



T.C.
KAHRAMANMARAŞ SÜTÇÜ İMAM ÜNİVERSİTESİ
FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ

**DEMİR NANOPARTİKÜL DESTEKLİ *NNN* TIPLI
LİGAND ile RUTENYUM(II) KOMPLEKSİNİN
SENTEZİ ve TRANSFER HİDROJENASYON
UYGULAMALARI**

Sedat EMİR

**YÜKSEK LİSANS TEZİ
KİMYA ANABİLİM DALI**

KAHRAMANMARAŞ 2016

T.C KAHRAMANMARAŞ SÜTÇÜ İMAM ÜNİVERSİTESİ
FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ

DEMİR NANOPARTİKÜL DESTEKLİ *NNN* TİPLİ
LİGAND ile RUTENYUM(II) KOMPLEKSİNİN
SENTEZİ ve TRANSFER HİDROJENASYON
UYGULAMALARI

Sedat EMİR

Bu tez,
KİMYA Anabilim Dalında
YÜKSEK LİSANS
derecesi için hazırlanmıştır.

KAHRAMANMARAŞ 2016

Kahramanmaraş Sütçü İmam Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü öğrencisi Sedat EMİR tarafından hazırlanan “DEMİR NANOPARTİKÜL DESTEKLİ NNN TİPLİ LİGAND ile RUTENYUM(II) KOMPLEKSİNİN SENTEZİ ve TRANSFER HİDROJENASYON UYGULAMALARI” adlı bu tez, jürimiz tarafından 26.12.2016 tarihinde oy birliği ile KİMYA Anabilim Dalında Yüksek Lisans tezi olarak kabul edilmiştir.

Prof.Dr. Esin İSPİR (DANIŞMAN)

Kimya Anabilim Dalı

.....

Kahramanmaraş Sütçü İmam Üniversitesi

Prof.Dr. Mükerrerem KURTOĞLU (ÜYE)

Kimya Anabilim Dalı

.....

Kahramanmaraş Sütçü İmam Üniversitesi

Prof.Dr. Bilgehan GÜZEL (ÜYE)

Kimya Anabilim Dalı

.....

Çukurova Üniversitesi

Yukarıdaki imzaların adı geçen öğretim üyelerine ait olduğunu onaylarım.

Doç.Dr. Mustafa ŞEKKELİ

.....

Fen Bilimleri Enstitüsü Müdürü

TEZ BİLDİRİMİ

Tez içindeki bütün bilgilerin etik davranış ve akademik kurallar çerçevesinde elde edilerek sunulduğunu, ayrıca tez yazım kurallarına uygun olarak hazırlanan bu çalışmada, alıntı yapılan her türlü kaynağa eksiksiz atıf yapıldığını bildiririm.

Sedat EMİR



Bu çalışma Türkiye Bilimsel ve Teknolojik Araştırma Kurumu (TÜBİTAK) tarafından desteklenmiştir

Proje No: 113Z294

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

**DEMİR NANOPARTİKÜL DESTEKLİ NNN TİPLİ LİGAND ile RUTENYUM(II)
KOMPLEKSİNİN SENTEZİ ve TRANSFER HİDROJENASYON UYGULAMALARI
(YÜKSEK LİSANS TEZİ)**

Sedat EMİR

ÖZET

Endüstriyel önemi bulunan birçok kimyasal maddenin üretilmesinde, reaksiyonun hızlandırılması ve yüksek verimlilikte ürün elde edilmesinde katalizör kullanılmaktadır. Organik maddelerin sentezi için kullanılan geçiş metal merkezli katalizörler farklı metal içeriğine sahip olduğu gibi, metalin çevresini saran farklı organik yapı içeren türevleri de bulunmaktadır. Etkin katalizör yapılarında metalin çeşidi ile birlikte organik iskeletin katalizlemeye olan etkisi literatürde yoğun çalışma alanı içerisinde bulunmaktadır. Rutenyum metal merkezli homojen ve heterojen katalizörlerin transfer hidrojenasyon çalışmaları da katalizör çalışmaları arasındadır. Transfer hidrojenasyon reaksiyonlarının yüksek reaksiyon verimi göstermesinden dolayı bu konuda yapılan çalışmaların literatürde hızla ilerlemesine olanak sağlamaktadır.

Bu nedenle bu tezde NNN temelli organik iskelete sahip homojen ve heterojen (demir destekli) rutenyum kompleksinin hazırlanarak bu katalizörün transfer hidrojenasyon reaksiyonundaki katalitik aktiviteleri kıyaslanarak araştırılmıştır. Bu tez kapsamında ticari olarak ulaşılması kolay olan 3-hidroksipridin bileşiğinden bilinen temel sentez yöntemleri ile 3-hidroksipridindialdehit bileşiği üzerinden dimin ligandı sentezlenmiştir. Bu ligandın homojen ve demir destekli heterojen katalizörleri sentezi gerçekleştirilmiş olup bir seri keton üzerinde transfer hidrojenasyon çalışmaları yapılmıştır. Sentezi gerçekleştirilen ligant ve komplekslerin yapı aydınlatılması için SEM, EDX, IR ve UV analizleri kullanılmıştır. Ayrıca transfer hidrojenasyon reaksiyonundaki dönüşümleri GC (Gaz Kromatografisi) ile tespit edilmiştir.

Anahtar Kelimeler: 3-hidroksipridindialdehit, Rutenyum Kompleks, Demir Destekli Kompleks, Transfer Hidrojenasyon

Kahramanmaraş Sütçü İmam Üniversitesi
Fen Bilimleri Enstitüsü
Kimya Anabilim Dalı, ARALIK/ 2016

Danışman: Prof. Dr. Esin İSPİR

Sayfa sayısı: 125



**SYNTHESIS AND TRANSFER HYDROGENATION REACTION OF IRON
NANOPARTICLE BACKED NNN TYPE LIGAND WITH RUTHENIUM(II)
COMPLEX
(M.Sc.THESIS)**

Sedat EMİR

ABSTRACT

The catalysts are used in order to exalerate the reaction and obtain highly efficient yield while producing many industrially significant chemicals. Transition metal catalysts used in the synthesis of organic materials have derivatives in different structures around the metal. In the literature, there are so many studies conducted on the kind of metal and the affect of organic structure on catalysis in effective catalyst structures. Among those, there are also studies on transfer hydrogentaion of homogenous and heteregenous ruthenium metal catalysts. Because of the fact that the transfer hydrogenation reaction result in high efficient yield, they pave the way for studies conducted on this issue.

Therefore, NNN based homogeneous and heteregenous ruthenium complexes were prepared and their catalytic activity was examined in transfer hydrogenation reactions. In the present study, diimine ligand was synthesized from easily accessible 3-hydroxypyridine compound with basic synthesis methods and through 3-hydroxypyridinealdehyde compound. The iron-backed homogeneous and heteregenous catalysts of this ligand was synthesized and transfer hydrogenation studies were conducted on a series of ketones in order to illuminate the structure of synthesized ligands and complexes, SEM, EDX, IR and UV were used. Besides, their conversionin transfer hydrogenation reactions was detected through GC.

Keywords: 3-hydroxypyridinedialdehyde, Ruthenium Complexes, Iron-Backed Complexes, Transfer Hydrogenation,

University of Kahramanmaras Sutcu Imam
Institute for Graduate Studies in Science and Technology
Department of Chemistry, December / 2016

Supervisor: Prof.Dr. Esin İSPİR

Page Numbers: 125



TEŞEKKÜR

Bu çalışma Kahramanmaraş Sütçü İmam Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü Kimya Anabilim dalında Yüksek Lisans tezi olarak hazırlanmıştır.

Akademik olarak ilerlemek ve kimyagerlik mesleğini özümsemek istediğim bu yolda; lisans eğitimimin ardından yüksek lisans eğitimimin de sonuna gelmiş bulunmaktayım;

Öncelikle araştırma grubu içerisinde bana çalışma imkanı sağlayan, tez konumun belirlenmesinde ve yürütülmesindeki her aşamada yanımda olan, Yüksek lisans eğitimi boyunca bilgi ve tecrübesinden faydalandığım ve bu bilgi ve tecrübelerinden yararlanırken göstermiş olduğu hoşgörü ve sabırdan dolayı, saygı değer hocam Doç. Dr. Şemistan KARABUĞA'ya,

Yine bilgi ve tecrübesinden faydalandığım ve bu bilgi tecrübesinden faydalanırken göstermiş olduğu sabır ve hoşgöründen dolayı, yüksek lisans tez danışmanım saygı değer hocam Prof. Dr. Esin İSPİR'e,

SEM ve EDX analizlerinin yapımında gösterdiği hassasiyet ve duyarlılığı için Hakan YAYKAŞLI'ya, TGA analizlerinin yapımında gösterdiği hassasiyet ve duyarlılıktan dolayı Savaş PURTAŞ'a,

Laboratuvar çalışmalarım boyunca birlikte çalışmaktan büyük keyif aldığım ve bu süre boyunca bana gösterdikleri sabır ve yardımlarından dolayı laboratuvar çalışma arkadaşlarım Ahmet AĞAÇ, Cansu GÖREN ve İrfan ŞAHİN'e. Her zaman desteklerini hissettiğim ve yanımda olduğuna inandığım değerli arkadaşım Ensar KOSKA'ya,

Yüksek lisans eğitimim boyunca bana sağlamış olduğu burs desteği ve Laboratuvar çalışmalarımda kullanılan sarf malzeme ile cihazların temini için finansal desteği sağlayan TÜBİTAK(113Z294 nolu proje)'a.

Bu günlere gelmemde büyük pay sahibi olan, her zaman varlıklarıyla beni bir adım daha çalışma ve bilim aşkına iten, bana her zaman karşılıksız destek olan, yeryüzünden arşa kadar minnet duyduğum anneme ve babama, ablalarım, aynı zamanda meslektaşım da olan abim Uzman Kimyager Mahmut EMİR'e,

Teşekkürlerimi sunarım.

İÇİNDEKİLER

ÖZET	ii
ABSTRACT	iv
TEŞEKKÜR	vi
İÇİNDEKİLER.....	vii
ŞEKİLLER DİZİNİ	x
ÇİZELGELER DİZİNİ.....	xiii
SİMGELER ve KISALTMALAR DİZİNİ	xiv
1. GİRİŞ.....	1
2. ÖNCEKİ ÇALIŞMALAR	5
3. MATERYAL VE METOD.....	16
3.1. Materyal.....	
3.1.1. Kullanılan kimyasal maddeler	16
3.1.2. Kullanılan Cihazlar	18
3.2. Metod.....	19
3.2.1. 3-hidroksipridin-2,6-dikarbaldehid 3 sentezi	19
3.2.2. 2,6-bis((E)-((4-metoksifenil)imino)metil)piridin-3-ol 4 bileşiğinin sentezi	20
3.2.3. Kompleks (5) sentezi	21
3.2.4. Fe ₃ O ₄ materyalinin 6 hazırlanması	22
3.2.5. Fe ₃ O ₄ -TEOS 7 hazırlanması	23
3.2.6. Kloropropil demir nanopartikül 8 hazırlanması	24
3.2.7. Demir destekli piridindialdehit bileşiğinin 9 hazırlanması	25
3.2.8. NNN temelli demir destekli ligandın 10 sentezi	26
3.2.9. NNN temelli Demir nanopartikül rutenyum kompleksinin 11 sentezi	27
3.2.10. Transfer Hidrojenasyon için genel yöntem	28
3.2.11. 1-feniletan-1-ol 13a TH Reaksiyonu	29

3.2.12. 1-(o-tolil) etan-1-ol 13b TH Reaksiyonu.....	29
3.2.13. 1-(m-tolil) etan-1-ol 13c TH Reaksiyonu.....	30
3.2.14. 1-(p-tolil) etan-1-ol 13d TH Reaksiyonu.....	31
3.2.15. 1-(2-metoksifenil) etan-1-ol 13e TH Reaksiyonu.....	31
3.2.16. 1-(3-metoksifenil) etan-1-ol 13f TH Reaksiyonu.....	32
3.2.17. 1-(4-metoksifenil) etan-1-ol bileşğinin 13g TH Reaksiyonu	33
3.2.18. 1-(2-bromofenil) etan-1-ol 13h TH Reaksiyonu	33
3.2.19. 1-(3-bromofenil)etan-1-ol 13i TH Reaksiyonu	34
3.2.20. 1-(4-bromofenil)etan-1-ol 13j TH Reaksiyonu	34
3.2.21. Siklohegzanol 13I TH Reaksiyonu.....	35
3.2.22.Heksan -2-ol 13k TH Reaksiyonu	36
3.2.23.(4-methoxyphenyl)(phenyl)methanol 13m TH Reaksiyonu.....	36
3.2.24.Phenyl(p-tolyl)methanol 13n TH Reaksiyonu.....	37
3.2.25.1-(2-chlorophenyl)ethan-1-ol 13o TH Reaksiyonu	37
3.2.26.1-(4-chlorophenyl)ethan-1-ol 13ö TH Reaksiyonu	38
3.2.27.1-(naphthalen-1-yl)ethan-1-ol 13p TH Reaksiyonu	38
3.2.28.1-(naphthalen-2-yl)ethan-1-ol 13r TH Reaksiyonu	39
3.2.29.1-phenylpropan-1-ol 13s TH Reaksiyonu	39
3.2.30.2-methyl-1-phenylpropan-1-ol 13t TH Reaksiyonu	40
3.2.31.1,2,3,4-tetrahydronaphthalen-1-ol 13u TH Reaksiyonu.....	40
3.2.32.1-(furan-2-yl)ethan-1-ol 13ü TH Reaksiyonu	41
3.2.33.1-(thiophen-2-yl)ethan-1-ol 13v TH Reaksiyonu.....	41
3.2.34.1-(pyridin-2-yl)ethan-1-ol 13y TH Reaksiyonu	42
3.2.35.Pentan-2-ol 13z TH Reaksiyonu.....	42
3.2.36.4-methylpentan-2-ol 13w TH Reaksiyonu	43
3.2.37.3,3-dimethylbutan-2-ol 13q TH Reaksiyonu.....	43
3.2.38.Heptan-2-ol 13x TH Reaksiyonu.....	44
3.2.39.4-phenylbutan-2-ol 13aa TH Reaksiyonu.....	44
3.2.40.(4-chlorophenyl)(phenyl)methanol 13bb TH Reaksiyonu	45
3.2.41.Phenyl(pyridin-3-yl)methanol 13cc TH Reaksiyonu.....	45
4.BULGULAR ve TARTIŞMA	46
4.1.NNN tipli ligand sentezi	46

4.2.Demir Nanopartikül Destekli Anilin Temelli NNN Tipli Ligand ile Rutenyum (II)	
Kompleksinin Sentezi ve Transfer Hidrojenasyon Uygulamaları.....	51
4.2.1.NNN tipli ligand ve rutenyum kompleksinin hazırlanması.....	51
4.2.2.Demir nanopartikül destekli rutenyum kompleksinin transfer	
hidrojenasyondaki katalitik uygulamaları	56
SONUÇ ve YORUM.....	58
KAYNAKÇA	60
EKLER	64



ŞEKİLLER DİZİNİ

Şekil 1.1. Katalitik hidrojenasyon tipleri.....	2
Şekil 1.2. Rutenyum kompleksi oluşturmada bazı ligand tipleri.....	3
Şekil 1.3. Hidrojenasyon reaksiyonlarının ana mekanizması.....	4
Şekil 1.4. Transfer hidrojenasyon mekanizması.....	4
Şekil 2.1. NNN tipli pydim komplekslerinin transfer hidrojenasyondaki uygulamaları.....	6
Şekil 2.2. Pridin temelli ligandların sentezi ve hidrojenasyon denemeleri	6
Şekil 2.3. Aldehit ve ketonlar için rutenyum kompleksinin transfer hidrojenasyon uygulaması.....	7
Şekil 2.4. Benzimidazol rutenyum komplekslerinin hazırlanması	7
Şekil 2.5. Rutenyum katalizörlerinin transfer hidrojenasyon uygulamaları	8
Şekil 2.6. Rutenyum katalizörünün transfer hidrojenasyon denemeleri.....	8
Şekil 2.7. Farklı çevreli rutenyum katalizörlerinin transfer hidrojenasyon denemeleri	9
Şekil 2.8. Rutenyum katalizörünün transfer hidrojenasyon uygulamaları	9
Şekil 2.9. Rutenyum kompleksindeki substituent etkisi.....	10
Şekil 2.10. Zhengkun Yu tarafından önerilen transfer hidrojenasyon mekanizması.....	11
Şekil 2.11. Terpiridin bileşiklerinde OH etkisi.....	11
Şekil 2. 12. NNN Tipli Piridin Bazlı Ru Kompleksinde OH Etkisi	12
Şekil 2.13. Silika destekli rutenyum kompleksi	13
Şekil 2.14. Silika destekli rutenyum kompeklerinin hazırlanması	13
Şekil 2.15. Silika destekli NN ligandından rutenyum kompleksinin hazırlanması	14
Şekil 2.16. Demir nanaopartiküle bağlı rutenyum metalinin TH reaksiyon.....	14
Şekil 2.17. Katı destek maddelerine bağlı rutenyum kompleksleri	15
Şekil 3. 1.Hidroksi piridin dialdehit 3sentezi	19
Şekil 3. 2.NNN ligandı 4sentezi	20
Şekil 3. 3.Kompleks 5 sentezi	21
Şekil 3.4. Nanopartikül Fe ₃ O ₄ materyalinin 6 sentezi	22
Şekil 3.5. Nanopartikül (Fe ₃ O ₄)TEOS materyalinin 7 sentezi	23
Şekil 3.6. Kloropropil demir nanopartikül 8sentezi	24
Şekil 3.7. Demir nanopartikül piridindialdehit 9 sentezi.....	25
Şekil 3.8. Demir nanopartikül NNN ligand 10sentezi.....	26
Şekil 3.9. Demir nanopartikül NNN kompleks 11 sentezi	27
Şekil 3. 10.Ketonların TH Reaksiyonu.....	28
Şekil 3.11. 1-feniletan-1-ol 13a TH Reaksiyonu	29

Şekil 3.12. 1-(o-tolil)etan-1-ol 13b TH Reaksiyonu	29
Şekil 3.13. 1-(m-tolil)etan-1-ol 13c TH Reaksiyonu.....	30
Şekil 3.14. 1-(p-tolil)etan-1-ol 13d TH Reaksiyonu	31
Şekil 3.15. 1-(2-metoksifenil)etan-1-ol 13e TH Reaksiyonu	31
Şekil 3.16. 1-(3-metoksifenil)etan-1-ol 13f TH Reaksiyonu.....	32
Şekil 3.17. 1-(4-metoksifenil)etan-1-ol 13g TH Reaksiyonu	33
Şekil 3.18. 1-(2-bromofenil)etan-1-ol 13h TH Reaksiyonu	33
Şekil 3. 19. 1-(3-bromofenil)etan-1-ol 13i TH Reaksiyonu	34
Şekil 3.20.1-(4-bromofenil)etan-1-ol 13j TH Reaksiyonu	34
Şekil 3.21. siklohegzanol 13i TH Reaksiyonu	35
Şekil 3.22. Heksan -2-ol sentezi 13k TH Reaksiyonu.....	36
Şekil 3. 23.(4-methoxyphenyl)(phenyl)methanol 13m TH Reaksiyonu	36
Şekil 3. 24.Phenyl(p-tolyl)methanol 13n TH Reaksiyonu	37
Şekil 3. 25. 1-(2-chlorophenyl)ethan-1-ol 13o TH Reaksiyonu.....	37
Şekil 3. 26.1-(4-chlorophenyl)ethan-1-ol 13ö TH Reaksiyonu.....	38
Şekil 3. 27. 1-(naphthalen-1-yl)ethan-1-ol 13p TH Reaksiyonu	38
Şekil 3. 28.1-(naphthalen-2-yl)ethan-1-ol 13r TH Reaksiyonu.....	39
Şekil 3. 29.1-phenylpropan-1-ol 13s TH Reaksiyonu	39
Şekil 3. 30. 2-methyl-1-phenylpropan-1-ol 13t TH Reaksiyonu.....	40
Şekil 3. 31. 1,2,3,4-tetrahydronaphthalen-1-ol 13u TH Reaksiyonu.....	40
Şekil 3. 32. 1-(furan-2-yl)ethan-1-ol 13ü TH Reaksiyonu	41
Şekil 3. 33. 1-(thiophen-2-yl)ethan-1-ol 13v TH Reaksiyonu.....	41
Şekil 3. 34. 1-(pyridin-2-yl)ethan-1-ol 13y TH Reaksiyonu	42
Şekil 3. 35. Pentan-2-ol 13z TH Reaksiyonu	42
Şekil 3. 36. 4-methylpentan-2-ol 13w TH Reaksiyonu	43
Şekil 3. 37. 3,3-dimethylbutan-2-ol 13q TH Reaksiyonu	43
Şekil 3. 38. Heptan-2-ol 13x TH Reaksiyonu	44
Şekil 3. 39.4-phenylbutan-2-ol 13aa TH Reaksiyonu	44
Şekil 3. 40. (4-chlorophenyl)(phenyl)methanol 13bb TH Reaksiyonu	45
Şekil 3. 41. phenyl(pyridin-3-yl)methanol 13cc TH Reaksiyonu	45
Şekil 4. 1.Hidroksi piridindiol 2 sentezi	46
Şekil 4. 2. Hidroksi piridindialdehit 3 sentezi	47
Şekil 4. 3.NNN ligandı 4 sentezi	48
Şekil 4. 4.Rutenyum kompleksinin 5 hazırlanması	48

Şekil 4. 5.Klor uç grubuna sahip demir destekli 8 nanopartikül sentezi	52
Şekil 4. 6.Demir nanopartikül destekli NNN ligandının 10 sentezi	53
Şekil 4. 7. Demir nanopartikül destekli NNN kompleksinin 11 sentezi.....	54
Şekil 4. 8.Demir destekli nanopartikül 8 bileşiği (a), 9 bileşiği (b), 10 bileşiği (c) ve 11 bileşiğinin (d) SEM görüntüleri.....	55
Şekil 4. 9. Demir nanopartikül destekli Ru kompleksi 11 in SEM görüntüsü	55
Şekil 5.1. Heterojen Katalizör Dizaynı.....	58
Şekil.5. 2. Benzimidazol Yapısında Heterojen Katalizör Dizaynı	59



ÇİZELGELER DİZİNİ

Çizelge 3.1.Kullanılan kimyasal maddeler.....	16
Çizelge 4. 1. Kompleks 5 için Baz Denemeleri.....	49
Çizelge 4.2. Bir seri ketonun kompleks 5 eşliğinde TH reaksiyonu	50
Çizelge 4.3. 2-asetil piridin için deneme reaksiyonları	51
Çizelge 4. 4. Kompleks 11 için Baz Denemeleri.....	56
Çizelge 4.5. Demir destekli kompleks 11 eşliğinde bir seri ketonun TH reaksiyonu	57



SİMGELER ve KISALTMALAR DİZİNİ

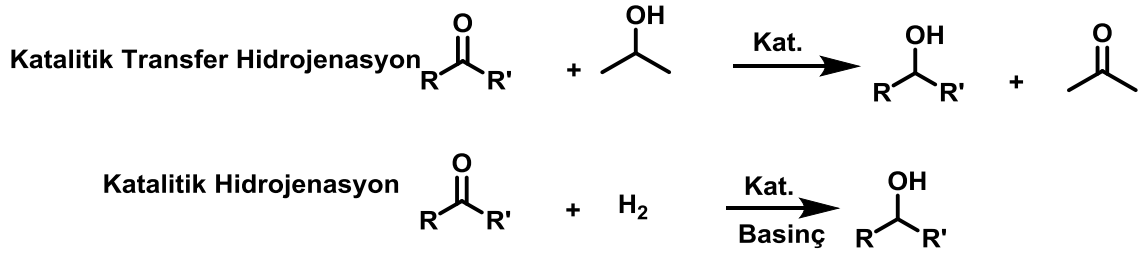
g	: Gram
mg	: Miligram
mmol	: Milimol
mL	: Mililitre
nm	: Nanometre
M	: Molar
μm	: mikronmetre
TH	: Transfer Hidrojenasyon
İTK	:İnce Tabaka Kromatografisi
NaO ⁱ Pr	: Sodyum izopropoksit
<i>dd</i>	: dubletin dubleti
<i>t</i>	: triplet
<i>q</i>	: quartet
<i>s</i>	: singlet
UV	: Ultraviolet
GC	: Gas chromatography
FID	: Flame Ionizaton detector
NMR	: Nükleer Manyetik Rezonans
TEOS	: Tetraetoksisilan
CIPTES	: 3-kloropropiltrioksisilan
PPh ₃	: Trifenilfosfin
Ark.	: Arkadaşları

1. GİRİŞ

Herhangi bir kimyasal reaksiyonda, reaksiyona giren maddelerin aktivasyon enerjilerini düşürerek reaksiyon sonunda hiçbir değişikliğe uğramadan ayrılan kararlı yapılara katalizör denmektedir. Katalizörler; bir reaksiyonu katalizlerken substratlarla ve oluşan ürünlerle reaksiyona girmezler ve bir tepkimede substratlar üzerinden etkileşime girerek kimyasal hızın artmasını sağlayarak gerekli aktivasyon enerjisini düşürmektedirler. Kimya endüstrisinde katalizör uygulamaları her geçen gün artmakta olup, bu endüstrideki uygulamalarının neredeyse %80 oranının katalizör kullanılarak gerçekleştirildiği bilinmektedir. Buna ilaveten katalizör kullanılarak sentezi gerçekleştirilen kimyaya dayalı çeşitli alanlarda malzeme üretimi 3 trilyon dolardan fazla bir maliyete sahiptir. Ayrıca her yıl katalizör ailesinin genişlemesi ve daha iyi katalitik etki gösteren katalizörlerin tespiti ile katalizör satışlarında yaklaşık %5 oranında artış olduğu rapor edilmiştir. Katalizörler kimya endüstrisinde muazzam bir öneme sahiptir (Web1 2016). Çünkü reaksiyonların daha hızlı ve kısa zamanda meydana gelmesini sağlaması, daha verimli reaksiyon süreçlerinin oluşması, ticari olarak yüksek kar elde edilmesi ve çevre dostu olması yönüyle endüstri uygulamalarında önemli katkıları bulunmaktadır.

Kimyada katalitik reaksiyonlar; farmasötik öneme sahip bileşiklerin, doğal ürünlerin ve organik sintonların elde edilmesi için kullanılmakta ve bu konular üzerine çeşitli uygulamalar literatürde hızla artmaktadır (Caprio and Williams 2009, Andersson 2012, Ojima 2013, Zhou 2014). Hidrojenasyon reaksiyonları sayesinde karbon çoklu bağların indirgenmesinin yanı sıra azot ve kükürt çoklu bağlara sahip bileşiklerin indirgenmesi de gerçekleştirilmektedir. Böylelikle hidrojenasyon reaksiyonları; alkollerin, aminli bileşiklerinin ve benzeri bir çok yapının elde edilmesine imkan sağlanmaktadır. Hidrojenasyon reaksiyonlarında çeşitli katalizörler kullanılarak bu tepkimeler gerçekleştirilmektedir. Ni, Pt ve Pd metallerinin katalizör olarak kullanılmasıyla başlayan hidrojenasyon reaksiyonları, Wilkinson katalizörleri olarak adlandırılan Rodyum homojen katalizörleri sayesinde gelişmeye devam etmiş ve beraberinde organik çevreye sahip ligandların da kullanıldığı katalizörlerin oluşumuna imkân sağlamıştır (Chaloner, Esteruelas et al. 2014). Literatürde hidrojenasyon reaksiyonları için Os, Ru, Ir ve Rh gibi bazı geçiş metallerini bünyesinde barındıran komplekslerin kullanımı günden güne artış göstermektedir. TH reaksiyonları ise, reaksiyon şartlarını ağırlaştıran (basınç ve hidrojen gazı gibi) faktörlerin olmaması sebebiyle tercih edilmekte ve bu konu ile ilgili çalışmalar

literatürde artmaktadır (Baratta, Herdtweck et al. 2005, Zeng and Yu 2009, Foubelo, Nájera et al. 2015, Wang and Astruc 2015) (Şekil 1.1).

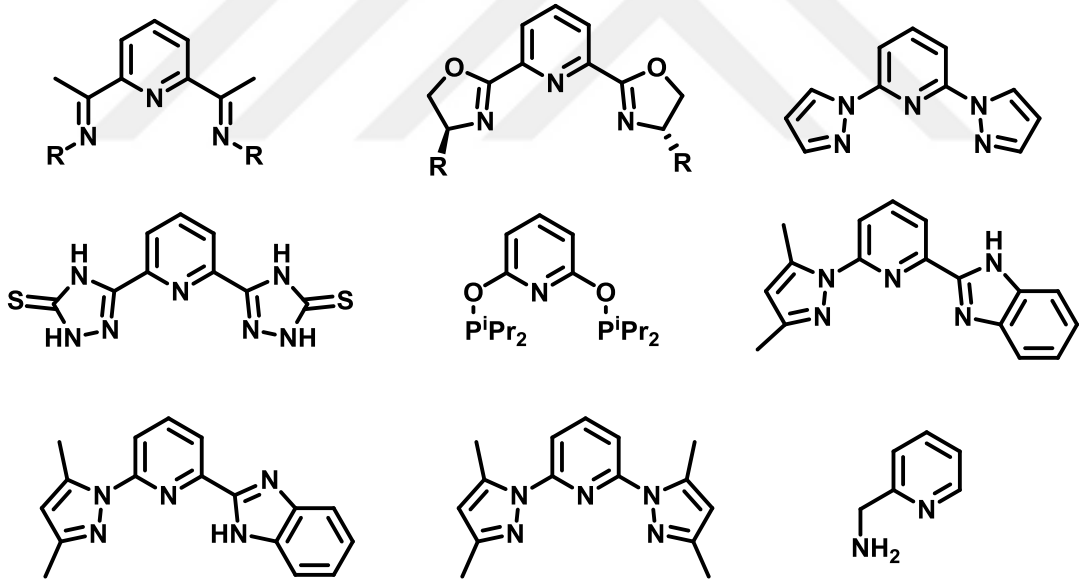


Şekil 1.1. Katalitik hidrojenasyon tipleri

Literatürde ve endüstriyel uygulamalarda birçok reaksiyon uygulamaları gerçekleştirilmesi ile birlikte katalizör çeşitleri de uygulama alanına göre kıymet kazanmaktadır. Reaksiyonu katalizleyen katalizörler içerdikleri organik çevreye göre homojen ve heterojen katalizörler olarak hazırlanmakta katalitik etkileri test edilmektedir. Birbirlerine göre üstünlükleri ise homojen katalizörlerin reaksiyonda çözünebilir olması katalizlemede daha yüksek verim ve hızlı reaksiyon koşullarını oluştururken katalizör atığının bertaraf edilmesi problemi ile karşılaşılmaktadır. Oysa heterojen katalizörlerin çözünme problemine karşılık reaksiyon ortamından süzme, mıknatısla ayırma gibi basit yöntemlerle ayrılabilir olması, bu tip katalizörlerin katalitik uygulamalarda ekonomik olarak uygulanabilirliğini mümkün kılmaktadır. Genellikle substratların öncelikle katalizöre koordine olarak reaksiyonun gerçekleşmesi sağlanır ve katalizörün üründen ayrılarak yeni substratlarla etkileşimi yeniden gerçekleşerek reaksiyon ilerler bu nedenle katalizör kullanılan reaksiyonlarda katalizörün susbstratlara karşılık düşük mol ekvalentlerde kullanılması o katalizörün endüstriyel kullanılabilir olmasını önemli kılmaktadır. Homojen katalizörlerin kullanıldığı tepkimelerde, katalizörlere bağlanan ligandlar yeniden dizayn edilerek ve seçicilik özellikleri geliştirilerek, istenilen değişik özellikler katalizöre kazandırılabilir. Buna karşın heterojen katalizörler ise uygun bir katı desteğe immobilize edilerek kullanılabilecek şekilde mümkün kılınsa da katalizördeki organik çevrenin istenilen şekilde değiştirilerek katalitik aktivite uygulamalarının gerçekleşmesi her zaman mümkün olmamaktadır (Hagen 2015).

İlk zamanlar hidrojenasyon reaksiyonları Nikel gibi heterojen katalizli bir metal ortamında gerçekleştirilse de Wilkinson komplekslerinin ($\text{RhCl}_2(\text{PPh}_3)_3$) keşfi ile beraber homojen katalizli fosforlu katalizörlerin gelişimine imkân sağlamıştır. Wilkinson'ın bu tip katalizör sentezinden sonra Ru, Rh, Os ve Ir gibi metalleri içeren kompleksler

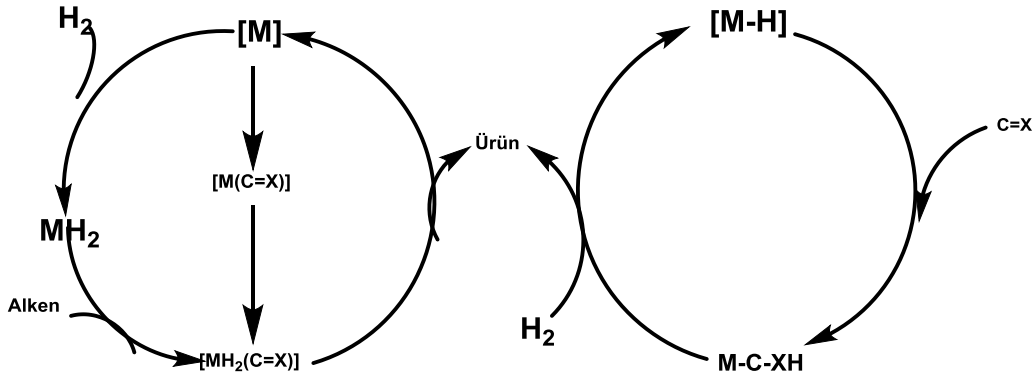
sentezlenmiştir. Bununla beraber kompleksin bünyesinde bulunan ligandlar için çeşitli dizaynlar yapılmıştır ve halen bu tip yeni yapıların dizaynı devam etmektedir. Bu ligandların sentezi genellikle azot ve/veya fosfor donör atomlara dayanmaktadır. 1995 yılındaki Noyori'nin yaptığı çalışmada, çift azot donör atomlu bileşikler ile difosfinil bileşiklerinden sentezlenen Rutenyum metal kompleksleri, hem hidrojenasyon hem de transfer hidrojenasyon (TH) reaksiyonlarında kullanılmıştır (Noyori and Ohkuma 2001). Bu katalizörler hidrojenasyon ve transfer hidrojenasyon reaksiyonlarında kullanılmış ve bunların yüksek aktivite gösterdikleri tespit edilmiştir. Noyori'nin bu keşfi ile birlikte, bazı difosfor ve diamin içeren rutenyum kompleksleri sentezlenmiştir. Bununla beraber uç atomları NN, NO, NNN, PNP ve PNO gibi çok dişli ligandların olduğu ve uygun P ve N ligandları içeren Ru komplekslerinin hidrojenasyon ve transfer hidrojenasyonu için yüksek etkili katalizörler oldukları ispatlanmıştır (Baratta, Herdtweck et al. 2005, Dayan and Cetinkaya 2007, Zeng and Yu 2009, Hollas, Gu et al. 2011, Du, Wu et al. 2013, Miecznikowski, Jasinski et al. 2013, Wang, Ren et al. 2015, Younus, Su et al. 2015) (Şekil 1.2).



Şekil 1.2. Rutenyum kompleksi oluşturmada bazı ligand tipleri

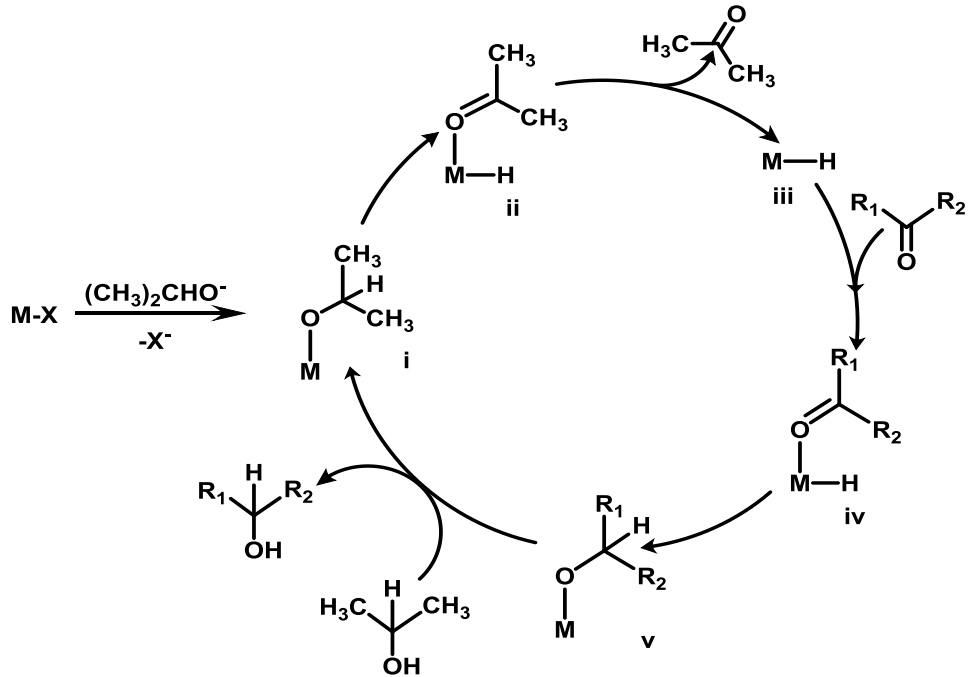
Hidrojenasyon reaksiyonlarının ana mekanizmaları üzerine iki temel yaklaşım vardır. Şekil 1.3'de görüldüğü gibi birinci olasılıkta, ilk aşamada doymamış bileşik (alken, karbonil bileşiği) metale koordine olmakta ve bunu H₂ molekülünün katılması takip etmektedir. İkinci yaklaşımda ise (daha genel) H₂ molekülü metalle etkileşmekte ve bu yapıya doymamış yapının koordine olması izlenmektedir. Her iki yaklaşımda da

$[MH_2(C=X)]$ geçiş maddesi oluşmakta ve metalin doymuş bileşikten ayrılmasıyla tepkime tamamlanmaktadır (Pettinari, Marchetti et al. 2003)



Şekil 1.3. Hidrojenasyon reaksiyonlarının ana mekanizması

Hidrojenasyon reaksiyonlarının gerçekleşmesi için reaksiyon ortamına hidrojen gazı verilerek basınç ortamında gerçekleştirildiği gibi bazik ve alkol ortamında Meerwein Ponndorf Verley (Alüminyum katalizli ortamda alkolün ketona, eş zamanlı olarak ketonunda alkole dönüşmesi) reaksiyonuyla gerçekleştirilerek yapılabilmektedir. Bu reaksiyon tipine transfer hidrojenasyon adı verilir. Bu tip reaksiyonlar Alüminyum metali ortamın yanı sıra rutenyum, iridyum, rodyum ve osminyum gibi metal komplekslerin bulunduğu ortamda da gerçekleştirilmektedir (Bolm 2004) (Şekil 1.4).



Şekil 1.4. Transfer hidrojenasyon mekanizması

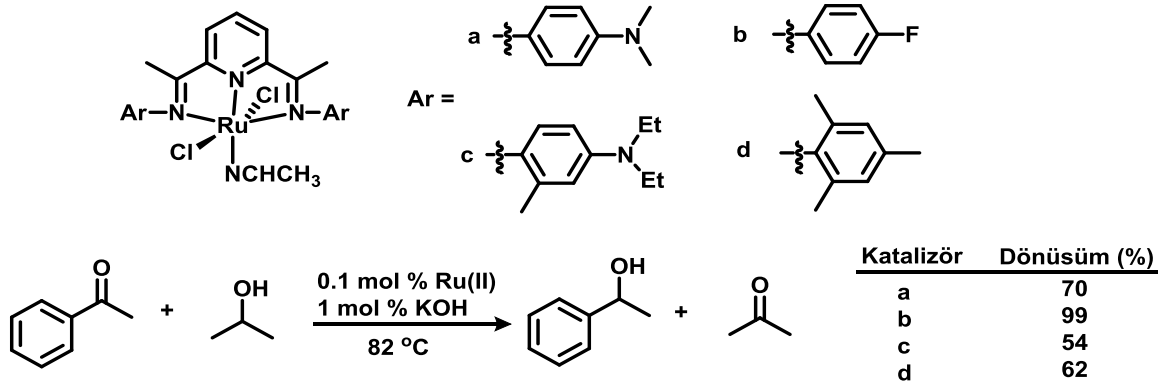
2. ÖNCEKİ ÇALIŞMALAR

Literatürde katalizörlerin, çeşitli organik sintonların ve endüstriyel kıymeti bulunan farmasotik öneme sahip birçok bileşiğin sentezinde kullanıldığı bilinmektedir. Bu katalizörlerin;

- Katalitik miktarda kullanılması
- Doğal kaynaklardan ulaşılabilir olması
- Ekonomik ve kolay sentezlenebilir olması
- Katalizörün geri kazanılabilmesi
- Farklı reaksiyon türlerinde uygulanabilir olması gibi özellikleri taşıması halinde kıymeti daha da artmaktadır.

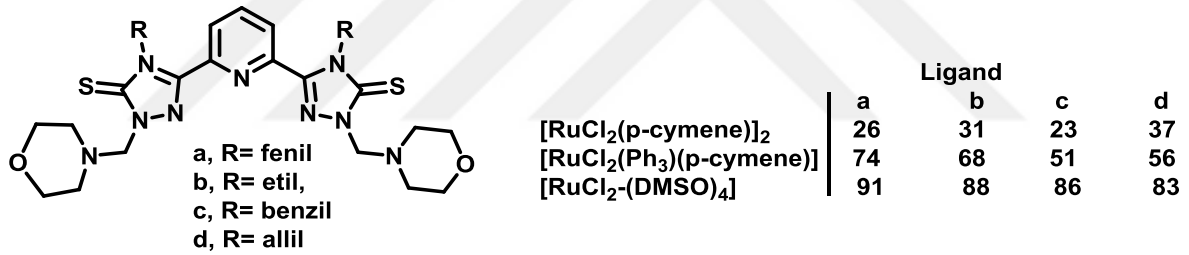
Hiç şüphesiz hidrojenasyon ve transfer hidrojenasyon (TH) çalışmalarında kullanılan katalizör dizaynı ve katalitik dönüşüme etki eden parametrelerin tespiti için literatürde birçok çalışmanın yapıldığı görülmektedir.

Bekir Çetinkaya ve arkadaşlarının 2007 yılında yaptıkları çalışmada, NNN temelli pydim ligandları sentezlenmiş ve bunların pydim-Ru (II) kompleksleri hazırlanmıştır. Bu komplekslerin asetofenonun TH reaksiyonlarındaki katalitik etkileri incelemiştir. *o*-pozisyonda Metil gruplarının olması halinde, imin yapısındaki aromatik halkanın kompleksteki sterik engelden dolayı TH reaksiyonunda dönüşüm oranının düştüğü, bunun yanında elektron çekici grupların *p*- konumunda olması halinde ise dönüşümün artırıldığı tespit edilmiştir. Aromatik halkanın *p*- pozisyonunda elektron çekici grup olarak flor atomunun bulunduğu kompleks ile bir saat içerisinde %99 dönüşüm, *o*- pozisyonlarında metil kullandıklarında ise bir saatte %62 dönüşüm elde etmişlerdir (Dayan and Cetinkaya 2007)(Şekil 2.1).



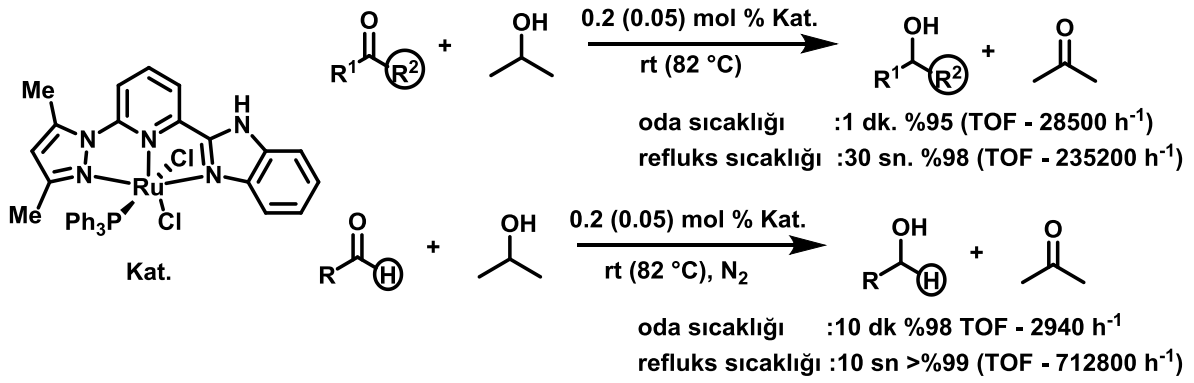
Şekil 2.1. NNN tipli pydim komplekslerinin transfer hidrojenasyondaki uygulamaları

2009 yılında Osman Dayan ve ark., pridin temelli ligandlar sentezleyerek bu bileşiklerin $[\text{RuCl}_2(\text{p-cymene})]_2$, $[\text{RuCl}_2(\text{DMSO})_4]$, $[\text{RuCl}_2(\text{PPh}_3)(\text{p-cymene})]$ komplekslerini hazırlamış ve transfer hidrojenasyon uygulamalarında bu katalizörleri karşılaştırarak çalışmalarını sürdürmüşlerdir(Cetin and Dayan 2009)(Şekil 2.2).



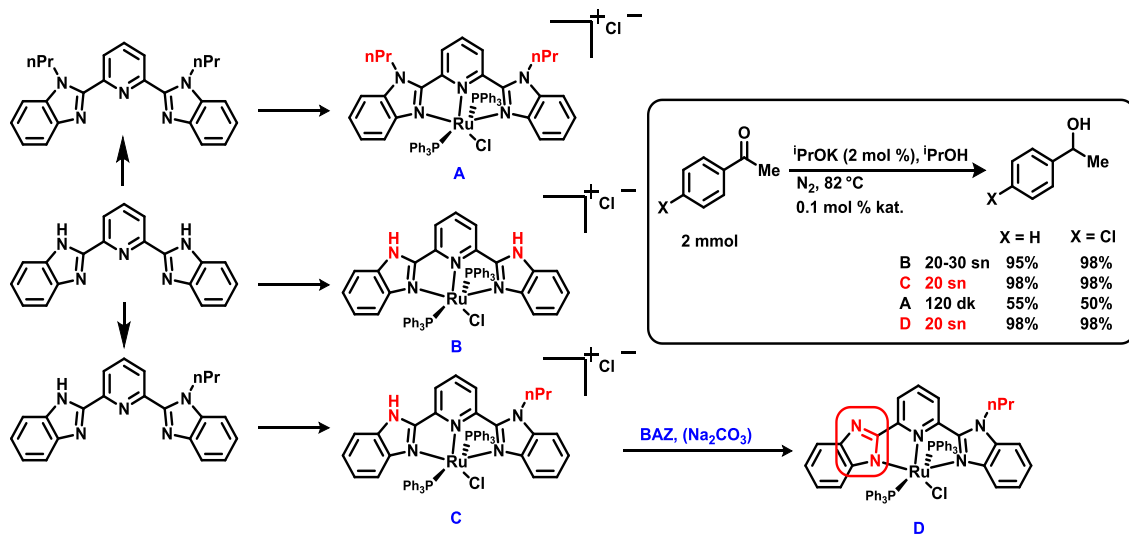
Şekil 2.2. Pridin temelli ligandların sentezi ve hidrojenasyon denemeleri

2009 yılında Zhengkun Yu ve ark., rutenyum kompleksleri katalizörlüğünde ve oda sıcaklığında ketonların transfer hidrojenasyondaki katalitik uygulamalarını gerçekleştirmişlerdir. Oda sıcaklığında, açık havada yaptıkları bu denemelerde, substrata karşılık % 0.2 mol ekvalent katalizör kullandıklarında 1dk. içerisinde %95 dönüşümle gerçekleştiği tespit edilmiştir. Bunun yanı sıra katalizör miktarını %0.05 e düşürüp reaksiyonu oda sıcaklığı yerine reflux ortamında gerçekleştirdiklerinde ise 30 sn içerisinde %98 dönüşümle ilgili sekonder alkoller elde etmişlerdir Aynı rutenyum (II) katalizörü TH reaksiyonu ile aldehytlerin indirgenmesinde hem oda sıcaklığında hemde reflux sisteminde denenmiş ve oda sıcaklığında 10 dk. içerisinde %98 dönüşüm ve reflux sıcaklığında 10 sn. içerisinde %99'un üzerinde dönüşüm elde etmişlerdir (Zhao, Yu et al. 2009)(Şekil 2.3).



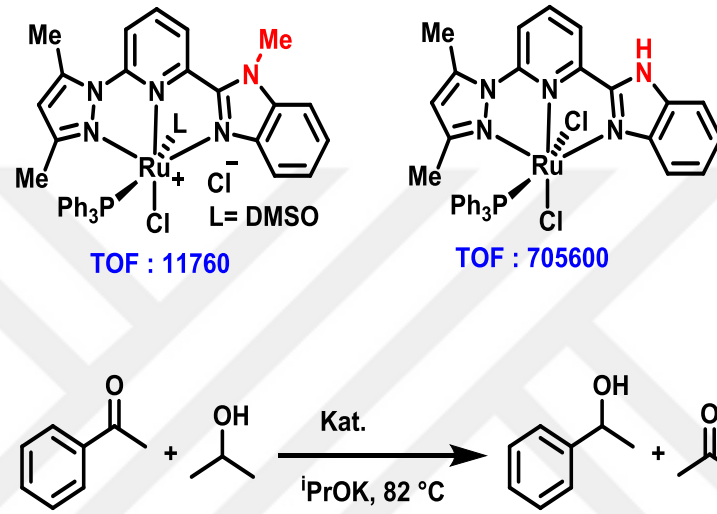
Şekil 2.3. Aldehit ve ketonlar için rutenyum kompleksinin transfer hidrojenasyon uygulaması

Ye ve arkadaşlarının 2011 yılında yaptıkları çalışmada, Ru(II) pridil-prazoil temelli NNN tipli katalizörleri A-D sentezlemişler ve bir seri ketonun transfer hidrojenasyon reaksiyonlarında katalitik etkinliğini araştırmışlardır. NNN tipli sentezledikleri bu komplekslerin ligand yapısındaki imidazol halkalarında bulunan NH yapısındaki her iki azota propil grubu bağlı olan kompleks **A** kullanıldığında katalizlenmenin düştüğü ve sürenin uzadığı görülmüştür. Ancak kompleksteki ligandın imidazole NH yapısının kısmen veya tamamen serbest olduğu kompleks **B** ya da kompleks C bileşiğinin katalizör olarak kullanıldığında transfer hidrojenasyon reaksiyonunda dönüşümün 20-30 sn içerisinde %98'e çıktığı görülmüştür. Aynı zamanda kompleks **C** tuz formundan arındırılıp elde ettikleri kompleks **D** transfer hidrojenasyon reaksiyonunda kullanıldığında kompleks **C** ile benzer sonuçları almışlardır (Ye, Zhao et al. 2011)(Şekil 2.4).



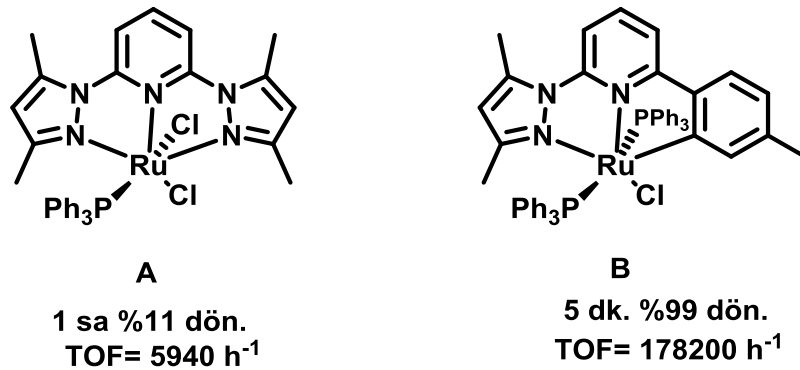
Şekil 2.4. Benzimidazol rutenyum komplekslerinin hazırlanması

2009 yılında Zhengkun Yu ve ark., piridil destekli NNN tipli ligandları sentezlemişlerdir. Bu kompleksin ligand yapısında bulunan benzimidazol halkasındaki azot atomuna bağlı metil grubu bulunduğunda reaksiyonun 5 dakika içerisinde %98 dönüşüm olduğunu ve 11760 h^{-1} TOF değerine ulaştığını tespit etmişlerdir. Benzimidazol halkasındaki azota bağlı metil grubunun yerine yalnızca hidrojen olduğunda aynı reaksiyon koşullarında daha düşük kompleks miktarı ile 10 sn. gibi daha kısa süre içerisinde %98 dönüşüm ve 705600 h^{-1} TOF değerine ulaştıklarını kaydetmişlerdir (Zeng and Yu 2009)(Şekil 2.5).



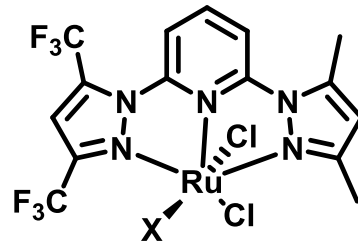
Şekil 2.5. Rutenyum katalizörlerinin transfer hidrojenasyon uygulamaları

Du Wang ve ark. 2014 yılında, piridin yapısı barındıran NNN temelli farklı organik iskeletlere ait kompleksler sentezlemişlerdir. Bu komplekslerin TH reaksiyonlarındaki katalitik aktivitelerinin kıyaslanmasında kompleks **A** ile 5940 h^{-1} , kompleks **B** ile 178200 h^{-1} ulaşan TOF değerleri elde etmişlerdir. (Wang, Du et al. 2014)(Şekil 2.6).



Şekil 2.6. Rutenyum katalizörünün transfer hidrojenasyon denemeleri

Du Wang ve ark. 2014 yılında, sentezlemiş oldukları Bis(triflorometil)prazoil-pridil temelli NNN tipli ligandlar ile Ru(II) komplekslerini hazırlayarak bu komplekslerin TH reaksiyonundaki aktivitesini araştırmışlardır. Bu araştırmalarında kompleksüzerinde rutenyuma bağlı X atomu olarak Cl kullanıldığında 5940 h^{-1} TOF değeri elde edilirken X yerine PPh_3 kullandıklarında TOF değerinin 29700 h^{-1} e ulaştığı tespit edilmiştir. (Du, Wang et al. 2014)(Şekil 2.7).

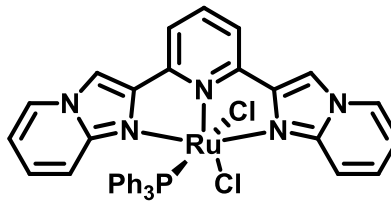
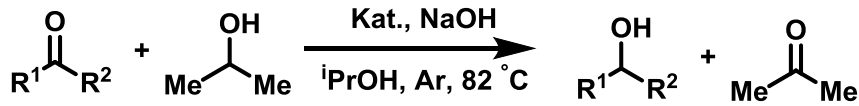


X = Cl: TOF - 5940 h^{-1}

X = PPh_3 : TOF - 29700 h^{-1}

Şekil 2.7. Farklı çevreli rutenyum katalizörlerinin transfer hidrojenasyon denemeleri

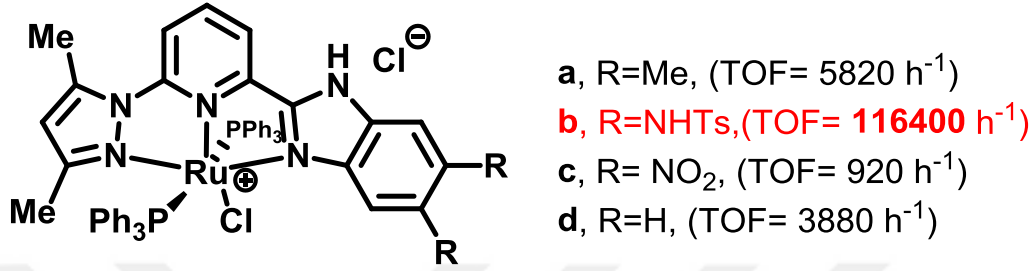
Niu Li ve ark. tarafından 2015 yılında, Yu ve arkadaşlarının çalışmalarına benzer şekilde simetrik yapıda 2,6-bis(imidazo[1,2- α]piridin-2-il)piridin ligandından Rutenyum (II) kompleksleri sentezlenmiştir. Bu komplekslerin katalizörlüğünde ketonların TH reaksiyonunda yüksek katilitik aktivite gösterdiklerini tespit etmişlerdir. TH reaksiyonu %0.1 mol ekvalent katalizör kullanılmış olup, izopropil alkol içerisinde reflux ederek %99 dönüşüme ve 356400 h^{-1} TOF değerine ulaşan sonuçlar elde etmişlerdir (Li, Niu et al. 2015)(Şekil 2.8).



Kat.

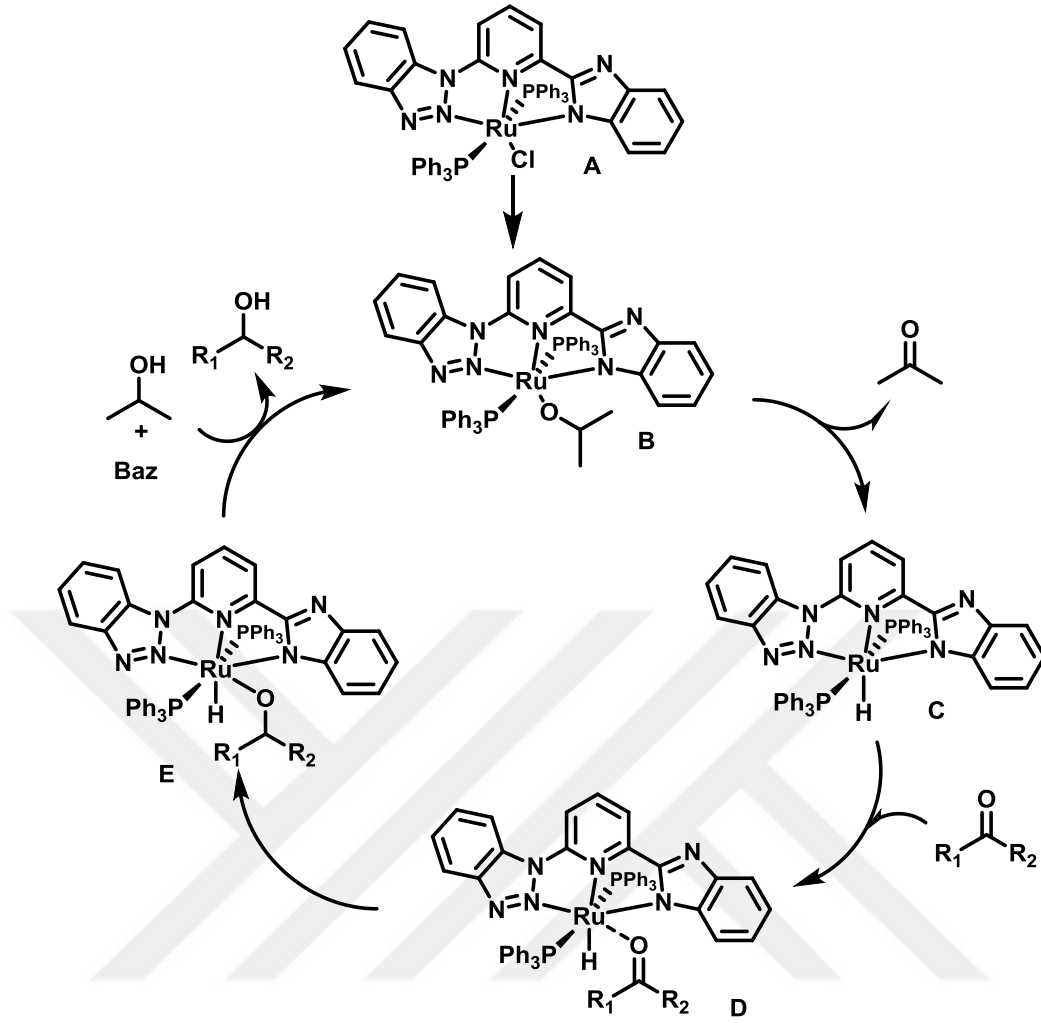
Şekil 2.8. Rutenyum katalizörünün transfer hidrojenasyon uygulamaları

Yu ve ark., piridin ve imidazol içeren NNN yapıları bileşiklerden hazırlanan Rutenyum komplekslerinin imidazol halkası üzerinde bulunan elektron çeken ve elektron salan R gruplarının katalitik aktiviteye olan etkisi araştırılmıştır. Bu araştırma sonucunda elektron salan grupların metalin aktifleşmesini sağlayarak daha yüksek katalizlenme sağlandığını ve asetofenonun transfer hidrojenasyonda 116400 h^{-1} tof değerine ulaştığını rapor etmişlerdir (Şekil 2.9).



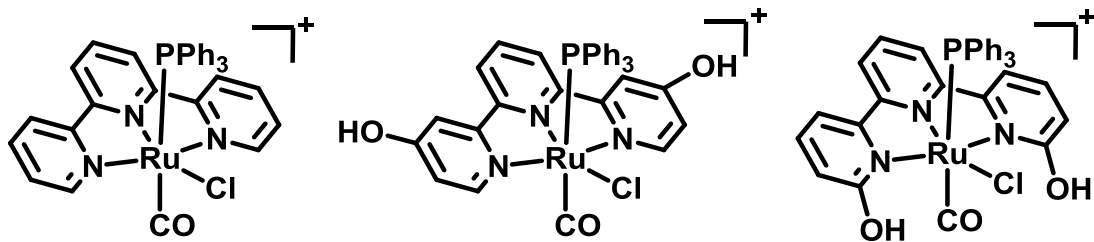
Şekil 2.9. Rutenyum kompleksindeki substituent etkisi

Zhengkun Yu ve arkadaşları TH için NNN tipli kompleksleri ile birlikte Şekil 2.10'daki mekanizmayı önermişlerdir (Du, Wu et al. 2013). Öncelikli olarak mekanizmada moleküle bağlı olan halojenürün bir alkoksit ile yer değiştirmesi **B** ve alkoksitin ketona dönüşümü esnasında hidrojen metal üzerine aktarılmıştır ve **C** alkoksitin ketona dönüşerek eliminasyonu gerçekleşir. Metal hidriti oluştuktan sonra indirgenecek olan ketonun metal ile koordine olması **D** ve karbonil karbonuna hidrojenin atağı ile ketonun indirgenmesi **E** ve oluşan reaksiyonda proton kaynağı ve çözücü ile yer değiştirme gözlenir.



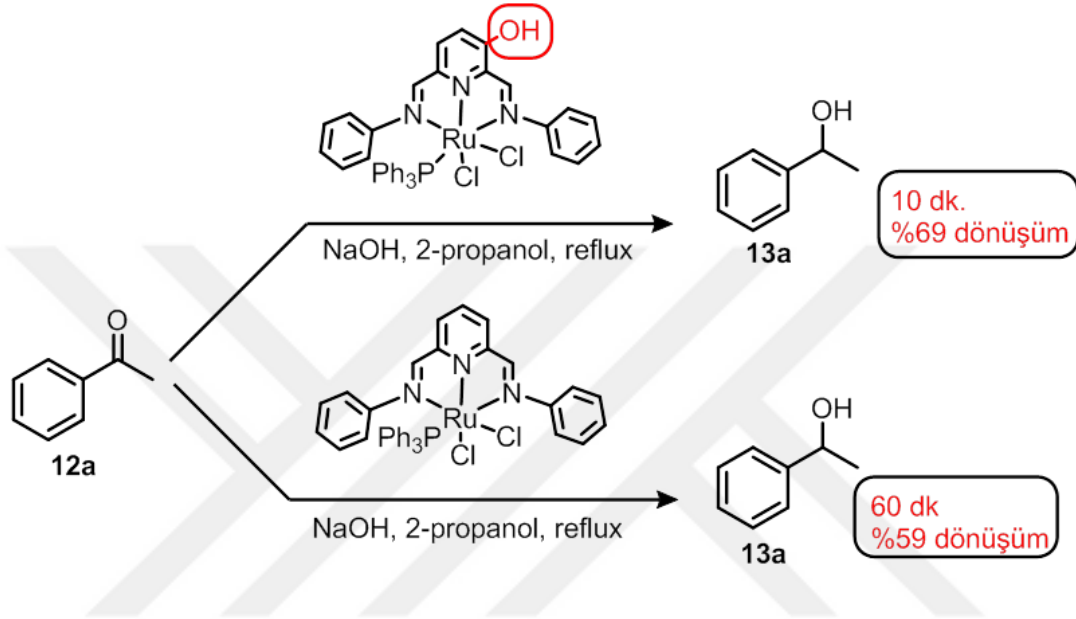
Şekil 2.10. Zhengkun Yu tarafından önerilen transfer hidrojenasyon mekanizması

Bark Moore ve ark., NNN temelli terpiridin ligandları kullanarak hazırladıkları rutenyum içerikli kompleksleri ile transfer hidrojenasyon çalışmaları yapmışlardır. Bu çalışmalarında piridin halkası üzerindeki OH gruplarının katalitik etkilerini incelemişlerdir. Bu incelemeler sonucunda OH grubundaki protonun reaksiyonun bazik ortamda gerçekleşmesinden dolayı deprotonasyona uğradığı ve metal merkezinde elektronik etkiye sebep olduğunu rapor etmişlerdir (Moore, Bark et al. 2016)(Şekil 2.11).



Şekil 2.11. Terpiridin bileşiklerinde OH etkisi

Şahin ve arkadaşları 2016 yılında yaptıkları çalışmada, 3-hidroksipiridinden yola çıkarak NNN temelli Ru kompleksini oluşturmuş ve TH reaksiyonlarında kullanmışlardır. Ayrıca bu çalışmada piridin halkası üzerinde bulunan OH grubunun etkisi de incelenmiş ve bu incelemeler sonunda OH grubunun reaksiyonu katalizlemeye etkisini araştırmışlardır ve Rutenyum üzerinde yük yoğunluğunun artması sonucu reaksiyonun daha hızlı katalizlendiği tespit etmişlerdir (Şahin, I. et al.)(Şekil 2. 12).

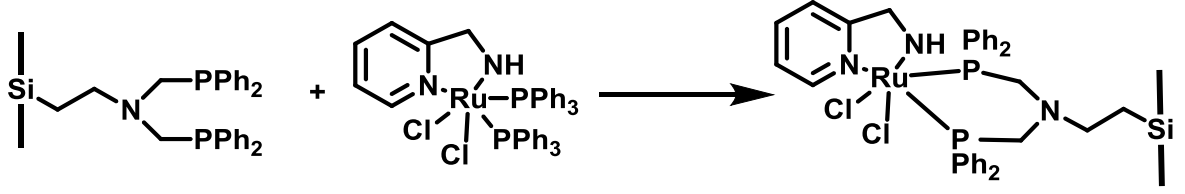


Şekil 2. 12. NNN Tipli Piridin Bazlı Ru Kompleksinde OH Etkisi

Katalitik reaksiyonların en büyük çıkmazlarından birisi, ürünlerin veya katalizörlerin reaksiyon karışımından ayrımında yaşanan sorunlardır. Aynı zamanda ekstraksiyon sırasında katalizörler genellikle tahrip olarak çevreye zararlı hale dönüşebilmektedir. Katalizörleri uygun bir katı desteğe immobilize ederek kullanmak, çevreye herhangi negeatif etkisi olmaksızın yapılabilen uygulamalardan biridir. Bu yönde yeni katalizörler geliştirmek ise en önemli amaçlardan biri haline gelmiştir. Böylece homojen katalizör olarak çok geniş bir çalışma alanına sahip ve yüksek aktiviteleri ile birlikte seçiciliklerinden dolayı katalizör olarak kullanılan kompleksler, katı desteğe bağlanarak, daha kullanışlı ve çevreye daha az zararlı heterojen katalizörlere yeniden dizayn edilebilmektedirler.

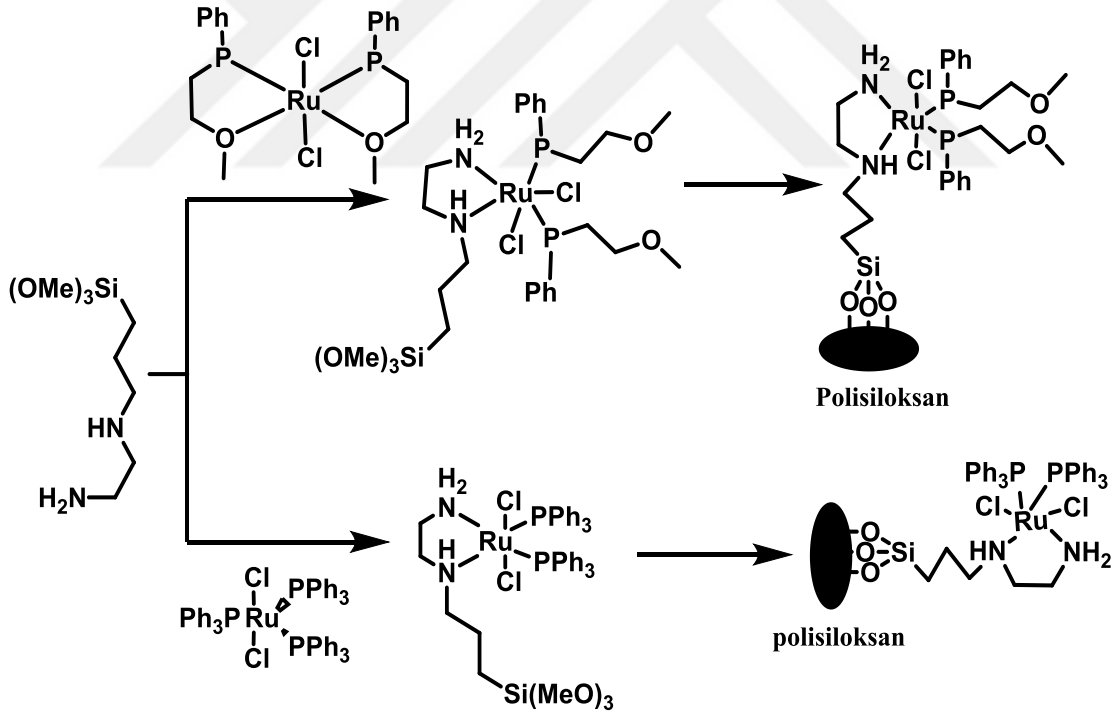
Katı destekli Ru komplekslerinin transfer hidrojenasyon reaksiyonlarında kullanımları da literatürde mevcuttur. Del Zotto ve arkadaşları sentezledikleri *cis*-[RuCl₂(ampy) (R₁N(CH₂PPh₂)₂)] kompleksini transfer hidrojenasyon reaksiyonunda

kullanmışlar ve kompleksin yüksek aktivite ($\text{TOF} > 300000\text{h}^{-1}$) gösterdiğini rapor etmişlerdir (Del Zotto, Greco et al. 2007)(Şekil 2.13).



Şekil 2.13. Silika destekli rutenyum kompleksi

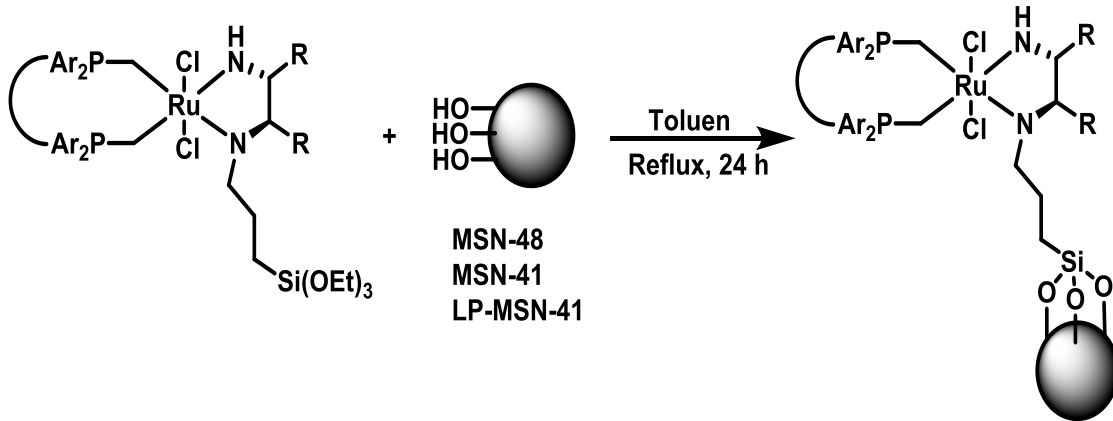
Warad 2010 yılında yaptığı bir çalışmada, sentezledikleri $[\text{RuCl}_2(\text{P})_2(\text{N})_2]$ tipindeki komplekslerini hem homojen katalizör olarak hem de immobilize ederek heterojen katalizör olarak hidrojenasyon reaksiyonunda kullanmıştır (Warad, Al-Othman et al. 2010) (Şekil 2.14).



Şekil 2.14. Silika destekli rutenyum kompeklerinin hazırlanması

Mihalcik ve Lin (2009), pendantsiloksi gruplu kiral RuCl_2 -difosfin-diamin bileşiklerini farklı destek katıları kullanarak sentezlemişlerdir. Katı desteğe tutturulmuş bu

kompleksler aromatik ketonların ve rasemik aldehytlerin asimetrik hidrojenasyonunda kullanılmışlardır (Mihalcik and Lin 2009)(Şekil 2.15).



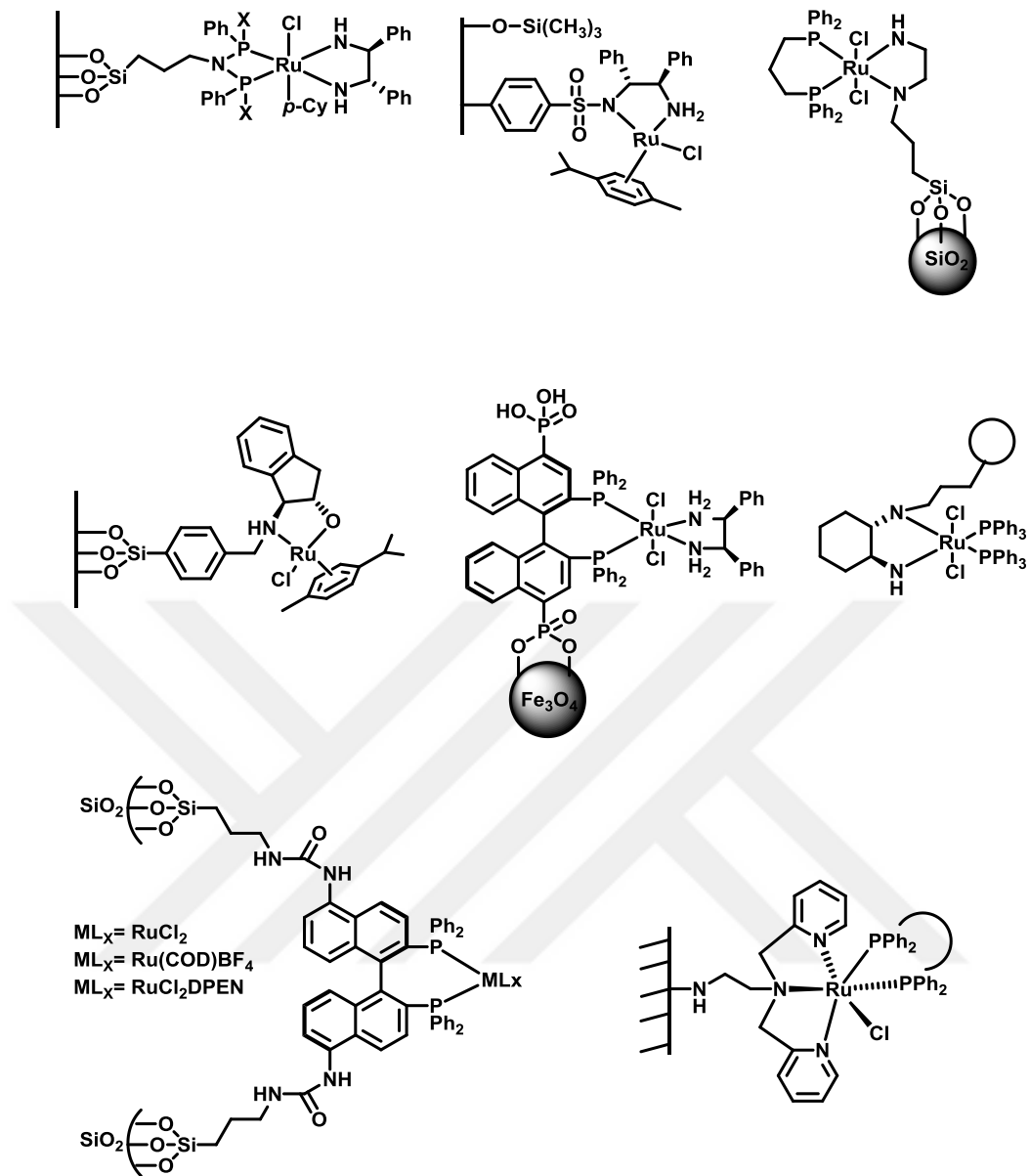
Şekil 2.15. Silika destekli NN ligandından rutenyum kompleksinin hazırlanması

Varma ve Baig tarafından 2013 yılında demir nanopartiküle RuCl_3 bağlayarak elde ettikleri mıknatıslanma özelliği gösterebilen magnetik silika destekli Ru nanopartikülleri hazırlamışlardır. Sentezledikleri bu nanopartikülleri transfer hidrojenasyon yöntemiyle mikrodalga altında aldehyt ve ketonların indirgenmesinde %99'a varan dönüşüm oranlarıyla ilgili alkollerine indirgemişlerdir (Baig and Varma 2013)(Şekil 2.16).



Şekil 2.16. Demir nanaopartiküle bağlı rutenyum metalinin TH reaksiyon

Literatürde katı desteği silika, Fe_3O_4 , MCM41, TiO_2 ve polimer temelli heterojenize edilmiş katalizörler gibi pek çok katalizör sistemi bulunmaktadır. Bu katalizör sistemleri hidrojenasyon/transfer hidrojenasyon başta olmak üzere pek çok katalitik aktivite çalışmasında kullanılmaktadır (Bianchini, Dal Santo et al. 2003, Blaser, Malan et al. 2003, Nie and Suo 2005, Bautista, Caballero et al. 2006, Sahoo, Kumar et al. 2007, McDonald, Muller et al. 2008, Parambadath and Singh 2009, Deshmukh, Kinage et al. 2010, Warad, Al-Othman et al. 2010, del Pozo, Corma et al. 2011, Sahoo, Bordoloi et al. 2011, Balazsik, Szollosi et al. 2012, Hu, Liu et al. 2012, Qin, Wang et al. 2012)(Şekil 2.17).



Şekil 2.17. Katı destek maddelerine bağlı rutenyum kompleksleri

3. MATERYAL VE METOD

3.1. Materyal

3.1.1. Kullanılan kimyasal maddeler

Çizelge 3.1. Kullanılan kimyasal maddeler

Kimyasal Adı	Kapalı Formülü	Firma Adı
Rutenyum(II) klörürtrifenilfosfin	$\text{RuCl}_2(\text{PPh}_3)_3$	-
Asetofenon	$\text{C}_8\text{H}_8\text{O}$	Aldrich
2-Propanol	$\text{C}_3\text{H}_8\text{O}$	Aldrich
2'-Metil asetofenon	$\text{C}_9\text{H}_{10}\text{O}$	Alfa- Aesar
3'-Metil asetofenon	$\text{C}_9\text{H}_{10}\text{O}$	Alfa- Aesar
4'-Metil asetofenon	$\text{C}_9\text{H}_{10}\text{O}$	Merck
2'-Metoksi asetofenon	$\text{C}_9\text{H}_{10}\text{O}_2$	Alfa- Aesar
3'-Metoksi asetofenon	$\text{C}_9\text{H}_{10}\text{O}_2$	Alfa- Aesar
4'-Metoksi asetofenon	$\text{C}_9\text{H}_{10}\text{O}_2$	Alfa- Aesar
2'-Bromo asetofenon	$\text{C}_8\text{H}_7\text{BrO}$	Alfa- Aesar
3'-Bromo asetofenon	$\text{C}_8\text{H}_7\text{BrO}$	Alfa- Aesar
4'-Bromo asetofenon	$\text{C}_8\text{H}_7\text{BrO}$	Alfa- Aesar
4'-Kloro asetofenon	$\text{C}_8\text{H}_7\text{ClO}$	Alfa- Aesar
2-Asetil tiyofen	$\text{C}_6\text{H}_6\text{OS}$	Aldrich
2-Asetil piridin	$\text{C}_7\text{H}_7\text{NO}$	Sigma-Aldrich
2-Heksanon	$\text{C}_6\text{H}_{12}\text{O}$	abcr
2-Pentanon	$\text{C}_5\text{H}_{10}\text{O}$	abcr
4-Metoksi benzofenon	$\text{C}_{14}\text{H}_{12}\text{O}_2$	Alfa- Aesar
Propiyofenon	$\text{C}_9\text{H}_{10}\text{O}$	Alfa- Aesar
4-fenil-2-bütanon	$\text{C}_{10}\text{H}_{12}\text{O}$	Alfa- Aesar
2-Heptanon	$\text{C}_7\text{H}_{14}\text{O}$	Aldrich
2-Furil metil keton	$\text{C}_6\text{H}_6\text{OS}$	Aldrich
4-Kloro benzofenon	$\text{C}_{13}\text{H}_9\text{ClO}$	Alfa- Aesar
4-Metil benzofenon	$\text{C}_{14}\text{H}_{12}\text{O}$	Alfa- Aesar

2'-Kloro asetofenon	C ₈ H ₇ ClO	Alfa- Aesar
1-Asetonafton	C ₁₂ H ₁₀ O	TCI
3-Benzoilpiridin	C ₁₂ H ₉ NO	Alfa- Aesar
1-Tetralon	C ₁₀ H ₁₀ O	Alfa- Aesar
İsobutirofenon	C ₁₀ H ₁₂ O	Alfa- Aesar
İzobütil metil keton	C ₆ H ₁₂ O	Alfa- Aesar
Tetraetoksisilan	C ₈ H ₂₀ O ₄ Si	Alfa- Aesar
3-Kloropropil trietoksisilan	C ₉ H ₂₁ ClO ₃ Si	Aldrich
Metanol	CH ₃ OH	Alfa-Aesar
Sodyum bikarbonat	NaHCO ₃	Merck
Sodyum hidroksit	NaOH	Merck
Tetrahidrofuran (THF)	C ₄ H ₈ O	Merck
Sodyum Sülfat	Na ₂ SO ₄	Merck
Dietil Eter	C ₄ H ₁₀ O	Merck
Trifloro asetik asit (TFA)	CF ₃ COOH	Merck
Potasyum hidroksit	KOH	Tekkim
Hidroklorik Asit	HCl	Tekkim
Etil Asetat	C ₄ H ₈ O ₂	Tekkim
Dikloro Metan	CH ₂ Cl	Tekkim
Etanol	C ₂ H ₅ OH	Tekkim
Hekzan	C ₆ H ₁₄	Tekkim
Aseton	CH ₃ OCH ₃	Aldrich
Benzen	C ₆ H ₆	Tekkim
Trietil Amin	(C ₂ H ₅) ₃ N	Tekkim
Sodyum izopropoksit	C ₃ H ₇ NaO	Tekkim
Sodyum <i>t</i> -butoksit	C ₄ H ₉ NaO	Tekkim
Potasyum <i>t</i> -butoksit	C ₄ H ₉ KO	Tekkim
Di metoksi etan (DME)	C ₄ H ₁₀ O ₂	Tekkim
Toluen	C ₇ H ₈	VWR
Di t-bütil dikarbonat	C ₁₀ H ₁₈ O ₅	Merck
Etil kloro format	C ₃ H ₅ ClO ₂	Merck

3.1.2. Kullanılan Cihazlar

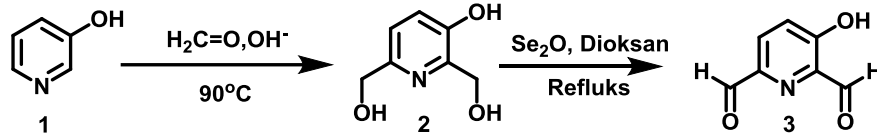
Hassas Terazı	: A&D HR-250AZ
Ultrasonik Banyo	: VWR Ultrasonic Cleaner
Manyetik Karıştırıcılar	: IKA RCT Basic
Kompresör	: KNF Lab Laborport
Döner Buharlaştırıcı (Evaporatör)	: CVC 3000 Vacuubrand PC 3000 Series
UV Lambası 254 nm–366 nm	: Model Mineralight
UV Spektrofotometresi	: Hitachi U-3900
TGA	: STA 6000 Perkin Elmer Simultaneous Thermal
Analyzer	
IR Spektrofotometresi	: Perkin Elmer UATR two FTIR Spektrometre
SEM-EDX	: Bruker-Zeiss EVO LS10
¹ H- ve ¹³ C-NMR	: Varian Mercury 400 MHz ve Bruker (300
MHz, 400 MHz and 600 MHz)	
GC (Gaz Kromatografisi)	: YL Instrument 6500 GC System
GC Kolon	: HP-5 (30m x 0.25 mm x 0.25 µm) kolon
Erime Noktası Tayini	: Electrothermal 9200

Kromatografik yöntemlerle yapılan fraksiyonlama, izolasyon ve saflaştırma çalışmalarında kullandığımız adsorbanlar şunlardır; Kolon Kromatografisi için; Silika jel (Kieselgel 60, 70-230 mesh, Merck). İnce Tabaka Kromatografisi (İTK); Silikajel (Hazır plaka, Kieselgel 60 F254, 0,2 mm, Merck).

IR için birim cm^{-1} kullanılmıştır ve kısaltmalar şöyledir; zayıf (w), orta (m), güçlü (s). ¹H-NMR ve ¹³C-NMR spektrumları için kullanılan kısaltmalar ise; singlet (s), dublet (d), dublet ve dublet (dd), dublet dublet ve dublet (ddd), dublet ve triplet (dt), dublet ve quartet (dq), triplet (t), multiplet (m) ve quartet (q) şeklindedir. Purification of Laboratory Chemicals' kitabındaki yöntemler kullanılarak, reaksiyonda kullanılan reaksiyon çözücülerini saflaştırılmıştır.

3.2. Metod

3.2.1. 3-hidroksipridin-2,6-dikarbaldehid 3 sentezi



Şekil 3. 1.Hidroksi piridin dialdehit 3sentezi

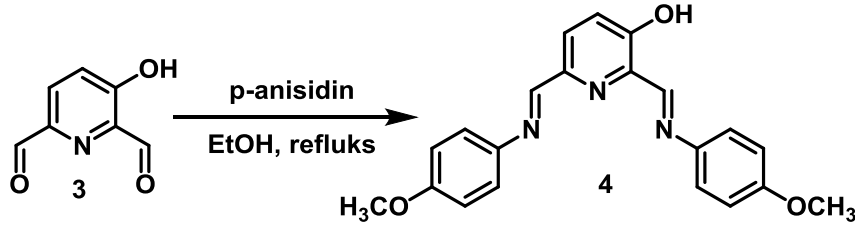
Yuvarlak dipli üç boyunlu bir balonda NaOH (10.5 g; 262.5 mmol) saf su ile (100 mL) çözüldü ve üzerine 3-hidroksipridin **1** (25 g; 263.15 mmol) tek porsiyonda eklendi. 90°C sıcaklıktaki reaksiyon karışımına formaldehit (4x20.4 mL, %38 lik) basınç ayarlı damlatma hunisi ile ilave edildi. Reaksiyon 24 saat ilerledikten sonra İTK ile başlangıç maddesinin tükendiği görüldü ve daha sonra oda sıcaklığına getirilerek soğutulan reaksiyon karışımı asetik asit (15 mL) ile nötralleştirildi. Düşük basınçta döner buharlaştırıcı yardımıyla reaksiyon çözücüsü ortamdan uzaklaştırıldı ve ham ürün direk olarak kolon kromatografisi yöntemiyle etilasetat yürtücü faz ile gerekli saflaştırma işlemi yapılmıştır ve %68 verimle 28 g açık sarı katı madde **2** olarak elde edildi (EK-1). 3-Hidroksipridin-2,6-dimetanol **2** (15 g, 96.6 mmol) bileşiği üzerine dioksan (480 mL) eklendi ve çözünmesi sağlandı. Daha sonra reaksiyon karışımı üzerine, SeO_2 (23.37 g, 212.5 mmol) ilave edilerek 24 saat boyunca refluks edildi. Reaksiyonun ilerleyişi İTK ile takip edilerek ürüne dönüştüğü gözlemlendi. Reaksiyon karışımı oda sıcaklığına soğutulurken, katı madde süzülerek organik faz düşük basınç altında evaporatör ile çözücüsünden uzaklaştırıldı ve ürün (3/1 hegzan/etilasetat) kolon kromatografisi ile içersindeki safsızlıklardan arındırıldı. 3-hidroksipridin-2,6-dikarbaldehid **3** sarı katı madde olarak %90 verimle (13.5) elde edildi (Sahin ve ark.2016) (Şekil 3. 1).

e.n.: $117-120^\circ\text{C}$,

^1H NMR (400 MHz, CDCl_3) δ ppm 11.15 (s, 1H), 10.15 (s, 1H), 10.01 (s, 1H), 8.13 (d, $J = 8.8$ Hz, 1H), 7.51 (d, $J = 8.8$ Hz, 1H).

^{13}C NMR (101 MHz, CDCl_3) δ ppm 198.3, 190.8, 161.5, 146.5, 136.3, 127.9, 126.9 (EK-2).

3.2.2. 2,6-bis((E)-((4-metoksifenil)imino)metil)piridin-3-ol 4 bileşiğinin sentezi



Şekil 3. 2.NNN ligandı 4sentezi

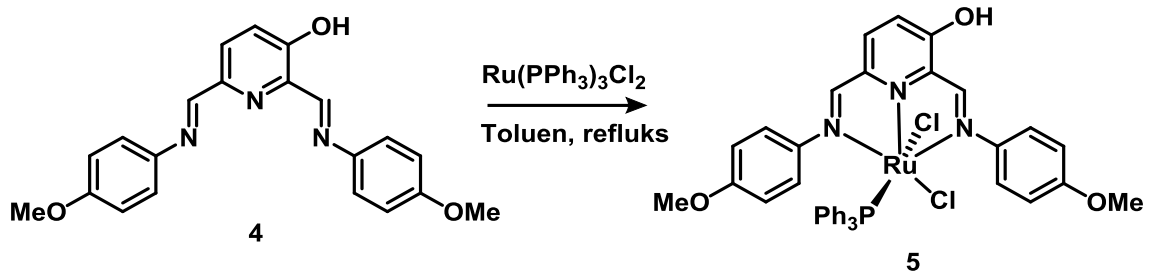
Yuvarlak dipli bir balon içinde 3-hidroksipridin-2,6-dikarbaldehit **3** (500 mg; 3.30 mmol), etanol (5 mL) ile çözüldükten sonra üzerine p-anisidin (896.5 mg; 7.28 mmol) ilave edildi ve reaksiyon 2 saat boyunca reflux edildi. Reaksiyonun ilerleyişi İTK ile kontrol edildi ve reaksiyon ortamında aldehitin **3** tamamen ürüne dönüştüğü görüldü. Oluşan madde EtOH ile yıkanarak vakum altında süzüldü. Turuncu renkli %45 (541 mg) verimle 2,6-bis((E)-((4-metoksifenil)imino)metil)piridin-3-ol **4** bileşiği katı olarak elde edildi (Altunbas,2015) (Şekil 3. 2).

e.n. : 229-231 °C,

¹H NMR (500 MHz, CDCl₃) δ 13.93 (s, 1H), 8.91 (s, 1H), 8.59 (s, 1H), 8.20 (d, *J* = 8.7 Hz, 1H), 7.44 (d, *J* = 8.7 Hz, 1H), 7.40 (d, *J* = 8.9 Hz, 2H), 7.33 (d, *J* = 8.9 Hz, 2H), 6.99 (d, *J* = 8.9 Hz, 2H), 6.96 (d, *J* = 8.9 Hz, 2H), 3.87 (s, 3H), 3.85 (s, 3H),.

¹³C NMR (126 MHz, CDCl₃) δ 160.4, 159.7, 159.6, 158.6, 157.1, 146.8, 143.8, 139.7, 136.7, 125.4, 124.8, 122.7, 122.5, 114.7, 114.3, 55.5, 55.4 (EK-3).

3.2.3. Kompleks (5) sentezi



Şekil 3. 3.Kompleks 5 sentezi

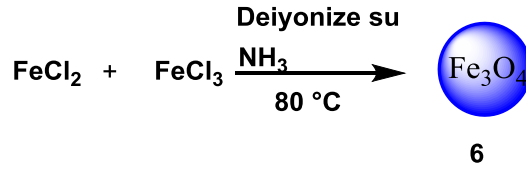
Yuvarlak dipli tek boyunlu bir balon içinde hazır bulunan 2,6-bis((E)-((4-metoksifenil)imino)metil)piridin-3-ol **4** bileşiği (200 mg; 0.55 mmol) degasse edilmiş toluen (5 mL) ile çözüldü ve üzerine $\text{Ru}(\text{PPh}_3)_3\text{Cl}_2$ (527 mg; 0.55 mmol) ilave edildi. Reaksiyon 5 saat boyunca refluks edildi. Kompleks oluşumu balonun içindeki çökme ile gözlemlendikten sonra reaksiyon oda sıcaklığına getirilerek soğumaya bırakıldı ve önce dietileter daha sonra petrol eteri ile yıkanarak vakum altında süzüldü. Kompleks 5 katı olarak koyu yeşil renkte 410 mg % 94 verimle elde edildi (Altunbas,2015) (Şekil 3. 3)(EK-4).

e.n. : 261-263 °C,

^1H NMR (300 MHz, CDCl_3) δ 10.26 (b, 1H), 7.75 – 7.40 (m, 4H), 7.42 – 6.97 (m, 11H), 6.62 (bs, 12H), 4.26 (s, 6H).

^{31}P NMR (121 MHz, CDCl_3) δ 29.52, -78.92.

3.2.4. Fe₃O₄ materyalinin 6 hazırlanması

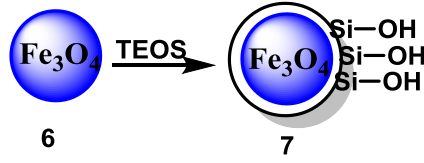


Şekil 3.4. Nanopartikül Fe₃O₄ materyalinin 6 sentezi

Bir balon içerisine FeCl₂ (4.03 g, 0.032 mmol) ile FeCl₃ (9.07 g, 0.056 mmol) konularak bu maddelerin deiyonize su (640 mL) içerisinde çözünmesi sağlandı. Karışım 80 °C sıcaklıkta 1 saat karıştırıldıktan sonra tek porsiyonda sulu amonyak (40 mL) ilave edildi ve yaklaşık yarım saat daha karıştırıldı. Reaksiyon oda sıcaklığına kadar soğutularak magnetik dekantasyon ile sıcak deiyonize su (5x50 mL) ile yıkandı ve elde edilen magnetik özellikteki katı madde 70 °C de kurutuldu. Mıknatısla tutulma özelliği gösteren magnetik katı **6** siyah renkli olarak 6,75 g elde edildi (Şekil 3.4).



3.2.5. Fe₃O₄-TEOS 7 hazırlanması

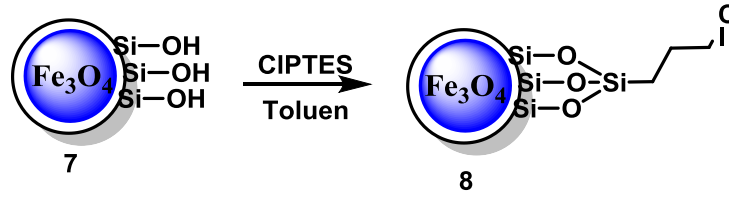


Şekil 3.5. Nanopartikül (Fe₃O₄)TEOS materyalinin 7 sentezi

Bir balon içerisine sırasıyla; Fe₃O₄ (2.7 g, 11 mmol), etanol (100 mL), deiyonize su (27 mL), ve konsatre sulu amonyak (1.8 mL) eklenerek ultrasonik banyo içerisinde 30 dk. boyunca çözünme sağlandı. Reaksiyon karışımına çözünmenin ardından TeOS (1.92 mL) eklendi ve 24 saat oda sıcaklığında reaksiyon devam ettirildi. Manyetik dekantasyon yöntemiyle deiyonize su (2x50 mL) ve etanol (50 mL) ile yıkanan manyetik katı 70 °C de kurutuldu ve 3.15 g kahverengi renkte katı madde 7 elde edildi (Şekil 3.5).



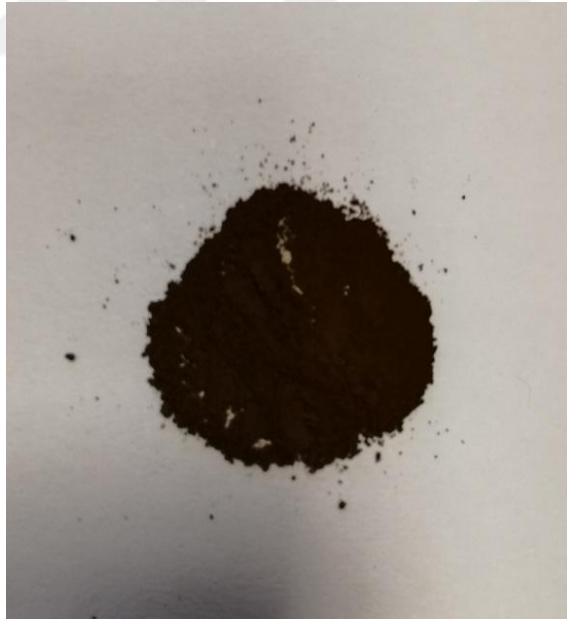
3.2.6.Kloropropil demir nanopartikül 8 hazırlanması



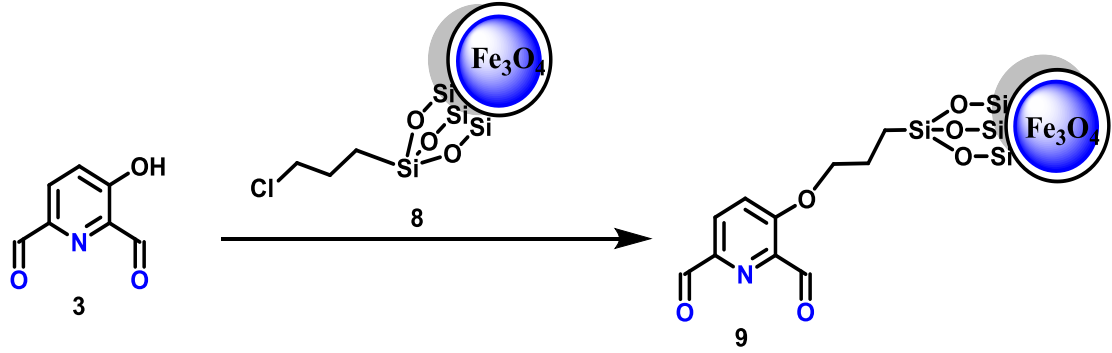
Şekil 3.6. Kloropropil demir nanopartikül 8 sentezi

Bir balon içerisine $\text{Fe}_3\text{O}_4/\text{SiO}_2$ (2 g) eklenerek azotla degasse edilmiş kurutulmuş tolüen (40 mL) ilave edilerek 1 saat ultrasonik banyoda çözünmesi sağlandı. Reaksiyon karışımına 3-kloropropiltrietoksisilan (0.7 mL) ve tolüen (20 mL) ilave edilerek azot gazı altında 48 saat reflux edildi. Balon içerisinde oluşan katı madde etanol (3x25 mL) ile yıkandı ve manyetik dekantasyon ile 1.56 g kahverenkli katı madde **8** elde edildi (Şekil 3.6).

FTIR (KBr, cm^{-1}): 3401, 1085, 804.(EK-5a)



3.2.7. Demir destekli piridindialdehit bileşiminin 9 hazırlanması



Şekil 3.7. Demir nanopartikül piridindialdehit 9 sentezi

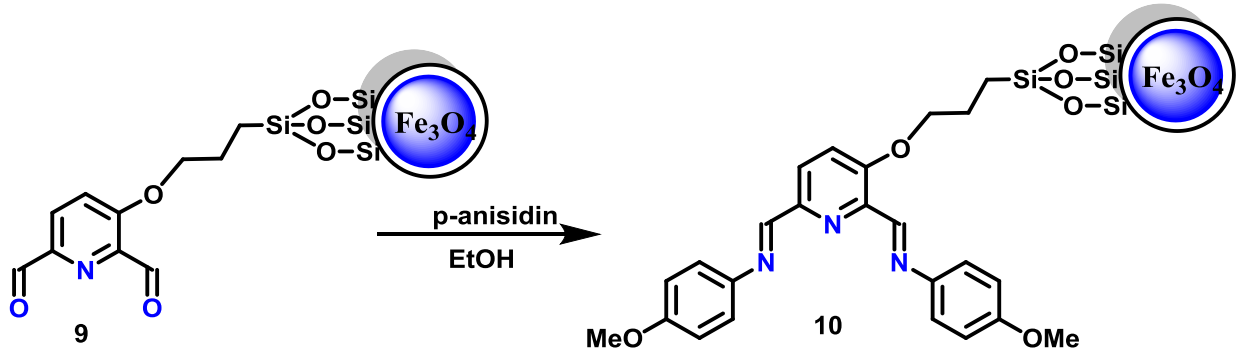
Bir balon içerisindeki 3-Hidroksipridin-2,6-dikarbaldehit **3** CH₂Cl₂ (40 mL) içerisinde çözünerek NaH (0.204 mg; 8.58 mmol) eklendi 30 dk. karıştırıldıktan sonra **8** nolu bileşik (650 mg) eklendi ve reaksiyon 3 gün reflux sıcaklığında devam ettirildi. Reaksiyonda oluşan katı madde manyetik dekantasyon yöntemiyle süzülerek su (100 mL) ile yıkandı ve organik atıklardan uzaklaştırmak için etanol (50 mL) ile muamele edildi. Demir destekli piridindialdehit bileşiği **9** koyu kahverenginde 634 mg olarak elde edildi (Şekil 3.7).

FTIR (KBr, cm⁻¹): 3431, 1763, 1668, 1084. (EK-5b)

UV-vis (DR, nm) : 220,242, 311, 355, 459.(EK-6)



3.2.8. NNN temelli demir destekli ligandın 10 sentezi



Şekil 3.8. Demir nanopartikül NNN ligand 10 sentezi

Bir balon içerisindeki **9** bileşiği (400 mg), etanol (15 mL) içerisinde konularak üzerine *p*-anisidin (486 mg; 3.96 mmol) eklendi ve 5 saat reflux edildi. Oluşan ürün manyetik dekantasyonla ayrıldı ve kalan madde etanol (30 mL) ile organik atıklardan ve başlangıç materyallerinden uzaklaştırmak için yıkandı. NNN-temelli demir destekli ligand **10** koyu kahverenkte 360 mg olarak elde edildi (Şekil 3.8).

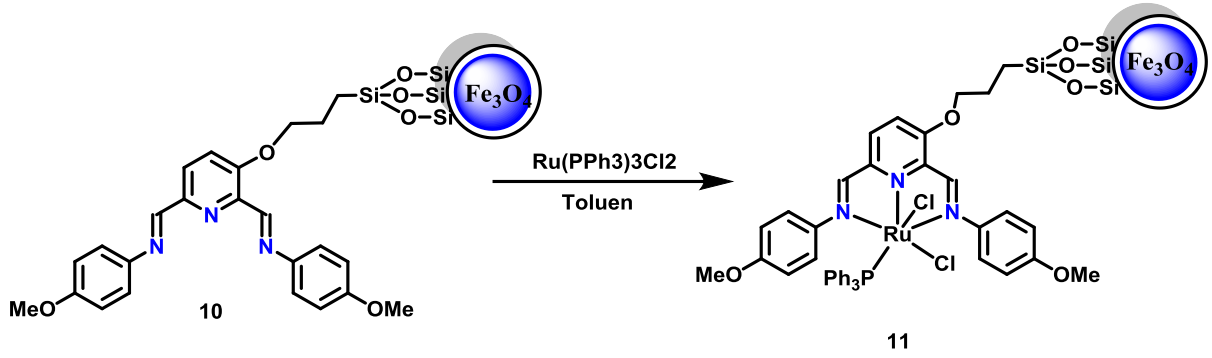
FTIR (KBr, cm⁻¹): 3416, 1612, 1084, 807. (EK-5c)

UV-vis (DR, nm): 228, 282, 318, 347, 485 (EK-6)

TG/DTA: % 30.2



3.2.9.NNN temelli Demir nanopartikül rutenyum kompleksinin 11 sentezi



Şekil 3.9. Demir nanopartikül NNN kompleks 11 sentezi

Bir balon içerisinde hazır bulunan **10** bileşiği (300 mg) degasse edilmiş tolüen (15 mL) içerisine konularak üzerine $\text{Ru(PPh}_3)_3\text{Cl}_2$ (796 mg; 0.83 mmol) eklendi ve azot gazı altında 5 saat reflüks edildi. Reaksiyon karışımı oda sıcaklığına soğutularak manyetik dekantasyon yöntemiyle etileter (3x30 mL) ve hekzan (40 mL) ile yıkanarak kurutuldu. NNN-temelli demirli magnetik özellikteki rutenyum kompleksi **11** siyah renkte 700 mg olarak elde edildi (Şekil 3.9).

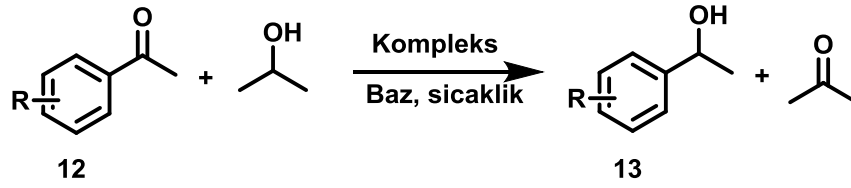
FTIR (KBr, cm^{-1}): 3433, 3052, 1630, 1087, 742, 544, 518. (EK-5d)

UV-vis (DR, nm) : 216, 303, 353, 421, 491 (EK-6)

TG/DTA: % 59.4



3.2.10. Transfer Hidrojenasyon için genel yöntem

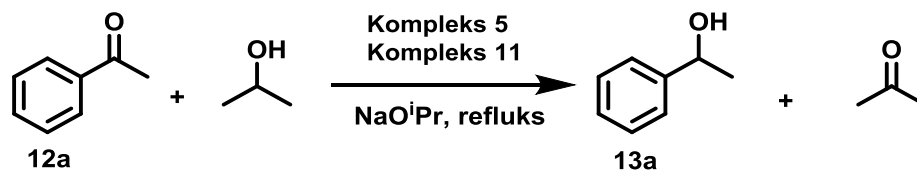


Şekil 3. 10.Ketonların TH Reaksiyonu

Yöntem A: 25 mL 'lik yuvarlak dipli, iki boyunlu balon içerisinde bulunan azot ile degasse edilmiş isopropilalkol (9,75 mL) üzerine keton **12** (1 mmol) ilave edilip refluks edildikten sonra sırayla; NaOⁱPr (0.2 mL, 0,1M) ve katalizör **5** (% 0.5 mmol) tek porsiyonda eklendi. Refluks edilen reaksiyon karışımından, reaksiyona katalizörün eklenmesinden sonra düzenli zaman aralıklarıyla numune alınarak GC ile substratın ürüne **13** dönüşüm oranının analizi yapılmış olup reaksiyon için karar kılınan zaman için tekrar yeni deneyler kurulmuş olup tek analiz ile sonuçlar belirlenmiştir(Şekil 3. 10).

Yöntem B: 25 mL 'lik yuvarlak dipli iki boyunlu balon içerisinde bulunan azot ile degasse edilmiş isopropilalkol (4,75 mL) üzerine keton **12** (1 mmol) ilave edilip refluks edildikten sonra sırayla; NaOⁱPr (1mL, 0,1M) ve katalizör **11** (% 0.57 mmol) tek porsiyonda eklendi. Refluks edilen reaksiyon karışımından, reaksiyona katalizörün eklenmesinden sonra düzenli zaman aralıklarıyla numune alınarak GC ile substratın ürüne **13** dönüşüm analizi yapılmış olup reaksiyon için karar kılınan zaman için tekrar yeni deneyler kurulmuş olup tek analiz ile sonuçlar belirlenmiştir (Şekil 3. 10).

3.2.11. 1-feniletan-1-ol 13a TH Reaksiyonu

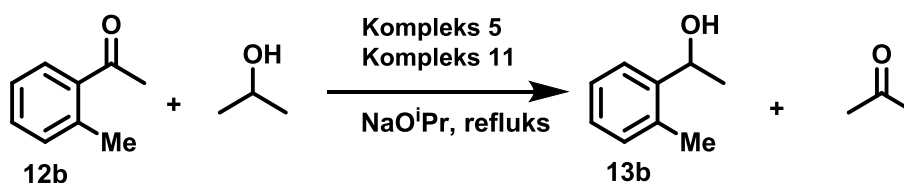


Şekil 3.11. 1-feniletan-1-ol 13a TH Reaksiyonu

TH için yöntem A ile yapılan denemede asetofenon (120 mg, 1mmol) NaOⁱPr (0,2 mL, 0.1 M) ve rutenyum kompleksi 5 (% 0,5 mmol) kullanıldı ve %96 dönüşüm (2 dakika içerisinde) elde edildi (EK-7). Yöntem B ile yapılan denemede asetofenon (120 mg, 1mmol) NaOⁱPr (0.1 M) ve rutenyum kompleksi 11 (% 0,57 mmol) kullanıldı ve %97 dönüşüm (180 dakika içerisinde) elde edildi (EK-8). Reaksiyonda substratın ürüne dönüşüm oranı GC (gaz kromatografisi) ile belirlendi (Şekil 3.11).

GC analizi: Oven 100°C (120°C), inlet 260 °C FID sıcaklığı 250°C (260 °C), yürütücü gaz hidrojen, akış hızı 1.2 mL, alıkonma zamanları $t_{\text{keton}}=4.94$ dak., $t_{\text{alkol}}=4.78$ dak. ($t_{\text{keton}}=3.43$ dak., $t_{\text{alkol}}=3.33$ dak.)

3.2.12. 1-(o-tolil)etan-1-ol 13b TH Reaksiyonu

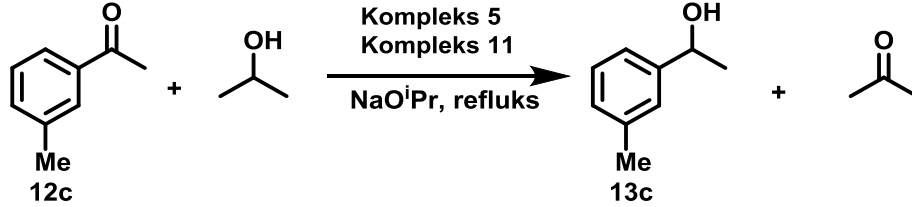


Şekil 3.12. 1-(o-tolil)etan-1-ol 13b TH Reaksiyonu

TH için yöntem A ile yapılan denemede o-metil asetofenon (134 mg, 1mmol) NaOH (0,2 mL, 0.1 M) ve rutenyum kompleksi 5 (% 0,5 mmol) kullanıldı ve %95 dönüşüm (15 dakika içerisinde) elde edildi (EK-9). Yöntem B ile yapılan denemede o-metil asetofenon (134 mg, 1mmol) NaOⁱPr (1 mL, 0.1 M) ve rutenyum kompleksi 11 (% 0,57 mmol) kullanıldı ve %99 dönüşüm (180 dakika içerisinde) elde edildi (EK-10). Reaksiyonda substratın ürüne dönüşüm oranı GC (gaz kromatografisi) ile belirlendi (Şekil 3.12).

GC analizi: Oven 100°C (120°C),inlet 260 °C FID sıcaklığı 250°C (260 °C), yürütücü gaz hidrojen, akış hızı 1.2 mL, alıkonma zamanları $t_{\text{keton}}=7.1$ dak., $t_{\text{alkol}}=8.93$ dak. ($t_{\text{keton}}=4.07$ dak., $t_{\text{alkol}}=4.85$ dak.)

3.2.13. 1-(*m*-tolil) etan-1-ol 13c TH Reaksiyonu

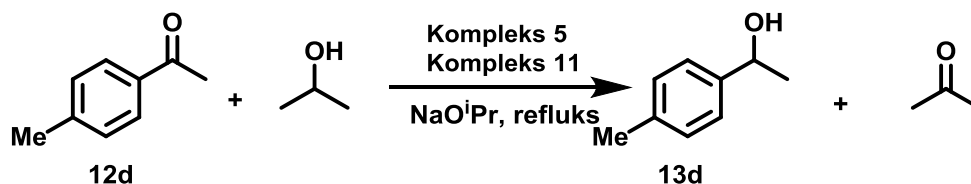


Şekil 3.13. 1-(*m*-tolil)etan-1-ol 13c TH Reaksiyonu

TH için yöntem A ile yapılan denemede *m*-metil asetofenon (134 mg, 1mmol) NaOⁱPr(0,2 mL, 0.1 M) ve rutenyum kompleksi 5 (% 0,5 mmol) kullanıldı ve %96 dönüşüm (5 dakika içerisinde) elde edildi (EK-11). Yöntem B ile yapılan denemede *m*-metil asetofenon (134 mg, 1mmol) NaOⁱPr(1 mL, 0.1 M) ve rutenyum kompleksi 11 (% 0,57 mmol) kullanıldı ve %97 dönüşüm (180 dakika içerisinde) elde edildi (EK-12). Reaksiyonda substratın ürüne dönüşüm oranı GC (gaz kromatografisi) ile belirlendi (Şekil 3.13).

GC analizi: Oven 100°C (120°C),inlet 260 °C FID sıcaklığı 250°C (260 °C), yürütücü gaz hidrojen, akış hızı 1.2 mL, alıkonma zamanları $t_{\text{keton}}=8.55$ dak., $t_{\text{alkol}}=8.04$ dak. ($t_{\text{keton}}=4.76$ dak., $t_{\text{alkol}}=4.50$ dak.)

3.2.14. 1-(*p*-tolil) etan-1-ol 13d TH Reaksiyonu

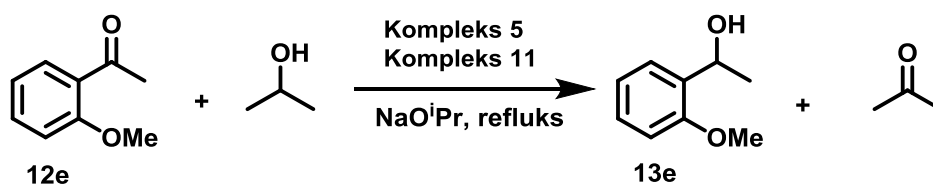


Şekil 3.14. 1-(*p*-tolil)etan-1-ol 13d TH Reaksiyonu

TH için yöntem A ile yapılan denemede *p*-metil asetofenon (134 mg, 1mmol) NaOⁱPr (0,2 mL, 0.1 M) ve rutenyum kompleksi 5 (% 0,5 mmol) kullanıldı ve %95 dönüşüm (10 dakika içerisinde) elde edildi (EK-13). Yöntem B ile yapılan denemede *p*-metil asetofenon (134 mg, 1mmol) NaOⁱPr (1 mL, 0.1 M) ve rutenyum kompleksi 11 (% 0,57 mmol) kullanıldı ve %94 dönüşüm (180 dakika içerisinde) elde edildi (EK-14). Reaksiyonda substratın ürüne dönüşüm oranı GC (gaz kromatografisi) ile belirlendi (Şekil 3.14).

GC analizi: Oven 100°C (120°C), inlet 260 °C FID sıcaklığı 250°C (260 °C), yürütücü gaz hidrojen, akış hızı 1.2 mL, alıkonma zamanları $t_{\text{keton}}=9.12$ dak., $t_{\text{alkol}}=8.10$ dak. ($t_{\text{keton}}=4.95$ dak., $t_{\text{alkol}}=4.47$ dak.)

3.2.15. 1-(2-metoksifenil) etan-1-ol 13e TH Reaksiyonu

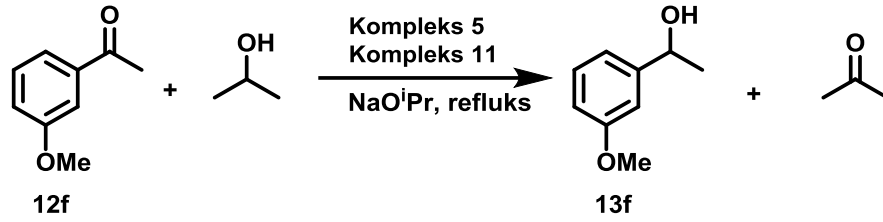


Şekil 3.15. 1-(2-metoksifenil)etan-1-ol 13e TH Reaksiyonu

TH için yöntem A ile yapılan denemede *o*-metoksi asetofenon (150 mg, 1mmol) NaOⁱPr (0.2 mL, 0.1 M) ve rutenyum kompleksi 5 (% 0.5 mmol) kullanıldı ve %95 dönüşüm (60 dakika içerisinde) elde edildi (EK-15). Yöntem B ile yapılan denemede *o*-metoksi asetofenon (150 mg, 1mmol) NaOⁱPr (1 mL, 0.1 M) ve rutenyum kompleksi 11 (% 0.57 mmol) kullanıldı ve %99 dönüşüm (180 dakika içerisinde) elde edildi (EK-16). Reaksiyonda substratın ürüne dönüşüm oranı GC (gaz kromatografisi) ile belirlendi (Şekil 3.15).

GC analizi: Oven 120°C (120°C),inlet 260 °C FID sıcaklığı 250°C (260 °C), yürütücü gaz hidrojen, akış hızı 1.2 mL, alıkonma zamanları $t_{\text{keton}}=7.64$ dak., $t_{\text{alkol}}=7.33$ dak. ($t_{\text{keton}}=8.28$ dak., $t_{\text{alkol}}=7.94$ dak.)

3.2.16. 1-(3-metoksifenil)etan-1-ol 13f TH Reaksiyonu

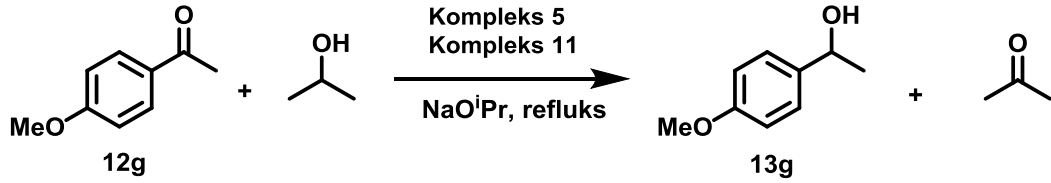


Şekil 3.16. 1-(3-metoksifenil)etan-1-ol 13f TH Reaksiyonu

TH için yöntem A ile yapılan denemede *m*-metoksi asetofenon (150 mg, 1mmol) NaOⁱPr (0.2 mL, 0.1 M) ve rutenyum kompleksi 5 (% 0.5 mmol) kullanıldı ve %0 dönüşüm (10 dakika içerisinde) elde edildi (EK-17). Yöntem B ile yapılan denemede *m*-metoksi asetofenon (150 mg,1mmol) NaOⁱPr (1 mL, 0.1 M) ve rutenyum kompleksi 11 (% 0.57 mmol) kullanıldı ve %0 dönüşüm (180 dakika içerisinde) elde edildi (EK-18). Reaksiyonda substratın ürüne dönüşüm oranı GC (gaz kromatografisi) ile belirlendi (Şekil 3.16).

GC analizi: Oven 120°C (120°C),inlet 260 °C FID sıcaklığı 250°C (260 °C), yürütücü gaz hidrojen, akış hızı 1.2 mL, alıkonma zamanları $t_{\text{keton}}=8.21$ dak., $t_{\text{alkol}}= -$ dak. ($t_{\text{keton}}=8.47$ dak., $t_{\text{alkol}}= -$ dak.)

3.2.17. 1-(4-metoksifenil) etan-1-ol bileşiminin 13g TH Reaksiyonu

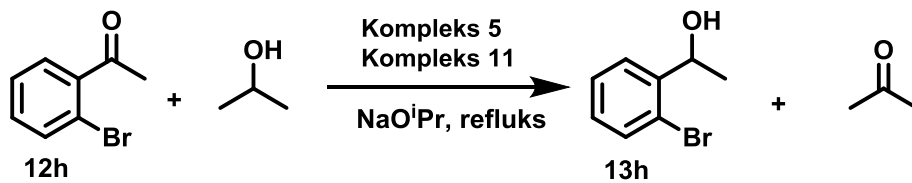


Şekil 3.17. 1-(4-metoksifenil)etan-1-ol 13g TH Reaksiyonu

TH için yöntem A ile yapılan denemede *p*-metoksi asetofenon (150 mg, 1mmol) NaOⁱPr (0.2 mL, 0.1 M) ve rutenyum kompleksi 5 (% 0.5 mmol) kullanıldı ve %89 dönüşüm (5 dakika içerisinde) elde edildi (EK-19). Yöntem B ile yapılan denemede *p*-metoksi asetofenon (150 mg, 1mmol) NaOⁱPr (1 mL, 0.1 M) ve rutenyum kompleksi 11 (% 0.57 mmol) kullanıldı ve %89 dönüşüm (360 dakika içerisinde) elde edildi (EK-20). Reaksiyonda substratın ürüne dönüşüm oranı GC (gaz kromatografisi) ile belirlendi (Şekil 3.17).

GC analizi: Oven 120°C (120°C), inlet 260 °C FID sıcaklığı 250°C (260 °C), yürütücü gaz hidrojen, akış hızı 1.2 mL, alıkonma zamanları $t_{\text{keton}}=10.35$ dak., $t_{\text{alkol}}=8.51$ dak. ($t_{\text{keton}}=10.88$ dak., $t_{\text{alkol}}=8.81$ dak.)

3.2.18. 1-(2-bromofenil) etan-1-ol 13h TH Reaksiyonu



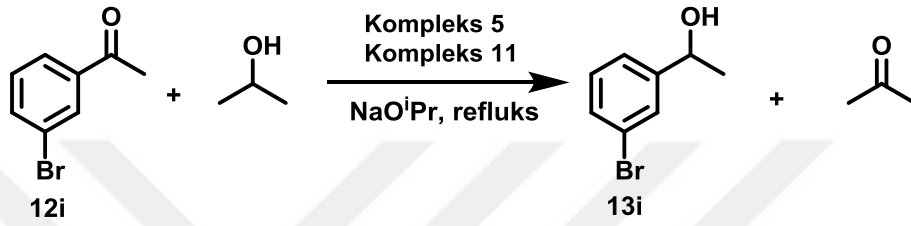
Şekil 3.18. 1-(2-bromofenil)etan-1-ol 13h TH Reaksiyonu

TH için yöntem A ile yapılan denemede *o*-bromo asetofenon (199 mg, 1mmol) NaOⁱPr (0.2 mL, 0.1 M) ve rutenyum kompleksi 5 (% 0.5 mmol) kullanıldı ve %73 dönüşüm (10 dakika içerisinde) elde edildi (EK-21). Yöntem B ile yapılan denemede *o*-bromo asetofenon (199 mg, 1mmol) NaOⁱPr (1 mL, 0.1 M) ve rutenyum kompleksi 11 (% 0.57 mmol) kullanıldı ve %33 dönüşüm (360 dakika içerisinde) elde edildi (EK-22).

Reaksiyonda substratın ürüne dönüşüm oranı GC (gaz kromatografisi) ile belirlendi (Şekil 3.18).

GC analizi: Oven 120°C (120°C), inlet 260 °C FID sıcaklığı 250°C (260 °C), yürütücü gaz hidrojen, akış hızı 1.2 mL, alıkonma zamanları $t_{\text{keton}}=7.38$ dak., $t_{\text{alkol}}=8.79$ dak. ($t_{\text{keton}}=7.26$ dak., $t_{\text{alkol}}=8.49$ dak.)

3.2.19. 1-(3-bromofenil)etan-1-ol 13i TH Reaksiyonu

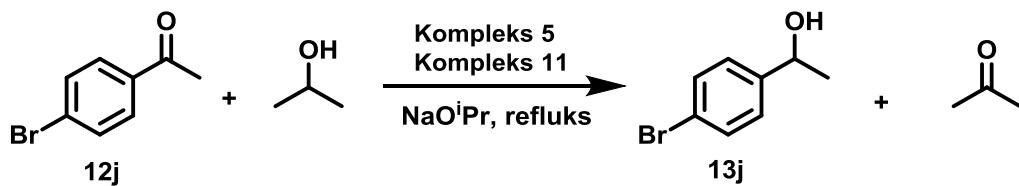


Şekil 3. 19. 1-(3-bromofenil)etan-1-ol 13i TH Reaksiyonu

TH için yöntem A ile yapılan denemede *m*-bromo asetofenon (199 mg, 1mmol) NaOⁱPr (0.2 mL, 0.1 M) ve rutenyum kompleksi 5 (% 0.5 mmol) kullanıldı ve %96 dönüşüm (1 dakika içerisinde) elde edildi (EK-23). Yöntem B ile yapılan denemede *m*-bromo asetofenon (199 mg, 1mmol) NaOⁱPr (1 mL, 0.1 M) ve rutenyum kompleksi 11 (% 0.57 mmol) kullanıldı ve %99 dönüşüm (180 dakika içerisinde) elde edildi (EK-24). Reaksiyonda substratın ürüne dönüşüm oranı GC (gaz kromatografisi) ile belirlendi (Şekil 3. 19).

GC analizi: Oven 120°C (120°C), inlet 260 °C FID sıcaklığı 250°C (260 °C), yürütücü gaz hidrojen, akış hızı 1.2 mL, alıkonma zamanları $t_{\text{keton}}=8.73$ dak., $t_{\text{alkol}}=10.12$ dak. ($t_{\text{keton}}=9.17$ dak., $t_{\text{alkol}}=10.71$ dak.)

3.2.20. 1-(4-bromofenil)etan-1-ol 13j TH Reaksiyonu

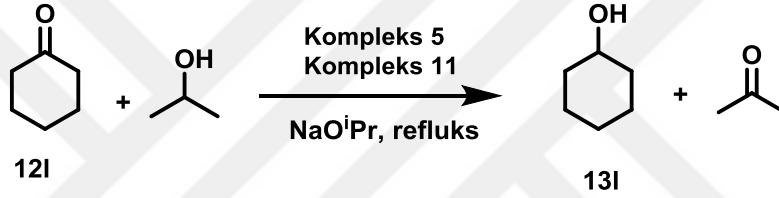


Şekil 3.20.1-(4-bromofenil)etan-1-ol 13j TH Reaksiyonu

TH için yöntem A ile yapılan denemede *p*-bromo asetofenon (199 mg, 1mmol) NaOⁱPr (0.2 mL, 0.1 M) ve rutenyum kompleksi **5** (% 0.5 mmol) kullanıldı ve %98 dönüşüm (2 dakika içerisinde) elde edildi (EK-25). Yöntem B ile yapılan denemede *p*-bromo asetofenon (199 mg, 1mmol) NaOⁱPr (1 mL, 0.1 M) ve rutenyum kompleksi **11** (% 0.57 mmol) kullanıldı ve %88 dönüşüm (180 dakika içerisinde) elde edildi (EK-26). Reaksiyonda substratın ürüne dönüşüm oranı GC (gaz kromatografisi) ile belirlendi (Şekil 3.20).

GC analizi: Oven 120°C (120°C), inlet 260 °C FID sıcaklığı 250°C (260 °C), yürütücü gaz hidrojen, akış hızı 1.2 mL, alıkonma zamanları $t_{\text{keton}}=8.97$ dak., $t_{\text{alkol}}=10.26$ dak. ($t_{\text{keton}}=9.38$ dak., $t_{\text{alkol}}=10.73$ dak.)

3.2.21. Siklohegzanol 13I TH Reaksiyonu

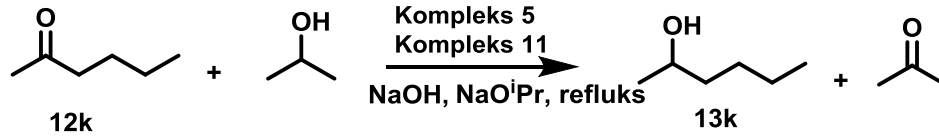


Şekil 3.21. siklohegzanol 13I TH Reaksiyonu

TH için yöntem A ile yapılan denemede *sikloheksanon* (98 mg, 1mmol) NaOⁱPr (0.2 mL, 0.1 M) ve rutenyum kompleksi **5** (% 0.5 mmol) kullanıldı ve %99 dönüşüm (5 dakika içerisinde) elde edildi (EK-27). Yöntem B ile yapılan denemede *sikloheksanon* (98 mg, 1mmol) NaOⁱPr (1 mL, 0.1 M) ve rutenyum kompleksi **11** (% 0.57 mmol) kullanıldı ve %99 dönüşüm (60 dakika içerisinde) elde edildi (EK-28). Reaksiyonda substratın ürüne dönüşüm oranı GC (gaz kromatografisi) ile belirlendi (Şekil 3.21).

GC analizi: Oven 80°C, inlet 260 °C FID sıcaklığı 250°C (260 °C), yürütücü gaz hidrojen, akış hızı 1.2 mL, alıkonma zamanları $t_{\text{keton}}=8.62$ dak., $t_{\text{alkol}}=8.19$ dak. ($t_{\text{keton}}=3.78$ dak., $t_{\text{alkol}}=3.58$ dak.)

3.2.22.Heksan -2-ol 13k TH Reaksiyonu

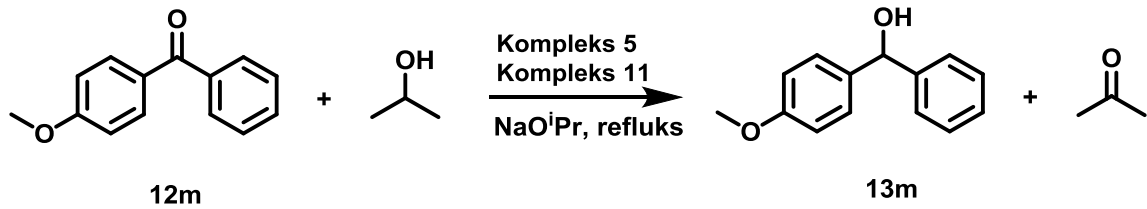


Şekil 3.22. Heksan -2-ol sentezi 13k TH Reaksiyonu

TH için yöntem A ile yapılan denemede *heksan-2-on* (100 mg, 1mmol) NaOH (0.2 mL, 0.1 M) ve rutenyum kompleksi 5 (% 0.5 mmol) kullanıldı ve %98 dönüşüm (30 dakika içerisinde) elde edildi (EK-29). Yöntem B ile yapılan denemede *heksan-2-on* (100 mg, 1mmol) NaOⁱPr (1 mL, 0.1 M) ve rutenyum kompleksi 11 (% 0.57 mmol) kullanıldı ve %97 dönüşüm (60 dakika içerisinde) elde edildi (EK-30). Reaksiyonda substratın ürüne dönüşüm oranı GC (gaz kromatografisi) ile belirlendi (Şekil 3.22).

GC analizi: Oven 70°C, inlet 260 °C FID sıcaklığı 250°C (260 °C), yürütücü gaz hidrojen, akış hızı 0.6 mL, alıkonma zamanları $t_{\text{keton}}=5.07$ dak., $t_{\text{alkol}}=5.32$ dak. ($t_{\text{keton}}=5.18$ dak., $t_{\text{alkol}}=5.45$ dak.)

3.2.23.(4-methoxyphenyl)(phenyl)methanol 13m TH Reaksiyonu

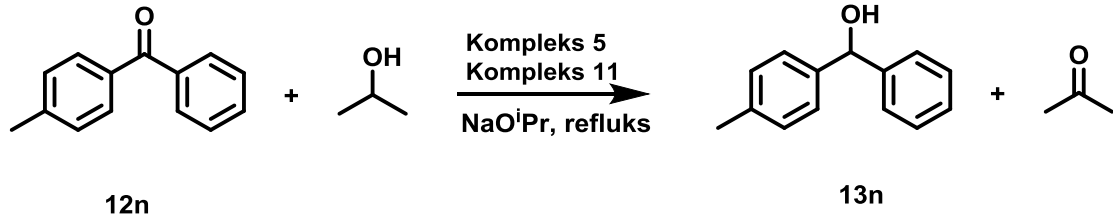


Şekil 3. 23.(4-methoxyphenyl)(phenyl)methanol 13m TH Reaksiyonu

TH için yöntem A ile yapılan denemede *(4-methoxyphenyl)(phenyl)methanon* (212 mg, 1mmol) NaOⁱPr (0.2 mL, 0.1 M) ve rutenyum kompleksi 5 (% 0.5 mmol) kullanıldı ve %91 dönüşüm (10 dakika içerisinde) elde edildi (EK-31). Yöntem B ile yapılan denemede *(4-methoxyphenyl)(phenyl)methanon* (212 mg, 1mmol) NaOⁱPr (1 mL, 0.1 M) ve rutenyum kompleksi 11 (% 0.57 mmol) kullanıldı ve %78 dönüşüm (360 dakika içerisinde) elde edildi (EK-32). Reaksiyonda substratın ürüne dönüşüm oranı GC (gaz kromatografisi) ile belirlendi (Şekil 3. 23).

GC analizi: Oven 180°C,inlet 260 °C FID sıcaklığı 250°C (260 °C), yürütücü gaz hidrojen, akış hızı 1.5 mL, alıkonma zamanları $t_{\text{keton}}=10.95$ dak., $t_{\text{alkol}}=9.91$ dak. ($t_{\text{keton}}=35.8$ dak., $t_{\text{alkol}}=31.8$ dak.)

3.2.24. Phenyl(p-tolyl)methanol 13n TH Reaksiyonu

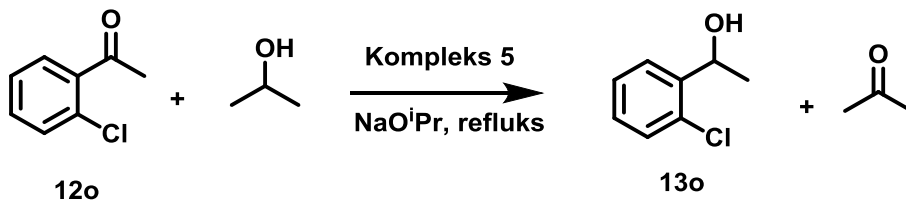


Şekil 3. 24. Phenyl(p-tolyl)methanol 13n TH Reaksiyonu

TH için yöntem A ile yapılan denemede *phenyl(p-tolyl)methanon* (182 mg, 1mmol) NaOPr (0.2 mL, 0.1 M) ve rutenyum kompleksi 5 (% 0.5 mmol) kullanıldı ve %94 dönüşüm (90 dakika içerisinde) elde edildi (EK-33). Yöntem B ile yapılan denemede *phenyl(p-tolyl)methanon* (182 mg, 1mmol) NaOPr (1 mL, 0.1 M) ve rutenyum kompleksi 11 (% 0.57 mmol) kullanıldı ve %96 dönüşüm (360 dakika içerisinde) elde edildi (EK-34). Reaksiyonda substratın ürüne dönüşüm oranı GC (gaz kromatografisi) ile belirlendi (Şekil 3. 24).

GC analizi: Oven 180°C,inlet 260 °C FID sıcaklığı 250°C (260 °C), yürütücü gaz hidrojen, akış hızı 1.5 mL, alıkonma zamanları $t_{\text{keton}}=5.82$ dak., $t_{\text{alkol}}=5.59$ dak. ($t_{\text{keton}}=15.95$ dak., $t_{\text{alkol}}=15.38$ dak.)

3.2.25.1-(2-chlorophenyl)ethan-1-ol 13o TH Reaksiyonu



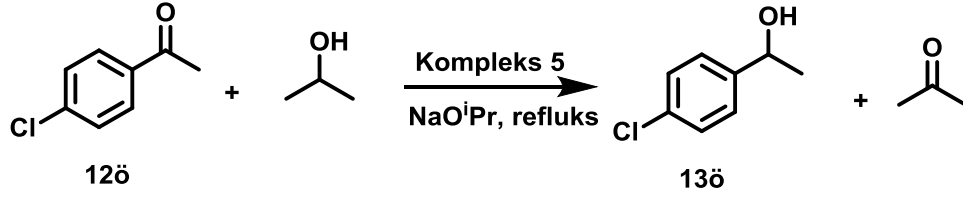
Şekil 3. 25. 1-(2-chlorophenyl)ethan-1-ol 13o TH Reaksiyonu

TH için yöntem A ile yapılan denemede *1-(2-chlorophenyl)ethan-1-on*(154 mg, 1mmol) NaOPr (0.2 mL, 0.1 M) ve rutenyum kompleksi 5 (% 0.5 mmol)kullanıldı ve %97

dönüşüm (0.5 dakika içerisinde) elde edildi (EK-35). Reaksiyonda substratın ürüne dönüşüm oranı GC (gaz kromatografisi) ile belirlendi (Şekil 3. 25).

GC analizi: Oven 100°C, inlet 260 °C FID sıcaklığı 250°C, yürütücü gaz hidrojen, akış hızı 1.2 mL, alıkonma zamanları $t_{\text{keton}} = 9.6$ dak. $t_{\text{alkol}} = 12.07$ dak.

3.2.26.1-(4-chlorophenyl)ethan-1-ol 13ö TH Reaksiyonu

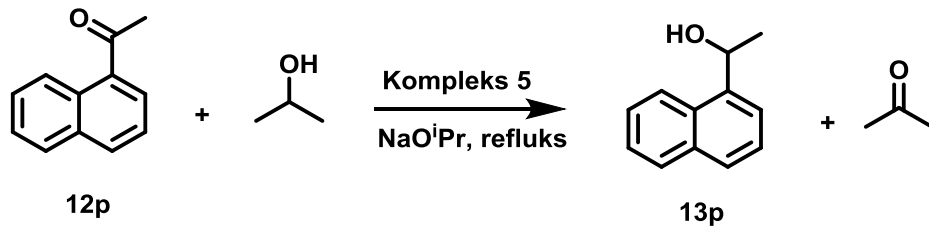


Şekil 3. 26.1-(4-chlorophenyl)ethan-1-ol 13ö TH Reaksiyonu

TH için yöntem A ile yapılan denemede 1-(4-chlorophenyl)ethan-1-on (154 mg, 1mmol) NaOⁱPr (0,2 mL, 0.1 M) ve rutenyum kompleksi 5 (% 0.5 mmol) kullanıldı ve %97 dönüşüm (2 dakika içerisinde) elde edildi (EK-36). Reaksiyonda substratın ürüne dönüşüm oranı GC (gaz kromatografisi) ile belirlendi (Şekil 3. 26).

GC analizi: Oven 100°C, inlet 260 °C FID sıcaklığı 250°C, yürütücü gaz hidrojen, akış hızı 1.2 mL, alıkonma zamanları $t_{\text{keton}} = 11.94$ dak. $t_{\text{alkol}} = 14.15$ dak.

3.2.27.1-(naphthalen-1-yl)ethan-1-ol 13p TH Reaksiyonu

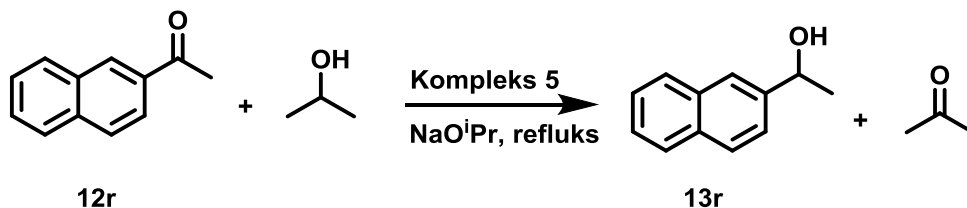


Şekil 3. 27. 1-(naphthalen-1-yl)ethan-1-ol 13p TH Reaksiyonu

TH için yöntem A ile yapılan denemede 1-(naphthalen-1-yl)ethan-1-on (170 mg, 1mmol) NaOⁱPr (0.2 mL, 0.1 M) ve rutenyum kompleksi 5 (% 0.5 mmol) kullanıldı ve %96 dönüşüm (10 dakika içerisinde) elde edildi (EK-37). Reaksiyonda substratın ürüne dönüşüm oranı GC (gaz kromatografisi) ile belirlendi (Şekil 3. 27).

GC analizi: Oven 150°C, inlet 260 °C FID sıcaklığı 250°C, yürütücü gaz hidrojen, akış hızı 1.2 mL, alıkonma zamanları $t_{\text{keton}} = 11.13$ dak. $t_{\text{alkol}} = 10.87$ dak.

3.2.28.1-(naphthalen-2-yl)ethan-1-ol 13r TH Reaksiyonu

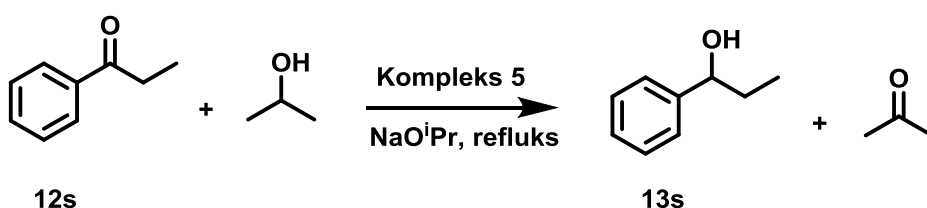


Şekil 3. 28.1-(naphthalen-2-yl)ethan-1-ol 13r TH Reaksiyonu

TH için yöntem A ile yapılan denemede 1-(naphthalen-2-yl)ethan-1-on (170 mg, 1mmol) NaOⁱPr (0.2 mL, 0.1 M) ve rutenyum kompleksi 5 (% 0.5 mmol) kullanıldı ve %93 dönüşüm (30 dakika içerisinde) elde edildi (EK-38). Reaksiyonda substratın ürüne dönüşüm oranı GC (gaz kromatografisi) ile belirlendi (Şekil 3. 28)

GC analizi: Oven 150°C, inlet 260 °C FID sıcaklığı 250°C, yürütücü gaz hidrojen, akış hızı 1.2 mL, alıkonma zamanları $t_{\text{keton}} = 9.7$ dak. $t_{\text{alkol}} = 10.92$ dak.

3.2.29.1-phenylpropan-1-ol 13s TH Reaksiyonu

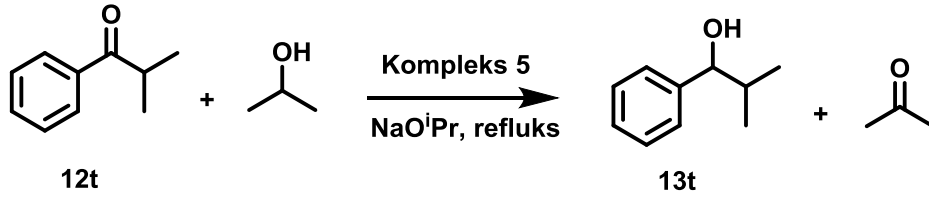


Şekil 3. 29.1-phenylpropan-1-ol 13s TH Reaksiyonu

TH için yöntem A ile yapılan denemede 1-phenylpropan-1-on (134 mg, 1mmol) NaOⁱPr (0.2 mL, 0.1 M) ve rutenyum kompleksi 5 (% 0.5 mmol) kullanıldı ve %96 dönüşüm (30 dakika içerisinde) elde edildi (EK-39). Reaksiyonda substratın ürüne dönüşüm oranı GC (gaz kromatografisi) ile belirlendi (Şekil 3. 29).

GC analizi: Oven 100°C, inlet 260 °C FID sıcaklığı 250°C, yürütücü gaz hidrojen, akış hızı 1 mL, alıkonma zamanları $t_{\text{keton}} = 9.39$ dak. $t_{\text{alkol}} = 8.77$ dak.

3.2.30.2-methyl-1-phenylpropan-1-ol 13t TH Reaksiyonu

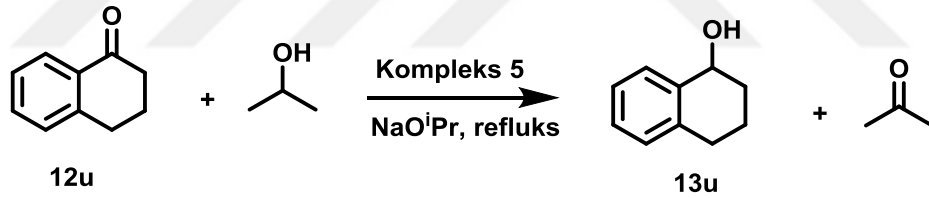


Şekil 3. 30. 2-methyl-1-phenylpropan-1-ol 13t TH Reaksiyonu

TH için yöntem A ile yapılan denemede *1-phenylpropan-1-on* (148 mg, 1mmol) NaOⁱPr (0.2 mL, 0.1 M) ve rutenyum kompleksi 5 (% 0.5 mmol) kullanıldı ve %95 dönüşüm (30 dakika içerisinde) elde edildi (EK-40). Reaksiyonda substratın ürüne dönüşüm oranı GC (gaz kromatografisi) ile belirlendi (Şekil 3. 30).

GC analizi: Oven 100°C, inlet 260 °C FID sıcaklığı 250°C, yürütücü gaz hidrojen, akış hızı 1 mL, alıkonma zamanları $t_{\text{keton}} = 11.57$ dak. $t_{\text{alkol}} = 12.15$ dak.

3.2.31.1,2,3,4-tetrahydronaphthalen-1-ol 13u TH Reaksiyonu

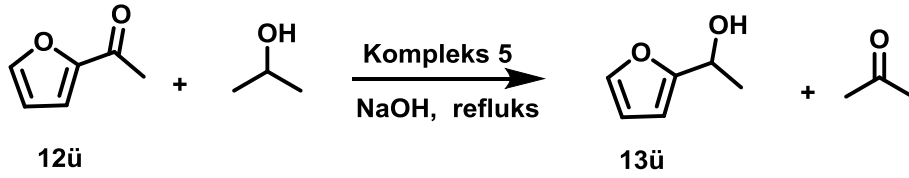


Şekil 3. 31. 1,2,3,4-tetrahydronaphthalen-1-ol 13u TH Reaksiyonu

TH için yöntem A ile yapılan denemede *1,2,3,4-tetrahydronaphthalen-1-on* (146 mg, 1mmol) NaOⁱPr (0.2 mL, 0.1 M) ve rutenyum kompleksi 5 (% 0.5 mmol) kullanıldı ve %85 dönüşüm (60 dakika içerisinde) elde edildi (EK-41). Reaksiyonda substratın ürüne dönüşüm oranı GC (gaz kromatografisi) ile belirlendi (Şekil 3. 31).

GC analizi: Oven 120°C, inlet 260 °C FID sıcaklığı 250°C, yürütücü gaz hidrojen, akış hızı 1.2 mL, alıkonma zamanları $t_{\text{keton}} = 11.5$ dak. $t_{\text{alkol}} = 10.38$ dak.

3.2.32.1-(furan-2-yl)ethan-1-ol 13ü TH Reaksiyonu

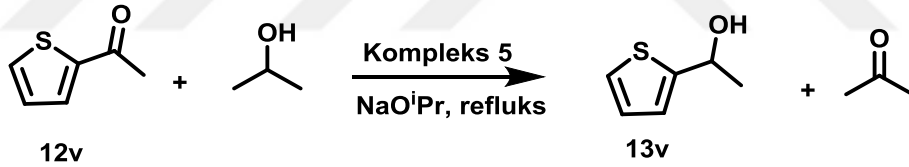


Şekil 3. 32. 1-(furan-2-yl)ethan-1-ol 13ü TH Reaksiyonu

TH için yöntem A ile yapılan denemede 1-(furan-2-yl)ethan-1-on (110 mg, 1mmol) NaOH (0.2 mL, 0.1 M) ve rutenyum kompleksi 5 (% 0.5 mmol) kullanıldı ve %76 dönüşüm (180 dakika içerisinde) elde edildi (EK-42). Reaksiyonda substratın ürüne dönüşüm oranı GC (gaz kromatografisi) ile belirlendi (Şekil 3. 32)

GC analizi: Oven 70°C, inlet 260 °C FID sıcaklığı 250°C, yürütücü gaz hidrojen, akış hızı 0.6 mL, alıkonma zamanları $t_{\text{keton}} = 9.5$ dak. $t_{\text{alkol}} = 8.29$ dak.

3.2.33.1-(thiophen-2-yl)ethan-1-ol 13v TH Reaksiyonu

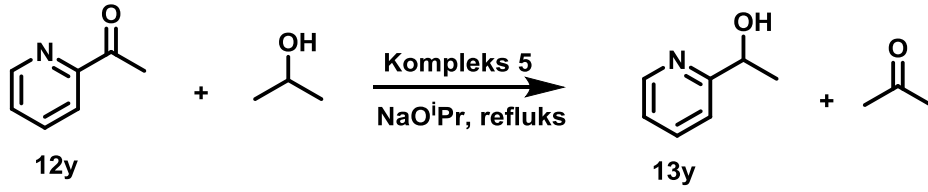


Şekil 3. 33. 1-(thiophen-2-yl)ethan-1-ol 13v TH Reaksiyonu

TH için yöntem A ile yapılan denemede 1-(thiophen-2-yl)ethan-1-on (126 mg, 1mmol) NaOⁱPr (0.2 mL, 0.1 M) ve rutenyum kompleksi 5 (% 0.5 mmol) kullanıldı ve %29 dönüşüm (60 dakika içerisinde) elde edildi (EK-43). Reaksiyonda substratın ürüne dönüşüm oranı GC (gaz kromatografisi) ile belirlendi (Şekil 3. 33).

GC analizi: Oven 100°C, inlet 260 °C FID sıcaklığı 250°C, yürütücü gaz hidrojen, akış hızı 1.2 mL, alıkonma zamanları $t_{\text{keton}} = 4.64$ dak. $t_{\text{alkol}} = 5.52$ dak.

3.2.34.1-(pyridin-2-yl)ethan-1-ol 13y TH Reaksiyonu

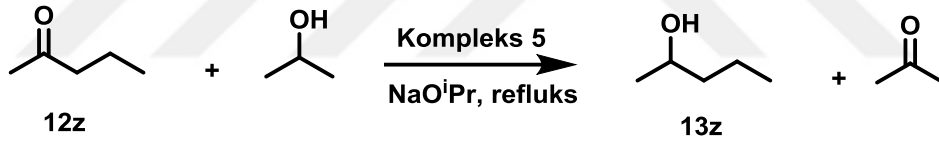


Şekil 3. 34. 1-(pyridin-2-yl)ethan-1-ol 13y TH Reaksiyonu

TH için yöntem A ile yapılan denemede 1-(pyridin-2-yl)ethan-1-on (121 mg, 1mmol) NaOⁱPr(0.2 mL, 0.1 M) ve rutenyum kompleksi 5 (% 0.5 mmol) kullanıldı ve %0 dönüşüm (10 dakika içerisinde) elde edildi (EK-44). Reaksiyonda substratın ürüne dönüşüm oranı GC (gaz kromatografisi) ile belirlendi(Şekil 3. 34).

GC analizi: Oven 100°C, inlet 260 °C FID sıcaklığı 250°C, yürütücü gaz hidrojen, akış hızı 1.2 mL, alıkonma zamanları $t_{\text{keton}} = 4.14$ dak. $t_{\text{alkol}} = -$ dak.

3.2.35.Pentan-2-ol 13z TH Reaksiyonu

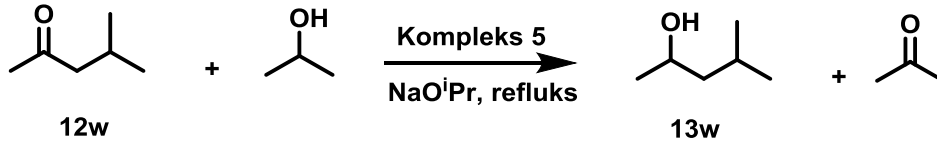


Şekil 3. 35. Pentan-2-ol 13z TH Reaksiyonu

TH için yöntem A ile yapılan denemede pentan-2-on (86 mg, 1mmol) NaOⁱPr(0.2 mL, 0.1 M) ve rutenyum kompleksi 5 (% 0.5 mmol) kullanıldı ve %98dönüşüm (30 dakika içerisinde) elde edildi (EK-45). Reaksiyonda substratın ürüne dönüşüm oranı GC (gaz kromatografisi) ile belirlendi(Şekil 3. 35).

GC analizi: Oven 60 °C, inlet 260 °C FID sıcaklığı 250°C, yürütücü gaz hidrojen, akış hızı 0.5 mL, alıkonma zamanları $t_{\text{keton}} = 4.86$ dak. $t_{\text{alkol}} = 5.05$ dak.

3.2.36.4-methylpentan-2-ol 13w TH Reaksiyonu

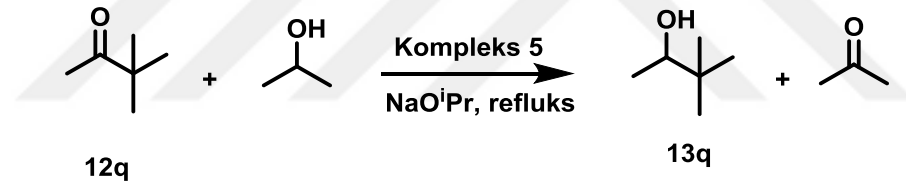


Şekil 3. 36. 4-methylpentan-2-ol 13w TH Reaksiyonu

TH için yöntem A ile yapılan denemede 4-methylpentan-2-on (100 mg, 1mmol) NaOⁱPr(0.2 mL, 0.1 M) ve rutenyum kompleksi 5 (% 0.5 mmol) kullanıldı ve %97 dönüşüm (30 dakika içerisinde) elde edildi (EK-46). Reaksiyonda substratın ürüne dönüşüm oranı GC (gaz kromatografisi) ile belirlendi(Şekil 3. 36).

GC analizi: Oven 70°C, inlet 260 °C FID sıcaklığı 250°C, yürütücü gaz hidrojen, akış hızı 0.6 mL, alıkonma zamanları $t_{\text{keton}} = 4.21$ dak. $t_{\text{alkol}} = 4.45$ dak.

3.2.37.3,3-dimethylbutan-2-ol 13q TH Reaksiyonu

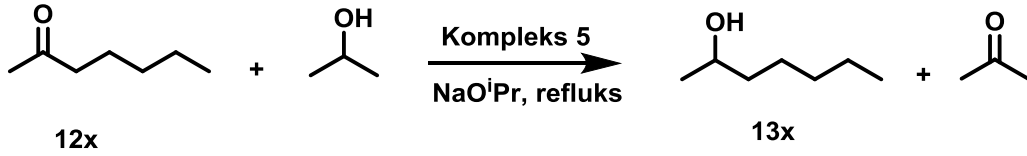


Şekil 3. 37. 3,3-dimethylbutan-2-ol 13q TH Reaksiyonu

TH için yöntem A ile yapılan denemede 3,3-dimethylbutan-2-on (100 mg, 1mmol) NaOⁱPr(0.2 mL, 0.1 M) ve rutenyum kompleksi 5 (% 0.5 mmol) kullanıldı ve %69 dönüşüm (180 dakika içerisinde) elde edildi (EK-47). Reaksiyonda substratın ürüne dönüşüm oranı GC (gaz kromatografisi) ile belirlendi(Şekil 3. 37).

GC analizi: Oven 70°C, inlet 260 °C FID sıcaklığı 250°C, yürütücü gaz hidrojen, akış hızı 0.6 mL, alıkonma zamanları $t_{\text{keton}} = 4.5$ dak. $t_{\text{alkol}} = 5.05$ dak.

3.2.38.Heptan-2-ol 13x TH Reaksiyonu

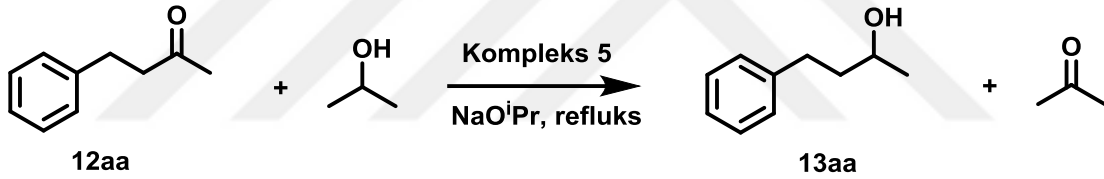


Şekil 3. 38. Heptan-2-ol 13x TH Reaksiyonu

TH için yöntem A ile yapılan denemede *heptan-2-on* (114 mg, 1mmol) NaOⁱPr(0.2 mL, 0.1 M) ve rutenyum kompleksi 5 (% 0.5 mmol) kullanıldı ve %98 dönüşüm (5 dakika içerisinde) elde edildi (EK-48). Reaksiyonda substratın ürüne dönüşüm oranı GC (gaz kromatografisi) ile belirlendi(Şekil 3. 38).

GC analizi: Oven 70°C, inlet 260 °C FID sıcaklığı 250°C, yürütücü gaz hidrojen, akış hızı 0.6 mL, alıkonma zamanları $t_{\text{keton}} = 8.23$ dak. $t_{\text{alkol}} = 8.78$ dak.

3.2.39.4-phenylbutan-2-ol 13aa TH Reaksiyonu

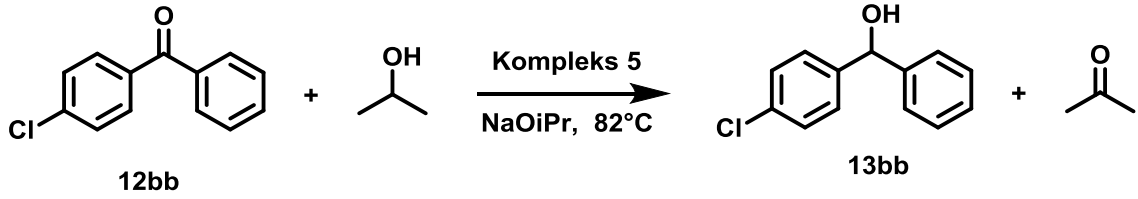


Şekil 3. 39.4-phenylbutan-2-ol 13aa TH Reaksiyonu

TH için yöntem A ile yapılan denemede *4-phenylbutan-2-on* (148 mg, 1mmol) NaOⁱPr(0.2 mL, 0.1 M) ve rutenyum kompleksi 5 (% 0.5 mmol) kullanıldı ve %95 dönüşüm (5 dakika içerisinde) elde edildi (EK-49). Reaksiyonda substratın ürüne dönüşüm oranı GC (gaz kromatografisi) ile belirlendi(Şekil 3. 39).

GC analizi: Oven 120°C, inlet 260 °C FID sıcaklığı 250°C, yürütücü gaz hidrojen, akış hızı 1.2 mL, alıkonma zamanları $t_{\text{keton}} = 6.06$ dak. $t_{\text{alkol}} = 6.55$ dak.

3.2.40.(4-chlorophenyl)(phenyl)methanol 13bb TH Reaksiyonu

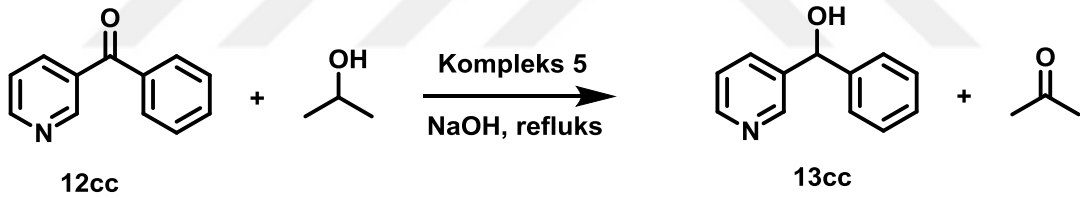


Şekil 3. 40. (4-chlorophenyl)(phenyl)methanol 13bb TH Reaksiyonu

TH için yöntem A ile yapılan denemede (4-chlorophenyl)(phenyl)methanon (216 mg, 1mmol) NaOⁱPr(0.2 mL, 0.1 M) ve rutenyum kompleksi 5 (% 0.5 mmol) kullanıldı ve %96 dönüşüm (60 dakika içerisinde) elde edildi (EK-50). Reaksiyonda substratın ürüne dönüşüm oranı GC (gaz kromatografisi) ile belirlendi(Şekil 3. 40).

GC analizi: Oven 180°C, inlet 260 °C FID sıcaklığı 250°C, yürütücü gaz hidrojen, akış hızı 1.5 mL, alıkonma zamanları $t_{\text{keton}} = 6.83$ dak. $t_{\text{alkol}} = 7.97$ dak.

3.2.41.Phenyl(pyridin-3-yl)methanol 13cc TH Reaksiyonu



Şekil 3. 41.phenyl(pyridin-3-yl)methanol 13cc TH Reaksiyonu

TH için yöntem A ile yapılan denemede phenyl(pyridin-3-yl)methanon (183 mg, 1mmol) NaOH (0.2 mL, 0.1 M) ve rutenyum kompleksi 5 (% 0.5 mmol) kullanıldı ve %69 dönüşüm (60 dakika içerisinde) elde edildi (EK-51). Reaksiyonda substratın ürüne dönüşüm oranı GC (gaz kromatografisi) ile belirlendi(Şekil 3. 41).

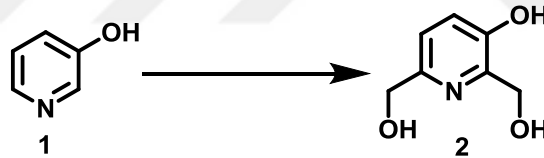
GC analizi: Oven 150°C, inlet 260 °C FID sıcaklığı 250°C, yürütücü gaz hidrojen, akış hızı 1.5 mL, alıkonma zamanları $t_{\text{keton}} = 11.7$ dak. $t_{\text{alkol}} = 8.86$ dak.

4.BULGULAR ve TARTIŞMA

Bu tezde öncelikli olarak NNN temelli ligand yapısının sentezi için 3-hidroksi piridindialdehit **3** bileşiği literatüre göre sentezlenmiştir. Tezin ilk basamağında daha önceki çalışmalarımızda sentezi bilinen NNN yapısındaki diimin bileşiğinin homojen uygulamaları tekrar araştırılmış olup TH reaksiyonu ile daha geniş uygulamaları gerçekleştirilmiştir. Tezin ikinci basamağında ise sentezlenen piridindialdehit bileşiği **3** üzerindeki OH grubu silika kaplanmış demir destekli katı materyalleri ile heterojenize edilmiş ve homojen kompleks hazırlama yöntemlerine göre rutenyum kompleksleri sentezlenerek bir seri ketonun transfer hidroejansyon yöntemiyle indirgenmesi sağlanmıştır.

4.1.NNN tipli ligand sentezi

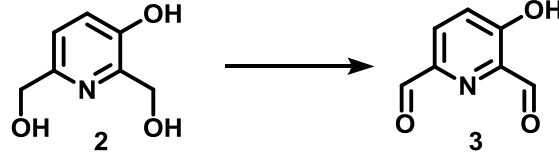
Bu tez çalışmasında NNN temelli ligandlardan rutenyum komplekslerinin hazırlanması ve bu komplekslerin transfer hidrojenasyon reaksiyonundaki katalitik etkilerinin araştırılması gerçekleştirilmiştir. Bu amaçla anahtar özellik taşıyan ve türevlendirilebilir yapı içeren 3-hidroksi piridindialdehit **3** bileşiğinin sentezi literatür verilerine dayandırılarak sentezlenmiştir (Baldo, Chessa et al. 1987, Chaney and Lash 1996).



Şekil 4. 1.Hidroksi piridindiol 2 sentezi

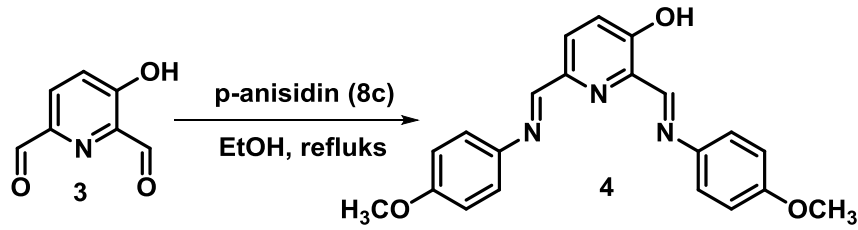
Öncelikle 3-hidroksipridin **1** bileşiğinden başlanılarak formaldehit ile bazik ortamda piridin α,α' pozisyonunda formilalkol oluşumu sonucu **2** bileşiğinin sentezi gerçekleştirilmiştir (Şekil 4. 1).Bu çalışma literatüre dayanılarak tekrarlanmıştır ancak literatürde belirtilen verime ulaşamamıştır. Bunun üzerine literatürde yararlanılan yöntem revize edilerek reaksiyon yeniden yapılarak daha yüksek verimlerde diol **2** elde edilmiştir. Revize edilen yeni yöntemde formaldehit ilavesi 4 porsiyon ve 4 saat yerine damlalar halinde ve 24 saat ısıtma ile yapılarak, elde edilen yeni ürün önce ekstraksiyon ile sonra kolon kromatografisi ile saflaştırılmıştır (Şekil 4. 2). Ürünün ^1H NMR analizinden sentezlenen maddenin önerilen madde ile uyumlu olduğu gözlenmiştir (EK1). 11.95 ppm değerindeki yayvan singlet pikin OH grubuna ait olduğu ve diğer aromatik pikler ile kıyaslandığında integrasyon oranının 1:1 olması yapıda keto formunun bulunmadığını

göstermektedir. Buna ilaveten, 8.04 ve 7.75 ppm değerinde dubletler halindeki piklerin aromatik halkada bulunan proton atomlarına ait olduğu ve 8.7 Hz değerinde rezonans sebebiyle halkada sadece 2 protonun kaldığını göstermektedir. Ürün yapısında bulunan formil grupları ise moleküldeki simetrinin bozulması sebebiyle 4.78 ve 4.76 ppm de singletler halinde ayrı ayrı gözlenmiştir.



Şekil 4. 2. Hidroksi piridindialdehit 3 sentezi

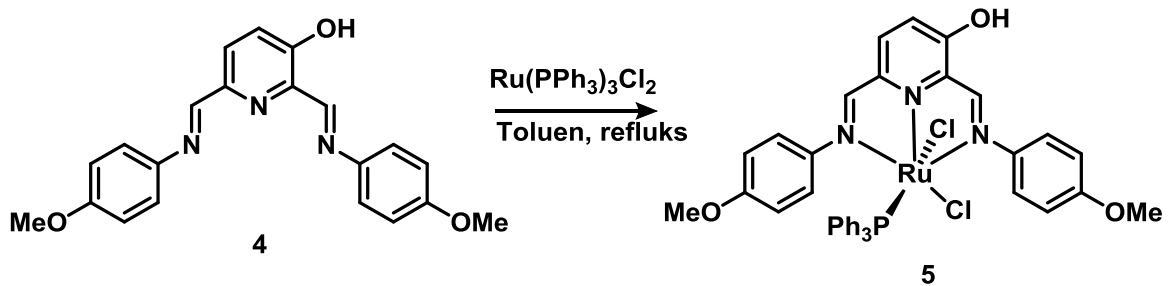
Sentezlenen 3-hidroksipiridindiol ((3-hidroksipiridin-2,6-diil)dimetanol) **2** bileşiği selenyum dioksit (SeO₂) ile dioksan içerisinde ısıtılarak dialdehit **3** sentezi gerçekleştirilmiş olup, sentezin oluşumu İTK ile gözlemlenmiş ve reaksiyonun tamamlanması ile birlikte gerekli saflaştırmalar yapılarak ¹H ve ¹³C NMR analizi ile yapının oluşumu karakterize edilmiştir. ¹H NMR analizindeki 11.15 ppm de gözlenen singlet pik OH grubuna ait olarak yorumlanmıştır ve integrasyon oranından yapıda herhangi bir tautomeri bulunmadığı görülmüştür. 3-hidroksipiridindiol **2** bileşiğindeki 4.78 ve 4.76 ppm değerindeki singlet piklerinin kaybolduğu ve moleküldeki simetri bozukluğundan dolayı 10.15 ve 10.01 ppm de iki ayrı singlet oluştuğu görülmüş olup bu piklerin aldehit protonlarına ait olduğu tespit edilmiştir. Aromatik protonlara ait pikler 8.13 ve 7.51 ppm de 8.8 Hz değerinde dubletler halinde gözlenmiştir. Benzer şekilde ¹³C NMR analizinde ise 198.1 ve 190.8 ppm de iki adet pikin karbonil bileşiklerine ait piklerin olduğu yerde gelmesi ile aldehit bileşiğinin **3** oluşumu ¹³C NMR analizi ile de desteklenmiştir. (EK-2).



Şekil 4.3.NNN ligandı 4 sentezi

^1H NMR analizinde 13.5-14.0 ppm aralığında yayvan singlet şeklindeki piklerin olduğu görülmüştür. Bu pikler ligandda bulunan OH piki olarak değerlendirilmiştir. Ligandın azometin pikleri 8.5-9.0 ppm aralıklarında ve ligandın yapısının OH grubunun pozisyonundan dolayı molekülde simetri bozulmakta ve iki ayrı singlet olarak rezonans olduğu görülmektedir. Benzer şeklide aromatik halkalardaki substituye grupların pikleride bu simetrinin bozulmasından dolayı farklı alanlarda rezonans olduğu görülmüştür. p-metoksi ligandındaki metil grubuna ait piklerin singlet halinde 3.85 ve 3.87 ppm de görülmektedir (Şekil 4.3) (EK-3).

Sentezlenen schiff bazı ligandı ile $\text{RuCl}_2(\text{PPh}_3)_3$ bileşiği toluen içerisinde refluks edilerek kompleks sentezlenmiştir (Şekil 4.4). Reflüks sırasında katı maddenin çökmesini takiben karışım soğutulmuş, süzölmüş ve organik atıkları bertaraf için dietileter ve petrol eteriyle yıkanmıştır. Elde edilen koyu yeşil renkli madde için ^1H , ^{13}C ve ^{31}P NMR analizleri yapılmış olup yapı uyumluluğu tespiti yapılmıştır. NMR analizine göre o-metil grupları 4.2 ppm değerinde 6 proton olarak rezonans olduğu gözlenmiştir. ^{31}P NMR analizine göre 30 ppm deki tek pikin sentezlenen kompleksteki bir tane PPh_3 grubu olduğunu desteklemektedir (EK-5a) (Altunbaş,2015).



Şekil 4.4.Rutenyum kompleksinin 5 hazırlanması

Çalışma grubumuz tarafından daha önce yapılan ve başka bir tez ile (Altunbaş,2015) sunulan p-metoksi anilinden türetilmiş NNN tipli ligandın Rutenyum kompleksinin

hidrojenasyon denemeleri NaOH bazı kullanılarak yapılmış olmasına karşın bu tez çalışması kapsamında kompleks 5'in TH reaksiyonundaki optimizasyon çalışması tekrar yapılarak NaOPr bazı kullanılarak daha kısa sürede daha yüksek dönüşümler elde edilmiştir(Çizelge 4.1). Ayrıca TH reaksiyonu ile indirgenen keton çeşitliliği arttırılmış olup heteroaromatik, dialifatik ve diaromatik ketonlarında indirgenmesi sırasında katalizör aktivitesi araştırılmıştır (Şekil 4.4.).

Keton	Kompleks Miktarı	Kompleks No	Baz Tipi ve Miktarı	Sıcaklık	Zaman	% Conv.
1 mmol (asetofenon)	10mg	5	NaOH 0,2 mL	82°C	3 dk 5 dk 10 dk	79 85 93
1 mmol (asetofenon)	10mg	5	NaOPrİ 0,2 mL	82°C	3 dk	96
1 mmol (asetofenon)	10 mg	5	NaOPrİ 0,2 mL	82°C	30 sn 1 dk 2 dk	88 91 96
1 mmol (asetofenon) 5mL ipa	10 mg	5	NaOPrİ 0,3 mL	82°C	30 sn 60 sn 120 sn	67 76 85

Çizelge 4.1. Kompleks 5 için Baz Denemeleri

Bu çalışmalar ışığında benzer reaksiyon ortamlarında transfer hidrojenasyon reaksiyonu gerçekleştirildiğinde kompleks 5 ile yapılan reaksiyonların daha kısa sürede yüksek dönüşümle ilerlediği tespit edilmiş olup rutenyum merkezi üzerindeki elektron yük yoğunluğunun artması katalizlenmeye hızlandırıcı bir etki ettiğini göstermektedir. Bu sonuçlar dikkate alınarak bir seri ketonun transfer hidrojenasyon ile indirgenmesi gerçekleştirilmiştir. Yapmış olduğumuz reaksiyonlarda görüldüğü gibi ketonların TH yöntemiyle indirgenmesi kompleks bünyesinde bulunan substituentin yapısına bağlı olarak hızlanmaktadır (Çizelge 4.2)

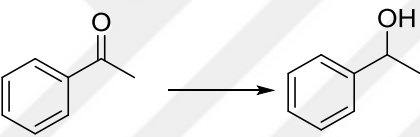
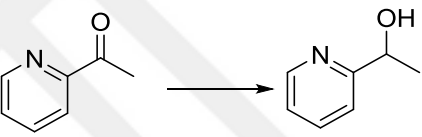
Çizelge 4.2. Bir seri ketonun kompleks 5 eşliğinde TH reaksiyonu

$\text{Aryl-C(=O)R} + \text{CH}_3\text{CH}_2\text{CH}_2\text{OH} \xrightarrow[\text{reflux}]{\text{NaO}^i\text{Pr, 0.5 mmol \% 5}} \text{Aryl-CH(OH)R} + \text{CH}_3\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CHO}$									
 13a %96 2 dak. EK 7	 13b %95 (NaOH) 15 dak. EK 9	 13c %96 5 dak. EK 11	 13d %95 10 dak. EK 13	 13e %95 1 saat EK 15	 13f %0 10 dak. EK 17	 13g %89 5 dak. EK 19	 13o %97 30 saniye EK 35	 13ö %97 2 dak. EK 36	
 13h %73 10 dak. EK 21	 13ai %98 1 dak. EK 23	 13j %98 2 dak. EK 25	 13p %96 10 dak. EK 37	 13r %93 30 dak. EK 38	 13s %96 30 dak. EK 39	 13t %95 30 dak. EK 40	 13u %85 1 saat EK 41		
 13ü %76 (NaOH) 3 saat EK 42	 13v %29 1 saat EK 43	 13y %0 10 dak. EK 44	 13z %98 30 dak. EK 45	 13w %97 30 dak. EK 46	 13k %98 (NaOH) 30 dak. EK 29	 13q %69 (NaOH) 3 saat EK 47	 13x %98 5 dak. EK 48		
 13l %99 5 dak. EK 27	 13aa %95 5 dak. EK 49	 13bb %96 1 saat EK 50	 13m %91 (NaOH) 10 dak. EK 31	 13n %94 1,5 saat EK 33	 13cc %69 (NaOH) 6 saat EK 51				

Reaksiyonda baz olarak NaOⁱPr kullanılmasına karşılık reaksiyon dönüşümü zayıf olan yapılarda diğer bazların testi yapılmış olup NaOH eşliğinde reaksiyonlarında yüksek katalitik hızda ilerlediği görülmüştür. Bu nedenle 2-metil asetofenon **13b**, 4-metoksi benzofenon **13m** ve 2-hekzanon **13k** için NaOH baz olarak kullanıldığında daha iyi sonuçlar elde edilmiştir. Baz değişikliği denemesi heteroaromatik yapılar için de denenmiş fakat başarılı sonuçlar elde edilememiştir. Oysa benzoil piridin bileşiği **13cc** için NaOH baz eşliğinde reaksiyonun gerçekleştirilmesi sonucu orta değerde bir dönüşüm (%69) elde edilmesine sebep olmuştur.

TH reaksiyonunda aromatik, diaromatik ve alifatik ketonların dönüşümünde yüksek verimler elde edildiği ancak diaromatik ketonların daha uzun zamanda yüksek verimle alkole dönüştüğü görülmüştür. Ayrıca yapısında azot bulunan 2-asetopiridin **13y** dönüşüm ürünü gözlenmemiştir. Bunun sebebi ise ketonun yapısındaki azotun katalizör olarak

kullanılan Ru-kompleksine 5 koordine olması sonucu olduğu düşünülmektedir. Bunun tespiti için üç reaksiyon denemesi yapılmıştır (Çizelge 4.3). Öncelikle genel yöntem A uygulanarak asetofenon ile TH reaksiyonu gerçekleştirilmiş olup, reaksiyon karışımına 10 saniye sonra 2-asetil piridin **13y** ilave edilerek 2 dakika sonraki dönüşümü GC’de kontrol edilmiş ve % 41 asetofenon indirgenme ürünü olduğu ve 2-asetil piridin **13y** bileşiğinde ketonun olduğu gibi kaldığı tespit edilmiştir (No 1). İkinci olarak 2-asetopiridin **13y** önce eklenmiş olup reaksiyon karışımına 10 saniye sonra asetofenon eklenmiştir. Bu reaksiyon sonucunda hem asetofenon hemde asetil piridin **13y** indirgenmediği gözlenmiştir (No 2). Üçüncü olarak asetofenon ve asetil piridin **13y** karışımı reaksiyona eklenmiş olup TH reaksiyonu yapılmıştır. Benzer şekilde indirgenme ürünü elde edilememiştir. Bunun sonucu olarak yapısında azot gibi komplekse koordine olabilecek ketonlar reaksiyonu kilitlemekte ve dönüşümü durdurduğu düşünülmektedir (No 3). Yapısında kükürt ve oksijen bulunduran ketonlar için ise bu ketonların kısmen koordine olduğu ve düşük dönüşümler verdiği düşünülmektedir.

No		
1.	%41	-
2.	-	-
3.	-	-

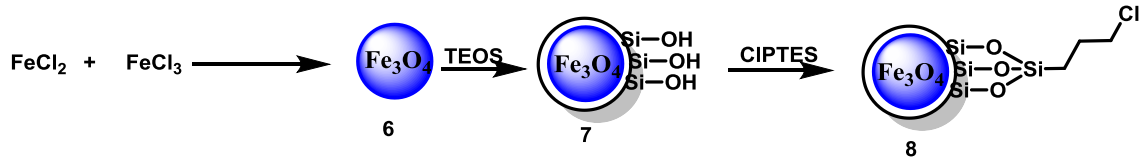
Çizelge 4.3. 2-asetil piridin için deneme reaksiyonları

4.2.Demir Nanopartikül Destekli Anilin Temelli NNN Tipli Ligand ile Rutenyum (II) Kompleksinin Sentezi ve Transfer Hidrojenasyon Uygulamaları

4.2.1.NNN tipli ligand ve rutenyum kompleksinin hazırlanması

Literatürde bilinen yöntemlere göre FeCl₂ ve FeCl₃’ün sulu amonyak içindeki reaksiyonu sonrasında elde edilen partiküller bir magnet ile tutularak suda çözünebilen metal kalıntılarından uzaklaştırılmış olup Fe₃O₄ magnetik özellikli bileşik **6** sentezlenmiştir (Ozcan, Ersoz et al. 2009). Sentezlenen bu bileşiğin tetraetoksisilan (TEOS) ile reaksiyonu

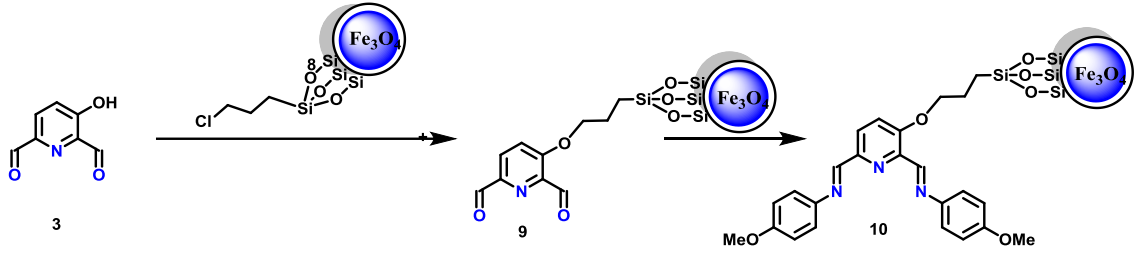
sonucunda serbest hidroksil grubu bulunduran demir magnetik nano partikülü **7** hazırlanmıştır. Silika kaplı demir magnetik nano partikülünün **7** serbest hidroksil gruplarının 3-kloropropiltrietoksisilan (CIPTES) bileşiğine bağlanmasıyla primer karbona bağlı ve eterleşme reaksiyonu yapabilecek alkil klor uç grubuna sahip magnetik nano partikül **8** sentezlenmiştir (Atia, Donia et al. 2009, Zeng, Yang et al. 2011) (Şekil 4.5).



Şekil 4.5.Klor uç grubuna sahip demir destekli 8 nanopartikül sentezi

6, **7** ve **8** nolu bileşiklerin termal analizleri incelendiğinde 900°C'ye kadar olan kütle kayıplarının %2, %2.5 ve %5.5 olduğu görülmektedir (EK-6g.h.1). 900°C'ye kadar olan bu kütle kayıplarındaki beklenen artış **7** ve **8** nolu bileşiklerin oluştuğunu desteklemektedir. Buna ilaveten bu bileşiklerin EDX analizleri incelendiğinde **6** bileşiğinde beklendiği üzere sadece demir ve oksijen atomlarının varlığı gözlenmekte olup **7** bileşiğinde TEOS ile yapılan kaplama sebebiyle yapıya katılan silisyum varlığı tespit edilmiştir (EK-6a.b). **8** bileşiğinde ise ilave karbon atomunun varlığı yapıyı desteklemekte olup klor iyonları ölçümlerde ölçüm aralığında tespit edilememiştir (EK-6c). Termal analizindeki kütle kaybı **7** bileşiğine CIPTES yapısının bağlandığını göstermektedir.

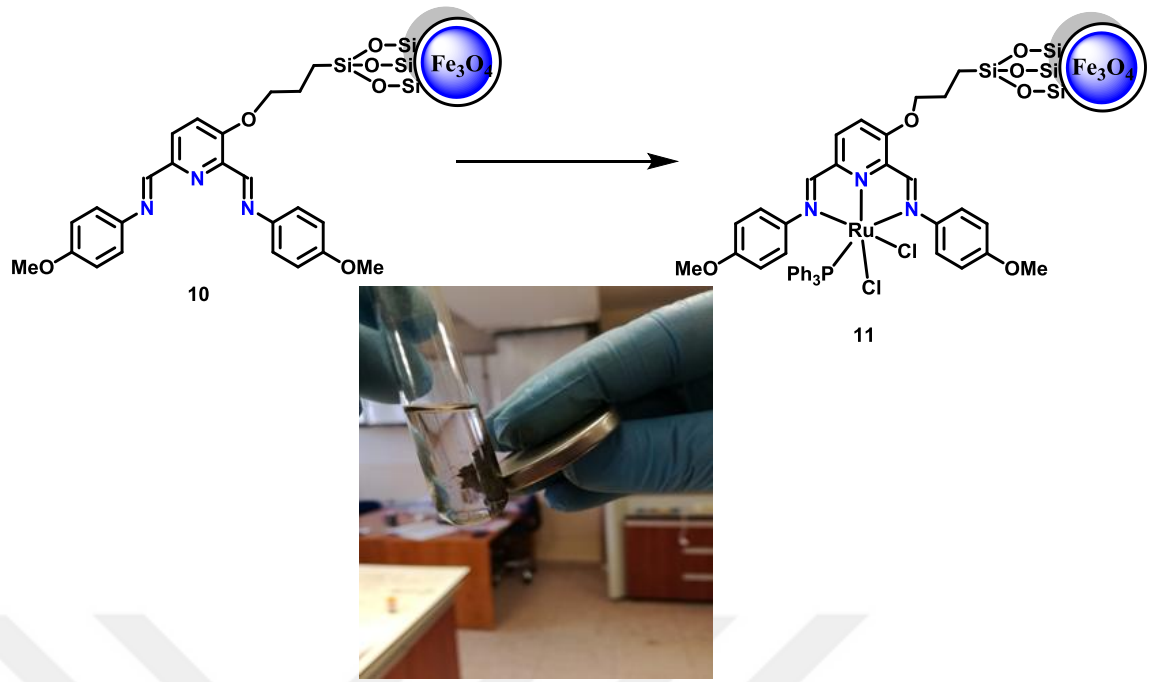
Organik yapılara bağlanabilecek alkil klor ucuna sahip demir nano partikül bileşiği **8** ile hidroksi grup içeren NNN temelli piridindialdehit bileşiği **3** silika katı desteğine bağlanma yöntemiyle eterleşme reaksiyonu gerçekleştirilmiştir. Elde edilen demir temelli nano partikül piridindialdehit bileşiğinin **9** çeşitli amin kaynakları ile iminleşmesi mümkün hale getirilmiştir. TH uygulamalarımızda katalitik etkisi en yüksek homojen katalizördeki ligand tipinin demir nanopartikülüne bağlanması çalışmaları yapılmıştır. Bunun için hazırlanan **9** bileşiği *p*-metoksianilin iminleşme reaksiyonu gerçekleştirilmiş olup mıknatısla magnetik özellik gösteren NNN tipli ligand yapısı **10** hazır hale getirilmiştir (Şekil 4. 6).



Şekil 4. 6.Demir nanopartikül destekli NNN ligandının 10 sentezi

Hidroksi piridin dialdehit bileşiğinin **3** hazır hale getirilen kloro propil demir nano partikülü **8** ile eterleşme reaksiyonu yapılarak **9** nolu bileşik oluşturulmuş olup *p*-metoksi anilin bileşiği ile iminleşme reaksiyonu gerçekleştirilmiş olup bu bileşiğin **10** termal analizi sonucunda kütle kaybı %30.2 olarak ölçülmüştür (EK-6.j). Bu sonuca göre kütle kaybındaki artış yapının daha çok organik çevre içerdiğini göstermekte ve yapıyı desteklemektedir. Bununla birlikte EDX analizinde incelendiğinde **9** bileşiğinde beklendiği üzere demir ve oksijen atomlarının yanı sıra azot atomlarının varlığı gözlenmekte olup **10** bileşiğinde ise beklenen yapıyı destekleyecek şekilde demir, oksijen, silisyum, azot ve karbon atomları gözlenmektedir (EK-6d,e). **10** ligandının FTIR spektrumu incelendiğinde 3416 cm^{-1} 'de yapıda bulunan serbest OH gruplarına ait band gözlenmektedir. --HC=N-- azometin grubuna ait band ise 1612 cm^{-1} 'de gözlemlenmiştir. 1084 cm^{-1} 'deki band Si-O bağından kaynaklanmaktadır (EK-5c). UV analizinde $228\text{--}282\text{ nm}$ ile $318\text{--}347\text{ nm}$ 'de ki ligand merkezli geçişleri (LC) vermektedir (EK-6).

Sentezi gerçekleştirilen ve bu tezde de kullandığımız en aktif homojen katalizör iskeletini taşıyan demir temelli magnetik NNN tipli ligandın $\text{RuCl}_2\text{PPh}_3$ ile kompleksleştirilmesi homojen kompleks hazırlama sentez yöntemine göre gerçekleştirilmiştir. Elde edilen kompleks **11** magnetik özelliği taşımakta ve bir mıknatıs yardımıyla reaksiyon içerisinden ayrılabilir (Şekil 4.7).

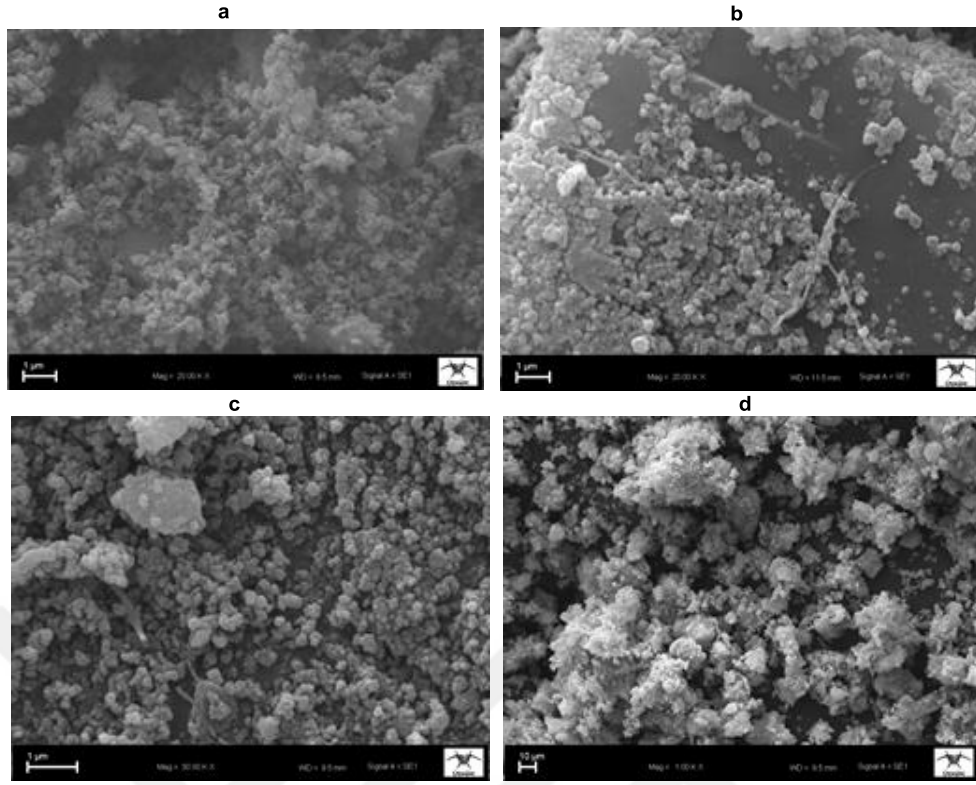


Şekil 4.7. Demir nanopartikül destekli NNN kompleksinin 11 sentezi

NNN temelli magnetik özellikteki rutenyum heterojen kompleksinin **11** termal analizinde kütle kaybı %59.4 olarak belirlenmiştir. Magnetik nano partikül yüzeyinde oluşturulan liganda nazaran komplekste kütle kaybının kayda değer şekilde artmış olması liganda bağlanan $\text{RuCl}_2\text{PPh}_3$ bileşiğinin kütlesinden kaynaklanmaktadır (EK-6k). Yapılan EDX analizi sonuçlarında da rutenyum, klor ve fosfor atomlarının gözlenmesi kompleksleşmenin gerçekleştiğini göstermekte olup (EK-6f) ICP-MS analizinde demir ve rutenyum miktarları ölçülmüştür. Bu ölçümlere göre demir miktarı 141400 mg/kg iken rutenyum miktarı ise 78750 mg/kg olarak bulunmuştur.

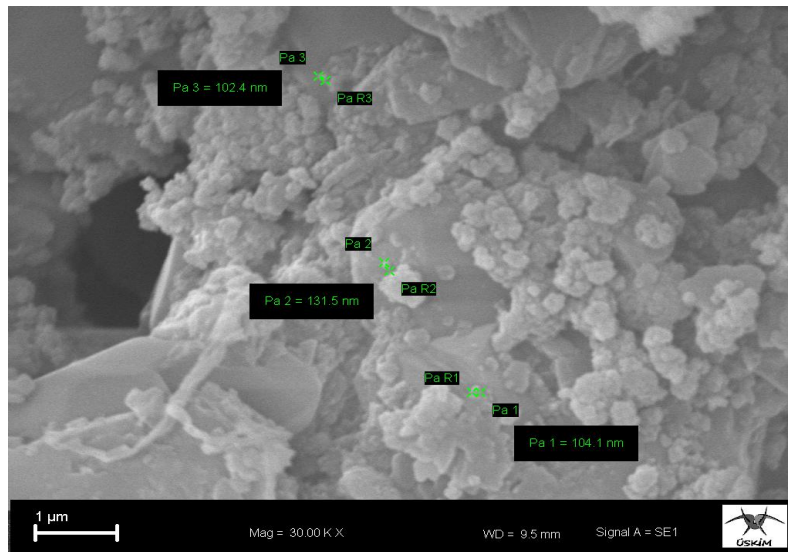
11 kompleksinin FTIR spektrumu incelendiğinde ligand ile benzer olarak 3433 cm^{-1} 'de yapıda bulunan serbest OH gruplarına ait band gözlenmektedir. $-\text{HC}=\text{N}-$ azometin grubuna ait band ise 1630 cm^{-1} 'de gözlemlenmiştir. 1087 cm^{-1} 'deki band Si-O bağından kaynaklanmaktadır (EK-5d). Ligandın spektrumundan farklı olarak 544 ve 518 cm^{-1} 'de Ru-Cl ve Ru N bağına ait bandlar gözlenmektedir. UV analizinde liganddan farklı olarak 491 nm 'de pik gözlenmiştir (EK-6).

Demir nanopartikül bileşikleri için SEM analizleri yapılmış olup $10\text{ }\mu\text{m}$ ölçeğinde alınan görüntüler incelendiğinde yüzeyde meydana gelen morfolojik değişimler her aşamada sentezin gerçekleştiğini desteklemektedir (Şekil 4. 8).



Şekil 4. 8.Demir destekli nanopartikül 8 bileşiği (a), 9 bileşiği (b), 10 bileşiği (c) ve 11 bileşiğinin (d) SEM görüntüleri

Sentezlemiş olduğumuz demir destekli Ru kompleksinin **11** SEM ölçümlerinde taneciklerin boyutunun alınan bazı örnek ölçümlerle 102,4 nm ve 104,1 nm boyutta olduğu görülmüştür. Bu sonuçlar ışığında kompleksimizin **11** nanopartiküler boyutta olduğu düşünülmektedir (Mohanraj, VJ., Chen, Y) (Şekil 4.9).



Şekil 4.9. Demir nanopartikül destekli Ru kompleksi 11 in SEM görüntüsü

4.2.2.Demir nanopartikül destekli rutenyum kompleksinin transfer hidrojenasyondaki katalitik uygulamaları

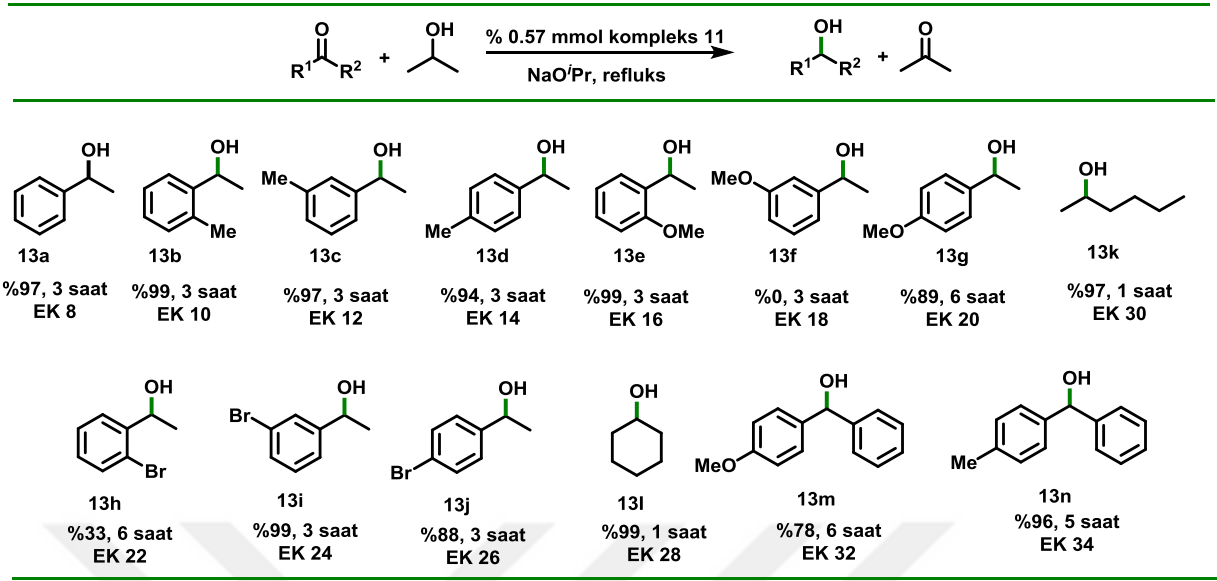
Demir destekli heterojen Rutenyum kompleksinin **11** transfer hidrojenasyon denemeleri için gerekli optimizasyonlar yapılmıştır. Reaksiyon ortamında NaOH, KOH ve NaOⁱPr baz denemelerinde NaOⁱPr'in reaksiyonu katalizleyen iyi baz ortamı olup reaksiyon ortamında 10 mg (rutenyum metali miktarı 0.0057 mmol) katalizöre karşılık 1 mL ve 0.1 M NaOⁱPr solüsyonunun kullanılması ile reaksiyon şartları asetofenonun indirgenmesine göre optimize edilmiştir(Çizelge 4. 4).

Keton	Kompleks Miktarı	Kompleks No	Baz Tipi ve Miktarı	Sıcaklık	Zaman	% Conv.
1 mmol (asetofenon)	10mg	11	NaOPr ⁱ 0,3 mL	82°C	10 dk 20 dk 30 dk 60 dk 120 dk	15 21 26 33 36
1 mmol (asetofenon)	10mg	11	NaOPr ⁱ 0,6 mL	82°C	10 dk 20 dk 30 dk 60 dk 180 dk	19 31 43 64 90
1 mmol (asetofenon)	10 mg	11	NaOPr ⁱ 1 mL	82°C	10 dk 20 dk 30 dk 60 dk 120 dk 180 dk	17 36 50 71 87 90
1 mmol (asetofenon) 5mL ipa	10 mg	11	NaOPr ⁱ 1 mL	82°C	180 dk 300 dk 360 dk	97 98 99
1 mmol (asetofenon) 5mL ipa	10 mg	11	NaOH 1 mL	82°C	180 dk 360 dk	97 98
1 mmol (asetofenon) 5mL ipa	10 mg	11	KOH 1 mL	82°C	180 dk 360 dk	97 97

Çizelge 4. 4. Kompleks 11 için Baz Denemeleri

Reaksiyon şartlarının optimizasyonundan sonra bir seri ketonun TH reaksiyonu ile ilgili alkollere indirgenmesi gerçekleştirilmiştir. Bu sonuçlar ışığında aynı ligand yapısına bağlı katı desteğin Demir ve Silika olması halinde Silika yapısının reaksiyonu daha yüksek katalizleme etkisine sahip olduğu görülmüştür (Çizelge 4.5).

Çizelge 4.5. Demir destekli kompleks 11 eşliğinde bir seri ketonun TH reaksiyonu

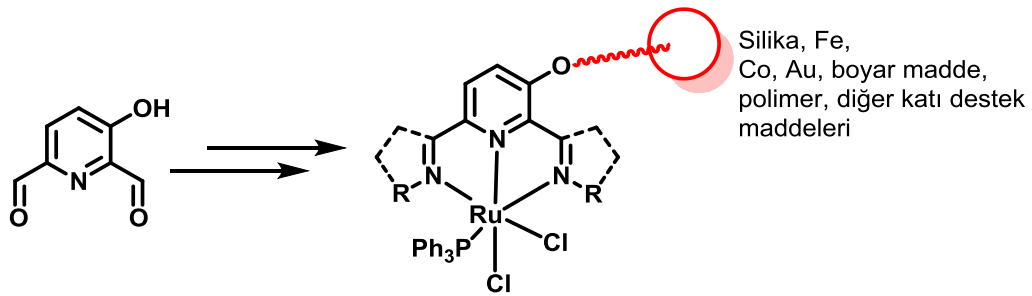


NNN tipli demir destekli Rutenyum kompleksinin TH reaksiyonunda genel olarak dönüşümlerin 1 ila 6 saat arasında yüksek verimle gerçekleştiği görülmüştür. Alifatik ketonlarda dönüşümün bir saatte %99 lara ulaştığı, aromatik ketonlarda üç saatte %99 dönüşümlere ulaştığı, diaromatik bileşiklerde ise yaklaşık altı saatte %96'lara ulaşan dönüşümler elde edilmiştir. *m*-metoksiasetofenonda homojen katalizör 5 de olduğu gibi dönüşüm gerçekleşmemiştir (Çizelge 4.5).

SONUÇ ve YORUM

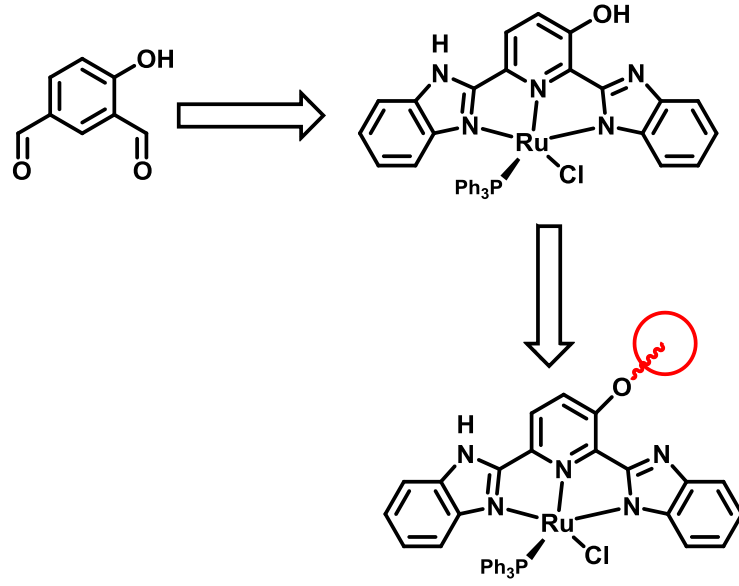
Bu tez çalışmasında TH reaksiyonunda NNN ligand yapısı içeren ligandın Ru kompleksi hazırlanmış ve uygulamaları gerçekleştirilmiştir. Bu çalışma ile asıl hedeflenen plan NNN yapısındaki ligandın bir katı desteğe bağlanarak reaksiyon ortamında çözünmeyen ve mıknatıslanma ile kolaylıkla uzaklaştırılabilen heterojen katalizör sentezi ve homojen kat. İle uygulamalarının karşılaştırılabilmesidir. Homojen katalizörlerin reaksiyon ortamında çözülmesinden ötürü reaksiyonu daha fazla katalizlediği heterojenlerin ise kısmen zayıf kaldığı görülmüştür. Fakat daha etkin katalizör dizaynı ile birlikte heterojen katalizördeki aktivitenin daha da yükselebileceği öngörülmektedir. Yüksek katalitik aktiviteye sahip homojen bir katalizörün heterojenize edilmesi her zaman kolay olması beklenmemektedir. Oysa bu tez çalışmamızın en önemli hususlarından biri ise; temel organik sentez yöntemlerine dayalı olarak sentezi gerçekleştiren NNN ligandının yine basit organik sentez yöntemlerine dayalı olarak heterojenize edilmesidir. Ligandın üzerindeki OH gibi bir fonksiyonel grubun eterleşme veya esterleşme tarzı yöntemlerle katı destek materyallerine bağlanma kolaylığı bulunmaktadır.

Bu amaçla literatürde NNN tipli yüksek aktiviteye sahip ligandların 3-hidroksipiridindialdehit bileşiği kullanılarak benzer yapıların sentezlenmesi ve yapıdaki hidroksi grubu üzerinden heterojenize edilebilme imkânı bulunmaktadır. Bu çalışma ile bu tip çalışmaların yürütülebilmesine imkân sağlanmıştır.



Şekil 5.1. Heterojen Katalizör Dizaynı

Bu bilgiler ışığında NNN ligand yapısı içeren bu bileşiklerin farklı destek maddelerine tutturulabilir olması yönüyle bu yapının kıymetini arttırmaktadır. Molekülde bulunan OH grubunun katı destek materyali olan silika ve magnetik etki ile reaksiyon ortamından uzaklaştırılabilen demire tutturulmasıyla birlikte altın nanopartikül, kobalt, boyar madde ve polimerik bileşiklere bağlanma imkanı bulunmaktadır (Şekil 5.1).



Şekil.5. 2. Benzimidazol Yapısında Heterojen Katalizör Dizaynı

Ayrıca bu tez çalışmasından sonra literatürde TH reaksiyonunda yüksek aktivite gösteren benzimidazol halkası içeren NNN tipli ligandlarında heterojenize edilebilmesi düşünülmekte ve TH uygulamaları gerçekleştirilmesi planlanmaktadır (Şekil.5. 2).

KAYNAKÇA

- Andersson, P. G. (2012). *Innovative Catalysis in Organic Synthesis: Oxidation, Hydrogenation, and C-X Bond Forming Reactions*, Wiley.
- Altunbas, H., (2016). "NNN Tipli Ligandlar Ve Rutenyum Komplekslerinin Sentezi, Karakterizasyonu Ve Katalitik Uygulamalarının Araştırılması" Kahramanmaraş Sütçü İmam Üniversitesi Yüksek Lisans Tezi
- Atia, A. A., A. M. Donia and W. A. Al-Amrani (2009). "Adsorption/desorption behavior of acid orange 10 on magnetic silica modified with amine groups." *Chemical Engineering Journal* **150**(1): 55-62.
- Baig, R. B. N. and R. S. Varma (2013). "Magnetic Silica-Supported Ruthenium Nanoparticles: An Efficient Catalyst for Transfer Hydrogenation of Carbonyl Compounds." *Acs Sustainable Chemistry & Engineering* **1**(7): 805-809.
- Balazsik, K., G. Szollosi, O. Berkesi, G. Szalontai, F. Fulop and M. Bartok (2012). "Heterogeneous Asymmetric Hydrogenation of N-Heterocyclic Compounds: Hydrogenation of Tetrahydroisoquinoline Derivatives." *Topics in Catalysis* **55**(11-13): 880-888.
- Baldo, M. A., G. Chessa, G. Marangoni and B. Pitteri (1987). "Synthesis of 2,6-Diformyl-3-Hydroxypyridine Bis[N-Methyl-N-(2'-Pyridyl)Hydrazone] - a Pentadentate N,N,N,N,N Ligand for the Preparation of Chelating Resins." *Synthesis-Stuttgart*(8): 720-723.
- Baratta, W., E. Herdtweck, K. Siega, M. Toniutti and P. Rigo (2005). "2-(Aminomethyl)pyridine-phosphine ruthenium(II) complexes: Novel highly active transfer hydrogenation catalysts." *Organometallics* **24**(7): 1660-1669.
- Bautista, F. M., V. Caballero, J. M. Campelo, D. Luna, J. M. Marinas, A. A. Romero, I. Romero, I. Serrano and A. Llobet (2006). "Heterogeneization of a new Ru(II) homogeneous asymmetric hydrogenation catalyst containing BINAP and the N-tridentate bpea ligand, through covalent attachment on amorphous AlPO₄ support." *Topics in Catalysis* **40**(1-4): 193-205.
- Bianchini, C., V. Dal Santo, A. Meli, S. Moneti, M. Moreno, W. Oberhauser, R. Psaro, L. Sordelli and F. Vizza (2003). "A comparison between silica-immobilized ruthenium(II) single sites and silica-supported ruthenium nanoparticles in the catalytic hydrogenation of model hetero- and polyaromatics contained in raw oil materials." *Journal of Catalysis* **213**(1): 47-62.
- Blaser, H. U., C. Malan, B. Pugin, F. Spindler, H. Steiner and M. Studer (2003). "Selective hydrogenation for fine chemicals: Recent trends and new developments." *Advanced Synthesis & Catalysis* **345**(1-2): 103-151.
- Bolm, M. B. a. C. (2004). *Transition Metals for Organic Synthesis*. Weinheim, Germany, WILEY-VCH Verlag.
- Caprio, V. and J. M. J. Williams (2009). *Catalysis in Asymmetric Synthesis*, Wiley.
- Cetin, A. and O. Dayan (2009). "Transfer Hydrogenation of Acetophenone Catalyzed by in situ Generated 2,6-Bis(5-thioxo-4,5-dihydro-1,2,4-triazole-3-yl)pyridine-ruthenium(II) Complexes." *Chinese Journal of Chemistry* **27**(5): 978-982.
- Chaloner, P. A., M. A. Esteruelas, F. Joo and L. Oro (2014). *Homogeneous Hydrogenation*, Springer Netherlands.
- Chaney, S. T. and T. D. Lash (1996). "Oxypyriporphyrin, the first fully aromatic porphyrin analog with a pyridine subunit." *Abstracts of Papers of the American Chemical Society* **211**: 477-ORGN.
- Dayan, O. and B. Cetinkaya (2007). "Mono- and binuclear ruthenium(II) complexes containing pyridine-2,6-diimine (Pydim) ligands: Synthesis, characterization and

- catalytic activity in the transfer hydrogenation of acetophenone." *Journal of Molecular Catalysis a-Chemical* **271**(1-2): 134-141.
- del Pozo, C., A. Corma, M. Iglesias and F. Sanchez (2011). "Recyclable mesoporous silica-supported chiral ruthenium-(NHC)NN-pincer catalysts for asymmetric reactions." *Green Chemistry* **13**(9): 2471-2481.
- Del Zotto, A., C. Greco, W. Baratta, K. Siega and P. Rigo (2007). "Transfer hydrogenation reactions catalyzed by free or silica-immobilized $\text{RuCl}_2(\text{ampy})\{\text{RN}(\text{CH}_2\text{PPh}_2)_2\}$ complexes." *European Journal of Inorganic Chemistry*(18): 2909-2916.
- Deshmukh, A., A. Kinage, R. Kumar and R. Meijboom (2010). "Heterogenized Ru(II) phenanthroline complex for chemoselective hydrogenation of diketones under biphasic aqueous medium." *Journal of Molecular Catalysis a-Chemical* **333**(1-2): 114-120.
- Du, W., Q. Wang, L. Wang and Z. Yu (2014). "Ruthenium Complex Catalysts Supported by a Bis(trifluoromethyl)pyrazolyl-Pyridyl-Based NNN Ligand for Transfer Hydrogenation of Ketones." *Organometallics* **33**(4): 974-982.
- Du, W. M., P. Wu, Q. F. Wang and Z. K. Yu (2013). "Ruthenium(II) Complex Catalysts Bearing a Pyridyl-Based Benzimidazolyl-Benzotriazolyl Ligand for Transfer Hydrogenation of Ketones." *Organometallics* **32**(10): 3083-3090.
- Foubelo, F., C. Nájera and M. Yus (2015). "Catalytic asymmetric transfer hydrogenation of ketones: recent advances." *Tetrahedron: Asymmetry* **26**(15–16): 769-790.
- Hagen, J. (2015). *Industrial Catalysis: A Practical Approach*, Wiley.
- Hollas, A. M., W. Gu, N. Bhuvanesh and O. V. Ozerov (2011). "Synthesis and Characterization of Pd Complexes of a Carbazolyl/Bis(Imine) NNN Pincer Ligand." *Inorganic Chemistry* **50**(8): 3673-3679.
- Hu, A. G., S. Liu and W. B. Lin (2012). "Immobilization of chiral catalysts on magnetite nanoparticles for highly enantioselective asymmetric hydrogenation of aromatic ketones." *Rsc Advances* **2**(6): 2576-2580.
- Li, K., J.-L. Niu, M.-Z. Yang, Z. Li, L.-Y. Wu, X.-Q. Hao and M.-P. Song (2015). "New Type of 2,6-Bis(imidazo 1,2-a pyridin-2-yl)pyridine-Based Ruthenium Complexes: Active Catalysts for Transfer Hydrogenation of Ketones." *Organometallics* **34**(7): 1170-1176.
- McDonald, A. R., C. Muller, D. Vogt, G. P. M. van Klinka and G. van Koten (2008). "BINAP-Ru and -Rh catalysts covalently immobilised on silica and their repeated application in asymmetric hydrogenation." *Green Chemistry* **10**(4): 424-432.
- Miecznikowski, J. R., J. P. Jasinski, M. A. Lynn, S. S. Jain, E. E. Butrick, A. E. R. Drozdowski, K. A. Archer and J. T. Panarra (2013). "Synthesis, characterization, density functional theory calculations, and activity of a thione-containing NNN-bound zinc pincer complex based on a bis-triazole precursor." *Inorganica Chimica Acta* **394**: 310-321.
- Mihalcik, D. J. and W. B. Lin (2009). "Mesoporous Silica Nanosphere-Supported Chiral Ruthenium Catalysts: Synthesis, Characterization, and Asymmetric Hydrogenation Studies." *Chemcatchem* **1**(3): 406-413.
- Moore, C. M., B. Bark and N. K. Szymczak (2016). "Simple Ligand Modifications with Pendent OH Groups Dramatically Impact the Activity and Selectivity of Ruthenium Catalysts for Transfer Hydrogenation: The Importance of Alkali Metals." *Acs Catalysis* **6**(3): 1981-1990.
- Mohanraj, VJ., Y. Chen (2006) "Nanoparticles-Review" *Tropical Journal of Pharmaceutical Research* **5** (1): 561-573.
- Nie, C. F. and J. S. Suo (2005). "Immobilization of chiral ruthenium(II) complex and its catalytic application in enantioselective transfer hydrogenation." *Chinese Journal of Chemistry* **23**(3): 315-320.

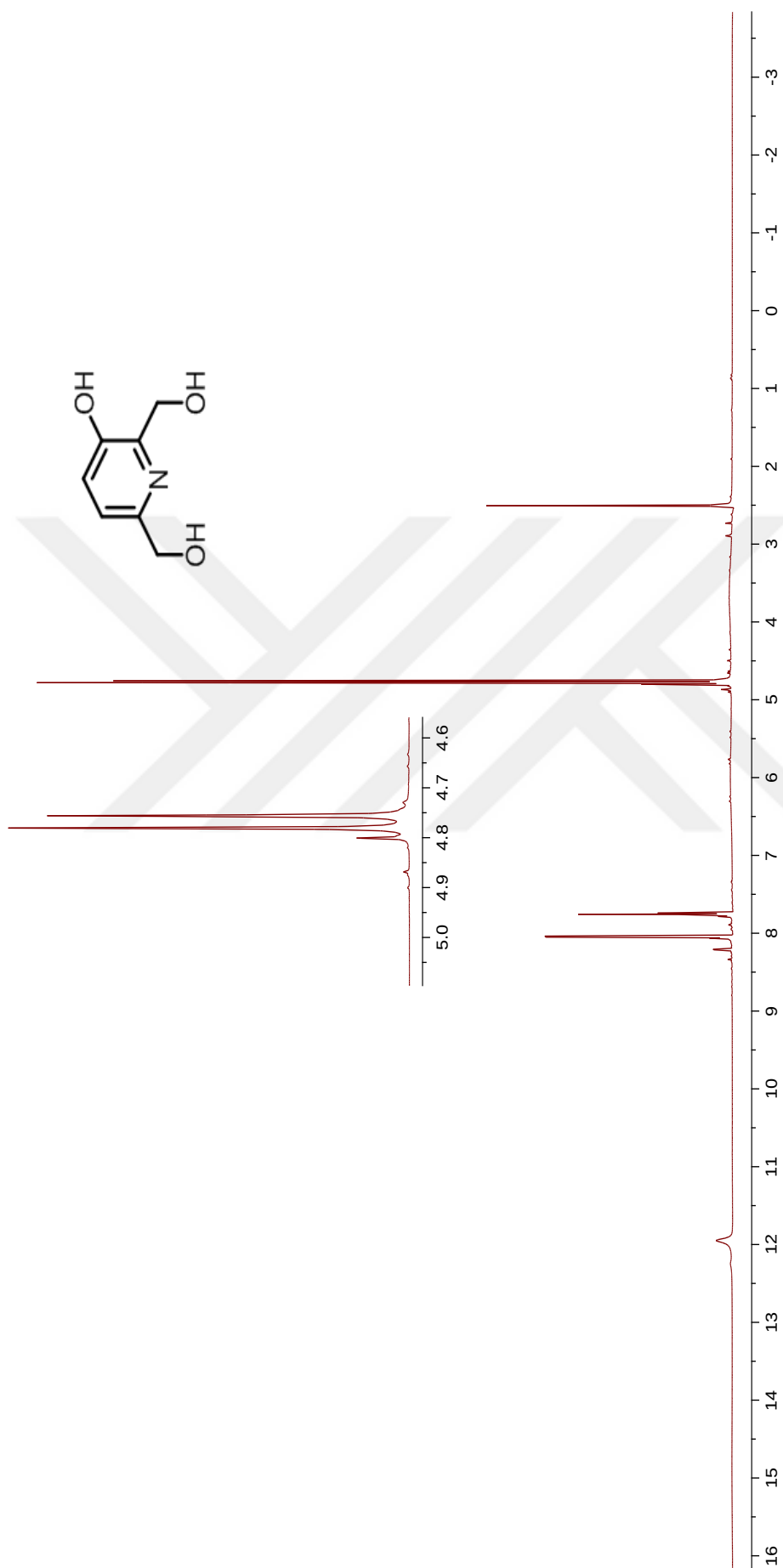
- Noyori, R. and T. Ohkuma (2001). "Asymmetric catalysis by architectural and functional molecular engineering: Practical chemo- and stereoselective hydrogenation of ketones." *Angewandte Chemie-International Edition* **40**(1): 40-73.
- Ojima, I. (2013). *Catalytic Asymmetric Synthesis*, Wiley.
- Ozcan, F., M. Ersoz and M. Yilmaz (2009). "Preparation and application of calix[4]arene-grafted magnetite nanoparticles for removal of dichromate anions." *Materials Science & Engineering C-Materials for Biological Applications* **29**(8): 2378-2383.
- Parambadath, S. and A. P. Singh (2009). "Ru(II)-Chiral (1R,2S)-(+)-cis-1-amino-2-indanol immobilized over SBA-15 for asymmetric transfer hydrogenation reaction of prochiral ketones." *Catalysis Today* **141**(1-2): 161-167.
- Pettinari, C., F. Marchetti and D. Martini (2003). *Metal Complexes as Hydrogenation Catalysts. Comprehensive Coordination Chemistry II*. J. A. McCleverty and T. J. Meyer. Oxford, Pergamon: 75-139.
- Qin, R. X., J. B. Wang, W. Xiong, J. Feng, D. R. Liu and H. Chen (2012). "Green and Recyclable Medium for Asymmetric Hydrogenation of Benzalacetone Catalyzed by RuCl₂(TPPTS)₂-(S,S)-DPENDS." *Chinese Journal of Catalysis* **33**(7): 1146-1153.
- Sahoo, S., A. Bordoloi and S. B. Halligudi (2011). "Ordered Mesoporous Silica as Supports in the Heterogeneous Asymmetric Catalysis." *Catalysis Surveys from Asia* **15**(3): 200-214.
- Sahoo, S., P. Kumar, F. Lefebvre and S. B. Halligudi (2007). "Immobilized chiral diamino Ru complex as catalyst for chemo- and enantio selective hydrogenation." *Journal of Molecular Catalysis a-Chemical* **273**(1-2): 102-108.
- Sahin, I., Emir. S., Ispir. E., Karakaya. I., Gümüş. S., Ulusoy. M., S. Karabuga (2016). "Hydroxyl group effect in novel NNN type pyridine based ruthenium (II) complex for the transfer hydrogenation of ketones" *Catalysis Communications* **85**: 30-33.
- Wang, D. and D. Astruc (2015). "The Golden Age of Transfer Hydrogenation." *Chemical Reviews* **115**(13): 6621-6686.
- Wang, Q., W. Du, T. Liu, H. Chai and Z. Yu (2014). "Ruthenium(II)-NNN complex catalyzed Oppenauer-type oxidation of secondary alcohols." *Tetrahedron Letters* **55**(9): 1585-1588.
- Wang, S. C., F. Ren, Y. P. Qiu and M. M. Luo (2015). "Synthesis and catalytic activity of nickel(II) complexes of CNC pincer-type N-heterocyclic carbene ligands." *Journal of Organometallic Chemistry* **788**: 27-32.
- Warad, I., Z. Al-Othman, S. Al-Resayes, S. S. Al-Deyab and E. R. Kenawy (2010). "Synthesis and Characterization of Novel Inorganic-Organic Hybrid Ru(II) Complexes and Their Application in Selective Hydrogenation." *Molecules* **15**(2): 1028-1040.
- Web1. (2016, June 2016). from <http://www.matthey.com/investor/reports/2015-16>.
- Ye, W., M. Zhao, W. Du, Q. Jiang, K. Wu, P. Wu and Z. Yu (2011). "Highly Active Ruthenium(II) Complex Catalysts Bearing an Unsymmetrical NNN Ligand in the (Asymmetric) Transfer Hydrogenation of Ketones." *Chemistry-a European Journal* **17**(17): 4737-4741.
- Younus, H. A., W. Su, N. Ahmad, S. Chen and F. Verpoort (2015). "Ruthenium Pincer Complexes: Synthesis and Catalytic Applications." *Advanced Synthesis & Catalysis* **357**(2-3): 283-330.
- Zeng, F. L. and Z. K. Yu (2009). "Construction of Highly Active Ruthenium(II) NNN Complex Catalysts Bearing a Pyridyl-Supported Pyrazolyl-Imidazolyl Ligand for Transfer Hydrogenation of Ketones." *Organometallics* **28**(6): 1855-1862.
- Zeng, T. Q., L. Yang, R. Hudson, G. H. Song, A. R. Moores and C. J. Li (2011). "Fe₃O₄ Nanoparticle-Supported Copper(I) Pybox Catalyst: Magnetically Recoverable Catalyst

- for Enantioselective Direct-Addition of Terminal Alkynes to Imines." *Organic Letters* **13**(3): 442-445.
- Zhao, M., Z. Yu, S. Yan and Y. Li (2009). "Room-temperature Ru(II)-catalyzed transfer hydrogenation of ketones and aldehydes in air." *Tetrahedron Letters* **50**(32): 4624-4628.
- Zhou, J. (2014). *Multicatalyst System in Asymmetric Catalysis*, Wiley.

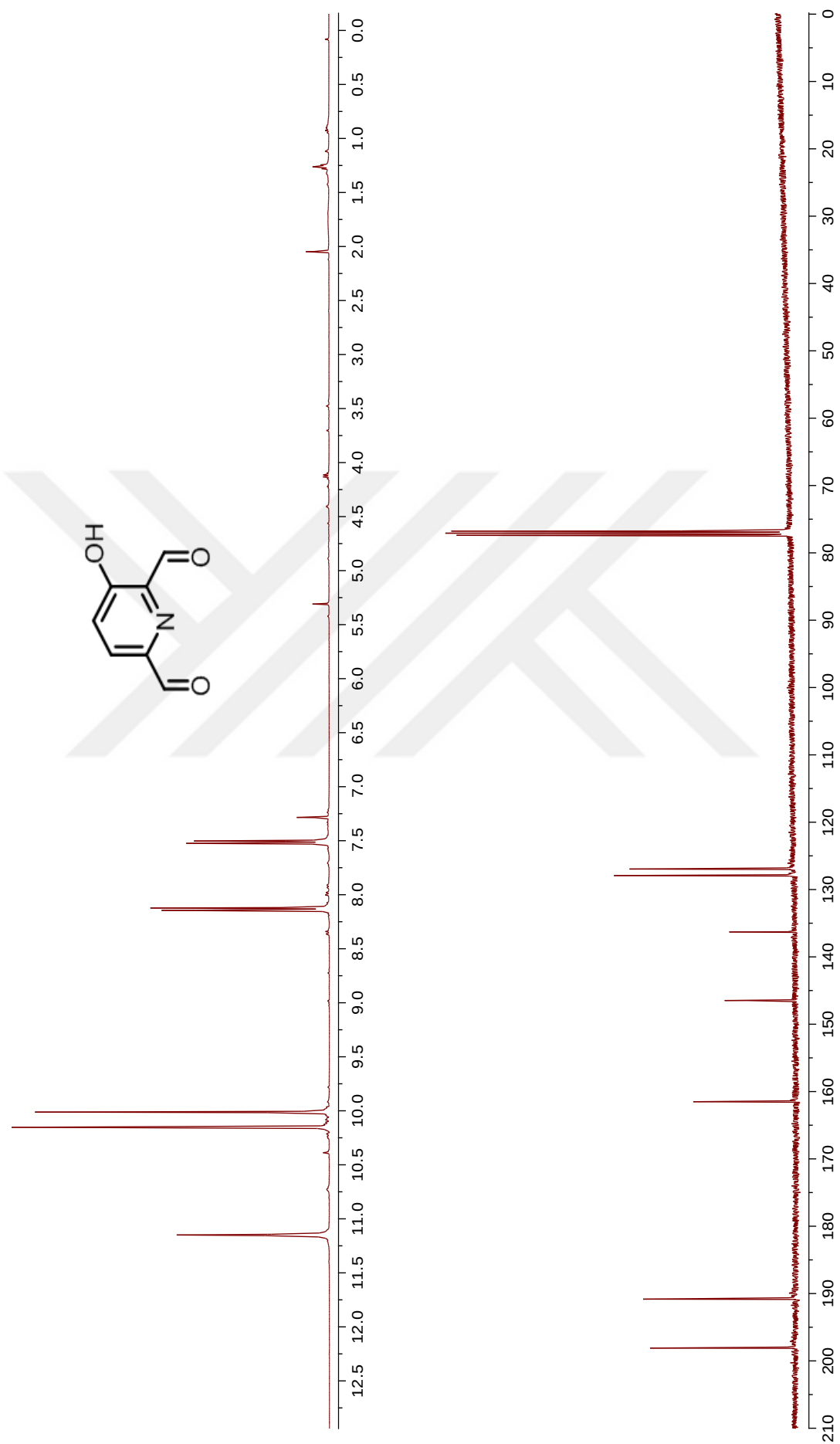




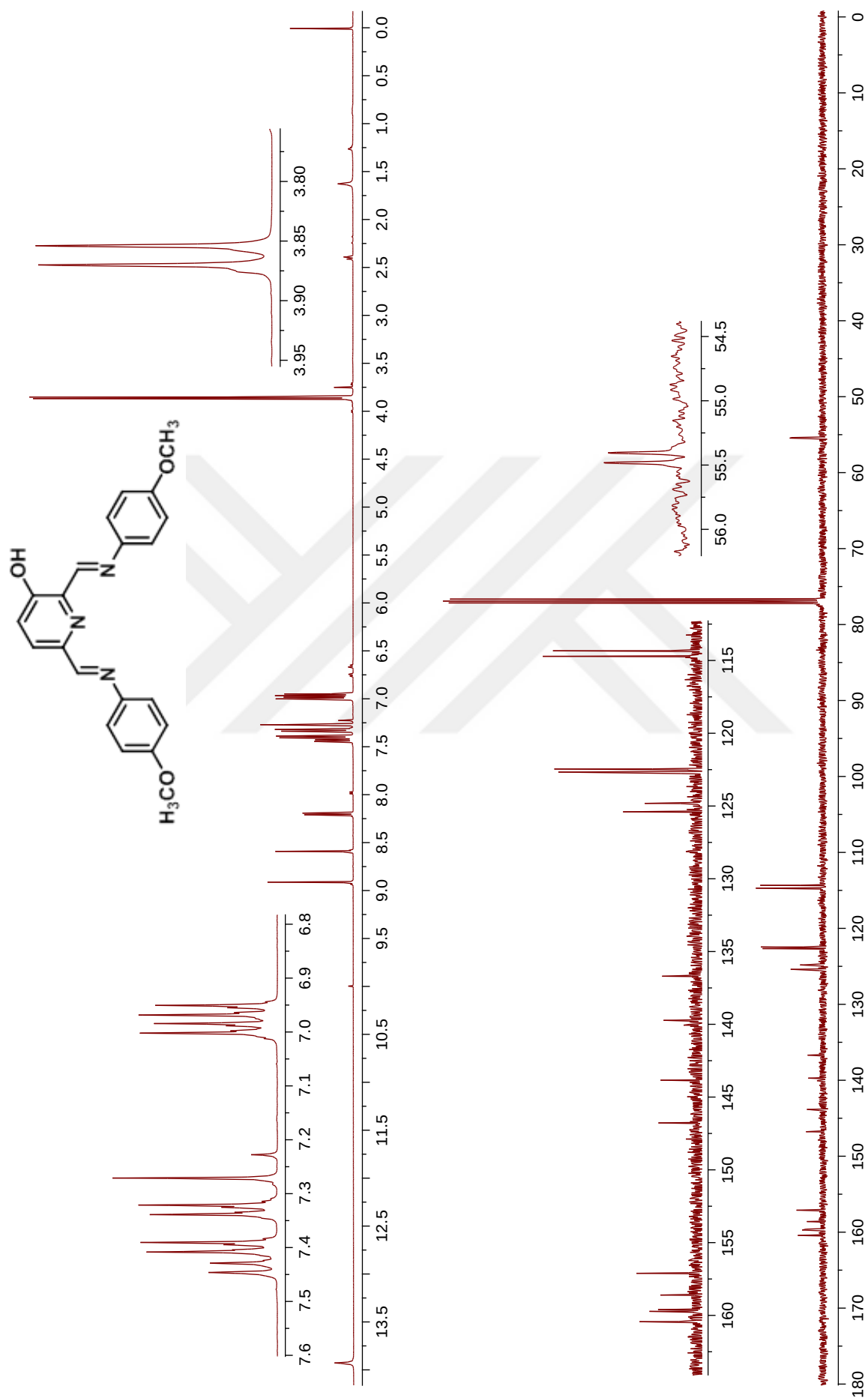
EKLER

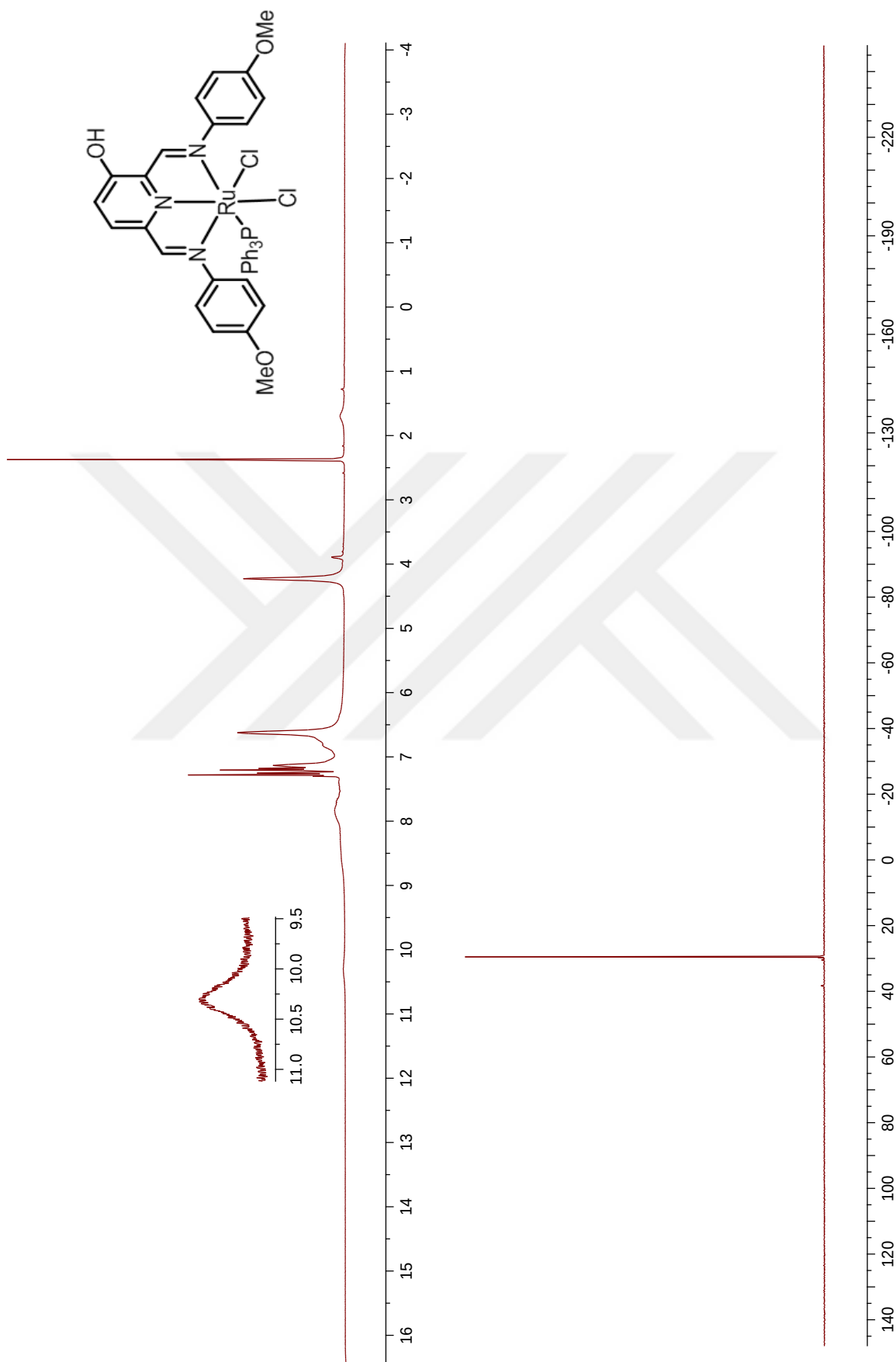


EK 1. Hidroksi piridin diol **2** bileşiminin ¹H NMR spektrumu

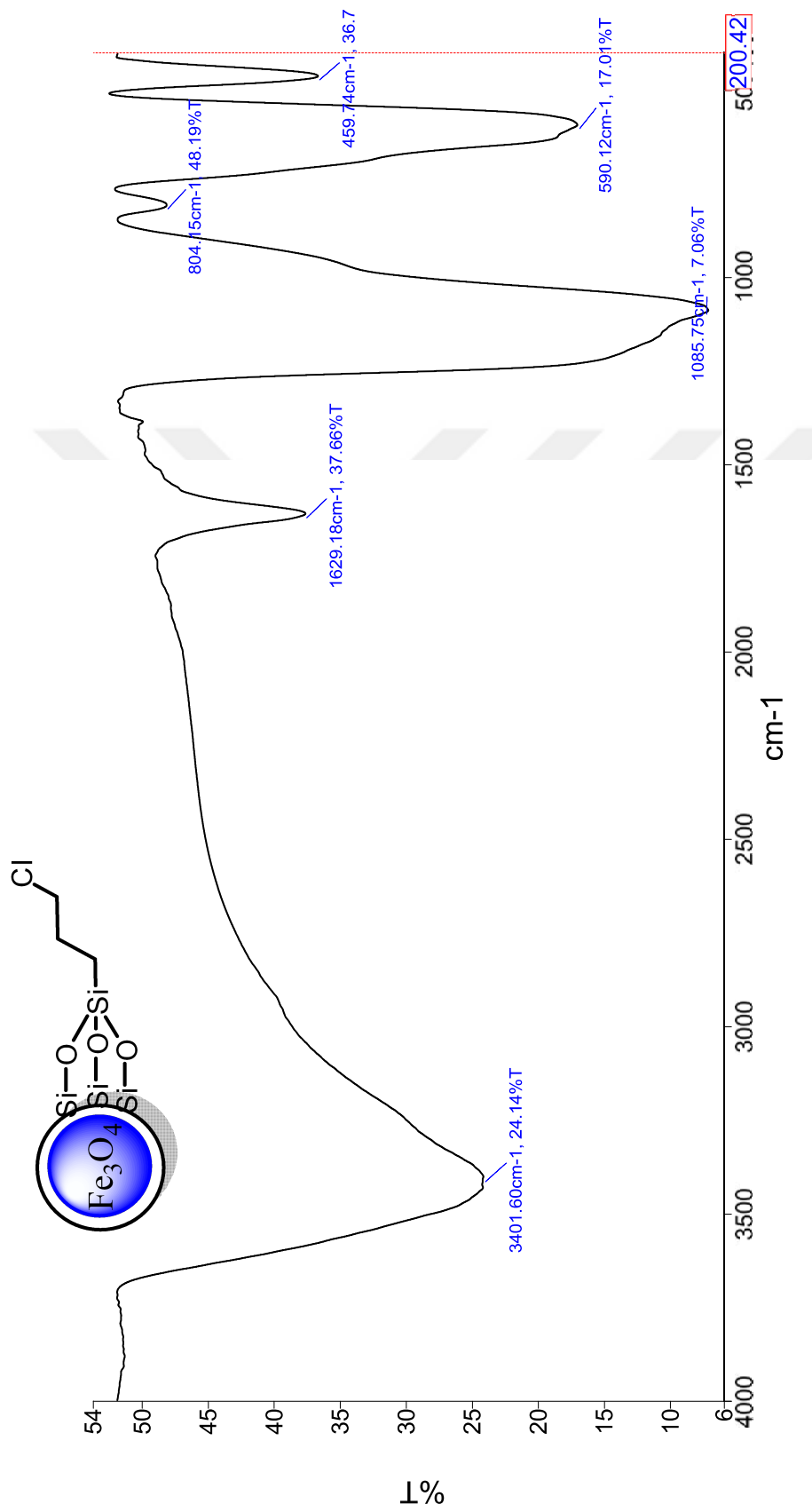


EK 2. 3-hidroksipridin-2,6-dikarbalehid **3** bileşğinin ¹H ve ¹³C NMR spektrumu

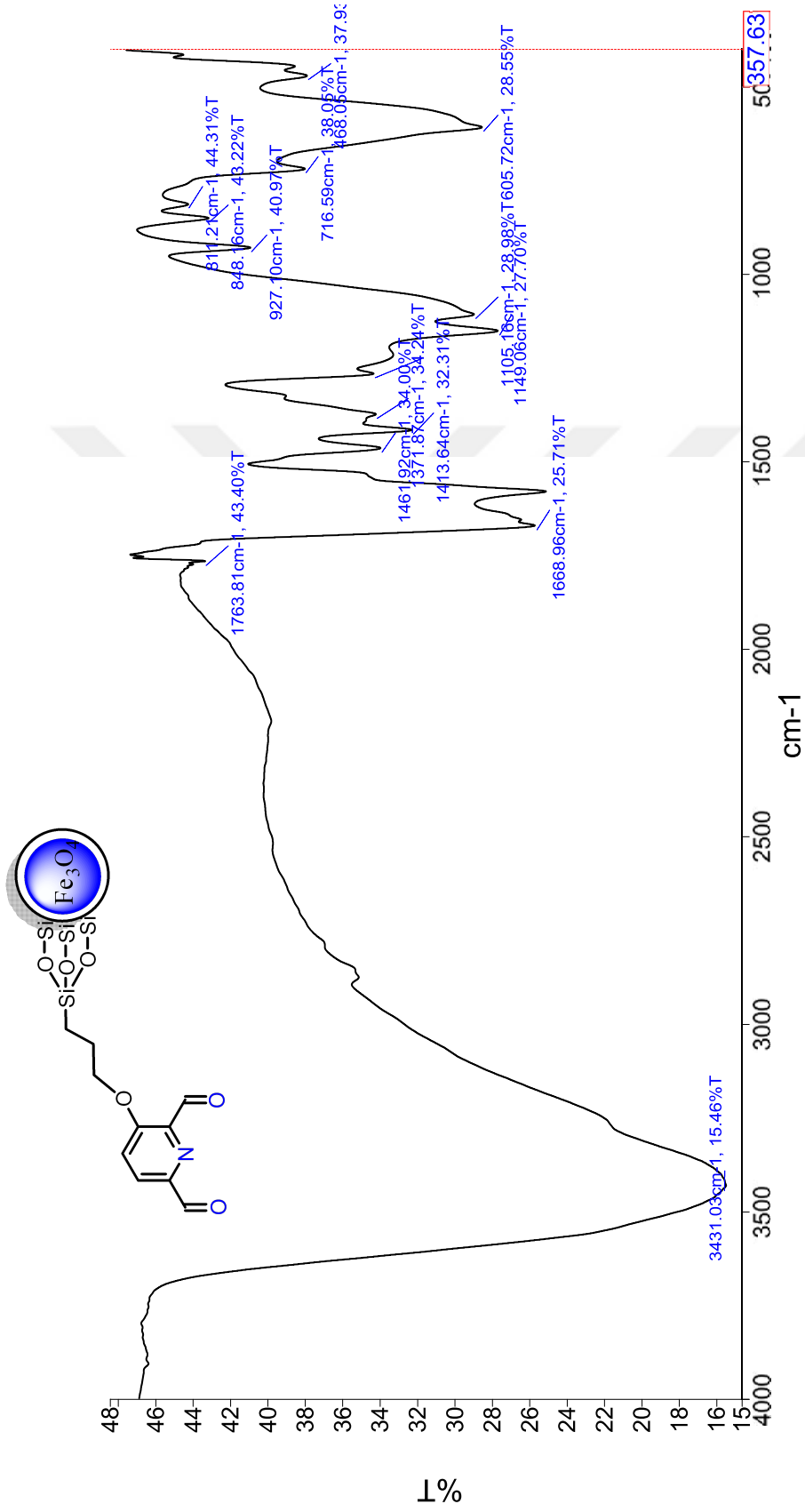




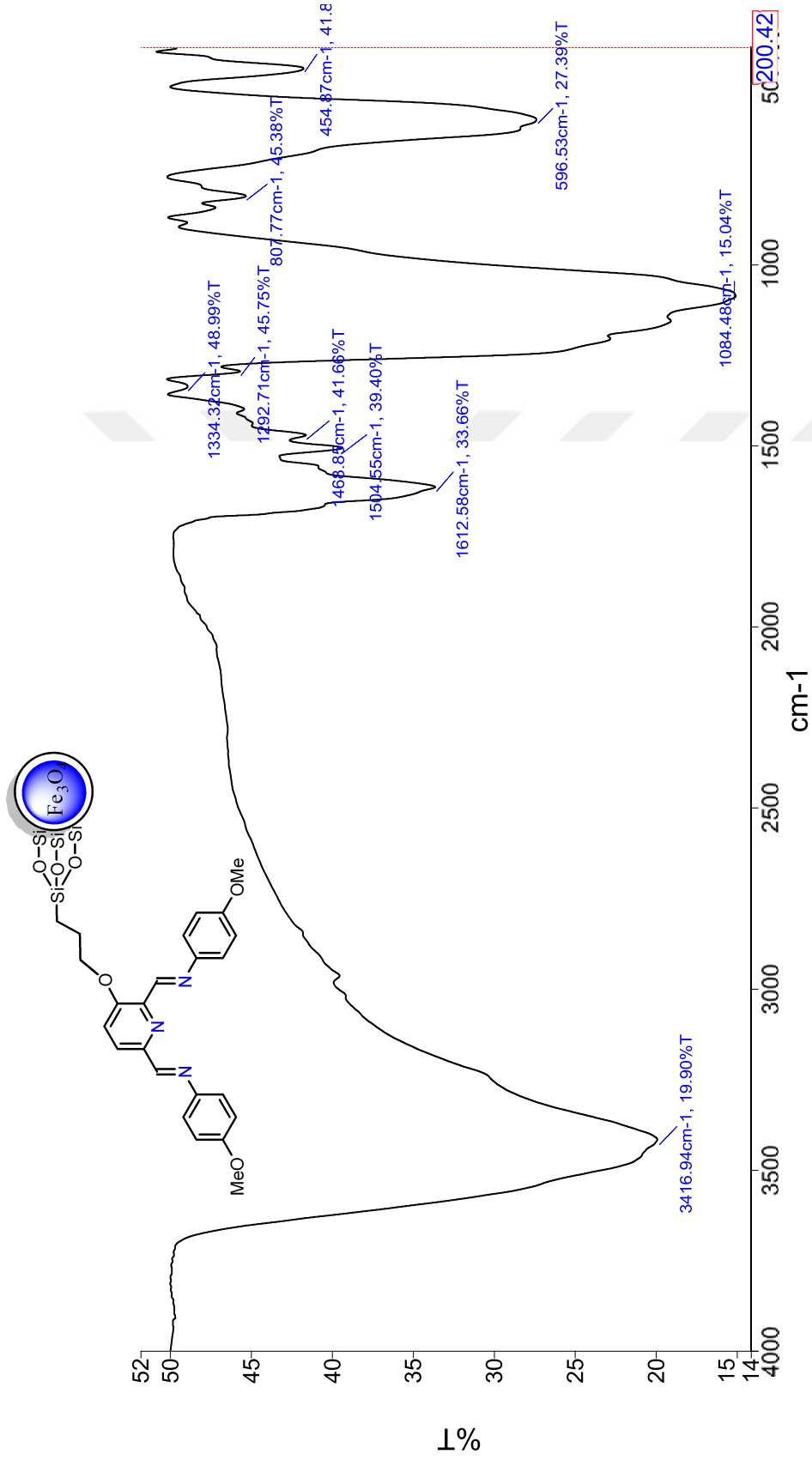
EK 4. Kompleks **5** bileşiminin ^1H ve ^{31}P NMR spektrumu



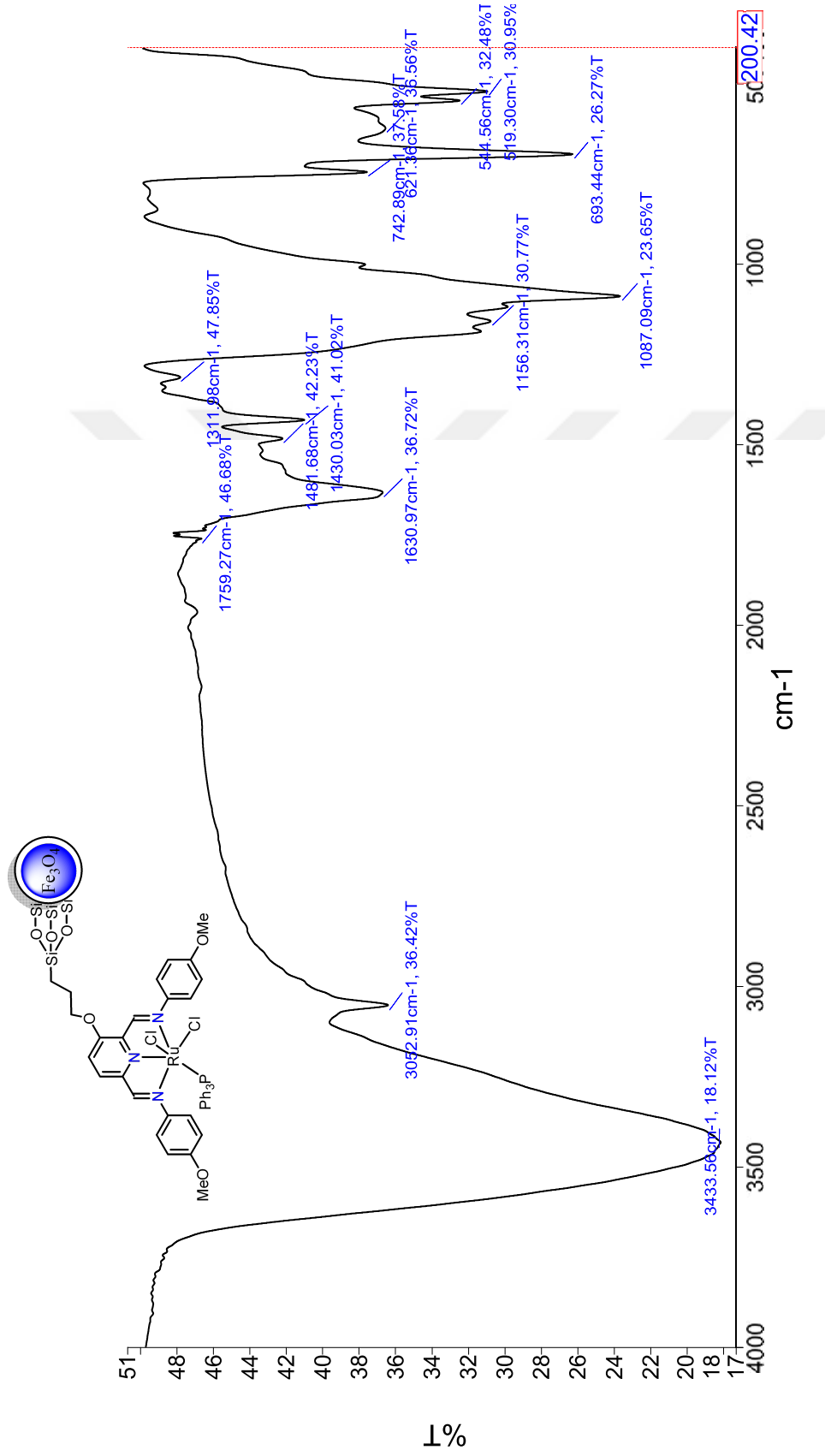
EK-5a Kloropropil demir nanopartikül 8 IR Sonucu



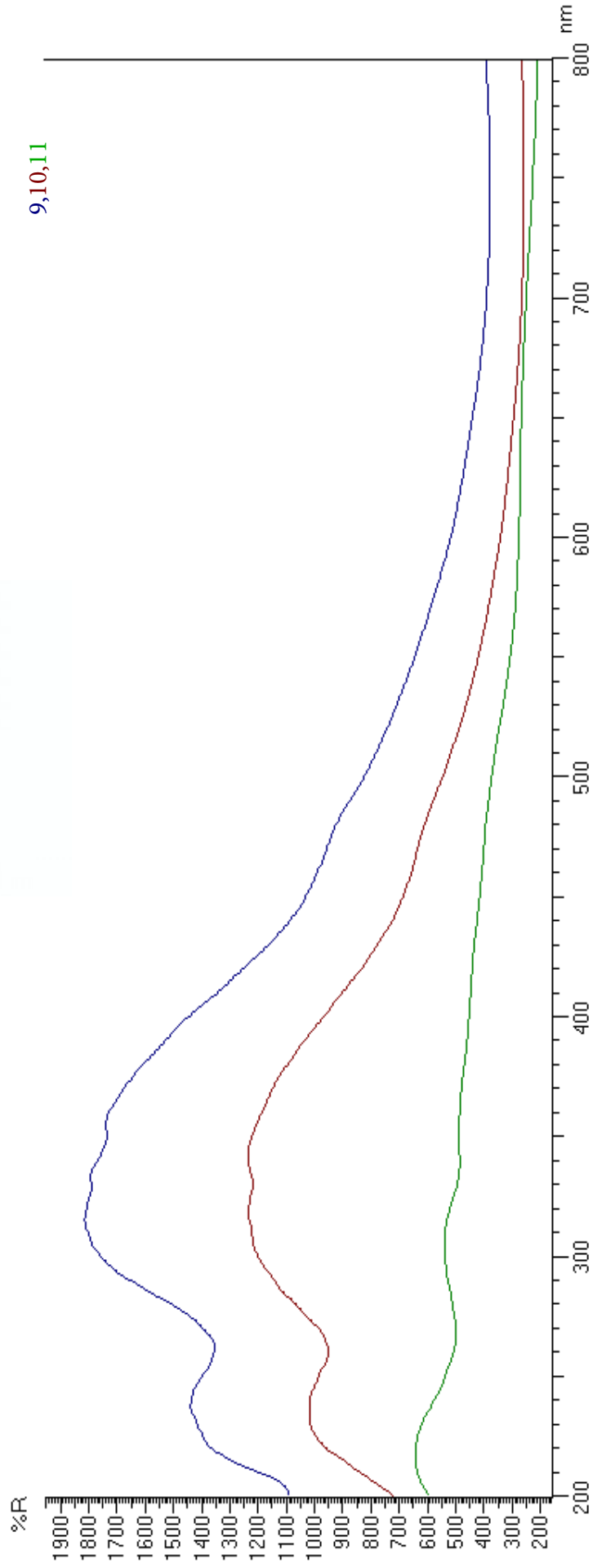
EK-5b Demir destekli pirindialdehit bileşimini 9 IR Sonucu



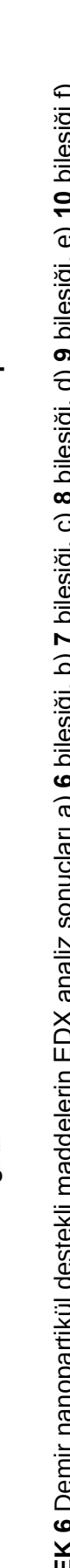
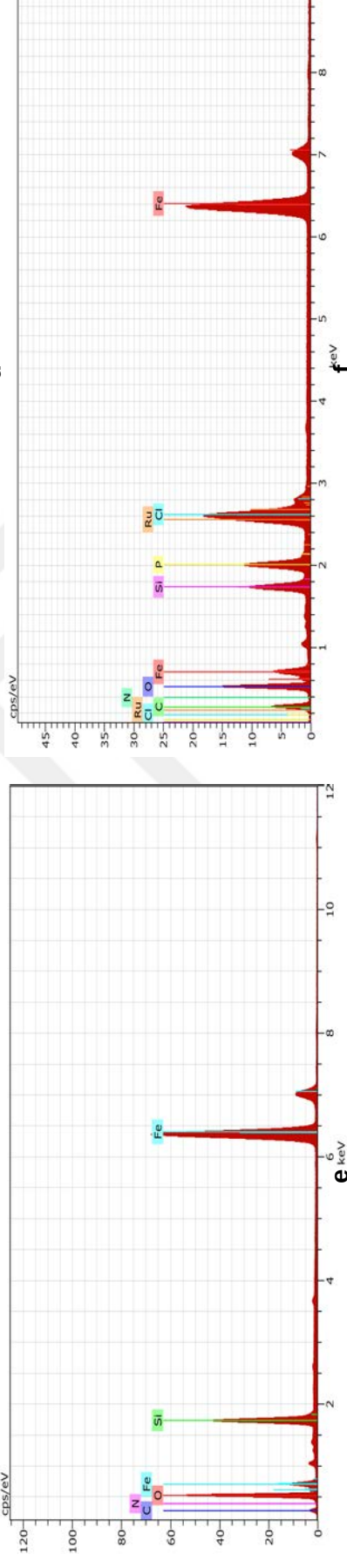
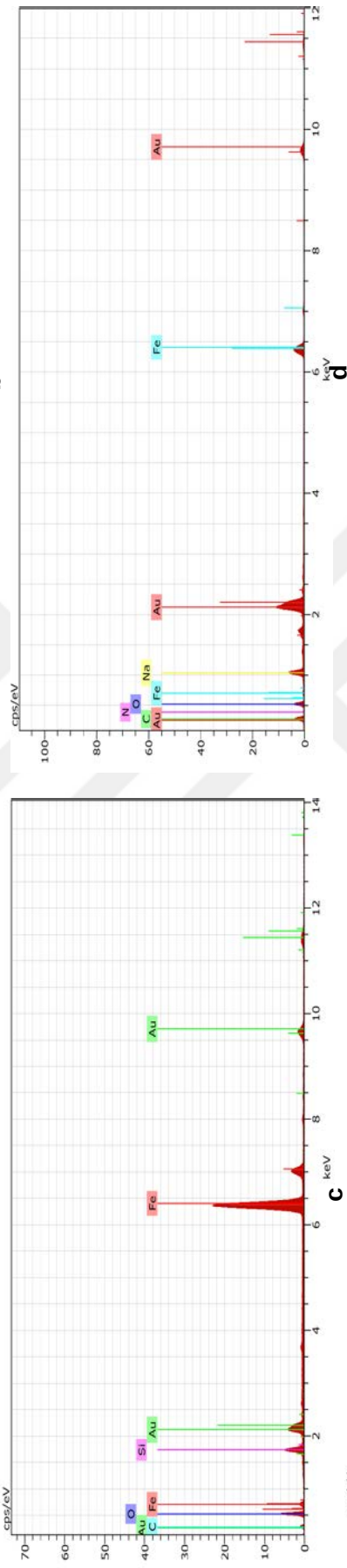
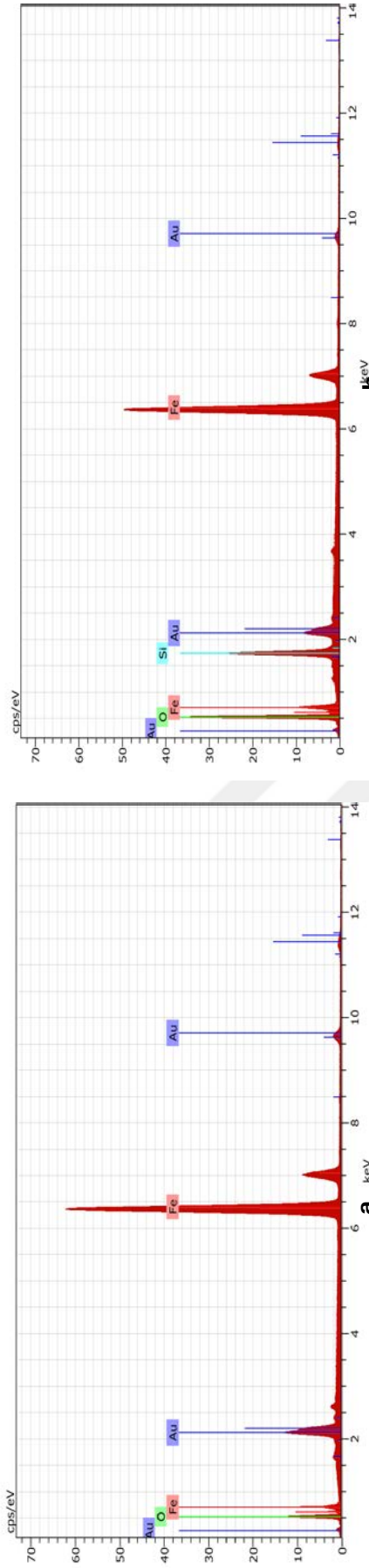
EK-5c NNN temelli demir destekli ligandın 10 IR Sonucu



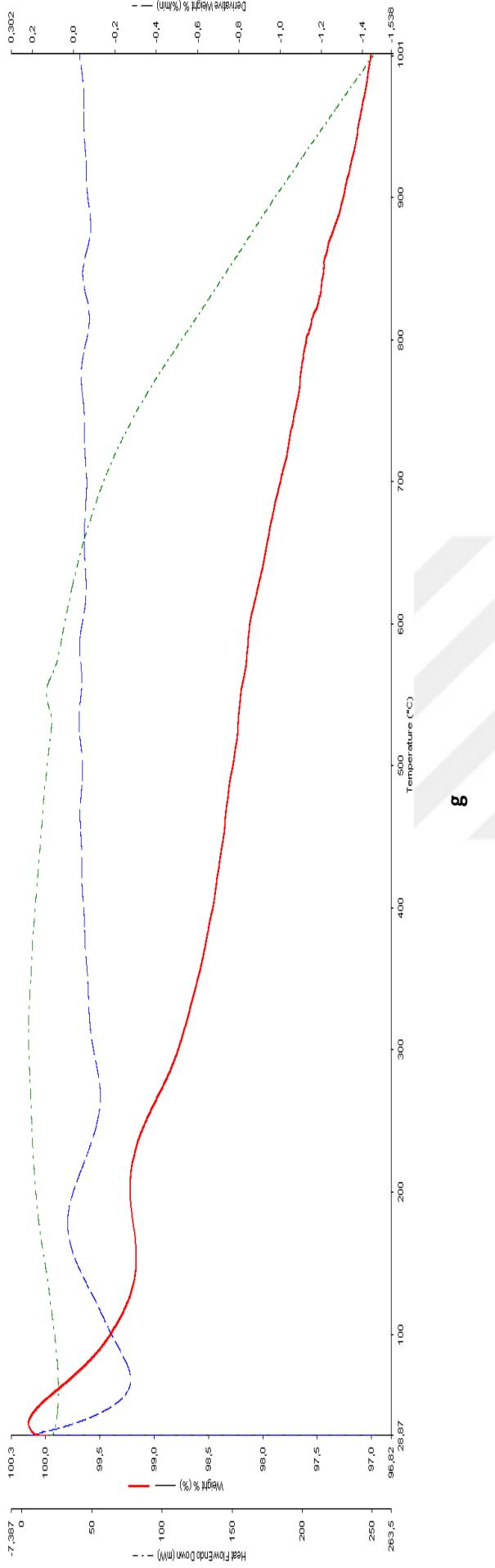
EK-5d NNN temelli Demir nanopartikül rutenyum kompleksinin 11 IR Sonucu



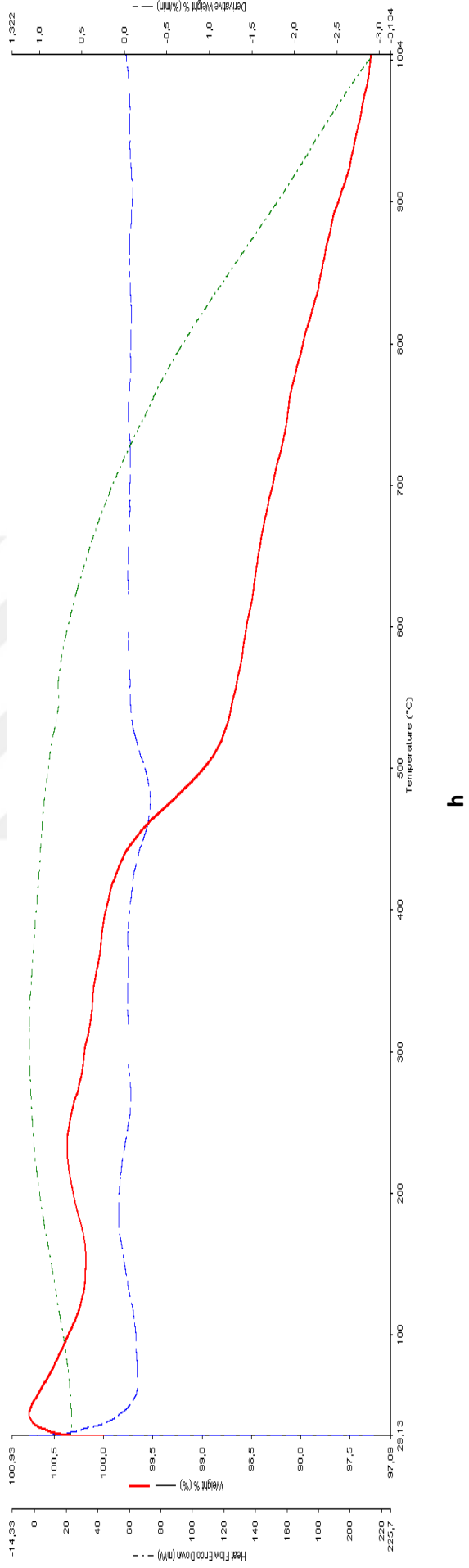
EK 6. Demir nanopartikül destekli **9,10,11** maddelerinin UV ölçümleri



EK 6 Demir nanopartikül destekli maddelerin EDX analiz sonuçları a) **6** bileşiği, b) **7** bileşiği, c) **8** bileşiği, d) **9** bileşiği, e) **10** bileşiği f) **11** bileşiği

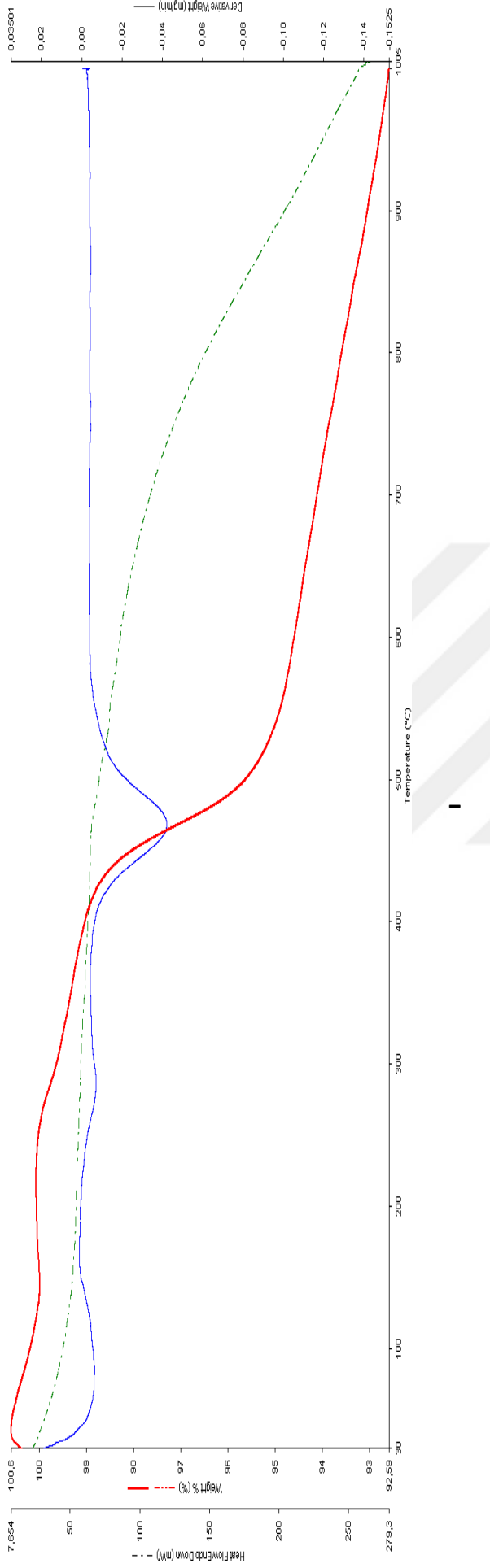


g

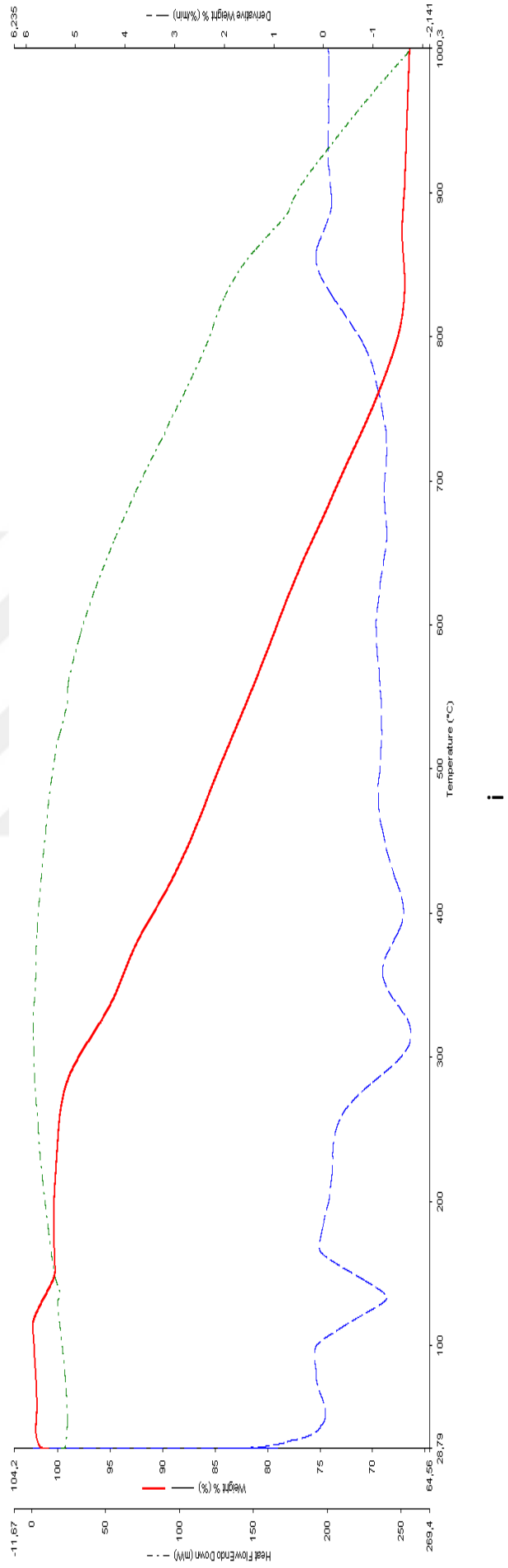


h

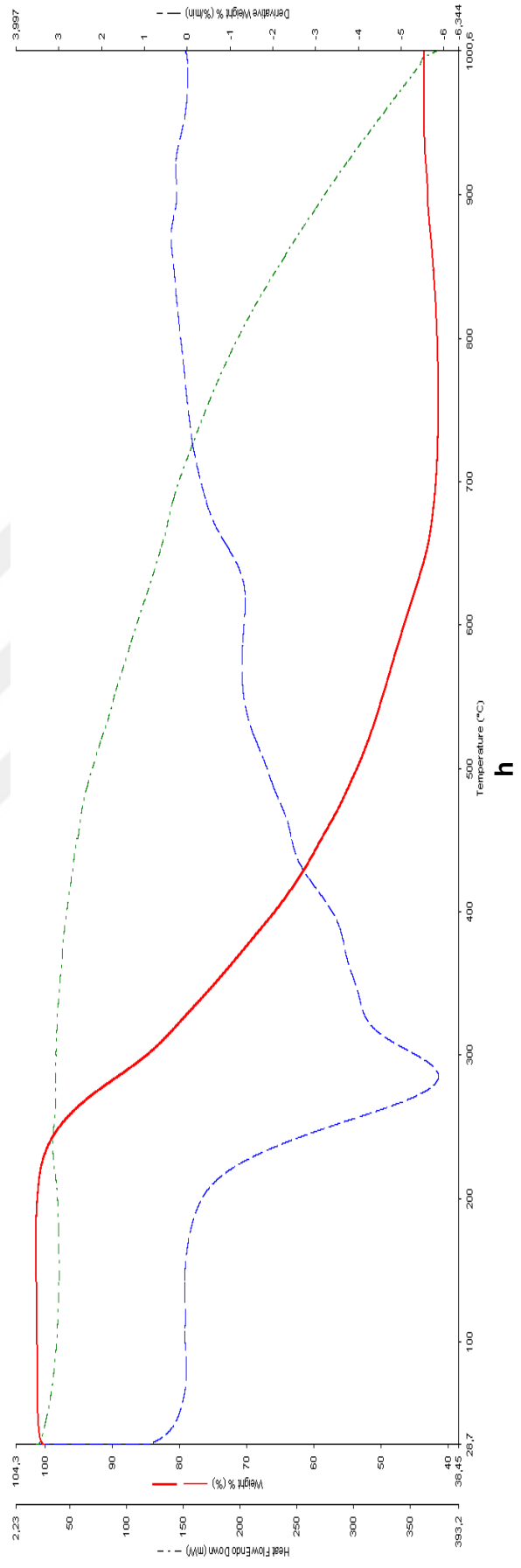
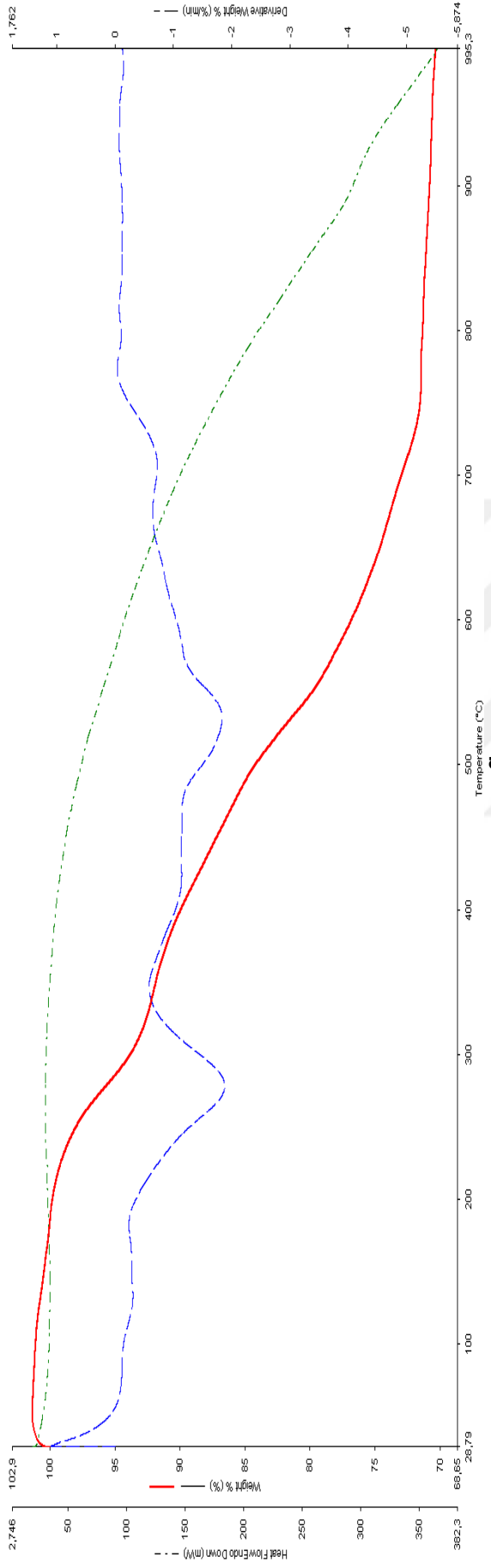
Ek-6 Demir Nanopartikül destekli maddelerin TGA analiz sonuçları g) 6 bileşiği, h) 7 bileşiği



76



Ek-6 Demir Nanopartikül destekli maddelerin TGA analiz sonuçları 1) 8 bileşiği, i) 9 bileşiği

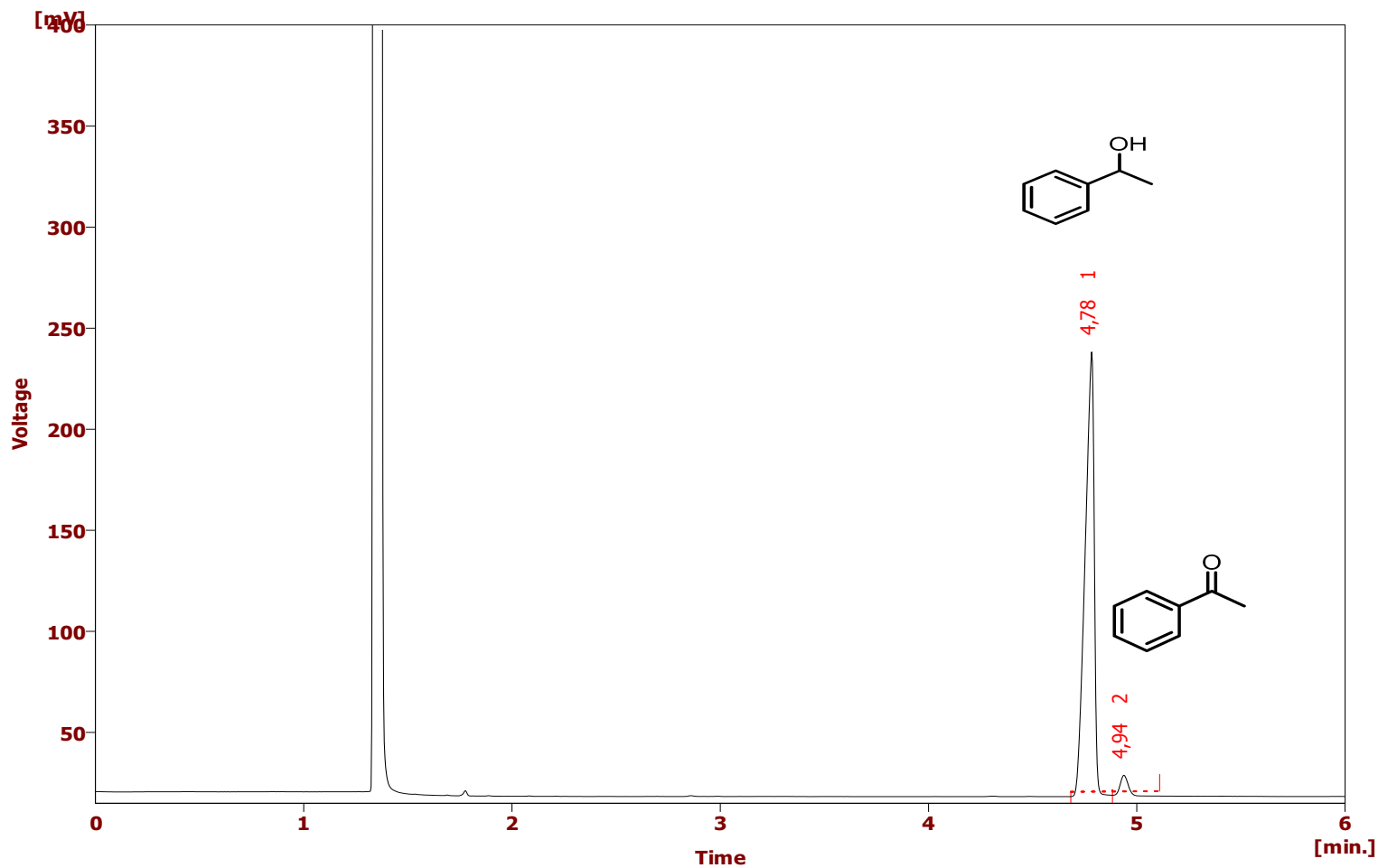


EK 6. Demir Nanopartikül destekli maddelerin TGA analiz sonuçları j) **10** bileşiği, k) **11** bileşiği

Printed Version Info:

Printed Version : 24.06.2016 11:47:56
 Report Style : C:\YLClarity\Common\Chromatogram.sty
 Calibration File : None

Printed Date : 24.06.2016 11:48:18
 By :



Result Table (Uncal - irfn026ipa-2-2dk - Detector 1)

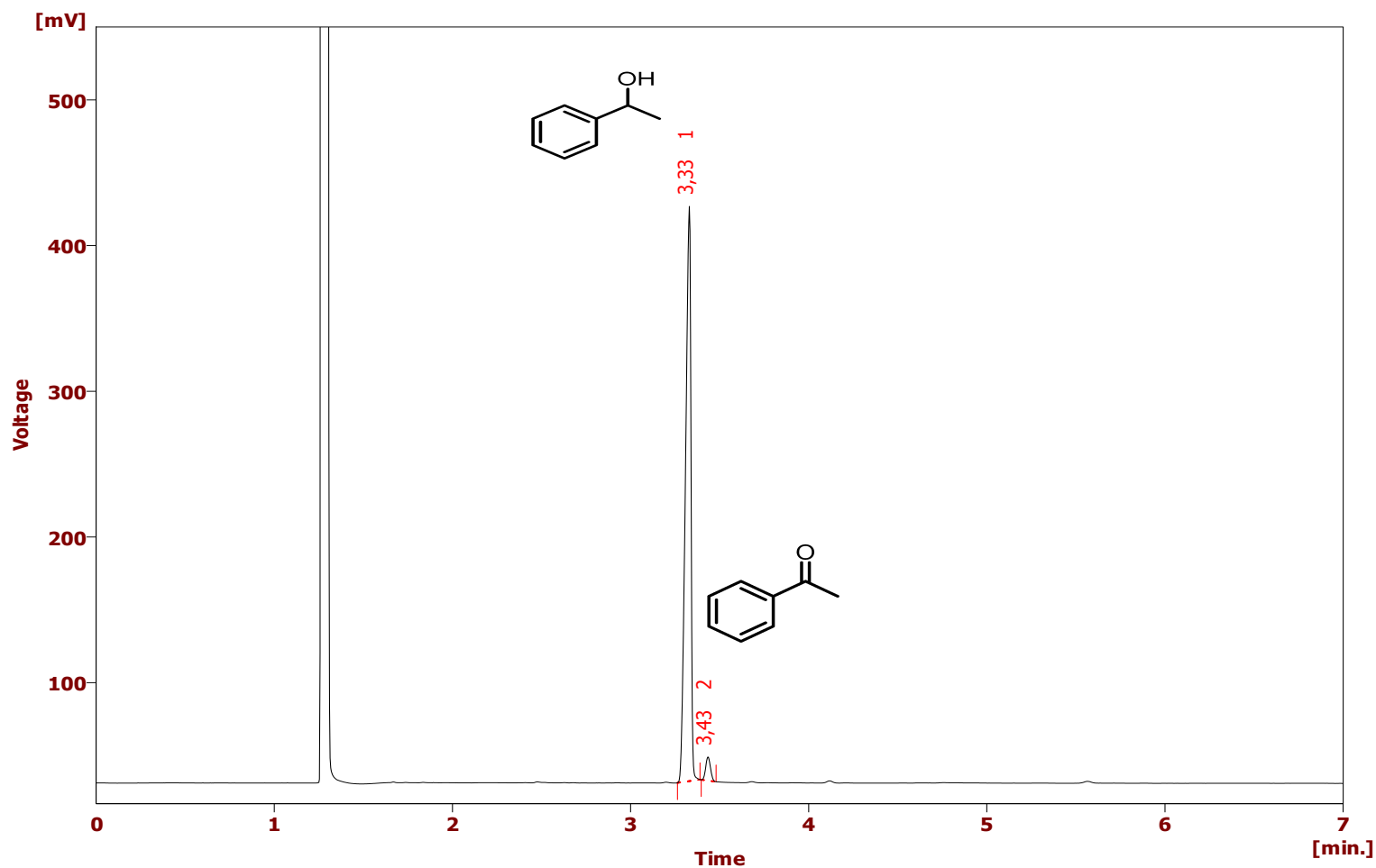
	Reten. Time [min]	Area [mV.s]	Height [mV]	Area [%]	Height [%]	W05 [min]	Compound Name
1	4,783	668,423	219,944	95,8	95,5	0,05	
2	4,937	29,088	10,395	4,2	4,5	0,05	
	Total	697,511	230,339	100,0	100,0		

EK 7.

Printed Version Info:

Printed Version : Modified
 Report Style : C:\YLClarity\Common\Chromatogram.sty
 Calibration File : None

Printed Date : 24.06.2016 11:08:51
 By :



Result Table (Uncal - SEM062f1 - Detector 1)

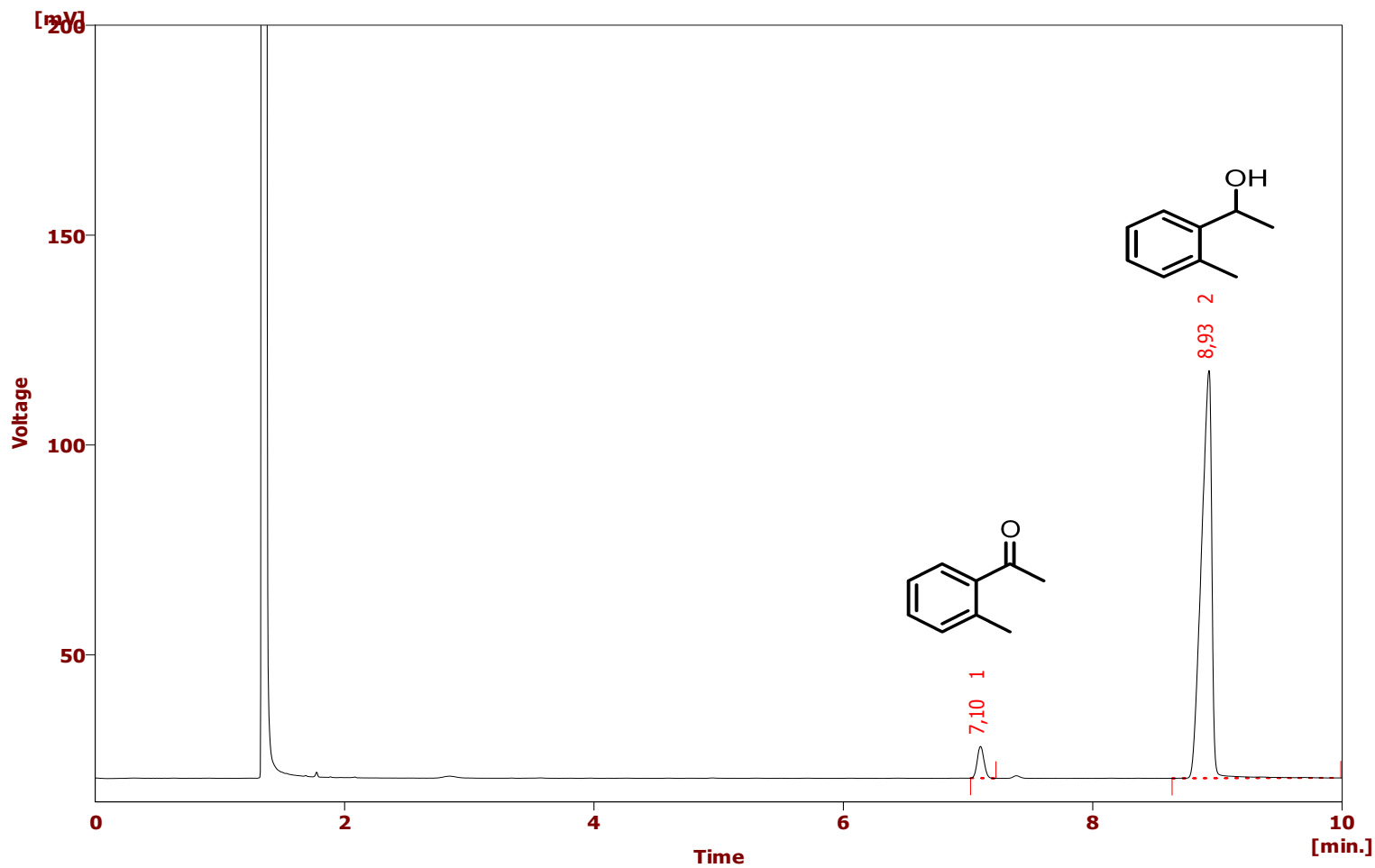
	Reten. Time [min]	Area [mV.s]	Height [mV]	Area [%]	Height [%]	W05 [min]	Compound Name
1	3,330	831,969	394,505	96,5	96,1	0,04	
2	3,433	30,331	16,194	3,5	3,9	0,03	
	Total	862,299	410,700	100,0	100,0		

EK 8.

Printed Version Info:

Printed Version : Modified
 Report Style : C:\YLClarity\Common\Chromatogram.sty
 Calibration File : None

Printed Date : 24.06.2016 11:49:39
 By :



Result Table (Uncal - Irfn065aa1 - Detector 1)

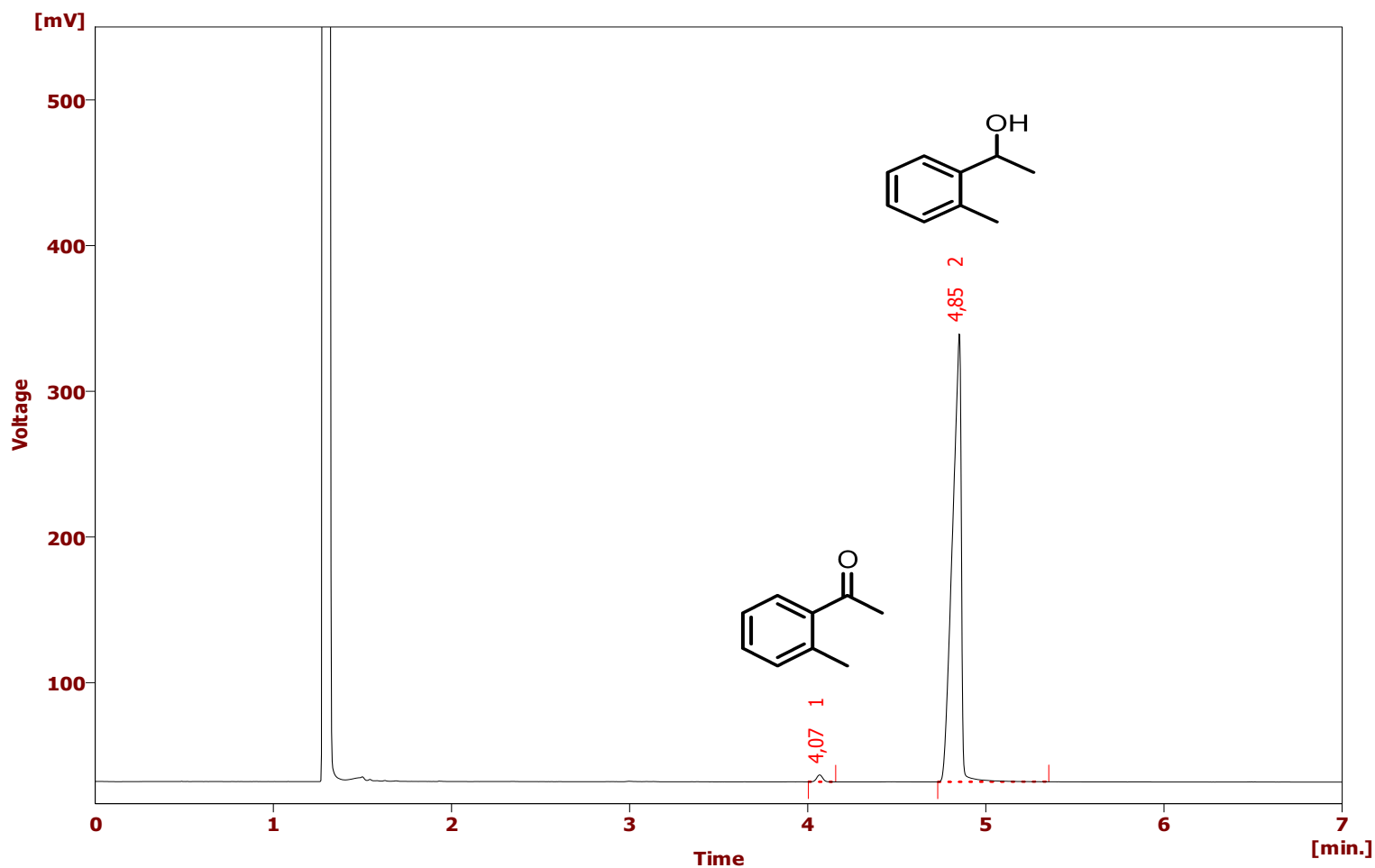
	Reten. Time [min]	Area [mV.s]	Height [mV]	Area [%]	Height [%]	W05 [min]	Compound Name
1	7,100	28,701	7,596	4,8	7,3	0,06	
2	8,933	567,203	97,165	95,2	92,7	0,10	
	Total	595,904	104,761	100,0	100,0		

EK 9.

Printed Version Info:

Printed Version : Modified
 Report Style : C:\YLClarity\Common\Chromatogram.sty
 Calibration File : None

Printed Date : 24.06.2016 11:10:16
 By :



Result Table (Uncal - SEM063a - Detector 1)

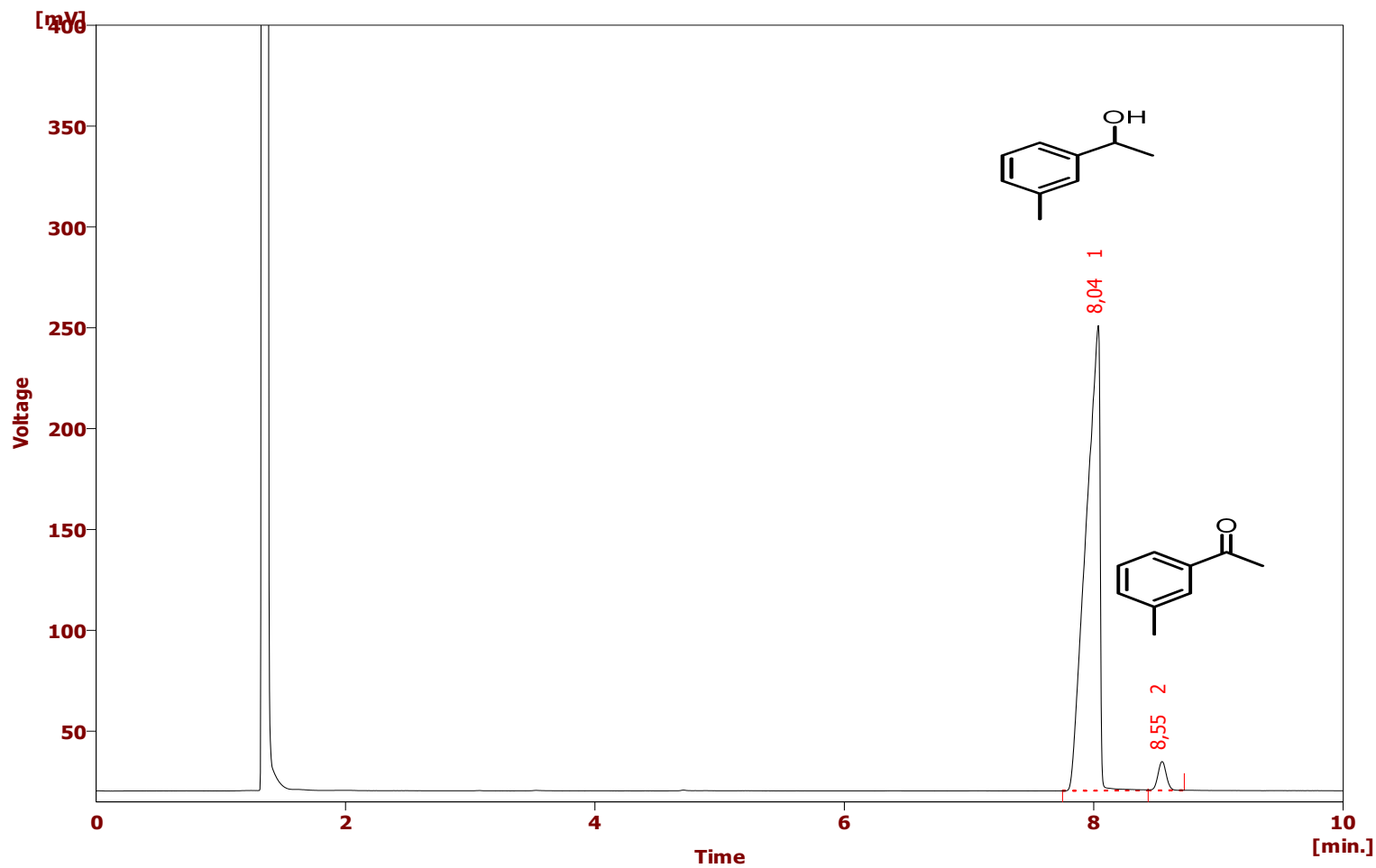
	Reten. Time [min]	Area [mV.s]	Height [mV]	Area [%]	Height [%]	W05 [min]	Compound Name
1	4,067	11,379	4,809	1,1	1,5	0,04	
2	4,850	1071,258	307,504	98,9	98,5	0,06	
Total		1082,636	312,313	100,0	100,0		

EK 10.

Printed Version Info:

Printed Version : 24.06.2016 11:50:27
 Report Style : C:\YLClarity\Common\Chromatogram.sty
 Calibration File : None

Printed Date : 24.06.2016 11:50:46
 By :



Result Table (Uncal - Īrfn065b2 - Detector 1)

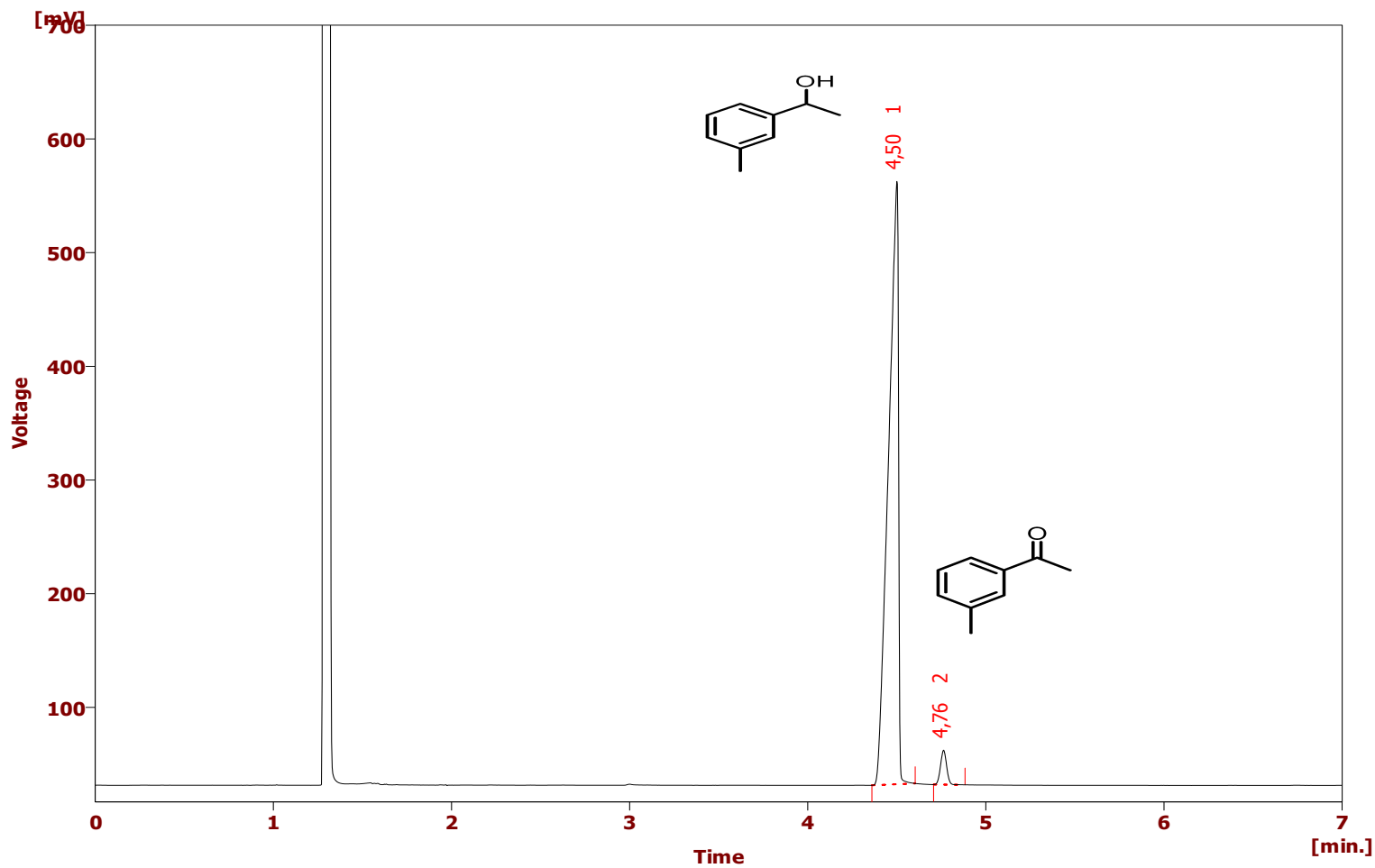
	Reten. Time [min]	Area [mV.s]	Height [mV]	Area [%]	Height [%]	W05 [min]	Compound Name
1	8,037	1805,796	230,660	96,4	94,2	0,13	
2	8,547	66,950	14,311	3,6	5,8	0,08	
	Total	1872,746	244,971	100,0	100,0		

EK 11.

Printed Version Info:

Printed Version : Modified
 Report Style : C:\YLClarity\Common\Chromatogram.sty
 Calibration File : None

Printed Date : 24.06.2016 11:12:04
 By :



Result Table (Uncal - SEM063b - Detector 1)

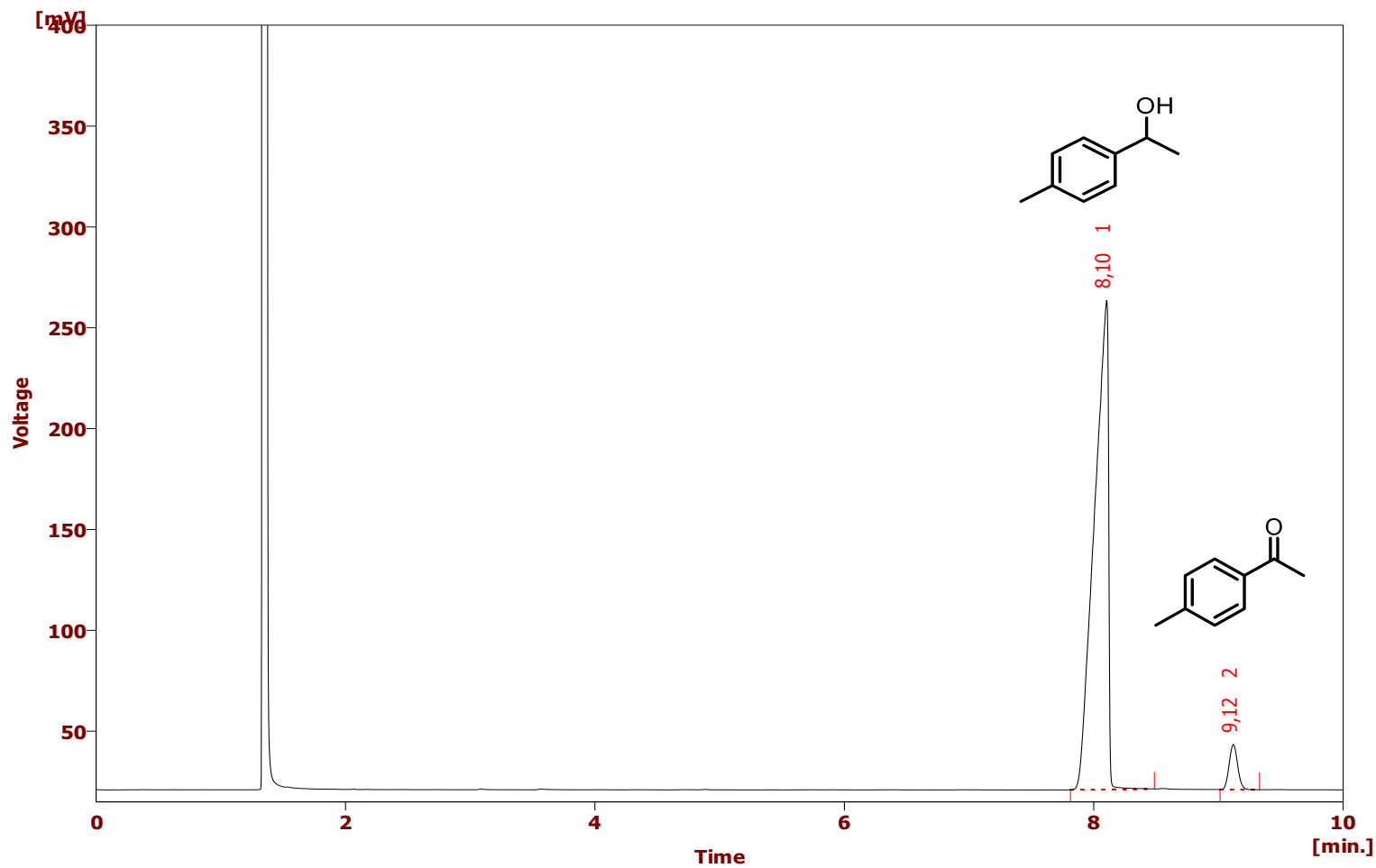
	Reten. Time [min]	Area [mV.s]	Height [mV]	Area [%]	Height [%]	W05 [min]	Compound Name
1	4,500	2046,571	530,272	96,6	94,6	0,07	
2	4,763	71,667	30,350	3,4	5,4	0,04	
	Total	2118,237	560,622	100,0	100,0		

EK 12.

Printed Version Info:

Printed Version : Modified
 Report Style : C:\YLClarity\Common\Chromatogram.sty
 Calibration File : None

Printed Date : 24.06.2016 11:57:52
 By :



Result Table (Uncal - Īrfn065c4 - Detector 1)

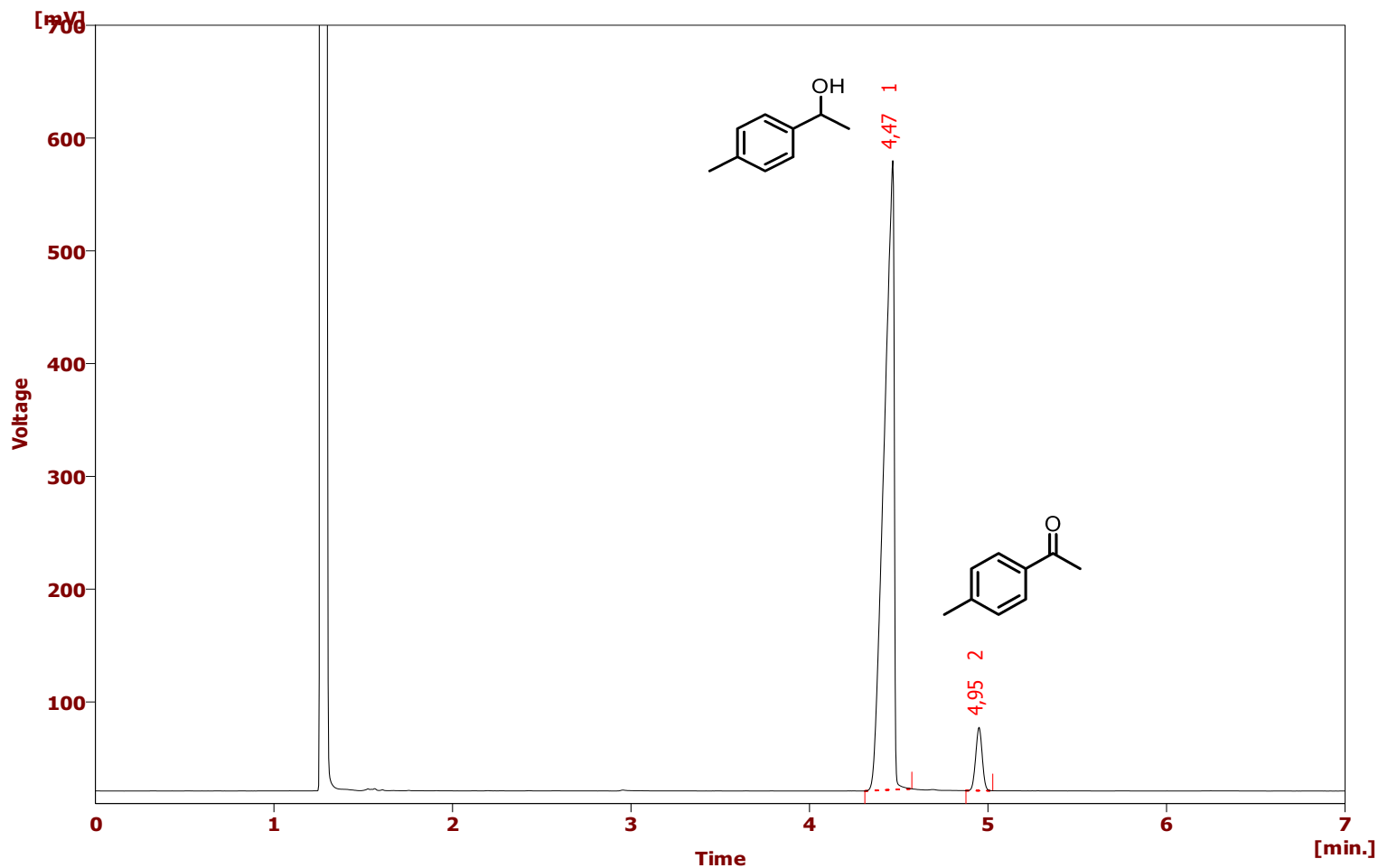
	Reten. Time [min]	Area [mV.s]	Height [mV]	Area [%]	Height [%]	W05 [min]	Compound Name
1	8,103	1905,861	242,560	94,7	91,6	0,13	
2	9,120	105,908	22,339	5,3	8,4	0,08	
	Total	2011,769	264,899	100,0	100,0		

EK 13.

Printed Version Info:

Printed Version : Modified
 Report Style : C:\YLClarity\Common\Chromatogram.sty
 Calibration File : None

Printed Date : 24.06.2016 11:13:08
 By :



Result Table (Uncal - SEM063c-2 - Detector 1)

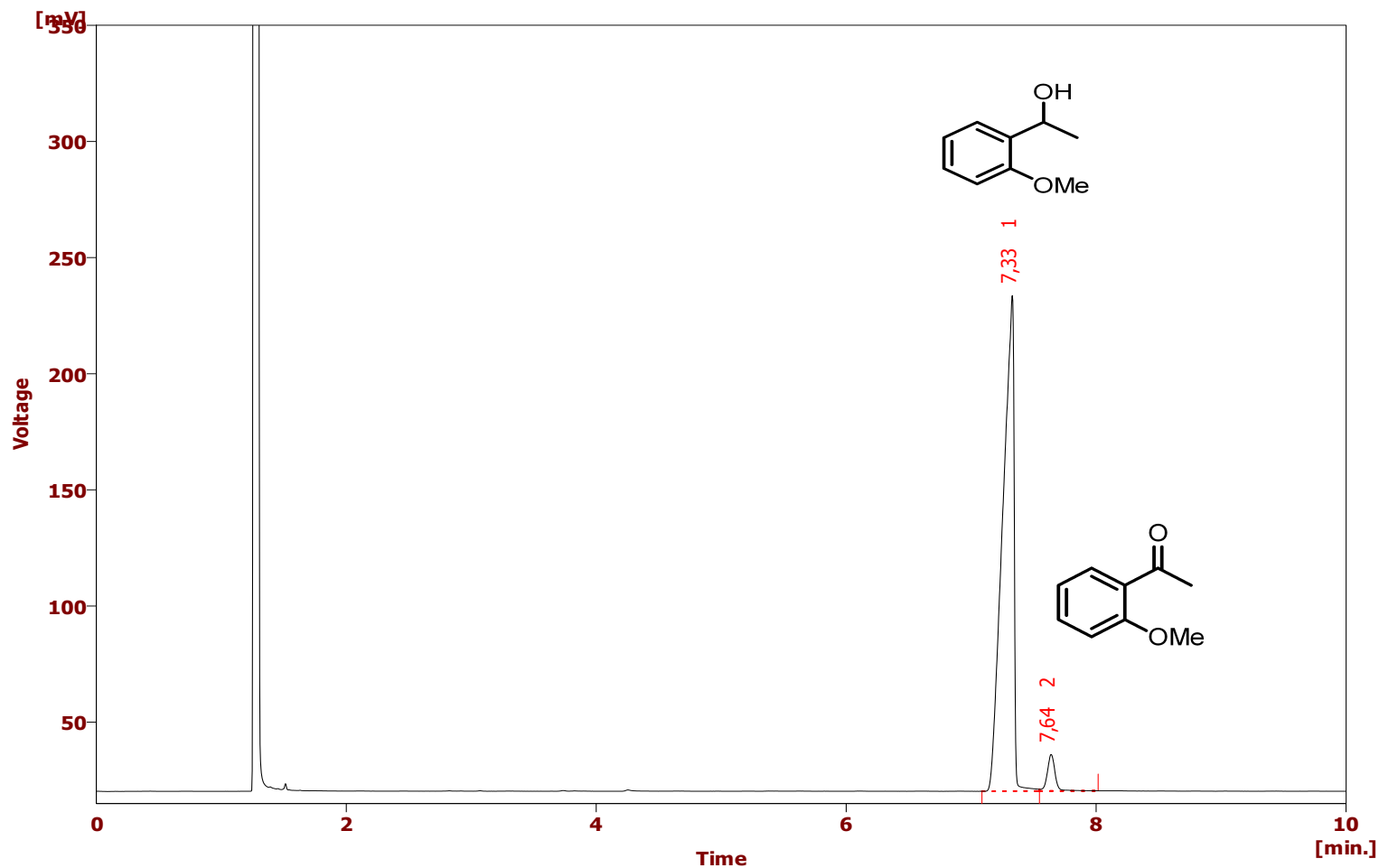
	Reten. Time [min]	Area [mV.s]	Height [mV]	Area [%]	Height [%]	W05 [min]	Compound Name
1	4,467	2164,268	557,853	93,8	90,8	0,07	
2	4,950	142,096	56,250	6,2	9,2	0,04	
	Total	2306,363	614,103	100,0	100,0		

EK 14.

Printed Version Info:

Printed Version : Modified
 Report Style : C:\YLClarity\Common\Chromatogram.sty
 Calibration File : None

Printed Date : 24.06.2016 11:58:56
 By :



Result Table (Uncal - Irfn065d6 - Detector 1)

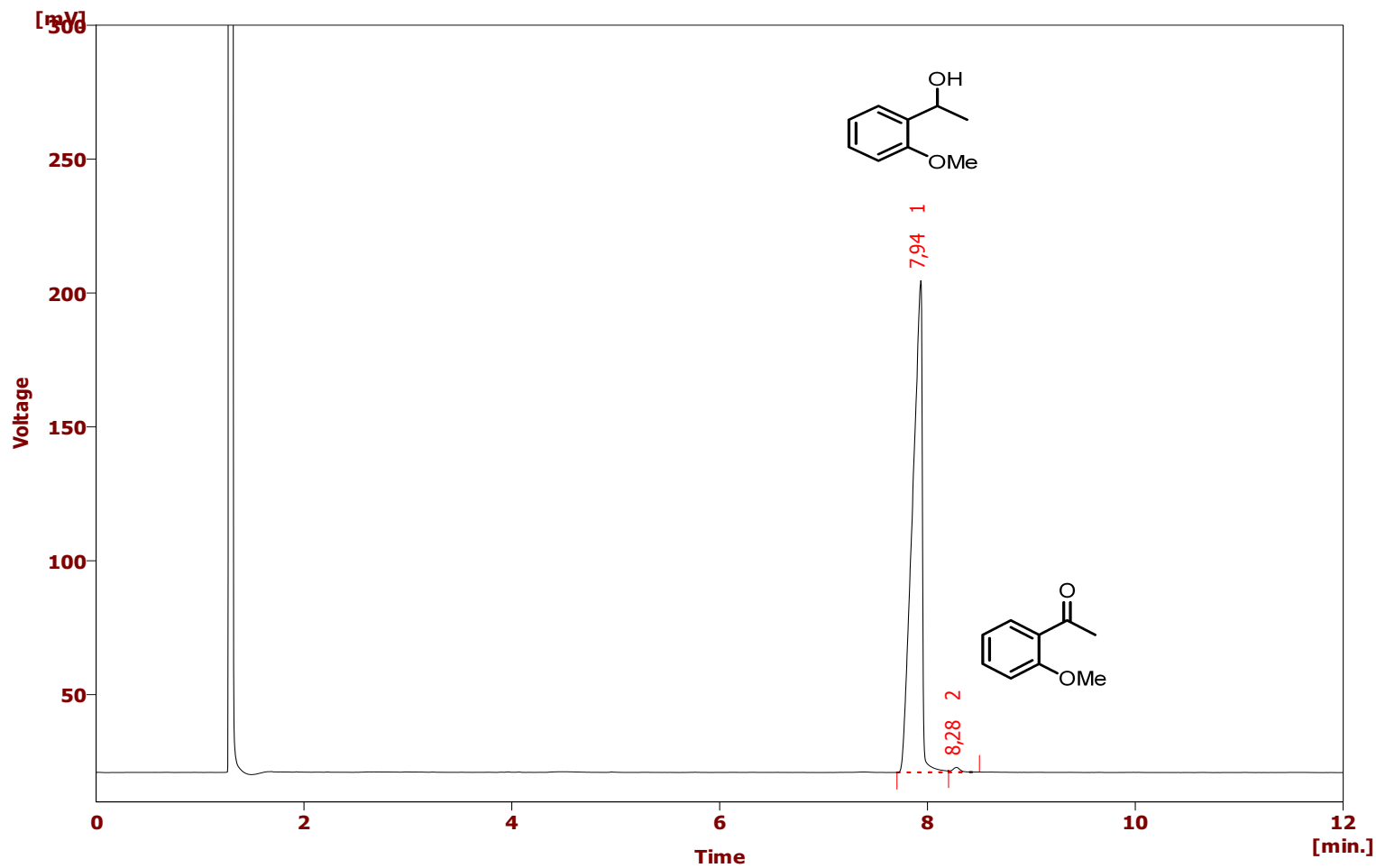
	Reten. Time [min]	Area [mV.s]	Height [mV]	Area [%]	Height [%]	W05 [min]	Compound Name
1	7,330	1351,663	213,375	95,2	93,1	0,11	
2	7,640	67,988	15,746	4,8	6,9	0,07	
	Total	1419,650	229,120	100,0	100,0		

EK 15.

Printed Version Info:

Printed Version : Modified
 Report Style : C:\YLClarity\Common\Chromatogram.sty
 Calibration File : None

Printed Date : 24.06.2016 11:15:12
 By :



Result Table (Uncal - SEM063d - Detector 1)

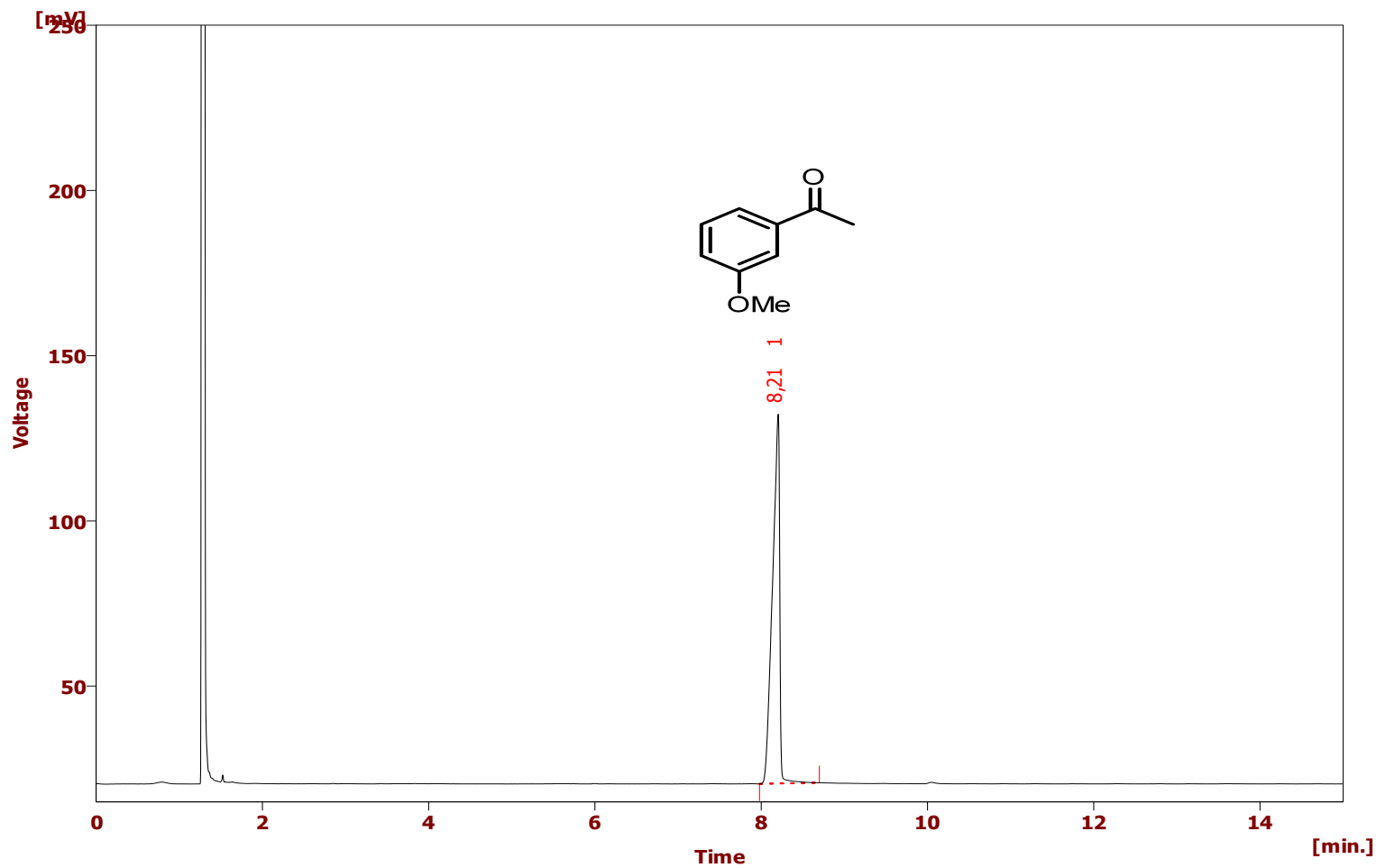
	Reten. Time [min]	Area [mV.s]	Height [mV]	Area [%]	Height [%]	W05 [min]	Compound Name
1	7,937	1200,254	183,660	99,2	99,0	0,10	
2	8,280	9,450	1,799	0,8	1,0	0,08	
Total		1209,704	185,459	100,0	100,0		

EK 16.

Printed Version Info:

Printed Version : Modified
 Report Style : C:\YLClarity\Common\Chromatogram.sty
 Calibration File : None

Printed Date : 24.06.2016 11:59:46
 By :



Result Table (Uncal - Irfn065e4 - Detector 1)

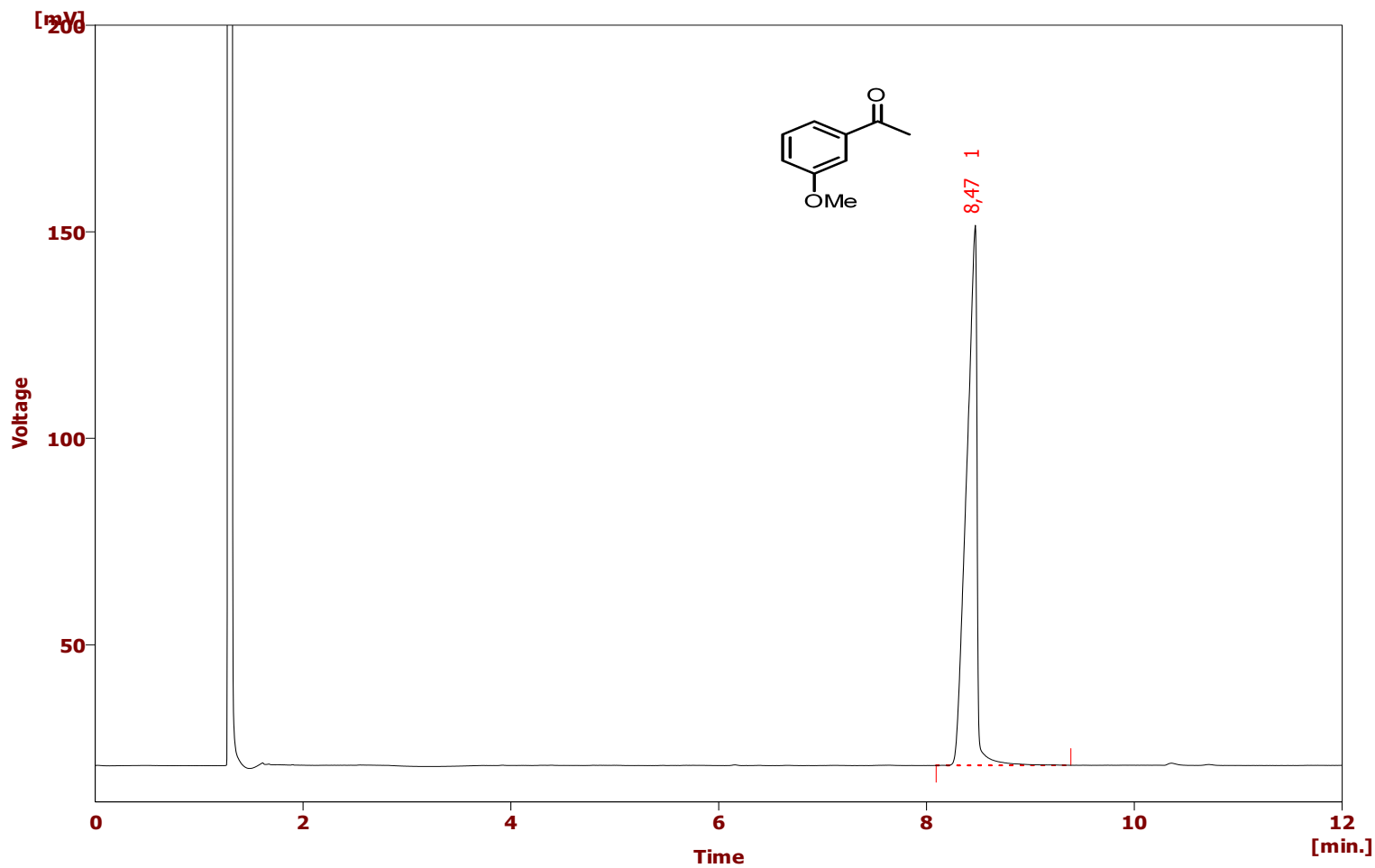
	Reten. Time [min]	Area [mV.s]	Height [mV]	Area [%]	Height [%]	W05 [min]	Compound Name
1	8,207	673,324	111,755	100,0	100,0	0,10	
	Total	673,324	111,755	100,0	100,0		

EK 17

Printed Version Info:

Printed Version : Modified
 Report Style : C:\YLClarity\Common\Chromatogram.sty
 Calibration File : None

Printed Date : 24.06.2016 11:16:21
 By :



Result Table (Uncal - SEM063e - Detector 1)

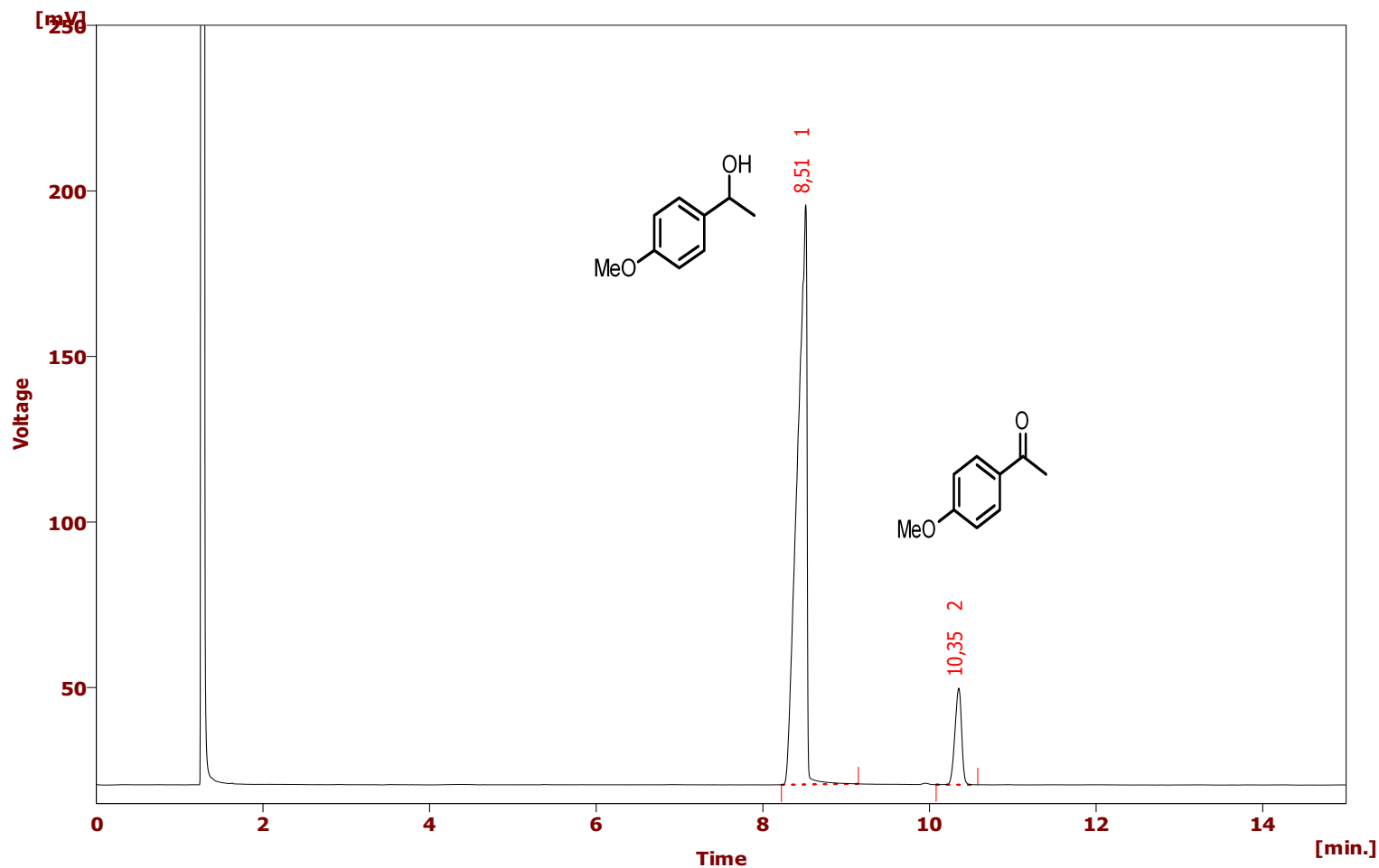
	Reten. Time [min]	Area [mV.s]	Height [mV]	Area [%]	Height [%]	W05 [min]	Compound Name
1	8,470	914,147	130,785	100,0	100,0	0,11	
	Total	914,147	130,785	100,0	100,0		

EK 18.

Printed Version Info:

Printed Version : Modified
 Report Style : C:\YLClarity\Common\Chromatogram.sty
 Calibration File : None

Printed Date : 24.06.2016 12:00:49
 By :



Result Table (Uncal - Īrfn065f3 - Detector 1)

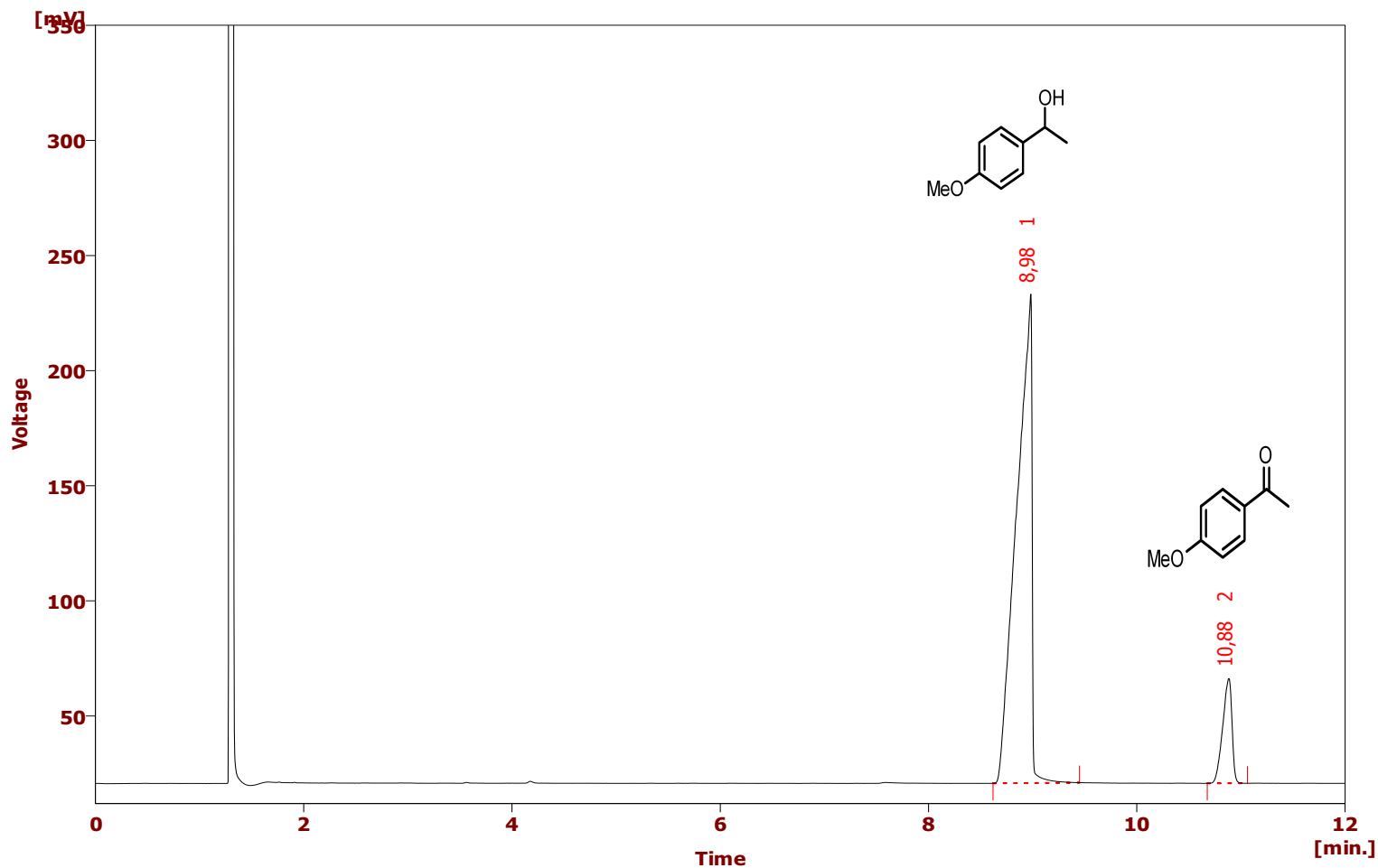
	Reten. Time [min]	Area [mV.s]	Height [mV]	Area [%]	Height [%]	W05 [min]	Compound Name
1	8,513	1399,669	175,064	89,5	85,7	0,13	
2	10,350	163,408	29,173	10,5	14,3	0,09	
	Total	1563,077	204,237	100,0	100,0		

EK 19.

Printed Version Info:

Printed Version : 24.06.2016 11:24:52
 Report Style : C:\YLClarity\Common\Chromatogram.sty
 Calibration File : None

Printed Date : 24.06.2016 11:25:08
 By :



Result Table (Uncal - SEM063f1 - Detector 1)

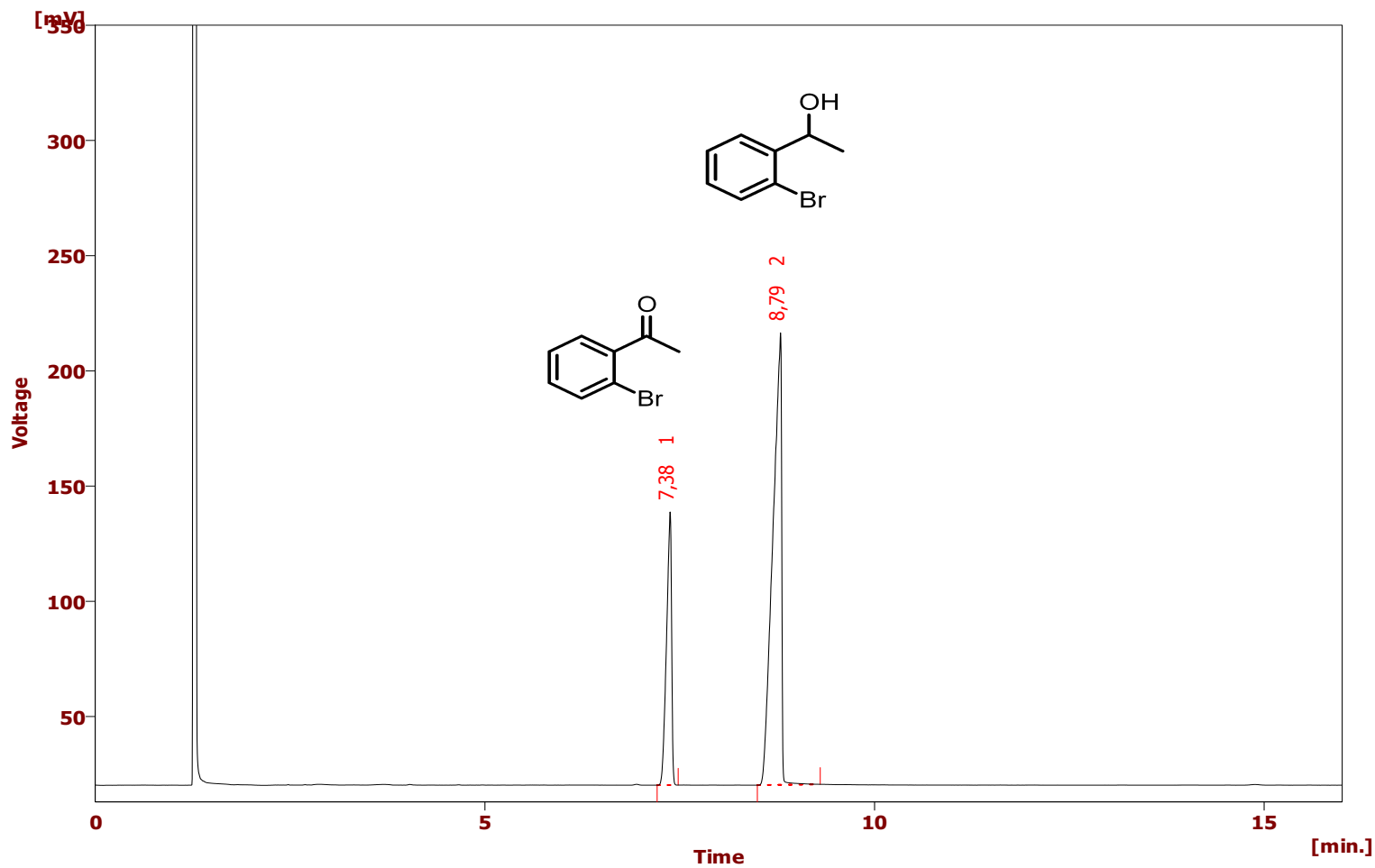
	Reten. Time [min]	Area [mV.s]	Height [mV]	Area [%]	Height [%]	W05 [min]	Compound Name
1	8,983	2167,901	212,338	88,5	82,4	0,17	
2	10,883	282,340	45,506	11,5	17,6	0,10	
	Total	2450,240	257,844	100,0	100,0		

EK 20.

Printed Version Info:

Printed Version : 24.06.2016 12:04:50
 Report Style : C:\YLC\Clarity\Common\Chromatogram.sty
 Calibration File : None

Printed Date : 24.06.2016 12:05:08
 By :



Result Table (Uncal - Irfn065g5-3 - Detector 1)

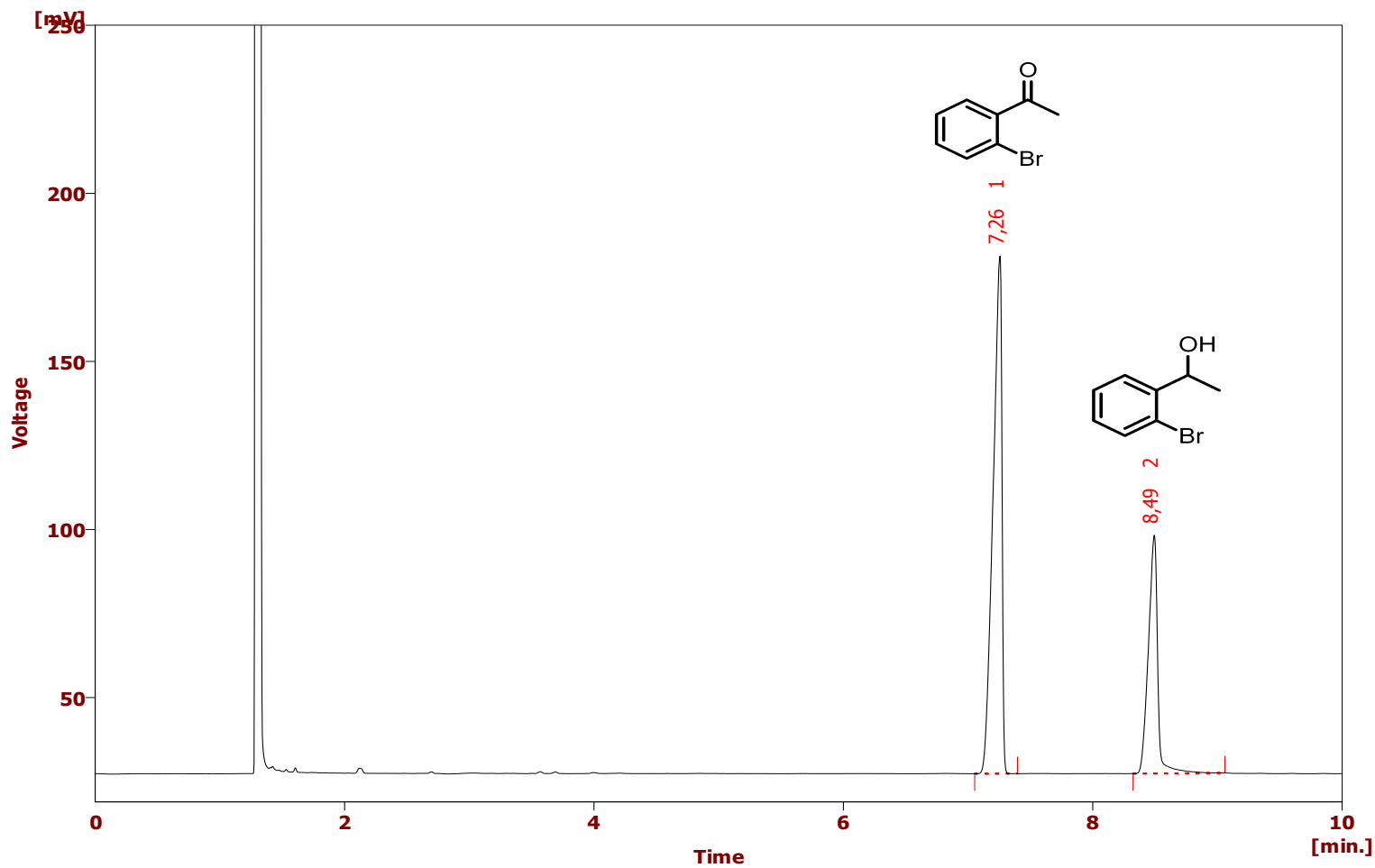
	Reten. Time [min]	Area [mV.s]	Height [mV]	Area [%]	Height [%]	W05 [min]	Compound Name
1	7,377	532,386	118,551	25,8	37,7	0,07	
2	8,793	1529,946	196,185	74,2	62,3	0,13	
Total		2062,332	314,736	100,0	100,0		

EK 21.

Printed Version Info:

Printed Version : Modified
 Report Style : C:\YLClarity\Common\Chromatogram.sty
 Calibration File : None

Printed Date : 24.06.2016 11:27:38
 By :



Result Table (Uncal - SEM063g1 - Detector 1)

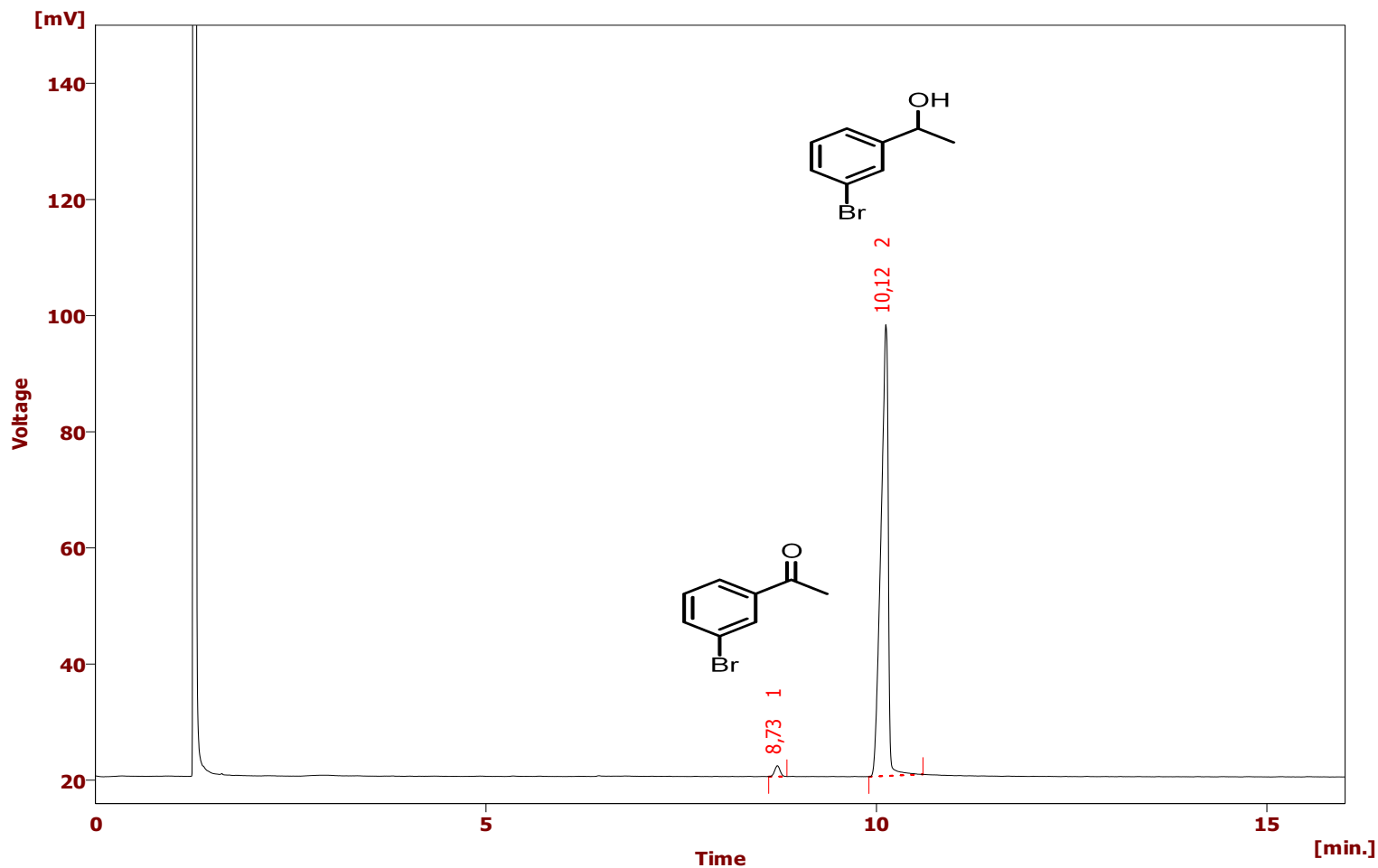
	Reten. Time [min]	Area [mV.s]	Height [mV]	Area [%]	Height [%]	W05 [min]	Compound Name
1	7,257	755,871	154,025	67,3	68,5	0,08	
2	8,493	367,486	70,906	32,7	31,5	0,08	
	Total	1123,357	224,931	100,0	100,0		

EK 22.

Printed Version Info:

Printed Version : Modified
 Report Style : C:\YLClarity\Common\Chromatogram.sty
 Calibration File : None

Printed Date : 24.06.2016 12:06:09
 By :



Result Table (Uncal - Irfn065h1 - Detector 1)

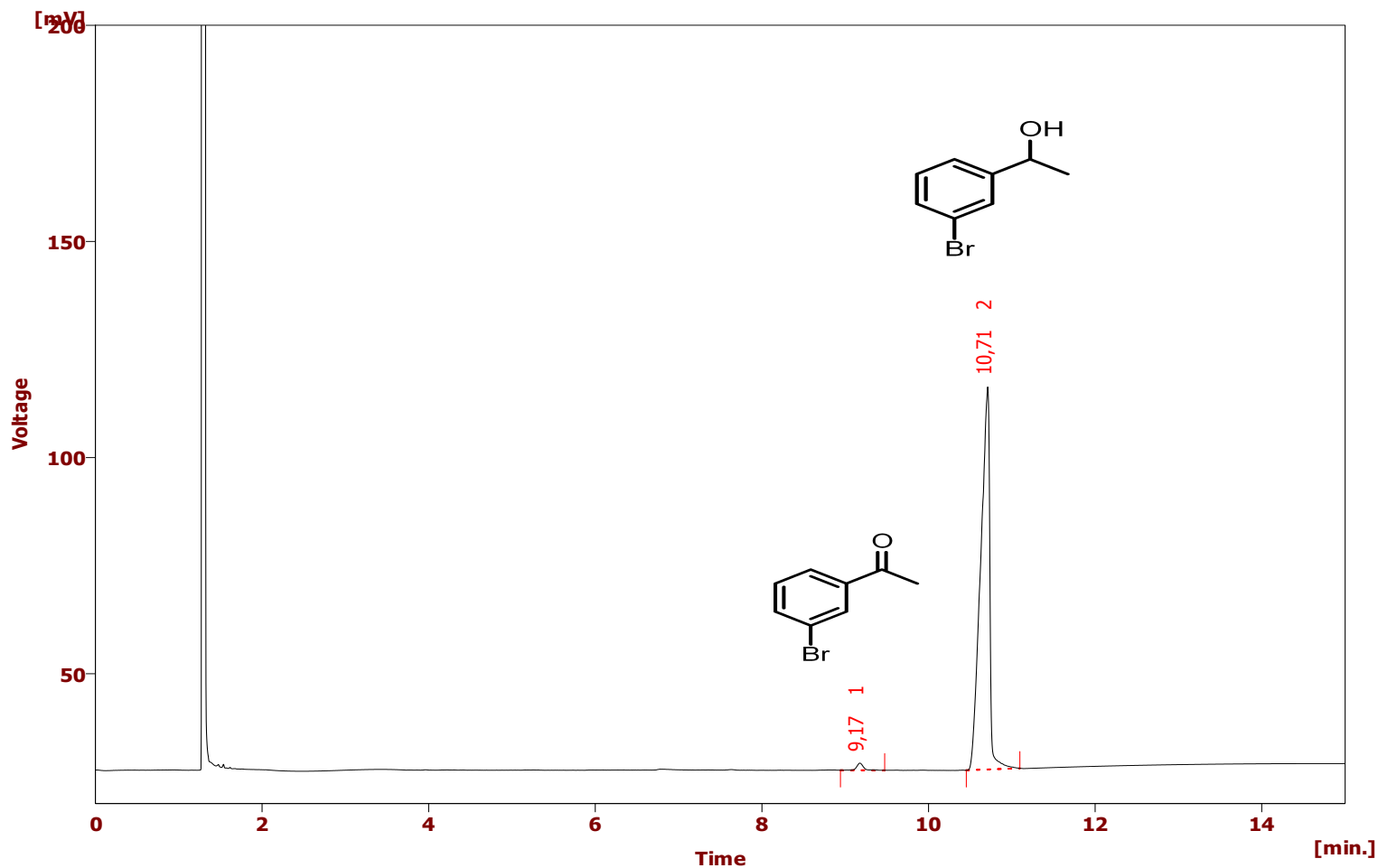
	Reten. Time [min]	Area [mV.s]	Height [mV]	Area [%]	Height [%]	W05 [min]	Compound Name
1	8,730	9,026	1,884	1,7	2,4	0,08	
2	10,120	507,076	77,705	98,3	97,6	0,11	
	Total	516,103	79,590	100,0	100,0		

EK 23.

Printed Version Info:

Printed Version : 24.06.2016 11:28:35
 Report Style : C:\YLClarity\Common\Chromatogram.sty
 Calibration File : None

Printed Date : 24.06.2016 11:28:50
 By :



Result Table (Uncal - SEM063h - Detector 1)

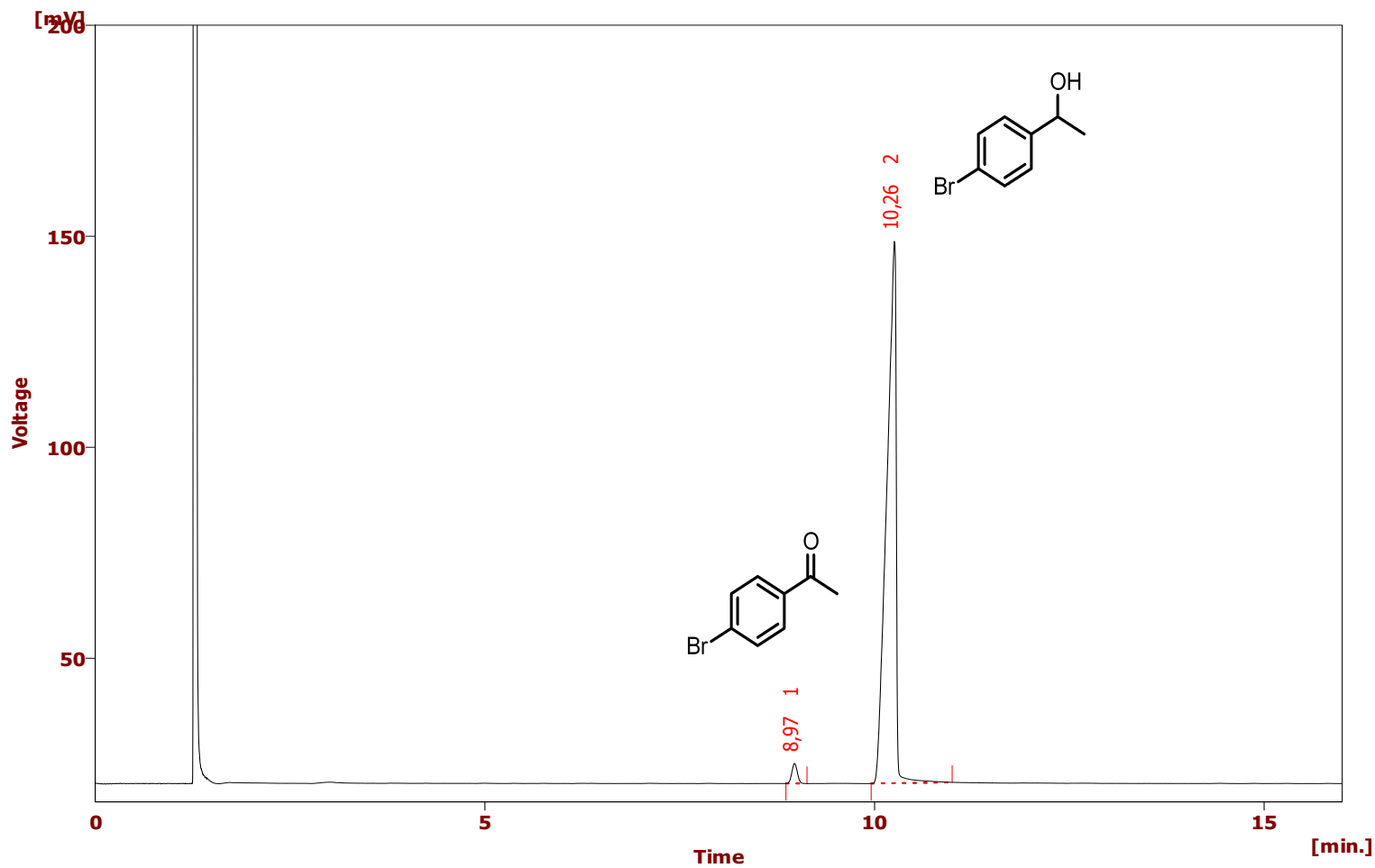
	Reten. Time [min]	Area [mV.s]	Height [mV]	Area [%]	Height [%]	W05 [min]	Compound Name
1	9,173	9,365	1,664	1,4	1,8	0,08	
2	10,710	678,143	88,499	98,6	98,2	0,12	
Total		687,508	90,163	100,0	100,0		

EK 24.

Printed Version Info:

Printed Version : 24.06.2016 12:06:57
 Report Style : C:\YLClarity\Common\Chromatogram.sty
 Calibration File : None

Printed Date : 24.06.2016 12:07:10
 By :



Result Table (Uncal - Īrfn065i2 - Detector 1)

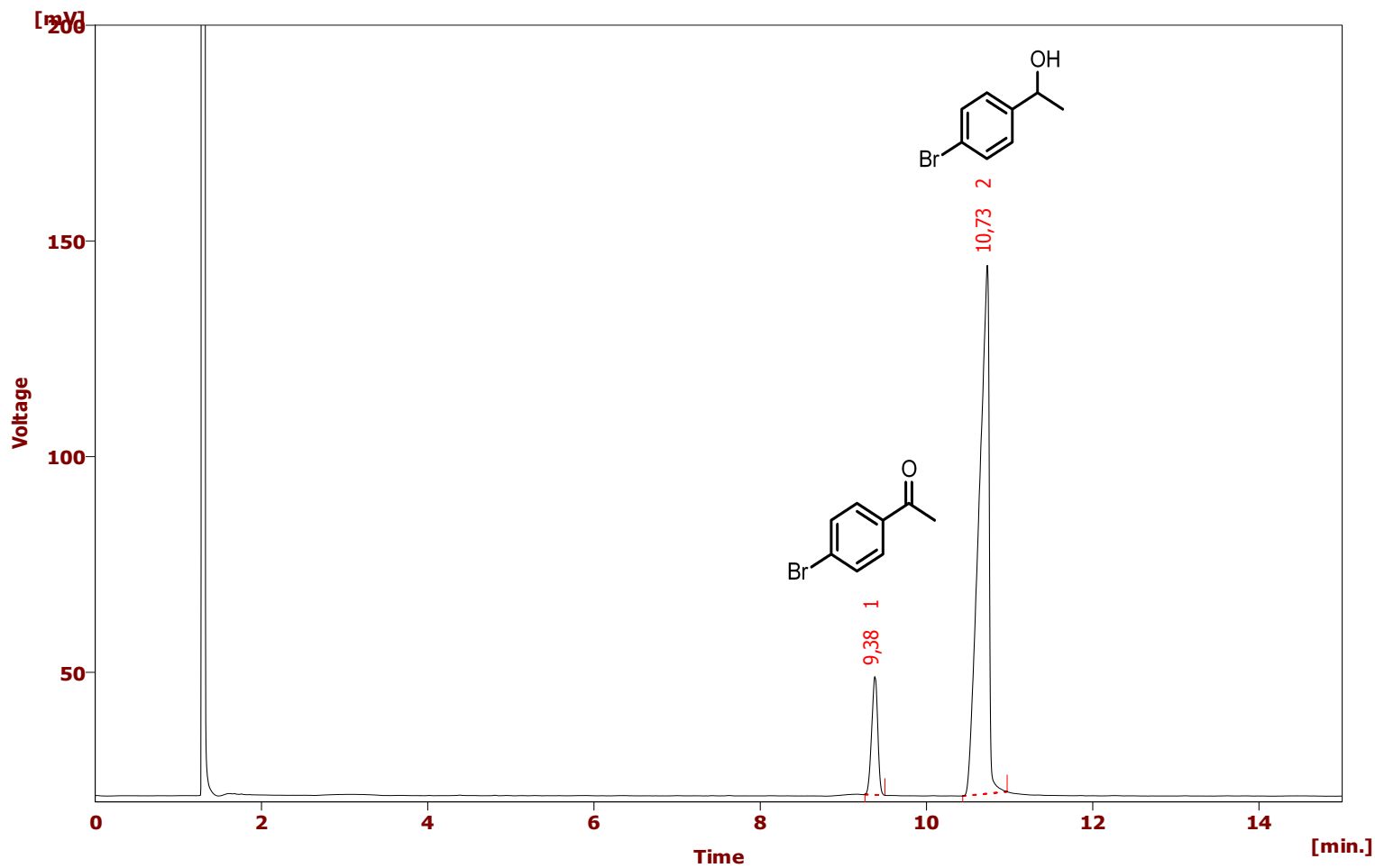
	Reten. Time [min]	Area [mV.s]	Height [mV]	Area [%]	Height [%]	W05 [min]	Compound Name
1	8,973	23,236	4,776	2,1	3,6	0,08	
2	10,257	1080,253	128,404	97,9	96,4	0,14	
Total		1103,489	133,179	100,0	100,0		

EK 25.

Printed Version Info:

Printed Version : Modified
 Report Style : C:\YLClarity\Common\Chromatogram.sty
 Calibration File : None

Printed Date : 24.06.2016 11:30:11
 By :



Result Table (Uncal - SEM063i - Detector 1)

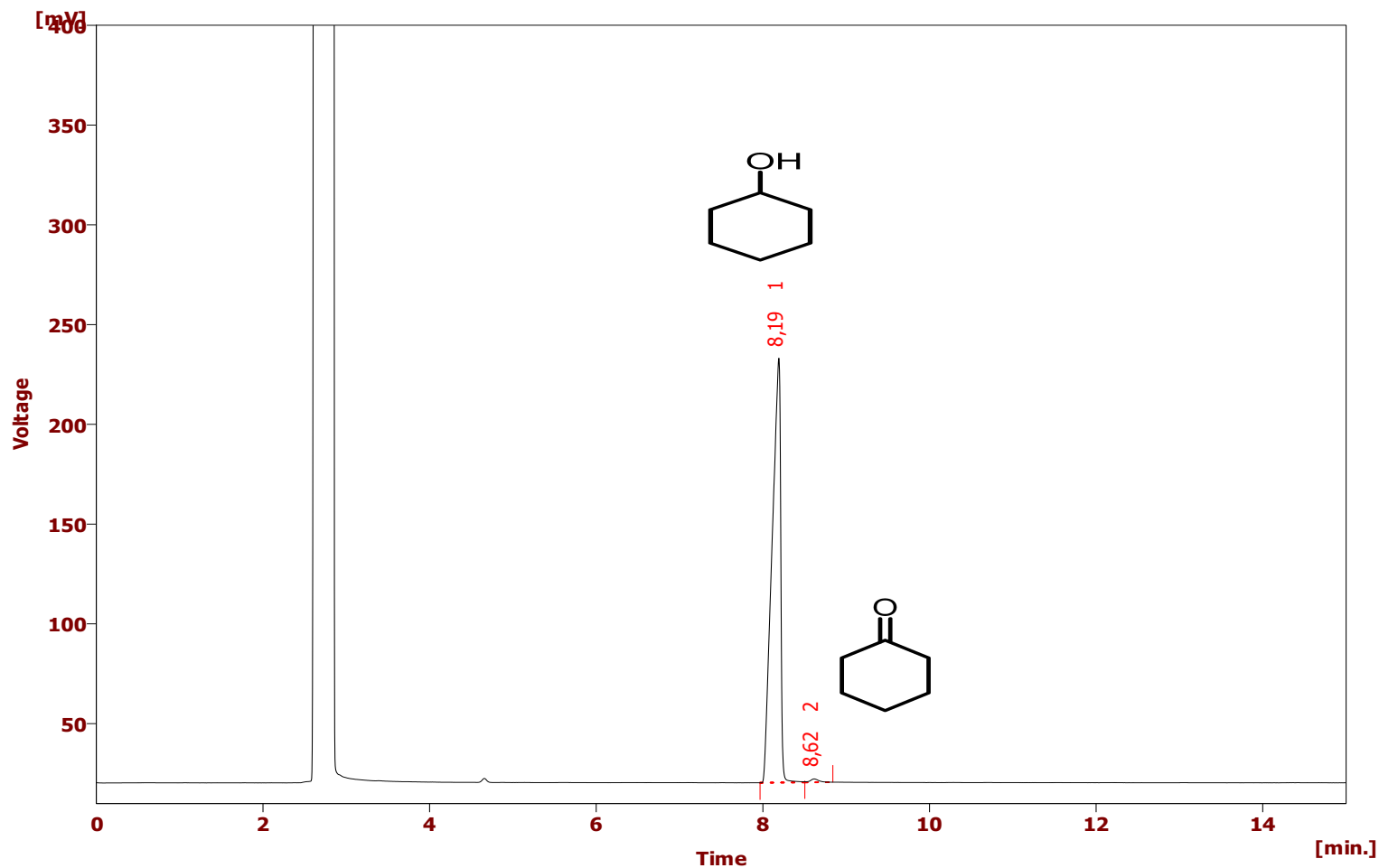
	Reten. Time [min]	Area [mV.s]	Height [mV]	Area [%]	Height [%]	W05 [min]	Compound Name
1	9,377	140,175	27,414	11,9	18,3	0,08	
2	10,730	1038,690	122,476	88,1	81,7	0,14	
Total		1178,865	149,891	100,0	100,0		

EK 26.

Printed Version Info:

Printed Version : Modified
 Report Style : C:\YLClarity\Common\Chromatogram.sty
 Calibration File : None

Printed Date : 24.06.2016 13:08:21
 By :



Result Table (Uncal - İrfn065ç2 - Detector 1)

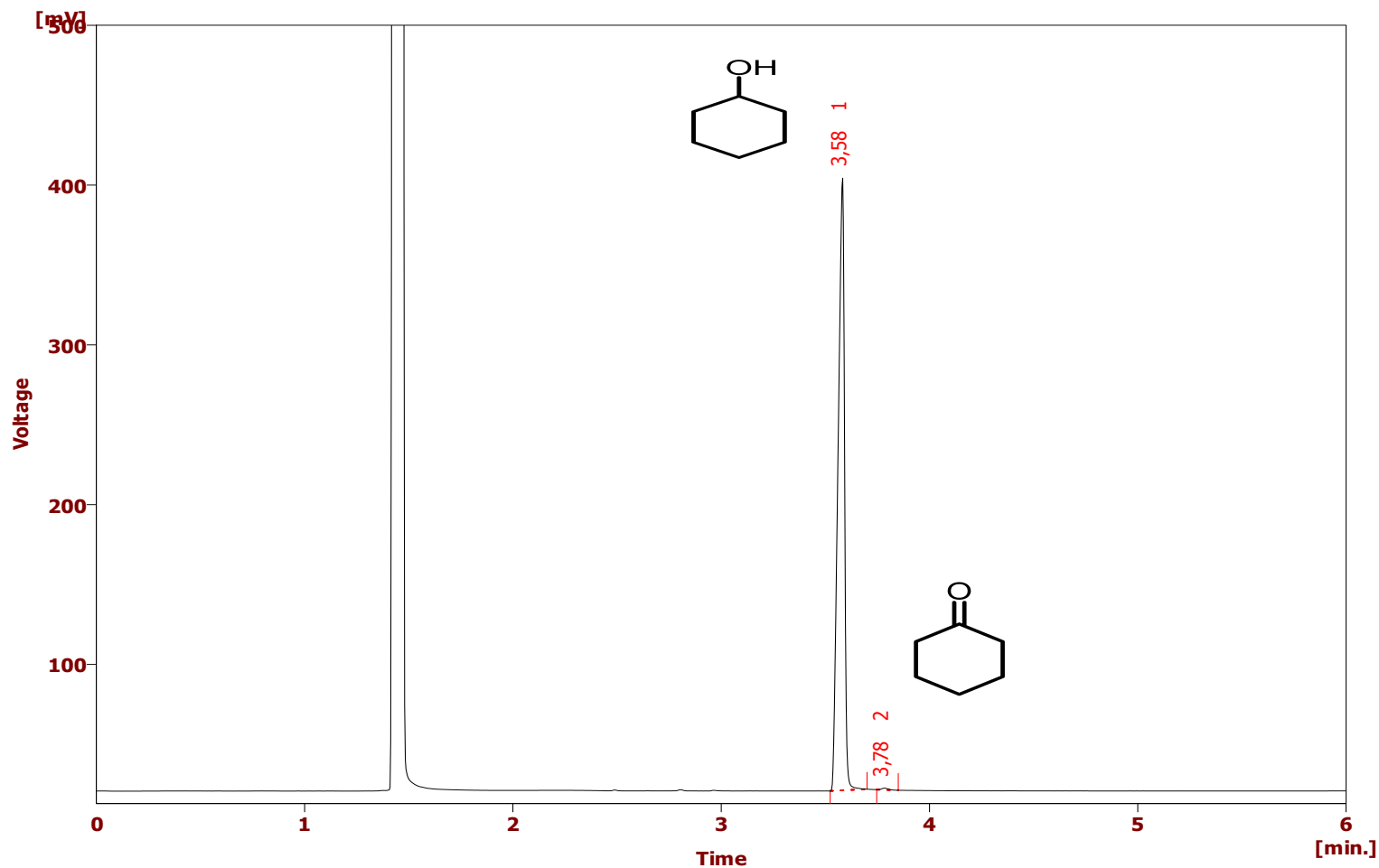
	Reten. Time [min]	Area [mV.s]	Height [mV]	Area [%]	Height [%]	W05 [min]	Compound Name
1	8,193	1536,769	212,719	99,2	99,2	0,12	
2	8,617	12,298	1,713	0,8	0,8	0,10	
	Total	1549,067	214,432	100,0	100,0		

EK 27.

Printed Version Info:

Printed Version : Modified
 Report Style : C:\YLClarity\Common\Chromatogram.sty
 Calibration File : None

Printed Date : 24.06.2016 11:31:27
 By :



Result Table (Uncal - SEM063k - Detector 1)

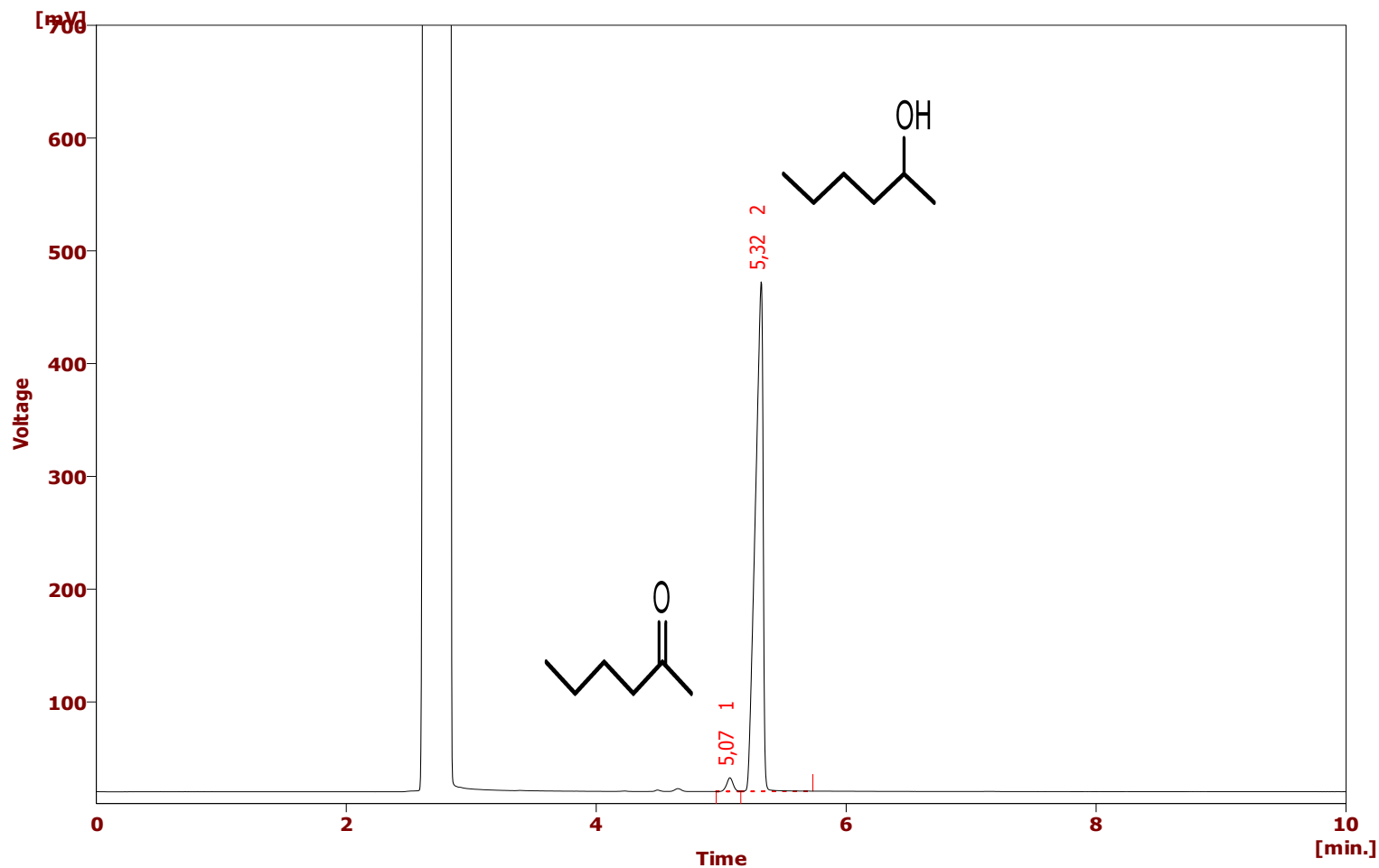
	Reten. Time [min]	Area [mV.s]	Height [mV]	Area [%]	Height [%]	W05 [min]	Compound Name
1	3,583	820,998	383,174	99,7	99,7	0,04	
2	3,783	2,303	1,083	0,3	0,3	0,04	
	Total	823,301	384,257	100,0	100,0		

EK 28.

Printed Version Info:

Printed Version : Modified
 Report Style : C:\YLClarity\Common\Chromatogram.sty
 Calibration File : None

Printed Date : 24.06.2016 12:20:09
 By :



Result Table (Uncal - Īrfr065w4-2 - Detector 1)

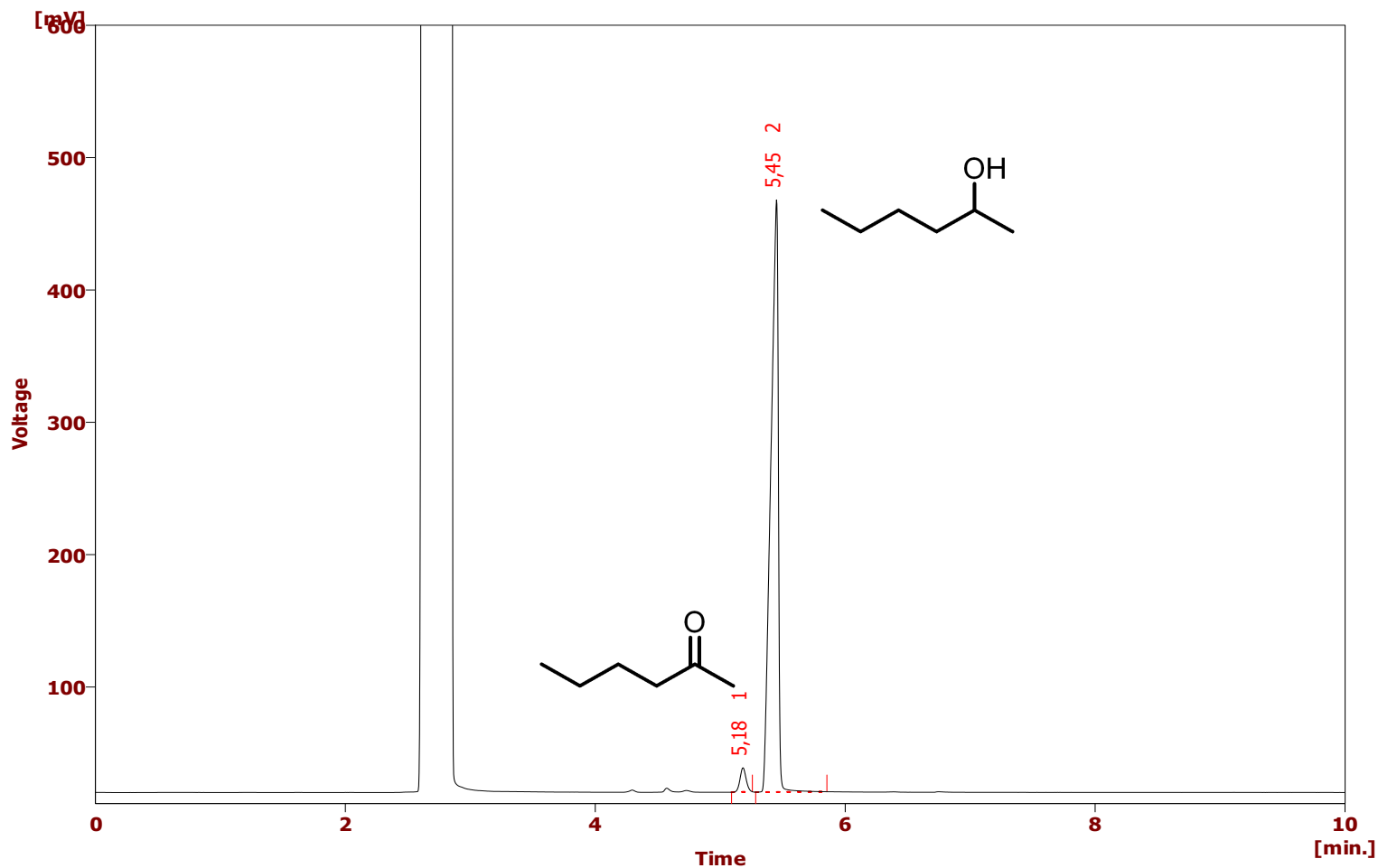
	Reten. Time [min]	Area [mV.s]	Height [mV]	Area [%]	Height [%]	W05 [min]	Compound Name
1	5,070	43,733	12,222	2,2	2,6	0,06	
2	5,320	1947,209	451,821	97,8	97,4	0,07	
	Total	1990,943	464,043	100,0	100,0		

EK 29.

Printed Version Info:

Printed Version : Modified
 Report Style : C:\YLClarity\Common\Chromatogram.sty
 Calibration File : None

Printed Date : 24.06.2016 11:26:24
 By :



Result Table (Uncal - SEM063j - Detector 1)

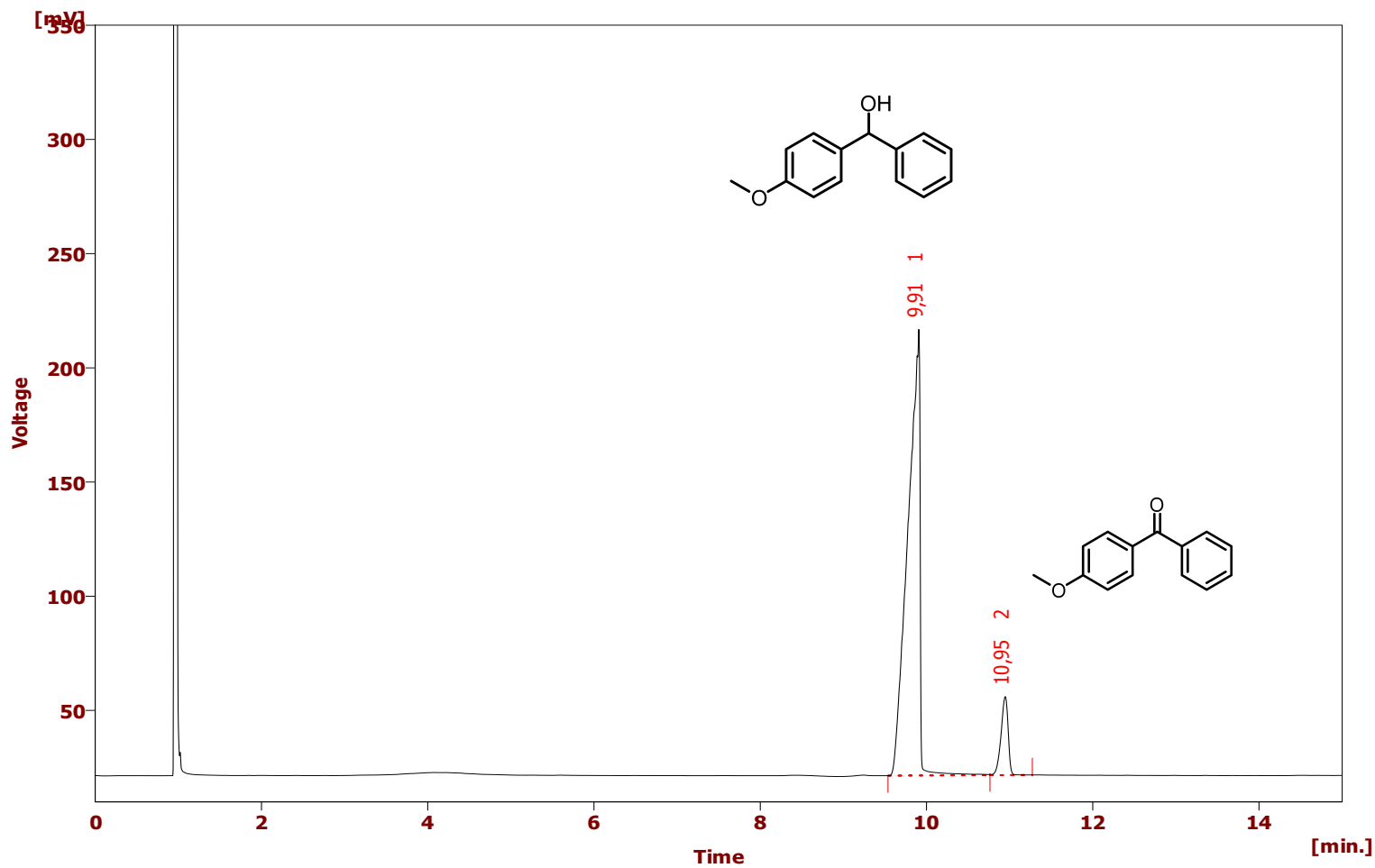
	Reten. Time [min]	Area [mV.s]	Height [mV]	Area [%]	Height [%]	W05 [min]	Compound Name
1	5,180	61,563	18,273	3,2	3,9	0,05	
2	5,450	1867,664	447,476	96,8	96,1	0,07	
Total		1929,227	465,749	100,0	100,0		

EK 30.

Printed Version Info:

Printed Version : Modified
Report Style : C:\YLC\Clarity\Common\Chromatogram.sty
Calibration File : None

Printed Date : 24.06.2016 13:12:17
By :



Result Table (Uncal - Irfn065x3-2 - Detector 1)

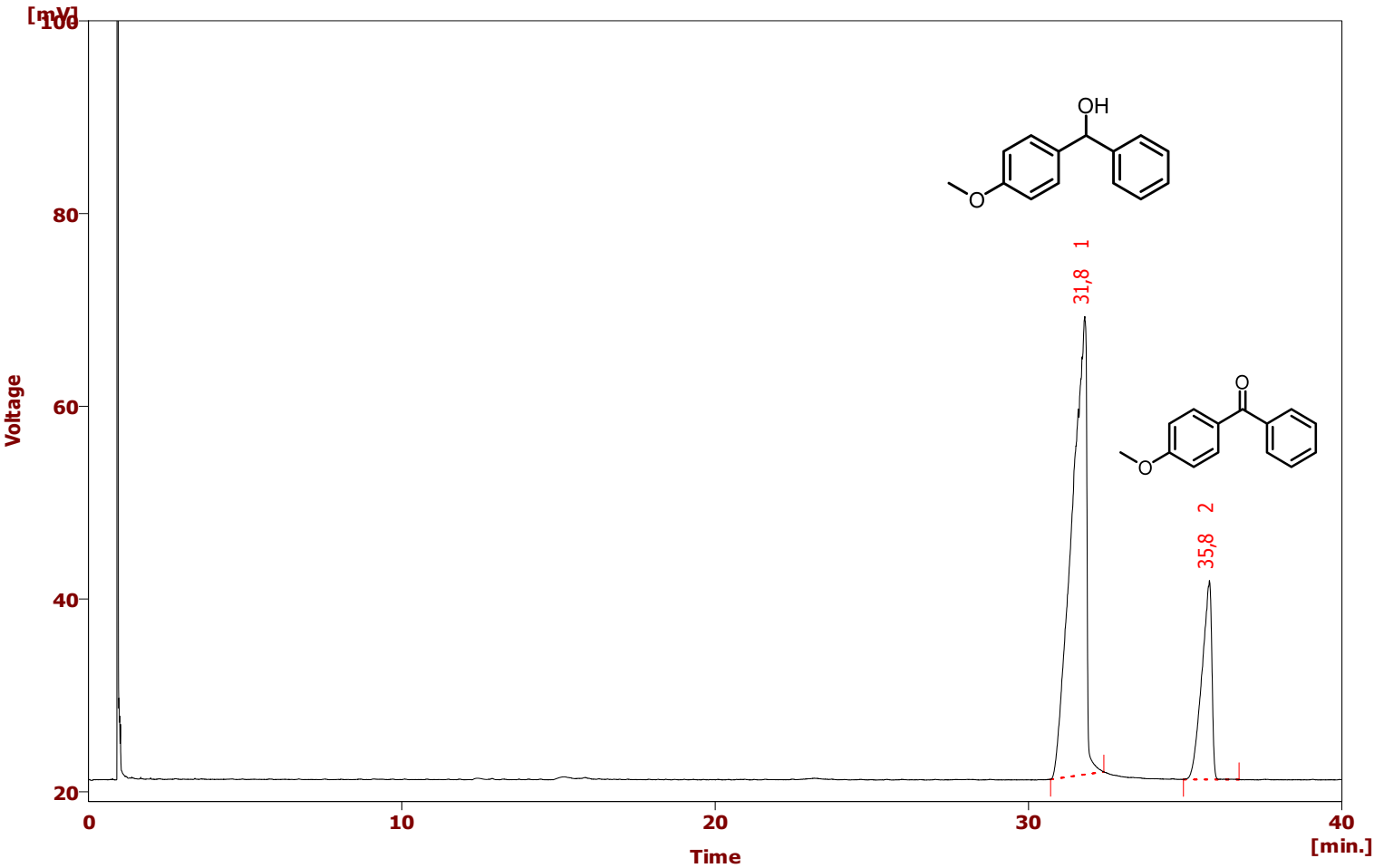
	Reten. Time [min]	Area [mV.s]	Height [mV]	Area [%]	Height [%]	W05 [min]	Compound Name
1	9,907	1991,354	195,379	90,8	85,0	0,17	
2	10,947	202,965	34,410	9,2	15,0	0,09	
Total		2194,318	229,789	100,0	100,0		

EK 31.

Printed Version Info:

Printed Version : 24.06.2016 11:32:57
Report Style : C:\YLC\arity\Common\Chromatogram.sty
Calibration File : None

Printed Date : 24.06.2016 11:33:17
By :



Result Table (Uncal - SEM063m2 - Detector 1)

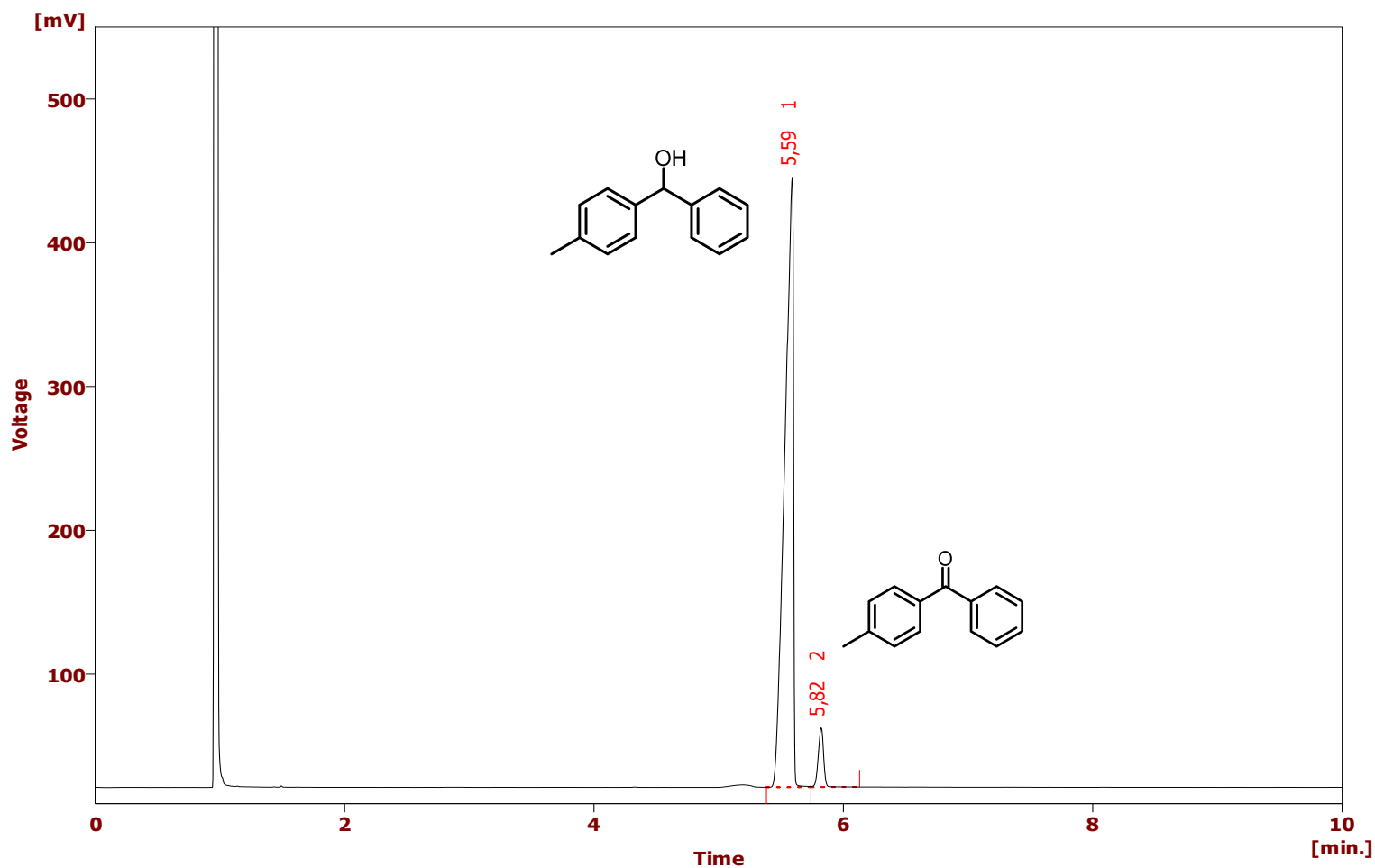
	Reten. Time [min]	Area [mV.s]	Height [mV]	Area [%]	Height [%]	W05 [min]	Compound Name
1	31,797	1577,809	47,541	77,5	69,7	0,53	
2	35,773	458,340	20,663	22,5	30,3	0,35	
Total		2036,149	68,204	100,0	100,0		

EK 32.

Printed Version Info:

Printed Version : Modified
 Report Style : C:\YLClarity\Common\Chromatogram.sty
 Calibration File : None

Printed Date : 24.06.2016 13:13:56
 By :



Result Table (Uncal - Īrfn065z5 - Detector 1)

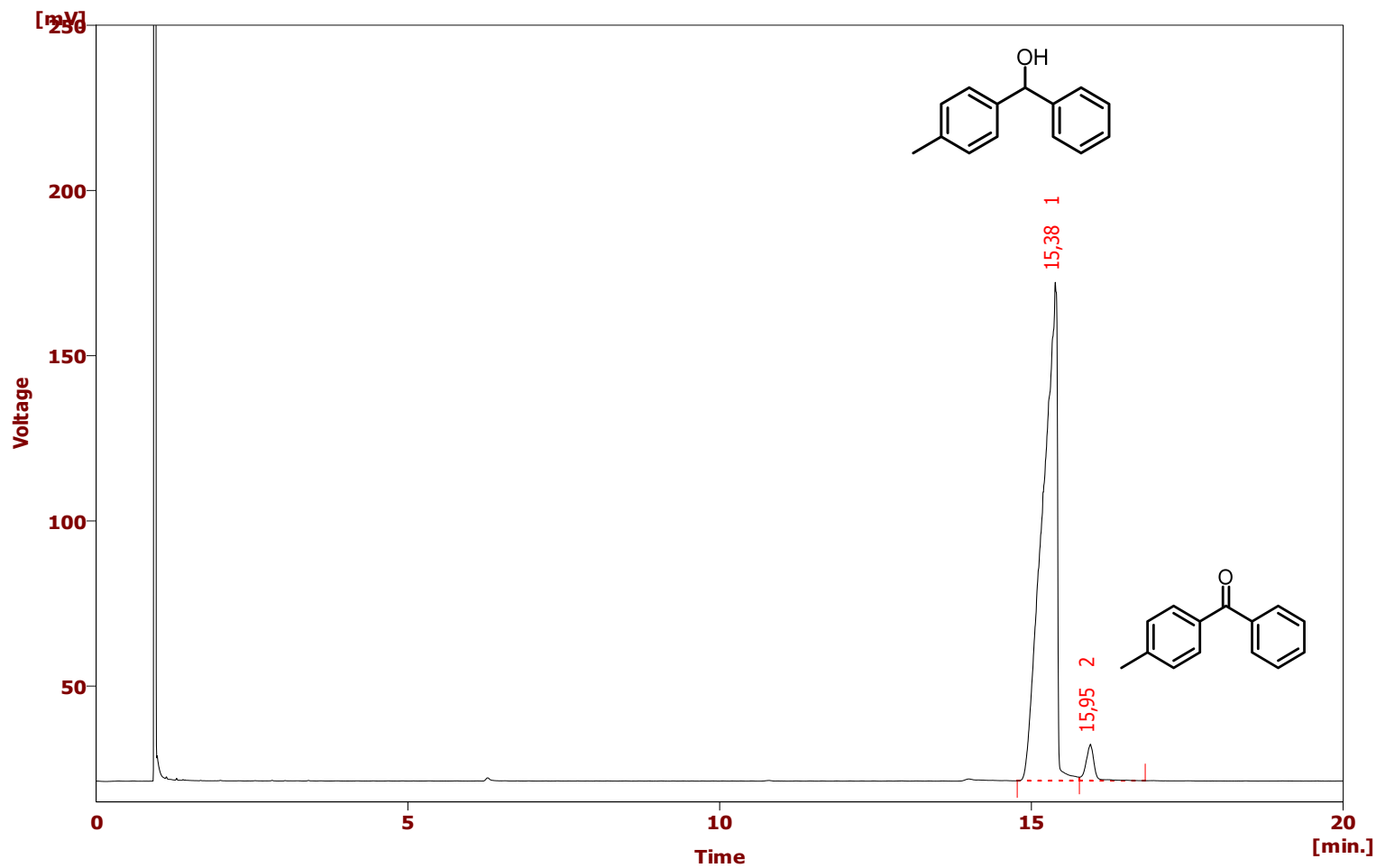
	Reten. Time [min]	Area [mV.s]	Height [mV]	Area [%]	Height [%]	W05 [min]	Compound Name
1	5,590	2041,107	424,061	94,4	91,2	0,08	
2	5,820	121,988	41,120	5,6	8,8	0,05	
Total		2163,095	465,180	100,0	100,0		

EK 33.

Printed Version Info:

Printed Version : Modified
 Report Style : C:\YLClarity\Common\Chromatogram.sty
 Calibration File : None

Printed Date : 24.06.2016 11:34:39
 By :



Result Table (Uncal - SEM063n2-2 - Detector 1)

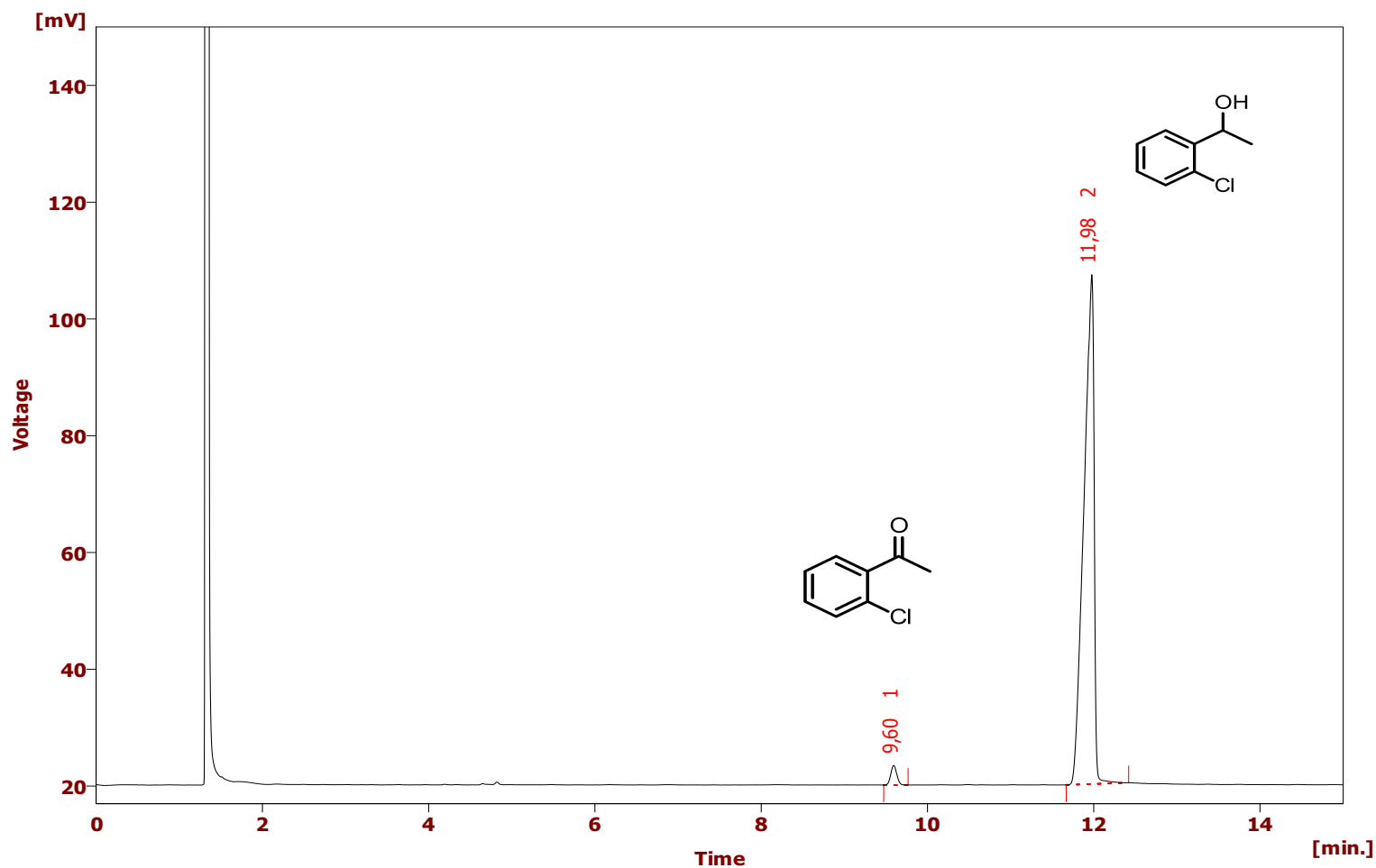
	Reten. Time [min]	Area [mV.s]	Height [mV]	Area [%]	Height [%]	W05 [min]	Compound Name
1	15,383	2483,266	150,848	96,1	93,2	0,27	
2	15,947	99,848	11,062	3,9	6,8	0,13	
Total		2583,114	161,909	100,0	100,0		

EK 34.

Printed Version Info:

Printed Version : 24.06.2016 12:01:47
 Report Style : C:\YLClarity\Common\Chromatogram.sty
 Calibration File : None

Printed Date : 24.06.2016 12:01:59
 By :



Result Table (Uncal - Īrfn065j - Detector 1)

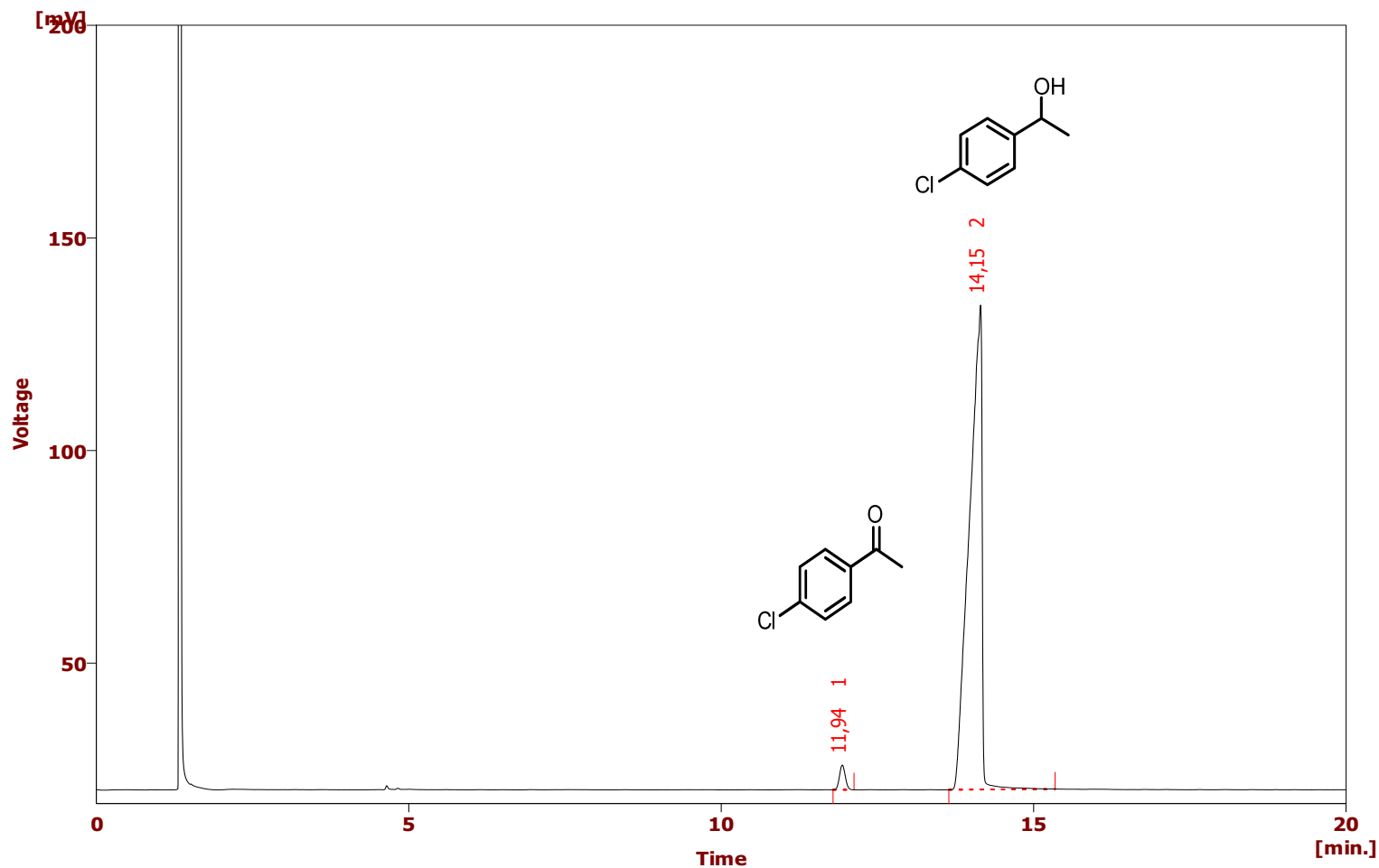
	Reten. Time [min]	Area [mV.s]	Height [mV]	Area [%]	Height [%]	W05 [min]	Compound Name
1	9,597	17,124	3,352	2,3	3,7	0,08	
2	11,977	740,850	87,247	97,7	96,3	0,14	
	Total	757,974	90,599	100,0	100,0		

EK 35.

Printed Version Info:

Printed Version : Modified
 Report Style : C:\YLClarity\Common\Chromatogram.sty
 Calibration File : None

Printed Date : 24.06.2016 12:03:17
 By :



Result Table (Uncal - Irfn065k2 - Detector 1)

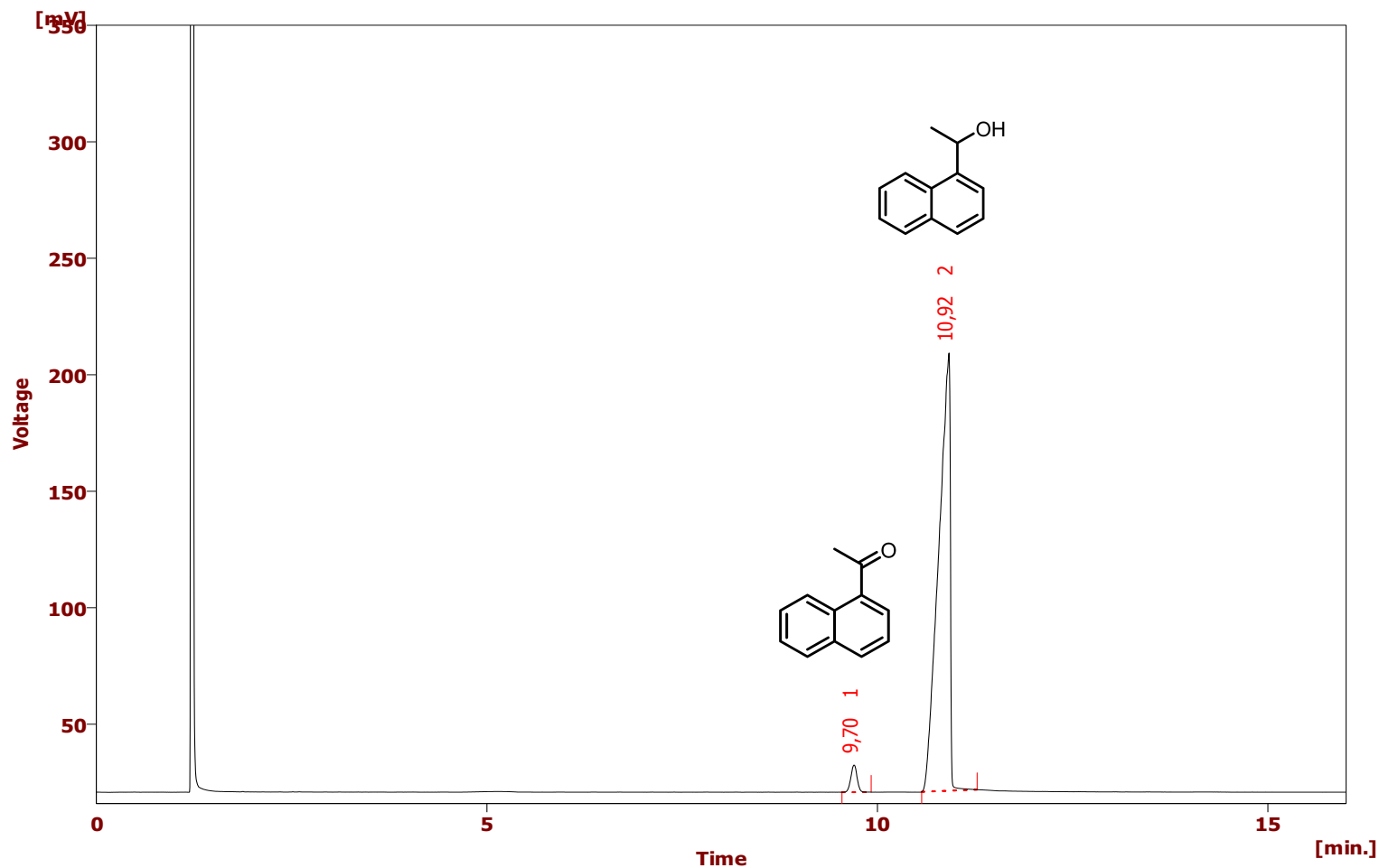
	Reten. Time [min]	Area [mV.s]	Height [mV]	Area [%]	Height [%]	W05 [min]	Compound Name
1	11,940	37,643	5,834	2,3	4,9	0,11	
2	14,150	1607,685	113,948	97,7	95,1	0,23	
	Total	1645,328	119,782	100,0	100,0		

EK 36.

Printed Version Info:

Printed Version : Modified
 Report Style : C:\YLClarity\Common\Chromatogram.sty
 Calibration File : None

Printed Date : 24.06.2016 12:09:19
 By :



Result Table (Uncal - Irfn065s2 - Detector 1)

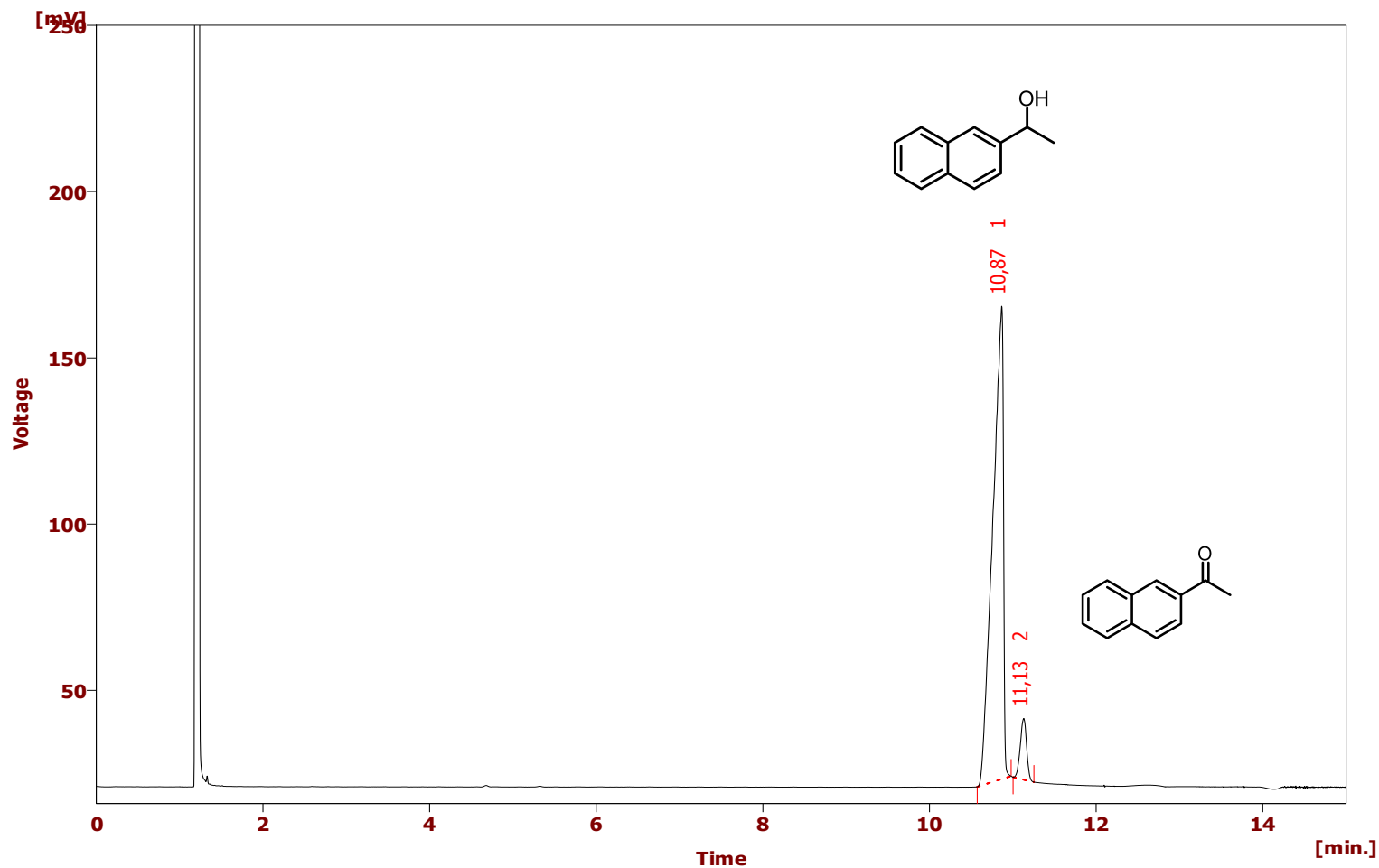
	Reten. Time [min]	Area [mV.s]	Height [mV]	Area [%]	Height [%]	W05 [min]	Compound Name
1	9,700	64,628	11,649	3,2	5,8	0,09	
2	10,917	1933,189	187,890	96,8	94,2	0,17	
Total		1997,817	199,539	100,0	100,0		

EK 37.

Printed Version Info:

Printed Version : Modified
 Report Style : C:\YLClarity\Common\Chromatogram.sty
 Calibration File : None

Printed Date : 24.06.2016 12:11:05
 By :



Result Table (Uncal - Irfn065r6 - Detector 1)

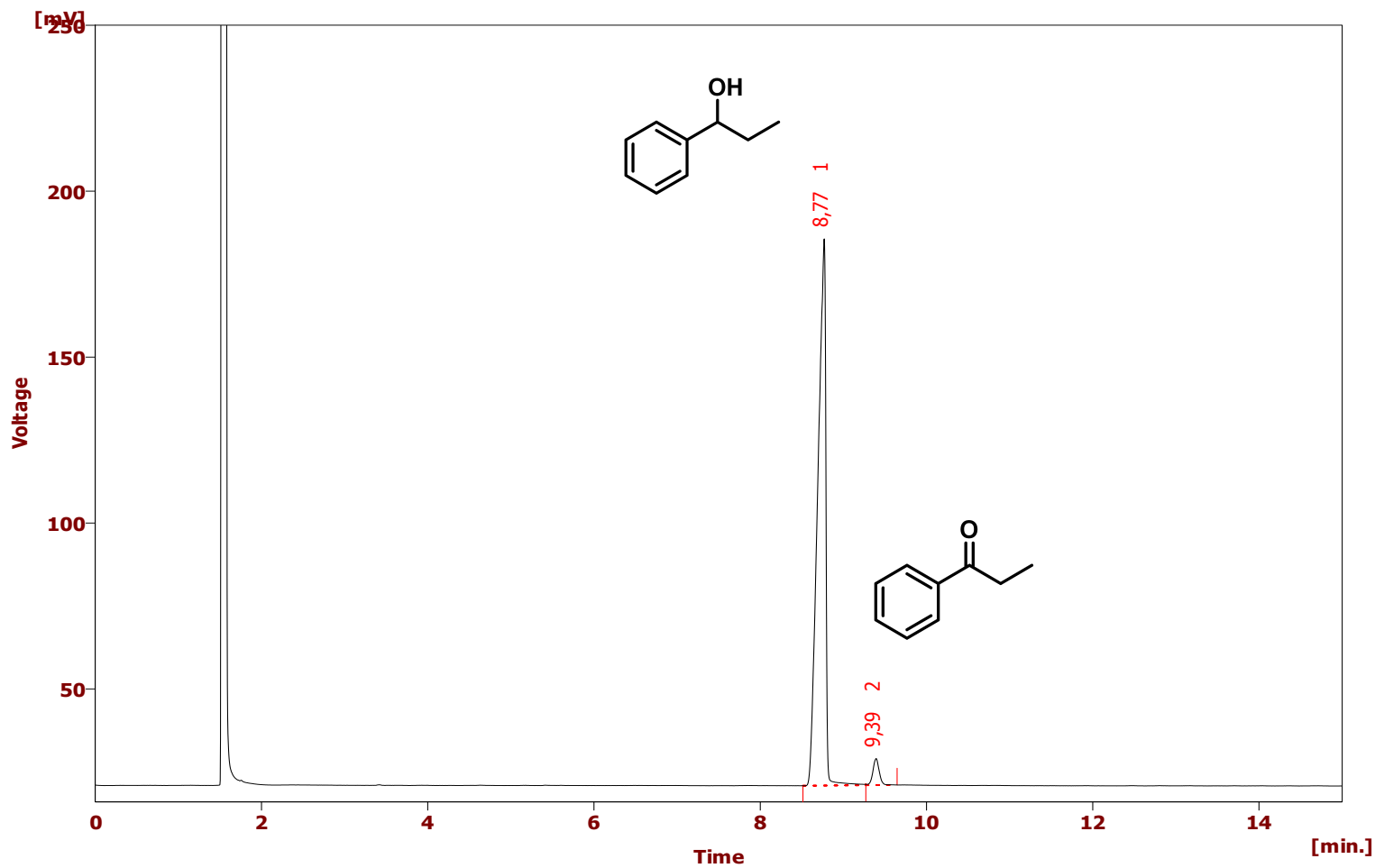
	Reten. Time [min]	Area [mV.s]	Height [mV]	Area [%]	Height [%]	W05 [min]	Compound Name
1	10,867	1254,857	142,212	92,7	88,5	0,14	
2	11,133	98,146	18,456	7,3	11,5	0,09	
	Total	1353,003	160,669	100,0	100,0		

EK 38.

Printed Version Info:

Printed Version : Modified
 Report Style : C:\YLClarity\Common\Chromatogram.sty
 Calibration File : None

Printed Date : 24.06.2016 12:11:53
 By :



Result Table (Uncal - Īrfn06515 - Detector 1)

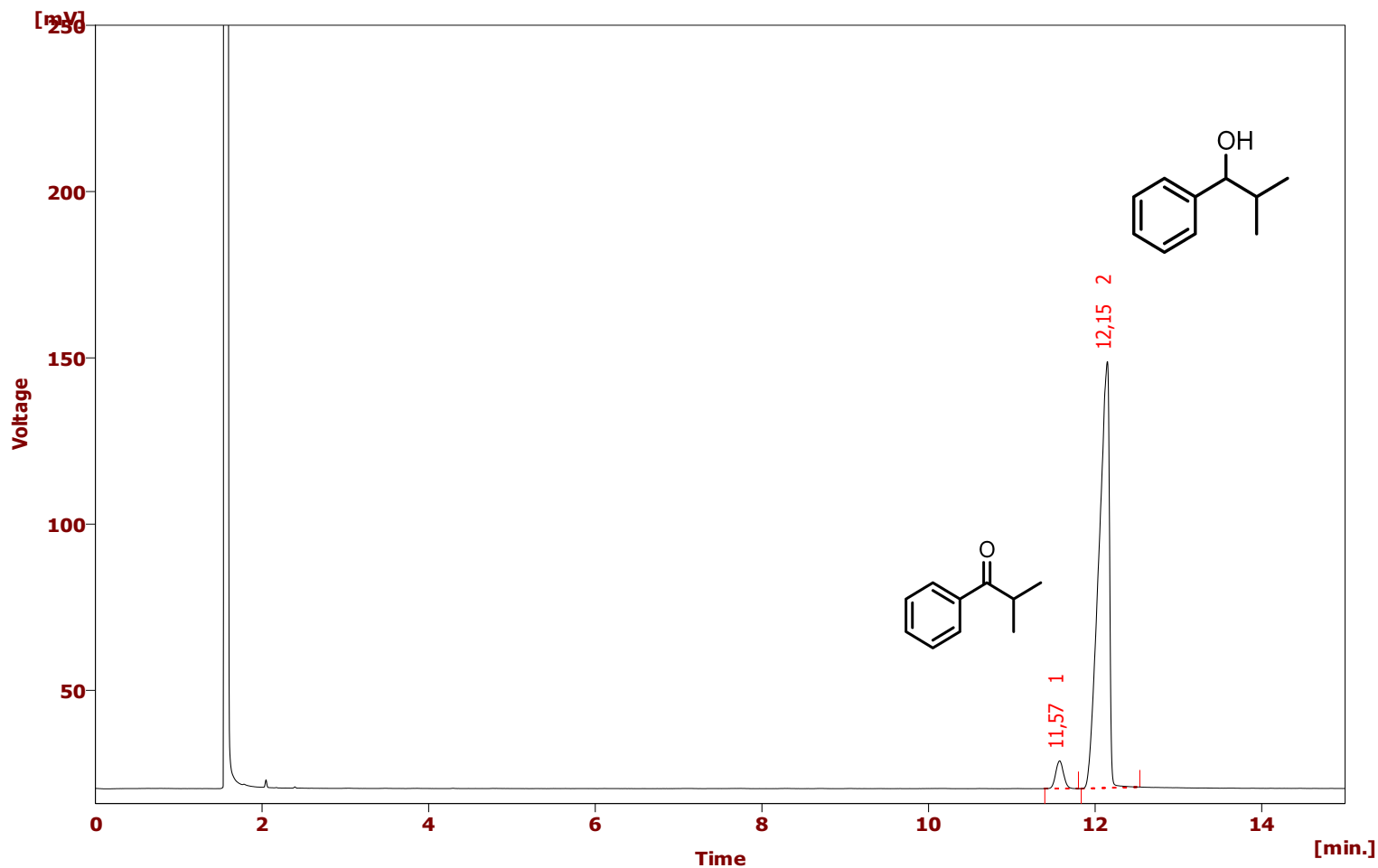
	Reten. Time [min]	Area [mV.s]	Height [mV]	Area [%]	Height [%]	W05 [min]	Compound Name
1	8,770	1107,674	164,767	96,3	95,4	0,11	
2	9,393	42,462	8,026	3,7	4,6	0,08	
Total		1150,136	172,793	100,0	100,0		

EK 39.

Printed Version Info:

Printed Version : Modified
 Report Style : C:\YLClarity\Common\Chromatogram.sty
 Calibration File : None

Printed Date : 24.06.2016 12:12:41
 By :



Result Table (Uncal - Irfn065m5 - Detector 1)

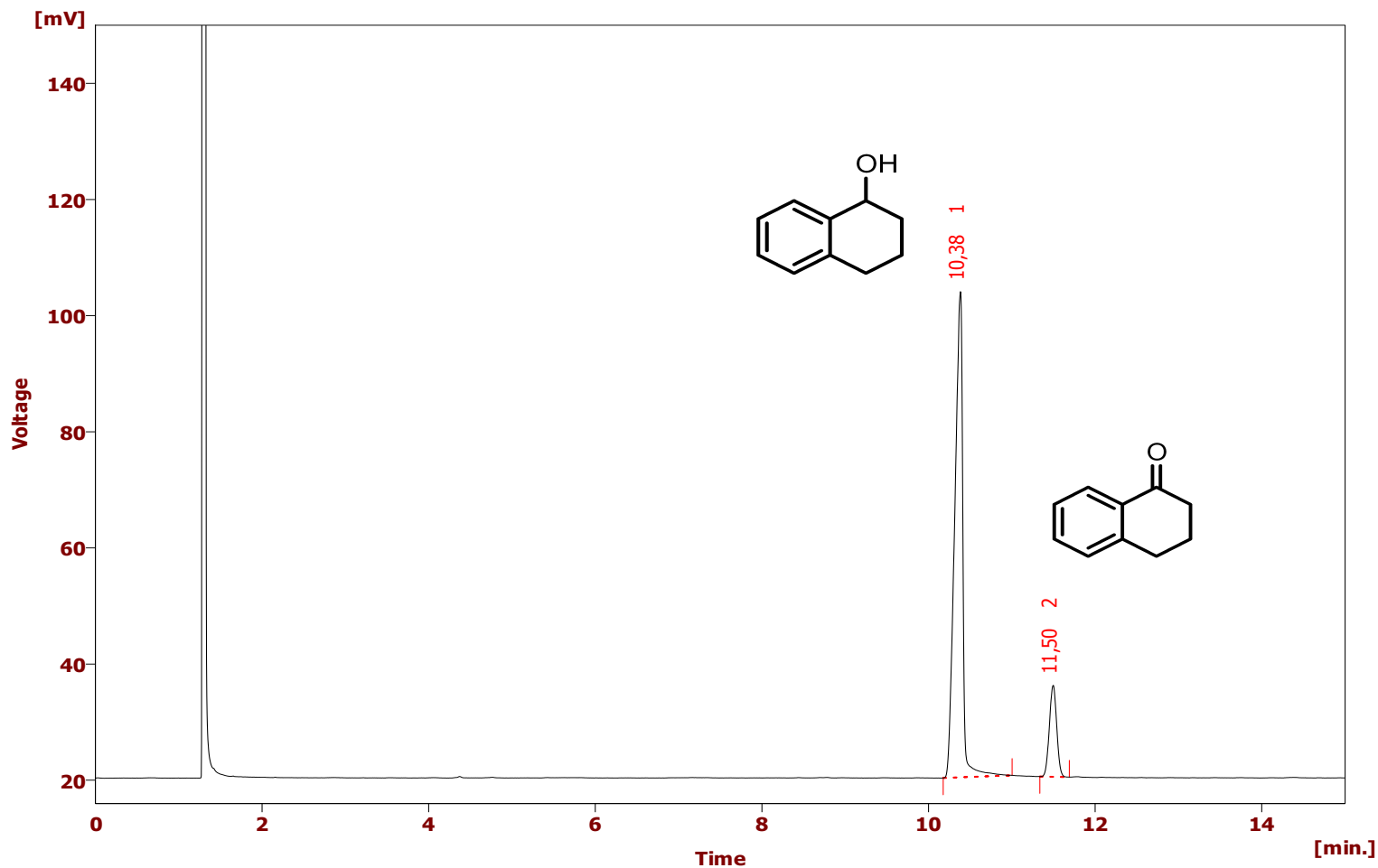
	Reten. Time [min]	Area [mV.s]	Height [mV]	Area [%]	Height [%]	W05 [min]	Compound Name
1	11,573	54,705	8,359	4,6	6,1	0,11	
2	12,147	1131,299	128,205	95,4	93,9	0,14	
	Total	1186,004	136,564	100,0	100,0		

EK 40.

Printed Version Info:

Printed Version : 24.06.2016 12:13:18
 Report Style : C:\YLClarity\Common\Chromatogram.sty
 Calibration File : None

Printed Date : 24.06.2016 12:13:37
 By :



Result Table (Uncal - Īrfn065p6 - Detector 1)

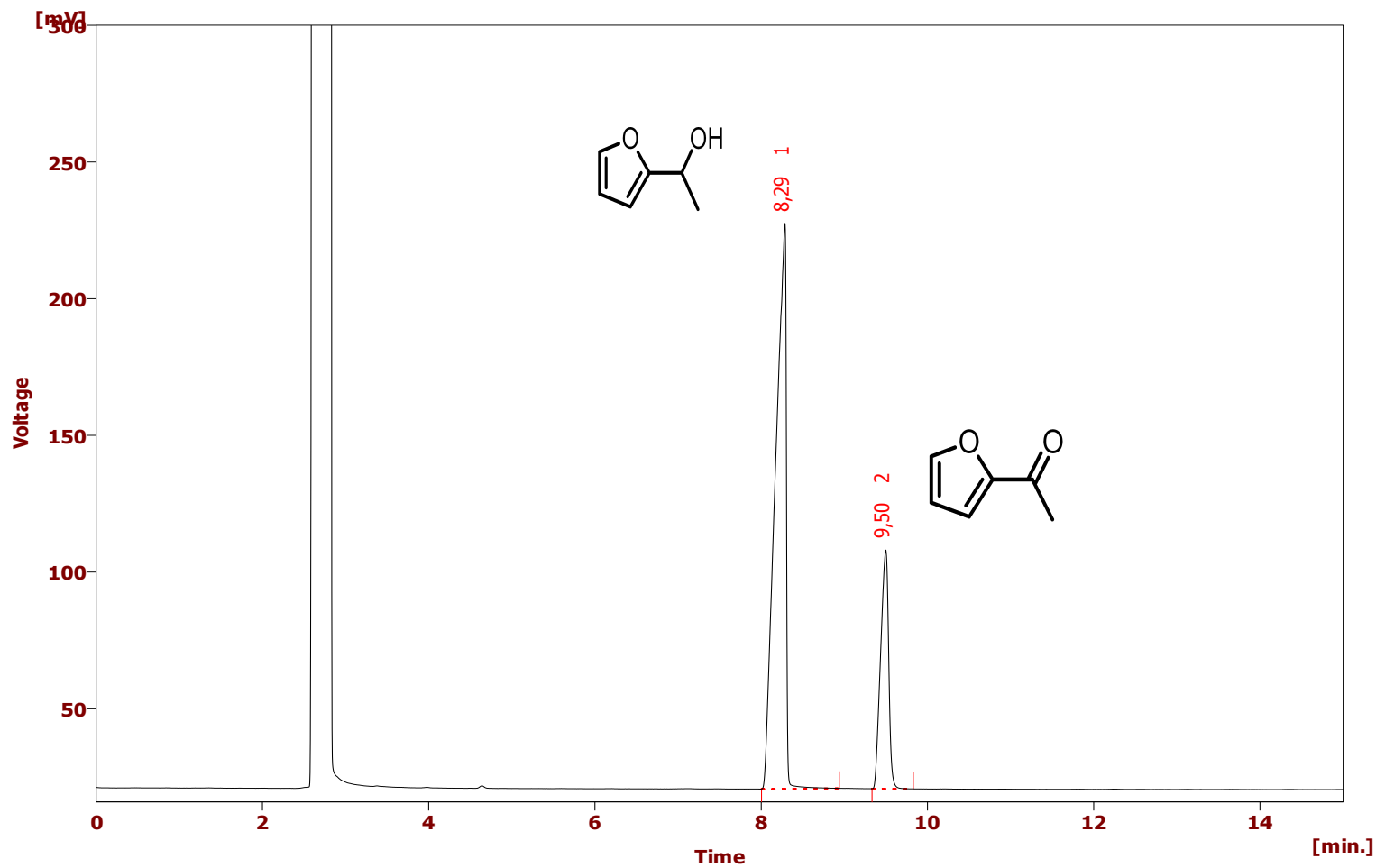
	Reten. Time [min]	Area [mV.s]	Height [mV]	Area [%]	Height [%]	W05 [min]	Compound Name
1	10,383	568,779	83,643	85,5	84,1	0,11	
2	11,497	96,721	15,762	14,5	15,9	0,10	
	Total	665,500	99,406	100,0	100,0		

EK 41.

Printed Version Info:

Printed Version : Modified
 Report Style : C:\YLClarity\Common\Chromatogram.sty
 Calibration File : None

Printed Date : 24.06.2016 12:15:10
 By :



Result Table (Uncal - Irfn065o7-2 - Detector 1)

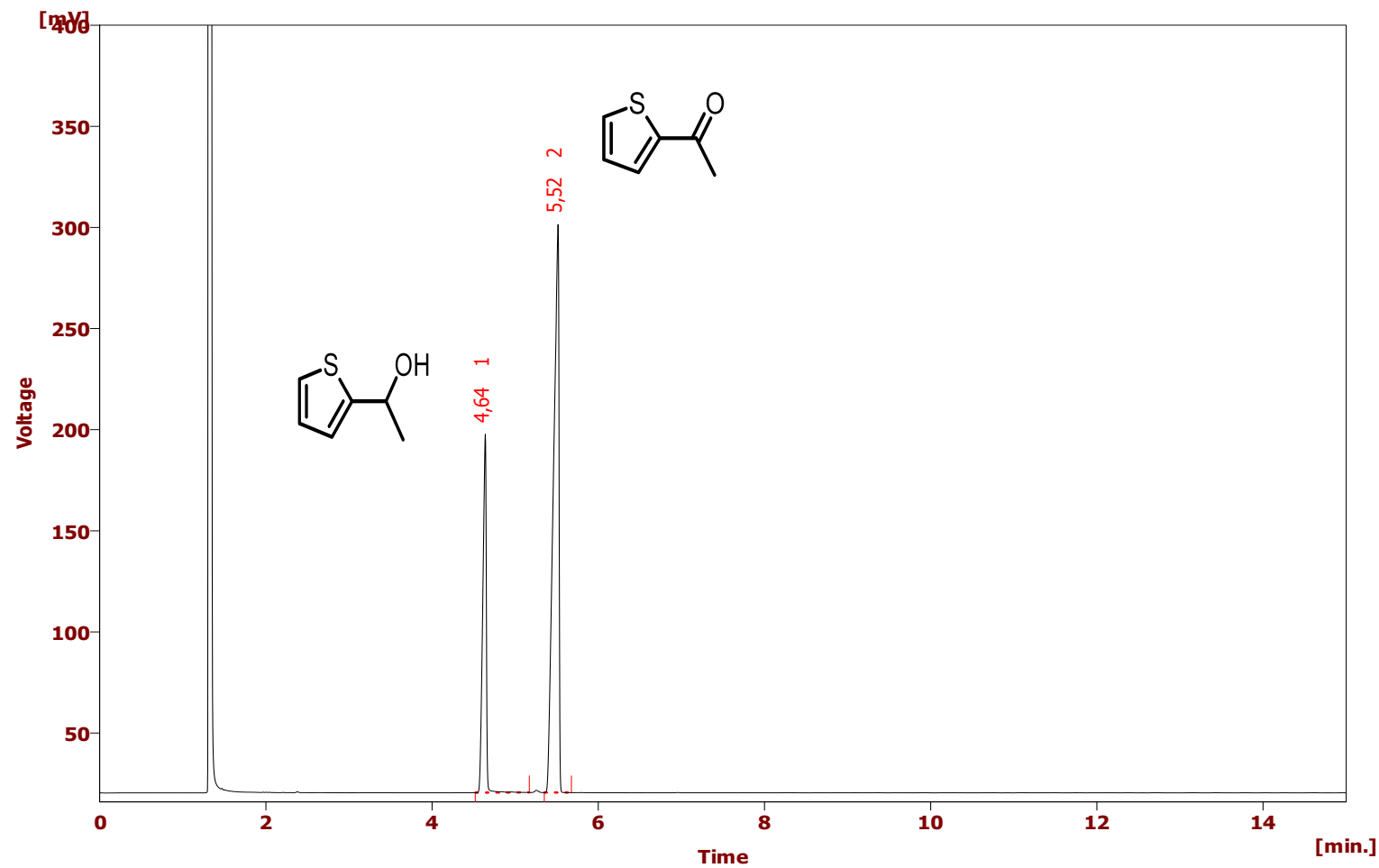
	Reten. Time [min]	Area [mV.s]	Height [mV]	Area [%]	Height [%]	W05 [min]	Compound Name
1	8,287	1858,623	206,805	76,0	70,3	0,15	
2	9,497	586,395	87,321	24,0	29,7	0,11	
	Total	2445,018	294,126	100,0	100,0		

EK 42.

Printed Version Info:

Printed Version : Modified
Report Style : C:\YLC\arity\Common\Chromatogram.sty
Calibration File : None

Printed Date : 24.06.2016 12:16:07
By :



Result Table (Uncal - Irfn065n5 - Detector 1)

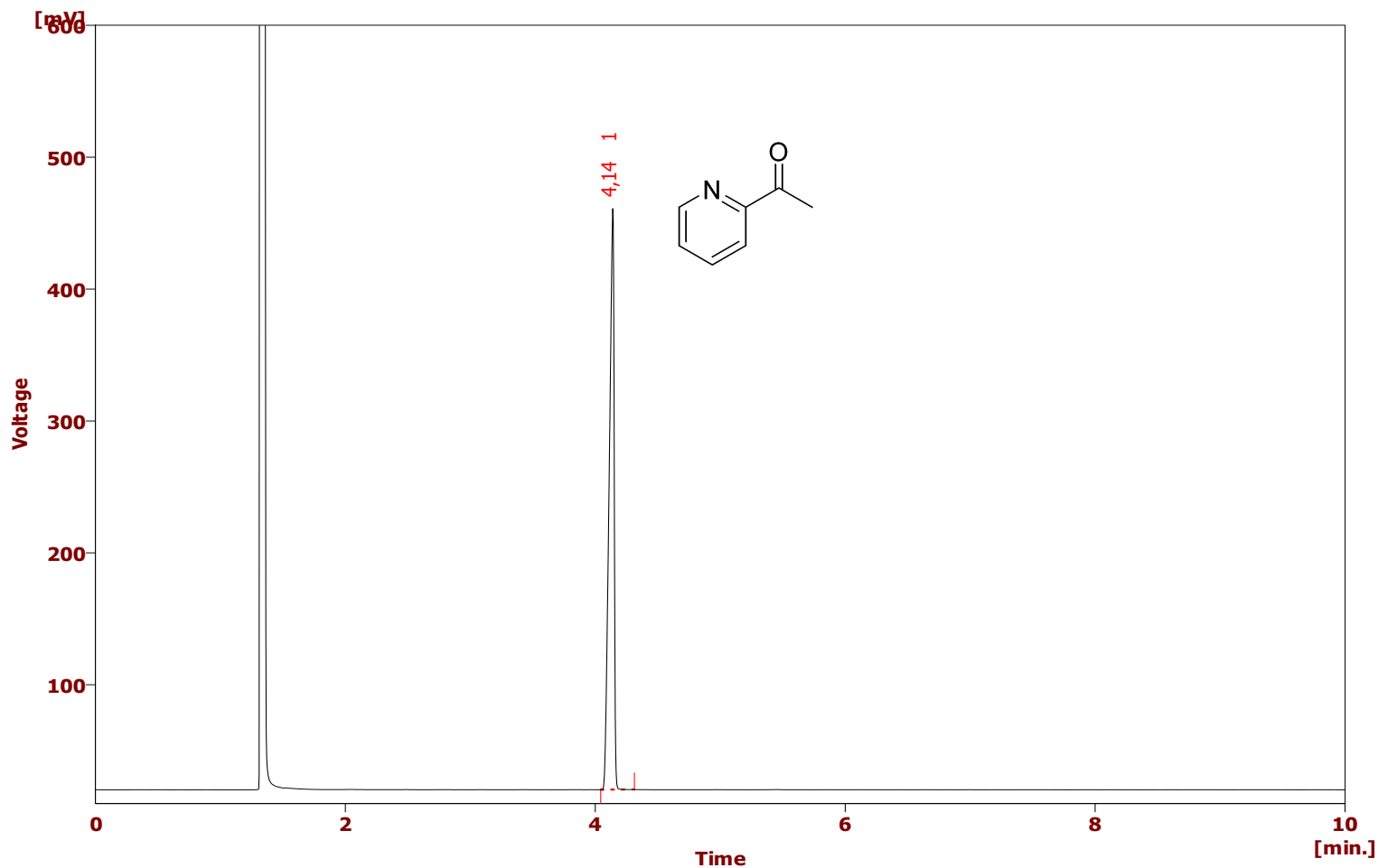
	Reten. Time [min]	Area [mV.s]	Height [mV]	Area [%]	Height [%]	W05 [min]	Compound Name
1	4,640	526,922	177,269	28,9	38,7	0,05	
2	5,517	1297,065	280,917	71,1	61,3	0,08	
Total		1823,987	458,187	100,0	100,0		

EK 43.

Printed Version Info:

Printed Version : Modified
 Report Style : C:\YLClarity\Common\Chromatogram.sty
 Calibration File : None

Printed Date : 24.06.2016 12:17:15
 By :



Result Table (Uncal - Īrfn065ö2 - Detector 1)

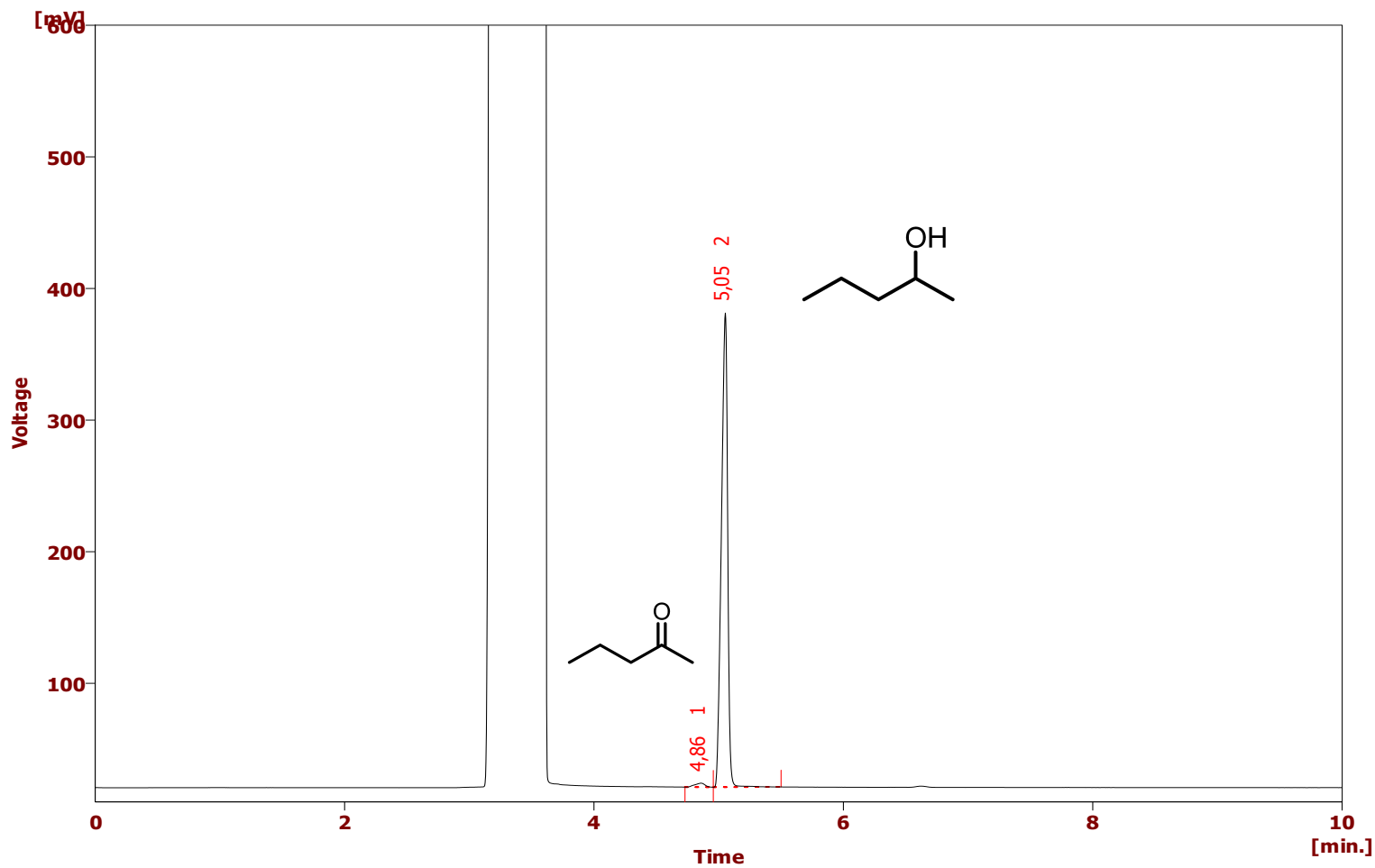
	Reten. Time [min]	Area [mV.s]	Height [mV]	Area [%]	Height [%]	W05 [min]	Compound Name
1	4,140	1210,712	440,603	100,0	100,0	0,05	
	Total	1210,712	440,603	100,0	100,0		

EK 44.

Printed Version Info:

Printed Version : Modified
 Report Style : C:\YLClarity\Common\Chromatogram.sty
 Calibration File : None

Printed Date : 24.06.2016 12:18:07
 By :



Result Table (Uncal - Irfn065u4 - Detector 1)

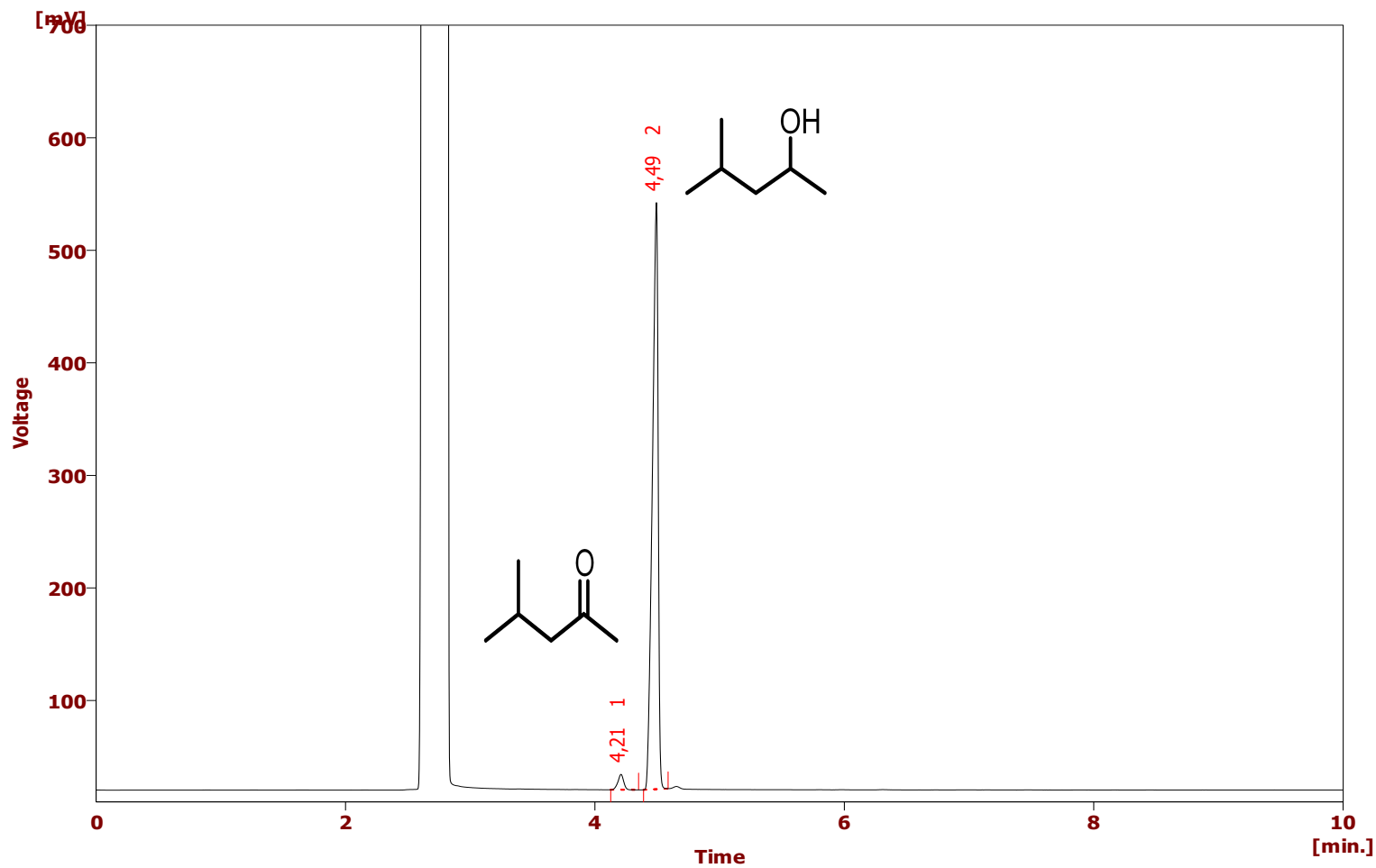
	Reten. Time [min]	Area [mV.s]	Height [mV]	Area [%]	Height [%]	W05 [min]	Compound Name
1	4,860	17,060	3,023	1,3	0,8	0,10	
2	5,053	1253,665	360,260	98,7	99,2	0,06	
Total		1270,725	363,283	100,0	100,0		

EK 45.

Printed Version Info:

Printed Version : 24.06.2016 12:19:07
 Report Style : C:\YLClarity\Common\Chromatogram.sty
 Calibration File : None

Printed Date : 24.06.2016 12:19:27
 By :



Result Table (Uncal - Īrfn065ü4 - Detector 1)

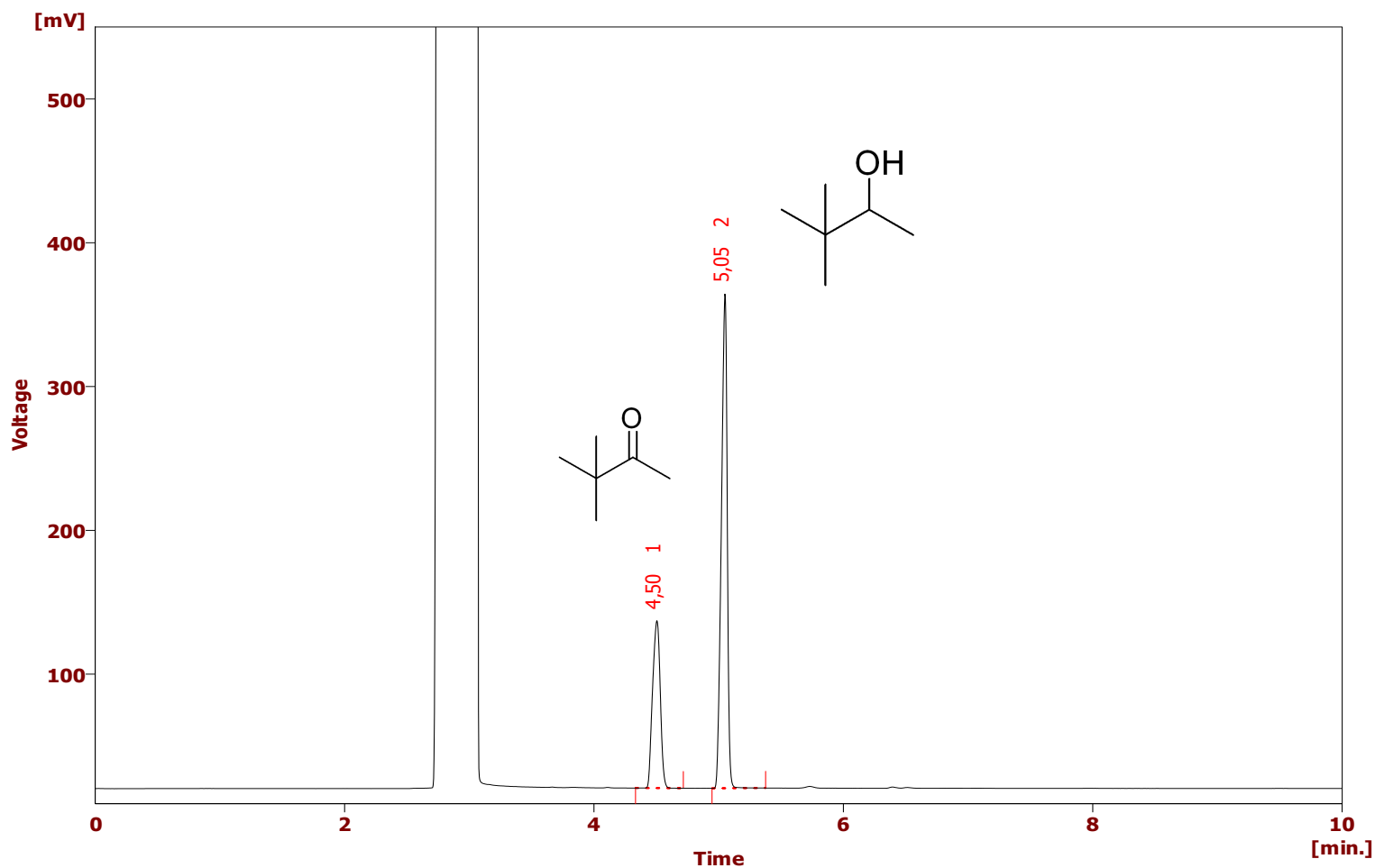
	Reten. Time [min]	Area [mV.s]	Height [mV]	Area [%]	Height [%]	W05 [min]	Compound Name
1	4,210	43,999	13,742	2,6	2,6	0,05	
2	4,493	1671,367	521,257	97,4	97,4	0,05	
Total		1715,365	534,999	100,0	100,0		

EK 46.

Printed Version Info:

Printed Version : Modified
 Report Style : C:\YLClarity\Common\Chromatogram.sty
 Calibration File : None

Printed Date : 24.06.2016 12:21:13
 By :



Result Table (Uncal - Irfn065t6-2 - Detector 1)

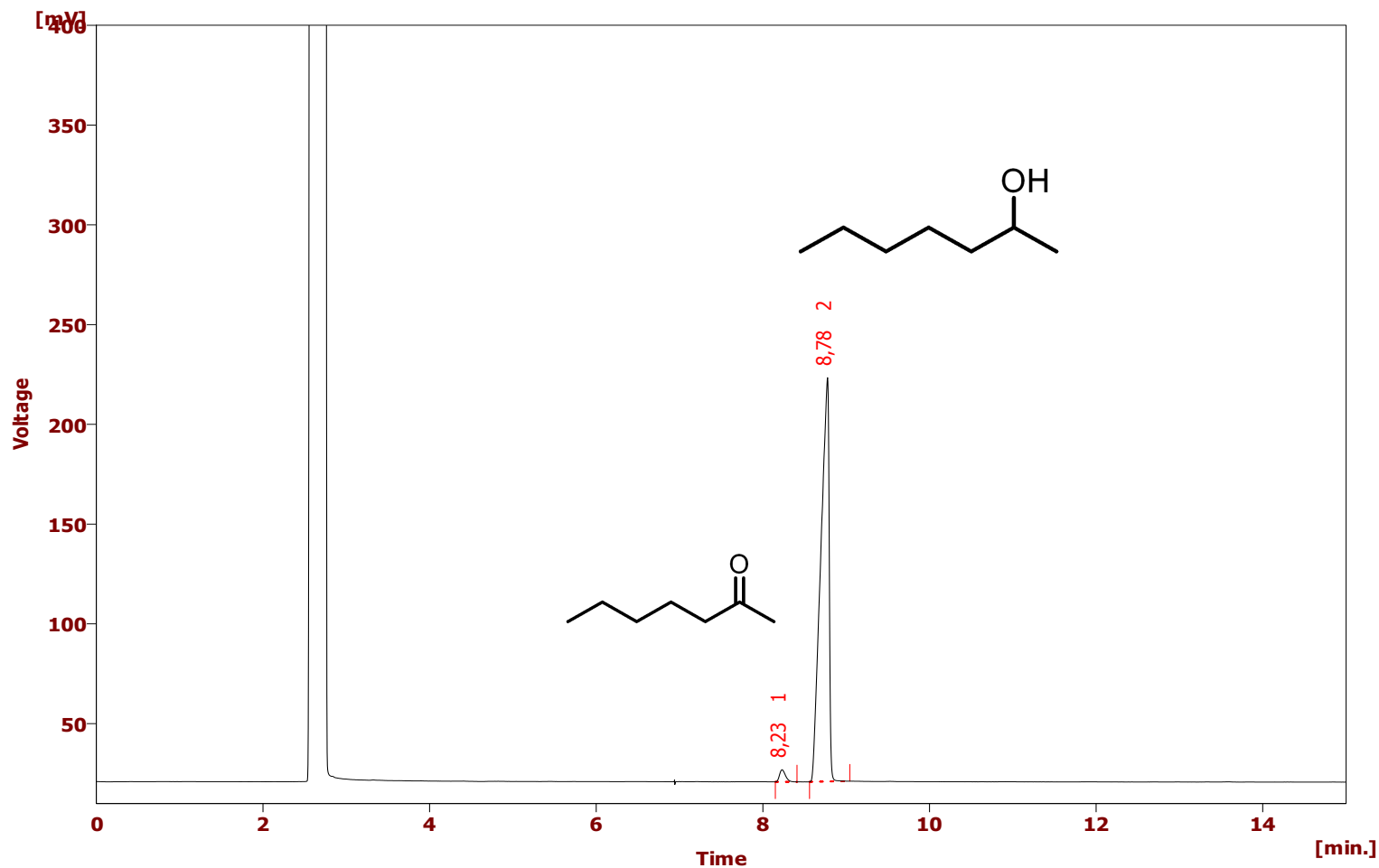
	Reten. Time [min]	Area [mV.s]	Height [mV]	Area [%]	Height [%]	W05 [min]	Compound Name
1	4,503	500,294	116,410	30,8	25,3	0,07	
2	5,050	1121,535	343,644	69,2	74,7	0,06	
Total		1621,829	460,054	100,0	100,0		

EK 47.

Printed Version Info:

Printed Version : Modified
 Report Style : C:\YLClarity\Common\Chromatogram.sty
 Calibration File : None

Printed Date : 24.06.2016 12:22:13
 By :



Result Table (Uncal - Irfn065aa2 - Detector 1)

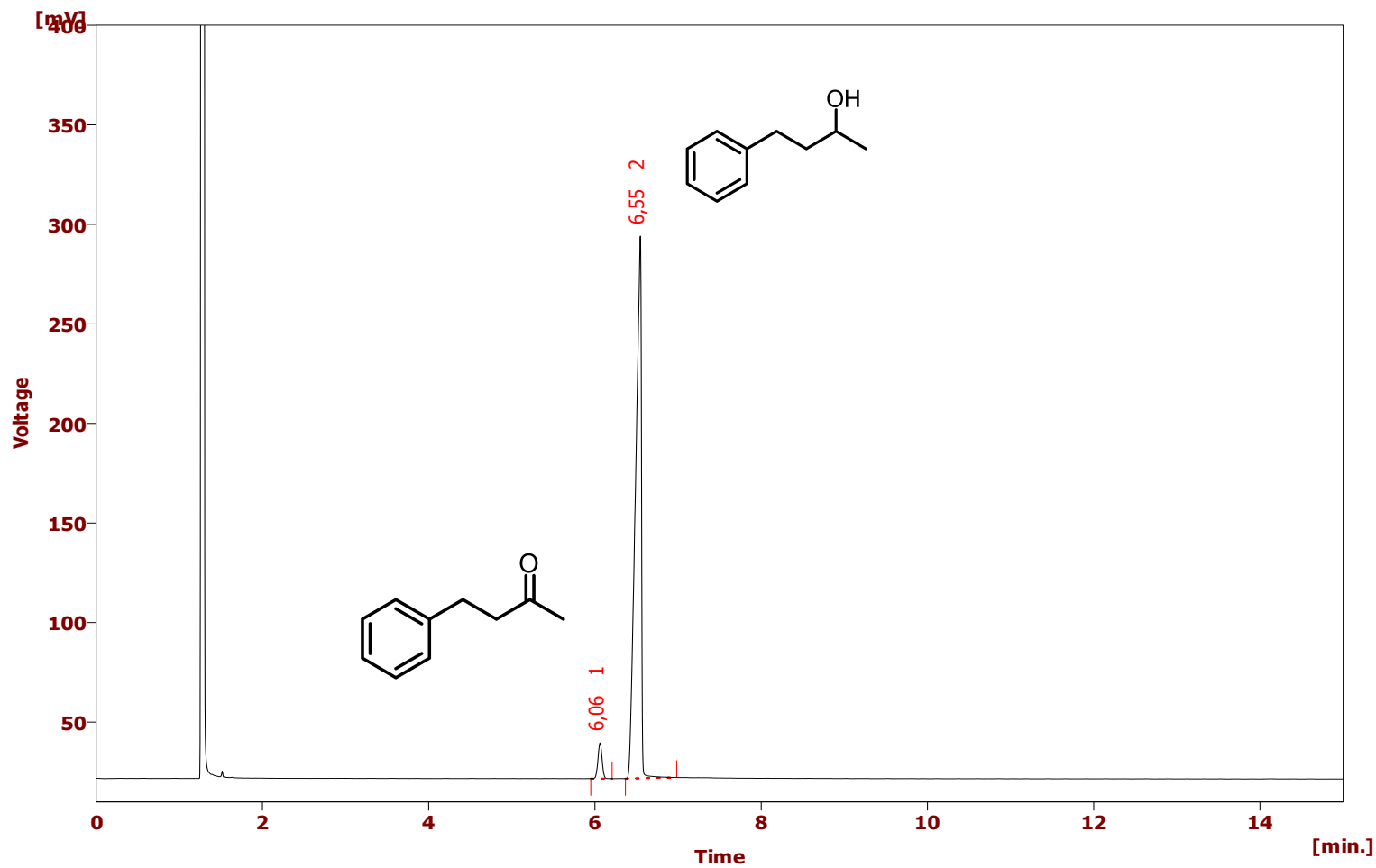
	Reten. Time [min]	Area [mV.s]	Height [mV]	Area [%]	Height [%]	W05 [min]	Compound Name
1	8,230	30,003	6,071	2,1	2,9	0,08	
2	8,777	1411,992	202,443	97,9	97,1	0,12	
Total		1441,994	208,514	100,0	100,0		

EK 48.

Printed Version Info:

Printed Version : Modified
 Report Style : C:\YLClarity\Common\Chromatogram.sty
 Calibration File : None

Printed Date : 24.06.2016 13:09:11
 By :



Result Table (Uncal - Irfn065q2 - Detector 1)

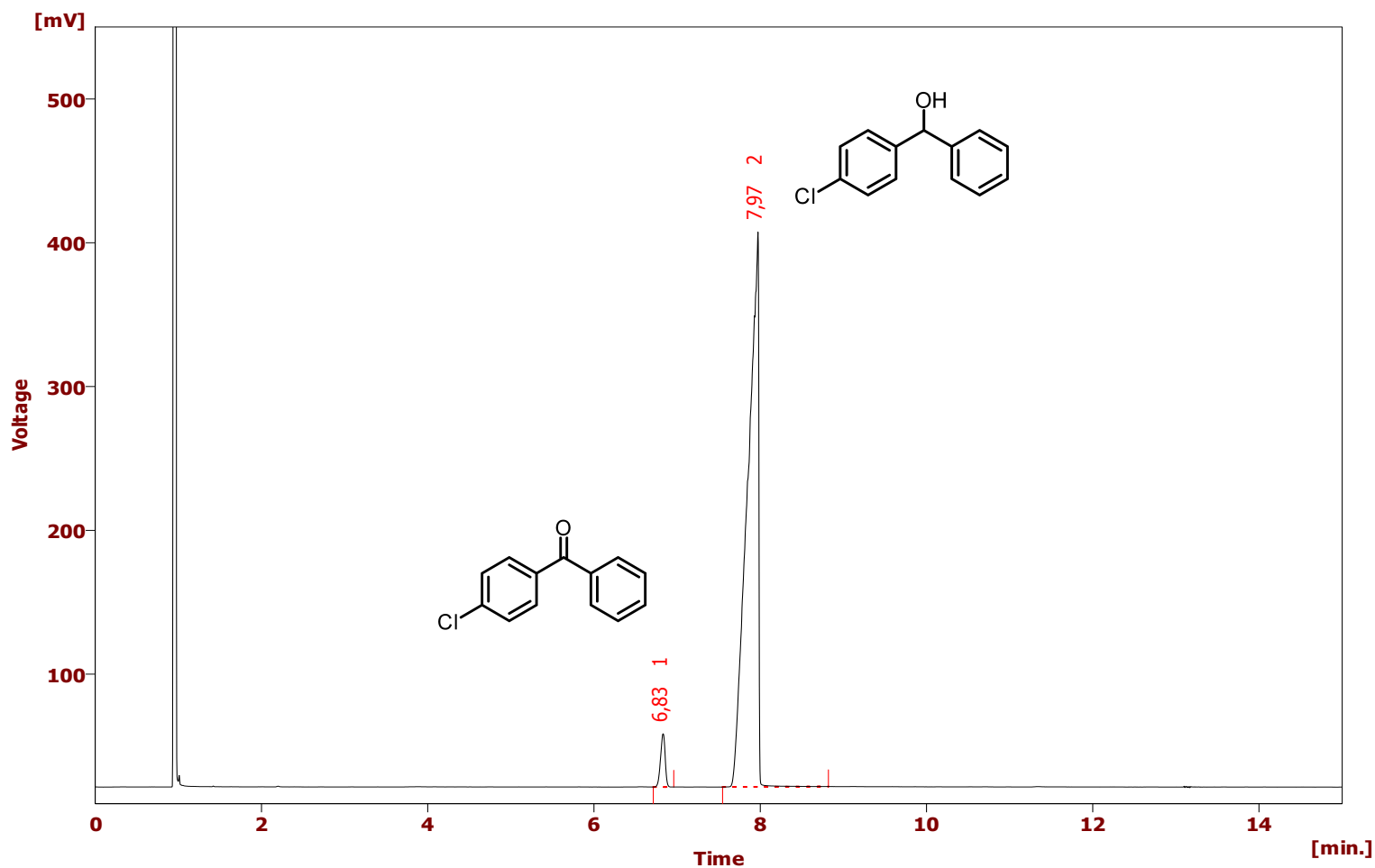
	Reten. Time [min]	Area [mV.s]	Height [mV]	Area [%]	Height [%]	W05 [min]	Compound Name
1	6,060	61,258	17,962	4,4	6,2	0,06	
2	6,547	1330,402	272,323	95,6	93,8	0,08	
Total		1391,660	290,285	100,0	100,0		

EK 49.

Printed Version Info:

Printed Version : Modified
 Report Style : C:\YLClarity\Common\Chromatogram.sty
 Calibration File : None

Printed Date : 24.06.2016 13:10:24
 By :



Result Table (Uncal - Īrfn065y5 - Detector 1)

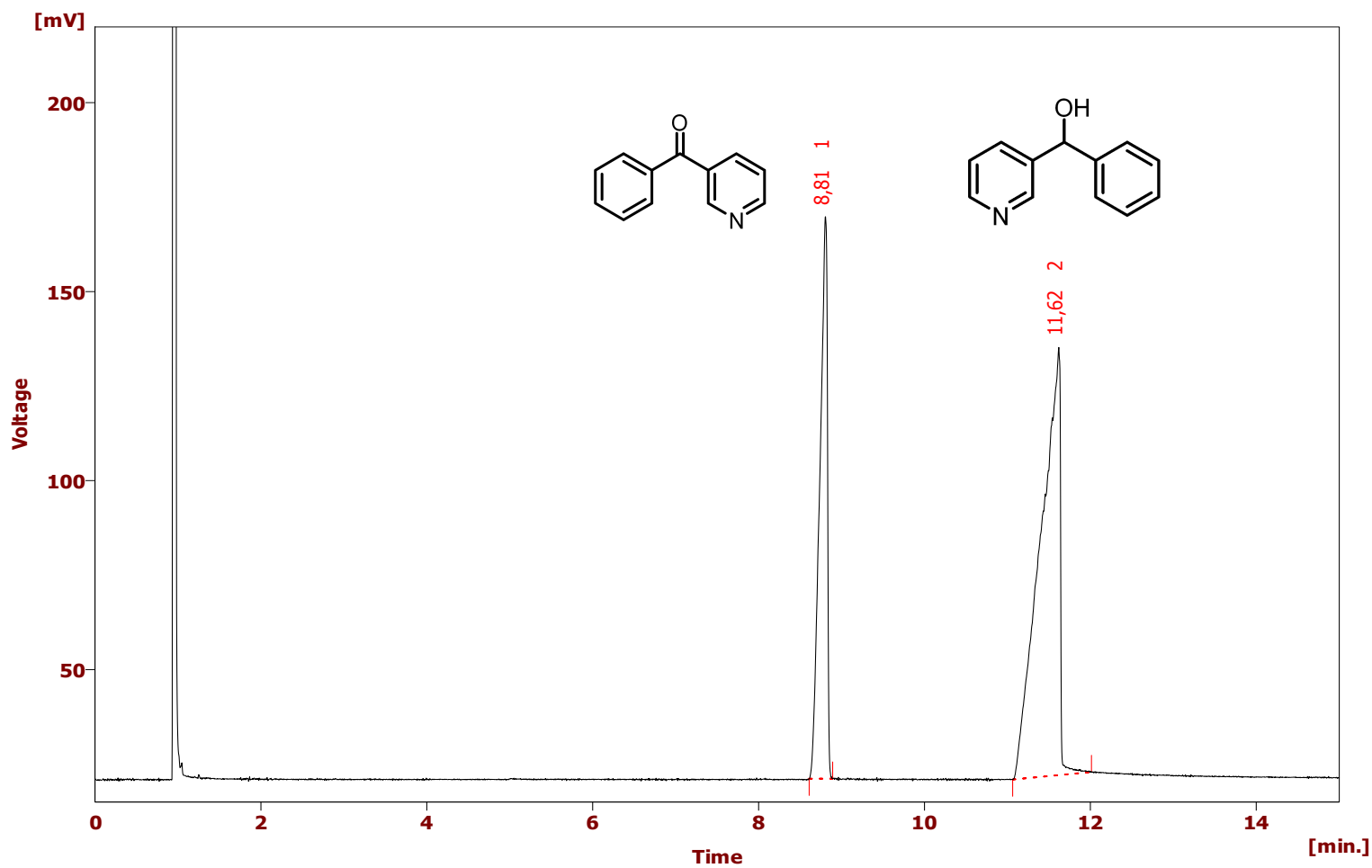
	Reten. Time [min]	Area [mV.s]	Height [mV]	Area [%]	Height [%]	W05 [min]	Compound Name
1	6,833	143,746	36,995	3,9	8,8	0,06	
2	7,973	3578,617	385,800	96,1	91,2	0,15	
Total		3722,363	422,795	100,0	100,0		

EK 50.

Printed Version Info:

Printed Version : Modified
 Report Style : C:\YLClarity\Common\Chromatogram.sty
 Calibration File : None

Printed Date : 24.06.2016 13:16:11
 By :



Result Table (Uncal - Irfn065v5-2 - Detector 1)

	Reten. Time [min]	Area [mV.s]	Height [mV]	Area [%]	Height [%]	W05 [min]	Compound Name
1	8,807	944,911	148,669	33,3	56,8	0,11	
2	11,620	1895,140	113,168	66,7	43,2	0,28	
Total		2840,051	261,837	100,0	100,0		

EK 51.

ÖZGEÇMİŞ

Kişisel Bilgiler

Adı Soyadı: Sedat EMİR
Adres: Cumhuriyet Mahallesi 13053 No'lu Sokak No:54
Şahinbey/Gaziantep
Telefon: 05380554127
E posta: sedatemir27@gmail.com

Eğitim Durumu :

Yüksek Lisans: Kahramanmaraş Sütçü İmam Üniversitesi, Kimya Anabilim Dalı,
Organik Kimya Bilim Dalı (2014-2016),
Danışman: Prof. Dr. Esin İSPİR

Pedagojik Formasyon: Kahramanmaraş Sütçü İmam Üniversitesi, Eğitim Fakültesi
(2013-2014)

Lisans: Kahramanmaraş Sütçü İmam Üniversitesi, Fen Edebiyat Fakültesi,
Kimya Bölümü (2010-2014)

Lise: 19 Mayıs Lisesi-Şahinbey/Gaziantep (2005-2009)

İlköğretim: Mehmet Şahin Batmazoğlu İlköğretim Okulu-Şahinbey/Gaziantep
(1996-2005)

Lisans Tez Konusu: Pirolin Temelli Fenolik Bileşiklerin Sentezi

Yüksek Lisans Tez Konusu: Demir Nanopartikül Destekli NNN Tipli Ligand ile
Rutenyum (II) Kompleksinin Sentezi ve Transfer Hidrojenasyon Uygulamaları

Yabancı Dil: İngilizce (Orta Seviyede)

Kullandığı Bilgisayar Programları:

1. ChemBioDraw Ultra 14.0
2. MestReNova
3. YL-Clarity Chromatography Data System (YL-Clarity Software)
4. EZChrom Elite Chromatography Data System
5. Microsoft Office

Bildiği Teknikler :

1. Kimyasal Çözücülerin Saflaştırılması ve Kristallendirme
2. Döner Buharlaştırıcı (Evaporatör)
3. Kromatografik Metotlar (İnce tabaka, Kolon Kromatografisi)
4. Asimetrik Sentez ve Dizaynı (Enantiyoselektif ve Diastereoselektif)
5. Demir nanopartikül ile Heterojen Ligand ve Kompleks Dizayn ve Sentezi
6. Yüksek Performanslı Sıvı Kromatografisi (HPLC)
7. Gaz Kromatografisi (GC)
8. UV-Visible Spektrofotometresi
9. Polarimetre
10. Erime Noktası Tayini

Yayınları :

Uluslararası Bilimsel Toplantılarda Sunulan ve Bildiri Kitaplarında Basılan Bildiriler:

1. Ahmet AGAC, Idris KARAKAYA, Irfan SAHIN, **Sedat EMİR**, Semistan KARABUGA and Sabri ULUKANLI, Asymmetric Transfer Hydrogenation of Ketones by Aminomethyl Quinazoline Based Ruthenium (II) Complex under Mild Conditions, Anatolian Conference on Synthetic Organic Chemistry ACSOC II (Poster Presentation)
2. **Sedat EMİR**, Irfan SAHIN, Semistan KARABUGA, Idris KARAKAYA, Esin İSPİR, Mahmut ULUSOY, Synthesis of Heterogeneous Ruthenium (II) Complex and its Application in Transfer Hydrogenation Reaction, Anatolian Conference on Synthetic Organic Chemistry ACSOC II (Poster Presentation)
3. Irfan SAHIN, **Sedat EMİR**, Idris KARAKAYA, Selcuk GUMUS , Mahmut ULUSOY, Esin İSPİR, Semistan KARABUGA, Hydroxyl Group Effect in Novel NNN Type Pyridine Based Ruthenium (II) Complex for the Transfer Hydrogenation of Ketones, Anatolian Conference on Synthetic Organic Chemistry ACSOC II (Poster Presentation)

Uluslararası Hakemli Dergilerde Yayınlanmış Makaleler:

1. Irfan Sahin^a, Sedat Emir^a, Esin Ispir^a, Idris Karakaya^b, Selcuk Gumus^c, Mahmut Ulusoy^d, Semistan Karabuga^a ‘Hydroxyl group effect in novel NNN type pyridine based ruthenium (II) complex for the transfer hydrogenation of ketones’ Catalysis Communications Volume 85, 5 October 2016, Pages 30–33
2. Ahmet Agac^a, Idris Karakaya^b, Irfan Sahin^a, Sedat Emir^a, Semistan Karabuga^a, Sabri Ulukanli^b ‘Synthesis of aminomethyl quinazoline based ruthenium (II) complex and its application in asymmetric transfer hydrogenation under mild conditions’ Journal of Organometallic Chemistry Volume 819, 15 September 2016, Pages 189–193

Projeler :

1. ‘NNN ve NCN Tipli Homojen ve Heterojen Rutenyum Komplekslerinin Hidrojenasyon Reaksiyonlarındaki Katalitik Uygulamaları” konulu TUBİTAK 1001 Araştırma Projesi, Bursiyer, **Proje No: 113Z294 (2013-2016)**

Staj:

1. Ako Örme ve Boya San. ve Tic. Ltd. Şti. (Kimyagerlik Stajı)
2. Kahramanmaraş Süha Erler Lisesi (Kimya Öğretmenliği Stajı)

Sertifikalar:

1. Yüksek Performanslı Sıvı Kromatografisi (HPLC)
2. Gaz Kromatografisi (GC)
3. Pedagojik Formasyon
4. B sınıfı Ehliyet

Elde Ettiği Başarılar ve Aldığı Ödüller:

1. Kahramanmaraş Sütçü İmam Üniversitesi, Fen Edebiyat Fakültesi, Kimya Bölümü (2010-2014) **Bölüm Birinciliği**
2. Kahramanmaraş Sütçü İmam Üniversitesi, Fen Edebiyat Fakültesi Dekanlığı Tarafından Verilen **Onur Belgesi**

Hobiler ve Uğraşları: Spor yapmak, kitap okumak, yabancı dilde (İngilizce) çeviri yapmak ve bilimsel makaleler okumak, müzik dinlemek ve orta düzeyde gitar ve bağlama çalmak