



Düzce Üniversitesi Bilim ve Teknoloji Dergisi

Araştırma Makalesi

N-koordineli 5-Nitrobenzimidazol İçeren Rutenyum(II) Yarı Sandviç Kompleksleri: Sentezi, Yapıları ve Ketonların Katalitik Transfer Hidrojenasyonu

Kenan BULDURUN ^{a,*}, İsmail ÖZDEMİR ^b

^a Kimya Bölümü, Fen-Edebiyat Fakültesi, Muş Alparslan Üniversitesi, Muş, TÜRKİYE

^b Kimya Bölümü, Fen-Edebiyat Fakültesi, İnönü Üniversitesi, Malatya, TÜRKİYE

* * Sorumlu yazarın e-posta adresi: buldurun@alparslan.edu.tr

ÖZET

Bu çalışmada *N*-koordineli 5-nitrobenzimidazol ligandlarının [RuCl₂(*p*-simen)]₂ metal tuzu ile reaksiyonlarında yeni altı kompleks bileşik hazırlandı ve yapıları, elemental analiz, IR ve ¹H-¹³C NMR spektroskopik tekniklerle aydınlatıldı. Sentezlenen Ru(II) kompleksleri, transfer hidrojenasyonu için katalizör olarak test edildi. Kompleksler, 80 °C'de KOH varlığında, çeşitli süstitüe ketonların hidrojen transfer tepkimelerindeki katalitik aktiviteleri incelendi ve %100'e kadar bir dönüşüm gösterdi. Komplekslerin aktif katalizörler olduğu bulundu.

Anahtar Kelimeler: 5-Nitrobenzimidazol, Kataliz, Ru(II) kompleksleri, Hidrojen transferi

Ruthenium (II) Half-Sandwich Complexes Containing N-Substituted 5-Nitrobenzimidazole: Synthesis, Structures and Catalytic Transfer Hydrogenation of Ketones

ABSTRACT

In this study, *N*-substituted 5-nitrobenzimidazole ligands were reacted with [RuCl₂(*p*-cymene)]₂ and the corresponding a new six complex compound were prepared and their structure were elucidated by elemental analysis, IR and ¹H-¹³C NMR spectroscopic techniques. The synthesized Ru(II) complexes were tested as catalysts for the transfer hydrogenation. The complexes were examined for their efficiency as a catalyst in the transfer hydrogenation of varied of substituted ketones to alcohols in the presence of KOH, at 80 °C and exhibited a finest conversion up to %100. The complexes find out the active catalysts.

Keywords: 5-Nitrobenzimidazole, Catalysis, Ru(II) complexes, Transfer hydrogenation

I. GİRİŞ

Azo-ligandların kimyası, ilginç fiziksel, kimyasal, foto-fiziksel/fotokimyasal ve katalitik özelliklerinden dolayı düşük değerlikli geçiş metal komplekslerinde ve organometalik bileşiklerde önemlidir [1,2]. Geçiş metal kompleksleri arasında *N*-heterosiklik karbenler, tetrahidroprimidin, benzimidazol, Schiff bazı gibi değişik ligandların rutenyum bazlı kompleksleri ön plana çıkmaktadır. Azot içeren ligandlar, geçiş metalleri ile kolay bağlanmaları, yüksek verimle hazırlanmaları, ayrıca *N*-donör atom içeren ligandların Ru(II) komplekslerinin, organik bileşiklerin katalitik reaksiyonunu arttırma potansiyelleri nedeniyle araştırmacıların ilgisini çekmektedir. Bu özellik katalizör öncülleri, olarak ketonların hidrojen transfer reaksiyonu için çok sayıda rutenyum komplekslerinde görülmektedir [3-8]. Yarı-sandviç Ru(II)-aren kompleksleri, alkilasyon, aminasyon, hidrojenasyon, hidroformilasyon ve izomerizasyon reaksiyonlarında katalizör olarak kullanılmaktadır [9-11]. Bu bileşiklerin homojen kataliz ve organik sentez alanlarında da önemli uygulamaları vardır [12-14].

Ketonların ilgili alkollere indirgenmesinde kullanılan en yaygın metod hidrojen transfer reaksiyonudur. Hidrojen transfer reaksiyonu kısaca hidrojenin bir organik molekülden diğerine aktarıldığı hidrojenasyon reaksiyonu olarak tanımlanmaktadır. Bu reaksiyonda çözücü olarak 2-propanol (*i*-propil alkol) kullanılmaktadır. Ketonların hidrojen transferinde 2-propanolün en çok tercih edilmesinde; güvenilirliği, toksik olmaması, yüksek seçiciliği, ucuzluğu, ulaşılabilirliği, reaksiyon sonucu oluşan ürünün kolay uzaklaşması ve çevre dostu olması gibi üstün özellikleri etkili olmuştur [15-18]. Ayrıca ketonların katalitik transfer hidrojenasyonu, ilaç, zirai ilaç, aroma, koku, malzeme ve hassas kimya endüstrileri için değerli sonuç ürünleri ve öncülleri olan kiral bileşikler de dahil olmak üzere çok çeşitli alkollerin üretimi için temel ve kilit işlemdir [19, 20].

Bu çalışmada *N*-koordineli 5-nitrobenzimidazol ligandlarının [RuCl₂(*p*-simen)]₂ metal tuzu ile reaksiyonu sonucu altı yeni bileşik (**2a-f**) elde edildi. Sentezlenen komplekslerin yapıları elementel analiz, IR ve ¹H-¹³CNMR yöntemleri kullanılarak belirlendi. Ayrıca Ru(II)-5-nitrobenzimidazol kompleks bileşiklerinin hidrojen transfer tepkimelerindeki katalitik aktiviteleri araştırıldı. Bu komplekslerin hidrojen transfer tepkimelerinde etkili oldukları görüldü.

II. MATERYAL ve METOD

Sentezlenen bazı bileşikler, havanın nemine ve oksijene karşı hassas olduklarından dolayı deneyler inert atmosfer ortamında gerçekleştirildi ve tepkimelerde Schlenk tekniği kullanıldı. Çözücüler ve reaktifler kullanılmadan önce literatürde verilen yöntemler esas alınarak kurutulup inert ortamda saflaştırıldı [21].

Tepkimelerde kullanılan 5-nitrobenzimidazol, 3-metoksibenzil klorür, 4-metilbenzil klorür, 4-metoksibenzil klorür, 4-izopropilbenzil klorür, 1-bromo-2-etilbütan, bromometilsikloheksil, toluen, etanol, diklorometan, hekzan, dioksan, dietiler, KOH, KOBü^t, Cs₂CO₃, K₂CO₃ gibi reaktif, çözücü ve bazlar aldrich ve merck firmalarından temin edildi. [RuCl₂(*p*-simen)]₂ bileşiği ise literatürde verilen yöntemle göre sentezlendi [22].

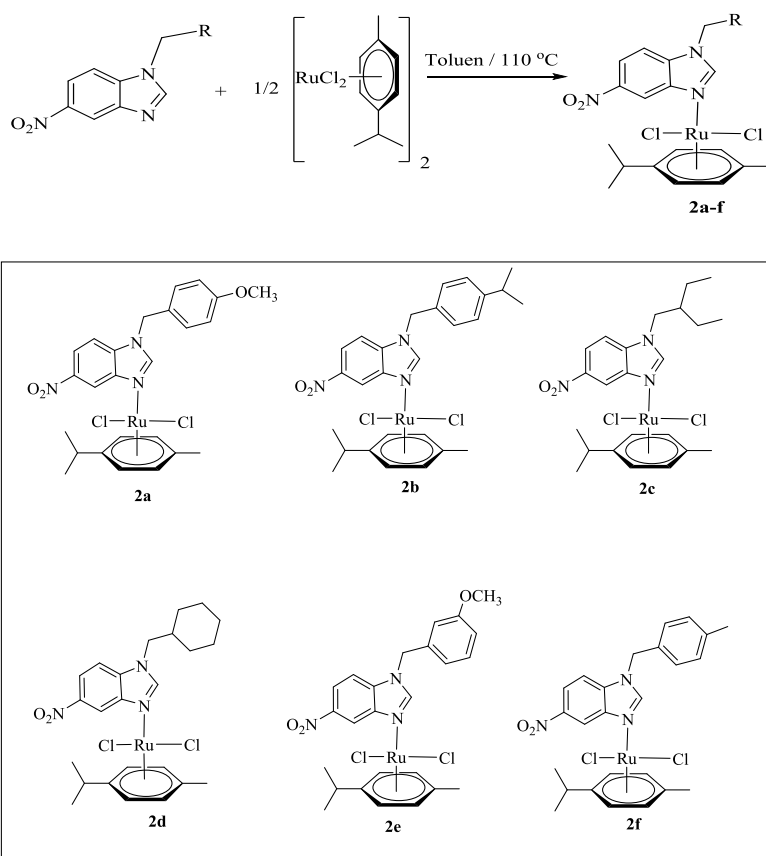
NMR spektrumları Bruker Ultra Shield 300 MHz NMR'inde İnönü Üniversitesi Merkezi Araştırma Laboratuvarı'nda alındı. Çözücü ve iç standart olarak CDCl₃ ve DMSO-d₆ kullanıldı. FT-IR

spektrumları Muş Alparslan Üniversitesi Merkezi Araştırma Laboratuvarı'nda Perkin Elmer Spektrum 65 spektrometresinde 400-4000 cm^{-1} aralığında alındı. Erime noktaları elektrotermal erime noktası tayin cihazıyla belirlendi. Gaz kromatografisi analizleri Agilent 6890N Network GC System'de kolon uzunluğu 30 m, kolon çapı 0.32 mm, kolon dolgu büyüklüğü 0.25 μm ve sıcaklık aralığı 50 $^{\circ}\text{C}$ 'den 300 $^{\circ}\text{C}$ 'ye kadar olan HP-5 kolonu ile yapıldı. GC-MS analizleri Shimadzu GCMS-QP2010 Plus da HP-5 kolonu kullanılarak yapıldı.

A. RUTENYUM-5-NİTROBENZİMİDAZOL KOMPLEKSLERİNİN SENTEZİ

A.I. Dikloro-[N-(4-metoksibenzil)-5-nitrobenzimidazol]p-simenrutenyum(II), 2a, sentezi

N-(4-metoksibenzil)-5-nitrobenzimidazol (0.28 g; 1.02 mmol) toluende (10 mL) çözüldü ve çözeltiye $[\text{RuCl}_2(p\text{-simen})]_2$ bileşiği (0.30 g; 0.48 mmol) ilave edildi. Karışım geri soğutucu altında 4 saat kaynatıldı. Çözücü vakumda döner buharlaştırıcı da uzaklaştırıldı. Turuncu renkteki ham ürün eterle yıkandı ve vakumda kurutuldu. Ürün $\text{CH}_2\text{Cl}_2/\text{Et}_2\text{O}$ karışımında kristallendirildi. Diğer kompleksler (**2b-2f**) benzer yöntem kullanılarak elde edildi.



Şekil 1. Sentezlenen Ru(II)-5-nitrobenzimidazol kompleksleri

¹H-NMR (300 MHz, DMSO d₆) (ppm): NCHN δ = 8.81 (s, 1H), NC₆H₃N, NCH₂C₆H₄(OCH₃)-3 δ = 8.37-6.89 (m, 7H), NCH₂C₆H₄(OCH₃)-4 δ = 3.81 (s, 3H), NCH₂C₆H₄(OCH₃)-3 δ = 5.40 (s, 2H), (CH₃)₂CHC₆H₄CH_{3-p} δ = 5.56, 5.40 (s, 4H, J = 5.8 Hz), (CH₃)₂CHC₆H₄CH_{3-p} δ = 2.81 (m, 1H, J = 6.8 Hz), (CH₃)₂CHC₆H₄CH_{3-p} δ = 2.17 (s, 3H), (CH₃)₂CHC₆H₄CH_{3-p} δ = 1.30, 1.25 (m, 6H, J = 6.9).
¹³C-NMR (300 MHz, DMSO d₆), NCHN karbonu δ = 160.1, NC₆H₃N ve NCH₂C₆H₄ δ = 114.8, 119.0, 121.4, 125.0, 129.2, 133.1, 144.4, 146.6 ve 149.3, NCH₂C₆H₄(OCH₃)-4 δ = 50.16, NCH₂C₆H₄(OCH₃)-4 p- δ = 55.4, p-simen grubuna ait (CH₃)₂CHC₆H₄CH_{3-p} δ = 108.1, 102.6, 97.95, 83.01 ve 81.18, (CH₃)₂CHC₆H₄CH_{3-p} δ = 30.75, (CH₃)₂CHC₆H₄CH_{3-p} δ = 18.6, (CH₃)₂CHC₆H₄CH_{3-p} δ = 22.3 ppm. Verim: 0.38 g (% 67), e.n: 205-207 °C, ν_(CN) = 1514 cm⁻¹, % Element analizi C₂₅H₂₇N₃O₃RuCl₂: hesaplanan: C, 50.93; H, 4.58; N, 7.13, bulunan: C, 50.92; H, 4.53; N, 7.10.

A.II. Dikloro-[N-(4-izopropilbenzil)-5-nitrobenzimidazol]p-simenrutenyum(II), 2b, sentezi

¹H-NMR (300 MHz, DMSO d₆) (ppm): NCHN δ = 8.98 (s, 1H), NC₆H₃N, NCH₂C₆H₄CH(CH₃)₂-4 δ = 8.76-7.13 (m, 4H), NCH₂C₆H₄CH(CH₃)₂-4 δ = 5.33 (s, 2H), (CH₃)₂CHC₆H₄CH_{3-p} δ = 5.56, 5.32 (d, 4H, J = 5.9 Hz), (CH₃)₂CHC₆H₄CH_{3-p} ve NCH₂C₆H₄CH(CH₃)₂-4 δ = 2.78 (m, 1H, J = 3.5 Hz), (CH₃)₂CHC₆H₄CH_{3-p} δ = 2.17 (s, 3H), (CH₃)₂CHC₆H₄CH_{3-p}, NCH₂C₆H₄CH(CH₃)₂-4 δ = 1.31, 1.21 (d, 12H, J = 7.0 Hz). ¹³C-NMR (300 MHz, DMSO d₆) NCHN δ = 150.1, NC₆H₃N ve NCH₂C₆H₄CH(CH₃)₂-4 δ = 111.9, 117.4, 119.8, 127.5, 130.8, 137.5, 142.1, 144.5, 148.6, NCH₂C₆H₄CH(CH₃)₂-4 δ = 49.0, NCH₂C₆H₄CH(CH₃)₂ δ = 22.1, 19.8, (CH₃)₂CHC₆H₄CH_{3-p} δ = 103.0, 97.95, 82.76, 81.50, (CH₃)₂CHC₆H₄CH_{3-p}, NCH₂C₆H₄CH(CH₃)₂-4 δ = 30.71, 33.83, (CH₃)₂CHC₆H₄CH_{3-p} δ = 18.64, (CH₃)₂CHC₆H₄CH_{3-p}, NCH₂C₆H₄CH(CH₃)₂-4 δ = 23.85, 22.29. Verim: 0.44 g (%76) e.n: 228-231 °C, ν_(CN) = 1518 cm⁻¹, % Element analizi C₂₇H₃₁N₃O₂RuCl₂: hesaplanan: C, 53.90; H, 5.15; N, 6.98, bulunan: C, 53.85; H, 5.15; N, 6.92.

A.III. Dikloro-[N-(2-etilbütan)-5-nitrobenzimidazol]p-simenrutenyum(II), 2c, sentezi

¹H-NMR (300 MHz, DMSO d₆) (ppm): NCHN δ = 8.97 (s, 1H), NC₆H₃N δ = 8.67-7.49 (m, 3H), NCH₂CH(CH₂CH₃)₂ δ = 4.08 ppm'de (d, 2H, J = 7.3 Hz), NCH₂CH(CH₂CH₃)₂ δ = 1.80 (m, 1H, J = 6.5 Hz), NCH₂CH(CH₂CH₃)₂ grubuna ait CH₂ hidrojenleri beklenildiği gibi δ = 1.42, 1.37 (m, 2H), NCH₂CH(CH₂CH₃)₂ δ = 0.99-0.91 (t, 6H, J = 7.4 Hz) (CH₃)₂CHC₆H₄CH_{3-p} δ = 5.50, 5.47 (d, 4H, J = 5.9 Hz), (CH₃)₂CHC₆H₄CH_{3-p} δ = 2.95 (m, 1H, J = 6.9 Hz), (CH₃)₂CHC₆H₄CH_{3-p} δ = 2.17 (s, 3H), (CH₃)₂CHC₆H₄CH_{3-p} δ = 1.33, 1.28 (d, 6H, J = 8.4 Hz). ¹³C-NMR(300 MHz, DMSO d₆) (ppm): NCHN δ = 148.7, NC₆H₃N δ = 111.4, 117.5, 119.7, 137.8, 141.8 ve 144.4, NCH₂CH(CH₂CH₃)₂ δ = 50.0, NCH₂CH(CH₂CH₃)₂ δ = 41.02, NCH₂CH(CH₂CH₃)₂ δ = 23.19, NCH₂CH(CH₂CH₃)₂ δ = 10.5, (CH₃)₂CHC₆H₄CH_{3-p} δ = 103.0, 97.91, 82.80, 81.50, (CH₃)₂CHC₆H₄CH_{3-p} δ = 30.80, (CH₃)₂CHC₆H₄CH_{3-p} δ = 18.64, (CH₃)₂CHC₆H₄CH_{3-p} δ = 22.31. Verim: 0.36 g (%67), e.n: 231-233 °C, ν_(CN) = 1516 cm⁻¹, % Element analizi C₂₃H₃₁N₃O₂RuCl₂: hesaplanan: C, 49.90; H, 5.60; N, 7.59, bulunan: C, 49.85; H, 5.55; N, 7.52.

A.IV. Dikloro-[N-(2-metilsikloheksil)-5-nitrobenzimidazol]p-simenrutenyum(II), 2d, sentezi

¹H-NMR (300 MHz, DMSO d₆) (ppm): NCHN δ = 8.97 (s, 1H), NC₆H₃N δ = 8.69-7.49 (m, 3H), NCH₂-sikloheksil, δ = 4.22 (m, 2H, J = 7.5 Hz), CH₂C₆H₁₁ sikloheksil, δ = 1.81-1.15 (m, 11H), (CH₃)₂CHC₆H₄CH_{3-p} δ = 5.59, 5.45 (d, 4H, J = 5.9 Hz), (CH₃)₂CHC₆H₄CH_{3-p} δ = 2.99 ppm'de heptet (m, 1H, J = 6.9 Hz), (CH₃)₂CHC₆H₄CH_{3-p} δ = 2.25 (s, 3H), (CH₃)₂CHC₆H₄CH_{3-p} δ = 1.28, 1.19 (m, 6H, J = 6.1 Hz). ¹³C-NMR (300 MHz, DMSO d₆) (ppm): NCHN δ = 148.1, NC₆H₃N, δ = 144.4, 141.9,

137.5, 119.6, 117.5, 111.2, NCH₂-sikloheksil, $\delta = 44.5$, CH₂C₆H₁₁ $\delta = 25.9, 26.18, 30.8, 32.9, 35.1, 36.9$, (CH₃)₂CHC₆H₄CH_{3-p} $\delta = 103.8, 97.7, 82.63, 81.55$ (CH₃)₂CHC₆H₄CH_{3-p} $\delta = 30.79$ (CH₃)₂CHC₆H₄CH_{3-p} $\delta = 18.6$, (CH₃)₂CHC₆H₄CH_{3-p} $\delta = 22.34$. Verim: 0.44 g (%77), e.n: 255-257 °C, $\nu_{(CN)} = 1516 \text{ cm}^{-1}$, % Element analizi C₂₄H₃₁N₃O₂RuCl₂: hesaplanan: C, 50.97; H, 5.48; N, 7.43, bulunan: C, 50.85; H, 5.45; N, 7.41.

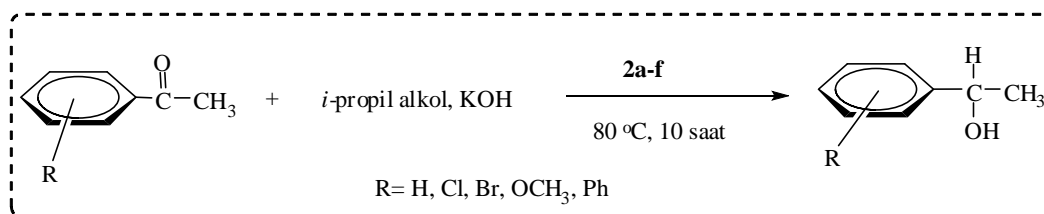
A.V. Dikloro-[N-(3-metoksibenzil)-5-nitrobenzimidazol]p-simenrutenyum(II), 2e, sentezi

¹H-NMR (300 MHz, DMSO d₆) (ppm): NCHN $\delta = 8.79$ (s, 1H), NC₆H₃N, NCH₂C₆H₄(OCH₃)-3 $\delta = 8.59-6.85$ (m, 4H), NCH₂C₆H₄(OCH₃)-3 $\delta = 3.72$ (s, 3H), NCH₂C₆H₄(OCH₃)-3 $\delta = 5.54$ (s, 2H), (CH₃)₂CHC₆H₄CH_{3-p} hidrojenleri $\delta = 5.76, 5.68$ (d, 4H, $J = 6.2$ Hz), (CH₃)₂CHC₆H₄CH_{3-p} $\delta = 2.82$ (m, 1H, $J = 6.8$ Hz), (CH₃)₂CHC₆H₄CH_{3-p} $\delta = 2.08$ (s, 3H), (CH₃)₂CHC₆H₄CH_{3-p} $\delta = 1.20, 1.17$ (d, 6H, $J = 6.9$ Hz), ¹³C-NMR (300 MHz, DMSO d₆) (ppm): NCHN $\delta = 159.9$, NC₆H₃N, NCH₂C₆H₄ $\delta = 113.6, 117.4, 119.9, 120.4, 130.5, 143.4$, NCH₂C₆H₄(OCH₃)-3 $\delta = 48.3$, NCH₂C₆H₄(OCH₃)-3 $\delta = 55.5$ (CH₃)₂CHC₆H₄CH_{3-p} $\delta = 108.3, 106.8, 100.5, 86.82, 85.96$ (CH₃)₂CHC₆H₄CH_{3-p} $\delta = 30.4$, (CH₃)₂CHC₆H₄CH_{3-p} $\delta = 18.3$ (CH₃)₂CHC₆H₄CH_{3-p} $\delta = 21.9$. Verim: 0.43 g (%76), e.n: 234-236 °C, $\nu_{(CN)} = 1522 \text{ cm}^{-1}$, % Element analizi C₂₅H₂₇N₃O₃RuCl₂: hesaplanan: C, 50.93; H, 4.58; N, 7.13, bulunan: C, 50.90; H, 4.51; N, 7.10.

A.VI. Dikloro-[N-(4-metilbenzil)-5-nitrobenzimidazol]p-simenrutenyum(II), 2f, sentezi

¹H-NMR (300 MHz, DMSO d₆) (ppm): NCHN $\delta = 8.89$ (s, 1H), NC₆H₃N, NCH₂C₆H₄(CH₃)-4 $\delta = 8.75-7.06$ (m, 4H), NCH₂C₆H₄(CH₃)-4 $\delta = 2.27$ (s, 3H), NCH₂C₆H₄(CH₃)-4 $\delta = 5.32$ (s, 2H), (CH₃)₂CHC₆H₄CH_{3-p} $\delta = 5.48, 5.34$ (m, 4H, $J = 7.5$ Hz), (CH₃)₂CHC₆H₄CH_{3-p} $\delta = 2.78$ (m, 1H, $J = 6.9$ Hz), (CH₃)₂CHC₆H₄CH_{3-p} $\delta = 2.14$ (s, 3H) (CH₃)₂CHC₆H₄CH_{3-p} $\delta = 1.16$ (d, 6H, $J = 6.8$ Hz). ¹³C-NMR (300 MHz, DMSO d₆) (ppm): NCHN $\delta = 146.6$, NC₆H₃N, NCH₂C₆H₄ $\delta = 111.9, 117.4, 119.1, 127.8, 130.1, 133.1, 137.5, 139.3, 142.1, 144.5$ NCH₂C₆H₄(CH₃)-4 $\delta = 50.3$, NCH₂C₆H₄(CH₃)-4, $\delta = 21.1$ (CH₃)₂CHC₆H₄CH_{3-p} $\delta = 108.8, 103.0, 97.9, 83.09, 81.46$ (CH₃)₂CHC₆H₄CH_{3-p} $\delta = 30.76$ (CH₃)₂CHC₆H₄CH_{3-p} $\delta = 18.6$, (CH₃)₂CHC₆H₄CH_{3-p} $\delta = 22.9$. Verim: 0.45 g (%81). e.n: 225 °C, $\nu_{(CN)} = 1514 \text{ cm}^{-1}$, % Element analizi C₂₅H₂₇N₃O₂RuCl₂: hesaplanan: C, 52.35; H, 4.71; N, 7.32, bulunan: C, 52.32; H, 4.63; N, 7.27.

B. HİDROJEN TRANSFERİ

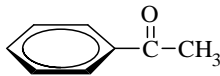
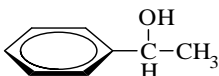

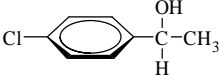

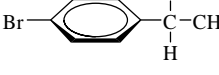


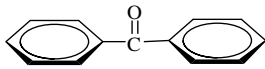
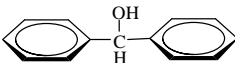


Sentezlenen Ru(II) kompleksleri (**2a-2f**) (0.005 mmol), keton (1.0 mmol), KOH (%5 mmol) olmak üzere kurutulmuş 10 mL *i*-PrOH içerisinde 80 °C'de refluks edildi. Dönüşüm oranları belli aralıklarla reaksiyon ortamından alınan örneklerin kolondan geçirilmesinden sonra GC'de analiz edilmesiyle

tespit edildi. Böylelikle optimum reaksiyon süresi de 10 saat olarak belirlendi. Çözücünün uzaklaştırılması ile geriye kalan ürünün etilasetat/hekzan karışımında kolonu yapıldı. Ürün saflaştırılarak (Kolon kromatografi metodu kullanılarak) NMR ve GC ile kontrol edildi. En uygun tepkime şartları oluşturulduktan sonra Ru(II) kompleksleri, sübstitüe asetofenon türevleri kullanılarak hidrojen transfer tepkimelerindeki katalitik aktiviteleri incelendi. Çizelge 1’de sübstitüe ketonlara göre belirlenen verimler (%) görülmektedir.

Sentezlendikten sonra yapıları aydınlatılan Ru(II)-5-nitrobenzimidazol kompleksleri katalizörlüğünde asetofenon, *p*-kloroasetofenon, *p*-bromoasetofenon, *p*-metoksiasetofenon ve benzofenon olmak üzere değişik ketonlar kullanılarak hidrojen transfer tepkimesi ile ilgili sekonder alkoller elde edilmiştir.

Çizelge 1 Asetofenon türevlerinin H-transfer tepkimelerinde Ru(II)-5-nitrobenzimidazol (2a-f) komplekslerinin aktiviteleri

Deney No	Keton	Ürün	Katalizör	Verim (%)
1			2a	100
2			2b	100
3			2c	100
4			2d	100
5			2e	100
6			2f	100
7			2a	-
8			2b	10
9			2c	100
10			2d	90
11			2e	-
12			2f	100
13			2a	64
14			2b	70
15			2c	25
16			2d	70
17			2e	70
18			2f	70
19			2a	66
20			2b	86
21			2c	21
22			2d	18
23			2e	10
24			2f	70
25			2a	80
26			2b	70
27			2c	100
28			2d	100
29			2e	100
30			2f	95

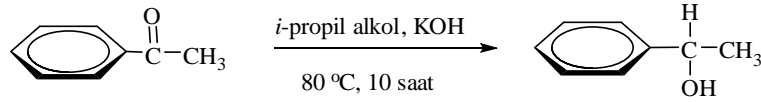
Reaksiyon şartları: Keton (1 mmol), Rutenyum kompleksleri (2a-f) (0.005 mmol), KOH (0.05 mmol), *i*-PrOH (10 mL), 10 saat, 80 °C.

Çizelgelerdeki verimler değerlendirildiğinde genel olarak katalizörlerin hidrojenasyon reaksiyonlarında etkin katalizörler olduğu görülmüştür. Sübstitüentler kıyaslandığında, aynı ketonlar karşısında Ru(II)-5-nitrobenzimidazol komplekslerinin (**2a-f**) iyi derecede katalitik aktivite gösterdikleri tespit edilmiştir. Ancak bazı keton türevlerinin elektronik etkileri incelendiğinde Ru(II) komplekslerinden bazılarının çok iyi katalitik etki gösterdiği (Çizelge 1. deney no: 1-6, 9, 10, 12, 20, 28, 29), bazılarının çok düşük (Çizelge 1. deney no: 8, 15, 21, 22, 23), geri kalanı ise yüksek sıcaklık ve uzun tepkime süresince herhangi bir dönüşüm gerçekleştirmediği görülmüştür (Çizelge 1. deney no: 7, 11). Bu da hem **2a**, **2e** komplekslerindeki para, meta pozisyonundaki elektron verici metoksi grupların (-OCH₃) varlığı, hem de keton türevindeki (*p*-kloroasetofenon) güçlü C-Cl bağından ileri gelmektedir.

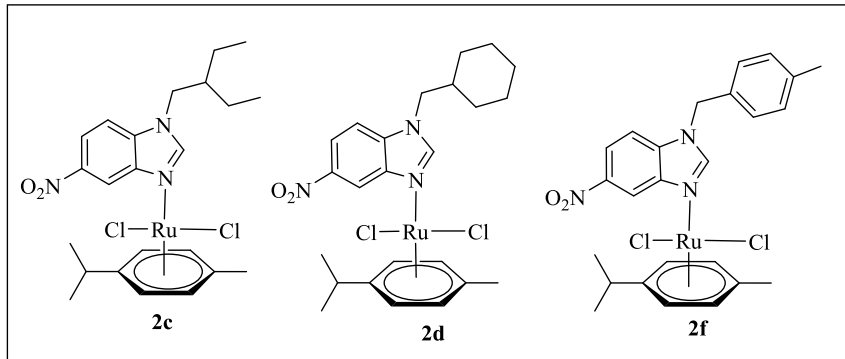
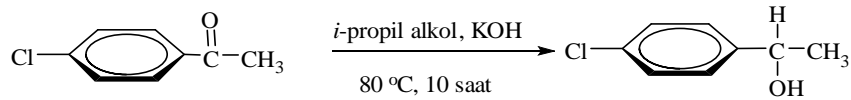
III. SONUÇ ve TARTIŞMA

Sentezlenen Ru(II)-5-nitrobenzimidazol komplekslerinin (**2a-f**) asetofenon türevleri kullanılarak hidrojen transferi reaksiyonlarındaki katalitik aktiviteleri incelendi. Bu komplekslerin hidrojen transfer reaksiyonları için aktif katalizörler olduğu görüldü.

Çizelge 1’de verimler değerlendirildiğinde genel olarak katalizörlerin hidrojenasyon reaksiyonlarında etkin olduğu görülmüştür. Sübstitüentler kıyaslandığında, keton olarak asetofenon kullanıldığında **2a-f** komplekslerinin daha iyi katalitik aktivite gösterdiği bulunmuştur (Çizelge 1, deney no: 1-6). Bu da katalizörlerin aktif olmasında benzimidazol halkasına bağlı grupların etkisinin olmadığını göstermektedir. Ayrıca kullanılan ketonlar karşılaştırıldığında aromatik halkaya herhangi bir grubun bağlı olmaması katalitik aktiviteyi oldukça verimli kılmıştır (Çizelge 1, deney no: 1-6).

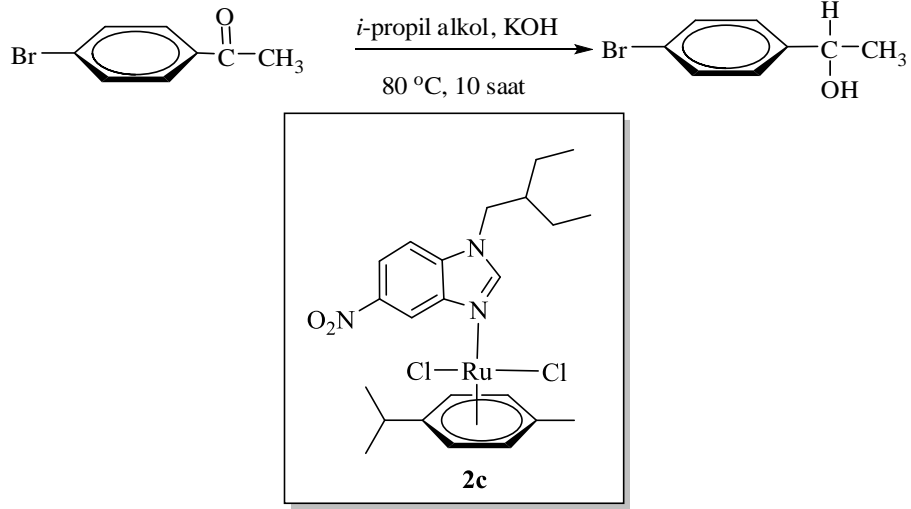


Keton olarak *p*-kloroasetofenon kullanıldığında **2a-f** komplekslerinden **2c**, **2d**, **2f** komplekslerinin yüksek katalitik aktivite gösterdikleri görülmüştür (Çizelge 1. deney no: 17, 18, 20).



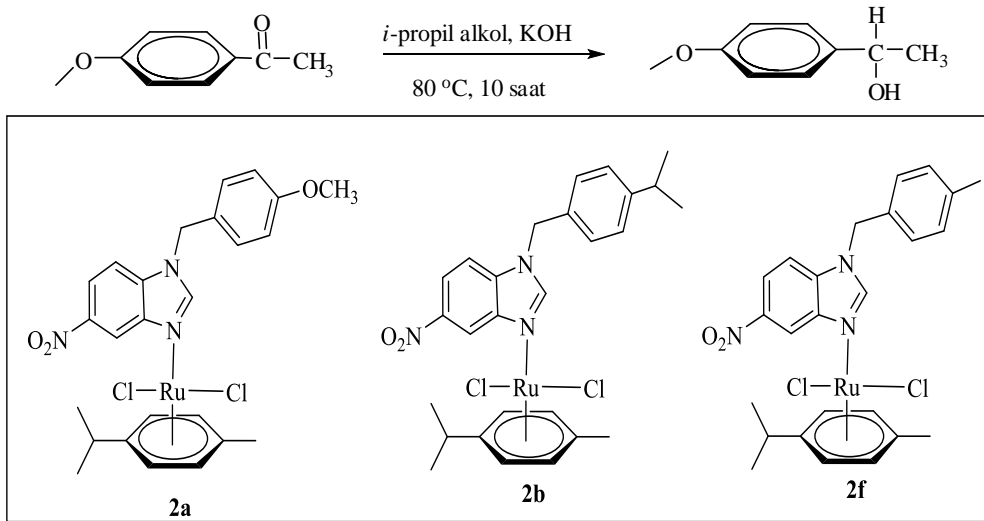
Keton olarak *p*-kloroasetofenon kullanıldığında **2c**, **2d**, **2f** komplekslerinde bağlı grupların sayısı katalizörlerin aktifliklerini oldukça etkilemiş, fakat bağlı grupların elektronik etkisi katalizörlerin aktifliklerini pek fazla etkilememiştir (Çizelge 1. deney no: 17, 18, 20).

Keton olarak *p*-bromoasetofenon kullanıldığında, **2c** kompleksinin düşük katalitik aktivite gösterdikleri tespit edilmiştir (Çizelge 1. deney no: 15).



N-süstitüe aromatik halkaya bağlı alifatik grup içeren **2c** kompleksi elektron verici alifatik gruplar bulundurduğu için elektronik özelliklerinden dolayı düşük katalitik aktivite göstermiştir (Çizelge 1. deney no: 15).

Keton olarak *p*-metoksiasetofenon kullanıldığında, aromatik halkaya bağlı elektron verici gruplar (metoksi, metil ve izopropil gibi) içeren kompleksler ile %66-86 arasında bir verime ulaşılmıştır (Çizelge 1. deney no: 19, 20, 24). Hiçbir süstitüe grup içermeyen, alifatik ya da meta-konumunda elektron verici gruplar içeren sırasıyla **2d**, **2c**, **2e** kompleksleri %10-21 gibi verimle oldukça düşük katalitik aktivite göstermişlerdir (Çizelge 1. deney no: 21, 22, 23).



Keton olarak benzofenon kullanıldığında (**2a-f**) komplekslerinin oldukça yüksek katalitik aktivite gösterdiği bulunmuştur (Çizelge 1. deney no: 25-30).

IV. KAYNAKLAR

- [1]. M.S. Jana, A.K. Pramanik, S. Kundu, D. Sarkar, S. Jana, T.K. Mondal, "Ruthenium(I) complexes with NNS donor thioaryazoimidazole ligands with the cis-{Re(CO)₂}⁺ core: Synthesis, characterization, electrochemical study and DFT calculation," *Inorg. Chim. Acta*, vol. 394, pp. 583-590, 2013.
- [2]. Z. K. Yu, F.L. Zeng, X.J. Sun, H.X. Deng, J.H. Dong, J.Z. Chen, H.M. Wang, C.X. Pei, "Two pseudo-N₃ ligands and the catalytic activity of their ruthenium(II) complexes in transfer hydrogenation and hydrogenation of ketones," *J. Organomet. Chem.*, vol. 692, pp. 2306–2313, 2007.
- [3]. B. Çetinkaya, B. Alıcı, İ. Özdemir, C. Bruneau, P.H. Dixneuf, "2-Imidazoline–and 1,4,5,6-tetrahydropyrimidine–ruthenium(II) complexes and catalytic synthesis of furan," *J. Organomet. Chem.*, vol. 575, pp. 187-192, 1999.
- [4]. B. Çetinkaya, İ. Ozdemir, C. Bruneau, P.H. Dixneuf, "Benzimidazole, benzothiazole and benzoxazole ruthenium(II) complexes; Catalytic synthesis of 2,3-dimethylfuran," *Eur. J. Inorg. Chem.*, vol. 1, pp. 29-32, 2000.
- [5]. K. Buldurun, N. Turan, A. Savcı, N. Çolak, "Synthesis, structural characterization and biological activities of metal(II) complexes with Schiff bases derived from 5-bromosalicylaldehyde: Ru(II) complexes transfer hydrogenation," *J. Saudi Chem. Soc.*, vol. 23, pp. 205-214, 2019.
- [6]. Y. Zhang, L. Liu, X. Cao, J. Zhao, "Synthesis, single crystal structure and efficient catalysis for alcohol oxidation of a novel Ru(II) complex with both a N,N,N-tridentate ligand and a pyridinedicarboxylate," *Polyhedron*, vol. 105, pp. 170–177, 2016.
- [7]. J.M. Gichumbi, H.B. Friedrich, "Half-sandwich complexes of platinum group metals (Ir, Rh, Ru and Os) and some recent biological and catalytic applications," *J. Organomet. Chem.*, vol. 866, pp. 123-143, 2018.
- [8]. K. Buldurun, "Benzimidazol çekirdeği içeren azol komplekslerinin sentezi ve katalitik özellikleri," Doktora tezi, Kimya Bölümü, İnönü Üniversitesi, Malatya, Türkiye, 2015.
- [9]. K.S. Singh, W. Kaminsky, "Arene ruthenium(II) azido complexes incorporating N \cap O chelate ligands: Synthesis, spectral studies and 1,3-dipolar-cycloaddition to a coordinated azide in ruthenium(II) compounds," *Polyhedron*, vol. 68, pp. 279–286, 2014.
- [10]. N. Turan, K. Buldurun, "Synthesis, characterization and antioxidant activity of Schiff base and its metal complexes with Fe(II), Mn(II), Zn(II), and Ru(II) ions: Catalytic activity of ruthenium(II) complex," *Eur. J. Chem.*, vol. 9, pp. 22-29, 2018.
- [11]. W.-G. Jia, H. Zhang, T. Zhang, S. Ling, "Synthesis, structure and catalytic activities of half-sandwich ruthenium complexes based on Schiff Base ligands," *Inorg. Chem. Commun.*, vol. 66, pp. 15–18, 2016.
- [12]. L. Gök, H. Türkmen, "Half-sandwich η^6 -arene-ruthenium(II) complexes bearing 1-alkyl(benzyl)-imidazo[4,5-f][1,10]-phenanthroline (IP) derivatives: the effect of alkyl chain length of ligands to catalytic activity," *Tetrahedron*, vol. 69, pp. 10669-10674, 2013.

- [13]. İ. Özdemir, N. Şahin, B. Çetinkaya, "Transfer hydrogenation of ketones catalyzed by 1-alkylbenzimidazole ruthenium(II) complexes," *Monatsh. Chem.*, vol. 138, pp. 205-209, 2007.
- [14]. R. Ramachandran, G. Prakash, M. Nirmala, P. Viswanathamurthi, J.G. Malecki, "Ruthenium (II) carbonyl complexes designed with arsine and PNO/PNS ligands as catalysts," *J. Organomet. Chem.*, vol. 791, pp. 130-140, 2015.
- [15]. L. Wang, Q. Yang, H. Chen, R. X. Li, "A novel cationic dinuclear ruthenium complex: Synthesis, characterization and catalytic activity in the transfer hydrogenation of ketones," *Inorg. Chim. Acta*, vol. 14, pp. 1884-1888, 2011.
- [16]. G. Zassinovich, G. Mestroni, S. Gladiali, "Asymmetric hydrogen transfer reactions promoted by homogeneous transition metal catalysts," *Chem. Rev.*, vol. 92, pp. 1051-1059, 1992.
- [17]. S.A. Moya, C.N. Vergara, K. Brown, V. Artigas, M. Fuentealba, V. Guerchais, "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.*, vol. 99, pp. 150-153, 2018.
- [18]. T. S. Manikandan, S. Saranya, R. Ramesh, "Synthesis and catalytic evaluation of ruthenium(II) benzhydrazone complex in transfer hydrogenation of ketones," *Tetrahedron Lett.*, vol. 57, pp. 3764-3769, 2016.
- [19]. D. Pandiarajan, R. Ramesh, "Ruthenium(II) half-sandwich complexes containing thioamides: Synthesis, structures and catalytic transfer hydrogenation of ketones," *J. Organomet. Chem.*, vol. 723, pp. 26-35, 2013.
- [20]. D. Mercan, E. Çetinkaya, E. Şahin, "Ru(II) arene complexes with N-substituted 3,4-dihydroquinazoline ligands and catalytic activity for transfer hydrogenation reaction," *Inorg. Chim. Acta*, vol. 400, pp. 74-81, 2013.
- [21]. D.D. Perrin, W.F.F. Armarego, D.R. Perrin, "Purification of laboratory chemicals," *Pergamon, Press Ltd, Sec. Ed.*, 1980.
- [22]. M.A. Bennett, T.N. Huang, T.W. Matheson, A.K. Smith, "(η^6 -Hexamethylbenzene) ruthenium complexes," *Inorganic Synth.*, vol. 21, pp. 74-78, 1982.