

T.C.
İNÖNÜ ÜNİVERSİTESİ
FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ

N-KOORDİNE METAL KOMPLEKSLERİNİN SENTEZİ
VE
ÖZELLİKLERİ

NESLİHAN ŞAHİN

YÜKSEK LİSANS TEZİ
KİMYA ANABİLİM DALI

MALATYA
Mayıs, 2005

Fen Bilimleri Enstitüsü Müdürlüğü'ne,

Bu çalışma Jürimiz tarafından Kimya Anabilim Dalı'nda YÜKSEK LİSANS TEZİ olarak kabul edilmiştir.

(İmza)
Prof. Dr. Bekir ÇETİNKAYA
Başkan

(İmza)
Doç. Dr. İsmail ÖZDEMİR
Üye

(İmza)
Doç. Dr. Mustafa SÜLÜ
Üye

Onay

Yukarıdaki imzaların adı geçen öğretim üyelerine ait olduğunu onaylarım.

.... / /

(İmza)
Prof. Dr. Ali ŞAHİN
Enstitü Müdürü

Ailene

ÖZET

Yüksek Lisans Tezi

***N*-KOORDİNE METAL KOMPLEKSLERİNİN SENTEZİ ve ÖZELLİKLERİ**

Neslihan ŞAHİN

İnönü Üniversitesi
Fen Bilimleri Enstitüsü
Kimya Anabilim Dalı

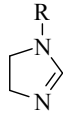
88 + xiii sayfa

2005

Danışman: Doç. Dr. İsmail ÖZDEMİR

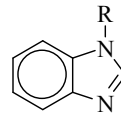
N-Koordine geçiş metal kompleksleri değişik organik tepkimeleri katalizlediklerinden ve biyolojik olarak aktif maddeler oldukları için ilgi ile araştırılmaktadır.

Çalışma kapsamında öncelikle 1-süstitüye imidazolin (**1**) ve benzimidazol (**2**) sentezlenerek yapıları spektroskopik yöntemlerle belirlendi.



1

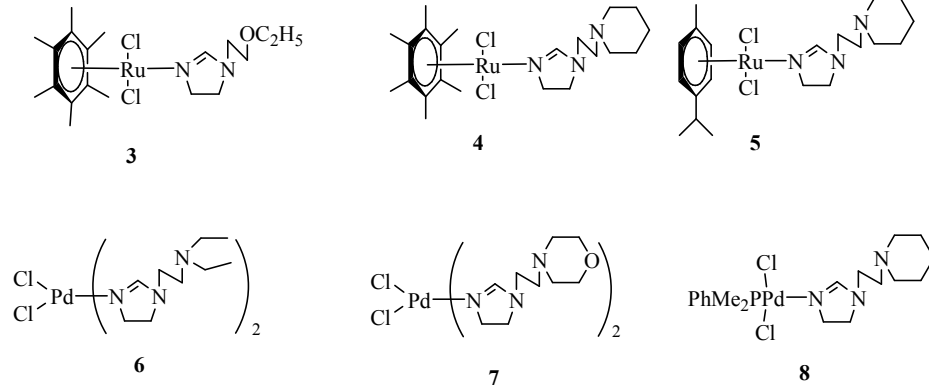
- a** R= CH₂CH₂OCH₂CH₃
- b** R= CH₂CH₂N(C₅H₁₀)
- c** R= CH₂CH₂N(C₄H₈O)
- e** R= CH₂CH₂N(C₄H₈O)



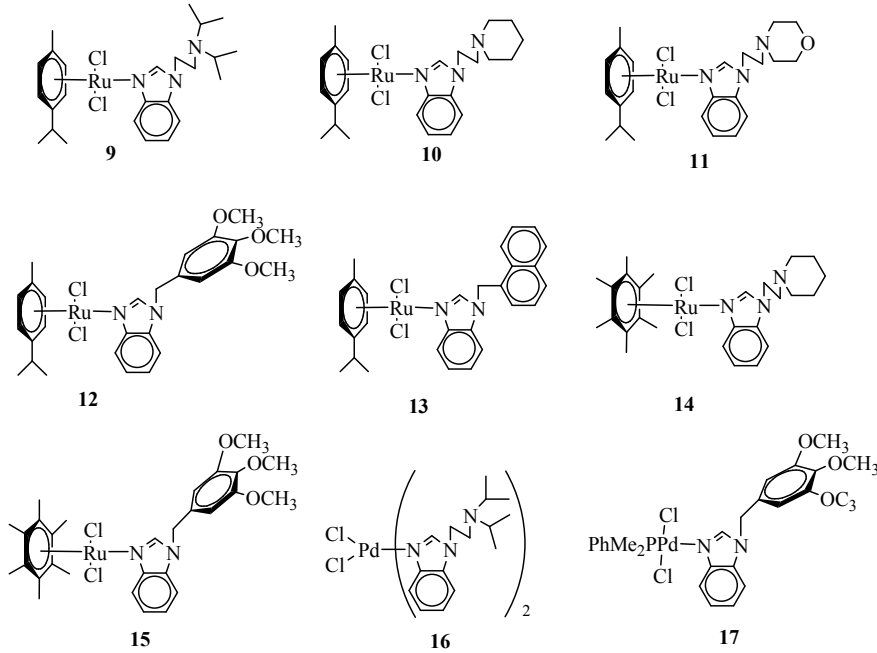
2

- a** R= CH₂CH₂N(Prⁱ)
- b** R= CH₂CH₂N(C₅H₁₀)
- c** R= CH₂CH₂N(C₄H₈O)
- d** R= C₆H₂CH₂(OCH₃)_{3-3,4,5}
- e** R= CH₂(C₁₀H₇)

Yapısı bilinen bu bileşiklerden, 1-süstitüye imidazolin, yeni üç tane 1-alkilimidazolinrutenyum(II) (**3-5**) ve üç tane 1-alkilimidazolinpalladyum(II) (**6-8**) sentezlendi.



1-sübstitüye benzimidazollerden yeni altı tane 1-alkilbenzimidazolrutenyum(II) (**9-15**) ve üç tane 1-alkilbenzimidazolpalladyum(II) (**16, 17**) sentezlendi.



Hazırlanan bu bileşiklerin yapıları FT-IR, $^1\text{H-NMR}$, $^{13}\text{C-NMR}$ ve elementel analiz ile aydınlatıldı.

Ayrıca 1-sübstitüyeimidazolin ve benzimidazol komplekslerinden dört tanesinin (**7, 8, 16, 17**) organik kimyada önemli olan, Heck ve Suzuki eşleşme tepkimelerinde katalitik özellikleri incelendi. Bu katalizörlerin belirtilen C-C bağ oluşum tepkimelerinde etkin katalizörler olduğu saptandı.

ANAHTAR KELİMELER: Azol kompleksleri, imidazolin, benzimidazol, Heck ve Suzuki eşleşmeleri, paladyum-imidazolin, rutenyum-imidazolin, paladyum-benzimidazol, rutenyum-benzimidazol.

ABSTRACT

MSc. Thesis

THE SYNTHESIS AND PROPERTIES OF *N*-COORDINATED METAL COMPLEXES

Neslihan Şahin

Inönü University
Graduate School of Natural and Applied Sciences
Department of Chemistry

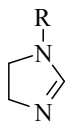
88 + xiii pages

2005

Supervisor: Assoc. Prof. Dr. İsmail Özdemir

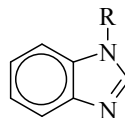
Due to catalytic activity toward the various organic reactions and biologic active substrats, *N*-coordinated transition metal complexes have been the subject of numereous research.

In this concept, firstly 1-substituted imidazoline (**1**) and benzimidazole (**2**) were prepared and their structure was elucidated by mean of spectroscopy.



1

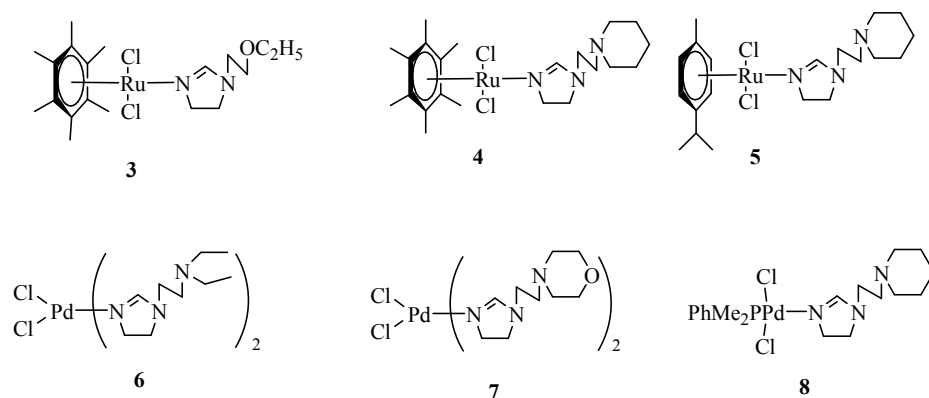
- a** R= CH₂CH₂OCH₂CH₃
- b** R= CH₂CH₂N(C₅H₁₀)
- c** R= CH₂CH₂N(C₄H₈O)
- e** R= CH₂CH₂N(C₄H₈O)



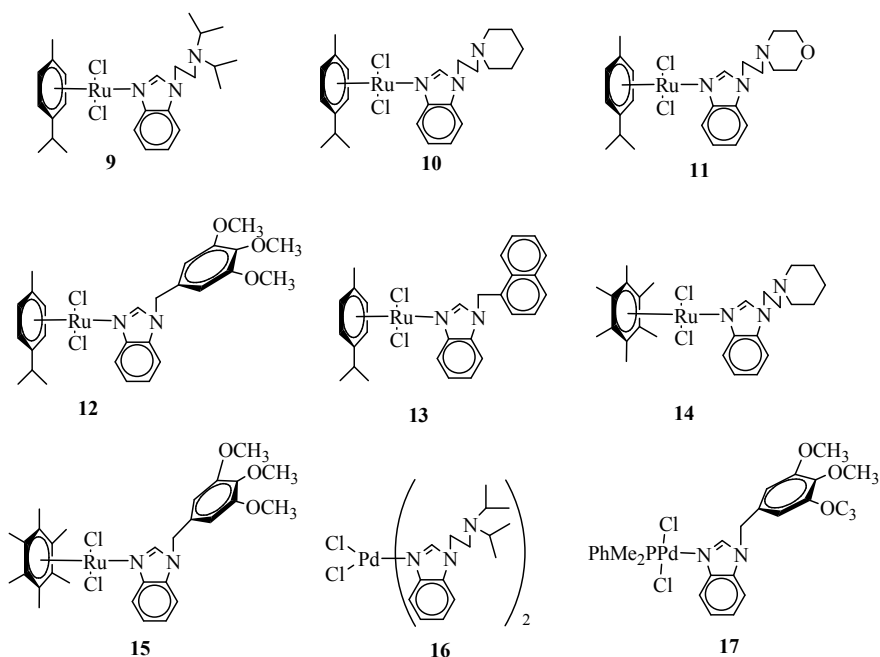
2

- a** R= CH₂CH₂N(Prⁱ)
- b** R= CH₂CH₂N(C₅H₁₀)
- c** R= CH₂CH₂N(C₄H₈O)
- d** R= C₆H₂CH₂(OCH₃)₃-3,4,5
- e** R= CH₂(C₁₀H₇)

Starting from the structurally known compounds, 1-substituted three novel 1-alkylimidazolineruthenium(II) (**3-5**), and three 1-alkylimidazolinepalladium(II) (**6-8**) were synthesized.



Novel six compounds 1-alkylbenzimidazolruthenium(II) (**9-15**) were synthesized from 1-substitutedbenzimidazoles, and also three 1-alkylbenzimidazolepalladium(II) (**16, 17**) were synthesized.



FT-IR, $^1\text{H-NMR}$, $^{13}\text{C-NMR}$ and elemental analysis were used as techniques to elucidate the structure of the prepared compounds.

The catalytic activity of 1-substitutedimidazoline and benzimidazole complexes of **7, 8, 16, 17** in the Heck and Suzuki coupling reactions which were extremely important in organic synthesis. And for the C-C bond formation, the catalysts showed high efficiency.

KEYWORDS: Azole complexes, imidazoline, benzimidazole, Heck and Suzuki coupling, palladium-imidazoline, ruthenium-imidazoline, palladium-benzimidazole, ruthenium-benzimidazole.

TEŞEKKÜR

Tez konusunu öneren ve bu çalışmayı yapabilmem için büyük özveri ile tüm olanakları sağlayan, değerli bilgi ve önerileri ile çalışmalarımı yönlendiren, vermiş olduğu destek ile her an yanımda olan, çok büyük yardım ve ilgilerini gördüğüm tez danışman hocam Sayın Doç. Dr. İsmail ÖZDEMİR'e teşekkürlerimi sunmayı borç bilirim.

Çalışmalarım boyunca ilgi ve her konudaki desteklerini esirgemeyerek değerli bilgi ve birikimleri ile bizleri aydınlatan, çalışmalarına destek olan, sayın hocalarım Prof. Dr. Bekir ÇETİNKAYA ve Doç. Dr. Bülent ALICI'ya sonsuz teşekkürlerimi sunarım.

Bugünlere gelmemde çok büyük emekleri olan ve her zaman destek ve moral veren aileme sonsuz teşekkürlerimi sunarım.

Deneyisel çalışmalar ve tez yazımı sırasında yardımlarını ve desteklerini hiçbir zaman esirgemeyen hocalarım Arş. Grv. Dr. Nevin GÜRBÜZ, Arş. Grv. Serpil DEMİR ve Arş. Grv. Dr. Yetkin GÖK'e teşekkürlerimi sunarım.

Çalışmanın yürütülmesi için kaynak sağlayan İnönü Üniversitesi Bilimsel Araştırma Projeleri Birimi'ne (B. A. P.: 2004/23) teşekkür ederim.

İÇİNDEKİLER

ÖZET.....	i
ABSTRACT.....	iii
TEŞEKKÜR.....	v
İÇİNDEKİLER.....	vi
ŞEKİLLER DİZİNİ	ix
ŞEMALAR DİZİNİ	x
ÇİZELGELER DİZİNİ.....	xi
SİMGELER VE KISALTMALAR.....	xii
1. GİRİŞ VE KURAMSAL TEMELLER	1
1.1 İmidazoller ve Türevleri.....	1
1.2 Genel Sentez Yöntemleri.....	2
1.2.1 İmidazollerin Sentezi.....	2
1.2.2 İmidazolinlerin Sentezi.....	3
1.2.3 Benzimidazollerin Sentezi.....	4
1.3 Azol Kompleksleri.....	6
1.4 Azol Komplekslerinin Uygulamaları.....	18
1.4.1 Furan Oluşumu.....	18
1.4.2 Siklopropanasyon.....	20
1.4.3 Heck ve Suzuki Eşleşme Tepkimeleri.....	20
1.4.4 Siklik İzomerizasyon.....	22
1.4.5 CO/stiren Kopolimerizasyonu.....	23
1.5 Antifungal ve Antibakteriyal Olarak Kullanılan Azol Kompleksleri ve Türevleri.....	23
1.6 Antitümör Aktivite Gösteren İmidazol Kompleksleri.....	24
1.7 Çalışmanın Amacı.....	32
2. MATERYAL VE YÖNTEM.....	33
2.1 <i>N</i> -(2-etoksietil)etilendiamin.....	34
2.2 <i>N</i> -(2-dietilaminoetil)imidazolin.....	34
2.3 <i>N</i> -(2-piperidinoetil)imidazolin.....	35

2.4	<i>N</i> -(2-morfolinoetil)imidazolin.....	35
2.5	<i>N</i> -(2-diizopropilaminoetil)benzimidazol.....	36
2.6	<i>N</i> -(2-etoksietil)imidazolin'in [RuCl ₂ (HMB)] ₂ ile etkileştirilmesi.....	36
2.7	<i>N</i> -(2-piperidinoetil)imidazolin'in [RuCl ₂ (HMB)] ₂ ile etkileştirilmesi....	37
2.8	<i>N</i> -(2-piperidinoetil)imidazolin'in [RuCl ₂ (<i>p</i> -simen)] ₂ ile etkileştirilmesi.	37
2.9	<i>N</i> -(2-dietilaminoetil)imidazolin'in [PdCl ₂ (CH ₃ CN) ₂] ile etkileştirilmesi.	37
2.10	<i>N</i> -(2-morfolinoetil)imidazolin'in [PdCl ₂ (CH ₃ CN)] ₂ ile etkileştirilmesi...	38
2.11	<i>N</i> -(2-piperidinoetil)imidazolin'in [PdCl ₂ (PPhMe ₂)] ₂ ile etkileştirilmesi...	38
2.12	<i>N</i> -(2-diizopropilaminoetil)benzimidazol'ün [RuCl ₂ (<i>p</i> -simen)] ₂ ile etkileştirilmesi.....	39
2.13	<i>N</i> -(2-piperidinoetil)benzimidazol'ün [RuCl ₂ (<i>p</i> -simen)] ₂ ile etkileştirilmesi.....	39
2.14	<i>N</i> -(2-morfolinoetil)benzimidazol'ün [RuCl ₂ (<i>p</i> -simen)] ₂ ile etkileştirilmesi.....	40
2.15	<i>N</i> -(3,4,5-trimetoksibenzil)benzimidazol'ün [RuCl ₂ (<i>p</i> -simen)] ₂ ile etkileştirilmesi.....	40
2.16	<i>N</i> -(1-naftalenometil)benzimidazol'ün [RuCl ₂ (<i>p</i> -simen)] ₂ ile etkileştirilmesi.....	41
2.17	<i>N</i> -(2-piperidinoetil)benzimidazol'ün [RuCl ₂ (HMB)] ₂ ile etkileştirilmesi	41
2.18	<i>N</i> -(3,4,5-trimetoksibenzil)benzimidazol'ün [RuCl ₂ (HMB)] ₂ ile etkileştirilmesi.....	41
2.19	<i>N</i> -(2-diizopropilaminoetil)benzimidazol'ün [PdCl ₂ (CH ₃ CN)] ₂ ile etkileştirilmesi.....	42
2.20	<i>N</i> -(3,4,5-trimetoksibenzil)benzimidazol'ün [PdCl ₂ (PhMe ₂)] ₂ ile etkileştirilmesi.....	42
2.21	Suzuki Eşleşme Tepkimesi.....	43
2.22	Heck Eşleşme Tepkimesi.....	43
3.	ARAŞTIRMA BULGULARI VE TARTIŞMA.....	44
3.1	<i>N</i> -Donör Atomlu Ligantların Sentezi.....	44
3.1.1	1-Sübstitüyeimidazolinlerin Sentezi ve Karakterizasyonu.....	44

3.1.2	1-Sübstitüeybenzimidazolinlerin Sentezi ve Karakterizasyonu.....	46
3.2	1-Sübstitüeyimidazolinlerin Ru(II) Komplekslerinin Sentezi.....	49
3.3	1-Sübstitüeyimidazolinlerin Pd(II) Komplekslerinin Sentezi.....	54
3.4	1-Sübstitüeybenzimidazollerin Ru(II) Komplekslerinin Sentezi.....	60
3.5	1-Sübstitüeybenzimidazollerin Pd(II) Komplekslerinin Sentezi.....	74
3.6	<i>N</i> -Kordine Pd(II) Komplekslerinin Katalitik Aktiviteleri.....	79
3.6.1	Suzuki eşleşme tepkimesi.....	79
3.6.2	Heck Eşleşme Tepkimesi.....	81
4.	SONUÇ VE ÖNERİLER.....	83
5.	KAYNAKLAR	84
	ÖZGEÇMİŞ	88

ŞEKİLLER DİZİNİ

Şekil 3.1	3 bileşiğinin ^1H NMR ve ^{13}C NMR spektrumları.....	50
Şekil 3.2	4 bileşiğinin ^1H NMR ve ^{13}C NMR spektrumları.....	52
Şekil 3.3	5 bileşiğinin ^1H NMR ve ^{13}C NMR spektrumları.....	53
Şekil 3.4	6 bileşiğinin ^1H NMR ve ^{13}C NMR ve DEPT spektrumları.....	55
Şekil 3.5	7 bileşiğinin ^1H NMR ve ^{13}C NMR ve DEPT spektrumları.....	57
Şekil 3.6	8 bileşiğinin ^1H NMR ve ^{13}C NMR spektrumları.....	58
Şekil 3.7	9 bileşiğinin ^1H NMR ve ^{13}C NMR spektrumları.....	62
Şekil 3.8	10 bileşiğinin ^1H NMR ve ^{13}C NMR spektrumları.....	64
Şekil 3.9	11 bileşiğinin ^1H NMR ve ^{13}C NMR spektrumları.....	66
Şekil 3.10	12 bileşiğinin ^1H NMR ve ^{13}C NMR spektrumları.....	68
Şekil 3.11	13 bileşiğinin ^1H NMR ve ^{13}C NMR spektrumları.....	70
Şekil 3.12	14 bileşiğinin ^1H NMR ve ^{13}C NMR spektrumları.....	72
Şekil 3.13	15 bileşiğinin ^1H NMR ve ^{13}C NMR spektrumları.....	73
Şekil 3.14	16 bileşiğinin ^1H NMR ve ^{13}C NMR spektrumları.....	75
Şekil 3.15	17 bileşiğinin ^1H NMR ve ^{13}C NMR spektrumları.....	77

ŞEMALAR DİZİNİ

Şema 1.1	Karboksilik asit ve o-fenilendiaminden benzimidazol sentezi.....	5
Şema 1.2	2,2'-Bis[2-(1-propilbenzimidazol-2-il)]bifenil sentezi ve mangan, demir kompleksleri.....	7
Şema 1.3	Bis(2-benzimidazolimetil)amin sentezi.....	8
Şema 1.4	2,6-Bis(benzimidazolil)piridin ve kadmiyum, indiyum kompleksleri	9
Şema 1.5	Biimidazolin osmiyum, paladyum ve platin kompleksleri.....	11
Şema 1.6	Biyosensor olarak kullanılan Rutenyum komplekslerinin sentezi.....	15
Şema 1.7	(1-diorganoboril)imidazollerin mangan ve molibden kompleksleri...	18
Şema 1.8	2-imidazolin ve 1,4,5,6-tetrahidropirimidin'nin Rutenyum komplekslerinin sentezi.....	19
Şema 1.9	Polimer destekli Rutenyum kompleksinin sentezi.....	19
Şema 1.10	1-alkilimidazolün platin ve rutenyum kompleksleri.....	20
Şema 1.11	Aril halojenürlerin eşleşme tepkimeleri: (a) Suzuki tepkimesi (b) Heck tepkimesi.....	21
Şema 1.12	Polimer destekli paladyum kompleksleri.....	22
Şema 1.13	Bisimidazol-paladyum kompleksleri.....	22
Şema 1.14	Antibakteriyal özellik gösteren rutenyum-1,3-diazol kompleksleri...	24
Şema 1.15	Antitümör aktiviteye sahip bazı platin bileşikleri.....	28
Şema 1.16	1-Benzilimidazol ve R_nSnX_{4-n} bileşiğinden oluşan kalay kompleksleri.....	31
Şema 3.1	1-Süstitüyeimidazolinlerin Sentezi.....	45
Şema 3.2	1-Süstitüyebenzimidazolinlerin Sentezi.....	47
Şema 3.3	1-Süstitüyeimidazolinlerin Ru(II) Komplekslerinin Sentezi.....	49
Şema 3.4	1-Süstitüyeimidazolinlerin Pd(II) komplekslerinin sentezi.....	54
Şema 3.5	1-Süstitüyebenzimidazol Ru(II) komplekslerinin sentezi.....	60
Şema 3.6	1-Süstitüyebenzimidazol Pd(II) komplekslerinin sentezi.....	74

ÇİZELGELER DİZİNİ

Çizelge 3.1	1-Sübstitüeyimidazolin komplekslerine ait fiziksel veriler.....	59
Çizelge 3.2	1-Sübstitüeybenzimidazolin komplekslerine ait fiziksel veriler.....	78
Çizelge 3.3	Fenilboronik asit ile aril klorürler arasındaki Suzuki eşleşme tepkimesi.....	80
Çizelge 3.4	Stiren ile aril bromürler arasındaki Heck eşleşme tepkimesi.....	82

SİMGELER VE KISALTMALAR

THF	Tetrahidrofuran
DMF	Dimetilformamit
COD	1,5-siklooktadien
<i>ter-</i>	Tersiyer
Me	Metil
Et	Etil
Ph	Fenil
Bu'	<i>ter</i> -bütil
kat	Katalizör
Ar	Aril
bpy	Bipiridin
Et ₂ O	Eter
NMR	Nükleer Manyetik Rezonans
IR	Infrared Spektroskopisi
e.n	Erime noktası
k.n	Kaynama noktası
HMB	Hekzametilbenzen C ₆ (CH ₃) ₆
<i>p</i> -simen	(CH ₃) ₂ CHC ₆ H ₄ CH ₃ - <i>p</i>
<i>p</i> -	Para
<i>o</i> -	Orto
DMSO	Dimetilsülfoksit
TMS	Tetrametil silan
<i>i</i> -Pr	<i>İzo</i> -propil
R	Alkil
en	Etilendiamin
PPA	Polifosforik asit
<i>rac</i> -	Rasem
Cp	Siklopentadien

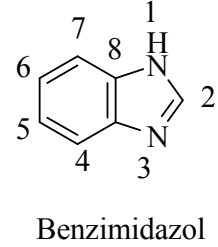
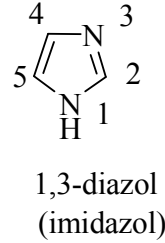
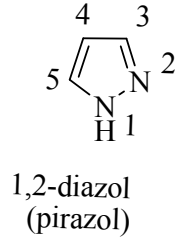
1. GİRİŞ VE KURAMSAL TEMELLER

Sunucu atomu azot olan ligantların oluşturduğu geçiş metal kompleksleri birçok organik bileşiğin sentezinde katalizör olarak kullanılmalarının yanı sıra, değişik farmakolojik özelliklerinden dolayı son yıllarda artan bir ilgi ile araştırılmaktadır.

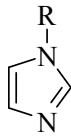
N-Koordine geçiş metal kompleks kapsamı oldukça geniş olduğundan, bu tez de imidazolin ve benzimidazol ligantlarının oluşturduğu kompleksler incelenmiş olup konuyla ilgili gelişmeler aşağıda özetlenmiştir.

1.1 İmidazoller ve Türevleri

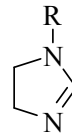
Azoller; azot atomu içeren beş üyeli heterosiklik bileşikler olarak tanımlanırlar. İmidazol, benzimidazol ve imidazolin bilinen en yaygın azol bileşiklerdir. Beşli halkada iki heteroatom bulunan bileşiklere diazoller denir; bunlar 1,2-diazoller ve 1,3-diazoller olmak üzere iki farklı izomere sahiptir. Benzimidazollerde, imidazol halkasının 4. ve 5. konumlarında benzen halkası bulunur.



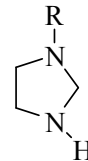
İmidazoller (Im), imidazolinler (4,5-dihidroimidazoller)(Imd) ve imidazolidinler (Imdz) arasında yakın bir ilişki vardır. İmidazoller ve imidazolidinler çok ayrıntılı araştırıldığı halde imidazolinler ve türevleri beklenen ölçüde incelenmemiştir. Bunun en önemli nedeni imidazolinlerin sentezindeki güçlüklerdir.



Im



Imd



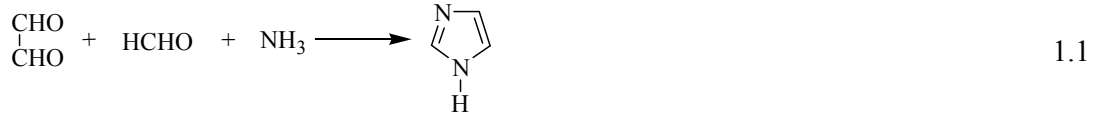
Imdz

Azoller ve türevleri fungusidler, herbisidler, bitki yetiştirme düzenleyicileri ve tedavi edici maddeler gibi biyolojik öneme sahip olmalarının yanı sıra, epoksi reçinelerde taşıyıcı ve paslanmayı önleyici madde olarakta kullanılırlar. Yeşil kimya ve organometalik kimyadaki son gelişmelerde, iyonik sıvılar olarak imidazollerin kullanımı ve imidazollerden türeyen N-heterosiklik karbenlerin sentezi ve birçok uygulama alanı bulması; imidazollerin sınırlarını genişletmiştir [1]. Son zamanlarda imidazoller fotoduyarlı ve ısı duyarlı uygulamalarda endüstriyel açıdan da uygulama bulmuştur.

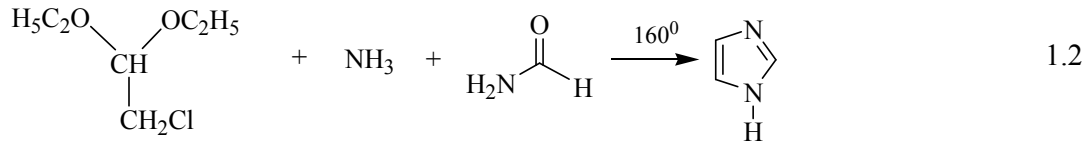
1.2 Genel Sentez Yöntemleri

1.2.1 İmidazollerin Sentezi

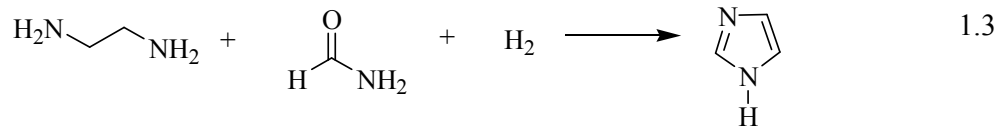
Glioksalin Raney Nikeli katalizörlüğünde amonyaklı ortamda formaldehitle etkileştirilmesi başlıca sentez yöntemi olarak verilebilir [2].



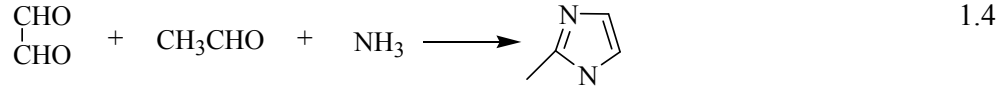
Bu yöntemle imidazol sentezinde çok miktarda yan ürün oluştuğu için verim düşüktür. Daha iyi bir verim elde etmek için klorasetal + formamit + amonyak birlikte ısıtılır.



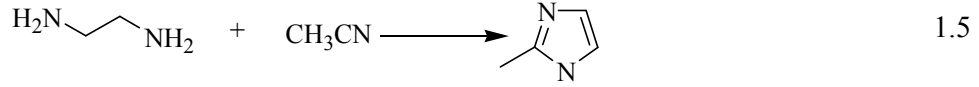
İmidazoller formamit, etilendiamin ve hidrojenden buhar-faz reaksiyonu ile de elde edilebilir.



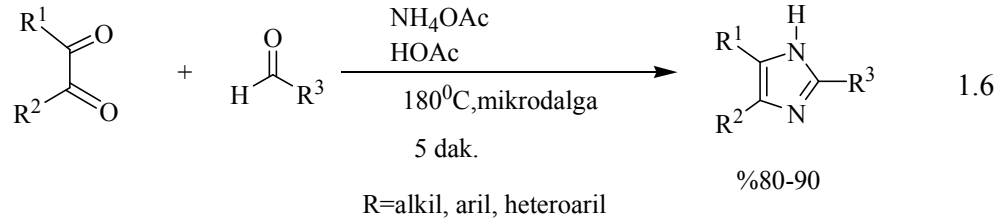
2-sübstitüye imidazoller, glioksalin formaldehit dışındaki aldehitlerle amonyaklı ortamda etkileştirilmesi ile sentezlenir.



Etilendiaminin alkilsianürlerle etkileştirilmesiyle de 2-sübstitüye imidazoller sentezlenebilir [3].

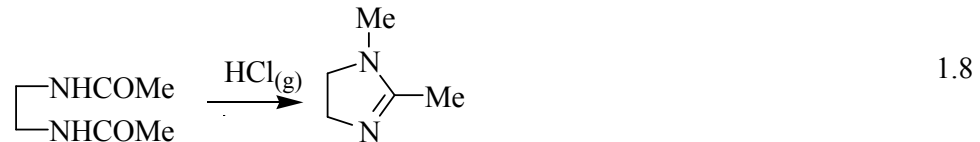


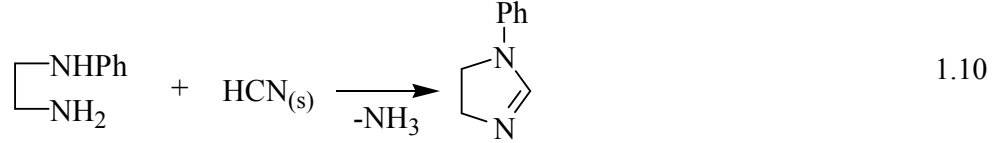
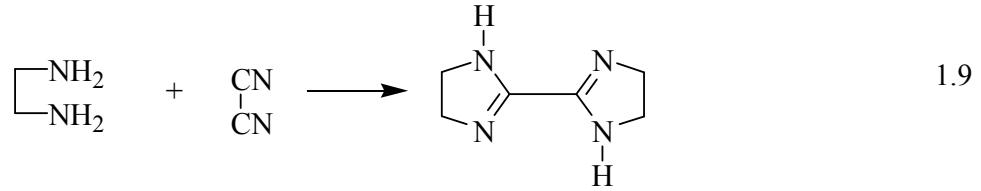
2,4,5-trisübstitüye imidazoller, 1,2-diketon ve aldehitlerden elde edilebilirler. Tepkime mikrodalga ışımayla gerçekleştirildiğinde yüksek verimlerle alkil, aril ve heteroaril imidazoller sentezlenebilir [4].



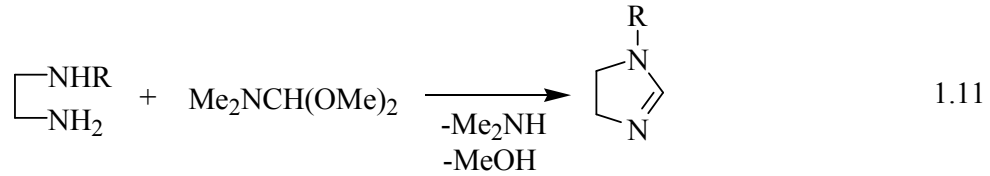
1.2.2 İmidazolinlerin Sentezi

İmidazolinler; imidazoller ve imidazolidinler kadar ilgi çekmemiştir. Çünkü daha önceleri bunların sentezleriyle ilgili genel bir yöntem yoktu. Her bileşiğin sentezi özel bir yöntem gerektirmekteydi. 1.7-1.10 tepkimeleri bu yöntemlerden bazılarına örnek olarak verilmiştir.



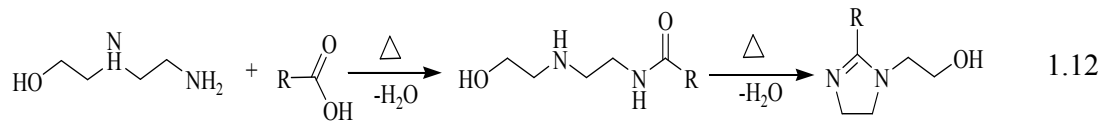


Bu tepkimelerde verim genellikle düşüktür veya çıkış maddeleri ($\text{HCN}_{(s)}$, $(\text{CN})_2$ gibi) toksiktir. Oysa son zamanlarda gerçekleştirilen asetal yöntemi 1-sübstitüye imidazollerin sentezinde önemli bir kolaylık sağlamıştır.



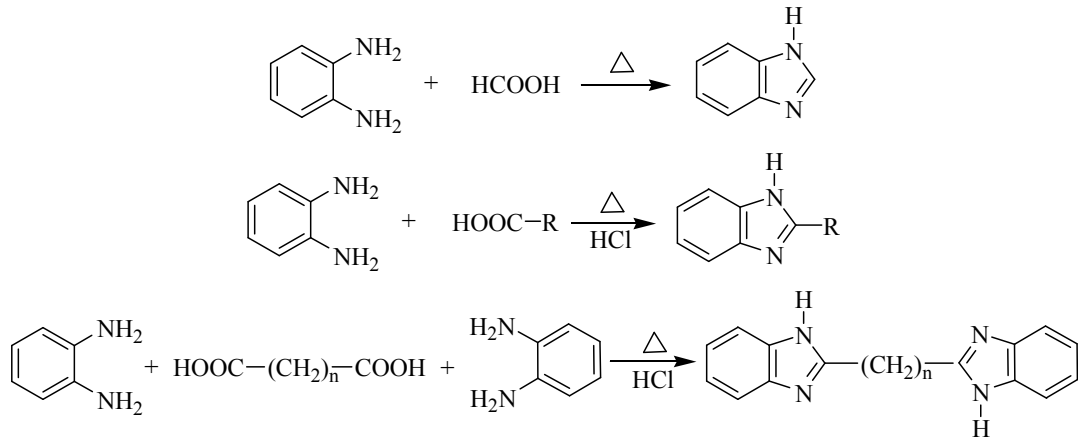
Bu yöntemde monosübstitüye etilendiamin *N,N*-dimetilformamit dimetil asetalin biraz fazlası ile ısıtılır. Me_2NH ve MeOH kolayca uzaklaştığı için geride saf sayılabilecek ürün kalır. Ürün sıvı ise damıtılarak; katı ise kristallendirilerek saflaştırılır. Bu yöntemle, trietilentetraamin gibi sübstitüye aminler de imidazolinler vermektir [5].

Son zamanlarda imidazollerin sentezi çözgensiz ortamda mikrodalga ışınma yöntemi kullanılarak hazırlanmaktadır [6].



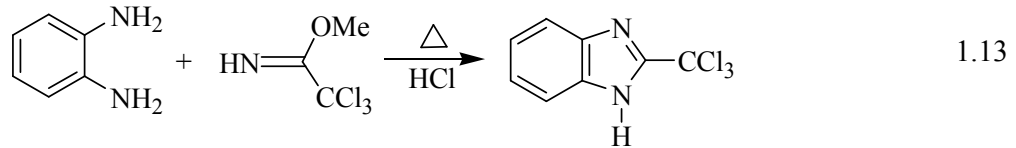
1.2.3 Benzimidazollerin Sentezi

Mono veya dikarboksilik asitler ile o-arilendiaminlerin reaksiyonu benzimidazoller ve bisbenzimidazollerin sentez yöntemi için yaygın bir şekilde kullanılmaktadır (Şema 1.1) [7].

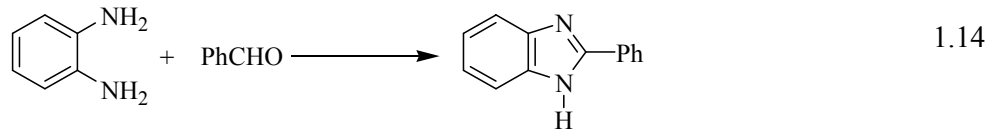


Şema 1.1 Karboksilik asit ve *o*-fenilendiaminden benzimidazollerin sentezi.

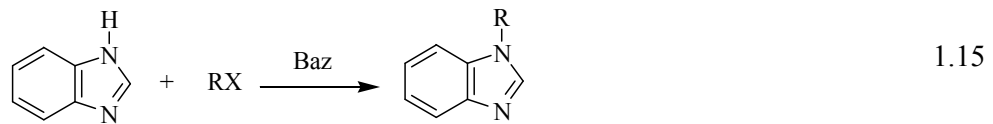
İmino eterler (imidatlar) ile *o*-arilendiaminlerin reaksiyonundan da benzimidazoller sentezlenebilir.



Aldehitler ile *o*-arilendiaminlerin reaksiyonu 2-sübstitüye benzimidazoller için başka bir sentez yöntemidir.



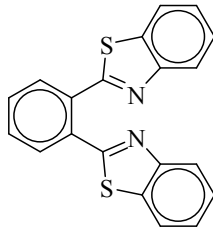
N-sübstitüye benzimidazoller, benzimidazolün bazik ortamda alkil halojenürlerle etkileştirilmesiyle elde edilir [8].



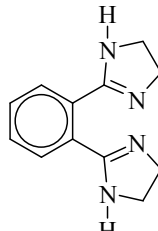
1.3 Azol Kompleksleri

1970 yılında, tetrahedral ve oktahedral kobalt(II) ile, kare ve oktahedral nikel (II)'nin 1,2-bis(2'-imidazolin-2'-il)etan ve metil sübstitüveli imidazolin halkasını içeren ligantlar ile oluşturdukları kompleksler üzerine çalışılmış ve yapıları X-ışını, magnetizma ve IR spektroskopisi ile aydınlatılmıştır [9].

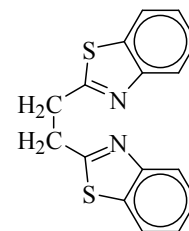
1983 yılında Thompson ve arkadaşları I,II,III,IV ve V ile gösterilen ligantları kullanarak kobalt(II), bakır(II) ve çinko(II)'nin komplekslerini hazırlamışlardır.



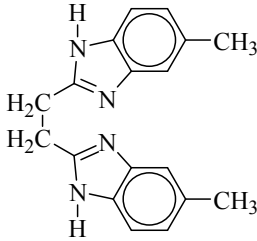
I



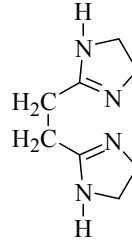
II



III

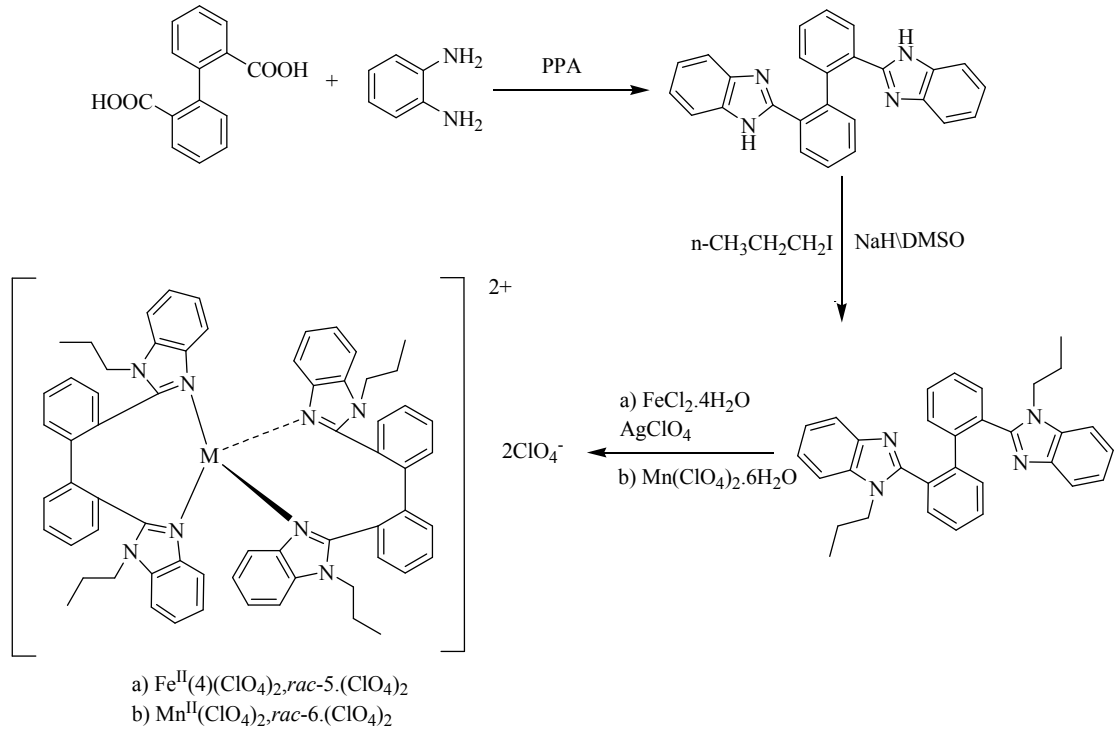


IV



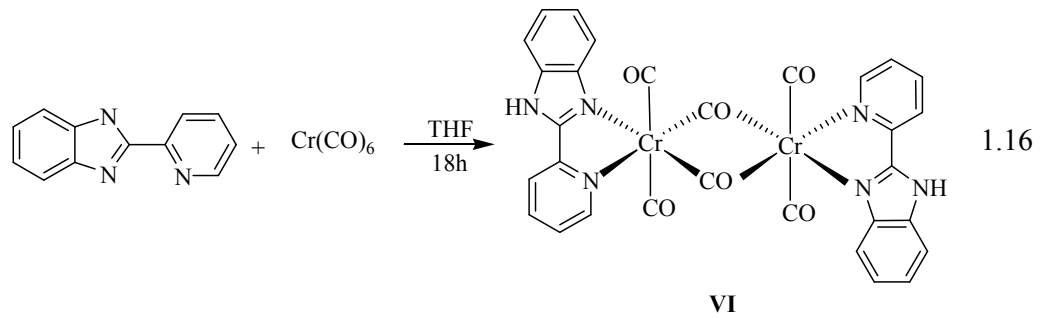
V

Bifenil-2,2'-dikarboksilik asitin 1,2-fenilendiamin ve polifosforik asit ile etkileştirilmesinden 2,2'-bis[2-(1-hidrobenzimidazol-2-il)]bifenil hazırlanmıştır. Bu bileşiğin, DMSO'li ortamda NaH ve *n*-iyodopropan ile etkileştirilmesiyle de 2,2'-bis[2-(1-propilbenzimidazol-2-il)]bifenil elde edilmiştir. Elde edilen ürünün iki eşdeğer miktarının asetonitrilde trietilortoformat varlığında FeCl₂.4H₂O ve AgClO₄ ile etkileştirilmesiyle aşağıdaki azol kompleksi sentezlenmiştir [10].

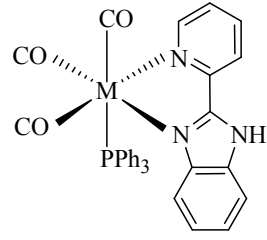


Şema 1.2 2,2'-Bis[2-(1-propilbenzimidazol-2-il)]bifenil sentezi ve mangan, demir kompleksleri.

Grup 6 metalkarbonilleri 2-(2'-piridil)benzimidazole THF içerisinde etkileştirilerek benzimidazol-metal kompleksleri sentezlenmiştir [11].



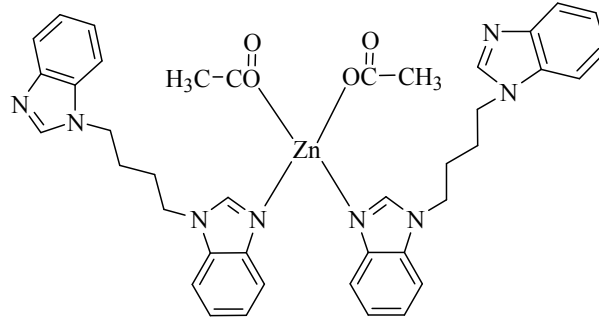
Aynı yöntemde ortama PPh_3 ilave edildiğinde monomer ürün elde edilmiştir.



M=Cr,Mo ve W

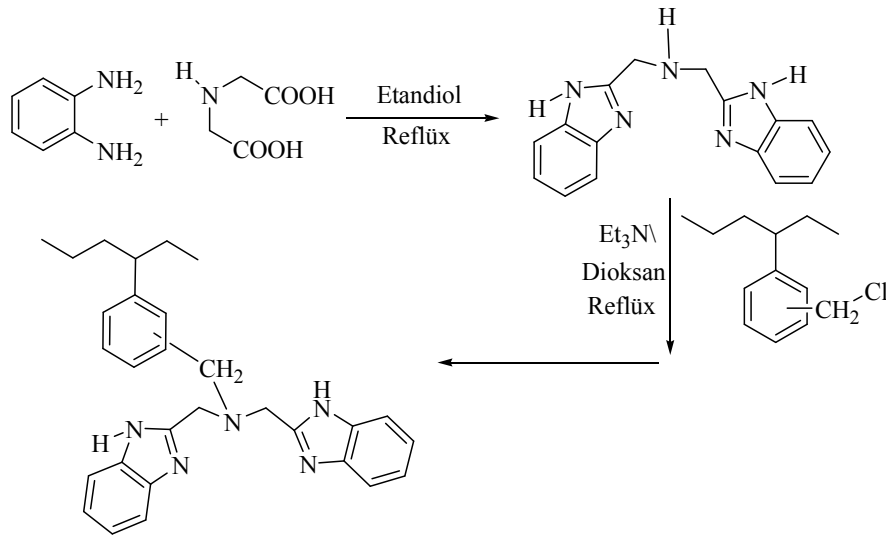
VII

Polimerik Zn kompleksleri 1,1-(1,4-bütandiil)-bis 1-H-benzimidazol ve Zn(OAc)₂.2H₂O 'un metanol içerisinde oda sıcaklığında karıştırılmasıyla elde edilmiştir [12].



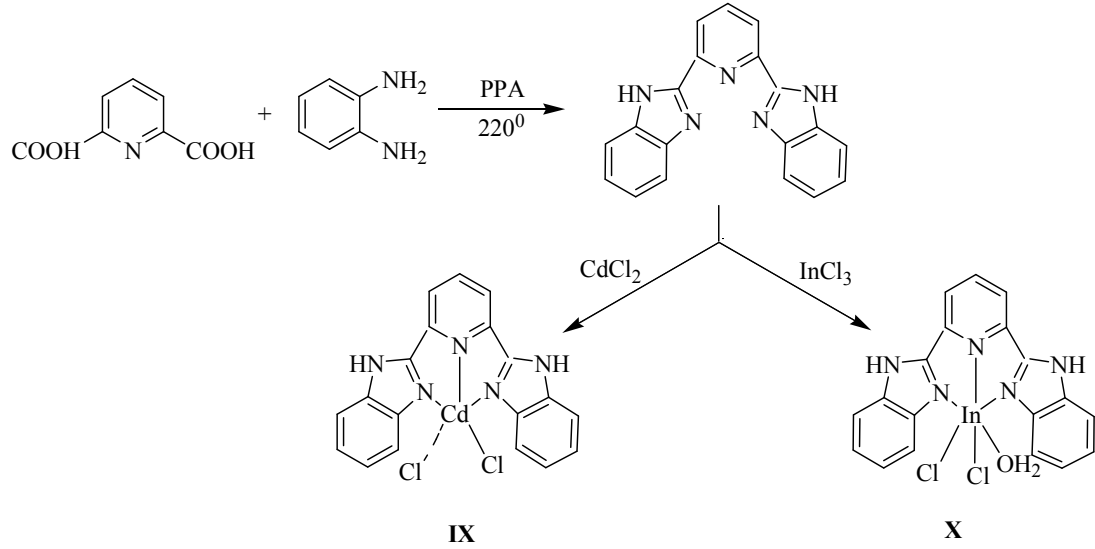
VIII

Pramanik ve arkadaşları *o*-fenilendiaminden başlayarak bis(2-benzimidazolilmetil)amin içeren reçine elde etmişlerdir. Elde edilen bu reçinenin Ag(I), Cu(II), Fe(III), Hg(II) ve Pb(II) metallerini sorpsiyon kapasitesi incelenmiştir. Eser miktardaki Ag(I)'in diğer metallerden ayrılabilirdiği kanıtlanmıştır [13].



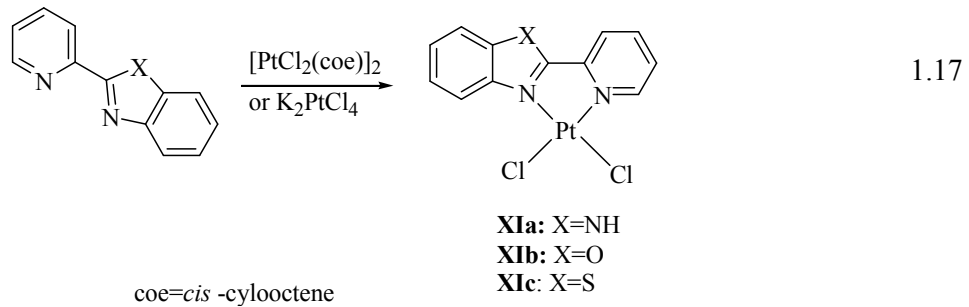
Şema 1.3 Bis(2-benzimidazolilmetil)amin sentezi.

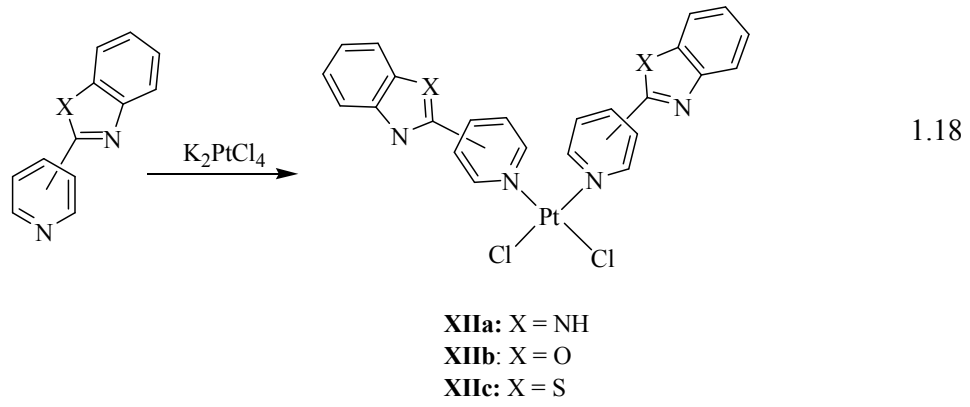
Son zamanlarda ışık yayan metal kompleksleri kimya, tıp ve materyal alanında artan bir ilgi ile çalışılmaktadır. Mavi ışıklı kompleksler düz-panel teknolojide geniş uygulama alanı bulmuşlardır. Ayrıca bu kompleksler floresan sensörler olarak aromatik moleküllerin belirlenmesinde kullanılırlar. Liu ve arkadaşları 2,6-bis(benzimidazolil)-piridini CdCl_2 ve $\text{InCl}_3 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ ile metanolde etkileştirerek mavi ışıklı kompleksleri hazırlamışlardır [14].



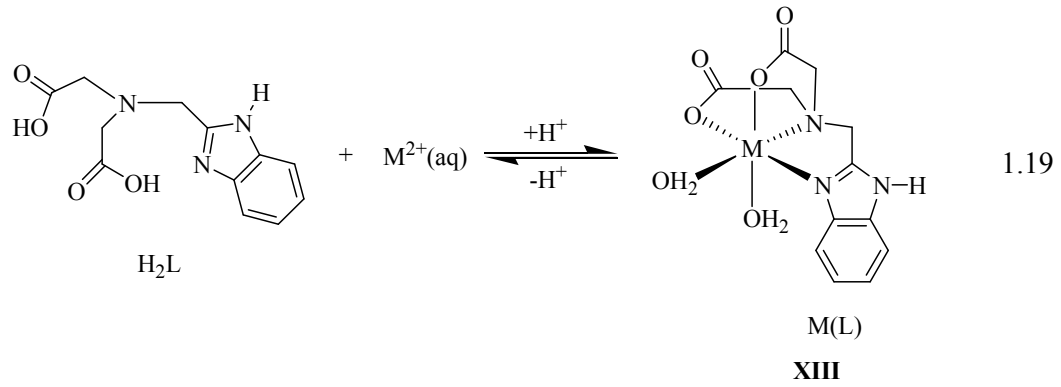
Şema 1.4 2,6-Bis(benzimidazolil)piridin ve kadmiyum, indiyum kompleksleri.

1,2-fenilendiamin ve 2-aminotiofenoller, piridin karboksaldehitlerle etkileştirildiğinde oksidatif halka kapanma tepkimesi meydana gelir. Bu bileşiklere $[\text{PtCl}_2(\text{coe})_2]$ (coe= *cis*-siklookten) ve K_2PtCl_4 eklendiğinde monodentat veya didentant *cis*-platin bileşikleri oluşur [15].

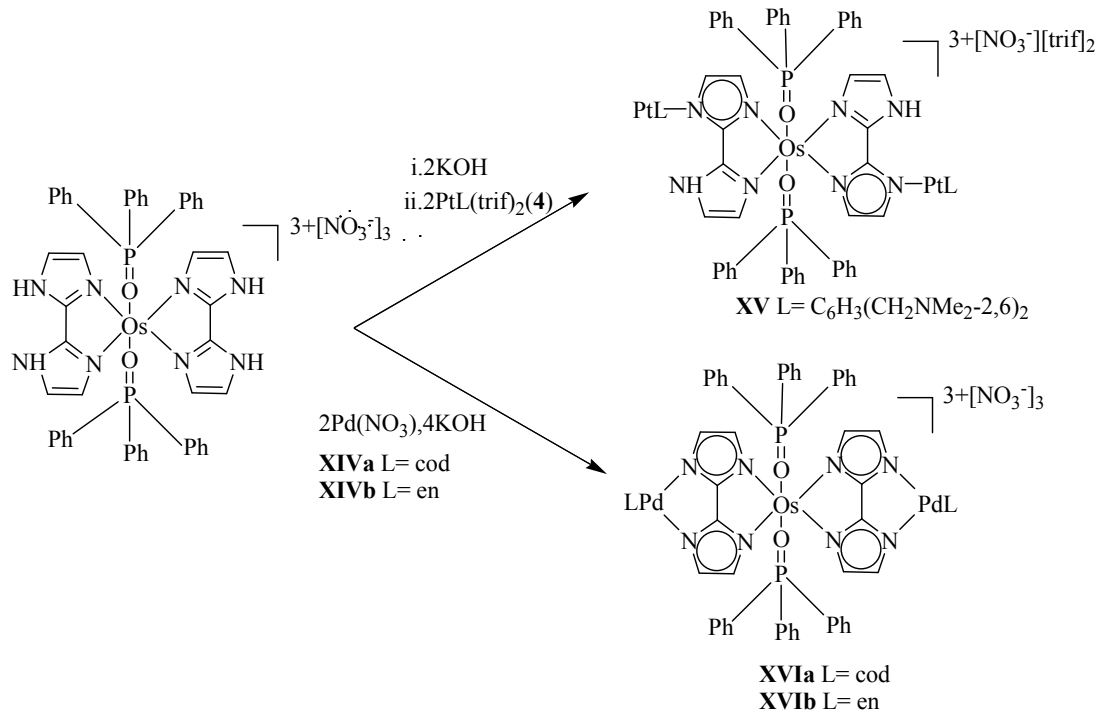




N-(2-benzimidazolil)metiliminodiasetik asit sulu çözeltide CoCO_3 , NiCO_3 , Ni(OH)_2 , Cu(OH)_2 ve Zn(Oac)_2 ile etkileştirilerek metal komplekslerine dönüştürülmüştür [16].

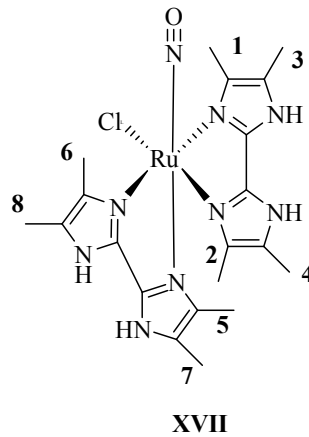


2,2'-Biimidazol Pt, Os ve Pd'la etkileştirilerek trinükleer Pt''-Os''-Pt'' ve Pd''-Os''-Pd'' kompleksleri sentezlenmiştir [17].

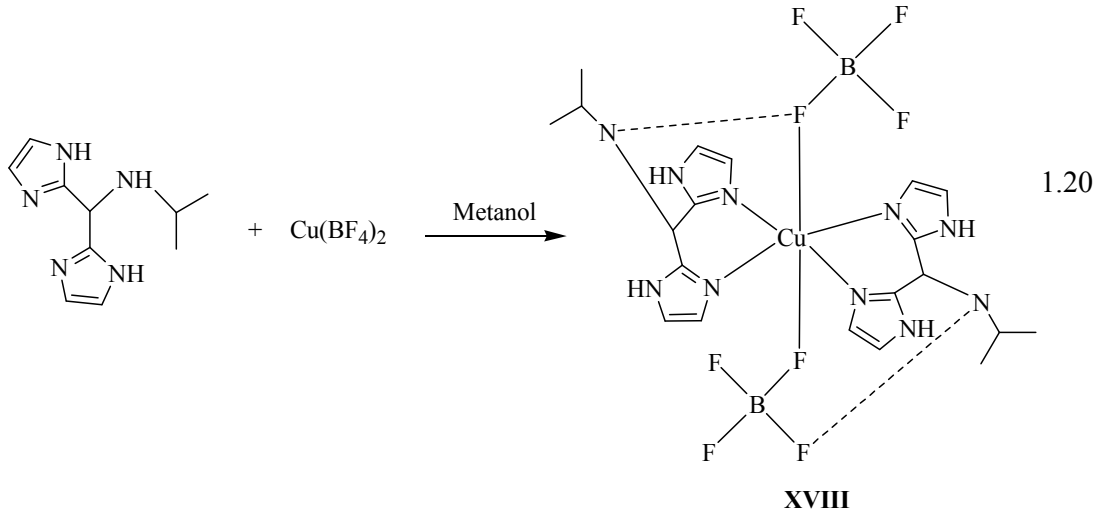


Şema 1.5 Biimidazolin osmiyum, paladyum ve platin kompleksleri.

2,2'-Bis(4,5-dimetilimidazol) etanolde RuCl₃(NO)(H₂O)₂ ile etkileştirilerek imidazol-Ru kompleksi elde edilmiştir [18].

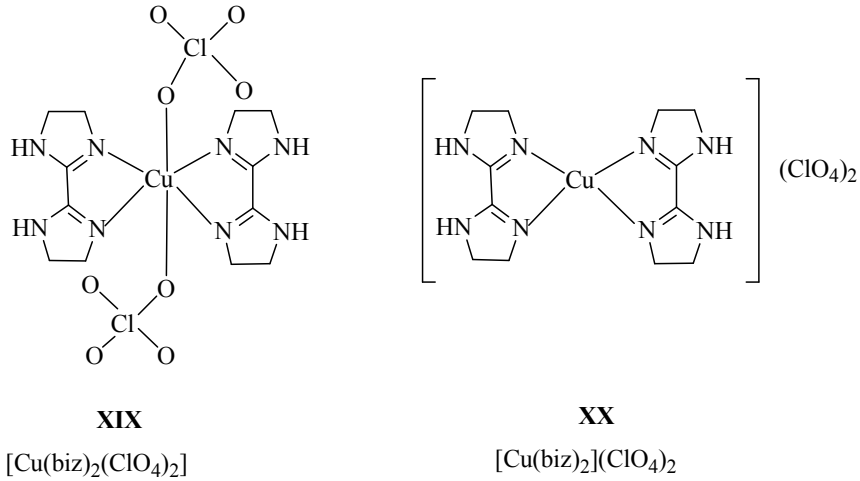


Song ve arkadaşları Cu(BF₄)₂ ve [bis(imidazol-2-il)metil](izopropil)amini metanolde etkileştirerek yeni imidazol-Cu kompleksi hazırlamışlardır [19].



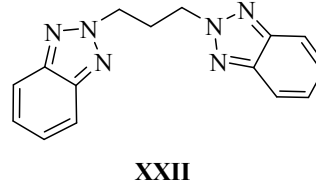
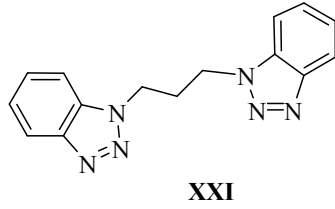
Burada tetrafloroborat anyonuyla amonyum grupları arasında hidrojen bağının oluştuğunu belirtmişlerdir.

2,2'-Bi-imidazolin (biz) organik ligantı ilginç bir bifonksiyonel liganttır. Yapı düzlemsel değildir. Bu ligant Cu(II) bileşiğiyle etkileştirildiğinde iki farklı kompleks elde edilmiştir [20].

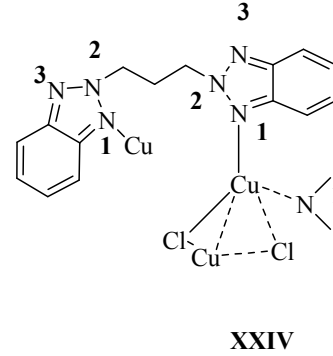
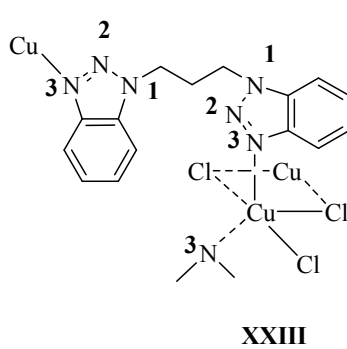


XIX kompleksinde Cu iyonu oktahedral geometriye, **XX** kompleksinde ise kare düzlem geometriye sahiptir. Her iki izomerde farklı ve ilginç H-bağı özellikleri gösterir.

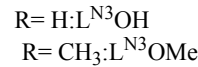
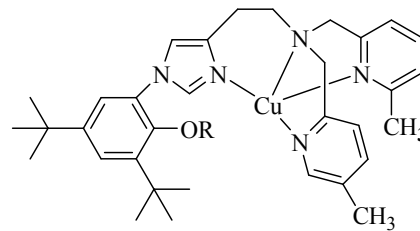
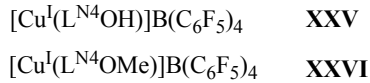
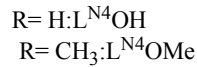
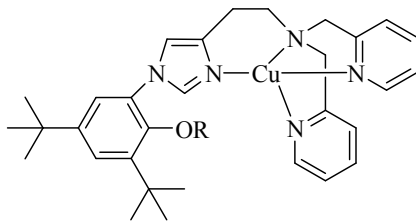
Propilen köprülü bis-benzotriazol ligantları (**XXI** ve **XXII**) kullanılarak yeni polimerik metal-azol kompleksleri sentezlenmiştir.



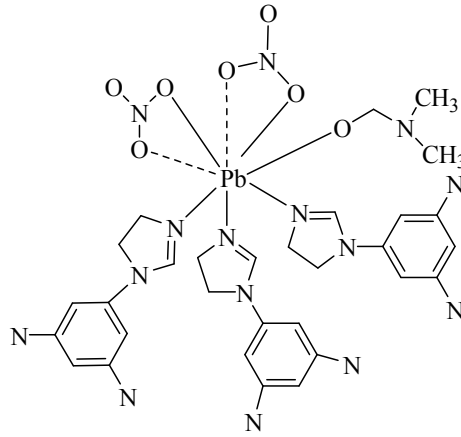
Burada ligantlar metanolde $\text{CoCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ ve $\text{CuCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ ile etkileştirilmiştir [21].



İmidazol-fenol(anisol) bağlı tetra- ve tridentat pridilalkilamin grupları içeren ligantlar ile kelat yapıda bakır kompleksleri hazırlanmıştır [22].

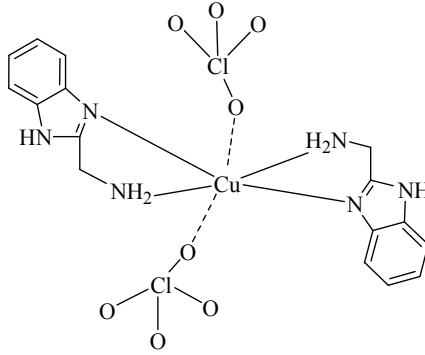


1,3,5-tris(1-imidazolil)benzen ligant Ulmann kondenzasyonu ile imidazol ve 1,3,5-tribromobenzenden hazırlanır. Bunlar gözenekli yapılarından dolayı iyon değişimi, adsorbsiyon ve kataliz gibi uygulamalarda kullanışlı özelliklere sahiptirler. Bu ligant DMF'de $\text{Pb}(\text{NO}_3)_2$ ile etkileştirilerek polimerik metal kompleksine dönüştürülmüştür [23].



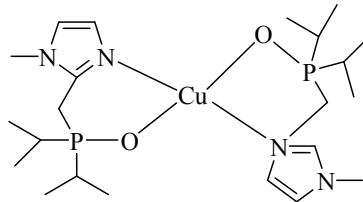
XXIX

2-Aminometilbenzimidazol (Hambi), imidazol halkası ve aminometildeki iki azot atomu vasıtasıyla metal iyonlarına koordine olabilen iki dişli bir liganttır. Ligant suda $\text{Cu}(\text{ClO}_4)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ ile etkileştirildiğinde **XXX** ile gösterilen oktahedral yapıdaki kompleks elde edilir [24].



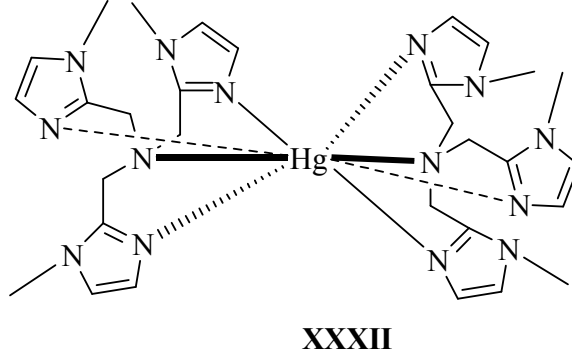
XXX

$[\text{Cu}(\text{NCCH}_3)_4]\text{BF}_4$, 2-(diizopropilfosfinometil)-1-metilimidazol ile THF ve CH_2Cl_2 karışımında ısıtıldığında yeni Cu-imidazol kompleksi elde edilmiştir [25].

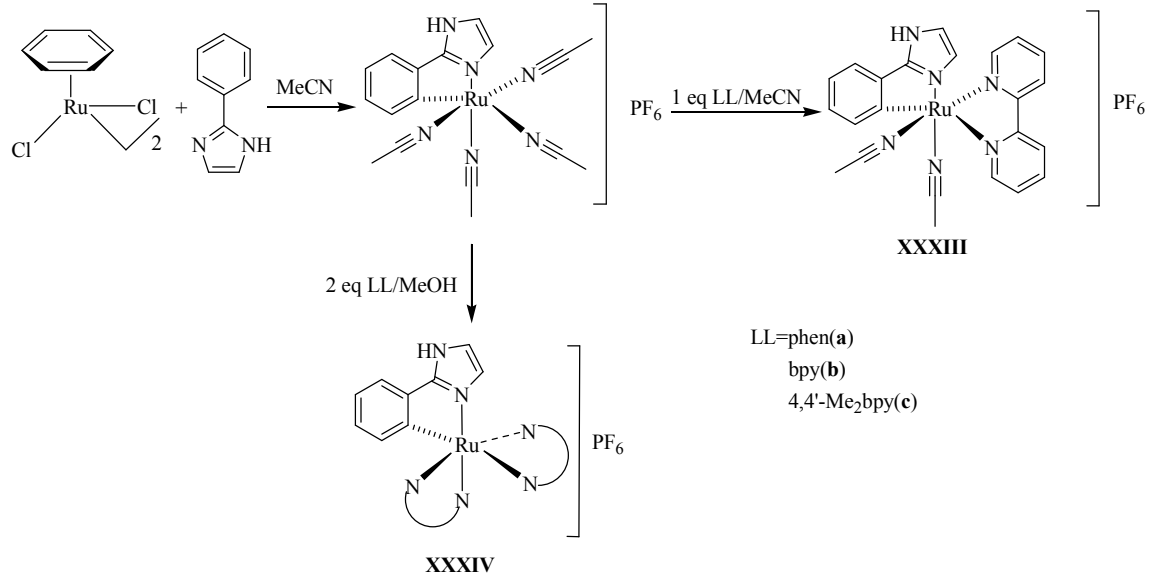


XXXI

Tris[(1-metil-imidazol-2-il)metil]amin $\text{Hg}(\text{ClO}_4)_2$ ile CH_3CN 'de etkileştirildiğinde **XXXII** ile gösterilen bileşik elde edilmiş, yapısı spektroskopik teknikler ve X-ışını ile aydınlatılmıştır [26].

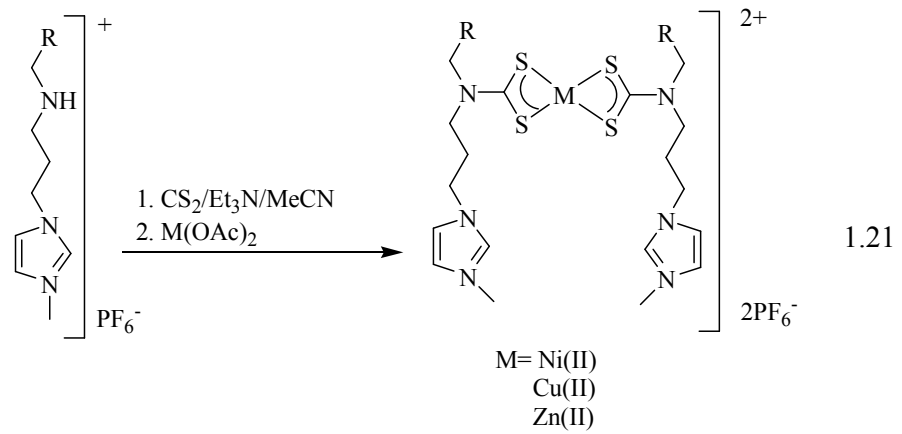


2-Fenilimidazolün $[\text{Ru}(\eta^6\text{-C}_6\text{H}_6)(\mu\text{-Cl})\text{Cl}]_2$ ile NaOH varlığında etkileştirilmesiyle elde edilen kompleksle hazırlanan elektrotlar glukoz oksidaza karşı biyosensör olarak kullanılmıştır [27].

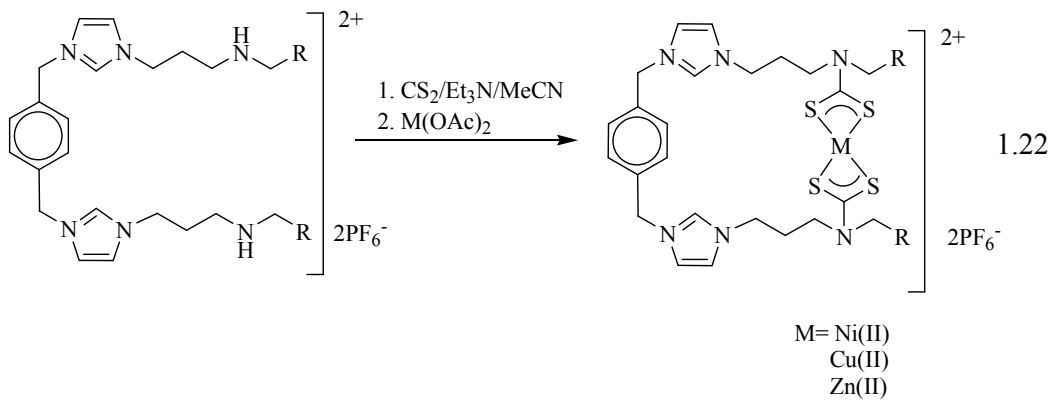


Şema 1.6 Biyosensör olarak kullanılan Rutenyum komplekslerinin sentezi.

Paul D. Beer ve arkadaşları imidazolyum-amin ve türevi ile geçiş metal asetat tuzunu etkileştirerek asiklik **XXXV** ve makrosiklik **XXXVI** geçiş metal ditiyokarbomat komplekslerini sentezlemişlerdir [28].

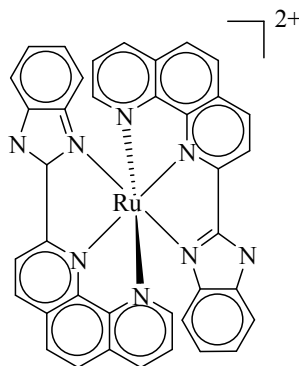


XXXV



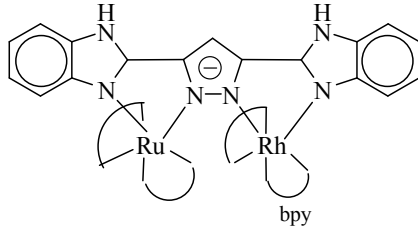
XXXVI

Asimetrik tridentat ligant, 2-(benzimidazol-2-il)-1,10-fenantrolin ile $\text{RuCl}_3 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ etilen glikolde etkileştirilerek homoleptik rutenyum (II) kompleksi sentezlenmiştir [29].

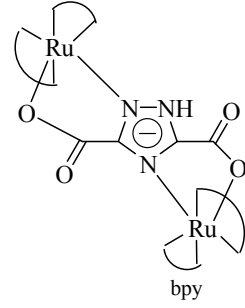


XXXVII

Cis-[Rh(bpy)₂(H₂O)₂](ClO₄)₃.H₂O, [(bpy)₂Ru(H₃pzbizm)],
(H₃pzbizm=pirazol-3,5-bis(benzimidazol)), ve trietilamin'in etkileştirilmesiyle
heterovalent heterodinükleer [(bpy)₂Ru^{II}(H₂pzbzim)Rh^{III}(bpy)₂](ClO₄) (**XXXVIII**)
kompleksi sentezlenmiştir. Yine cis-[Ru(bpy)₂Cl₂]₂.H₂O, H₃trzdc(1,2,4-triazol-3,5-
dikarboksilik asit) ve trietilamin'in etkileştirilmesiyle de izovalent homodinükleer
[(bpy)₂Ru^{II}(trzdc)Ru^{II}(bpy)₂](ClO₄).5H₂O (**XXXIX**) kompleksi sentezlenmiştir [30].

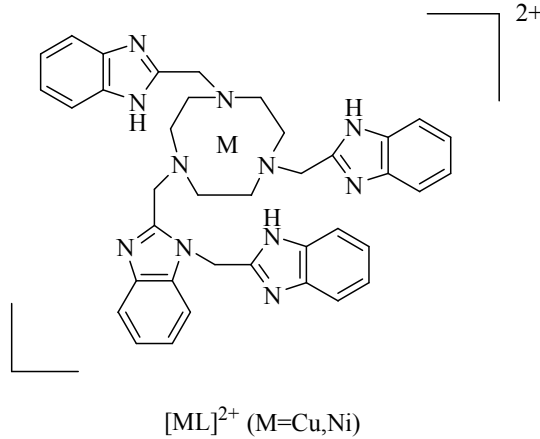


XXXVIII

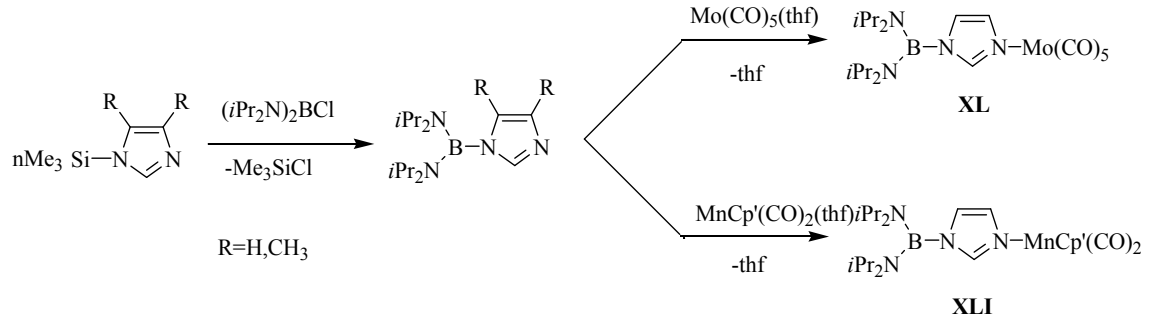


XXXIX

Son zamanlarda pendant yapıya sahip olan 1,4,7-trisiklononan çekirdeği içeren
benzimidazol türevleri sentezlenip Cu ve Ni kompleksleri hazırlanmıştır [31].



1-(Trimetilsilil)imidazol haloboranlar veya dimetilaminodietilboran ile
etkileştirilip 1-(diorganoboril)imidazoller hazırlanmıştır. Bunların Mo(CO)₅ ve
MnCp(CO)₂ ile etkileştirilmesiyle yeni metal kompleksleri sentezlenmiştir [32].



Şema 1.7 (1-diorganoboril)imidazollerin mangan ve molibden kompleksleri.

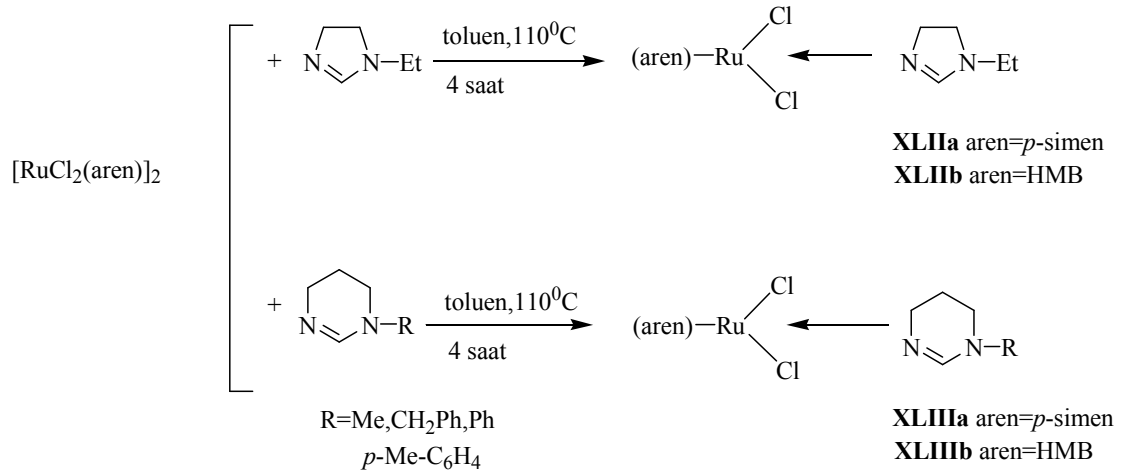
1.4 Azol Komplekslerinin Uygulamaları

1.4.1 Furan Oluşumu

Son zamanlarda basit rutenyum(II) komplekslerinin kullanımı özellikle alkinlerin seçici dönüşümü örneğin alkenler ile regio selektif birleşim, γ,δ - doymamış ketonlar ve aldehitlerin sentezi ya da enin iskeletindeki düzenlemeler için yeni organik reaksiyonların keşfine neden olmuştur [30]. Uç alkinlere regioselektif katılma reaksiyonları, 1- ya da 2- alkenil esterlerin sentezi ya da *Z*-eninollerin, furanlara intramoleküler dönüşüm reaksiyonları, rutenyum kompleksleriyle gerçekleştirilmiştir. Basit fosfin ve hidrokarbon ligandları içeren rutenyum(II) katalizör öncüllerinin çoğu ve bu komplekslerin katalitik aktivitesi ve seçiciliği büyük ölçüde bu ligandlardaki küçük değişikliklere bağlıdır. Böylece, komplekslerin katalizde değerlendirilmesi için basit azot bağlı ligandları içeren yeni hidrokarbon rutenyum(II) katalizörleri fikrini harekete geçirdi.

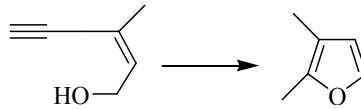
Rutenyum ile ilgili yapılan çalışmalarda azot atomundan metale koordine olmuş *N*-etil-2-imidazolin ve 1,4,5,6-tetrahidropirimidin gibi aromatik olmayan heterosiklikleri içeren yeni aren-rutenyum(II) kompleksleri hazırlanmıştır. Bu kompleksler (*Z*)-3- metilpent-2-en-4-in-1-ol'ün 2,3-dimetilfurana seçici siklizasyonunda katalizör olarak kullanılmıştır.

1-Alkil-2-imidazolin yada 1-alkil-1,4,5,6-tetrahidropirimidin ile [RuCl₂(aren)]₂'nin etkileştirilmesiyle sırasıyla aşağıdaki kompleksler elde edilmiştir [33].

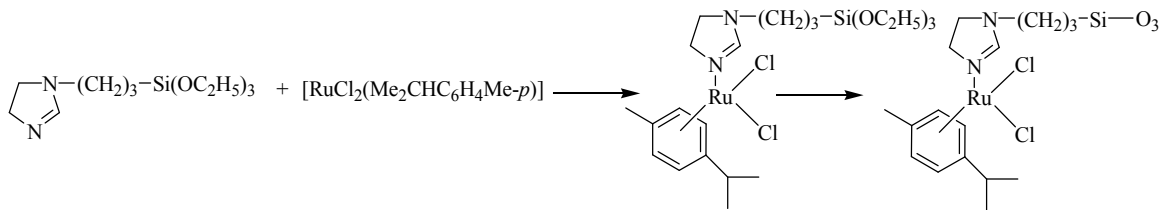


Şema 1.8 2-imidazolin ve 1,4,5,6-tetrahidropirimidinin rutenyum komplekslerinin sentezi.

XLII-XLIII komplekslerinin Z-3-metilpent-2-en-4-in-1-ol' ün 2,3-dimetilfurana dönüşümünde aktif katalizörler olduğu görülmüştür [33].



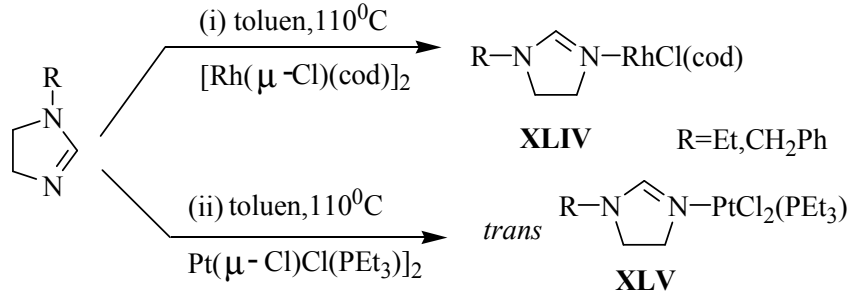
3-4,5-Dihidroimidazol-1-il-propiletoksisilanın $[\text{RuCl}_2(p\text{-simen})]$ ile etkileştirilmesiyle elde edilen kompleks polimerleşmiştir. Kompleks ve polimer ürünün furan oluşumunda aktif katalizör olduğu görülmüştür [34-35].



Şema 1.9 Polimer destekli Rutenyum kompleksinin sentezi.

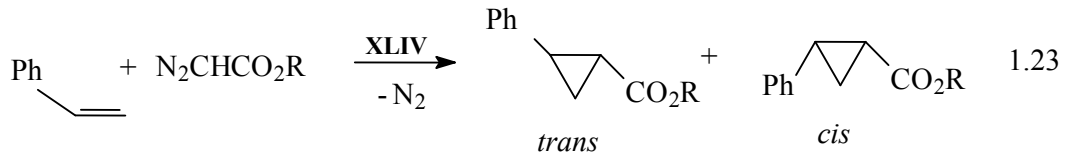
1.4.2 Siklopropanasyon

1-Alkil-2-imidazolinin, μ -dikloro-dirodyum(I) ve diplatin(II) kompleksleriyle etkileştirilmesi sonucu **XLIV-XLV** kompleksleri elde edilmiştir. Elde edilen platin kompleksi karedüzlem yapıya sahiptir ve *trans* izomeri gösterir [36].



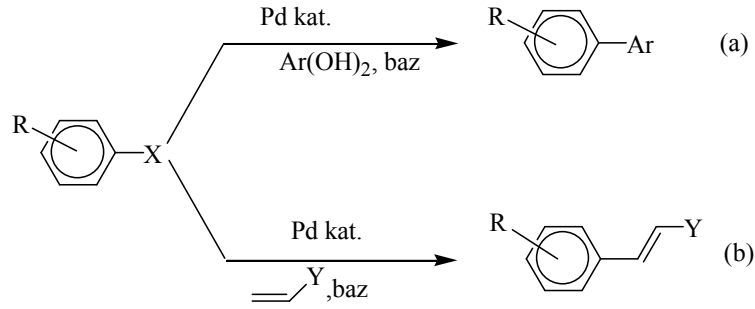
Şema 1.10 1-Alkilimidazolinin platin ve rutenyum kompleksleri.

Rodyum kompleksi **XLIV**, stiren ve etildiazoasetatın siklopropanasyonunda katalitik aktivite göstermiştir.



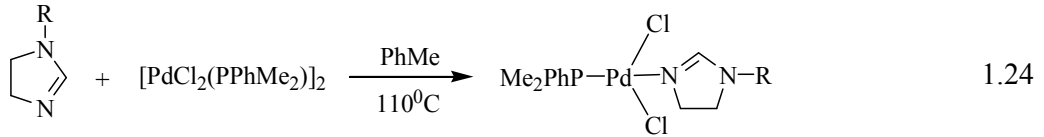
1.4.3 Heck ve Suzuki Eşleşme Tepkimeleri

Aril ve vinil halojenürlerin boronik asit, boronik ester veya boronlar gibi aril veya vinil boron bileşikleriyle eşleşmesi Suzuki reaksiyonu olarak adlandırılır (Şema 1.11a). Aril halojenürlerin olefinasyonu ise Heck reaksiyonu olarak bilinir (Şema 1.11b). Bu C-C eşleşme tepkimeleri palladyum katalizörlüğünde gerçekleşir ve sentetik kimyada oldukça önemlidir. Böylece hacimli biariller ve sübtitüye olefinler hazırlanmaktadır.



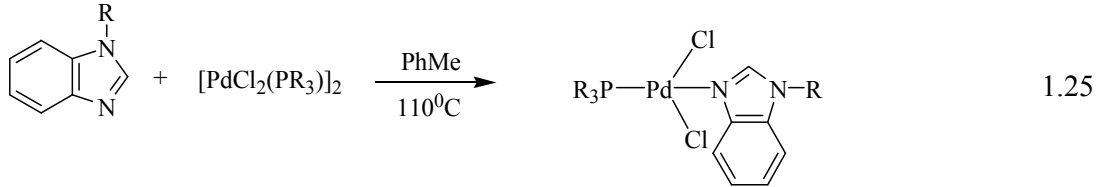
Şema 1.11 Aril halojenürlerin eşleşme tepkimeleri: (a) Suzuki tepkimesi (b) Heck tepkimesi.

1-Süstitüye imidazolin ve benzimidazol türevleri uygun Pd bileşikleriyle etkileştirilerek karşılık gelen azol kompleksleri hazırlanmış ve bunların Heck ve Suzuki tepkimelerinde etkin katalizörler oldukları saptanmıştır [37].



XLVIa R = CH₂C₆H₂(CH₃)₃-2,4,6

XLVIb R = (CH₂)₂OCH₃



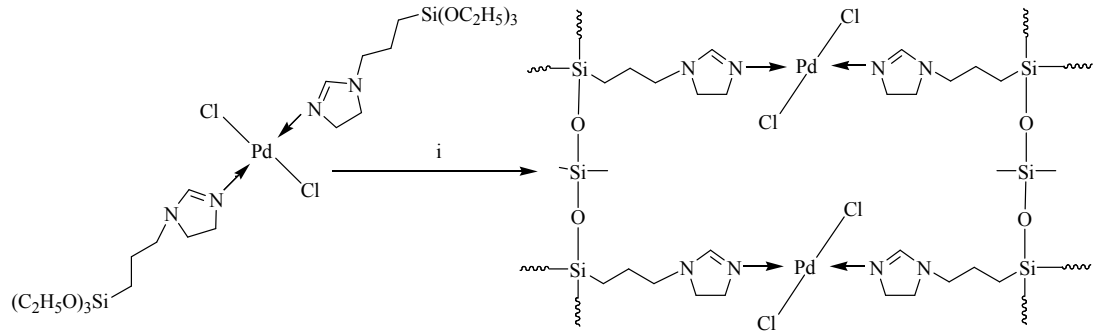
XLVIIa R = CH₂C₆H₂(CH₃)₃-2,4,6 PR₃ = PPhMe₂

XLVIIb R = CH₂C₆H₂(CH₃)₃-2,4,6 PR₃ = PPh₃

XLVIIc R = (CH₂)₂OCH₃ PR₃ = PPhMe₂

XLVIIId R = CH(CH₃)₂ PR₃ = PPhMe₂

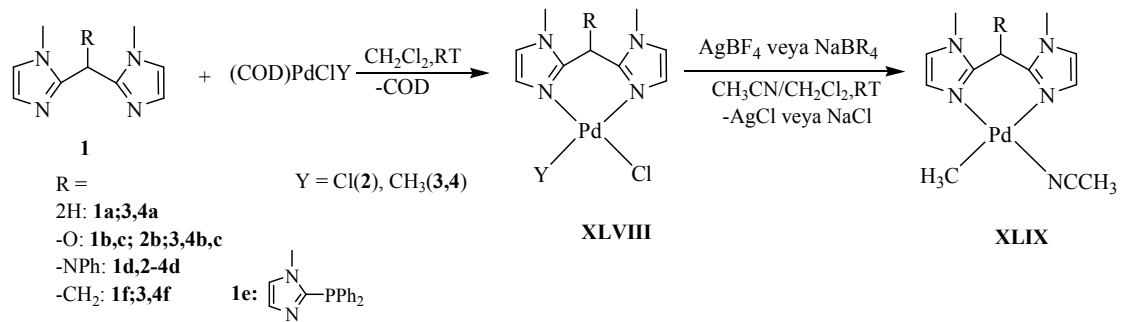
Yine benzer şekilde polimer destekli Pd-komplekslerinin de aktif katalizör olduğu belirtilmiştir [38].



(i) Toluen ve silica

Şema 1.12 Polimer destekli paladyum kompleksleri.

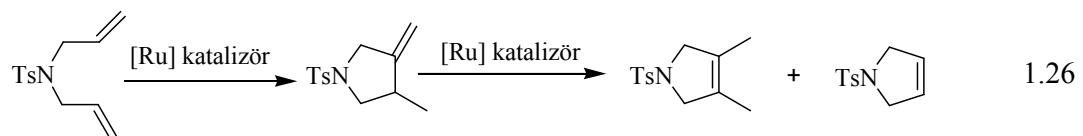
Bisimidazol-paladyum komplekslerinin Heck tepkimelerinde aktif katalizörler oldukları görülmüştür [39].



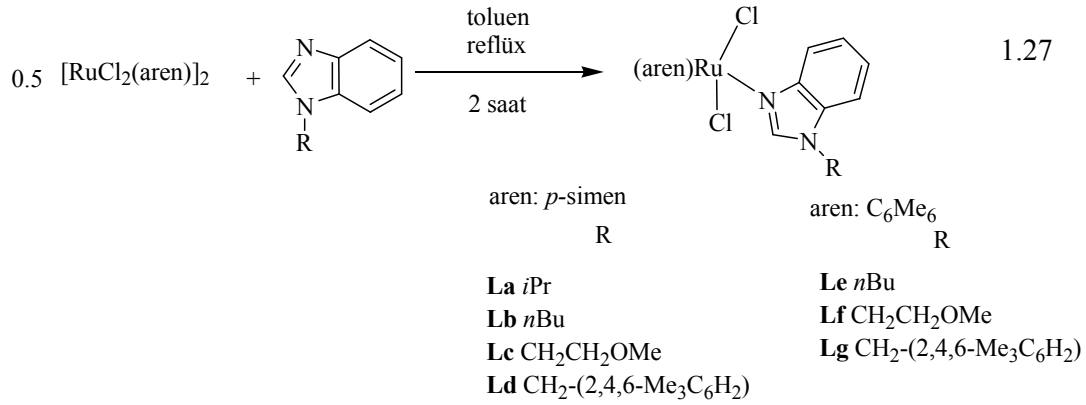
Şema 1.13 Bisimidazol-paladyum kompleksleri.

1.4.4 Siklik İzomerizasyon

Ru-aren imidazolin kompleksleri AgOTf ve propargil alkoller ile etkileştirilip tepkime ortamında alliliden komplekslerine dönüştürülmüş ve bunların dialliltosilamidin siklik izomerzasyonunda yüksek katalitik aktivite gösterdiği saptanmıştır [40].

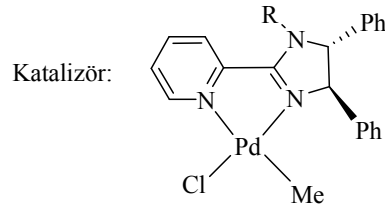
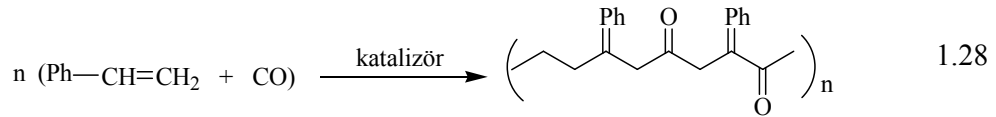


Yine benzer şekilde alliliden benzimidazol-Ru kompleksleride aynı tepkimede katalizör olarak yüksek aktivite göstermiştir [41].



1.4.5 CO/stiren Kopolimerizasyonu

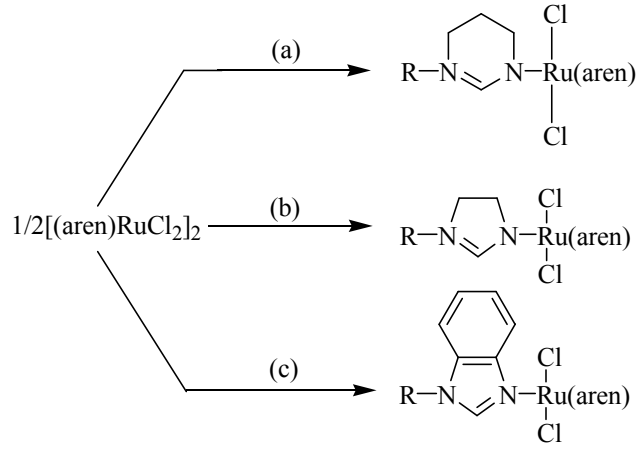
2004 yılında yapılan bir çalışmada Pd-imidazol komplekslerinin CO/stiren kopolimerizasyonunda katalizör olarak kullanıldığı belirtilmiştir [42].



R=H **Lla**
R=Bn **Llb**
R=Me **Llc**
R=Ts **Lld**
R=Tf **Lle**

1.5 Antifungal ve Antibakteriyel Olarak Kullanılan Azol Kompleksleri ve Türevleri

Son zamanlarda aşağıda gösterilen rutenyum(II) kompleksleri sentezlenerek antibakteriyel ve antifungal aktiviteleri belirlenmiştir [43].



aren = *p*-CH₃C₆H₄Prⁱ veya C₆(CH₃)₆
R = CH₃, CH₂CH₂OCH₃, CH₂C₆H₅ veya CH₂CH₃

(a) tetrahidropirimidin, toluen, 100⁰C; (b) 1-alkil-2-imidazolin, toluen, 100⁰C;
(c) 1-alkilbenzimidazol, toluen, 100⁰C

Şema 1.14 Antibakteriyal özellik gösteren rutenyum-1,3-diazol kompleksleri.

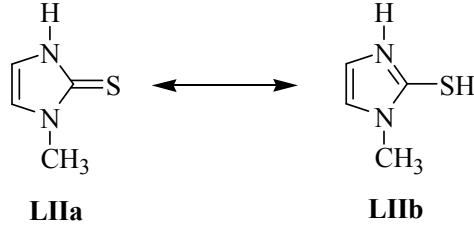
Burada [RuCl₂(aren)L] komplekslerinin (aren= *p*-simen, HMB, L= karben yada azot içeren heterosiklik bileşikler) antimikrobakteriyel aktivitesi üzerinde ligandların etkili olduğu belirlenmiştir.

1.6 Antitümör Aktivite Gösteren İmidazol Kompleksleri

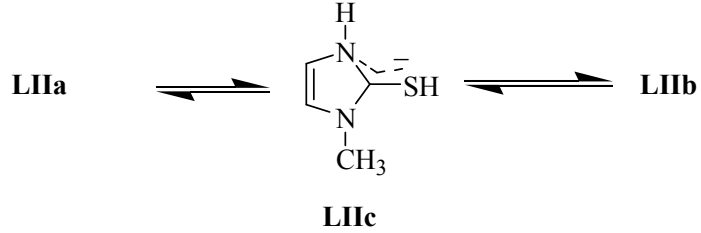
1-Metilimidazol sisteminin MeHg(II)'a bağlanma niteliği incelenmiş ve 1-metilimidazol sistemindeki C₂'a bağlanmasıyla 1-metilimidazolin-2-tiyon oluşmuştur. Oluşan bu bileşik methimazol olarak adlandırılmış ve MeImSH formülüyle gösterilmiştir (1-metilimidazol'deki C₂-H, -SH ile yer değiştirmiştir). Methimazol'un çeşitli kemoterapik uygulamaları bilinmektedir ve özellikle tiroid hastalıklarında kullanılmaktadır. Methimazol ve diğer kükürt içeren tiroid hormon inhibitörlerinin laboratuvar hayvanlarında dimetilciva ve zehirlenmelerine karşı koruyuculuk derecesi ölçülmüştür.

Methimazol'deki C₂'ye kükürt bağlandığında, MeHg(II)'nin direkt olarak C₂'ye bağlanmasını önler. Kükürt yumuşak elektron verici olduğu için (yumuşak baz) MeHg(II), azottan çok kükürt üzerine bağlanacaktır.

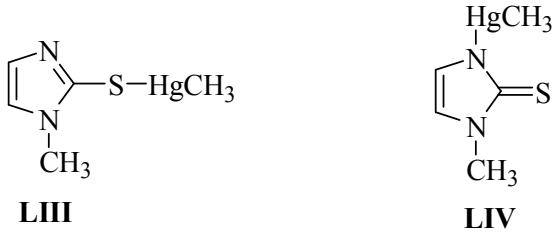
Methimazol'de şu tautomerik denge vardır:



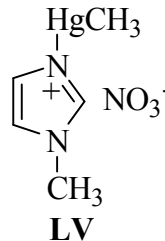
Methimazol sistemde tautomeri; **LIIa** ve **LIIb**'nin deprotonasyonu ile meydana gelen (**c**) yapısı üzerinden olur.



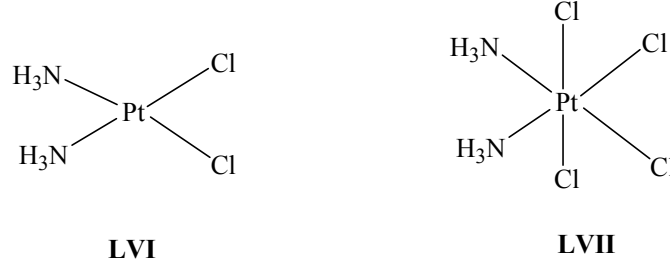
Methimazol'un MeHg (II) ile oluşturduğu kompleksin yapısı **LIII** ve **LIV** ile gösterilir.



1-Metilimidazol ile MeHg (II)'nin etkileştirilmesi, N₃⁻ üzerinden koordine olmuş kompleksi **LV** verir.



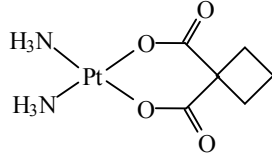
Platin-temelli antitümör ilaçlardaki gelişme, Rosenberg tarafından Pt kompleksleriyle hücre bölünmesinin önlenmesinin bulunmasıyla, 1960`lı yıllarda başlar. *Cis*-diamindikloroplatin(II), *cis*-PtCl₂(NH₃)₂ (**LVI**) ve *cis*-diamintetrakloroplatin(IV), *cis*[PtCl₄(NH₃)₂] (**LVII**) bu olayda kullanılan Pt bileşikleri olarak belirlendi. Bu Pt bileşikleri kanser tedavisinde kullanılmıştır [44].



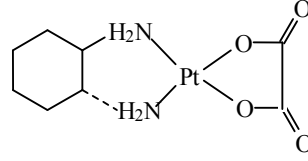
Rosenberg ve çalışma arkadaşları sarcoma 180 ve leukemia L1210 taşıyan fareler üzerinde deneyler yapmışlardır. Kanser tedavisinde *cis*-platinin kullanımı için onay 1978`de verildi. Bugün *cis*-platin en yaygın olarak kullanılan antitümör ilaçların üçte birini oluşturmaktadır ve yıllık satış yaklaşık olarak 500 milyon dolardır. *Cis*-platin özellikle testicular ve ovaryum kanserlerinin tedavisinde etkilidir. Bu *cis*-diamindikloroplatin(II) (*cis*-platin) (**LVI**) bileşiği 1970`li yıllarda klinik denemelerde kullanıldı.

Cis-platin bazı kanser tedavilerinde kullanılmasına rağmen toksit etkileri de bulunmaktadır. Bazı tümörler *cis*-platine doğal dirençlidir, bazıları ise direnç kazanır. *Cis*-platinin sulu çözeltide çözünürlüğü azdır ve damar içinde etki göstermektedir.

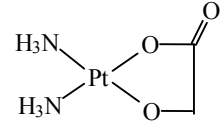
Cis-platinin gelişmesinden sonra oldukça fazla sayıda platin bileşiği sentezlendi ve bunların antitümör aktiviteleri saptandı. Daha sonraları diamin[1,1-siklobütandikarboksilato(2-)]-o,o`-platin(II)(karboplatin) **LVIII** başarılı klinik çalışmalarda kullanıldı. Karboplatin, *cis*-platinden daha az toksiktir ve *cis*-platinden daha yüksek dozda verilebilir. (2000 mg/doz). *Cis*-platinle karşılaştırıldığında karboplatinin daha düşük toksiditesi, kullanımı kolaylaştırmıştır, fakat karboplatinde, *cis*-platin gibi aynı tümörlerde aktive göstermiştir. Son yıllarda iki farklı Pt bileşiği (*trans*-L-diaminosikloheksan)-okzalatoplatin(II), (oksaplatin veya L-OHP (**LIX**) ve *Cis*-diamin-glioksaloto-o,o`-platin(II)(nedaplatin, **LX**) antitümör ilaçlarda kullanılmaktadır.



LVIII

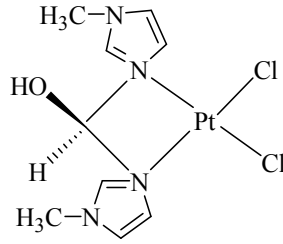


LVIX

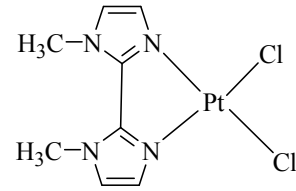


LX

Sterik olarak kalabalık olan sitotoksit Pt kompleksi Reedijk ve Krebs tarafından hazırlanmıştır. *Cis*-[Pt(bmic)Cl₂] (**LXI**) L 1210 Leukemla taşıyan farelerde önemli sitotoksit etki göstermiştir, *cis*-[Pt(bml)Cl₂] (**LXII**) kompleksinde metal çevresinde daha az sterik engel vardır ve bu nedenle inaktiftir. *Cis*-[Pt(bmic)Cl₂] (**LXI**) nin X-ray kristal yapısı, iki imidazol halkası arasındaki açının 30,6 ° olduğunu göstermiştir.



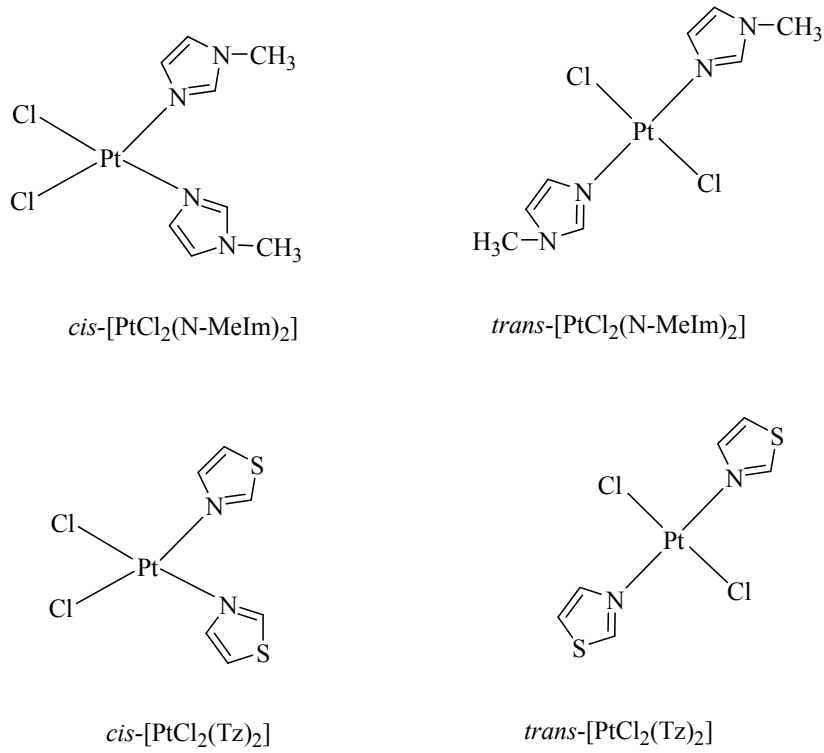
LXI



LXII

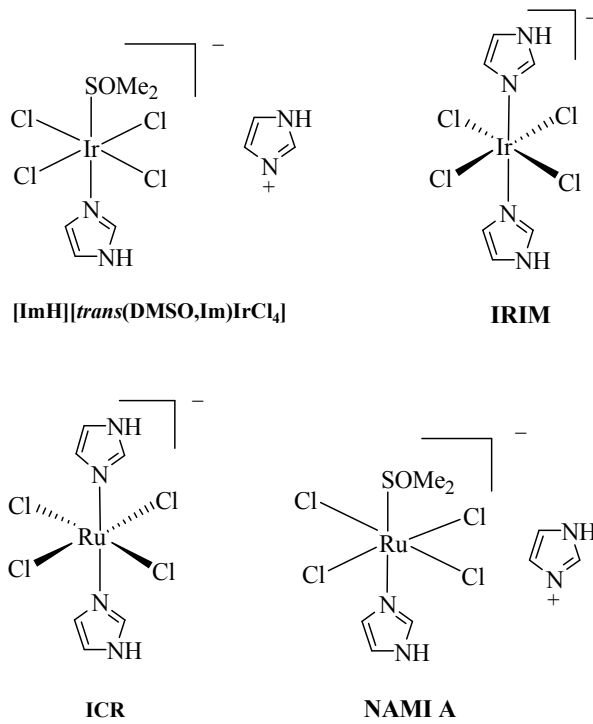
Farrell ve çalışma arkadaşları genel formülleri [PtCl₂(L)(L')] olan *trans* komplekslerin sitotoksit özelliklerini araştırmışlar.

Son yıllarda yapılan çalışmalarda antitümör aktiviteleri de incelenen bu bileşiklerin formülleri Şema 1.15'de verilmiştir [45].



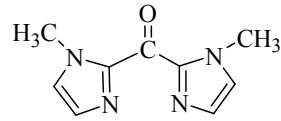
Şema 1.15. Antitümör aktiviteye sahip bazı platin bileşikleri.

Antitümör- metal kompleksleri alanında yapılan araştırmalardaki amaç; kanser tedavisi için yeni bileşikler geliştirmektir. Ayrıca çeşitli metal komplekslerin, özellikle rutenyum komplekslerinin antitümör aktiviteye sahip olduğu saptanmıştır. Bu amaçla Keppler ve çalışma arkadaşları tarafından monoanyonik kompleks [*trans*-bisimidazoltetraklororutenat(III)], (**ICR**) ve [*trans*-bisimidazoltetrakloroiridat(III)], (**IRIM**) kompleksleri sentezlenerek antitümör aktivitesi incelenmiştir [46]. Bu kompleksler, *cis*-platinden daha az toksittir. Bu bileşikler belirtilen tümör modellerinin birkaçına karşı yüksek aktivite göstermiştir. Bu tümör- inhibe etkisi siklofosfinamid, *cis*-platin veya 5-florourasil bileşiklerinin etkilerinden daha büyüktür. Daha sonraki yıllarda bu kompleksler üzerinde çeşitli değişiklikler yapılarak yeni rutenyum kompleksleri sentezlenmiştir. Bu imidazolyum komplekslerinin yapısı aşağıda gösterilmiştir. Tümör-inhibe etkili yeni rutenyum(III) kompleksleri *trans*-Him(RuCl₄(im)₂) ve *trans*-[RuCl₄(ind)₂] de antitümör aktivite göstermiştir [47-48].

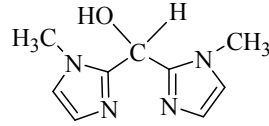


Antitümör-inhibe etkili rutenyum kompleksi, bis(imidazolyum)(imidazol) pentaklororuthenat (III) için yapılan antitümör aktivite testlerinde rutenyum kompleksinin, *cis*-platinden ve 5-florourasil`den daha etkili olduğu bulunmuştur.

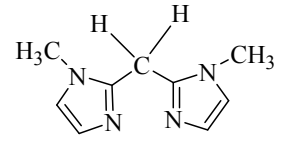
Poliimidazol ligandları içeren geçiş metal komplekslerindeki araştırmalar çinko, demir, kobalt ve bakırın metal komplekslerini kullanıldığı metaloenzimlerle ilgilidir. Poliimidazolün palladyum, platin ve rutenyum kompleksleri de sentezlenmiştir. Özellikle, bidentat imidazoller $(\text{MeN}_2\text{H}_2\text{C}_3)_2\text{L}^1$ ve $(\text{MeN}_2\text{H}_2\text{C}_3)_2\text{CHOHL}^2$ nin platin kompleksleri ($\text{Me}_2\text{N}_2\text{H}_3\text{C}_3=$ 1-metilimidazol-2-il) sentezlenmiş ve sitotoksit aktivite gösterdiği bildirilmiştir. Bidentat ligantın $(\text{MeN}_2\text{H}_2\text{C}_3)_3\text{CH}_2\text{L}^3$ palladyum(II) kompleksleri detaylı olarak araştırılmıştır ve bidentat imidazol ligandlar içeren $(\text{MeN}_2\text{H}_2\text{C}_3)_2\text{COL}^1$, $(\text{MeN}_2\text{H}_2\text{C}_3)_2\text{CHOHL}^2$ ve $(\text{MeN}_2\text{H}_2\text{C}_3)_2\text{CH}_2\text{L}^3$ (1- $\text{MeN}_2\text{H}_2\text{C}_3=$ 1-metilimidazol-2-il) Rutenyum(III)kompleksleri $[\text{Ru}(\text{PPH}_3)_2\text{H}(\text{CO})\text{L}^1]\text{Cl}$ (**LXIII**), $[\text{Ru}(\text{PPH}_3)_2\text{H}(\text{CO})\text{L}^2]\text{Cl}$ (**LXIV**) ve $[\text{Ru}(\text{PPH}_3)_2\text{H}(\text{CO})\text{L}^3]\text{Cl}$ (**LXV**) son yıllarda sentezlenmiştir [49].



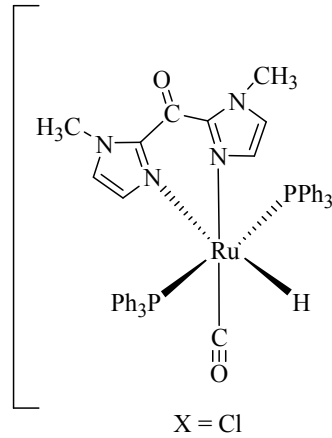
L¹



L²

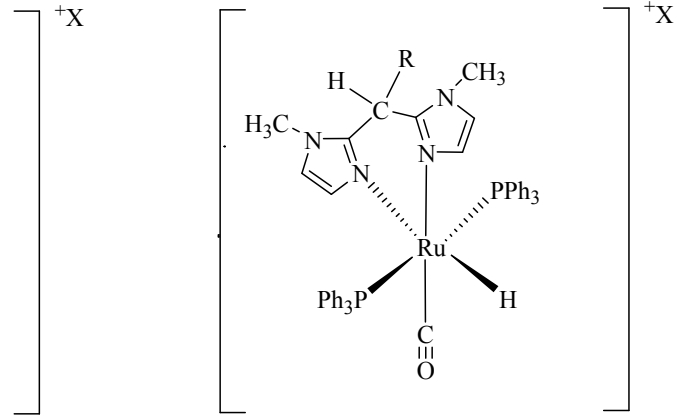


L³



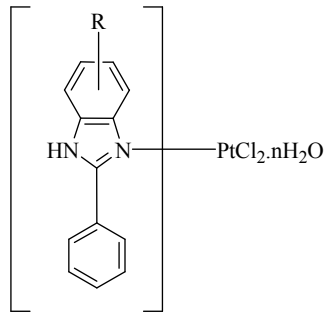
X = Cl

LXIII

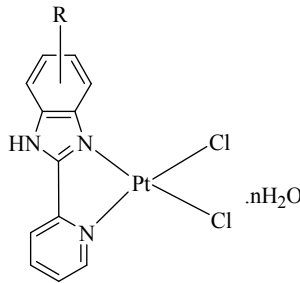


R = OH, X = Cl **LXIV**
R = H, X = Cl **LXV**

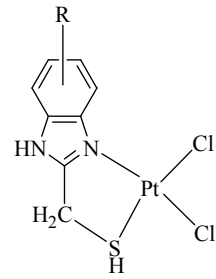
Yine platin-benzimidazol komplekslerinde sitotoksit ve antimikrobakteriyal aktiviteye sahip olduğu saptanmıştır [50].



LXVI R=H n=1
LXVIII R=CH₃ n=3



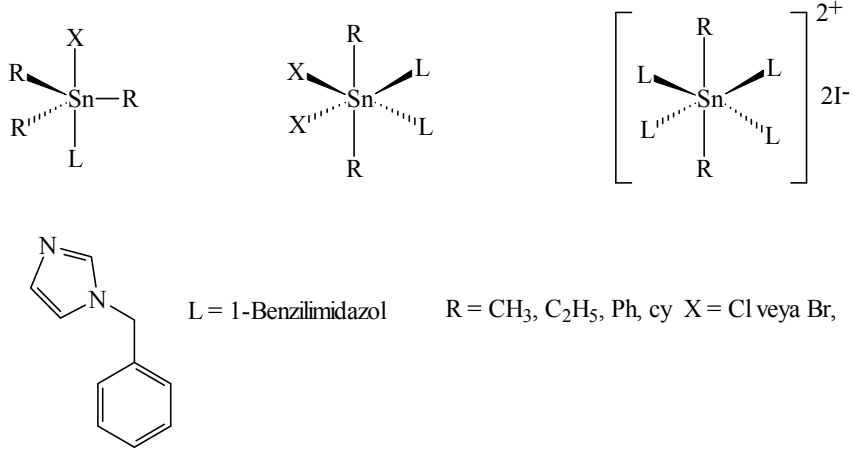
LXVIII R=H n=1
LXIX R=CH₃ n=1



LXX R=H
LXXI R=CH₃

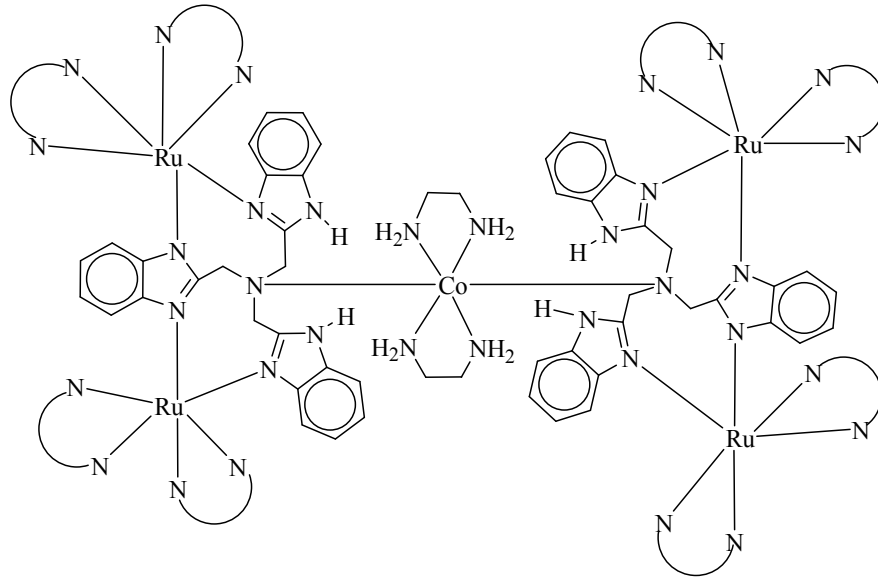
Kalay temelli antitümör maddelerin önemi sebebiyle, kalay(IV) ile ilgili çalışmalar ve bu bileşiklerin endüstriyel ve farmakolojik uygulamaları son zamanlarda ortaya çıktı [51]. Diğer taraftan azollerin R_nSnX_{4-n} türevlerinin kimyası iyi bilinmektedir. Bugüne kadar 1-alkil ve 1-aril-imidazollerin organokalay (IV) bileşikleri sistematik olarak çalışılmamıştır.

1-Benzilimidazol donörü ve R_nSnX_{4-n} ($R=Me, Et, Bu, Ph$ veya Cy $n=0, 1, 2, 3$ $X= Cl, Br, I$) akseptörler arasında etkileşimden meydana gelen katılma ürünleri sentezlendi ve karakterize edildi.



Şema 1.16 1-Benzilimidazol ve R_nSnX_{4-n} bileşiğinden oluşan kalay kompleksleri.

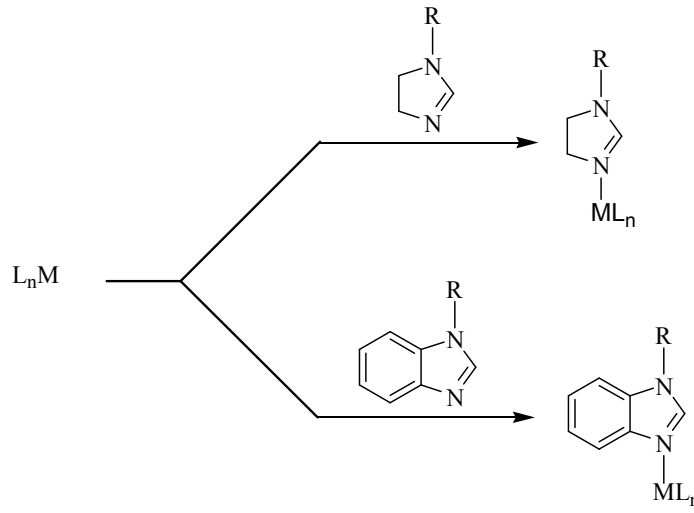
Tris-(benzimidazol-2-il-metil)-amin (H_3ntb) ile $Ru(bpy)_2Cl_2$ 'nin reaksiyonundan elde edilen $[Ru_2(H_2ntb)(bpy)_4][(PF_6)]$ kompleksi $trans-[Co(en)_2Cl_2]Cl$ ile etkileştirilerek $[(Ru_2(H_2ntb)(bpy)_4)_2Co(en)_2Cl_2]Cl$ bileşiği sentezlenmiştir. Bu bileşiğin önemli antitumor ve anti-HIV özellikler gösterdiği belirlenmiştir [52].



LXXII

1.7 Çalışmanın Amacı

Son zamanlarda *N*-donör atomlu ligantları içeren, geçiş metal komplekslerinin organik bileşiklerin dönüşüm tepkimelerinde katalitik aktiviteye sahip olduğu görülmüştür. Bu gelişme *N*-koordine ligantlı yeni metal komplekslerinin eldesi ve katalitik özelliklerinin araştırılmasına neden olmuştur. Bu araştırma kapsamında öncelikle 1-alkilimidazolin ve 1-alkilbenzimidazol ligantları sentezlendi. Yapıları spektroskopik yöntemlerle aydınlatılan bu ligantlar uygun rutenyum ve palladyum kompleksleri ile etkileştirilerek *N*-koordine Ru(II) ve Pd(II) kompleksleri hazırlandı.



R = $CH_2CH_2N(Pr^i)$, $CH_2CH_2N(C_5H_{10})$, $CH_2CH_2N(C_4H_8O)$, $C_6H_2CH_2(OCH_3)_{3-3,4,5}$, $CH_2(C_{10}H_7)Ph$ gibi

Rutenyum ve palladyumun azol komplekslerinin yapıları 1H -NMR ve ^{13}C -NMR spektroskopisi ve elementel analiz ile aydınlatıldı. Yapıları belirlenen palladyum komplekslerinin Suzuki ve Heck C-C bağ oluşum tepkimelerindeki katalitik özellikleri incelendi ve bu tepkimelerde azol komplekslerinin aktif katalizörler olduğu saptandı.

2. MATERYAL VE YÖNTEM

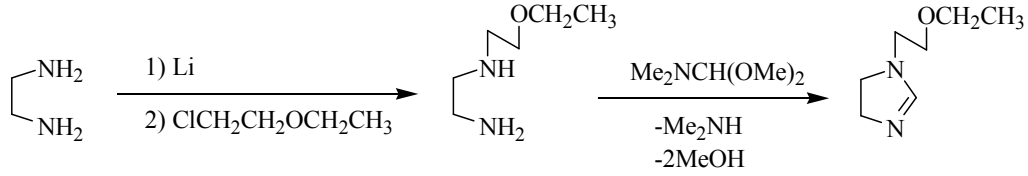
Sentezlenen bileşiklerin bazıları havanın nemine ve oksijene karşı hassas olmaları nedeniyle tüm deneyler inert atmosferde gerçekleştirildi. Bundan dolayı tepkimede kullanılan cam malzemeler kullanılmadan önce vakum altında ısıtılarak içerisindeki nem ve oksijen uzaklaştırılıp daha sonra argon gazı ile dolduruldu. Çözücüler ve reaktifler, kullanılmadan önce literatürde verilen yöntemler esas alınarak kurutulup inert ortamda saflaştırıldı [53].

Tepkimeler sırasında gerekli olan reaktiflerin bir kısmı laboratuvarımızda sentezlenirken, bir kısmı da ticari olarak satın alındı. Ticari olarak satın alınan reaktifler ve çözücüler: etilendiamin, 2-etoksietil klorür, 2-dietilaminoetil klorür, 2-kloroetilpiperidin, 2-kloroetilmorfolin, 2-diizopropilamino klorür, 3,4,5-trimetoksibenzil klorür, 1-klorometilnaftil, lityum, toluen, heksan, diklorometan, dietil eter Aldrich ve Merck firmalarından, $\text{RuCl}_3 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ Johnson-Matthey Co.Ltd.'den temin edilmiştir. $[\text{PdCl}_2(\text{CH}_3\text{CN})_2]$ ve $[\text{PdCl}_2(\text{PPhMe}_2)_2]$ bileşikleri ticari olarak satın alındı. $[\text{RuCl}_2(p\text{-MePhCH}(\text{Me})_2)_2]$ ve $[\text{RuCl}_2(\text{C}_6\text{Me}_6)_2]$ bileşikleri ise literatürde verilen yöntemlere göre sentezlendi [54].

Bütün bileşiklerin saflıkları spektroskopik yöntemler kullanılarak kontrol edildi. NMR spektrumları; Bruker Cryospec WM 200 MHz, Bruker AC 250 MHz NMR'si Rennes-Fransa ve VARIAN AS 400 MERKÜR 400 MHz NMR'sinde Ege Üniversitesi'nde alındı. Çözücü ve iç standart olarak CDCl_3 ve TMS kullanıldı. Elementel analizler Rennes Üniversitesi'nde yaptırıldı. Erime noktaları elektrotermal erime noktası tayin cihazıyla belirlendi. IR ölçümlerinde örnekler KBr ile hazırlanıp Pye Unicam spektrometresinde $400\text{-}4000\text{ cm}^{-1}$ aralığında alındı. Katalitik çalışmalarda oluşan ürünler Agilent 6890N gaz kromatografisiyle belirlendi.

1-Sübstitüeyimidazolin ve 1-sübstitüeybenzimidazollerin sentezi literatüre göre yapıldı [55-57]. *N*-alkilimidazolinlerin sentezi iki aşamada gerçekleştirildi. Önce etilendiamin lityumlanarak alkil grubu bağlandı. İkinci aşamada ise *N,N*-dimetilformamit dimetilasetal ile halka kapatıldı.

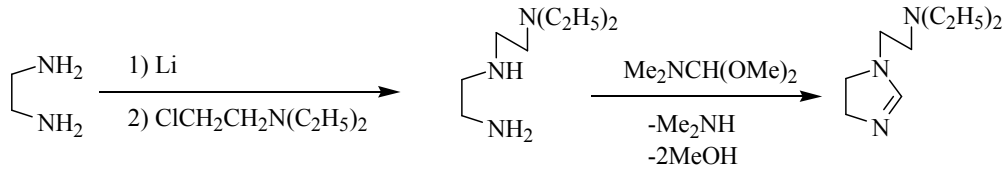
2.1 *N*-(2-etoksietil) imidazolin, 1a



Etilendiamin (45 g; 750 mmol) üzerine lityum (0,35 g; 50 mmol) eklendi ve şiddetli gaz çıkışı gözlemlendi. Kum banyosunda yaklaşık 110 °C de bir saat ısıtıldı. Çözelti soğutulduktan sonra 2-etoksietil klorür (5,2 g; 55 mmol) damlatma hunisi ile yavaşça ilave edildi. Oda sıcaklığında yarım saat karıştırıldıktan sonra üzerine toluen (30 mL) eklenerek üç saat kaynatıldı. Soğutulup süzöldükten sonra tüm çözücüler uzaklaştırılıp geride kalan madde vakumda damıtıldı.(55 °C / 0,01 mm Hg). Verim: 3,96 g; % 60

N-(2-etoksietil) etilendiamin (2,64 g; 20 mmol) ve *N,N*-dimetilformamitdimetil asetal (2,62 g; 22 mmol) karışımı su banyosu sıcaklığında iki saat, yağ banyosu sıcaklığında ise bir saat ısıtılarak MeOH ve HNMe₂ nin ortamdaki uzaklaşması sağlandı. Uçucular vakumda uzaklaştırılarak geride kalan yağimsi kısım vakumda damıtıldı, renksiz ürün elde edildi.(67 °C/ 0,01 mmHg). Verim: 2,52 g; % 89.

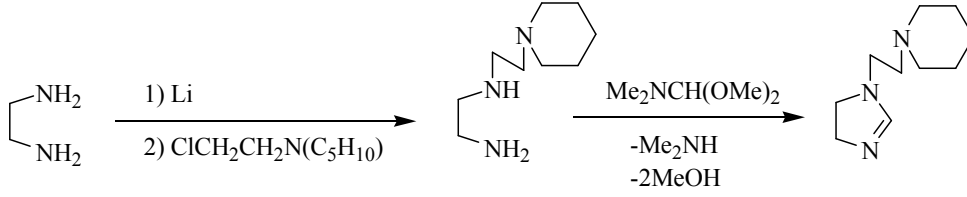
2.2 *N*-(2-dietilaminoetil)imidazolin, 1b



Etilendiamin (45 g; 750 mmol) içerisine lityum (0,35 g; 50 mmol) ilave edildi ve kum banyosunda yaklaşık 110⁰C de 1 saat ısıtıldı. Çözelti soğutulduktan sonra yavaşça 2-dietilaminoetil klorür (7,45 g; 55 mmol) ilave edildi. Üzerine toluen (30 mL) eklendikten sonra 3 saat kaynatıldı. Soğutulup, süzöldükten sonra çözücüler vakumda uzaklaştırıldı ve geride kalan madde vakumda damıtıldı. Verim:4,6 g; %58

N-(2-dietilaminoetil)etilendiamin (3,18 g; 20 mmol) ve *N,N*-dimetilformamit dimetilasetal (2,62 g; 22 mmol) karışımına 2.1'deki işlemler uygulanarak ürün elde edildi. Verim: 2,80 g; %83.

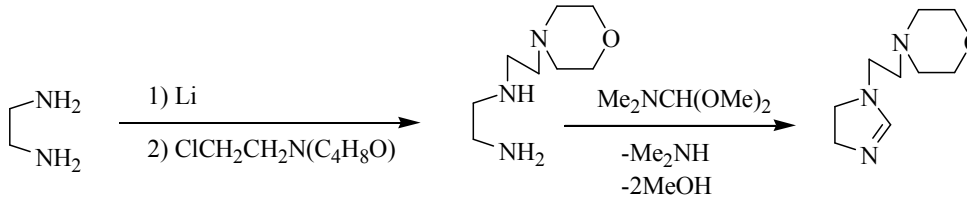
2.3 *N*-(2-piperidinoetil)imidazolin, 1c



Etilendiamine (45 g; 750 mmol) lityum (0,35 g; 50 mmol) eklenerek kum banyosunda 1 saat ısıtıldı. Çözelti soğutulup yavaşça 2-kloroetilpiperidin (8,1 g; 55 mmol) eklendi ve 3 saat kaynatıldı. Soğutulan çözelti süzüldü. Çözücüler vakumda uzaklaştırıldı. Geride kalan madde vakumla damıtıldı. Verim: 4,7 g; %55

N-(2-piperidinoetil)etilendiamin (3,42 g; 20 mmol) ve *N,N*-dimetilformamit dimetilasetal (2,62 g; 22 mmol) karışımına 2.1'deki işlemler uygulanarak ürün elde edildi. Verim: 3,44 g; %95.

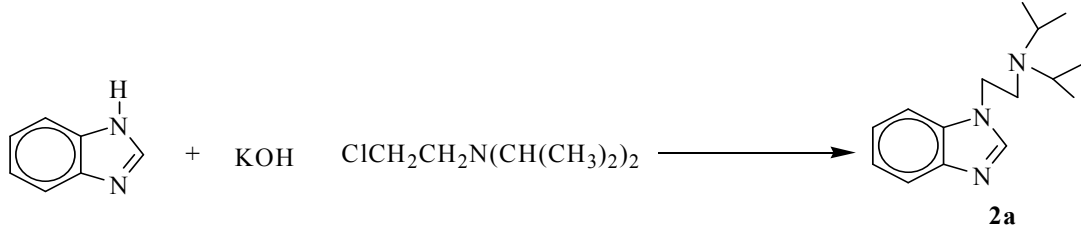
2.4 *N*-(2-morfolinoetil)imidazolin, 1d



Etilendiamin (45 g; 750 mmol) üzerine lityum (0,35 g; 50 mmol) eklendi. Kum banyosunda 1 saat ısıtıldıktan sonra soğutulan çözeltiliye 2-kloroetilmorfolin (8,2 g; 55 mmol) ilave edildi. Oda sıcaklığında yarım saat karıştırıldıktan sonra toluen (30 mL) eklenerek 3 saat kaynatıldı. Soğutulup, süzüldükten sonra çözücüler vakumda uzaklaştırıldı. Geride kalan ürün vakumda damıtıldı. Verim: 5,28 g; %61.

N-(2-morfolinoetil)etilendiamin (3,46 g; 20 mmol) ve *N,N*-dimetilformamit dimetilasetal (2,62 g; 22 mmol) karışımına 2.1'deki işlemler uygulanarak ürün elde edildi. Verim: 3,35 g; %91.

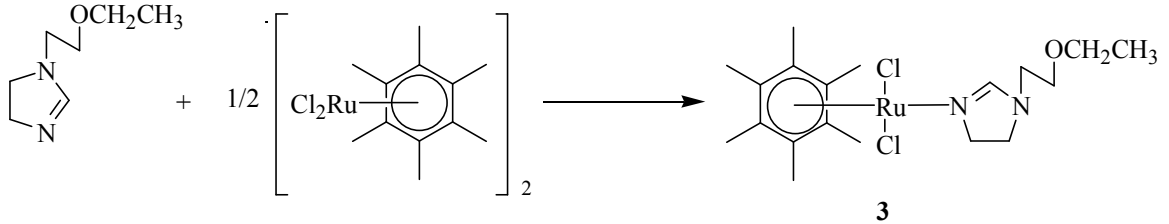
2.5 *N*-(2-diizopropilaminoetil)benzimidazol, **2a**



Benzimidazol (11,8 g; 100 mmol), KOH (5,6 g; 100 mmol) etanolde (50 mL) çözüldü ve 1 saat oda sıcaklığında karıştırıldı. Daha sonra 2-diizopropilaminoetil klorür (16,4 g; 110 mmol) eklendi. Çözelti iki saat refluks edildi ve oda sıcaklığında soğutuldu. Oluşan KCl süzüldükten sonra etanol damıtılarak uzaklaştırıldı ve ürün vakumda damıtıldı. Verim: 22 g; %90.

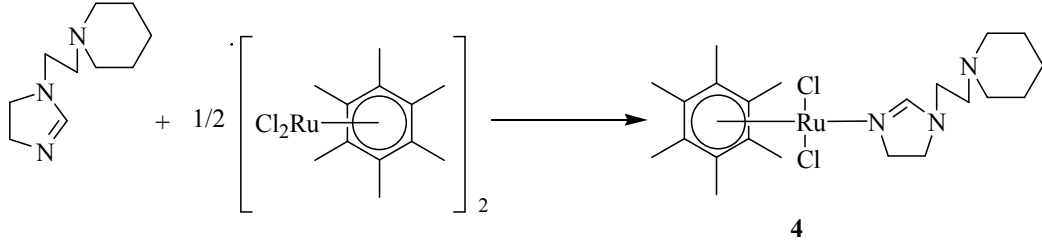
N-(2-piperidinoetil)benzimidazol, **2b**, *N*-(2-morfolinoetil)benzimidazol, **2c**, *N*-(3,4,5-trimetoksibenzil)benzimidazol, **2d** ve *N*-(1-naftalenometil)benzimidazol, **2e** deney 2.5'e göre hazırlandı.

2.6 *N*-(2-etoksietil)imidazolin'in [RuCl₂(HMB)]₂ ile etkileştirilmesi, **3**



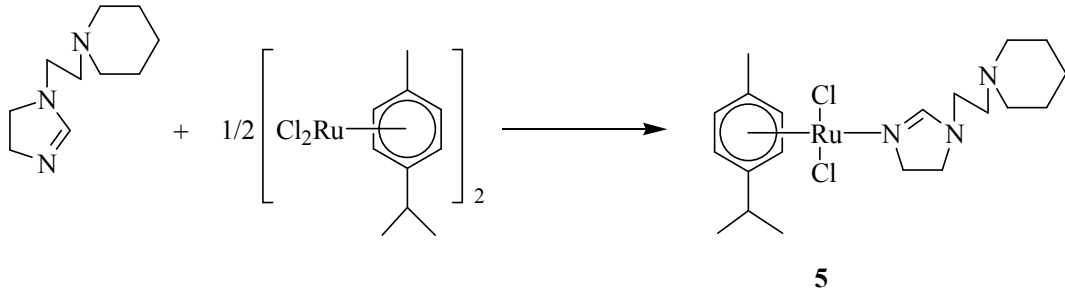
N-(2-etoksietil)imidazolin (0,16 g; 1,00 mmol)) kuru toluende (10 mL) çözüldü ve buna [RuCl₂(HMB)]₂ kompleksi (0,33 g; 0,5 mmol) ilave edildi. Toluene sıcaklığında 4 saat refluks edildi. Çözeltiyeye hekzan ilave edildi ve turuncu kristaller ayrıldı. Ham ürün süzülüp hekzanla yıkandı. Diklormetan/eter (1:3) ortamında kristallendirildi. Verim: 0,39 g; %82.

2.7 *N*-(2-piperidinoetil)imidazolin'in $[\text{RuCl}_2(\text{HMB})]_2$ ile etkileştirilmesi, 4



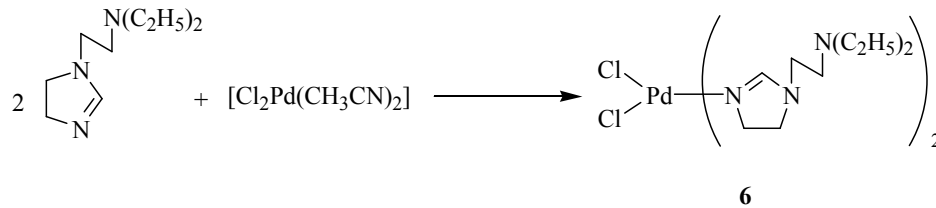
N-(2-piperidinoetil)imidazolin (0,20 g; 1,00 mmol) kuru toluende (10 mL) çözüldü ve buna $[\text{RuCl}_2(\text{HMB})]_2$ kompleksi (0,33 g; 0,5 mmol) ilave edildi. Toluen sıcaklığında 4 saat refluks edildi. Çözeltiye hekzan ilave edilip, süzülde. Turuncu renkteki ham ürün hekzanla yıkandı ve vakumda kurutuldu. Diklormetan/eter (1:4) ortamında kristallendirildi. Verim: 0,44 g; %85.

2.8 *N*-(2-piperidinoetil)imidazolin'in $[\text{RuCl}_2(p\text{-simen})]_2$ ile etkileştirilmesi, 5



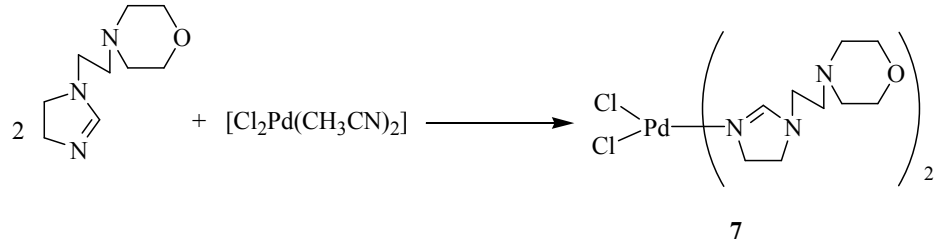
N-(2-piperidinoetil)imidazolin (0,20 g; 1,00 mmol) kuru toluende (10 mL) çözüldü ve buna $[\text{RuCl}_2(p\text{-simen})]_2$ kompleksi (0,31 g; 0,5 mmol) ilave edildi. Toluen sıcaklığında 4 saat refluks edildi. Koyu kırmızı çözeltiye hekzan ilave edildi ve bordo renkli kristaller ayrıldı. Ürün süzülüp hekzanla yıkandı ve vakumda kurutuldu. Ham ürün diklormetan/eter (1:5) karışımında kristallendirildi. Verim: 0,43 g; %89.

2.9 *N*-(2-dietilaminoetil)imidazolin'in $[\text{PdCl}_2(\text{CH}_3\text{CN})_2]$ ile etkileştirilmesi, 6



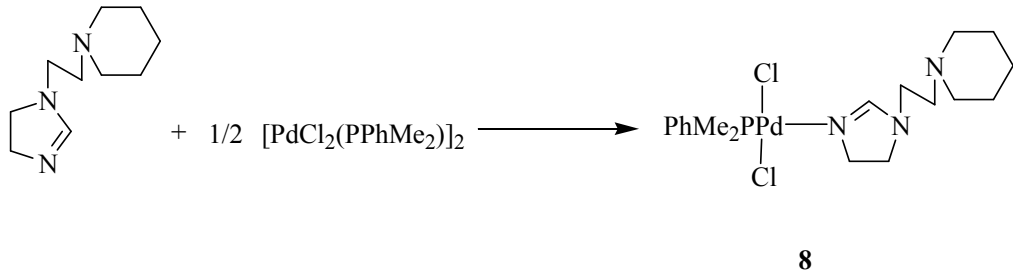
N-(2-dietilaminoetil)imidazolin (0,19 g; 1,00 mmol) kuru toluende (10 mL) çözüldü ve buna $[\text{PdCl}_2(\text{CH}_3\text{CN})_2]$ kompleksi (0,13 g; 0,5 mmol) ilave edildi. Toluen sıcaklığında 4 saat refluks edildi. Çözücü vakumlandı. Sarı renkteki ham ürün diklormetan/eter (1:4) ortamında kristallendirildi. Verim: 0,41 g; %79.

2.10 *N*-(2-morfolinoetil)imidazolin'in $[\text{PdCl}_2(\text{CH}_3\text{CN})_2]$ ile etkileştirilmesi, 7



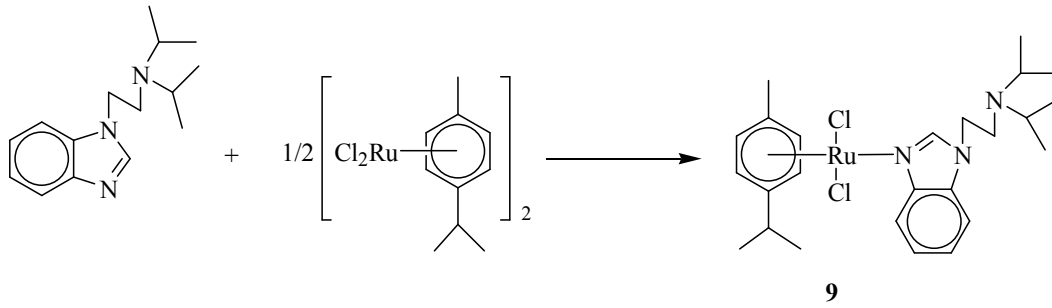
N-(2-morfolinoetil)imidazolin (0,20 g; 1,00 mmol) kuru toluende (10 mL) çözüldü ve buna $[\text{PdCl}_2(\text{CH}_3\text{CN})_2]$ kompleksi (0,13 g; 0,5 mmol) ilave edildi. Toluen sıcaklığında 4 saat refluks edildi. Karışım süzüldü. Koyu sarı renkteki ürün eterle yıkandı ve vakumda kurutuldu. Diklormetan/eter (1:2) ortamında kristallendirildi. Verim:0,48 g; %88.

2.11 *N*-(2-piperidinoetil)imidazolin'in $[\text{PdCl}_2(\text{PPhMe}_2)]_2$ ile etkileştirilmesi, 8



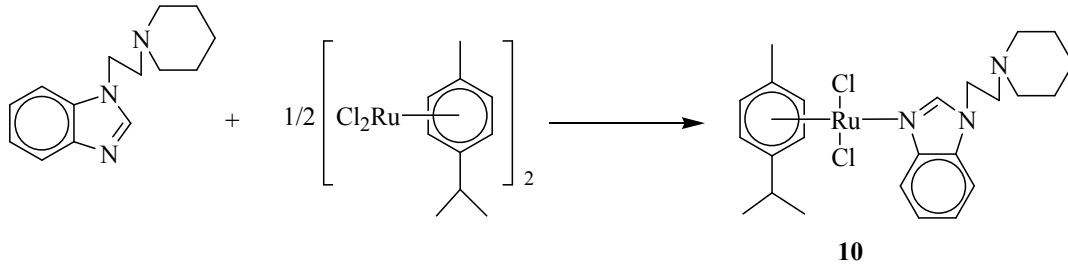
N-(2-piperidinoetil)imidazolin (0,20 g; 1,00 mmol) kuru toluende (10 mL) çözüldü ve buna $[\text{PdCl}_2(\text{PPhMe}_2)]_2$ kompleksi (0,32 g; 0,5 mmol) ilave edildi. Toluen sıcaklığında 4 saat refluks edildi. Çözücü vakumlandı. Sarı renkteki ham ürün diklormetan/eter (1:4) ortamında kristallendirildi. Verim: 0,42; %85.

2.12 *N*-(2-diizopropilaminoetil)benzimidazol'ün $[\text{RuCl}_2(p\text{-simen})]_2$ ile etkileştirilmesi, 9



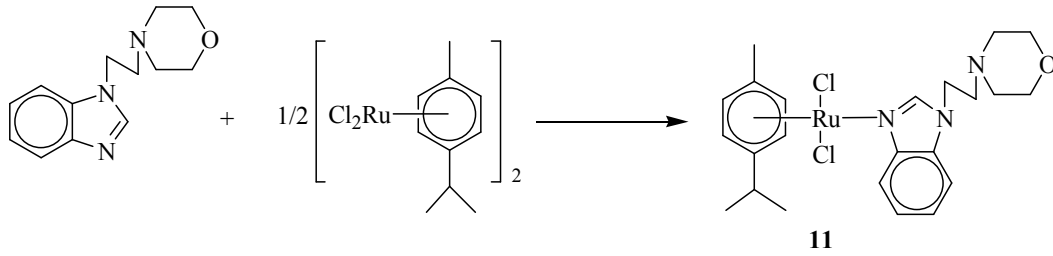
N-(2-diizopropilaminoetil)benzimidazol (0,27 g; 1,00 mmol) kuru toluende (10 mL) çözüldü ve buna $[\text{RuCl}_2(p\text{-simen})]_2$ kompleksi (0,31 g; 0,5 mmol) ilave edildi. Toluene sıcaklığında 4 saat refluks edildi. Karışım süzöldü. Turuncu renkteki ham ürün eterle yıkandı ve vakumda kurutuldu. Diklormetan/eter (1:4) ortamında kristallendirildi. Verim: 0,51 g; %92.

2.13 *N*-(2-piperidinoetil)benzimidazol'ün $[\text{RuCl}_2(p\text{-simen})]_2$ ile etkileştirilmesi, 10



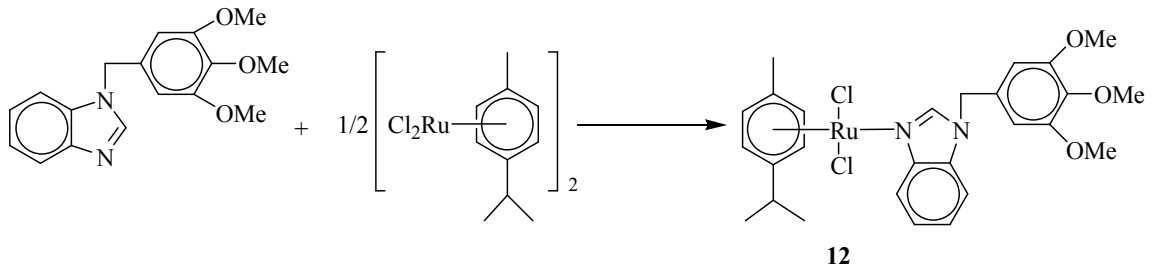
N-(2-piperidinoetil)benzimidazol (0,25 g; 1,00 mmol) kuru toluende (10 mL) çözüldü ve buna $[\text{RuCl}_2(p\text{-simen})]_2$ kompleksi (0,31 g; 0,5 mmol) ilave edildi. Toluene sıcaklığında 4 saat refluks edildi. Çözelti vakumlandı. Elde edilen turuncu renkteki ham ürün eterle yıkandı ve vakumda kurutuldu. Diklormetan/eter (1:2) ortamında kristallendirildi. Verim: 0.46 g; %86.

2.14 *N*-(2-morfolinoetil)benzimidazol'ün $[\text{RuCl}_2(p\text{-simen})]_2$ ile etkileştirilmesi, 11



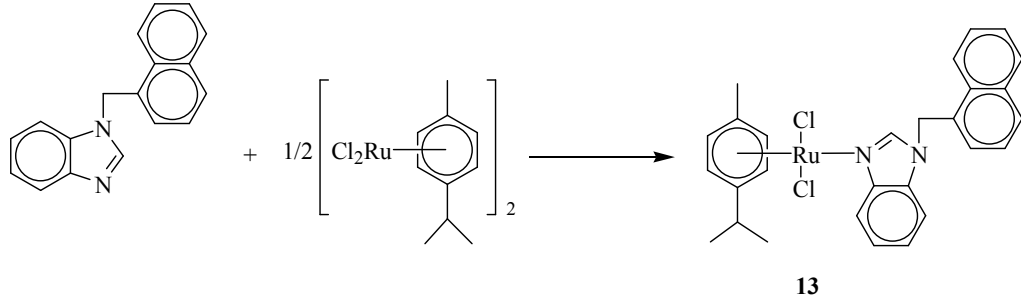
N-(2-morfolinoetil)benzimidazol (0,25 g; 1,00 mmol) kuru toluende (10 mL) çözüldü ve buna $[\text{RuCl}_2(p\text{-simen})]_2$ kompleksi (0,31 g; 0,5 mmol) ilave edildi. Toluene sıcaklığında 4 saat refluks edildi. Çözelti vakumlandı. Elde edilen turuncu renkteki ham ürün eterle yıkandı ve vakumda kurutuldu. Diklormetan/eter (1:3) ortamında kristallendirildi. Verim:0,43 g; %80.

2.15 *N*-(3,4,5-trimetoksibenzil)benzimidazol'ün $[\text{RuCl}_2(p\text{-simen})]_2$ ile etkileştirilmesi, 12



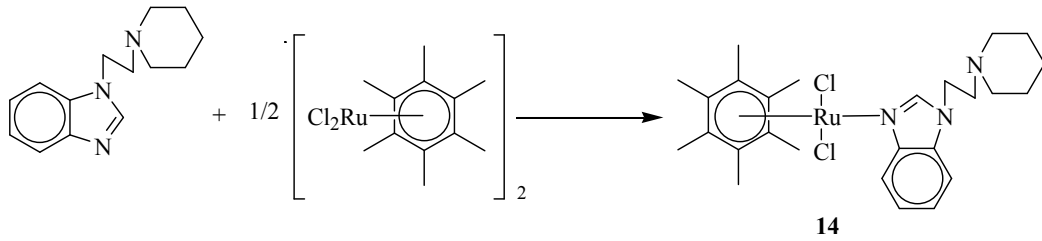
N-(3,4,5-trimetoksibenzil)benzimidazol (0,33 g; 1,00 mmol) kuru toluende (10 mL) çözüldü ve buna $[\text{RuCl}_2(p\text{-simen})]_2$ kompleksi (0,31 g; 0,5 mmol) ilave edildi. Toluene sıcaklığında 4 saat refluks edildi. Oluşan koyu turuncu renkli çözeltiliye hekzan ilave edildi ve koyu turuncu kristaller ayrıldı. Ürün süzülde ve hekzanda yıkayıp vakumda kurutuldu. Diklormetan/eter (1:3) ortamında kristallendirildi. Verim: 0,56 g; %92.

2.16 *N*-(1-naftalenometil)benzimidazol'ün [RuCl₂(*p*-simen)]₂ ile etkileştirilmesi, 13



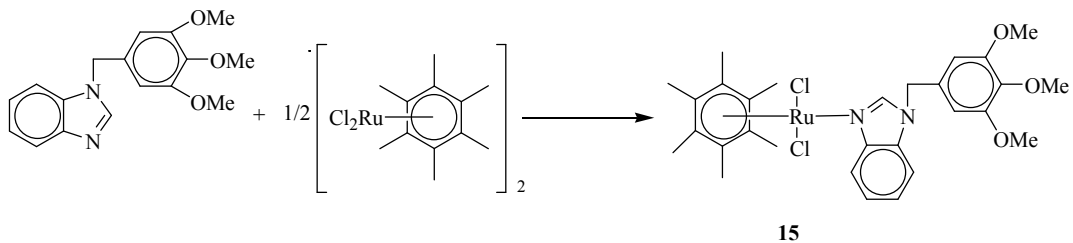
N-(1-naftalenometil)benzimidazol (0,28 g; 1,00 mmol) kuru toluende (10 mL) çözüldü ve buna [RuCl₂(*p*-simen)]₂ kompleksi (0,31 g; 0,5 mmol) ilave edildi. Toluene sıcaklığında 4 saat refluks edildi. Oluşan bordo renkli ürün süzülde, eterle yıkandı ve vakumda kurutuldu. Diklormetan/eter (1:4) ortamında kristallendirildi. Verim: 0,50 g; %89

2.17 *N*-(2-piperidinoetil)benzimidazol'ün [RuCl₂(HMB)]₂ ile etkileştirilmesi, 14



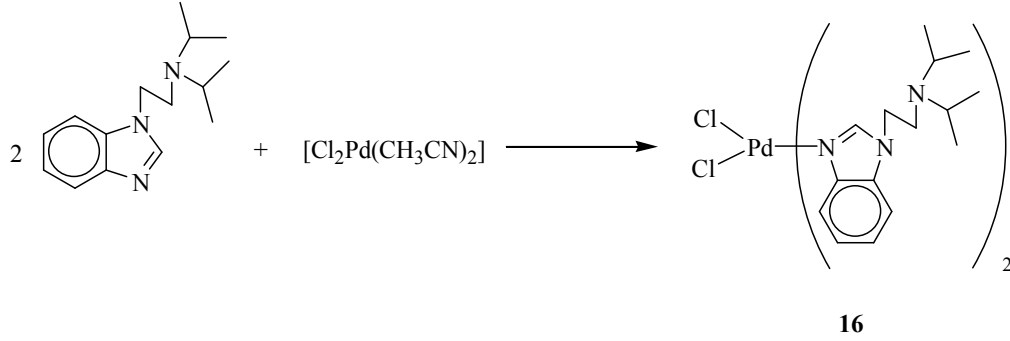
N-(2-piperidinoetil)benzimidazol (0,25 g; 1,00 mmol) kuru toluende (10 mL) çözüldü ve buna [RuCl₂(HMB)]₂ kompleksi (0,33 g; 0,5 mmol) ilave edildi. Toluene sıcaklığında 4 saat refluks edildi. Çözeltiyeye hekzan eklendi, süzülüp hekzanla yıkandı ve vakumda kurutuldu. Turuncu renkli ürün diklormetan/eter (1:2) ortamında kristallendirildi. Verim: 0,47 g; %83.

2.18 *N*-(3,4,5-trimetoksibenzil)benzimidazol'ün [RuCl₂(HMB)]₂ ile etkileştirilmesi, 15



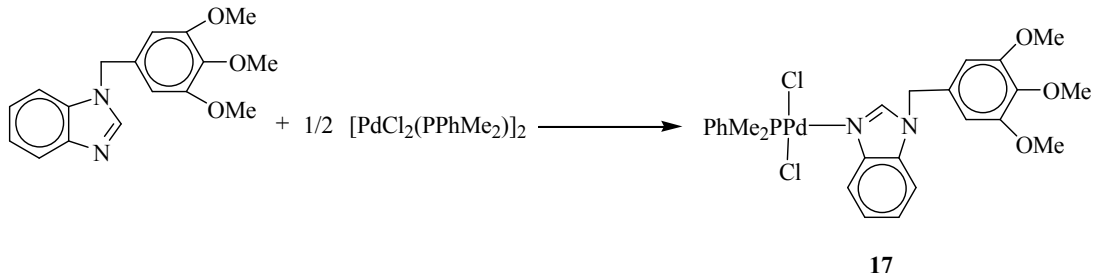
N-(3,4,5-trimetoksibenzil)benzimidazol (33 g; 1,00 mmol) kuru toluende (10 mL) çözüldü ve buna [RuCl₂(HMB)]₂ kompleksi (0,33 g; 0,5 mmol) ilave edildi. Toluene sıcaklığında 4 saat refluks edildi. Çözeltiye hekzan ilave edildi. Süzülüp hekzanla yıkandıktan sonra vakumda kurutuldu. Koyu turuncu renkli olan ham ürün diklormetan/eter (1:3) ortamında kristallendirildi. Verim: 0.56 g; %89

2.19 *N*-(2-diizopropilaminoetil)benzimidazol'ün [PdCl₂(CH₃CN)₂] ile etkileştirilmesi, 16



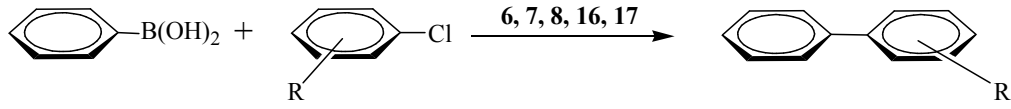
N-(2-diizopropilaminoetil)benzimidazol (0,27 g; 1,00 mmol) kuru toluende (10 mL) çözüldü ve buna [PdCl₂(CH₃CN)₂] kompleksi (0,13 g; 0,5 mmol) ilave edildi. Toluene sıcaklığında 4 saat refluks edildi. Çözücü vakumlandı. Sarı renkteki ham ürün eterle yıkandı ve diklormetan/eter (1:4) ortamında kristallendirildi. Verim: 0,63 g; %94.

2.20 *N*-(3,4,5-trimetoksibenzil)benzimidazol'ün [PdCl₂(PPhMe₂)₂] ile etkileştirilmesi, 17



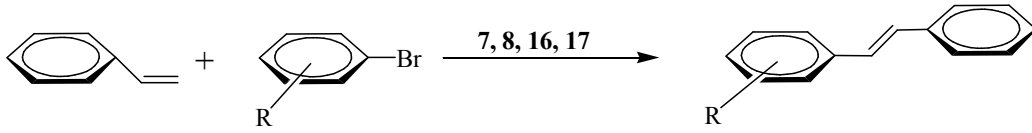
Kuru toluen (10 mL) içerisine *N*-(3,4,5-trimetoksibenzil)benzimidazol (0,33 g; 1,00 mmol) ve [PdCl₂(PPhMe₂)₂] kompleksi (0,32 g; 0,5 mmol) ilave edildi. Sarı renkteki çözeltiye hekzan ilave edildi. Süzülüp vakumda kurutulan sarı renkteki ham ürün diklormetan/eter (1:3) ortamında kristallendirildi. Verim: 0,53 g; %87.

2.21 Suzuki Eşleşme Tepkimesi



N-Koordine paladyum kompleksleri (% 1,5 mmol), aril klorür (1,0 mmol), fenilboronik asit (1,5 mmol), KOBU^t (1,5 mmol) ve DMF / H_2O (1:1) Schlenk tüpe argon gazı altında eklendi. Karışım yağ banyosunda 50 °C’ de 2 saat ısıtıldı. Deney sonunda karışım oda sıcaklığına soğutulularak etilasetat ile ekstrakte edildi. Çözelti deriştirilerek silikajel üzerinden flash kromatografisi ile saflaştırıldı ve ürün gaz kromatografisi ile saptandı.

2.22 Heck Eşleşme Tepkimesi

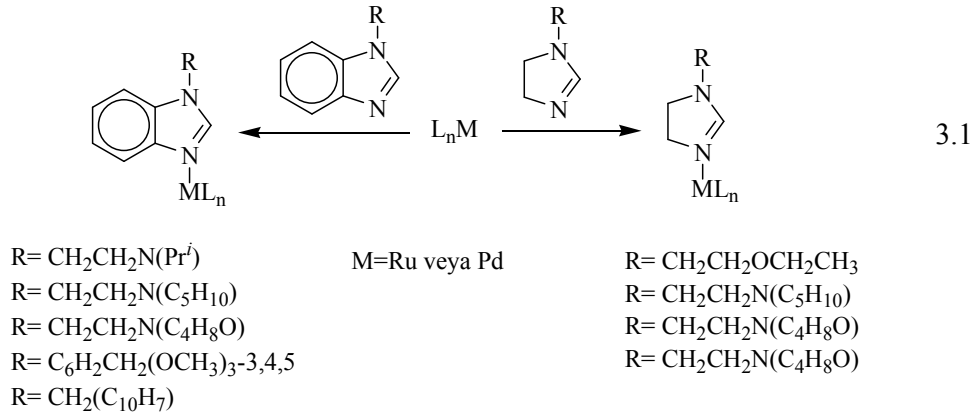


Argon atmosferinde Pd-azol kompleksi (% 1,5 mmol) , aril bromür (1,0 mmol), stiren (1,5 mol), KOBU^t (1,5 mmol) ve DMF / H_2O (1:1) tepkime kabına eklenerek karışım yağ banyosunda 50 °C’ de 5 saat ısıtıldı. Deney sonunda karışım oda sıcaklığına soğutulularak etilasetat ile ekstrakte edildi. Çözelti deriştirilerek silikajel üzerinden flash kromatografisi ile saflaştırıldı ve ürün gaz kromatografisi ile saptandı.

3. ARAŞTIRMA BULGULARI VE TARTIŞMA

Birinci bölümde belirtildiği gibi *N*-donör atomlu ligantlar içeren geçiş metal kompleksleri, birçok tepkimede katalizör olarak kullanılmalarının yanı sıra biyolojik aktiviteye de sahip bileşiklerdir. Bu özellikleri *N*-donör ligantlı yeni komplekslerin sentezi üzerindeki çalışmalar ilgi çekmektedir.

Bu amaçla 1-sübstitüyeimidazolin ve 1-sübstitüyebenzimidazol ligantları hazırlanıp uygun metal kompleksleri ile etkileştirilerek yeni kompleksler sentezlenmiştir (3.1).

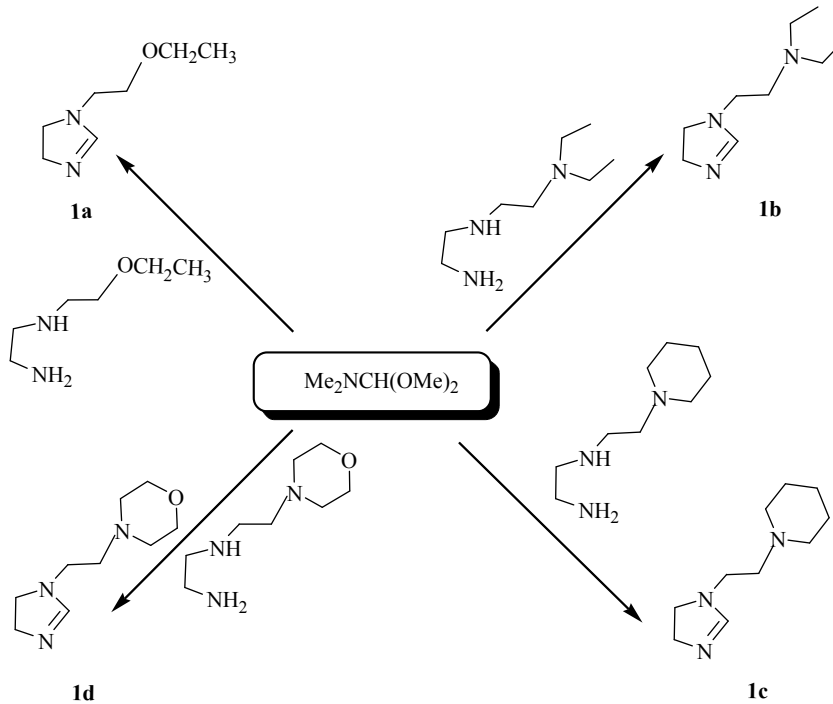


Bulunan sonuçlar, *N*-donör atomlu ligantların sentezi, komplekslerin sentezi ve karakterizasyonu ve bunlardan Pd komplekslerinin katalitik özelliklerinin incelenmesi başlıkları altında incelenecektir.

3.1 *N*-Donör Atomlu Ligantların Sentezi

3.1.1 1-Sübstitüyeimidazolinlerin Sentezi ve Karakterizasyonu

1-Sübstitüyeimidazolinlerin sentezi için etilendiamin; lityum ile etkileştirilip uygun alkil halojenür ile tepkime tamamlandıktan sonra oluşan ürün saflaştırılıp *N,N*-dimetilformamit dimetilasetal ile *N*-alkil imidazoline dönüştürüldü (Şema 3.1). Bileşiklerin karakterizasyonu ¹H NMR ve ¹³C NMR ile yapıldı.



Şema 3.1 1-Sübstitüyeimidazolinlerin Sentezi.

***N*-(2-etoksietil)imidazolin, 1a**

Verim: % 89. Element analizi: Bulunan: C: 56,24; H: 9,41; N: 21,83; Hesaplanan: C: 56,22; H: 9,43; N: 21,85. ^1H NMR (CDCl_3) δ : 1,18 (t, $J = 7,2$ Hz, 3H, $\text{CH}_2\text{CH}_2\text{OCH}_2\text{CH}_3$); 3,47 (m, 2H, $\text{CH}_2\text{CH}_2\text{OCH}_2\text{CH}_3$); 3,51 (m, 2H, $\text{CH}_2\text{CH}_2\text{OCH}_2\text{CH}_3$); 3,89 (t, $J = 9,6$ Hz, 2H, $\text{CH}_2\text{CH}_2\text{OCH}_2\text{CH}_3$), 3,24 and 3,27 (m, 4H, $\text{NCH}_2\text{CH}_2\text{N}$), 6,86 (s, 1H, 2-CH), ^{13}C NMR (CDCl_3) δ : 15,3; 49,3; 66,8 ($\text{CH}_2\text{CH}_2\text{OCH}_2\text{CH}_3$), 47,7; 49,3 ($\text{NCH}_2\text{CH}_2\text{N}$), 158,1 (2-CH).

***N*-(2-dietilaminoetil)imidazolin, 1b**

Verim: % 83. Element analizi: Bulunan: C: 63,89; H: 11,31; N: 24,82. Hesaplanan: C: 63,86; H: 11,31; N: 24,83. ^1H NMR (CDCl_3) δ : 0,97 (t, $J = 7,2$ Hz, 6H, $\text{CH}_2\text{CH}_2\text{N}(\text{CH}_2\text{CH}_3)_2$); 2,48 (kuart., $J = 7,2$ Hz, 4H, $\text{CH}_2\text{CH}_2\text{N}(\text{CH}_2\text{CH}_3)_2$); 3,12 (t, $J = 9,6$ Hz, 2H, $\text{CH}_2\text{CH}_2\text{N}(\text{CH}_2\text{CH}_3)_2$); 2,52 and 3,12 (t, $J = 9,6$ Hz, 4H, $\text{CH}_2\text{CH}_2\text{N}(\text{CH}_2\text{CH}_3)_2$); 3,19 and 3,75 (t, $J = 7,2$ Hz, 4H, $\text{NCH}_2\text{CH}_2\text{N}$); 6,79 (s, 1H, 2-

CH). ^{13}C NMR (CDCl_3) δ : 11,9; 46,2; 47,3; 48,8 ($\text{CH}_2\text{CH}_2\text{N}(\text{CH}_2\text{CH}_3)_2$); 51,7, 55 ($\text{NCH}_2\text{CH}_2\text{N}$); 157,9 (2-CH).

***N*-(2-piperidinoetil)imidazolin, 1c**

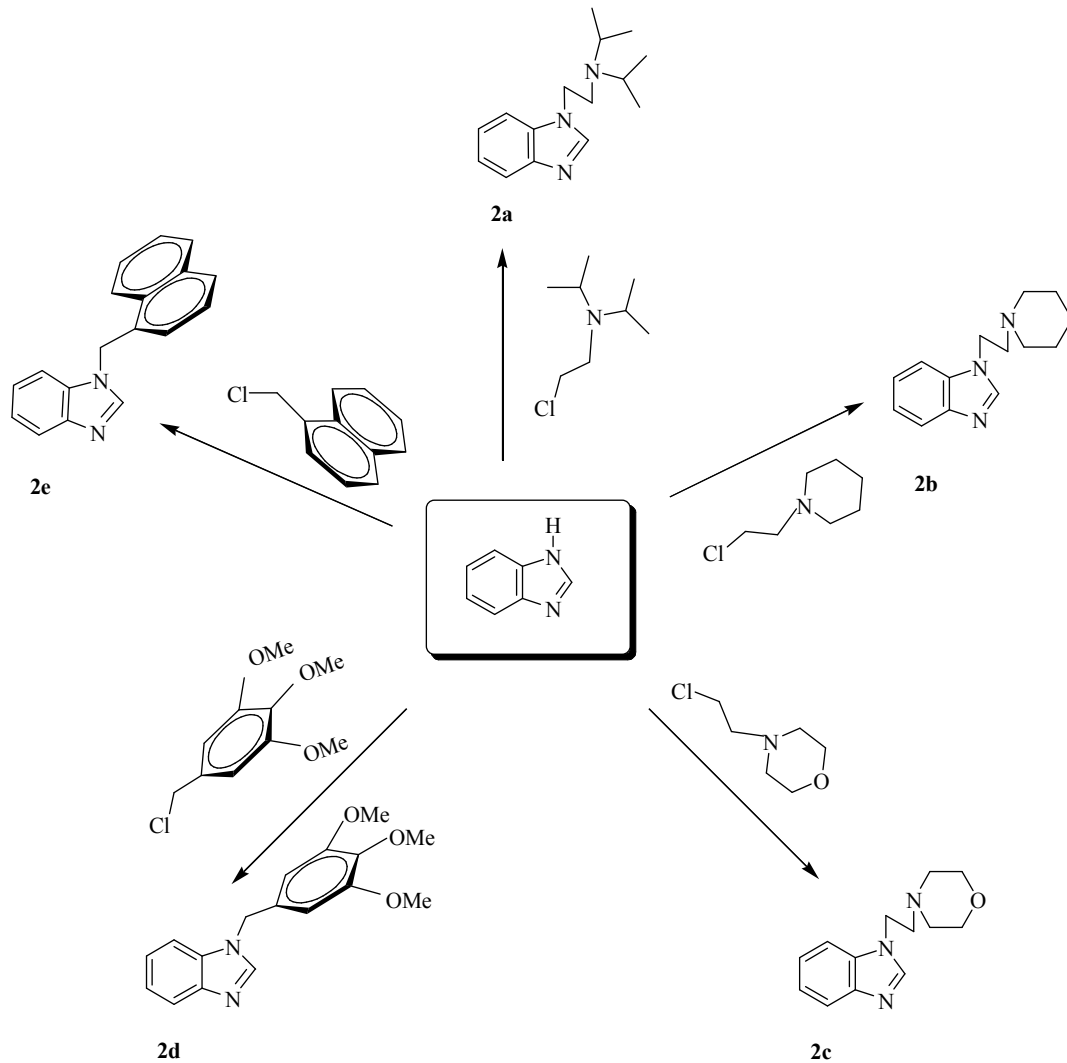
Verim: % 95. Element analizi: Bulunan: C: 66,27; H: 10,57; N: 23,18. Hesaplanan: C: 66,25; H: 10,56; N: 23,18, ^1H NMR (CDCl_3) δ : 1,44 (m, 2H, $\text{NCH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2$); 1,57 (m, 4H, $\text{NCH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2$); 2,41 (m, 4H, $\text{NCH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2$); 2,48 ve 3,22 (t, $J= 5,6$ Hz, 4H, $\text{NCH}_2\text{CH}_2\text{N}$); 3,26 ve 3,79 (t, $J= 9,6$ Hz, 4H, $\text{NCH}_2\text{CH}_2\text{NCH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2$); 6,91 (s, 1H, 2-CH). ^{13}C NMR (CDCl_3) δ : 24,5, 26,2, 45,5 ($\text{NCH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2$), 49,1; 55 ($\text{NCH}_2\text{CH}_2\text{NCH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2$); 55,2; 57,8 ($\text{NCH}_2\text{CH}_2\text{N}$); 158 (2-CH).

***N*-(2-morfolinoetil)imidazolin, 1d**

Verim: % 91. Element analizi: Bulunan: C: 58,95; H: 9,34; N: 22,95. Hesaplanan: C: 58,98; H: 9,35; N: 22,93. ^1H NMR (CDCl_3) δ : 2,47 ve 2,50 (m, 4H, $\text{NCH}_2\text{CH}_2\text{N}$); 3,21 ve 3,69 (m, 4H, $\text{NCH}_2\text{CH}_2\text{N}(\text{CH}_2\text{CH}_2)_2\text{O}$); 3,21 (m, 4H, $\text{N}(\text{CH}_2\text{CH}_2)_2\text{O}$); 3,78 (t, $J= 8$ Hz, 4H, $\text{N}(\text{CH}_2\text{CH}_2)_2\text{O}$); 6,85 (s, 1H, 2-CH). ^{13}C NMR (CDCl_3) δ : 45,1; 45,2 ($\text{NCH}_2\text{CH}_2\text{N}(\text{CH}_2\text{CH}_2)_2\text{O}$); 54,0; 57,5 ($\text{NCH}_2\text{CH}_2\text{N}$); 55,1; 67,1 ($\text{N}(\text{CH}_2\text{CH}_2)_2\text{O}$); 157,9 (2-CH).

3.1.2 1-Sübstitübenzimidazolinlerin Sentezi ve Karakterizasyonu

1-Sübstitübenzimidazolinlerin sentezi için benzimidazol; etanolde KOH ile etkileştirilip uygun alkil halojenür ile tepkime tamamlandıktan sonra oluşan ürün saflaştırıldı (Şema 3.2). Bileşiklerin karakterizasyonu ^1H NMR ve ^{13}C NMR ile yapıldı.



Şema 3.2 1-Sübstitüye benzimidazolinlerin Sentezi.

N-(2-diizopropilaminoetil)benzimidazol, 2a

Verim: %90, e.n: 81-82 °C, Element analizi: Bulunan: C: 73,47; H: 9,45; N: 17,13
 Hesaplanan: C: 73,43; H: 9,45; N: 17,13. ¹H NMR (CDCl₃) δ: 0,95 (t, *J*= 7.2 Hz, 6H, CH₂CH₂N(CH₂CH₃)₂); 2,54 (quar., *J*= 7.2 Hz, 4H, CH₂CH₂N(CH₂CH₃)₂); 2,82 (t, *J*= 6.8 Hz, 2H, CH₂CH₂N(CH₂CH₃)₂); 4,21 (t, *J*= 6.8 Hz, 2H, CH₂CH₂N(CH₂CH₃)₂); 7,24-7,80 (m, 4H, Ar-*H*); 7,98 (s, 1H, 2-*CH*). ¹³C NMR (CDCl₃) δ: 12,2; 44,3; 47,7; 52,8 (CH₂CH₂N(CH₂CH₃)₂); 109,7, 120,4; 122,2; 122,9; 133,9; 141,3 (Ar-*C*); 143,8 (2-*CH*).

***N*-(2-piperidinoetil)benzimidazol, 2b**

Verim: 86 %, Element analizi: Bulunan: C: 73,39; H: 8,39; N: 18,40. Hesaplanan: C: 73,33; H: 8,35; N: 18,32 ¹H NMR (CDCl₃) δ: 1,43 (m, 2H, NCH₂CH₂CH₂CH₂CH₂); 1,56 (m, 4H, NCH₂CH₂CH₂CH₂CH₂); 2,43 (m, 4H, NCH₂CH₂CH₂CH₂CH₂); 2,71 ve 4,22 (t, *J*= 6,8 Hz, 4H, NCH₂CH₂N); 7,23-7,79 (m, 4H, Ar-H); 7,99 (s, 1H, 2-CH). ¹³C NMR (CDCl₃) δ: 24,4; 26,2; 43 (NCH₂CH₂CH₂CH₂CH₂); 55; 58,3 (NCH₂CH₂N), 109,7; 120,5; 122,2; 122,9, 134 (Ar-C); 143,7 (2-CH).

***N*-(2-morfolinoetil)benzimidazol, 2c**

Verim: 82 %, k.n: 67-68 °C. Element analizi: Bulunan: C: 67,49; H: 7,40; N: 18,20; Hesaplanan: C: 67,51; H: 7,41; N: 18,17. ¹H NMR (δ, CDCl₃): 2,57 ve 2,64 [t, *J*= 7.2 Hz, 4H, NCH₂H₂N]; 3,57 [t, *J*= 6.4 Hz, 4H, N(CH₂CH₂)₂O]; 4,13 [t, *J*= 6.4 Hz, 4H, N(CH₂CH₂)₂O]; 7,15-7,71 [m, 4H, Ar-H]; 7,93 [s, 1H, 2-CH]. ¹³C {H}NMR (δ, CDCl₃): 42,6; 53.9 [NCH₂CH₂N]; 57,8; 67.1[(N(CH₂CH₂)₂O)]; 109,8; 120,3; 122,1; 122,7; 134,2 [Ar-C]; 143,8 [2-CH].

***N*-(3,4,5-trimetoksibenzil)benzimidazol, 2d**

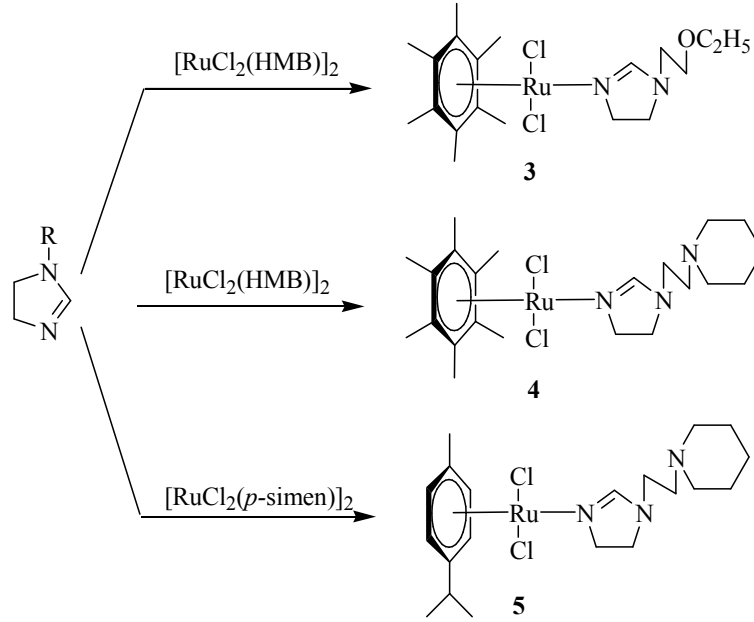
Verim: 93 %, e.n.: 135-136 °C. Element analizi: Bulunan: C: 68,44; H: 6,08; N: 9,39. Hesaplanan: C: 68,43; H: 6,09; N: 9,39. ¹H NMR (δ, CDCl₃): 3,73 ve 3,80 [s, 9H, 3,4,5-CH₂C₆H₂(OCH₃)₃]; 5,24 [s, 2H, 3,4,5-CH₂C₆H₂(OCH₃)₃]; 6,37 [s, 2H, 3,4,5-CH₂C₆H₂(OCH₃)₃]; 7,24-7,82 [m, 4H, Ar-H]; 7,93 [s, 1H, 2-CH]. ¹³C {H} NMR (δ, CDCl₃): 49,3 ve 56,4 [3,4,5-CH₂C₆H₂(OCH₃)₃]; 61,1 [3,4,5-CH₂C₆H₂(CH₃)₃]; 104,6; 110,2; 120,6; 122,6; 123,3; 131,2; 134,2; 134,3; 138,2; 144,1 [Ar-C]; 153,9 [2-CH].

***N*-(1-naftalenometil)benzimidazol, 2e**

Verim: 64 %, e.n: 92-93 °C. Element analizi: Bulunan: C: 83,66; H: 5,49; N: 10,88 Hesaplanan: C: 83,69; H: 5,46; N: 10,84. ¹H NMR (CDCl₃) δ: 5,69 (s, 2H, CH₂); 7,03-7,92 (m, 11H, Ar-H); 7,83 (s, 1H, 2-CH). ¹³C NMR (CDCl₃) δ: 46,8 (CH₂); 110,2; 120,7; 122,6; 123,2; 125,7; 125,9; 126,5; 127,3; 129,4; 130,7; 131; 134; 134,4 (Ar-C); 144,2 (2-CH).

3.2 1-Sübstitüyeimidazolinlerin Ru(II) Komplekslerinin Sentezi

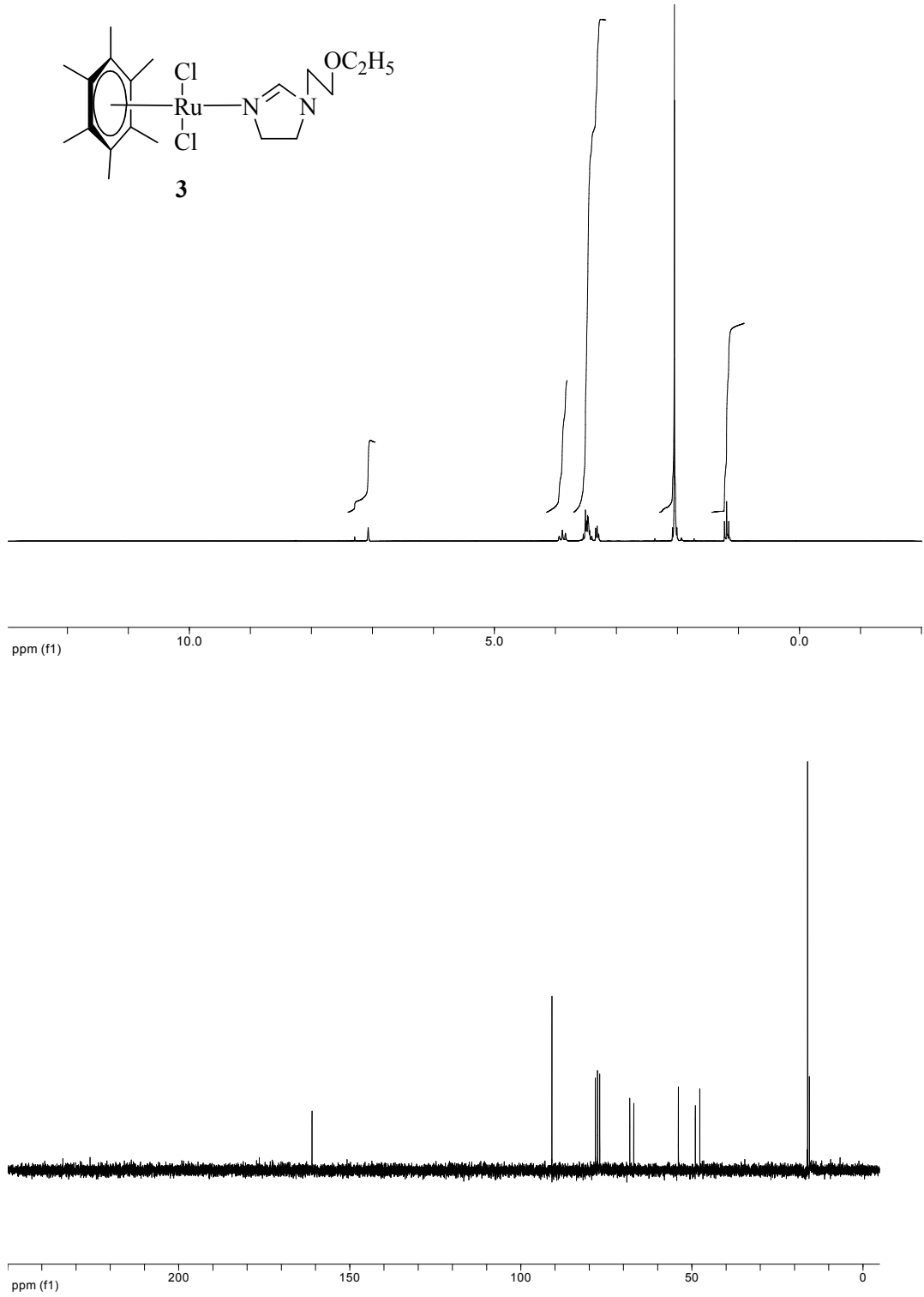
1-Substitüyeimidazolinlerin, $[\text{RuCl}_2(\text{HMB})]_2$ veya $[\text{RuCl}_2(p\text{-simen})]_2$ bileşikleri ile toulen içinde ısıtılmasıyla **3**, **4** ve **5**, kompleksleri elde edildi (Şema 3.3). Sentezlenen bu komplekslere ait fiziksel veriler çizelge 3.1’de verilmiştir.



Şema 3.3 1-Sübstitüyeimidazolinlerin Ru(II) komplekslerinin sentezi

3 Bileşiğinin ¹H NMR spektrumunda imidazolinin 2 konumundaki CH hidrojeni $\delta = 7,07$ ppm de singlet; NCH₂CH₂N hidrojenleri ise $\delta = 3,47$ ve $3,49$ ppm’de multipler olarak sinyal vermektedir. CH₂CH₂OCH₂CH₃ hidrojenleri $\delta = 1,19$ ppm de triplet (*J* 14 Hz); C₆(CH₃)₆ hidrojenleri $\delta = 2,05$ ppm’de singlet; CH₂CH₂OCH₂CH₃ hidrojenleri $\delta = 3,46$ ve $\delta = 3,83$ ppm’de triplet (*J* 20 Hz); CH₂CH₂OCH₂CH₃ hidrojenleri $\delta = 3,51$ ppm’de multipler olarak gelmektedir.

3 Bileşiğinin ¹³C NMR spektrumunda imidazolinin 2 konumundaki asidik hidrojenin bağlı olduğu karbon $\delta = 161$ ppm’de; NCH₂CH₂N karbonları $\delta = 48,9$ ve $\delta = 53,9$ ppm’de sinyal verir. CH₂CH₂OCH₂CH₃ karbonu $\delta = 15,3$ ppm’de; CH₂CH₂OCH₂CH₃ karbonu $\delta = 47,7$ ppm’de; CH₂CH₂OCH₂CH₃ $\delta = 66,9$ ppm’de; CH₂CH₂OCH₂CH₃ karbonu $\delta = 68,1$ ppm’de gelmektedir. C₆(CH₃)₆ karbonları $\delta = 16,1$ ppm’de gelirken aromatik C₆(CH₃)₆ karbonları $\delta = 90,9$ ppm’de gözlenmektedir (Şekil 3.1)



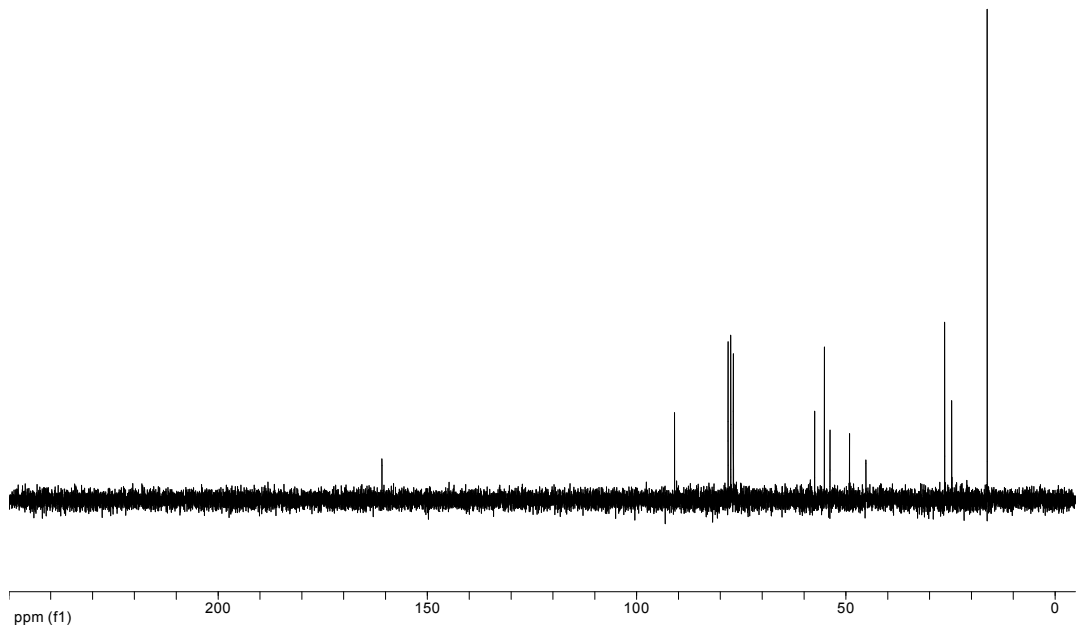
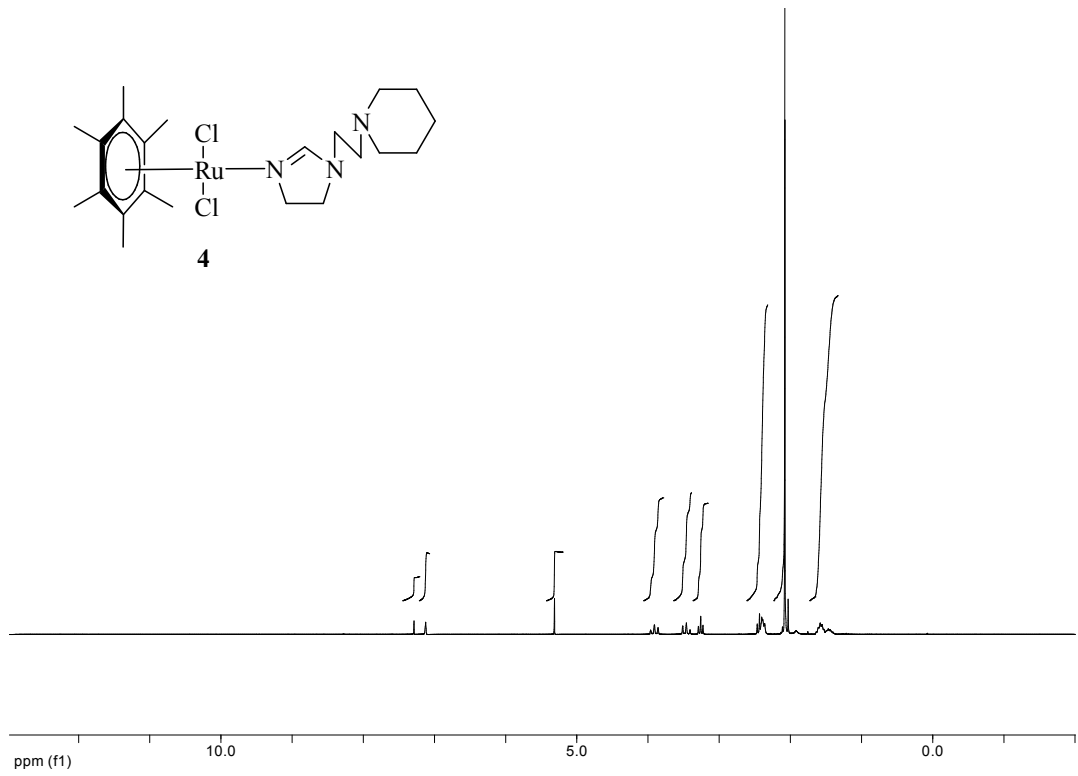
Şekil 3.1 **3** bileşiğinin ^1H NMR ve ^{13}C NMR spektrumları

4 Bileşiğinin ^1H NMR spektrumunda imidazolinin 2 konumundaki **CH** hidrojeni $\delta = 7,12$ ppm de singlet; imidazolin halka $\text{NCH}_2\text{CH}_2\text{N}$ hidrojenleri ise $\delta = 3,46$ ve $\delta = 3,91$ ppm'de tiplet (J 20,8 Hz) olarak sinyal vermektedir. Piperidin halkasına ait $\text{NCH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2$ hidrojenleri $\delta = 1,47$; 1,58 ve 2,36 ppm'de multipler olarak gelirken, $\text{NCH}_2\text{CH}_2\text{N}$ hidrojenleri $\delta = 2,43$ ve $\delta = 3,49$ ppm'de tiplet (J 12,8 Hz) ve $\text{C}_6(\text{CH}_3)_6$ hidrojenleri ise $\delta = 2,36$ ppm'de singlet olarak gözlenmektedir.

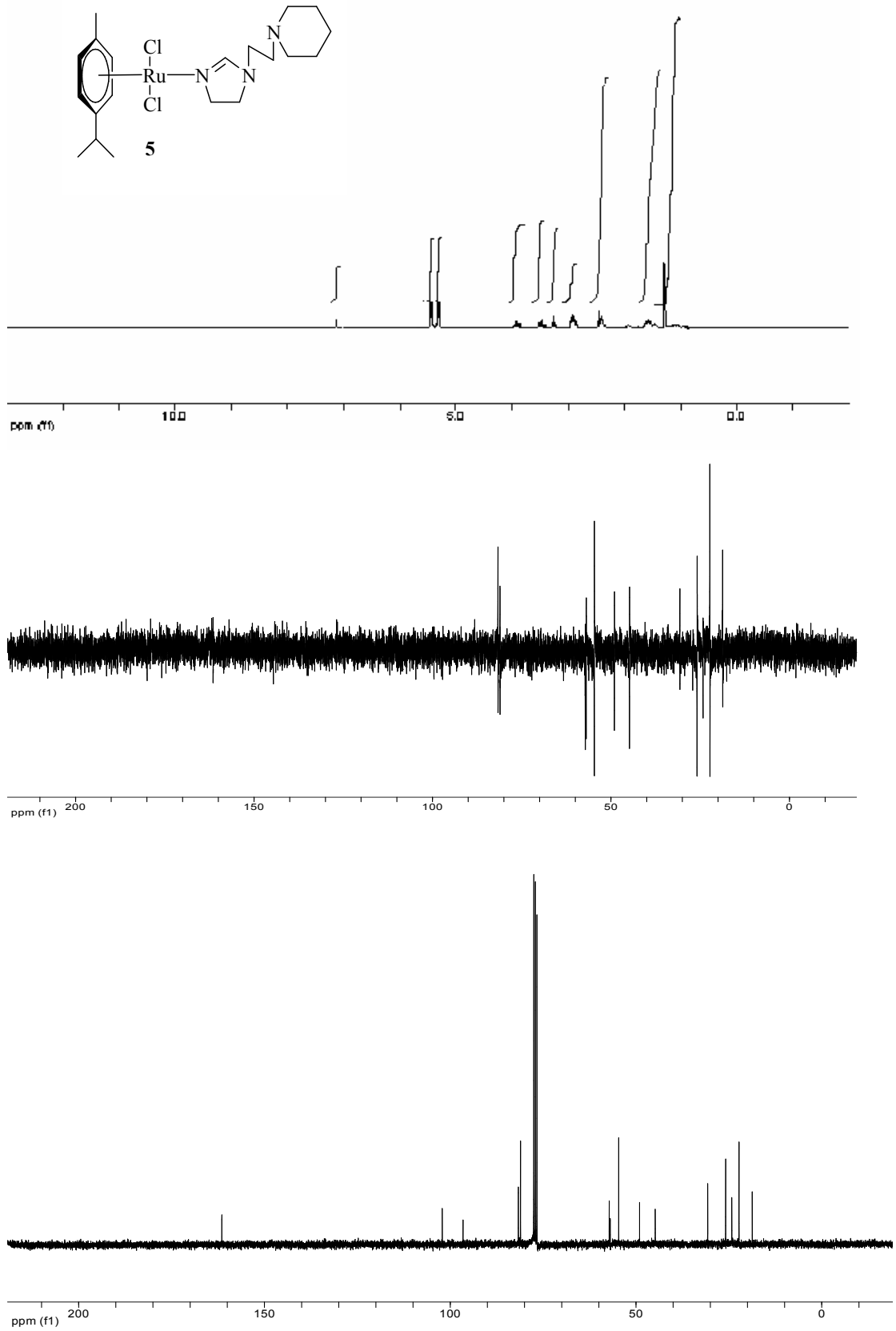
4 Bileşiğinin ^{13}C NMR spektrumunda imidazolinin 2 konumundaki asidik hidrojenin bağlı olduğu karbon $\delta = 160,8$ ppm'de; imidazolin halka $\text{NCH}_2\text{CH}_2\text{N}$ karbonları $\delta=49,1$ ve $\delta=53,8$ ppm'de sinyal vermektedir. $\text{NCH}_2\text{CH}_2\text{N}$ karbonları $\delta = 55,1$ ve $57,4$ ppm'de; piperidin $\text{NCH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2$ halka karbonları sırasıyla $\delta = 24,7$; 26,4 ve 45,2 ppm'de gelmektedir. $(\text{CH}_3)_6$ karbonları $\delta=16,2$ ppm'de gelirken aromatik $\text{C}_6(\text{CH}_3)_6$ karbonları $\delta=90,9$ ppm'de gözlenmektedir (Şekil 3.2)

5 Bileşiğinin ^1H NMR spektrumunda imidazolinin 2 konumundaki **CH** hidrojeni $\delta = 7,11$ ppm de singlet; imidazolin halka $\text{NCH}_2\text{CH}_2\text{N}$ hidrojenleri ise $\delta = 3,47$ ve $\delta = 3,90$ ppm'de tiplet (J 14 Hz) olarak sinyal verir. Piperidin halkasına ait $\text{NCH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2$ hidrojenleri $\delta = 1,48$; 1,59 ve 2,40 ppm'de multipler olarak gelirken, $\text{NCH}_2\text{CH}_2\text{N}$ hidrojenleri $\delta = 2,42$ ve $\delta = 3,25$ ppm'de tiplet (J 12 Hz) şeklinde gözlenmektedir. Rutenyum bağlı *p*-simen grubuna ait $(\text{CH}_3)_2\text{CHC}_6\text{H}_4\text{CH}_3$ -*p* hidrojenleri $\delta = 1,25$ ppm'de dublet (J 13,6); $(\text{CH}_3)_2\text{CHC}_6\text{H}_4\text{CH}_3$ -*p* hidrojenleri $\delta = 2,10$ ppm'de singlet; $(\text{CH}_3)_2\text{CHC}_6\text{H}_4\text{CH}_3$ -*p* hidrojeni $\delta = 2,88$ ppm'de heptet (J 13,6 Hz) ve aromatik halka $(\text{CH}_3)_2\text{CHC}_6\text{H}_4\text{CH}_3$ -*p* hidrojenleri $\delta = 5,41$ ve $5,57$ ppm'de dublet (J 11,6 Hz) olarak pik verdi.

5 Bileşiğinin ^{13}C NMR spektrumunda imidazolinin 2 konumundaki asidik hidrojenin bağlı olduğu karbon $\delta = 161,4$ ppm'de; imidazolin halka $\text{NCH}_2\text{CH}_2\text{N}$ karbonları $\delta = 49,0$ ve $\delta = 54,6$ ppm'de sinyal verir. $\text{NCH}_2\text{CH}_2\text{N}$ karbonları $\delta = 56,9$ ve $57,2$ ppm'de; piperidin $\text{NCH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2$ halka karbonları sırasıyla $\delta = 24,2$; 25,9 ve 44,8 ppm'de gelmektedir. *p*-simen grubuna ait $(\text{CH}_3)_2\text{CHC}_6\text{H}_4\text{CH}_3$ -*p* karbonu $\delta = 22,3$ ppm'de; $(\text{CH}_3)_2\text{CHC}_6\text{H}_4\text{CH}_3$ -*p* karbonu $\delta = 18,7$ ppm'de; $(\text{CH}_3)_2\text{CHC}_6\text{H}_4\text{CH}_3$ -*p* karbonu $\delta = 30,7$ ppm'de ve aromatik halka $(\text{CH}_3)_2\text{CHC}_6\text{H}_4\text{CH}_3$ -*p* karbonları $\delta = 81,1$; 81,6; 96,5 ve 102,1 ppm'de gözlenmektedir (Şekil 3.3). **3**, **4** ve **5** kompleksleri için elde edilen verilerin literatürle uyum içerisinde olduğu görülmektedir [33, 41, 56].



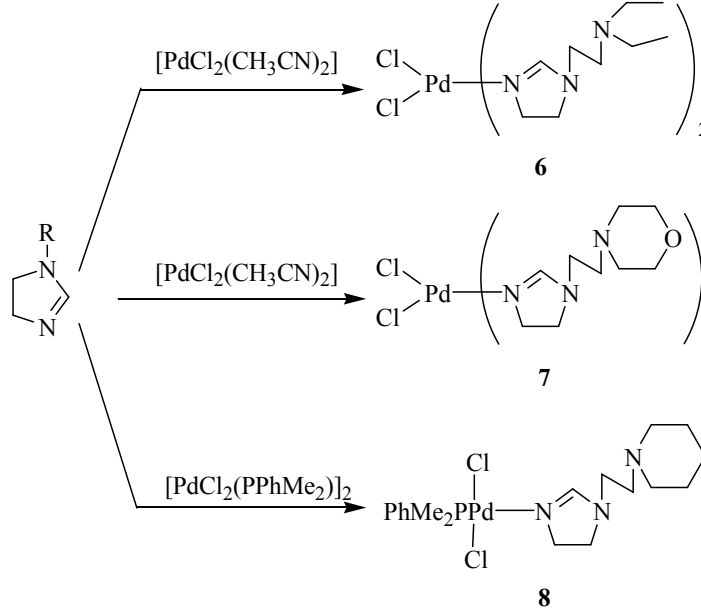
Şekil 3.2 4 bileşiğinin ^1H NMR ve ^{13}C NMR spektrumları



Şekil 3.3 **5** bileşiğinin ^1H NMR ve ^{13}C NMR spektrumları

3.3 1-Sübstitüyeimidazolinlerin Pd(II) Komplekslerinin Sentezi

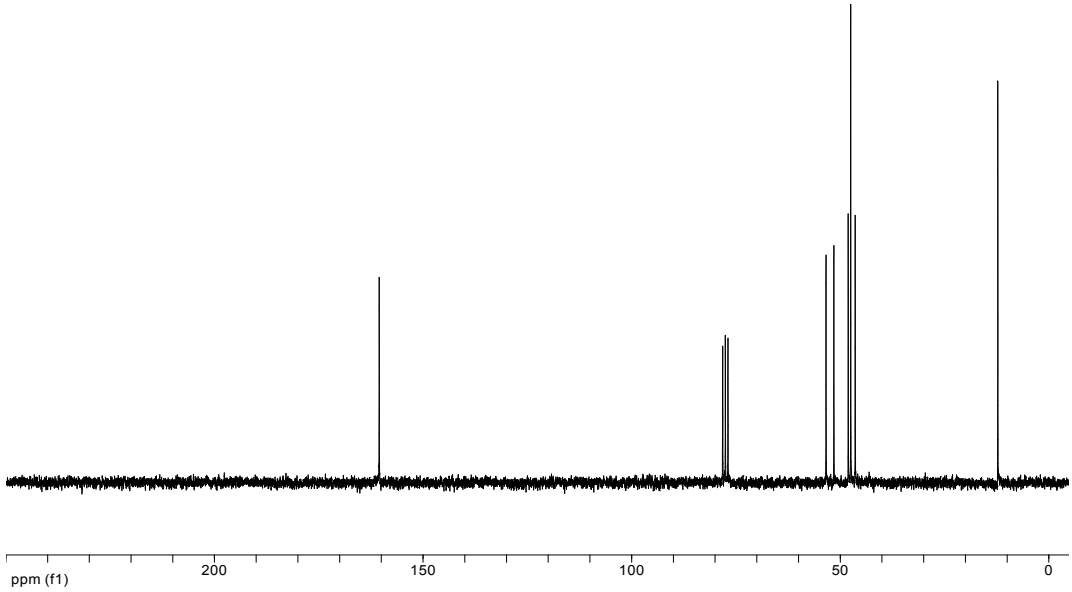
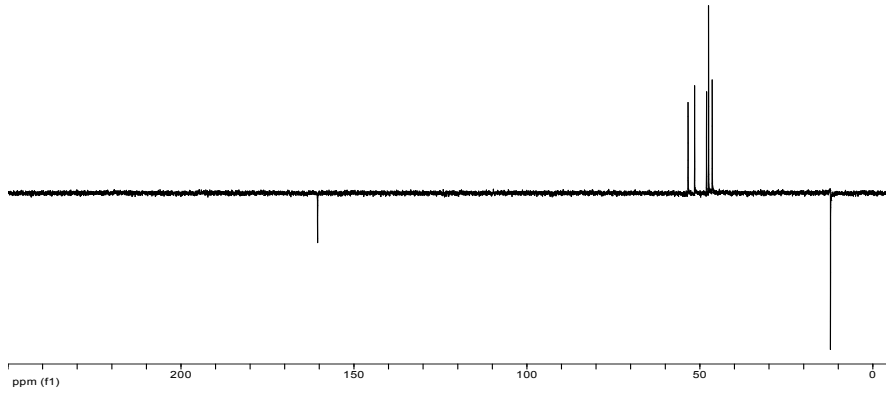
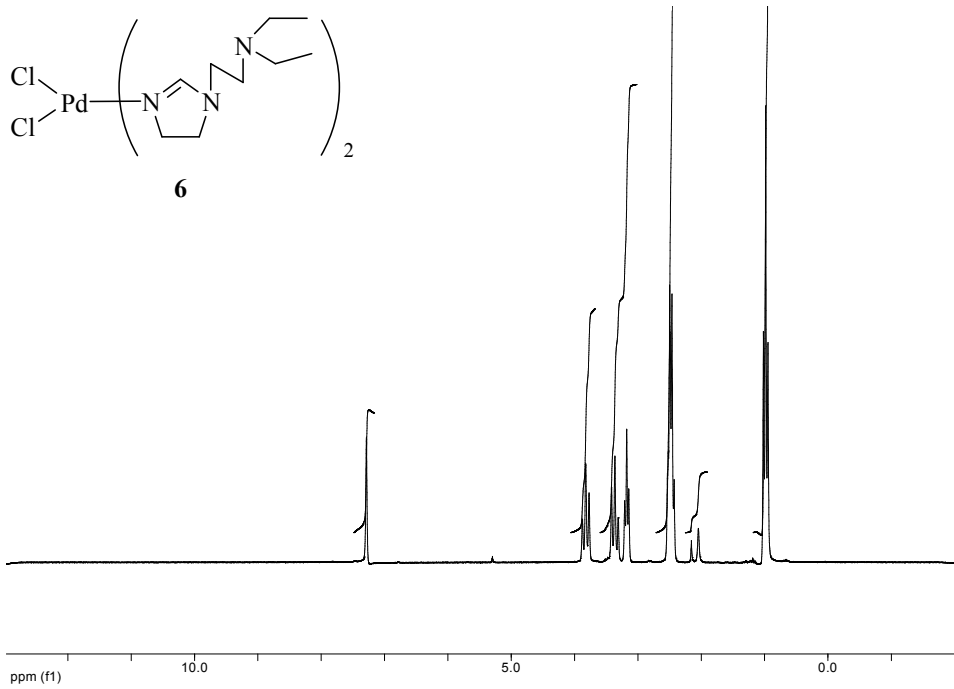
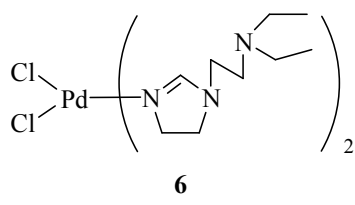
1-Substitüyeimidazolinlerin, $[\text{PdCl}_2(\text{CH}_3\text{CN})_2]$ ve $[\text{PdCl}_2(\text{PPhMe}_2)_2]$ bileşikleri ile toulen içinde ısıtılmasıyla **6**, **7** ve **8** kompleksleri elde edildi (Şema 3.4). Sentezlenen bu komplekslere ait fiziksel veriler çizelge 3.1’de verilmiştir.



Şema 3.4 1-Sübstitüyeimidazolinlerin Pd(II) komplekslerinin sentezi

6 Bileşiğinin ^1H NMR spektrumunda imidazolinin 2 konumundaki **CH** hidrojeni $\delta = 7,29$ ppm’de singlet; imidazolin halka $\text{NCH}_2\text{CH}_2\text{N}$ hidrojenleri ise $\delta = 3,36$ ve $\delta = 3,78$ ppm’de triplet (J 21,6 Hz) olarak sinyal verir. $\text{CH}_2\text{CH}_2\text{N}(\text{CH}_2\text{CH}_3)_2$ hidrojenleri $\delta = 0,98$ ppm’de triplet (J 14,4 Hz); $\text{CH}_2\text{CH}_2\text{N}(\text{CH}_2\text{CH}_3)_2$ hidrojenleri $\delta = 2,51$ ppm’de multipler; $\text{CH}_2\text{CH}_2\text{N}(\text{CH}_2\text{CH}_3)_2$ hidrojenleri $\delta = 2,52$ ppm’de multipler ve $\text{CH}_2\text{CH}_2\text{N}(\text{CH}_2\text{CH}_3)_2$ hidrojenleri $\delta = 3,18$ ppm’de triplet (J 12,8 Hz) olarak gözlenmektedir.

6 Bileşiğinin ^{13}C NMR spektrumunda imidazolinin 2 konumundaki asidik hidrojenin bağlı olduğu karbon $\delta = 160,5$ ppm’de; imidazolin halka $\text{NCH}_2\text{CH}_2\text{N}$ karbonları $\delta = 51,3$ ve $\delta = 53,4$ ppm’de sinyal verir. $\text{CH}_2\text{CH}_2\text{N}(\text{CH}_2\text{CH}_3)_2$ karbonları $\delta = 12,3$ ppm’de; $\text{CH}_2\text{CH}_2\text{N}(\text{CH}_2\text{CH}_3)_2$ karbonları $\delta = 46,4$ ppm’de; $\text{CH}_2\text{CH}_2\text{N}(\text{CH}_2\text{CH}_3)_2$ karbonları $\delta = 48,1$ ppm’de ve $\text{CH}_2\text{CH}_2\text{N}(\text{CH}_2\text{CH}_3)_2$ hidrojenleri $\delta = 47,5$ ppm’de görülmüştür (Şekil 3.4).



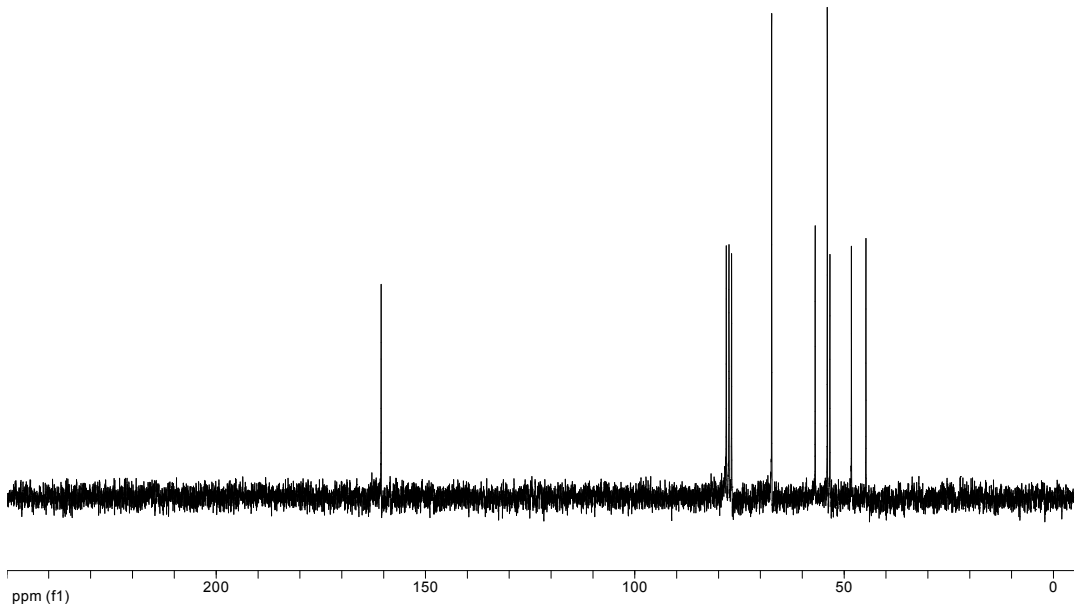
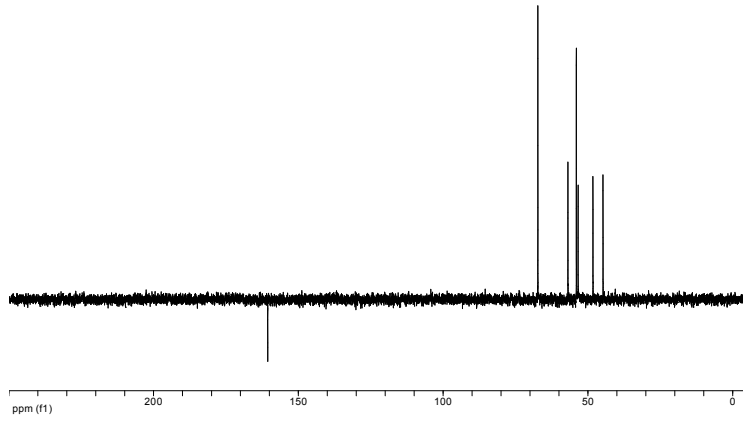
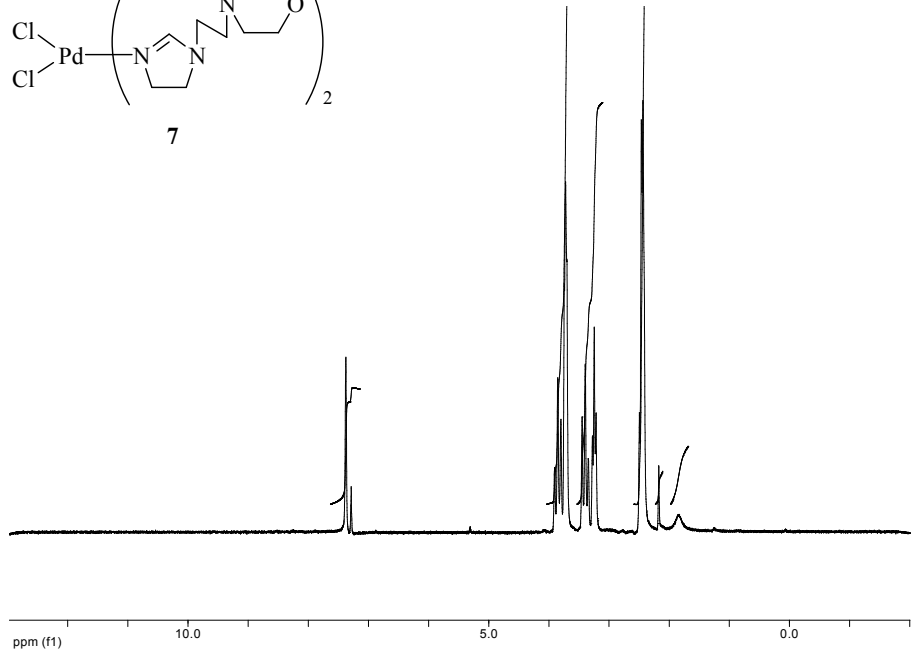
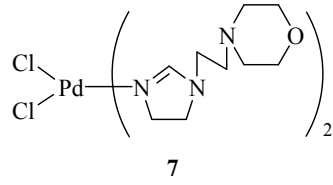
Şekil 3.4 6 bileşiğinin ¹H NMR ve ¹³C NMR ve DEPT spektrumları

7 Bileşiminin ^1H NMR spektrumunda imidazolinin 2 konumundaki **CH** hidrojeni $\delta = 7,38$ ppm'de singlet; imidazolin halka $\text{NCH}_2\text{CH}_2\text{N}$ hidrojenleri ise $\delta = 3,72$ ve $\delta = 3,85$ ppm'de triplet (J 20,4 Hz) olarak sinyal vermektedir. $\text{CH}_2\text{CH}_2\text{N}(\text{CH}_2\text{CH}_2)_2\text{O}$ hidrojenleri $\delta = 2,50$ ppm'de multipler; $\text{CH}_2\text{CH}_2\text{N}(\text{CH}_2\text{CH}_2)_2\text{O}$ hidrojenleri $\delta = 3,45$ ppm'de triplet (J 20,8); $\text{CH}_2\text{CH}_2\text{N}(\text{CH}_2\text{CH}_2)_2\text{O}$ hidrojenleri $\delta = 2,49$ ve $3,74$ ppm'de multipler pikler olarak gözlenmiştir.

7 Bileşiminin ^{13}C NMR spektrumunda imidazolinin 2 konumundaki asidik hidrojenin bağlı olduğu karbon $\delta = 160,6$ ppm'de; imidazolin halka $\text{NCH}_2\text{CH}_2\text{N}$ karbonları $\delta = 53,3$ ve $\delta = 56,9$ ppm'de sinyal vermektedir. $\text{CH}_2\text{CH}_2\text{N}(\text{CH}_2\text{CH}_2)_2\text{O}$ karbonu $\delta = 44,8$ ppm'de; $\text{CH}_2\text{CH}_2\text{N}(\text{CH}_2\text{CH}_2)_2\text{O}$ karbonu $\delta = 48,3$ ppm'de; $\text{CH}_2\text{CH}_2\text{N}(\text{CH}_2\text{CH}_2)_2\text{O}$ karbonları $\delta = 56,9$ ppm'de; $\text{CH}_2\text{CH}_2\text{N}(\text{CH}_2\text{CH}_2)_2\text{O}$ karbonları $\delta = 67,3$ ppm'de gelmektedir (Şekil 3.5).

8 Bileşiminin ^1H NMR spektrumunda 2 konumundaki **CH** hidrojeni $\delta = 7,51$ ppm'de singlet; imidazolin halka $\text{NCH}_2\text{CH}_2\text{N}$ hidrojenleri ise $\delta = 3,40$ ve $\delta = 3,92$ ppm'de triplet (J 6,8 Hz) olarak sinyal vermektedir. $\text{NCH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2$ hidrojenleri $\delta = 1,55$ ppm'de pentet (J 5,6 Hz); $\text{NCH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{N}$ hidrojenleri $\delta = 2,35$ ppm'de multipler; $\text{NCH}_2\text{CH}_2\text{N}$ hidrojenleri $\delta = 2,41$ ve $3,24$ ppm'de triplet (J 10,8 Hz) olarak gelmektedir. Fosfora bağlı $\text{P}(\text{C}_6\text{H}_5)(\text{CH}_3)_2$ hidrojenleri $\delta = 1,77$ ve $\delta = 1,80$ ppm'de singlet pik verirken, fenil grubuna ait $\text{P}(\text{C}_6\text{H}_5)(\text{CH}_3)_2$ hidrojenler $\delta = 7,42$ ve $7,81$ ppm'de multipler olarak görülmektedir.

8 Bileşiminin ^{13}C NMR spektrumunda imidazolinin 2 konumundaki asidik hidrojenin bağlı olduğu karbon $\delta = 159,9$ ppm'de; imidazolin halka $\text{NCH}_2\text{CH}_2\text{N}$ karbonları $\delta = 52,3$ ve $\delta = 57,2$ ppm'de sinyal verirken, piperidin halka $\text{NCH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2$ karbonları sırasıyla $\delta = 24,5$; $26,1$ ve $48,8$ ppm'de gelmektedir. $\text{NCH}_2\text{CH}_2\text{N}$ karbonları $\delta = 54,9$ ppm'de; fosfora bağlı $\text{P}(\text{C}_6\text{H}_5)(\text{CH}_3)_2$ karbonları $\delta = 14,1$ ve $\delta = 14,4$ ppm'de; fenil grubuna ait $\text{P}(\text{C}_6\text{H}_5)(\text{CH}_3)_2$ karbonlar $\delta = 128,7$; $128,8$; $130,8$; $131,2$; $131,3$ ve $132,9$ ppm'de görülmektedir. NMR sonuçlarına bakıldığında Pd-azol kompleksleri, **6**, **7** ve **8** için elde edilen verilerin literatürle uyum içerisinde olduğu görülmektedir [37, 40].

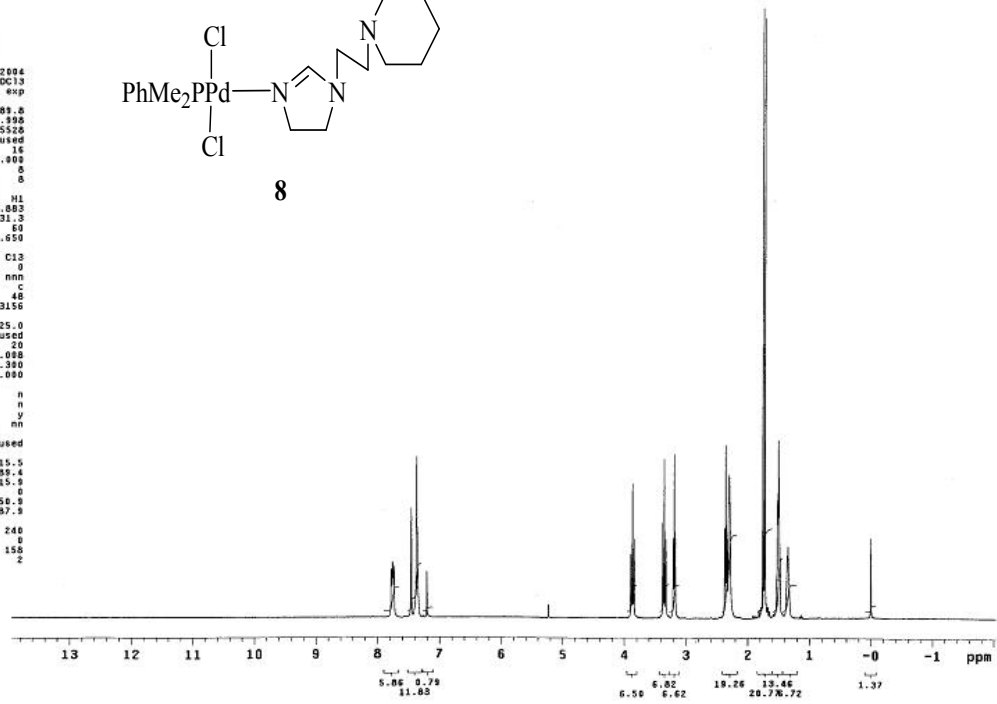
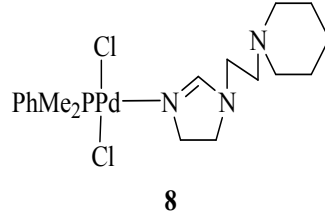


Şekil 3.5 7 bileşiğinin ^1H NMR ve ^{13}C NMR ve DEPT spektrumları

```

BC-129
exp113 s2pu1
SAMPLE
date Apr 30 2004
solvent CDCl3
file
ACQUISITION
sw 6389.8
at 1.398
np 25326
fb not used
hs 16
d1 1.408
nt 8
ct 8
TRANSMITTER
tn H1
sfrq 399.883
tof 431.3
tpwr 68
pw 7.650
DECOUPLER
dn C13
dof 0
dm nnn
dss C
dpwr 48
dnt 13156
SPECIAL
temp 25.0
dsh not used
spn 20
hst 0.808
pw30 15.300
alfa 20.000
FLAGS
f1 n
f2 n
f3 n
f4 n
f5 n
f6 n
f7 n
f8 n
f9 n
f10 n
f11 n
f12 n
f13 n
f14 n
f15 n
f16 n
f17 n
f18 n
f19 n
f20 n
f21 n
f22 n
f23 n
f24 n
f25 n
f26 n
f27 n
f28 n
f29 n
f30 n
f31 n
f32 n
f33 n
f34 n
f35 n
f36 n
f37 n
f38 n
f39 n
f40 n
f41 n
f42 n
f43 n
f44 n
f45 n
f46 n
f47 n
f48 n
f49 n
f50 n
f51 n
f52 n
f53 n
f54 n
f55 n
f56 n
f57 n
f58 n
f59 n
f60 n
f61 n
f62 n
f63 n
f64 n
f65 n
f66 n
f67 n
f68 n
f69 n
f70 n
f71 n
f72 n
f73 n
f74 n
f75 n
f76 n
f77 n
f78 n
f79 n
f80 n
f81 n
f82 n
f83 n
f84 n
f85 n
f86 n
f87 n
f88 n
f89 n
f90 n
f91 n
f92 n
f93 n
f94 n
f95 n
f96 n
f97 n
f98 n
f99 n
f100 n
PROCESSING
fn not used
sp -015.5
wp 6389.4
rft 015.5
rfp 0
rp -30.8
lp -07.3
PLOT
wc 240
sc 0
vs 158
sh
a1 cdc ph

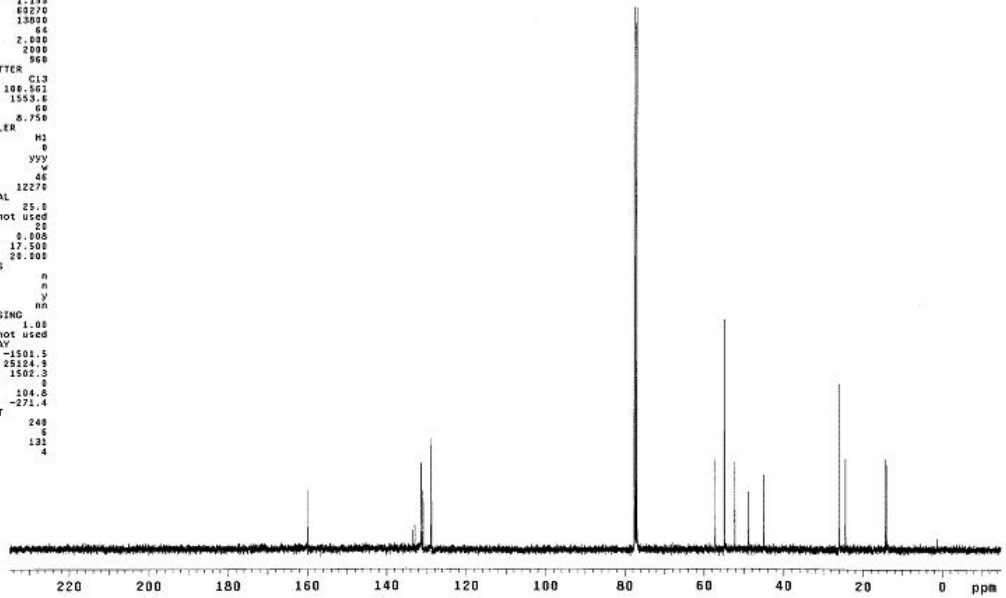
```



```

BC-129
exp114 s2pu1
SAMPLE
date Apr 30 2004
solvent CDCl3
file
ACQUISITION
sw 25125.6
at 1.199
np 60270
fb 13890
hs 64
d1 2.800
nt 2000
ct 960
TRANSMITTER
tn H1
sfrq 100.561
tof 1553.6
tpwr 60
pw 8.758
DECOUPLER
dn C13
dof 0
dm yyy
dss w
dpwr 46
dnt 12276
SPECIAL
temp 25.0
dsh not used
spn 52
hst 0.808
pw30 17.500
alfa 20.000
FLAGS
f1 n
f2 n
f3 n
f4 n
f5 n
f6 n
f7 n
f8 n
f9 n
f10 n
f11 n
f12 n
f13 n
f14 n
f15 n
f16 n
f17 n
f18 n
f19 n
f20 n
f21 n
f22 n
f23 n
f24 n
f25 n
f26 n
f27 n
f28 n
f29 n
f30 n
f31 n
f32 n
f33 n
f34 n
f35 n
f36 n
f37 n
f38 n
f39 n
f40 n
f41 n
f42 n
f43 n
f44 n
f45 n
f46 n
f47 n
f48 n
f49 n
f50 n
f51 n
f52 n
f53 n
f54 n
f55 n
f56 n
f57 n
f58 n
f59 n
f60 n
f61 n
f62 n
f63 n
f64 n
f65 n
f66 n
f67 n
f68 n
f69 n
f70 n
f71 n
f72 n
f73 n
f74 n
f75 n
f76 n
f77 n
f78 n
f79 n
f80 n
f81 n
f82 n
f83 n
f84 n
f85 n
f86 n
f87 n
f88 n
f89 n
f90 n
f91 n
f92 n
f93 n
f94 n
f95 n
f96 n
f97 n
f98 n
f99 n
f100 n
PROCESSING
fb 1.08
fn not used
sp -1501.5
wp 25124.9
rft 1502.3
rfp 0
rp 104.8
lp -271.4
PLOT
wc 240
sc 6
vs 131
sh
nm no ph

```



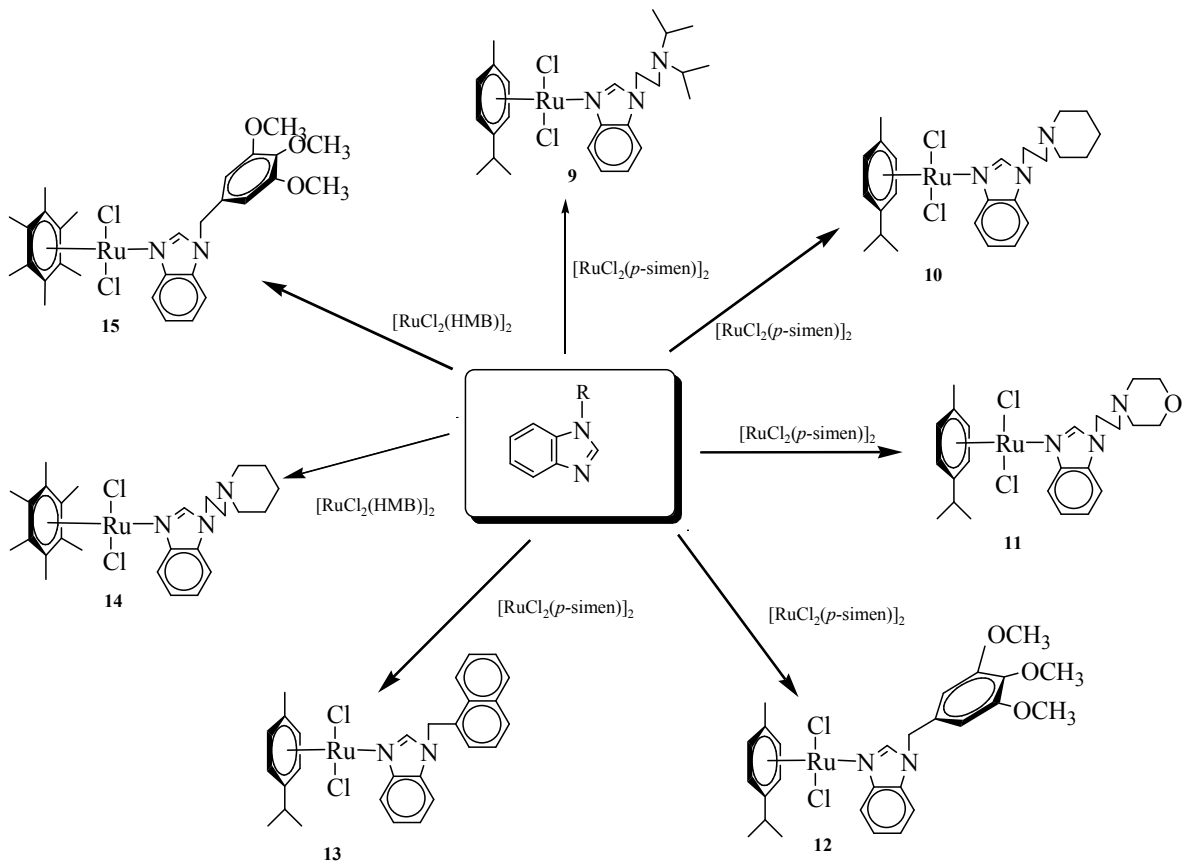
Şekil 3.6 8 bileşiminin ^1H NMR ve ^{13}C NMR spektrumları.

Çizelge 3.1 1-Süstitüyeimidazolin komplekslerine ait fiziksel veriler

Bileşik No	ν_{CN} (cm^{-1})	e.n. ($^{\circ}\text{C}$)	Verim (%)	Element Analizi (%)		
				Hesaplanan (Bulunan)		
				C	H	N
3	1612	182-183	82	48,95 (48,92)	1,30 (1,27)	6,01 (5,99)
4	1622	127-127,5	85	51,26 (51,33)	7,23 (7,22)	8,15 (8,10)
5	1614	135-135,5	89	49,28 (49,31)	6,82 (6,87)	8,62 (8,63)
6	1579	172-173	79	41,91 (41,90)	7,42 (7,42)	16,29 (16,30)
7	1584	160-160,5	88	39,75 (39,77)	6,30 (6,29)	15,45 (15,47)
8	1596	112-112,5	85	43,52 (43,71)	6,09 (6,10)	8,46 (8,31)

3.4 1-Süstitüeybenzimidazollerin Ru(II) Komplekslerinin Sentezi

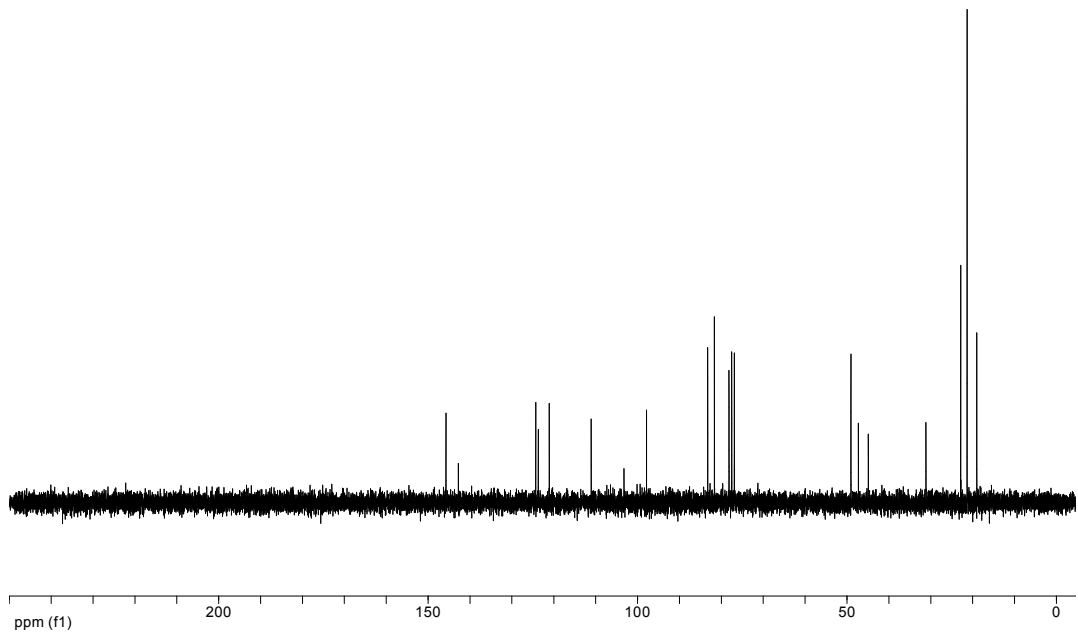
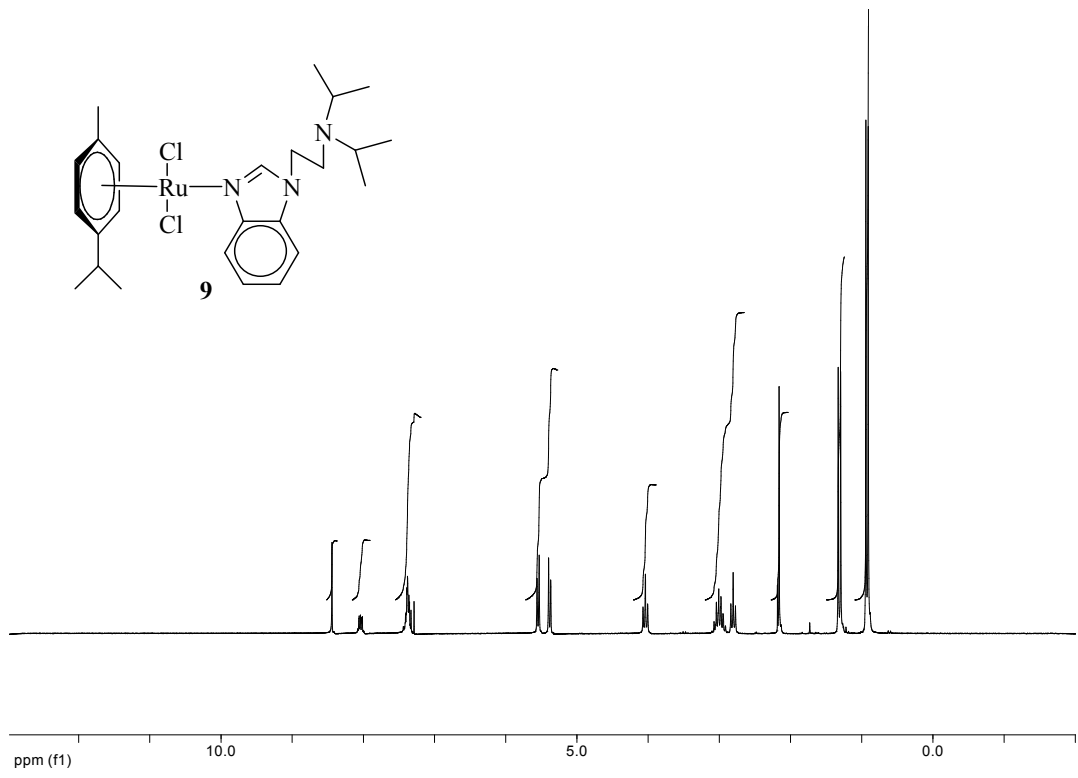
1-(2-diizopropilamino)benzimidazol, 1-(2-piperidino)benzimidazol, 1-(2-morfolino)benzimidazol, 1-(3,4,5-trimetoksibenzil)benzimidazol ve 1-(naftalenometil)benzimidazol ligantlarının $[\text{RuCl}_2(p\text{-simen})]_2$ ile toluen içerisinde ısıtılmasıyla *N*-koordine Ru(II) benzimidazol kompleksleri **9**, **10**, **11**, **12** ve **13**; $[\text{RuCl}_2(\text{HMB})]_2$ ile tepkimelerinden de **14** ve **15** bileşikleri elde edilmiştir (Şema 3.5). Sentezlenen bu komplekslere ait fiziksel veriler çizelge 3.2’de verilmiştir.



Şema 3.5 1-Süstitüeybenzimidazol Ru(II) komplekslerinin sentezi

9 Bileşiminin ^1H NMR spektrumunda benzimidazolün 2 konumundaki **CH** hidrojeni $\delta = 8,43$ ppm'de singlet olarak gelmektedir. $\text{NCH}_2\text{CH}_2\text{N}(\text{CH}(\text{CH}_3)_2)_2$ hidrojenleri $\delta = 0,92$ ppm'de dublet (J 12,8 Hz); $\text{NCH}_2\text{CH}_2\text{N}(\text{CH}(\text{CH}_3)_2)_2$ hidrojenleri $\delta = 2,98$ ppm'de heptet (J 12,7 Hz) ve $\text{NCH}_2\text{CH}_2\text{N}(\text{CH}(\text{CH}_3)_2)_2$ hidrojenleri $\delta = 2,81$ and $4,04$ ppm'de triplet (J 20,4 Hz) olarak görülmektedir. Rutenyum bağlı *p*-simen grubuna ait $(\text{CH}_3)_2\text{CHC}_6\text{H}_4\text{CH}_3$ -*p* hidrojenleri $\delta = 1,31$ ppm'de dublet (J 13,6 Hz); $(\text{CH}_3)_2\text{CHC}_6\text{H}_4\text{CH}_3$ -*p* hidrojenleri $\delta = 2,16$ ppm'de singlet; $(\text{CH}_3)_2\text{CHC}_6\text{H}_4\text{CH}_3$ -*p* hidrojeni $\delta = 2,98$ ppm'de heptet (J 12,7 Hz) ve aromatik halka $(\text{CH}_3)_2\text{CHC}_6\text{H}_4\text{CH}_3$ -*p* hidrojenleri $\delta = 5,38$ ve $5,54$ ppm'de dublet (J 20,4,6 Hz) sinyaller olarak pik verdi. Benzimidazolün aromatik C_6H_4 -*o* hidrojenleri $\delta = 7,36$ - $8,20$ ppm arasında multiplet olarak sinyal vermiştir.

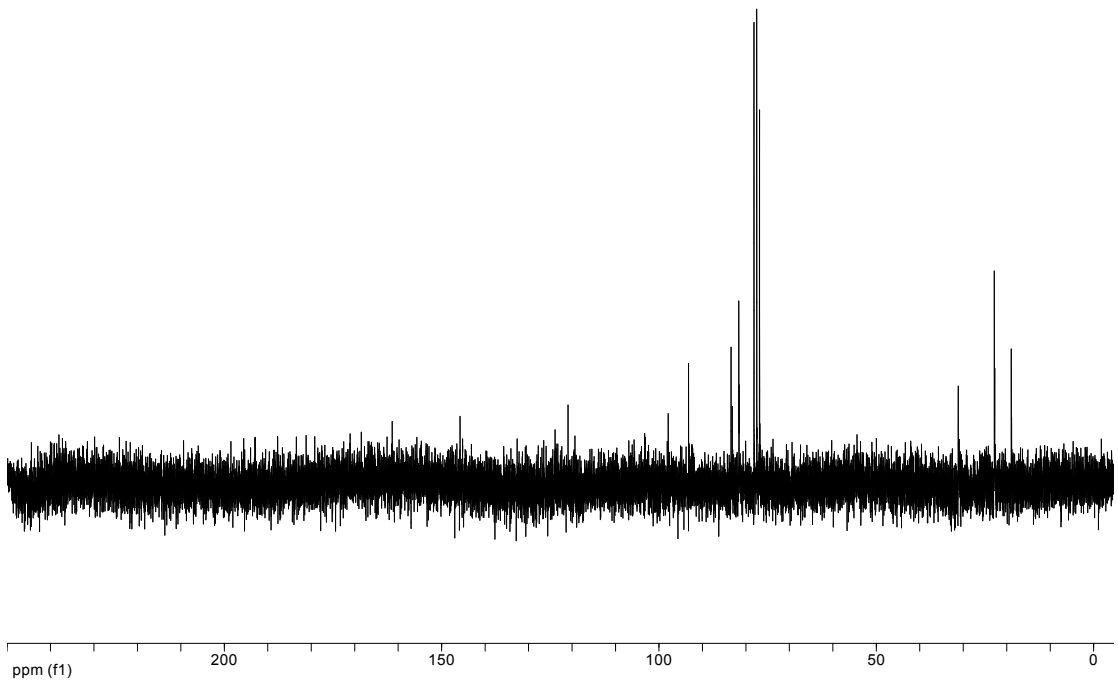
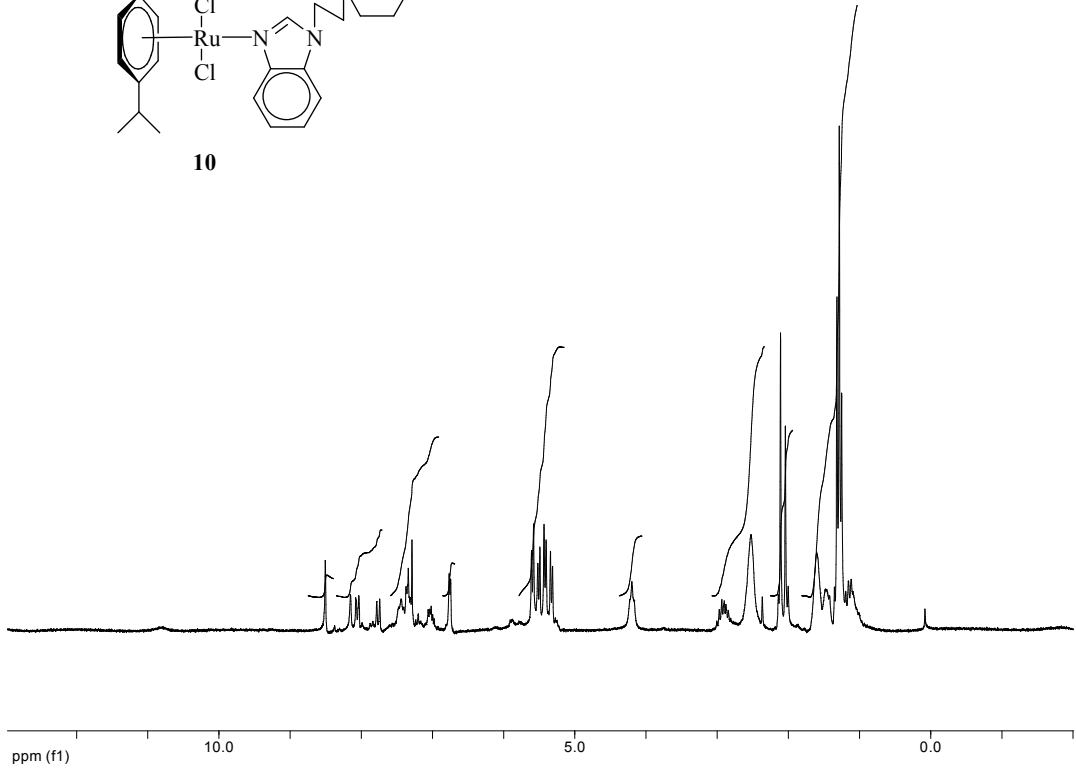
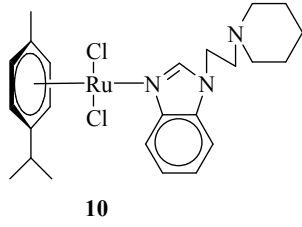
9 Bileşiminin ^{13}C NMR spektrumunda benzimidazolün 2 konumundaki asidik hidrojenin bağlı olduğu karbon $\delta = 145,7$ ppm'de sinyal vermektedir. $\text{NCH}_2\text{CH}_2\text{N}(\text{CH}(\text{CH}_3)_2)_2$ karbonları $\delta = 21,3$ ppm'de; $\text{NCH}_2\text{CH}_2\text{N}(\text{CH}(\text{CH}_3)_2)_2$ karbonları $\delta = 44,9$ ppm'de; $\text{NCH}_2\text{CH}_2\text{N}(\text{CH}(\text{CH}_3)_2)_2$ karbonları $\delta = 47,3$ ve $49,0$ ppm'de gelmektedir. *p*-simen grubuna ait $(\text{CH}_3)_2\text{CHC}_6\text{H}_4\text{CH}_3$ -*p* karbonu $\delta = 22,38$ ppm'de; $(\text{CH}_3)_2\text{CHC}_6\text{H}_4\text{CH}_3$ -*p* karbonu $\delta = 19,0$ ppm'de; $(\text{CH}_3)_2\text{CHC}_6\text{H}_4\text{CH}_3$ -*p* karbonu $\delta = 31,1$ ppm'de ve aromatik halka $(\text{CH}_3)_2\text{CHC}_6\text{H}_4\text{CH}_3$ -*p* karbonları $\delta = 81,6$; $83,2$; $97,8$ ve $103,2$ ppm'de gözlenmektedir. Benzimidazolün aromatik C_6H_4 -*o* karbonları $\delta = 111,0$; $121,1$; $123,7$; $124,3$ ve $142,8$ ppm'de görülmektedir (Şekil 3.7).



Şekil 3.7 9 bileşiğinin ^1H NMR ve ^{13}C NMR spektrumları

10 Bileşiminin ^1H NMR spektrumunda benzimidazolün 2 konumundaki **CH** hidrojeni $\delta = 8,50$ ppm de singlet olarak sinyal vermektedir. Piperidin halkasına ait $\text{NCH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2$ hidrojenleri $\delta = 1,42; 1,47$ ve $2,36$ ppm'de multipler olarak gelirken, $\text{NCH}_2\text{CH}_2\text{N}$ hidrojenleri $\delta = 2,52$ ve $\delta = 4,19$ ppm'de multipler şeklinde gözlenmektedir. Rutenyum bağlı *p*-simen grubuna ait $(\text{CH}_3)_2\text{CHC}_6\text{H}_4\text{CH}_3$ -*p* hidrojenleri $\delta = 1,46$ ppm'de dublet (J 13,6 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* hidrojeni $\delta = 2,89$ ppm'de heptet (J 13,6 Hz) ve aromatik halka $(\text{CH}_3)_2\text{CHC}_6\text{H}_4\text{CH}_3$ -*p* hidrojenleri $\delta = 5,41$ ve $5,56$ ppm'de dublet (J 11,6 Hz) ve benzimidazolün aromatik C_6H_4 -*o* hidrojenleri $\delta = 7,01$ - $8,03$ ppm arasında multipler olarak sinyal vermiştir. .

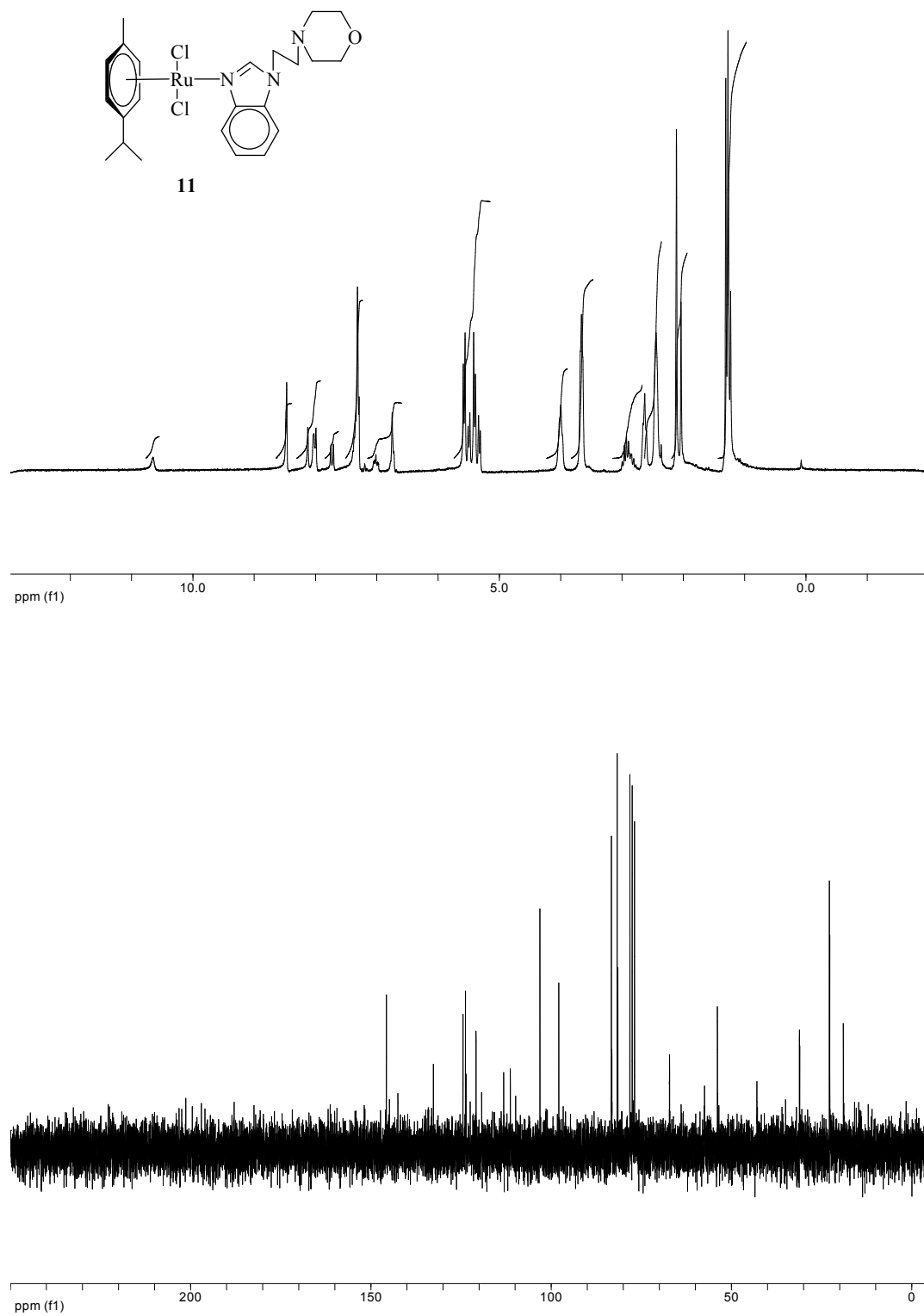
10 Bileşiminin ^{13}C NMR spektrumunda benzimidazolün 2 konumundaki asidik hidrojenin bağlı olduğu karbon $\delta = 145,8$ ppm'de sinyal vermektedir. $\text{NCH}_2\text{CH}_2\text{N}$ karbonları $\delta = 53,8$ ve $57,4$ ppm'de; piperidin $\text{NCH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2$ halka karbonları sırasıyla $\delta = 18,8; 22,7$ ve $35,1$ ppm'de gelmektedir. *p*-simen grubuna ait $(\text{CH}_3)_2\text{CHC}_6\text{H}_4\text{CH}_3$ -*p* karbonu $\delta = 22,8$ ppm'de; $(\text{CH}_3)_2\text{CHC}_6\text{H}_4\text{CH}_3$ -*p* karbonu $\delta = 18,9$ ppm'de; $(\text{CH}_3)_2\text{CHC}_6\text{H}_4\text{CH}_3$ -*p* karbonu $\delta = 31,1$ ppm'de ve aromatik halka $(\text{CH}_3)_2\text{CHC}_6\text{H}_4\text{CH}_3$ -*p* karbonları $\delta = 81,6; 83,4; 97,9$ ve $103,1$ ppm'de gözlenmektedir. Benzimidazolün aromatik C_6H_4 -*o* karbonları $\delta = 110,9; 120,8; 120,9; 123,8; 124,3$ ve $132,5$ ppm'de görülmektedir (Şekil 3.8).



Şekil 3.8 10 bileşiğinin ^1H NMR ve ^{13}C NMR spektrumları

11 Bileşiminin ^1H NMR spektrumunda benzimidazolün 2 konumundaki **CH** hidrojeni $\delta = 8,47$ ppm de singlet; morfolin halkasına ait $\text{CH}_2\text{CH}_2\text{N}(\text{CH}_2\text{CH}_2)_2\text{O}$ hidrojenleri $\delta = 2,44$ ve $3,66$ ppm'de multipler ve $\text{CH}_2\text{CH}_2\text{N}(\text{CH}_2\text{CH}_2)_2\text{O}$ hidrojenleri $\delta = 2,63$ and $3,99$ ppm'de multipler olarak sinyal vermektedir. Rutenyum bağlı *p*-simen grubuna ait $(\text{CH}_3)_2\text{CHC}_6\text{H}_4\text{CH}_3$ -*p* hidrojenleri $\delta = 1,28$ ppm'de dublet (J 14 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* hidrojeni $\delta = 2,89$ ppm'de heptet (J 14 Hz) ve aromatik halka $(\text{CH}_3)_2\text{CHC}_6\text{H}_4\text{CH}_3$ -*p* hidrojenleri $\delta = 5,40$ ve $5,56$ ppm'de dublet (J 11,2 Hz) ve benzimidazolün aromatik C_6H_4 -*o* hidrojenleri $\delta = 7,28$ - $7,99$ ppm arasında multipler olarak sinyal vermiştir.

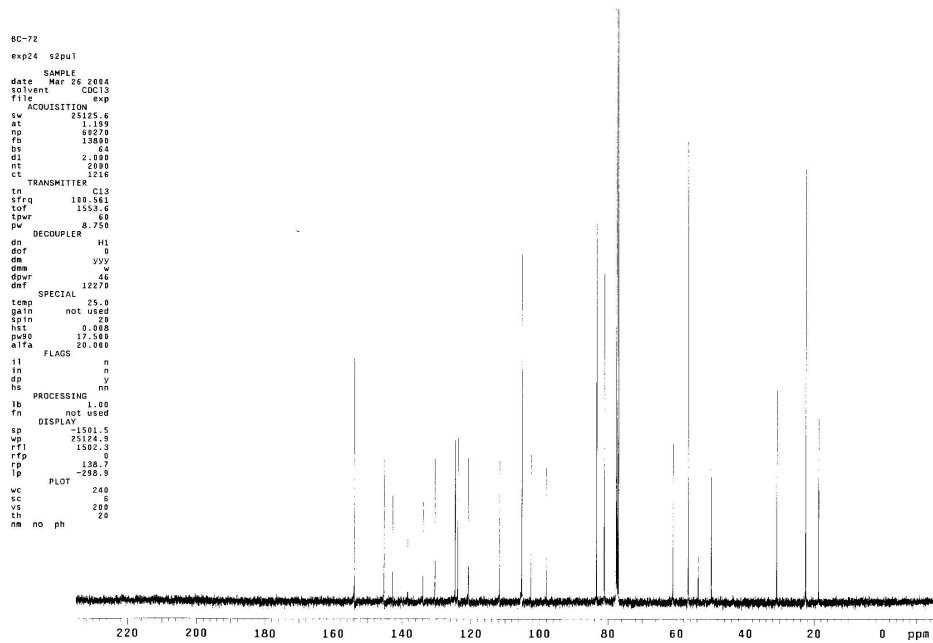
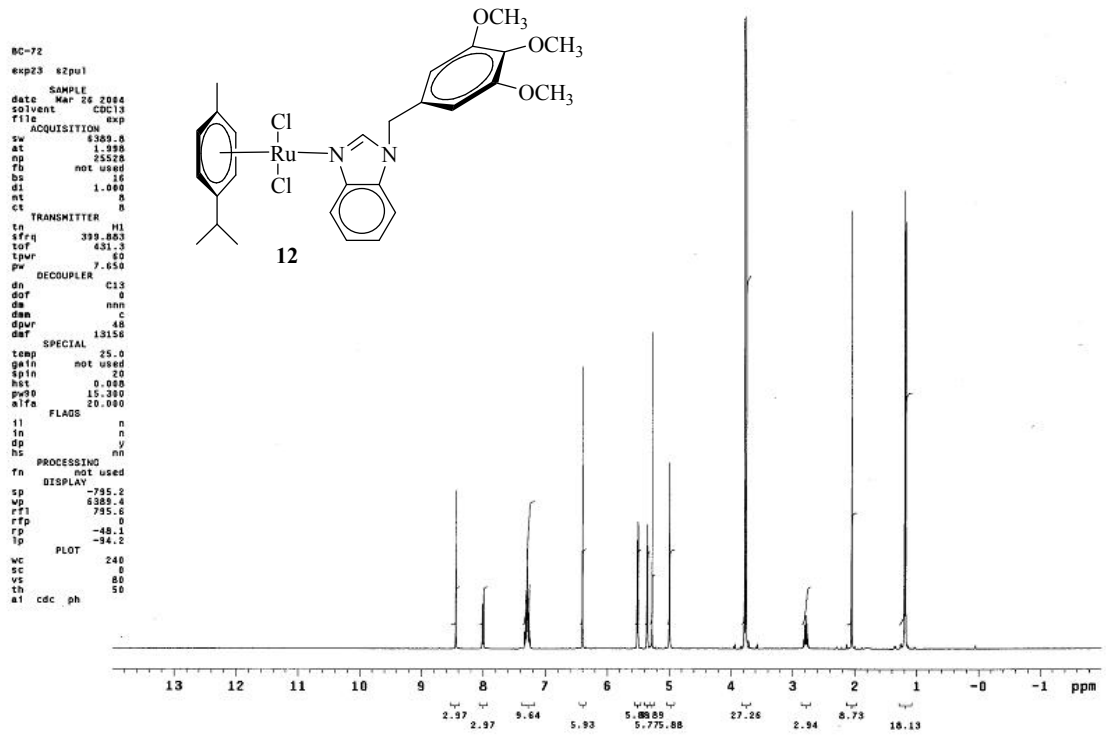
11 Bileşiminin ^{13}C NMR spektrumunda benzimidazolün 2 konumundaki asidik hidrojenin bağlı olduğu karbon $\delta = 145,7$ ppm'de sinyal vermektedir. $\text{CH}_2\text{CH}_2\text{N}(\text{CH}_2\text{CH}_2)_2\text{O}$ karbonu $\delta = 42,9$ ppm'de; $\text{CH}_2\text{CH}_2\text{N}(\text{CH}_2\text{CH}_2)_2\text{O}$ karbonu $\delta = 53,9$ ppm'de; $\text{CH}_2\text{CH}_2\text{N}(\text{CH}_2\text{CH}_2)_2\text{O}$ karbonları $\delta = 57,4$ ppm'de; $\text{CH}_2\text{CH}_2\text{N}(\text{CH}_2\text{CH}_2)_2\text{O}$ karbonları $\delta = 67,1$ ppm'de gelmektedir. *p*-simen grubuna ait $(\text{CH}_3)_2\text{CHC}_6\text{H}_4\text{CH}_3$ -*p* karbonu $\delta = 22,7$ ppm'de; $(\text{CH}_3)_2\text{CHC}_6\text{H}_4\text{CH}_3$ -*p* karbonu $\delta = 18,9$ ppm'de; $(\text{CH}_3)_2\text{CHC}_6\text{H}_4\text{CH}_3$ -*p* karbonu $\delta = 31,1$ ppm'de ve aromatik halka $(\text{CH}_3)_2\text{CHC}_6\text{H}_4\text{CH}_3$ -*p* karbonları $\delta = 81,7$; $83,3$; $97,9$ ve $103,1$ ppm'de gözlenmektedir. Benzimidazolün aromatik C_6H_4 -*o* karbonları $\delta = 111,3$; $120,8$; $123,5$; $124,4$; $132,6$ ve $142,5$ ppm'de görülmektedir (Şekil 3.9)



Şekil 3.9 11 bileşiğinin ^1H NMR ve ^{13}C NMR spektrumları

12 Bileşiğinin ^1H NMR spektrumunda benzimidazolün 2 konumundaki **CH** hidrojeni $\delta = 8,44$ ppm de singlet olarak sinyal vermektedir. Süstitüye $\text{CH}_2\text{C}_6\text{H}_2(\text{OCH}_3)_{3-3,4,5}$ grubunun 3 ve 5. konumundaki metil gruplarına ait hidrojenler $\delta = 3,75$ ppm'de singlet; 4. konumdaki metil gruplarına ait hidrojenler $\delta = 3,78$ ppm'de singlet; benzilik $\text{CH}_2\text{C}_6\text{H}_2(\text{OCH}_3)_{3-3,4,5}$ $\delta = 4,99$ ppm'de singlet; aromatik $\text{CH}_2\text{C}_6\text{H}_2(\text{OCH}_3)_{3-3,4,5}$ hidrojenleri ise $\delta = 6,40$ ppm'de singlet olarak gelmektedir. Rutenyum bağlı *p*-simen grubuna ait $(\text{CH}_3)_2\text{CHC}_6\text{H}_4\text{CH}_3$ -*p* hidrojenleri $\delta = 1,19$ ppm'de dublet (*J* 7,2 Hz); $(\text{CH}_3)_2\text{CHC}_6\text{H}_4\text{CH}_3$ -*p* hidrojenleri $\delta = 2,05$ ppm'de singlet; $(\text{CH}_3)_2\text{CHC}_6\text{H}_4\text{CH}_3$ -*p* hidrojeni $\delta = 2,78$ ppm'de heptet (*J* 7,2 Hz) ve aromatik halka $(\text{CH}_3)_2\text{CHC}_6\text{H}_4\text{CH}_3$ -*p* hidrojenleri $\delta = 5,35$ dublet (*J* 5,6 Hz) ve $\delta = 5,51$ ppm'de dublet (*J* 6,4 Hz) ve benzimidazolün aromatik C_6H_4 -*o* hidrojenleri $\delta = 7,29$ ppm'de multiplet ve $\delta = 8,00$ ppm'de dublet (*J* 7,6 Hz) olarak sinyal vermiştir.

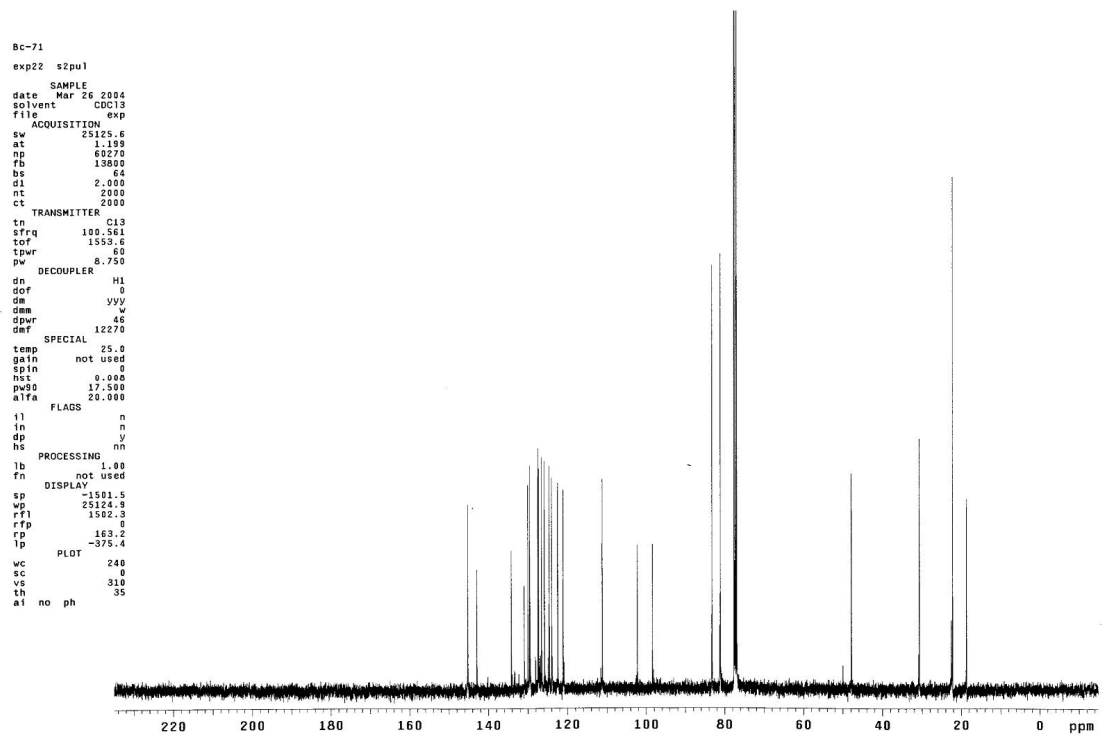
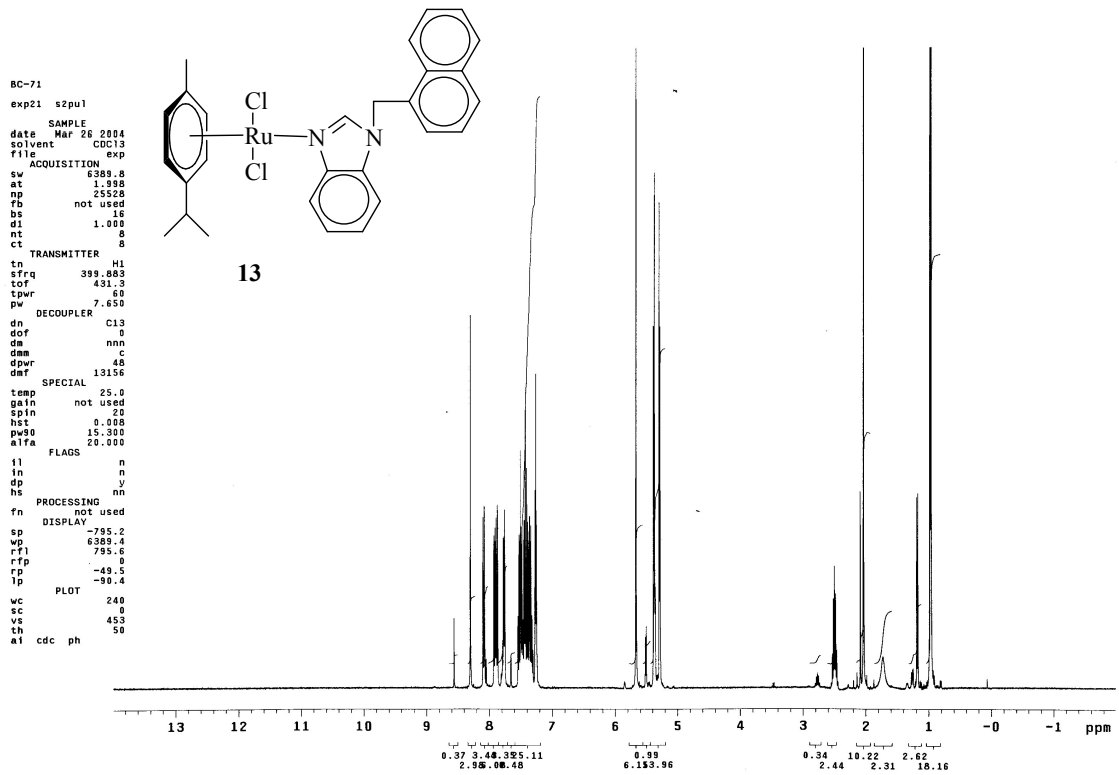
12 Bileşiğinin ^{13}C NMR spektrumunda benzimidazolün 2 konumundaki asidik hidrojenin bağlı olduğu karbon $\delta = 153,9$ ppm'de sinyal vermektedir, *p*-simen grubuna ait $(\text{CH}_3)_2\text{CHC}_6\text{H}_4\text{CH}_3$ -*p* karbonu $\delta = 22,5$ ppm'de; $(\text{CH}_3)_2\text{CHC}_6\text{H}_4\text{CH}_3$ -*p* karbonu $\delta = 18,7$ ppm'de; $(\text{CH}_3)_2\text{CHC}_6\text{H}_4\text{CH}_3$ -*p* karbonu $\delta = 30,9$ ppm'de ve aromatik halka $(\text{CH}_3)_2\text{CHC}_6\text{H}_4\text{CH}_3$ -*p* karbonları $\delta = 81,1$; 83,4; 97,9 ve 102,5 ppm'de gözlenmektedir. Benzilik $\text{CH}_2\text{C}_6\text{H}_2(\text{OCH}_3)_{3-3,4,5}$ karbonu $\delta = 49,9$ ppm'de; $\text{CH}_2\text{C}_6\text{H}_2(\text{OCH}_3)_{3-3,5}$ karbonları $\delta = 56,6$ ppm'de; $\text{CH}_2\text{C}_6\text{H}_2(\text{OCH}_3)_{3-4}$ karbonu $\delta = 61,1$ ppm'de; aromatik $\text{CH}_2\text{C}_6\text{H}_2(\text{OCH}_3)_{3-3,4,5}$ karbonları $\delta = 105,1$; 130,4; 138,3 ve 145,1 ppm'de gelmektedir. Benzimidazolün aromatik C_6H_4 -*o* karbonları $\delta = 111,6$; 120,7; 123,8; 124,5; 133,9 ve 142,7 ppm'de görülmektedir (Şekil 3.10)



Şekil 3.10 12 bileşiminin ^1H NMR ve ^{13}C NMR spektrumları

13 Bileşiminin ^1H NMR spektrumunda benzimidazolün 2 konumundaki **CH** hidrojeni $\delta = 8,30$ ppm de singlet olarak sinyal vermektedir. Benzilik $\text{CH}_2\text{C}_{10}\text{H}_7$ hidrojenleri $\delta = 5,66$ ppm'de singlet; aromatik $\text{CH}_2\text{C}_{10}\text{H}_7$ hidrojenleri ise $\delta = 7,24-7,54$ ppm arasında multipler olarak gelmektedir. Rutenyum bağlı *p*-simen grubuna ait $(\text{CH}_3)_2\text{CHC}_6\text{H}_4\text{CH}_3$ -*p* hidrojenleri $\delta = 0,97$ ppm'de dublet ($J = 7,2$ Hz); $(\text{CH}_3)_2\text{CHC}_6\text{H}_4\text{CH}_3$ -*p* hidrojenleri $\delta = 2,04$ ppm'de singlet; $(\text{CH}_3)_2\text{CHC}_6\text{H}_4\text{CH}_3$ -*p* hidrojeni $\delta = 2,50$ ppm'de heptet ($J = 7,2$ Hz) ve aromatik halka $(\text{CH}_3)_2\text{CHC}_6\text{H}_4\text{CH}_3$ -*p* hidrojenleri $\delta = 5,29$ dublet ($J = 6,4$ Hz) ve $\delta = 5,36$ ppm'de dublet ($J = 6,4$ Hz) ve benzimidazolün aromatik C_6H_4 -*o* hidrojenlerinden biri $\delta = 7,76$ ppm'de dublet ($J = 8$ Hz); diğeri $\delta = 8,08$ ppm'de dublet ($J = 8$ Hz) ve kalan iki tanesi de $\delta = 7,90$ ppm'de multipler olarak sinyal vermiştir.

13 Bileşiminin ^{13}C NMR spektrumunda benzimidazolün 2 konumundaki asidik hidrojenin bağlı olduğu karbon $\delta = 145,2$ ppm'de sinyal vermektedir. *p*-simen grubuna ait $(\text{CH}_3)_2\text{CHC}_6\text{H}_4\text{CH}_3$ -*p* karbonu $\delta = 22,2$ ppm'de; $(\text{CH}_3)_2\text{CHC}_6\text{H}_4\text{CH}_3$ -*p* karbonu $\delta = 18,7$ ppm'de; $(\text{CH}_3)_2\text{CHC}_6\text{H}_4\text{CH}_3$ -*p* karbonu $\delta = 30,7$ ppm'de ve aromatik halka $(\text{CH}_3)_2\text{CHC}_6\text{H}_4\text{CH}_3$ -*p* karbonları $\delta = 81,1; 83,2; 98,4$ ve $102,2$ ppm'de gözlenmektedir. Benzilik $\text{CH}_2\text{C}_{10}\text{H}_7$ karbonu $\delta = 47,8$ ppm'de; aromatik $\text{CH}_2\text{C}_{10}\text{H}_7$ karbonları $\delta = 122,5; 125,8; 126,6; 127,3; 127,4; 129,5; 129,6; 130,0; 130,9$ ve $134,2$ ppm'de gelmektedir. Benzimidazolün aromatik C_6H_4 -*o* karbonları $\delta = 111,2; 121,1; 123,9; 124,6; 134,1$ ve $134,2$ ppm'de görülmektedir (Şekil 3.11).



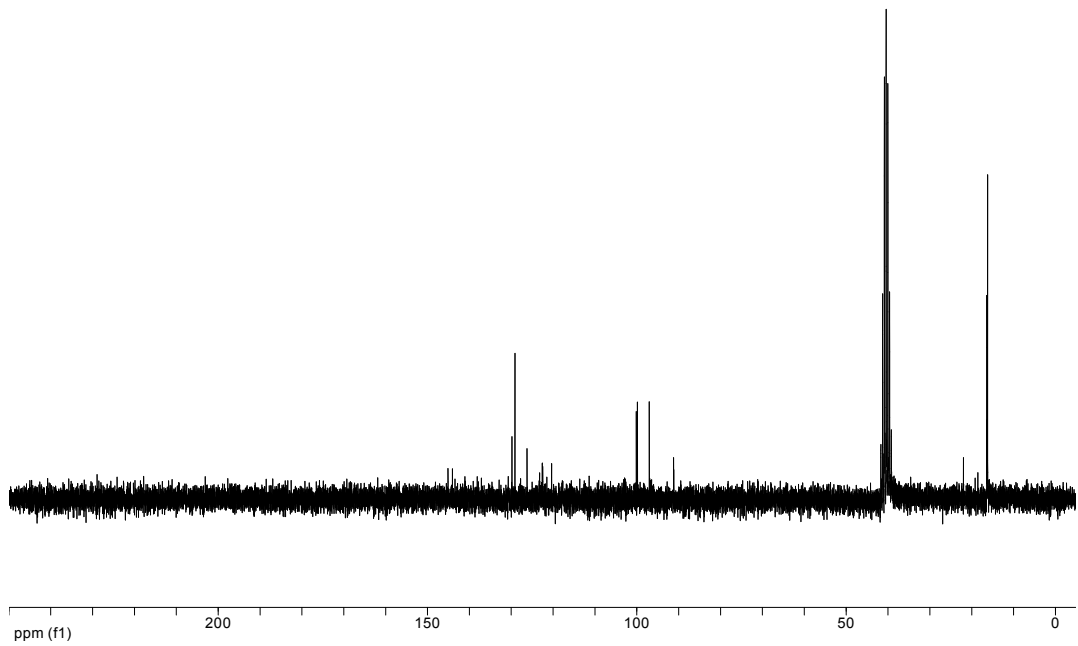
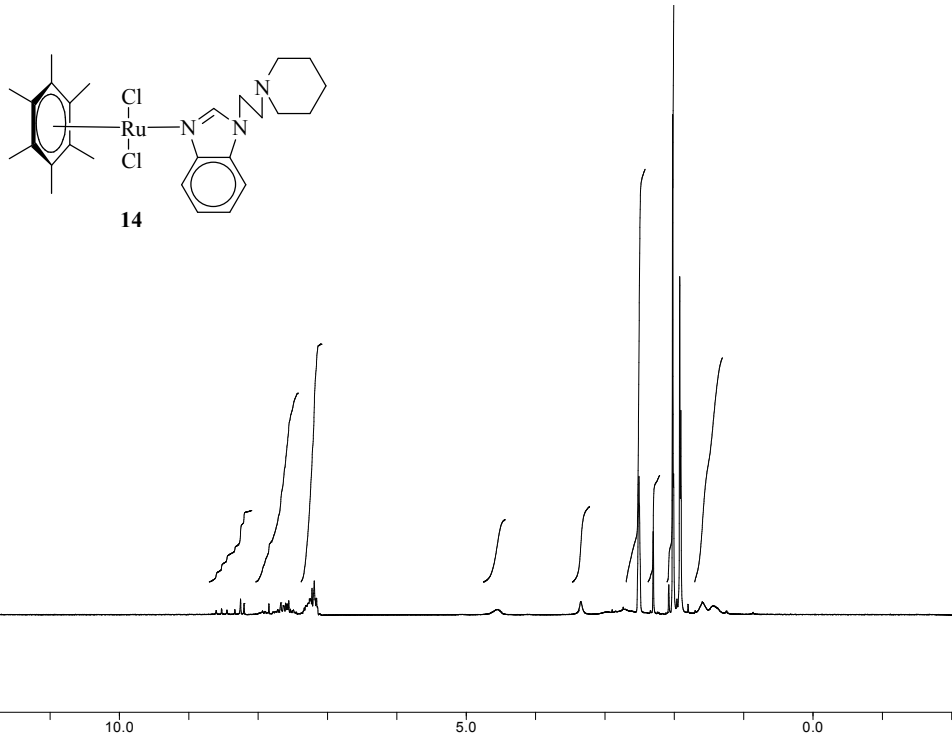
Şekil 3.11 13 bileşinin ^1H NMR ve ^{13}C NMR spektrumları

14 Bileşiğinin ^1H NMR spektrumunda benzimidazolün 2 konumundaki **CH** hidrojeni $\delta = 8,25$ ppm de singlet olarak sinyal vermektedir. Piperidin halkasına ait $\text{NCH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2$ hidrojenleri $\delta = 1,42; 1,48$ ve $2,36$ ppm'de multipler olarak gelirken, $\text{NCH}_2\text{CH}_2\text{N}$ hidrojenleri $\delta = 2,51$ ve $\delta = 3,92$ ppm'de multipler.; $\text{C}_6(\text{CH}_3)_6$ hidrojenleri ise $\delta = 2,02$ ppm'de singlet şeklinde gözlenmektedir. Benzimidazolün aromatik C_6H_4-o hidrojenleri $\delta = 7,58-7,84$ ppm arasında multipler olarak sinyal vermiştir .

14 Bileşiğinin ^{13}C NMR spektrumunda benzimidazolün 2 konumundaki asidik hidrojenin bağlı olduğu karbon $\delta = 145,1$ ppm'de sinyal vermektedir. $\text{NCH}_2\text{CH}_2\text{N}$ karbonları $\delta = 40,2$ ve $43,6$ ppm'de; piperidin $\text{NCH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2$ halka karbonları sırasıyla $\delta = 21,9; 35,1$ ve $38,2$ ppm'de gelmektedir. $(\text{CH}_3)_6$ karbonları $\delta=16,7$ ppm'de gelirken aromatik $\text{C}_6(\text{CH}_3)_6$ karbonları $\delta=91,2$ ppm'de gözlenmektedir Benzimidazolün aromatik C_6H_4-o karbonları $\delta = 110,1; 120,3; 120,9; 123,5; 129,1$ ve $132,5$ ppm'de görülmektedir (Şekil 3.12).

15 Bileşiğinin ^1H NMR spektrumunda benzimidazolün 2 konumundaki **CH** hidrojeni $\delta = 8,26$ ppm de singlet olarak sinyal vermektedir. Sübstitüye $\text{CH}_2\text{C}_6\text{H}_2(\text{OCH}_3)_3-3,4,5$ grubunun 3 ve 5. konumundaki metil gruplarına ait hidrojenler $\delta = 3,75$ ppm'de singlet; 4. konumundaki metil gruplarına ait hidrojenler $\delta = 3,78$ ppm'de singlet; benzilik $\text{CH}_2\text{C}_6\text{H}_2(\text{OCH}_3)_3-3,4,5$ $\delta = 5,05$ ppm'de singlet; aromatik $\text{CH}_2\text{C}_6\text{H}_2(\text{OCH}_3)_3-3,4,5$ hidrojenleri ise $\delta = 6,37$ ppm'de singlet olarak gelmektedir. $\text{C}_6(\text{CH}_3)_6$ hidrojenleri $\delta = 1,98$ ve benzimidazolün aromatik C_6H_4-o hidrojenleri $\delta = 7,25-8,02$ ppm arasında multipler olarak sinyal vermiştir.

15 Bileşiğinin ^{13}C NMR spektrumunda benzimidazolün 2 konumundaki asidik hidrojenin bağlı olduğu karbon $\delta = 153,9$ ppm'de sinyal vermektedir. Benzilik $\text{CH}_2\text{C}_6\text{H}_2(\text{OCH}_3)_3-3,4,5$ karbonu $\delta = 49,7$ ppm'de; $\text{CH}_2\text{C}_6\text{H}_2(\text{OCH}_3)_3-3,5$ karbonları $\delta = 56,6$ ppm'de; $\text{CH}_2\text{C}_6\text{H}_2(\text{OCH}_3)_3-4$ karbonu $\delta = 61,1$ ppm'de; aromatik $\text{CH}_2\text{C}_6\text{H}_2(\text{OCH}_3)_3-3,4,5$ karbonları $\delta = 104,7; 130,7; 138,1$ ve $145,7$ ppm'de gelmektedir. $(\text{CH}_3)_6$ karbonları $\delta=16,0$ ppm'de gelirken aromatik $\text{C}_6(\text{CH}_3)_6$ karbonları $\delta=91,1$ ppm'de gözlenmektedir Benzimidazolün aromatik C_6H_4-o karbonları $\delta = 111,4; 121,3; 123,1; 124,3; 133,9$ ve $141,1$ ppm'de görülmektedir (Şekil 3.13). NMR sonuçlarına bakıldığında Ru-azol komplekslerinden, **9-15** için elde edilen verilerin literatürle uyum içerisinde olduğu görülmektedir [43, 41, 56]

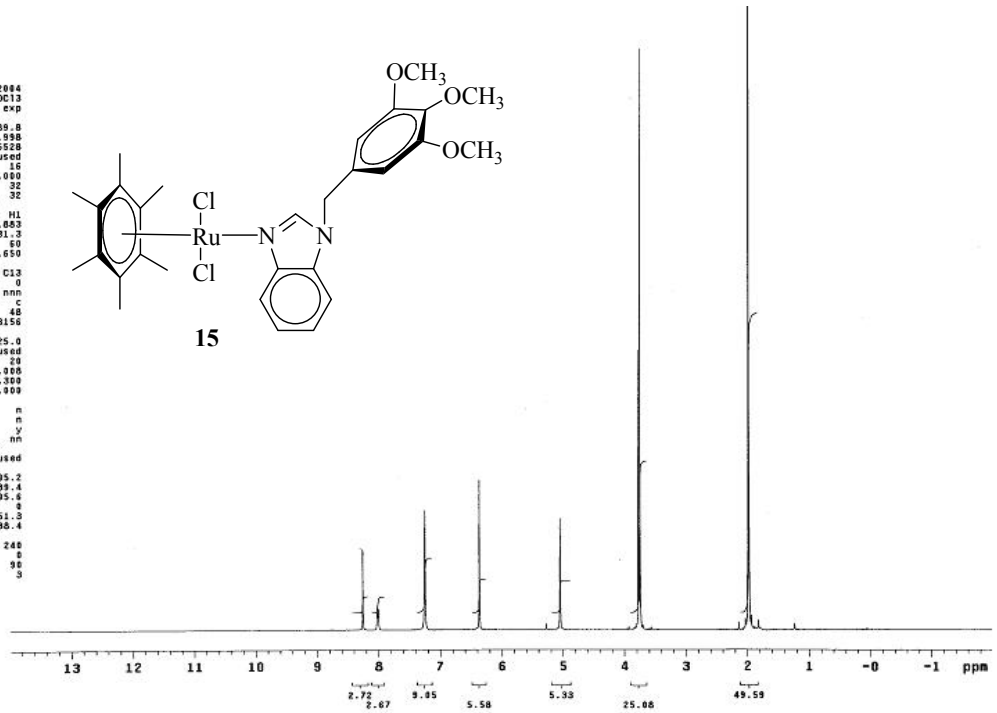
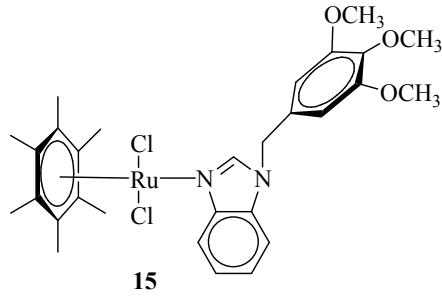


Şekil 3.12 14 bileşiğinin ^1H NMR ve ^{13}C NMR spektrumları

```

BC-130
exp93 s2pu1
SAMPLE
date Apr 28 2004
solvent CDCl3
file exp
ACQUISITION
sw 4309.8
at 1.998
np 25528
fb not used
bs 16
d1 1.000
nt 32
ct 32
TRANSMITTER
tn H1
sfrq 399.003
toF 431.3
tpwr 60
pw 7.650
DECOUPLER
dn C13
ddr 0
dm nnn
dcm c
dpwr 48
dnt 13150
SPECIAL
temp 25.0
gain not used
spin 20
hst 0.008
pw90 15.000
atfa 20.000
FLAGS
il n
in n
sp y
hs nn
PROCESSING
fn not used
DISPLAY
ep -795.2
wp 6389.4
rf1 795.4
rff 8
rp -51.3
lp -68.4
PLOT
wc 248
sc 8
vs 90
th 3
at cdc ph

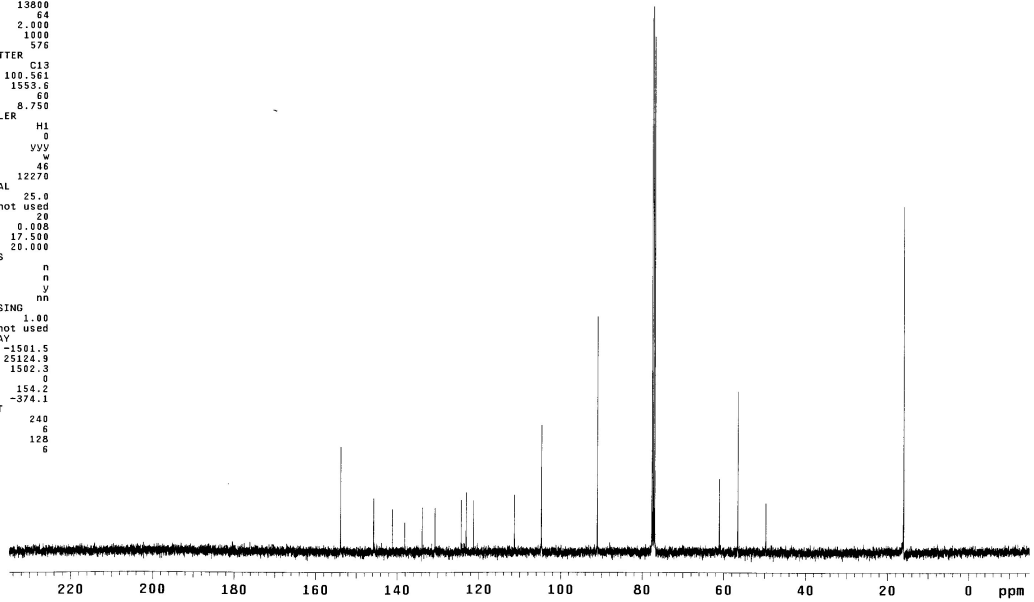
```



```

BC-130
exp94 s2pu1
SAMPLE
date Apr 28 2004
solvent CDCl3
file exp
ACQUISITION
sw 25125.6
at 1.199
np 86270
fb 13000
bs 64
d1 2.000
nt 1000
ct 576
TRANSMITTER
tn C13
sfrq 100.561
toF 1553.6
tpwr 60
pw 8.750
DECOUPLER
dn H1
ddr 0
dm yyy
dcm w
dpwr 46
dnt 12270
SPECIAL
temp 25.0
gain not used
spin 20
hst 0.008
pw90 17.500
atfa 20.000
FLAGS
il n
in n
sp y
hs nn
PROCESSING
lb 1.00
fn not used
DISPLAY
ep -1501.5
wp 25124.9
rf1 1502.3
rff 3
rp 154.2
lp -374.1
PLOT
wc 240
sc 6
vs 126
th 6
nm no ph

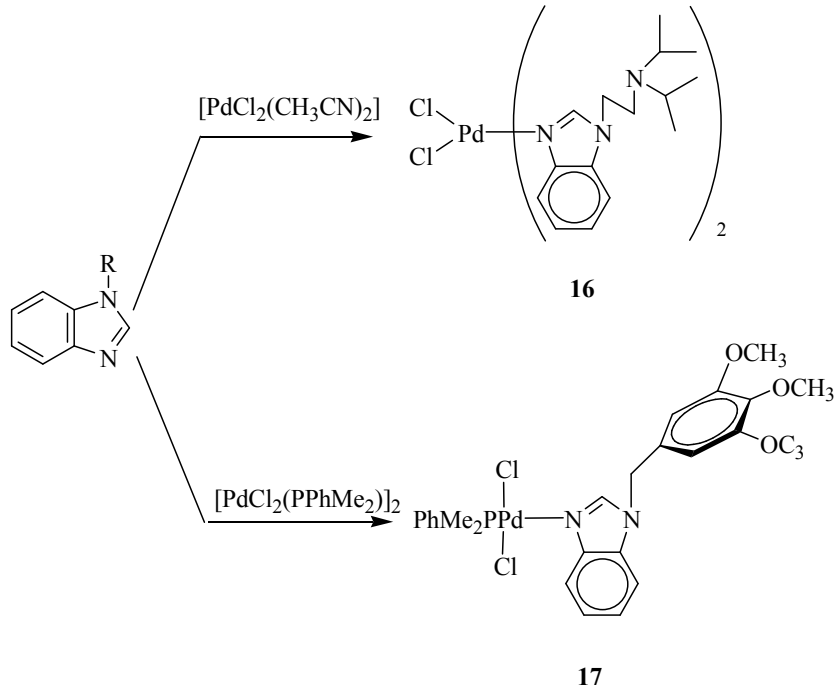
```



Şekil 3.13 15 bileşiminin ^1H NMR ve ^{13}C NMR spektrumları

3.5 1-Sübstitüye benzimidazolün Pd(II) Komplekslerinin Sentezi

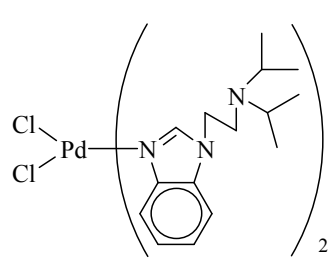
1-(2-Diizopropilamino)benzimidazolün $[\text{PdCl}_2(\text{CH}_3\text{CN})_2]$ ile etkileştirilmesiyle **16** ve 1-(3,4,5-trimetoksibenzil)benzimidazolün $[\text{PdCl}_2(\text{PPhMe}_2)_2]$ ile etkileştirilmesiyle de **17** kompleksleri elde edilmiştir (Şema 3.6). Sentezlenen bu komplekslere ait fiziksel veriler çizelge 3.2’de verilmiştir.



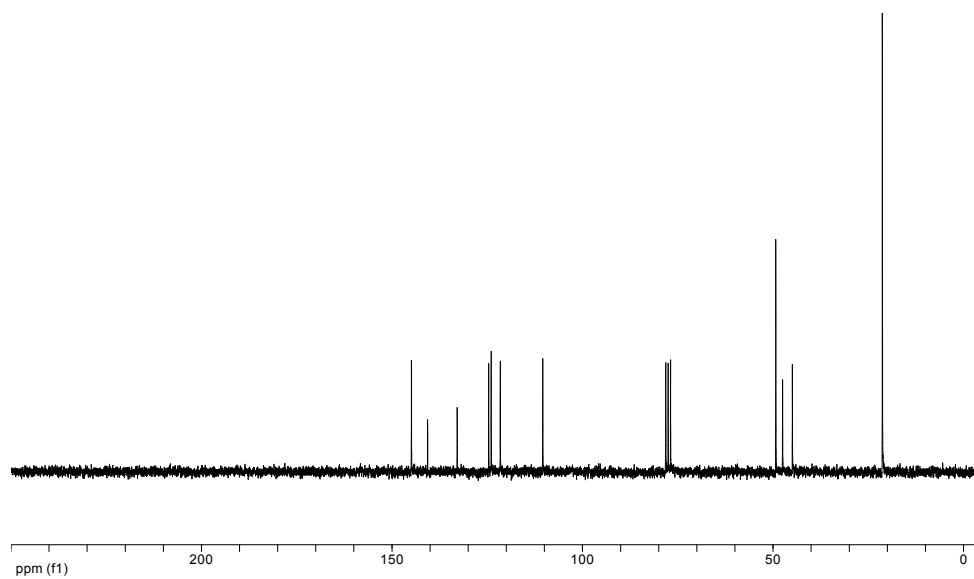
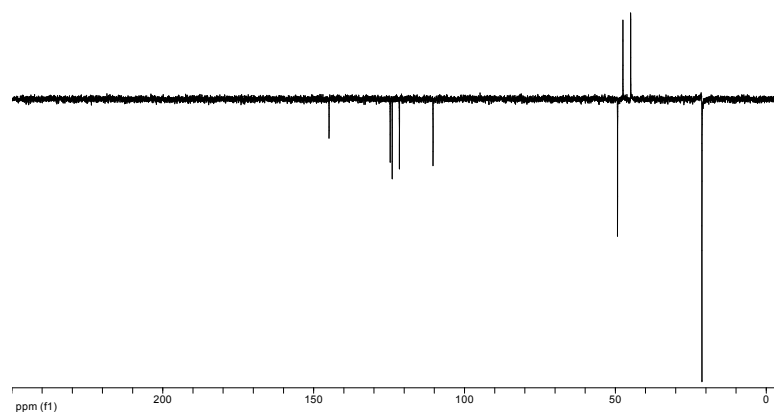
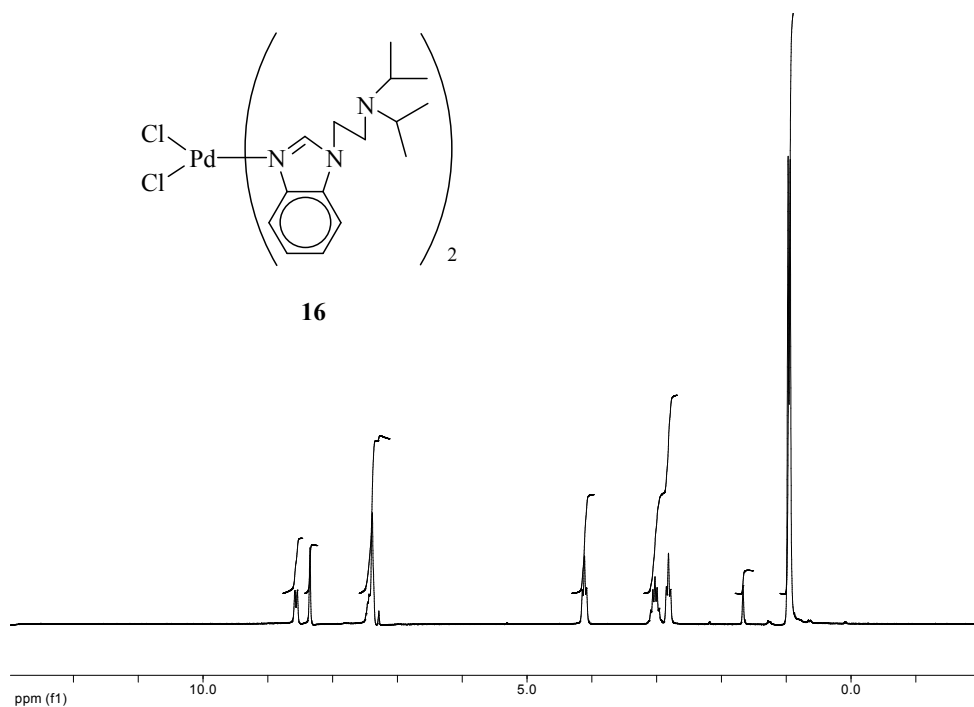
Şema 3.6 1-Sübstitüye benzimidazol Pd(II) komplekslerinin sentezi

16 Bileşiğinin ^1H NMR spektrumunda benzimidazolün 2 konumundaki CH hidrojeni $\delta = 8,4$ ppm’de singlet olarak gelmektedir. $\text{NCH}_2\text{CH}_2\text{N}(\text{CH}(\text{CH}_3)_2)_2$ hidrojenleri $\delta = 0,95$ ppm’de dublet (J 12 Hz); $\text{NCH}_2\text{CH}_2\text{N}(\text{CH}(\text{CH}_3)_2)_2$ hidrojenleri $\delta = 3,02$ ppm’de heptet (J 13,2 Hz) ve $\text{NCH}_2\text{CH}_2\text{N}(\text{CH}(\text{CH}_3)_2)_2$ hidrojenleri $\delta = 2,85$ and $4,11$ ppm’de triplet (J 12,8 Hz) olarak görülmektedir. Benzimidazolün aromatik $\text{C}_6\text{H}_4\text{-o}$ hidrojenleri $\delta = 7,38$ ppm’de multipler olarak sinyal vermiştir.

16 Bileşiğinin ^{13}C NMR spektrumunda benzimidazolün 2 konumundaki asidik hidrojenin bağlı olduğu karbon $\delta = 144,9$ ppm’de sinyal vermektedir. $\text{NCH}_2\text{CH}_2\text{N}(\text{CH}(\text{CH}_3)_2)_2$ karbonları $\delta = 21,3$ ppm’de; $\text{NCH}_2\text{CH}_2\text{N}(\text{CH}(\text{CH}_3)_2)_2$ karbonları $\delta = 44,9$ ppm’de; $\text{NCH}_2\text{CH}_2\text{N}(\text{CH}(\text{CH}_3)_2)_2$ karbonları $\delta = 47,5$ ve $49,3$ ppm’de gelmektedir. Benzimidazolün aromatik $\text{C}_6\text{H}_4\text{-o}$ karbonları $\delta = 111,4$; $121,6$; $123,9$; $124,6$; $132,9$ ve $142,8$ ppm’de görülmektedir (Şekil 3.14).



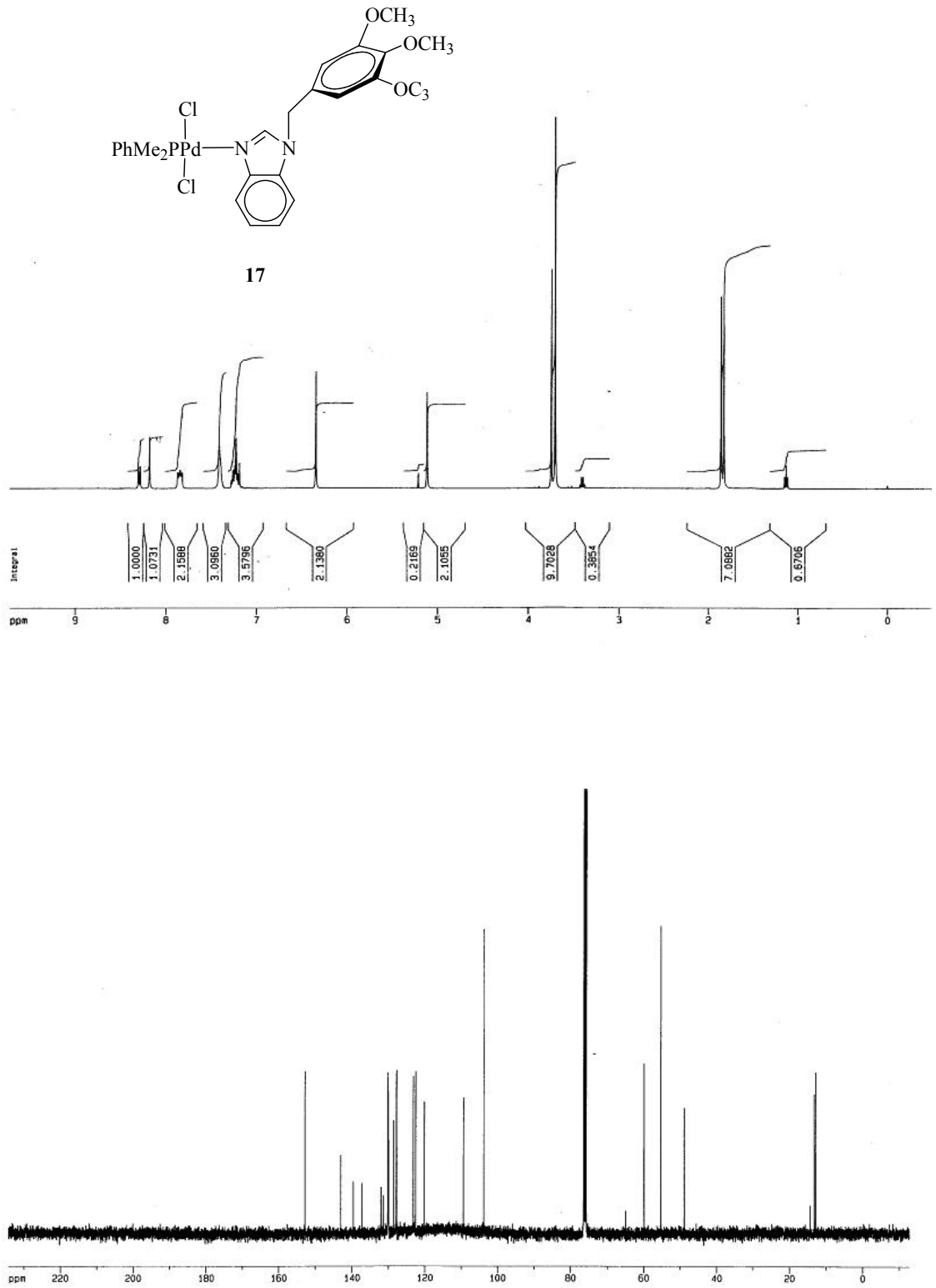
16



Şekil 3.14 16 bileşiğinin ^1H NMR ve ^{13}C NMR ve DEPT spektrumları

17 Bileşinin ^1H NMR spektrumunda benzimidazolün 2 konumundaki CH hidrojeni $\delta = 8,18$ ppm de singlet olarak sinyal vermektedir. Süstitüye $\text{CH}_2\text{C}_6\text{H}_2(\text{OCH}_3)_{3-3,4,5}$ grubunun 3 ve 5. konumundaki metil gruplarına ait hidrojenler $\delta = 3,70$ ppm'de singlet; 4. konumdaki metil gruplarına ait hidrojenler $\delta = 3,75$ ppm'de singlet; benzilik $\text{CH}_2\text{C}_6\text{H}_2(\text{OCH}_3)_{3-3,4,5}$ $\delta = 5,12$ ppm'de singlet; aromatik $\text{CH}_2\text{C}_6\text{H}_2(\text{OCH}_3)_{3-3,4,5}$ hidrojenleri ise $\delta = 6,34$ ppm'de singlet olarak gelmektedir. Fosfora bağlı $\text{P}(\text{C}_6\text{H}_5)(\text{CH}_3)_2$ hidrojenleri $\delta = 1,83$ ve $\delta = 1,86$ ppm'de singlet pik verirken, fenil grubuna ait $\text{P}(\text{C}_6\text{H}_5)(\text{CH}_3)_2$ hidrojenler $\delta = 7,41$ ve $7,83$ ppm'de multipllet olarak görülmektedir. Benzimidazolün aromatik C_6H_4-o hidrojenlerinden üç tanesi $\delta = 7,22$ ppm'de multipllet diğeri de $\delta = 8,44$ ppm'de dublet (J 8 Hz) olarak sinyal vermiştir.

17 Bileşinin ^{13}C NMR spektrumunda benzimidazolün 2 konumundaki asidik hidrojenin bağlı olduğu karbon $\delta = 152,8$ ppm'de sinyal vermektedir. Benzilik $\text{CH}_2\text{C}_6\text{H}_2(\text{OCH}_3)_{3-3,4,5}$ karbonu $\delta = 48,7$ ppm'de; $\text{CH}_2\text{C}_6\text{H}_2(\text{OCH}_3)_{3-3,5}$ karbonları $\delta = 55,3$ ppm'de; $\text{CH}_2\text{C}_6\text{H}_2(\text{OCH}_3)_{3-4}$ karbonu $\delta = 59,9$ ppm'de; aromatik $\text{CH}_2\text{C}_6\text{H}_2(\text{OCH}_3)_{3-3,4,5}$ karbonları $\delta = 103,8$; $129,9$; $137,2$ ve $143,0$ ppm'de gelmektedir. Fosfora bağlı $\text{P}(\text{C}_6\text{H}_5)(\text{CH}_3)_2$ karbonları $\delta = 12,8$ ve $\delta = 13,2$ ppm'de; fenil grubuna ait $\text{P}(\text{C}_6\text{H}_5)(\text{CH}_3)_2$ karbonlar $\delta = 122,5$; $127,7$; $128,5$; $130,1$; $131,3$ ve $131,9$ ppm'de görülmektedir. Benzimidazolü aromatik C_6H_4-o karbonları $\delta = 109,4$; $120,1$; $123,2$; $127,8$; $132,0$ ve $139,6$ ppm'de görülmektedir (Şekil 3.15)



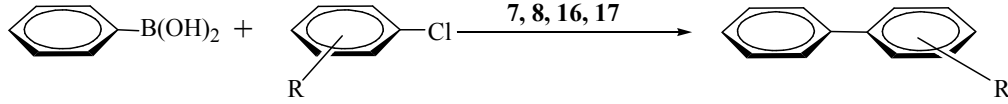
Şekil 3.15 17 bileşiğinin ¹H NMR ve ¹³C NMR spektrumları

Çizelge 3.2 1-Süstitüyebenzimidazol komplekslerine ait fiziksel veriler

Bileşik No	ν_{CN} (cm^{-1})	en ($^{\circ}\text{C}$)	Verim (%)	Element Analizi (%)		
				Hesaplanan (Bulunan)		
				C	H	N
9	1510	215-216	92	54,44 (54,46)	6,76 (6,81)	7,62 (7,66)
10	1515	210-211	86	53,83 (53,89)	6,21 (6,29)	7,85 (7,88)
11	1516	232-232,5	80	51,40 (51,48)	5,81 (5,86)	7,82 (7,84)
12	1592	228,5-229	92	53,64 (53,69)	5,34 (5,35)	4,63 (4,60)
13	1511	248,5-249	89	59,57 (59,65)	4,99 (4,83)	4,96 (4,86)
14	1552	392-392,5	83	55,41 (55,47)	6,62 (6,66)	7,46 (7,51)
15	1594	282-282,5	89	55,06 (55,10)	5,73 (5,75)	4,43 (4,40)
16	1515	241-242	94	53,94 (53,91)	6,94 (6,96)	12,58 (12,53)
17	1591	196-197	87	48,92 (48,95)	4,76 (4,75)	4,56 (4,60)

3.6 *N*-Koordine Pd(II) Komplekslerinin Katalitik Aktiviteleri

3.6.1 Suzuki eşleşme tepkimesi

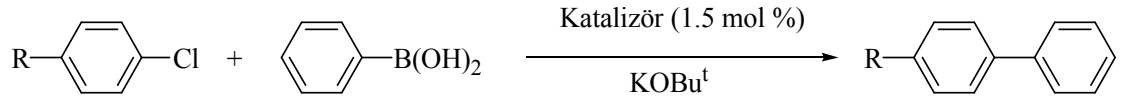


Hazırlanan Pd(II) komplekslerinin, **7**, **8**, **16** ve **17**, Suzuki eşleşme tepkimesindeki katalitik özellikleri incelendi. Kompleksler (% 1,5 mmol), DMF/ H₂O (1:1) içerisindeki fenilboronik asit (1,5 mmol), KOBu^t (1,5 mmol) ve aril klorüre (1 mmol) eklenerek 50°C’de 2 saat ısıtıldı. Tepkime sonunda ürünler kolon kromatografisi tekniği kullanılarak saflaştırıldı ve gaz kromatografisi ile analizlendi. Çizelge 3.3’de Suzuki eşleşme tepkimesindeki tepkime şartları ve gaz kromatografisi ile belirlenen verimler (%) görülmektedir.

Pd(II)-imidazolin ve Pd(II)-benzimidazol kompleksleri katalizörlüğünde; fenilboronik asit *p*-kloroasetofenon, *p*-kloroanisol, *p*-klorobenzaldehit, *p*-klorotoluen ve klor benzen ile etkileştirilerek biarilller elde edilmiştir. Çizelgeye bakıldığında biaril oluşumunda tepkime verimlerinin % 82-97 arasında olduğu görülmektedir. Pd(II) imidazolin komplekslerinden fosfin-imidazolin karışık ligantlı **8** kompleksinin daha aktif olduğu görülürken; Pd(II) benzimidazol komplekslerinden iki imidazolin bağlı olan **16** kompleksi daha aktiftir.

Çizelge incelendiğinde kompleks aktivitesinin **7** < **8** < **17** < **16** şeklinde olduğu görülmektedir.

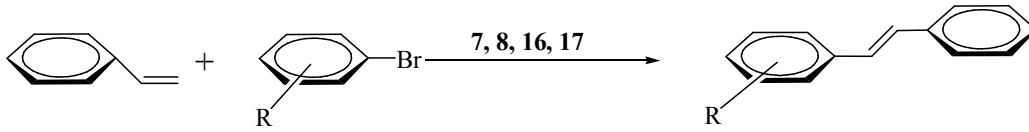
Çizelge 3.3 Fenilboronik asit ile aril klorürler arasındaki Suzuki eşleşme tepkimesi



Deney No	R	Kat.	Verim ^{a-c} (%)
1	COCH ₃	7	84
2	COCH ₃	8	89
3	COCH ₃	16	94
4	COCH ₃	17	91
5	CH ₃	7	82
6	CH ₃	8	85
7	CH ₃	16	90
8	CH ₃	17	89
9	CHO	7	85
10	CHO	8	91
11	CHO	16	97
12	CHO	17	90
13	OCH ₃	7	81
14	OCH ₃	8	84
15	OCH ₃	16	89
16	OCH ₃	17	86
17	H	7	81
18	H	8	91
19	H	16	95
20	H	17	88

^a *Tepkime şartları*: 1,0 mmol R-C₆H₄Cl-*p*, 1,5 mmol fenilboronik asit, 1,5 KOBu^t, 1,5 mmol % Pd kompleksi, DMF / H₂O (3 mL), ^bÜrünlerin saflığı GC ile kontrol edildi ^c sıcaklık 50 °C, süre 2 saat.

3.6.2 Heck Eşleşme Tepkimesi

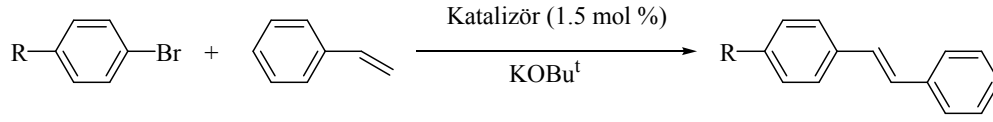


N-Koordine Pd(II) komplekslerinin, **7**, **8**, **16** ve **17**, Heck tepkimesindeki aktiviteleri incelendi. Kompleksler (% 1,5 mmol), DMF/ H₂O (1:1) içerisindeki stiren (1,5 mmol), KOBu^t (1,5 mmol) ve aril bromüre (1 mmol) eklenerek 50°C’de 5 saat ısıtıldı. Tepkime sonunda ürünler kolon kromatografisi tekniği kullanılarak saflaştırıldı ve gaz kromatografisi ile analizlendi. Çizelge 3.4’de Heck tepkimesindeki tepkime şartları ve gaz kromatografisi ile belirlenen verimler (%) görülmektedir.

Pd(II) imidazolin ve Pd(II) benzimidazol kompleksleri katalizörlüğünde; fenilboronik asit *p*-bromoasetofenon, *p*-bromoanisol, *p*-bromobenzaldehit, *p*-bromotoluen ve brom benzen ile etkileştirilerek stilben türevleri elde edilmiştir. Çizelgeye bakıldığında biaryl oluşumunda tepkime verimlerinin % 72-92 arasında olduğu görülmektedir. Pd(II) imidazolin komplekslerinden fosfin-imidazolin karışık ligantlı **8** kompleksinin daha aktif olduğu görülürken; Pd(II) benzimidazol komplekslerinde ise iki imidazolin bağlı olan **16** kompleksi daha aktiftir.

Çizelge incelendiğinde kompleks aktivitesinin **7** < **8** < **17** < **16** şeklinde olduğu görülmektedir.

Çizelge 3.4 Stiren ile aril bromürler arasındaki Heck eşleşme tepkimesi



Deney No	R	Kat.	Verim ^{a-c} (%)
1	COCH ₃	7	81
2	COCH ₃	8	84
3	COCH ₃	16	92
4	COCH ₃	17	86
5	CH ₃	7	72
6	CH ₃	8	78
7	CH ₃	16	82
8	CH ₃	17	79
9	CHO	7	83
10	CHO	8	88
11	CHO	16	89
12	CHO	17	85
13	OCH ₃	7	73
14	OCH ₃	8	75
15	OCH ₃	16	80
16	OCH ₃	17	78
17	H	7	76
18	H	8	80
19	H	16	86
20	H	17	84

^a *Tepkime şartları*: 1,0 mmol R-C₆H₄Br-*p*, 1,5 stiren, 1,5 KOBu^t, 1,5 mmol % Pd kompleksi, DMF / H₂O, ^bÜrünlerin saflığı GC ile kontrol edildi ^c sıcaklık 50 °C, süre 5 saat.

4. SONUÇ VE ÖNERİLER

Günümüzün en önemli sorunlarından biri, kimyasal bir süreçte tepkimeye giren maddeleri herhangi bir kayıp olmadan yüksek verimlerle ürüne dönüştürmektir. Bu amaçla değişik katalizör sistemleri hazırlanıp kullanılmaktadır. Katalizörlerin hazırlanması bir takım ara ürünler ve değişik tepkime basamakları üzerinden gerçekleştirilmektedir. Bu sentez aşamalarında bazı güçlükler ve zaman kaybı vardır. Ayrıca hazırlanan bileşiklerin kararlılıkları ayrı bir sorun olup kullanımı olumlu veya olumsuz yönde etkilemektedir.

N-Koordine metal bileşikleri değişik organik tepkimelerde seçici katalizör olarak kullanılmaktadır [33-40]. Bu amaçla 1-alkilimidazolin ve benzimidazol (**1** ve **2**) ligantları sentezlenerek Ru(II) ve Pd(II) öncülleriyle etkileştirilip 10 adet Ru(II) ve 5 adet Pd(II) kompleksleri sentezlendi ve yapıları spektroskopik tekniklerle aydınlatıldı.

Sentezlenen Pd(II) kompleksleri organik kimyada son derece önemli olan C-C bağ eşleşme tepkimelerinden olan Suzuki ve Heck eşleşmelerinde katalizör olarak kullanıldı. Bu paladyum komplekslerinin hem Suzuki hem de Heck eşleşme tepkimelerinde etkin katalizörler olduğu saptandı. Rutenyum komplekslerinin katalitik özelliklerinin araştırılması ileriki çalışmalarda yapılacaktır.

5. KAYNAKLAR

- [1] J. Liu, J. Chen, J. Zhao, Y. Zhao, L. Li, H. Zhang, *A modified procedure for the synthesis of 1-arylimidazoles*, **Synthesis**, 17 (2003) 2661.
- [2] Y. Higashio, T. Shoji, *Heterocyclic compounds such as pyrrolidine, piperidine, indole, imidazol and pyrazines*, **Appl. Catal.**, 260 (2004) 251.
- [3] C. Tüzün, *Organik Kimya*, **Ankara**, 1999.
- [4] S.E. Wolkenberg, D.D. Wisnoski, W.H. Leister, Y. Wang, Z. Zhao, and C.W. Lindsley, *Efficient synthesis of imidazoles from aldehydes and 1,2-diketones using microwave irradiation*, **Org. Lett.**, 6 (2004) 1453.
- [5] E. Çetinkaya, M.F. Lappert, VI. Kimya ve Kimya Mühendisliği Sempozyumu 1989, 140.
- [6] R.M. Palou, G. Paz, J. M. Cruz, L.G. Zepeda, *Synthesis of long chain 2-alkyl-1-(2-hydroxyethyl)-2-imidazolines under microwave in solvent-free conditions*, **Synlett**, 12 (2003) 1847.
- [7] P.N. Preston, D.M. Smith, G. Tennant, *the chemistry of heterocyclic compounds benzimidazoles and congeneric tricyclic compounds' part 1*, **Wiley**, (1981) 353.
- [8] O.V. Starikova, G.V. Dalgushin, L.I. Larina, P.E. Ushakov, T.N. Komarova, and V.A. Lopyrev, *Synthesis of 1,3-dialkylimidazolium and 1,3-dialkyl-benzimidazolium salts*, **Russian J. Organic Chem.**, 39 (2003) 1467.
- [9] A.B.P. Lever, B.S. Ramaswamy, S.H. Simonsen, and L.K. Thomson, *Cobalt and nikel(II) complexes of some bidentate imidazoline ligands. Stereochemically dependent delocalization in the imidazoline rings*, **Canadian Chem.**, 48 (1970) 3077.
- [10] R.T. Stibrany, M.V. Lobanov, H.J. Schugar, and J.A. Potenza, *A geometrically constraining bis(benzimidazole) ligand and its nearly tetrahedral complexes with fe(II) and mn(II)*, **Inorg. Chem.**, 43 (2004) 1472.
- [11] 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 Acta**, 59 (2003) 1341.
- [12] B. Xiao, H. Han, X. Meng, Y. Song, Y. Fan, H. Hou, Y. Zhu, *A helical chain coordination polymer {[Zn(Ac)₂(bbbm)](CH₃OH)₂}_n (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.
- [13] S. Pramanik, P.K. Dhara, P. Chattopadhyay, *A chelating resin containing bis(2-benzimidazolymethyl)amine: Synthesis and metal-ion uptake properties suitable for analytical application*, **Talanta**, 63 (2004) 485.
- [14] S.G. Liu, J.L. Zuo, Y.Z. You, *Synthesis, crystal structure of blue luminescent complexes based on 2,6-bis(benzimidazolyl)pyridine*, **J. Mol. Structure**, 705 (2004) 153.
- [15] X. F. He, C.M. Vogels, A. Decken, S.A. Westcott, *Pyridyl benzimidazole, benzoxazole, and benzothiazole platinum complexes*, **Polyhedron**, 23 (2004) 155.
- [16] S. Bandyopahyay, A. Das, G.N. Mukherjee, A. Cantoni, G. Bocelli, S. Chaudhuri, J. Ribas, *Equilibrium and structural studies on Co(II), Ni(II), Cu(II) and Zn(II) complexes with N-(2-benzimidazolyl)methyliminodiacetic acid: crystal structures of Ni(II) and Cu(II) complexes* **Inorg. Chim. Acta**, 357 (2004) 3563.
- [17] A. Mayboroda, P. Comba, H. Pritzkow, G. Rheinvald, H. Lang, and G.V. Koten, *Heterotrinnuclear complexes of the platinum group metals with 2,2'-biimidazole as a bridging ligand*, **Eur. J. Inorg. Chem.**, (2003) 1703.

- [18] T.W. Stringfield, K.V. Somayajula, D.C. Muddiman, J.W. Flora, R.E. Shepherd, *¹H NMR and electrospray mass spectrometry of the mono-ionized bis(2,2'-bis(4,5-dimethylimidazole)chloronitrosylruthenium(II) complex ([Ru(NO)Cl(LH₂)₂]⁺, LH₂=2,2'-bis(4,5-dimethylimidazole)*, **Inorg. Chim. Acta**, 343 (2003) 317
- [19] Y. Song, C. Massera, P. Gamez, A.M.M. Lanfredi, and J. Reedijk, *Stabilization of a copper(I) complex by hydrogen bonds between the axial tetrafluoroborate anion and the ammonium group from the coordinated cationic ligand bis(imidazol-2-yl)methyl(isopropyl)ammonium*, **Eur. J. Chem.**, (2004) 3025.
- [20] A. Mohamadou, G.A. van Albada, W.L. Driessen, R. De Gelder, J. Reedijk, *Crystal Structures, spectroscopy and EPR of two distortion isomers of Cu(II) perchlorate with 2,2'-bi-imidazoline*, **Polyhedron**, 23 (2004) 1969.
- [21] P. Borsting and P.J. Steel, *Synthesis and x-ray crystal structures of cobalt and copper complexes of 1,3-bis(benzotriazolyl)propanes*, **Eur. J. Chem.**, (2004) 376.
- [22] K. Kamaraj, E. Kim, B. Galliker, L.N. Zakharov, A.L. Rheingold, A.D. Zuberbuhler, and K.D. Karlin, *Copper(I) and copper(II) complexes possessing cross-linked imidazole-phenol ligands: structures and dioxygen reactivity*, **J. Am. Chem. Soc.**, 125 (2003) 6028.
- [23] J. Fan, M.H. Shu, T. Okamura, Y.Z. Li, W.X. Tang, and N. Ueyama, *Solvent effect on the structure and topology of metal-organic frameworks with the rigid tripodal star ligand 1,3,5-tris-(1-imidazolyl)benzene and lead(II) nitrate*, **New J. Chem.**, 27 (2003) 1307.
- [24] Y. He, H.Z. Kou, R.J. Wang and Y. Li, *Synthesis, crystal structures and properties of two copper(II) 2-aminomethylbenzimidazole complexes*, **Trans. Metal Chem.**, 28 (2003) 464.
- [25] H.F. Lang, P.E. Fanwick, R.A. Walton, *The isolation and structural characterization of copper(II) complexes obtained by oxidation of the 2,6-bis(dicyclohexylphosphinomethyl)pyridine and 2-(diisopropylphosphinomethyl)-1-methylimidazole ligands*, **Inorg. Chim. Acta**, 329 (2002) 9.
- [26] D.C. Bebout, M.M. Garland, G.S. Murphy, E.V. Bowers, C.J. Albet, and R.J. Butcher, *Investigation of the mercury(II) coordination chemistry of tris[(1-methylimidazol-2-yl)methyl]amine by X-ray crystallography and NMR*, **Dalton Trans.**, (2003) 2578.
- [27] V.S. Soukharev, A.D. Ryabov, E. Csöregi, *Synthesis, properties, and biosensor applications of cycloruthenated 2-phenylimidazoles*, **J. Organomet. Chem.**, 668 (2003) 75.
- [28] W.W. Wong, D.E. Phipps, P.D. Beer, *Acyclic and macrocyclic transition metal dithiocarbamate complexes containing imidazolium moieties for anion binding*, **Polyhedron**, 23 (2004) 2821.
- [29] C.W. Jiang, *Homoleptic ruthenium (II) complexes containing asymmetric tridentate 2-(benzimidazole-2-yl)-1,10-phenanthroline like ligands: syntheses, Characterization and DNA binding*, **J. Inorg. Biochem.**, 98 (2004) 1399.
- [30] S. Baitalik, B. Dutta, K. Nag, *Spectroscopic and redox properties of Rh^{III}Ru^{II} and Ru^{II}Ru^{II} complexes derived from 2,2'-bipyridine, pyrazole-3,5-bis(benzimidazole) and 1,2,4-triazole-3,5-dicarboxylic acid as bridging ligands*, **Polyhedron**, 23 (2004) 913.
- [31] Q.X. Li, W. Zhang, Q.H. Luo, Y.Z. Li and Z.L. Wang, *Copper(II) and nickel(II) complexes of the pendant arm ligand benzimidazole-2-yl-methyl-functionalized 1,4,7-triazacyclononane*, **Trans. Metal Chem.**, 28 (2003) 682.

- [32] D. Görz, H. Pritzkow, and W. Siebert, *monomeric 1-borylimidazoles: synthesis, structure and reactivity of 1-[bis(diisopropylamino)boryl]imidazoles*, **Eur. J. Inorg. Chem.**, (2003) 2783.
- [33] B. Çetinkaya, B. Alıcı, İ. Özdemir, C. Bruneau, P.H. Dixneuf, *2-Imidazoline and 1,4,5,6-tetrahydropyrimidine-ruthenium(II) complexes and catalytic synthesis of furan*, **J. Organomet. Chem.**, 575 (1999) 187.
- [34] T. Seçkin, İ. Özdemir, B. Çetinkaya, *Hydrolysis, polycondensation, and catalytic properties of ru(II) complex of 3-4,5-dihydroimidazol-1-yl-propyltriethoxysilane*, **J. Appl. Poly. Sci.**, 80 (2001) 1329.
- [35] T. Seçkin, B. Çetinkaya, İ. Özdemir, *Sol-gel synthesis of Ru(II) complex of 3-4,5-dihydroimidazol-1-yl-propyltriethoxysilane aerogels and xerogels*, **Poly. Bull.**, 44 (2000) 47.
- [36] B. Çetinkaya, E. Çetinkaya, P.B. Hitchcock, M.F. Lappert and İ. Özdemir, *Synthesis and characterisation of 1-alkyl-2-imidazoline complexes of noble metals; crystal structure of trans- $[PtCl_2\{N=C(H)N(Et)CH_2CH_2\}(PEt_3)]$* , **J. Chem. Soc., Dalton Trans.**, (1997) 1359.
- [37] İ. Özdemir, B. Çetinkaya, S. Demir, *Synthesis of novel 1-alkylimidazoline and 1-alkylbenzimidazole palladium(II) complexes as efficient catalysts for Heck and Suzuki reactions involving arylchlorides*, **J. Mol. Catal.**, 208 (2004) 109.
- [38] N. Gürbüz, İ. Özdemir, B. Çetinkaya and T. Seçkin, *Silica-supported 3-4,5-dihydroimidazol-1-yl-propyltriethoxysilanedichloropalladium(II) complex: Heck and Suzuki cross-coupling reactions*, **Appl. Organomet. Chem.**, 17 (2003) 776.
- [39] M.C. Done, T. Rüther, K.J. Cavell, M. Kilner, E.J. Peacock, N. Braussaud, B.W. Skelton, A. White, *Novel cationic and neutral Pd(II) complexes bearing imidazole based chelate ligands: synthesis, structural characterisation and catalytic behaviour*, **J. Organomet. Chem.**, 607 (2000) 78.
- [40] İ. Özdemir, B. Çetinkaya, S. Demir, E. Çetinkaya, N. Gürbüz and M. Çiçek, *Synthesis and catalytic properties of 1-alkyl-2-imidazolineruthenium(II) complexes*, **Appl. Organomet. Chem.**, 18 (2004) 15.
- [41] İ. Özdemir, E. Çetinkaya, B. Çetinkaya, M. Çiçek, D. Semeril, C. Bruneau, and 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.
- [42] A. Bastero, C. Claver, A. Ruiz, S. Castillon, E. Daura, C. Bo, and E. Zangrando, *Insight into CO/styrene copolymerization by using Pd^{II} catalysts containing modular pyridine-imidazoline ligands*, **Chem. Eur. J.**, 10 (2004) 3747.
- [43] B. Çetinkaya, İ. Özdemir, B. Binbaşıoğlu, R. Durmaz, S. Günel, *Antibacterial and antifungal activities of complexes of ruthenium*, **Arzn. Forsch. Drug.**, 49 (1999) 538
- [44] E. Wong, C.M. Giandomenico, *Current status of platinum-based antitumor drugs*, **Chem. Rev.**, 99 (1999) 2451.
- [45] P. Mura, A. Casini, G. Marcon, L. Messori, *Synthesis, molecular structure and solution chemistry of the iridium(III) complex imidazolium [trans(bisimidazole)-tetrachloroiridate(III)] IRIM*, **Inorg. Chem. Acta**, 312 (2001) 74.
- [46] B.K. Keppler, W. Rupp, *Antitumor activity of imidazolium-bisimidazole-tetrachlororutheniumruthenate(III)*, **J. Cancer Res. Clin. Oncol.**, 111 (1996) 166.
- [47] L. Messori, G. Marcon, P. Orioli, M. Fontani, P. Zanello, A. Bergamo, G. Sava, P. Mura, *Molecular structure, solution chemistry and biological properties of the novel [ImH][trans-IrCl₄(Im)(DMSO)]*, and of the orange form of [(DMSO)₂H][trans-IrCl₄(DMSO)], (II), complexes, **J. Inorg. Biochem.**, 95 (2003) 37.

- [48] S. Elgafi, L.D. Field, B.A. Messerle, T.W. Hambley, P. Turner, *Synthesis of novel ruthenium complexes containing bidentate imidazole-based ligands*, **J. Chem. Soc., Dalton Trans.**, (1997) 2341.
- [49] F. Gümüş, İ. Pamuk, T. Özden, S. Yıldız, N. Diril, E. Öksüzoğlu, S. Gür, A. Özkul, *Synthesis, characterization and in vitro cytotoxic, mutagenic and antimicrobial activity of platinum(II) complexes with substituted benzimidazole ligands*, **J. Inorg. Biochem.**, 94 (2003) 255.
- [50] C. Pettinari, F. Marchetti and A. Cingolani, *Tin(IV) and organotin(IV) Complexes containing mono or bidentate N-donor ligands-1.1-benzylimidazole derivatives*, **Polyhedron**, 15 (1996) 1263.
- [51] C. Pettinari, M. Pellei, F. Marchetti, C. Santini and M. Miliani, *Tin(IV) and organotin(IV) Complexes containing mono or bidentate N-donor ligands-IV.2-ethyl-,2-isopropyl-and 4-methyl-imidazole derivatives: synthesis, characterization and behaviour in solution*, **Polyhedron**, 17 (1998) 561.
- [52] L. Mishra and R. Sinha, *Tris-(benzimidazol-2-yl-methyl)-amine as a versatile building block in Ru (II) polypyridyl chemistry*, **Monatshefte für Chemie**, 133 (2002) 59.
- [53] D.D. Perrin, W.F.F. Armerego, D.R. Perrin, *Purification of laboratory Chemicals*, Pergamon Press Ltd., Sec., Ed. 1980,
- [54] M.A. Bennett, T.N. Huang, T.W. Matheson, K.K. Smith, **Inorganic Syntheses**, 21 (1982) 74-75.
- [55] İ. Özdemir, *Azot üzerinde işlevsel grup taşıyan tetraaminoalkenler ve bunlardan türeyen karben kompleksleri*, İnönü Üniversitesi, Malatya, 1995.
- [56] M. Çiçek, *1-Alkilimidazolin ve 1-alkilbenzimidazol komplekslerinin sentezi ve özellikleri*, İnönü Üniversitesi, Malatya, 2002.
- [57] H. Küçükbay, *Tetraaminoalkenler(elektronca zengin olefinler)*, Doktora tezi, İnönü Üniversitesi, Malatya, 1993.

ÖZGEÇMİŞ

Neslihan Şahin, 1980 yılında Malatya'da doğdu. İlk, orta ve lise öğrenimini Malatya'da tamamladı. 1998-1999 öğretim yılında İnönü Üniversitesi Eğitim Fakültesi Kimya Öğretmenliği Bölümü'nü kazandı. 2003 yılında bu bölümden ikincilikle mezun oldu. 2003 yılında İnönü Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü Kimya Anabilim Dalı'nda yüksek lisansa başladı. 2004 yılından itibaren Cumhuriyet Üniversitesi Fen Edebiyat Fakültesi Kimya Bölümü Anorganik Kimya Anabilim Dalı'nda Araştırma Görevlisi olarak çalışmaktadır.