T.C.
HARRAN ÜNİVERSİTESİ
FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ

YÜKSEK LİSANS TEZİ

N-N TİPİ ELEKTRON ÇEKİCİ GRUPLARIN ÇEŞİTLİ METAL KOMPLEKSLERİNİN SENTEZİ VE KARBON DİOKSİTİN HALKALI KARBONATLARA DÖNÜŞÜMÜNDE KATALİTİK ETKİNLİKLERİ

Mustafa GÜNDOĞAN

KİMYA ANABİLİM DALI

ŞANLIURFA
2013

Doç. Dr. Mahmut ULUSOY danışmanlığında, Mustafa GÜNDOĞAN'nın hazırladığı "**N-N tipi elektron çekici grupların çeşitli metal komplekslerinin sentezi ve karbon dioksitin halkalı karbonatlara dönüşümünde katalitik etkinlikleri**" konulu bu çalışma 15/07/2013 tarihinde aşağıdaki jüri tarafından oy birliği ile Harran üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü Kimya Anabilim Dalı'nda Yüksek Lisans tezi olarak kabul edilmiştir.

Danışman: Doç. Dr. Mahmut ULUSOY

Üye : Doç. Dr. Ahmet KILIÇ

Üye : Yrd. Doç. Dr. Şemistan KARABUĞA

Bu Tezin Kimya Anabilim Dalında Yapıldığını ve Enstitümüz Kurallarına Göre Düzenlendiğini Onaylarım.

Prof. Dr. SİNAN UYANIK
Enstitü Müdürü

Bu Çalışma HÜBAK tarafından desteklenmiştir.
Proje No: 12158 (HÜBAK)

Not: Bu tezde kullanılan özgün ve başka kaynaktan yapılan bildirişlerin, çizelge, şekil ve fotoğrafların kaynak gösterilmeden kullanımı, 5846 sayılı Fikir ve Sanat Eserleri kanunundaki hükümlere tabidir.

İÇİNDEKİLER

Sayfa No

ÖZET…….. ii
ABSTRACT…… iii
TEŞEKKÜR…… iv
ŞEKİLLER DİZİNİ…… v
ÇİZELGELER DİZİNİ…… Vi
SİMGELER DİZİNİ…… vii
1. GİRİŞ…….. 1
2. ÖNCEKİ ÇALIŞMALAR…… 8
2.1. Katalizör ve Özellikleri..... 8
2.2. Tez için Seçilen Ligantlar Hakkında Genel Açıklamalar……..... 10
2.3. Karbondioksitin halkalı karbonatlara dönüşümü……... 12
2.4. Karbondioksitin Halkalı Karbonatlara Dönüşümüyle İlgili Yapılan Çalışmalar. …… 13
3. MATERYAL ve YÖNTEM…… 16
3.1. Materyal……. 16
3.1.1. Kullanılan çözücüler ve kimyasal maddeler ……..... 16
3.1.2. Kullanılan cihazlar ……. 16
3.2. Yöntem…….. 17
3.2.1. $1A_1$ Bileşiğinin Sentezi:..…… 18
3.2.2. $2A_1$-Zn Bileşiğinin Sentezi .....…….. 18
3.2.3. $2A_1$-Cu Bileşiğinin Sentezi:…… 18
3.2.4. $2A_1$-Pd Bileşiğinin Sentezi:……..…… 19
3.2.5. $2A_1$-Ru Bileşiğinin Sentezi:..... 19
3.2.6. $1A_2$ Bileşiğinin Sentezi:..... 20
3.2.7. $2A_2$-Zn Bileşiğinin Sentezi:..... 21
3.2.8. $2A_2$-Cu Bileşiğinin Sentezi:..... 21
3.2.9. $2A_2$-Pd Bileşiğinin Sentezi:..... 22
3.2.10 $2A_2$-Ru Bileşiğinin Sentezi:..... 22
3.2.11. $1B_1$ Bileşiğinin Sentezi:..... 23
3.2.12. $2B_1$-Zn Bileşiğinin Sentezi:..... 24
3.2.13. $2B_1$-Cu Bileşiğinin Sentezi:..... 25
3.2.14. $2B_1$-Pd Bileşiğinin Sentezi:..... 25
3.2.15. $2B_1$-Ru Bileşiğinin Sentezi:..... 25
3.2.16. $1B_2$ Bileşiğinin Sentezi:..... 26
3.2.17. $2B_2$-Zn Bileşiğinin Sentezi:..... 26
3.2.18. $2B_2$-Cu Bileşiğinin Sentezi:..... 27
3.2.19. $2B_2$-Pd Bileşiğinin Sentezi:..... 27
3.2.20. $2B_2$-Ru Bileşiğinin Sentezi:..... 28
4. ARAŞTIRMA BULGULARI ve TARTIŞMA…… 29
4.1. Katalitik Çalışma Sonuçları…….. 30
5. SONUÇLAR ve ÖNERİLER…… 34
KAYNAKLAR…… 35
ÖZGEÇMİŞ…….. 37
EKLER Sentezlenen bileşiklerin ^{1}H NMR ve ^{13}C NMR spektrumları…….. 38

ÖZET

Yüksek Lisans Tezi

N-N TİPİ ELEKTRON ÇEKİCİ GRUPLARIN ÇEŞİTLİ METAL KOMPLEKSLERİNİN SENTEZİ VE KARBON DİOKSİTİN HALKALI KARBONATLARIN DÖNÜŞÜMÜNDE KATALİTİK ETKİNLİKLERİ

Mustafa GÜNDOĞAN

Harran Üniversitesi
Fen Bilimleri Enstitüsü
Kimya Anabilim Dalı

Danışman: Doç. Dr. Mahmut ULUSOY
Yıl: 2013, Sayfa : 57

Başlıca enerji kaynağı olan fosil yakıtların yan-ürünü olarak ortaya çıkan CO_2 küresel ısınmanın en önemli sorumlusudur. Bilim insanları son zamanlarda alternatif enerji kaynaklarını ve gelişen sistemlerle CO_2'in kimyasal yararlılığını araştırmaktadırlar. Ancak düşük reaktivite göstermesinden dolayı geri dönüşümü ile ilgili çok az uygulanabilir yöntemler vardır. Bu çalışmada 2-(2-pridil)benzimidazolun elektron çekici gruplar (4-klorobenzilklorür, 2,4-diklorobenzilklorür, 2,3,4,5,6-pentaflorobenzilbromür, 4-florobenzilbromür) bağlı N-N tipi ligantların ve bunların çeşitli metal (Ru,Cu,Zn,Pd) komplekslerinin sentezi ve bu komplekslerin karbon dioksitin halkalı karbonatlara dönüşümünde katalitik etkinlikleri incelendi. Aynı reaksiyon şartlarında en aktif metal kompleksi belirlendi. En aktif katalizör tesbitinden sonra çeşitli parametreler (epoksit,sıcaklık, basınç,süre) değiştirilerek optimum koşullarda halkalı karbonat elde edilmesi araştırıldı.

ANAHTAR KELİMELER: Karbondioksit, epoksit, halkalı karbonat, katalizör.

ABSTRACT

MSc Thesis

N-N TYPE OF ELECTRON-WITHDRAWING GROUPS IN A VARIETY METAL COMPLEXES SYNTHESIS AND CATALYTIC ACTIVITIES İN TRANSFORMATION OF CARBON DIOXIDE TO CYCLIC CARBONATE

Mustafa GÜNDOĞAN

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

Supervisor: Assoc. Prof. Dr. Mahmut ULUSOY
Year: 2013, Page: 57

As a by-product of fossil fuels is the main energy source, the resulting CO_2 is the most important responsible for global warming. Scientists have recently been investigating the usefulness of chemical CO_2 systems and developing alternative sources of energy. However, due to the low reactivity for recycling very few viable methods are of. In this study, 2 – (2-pyridyl) benzimidazole- N-N type electron withdrawing ligands (4-klorobenzilklorür, 2,4-dichlorobenzylchloride, 2,3,4,5,6-pentaflorobenzilbromür, 4-florobenzilbromür) and their various metal complexes (Ru, Cu , Zn, Pd) synthesized and of these complexes catalytic activities carbon dioxide conversion of cyclic carbonates were evaluated. The active metal complex, the reaction conditions were the same. After confirmation of the active catalyst of the various parameters (epoxide, temperature, pressure, time) was investigated by changing the optimum conditions to obtain cyclic carbonate.

KEY WORDS: Carbon dioxide, epoxide, cyclic carbonate, catalyst

TEŞEKKÜR

Tez çalışmamın gerçekleştirilmesinin her safhasında yardımlarını esirgemeyen sayın hocam Doç. Dr. **Mahmut ULUSOY**'a ve bilgilerinden istifade ettiğim Kimya Bölümü öğretim üyelerine teşekkür ederim.

Tezimin hazırlanması sırasında çok emeği geçen değerli çalışma arkadaşlarım Orhan BARLIK, Taha GÖÇER, Emine AYTAR, Nurdal ÖNCEL'e ve Harran Üniversitesi Fen Edebiyat Fakültesi Kimya Bölümü Öğretim Elemanlarına teşekkür ederim.

Çalışmamıza maddi olarak destekte bulunan HÜBAK' a ve hep yanımda olan aileme çok teşekkür ederim.

ŞEKİLLER DİZİNİ

Sayfa No

Şekil 1.1. Karbondioksit molekülü…….. 1
Şekil 1.2. CO_2'in Basınç-Sıcaklık diyagramı ve fonksiyonel bölgeler …….. 2
Şekil 1.3. Karbondioksit Döngüsü…….. 3
Şekil 1.4. Karbondioksit salınımı…… 4
Şekil 1.5. Halkalı karbonat oluşumu..... 6
Şekil 2.1. Kimyasal katalizörlerin kullanım alanları 8
Şekil 2.2. 2-(2'-pridil)benzimidazolun yapısı..... 10
Şekil 2.3. 2-(2'-pridil)benzimidazolün sentezi……..……. 11
Şekil 2.4. Halkalı Karbonatların Kullanım Alanları..... 11
Şekil 2.5. Sanayide halkalı karbonatların üretimi için izlenen yol: A= etilen, propilen gibi bağlayıcı grupları gösterir..... 12
Şekil 2.6. Halkalı karbonatın karbon dioksit üzerinden sentezi..... 12
Şekil 2.7. Önerilen halkalı karbonat oluşum mekanizması. Burada M bir katalizörü, B ise Lewis asidini (yardımcı katalizör) gösterir..... 13
Şekil 2.8. Katalizör Çalışmaları…….. 15
Şekil 3.1. Yapılan Çalışmalar……... 17
Şekil 3.2. $1A_2$ bileşiğinin X-RAY ışınları kristal yapısı……..... 20
Şekil 3.3. $1B_1$ bileşiğinin X-RAY ışınları kristal yapısı……..... 23
Şekil 4.1. Karbon dioksitin halkalı karbonata dönüşümünde mono N-N tipi metal komplekslerin çeşitli epoksitlerle katalitik etkisi……... ….. …… 32
Şekil 4.2. Karbon dioksitin halkalı karbonata dönüşümünde sıcaklık, süre ve basınç gibi çeşitli parametlerelerin katalitik etkisi…….. ……. 32

ÇİZELGELER DİZİNİ

Sayfa No

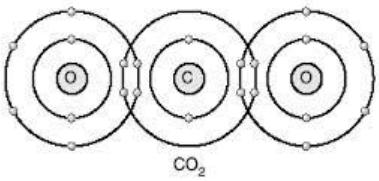
Çizelge 1.1. Son 1000 yılda karbondioksitin atmosferdeki artış miktarı (Omae, 2006,2011; Kagaku,1989)……..... 4
Çizelge 2.1. Katalizörlerin sınıflandırılması …….. 9
Çizelge 2.2. Karbondioksitin kimyasal dönüşümüyle elde edilen organik kimyasallar…… 14
Çizelge 3.1. $1A_2$ bileşiğinin seçilmiş bağ uzunlukları (Å) ve açıları (o)..... 21
Çizelge 3.2. $1B_1$ bileşiğinin seçilmiş bağ uzunlukları (Å) ve açıları (o)..... 24
Çizelge 4.1. Sentezlenen Bileşiklerin Karakteristik FTIR Dataları (C=N cm^{-1}, KBr disk)..... 29
Çizelge 4.2. Karbon dioksitin halkalı karbonata dönüşümünde mono N-N tipi metal Komplekslerin katalitiketkisi…… 31

SİMGELER DİZİNİ

THF	Tetra Hidrofuran
NMR	Nükleer Manyetik Rezonans
IR	Infrared Spektroskopisi
DMF	N'N-Dimetilformamit
GC	Gaz Kromotoğrafisi
PO	Propilenoksit
SO	Sitirenoksit
SHO	Siklohegzanoksit
EB	Epoksibütan
EK	Epiklorhidrin
DMAP	Dimetilaminopirid

1. GİRİŞ

Karbondioksit, kovalent bağlı bir karbon ve iki oksijen atomundan oluşan molekül olup, normal koşullarda gaz halinde bulunan bileşiğin adıdır. Renk ve kokusu yoktur. Formülü CO_2 şeklinde olup molekül ağırlığı 44,009 g/mol'dür. Dipol momenti sıfırdır. Karbon içeren besin maddelerin metabolize edilmesi sonucu meydana gelen son üründür.



Şekil 1.1. Karbondioksit molekülü

CO_2 serbest gaz halinde volkanik bölgelerden çıkan gazlarda, suda çözünmüş olarak ise maden suyunda bulunur. Şehir ve dağlık bölgelerde değişmek üzere atmosfer havasında ortalama %0,03-0,04 nispetinde, egzozda ise %13 nispetinde bulunur.

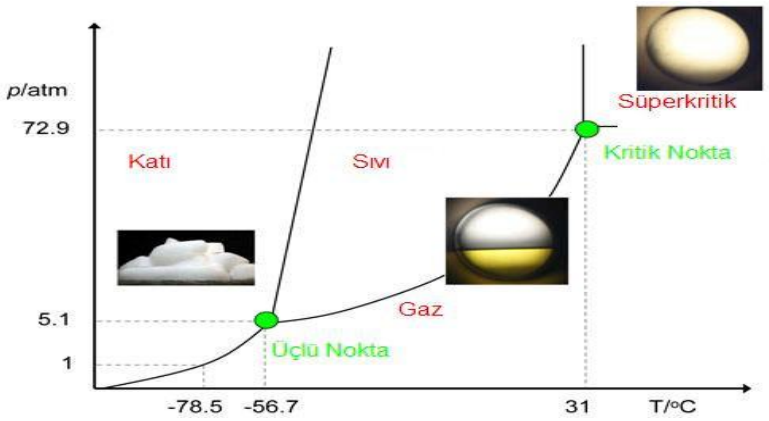
Karbondioksitin su ile reaksiyonu sonucu karbonik asit gibi zayıf bir asit meydana gelir. Gazoz ve soda yapımında kullanılan karbonik asit, basınç altında şişelere konur, bir kısmı çözünür, bir kısmı ise sıvının üzerinde kalır. Kapak açılınca kaynama sesi vererek dışarı çıkar. Çözünmüş kısım ise gazoza, sodaya tat verir. Kolalı içecekler da bir karbonik asit örneğidir.

CO_2 yangın söndürme aracı olarak da kullanılır. Bugün birçok yerde bulunması mecburi olan bu araçların aslını basınçla doldurulmuş CO_2 meydana getirir. Kafi miktarda CO_2 bulunan yerde yanma olayı devam edemez. Çelik tüplerde 50 atmosfer basınç altında CO_2 saklanır. Tüp içerisindeki basınç sebebiyle sıvı halde bulunur. Musluğu açıldığında CO_2 hızla buharlaşır ve yanmakta olan cismin üzerini örter, hava ile temasını keser. Böylece yanma olayı durur.

Kuru buz (veya karbondioksit karı), katı karbondioksittir. Katı sudan çok daha yoğundur ve donma noktası da çok fazla düşüktür. Kuru buz elde etmek için yapılması gereken ilk iş, CO_2 gazını sıvı hale dönüştürmektir. Bunun için de yüksek basınç ve düşük sıcaklık gerekir. Bir tüp içinde sıvı halde bulunan CO_2, tüp eğilerek dışarı döküldüğünde, gürültü ile etrafa dağılır ve sıvı halden gaz haline geçer. Bu değişim için gerekli enerjinin tamamını dışarıdan alamaz (olay çok hızlı cereyan eder) ve bir miktarını kendi içinden alır. Böylece gaz halindeki CO_2 kendini soğutarak donar. Buna karbondioksit karı denir. Bu olaydan faydalanılarak istenildiği anda -80 °C' lik soğuk ortam elde edilebilir.

CO_2'nin diğer bir özelliği de süper kritik bir hal almasıdır. Bir madde için kritik sıcaklık; basınç ne olursa olsun o sıcaklığın üstünde maddenin sıvı olarak bulunamayacağı sıcaklıktır. Maddenin kritik sıcaklığındaki buhar basıncı da "kritik basınç"tır. Şekil 1.2.'de görülen kritik nokta da kritik sıcaklık ve basıncın kesiştiği nokta olarak ifade edilir. Süper kritik akışkan ise hem sıcaklığı hem de basıncı kritik noktanın üzerinde olan maddeler için kullanılan bir terimdir. Süper kritik akışkanların yoğunlukları, viskoziteleri ve diğer özellikleri gaz ve sıvı hallerindeki özellikleri arasında yer alır.

CO_2 süper kritik şartlar altında katılarda gaz gibi difüze olurken, bazı materyalleri sıvı gibi çözme özelliğine sahiptir. Ayrıca karbondioksit gazı zehirli ve yanıcı olmayan, kimyasal olarak birçok madde ile tepkimeye girmeyen bir maddedir. CO_2'nin faz grafiği sekil 1.2.' de gösterilmiştir.



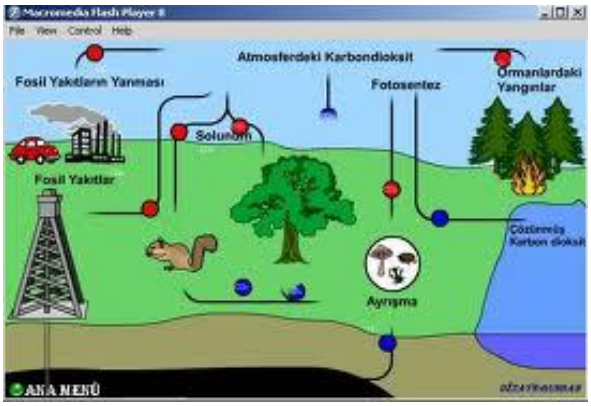
Şekil 1.2. CO_2'in Basınç-Sıcaklık diyagramı ve fonksiyonel bölgeler

Normal şartlar altında CO_2 gazı renksiz ve kokusuz bir gazdır. Basınç altında ve -56 °C' ile 31 °C' arasında gaz sıvı hale dönüştürülebilir. Düşük sıcaklıkta ve yüksek basınç altında CO_2 katı hale gelir ve 'kuru buz' adıyla bilinir. 31 °C''nin ve 73,8 bar'ın üzerinde CO_2 gazı süperkritik akışkan haline dönüşür. Bu nedenle süperkritik CO_2 oluşturmak için gerekli enerji miktarı çok düşüktür. Bu durumu gaz ile sıvı faz arasındaki menüsküsün yok olması seklinde tanımlayabiliriz. Fazların yoğunlukları eşit hale gelir ve her iki fazı tek bir faz olarak görürüz. (Kocabaş, 2008)

Aynı zamanda düşük vizkosite ve yüksek difüzyon hızına sahiptir ve yüzey gerilimi olmayan bir maddedir. Kritik noktada, dengedeki sıvı fazın ve doymuş gaz fazın yoğunlukları eşit hale gelir ve süperkritik faz oluşur.

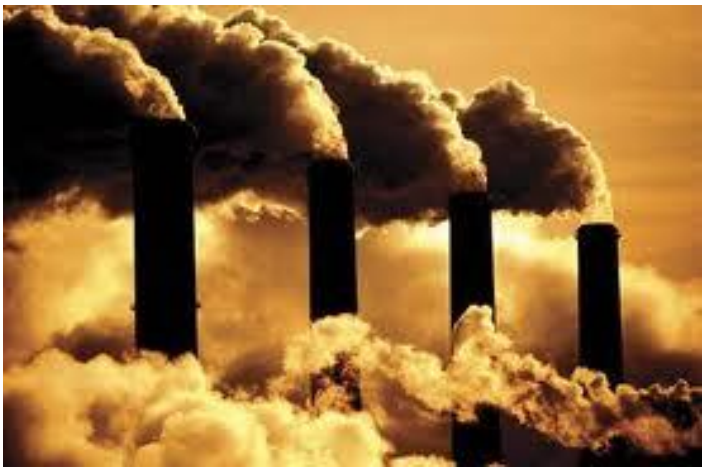
Süperkritik CO_2 ise son zamanlarda tehlikeli solventlerin yerini alarak ilaç ve kozmetik sektöründe partikül eldesi ve mikroenkapsülasyonda (Ginty, 2005), kahvenin kafeinsizleştirilmesi gibi birçok ekstraksiyonda kullanılır. (Brunner, 2005) Parfüm yapımında kullanılan esans yağları da süperkritik CO_2 ile ekstrakte edilebilir. Kuru temizlemede tehlikeli solventlerin yerini almıştır. (Mıcell Technologies, 2000).

Karbondioksit; ölü organizmalar, hayvan atıkları, fabrika bacalarından çıkan duman, araba egzozları ve orman yangınlarıyla atmosfere salınır. Atmosfere salınan bu karbondioksit bitkiler ve bazı bakteriler(üreticiler) tarafından fotosentez yoluyla kullanılır ve oksijene dönüştürülür. Üreticiler ve diğerleri arasında gerçekleşen bu döngü tekrarlamış olur.(Şekil 1.3.)



Şekil 1.3. Karbondioksit Döngüsü

Küresel ısınma, başlıcası atmosfere salınan gazların neden olduğu düşünülen sera etkisi'nin sonucunda, dünya üzerinde yıl boyunca kara, deniz ve havada ölçülen ortalama sıcaklıklarda görülen artışa verilen isimdir. İklim sistemi içsel ve insani etkiler, Güneş'in periodik aktiviteleri ve sera gazları vb. nedenlerden etkilenmektedir. Günümüzde iklimbilimciler (klimatolog) küresel ısınma konusunda hemfikirdirler. (Şekil 1.4.)



Şekil 1.4. Karbondioksit salınımı

Çizelge 1.1.'de görüldüğü gibi 1975'ten 2002'ye kadarki zaman diliminde atmosferdeki karbondioksitin artış miktarı her yıl için ortalama 1.5 ppm (8 milyar ton) olmuştur. Ancak son zamanlarda bu artış çok hızlı gerçekleşmiş ve her yıl için ortalama 2.25 ppm (12 milyar ton)'a ulaşmıştır.

Çizelge 1.1. Son 1000 yılda karbondioksitin atmosferdeki artış miktarı(Omae,2006,2011; Kagaku,1989)

Yıl	Periyot	Konsantrasyon	Artış(ppm)	Artış Oranı(ppm/yıl)
1000-1800	800	270-280	10	0.01
1800-1950	150	280-310	30	0.2
1958-1975	17	315-330	15	0.9
1975-2002	27	330-370	40	1.5 (8 milyar ton)
2002-2010	8	370-388	18	2.25 (12 milyar ton)

Son 50 yılda küresel ısınma, saptanabilir duruma gelmiş ve önem kazanmıştır. Dünya'nın atmosfere yakın yüzeyinin ortalama sıcaklığı 20. yüzyılda 0.6 (± 0.2) °C

artmıştır. İklim değişimi üzerindeki yaygın bilimsel görüş, "son 50 yılda sıcaklık artışının insan hayatı üzerinde fark edilebilir etkiler oluşturduğu" yönündedir.

Ölçümlere göre 1860-1900 yılları arasında, denizde ve karadaki küresel sıcaklık her ikisinde de 0,75 °C yükseldiği belirlenmiştir. (Peterson, 2007; Parker, 2007). 1979'dan beri kara sıcaklığı deniz sıcaklığının iki katı hızla yükseldiği kaydedilmiştir. (0.13 °C/onyıl karşın 0.25 °C/onyıl) (Smith, 2007). Uydudan yapılan sıcaklık ölçümlerine göre alt troposferdeki sıcaklık 1979'dan beri, her on yıllık dilimde, 0.12 ile 0.22 °C arasında yükselmiştir. Sıcaklıkların, 1850'den önceki 1000 ile 2000 yıllık dönemler boyunca, Orta Çağ Ilıman Dönemi ve Küçük Buz Çağı gibi kısmi dalgalanmalar dışında, nispeten kararlı bir seyir izlediğine inanılmaktadır.

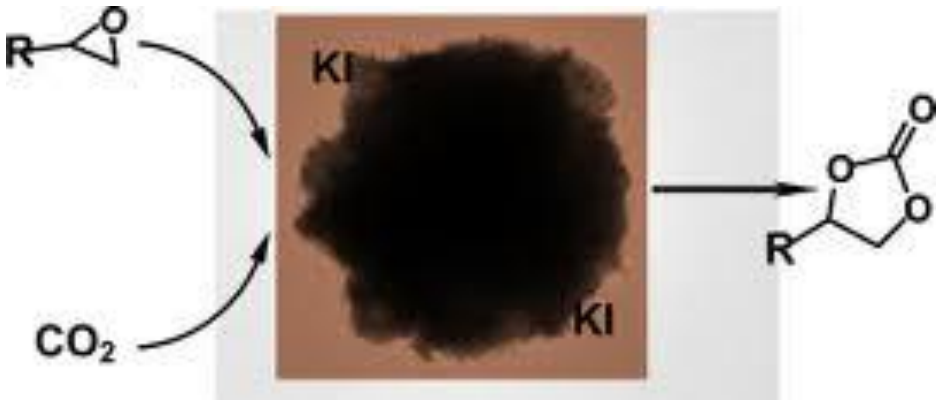
NASA'nın hesaplamalarına göre, güvenilir ölçümlerin yapılabildiği 1800'lerden beri 2005 yılı, en sıcak yıl olmuştur. Dünya Meteoroloji Organizasyonu ve BK İklim Araştırma Biriminin hesaplamalarına göre ise 2005, 1998 yılının ardından hala ikinci sırada olduğunu bildirmişlerdir. (Oddard ınstitute for space studies, 2007; Real climate, 2007).

Bu değişimin detaylı nedenleri açık bir araştırma alanıdır ama bilimsel çoğunluk sera gazlarının son zamanlardaki sıcaklık artışının başlıca nedeni olduğunu belirtmektedir.

Küresel ısınma ve iklim değişikliği konusunda uluslararası mücadeleyi sağlamaya yönelik ve şuanda 160 ülkeyi kapsayan Kyoto Protokolü 1997'de imzalanmıştır. Ancak 2005'te yürürlüğe girebilmiştir. Çünkü, protokolün yürürlüğe girebilmesi için, onaylayan ülkelerin 1990'daki emisyonlarının (atmosfere saldıkları karbon miktarının) yeryüzündeki toplam emisyonun %55'ini bulması gerekmekteydi ve bu orana ancak 8 yılın sonunda Rusya'nın katılımıyla ulaşılabilmiştir. Bu protokolü imzalayan ülkeler, karbon dioksit ve sera etkisine neden olan diğer beş gazın salınımını azaltmaya veya bunu yapamıyorlarsa salınım ticareti yoluyla haklarını arttırmaya söz vermişlerdir. Protokol, ülkelerin atmosfere saldıkları karbon miktarını 1990 yılındaki düzeylere düşürmelerini gerekli kılmaktadır.

Günümüzde karbondioksit miktarının azaltılmasıyla ilgili birçok kimyasal çalışma yapılmıştır. Bu konuda başarı sağlama hayati öneme sahiptir. CO_2, birçok tepkimeden açığa çıkan, dolayısıyla bol bulunan ve küresel ısınmaya neden olan, termodinamik ve kinetik yönden çok kararlı bir kimyasaldır. Bu maddenin organik sentezlerde karbon (C_1) kaynağı olarak, başka kimyasallara dönüştürülmesi ekonomik açıdan olduğu kadar çevresel sorunların çözümüne katkısı açısından da büyük ilgi çekmektedir.

Ancak CO_2 kimyasının en büyük sorunu tepkimelere girmeye dirençli olmasıdır. Bu sorun ise etkin ve seçici bir katalizör kullanımıyla giderilebilir. Bu alandaki en umut verici dönüşümlerinden biri CO_2 ve epoksitlerin eşleşmeleri yoluyla beş-halkalı karbonatların sentezidir.

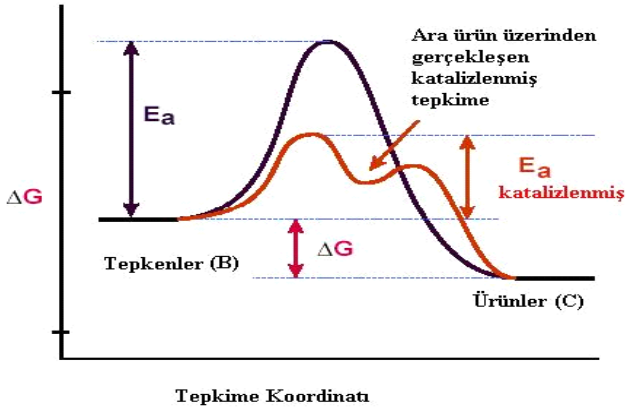


Şekil 1.5. Halkalı karbonat oluşumu

2. ÖNCEKİ ÇALIŞMALAR

2.1. Katalizör ve Özellikleri

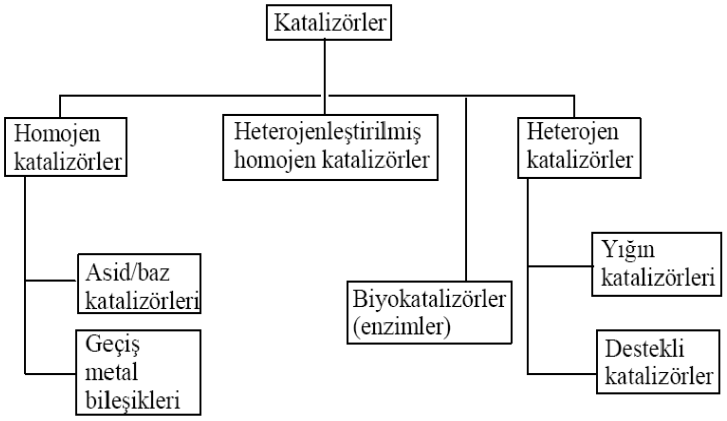
Katalizör, bir kimyasal tepkimeye katılıp tepkimenin hızını değiştirdiği halde, kendisi tepkime sonunda değişmeden kalan madde olarak tanımlanır. Katalizör bir tepkimenin termodinamiğini değiştirmez. Yani termodinamik olarak kendiliğinden yürümeyen bir tepkimeyi başlatamaz.



Şekil 2.1. Katalizör etkisi.

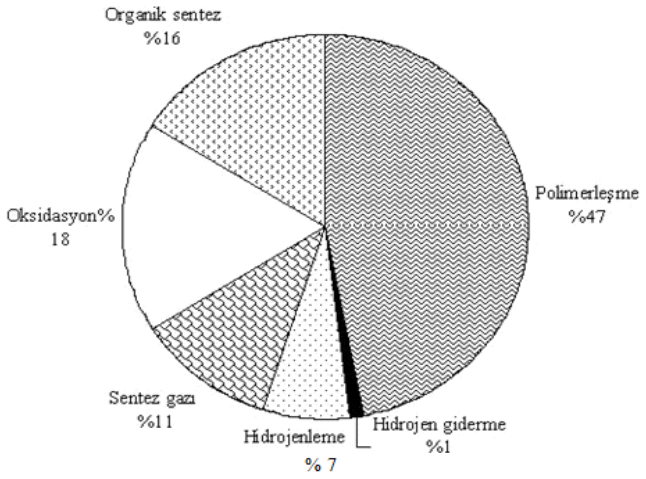
Katalizör, yürüyen bir tepkimenin aktivasyon enerjisini düşürerek onun daha hızlı yürümesini sağlar. Katalizör; bir tepkimeyi bir başka yoldan yürüterek hızlandırır. Katalizle tepkimenin izlediği yol değiştiğine göre katalizlenmiş bir tepkimenin mekanizması katalizlenmemiş tepkimenin mekanizmasından farklı olacaktır. Katalizlenmiş tepkimelerde izlenen yolun etkinleşme enerjisi, katalizlenmemiş tepkimelerde izlenen yolun etkinleşme enerjisinden küçük olduğundan tepkime daha hızlanır. Katalizörlerin kullanımı, endüstriyel araştırmalarda, proses seçiminde, tesis tasarımında ve tesis işletiminde önemli bir faktördür. Kimya sanayisinin başarısı önemli derecede katalizör teknolojisine dayanır (Gürel, 2001). Katalizörlerin ömrü, etkinlikleri ve seçiciliği metal atomona bağlı olan ligantlarla değişir.

Dünya ekonomisinin doğal hammadde kaynaklarına olan doyumsuzluğu, bu kaynakların sınırlı oluşu, çevrenin değişim süreçlerinden etkilenmesi ve çevre bilincinin artması kimyasalların üretiminde yeni ve temiz teknolojilerin geliştirilmesini gerektirmektedir. Kimya endüstrisinin son yıllarda ulaştığı ekonomik başarıda homojen ve heterojen katalizör sistemleri çok önemli rol oynamıştır. Etkili ve seçici bir katalizör; hammadde kaynaklarını, toksik reaktifleri (çözücüleri), yan ve toksik ürünleri minimumda tutarak işletim masraflarını azaltır ve çevresel yeşil teknolojiyi hazırlar. İdeal bir reaksiyon yalnız seçici değil, aynı zamanda "atom ekonomisi"ni de kapsamalıdır. Başka bir deyişle, tüm bileşenler reaksiyon sırasında istenen ürüne dönüşmelidir. Dolayısıyla, temiz veya "yeşil teknolojiler" katalizörlerden ayrı düşünülemez. Çeşitli işlevsel grup içeren nitelikli organik kimyasallara (fine chemicals) sürekli artan talebi karşılamak için etkin ve seçici yöntemlerin geliştirilmesi gerekmektedir.



Çizelge 2.1. Katalizörlerin sınıflandırılması (Hagen, 1999).

Ekonomik önemlerine ve yaşam niteliği katkılarına ek olarak, katalizörlerin gelişiminde ilginç bir incelik yatar. İzotopla etiketlenmiş moleküllerin kolay temini, tepkime hızlarını belirleme yöntemlerindeki gelişmeler, spektroskopik ve kırınım tekniklerindeki yenilikler ve güvenilir molekül orbital hesapları sayesinde katalitik tepkime mekanizmalarının anlaşılmasında da son yıllarda büyük gelişmeler olmuştur.



Şekil 2.2. Kimyasal katalizörlerin kullanım alanları (Hagen, 1999).

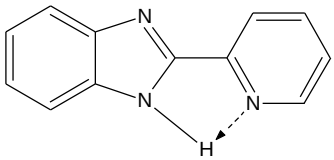
Dünyada yıllık kimya sanayinde 400 milyon ton kimyasal malzeme üretilmektedir ve bu kimyasal malzeme üretiminin yaklaşık %80'i katalizör kullanılarak gerçekleştirilmektedir. Kimya sanayi açısından katalizör kullanımı vazgeçilmez ana unsur olarak karşımıza çıkmaktadır.

Tez kapsamında elde edilen ve tezin temel ürünü olan değişik yapılardaki halkalı karbonat oluşumu da yukarıda değinilen ve iyi bir katalizör için ön şart sayılan Atom Ekonomik bir reaksiyon sonucudur. Diğer bir ifadeyle reaksiyona giren tüm başlangıç maddeleri (epoksit ve CO_2) tek bir ürünü (halkalı karbonat) vermek üzere katalitik olarak birleşirler.

2.2. Tez için Seçilen Ligantlar Hakkında Genel Açıklamalar

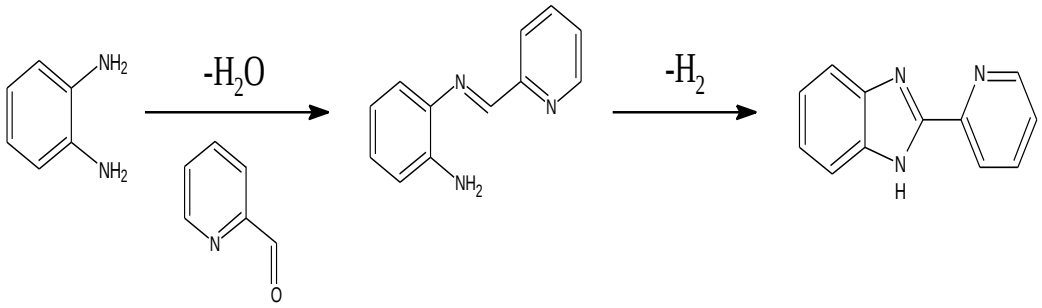
N-N ligantları ucuz yöntemler kullanılarak elde edilebileceği gibi ticari olarak da çıkış maddesinin temini de mümkündür. Ucuz sentez yöntemleriyle türevlendirilebilecek olan N-N ligantları ve bunlardan sentezlenen komplekslerin endüstri için potansiyel katalizör olacağı düşünülebilir. N-N ligantları üzerinde istenilen alkil veya aromatik gruplar takılabilir, bu şekilde metal üzerinde arzu edilen elektronik ve sterik etkiler ayarlanarak en ideal katalizör tanımına uygun sistemleri geliştirmek olasıdır.

Tez çalışmasında 2-(2'-pridil)benzimidazol kelat ligandının çok ilginç özelliklere sahip olması bu seçimin yapılmasında etkili olmuştur. İmidazolyumdaki NH grubu proton sunucu olarak davranırken N-hetero halka grupları proton çekici olarak davranır. Bu yüzden bu yapılar amfoterik özellik gösterir. Ayrıca benzimidazol türevi olan 2-(2'-pridil)benzimidazol, hidrojen bağının varlığından dolayı erime noktası (e.n:223 ºC) başlangıç maddesinden (e.n:170 ºC) daha yüksektir.(Şekil 2.3.)



Şekil 2.3. 2-(2'-pridil)benzimidazolun yapısı.

Çıkış bileşiği 2-(2'-pridil)benzimidazol, 1,2-fenilindiamin ve 2-arboksialdehit' in kullanılarak elde edilebilir.(Şekil 2.4.) (Knödler, 2000)



Şekil 2.4. 2-(2'-pridil)benzimidazolün sentezi.

N-elektron sunucu olan imidazoller çeşitli kompleksler üzerine bağlanan mükemmel organik ligandlardır. Birbirine yakın bu nükleofilik azot atomlarının sterik özellikleri, elektronik özellikleri ve elektron sunucu bölgeleri substutuentler tarafından kolaylıkla değiştirilebilir. 2-(2'-pridil)benzimidazol ile ilgili yapılmış olan birçok çalışmada bu yapının lüminisans özellik göstermesinin (Shavaleev,2004) yanında anti bakteriyel, anti viral ve bazı metal komplekslerinin anti tümör aktivite gösterdiği (Buendı, 2008) belirtilmiştir.

Yapılması planlanan katalitik denemeler yüksek sıcaklık ve basınç altında gerçekleştirileceği için katalizör sisteminin de buna dayanıklı olması önemlidir. N-N

sistemlerinin metal merkezine kelatlaşması sonucu oluşan kompleks bileşiğin dayanıklılığı da artmış olacaktır, bu da tez hedeflerine uyumluluk sağlamaktadır.

Tez kapsamında karbon dioksitten çıkılarak ekonomiye yararlı değerli kimyasalların üretilmesi için ideal katalizör özelliklerine sahip N-N tipi 2-(2'-pridil)benzimidazol kompleksleri sentezlenmiş olup bunların karbon dioksitin epoksitlerle halkalı karbonatlara dönüşümündeki katalitik etkileri incelendi.

2.3. Karbondioksitin Halkalı Karbonatlara Dönüşümü

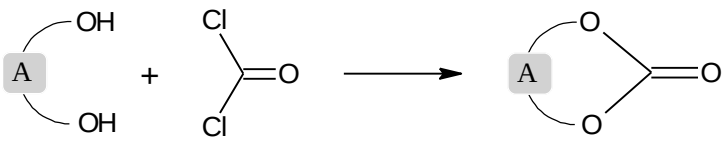
Halkalı karbonatlar temizlikte, kozmetikte ve kişisel bakım malzemelerinde aprotik çözücü olarak, lityum pillerinde elektrolit olarak, dizel motorlarda oktan sayısını artırıcı katkı malzemesi olarak, ecza ve zirai ilaç üretiminde ara ürün olarak, reçinelerde, endüstriyel önemi olan kimyasalların ve polikarbonatların sentezi gibi birçok alanda kullanılmaktadır.



Şekil 2.5. Halkalı Karbonatların Kullanım Alanları

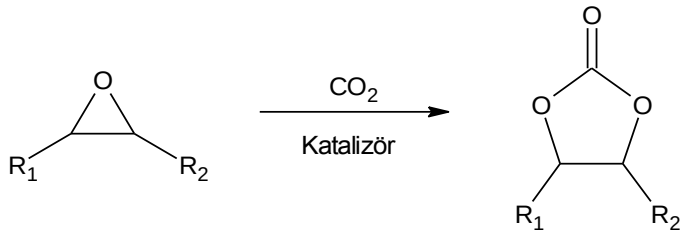
Halkalı karbonatlardan çıkılarak, ekonomik değere sahip bazı değerli ürünleri elde etmek mümkündür (Şekil 2.5.).

Halkalı karbonatlar endüstride toksik bir gaz olan fosgenle diollerin etkileştirilmesi sonucu elde edilmektedir (Şekil 2.6.).



Şekil 2.6. Sanayide halkalı karbonatların üretimi için izlenen yol: A= etilen, propilen gibi bağlayıcı grupları gösterir.

Oysa, aynı ürün katalizör yardımıyla karbon dioksit gibi ucuz, bol ve toksik olmayan bir karbon kaynağı (CO_2) kullanarak elde edilebilir (Şekil 2.7).



Şekil 2.7. Halkalı karbonatın karbon dioksit üzerinden sentezi.

DMAP, NEt_3 ,C_5H_5N , CH_3CN ve PPh_3 gibi Lewis bazları katalitik çevrim için yardımcı katalizör olarak gereklidir. Metal merkezi (Lewis asidi) ve Lewis bazı birlikte çalışarak epoksit halkasını açar ve karbon dioksitle bir halka açılma ve tekrar halkalaşma sonucu söz konusu halkalı karbonat oluşur. (Shen, 2003; Field, 2002).

Tepkime sıcaklığı, basınç, kullanılan katalizör ve yardımcı katalizör oluşan halkalı karbonatın verim ve seçiciliğini etkilemektedir. Darensbourg ve diğer araştırıcılar karbon dioksit ve epoksitlerin eşleşmesiyle tepkime koşullarına bağlı olarak monomerik veya polimerik (Şekil 2.7.) organik karbonatlar elde edilebilebileceğini göstermişlerdir. (Darensbourg, 2009; Paddock, 2001).

2.4. Karbondioksitin Halkalı Karbonatlara Dönüşümüyle İlgili Yapılan Çalışmalar

Son zamanlarda küresel CO_2 salınımının %1'inden daha azı (158 Mton) endüstriyel dönüşümlerde kullanılmaktadır.

Çizelge 2.2. Karbondioksitin kimyasal dönüşümüyle elde edilen organik kimyasallar.

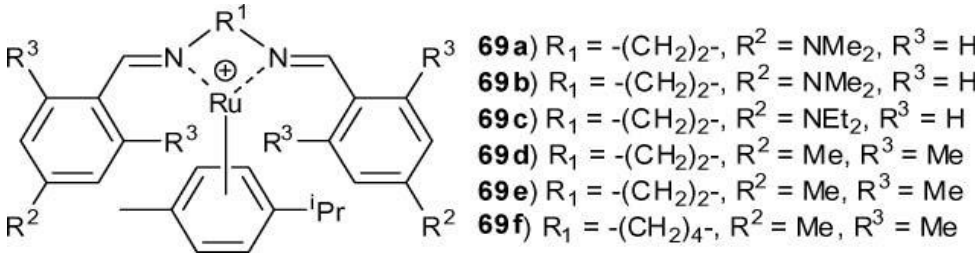
Kimyasalar	Ürünler
Halkalı karbonatlar	80.000
Propilen karbonatlar	76.000
Polikarbonatlar	605.000
Üre	157.000.000
Asetilsalisilik asit	16.000
Salisilik asit	90.000
Metanol	4.000

Yukarıdaki çizelgede görüldüğü gibi CO_2'in kimyasal dönüşümü ile ilgili bazı örnekler verilmiştir. Örneğin, 1922 yılından beri en fazla miktarda üretilen üre ile 1890'dan beri fenol ve CO_2'den üretilen salisilik asit ticari olarak üretilmektedir. Ancak kimyasal reaksiyona girme direnci fazla olan CO_2 etkili bir katalizör yardımıyla tepkime verebilir. Çalışma konumuz olan epoksit ve CO_2 kullanılarak halkalı karbonat oluşumunu sağlayan etkili katalizör çalışmaları incelenecektir.

Yapılmış olan bir çalışmada çeşitli epoksitlerin (PO, EK, EB ve SO) ve karbondioksitin halkalı karbonatlara dönüşümü incelendiğinde EK'nin en etkili epoksit olduğu belirlenmiştir. Sterik engelli shiff bazıları (L_1H = N-[allilamin]-3,5-di-tert-butil salisilaldimin, L_2H=N-[2-amino-5-metil piridin]-3,5-di-tert-butil salisilaldimin ve L_3H=N-[2-amino-6-metil piridin]-3,5-di-tert-butil salisilaldimin) ve onların L_1H kompleksi için mononükleer Cu(II) ile multinükleer Cu(II) kompleksi için L_2H ve L_3H kullanıldığında ise $[Cu_3(L_2)_4]Cl_2.CuCl_2$'nin çok etkili katalizör olduğu görülmüştür. Pridin halkasındaki 5-metil sübstitüentinin epoksitler ile CO_2 arasında kimyasal eşleşmeyi etkili bir şekilde sağladığı görülmüştür. (Ulusoy, 2011)

Ulusoy ve arkadaşları, **69a-f** arasında sentezlenen dimin Ru(II) komplekslerini kullanarak CO_2 ve epoksitlerden halkalı karbonat sentezini incelemişlerdir. **69c** kompleksinin DMAP öncül katalizörlüğünde en aktif katalizör olduğu ve verimin %67 olduğu bulundu. 100˚C ve 16 atmosfer basınç şartlarında gerçekleşen deneyde

TOF değeri 336 h^{-1} olarak ölçüldü. Hem diimin ligandının hem de epoksitin doğal yapısının katalitik aktiviteyi artırdığı gözlendi. (Ulusoy, 2009)



Şekil 2.8. Katalizör Çalışmaları

Bu tez çalışması, yukarıda örnekleri verilen epoksit ve CO_2'nin halkalı karbonatlara dönüşümünde gerekli olan etkili katalizör çalışmalarına katkı sağlamak amacıyla gerçekleştirilmiştir. En ideal şartlar denenerek yüksek verim elde edilmiştir.

3. MATERYAL ve YÖNTEM

3.1. Materyal

3.1.1. Kullanılan çözücüler ve kimyasal maddeler

Havanın nemi ve oksijenine karsı hassas olan bileşiklere ilişkin deneyler inert atmosferde standart Schlenk tekniğine uygun şekilde yapıldı. Bu nedenle tepkimede kullanılan özel cam malzemeler, deneyden önce vakum altında ısıtılarak içerisindeki nem ve oksijen uzaklaştırıldıktan sonra kuru argon gazı ile geçirildi.

Kimyasallar: 2-2-(piridil)benzimidazol, 4-klorobenzilklorür, 2,4-diklorobenzilklorür, 2,3,4,5,6-pentaflorobenzilbromür, 4-florobenzilbromür, KOH, hekzan, toluen, diklorometan, tetrahidrofuran (THF), etanol (EtOH), metanol, kloroform, N,N-dimetilformamit (DMF), aseton gibi maddeler ve sentezler için gereken diğer tüm reaktifler Merck, Sigma-Aldrcih, Acros organics ve Alfa-Aesar'den satın alındı.

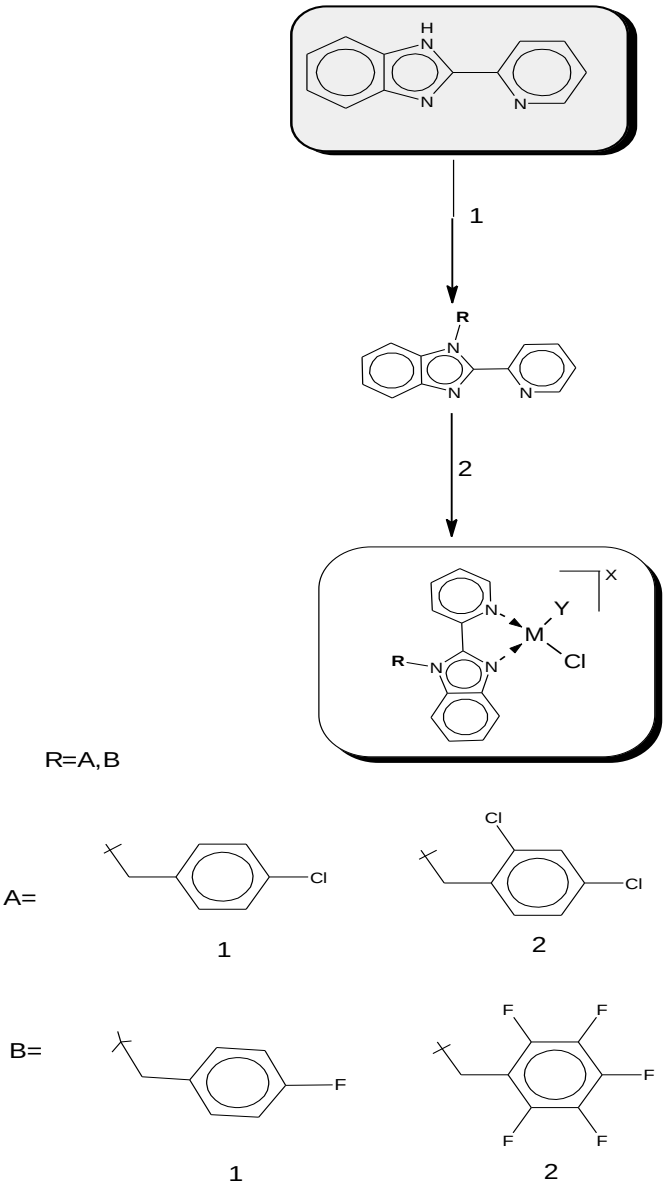
Epoksitler; epoksibütan (EB), epiklorhidrin (EK), propilenoksit (PO), stirenoksit (SO), siklohekzen oksit (SHO) ve DMAP (dimetilaminopiridin) Aldrich ve Merck'den alındı.

3.1.2. Kullanılan cihazlar

Cihazlar: ^{1}H ve ^{13}C NMR spektrumları Varian 400 MHz ve Bruker 300 MHz spektrometre cihazlarında alındı. *J* değerleri Hz olarak verilmiştir. Elementel analizler TUBITAK Microlaboratuvarında CHNS-932 (LECO) cihazında tayin edildi. Erime noktaları Stuart Scientific SMP3 erime noktası tayin cihazında ölçüldü. IR spektrumu KBr diski halinde, Perkin-Elmer Spectrum RXI FT-IR spectrometer cihazında ölçüldü. CO_2 'in organik ürünlere dönüşümdeki katalitik reaksiyonlar PARR 4591 25 mL paslanmaz çelik basınç reaktöründe (otoklav) gerçekleştirildi. Tepkime karışımından alınan numunenin verimi ve dönüşümü Agilent 7820A model Gaz Kromatoğrafisi (GC) tekniği kullanılarak ölçüldü.

3.2. Yöntem

Yapılan tepkimelere ait deneylerin yapılışları aşağıda verildi. Kullanılan madde miktarları ve elde edilen tam halkalı karbonat miktarları araştırma bulguları tartışma bölümünde verildi.



Şekil 3.1. Yapılan Çalışmalar

- M = Pd, Zn, Ru, Cu.
- Y = Metale bağlı gruplar
- R = Elektron çekici alifatik gruplar
- X = (M=Ru ise Cl)

3.2.1. 1A$_1$ Bileşiğinin Sentezi:

2-(2-piridil)benzimidazol (195 mg, 1mmol)'un etanol (10mL) içerisindeki çözeltisine eşdeğer mol oranında KOH (65 mg, 1mmol) eklendi. Karışım 60 ˚C' de 4 saat ısıtıldı. Ortama eşdeğer mol oranında 4-klorobenzilbromür (161 mg, 1mmol) ilavesi yapılarak 1 gün süre ile bu sıcaklıkta karıştırıldı. Çözücü vakumla uzaklaştırıldı. Kalan maddeye diklormetan ilave edilerek çözüldü ve ürün süzülerek ortamdan ayrıldı. Hekzan ile faz yapılarak kristallendirildi. Elementel analiz: $C_{19}H_{14}N_3Cl_1$, hesaplanan (%): C = 71.36; H = 4.41; N = 13.14; bulunan (%) C = 71.33; H = 4.32; N = 13.20. Verim %= 84. E.n: 115 ˚C. ^{1}H NMR (300 MHz, $DMSO_{d6}$, δ ppm): 6.19 (s, 2H, N-C*H*$_2$); 7.18 (s, 1H, Ar-C*H*); 7.30 (*d*, *J* = 3.0 Hz, 2H, Ar-C*H*); 7.48-7.51 (m, 2H, Ar-C*H*); 7.77–7.80 (m, 1H, Ar-C*H*); 7.96–8.02 (*t*, *J* = 6.0 Hz 2H, Ar-C*H*); 8.34-8.41 (*t*, *J* = 7.5 Hz, 2H, Ar-C*H*); 8.68 (d, *J* = 6.0 Hz, 1H, Ar-C*H*); 8.74 (d, *J* = 6.0 Hz, 1H, Ar-C*H*). ^{13}C NMR (100.56 MHz, $CDCl_3$, δ ppm): 47.9; 111.7; 120.2;; 122.0; 124.0; 129.1; 132.3; 137.2;142.7; 149.2; 149.8; 151.2.

3.2.2. 2A$_1$-Zn Bileşiğinin Sentezi:

$ZnCl_2$ (136mg, 1mmol) THF (10mL) içerisindeki çözeltisine 4-klorobenzil-2-(2-piridil)benzimidazol (320mg, 1mmol) ligandı havaya açık bir ortamda eklendi. Reaksiyon 60˚C' de 12 saat ısıtıldı. Ürün hekzan (25mL) ilavesiyle çöktürüldü ve süzülerek ayrıldı, beyaz renkli madde vakumda kurutuldu. Elementel analiz: $C_{19}H_{14}N_3Cl_3Zn_1$, hesaplanan (%) C = 50.04; H = 3.09; N = 9.21; bulunan (%) C = 50.03; H = 3.12; N = 9.25. Verim % = 78. E.n: >290 ˚C. ^{1}H NMR (300 MHz, $DMSO_{d6}$, δ ppm): 6.20 (s, 2H, N-C*H*$_2$); 7.15-7.18 (*d*, *J* = 9.0 Hz, 2H, Ar-C*H*); 7.32-7.35 (*d*, *J* = 9.0 Hz, 4H, Ar-C*H*); 7.52-7.56 (*t*, *J* = 6 Hz, 1H, Ar-C*H*); 7.60–7.63 (*t*, *J* = 4.5 Hz, 1H, Ar-C*H*); 7.79–8.82 (*t*, *J* = 4.5 Hz, 1H, Ar-C*H*); 8.01-8.06 (*t*, *J* = 7.5 Hz, 1H, Ar-C*H*); 8.35-8.38 (*t*, *J* = 6.0 Hz, 1H, Ar-C*H*); 8.69 (*d*, *J* = 3.0 Hz, 1H, Ar-C*H*). ^{13}C NMR (75.48MHz, $DMSO_{d6}$, δ ppm): 25.6; 47.9; 111.7; 120.1; 124.2; 124.7; 129.0; 132.3; 137.2; 138.4; 149.4.

3.2.3. 2A$_1$-Cu Bileşiğinin Sentezi:

$CuCl_2$ (135 mg, 1 mmol) THF (10 mL) içerisindeki çözeltisine 4-klorobenzil-2-(2-piridil)benzimidazol (320 mg, 1 mmol) ligandı havaya açık bir ortamda eklendi.

Reaksiyon 60˚C' de 1 saat karıştırıldı. Ürün, hekzan (25 mL) ilavesiyle çöktürüldü ve açık yeşil renkli madde kanula ile süzülerek ayrıldı, vakumda kurutuldu. Elementel analiz: $C_{19}H_{14}N_3Cl_3Cu$, hesaplanan (%) C= 50.24; H = 3.11; N = 9.25; bulunan (%) C = 50.26; H = 3.19; N = 9.72. Verim %= 75. E.n: 260 ˚C. μ_{eff}=1.45 B.M.

3.2.4. 2A$_1$-Pd Bileşiğinin Sentezi:

$PdCl_2(CNMe)_2$ (259, 1mmol) THF (10mL) içerisindeki çözeltisine 4-klorobenzil-2-(2-piridil)benzimidazol (320mg, 1mmol) ligandı havaya açık bir ortamda eklendi. Reaksiyon 60˚C' de 12 saat ısıtıldı. Ürün, hekzan (25mL) ilavesiyle çöktürüldü ve süzülerek ayrıldı, vakumda kurutuldu. Elementel analiz: $C_{19}H_{14}N_3$ Cl_3Pd_1, hesaplanan (%) C = 45.91; H = 2.84; N = 8.45; bulunan (%) C = 46.01; H = 2.75; N = 8.48. Verim = % 83. E.n: 290 ˚C. ^{1}H NMR (300 MHz, $DMSO_{d6}$, δ ppm): 6.18 (s, 2H, N-CH_2); 7.26 (*d*, *J* = 9.0 Hz, 2H, Ar-C*H*); 7.43 (*d*, 2H, Ar-C*H*); 7.74-7.79 (t, *J* = 7.5 Hz, 2H, Ar-C*H*); 7.88 (d, *J* = 9.0 Hz, 1H, Ar-C*H*); 8.13 (*d*, *J* = 6.0 Hz, 1H, Ar-C*H*)); 8.23-8.29 (*t*, *J* = 9.0 Hz, 1H, Ar-C*H*); 8.34-8.40 (*m*, 1H, Ar-C*H*) 8.88 (*d*, *J* = 6.0 Hz, 1H, Ar-C*H*) 9.18 (*d*, *J* = 6.0 Hz, 1H, Ar-C*H*). ^{13}C NMR (75.48MHz, $CDCl_3$, δ ppm): 127.8; 128.5; 129.5; 133.1; 134.1; 135.6; 139.8; 140.7; 146.9; 151.5; 152.6.

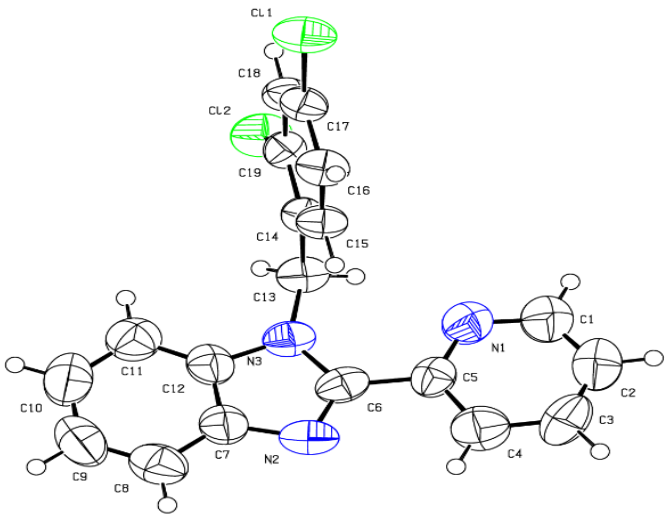
3.2.5. 2A$_1$-Ru Bileşiğinin Sentezi:

$[RuCl_2(p\text{-simen})]_2$ (306 mg, 0.5 mmol) THF (10mL) içerisindeki çözeltisine 4-klorobenzil-2-(2-piridil)benzimidazol (320mg, 1mmol) ligandı havaya hassas bir ortamda eklendi. Reaksiyon 60˚C' de 12 saat ısıtıldı. Ürün, hekzan (15mL) ilavesiyle çöktürüldü ve süzülerek ayrıldı, vakumda kurutuldu. Elementel analiz: $C_{30}H_{30}N_3Cl_3Ru$, hesaplanan (%) C = 56.30; H = 4.72; N = 6.57; bulunan (%) C = 56.68; H = 4.85; N = 7.28. Verim %= 87. E.n: 186 ˚C. ^{1}H NMR (300 MHz, $DMSO_{d6}$, δ ppm): 0.86 (d, *J* = 6.0 Hz, 6H, *p*-cym-CH_3) 2.25 (s, 3H, *p*-cym-CH_3); 2.51-2.58 (*m*, 1H, *p*-cym-CHCH_3); 6.17 (d, *J* = 6.0 Hz,1H, Ar-C*H*); 6.28 (d, *J* = 6.0 Hz, 3H, Ar-CH); 6.39 (d, *J* = 6 Hz, 1H, Ar-C*H*); 6.47 (d, *J* = 6.0 Hz, 1H, Ar-C*H*); 7.05 (d, *J* = 9 Hz, 2H, N-CH_2); 7.40 (d, *J* = 9 Hz, 2H, Ar-C*H*); 7.69-7.72 (*m*, 2H, Ar-CH_2); 7.77-7.81 (*t*, *J* = 6.0 Hz, 1H, Ar-C*H*); 8.10-8.13 (*m*, 1H, Ar-C*H*); 8.21-8.23 (t, *J* = 3.0 Hz, 2H, Ar-C*H*); 8.40 (d, *J* = 9.0 Hz, 1H, Ar-C*H*); 9.77 (d, *J* = 6.0 Hz, 1H,

Ar-C*H*). ^{13}C NMR (75.48 MHz, $CDCl_3$, δ ppm): 19.3; 22.2; 31.0; 84.7; 113.1; 125.2; 126.7; 127.9; 128.1; 129.5; 133.2; 134.6; 136.7; 140.4; 145.3; 149.0; 158.1.

3.2.6. $1A_2$ Bileşiğinin Sentezi:

2-(2-piridil)benzimidazol (195 mg, 1mmol)'un THF (10mL) içersindeki çözeltisine eşdeğer oranda KOH (65 mg, 1mmol) eklendi. Karışım 60 ˚C' de 4 saat ısıtıldı. Ürün süzülerek alındı ve vakumla kurutuldu. Elde edilen K-2-(2-piridil)benzimidazol (233 mg, 1mmol)'un DMF (10mL) içersindeki çözeltisine eşdeğer oranda 2,4-diklorobenzilbromür (175 mg, 1mmol) ilavesi yapılarak havaya hassas bir şekilde 1 gün süre ile bu sıcaklıkta karıştırıldı. Ürün süzülerek ortamdan ayrıldı. Vakumla kurutuldu. Elementel analiz: $C_{19}H_{13}Cl_2N_3$ hesaplanan (%) C = 64.42; H = 3.70; N = 11.86; bulunan (%) C = 64.75; H = 3.65; N = 11.35. Verim %= 86. E.n: 129 ˚C. ^{1}H NMR (300 MHz, $CDCl_3$, δ ppm): 6.22 (s, 2H, N-CH_2); 6.59 (*d*, *J* = 9.0 Hz 1H, Ar-C*H*); 7.02 (*d*, *J* = 6.0 Hz, 1H, Ar-C*H*); 7.29-7.37 (*m*, 4H, Ar-C*H*); 7.47 (*s*, 1H, Ar-C*H*) 7.85-7.93 (*m*, 2H, Ar-C*H*); 8.50 (*d*, *J* = 6.0 Hz, 1H, Ar-C*H*); 8.58 (*d*, *J* = 6.0 Hz, 1H, Ar-C*H*). ^{13}C NMR (75.48MHz, $CDCl_3$, δ ppm): 46.4; 110.2; 120.3; 123.2; 124.0; 124.4; 127.4; 128.3; 129.1; 133.8; 137.0; 142.7; 148.7; 150.1.



Şekil 3.2. $1A_2$ bileşiğinin X-RAY ışınları kristal yapısı

Çizelge 3.1. $1A_2$ bileşiğinin seçilmiş bağ uzunlukları (Å) ve açıları (o).

C1—N1	1.299 (5)	C6—N3	1.358 (3)
C6—N2	1.295 (4)	C7—N2	1.424 (4)
N1-C5	1.320 (4)	C12—N3	1.414 (4)
C13—N3	1.456 (3)	C1-C2	1.356(2)
C1—C2	1.330 (5)	C3—C4	1.405 (5)
C4—C5	1.398 (5)	C5—C6	1.498 (4)
N1—C1—C2	125.3 (4)	N1—C1—H1	117.4
N1—C5—C4	122.0 (3)	N1—C5—C6	120.5 (3)
N2—C6—N3	115.5 (3)	C7—C12—N3	105.2 (3)
C11—C12—N3	131.6 (3)	N3—C13—C14	112.8 (2)
C19—C14—C15	116.7 (2)	C19—C14—C13	122.0 (2)

3.2.7. $2A_2$-Zn Bileşiğinin Sentezi:

$ZnCl_2$ (136mg, 1mmol) THF (10mL) içerisindeki çözeltisine 2,4-diklorobenzil-2-(2-piridil)benzimidazol (354mg, 1mmol) ligandı havaya açık bir ortamda eklendi. Reaksiyon 60˚C' de 12 saat ısıtıldı. Ürün, hekzan (20 mL) ilavesiyle çöktürüldü ve kanula ile süzülerek ayrıldı, vakumda kurutuldu. Elementel analiz: $C_{23}H_{17}N_3Cl_4OZn$, hesaplanan (%) C = 49.45; H = 3.07; N = 7.52; bulunan (%) C = 49.92; H = 3.72; N = 8.21. Verim %= 91. E.n: 170 ˚C. ^{1}H NMR (400 MHz, $DMSO_{d6}$, δ ppm): 1.71-1.74 (*t*, *J* = 6.0 Hz, 4H, THF); 3.55-3.59 (*t*, *J* = 8.0 Hz, 4H,THF); 6.19 (*s*, 2H, N-C*H*$_2$); 6.44 (*d*, *J* = 8.0 Hz, 1H, Ar-C*H*); 7.44 (*d*, *J* = 8.0 Hz, 1H, Ar-C*H*); 7.20 (*d*, *J* = 8.0 Hz, 1H, Ar-C*H*); 7.28-7.42 (*m*, 2H, Ar-C*H*); 7.42-7.51 (*m*, 1H, Ar-C*H*); 7.65 (*s*, 1H, Ar-C*H*); 7.79-7.81 (*t*, *J* = 4.0 Hz, 1H, Ar-C*H*); 7.94-7.98 (*t*, *J* = 8.0 Hz, 1H, Ar-C*H*); 8.35 (d, *J* = 8.0 Hz, 1H, Ar-C*H*); 8.56 (*d*, *J* = 4.0 Hz, 1H, Ar-C*H*). ^{13}C NMR (100.56 MHz, $DMSO_{d6}$, δ ppm): 25.5; 55.3; 67.4; 111.3; 120.2; 123.3; 124.2; 124.5.3; 125.0; 128.6; 129.3; 132.8; 135.0; 137.0; 138.0; 142.5; 149.2; 149.6; 149.8.

3.2.8. $2A_2$-Cu Bileşiğinin Sentezi:

$CuCl_2$ (135mg, 1mmol) THF (10mL) içerisindeki çözeltisine 2,4-diklorobenzil-2-(2-piridil)benzimidazol (354mg, 1mmol) ligandı havaya açık bir ortamda eklendi.

Reaksiyon 60˚C' de 1 saat karıştırıldı. Ürün, hekzan (25mL) ilavesiyle çöktürüldü ve açık yeşil renkli madde kanula ile süzülerek ayrıldı, vakumda kurutuldu. Elementel analiz: $C_{19}H_{13}N_3Cl_4Cu$, hesaplanan (%) C= 46.70; H = 2.68; N = 8.60; bulunan (%) C = 46.48; H = 2.53; N = 8.40. Verim %= 71. E.n : 241 ˚C. μ_{eff}=1.72 B.M.

3.2.9. $2A_2$-Pd Bileşiğinin Sentezi:

$PdCl_2(CNMe)_2$ (259, 1mmol) THF (10mL) içerisindeki çözeltisine 2,4-diklorobenzil-2-(2-piridil)benzimidazol (354mg, 1mmol) ligandı havaya açık bir ortamda eklendi. Reaksiyon 60˚C' de 12 saat ısıtıldı. Ürün, hekzan (25mL) ilavesiyle çöktürüldü ve süzülerek ayrıldı, vakumda kurutuldu. Elementel analiz: $C_{19}H_{13}N_3Cl_4Pd$, hesaplanan (%) C = 42.93; H = 2.47; N = 7.91; bulunan (%) C =42.07; H = 2.62; N = 7.44. Verim = % 89. E.n : > 300˚C. ^{1}H NMR (300 MHz, $DMSO_{d6}$, δ ppm): 6.10; (*s*, 2H, N-CH_2); 6.83 (*d*, *J* = 9.0 Hz, 1H, Ar-C*H*); 7.28 (*d*, *J* = 9.0 Hz, 1H, Ar-C*H*); 7.45-7.55 (*m*, 2H, Ar-C*H*); 7.76–7.81 (t, *J* = 7.5 Hz, 3H, Ar-C*H*); 7.87 (s, 1H, Ar-C*H*); 8.25-8.30 (*t*, *J* = 7.5 Hz, 1H, Ar-C*H*); 8.93 (d, *J* = 6.0 Hz, 1H, Ar-C*H*); 9.21 (*d*, *J* = 3.0 Hz, 1H, Ar-C*H*)). ^{13}C NMR (75.48 MHz, $CDCl_3$, δ ppm): 71.1; 72.2; 74.3; 74.5; 83.1; 84.6; 86.8; 99.7; 103.3; 106.0; 129.1; 130.7; 131.2; 132.7; 134.0; 135.9; 140.

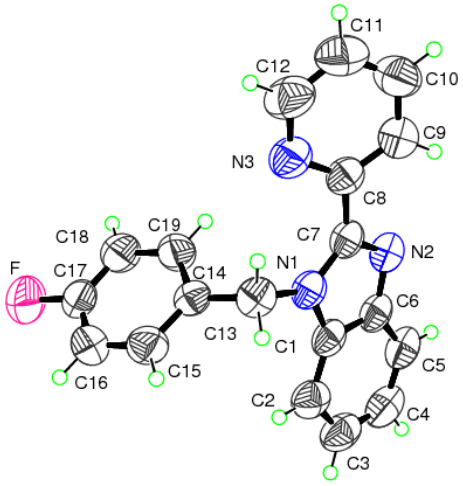
3.2.10. $2A_2$-Ru Bileşiğinin Sentezi:

$[RuCl_2(p\text{-simen})]_2$ (306mg, 0.5mmol) THF (10mL) içerisindeki çözeltisine 2,4-diklorobenzil-2-(2-piridil)benzimidazol (354mg, 1mmol) ligandı havaya hassas bir ortamda eklendi. Reaksiyon 60˚C' de 12 saat ısıtıldı. Ürün, hekzan (15mL) ilavesiyle çöktürüldü ve süzülerek ayrıldı, vakumda kurutuldu. Elementel analiz: $C_{30}H_{29}N_3Cl_4Ru$, hesaplanan (%) C = 53.42; H = 4.33; N = 6.72; bulunan (%) C = 55.43; H = 4.75; N = 6.23. Verim %= 94. E.n : 205 ˚C. ^{1}H NMR (400 MHz, $DMSO_{d6}$, δ ppm): 0.89 (d, *J* = 8.0 Hz, 6H, *p*-cym-CH_3); 2.06-2.11 (*m*, 1H, *p*-cym-CHCH_3); 2.23 (s, 3H, *p*-cym-CH_3); 5.79 (*d*, *J* = 8.0 Hz, 2H, Ar-C*H*); 6.14 (*s*, ,1H, Ar-CH); 6.17-6.30 (*m*, 2H, Ar-C*H*); 6.36 (*s*, 1H, Ar-C*H*); 6.43 (*s*, 2H, N-CH_2); 7.25 (*d*, *J* = 8.0 Hz, 1H, Ar-C*H*); 7.64-7.70 (*m*, 1H, Ar- CH_2); 7.78-7.80 (*m*, 2H, Ar-C*H*); 7.97 (*d*, *J* = 8.0 Hz, 2H, Ar-C*H*); 8.21-8.24 (t, *J* = 6.0 Hz, 2H, Ar-C*H*); 9.73 (*s*, 1H, Ar-C*H*). ^{13}C NMR (100.56 MHz, $DMSO_{d6}$, δ ppm): 18.3; 19..2; 21.9; 22.3; 30.4;

31.4; 46.9; 83.2; 84.6; 86.0; 86.8; 119.5; 124.9; 126.4; 127.4; 128.0; 128.5; 130.1; 132.0; 133.2; 134.1; 136.4; 140.5;145.4; 149.1; 158.1.

3.2.11. $1B_1$ Bileşiğinin Sentezi:

2-(2-piridil)benzimidazol (195 mg, 1mmol)'un THF (10mL) içerisindeki çözeltisine eşdeğer mol oranında KOH (65 mg, 1mmol) eklendi. Karışım 60 ˚C' de 4 saat ısıtıldı. Ortama eşdeğer m ol oranında 4-florobenzilbromür (189 mg, 1mmol) ilavesi yapılarak 1 gün süre ile bu sıcaklıkta karıştırıldı. Çözücü vakumla uzaklaştırıldı. Kalan maddeye diklormetan ilave edilerek çözüldü ve ürün süzülerek ortamdan ayrıldı. Hekzan ile faz yapılarak kristallendirildi. Elementel analiz: $C_{19}H_{14}N_3F_1$, hesaplanan (%): C = 75.23; H = 4.65; N = 13.85; bulunan (%) C = 75.37; H = 4.62; N = 13.93. Verim %= 80. E.n: 94 ˚C. ^{1}H NMR (400 MHz, $CDCl_3$, δ ppm): 6.13 (s, 2H, N-C*H*$_2$); 6.90-6.94 (t, *J* = 8.0 Hz, 2H, Ar-C*H*); 7.15-7.18 (m, 2H, Ar-C*H*); 7.26-7.32 (m, 4H, Ar-C*H*); 7.81–7.86 (m, 2H, Ar-C*H*); 8.44 (d, *J* = 8.0 Hz, 1H, Ar-C*H*); 8.62 (d, *J* = 4.0 Hz, 1H, Ar-C*H*). ^{13}C NMR (100.56 MHz, $CDCl_3$, δ ppm): 110.2; 115.1; 120.1; 122.2; 123.8; 124.3; 128.0; 142.2; 148.5; 150.1; 161.4. ^{19}F NMR (δ ppm): − 115.59



Şekil 3.3. $1B_1$ bileşiğinin X-RAY ışınları kristal yapısı

Çizelge 3.2. $1B_1$ bileşiğinin seçilmiş bağ uzunlukları (Å) ve açıları (o).

N1-C6	1.3792(16)	N3-C7	1.3317(17)
N1-C13	1.3814(16)	N3-C15	1.3344(19)
N1-C5	1.4618(16	C1-C12	1.353(2)
N2-C6	1.3176(16)	C1-C2	1.356(2)
N2-C14	1.3851(17)		
C6-N1-C13	106.11(10)	C7-N3-C15	116.73(14)
C13-N1-C5	122.97(10)	C12-C1-F1	118.57(13)
C12-C1-C2	122.30(14)	C3-C4-C11	117.40(12)
C1-C2-C3	118.49(13)	N3-C7-C8	122.48(13)
N2-C6-N1	112.88(11)	N1-C13-C14	105.83(11)
N2-C6-C7	121.91(12)	N2-C14-C13	110.14(11)
C8-C7-C6	119.63(13)	N3-C15-C10	124.69(17)
C7-C8-C9	119.06(16)		

3.2.12. $2B_1$-Zn Bileşiğinin Sentezi:

$ZnCl_2$ (136mg, 1mmol) THF (10mL) içerisindeki çözeltisine 4-florobenzil-2-(2-piridil)benzimidazol (303mg, 1mmol) ligandı havaya açık bir ortamda eklendi. Reaksiyon 60 ˚C' de 12 saat ısıtıldı. Çözücü vakumla uzaklaştırıldı. Kalan maddeye diklormetan (10mL) ilave edilerek çözüldü. Ürün hekzan (25mL) ilavesiyle çöktürüldü ve süzülerek ayrıldı, beyaz renkli madde vakumda kurutuldu. Elementel analiz: $C_{19}H_{14}N_3F_1\ Zn_1Cl_2$, hesaplanan (%) C = 51.91; H = 3.21; N = 9.56; bulunan (%) C = 52.03; H = 3.32; N = 9.74. Verim % = 84. E.n: 130 ˚C. ^{1}H NMR (400 MHz, $DMSO_{d6}$, δ ppm): 6.17 (s, 2H, N-CH_2) 7.03-7.07 (t, *J* = 8.0 Hz, 2H, Ar-C*H*); 7.17-7.21 (t, *J* = 8.0 Hz, 2H, Ar-C*H*); 7.25-7.29 (m, *2*H, Ar-C*H*); 7.48–7.51 (t, *J* = 6.0 Hz, 1H, Ar-C*H*); 7.56–7.58 (t, *J* = 4.0 Hz, 1H, Ar-C*H*); 7.73-7.75 (t, *J* = 4.0 Hz, 1H, Ar-C*H*); 7.96-8.01 (m, 1H, Ar-C*H*); 8.35 (d, *J* = 8.0 Hz, 1H, Ar-C*H*); 8.63-8.71 (m, 1H, Ar-C*H*). ^{13}C NMR (75.48 MHz, $DMSO_{d6}$, δ ppm): 47.7; 111.7; 115.9; 120.1; 123.1; 123.9; 124.6; 129.2; 134.3; 138.0; 149.3; 160.1. ^{19}F NMR (δ ppm): − 115.73.

3.2.13. 2B$_1$-Cu Bileşiğinin Sentezi:

$CuCl_2.2H_2O$ (170mg, 1mmol) THF (10mL) içerisindeki çözeltisine 4-florobenzil-2-(2-piridil)benzimidazol (303mg, 1mmol) ligandı havaya açık bir ortamda eklendi. Reaksiyon 60˚C' de 1 saat karıştırıldı. Ürün, hekzan (25mL) ilavesiyle çöktürüldü ve açık yeşil renkli madde kanula ile süzülerek ayrıldı, vakumda kurutuldu. Elementel analiz: $C_{19}H_{14}N_3F_1Cl_2Cu$, hesaplanan (%) C= 52.13; H = 3.22; N = 9.60; bulunan (%) C = 52.26; H = 3.19; N = 9.72. Verim %= 82. E.n =258 ˚C. μ_{eff}=1.77 B.M.

3.2.14. 2B$_1$-Pd Bileşiğinin Sentezi:

$PdCl_2(CNMe)_2$ (259, 1mmol) THF (10mL) içerisindeki çözeltisine 4-florobenzil-2-(2-piridil)benzimidazol (303mg, 1mmol) ligandı havaya açık bir ortamda eklendi. Reaksiyon 60˚C' de 12 saat ısıtıldı. Çözücü vakumla 3mL kalana kadar uzaklaştırıldı. Ürün, hekzan (25mL) ilavesiyle çöktürüldü ve süzülerek ayrıldı, vakumda kurutuldu. Elementel analiz: $C_{19}H_{14}N_3F_1\,Pd_1Cl_2$, hesaplanan (%) C = 52.77; H = 3.38; N = 9.72; bulunan (%) C = 52.86; H = 3.47; N = 9.80. Verim = % 92. E.n =318 ˚C. ^{1}H NMR (400 MHz, $DMSO_{d6}$, δ ppm): 6.13 (s, 2H, N-C*H*$_2$); 7.13-7.18 (t, *J* = 10.0 Hz, 2H, Ar-C*H*); 7.23-7.27 (m, 2H, Ar-C*H*); 7.38-7.42 (t, *J* = 8.0 Hz, *1*H, Ar-C*H*); 7.46–7.50 (t, *J* = 8.0 Hz, 1H, Ar-C*H*); 7.72-7.75 (t, *J* = 6.0 Hz, 1H, Ar-C*H*); 7.83 (d, *J* = 8.0 Hz, 1H, Ar-C*H*); 8.13 (d, *J* = 8.0 Hz, 1H, Ar-C*H*); 8.21–8.25 (t, *J* = 8.0 Hz, 1H, Ar-C*H*)); 8.85 (d, *J* = 8.0 Hz, 1H, Ar-C*H*); 9.16 (d, *J* = 4.0 Hz, 1H, Ar-C*H*). ^{13}C NMR (75.48MHz, $DMSO_{d6}$, δ ppm): 48.1; 112.4; 116.2; 119.7; 124.9; 125.8; 126.6; 127.7; 128.7; 131.2; 135.6; 139.8; 141.7; 146.9; 151.5. ^{19}F NMR (δ ppm): −114.78.

3.2.15. 2B$_1$-Ru Bileşiğinin Sentezi:

$[RuCl_2(p\text{-simen})]_2$ (306mg, 0.5mmol) THF (10mL) içerisindeki çözeltisine 4-florobenzil-2-(2-piridil)benzimidazol (303mg, 1mmol) ligandı havaya açık bir ortamda eklendi. Reaksiyon 60˚C' de 12 saat ısıtıldı. Çözücü vakumla 3 mL kalana kadar uzaklaştırıldı. Ürün, hekzan (15mL) ilavesiyle çöktürüldü ve kanula ile süzülerek ayrıldı, vakumda kurutuldu. Elementel analiz: $C_{29}H_{28}N_3F_5Ru_1Cl_2$, hesaplanan (%) C = 60.67; H = 4.92; N = 7.32; bulunan (%) C = 60.56; H = 4.85; N

= 7.28. Verim %= 85. E.n = 195 ˚C. ^{1}H NMR (400 MHz, $DMSO_{d6}$, δ ppm): 1.17 (d, *J* = 8.0 Hz, 6H, *p-cym*-C*H*C*H*$_3$) 2.23 (s, 3H, *p-cym*-C*H*$_3$); 2.78-2.85 (m, 1H, *p-cym*-C*H*$_3$); 5.76 (d, *J* = 4.0 Hz, 1H, N-C*H*$_2$); 5.80 (d, *J* = 4.0 Hz, 1H, N-C*H*$_2$); 6.11 (d, *J* = 8.0 Hz, 1H, Ar-C*H*); 6.22–6.24 (t, *J* = 4.0 Hz, 2H, Ar-C*H*); 6.34 (d, *J* = 8.0 Hz, 1H, Ar-C*H*); 6.42 (d, *J* = 8.0 Hz, 1H, Ar-C*H*); 7.02-7.06 (m, 2H, Ar-C*H*); 7.11-7.15 (t, *J* = 8.0 Hz 2H, Ar-C*H*); 7.69-7.66 (m, 2H, Ar-C*H*); 7.74-7.77 (t, *J* = 6.0 Hz, 1H, Ar-C*H*) 8.06-8.09 (t, *J* = 6.0 Hz, 1H, Ar-C*H*); 8.17-8.23; (m, 2H, Ar-C*H*); 8.37 (d, *J* = 8.0 Hz, 1H, Ar-C*H*). ^{13}C NMR(100.56 MHz, $DMSO_{d6}$, δ ppm): 18.5; 22.2; 30.6; 86.2; 87.1; 100.9; 111.2; 116.8; 124.5; 136.9. ^{19}F NMR (δ ppm): −114.58

3.2.16. 1B$_2$ Bileşiğinin Sentezi:

2-(2-piridil)benzimidazol (195 mg, 1mmol)'un THF (10mL) içersindeki çözeltisine eşdeğer mol oranında KOH (65 mg, 1mmol) eklendi. Karışım 60 ˚C' de 4 saat ısıtıldı. Ortama eşdeğer mol oranında pentaflorobenzilbromür (260 mg, 1mmol) ilavesi yapılarak 1 gün süre ile bu sıcaklıkta karıştırıldı. Çözücü vakumla uzaklaştırıldı. Kalan maddeye diklormetan ilave edilerek çözüldü ve ürün süzülerek ortamdan ayrıldı. Hekzan ile faz yapılarak kristallendirildi. Elementel analiz: $C_{19}H_{10}N_3F_5$, hesaplanan (%) C = 60.81; H = 2.69; N = 11.20; bulunan (%) C = 61.00; H = 2.83; N = 11.35. Verim %= 86. E.n= 152 ˚C. ^{1}H NMR (400 MHz, $CDCl_3$, δ ppm): 6.43 (s, 2H, N-C*H*$_2$); 7.26-7.39 (m, 4H, Ar-C*H*); 7.82-7.89 (m, 2H, Ar-C*H*); 8.44 (d, *J* = 8.0 Hz, *1*H, Ar-C*H*); 8.64 (d, *J* = 4 Hz, 1H, Ar-C*H*). ^{13}C NMR (75.48MHz, $CDCl_3$, δ ppm): 37.6; 109.6; 120.5; 121.5; 123.1; 123.9; 124.0; 124.5; 124.7; 136.1; 137.2; 142.5; 148.2; 149.2; 149.8; 150.5. ^{19}F NMR (δ ppm): −162.12; -161.84; -155.07; -154.14; -144.18; -142.28.

3.2.17. 2B$_2$-Zn Bileşiğinin Sentezi:

$ZnCl_2$ (136mg, 1mmol) THF (10mL) içerisindeki çözeltisine Pentaflorobenzil-2-(2-piridil)benzimidazol (375mg, 1mmol) ligandı havaya açık bir ortamda eklendi Reaksiyon 60˚C' de 12 saat ısıtıldı. Çözücü vakumla 3 mL kalana kadar uzaklaştırıldı. Ürün, hekzan (20 mL) ilavesiyle çöktürüldü ve kanula ile süzülerek ayrıldı, vakumda kurutuldu. Elementel analiz: $C_{19}H_{10}N_3F_5\ Zn_1Cl_2$, hesaplanan (%) C

= 44.61; H = 1.97; N = 8.21; bulunan (%) C = 44.92; H = 2.05; N = 8.17. Verim %= 78. E.n: 130 ˚C. ^{1}H NMR (400 MHz, $DMSO_{d6}$, δ ppm): 6.33 (s, 2H, N-C*H*$_2$); 7.26-7.35 (m, 2H, Ar-C*H*); 7.48-7.51 (m, 1H, Ar-C*H*); 7.60 (d, *J* = 8.0 Hz, *1*H, Ar-C*H*); 7.73 (d, *J* = 8.0 Hz, 1H, Ar-C*H*); 7.96 -8.00 (m, 1H, Ar-C*H*); 8.31 (d, *J* = 8.0 Hz, 1H, Ar-C*H*); 8.64 (d, *J* = 4.0Hz, 1H, Ar-C*H*). ^{13}C NMR (100.56MHz, $CDCl_3$, δ ppm): 120.5; 123.4; 124.4; 124.8; 125.2; 138.3; 142.6; 149.1. ^{19}F NMR (δ ppm): 122.45; 110.19; 102.57.

3.2.18. 2B$_2$-Cu Bileşiğinin Sentezi:

$CuCl_2$. $2H_2O$ (170mg, 1mmol) THF (10mL) içerisindeki çözeltisine pentaflorobenzil-2-(2-piridil)benzimidazol (375mg, 1mmol) ligandı havaya açık bir ortamda eklendi. Reaksiyon 60˚C' de 1 saat karıştırıldı. Ürün, hekzan (25mL) ilavesiyle çöktürüldü ve süzülerek ayrıldı, vakumda kurutuldu. Elementel analiz: $C_{19}H_{10}N_3F_5Cu_1Cl_2$, hesaplanan (%) C = 44.77; H = 13.91; N = 8.24; bulunan (%) C = 44.98; H = 13.75; N = 8.36. Verim %= 81 e.n: 275˚C. μ_{eff}=1.74 B.M.

3.2.19. 2B$_2$-Pd Bileşiğinin Sentezi:

$PdCl_2(CNMe)_2$ (259 mg, 1mmol) THF (10mL) içerisindeki çözeltisine pentaflorobenzil-2-(2-piridil)benzimidazol (375mg, 1mmol) ligandı havaya açık bir ortamda eklendi. Reaksiyon 60˚C' de 12 saat ısıtıldı. Çözücü vakumla 3 mL kalana kadar uzaklaştırıldı. Ürün, hekzan (15 mL) ilavesiyle çöktürüldü ve süzülerek ayrıldı, vakumda kurutuldu. Elementel analiz: $C_{19}H_{10}N_3F_5\,Pd_1Cl_2$, C = 41.29; H = 1.82; N = 7.60; bulunan (%) C = 41.53; H = 1.95; N = 7.72. Verim %= 87. E.n: 320 ˚C. ^{1}H NMR (400 MHz, $CDCl_3$, δ ppm): 6.31 (s, 2H, N-C*H*$_2$); 7.54-7.58 (t, *J* = 8.0 Hz, 2H, Ar-C*H*)) 7.80-7.87 (m, 2H, Ar-C*H*); 8.32-8.41 (m, 2H, Ar-C*H*); 8.92 (d, *J* = 8.0 Hz, *1*H, Ar-C*H*); 9.26 (d, *J* = 8.0 Hz, 1H, Ar-C*H*). ^{19}F NMR (δ ppm): 122.77; 111.71; 110.24; 103.89; 102.60(100.56MHz, $CDCl_3$, δ ppm): 67.5; 119.1; 123.6; 125.0; 126.0; 127.5; 141.8; 150.5; 151.7.

3.2.20. 2B$_2$-Ru Bileşiğinin Sentezi:

[$RuCl_2$(p-simen)]$_2$ (306mg, 0.5mmol) THF (10mL) içerisindeki çözeltisine pentaflorobenzil-2-(2-piridil)benzimidazol (375mg, 1mmol) ligandı havaya açık bir ortamda eklendi. Reaksiyon 60˚C' de 12 saat ısıtıldı. Çözelti vakumla 3 mL kalana kadar deriştirildi. Ürün, hekzan (25mL) ilavesiyle çöktürüldü ve kanula ile süzülerek ayrıldı, vakumda kurutuldu. Elementel analiz: $C_{29}H_{24}N_3F_5Ru_1Cl_2$, hesaplanan (%) C = 53.92; H = 3.74; N = 6.50; bulunan (%) C = 54.02; H = 3.63; N = 6.91. Verim %= 85. E.n: 186 ˚C. ^{1}H NMR (400 MHz, $DMSO_{d6}$, δ ppm): 0.83 (d, *J* = 8.0 Hz, 6H, *p*-cym-CHC*H*$_3$) 2.23 (s, 3H, *p*-cym-C*H*$_3$); 2.80-2.83 (m, 1H, *p*-cym-C*H*$_3$); 5.76 (d, *J* = 4.0 Hz,1H, N-C*H*$_2$); 5.80 (d, *J* = 4.0 Hz,1H, N-C*H*$_2$); 6.11 (d, *J* = 4 Hz, *1*H, Ar-C*H*); 6.23 (d, *J* = 8.0 Hz, 1H, Ar-C*H*); 6.36-6.40 (m, 2H, Ar-C*H*); 7.65 -7.67 (t, *J* = 4.0 Hz, 2H, Ar- C*H*$_2$); 7.83 (d, *J* = 8.0 Hz, 2H, Ar-C*H*); 8.15 (d, *J* = 8.0 Hz, 1H, Ar-C*H*); 8.29-8.33 (t, *J* = 8.0 Hz, 1H, Ar-C*H*); 8.64 (d, *J* = 8.0 Hz, 1H, Ar-C*H*); 9.75 (d, *J* = 4.0 Hz, 1H, Ar-C*H*). ^{13}C NMR (75.48 MHz, $DMSO_{d6}$, δ ppm): 18.3; 19.2; 22.0; 30.4; 30.9; 83.0; 84.7; 85.9; 86.6; 87.6; 112.7; 119.5; 125.5; 126.4; 127.4; 128.0; 136.0; 140.2; 145.5; 149.2; 158.1. ^{19}F NMR (δ ppm): -107.53.

4. ARAŞTIRMA BULGULARI ve TARTIŞMA

Yapılan tez çalışmasında belirtilen amaçlara uygun yeni N-N tipi ligandlar ve bunların geçiş metal komplekslerinin (Zn, Cu, Pd, Ru) sentezi yüksek verimle gerçekleştirildi. 2-(2'-pridil)benzimidazolün asidik protonu KOH gibi bir bazla etkileştirilerek deprotosyonu gerçekleştirildikten sonra eşdeğer mol oranında aynı ortamda (in-situ) etkileştirilmeleri yöntemiyle amaçlanan ligant sistemleri elde edildi. Sentezlenen tüm ligant sistemlerini yapısal karakterizasyonu ağırlıklı olarak ^{1}H, ^{13}C NMR ve yapısında flor grubu bulunduran bileşiklerin bunlara ek olarak ^{19}F NMR spektroskopisi, FTIR, elementel analiz ve erime noktası tayin yöntemiyle yapıldı, sonuçların belirtilen yapılarla uyum içerisinde olduğu görüldü. 1**A_2 ve 1B_1** ligandının yapısı tek kristal X-ray kırınım yöntemi ile aydınlatıldı. Sentezlenen yapısal karakterizasyonu yapılan ligantlar $ZnCl_2$, $CuCl_2.2H_2O$, $PdCl_2(NCME)_2$ ve [Ru-*p*-simen]$_2$ metal tuzları ile değişik çözücüler içinde etkileştirilerek toplam 16 adet yeni ilgili metal kompleks bileşikleri sentezlendi. Elde edilen komplekslerin yapısal karakterizasyonu ^{1}H, ^{13}C NMR ve yapısında flor grubu bulunduran bileşiklerin bunlara ek olarak ^{19}F NMR spektroskopisi, FTIR, elementel analiz ve erime noktası tayin yöntemiyle yapıldı, Bütün bileşiklerin spektrumların önerilen yapı ile uyum içerisinde olduğu görüldü.

Çizelge 4.1. Sentezlenen Bileşiklerin Karakteristik FTIR Dataları (C=N cm^{-1}, KBr disk).

Ligantlar		Metal kompleksleri			
		Zn(II)	**Cu(II)**	**Pd(II)**	**Ru(II)**
A_1	1590	1604	1603	1606	1618
A_2	1594	1618	1602	1604	1610
B_1	1604	1604	1602	1606	1602
B_2	1656	1654	1602	1610	1636

Yukarıdaki FTIR sonuçlarına (Çizelge 4.1.) bakıldığında bazı kompleks bileşiklerin C=N bağlarının gerilme titreşim frekanslarında bir miktar düşme gözlemlendi. Bu durum ligandlarda bulunan imin azotu üzerinden metale

koordinasyon sonucunda, elektron yoğunluğunun azalmasından kaynaklandığı şeklinde yorumlandı.

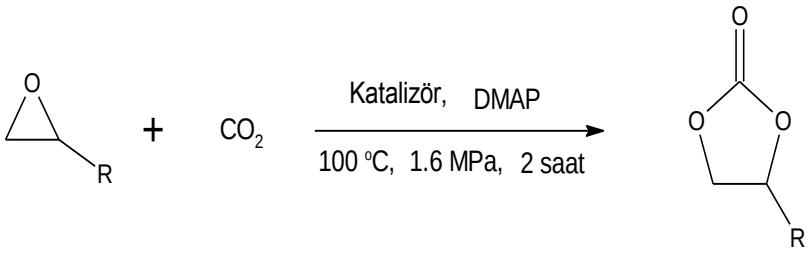
$2A_1$-Zn bileşiğinin ^{1}H NMR ve ^{13}C NMR spektrumları incelendiğinde; THF (Tetrahidrofuran) grubunun ^{1}H NMR spektrumunda 1.71-1.74 ppm ve 3.59-3.55 ppm'de görülen triplet sinyali ve ^{13}C NMR da yine aynı grubun 25.5 ve 67.4 ppm de iki adet sinyal vermesi, yapıya bir tane koordine olarak THF çözücüsünün bağlandığını göstermektedir. Bu durum bileşiğin elementel analiz sonuçları ile de desteklenmektedir.

Ligantların erime noktaları genel olarak kendinden türeyen 2-(2'-pridil)benzimidazol (e.n.: 220 ˚C) bileşiğinden bir miktar daha düşük olarak gözlemlendi. Beklendiği üzere genelde kompleks bileşiklerin erime noktaları kendisini oluşturan ligantlara oranla daha yüksek olarak ölçüldü.

Sentezlenen tüm metal kompleksleri karbon dioksitin epoksitlerle eşleşme reaksiyonunda halkalı karbonatlara dönüşümünde katalizör olarak kullanıldı. En ideal dönüşüm şartlarının belirlenebilmesi için optimizasyon çalışmaları gerçekleştirildi.

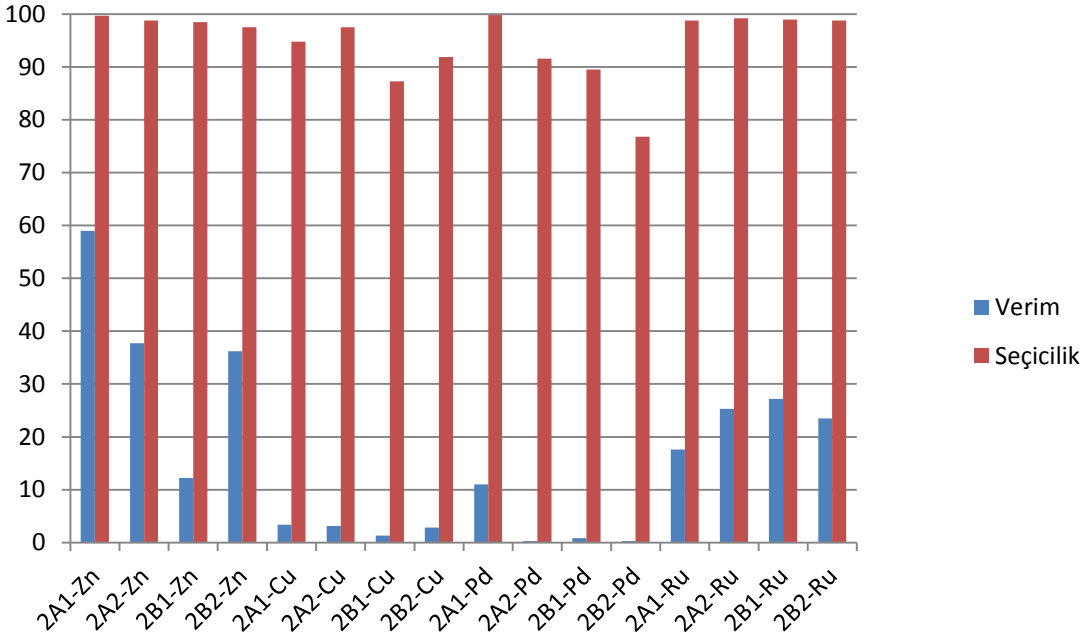
4.1. Katalitik Çalışma Sonuçları

Karbon dioksitten çıkılarak hazırlanan ürünler arasında halkalı karbonatların özel bir yeri vardır. Çünkü bu dönüşümlerde atom ekonomisi %100 değerine ulaşmakta ve bu bileşikler gün geçtikçe yaygın kullanım alanı bulmaktadır. Bu tez çalışmasında N-N tipi metal kompleksleri beş-üyeli halkalı karbonatların sentezinde katalizör olarak denendi ve sonuçlar Çizelge 4.2. da sunuldu.

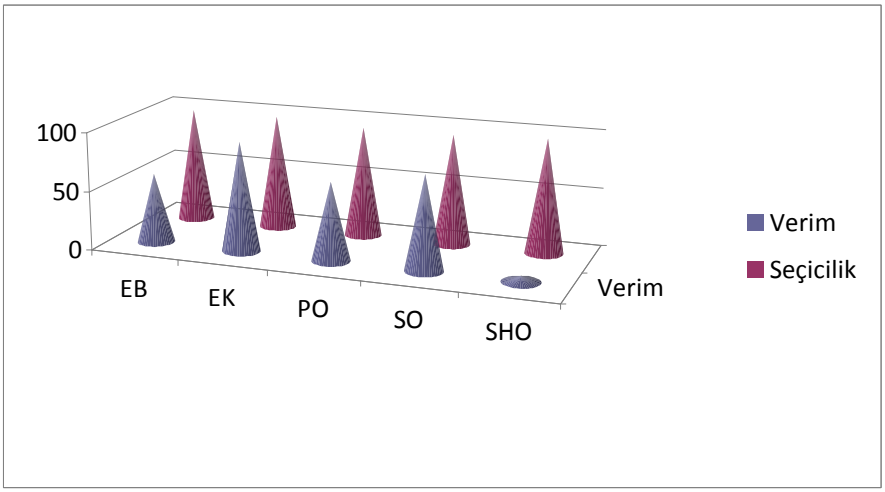


R= Epoksibütan(EB), Epiklorhidrin(EK), Propilenoksit(PO), Stirenoksit(SO), Sikloheksenoksit (SHO), (DMAP).

Çizelge 4.2. Karbon dioksitin halkalı karbonata dönüşümünde mono N-N tipi metal komplekslerin katalitik etkisi

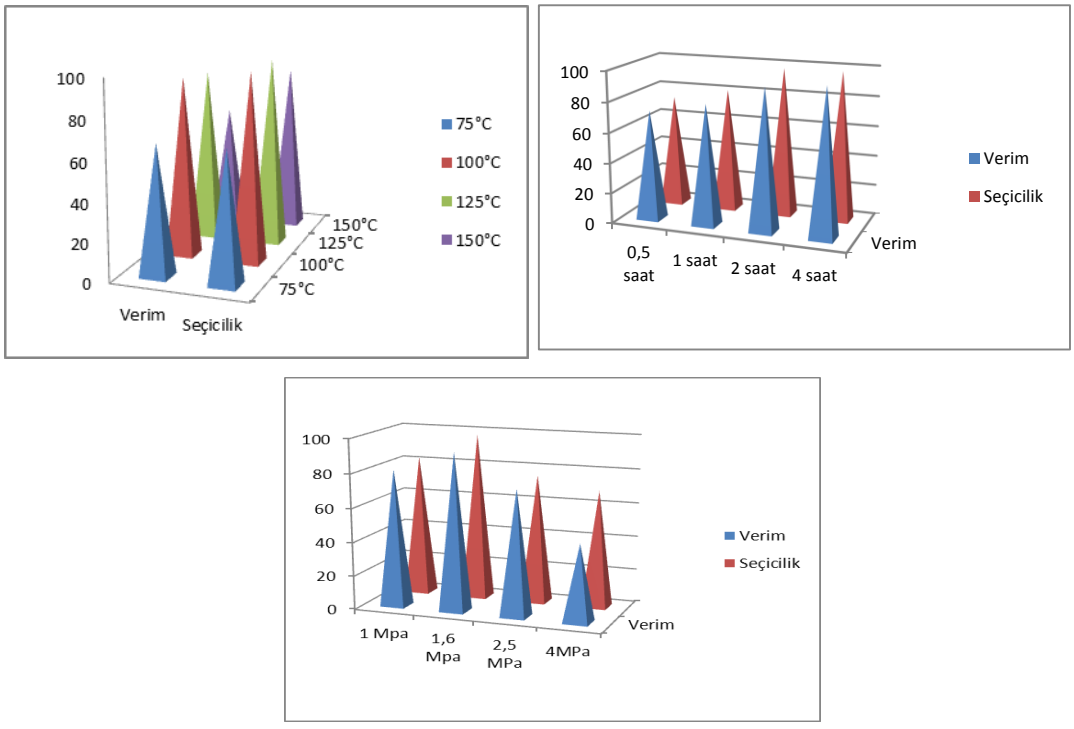


Elde edilen $2A_1$-Zn metal kompleksli katalizörün karbon dioksitin halkalı karbonata dönüşümüne etki eden en uygun katalizör olduğu belirlendi. $2A_2$-Pd ile $2B_2$-Pd metal kompleksli katalizörlerin ise halkalı karbonat oluşumunda neredeyse hiç etki göstermediği görüldü. $2A_1$-Zn metal kompleksli katalizörünün etkinliği ise çeşitli epoksitlerle denenerek en ideal epoksit belirlendi. Sonuçlar Şekil 4.1. de gösterildi.



Şekil 4.1. Karbon dioksitin halkalı karbonata dönüşümünde mono N-N tipi metal komplekslerin çeşitli epoksitlerle katalitik etkisi

Yukarıdaki şekilde görüldüğü gibi EK'nin en etkili epoksit olduğu SHO epoksitinin ise neredeyse hiç ürün oluşturmadığı görüldü. EK epoksiti ile CO_2'in $2A_1$-Zn metal kompleksli katalizör varlığında halkalı karbonata dönüşümünü sağlandı. En uygun ortam koşullarının belirlenmesi için sıcaklık, süre, basınç ve gibi parametreler kullanıldı. Sonuçlar Şekil 4.2. sunuldu.



Şekil 4.2. Karbon dioksitin halkalı karbonata dönüşümünde sıcaklık, süre ve basınç gibi çeşitli parametrelerin katalitik etkisi

Şekil 4.2. görüldüğü gibi 100 ˚C'nin en ideal sıcaklık olduğu görüldü. 100 ˚C'den yüksek sıcaklıklarda verimin düşmesinin sebebi ise halkalı karbonatların yüksek sıcaklıklarda parçalanmasından kaynaklandığı düşünüldü. Verimin süreyle doğru orantılı bir şekilde arttığı gözlendi. Basınç artışıyla birlikte verimin azaldığı ve en ideal basınç miktarının 1,6 MPa olduğu gözlendi.

5. SONUÇLAR ve ÖNERİLER

Yapılan çalışmada N-N tipi 2-(2-pridil)benzimidazol ve elektron çekici grupların (4-klorobenzilklorür, 2,4-diklorobenzilklorür, 2,3,4,5,6-pentaflorobenzilbromür, 4-florobenzilbromür) çeşitli metal kompleksleri (Ru, Cu, Zn, Pd) ile sentezi ve bu kompleks yapıların karbon dioksitin halkalı karbonatların dönüşümünde katalitik etkinlikleri incelendi ve inceleme sonucunda 4-klorobenzilklorür ligandının Zn ile metal kompleksinin en aktif katalizör olduğu belirlendi. Katalizör olarak kullanılan bu metal kompleksinin epoksitlerle (EB, EK, PO, SHO, ve SO) kimyasal tepkimesinin halkalı karbonat oluşumuna etkisinin incelenmesiyle epiklorhidrin epoksitinin en etkili epoksit olduğu ve SHO epoksitinin neredeyse hiç ürün oluşturmadığı görüldü. Bu belirlenen EK epoksiti ile CO_2'nin $2A_1$-Zn metal kompleksli katalizör varlığında halkalı karbonat oluşumuna etkisi çeşitli parametreler (sıcaklık, basınç,süre) kullanılarak gerçekleştirildi. Reaksiyonlarda en ideal şartların 100 ˚C sıcaklıkta, basıncın 1,6 MPa olduğu ve süre artışının halkalı karbonat oluşumuna olumlu katkı sağladığı belirlendi.

KAYNAKLAR

BUENDI, X. Q., ESPARZA-RUİZ, A., A-HUESO, A., BEHRENS, N., CONTRERAS, R., PARRA, A., BERNE, S., BLUM, S. 2008. Inorganica Chimica Acta 361: 2759–2767.

BRUNNER, G., 2005, J. of Food Engineering, (67): 21-33.

DARENSBOURG, D. J., ULUSOY**,** M., KARRONNIRUN, O., POLAND, R. R., REIBENSPIES, J. H., ÇETINKAYA, B. 2009. "Highly selective and reactive (Salan)CrCl catalysts for the copolymerization and block copolymerization of epoxides with carbon dioxide", Macromolecules, (42): 6992-6998.

DAİJİTENP, K. 1989.Tokyo Kagaku Dojin, Tokyo, p. 1325.

FIELD, L. D., Shaw, W. J., Turner, P., 2002. Functionalisation of Carbon Dioxide by an Iron(II) Complex, Chem. Commun. 46.

GİNTY, P.J., WHİTAKER, M.J., SHAKESHEFF, K.M., HOWDLE, S.M. 2005. Nanotoday, 42-48.

GODDARD INSTİTUTE FOR SPACE STUDİES, GISS Surface Temperature Analysis, 2006. Yayıncı NASA Goddard Institute for Space Studies.

GÜREL, Z. Katalizörlerin Hazırlanması ve Endüstrideki Kullanışları. (Yüksek Lisans Tezi). 2001. Yıldız Teknik Üniversitesi, İstanbul.

HAGEN, J. Industrial Catalysis, Wiley-VCH, Weinheim, 1999.

KOCABAS, N. 2008. Yüksek lisans tezi kimya mühendisliği anabilim dalı, ,Gebze, 8-9.

KNÖDLER, A., HÜBLER, K., SİXT, T., KAİM, W. 2000. Inorganic Chemistry Communications (3): 182–184

MICELL Technologies. 2000. CO_2 dry cleaning: minimizing environmental impact. Company Bulletin.

OMAE, 2006. Catal. Today (115): 33; OMAE, 2011; Kagaku Kogyo. 1989. p. 62,235, 478, 872.

PADDOCK, R. L., NGUYEN, S. T. 2001. Chemical CO_2 Fixation. Cr(III) Salen Complexes as Highly Efficient Catalysts for the Coupling of CO_2 and Epoxide, J. Am. Chem. Soc. 123: 11498-11499.

PARKER, D. E. 2004. Large-scale warming is not urban, Nature, (432): 290-291.

PETERSON, T. 2007. Assessment of urban versus rural in situ surface temperatures in the contiguous United States: No difference found, Journal of Climate, American Meteorological Society. (16)

REAL CLIMATE, 2005 temperatures, 2007. RealClimate.

SHAVALEEV, N. M., BELL, Z. R., EASUN, T. L., RUTKAİTE, R., SWANSON, L ., WARD, M.D. 2004. Dalton Trans. 3678–3688.

SHEN, Y. M., Duan, W. L., Shi, M., 2003. Chemical Fixation of Carbon Dioxide Catalyzed by Binaphthyldiamino Zn, Cu, and Co Salen-Type Complexes J. Org. Chem., 68: 1559-1562.

SMITH, T. M. and REYNOLDS, RICHARD W. 2007. A Global Merged Land–Air–Sea Surface Temperature Reconstruction Based on Historical Observations (1880–1997), American Meteorological Society, Journal of climate, 18: 2021-2036,

ULUSOY, M., CETİNKAYA, E. ve CETİNKAYA, B. 2009. Appl. Organomet. Chem. 23: 68–74.

ULUSOY, M., SAHİN, O., KİLİC, A., BÜYÜKGÜNGÖR, O. 2011. Catal Lett. 141:717–725

ÖZGEÇMİŞ

KİŞİSEL BİLGİLER

Adı, Soyadı : Mustafa GÜNDOĞAN
Uyruğu : TC
Doğum Yeri ve Tarihi : Kırıkhan/1981
Telefon : 05078365658
Faks :
e-mail : m_gndgn_@hotmail.com

EĞİTİM

Derece	Adı,ilçe,il	Bitirme Yılı
Lise	**: Kırıkhan Lisesi/Kırıkhan/HATAY**	**2000**
Üniversite	**: Atatürk Üniversitesi**	**2004**
Yüksek Lisans	**: Harran Üniversitesi**	**2013**
Doktora	:	

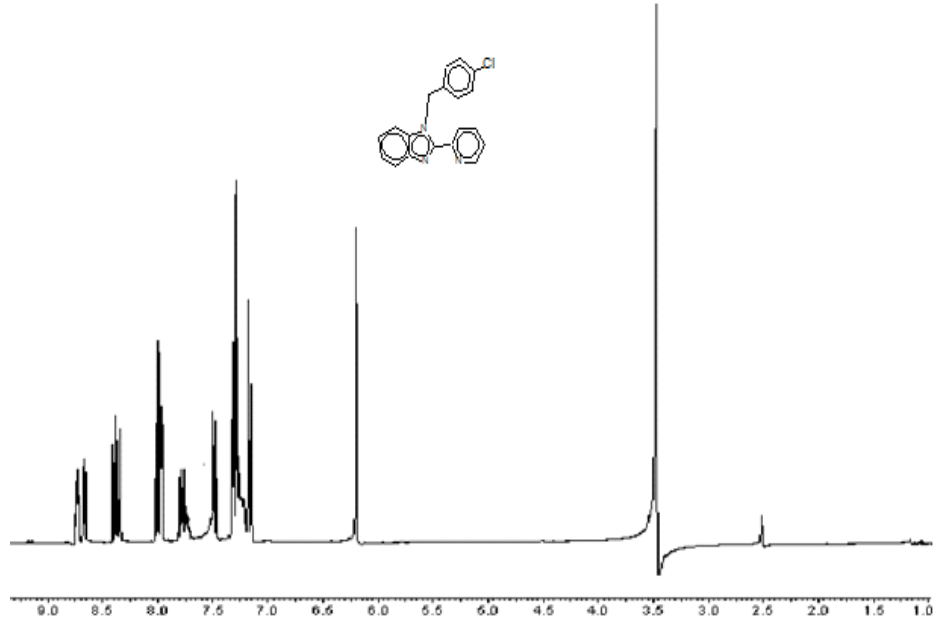
İŞ DENEYİMLERİ

Yıl	Kurum	Görevi
2006-2013	Milli Eğitim Bakanlığı	Öğretmen

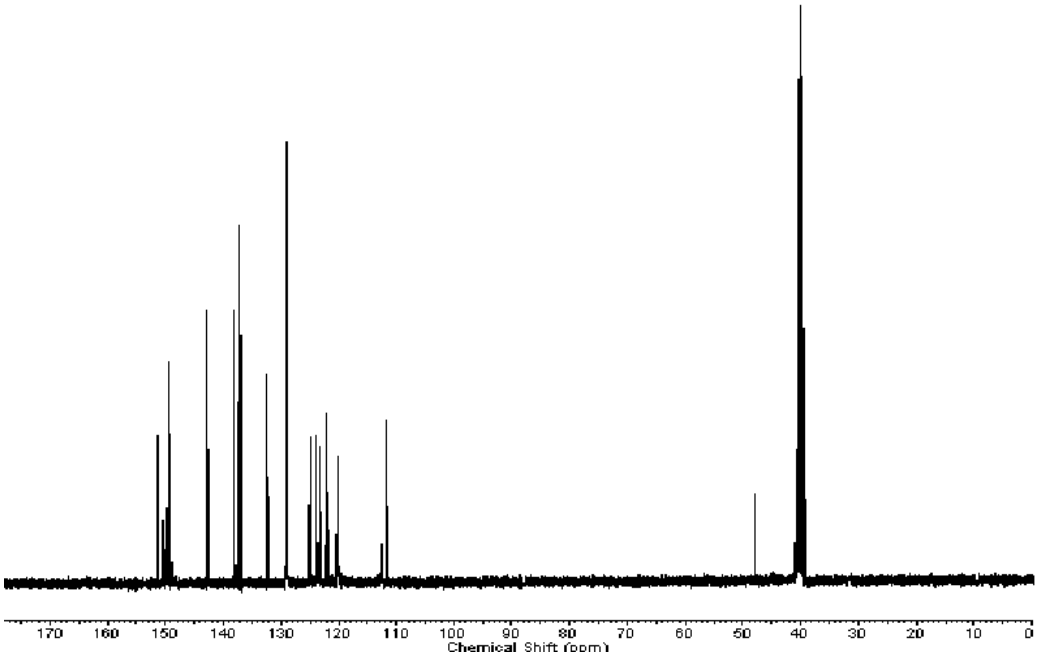
UZMANLIK ALANI
YABANCI DİLLER
BELİRTMEK İSTEDİĞİNİZ DİĞER GÖRÜŞLER
YAYINLAR

EKLER

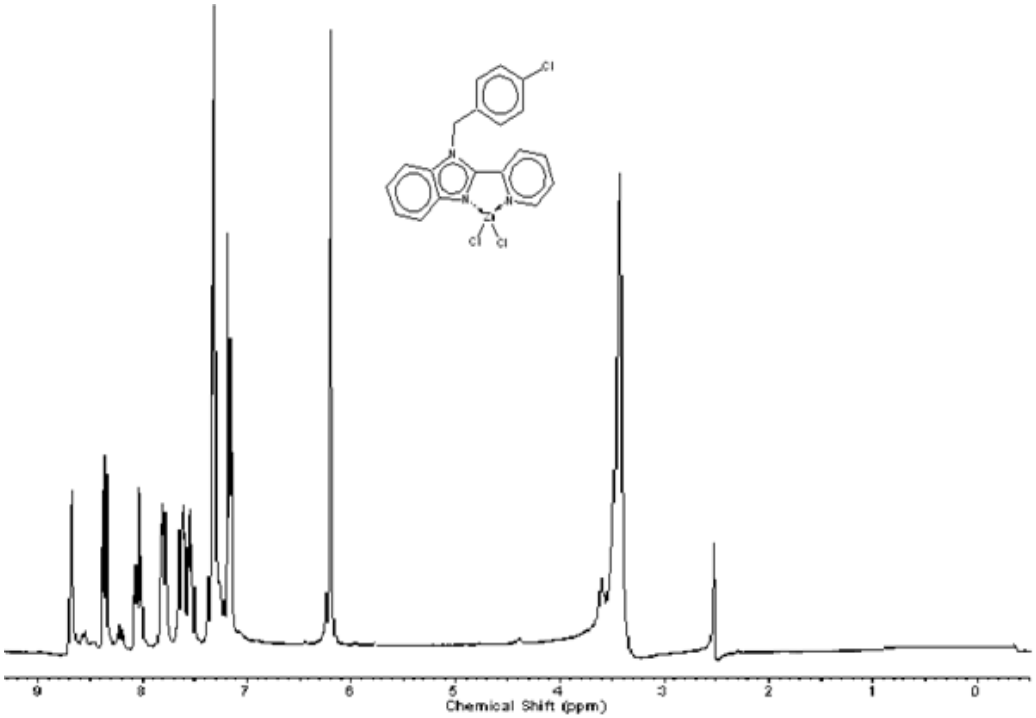
Sentezlenen Bileşiklerin ^{1}H NMR ve ^{13}C NMR Spektrumları



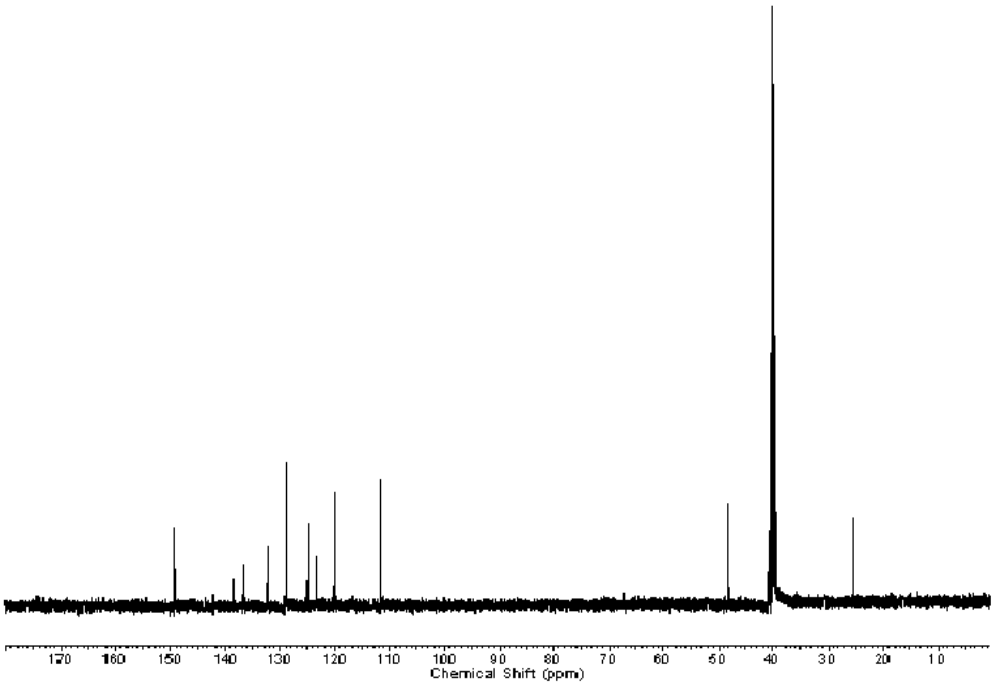
Ek $1A_1$ Bileşiğinin ^{1}H NMR spektrumu.



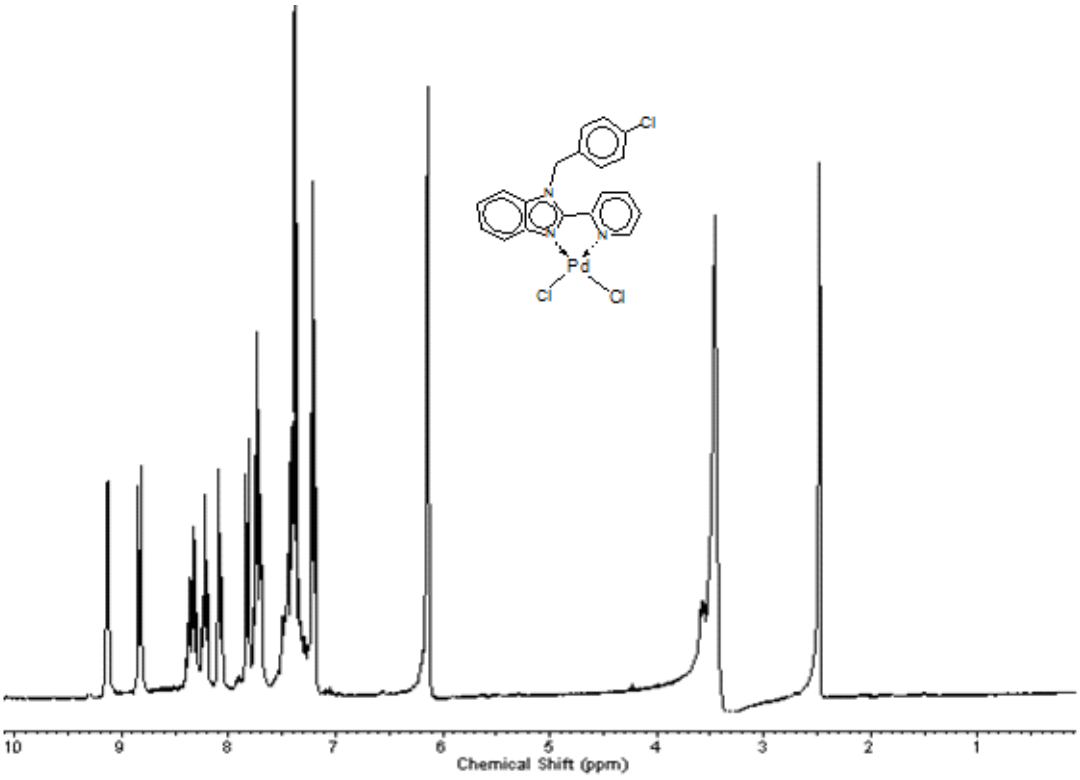
Ek $1A_1$ Bileşiğinin ^{13}C NMR spektrumu.



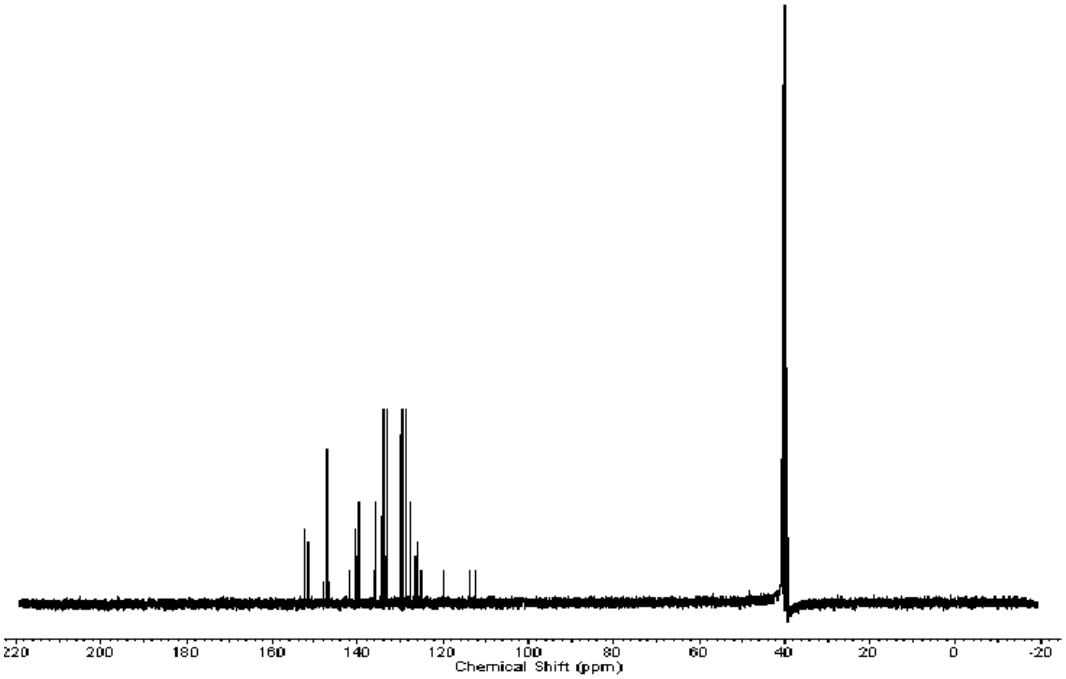
Ek $2A_1$-Zn Bileşiğinin ^{1}H NMR spektrumu.



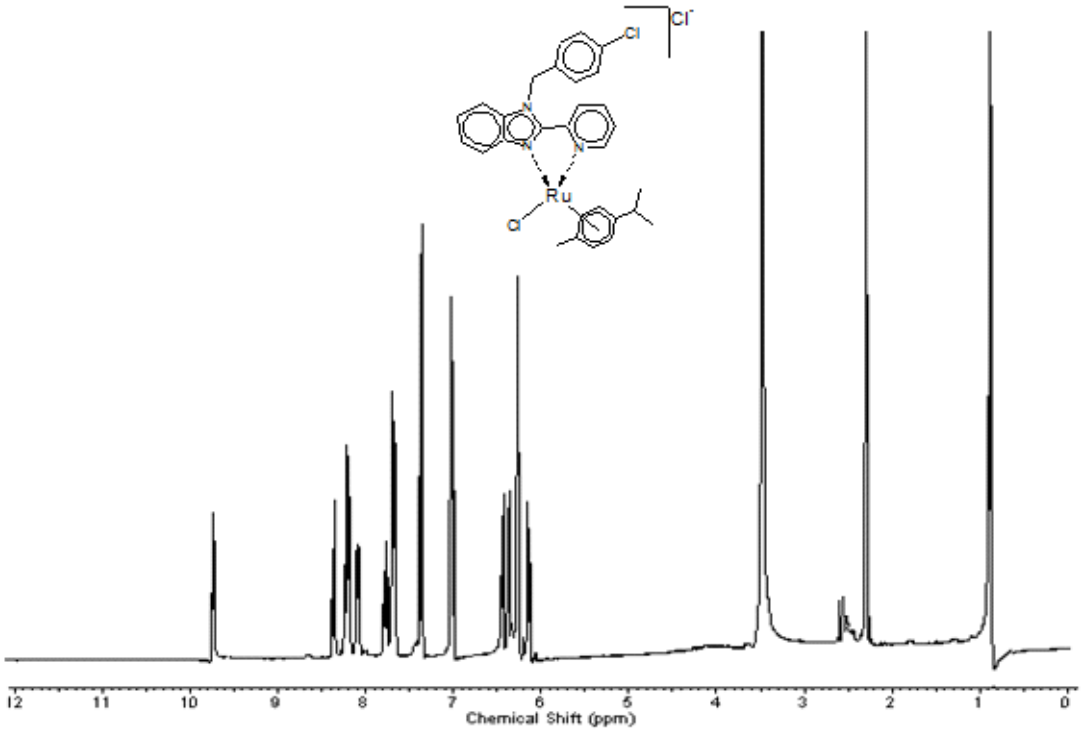
Ek $2A_1$-Zn Bileşiğinin ^{13}C NMR spektrumu



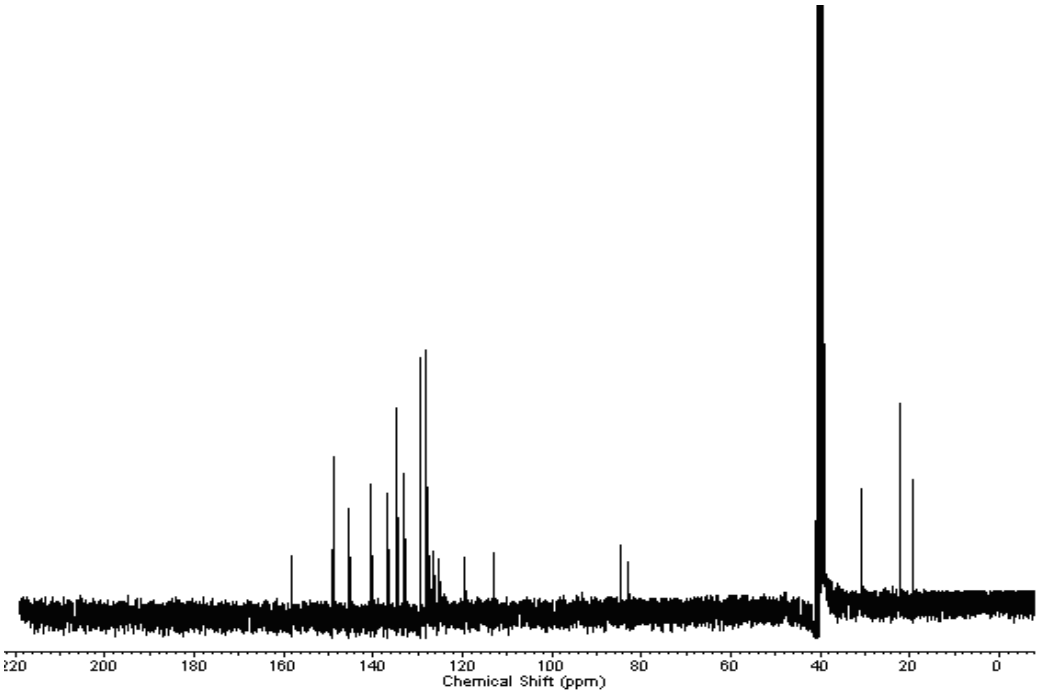
Ek $2A_1$-Pd Bileşiğinin ^{1}H NMR spektrumu



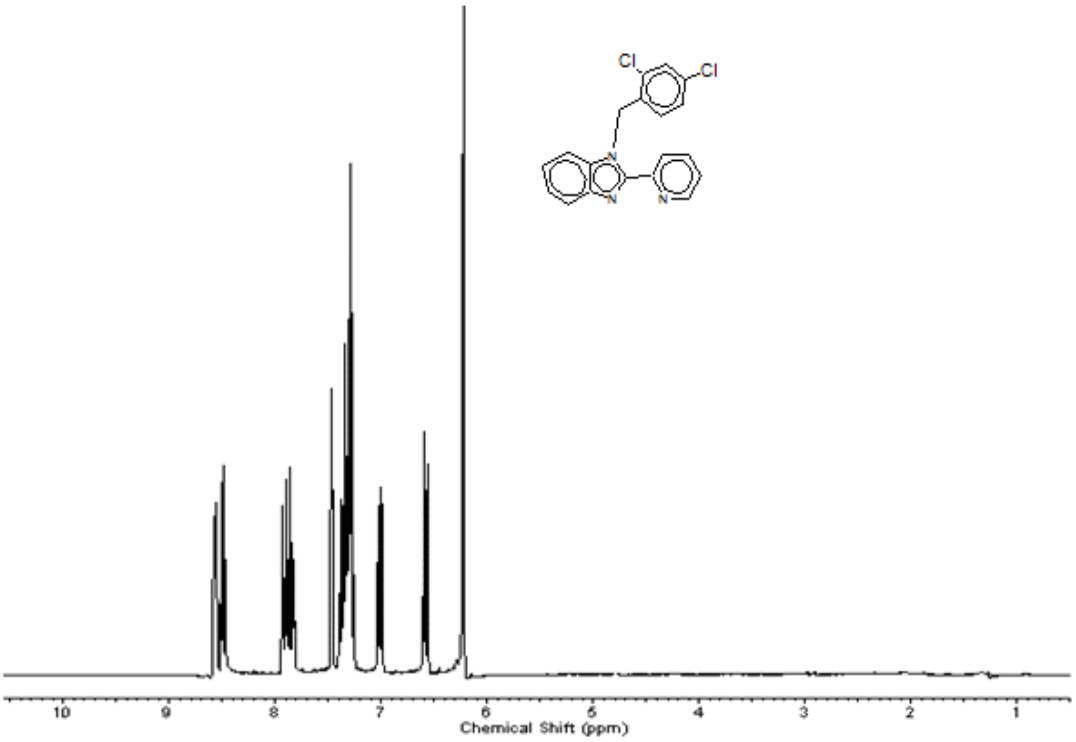
Ek $2A_1$-Pd Bileşiğinin ^{13}C NMR spektrumu



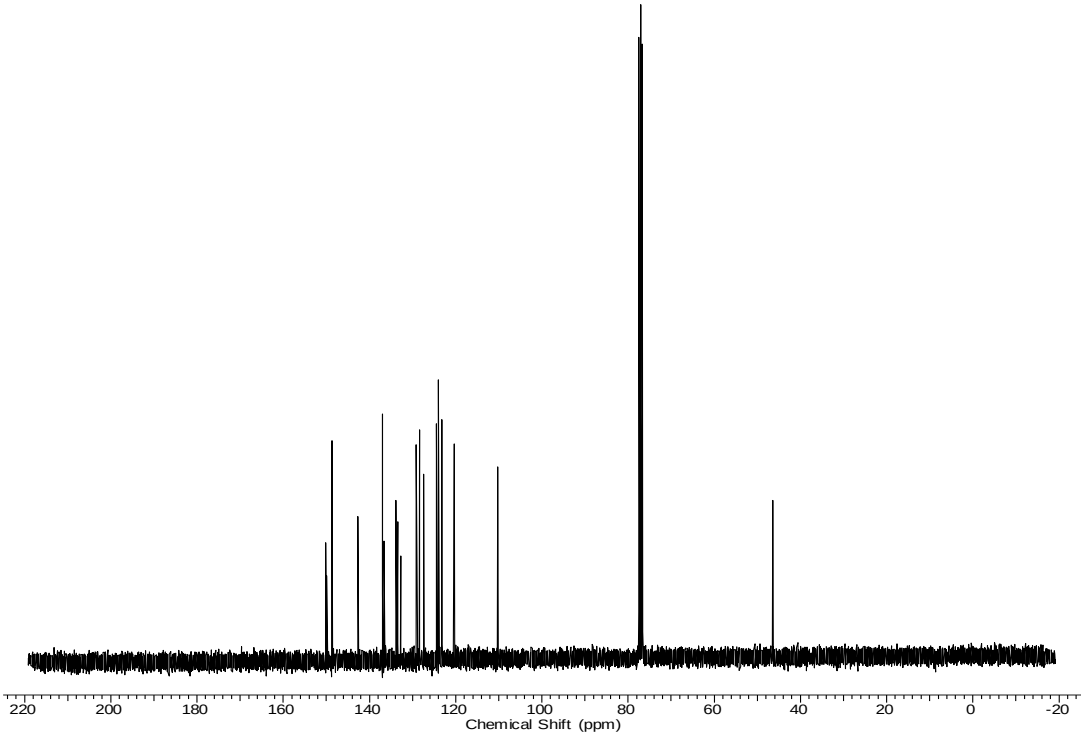
Ek 2A$_1$-Ru Bileşiğinin ^{1}H NMR spektrumu



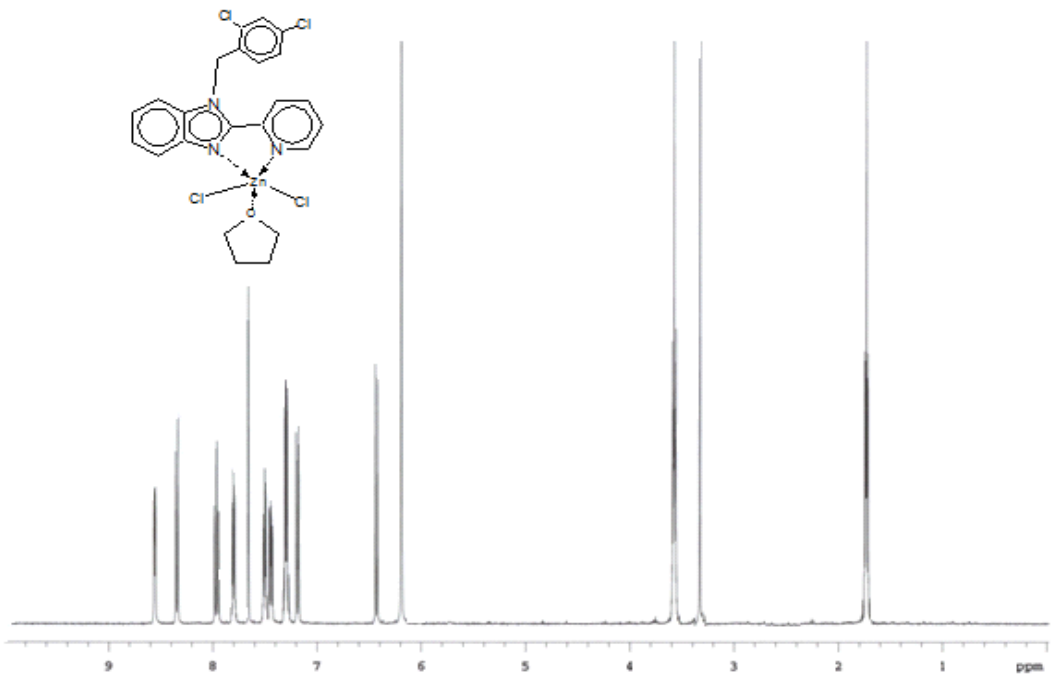
Ek 2A$_1$-Ru Bileşiğinin ^{13}C NMR spektrumu



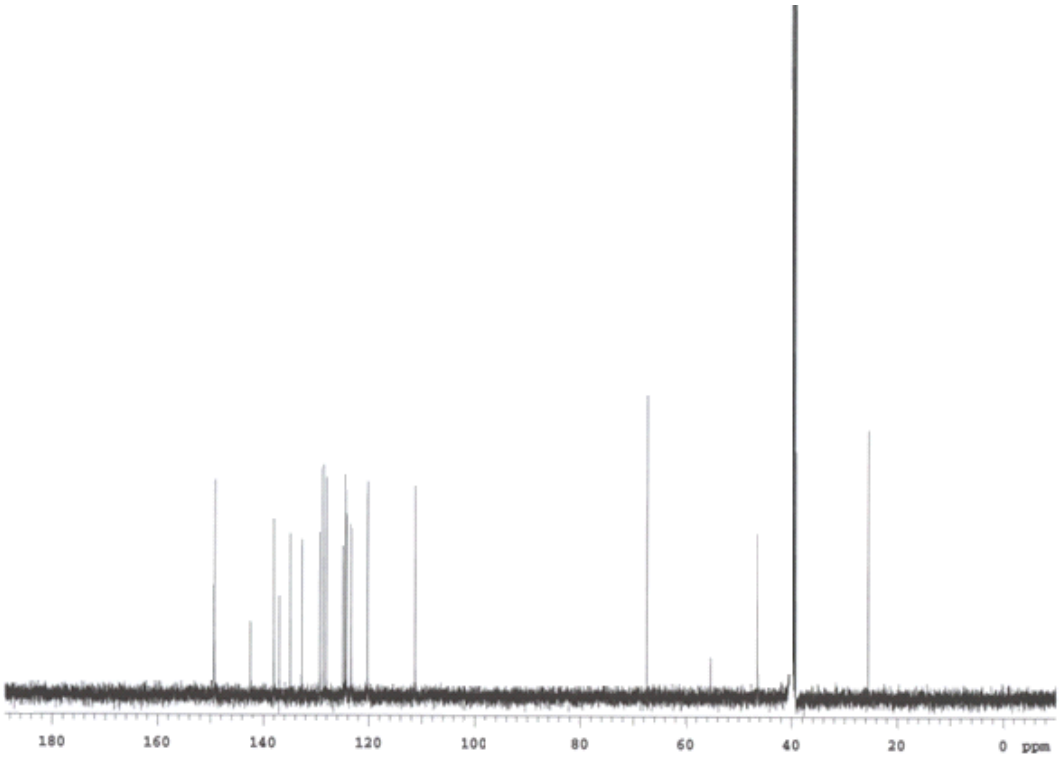
Ek $1A_2$ Bileşiğinin ^{1}H NMR spektrumu



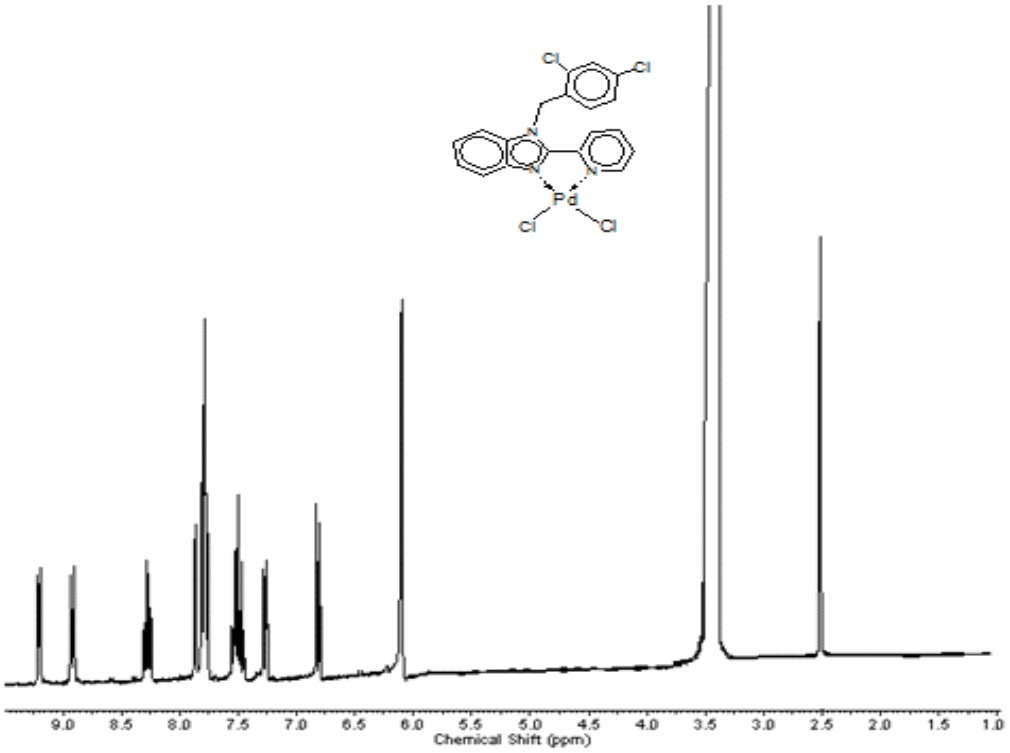
Ek $1A_2$ Bileşiğinin ^{13}C NMR spektrumu



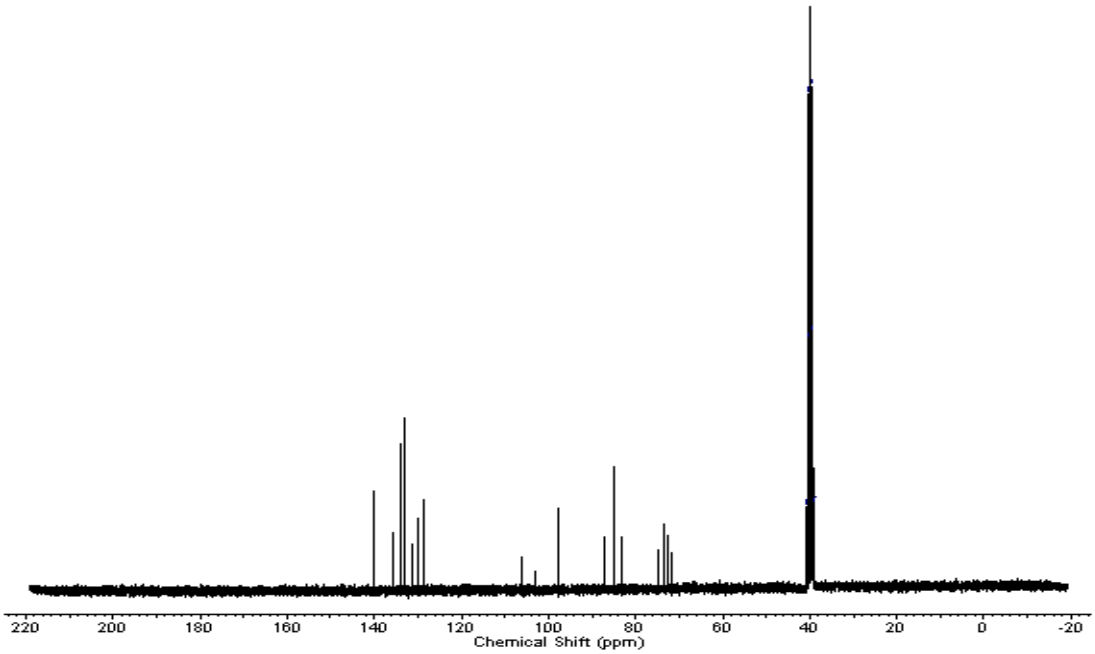
Ek $2A_2$-Zn Bileşiğinin ^{1}H NMR spektrumu



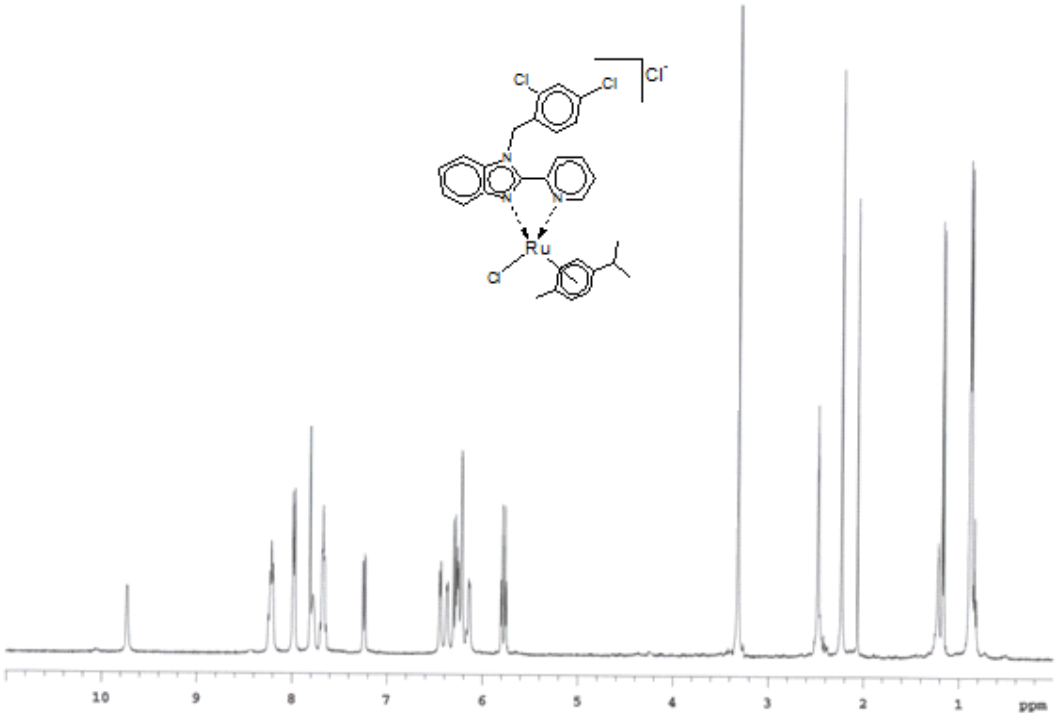
Ek $2A_2$-Zn Bileşiğinin ^{13}C NMR spektrumu



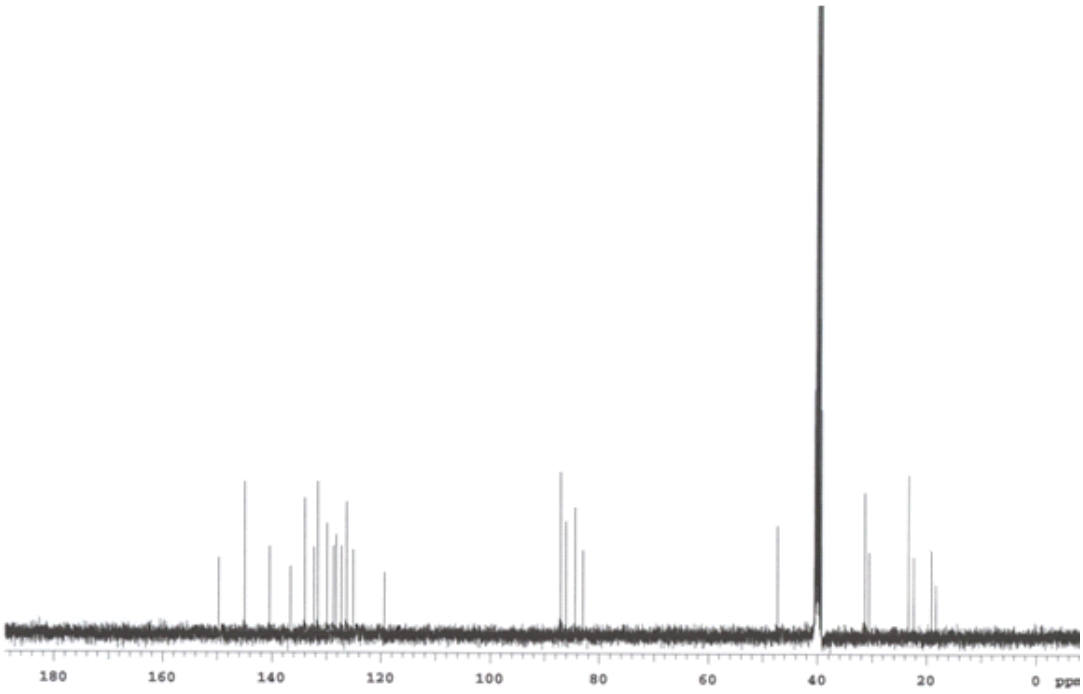
Ek $2A_2$-Pd Bileşiğinin ^{1}H NMR spektrumu



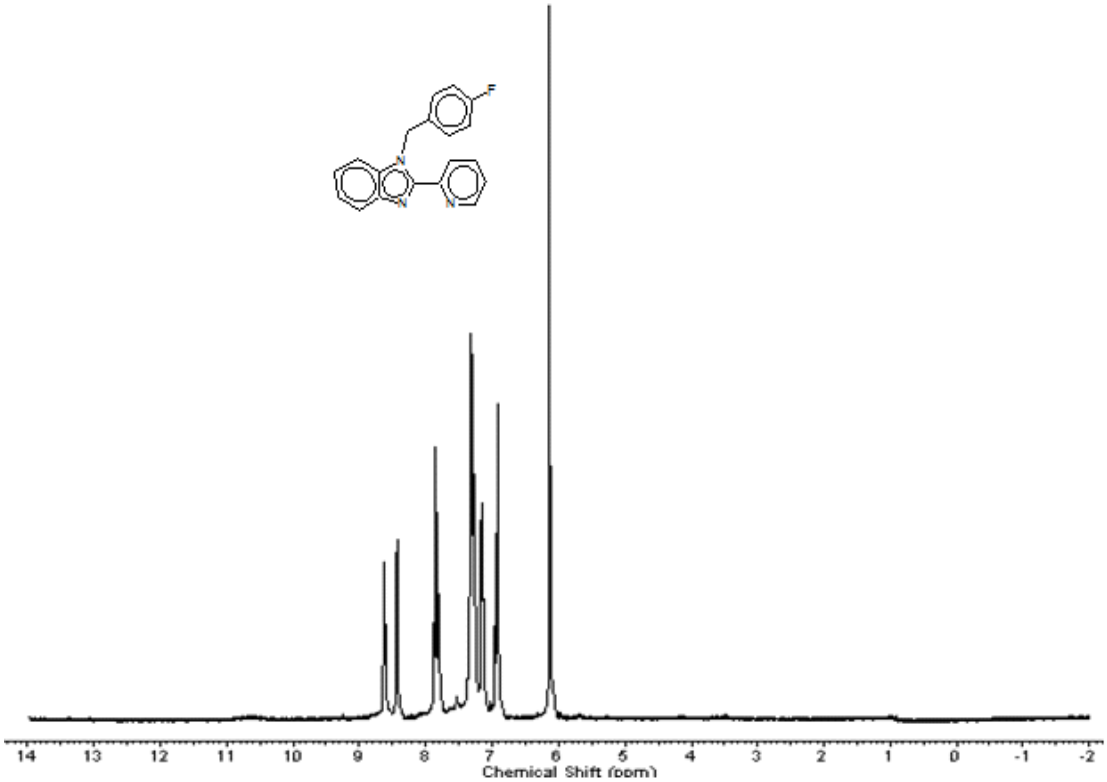
Ek $2A_2$-Pd Bileşiğinin ^{13}C NMR spektrumu



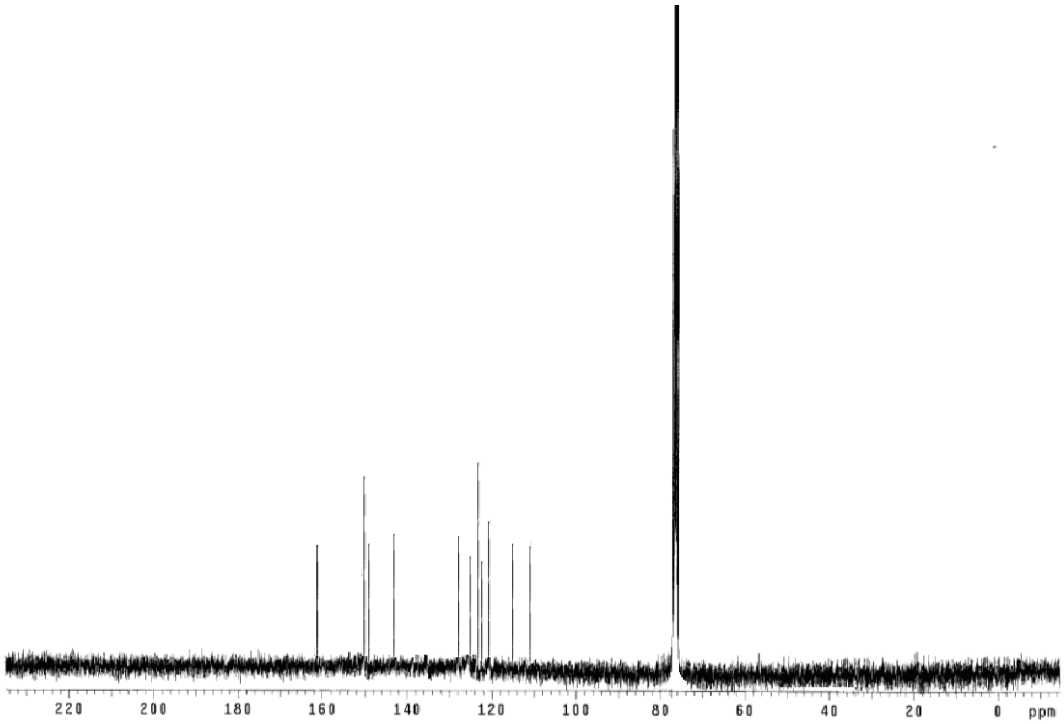
Ek $2A_2$-Ru Bileşiğinin ^{1}H NMR spektrumu



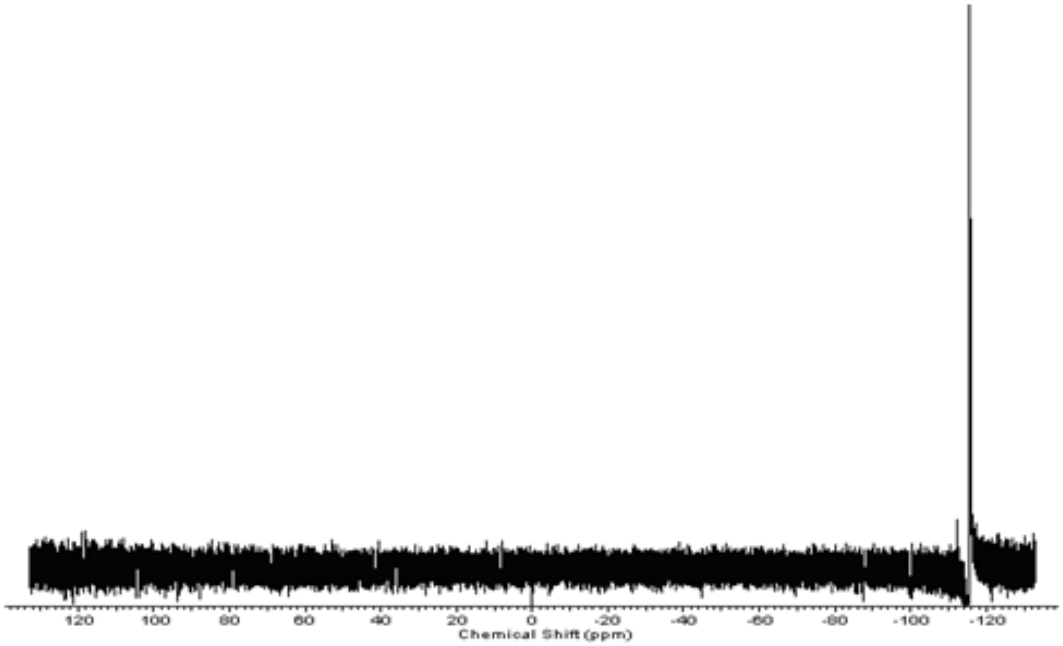
Ek $2A_2$-Ru Bileşiğinin ^{13}C NMR spektrumu



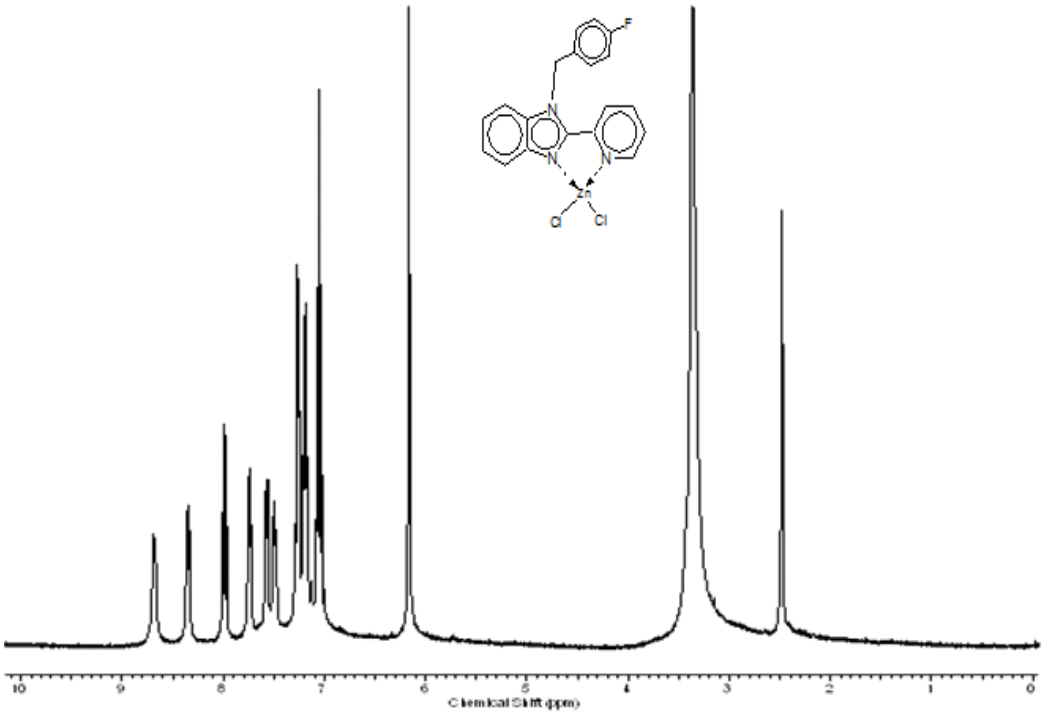
Ek $1B_1$ bileşiğinin ^{1}H NMR spektrumu



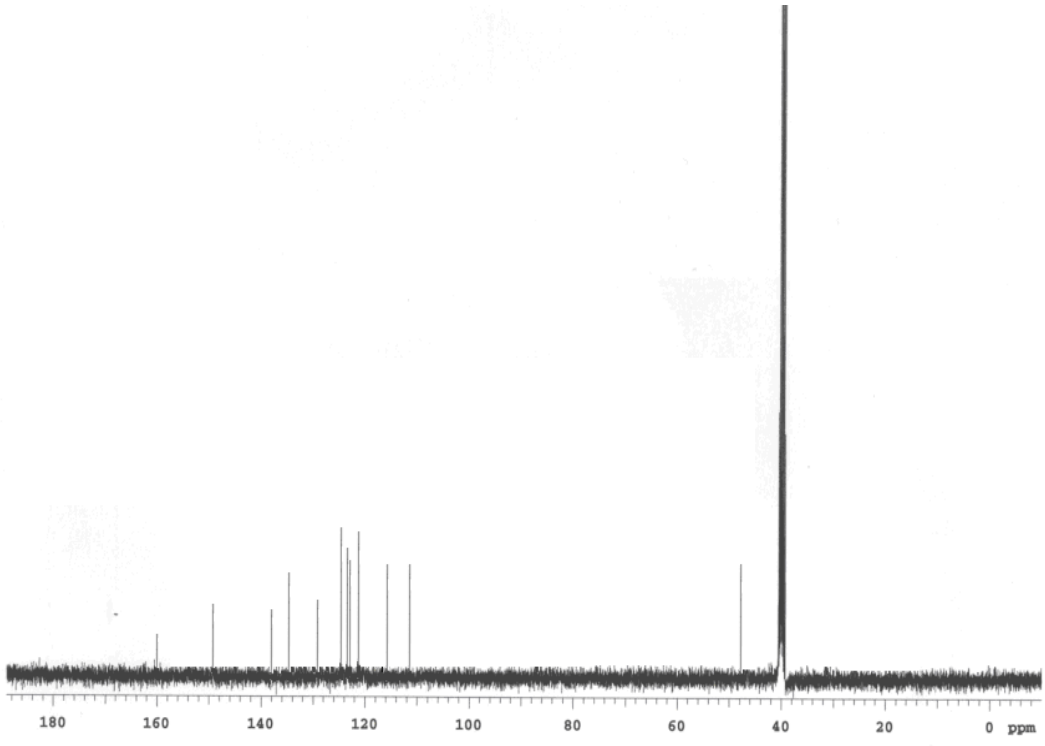
Ek $1B_1$ bileşiğinin ^{13}C NMR spektrumu



Ek $1B_1$ bileşiğinin ^{19}F NMR spektrumu



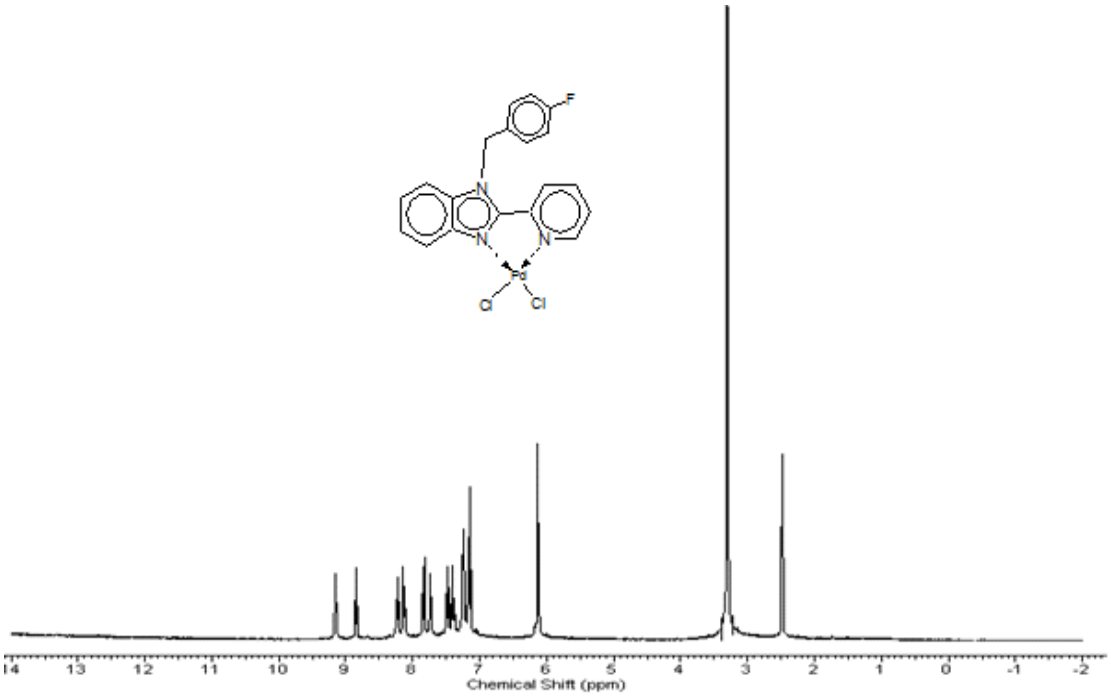
Ek $2B_1$-Zn Bileşiğinin ^{1}H NMR spektrumu



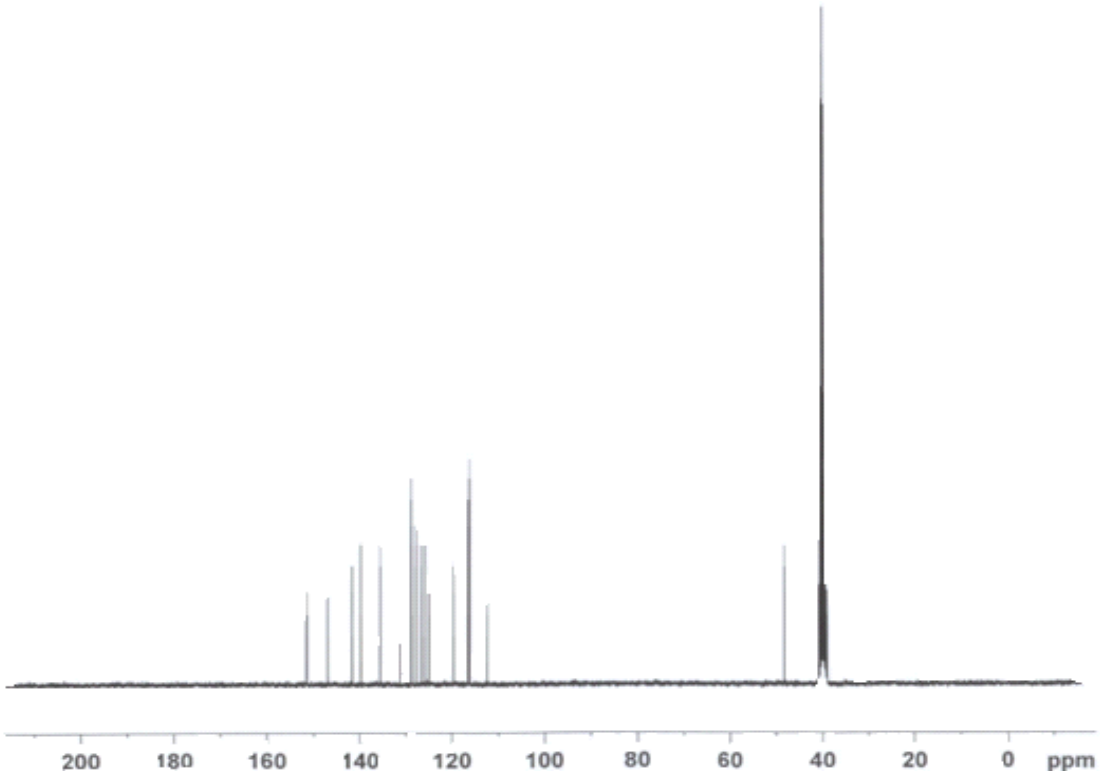
Ek $2B_1$-Zn Bileşiğinin ^{13}C NMR spektrumu



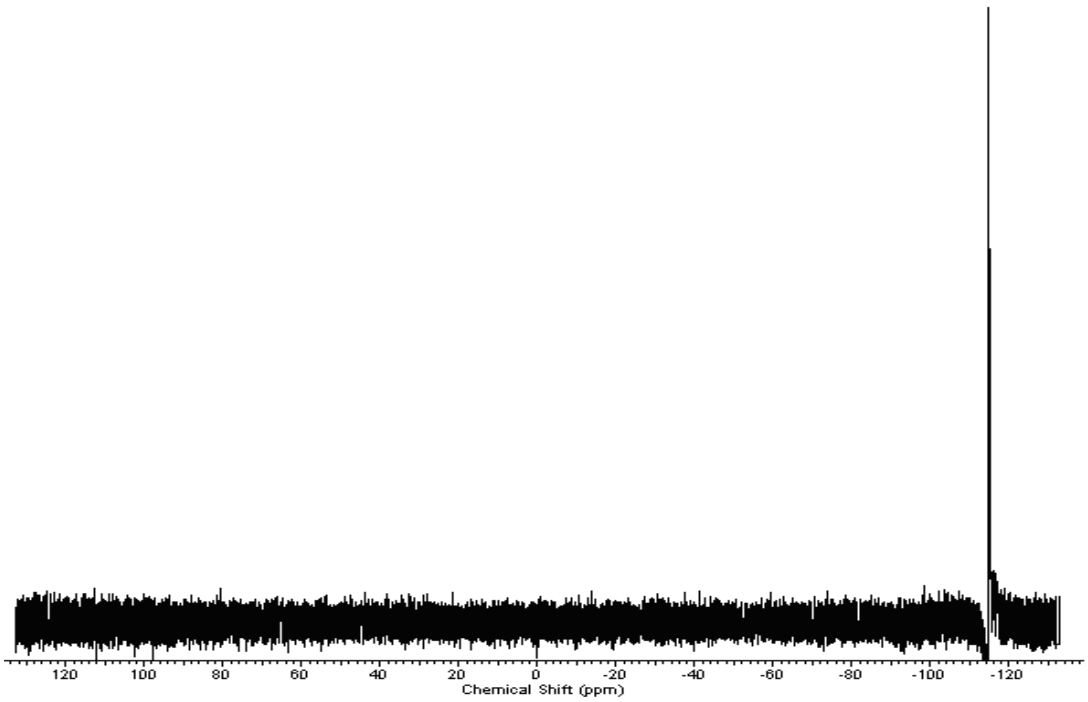
Ek $2B_1$-Zn Bileşiğinin ^{19}F NMR spektrumu



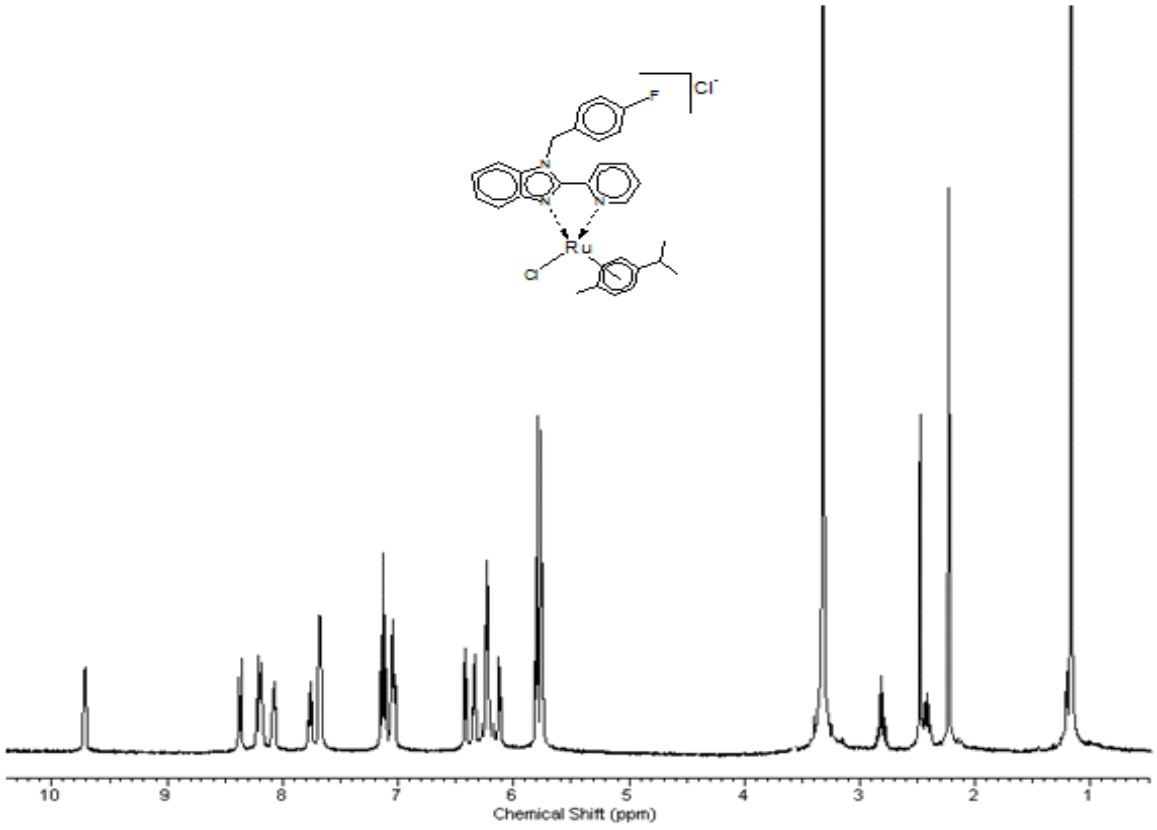
Ek $2B_1$-Pd Bileşiğinin ^{1}H NMR spektrumu



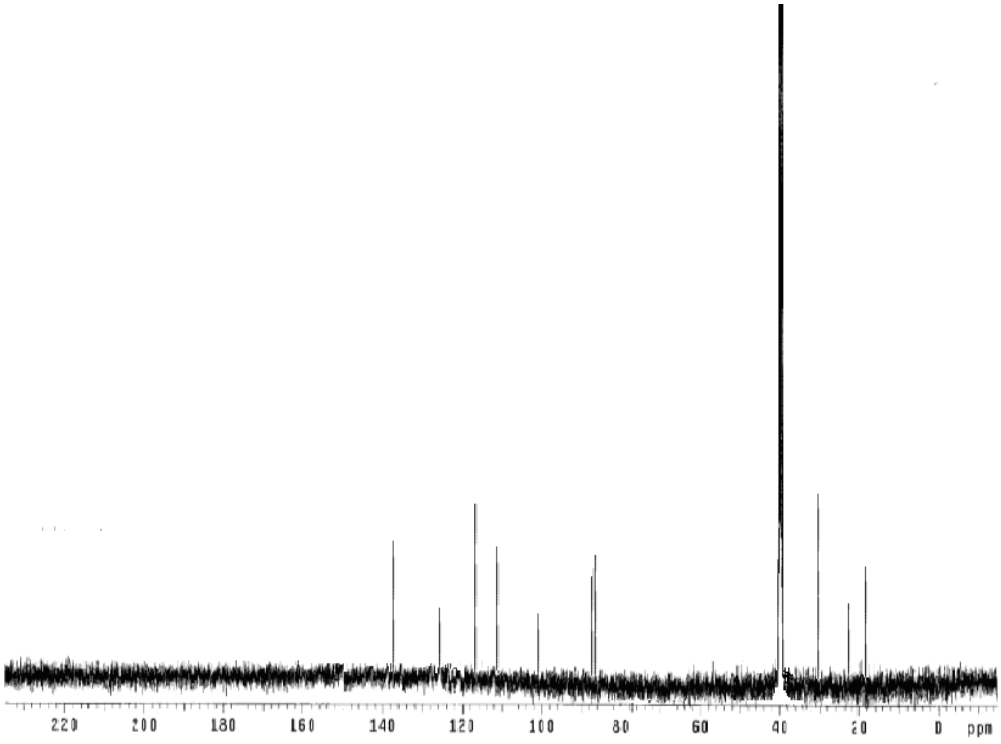
Ek $2B_1$-Pd Bileşiğinin ^{13}C NMR spektrumu



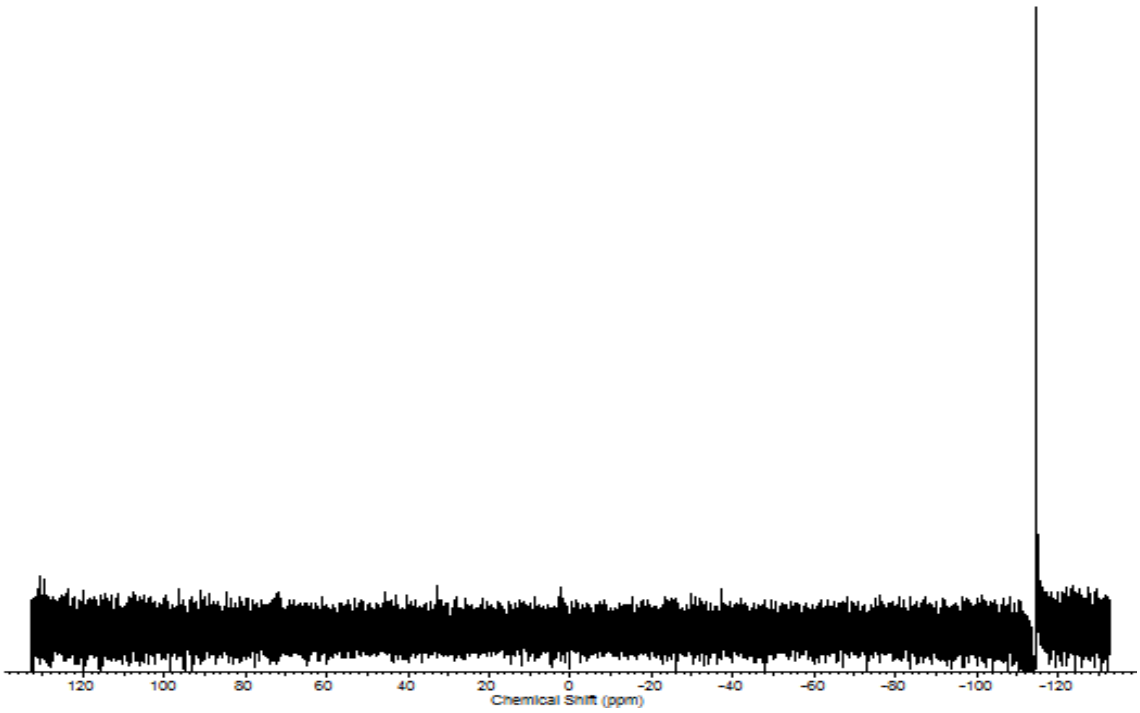
Ek $2B_1$-Pd Bileşiğinin ^{19}F NMR spektrumu



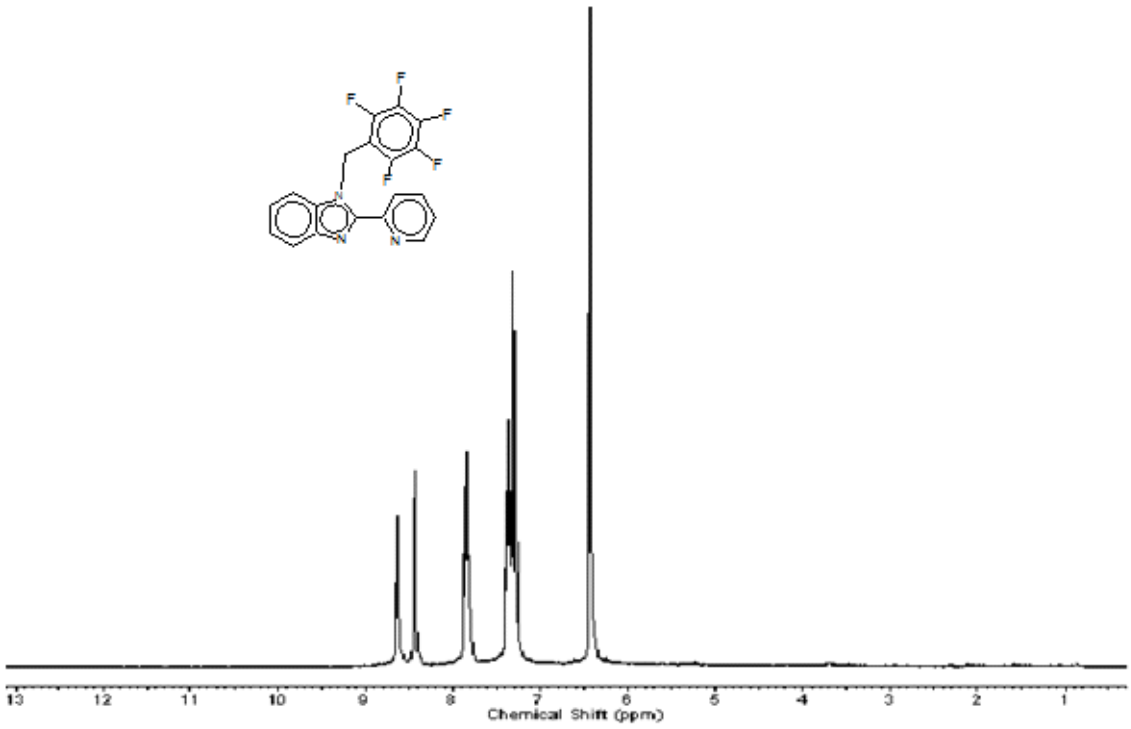
Ek $2B_1$-Ru Bileşiğinin ^{1}H NMR spektrumu



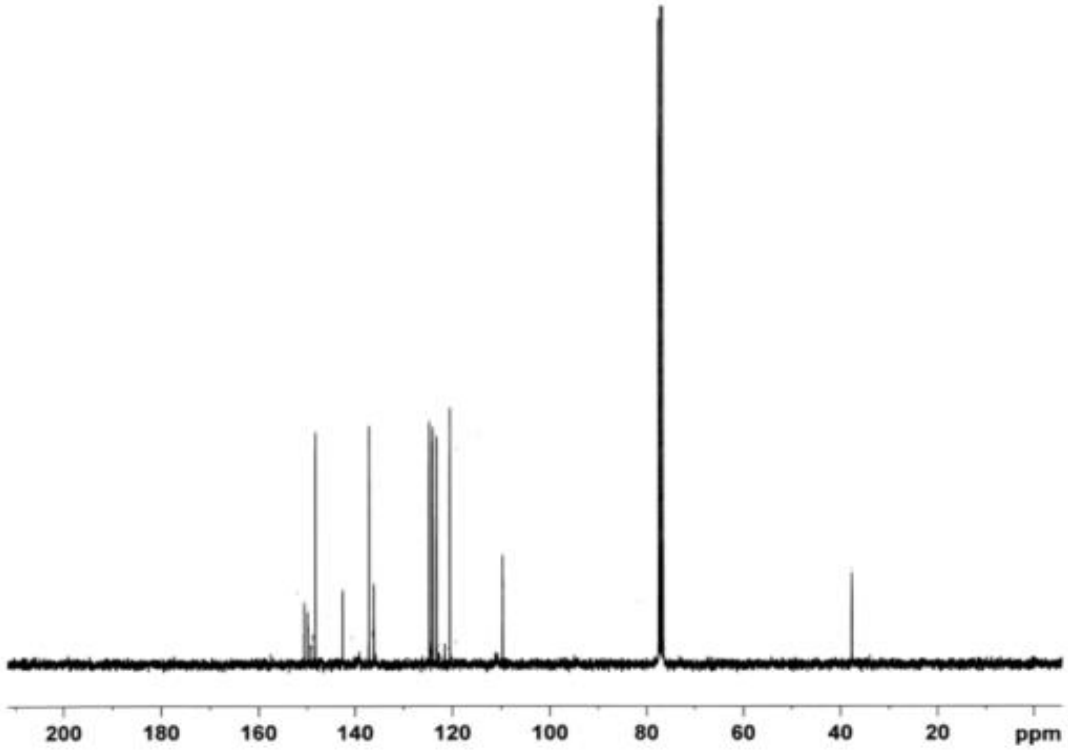
Ek $2B_1$-Ru Bileşiğinin ^{13}C NMR spektrumu



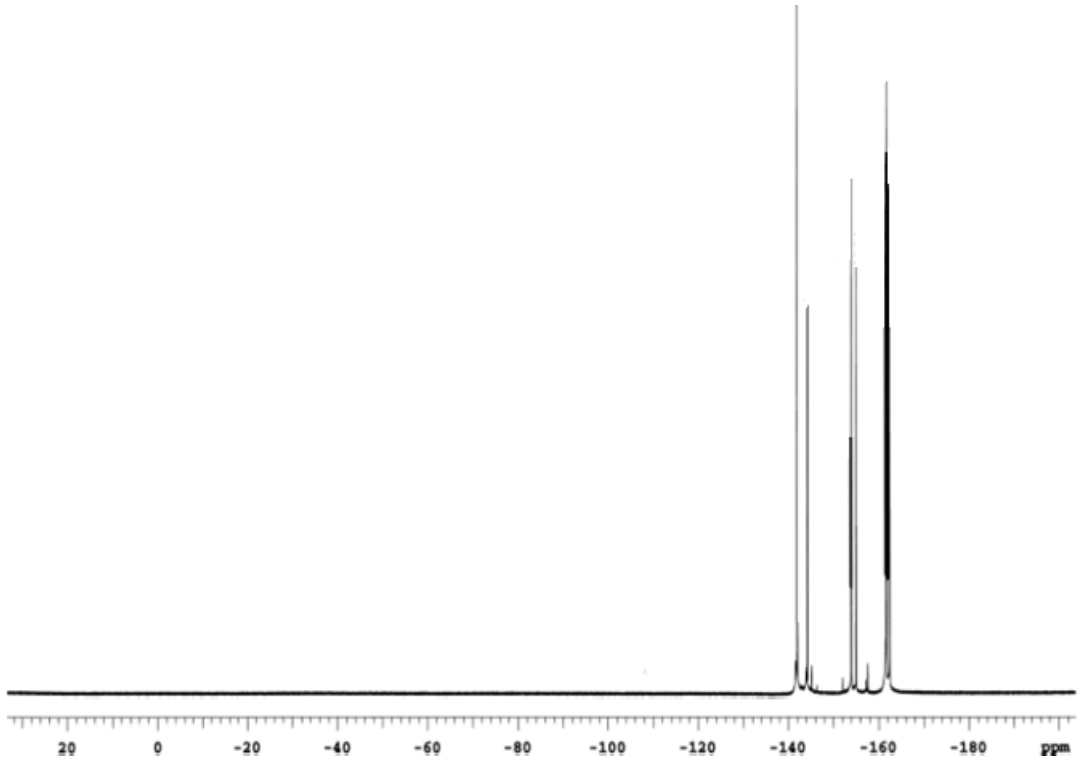
Ek $2B_1$-Ru Bileşiğinin ^{19}F NMR spektrumu



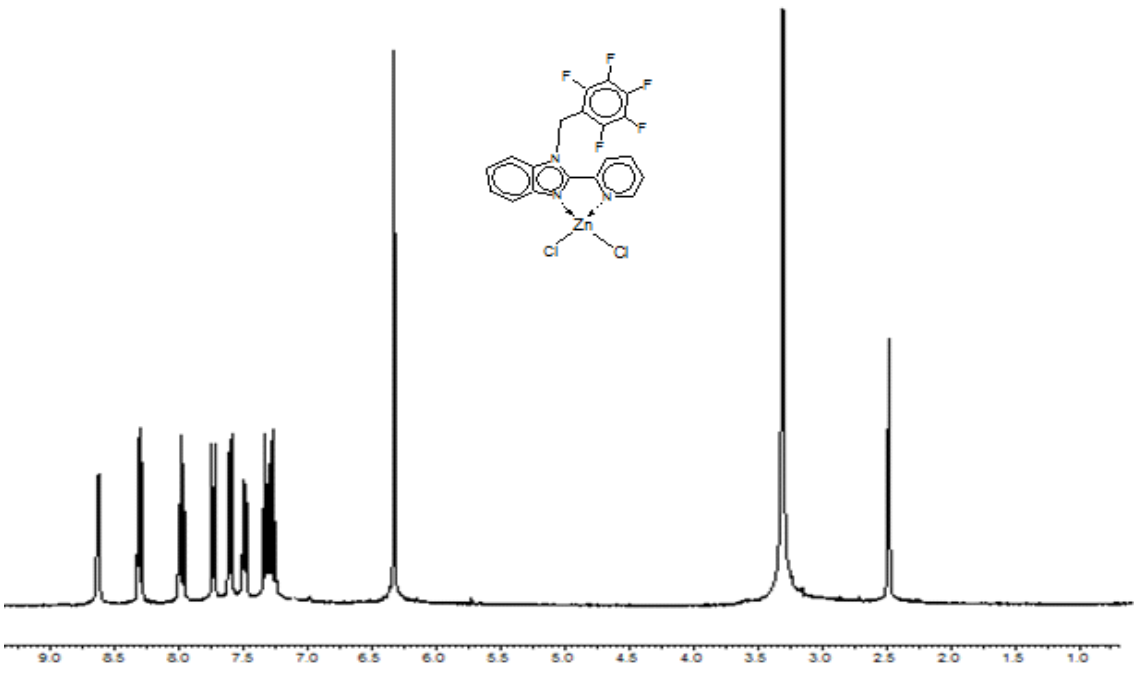
Ek $1B_2$ bileşiğinin ^{1}H NMR spektrumu



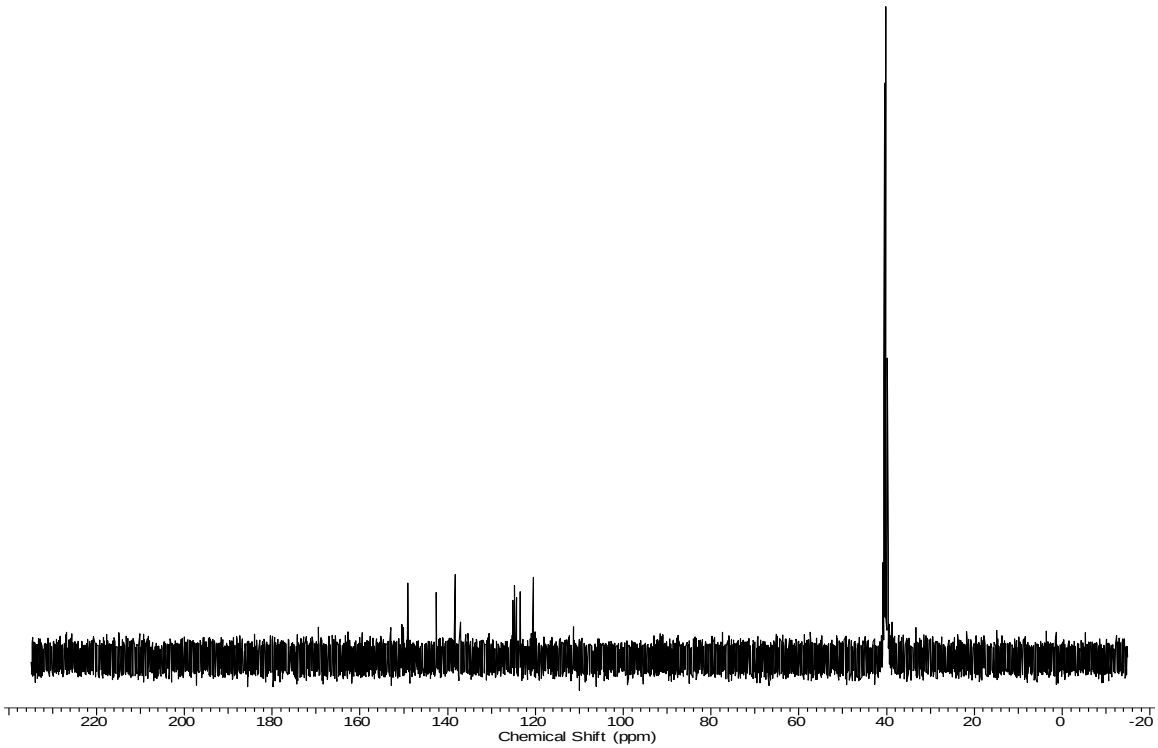
Ek $1B_2$ bileşiğinin ^{13}C NMR spektrumu



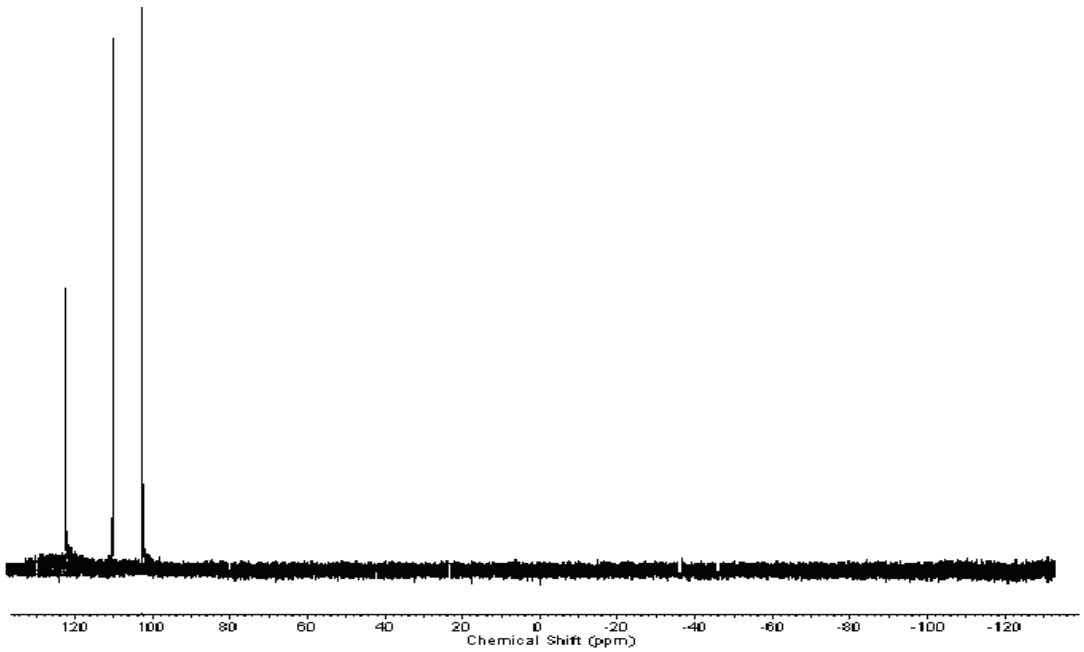
Ek $1B_2$ bileşiğinin ^{19}F NMR spektrumu



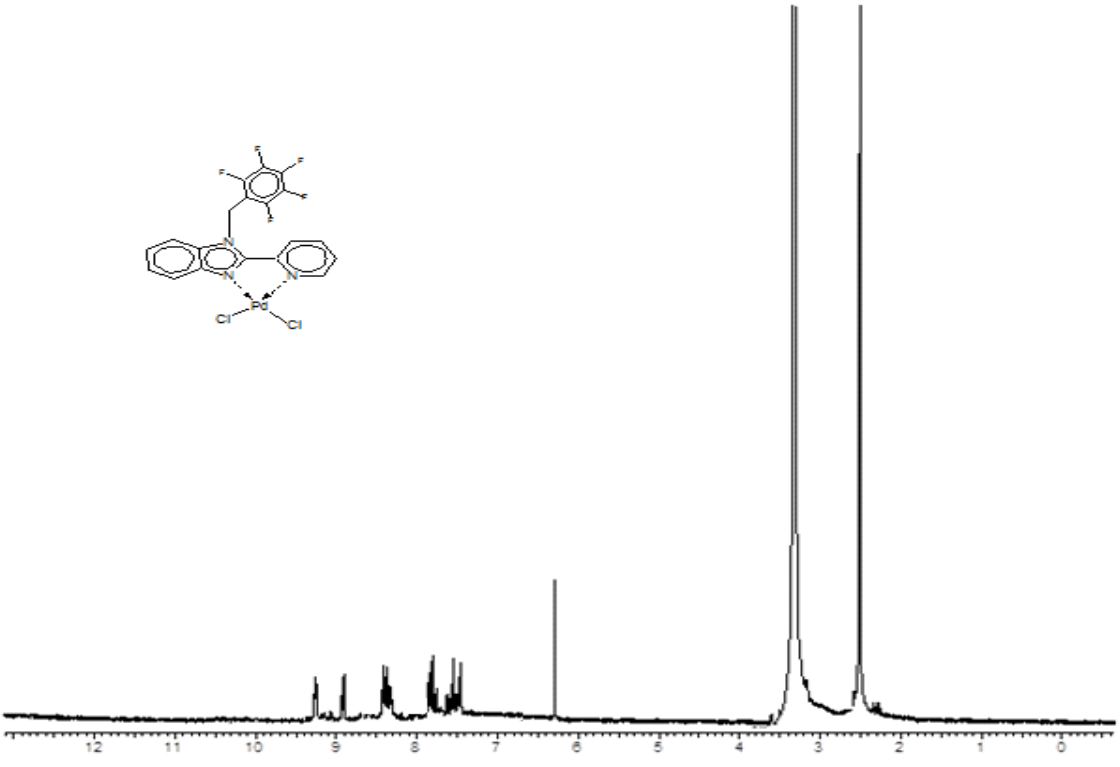
Ek $2B_2$-Zn Bileşiğinin ^{1}H NMR spektrumu



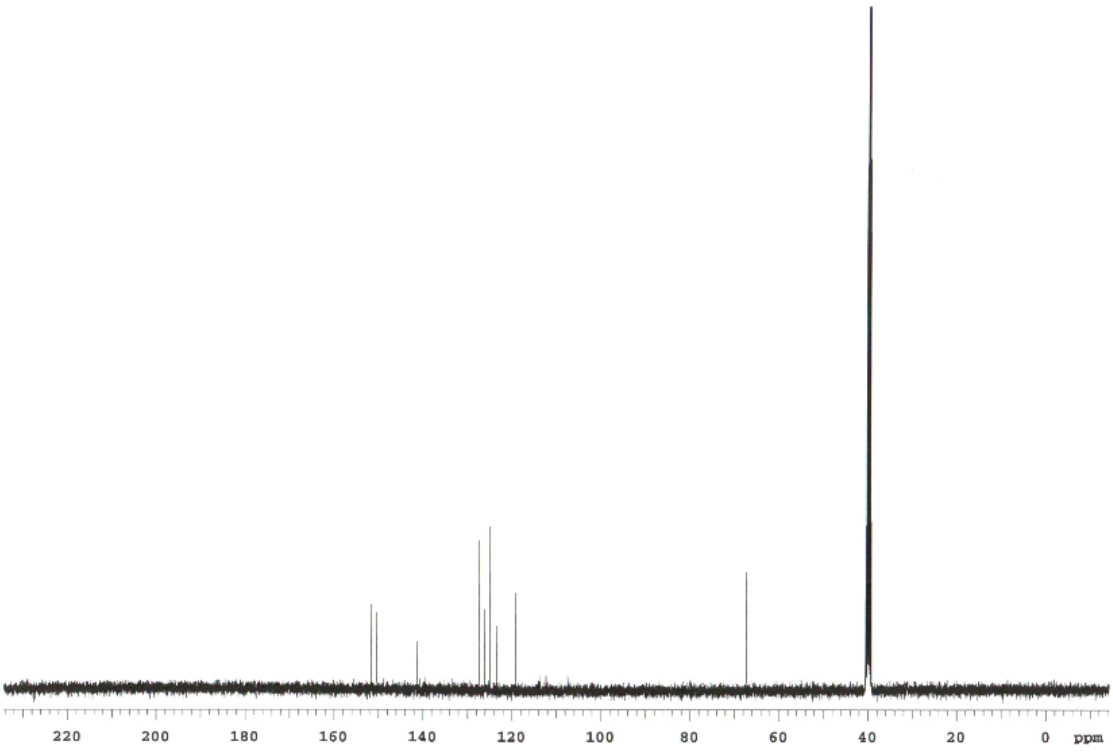
Ek $2B_2$-Zn Bileşiğinin ^{13}C NMR spektrumu



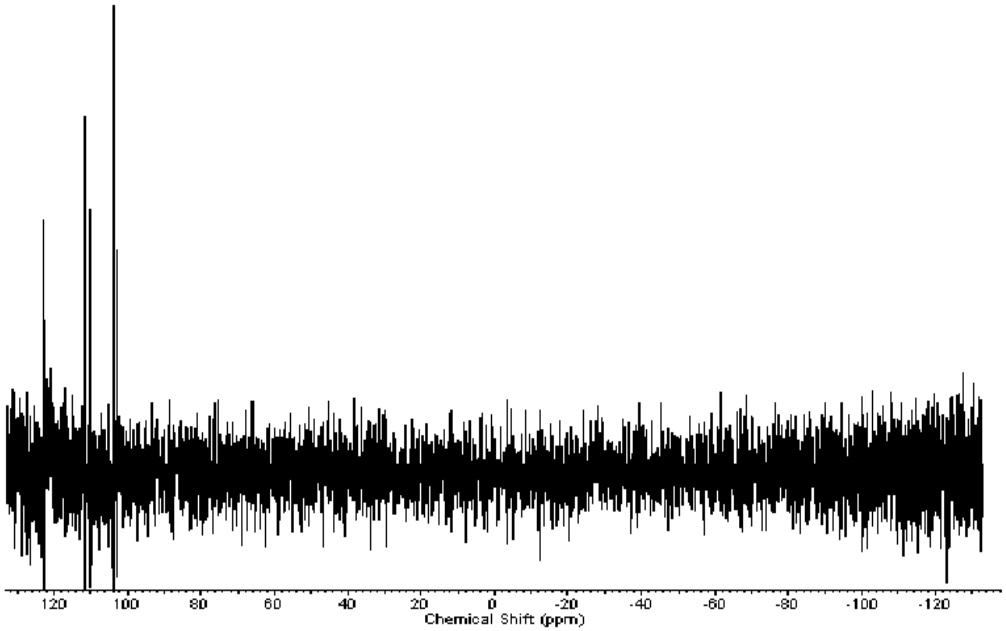
Ek $2B_2$-Zn Bileşiğinin ^{19}F NMR spektrumu



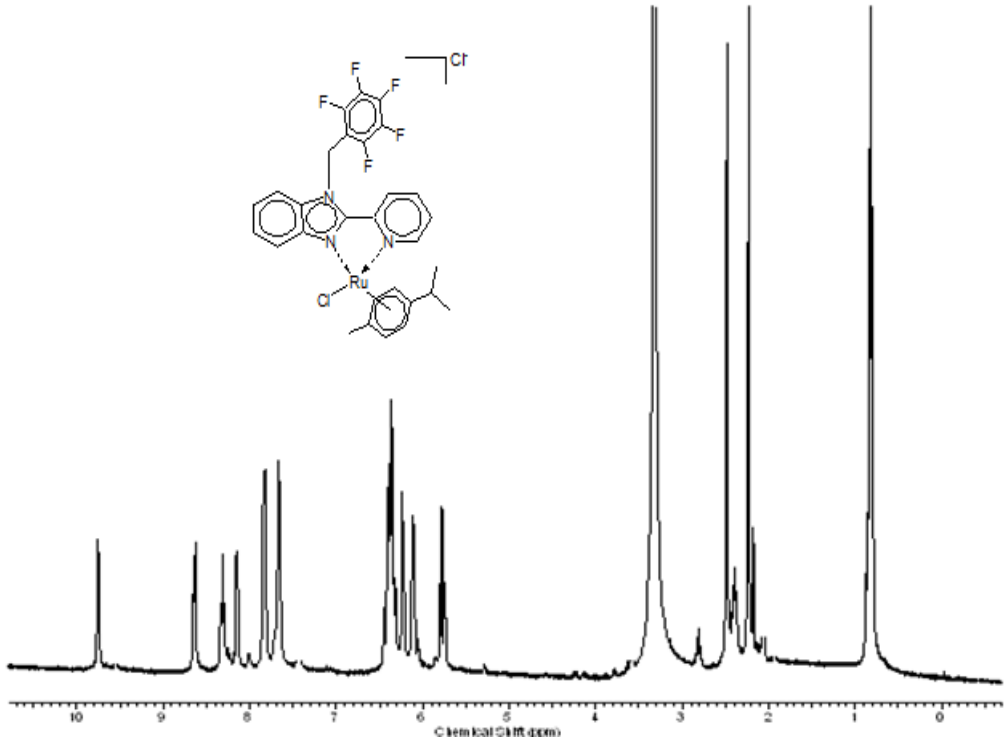
Ek $2B_2$-Pd Bileşiğinin ^{1}H NMR spektrumu



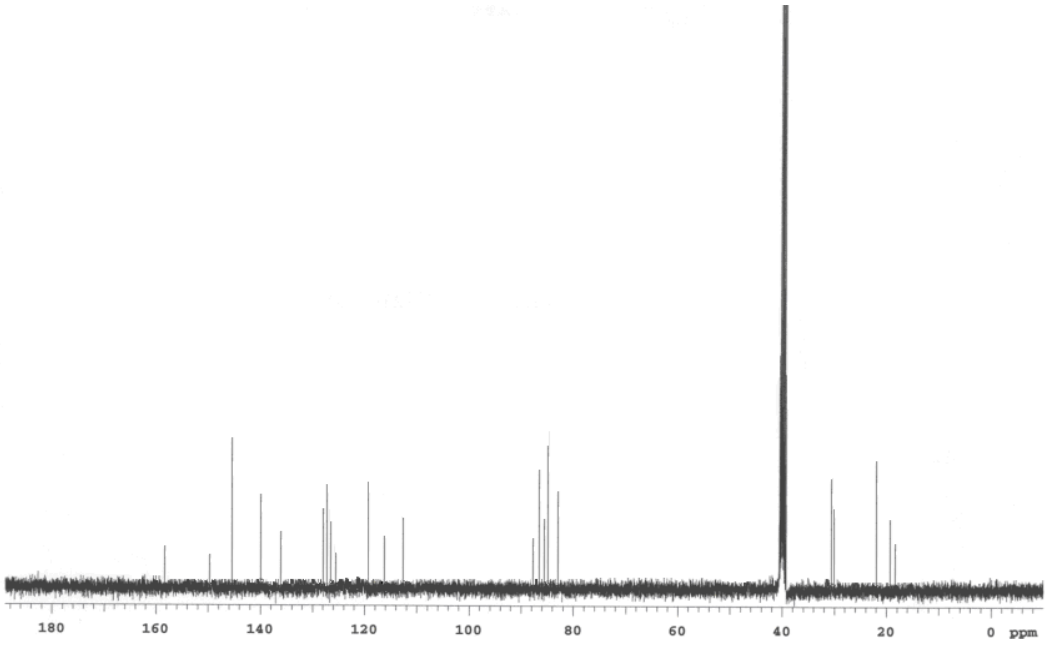
Ek $2B_2$-Pd Bileşiğinin ^{13}C NMR spektrumu



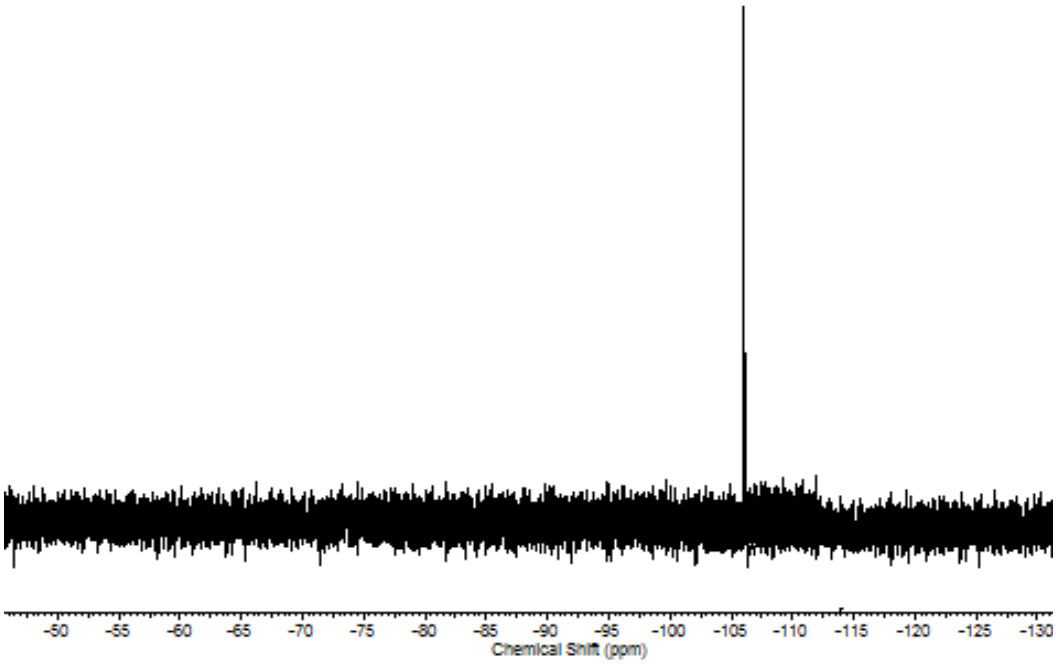
Ek $2B_2$-Pd Bileşiğinin ^{19}F NMR spektrumu



Ek $2B_2$-Ru Bileşiğinin ^{1}H NMR spektrumu



Ek $2B_2$-Ru Bileşiğinin ^{13}C NMR spektrumu



Ek $2B_2$-Ru Bileşiğinin ^{19}F NMR spektrumu