 3.8** **1h** Bileşiğine ait  $^1\text{H}$  ve  $^{13}\text{C}$  NMR spektrumları

**Çizelge 3.8** **1h** Bileşiğine ait  $^1\text{H}$  ve  $^{13}\text{C}$  NMR verileri

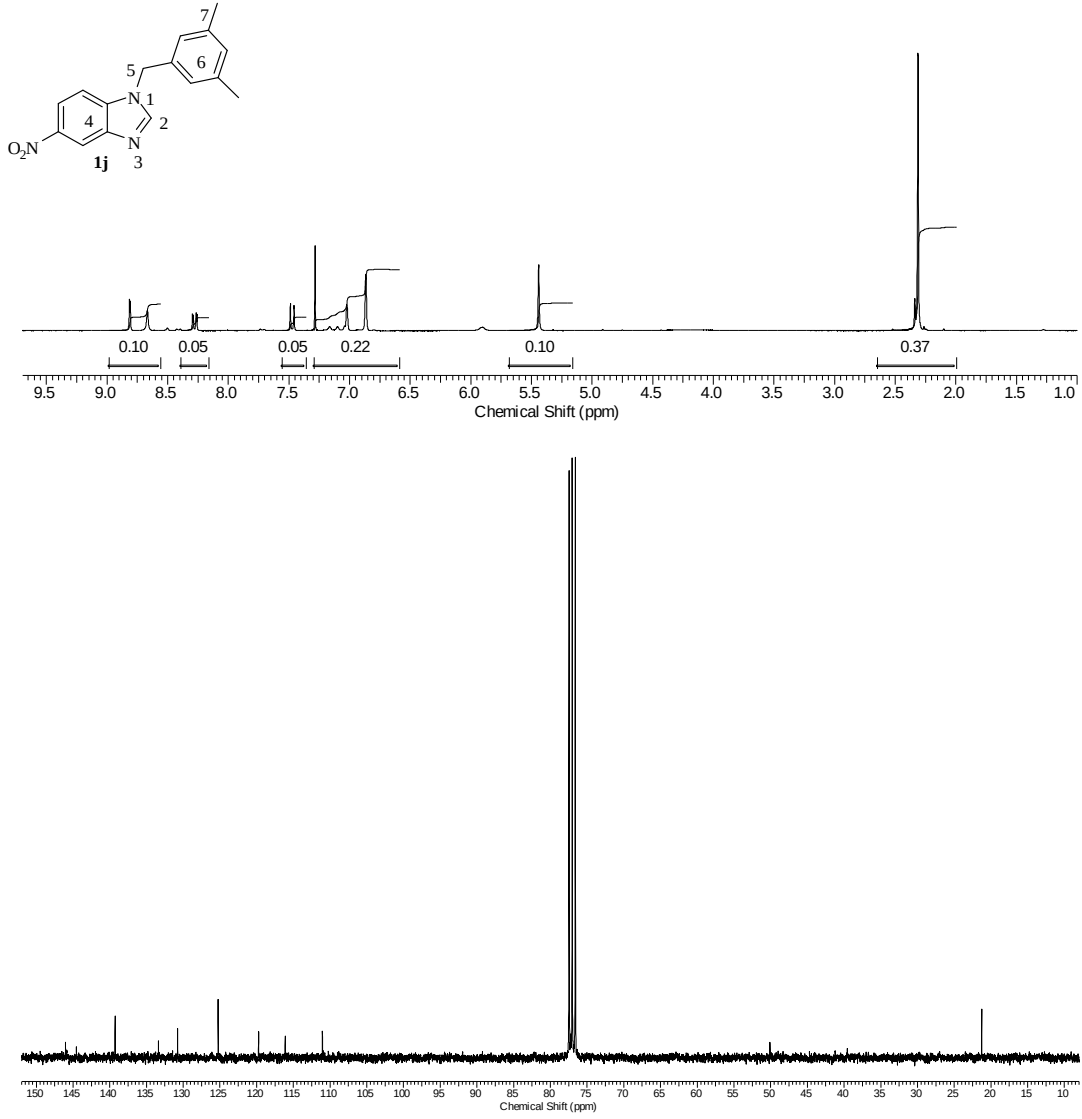
| Konum | $^1\text{H}$ NMR ( $\delta$ ppm) | $^{13}\text{C}$ NMR ( $\delta$ ppm)      | $J$ (Hz) |
|-------|----------------------------------|------------------------------------------|----------|
| 2     | 8.75 (s, 1H)                     | 147.4                                    | -        |
| 4     | 8.38 ve 7.46 (m, 3H)             | 109.9, 118.0, 119.6, 138.1, 143.8, 146.7 | -        |
| 5     | 4.17 (d, 2H)                     | 49.10                                    | 7.4      |
| 6     | 1.89 (m, 1H)                     | 41.2                                     | 6.4      |
| 7     | 1.37 (m, 4H)                     | 23.3                                     | 5.7      |
| 8     | 0.96 (m, 6H)                     | 10.5                                     | 2.6      |



Şekil 3.9 **1i** Bileşiğine ait  $^1\text{H}$  ve  $^{13}\text{C}$  NMR spektrumları

Çizelge 3.9 **1i** Bileşiğine ait  $^1\text{H}$  ve  $^{13}\text{C}$  NMR verileri

| Konum | $^1\text{H}$ NMR ( $\delta$ ppm) | $^{13}\text{C}$ NMR ( $\delta$ ppm)         | $J$ (Hz) |
|-------|----------------------------------|---------------------------------------------|----------|
| 2     | 8.74 (s, 1H)                     | 146.2                                       | -        |
| 4     | 8.30 ve 7.30 (m, 3H)             | 143.7, 142.9, 137.8,<br>118.7, 117.1, 109.7 | -        |
| 5     | 4.28 (d, 2H)                     | 43.5                                        | 7.5      |
| 6     | 1.84 (m, 2H)                     | 37.2                                        | 6.7      |
| 7-9   | 1.78 ve 0.97 (m, 10H)            | 26.12, 33.0, 35.0                           | 4.2      |



**Şekil 3.10** **1j** Bileşiğine ait  $^1\text{H}$  ve  $^{13}\text{C}$  NMR spektrumları

**Çizelge 3.10** **1j** Bileşiğine ait  $^1\text{H}$  ve  $^{13}\text{C}$  NMR verileri

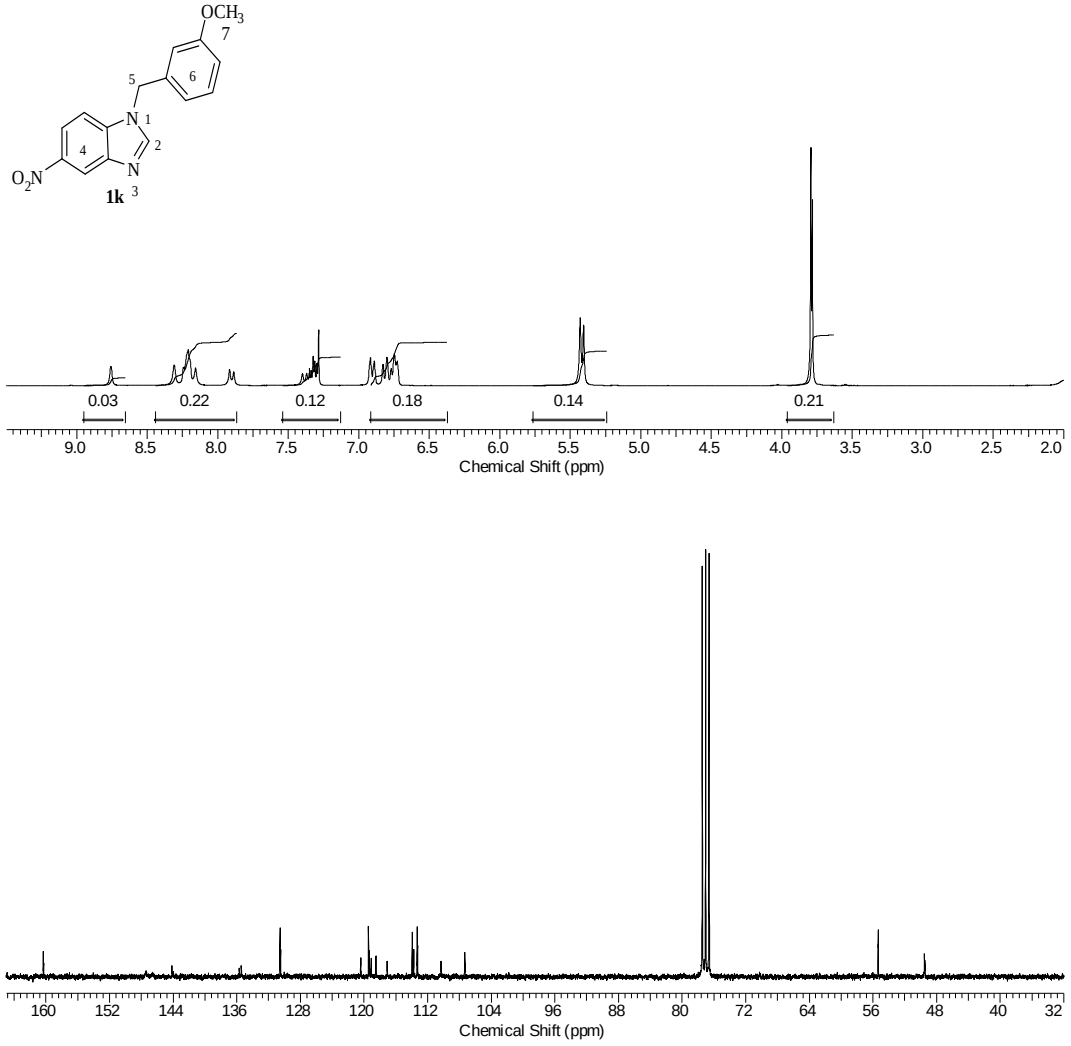
| Konum | $^1\text{H}$ NMR ( $\delta$ ppm) | $^{13}\text{C}$ NMR ( $\delta$ ppm)                          | $J$ (Hz) |
|-------|----------------------------------|--------------------------------------------------------------|----------|
| 2     | 8.81 (s, 1H)                     | 146.0                                                        | -        |
| 4,6   | 8.67 ve 6.87 (m, 6H)             | 111.0, 116.1, 119.7,<br>125.0, 130.7, 133.3,<br>139.3, 144.5 | -        |
| 5     | 5.44 (s, 2H)                     | 50.1                                                         | -        |
| 7     | 2.31 (s, 6H)                     | 21.3                                                         | -        |

**1i** Bileşiğinin  $^1\text{H}$ -NMR spektrumu incelendiğinde (Şekil 3.9), benzimidazol halkasının 2-konumundaki NCHN hidrojeni  $\delta = 8.74$  ppm'de singlet sinyal vermektedir.  $\text{NC}_6\text{H}_3\text{N}$  aromatik hidrojenleri  $\delta = 8.30\text{-}7.30$  ppm'de multipler sinyal vermektedir.  $\text{NCH}_2$ -sikloheksil gruplarına ait sinyallere bakıldığında;  $\text{CH}_2$  hidrojenleri  $\delta = 4.28$  ppm'de ( $J = 7.5$  Hz) dublet sinyal vermektedir.  $\text{CH}_2\text{C}_6\text{H}_{11}$  grubundaki CH hidrojeni  $\delta = 1.84$  ppm'de multipler ( $J = 6.7$  Hz) olarak görülmektedir.  $\text{CH}_2\text{C}_6\text{H}_{11}$  sikloheksil grubundaki hidrojenleri ise  $\delta = 1.78\text{-}0.97$  ppm'de multipler ( $J = 4.2$  Hz) sinyal vermektedir.

**1i** Bileşiğinin  $^{13}\text{C}$ -NMR spektrumu incelendiğinde (Şekil 3.9), benzimidazol halkasının 2-konumundaki NCHN karbonu  $\delta = 146.2$  ppm'de singlet sinyal vermektedir.  $\text{NC}_6\text{H}_3\text{N}$  grubuna ait aromatik karbonlar  $\delta = 143.7, 142.9, 137.8, 118.7, 117.1, 109.7$  ppm'de sinyal vermektedir.  $\text{NCH}_2$ -sikloheksil,  $\text{CH}_2$  karbonu  $\delta = 43.5$  ppm'de;  $\text{CH}_2\text{C}_6\text{H}_{11}$  karbonları  $\delta = 26.12, 33.0, 35.0$  ppm'de,  $\text{CHC}_6\text{H}_{11}$  grubuna ait  $\text{CH}_2$  karbonu ise  $\delta = 37.2$  ppm'de sinyal vermektedir.

**1j** Bileşiğinin  $^1\text{H}$ -NMR spektrumu incelendiğinde (Şekil 3.10), benzimidazolün 2-konumundaki NCHN hidrojeni  $\delta = 8.81$  ppm'de singlet sinyal vermektedir.  $\text{NC}_6\text{H}_3\text{N}$  ve  $\text{NCH}_2\text{C}_6\text{H}_3(\text{CH}_3)_{2-3,5}$  aromatik halkadaki hidrojenlere ait sinyaller  $\delta = 8.67\text{-}6.87$  ppm'de aralığında multipler olarak gözlenmektedir.  $\text{NCH}_2\text{C}_6\text{H}_3(\text{CH}_3)_{2-3,5}$  grubuna ait metil hidrojenleri  $\delta = 2.31$  ppm'de ve benzilik  $\text{NCH}_2\text{C}_6\text{H}_3(\text{CH}_3)_{3-3,5}$  hidrojenleri  $\delta = 5.44$  ppm'de singlet sinyal vermektedir.

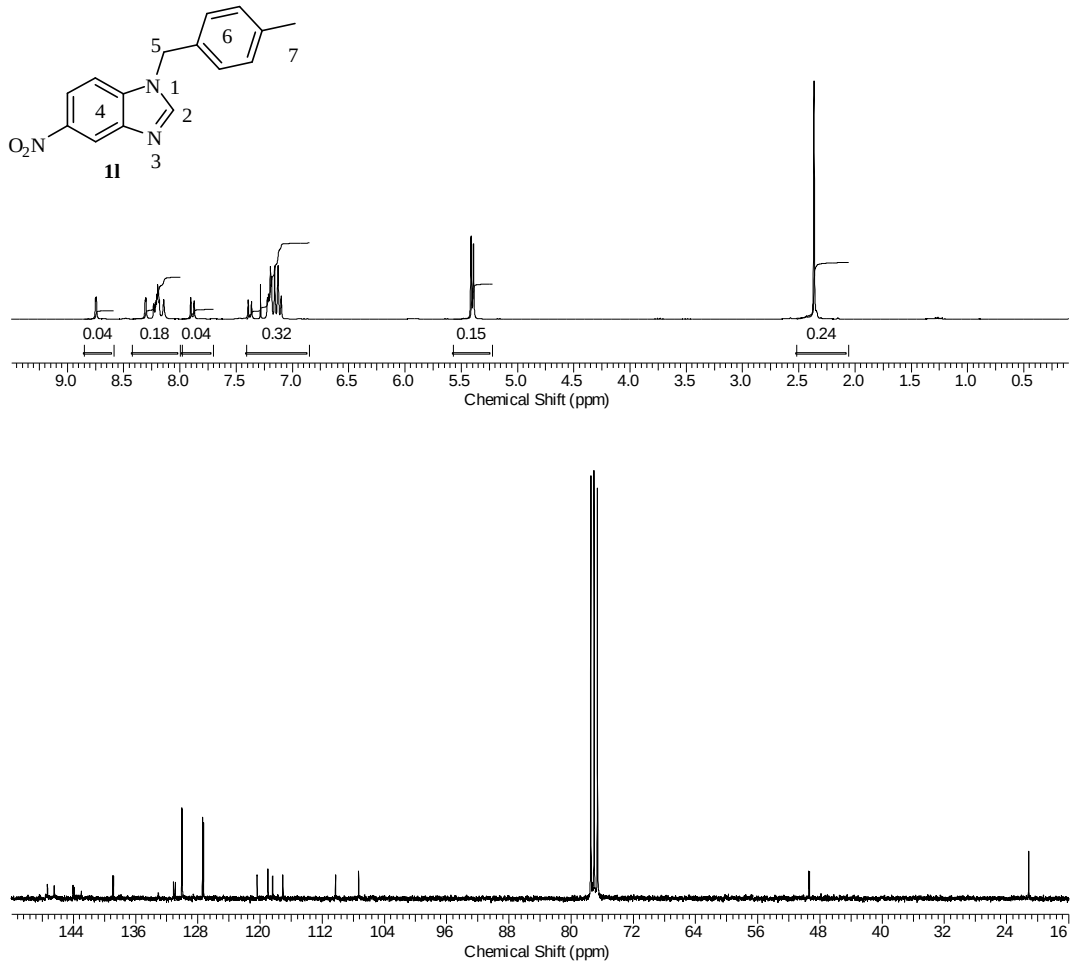
**1j** Bileşiğinin  $^{13}\text{C}$ -NMR spektrumu incelendiğinde (Şekil 3.10), benzimidazol halkasının 2-konumundaki NCHN karbonu  $\delta = 146.0$  ppm'de;  $\text{NC}_6\text{H}_3\text{N}$  ve  $\text{NCH}_2\text{C}_6\text{H}_3(\text{CH}_3)_{2-3,5}$  aromatik karbonlarına ait sinyaller  $\delta = 111.0, 116.1, 119.7, 125.0, 130.7, 133.3, 139.3, 144.5$  ppm'de görülmektedir.  $\text{NCH}_2\text{C}_6\text{H}_3(\text{CH}_3)_{2-3,5}$  grubundaki benzilik karbonuna ait sinyal  $\delta = 50.1$  ppm'de görülmektedir.  $\text{NCH}_2\text{C}_6\text{H}_3(\text{CH}_3)_{2-3,5}$  metil karbonlarına ait sinyaller ise  $\delta = 21.3$  ppm'de görülmektedir [82].



Şekil 3.11 **1k** Bileşiğine ait  $^1\text{H}$  ve  $^{13}\text{C}$  NMR spektrumları

Çizelge 3.11 **1k** Bileşiğine ait  $^1\text{H}$  ve  $^{13}\text{C}$  NMR verileri

| Konum | $^1\text{H}$ NMR ( $\delta$ ppm) | $^{13}\text{C}$ NMR ( $\delta$ ppm)                                 | $J$ (Hz) |
|-------|----------------------------------|---------------------------------------------------------------------|----------|
| 2     | 8.66 (s, 1H)                     | 160.2                                                               | -        |
| 4,6   | 8.21 ve 6.67 (m, 7H)             | 107.1, 110.2, 113.6,<br>117.2, 118.5, 119.3,<br>120.6, 130.5, 135.7 | -        |
| 5     | 5.32 (s, 2H)                     | 55.3                                                                | -        |
| 7     | 3.70 (s, 3H)                     | 49.3                                                                | -        |



Şekil 3.12 11 Bileşiğine ait <sup>1</sup>H ve <sup>13</sup>C NMR spektrumları

Çizelge 3.12 11 Bileşiğine ait <sup>1</sup>H ve <sup>13</sup>C NMR verileri

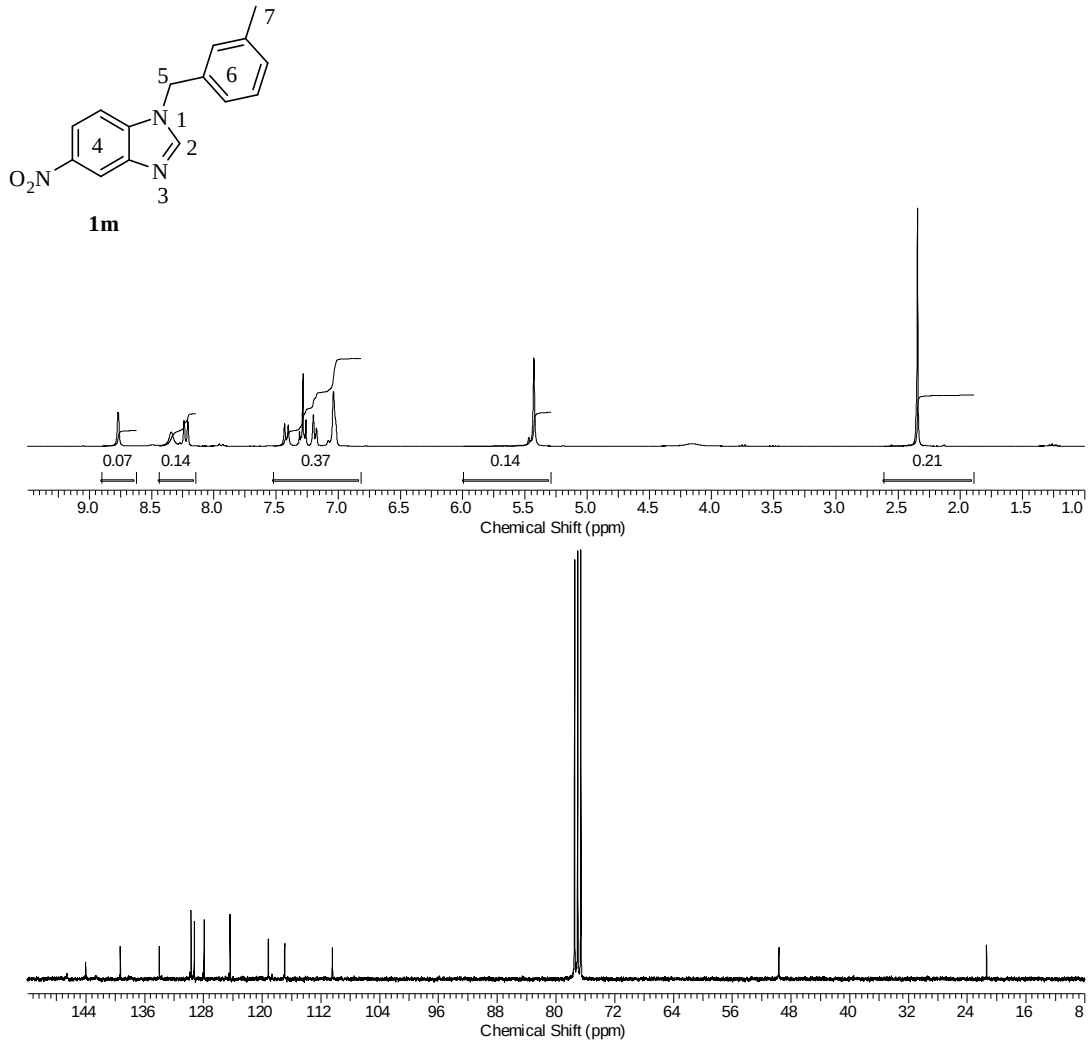
| Konum | <sup>1</sup> H NMR (δ ppm) | <sup>13</sup> C NMR (δ ppm)                                                                 | <i>J</i> (Hz) |
|-------|----------------------------|---------------------------------------------------------------------------------------------|---------------|
| 2     | 8.88 (s, 1H)               | 148.0                                                                                       | -             |
| 4,6   | 8.20 ve 7.03 (m, 7H)       | 107.2, 110.2, 117.1,<br>119.0, 120.0, 127.3,<br>129.9, 131.0, 138.8,<br>143.2, 146.4, 147.4 | -             |
| 5     | 5.36 (s, 2H)               | 49.2                                                                                        | -             |
| 7     | 2.33 (s, 3H)               | 21.1                                                                                        | -             |

**1k** Bileşiğinin  $^1\text{H}$ -NMR spektrumu incelendiğinde (Şekil 3.11), benzimidazolün 2-konumundaki NCHN hidrojeni  $\delta = 8.66$  ppm'de singlet sinyal vermektedir.  $\text{NC}_6\text{H}_3\text{N}$ ,  $\text{NCH}_2\text{C}_6\text{H}_4(\text{OCH}_3)$ -3 aromatik halkadaki hidrojenler  $\delta = 8.21$ - $6.67$  ppm'de multipler sinyal vermektedir.  $\text{NCH}_2\text{C}_6\text{H}_4(\text{OCH}_3)$ -3 grubuna ait benzilik hidrojenleri  $\delta = 5.32$  ppm'de singlet sinyal vermektedir.  $\text{NCH}_2\text{C}_6\text{H}_4(\text{OCH}_3)$ -3 grubundaki metoksi hidrojenleri  $\delta = 3.70$  ppm'de singlet sinyal vermektedir.

**1k** Bileşiğinin  $^{13}\text{C}$ -NMR spektrumu incelendiğinde (Şekil 3.11), benzimidazolün 2-konumundaki NCHN karbonu  $\delta = 160.2$  ppm'de sinyal vermektedir.  $\text{NC}_6\text{H}_3\text{N}$ ,  $\text{NCH}_2\text{C}_6\text{H}_4(\text{OCH}_3)$ -3 aromatik halkada farklı kimyasal çevreden etkilenen karbon atomlarına ait sinyaller  $\delta = 107.1, 110.2, 113.6, 117.2, 118.5, 119.3, 120.6, 130.5, 135.7$  ppm'de gözlenmektedir.  $\text{NCH}_2\text{C}_6\text{H}_4(\text{OCH}_3)$ -3 benzilik karbon sinyali  $\delta = 55.3$  ppm'de görülmektedir.  $\text{NCH}_2\text{C}_6\text{H}_4(\text{OCH}_3)$ -3 grubundaki metoksi karbonuna ait karbon sinyalleri  $\delta = 49.3$  ppm'de görülmektedir.

**1l** Bileşiğinin  $^1\text{H}$ -NMR spektrumu incelendiğinde (Şekil 3.12), benzimidazolün 2-konumundaki NCHN hidrojenin  $\delta = 8.88$  ppm'de singlet sinyal vermektedir.  $\text{NC}_6\text{H}_3\text{N}$  ve  $\text{NCH}_2\text{C}_6\text{H}_4(\text{CH}_3)$ -4 gruplarına ait aromatik hidrojenler  $\delta = 8.20$ - $7.03$  ppm'de multipler sinyal vermektedir.  $\text{NCH}_2\text{C}_6\text{H}_4(\text{CH}_3)$ -4 grubuna ait benzilik hidrojenler  $\delta = 5.36$  ppm'de singlet sinyal vermektedir.  $\text{NCH}_2\text{C}_6\text{H}_4(\text{CH}_3)$ -4 grubuna ait metil hidrojenleri ise  $\delta = 2.33$  ppm'de singlet sinyal olarak görülmektedir.

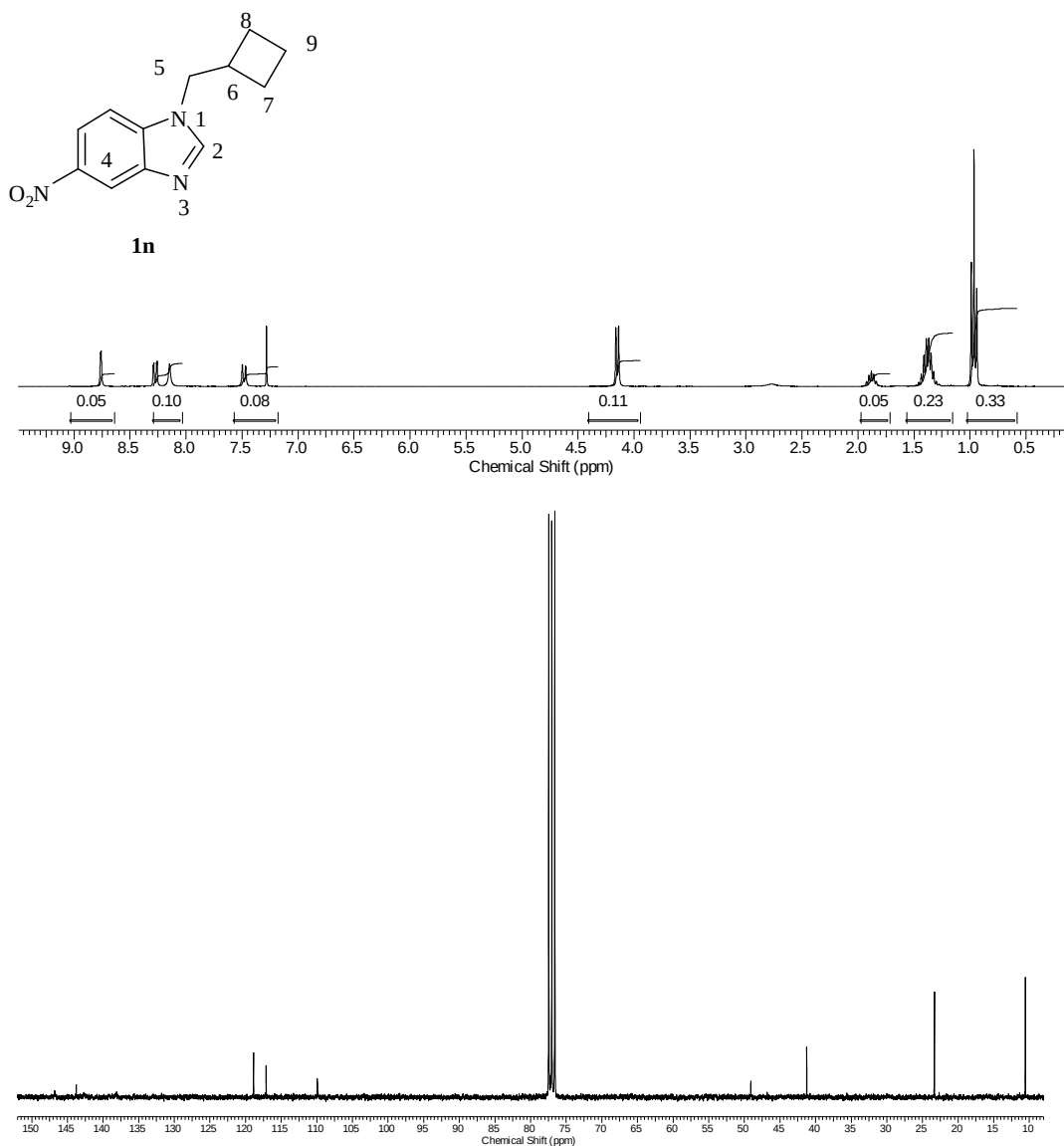
**1l** Bileşiğinin  $^{13}\text{C}$ -NMR spektrumu incelendiğinde (Şekil 3.12), 2-konumundaki NCHN karbonu  $\delta = 148.0$  ppm'de sinyal vermektedir.  $\text{NC}_6\text{H}_3\text{N}$  ve  $\text{NCH}_2\text{C}_6\text{H}_4(\text{CH}_3)$ -4 aromatik karbonlarına ait sinyaller  $\delta = 107.2, 110.2, 117.1, 119.0, 120.0, 127.3, 129.9, 131.0, 138.8, 143.2, 146.4$  ve  $147.4$  ppm'de görülmektedir.  $\text{NCH}_2\text{C}_6\text{H}_4(\text{CH}_3)$ -4 benzilik karbonuna ait sinyal ise  $\delta = 49.2$  ppm'de görülmektedir.  $\text{NCH}_2\text{C}_6\text{H}_4(\text{CH}_3)$ -4 grubundaki metil karbonuna ait sinyal ise  $\delta = 21.12$  ppm'de görülmektedir. Bulunan sonuçlar literatür ile uyumludur [88].



**Şekil 3.13 1m Bileşiğine ait  $^1\text{H}$  ve  $^{13}\text{C}$  NMR spektrumları**

**Çizelge 3.13 1m Bileşiğine ait  $^1\text{H}$  ve  $^{13}\text{C}$  NMR verileri**

| Konum | $^1\text{H}$ NMR ( $\delta$ ppm) | $^{13}\text{C}$ NMR ( $\delta$ ppm)                                                  | $J$ (Hz) |
|-------|----------------------------------|--------------------------------------------------------------------------------------|----------|
| 2     | 8.77 (s, 1H)                     | 146.6                                                                                | -        |
| 4,6   | 8.34 ve 7.0 (m, 7H)              | 110.4, 116.9, 118.6,<br>119.1, 124.5, 127.9,<br>128.0, 129.3, 134.0,<br>139.4, 144.0 | -        |
| 5     | 5.43 (s, 2H)                     | 49.6                                                                                 | -        |
| 7     | 2.34 (s, 3H)                     | 21.4                                                                                 | -        |



Şekil 3.14 1n Bileşiğine ait  $^1\text{H}$  ve  $^{13}\text{C}$  NMR spektrumları

Çizelge 3.14 1n Bileşiğine ait  $^1\text{H}$  ve  $^{13}\text{C}$  NMR verileri

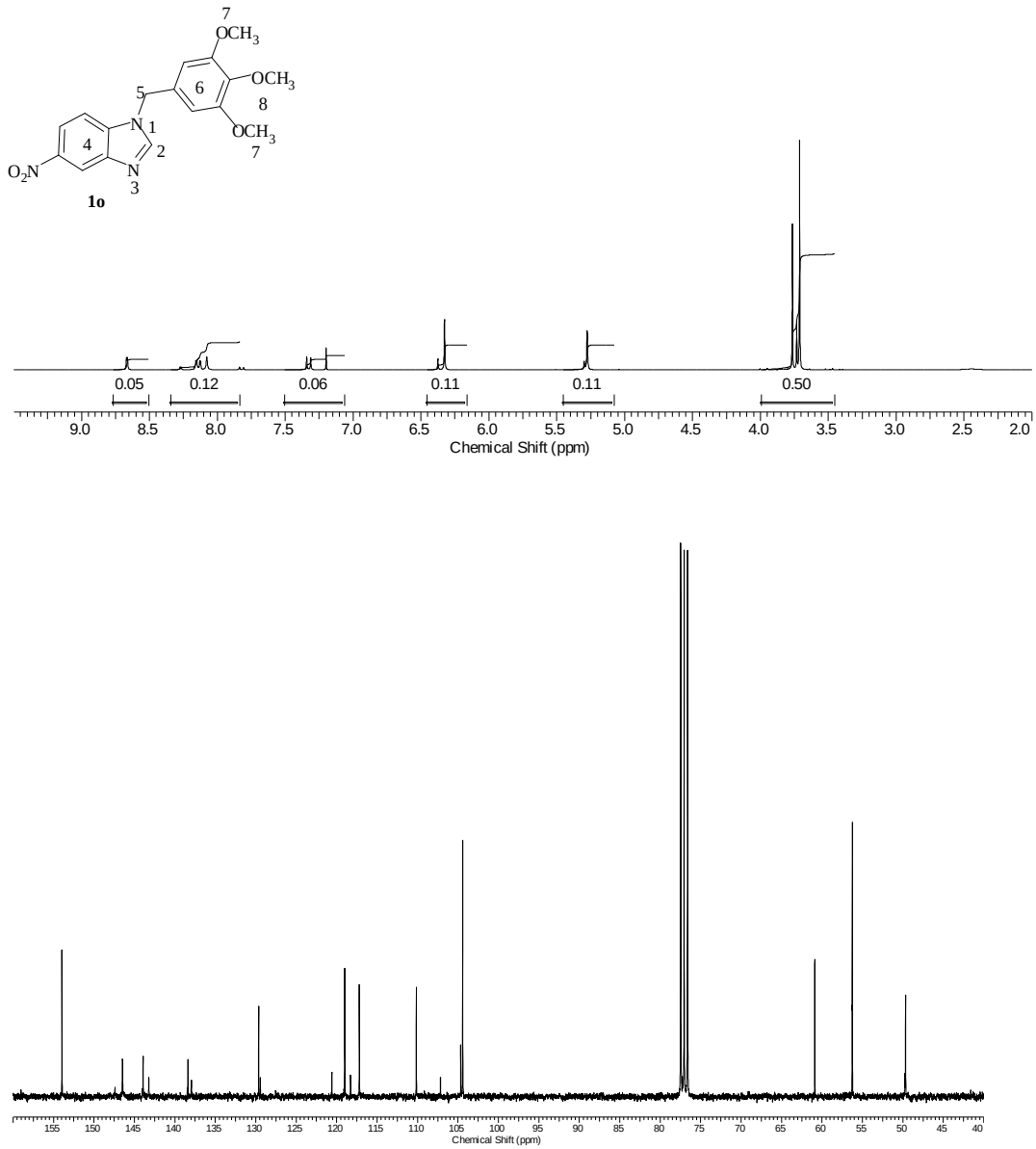
| Konum | $^1\text{H}$ NMR ( $\delta$ ppm) | $^{13}\text{C}$ NMR ( $\delta$ ppm) | $J$ (Hz) |
|-------|----------------------------------|-------------------------------------|----------|
| 2     | 8.76 (s, 1H)                     | 146.7                               | -        |
| 4     | 8.27 ve 7.47 (m, 3H)             | 109.9, 117.1, 118.9, 143.7          | -        |
| 5     | 4.15 (d, 2H)                     | 49.1                                | 7.2      |
| 6     | 1.88 (h, 1H)                     | 41.2                                | 6.4      |
| 7,9   | 1.43 ve 1.32 (m, 4H)             | 23.3                                | 6.9      |
| 8     | 0.96 (m, 2H)                     | 10.6                                | 5.4      |

**1m** Bileşiğinin  $^1\text{H}$ -NMR spektrumu incelendiğinde (Şekil 3.13), benzimidazolün 2-konumundaki NCHN hidrojenin  $\delta = 8.77$  ppm'de singlet sinyal vermektedir.  $\text{NC}_6\text{H}_3\text{N}$  ve  $\text{NCH}_2\text{C}_6\text{H}_4$  gruplarına ait aromatik hidrojenler  $\delta = 8.34$ - $7.0$  ppm'de multipler sinyal vermektedir.  $\text{NCH}_2\text{C}_6\text{H}_4$  grubuna ait benzik hidrojenler  $\delta = 5.43$  ppm'de singlet sinyal vermektedir.  $\text{NCH}_2\text{C}_6\text{H}_4(\text{CH}_3)$ -3 grubuna ait metil hidrojenleri ise  $\delta = 2.34$  ppm'de singlet sinyal olarak görülmektedir.

**1m** Bileşiğinin  $^{13}\text{C}$ -NMR spektrumu incelendiğinde (Şekil 3.13), benzimidazolün 2-konumundaki NCHN karbonu  $\delta = 146.6$  ppm'de sinyal vermektedir.  $\text{NC}_6\text{H}_3\text{N}$  ve  $\text{NCH}_2\text{C}_6\text{H}_4$  aromatik karbonlarına ait sinyaller  $\delta = 110.4$ ,  $116.9$ ,  $118.6$ ,  $119.1$ ,  $124.5$ ,  $127.9$ ,  $128.0$ ,  $129.3$ ,  $134.0$ ,  $139.4$ ,  $144.0$  ppm'de görülmektedir.  $\text{NCH}_2\text{C}_6\text{H}_5$  benzik karbonuna ait sinyal ise  $\delta = 49.6$  ppm'de görülmektedir.  $\text{NCH}_2\text{C}_6\text{H}_4(\text{CH}_3)$ -3 grubundaki metil karbonuna ait sinyal ise  $\delta = 21.4$  ppm'de görülmektedir.

**1n** Bileşiğinin  $^1\text{H}$ -NMR spektrumu incelendiğinde (Şekil 3.14), benzimidazol halkasının 2-konumundaki NCHN hidrojeni  $\delta = 8.76$  ppm'de singlet sinyal vermektedir.  $\text{NC}_6\text{H}_3\text{N}$  benzimidazol halkasındaki aromatik hidrojenler  $\delta = 8.27$  ve  $7.47$  ppm'de multipler sinyal vermektedir.  $\text{NCH}_2$ -siklobütan grubundaki  $\text{CH}_2$  hidrojenleri  $\delta = 4.15$  ppm'de ( $J = 7.2$  Hz) dublet sinyal vermektedir.  $\text{NCH}_2$ -siklobütan, CH hidrojeni  $\delta = 1.88$  ppm'de ( $J = 6.4$  Hz) heptet sinyal verirken,  $\text{NCH}_2$ -siklobütan,  $\text{CH}_2$  hidrojenleri ise  $\delta = 1.43$ - $1.32$  ve  $\delta = 0.98$ - $0.94$  ppm'de ( $J = 6.9$ ,  $5.4$  Hz) multipler sinyal vermektedir.

**1n** Bileşiğinin  $^{13}\text{C}$ -NMR spektrumu incelendiğinde (Şekil 3.14), benzimidazol halkasının 2-konumundaki NCHN karbonu  $\delta = 146.7$  ppm'de;  $\text{NC}_6\text{H}_3\text{N}$  aromatik karbonları farklı kimyasal çevreden etkilendiğinden dolayı  $\delta = 109.9$ ,  $117.1$ ,  $118.9$ ,  $143.7$  ppm'de dört farklı sinyal vermektedir.  $\text{NCH}_2$ -siklobütan,  $\text{CH}_2$  karbonu  $\delta = 49.1$  ppm'de sinyal vermektedir.  $\text{NCH}_2$ -siklobütan grubuna ait CH karbonu  $\delta = 41.2$  ppm'de sinyal verirken,  $\text{CH}_2$  karbonları ise sırasıyla  $\delta = 23.3$  ve  $10.6$  ppm'de sinyal vermektedir. Bulunan sonuçlar literatür ile uyumludur [62].



Şekil 3.15 **10** Bileşiğine ait  $^1\text{H}$  ve  $^{13}\text{C}$  NMR spektrumları.

Çizelge 3.15 **10** Bileşiğine ait  $^1\text{H}$  ve  $^{13}\text{C}$  NMR verileri.

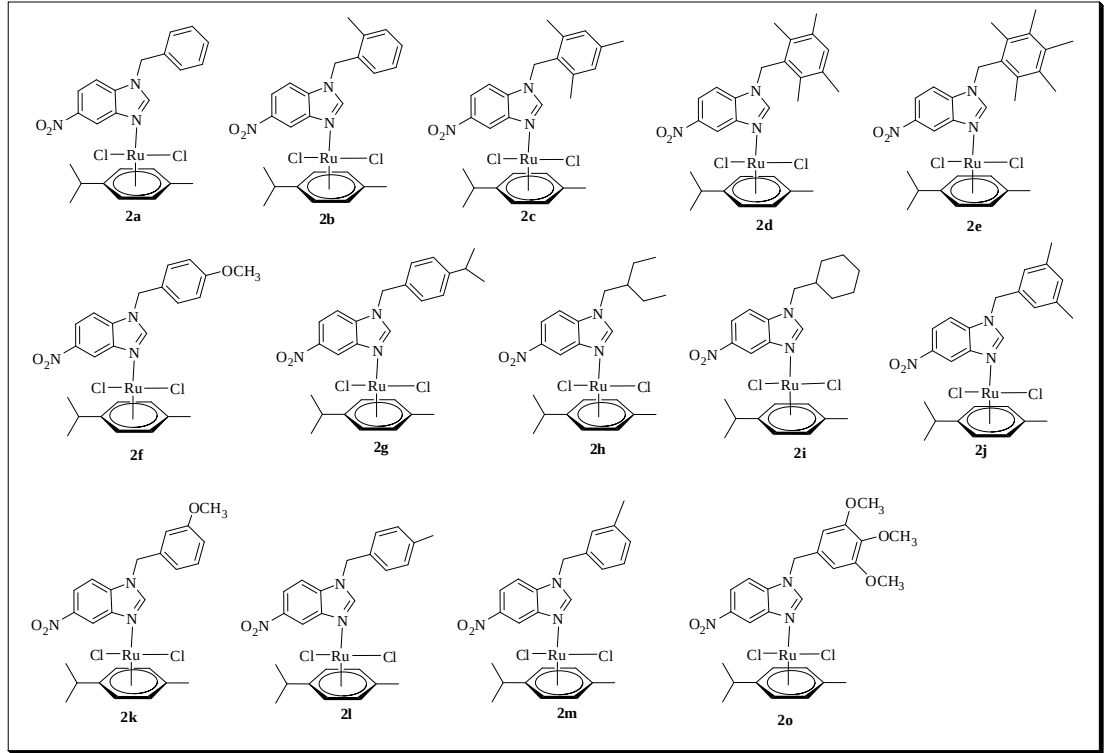
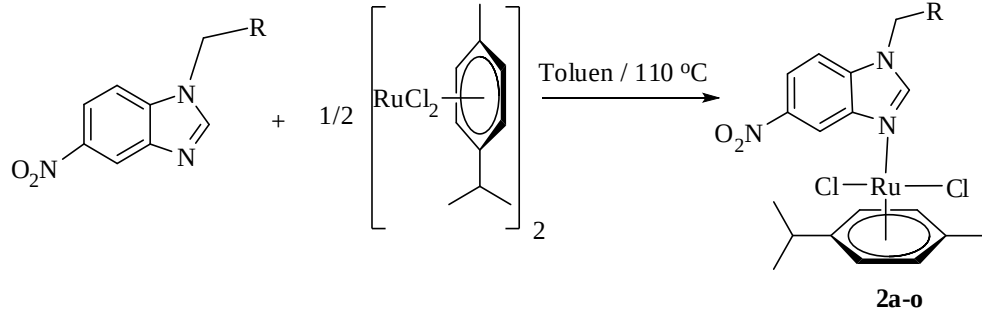
| Konum | $^1\text{H}$ NMR ( $\delta$ ppm) | $^{13}\text{C}$ NMR ( $\delta$ ppm)                                           | $J$ (Hz) |
|-------|----------------------------------|-------------------------------------------------------------------------------|----------|
| 2     | 8.66 (s, 1H)                     | 154.0                                                                         | -        |
| 4,6   | 8.15 ve 6.35 (m, 5H)             | 104.5, 110.1, 117.2,<br>119.1, 129.5, 129.6,<br>138.3, 143.6, 146.5,<br>147.4 | -        |
| 5     | 5.28 (s, 2H)                     | 60.8                                                                          | -        |
| 7,8   | 3.76-3.71 (s, 9H)                | 49.8, 56.2                                                                    | -        |

**1o** Bileşiminin  $^1\text{H}$ -NMR spektrumu incelendiğinde (Şekil 3.15), benzimidazol halkasının 2-konumundaki NCHN hidrojeninin  $\delta = 8.66$  ppm’de singlet sinyal verdiği gözlenmektedir. 3,4,5-trimetoksibenzil grubuna ait  $\text{NCH}_2\text{C}_6\text{H}_2(\text{OCH}_3)_3$ -3,4,5 metoksi hidrojenleri  $\delta = 3.76$  ve  $3.71$  ppm’de ve benzilik  $\text{NCH}_2\text{C}_6\text{H}_2(\text{OCH}_3)_3$ -3,4,5 hidrojenleri  $\delta = 5.28$  ppm’de singlet olarak sinyal vermektedir. 5-nitrobenzimidazol halkası ve 3,4,5-trimetoksibenzil gruplarına ait aromatik hidrojenler ise  $\delta = 8.15$  ve  $6.35$  ppm aralığında multipler olarak gözlenmektedir.

**1o** Bileşiminin  $^{13}\text{C}$ -NMR spektrumu incelendiğinde (Şekil 3.15), benzimidazolün 2-konumundaki NCHN karbonunun  $\delta = 154.0$  ppm’de sinyal verdiği gözlenmektedir. 3,4,5-trimetoksibenzil grubuna ait  $\text{NCH}_2\text{C}_6\text{H}_2(\text{OCH}_3)_3$ -3,4,5 metoksi karbonları  $\delta = 49.8$  ve  $56.2$  ppm’de, azota bağlı benzilik  $\text{NCH}_2\text{C}_6\text{H}_2(\text{OCH}_3)_3$ -3,4,5 karbonu ise  $\delta = 60.8$  ppm’de gözlenmektedir. Aromatik halkalara ait  $\text{NC}_6\text{H}_3\text{N}$  ve  $\text{NCH}_2\text{C}_6\text{H}_2(\text{OCH}_3)_3$ -3,4,5 karbonları  $\delta = 104.5, 110.1, 117.2, 119.1, 129.5, 129.6, 138.3, 143.6, 146.5$  ve  $147.4$  ppm’de sinyal vermektedir. Bulunan sonuçlar literatür ile uyumludur [91].

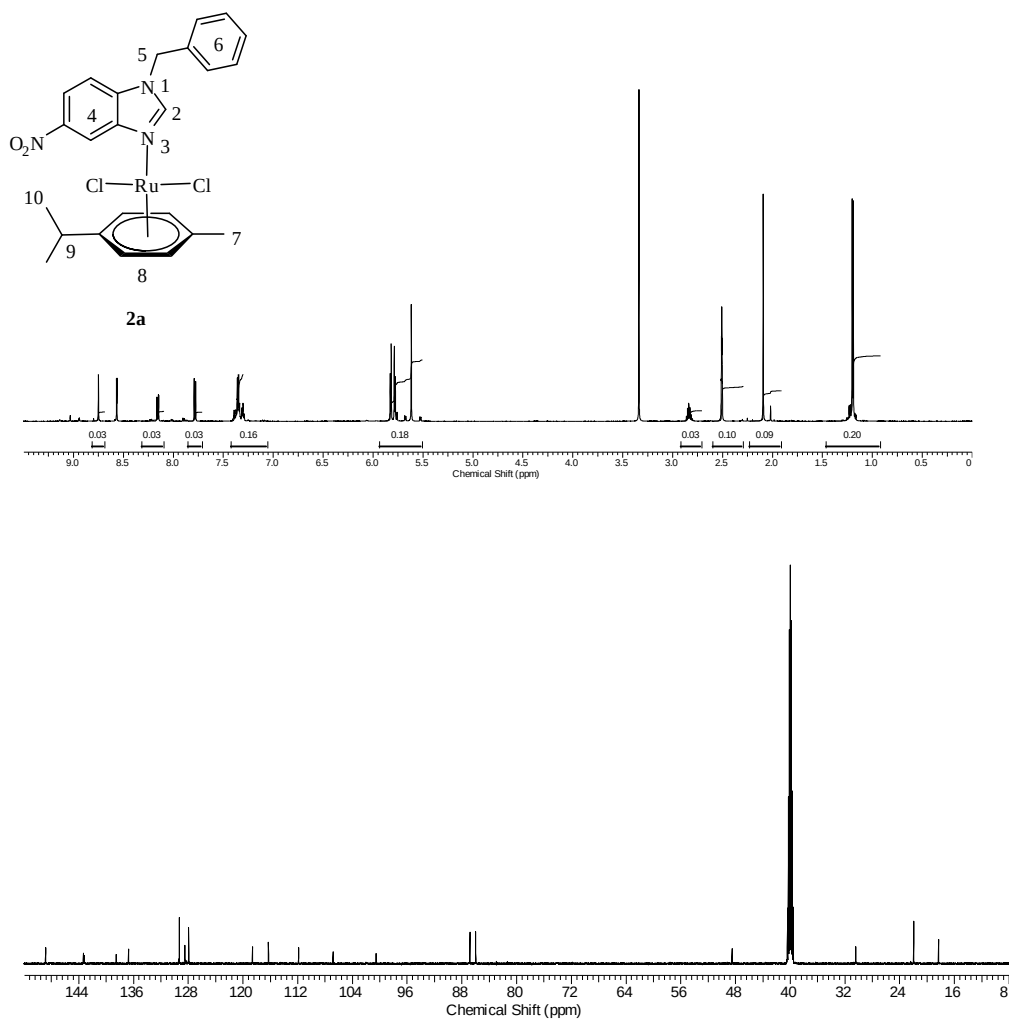
### 3.2. Ru(II)-Benzimidazol Komplekslerinin Sentezi

Sentezlenen 5-nitrobenzimidazol ligantları toluen içerisinde  $[\text{RuCl}_2(p\text{-simen})]_2$  ile etkileştirilerek rutenyum-benzimidazol kompleksleri (**2a-o**) elde edildi (Şema 3.3).



**Şema 3.3** Sentezlenen Ru(II)-benzimidazol kompleksleri

Sentezlenen Ru(II)-benzimidazol komplekslerine ait  $^1\text{H}$  ve  $^{13}\text{C}$  NMR spektrumları şekil 3.16-3.29’da verilmiştir. Bu spektrumlardan elde edilen bilgilere göre yorumlanan NMR verileri çizelge 3.16-3.29’da verilmiştir.



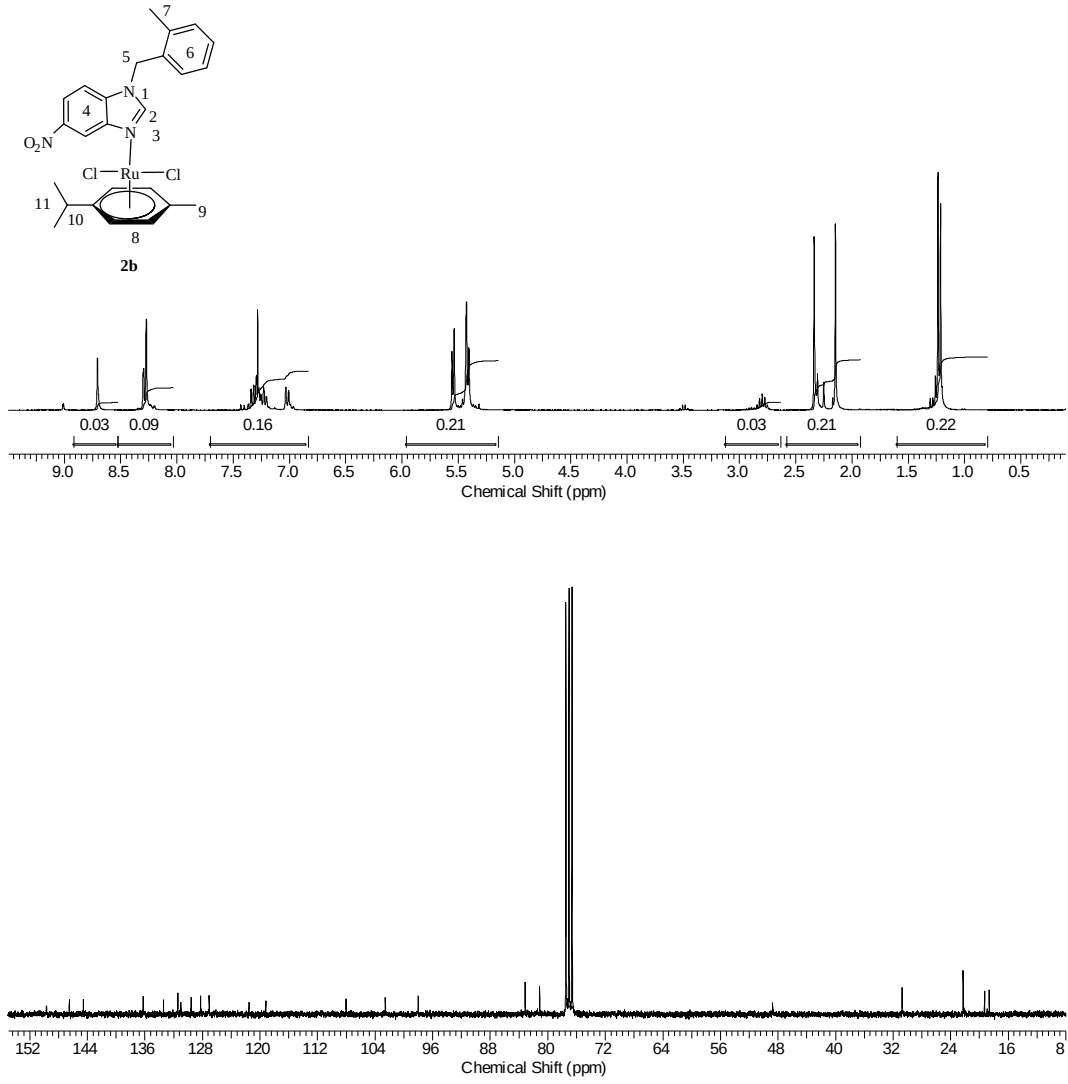
Şekil 3.16 2a Bileşiğine ait  $^1\text{H}$  ve  $^{13}\text{C}$  NMR spektrumları

Çizelge 3.16 2a Bileşiğine ait  $^1\text{H}$  ve  $^{13}\text{C}$  NMR verileri

| Konum | $^1\text{H}$ NMR ( $\delta$ ppm) | $^{13}\text{C}$ NMR ( $\delta$ ppm)                          | $J$ (Hz) |
|-------|----------------------------------|--------------------------------------------------------------|----------|
| 2     | 8.75 (s, 1H)                     | 149.0                                                        | -        |
| 4,6   | 8.56-7.32 (m, 8H)                | 112.0, 116.2, 118.7,<br>128.3, 129.4, 136.5,<br>138.6, 143.3 | -        |
| 5     | 5.62 (s, 2H)                     | 48.5                                                         | -        |
| 7     | 4.78-5.82 (d, 4H)                | 83.0, 85.5, 100.6,<br>106.84                                 | 6.3      |
| 8     | 2.10 (s, 3H)                     | 18.33                                                        | -        |
| 9     | 2.80 (h, 1H)                     | 30.44                                                        | 6.9      |
| 10    | 1.20 (d, 6H)                     | 22.01                                                        | 6.9      |

**2a** Bileşiğinin  $^1\text{H}$ -NMR spektrumu incelendiğinde (Şekil 3.16), benzimidazolün 2-konumundaki NCHN hidrojeni  $\delta = 8.75$  ppm'de singlet sinyal vermektedir.  $\text{NC}_6\text{H}_3\text{N}$  ve  $\text{NCH}_2\text{C}_6\text{H}_5$  gruplarına ait aromatik hidrojenler  $\delta = 8.56$ - $7.32$  ppm'de multipler sinyal vermektedir.  $\text{NCH}_2\text{C}_6\text{H}_5$  grubuna ait benzik hidrojenler  $\delta = 5.62$  ppm'de singlet sinyal vermektedir. *p*-simen grubuna ait  $(\text{CH}_3)_2\text{CHC}_6\text{H}_4\text{CH}_3$ -*p* hidrojenleri  $\delta = 4.78$  ve  $5.82$  ppm'de dublet ( $J = 6.3$  Hz),  $(\text{CH}_3)_2\text{CHC}_6\text{H}_4\text{CH}_3$ -*p* hidrojeni  $\delta = 2.80$  ppm'de heptet ( $J = 6.9$  Hz),  $(\text{CH}_3)_2\text{CHC}_6\text{H}_4\text{CH}_3$ -*p* hidrojenleri  $\delta = 2.10$  ppm'de singlet,  $(\text{CH}_3)_2\text{CHC}_6\text{H}_4\text{CH}_3$ -*p*  $\delta = 1.20$  ppm'de dublet ( $J = 6.9$  Hz) olarak sinyal vermektedir.

**2a** Bileşiğinin  $^{13}\text{C}$ -NMR spektrumu incelendiğinde (Şekil 3.16), benzimidazolün 2-konumundaki NCHN karbonu  $\delta = 149.0$  ppm'de sinyal vermektedir.  $\text{NC}_6\text{H}_3\text{N}$  ve  $\text{NCH}_2\text{C}_6\text{H}_5$  aromatik karbonlarına ait sinyaller  $\delta = 112.0, 116.2, 118.7, 128.3, 129.4, 136.5, 138.6$  ve  $143.3$  ppm'de görülmektedir.  $\text{NCH}_2\text{C}_6\text{H}_5$  benzik karbonuna ait sinyal ise  $\delta = 48.5$  ppm'de görülmektedir. *p*-simen grubuna ait  $(\text{CH}_3)_2\text{CHC}_6\text{H}_4\text{CH}_3$ -*p* karbonları  $\delta = 83.0, 85.5, 100.6$  ve  $106.84$  ppm'de,  $(\text{CH}_3)_2\text{CHC}_6\text{H}_4\text{CH}_3$ -*p* karbonu  $\delta = 30.44$  ppm'de,  $(\text{CH}_3)_2\text{CHC}_6\text{H}_4\text{CH}_3$ -*p* karbonları  $\delta = 18.33$  ppm'de ve  $(\text{CH}_3)_2\text{CHC}_6\text{H}_4\text{CH}_3$ -*p*  $\delta = 22.01$  ppm'de sinyal vermektedir [89].



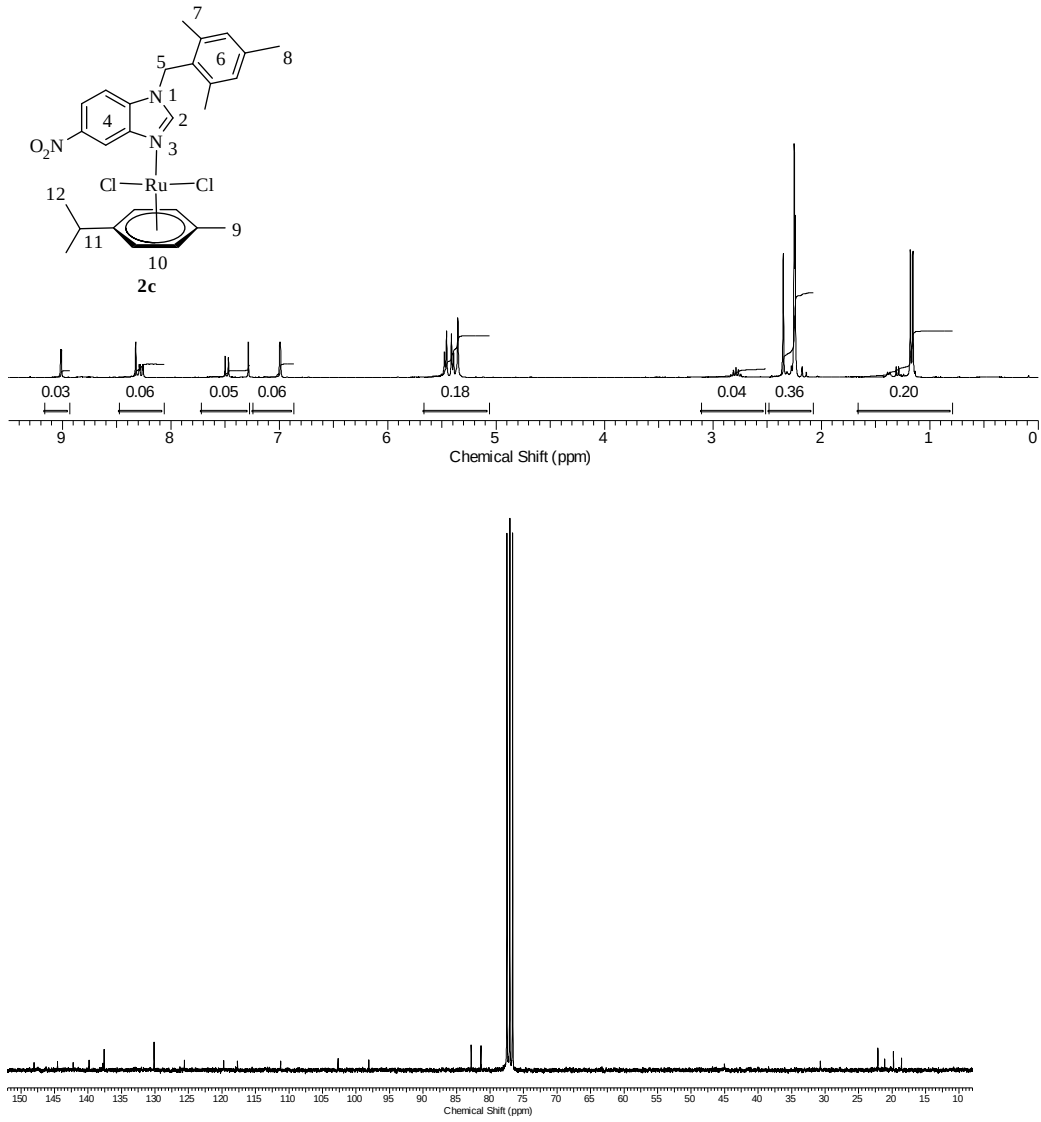
Şekil 3.17 2b Bileşiğine ait <sup>1</sup>H ve <sup>13</sup>C NMR spektrumları

Çizelge 3.17 2b Bileşiğine ait <sup>1</sup>H ve <sup>13</sup>C NMR verileri

| Konum | <sup>1</sup> H NMR (δ ppm) | <sup>13</sup> C NMR (δ ppm)                                          | J (Hz) |
|-------|----------------------------|----------------------------------------------------------------------|--------|
| 2     | 8.71 (s, 1H)               | 149.7                                                                | -      |
| 4,6   | 8.30 ve 7.01 (m, 7H)       | 119.2, 121.5, 127.1, 128.2, 129.6, 131.0, 133.4, 136.3, 144.5, 146.5 | -      |
| 5     | 5.44 (s, 2H)               | 48.8                                                                 | -      |
| 7,9   | 2.27 ve 2.16 (s, 6H)       | 19.8, 18.6                                                           | -      |
| 8     | 5.54 ve 5.44 (d, 4H)       | 108.0, 102.5, 98.03, 83.15, 81.12                                    | 7.5    |
| 10    | 2.80 (h, 1H)               | 30.80                                                                | 6.9    |
| 11    | 1.24 (d, 6H)               | 22.4                                                                 | 6.9    |

**2b** Kompleksinin  $^1\text{H}$ -NMR spektrumu incelendiğinde (Şekil 3.17), benimidazolün 2-konumundaki NCHN hidrojeni  $\delta = 8.71$  ppm'de singlet sinyal vermektedir.  $\text{NC}_6\text{H}_3\text{N}$  ve  $\text{NCH}_2\text{C}_6\text{H}_4(\text{CH}_3)_2$  aromatik halkadaki hidrojenlere ait sinyaller  $\delta = 8.30\text{-}7.01$  ppm aralığında multiplet olarak gözlenmektedir.  $\text{NCH}_2\text{C}_6\text{H}_4(\text{CH}_3)_2$  metil hidrojenleri  $\delta = 2.27$  ppm'de ve benzilik  $\text{NCH}_2\text{C}_6\text{H}_4(\text{CH}_3)_2$  hidrojenleri  $\delta = 5.44$  ppm'de singlet sinyal vermektedir. *p*-simen grubuna ait  $(\text{CH}_3)_2\text{CHC}_6\text{H}_4\text{CH}_3\text{-}p$  hidrojenleri  $\delta = 5.54$  ve  $5.44$  ppm'de dublet ( $J = 7.5$  Hz),  $(\text{CH}_3)_2\text{CHC}_6\text{H}_4\text{CH}_3\text{-}p$  hidrojeni  $\delta = 2.80$  ppm'de heptet ( $J = 6.9$  Hz),  $(\text{CH}_3)_2\text{CHC}_6\text{H}_4\text{CH}_3\text{-}p$  hidrojenleri  $\delta = 2.16$  ppm'de singlet,  $(\text{CH}_3)_2\text{CHC}_6\text{H}_4\text{CH}_3\text{-}p$   $\delta = 1.24$  ppm'de dublet ( $J = 6.9$  Hz) olarak sinyal vermektedir .

**2b** Kompleksinin  $^{13}\text{C}$ -NMR spektrumu incelendiğinde (Şekil 3.17), 2-konumundaki NCHN karbonu  $\delta = 149.7$  ppm'de;  $\text{NC}_6\text{H}_3\text{N}$  ve  $\text{NCH}_2\text{C}_6\text{H}_4$  aromatik karbonlarına ait sinyaller  $\delta = 119.2, 121.5, 127.1, 128.2, 129.6, 131.0, 133.4, 136.3, 144.5, 146.5$  ppm'de görülmektedir.  $\text{NCH}_2\text{C}_6\text{H}_4(\text{CH}_3)_2$  grubundaki benzilik karbonuna ait sinyal  $\delta = 48.8$  ppm'de görülmektedir.  $\text{NCH}_2\text{C}_6\text{H}_4(\text{CH}_3)_2$  metil karbonlarına ait sinyaller ise  $\delta = 19.8$  ppm'de görülmektedir. *p*-simen grubuna ait  $(\text{CH}_3)_2\text{CHC}_6\text{H}_4\text{CH}_3\text{-}p$  karbonları  $\delta = 108.0, 102.5, 98.03, 83.15$  ve  $81.12$  ppm'de,  $(\text{CH}_3)_2\text{CHC}_6\text{H}_4\text{CH}_3\text{-}p$  karbonu  $\delta = 30.80$  ppm'de,  $(\text{CH}_3)_2\text{CHC}_6\text{H}_4\text{CH}_3\text{-}p$  karbonları  $\delta = 18.6$  ppm'de ve  $(\text{CH}_3)_2\text{CHC}_6\text{H}_4\text{CH}_3\text{-}p$   $\delta = 22.4$  ppm'de sinyal vermektedir. Bulunan sonuçlar literatür ile uyumludur [88].



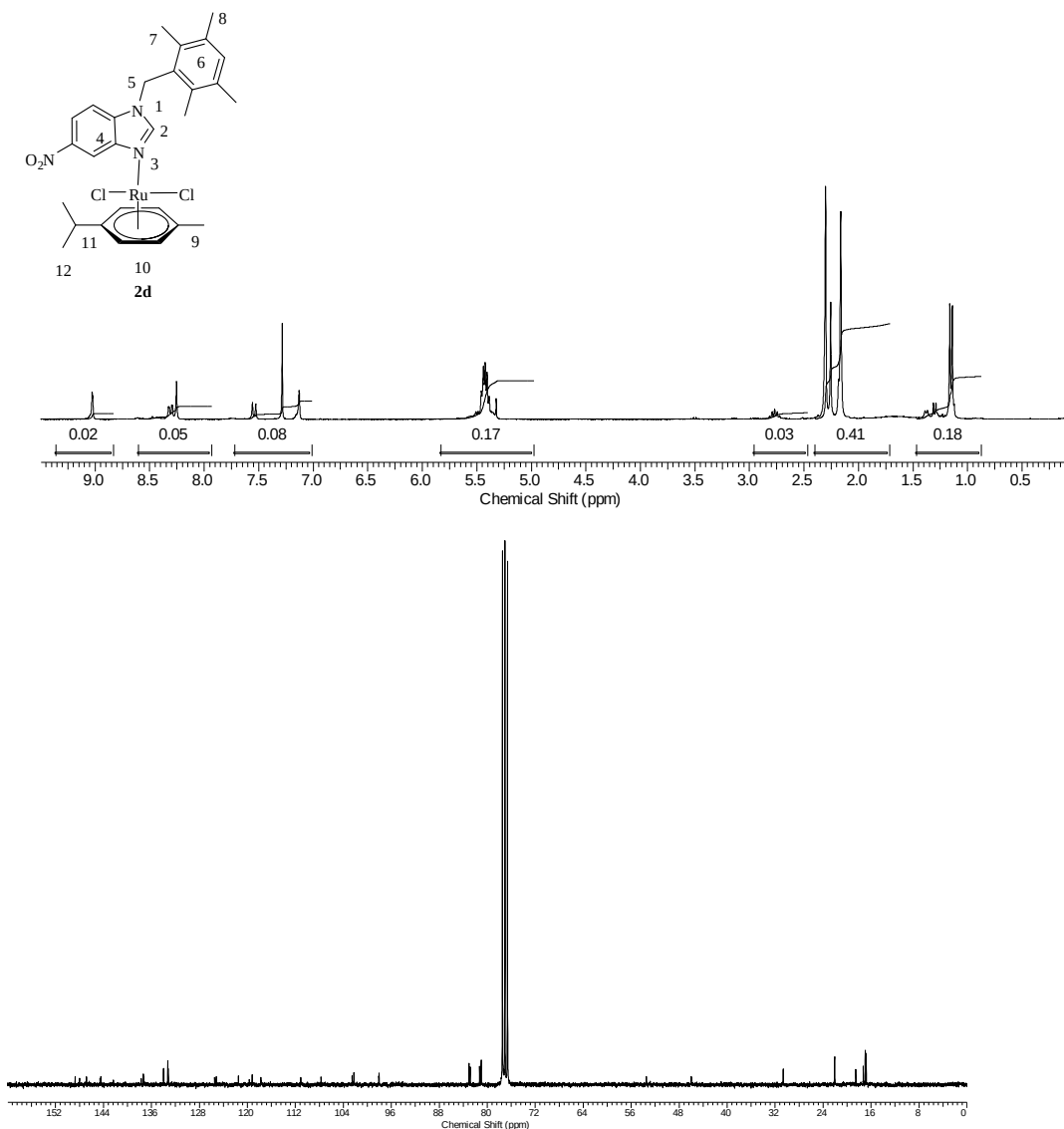
Şekil 3.18 2c Bileşiğine ait  $^1\text{H}$  ve  $^{13}\text{C}$  NMR spektrumları

Çizelge 3.18 2c Bileşiğine ait  $^1\text{H}$  ve  $^{13}\text{C}$  NMR verileri

| Konum | $^1\text{H}$ NMR ( $\delta$ ppm) | $^{13}\text{C}$ NMR ( $\delta$ ppm)                                  | $J$ (Hz) |
|-------|----------------------------------|----------------------------------------------------------------------|----------|
| 2     | 9.01(s, 1H)-                     | 148.2                                                                | -        |
| 4,6   | 8.32-6.99 (m, 5H)                | 111.2, 117.7, 119.7,<br>125.6, 130.14, 137.7,<br>139.8, 142.2, 144.5 | -        |
| 5     | 5.37 (s, 2H)                     | 45.0                                                                 | -        |
| 7,8   | 2.29-2.25 (s, 6H)                | 22.1                                                                 | -        |
| 9     | 5.46 ve 5.40 (d, 4H)             | 102.6, 98.09, 82.82,<br>81.36                                        | 7.5      |
| 10    | 2.21 (s, 3H)                     | 21.11                                                                | -        |
| 11    | 2.79 (h, 1H)                     | 30.71                                                                | 6.9      |
| 12    | 1.27 ve 1.25 (d, 6H)             | 19.8, 18.6                                                           | 6.9      |

**2c** Kompleksinin  $^1\text{H}$ -NMR spektrumu incelendiğinde (Şekil 3.18), benzimidazolün 2-konumundaki NCHN hidrojeni  $\delta = 9.01$  ppm'de singlet sinyal vermektedir.  $\text{NC}_6\text{H}_3\text{N}$  ve  $\text{NCH}_2\text{C}_6\text{H}_2(\text{CH}_3)_{3-2,4,6}$  aromatik halkadaki hidrojenlere ait sinyaller  $\delta = 8.32$ - $6.99$  ppm aralığında multipler olarak gözlenmektedir. İzodiren grubuna ait  $\text{NCH}_2\text{C}_6\text{H}_2(\text{CH}_3)_{3-2,4,6}$  metil hidrojenleri  $\delta = 2.29$  ve  $2.25$  ppm'de ve benzilik  $\text{NCH}_2\text{C}_6\text{H}_2(\text{CH}_3)_{3-2,4,6}$  hidrojenleri  $\delta = 5.37$  ppm'de singlet sinyal vermektedir. *p*-simen grubuna ait  $(\text{CH}_3)_2\text{CHC}_6\text{H}_4\text{CH}_3$ -*p* hidrojenleri  $\delta = 5.46$  ve  $5.40$  ppm'de dublet ( $J = 7.5$  Hz),  $(\text{CH}_3)_2\text{CHC}_6\text{H}_4\text{CH}_3$ -*p* hidrojeni  $\delta = 2.79$  ppm'de heptet ( $J = 6.9$  Hz),  $(\text{CH}_3)_2\text{CHC}_6\text{H}_4\text{CH}_3$ -*p* hidrojenleri  $\delta = 2.21$  ppm'de singlet,  $(\text{CH}_3)_2\text{CHC}_6\text{H}_4\text{CH}_3$ -*p*  $\delta = 1.27$  ve  $1.25$  ppm'de dublet ( $J = 6.9$  Hz) olarak sinyal vermektedir.

**2c** Bileşiğinin  $^{13}\text{C}$ -NMR spektrumu incelendiğinde (Şekil 3.18), benzimidazolün 2-konumundaki NCHN karbonu  $\delta = 148.2$  ppm'de;  $\text{NC}_6\text{H}_3\text{N}$  ve  $\text{NCH}_2\text{C}_6\text{H}_5$  aromatik karbonlarına ait sinyaller  $\delta = 111.2, 117.7, 119.7, 125.6, 130.14, 137.7, 139.8, 142.2, 144.5$  ppm'de görülmektedir.  $\text{NCH}_2\text{C}_6\text{H}_2(\text{CH}_3)_{3-2,4,6}$  grubundaki benzilik karbonuna ait sinyal  $\delta = 45.0$  ppm'de görülmektedir.  $\text{NCH}_2\text{C}_6\text{H}_2(\text{CH}_3)_{3-2,4,6}$  metil karbonlarına ait sinyaller ise  $\delta = 22.11$  ppm'de görülmektedir. *p*-simen grubuna ait  $(\text{CH}_3)_2\text{CHC}_6\text{H}_4\text{CH}_3$ -*p* karbonları  $\delta = 102.6, 98.09, 82.82$  ve  $81.36$  ppm'de,  $(\text{CH}_3)_2\text{CHC}_6\text{H}_4\text{CH}_3$ -*p* karbonu  $\delta = 30.71$  ppm'de,  $(\text{CH}_3)_2\text{CHC}_6\text{H}_4\text{CH}_3$ -*p* karbonları  $\delta = 21.11$  ppm'de ve  $(\text{CH}_3)_2\text{CHC}_6\text{H}_4\text{CH}_3$ -*p*  $\delta = 19.8$  ve  $18.6$  ppm'de sinyal vermektedir.



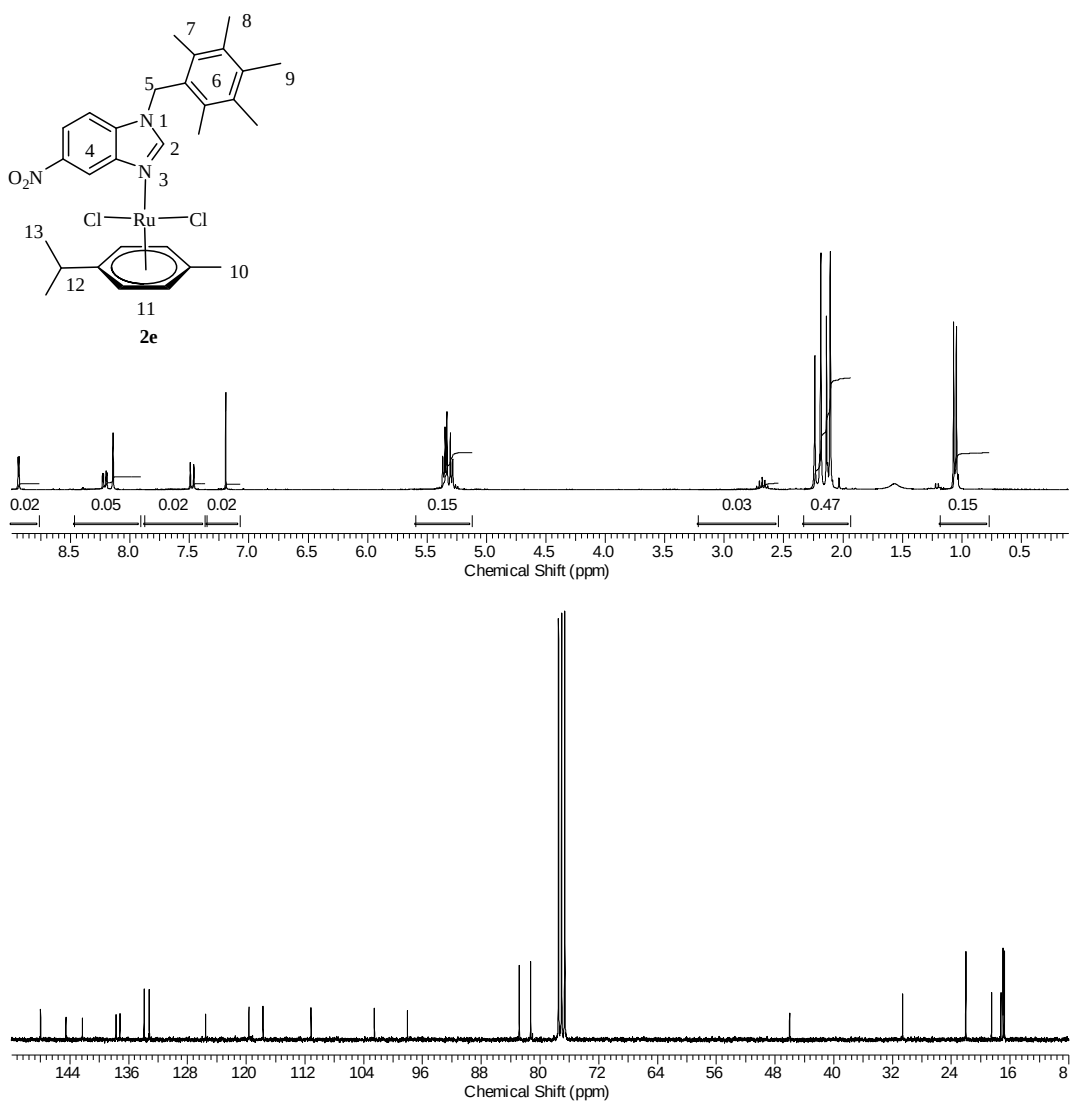
Şekil 3.19 2d Bileşiğine ait <sup>1</sup>H ve <sup>13</sup>C NMR spektrumları

Çizelge 3.19 2d Bileşiğine ait <sup>1</sup>H ve <sup>13</sup>C NMR verileri

| Konum | <sup>1</sup> H NMR (δ ppm) | <sup>13</sup> C NMR (δ ppm)                                  | J (Hz) |
|-------|----------------------------|--------------------------------------------------------------|--------|
| 2     | 8.56 (s, 1H)               | 146.8                                                        | -      |
| 4,6   | 8.22 ve 7.06 (m, 4H)       | 111.2, 115.7, 118.7,<br>130.4, 132.0, 133.7,<br>138.4, 142.6 | -      |
| 5     | 5.56 (s, 2H)               | 44.0                                                         | -      |
| 7,8   | 2.21-2.12 (s, 12H)         | 20.10, 15.30                                                 | -      |
| 9     | 2.08 (s, 3H)               | 17.82                                                        | -      |
| 10    | 5.77 ve 5.79 (d, 4H)       | 106.30, 100.04, 86.32,<br>85.47                              | 7.5    |
| 11    | 2.76 (h, 1H)               | 30.0                                                         | 6.9    |
| 12    | 1.20 ve 1.81 (d, 6H)       | 21.46                                                        | 6.9    |

**2d** Kompleksinin  $^1\text{H}$ -NMR spektrumu incelendiğinde (Şekil 3.19), benzimidazolün 2-konumundaki NCHN hidrojeni  $\delta = 8.56$  ppm’de singlet sinyal vermektedir.  $\text{NC}_6\text{H}_3\text{N}$  ve  $\text{NCH}_2\text{C}_6\text{H}(\text{CH}_3)_{4-2,3,5,6}$  ait sinyaller  $\delta = 8.22-7.06$  ppm aralığında multiplet olarak gözlenmektedir.  $\text{NCH}_2\text{C}_6\text{H}(\text{CH}_3)_{4-2,3,5,6}$  aromatik halkadaki metil hidrojenleri  $\delta = 2.21$  ve  $2.12$  ppm’de ve benzilik  $\text{NCH}_2\text{C}_6\text{H}(\text{CH}_3)_{4-2,3,5,6}$  hidrojenleri  $\delta = 5.56$  ppm’de singlet sinyal vermektedir. *p*-simen grubuna ait  $(\text{CH}_3)_2\text{CHC}_6\text{H}_4\text{CH}_3$ -*p* hidrojenleri  $\delta = 5.77$  ve  $5.79$  ppm’de dublet ( $J = 7.5$  Hz),  $(\text{CH}_3)_2\text{CHC}_6\text{H}_4\text{CH}_3$ -*p* hidrojeni  $\delta = 2.76$  ppm’de heptet ( $J = 6.9$  Hz),  $(\text{CH}_3)_2\text{CHC}_6\text{H}_4\text{CH}_3$ -*p* hidrojenleri  $\delta = 2.08$  ppm’de singlet,  $(\text{CH}_3)_2\text{CHC}_6\text{H}_4\text{CH}_3$ -*p*  $\delta = 1.20$  ve  $1.81$  ppm’de dublet ( $J = 6.9$  Hz) olarak sinyal vermektedir.

**2d** Kompleksinin  $^{13}\text{C}$ -NMR spektrumu incelendiğinde (Şekil 3.19), benzimidazolün 2-konumundaki NCHN karbonu  $\delta = 146.8$  ppm’de;  $\text{NC}_6\text{H}_3\text{N}$  ve  $\text{NCH}_2\text{C}_6\text{H}(\text{CH}_3)_{4-2,3,5,6}$  aromatik karbonlarına ait sinyaller  $\delta = 111.2, 115.7, 118.7, 130.4, 132.0, 133.7, 138.4$  ve  $142.6$  ppm’de görülmektedir.  $\text{NCH}_2\text{C}_6\text{H}(\text{CH}_3)_{4-2,3,5,6}$  grubundaki benzilik karbonuna ait sinyal  $\delta = 44.0$  ppm’de görülmektedir.  $\text{NCH}_2\text{C}_6\text{H}(\text{CH}_3)_{4-2,3,5,6}$  metil karbonlarına ait sinyaller ise  $\delta = 20.10$  ve  $15.30$  ppm’de görülmektedir. *p*-simen grubuna ait  $(\text{CH}_3)_2\text{CHC}_6\text{H}_4\text{CH}_3$ -*p* karbonları  $\delta = 106.30, 100.04, 86.32$  ve  $85.47$  ppm’de,  $(\text{CH}_3)_2\text{CHC}_6\text{H}_4\text{CH}_3$ -*p* karbonu  $\delta = 30.0$  ppm’de,  $(\text{CH}_3)_2\text{CHC}_6\text{H}_4\text{CH}_3$ -*p* karbonları  $\delta = 17.82$  ppm’de ve  $(\text{CH}_3)_2\text{CHC}_6\text{H}_4\text{CH}_3$ -*p*  $\delta = 21.46$  ppm’de sinyal vermektedir. Bulunan sonuçlar literatür ile uyumludur [90].



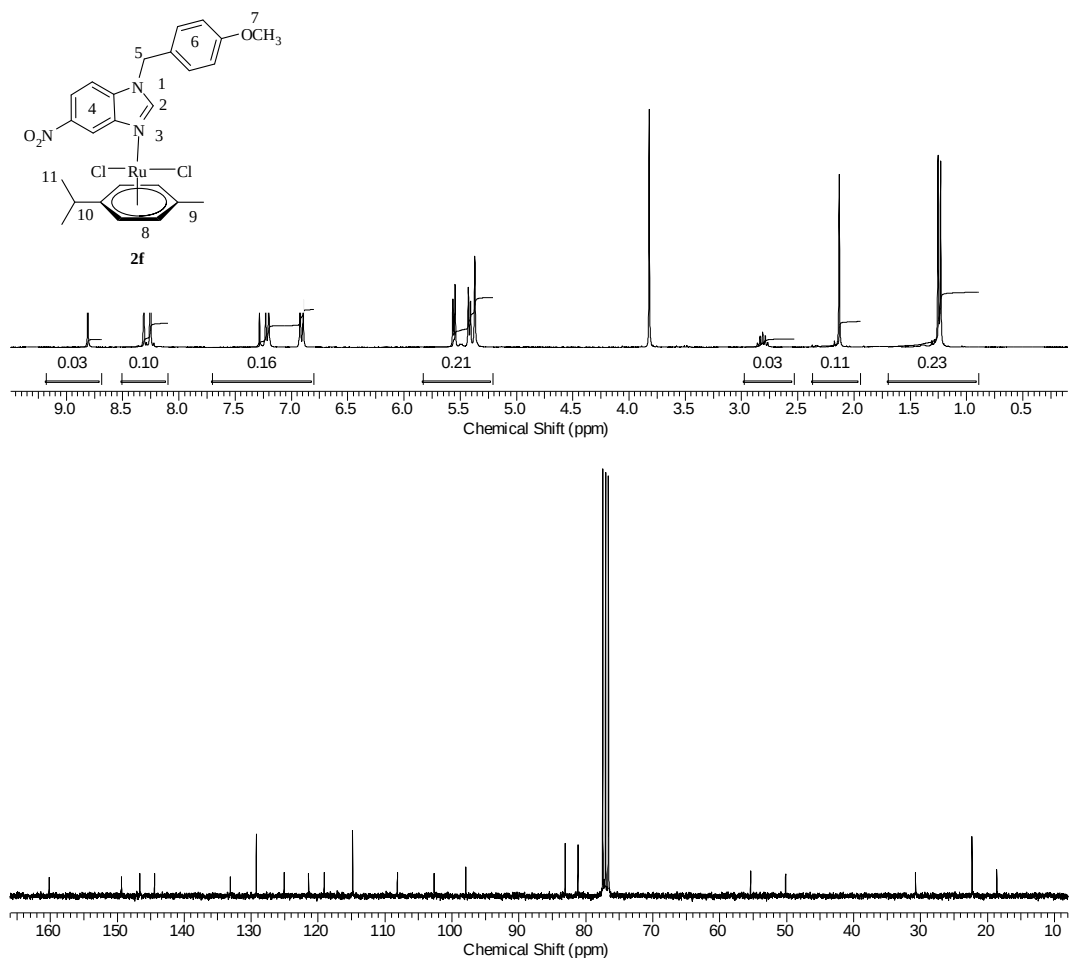
Şekil 3.20 2e Bileşiğine ait  $^1\text{H}$  ve  $^{13}\text{C}$  NMR spektrumları

Çizelge 3.20 2e Bileşiğine ait  $^1\text{H}$  ve  $^{13}\text{C}$  NMR verileri

| Konum | $^1\text{H}$ NMR ( $\delta$ ppm) | $^{13}\text{C}$ NMR ( $\delta$ ppm)                                 | $J$ (Hz) |
|-------|----------------------------------|---------------------------------------------------------------------|----------|
| 2     | 8.94 (s, 1H)                     | 148.0                                                               | -        |
| 4,6   | 8.23 ve 7.19 (m, 3H)             | 111.0, 117.7, 119.7,<br>125.5, 130.8, 133.3,<br>137.6, 142.3, 144.5 | -        |
| 5     | 5.33 (s, 2H)                     | 46.0                                                                | -        |
| 7,8,9 | 2.16 ve 2.12 (s, 15H)            | 17.3, 16.9, 16.8                                                    | -        |
| 10    | 2.23 (s, 3H)                     | 18.53                                                               | -        |
| 11    | 5.36 ve 5.29 (d, 4H)             | 102.60, 98.07, 82.84, 81.15                                         | 6.1      |
| 12    | 2.68 (h, 1H)                     | 30.7                                                                | 6.9      |
| 13    | 1.06 ve 1.04 (d, 6H)             | 22.04                                                               | 4.6      |

**2e** Kompleksinin  $^1\text{H}$ -NMR spektrumu incelendiğinde (Şekil 3.20), benzimidazolün 2-konumundaki NCHN hidrojeni  $\delta = 8.94$  ppm'de singlet sinyal vermektedir.  $\text{NC}_6\text{H}_3\text{N}$  ve ait sinyaller  $\delta = 8.23$ - $7.19$  ppm'de multiplet olarak gözlenmektedir.  $\text{NCH}_2\text{C}_6(\text{CH}_3)_{5-2,3,4,5,6}$  aromatik halkadaki metil hidrojenleri  $\delta = 2.16$  ve  $2.12$  ppm'de ve benzilik  $\text{NCH}_2\text{C}_6(\text{CH}_3)_{5-2,3,4,5,6}$  hidrojenleri  $\delta = 5.33$  ppm'de singlet sinyal vermektedir. *p*-simen grubuna ait  $(\text{CH}_3)_2\text{CHC}_6\text{H}_4\text{CH}_3$ -*p* hidrojenleri  $\delta = 5.36$  ve  $5.29$  ppm'de dublet ( $J = 6.1$  Hz),  $(\text{CH}_3)_2\text{CHC}_6\text{H}_4\text{CH}_3$ -*p* hidrojeni  $\delta = 2.68$  ppm'de heptet ( $J = 6.9$  Hz),  $(\text{CH}_3)_2\text{CHC}_6\text{H}_4\text{CH}_3$ -*p* hidrojenleri  $\delta = 2.23$  ppm'de singlet,  $(\text{CH}_3)_2\text{CHC}_6\text{H}_4\text{CH}_3$ -*p*  $\delta = 1.06$  ve  $1.04$  ppm'de dublet ( $J = 4.6$  Hz) olarak sinyal vermektedir.

**2e** Bileşiğinin  $^{13}\text{C}$ -NMR spektrumu incelendiğinde (Şekil 3.20), benzimidazolün 2-konumundaki NCHN karbonu  $\delta = 148.0$  ppm'de;  $\text{NC}_6\text{H}_3\text{N}$  ve  $\text{NCH}_2\text{C}_6\text{H}_5$  aromatik karbonlarına ait sinyaller  $\delta = 111.0, 117.7, 119.7, 125.5, 130.8, 133.3, 137.6, 142.3, 144.5$  ppm'de görülmektedir.  $\text{NCH}_2\text{C}_6\text{H}_2(\text{CH}_3)_{5-2,3,4,5,6}$  grubundaki benzilik karbonuna ait sinyal  $\delta = 46.0$  ppm'de görülmektedir.  $\text{NCH}_2\text{C}_6\text{H}_2(\text{CH}_3)_{5-2,3,4,5,6}$  metil karbonlarına ait sinyaller ise  $\delta = 17.3, 16.9$  ve  $16.8$  ppm'de görülmektedir. *p*-simen grubuna ait  $(\text{CH}_3)_2\text{CHC}_6\text{H}_4\text{CH}_3$ -*p* karbonları  $\delta = 102.60, 98.07, 82.84$  ve  $81.15$  ppm'de,  $(\text{CH}_3)_2\text{CHC}_6\text{H}_4\text{CH}_3$ -*p* karbonu  $\delta = 30.7$  ppm'de,  $(\text{CH}_3)_2\text{CHC}_6\text{H}_4\text{CH}_3$ -*p* karbonları  $\delta = 18.53$  ppm'de ve  $(\text{CH}_3)_2\text{CHC}_6\text{H}_4\text{CH}_3$ -*p*  $\delta = 22.04$  ppm'de sinyal vermektedir. Bulunan sonuçlar literatür ile uyumludur [90].



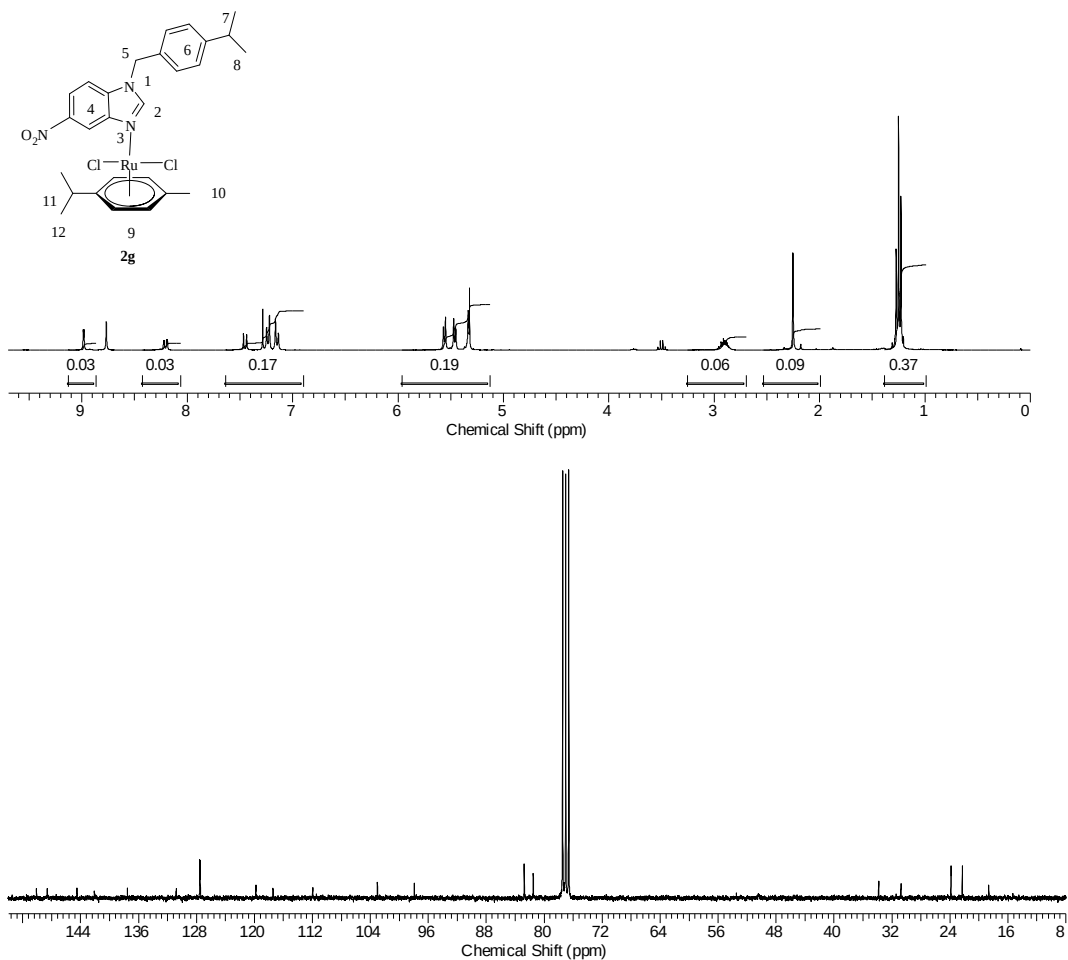
Şekil 3.21 **2f** Bileşiğine ait  $^1\text{H}$  ve  $^{13}\text{C}$  NMR spektrumları

Çizelge 3.21 **2f** Bileşiğine ait  $^1\text{H}$  ve  $^{13}\text{C}$  NMR verileri

| Konum | $^1\text{H}$ NMR ( $\delta$ ppm) | $^{13}\text{C}$ NMR ( $\delta$ ppm)                                 | $J$ (Hz) |
|-------|----------------------------------|---------------------------------------------------------------------|----------|
| 2     | 8.81 (s, 1H)                     | 160.1                                                               | -        |
| 4,6   | 8.37-6.89 (m, 7H)                | 114.8, 119.0, 121.4,<br>125.0, 129.2, 133.1,<br>144.4, 146.6, 149.3 | -        |
| 5     | 5.40 (s, 2H)                     | 50.16                                                               | -        |
| 7     | 3.81 (s, 3H)                     | 55.4                                                                | -        |
| 8     | 5.56 ve 5.40 (d, 4H)             | 108.1, 102.6, 97.95,<br>83.01, 81.18                                | 5.8      |
| 9     | 2.17 (s, 3H)                     | 18.6                                                                | -        |
| 10    | 2.81 (h, 1H)                     | 30.75                                                               | 6.8      |
| 11    | 1.30 ve 1.25 (d, 6H)             | 22.3                                                                | 6.9      |

**2f** Kompleksinin  $^1\text{H}$ -NMR spektrumu incelendiğinde (Şekil 3.21), benzimidazolün 2-konumundaki NCHN hidrojeni  $\delta = 8.81$  ppm’de singlet sinyal vermektedir.  $\text{NC}_6\text{H}_3\text{N}$  ve  $\text{NCH}_2\text{C}_6\text{H}_4(\text{OCH}_3)$ -3 aromatik halkadaki hidrojenlere ait sinyaller  $\delta = 8.37$ - $6.89$  ppm’de multipler olarak gözlenmektedir.  $\text{NCH}_2\text{C}_6\text{H}_4(\text{OCH}_3)$ -4 *p*-metoksi hidrojenleri  $\delta = 3.81$  ppm’de ve benzilik  $\text{NCH}_2\text{C}_6\text{H}_4(\text{OCH}_3)$ -3 hidrojenleri  $\delta = 5.40$  ppm’de singlet sinyal vermektedir. *p*-simen grubuna ait  $(\text{CH}_3)_2\text{CHC}_6\text{H}_4\text{CH}_3$ -*p* hidrojenleri  $\delta = 5.56$  ve  $5.40$  ppm’de dublet ( $J = 5.8$  Hz),  $(\text{CH}_3)_2\text{CHC}_6\text{H}_4\text{CH}_3$ -*p* hidrojeni  $\delta = 2.81$  ppm’de heptet ( $J = 6.8$  Hz),  $(\text{CH}_3)_2\text{CHC}_6\text{H}_4\text{CH}_3$ -*p* hidrojenleri  $\delta = 2.17$  ppm’de singlet,  $(\text{CH}_3)_2\text{CHC}_6\text{H}_4\text{CH}_3$ -*p*  $\delta = 1.30$  ve  $1.25$  ppm’de dublet ( $J = 6.9$  Hz) olarak sinyal vermektedir.

**2f** Kompleksinin  $^{13}\text{C}$ -NMR spektrumu incelendiğinde (Şekil 3.21), benzimidazolün 2 konumundaki NCHN karbonu  $\delta = 160.1$  ppm’de;  $\text{NC}_6\text{H}_3\text{N}$  ve  $\text{NCH}_2\text{C}_6\text{H}_4$  aromatik karbonlarına ait sinyaller  $\delta = 114.8, 119.0, 121.4, 125.0, 129.2, 133.1, 144.4, 146.6$  ve  $149.3$  ppm’de görülmektedir.  $\text{NCH}_2\text{C}_6\text{H}_4(\text{OCH}_3)$ -4 grubundaki benzilik karbonuna ait sinyal  $\delta = 50.16$  ppm’de görülmektedir.  $\text{NCH}_2\text{C}_6\text{H}_4(\text{OCH}_3)$ -4 *p*-metoksi karbonuna ait sinyal ise  $\delta = 55.4$  ppm’de görülmektedir. *p*-simen grubuna ait  $(\text{CH}_3)_2\text{CHC}_6\text{H}_4\text{CH}_3$ -*p* karbonları  $\delta = 108.1, 102.6, 97.95, 83.01$  ve  $81.18$  ppm’de,  $(\text{CH}_3)_2\text{CHC}_6\text{H}_4\text{CH}_3$ -*p* karbonu  $\delta = 30.75$  ppm’de,  $(\text{CH}_3)_2\text{CHC}_6\text{H}_4\text{CH}_3$ -*p* karbonları  $\delta = 18.6$  ppm’de ve  $(\text{CH}_3)_2\text{CHC}_6\text{H}_4\text{CH}_3$ -*p*  $\delta = 22.3$  ppm’de sinyal vermektedir. Bulunan sonuçlar literatür ile uyumludur [62].



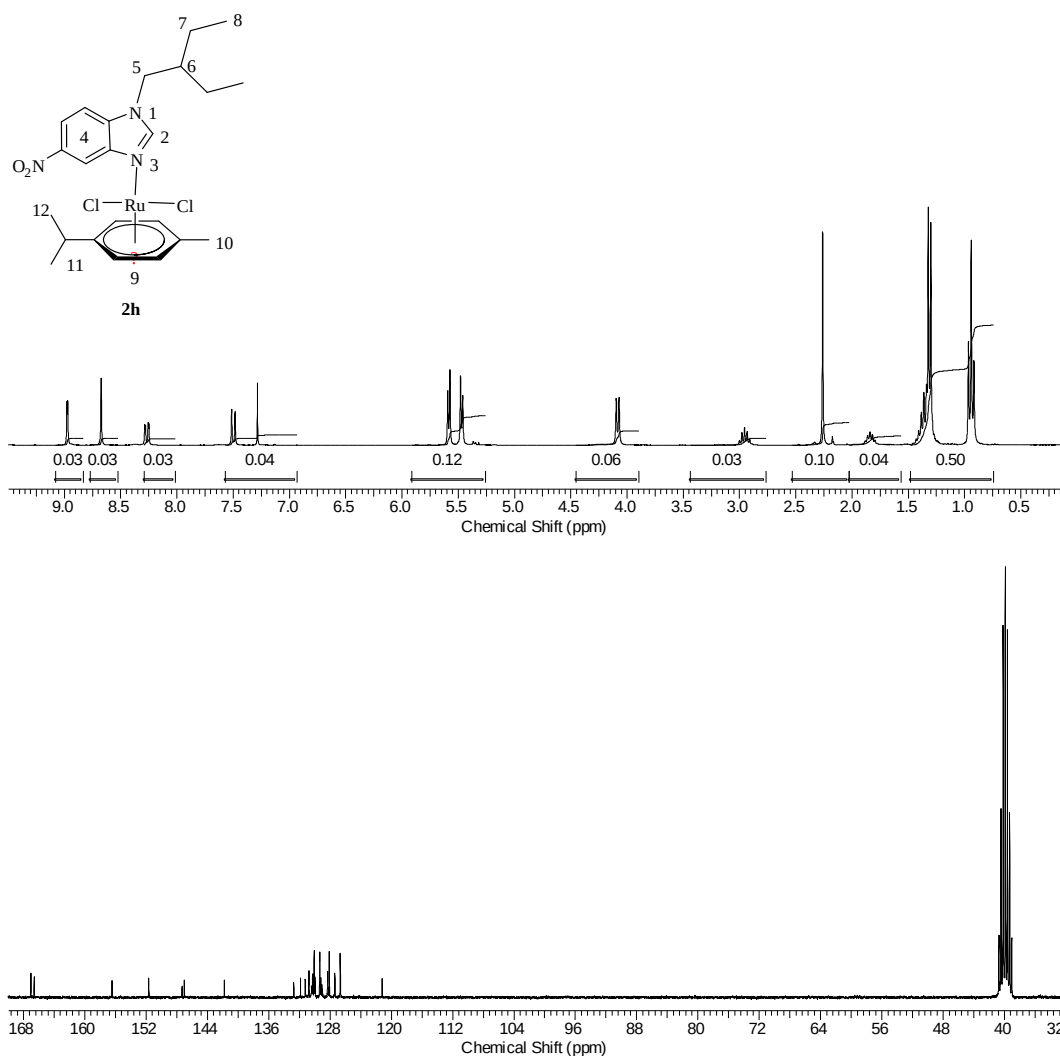
Şekil 3. 22 2g Bileşiğine ait  $^1\text{H}$  ve  $^{13}\text{C}$  NMR spektrumları

Çizelge 3.22 2g Bileşiğine ait  $^1\text{H}$  ve  $^{13}\text{C}$  NMR verileri

| Konum | $^1\text{H}$ NMR ( $\delta$ ppm) | $^{13}\text{C}$ NMR ( $\delta$ ppm)                                 | $J$ (Hz) |
|-------|----------------------------------|---------------------------------------------------------------------|----------|
| 2     | 8.98 (s, 1H)                     | 150.1                                                               | -        |
| 4,6   | 8.76 ve 7.13 (m, 7H)             | 111.9, 117.4, 119.8,<br>127.5, 130.8, 137.5,<br>142.1, 144.5, 148.6 | -        |
| 5     | 5.33 (s, 2H)                     | 49.0                                                                | -        |
| 7,11  | 2.78 (h, 2H)                     | 33.83, 30.71                                                        | 3.5      |
| 8,12  | 1.31 ve 1.21 (d, 12H)            | 23.85, 22.29, 22.1, 19.8                                            | 7.0      |
| 9     | 5.56 ve 5.32 (d, 4H)             | 103.0, 97.95, 82.76, 81.50                                          | 5.9      |
| 10    | 2.17 (s, 1H)                     | 18.64                                                               |          |

**2g** Bileşiğinin  $^1\text{H-NMR}$  spektrumu incelendiğinde (Şekil 3.22), benzimidazolün 2-konumundaki  $\text{NCHN}$  hidrojeni  $\delta = 8.98$  ppm'de singlet sinyal vermektedir.  $\text{NC}_6\text{H}_3\text{N}$  ve  $\text{NCH}_2\text{C}_6\text{H}_4\text{CH}(\text{CH}_3)_{2-4}$  aromatik gruplara ait sinyaller  $\delta = 8.76-7.13$  ppm aralığında multipler olarak gözlenmektedir. Benzilik  $\text{NCH}_2\text{C}_6\text{H}_4\text{CH}(\text{CH}_3)_{2-4}$  hidrojenleri  $\delta = 5.33$  ppm'de singlet sinyal vermektedir. *p*-simen grubuna ait  $(\text{CH}_3)_2\text{CHC}_6\text{H}_4\text{CH}_3$ -*p* hidrojenleri  $\delta = 5.56$  ve  $5.32$  ppm'de dublet ( $J = 5.9$  Hz),  $(\text{CH}_3)_2\text{CHC}_6\text{H}_4\text{CH}_3$ -*p* ve  $\text{NCH}_2\text{C}_6\text{H}_4\text{CH}(\text{CH}_3)_{2-4}$  hidrojenleri  $\delta = 2.78$  ppm'de heptet ( $J = 3.5$  Hz),  $(\text{CH}_3)_2\text{CHC}_6\text{H}_4\text{CH}_3$ -*p* hidrojenleri  $\delta = 2.17$  ppm'de singlet,  $(\text{CH}_3)_2\text{CHC}_6\text{H}_4\text{CH}_3$ -*p* ve  $\text{NCH}_2\text{C}_6\text{H}_4\text{CH}(\text{CH}_3)_{2-4}$   $\delta = 1.31$  ve  $1.21$  ppm'de dublet ( $J = 7.0$  Hz) olarak sinyal vermektedir.

**2g** Bileşiğinin  $^{13}\text{C-NMR}$  spektrumu incelendiğinde (Şekil 3.22), benzimidazolün 2-konumundaki  $\text{NCHN}$  karbonu  $\delta = 150.1$  ppm'de;  $\text{NC}_6\text{H}_3\text{N}$  ve  $\text{NCH}_2\text{C}_6\text{H}_4\text{CH}(\text{CH}_3)_{2-4}$  aromatik karbonlarına ait sinyaller  $\delta = 111.9, 117.4, 119.8, 127.5, 130.8, 137.5, 142.1, 144.5$  ve  $148.6$  ppm'de görülmektedir.  $\text{NCH}_2\text{C}_6\text{H}_4\text{CH}(\text{CH}_3)_{2-4}$  grubundaki benzilik karbonuna ait sinyal  $\delta = 49.0$  ppm'de görülmektedir.  $\text{NCH}_2\text{C}_6\text{H}_4\text{CH}(\text{CH}_3)_2$  metil karbonlarına ait sinyaller ise  $\delta = 22.1$  ve  $19.8$  ppm'de görülmektedir. *p*-simen grubuna ait  $(\text{CH}_3)_2\text{CHC}_6\text{H}_4\text{CH}_3$ -*p* karbonları  $\delta = 103.0, 97.95, 82.76$  ve  $81.50$  ppm'de,  $(\text{CH}_3)_2\text{CHC}_6\text{H}_4\text{CH}_3$ -*p* ve  $\text{NCH}_2\text{C}_6\text{H}_4\text{CH}(\text{CH}_3)_{2-4}$  karbonları  $\delta = 30.71$  ve  $33.83$  ppm'de,  $(\text{CH}_3)_2\text{CHC}_6\text{H}_4\text{CH}_3$ -*p* karbonları  $\delta = 18.64$  ppm'de ve  $(\text{CH}_3)_2\text{CHC}_6\text{H}_4\text{CH}_3$ -*p* ve  $\text{NCH}_2\text{C}_6\text{H}_4\text{CH}(\text{CH}_3)_{2-4}$   $\delta = 23.85$  ve  $22.29$  ppm'de sinyal vermektedir.



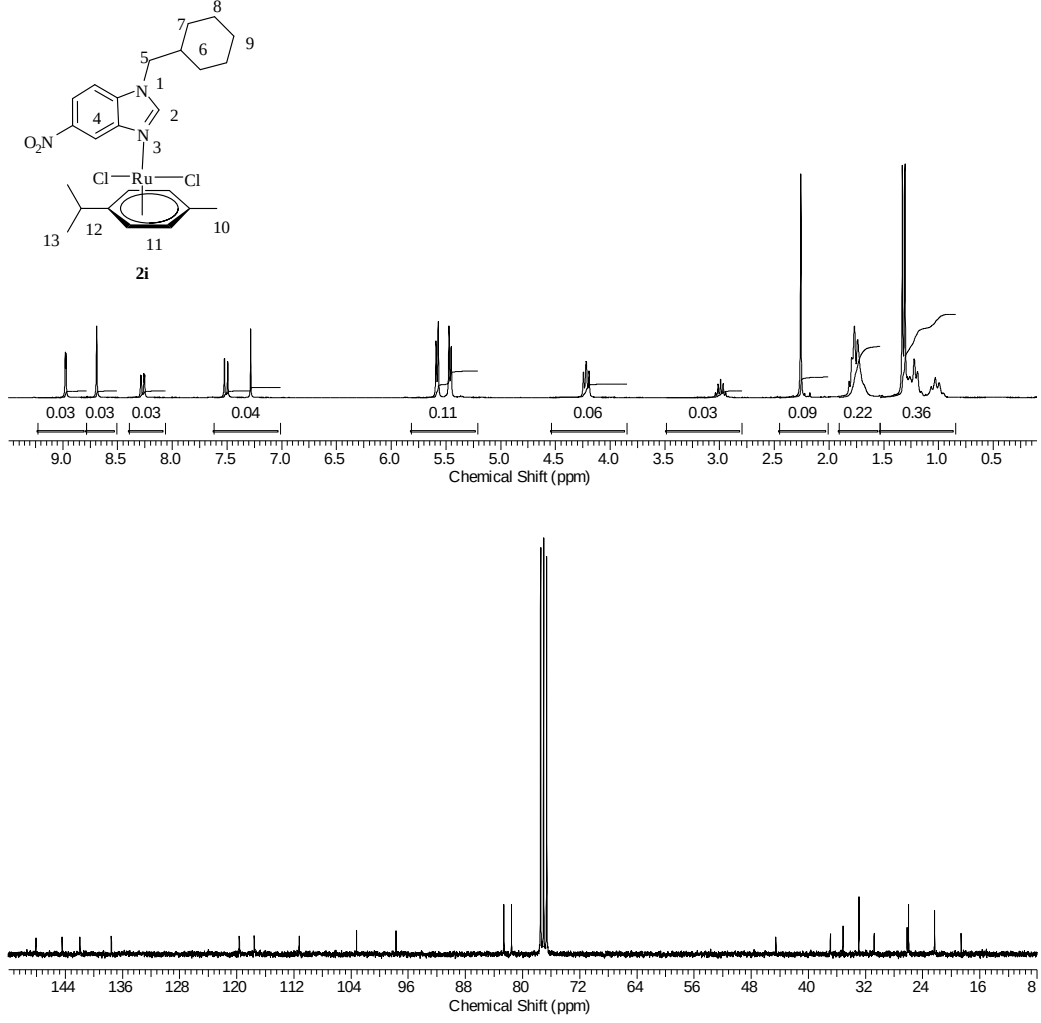
**Şekil 3.23** **2h** Bileşiğine ait <sup>1</sup>H ve <sup>13</sup>C NMR spektrumları

**Çizelge 3.23** **2h** Bileşiğine ait <sup>1</sup>H ve <sup>13</sup>C NMR verileri

| Konum | <sup>1</sup> H NMR (δ ppm) | <sup>13</sup> C NMR (δ ppm)              | <i>J</i> (Hz) |
|-------|----------------------------|------------------------------------------|---------------|
| 2     | 8.97 (s, 1H)               | 148.7                                    | -             |
| 4     | 8.67 ve 7.49 (m, 3H)       | 111.4, 117.5, 119.7, 137.8, 141.8, 144.4 | -             |
| 5     | 4.08 (d, 2H)               | 50.0                                     | 7.3           |
| 6     | 1.80 (m, 1H)               | 41.02                                    | 6.5           |
| 7     | 1.42 ve 1.37 (m, 4H)       | 23.19                                    | -             |
| 8     | 0.99 ve 0.91 (t, 6H)       | 10.5                                     | 7.4           |
| 9     | 5.50 ve 5.47 (d, 4H)       | 103.0, 97.91, 82.80, 81.50               | 5.9           |
| 10    | 2.17 (s, 3H)               | 18.64                                    |               |
| 11    | 2.95 (h, 1H)               | 30.80                                    | 6.9           |
| 12    | 1.33 ve 1.28 (d, 6H)       | 22.31                                    | 8.4           |

**2h** Bileşiğinin  $^1\text{H-NMR}$  spektrumu incelendiğinde (Şekil 3.23), benzimidazolün 2-konumundaki  $\text{NCHN}$  hidrojeni  $\delta = 8.97$  ppm'de singlet sinyal vermektedir.  $\text{NC}_6\text{H}_3\text{N}$  benzimidazol halkasındaki aromatik hidrojenler  $\delta = 8.67\text{-}7.49$  ppm'de multiplet sinyal vermektedir.  $\text{NCH}_2\text{CH}(\text{CH}_2\text{CH}_3)_2$  grubundaki benzilik hidrojenlerine ait sinyaller  $\delta = 4.08$  ppm'de ( $J = 7.3$  Hz) dublet sinyal vermektedir.  $\text{NCH}_2\text{CH}(\text{CH}_2\text{CH}_3)_2$  grubundaki  $\text{CH}$  hidrojenleri  $\delta = 1.80$  ppm'de ( $J = 6.5$  Hz) multiplet sinyal vermektedir.  $\text{NCH}_2\text{CH}(\text{CH}_2\text{CH}_3)_2$  grubuna ait  $\text{CH}_2$  hidrojenleri beklenildiği gibi  $\delta = 1.42$  ve  $1.37$  ppm'de multiplet olarak gözlenmektedir.  $\text{NCH}_2\text{CH}(\text{CH}_2\text{CH}_3)_2$  grubuna ait metil  $\delta = 0.99\text{-}0.91$  ppm'de ( $J = 7.4$  Hz) triplet olarak sinyal vermektedir. *p*-simen grubuna ait  $(\text{CH}_3)_2\text{CHC}_6\text{H}_4\text{CH}_3\text{-}p$  hidrojenleri  $\delta = 5.50$  ve  $5.47$  ppm'de dublet ( $J = 5.9$  Hz),  $(\text{CH}_3)_2\text{CHC}_6\text{H}_4\text{CH}_3\text{-}p$  hidrojeni  $\delta = 2.95$  ppm'de heptet ( $J = 6.9$  Hz),  $(\text{CH}_3)_2\text{CHC}_6\text{H}_4\text{CH}_3\text{-}p$  hidrojenleri  $\delta = 2.17$  ppm'de singlet,  $(\text{CH}_3)_2\text{CHC}_6\text{H}_4\text{CH}_3\text{-}p$   $\delta = 1.33$  ve  $1.28$  ppm'de dublet ( $J = 8.4$  Hz) olarak sinyal vermektedir.

**2h** Bileşiğinin  $^{13}\text{C-NMR}$  spektrumu incelendiğinde (Şekil 3.23), benzimidazolün 2-konumundaki  $\text{NCHN}$  karbonu  $\delta = 148.7$  ppm'de;  $\text{NC}_6\text{H}_3\text{N}$  grubundaki aromatik karbonları  $\delta = 111.4, 117.5, 119.7, 137.8, 141.8$  ve  $144.4$  ppm'de görülmektedir.  $\text{NCH}_2\text{CH}(\text{CH}_2\text{CH}_3)_2$  grubundaki metilen karbonuna ait sinyal ise  $\delta = 50.0$  ppm'de görülmektedir.  $\text{NCH}_2\text{CH}(\text{CH}_2\text{CH}_3)_2$  grubundaki  $\text{CH}$  karbonu  $\delta = 41.02$  ppm'de sinyal vermektedir.  $\text{NCH}_2\text{CH}(\text{CH}_2\text{CH}_3)_2$  grubundaki  $\text{CH}_2$  karbonu  $\delta = 23.19$  ppm'de sinyal vermektedir.  $\text{NCH}_2\text{CH}(\text{CH}_2\text{CH}_3)_2$  grubuna ait metil karbon sinyalleri ise  $\delta = 10.5$  ppm'de görülmektedir. *p*-simen grubuna ait  $(\text{CH}_3)_2\text{CHC}_6\text{H}_4\text{CH}_3\text{-}p$  karbonları  $\delta = 103.0, 97.91, 82.80$  ve  $81.50$  ppm'de,  $(\text{CH}_3)_2\text{CHC}_6\text{H}_4\text{CH}_3\text{-}p$  karbonu  $\delta = 30.80$  ppm'de,  $(\text{CH}_3)_2\text{CHC}_6\text{H}_4\text{CH}_3\text{-}p$  karbonları  $\delta = 18.64$  ppm'de ve  $(\text{CH}_3)_2\text{CHC}_6\text{H}_4\text{CH}_3\text{-}p$   $\delta = 22.31$  ppm'de sinyal vermektedir. Bulunan sonuçlar literatür ile uyumludur [62].



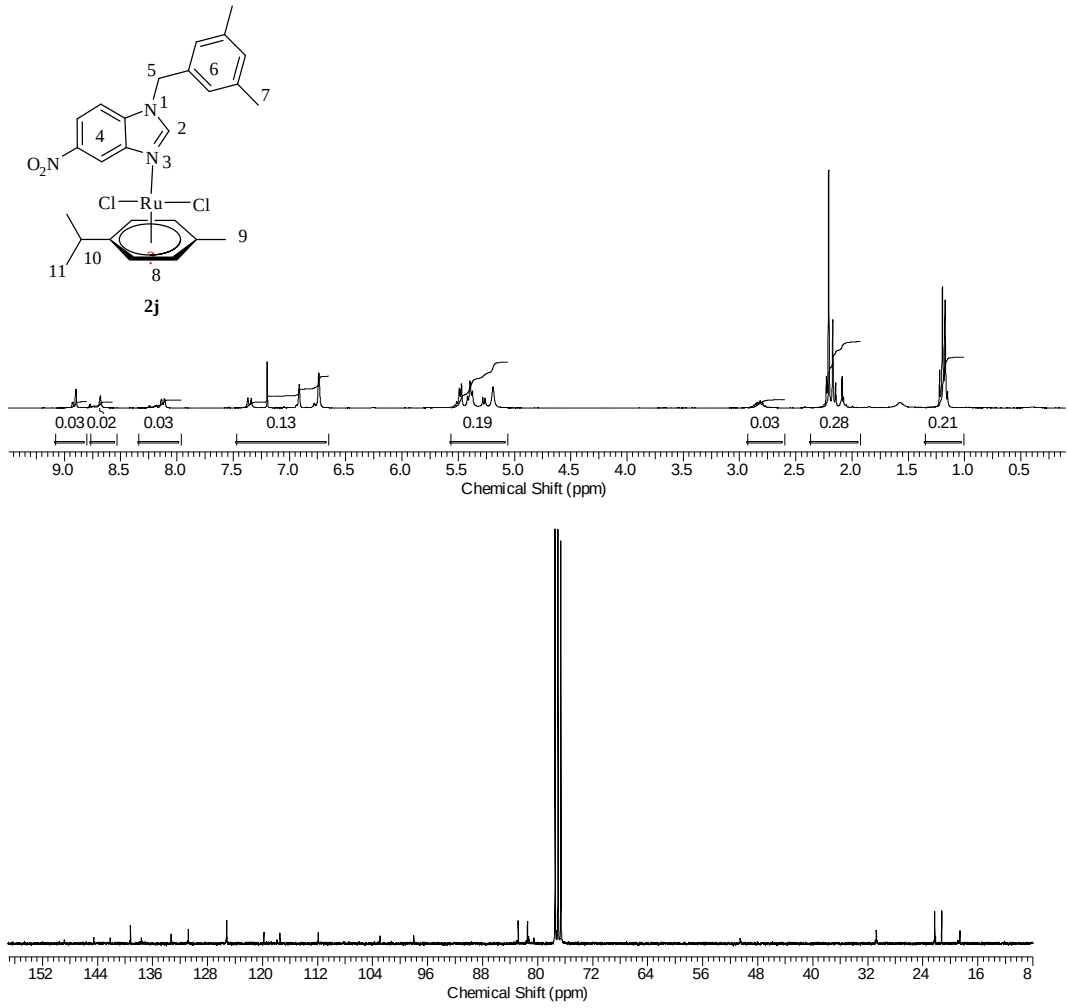
Şekil 3.24 2i Bileşiğine ait  $^1\text{H}$  ve  $^{13}\text{C}$  NMR spektrumları

Çizelge 3.24 2i Bileşiğine ait  $^1\text{H}$  ve  $^{13}\text{C}$  NMR verileri

| Konum | $^1\text{H}$ NMR ( $\delta$ ppm) | $^{13}\text{C}$ NMR ( $\delta$ ppm)         | $J$ (Hz) |
|-------|----------------------------------|---------------------------------------------|----------|
| 2     | 8.97 (s, 1H)                     | 148.1                                       | -        |
| 4     | 8.69 ve 7.49 (m, 3H)             | 144.4, 141.9, 137.5,<br>119.6, 117.5, 111.2 | -        |
| 5     | 4.22 (t, 2H)                     | 44.5                                        | 7.5      |
| 6     | 1.76 (m, 1H)                     | 36.9                                        | -        |
| 7-9   | 1.81 ve 1.15 (m, 10H)            | 25.9, 26.18, 30.8,<br>32.9, 35.1            | -        |
| 10    | 2.25 (s, 3H)                     | 18.62                                       | -        |
| 11    | 5.59 ve 5.45 (d, 4H)             | 103.8, 97.7, 82.63, 81.55                   | 5.9      |
| 12    | 2.99 (h, 1H)                     | 30.79                                       | 6.9      |
| 13    | 1.28 ve 1.19 (d, 6H)             | 22.34                                       | 6.1      |

**2i** Bileşiğinin  $^1\text{H}$ -NMR spektrumu incelendiğinde (Şekil 3.24), benzimidazol halkasının 2-konumundaki NCHN hidrojeni  $\delta = 8.97$  ppm’de singlet sinyal vermektedir. NC<sub>6</sub>H<sub>3</sub>N, aromatik hidrojenleri  $\delta = 8.69$ -7.49 ppm’de multiplet sinyal vermektedir. NCH<sub>2</sub>-sikloheksil gruplarına ait sinyallere bakıldığında; CH<sub>2</sub> hidrojenleri  $\delta = 4.22$  ppm’de ( $J = 7.5$  Hz) triplet sinyal vermektedir. CH<sub>2</sub>C<sub>6</sub>H<sub>11</sub> sikloheksil grubundaki hidrojenleri ise  $\delta = 1.81$ -1.15 ppm’de multiplet sinyal vermektedir. *p*-simen grubuna ait (CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>CHC<sub>6</sub>H<sub>4</sub>CH<sub>3</sub>-*p* hidrojenleri  $\delta = 5.59$  ve 5.45 ppm’de dublet ( $J = 5.9$  Hz), (CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>CHC<sub>6</sub>H<sub>4</sub>CH<sub>3</sub>-*p* hidrojeni  $\delta = 2.99$  ppm’de heptet ( $J = 6.9$  Hz), (CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>CHC<sub>6</sub>H<sub>4</sub>CH<sub>3</sub>-*p* hidrojenleri  $\delta = 2.25$  ppm’de singlet, (CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>CHC<sub>6</sub>H<sub>4</sub>CH<sub>3</sub>-*p*  $\delta = 1.28$  ve 1.19 ppm’de dublet ( $J = 6.1$  Hz) olarak sinyal vermektedir .

**2i** Bileşiğinin  $^{13}\text{C}$ -NMR spektrumu incelendiğinde (Şekil 3.24), benzimidazol halkasının 2-konumundaki NCHN karbonu  $\delta = 148.1$  ppm’de sinyal vermektedir. NC<sub>6</sub>H<sub>3</sub>N grubuna ait aromatik karbonlar  $\delta = 144.4, 141.9, 137.5, 119.6, 117.5, 111.2$  ppm’de sinyal vermektedir. NCH<sub>2</sub>-sikloheksil, CH<sub>2</sub> karbonu  $\delta = 44.5$  ppm’de; CH<sub>2</sub>C<sub>6</sub>H<sub>11</sub> karbonları  $\delta = 25.9, 26.18, 30.8, 32.9, 35.1$  ve 36.9 ppm’de, *p*-simen grubuna ait (CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>CHC<sub>6</sub>H<sub>4</sub>CH<sub>3</sub>-*p* karbonları  $\delta = 103.8, 97.7, 82.63$  ve 81,55 ppm’de, (CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>CHC<sub>6</sub>H<sub>4</sub>CH<sub>3</sub>-*p* karbonu  $\delta = 30.79$  ppm’de, (CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>CHC<sub>6</sub>H<sub>4</sub>CH<sub>3</sub>-*p* karbonları  $\delta = 18.6$  ppm’de ve (CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>CHC<sub>6</sub>H<sub>4</sub>CH<sub>3</sub>-*p*  $\delta = 22.34$  ppm’de sinyal vermektedir.



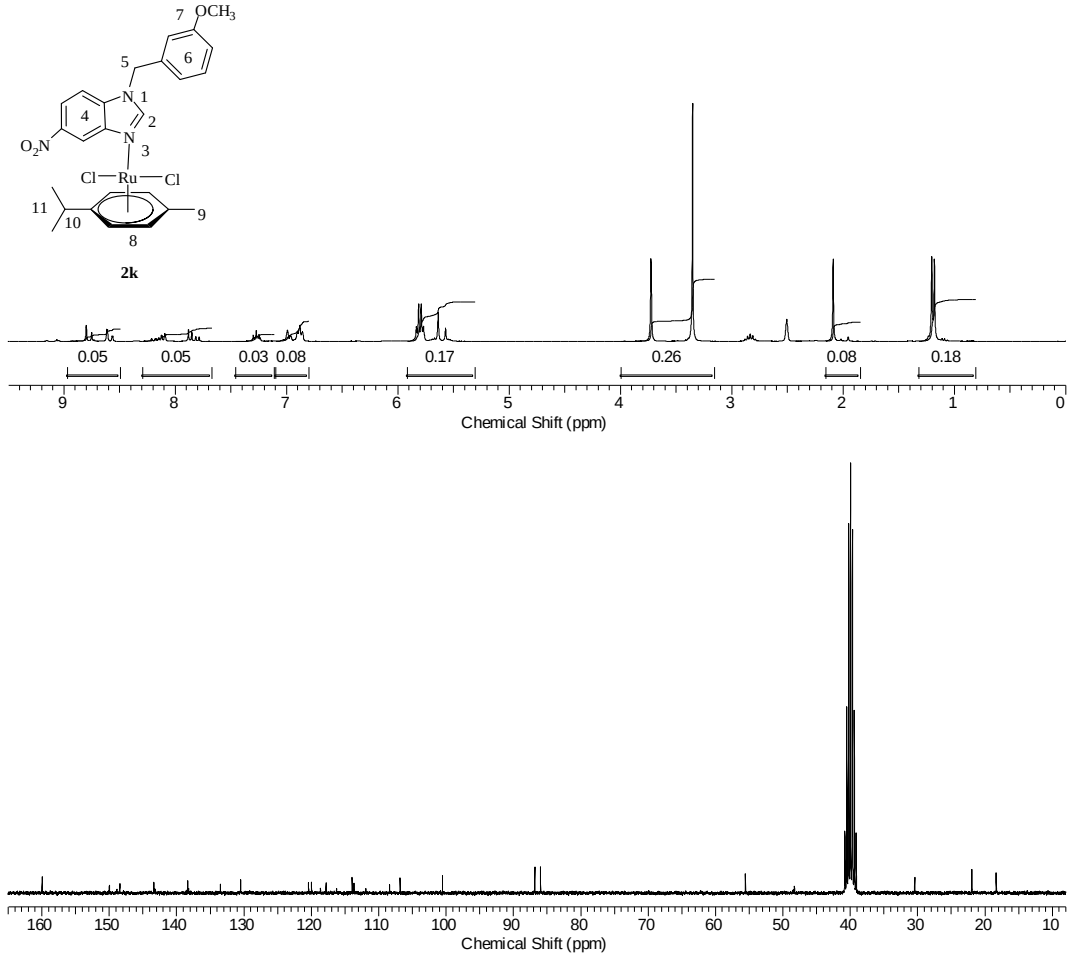
Şekil 3.25 2j Bileşiğine ait  $^1\text{H}$  ve  $^{13}\text{C}$  NMR spektrumları

Çizelge 3.25 2j Bileşiğine ait  $^1\text{H}$  ve  $^{13}\text{C}$  NMR verileri

| Konum | $^1\text{H}$ NMR ( $\delta$ ppm) | $^{13}\text{C}$ NMR ( $\delta$ ppm)                                           | $J$ (Hz) |
|-------|----------------------------------|-------------------------------------------------------------------------------|----------|
| 2     | 8.79 (s, 1H)                     | 148.8                                                                         | -        |
| 4,6   | 8.61 ve 6.5 (m, 6H)              | 111.9, 117.7, 119.8,<br>125.2, 130.8, 133.3,<br>137.6, 139.2, 142.2,<br>144.5 | -        |
| 5     | 5.27 (s, 2H)                     | 50.6                                                                          | -        |
| 7     | 2.17 (s, 6H)                     | 22.01                                                                         | -        |
| 8     | 5.51 ve 5.28 (d, 4H)             | 102.9, 98.02, 83.10,<br>82.83, 81.50                                          | 6.5      |
| 9     | 2.15 (s, 3H)                     | 18.85                                                                         | -        |
| 11    | 1.18 (d, 6H)                     | 22.3                                                                          | 6.9      |
| 10    | 2.83 (h, 1H)                     | 30.83                                                                         | 6.1      |

**2j** Kompleksinin  $^1\text{H}$ -NMR spektrumu incelendiğinde (Şekil 3.25), benzimidazolün 2-konumundaki NCHN hidrojeni  $\delta = 8.79$  ppm'de singlet sinyal vermektedir.  $\text{NC}_6\text{H}_3\text{N}$  ve  $\text{NCH}_2\text{C}_6\text{H}_3(\text{CH}_3)_{2-3,5}$  aromatik halkadaki hidrojenlere ait sinyaller  $\delta = 8.61-6.5$  ppm aralığında multiplet olarak gözlenmektedir.  $\text{NCH}_2\text{C}_6\text{H}_3(\text{CH}_3)_{2-3,5}$  metil hidrojenleri  $\delta = 2.17$  ppm'de ve benzilik  $\text{NCH}_2\text{C}_6\text{H}_3(\text{CH}_3)_{2-3,5}$  hidrojenleri  $\delta = 5.27$  ppm'de singlet sinyal vermektedir. *p*-simen grubuna ait  $(\text{CH}_3)_2\text{CHC}_6\text{H}_4\text{CH}_3\text{-}p$  hidrojenleri  $\delta = 5.51$  ve  $5.28$  ppm'de dublet ( $J = 6.5$  Hz),  $(\text{CH}_3)_2\text{CHC}_6\text{H}_4\text{CH}_3\text{-}p$  hidrojeni  $\delta = 2.83$  ppm'de heptet ( $J = 6.1$  Hz),  $(\text{CH}_3)_2\text{CHC}_6\text{H}_4\text{CH}_3\text{-}p$  hidrojenleri  $\delta = 2.15$  ppm'de singlet,  $(\text{CH}_3)_2\text{CHC}_6\text{H}_4\text{CH}_3\text{-}p$   $\delta = 1.18$  ppm'de dublet ( $J = 6.9$  Hz) olarak sinyal vermektedir .

**2j** kompleksinin  $^{13}\text{C}$ -NMR spektrumu incelendiğinde (Şekil 3.25), benzimidazolün 2-konumundaki NCHN karbonu  $\delta = 148.8$  ppm'de;  $\text{NC}_6\text{H}_3\text{N}$  ve  $\text{NCH}_2\text{C}_6\text{H}_3$  aromatik karbonlarına ait sinyaller  $\delta = 111.9, 117.7, 119.8, 125.2, 130.8, 133.3, 137.6, 139.2, 142.2$  ve  $144.5$  ppm'de görülmektedir.  $\text{NCH}_2\text{C}_6\text{H}_3(\text{CH}_3)_{2-3,5}$  grubundaki benzilik karbonuna ait sinyal  $\delta = 50.6$  ppm'de görülmektedir.  $\text{NCH}_2\text{C}_6\text{H}_3(\text{CH}_3)_{2-3,5}$  metil karbonlarına ait sinyaller ise  $\delta = 22.01$  ppm'de görülmektedir. *p*-simen grubuna ait  $(\text{CH}_3)_2\text{CHC}_6\text{H}_4\text{CH}_3\text{-}p$  karbonları  $\delta = 102.9, 98.02, 83.10, 82.83$  ve  $81.50$  ppm'de,  $(\text{CH}_3)_2\text{CHC}_6\text{H}_4\text{CH}_3\text{-}p$  karbonu  $\delta = 30.83$  ppm'de,  $(\text{CH}_3)_2\text{CHC}_6\text{H}_4\text{CH}_3\text{-}p$  karbonları  $\delta = 18.85$  ppm'de ve  $(\text{CH}_3)_2\text{CHC}_6\text{H}_4\text{CH}_3\text{-}p$   $\delta = 22.3$  ppm'de sinyal vermektedir.



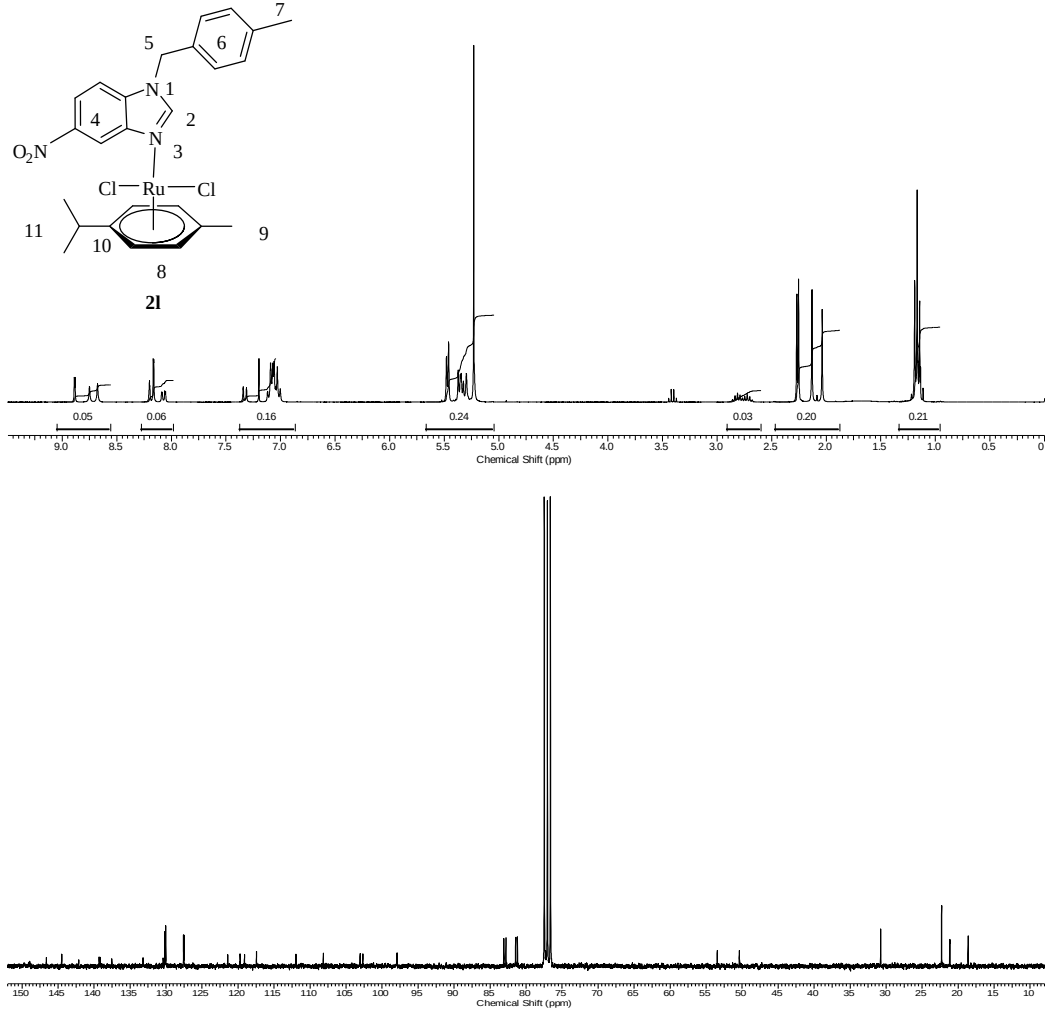
Şekil 3.26 2k Bileşiğine ait <sup>1</sup>H ve <sup>13</sup>C NMR spektrumları

Çizelge 3.26 2k Bileşiğine ait <sup>1</sup>H ve <sup>13</sup>C NMR verileri

| Konum | <sup>1</sup> H NMR (δ ppm) | <sup>13</sup> C NMR (δ ppm)                 | J (Hz) |
|-------|----------------------------|---------------------------------------------|--------|
| 2     | 8.79 (s, 1H)               | 159.9                                       | -      |
| 4,6   | 8.59 ve 6.85 (m, 7H)       | 113.6, 117.4, 119.9,<br>120.4, 130.5, 143.4 | -      |
| 5     | 5.54 (s, 2H)               | 48.3                                        | -      |
| 7     | 3.72 (s, 3H)               | 55.5                                        | -      |
| 8     | 5.76 ve 5.68 (d, 4H)       | 108.3, 106.8, 100.5,<br>86.82, 85.96        | 6.2    |
| 9     | 2.08 (s, 3H)               | 18.3                                        | -      |
| 10    | 2.82 (h, 1H)               | 30.4                                        | 6.8    |
| 11    | 1.20 ve 1.17 (d, 6H)       | 21.9                                        | 6.9    |

**2k** Kompleksinin  $^1\text{H}$ -NMR spektrumu incelendiğinde (Şekil 3.26), benzimidazolün 2-konumundaki NCHN hidrojeni  $\delta = 8.79$  ppm'de singlet sinyal vermektedir.  $\text{NC}_6\text{H}_3\text{N}$  ve  $\text{NCH}_2\text{C}_6\text{H}_4(\text{OCH}_3)$ -3 aromatik halkadaki hidrojenlere ait sinyaller  $\delta = 8.59$ - $6.85$  ppm'de multipler olarak gözlenmektedir.  $\text{NCH}_2\text{C}_6\text{H}_4(\text{OCH}_3)$ -3 metoksi hidrojenleri  $\delta = 3.72$  ppm'de ve benzilik  $\text{NCH}_2\text{C}_6\text{H}_4(\text{OCH}_3)$ -3 hidrojenleri  $\delta = 5.54$  ppm'de singlet sinyal vermektedir. *p*-simen grubuna ait  $(\text{CH}_3)_2\text{CHC}_6\text{H}_4\text{CH}_3$ -*p* hidrojenleri  $\delta = 5.76$  ve  $5.68$  ppm'de dublet ( $J = 6.2$  Hz),  $(\text{CH}_3)_2\text{CHC}_6\text{H}_4\text{CH}_3$ -*p* hidrojeni  $\delta = 2.82$  ppm'de heptet ( $J = 6.8$  Hz),  $(\text{CH}_3)_2\text{CHC}_6\text{H}_4\text{CH}_3$ -*p* hidrojenleri  $\delta = 2.08$  ppm'de singlet,  $(\text{CH}_3)_2\text{CHC}_6\text{H}_4\text{CH}_3$ -*p*  $\delta = 1.20$  ve  $1.17$  ppm'de dublet ( $J = 6.9$  Hz) olarak sinyal vermektedir.

**2k** Bileşiğinin  $^{13}\text{C}$ -NMR spektrumu incelendiğinde (Şekil 3.26), benzimidazolün 2-konumundaki NCHN karbonu  $\delta = 159.9$  ppm'de;  $\text{NC}_6\text{H}_3\text{N}$  ve  $\text{NCH}_2\text{C}_6\text{H}_4$  aromatik karbonlarına ait sinyaller  $\delta = 113.6$ ,  $117.4$ ,  $119.9$ ,  $120.4$ ,  $130.5$ ,  $143.4$  ppm'de görülmektedir.  $\text{NCH}_2\text{C}_6\text{H}_4(\text{OCH}_3)$ -3 grubundaki benzilik karbonuna ait sinyal  $\delta = 48.3$  ppm'de görülmektedir.  $\text{NCH}_2\text{C}_6\text{H}_4(\text{OCH}_3)$ -3 metoksi karbonuna ait sinyaller ise  $\delta = 55.5$  ppm'de görülmektedir. *p*-simen grubuna ait  $(\text{CH}_3)_2\text{CHC}_6\text{H}_4\text{CH}_3$ -*p* karbonları  $\delta = 108.3$ ,  $106.8$ ,  $100.5$ ,  $86.82$ , ve  $85.96$  ppm'de,  $(\text{CH}_3)_2\text{CHC}_6\text{H}_4\text{CH}_3$ -*p* karbonu  $\delta = 30.4$  ppm'de,  $(\text{CH}_3)_2\text{CHC}_6\text{H}_4\text{CH}_3$ -*p* karbonları  $\delta = 18.3$  ppm'de ve  $(\text{CH}_3)_2\text{CHC}_6\text{H}_4\text{CH}_3$ -*p*  $\delta = 21.9$  ppm'de sinyal vermektedir. Bulunan sonuçlar literatür ile uyumludur [90].



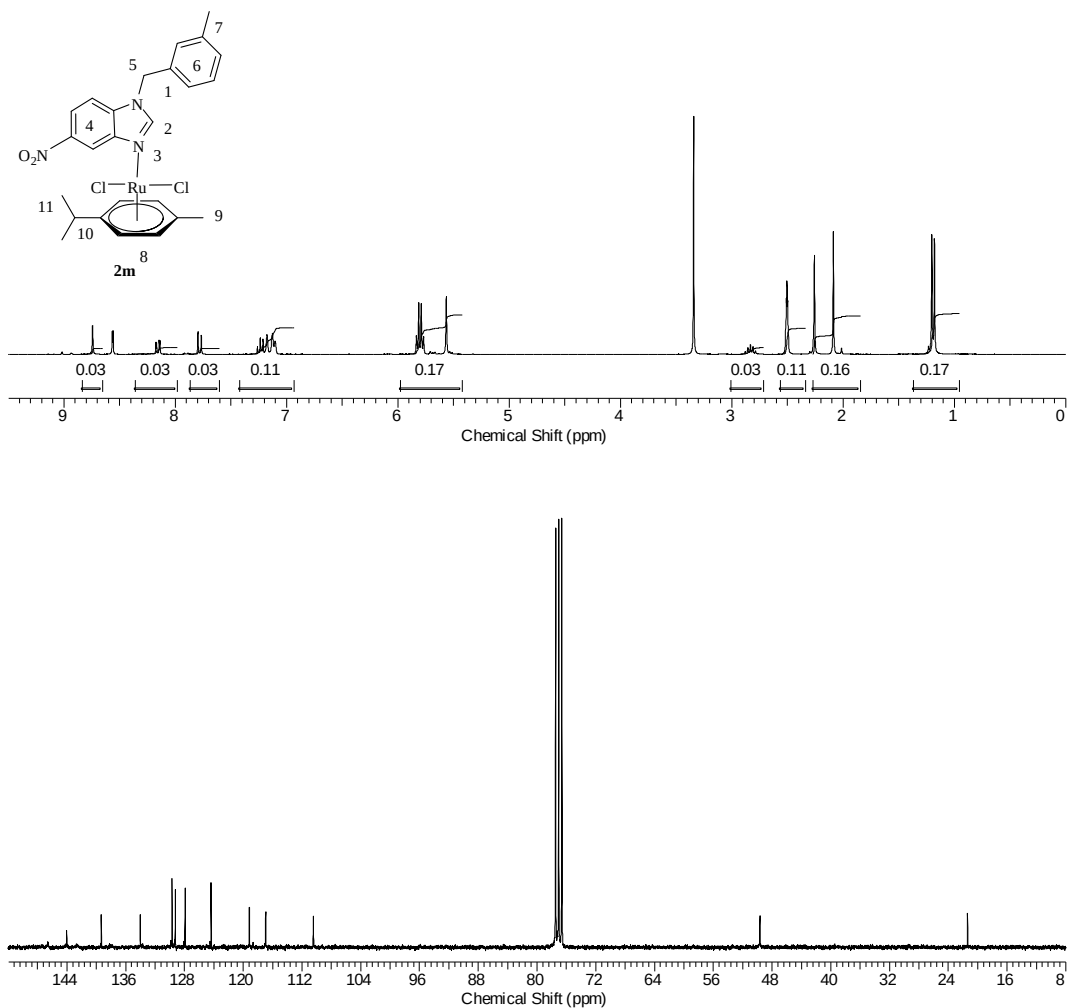
Şekil 3.27 21 Bileşiğine ait  $^1\text{H}$  ve  $^{13}\text{C}$  NMR spektrumları

Çizelge 3.27 21 Bileşiğine ait  $^1\text{H}$  ve  $^{13}\text{C}$  NMR verileri

| Konum | $^1\text{H}$ NMR ( $\delta$ ppm) | $^{13}\text{C}$ NMR ( $\delta$ ppm)                                  | $J$ (Hz) |
|-------|----------------------------------|----------------------------------------------------------------------|----------|
| 2     | 8.89 (s, 1H)                     | 146.6                                                                | -        |
| 4,6   | 8.75-7.06 (m, 7H)                | 111.9, 117.4, 119.1, 127.8, 130.1, 133.1, 137.5, 139.3, 142.1, 144.5 | -        |
| 5     | 5.32 (s, 2H)                     | 50.3                                                                 | -        |
| 7,9   | 2.27 ve 2.14 (s, 6H)             | 21.1, 18.6                                                           | -        |
| 8     | 5.48 ve 5.34 (d, 4H)             | 108.8, 103.0, 97.9, 83.09, 81.46                                     | 7.5      |
| 10    | 2.78 (h, 1H)                     | 30.76                                                                | 6.9      |
| 11    | 1.16 (d, 6H)                     | 22.9                                                                 | 6.8      |

**2I** Kompleksinin  $^1\text{H}$ -NMR spektrumu incelendiğinde (Şekil 3.27), benzimidazolün 2-konumundaki NCHN hidrojeni  $\delta = 8.89$  ppm'de singlet sinyal vermektedir.  $\text{NC}_6\text{H}_3\text{N}$  ve  $\text{NCH}_2\text{C}_6\text{H}_4(\text{CH}_3)$ -4 aromatik halkadaki hidrojenlere ait sinyaller  $\delta = 8.75$ - $7.06$  ppm'de multipler olarak gözlenmektedir.  $\text{NCH}_2\text{C}_6\text{H}_4(\text{CH}_3)$ -4 metil hidrojenleri  $\delta = 2.27$  ppm'de ve benzilik  $\text{NCH}_2\text{C}_6\text{H}_4(\text{CH}_3)$ -4 hidrojenleri  $\delta = 5.32$  ppm'de singlet sinyal vermektedir. *p*-simen grubuna ait  $(\text{CH}_3)_2\text{CHC}_6\text{H}_4\text{CH}_3$ -*p* hidrojenleri  $\delta = 5.48$  ve  $5.34$  ppm'de dublet ( $J = 7.5$  Hz),  $(\text{CH}_3)_2\text{CHC}_6\text{H}_4\text{CH}_3$ -*p* hidrojeni  $\delta = 2.78$  ppm'de heptet ( $J = 6.9$  Hz),  $(\text{CH}_3)_2\text{CHC}_6\text{H}_4\text{CH}_3$ -*p* hidrojenleri  $\delta = 2.14$  ppm'de singlet,  $(\text{CH}_3)_2\text{CHC}_6\text{H}_4\text{CH}_3$ -*p*  $\delta = 1.16$  ppm'de dublet ( $J = 6.8$  Hz) olarak sinyal vermektedir.

**2I** Bileşiğinin  $^{13}\text{C}$ -NMR spektrumu incelendiğinde (Şekil 3.27), benzimidazolün 2-konumundaki NCHN karbonu  $\delta = 146.6$  ppm'de;  $\text{NC}_6\text{H}_3\text{N}$  ve  $\text{NCH}_2\text{C}_6\text{H}_4$  aromatik karbonlarına ait sinyaller  $\delta = 111.9, 117.4, 119.1, 127.8, 130.1, 133.1, 137.5, 139.3, 142.1, 144.5$  ppm'de görülmektedir.  $\text{NCH}_2\text{C}_6\text{H}_4(\text{CH}_3)$ -4 grubundaki benzilik karbonuna ait sinyal  $\delta = 50.3$  ppm'de görülmektedir.  $\text{NCH}_2\text{C}_6\text{H}_4(\text{CH}_3)$ -4 metil karbonuna ait sinyaller ise  $\delta = 21.1$  ppm'de görülmektedir. *p*-simen grubuna ait  $(\text{CH}_3)_2\text{CHC}_6\text{H}_4\text{CH}_3$ -*p* karbonları  $\delta = 108.8, 103.0, 97.9, 83.09$  ve  $81.46$  ppm'de,  $(\text{CH}_3)_2\text{CHC}_6\text{H}_4\text{CH}_3$ -*p* karbonu  $\delta = 30.76$  ppm'de,  $(\text{CH}_3)_2\text{CHC}_6\text{H}_4\text{CH}_3$ -*p* karbonları  $\delta = 18.6$  ppm'de ve  $(\text{CH}_3)_2\text{CHC}_6\text{H}_4\text{CH}_3$ -*p*  $\delta = 22.9$  ppm'de sinyal vermektedir. Bulunan sonuçlar literatür ile uyumludur [92].



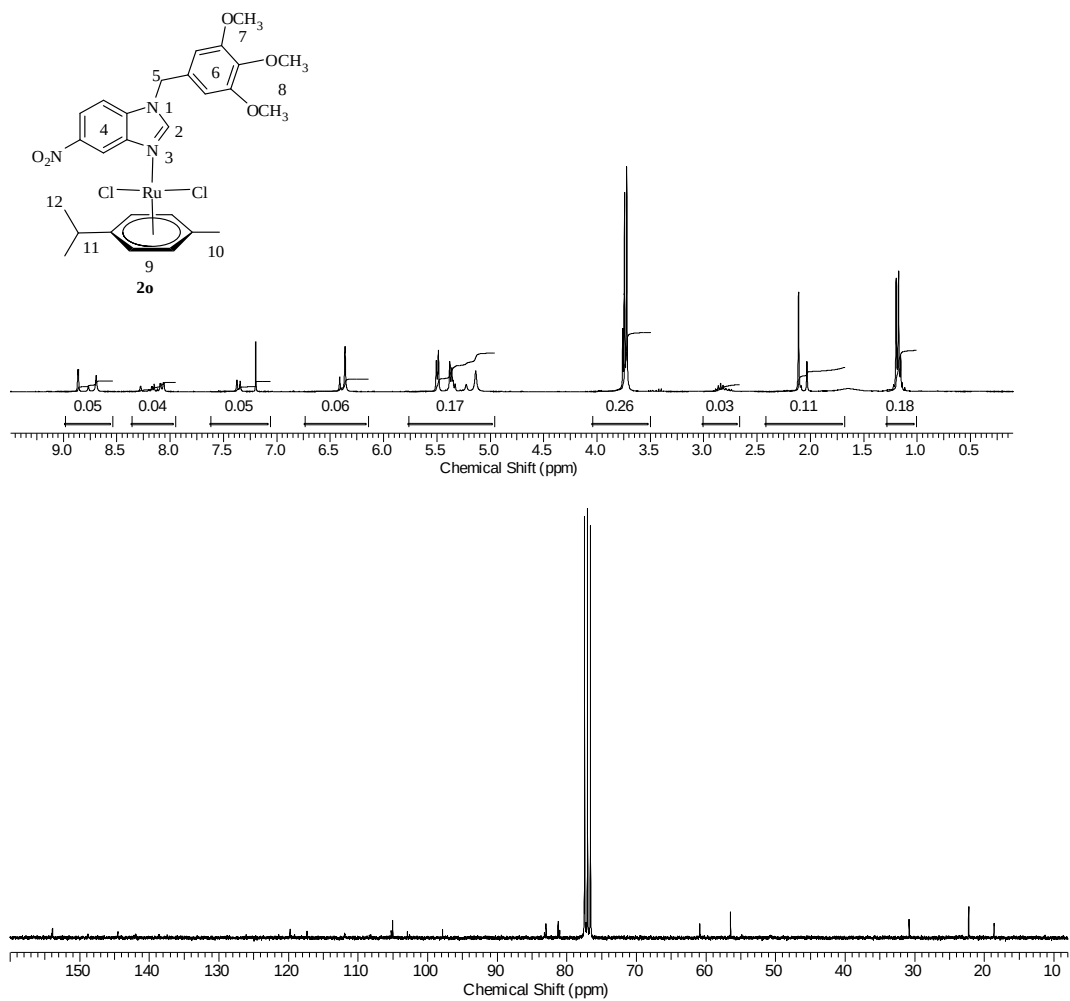
Şekil 3.28 2m Bileşiğine ait  $^1\text{H}$  ve  $^{13}\text{C}$  NMR spektrumları

Çizelge 3.28 2m Bileşiğine ait  $^1\text{H}$  ve  $^{13}\text{C}$  NMR verileri

| Konum | $^1\text{H}$ NMR ( $\delta$ ppm) | $^{13}\text{C}$ NMR ( $\delta$ ppm)                                 | $J$ (Hz) |
|-------|----------------------------------|---------------------------------------------------------------------|----------|
| 2     | 8.74 (s, 1H)                     | 148.8                                                               | -        |
| 4,6   | 8.56-7.12 (m, 7H)                | 111.9, 116.2, 118.6,<br>125.0, 128.5, 129.2,<br>136.6, 138.5, 143.3 | -        |
| 5     | 5.56 (s, 2H)                     | 48.5                                                                | -        |
| 7,9   | 2.26 ve 2.09 (s, 6H)             | 21.4, 18.3                                                          | -        |
| 8     | 5.82 ve 5.77 (d, 4H)             | 106.9, 100.6, 86.83, 85.97                                          | 6.4      |
| 10    | 2.83 (h, 1H)                     | 30.44                                                               | 6.9      |
| 11    | 1.20 (d, 6H)                     | 21.95, 21.40                                                        | 6.9      |

**2m** Kompleksinin  $^1\text{H}$ -NMR spektrumu incelendiğinde (Şekil 3.28), benzimidazolün 2-konumundaki NCHN hidrojeni  $\delta = 8.74$  ppm'de singlet sinyal vermektedir.  $\text{NC}_6\text{H}_3\text{N}$  ve  $\text{NCH}_2\text{C}_6\text{H}_4(\text{CH}_3)$ -3 aromatik halkadaki hidrojenlere ait sinyaller  $\delta = 8.56$ - $7.12$  ppm'de multipler olarak gözlenmektedir.  $\text{NCH}_2\text{C}_6\text{H}_4(\text{CH}_3)$ -3 metil hidrojenleri  $\delta = 2.26$  ppm'de ve benzilik  $\text{NCH}_2\text{C}_6\text{H}_4(\text{CH}_3)$ -3 hidrojenleri  $\delta = 5.56$  ppm'de singlet sinyal vermektedir. *p*-simen grubuna ait  $(\text{CH}_3)_2\text{CHC}_6\text{H}_4\text{CH}_3$ -*p* hidrojenleri  $\delta = 5.82$  ve  $5.77$  ppm'de dublet ( $J = 6.4$  Hz),  $(\text{CH}_3)_2\text{CHC}_6\text{H}_4\text{CH}_3$ -*p* hidrojeni  $\delta = 2.83$  ppm'de heptet ( $J = 6.9$  Hz),  $(\text{CH}_3)_2\text{CHC}_6\text{H}_4\text{CH}_3$ -*p* hidrojenleri  $\delta = 2.09$  ppm'de singlet,  $(\text{CH}_3)_2\text{CHC}_6\text{H}_4\text{CH}_3$ -*p*  $\delta = 1.20$  ppm'de dublet ( $J = 6.9$  Hz) olarak sinyal vermektedir.

**2m** Bileşiğinin  $^{13}\text{C}$ -NMR spektrumu incelendiğinde (Şekil 3.28), benzimidazolün 2-konumundaki NCHN karbonu  $\delta = 148.8$  ppm'de;  $\text{NC}_6\text{H}_3\text{N}$  ve  $\text{NCH}_2\text{C}_6\text{H}_4$  aromatik karbonlarına ait sinyaller  $\delta = 111.9, 116.2, 118.6, 125.0, 128.5, 129.2, 136.6, 138.5, 143.3$  ppm'de görülmektedir.  $\text{NCH}_2\text{C}_6\text{H}_4(\text{CH}_3)$ -3 grubundaki benzilik karbonuna ait sinyal  $\delta = 48.5$  ppm'de görülmektedir.  $\text{NCH}_2\text{C}_6\text{H}_4(\text{CH}_3)$ -3 metil karbonlarına ait sinyaller ise  $\delta = 21.4$  ppm'de görülmektedir. *p*-simen grubuna ait  $(\text{CH}_3)_2\text{CHC}_6\text{H}_4\text{CH}_3$ -*p* karbonları  $\delta = 106.9, 100.6, 86.83$  ve  $85.97$  ppm'de,  $(\text{CH}_3)_2\text{CHC}_6\text{H}_4\text{CH}_3$ -*p* karbonu  $\delta = 30.44$  ppm'de,  $(\text{CH}_3)_2\text{CHC}_6\text{H}_4\text{CH}_3$ -*p* karbonları  $\delta = 18.3$  ppm'de ve  $(\text{CH}_3)_2\text{CHC}_6\text{H}_4\text{CH}_3$ -*p*  $\delta = 21.95$  ve  $21.40$  ppm'de sinyal vermektedir. Bulunan sonuçlar literatür ile uyumludur [90].



Şekil 3.29 **2o** Bileşiğine ait  $^1\text{H}$  ve  $^{13}\text{C}$  NMR spektrumları.

Çizelge 3.29 **2o** Bileşiğine ait  $^1\text{H}$  ve  $^{13}\text{C}$  NMR verileri.

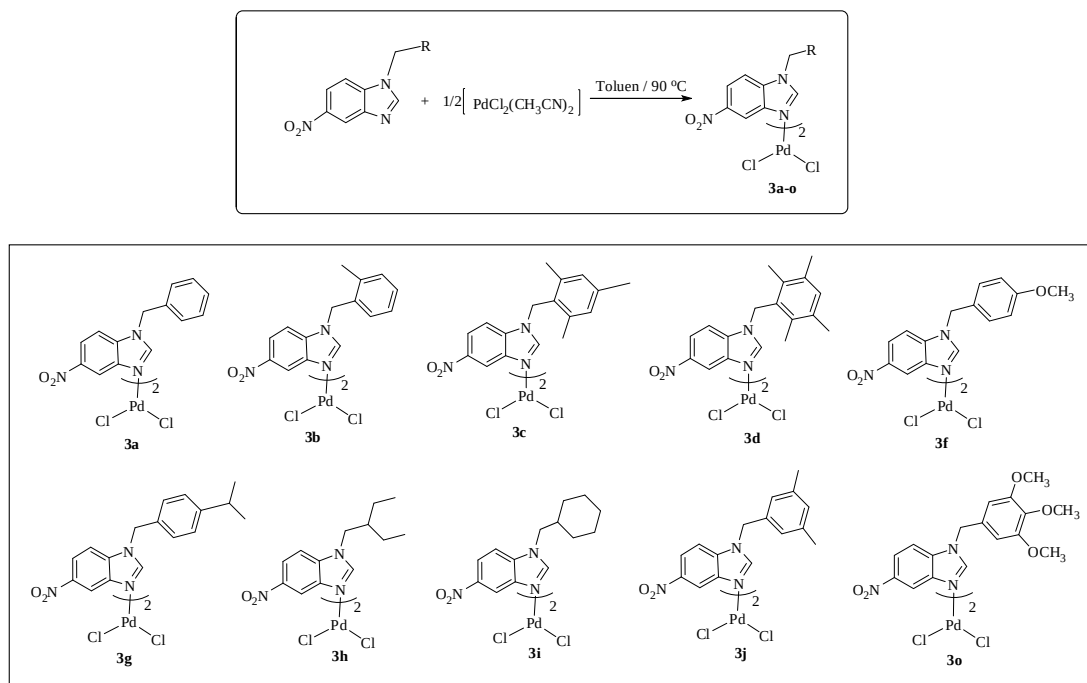
| Konum | $^1\text{H}$ NMR ( $\delta$ ppm) | $^{13}\text{C}$ NMR ( $\delta$ ppm)                                 | $J$ (Hz) |
|-------|----------------------------------|---------------------------------------------------------------------|----------|
| 2     | 8.86 (s, 1H)                     | 154.0                                                               | -        |
| 4,6   | 8.27-6.36 (m, 5H)                | 105.2, 111.1, 117.4,<br>119.8, 126.4, 128.3,<br>137.8, 138.3, 144.8 | -        |
| 5     | 5.34 (s, 2H)                     | 60.88                                                               | -        |
| 7,8   | 3.75- 3.73 (s, 9H)               | 56.47                                                               | -        |
| 9     | 5.36-5.43 (d, 4H)                | 81.2, 83.1, 97.8, 103.0                                             | 5.8      |
| 10    | 2.11 (s, 3H)                     | 18.61                                                               |          |
| 11    | 2.82 (h, 1H)                     | 30.80                                                               | 6.9      |
| 12    | 1.18 ve 1.16 (d, 6H)             | 22.25                                                               | 6.9      |

**2o** Bileşiğinin  $^1\text{H}$ -NMR spektrumu incelendiğinde (Şekil 3.29), benzimidazol halkasının 2-konumundaki NCHN hidrojeninin  $\delta = 8.86$  ppm'de singlet verdiği gözlenmektedir. 3,4,5-trimetoksibenzil grubuna ait  $\text{NCH}_2\text{C}_6\text{H}_2(\text{OCH}_3)_3$ -3,4,5 metoksi hidrojenleri  $\delta = 3.75$  ve  $3.73$  ppm'de ve benzilik  $\text{NCH}_2\text{C}_6\text{H}_2(\text{OCH}_3)_3$ -3,4,5 hidrojenleri  $\delta = 5.34$  ppm'de singlet olarak sinyal vermektedir. 5-nitrobenzimidazol halkası ve 3,4,5-trimetoksibenzil gruplarına ait aromatik hidrojenler ise  $\delta = 8.27$ - $6.36$  ppm aralığında multiplet olarak gözlenmektedir. *p*-simen grubuna ait  $(\text{CH}_3)_2\text{CHC}_6\text{H}_4\text{CH}_3$ -*p* hidrojenleri  $\delta = 5.36$  ve  $5.43$  ppm'de dublet ( $J = 5.8$  Hz),  $(\text{CH}_3)_2\text{CHC}_6\text{H}_4\text{CH}_3$ -*p* hidrojeni  $\delta = 2.82$  ppm'de heptet ( $J = 6.9$  Hz),  $(\text{CH}_3)_2\text{CHC}_6\text{H}_4\text{CH}_3$ -*p* hidrojenleri  $\delta = 2.11$  ppm'de singlet,  $(\text{CH}_3)_2\text{CHC}_6\text{H}_4\text{CH}_3$ -*p*  $\delta = 1.18$  ve  $1.16$  ppm'de dublet ( $J = 6.9$  Hz) olarak sinyal vermektedir.

**2o** Bileşiğinin  $^{13}\text{C}$ -NMR spektrumu incelendiğinde (Şekil 3.29), benzimidazolün 2-konumundaki NCHN karbonunun  $\delta = 154.0$  ppm'de sinyal verdiği gözlenmektedir. 3,4,5-trimetoksibenzil grubuna ait  $\text{NCH}_2\text{C}_6\text{H}_2(\text{OCH}_3)_3$ -3,4,5 metoksi karbonları  $\delta = 56.47$  ppm'de, azota bağlı benzilik  $\text{NCH}_2\text{C}_6\text{H}_2(\text{OCH}_3)_3$ -3,4,5 karbonu ise  $\delta = 60.88$  ppm'de gözlenmektedir. Aromatik halkalara ait  $\text{NC}_6\text{H}_3\text{N}$  ve  $\text{NCH}_2\text{C}_6\text{H}_2(\text{OCH}_3)_3$ -3,4,5 karbonları  $\delta = 105.2, 111.1, 117.4, 119.8, 126.4, 128.3, 137.8, 138.3$  ve  $144.8$  ppm'de sinyal vermektedir. *p*-simen grubuna ait  $(\text{CH}_3)_2\text{CHC}_6\text{H}_4\text{CH}_3$ -*p* karbonları  $\delta = 81.2, 83.1, 97.8$  ve  $103.0$  ppm'de,  $(\text{CH}_3)_2\text{CHC}_6\text{H}_4\text{CH}_3$ -*p* karbonu  $\delta = 30.80$  ppm'de,  $(\text{CH}_3)_2\text{CHC}_6\text{H}_4\text{CH}_3$ -*p* karbonları  $\delta = 18.61$  ppm'de ve  $(\text{CH}_3)_2\text{CHC}_6\text{H}_4\text{CH}_3$ -*p*  $\delta = 22.25$  ppm'de sinyal vermektedir. Bulunan sonuçlar literatür ile uyumludur [84, 93].

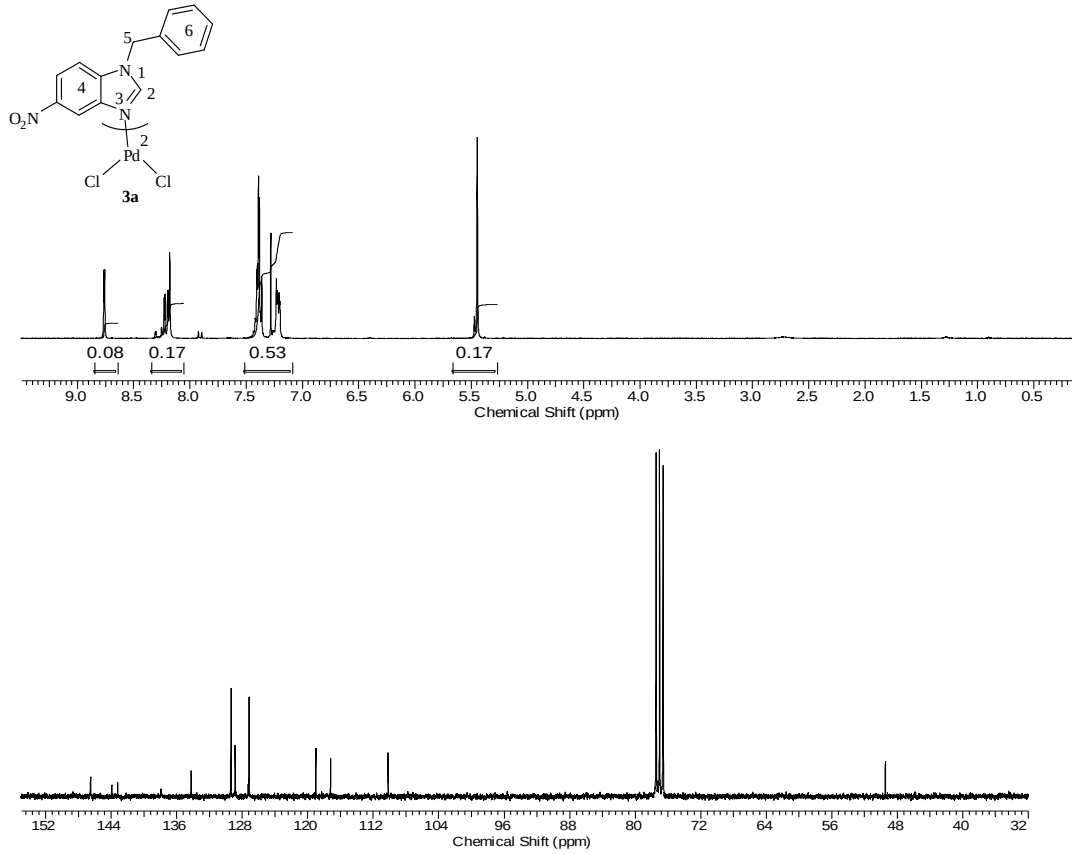
### 3.3. Pd(II)-Azol Komplekslerinin Sentezi

Sentezlenen 5-nitrobenzimidazol ligantları  $[\text{PdCl}_2(\text{CH}_3\text{CN})_2]$  ile toluende, 90 °C’de etkileştirilerek palladyum-azol bileşikleri (**3a-o**), sentezlendi (Şema 3.4).



Şema 3.4 Sentezlenen Pd (II)-azol kompleksleri

Sentezlenen Pd(II)-azol komplekslerine ait  $^1\text{H}$  ve  $^{13}\text{C}$  NMR spektrumları şekil 3.30-3.39’da verilmiştir. Bu spektrumlardan elde edilen bilgilere göre yorumlanan NMR verileri çizelge 3.30-3.39’da verilmiştir.



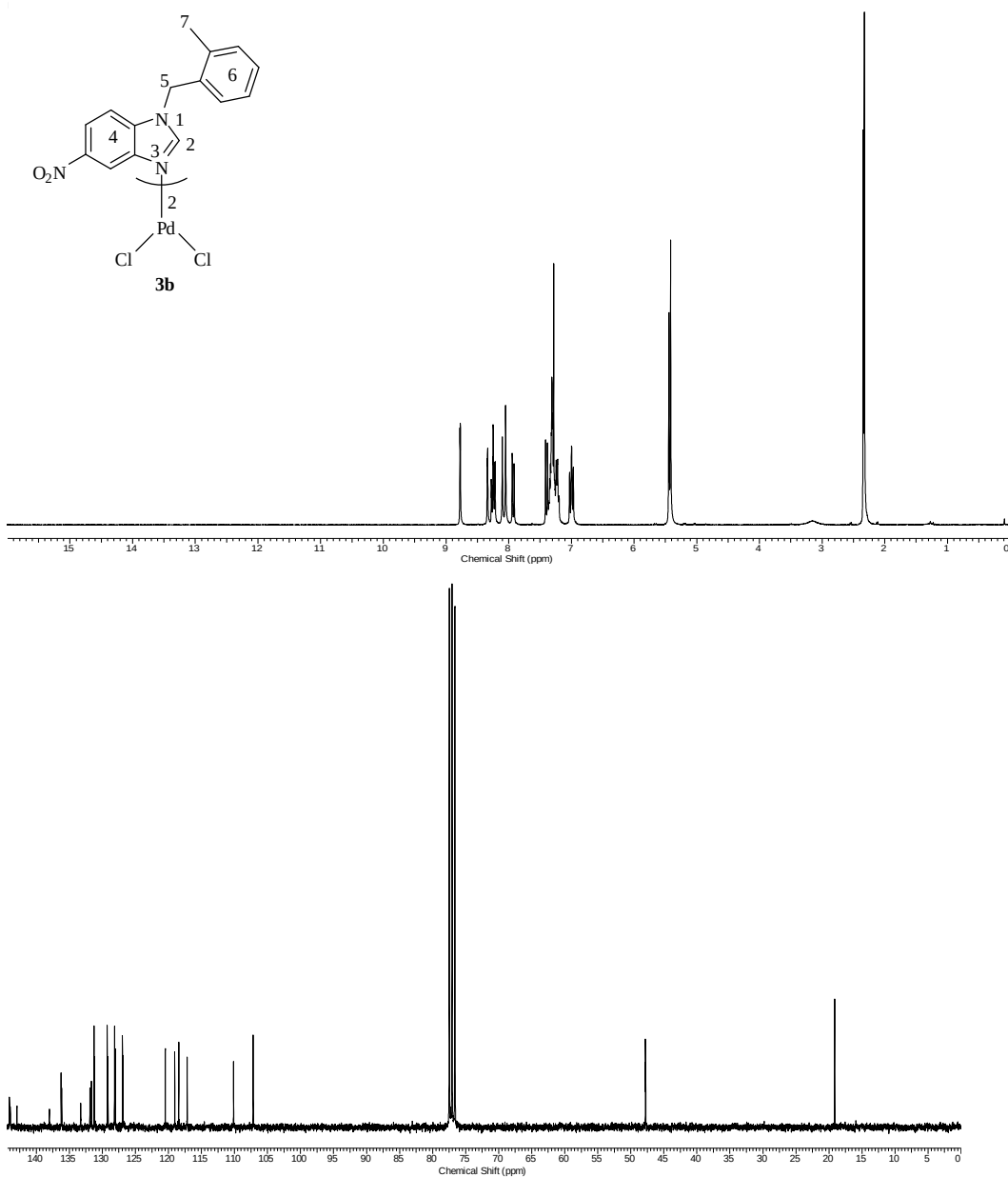
Şekil 3.30 3a Bileşiğine ait  $^1\text{H}$  ve  $^{13}\text{C}$  NMR spektrumları

Çizelge 3.30 3a Bileşiğine ait  $^1\text{H}$  ve  $^{13}\text{C}$  NMR verileri

| Konum | $^1\text{H}$ NMR ( $\delta$ ppm) | $^{13}\text{C}$ NMR ( $\delta$ ppm)                           | $J$ (Hz) |
|-------|----------------------------------|---------------------------------------------------------------|----------|
| 2     | 8.76 (s, 1H)                     | 146.6                                                         | -        |
| 4,6   | 8.22 ve 7.21 (m, 8H)             | 110.1, 117.2, 118.9, 127.2, 128.8, 129.3, 134.3, 137.9, 143.3 | -        |
| 5     | 5.46 (s, 2H)                     | 49.4                                                          | -        |

3a Bileşiğinin  $^1\text{H}$ -NMR spektrumu incelendiğinde (Şekil 3.30), benzimidazolün 2-konumundaki NCHN hidrojeni  $\delta = 8.76$  ppm’de singlet sinyal vermektedir.  $\text{NC}_6\text{H}_3\text{N}$  ve  $\text{NCH}_2\text{C}_6\text{H}_5$  gruplarına ait aromatik hidrojenler  $\delta = 8.22$ -7.21 ppm’de multipler sinyal vermektedir.  $\text{NCH}_2\text{C}_6\text{H}_5$  grubuna ait benzik hidrojenler  $\delta = 5.46$  ppm’de singlet sinyal vermektedir.

3a Bileşiğinin  $^{13}\text{C}$ -NMR spektrumu incelendiğinde (Şekil 3.30), benzimidazolün 2-konumundaki NCHN karbonu  $\delta = 146.6$  ppm’de sinyal vermektedir.  $\text{NC}_6\text{H}_3\text{N}$  ve  $\text{NCH}_2\text{C}_6\text{H}_5$  aromatik karbonlarına ait sinyaller  $\delta = 110.1, 117.2, 118.9, 127.2, 128.8, 129.3, 134.3, 137.9, 143.3$  ppm’de görülmektedir.  $\text{NCH}_2\text{C}_6\text{H}_5$  benzik karbonuna ait sinyal ise  $\delta = 49.4$  ppm’de görülmektedir.



Şekil 3.31 **3b** Bileşiğine ait  $^1\text{H}$  ve  $^{13}\text{C}$  NMR spektrumları

Çizelge 3.31 **3b** Bileşiğine ait  $^1\text{H}$  ve  $^{13}\text{C}$  NMR verileri

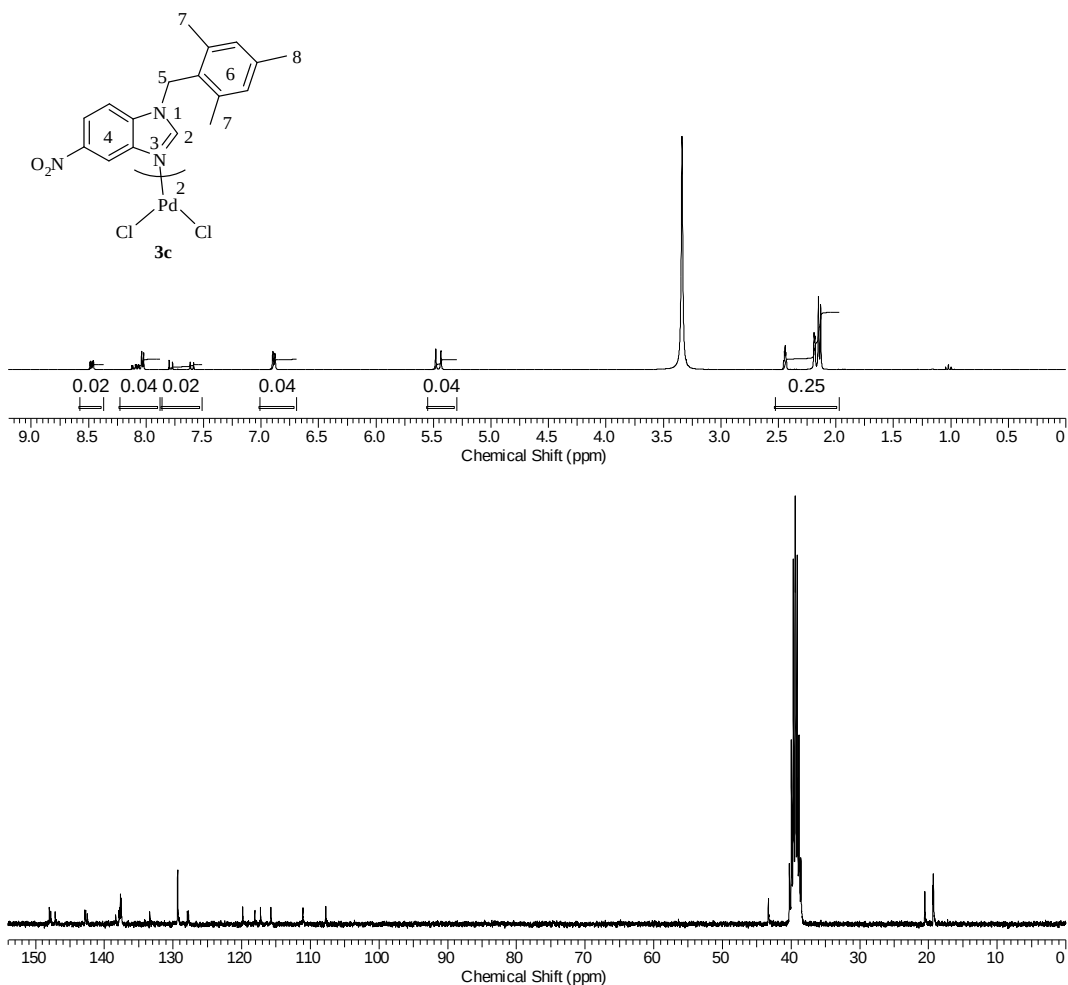
| Konum | $^1\text{H}$ NMR ( $\delta$ ppm) | $^{13}\text{C}$ NMR ( $\delta$ ppm)                                        | $J$ (Hz) |
|-------|----------------------------------|----------------------------------------------------------------------------|----------|
| 2     | 9.16 (s, 1H)                     | 144.10                                                                     | -        |
| 4,6   | 8.96 ve 6.80 (m, 7H)             | 110.2, 117.1, 119.1,<br>127.0, 128.1, 130.2,<br>131.1, 133.6, 136.0, 138.0 | -        |
| 5     | 5.70 (s, 2H)                     | 47.8                                                                       | -        |
| 7     | 2.24 (s, 3H)                     | 18.6                                                                       | -        |

**3b** Bileşiğinin  $^1\text{H}$ -NMR spektrumu incelendiğinde (Şekil 3.31), benzimidazolün 2-konumundaki NCHN hidrojeni  $\delta = 9.16$  ppm'de singlet sinyal vermektedir.  $\text{NC}_6\text{H}_3\text{N}$  ve  $\text{NCH}_2\text{C}_6\text{H}_4(\text{CH}_3)_2$  gruplarına ait aromatik hidrojenler  $\delta = 8.96$ - $6.80$  ppm'de multiplet sinyal vermektedir.  $\text{NCH}_2\text{C}_6\text{H}_4(\text{CH}_3)_2$  grubuna ait benzilik hidrojenler  $\delta = 5.70$  ppm'de singlet sinyal vermektedir.  $\text{NCH}_2\text{C}_6\text{H}_4(\text{CH}_3)_2$  grubuna ait metil hidrojenleri ise  $\delta = 2.24$  ppm'de singlet sinyal olarak görülmektedir.

**3b** Bileşiğinin  $^{13}\text{C}$ -NMR spektrumu incelendiğinde (Şekil 3.31), benzimidazolün 2-konumundaki NCHN karbonu  $\delta = 144.10$  ppm'de sinyal vermektedir.  $\text{NC}_6\text{H}_3\text{N}$  ve  $\text{NCH}_2\text{C}_6\text{H}_4(\text{CH}_3)_2$  aromatik karbonlarına ait sinyaller  $\delta = 110.2, 117.1, 119.1, 127.0, 128.1, 130.2, 131.1, 133.6, 136.0, 138.0$  ppm'de görülmektedir.  $\text{NCH}_2\text{C}_6\text{H}_4(\text{CH}_3)_2$  benzilik karbonuna ait sinyal ise  $\delta = 47.8$  ppm'de görülmektedir.  $\text{NCH}_2\text{C}_6\text{H}_4(\text{CH}_3)_2$  grubundaki metil karbonuna ait sinyal ise  $\delta = 18.6$  ppm'de görülmektedir.

**3c** Bileşiğinin  $^1\text{H}$ -NMR spektrumu incelendiğinde (Şekil 3.32), benzimidazolün 2-konumundaki NCHN hidrojeni  $\delta = 8.47$  ppm'de singlet sinyal vermektedir.  $\text{NC}_6\text{H}_3\text{N}$  ve  $\text{NCH}_2\text{C}_6\text{H}_2(\text{CH}_3)_3$ -2,4,6 aromatik halkadaki hidrojenlere ait sinyaller  $\delta = 8.11$ - $6.88$  ppm'de multiplet olarak gözlenmektedir. İzodiren grubuna ait  $\text{NCH}_2\text{C}_6\text{H}_2(\text{CH}_3)_3$ -2,4,6 metil hidrojenleri  $\delta = 2.14$  ve  $2.19$  ppm'de ve benzilik  $\text{NCH}_2\text{C}_6\text{H}_2(\text{CH}_3)_3$ -2,4,6 hidrojenleri  $\delta = 5.46$  ppm'de singlet sinyal vermektedir.

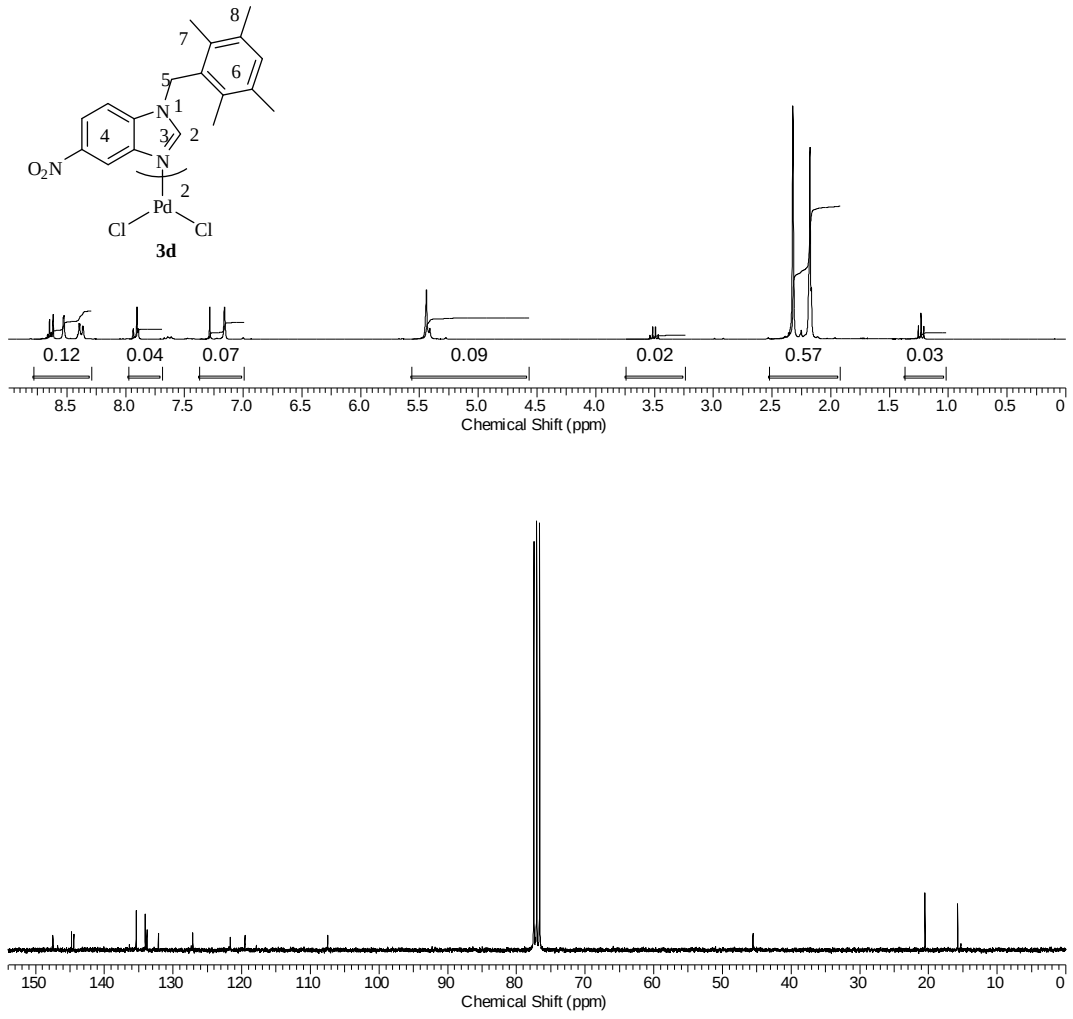
**3c** Bileşiğinin  $^{13}\text{C}$ -NMR spektrumu incelendiğinde (Şekil 3.32), benzimidazolün 2-konumundaki NCHN karbonu  $\delta = 148.01$  ppm'de;  $\text{NC}_6\text{H}_3\text{N}$  ve  $\text{NCH}_2\text{C}_6\text{H}_2(\text{CH}_3)_3$ -2,4,6 aromatik karbonlarına ait sinyaller  $\delta = 108.8, 111.1, 115.8, 118.1, 120.0, 127.8, 129.3, 133.4, 137.8, 142.8$  ppm'de görülmektedir.  $\text{NCH}_2\text{C}_6\text{H}_2(\text{CH}_3)_3$ -2,4,6 grubundaki benzilik karbonuna ait sinyal  $\delta = 43.31$  ppm'de görülmektedir.  $\text{NCH}_2\text{C}_6\text{H}_2(\text{CH}_3)_3$ -2,4,6 metil karbonlarına ait sinyaller ise  $\delta = 20.5$  ve  $19.3$  ppm'de görülmektedir.



Şekil 3.32 3c Bileşiğine ait  $^1\text{H}$  ve  $^{13}\text{C}$  NMR spektrumları

Çizelge 3.32 3c Bileşiğine ait  $^1\text{H}$  ve  $^{13}\text{C}$  NMR verileri

| Konum | $^1\text{H}$ NMR ( $\delta$ ppm) | $^{13}\text{C}$ NMR ( $\delta$ ppm)                                           | $J$ (Hz) |
|-------|----------------------------------|-------------------------------------------------------------------------------|----------|
| 2     | 8.47 (s, 1H)                     | 148.01                                                                        | -        |
| 4,6   | 8.11 ve 6.88 (m, 5H)             | 108.8, 111.1, 115.8,<br>118.1, 120.0, 127.8,<br>129.3, 133.4, 137.8,<br>142.8 | -        |
| 5     | 5.46 (s, 2H)                     | 43.31                                                                         | -        |
| 7,8   | 2.14 ve 2.19 (s, 9H)             | 20.5, 19.3                                                                    | -        |



Şekil 3.33 **3d** Bileşiğine ait  $^1\text{H}$  ve  $^{13}\text{C}$  NMR spektrumları.

Çizelge 3.33 **3d** Bileşiğine ait  $^1\text{H}$  ve  $^{13}\text{C}$  NMR verileri.

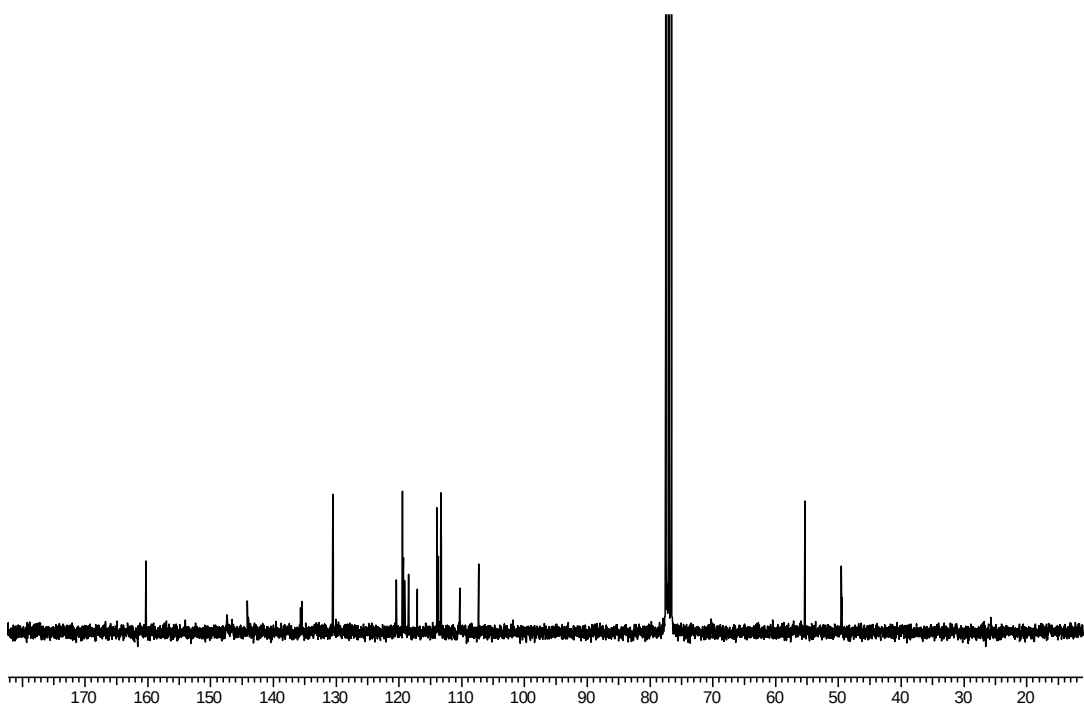
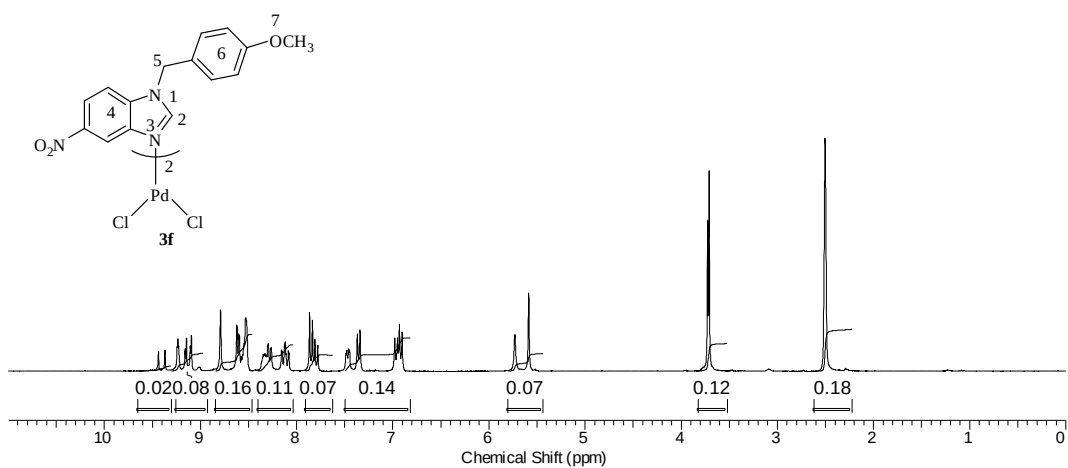
| Konum | $^1\text{H}$ NMR ( $\delta$ ppm) | $^{13}\text{C}$ NMR ( $\delta$ ppm)               | $J$ (Hz) |
|-------|----------------------------------|---------------------------------------------------|----------|
| 2     | 8.66 (s, 1H)                     | 147.5                                             | -        |
| 4,6   | 8.56 ve 7.16 (m, 4H)             | 107.5, 120.6, 127.12, 133.8, 135.05, 136.6, 144.5 | -        |
| 5     | 5.44 (s, 2H)                     | 45.6                                              | -        |
| 7,8   | 2.32 ve 2.20 (s, 12H)            | 20.5, 15.5                                        | -        |

**3d** Bileşiğinin  $^1\text{H}$ -NMR spektrumu incelendiğinde (Şekil 3.33), benzimidazolün 2-konumundaki NCHN hidrojeni  $\delta = 8.66$  ppm'de singlet sinyal vermektedir.  $\text{NC}_6\text{H}_3\text{N}$  ve  $\text{NCH}_2\text{C}_6\text{H}(\text{CH}_3)_{4-2,3,5,6}$  grubuna ait aromatik hidrojenler  $\delta = 8.56$  ppm ve  $\delta = 7.16$  ppm'de multipler olarak sinyal verirken,  $\text{NCH}_2\text{C}_6(\text{CH}_3)_{4-2,3,5,6}$  grubuna ait benzilik hidrojenleri  $\delta = 5.44$  ppm'de singlet sinyal vermektedir.  $\text{NCH}_2\text{C}_6\text{H}(\text{CH}_3)_{4-2,3,5,6}$  grubundaki metil hidrojenleri  $\delta = 2.32-2.20$  ppm'de singlet olarak sinyal vermektedir.

**3d** Bileşiğinin  $^{13}\text{C}$ -NMR spektrumu incelendiğinde (Şekil 3.33), benzimidazol halkasının 2-konumundaki NCHN karbonu  $\delta = 147.5$  ppm'de sinyal vermektedir.  $\text{NC}_6\text{H}_3\text{N}$  ve  $\text{NCH}_2\text{C}_6\text{H}(\text{CH}_3)_{4-2,3,5,6}$  grubuna ait aromatik karbonlar  $\delta = 107.5, 120.6, 127.12, 133.8, 135.05, 136.6$  ve  $144.5$  ppm'de sinyal vermektedir.  $\text{NCH}_2\text{C}_6\text{H}(\text{CH}_3)_{4-2,3,5,6}$  grubuna ait benzilik karbonu  $\delta = 45.6$  ppm'de görülmektedir.  $\text{NCH}_2\text{C}_6(\text{CH}_3)_{4-2,3,5,6}$  metil karbonlarına ait sinyaller ise  $\delta = 20.5$  ve  $15.5$  ppm'de görülmektedir.

**3f** Bileşiğinin  $^1\text{H}$ -NMR spektrumu incelendiğinde (Şekil 3.34), benzimidazolün 2-konumundaki NCHN hidrojeni  $\delta = 8.79$  ppm'de singlet sinyal vermektedir.  $\text{NC}_6\text{H}_3\text{N}$  ve  $\text{NCH}_2\text{C}_6\text{H}_4(\text{OCH}_3)_4$  aromatik halkaya ait sinyaller  $\delta = 8.61$  ve  $6.90$  ppm'de multipler olarak görülmektedir.  $\text{NCH}_2\text{C}_6\text{H}_4(\text{OCH}_3)_4$  grubuna ait benzilik hidrojenleri  $\delta = 5.58$  ppm'de singlet sinyal vermektedir.  $\text{NCH}_2\text{C}_6\text{H}_4(\text{OCH}_3)_4$  grubundaki *p*-metoksi hidrojenleri  $\delta = 3.71$  ppm'de singlet olarak sinyal vermektedir.

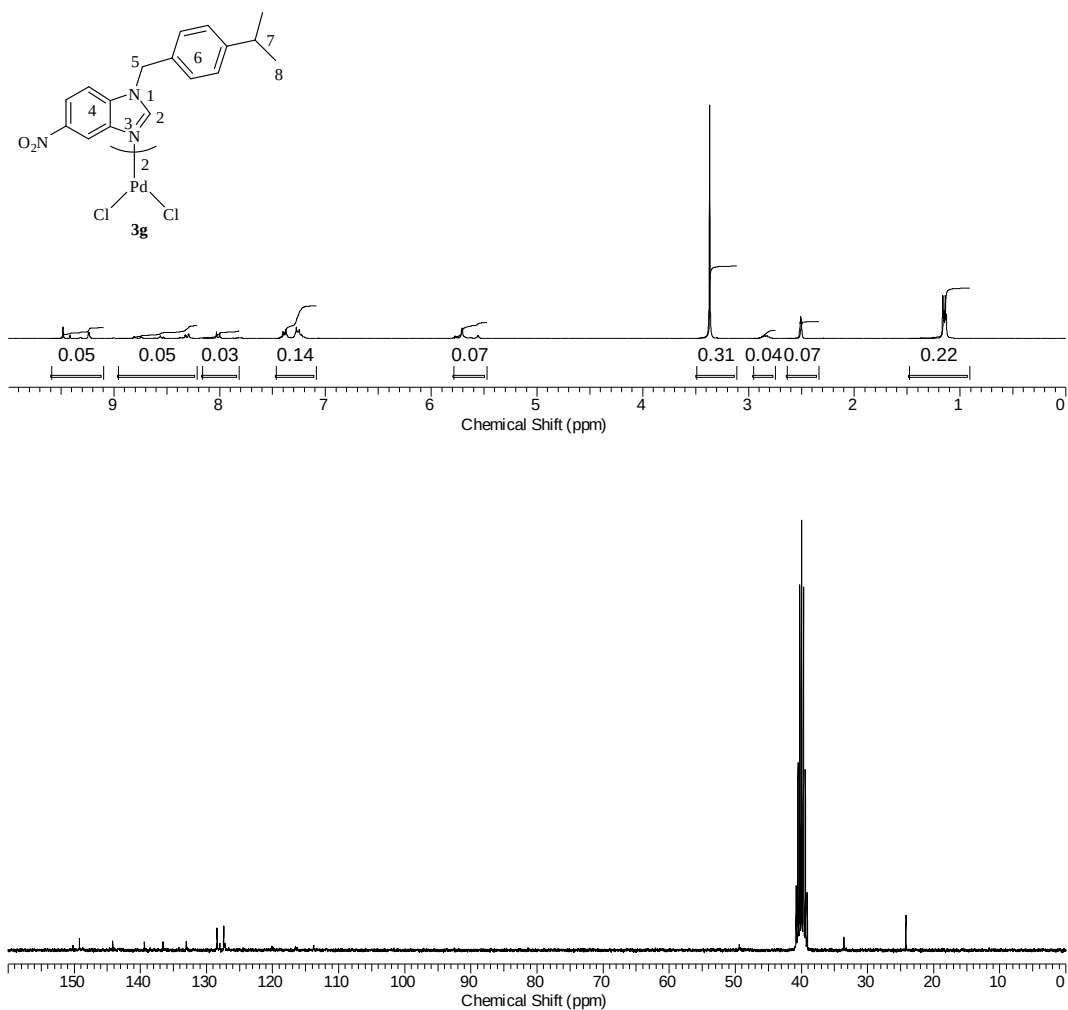
**3f** Bileşiğinin  $^{13}\text{C}$ -NMR spektrumu incelendiğinde (Şekil 3.34), benzimidazolün 2-konumundaki NCHN karbonu  $\delta = 160.2$  ppm'de sinyal vermektedir.  $\text{NC}_6\text{H}_3\text{N}$  ve  $\text{NCH}_2\text{C}_6\text{H}_4(\text{OCH}_3)_4$  aromatik halkada farklı kimyasal çevreden etkilenen karbon atomlarına ait sinyaller  $\delta = 107.1, 110.2, 113.8, 119.1, 130.5, 135.7, 143.8, 146.6$  ve  $147.6$  ppm'de gözlenmektedir. *N*-üzerinden bağlı olan *p*-metoksi benzil grubundaki karbonlar ise;  $\text{NCH}_2\text{C}_6\text{H}_4(\text{OCH}_3)_4$  benzilik karbon sinyali  $\delta = 55.32$  ppm'de görülmektedir.  $\text{NCH}_2\text{C}_6\text{H}_4(\text{OCH}_3)_4$  grubundaki metoksiye ait karbon sinyali ise  $\delta = 49.63$  ppm'de görülmektedir.



Şekil 3.34 3f Bileşiğine ait  $^1\text{H}$  ve  $^{13}\text{C}$  NMR spektrumları

Çizelge 3.34 3f Bileşiğine ait  $^1\text{H}$  ve  $^{13}\text{C}$  NMR verileri

| Konum | $^1\text{H}$ NMR ( $\delta$ ppm) | $^{13}\text{C}$ NMR ( $\delta$ ppm)                                 | $J$ (Hz) |
|-------|----------------------------------|---------------------------------------------------------------------|----------|
| 2     | 8.79 (s, 1H)                     | 160.2                                                               | -        |
| 4,6   | 8.61 ve 6.90 (m, 7H)             | 107.1, 110.2, 113.8, 119.1,<br>130.5, 135.7, 143.8, 146.6,<br>147.6 | -        |
| 5     | 5.58 (s, 2H)                     | 55.32                                                               | -        |
| 7     | 3.71 (s, 3H)                     | 49.63                                                               | -        |



Şekil 3.35 3g Bileşiğine ait  $^1\text{H}$  ve  $^{13}\text{C}$  NMR spektrumları

Çizelge 3.35 3g Bileşiğine ait  $^1\text{H}$  ve  $^{13}\text{C}$  NMR verileri

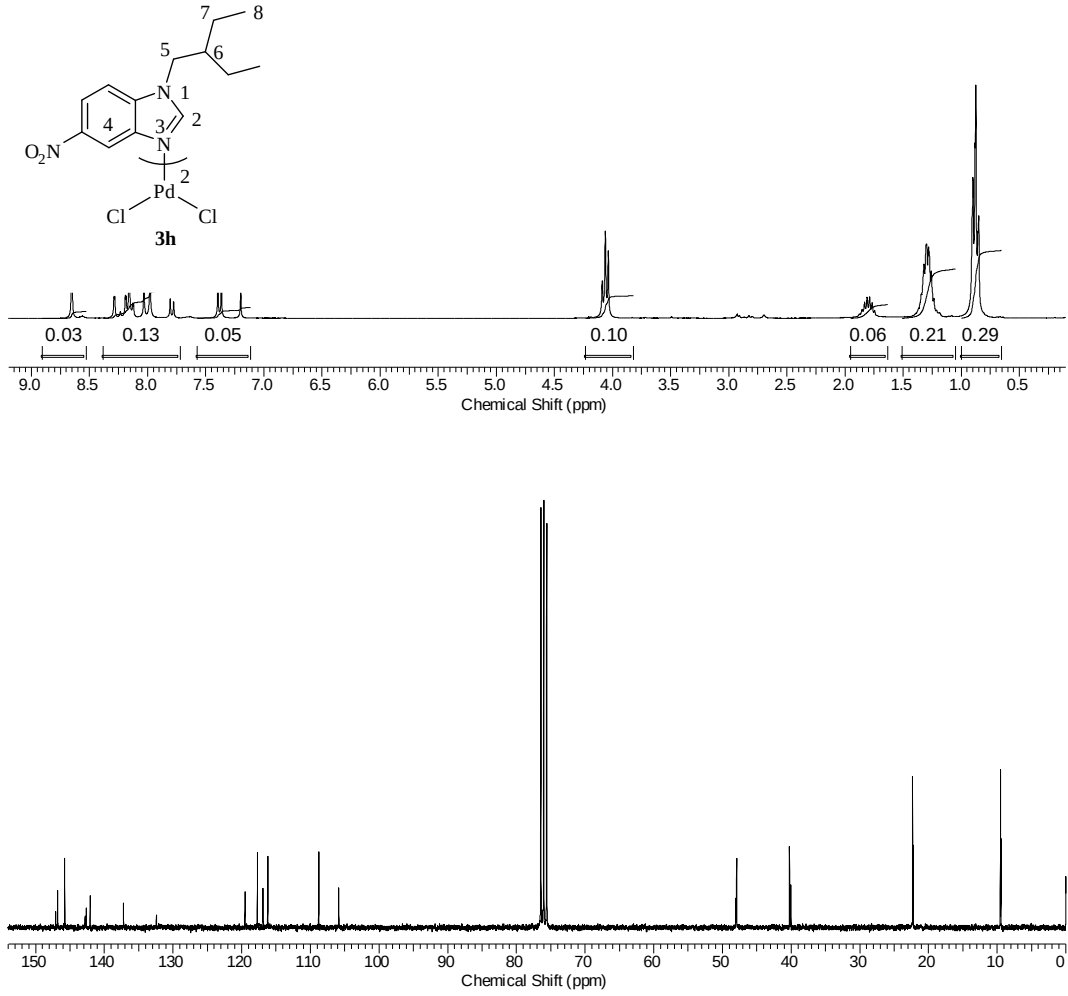
| Konum | $^1\text{H}$ NMR ( $\delta$ ppm) | $^{13}\text{C}$ NMR ( $\delta$ ppm)                           | $J$ (Hz) |
|-------|----------------------------------|---------------------------------------------------------------|----------|
| 2     | 8.81 (s, 1H)                     | 150.0                                                         | -        |
| 4,6   | 8.31 ve 7.23 (m, 7H)             | 114.4, 116.9, 119.1, 127.4, 128.4, 133.1, 136.6, 139.4, 144.2 | -        |
| 5     | 5.71 (s, 2H)                     | 49.41                                                         | -        |
| 7     | 2.83 (h, 1H)                     | 33.61                                                         | 6.9      |
| 8     | 1.16 ve 1.34 (d, 6H)             | 24.20                                                         | -        |

**3g** Bileşiğinin  $^1\text{H}$ -NMR spektrumu incelendiğinde (Şekil 3.35), benzimidazolün 2-konumundaki NCHN hidrojeni  $\delta = 8.81$  ppm'de singlet sinyal vermektedir.  $\text{NC}_6\text{H}_3\text{N}$  ve  $\text{NCH}_2\text{C}_6\text{H}_4\text{CH}(\text{CH}_3)_2$ -4 aromatik hidrojenlerine ait sinyaller beklenildiği gibi  $\delta = 8.31$  ve  $7.23$  ppm'de multiplet sinyal vermektedir.  $\text{NCH}_2\text{C}_6\text{H}_4\text{CH}(\text{CH}_3)_2$ -4 grubundaki benzilik hidrojenlerine ait sinyaller  $\delta = 5.71$  ppm'de singlet olarak görülmektedir.  $\text{NCH}_2\text{C}_6\text{H}_4\text{CH}(\text{CH}_3)_2$ -4 grubuna ait metil hidrojenleri ise  $\delta = 1.16$  ve  $1.34$  ppm'de dublet sinyal olarak görülmektedir.  $\text{NCH}_2\text{C}_6\text{H}_4\text{CH}(\text{CH}_3)_2$ -4 grubundaki CH hidrojeni  $\delta = 2.83$  ppm'de heptet ( $J = 6.9$  Hz) olarak sinyal vermektedir.

**3g** Bileşiğinin  $^{13}\text{C}$ -NMR spektrumu incelendiğinde (Şekil 3.35), benzimidazolün 2-konumundaki NCHN karbonu  $\delta = 150.0$  ppm'de;  $\text{NCH}_2\text{C}_6\text{H}_4\text{CH}(\text{CH}_3)_2$ -4 grubundaki benzilik karbonuna ait sinyal  $\delta = 49.41$  ppm'de görülmektedir.  $\text{NC}_6\text{H}_3\text{N}$  ve  $\text{NCH}_2\text{C}_6\text{H}_4\text{CH}(\text{CH}_3)_2$ -4 aromatik halkadaki karbon atomlarına ait sinyaller  $\delta = 114.4, 116.9, 119.1, 127.4, 128.4, 133.1, 136.6, 139.4$  ve  $144.2$  ppm'de görülmektedir.  $\text{NCH}_2\text{C}_6\text{H}_4\text{CH}(\text{CH}_3)_2$ -4 grubundaki metil karbonuna ait sinyal ise  $\delta = 24.20$  ppm'de görülmektedir.  $\text{NCH}_2\text{C}_6\text{H}_4\text{CH}(\text{CH}_3)_2$ -4 grubundaki CH karbonu  $\delta = 33.61$  ppm'de sinyal vermektedir.

**3h** Bileşiğinin  $^1\text{H}$ -NMR spektrumu incelendiğinde (Şekil 3.36), benzimidazolün 2-konumundaki NCHN hidrojeni  $\delta = 8.60$  ppm'de singlet sinyal vermektedir.  $\text{NC}_6\text{H}_3\text{N}$  benzimidazol halkasındaki aromatik hidrojenler  $\delta = 8.30$ - $7.20$  ppm'de multiplet sinyal vermektedir.  $\text{NCH}_2\text{CH}(\text{CH}_2\text{CH}_3)_2$  grubundaki benzilik hidrojenlerine ait sinyaller  $\delta = 4.06$  ppm'de ( $J = 7.5$  Hz) triplet sinyal vermektedir.  $\text{NCH}_2\text{CH}(\text{CH}_2\text{CH}_3)_2$  grubundaki CH hidrojenleri  $\delta = 1.84$  ppm'de ( $J = 6.4$  Hz) heptet sinyal vermektedir.  $\text{NCH}_2\text{CH}(\text{CH}_2\text{CH}_3)_2$  grubuna ait  $\text{CH}_2$  hidrojenleri  $\delta = 1.29$  ve  $1.27$  ppm'de ( $J = 6.9$  Hz) multiplet olarak gözlenmektedir.  $\text{NCH}_2\text{CH}(\text{CH}_2\text{CH}_3)_2$  grubuna ait metil  $\delta = 0.90$  ppm'de ( $J = 5.3$  Hz) triplet olarak sinyal vermektedir.

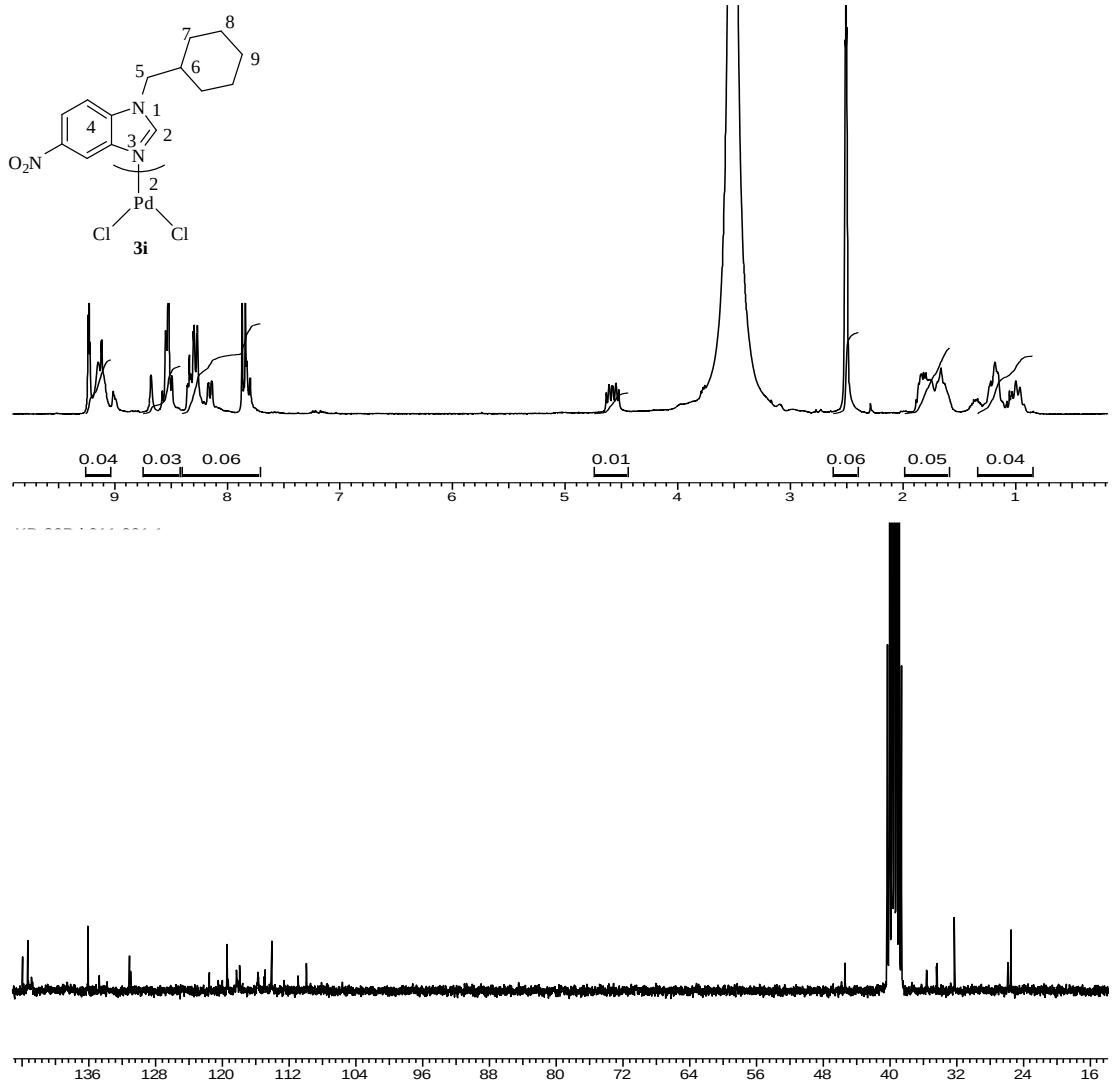
**3h** Bileşiğinin  $^{13}\text{C}$ -NMR spektrumu incelendiğinde (Şekil 3.36), benzimidazolün 2-konumundaki NCHN karbonu  $\delta = 147.0$  ppm'de;  $\text{NC}_6\text{H}_3\text{N}$  grubundaki aromatik karbonları  $\delta = 105.8, 108.7, 116.8, 117.7, 119.5, 142.7$  ve  $146.8$  ppm'de görülmektedir.  $\text{NCH}_2\text{CH}(\text{CH}_2\text{CH}_3)_2$  grubundaki metilen karbonuna ait sinyal ise  $\delta = 48.0$  ppm'de görülmektedir.  $\text{NCH}_2\text{CH}(\text{CH}_2\text{CH}_3)_2$  grubundaki CH karbonu  $\delta = 40.1$  ppm'de sinyal vermektedir.  $\text{NCH}_2\text{CH}(\text{CH}_2\text{CH}_3)_2\text{CH}_2$  karbonları  $\delta = 22.3$  ppm'de sinyal vermektedir.  $\text{NCH}_2\text{CH}(\text{CH}_2\text{CH}_3)_2$  grubuna ait metil karbonları ait sinyaller ise  $\delta = 9.5$  ppm'de görülmektedir.



**Şekil 3.36** **3h** Bileşiğine ait  $^1\text{H}$  ve  $^{13}\text{C}$  NMR spektrumları

**Çizelge 3.36** **3h** Bileşiğine ait  $^1\text{H}$  ve  $^{13}\text{C}$  NMR verileri

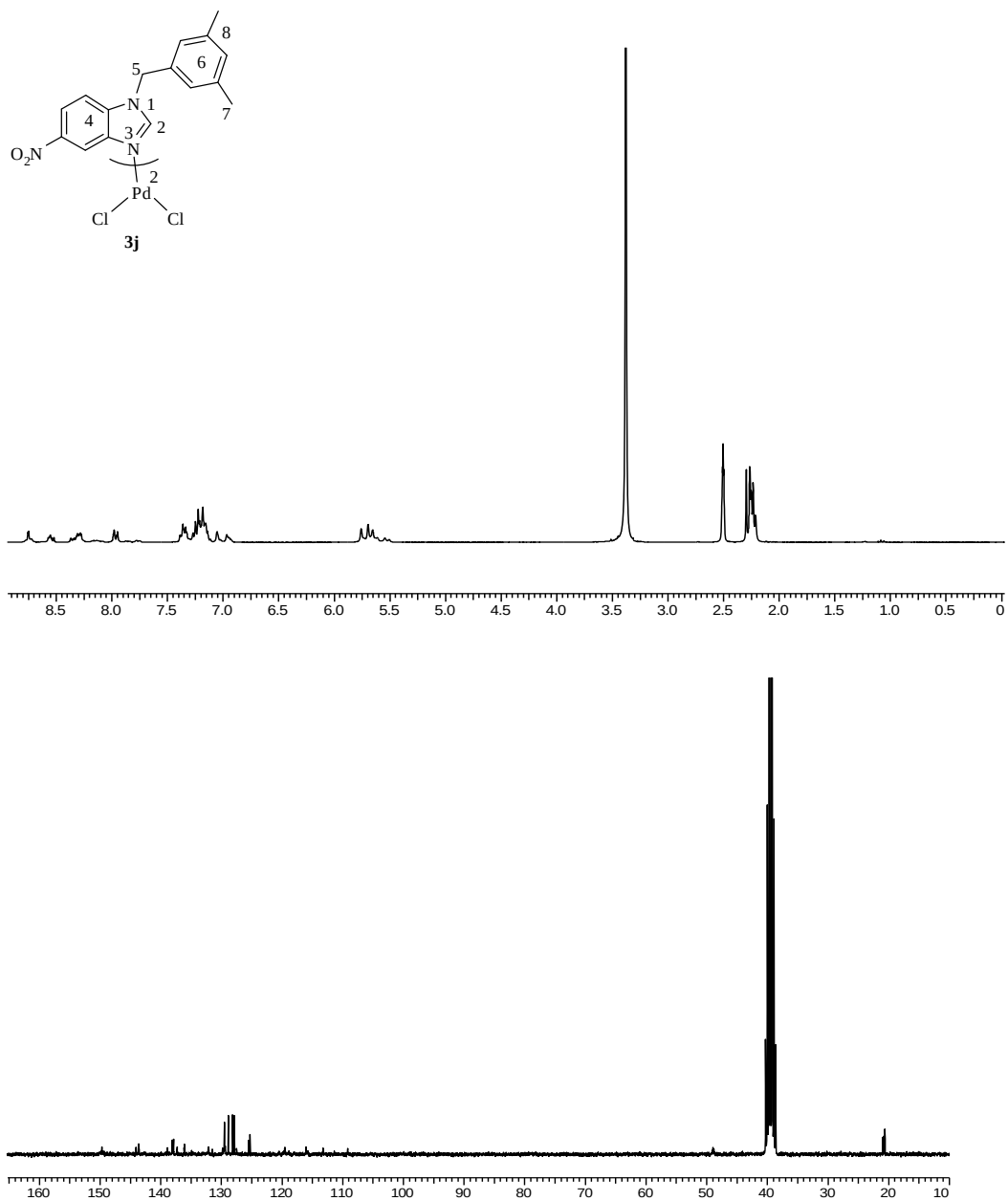
| Konum | $^1\text{H}$ NMR ( $\delta$ ppm) | $^{13}\text{C}$ NMR ( $\delta$ ppm)                | $J$ (Hz) |
|-------|----------------------------------|----------------------------------------------------|----------|
| 2     | 8.60 (s, 1H)                     | 147.0                                              | -        |
| 4     | 8.30 ve 7.20 (m, 3H)             | 105.8, 108.7, 116.8,<br>117.7, 119.5, 142.7, 146.8 | -        |
| 5     | 4.06 (d, 2H)                     | 48.0                                               | 7.5      |
| 6     | 1.84 (h, 1H)                     | 40.1                                               | 6.4      |
| 7     | 1.29 ve 1.27 (m, 4H)             | 22.3                                               | 6.9      |
| 8     | 0.90 (t, 6H)                     | 9.5                                                | 5.3      |



**Şekil 3.** 37 **3i** Bileşiğine ait  $^1\text{H}$  ve  $^{13}\text{C}$  NMR spektrumları

**Çizelge 3.37** **3i** Bileşiğine ait  $^1\text{H}$  ve  $^{13}\text{C}$  NMR veriler

| Konum | $^1\text{H}$ NMR ( $\delta$ ppm) | $^{13}\text{C}$ NMR ( $\delta$ ppm)         | $J$ (Hz) |
|-------|----------------------------------|---------------------------------------------|----------|
| 2     | 9.23 (s, 1H)                     | 144.09                                      | -        |
| 4     | 8.52 ve 7.84 (m, 3H)             | 143.8, 136.2, 131.2,<br>119.3, 114.0, 109.8 | -        |
| 5     | 4.58 (d, 2H)                     | 45.30                                       | 7.8      |
| 6     | 2.51 (m, 1H)                     | 36.0                                        | -        |
| 7-9   | 1.78 ve 1.18 (m, 10H)            | 25.4, 32.27, 34.23                          | -        |



Şekil 3.38 3j Bileşiğine ait  $^1\text{H}$  ve  $^{13}\text{C}$  NMR spektrumları

Çizelge 3.38 3j Bileşiğine ait  $^1\text{H}$  ve  $^{13}\text{C}$  NMR verileri

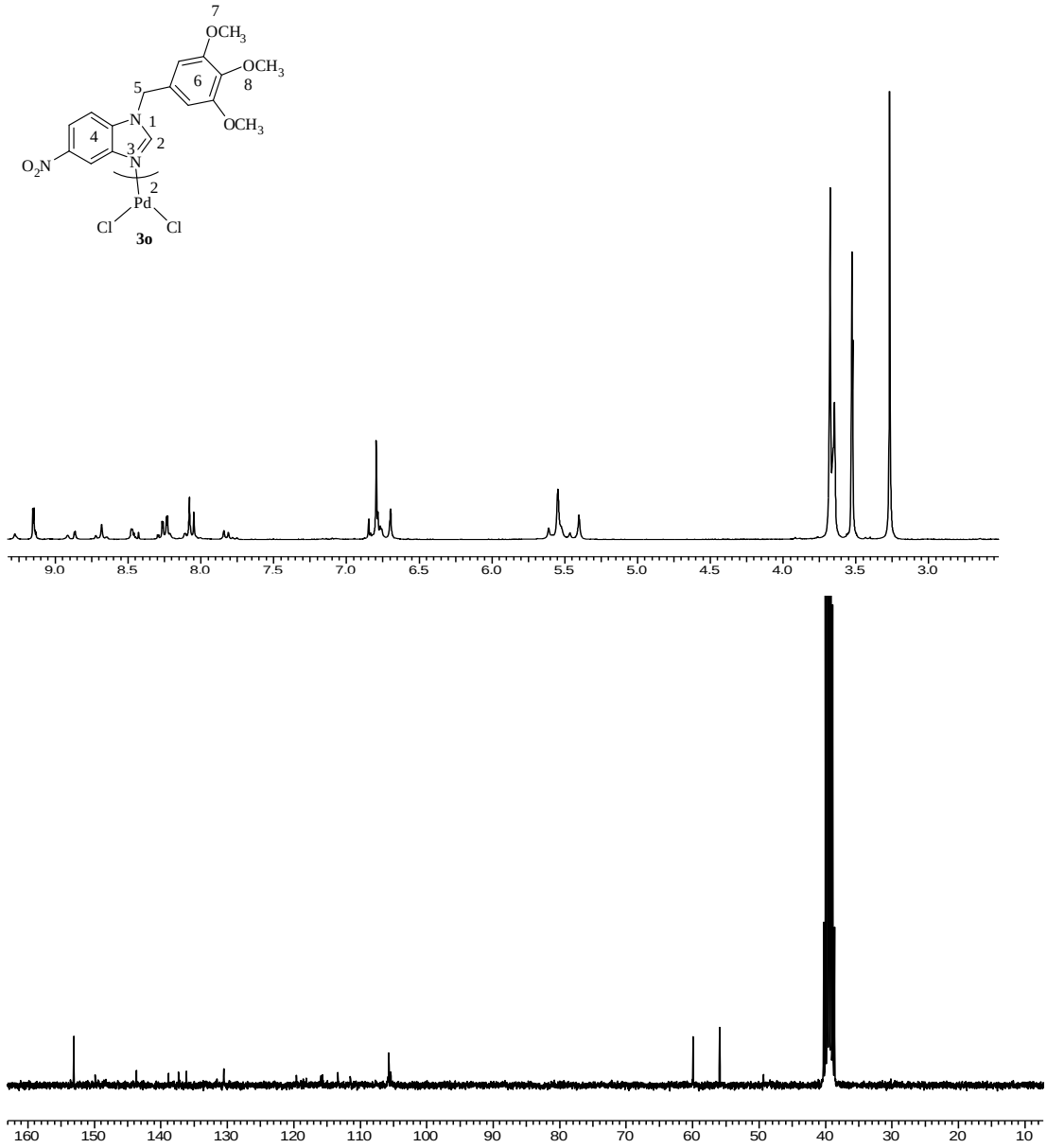
| Konum | $^1\text{H}$ NMR ( $\delta$ ppm) | $^{13}\text{C}$ NMR ( $\delta$ ppm)                                 | $J$ (Hz) |
|-------|----------------------------------|---------------------------------------------------------------------|----------|
| 2     | 8.81 (s, 1H)                     | 149.7                                                               | -        |
| 4,6   | 8.67 ve 7.20 (m, 6H)             | 110.0, 113.3, 116.1,<br>119.5, 125.2, 128.7,<br>136.1, 139.3, 144.5 | -        |
| 5     | 5.65 (s, 2H)                     | 49.01                                                               | -        |
| 7,8   | 2.28 ve 2.22 (s, 6H)             | 20.81                                                               | -        |

**3i** Bileşiğinin  $^1\text{H}$ -NMR spektrumunda (Şekil 3.37), benzimidazolün 2-konumundaki NCHN hidrojeni  $\delta = 9.23$  ppm'de singlet sinyal vermektedir.  $\text{NC}_6\text{H}_3\text{N}$  aromatik hidrojenleri  $\delta = 8.52\text{-}7.84$  ppm'de multipler sinyal vermektedir.  $\text{NCH}_2$ -sikloheksil gruplarına ait sinyallere bakıldığında;  $\text{CH}_2$  hidrojenleri  $\delta = 4.58$  ppm'de ( $J = 7.8$  Hz) dublet sinyal vermektedir.  $\text{CH}_2\text{C}_6\text{H}_{11}$  sikloheksil grubundaki hidrojenleri ise  $\delta = 2.51, 1.78$  ve  $1.18$  ppm'de multipler sinyal vermektedir.

**3i** Bileşiğinin  $^{13}\text{C}$ -NMR spektrumu incelendiğinde (Şekil 3.37), benzimidazol halkasının 2-konumundaki NCHN karbonu  $\delta = 144.09$  ppm'de sinyal vermektedir.  $\text{NC}_6\text{H}_3\text{N}$  grubuna ait aromatik karbonlar  $\delta = 143.8, 136.2, 131.2, 119.3, 114.0$  ve  $109.8$  ppm'de sinyal vermektedir.  $\text{NCH}_2$ -sikloheksil,  $\text{CH}_2$  karbonu  $\delta = 45.30$  ppm'de;  $\text{CH}_2\text{C}_6\text{H}_{11}$  karbonları  $\delta = 25.4, 32.27, 34.23$  ppm'de,  $\text{CH}_2\text{C}_6\text{H}_{11}$  grubuna ait  $\text{CH}_2$  karbonları ise  $\delta = 36.0$  ppm'de sinyal vermektedir.

**3j** Bileşiğinin  $^1\text{H}$ -NMR spektrumu incelendiğinde (Şekil 3.38), benzimidazolün 2-konumundaki NCHN hidrojeni  $\delta = 8.81$  ppm'de singlet sinyal vermektedir.  $\text{NC}_6\text{H}_3\text{N}$  ve  $\text{NCH}_2\text{C}_6\text{H}_3(\text{CH}_3)_{2-3,5}$  aromatik halkadaki hidrojenlere ait sinyaller  $\delta = 8.67\text{-}7.20$  ppm'de multipler olarak gözlenmektedir.  $\text{NCH}_2\text{C}_6\text{H}_3(\text{CH}_3)_{2-3,5}$  grubuna ait metil hidrojenleri  $\delta = 2.28$  ve  $2.22$  ppm'de ve benzilik  $\text{NCH}_2\text{C}_6\text{H}_3(\text{CH}_3)_{3-3,5}$  hidrojenleri  $\delta = 5.65$  ppm'de singlet sinyal vermektedir.

**3j** Bileşiğinin  $^{13}\text{C}$ -NMR spektrumu incelendiğinde (Şekil 3.38), benzimidazolün 2-konumundaki NCHN karbonu  $\delta = 149.7$  ppm'de;  $\text{NC}_6\text{H}_3\text{N}$  ve  $\text{NCH}_2\text{C}_6\text{H}_3(\text{CH}_3)_{2-3,5}$  aromatik karbonlarına ait sinyaller  $\delta = 110.0, 113.3, 116.1, 119.5, 125.2, 128.7, 136.1, 139.3$  ve  $144.5$  ppm'de görülmektedir.  $\text{NCH}_2\text{C}_6\text{H}_3(\text{CH}_3)_{2-3,5}$  grubundaki benzilik karbonuna ait sinyal  $\delta = 49.01$  ppm'de görülmektedir.  $\text{NCH}_2\text{C}_6\text{H}_3(\text{CH}_3)_{2-3,5}$  metil karbonlarına ait sinyaller ise  $\delta = 20.81$  ppm'de görülmektedir.



Şekil 3.39 3o Bileşiğine ait  $^1\text{H}$  ve  $^{13}\text{C}$  NMR spektrumları.

Çizelge 3.39 3o Bileşiğine ait  $^1\text{H}$  ve  $^{13}\text{C}$  NMR verileri.

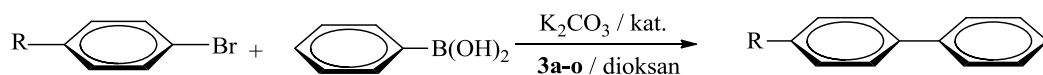
| Konum | $^1\text{H}$ NMR ( $\delta$ ppm) | $^{13}\text{C}$ NMR ( $\delta$ ppm)                           | $J$ (Hz) |
|-------|----------------------------------|---------------------------------------------------------------|----------|
| 2     | 9.15 (s, 1H)                     | 153.1                                                         | -        |
| 4,6   | 8.71 ve 6.70 (m, 5H)             | 105.8, 113.1, 115.8, 119.6, 130.7, 136.1, 137.2, 143.6, 149.1 | -        |
| 5     | 5.55 (s, 2H)                     | 49.3                                                          | -        |
| 7,8   | 3.62 ve 3.52 (s, 9H)             | 56.1, 60.2                                                    | -        |

**3o** Bileşiğinin  $^1\text{H}$ -NMR spektrumu incelendiğinde (Şekil 3.39), benzimidazolün 2-konumundaki NCHN hidrojeni  $\delta = 9.15$  ppm’de singlet verdiği gözlenmektedir. 3,4,5-trimetoksibenzil grubuna ait  $\text{NCH}_2\text{C}_6\text{H}_2(\text{OCH}_3)_3$ -3,4,5 metoksi hidrojenleri  $\delta = 3.52$  ve  $3.62$  ppm’de ve benzilik  $\text{NCH}_2\text{C}_6\text{H}_2(\text{OCH}_3)_3$ -3,4,5 hidrojenleri  $\delta = 5.55$  ppm’de singlet olarak sinyal vermektedir. 5-nitrobenzimidazol halkası ve 3,4,5-trimetoksibenzil gruplarına ait aromatik hidrojenler ise  $\delta = 8.71$  ve  $6.70$  ppm aralığında multipler olarak gözlenmektedir.

**3o** Bileşiğinin  $^{13}\text{C}$ -NMR spektrumu incelendiğinde (Şekil 3.39), benzimidazolün 2-konumundaki NCHN karbonunun  $\delta = 153.1$  ppm’de sinyal verdiği gözlenmektedir. 3,4,5-trimetoksibenzil grubuna ait  $\text{NCH}_2\text{C}_6\text{H}_2(\text{OCH}_3)_3$ -3,4,5 metoksi karbonları  $\delta = 56.1$  ve  $60.2$  ppm’de, azota bağlı benzilik  $\text{NCH}_2\text{C}_6\text{H}_2(\text{OCH}_3)_3$ -3,4,5 karbonu ise  $\delta = 49.3$  ppm’de gözlenmektedir. Aromatik halkalara ait  $\text{NC}_6\text{H}_3\text{N}$  ve  $\text{NCH}_2\text{C}_6\text{H}_2(\text{OCH}_3)_3$ -3,4,5 karbonları  $\delta = 105.8, 113.1, 115.8, 119.6, 130.7, 136.1, 137.2, 143.6, 149.1$  ppm’de sinyal vermektedir. Bulunan sonuçlar literatür ile uyumludur [90, 92, 94].

### 3.4. Ru(II), Pd(II)-Azol Komplekslerinin Katalitik Aktiviteleri

#### 3.4.1. Suzuki eşleşme tepkimesi



Hazırlanan **3a-o** komplekslerinin Suzuki eşleşme tepkimesindeki katalitik özellikleri incelendi. Pd(II)-azol kompleksleri(**3a-o**) (%1.0 mmol), aril bromür (1.0 mmol), fenilboronik asit (1.5 mmol), K<sub>2</sub>CO<sub>3</sub> (2.0 mmol) bileşikler, 1,4-dioksan içerisinde 80 °C’de 3 saat ısıtıldı. Deney sonunda ürünler kolon kromatografisi tekniği kullanılarak (etilasetat 1mL/hekzan 5mL) saflaştırıldı ve Agilent 6890N Network GC System’de kolon uzunluğu 30 metre, kolon çapı 0.32 mm ve kolon dolgu büyüklüğü 0.25 µm, sıcaklık aralığı 60 °C’den 325 °C olan HP-5 (%5 fenil-metilpolisiloksan) kolonu kullanılarak gaz kromatografisi ile kontrol edildi.

**3a-o** Kompleksleri katalizörlüğünde; fenilboronikasit, *p*-bromoasetofenon, *p*-bromoanisol, *p*-bromotoluen ve *p*-brombenzen ile etkileştirilerek biaril türevleri elde edildi. Çizelge 3.4’de görüldüğü gibi biaril oluşumunda tepkime verimlerinin %4-100 arasında olduğu görülmüştür.

Yapılan katalitik çalışmalarda palladyum komplekslerinin aktiflikleri farklı substratların kullanıldığı tepkimelerde değişiklik göstermesine rağmen genel olarak aromatik halka içeren komplekslerin daha iyi katalitik aktivite gösterdiği görülmektedir. Özellikle aromatik halka içermeyen **3h** kompleksi kullanıldığında 3 saat sonunda %10-4 arasında dönüşüm sağlanmıştır (Çizelge 3.40, deney no 7,17,27,37). Bütün tepkimeler incelendiğinde katalizör olarak kullanılan **3a-o** bileşiklerinin (**3h** hariç) benzer dönüşümler sağladıkları görülmüştür. Aromatik halkaya bağlı gruplar ve konumlarının yanı sıra kullanılan substratların da katalitik aktiviteleri etkiledikleri görülmüştür.

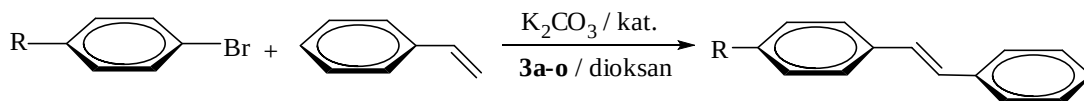
**Çizelge 3.40** 3a-o komplekslerinin fenilboronik asit ile aril bromürlerin Suzuki eşleşme tepkimesindeki katalitik aktiviteleri.

| Deney No | Pd-Azol Komp. | Aril Halojenür                                                                       | % Verim |
|----------|---------------|--------------------------------------------------------------------------------------|---------|
| 1        | 3a            |    | 100     |
| 2        | 3b            |                                                                                      | 92      |
| 3        | 3c            |                                                                                      | 80      |
| 4        | 3d            |                                                                                      | 55      |
| 5        | 3f            |                                                                                      | 56      |
| 6        | 3g            |                                                                                      | 17      |
| 7        | 3h            |                                                                                      | 10      |
| 8        | 3i            |                                                                                      | 62      |
| 9        | 3j            |                                                                                      | 71      |
| 10       | 3o            |                                                                                      | 50      |
| 11       | 3a            |  | 78      |
| 12       | 3b            |                                                                                      | 66      |
| 13       | 3c            |                                                                                      | 100     |
| 14       | 3d            |                                                                                      | 91      |
| 15       | 3f            |                                                                                      | 10      |
| 16       | 3g            |                                                                                      | 82      |
| 17       | 3h            |                                                                                      | 10      |
| 18       | 3i            |                                                                                      | 100     |
| 19       | 3j            |                                                                                      | 100     |
| 20       | 3o            |                                                                                      | 87      |
| 21       | 3a            |  | 78      |
| 22       | 3b            |                                                                                      | 23      |
| 23       | 3c            |                                                                                      | 60      |
| 24       | 3d            |                                                                                      | 34      |
| 25       | 3f            |                                                                                      | 4       |
| 26       | 3g            |                                                                                      | 86      |
| 27       | 3h            |                                                                                      | 4       |
| 28       | 3i            |                                                                                      | 100     |
| 29       | 3j            |                                                                                      | 9       |
| 30       | 3o            |                                                                                      | 8       |

|    |           |                                                                                    |    |
|----|-----------|------------------------------------------------------------------------------------|----|
| 31 | <b>3a</b> |  | 47 |
| 32 | <b>3b</b> |                                                                                    | 30 |
| 33 | <b>3c</b> |                                                                                    | 14 |
| 34 | <b>3d</b> |                                                                                    | 10 |
| 35 | <b>3f</b> |                                                                                    | 4  |
| 36 | <b>3g</b> |                                                                                    | 60 |
| 37 | <b>3h</b> |                                                                                    | 7  |
| 38 | <b>3i</b> |                                                                                    | 7  |
| 39 | <b>3j</b> |                                                                                    | 32 |
| 40 | <b>3o</b> |                                                                                    | 54 |

Tepkime şartları: boronik asit (1.5 mmol), arilhalojenür (1.0 mmol), baz (2.0 mmol), palladyum kompleksi (%1.0 mmol), 1,4-dioksan (3 mL). Ürünlerin saflıkları GC’de kontrol edildi.

### 3.4.2. Heck eşleşme tepkimesi



Hazırlanan (**3a-o**) palladyum komplekslerinin Heck eşleşme tepkimesindeki katalitik özellikleri incelendi. Palladyum kompleksi (%1.0 mmol), aril bromür (1.0 mmol), stiren (1.5 mmol), K<sub>2</sub>CO<sub>3</sub> (2.0 mmol) bileşikleri 1,4-dioksan (3 mL) içerisinde 80 °C’de 3 saat ısıtılarak elde edildi. Deney sonunda ürünler kolon kromatografisi tekniği kullanılarak saflaştırıldı ve Agilent 6890N Network GC System’de kolon uzunluğu 30 metre, kolon çapı 0.32 mm ve kolon dolgu büyüklüğü 0.25 µm, sıcaklık aralığı 60 °C’den 325 °C olan HP-5 (%5 fenil-metilpolisiloksan) kolonu kullanılarak gaz kromatografisi ile kontrol edildi. Çizelge 3.41’de Heck eşleşme tepkimesindeki şartlar ve aril bromürlere göre belirlenen verimler görülmektedir.

Palladyum komplekslerinin (**3a-o**) katalizörlüğünde; stiren, *p*-bromoasetofenon, *p*-bromotoluen, *p*-bromoanisol, *p*-bromobenzaldehit ve brombenzen ile etkileştirilerek stilben türevleri elde edilmiştir. Çizelge 3.41’de görüldüğü gibi stilben oluşumunda tepkime verimlerinin %4-100 arasında olduğu görülmektedir. Yapılan çalışmada özellikle **3a**, **3o** komplekslerinin diğer komplekslere göre daha düşük katalitik aktivite gösterdiği görülmüştür. Ayrıca aromatik halka içermeyen **3h** bileşiği de en düşük

katalitik aktivite göstermiştir. Çizelgedeki sonuçlara bakıldığında aromatik halka içeren palladyum komplekslerinin genel olarak daha aktif olduğu görülmektedir. Aromatik halkaya bağlı gruplar katalizörün aktifliğini önemli derecede etkilemektedir. Arilbromürlerin eşleşme tepkimelerinin ürüne dönüşümü daha kısa sürede ve düşük sıcaklıklarda gerçekleşirken, aril klorürlerdeki güçlü C-Cl bağı nedeniyle yüksek sıcaklık ve uzun tepkime süresince herhangi bir dönüşüm gerçekleşmemiştir.

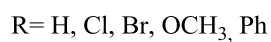
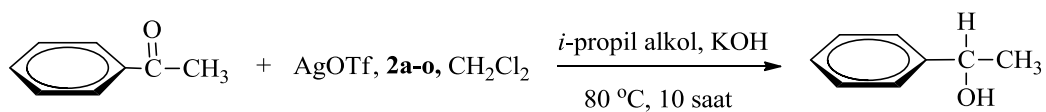
**Çizelge 3.41** 3a-o komplekslerinin stiren ile aril bromürlerin Heck eşleşme tepkimesindeki katalitik aktiviteleri

| Deney No | Pd-Azol Komp. | Aril Halojenür                                                                       | % Verim |
|----------|---------------|--------------------------------------------------------------------------------------|---------|
| 1        | 3a            |   | 4       |
| 2        | 3b            |                                                                                      | 50      |
| 3        | 3c            |                                                                                      | 4       |
| 4        | 3d            |                                                                                      | 66      |
| 5        | 3f            |                                                                                      | 70      |
| 6        | 3g            |                                                                                      | 98      |
| 7        | 3h            |                                                                                      | 4       |
| 8        | 3i            |                                                                                      | 12      |
| 9        | 3j            |                                                                                      | 90      |
| 10       | 3o            |                                                                                      | 60      |
| 11       | 3a            |  | 7       |
| 12       | 3b            |                                                                                      | 93      |
| 13       | 3c            |                                                                                      | 95      |
| 14       | 3d            |                                                                                      | 42      |
| 15       | 3f            |                                                                                      | 99      |
| 16       | 3g            |                                                                                      | 23      |
| 17       | 3h            |                                                                                      | 4       |
| 18       | 3i            |                                                                                      | 7       |
| 19       | 3j            |                                                                                      | 89      |
| 20       | 3o            |                                                                                      | 30      |
| 21       | 3a            |                                                                                      | 42      |
| 22       | 3b            |                                                                                      | 35      |
| 23       | 3c            |                                                                                      | 20      |

|    |           |                                                                                      |     |
|----|-----------|--------------------------------------------------------------------------------------|-----|
| 24 | <b>3d</b> |    | 40  |
| 25 | <b>3f</b> |                                                                                      | 10  |
| 26 | <b>3g</b> |                                                                                      | 45  |
| 27 | <b>3h</b> |                                                                                      | 30  |
| 28 | <b>3i</b> |                                                                                      | 80  |
| 29 | <b>3j</b> |                                                                                      | 30  |
| 30 | <b>3o</b> |                                                                                      | 33  |
| 31 | <b>3a</b> |    | 5   |
| 32 | <b>3b</b> |                                                                                      | 100 |
| 33 | <b>3c</b> |                                                                                      | 10  |
| 34 | <b>3d</b> |                                                                                      | 95  |
| 35 | <b>3f</b> |                                                                                      | 100 |
| 36 | <b>3g</b> |                                                                                      | 100 |
| 37 | <b>3h</b> |                                                                                      | 20  |
| 38 | <b>3i</b> |                                                                                      | 6   |
| 39 | <b>3j</b> |                                                                                      | 95  |
| 40 | <b>3o</b> |                                                                                      | 30  |
| 41 | <b>3a</b> |  | 10  |
| 42 | <b>3b</b> |                                                                                      | 80  |
| 43 | <b>3c</b> |                                                                                      | 90  |
| 44 | <b>3d</b> |                                                                                      | 100 |
| 45 | <b>3f</b> |                                                                                      | 10  |
| 46 | <b>3g</b> |                                                                                      | 100 |
| 47 | <b>3h</b> |                                                                                      | 16  |
| 48 | <b>3i</b> |                                                                                      | 80  |
| 49 | <b>3j</b> |                                                                                      | 82  |
| 50 | <b>3o</b> |                                                                                      | 45  |

Tepkime şartları: 1,0 mmol R-C<sub>6</sub>H<sub>4</sub>Br-p, stiren(1,5 mmol), K<sub>2</sub>CO<sub>3</sub>(2,0 mmol),palladyum kompleksleri(**3a-o**) (%1,0 mmol), 1,4-dioksan (3 mL), 80 °C, 3 saat. Bileşiklerin saflıkları NMR ile kontrol edildi. Verimler aril bromürlere göre hesaplandı. Bütün tepkimeler GC ile izlendi.

### 3.5. Hidrojen Transferi

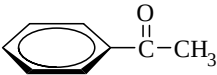
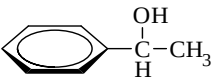
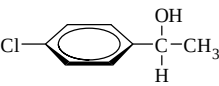
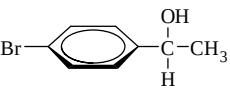


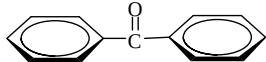
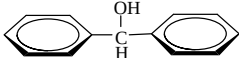
**2a-o** Bileşiklerinin 0.005 mmol'ü ile 0.005 mmol AgOTf, diklormetan içerisinde 30 dakika karıştırıldıktan sonra diklormetan vakumda uzaklaştırıldı, üzerine keton (1.0 mmol), KOH (%5 mmol), *i*-propanol (10 mL) içerisinde 80 °C'de 10 saat ısıtıldı. Çözgen vakumda çekilerek etilasetat/hekzan karışımında kolon yapıldı. Ürün saflaştırılarak NMR ve GC ile kontrol edildi. Çizelge 3.42'de ketonlara göre belirlenen verimler (%) görülmektedir.

Bu çalışmada transfer hidrojenasyonu yöntemiyle Ru-benzimidazol katalizörlüğünde ketonların indirgenmesi incelenmiştir. Hidrojen verici olarak toksik olmayan, çevre dostu ve ekonomik olan 2-propanol kullanılmıştır.

Sentezlendikten sonra yapıları aydınlatılan Ru(II)-benzimidazol kompleksleri katalizörlüğünde asetofenon, *p*-kloroasetofenon, *p*-bromoasetofenon, *p*-metoksiasetofenon ve benzofenon ketonları kullanılarak hidrojen transfer tepkimesi ile sekonder alkoller elde edilmiştir.

**Çizelge 3.42** Asetofenon türevlerinin H-transfer tepkimelerinde Ru(II)-benzimidazol (3a-o) komplekslerinin aktiviteleri

| Deney No | Substrat                                                                            | Ürün                                                                                 | Katalizör | Verim (%) |
|----------|-------------------------------------------------------------------------------------|--------------------------------------------------------------------------------------|-----------|-----------|
| 1        |    |    | <b>2a</b> | 100       |
| 2        |                                                                                     |                                                                                      | <b>2b</b> | 100       |
| 3        |                                                                                     |                                                                                      | <b>2c</b> | 90        |
| 4        |                                                                                     |                                                                                      | <b>2d</b> | 90        |
| 5        |                                                                                     |                                                                                      | <b>2e</b> | 100       |
| 6        |                                                                                     |                                                                                      | <b>2f</b> | 100       |
| 7        |                                                                                     |                                                                                      | <b>2g</b> | 100       |
| 8        |                                                                                     |                                                                                      | <b>2h</b> | 100       |
| 9        |                                                                                     |                                                                                      | <b>2i</b> | 100       |
| 10       |                                                                                     |                                                                                      | <b>2j</b> | 100       |
| 11       |                                                                                     |                                                                                      | <b>2k</b> | 100       |
| 12       |                                                                                     |                                                                                      | <b>2l</b> | 100       |
| 13       |                                                                                     |                                                                                      | <b>2m</b> | 90        |
| 14       |                                                                                     |                                                                                      | <b>2o</b> | 10        |
| 15       |  |  | <b>2a</b> | -         |
| 16       |                                                                                     |                                                                                      | <b>2b</b> | -         |
| 17       |                                                                                     |                                                                                      | <b>2c</b> | -         |
| 18       |                                                                                     |                                                                                      | <b>2d</b> | 10        |
| 19       |                                                                                     |                                                                                      | <b>2e</b> | 100       |
| 20       |                                                                                     |                                                                                      | <b>2f</b> | -         |
| 21       |                                                                                     |                                                                                      | <b>2g</b> | 10        |
| 22       |                                                                                     |                                                                                      | <b>2h</b> | 100       |
| 23       |                                                                                     |                                                                                      | <b>2i</b> | 90        |
| 24       |                                                                                     |                                                                                      | <b>2j</b> | 100       |
| 25       |                                                                                     |                                                                                      | <b>2k</b> | -         |
| 26       |                                                                                     |                                                                                      | <b>2l</b> | 100       |
| 27       |                                                                                     |                                                                                      | <b>2m</b> | -         |
| 28       |                                                                                     |                                                                                      | <b>2o</b> | 100       |
| 29       |  |  | <b>2a</b> | 1         |
| 30       |                                                                                     |                                                                                      | <b>2b</b> | 70        |
| 31       |                                                                                     |                                                                                      | <b>2c</b> | 78        |
| 32       |                                                                                     |                                                                                      | <b>2d</b> | 60        |
| 33       |                                                                                     |                                                                                      | <b>2e</b> | 61        |
| 34       |                                                                                     |                                                                                      | <b>2f</b> | 64        |
| 35       |                                                                                     |                                                                                      | <b>2g</b> | 70        |
| 36       |                                                                                     |                                                                                      | <b>2h</b> | 25        |
| 37       |                                                                                     |                                                                                      | <b>2i</b> | 70        |
| 38       |                                                                                     |                                                                                      | <b>2j</b> | 68        |

|    |                                                                                     |                                                                                      |           |     |
|----|-------------------------------------------------------------------------------------|--------------------------------------------------------------------------------------|-----------|-----|
| 39 |                                                                                     |                                                                                      | <b>2k</b> | 70  |
| 40 |                                                                                     |                                                                                      | <b>2l</b> | 70  |
| 41 |                                                                                     |                                                                                      | <b>2m</b> | 60  |
| 42 |                                                                                     |                                                                                      | <b>2o</b> | 90  |
| 43 |    |    | <b>2a</b> | 70  |
| 44 |                                                                                     |                                                                                      | <b>2b</b> | 65  |
| 45 |                                                                                     |                                                                                      | <b>2c</b> | 18  |
| 46 |                                                                                     |                                                                                      | <b>2d</b> | 73  |
| 47 |                                                                                     |                                                                                      | <b>2e</b> | 68  |
| 48 |                                                                                     |                                                                                      | <b>2f</b> | 66  |
| 49 |                                                                                     |                                                                                      | <b>2g</b> | 86  |
| 50 |                                                                                     |                                                                                      | <b>2h</b> | 21  |
| 51 |                                                                                     |                                                                                      | <b>2i</b> | 18  |
| 52 |                                                                                     |                                                                                      | <b>2j</b> | 68  |
| 53 |                                                                                     |                                                                                      | <b>2k</b> | 10  |
| 54 |                                                                                     |                                                                                      | <b>2l</b> | 70  |
| 55 |                                                                                     |                                                                                      | <b>2m</b> | 58  |
| 56 |                                                                                     |                                                                                      | <b>2o</b> | 65  |
| 57 |  |  | <b>2a</b> | 100 |
| 58 |                                                                                     |                                                                                      | <b>2b</b> | 80  |
| 59 |                                                                                     |                                                                                      | <b>2c</b> | 95  |
| 60 |                                                                                     |                                                                                      | <b>2d</b> | 97  |
| 61 |                                                                                     |                                                                                      | <b>2e</b> | 98  |
| 62 |                                                                                     |                                                                                      | <b>2f</b> | 80  |
| 63 |                                                                                     |                                                                                      | <b>2g</b> | 70  |
| 64 |                                                                                     |                                                                                      | <b>2h</b> | 100 |
| 65 |                                                                                     |                                                                                      | <b>2i</b> | 100 |
| 66 |                                                                                     |                                                                                      | <b>2j</b> | 75  |
| 67 |                                                                                     |                                                                                      | <b>2k</b> | 100 |
| 68 |                                                                                     |                                                                                      | <b>2l</b> | 95  |
| 69 |                                                                                     |                                                                                      | <b>2m</b> | 98  |
| 70 |                                                                                     |                                                                                      | <b>2o</b> | 72  |

Reaksiyon şartları: Substrat (1mmol), AgOTf (5 mg), Rutenyum kompleksleri (5 mg), KOH 0.112 mg), *i*-PrOH (5 mL), 10 saat, 80 °C.

Çizelgelerdeki verimler değerlendirildiğinde genel olarak katalizörlerin hidrojenasyon reaksiyonlarında etkin katalizörler olduğu görülmüştür. Sübstitüentler kıyaslandığında, aynı substratlar karşısında Ru(II)-benzimidazol komplekslerin (**2a-o**) yüksek katalitik aktivite gösterdikleri görülmüştür. Ancak bazı keton türevlerinin elektronik etkileri incelendiğinde Ru(II) komplekslerinin bazılarının çok iyi katalitik etki gösterdiği (Çizelge3.42. deney no: 19, 22, 23, 24,

26, 28), bazılarının çok düşük katalitik aktivite gösterdikleri (Çizelge 3.42. deney no: 18, 21), geri kalanı ise yüksek sıcaklık ve uzun tepkime süresince herhangi bir dönüşüm gerçekleştirmemiş görülmüştür (Çizelge 3.42. deney no: 15, 16, 17, 20, 25, 27). Bu daketon türevindeki (*p*-kloroastofenon) güçlü C-Cl bağından ileri gelmektedir.

#### 4. SONUÇ VE ÖNERİLER

Günümüzde enerji kaynakları hızlı bir şekilde tüketilmekte, bundan dolayı ham maddenin maksimum kullanımı ve minimum atık madde ile yeni ürünlerin sentezlenmesinde etkin katalizörlere ihtiyaç duyulmaktadır. Bu nedenle katalizörler çevreyi korumave sınırlı kaynakların etkin kullanımı için çok önemlidir. Reaksiyonun gerçekleşmesinde kullanılan katalizörün aktifliği ve seçiciliği oldukça etkilidir.

Azot içeren ligantlar koordinasyon kimyasında yaygın olarak incelenmiştir ve geçiş metal komplekslerinin kolay hazırlanmaları ve yüksek aktivitelerinden dolayı homojen kataliz ve organik sentez alanında önemli uygulamaları gösterilmiştir. Fosfin-tipi ligantların aksine, piridin, imidazol ve benzimidazol türevleri gibi azot-temelli ligantların, düşük toksisite ve kararlılığı, sentetik organik kimyacıların ilgisini çekmiştir.

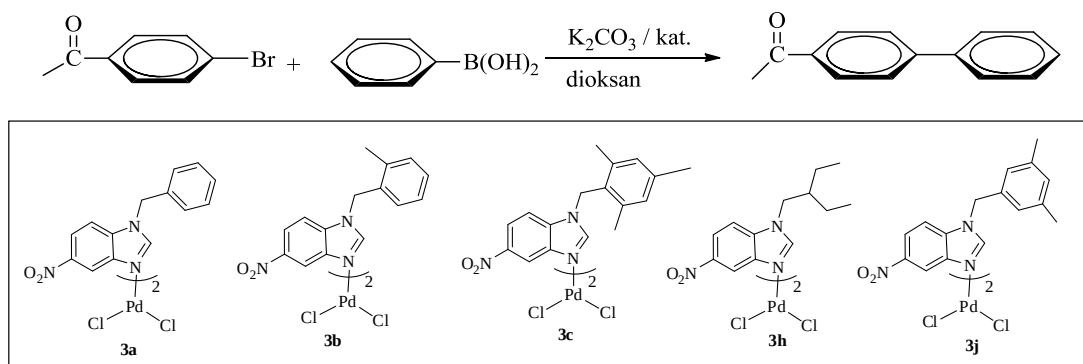
*N*-koordine metal kompleksleri havanın oksijen ve nemine karşı kararlıdır ve ayrıca tepkime koşullarında gösterdikleri kararlılık bu tür bileşiklerin önemini daha da artırmaktadır. Bugüne kadar, çok sayıda *N*-koordine ligant türevlerinin pratik uygulamaları tespit edilmiştir, ancak yeni ve daha etkili veya seçici türleri için çalışmalar halen devam etmektedir. Azot ligantları taşıyan komplekslerin birçok tepkimede katalizör olarak kullanılmaktadır. Azol komplekslerinin furan oluşumu, sikloizomerizasyon, siklopropanasyon, CO/stiren kopolimerizasyonu, transfer hidrojenasyon, Suzuki ve Heck eşleşme reaksiyonlarında etkin katalizörler oldukları bilinmektedir. Ayrıca azol kompleksleri antifungal, antibakteriyal ve antitümör özellik göstermektedirler.

Bu amaçla çalışmada;

1. Yeni 5-nitrobenzimidazol (**1a-o**) ligantları sentezlendi ve yapıları uygun spektroskopik yöntemlerle aydınlatıldı.
2. Sentezlenen 5-nitrobenzimidazol ligantları, uygun palladyum ve rutenyum bileşikleriyle etkileştirilerek yeni Ru(II)-benzimidazol (**2a-o**) ve Pd(II)-azol (**3a-o**) kompleksleri hazırlanarak yapıları uygun spektroskopik yöntemlerle aydınlatıldı.
3. Sentezlenen Pd(II)-azol komplekslerinin (**3a-o**), Suzuki, Heck tepkimelerindeki katalitik özellikleri incelendi. Yapılan bu tepkimelerde çözücü olarak dioksan kullanıldı. Sentezlenen bu bileşiklerin Suzuki, Heck tepkimeleri için aktif katalizörler olduğu belirlendi.

Çizelge 3.40 incelendiğinde palladyum komplekslerinin (**3a-o**), Suzuki eşleşme tepkimesindeki aktivitelerinin genel olarak iyi olduğu, komplekslerin aktiviteleri arasında kesin bir sıralamanın olmadığı görülmektedir. Substratlar değiştikçe bazı komplekslerin aktiflikleri artarken, bazılarının ise azaldığı görülmüştür (Çizelge 3.40, deney no: 33, 13, 6, 26). Aromatik halkaya bağlı süstitüe grupları taşıyan halojenli substratlarla %100'e varan verim elde edilmiştir. Substrat olarak kullanılan bromoarillerin aktivitesinin *p*-bromotoluen>*p*-bromoasetofenon>*p*-bromoanisol>*p*-bromobenzen şeklinde değiştiği görülmektedir. Elektron sağlayıcı grup taşıyan substratların diğerlerine göre daha aktif oldukları görülmektedir. Ayrıca Suzuki eşleşme tepkimesinde bütün substratlarda **3h** kompleksinin (Çizelge 3.40, deney no: 7, 17, 27, 37) düşük aktivite gösterdiği görülmüştür. Bu da aromatik halka içeren komplekslerin alifatik grup içeren komplekslerden daha iyi katalitik aktivite gösterdiğini desteklemektedir.

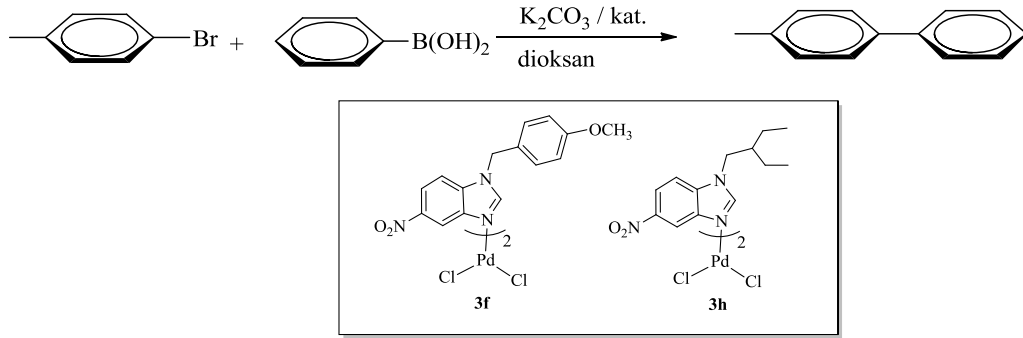
Palladyum komplekslerinin katalitik aktiviteleri karşılaştırıldığında, **3a**, **3b**, **3c** ve **3j** komplekslerinin *p*-bromoasetofenon karşısında oldukça aktif olduğu, %71-100 arasında bir dönüşüm sağladığı görülmektedir (Çizelge 3.40, deney no: 1, 2, 3, 9).



Yapılan çalışmada tüm kompleksler için katalitik dönüşümlerin etkinliği ligandın sahip olduğu süstitüe gruplara bağlı olarak değiştiği görülmüştür. Elektronik parametrelerin katalitik dönüşümde önemli bir etkisi olmamasına rağmen sterik etki belirgin bir şekilde komplekslerin aktivitelerini etkilemiştir. Aynı zamanda *N*-süstitüe aromatik halkaya bağlı metil gruplarının artması komplekslerin katalitik aktivitelerini önemli derecede arttırmaktadır. 2-metilbenzil (**3b**), 2,4,6-trimetilbenzil (**3c**), 3,5-dimetilbenzil (**3j**) ve süstitüent içermeyen benzil grubu ihtiva eden (**3a**) komplekslerinin en iyi katalitik aktivite gösterdiği görülmektedir. Ancak

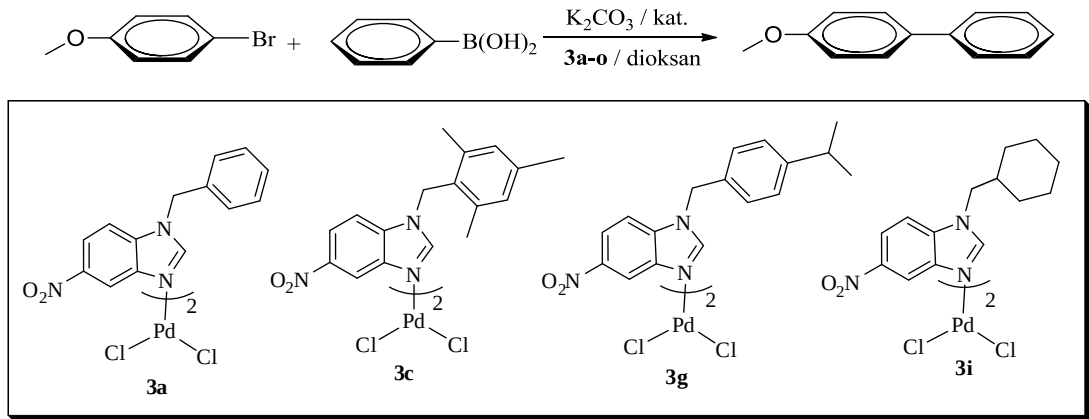
tetrametilbenzil grubu içeren **3d** kompleksi sterik etki nedeniyle nispeten düşük aktivite göstermiştir (Çizelge 3.40, deney no: 7).

*p*-Bromotoluen substrat olarak kullanıldığında **3f** ve **3h** komplekslerinin düşük aktivite gösterdikleri görülmektedir (%10) (Çizelge 3.40, deney no: 15, 17).



Bu da **3f** kompleksinin *p*-konumunda elektron çekici grup (-OCH<sub>3</sub>), **3h** kompleksinin ise alifatik grup taşımasından kaynaklanmaktadır. Diğer komplekslerde %66-100 arasında verimler elde edilmiştir.

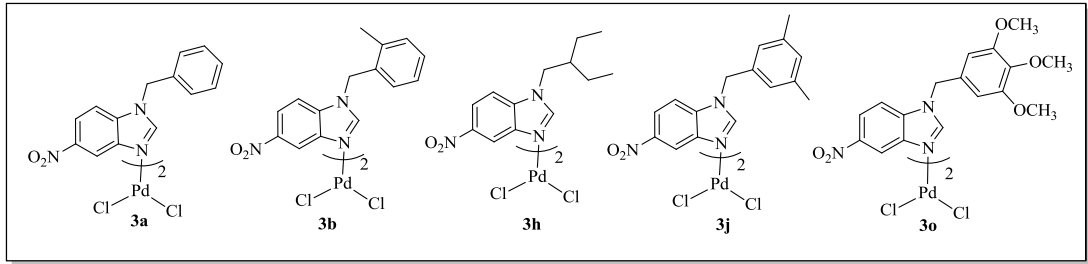
Substrat olarak *p*-bromoanisol kullanıldığında, en iyi verim %60-100 arasında **3a**, **3c**, **3g** ve **3i** komplekslerin katalizörlüğünde elde edilmiştir (Çizelge 3.40, deney no: 21, 23, 26 ve 28).



*N*-süstitüe aromatik halka ve bağlı metil gruplarının konumu özellikle *p*-izopropil grubunu içeren **3g** kompleksinin katalitik aktivitesini önemli derecede etkilemekte ve **3g** kompleksi en iyi katalitik aktivite göstermektedir. Aynı zamanda liganta bağlı süstitüe grupların konumlarının *orto* veya *para* olması katalitik aktivite sonuçlarını artırıcı yönde etkilemektedir. Bağlı grupların elektronik yapılarının

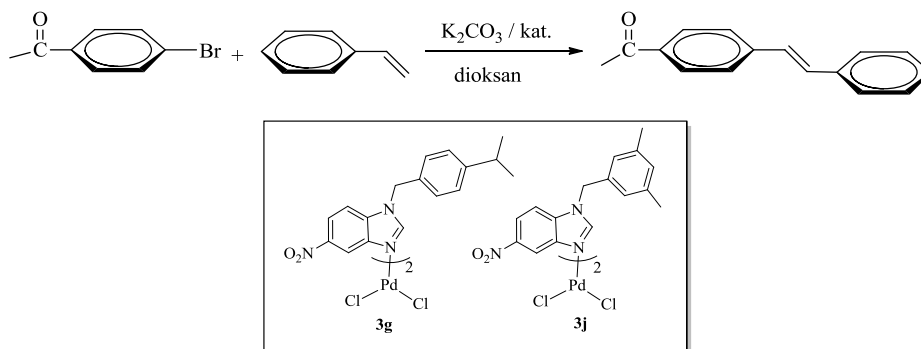
komplekslerin aktiviteleri üzerine önemli bir etkisinin olmadığı, fakat kullanılan substratın elektronik etkisinin katalizörlerin aktivitelerini önemli derecede etkilediği görülmüştür. *p*-Brombenzen substrat olarak kullanıldığında **3a-o** komplekslerinin çok düşük katalitik aktivite gösterdikleri görülmüştür.

Çizelge 3.41 incelendiğinde, **3a-o** katalizörlüğünde Heck eşleşme tepkimesinde, *p*-bromoasetofenon, *p*-bromotoluen, *p*-bromoanisol, *p*-bromobenzaldehit, *p*-brombenzen substratlarına karşı palladyum komplekslerinin (**3a-o**) değişik aktiviteler gösterdiği görülmüştür. Ancak aromatik halkaya bağlı elektron sağlayıcı veya elektron çekici grupları taşıyan halojenli substratlarla %100'e yakın verimler elde edilmiştir. Substrat olarak kullanılan bromoarillerin aktivitesinin *p*-bromobenzaldehit>*p*-brombenzen>*p*-bromotoluen>*p*-bromoasetofenon>*p*-bromoanisol şeklinde değiştiği görülmektedir. En düşük katalitik aktiviteyi **3a**, **3h**, **3o** kompleksleri göstermiştir (Çizelge 3.41, deney no: 1, 7, 10).



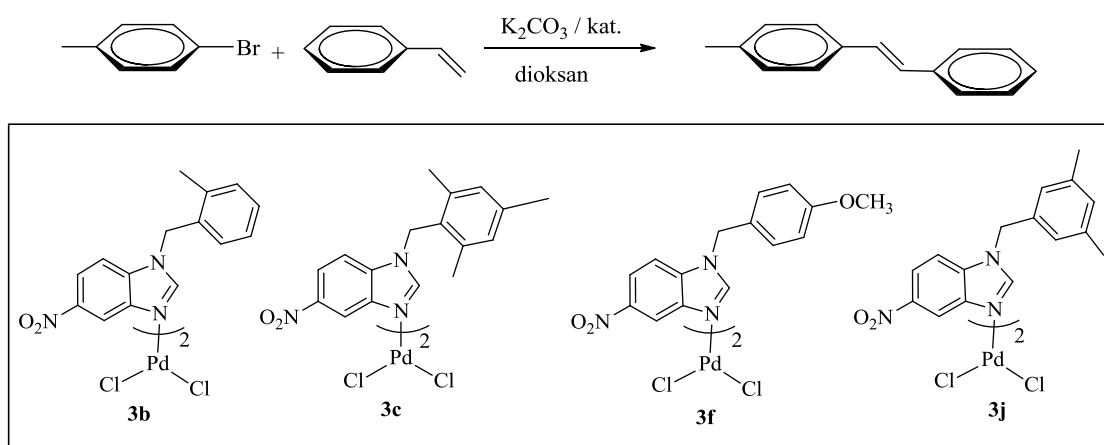
Bu kompleksler incelendiğinde düşük katalitik aktivite göstermelerinin nedeni aromatik halkaya bağlı elektron çekici grupların varlığı, herhangi bir sübstitüe grup içermeyen yada alifatik gruplar taşıyan yapılar olduğu görülmektedir. En iyi katalitik aktivite **3b** ve **3j** komplekslerinde görülmüştür (Çizelge 3.41, deney no: 1, 7, 10). **3b** ve **3j** komplekslerinin derecede katalitik aktivite göstermelerinin nedeni bağlı elektron sağlayıcı grup taşıyan ve özellikle 1-sübstitüe veya 3,5-disübstitüe metil gruplarının varlığıdır. Ayrıca *N*-sübstitüe benzil grubuna *orto* ve *meta*-konumunda metil sübstitüe grubu içeren komplekslerin katalitik verimlerinin genellikle daha yüksek olduğu tespit edilmiştir.

Palladyum komplekslerinin katalitik aktiviteleri karşılaştırıldığında, **3g**, **3j** komplekslerinin *p*-bromoasetofenon karşısında oldukça aktif olduğu, %90-98 arasında verimlerle elde edildiği görülmektedir (Çizelge 3.41, deney no: 6, 9).



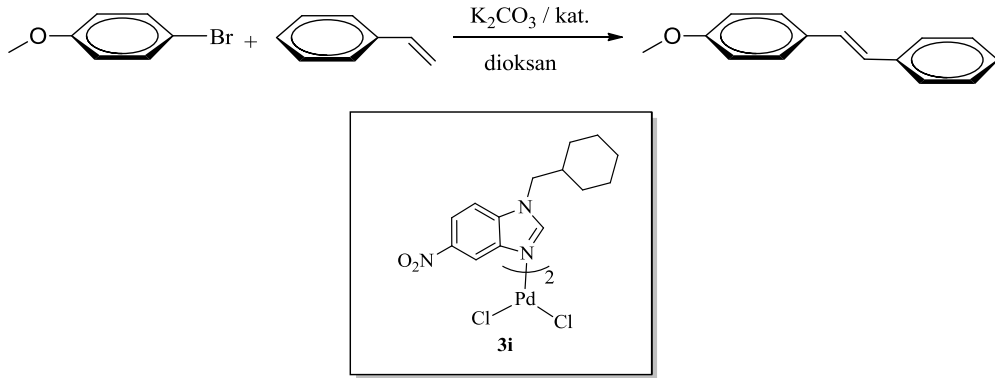
Yapılan çalışmada tüm kompleksler için katalitik dönüşümlerin ligandın sahip olduğu süstitüe gruplara bağılı olarak değıştiğı belirlenmiştir. *N*-süstitüe aromatik halkaya bağılı metil gruplarının konumunun komplekslerin katalitik aktivitelerini artırıcı yönde etkilemiştir. 3,5-dimetilbenzil ve *p*-izopropilbenzil grubu ihtiva eden komplekslerinen iyi katalitik aktivite sağladığı görülmüştür. Diğer taraftan katalizörlerin aktiviteleri hem kullanılan substratların hemde ligandların elektronik yapısından oldukça etkilendiğı belirlenmiştir. Ayrıca sterik etki belirgin bir şekilde katalizörlerin aktivitesini etkilemiştir.

Substrat olarak *p*-bromotoluen kullanıldığında **3b**, **3c**, **3f** ve **3j** kompleksleriyle %89-93 gibi yüksek bir verimle elde edilmiştir (Çizelge 3.41, deney no: 12, 13, 15 ve 19).

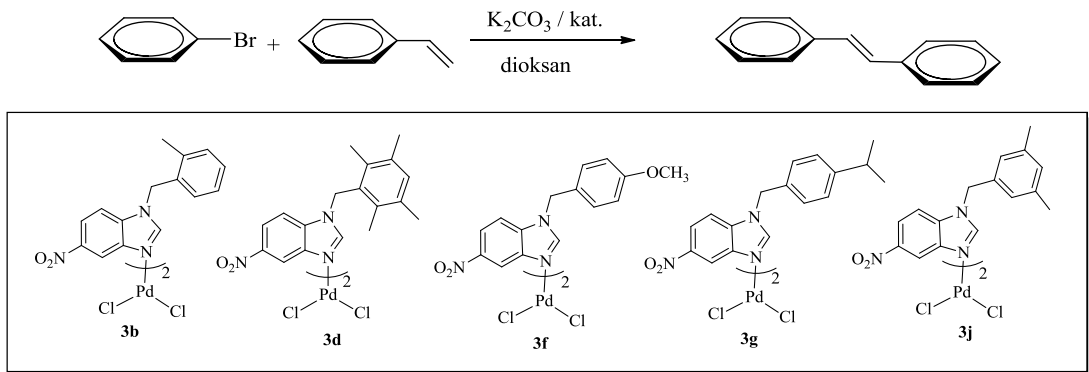


Bu da **3b**, **3c**, **3j** komplekslerinin elektron salıcı grup taşımasından kaynaklanmaktadır. Örneğin **3f** kompleksi elektron çekici grup taşımasına rağmen yüksek katalitik aktivite göstermiştir. Fakat *m*-, *p*-konumunda elektron çekici grup taşıyan **3o** kompleksi %30 gibi bir verim ile elde edilmiştir (Çizelge 3.41, deney no: 20). Bu kadar düşük bir aktivite değıerinin görölmesinin nedeni sterik etki ve bağılı gruplardan kaynaklanmaktadır.

Substrat olarak *p*-bromoanisol kullanıldığında, yüksek verim %80 ile **3i** kompleksi kullanıldığında elde edilmiştir (Çizelge 3.41, deney no: 28). **3i** dışındaki palladyum komplekslerinde *N*-süstitüe grupların sayısı ve konumunun komplekslerin katalitik aktivitelerini önemli derecede etkilemediği görülmektedir. Kullanılan substratların elektronik etkisinin de katalizörlerin aktivitelerini önemli derecede etkilediği görülmüştür.



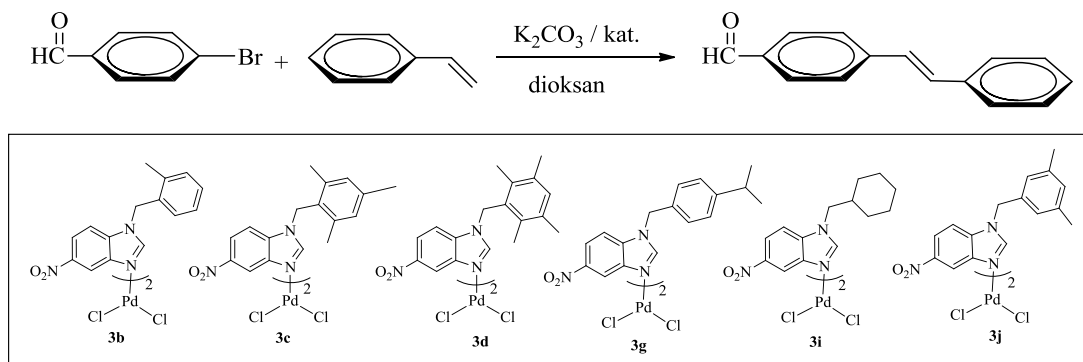
*p*-Bromobenzen substrat olarak kullanıldığında **3b**, **3d**, **3f**, **3g**, **3j** komplekslerinin yüksek katalitik aktivite gösterdiği görülmüştür (Çizelge 3.41, deney no: 32, 34, 35, 36, 39).



**3b**, **3d**, **3g**, **3j** komplekslerinde *N*-süstitüe aromatik halkaya bağlı metil gruplarının sayısı ve konumu katalitik aktiviteler üzerine etkili olmasına rağmen aralarında kıyas yapmak biraz zordur. Çünkü **3d** kompleksi **3b**'den fazla süstitüe metil gruplarını içermesine rağmen daha düşük aktivite göstermiştir. Ayrıca *p*-konumunda elektron çekici grup bulunduran **3f** kompleksi %100 verimle katalitik aktivite göstermiştir (Çizelge 3.41, deney no: 35). Yapılan çalışmada katalizörlerin etkin olabilmesinde süstitüe grupların elektronik yapıları ve konumlarının katalitik etki üzerine fazla bir etkilerinin olmadığı görülmüştür. Ancak kullanılan substratın

elektronik etkisinin önemli derecede katalitik aktiviteler üzerine etkili olduğu tespit edilmiştir.

**3a-o** Kompleksleri katalizörlüğünde, substrat olarak *p*-bromobenzaldehit kullanıldığında %10-100 arasında bir dönüşüm sağlandığı görülmüştür (Çizelge 3.41, deney no: 41-50). **3b**, **3c**, **3d**, **3g**, **3i** ve **3j** kompleksleriyle en yüksek verimler ( %80-100) elde edilmiştir (Çizelge 3.41, deney no: 42, 43, 44, 46, 48, 49).

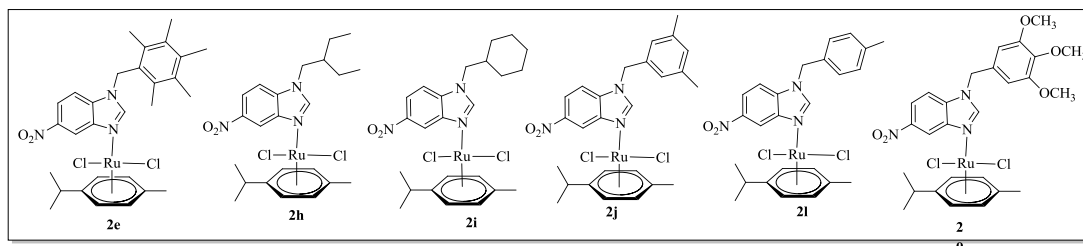
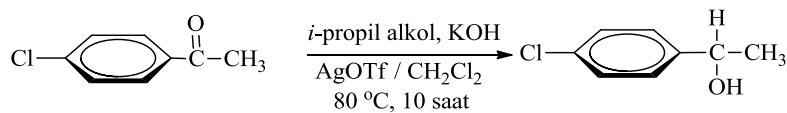


*N*-süstitüe aromatik halkaya bağlı metil gruplarının konumu ve sayısı komplekslerin (**3b**, **3c**, **3d**, **3g**, **3i** ve **3j**) katalitik aktivitelerini önemli derecede etkilemektedir. Ayrıca *N*-süstitüe aromatik halkaya bağlı metil grupları sayısının artması belirgin bir şekilde katalizörün aktivitesini artırmıştır. Bağlı grupların konumu ve sayısında katalizörlerin aktifliklerini oldukça etkilemektedir. **3i** Kompleksi ise metil grubu taşımamasına rağmen elektron sağlayıcı siklohekzil grubundan dolayı yüksek katalitik aktivite göstermektedir (Çizelge 3.41, deney no: 48).

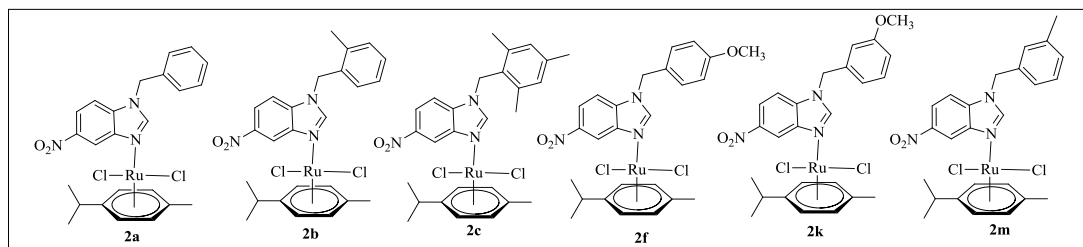
**4.** Sentezlenen Ru(II)-benzimidazol komplekslerinin (**2a-o**) asetofenon türevleri kullanılarak hidrojen transferi reaksiyonlarındaki katalitik aktiviteleri incelendi. Bu komplekslerin hidrojen transfer reaksiyonları için aktif katalizörler olduğu görüldü.

Çizelge 3.42’de verimler değerlendirildiğinde genel olarak katalizörlerin hidrojenasyon reaksiyonlarında etkin olduğu görülmüştür. Substitüentler kıyaslandığında, substrat olarak asetofenon kullanıldığında trimetoksibenzil grubu içeren rutenyum-benzimidazol kompleksinin (**2o**) daha düşük katalitik aktivite gösterdiği görülmüştür (Çizelge 3.42, deney no: 14). Bu da benzimidazol halkasına bağlı elektron çekici gruplardan ileri gelmektedir.

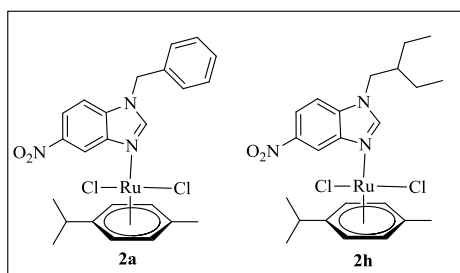
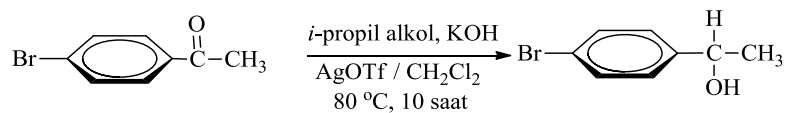
Substrat olarak *p*-kloroasetofenon kullanıldığında **2a-o** komplekslerinden **2e**, **2h**, **2i**, **2j**, **2l**, **2o** komplekslerinin yüksek katalitik aktivite gösterdikleri görülmüştür (Çizelge 3.42. deney no: 19, 22, 23, 24, 26, 28).



**2h**, **2i**, **2j**, **2l**, **2o** komplekslerinde bağlı grupların sayısı katalizörlerin aktifliklerini oldukça etkilemiş, fakat bağlı grupların elektronik etkisi katalizörlerin aktifliklerini pek fazla etkilememiştir (Çizelge 3.42. deney no: 15, 16, 17, 20, 21, 25, 27). Hiçbir süstitüe grup içermeyen veya *orto*, *para* ve *meta* konumunda süstitüe grup içeren aromatik halkalı kompleksler (**2a**, **2b**, **2c**, **2f**, **2k**, **2m**) iyi derecede katalitik aktivite göstermemişlerdir.

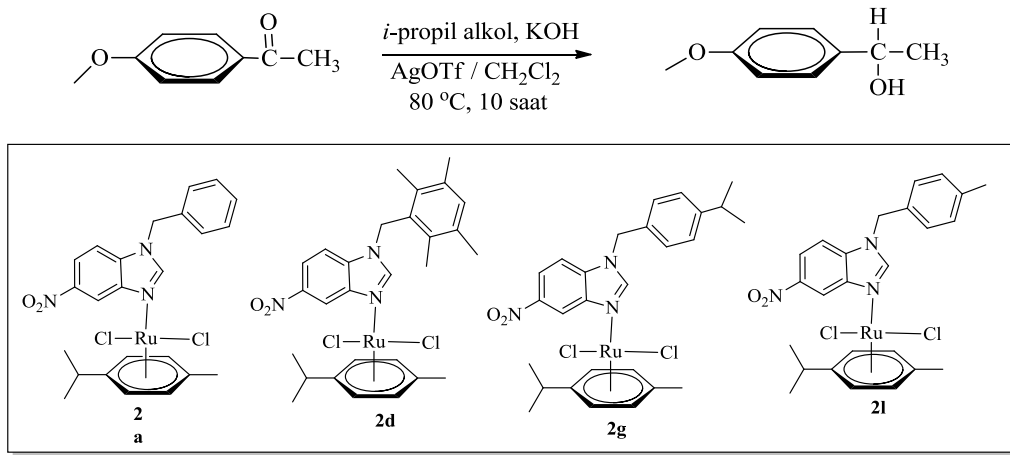


Substrat olarak *p*-bromoasetofenon kullanıldığında, **2a** ve **2h** komplekslerinin düşük katalitik aktivite gösterdikleri görülmüştür (Çizelge 3.42. deney no: 29, 36).



*N*-süstitüe aromatik halkaya bağı grup içermeyen **2a** ve alifatik grup içeren **2h** kompleksleri elektronik özelliklerinden dolayı düşük verimle katalitik aktivite göstermişlerdir. Ayrıca **2h** komplekside alifatik grup içerdiğinden dolayı düşük katalitik aktivite göstermiştir.

Substrat olarak *p*-metoksiasetofenon kullanıldığında, aromatik halkaya bağı elektronsalıcı gruplar içeren kompleksler ile %70-86 gibi bir verim sağlanmıştır (Çizelge 3.42. deney no: 43, 46, 49, 54). Hiçbir süstitüent içermeyen yada genellikle *para* konumunda elektron salıcı gruplar içeren **2a**, **2d**, **2g**, **2l** kompleksleri yüksek katalitik aktivite göstermişlerdir.



Substrat olarak benzofenon kullanıldığında (**2a-o**) komplekslerinin oldukça yüksek katalitik aktivite gösterdiği görülmüştür (Çizelge 3.42. deney no: 57-70).

Ayrıca;

- i. Sentezlenen 5-nitrobenzimidazol ligantları farklı geçiş metalleri ile etkileştirilerek yeni komplekslerin tasarlanması hedeflenmektedir.
- ii. Sentezlenen palladyum komplekslerinin arilasyon tepkimelerinde katalitik özellikleri araştırılacaktır.

## 5. KAYNAKLAR

- [1]. V. Padmavathi, D. R. C. V. Subbaiah, K. Mahesh, T. R. Lakshmi, *Synthesis and Bioassay of Amino-pyrazolone, Amino-isoxazolone and Amino-pyrimidinone Derivatives*, **Chem. Pharm. Bull.**, 55(2007) 1704-1709, b) K. F. Ansari, C. Lal, *Synthesis and evaluation of some new Benzimidazole derivatives as potent antimicrobial agents*, **Eur. J. Med. Chem.**, 44 (2009) 2294-2298.
- [2]. M. Rehman, M. Imran, M. Arif, M. Farooq, *Mannich Base derivatives of Benzimidazole: Synthesis & Antimicrobial properties – A Short Review* **World Applied Programming**, Vol (3), Issue (12), December (2013) 558-564.
- [3]. R.G.Ingle, D.D. Magar, *Heterocyclic Chemistry of Benzimidazoles and Potential Activities of Derivatives*, **Int. J. Drug Res. Tech.**, Vol. 1 (1) (2011) 26-32.
- [4]. R. Contreras, A. Flores-Parra, E. Mijangos, F. Téllez, H. Lopez-Sandoval, N. Barba-Behrens, *From mono to polydentate azole and benzazole derivatives, versatile ligands for main group and transition metal atoms*; **Coordination Chemistry Reviews**, 253 (2009) 1979–1999.
- [5]. A. Rehorek, P. Hoffmann, A. Kandelbauer, G.M. Gübitz, *Sonochemical substrate selectivity and reaction pathway of systematically substituted azo compounds*, **Chemosphere**, 67 (2007) 1526–1532.
- [6]. Rosario Torregrosa, Isidro M. Pastor, Miguel Yus, *Solvent-free direct regioselective ring opening of epoxides with imidazoles*, **Tetrahedron**, 63 (2007) 469–473.
- [7]. R. Zhao, C. Tan, Y. Xie, C. Gao, H. Liu, Y. Jiang; *One step synthesis of azo compounds from nitroaromatics and anilines*, **Tetrahedron Let.**, 52 (2011) 3805–3809.
- [8]. S. Gülcemal, S. Kahraman, J.C. Daran, E. Çetinkaya, Bekir Çetinkaya, *The synthesis of oligoether-substituted benzimidazolium bromides and their use as ligand precursors for the Pd-catalyzed Heck coupling in water*, **Journl. Organometallic Chem.**, 694 (2009) 3580–3589.
- [9]. A.R. Katritzky, Rees. **Comprehensive Heterocyclic Chem.**, 5 (1984) 469-498, b) M.R. Grimmett. *Imidazole and Benzimidazole Synthesis.*, 1997, Academic Press, c) E.G. Brown, *Ring Nitrogen and Key Biomolecules.*, 1998, Kluwer Academic Press, d) A.F. Pozharskii, **Heterocycles in Life and Society.**, 1997, John Wiley & Sons, e) T.L. Gilchrist, **Heterocyclic Chem.**, The Bath press 1985.
- [10]. E. Lunt, C.G. Newton, C. Smith, G.P. Stevens, M.F. Stevens, C.G. Straw, R.J. Walsh, P.J. Warren, C. Fizes, F. Lavelle, *Imidazole: Synthesis, properties and biological activity*, **J. Med. Chem.**, Feb., 30 (2) 1987, 357- 66. b) K. Hoffman, **Interscience**, (1953) 143-145. c) H. Brederick, R. Gompper, D. Hayer, **Chem. Ber.**, 92(1959) 338.
- [11]. C. Robert, Elderfield, *5-membered heterocycles combining two heteroatoms & their benzo derivatives*, **hetero. compound**, 5(1957) 744.
- [12]. A. Bhatnagar, P.K. Sharma, N. Kumar, *A Review on “Imidazoles”: Their Chemistry and Pharmacological Potentials*, **Int. J. PharmTech Res.**, 1 (2011) 3.
- [13]. M.Y. Pathan, V.V. Paik, P.R. Pachmase, S.P. More, S.S. Ardhapure, R.P. Pawar, *Microwave-assisted facile synthesis of 2-substituted 2-imidazolines*, **ARKIVOC.**, xv (2006) 205-210.
- [14]. A. Chawla, A. Sharma, A.K. Sharma, *Review: A convenient approach for the synthesis of imidazole derivatives using microwaves*, **Der Pharma Chemica.**, 4 (1) (2012) 116-140.

- [15]. B. Sadeghi, B.B.F Mirjalili, M.M. Hashemi, BF<sub>3</sub>.SiO<sub>2</sub>: An efficient reagent system for the one-pot synthesis of 1,2,4,5-tetrasubstituted imidazoles, **Tetrahedron Lett.**, 49 (2008) 2575-2577.
- [16]. D. Tang, P. Wu, X. Liu, C. Yon-Xin, G. Shuai-Bo, C. Wen-Lin, L. Jia-Gen and C. Bao-Hua, Synthesis of Multisubstituted Imidazoles via Copper-Catalyzed [3 + 2] Cycloadditions, **J. Org. Chem.**, 78 (2013) 2746-2750.
- [17]. H. Liu, D.Da-Ming, Recent Advances in the Synthesis of 2-Imidazolines and Their Applications in Homogeneous Catalysis, **Adv. Synth. Catal.**, 351(2009) 489-519.
- [18]. R.J. Ferm, J.L. Riebsomer, The Chemistry of the 2-Imidazolines and Imidazolidines, **Chem. Rev.**, 54(4)(1954) 593-613.
- [19]. S.S. Hong, S.A. Bavadekar, S.I. Lee, P.N. Patil, S. G., Lalchandani, D.R. Feller, D.D. Miller., Bioisosteric phentolamine analogs as potent  $\alpha$ -adrenergic antagonists, **Bioorg. Med. Chem. Lett.**, 15 (2005) 4691.
- [20]. W. S. Saari, W. Halczenko, W. C. Randall, Lotti,  $\alpha$ -Adrenergic activities of some substituted 2-(aminomethyl)imidazolines, **J. Med. Chem.**, 26 (1983) 1769-1772.
- [21]. S.J. Hodson, E.C. Bigham, D.T. Garrison, M.J. Gobel, P.E. Irving, J.A. Liacos, F. 3rd Navas, D.L. Jr. Saussy, B.W. Sherman, J.D. Speake, M.J. Bishop,  $\alpha$ (1)adrenoceptor activation: a comparison of 4-(anilinomethyl)imidazoles and 4-(phenoxyethyl)imidazoles to related 2-imidazolines, **Bioorg Med Chem Lett.**, 12 (23) (2002) 3449-52.
- [22]. G. Levesque, J. Gressier, C. Proust, **M. Synthesis.** (1981) 963.
- [23]. I.M. Baltork, M. Moghadam, S. Tangestaninejad, V. Mirkhani, S.F. Hojati, Environmental-friendly synthesis of foxazolines, imidazolines and thiazolines catalyzed by tungstophosphoric acid, **Catal. Commun.**, 9 (2008) 1153-1161.
- [24]. D. Roeda, F. Hinnen, F. Dolle', Radio synthesis of a 2-substituted 4,5-dihydro-1 H-[2-<sup>11</sup>C] imidazole: the I<sub>2</sub> imidazoline receptor ligand [<sup>11</sup>C] benazoline, **J Labelled Comp Radiophar.**, 46 (2003) 1141-1149.
- [25]. H. Fujioka, K. Murai, Y. Ohba, A. Hiramatsu, Y. Kita, A mild and efficient one-pot synthesis of 2-dihydroimidazoles from aldehydes, **Tetrahedron Lett.**, 46 (2005) 2197-2199.
- [26]. R.D. Crouch, Synthetic routes toward 2-substituted 2-imidazolines, **Tetrahedron**, 65 (2009) 2387-2397.
- [27]. E. M. McGarrigle, S. P. Fritz, L. Favereau, M. Yar, V. K. Aggarwal, An Efficient Synthesis of Imidazolinium Salts Using Vinyl Sulfonium Salts, **Org. Lett.**, 13 (2011) 3060-3063.
- [28]. R. Walia, Md. Hedaitullah, S.F. Naaz, K. Iqbal, HS. Lamba, Benzimidazole Derivatives- an overview, **IJRPC**. 1(3) (2011) 2231-2781.
- [29]. K. Hoffmann, Imidazole and its derivatives. Interscience Publishers, INC, New York, 1953.
- [30]. H. Green, A.R. Day, The tautomeric Character of the imidazol ring. **J Am Chem Soc.**, 64 (1942) 1167-1173.
- [31]. Ecz. Özden TARI, Bazı Yeni Heterosiklik Yapı Taşıyan Bileşiklerin Sentezi, Yapılarının Aydınlatılması ve Biyolojik Etkilerini Araştırılması, Yüksek Lisans Tezi, Mersin Üniversitesi, Mersin, 2011.
- [32]. B.J. Wright, The Chemistry of the Benzimidazoles, **The Upjohn Comp.**, 1951.
- [33]. a) J.B. Wright, The Chemistry of Benzimidazoles, **Chem. Rev.**, 48 (1951) 397, b) F. Yılmaz, Bazı yeni benzimidazol türevlerinin sentezi ve yapılarının aydınlatılması, Yüksek Lisans Tezi, Rize Üniversitesi, Rize, 2011.

- [34]. İ.Çapan, *Benzimidazol Sübstitüe 1,2,4-Triazol ve 1,3,4-Tiyadiazollerin Mikro Dalga Destakli Sentezleri*, Yüksek Lisans Tezi, Erciyes Üniversitesi, Kayseri, 2010.
- [35]. S.Srivastava, S. N. Pandeya, M. K. Yadav, and B. K. Singh, *Synthesis and Analgesic Activity of Novel Derivatives of 1,2-Substituted Benzimidazoles*, **Hindawi Publishing Corporation J. Chem.**, Volume (2013), Article ID 694295, 6 pages.
- [36]. R.C. Elderfield, F.J. Kreysa, *The Reaction of o-Phenylenediamine and of 8-Amino-1,2,3,4- tetrahydroquinoline Derivatives with Carbonyl Compounds*, **J. Am.Chem. Soc.**, 70 (1948)44-48.
- [37]. H. Alinezhad, F. Salehian, and P. Biparva, *Synthesis of benzimidazole derivatives using heterogeneous ZnO nanoparticles*, **Synt. Commun.**, 42 (2012) 102–108.
- [38]. Y. Kim, M. R. Kumar, N. Park, Y. Heo, S. Lee, *Copper-Catalyzed, One-Pot, Three-Component Synthesis of Benzimidazoles by Condensation and C–N Bond Formation*, **J. Org. Chem.**, 76 (2011) 9577-9583.
- [39]. VR. Ruiz, A. Corma, J. María, MJ. Sabater, *New Route for the Synthesis of Benzimidazoles by a One-pot Multistep process with Mono and Bifunctional Solid Catalysts*, **Tetrahedron**, 66 (2010) 730-735.
- [40]. S. Sharma, S. Gangal, A.Rauf, **Eur. J. Medic. Chem.**, 44 (2009) 1751-1757.
- [41]. F. A. Romero, R. Moningka, **Tetrahedron Letters**, 51 (2010) 4459–446.
- [42]. N. G. Hong, K. Li, Y. Tan, W.X. Chiang, M. Pullarkat, *Synthesis and characterization of conformationally rigid chiral pyridine-N-Heterocyclic carbene –based palladacycles with an unexpected Pd-N bond cleavage*, **Chirality**, 25 (2013) 149-159.
- [43]. G. Aromia, L. A. Barriosa, O. Roubeaub, P. Gamez, *Triazoles and tetrazoles: Prime ligands to generate remarkable coordination materials*, **Cord. Chem. Reviews**, 255 (2011) 485–546.
- [44]. I. Briguglio, S. Piras, P. Corona, E. Gavini, M. Nieddu, G. Boatto, A. Carta, *Benzotriazole: An overview on its versatile biological behavior*, **E. J. Med. Chemistry**, xxx (2014) 1-37.
- [45]. N. M. Shavaleev, F. Kessler, M. Grätzel, M. K. Nazeeruddin, *Redox properties of cobalt(II) complexes with azole-pyridines*, **In Chimica Acta**, 407 (2013) 261–268.
- [46]. P. K. Suganthi, R. N. Prabhu, V. S. Sridevi, *Synthesis, structural characterization and catalytic transferhydrogenation of ruthenium(II) carbonyl complexes bearing N,N,O pincer type benzoylhydrazone ligands*, **Polyhedron**, 88 (2015) 57–62.
- [47]. İ. Yılmaz, *Aromatik Azot Halkalı Ligandların Sentezi ve Metal Kompleksleri*, Doktora Tezi, Zonguldak Karaelmas, Üniversitesi, Zonguldak, 2010.
- [48]. P. Li, H.F. Zhou, F. Liu, Z.X. Hu, H.X. Wang, *NCN palladium pincer via transmercuration. Synthesis of [2-(2-oxazoliny)-6-(2-pyridyl)] phenylpalladium(II) chloride and its catalytic activity in Suzuki coupling*, **In. Chem. Commn.**, 32 (2013) 78–81.
- [49]. A.A. Soayed, H.M. Refaat, D.A.N. El-Din, *Metal complexes of moxifloxacin–imidazole mixed ligands: Characterization and biological studies*, **In. Chimica Acta.**, 406 (2013) 230–240.
- [50]. W. F. Gabrielli, S. D. Nogai, Margo Nell, Stephanie Cronje, Helgard G. Raubenheimer, *Neutral mononuclear and dinuclear complexes of gold(I) featuring azole ligands: Synthesis, structure and cytotoxicity*, **Polyhedron**, 34 (2012) 188–197.

- [51]. H. Lopez-Sandoval, M.E. Londono-Lemos, R. Garza-Velasco, I. Poblano-Melendez, P. Granada-Macias, I. Gracia-Mora, N. Barba-Behrens, *Synthesis, structure and biological activities of cobalt(II) and zinc(II) coordination compounds with 2-benzimidazole derivatives*, **J. Inorg. Biochem.**, 102 (2008) 1267–1276.
- [52]. F. Saczewski, E. Dziemidowicz-Borys, P.J. Bednarski, M. Gdaniec, *Synthesis, Crystal Structure, Cytotoxic and Superoxide Dismutase Activities of Copper(II) Complexes of N-(4,5-Dihydroimidazol-2-yl)azoles*, **Arch. Pharm. Chem. Life Sci.**, (2007) 333–338,
- [53]. X. Li, Y. Wu, D. Gu, and F. Gan, “Spectral, thermal and optical properties of metal(II)–azo complexes for optical recording media”, **Dyes Pigm.**, 86 (2)(2010) 182–189.
- [54]. I.D. Vlaicu, M. Constand, R. Olar, D. Marinescu, M. Nicoleta Grecu, V. Lazar, M.C. Chifiriuc, M. Badea, *Thermal stability of new biologic active copper(II) complexes with 5,6-dimethylbenzimidazole*, **J. Therm Anal Calorim**, 113 (2013) 1369–1377.
- [55]. F. Pozgan, L. Toupet, P. H. Dixneuf, *Preparation of hexacoordinating benzimidazole containing ligand and hexakis(benzimidazole–ruthenium(II)) complex. Molecular structure of C<sub>6</sub>{CH<sub>2</sub>-(N-benzimidazole–RuCl<sub>2</sub>(p-cymene))}<sub>6</sub>*, **Dalton Trans.**, 40 (2011) 6619.
- [56]. Q. Wang, W. Du, T. Liu, H. Chai, Z. Yu, *Ruthenium(II)–NNN complex catalyzed Oppenauer-type oxidation of secondary alcohols*, **Tetrahedron Let.**, 55 (2014) 1585–1588.
- [57]. İ. Özdemir, E. Çetinkaya, B. Çetinkaya, M. Çicek, D. Semeril, C. Bruneau, P. H. Dixneuf, *Access to 3-Methyl-4-methylene-N-tosylpyrrolidine and 3,4-Dimethyl-N-tosylpyrrolidine by Ruthenium-Catalyzed Cascade Cycloisomerization/Isomerization Reactions*, **Eur. J. Inorg. Chem.**, (2004) 418–422.
- [58]. N. Şahin, H. E. Moll, D. Sémeril, D. Matt, İ. Özdemir, C. Kaya, L. Toupet, *Synthesis and use of trans-dichlorido-tetrakis-(N-R-imidazole)nickel(II) complexes in Kumada–Tamao–Corriu cross-coupling reactions*, **Polyhedron**, 30 (2011) 2051–2054.
- [59]. K. Mahiya, P. Mathur, *Synthesis of a new N-substituted bis-benzimidazolyl diamide ligand and its trinuclear copper(II) complex: Structural and fluorescence studies*, **Spectro chimica Acta Part A: Molec. and Biomolec. Spectros.**, 113 (2013) 386–392.
- [60]. C. Xi, Y. Wu, X. Yan, *cis-Fashioned palladium (II) complexes of 2-phenylbenzimidazole ligands: Synthesis, characterization, and catalytic behavior towards Suzuki–Miyaura reaction*, **J. Organometallic Chem.**, 693 (2008) 3842–3846.
- [61]. N. Şireci, H. Küçükbay, M. Akkurt, Ş. P. Yalçın, M. N. Tahir, H. Ott, *Preparation and characterization of trimethylsilyl-substituted benzimidazole metal complexes and structural characterization of dichlorobis[1-(trimethylsilyl)methyl-1Hbenzimidazole-κN<sub>3</sub>]cobalt(II)*, **J. Coord. Chem.**, 18 (2010) 3218–3228.
- [62]. S. Demir, F. Coşkun, İ. Özdemir, *The first used half sandwich ruthenium(II) complexes bearing benzimidazole moiety for N-alkylation of amines with alcohols*, **J. Organometallic Chem.**, 755 (2014) 134–140.
- [63]. Q.X. Liu, Y. Bi, X.J. Zhao, Z.X. Zhao, J.H. Wang, X.G. Wang, *Copper(II) and cobalt(II) complexes based on bis-benzimidazolyl ligand with 1,2-bis(2-ethoxy)phenyl linker: synthesis, crystal structure and conformations*, **Cryst. Eng. Comm.**, 16 (2014) 1950–1962.

- [64]. R. Bakshi, M. Rossi, F. Caruso, Pavan Mathur, *Copper(II) complexes of a new N-picolylated bis benzimidazolyl diamide ligand: Synthesis, crystal structure and catechol oxidase studies*, **Inorg. Chim. Act.**, 376 (2011) 175–188.
- [65]. E. Lukevics, P. Arsenyan, I. Shestakova, I. Domracheva, A. Nesterova, O. Pudova; *Synthesis and antitumour activity of trimethylsilylpropyl substituted benzimidazoles*, **Euro. J. Med. Chem.**, 36 (2001) 507–515.
- [66]. X.-L. Xu, J. Wang, C.-L. Yu, W. Chen, Y.-C. Li, Y. Li, H.-B. Zhang, X.-D. Yang, *Synthesis and cytotoxic activity of novel 1-((indol-3-yl)methyl)-1H-imidazolium salts*, **Bioorganic & Medic. Chem. Lett.**, 24 (2014) 4926–4930.
- [67]. T. Swetha, S. Niveditha, K. Bhanuprakash, Ashraful Islam, Liyuan Han, Idriss M. Bedja, Reza Fallahpour, Surya Prakash Singh, *New heteroleptic benzimidazole functionalized Ru-sensitizer showing the highest efficiency for dye-sensitized solar cells*, **Inorganic Chem. Commun.**, 51 (2015) 61–65.
- [68]. L.G. Malecki, *Synthesis, crystal, molecular and elektronik structures of thioocyanate ruthenium(II) complexes with pyrazole, benzimidazole and triazole ligands*, **Polyhedron**, 29 (2010) 1237–1242.
- [69]. M.M.H. Khalil, H.A. Mohamed, S.M. El-Medani, R.M. Ramadan, *New group 6 metal carbonyl derivatives of 2-(2'-pyridyl)benzimidazole: synthesis and spectroscopic studies*, **Spectrochimica Act.**, 59 (2003) 1341.
- [70]. B. Xiao, H. Han, X. Meng, Y. Song, Y. Fan, H. Hou, Y. Zhu, *A helical chain coordination polymer {[Zn(Ac)<sub>2</sub>(bbbm)](CH<sub>3</sub>OH)<sub>2</sub>}<sub>n</sub> (bbbm=1,1'-(1,4-butanediyl) bis-1H-benzimidazole): synthesis, crystal structure and the third-order nonlinear optical property*, **Inorg. Chem. Commun.**, 7 (2004) 378.
- [71]. N. Şahin, S. Demir, İ. Özdemir, *Transfer hydrogenation of ketones in the presence of half sandwich ruthenium (II) complexes bearing imidazoline and benzimidazole ligand*, Issue in Honor of Prof. Jürgen Martens **ARKIVOC**, (ii) (2015) 20–33.
- [72]. J. P. Corbet, G. R. Mignani, *Selected Patented Cross-Coupling Reaction Technologies*, **Chem. Rev.**, 106 (2006) 2651–271.
- [73]. 'The Nobel Prize in Chemistry 2010 –Press Release'. Nobelprize.org.  
[http://www.nobelprize.org/nobel\\_prizes/chemistry/laureates/2010/press.html](http://www.nobelprize.org/nobel_prizes/chemistry/laureates/2010/press.html).
- [74]. S. Yaşar, Ç. Şahin, M. Arslan, İ. Özdemir, *Synthesis, characterization and the SuzukiMiyaura coupling reactions of N-heterocyclic carbenePd(II)pyridine (PEPPSI) complexes*, **J. Org. Chem.**, 776 (2015) 107–112.
- [75]. S. Pal, W.S. Hwang, I.J.B. Lin, C.S. Lee, *Benzene benzimidazole containing Pd(II) metallacycle: Synthesis, X-raycrystallographic characterization and its use as an efficient Suzuki coupling catalyst*, **J. Molecular Catal. A: Chem.**, 269 (2007) 197–203.
- [76]. T. Mizoroki, K. Mori, A. Ozaki, *Arylation of Olefin with Aryl Iodide Catalyzed by Palladium*, **Bull Chem. Soc. Jap.**, 44 (1971) 581.
- [77]. R. F. Heck, J. P. Nolley, *Palladium- Catalyzed Vinylic Hydrogen Substitution Reactios with Aryl, Benzyl and Styryl Halides*, **J. Org. Chem.**, 37 (1972) 2320–2322.
- [78]. W.Chen, C. Xi, Y. Wu, *Highly Active Pd(II) Catalysts with Pyridylbenzoimidazole Ligands for the Heck Reaction*, **J. Org. Chem.**, 692 (2007) 4381–4388
- [79]. İ. Özdemir, B. Çetinkaya, S. Demir, *Synthesis of novel 1-alkylimidazoline and 1-alkylbenzimidazole palladium(II) complexes as efficient catalysts for Heck andSuzuki reactions involving arylchlorides*, **J. Mol. Catal.**, 208 (2004) 109.

- [80]. A.K. Sharma, H. Joshi, K. N. Sharma, P. L. Gupta, A. K. Singh, "2-Propanol vs Glycerol as Hydrogen Source in Catalytic Activation of Transfer Hydrogenation with ( $\eta^6$ -Benzene) ruthenium (II) Complexes of Unsymmetrical Bidentate Chalcogen Ligands." **Organomet.**, 33.13 (2014) 3629-3639.
- [81]. P.K. Suganthy, R.N. Prabhu, V.S. Sridevi, Synthesis, structural characterization and catalytic transfer hydrogenation of ruthenium(II) carbonyl complexes bearing N,N'-O-pincer type benzoylhydrazone ligands, **Polyhedron**, 88 (2015) 57–62.
- [82]. O. Dayan, S. Demirmen, N. Özdemir, Heteroleptic ruthenium(II) complexes of 2-(2-pyridyl)benzimidazoles: A study of catalytic efficiency towards transfer hydrogenation of acetophenone, **Polyhedron**, 85 (2015) 926–932.
- [83]. N. Şahin, S. Demir, İ. Özdemir, Transfer hydrogenation of ketones in the presence of half sandwich ruthenium (II) complexes bearing imidazoline and benzimidazole ligand, Issue in Honor of Prof. Jürgen Martens **ARKIVOC**, 2015 (ii) 20-33.
- [84]. İ. Özdemir, N. Şahin, B. Çetinkaya, Transfer Hydrogenation of Ketones Catalyzed by 1-Alkylbenzimidazole Ruthenium(II) Complexes, **Monatshefte für Chem.**, 138 (2007) 205–209.
- [85]. W. Baratta, G. Bossi, E. Putignano, P. Rigo, Pincer and Diamine Ru and Os Diphosphane Complexes as Efficient Catalysts for the Dehydrogenation of Alcohols to Ketones. **Chem. Eur. J.**, 17(2011) 3474-3481.
- [86]. D.D. Perrin, W.F.F. Armarego, D.R. Perrin, Purification of laboratory chemicals, **Pergamon Press Ltd, Sec. Ed.**, 1980.
- [87]. M.A. Bennett, T.N. Huang, T.W. Matheson, A.K. Smith, ( $\eta^6$ -Hexamethylbenzene)Ruthenium Complexes, **Inorganic Synth.**, 21 (1982) 74-78.
- [88]. Z. ŞAHİN, Metal Katalizli Sübstitüe Amin Sentezi, Yüksek Lisans Tezi, İnönü Üniversitesi, Malatya, 2014.
- [89]. İ. Özdemir, N. Şahin, Y. Gök, S. Demir, B. Çetinkaya, In situ generated 1-alkylbenzimidazole–palladium catalyst for the Suzuki coupling of aryl chlorides, **J. Molecular Catalysis A: Chem.**, 234 (2005) 181–185.
- [90]. N. Şahin, Pd(II), Ni(II) ve Ru(II) Metallerinin Azol Komplekslerinin Sentezi ve Katalitik Özellikleri, Cumhuriyet Üniversitesi, Sivas, 2012.
- [91]. M. Çiçek, 1-Alkilimidazolin ve 1-alkilbenzimidazol komplekslerinin sentezi ve özellikleri, Yüksek Lisans Tezi, İnönü Üniversitesi, Malatya, 2002.
- [92]. R. Zengin, Siklobütan Grubu İçeren NHC ve Metal Komplekslerinin Sentezi ile ilgili Özellikler, Yüksek Lisans Tezi, İnönü Üniversitesi, Malatya, 2014.
- [93]. N. Şahin, N-Koordine Metal Komplekslerinin Sentezi ve Özellikleri, İnönü Üniversitesi, Malatya, 2005.
- [94]. İ. Özdemir, B. Çetinkaya, S. Demir, Synthesis of novel 1-alkylimidazoline and 1-alkylbenzimidazolepalladium(II) complexes as efficient catalysts for Heck and Suzuki reactions involving aryl chlorides, **J. Molecular Catalysis A: Chem.**, 208 (2004) 109–114.

## ÖZGEÇMİŞ

**Ad Soyad :** Kenan Buldurun

**Doğum Yeri ve Tarihi :** Malazgirt/MUŞ, 01.03.1982

**Adres :** Muş Alparslan Üniversitesi, Fen-Edebiyat Fakültesi/Kimya Bölümü, MUŞ

**E-Posta:** kbuldurun@gmail.com, k.buldurun@alparslan.edu.tr

**Lisans:** Yüzüncü Yıl Üniversitesi-VAN

**Yüksek Lisans:** Yüzüncü Yıl Üniversitesi

**Mesleki Deneyim ve Ödüller:** Araştırma Görevlisi, Muş Alparslan Üniversitesi Fen-Edebiyat Fakültesi Kimya Bölümü (2010-.....)

### TEZDEN TÜRETİLEN YAYINLAR SUNUMLAR

1. **Buldurun K.**, Gürbüz, N., Özdemir, İ., Ru(II)–arene Complexes Containing N-Substituted Benzimidazole Ligands and Their Catalytic Activity, V. Ulusal Kataliz Kongresi, 23-26 Nisan 2014, Adana.
2. **Buldurun K.**, Gürbüz, N., Özdemir, İ., Pd(II)–arene Complexes Containing N-Substituted Benzimidazole Ligands and Their Catalytic, 22-25 Nisan 2015, Mersin.