

T.C.
ÇANAKKALE ONSEKİZ MART ÜNİVERSİTESİ
FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ
YÜKSEK LİSANS TEZİ

PİRİDİL-BENZİMİDAZOL LİGANTLARI İÇEREN METAL
KOMPLEKSLERİNİN SENTEZİ, KARAKTERİZASYONU VE
KATALİTİK ÖZELLİKLERİ

Selin DEMİRMEN

Kimya Anabilim Dalı

Tezin Sunulduğu Tarih: 03/02/2014

Tez Danışmanı:

Doç. Dr. Osman DAYAN

ÇANAKKALE

YÜKSEK LİSANS TEZİ SINAV SONUÇ FORMU

SELİN DEMİRMEN tarafından DOÇ. DR. OSMAN DAYAN yönetiminde hazırlanan “PİRİDİL-BENZİMİDAZOL LİGANTLARI İÇEREN METAL KOMPLEKSLERİNİN SENTEZİ, KARAKTERİZASYONU VE KATALİTİK ÖZELLİKLERİ” başlıklı tez tarafımızdan okunmuş, kapsamı ve niteliği açısından bir Yüksek Lisans tezi olarak kabul edilmiştir.

Doç. Dr. Osman DAYAN

Danışman

Doç. Dr. Mustafa YILDIZ

Jüri Üyesi

Doç. Dr. Ali BİLİCİ

Jüri Üyesi

Sıra No :

Tez Savunma Tarihi: 03/02/2014

Hazırlanan bu Yüksek Lisans tezi ÇOMÜ BAP tarafından FYL-2013-24 no'lu projeden desteklenmiştir.

İNTİHAL (AŞIRMA) BEYAN SAYFASI

Bu tezde görsel, işitsel ve yazılı biçimde sunulan tüm bilgi ve sonuçların akademik ve etik kurallara uyularak tarafımdan elde edildiğini, tez içinde yer alan ancak bu çalışmaya özgü olmayan tüm sonuç ve bilgileri tezde kaynak göstererek belirttiğimi beyan ederim.

Selin DEMİRMEN

TEŞEKKÜR

Tez hazırlama süreci boyunca maddi ve manevi her konuda desteğini, fikirlerini, tecrübelerini esirgmeden paylaşan ve bana sunduğu tüm laboratuvar imkânları ile hem yetişmemde hem de bu tezin meydana gelmesinde en büyük pay sahibi olan danışmanım, Doç. Dr. Osman DAYAN'a teşekkürlerimi sunarım.

Tez kapsamında sentezlenen maddelerin X-ray analizlerini yapan Doç. Dr. Namık Özdemir'e teşekkür ederim.

Bu çalışmayı destekleyen Çanakkale Onsekiz Mart Üniversitesi Bilimsel Araştırma Projeleri Daire başkanlığına teşekkür ederim.

Çalışma süreci boyunca bana yardımcı olan, yol gösteren laboratuvarda beraber çalıştığım Arş. Gör. Melek TERCAN'a, yine kendilerini kısa bir zamanda tanımama rağmen bana destek olan yüksek lisans arkadaşım Reyhan KAĞIT, Deniz DİLEK ve Mustafa Yunus İNAN'a teşekkür ederim.

Lisans ve yüksek lisans öğrenimim sırasında beni her zaman destekleyen Cüneyt GÜNAY'a teşekkür ederim.

Bu günlere gelmemde bana sonsuz destek olan ve bundan sonrada arkamda olacaklarından emin olduğum canım ailem; babam Zekeriyya DEMİRMEN'e, annem Aliye DEMİRMEN'e çok teşekkür ederim.

Selin DEMİRMEN

SİMGELER VE KISALTMALAR

$^1\text{H-NMR}$	Proton Nükleer Magnetik Rezonans Spektroskopisi
$^{13}\text{C-NMR}$	Karbon Nükleer Magnetik Rezonans Spektroskopisi
FT-IR	Fourier Dönüşümlü Kıızıl Ötesi Spektrometresi
GC	Gaz Kromatografisi
UV-Vis Spektrofotometresi	UV-Görünür Bölge Spektrofotometresi
Pİ	Piridil-benzimidazol
g	Gram
mg	Miligram
°C	Santigrat derece
mL	Mililitre
e.n	Erime noktası
<i>o-</i>	<i>orto</i>
Ph	Fenil
EtOH	Etilalkol
DMF	Dimetilformamid
DMSO	Dimetilsülfoksit
MLYT	Metalden liganda yük transferi

ÖZET

PİRİDİL-BENZİMİDAZOL LİGANTLARI İÇEREN METAL KOMPLEKSLERİNİN SENTEZİ, KARAKTERİZASYONU VE KATALİTİK ÖZELLİKLERİ

Selin DEMİRMEN

Çanakkale Onsekiz Mart Üniversitesi

Fen Bilimleri Enstitüsü

Kimya Anabilim Dalı Yüksek Lisans Tezi

Danışman: Doç. Dr. Osman DAYAN

03/02/2014, 76

Tez kapsamında, (2-piridil)benzimidazol(PBI) türevi altı adet ligand sentezlemiş ve bu ligandların $[\text{RuCl}_2(p\text{-simen})]_2$ dimeri ile tepkimesinden altı adet katyonik metal kompleksi, $[\text{RuCl}(\text{L})(p\text{-simen})]\text{Cl}$ hazırlanmıştır. Sentezlenen bu maddelerin yapıları FT-IR, UV-Vis, ^1H NMR ve ^{13}C NMR, elemental analiz ölçümleri ile aydınlatılmıştır. Ayrıca L2d, L2e ve SD6 bileşiklerinin X-ışınları kırınımı analizi ile yapılmıştır. Daha sonra sentezlenen komplekslerin asetofenonun transfer hidrojenasyon tepkimesindeki katalitik etkinliği incelenmiştir. Elde edilen sonuçlara göre en yüksek verim yapısında N-H grubu içeren SD1 kompleksinde olup bir saatte %96 verim elde edilmiştir. Katalitik etkinliğin kompleksin sterikliğine göre belirgin ölçüde değişiklik gösterdiği gözlenmiştir.

Anahtar sözcükler: (2-Piridil)benzimidazol, rutenyum kompleksleri, asetofenonun transfer hidrojenasyonu.

ABSTRACT

SYNTHESIS AND CHARACTERIZATION OF METAL COMPLEXES CONTAINING PYRIDYL-BENZIMIDAZOLE LIGANDS AND THEIR CATALYTIC ACTIVITY

Selin DEMİRMEN

Çanakkale Onsekiz Mart University

Graduate School of Natural and Applied Sciences

Master of Science Thesis in Chemistry Science

Advisor: Assoc. Doç Dr. Osman DAYAN

03/02/2014, 76

In this thesis, six ligands derived from (2-pyridyl)benzimidazol (PBI) were synthesized and, six cationic metal complexes $[\text{RuCl}_2(\text{L})(\text{p-cymene})]\text{Cl}$ were prepared from the reaction of these ligands with $[\text{RuCl}_2(\text{p-cymene})]_2$ dimer. All compounds were characterized with ^1H -, and ^{13}C -NMR, FT-IR, UV-Vis, elemental analysis methods. Also, L2d, L2e ve SD6 compounds were characterized with X-ray diffraction. Later catalytic activities of these complexes were studied by transfer hydrogenation reaction of acetophenone. As a result of this study; the highest catalytic activity was obtained for SD-1 complex containing N-H group with 96% yield in one hour. It is observed that catalytic activity shows significant changes due to the steric effects of ligands.

Keywords: (2-Pyridyl) benzimidazole, Ruthenium complexes, transfer hydrogenation of acetophenone.

İÇERİK	Sayfa
YÜKSEK LİSANS TEZİ SINAV SONUÇ FORMU	ii
İNTİHAL (AŞIRMA) BEYAN BELGESİ	iii
TEŞEKKÜR	iv
SİMGELER VE KISALTMALAR	v
ÖZET	vi
ABSTRACT	vii
BÖLÜM 1- GİRİŞ	1
BÖLÜM 2- ÖNCEKİ ÇALIŞMALAR	3
2.1. Katalizörün Tanımı.....	3
2.1.1 Katalizörlerin deaktivasyonu	3
2.1.2 Katalizörlerin katalitik etkinlikleri	4
2.1.3 Katalizörlerin sınıflandırılması	4
2.1.3.1 Heterojen kataliz	4
2.1.3.2 Homojen kataliz	5
2.2. Benzimidazole	5
2.2.1. Benzimidazollerin kullanım alanları	6
2.2.2. Benzimidazollerin biyolojik etkileri	6
2.2.3. Benzimidazollerin genel sentez yöntemleri	8
2.3. Rutenyumun Özellikleri	8
2.4. Homojen Katalizör Varlığında Gerçekleşen İndirgenme Tepkimeleri...	9
2.4.1. Hidrojenasyon	9
2.4.2. Transfer hidrojenasyon reaksiyonları	10
2.4.3. Katalitik hidrojen transferi	10
2.4.4. Ketonların hidrojen transfer reaksiyonları	11
2.5. Literatür Örnekleri	11
BÖLÜM 3- MATERYAL VE YÖNTEM	21
3.1. Materyaller	21
3.1.1. Kullanılan kimyasal maddeler	21
3.1.2. Kullanılan cihazlar	21
3.2. Deneysel Yöntemler	22
3.2.1. Ligandların sentezi	22

3.2.2.[RuCl(L1-L2a-e)(<i>p</i> -simen)]Cl komplekslerin Sentezi	24
BÖLÜM 4- ARAŞTIRMA BULGULARI VE TARTIŞMA.....	26
4.1. L1-L2a-c ligandlarının Karakterizasyonu	26
4.1.1. L1 ligandının karakterizasyonu	26
4.1.2. L2a ligandının karakterizasyonu	28
4.1.3. L2b ligandının karakterizasyonu	31
4.1.4. L2c ligandının karakterizasyonu	33
4.1.5. L2d ligandının karakterizasyonu	36
4.1.6. L2e Ligandının karakterizasyonu	40
4.2. Metal Katalizörlerinin Karakterizasyonu	44
4.2.1. SD1 kompleksinin karakterizasyonu	44
4.2.2. SD2 kompleksinin karakterizasyonu	47
4.2.3. SD3 kompleksinin karakterizasyonu	49
4.2.4. SD4 kompleksinin karakterizasyonu	52
4.2.5. SD5 kompleksinin karakterizasyonu	55
4.2.6. SD6 kompleksinin karakterizasyonu	58
4.3. Katalitik Çalışmalar.....	62
4.3.1. Optimum şartların belirlenmesi	63
4.3.2. SD1-6 komplekslerinin optimum şartlardaki katalitik aktivitesi....	65
4.3.3. SD1 kompleksi'nin farklı bazlardaki aktivitesi	66
4.3.4. SD2 kompleksi'nin farklı bazlardaki aktivitesi	66
4.3.5. Katalizör zehirlenmesi	67
BÖLÜM 5- SONUÇ VE ÖNERİLER	69
KAYNAKLAR	71
Ekler	I
Çizelgeler	XXVI
Şekiller	XXVII
Özgeçmiş	XXXII

BÖLÜM 1**GİRİŞ**

Günümüzde geline nokta hammadde kaynaklarının azalmış olması ve çevre bilincinin artması yeşil kimyaya olan ilgiyi artırmaktadır.

Bir katalizörlerden beklenen özellik hammadde kaynaklarını, toksit çözücülerini ve oluşabilecek yan ürünleri en az düzeyde tutmasıdır. Yani, katalizörün etkili ve seçici olması gerekmektedir. Geçiş metal katalizörler bu anlamda en çok çalışılan katalizörlerdir. Çünkü metal atomu ve ligandları uygun şekilde ayarlayarak hedefe ulaşmak mümkündür. Gerçekten de, geçiş metal katalizörler oldukça yüksek aktivite göstermekte ve dolayısıyla asimetrik sentez, C-C ve C-H bağ oluşumu gibi pek çok organik tepkimede katalizör olarak endüstriyel ve laboratuvar boyutunda kullanılmaktadırlar.

Katalizörün etkin olabilmesinde ligand seçimi çok önemlidir. Şöyle ki ligandın sterik ve elektronik özellikleri katalizörün aktivitesinin belirgin şekilde değişmesine neden olabilmektedir. Bu noktada 2-(2-piridil)benzimidazol (PBI) türevleri önemli ligandlardır ve bunların metal kompleksleri ilgi çekici kimyasal ve fiziksel özellikler göstermektedir. Çünkü PBI ligandının sahip olduğu iki azot atomu metal merkez ile 5 üyeli şelat halka yapabilir (Baratta, 2009).

Ayrıca ligandın sahip olduğu biyolojik aktivite seçilen metal atomu ile birlikte maddenin katalizör dışında farklı alanlarda kullanılabilmesine de imkan vermektedir (Yoshimura, 1996). Özellikle imidazol grubu içeren ligantların bazı geçiş metalleri (Cu, Fe ve Zn) ile oluşturdukları komplekslerin biyolojik sistemlerde önemli rol oynadığı ispatlanmıştır (McKee 1981; Strothkamp 1982; Nishida, 1985). Örneğin, bazı bis(benzimidazolil)piridinleri içeren bakır kompleksleri canlı organizmalarda oksijenin reaktivitesinin araştırılması için iyi bir model olarak kullanılır (Sorrell, 1985). Biyolojik sistemlerle olan bu uyumluluk Mangan, (Shuangxi, 1992) Demir, (Linert, 1994; Carina, 1988), Kobalt (Shklover; 1994) ve Rutenyum (Arakawa, 1996) gibi geçiş metalleri ile gerçekleştirilebileceğini düşündürmektedir.

Nobel ödüllü Noyori, Rutenyum komplekslerinin karbonil türevlerinin enantiyoseçici hidrojenasyonu tepkimelerinde etkin katalizör olduğunu gösterdi (Li, 2004). Katalizörün yapısında bulunan N-H fonksiyonel grubu substratın ketona yaklaşmasını kolaylaştırdığından hidrojenasyon reaksiyonunu hızlandırdığı belirtilmiştir (Baratta, 2011).

Ketonların transfer hidrojenasyon reaksiyonu sonucu oluşan sekonder alkoller sağlık endüstride kullanılmaktadır. Homojen katalizör olarak Ru, Rh, Ir ve son yıllarda Os kompleksleri ketonların transfer hidrojenasyon reaksiyonlarında kullanılmaktadır (Baratta, 2010).

Piridin halkası içeren şelat yapıcı benzimidazol ligantları metal katalizörlerinin termal kararlılığını ve çeşitli katalitik tepkimelerdeki etkinliğini artırdığı literatürde belirtilmiştir [Cu (Haneda, 2009; Rodionov, 2007), Pd (Done, 2000), Fe (Wang, 2004), (Beller, 1998)].

Tez kapsamında, piridin halkası içeren iki dişli benzimidazol ligantları ve bunların Rutenyum kompleksleri sentezlenmiştir. Sentezlenen komplekslerin asetofenonun transfer hidrojenasyonu tepkimesinde katalizör olarak aktifliği araştırılmıştır.

BÖLÜM 2**ÖNCEKİ ÇALIŞMALAR****2.1. Katalizörün Tanımı**

Kimyasal tepkimelerin hızlandırılması için yapılan işlemine **kataliz**, bu işlemde kullanılan maddelere ise **katalizör** denmektedir (Erdik, 1993).

Geçiş metal katalizörlerin genel yapısına bakıldığında merkezde bulunan bir metal atomuna farklı ligantların bağlı olduğu bir koordinasyon bileşiği olduğu görülmektedir. Bu ligantlar, nötr ($L = PR_3, CO, NR_3, \text{ alken, NHC}$) olabileceği gibi anyonik ($X = Cl^-, H^-, R^-$) de olabilir. Metal atomu bu ligantlarla σ ve π bağı yaparak katalizörü oluşturmaktadır (Tunalı, 2007).

Katalizör, kullanıldığı reaksiyonun aktifleşme enerjisini düşürerek reaksiyonu hızlandırır. Bunun nedeni, tepkimeye giren maddeler ile katalizör arasındaki etkileşimden kaynaklanmaktadır (Avşar, 2008).

Bir maddenin katalizör olarak görev alabilmesi için çeşitli şartlar gerekmektedir. Öncelikle katalizörün kullanıldığı reaksiyon kendiliğinden gerçekleşmelidir. Dikkat edilmesi gereken bir diğer nokta ise katalizörün katalitik çevrime sürekli katılması gerektiğidir. Bu nedenle çözücü seçimi önemlidir. Çünkü çözücüde reaksiyona girebilir ve girdiğinde istenemeyen ürünler oluşabileceği için reaksiyonun verimini etkileyebilmektedir (Erdik, 1993).

Bir reaksiyon sonucunda istenilen ürünü elde edebilmek ve yan reaksiyonları önleyebilmek için katalizörün her tepkimeyi katalizlememesi gerekmektedir. Bu özelliğe sahip katalizörlere seçici katalizörler denmektedir. Ayrıca istenen hedef ürüne hızlı ulaşmasını sağlayan bir diğer özellik ise katalizörün aktifliğidir. Bilim insanları elde ettikleri katalizörde bu iki özelliğinde bulması için çalışmalarını arttırmışlardır (Sağlam, 2007).

2.1.1. Katalizörlerin deaktivasyonu

Teorik bilgilere göre bir katalizör tükenmeden reaksiyon ortamından ayrılabilir. Ama pratikte katalizörler çeşitli değişimler sonucunda aktivite kaybına uğrayabilir. En çok rastlanan durumlardan birkaçı olan katalizör zehirlenmesi, ısıl işlemler ve katalizör kaybıdır (Erdemir, 2007).

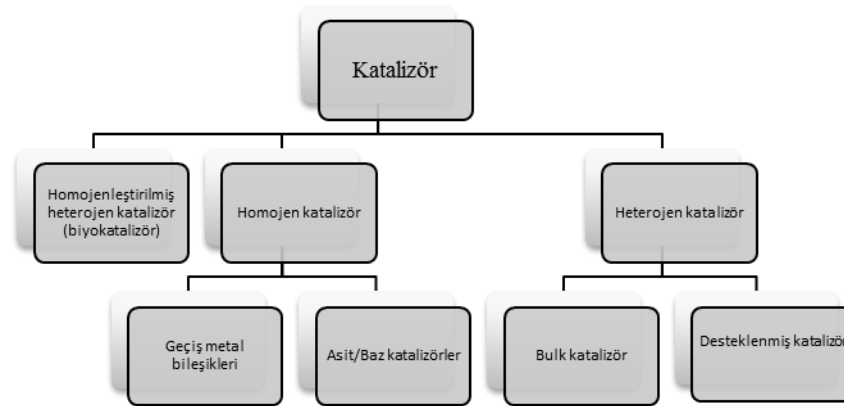
2.1.2. Katalizörlerin katalitik etkinlikleri

Literatürde farklı yükseltgenme basamaklarına sahip pek çok metal çeşitli reaksiyonlarda katalizör olarak kullanılmış ve özellikle geçiş metali içeren kompleks iyonların oldukça iyi katalitik aktivite gösterdikleri görülmüştür (Erdemir, 2007).

Katalizörlerin katalitik aktivitesini belirtmek için çeşitli hesaplamalar yapılmıştır. Bunlardan biri katalitik döngü sayısı (TON) diğeri ise katalitik döngü frekansı (TOF)'dır. TON değeri; katalizörün her bir molünün oluşturduğu ürün veya ürünlerin mol sayısı, TOF değeri ise; birim zamanda katalizörün her bir molünün oluşturduğu ürün veya ürünlerin mol sayısını belirtmektedir. (Leeuwen, 2004).

2.1.3. Katalizörlerin sınıflandırılması

Katalizörler maddenin üç hali olan gaz, sıvı veya katı halde olabilir. Sanayide ise katalizörler genellikle sıvı veya katı halde kullanılmaktadır. Aşağıda katalizörlerin genel bir sınıflandırılması gösterilmektedir (Hagen, 1999).



Şekil 1. Katalizörlerin sınıflandırılması.

2.1.3.1. Heterojen kataliz

Heterojen kataliz, katalizörün reaktiflerle farklı fazda bulunduğu bir sistemdir. Katalizleme işlemini maddenin yüzeyde bulunan bütün atomlar gerçekleştirmez. Bu görevi sadece etkin bölgeler yapmaktadır (Petrucci, 1995).

Heterojen katalizörler katalizleme işlemini yüzeyine geçici olarak reaktifleri adsorbe ederek yapmaktadır. Bu yöntemde Fe, Co, Ni, Pd, Pt, Cr, Mn, W, Ag ve Cu gibi çeşitli geçiş metalleri kullanılmaktadır. Bu metallerin büyük çoğunluğunun ortak özelliği d orbitallerinin kısmen boş olması ve dolayısıyla maddeleri rahatlıkla adsorblayabilmektedir (Şişman, 2007).

Heterojen katalizin sanayide en çok kullanıldığı reaksiyonlara Haber prosesi ve sülfürik asit üretimi sırasında kükürt dioksit'in kükürt trioksit'e yükseltgenme reaksiyonu (Pt ya da V_2O_5) örnek verilebilir (Şişman, 2007).

Katalizör ortamdan rahat bir şekilde ayrılabilmesi için sanayide en çok kullanılan kataliz çeşidi olmasına rağmen reaksiyon koşullarının zor olması ve katalizörün seçiciliğinin düşük olması önemli dezavantajlarından (Şişman, 2007).

2.1.3.2. Homojen kataliz

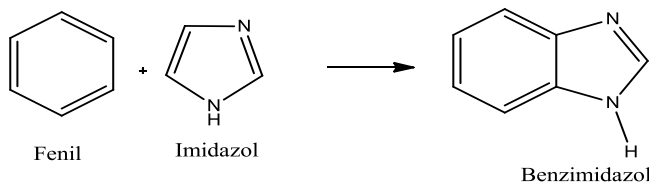
Reaktifler ve katalizörün ikisinde aynı fazda bulunduğu kataliz tepkimesidir. Reaktifler katalizöre koordine olarak çeşitli basamaklardan sonra ürünü oluşturmaktadırlar. Katalizörün etkinliği ve seçiciliği bağlı ligandlar değiştirilerek arttırılabilmektedir (Shriver ve Atkins, 1999).

Sanayide homojen katalizin kullanıldığı bazı reaksiyonlara hidrojenasyon, olefin metatezi, oligomerizasyon, polimerizasyon, izomerizasyon, oksidasyon reaksiyonları verilebilir (Hagen, 1999).

Homojen katalizörün seçiciliğinin yüksek olması, reaksiyon mekanizmasının spektroskopik yöntemler kullanılarak belirlenmesi büyük bir avantajken bunun yanında dezavantajları da bulunmaktadır: i) Yüksek sıcaklık içeren reaksiyonlarda termal kararlılığı iyi olmadığı için bozunmaktadır. ii) Ürünlerle aynı fazda olduğundan ayırmak için oldukça hassas yöntemler kullanılmaktadır. Bu yöntemlerde maliyeti arttırdığı gibi katalizörün bozunmasına neden olmaktadır (Avşar, 2008).

2.2. Benzimidazoller

Benzimidazol molekülü, imidazol halkasının 4. ve 5. konumlarına benzen molekülünün bağlanmasıyla meydana gelmiştir (Tarı, 2011). Yapısında iki farklı azot atomu bulunmaktadır. Üzerinde hidrojen atomu taşıyan azot atomuna "imino azotu" veya "pirol azotu", tersiyer yapıdaki diğer azot atomuna ise "piridin azotu" veya "tersiyer azot" denmektedir. İmino azotunun taşıdığı hidrojen atomuna ise "imino hidrojeni" denir (Hofmann, 1953).

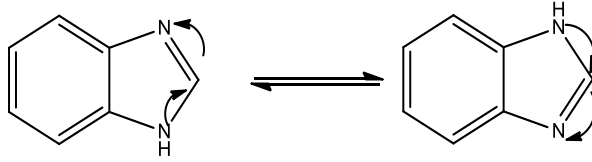


Şekil 2. Benzimidazol molekülünün yapısı.

Benzimidazol türevi bileşiklerin çözünürlük özelliklerine bakıldığında polar çözücülerde çok, polar olmayan çözücülerde ise az çözüldüğü bilinmektedir. (Hofmann, 1953). Molekülde bulunan tersiyer azottaki eşleşmemiş elektron çiftini reaksiyona girdiği gruba vermesinden dolayı bazik özellik gösterir. Diğer taraftan imino hidrojenin bulunması asidik özellikler göstermesine neden olmaktadır (Wright, 1951).

Benzimidazol ile imidazol pKa değerleri karşılaştırıldığında benzimidazol'un (pKa 5,5), imidazol'den (pKa 7,0) daha zayıf bir baz olduğu görülür. Bunun sebebi imidazol ile benzen halkaları arasındaki konjugasyondur. Bu konjugasyondan dolayı oluşan rezonans halka dayanıklılığını artırır ve böylece piridin azotunun bazik karakteri azalmaktadır (Rogers, 1972).

Benzimidazollerin bir diğer özelliği ise 1.pozisyondaki azot atomunun sahip olduğu hidrojenden dolayı kolaylıkla tautomerize olmasıdır (Özel, 2006).



Şekil 3. Benzimidazol molekülünde tautomeri gösterimi.

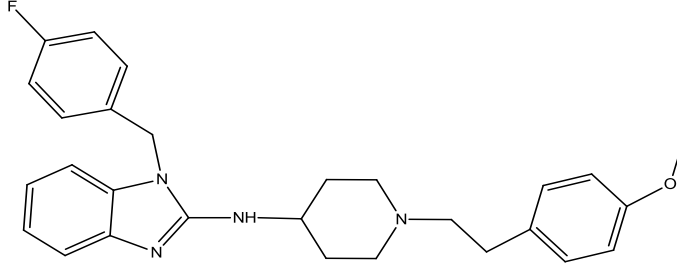
2.2.1. Benzimidazollerin kullanım alanları

Benzimidazol ve türevleri sanayide pek çok farklı alanda kullanıma sahiptir. Örneğin; tekstil endüstrisinde ıslatma, emülgatör, köpürtme, yumuşatma ve sülfür ve azo boyaalarının hazırlanması amacıyla; boya endüstrisinde dispersant olarak (Özel, 2006); fotoğraf endüstrisinde fotoğraftaki bulanıklığın azaltılması ve hızın artırılmasında; ultraviyole ışınları adsorbe ederek deriyi koruduğu için güneş kremlerinde; yapısı bilinmeyen çeşitli maddelerin saptanmasında ayrıca olarak ve ayrıca optik kaydedici, lazer diskleri ve lazer boyaalarının hazırlanmasında da kullanılmaktadır (Wright, 1951).

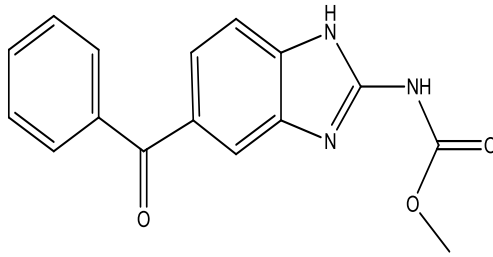
2.2.2. Benzimidazollerin biyolojik etkileri

Benzimidazol ve türevlerinin çeşitli ortamlardaki biyolojik aktiviteleri üzerine literatürde pek çok çalışma yapılmıştır. Özellikle 1, 2, 5 ve 6. konumlarına yapılan sübstitüsyonların daha önemi olduğuna dikkat çekilmiştir (Benito, 2001). Ama diğer konumlarla da molekül antibakteriyel (Klimesova, 2002), antihistaminik, antifungal, antihelmintik, antialerjik gibi aktivitelere sahiptir. Bu özelliğinden dolayı da pek çok ilaçta etken madde olarak kullanılmaktadır. Örneğin benzimidazol karbamatlar bağırsak

solucanlarına karşı kullanılmış ve gastrointerstinal enfeksiyonların tedavisinde etkili olmuştur (Valdez, 2002). Bu moleküllere örnek olarak astemizol, mebendazol verilebilir (Güven, 2000).



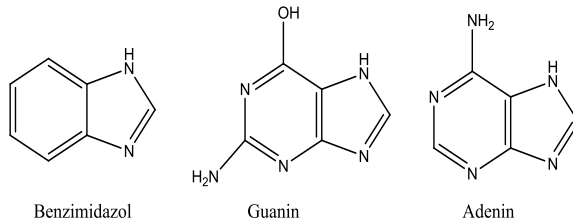
Şekil 4. Astemizol molekülünün yapısı.



Şekil 5. Mebendazol molekülünün yapısı.

Benzimidazol ve türevlerinin enzim sistemlerine bağlanabilmesi için imidazol yapısındaki N-H grubu son derece önemlidir. Çünkü hidrojen yerine başka bir grup geçtiğinde etkinlik azalmakta hatta yok olabilmektedir (Güven, 2000).

Canlı sistemlerde benzimidazol halkası B12 vitamini, triptofan ve serotonin gibi aminoasitlerin yapısında bulunmaktadır. Aynı zamanda DNA bazlarının temel yapılarının izosteri olduğundan purin antimetaboliti olabilirler ve bu sayede canlı sistemlerdeki biyopolimerlerle daha kolay etkileşime girebileceği düşünülmektedir. Ayrıca vücutta oksijen azlığı meydana geldiğinde oksijen oranını yükselttiğini de belirtilmiştir (Güven, 2000).



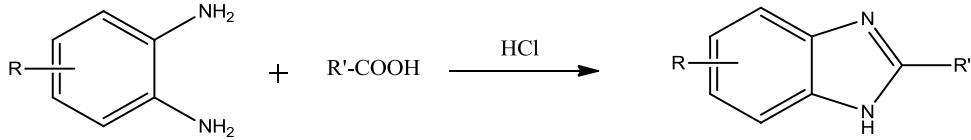
Şekil 6. Benzimidazol ve DNA bazları.

Benzimidazollerin oldukça anti-toksit olduğu ve kan basıncı üzerinde çok az da olsa etkisinin bulunduğu belirlenmiştir (Wright, 1951).

2.2.3. Benzimidazollerin genel sentez yöntemleri

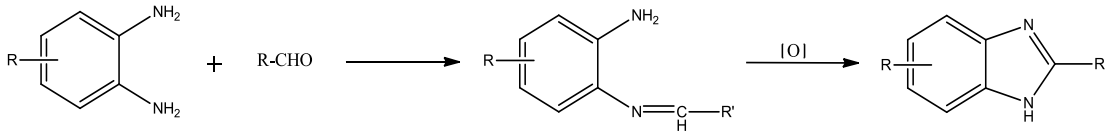
Benzimidazol türevi bileşikler, genellikle *o*-fenilendiamin ya da türevlerinin uygun karboksilik asit veya aldehit türevleri ile reaksiyonu sonucu elde edilirler (Tarı, 2011).

Benzimidazol yapısının sentezinde uygulanan en yaygın method Phillips yöntemidir. Yönteme göre benzimidazol türevleri hidroklorik asit katalizörlüğünde 1,2-arildiamin türevinin karboksilik asit ile reaksiyonu sonucunda elde edilir (Wright, 1951).



Şekil 7. Benzimidazol sentez reaksiyonu.

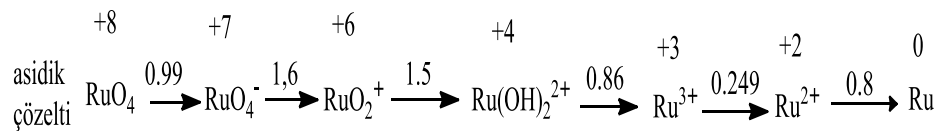
İkinci konumda heterosiklik grup taşıyan türevler elde etmek için yaygın olarak kullanılan bir diğer yöntem ise 1,2-arildiamin ile bir aldehitin Schiff bazı ara basamağından sonra bakır (II) asetat, kurşun (IV) asetat, sodyum bisülfid gibi oksitleyici madde etkisiyle kapatılmasıdır (Özel, 2006).



Şekil 8. Benzimidazolün sentez yöntemi.

2.3. Rutenyumun Özellikleri

Geçiş metallerinden biri olan rutenyum farklı yükseltgenme basamaklarında bulunduğu farklı koordinasyon sayılarında dolayısıyla da farklı geometrik yapılarda kompleksler oluşturmaktadır. Bu özelliğinden ötürü son yılların ilgi çeken metallerinden biri olarak gösterilmektedir (Bell-Loncella, 2000).



Şekil 9. Rutenyum metalinin yükseltgenme basamakları ve oluşturduğu kompleksler.

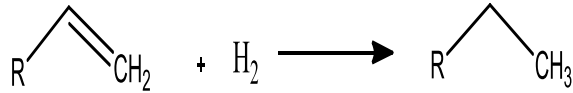
Ru (III) redoks reaksiyonlarında farklı yükseltgenme basamaklarında bulunduğu, reaksiyon sırasında serbest radikallerin oluşabileceği için mekanizmasını açıklamak zordur (Nandibewoor vd. 2000; Chimatadar vd. 2006; Mulla vd. 2006).

Rutenyum metalinin ve bulunduğu komplekslerin endüstride pek çok alanda kullanıldığı bilinmektedir. Örneğin; yapay fotosentezler, platin ve paladyum metallerinin sertleştirmek amacıyla, titanyum metaline bağlanarak aşınmayı önlemek amacıyla, kanser ilaçlarında ve çeşitli organik sentezlerde katalizör olarak kullanılmaktadır (Raveendran, 2006).

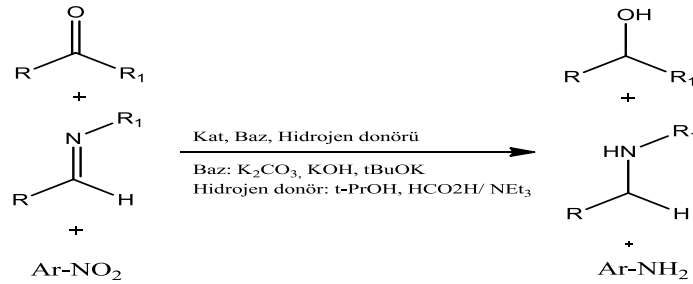
Özellikle bileşiklerinin iyi anti-tümör aktivite göstermesi ve *cis*-platin benzerlerine göre daha az yan-etki göstermesi bu metale olan ilgiyi artırmaktadır (Demas, 2001; Miessler, 2002; Vilaplana vd. 2006).

2.4. Homojen Katalizör Varlığında Gerçekleşen İndirgenme Tepkimeleri

Homojen katalizör varlığında gerçekleşen indirgenme tepkimeleri hidrojenasyon, transfer hidrojenasyon ve hidrosililasyon olmak üzere üçe ayrılmaktadır.



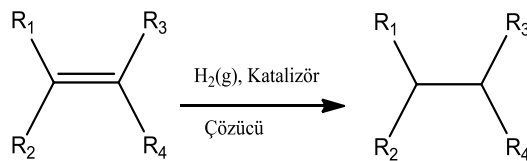
Şekil 10. Etenin hidrojenasyon reaksiyonu ile indirgenmesi.



Şekil 11. Çeşitli fonksiyonel grup içeren moleküllerin transfer hidrojenasyon reaksiyonu ile indirgenmesi.

2.4.1. Hidrojenasyon

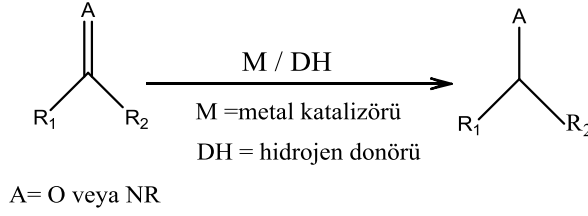
Doymamış organik bileşiklere (alkenler, alkinler, ketonlar ve nitriller) yüksek basınç altında direk hidrojen (H₂) eklenmesi için kullanılan bir tepkimedir. Hidrojenasyon için en yaygın örnek, alkenlerdeki doymamış çift bağın hidrojen gazı ve katalizör yardımıyla alkana dönüştürülmesidir (Tunalı, 2005).



Şekil 12. Çeşitli süstitüe grup içeren eten molekülünün hidrojenasyon reaksiyonu ile indirgenmesi.

2.4.2. Transfer hidrojenasyon reaksiyonları

Doymamış bağların, anorganik veya organik sunucunun hidrojen aktarmasıyla gerçekleştirdiği indirgenme tepkimesine transfer hidrojenasyon denmektedir.



Şekil 13. Transfer hidrojenasyon reaksiyonunun genel gösterimi.

H₂ gazının pahalı olması ve kullanımında yüksek basınç gerektirmesinden dolayı yaşanan zorluk transfer hidrojenasyon reaksiyonunun ortaya çıkmasına sebep olmuştur. Bu nedenle katalitik transfer hidrojenasyonu moleküler hidrojenle yapılan katalitik hidrojenasyona göre alternatif bir yöntem olarak bilinmektedir (Gürbüz, 2009).

Transfer hidrojenasyonu termal, fotokimyasal veya katalitik olarak gerçekleştirilebilir. Katalitik transfer hidrojenasyon yüksek seçicilikte ve ılımlı koşullar da gerçekleştiğinden tez kapsamında sentezlenen kompleksler asetofenonun transfer hidrojenasyonu tepkimelerinde katalizör olarak etkinliği araştırıldı.

Sanayide transfer hidrojenasyon reaksiyonu kömürün sıvılaştırılmasında kullanılmaktadır (Speight, 1983).

2.4.3. Katalitik hidrojen transferi

Geçiş metallereinden Pd, Pt, Ru, Ir, Rh, Ni, Co ve bunların kompleksleri hidrojenasyon ve transfer hidrojenasyon reaksiyonlarında katalizör olarak kullanılmaktadır. Bu metallerein içinde Ru, Ir ve Rh en aktif katalizörlerdir. Bu reaksiyonda ilk örnek 1960 yılında Iridyum hidrür DMSO kompleksinin katalizör olarak kullanılmasdır (Trocha, 1967; Henbest, 1964). Sonraki yıllarda Sesson ve Blum tarafından ilk rutenyum katalizörü transfer hidrojenasyon reaksiyonunun da kullanılmıştır (Blum, 1972).

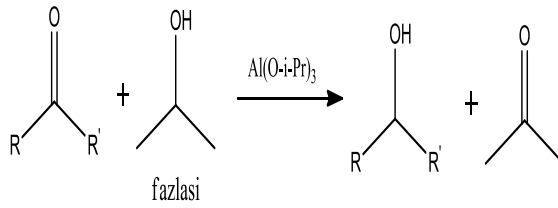
Homojen katalizör kullanılarak gerçekleşen hidrojen transfer reaksiyonların da sıcaklıklar (genellikle 100-200 °C) kullanılan hidrojen donörüne göre değişmektedir (Ohkubo, 1979).

Hidrojen sunucu olarak homojen katalizörler için alkoller, hidroaromatikler, sikliketerler, ve formik asit kullanılır. Ama literatürde en çok alkol türevleri kullanılır. Bunların içinde de sekonder alkollerden olan izopropilalkol ucuzluğu, elde edilebilirliği ve kolayca uzaklaşan asetona dönüşmesinden dolayı bilim insanları tarafından yoğun bir

şekilde kullanılmaktadır. Bunu dışında primer alkoller girdikleri reaksiyon sonucunda aldehit oluşturduğundan katalizör zehiri olarak davranır ve bu yüzden kullanılmaz. Tersiyer alkoller ise α hidrojeni bulundurmadıkları için hidrojen sunucusu değildirler (Robert, 1985).

2.4.4. Ketonların hidrojen transfer reaksiyonları

Bir mol hidrojenin ketondan alkole transfer edildiği bir reaksiyondur. İlk olarak 1925 yılında alüminyum izopropoksit kullanılarak gerçekleştirilmiştir. Meerwein-Poondorf-Verlay (MPV) indirgenmesi olarak da bilinmektedir (Oppenauer, 1937).

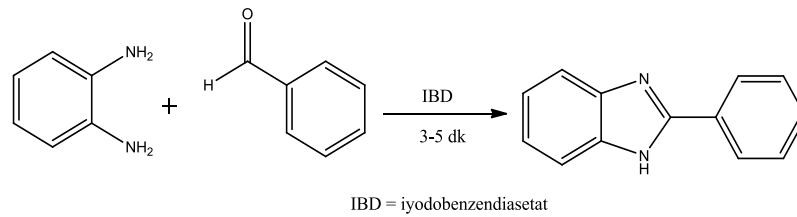


Şekil 14. Meerwein-Poondorf-Verlay (MPV) indirgenme reaksiyonunun genel gösterimi.

Ketonların indirgenmesiyle elde edilen sekonder alkoller organik sentez, saf kimyasal ve ilaç üretimi gibi pek çok alanda kullanılan bir reaksiyon çeşididir. Bu reaksiyonun gerçekleşmesi için en çok kullanılan metodlar katalitik hidrojenasyon, transfer hidrojenasyon ve metal hidrür indirgenmesidir (Gürbüz, 2009). Tez kapsamında kolay bulunabilir alkollerin olması, ekonomik koşullar istemesi ve çevre dostu olmasından dolayı transfer hidrojenasyon metodu kullanılacaktır.

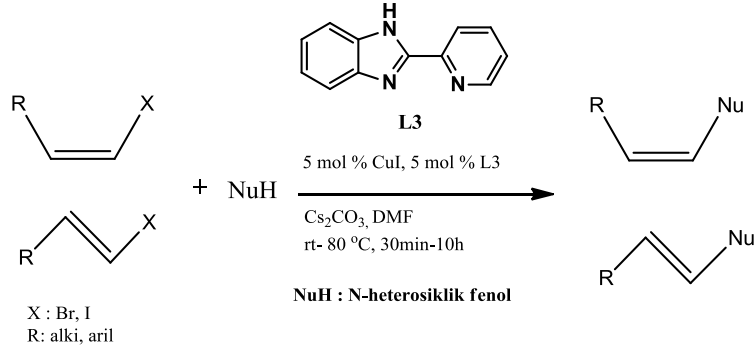
2.5. Literatür Örnekleri

Du ve ark. 2010 yılında serbest çözücü şartları altında oda sıcaklığında oksidant olarak iyodobenzendiasetat kullanılarak çeşitli 2-aril benzimidazolin sentezi için etkili bir metod rapor etmişlerdir. Bu metodun ilgi çekici özelliği basit prosedür, mükemmel verim, kısa reaksiyon süresi (3-5 dk) ve ılımlı koşullar içermesidir (Du, 2010).



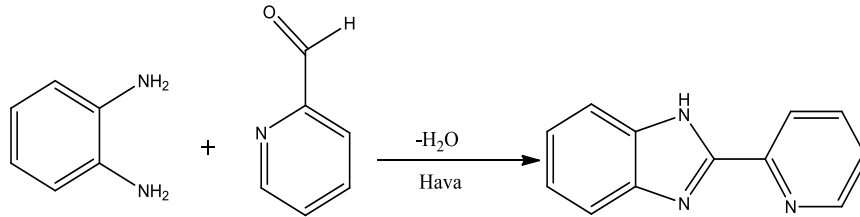
Şekil 15. 2-aril benzimidazolin sentezi.

Kabir ve ark. 2010 yılında yeni, karalı, çok yönlü ve etkili aktivite gösteren iki tane N-donör grubu bulunan 2-*pridin-2-il-1H* benzimidazol (L3) vinil ligandını sentezleyerek, bakır katalizörü ile çapraz kenetlenme reaksiyonunda kullanılmıştır. Kolay ve ucuz olarak hazırlanan bu ligand stereokimyanın tamamına tutunması ile yüksek verimler elde edilmiştir (Kabir, 2010).

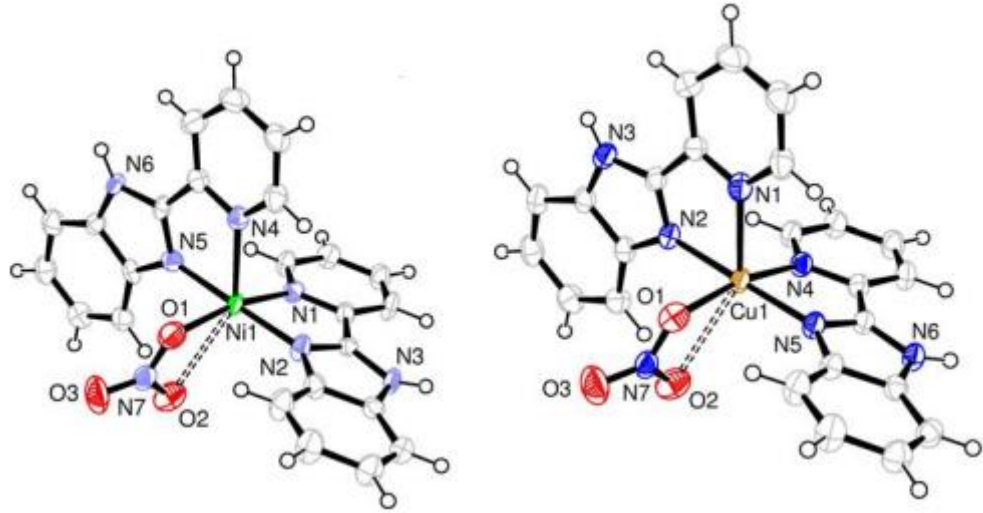


Şekil 16. 2-*pridin-2-il-1H* benzimidazol ligandı kullanılarak gerçekleştirilen çapraz kenetlenme reaksiyonu.

Altaf ve ark. 2009 yılında PBI molekülünü oda sıcaklığında basit reaksiyon koşulları tarafından nikel (II), bakır (II) nitrat ve perkloro tuzlarına sahip kompleksler ile serbest çözücüde aldol kondenzasyonu tarafından yüksek verimlerde sentezlemiştir. Nikel (II) ve bakır (II) kompleksleri bozulmuş kare piramit geometrisine sahip olduğunu, metallerin de nitrat anyonunun O atomuna ve çift dişli PBI ligandının N atomuna koordine olduğu belirtmişlerdir (Altaf, 2009).

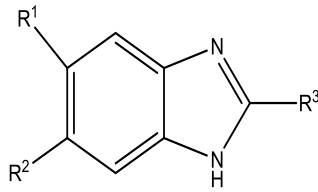


Şekil 17. PBI ligandının sentezi



Şekil 18. PBI ligandı ile hazırlanan nikel ve bakır komplekslerinin X-ray görüntüleri.

Valdez ve ark. 2002 yılında 1-*H* benzimidazol türevlerini sentezleyerek antiparazitik aktivitesini incelemiştir. Bu türevler parazit *Trichinella spiralis* ve tek hücreli *Giardia lamblia*, *Entamoeba histolytica* ne karşı *in-vitro* test edildiğinde bileşiklerin çoğunun Metronidazole ve Albendazole 'den daha antipretozoal ajanlar olarak davrandığını ancak *T. Spiralis*'e karşı albendazole olarak aktif olmadığını göstermiştir. Sadece 2-metoksikarbonilamino türevleri olan bileşikler (3, 9, 15) tubulin polimerizasyonunu inhibe etmiş ancak bu bileşiklerde güçlü antiparazitik aktivite göstermemiştir (Valdez, 2002).

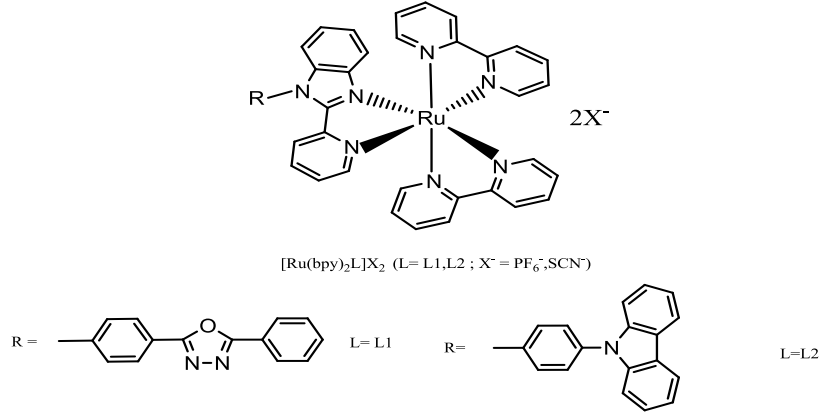


Şekil 19. Çeşitli süstitüe grup içeren 1-*H* benzimidazol molekülünün yapısı.

Çizelge No. 1-*H* benzimidazol molekülüne bağlı olan fonksiyonel gruplar

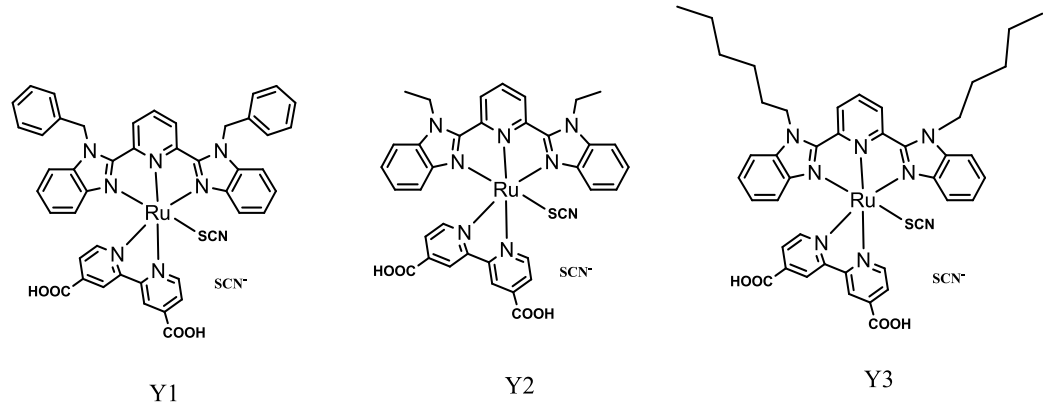
Bileşikler	R ¹	R ²	R ³
3	H	H	NHCO ₂ CH ₃
9	Cl	H	NHCO ₂ CH ₃
15	Cl	Cl	NHCO ₂ CH ₃

Jing Wu ve arkadaşları 2010 yılında taşıyıcı geçiş birimine sahip iki diamin ligandını (L1 ve L2) ve bipyridin temelli rutenyum (II) polipridil komplekslerini $[Ru(bpy)_2L]X_2$ sentezleyerek, fotoluminesans ve redox özelliklerini incelemiştir. UV-vis absorpsiyon spektrumunda bir tane güçlü $\pi \rightarrow \pi^*$ geçişi ve iki tane $d\pi(Ru) \rightarrow \pi^*$ geçişlerinin olduğunu rapor etmiştir (Wu, 2010).



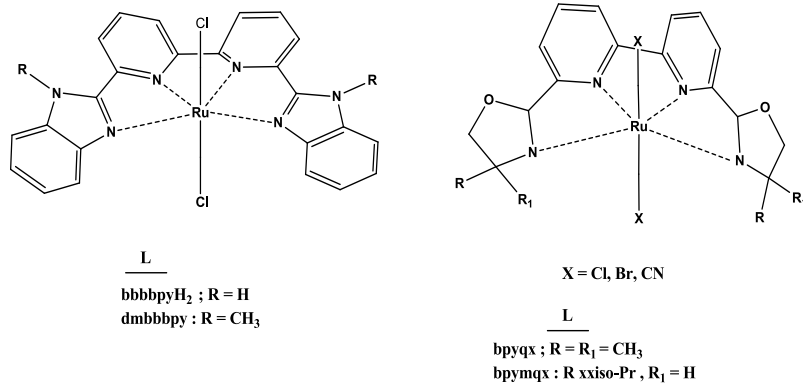
Şekil 20. Bipyridin temelli rutenyum (II)polipridil kompleksleri ve bağlı olduğu R grupları.

Yu ve ark. 2012 yılında yapısal modifikasyonlar aracılığıyla performansı arttıran boyaya duyarlı güneş pilleri için heteroleptik üç dişli 2,6-bis(benzimidazol-2-il)-piridin ligandı içeren Y1, Y2 ve Y3 kompleksli rutenyum boyalarını sentezlemişlerdir (Yu, 2012).



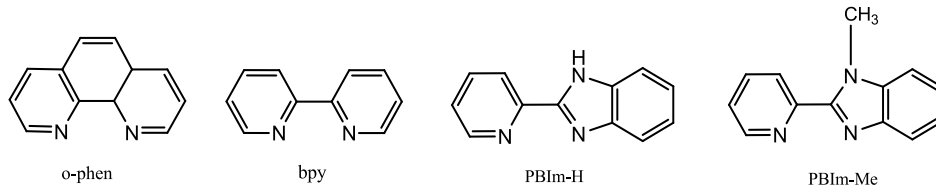
Şekil 21. 2,6-bis(benzimidazol-2-il)-piridin ligandı içeren Y1, Y2 ve Y3 kompleksleri.

Mizushim ve ark. 1997 yılında dört dişli 6,6'-bis(oksazolinil ya da benzimidazolil)-2,2'-bipyridin ligandları ile rutenyum (II) komplekslerini sentezlemiş bu komplekslerin elektrokimyasal ve katalitik aktivitelerini incelemiştir. Rutenyum komplekslerinin kararlı Ru (II/III) oksidasyon süreci gösterdiğini ve 450-600 nm arasında güçlü MLYT geçişleri olduğunu rapor etmişlerdir (Mizushim, 1997).



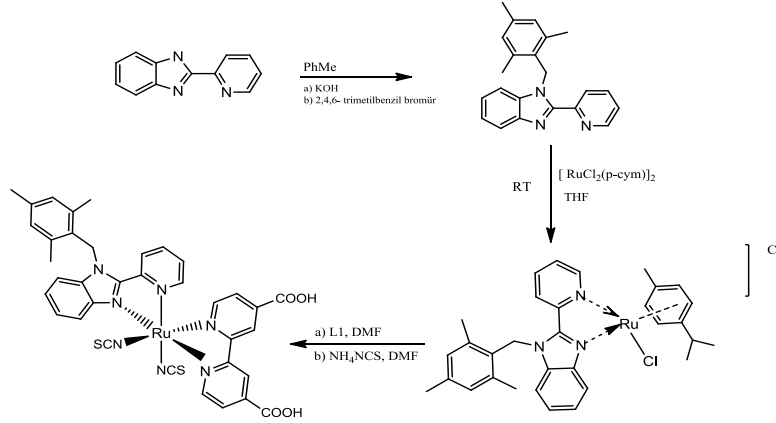
Şekil 22. 6,6'-bis(oksazolinil ya da benzimidazolil) -2,2'-bipiridin ligandları içeren rutenyum (II) kompleksleri.

Kim ve ark. 2004 yılında çeşitli α -diamin ve *o*-fenantrolin ligandlarının kompleksleri sentezlenmiş ve elektrokemoluminesans (ECL) özelliklerini incelemiştir. α -diimin ligandlarının donör yeteneği ve gözlenen ECL yoğunluğu arasında iyi ilişkinin olduğu ve 2-2'bipridin süstitüentli rutenyum (II) komplekslerinde de bulunduğu gözleyerek Ru(II)' nin ECL yoğunluğu ligandının donör yeteneğinin artması ile azaldığını saptamışlardır (Kim, 2004).



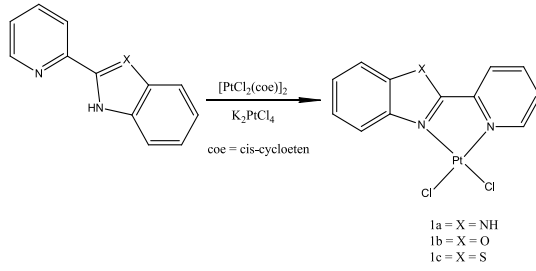
Şekil 23. Çeşitli α -diamin ve *o*-fenantrolin ligandları.

Şahin ve ark. 2011 yılına 1-(2, 4, 6-trimetilbenzil)-2-(2'-piridil)benzimidazol ligandı içeren heteroleptik rutenyum (II) kompleksini sentezleyerek, komplekslerin döngüsel voltametri ve spektroskopik metodlar kullanılarak karakterize etmiştir. Sentezlenen kompleksleri boya temelli güneş pilli olarak uygulama alanı araştırdı (Şahin, 2010).



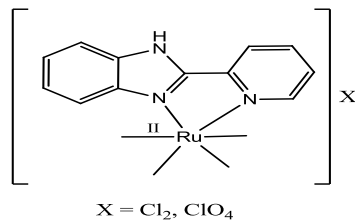
Şekil 24. 1-(2,4,6-trimetilbenzil)-2-(2'-pidridil)benzimidazol ligandı ve bu ligandı içeren heteroleptik rutenyum (II) kompleksinin oluşum reaksiyonu.

He ve ark. 2004 yılında pridil benzimidazol, benzoksizol ve benzotiazol platinyum komplekslerini sentezlemişlerdir. Bu bileşikler aynı zamanda *cis*-platine benzer biyolojik özellikte gösterdiği saptanmıştır (He, 2004).



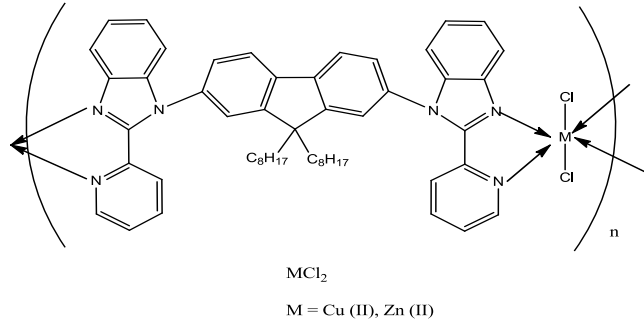
Şekil 25. Pridil benzimidazol, benzoksizol ve benzotiazol liganları içeren platinyum kompleksleri.

Mishra ve ark. 2005 yılında bir seri rutenyum (II) komplekslerini 1,2- bis (2'-pidilmetilenimino)benzen (L) ile uygun rutenyum öncülleri ile sentezledi ve bu kompleksleri elektrokimyasal ve spektroskopik yöntemler tarafından karakterize etmiştir. Komplekslerin tümünün diyamanyetik olduğu ve metalin +2 oksidasyon basamağına sahip olduğunu belirledi. Komplekslerin elektronik spektrumu görünür bölgede yoğun MLYT olduğunu gösterdi (Mishra, 2005).



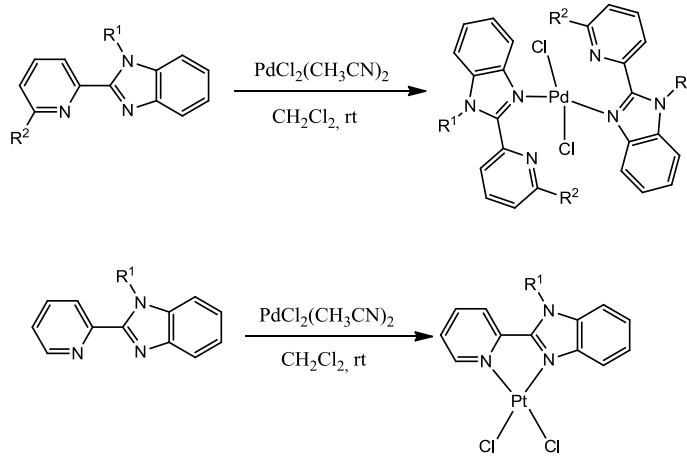
Şekil 26. 1,2- bis (2'-pidilmetilenimino)benzen ligandı içeren rutenyum kompleksi.

Zhou ve ark. 2009 yılında 2,7-bis[2-(2'-pidil)benzimidazol]- 9,9' dioktilflorene (BPDOF) ve onun bakır (II) ve çinko (II) ile olan polimerik kompleksini sentezledi. Polimerik metal kompleksler olan BPDOF- Cu(II) ve BPDOF-Zn (II) DMF çözeltisinde 430-503 nm' de yeşil/mor lüminesans saldıgını, katı halde 527 nm ve 495 nm de yeşil lüminesans saldıgını belirtmişlerdir. Termal özelliklerinin ölçümleri ve analizler sonuçları komplekslerin iyi termal kararlılığa sahip olduğunu göstermiştir (Zhou, 2009).



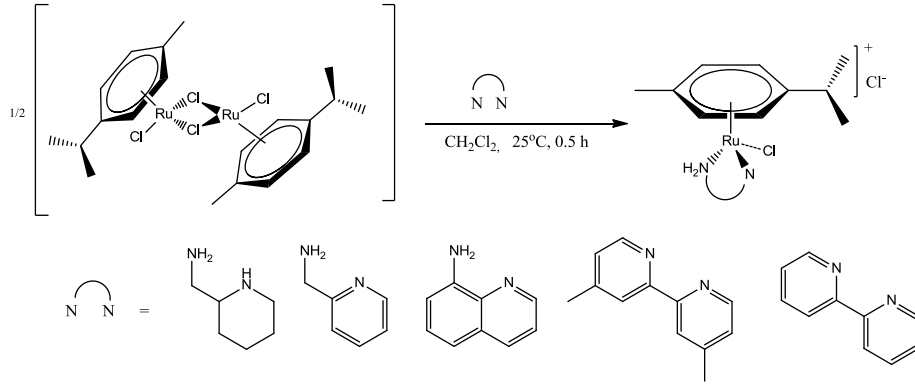
Şekil 27. 2,7-bis[2-(2'-pidil)benzimidazol]- 9,9' dioktilflorene (BPDOF) içeren bakır (II) ve çinko (II) kompleksleri.

Chen ve ark. 2007 yılında bir seri palladyum(II) kompleksini piridilbenzimidazol ile $PdCl_2(CH_3CN)_2$ 'nin tepkimesi ile hazırladı. Ayrıca bu kompleksleri Heck reaksiyonunda katalizör olarak kullandı (Chen, 2007).



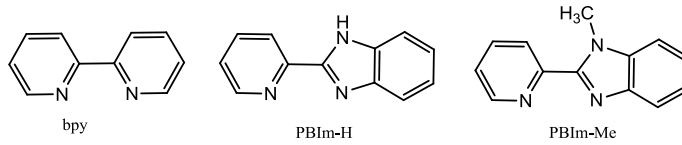
Şekil 28. Piridilbenzimidazol ligandı içeren palladyum kompleksleri.

Türkmen ve ark. 2012 yılında çeşitli piridin bazlı diamin ligandı içeren Ru(II) nin yarı-sandviç komplekslerini $[(p\text{-simen})Ru(\mu\text{-Cl})Cl]_2$ dimerinin bölünmesiyle sentezlemiş, HCOONa'da su ya da 2-propanol kullanarak asetofenonun transfer hidrojenasyonunda etkinliği araştırmışlardır. Komplekslerin katalitik performansının iyi olduğunu saptamıştır (Türkmen, 2012).



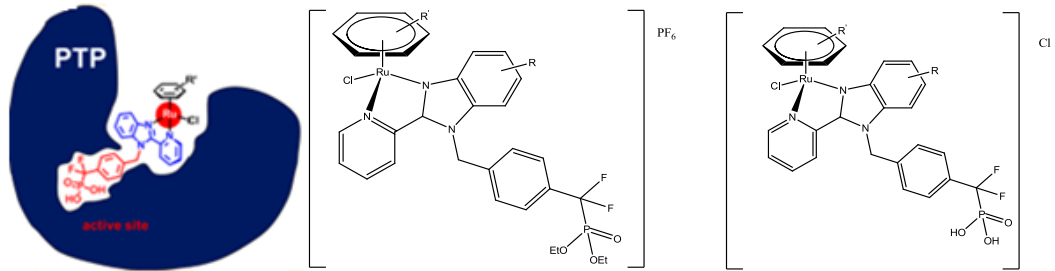
Şekil 29. Çeşitli ligandlarla hazırlanan Ru^{II} nin yarısandviç kompleksleri.

Lee ve ark. 2002 yılında 2-2'-bipridil ve 2-(2-piridil) benzimidazol ligandları içeren rutenyum(II) komplekslerinin sentezlemiş ve onların kemolüminesans özelliklerini incelemişlerdir. Absorbsiyon bağlarının 495-440 nm'de metalden liganda yük transfer geçişleri belirlemiştir. PBI-H içeren kompleksler [Ru(bpy)₃]²⁺ ile karşılaştırıldığında çok düşük emisyon yoğunluğu göstermiştir (Lee, 2002).



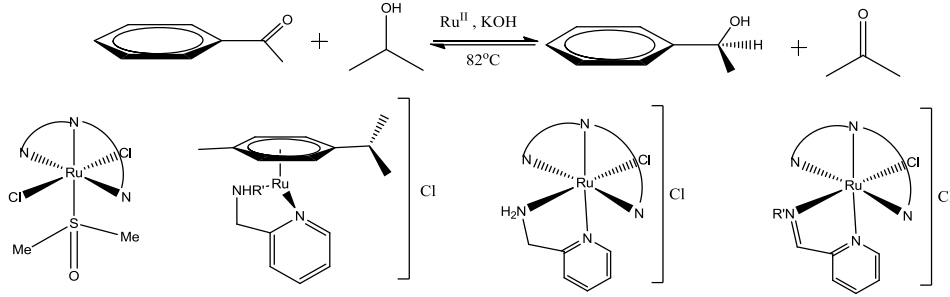
Şekil 30. PBI-H ve bpy ligandlarının yapısı.

Ong ve ark. 2012 yılında PTP-1B (protein trozin fosfataz) proteininin inhibitörü olarak seçici organorutenyum komplekslerinin dizaynını gerçekleştirmişlerdir. PTP-1B PTPs'nin kanser ve diabet hastalığı ile bağlantılı enzimidir. Ancak PTP-1B'e karşı seçici inhibitör geliştirmenin zor olduğu ispatlandığı için çevresel yapıdaki alanı hedefleyen ve PTP substratına bağlanmak için bir seri organo-rutenyum kompleksleri geliştirildi. UV-vis spektroskopisi ve diğer kinetik çalışmalarla komplekslerin birbiri ile yarışarak aktif bölgelere bağlandığını bildirmişlerdir (Ong, 2012).



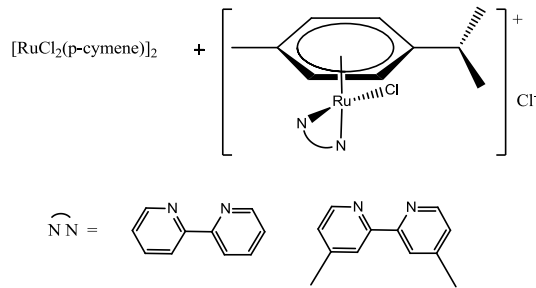
Şekil 31. PTP-1B (protein trozin fosfataz) proteininin inhibitörü olarak sentezlenen rutenyum kompleksleri.

Günnaz ve ark. 2011 yılında pridin temelli iki dişli NN ve pridin temelli üç dişli NNN içeren nötral ve anyonik Ru(II) komplekslerini $[\text{RuCl}_2(p\text{-simen})]_2$ ve $[\text{RuCl}_2(\text{DMSO})_4]$ öncüllerinden başlayarak sentezledi. Komplekslerin 2-propanol ile arilketonların transfer hidrojenasyonu için katalitik aktivitesine bakıldığında yüksek katalitik aktivite üç dişli NNN içeren komplekslerde elde edilirken parasimen içeren komplekslerde düşük aktivite gözlemlendi (Günnaz, 2011).



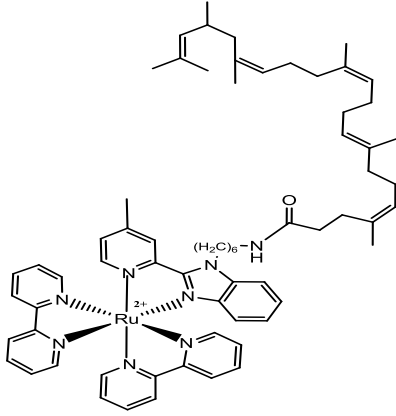
Şekil 32. İki dişli ve üç dişli ligandlar içeren nötral ve anyonik Ru(II) kompleksleri ve transfer hidrojenasyon reaksiyonundaki kullanımı.

Dayan ve ark. 2012 yılında aril ketonların transfer hidrojenasyonu için $\text{RuCl}_2[p\text{-simen}]_2$ dimeri ile pridin yapısı içeren iki dişli ve üç dişli rutenyum(II) kompleksleri sentezlemişler ve katalitik aktivitelerini incelemişlerdir. Sentezlenen Ru(II) kompleksleri 82°C 'de hidrojen kaynağı olarak 2-propanol kullanılarak KOH varlığında ketonların transfer hidrojenasyonu için katalizör olarak kullanıldı (Dayan, 2012).



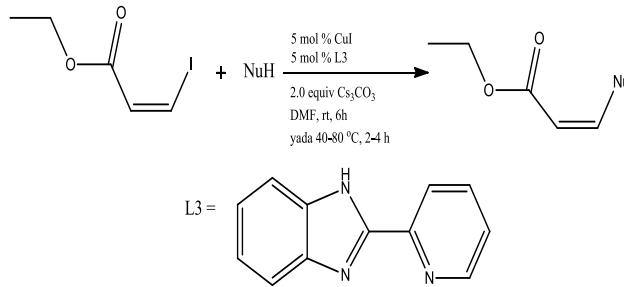
Şekil 33. Pridin yapısı içeren iki dişli ve üç dişli rutenyum(II) kompleksleri.

Dasio ve ark. 2013 yılında rutenyum polipridil squalen türevlerinden hücrel görüntüleme için kendi kendini birleştiren lipofilik prob sentezlemişlerdir. Yapılan bu geçiş metal komplekslerin tedavi edici ve teşhis edici ajanların dizaynı için benzersiz faydalar sağlamaktadır. Özellikle rutenyum (III) polipridil komplekslerinin fotofiziksel özellikleri ve sentezin kolaylığından dolayı görüntüleme çalışmalarında çok faydalıdır. Bu maddenin biyolojik değerlendirilmesinde toksit olmadığı saptanmıştır (Dasio, 2013).



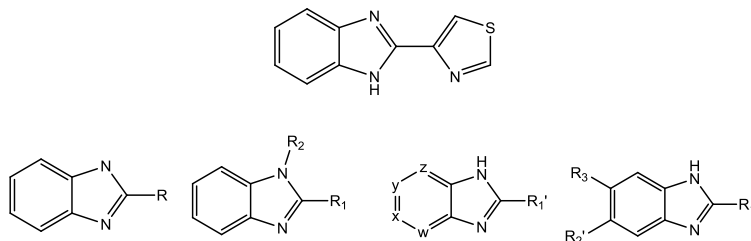
Şekil 34. Rutenyum (III) polipridil kompleksinin yapısı.

Kabir ve ark. 2010 yılında yeni akrilik asit etil ester türevlerini bakır katalizli kenetlenme süreci sonunda sentezleyerek *Mycobacterium* türüne karşı potansiyel ajan olarak kullanılabileceğini araştırdı. Bu bileşikler spesifik anti-mycobakteri ajanlar özelliği gösterdi. Ama gram pozitif ve gram negatif türlerinin büyümesi engelleyemediği de belirlendi (Kabir, 2010).



Şekil 35. Akrilik asit etil ester türevlerinin bakır katalizli kenetlenme reaksiyonu.

Schiffman ve ark. 2005 yılında metal ligand arasındaki etkileşimi *Escherichian coli* de bulunan metiyonin aminopeptitaz enzimindeki metal aracılığıyla engellenmesini çalışmışlardır. Bu komplekslerin hem canlı hem de cansız ortamda aktiviteleri incelendiğinde cansız ortamdaki metal iyon konsantrasyonu canlı ortamdakine göre önemli ölçüde daha yüksek olduğu için canlı ortamdaki biyolojik aktivitede bu komplekslerin yetersizlikleri olduğu belirlemiştir (Schiffman, 2005).



Şekil 36. Çeşitli süstitüe grup içeren benzimidazol türevleri.

BÖLÜM 3

MATERYAL VE YÖNTEM

3.1. Materyal

3.1.1. Kullanılan kimyasal maddeler

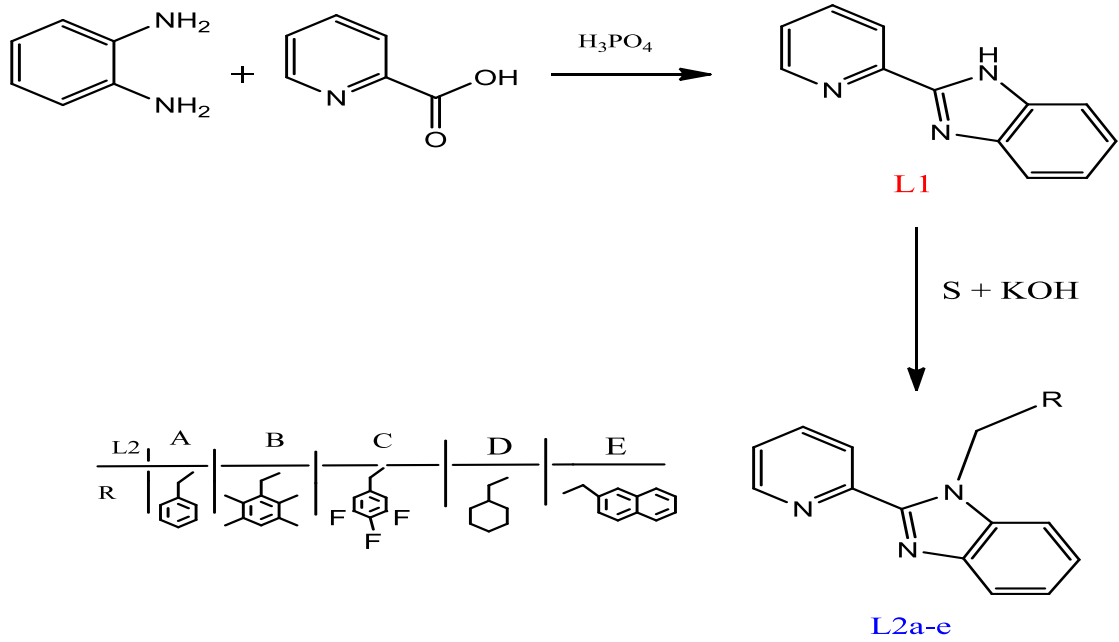
o-Fenilendiamin, 2-pikolinik asit, 2,3,5,6-tetrametilbenzil klorür, 3,4,5-trifloro benzil klorür, 1-klorometilnaftelen maddeleri Alfa Aesar firmasından, benzil klorür Fluka firmasından, brommetilsikloheksan; Sigma Aldrich firmasından, ortofosforik asit, etanol, metanol, DMF, KOH, Rutenyum (III) klorür hidrat Merck firmasından; dietileter Carlo Erba firmasında, DCM Tekkim firmasından alınarak kullanıldı. Rutenyum parasimen dimeri Benett ve arkadaşları tarafından önerilen mettotla sentezlendi. (Bennett M.A., 1981)

3.1.2. Kullanılan cihazlar

Sentezler ÇOMU, FEF, Kimya Bölümü, İnorganik Sentez ve Moleküler Kataliz Laboratuvarında bulunan manyetik karıştırıcılı ısıtıcılar, vakum pompası, etüv ve tartım cihazı kullanılarak yapılmıştır. Sentezlenen maddelerin karakterizasyonu FT-IR Spektrometresi (Perkin Elmer FT-IR Spectrum one, ATR örnekleme aksesuarlı) COMU, FEF, Kimya Bölümü; çift ışın yollu UV-Vis Spektrofotometresi (Perkin Elmer Lambda 25) COMU, FEF, Kimya Bölümü ve NMR (Bruker 300 Mhz Ultrashield TM) IBTAM, İnönü Üniversitesi; elemental analiz CHNS-932 (LECO) marka cihaz kullanılarak IBTAM, İnönü Üniversitesi yapıldı. L2d, L2e ve SD6'nın tek kristal X-ray verileri STOE IPDS11 kırınımı cihazı ile Ondokuz Mayıs Üniversitesi, FEF, Fizik Bölümünde yapıldı. Erime noktaları dijital Stuart SMP10 erime noktası cihazında açık kapiler tüpler kullanılarak ölçüldü. Katalitik denemelerin izlenmesi ÇOMU, FEF, Kimya Bölümü, İnorganik Sentez ve Moleküler Kataliz Laboratuvarında YOUNGLİN ACME 2600 model gaz kromatografisi (GC) kullanılarak gerçekleştirildi.

3.2. Deneysel Yöntemler

3.2.1. Ligandların sentezi



Şekil 37. L1 ve L2a-e'nin sentezi (L2a-c için S = EtOH; L2d-e için S = DMF)

2-(Piridin-2-il)-1H-benzo [d] imidazol (L1) sentezi

L1 literatürdeki yöntem kullanılarak sentezlendi (Schiffmann, 2006). *o*-Fenilendiamin (2,75 g, 25 mmol) ve 2-pikolinikasit (3,03 gr, 24 mmol) ortofosforik asit(15-20 mL) varlığında 180 °C de 1 gün süre ile karıştırıldı. Süre sonunda oda sıcaklığına getirilen karışıma pH=9 oluncaya kadar amonyak çözeltisi (% 25) ilave edildi. Oluşan çökelek süzülerek kurutuldu. Etanolde yeniden kristallendirildi. Verim % 52; 2,35 g. en: 110-112 °C.

1-Benzil-2-(piridin-2-il)-1H-benzo [d] imidazol (L2a) sentezi

L2a literatürdeki yöntem kullanılarak sentezlendi (Schiffmann, 2006). 2-(piridin-2-il)-1H-benzo [d] imidazolün (300 mg, 2,54 mmol) etanoldeki (10 mL) çözeltisine KOH (167 mg, 2,54 mmol) ilave edildi. Bir gün süre ile reflüks edildi ve oda sıcaklığına getirilen karışıma benzil klorür (0,29 mL, 2,54 mmol) ilave edildi. Bir gün daha reflüks edildi. Süre sonunda oda sıcaklığına gelen karışımın çözücüsü vakum altında uzaklaştırıldı. Kalıntı su ile muamele edildi, süzüldü ve kurutuldu. Verim % 67; 358 mg. en: 118 °C.

2-(Pridin-2-il)-1-(2, 3, 5, 6 –tetrametillbenzil)-1H-benzo [d] imidazol (L2b) sentezi

L2b maddesi L2a için kullanılan sentez metodu ve 2-(piridin-2-il)-1H-benzo [d] imidazol (300 mg, 2.54 mmol), KOH (167 mg, 2,54 mmol) ve 2, 3, 5, 6-tetrametilbenzil klorür (473 mg, 2,54 mmol) kullanılarak sentezlendi. Verim % 68; 455 mg. en: 157 °C.

2-(Pridin-2-il)-1-(3, 4, 5- triflorobenzil)-1H-benzo [d] imidazol (L2c) sentezi

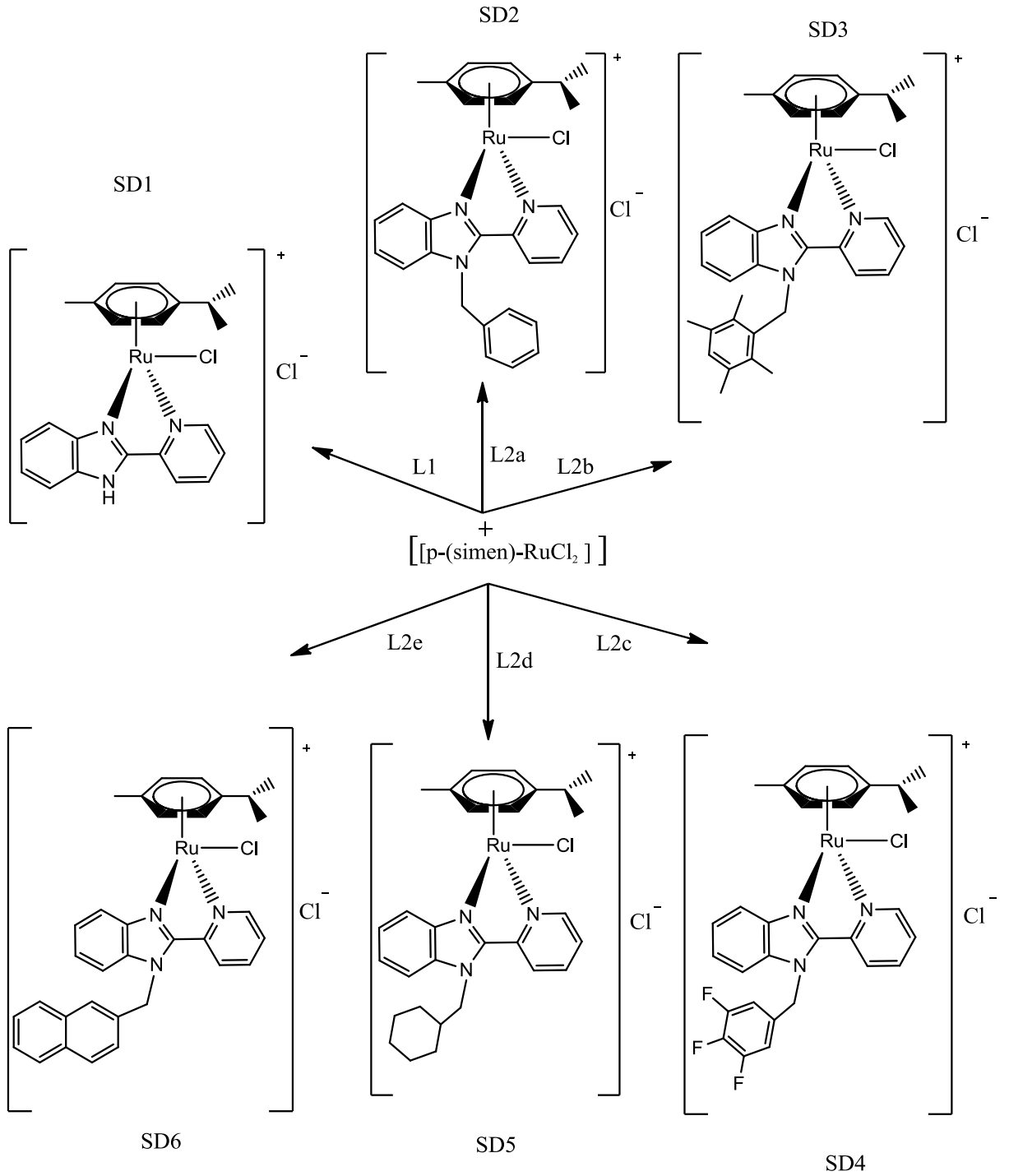
L2c maddesi L2a için kullanılan sentez metodu ve 2-(piridin-2-il)-1H-benzo [d] imidazol (300 mg, 2,54 mmol), KOH(167 mg, 2,54 mmol) ve 3, 4, 5-triflorobenzil klorür (0,336 mL, 2,54 mmol) kullanılarak sentezlendi. Verim % 51; 340 mg. en: 140 °C.

2-(Pridin-2-il)-1-(sikloheksilmetil)-1H-benzo [d] imidazol (L2d) sentezi

2-(Piridin-2-il)-1H-benzo [d] imidazolün (300 mg, 1,5 mmol) ve KOH (120 mg, 1,5 mmol) ın DMF'deki (5 mL) çözeltisi bir gün bir süre reflüks edildi. Süre sonunda oda sıcaklığına getirilen karışıma Brommetilsikloheksan (0,231 mL, 1,5 mmol) ilave edildi. Bir gün daha reflüks edildi. Çözücü damıtılarak vakum altında uzaklaştırıldı. DCM-heksanda kristallendirildi. Verim: % 94; 409 mg. en: 85 °C.

2-(Piridin-2-il)-1-(naftalen-2-il-metil)-1H-benzo[d] imidazol (L2e) sentezi

L2e, L2d için kullanılan sentez metodu ile 2-pridinbenzimidazol (300 mg, 1,5 mmol), KOH (120 mg, 1,5 mmol), 1-klorometil naftalen klorür (0,260 mL, 1,5 mmol) kullanılarak sentezlendi. Verim: % 68, 340 mg. en: 140 °C.

3.2.2. $[\text{RuCl}(\text{L1-L2a-e})(p\text{-simen})]\text{Cl}$ komplekslerin sentezi

Şekil 38. Metal komplekslerinin sentezi.

 $[\text{RuCl}(\text{L1})(p\text{-simen})]\text{Cl}$, (SD1) sentezi

$[\text{RuCl}_2(p\text{-simen})]_2$ (159 mg, 0,255 mmol) ile L1 (100 mg, 0,51 mmol) metanol içerisinde bir gün süre ile geri soğutucu altında reflüks edildi. Daha sonra çözücü vakumda uzaklaştırıldı. Kalıntı dietileter ile yıkandı ve kurutuldu. Verim: % 95; 244 mg. en: 270 °C.

[RuCl(L2a)(*p*-simen)]Cl, (SD2) sentezi

[RuCl₂(*p*-simen)]₂ (146 mg, 0,24 mmol) ile L2a (100 mg, 0,48 mmol) metanol içerisinde bir gün süre ile geri soğutucu altında reflüks edildi. Süre sonunda çözücüler vakumda uzaklaştırıldı. Kalıntı dietileter ile yıkandı ve kurutuldu. Verim: % 93; 232 mg. en: 180 °C.

[RuCl(L2b)(*p*-simen)]Cl, (SD3) sentezi

[RuCl₂(*p*-simen)]₂ (116,2 mg, 0,19 mmol) ile L2b (100 mg, 0,38 mmol) metanol içerisinde bir gün süre ile geri soğutucu altında reflüks edildi. Süre sonunda çözücüler vakumda uzaklaştırıldı. Kalıntı dietileter ile yıkandı ve kurutuldu. Verim: % 93; 187 mg. en: 195°C.

[RuCl(L2c)(*p*-simen)]Cl, (SD4) sentezi

[RuCl₂(*p*-simen)]₂ (116,2 mg, 0,19 mmol) ile L2c (100 mg, 0,38 mmol) metanol içerisinde bir gün süre ile geri soğutucu altında reflüks edildi. Süre sonunda çözücüler vakumda uzaklaştırıldı. Kalıntı dietileter ile yıkandı ve kurutuldu. Verim: % 80; 195 mg. en: 205 °C.

[RuCl(L2d)(*p*-simen)]Cl, (SD5) sentezi

[RuCl₂(*p*-simen)]₂ (104 mg, 0,17 mmol) ile L2d (100 mg, 0,34 mmol) metanol içerisinde bir gün süre ile geri soğutucu altında reflüks edildi. Süre sonunda uçucular vakumda uzaklaştırıldı. Kalıntı dietileter ile yıkandı ve kurutuldu. Verim: % 98; 202 mg. en: 130°C.

[RuCl(L2e)(*p*-simen)]Cl, (SD6) sentezi

[RuCl₂(*p*-simen)]₂ (918 mg, 0,15 mmol) ile L2e (100 mg, 0,3 mmol) metanol içerisinde bir gün süre ile geri soğutucu altında reflüks edildi. Süre sonunda uçucular vakumda uzaklaştırıldı. Kalıntı dietileter ile yıkandı ve kurutuldu. Verim: % 98; 120 mg. en: 180°C.

BÖLÜM 4**ARAŞTIRMA BULGULARI VE TARTIŞMA**

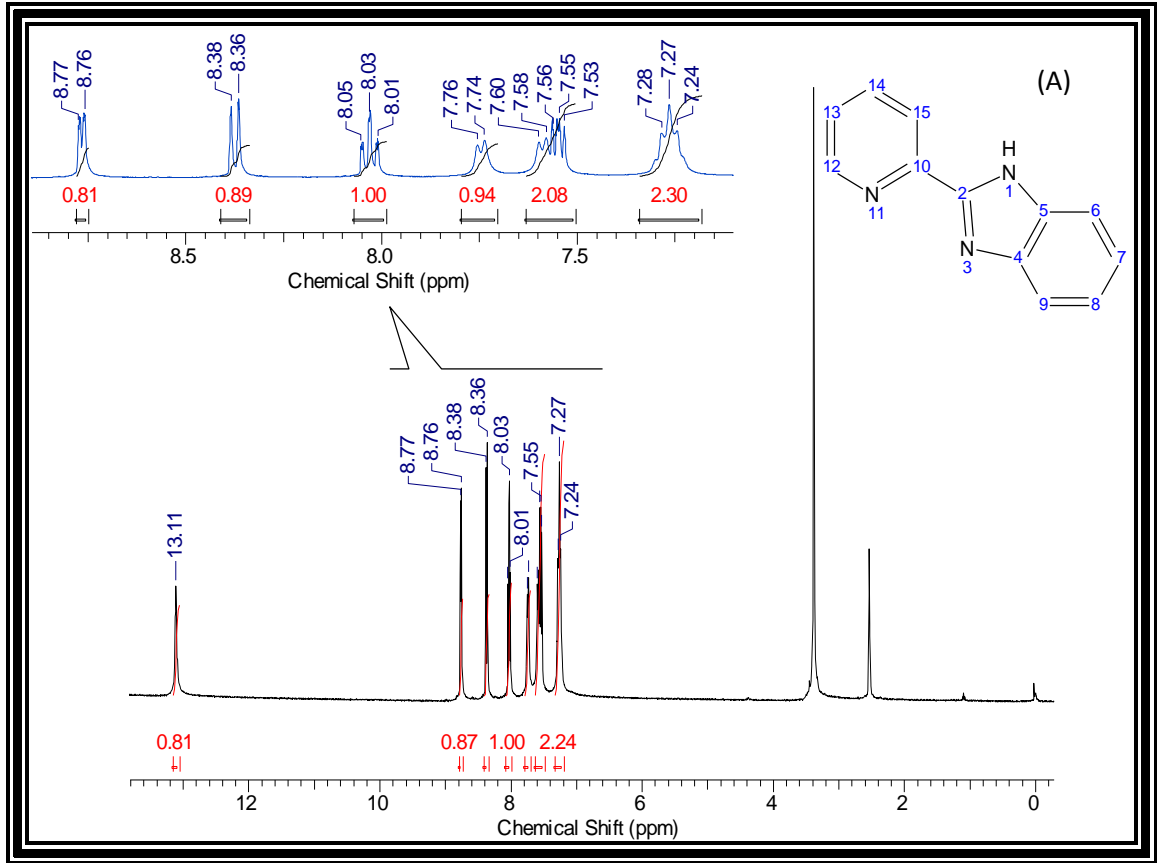
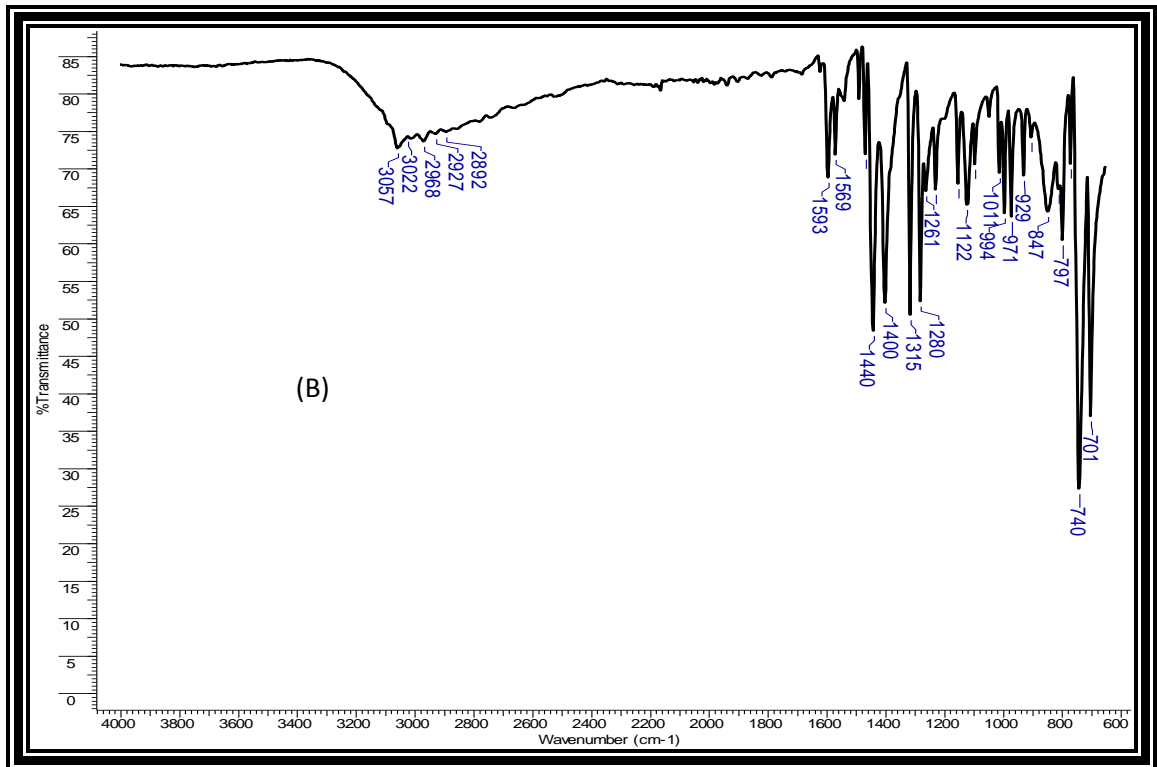
Tez kapsamında ilk basamak ürünü olan 2-*p*-ridin benzimidazol literatürde bilinen sentez yöntemiyle elde edildi (Schiffmann, 2006). İkinci basamakda N-alkilasyon yoluyla 2-*p*-ridin benzimidazol türevleri ve üçüncü basamakta bu ligantlar kullanarak [Ru(*p*-simen)Cl₂]₂ dimeriyle tepkimesinden metal katalizörler sentezlendi. Sentezlenen bileşikler uygun spektroskopik yöntemler kullanılarak yapıları aydınlatıldı. Son basamakda elde edilen katalizörler asetofenonun transfer hidrojenasyon reaksiyonunda ki katalizör olarak katalitik etkinlikleri araştırıldı.

4.1. L1 ve L2a-e Lgandlarının Karakterizasyonu**4.1.1. L1 ligandının karakterizasyonu**

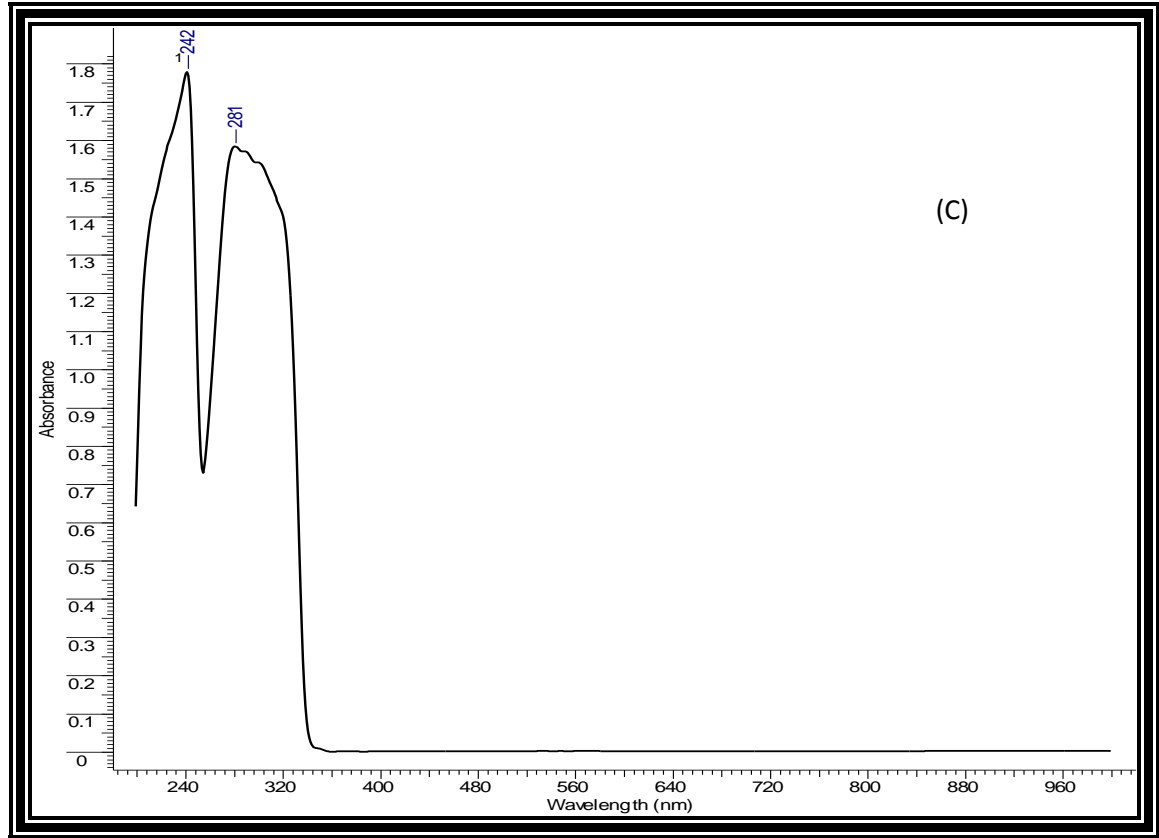
L1 ligandının ¹H-NMR spektrumu incelendiğinde -H₁₂ hidrojeni 8,77 ppm de bir protona eşdeğer ikili pik, -NH hidrojeni 13,11 ppm de bir protona eşdeğer tekli pik olarak diğer aromatik hidrojenler ise 7,27 ppm de iki protona eşdeğer üçlü pik, 7,53-7,60 ppm aralığında iki protona eşdeğer çoklu pik, 7,75 ppm de bir protona eşdeğer ikili pik, 8,03 ppm de bir protona eşdeğer üçlü pik ve 8,37 ppm de bir protona eşdeğer ikili pik olarak gözlenmiştir (Şekil 39-sayfa 29).

L1 ligandının FT-IR spektrumu incelendiğinde 3057 (aromatik CH); 3022 (aromatik CH); 2968(alifatik CH); 2927(alifatik CH); 2892(alifatik CH); 1593(C=N); 1569; 1440; 1400; 1315; 1280; 1261; 1228; 1122; 1911; 994; 971; 929; 903; 847; 797; 740; 701 616 cm⁻¹ de pikler gözlenmektedir (Şekil 40-sayfa 29).

L1 ligandının UV-Vis spektrumu incelendiğinde 242; 281 nmde π→π* geçişlerinin olduğu gözlenmektedir (Şekil 41-sayfa 30).

Şekil 39. L1 ligandının $^1\text{H-NMR}$ spektrumu.

Şekil 40. L1 ligandının FT- IR spektrumu.



Şekil 41. L1 ligandının UV-Vis spektrumu.

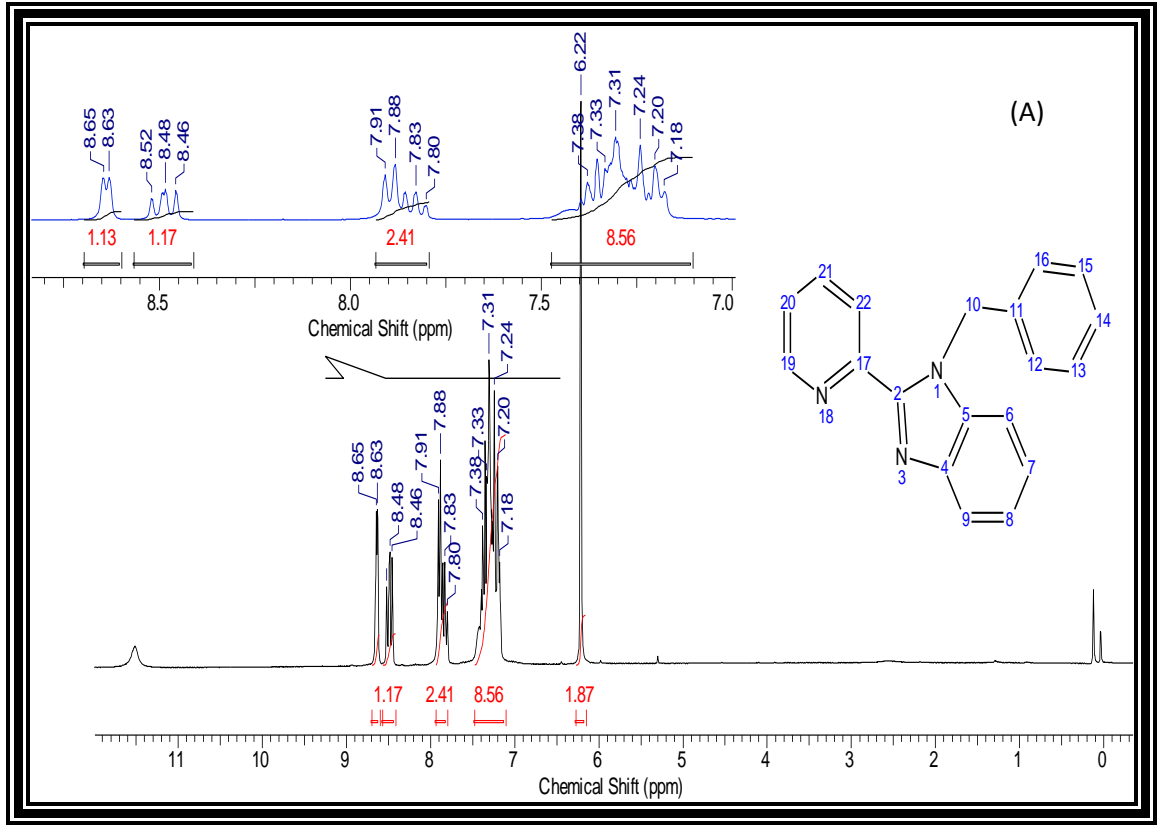
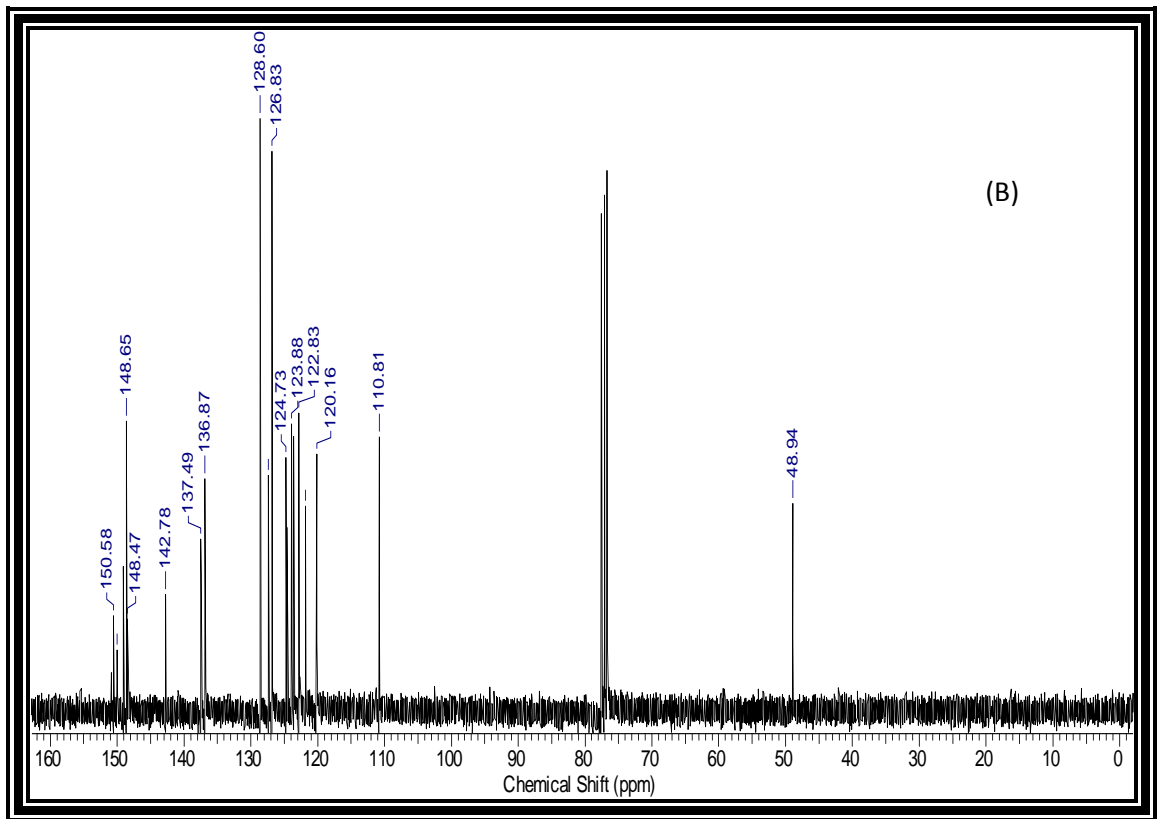
4.1.2. L2a ligandının karakterizasyonu

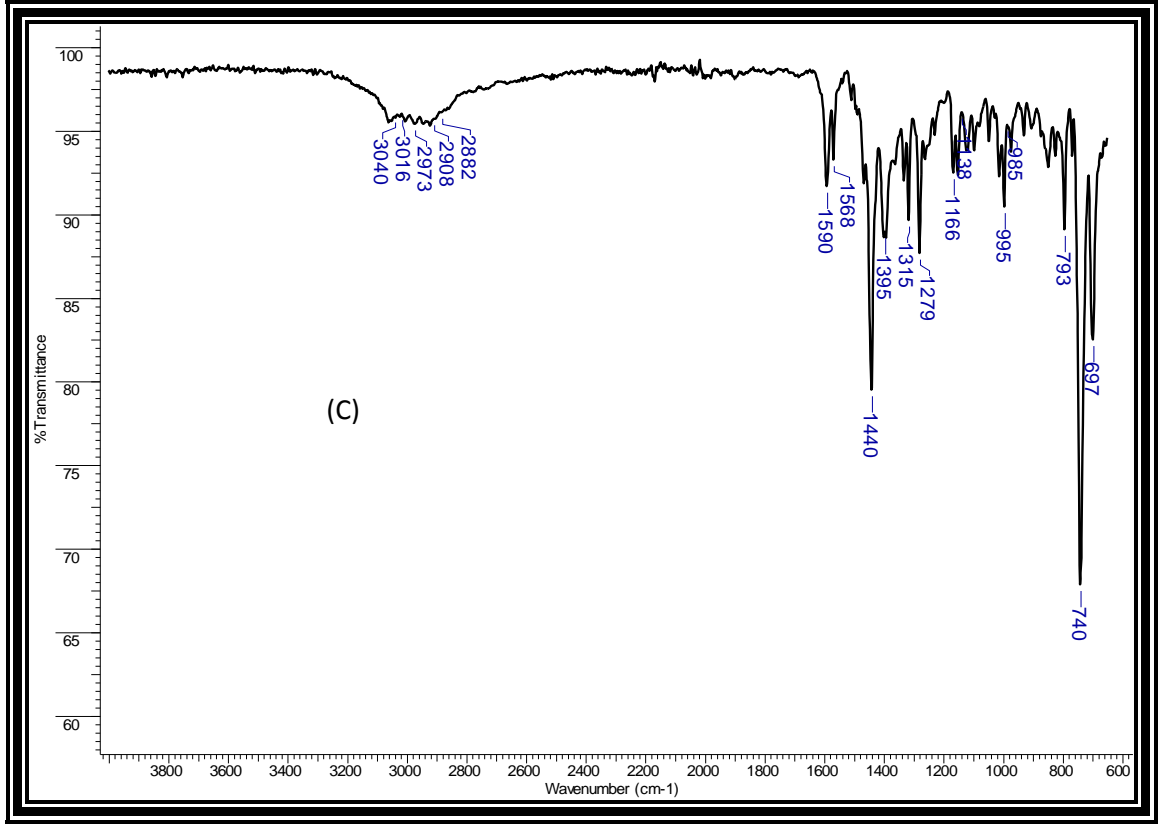
L2a ligandının $^1\text{H-NMR}$ spektrumu incelendiğinde, $-H_{10}$ hidrojeni 6,62 ppm de iki protona eşdeğer tekli pik olarak; $-H_{19}$ hidrojeni 8,64 ppm de bir protona eşdeğer ikili pik olarak, diğer aromatik hidrojenler 7,18-7,38 ppm de dokuz protona eşdeğer çoklu pik, 7,83 ppm de bir protona eşdeğer üçlü pik, 7,90 ppm de bir protona eşdeğer ikili pik ve 8,48 ppm de bir protona eşdeğer üçlü pik olarak gözlenmiştir (Şekil 42-sayfa 31).

L2a ligandının $^{13}\text{C-NMR}$ spektrumu incelendiğinde, 48,94 ppmde ($-\text{CH}_2$) karbonuna ait pik; 110,81; 120,16; 121,68; 122,83; 123,88; 124,49; 124,73; 126,83; 127,25; 128,60; 136,87; 137,49; 142,78; 148,47; 148,65; 148,96; 149,89; 150,58 ppm'de aromatik karbonlara ait pikler gözlenmektedir (Şekil 43-sayfa 31).

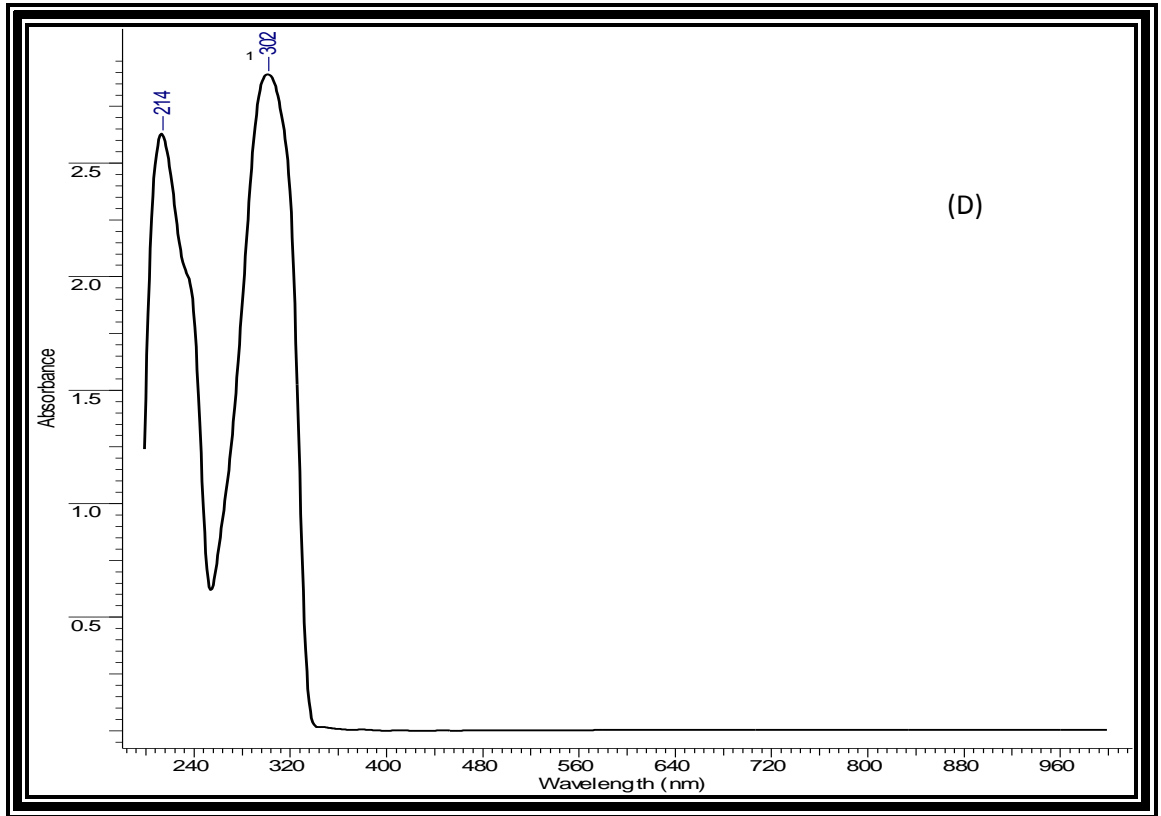
L2a ligandının FT-IR spektrumu incelendiğinde 3040 (aromatik CH); 3016 (aromatik CH); 2973; 2908; 2882; 1590 ($\text{C}=\text{N}$); 1568; 1440; 1395; 1315; 1279; 1166; 995; 793; 740; 697 cm^{-1} de pikler gözlenmektedir (Şekil 44-sayfa 32).

L2a ligandının UV-Vis spektrumu incelendiğinde 214; 302 nmde $\pi \rightarrow \pi^*$ olduğu gözlenmektedir (Şekil 45-sayfa 32).

Şekil 42. L2a ligandının ^1H -NMR spektrumu.Şekil 43. L2a ligandının ligandının ^{13}C -NMR spektrumu.



Şekil 44. L2a ligandının FT-IR spektrumu.



Şekil 45.L2a ligandının UV-Vis spektrumu.

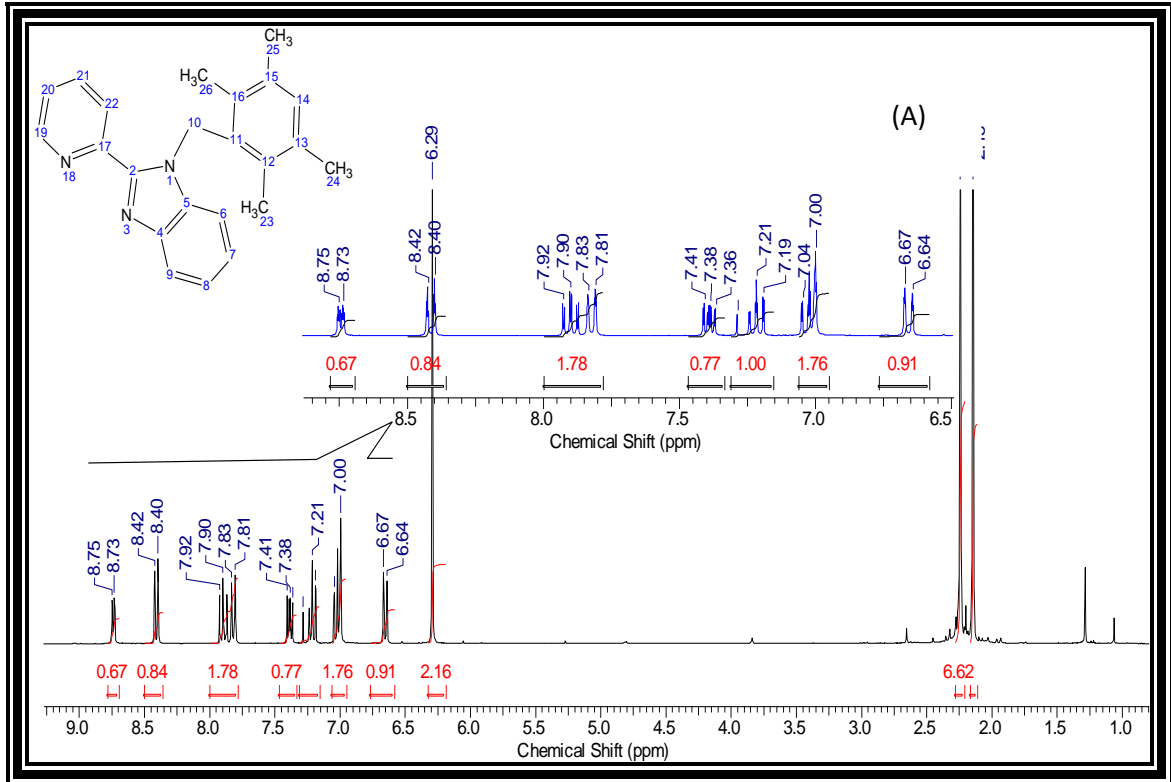
4.1.3. L2b ligandının karakterizasyonu

L2b ligandının $^1\text{H-NMR}$ spektrumu incelendiğinde, $-H_{24,25}$ hidrojenleri 2,15 ppm de altı protona eşdeğer tekli pik; $-H_{23,26}$ hidrojenleri 2,24 ppm de altı protona eşdeğer tekli pik; $-H_{10}$ hidrojenleri 6,29 ppm de iki protona eşdeğer tekli pik, diğer aromatik hidrojenler ise 6,66 ppm de bir protona eşdeğer ikili pik, 7,00-7,04 ppm de iki protona eşdeğer çoklu pik, 7,19-7,22 ppm de bir protona eşdeğer çoklu pik, 7,38 ppm de bir protona eşdeğer üçlü pik, 7,81-7,92 ppm de iki protona eşdeğer çoklu pik, 8,41 ppm de bir protona eşdeğer ikili pik, 8,74 ppm de bir protona eşdeğer ikili pik olarak gözlenmiştir (Şekil 46-sayfa 33).

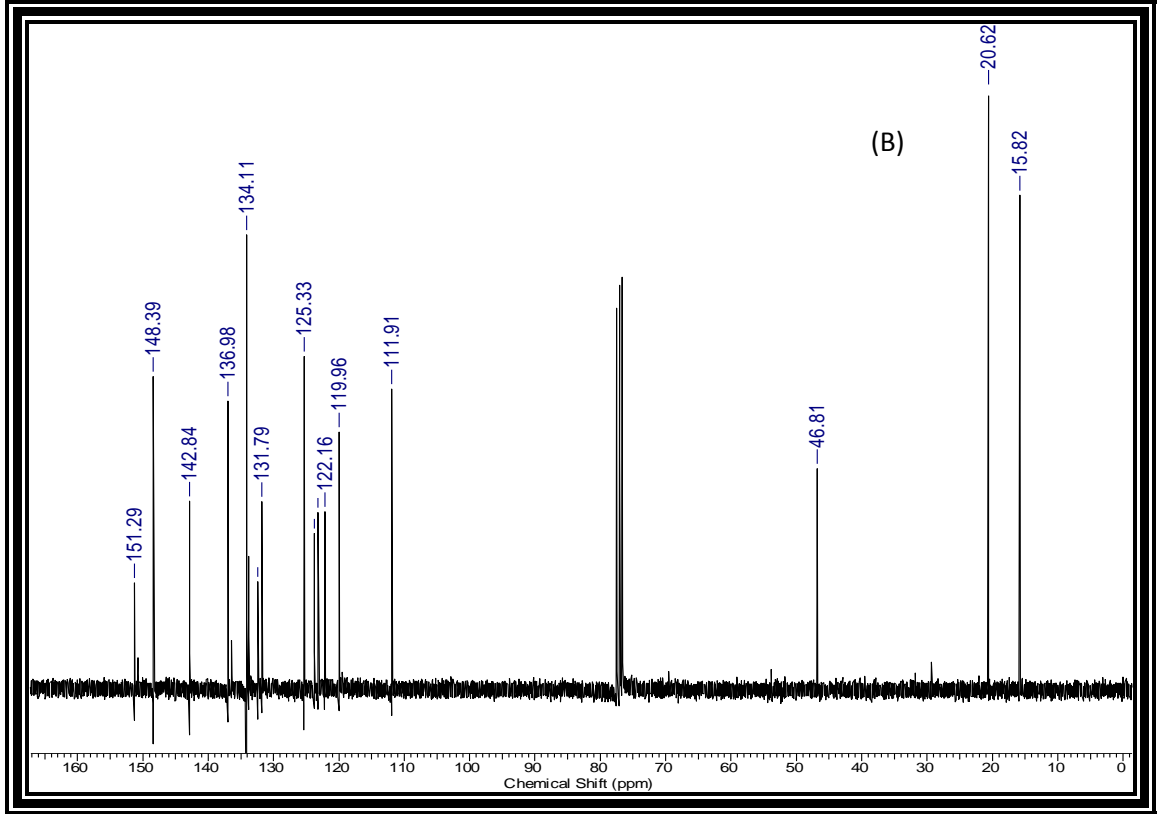
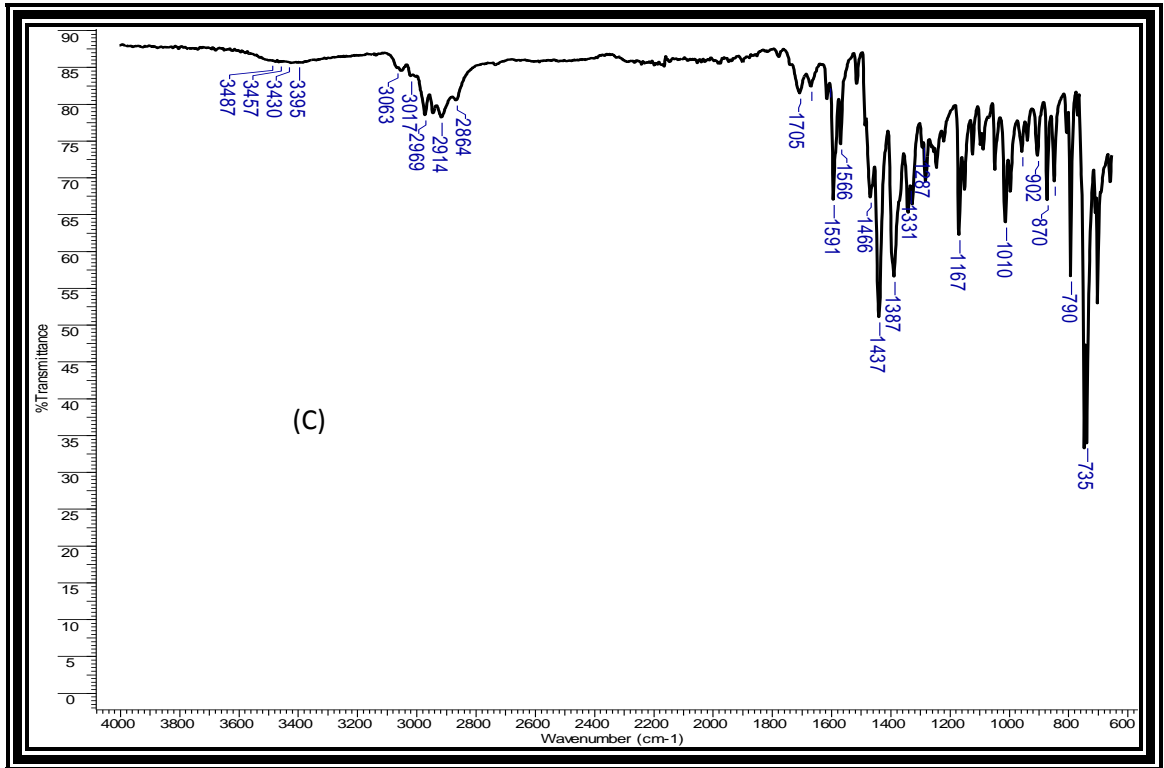
L2b ligandının $^{13}\text{C-NMR}$ spektrumu incelendiğinde 15,82; 20,61 ppmde ($-\text{CH}_3$) karbonlarına ait pikler; 46,81 ppmde ($-\text{CH}_2$) karbonuna ait pik; 111,91; 119,96; 122,16; 123,20; 123,73; 125,33; 131,79; 133,78; 134,11; 136,44; 136,98; 142,84; 148,39; 150,77; 151,29 ppmde aromatik karbonlara ait pikler gözlenmektedir (Şekil 47-sayfa 34).

L2b ligandının FT-IR spektrumu incelendiğinde 3063 (aromatik CH); 3017(aromatik CH); 2969; 2914; 2864; 1591($\text{C}=\text{N}$); 1566; 1466; 1437; 1387; 1331; 1207; 1167; 1010; 995; 902; 870; 790 cm^{-1} de pikler gözlenmektedir (Şekil 48-sayfa 34)

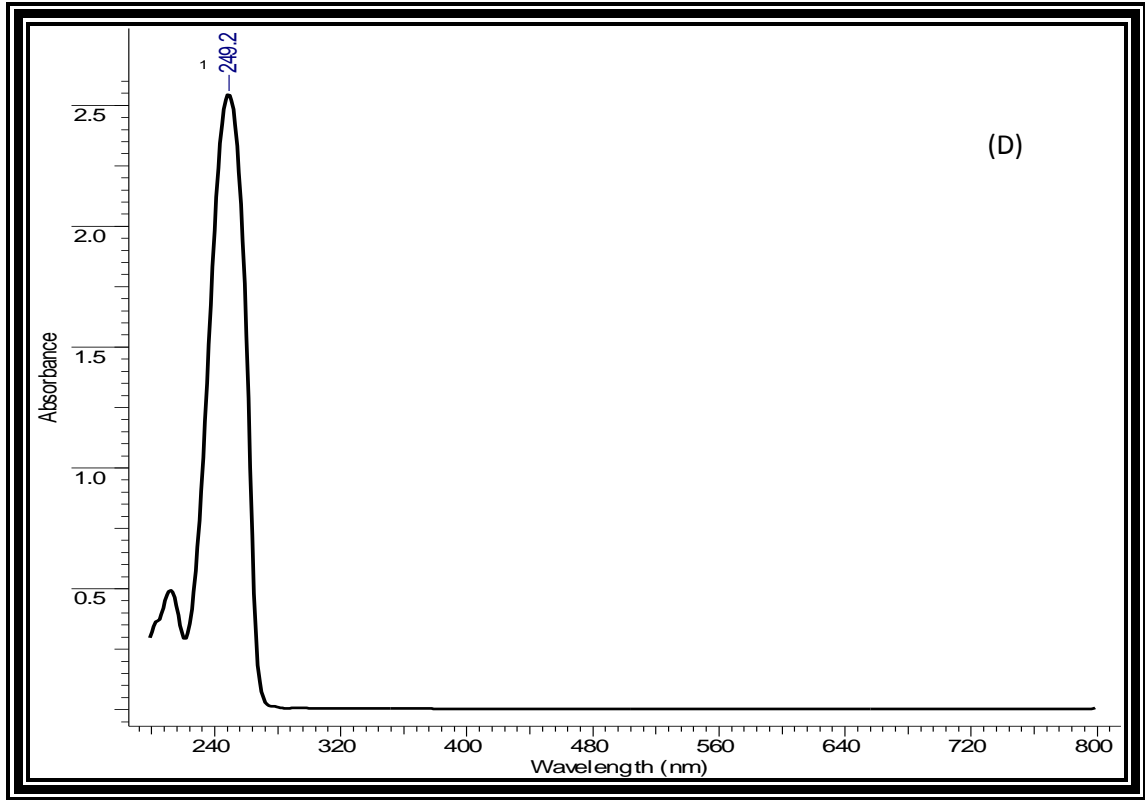
L2b ligandının UV-Vis spektrumu incelendiğinde 249 nm de $\pi \rightarrow \pi^*$ geçişlerinin olduğu gözlenmektedir (Şekil 49-sayfa 35).



Şekil 46. L2b ligandının $^1\text{H-NMR}$ spektrumu.

Şekil 47. L2b ligandının ^{13}C -NMR spektrumu.

Şekil 48. L2b ligandının FT-IR spektrumu.



Şekil 49. L2b ligandının UV-Vis spektrumu.

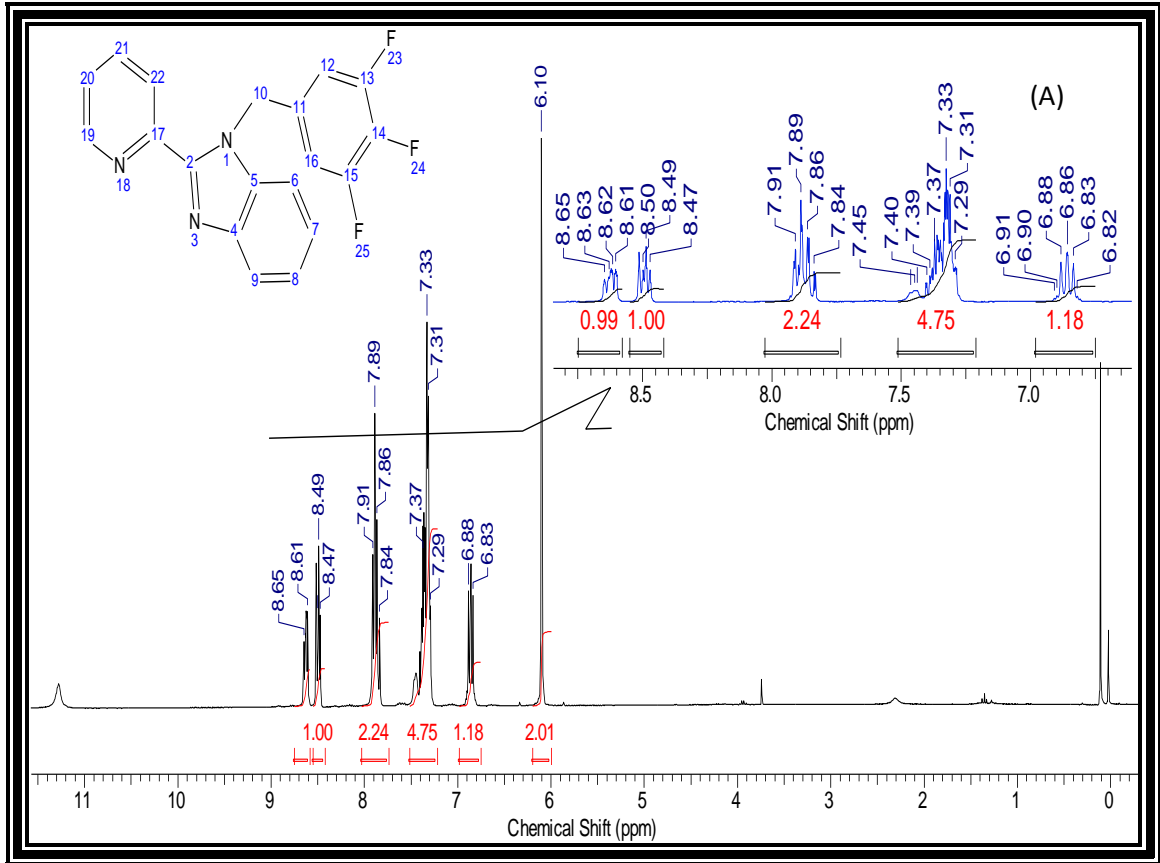
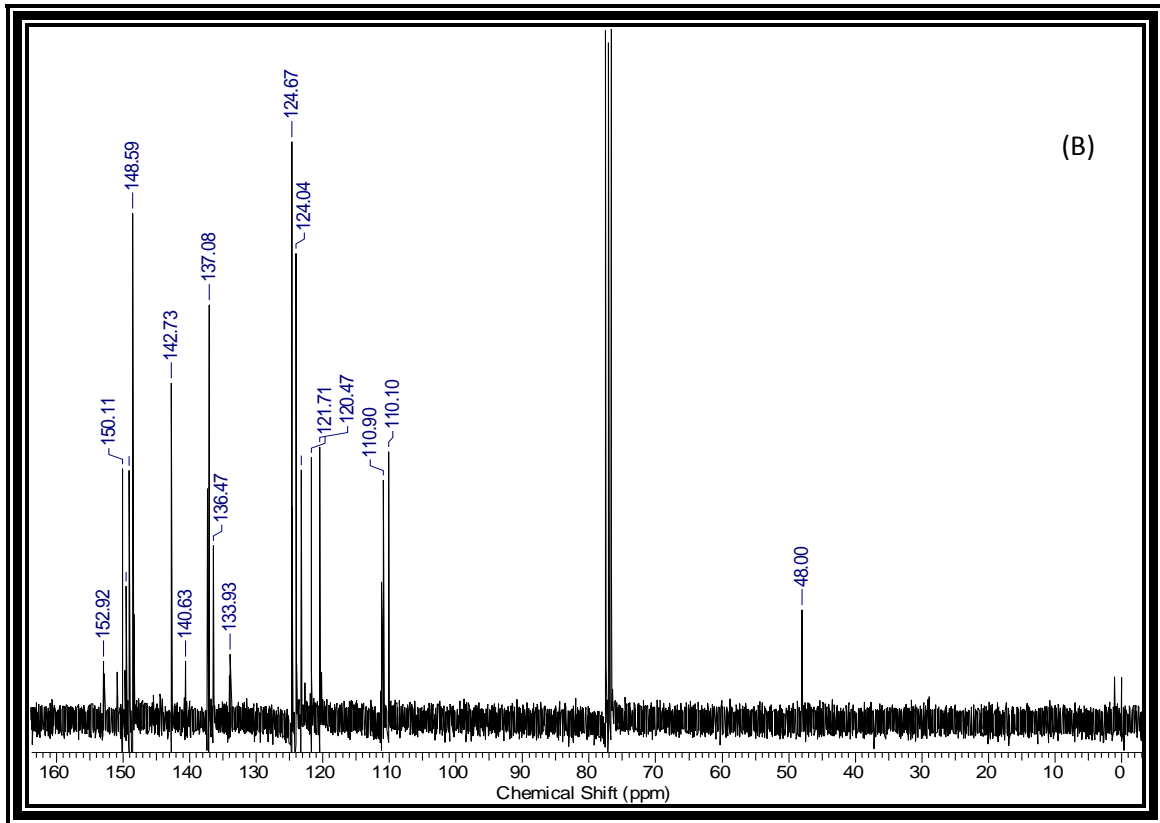
4.1.4. L2c ligandının karakterizasyonu

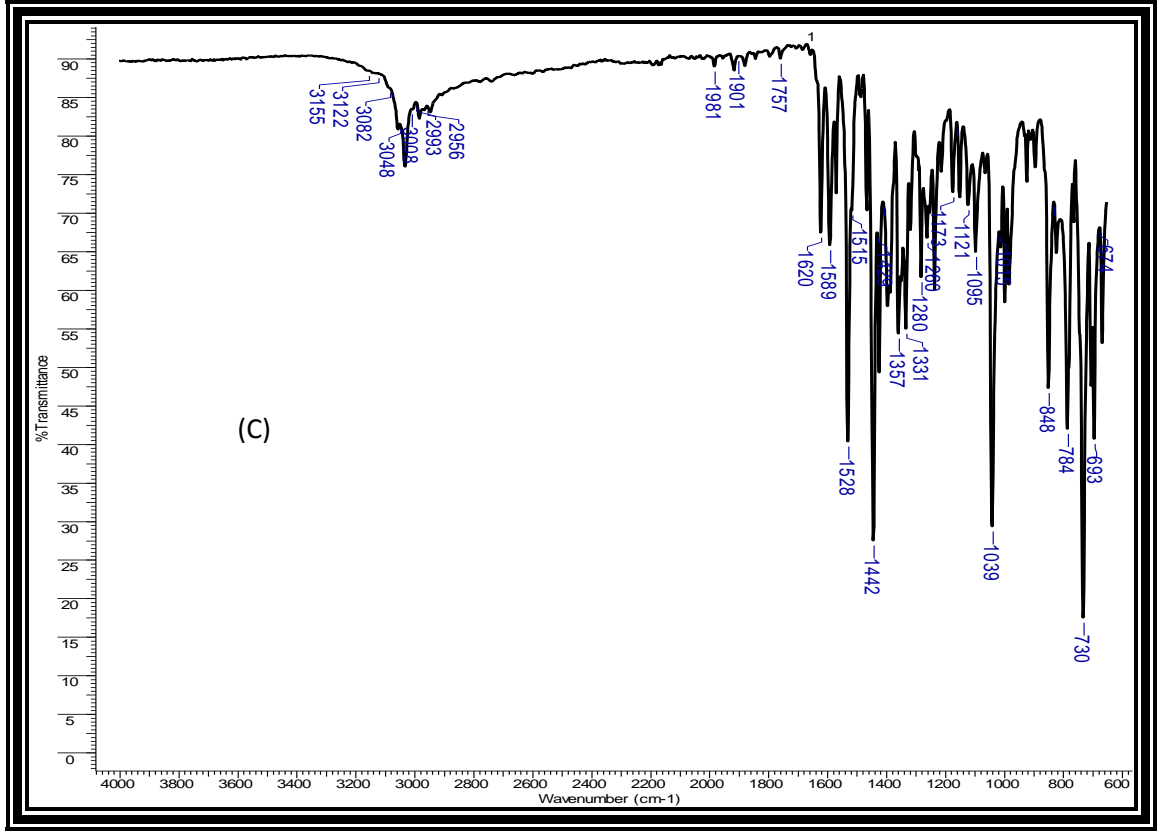
L2c ligandının $^1\text{H-NMR}$ spektrumu incelendiğinde, $-H_{10}$ hidrojeni 6,10 ppm de iki protona eşdeğer tekli pik; diğer aromatik hidrojenler 6,82-6,91 ppm de bir protona eşdeğer çoklu pik, 7,29-7,45 ppm de beş protona eşdeğer çoklu pik, 7,84-7,91 ppm de iki protona eşdeğer çoklu pik, 8,47-8,50 ppm de bir protona eşdeğer çoklu pik, 8,61-8,65 ppm de bir protona eşdeğer çoklu pik olarak gözlenmiştir (Şekil 50-sayfa 36).

L2c ligandının $^{13}\text{C-NMR}$ spektrumu incelendiğinde 48,00 ppmde ($-\text{CH}_2$) karbonuna ait pik; 110,10; 110,90; 111,16; 120,12; 120,47; 123,25; 124,04; 124,67; 133,93; 136,47; 137,08; 137,31; 140,63; 142,73; 148,59; 149,07; 150,11; 152,92 ppm de aromatik karbonlara ait pikler gözlenmektedir (Şekil 51-sayfa 37).

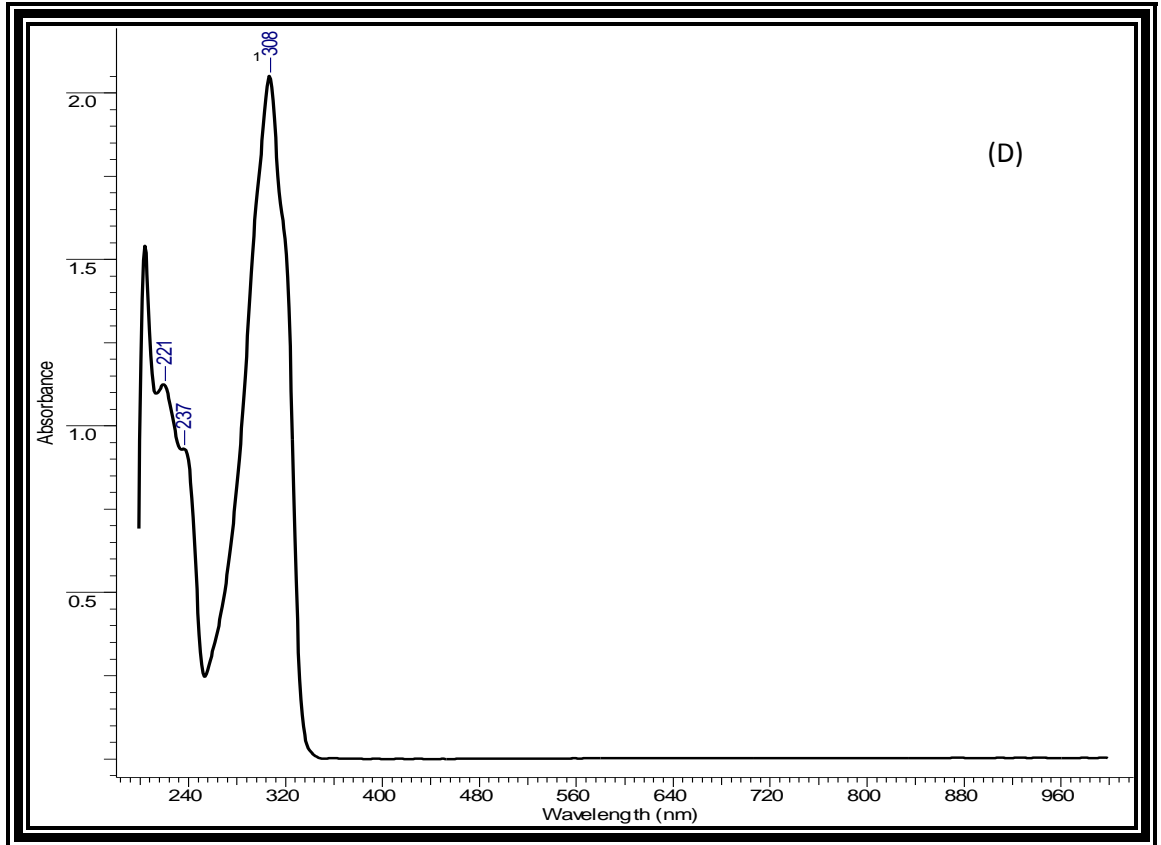
L2c ligandının FT-IR spektrumu incelendiğinde 3155; 3122; 3082; 3048 (aromatik CH); 3008 (aromatik CH); 2993; 2956; 1981; 1901; 1757; 1620; 1589 ($\text{C}=\text{N}$); 1528; 1515; 1442; 1357; 1331; 1280; 1200; 1173; 1121; 1095; 1039; 1015; 848; 784; 693; 674 cm^{-1} de pikler gözlenmektedir (Şekil 52-sayfa 37).

L2c'nin UV-Vis spektrumu incelendiğinde 221; 237; 308 nm de $\pi \rightarrow \pi^*$ geçişlerinin olduğu gözlenmektedir (Şekil 53-sayfa 38).

Şekil 50. L2c ligandının ^1H -NMR spektrumu.Şekil 51. L2c ligandının ^{13}C -NMR spektrumu.



Şekil 52. L2c ligandının FT- IR spektrumu.



Şekil 53. L2c ligandının UV-Vis spektrumu.

4.1.5. L2d ligandının karakterizasyonu

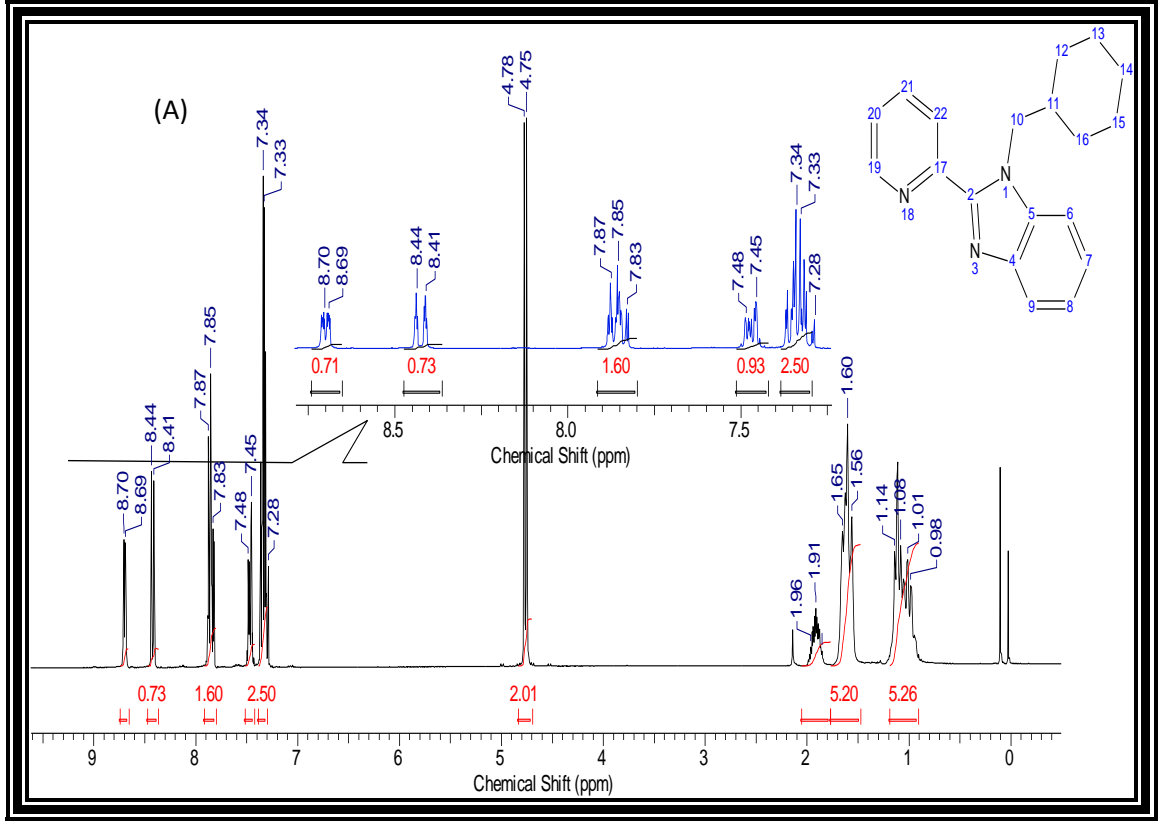
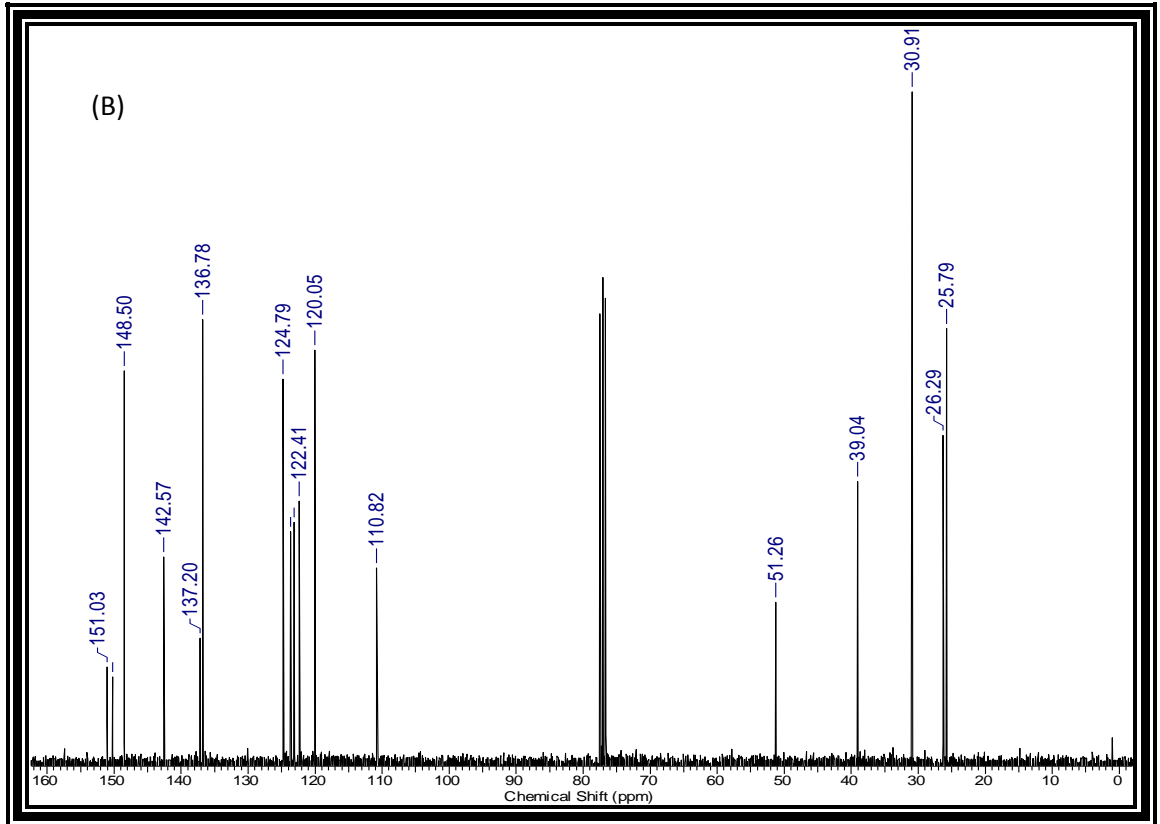
L2d ligandının $^1\text{H-NMR}$ spektrumu incelendiğinde, $-H_{10}$ hidrojeni 4,75-4,78 ppm de iki protona eşdeğer ikili pik; $-H_{19}$ hidrojeni 8,70 ppm de bir protona eşdeğer ikili pik olarak; sikloheksil halkasındaki hidrojenler 0,98-1,14 ppm de beş protona eşdeğer çoklu pik, 1,56-1,65 ppm de beş protona eşdeğer çoklu pik, $-H_{11}$ hidrojeni 1,87-1,96 ppm de bir protona eşdeğer çoklu pik; diğer aromatik hidrojenler 7,28-7,39 ppm de üç protona eşdeğer çoklu pik, 7,45-7,48 ppm de bir protona eşdeğer çoklu pik, 7,83-7,87 ppm de iki protona eşdeğer çoklu pik, 8,43 ppm de bir protona eşdeğer ikili pik, gözlenmiştir (Şekil 54-sayfa 39).

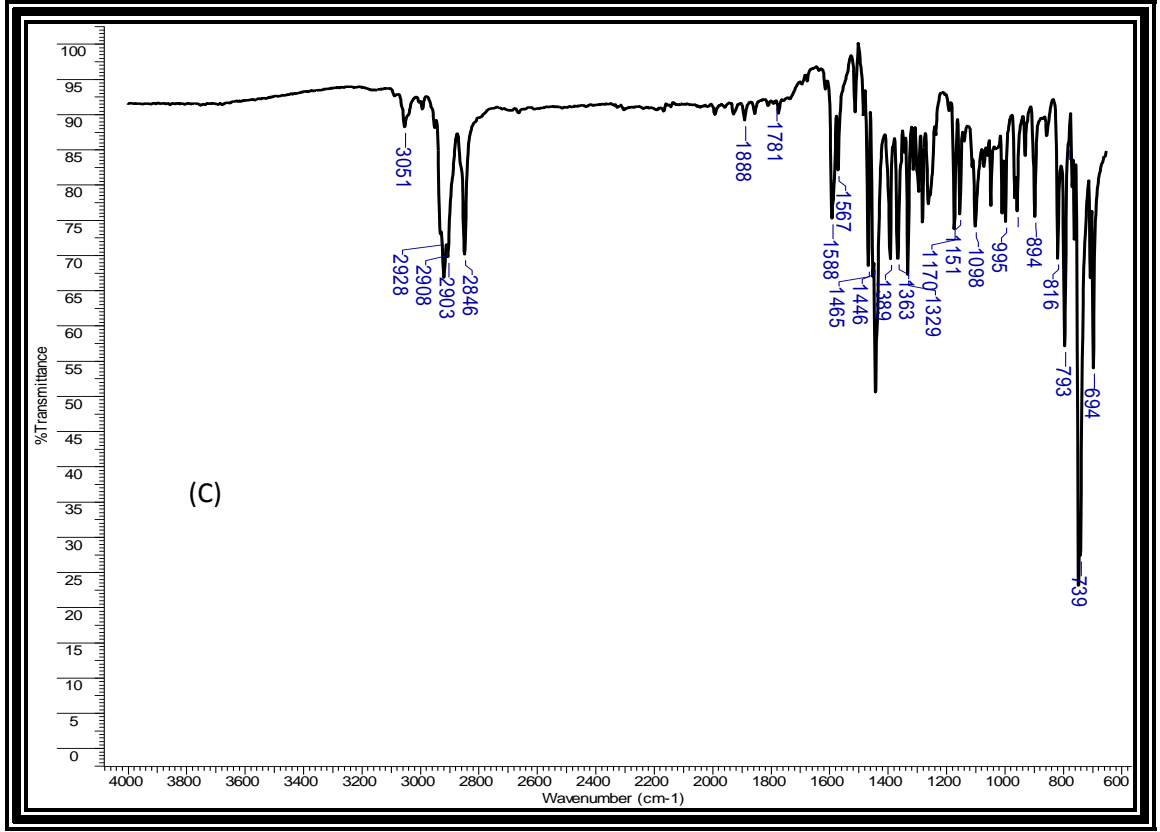
L2d ligandının $^{13}\text{C-NMR}$ spektrumu incelendiğinde 25,79; 26,29; 30,91; 39,04 ppmde sikloheksandaki ($-\text{CH}_2$) karbonlarına ait pik; 51,26 ppmde ($-\text{CH}_2$) karbonuna ait pik; 110,82; 120,05; 122,41; 123,03; 123,59; 124,79; 136,78; 137,20; 142,57; 148,50; 150,17; 151,03 ppmde aromatik karbonlara ait pikler gözlenmektedir (Şekil 55-sayfa 40).

L2d ligandının FT-IR spektrumu incelendiğinde 3051 (aromatik CH); 2928; 2908; 2903; 2846; 1588 (C=N); 1567; 1465; 1446; 1389; 1329; 1170; 1151; 1098; 995; 894; 816; 793; 739; 694 cm^{-1} de pikler gözlenmektedir (Şekil 56-sayfa 40).

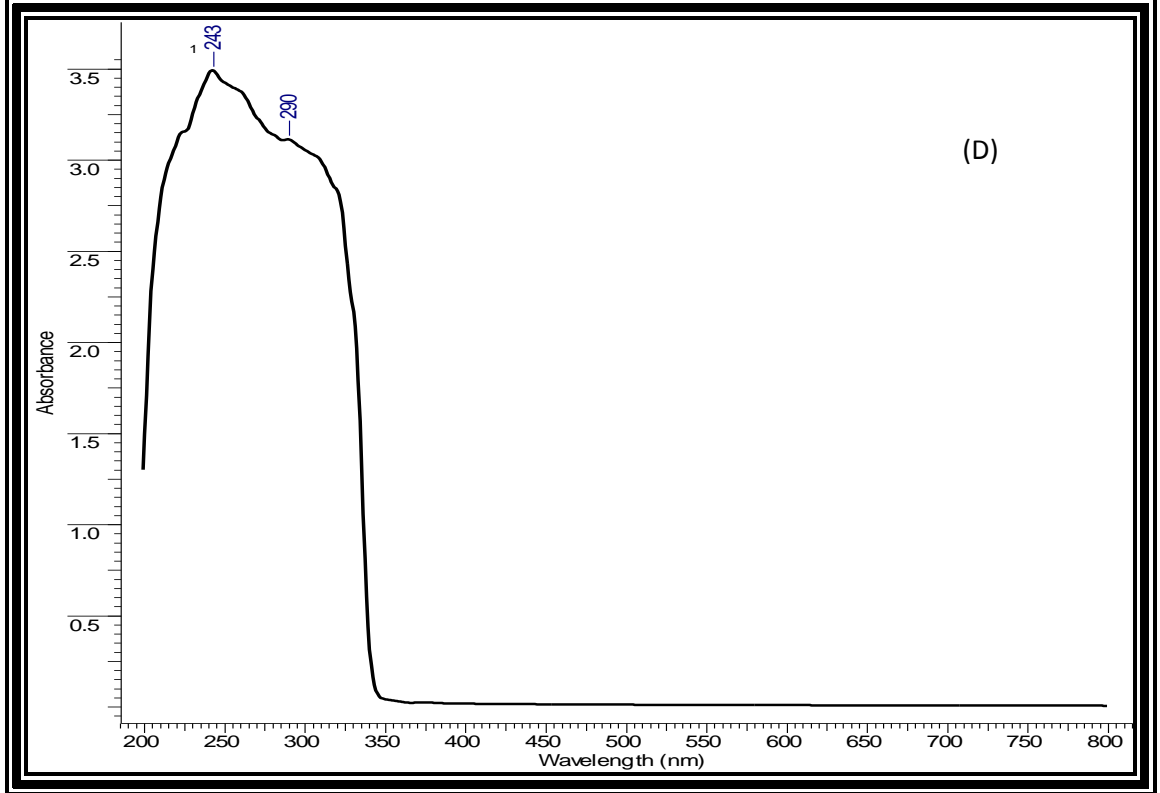
L2d'nin UV-Vis spektrumu incelendiğinde 243; 290 nmde $\pi \rightarrow \pi^*$ geçişlerinin olduğu gözlenmektedir (Şekil 57-sayfa 41).

L2d ligandının katı hal yapısı tek kristal X-ışınları kırınımı metodu ile aydınlatılmıştır. Yapıya ait ortep görüntüsü Şekil 58(sayfa 41)'de, birim hücre görüntüsü Şekil 59(sayfa 42)'de ve kristal bilgileri ve çeşitli parametreleri Tablo 1'de verilmiştir.

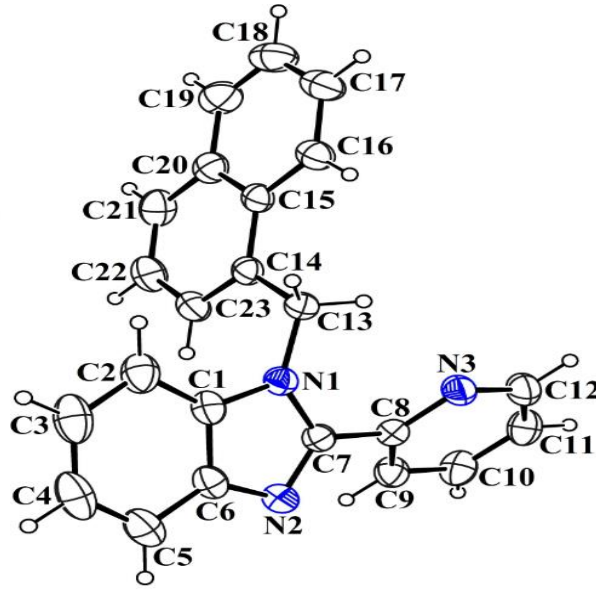
Şekil 54. L2d ligandının ^1H -NMR spektrumu.Şekil 55. L2d ligandının ^{13}C -NMR spektrumu.



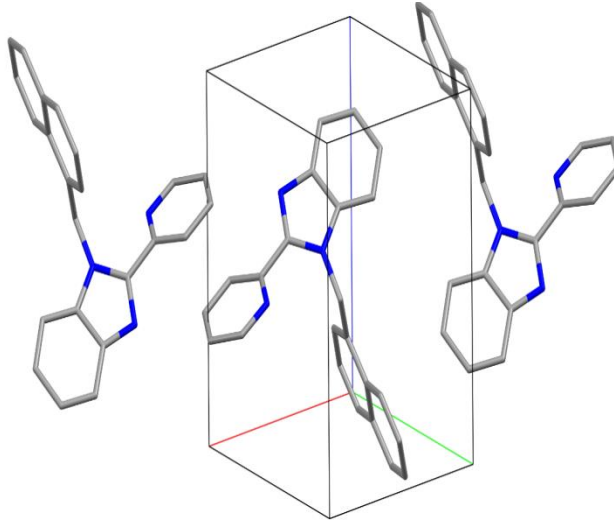
Şekil 56. L2d ligandının FT-IR spektrumu.



Şekil 57. L2d ligandının UV-Vis spektrumu.



Şekil 58. L2d ligandının ortep çizimi.



Şekil 59. L2d ligandının birim hücredeki paketlenmesi.

Çizelge No 2. L2d 'nin X-ışınları verileri

Renk / şekil	Prizma / açık sarı
Kimyasal formülü	$C_{23}H_{17}N_3$
Formül ağırlığı	335.39
Sıcaklık (K)	296
Dalgaboyu (Å)	0.71073 Mo $K\alpha$
Kristal sistem	Triklinik
Uzay grubu	$P\bar{1}$ (No. 2)
Birim hücre parametreleri	
a, b, c (Å)	9.7608(8), 9.9684(7), 10.4523(8)
α, β, γ (°)	78.888(6), 77.381(6), 62.798(5)

Hacim(\AA^3)	877.61(12)
<i>Z</i>	2
D_{calc} (g/cm^3)	1.269
μ (mm^{-1})	0.076
Soğurma doğrulama	Bütünleşme
$T_{\text{min}}, T_{\text{max}}$	0.9562, 0.9788
$F(000)$	352
Kristal boyutu (mm^3)	$0.78 \times 0.56 \times 0.30$
Difraktometre / ölçüm yöntemi	STOE IPDS II/ ω scan
Endeks aralıkları	$-12 \leq h \leq 12, -12 \leq k \leq 12, -13 \leq l \leq 13$
θ Veri toplama aralığı ($^\circ$)	$2.49 \leq \theta \leq 27.61$
Toplanan yansımalar	12184
Bağımsız/ gözlenen yansımalar	3971/3181
R_{int}	0.2109
Aritma yöntemi	F^2 Tam matris en küçük kareler
Veri / sınırlamalar / parametreler	3971/0/235
Goodness-of-fit on F^2	1.048
Nihai R endeksleri [$I > 2\sigma(I)$]	$R_1 = 0.0495, wR_2 = 0.0958$
R endeksleri (tüm veriler)	$R_1 = 0.0684, wR_2 = 0.1024$
$\Delta\rho_{\text{max}}, \Delta\rho_{\text{min}}$ (e/\AA^3)	0.164, -0.102

4.1.6. L2e ligandının Karakterizasyonu

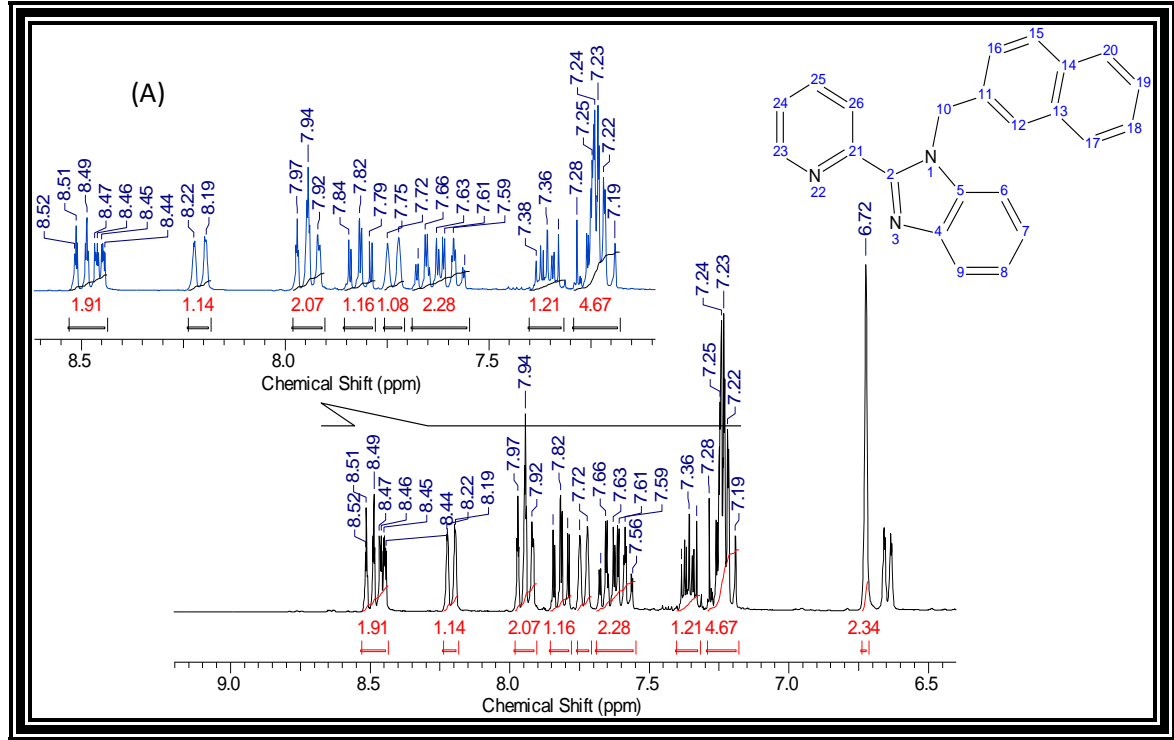
L2e ligandının $^1\text{H-NMR}$ spektrumu incelendiğinde, $-H_{10}$ hidrojeni 6,72 ppm de iki protona eşdeğer tekli pik; aromatik hidrojenler 7,19-7,28 ppm de beş protona ait çoklu pik, 7,34-7,38 ppm de bir protona karşılık çoklu pik, 7,54-7,68 ppm de iki protona karşılık çoklu pik, 7,73 ppm de bir protona karşılık ikili pik, 7,82 ppm de bir protona karşılık üçlü pik, 7,94 ppm de bir protona karşılık üçlü pik, 8,21 ppm de bir protona karşılık ikili pik, 8,44-8,52 ppm de iki protona karşılık çoklu pik olarak gözlenmiştir (Şekil 60-sayfa 44).

L2e ligandının $^{13}\text{C-NMR}$ spektrumu incelendiğinde 46,78 ppmde ($-\text{CH}_2$) karbonuna ait pik, 110,77; 120,25; 122,48; 122,80; 123,64; 123,72; 124,44; 125,53; 126,39; 127,56; 128,91; 130,51; 132,72; 133,59; 136,80; 137,01; 142,80; 148,72; 150,30; 150,89 ppmde aromatik karbonlara ait pikler gözlenmektedir (Şekil 61-sayfa 44).

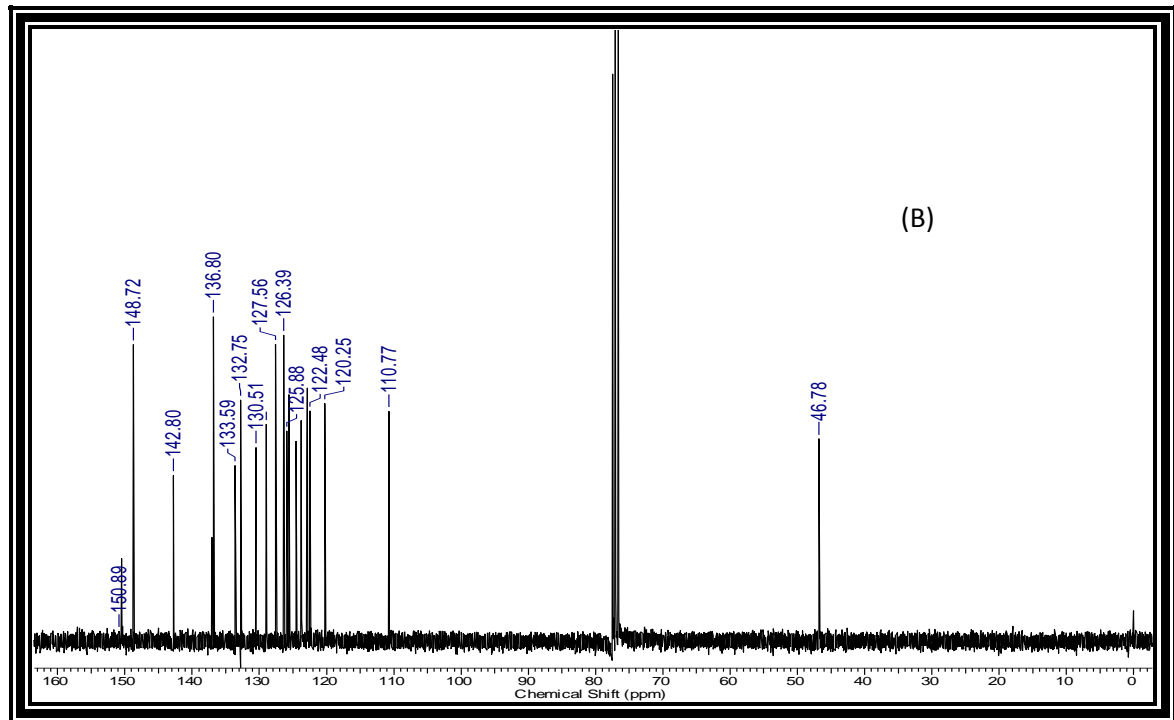
L2e ligandının FT-IR spektrumu incelendiğinde 3082 (aromatik CH); 3039 (aromatik CH); 2959; 1594 (C=N); 1444; 1397; 1327; 1252; 1171; 1152; 1058; 997; 928; 798; 746; 734; 705 cm^{-1} de pikler gözlenmektedir (Şekil 62-sayfa 45).

L2e ligandının UV-Vis spektrumu incelendiğinde 238; 287 nm'de $\pi \rightarrow \pi^*$ geçişlerinin olduğu gözlenmektedir (Şekil 63-sayfa 45).

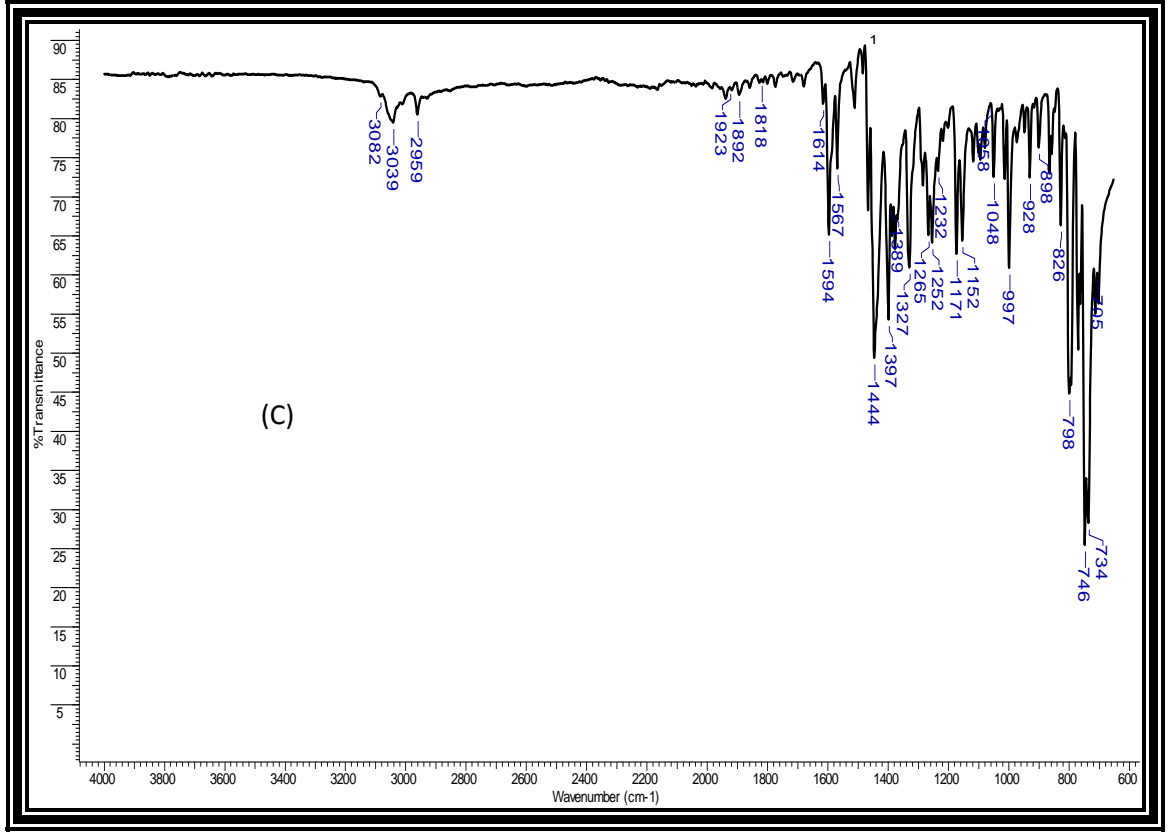
L2e ligandının yapısı tek kristal X-ışınları kırınımı metodu ile de aydınlatılabilmektedir. Yapıya ait ortep görüntüsü Şekil 64(sayfa 46)'de, birim hücre görüntüsü Şekil 65(sayfa 46)'de ve kristal bilgileri ve çeşitli parametreleri Tablo 2'de verilmiştir.



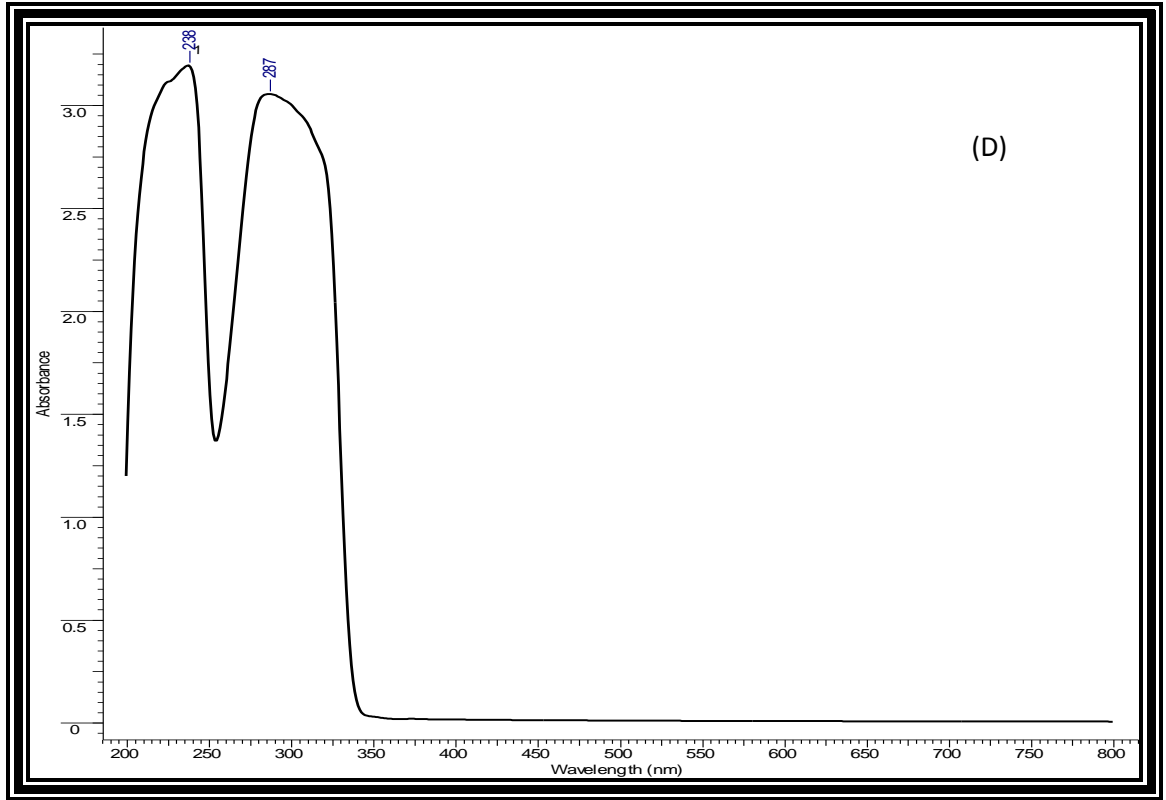
Şekil 60. L2e ligandının ^1H -NMR spektrumu.



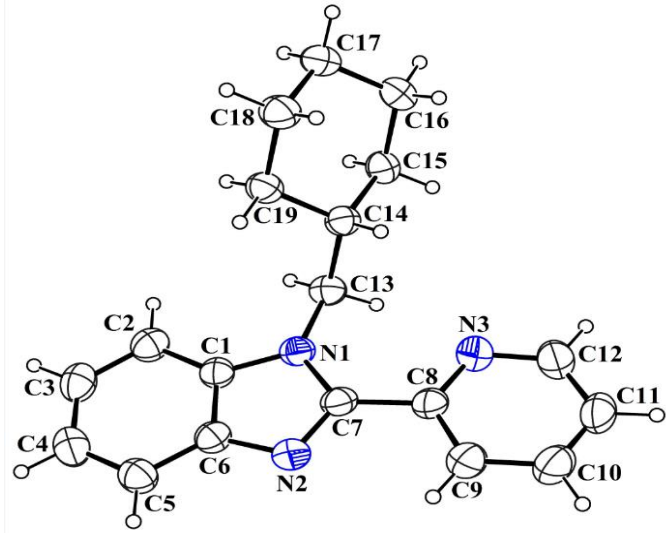
Şekil 61. L2e ligandının ^{13}C -NMR spektrumu.



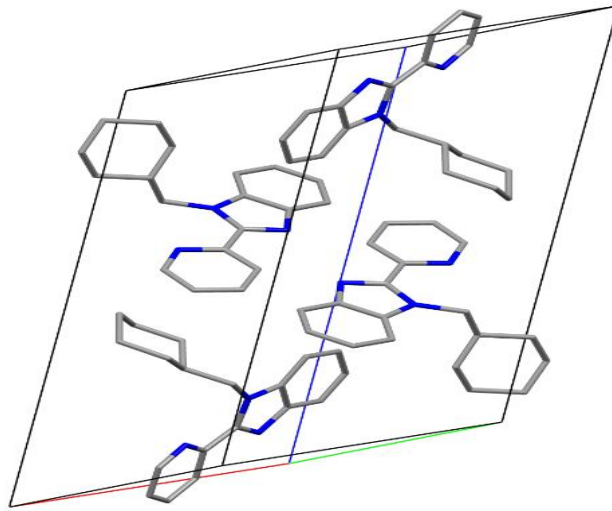
Şekil 62. L2e ligandının FT- IR spektrumu.



Şekil 63. L2e ligandının UV-Vis spektrumu.



Şekil 64. L2e ligandının ortep çizimi.



Şekil 65. L2e ligandının birim hücredeki paketlenmesi.

Çizelge No 3. L2e 'nin X- ışınları verileri

Renk / şekil	Prizma / renksiz
Kimyasal formülü	$C_{19}H_{21}N_3$
Formula weight	291.39
Sıcaklık (K)	296
Dalga boyu (Å)	0.71073 Mo $K\alpha$
Kristal sistem	Monoklinik
Uzay grubu	$P2_1/c$ (No. 14)
Birim hücre parametreleri	
a, b, c (Å)	10.7756(11), 9.0059(7), 19.608(2)
α, β, γ (°)	90, 122.429(7), 90
Hacim (Å ³)	1606.1(3)
Z	4
D_{calc} (g/cm ³)	1.205
μ (mm ⁻¹)	0.072

Soğurma düzeltme	Bütünleşme
T_{\min}, T_{\max}	0.9647, 0.9814
$F(000)$	624
Kristal boyutu (mm ³)	$0.62 \times 0.41 \times 0.34$
Difraktometre / ölçüm yöntemi	STOE IPDS II/ ω scan
Endeks aralıkları	$-14 \leq h \leq 13, -11 \leq k \leq 11, -25 \leq l \leq 25$
Veri toplama (°) için θ aralığı	$2.24 \leq \theta \leq 27.65$
Toplanan yansımalar	15403
Bağımsız / gözlenen yansımaları	3660/2568
R_{int}	0.115
Aritma yöntemi	F^2 Tam matris en küçük kareler
Veri / sınırlamalar / parametreler	3660/0/199
Goodness-of-fit on F^2	1.076
Nihai R endeksleri [$I > 2\sigma(I)$]	$R_1 = 0.0524, wR_2 = 0.1104$
R endeksleri (tüm veriler)	$R_1 = 0.0887, wR_2 = 0.1227$
$\Delta\rho_{\max}, \Delta\rho_{\min}$ (e/Å ³)	0.109, -0.100

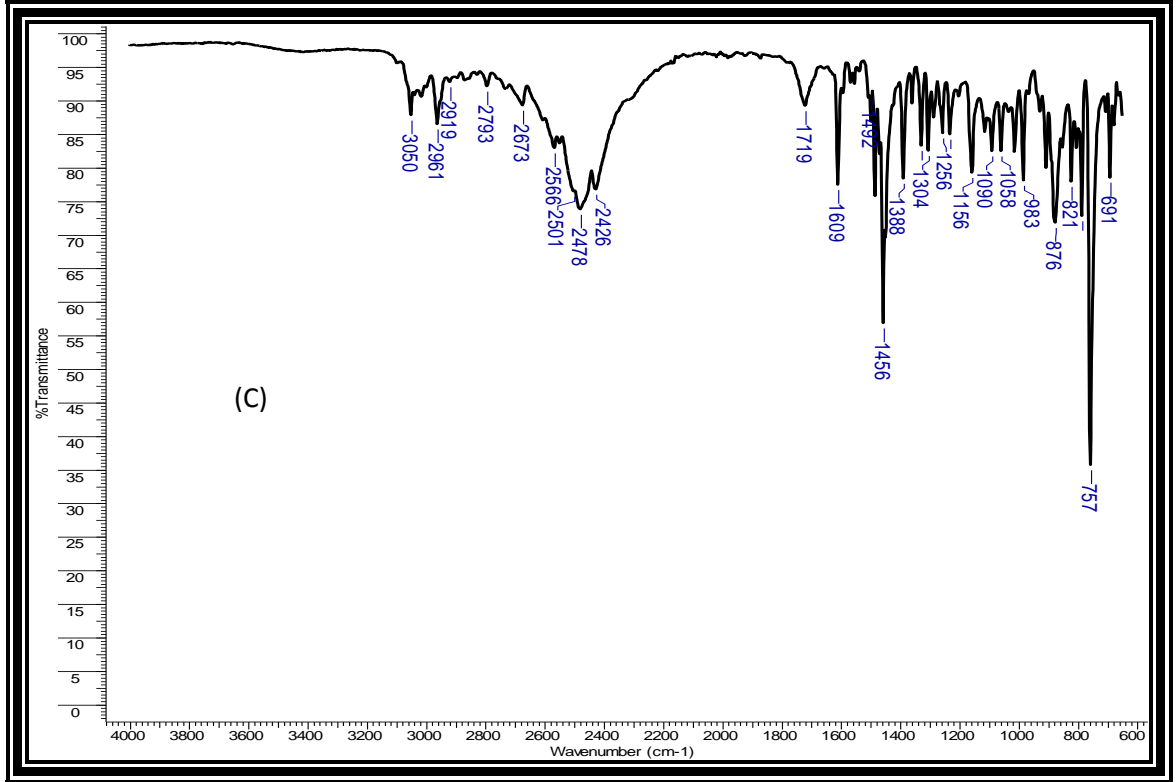
4.2. Metal Katalizörlerinin Karakterizasyonu

4.2.1. SD1 kompleksinin karakterizasyonu

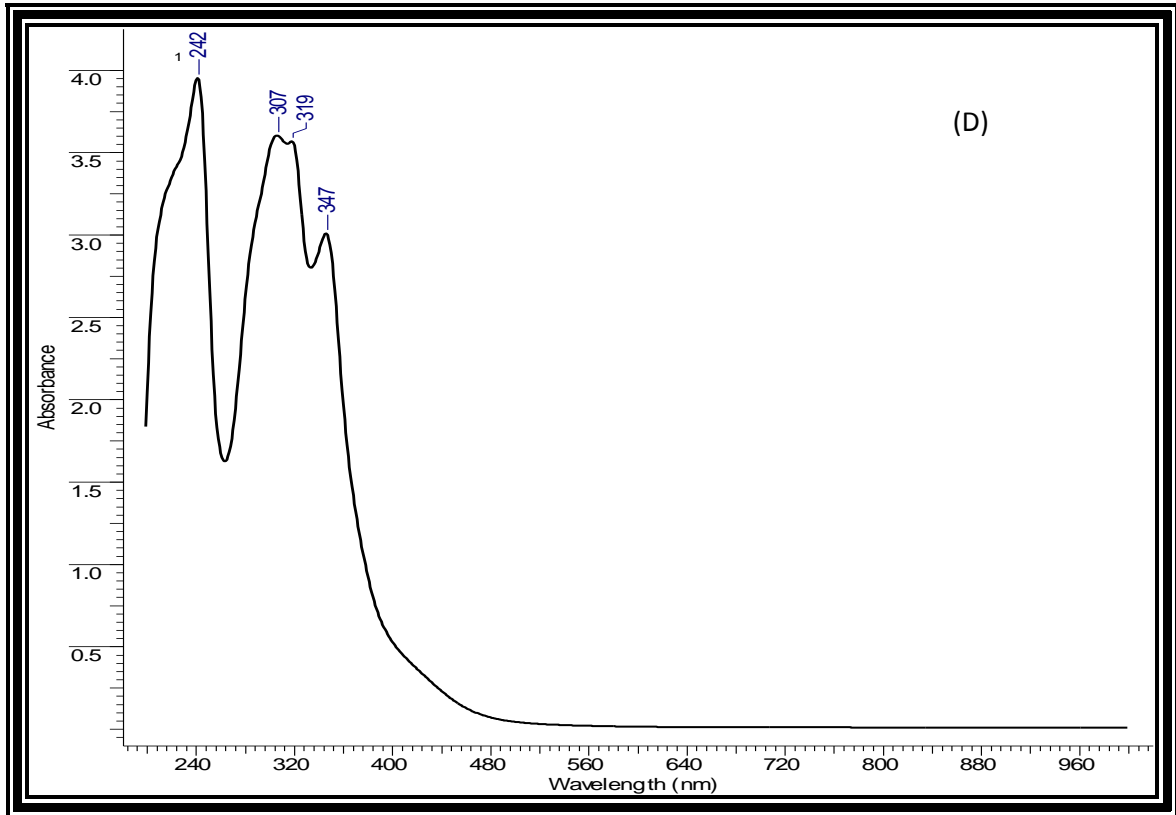
SD1 kompleksinin elemental analiz sonuçları %C 51,32 (52,69); %H 4,71 (4,59); %N 7,90 (8,38) olarak bulunmuştur. SD1 kompleksinin ¹H-NMR spektrumu incelendiğinde $-H_{26,28}$ hidrojenleri 0,88 ppm de altı protona eşdeğer üçlü pik; $-H_{27}$ hidrojeni 2,18 ppm de üç protona karşılık tekli pik; $-H_{20,21,23,24}$ hidrojenleri 6,10 ppm de bir protona karşılık ikili pik, 6,16 ppm de bir protona karşılık ikili pik, 6,31 ppm de bir protona karşılık ikili pik, 6,37 ppm de bir protona karşılık ikili pik şeklinde; diğer aromatik hidrojenler ise 7,55-7,57 ppmde iki protona eşdeğer çoklu pik olarak, 7,76-7,80 ppm de iki protona karşılık çoklu pik olarak, 8,10 ppm de bir protona karşılık üçlü pik olarak, 8,33 ppm de bir protona karşılık üçlü pik, 8,74 ppm de bir protona karşılık ikili pik, 9,60 ppm de bir protona karşılık ikili pik olarak gözlenmiştir (Şekil 66-sayfa 48).

SD1 kompleksinin ¹³C-NMR spektrumu incelendiğinde 19,13; 22,21 ppmde (-CH₃) karbonuna ait pikler; 31,08 ppmde (-CH) karbona ait pik; 80,32; 82,80; 84,05; 86,15; 103,16; 104,05; 114,40; 118,53; 123,94; 125,34; 126,47; 127,72; 134,82; 140,71; 141,45; 146,73; 150,67; 157,01 ppmde aromatik karbonlara ait pikler gözlenmektedir (Şekil 67-sayfa 49).

SD1 kompleksinin FT-IR spektrumu incelendiğinde 3050 (aromatik CH); 2961(alifatik CH); 1609 (C=N); 1456; 1388; 1328; 1304; 1231; 1156; 1090; 1058; 983; 876; 821; 786; 757; 691 cm⁻¹ de pikler gözlenmektedir (Şekil 68-sayfa 49).



Şekil 68. SD1 kompleksinin FT-IR spektrumu.



Şekil 69. SD1 kompleksinin UV-Vis spektrumu.

4.2.2. SD2 kompleksinin karakterizasyonu

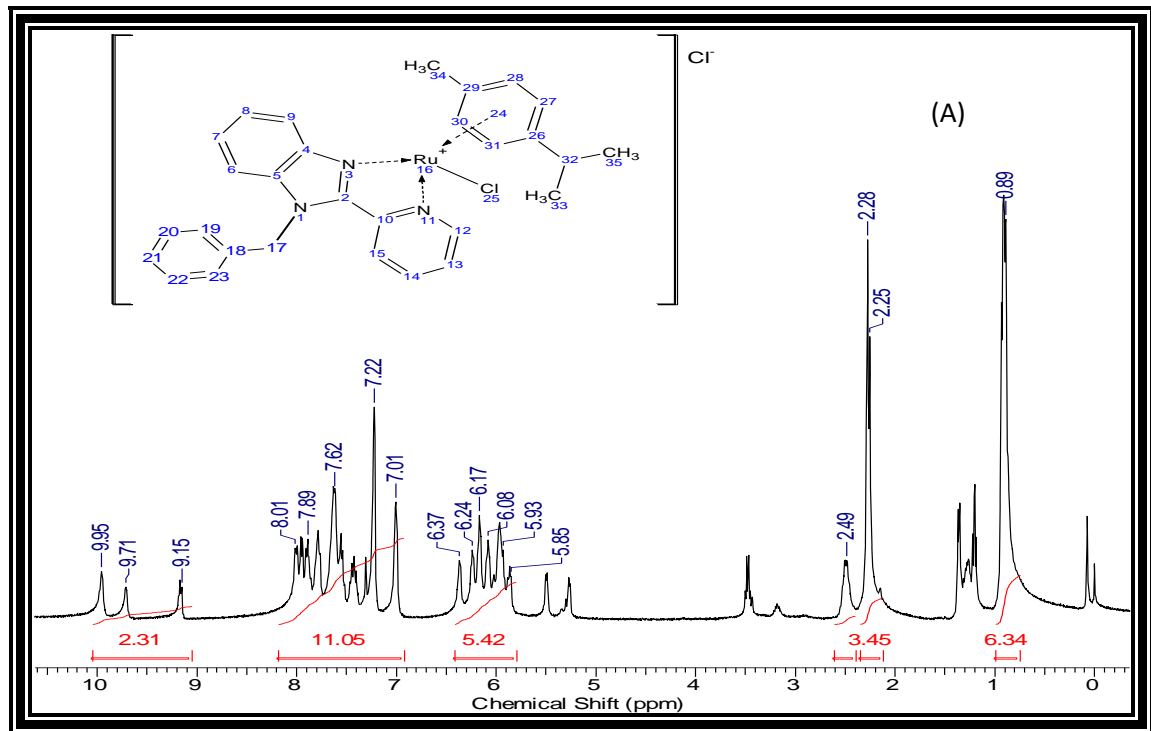
SD2.H₂O kompleksinin elemental analiz sonuçları %C 52,42 (57,14); %H 4,58 (5,13); %N 7,06 (6,89) olarak bulunmuştur.

SD1 kompleksinin ¹H-NMR spektrumu incelendiğinde $-H_{33,35}$ hidrojenleri 0,91 ppmde altı protona karşılık tekli pik olarak; $-H_{34}$ hidrojeni 2,28 ppmde üç protona karşılık tekli pik olarak; $-H_{32}$ hidrojeni 2,49 ppm de bir protona karşılık geniş pik olarak; $-H_{17,27,28,30,31}$ hidrojenleri 5,87-6,37 ppmde altı protona eşdeğer çoklu pik olarak; diğer aromatik hidrojenler ise 7,01-8,01 ppmde onbir protona eşdeğer çoklu pik, 9,17 ppmde tekli pik 9,71 tekli pik 9,95 ppmde de tekli pik olarak toplamda iki protona eşdeğer şekilde gözlenmektedir (Şekil 70-sayfa 51).

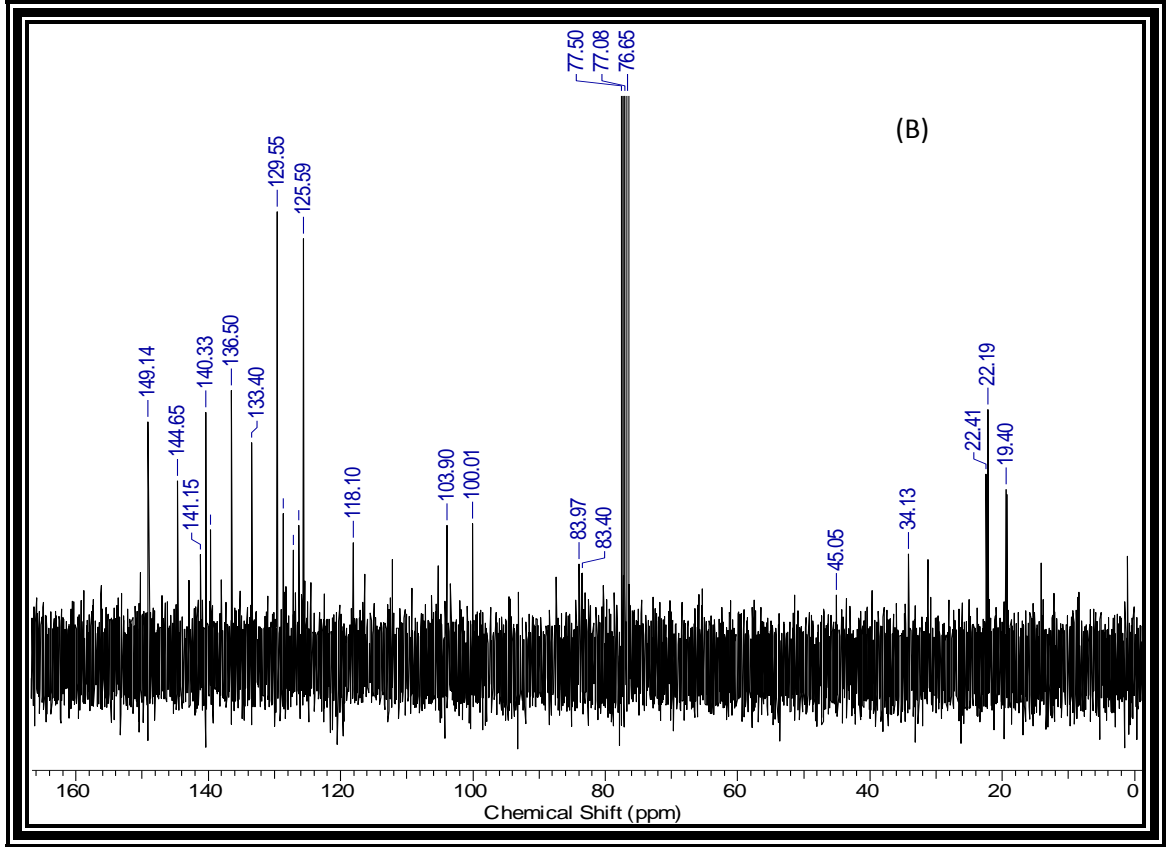
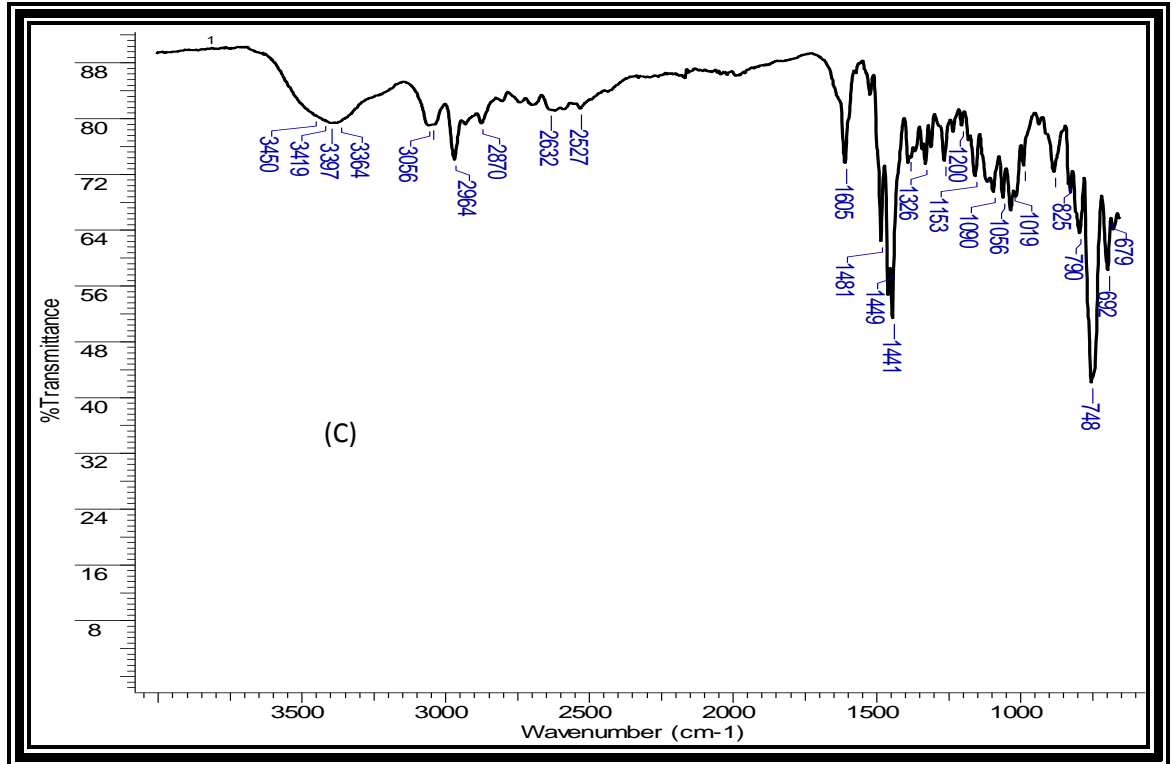
SD1 kompleksin ¹³C-NMR spektrumu incelendiğinde 19,40; 22,19; 22,41 ppmde ($-CH_3$) karbonuna ait pikler; 34,13 ($-CH$) karbonuna ait pik; 45,05 ($-CH_2$) karbonuna ait pik; 83,40; 83,97; 100,01; 103,90; 118,10; 125,59; 129,55; 133,40; 136,50; 139,65; 140,33; 144,65; 149,14 ppmde aromatik karbonlara ait pikler gözlenmektedir (Şekil 71-sayfa 52).

SD2 kompleksinin FT-IR spektrumu incelendiğinde 3056 (aromatik CH); 2964 (alifatik CH); 2870; 1605(C=N); 1481; 1449; 1441; 1326; 1200; 1153; 1090; 1056; 1019; 825; 790; 748; 692; 679 cm⁻¹ de pikler gözlenmektedir (Şekil 72-sayfa 52).

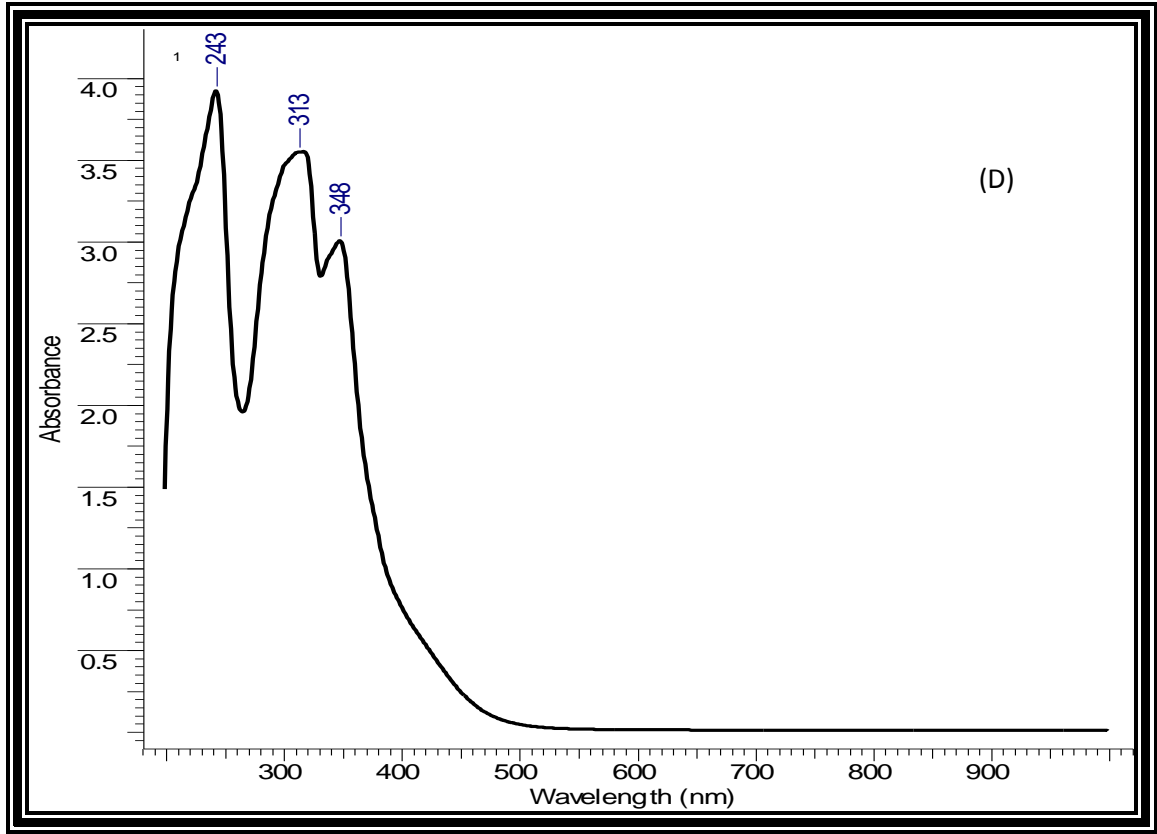
SD2 kompleksinin UV-Vis spektrumu incelendiğinde 243; 313 nm $\pi \rightarrow \pi^*$ geçişleri, 348 nmde Ru(d π) $\rightarrow \pi^*$ (MLYT) geçişlerinin olduğu gözlenmektedir (Şekil 73-sayfa 53).



Şekil 70. SD2 kompleksinin ¹H-NMR spektrumu.

Şekil 71. SD2 kompleksinin ^{13}C -NMR spektrumu.

Şekil 72. SD2 kompleksinin FT-IR spektrumu.



Şekil 73. SD2 kompleksinin UV-Vis spektrumu.

4.2.3. SD3 kompleksinin karakterizasyonu

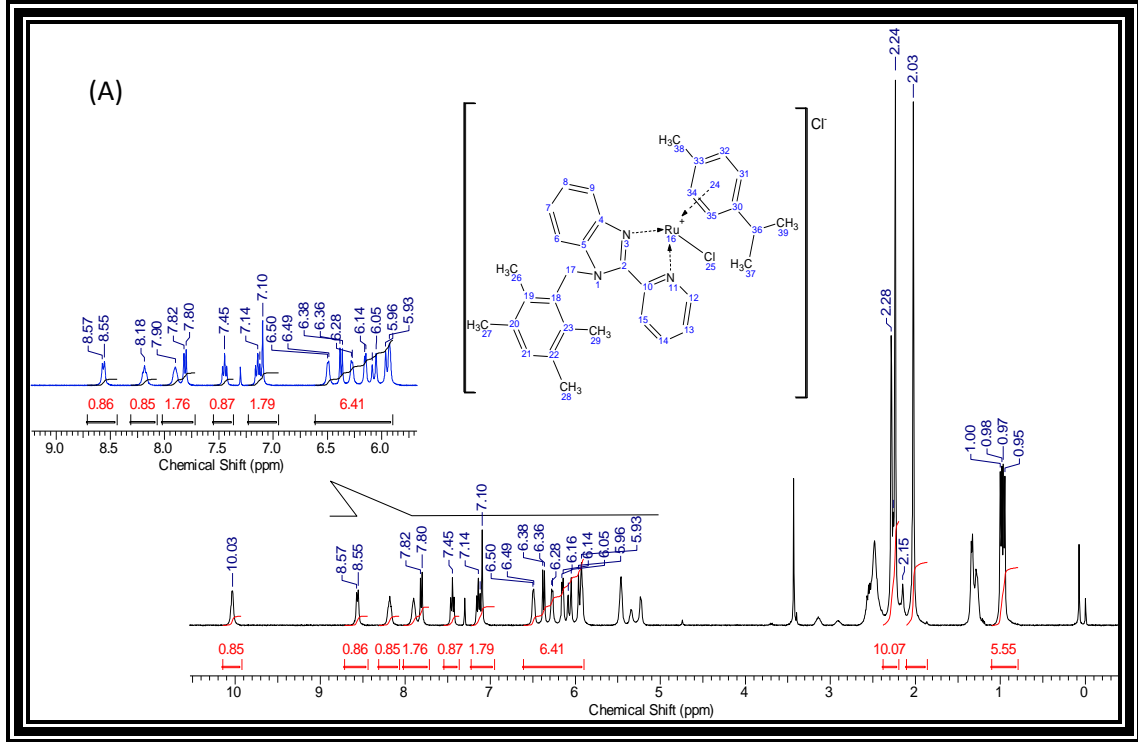
SD3.H₂O kompleksinin elemental analiz sonuçları %C 56,81 (56,49); %H 5,42 (6,18); %N 5,76 (5,99) olarak bulunmuştur.

SD3 kompleksinin ¹H-NMR spektrumu incelendiğinde $-H_{37,39}$ hidrojenleri 0,95-1,00 ppm de altı protona eşdeğer çoklu pik olarak; $-H_{26,27}$ veya $-H_{28,29}$ hidrojenleri 2,03 ppm de tekli pik olarak; $-H_{26,27}$ veya $-H_{28,29}$ hidrojenleri ile $-H_{36,38}$ hidrojenleri beraber 2,26 ppm de on protona eşdeğer çoklu pik olarak; $-H_{17,21,31,32,34,35}$ hidrojenleri 5,93-6,49 ppm aralığında altı protona eşdeğer çeşitli pikler, diğer alifatik $-H$ ler 2,03-2,26 aralığında çeşitli pikler, diğer aromatik hidrojenler ise 7,10-7,16 ppm de çoklu pik, 7,45 ppmde üçlü pik, 7,81 ppm de ikili pik, 7,90 ppm de tekli pik, 8,18 ppm de tekli pik, 8,56 ppm de ikili pik olarak sekiz protona eşdeğer şekilde gözlenmiştir (Şekil 74-sayfa 54).

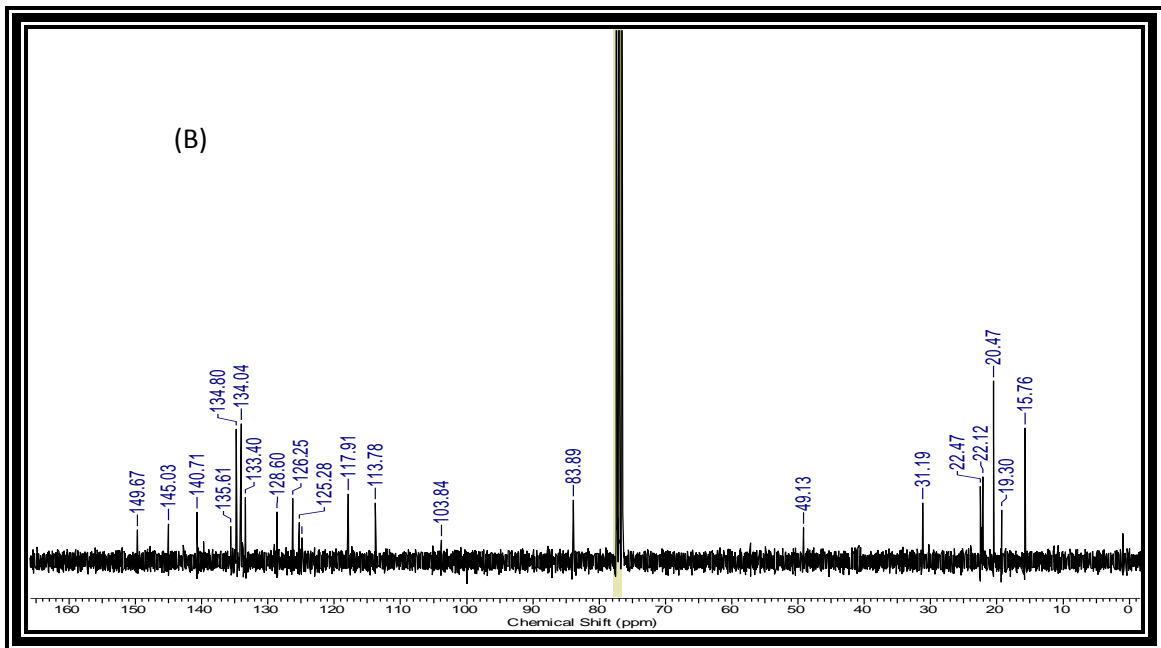
SD3 kompleksinin ¹³C-NMR spektrumu incelendiğinde 15,76; 19,30; 20,47; 22,12; 22,47 ppm de (-CH₃) karbonuna ait pikler; 31,19 ppm (-CH) karbonuna ait pik; 49,13 ppm (-CH₂) karbonuna ait pik; 83,89; 103,84; 113,78; 117,91; 124,89; 125,28; 126,25; 128,60; 133,40; 134,04; 134,80; 135,61; 140,71; 145,03; 149,67 ppm de aromatik karbonlara ait pikler gözlenmektedir (Şekil 75-sayfa 55).

SD3 kompleksin FT-IR spektrumu incelendiğinde 3057 (aromatik CH); 2966 (alifatik CH); 2925; 1603 (C=N); 1478; 1434; 1388; 1339; 1184; 1125; 1091; 1057; 1019; 877; 787; 755 cm^{-1} de pikler gözlenmektedir (Şekil 76-sayfa 55).

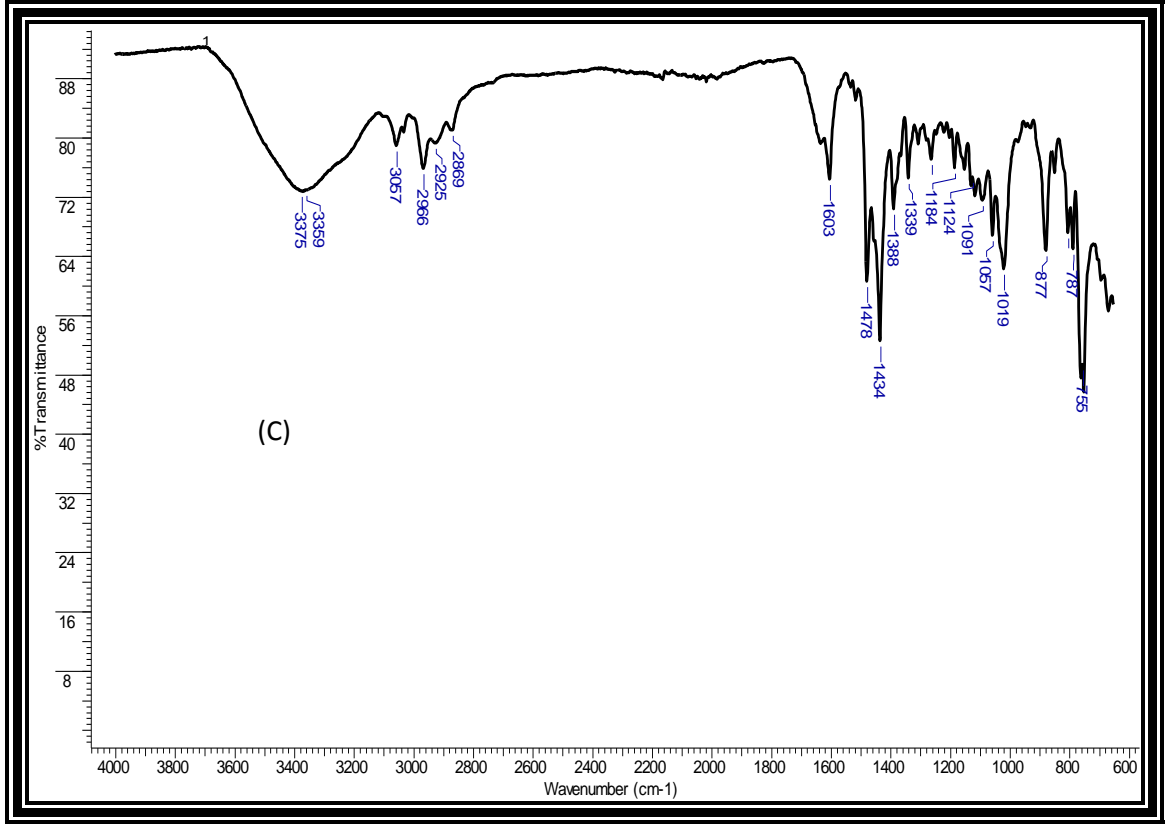
SD3 kompleksin UV-Vis spektrumu incelendiğinde 224 nmde $\pi \rightarrow \pi^*$ geçişleri 325; 341 nmde $\text{Ru}(d\pi) \rightarrow \pi^*$ (MLYT) geçişlerinin olduğu gözlenmektedir (Şekil 77-sayfa 56).



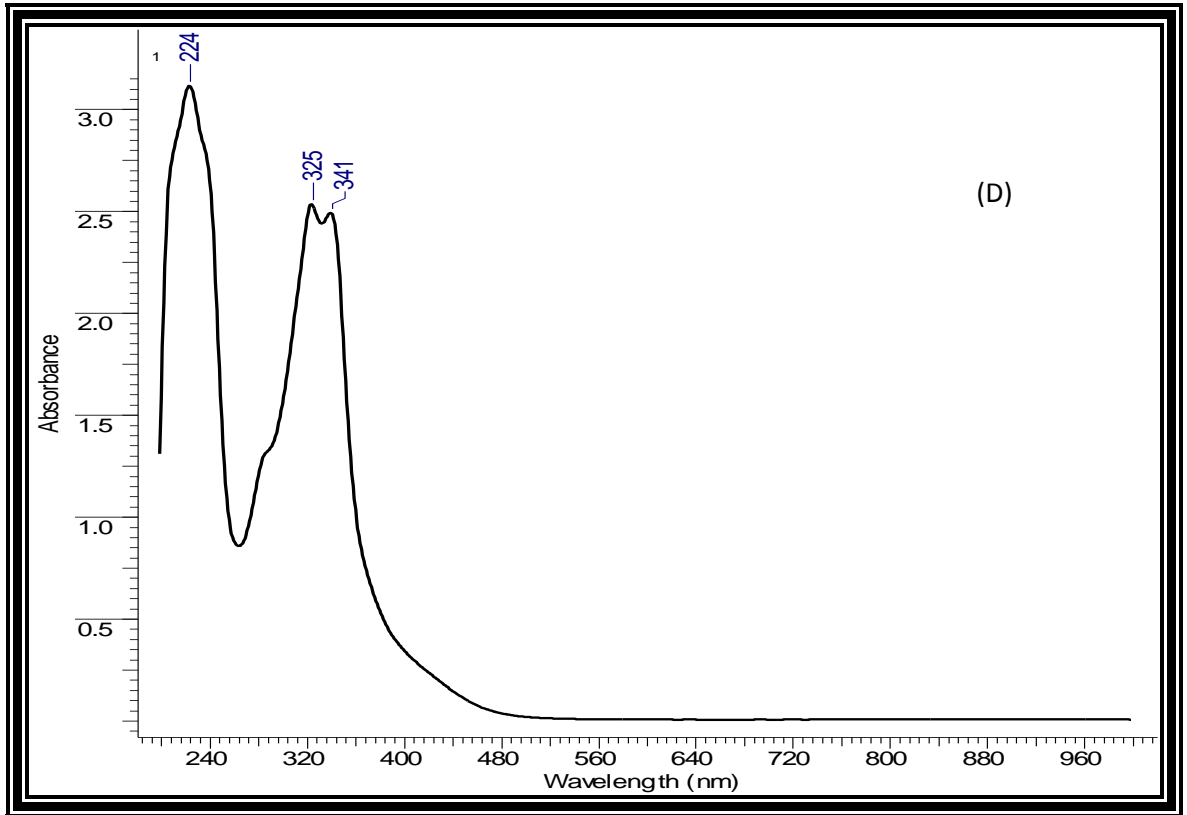
Şekil 74. SD3 kompleksinin ^1H -NMR spektrumu.



Şekil 75. SD3 kompleksinin ^{13}C -NMR spektrumu.



Şekil 76. SD3 kompleksinin FT-IR spektrumu.



Şekil 77. SD3 kompleksinin UV-Vis spektrumu.

4.2.4. SD4 kompleksinin karakterizasyonu

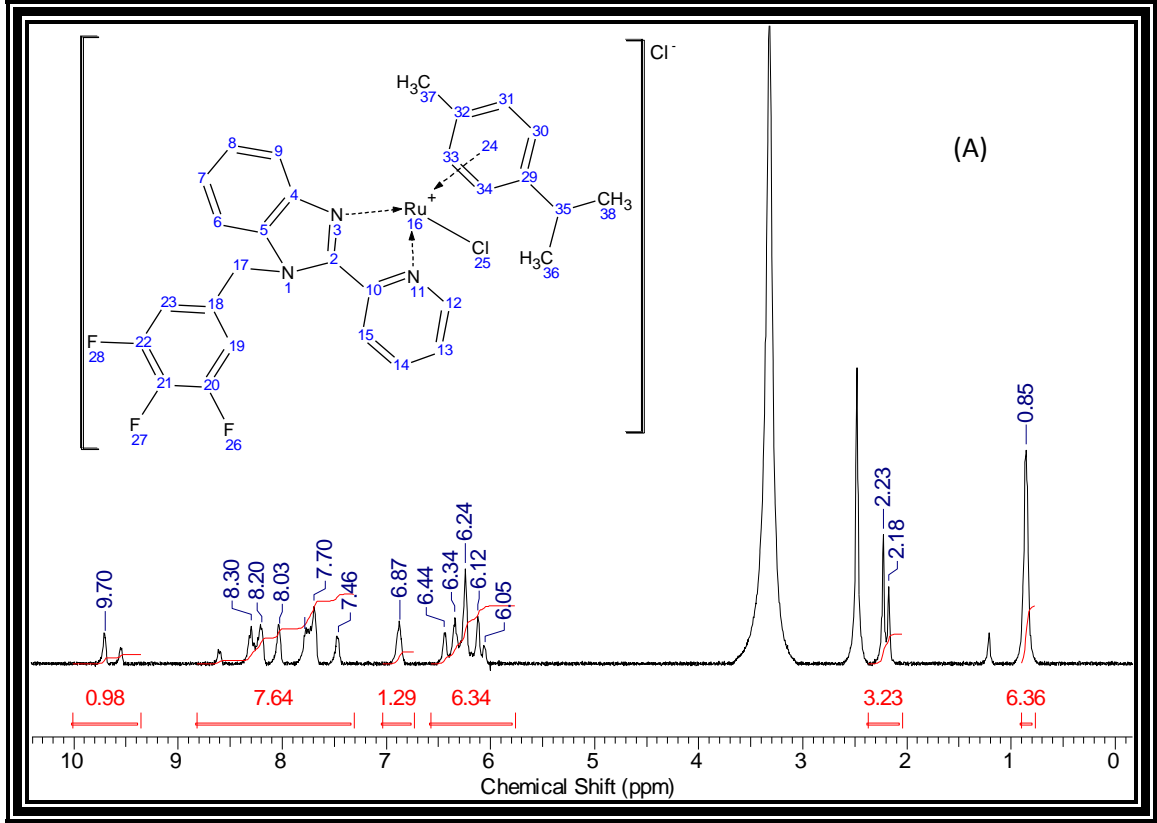
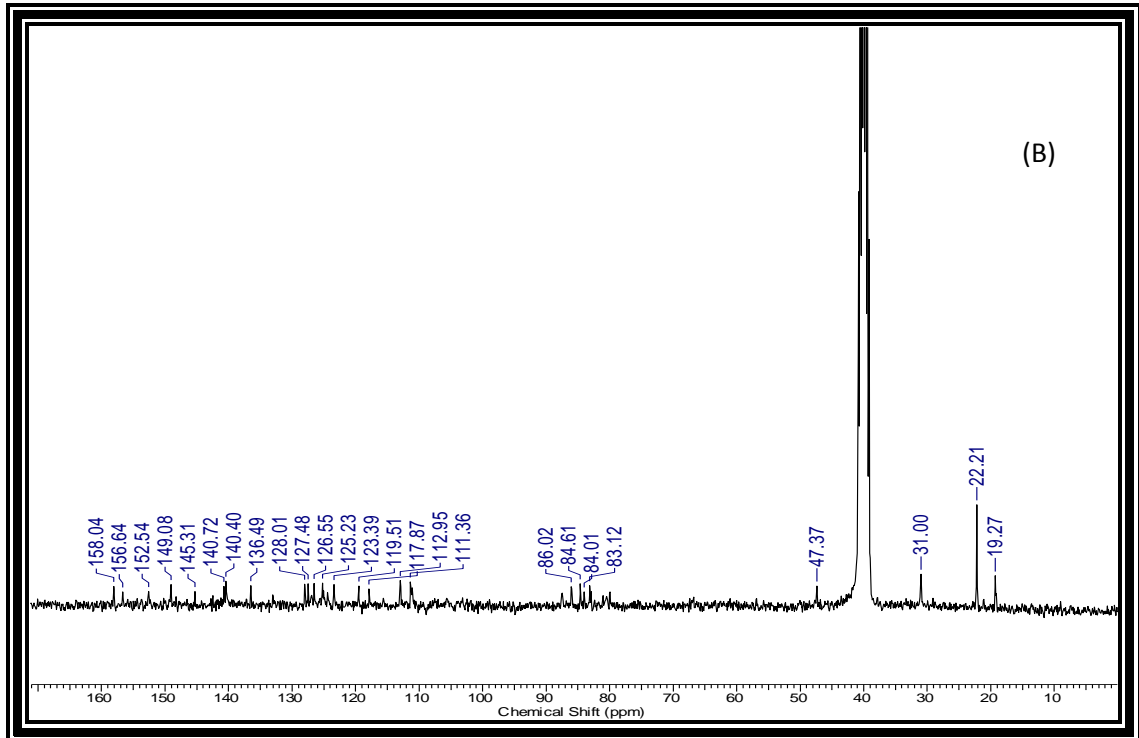
SD4.H₂O kompleksinin elemental analiz sonuçları %C 49,64 (49,79); %H 4,31 (4,61); %N 6,10 (6,01) olarak bulunmuştur.

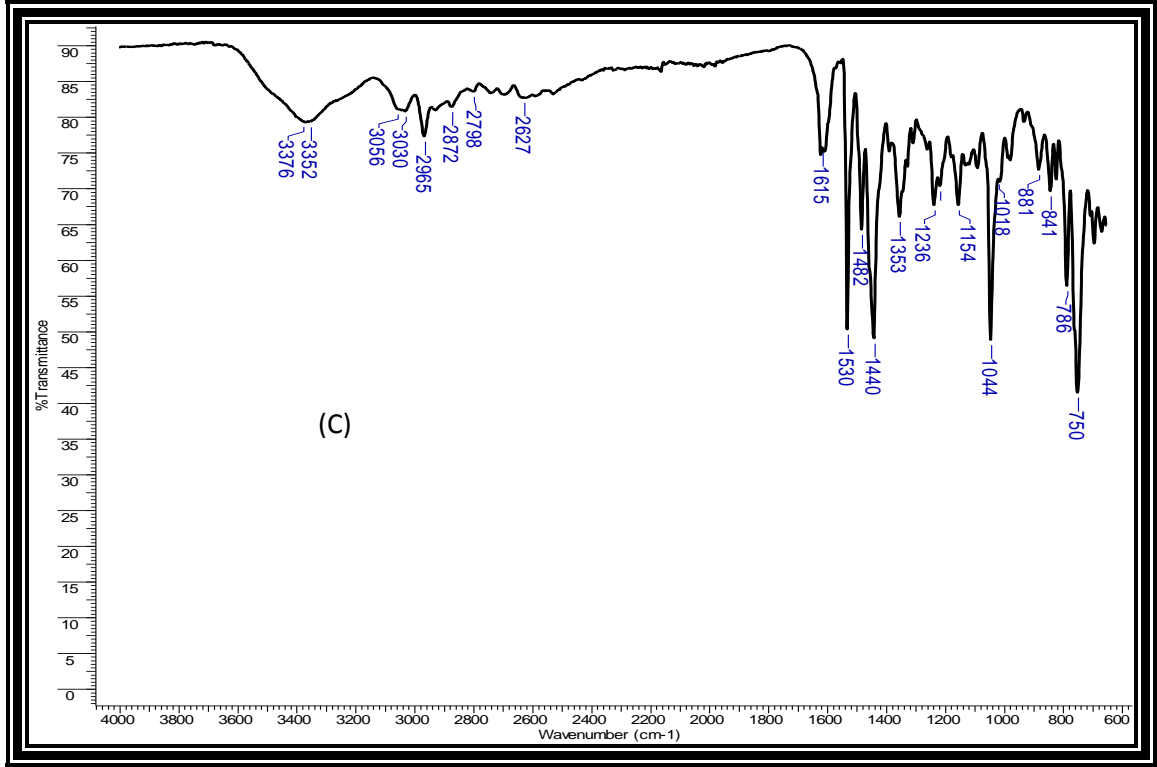
SD4 kompleksinin ¹H-NMR spektrumu incelendiğinde $-H_{36,38}$ hidrojenleri 0,85 ppm de altı protona eşdeğer tekli pik olarak; $-H_{37}$ hidrojeni 2,18-2,23 ppm de üç protona eşdeğer tekli pik olarak; $-H_{17,30,31,33,34}$ hidrojenleri 6,05-6,44 ppm de altı protona eşdeğer çoklu pik olarak; aromatik diğer hidrojenler 6,87 ppm de geniş pik, 7,46 ppm de geniş pik, 7,70-7,78 ppm de çoklu pik, 8,03 ppm de geniş pik, 8,20-8,30 ppm de çoklu pik, 9,70 ppm de geniş pik olarak on protona eşdeğer şekilde gözlenmiştir (Şekil 78-sayfa 57).

SD4 kompleksinin ¹³C-NMR spektrumu incelendiğinde 19,27; 22,21 ppmde ($-CH_3$) karbonuna ait pikler; 31,00 ($-CH$) karbonuna ait pik; 47,37 ($-CH_2-$) karbonuna ait pik; 83,12; 84,01; 84,61; 86,02; 111,36; 112,95; 117,87; 119,51; 123,39; 125,23; 126,55; 127,48; 128,01; 136,49; 140,40; 140,72; 145,31; 149,08; 152,54; 158,04 ppmde aromatik karbonlara ait pikler gözlenmektedir (Şekil 79-sayfa 58).

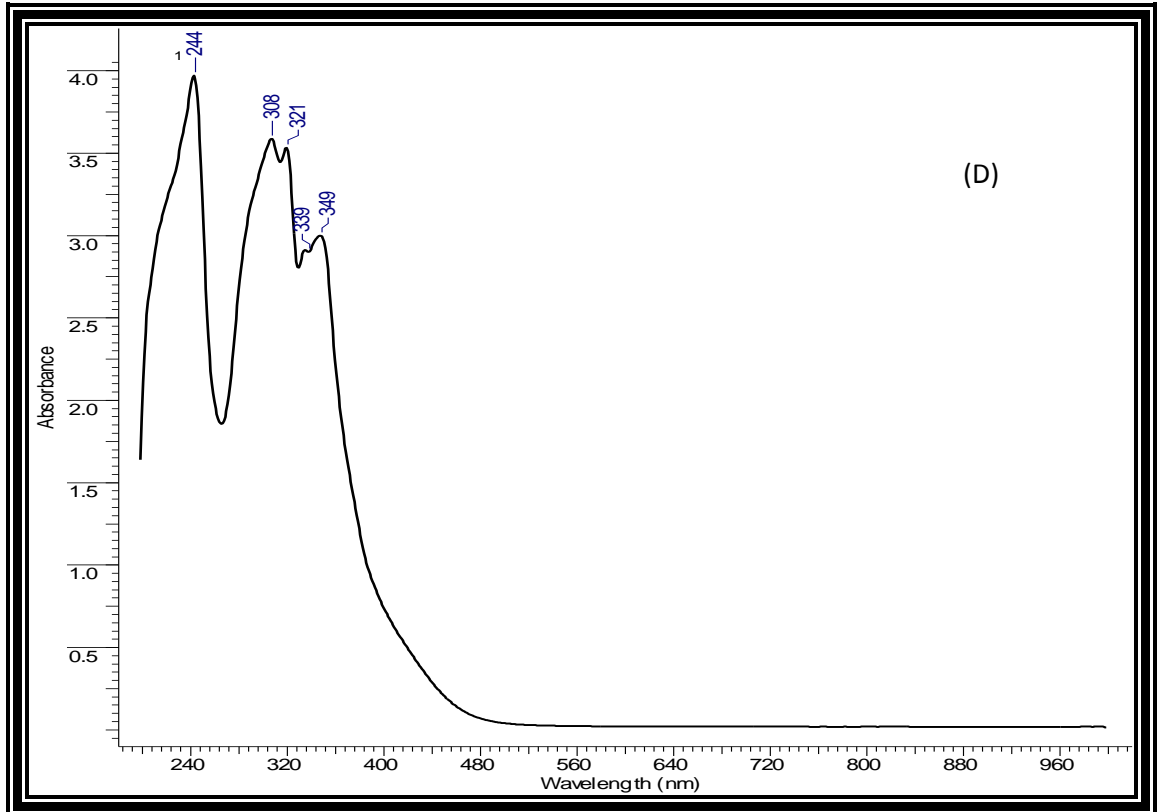
SD4 kompleksin FT-IR spektrumu incelendiğinde 3056 (aromatik CH); 3030 (aromatik CH); 2965 (alifatik CH); 2872 (alifatik CH); 1615 (C=N); 1530; 1482; 1440; 1353; 1236; 1216; 1154; 1044; 1018; 881; 841; 786; 750. cm⁻¹ de pikler gözlenmektedir (Şekil 80-sayfa 58).

SD4 kompleksin UV-Vis spektrumu incelendiğinde 244; 308 nmde $\pi \rightarrow \pi^*$ geçişleri, 321; 339; 349 nmde $Ru(d\pi) \rightarrow \pi^*$ (MLYT) geçişlerinin olduğu gözlenmektedir (Şekil 81-sayfa 59)

Şekil 78. SD4 kompleksinin ^1H -NMR spektrumu.Şekil 79. SD4 kompleksinin ^{13}C -NMR spektrumu.



Şekil 80. SD4 kompleksinin FT-IR spektrumu.



Şekil 81. SD4 kompleksinin UV-Vis spektrumu.

4.2.5. SD5 kompleksinin karakterizasyonu

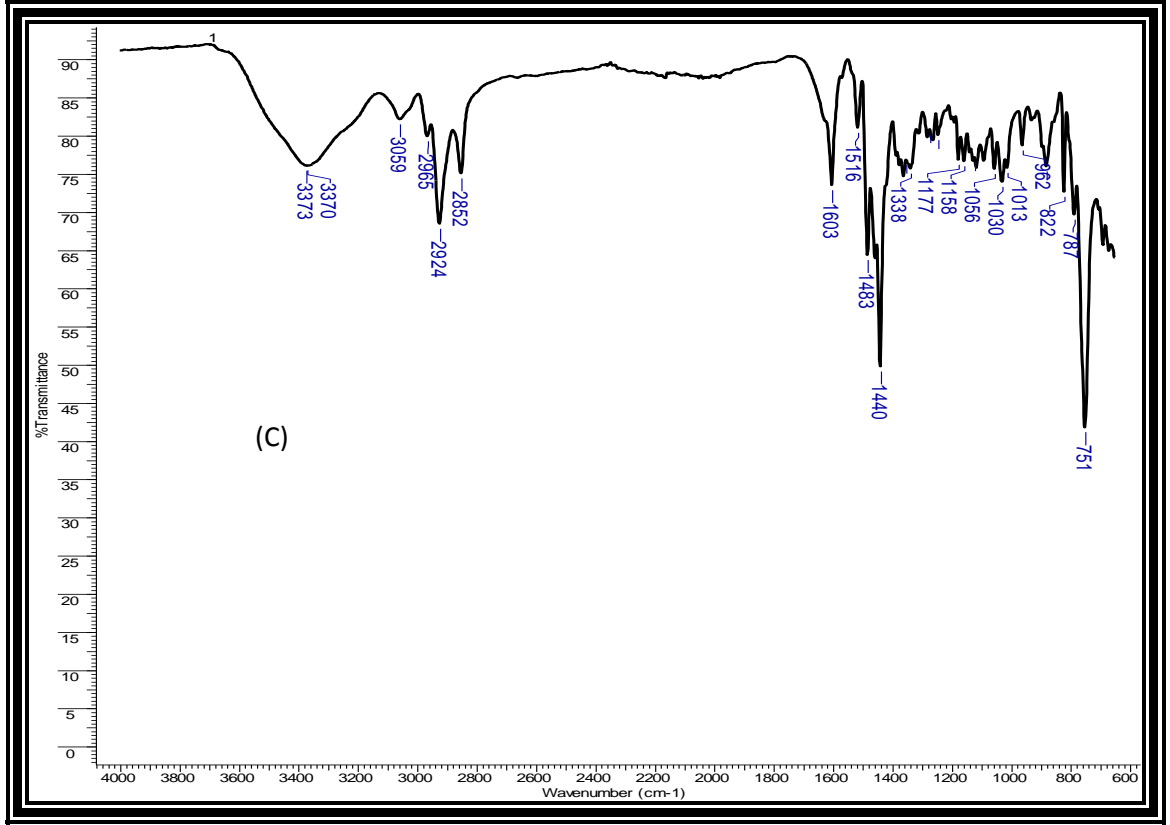
SD5.2H₂O kompleksinin elemental analiz sonuçları %C 55,26 (54,97); %H 6,12 (6,20); %N 6,56 (6,63) olarak bulunmuştur.

SD5 kompleksinin ¹H-NMR spektrumu incelendiğinde $-H_{33,35}$ hidrojenleri 0,82 ppm de altı protona eşdeğer üçlü pik olarak; sikloheksil hidrojenleri 0,97-1,75 ppm de onbir protona eşdeğer çoklu pik olarak; $-H_{34}$ hidrojeni 2,26 ppm de üç protona eşdeğer tekli pik olarak, $-H_{32}$ hidrojeni 2,35-2,42 ppm de bir protona eşdeğer çoklu pik olarak; $-H_{17}$ hidrojeni 4,74-4,84 ppm de iki protona eşdeğer çoklu pik olarak; $-H_{27,28,30,31}$ hidrojenleri 6,11-6,13 ppm de ikili pik, 6,22-6,24 ppm de ikili pik, 6,35-6,36 ppm de ikili pik; 6,41-6,43 ppm de ikili pik olarak dört protona eşdeğer şekilde; diğer aromatik hidrojenler 7,62-7,70 ppm de çoklu pik, 7,85 ppm de üçlü pik, 8,12 ppm de üçlü pik, 8,38 ppm de üçlü pik, 8,54 ppm de ikili pik, 9,76 ppm de iki pik olarak sekiz protona eşdeğer şekilde gözlenmiştir (Şekil 82-sayfa 60).

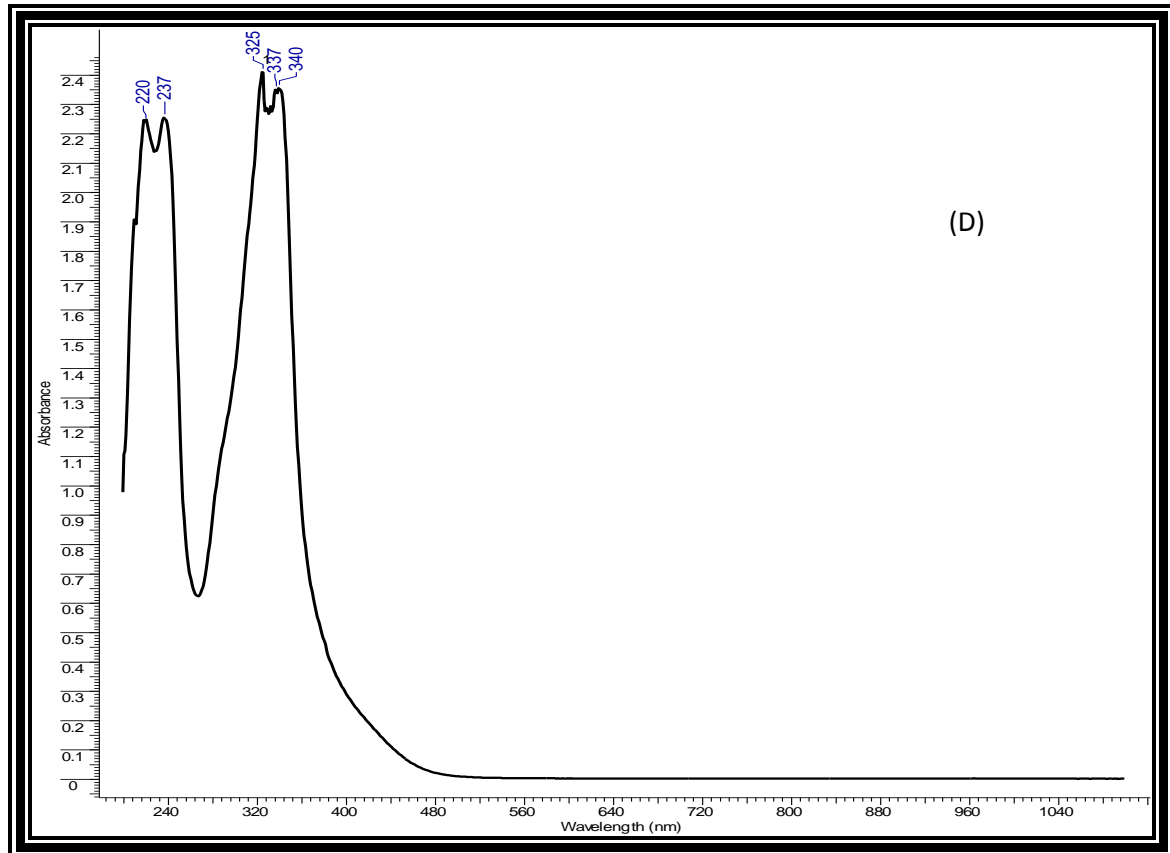
SD5 kompleksinin ¹³C-NMR spektrumu incelendiğinde 18,86; 21,51; 25,07; 25,60; 29,45 ppmde (-CH₃) karbonuna ait pikler; 30,52 ppmde (-CH) karbonuna ait pik; 50,41 ppmde (-CH₂) karbonuna ait pik; 79,38; 82,52; 84,47; 87,42; 101,91; 105,85; 113,30; 118,74; 124,84; 125,63; 126,40; 127,37; 136,57; 139,73; 140,46; 145,42; 148,19; 157,67 ppmde aromatik karbonlara ait pikler gözlenmektedir (Şekil 83-sayfa 61).

SD5 kompleksinin FT-IR spektrumu incelendiğinde 3059 (aromatik CH); 2965(alifatik CH); 2924; 1603 (C=N); 1483; 1440; 1353; 1338; 1274; 1177;1158; 1123; 1056; 1030; 1013; 962; 882; 822; 787 592 cm⁻¹ de pikler gözlenmektedir (Şekil 84-sayfa 61).

SD5 kompleksinin UV-Vis spektrumu incelendiğinde 220; 237 nmde $\pi \rightarrow \pi^*$ geçişleri 325; 337; 340 nmde Ru(d π) $\rightarrow \pi^*$ (MLYT) geçişlerinin olduğu gözlenmektedir (Şekil 85-sayfa 62).



Şekil 84. SD5 kompleksinin FT-IR spektrumu.



Şekil 85. SD5 kompleksinin UV-Vis spektrumu.

4.2.6. SD6 Kompleksinin karakterizasyonu

SD6.3H₂O kompleksinin elemental analiz sonuçları %C 55,75 (57,54); %H 4,98 (5,54); %N 6,02 (5,92) olarak bulunmuştur.

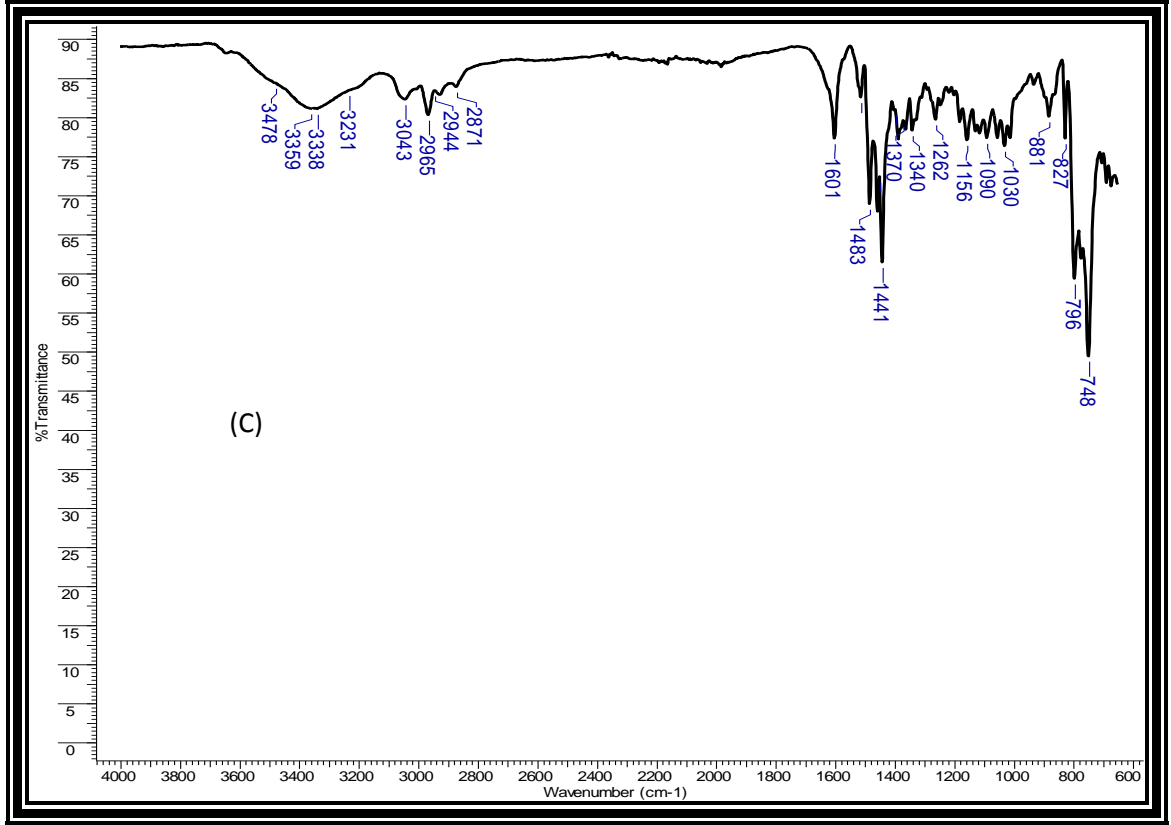
SD6 kompleksinin ¹H-NMR spektrumu incelendiğinde $-H_{37,39}$ hidrojenleri 0,93-0,95 ppm de altı protona eşdeğer çoklu pik; $-H_{38}$ hidrojeni 2,30 ppm de üç protona eşdeğer tekli pik; $-H_{36}$ hidrojeni 2,49-2,53 ppm de bir protona eşdeğer çoklu pik; $-H_{31,32,34,35}$ hidrojenleri 6,13 ppm de bir protona karşılık ikili pik, 6,19 ppm de bir protona karşılık ikili pik, 6,32 ppm de bir protona karşılık ikili pik, 6,42 ppm de bir protona karşılık ikili pik olarak dört protona eşdeğer şekilde; $-H_{17}$ hidrojenine ait pik 6,76 ppm de iki protona eşdeğer ikili pik; diğer aromatik hidrojenler 6,54 ppm de bir protona karşılık ikili pik, 7,19 ppm de bir protona karşılık üçlü pik, 7,64-7,82 ppm de dört protona karşılık çoklu pik, 7,86-7,94 ppm de üç protona karşılık çoklu pik, 8,00-8,09 ppm de üç protona karşılık çoklu pik, 8,28 ppm de bir protona karşılık ikili pik, 8,38 ppm de bir protona karşılık ikili pik, $-H_{12}$ hidrojeni 9,75 ppm de bir protona karşılık ikili pik olarak gözlenmiştir (Şekil 86-sayfa 63).

SD6 kompleksinin ¹³C-NMR spektrumu incelendiğinde 19,32; 22,22; 22,31 ppmde (-CH₃) karbonuna ait pikler; 31,09 ppmde (-CH) karbonuna ait pik; 47,21 ppmde (-CH₂) karbonuna ait pik; 80,35; 83,15; 84,76; 87,51; 103,14; 105,69; 113,11; 119,47; 121,10; 123,83; 124,86; 125,75; 126,51; 127,32; 127,87; 128,95; 129,24; 130,82; 136,73; 140,50; 145,45; 149,45; 158,02 ppmde aromatik karbonlara ait pikler gözlenmektedir (Şekil 87-sayfa 64).

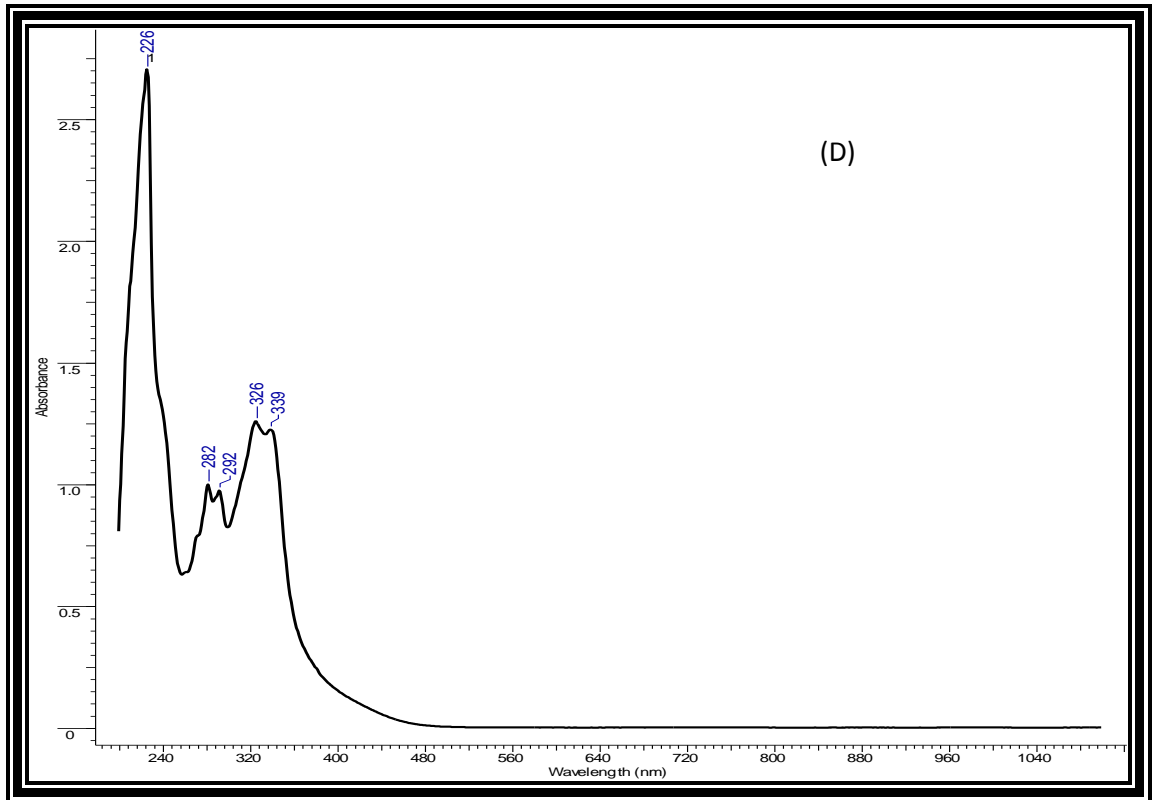
SD6 kompleksinin FT-IR spektrumu incelendiğinde 3043 (aromatik CH); 2965 (alifatik CH); 2944; 1601 (C=N); 1513; 1483; 1441; 1397; 1370; 1340; 1262; 1156; 1090; 1030; 881; 827; 796; 748 cm⁻¹ de pikler gözlenmektedir (Şekil 88-sayfa 64).

SD6 kompleksinin UV-Vis spektrumu incelendiğinde 226; 282; 292; 300 nmde $\pi \rightarrow \pi^*$ geçişleri, 326; 339 nmde Ru(d π) $\rightarrow \pi^*$ (MLYT) geçişlerinin olduğu gözlenmektedir (Şekil 89-sayfa 65).

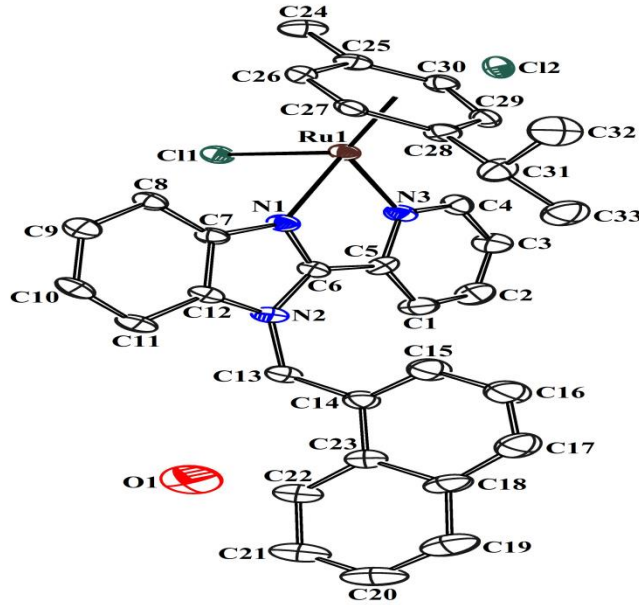
SD6 kompleksinin yapısı tek kristal X-ışınları kırınımı metodu ile de aydınlatılabilmektedir. Yapıya ait ortep görüntüsü Şekil 90 (sayfa 65)'de, birim hücre görüntüsü Şekil 91 (sayfa 66)'de ve kristal bilgileri ve çeşitli parametreleri Tablo 3' de verilmiştir.



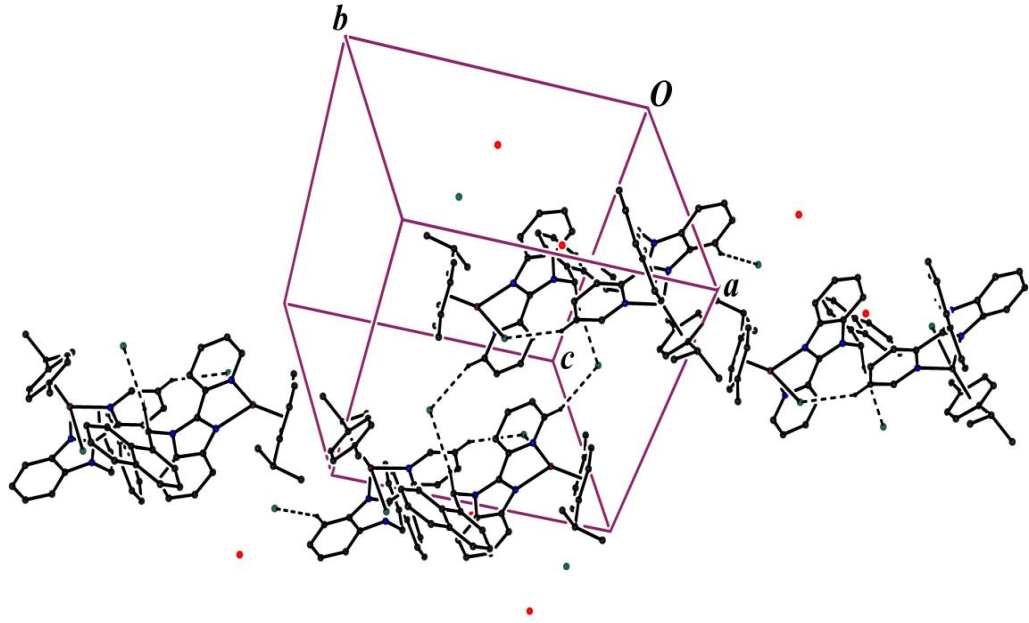
Şekil 88. SD6 kompleksinin FT- IR spektrumu.



Şekil 89. SD6 kompleksinin UV-Vis spektrumu.



Şekil 90. SD6 kompleksinin ortep çizimi.



Şekil 91. SD6 kompleksinin birim hücredeki paketlenmesi.

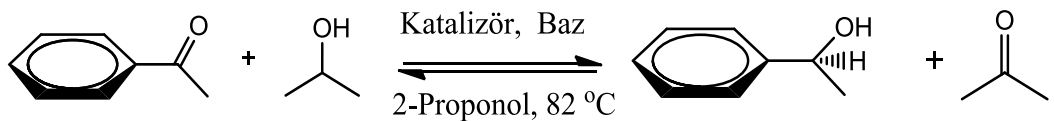
Çizelge No 4. SD6'nin X-ray ışınları verileri

Kimlik kodu	necmi122
Ampirik formülü	$[\text{RuCl}(\text{C}_{10}\text{H}_{14})(\text{C}_{23}\text{H}_{17}\text{N}_3)]^+ \cdot \text{Cl}^- \cdot \text{H}_2\text{O}$
Formül ağırlığı	661.61
Sıcaklık	296 K
Dalgaboyu	0.71073 Å
Kristal sistem	Triclinic
Uzay grubu	P -1

Birim hücre boyutları	a = 10.3723(6) Å
b = 15.2104(7) Å	
c = 21.7791(10) Å	
Hacim	3203.2(3) Å ³
Z	4
Yoğunluk (hesaplanan)	1.372 Mg/m ³
Absorpsiyon katsayısı	0.685 mm ⁻¹
F(000)	1360
Kristal boyutu	0.21 x 0.15 x 0.07 mm ³
Veri toplama için teta aralığı	1.407 to 26.822°.
Endeks aralıkları	-13<=h<=13, -19<=k<=19, -27<=l<=27
Toplanan yansımalar	43658
Bağımsız yansımalar	13586 [R(int) = 0.1683]
Teta tamlık = 25.242°	99.9 %
Soğurma düzeltme	Integration
Max. ve min. transmisyon	0.9598 and 0.8618
Aritma yöntemi	Full-matrix least-squares on F ²
Veri / sınırlamalar / parametreler	13586 / 9 / 721
Goodness-of-fit on F ²	0.836
Nihai R endeksi [I>2sigma(I)]	R1 = 0.0822, wR2 = 0.1859
R endeksleri (tüm veriler)	R1 = 0.2087, wR2 = 0.2342
Sönme katsayısı	n/a
En büyük fark. tepe ve boşluk	1.675 and -0.580 e.Å ⁻³

4.3. Katalitik çalışmalar

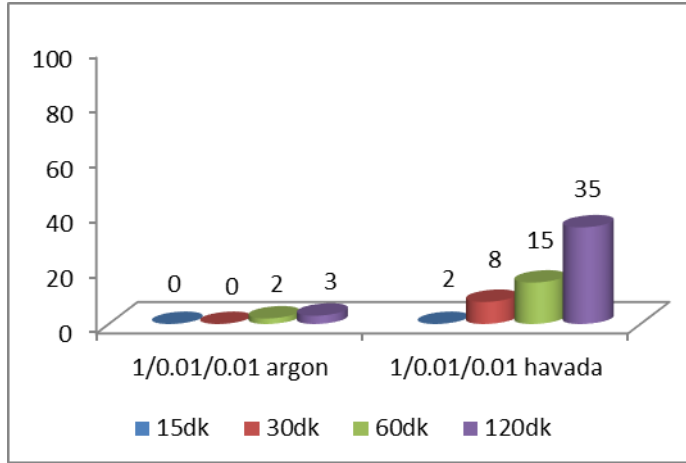
Sentezlenen SD1-6 kodlu kompleksler ketonların transfer hidrojenasyon reaksiyonundaki katalizör özellikleri incelendi. Bu komplekslerin farklı substrat, farklı baz ve farklı katalizör miktarları gibi değişik parametrelerde reaksiyonlar gerçekleştirildi. Reaksiyon ortamından alınan örneğe eter ilave edilip kapiler kolondan geçirildikten sonra gaz kromatografisi cihazına verildi, kalan substrat oranına göre katalitik verimler hesaplandı.



Şekil 92. Asetofenonun transfer hidrojenasyon reaksiyonu.

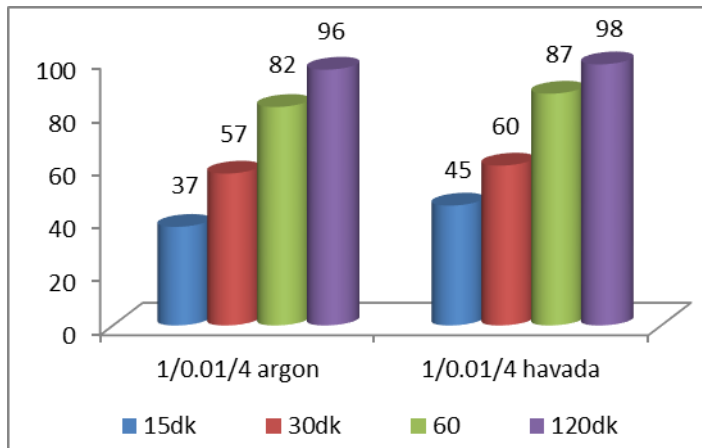
4.3.1. Optimum şartların belirlenmesi

Sentezlenen kompleksler içerisinde **SD5** kompleksi referans alındı. İlk olarak katalitik reaksiyon hem argon hem de atmosfere açık ortamda gerçekleştirildi. Substrat olarak 1 mmol asetofonon, 0,01 mmol katalizör, 4mL 2-propanol ve 0,01 mmol KOH alınarak 82 °C de 15, 30, 60 ve 120 dk'lık süreler sonundaki katalitik verim bulundu. Elde edilen sonuçlar Şekil 93 de gösterildi.



Şekil 93. SD5 kompleksinin 15, 30, 60, 120 dk larda havada ve argon altında asetofenonun transfer hidrojenasyonundaki katalitik dönüşüm oranları.

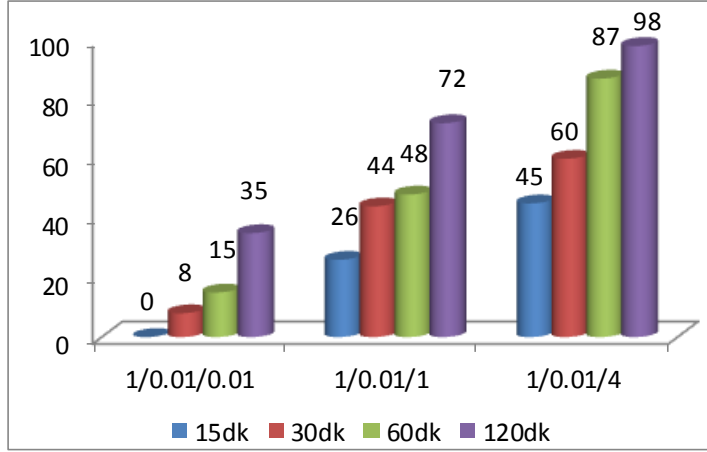
Şekil 93 da görüldüğü gibi 0,01 mmol baz kullanıldığında reaksiyonun dönüşümünün çok düşük olduğu saptandı. Bunun üzerine aynı reaksiyon şartlarında 4 mmol baz miktarı ile tekrarlandı (Şekil 94).



Şekil 94. SD5 kompleksinin 15, 30, 60, 120 dk larda havada ve argon altında asetofenonun transfer hidrojenasyonundaki katalitik dönüşüm oranları.

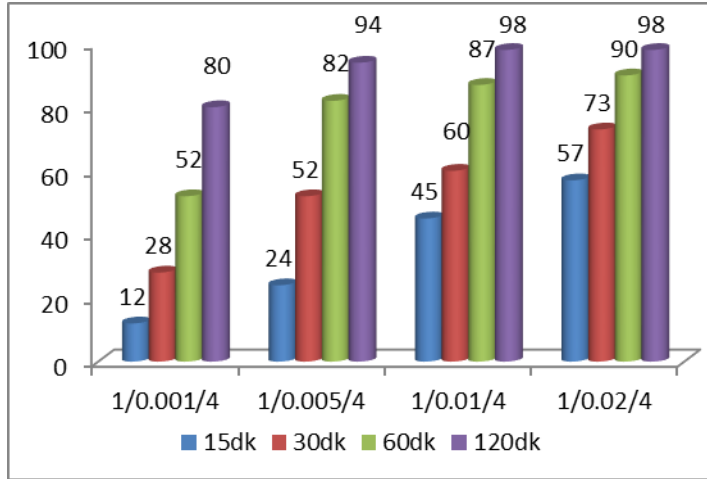
Şekil 94'da görüldüğü gibi baz miktarı arttırıldığında verimlerin de orantılı olarak arttığı gözlemlendi. Ayrıca havaya açık gerçekleştirilen reaksiyonun verimi daha yüksek olduğu için bundan sonraki tüm katalitik denemeler oksijenli ortamda gerçekleştirildi.

Katalizör miktarının verimi ne kadar etkilediğini anlamak için diğer koşullar sabit kalmak üzere, KOH miktarı 0,01 ve 4 mmol arasında bir değer olarak (1 mmol) bir kez daha reaksiyon gerçekleştirildi (Şekil 95).



Şekil 95. SD5 kompleksinin 15, 30, 60, 120 dk larda havaya açık olarak gerçekleşen asetofenonun transfer hidrojenasyonunda ki katalitik dönüşüm oranları.

Şekil 95 de görüldüğü üzere, baz miktarı artırıldığında verimlerinde orantılı olarak arttığı görüldü. Bu sayede sonraki denemeler için baz miktarı 4 mmol olarak kararlaştırıldı. Optimum şartların belirlenmesi için son olarak katalizör miktarı değiştirildi (Şekil 61).

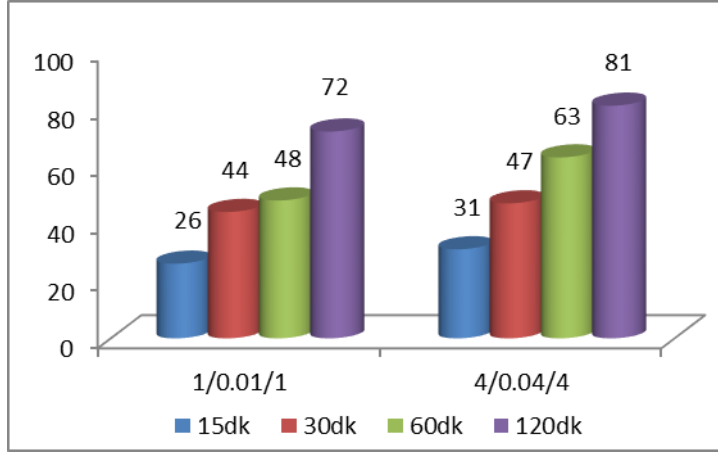


Şekil 96. SD5 kompleksinin 15, 30, 60, 120 dk larda havaya açık olarak ve farklı katalizör oranlarında asetofenonun transfer hidrojenasyonunda ki katalitik dönüşüm oranları.

Şekil 96 de görüldüğü gibi artan katalizör miktarıyla yüzde dönüşümlerinde arttığı belirlendi. En yüksek verim 0,02 mmol katalizör kullanıldığında gerçekleşti. Bununla

birlikte, 0,01 mmol katalizör kullanıldığında gerçekleşen verimle arasında ciddi bir fark olmadığı için katalizör miktarı 0,01 mmol olarak optimize edildi.

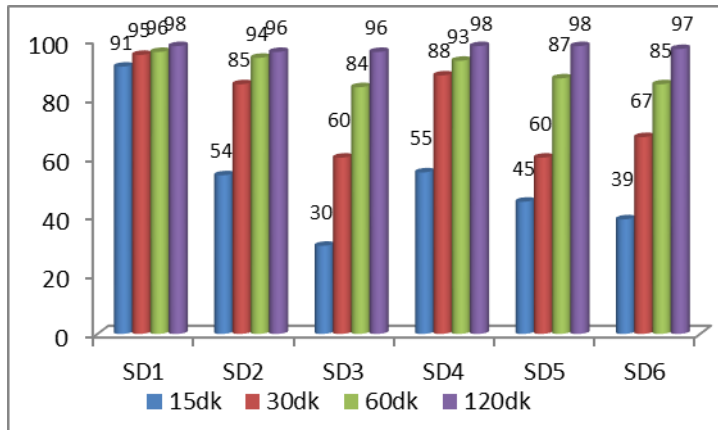
Son olarak, katalizör, substrat, baz ve İPA miktarlarının hepsi dört katına çıkarıldığında katalitik aktivitenin bir miktar daha arttığı gözlenmiştir. Bu sonuçlar katalizörün preparatif ölçekte de kullanılabilceğini göstermektedir (Şekil 97).



Şekil 97. SD5 kompleksinin 15, 30, 60, 120 dk larda havaya açık olarak, preparatif ölçekte asetofenonun transfer hidrojenasyonundaki katalitik dönüşüm oranları.

4.3.2. SD1-6 Komplekslerinin optimum şartlardaki katalitik aktivitesi

Asetofenonun (1 mmol), KOH (4 mmol) ve İPA (4 mL) varlığında 2-feniletanola dönüşümü tepkimesinde sentezlenen komplekslerin (0,01 mmol) 15dk, 30dk, 60dk ve 120dk'lık sürelerde ki katalitik etkinliğine bakıldı.

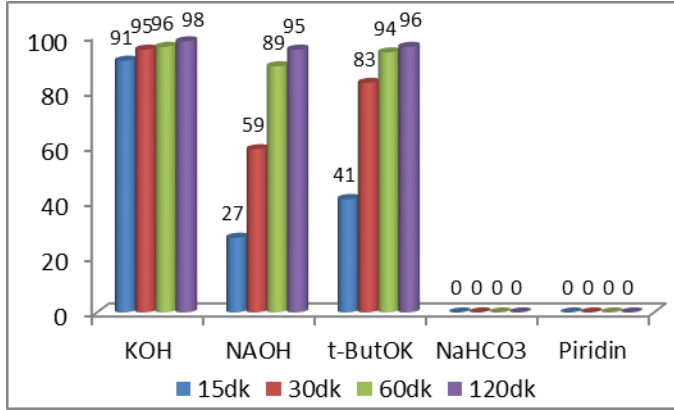


Şekil 98. SD1-6 komplekslerinin 15, 30, 60, 120 dk larda havaya açık olarak gerçekleşen asetofenonun transfer hidrojenasyonundaki katalitik dönüşüm oranları.

Sentezlenen altı kompleks içerisinde tüm sürelerde en yüksek verimin SD1 kompleksine ait olduğu gözlemlendi.

4.3.3. SD1 kompleksinin farklı bazlardaki aktivitesi

SD1 kompleksinin farklı bazlarda katalitik aktivitesine görebilmek için 1 mmol asetofenon, 0,01 mmol katalizörü, 4 mmol seçilen bazlardan biri ve 4 mL ipa konularak reaksiyon başlatıldı. 15dk, 30dk, 60dk ve 120dk sonra numuneler alınarak aktiviteleri hesaplandı.

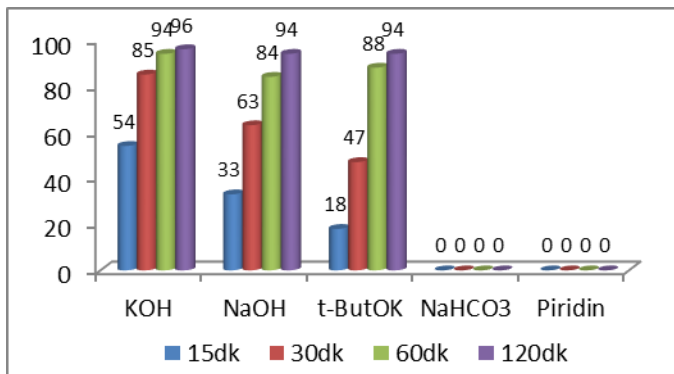


Şekil 99. SD1 kompleksinin çeşitli bazlarda 15, 30, 60, 120 dklarda havaya açık olarak gerçekleşen asetofenonun transfer hidrojenasyonundaki katalitik dönüşüm oranları.

Görüldüğü gibi kuvvetli baz kullanıldığında katalizörün verimi çok yüksek değerler alırken zayıf bazlar varlığında hiçbir dönüşüm olmadığı belirlendi. Bunun diğer sebebi kullanılan bazın 2-propanol varlığındaki çözünürlüğü olabilir.

4.3.4. SD2 kompleksinin farklı bazlardaki aktivitesi

SD2 kompleksinde SD1 kompleksinde olduğu gibi farklı bazlarda katalitik aktivitesine bakılmak için 1 mmol asetofenon, 0,01 mmol katalizör, 4 mmol seçilen bazlardan biri ve 4 mL 2-propanol konularak reaksiyon başlatıldı. 15dk, 30dk, 60dk ve 120dk sonra numuneler alınarak aktiviteleri hesaplandı.

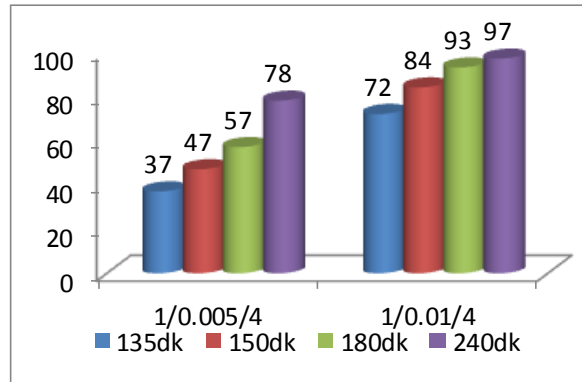


Şekil 100. SD2 kompleksinin çeşitli bazlarda 15, 30, 60, 120 dk larda havaya açık olarak gerçekleşen asetofenonun transfer hidrojenasyonunda ki katalitik dönüşüm oranları.

Sonuçlar SD1 kompleksinde olduğu kuvvetli bazlarda verim yüksek olurken, zayıf bazlarda hiçbir dönüşümün olmadığı gözlenmiştir. Ayrıca kullanılan bazın 2-propanol içerisinde çözünürlüğünün de SD1 kompleksinde olduğu gibi reaksiyonun verimini düşürmüştür.

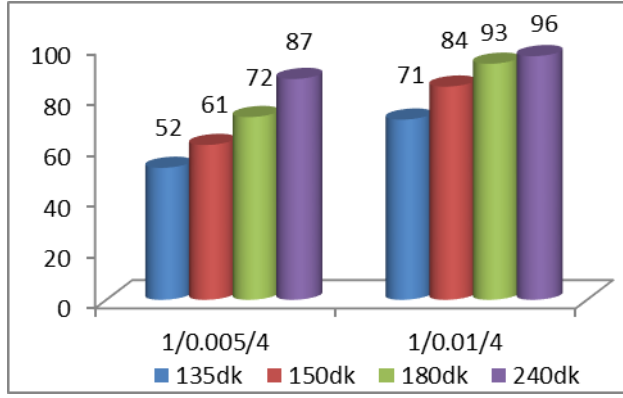
4.3.5. Katalizör Zehirlenmesi

Katalizör zehirlenmesi katalizörün geçen süreyle birlikte reaksiyon verimi ne ölçüde etkilediğini görebilmek için yapılmıştır. Bunun için reaksiyon 1 mmol asetofenon, 0.01 mmol SD1 katalizörü, 4mmol KOH ve 4 mL ipa kullanılarak başladı. İki saat sonra ortama 1 mmol asetofenon ilave edildi ve 135dk, 150dk, 180 ve 240 dklarda numune alınarak katalitik aktivitesine bakıldı. Aynı reaksiyon SD1 kompleksinin 0.005 mmol kullanılarakda gerçekleştirildi.



Şekil 101. SD1 kompleksinin 135, 150, 180, 240 dklarda havaya açık olarak gerçekleşen asetofenonun transfer hidrojenasyonundaki katalitik dönüşüm oranları.

Sonuçlara bakıldığında artan katalizör miktarıyla birlikte süre geçmesine rağmen verimlerin arttığı görülmüştür. Ama sürenin arttırılması reaksiyonun verimini azda olsa etkilemiştir. SD2 kompleksi için de SD1 kompleksiyle aynı şartlarda katalizör zehirlenmesi çalışılmıştır.



Şekil 102. SD2 kompleksinin çeşitli bazlarda 135, 150, 180, 240 dk larda havaya açık olarak gerçekleşen asetofenonun transfer hidrojenasyonunda ki katalitik dönüşüm oranları.

Grafikte görüldüğü gibi SD2 katalizör içinde baz miktarı arttığında verimler artarken süre geçmesiyle birlikte katalizörün etkinliğinde azalma olmuştur.

BÖLÜM 5 SONUÇ VE ÖNERİLER

Üretimde verimli ve ekonomik olabilmek için kimya sanayisinin kullandığı en önemli maddelerden biri katalizörlerdir. Katalizörler sayesinde verim artırılırken, yan reaksiyonlar minimuma indirilir. Reaksiyonların gerçekleşmesinde katalizörün sahip olması gereken en önemli özellikler katalizörün aktifliği ve seçiciliğidir. Bu iki özelliği en çok taşıyan homojen katalizörlerdir. Ancak avantajları yanında çeşitli dezavantajları da bulunmaktadır. Örneğin; kolaylıkla zehirlenebilir, kararsız olabilir ve katalizörün geri kazanımı zordur. Bu yüzden istenilen amaç doğrultusunda katalizörün türüne karar verilmelidir.

Tez kapsamında 2-*pridinbenzimidazol* (PBI) türevli altı adet ligand ve onların $[\text{RuCl}_2(p\text{-simen})]_2$ dimeriyle oluşturulan kompleksleri sentezlenmiştir. Sentezlenen maddeler IR, UV, $^1\text{H-NMR}$, $^{13}\text{C-NMR}$, elemental analiz yöntemi ile karakterize edilmiştir. Bazı maddelerin yapıları için X-ray kırınımı yöntemi de kullanılmıştır. Komplekslerin yapıları belirlendikten sonra asetofenonun transfer hidrojenasyonundaki katalitik aktivitesine gaz kromatografisi cihazı kullanılarak bakılmıştır.

Öncelikle katalitik verimin en yüksek olduğu optimum şartları belirleyebilmek için çeşitli denemeler yapılmıştır. Katalizör miktarı, baz miktarı ve atmosfer çeşitleri üzerindeki çalışmalar sonucunda atmosfere açık olarak 1mmol asetofenon, 0,01 mmol katalizör, 4mmol KOH ve 4 mL izopropil alkol miktarları belirlenmiştir. Bu şartlar altında en yüksek katalitik aktivite bir saatte % 96 verim ile SD1 kompleksinde gözlenmiştir. Diğer katalizörler için bir saatlik süre sonundaki katalitik aktivite sıralaması SD1>SD2>SD4>SD5>SD6>SD3 dür. Katalizörlerin farklı baz türevlerinde de katalitik aktivitesine bakılmıştır. En yüksek verim kuvvetli bir baz olan KOH ile elde edilmiştir. *t*-BuOK bazı ile yüksek dönüşüm elde edilmiştir. Fakat KOH daha ucuz olduğu ve *t*-BuOK'ın izopropil alkoldeki çözünürlüğü KOH'a göre daha az olduğundan sonraki denemeler için kullanılmamıştır. Bazlık kuvveti zayıf olan NaHCO_3 ve *pridin* bileşiklerinde ise hiçbir dönüşüm gözlenmemiştir.

Ayrıca KOH bazının ve katalizörün miktarları değiştirilerek katalitik aktivitedeki değişimlere bakılmıştır. Elde edilen sonuçlara göre artan baz ve katalizör miktarıyla katalitik dönüşümün doğrusal olarak arttığı belirlenmiştir.

Son olarak ise katalizörün zehirlenmesi üzerinde çalışılmıştır. SD1 kompleksi için 0,01 mmol katalizör kullanıldığında 180 dk sonunca verimin % 93 gibi yüksek bir değer

elde edildiği ve aynı şartlarda yapılan SD2 kompleksi için de % 93 oranında bir dönüşüm elde edilmiştir.

Yapılan tüm kompleksler için katalitik dönüşümlerin etkinliği ligandın sahip olduğu süstitue gruplara bağlı olarak değişmektedir. Elektronik parametrelerin katalitik dönüşümde önemli bir etkisi olmamasına rağmen sterik etki belirgin bir şekilde reaksiyonun hızını etkilemiştir. Hacimce büyük gruplar katalizörün substrata yaklaşmasını zorlaştırarak katalizörün veriminin azalmasına sebep olmuştur. Bu veriler ışığında sentezlenen komplekslerin asetofenonun transfer hidrojenasyonunda etkili birer katalizör olarak kullanılabileceği belirtilmiştir.

KAYNAKLAR

- Altaf M. ve Stoeckli-Evans H., 2009. Nickel(II) and Copper(II) Complexes of 2-(2-pyridyl) Benzimidazole: Synthesis and Structural Characterization. *Transition Met Chem*, 34: 613-620.
- Arakawa R., Haga M. ve Ali M., 1996. Proton-Induced Switching of Electron Transfer Pathways in Dendrimer-Type Tetranuclear RuOs₃ Complexes. *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.*, 35, 76.
- Avşar G., 2008. Orijinal Nitelikte Florlanmış Fosfin Ve Rodyum(I) Komplekslerinin Sentezi Ve Süperkritik Karbon Dioksit Ortamında Hidrojenasyon Reaksiyonlarında Kullanımı (Doktora Tezi). Çukurova Üniversitesi, Adana.
- Baratta W., Bossi G., Putignano E. ve Rigo P., 2011. Pincer and Diamine Ru and Os Diphosphane Complexes as Efficient Catalysts for the Dehydrogenation of Alcohols to Ketones. *Chem. Eur. J.*, 17, 3474 – 3481.
- Baratta W., Ballico M., Zotto A.D., Herdtweck E., Magnolia S., Peloso R., Siega K., Toniutti M., Zangrando E. ve Rigo P., 2009. Pincer CNN Ruthenium(II) Complexes with Oxygen-Containing Ligands (O₂CR, OAr, OR, OSiR₃, O₃SCF₃): Synthesis, Structure, and Catalytic Activity in Fast Transfer Hydrogenation. *Organometallics*, 28: 4421–4430.
- Beller M., 1998. *Transition Metals for Organic Synthesis*. Weinheim: Wiley-VCH.
- Bennett M.A., Huang T.N., Matheson T.W. ve Smith A.K., 1981, *Inor Synth.*, 21,74-76
- Bell-Loncella E. B., 2000. cis- Bis(bipyridine)(dimethylglyoxime)ruthenium(II):an Electrochemical and Spectroscopic Investigation of Proton-Coupled Electron transfer. *Inorg.Chim.Acta*, 303, 199-205.
- Benito J., Garcia, M., Blanco, J., Mettet C. ve Fernandez J., 2001. Carbohydrate-based Receptors with Multiple Thiourea Binding Sites. Multipoint Hydrogen Bond Recognition of Dicarboxylates and Monosaccharides. *J. Org. Chem.*, 66, 1366-1372.
- Blum J., Sasson Y. ve Mah S., 1972. Hydrogen Transfer From Formyl Compounds To D,A-Unsaturated Ketones Catalyzed By Ru, Rh and Ir Complexes, *Tetrahedron Lett.* 1015-1018.
- Carina R.F., Verzeognassi A.L., Bernardinellib A.G. ve Williams A., 1998. Modulation Of Iron Reduction Potential By Deprotonation At A Remote Site, *Chem. Commun.*, 2681–2682.
- Chen W., Xi C. ve Wu Y., 2007. Highly Active Pd(II) Catalysts with Pyridylbenzoimidazole Ligands for the Heck Reaction. *Journal of Organometallic Chemistry*, 692: 4381–4388.

- Chimatadar, S. B., 2006. Ruthenium(III)Catalysed Oxidation of Gabapentin (Neurontin) by Diperiodatocuprate(III) in Aqueous Alkaline Medium-A Kinetic and Mechanistic Study. *J. Mol. Catal. A: Chemical*, 267: 65–71.
- Dayan O., Dayan S, Kani İ. ve Çetinkaya B., 2012. Ruthenium(II) Complexes Bearing Pyridine-Based Tridentate and Bidentate Ligands: Catalytic Activity for Transfer Hydrogenation of Aryl Ketones. *Appl. Organometal. Chem.* 26: 663–670.
- Demas, J. N., 2001. Applications of Luminescent Transition Platinum Group Applications of Luminescent Transition Platinum Group. *Coor. Chem. Rev.*, 211: 317–351.
- Done, M.C.; Ruther, T.; Cavell, K.J.; Kilner, M.; Peacock, E.J.; Braussaud, N.; Skelton, B.W. ve White, A., 2000. Novel Cationic And Neutral Pd(II) Complexes Bearing İmidazole Based Chelate Ligands: Synthesis, Structural Characterisation And Catalytic Behaviour. *Journal Of Organometallic Chemistry*, Volume 607, Number 1, Pp. 78-92(15)
- Dosio F., Stella B., Ferrero A., Garino C., Zonari D., Arpicco S., Cattel L., Giordano S. ve Gobetto R., 2013. Ruthenium Polypyridyl Squalene Derivative: A Novel Self-Assembling Lipophilic Probe for Cellular İmaging. *International Journal of Pharmaceutics*, 440: 221– 228.
- Du L.H. ve Luo X., 2010. Efficient One-Pot Synthesis Of Benzimidazoles Under Solvent-Free Conditions. *Synthetic Communications*, 40: 2880–2886.
- Erdemir S., 2007. Schiff Bazı ve Polimerlerinin Geçiş Metal Komplekslerinin Sentezi Karakterizasyonu Ve Oksidasyon Katalizörü Olarak Etkilerinin İncelenmesi (Doktora Tezi). Çukurova Üniversitesi, Adana.
- Erdik E., 1993. *Temel Üniversite Kimyası Cilt I*. Ankara: Gazi Büro Yayını.
- Felluga F., Baratta W., Fanfoni L., Pitacco G., Rigo P. ve Benedetti F., 2009. Efficient Chemoenzymatic Synthesis of Chiral Pincer Ligands. *J. Org. Chem.* , 74, 3547–3550.
- Gunnaz S., Ozdemir N., Dayan S., Dayan O. ve Çetinkaya B., 2011. Synthesis of Ruthenium(II) Complexes Containing Tridentate Triamine (NNN) and Bidentate Diamine Ligands (NN): as Catalysts for Transfer Hydrogenation of Ketones. *Organometallics*, 30: 4165–4173.
- Gurbuz N., Demir S. ve Ozcan E., 2009. Karben Katalizli Transfer Hidrojenasyonu ile Keton Ve İminlerin İndirgenmesi. Proje No: 107t098. Malatya.
- Güven M., 2000. Benzimidazol Türevlerinin Sentez ve Özelliklerinin İncelenmesi (Yüksek Lisans Tezi). İnönü Üniversitesi, Malatya.
- Hagen J., 1999. *Industrial Catalysis*. Weinheim, Wiley-Vch.

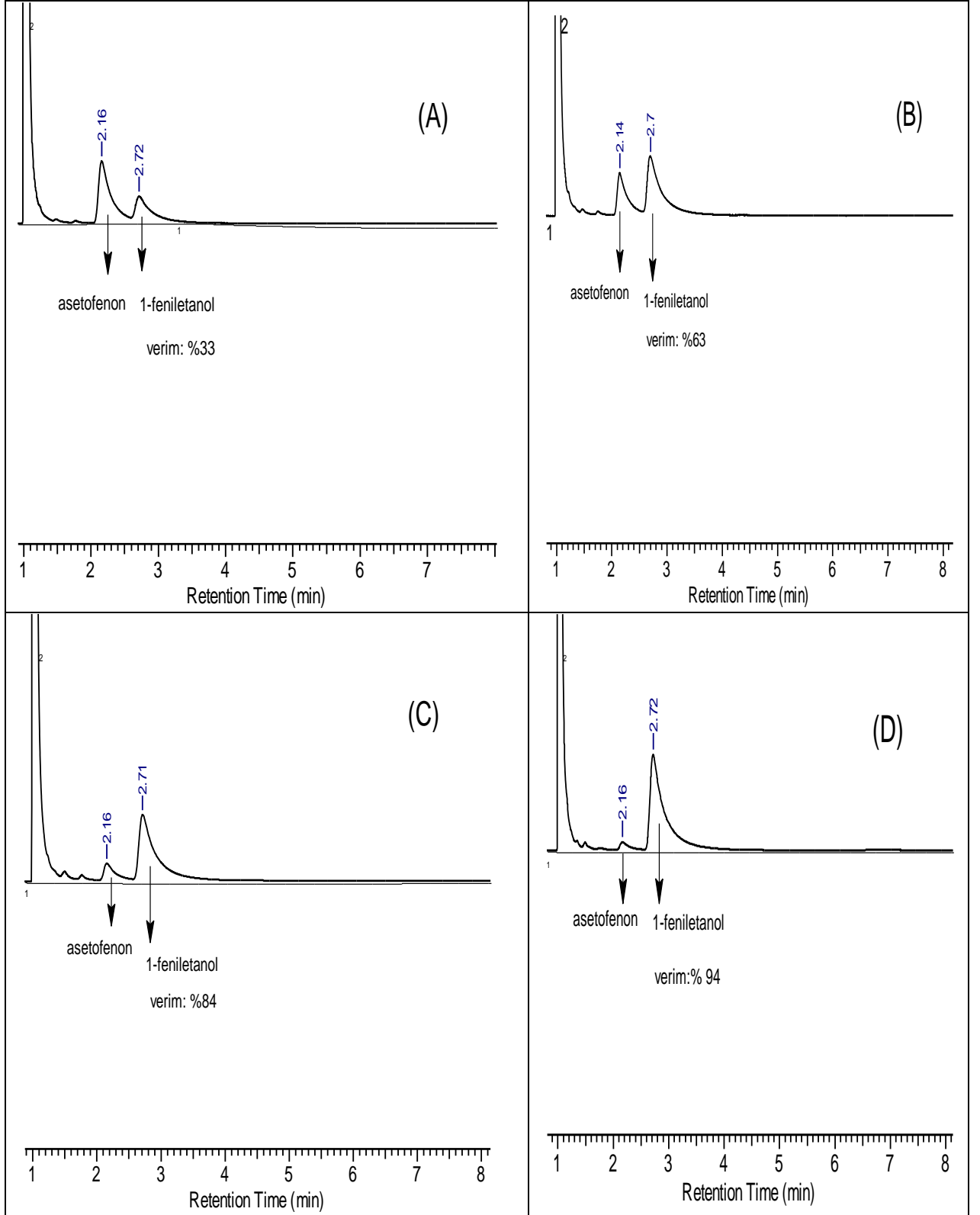
- Haneda S., Adachi Y. ve Hayashi M., 2009. Copper(I)-2-(2'-Pyridyl)Benzimidazole Catalyzed N-Arylation Of İndoles, *Tetrahedron*, Volume 65, Issue 50, 10459–10462.
- He X., Vogels M.C., Decken A. ve Westcott A.S., 2004. Pyridyl Benzimidazole, Benzoxazole, and Benzothiazole Platinum Complexes. *Polyhedron*, 23: 155–160.
- Henbest H., 1964. Reduction of Cyclohexanones to Axial Alcohols via Iridium containing Catalysis,. *Proc. Chem. Soc.*, 361-364.
- Hofmann K., 1953. *Imidazole and its Derivatives*. New York: Interscience Publishers.
- Kabir M.S., Lorenz M., Namjoshi O.A ve Cook J.M., 2010. First Application of An Efficient and Versatile Ligand for Copper –Catalyzed Cross-Coupling Reaction of Vinyl Halides with N- Heterocycles and Phenols. *Organik Letters*, Vol: 12, No : 3, 464-467.
- Kabir M.S., Namjoshi O.A., Verma R., Polanowski R., Krueger S.M., Sherman D., Rott M.A., Schwan W.R., Monte A. ve Cook J.M, 2010. A New Class of Potential Anti-Tuberculosis Agents: Synthesis and Preliminary Evaluation of Novel Acrylic Acid Ethyl Ester Derivatives. *Bioorganic & Medicinal Chemistry*, 18: 4178–4186.
- Kim B.H., Lee D.H., Park H.J., Min J.H., Jun Y.M., Park S.J. ve Lee W.Y., 2004. Synthesis and Characterization of Electrochemiluminescent Ruthenium(II) Complexes Containing *o*-Phenanthroline and Various -Diimine Ligands. *Talanta*, 62: 595–602.
- Klimešová V., Kocí J., Pour M., Stachel J., Waisser K. ve Kaustová J., 2002. Synthesis and Preliminary Evaluation of Benzimidazole Derivatives as Antimicrobial Agents. *Eur. J.Med. Chem.*, 37: 409-418.
- Lee D.N., Park H.J., Kim D.H., Lee S.W., Park S.J., Kim B.H. ve Lee W.J., 2002. Synthesis of Novel Ruthenium(II) Complexes Containing 2,2'-Bipyridyl and 2-(2-Pyridyl) benzimidazole Ligands and Their Electrochemiluminescent Characteristics. *Bull. Korean Chem. Soc.*, Vol. 23, No. 1
- Li X., Wu X., Chen W., Hancock F.E., King F. ve Xiao J., 2004. Asymmetric Transfer Hydrogenation in Water with a Supported Noyori-Ikariya Catalyst. *Org. Lett.*, Vol. 6, No. 19.
- Linert W., Konecny M. ve Renz F., 1994. Spin-State Equilibria in Non-Aqueous Solution and Quantum-Mechanical Investigations of Iron(II) and Nickel(II) Complexes with 4-substituted 2,6-bis(benzimidazol-2-yl)pyridines. *J. Chem. Soc., Dalton Trans.*, 1523.
- McKee V., Dagdigian J.V., Bau R. ve Reed C.A., 1981. Copper(II) Hemocyanin Models. *J. Am. Chem. Soc.*, 103: 7000-7001.
- Miessler G. L., 2002. *Inorganik Kimya*. Ankara: Palme Yayıncılık.

- Mishra D., Naskar S., Butcher J.R. ve Kumar S., 2005. Ruthenium(II/III) Mediated Transformation of 1,2-bis(2'-pyridylmethyleneimino)benzene (L) to 2-(2'-benzimidazolyl)Pyridine (L'H) and Its in Situ Formed Complexes with Ru(II): X-Ray Structure of Trans-[Ru(PPh₃)₂(L'H)₂](ClO₄)₂. *Inorganica Chimica Acta*, 358: 3115–3121.
- Mizushima K., Nakaura M., Park S., Nishiyama H., Monjushii H., Harada K. ve Haga M., 1997. Ruthenium(II) Complexes with the Tetradentate 6,6'-bis(oxazolonyl or benzimidazolyl)-2,2'-Bipyridine Ligand: Synthesis, Electrochemical Properties, and Catalytic Reactivities. *Inorganica Chimica Acta*, 261:175-180.
- Mulla R. M., Gurubasavaraj H. M. ve Nandibewoor S.T., 2006. Kinetics of Ruthenium(III)-catalysed Oxidation of Paracetamol by Diperoxidate Nickelate(IV) in Aqueous Alkaline Medium (stopped flow technique). *Applied Catalysis A: General*, 314, 208–215.
- Nandibewoor S. T., Hiremath G. A. ve Timmanagoudar P. L., 2000. Ruthenium(III)-Catalysed Oxidation of Thiocyanate by Periodate in Aqueous Alkaline Medium; Autocatalysis in Catalysis. *Trans. Met. Chem.*, 25: 394-399.
- Nishida Y., Shimo H., Maehara H. ve Kida S., 1985. Crystal Structures and Magnetic Properties of Binuclear Five-Coordinate Copper(II) Complexes with a Phenolate Bridge and Their Catalytic Functions in Multielectron Redox Reactions. *J. Chem. Soc., Dalton Trans.*, 1945.
- Ohkubo, K. T., 1979. Asymmetric Transfer Hydrogenation of Unsaturated Acids and Esters Catalyzed by Ruthenium(II) Chiral Diphosphine Complexes. *Inorg. Nucl. Chem. Lett.*, 15, 421-427.
- Ong J.X., Yap C.W. ve Ang W.H., 2012. Rational Design of Selective Organoruthenium Inhibitors of Protein Tyrosine Phosphatase 1B. *Inorg. Chem.*, 51: 12483–12492.
- Oppenauer R.V., 1937. *Recl. Trav. Chim. Pays-Bas*, 56, 137-142.
- Özel S., 2006. Halkalı Tiyoüreler ve N-Substitüe Türevlerinin Sentezi (Yüksek Lisans Tezi). Fırat Üniversitesi, Elazığ.
- Petrucchi R.V., 1995. *Genel Kimya 2 (T. Uyar Editör). 6.Baskı*. Ankara: Palme Yayıncılık.
- Raveendran R. P., 2006. Synthesis, Structure and Properties of Di- and Mononuclear Ruthenium(III) Complexes with N-(benzoyl)-N'-(salicylidene)hydrazine and Its Derivatives. *Inorg. Chim. Acta*, 359: 3212- 3220.
- Rodionov V.O., Presolski S.I., Gardinier S., Lim Y. ve Finn M.G., 2007. Benzimidazole and Related Ligands for Cu-Catalyzed Azide-Alkyne Cycloaddition. *J. Am. Chem. Soc.*, 129; 12696-12704.

- Rogers K.S. ve Clayton C.C., 1972. Effects of pH on Benzimidazole Fluorescence. *Anal Biochem*, 48: 199-201.
- Robert A. W., 1985. Heterogeneous Catalytic Transfer Hydrogenation and Its Relation to Other Methods for Reduction of Organic Compounds,. *Chem. Rev*, Vol. 85, 129-170.
- Sahin Ç., Ulusoy M., Zafer C., Ozsoy C., Varlikli C., Dittrich T., Cetinkaya B. ve Icli S., 2010. The Synthesis and Characterization of 2-(2'-pyridyl)benzimidazole Heteroleptic Ruthenium Complex: Efficient Sensitizer for Molecular Photovoltaics. *Dyes and Pigments*, 84: 88–94.
- Sağlam S., 2007. Florlu Piridin Türevli Paladyum Kompleksinin Sentezi ve Oksidasyon Tepkimelerine Katalitik Etkisinin Araştırılması (Yüksek Lisans Tezi). Anadolu Üniversitesi, Eskişehir.
- Schiffmann R., Neugebauer A. ve Klein C.D., 2006. Metal-Mediated Inhibition of *Escherichia coli* Methionine Aminopeptidase: Structure-Activity Relationships and Development of a Novel Scoring Function for Metal-Ligand Interactions. *J. Med. Chem.*, 49: 511-522.
- Shriver D.F. ve Atkins P.W., 1999. Anorganik Kimya (Çeviri Editörü: Özkar, S.), Bilim Yayıncılık, Ankara.
- Shklover V., Eremento I.L., Berke H., Nesper R., Zakeeruddin S.M. ve Gratzel M., 1994. Crystal and Molecular Structure of the Solvate of bis(2,6-bis(1'-methylbenzimidazol-2'-yl)pyridine)Cobalt(II) Dihexafluorophosphate with 4-methyl-1,3-dioxolan-2-on. *Inorg. Chim. Acta*, 219, 11.
- Shuangxi W., Ying Z., Fangjie Z., Qiuying W. ve Liufang W., 1992. Synthesis, Structure and Electrochemical Behaviour of Manganese(II) Complexes with 2,6-bis(benzimidazol-2'-yl)pyridine. *Polyhedron*, 11, 1909.
- Sisman, F., 2007. Süperkritik Karbondioksit Ortamında Çözünebilen Katalizör Sentezi ve Kimyasal Tepkimelere Uygulanması,(Doktora tezi). Anadolu Üniversitesi, Eskişehir, Türkiye.
- Sorrell T.N., O'Connor C.J., Oren L., Anderson P. ve Reibenspiess J.H., 1985. Synthesis and Characterization of Phenolate-Bridged Copper Dimers with A Cu-Cu Separation Of >3.5 Å. Models For The Active Site of Oxidized Hemocyanin Derivatives. *J. Am. Chem. Soc.*, Vol. 107, No. 14.
- Speight, J. G. 1983. *The Chemistry And Technology Of Coal*. New York: Marcel Dekker.
- Strothkamp K. ve Lippard S., 1982. Chemistry Of The Imidazolate-Bridged Bimetallic Center In The Cu-Zn Superoxide Dismutase And Its Model Compounds. *Acc. Chem. Res.*, 15: 318-326.

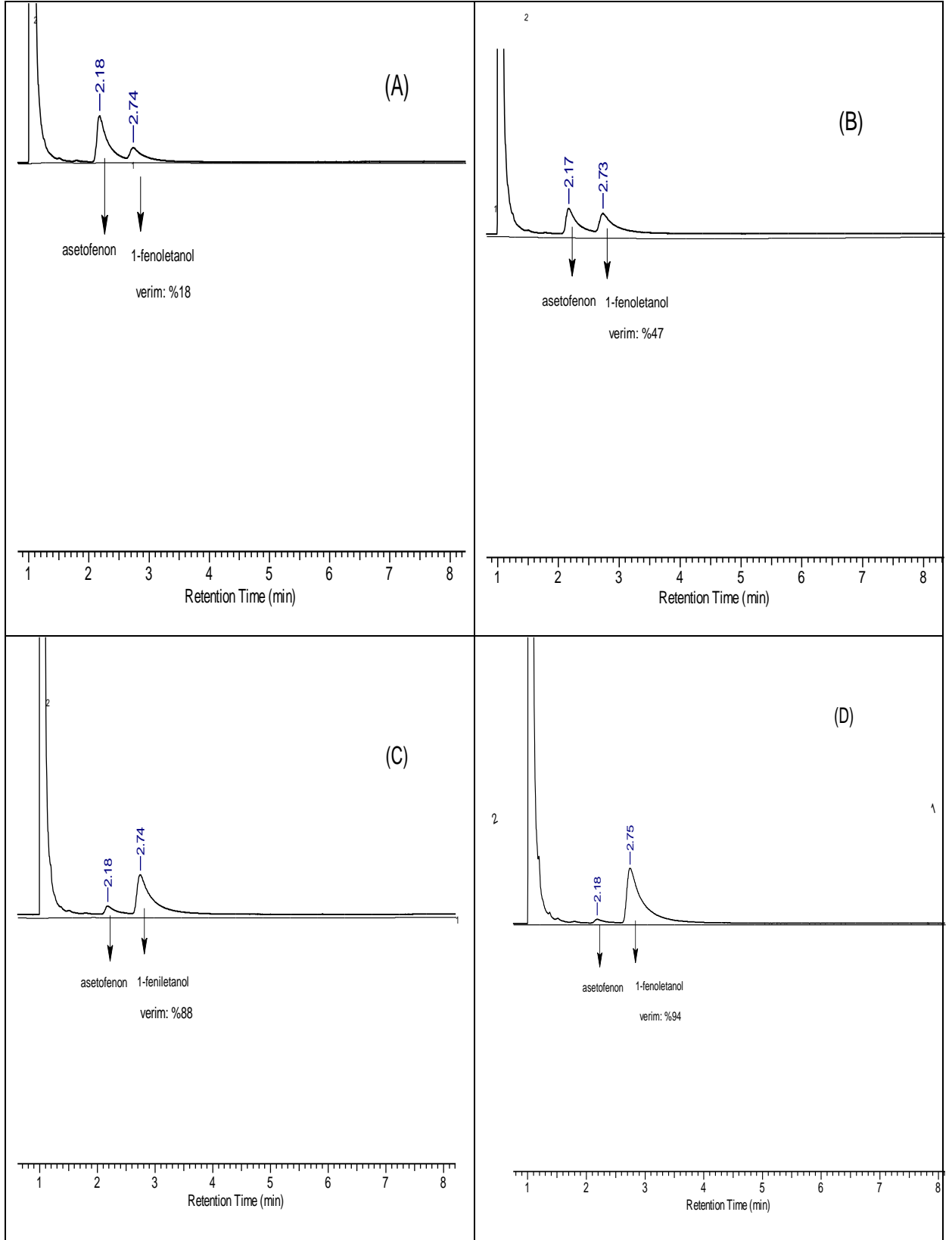
- Tarı Ö., 2011. Bazı Yeni Heterosiklik Yapı Taşıyan Bileşiklerin Sentezi, Yapılarının Aydınlatılması ve Biyolojik Etkilerinin Araştırılması (Yüksek Lisans Tezi). Mersin Üniversitesi, Mersin.
- Trocha J. H., 1967. The Structure of a Bis(Dimethyl Sulphoxide)Iridium(III) Complex Containing a metal–carbon W-Bond. *Chem. Commun.*, 545.
- Tunalı N.K. ve Özkar S., 2007. *Anorganik Kimya*. Ankara: Gazi Kitabevi.
- Türkmen H., Kani İ. ve Çetinkaya B., 2012. Transfer Hydrogenation of Aryl Ketones with Half-Sandwich RuII Complexes That Contain Chelating Diamines. *Eur. J. Inorg. Chem.*, 4494–4499.
- Valdez J. C. 2002. Synthesis and Antiparasitic Activity of 1H Benzimidazole Derivatives. *Bioorganic & Medicinal Chemistry Letters*, 12: 2221-2224.
- Vilaplana, R. , Delmani F, Manteca C, Torreblanca J, Moreno J, García-Herdugo G. ve González-Vílchez F., 2006. Syntheses, Interaction with Double-helical DNA and Biological Activity of the Water Soluble Complex cis- dicloro-1,2-propylenediamine-N,N,N',N'-tetraacetato Ruthenium(III)(RAP). *J. Inorg. Biochem.*, 100: 1834-1841.
- Wang L.Y., Zhang X.G., Shi Y.P. ve Zhang Z.X., 2004. Microwave-Assisted Solvent-Free Synthesis of Some Hemicyanine Dyes. *Dyes and Pigments*, 62, 1-5.
- Wright J.B., 1951. The Chemistry of the Benzimidazoles. *Chem Rev*, 48: 397-547.
- Wu J., Li H., Kang L., Li D., Xu Q., Zhu Y., Tao Y., Zheng Y., Zuo J. ve You X., 2010. Ruthenium (II) Polypyridyl Complexes Based on Bipyridine and Two Novel diimine Ligands with Carrier-Transporting Unit: Synthesis, Photoluminescence and Redox Properties. *Journal of Organometallic Chemistry*, 695: 2048-2056.
- Yoshimura A., Nozaki K., Ikeda N. ve Ohno T.,1996. Temperature-Dependent Rates of Electron Transfers and Intersystem Crossing on the Laser Excitation of Ligand-Bridged Ru(II) and Co(III) Compounds. *J. Phys. Chem.*, 100: 1630-1637.
- Yu Q., Lei B., Liu J., Shen Y., Xiao L., Qiu R., Kuang D. ve Su C., 2012. Ruthenium Dyes with Heteroleptic Tridentate 2,6-bis(benzimidazol-2-yl)-pyridine for Dye-Sensitized Solar Cells: Enhancement in Performance Through Structural Modifications. *Inorganica Chimica Acta*, 392: 388–395.
- Zhou Y., Zhong C., He Y., Xiao L., Liu Y. ve Zhang H., 2009. Novel Polymeric Metal Complexes of 2,7-Bis[2-(2'-Pyridyl) Benzimidazole]- 9,9'-Dioctylfluorene with Cu(II)and Zn(II): Synthesis and Luminescence Properties. *Journal of Inorganic and Organometallic Polymers and Materials*, Volume 19, Issue 3, pp 328-334.

EKLER



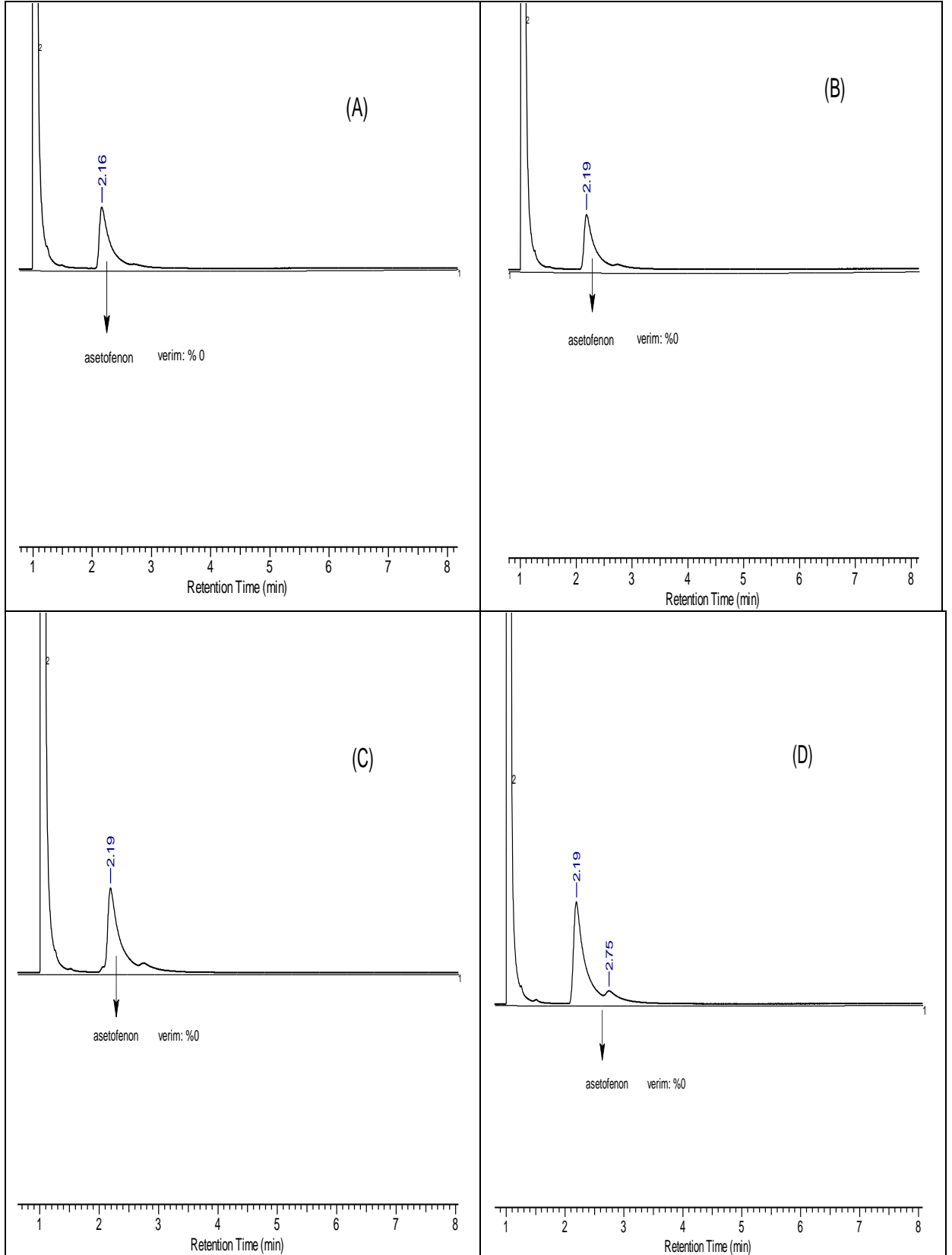
[S]:[K]:[B] = [1]:[0.01]:[4] mmol

Ek 1. SD2 kompleksi ve NaOH bazı kullanılarak havaya açık gerçekleştirilen asetofenonun transfer hidrojenasyon reaksiyonunun (A):15 dk, (B):30dk, (C):60dk, (D):120dk GC spektrumu



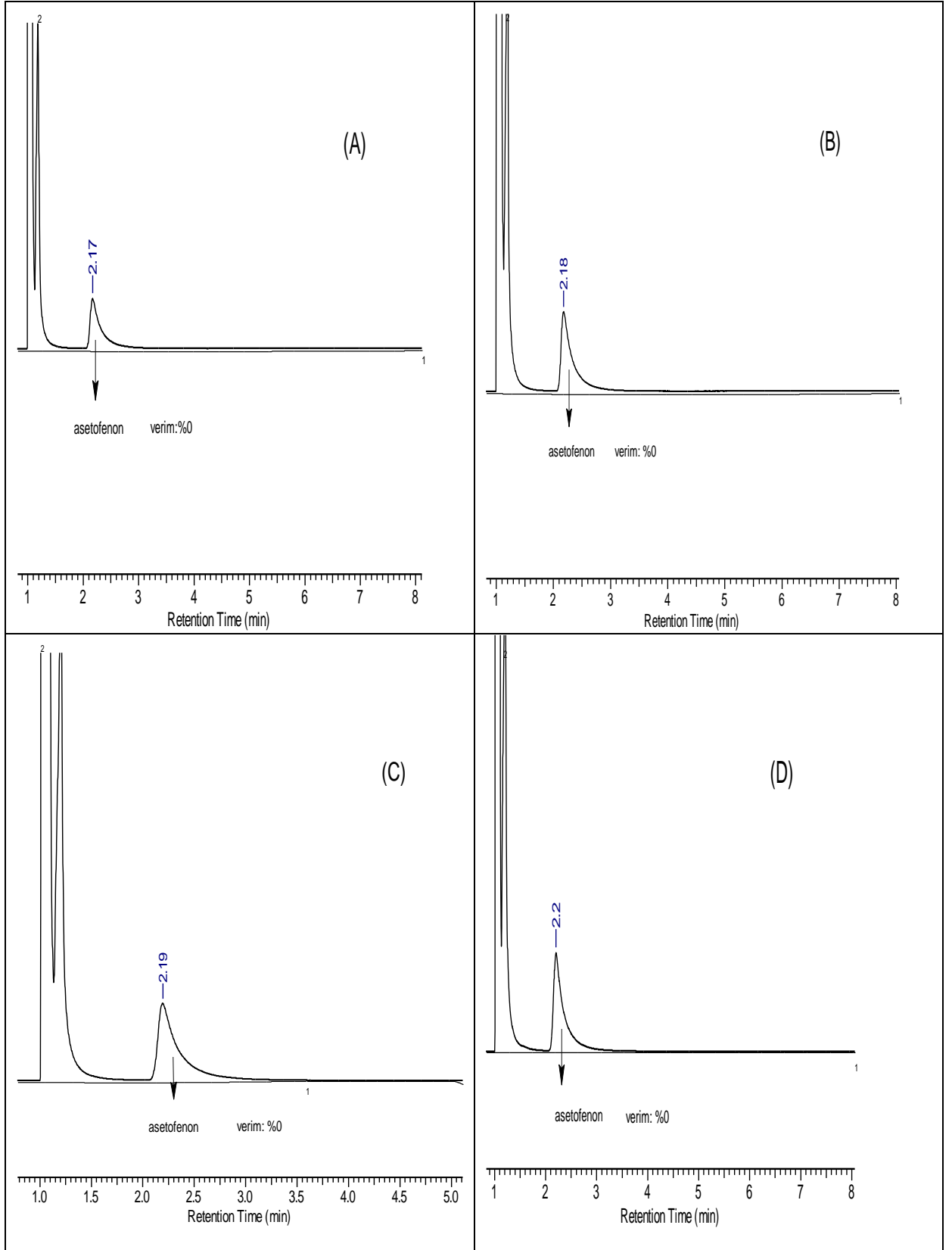
[S]:[K]:[B] = [1]:[0.01]:[4] mmol

Ek 2. SD2 kompleksi ve *t*-BuO^k bazı kullanılarak havaya açık gerçekleştirilen asetofenonun transfer hidrojenasyon reaksiyonunun (A):15 dk, (B):30dk, (C):60dk, (D):120dk GC spektrumu



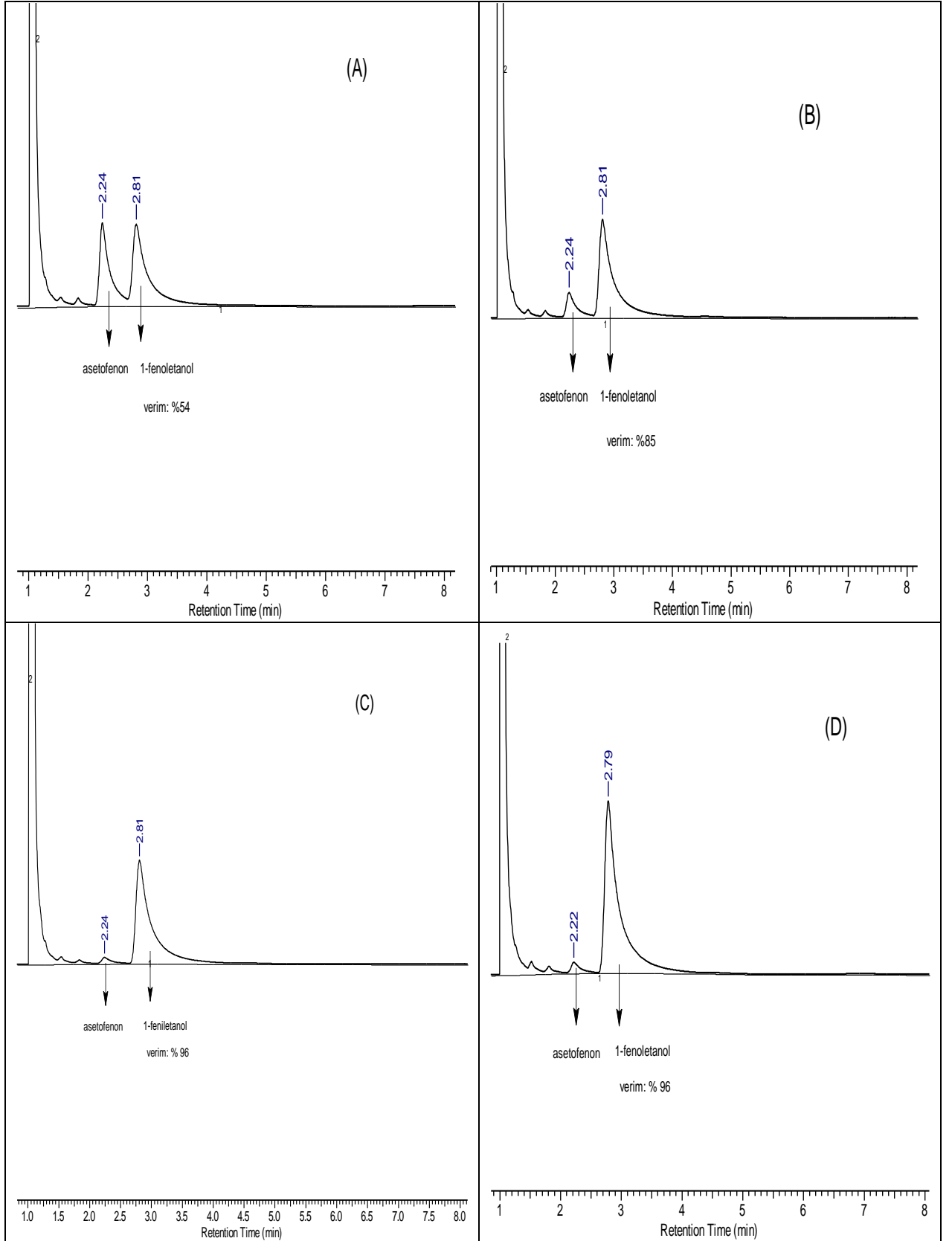
[S]:[K]:[B] = [1]:[0.01]:[4] mmol

Ek 3. SD2 kompleksi ve NaHCO₃ bazı kullanılarak havaya açık gerçekleştirilen asetofenonun transfer hidrojenasyon reaksiyonunun (A):15 dk, (B):30dk, (C):60dk, (D):120dk GC spektrumu



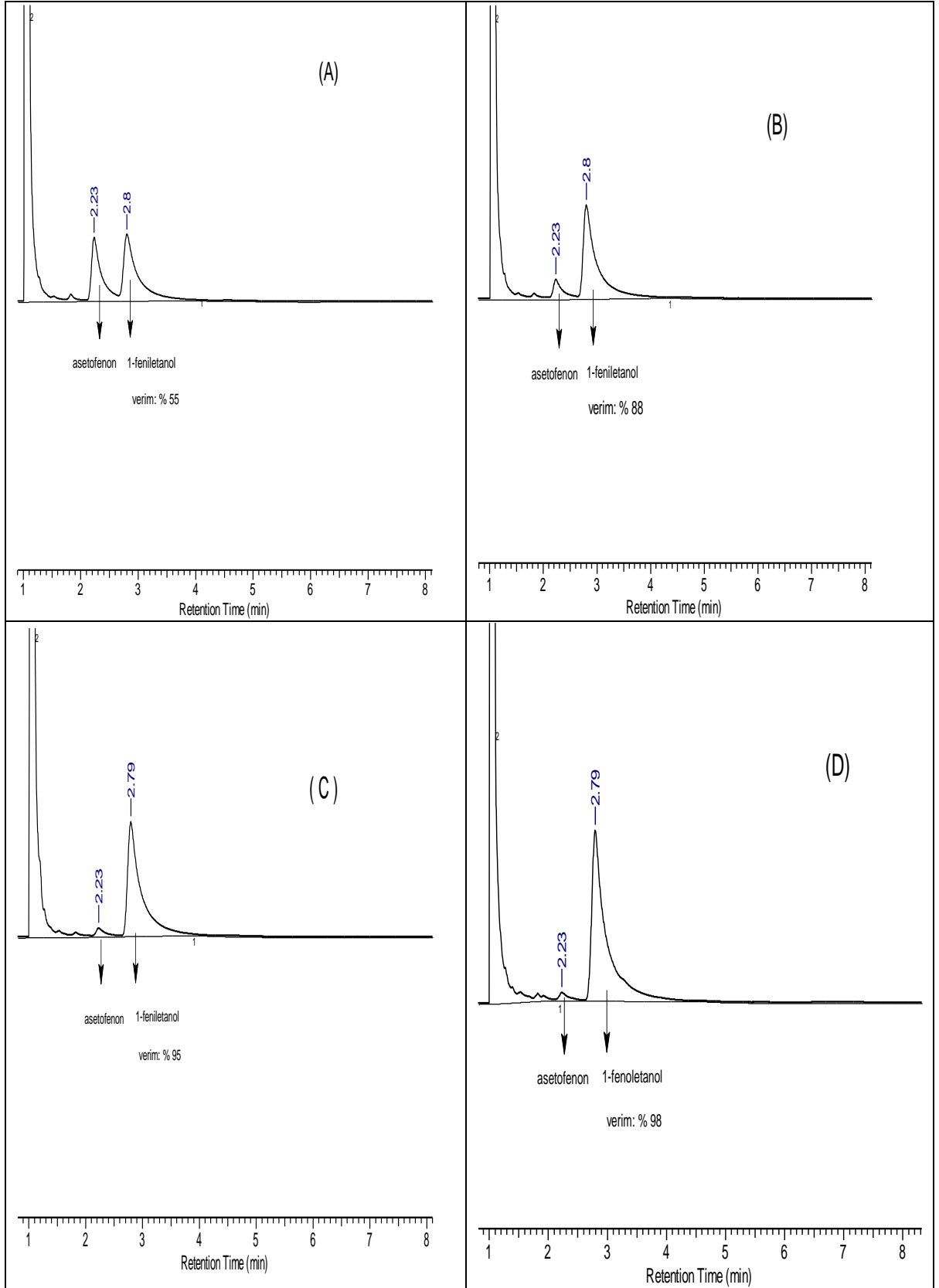
[S]:[K]:[B] = [1]:[0.01]:[4] mmol

Ek 4. SD2 kompleksi ve piridin bazı kullanılarak havaya açık gerçekleştirilen asetofenonun transfer hidrojenasyon reaksiyonunun (A):15 dk, (B):30dk, (C):60dk, (D):120dk GC spektrumu



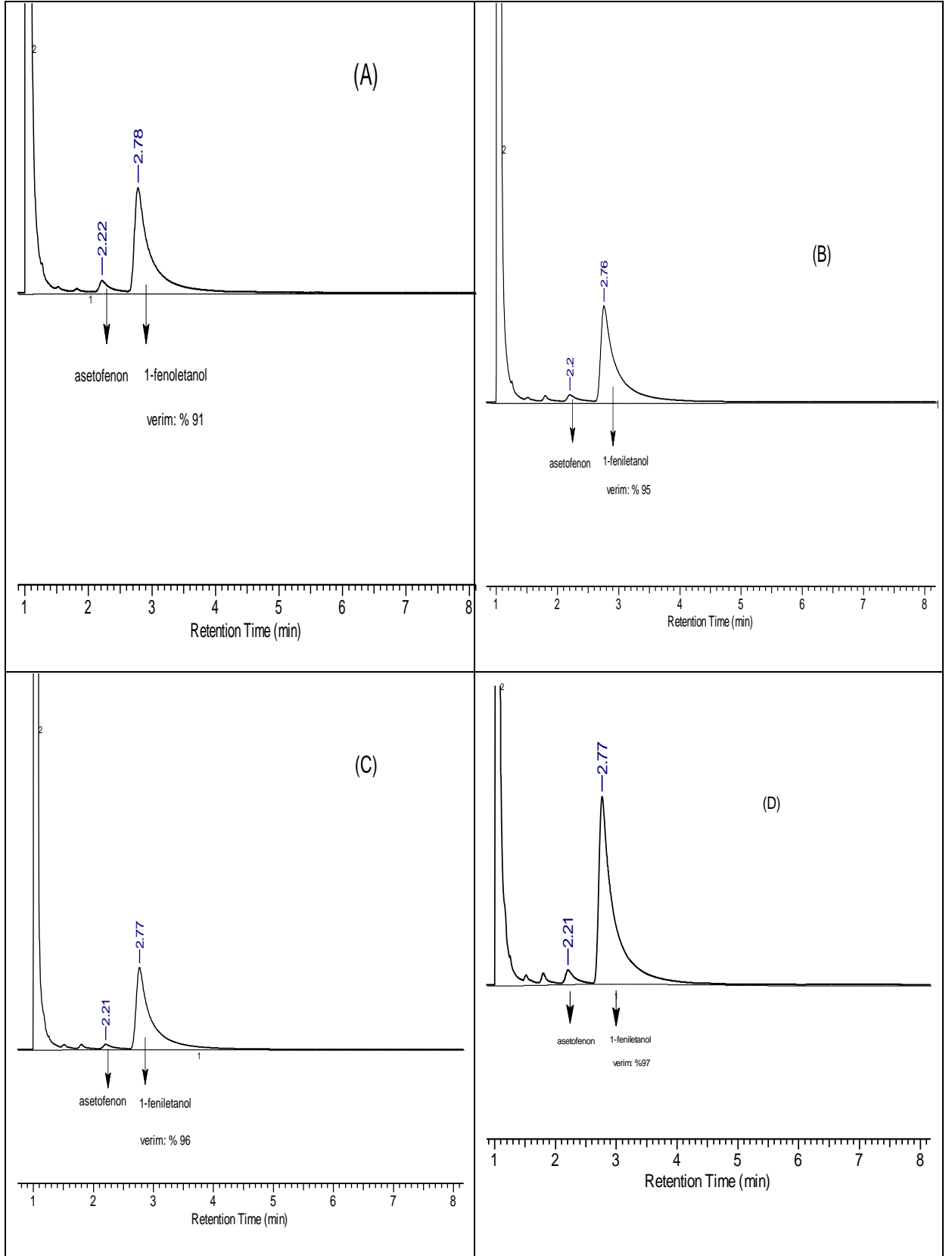
[S]:[K]:[B] = [1]:[0.01]:[4] mmol

Ek 5. SD2 kompleksi ve KOH bazı kullanılarak havaya açık gerçekleştirilen asetofenonun transfer hidrojenasyon reaksiyonunun (A):15 dk, (B):30dk, (C):60dk, (D):120dk GC spektrumu



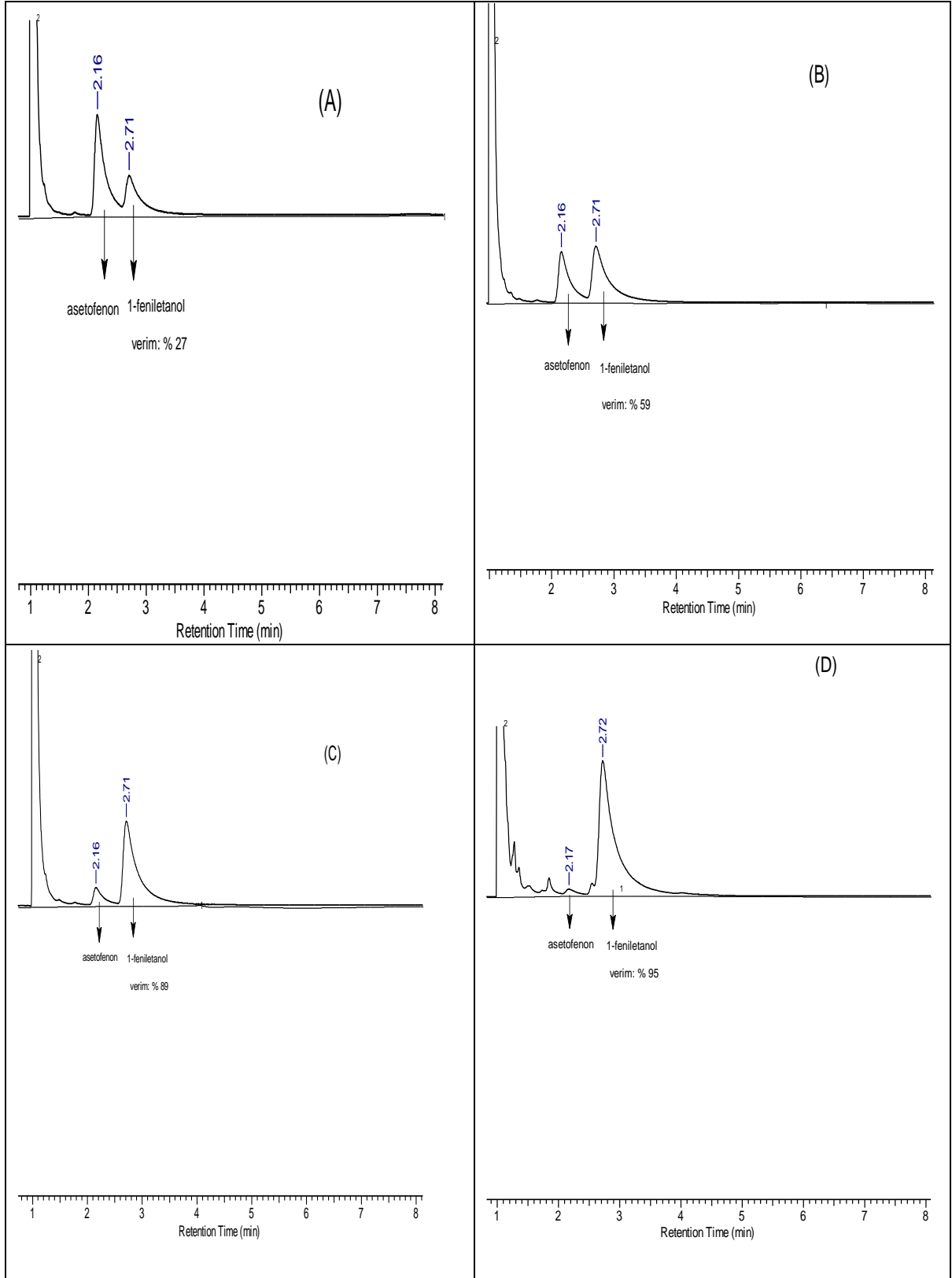
[S]:[K]:[B] = [1]:[0.01]:[4] mmol

Ek 6. SD4 kompleksi ve KOH bazı kullanılarak havaya açık gerçekleştirilen asetofenonun transfer hidrojenasyon reaksiyonunun (A):15 dk, (B):30dk, (C):60dk, (D):120dk GC spektrumu



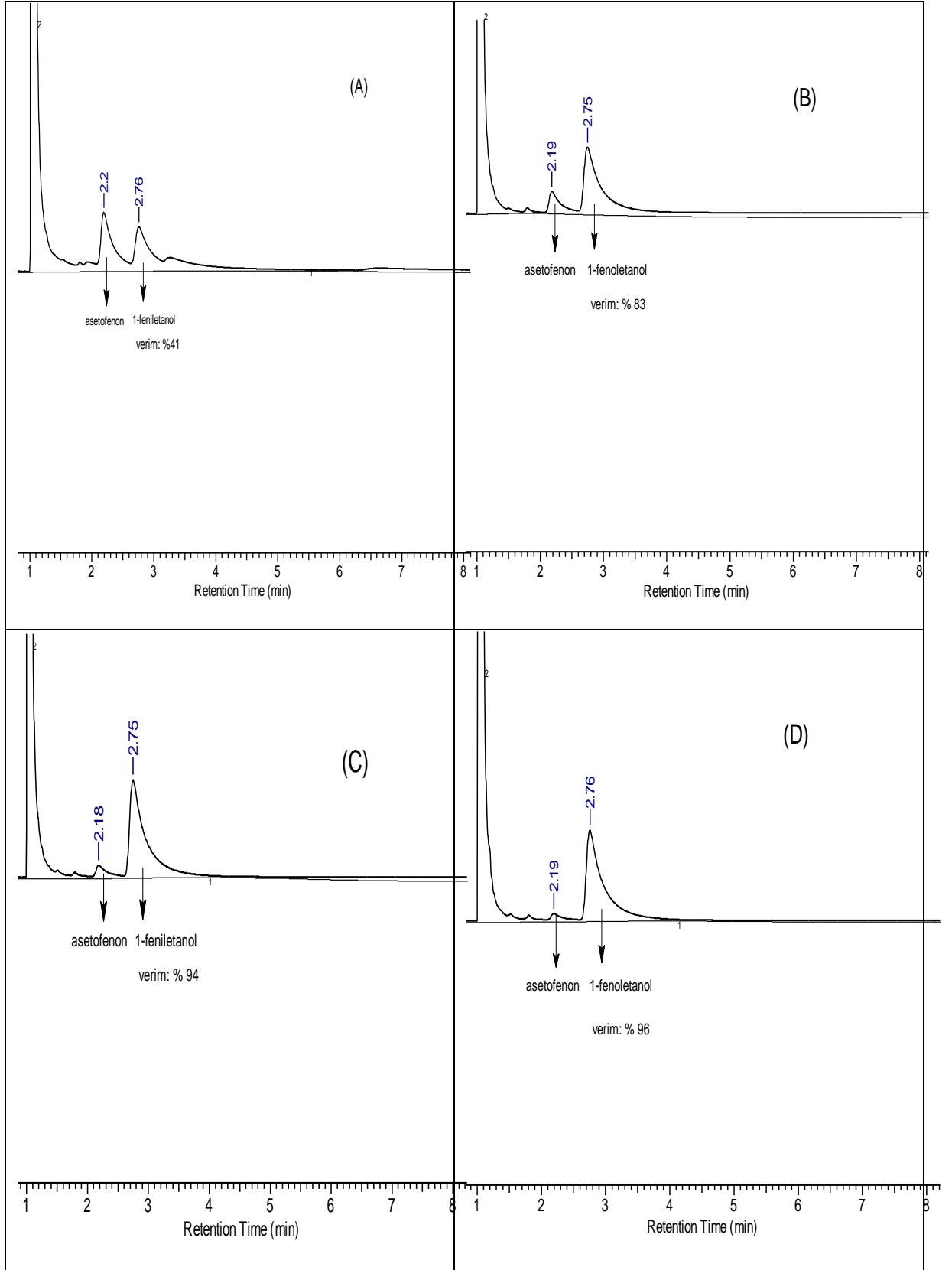
[S]:[K]:[B] = [1]:[0.01]:[4] mmol

Ek 7. SD1 kompleksi ve KOH bazı kullanılarak havaya açık gerçekleştirilen asetofenonun transfer hidrojenasyon reaksiyonunun (A):15 dk, (B):30dk, (C):60dk, (D):120dk GC spektrumu



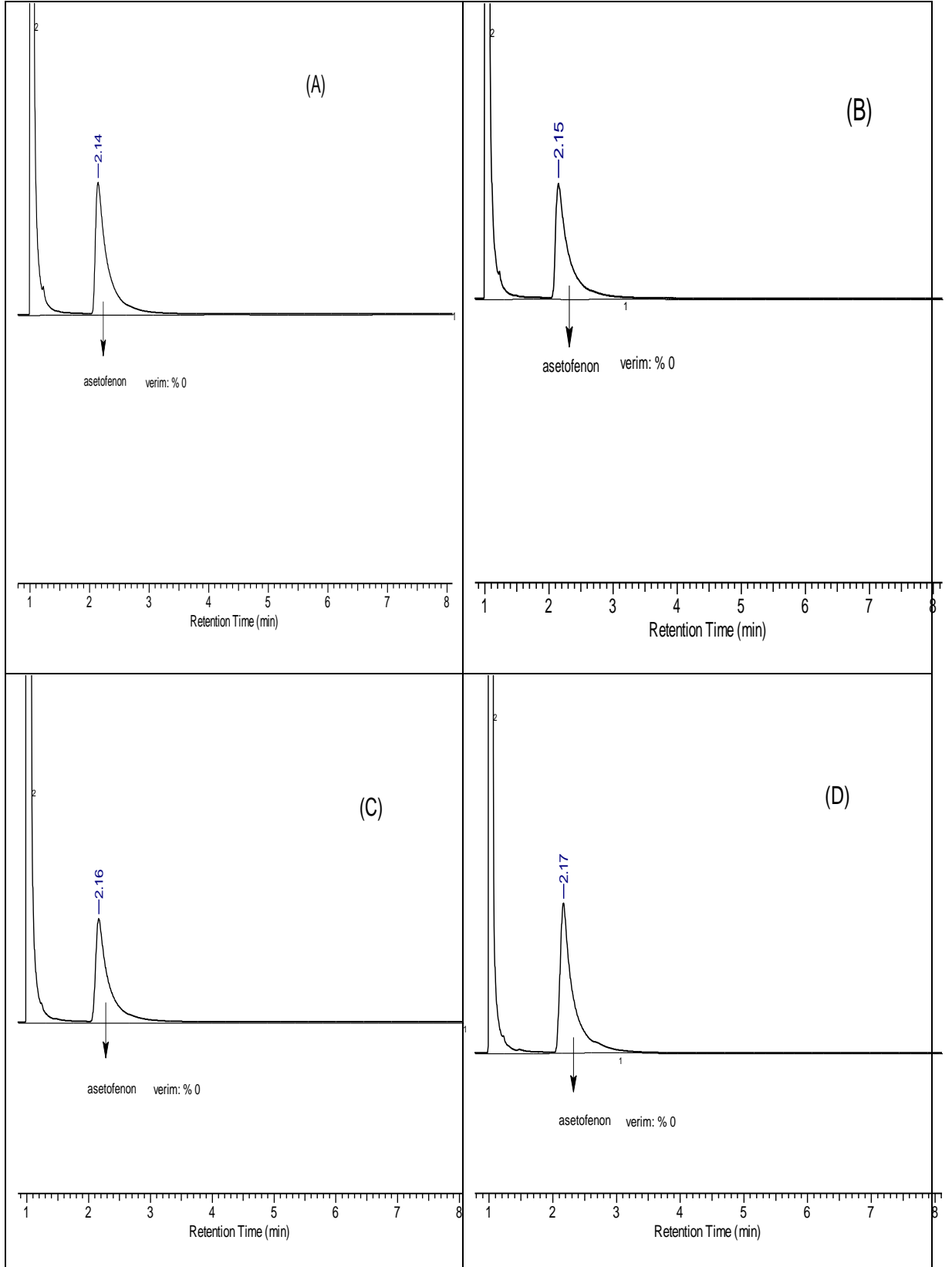
[S]:[K]:[B] = [1]:[0.01]:[4] mmol

Ek 8. SD1 kompleksi ve NaOH bazı kullanılarak havaya açık gerçekleştirilen asetofenonun transfer hidrojenasyon reaksiyonunun (A):15 dk, (B):30dk, (C):60dk, (D):120dk GC spektrumu



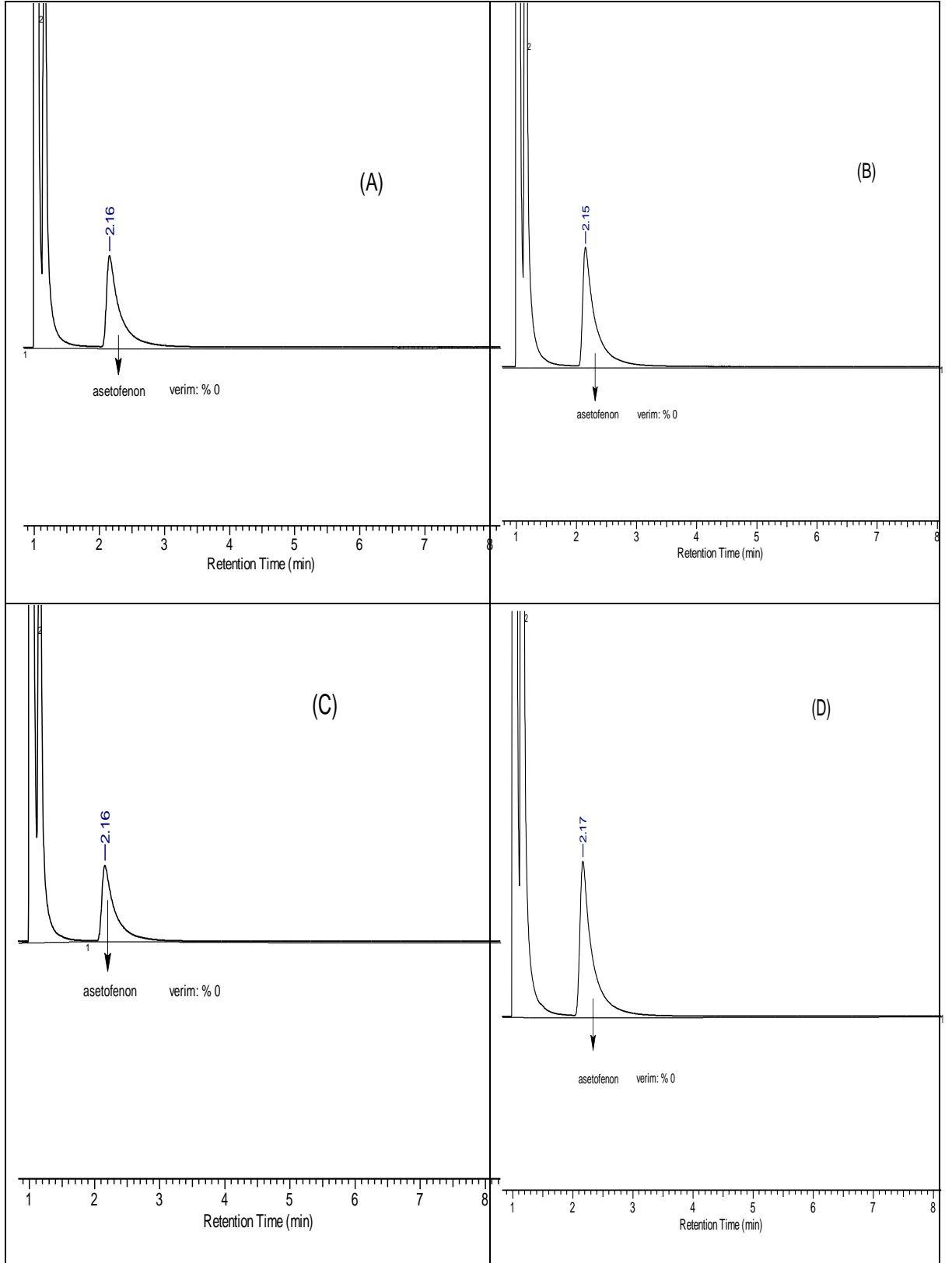
[S]:[K]:[B] = [1]:[0.01]:[4] mmol

Ek 9. SD1 kompleksi ve $t\text{-BuO}^k$ bazı kullanılarak havaya açık gerçekleştirilen asetofenonun transfer hidrojenasyon reaksiyonunun (A):15 dk, (B):30dk, (C):60dk, (D):120dk GC spektrumu



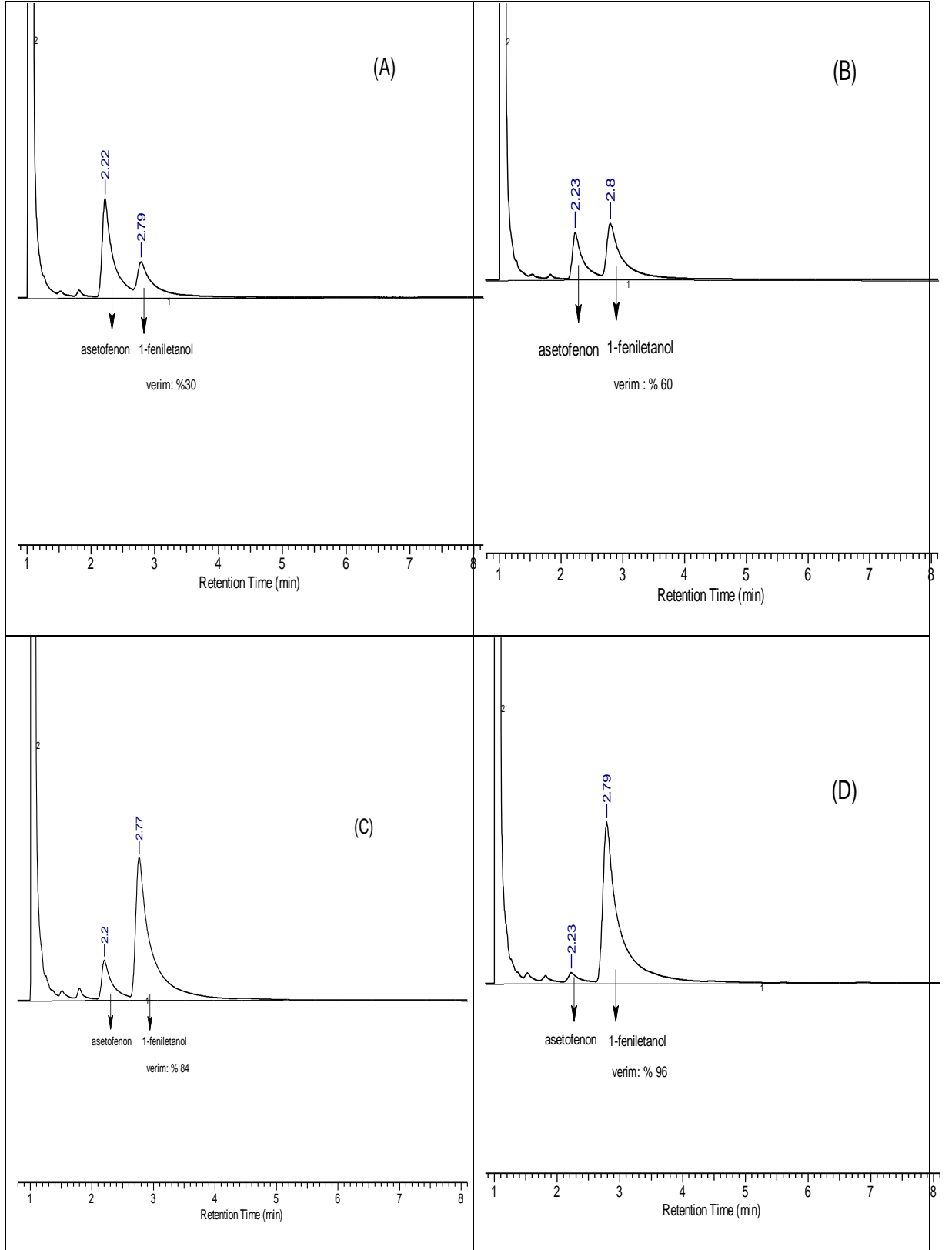
[S]:[K]:[B] = [1]:[0.01]:[4] mmol

Ek 10. SD1 kompleksi ve NaHCO₃ bazı kullanılarak gerçekleştirilen asetofenonun transfer hidrojenasyon reaksiyonunun (A):15 dk, (B):30dk, (C):60dk, (D):120dk GC spektrumu



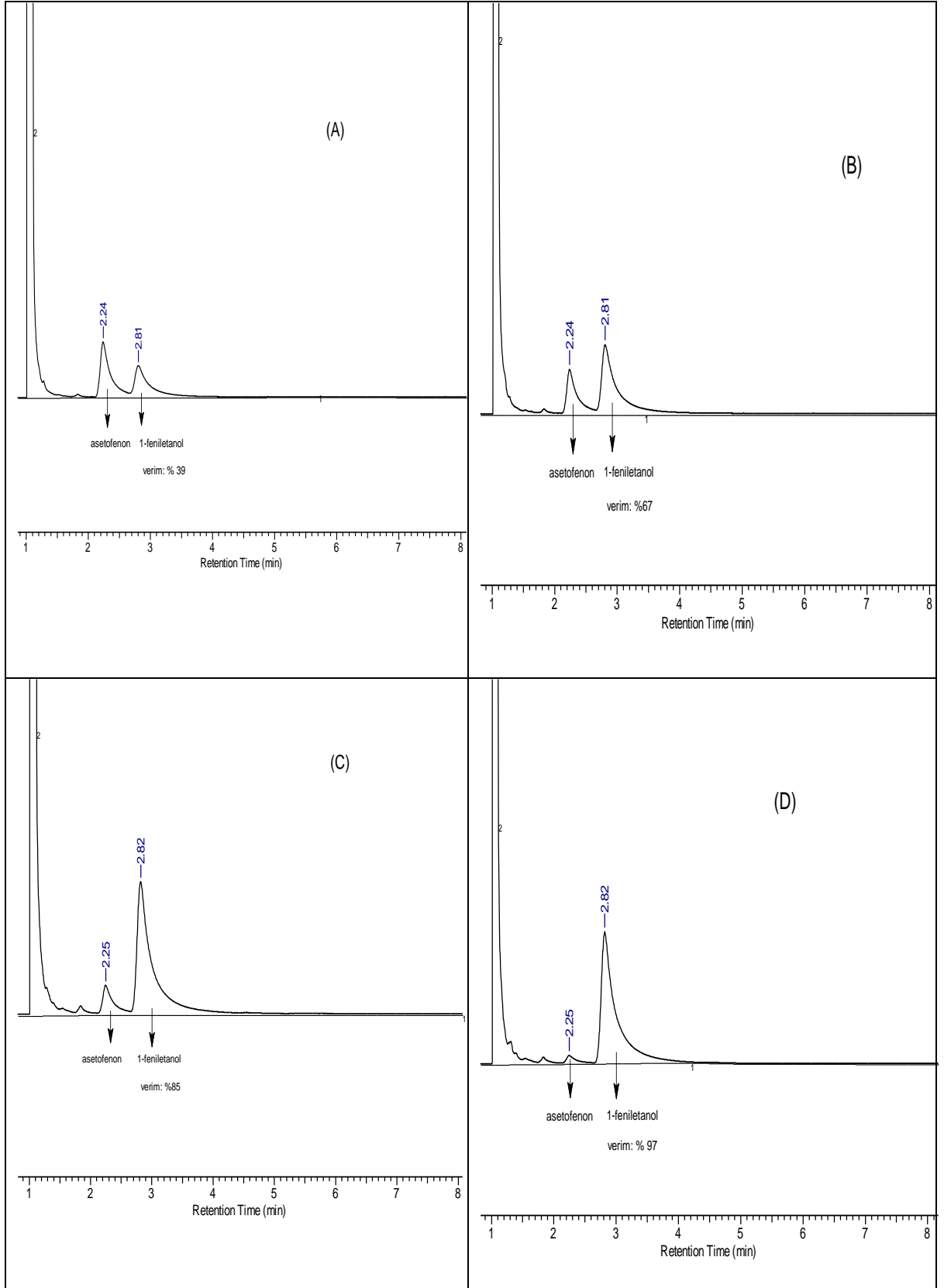
[S]:[K]:[B] = [1]:[0.01]:[4] mmol

Ek 11. SD1 kompleksi ve piridin bazı kullanılarak havaya açık gerçekleştirilen asetofenonun transfer hidrojenasyon reaksiyonunun (A):15 dk, (B):30dk, (C):60dk, (D):120dk GC spektrumu



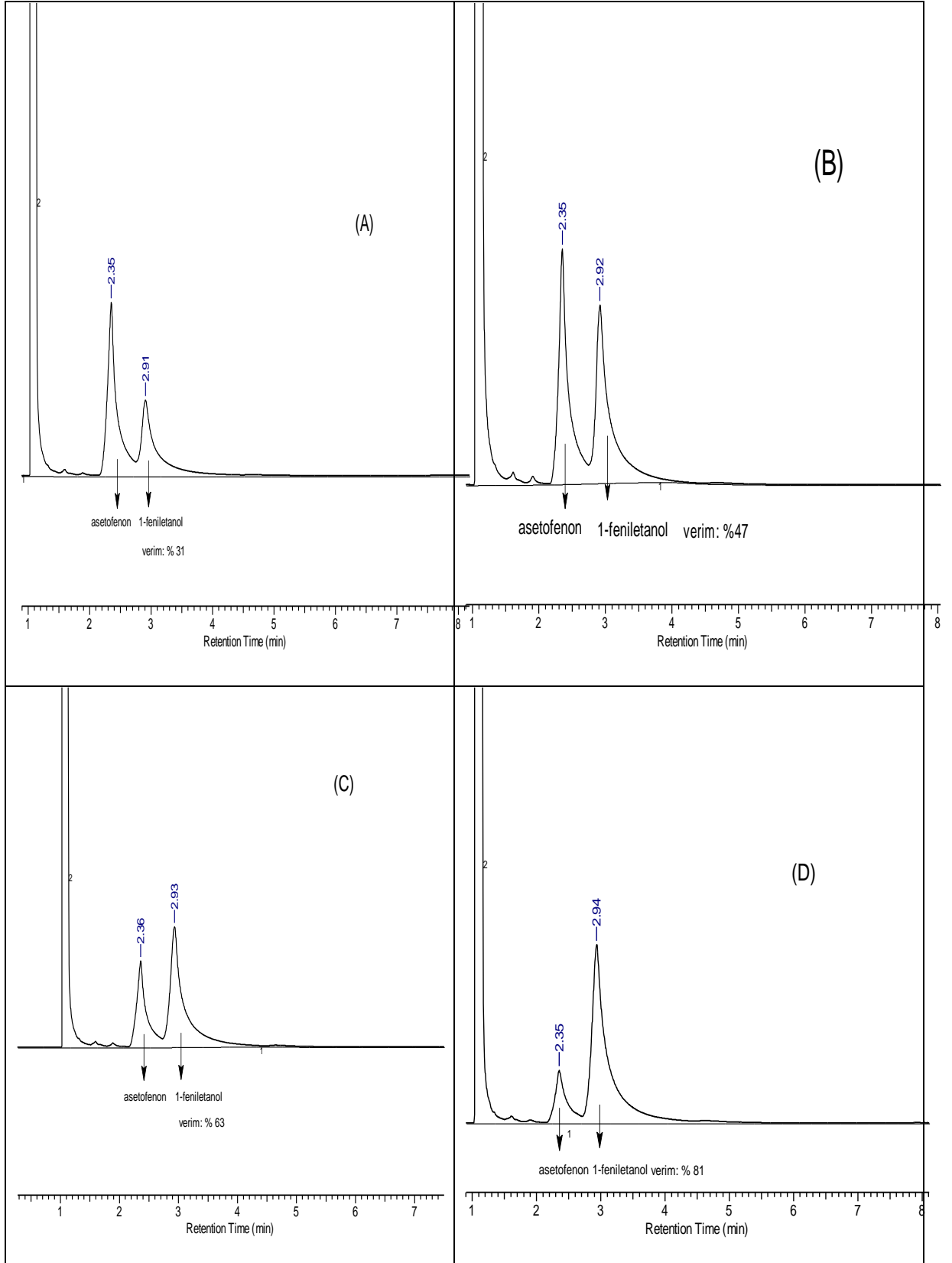
[S]:[K]:[B] = [1]:[0.01]:[4] mmol

Ek 12. SD3 kompleksi ve KOH bazı kullanılarak havaya açık gerçekleştirilen asetofenonun transfer hidrojenasyon reaksiyonunun (A):15 dk, (B):30dk, (C):60dk, (D):120dk GC spektrumu



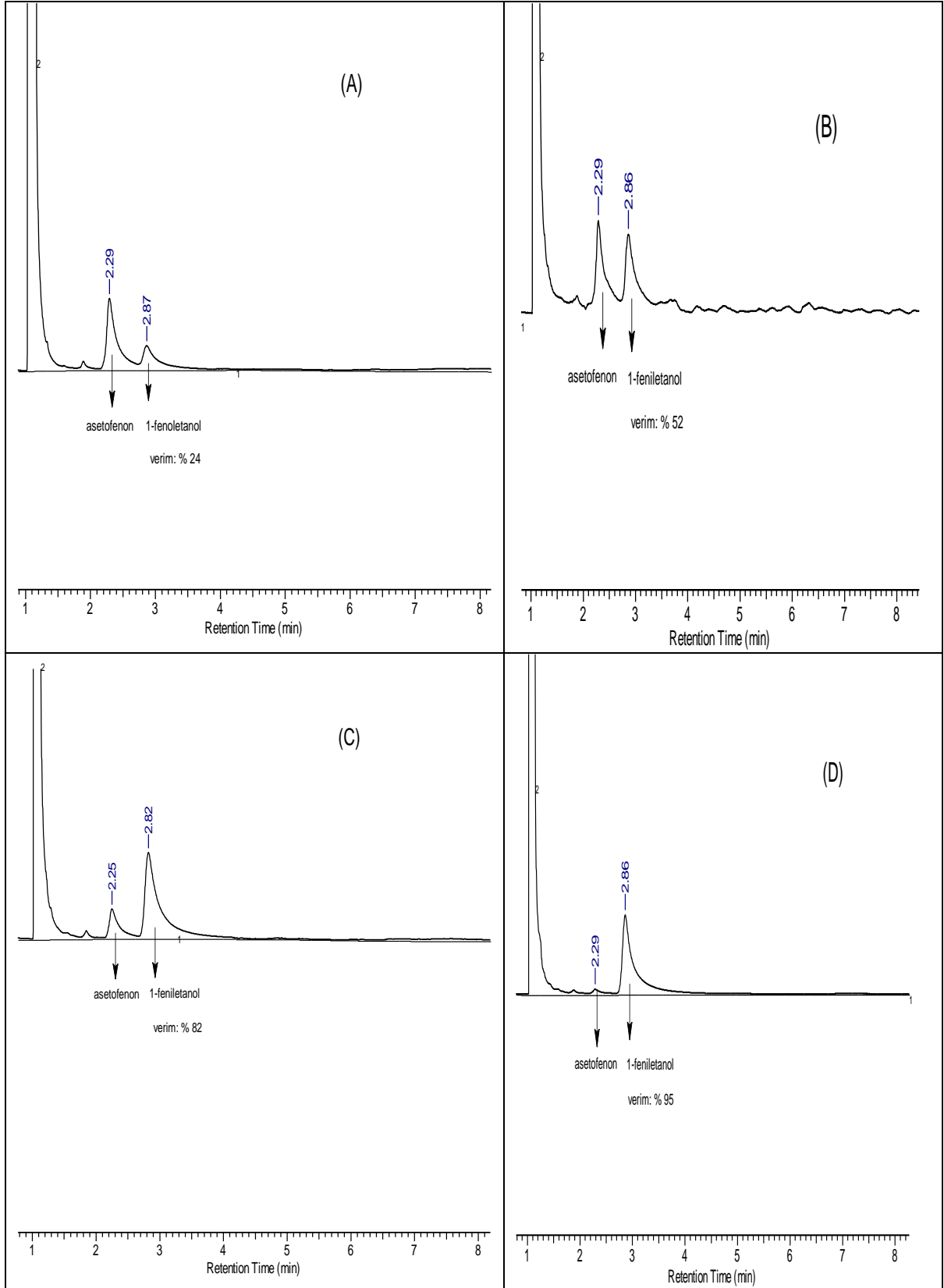
[S]:[K]:[B] = [1]:[0.01]:[4] mmol

Ek 13. SD6 kompleksi ve KOH bazı kullanılarak havaya açık gerçekleştirilen asetofenonun transfer hidrojenasyon reaksiyonunun (A):15 dk, (B):30dk, (C):60dk, (D):120dk GC spektrumu



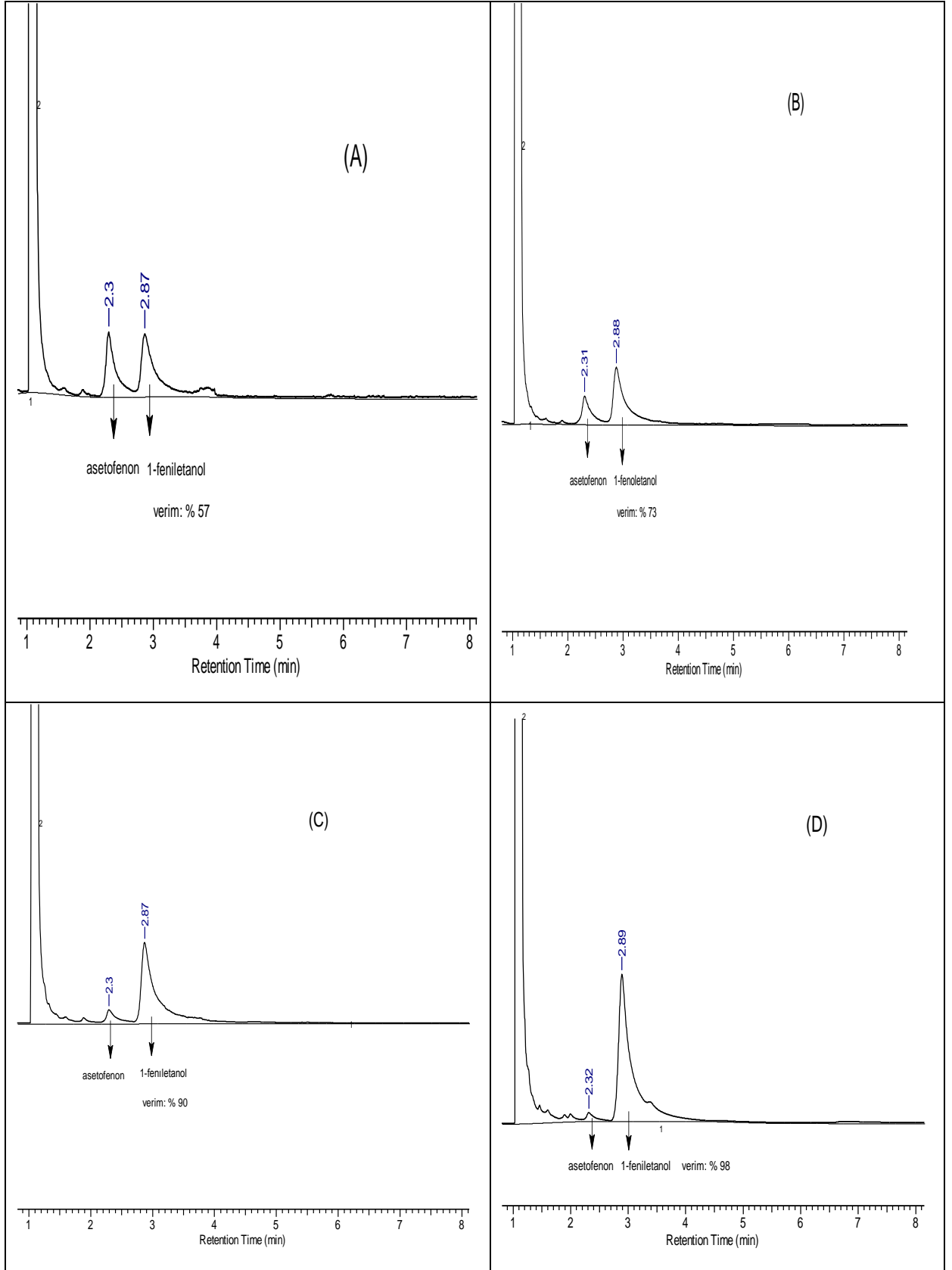
[S]:[K]:[B] = [4]:[0.04]:[4] mmol

Ek 14. SD5 kompleksi ve KOH bazı kullanılarak gerçekleştirilen asetofenonun transfer hidrojenasyon reaksiyonunun (A):15 dk, (B):30dk, (C):60dk, (D):120dk GC spektrumu



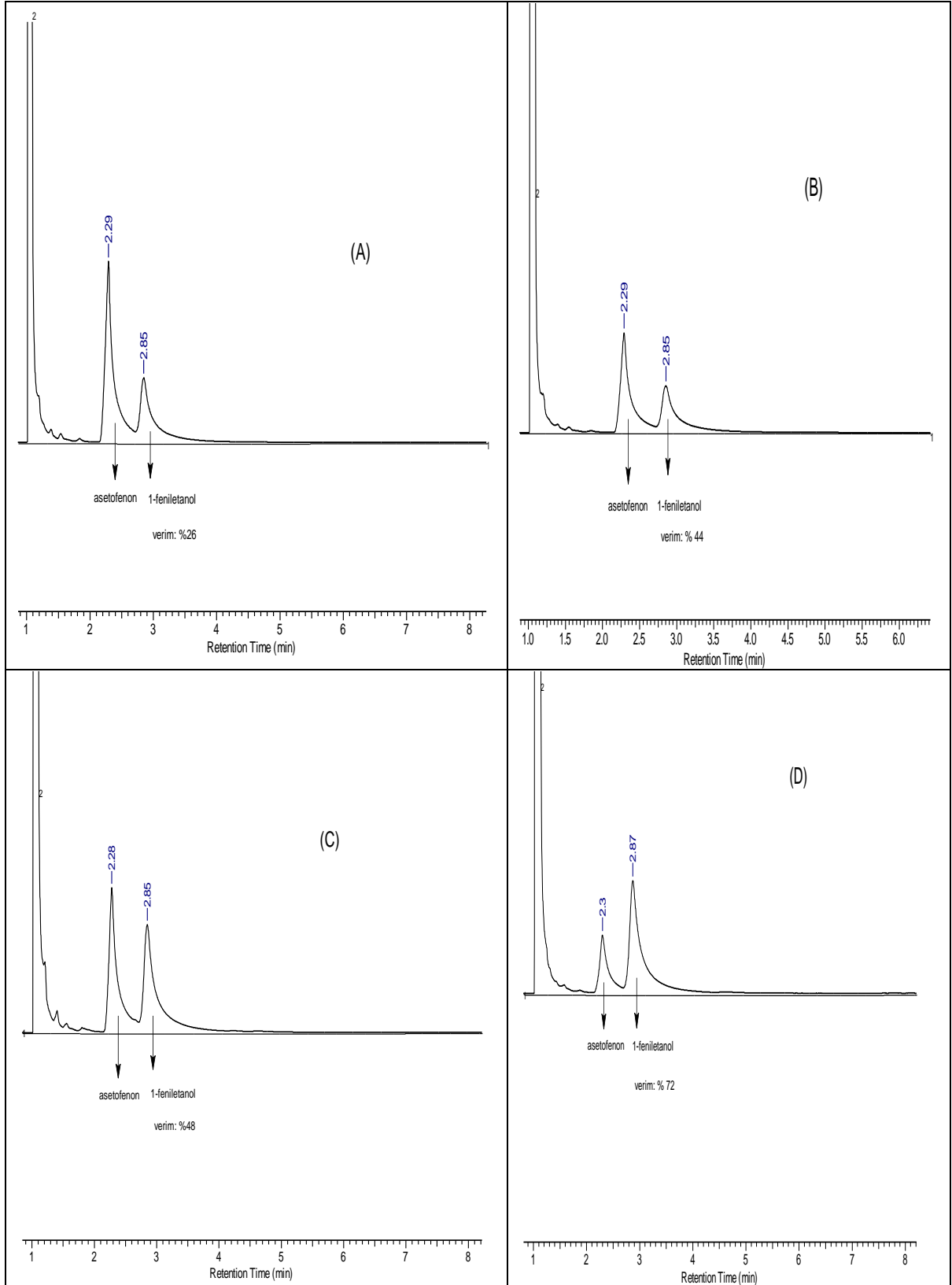
[S]:[K]:[B] = [1]:[0.005]:[4] mmol

Ek 15. SD5 kompleksi ve KOH bazı kullanılarak havaya açık gerçekleştirilen asetofenonun transfer hidrojenasyon reaksiyonunun (A):15 dk, (B):30dk, (C):60dk, (D):120dk GC spektrumu



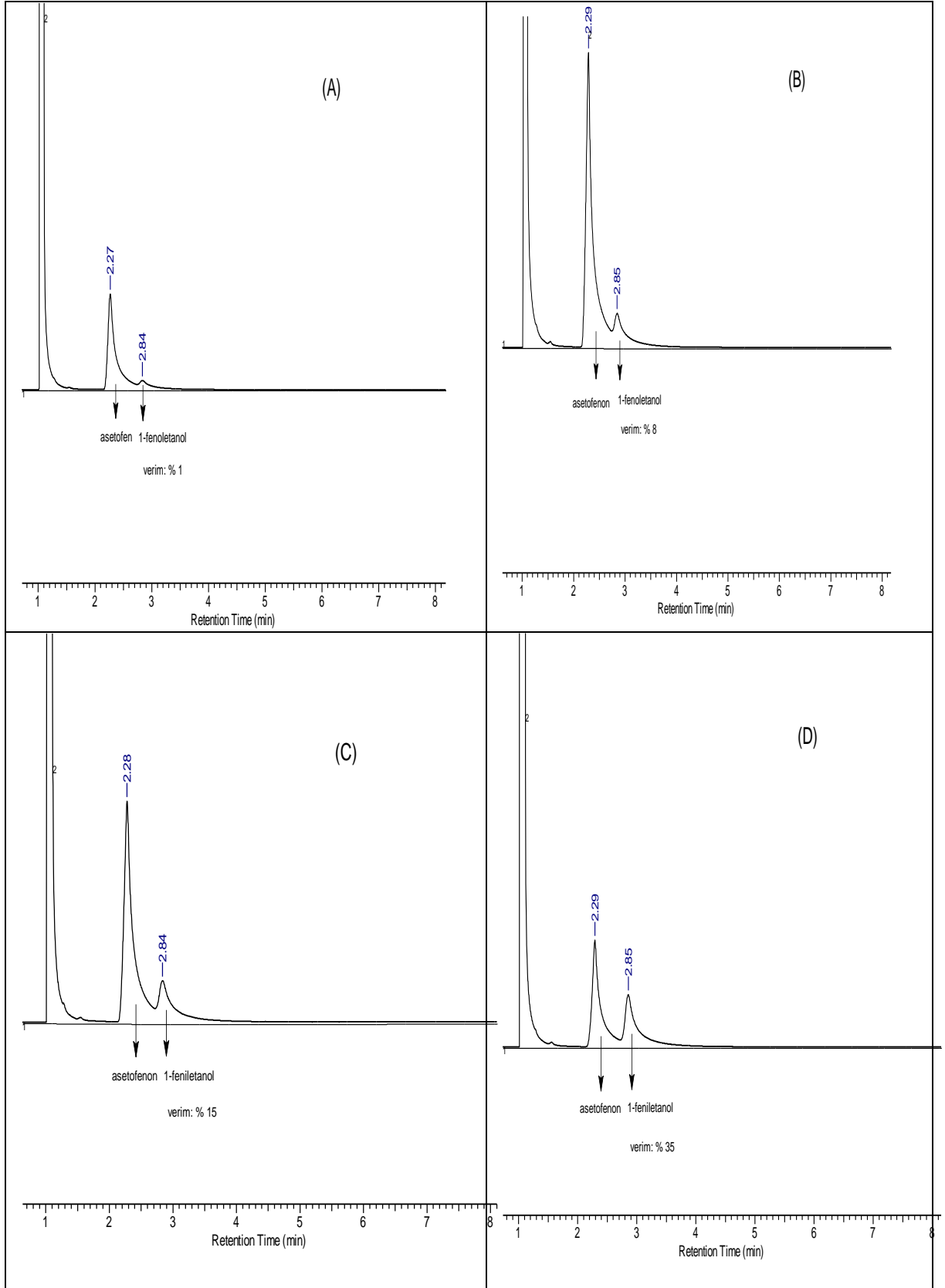
[S]:[K]:[B] = [1]:[0.02]:[4] mmol

Ek 16. SD5 kompleksi ve KOH bazı kullanılarak havaya açık gerçekleştirilen asetofenonun transfer hidrojenasyon reaksiyonunun (A):15 dk, (B):30dk, (C):60dk, (D):120dk GC spektrumu



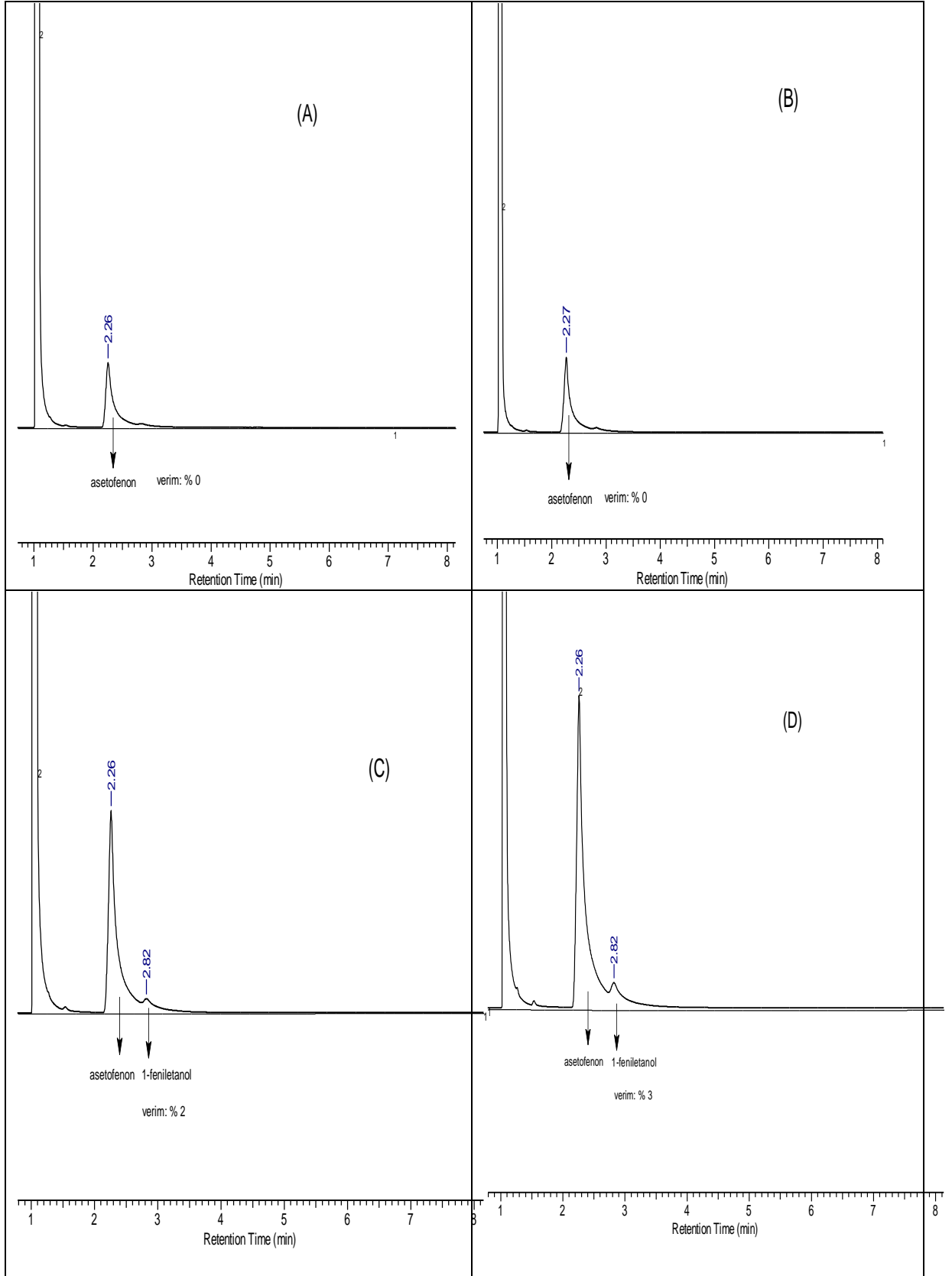
[S]:[K]:[B] = [1]:[0.01]:[1] mmol

Ek 17. SD5 kompleksi ve KOH bazı kullanılarak havaya açık gerçekleştirilen asetofenonun transfer hidrojenasyon reaksiyonunun (A):15 dk, (B):30dk, (C):60dk, (D):120dk GC spektrumu



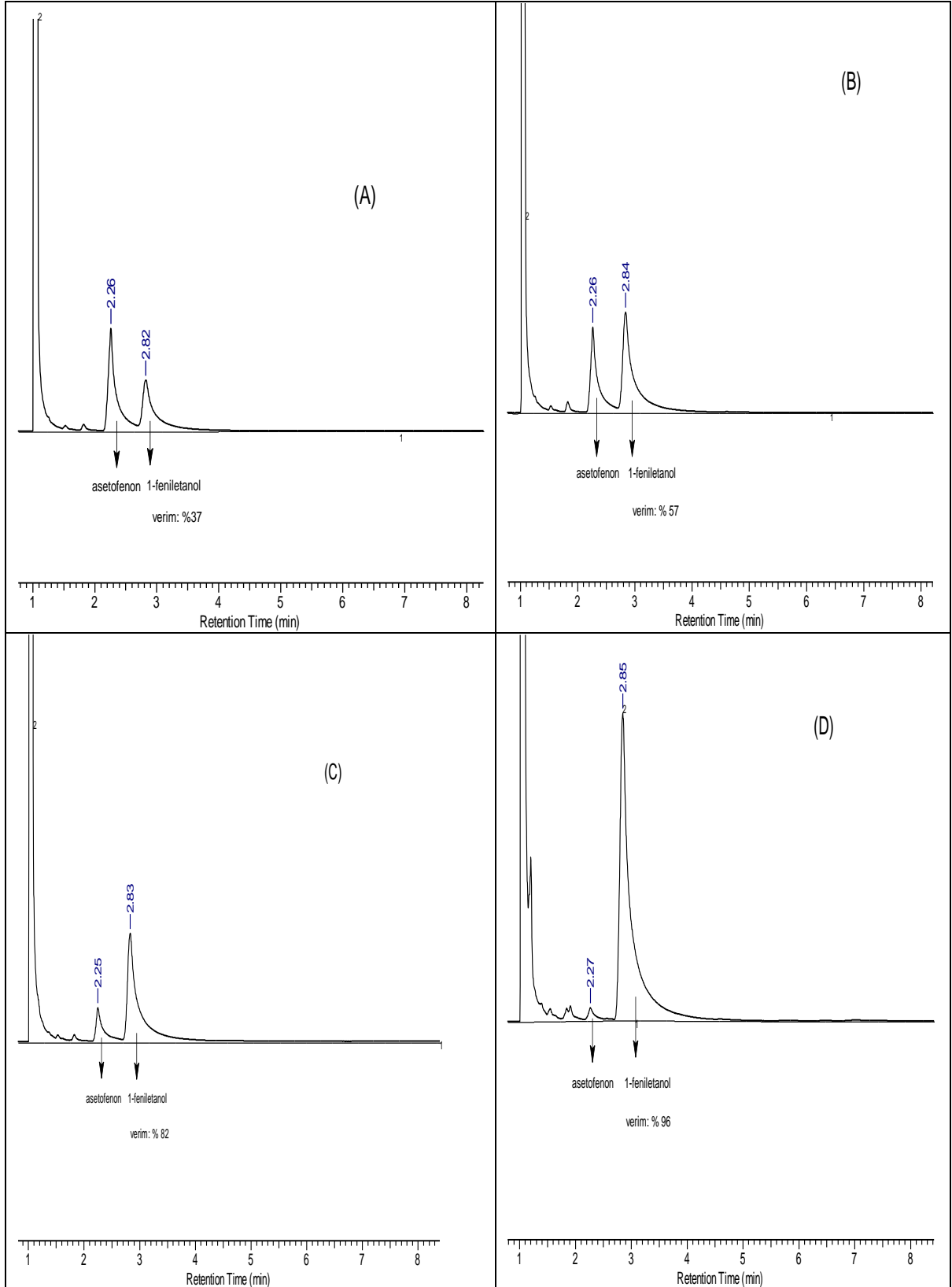
[S]:[K]:[B] = [1]:[0.01]:[0.01] mmol

Ek 18. SD5 kompleksi ve KOH bazı kullanılarak hava açık gerçekleştirilen asetofenonun transfer hidrojenasyon reaksiyonunun (A):15 dk, (B):30dk, (C):60dk, (D):120dk GC spektrumu



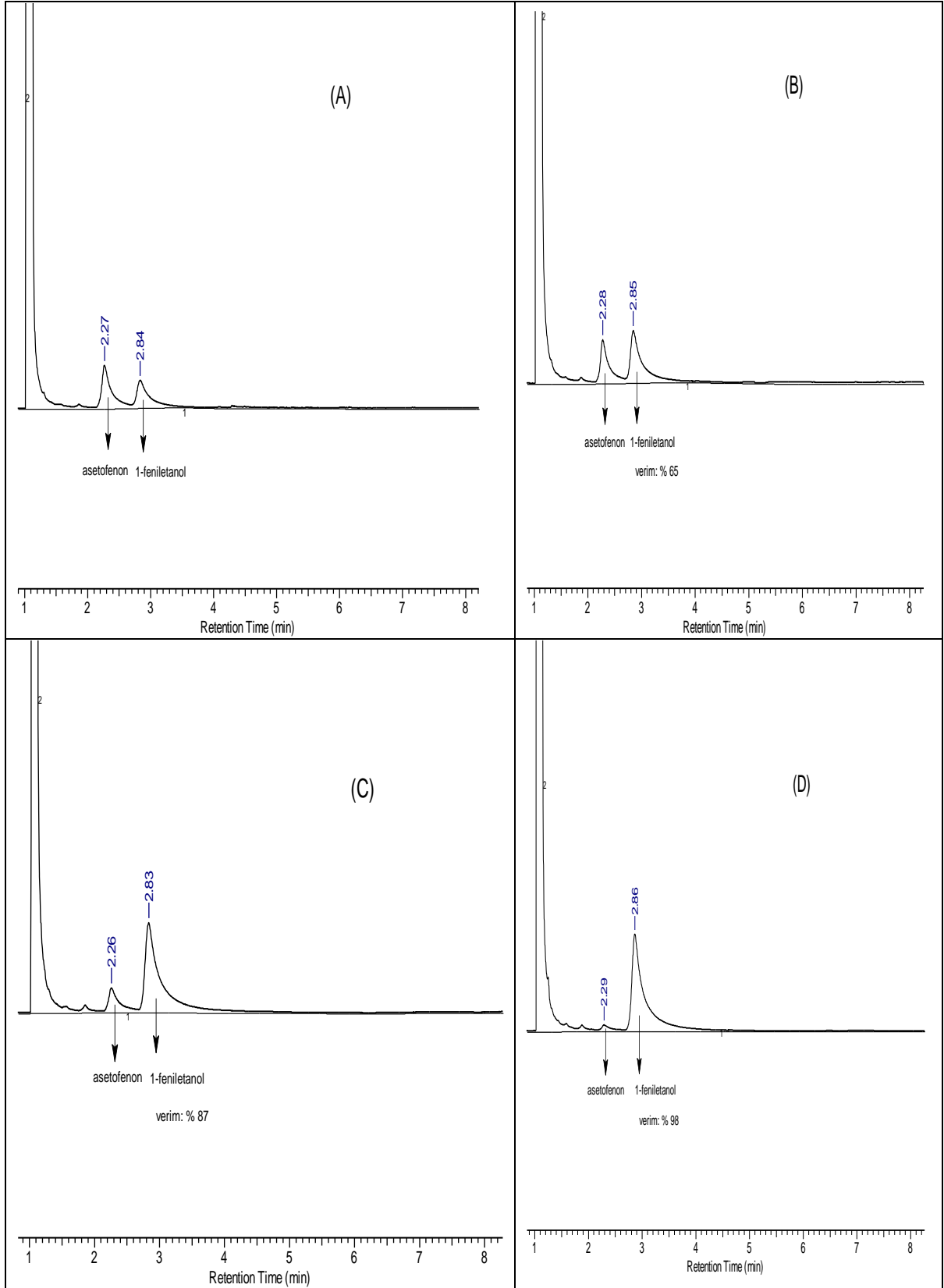
[S]:[K]:[B] = [1]:[0.01]:[0.01] mmol

Ek 19. SD5 kompleksi ve KOH bazı kullanılarak argonda gerçekleştirilen asetofenonun transfer hidrojenasyon reaksiyonunun (A):15 dk, (B):30dk, (C):60dk, (D):120dk GC spektrumu



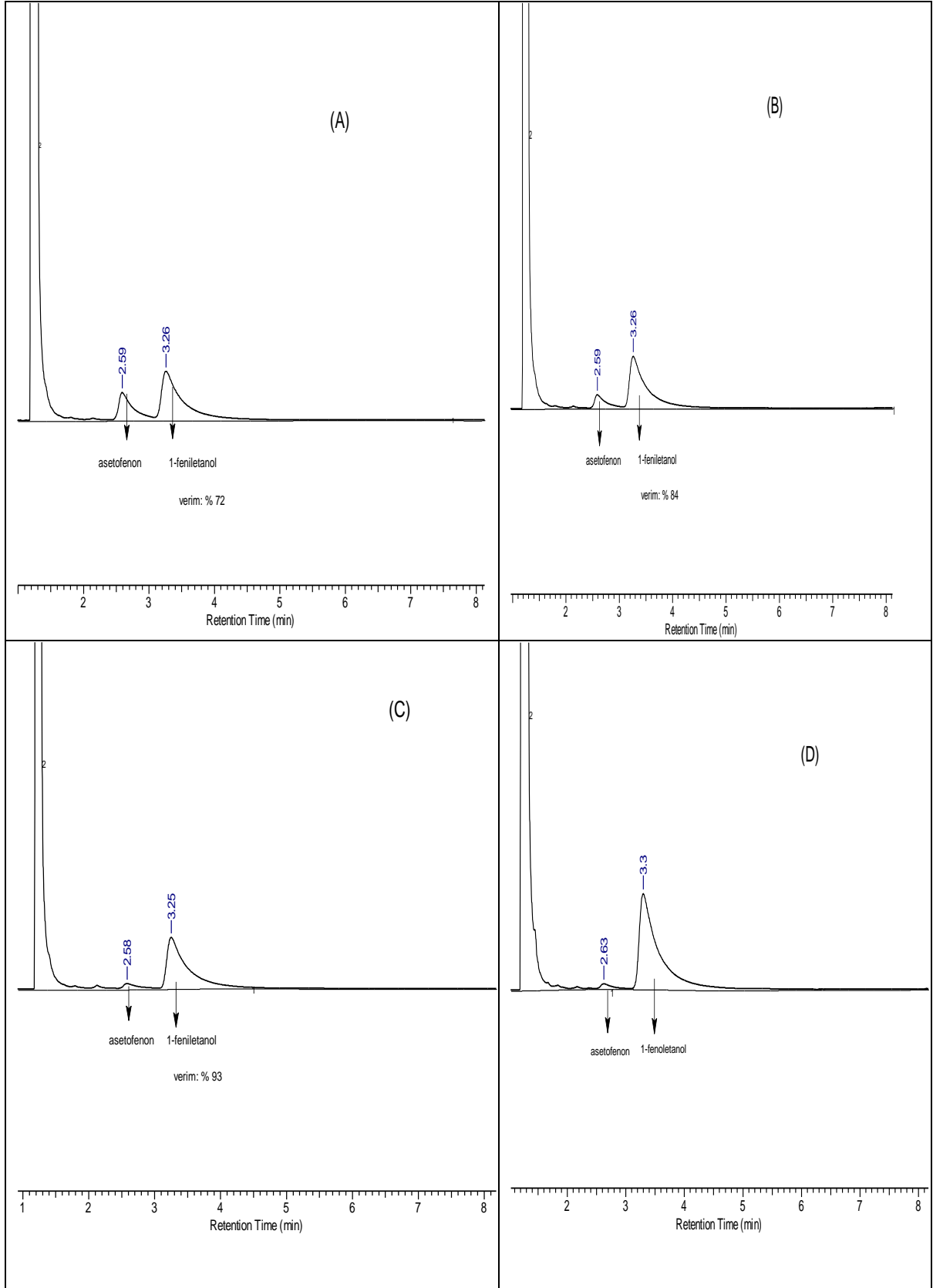
[S]:[K]:[B] = [1]:[0.01]:[4] mmol

Ek 20. SD5 kompleksi ve KOH bazı kullanılarak argonda gerçekleştirilen asetofenonun transfer hidrojenasyon reaksiyonunun (A):15 dk, (B):30dk, (C):60dk, (D):120dk GC spektrumu



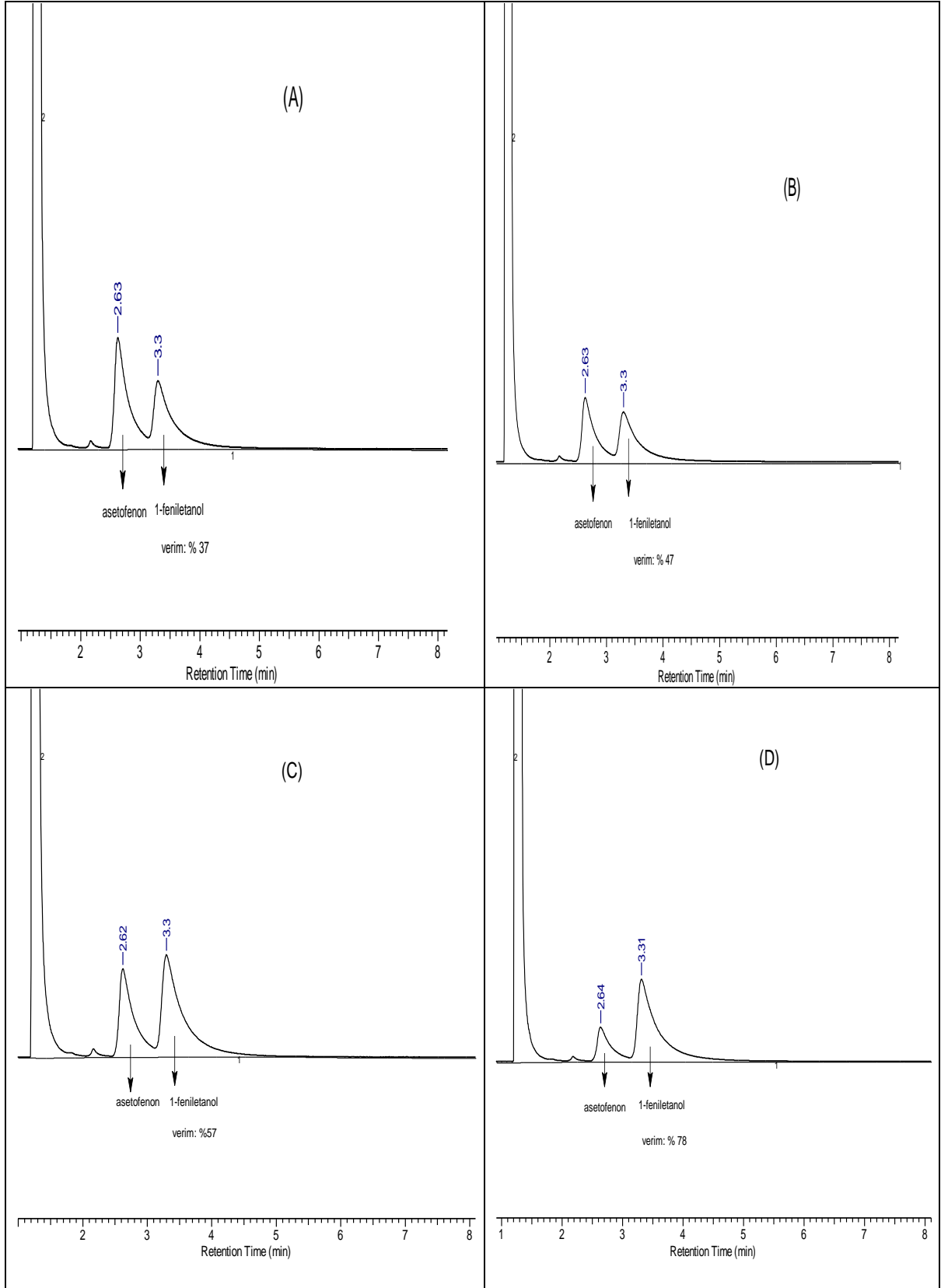
[S]:[K]:[B] = [1]:[0.01]:[4] mmol

Ek 21. SD5 kompleksi ve KOH bazı kullanılarak havaya açık gerçekleştirilen asetofenonun transfer hidrojenasyon reaksiyonunun (A):15 dk, (B):30dk, (C):60dk, (D):120dk GC spektrumu



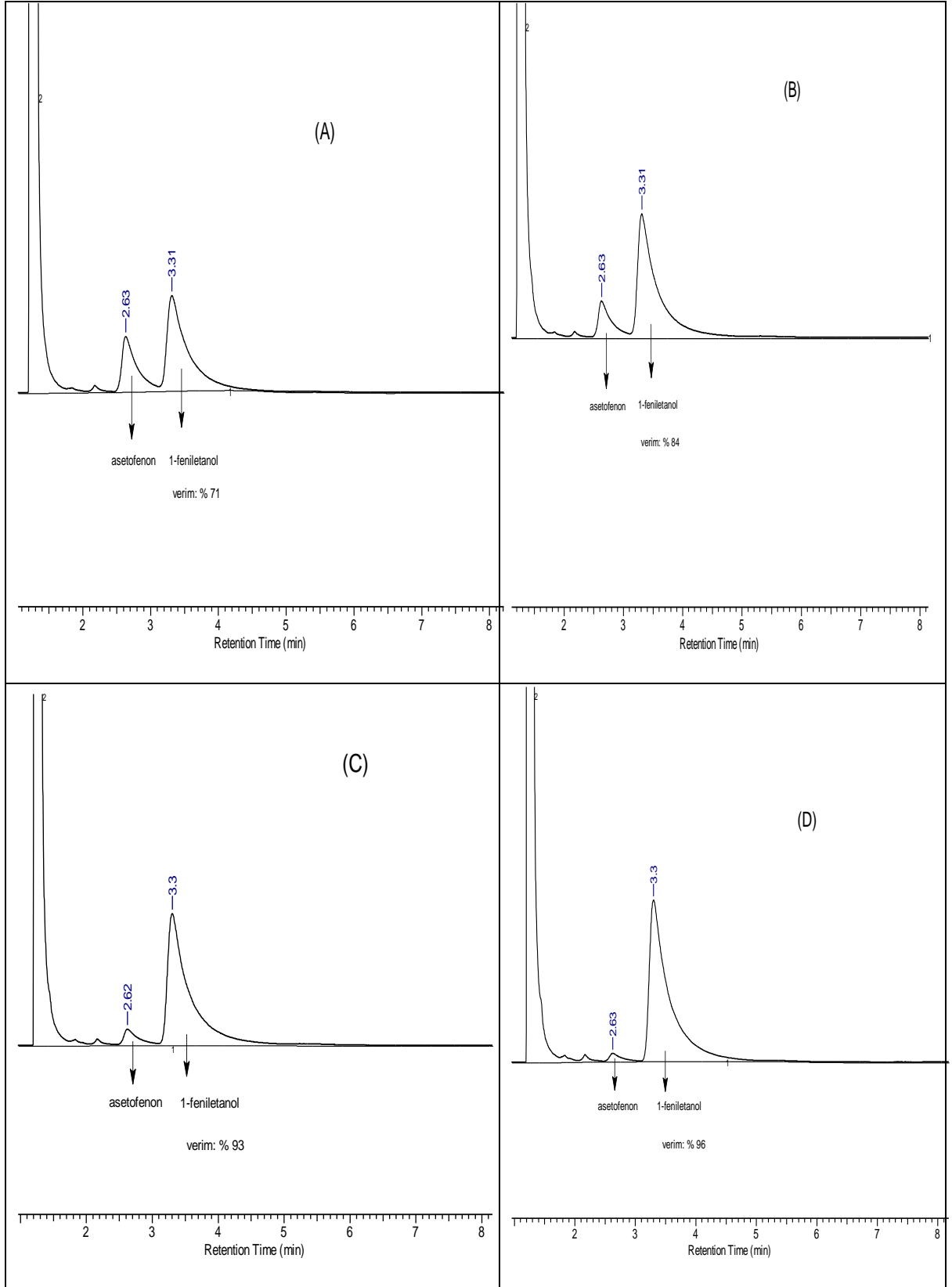
[S]:[K]:[B] = [1]:[0.01]:[4] mmol

Ek 22. SD1 kompleksi ve KOH bazı kullanılarak havaya açık gerçekleştirilen asetofenonun transfer hidrojenasyon reaksiyonunun (A):135 dk, (B):150dk, (C):180dk, (D):240dk GC spektrumu



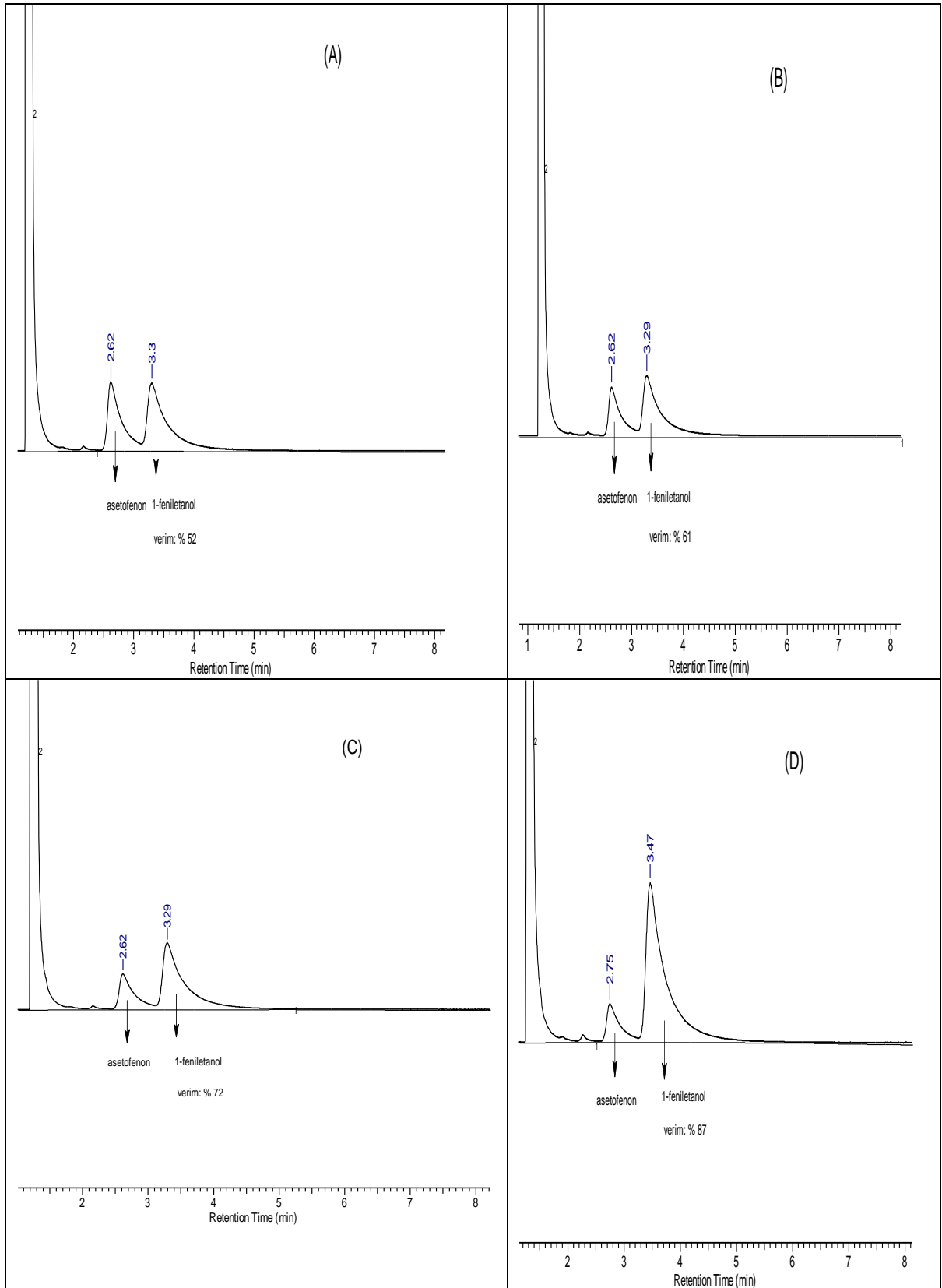
[S]:[K]:[B] = [1]:[0.005]:[4] mmol

Ek 23. SD1 kompleksi ve KOH bazı kullanılarak havaya açık gerçekleştirilen asetofenonun transfer hidrojenasyon reaksiyonunun (A):135 dk, (B):150dk, (C):180dk, (D):240dk GC spektrumu



[S]:[K]:[B] = [1]:[0.01]:[4] mmol

Ek 24. SD2 kompleksi ve KOH bazı kullanılarak havaya açık gerçekleştirilen asetofenonun transfer hidrojenasyon reaksiyonunun (A):135 dk, (B):150dk, (C):180dk, (D):240dk GC spektrumu



[S]:[K]:[B] = [1]:[0.005]:[4] mmol

Ek 25. SD2 kompleksi ve KOH bazı kullanılarak havaya açık gerçekleştirilen asetofenonun transfer hidrojenasyon reaksiyonunun (A):135 dk, (B):150dk, (C):180dk, (D):240dk GC spektrumu

ÇİZELGELER

Sayfa No

Çizelge 1. 1- <i>H</i> benzimidazol molekülüne bağlı olan fonksiyonel gruplar.....	13
Çizelge 2. L2d'nin yapısını tanımlayıcı parametreler ve kristal bilgiler.....	39
Çizelge 3. L2e'nin yapısını tanımlayıcı parametreler ve kristal bilgiler.....	43
Çizelge 4. SD6'nin yapısını tanımlayıcı parametreler ve kristal bilgiler.....	61

ŞEKİLLER**Sayfa No**

Şekil 1.	Katalizörlerin sınıflandırılması	4
Şekil 2.	Benzimidazol molekülünün yapısı	5
Şekil 3.	Benzimidazol molekülünde tautomeri gösterimi	6
Şekil 4.	Astemizol molekülünün yapısı	7
Şekil 5.	Mebendazol molekülünün yapısı	7
Şekil 6.	Benzimidazol ve DNA bazları	7
Şekil 7.	Benzimidazol sentez reaksiyonu	8
Şekil 8.	Benzimidazolün sentez yöntemi	8
Şekil 9	Rutenyum metalinin yükseltgenme basamakları ve oluşturduğu kompleksler	8
Şekil 10.	Etenin hidrojenasyon reaksiyonu ile indirgenmesi	9
Şekil 11.	Çeşitli fonksiyonel grup içeren moleküllerin transfer hidrojenasyon reaksiyonu ile indirgenmesi	9
Şekil 12.	Çeşitli süstitüe grup içeren eten molekülünün hidrojenasyon reaksiyonu ile indirgenmesi	9
Şekil 13.	Transfer hidrojenasyon reaksiyonun genel gösterimi	10
Şekil 14.	Meerwein-Poondorf-Verlay (MPV) indirgenme reaksiyonun genel gösterimi	11
Şekil 15.	2-aril benzimidazolin sentezi	11
Şekil 16.	2-pridin-2-il-1 <i>H</i> benzimidazol ligandı kullanılarak gerçekleştirilen çapraz kenetlenme reaksiyonu	12
Şekil 17.	PBI ligandının sentezi	12
Şekil 18.	PBI ligandı ile hazırlanan nikel ve bakır komplekslerinin X-ray görüntüleri	13
Şekil 19.	Çeşitli süstitüe grup içeren 1- <i>H</i> benzimidazol molekülünün yapısı	13
Şekil 20.	Bipiridin temelli rutenyum (II)polipridil kompleksleri ve bağlı olduğu R grupları	14
Şekil 21.	2,6-bis(benzimidazol-2-il)-piridin ligandı içeren Y1, Y2 ve Y3 kompleksleri	14
Şekil 22.	6,6'-bis(oksazolinil ya da benzimidazolil) -2,2'-bipiridin ligandları içeren rutenyum (II) kompleksleri	15
Şekil 23.	Çeşitli α -diamin ve <i>o</i> -fenantrolin ligandları	15

Şekil 24.	1-(2,4,6-trimetilbenzil)-2-(2'-pidiril)benzimidazol ligandı ve bu ligandı içeren heteroleptik rutenyum (II) kompleksinin oluşum reaksiyonu	16
Şekil 25.	Pridil benzimidazol, benzoksizol ve benzotiazol liganları içeren platinyum kompleksleri	16
Şekil 26.	1,2- bis (2'-pidilmetilenimino)benzen ligandı içeren rutenyum kompleksi	16
Şekil 27.	2,7-bis[2-(2'-pidiril)benzimidazol]- 9,9' dioktilflore (BPDOF) içeren bakır (II) ve çinko (II) kompleksleri	17
Şekil 28.	Piridilbenzimidazol ligandı içeren palladyum kompleksleri	17
Şekil 29.	Çeşitli ligandlarla hazırlanan RuII nin yarısandwinç kompleksleri	18
Şekil 30.	PBI-H ve bpy ligandlarının yapısı	18
Şekil 31.	PTP-1B (protein trozin fosfataz) proteinin inhibitörü olarak sentezlenen rutenyum kompleksleri	18
Şekil 32.	İki dişli ve üç dişli ligandlar içeren nötral ve anyonik Ru(II) kompleksleri ve transfer hidrojenasyon reaksiyonundaki kullanımı	19
Şekil 33.	Pridin yapısı içeren iki dişli ve üç dişli rutenyum(II)kompleksleri	19
Şekil 34.	Rutenyum (III) polipridil kompleksinin yapısı	20
Şekil 35.	Akrilik asit etil ester türevlerinin bakır katalizli kenetlenme reaksiyonu ...	20
Şekil 36.	Çeşitli süstitüe grup içeren benzimidazol türevleri	20
Şekil 37.	Ligantların (L) sentezi (L2a-c için S = EtOH; L2d-e için S = DMF).....	22
Şekil 38.	Metal komplekslerinin sentezi	24
Şekil 39.	L1 ligandının ¹ H-NMR spektrumu	27
Şekil 40.	L1 ligandının FT-IR spektrumu	27
Şekil 41.	L1 ligandının UV-Vis spektrumu	28
Şekil 42.	L2a ligandının ¹ H-NMR spektrumu	29
Şekil 43.	L2a ligandının ¹³ C-NMR spektrumu	29
Şekil 44.	L2a ligandının FT-IR spektrumu	30
Şekil 45.	L2a ligandının UV-Vis spektrumu	30
Şekil 46.	L2b ligandının ¹ H-NMR spektrumu	31
Şekil 47.	L2b ligandının ¹³ C-NMR spektrumu	32
Şekil 48.	L2b ligandının FT-IR spektrumu	32
Şekil 49.	L2b ligandının UV-Vis spektrumu	33
Şekil 50.	L2c ligandının ¹ H-NMR spektrumu	34
Şekil 51.	L2c ligandının ¹³ C-NMR spektrumu	34

Şekil 52.	L2c ligandının FT- IR spektrumu	35
Şekil 53.	L2c ligandının UV-Vis spektrumu	35
Şekil 54.	L2d ligandının ¹ H-NMR spektrumu	37
Şekil 55.	L2d ligandının ¹³ C-NMR spektrumu	37
Şekil 56.	L2d ligandının FT-IR spektrumu	38
Şekil 57.	L2d ligandının UV-Vis spektrumu	38
Şekil 58.	L2d ligandının ortep çizimi	39
Şekil 59.	L2d ligandının birim hücredeki paketlenmesi	39
Şekil 60.	L2e ligandının ¹ H-NMR spektrumu	41
Şekil 61.	L2e ligandının ¹³ C-NMR spektrumu	41
Şekil 62.	L2e ligandının FT- IR spektrumu	42
Şekil 63.	L2e ligandının UV-Vis spektrumu	42
Şekil 64.	L2e ligandının ortep çizimi	43
Şekil 65.	L2e ligandının birim hücredeki paketlenmesi	43
Şekil 66.	SD1 kompleksinin ¹ H-NMR spektrumu	45
Şekil 67.	SD1 kompleksinin ¹³ C-NMR spektrumu	45
Şekil 68.	SD1 kompleksinin FT-IR spektrumu	46
Şekil 69.	SD1 kompleksinin UV-Vis spektrumu	46
Şekil 70.	SD2 kompleksinin ¹ H-NMR spektrumu	47
Şekil 71.	SD2 kompleksinin ¹³ C-NMR spektrumu	48
Şekil 72.	SD2 kompleksinin FT-IR spektrumu	48
Şekil 73.	SD2 kompleksinin UV-Vis spektrumu	49
Şekil 74.	SD3 kompleksinin ¹ H-NMR spektrumu	50
Şekil 75.	SD3 kompleksinin ¹³ C-NMR spektrumu	50
Şekil 76.	SD3 kompleksinin FT-IR spektrumu	51
Şekil 77.	SD3 kompleksinin UV-Vis spektrumu	51
Şekil 78.	SD4 kompleksinin ¹ H-NMR spektrumu	53
Şekil 79.	SD4 kompleksinin ¹³ C-NMR spektrumu	53
Şekil 80.	SD4 kompleksinin FT-IR spektrumu	54
Şekil 81.	SD4 kompleksinin UV-Vis spektrumu	54
Şekil 82.	SD5 kompleksinin ¹ H-NMR spektrumu	56
Şekil 83.	SD5 kompleksinin ¹³ C-NMR spektrumu	56
Şekil 84.	SD5 kompleksinin FT-IR spektrumu	57

Şekil 85.	SD5 kompleksinin UV-Vis spektrumu	57
Şekil 86.	SD6 kompleksinin ¹ H-NMR spektrumu	59
Şekil 87.	SD6 kompleksinin ¹³ C-NMR spektrumu	59
Şekil 88.	SD6 kompleksinin FT- IR spektrumu	60
Şekil 89.	SD6 kompleksinin UV-Vis spektrumu	60
Şekil 90.	SD6 kompleksinin ortep çizimi	61
Şekil 91.	SD6 kompleksinin birim hücredeki paketlenmesi	61
Şekil 92.	Asetofenonun transfer hidrojenasyon reaksiyonu	62
Şekil 93.	SD5 kompleksinin 15, 30, 60, 120 dk larda havada ve argon altında asetofenonun transfer hidrojenasyonundaki katalitik dönüşüm oranları ...	63
Şekil 94.	SD5 kompleksinin 15, 30, 60, 120 dklarda havada ve argon altında asetofenonun transfer hidrojenasyonundaki katalitik dönüşüm oranları ...	63
Şekil 95.	SD5 kompleksinin 15, 30, 60, 120 dklarda havaya açık olarak gerçekleşen asetofenonun transfer hidrojenasyonundaki katalitik dönüşüm oranları.....	64
Şekil 96.	SD5 kompleksinin 15, 30, 60, 120 dklarda havaya açık olarak ve farklı katalizör oranlarında asetofenonun transfer hidrojenasyonundaki katalitik dönüşüm oranları	64
Şekil 97.	SD5 kompleksinin 15, 30, 60, 120 dklarda havaya açık olarak, preparatik ölçekte asetofenonun transfer hidrojenasyonundaki katalitik dönüşüm oranları	65
Şekil 98.	SD1-6 komplekslerinin 15, 30, 60, 120 dklarda havaya açık olarak gerçekleşen asetofenonun transfer hidrojenasyonundaki katalitik dönüşüm oranları	65
Şekil 99.	SD1 kompleksinin çeşitli bazlarda 15, 30, 60, 120 dklarda havaya açık olarak gerçekleşen asetofenonun transfer hidrojenasyonundaki katalitik dönüşüm oranları	66
Şekil 100.	SD2 kompleksinin çeşitli bazlarda 15, 30, 60, 120 dk larda havaya açık olarak gerçekleşen asetofenonun transfer hidrojenasyonunda ki katalitik dönüşüm oranları	66
Şekil 101.	SD1 kompleksinin 135, 150, 180, 240 dklarda havaya açık olarak gerçekleşen asetofenonun transfer hidrojenasyonundaki katalitik dönüşüm oranları	67

Şekil 102. SD2 kompleksinin çeşitli bazlarda 135, 150, 180, 240 dklarda havaya açık olarak gerçekleşen asetofenonun transfer hidrojenasyonundaki katalitik dönüşüm oranları

68

ÖZGEÇMİŞ

KİŞİSEL BİLGİLER

Doğum Tarihi : 26/04/1988
Medeni Hali : BEKAR
Uyruğu : T.C.

EĞİTİM

2012-2013	Çanakkale Onsekiz Mart Üniversitesi, Eğitim Fakültesi, Pedagojik Formasyon Programı	ÇANAKKALE
2007-2011	Çanakkale Onsekiz Mart Üniversitesi Fen Edebiyat Fakültesi, Kimya Bölümü GPA (3,02), Bölüm sıralaması (2)	ÇANAKKALE
2002-2006	Halide Edip Adıvar Süper Lisesi	İSTANBUL

BİLİMSEL FAALİYETLER

- 2012-2013 TÜBİTAK 112T584 nolu proje ile bursiyer
- 30 Mayıs-2 Haziran 2013, Tokat, Gaziosmanpaşa Üniversitesi, IV. Ulusal Anorganik Kimya Kongresi, Poster Sunumu
- 02-10 Şubat 2013, Çanakkale, TÜBİTAK desteği ile Lise Öğretmenleri- Fizik, Kimya, Biyoloji, Matematik- Proje Danışmanlığı Eğitimi Çalıştayı(Lise-3)
- 05-08 Eylül 2012, Çanakkale, Çanakkale Onsekiz Mart Üniversitesi, IV.Ulusal Polimer Bilimi ve Teknoloji Kongresi
- 19-22 Mayıs 2011, Çanakkale, Çanakkale Onsekiz Mart Üniversitesi, III. Ulusal Anorganik Kimya Kongresi, Poster Sunumu
- 09 Mayıs 2011, Çanakkale, ANT TEKNİK, Ultra Yüksek Performanslı Likit Kromatografi Kolonlar ve İleri Uygulama Teknikleri Semineri
- 2011 TÜBİTAK-BİDEB 2209 program tarafından desteklenmiş proje ile Çanakkale Onsekiz Mart Üniversitesi, Kimya Bölümü 4.sınıf bitirme tezi

İŞ TECRÜBESİ

2010	Bilim İlaç Kalite Güvence Departmanı / Stajyer	İSTANBUL
------	---	----------

İLETİŞİM BİLGİLERİ

CEP TELEFONU: 0554 359 18 03

EV TELEFONU : 0286 212 83 62

ADRES: Barbaros Mahallesi, 2.Menekşe Sok, Menekşe Apt, 17/6 Merkez-ÇANAKKALE

MAİL: selindemirmen@hotmail.com