

**T.C.
PAMUKKALE ÜNİVERSİTESİ
FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ
KİMYA ANABİLİM DALI**

**BENZİMİDAZOL HALKASI TAŞIYAN RUTENYUM
KOMPLEKSLERİNİN SENTEZİ VE ÖZELLİKLERİNİN
İNCELENMESİ**

DOKTORA TEZİ

AHMET ERDEM

DENİZLİ, MAYIS - 2021

**T.C.
PAMUKKALE ÜNİVERSİTESİ
FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ
KİMYA ANABİLİM DALI**



**BENZİMİDAZOL HALKASI TAŞIYAN RUTENYUM
KOMPLEKSLERİNİN SENTEZİ VE ÖZELLİKLERİNİN
İNCELENMESİ**

DOKTORA TEZİ

AHMET ERDEM

DENİZLİ, MAYIS - 2021

Bu tezin tasarımı, hazırlanması, yürütülmesi, araştırmalarının yapılması ve bulgularının analizlerinde bilimsel etiğe ve akademik kurallara özenle riayet edildiğini; bu çalışmanın doğrudan birincil ürünü olmayan bulguların, verilerin ve materyallerin bilimsel etiğe uygun olarak kaynak gösterildiğini ve alıntı yapılan çalışmalara atfedildiğine beyan ederim.

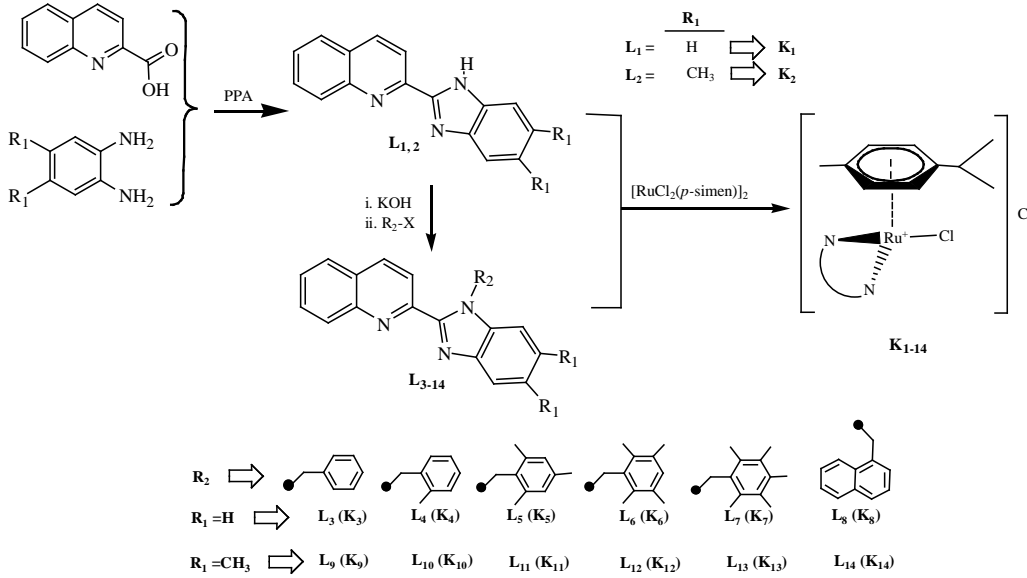
AHMET ERDEM

ÖZET

**BENZİMİDAZOL HALKASI TAŞIYAN RUTENYUM
KOMPLEKSLERİNİN SENTEZİ VE ÖZELLİKLERİNİN
İNCELENMESİ
DOKTORA TEZİ
AHMET ERDEM
PAMUKKALE ÜNİVERSİTESİ FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ
KİMYA ANABİLİM DALI
(TEZ DANIŞMANI: PROF. DR. RAFET KILINÇARSLAN)**

DENİZLİ, MAYIS - 2021

Bu tezde, 2-(2'-kuinoil)benzimidazol (L_1) ve 2-(2'-kuinoil)-5,6-dimetilbenzimidazol (L_2) bileşiklerinden bir seri NN-tipi ligandların (L_{3-14}) sentezi gerçekleştirilmiş ve NMR, UV-vis, FT-IR ve elementel analiz gibi spektroskopi teknikleri ile karakterize edilmiştir. Bu ligandlardan L_2 , L_4 , L_{12} ve L_{14} 'ün kristal yapıları, tek kristal x-ışını kırınımı yöntemi ile de ayrıca incelenmiştir.



Sentezlenen ligandların $[(\eta^6-p\text{-simen})Ru(\mu\text{-Cl})_2]$ dimeri ile Ru (II) yarı sandviç kompleksleri (K_1 - K_{14}) sentezlenmiştir. Komplekslerin de karakterizasyonları NMR, UV-vis, FT-IR ve elementel analizleri gerçekleştirilmiştir.

Ru (II) komplekslerinin termal davranışları ve elektrokimyasal özellikleri incelenmiş, izopropil alkol ve potasyum hidroksit eşliğinde asetofenonun transfer hidrojenasyonu katalitik uygulamalarında denenmiş ve sonuçları verilmiştir.

ANAHTAR KELİMELER: Benzimidazol, Ru kompleksleri, NN-tipi ligand, Hidrojenasyon

ABSTRACT

SYNTHESIS AND PROPERTIES DETERMINATION OF METAL COMPLEXES RUTHENIUM GROUP BEARING BENZIMIDAZOLE RING

PH.D THESIS

AHMET ERDEM

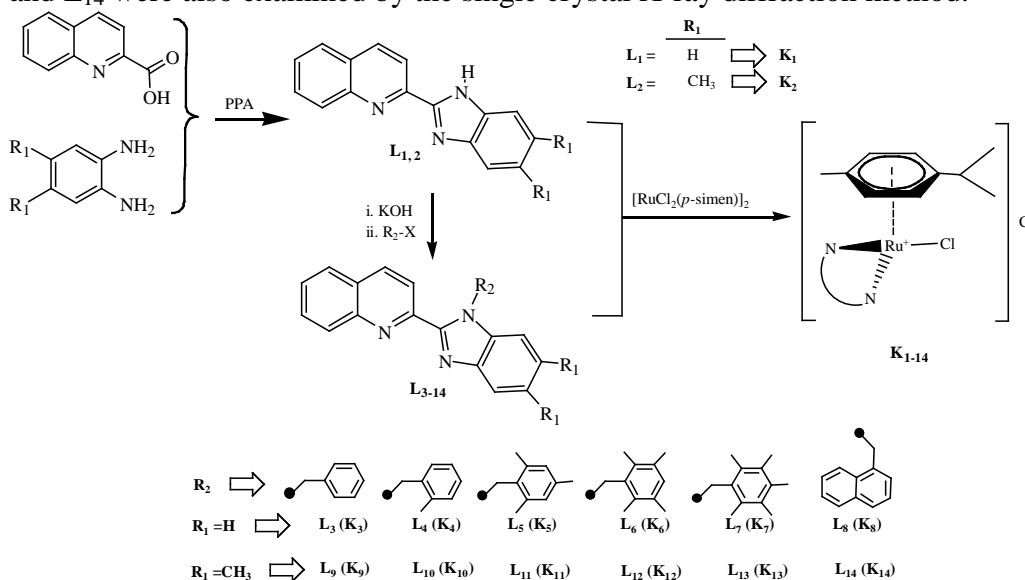
PAMUKKALE UNIVERSITY INSTITUTE OF SCIENCE

CHEMISTRY

(SUPERVISOR:PROF. DR. RAFET KILINÇARSLAN)

DENİZLİ, MAY 2021

In this thesis, a series of NN-type ligands (L_{3-14}) were synthesized from 2-(2'-quinoyl)benzimidazole (L_1) and 2-(2'-quinoyl)-5,6-dimethylbenzimidazole (L_2) and characterized by spectroscopy techniques such as NMR, UV-vis, FT-IR and elemental analysis. The crystal structures of these ligand L_2 , L_4 , L_{12} , and L_{14} were also examined by the single crystal X-ray diffraction method.



The synthesized ligands of Ru (II) half-sandwich complexes (K_{1-14}) were synthesized with $[(\eta^6\text{-}p\text{-simen})\text{Ru}(\mu\text{-Cl})_2]$. The characterizations of the complexes were performed by NMR, UV-vis, FT-IR and elemental analysis.

The thermal behavior and electrochemical properties of Ru (II) complexes were investigated, and the catalytic applications of acetophenone transfer hydrogenation in the presence of isopropyl alcohol and potassium hydroxide were tested and the results were given.

KEYWORDS: Benzimidazole, Ru complexes, NN-type ligands, Hydrogenation

İÇİNDEKİLER

Sayfa

ÖZET.....	i
ABSTRACT	ii
İÇİNDEKİLER	iii
ŞEKİL LİSTESİ.....	vi
TABLO LİSTESİ	ix
SEMBOL LİSTESİ	x
ÖNSÖZ.....	xi
1. GİRİŞ.....	1
1.1 Benzimidazoller.....	1
1.1.1 Benzimidazollerin Sentez Yöntemleri	2
1.1.1.1 <i>o</i> -Nitroanilinlerden benzimidazol sentezi	2
1.1.1.2 <i>o</i> -Fenilendiaminlerden benzimidazol sentezi.....	3
1.1.1.3 Phillips yöntemi ile benzimidazol sentezi.....	4
1.1.1.4 Diğer yöntemler	5
1.1.2 Benzimidazollerin Bazı Reaksiyonları	6
1.1.3 Benzimidazollerin Biyolojik Özellikleri.....	8
1.1.3.1 Benzimidazollerin Antiinflamatuvar Aktivitesi.....	8
1.1.3.2 Benzimidazollerin Antihipertansif Etkisi.....	8
1.1.3.3 Benzimidazollerin Antioksidan Aktiviteleri	9
1.1.3.4 Benzimidazollerin Antitümör Aktiviteleri	9
1.1.3.5 Benzimidazollerin Antitüberküloz Aktiviteleri.....	10
1.1.3.6 Benzimidazollerin Antiviral Aktiviteleri	10
1.1.3.7 Benzimidazollerin Antidiyabetik Aktiviteleri.....	11
2. LİTERATÜR ÖZETİ.....	12
3. ÇALIŞMANIN AMACI.....	18
4. YÖNTEM.....	19
4.1 Araç ve Gereç	19
4.2 Deneysel Çalışmalar	19
4.2.1 2-(1H-benzimidazol-2-il)kinolin (L ₁) ve 2-(5,6-dimetil-1H-benzimidazol-2-il)kinolin (L ₂) ligandlarının genel sentezi.....	20
4.2.2 L ₃ -L ₁₄ ligandlarının genel sentezi	21
4.2.3 Komplekslerin genel sentezi	21
5. BULGULAR	22
5.1 Ligandların Karakterizasyonları	22
5.1.1 2-(1H-benzimidazol-2-il)kinolin (L ₁) ligandının karakterizasyonu.....	22
5.1.2 2-(5,6-dimetil-1H-benzimidazol-2-il)kinolin (L ₂) bileşiğinin karakterizasyonu	25
5.1.3 2-(1-benzil-1H-benzimidazol-2-il)kinolin (L ₃) ligandının karakterizasyonu	28
5.1.4 2-[1-(2-metilbenzil)-1H-benzimidazol-2-il]kinolin (L ₄) ligandının karakterizasyonu	31

5.1.5	2-[1-(2,4,6-trimetilbenzil)-1H-benzimidazol-2-il]kinolin (L ₅) ligandının karakterizasyonu.....	34
5.1.6	2-[1-(2,3,5,6-tetrametilbenzil)-1H-benzimidazol-2-il]kinolin (L ₆) ligandının karakterizasyonu.....	37
5.1.7	2-[1-(2,3,4,5,6-pentametilbenzil)-1H-benzimidazol-2-il]kinolin (L ₇) ligandının karakterizasyonu	40
5.1.8	2-[1-(2-naftilmetil)-1H-benzimidazol-2-il]kinolin (L ₈) ligandının karakterizasyonu	43
5.1.9	2-(1-benzil-5,6-dimetil-1H-benzimidazol-2-il)kinolin (L ₉) ligandının karakterizasyonu.....	46
5.1.10	2-[5,6-dimetil-1-(2-metilbenzil)-1H-benzimidazol-2-il]kinolin (L ₁₀) ligandının karakterizasyonu	49
5.1.11	2-[5,6-dimetil-1-(2,4,6-trimetilbenzil)-1H-benzimidazol-2-il]kinolin (L ₁₁) ligandının karakterizasyonu	52
5.1.12	2-[5,6-dimetil-1-(2,3,5,6-tetrametilbenzil)-1H-benzimidazol-2-il]kinolin (L ₁₂) ligandının karakterizasyonu	55
5.1.13	2-[5,6-dimetil-1-(2,3,4,5,6-pentametilbenzil)-1H-benzimidazol-2-il]kinolin (L ₁₃) ligandının karakterizasyonu	58
5.1.14	2-[5,6-dimetil-1-(2-naftilmetil)-1H-benzimidazol-2-il]kinolin (L ₁₄) ligandının karakterizasyonu	61
5.2	Komplekslerin Karakterizasyonları.....	64
5.2.1	[RuCl(L ₁)(η ⁶ - <i>p</i> -simen)]Cl (K ₁) kompleksinin karakterizasyonu.....	64
5.2.2	[RuCl(L ₂)(η ⁶ - <i>p</i> -simen)]Cl (K ₂) kompleksinin karakterizasyonu.....	67
5.2.3	[RuCl(L ₃)(η ⁶ - <i>p</i> -simen)]Cl (K ₃) kompleksinin karakterizasyonu.....	70
5.2.4	[RuCl(L ₄)(η ⁶ - <i>p</i> -simen)]Cl (K ₄) kompleksinin karakterizasyonu.....	73
5.2.5	[RuCl(L ₅)(η ⁶ - <i>p</i> -simen)]Cl (K ₅) kompleksinin karakterizasyonu.....	76
5.2.6	[RuCl(L ₆)(η ⁶ - <i>p</i> -simen)]Cl (K ₆) kompleksinin karakterizasyonu.....	79
5.2.7	[RuCl(L ₇)(η ⁶ - <i>p</i> -simen)]Cl (K ₇) kompleksinin karakterizasyonu.....	82
5.2.8	[RuCl(L ₈)(η ⁶ - <i>p</i> -simen)]Cl (K ₈) kompleksinin karakterizasyonu.....	85
5.2.9	[RuCl(L ₉)(η ⁶ - <i>p</i> -simen)]Cl (K ₉) kompleksinin karakterizasyonu.....	88
5.2.10	[RuCl(L ₁₀)(η ⁶ - <i>p</i> -simen)]Cl (K ₁₀) kompleksinin karakterizasyonu.....	91
5.2.11	[RuCl(L ₁₁)(η ⁶ - <i>p</i> -simen)]Cl (K ₁₁) kompleksinin karakterizasyonu.....	94
5.2.12	[RuCl(L ₁₂)(η ⁶ - <i>p</i> -simen)]Cl (K ₁₂) kompleksinin karakterizasyonu.....	97
5.2.13	[RuCl(L ₁₃)(η ⁶ - <i>p</i> -simen)]Cl (K ₁₃) kompleksinin karakterizasyonu.....	100
5.2.14	[RuCl(L ₁₄)(η ⁶ - <i>p</i> -simen)]Cl (K ₁₄) kompleksinin karakterizasyonu.....	103

5.3	X-Işını Kırınımı Sonuçları.....	106
5.4	Bileşiklerin UV-Vis Spektrumları.....	112
5.5	Katalitik Çalışmalar.....	115
5.6	Bileşiklerin Termal Analiz Sonuçları.....	116
5.7	Bileşiklerin Elektrokimyasal Özellikleri.....	118
6.	SONUÇ VE ÖNERİLER.....	121
7.	KAYNAKLAR.....	128
8.	EKLER.....	137
	EK A Yayın.....	137
9.	ÖZGEÇMİŞ.....	138

ŞEKİL LİSTESİ

Sayfa

Şekil 1.1: Benzimidazolün numaralandırılması.....	1
Şekil 1.2: Benzimidazolün tautomerleşmesi.....	1
Şekil 1.3: 2-Nitro-4-metil asetanilidin redüksiyonu ile benzimidazol türevleri sentezi.....	2
Şekil 1.4: <i>o</i> -Nitroanilinlerden benzimidazol sentezi	2
Şekil 1.5: 2-Arilbenzimidazol türevi bileşiklerin sentezi	3
Şekil 1.6: <i>o</i> -Fenilendiamin ve aril türevi bileşiklerden benzimidazol türevi bileşiklerin sentezi.....	3
Şekil 1.7: Karboksilik asitlerden benzimidazol sentezi.....	3
Şekil 1.8: N-metilbenzimidazolün sentezi.....	4
Şekil 1.9: 2,2,2-Trikloroerilasetimidat hidroklorür ve <i>o</i> -fenilendiaminden benzimidazol sentezi	4
Şekil 1.10: <i>o</i> -Fenilendiamin ve karbondioksitten benzimidazol türevlerinin sentezi.....	4
Şekil 1.11: Phillips yöntemi ile benzimidazol türevlerinin sentezi	5
Şekil 1.12: Amonyak ve 2-iyodoasetanilit ile benzimidazol türevleri sentezi ...	5
Şekil 1.13: <i>o</i> -Bromoaril türevi bileşiklerin intramoleküler siklizasyonu ile benzimidazol türevlerinin sentezi.....	6
Şekil 1.14: 1-(2-Aminofenil)-3-alkiltiyöre bileşiklerinden benzimidazol türevlerinin sentezi	6
Şekil 1.15: Benzimidazolün Mannich reaksiyonu.....	6
Şekil 1.16: Benzimidazolün alkil halojenürler ile reaksiyonu	7
Şekil 1.17: Benzimidazolün grignard reaktifleri ile reaksiyonu.....	7
Şekil 1.18: N-açılbenzimidazolün eldesi.....	7
Şekil 1.19: Benoxaprofen bileşiği.....	8
Şekil 1.20: Candesartan bileşiği	9
Şekil 1.21: Antioksidan özellik gösteren benzimidazol türevi	9
Şekil 1.22: Kanser tedavilerinde kullanılan benzimidazol türevi bileşik	10
Şekil 1.23: Antitüberküloz etkili benzimidazol türevleri.....	10
Şekil 1.24: Antiviral aktiviteye sahip benzimidazol türevleri	11
Şekil 1.25: Antidiyabetik aktiviteye sahip benzimidazol türevi bileşik.	11
Şekil 2.1: 2-Nitro-4-metil asetanilitin indirilmesi ile benzimidazol sentezi	12
Şekil 2.2: Benzimidazol-piperidin türevi bileşikler.....	12
Şekil 2.3: Fosforik asit katkı benzimidazol membran	13
Şekil 2.4: N-alkoksillenmiş benzimidazol türevleri sentezi	13
Şekil 2.5: Aldehitlerden tek basamaklı benzimidazolün sentezi.....	14
Şekil 2.6: 2-(furan-2-il)-1H-benzo[d]imidazol bileşiğinin biyobelirteç olarak kullanımı.....	14
Şekil 2.7: Çift dişli 1,2-disübstitüe benzimidazol bileşiklerinin çinko kompleksleri	14
Şekil 2.8: 2-merkapt-N-metil benzimidazol çinko kompleksi.....	15
Şekil 2.9: Benzimidazol türevli iridyum-BODIPY kompleksi.....	15
Şekil 2.10: 2-nitro-5-sübstitüe anilinden benzimidazol sentezi.....	16
Şekil 2.11: Yarı sandviç metal komplekslerinin katalitik uygulamaları.....	16
Şekil 2.12: Literatürde kinolin-2-karboksilik asitten sentezlenen bileşikler	17

Şekil 2.13: Literatürde pridil-benzimidazol türevi bileşiklerin sentezi ve uygulamaları.....	17
Şekil 4.1 : Genel sentez akış şeması	20
Şekil 5.1: L ₁ ligandına ait ¹ H- ve ¹³ C-NMR spektrumları.....	23
Şekil 5.2: L ₁ ligandının FT-IR spektrumu	24
Şekil 5.3: L ₁ ligandının MS spektrumu	24
Şekil 5.4: L ₂ ligandına ait ¹ H- ve ¹³ C-NMR spektrumları.....	26
Şekil 5.5: L ₂ ligandının FT-IR spektrumu	27
Şekil 5.6: L ₂ ligandının MS spektrumu	27
Şekil 5.7: L ₃ ligandına ait ¹ H-ve ¹³ C-NMR spektrumları.....	29
Şekil 5.8: L ₃ ligandının FT-IR spektrumu	30
Şekil 5.9: L ₃ ligandının MS spektrumu	30
Şekil 5.10: L ₄ ligandına ait ¹ H- ve ¹³ C-NMR spektrumları.....	32
Şekil 5.11: L ₄ ligandının FT-IR spektrumu	33
Şekil 5.12: L ₄ ligandının MS spektrumu	33
Şekil 5.13: L ₅ ligandına ait ¹ H- ve ¹³ C-NMR spektrumları.....	35
Şekil 5.14: L ₅ ligandının FT-IR spektrumu	36
Şekil 5.15: L ₅ ligandının MS spektrumu	36
Şekil 5.16: L ₆ ligandına ait ¹ H- ve ¹³ C-NMR spektrumları.....	38
Şekil 5.17: L ₆ ligandının FT-IR spektrumu	39
Şekil 5.18: L ₆ ligandının MS spektrumu	39
Şekil 5.19: L ₇ ligandına ait ¹ H- ve ¹³ C-NMR spektrumları.....	41
Şekil 5.20: L ₇ ligandının MS spektrumu	42
Şekil 5.21: L ₇ ligandının MS spektrumu	42
Şekil 5.22: L ₈ ligandına ait ¹ H- ve ¹³ C-NMR spektrumları.....	44
Şekil 5.23: L ₈ ligandının FT-IR spektrumu	45
Şekil 5.24: L ₈ ligandının MS spektrumu.....	45
Şekil 5.25: L ₉ ligandına ait ¹ H- ve ¹³ C-NMR spektrumları.....	47
Şekil 5.26: L ₉ ligandının FT-IR spektrumu	48
Şekil 5.27: L ₉ ligandının MS spektrumu.....	48
Şekil 5.28: L ₁₀ ligandına ait ¹ H- ve ¹³ C-NMR spektrumları.....	50
Şekil 5.29: L ₁₀ ligandının FT-IR spektrumu.....	51
Şekil 5.30: L ₁₀ ligandının MS spektrumu	51
Şekil 5.31: L ₁₁ ligandına ait ¹ H- ve ¹³ C-NMR spektrumu.....	53
Şekil 5.32: L ₁₁ ligandının FT-IR spektrumu.....	54
Şekil 5.33: L ₁₁ ligandının MS spektrumu	54
Şekil 5.34: L ₁₂ ligandına ait ¹ H- ve ¹³ C-NMR spektrumları.....	56
Şekil 5.35: L ₁₂ ligandının FT-IR spektrumu.....	57
Şekil 5.36: L ₁₂ ligandının MS spektrumu	57
Şekil 5.37: L ₁₃ ligandına ait ¹ H- ve ¹³ C-NMR spektrumları.....	59
Şekil 5.38: L ₁₃ ligandının FT-IR spektrumu.....	60
Şekil 5.39: L ₁₃ ligandının MS spektrumu	60
Şekil 5.40: L ₁₄ ligandına ait ¹ H- ve ¹³ C-NMR spektrumları.....	62
Şekil 5.41: L ₁₄ ligandının FT-IR spektrumu.....	63
Şekil 5.42: L ₁₄ ligandının MS spektrumu	63
Şekil 5.43: K ₁ kompleksine ait ¹ H- ve ¹³ C-NMR spektrumu	65
Şekil 5.44: K ₁ kompleksinin FT-IR spektrumu	66
Şekil 5.45: K ₂ kompleksine ait ¹ H ve ¹³ C-NMR spektrumları	68
Şekil 5.46: K ₂ kompleksinin FT-IR spektrumu	69
Şekil 5.47: K ₂ kompleksinin ESI-MS spektrumu	69

Şekil 5.48: K ₃ kompleksine ait ¹ H- ve ¹³ C-NMR spektrumları.....	71
Şekil 5.49: K ₃ kompleksinin FT-IR spektrumu	72
Şekil 5.50: K ₄ kompleksine ait ¹ H- ve ¹³ C-NMR spektrumları.....	74
Şekil 5.51: K ₄ kompleksinin FT-IR spektrumu	75
Şekil 5.52: K ₅ kompleksine ait ¹ H- ve ¹³ C-NMR spektrumu	77
Şekil 5.53: K ₅ kompleksinin FT-IR spektrumu	78
Şekil 5.54: K ₆ kompleksine ait ¹ H- ve ¹³ C-NMR spektrumu	80
Şekil 5.55: K ₆ kompleksinin FT-IR spektrumu	81
Şekil 5.56: K ₇ kompleksine ait ¹ H- ve ¹³ C-NMR spektrumları.....	83
Şekil 5.57: K ₇ bileşiğinin FT-IR spektrumu.....	84
Şekil 5.58: K ₈ kompleksine ait ¹ H- ve ¹³ C-NMR spektrumları.....	86
Şekil 5.59: K ₈ kompleksinin FT-IR spektrumu	87
Şekil 5.60: K ₈ kompleksinin ESI-MS spektrumu	87
Şekil 5.61: K ₉ kompleksine ait ¹ H- ve ¹³ C-NMR spektrumları.....	89
Şekil 5.62: K ₉ kompleksinin FT-IR spektrumu	90
Şekil 5.63: K ₁₀ bileşiğine ait ¹ H- ve ¹³ C-NMR spektrumları.....	92
Şekil 5.64: K ₁₀ bileşiğinin FT-IR spektrumu.....	93
Şekil 5.65: K ₁₀ kompleksinin ESI-MS spektrumu	93
Şekil 5.66: K ₁₁ kompleksine ait ¹ H- ve ¹³ C-NMR spektrumları.....	95
Şekil 5.67: K ₁₁ bileşiğinin FT-IR spektrumu.....	96
Şekil 5.68: K ₁₂ kompleksine ait ¹ H- ve ¹³ C-NMR spektrumları.....	98
Şekil 5.69: K ₁₂ bileşiğinin FT-IR spektrumu.....	99
Şekil 5.70: K ₁₃ kompleksine ait ¹ H- ve ¹³ C-NMR spektrumları.....	101
Şekil 5.71: K ₁₃ kompleksinin FT-IR spektrumu.....	102
Şekil 5.72: K ₁₄ kompleksine ait ¹ H- ve ¹³ C-NMR spektrumları.....	104
Şekil 5.73: K ₁₄ kompleksinin FT-IR spektrumu.....	105
Şekil 5.74: K ₁₄ kompleksinin ESI-MS spektrumu	105
Şekil 5.75: L ₂ , L ₄ , L ₁₂ ve L ₁₄ bileşiklerinin tek kristal orteb diyagramları.....	107
Şekil 5.76: L ₂ molekül yapısında moleküller arası etkileşimler.....	107
Şekil 5.77: L ₄ molekül yapısında moleküller arası etkileşimler.....	108
Şekil 5.78: L ₁₂ molekül yapısında moleküller arası etkileşimler.....	108
Şekil 5.79: L ₁₄ molekül yapısında moleküller arası etkileşimler.....	109
Şekil 5.80: L ₁ -L ₁₄ bileşiklerinin UV-vis spektrumları.....	113
Şekil 5.81: K ₁ -K ₁₄ bileşiklerinin UV-vis spektrumları.....	115
Şekil 5.82: Asetofenonun transfer hidrojenasyon reaksiyonu	115
Şekil 5.83: K ₁ ,K ₄ ,K ₇ ve K ₁₃ bileşiklerinin termogramları	118
Şekil 5.84: K ₁ , K ₂ , K ₈ ve K ₁₄ komplekslerinin voltammogramları	119
Şekil 5.85: K ₁ ve K ₈ 'in HOMO'ları ve LUMO'ları için sınır yörünge elektron dağılımı.....	120
Şekil 6.1: Önceden sentezlenmiş olan kinolin bazlı bileşikler.....	121
Şekil 6.2: Katalitik türlerin muhtemel geçiş durumu.....	125

TABLO LİSTESİ

Sayfa

Tablo 5.1: L ₂ , L ₄ , L ₁₂ ve L ₁₄ bileşiklerinin kimyasal diyagramları.....	106
Tablo 5.2: L ₂ , L ₄ , L ₁₂ ve L ₁₄ bileşiklerinin bağ uzunlukları ve bağ açıları	110
Tablo 5.3: L ₂ , L ₄ , L ₁₂ ve L ₁₄ bileşiklerinin hidrojen bağı geometrileri.....	110
Tablo 5.4: L ₂ , L ₄ , L ₁₂ ve L ₁₄ bileşiklerinin x-ışını kırınım parametreleri	111
Tablo 5.5: Ligandların UV-vis absorpsiyon dalga boyları.....	112
Tablo 5.6: Komplekslerin UV-vis absorpsiyon dalga boyları.....	114
Tablo 5.7: Katalitik aktivite denemelerinin sonuçları.....	116
Tablo 5.8: Komplekslerin TGA sonuçları.....	117
Tablo 5.9: Komplekslerin enerji seviyeleri.....	119

SEMBOL LİSTESİ

nm	:	Nanometre
g	:	Gram
<i>o</i>-	:	Orto
DMF	:	Dimetilformamid
THF	:	Tetrahidrofuran
BODIPY	:	C ₉ H ₇ BF ₂ N ₂
¹H-NMR	:	Proton Nükleer Manyetik Rezonans Spektroskopisi
¹³C-NMR	:	Karbon-13 Nükleer Manyetik Rezonans Spektroskopisi
UV-vis	:	Ultra Viyole Görünür Bölge Spektroskopisi
FT-IR	:	Fourier Dönüşümlü Kızılötesi Spektroskopisi
ATR	:	Zayıflatılmış Toplam Yansıma (Attenuated Total Reflectance)
LC-MS/MS	:	Sıvı Kromatografisi-Kütle Spektrometresi
ESI-MS	:	Elektrosprey İyonizasyon-Kütle Spektrometresi
GC-FID	:	Gaz Kromatografisi-Alev İyonizasyon Dedektörü
PPA	:	Polifosforik asit
e.n.	:	Erime Noktası
ppm	:	Parts per milion (milyonda bir)
DMSO	:	Dimetilsülfoksit
CDCl₃	:	Döterokloroform
MHz	:	Megahertz
cm⁻¹	:	Dalga Boyu (1/santimetre)
dak	:	Dakika
TGA	:	Termogravimetrik Analiz
TBAPF₆	:	Tetrabütülamonyum hekzaflorofosfat
E	:	Enerji
V	:	Volt
HOMO	:	En Yüksek Dolu Moleküler Orbitali
LUMO	:	En Düşük Boş Moleküler Orbitali
E_g	:	Bant Enerjisi
E_{ox}	:	Oksidasyon Enerji

ÖNSÖZ

Doktora eğitimim ve tez çalışmam süresince bilimsel ve manevi desteğini gördüğüm; bilgisi ve yardımseverliği ile bana çok şey öğrettiğine inandığım, bilgi ve tecrübeleriyle yetişmemi sağlayan her zaman sevgi ve saygı ile anacağım değerli hocam, danışmanım Prof. Dr. Rafet KILINÇARSLAN'a teşekkürlerimi sunarım.

Tez süresince yapılan Tez İzleme Komitesi'nde yer alan ve deneysel çalışmalarına rehberlik edip yön veren Prof. Dr. Mehmet KARAKUŞ ve Prof. Dr. Osman DAYAN hocalarıma minnettarım.

Ayrıca X-ışını kırınımı analizlerini gerçekleştiren Doç. Dr. Namık ÖZDEMİR, elektrokimyasal analizlerde desteğini sunan Doç. Dr. Çiğdem ŞAHİN ve Doç. Dr. İzzet KARA hocalarıma teşekkür ederim.

Lisans eğitimim ve tez çalışmalarımda tüm imkanlarını sunan Pamukkale Üniversitesi Kimya Bölümü'ne teşekkür ederim.

Bu süreçte her zaman yanımda olan, her zaman desteğini hissettiğim eşim Mehmüre ERDEM'e, oğlum Emin Taha'ya ve kızım Nurbanu'ya teşekkür ederim.

Hayatımın her döneminde destekçilerim olan, beni yetiştirip her sıkıntıda yanımda olan, eğitimimin her anını onlara borçlu olduğum babam Prof. Dr. Emin ERDEM ve annem Kamile ERDEM'e çok teşekkür ederim.

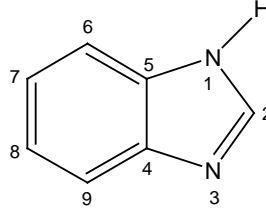
03/05/2021

Ahmet ERDEM

1. GİRİŞ

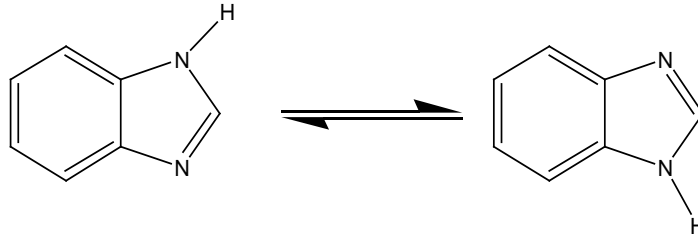
1.1 Benzimidazoller

Benzen ve imidazol halkalarının kaynaşması ile meydana gelen bisiklik yapı 1H-benzimidazol, 1H-benzo[d]imidazol veya 1,3-benzodiazol olarak bilinir. Benzimidazol halka sistemi numaralandırılma işlemi yapılırken imidazol halkasının hidrojen atomu taşıyan azotundan başlanır ve diğer azota doğru gidilir.



Şekil 1.1: Benzimidazolün numaralandırılması

Bu bileşikte 1 numaralı azot atomunda bulunan hidrojen kolayca tautomerleşebilir.



Şekil 1.2: Benzimidazolün tautomerleşmesi

Hidrojen atomunu taşıyan azota “imino azotu” veya “pirol azotu”, tersiyer yapıda bulunan diğer azota ise “piridin azotu” veya “tersiyer azot” isimleri ile adlandırma yapılmaktadır. Aynı zamanda imino azotu ile taşınan hidrojen atomuna da “imino hidrojeni” adı da verilmektedir (Hoffman 1953).

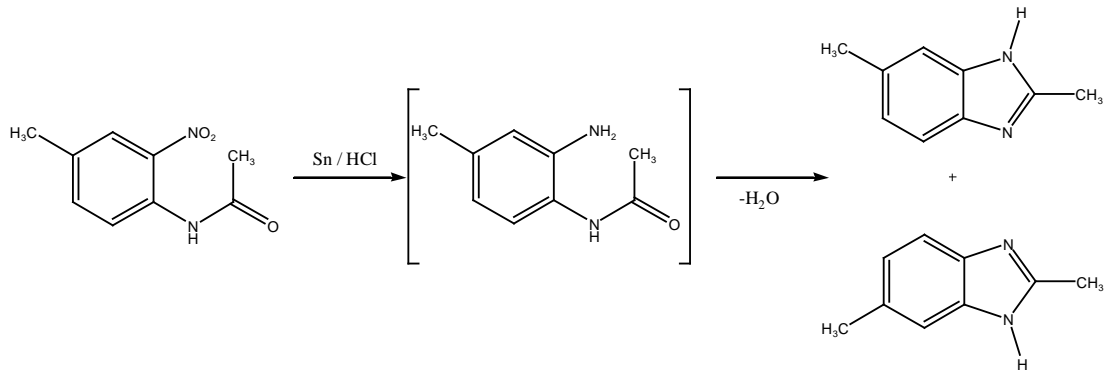
Benzimidazol halkası amfoterik karakteristiğe sahip bir kimyasal yapıdır. Bazik özelliği, tersiyer azot üzerinde bulunan ve reaksiyona girdikleri bileşiğe ve

atoma aktarılabilen ortaklaşmamış elektron çifti içermelerinden, asit özelliği ise taşıdığı imino hidrojenini ortama proton olarak vermelerinden dolayı göstermektedirler. Bu nedenle benzimidazoller elektron çekici gruplar ile süstitüe edildiklerinde asit karakterleri artış göstermektedir (Doğan 2013).

1.1.1 Benzimidazollerin Sentez Yöntemleri

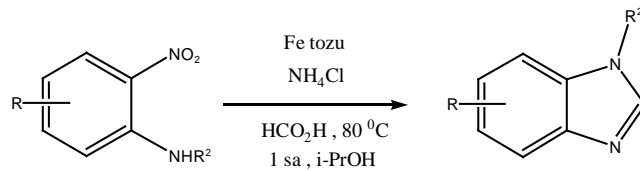
1.1.1.1 *o*-Nitroanilinlerden benzimidazol sentezi

Wright (1951), 2-nitro-4-metil asetanilidin redüksiyonu ile gerçekleştirilen reaksiyonda 2,5- veya 2,6- dimetil benzimidazol türevleri elde edilmiştir.



Şekil 1.3: 2-Nitro-4-metil asetanilidin redüksiyonu ile benzimidazol türevleri sentezi

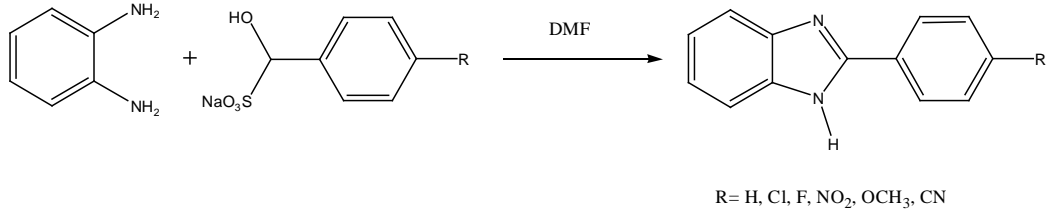
o-Nitroanilin, demir tozu ve amonyum klorür karışımına izopropil alkol ve formik asit ekleyerek 80°C'de 1 saat boyunca karıştırılmış ve yüksek verimle benzimidazol türevi elde edilmiştir (Hanan ve diğ. 2010).



Şekil 1.4: *o*-Nitroanilinlerden benzimidazol sentezi

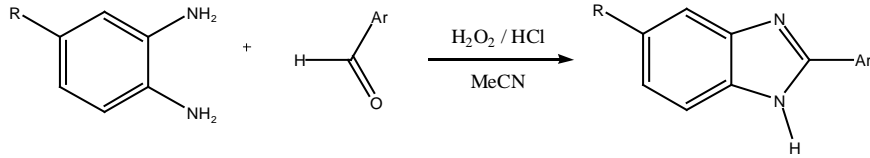
1.1.1.2 *o*-Fenilendiaminlerden benzimidazol sentezi

o-Fenilendiamin ve aldehitlerin sodyum bisülfid tuzlarının DMF içerisindeki reaksiyonu ile 2-arilbenzimidazol türevi bileşikler sentezlenmiştir (Ridley ve diğ. 1965).



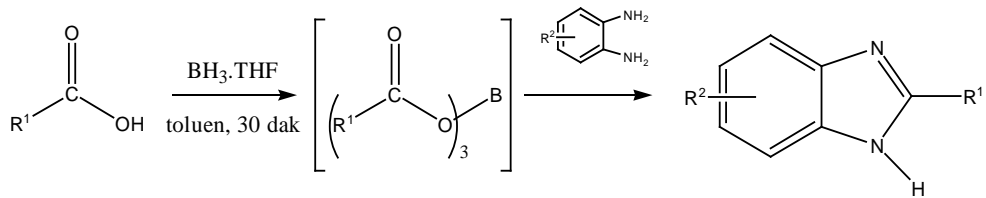
Şekil 1.5: 2-Arilbenzimidazol türevi bileşiklerin sentezi

o-Fenilendiamin ve aril aldehit türevi bileşiklerin asetonitrilli ortamda çözeltisi hazırlanıp, akabinde %37 HCl ve % 30 H₂O₂ ilavesi ile benzimidazol türevi bileşikler sentezlenmiştir (Bahrami ve diğ. 2008).



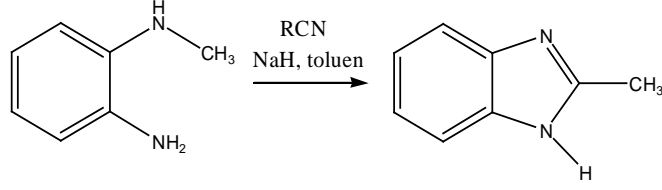
Şekil 1.6: *o*-Fenilendiamin ve aril türevi bileşiklerden benzimidazol türevi bileşiklerin sentezi

Çözücünün toluen olduğu ortamda bir karboksilik asit üzerine boran-THF çözeltisi buz banyosunda ilave edilmiş ve akabinde oda sıcaklığında *o*-fenilendiamin ilave edilmesinin ardından refluks edilerek sentezi gerçekleştirilmiştir (Cui ve diğ. 2012).



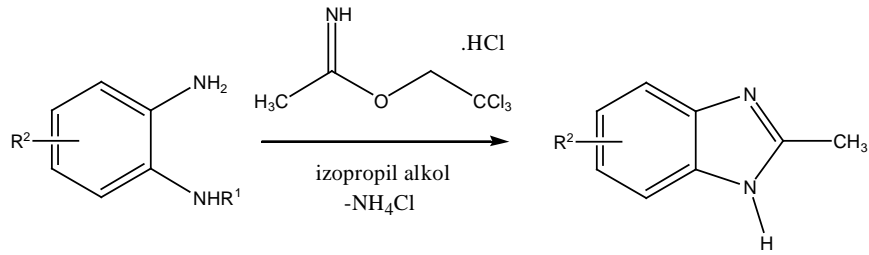
Şekil 1.7: Karboksilik asitlerden benzimidazol sentezi

N-metilbenzimidazollerini sentezlemek üzere, karbonitril türevleri, N-metil-1,2-fenilendiamin ve sodyum hidrür kullanılmıştır (Sluiter ve Christoffers 2009).



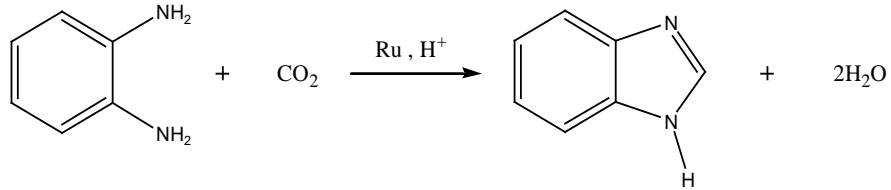
Şekil 1.8: N-metilbenzimidazollerin sentezi

2,2,2-Trikloroetilasetimidat hidroklorür ve *o*-fenilendiamin bileşiklerinin izopropil alkol içerisindeki çözeltisinin 70°C'deki reaksiyonu ile yüksek verimle sübstitüe benzimidazol türevleri sentezlenmiştir (Caron ve diğ. 2012).



Şekil 1.9: 2,2,2-Trikloroerilasetimidat hidroklorür ve *o*-fenilendiaminden benzimidazol sentezi

o-Fenilendiaminlerin rutenyum bileşikleri katalizörlüğünde karbondioksit ile reaksiyon vererek benzimidazol türevlerini oluşturabildiği gösterilmiştir (Yu ve diğ. 2014).



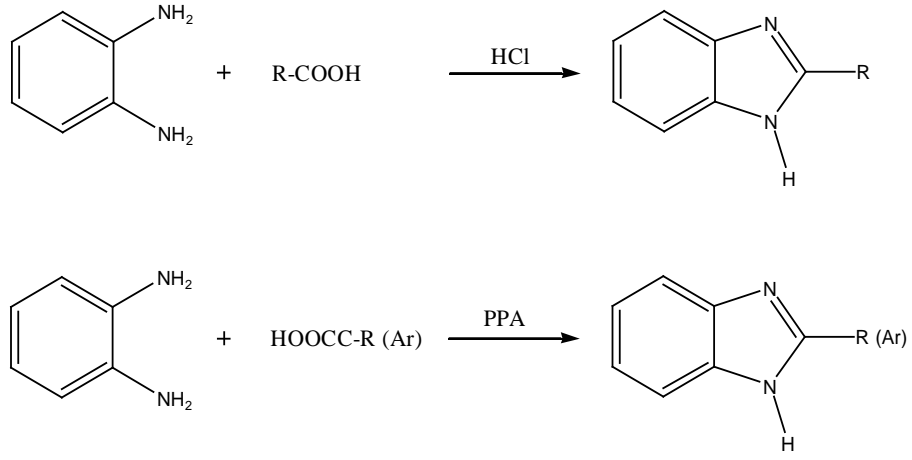
Şekil 1.10: *o*-Fenilendiamin ve karbondioksitten benzimidazol türevlerinin sentezi

1.1.1.3 Phillips yöntemi ile benzimidazol sentezi

Phillips yönteminde *o*-fenilendiaminin seyreltik hidroklorik asit içinde karboksilik asitler ile ısıtılması sonucu benzimidazol türevi bileşikler sentezlenebilir.

Phillips yöntemi alifatik karboksilik asitler ile iyi sonuçlar verirken aromatik bileşiklerde verimin düşük olduğu görülmüştür. Bu yüzden Hein (1957), aromatik

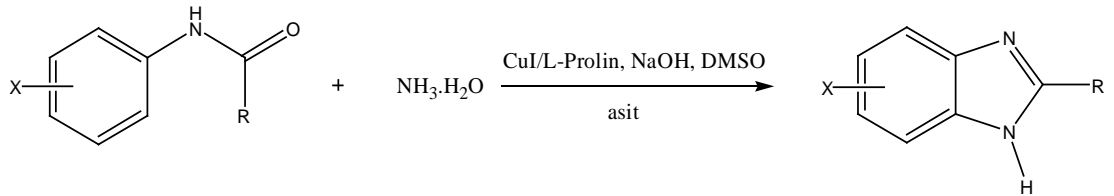
bileşiklerde hidroklorik asit yerine poliposforik asit kullanmış ve yüksek verimle benzimidazol türevleri elde edilmiştir.



Şekil 1.11: Phillips yöntemi ile benzimidazol türevlerinin sentezi

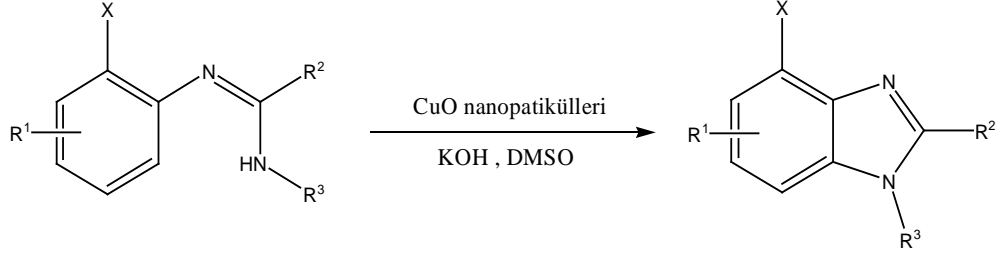
1.1.1.4 Diğer yöntemler

Diao ve diğ. (2009), amonyağın 2-iyodoasetanilitler ile reaksiyonunda CuI/L-Prolini katalizör olarak kullandığı endotermik reaksiyonda asidik ortamda benzimidazol türevleri elde etmiştir.



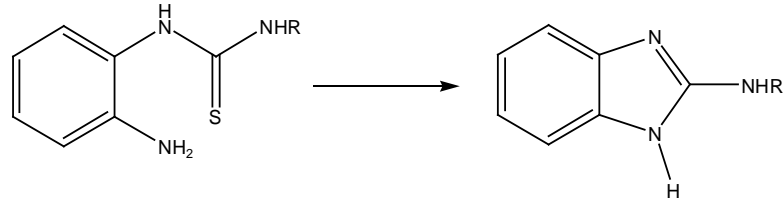
Şekil 1.12: Amonyak ve 2-iyodoasetanilit ile benzimidazol türevleri sentezi

Katalizör olarak CuO nanopartiküllerinin kullanıldığı *o*-bromoaril türevi bileşiklerin molekül içi siklizasyonu ile farklı türev benzimidazol bileşiklerini Saha ve diğ. (2009) sentezlemiştir.



Şekil 1.13: *o*-Bromoaril türevi bileşiklerin intramoleküler siklizasyonu ile benzimidazol türevlerinin sentezi

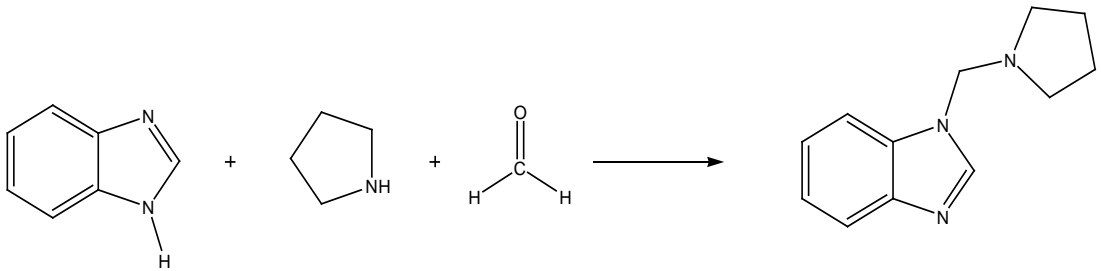
1-(2-Aminofenil)-3-alkiltiyöre bileşikleri, civa oksit, metil iyodür veya bakır bileşikleri katalizörlüğünde tepkime vererek 2-aminobenzo[d]imidazol türevlerini oluştururlar (Moneer ve diğ. 2016).



Şekil 1.14: 1-(2-Aminofenil)-3-alkiltiyöre bileşiklerinden benzimidazol türevlerinin sentezi

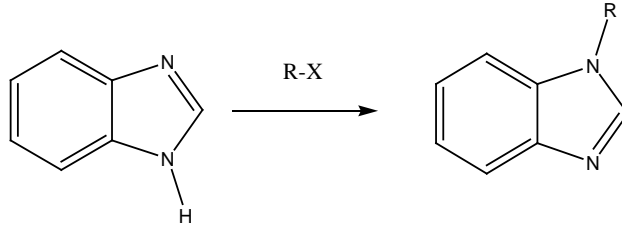
1.1.2 Benzimidazollerin Bazı Reaksiyonları

Benzimidazol türevi bileşikler Mannich reaksiyonu verebilen moleküllerdir. 2-süstitüe benzimidazolleri formaldehit ve sekonder amin bileşikleri ile reaksiyona sokarak N-süstitüe benzimidazol türevlerini Jesudason ve diğ. (2009) sentezlemiştir. Aynı şekilde benzimidazol, formaldehit ve pirolidin bileşiklerini reaksiyona sokarak 1-(pirolidin-1-il-metil)-1H-benzimidazol bileşiğini Katritzky ve diğ. (1997) sentezlemiştir.



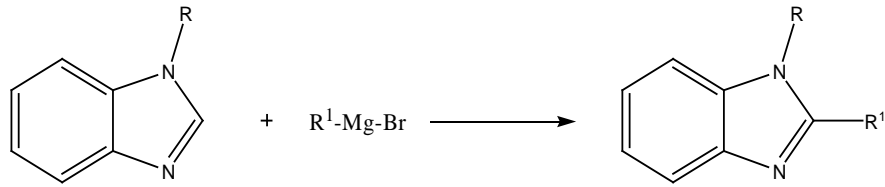
Şekil 1.15: Benzimidazollerin Mannich reaksiyonu

Benzimidazol türevi bileşikler bazık ortamda alkil halojenürler ile kolaylıkla akillenebilirler.



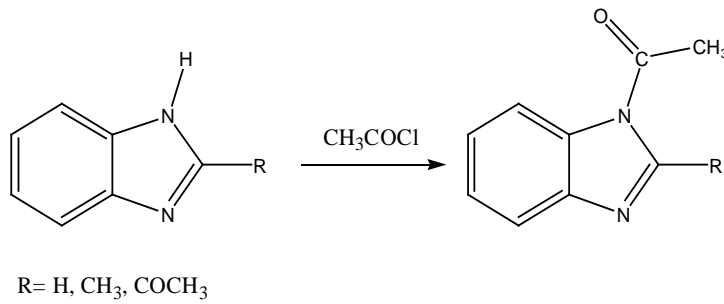
Şekil 1.16: Benzimidazollerin alkil halojenürler ile reaksiyonu

1 numaralı konumdan sübtitüe olmuş benzimidazollerin, 1,3-bis(difenilfosfino) propan nikel (II) klorür katalizörlüğünde Grignard reaktifleri ile reaksiyonu Xin ve diğ. (2012) tarafından literatürde gösterilmiştir.



Şekil 1.17: Benzimidazollerin grignard reaktifleri ile reaksiyonu

Açıl klorür veya anhidritlerin benzimidazol ile reaksiyonu neticesinde N-açilbenzimidazoller elde edilebilirler (Wright 1951).



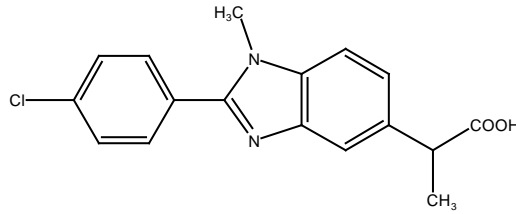
Şekil 1.18: N-açilbenzimidazollerin eldesi

1.1.3 Benzimidazollerin Biyolojik Özellikleri

Benzimidazollerin biyolojik özelliklerinin kullanılması eskilere dayanırken, son yıllarda yapılan çalışmalar ise benzimidazollerin antitüberküloz, antiinflamatuvar, antioksidan, antiviral, antihipertansif, antidiyabetik ve antitümör aktivite gösterdiklerini ortaya koymuştur. Benzimidazolün yapısında bulunan bağlanma bölgelerinin tamamı farklı kimyasal türlerle bağlanmaya elverişli olsa da biyolojik olarak aktif olan türevlerin çoğu 1., 2., 5. ve 6. konumlarında fonksiyonel grup taşımaktadırlar.

1.1.3.1 Benzimidazollerin Antiinflamatuvar Aktivitesi

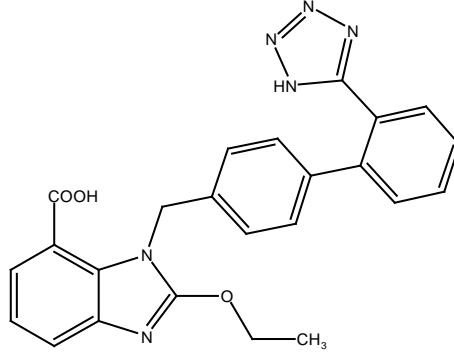
Kanser, diyabet, gut, multiplikleroz, bakteriyel veya viral enfeksiyonlar gibi birçok hastalıkların kronik inflamasyonla sonuçlanmaması açısından kontrolü oldukça önemlidir ve bunun kontrolü için ara ürünler bulunmaktadır. Bu ara ürünlerin yapısında benzimidazol türevi bileşiklerin yer aldığı görülmektedir (Cashin ve diğ. 1977).



Şekil 1.19: Benoxaprofen bileşiği

1.1.3.2 Benzimidazollerin Antihipertansif Etkisi

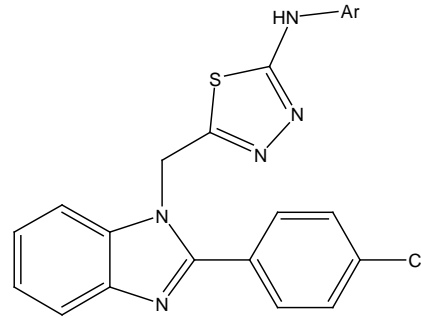
Antihipertansif ilaçların geliştirilmesinde benzimidazoller yaygın olarak kullanılmıştır. Bu bileşiklerin çoğu Renin-Anjiyotensin Sistemi (RAS) üzerine etki ederek antihipertansifler gibi davranmaktadır (Vyas ve Ghate 2010).



Şekil 1.20: Candesartan bileşiği

1.1.3.3 Benzimidazollerin Antioksidan Aktiviteleri

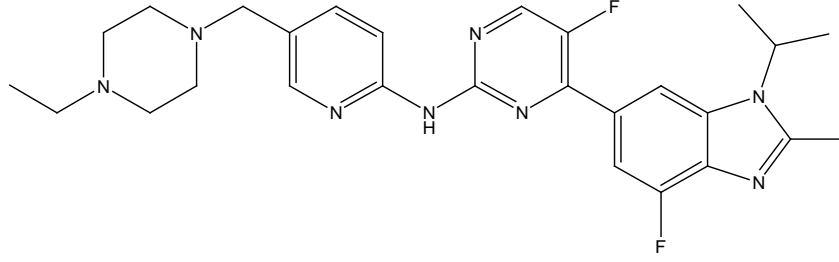
Kanser gibi çeşitli hastalıkların tedavisinde, antioksidan ve serbest radikal temizleme aktivitesine özgü olan ilaçlar sıklıkla kullanılmaktadır. Benzimidazollerin 1. konumuna triazoller, tiyodiazoller ve tiyosemikarbazit türlerinin ilavesi antioksidan aktiviteyi ortaya çıkarmaktadır (Gülgün ve diğ. 2004).



Şekil 1.21: Antioksidan özellik gösteren benzimidazol türevi

1.1.3.4 Benzimidazollerin Antitümör Aktiviteleri

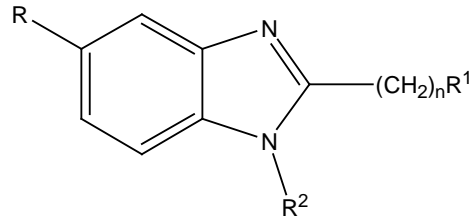
Çeşitli kanser türlerinin tedavisi için benzimidazol türevli antikanser ajanlar birçok farklı mekanizmalar ile etki ederler (Tahlan ve diğ. 2019).



Şekil 1.22: Kanser tedavilerinde kullanılan benzimidazol türevi bileşik

1.1.3.5 Benzimidazollerin Antitüberkilör Aktiviteleri

Benzimidazolün 2. Konumunda sikloheksil grubu taşıyan türevlerinin antitüberkilör etkileri incelenmiş ve olumlu sonuçlar elde edilmiştir. Özellikle amit ve karbamat taşıyan türevlerinin oldukça yüksek antimikrobiyotik etkiye de sahip oldukları bildirilmiştir (Gobis ve diğ. 2012).

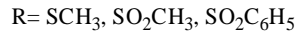
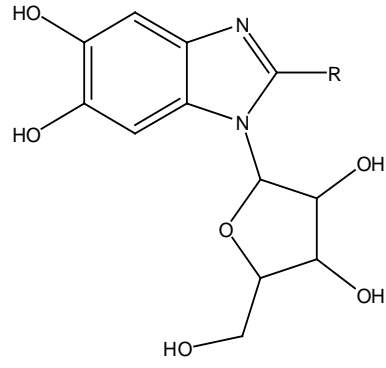


R=H, Me; n:1,3;
R¹=siklo-C₆H₁₁, 3,4-(MeO)₂C₆H₃
R²=H, SO₂Me

Şekil 1.23: Antitüberkilör etkili benzimidazol türevleri

1.1.3.6 Benzimidazollerin Antiviral Aktiviteleri

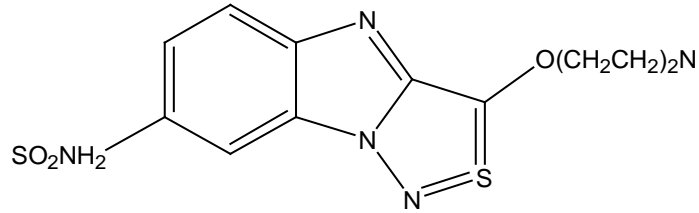
Antiviral aktiviteye sahip olan nükleozit ve nonnükleozit yapısında çok sayıda bileşik mevcuttur. Bunlardan nükleozit türevlerinin baz kısmında adenin veya guanin yerine biyoizosteri olan benzimidazol türevi yer alırken, nonnükleozit bileşikler arasında doğrudan halkayı içeren türevleri mevcuttur (Townsend ve Revankar 1970).



Şekil 1.24: Antiviral aktiviteye sahip benzimidazol türevleri

1.1.3.7 Benzimidazollerin Antidiyabetik Aktiviteleri

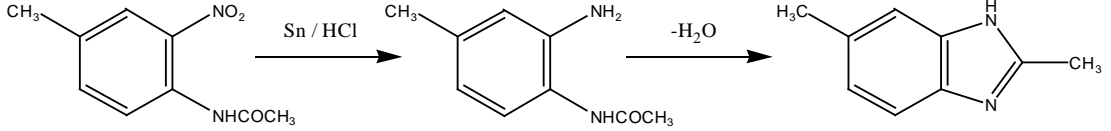
Yapılan farklı çalışmalarda antidiyabetik aktivitelere sahip oldukları belirlenen benzimidazol türevi bileşikler sentezlenmiştir (Enein ve Rashedy 2015).



Şekil 1.25: Antidiyabetik aktiviteye sahip benzimidazol türevi bileşik.

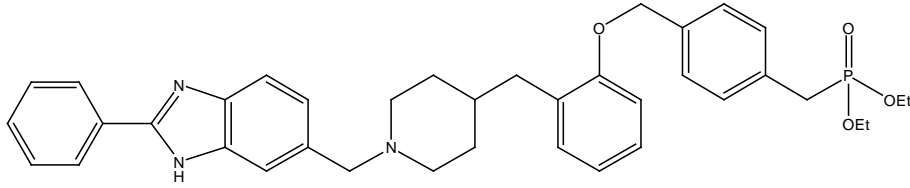
2. LİTERATÜR ÖZETİ

Benzimidazol türevi bileşiklerin bilinen ilk sentezi 1872 yılında Hoebrecker tarafından 2-nitro-4-metil asetanilitin indirgenmesi sonucu elde edilmiştir (Hoebrecker 1872).



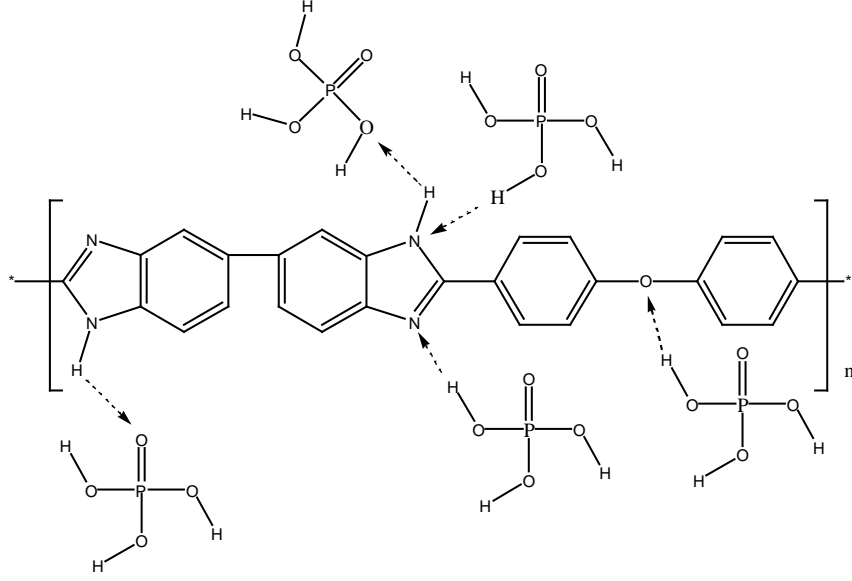
Şekil 2.1: 2-Nitro-4-metil asetanilitin indirgenmesi ile benzimidazol sentezi

Bessieres ve diğ. (2021), yeni hazırlanan benzimidazol-piperidin türevi bileşiklerinin sentezini gerçekleştirmiş ve anti-Ebola aktiviteleri üzerine çalışma yapmışlardır. Elde edilen sonuçlara dayanarak Ebola virüsünü inhibe edebilen ilaçlar yapımında kullanılabileceğini göstermişlerdir.



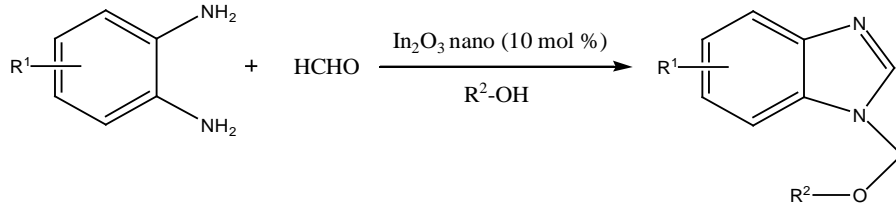
Şekil 2.2: Benzimidazol-piperidin türevi bileşikler

Xiao ve diğ. (2021), fosforik asit katkılı polibenzimidazol membranların, yüksek sıcaklıkta proton değişiminde yüksek potansiyel gösterdiklerini ve yüksek performanslı yakıt hücrelerinde kullanılabileceğini göstermişlerdir.



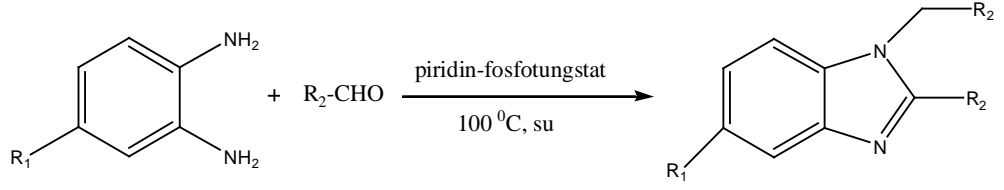
Şekil 2.3: Fosforik asit katkılı benzimidazol membran

Samanta ve diğ. (2020), katalizör olarak indiyum oksit nanopartikülleri kullanarak *o*-fenilendiamin, formaldehit ve alkollerin siklocondenzasyon reaksiyonu ile N-alkoksillenmiş benzimidazol türevlerini sentezlemişlerdir.



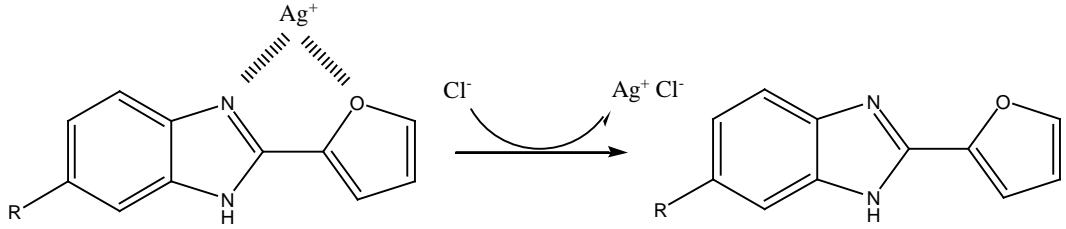
Şekil 2.4: N-alkoksillenmiş benzimidazol türevleri sentezi

Li ve diğ. (2020), biyobazlı aldehyitlerden ve hemiselüozik beslenme kaynaklarından oda sıcaklığında çeşitli benzimidazollerin tek basamaklı sentezi için yöntem geliştirmişlerdir. Katalizör olarak heterojen piridin-fosfotungstat kullanmışlardır. Ayrıca sentezlenen bileşiklerin antibakteriyel aktiviteye sahip olduğunu belirlemişlerdir.



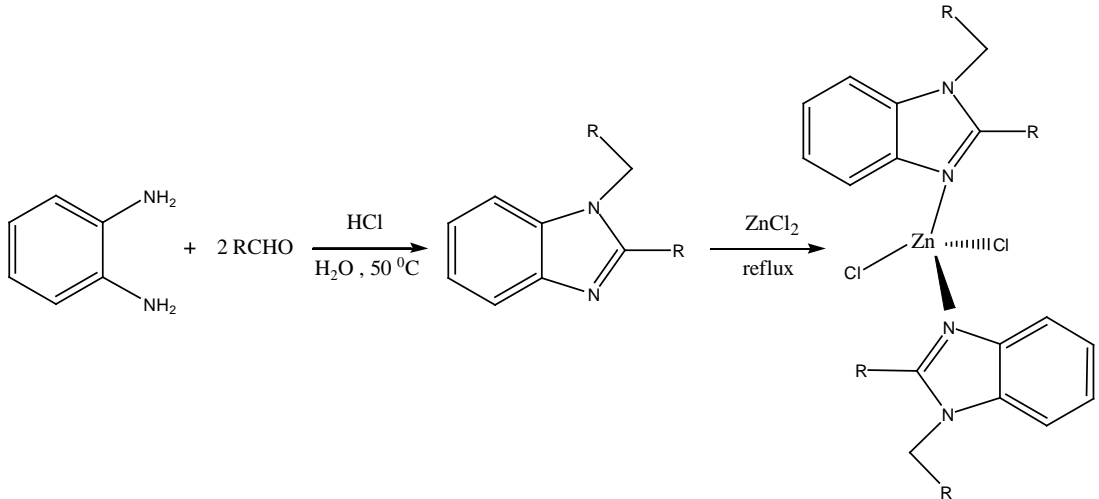
Şekil 2.5: Aldehitlerden tek basamaklı benzimidazollerin sentezi

Kim ve diğ. (2020), 2-(furan-2-il)-1H-benzo[d]imidazol bileşiğinin gümüş kompleksinin, insan terindeki klor iyonlarının seviyesinin kistik fibroz için bir biyobelirteç olarak kullanımını incelemiştir. Klinik teşhis uygulamaları için büyük bir potansiyele sahip olduklarını göstermişlerdir.



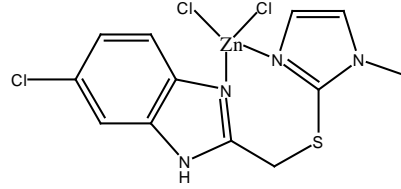
Şekil 2.6: 2-(furan-2-il)-1H-benzo[d]imidazol bileşiğinin biyobelirteç olarak kullanımı

Luiz ve diğ. (2019), arkadaşları, çift dişli 1,2-disübstitüe benzimidazol bileşiklerinin çinko komplekslerini sentezlemiştir. Bu komplekslerin karbondioksit ve epoksitlerin siklo ilavesindeki katalitik aktivitelerini göstermişlerdir.



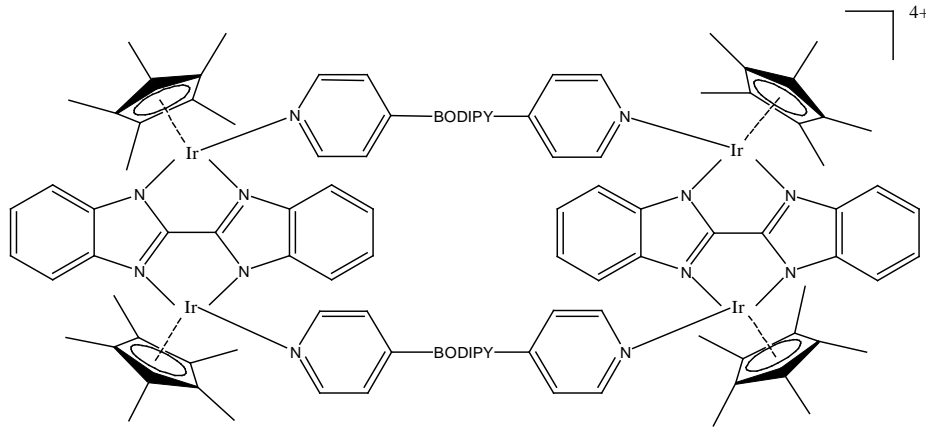
Şekil 2.7: Çift dişli 1,2-disübstitüe benzimidazol bileşiklerinin çinko kompleksleri

Mahesh ve diğ. (2018), 2-merkaptto-N-metil imidazol ve benzimidazol türevleri ile çinko kompleksi sentezlemişler ve spektral kanıtlar ile dört yüzlü geometriye sahip olduklarını göstermişlerdir. Ayrıca bu kompleksin bitki büyümesini geliştirme özellikleri incelendiğinde hem ligandın hem de kompleksin başarı gösterdiklerini ifade etmişlerdir.



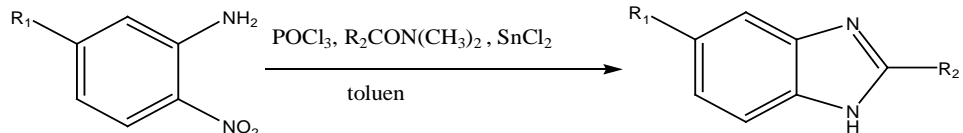
Şekil 2.8: 2-merkaptto-N-metil benzimidazol çinko kompleksi

Gupta ve diğ. (2018), benzimidazol türevli iridyum-BODIPY kompleksini elde etmiş ve seçici olarak kanser hücrelerini öldürmek için kullanılabileceğini göstermişlerdir. Aynı zamanda sitotoksisite çalışmaları da yapılmış, servikal kanser hücrelerinin, akciğer fibroblast hücreleri için seçici olduklarını ortaya koymuşlardır.



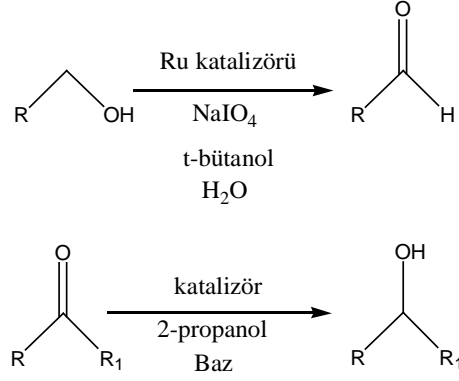
Şekil 2.9: Benzimidazol türevli iridyum-BODIPY kompleksi

Duan ve diğ. (2014), oda sıcaklığında 2,5-disüstitüe benzimidazolleri yüksek verim ile 2-nitro-5-süstitüe anilinden yola çıkarak sentezlemişlerdir.



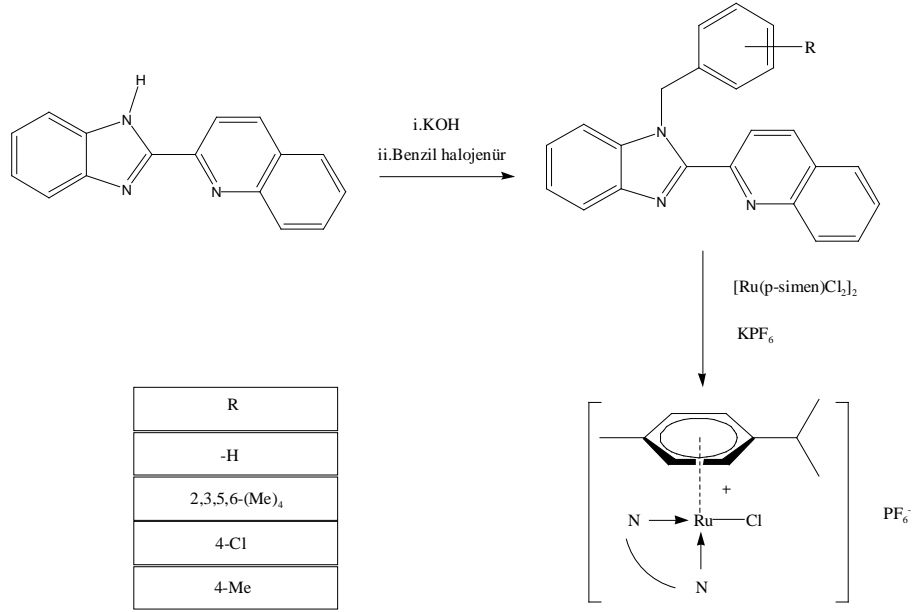
Şekil 2.10: 2-nitro-5-süstitie anilinden benzimidazol sentezi

Gichumbi ve Friedrich (2018), platin grubu metallere iridyum, rodyum, rutenyum ve osmiyumun yarı sandviç komplekslerinin katalitik (oksidasyon ve transfer hidrojenasyonu) uygulamalarını incelemişlerdir.



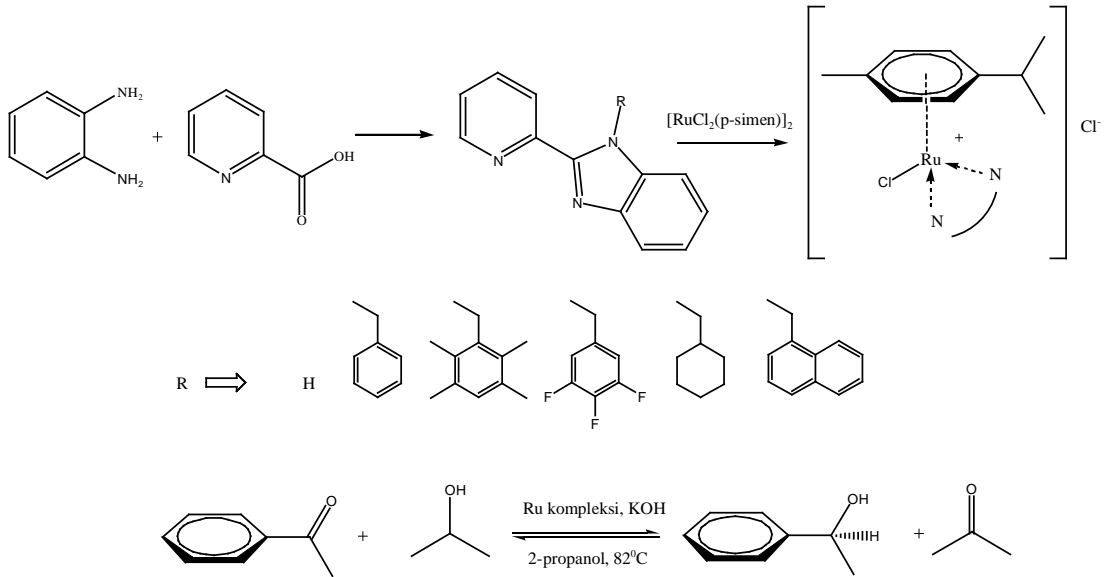
Şekil 2.11: Yarı sandviç metal komplekslerinin katalitik uygulamaları

Dayan ve diğ. (2016), kinolin-2-karboksilik asitten yola çıkarak beş farklı çift dişli ligandların ve bu ligandların [RuCl₂(*p*-simen)]₂ dimeri ile komplekslerinin sentezlerini gerçekleştirmişlerdir. Sentezlenen bileşiklerin karakterizasyonları yapılmış ve komplekslerin benzil alkolün katalitik oksidasyonu üzerindeki aktiviteleri incelenmiştir.



Şekil 2.12: Literatürde kinolin-2-karboksilik asitten sentezlenen bileşikler

Dayan ve diğ. (2015), piridil-benzimidazol tipi ligandları ve bunların rutenyum komplekslerini sentezlemişlerdir. Sentezlenen komplekslerin asetofenonun transfer hidrojenasyonunun katalitik denemeleri için uygun reaksiyon şartları üzerine çalışma gerçekleştirmiş ve rapor etmişlerdir.



Şekil 2.13: Literatürde piridil-benzimidazol türevi bileşiklerin sentezi ve uygulamaları

3. ÇALIŞMANIN AMACI

Katalitik reaksiyonlarda, ilgili prosesin basitliği, orta derecede reaksiyon koşulları gereksinimi, yüksek katalitik aktivite ve seçicilik gibi nedenler transfer hidrojenasyon reaksiyonlarını sık tercih edilen bir yol haline getirmiştir (Wang ve diğ. 2015). Keton türevlerinin ilgili alkollere indirgenmesinde kullanılan yöntemlerden biri de transfer hidrojenasyon reaksiyonlarıdır. Ketonların katalitik transfer hidrojenasyon reaksiyonları farmasötik, pestisit, aroma, koku, malzeme ve hassas kimya endüstrileri için önemli bileşiklerin üretiminde ana ve anahtar adımdır (Pandiarajan ve Ramesh 2013). 2-Propanol güvenilirliği, yüksek seçiciliği, ekonomik oluşu, çevre dostu oluşu gibi nedenlerle hidrojen ve çözücü kaynağı olarak bu reaksiyonlarda en çok tercih edilenlerden birisi haline gelmiştir (Moya ve diğ. 2017).

Azot ihtiva eden ligandların geçiş metalleri ile kolaylıkla bağlanmaları ve yüksek verimde elde edilmesi, N-donör atomlar içeren ligandlarla sentezlenen Ru(II) komplekslerinin organik bileşiklerin katalitik reaksiyonunu artırma potansiyelleri nedeniyle araştırmacıların dikkatini çekmiştir. Bu sebeple ketonların hidrojen transferi reaksiyonu için çok sayıda rutenyum kompleksinin kullanıldığı literatürde görülmektedir (Çetinkaya ve diğ. 1999). Yarı sandviç Ru(II)-(aren) kompleksleri alkilasyon, aminasyon, hidrojenasyon, hidroformilasyon ve izomerizasyon reaksiyonlarında katalizör olarak önemli bir yere sahiptir (Singh ve Kaminsky 2014). Katalizörlerin tasarımı ise birçok katalitik reaksiyonlarda yüksek verim ve seçicilikte önemli avantajlar sağlamaktadır. Ru^{II}(η^6 -aren) komplekslerinin katalizlediği hidrojen transfer reaksiyonları klasik hidrojenasyona göre avantajları sebebiyle ilgi çekmiştir (Noyori ve Hashiguchi 1997).

Bu tezde 2-(2'-kinolin)benzimidazol türevi ligandların sentezi ve rutenyum komplekslerinin sentezlenmesi, karakterizasyonlarının yapılması, elektrokimyasal ve termal davranışları, komplekslerin katalitik aktiviteleri incelenmesi amaçlanmıştır.

4. YÖNTEM

4.1 Araç ve Gereç

Tezde sentezlenen bileşiklerin tamamı Pamukkale Üniversitesi Fen-Edebiyat Fakültesi Kimya Bölümü Anorganik Kimya Araştırma Laboratuvarı'nda gerçekleştirilmiştir.

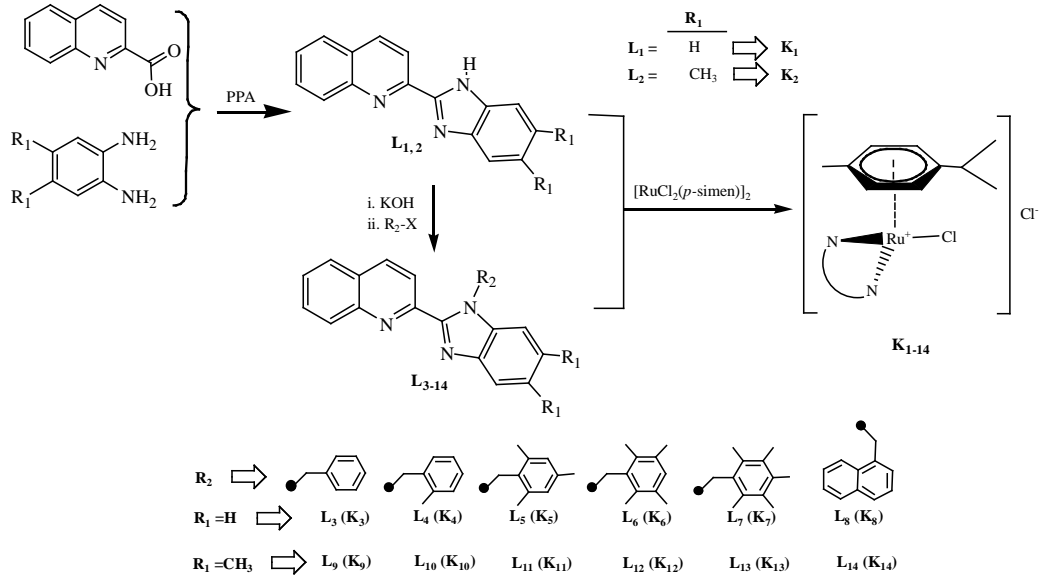
Deneylerde kullanılan polifosforik asit, *o*-fenilendiamin, benzil bromür, α -terpinen, potasyum hidroksit ve asetofenon Merck firmasından, quinaldik asit Acros firmasından, 4,5-dimetil fenilendiamin, 2,4,6-trimetilbenzil bromür, 2,3,5,6-tetrametilbenzil klorür, 2,3,4,5,6-pentametilbenzil klorür ve 1-klorometil naftalen Alfa Aesar firmasından, 4-metilbenzil klorür, rutenyum klorür, etanol, toluen ve dietileter Aldrich firmasından tedarik edilmiştir ve herhangi bir saflaştırılma işlemine tabi tutulmadan kullanılmıştır.

Sentezlenen bileşiklerin NMR spektrumları Varian AS 400 cihazı ile (^1H NMR 400 MHz ve ^{13}C 100,56 MHz), Elementel analizleri Carlo-Erba EA-1110 cihazı ile doğrudan yanma yoluyla, FTIR-ATR spektrumları Perkin Elmer Spectrum Two cihazı ile, UV-Vis absorpsiyon spektrumları Shimadzu UV-1601 cihazı ile, Erime noktaları Electrothermal 9100 cihazı ile, termal analizleri Perkin Elmer STA 8000 cihazı ile, Kütle spektrumları Shimadzu LC-MS/MS ve ESI-MS Thermo Scientific TSQ LC-MS/MS cihazı ile, elektrokimyasal verileri Drop Sens μ Stat 200 cihazı ile, katalitik çalışmalarda Agilent 6890N GC-FID cihazı, X-ışınımı kırınımı sonuçları ise STOE IPDS II difraktometresi ile elde edilmiştir.

4.2 Deneysel Çalışmalar

Benzimidazol türevi ve bu bileşiklerin rutenyum komplekslerinin birçok alanda aktif olarak kullanılmasını dikkate alarak bir seri bileşiklerin sentezleri gerçekleştirilmiştir. Birinci basamakta başlangıç ligandları olan L_1 ve L_2 ligandları sentezlenmiştir. İkinci basamakta ise N-alkilasyon yolu ile L_{3-14} ligandları elde

edilmiştir. Son basamakta ise elde edilen bu ligandların $[\text{Ru}(p\text{-simen})\text{Cl}_2]_2$ dimeri ile metal kompleksleri (K_{1-14}) sentezlenmiştir. Sentezlenen bileşiklerin karakterizasyonu yapılmış, komplekslerin katalitik aktiviteleri incelenmiş ve bazı ligandların yapıları X-Işını kırınımı ile aydınlatılmıştır. Literatürde de mevcut olan sentez yöntemlerini kullanarak elde edilen bileşikler ile ilgili genel sentez akış şeması aşağıdaki şekilde verilmiştir.



Şekil 4.1 : Genel sentez akış şeması

4.2.1 2-(1H-benzimidazol-2-il)kinolin (L_1) ve 2-(5,6-dimetil-1H-benzimidazol-2-il)kinolin (L_2) ligandlarının genel sentezi

Chen (2005) literatürüne göre, bir balona ilgili fenilendiamin türevi (*o*-fenilendiamin; 2.163 g, 20 mmol; 4,5-dimetil-*o*-fenilendiamin; 2.724 g, 20 mmol) polifosforik asit (PPA, 40 mL) ve kinolin-2-karboksilik asit (3.46 g, 20 mmol) ilave edilerek reaksiyon başlatıldı. 4 saat boyunca 200°C 'de argon atmosferi altında karıştırılarak süre bitiminin ardından oda sıcaklığına kadar soğuması sağlandı ve soğuk saf su içerisine yavaş yavaş dökülerek hızlıca karıştırıldı. Elde edilen ürünün pH'sı kontrol edilerek pH'sı 9 olana dek amonyak ilave edildi ve çöken kısım süzülerek ayrıldı. Katı ürün etanolde çözülerek aktif karbon ile 2 saat boyunca refluks edildi. İşlemlerin ardından etanolde kristallendirildi.

4.2.2 L₃-L₁₄ ligandlarının genel sentezi

L₃-L₈ ligandları L₁ ligandından yola çıkılarak, L₉-L₁₄ ligandları ise L₂ ligandından yola çıkılarak sentezlenmiştir.

Schlenk tüpünde ilgili başlangıç ligandı L₁ (2.45 g, 10 mmol) ve L₂ ligandı (2.70 g, 10 mmol) alınarak KOH (0.56 g, 10 mmol) ilavesiyle toluen içerisinde 40°C'de 2 saat boyunca karıştırıldı. Ardından reaksiyon karışımına ilgili benzil halojenür türevleri (11 mmol) (benzil bromür, 1.92 g; 2-metilbenzil klorür, 1.56 g; 2,4,6-trimetilbenzil klorür, 1.86 g; 2,3,5,6-tetrametilbenzil klorür, 2.01 g; 2,3,4,5,6-pentametilbenzil klorür, 2.16 g; 1-(klorometil) naftalen, 2.00 g) ilave edilerek 8 saat boyunca refluks edildi. Vakumda deriştirilerek hekzan ilave edilerek kristallendirildi.

4.2.3 Komplekslerin genel sentezi

[RuCl₂(*p*-simen)]₂ (0,5 mmol) ve L₁₋₁₄ (1 mmol) etanolde 8 saat süresince refluks edildi. Oda sıcaklığına kadar soğutulması sağlandı ve ardından çözücü deriştirildi. Dietileter ilavesi ile çöktürülerek süzöldü, yıkandı ve kurutuldu. Etanol/Eter üzerinden kristallendirildi.

5. BULGULAR

Bu bölümde, deneysel çalışmalar (Bölüm 4.2) kısmında belirtilen ligandların ve komplekslerin karakterizasyonları için elde edilen bulgulara yer verilmiştir.

5.1 Ligandların Karakterizasyonları

5.1.1 2-(1H-benzimidazol-2-il)kinolin (L₁) ligandının karakterizasyonu

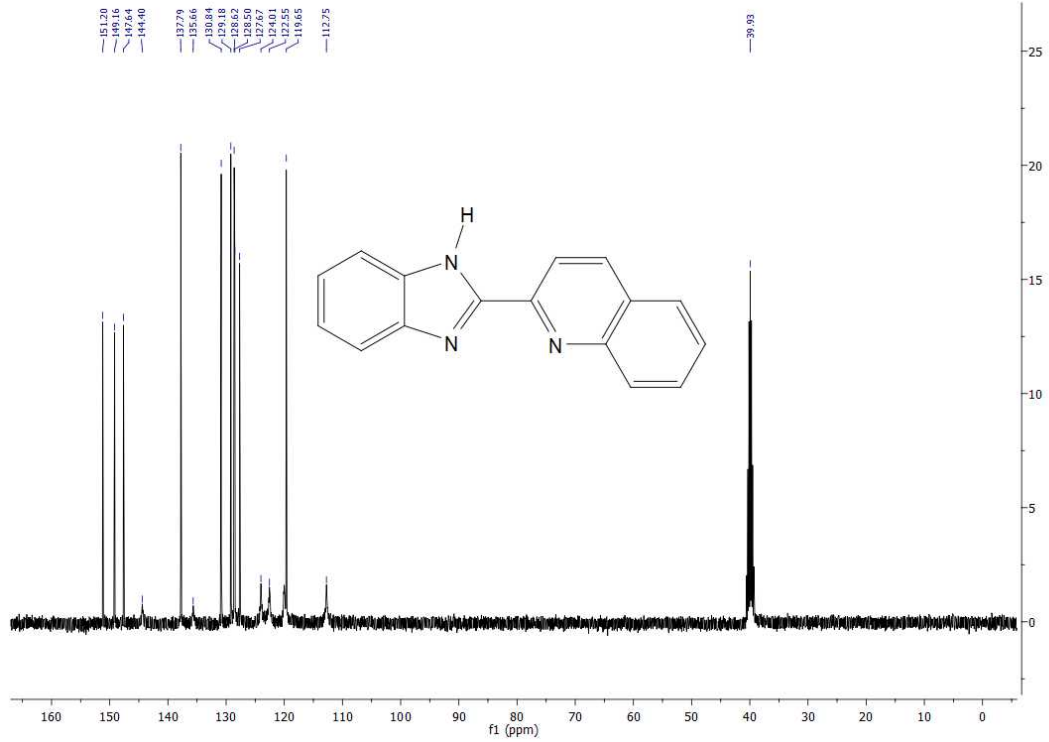
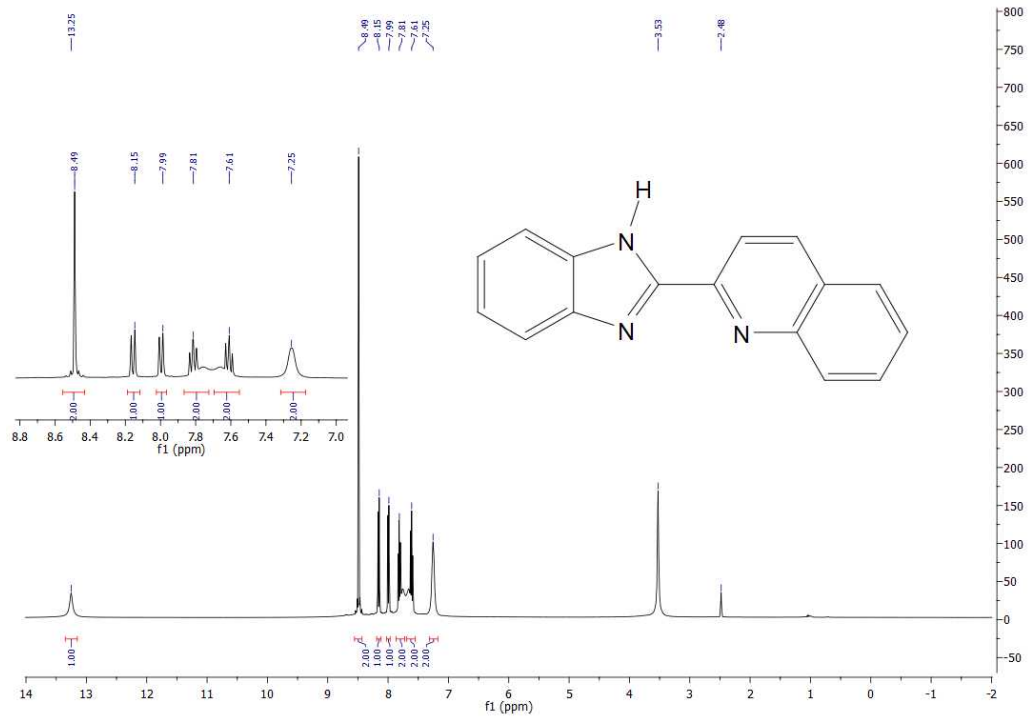
Bej renkli katı, verim: %78, e.n: 223°C. Elementel Analizi C₁₆H₁₁N₃ (245.28 g/mol): Terorik; C: 78.35, H: 4.52, N: 17,13. Deneysel; C: 77.95, H: 4.42, N: 16,79.

¹H NMR (400 MHz, d⁶-DMSO, δ ppm): 7.25 (s, 2H, Ar-CH), 7.61 (q, 2H, $J = 9.60$ Hz, Ar-CH), 7.81 (q, 2H, $J = 10.60$ Hz, Ar-CH), 7.99 (d, 1H, $J = 8.14$ Hz, Ar-CH), 8.15 (d, 1H, $J = 8.48$ Hz, Ar-CH), 8.49 (s, 2H, Ar-CH), 13.25 (s, 1H, NH).

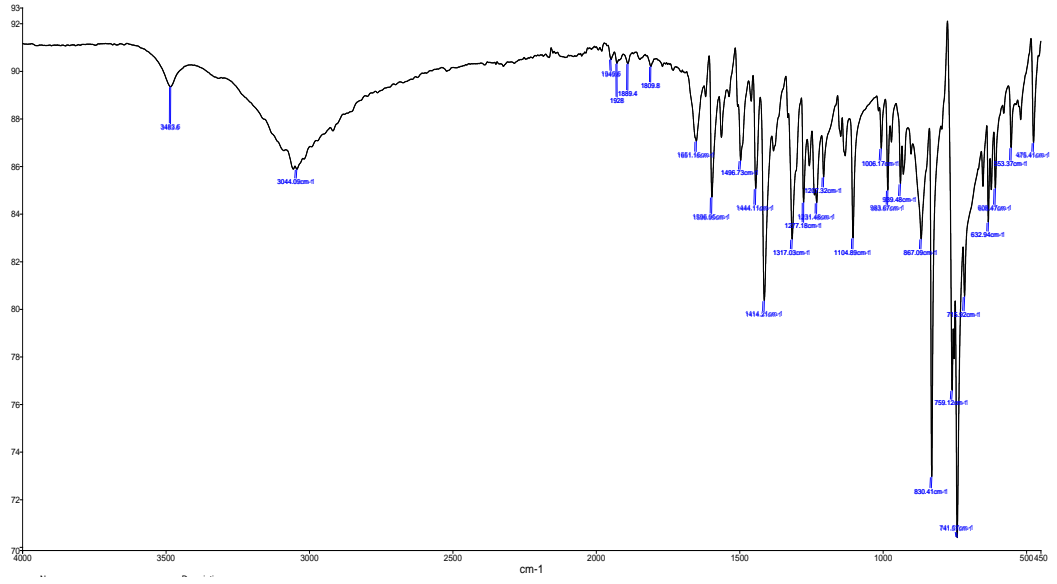
¹³C NMR (100.56 MHz, d⁶-DMSO, δ ppm): 112.8, 119.7, 120.0, 122.6, 124.0, 127.7, 128.5, 128.6, 129.2, 130.8, 135.7, 137.8, 144.4, 147.6, 149.2, 151.2 (Ar-C).

FT-IR (cm⁻¹): 3484, 3055, 3044, 1950, 1928, 1889, 1810, 1655, 1618, 1597, 1568, 1496, 1444, 1414, 1317, 1105, 830, 758, 740, 717.

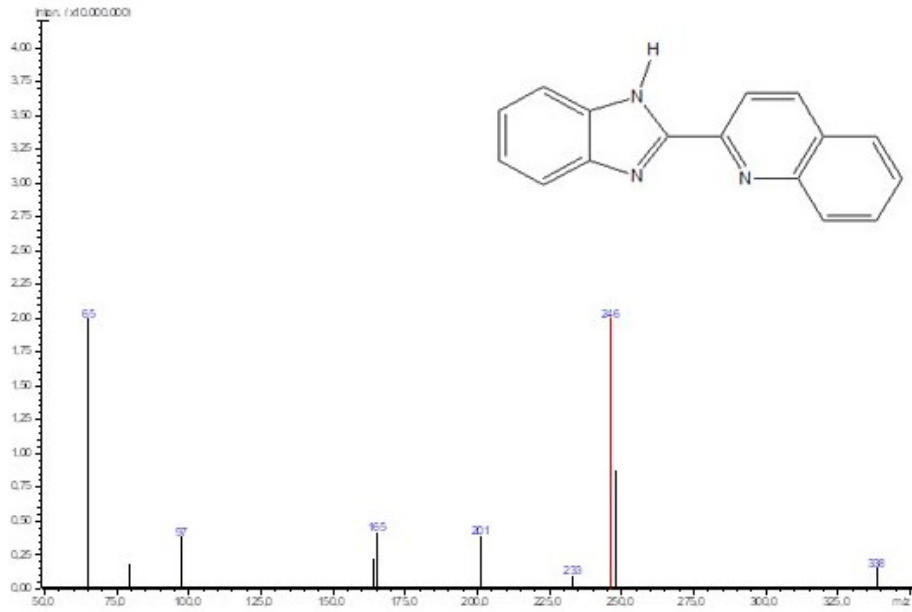
UV-Vis (nm): 314, 322, 336, 358 ($\pi \rightarrow \pi^*$ ve $n \rightarrow \pi^*$) (Şekil 5.80). MS (m/z): 246.24.



Şekil 5.1: L₁ ligandına ait ¹H- ve ¹³C-NMR spektrumları



Şekil 5.2: L₁ ligandının FT-IR spektrumu



Şekil 5.3: L₁ ligandının MS spektrumu

5.1.2 2-(5,6-dimetil-1H-benzimidazol-2-il)kinolin (L₂) bileşğinin karakterizasyonu

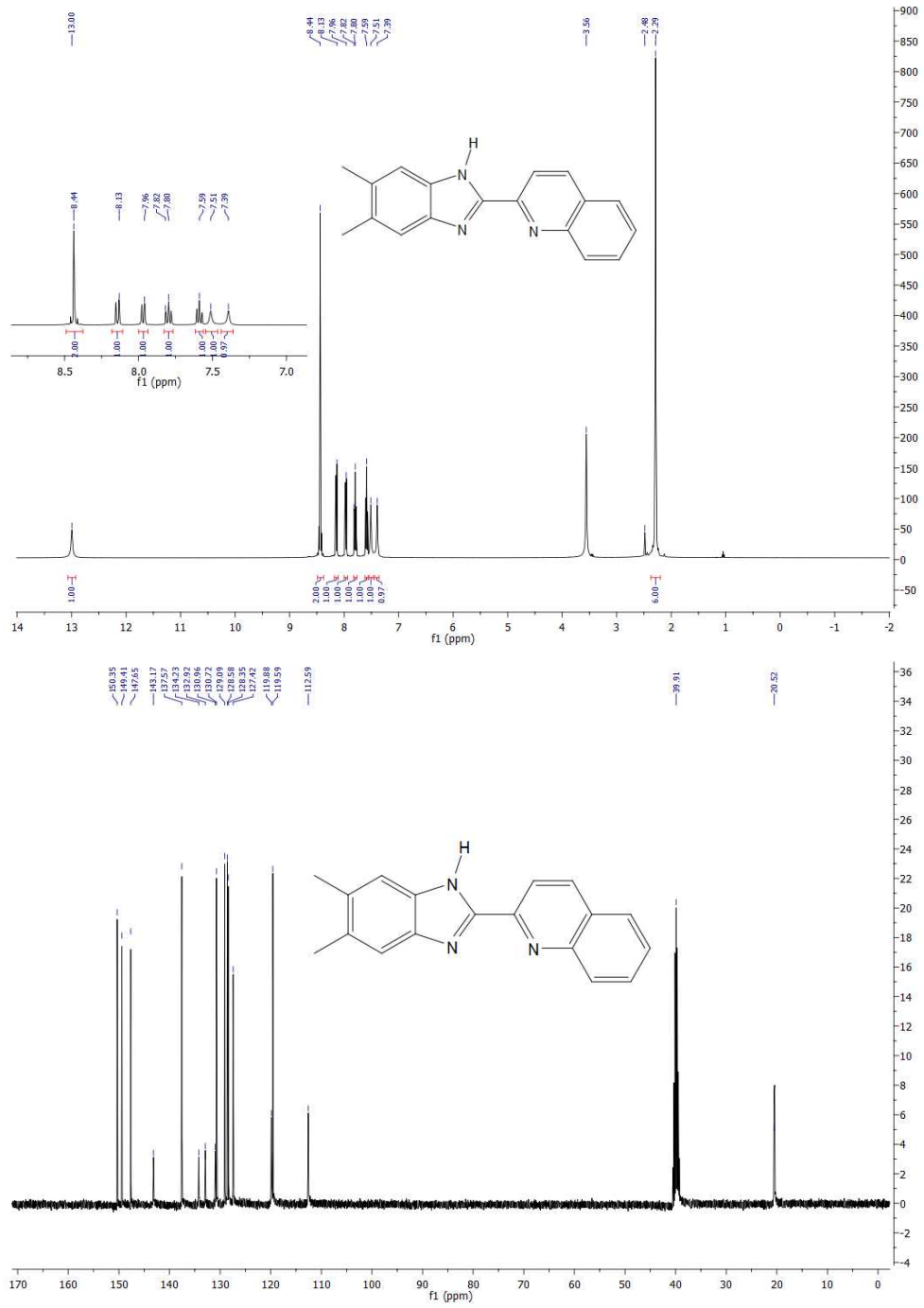
Sarı renkli katı, verim: %64, e.n.: 225°C. Elementel Analizi C₁₈H₁₅N₃ (273.33 g/mol): Teorik; C: 79.10, H: 5.53, N: 15.37. Deneysel; C: 78.98, H: 6.02, N: 15.22.

¹H NMR (400 MHz, d⁶-DMSO, δ ppm): 2.29 (s, 6H, (CH₃)₂-Ar), 7.39 (s, 1H, Ar-CH), 7.51 (s, 1H, Ar-CH), 7.59 (td, 1H, J = 8.0 Hz, J = 1.2 Hz, Ar-CH), 7.80 (td, 1H, J = 7.4 Hz, J = 1.6 Hz, Ar-CH), 7.96 (dd, 1H, J=1.28, 8.17 Hz, Ar-CH), 8.13 (d, 1H, J=7.95 Hz, Ar-CH), 8.44 (s, 2H, Ar-CH), 13.0 (s, 1H, NH).

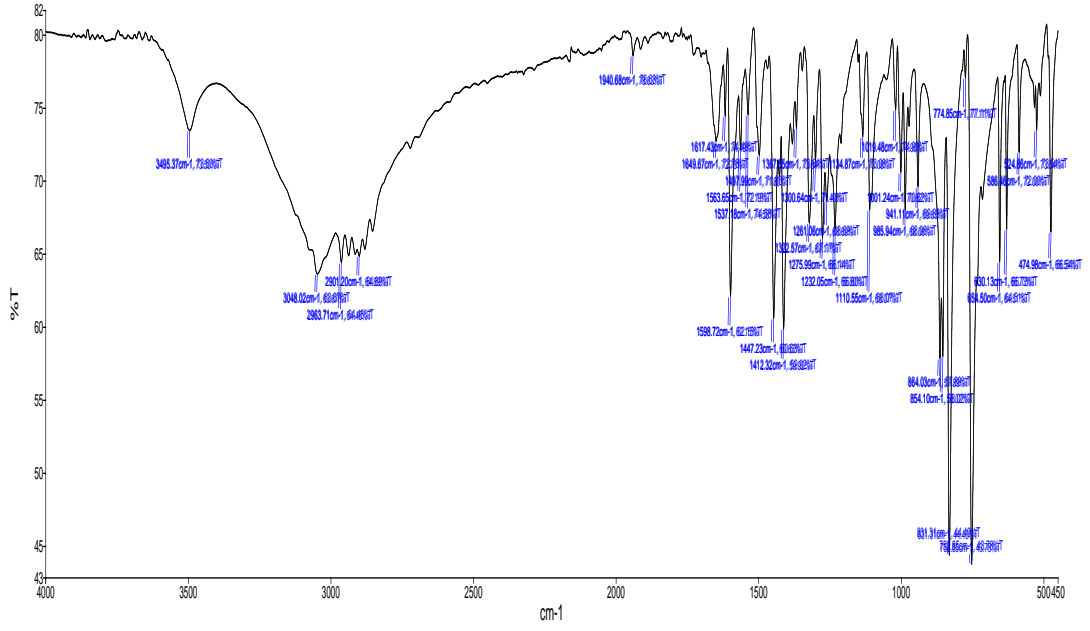
¹³C NMR (100.56 MHz, d⁶-DMSO, δ ppm): 20.51 (d) (CH₃)Ar; benzimid., 112.59, 119.59, 119.88, 127.42, 128.35, 128.58, 129.09, 130.72, 130.96, 132.92, 134.23, 137.57, 143.17, 147.65, 149.41, 150.35 (Ar-C).

FT-IR (cm⁻¹): 3495, 3048, 2964, 1952, 1941, 1650, 1617, 1599, 1564, 1537, 1498, 1447, 1412, 1276, 1261, 1232, 1111, 1001, 986, 941, 864, 854, 731, 753.

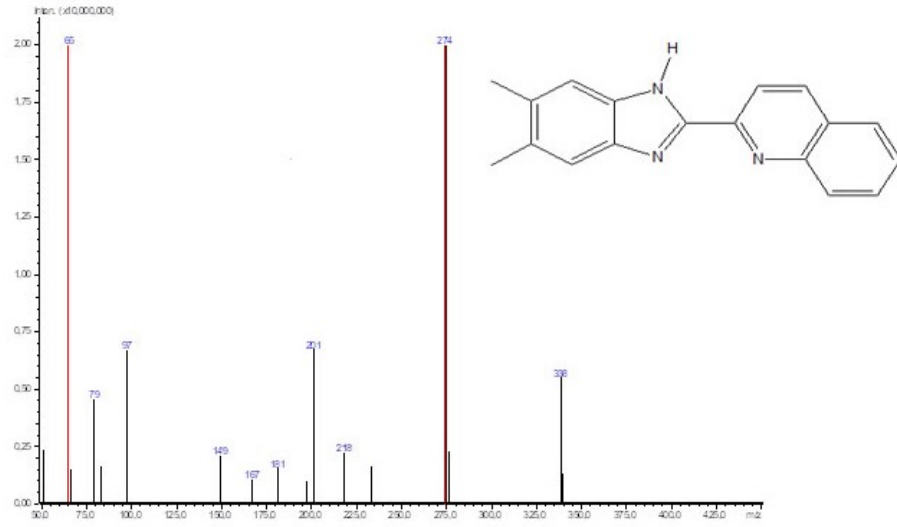
UV-Vis (nm): 314, 326, 345, 356 (π→π* ve n→π*) (Şekil 5.80). MS (m/z): 274.58.



Şekil 5.4: L₂ ligandına ait ¹H- ve ¹³C-NMR spektrumları



Şekil 5.5: L₂ ligandının FT-IR spektrumu



Şekil 5.6: L₂ ligandının MS spektrumu

5.1.3 2-(1-benzil-1H-benzimidazol-2-il)kinolin (L₃) ligandının karakterizasyonu

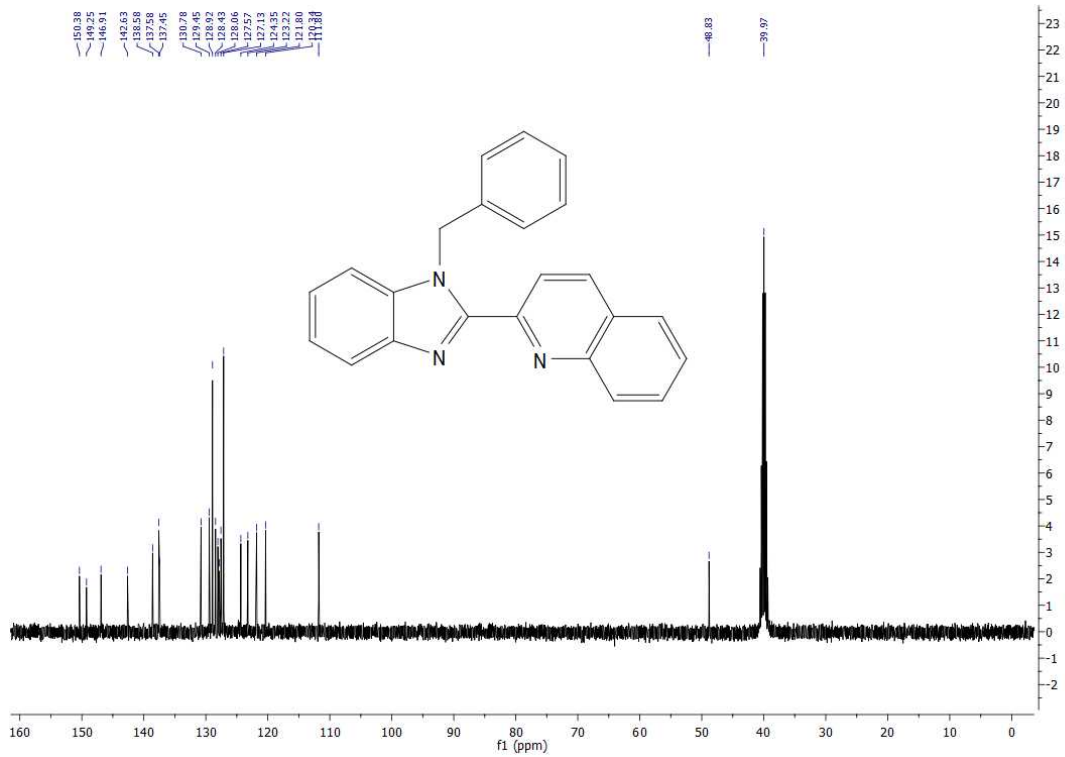
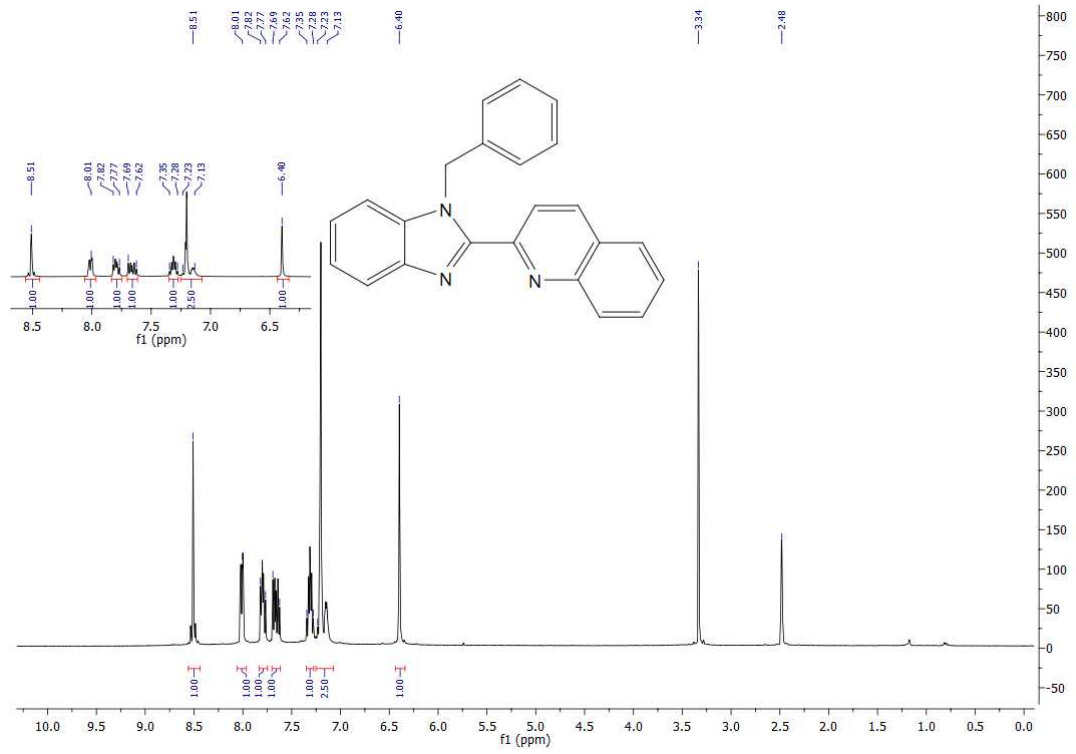
Sarı renkli katı, verim: %72, e.n.: 164°C. Elementel Analizi C₂₃H₁₇N₃ (335.40 g/mol): Teorik; C: 82.36, H: 5.11, N: 12.53. Deneysel; C: 82.76, H: 5.41, N: 12.93.

¹H NMR (400 MHz, d⁶-DMSO, δ ppm): 6.40 (s, 2H, CH₂-Ph), 7.13-7.23 (m, 5H, Ar-CH), 7.28-7.35 (m, 2H, Ar-CH), 7.62-7.69 (m, 2H, Ar-CH), 7.77-7.82 (m, 2H, Ar-CH), 8.01 (dd, 2H, $J = 8.45$ Hz, Ar-CH), 8.51 (s, 2H, Ar-CH).

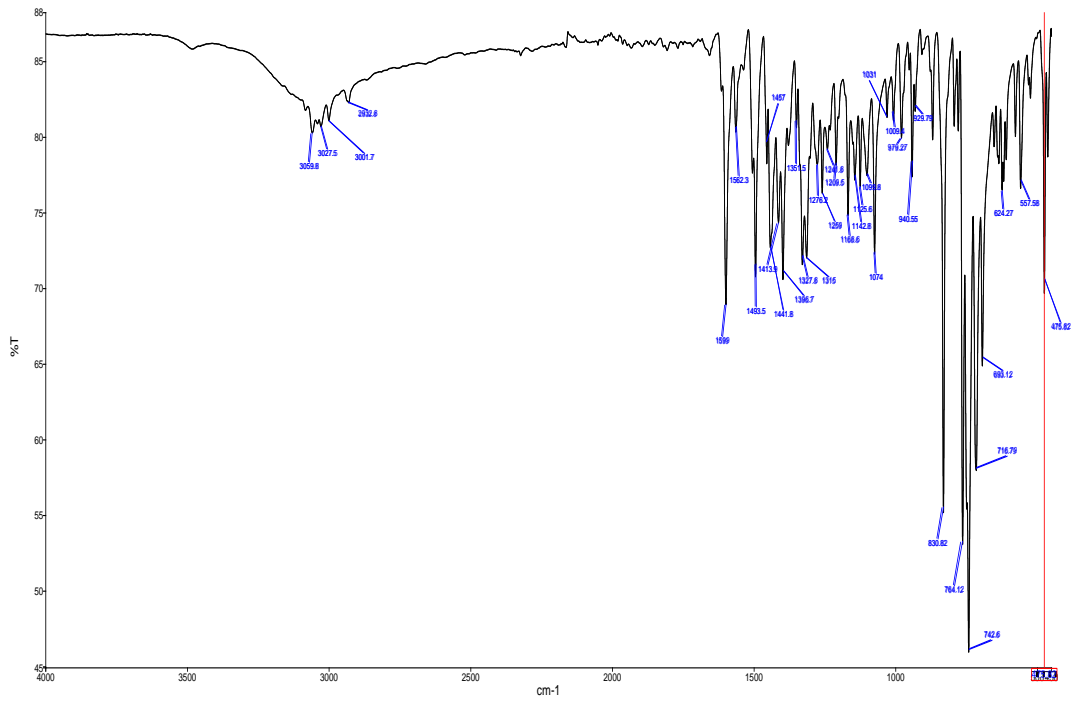
¹³C NMR (100.56 MHz, d⁶-DMSO, δ ppm): 48.83 (CH₂), 111.80, 120.34, 121.80, 123.22, 124.35, 127.13, 127.57, 127.82, 128.06, 128.43, 128.92, 129.45, 130.78, 137.45, 137.58, 138.59, 142.63, 146.91, 149.25, 150.38 (Ar-C).

FT-IR (cm⁻¹): 3498, 3060, 3028, 2986, 2933, 1611, 1599; 1562; 1497; 1494, 1457, 1442; 1414, 1397; 1352, 1328, 1315, 1276; 1259; 1242, 1169; 831; 793; 764; 743, 717, 693.

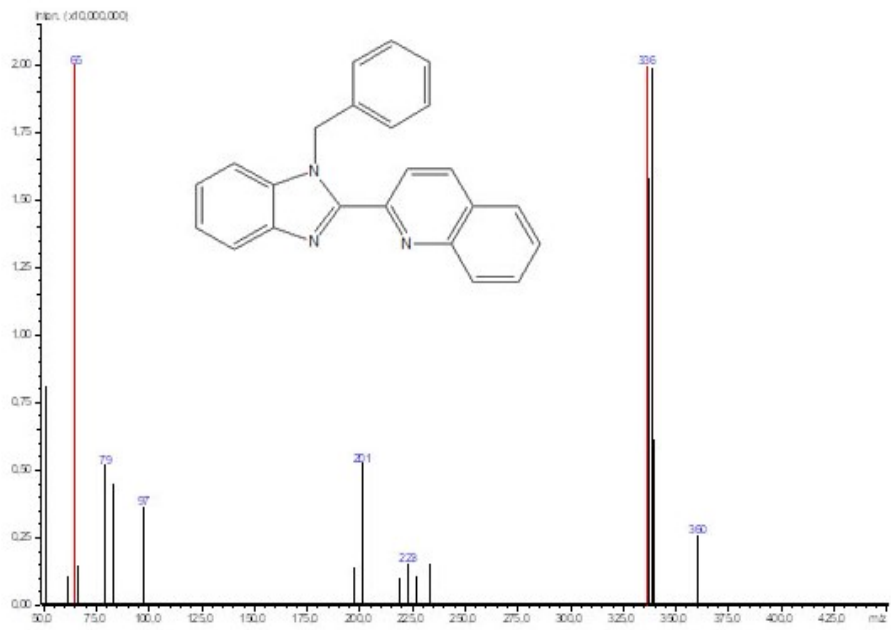
UV-Vis (nm): 307, 320, 338, 354 ($\pi \rightarrow \pi^*$ ve $n \rightarrow \pi^*$) (Şekil 5.80). MS (m/z): 336.48.



Şekil 5.7: L₃ ligandına ait ¹H-ve ¹³C-NMR spektrumları



Şekil 5.8: L₃ ligandının FT-IR spektrumu



Şekil 5.9: L₃ ligandının MS spektrumu

5.1.4 2-[1-(2-metilbenzil)-1H-benzimidazol-2-il]kinolin (L₄) ligandının karakterizasyonu

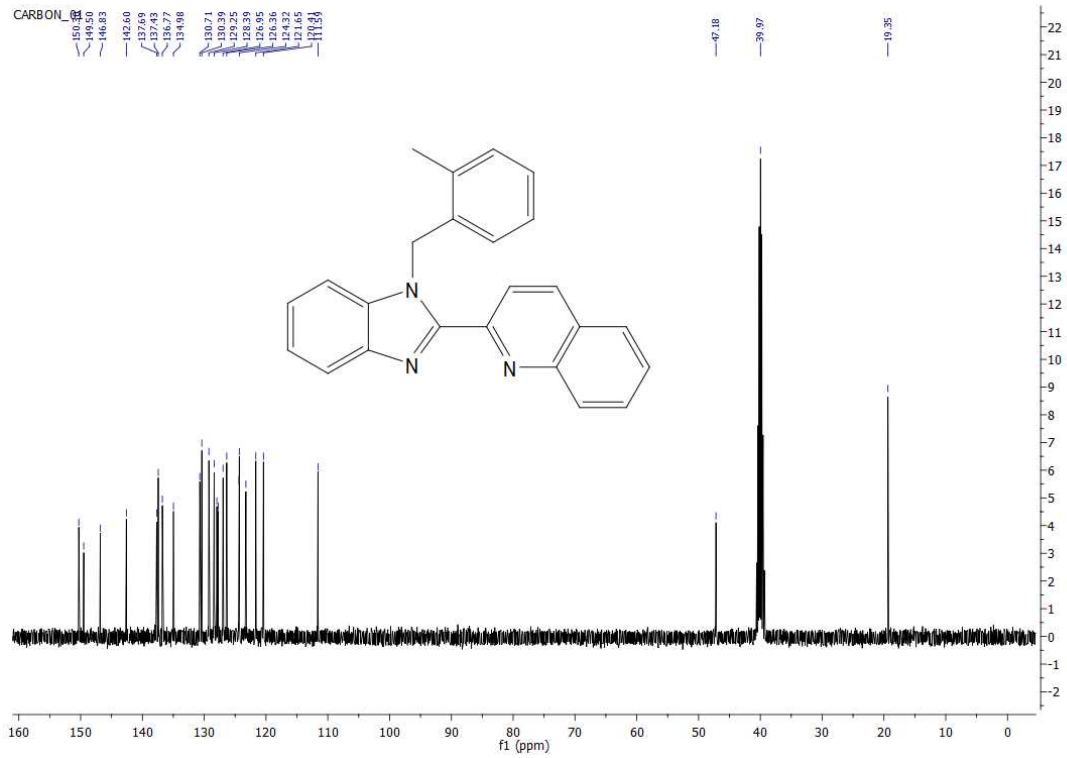
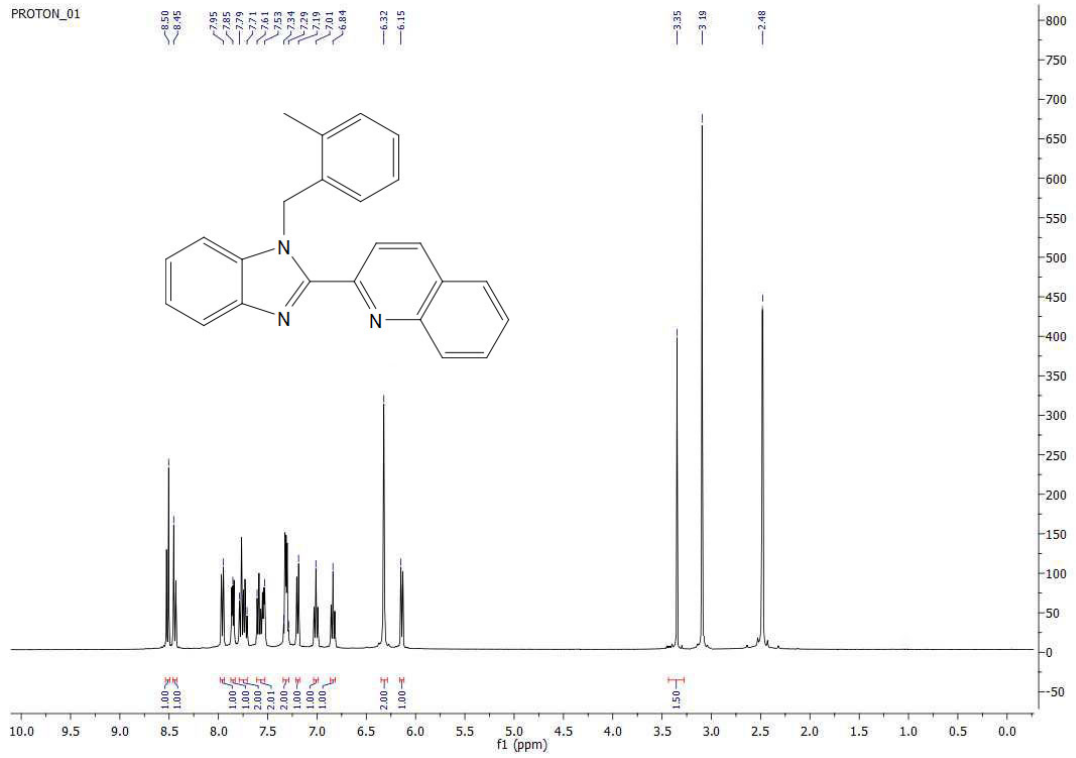
Beyaz katı, verim: %57, e.n.: 158°C. Elementel Analizi C₂₄H₁₉N₃ (348.44 g/mol): Teorik; C: 82.49, H: 5.48, N: 12.03. Deneysel; C: 82.69, H: 5.91, N: 12.43.

¹H NMR (400 MHz, d⁶-DMSO, δ ppm): 3.35 (s, 3H, CH₃-Ph-2), 6.15 (d, 1H, $J = 8.0$ Hz, Ar-CH), 6.32 (s, 2H, CH₂-Ph(CH₃-2)), 6.84 (t, 1H, $J = 8.0$ Hz, Ar-CH), 7.01 (t, 1H, $J = 8.0$ Hz, Ar-CH), 7.19 (d, 1H, $J = 8.0$ Hz, Ar-CH), 7.29-7.34 (m, 2H, Ar-CH), 7.53-7.61 (m, 2H, Ar-CH), 7.71-7.79 (m, 2H, Ar-CH), 7.85 (td, 1H, $J = 8.0$ Hz, $J = 1.6$ Hz, Ar-CH), 7.95 (d, 1H, $J = 8.0$ Hz, Ar-CH), 8.45 (d, 1H, $J = 8.0$ Hz, Ar-CH), 8.50 (d, 1H, $J = 12.0$ Hz, Ar-CH).

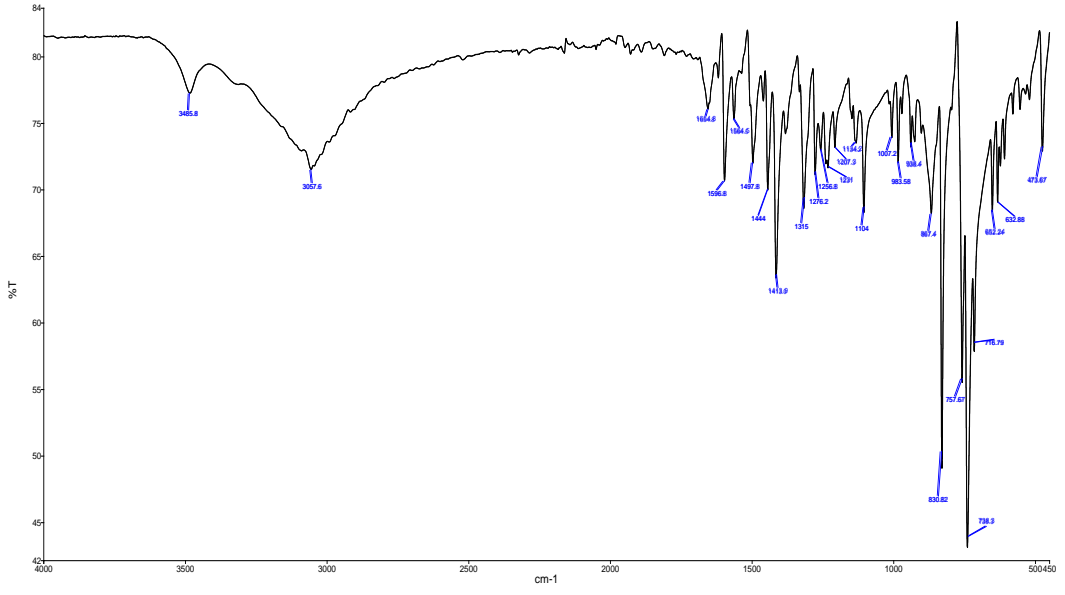
¹³C NMR (100.56 MHz, CDCl₃, δ ppm): 19.35 (CH₃-Ph-2); 47.18 (CH₂), 111.59, 120.41, 121.65, 123.25, 124.32, 124.39, 126.36, 126.95, 127.74, 127.96, 128.39, 129.25, 130.39, 130.71, 134.98, 136.77, 137.43, 137.69, 142.60, 146.83, 149.50, 150.30 (Ar-C).

FT-IR (cm⁻¹): 3486, 3058, 2962, 2922, 1655, 1612, 1597, 1565, 1498, 1452, 1444, 1414, 1384, 1315, 1276, 1257, 1231, 1207, 1134, 867, 830, 758, 738, 717.

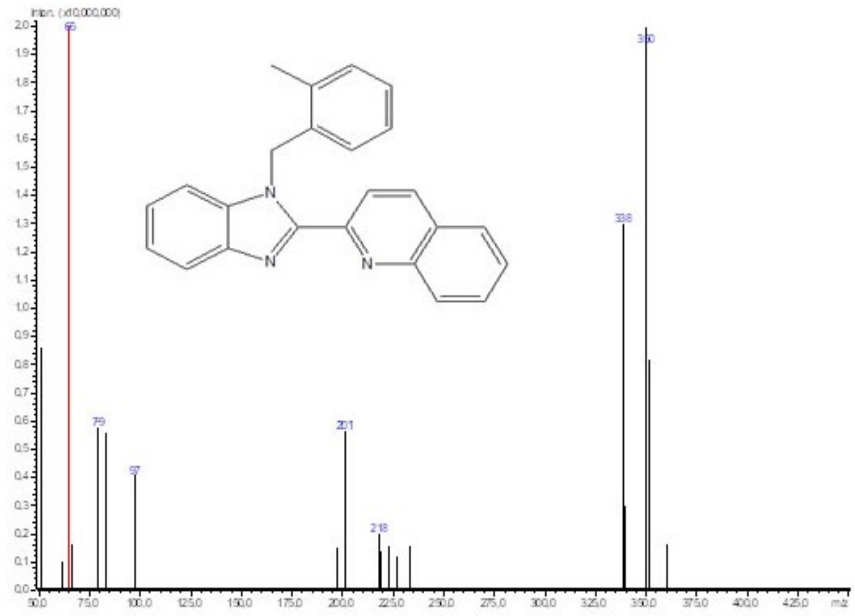
UV-Vis (nm): 307, 318, 336, 356 ($\pi \rightarrow \pi^*$ ve $n \rightarrow \pi^*$) (Şekil 5.80). MS (m/z): 350.42.



Şekil 5.10: L₄ ligandına ait ¹H- ve ¹³C-NMR spektrumları



Şekil 5.11: L₄ ligandının FT-IR spektrumu



Şekil 5.12: L₄ ligandının MS spektrumu

**5.1.5 2-[1-(2,4,6-trimetilbenzil)-1H-benzimidazol-2-il]kinolin (L₅)
ligandının karakterizasyonu**

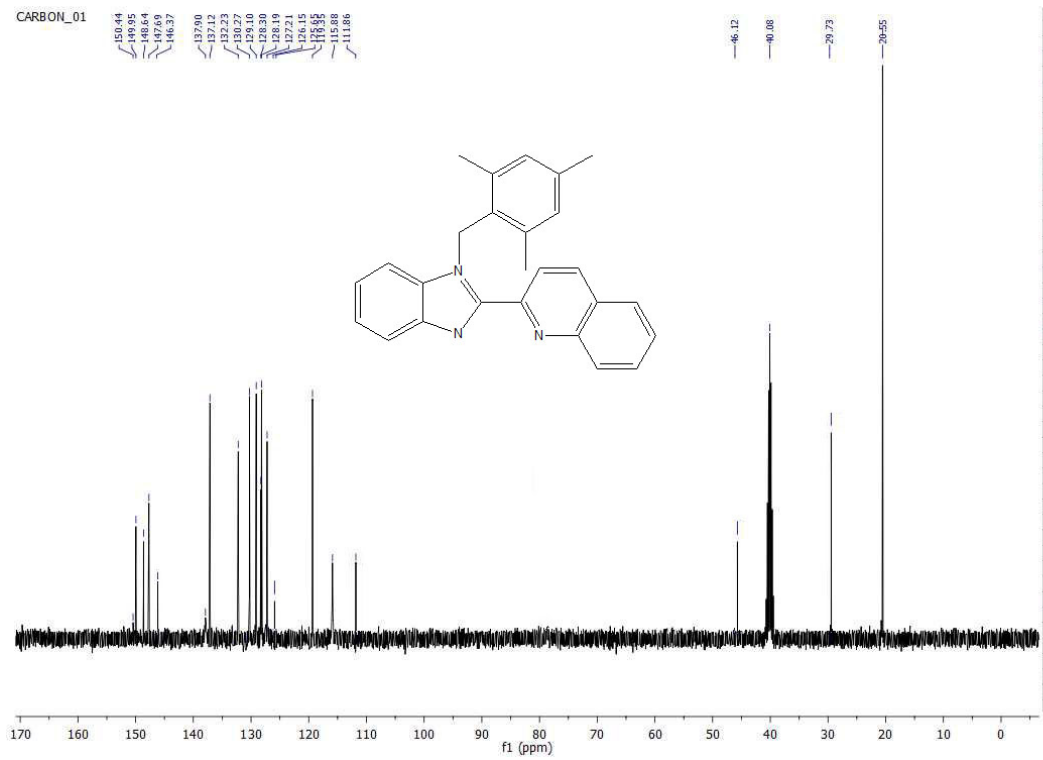
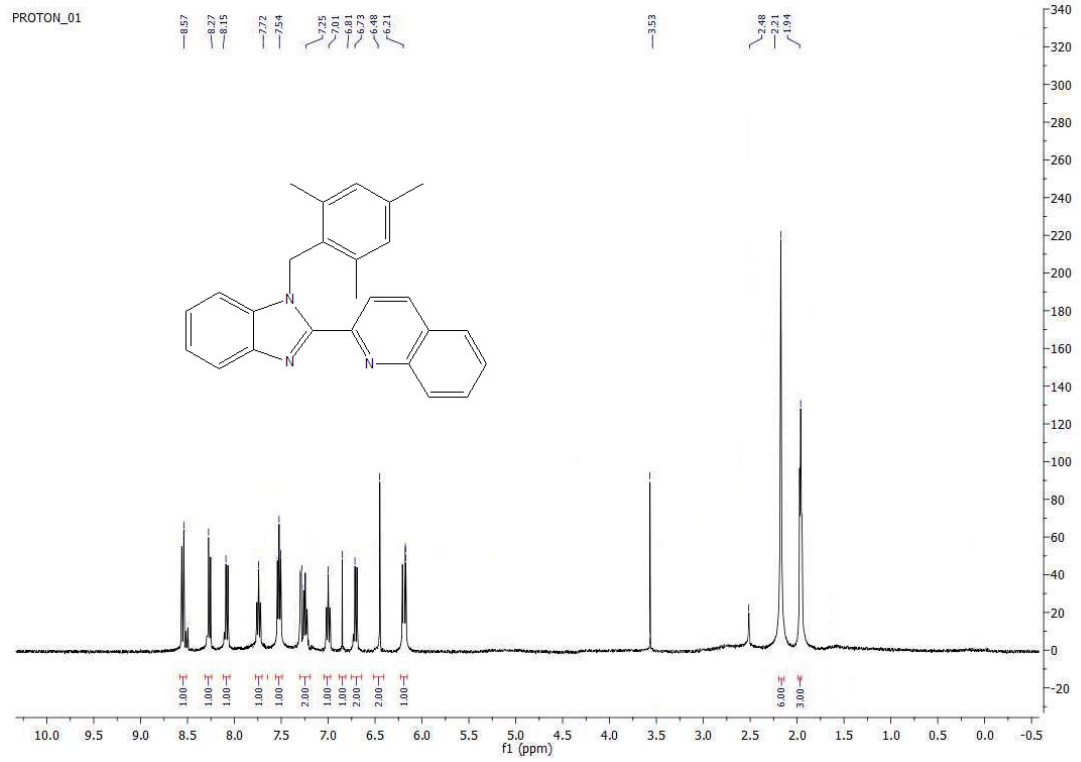
Beyaz katı, verim: %54, e.n.: 152°C. Elementel Analizi C₂₆H₂₃N₃ (379.50 g/mol): Teorik; C: 82.73, H: 6.14, N: 11.13. Deneysel; C: 82.54, H: 5.84, N: 11.29.

¹H NMR (400 MHz, d⁶-DMSO, δ ppm): 1.94 (s, 3H, (CH₃)-Ph-4); 2.21 (s, 6H, (CH₃)₂-Ph-2,6); 6.21 (d, 1H, *J*= 8.0 Hz, Ar-CH); 6.48 (s, 2H, CH₂-Ph(CH₃)₃-2,4,6); 6.73 (s, 2H, Ar-CH); 6.81 (t, 1H, *J*= 8.0 Hz, Ar-CH); 7.01 (m, 2H, Ar-CH); 7.25 (m, 1H, Ar-CH); 7.54 (t, 1H, *J*= 8.0 Hz, Ar-CH); 7.72 (m, 1H, Ar-CH); 8.15 (m, 1H, Ar-CH); 8.27 (d, 1H, *J*= 8.0 Hz, Ar-CH); 8.57 (m, 1H, Ar-CH).

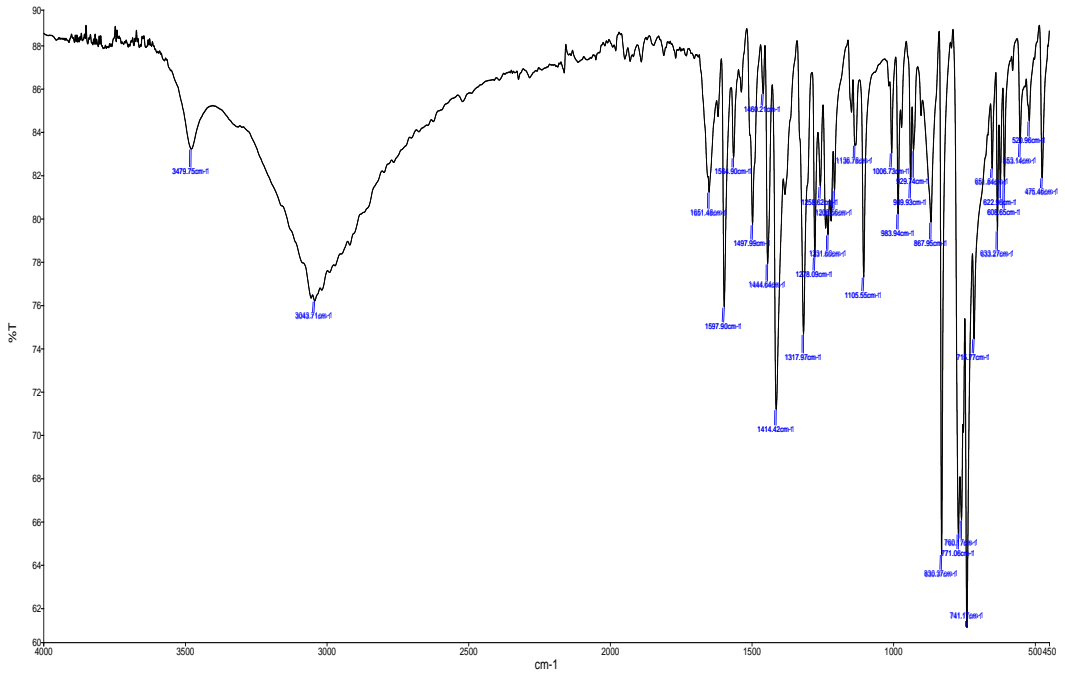
¹³C NMR (100.56 MHz, d⁶-DMSO, δ ppm): 20.55, 29.73 ((CH₃)₃-Ph-2,4,6); 46.12 (CH₂); 111.86; 115.88; 119.35; 125.65; 126.15; 127.21; 128.19; 128.30; 129.10; 130.27; 132.23; 137.12; 137.90; 146.37; 147.69; 147.05; 148.64; 149.65; 150.44 (Ar-C).

FT-IR (cm⁻¹): 3055, 3025, 2963, 2923, 2867, 1612, 1592, 1556, 1435, 1413, 1385, 1264, 896, 791, 732, 703.

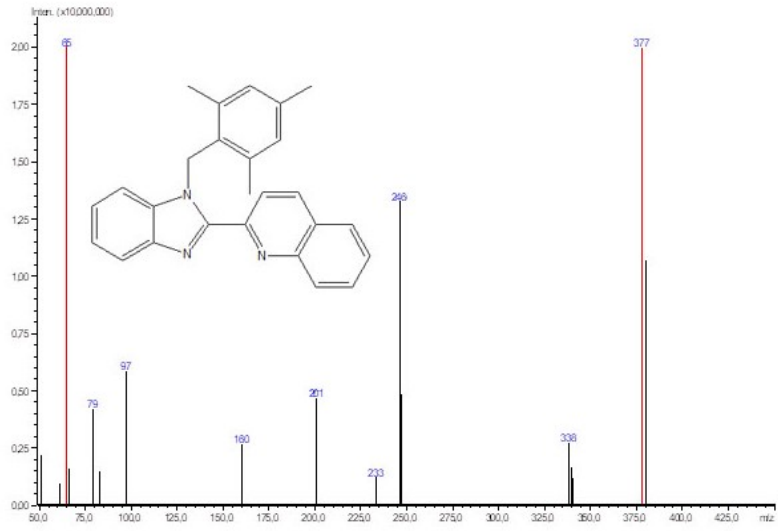
UV-Vis (nm): 307, 320, 342, 361 ($\pi \rightarrow \pi^*$ ve $n \rightarrow \pi^*$) (Şekil 5.80). MS (m/z): 378.46.



Şekil 5.13: L₅ ligandına ait ¹H- ve ¹³C-NMR spektrumları



Şekil 5.14: L₅ ligandının FT-IR spektrumu



Şekil 5.15: L₅ ligandının MS spektrumu

5.1.6 2-[1-(2,3,5,6-tetrametilbenzil)-1H-benzimidazol-2-il]kinolin (L₆) ligandının karakterizasyonu

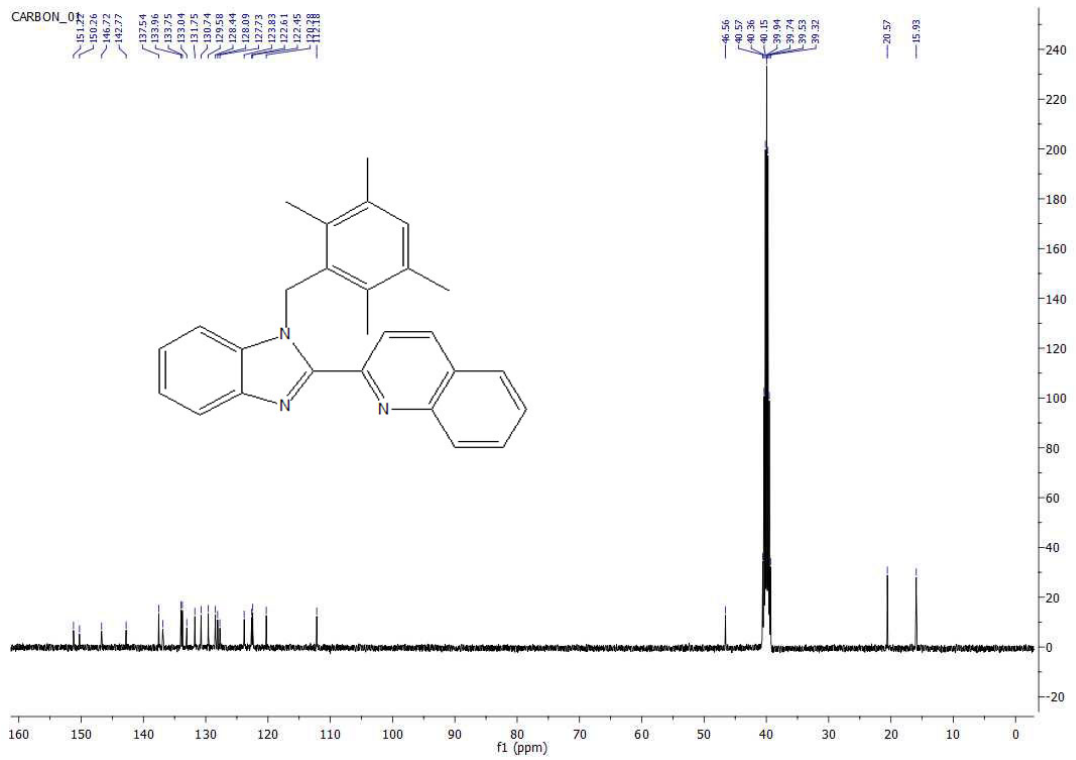
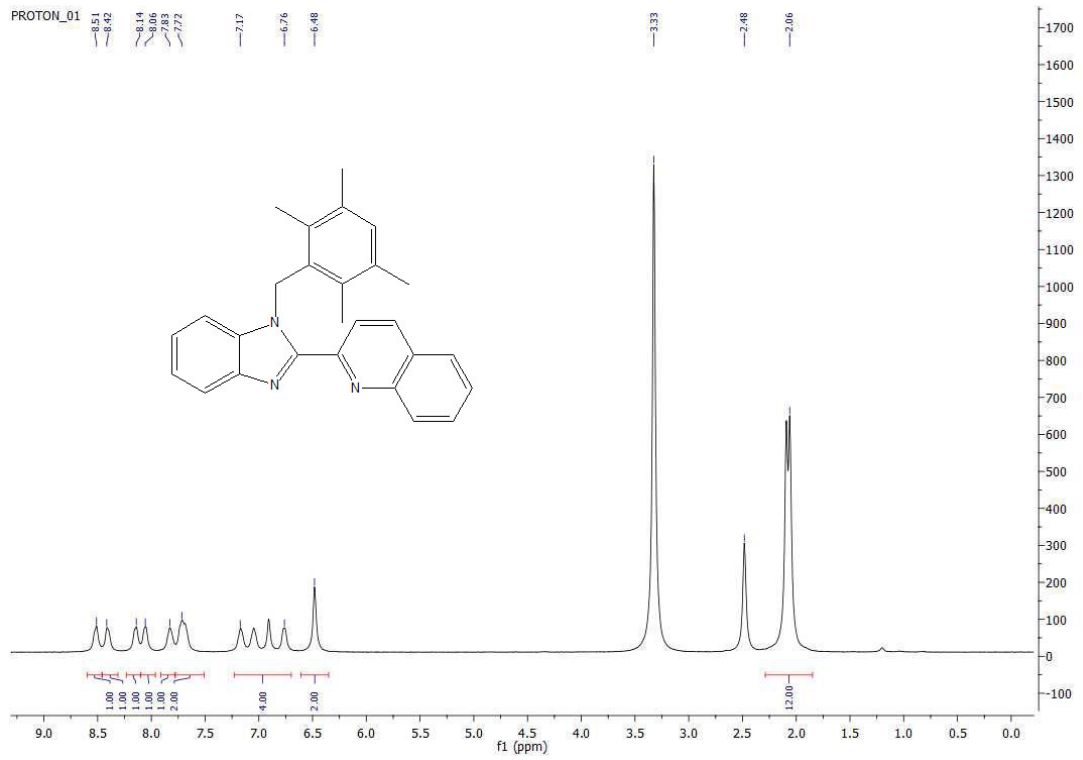
Beyaz katı, verim: %68, e.n.: 172°C. Elementel Analizi C₂₇H₂₅N₃ (391.51 g/mol): Teorik; C: 82.83, H: 6.44, N: 10.73. Deneysel; C: 83.35, H: 6.87, N: 11.56.

¹H NMR (400 MHz, d⁶-DMSO, δ ppm): 2.06 (d, 12H, $J = 12.44$ Hz, ((CH₃)₄-Ph-2,3,5,6); 6.48 (s, 2H, CH₂-Ph(CH₃)₃-2,3,5,6); 6.76-7.17 (m, 4H, Ar-CH); 7.72 (s, 2H, Ar-CH); 7.83 (s, 1H, Ar-CH); 8.06 (s, 1H, Ar-CH); 8.14 (s, 1H, Ar-CH); 8.42 (s, 1H, Ar-CH); 8.51 (s, 1H, Ar-CH).

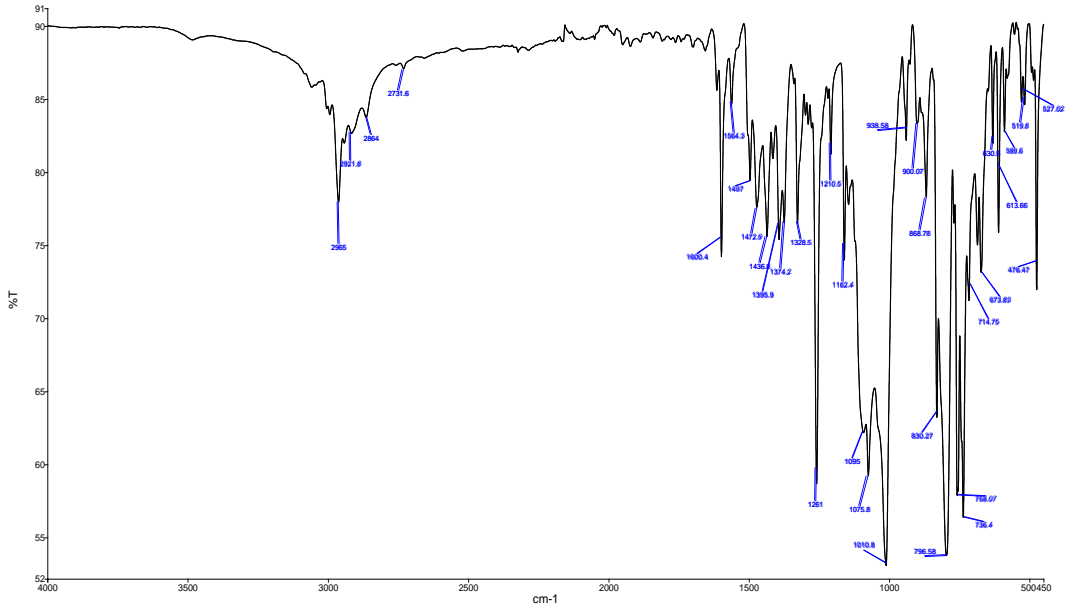
¹³C NMR (100.56 MHz, d⁶-DMSO, δ ppm): 15.93, 20.57 ((CH₃)₄-Ph-2,3,5,6); 46.56 (CH₂); 112.18, 120.28, 122.45, 122.61, 123.83, 127.73, 128.09, 128.44, 129.58, 130.74, 131.75, 133.04, 133.75, 133.96, 136.90, 137.54, 142.77, 146.72, 150.26, 151.22 (Ar-C).

FT-IR (cm⁻¹): 3487, 2965; 2922, 2864, 1613, 1600, 1564, 1497, 1473, 1437, 1396, 1374, 1329, 1261, 1211, 1162, 1095, 1076, 1011, 869, 830, 797, 758, 736.

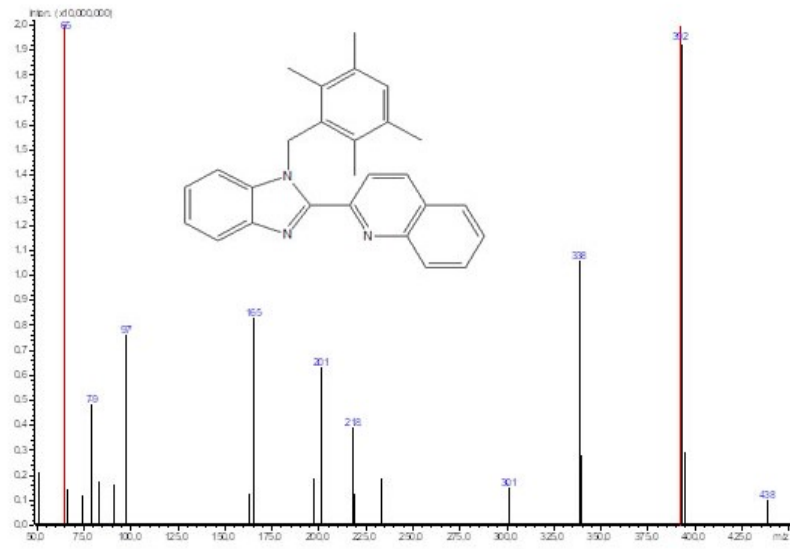
UV-Vis (nm): 306, 320, 338, 356 ($\pi \rightarrow \pi^*$ ve $n \rightarrow \pi^*$) (Şekil 5.80). MS (m/z): 392.51.



Şekil 5.16: L_6 ligandına ait ^1H - ve ^{13}C -NMR spektrumları



Şekil 5.17: L₆ ligandının FT-IR spektrumu



Şekil 5.18: L₆ ligandının MS spektrumu

5.1.7 2-[1-(2,3,4,5,6-pentametilbenzil)-1H-benzimidazol-2-il]kinolin (L₇) ligandının karakterizasyonu

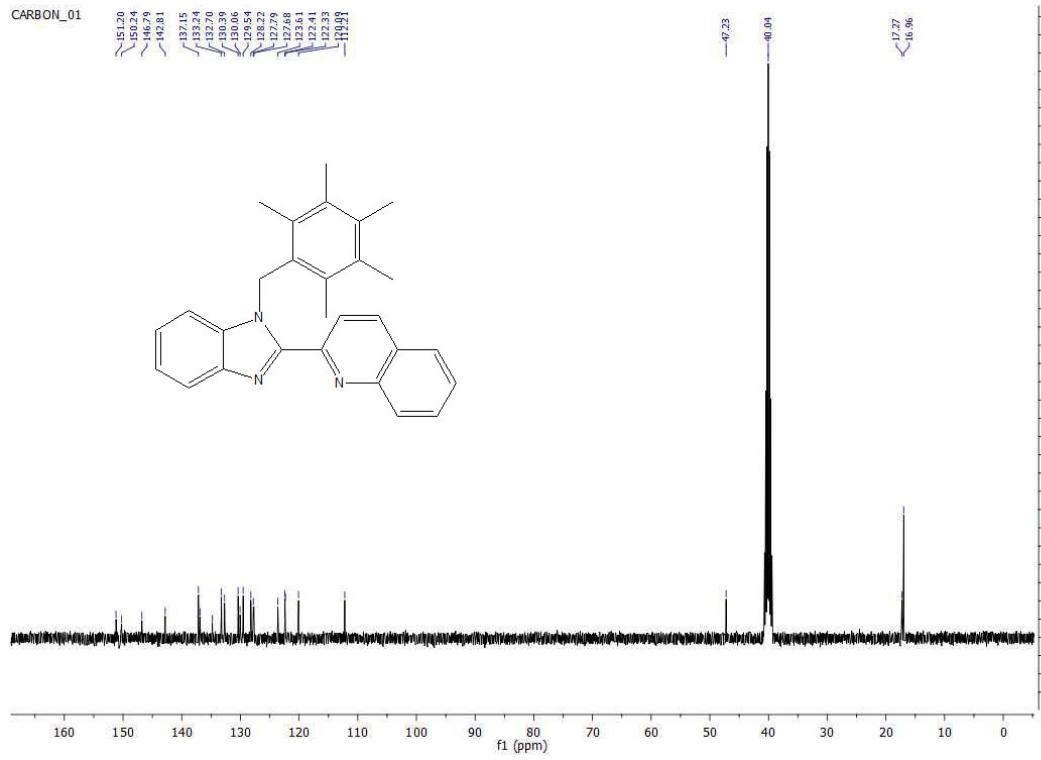
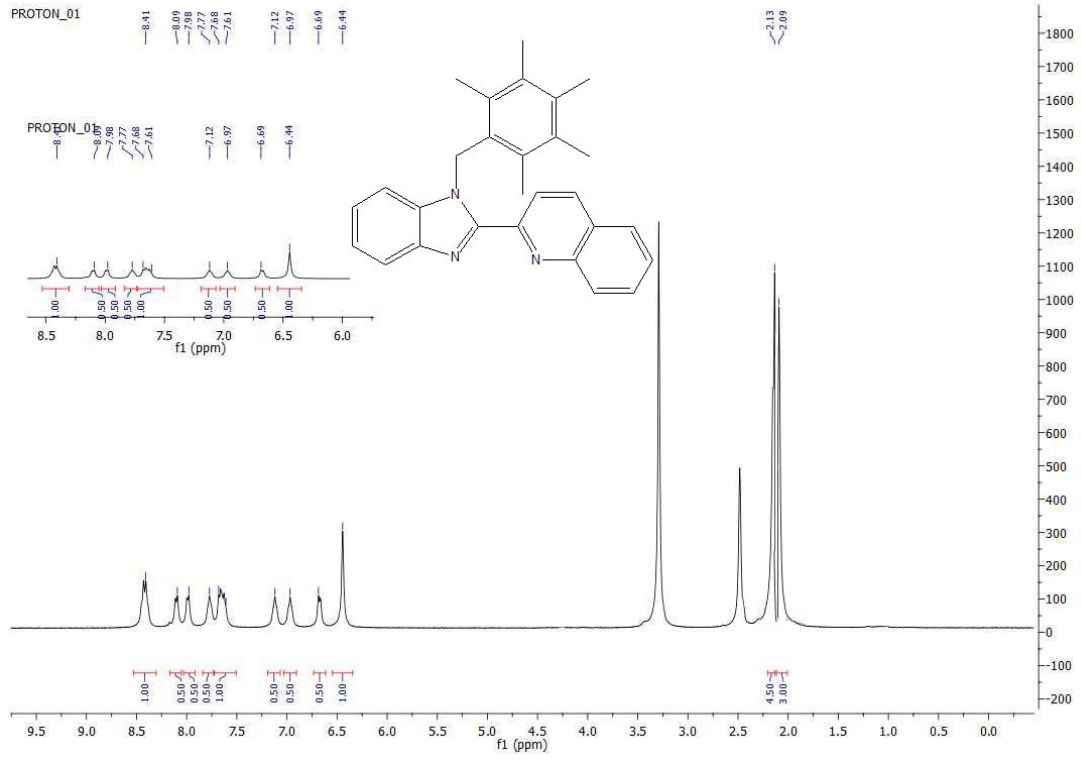
Sarı renkli katı, verim: %77, e.n.: 161°C. Elementel Analizi C₂₈H₂₇N₃ (405.53 g/mol): Teorik; C: 82.93, H: 6.71, N: 10.36. Deneysel: C: 83.07, H: 6.91, N: 11.73.

¹H NMR (400 MHz, d⁶-DMSO, δ ppm): 2.09 (s, 6H, (CH₃)₅-Ph-2,3,4,5,6); 2.13 (s, 9H, (CH₃)₅-Ph-2,3,4,5,6); 6.44 (s, 2H, CH₂-Ph(CH₃)₃-2,3,4,5,6); 6.69 (d, 1H, $J=7.34$ Hz, Ar-CH); 6.97 (t, 1H, $J = 8.4$ Hz, Ar-CH); 7.12 (t, 1H, $J = 6.8$ Hz, Ar-CH); 7.61-7.68 (m, 2H, Ar-CH); 7.77 (t, 1H, $J = 7.0$ Hz, Ar-CH); 7.98 (d, 1H, $J=7.32$ Hz, Ar-CH); 8.09 (d, 1H, $J=7.58$ Hz, Ar-CH), 8.41 (dd, 2H, $J=7.90$ Hz, Ar-CH).

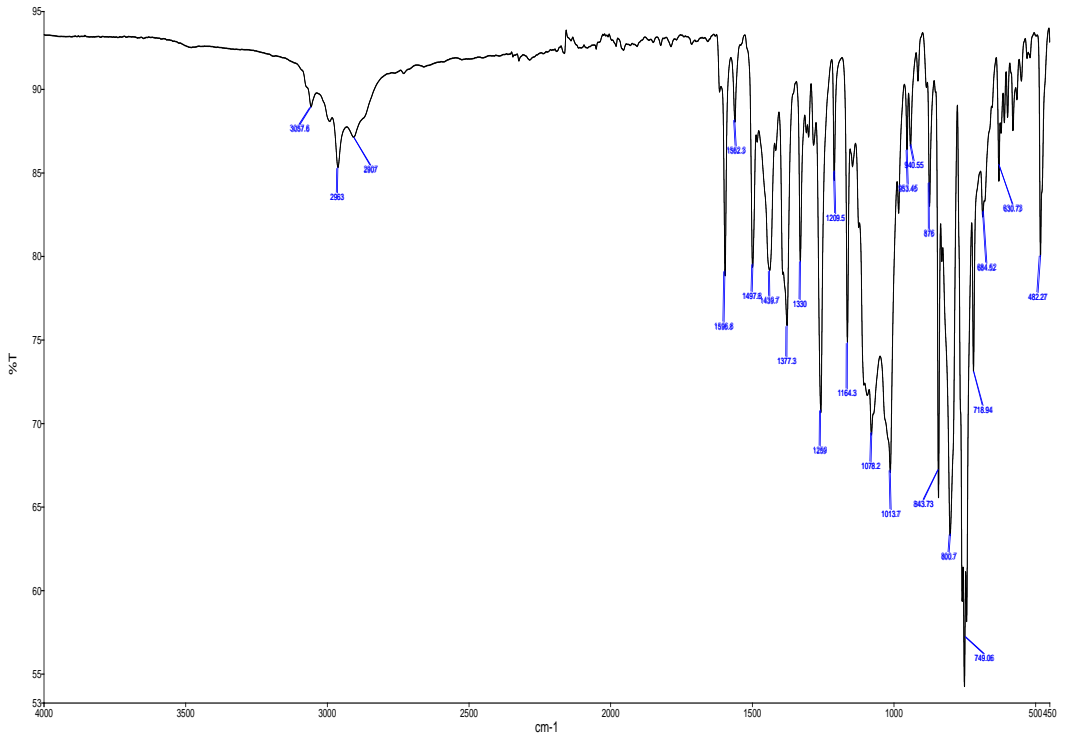
¹³C NMR (100.56 MHz, d⁶-DMSO, δ ppm): 16.96, 17.27 ((CH₃)₅-Ph-2,3,4,5,6); 47.23 (CH₂), 112.21, 120.09, 122.33, 122.41, 123.61, 127.68, 127.79, 128.22, 129.54, 130.06, 130.39, 132.70, 133.24, 134.77, 136.86, 137.15, 142.81, 146.79, 150.24, 151.20 (Ar-C).

FT-IR (cm⁻¹): 3502, 3058, 2963; 2923, 2907, 1614, 1597, 1563, 1498, 1440, 1377, 1330, 1259, 1164, 1078, 1014, 954, 941, 876, 844, 801, 749, 719, 684.

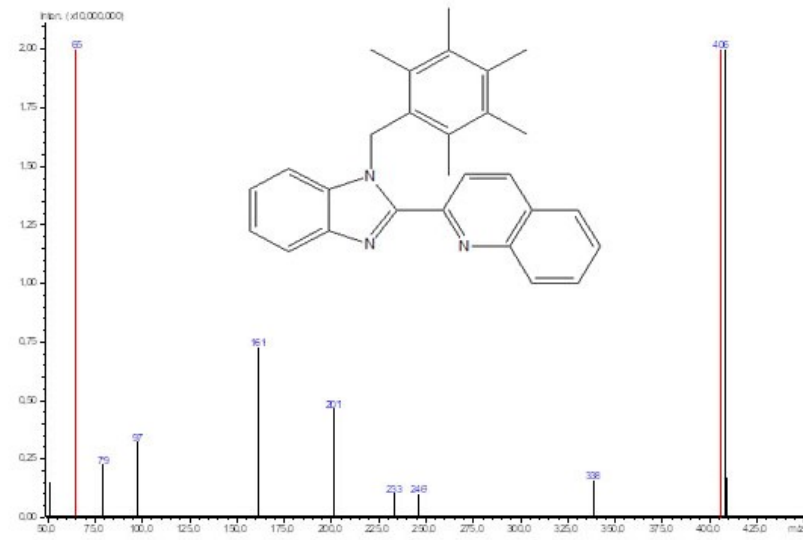
UV-Vis (nm): 306, 318, 334, 348 ($\pi \rightarrow \pi^*$ ve $n \rightarrow \pi^*$) (Şekil 5.80). MS (m/z): 406.52.



Şekil 5.19: L₇ ligandına ait ¹H- ve ¹³C-NMR spektrumları



Şekil 5.20: L_7 ligandının MS spektrumu



Şekil 5.21: L_7 ligandının MS spektrumu

5.1.8 2-[1-(2-naftilmetil)-1H-benzimidazol-2-il]kinolin (L₈) ligandının karakterizasyonu

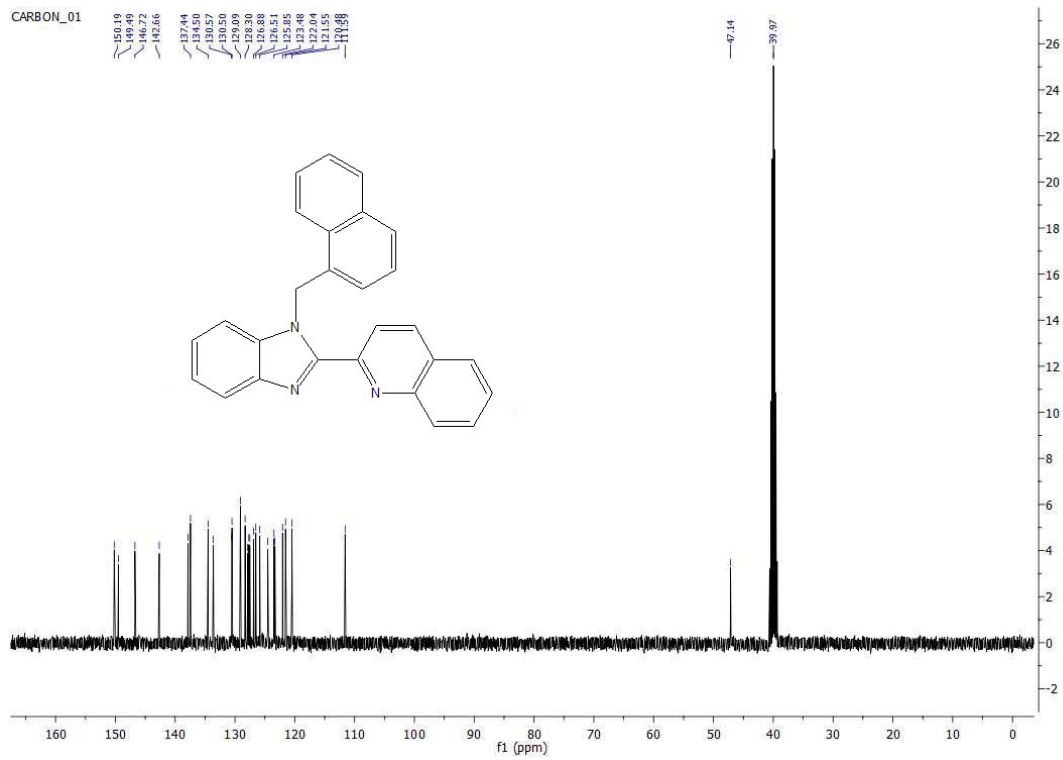
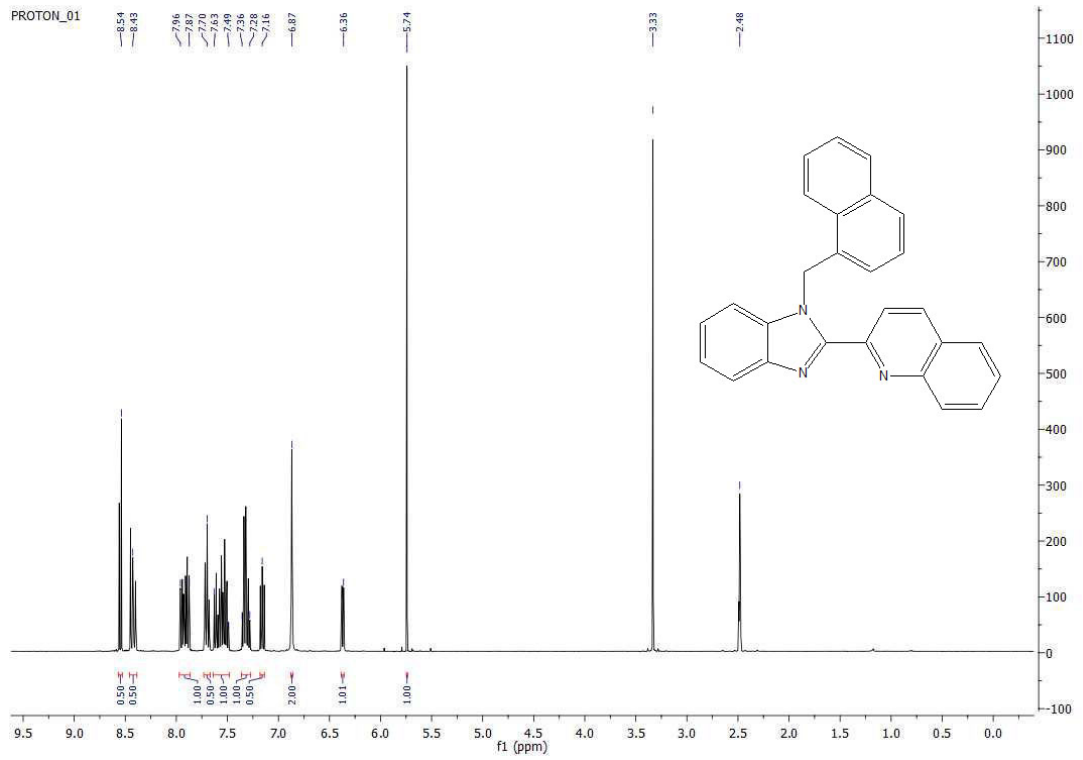
Renksiz katı. verim: %74, e.n.: 156°C. Elementel Analizi C₂₇H₁₉N₃ (385.46 g/mol); Teorik; C: 84.13, H: 4.97, N: 10.90. Deneysel: C: 84.47, H: 4.88, N: 11.42.

¹H NMR (400 MHz, d⁶-DMSO, δ ppm): 5.74 (s, 2H, CH₂-naftil-2), 6.36 (dd, 2H, $J = 8.0$ Hz, $J = 1.2$ Hz, Ar-CH), 6.87 (s, 4H, Ar-CH), 7.16 (t, 1H, $J = 8.0$ Hz, Ar-CH), 7.28-7.36 (m, 2H, Ar-CH), 7.49-7.63 (dm, 2H, Ar-CH), 7.70 (dt, 1H, $J = 8.0$ Hz, $J = 1.6$ Hz, Ar-CH), 7.87-7.96 (m, 2H, Ar-CH), 8.43 (t, 1H, $J = 8.0$ Hz, Ar-CH), 8.54 (d, 1H, $J = 8.0$ Hz, Ar-CH);

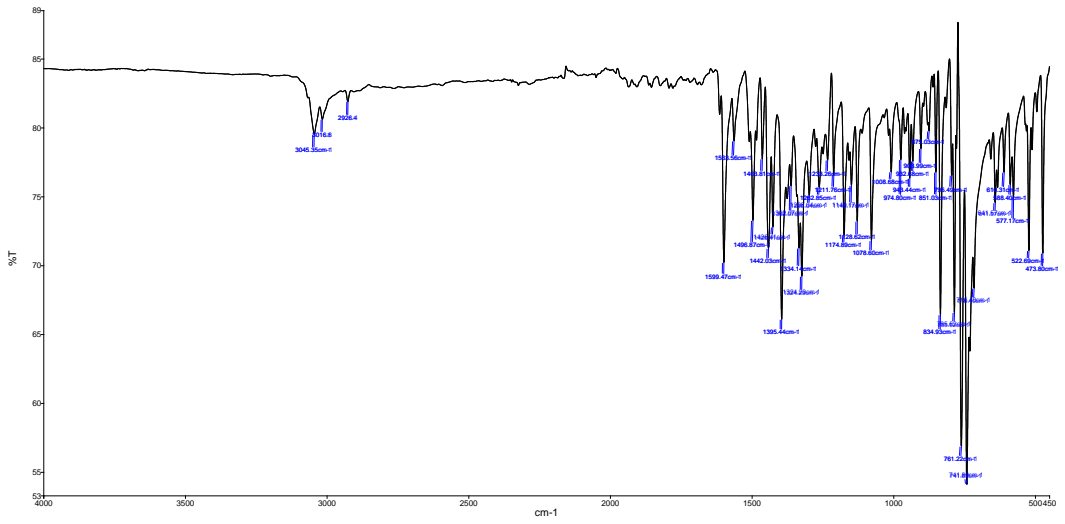
¹³C NMR (100.56 MHz, d⁶-DMSO, δ ppm): 47.14 (CH₂), 111.59, 120.48, 121.55, 122.04, 123.32, 123.48, 124.51, 125.85, 126.51, 126.88, 127.52, 127.68, 127.89, 128.30, 129.09, 130.50, 130.57, 133.62, 134.50, 137.44, 137.86, 142.66, 146.72, 149.49, 150.19(Ar-C).

FT-IR (cm⁻¹): 3498, 3045, 3017, 2926, 1612, 1600, 1564, 1497, 1464, 1442, 1426, 1395, 1352, 1334, 1324, 1263, 1212, 1175, 1149, 1129, 1078, 1009, 851, 835, 786, 761, 742, 716.

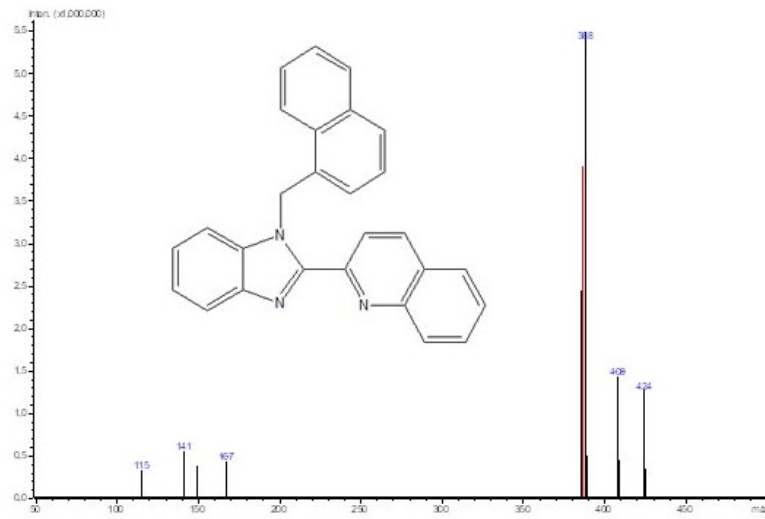
UV-Vis (nm): 306, 320, 334, 349 ($\pi \rightarrow \pi^*$ ve $n \rightarrow \pi^*$) (Şekil 5.80). MS (m/z): 386.48.



Şekil 5.22: L₈ ligandına ait ¹H- ve ¹³C-NMR spektrumları



Şekil 5.23: L₈ ligandının FT-IR spektrumu



Şekil 5.24: L₈ ligandının MS spektrumu

**5.1.9 2-(1-benzil-5,6-dimetil-1H-benzimidazol-2-il)kinolin (L₉)
ligandının karakterizasyonu**

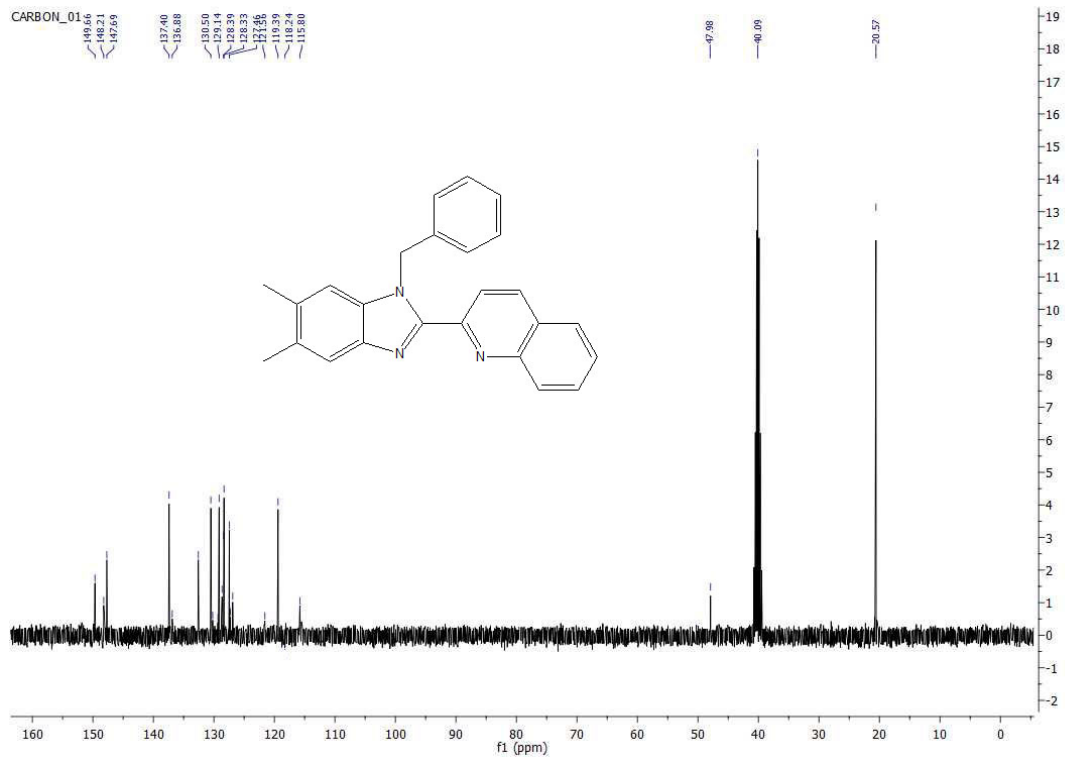
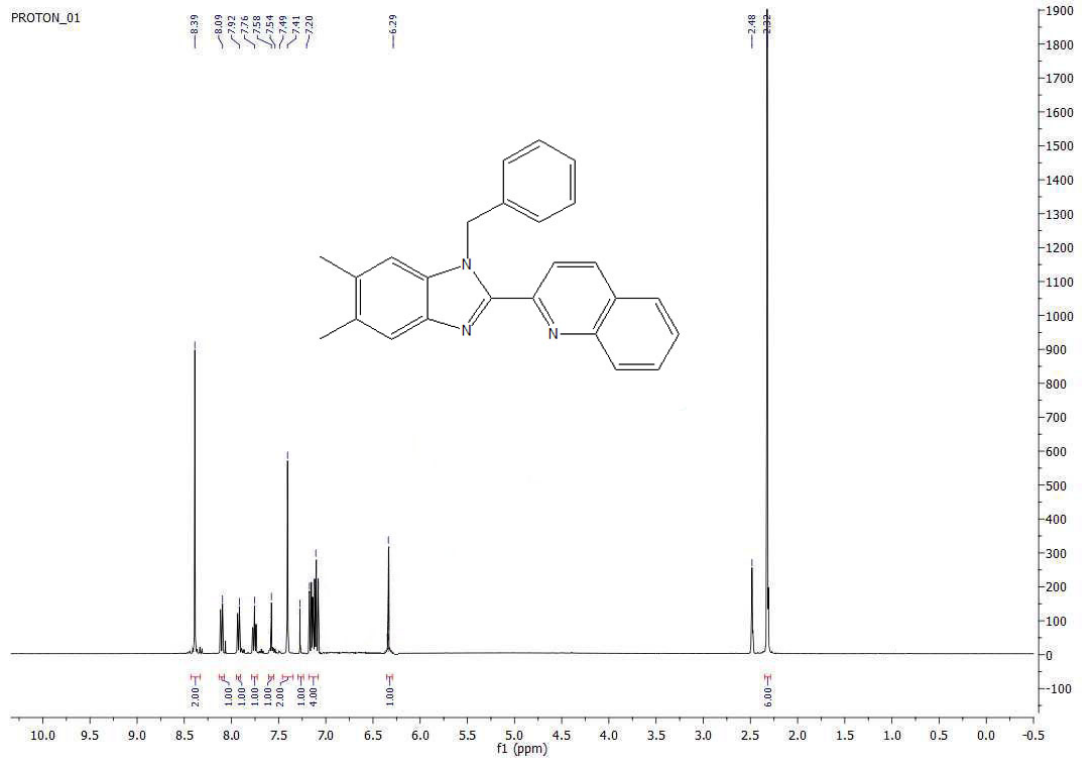
Renksiz katı, verim: %84, e.n.: 146°C. Elementel Analizi C₂₅H₂₁N₃ (363.46 g/mol) Teori; C: 82.61, H: 5.82, N: 11.56. Deneysel; C: 83.10, H: 6.42, N: 11.96.

¹H NMR (400 MHz, d⁶-DMSO, δ ppm): 2.32 (s, 6H, (CH₃)-Ar, benzimid.), 6.29 (s, 2H, CH₂-Ph), 7.20-7.41 (m, 4H, Ar-CH), 7.49 (s, 1H, Ar-CH), 7.54 (s, 2H, Ar-CH), 7.58 (s, 1H, Ar-CH), 7.76 (t, 1H, $J = 8.0$ Hz, Ar-CH), 7.92 (dt, 1H, $J = 4.0$ Hz, $J = 1.6$ Hz, Ar-CH), 8.09 (s, 1H, Ar-CH), 8.39 (s, 2H, Ar-CH).

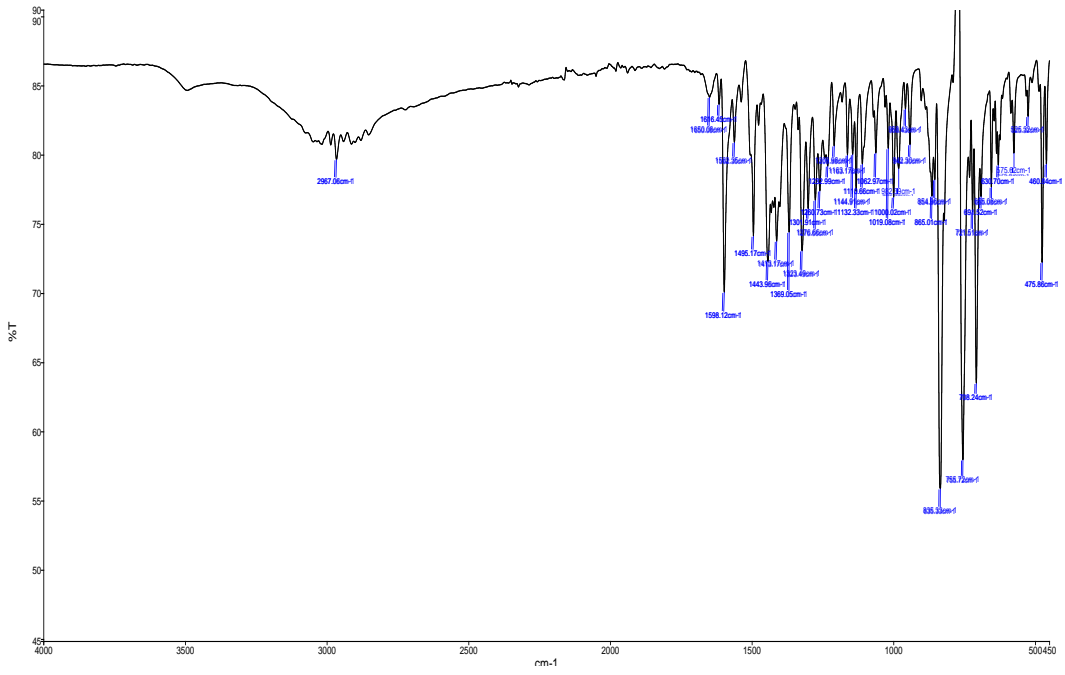
¹³C NMR (100.56 MHz, d⁶-DMSO, δ ppm): 20.57 (CH₃)Ar; benzimid., 47.98 (CH₂), 115.80, 118.24, 119.39, 121.56, 127.46, 128.33, 128.35, 129.14, 129.34, 130.50, 136.88, 137.40, 147.69, 148.21, 148.34, 149.66, 149.87 (Ar-C).

FT-IR (cm⁻¹): 3496, 3047, 2967, 2948, 2935, 1650, 1617, 1598, 1562, 1495, 1546, 1444, 1413, 1369, 1277, 1261, 1144, 1019, 865, 835, 756, 708.

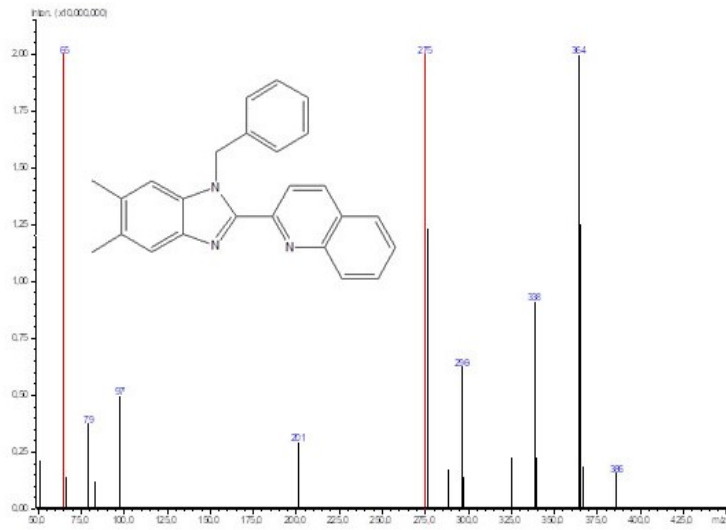
UV-Vis (nm): 308, 327, 347, 356 ($\pi \rightarrow \pi^*$ ve $n \rightarrow \pi^*$) (Şekil 5.80). MS (m/z): 364.46.



Şekil 5.25: L₉ ligandına ait ¹H- ve ¹³C-NMR spektrumları



Şekil 5.26: L₉ ligandının FT-IR spektrumu



Şekil 5.27: L₉ ligandının MS spektrumu

5.1.10 2-[5,6-dimetil-1-(2-metilbenzil)-1H-benzimidazol-2-il]kinolin (**L₁₀**) ligandının karakterizasyonu

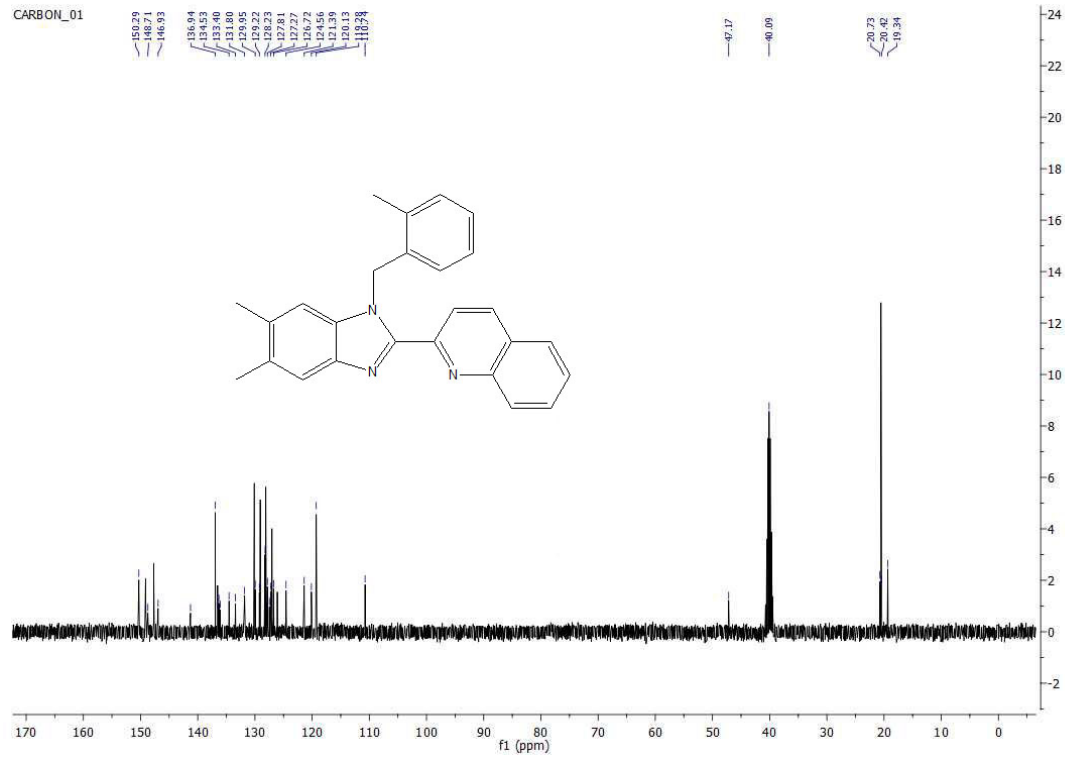
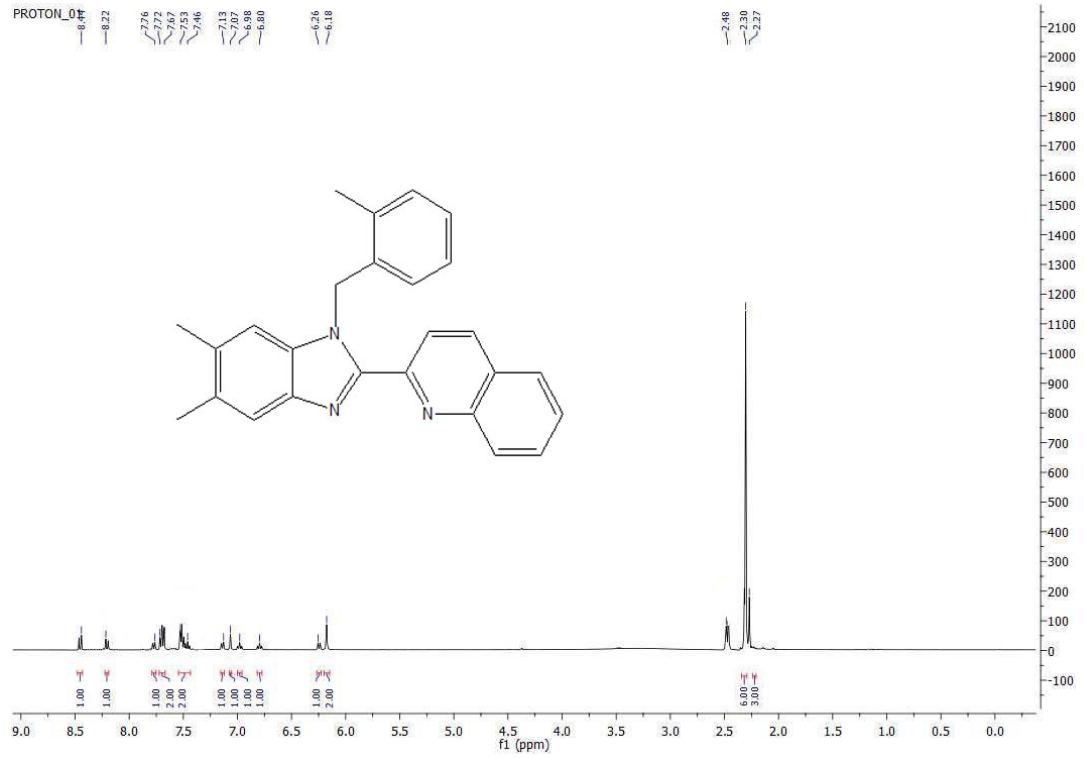
Renksiz katı, verim: %76, e.n.: 152°C. Elementel Analizi C₂₆H₂₃N₃ (374.52 g/mol): Teorik; C: 82.73, H: 6.14, N: 11.13. Deneysel; C: 83.04, H: 6.39, N: 11.66.

¹H NMR (400 MHz, d⁶-DMSO, δ ppm): 2.27 (s, 3H, (CH₃)-Ar, benzimid.), 2.30 (s, 3H, (CH₃)-Ar, benzimid.), 2.46 (s, 3H, Ar-(CH₃)-2), 6.18 (s, 2H, CH₂-Ph(CH₃-2)); 6.25 (d, 1H, *J* = 8.0 Hz, Ar-CH); 6.80 (t, 1H, *J* = 6.0 Hz, Ar-CH); 6.98 (t, 1H, *J* = 8.0 Hz, Ar-CH), 7.07 (s, 1H, Ar-CH), 7.14 (d, 1H, *J* = 8.0 Hz, Ar-CH), 7.46-7.53 (m, 2H, Ar-CH), 7.67-7.72 (m, 2H, Ar-CH), 7.77 (d, 1H, *J* = 8.0 Hz, Ar-CH), 8.21 (d, 1H, *J* = 12.0 Hz, Ar-CH), 8.45 (d, 1H, *J* = 8.0 Hz, Ar-CH).

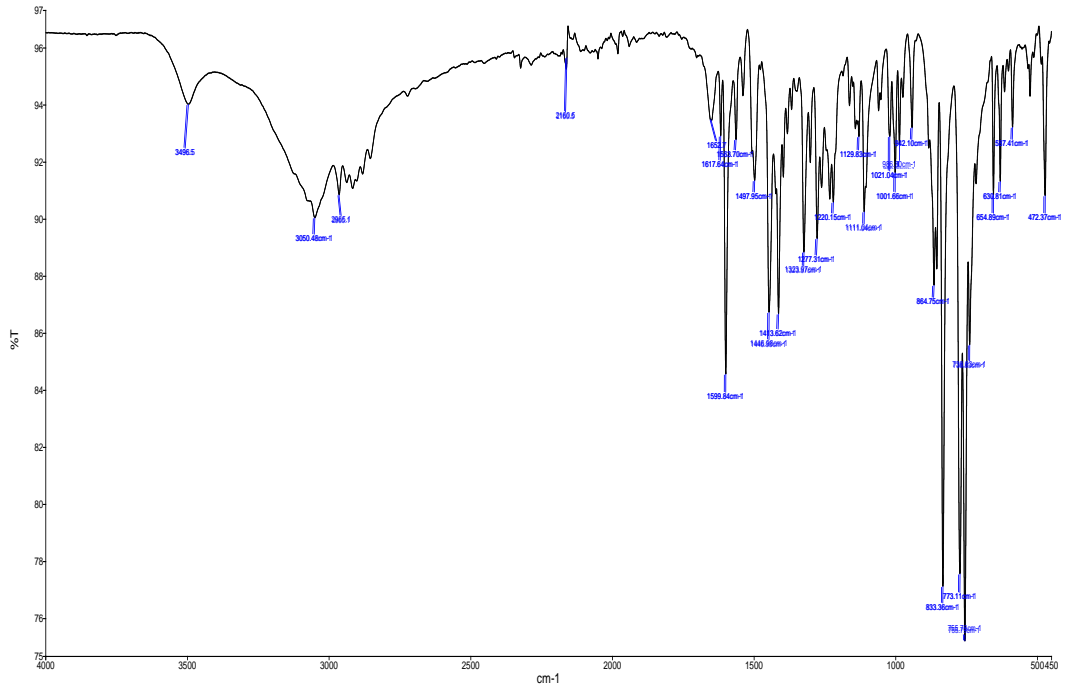
¹³C NMR (100.56 MHz, d⁶-DMSO, δ ppm): 19.34, 20.42 (CH₃)Ar; benzimid., 20.73 (CH₃-Ph-2); 47.17 (CH₂), 110.74, 119.28, 120.13, 121.39, 124.56, 126.72, 127.27, 127.47, 127.81, 128.23, 129.22, 129.95, 131.80, 133.40, 134.53, 136.29, 136.30, 136.53, 141.24, 146.93, 148.71, 150.29 (Ar-C).

FT-IR (cm⁻¹): 3497, 3051, 2965, 2938, 2911, 1653, 1618, 1600, 1564, 1512, 1498, 1447, 1414, 1324, 1277, 1220, 1111, 1105, 865, 833, 773, 756, 739.

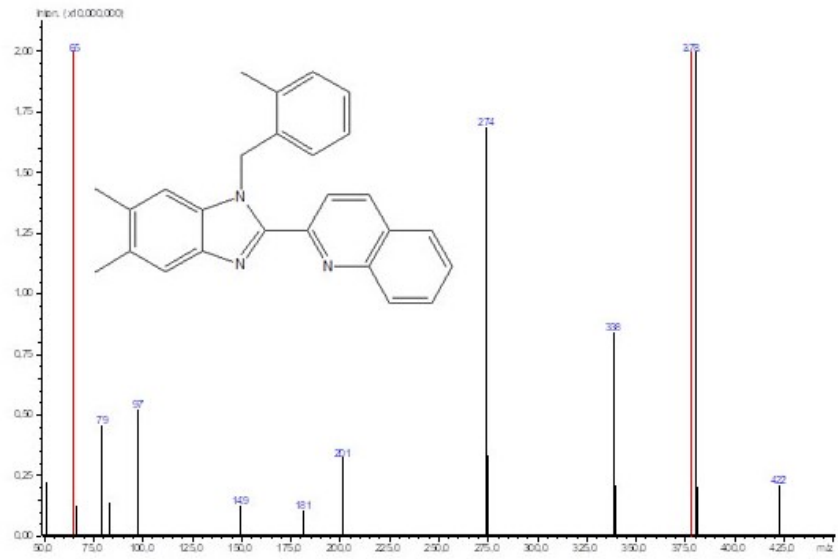
UV-Vis (nm): 308, 329, 348, 358 ($\pi \rightarrow \pi^*$ ve $n \rightarrow \pi^*$) (Şekil 5.80). MS (m/z): 378.48.



Şekil 5.28: L₁₀ ligandına ait ¹H- ve ¹³C-NMR spektrumları



Şekil 5.29: L₁₀ ligandının FT-IR spektrumu



Şekil 5.30: L₁₀ ligandının MS spektrumu

5.1.11 2-[5,6-dimetil-1-(2,4,6-trimetilbenzil)-1H-benzimidazol-2-il]kinolin (L₁₁) ligandının karakterizasyonu

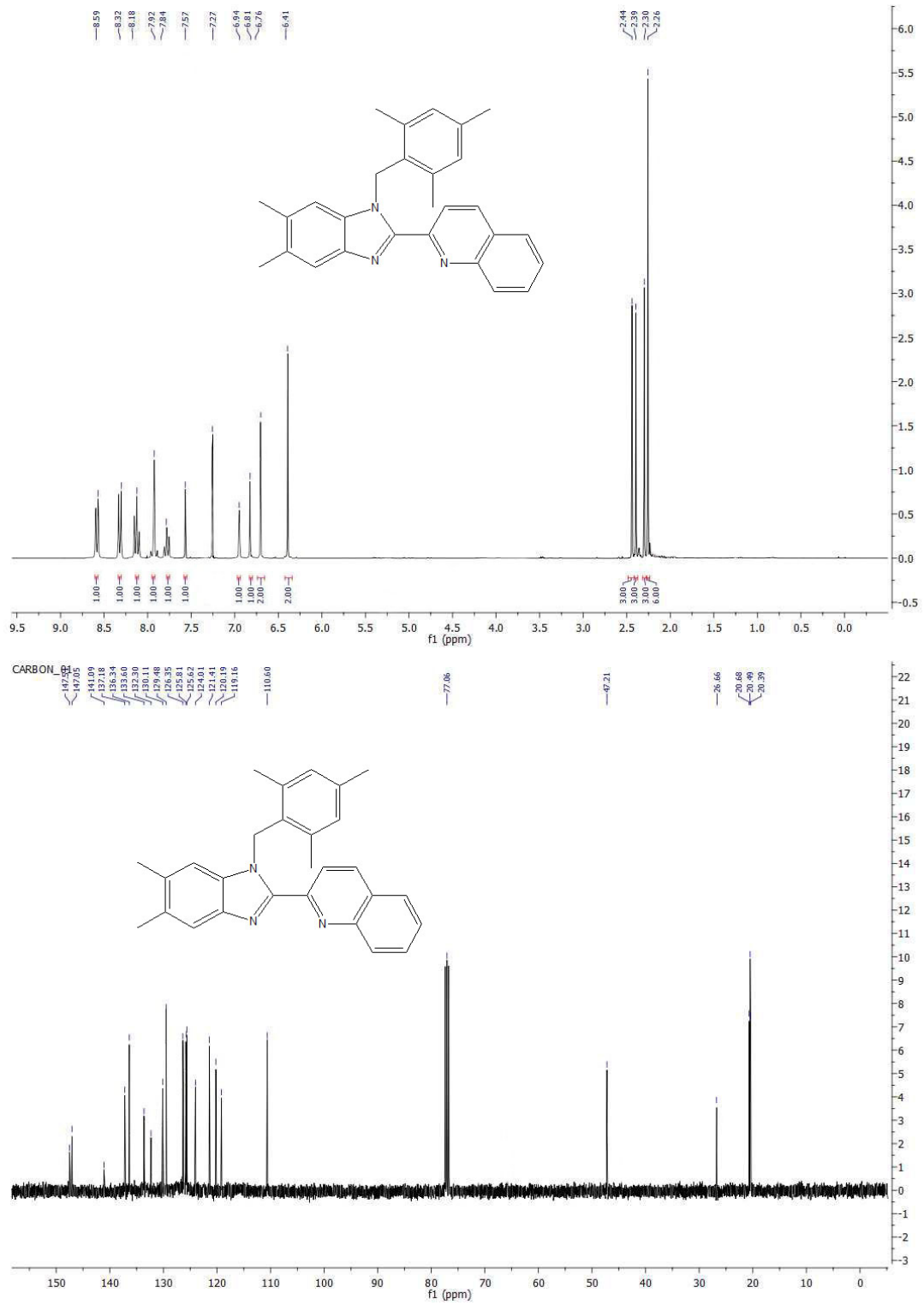
Renksiz katı, verim: %54, e.n.: 158°C. Elementel Analizi C₂₈H₂₇N₃ (405.53 g/mol): Teorik; C: 82.93, H: 6.71, N: 10.36. Deneysel: C: 83.51, H: 7.01, N: 10.96.

¹H NMR (400 MHz, CDCl₃, δ ppm): 2.26 (s, 6H, (CH₃)₂-Ph-2,6; benzil); 2.30 (s, 3H, (CH₃)-Ph-4; benzil); 2.39 (s, 3H, (CH₃)-Ar; benzimid.), 2.44 (s, 3H, (CH₃)-Ar; benzimid.), 6.41 (s, 2H, CH₂-Ph(CH₃)₃-2,4,6); 6.76 (s, 2H, Ar-CH), 6.81 (s, 1H, Ar-CH), 6.94 (s, 1H, Ar-CH), 7.57 (s, 1H, Ar-CH), 7.84 (t, 1H, *J* = 6.8 Hz, Ar-CH), 7.92 (t, 1H, *J* = 7.2 Hz, Ar-CH), 8.18 (m, 1H, Ar-CH), 8.32 (d, 1H, *J* = 8.0 Hz, Ar-CH), 8.59 (d, 1H, *J* = 8.0 Hz, Ar-CH).

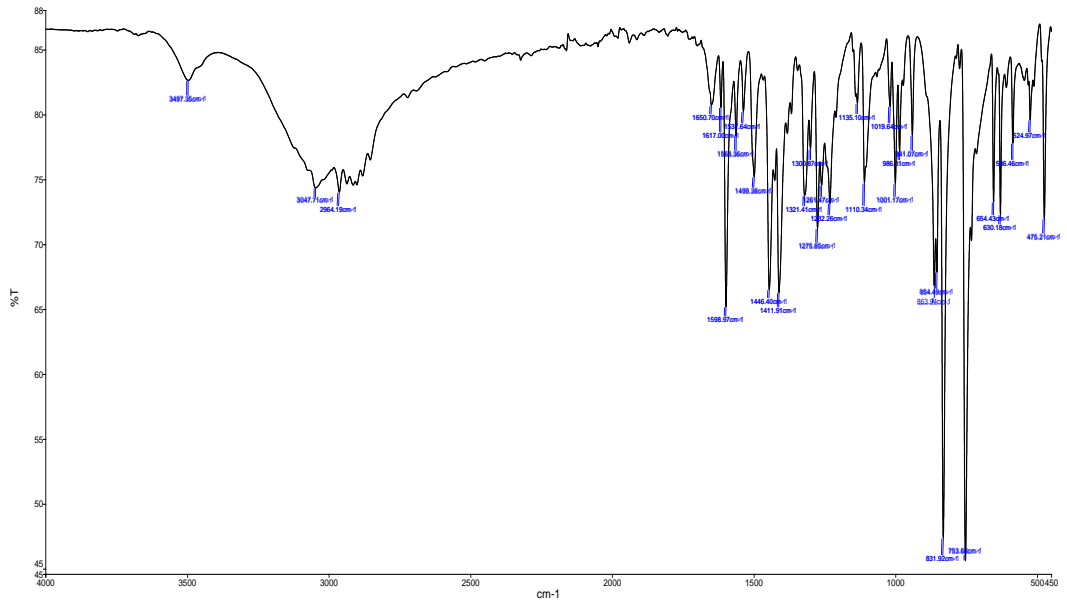
¹³C NMR (100.56 MHz, CDCl₃, δ ppm): 20.39, 20.49 (CH₃)Ar; benzimid., 20.66, 26.66 ((CH₃)₃-Ph-2,4,6); 47.21 (CH₂); 110.60, 119.16, 120.19, 121.41, 124.01, 125.62, 125.81, 126.35, 129.48, 130.11, 132.30, 133.60, 136.34, 137.18, 141.09, 147.05, 147.51 (Ar-C).

FT-IR (cm⁻¹): 3496, 2966, 2940, 2912, 1652, 1616, 1599, 1585, 1497, 1476, 1446, 1433, 1398, 1325, 1300, 1094, 1056, 877, 862, 833, 838, 774, 758.

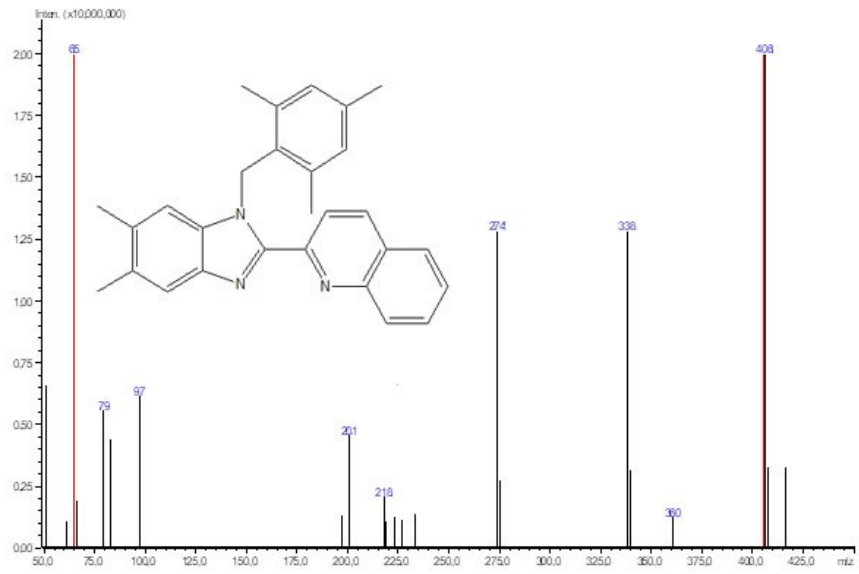
UV-Vis (nm): 308, 328, 350, 358 ($\pi \rightarrow \pi^*$ ve $n \rightarrow \pi^*$) (Şekil 5.80). MS (m/z): 406.53.



Şekil 5.31: L₁₁ ligandına ait ¹H- ve ¹³C-NMR spektrumu



Şekil 5.32: L₁₁ ligandının FT-IR spektrumu



Şekil 5.33: L₁₁ ligandının MS spektrumu

5.1.12 2-[5,6-dimetil-1-(2,3,5,6-tetrametilbenzil)-1H-benzimidazol-2-il]kinolin (L₁₂) ligandının karakterizasyonu

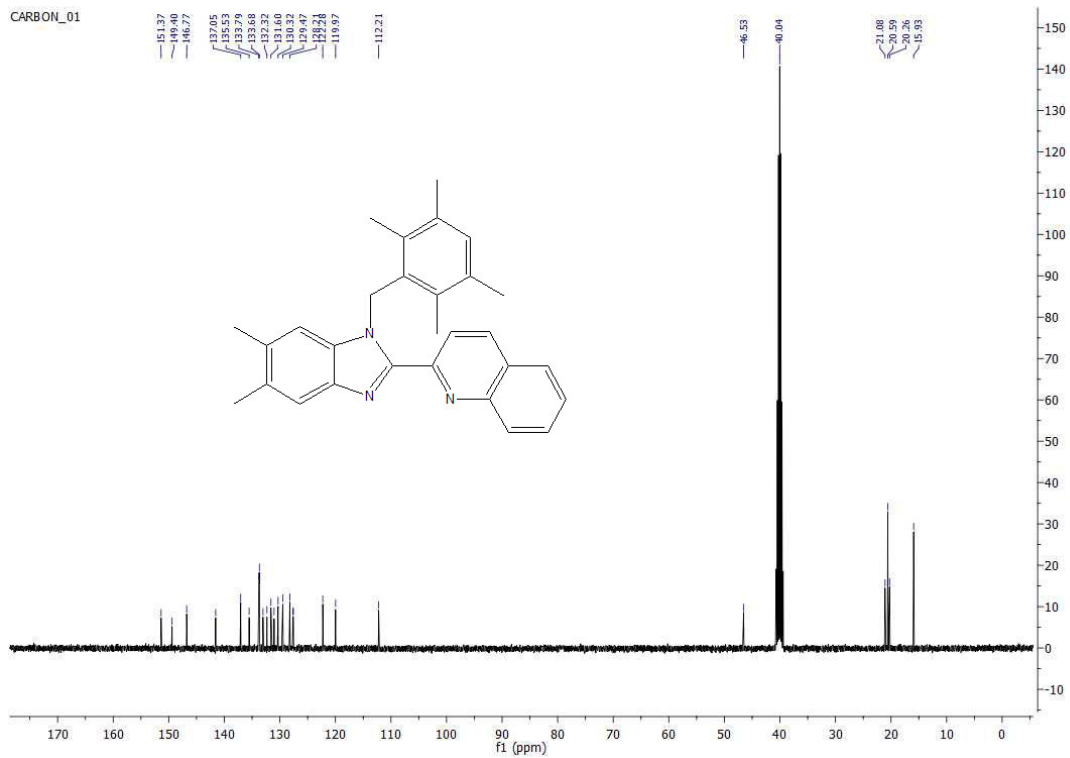
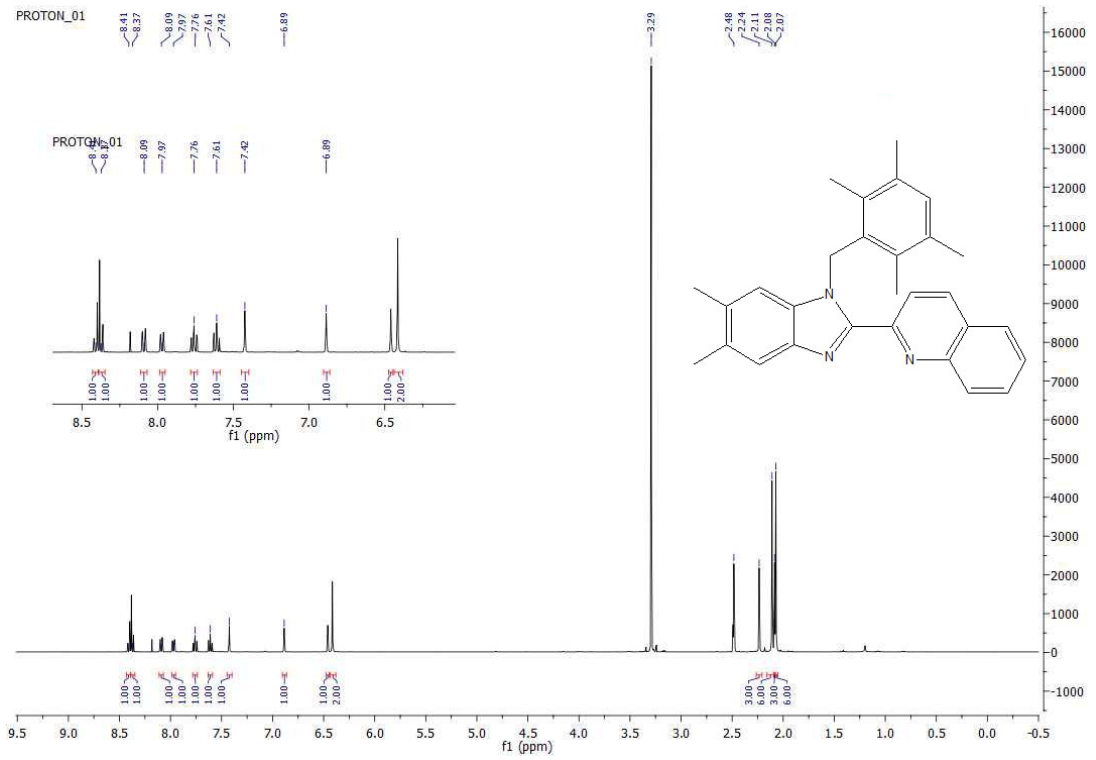
Şeffaf katı, verim: %84, e.n.: 162°C. Elementel Analizi C₂₉H₂₉N₃ (419.57 g/mol): Teorik; C: 83.02, H: 6.97, N: 10.02. Deneysel; C: 83.05, H: 7.10, N: 10.18.

¹H NMR (400 MHz, d⁶-DMSO, δ ppm): 2.07 (s, 6H, Ph-(CH₃)₄-2,3,5,6), 2.08 (s, 3H, (CH₃)-Ar, benzimid.), 2.11 (s, 6H, Ph-(CH₃)₄-2,3,5,6), 2.24 (s, 3H, (CH₃)-Ar, benzimid.), 6.41 (s, 2H, CH₂-Ph(CH₃)₃-2,3,5,6), 6.46 (s, 1H, Ar-CH), 6.89 (s, 1H, Ar-CH), 7.42 (s, 1H, Ar-CH), 7.61 (dtd, 1H, $J = 7.6$ Hz, $J = 1.2$ Hz, $J = 1.2$ Hz, Ar-CH), 7.76 (dtd, 1H, $J = 7.6$ Hz, $J = 1.6$ Hz, $J = 1.6$ Hz, Ar-CH), 7.97 (dd, 1H, $J = 8.2$ Hz, $J = 1.0$ Hz, Ar-CH), 8.09 (dd, 1H, $J = 8.0$ Hz, $J = 1.0$ Hz, Ar-CH), 8.37 (d, 1H, $J = 8.0$ Hz, Ar-CH), 8.41 (d, 1H, $J = 8.0$ Hz, Ar-CH).

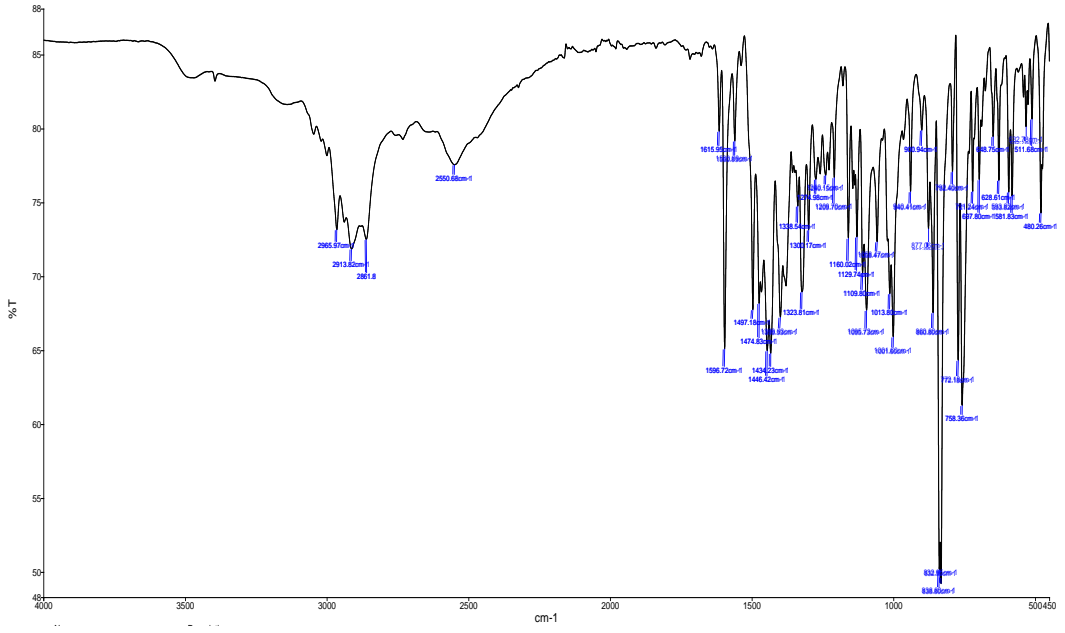
¹³C NMR (100.56 MHz, d⁶-DMSO, δ ppm): 15.93, 20.59 (Ph-(CH₃)₄-2,3,5,6), 20.26, 21.08 (CH₃)Ar; benzimid., 46.53 (CH₂), 112.21, 119.97, 122.28, 127.57, 127.63, 128.21, 129.47, 130.32, 131.03, 131.60, 132.32, 133.03, 133.68, 133.79, 135.53, 137.05, 141.55, 146.77, 149.40, 151.37 (Ar-C).

FT-IR (cm⁻¹): 3492, 2966, 2914, 2862, 1616, 1597, 1497, 1475, 1446, 1434, 1399, 1390, 1324, 1096, 1002, 861, 833, 839, 772, 758.

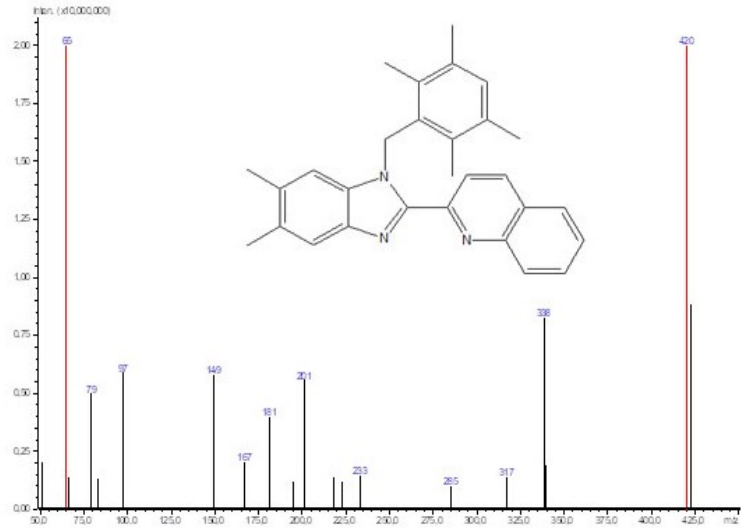
UV-Vis (nm): 309, 326, 347, 358 ($\pi \rightarrow \pi^*$ ve $n \rightarrow \pi^*$) (Şekil 5.80). MS (m/z): 420.56.



Şekil 5.34: L_{12} ligandına ait ^1H - ve ^{13}C -NMR spektrumları



Şekil 5.35: L₁₂ ligandının FT-IR spektrumu



Şekil 5.36: L₁₂ ligandının MS spektrumu

5.1.13 2-[5,6-dimetil-1-(2,3,4,5,6-pentametilbenzil)-1H-benzimidazol-2-il]kinolin (L₁₃) ligandının karakterizasyonu

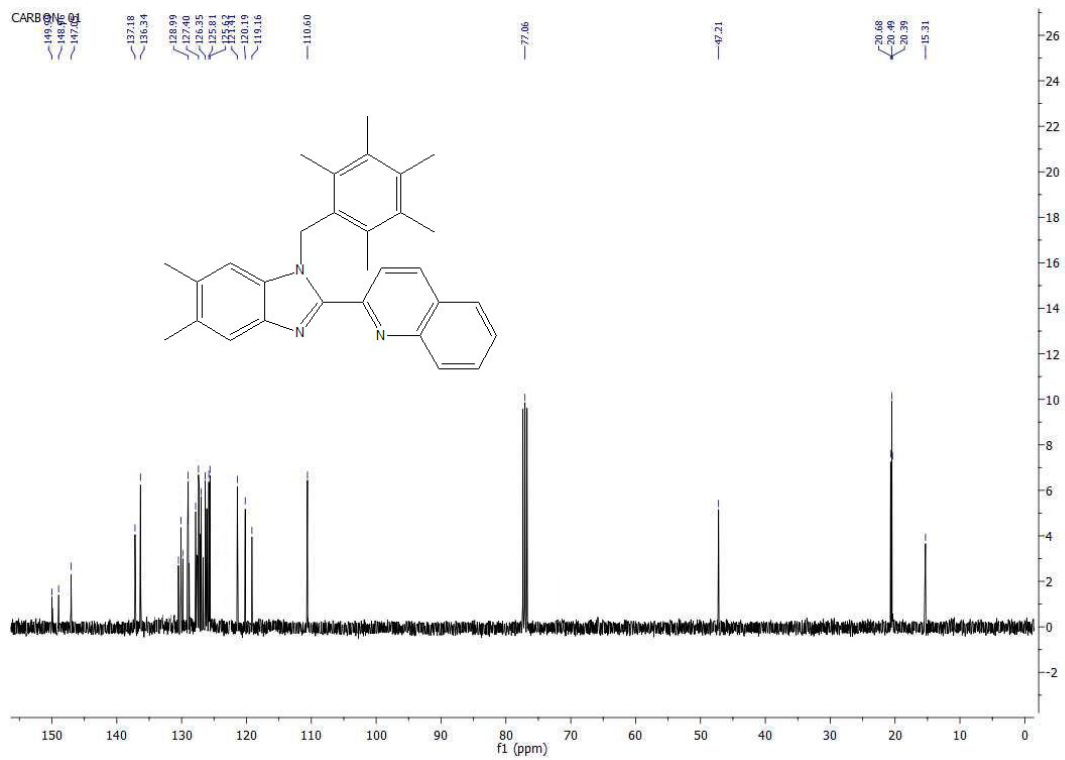
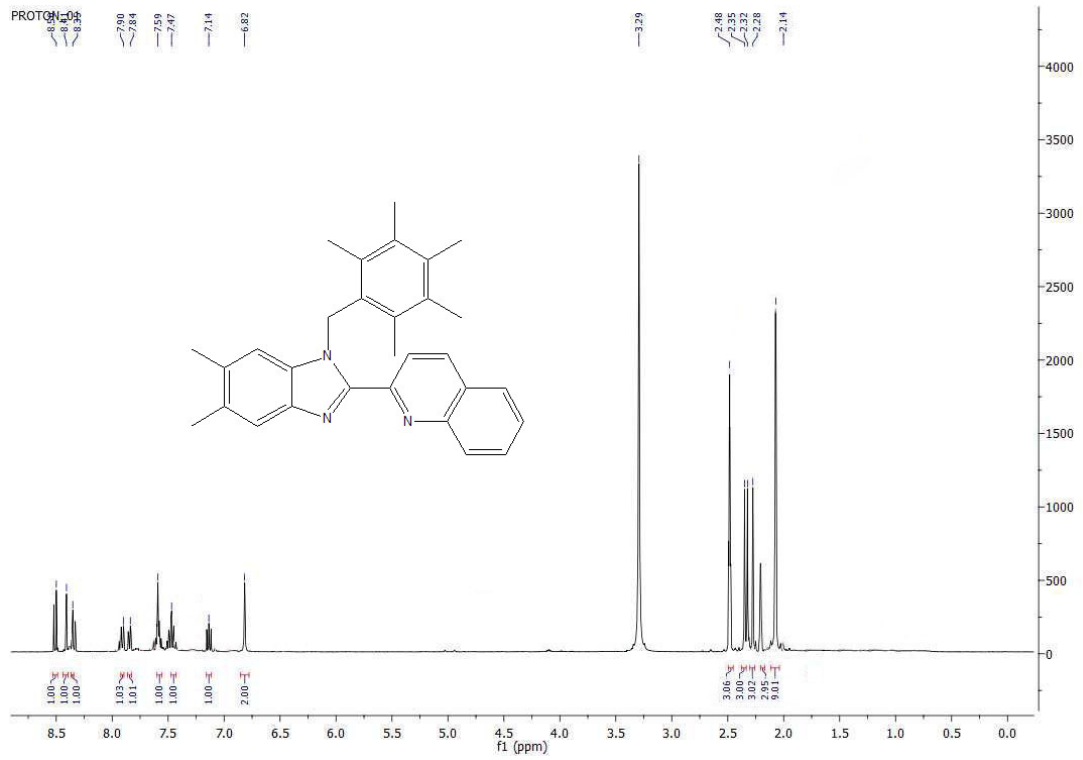
Sarı renkli katı, verim: %68, e.n.: 168°C. Elementel Analizi C₃₀H₃₁N₃ (433.59 g/mol): Teorik; C: 83.10, H: 7.21, N: 9.69. Deneysel; C: 83.57, H: 7.49, N: 10.21.

¹H NMR (400 MHz, d⁶-DMSO, δ ppm): 2.14 (s, 9H, (CH₃)₅-Ph-2,3,4,5,6), 2.20 (s, 3H, (CH₃)-Ar; benzimid.), 2.27 (s, 3H, (CH₃)₅-Ph-2,3,4,5,6), 2.32 (s, 3H, (CH₃)₅-Ph-2,3,4,5,6), 2.35 (s, 3H, (CH₃)-Ar; benzimid.), 6.82 (s, 2H, CH₂-Ph(CH₃)₃-2,3,4,5,6); 7.14 (s, 1H, Ar-CH), 7.47 (s, 1H, Ar-CH), 7.59 (t, 1H, $J = 7.6$ Hz, Ar-CH), 7.84 (dtd, 1H, $J = 7.8$ Hz, $J = 1.2$ Hz, $J = 1.2$ Hz, Ar-CH), 7.90 (dd, 1H, $J = 8.0$ Hz, $J = 1.2$ Hz, Ar-CH), 8.39 (d, 1H, $J = 8.0$ Hz, Ar-CH), 8.41 (d, 1H, $J = 8.0$ Hz, Ar-CH), 8.50 (d, 1H, $J = 8.0$ Hz, Ar-CH).

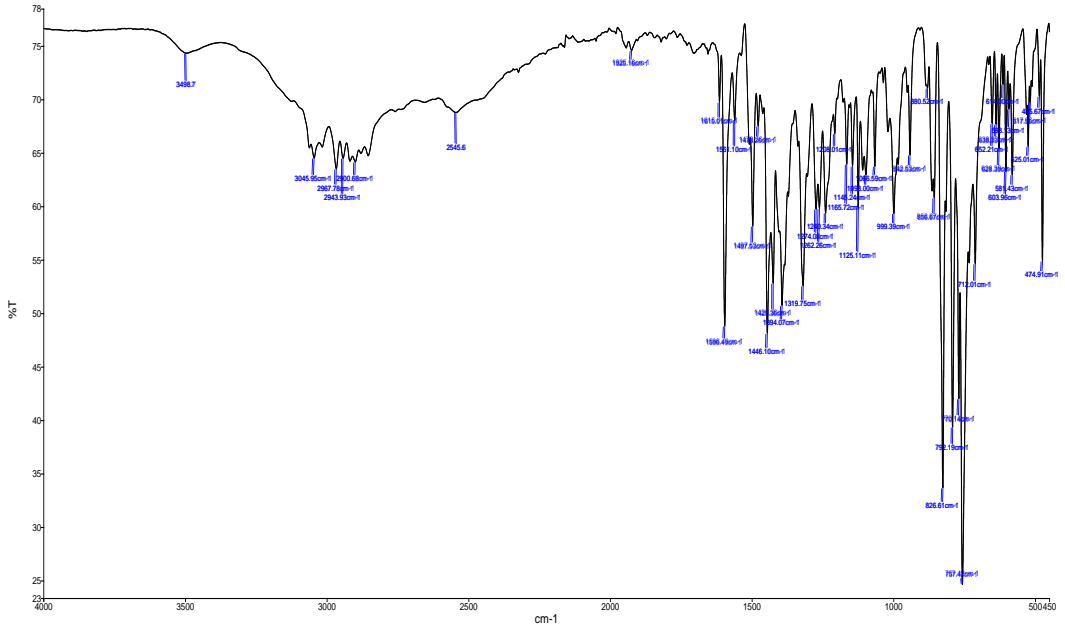
¹³C NMR (100.56 MHz, CDCl₃, δ ppm): 15.31, 20.39 ((CH₃)₅-Ph-2,3,4,5,6; benzil), 20.49, 20.68 (CH₃)Ar; benzimid.), 47.21 (CH₂); 110.60, 119.16, 120.19, 121.41, 125.62, 125.81, 126.35, 126.99, 127.40, 127.94, 128.99, 129.75, 136.34, 137.18, 147.05, 148.96, 149.99 (Ar-C).

FT-IR (cm⁻¹): 3496, 2967, 2858, 1616, 1599, 1497, 1474, 1448, 1435, 1388, 1094, 860, 833, 834, 840, 774, 760.

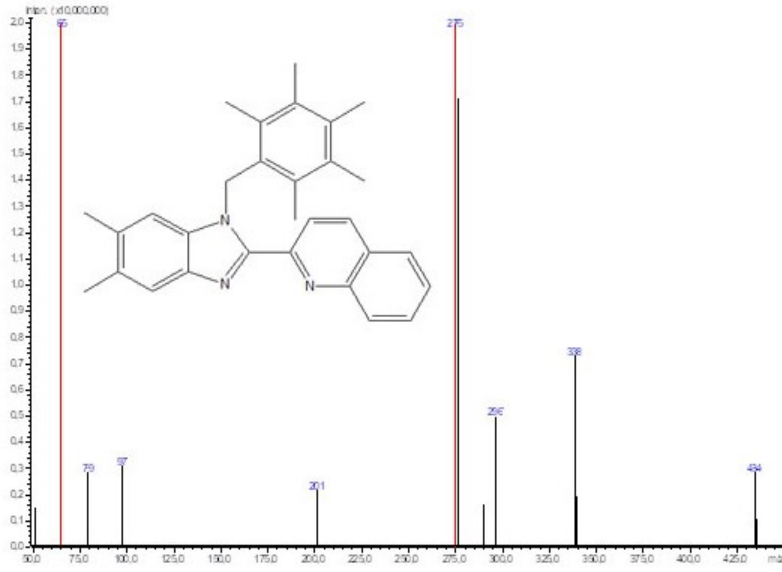
UV-Vis (nm): 308, 326, 348, 358 ($\pi \rightarrow \pi^*$ ve $n \rightarrow \pi^*$) (Şekil 5.80). MS (m/z): 434.59.



Şekil 5.37: L_{13} ligandına ait ^1H - ve ^{13}C -NMR spektrumları



Şekil 5.38: L₁₃ ligandının FT-IR spektrumu



Şekil 5.39: L₁₃ ligandının MS spektrumu

5.1.14 2-[5,6-dimetil-1-(2-naftilmetil)-1H-benzimidazol-2-il]kinolin (L₁₄) ligandının karakterizasyonu

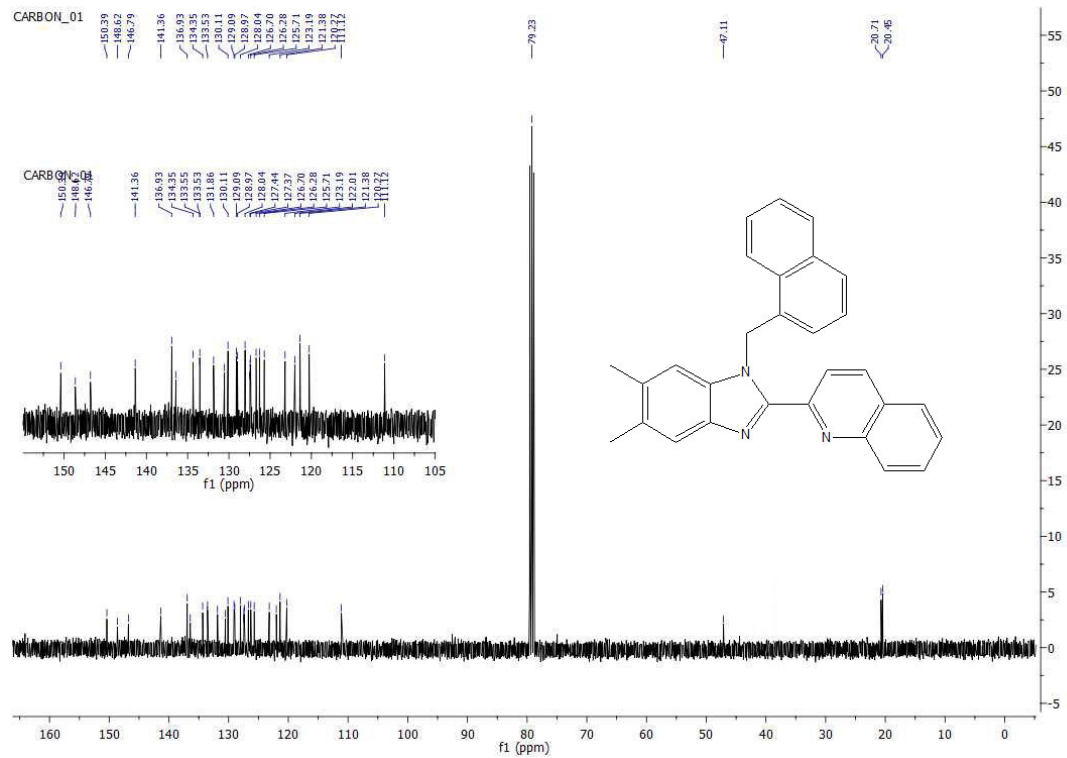
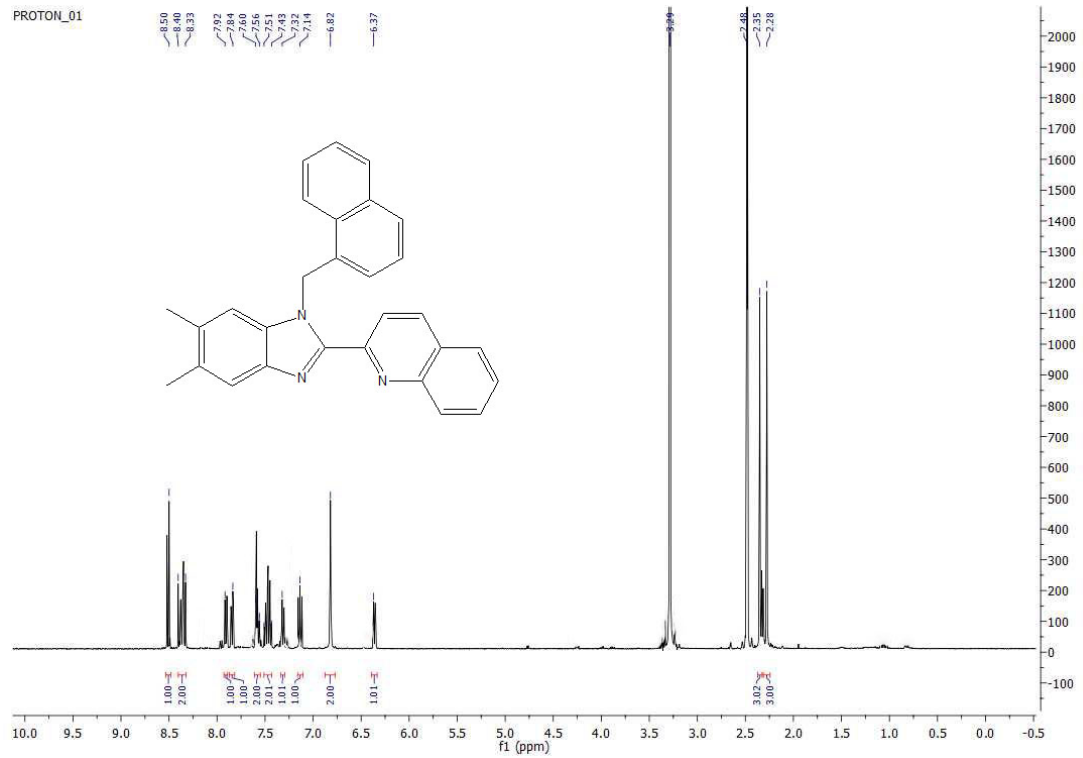
Renksiz katı, verim: %62, e.n.: 191°C. Elementel Analizi C₂₉H₂₃N₃ (413.51 g/mol): Teorik; C: 84.23, H: 5.61, N: 10.16. Deneysel; C: 84.56, H: 5.88, N: 10.55.

¹H NMR (400 MHz, d⁶-DMSO, δ ppm): 2.28 (s, 3H, (CH₃)-Ar, benzimid.), 2.35 (s, 3H, (CH₃)-Ar, benzimid.), 6.37 (dd, 1H, $J= 7.2$ Hz Ar-CH), 6.82 (s, 2H, CH₂-naftil-2), 7.14 (t, 1H, $J = 7.8$ Hz, Ar-CH), 7.32 (t, 1H, $J = 6.2$ Hz, Ar-CH), 7.43-7.51 (m, 3H, Ar-CH), 7.56-7.60 (m, 3H, Ar-CH), 7.84 (dt, 1H, $J= 7.2$ Hz, $J= 1.2$ Hz, Ar-CH), 7.92 (d, 1H, $J= 8.0$ Hz, Ar-CH), 8.33-8.40 (m, 2H, Ar-CH), 8.50 (d, 1H, $J= 8.8$ Hz, Ar-CH).

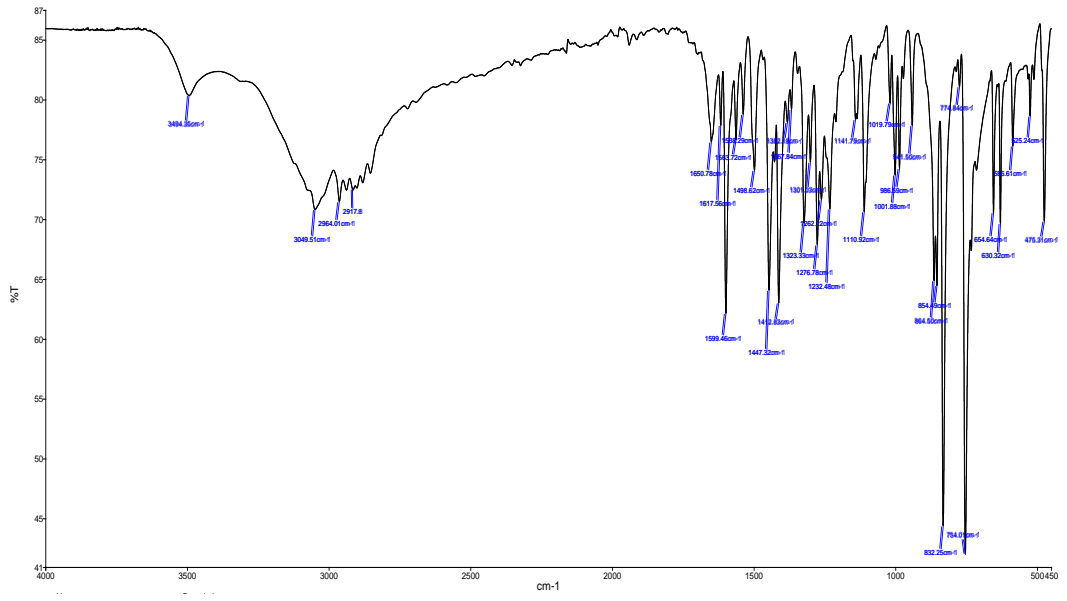
¹³C NMR (100.56 MHz, CDCl₃, δ ppm): 20.45, 20.71 (CH₃)Ar; benzimid., 47.11 (CH₂), 111.2, 120.7, 121.38, 122.01, 122.30, 123.19, 125.38, 126.28, 126.70, 127.37, 127.43, 127.51, 128.04, 128.97, 129.09, 130.11, 130.54, 131.86, 133.54(d), 134.35, 136.42, 136.93, 141.36, 146.80, 148.62, 150.39 (Ar-C).

FT-IR (cm⁻¹): 3494, 3050, 2964, 2918, 1651, 1618, 1600, 1564, 1538, 1499, 1447, 1413, 1382, 1368, 1323, 1301, 1277, 1233, 1111, 1002, 855, 865, 832, 754, 655, 630.

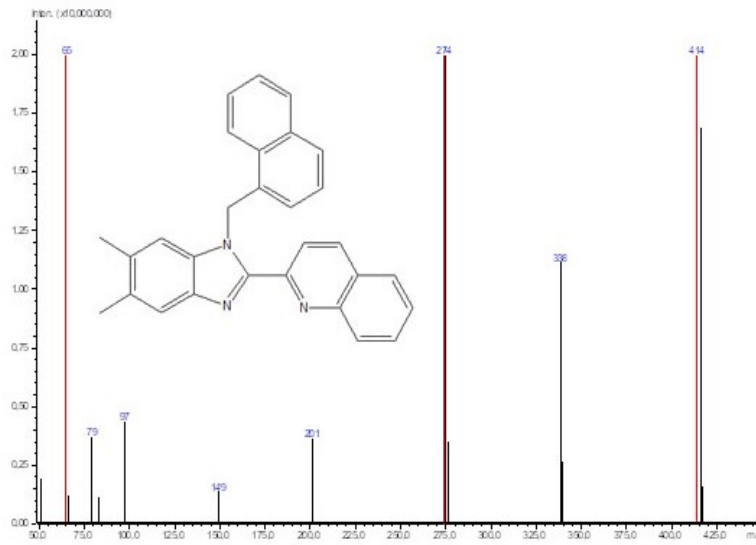
UV-Vis (nm): 308, 325, 344, 356 ($\pi \rightarrow \pi^*$ ve $n \rightarrow \pi^*$) (Şekil 5.80). MS (m/z): 414.51.



Şekil 5.40: L_{14} ligandına ait ^1H - ve ^{13}C -NMR spektrumları



Şekil 5.41: L₁₄ ligandının FT-IR spektrumu



Şekil 5.42: L₁₄ ligandının MS spektrumu

5.2 Komplekslerin Karakterizasyonları

5.2.1 $[\text{RuCl}(\text{L}_1)(\eta^6\text{-}p\text{-simen})]\text{Cl}$ (K_1) kompleksinin karakterizasyonu

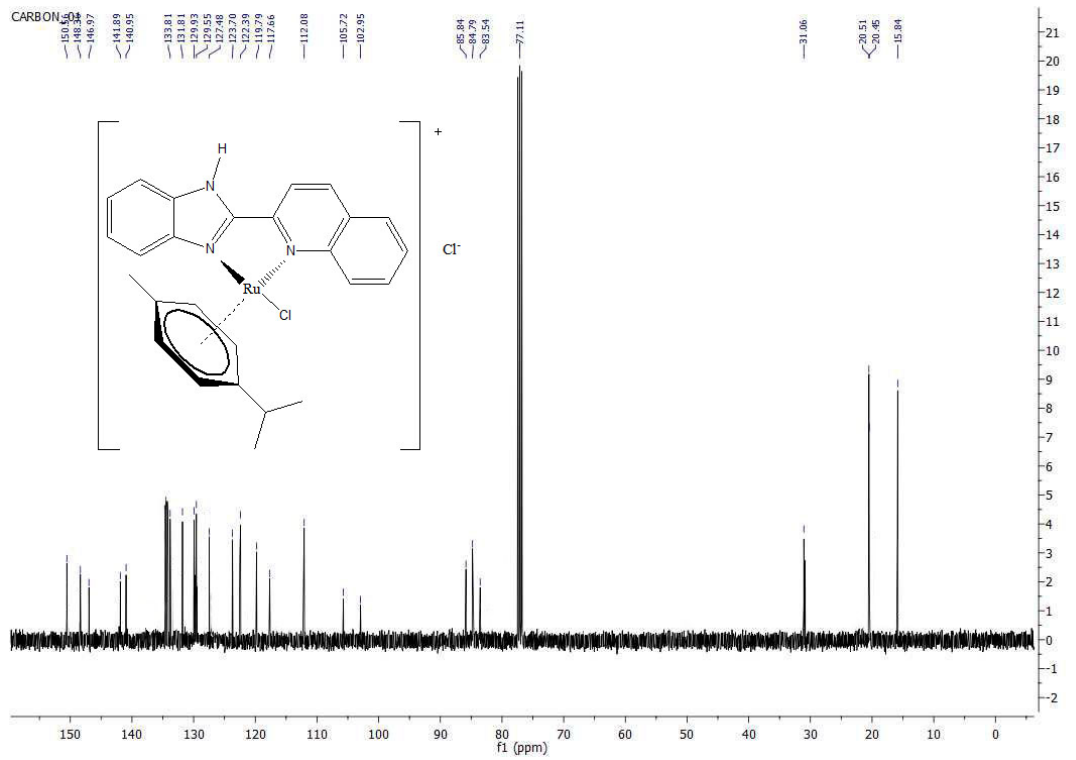
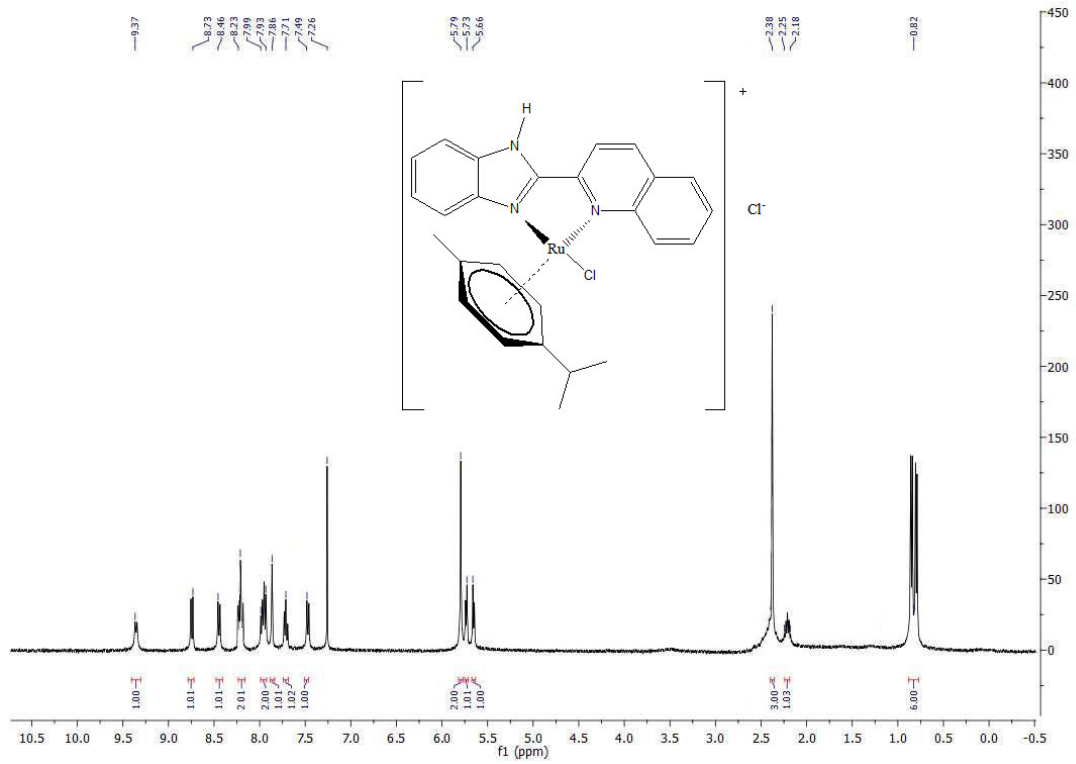
Sarı katı, verim: %59, e.n.: 260°C. Elemental Analizi $\text{C}_{26}\text{H}_{25}\text{Cl}_2\text{N}_3\text{Ru}$ (551.47 g/mol) Teorik; C: 56.63, H: 4.57, N: 7.62. Deneysel; C: 57.10, H: 4.99, N: 8.08.

^1H NMR (400 MHz, CDCl_3 , δ ppm): 0.82 (dd, 6H, $J=16.4$ Hz, $J = 6.8$ Hz, $(\text{CH}_3)_2\text{CH-simen}$), 2.18-2.25 (m, 1H, $(\text{CH}_3)_2\text{CH-simen}$), 2.38 (s, 3H, $\text{CH}_3\text{-simen}$), 5.66 (d, 1H, $J= 6.0$ Hz, Ar-CH, $p\text{-simen}$); 5.73 (d, 1H, $J= 6.0$ Hz, Ar-CH, $p\text{-simen}$); 5.79 (dd, 2H, $J= 9.4$ Hz, $J = 6.2$ Hz, Ar-CH, $p\text{-simen}$); 7.49 (d, 1H, $J= 6.8$ Hz, Ar-CH), 7.71 (t, 1H, $J= 6.8$ Hz, Ar-CH), 7.86 (s, 1H, Ar-CH), 7.99-7.93 (m, 2H, Ar-CH), 8.23 (m, 2H, Ar-CH), 8.46 (d, 1H, $J= 8.0$ Hz, Ar-CH), 8.73 (d, 1H, $J= 8.0$ Hz, Ar-CH), 9.37 (d, 1H, $J= 8.0$ Hz, Ar-CH).

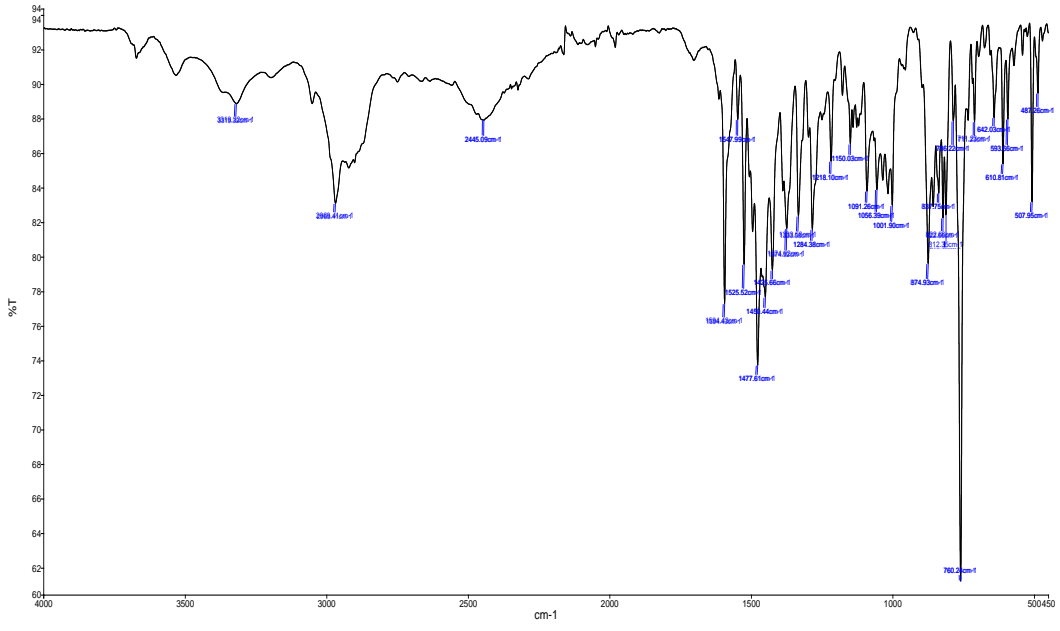
^{13}C NMR (100.56 MHz, CDCl_3 , δ ppm): 15.84 (d), 20.45, 20.51, 31.06 ($(\text{CH}_3)_2\text{CH}$, CH_3 ; $p\text{-simen}$), 83.54; 84.79; 85.84 ($p\text{-simen}$), 102.95; 105.72; 112.08; 117.66; 119.79; 122.39; 123.70; 127.48; 129.55; 129.93; 131.81; 133.81; 140.95; 141.89; 146.97; 148.36; 150.56 (Ar-C).

FT-IR (cm^{-1}): 3398, 2962, 1619, 1594, 1509, 1474, 1450, 1429, 1374, 1326, 1218, 1145, 1125, 1053, 1011, 997, 875, 842, 762, 745, 642.

UV-Vis (nm): 310, 362 ($\pi \rightarrow \pi^*$ ve $n \rightarrow \pi^*$); 382 [$\text{Ru}(\text{d}\pi) \rightarrow \pi^*$ (MLCT)] (Şekil 5.81).



Şekil 5.43: K_1 kompleksine ait ^1H - ve ^{13}C -NMR spektrumu



Şekil 5.44: K₁ kompleksinin FT-IR spektrumu

5.2.2 [RuCl(L₂)(η⁶-*p*-simen)]Cl (K₂) kompleksinin karakterizasyonu

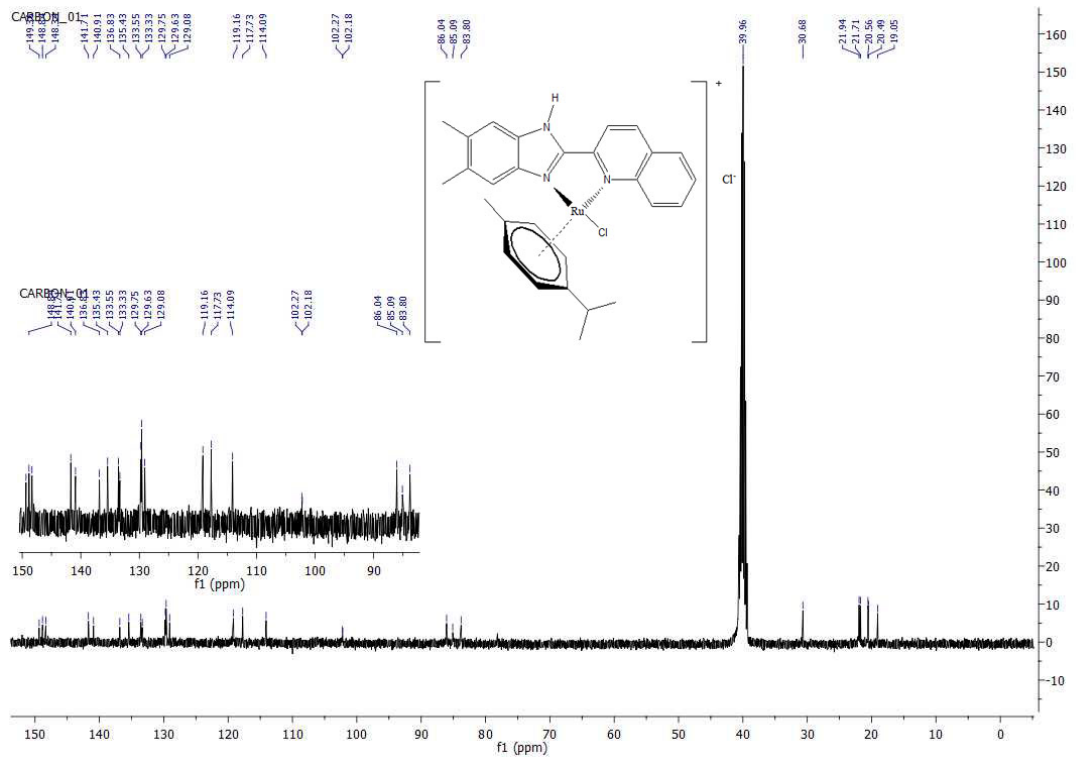
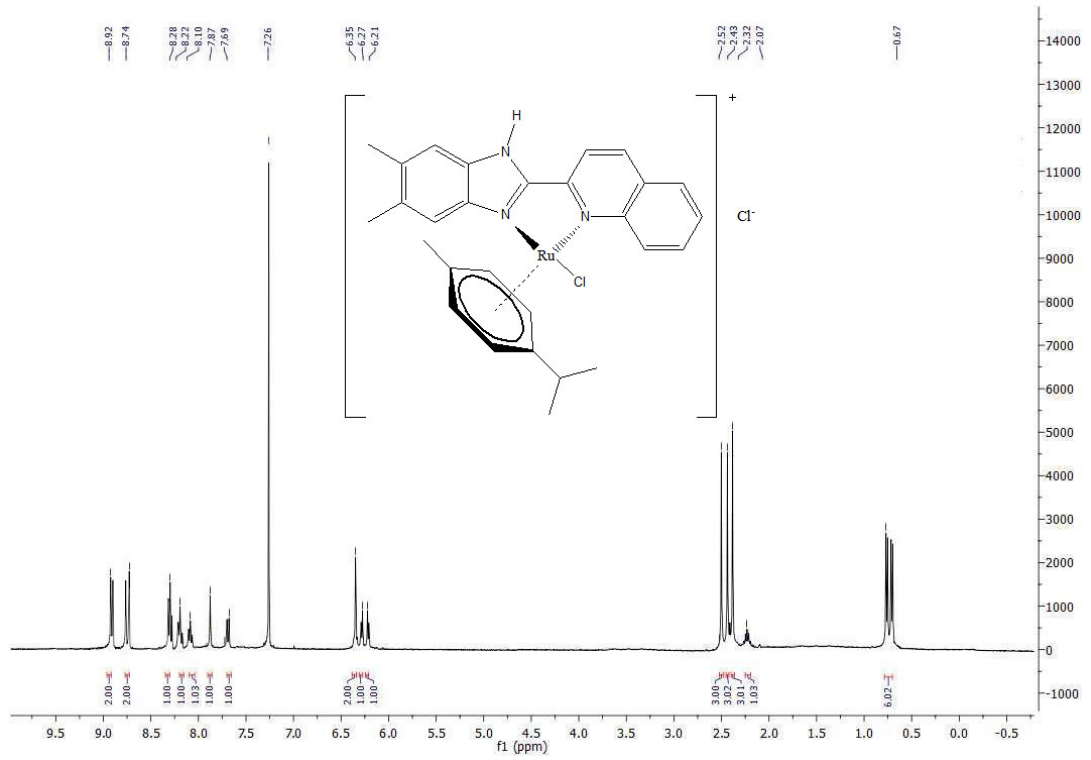
Kırmızımsı katı, verim: %86, e.n.: 276°C. Elementel Analizi C₂₈H₂₉Cl₂N₃Ru (579.53 g/mol) Teorik; C: 58.03, H: 5.04, N: 7.25. Teorik; C: 58.18, H: 5.56, N: 7.68.

¹H NMR (400 MHz, CDCl₃, δ ppm): 0.67 (dd, 6H, *J* = 13.8 Hz, *J* = 6.6 Hz, (CH₃)₂CH-simen); 2.07 (m, 1H, (CH₃)₂CH-simen), 2.32 (s, 3H, CH₃-simen), 2.43 (s, 3H, (CH₃)-Ar), 2.52 (s, 3H, (CH₃)-Ar), 6.21 (d, 1H, *J* = 5.6 Hz, Ar-CH, *p*-simen), 6.27 (d, 1H, *J* = 6.0 Hz, Ar-CH, *p*-simen), 6.35 (d, 2H, *J* = 5.6 Hz, Ar-CH, *p*-simen), 7.69 (d, 1H, *J* = 15.6 Hz, Ar-CH), 7.87 (s, 1H, Ar-CH), 8.10 (t, 1H, *J* = 8.0 Hz, Ar-CH), 8.22 (m, 1H, Ar-CH), 8.28 (m, 1H, Ar-CH), 8.74 (d, 2H, *J* = 8.0 Hz, Ar-CH), 8.92 (d, 2H, *J* = 8.0 Hz, Ar-CH).

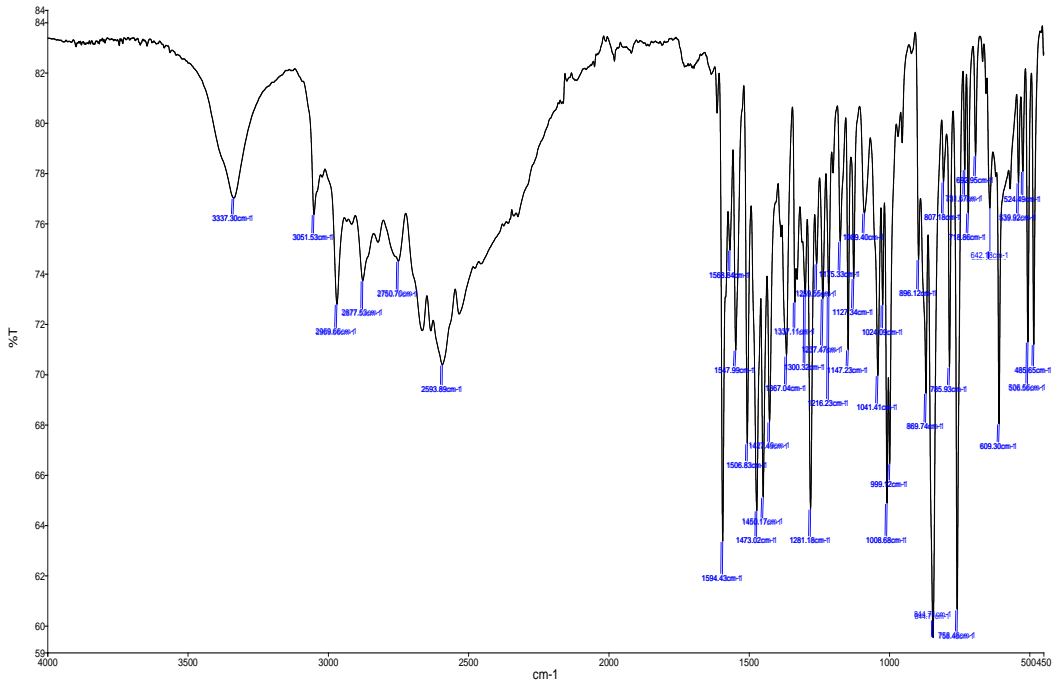
¹³C NMR (100.56 MHz, CDCl₃, δ ppm): 19.05, 20.53 (d), 30.68 (CH₃)₂CH, CH₃; *p*-simen), 21.71, 21.94 (CH₃)₂Ar, 83.80, 85.10, 86.04 (*p*-simen), 102.18, 102.27, 114.09, 117.73, 119.16, 129.08, 129.63, 129.75, 133.33, 133.55, 135.43, 136.83, 140.91, 141.71, 148.34, 148.84, 149.36 (Ar-C).

FT-IR (cm⁻¹): 3337, 2970, 2878, 2751, 2594, 1618, 1594, 1569, 1548, 1507, 1473, 1450, 1428, 1367, 1337, 1260, 1238, 1216, 1175, 1147, 1127, 1041, 1009, 896, 870, 845, 786, 759, 719.

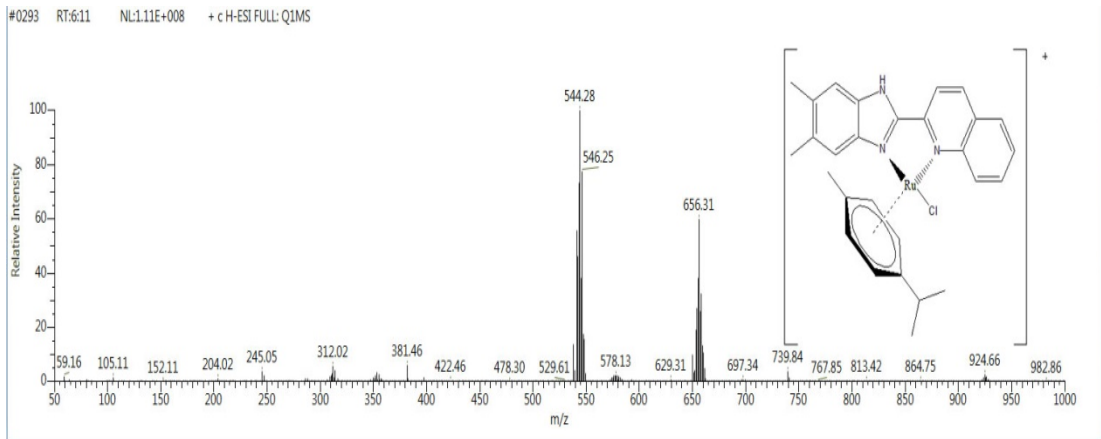
UV-Vis (nm): 309, 365 (π→π* ve n→π*); 383 [Ru(dπ)→π* (MLCT)] (Şekil 5.81). ESI-MS (CH₃CN): (m/z) 544.28 [M-Cl]⁺, 546.25 [M⁺+1H], 577.92 [M-1H].



Şekil 5.45: K_2 kompleksine ait ^1H ve ^{13}C -NMR spektrumları



Şekil 5.46: K₂ kompleksinin FT-IR spektrumu



Şekil 5.47: K₂ kompleksinin ESI-MS spektrumu

5.2.3 [RuCl(L₃)(η⁶-*p*-simen)]Cl (K₃) kompleksinin karakterizasyonu

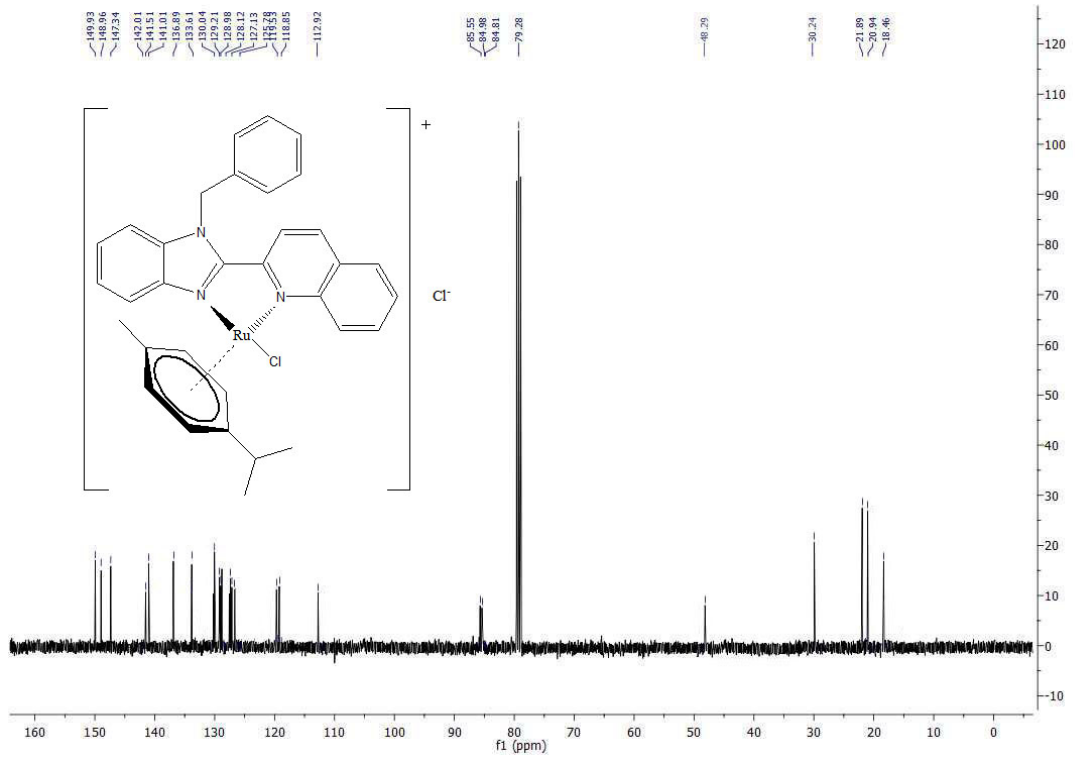
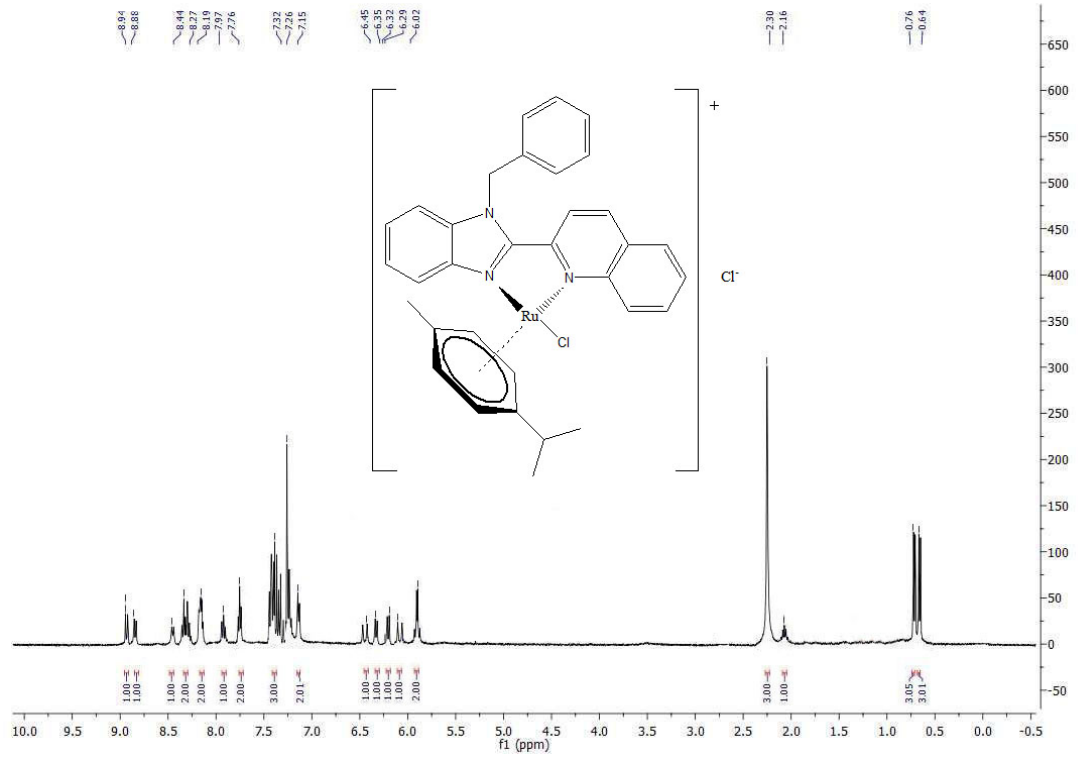
Kırmızımsı katı, verim: %82, e.n.: 240°C. Elementel Analizi C₃₃H₃₁Cl₂N₃Ru (641.60 g/mol) Teorik; C: 61.78, H: 4.87, N: 6.55. Deneysel; C: 62.09, H: 5.20, N: 7.04.

¹H NMR (400 MHz, DMSO-d₆, δ ppm): 0.64 (d, 3H, *J* = 8.0 Hz, (CH₃)₂CH-simen), 0.76 (d, 3H, *J* = 8.0 Hz, (CH₃)₂CH-simen), 2.16 (m, 1H, (CH₃)₂CH-simen), 2.30 (s, 3H, CH₃-simen), 6.02 (d, 2H, *J* = 3.2 Hz, CH₂), 6.29 (d, 1H, *J* = 8.0 Hz, Ar-CH, *p*-simen), 6.32 (d, 1H, *J* = 4.0 Hz, Ar-CH, *p*-simen), 6.35 (d, 1H, *J* = 4.0 Hz, Ar-CH, *p*-simen), 6.45 (d, 1H, *J* = 18 Hz, Ar-CH, *p*-simen), 7.15 (d, 2H, *J* = 8.0 Hz, Ar-CH), 7.32 (m, 3H, Ar-CH), 7.76 (t, 2H, *J* = 4.0 Hz, Ar-CH), 7.97 (t, 1H, *J* = 8.0 Hz, Ar-CH), 8.19 (m, 2H, Ar-CH), 8.27 (m, 2H, Ar-CH), 8.44 (d, 1H, *J* = 8.0 Hz, Ar-CH), 8.88 (d, 1H, *J* = 8.8 Hz, Ar-CH), 8.94 (d, 1H, *J* = 8.0 Hz, Ar-CH).

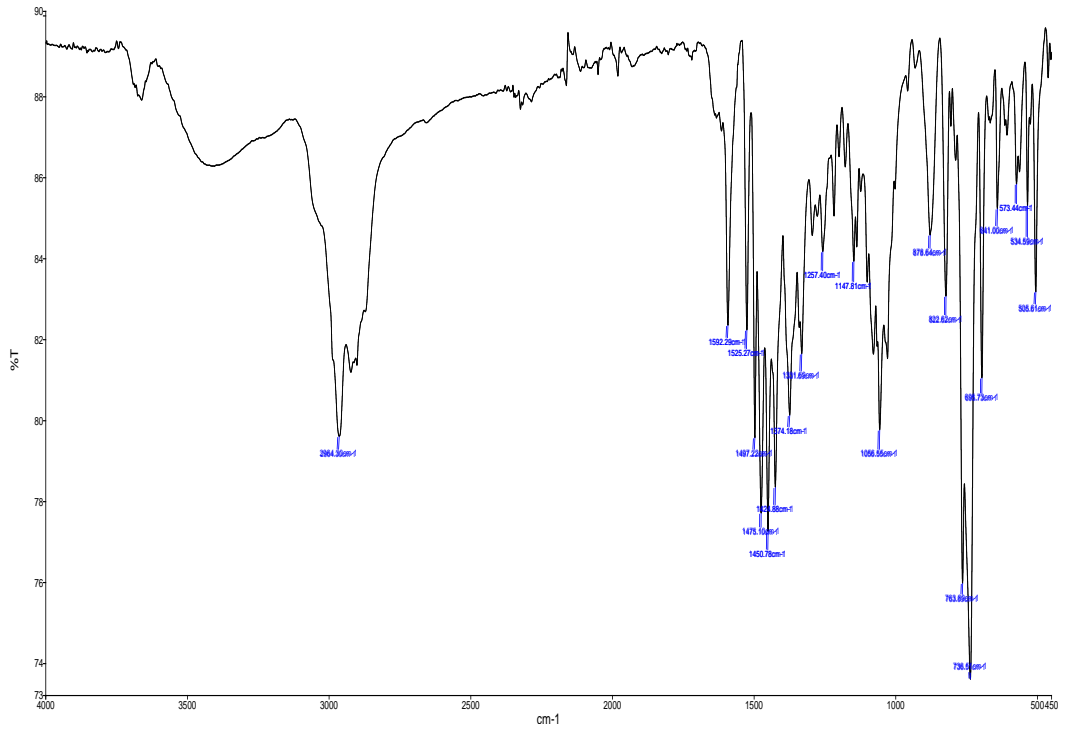
¹³C NMR (100.56 MHz, DMSO-d₆, δ ppm): 18.46, 20.94, 21.89, 30.24 (CH₃)₂CH, CH₃; *p*-simen, 48.29 (CH₂), 84.81, 84.98, 85.55 (*p*-simen), 112.92, 118.85, 119.53, 125.78, 126.19, 127.13, 128.12, 128.98, 129.21, 130.04, 133.61, 136.89, 141.01, 141.51, 142.01, 147.34, 148.96, 149.93 (Ar-C).

FT-IR (cm⁻¹): 3412, 2964, 1614, 1592, 1525, 1497, 1475, 1451, 1425, 1374, 1332, 1312, 1257, 1229, 1148, 1063, 1057, 764, 737, 696.

UV-Vis (nm): 305, 357 (π→π* ve n→π*); 374 [Ru(dπ)→π* (MLCT)] (Şekil 5.81).



Şekil 5.48: K₃ kompleksine ait ¹H- ve ¹³C-NMR spektrumları



Şekil 5.49: K₃ kompleksinin FT-IR spektrumu

5.2.4 [RuCl(L₄)(η⁶-*p*-simen)]Cl (K₄) kompleksinin karakterizasyonu

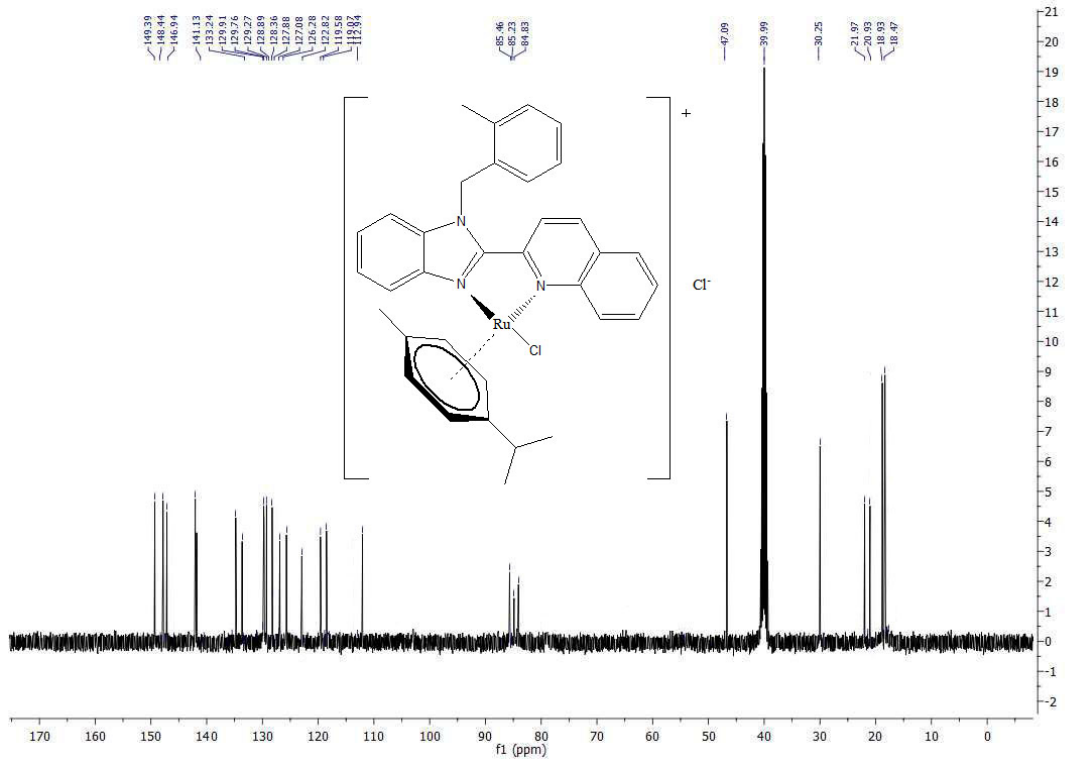
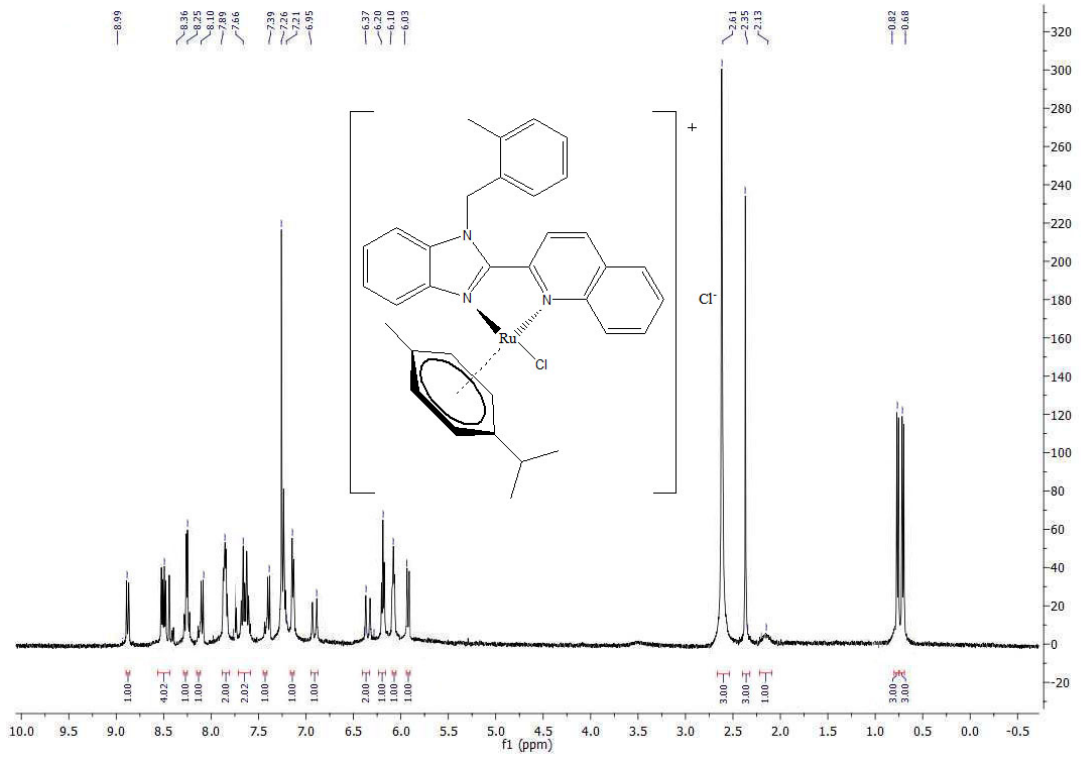
Turuncu renkli katı, verim: %53, e.n.: 256°C. Elementel Analizi C₃₄H₃₃Cl₂N₃Ru (655.62 g/mol) Teorik; C: 62.29, H: 5.07, N: 6.41. Deneysel; C: 62.61, H: 5.19, N: 6.82.

¹H NMR (400 MHz, DMSO-d₆, δ ppm): 0.68 (d, 3H, *J* = 8.0 Hz, (CH₃)₂CH-simen), 0.82 (d, 3H, *J* = 8.0 Hz, (CH₃)₂CH-simen), 2.13 (m, 1H, (CH₃)₂CH-simen), 2.35 (s, 3H, CH₃-simen), 2.61 (s, 3H, CH₃-Ph-2), 6.03 (d, 1H, *J* = 6.4 Hz, Ar-CH, *p*-simen), 6.10 (t, 1H, *J* = 7.4 Hz, Ar-CH, *p*-simen), 6.20 (m, 1H, Ar-CH, *p*-simen), 6.37 (d, 2H, *J* = 3.6 Hz, CH₂), 6.95 (t, 1H, *J* = 7.6 Hz, Ar-CH), 7.21 (t, 1H, *J* = 7.6 Hz, Ar-CH), 7.39 (d, 1H, *J* = 7.6 Hz, Ar-CH), 7.66 (m, 2H, Ar-CH), 7.89 (m, 2H, Ar-CH), 8.10 (dd, 1H, *J* = 8.0 Hz, *J* = 3.0 Hz, Ar-CH), 8.25 (m, 4H, Ar-CH), 8.36 (m, 1H, Ar-CH), 8.99 (d, 1H, *J* = 8.8 Hz, Ar-CH).

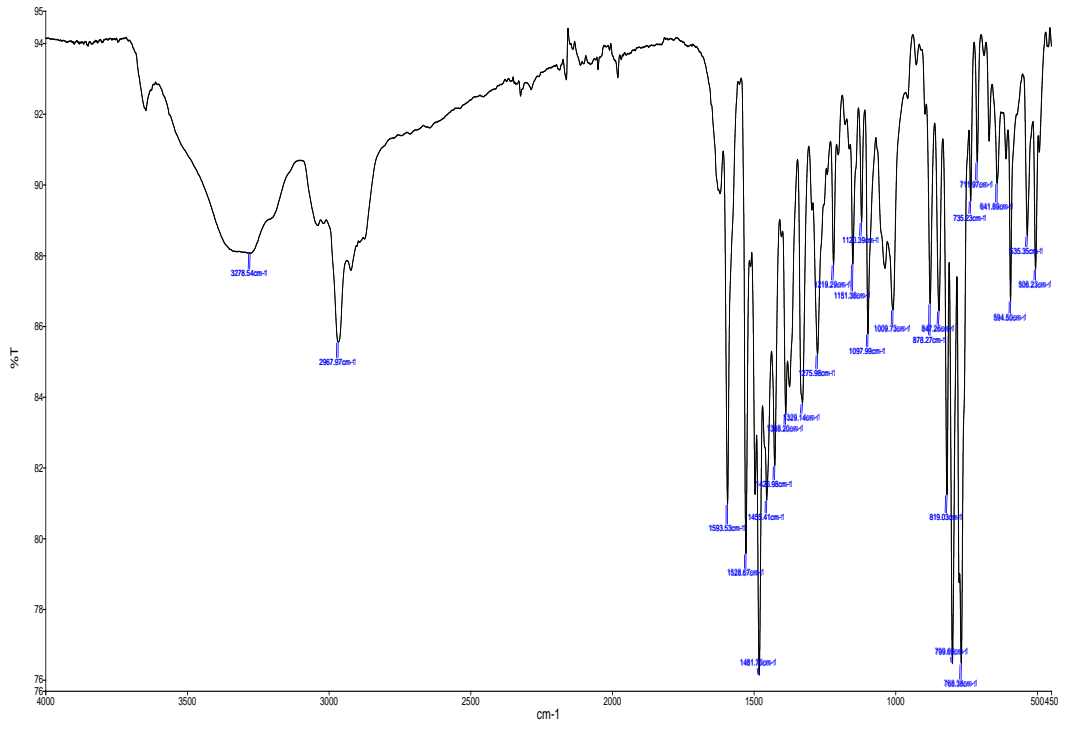
¹³C NMR (100.56 MHz, DMSO-d₆, δ ppm): 18.47, 20.93, 21.97, 30.25 (CH₃)₂CH, CH₃; *p*-simen), 18.93 (CH₃-benzil); 47.09 (CH₂); 84.83, 85.23, 85.46 (*p*-simen), 112.94, 118.02, 118.85, 119.07, 119.58, 122.82, 126.28 (d), 127.08, 127.88, 128.36, 128.89, 129.27, 129.76, 129.91, 130.83, 133.24 (d), 135.46, 136.32, 140.49, 141.13, 146.94, 148.44, 149.39 (Ar-C).

FT-IR (cm⁻¹): 3338, 2925, 1741, 1615, 1592, 1527, 1499, 1477, 1455, 1426, 1376, 1358, 1348, 1296, 1219, 1151, 1098, 1032, 881, 818, 785, 768, 747.

UV-Vis (nm): 310, 358 (π→π* ve n→π*); 374 [Ru(dπ)→π* (MLCT)] (Şekil 5.81).



Şekil 5.50: K_4 kompleksine ait ^1H - ve ^{13}C -NMR spektrumları



Şekil 5.51: K₄ kompleksinin FT-IR spektrumu

5.2.5 [RuCl(L₅)(η⁶-*p*-simen)]Cl (K₅) kompleksinin karakterizasyonu

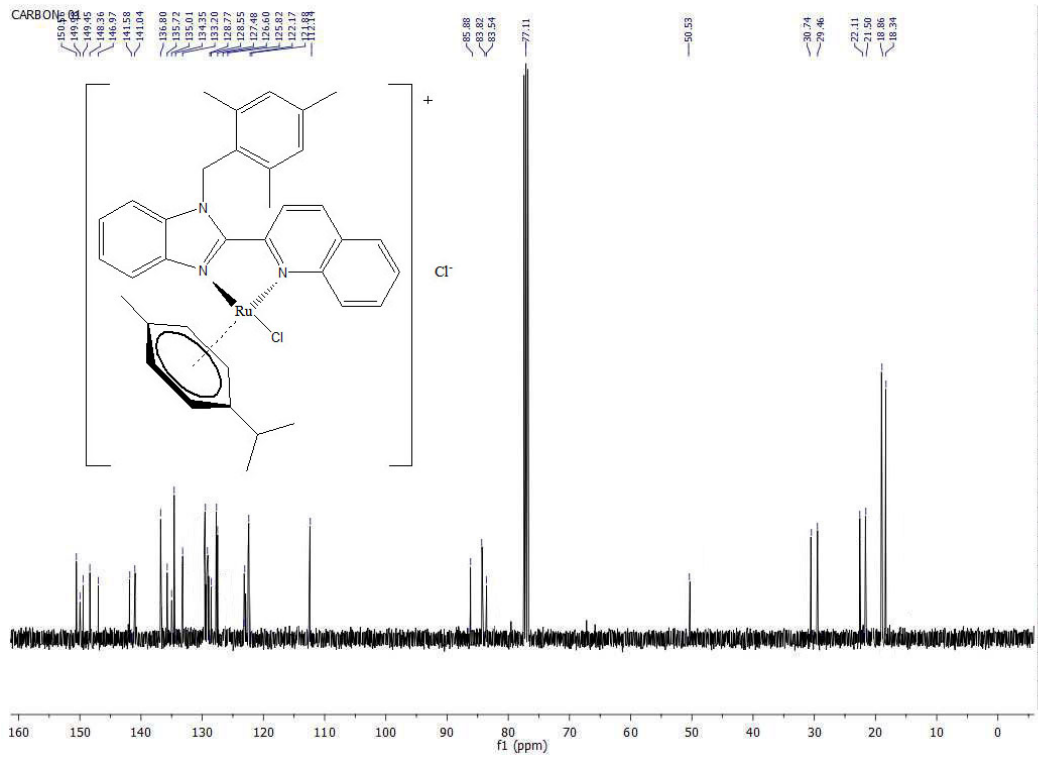
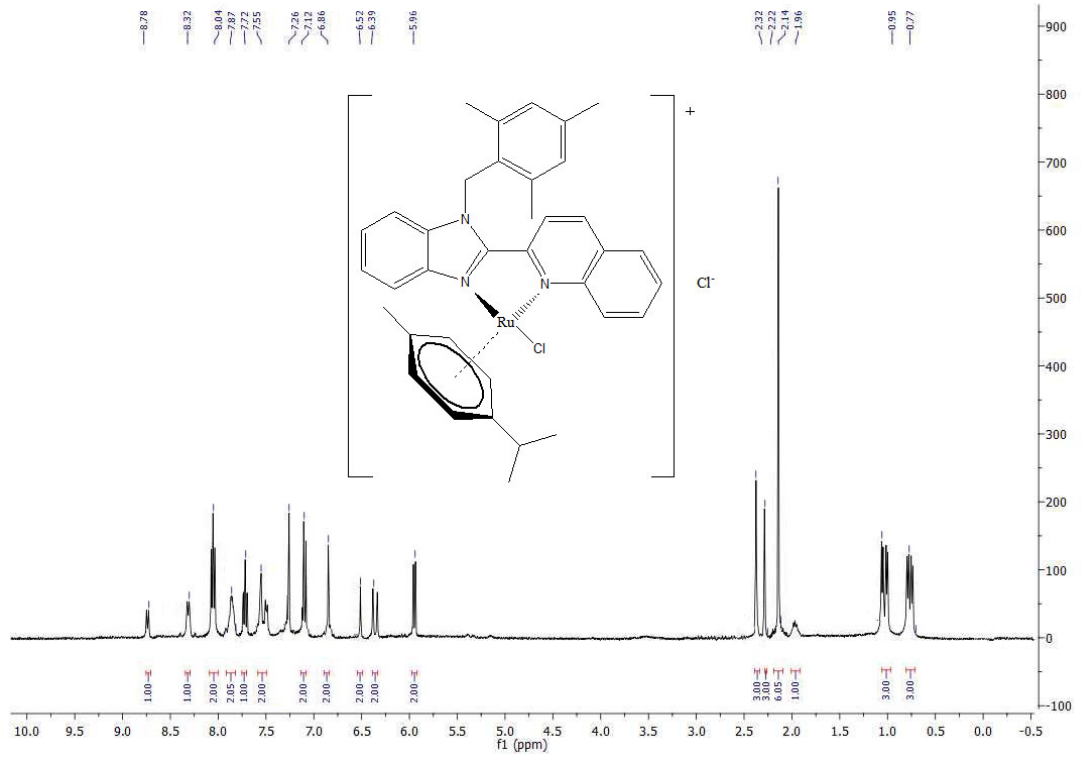
Sarı renkli katı, verim: %68, e.n.: 264°C. Elementel Analizi C₃₆H₃₇Cl₂N₃Ru (638.68 g/mol) Teorik; C: 63.24, H: 5.45, N: 6.15. Deneysel; C: 63.77, H: 5.90, N: 6.37.

¹H NMR (400 MHz, CDCl₃, δ ppm): 0.77 (dd, 3H, *J* = 16 Hz, *J* = 6.8 Hz, (CH₃)₂CH- *p*-simen), 0.95 (dd, 3H, *J* = 18 Hz, *J* = 6.4 Hz, (CH₃)₂CH- *p*-simen), 1.96 (m, 1H, (CH₃)₂CH-*p*-simen), 2.14 (s, 6H, (CH₃)₂-Ph-2,6); 2.22 (s, 3H, (CH₃)-Ph-4); 2.32 (s, 3H, CH₃- *p*-simen), 5.96 (d, 2H, *J* = 12.0 Hz, Ar-CH, *p*-simen), 6.39 (d, 2H, *J* = 8.0 Hz, Ar-CH, *p*-simen), 6.52 (s, 2H, CH₂), 6.86 (s, 2H, Ar-CH), 7.12 (t, 2H, *J* = 8.0 Hz, Ar-CH), 7.55 (m, 1H, Ar-CH), 7.72 (t, 1H, *J* = 8.0 Hz, Ar-CH), 7.87 (m, 2H, Ar-CH), 8.04 (t, 2H, *J* = 8.0 Hz, Ar-CH), 8.32 (d, 1H, *J* = 8.0 Hz, Ar-CH), 8.78 (d, 1H, *J* = 8.0 Hz, Ar-CH).

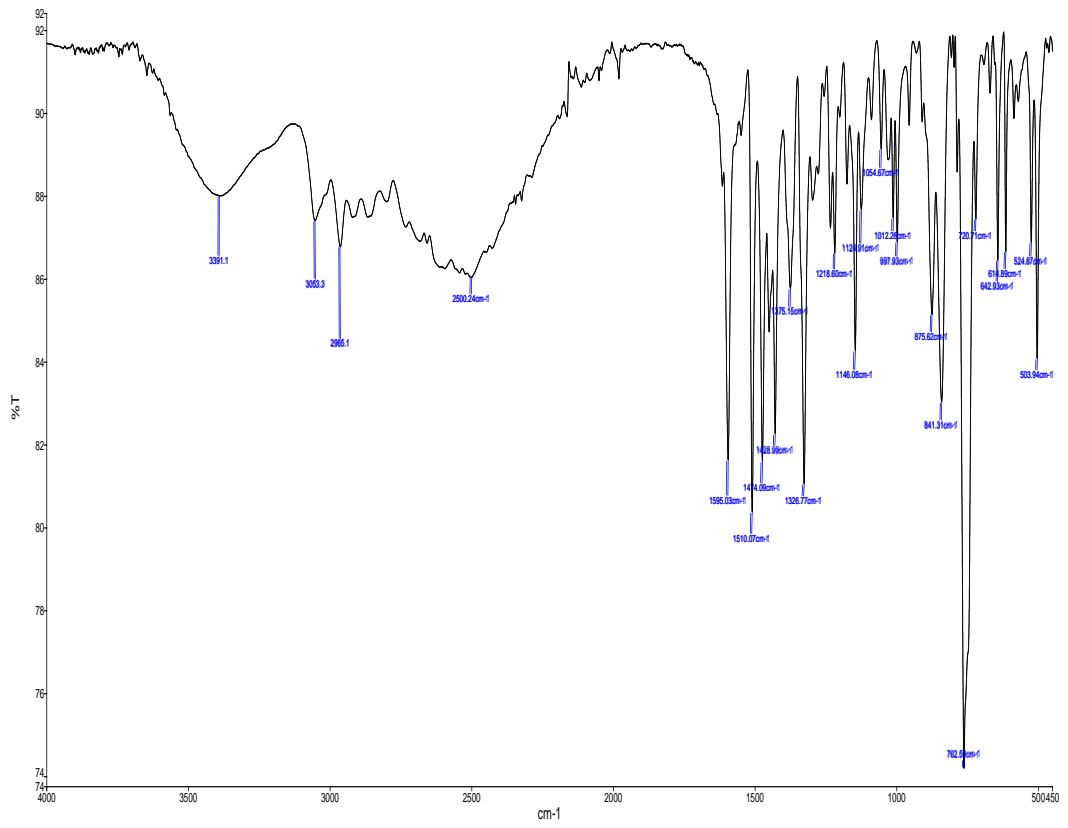
¹³C NMR (100.56 MHz, DMSO-d₆, δ ppm): 18.34, 18.86 ((CH₃)₃-Ph-2,4,6); 21.50 (CH₃, *p*-simen), 22.11 (CH, *p*-simen), 29.47 (CH₃, *p*-simen), 30.74 (CH₃, *p*-simen), 50.53 (CH₂), 83.54, 84.82, 85.88 (*p*-simen), 112.14, 118.57, 121.89, 122.17, 125.81, 126.59, 127.44, 128.57, 128.77, 131.92, 133.18, 134.35, 134.51, 134.98, 135.66, 136.82, 141.22, 141.59, 146.94, 148.13, 149.44, 149.95, 150.54 (Ar-C).

FT-IR (cm⁻¹): 3355, 2962, 1740, 1616, 1593, 1508, 1474, 1449, 1428, 1372, 1324, 1297, 1232, 1218, 1174, 1145, 1087, 1045, 997, 876, 844, 763, 744.

UV-Vis (nm): 312, 356 (π→π* ve n→π*); 380 [Ru(dπ)→π* (MLCT)] (Şekil 5.81).



Şekil 5.52: K_3 kompleksine ait ^1H - ve ^{13}C -NMR spektrumu



Şekil 5.53: K₅ kompleksinin FT-IR spektrumu

5.2.6 [RuCl(L₆)(η⁶-*p*-simen)]Cl (K₆) kompleksinin karakterizasyonu

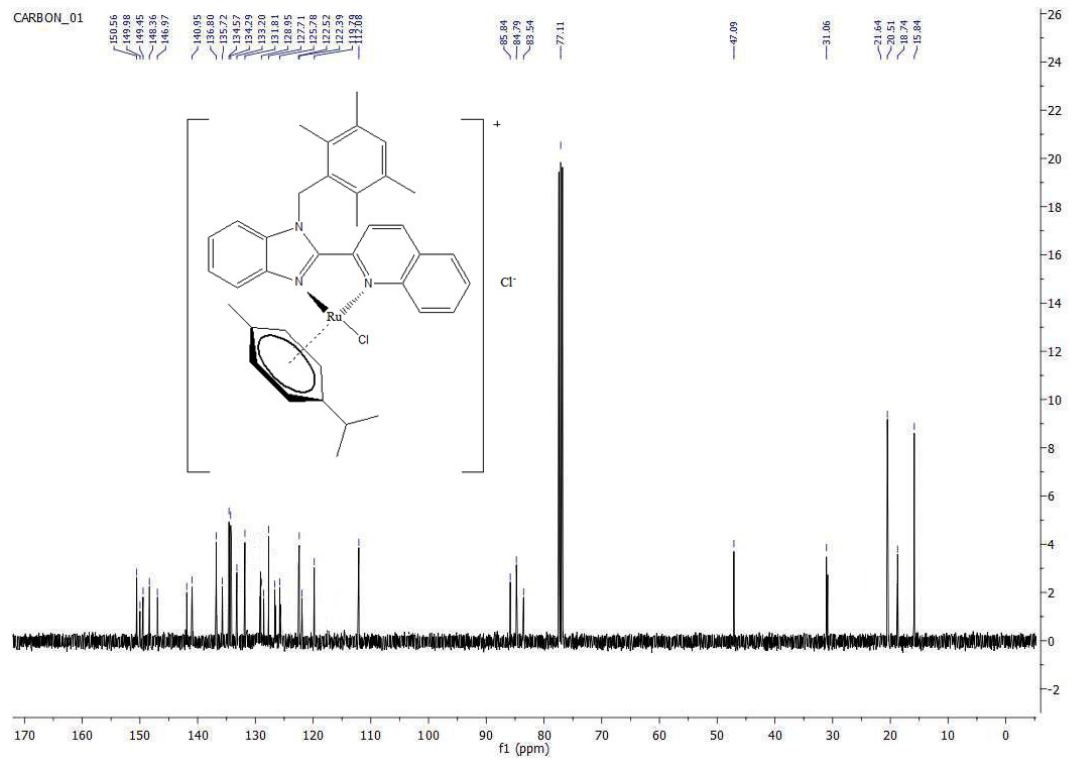
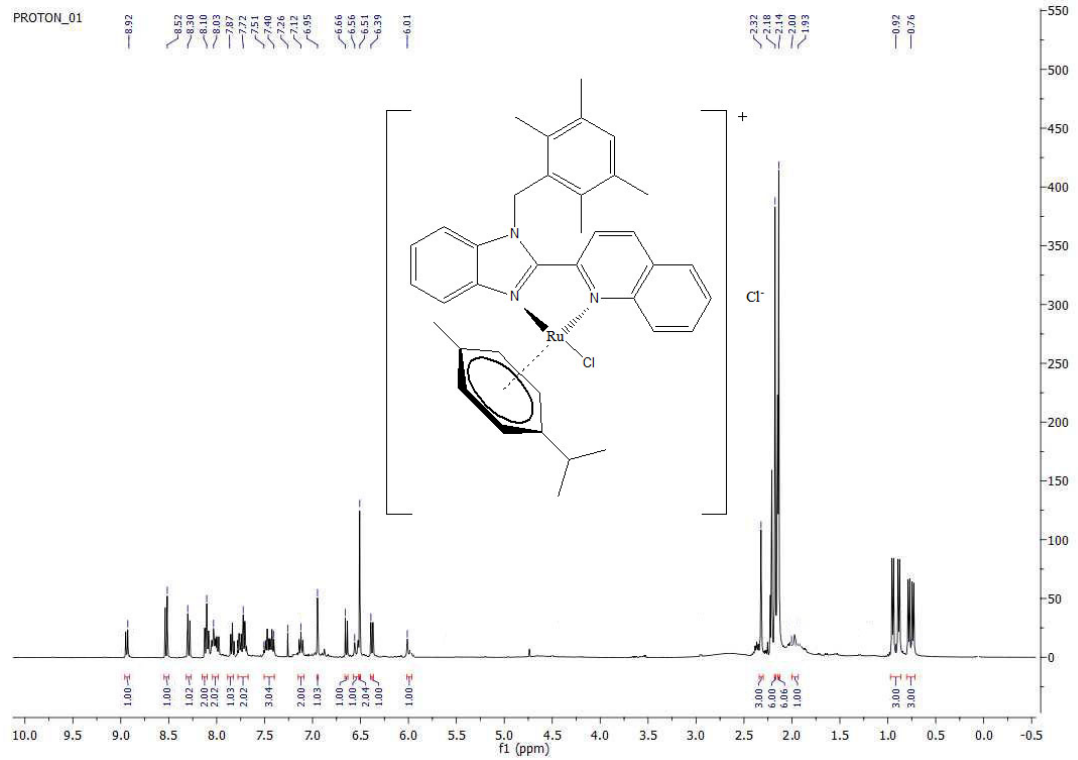
Turuncu renkli katı, verim: %59, e.n.: 264°C. Elementel Analizi C₃₇H₃₉Cl₂N₃Ru (697.70 g/mol) Teorik; C: 63.69, H: 5.63, N: 6.02. Deneysel; C: 63.58, H: 5.76, N: 6.38.

¹H-NMR [CDCl₃, 400 MHz], δ (ppm): 0.76 (dd, 3H, *J* = 28 Hz, *J* = 6.8 Hz, (CH₃)₂CH- *p*-simen), 0.92 (dd, 3H, *J* = 17 Hz, *J* = 6.8 Hz, (CH₃)₂CH- *p*-simen), 1.93-2.00 (m, 1H, (CH₃)₂CH-*p*-simen), 2.14 (s, 6H, (CH₃)₄-Ph-2,3,5,6), 2.18 (s, 6H, (CH₃)₄-Ph-2,3,5,6), 2.32 (s, 3H, CH₃- *p*-simen), 6.01 (d, 1H, *J* = 12.0 Hz, Ar-CH, *p*-simen), 6.39 (d, 1H, *J* = 8.0 Hz, Ar-CH, *p*-simen), 6.51 (s, 2H, CH₂), 6.56 (d, 1H, *J* = 16 Hz, 1H, Ar-CH, *p*-simen), 6.66 (d, 1H, *J* = 16 Hz, 1H, Ar-CH, *p*-simen), 6.95 (s, 1H, Ar-CH), 7.12 (t, 2H, *J* = 8.0 Hz, Ar-CH), 7.40-7.51 (m, 3H, Ar-CH), 7.72 (dtd, 2H, *J* = 6.0 Hz, *J* = 1.6 Hz, *J* = 1.2 Hz, Ar-CH), 7.87 (t, 1H, *J* = 6.0 Hz, Ar-CH), 8.03 (t, 2H, *J* = 8.0 Hz, Ar-CH), 8.10 (t, 2H, *J* = 8.0 Hz, Ar-CH), 8.30 (d, 1H, *J* = 8.0 Hz, Ar-CH), 8.52 (d, 1H, *J* = 8.0 Hz, Ar-CH), 8.92 (d, 1H, *J* = 8.0 Hz, Ar-CH).

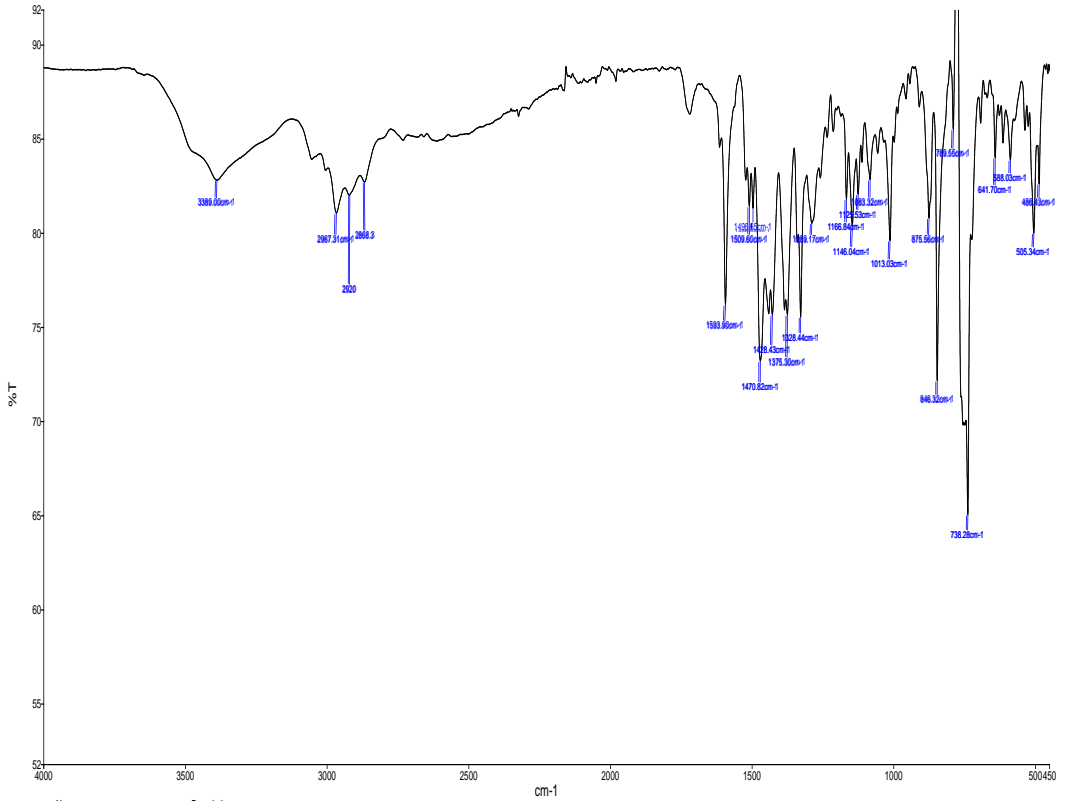
¹³C-NMR (CDCl₃, 100.56 MHz, δ ppm): 15.90 (CH₃, benzyl), 18.74 (CH₃, *p*-simen), 20.51 (CH₃, benzil), 21.64 (CH, *p*-simen), 31.06 (CH₃, *p*-simen), 47.09 (CH₂), 83.54, 84.79, 85.84 (*p*- simen), 112.08, 119.79, 121.94, 122.15, 122.52, 125.78, 126.63, 127.71, 128.55, 128.95, 131.81, 133.20, 134.29, 134.57, 135.72, 136.80, 140.95, 141.89, 146.97, 148.36, 149.45, 149.98, 150.56 (Ar-C).

FT-IR (cm⁻¹): 3389, 2967, 2920, 2868, 1741, 1618, 1594, 1512, 1510, 1496, 1471, 1428, 1375, 1328, 1289, 1167, 1146, 1126, 1083, 1013, 876, 846, 790, 738.

UV-Vis (nm): 312, 352 (π→π* ve n→π*); 382 [Ru(dπ)→π* (MLCT)] (Şekil 5.81).



Şekil 5.54: K₆ kompleksine ait ¹H- ve ¹³C-NMR spektrumu



Şekil 5.55: K₆ kompleksinin FT-IR spektrumu

5.2.7 [RuCl(L₇)(η⁶-*p*-simen)]Cl (K₇) kompleksinin karakterizasyonu

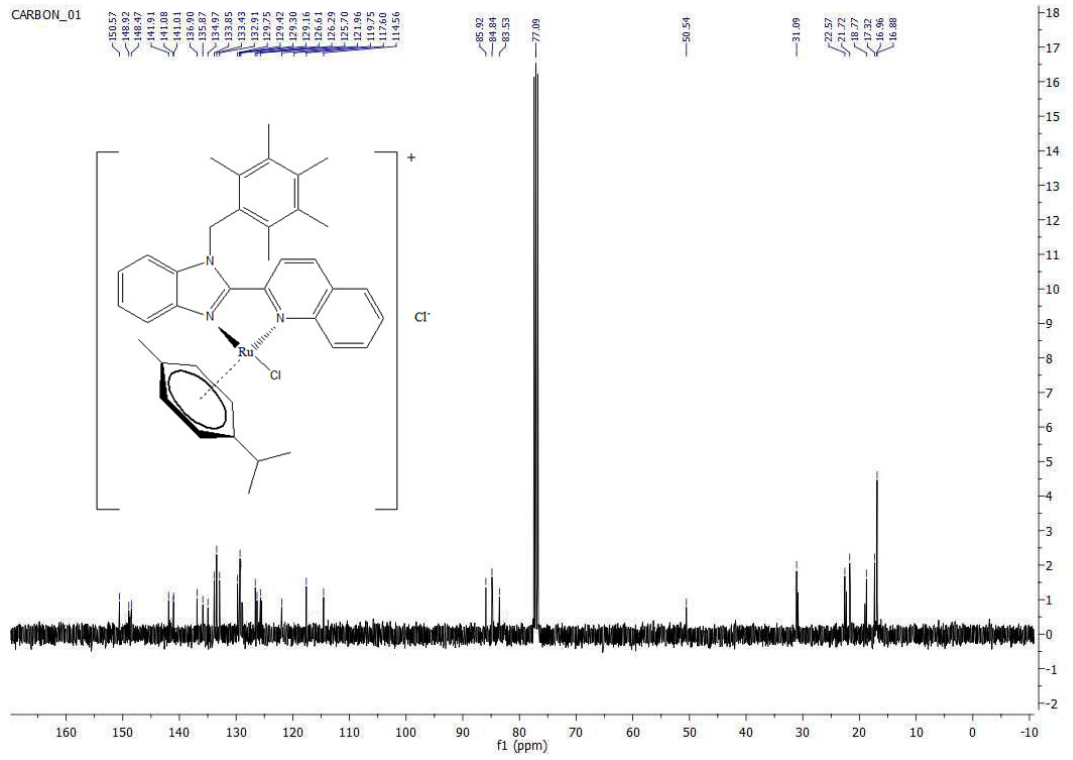
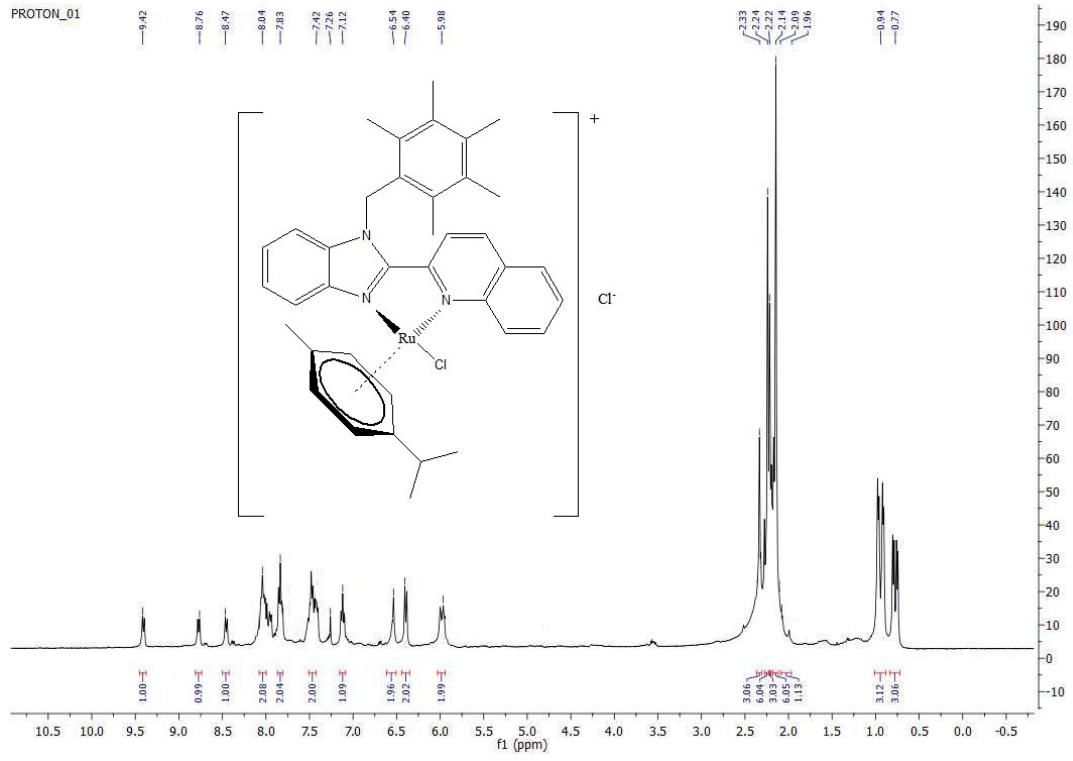
Sarı renkli katı, verim: %62, e.n.: 271°C. Elementel Analizi C₃₈H₄₁Cl₂N₃Ru (711.73 g/mol) Teorik; C: 64.13, H: 5.81; N: 5.90. Deneysel; C: 64.18, H: 6.39, N: 6.31.

¹H NMR (400 MHz, CDCl₃, δ ppm): 0.77 (dd, 3H, *J* = 17.2 Hz, *J* = 6.8 Hz, (CH₃)₂CH- *p*-simen), 0.94 (dd, 3H, *J* = 22.4 Hz, *J* = 6.2 Hz, (CH₃)₂CH- *p*-simen), 1.96-2.09 (m, 1H, (CH₃)₂CH-*p*-simen), 2.14 (s, 6H, (CH₃)₅-Ph-2,3,4,5,6), 2.22 (s, 3H, (CH₃)₅-Ph-2,3,4,5,6), 2.24 (s, 6H, (CH₃)₅-Ph-2,3,4,5,6), 2.32 (s, 3H, CH₃- *p*-simen), 5.98 (d, 2H, *J* = 16.0 Hz, Ar-CH, *p*-simen), 6.39 (d, 2H, *J* = 8.0 Hz, Ar-CH, *p*-simen), 6.54 (s, 2H, CH₂), 7.12 (t, 1H, *J* = 8.0 Hz, Ar-CH), 7.42 (t, 2H, *J* = 8.0 Hz, Ar-CH), 7.83 (t, 2H, *J* = 6.0 Hz, Ar-CH), 8.04 (t, 2H, *J* = 8.0 Hz, Ar-CH), 8.45 (d, 1H, *J* = 8.4 Hz, Ar-CH), 8.77 (d, 1H, *J* = 8.4 Hz, Ar-CH), 9.41 (d, 1H, *J* = 8.4 Hz, Ar-CH).

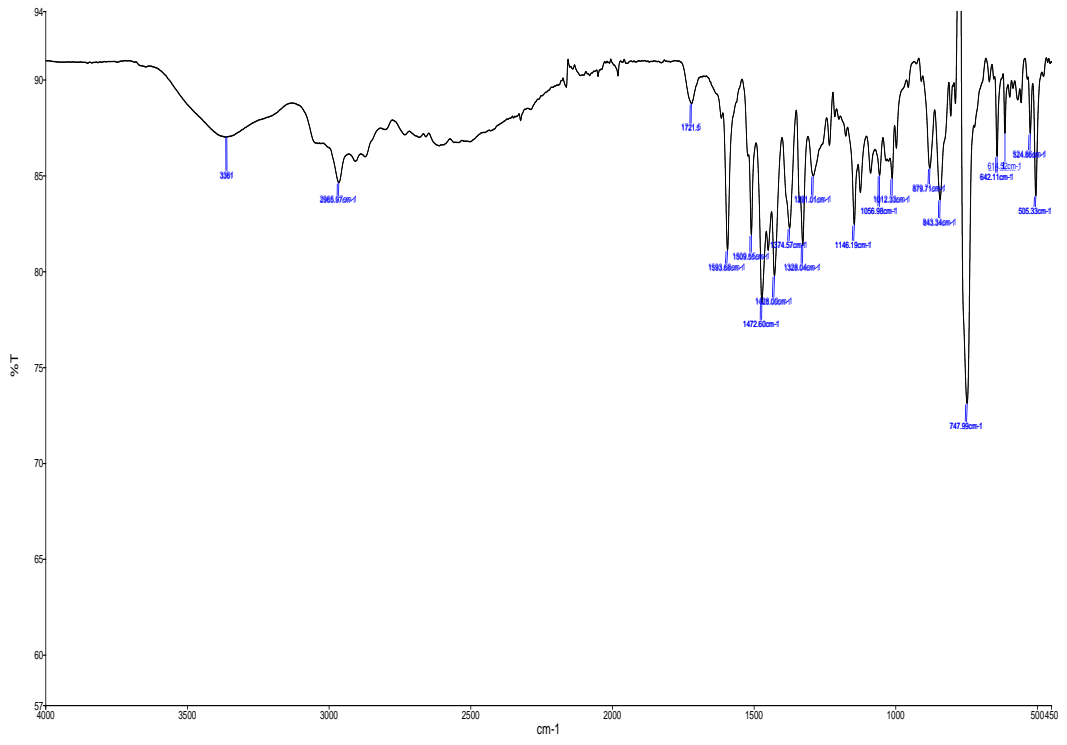
¹³C-NMR (CDCl₃, 100.56 MHz, δ ppm): 16.88, 16.96, 17.32 (CH₃, benzil), 18.77 (CH₃, *p*-simen), 21.72 (CH, *p*-simen), 22.57 (CH₃, *p*-simen), 31.09 (CH₃, *p*-simen), 50.53 (CH₂), 83.53, 84.84, 85.92 (*p*-simen), 114.56, 117.60, 121.94, 125.70, 126.29, 126.61, 129.16, 129.30, 129.42, 129.75, 132.91, 133.43, 133.85, 134.88, 135.87, 136.90, 141.01, 141.08, 144.91, 148.46, 148.93, 150.57 (Ar-C).

AT-IR(cm⁻¹): 3360, 2966, 1722, 1620, 1594, 1510, 1473, 1439, 1428, 1375, 1328, 1291, 1234, 1146, 1068, 1057, 1012, 880, 843, 748.

UV-Vis (nm): 307, 357 (π→π* ve n→π*); 378 [Ru(dπ)→π* (MLCT)] (Şekil 5.81).



Şekil 5.56: K₇ kompleksine ait ¹H- ve ¹³C-NMR spektrumları



Şekil 5.57: K₇ bileşiğinin FT-IR spektrumu

5.2.8 [RuCl(L₈)(η⁶-*p*-simen)]Cl (K₈) kompleksinin karakterizasyonu

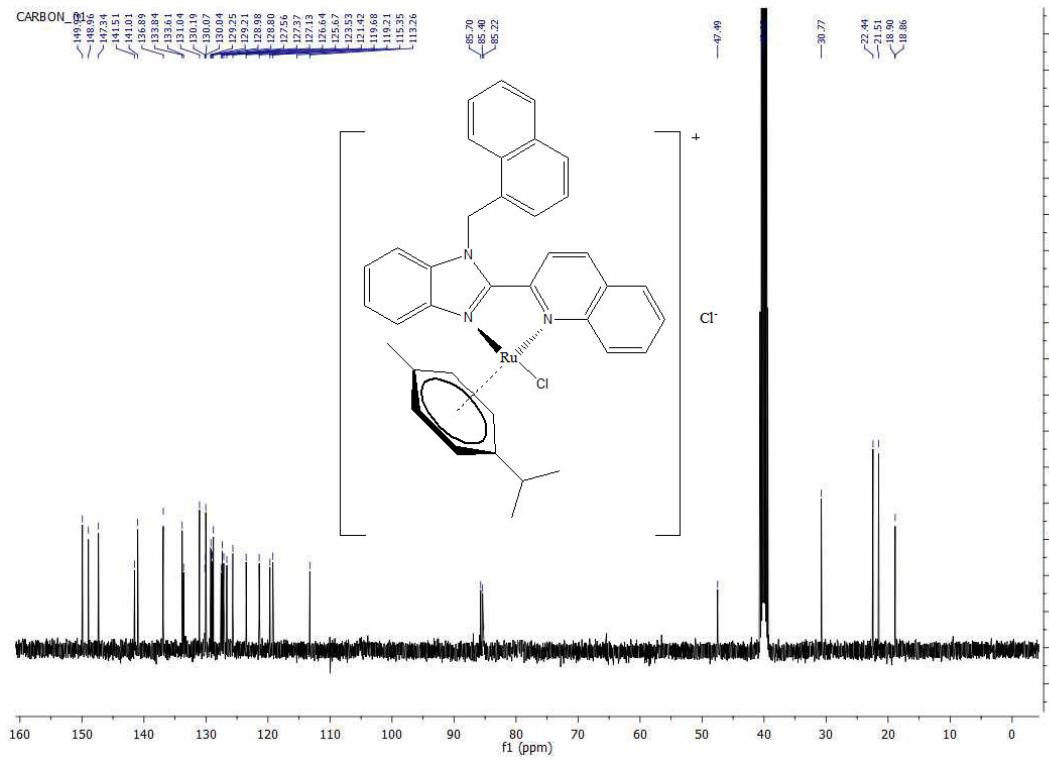
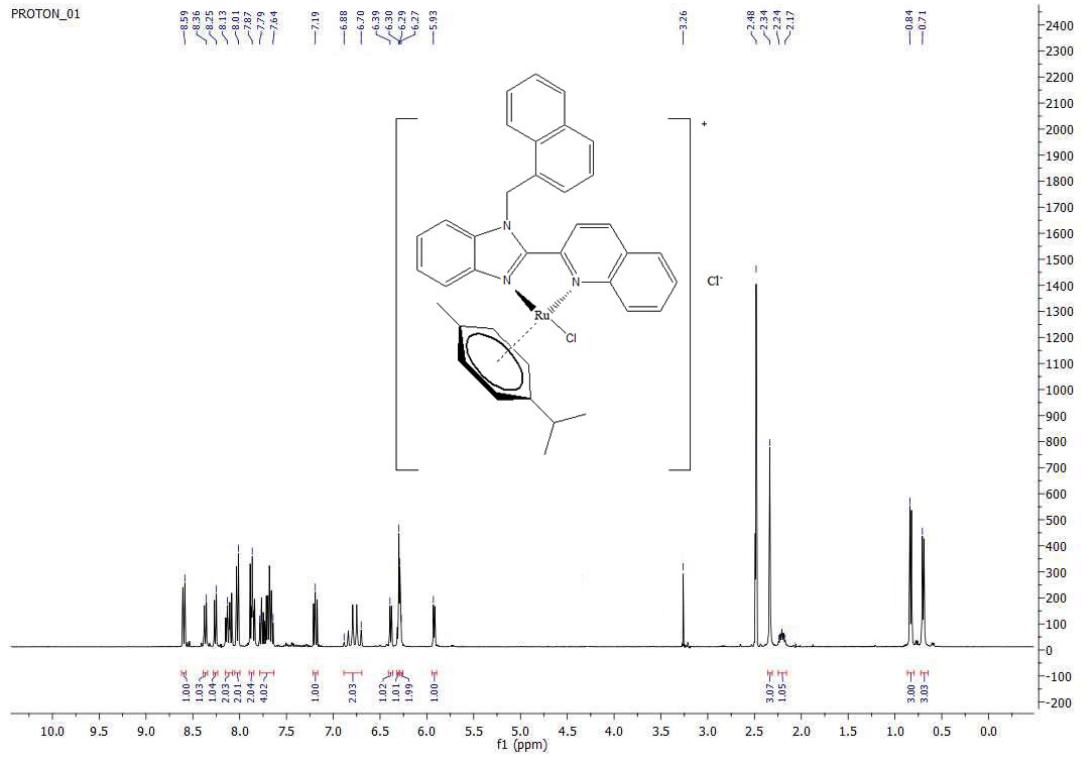
Kırmızımsı katı, verim: %76, e.n.: 289°C. Elementel Analizi C₃₇H₃₃Cl₂N₃Ru (691.65 g/mol) Teorik; C: 64.25, H: 4.81, N: 6.08. Deneysel; C: 64.32, H: 5.33, N: 6.50.

¹H NMR (400 MHz, DMSO-d₆, δ ppm): 0.71 (d, 3H, *J* = 8.0 Hz, (CH₃)₂CH-*p*-simen), 0.84 (d, 3H, *J* = 8.0 Hz, (CH₃)₂CH-*p*-simen), 2.17-2.24 (m, 1H, (CH₃)₂CH-*p*-simen), 2.34 (s, 3H, CH₃-*p*-simen), 5.93 (d, 1H, *J* = 6.0 Hz, Ar-CH, *p*-simen), 6.27-6.29 (m, 2H, Ar-CH, *p*-simen), 6.30 (s, 2H, CH₂), 6.39 (d, 1H, *J* = 6.8 Hz, Ar-CH, *p*-simen), 6.88 (m, 2H, Ar-CH), 7.19 (t, 1H, *J* = 8.0 Hz, Ar-CH), 7.64-7.79 (m, 4H, Ar-CH), 7.87 (dt, 2H, *J* = 8.0 Hz, *J* = 1.6 Hz, Ar-CH), 8.01 (d, 2H, *J* = 8.0 Hz, Ar-CH), 8.13 (q, 2H, *J* = 8.0 Hz, Ar-CH), 8.25 (dd, 1H, *J* = 8.0 Hz, Ar-CH), 8.36 (d, 1H, *J* = 8.0 Hz, Ar-CH), 8.59 (d, 1H, *J* = 8.0 Hz, Ar-CH).

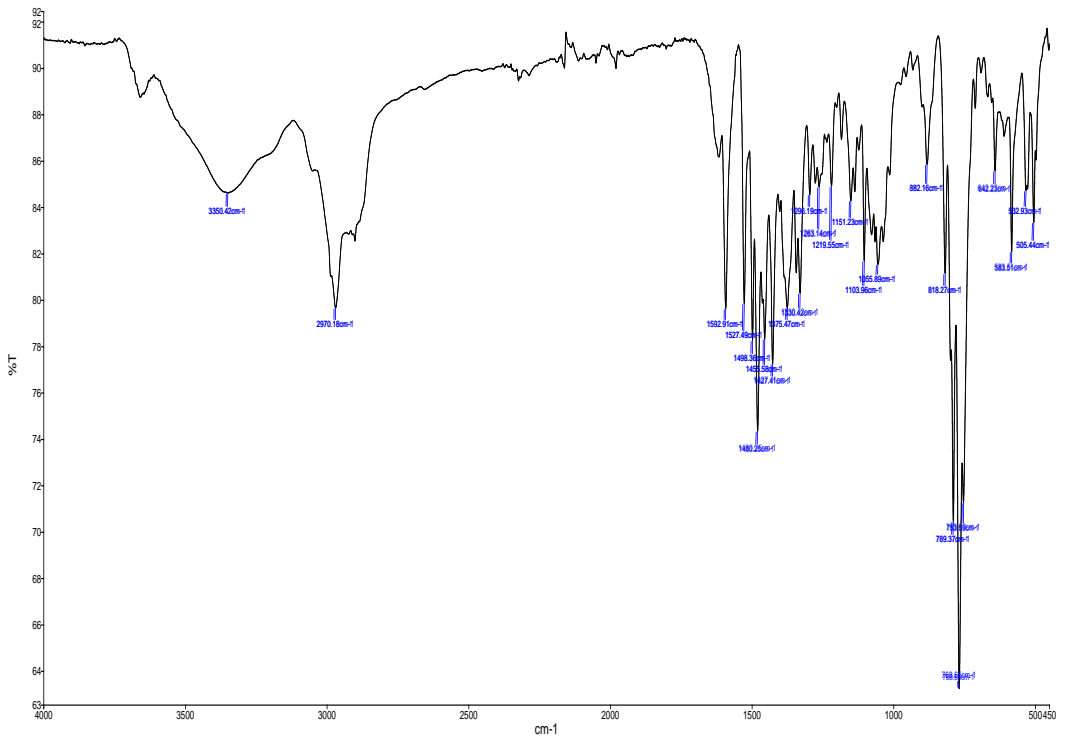
¹³C NMR (100.56 MHz, DMSO-d₆, δ ppm): 18.86, 18.90 (CH₃, *p*-simen), 21.51 (CH, *p*-simen), 22.44 (CH₃, *p*-simen), 30.77 (CH₃, *p*-simen), 47.49 (CH₂), 85.22, 85.40, 85.70 (*p*-simen), 113.26, 115.35, 119.21, 119.68, 121.42, 123.53, 125.67, 126.64, 127.13, 127.37, 127.56, 128.80, 128.98, 129.23(d), 130.05(d), 130.19, 131.04, 133.61, 133.84, 136.89, 141.01, 141.51, 147.34, 148.96, 149.93 (Ar-C).

FT-IR(cm⁻¹): 3361, 2966, 1722, 1617, 1594, 1510, 1473, 1456, 1428, 1291, 1146, 1057, 1012, 880, 748.

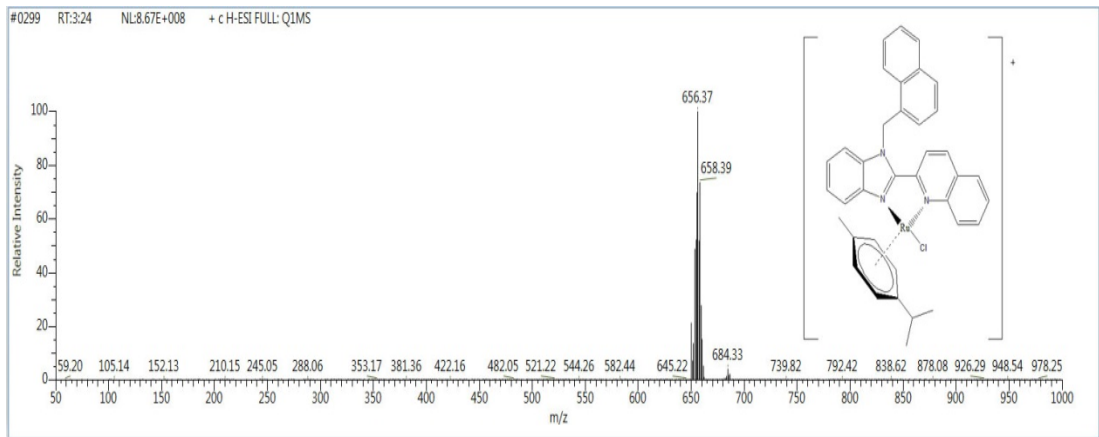
UV-Vis (nm): 305, 356 (π→π* ve n→π*); 373 [Ru(dπ)→π* (MLCT)]. ESI-MS (CH₃CN): (m/z) 656.218 [M-Cl], 658.215 [M⁺+1H] (Şekil 5.81).



Şekil 5.58: K_8 kompleksine ait 1H - ve ^{13}C -NMR spektrumları



Şekil 5.59: K₈ kompleksinin FT-IR spektrumu



Şekil 5.60: K₈ kompleksinin ESI-MS spektrumu

5.2.9 [RuCl(L₉)(η⁶-*p*-simen)]Cl (K₉) kompleksinin karakterizasyonu

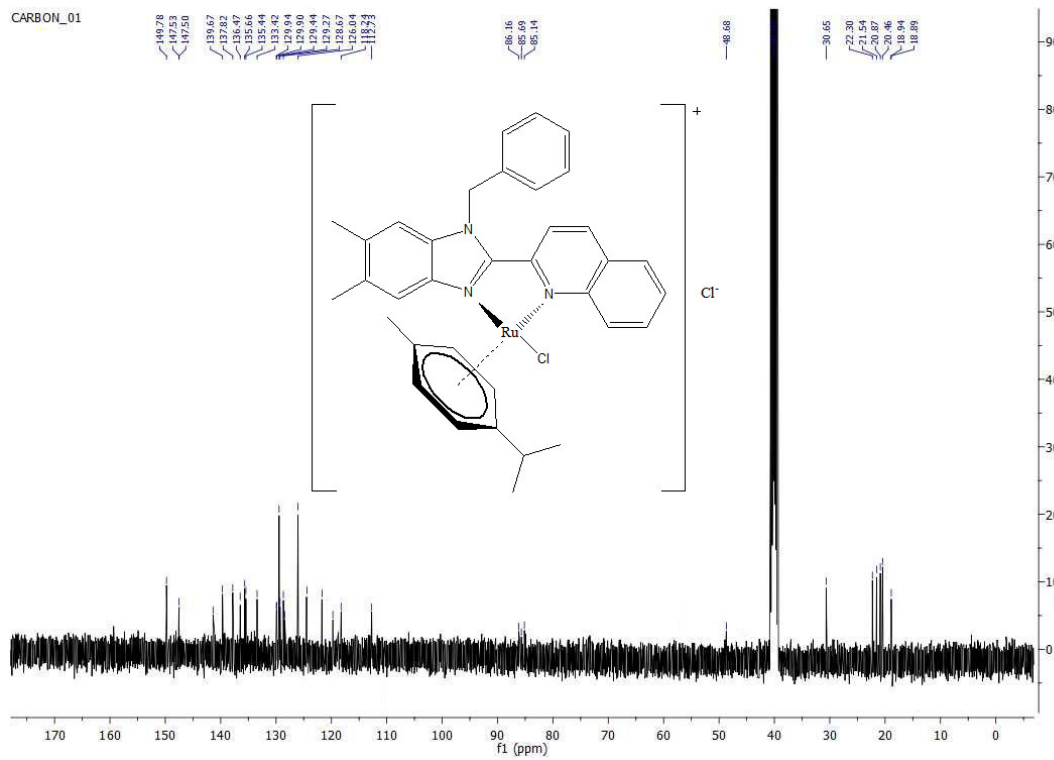
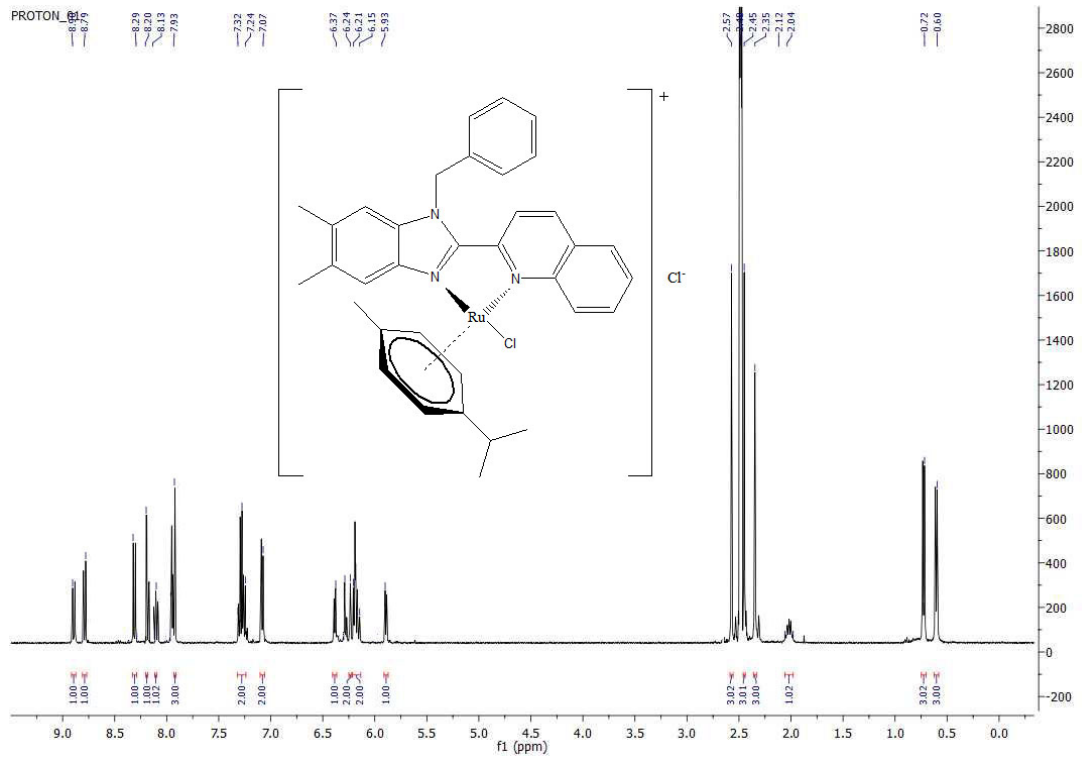
Sarı katı, verim: %73. e.n.: 283°C. Elementel Analizi C₃₅H₃₅Cl₂N₃Ru (669.65 g/mol) Teorik; C: 62.78, H: 5.27, N: 6.27. Deneysel: C: 62.96, H: 5.62, N: 6.68.

¹H NMR (400 MHz, DMSO-d₆, δ ppm): 0.57 (d, 3H, *J* = 8.0 Hz, (CH₃)₂CH-*p*-simen), 0.70 (d, 3H, *J* = 8.0 Hz, (CH₃)₂CH-*p*-simen), 2.01-2.10 (m, 1H, (CH₃)₂CH-*p*-simen), 2.34 (s, 3H, CH₃-*p*-simen), 2.45 (s, 3H, (CH₃)₂-Ar), 2.58 (s, 3H, (CH₃)₂-Ar), 5.93 (d, 1H, *J* = 8.0 Hz, Ar-CH, *p*-simen), 6.20-6.32 (m, 2H, Ar-CH, *p*-simen), 6.24 (s, 2H, CH₂-benzil), 6.37 (d, 1H, *J* = 8.0 Hz, Ar-CH, *p*-simen), 7.07 (d, 2H, *J* = 7.6 Hz, Ar-CH), 7.24-7.34 (m, 3H, Ar-CH), 7.93 (d, 3H, *J* = 8.8 Hz, Ar-CH), 8.13 (t, 1H, *J* = 8.0 Hz, Ar-CH), 8.20 (d, 1H, *J* = 8.0 Hz, Ar-CH), 8.29 (d, 1H, *J* = 8.0 Hz, Ar-CH), 8.79 (d, 1H, *J* = 8.0 Hz, Ar-CH), 8.90 (d, 1H, *J* = 8.0 Hz, Ar-CH).

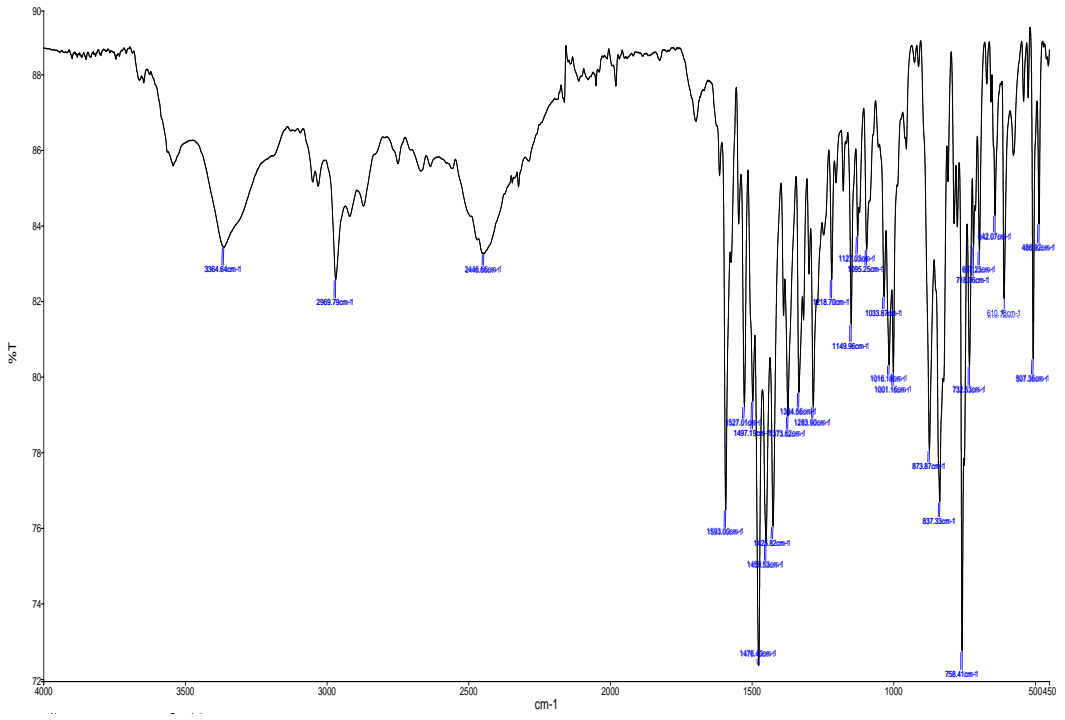
¹³C NMR (100.56 MHz, DMSO-d₆, δ ppm): 18.89, 18.94 (CH₃, *p*-simen), 20.46, 20.87 (CH₃)₂Ar, 21.54 (CH, *p*-simen), 22.30 (CH₃, *p*-simen), 30.65 (CH₃, *p*-simen), 48.68 (CH₂-benzil), 85.13, 85.69, 86.16 (*p*-simen), 112.73, 118.24, 119.74, 121.96, 122.26, 124.43, 126.04, 128.44, 128.67, 129.27, 129.44, 129.92(d), 133.42, 135.44, 135.66, 136.47, 137.82, 139.67, 141.37, 147.50, 147.53, 149.78 (Ar-C).

FT-IR(cm⁻¹): 3365, 2970, 2447, 1620, 1593, 1527, 1497, 1476, 1451, 1426, 1374, 1335, 1284, 1219, 1165, 1150, 1127, 1095, 1034, 1016, 1001, 946, 874, 837, 758, 733.

UV-Vis (nm): 310, 367 (π→π* ve n→π*); 386 [Ru(dπ)→π* (MLCT)] (Şekil 5.81).



Şekil 5.61: K₉ kompleksine ait ¹H- ve ¹³C-NMR spektrumları



Şekil 5.62: K₉ kompleksinin FT-IR spektrumu

5.2.10 [RuCl(L₁₀)(η^6 -*p*-simen)]Cl (K₁₀) kompleksinin karakterizasyonu

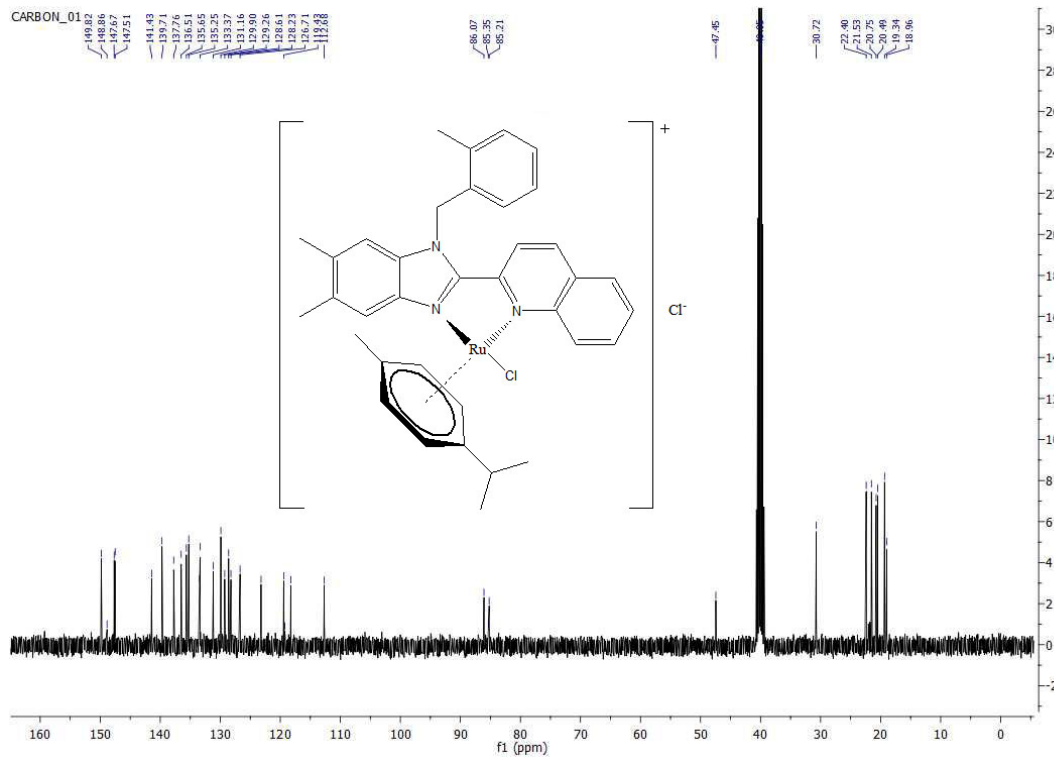
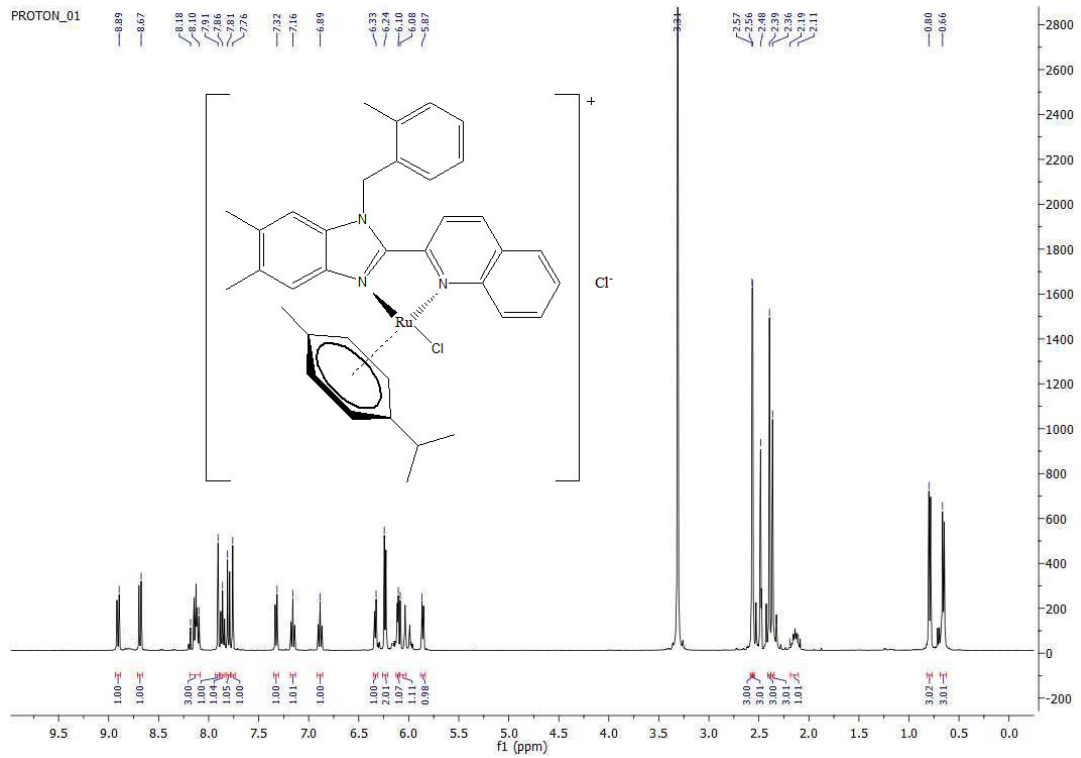
Sarı katı, verim: %69, e.n.: 298°C. Elementel Analizi C₃₆H₃₇Cl₂N₃Ru (683.68 g/mol) Teorik; C: 63.24, H: 5.45, N: 6.15. Deneysel; C: 63.79, H: 5.96, N: 6.63.

¹H NMR (400 MHz, DMSO-d₆, δ ppm): 0.66 (d, 3H, $J = 6.8$ Hz, (CH₃)₂CH-*p*-simen), 0.80 (d, 3H, $J = 8.0$ Hz, (CH₃)₂CH-*p*-simen), 2.11-2.19 (m, 1H, (CH₃)₂CH-*p*-simen), 2.36 (s, 3H, CH₃-*p*-simen), 2.39 (s, 3H, (CH₃)₂-Ar), 2.56 (s, 3H, (CH₃)₂-Ar), 2.57 (s, 3H, (CH₃)-benzil), 5.87 (d, 1H, $J = 8.0$ Hz, Ar-CH, *p*-simen), 6.08 (d, 1H, $J = 16.0$ Hz, Ar-CH, *p*-simen), 6.10 (d, 1H, $J = 8.0$ Hz, Ar-CH, *p*-simen), 6.24 (d, 2H, $J = 4.0$ Hz, CH₂-benzil), 6.33 (d, 1H, $J = 4.0$ Hz, Ar-CH, *p*-simen), 6.89 (t, 1H, $J = 8.0$ Hz, Ar-CH), 7.16 (t, 1H, $J = 8.0$ Hz, Ar-CH), 7.32 (d, 1H, $J = 4.0$ Hz, Ar-CH), 7.76 (s, 1H, Ar-CH), 7.81 (d, 1H, $J = 8.0$ Hz, Ar-CH), 7.86 (t, 1H, $J = 8.0$ Hz, Ar-CH), 7.91 (s, 1H, Ar-CH), 8.09-8.18 (m, 3H, Ar-CH), 8.67 (d, 1H, $J = 8.8$ Hz, Ar-CH), 8.89 (d, 1H, $J = 8.8$ Hz, Ar-CH).

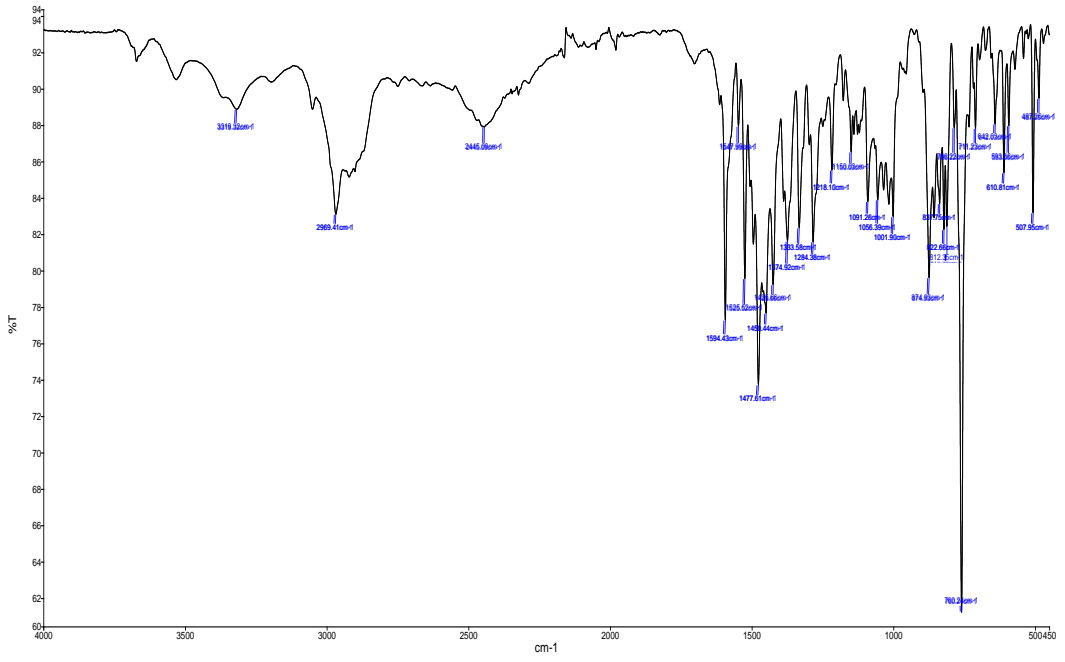
¹³C NMR (100.56 MHz, DMSO-d₆, δ ppm): 18.96 (CH₃, *p*-simen), 19.34 (CH₃-benzil), 20.49, 20.75 (CH₃)₂Ar, 21.53 (CH, *p*-simen), 22.40 (CH₃, *p*-simen), 30.72 (CH₃, *p*-simen), 47.45 (CH₂-benzil), 85.21, 85.35, 86.07 (*p*-simen), 112.68, 118.25, 119.26, 119.43, 123.20, 126.71, 128.23, 128.61, 129.26, 129.90, 131.16, 133.37, 133.46, 135.23, 135.65, 136.51, 137.76, 139.71, 141.43, 147.51, 147.67, 148.86, 149.82 (Ar-C).

FT-IR (cm⁻¹): 3319, 2969, 2445, 1622, 1594, 1548, 1526, 1482, 1478, 1450, 1426, 1375, 1354, 1284, 1218, 1150, 1091, 1056, 1002, 875, 838, 823, 760, 711.

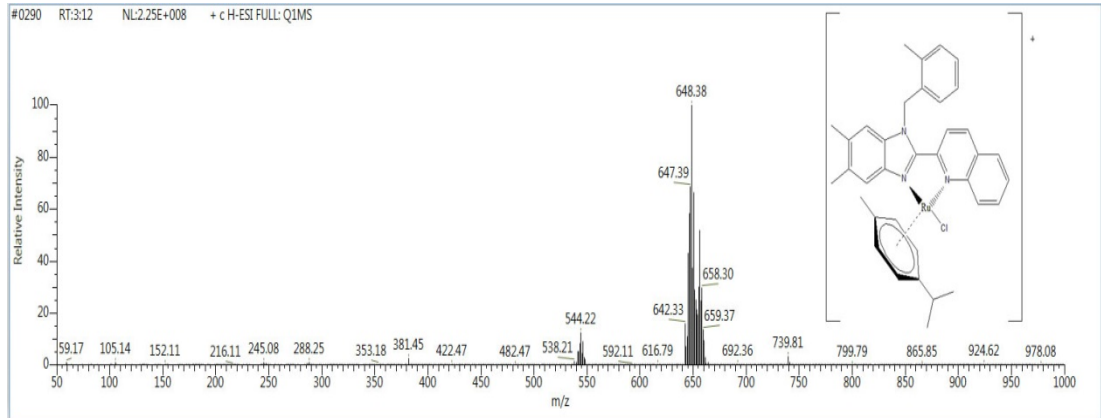
UV-Vis (nm): 310, 369 ($\pi \rightarrow \pi^*$ ve $n \rightarrow \pi^*$); 386 [Ru(d π) $\rightarrow \pi^*$ (MLCT)] (Şekil 5.81). ESI-MS (CH₃CN): (m/z) 648.38 [M-Cl], 650.221 [M⁺+1H], 683.92 [M].



Şekil 5.63: K_{10} bileşiğine ait ^1H - ve ^{13}C -NMR spektrumları



Şekil 5.64: K₁₀ bileşiğinin FT-IR spektrumu



Şekil 5.65: K₁₀ kompleksinin ESI-MS spektrumu

5.2.11 [RuCl(L₁₁)(η^6 -*p*-simen)]Cl (K₁₁) kompleksinin karakterizasyonu

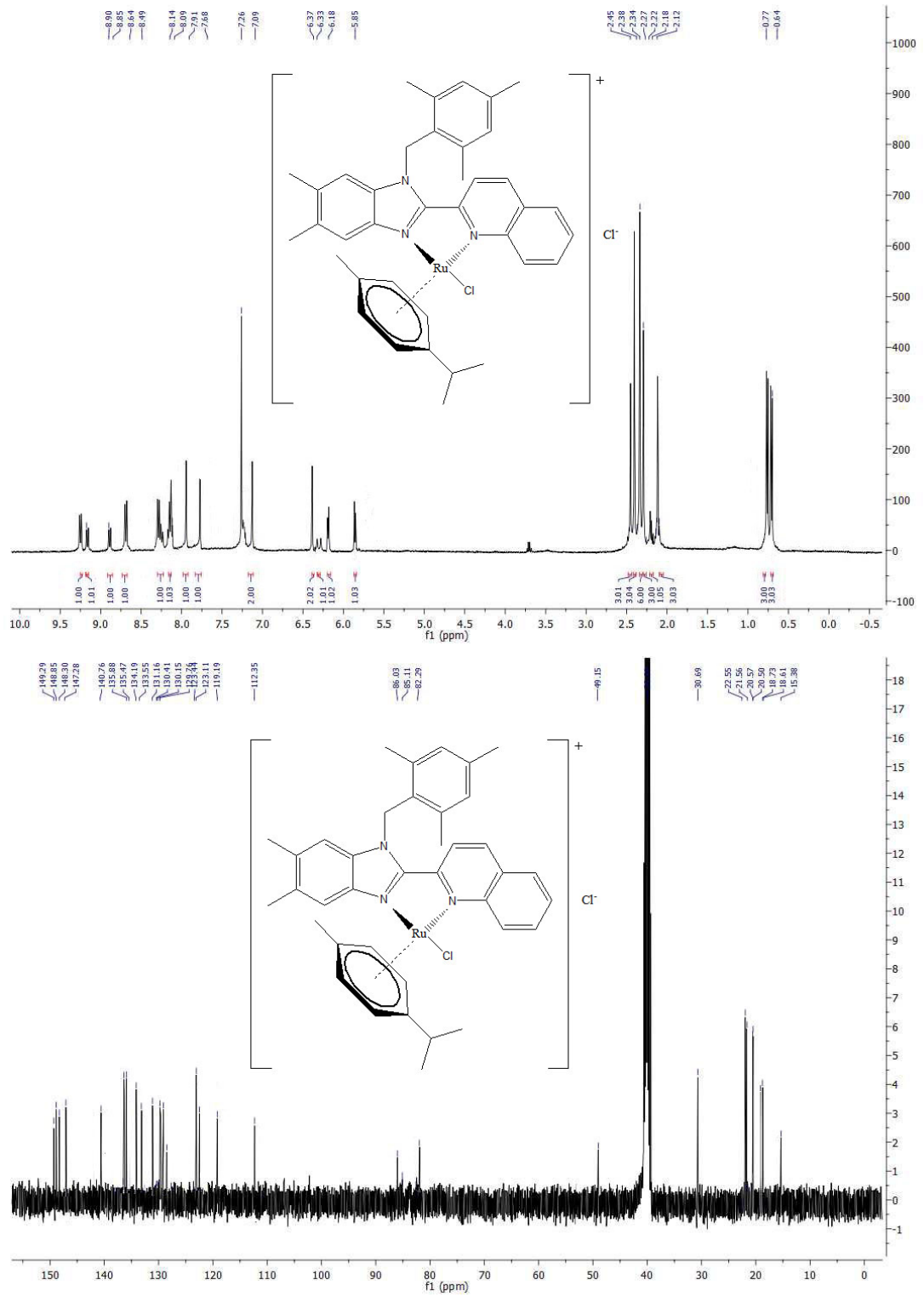
Sarı katı, verim: %62, e.n.: 287°C. Elementel Analizi C₃₈H₄₁Cl₂N₃Ru (711.73 g/mol) Teorik; C: 64.13, H: 5.81, N: 5.90. Deneysel; C: 64.57, H: 6.07, N: 6.27.

¹H NMR (400 MHz, DMSO-d₆, δ ppm): 0.64 (d, 3H, $J = 6.8$ Hz, (CH₃)₂CH-*p*-simen), 0.78 (d, 3H, $J = 6.8$ Hz, (CH₃)₂CH-*p*-simen), 2.12 (s, 6H, (CH₃)₂-Ph-2,6); 2.18 (s, 3H, (CH₃)-Ph-4); 2.14-2.21 (m, 1H, (CH₃)₂CH-*p*-simen), 2.34 (s, 3H, (CH₃)₂-Ar), 2.38 (s, 3H, CH₃-*p*-simen), 2.45 (s, 3H, (CH₃)₂-Ar), 5.86 (d, 1H, $J = 8.0$ Hz, Ar-CH, *p*-simen), 6.18 (d, 1H, $J = 8.0$ Hz, Ar-CH, *p*-simen), 6.32 (d, 1H, $J = 8.0$ Hz, Ar-CH, *p*-simen), 6.37 (s, 2H, CH₂-benzil), 7.09 (s, 2H, Ar-CH), 7.68 (s, 1H, Ar-CH), 7.91 (s, 1H, Ar-CH), 8.08 (t, 1H, $J = 8.0$ Hz, Ar-CH), 8.14 (td, 1H, $J = 8.4$ Hz, $J = 1.2$ Hz, Ar-CH), 8.48 (d, 1H, $J = 8.0$ Hz, Ar-CH), 8.64 (d, 1H, $J = 8.0$ Hz, Ar-CH), 8.84 (d, 1H, $J = 8.0$ Hz, Ar-CH), 8.90 (d, 1H, $J = 8.0$ Hz, Ar-CH).

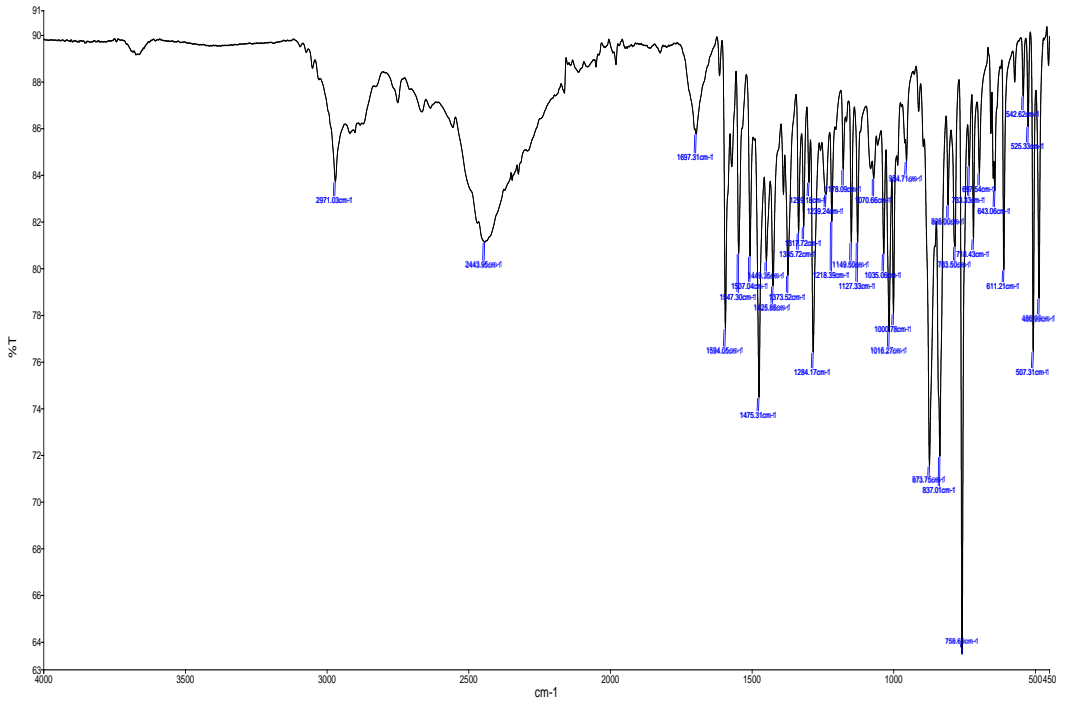
¹³C NMR (100.56 MHz, DMSO-d₆, δ ppm): 15.83, 18.67 ((CH₃)₃-Ph-2,4,6), 18.94 (CH₃, *p*-simen), 20.42, 20.71 (CH₃)₂Ar, 21.58 (CH, *p*-simen), 22.49 (CH₃, *p*-simen), 30.78 (CH₃, *p*-simen), 49.12 (CH₂-benzil), 82.21, 85.35, 86.07 (*p*-simen), 112.84, 119.22, 122.18, 123.48, 127.74, 128.34, 128.55, 129.89, 130.05, 130.27, 131.16, 132.70, 133.96, 134.02, 135.54, 135.86, 137.88, 140.69, 147.14, 148.36, 149.71, 149.92 (Ar-C).

FT-IR (cm⁻¹): 3329, 2969, 1620, 1594, 1529, 1483, 1472, 1387, 1374, 1285, 1220, 1099, 877, 844, 846, 799, 768, 759.

UV-Vis (nm): 311, 369 ($\pi \rightarrow \pi^*$ ve $n \rightarrow \pi^*$); 388 [Ru(d π) $\rightarrow \pi^*$ (MLCT)] (Şekil 5.81).



Şekil 5.66: K₁₁ kompleksine ait ¹H- ve ¹³C-NMR spektrumları



Şekil 5.67: K₁₁ bileşiğinin FT-IR spektrumu

5.2.12 [RuCl(L₁₂)(η⁶-*p*-simen)]Cl (K₁₂) kompleksinin karakterizasyonu

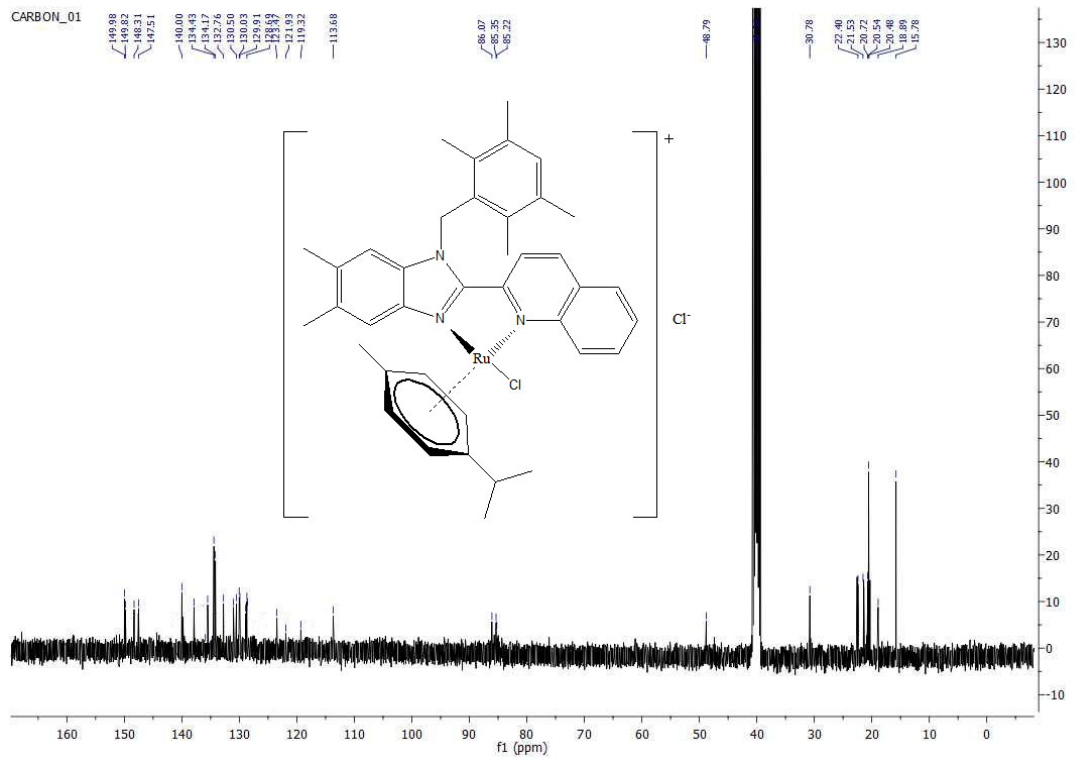
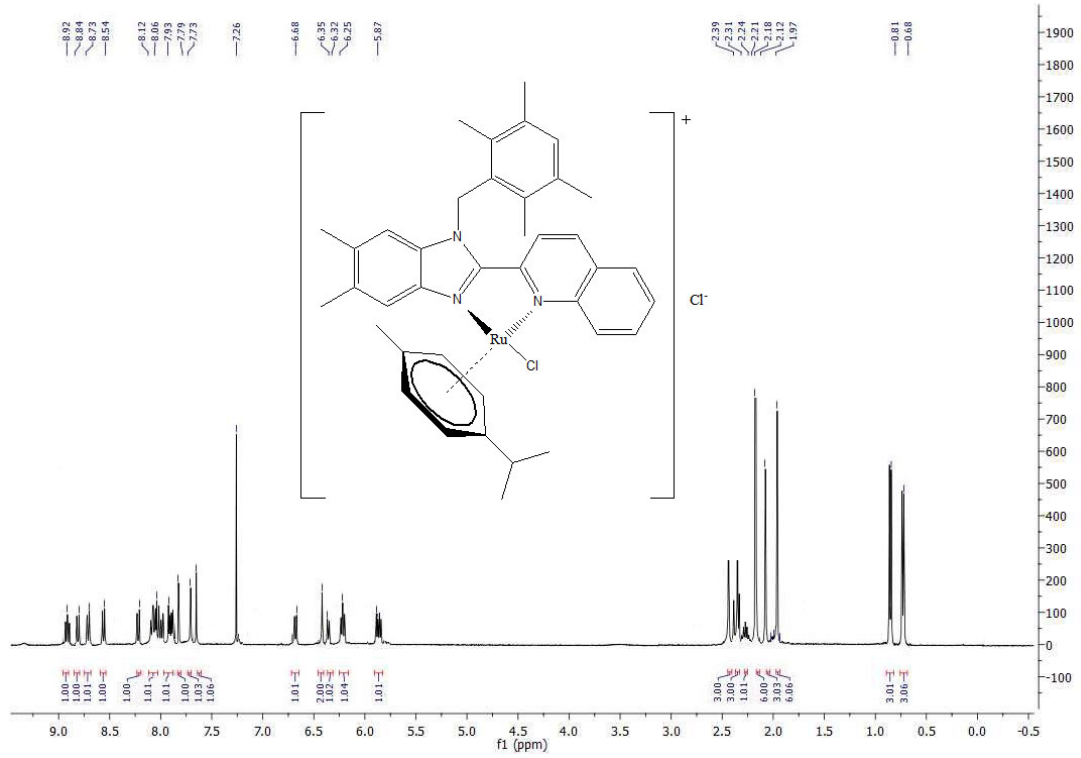
Sarı katı, verim: %73, e.n.: 281-292°C. Elementel Analizi C₃₉H₄₃Cl₂N₃Ru (725.76 g/mol) Teorik; C: 64.54, H: 5.97, N: 5.79. Deneysel; C: 64.66, H: 6.37, N: 5.97.

¹H NMR (400 MHz, DMSO-d₆, δ ppm): 0.68 (d, 3H, *J* = 6.8 Hz, (CH₃)₂CH-*p*-simen), 0.81 (d, 3H, *J* = 6.8 Hz, (CH₃)₂CH-*p*-simen), 1.97 (s, 6H, Ph-(CH₃)₄-2,3,5,6), 2.12 (s, 3H, (CH₃)-Ar), 2.18 (s, 6H, Ph-(CH₃)₄-2,3,5,6), 2.31 (s, 3H, (CH₃)-Ar), 2.21-2.25 (m, 1H, (CH₃)₂CH-*p*-simen), 2.38 (s, 3H, CH₃-*p*-simen), 5.87 (t, 1H, *J* = 4.0 Hz, Ar-CH, *p*-simen), 6.25 (t, 1H, *J* = 8.0 Hz, Ar-CH, *p*-simen), 6.32 (d, 1H, *J* = 8.0 Hz, Ar-CH, *p*-simen), 6.35 (s, 2H, CH₂-benzil), 6.68 (d, 1H, *J* = 8.0 Hz, Ar-CH, *p*-simen), 7.74 (s, 1H, Ar-CH), 7.79 (s, 1H, Ar-CH), 7.93 (s, 1H, Ar-CH), 8.06 (td, 1H, *J* = 8.0 Hz, *J* = 1.2 Hz, Ar-CH), 8.12 (dtd, 1H, *J* = 8.0 Hz, *J* = 1.4 Hz, Ar-CH), 8.54 (d, 1H, *J* = 8.0 Hz, Ar-CH), 8.73 (d, 1H, *J* = 8.0 Hz, Ar-CH), 8.84 (d, 1H, *J* = 8.0 Hz, Ar-CH), 8.92 (t, 1H, *J* = 8.0 Hz, Ar-CH).

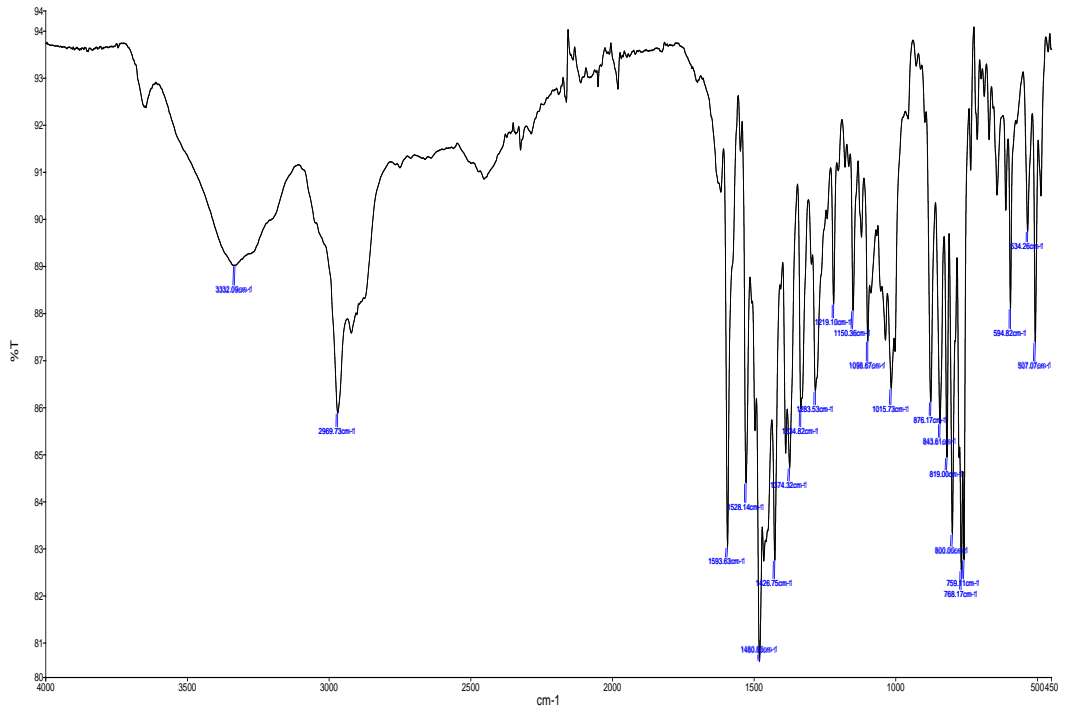
¹³C NMR (100.56 MHz, DMSO-d₆, δ ppm): 15.78 Ph-(CH₃)₄-2,3,5,6), 18.75 (CH₃, *p*-simen), 20.48 (CH₃)₂Ar, 20.54 Ph-(CH₃)₄-2,3,5,6), 20.72 (CH₃)₂Ar, 21.53 (CH, *p*-simen), 22.40, 30.78 (CH₃, *p*-simen), 48.79 (CH₂-benzil), 85.22, 85.35, 86.07 (*p*-simen), 113.68, 119.32, 121.93, 123.47, 128.59, 128.69, 128.93, 129.91, 130.03, 130.43, 131.04, 132.76, 134.17, 134.43, 135.51, 135.98, 137.89, 140.0, 147.51, 148.31, 149.82, 149.98 (Ar-C).

FT-IR (cm⁻¹): 3332, 2970, 1621, 1594, 1528, 1481, 1472, 1385, 1374, 1284, 1219, 1150, 1099, 1016, 876, 844, 819, 800, 768, 759.

UV-Vis (nm): 311, 370 (π→π* ve n→π*); 389 [Ru(dπ)→π* (MLCT)] (Şekil 5.81).



Şekil 5.68: K_{12} kompleksine ait ^1H - ve ^{13}C -NMR spektrumları



Şekil 5.69: K₁₂ bileşiğinin FT-IR spektrumu

5.2.13 [RuCl(L₁₃)(η^6 -*p*-simen)]Cl (K₁₃) kompleksinin karakterizasyonu

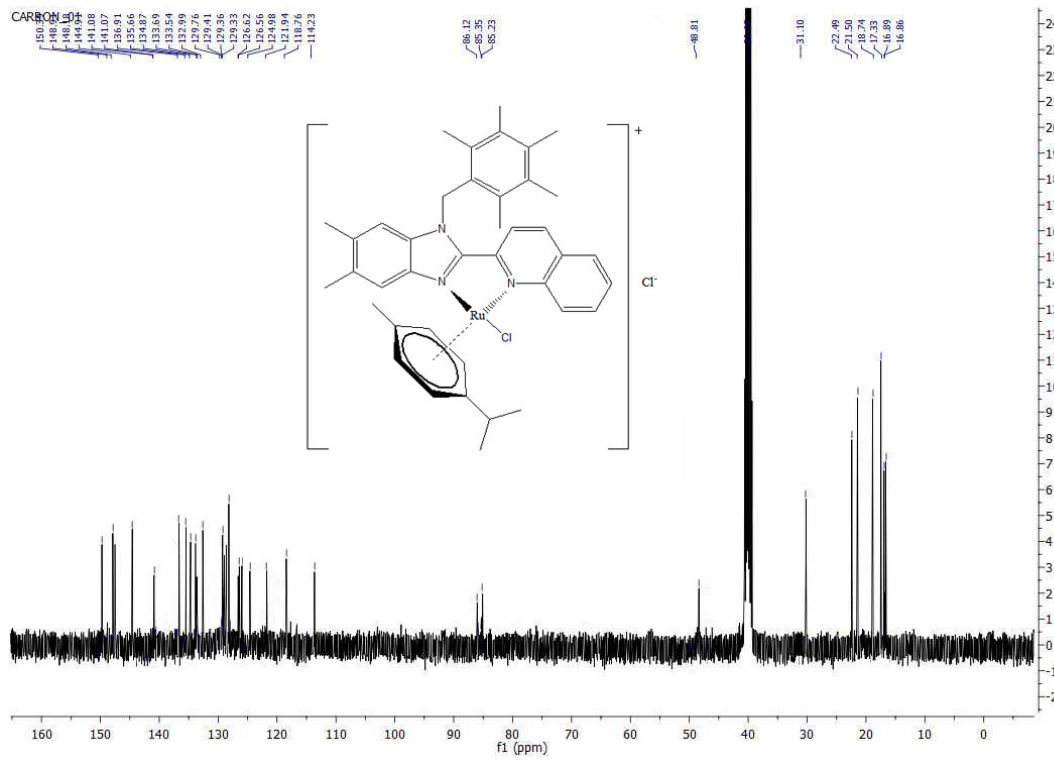
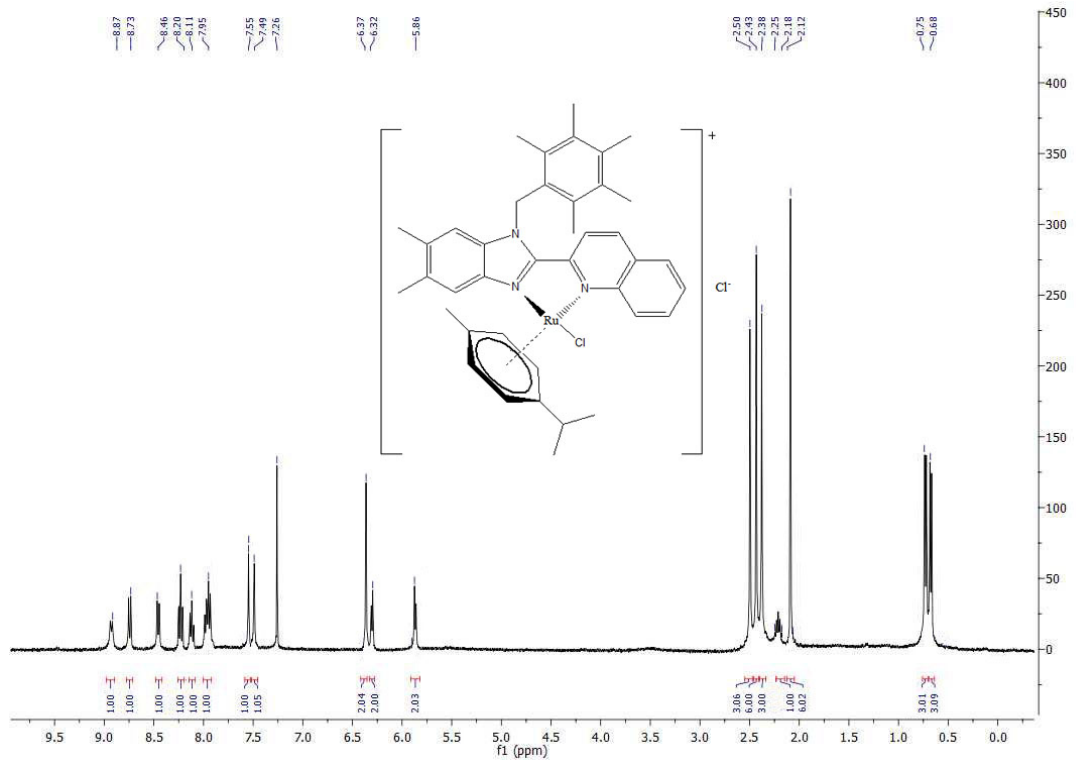
Sarı katı, verim: %73, e.n.: 274°C. Elementel Analizi C₄₀H₄₅Cl₂N₃Ru (739.78 g/mol) Teorik; C: 64.94, H: 6.13, N: 5.68. Deneysel; C: 65.39, H: 6.63, N: 6.04.

¹H NMR (400 MHz, DMSO-d₆, δ ppm): 0.68 (dd, 3H, $J = 17.0$ Hz, $J = 6.8$ Hz, (CH₃)₂CH- *p*-simen), 0.79 (dd, 3H, $J = 18.2$ Hz, $J = 6.4$ Hz, (CH₃)₂CH- *p*-simen), 2.12 (s, 6H, (CH₃)₅-Ph-2,3,4,5,6), 2.18-2.23 (m, 1H, (CH₃)₂CH-*p*-simen), 2.20 (s, 3H, (CH₃)₅-Ph-2,3,4,5,6), 2.26 (s, 6H, (CH₃)₅-Ph-2,3,4,5,6), 2.32 (s, 3H, CH₃- *p*-simen), 5.86 (d, 2H, $J = 12.0$ Hz, Ar-CH, *p*-simen), 6.32 (d, 2H, $J = 16.0$ Hz, Ar-CH, *p*-simen), 6.36 (s, 2H, CH₂- benzil), 7.41 (s, 1H, Ar-CH), 7.52 (s, 1H, Ar-CH), 7.98 (td, 1H, $J = 8.0$ Hz, $J = 1.2$ Hz, Ar-CH), 8.09 (td, 1H, $J = 8.0$ Hz, $J = 1.2$ Hz, Ar-CH), 8.16 (t, 1H, $J = 8.0$ Hz, Ar-CH), 8.53 (d, 1H, $J = 8.4$ Hz, Ar-CH). 8.88 (d, 1H, $J = 8.0$ Hz, Ar-CH), 8.91 (d, 1H, $J = 8.0$ Hz, Ar-CH).

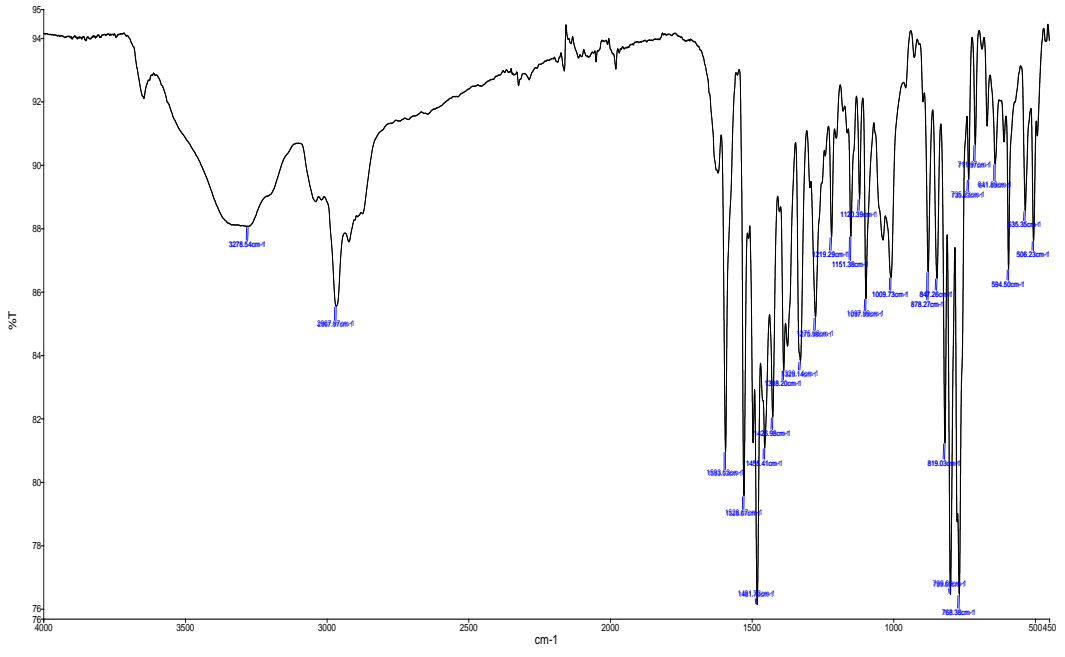
¹³C NMR (100.56 MHz, DMSO-d₆, δ ppm): 16.86, 16.89, 17.33 (CH₃)₅-Ph-2,3,4,5,6), 18.74 (CH₃, *p*-simen), 21.50 (CH, *p*-simen), 22.49 (CH₃, *p*-simen), 31.10 (CH₃, *p*-simen), 48.81 (CH₂-benzil), 85.23, 85.35, 86.12 (*p*-simen), 114.23, 118.76, 121.94, 124.98, 126.56, 126.62, 129.33, 129.36, 129.41, 129.76, 132.99, 133.54, 133.69, 134.87, 135.66, 136.91, 141.07, 141.08, 144.91, 148.18, 148.91, 150.39 (Ar-C).

FT-IR (cm⁻¹): 3330, 2969, 1620, 595, 1530, 1482, 1471, 1385, 1375, 1284, 1220, 1098, 875, 844, 820, 799, 759.

UV-Vis (nm): 311, 368 ($\pi \rightarrow \pi^*$ ve $n \rightarrow \pi^*$); 388 [Ru(d π) $\rightarrow \pi^*$ (MLCT)] (Şekil 5.81).



Şekil 5.70: K_{13} kompleksine ait ^1H - ve ^{13}C -NMR spektrumları



Şekil 5.71: K₁₃ kompleksinin FT-IR spektrumu

5.2.14 [RuCl(L₁₄)(η^6 -*p*-simen)]Cl (K₁₄) kompleksinin karakterizasyonu

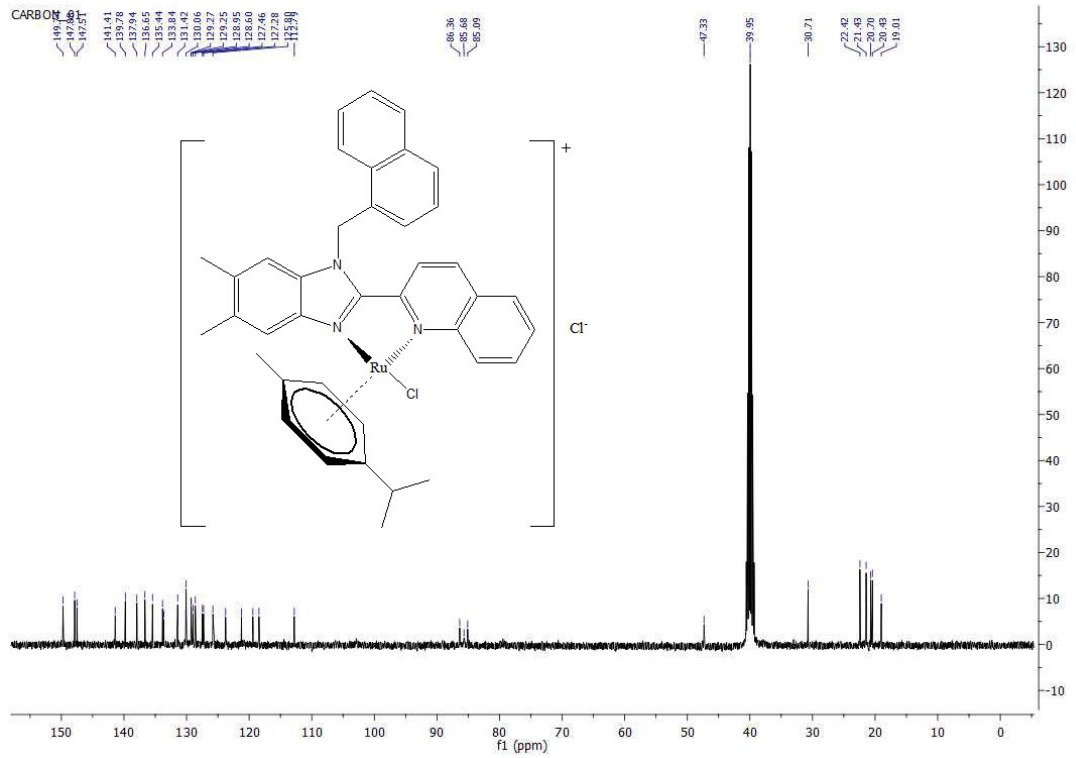
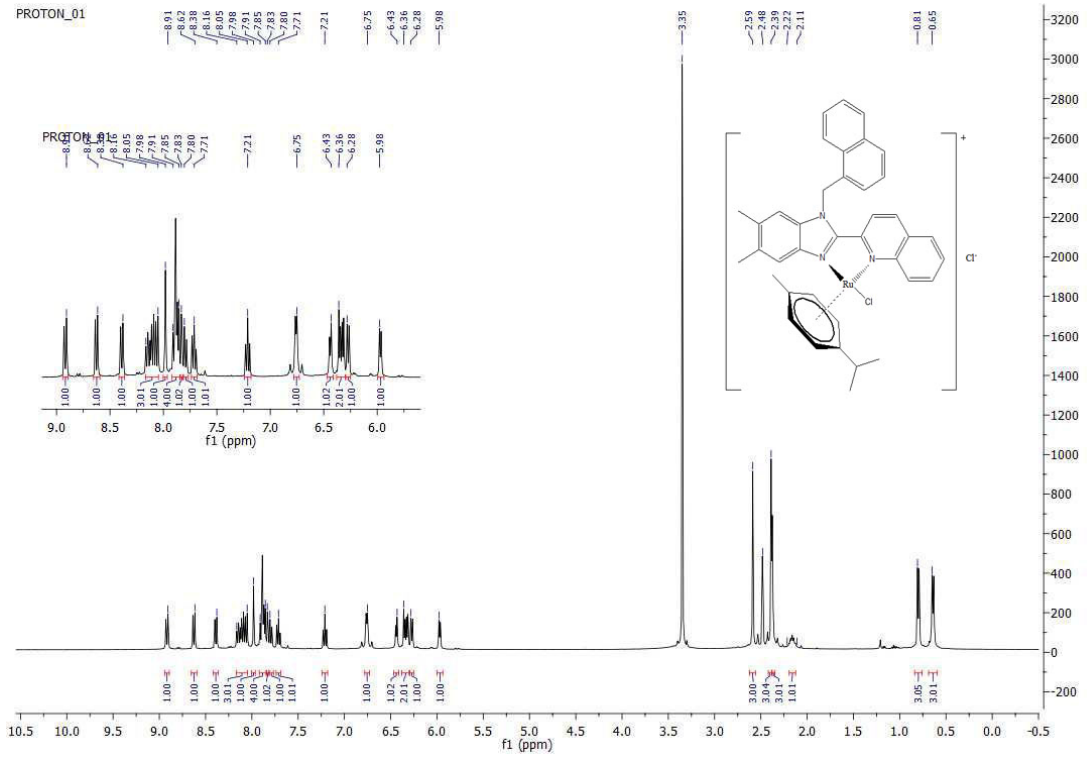
Sarı katı, verim: %75, e.n.: 268°C. Elementel Analizi C₃₉H₃₇Cl₂N₃Ru (719.71 g/mol) Teorik; C:65.08, H: 5.18, N: 5.84. Deneysel; C: 65.43, H: 5.40, N: 6.21.

¹H NMR (400 MHz, DMSO-d₆, δ ppm): 0.65 (d, 3H, $J = 6.8$ Hz, (CH₃)₂CH-*p*-simen), 0.81 (d, 3H, $J = 6.8$ Hz, (CH₃)₂CH-*p*-simen), 2.11-2.22 (m, 1H, (CH₃)₂CH-*p*-simen), 2.38 (s, 3H, CH₃-*p*-simen), 2.39 (s, 3H, (CH₃)-Ar), 2.59 (s, 3H, (CH₃)-Ar), 5.97 (d, 1H, $J = 8.0$ Hz, Ar-CH, *p*-simen), 6.28 (d, 1H, $J = 8.0$ Hz, Ar-CH, *p*-simen), 6.36 (q, 2H, $J = 8.0$ Hz, CH₂-benzil), 6.43 (d, 1H, $J = 4.0$ Hz, Ar-CH, *p*-simen), 6.75 (d, 1H, $J = 4.0$ Hz, Ar-CH, *p*-simen), 7.21 (t, 1H, $J = 8.0$ Hz, Ar-CH), 7.71 (t, 1H, $J = 8.0$ Hz, Ar-CH), 7.80 (t, 1H, $J = 8.0$ Hz, Ar-CH), 7.83 (s, 1H, Ar-CH), 7.85-7.91 (m, 4H, Ar-CH), 7.98 (s, 1H, Ar-CH), 8.05-8.16 (m, 3H, Ar-CH), 8.38 (d, 1H, $J = 8.0$ Hz, Ar-CH), 8.62 (d, 1H, $J = 12.0$ Hz, Ar-CH), 8.91 (d, 1H, $J = 8.0$ Hz, Ar-CH).

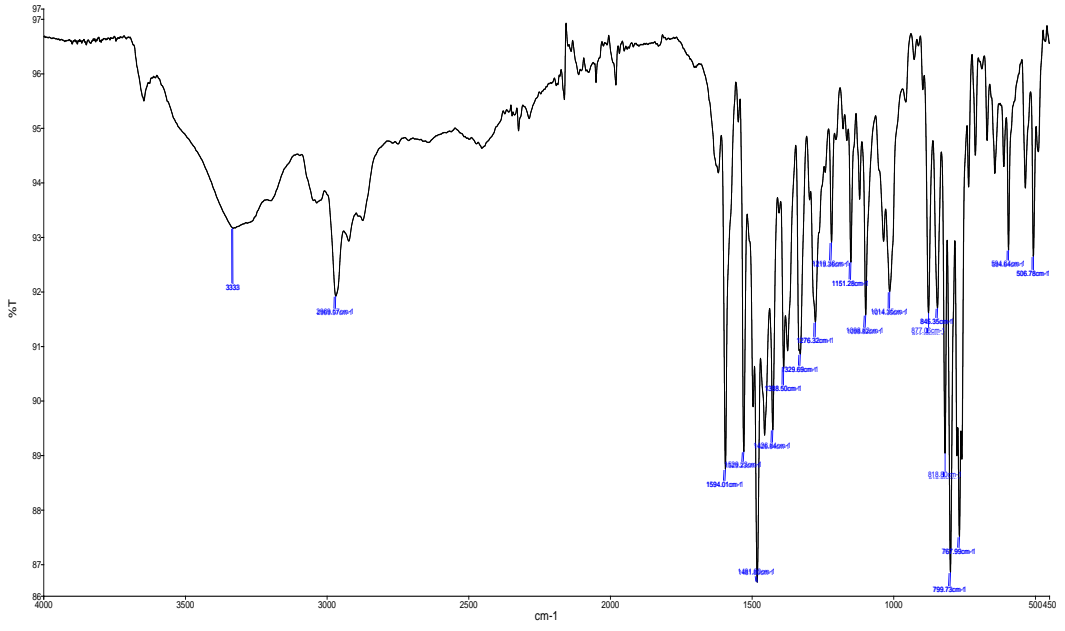
¹³C NMR (100.56 MHz, DMSO-d₆, δ ppm): 19.01 (CH₃, *p*-simen), 20.43, 20.70 (CH₃)₂Ar, 21.43 (CH, *p*-simen), 22.42, 30.71 (CH₃, *p*-simen), 47.33 (CH₂-benzil), 85.09, 85.68, 86.36 (*p*-simen), 112.79, 118.43, 119.40, 121.22, 123.76, 125.80, 127.28, 127.46, 128.60, 128.95, 129.25(d), 130.06, 130.12, 131.42, 133.65, 133.84, 135.44, 136.65, 137.94, 139.78, 141.41, 147.51, 147.88, 148.83, 149.74 (Ar-C).

FT-IR (cm⁻¹): 3333, 2970, 1622, 1594, 1529, 1482, 1456, 1427, 1389, 1377, 1276, 1219, 1151, 1099, 1014, 878, 845, 819, 800, 768, 762.

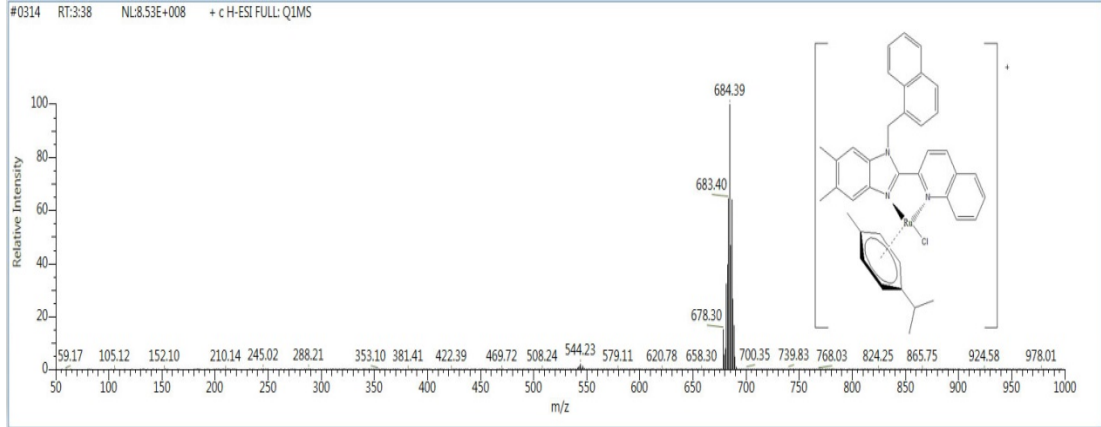
UV-Vis (nm): 311, 367 ($\pi \rightarrow \pi^*$ ve $n \rightarrow \pi^*$); 387 [Ru(d π) $\rightarrow \pi^*$ (MLCT)] (Şekil 5.81). ESI-MS (CH₃CN): (m/z) 684.39 [M-Cl], 686.25 [M⁺+1H]



Şekil 5.72: K₁₄ kompleksine ait ¹H- ve ¹³C-NMR spektrumları



Şekil 5.73: K_{14} kompleksinin FT-IR spektrumu

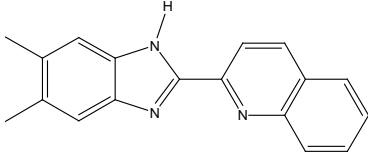
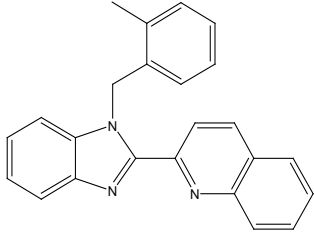
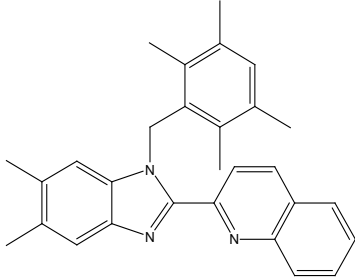
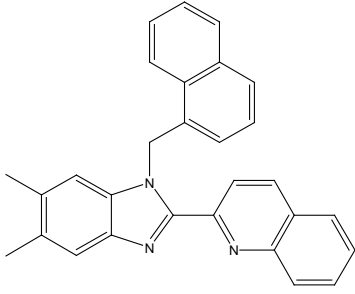


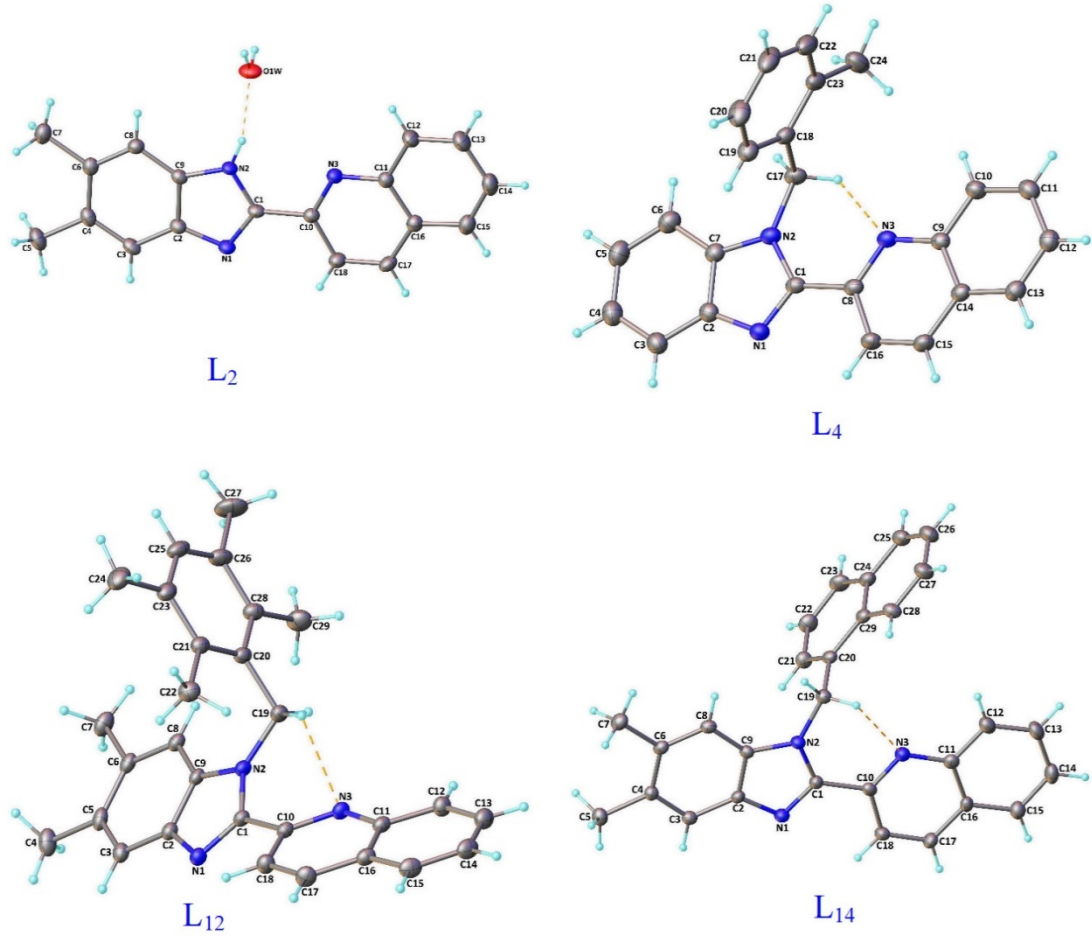
Şekil 5.74: K_{14} kompleksinin ESI-MS spektrumu

5.3 X-Işını Kırınımı Sonuçları

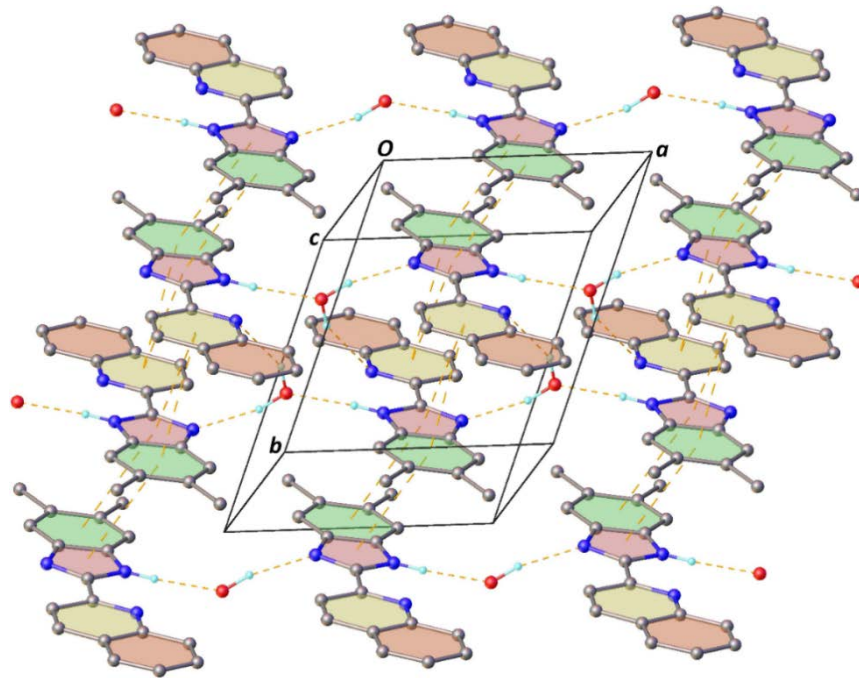
Sentezlenen bileşiklerden L_2 (2-(5,6-dimetil-1H-benzimidazol-2-il)kinolin), L_4 (2-[1-(2-metilbenzil)-1H-benzimidazol-2-il]kinolin), L_{12} (2-[5,6-dimetil-1-(2,3,5,6-tetrametilbenzil)-1H-benzimidazol-2-il]kinolin) ve L_{14} (2-[5,6-dimetil-1-(2-naftilmetil)-1H-benzimidazol-2-il]kinolin) bileşiklerinin tek kristal X-ışını kırınımı yöntemiyle kristal yapıları belirlenmiş ve elde edilen parametreler aşağıda verilmiştir.

Tablo 5.1: L_2 , L_4 , L_{12} ve L_{14} bileşiklerinin kimyasal diyagramları

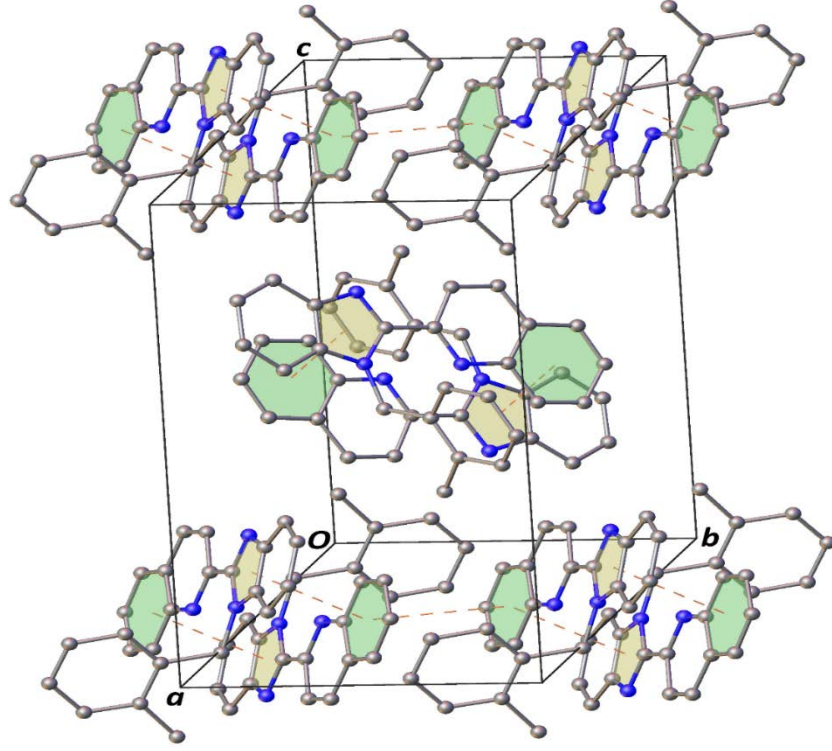
L_2	L_4
	
L_{12}	L_{14}
	



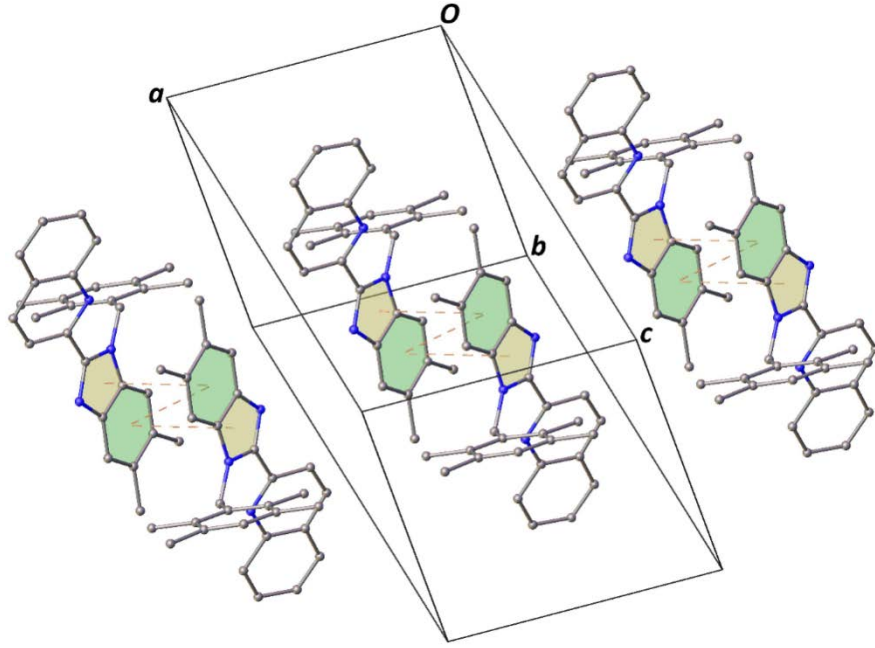
Şekil 5.75: L_2 , L_4 , L_{12} ve L_{14} bileşiklerinin tek kristal orteb diyagramları



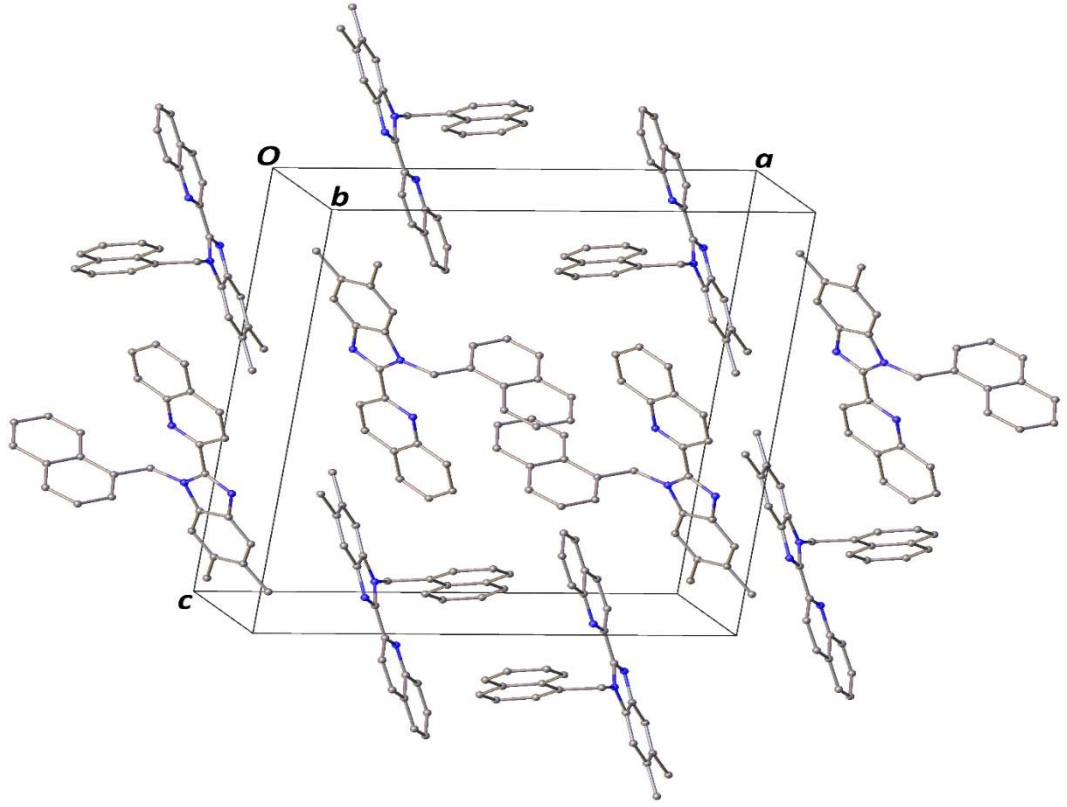
Şekil 5.76: L_2 molekül yapısında moleküller arası etkileşimler



Şekil 5.77: L₄ molekül yapısında moleküller arası etkileşimler



Şekil 5.78: L₁₂ molekül yapısında moleküller arası etkileşimler



Şekil 5.79: L₁₄ molekül yapısında moleküller arası etkileşimler

Tablo 5.2: L₂, L₄, L₁₂ ve L₁₄ bileşiklerinin bağ uzunlukları ve bağ açıları

Parametreler	L₂	L₄	L₁₂	L₁₄
Bağ uzunlukları (Å)				
<i>N1–C1</i>	1.323(2)	1.316(2)	1.311(3)	1.320(5)
<i>N1–C2</i>	1.386(3)	1.381(2)	1.385(3)	1.387(5)
<i>N2–C1</i>	1.356(2)	1.3796(19)	1.379(3)	1.376(5)
<i>N2–C7</i>	-	1.377(2)	-	-
<i>N2–C9</i>	1.375(3)	-	1.381(3)	1.395(5)
<i>N2–C17</i>	-	1.4584(19)	-	-
<i>N2–C19</i>	-	-	1.461(3)	1.468(5)
Bağ açıları (°)				
<i>N1–C1–N2</i>	112.48(19)	112.16(16)	113.84(18)	114.0(4)
<i>C1–N1–C2</i>	105.04(16)	105.60(14)	104.24(18)	104.0(4)
<i>C1–N2–C7</i>	-	106.35(13)	-	-
<i>C1–N2–C9</i>	107.46(16)	-	105.28(18)	105.2(4)
<i>C1–N2–C17</i>	-	129.22(16)	-	-
<i>C1–N2–C19</i>	-	-	128.31(18)	129.6(4)
<i>C7–N2–C17</i>	-	124.41(14)	-	-
<i>C9–N2–C19</i>	-	-	125.87(17)	124.9(4)
<i>N1–C1–C8</i>	-	122.17(14)	-	-
<i>N1–C1–C10</i>	124.71(17)	-	121.95(19)	121.2(4)
<i>N2–C1–C8</i>	-	125.63(14)	-	-
<i>N2–C1–C10</i>	122.81(17)	-	124.2(2)	124.8(4)
<i>N2–C17–C18</i>	-	113.78(13)	-	-
<i>N2–C19–C20</i>	-	-	114.04(18)	113.8(4)

Tablo 5.3: L₂, L₄, L₁₂ ve L₁₄ bileşiklerinin hidrojen bağı geometrileri

D–H···A	D–H (Å)	H···A (Å)	D···A (Å)	D–H···A
L₂				
<i>O1W–H1A···N1ⁱ</i>	0.88(3)	1.96(3)	2.816(2)	164(3)
<i>N2–H2···O1W</i>	0.86	1.95	2.786(2)	163
<i>O1W–H1B···N3ⁱⁱ</i>	0.85(4)	2.28(4)	3.044(3)	150(3)
L₄				
<i>C17–H17B···N3</i>	0.97	2.36	2.882(2)	113
L₁₂				
<i>C19–H19B···N3</i>	0.97	2.40	3.013(3)	121
L₁₄				
<i>C19–H19A···N3</i>	0.97	2.38	2.882(6)	112

Simetri kodları: ⁱ x+1, y, z; ⁱⁱ -x+2, -y+1, -z+1; ⁱⁱⁱ x+1, y, z.

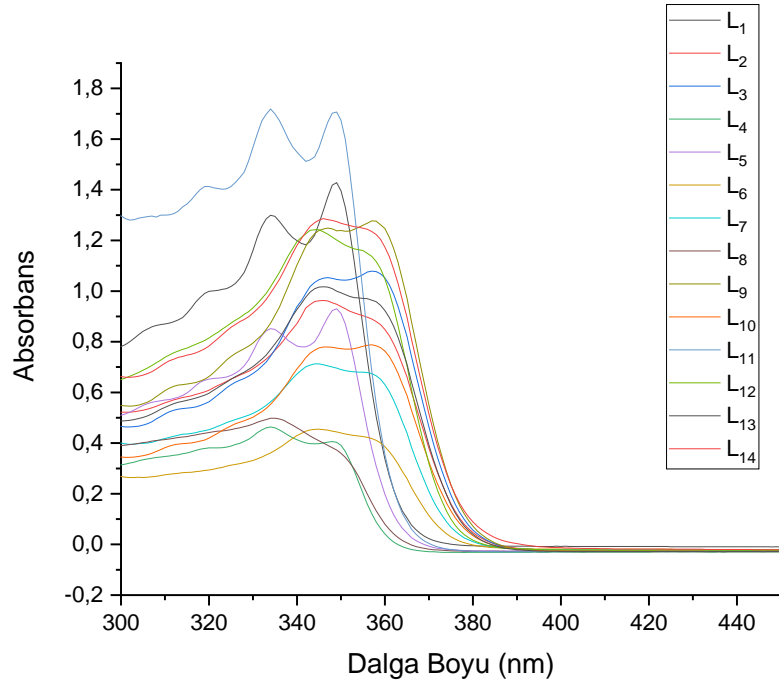
Tablo 5.4: L₂, L₄, L₁₂ ve L₁₆ bileşiklerinin x-ışını kırınım parametreleri

Parametreler	L ₂	L ₄	L ₁₂	L ₁₆
CCDC deposu	1966794	1966795	1966796	1966797
Renk/Şekil	Renksiz/prizma	Renksiz/prizma	Renksiz/prizma	Renksiz/prizma
Kapalı Formülü	C ₁₈ H ₁₅ N ₃ ·H ₂ O	C ₂₄ H ₁₉ N ₃	C ₂₉ H ₂₉ N ₃	C ₂₉ H ₂₃ N ₃
Molekül Ağırlığı	291.34	349.42	419.55	413.50
Sıcaklık (K)	296(2)	296(2)	296(2)	296(2)
Dalga Boyu (Å)	0.71073 Mo Kα	0.71073 Mo Kα	0.71073 Mo Kα	0.71073 Mo Kα
Kristal Sistemi	Triklinik	Triklinik	Triklinik	Triklinik
Uzay Grubu	<i>P</i> $\bar{1}$ (No. 2)	<i>P</i> ₂ / <i>c</i> (No. 14)	<i>P</i> ₂ / <i>n</i> (No. 14)	<i>P</i> ₂ / <i>c</i> (No. 14)
Birim Hücre Parametreleri				
<i>a</i> , <i>b</i> , <i>c</i> (Å)	7.5663(7), 8.9530(8), 11.9952(12)	14.2337(8), 8.9912(5), 14.8750(10)	9.1696(5), 21.0565(12), 12.8657(7)	18.0898(17), 6.2515(5), 19.231(2)
<i>α</i> , <i>β</i> , <i>γ</i> (°)	92.314(8), 93.957(8), 111.075(7)	90, 101.114(5), 90	90, 106.767(4), 90	90, 92.262(8), 90
Hacim (Å ³)	754.55(13)	1868.0(2)	2378.5(2)	2173.1(4)
<i>Z</i>	2	4	4	4
<i>D</i> _{calc.} (g/cm ³)	1.282	1.242	1.172	1.264
<i>μ</i> (mm ⁻¹)	0.082	0.074	0.069	0.075
Absorpsiyon Düzeltmesi	İntegrasyon	İntegrasyon	İntegrasyon	İntegrasyon
<i>T</i> _{min.} , <i>T</i> _{max.}	0.9661, 0.9936	0.9552, 0.9809	0.9628, 0.9851	0.9719, 0.9965
<i>F</i> ₀₀₀	308	736	896	872
Kristal Boyutu (mm ³)	0.66 × 0.15 × 0.09	0.79 × 0.56 × 0.25	0.74 × 0.38 × 0.19	0.64 × 0.13 × 0.03
Difraktometre	STOE IPDS II	STOE IPDS II	STOE IPDS II	STOE IPDS II
Ölçüm Metodu	<i>ω</i> scan	<i>ω</i> scan	<i>ω</i> scan	<i>ω</i> scan
Index ranges	-9 ≤ <i>h</i> ≤ 9, -11 ≤ <i>k</i> ≤ 11, -15 ≤ <i>l</i> ≤ 15	-18 ≤ <i>h</i> ≤ 17, -11 ≤ <i>k</i> ≤ 10, -19 ≤ <i>l</i> ≤ 19	-11 ≤ <i>h</i> ≤ 11, -27 ≤ <i>k</i> ≤ 27, -15 ≤ <i>l</i> ≤ 16	-21 ≤ <i>h</i> ≤ 21, -7 ≤ <i>k</i> ≤ 7, -22 ≤ <i>l</i> ≤ 22
<i>θ</i> min, <i>θ</i> max aralığı(°)	2.881 ≤ <i>θ</i> ≤ 27.551	2.661 ≤ <i>θ</i> ≤ 27.724	1.915 ≤ <i>θ</i> ≤ 27.726	2.120 ≤ <i>θ</i> ≤ 25.048
Toplanan Yansımalar	16965	12415	15807	12871
Bağımsız/Gözlemlenen Yansımalar	3478/1795	4368/1978	5552/2267	3851/1509
<i>R</i> _{int.}	0.0752	0.0554	0.0723	0.1619
Ayrıntılandırılma Yöntemi	Full-matrix least-squares on <i>F</i> ²	Full-matrix least-squares on <i>F</i> ²	Full-matrix least-squares on <i>F</i> ²	Full-matrix least-squares on <i>F</i> ²
Veri/Tutma/Parametreleri	3478/0/209	4368/0/245	5552/0/295	3851/0/291
<i>F</i> ² 'de uyum iyiliği	0.967	0.870	0.856	0.964
Final <i>R</i> İndisleri [<i>I</i> > 2σ(<i>I</i>)]	<i>R</i> ₁ = 0.0595, <i>wR</i> ₂ = 0.0963	<i>R</i> ₁ = 0.0471, <i>wR</i> ₂ = 0.0920	<i>R</i> ₁ = 0.0536, <i>wR</i> ₂ = 0.0936	<i>R</i> ₁ = 0.0852, <i>wR</i> ₂ = 0.0720
<i>R</i> İndisleri (tüm veri)	<i>R</i> ₁ = 0.1373, <i>wR</i> ₂ = 0.1146	<i>R</i> ₁ = 0.1240, <i>wR</i> ₂ = 0.1132	<i>R</i> ₁ = 0.1615, <i>wR</i> ₂ = 0.1208	<i>R</i> ₁ = 0.2184, <i>wR</i> ₂ = 0.0953
Δ <i>ρ</i> _{max.} , Δ <i>ρ</i> _{min.} (e/Å ³)	0.13, -0.16	0.12, -0.12	0.11, -0.14	0.12, -0.12

5.4 Bileşiklerin UV-Vis Spektrumları

Tablo 5.5: Ligandların UV-vis absorpsiyon dalga boyları

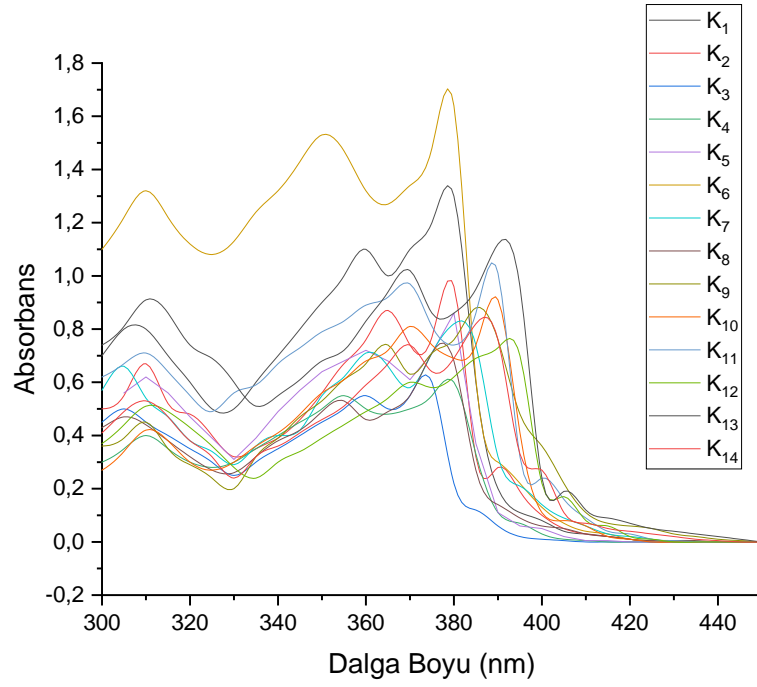
Bileşiğin Kodu	Geçişler	Dalga Boyları (nm)
L ₁	$\pi \rightarrow \pi^*$ ve $n \rightarrow \pi^*$	314, 322, 336, 358
L ₂	$\pi \rightarrow \pi^*$ ve $n \rightarrow \pi^*$	314, 326, 345, 356
L ₃	$\pi \rightarrow \pi^*$ ve $n \rightarrow \pi^*$	307, 320, 338, 354
L ₄	$\pi \rightarrow \pi^*$ ve $n \rightarrow \pi^*$	307, 318, 336, 356
L ₅	$\pi \rightarrow \pi^*$ ve $n \rightarrow \pi^*$	307, 320, 342, 361
L ₆	$\pi \rightarrow \pi^*$ ve $n \rightarrow \pi^*$	306, 320, 338, 356
L ₇	$\pi \rightarrow \pi^*$ ve $n \rightarrow \pi^*$	306, 318, 334, 348
L ₈	$\pi \rightarrow \pi^*$ ve $n \rightarrow \pi^*$	306, 320, 334, 349
L ₉	$\pi \rightarrow \pi^*$ ve $n \rightarrow \pi^*$	308, 327, 347, 356
L ₁₀	$\pi \rightarrow \pi^*$ ve $n \rightarrow \pi^*$	308, 329, 348, 358
L ₁₁	$\pi \rightarrow \pi^*$ ve $n \rightarrow \pi^*$	308, 328, 350, 358
L ₁₂	$\pi \rightarrow \pi^*$ ve $n \rightarrow \pi^*$	309, 326, 347, 358
L ₁₃	$\pi \rightarrow \pi^*$ ve $n \rightarrow \pi^*$	308, 326, 348, 354
L ₁₄	$\pi \rightarrow \pi^*$ ve $n \rightarrow \pi^*$	308, 325, 344, 356



Şekil 5.80: L₁-L₁₄ bileşiklerinin UV-vis spektrumları

Tablo 5.6: Komplekslerin UV-vis absorpsiyon dalga boyları

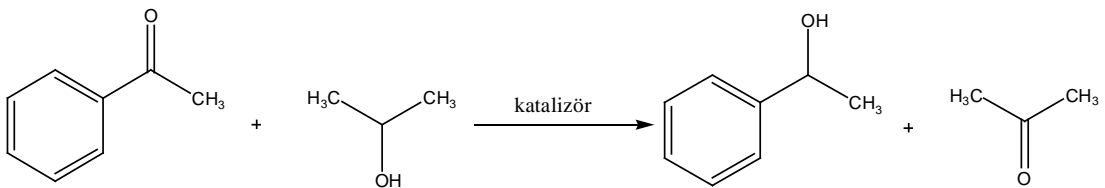
Bileşimin Kodu	Geçişler	Dalga Boyları (nm)
K ₁	$\pi \rightarrow \pi^*$ ve $n \rightarrow \pi^*$	310, 362
	$Ru(\pi) \rightarrow d \pi^*$	382
K ₂	$\pi \rightarrow \pi^*$ ve $n \rightarrow \pi^*$	309, 365
	$Ru(\pi) \rightarrow d \pi^*$	383
K ₃	$\pi \rightarrow \pi^*$ ve $n \rightarrow \pi^*$	305, 357
	$Ru(\pi) \rightarrow d \pi^*$	374
K ₄	$\pi \rightarrow \pi^*$ ve $n \rightarrow \pi^*$	310, 358
	$Ru(\pi) \rightarrow d \pi^*$	374
K ₅	$\pi \rightarrow \pi^*$ ve $n \rightarrow \pi^*$	312, 356
	$Ru(\pi) \rightarrow d \pi^*$	380
K ₆	$\pi \rightarrow \pi^*$ ve $n \rightarrow \pi^*$	312, 352
	$Ru(\pi) \rightarrow d \pi^*$	382
K ₇	$\pi \rightarrow \pi^*$ ve $n \rightarrow \pi^*$	307, 357
	$Ru(\pi) \rightarrow d \pi^*$	378
K ₈	$\pi \rightarrow \pi^*$ ve $n \rightarrow \pi^*$	305, 356
	$Ru(\pi) \rightarrow d \pi^*$	373
K ₉	$\pi \rightarrow \pi^*$ ve $n \rightarrow \pi^*$	310, 367
	$Ru(\pi) \rightarrow d \pi^*$	386
K ₁₀	$\pi \rightarrow \pi^*$ ve $n \rightarrow \pi^*$	310, 369
	$Ru(\pi) \rightarrow d \pi^*$	386
K ₁₁	$\pi \rightarrow \pi^*$ ve $n \rightarrow \pi^*$	311, 369
	$Ru(\pi) \rightarrow d \pi^*$	388
K ₁₂	$\pi \rightarrow \pi^*$ ve $n \rightarrow \pi^*$	311, 370
	$Ru(\pi) \rightarrow d \pi^*$	389
K ₁₃	$\pi \rightarrow \pi^*$ ve $n \rightarrow \pi^*$	311, 368
	$Ru(\pi) \rightarrow d \pi^*$	388
K ₁₄	$\pi \rightarrow \pi^*$ ve $n \rightarrow \pi^*$	311, 367
	$Ru(\pi) \rightarrow d \pi^*$	387



Şekil 5.81: K₁-K₁₄ bileşiklerinin UV-vis spektrumları

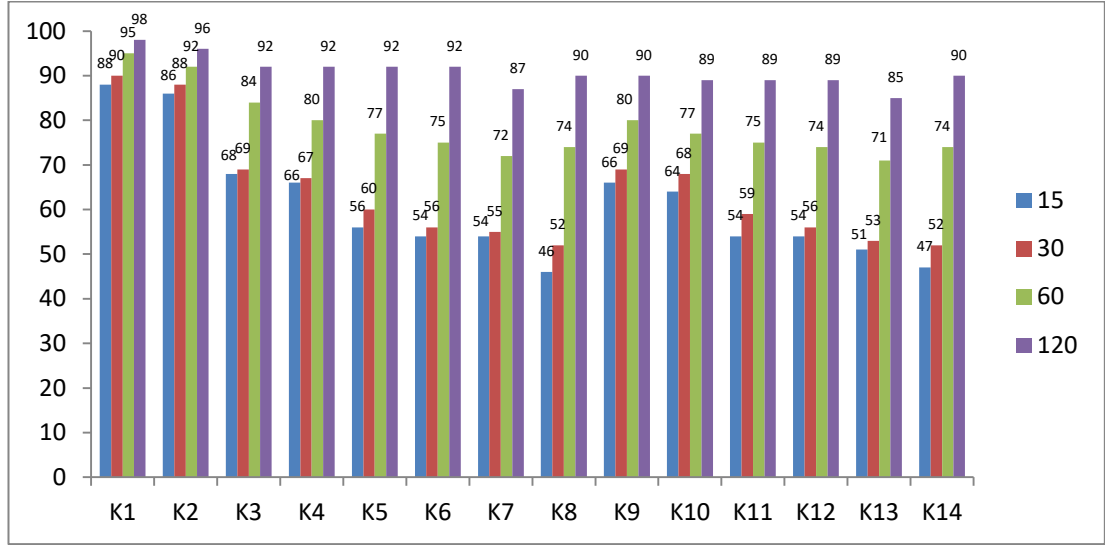
5.5 Katalitik Çalışmalar

Sentezlenen komplekslerin ketonların transfer hidrojenasyon reaksiyonundaki katalizör özellikleri incelenmiştir. 15 mL'lik bir iki boyunlu bir balonda, 82°C ve atmosfere açık halde geri soğutucu altında reaksiyonlar gerçekleştirildi. Literatürde de mevcut bulunan (O. Dayan ve diğ. 2015) optimum şartlar alınarak (K₁₋₁₄; 0.01 mmol, KOH; 4mmol, asetofenon; 1 mmol, 2-propanol; 4 mL) her bir reaksiyonun 15., 30., 60. ve 120. dakikalarında numuneler alınarak eter ilavesinin ve santrifüjlenip dekante edilmesinin ardından gaz kromatografisi cihazına verildi. Kalan substrat oranına göre katalitik verimler hesaplanmış ve aşağıdaki tabloda (Tablo 5.7) gösterilmiştir.



Şekil 5.82: Asetofenonun transfer hidrojenasyon reaksiyonu

Tablo 5.7: Katalitik aktivite denemelerinin sonuçları

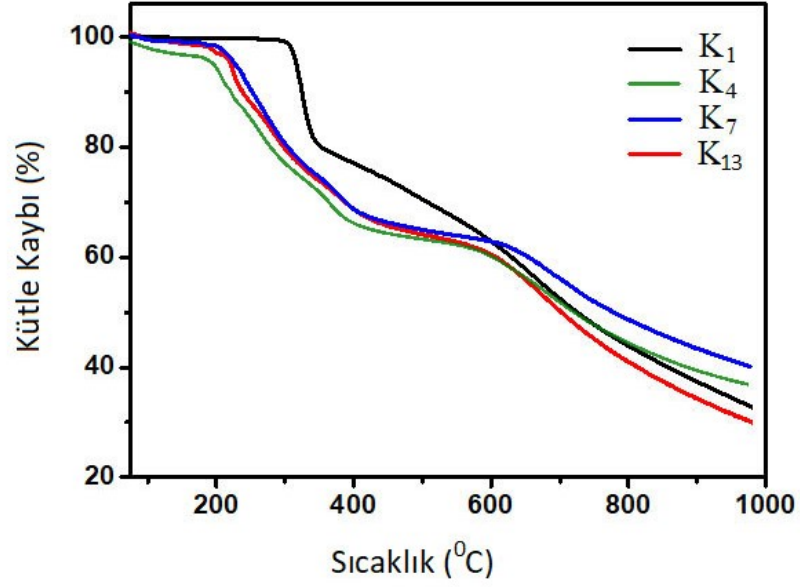


5.6 Bileşiklerin Termal Analiz Sonuçları

Sentezi gerçekleştirilen komplekslerin (K₁-K₁₄) termogravimetrik analiz verileri, azot atmosferi altında 50-1000°C sıcaklık aralığında dinamik bir artış ile ısıtma hızı 20°C/dak olacak şekilde elde edilmiştir. Komplekslerin termoanalitik verileri aşağıdaki tabloda yer almaktadır.

Tablo 5.8: Komplekslerin TGA sonuçları

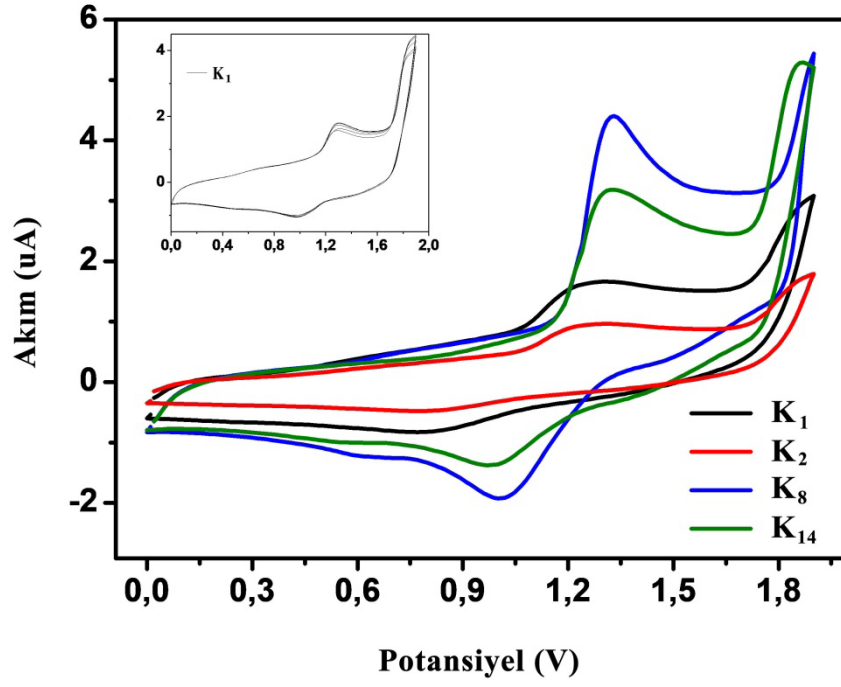
Bileşiğin Kodu	TGA Sıcaklık Aralığı (°C)	Kütle Kaybı (%)		Bozunma Ürünü
		Bulunan	Hesaplanan	
K ₁	50-326	23.43	23.24	C ₉ H ₉ N
	326-1000	45.34	45.58	C ₇ H ₅ N ₂ +CH ₃ +C ₆ H ₄ +CH(CH ₃) ₂
	>1000	31.23	31.18	2Cl + Ru
K ₂	50-387	22.02	22.11	C ₉ H ₆ N
	387-1000	48.20	48.21	2CH ₃ +C ₇ H ₃ N ₂ +CH ₃ +C ₆ H ₄ + CH(CH ₃) ₂
	>1000	29.78	29.68	2Cl + Ru
K ₃	50-396	32.52	32.30	C ₇ H ₄ N ₂ -CH ₂ -C ₆ H ₅
	396-1000	29.36	29.03	C ₉ H ₆ N+CH ₃ +CH(CH ₃) ₂
	>1000	38.12	38.67	C ₆ H ₄ +2Cl+Ru
K ₄	50-338	33.25	33.75	C ₇ H ₄ N ₂ -CH ₂ -C ₆ H ₄ +CH ₃
	338-1000	28.98	28.41	C ₉ H ₆ N+CH ₃ +CH(CH ₃) ₂
	>1000	37.77	37.84	C ₆ H ₄ +2Cl+Ru
K ₅	50-400	36.49	36.47	C ₇ H ₄ N ₂ -CH ₂ -C ₆ H ₂ +3CH ₃
	400-1000	32.18	32.43	C ₉ H ₇ N+CH ₃ +CH(CH ₃) ₂ +Cl
	>1000	31.33	31.10	C ₆ H ₄ +Cl+Ru
K ₆	50-379	37.29	37.74	C ₇ H ₄ N ₂ -CH ₂ -C ₆ H ₁ +4CH ₃
	379-1000	31.08	31.93	C ₉ H ₆ N+CH ₃ +CH(CH ₃) ₂ +Cl
	>1000	31.63	30.33	C ₆ H ₄ +Cl+Ru
K ₇	53-385	38.77	38.97	C ₇ H ₄ N ₂ -CH ₂ -C ₆ H ₀ +5CH ₃
	385-1000	31.73	31.30	C ₉ H ₆ N+CH ₃ +CH(CH ₃) ₂ +Cl
	>1000	29.50	29.87	C ₆ H ₄ +Cl+Ru
K ₈	50-531	37.21	37.20	C ₇ H ₄ N ₂ -CH ₂ -C ₁₀ H ₇
	531-1000	32.43	32.06	C ₉ H ₆ N+CH ₃ +CH(CH ₃) ₂ +Cl
	>1000	30.36	30.74	C ₆ H ₄ +Cl+Ru
K ₉	50-340	19.18	19.14	C ₉ H ₆ N
	340-1000	60.18	60.47	2CH ₃ +C ₇ H ₃ N ₂ -CH ₂ -C ₆ H ₅ +CH ₃ +C ₆ H ₄ +CH(CH ₃) ₂ +Cl
	>1000	20.64	20.39	Cl+Ru
K ₁₀	50-314	18.79	18.74	C ₉ H ₆ N
	314-1000	61.83	61.29	2CH ₃ +C ₇ H ₃ N ₂ -CH ₂ -C ₆ H ₄ +CH ₃ +CH ₃ +C ₆ H ₄ +CH(CH ₃) ₂ +Cl
	>1000	19.38	19.97	Cl+Ru
K ₁₂	50-317	17.41	17.66	C ₉ H ₆ N
	317-1000	63.98	65.53	2CH ₃ +C ₇ H ₂ N ₂ -CH ₂ -C ₆ H ₀ +4CH ₃ +CH ₃ +C ₆ H ₄ +CH(CH ₃) ₂ +Cl
	>1000	18.61	18.81	Cl+Ru
K ₁₃	50-353	17.47	17.32	C ₉ H ₆ N
	353-1000	64.25	64.23	2CH ₃ +C ₇ H ₂ N ₂ -CH ₂ -C ₆ H ₀ +5CH ₃ +CH ₃ +C ₆ H ₄ +CH(CH ₃) ₂ +Cl
	>1000	18.28	18.45	Cl+Ru
K ₁₄	50-448	39.40	39.65	2CH ₃ +C ₇ H ₂ N ₂ -CH ₂ -C ₁₀ H ₇
	488-1000	36.54	36.44	C ₉ H ₆ N+CH ₃ +C ₆ H ₄ +CH(CH ₃) ₂
	>1000	24.06	29.91	2Cl+Ru



Şekil 5.83: K₁,K₄,K₇ ve K₁₃ bileşiklerinin termogramları

5.7 Bileşiklerin Elektrokimyasal Özellikleri

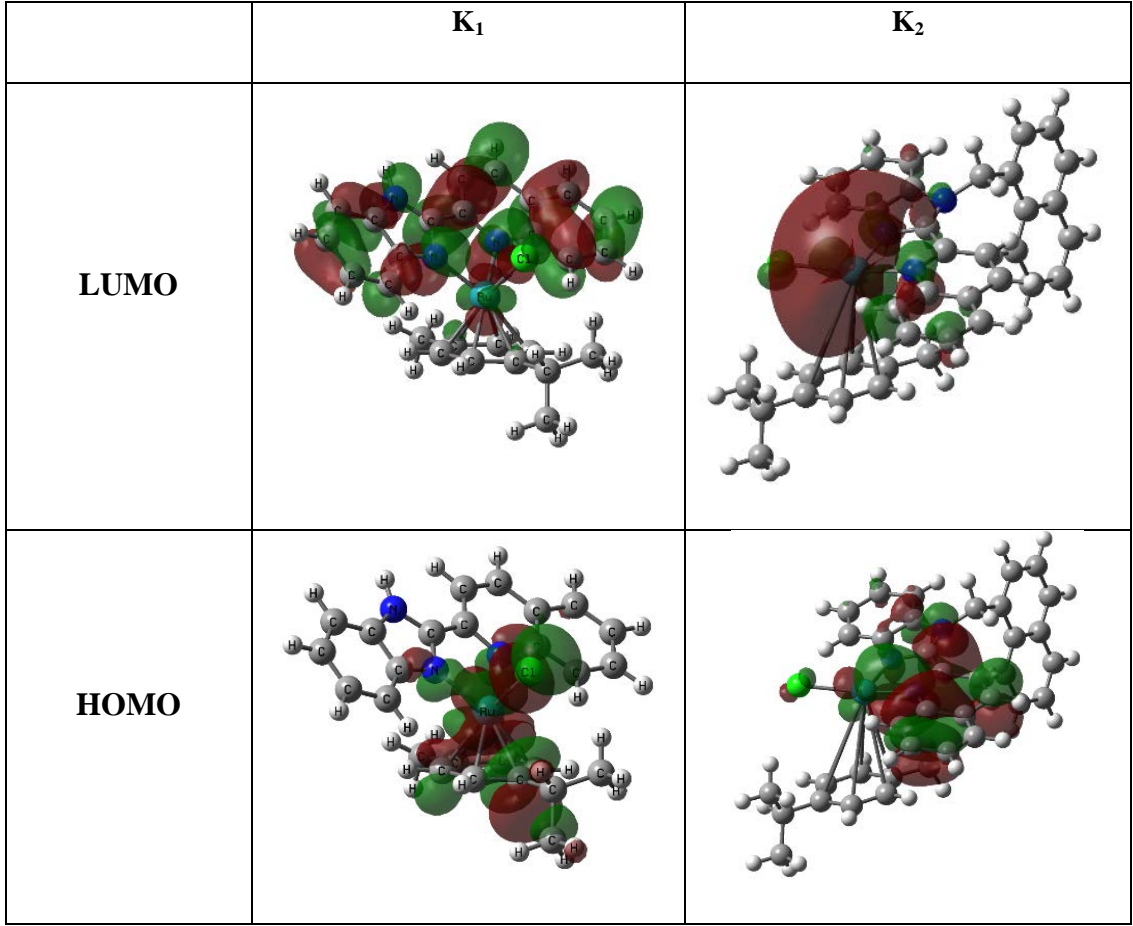
Elektrokimyasal çalışmalar, camsı karbon çalışma elektrodu, Ag tel referans elektrodu, Pt tel sayacı elektrodu içeren bir hücrede gerçekleştirilmiştir. Asetonitril ve ferrosen içindeki 0.1 M'lık TBAPF₆ çözeltisi (E=0.46 V vs. Ag/Ag⁺) sırasıyla destekleyici elektrolit ve iç standart olarak kullanıldı. İlgili veriler aşağıdaki tabloda (Tablo 5.9) verilmiştir.



Şekil 5.84: K₁, K₂, K₈ ve K₁₄ komplekslerinin voltammogramları

Tablo 5.9: Komplekslerin enerji seviyeleri

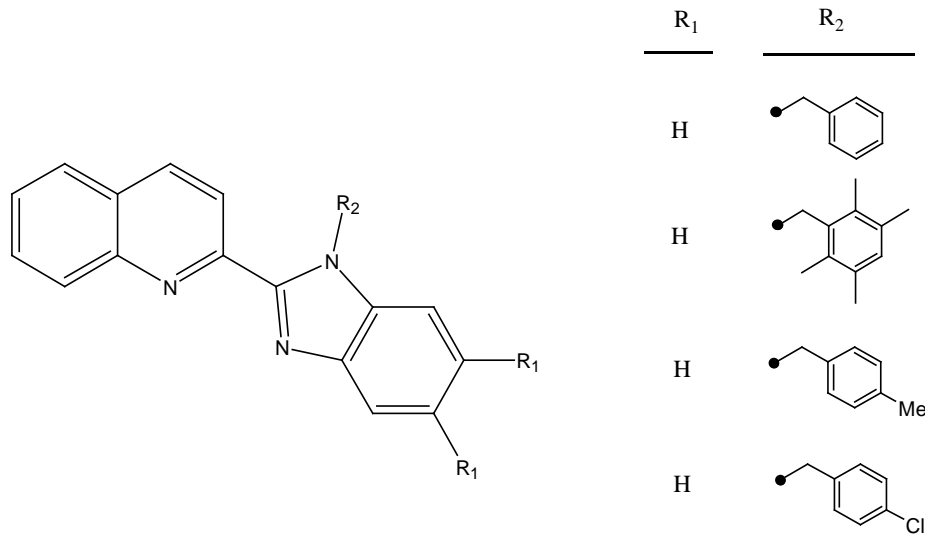
Bileşiğin Kodu	E _{ox} (V)	HOMO (eV)	LUMO (eV)	E _g (eV)
K ₁	1.24	-5.58	-2.56	3.02
K ₂	1.23	-5.57	-2.60	2.97
K ₃	1.26	-5.60	-2.50	3.10
K ₄	1.27	-5.61	-2.51	3.10
K ₅	1.27	-5.61	-2.69	2.92
K ₆	1.27	-5.61	-2.69	2.92
K ₇	1.28	-5.62	-2.70	2.92
K ₈	1.33	-5.67	-2.57	3.13
K ₉	1.25	-5.59	-2.60	2.99
K ₁₀	1.26	-5.60	-2.61	2.99
K ₁₁	1.26	-5.60	-2.61	2.99
K ₁₂	1.26	-5.60	-2.61	2.99
K ₁₃	1.27	-5.61	-2.62	2.99
K ₁₄	1.32	-5.66	-2.71	2.95



Şekil 5.85: K_1 ve K_2 'in HOMO'ları ve LUMO'ları için sınır yörünge elektron dağılımı

6. SONUÇ VE ÖNERİLER

Şelatlama aracı olarak da kullanılabilen 2-(1H-benzimidazol-2-il)kinolin (L_1) ve (5,6-dimetil-1H-benzimidazol-2-il)kinolin (L_2) bileşikleri, ticari olarak temin edilebilen kinoldik asit ve ilgili diamin türevlerinden (*o*-fenilendiamin ve 4,5-dimetil-*o*-fenilendiamin) polifosforik asit içinde tek bir basamakta yüksek verimlerde ve ılımlı koşullarda sentezlenmiştir. N^N tipi ligandlar olan L_{3-14} ligandları ise L_1 ve L_2 'den çeşitli benzil halojenürler ile sentezleri gerçekleştirilmiştir. Bu ürünlerden L_3 ve L_6 'nın N-sübstitüe ürünleri ve onların kompleksleri daha önceden Dayan ve diğ. (2016) tarafından sentezlenmiştir. Diğer ligandlar ve rutenyum kompleksleri literatürde yenidir.



Şekil 6.1: Önceden sentezlenmiş olan kinolin bazlı bileşikler

Sentezlenen ligandların 2:1 (L/M) oranında etanol içerisinde yarı sandviç rutenyum(II) kompleksleri yüksek verimlerde elde edilmiştir. Sentezlenen tüm bileşiklerin NMR spektrumları bulgular kısmında değerlendirilmiştir. Aynı zamanda L_2 , L_4 , L_{12} ve L_{14} ligandlarının tek kristal x-ışını kırınımı yöntemi ile yapıları aydınlatılmıştır.

NMR spektrumlarında L_1 ve L_2 ligandları için NH piki sırasıyla 13.25 ppm ve 13.0 ppm'de singlet olarak gözlenmiştir. L_1 ligandına ait benzimidazol ve kinolin kaynaklı aromatik pikler ise sırasıyla 7.25-7.61 ppm ve 7.81-8.49 ppm aralığında

gözlenirken, L₂ ligandı için ise 7.39-7.51 ve 7.51-8.44 ppm aralığında gözlenmiştir. Ayrıca L₂ ligandının benzimidazole bağlı metil protonları 2.29 ppm'de gözlenmiştir. L₁ ve L₂ ligandlarından elde edilen N-süstitüe ligandların NMR spektrumlarındaki temel farklılıklar benzimidazolde mevcut olan NH pikinin gözlenmemesi ve benzilik CH₂ protonlarının ise gözlenmesidir. L₃₋₁₄ ligandlarındaki benzilik CH₂ singlet pikleri 6.18-6.48 ppm ve benzilik gruplarla beraber aromatik protonlar ise 6.25-8.55 ppm aralığında gözlenmiştir.

Sentezi gerçekleştirilen komplekslerin (K₁₋₁₄), ligandların ¹H-NMR spektrumlarında temel farkları ise *p*-simen gruplarından kaynaklı piklerin varlığıdır. N-süstitüe olmayan K₁ ve K₂ komplekslerinin sırasıyla *p*-simene ait dd yarılmaması gösteren pikleri 0.72 ppm ve 0.65 ppm'de izopropil grubundaki CH₃, çoklu pik olarak yarılan izopropile ait CH piki 2.18-2.25 ppm aralığında ve 2.07-2.18 ppm'de, her iki kompleks için tekli pik olarak 2.30 ppm'de CH₃, aromatik CH pikleri ise dublet olarak 6.13, 6.27, 6.34 ve 6.05, 6.20, 6.27, 6.36 ppm'de gözlenmiştir. Olağandışı piklerin varlığı ise K₁ ve K₂ komplekslerinin karmaşık simetriye sahip olmalarından kaynaklandığı düşünülmüştür. Aynı zamanda, altı adet izopropil grubundaki aromatik CH ve CH₃ pikleri ¹³C-NMR spektrumlarında gözlenmesi ile yapı desteklenmiştir. L₁ ve L₂ ligandlarının benzimidazol ve kinolin yapılarındaki protonlar, kompleksleşmelerinin ardından aşağı kaydığı görülmüştür. K₂ kompleksinin ¹H-NMR spektrumunda yapıdaki NH protonunun piki, K₁ ligandında olduğu gibi gözlenmemiştir. Bu durum K₁ ve K₂ komplekslerinin iyonik bir yapıya sahip olması ile açıklanabilir.

K₂, K₈, K₁₀ ve K₁₂ komplekslerinin ESI-MS spektrumları bulgular kısmında verilmiştir. L₂ ligandından ve yardımcı ligandlardan (*p*-simen ve Cl) oluşan K₂ kompleksinin kütle spektrumunda, koordinasyon küresinin dışında kalan klor atomunun ayrılmasıyla [M-Cl]⁺ piki 544.28'de gözlenirken, benzer şekilde K₈, K₁₀ ve K₁₄ komplekslerinin ilgili pikleri sırasıyla 656.218, 648.38 ve 684.39 olarak gözlenmiştir. Buna ek olarak daha düşük bolluğa sahip olan [M⁺+2H] ve [M+Cl] pikleri de gözlemlenmiştir.

FT-IR spektrumlarında; N-H ve C=N gerilme titreşim bantları başlangıç maddeleri olarak kullanılan L₁ için sırasıyla 3484 ve 1618 cm⁻¹, L₂ için ise 3495 ve 1617 cm⁻¹ olarak görülmüştür. L₃₋₁₄ bileşiklerinin L₁ ve L₂'den temel farklılıkları

ise alifatik CH₂'den kaynaklı sırasıyla 2962 ve 3017 cm⁻¹'deki alifatik gerilme piklerinin varlığıdır. L₃-L₁₄ bileşiklerinin C=N gerilme titreşim bantları ise 1611-1618 cm⁻¹ aralığında gözlenmiştir.

Sentezlenen komplekslerin FT-IR spektrumlarında ise C=N gerilme titreşim pikleri ise ligandlara nazaran bir miktar kaymış ve K₁ için 1618 cm⁻¹, K₂ için 1617 cm⁻¹, K₃ için 1614 cm⁻¹, K₄ için 1615 cm⁻¹, K₅ için 1616 cm⁻¹, K₆ için 1618 cm⁻¹, K₇ için 1620 cm⁻¹, K₈ için 1617 cm⁻¹, K₉ için 1620 cm⁻¹, K₁₀ için 1622 cm⁻¹, K₁₁ için 1620 cm⁻¹, K₁₂ için 1621 cm⁻¹, K₁₃ için 1620 cm⁻¹ ve K₁₄ için 1622 cm⁻¹'dir. K₁₋₁₄ komplekslerine ait su molekülünün gerilme bantları ise 3300-3450 cm⁻¹ aralığında gözlenmiştir. Katı halde bulunan K₁₋₁₄ kompleksleri kısmen higroskopik özelliğe sahiptir.

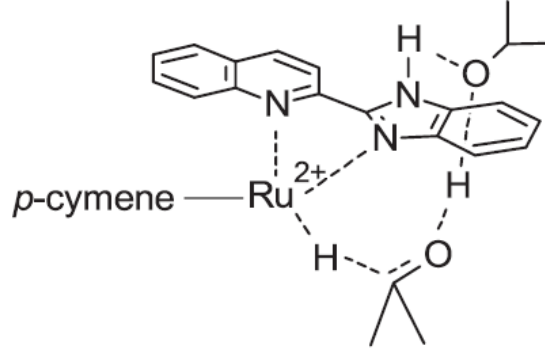
UV-vis spektrumlarında ise ligandların $\pi \rightarrow \pi^*$ ve $n \rightarrow \pi^*$ geçişlerine ait spektrumlar 306-361 nm aralığında gözlenirken, komplekslerin spektrumlarında ise kırmızıya kayma olmuş ve yeni yük transfer bantları (Ru(π) \rightarrow d π^*) 373-389 nm aralığında gözlenmiştir.

L₂, L₄, L₁₂ ve L₁₄ ligandların X-ışını kırınımı analizleri gerçekleştirilmiş ve bulgular kısmında elde edilen sonuçlar verilmiştir. Orto karbon atomları ile bağlı benzimidazol ve kinolin düzlemleri L₂ (3.36(7)⁰), L₄ (4.77(6)⁰) ve L₁₄ (3.04(13)⁰) yaklaşık aynı düzlemde yer almaktadır. L₁₂ ligandında ise bu düzlemler 33.77(7)⁰'lik bir açıyla eğimlidir. Ayrıca L₄ ve L₁₂ ligandlarındaki benzen halkaları ve L₁₄ ligandındaki naftalen halkası, benzimidazol ve kinolin halkası düzlemleri ile dihedral açıdadır ve bu açılar L₄ ligandında 89.53(9) ve 85.71(8)⁰, L₁₂ ligandında 83.25(7) ve 61.85(7)⁰, L₁₄ ligandında ise 85.46(14) ve 88.42(15)⁰'dir. N1-C1bağı tipik imino C=N bağından uzun olmasına rağmen, bağ uzunlukları ve açıları standartlara ve literatürdeki değerler ile benzerdir (Allen ve diğ. 1987). Tüm bileşiklerde benzimidazolün ve kinolinin azot atomları trans pozisyonundadır. İmin azot atomlarının yalın çiftlerinin elektrostatik çekimini ve benzimidazol halkasının 1-pozisyonundaki amino ya da metilen H atomu ile kinolin halkasının 3-pozisyonundaki hidrojen atomunun sterik etkisini azaltır (Shavaleev diğ. 2008). L₂ ligandının moleküler yapısında molekül içi etkileşimler yoktur. L₂'nin kristal yapısında, su molekülü iki O-H \cdots N etkileşimleri ile bağlanırken, N-H \cdots O hidrojen bağı vasıtasıyla bir su molekülü benzimidazol-kinolin molekülüne bağlıdır. Aynı

zamanda karşılıklı $\pi \cdots \pi$ paketlenme etkileşimleri, kinolin ve benzimidazol halkaları arasındaki düzlemlerarası uzaklığı 3.6388(14)-3.8714(15) Å aralığındadır. L_2 , L_{12} ve L_{14} ligandlarının molekül yapılarında, oluşturdukları notasyona göre S(6) olarak ifade edilen altı üyeli halkanın oluşumuna molekül içi C-H \cdots N ilişkisi öncülük eder (Bernstein ve diğ. 1995). L_4 ve L_{12} ligandlarının kristal yapılarında klasik hidrojen bağı yoktur. Bunun yerine karşılıklı $\pi \cdots \pi$ istiflenme etkileşimleri mevcuttur ve bunların benzimidazol ve kinolin halkalarının düzlemler arasındaki mesafe L_4 ligandında 3.6224(12)'den 3.7023(11) Å'a, benzimidazol halkaları ile düzlemler arasındaki mesafe ise 3.7412(16)'dan 3.9015(15) Å'a değişmektedir. L_{14} ligandının durumunda ise ne klasik hidrojen bağı ne de zayıf etkileşimler görüldü. Sonuç olarak moleküler paketlenmede van der Waals etkileşimleri stabil halde olduğu görülmüştür.

Sentezi gerçekleştirilen yarı sandviç Ru^{II} kompleksleri asetofenonun katalitik transfer hidrojenasyonunda katalizör olarak etkinlikleri araştırılmıştır. 15 mL'lik bir iki boyunlu bir balonda, 82°C ve atmosfere açık halde geri soğutucu altında reaksiyonlar gerçekleştirildi. Transfer hidrojenasyon reaksiyonlarının önceden belirlenmiş optimum koşulları dikkate alınarak (K_{1-14} ; 0.01 mmol, KOH; 4mmol, asetofenon; 1 mmol, 2-propanol; 4 mL) her bir reaksiyonun 15., 30., 60. ve 120. dakikalarında numuneler alınarak eter ilavesinin ve santrifüjlenip dekante edilmesinin ardından gaz kromatografisi cihazına verildi (Dayan ve diğ. 2015). Sonuçların birbirleri ile kıyaslanabilmesi için tüm denemeler aynı şartlarda gerçekleştirilmiştir. Elde edilen sonuçlar tüm katalizörlerin asetofenonun katalitik transfer hidrojenasyonunda yüksek bir etkiye sahip olduğunu göstermiştir. Tablodaki veriler değerlendirildiğinde (Tablo 5.4), en iyi sonuçların K_1 ve K_2 komplekslerinde olduğu görülmüştür. Bu durumun NH'nin işlevselliği ile ilgili olduğu düşünülmüştür. K_2 kompleksinin sentezlendiği L_2 (2-(5,6-dimetil-1H-benzimidazol-2-il)kinolin) ligandının benzimidazol halkasında 5,6-pozisyonuna bağlı metil gruplarının varlığı katalitik aktiviteyi bir miktar düşürmüştür. K_1 ve K_2 komplekslerindeki N-H protonları metal-ligand işbirliği yoluyla transfer hidrojenasyon mekanizmasında önemli bir rol oynar. Yani geçiş durumunda katalitik türler (İPA ya da ketonlar) ve N-H protonları arasındaki hidrojen bağlanma yeteneği K_{2-14} komplekslerine kıyasla katalitik aktiviteyi arttırabilir (Demianets ve diğ. 2020). K_{3-7} ve K_{9-13} kompleks serilerine bakıldığında katalitik aktivite sadece kinolin-benzimidazol yapısına bağlı

olarak değil, aynı zamanda ligandlara bağlı olan benzil türevlerine de bağlıdır. İlginç bir şekilde katalitik etkinin azalması, benzil grubuna bağlı elektron verici metil gruplarının sayısı ile alakalıdır. Ligandlarının yapısında benzimidazol halkasında azot atomuna bağlı naftil grupları içeren K₈ ve K₁₄ kompleksleri birbirlerine yakın aktivite göstermiştir.



Şekil 6.2: Katalitik türlerin muhtemel geçiş durumu

Komplekslerin TGA analizleri yapılmış ve elde edilen sonuçlar bulgular kısmında verilmiştir. Komplekslerin TGA eğrileri 200°C'nin üzerindeki bozunma sıcaklıklarını göstermektedir. K₁ ve K₂ komplekslerinin TGA eğrilerindeki 50-387°C aralığındaki ilk adımdaki kütle kaybı L₁ ve L₂'nin kinolin grubuna, 326-1000°C aralığında ikinci adımdaki kayıp ise L₁ ve L₂ ligandının benzimidazol ve komplekslere ait simen ligandına aittir. 1000°C'nin üzerindeki kalıntı ise iki klor ve rutenyuma aittir. K₃ ve K₄ kompleksleri benzimidazolün üzerindeki benzil gruplarının varlığında daha düşük iki ayrışma adımı göstermiştir. Birinci adımda K₃ ve K₄ (%32.52-33.25) komplekslerinin kütle kaybı, K₃ kompleksi için benzimidazole bağlı benzil grubunun ve bununla beraber K₄ kompleksindeki benzil grubunda yer alan metil gruplarının ayrılmasıdır. Komplekslerin sonrasında 338-1000°C arasında gösterdiği kayıplar ise (%28.98-29.36) ligandın kinolin grubuna ve simenin alkil gruplarının (CH₃ + CH(CH₃)₂) ayrılmasıdır. Bu ayrılmadan sonra ise 1000°C'de kütle kaybı %62 civarındadır. %37.77-38.12'lik kalan kütlenin ise benzen halkasına, rutenyuma ve iki klora eş olduğu düşünülmektedir. Elde edilen sonuçlar katalitik uygulamaları için komplekslerin yüksek termal stabiliteye sahip olduklarını göstermektedir.

Komplekslerin (K_1 , K_2 , K_8 ve K_{14}) döngüsel voltammogramları 1.27 V civarında bir oksidasyon göstermektedir. Oksidasyon pikinin kapsamı, rutenyum metalinin ana karakter ve *p*-simenin en yüksek seviyedeki moleküler orbital (HOMO) katkısı olarak düşünülebilir. K_8 ve K_{14} komplekslerinin oksidasyon pikleri benzimidazol üzerindeki naftil grubunun varlığında anodik alana kaymıştır. K_1 - K_{14} komplekslerinin HOMO enerji seviyeleri (E_{HOMO}), maksimum ilk oksidasyon potansiyeli kullanılarak belirlenmiştir ($E_{HOMO} = -e(E_{1/2(ox)} - E_{1/2(Fe)} + 4.8)$). K_1 - K_{14} komplekslerinin LUMO enerji seviyeleri, $E_{LUMO} = E_{HOMO} + E_g$ denkleminde belirlenmiştir. Komplekslerin HOMO ve LUMO enerji seviyeleri sırasıyla -5.57 ile -5.67 eV ve -2.50 ile -2.71 eV aralığındadır. İlgili veriler tabloda verilmiştir (Tablo 5.9). Döngüsel voltammogramlar komplekslerin kararlılıkları hakkında bilgi alınabilmesi için alınmıştır. Anodik alanda, akım ve potansiyellerin piklerinde önemli bir değişim gözlenmemiştir. Bu durum komplekslerin elektrokimyasal olarak kararlı moleküller olduğunu göstermiştir.

K_1 ve K_8 komplekslerinin E_{HOMO} , E_{LUMO} ve band boşluğunun gaz fazındaki sayısal değerleri hesaplanmıştır ve sonuçlar tabloda verilmiştir. K_1 kompleksinin HOMO orbitalleri, L_1 ligandından oluşmuş LUMO, *p*-simen ve rutenyum metali üzerinde delokalize haldedir. K_1 ve K_8 kompleksleri için elde edilen teorik bilgilerin karşılaştırılmasında teorik (gaz fazında) ve deneysel (çözelti fazında) veriler arasında fark gözlenmiştir. Bu farkın elektrokimyasal hücredeki elektrolit çözeltinin özgül direncinden kaynaklandığı düşünülebilir.

Özetle bu tezde, 2-(2'-kinolin)benzimidazol içeren çift dişli ligandların (L_{1-14}) ve yarı sandviç Ru^{II} komplekslerinin sentezi gerçekleştirilmiş ve karakterizasyonları yapılmıştır. Ayrıca sentezlenen komplekslerin asetofenonun transfer hidrojenasyonundaki katalitik etkileri, termal ve elektrokimyasal özellikleri incelenmiştir. Dört yeni ligandın (L_2 , L_4 , L_{12} ve L_{14}) x-ışını kırınımı yöntemiyle yapıları incelenmiştir. Asetofenonun transfer hidrojenasyon reaksiyonu denemelerinin sonuçları K_1 ve K_2 komplekslerinin K_{3-14} komplekslerine nazaran daha etkili olduğunu göstermiştir. Genellikle katalizörlerin etkinlikleri L_{3-14} ligandlarının sterik ve elektronik parametrelere bağlı oldukları görülmüştür. Komplekslerin aktiviteleri karşılaştırıldığında ise K_{3-7} ve K_{9-13} komplekslerinde fenil gruplarına bağlı elektron verici metil gruplarının konumları ve sayılarından dolayı,

K₉₋₁₃ komplekslerinde ise benzimidazolün 5,6-pozisyonlarındaki metil gruplarının varlığı sebebiyle azaldığı izlenmiştir. Benzer şekilde K₈ ve K₁₄ komplekslerinin ligandlarında bulunan benzimidazol halkasına bağlı elektron verici metil gruplarının varlığı da katalitik verimi düşürmüştür. Rutenyum komplekslerinin deneysel yöntemlerle fenil halkasına süstitüe olmuş 2-naftilmetil, benzil, metil ve metil gruplarının sterik ve elektronik etkileri incelenmiştir.

7. KAYNAKLAR

Allen, F.H., Kennard, O., Watson, D. G., Brammer, L., Taylor, O. A. G. R., “Tables of bond lengths determined by x-ray and neutron-diffraction. Part1. Bond lengths in organic compounds”, J. Chem. Soc. Perkin Trans. II, doi: 10.1039/p298700000s1, (1987).

Bahrami, K., Khodaei, M. M., Naali, F., “Mild and highly efficient method for the synthesis of 2-arylbenzimidazoles and 2-arylbenzothiazoles”, Journal of Organic Chemistry, doi:10.12021/jo8010232, 73, (2008).

Bernstein, J., Davis, R. R., Shimoni, L., Chang, N. L., “Patterns in hydrogen bonding functionality and graph set analysis in crystals”, Angew. Chem. Int. Ed., doi: 10.1002/anie.199515551, (1995).

Bessieres, M., Plebanek, E., Chatterjee, P., Ranjan, P. S., Flint, M., Spiropoulou, C. F., Warszycki, D., Bojarski, A. J., Roy, V., Agrofoglio, L. A., “Design, synthesis and biological evaluation of 2-substituted-6-[(4-substituted-1-piperidyl)methyl]-1H-benzimidazoles as inhibitors of ebola virus infection”, European Journal of Medicinal Chemistry, doi: 10.1016/j.ejmech.2021.113211, (2021).

Caron, S., Jones, B. P., Wei, L., “Preparation of substituted benzimidazoles and imidazopyridines using 2,2,2-trichloroethyl imidates”, Synthesis, doi: 10.1055/s-0032-1317019, (2012).

Casey, C. P., Bikzhanova, G. A., Cui, Q., Guzei, I. A., “Reduction o-imines by hydroxycyclopentadienyl ruthenium hydride: intramolecular trapping evidence for hydride and proton transfer outside the coordination sphere of the metal”, J. Am. Chem. Soc., doi: 10.1021/ja053956o, (2005).

Cashin, C. H., Dawson, W., Kitchen, E. A., “The pharmacology of benoxaprofen (2-[4-chlorophenyl]-alpha-methyl-5-benzoxazole acetic acid), LRCL 3794, a new compound with antiinflammatory activity apparently unrelated to inhibition of prostaglandin synthesis”, *J. Pharm. Pharmac.*, doi: 10.1111/j.2042-7158.1977.tb11330.x, (1977).

Chen, T. R., “Synthesis, structure, and field-effect property of 2-(benzimidazol-2-yl)quinoline”, *Mater. Lett.*, doi: 10.1016/j.matlet.2004.12.002, (2005).

Chen, T. R., Yeah, A., Chen, J. D., “A new imidazolylquinoline for organic thin film transistor”, *Tetrahedron Lett.*, doi:10.1016/j.tetlet.2004.12.139, (2005).

Cornils, B. and Herrmann, W. A., *Aqueous-Phase Organometallic Catalysis*, second ed., Wiley-VCH, (2002).

Cui, W., Kargbo, R. B., Sajjadi-Hashemi, Z., Ahmed, F., Gauuan, J. F., “Efficient one-Pot synthesis of 2-substituted benzimidazoles from triacyloxyborane intermediates”, *Synlett*, doi: 10.1055/s-0031-1290129, (2012).

Çetinkaya, B., Alicı, B., Özdemir, I., Bruneau, C., Dixneuf, P. H., “2-imidazoline and 1,4,5,6-tetrahydropyrimidineeruthenium(II) complexes and catalytic synthesis of furan”, *J. Organomet. Chem.*, doi: 10.1016/S0022-328X(98)00992-9, (1999).

Çetinkaya, B., Özdemir, I., Bruneau, C., Dixneuf, P. H., “Benzimidazole, benzothiazole and benzoxazole ruthenium(II) complexes; Catalytic synthesis of 2,3-dimethylfuran”, *Eur. J. Inorg. Chem.*, doi: 10.1002/(SICI)1099-0682(200001)2000:1<29::AID-EJIC29>3.0.CO;2-M, (2000).

Davenport, A. J., Davies, D. L., Fawcett, J., Russell, D. R., “Arene-ruthenium complexes with salicyloxazolines: diastereoselective synthesis, configurational stability and applications as asymmetric catalysts for Diels-Alder reactions”, *Dalton Trans.*, doi: 10.1039/B400747F, (2004).

(a) Dayan, O., Ozdemir, N., Şerbetçi, Z., Dinçer, M., Çetinkaya, B., Büyükgüngör, O., “Synthesis and catalytic activity of ruthenium(II) complexes containing pyridine-based tridentate triamines (‘NNN’) and pyridine carboxylate ligands (NO)”, *Inorg. Chim. Acta.*, doi: 10.1016/j.ica.2012.02.034, (2012).

(b) Dayan, O., Dayan, S., Kani, I., Çetinkaya, B., “Ruthenium(II) complexes bearing pyridine-based tridentate and bidentate ligands: catalytic activity for transfer hydrogenation of aryl ketones”, *Appl. Organomet.*, doi: 10.1002/aoc.2901, (2012).

Dayan, O., Demirmen, S., Ozdemir, N., “Heteroleptic ruthenium(II) complexes of 2-(2-pyridyl)benzimidazoles: a study of catalytic efficiency towards transfer hydrogenation of acetophenone”, *Polyhedron*, doi: 10.1016/j.poly.2014.10.012, (2015).

Dayan, O., Tercan, M., Ozdemir, N., “Syntheses and molecular structures of novel Ru(II) complexes with bidentate benzimidazole based ligands and their catalytic efficiency for oxidation of benzyl alcohol”, *J. Mol. Struct.*, doi:10.1016/j.molstruc.2016.06.017, (2016).

Dayan, O. and Çetinkaya, B., “Mono- and binuclear ruthenium(II) complexes containing pyridine-2,6-diimine (pydim) ligands: synthesis, characterization and catalytic activity in the transfer hydrogenation of acetophenone”, *J. Mol. Catal. Chem.*, doi: 10.1016/j.molcata.2007.02.026, (2007).

Demianets, I., Cherepakhin, V., Maertens, A., Lauridsen, P. J., Mallikarjun Sharada, S., Williams, T. J., “A new mechanism of metal-ligand cooperative catalysis in transfer hydrogenation of ketones”, *Polyhedron*, doi: 10.1016/j.poly.2020.114508, (2020).

Diao, X., Wang, Y., Jiang, Y., Ma, D., “Assembly of substituted 1H-benzimidazoles and 1,3-dihydrobenzimidazol-2-ones via CuI/L-Proline catalyzed coupling of aqueous ammonia with 2-iodoacetanilides and 2-iodophenylcarbamates”, *J. Org. Chem.*, doi: 10.1021/jo9017183, (2009).

Diez, J., Gimeno, J., Lledos, A., Suarez, F. J., Vicent, C., “Imidazole based ruthenium(IV) complexes as highly efficient bifunctional catalysts for the redox isomerization of allylic alcohols in aqueous medium: water as cooperating ligand”, ACS Catal., doi: 10.1021/cs300369, (2012).

Doğan, H. Z., “Benzimidazol Süstitüe Ligandların Sentezi ve Kompleks Bileşikleri”, Doktora Tezi, Bülent Ecevit Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü, Kimya Anabilim Dalı, Zonguldak, (2013).

Duan, L-P., Li, Q., Wu, N-B., Xu, D-F., Zhang, H-B., “Synthesis of 2,5-disubstitued benzimidazole using SnCl₂-catalyzed reduction system at room temperature”, Chinese Chemical Letters, doi: 10.1016/j.ccllet.10.014, (2014).

Enein, H. Y. A. and Rashedy, A. A. E., “Benzimidazole derivatives as antidiabetic agents”, Med. Chem., doi: 10.4172/2261-0444.1000280, (2015).

Gichumbi, J. M., and Friedrich, H. B., “Half-sandwich complexes of platinum group metals (Ir, Rh, Ru and Os) and some recent biological and catalytic applications”, Journal of Organometallic Chemistry, doi: 10.1016/j.jorganchem.2018.04.021, (2018).

Gobis, K., Foks, H., Bojanowski, K., Kopec, E. A., Nopiorkowska, A., “Synthesis of novel 3-cyclohexylpropanoic acid-derived nitrogen heterocyclic compounds and their evaluation for tuberculostatic activity”, Bioorganic&Medicinal Chemistry, doi: 10.1016/j.bmc.2011.11.020, (2012).

Gupta, G., Das, A., Lee, S. W., Ryu, J. Y., Lee, J., Nagesh, N., Mandal, N., Lee, C. Y., “BODIPY-based Ir(III) rectangles containing bis-benzimidazole ligands with highly selective toxicity obtained through self-assembly”, Journal of Organometallic Chemistry, doi: 10.1016/j.jorganchem.2018.04.034, (2018).

Gülgün, A. K., Kuş, C., Çoban, T., Benay, C. E., Iscan, M., “ Synthesis and antioxidant properties of novel benzimidazole derivatives”, Journal of enzyme inhibition and medicinal chemistry, doi: 10.1080/1475636042000202017, (2004).

Jesudason, E. P., Sridhar, S. K., Malar, E. J. P., Shanmugapandiyan, P., Inayathullah, M., Arul, V., Selvaraj, D., Jayakumar, R., “Synthesis, pharmacological screening, quantum chemical and in vitro permeability studies of N-Mannich bases of benzimidazoles through bovine cornea”, *European Journal of Medicinal Chemistry*, doi: 10.1016/j.ejmech.2008.03.43, (2009).

Hanan, E. J., Chan, B. K., Estrada, A. A., Shore, D. G., Lyssikatos, J. P., “Mild and general one-pot reduction and cyclization of aromatic and heteroaromatic 2-nitroamines to bicyclic 2H-imidazoles”, *Synlett*, doi: 10.1055/s-0030-1259007, (2010).

Hein, D. W., “The use of polyphosphoric acid in the synthesis of 2-aryl- and 2-alkyl-substituted benzimidazoles, benzoxazoles and benzothiozoles”, *J. Am. Chem. Soc.*, doi: 10.1021/ja01559a053, (1957).

Hobrecker, F., *F. Ber. DTsch. Chem. Ges., Berlin*, 5, 920-924 (1872).

Hoffmann, K., *Imidazole and Its Derivatives*. Interscience Publishers, INC, New York, (1953).

Katritzky, A. R., Aslan, D. C., Leeming, P., Steel, P. J., “Asymmetric induction using chiral 1,2,4-triazole and benzimidazole derivatives”, *Tetrahedron: Asymmetry.*, doi: 10.1016/S0957-4166(97)00155-9, (1997).

Kim, J., Lee, S., Kim, S., Jung, M., Lee, H., Han, M. S., “Development of a fluorescent chemosensor for chloride ion detection in sweat using Ag⁺-benzimidazole complexes”, *Dyes and Pigments*, doi:10.1016/j.dyepig.2020.108291, (2020).

Li, Y., Zhou, X., Wu, H., Yu, Z., Li, H., Yang, S., “Nanospheric heterogeneous acid-enabled direct upgrading of biomass feedstocks to novel benzimidazoles with potent antibacterial activities”, *Industrial Crops and Products*, doi: 10.1016/j.indcrop.2020.112406, (2020).

Luiz, J. S. M., Bazerra, W. A., Valdo, A. K. S. M., Martins, F. T., Camargo, L. T. F. M., Carvalho-Silva, V. H., Santos, S. S., Cangussu, D., Chagas, R. P., “Zinc complexes with 1,2-disubstituted benzimidazole ligands: experimental and theoretical studies in the catalytic cycloaddition of CO₂ with epoxides”, *Polyhedron*, doi: 10.1016/j.poly.2019.114134, (2019).

Mahesh, R., Ashok Kumar, H. G., Satyanarayana, S., “Synthesis and characterization of smart compounds of 2-substituted benzimidazole derivatives for plant growth enhancement”, *Materials Today*, doi: 10.1016/j.matpr.2018.06.561, (2018).

Moneer, A. A., Khaled, O. M., Hala B. E., “Synthesis of novel substituted thiourea and benzimidazole derivatives containing a pyrazolone ring as anti-inflammatory agents”, *Chem Biol Drug Des*, doi:10.1111/cbdd.12712, (2016).

Moya, S. A., Vergara, C. V., Brown, K., Artigas, V., Fuentealba, M., Guerchais, V., “Transfer hydrogenation of N-benzylideneaniline catalyzed by ruthenium complexes with pincer-type phosphorous nitrogen ligands using propan-2-ol as the hydrogen source”, *Catal. Commun.*, doi: 10.1016/j.catcom.2017.04.026, (2017).

Noyori, R. and Hashiguchi, S., “Asymmetric transfer hydrogenation catalyzed by chiral ruthenium complexes”, *Acc. Chem. Res.*, doi: 10.1021/ar9502341, (1997).

Ozdemir, I., Şahin, N., Çetinkaya, B., “Transfer hydrogenation of ketones catalyzed by 1-alkylbenzimidazole ruthenium(II) complexes”, *Monatsh. Chem.*, doi: 10.1007/s00706-007-0590-9, (2007).

Pandiarajan, D. and Ramesh, R., “Ruthenium(II) half-sandwich complexes containing thioamides: synthesis, structures and catalytic transfer hydrogenation of ketones”, *J. Organomet. Chem.*, doi:10.1016/j.jorganchem.2012.10.003, (2013).

Ridley, H.F., Spickett, R.G.W., Timmis, G.M., “A new synthesis of benzimidazoles and aza-analogs”, *J. Heterocyclic Chem.*, doi: 10.1002/jhet.5570020424, (1965).

Saha, P., Ramana, T., Purkait, N., Ali, M.A., Paul, R., Punniyamurthy, T., “Ligand-free copper-Catalyzed synthesis of substituted benzimidazoles, 2-aminobenzimidazoles, 2-aminobenzothiazoles, and benzoxazoles”, *J. Org. Chem.*, doi:10.1021/jo901813g, (2009).

Shavaleev, N. M., Scopelliti, R., Gummy, R., Bünzli, J-C. G., “Near-infrared luminescence of nine-coordinate neodymium complexes with benzimidazole-substituted 8-hydroxyquinolines”, *Inorg. Chem.*, doi: 10.1021/jc8010585, (2008).

Singh, K. S. and Kaminsky, W., “Arene ruthenium(II) azido complexes incorporating N[⊖]O chelate ligands: synthesis, spectral studies and 1,3-dipolar-cycloaddition to a coordinated azide in ruthenium(II) compounds”, *Polyhedron*, doi: 10.1016/j.poly.2013.10.032, (2014).

Sluiter, J. and Christoffers, J., “Synthesis of 1-Methylbenzimidazoles from Carbonitriles”, *Synlett*, doi: 10.1055/s-0028-1087383, (2009).

Tahlan, S., Kumar, S. Kakkar, S., Narasimhan, B., “Benzimidazole scaffolds as promising antiproliferative agents: a review”, doi: 10.1186/s13065-019-0579-6, (2019).

Townsend L. B. and Revankar G. R., “Benzimidazole nucleosides, nucleotides and related derivatives”, *Chem. Rev.*, doi: 10.1021/cr60265a005, (1970).

Vyas V. K. and Ghate M., “Substituted benzimidazole derivatives as angiotensin II-AT1 receptor antagonist: a review”, *Mini Rev Med Chem.*, doi: 10.2174/1389557107993564151, (2010).

Wang, D. and Astruc, D., “The golden age of transfer hydrogenation”, *Chem. Rev.*, doi: 10.1021/acs.chemrev.5b00203, (2015).

Wright. J. B., *The Chemistry of Benzimidazoles*, Research Laboratories, The Upjohn Company, Kalamazoo, Michigan, (1951).

Xiao, Y., Wang, S., Tian, G., Xiang, J., Zhang, L., Cheng, P., Zhang, J., Tang, N., “Preparation and molecular simulation of grafted polybenzimidazoles containing benzimidazole type side pendant as high-temperature proton exchange membranes”, *Journal of Membrane Science*, doi: 10.1016/j.memsci.2020.118858, (2021).

Xin, P., Niu, H., Qu, G., Ding, R., Guo H., “Nickel catalyzed alkylation of N-aromatic heterocycles with Grignard reagents through direct C–H bond functionalization”, *Chem. Commun.*, doi: 10.1039/c2cc32396f, (2012).

Yu, B., Zhang, H., Zhao, Y., Chen, S., Xu, J., Huang, C., Liu, Z., “Cyclization of o-phenylenediamines by CO₂ in the presence of H₂ for the synthesis of benzimidazoles”, doi: 10.1039/c2gc36517k, (2013).

EKLER

8. EKLER

EK A Yayın

Journal of Molecular Structure 1220 (2020) 128556



Contents lists available at ScienceDirect

Journal of Molecular Structure

journal homepage: <http://www.elsevier.com/locate/molstruc>



Synthesis, thermal, electrochemical and catalytic behavior toward transfer hydrogenation investigations of the half-sandwich Ru^{II} complexes with 2-(2'-quinolyl)benzimidazoles



Ahmet Erdem ^a, Rafet Kılınçarslan ^{a,*}, Çiğdem Şahin ^a, Osman Dayan ^b, Namık Özdemir ^c

^a Pamukkale University, Faculty of Arts&Sciences, Department of Chemistry, Denizli, 20017, Turkey

^b Çanakkale Onsekiz Mart University, Faculty of Arts&Sciences, Department of Chemistry, Çanakkale, 17020, Turkey

^c Ondokuz Mayıs University, Faculty of Education, Department of Mathematics and Science Education, Samsun, 55139, Turkey

ARTICLE INFO

Article history:

Received 2 March 2020

Received in revised form

27 May 2020

Accepted 27 May 2020

Available online 15 June 2020

Keywords:

Hydrogenation

Ru^{II} complexes

Ketones

NN-type ligands

Benzimidazole

Piano-stool complexes

ABSTRACT

A series ligands (**L3-14**) of derived from 2-(2'-quinolyl)benzimidazole (QuBim, **L1**) and 2-(2'-quinolyl)-5,6-dimethylbenzimidazole (QuDmBim, **L2**) which are an NN-type ligands have been synthesized and characterized with various techniques such as NMR, UV-vis, FT-IR spectroscopy, elemental analysis and X-ray diffraction. The substituted ligands derived from QuBim and QuDmBim have been used as sustaining ligands in the Ru^{II}-catalyzed transfer hydrogenation (TH) of acetophenone to secondary alcohols in the presence *i*-PrOH/KOH. The half-sandwich complexes (**C1-14**) of Ru^{II} with NN-type ligands have been synthesized by cleavage of [(η⁶-*p*-cymene)Ru(μ-Cl)₂] dimer. The resulting complexes have been characterized by NMR, UV-vis, FT-IR spectroscopy and elemental analysis. The thermal and electrochemical properties of selected complexes and ligands were investigated.

© 2020 Elsevier B.V. All rights reserved.

1. Introduction

In the catalytic reactions, the simplicity of the processes, enabling moderate reaction conditions, high catalytic activity and selectivity make the hydrogen transfer reactions (TH) a preferred way of transferring hydrogen into a system [1]. The extended method used in reducing ketone derivatives to related alcohols is TH reactions. The catalytic TH reactions of ketone are the main and key step for the production of a wide variety of alcohols, including chiral compounds, which are valuable products and precursors for the pharmaceutical, pesticide, flavor, fragrance, material and sensitive chemical industries [2]. In this reaction, the most preferred of 2-propanol; its superior properties such as a source of hydrogen and solvent, reliability, high selectivity, cheapness, accessibility, easy removal of the product resulting from the reaction and environmental friendliness were effective [3]. Besides, TH reactions are equilibrium reactions and the efficiency of the reduction-oxidation pathways are largely dependent on concentration molecule (donor/

acceptor) and thermodynamic stability of relevant molecule in equilibrium [4]. These reduction processes, which do not contain molecular hydrogen, deserve a prominent position in the ranks of chemical transformation. It can be envisaged that the application requirements will increase even more for the production of not only synthetic but also fine chemicals.

It attracts the attention of researchers due to the easy binding of nitrogen containing ligands with transition metals, their preparation at high efficiency, the potential of Ru(II) complexes prepared with ligands containing N-donor atoms to increase the catalytic reaction of organic compounds. This property is seen in numerous ruthenium complexes for the hydrogen transfer reaction of ketones as catalyst precursors [5]. The half-sandwich Ru^{II}-(arene) complexes are essential as catalysts such as in alkylation, amination, hydrogenation, hydroformylation and isomerization reactions [6]. The catalyst design provides significant advantages in high yield and selectivity in many catalytic reactions. In particular, ruthenium complexes coordinated with ligands such as NN [7], NNN [8], NO [9], CNN [10] are frequently used in this field. The TH reactions by catalyzed half-sandwich Ru^{II}(η⁶-arene) complexes which the pioneering work by Noyori and Ikariya et al. [11], have been very attractive subject because of the advantages over classical

* Corresponding author.

E-mail address: rkilincarslan@pau.edu.tr (R. Kılınçarslan).

<https://doi.org/10.1016/j.molstruc.2020.128556>

0022-2860/© 2020 Elsevier B.V. All rights reserved.