

T.C
HARRAN ÜNİVERSİTESİ
FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ

YÜKSEK LİSANS TEZİ

RUTENYUM KATALİZLİ TRANSFER HİDROJENASYON
REAKSİYONLARI

Salih AKSU

KİMYA ANABİLİM DALI

ŞANLIURFA
2019

Prof. Dr. Veli KASIM danışmanlığında, Salih AKSU ‘nun hazırladığı **‘RUTENYUM KATALİZLİ TRANSFER HİDROJENASYON REAKSİYONLARI’** konulu bu çalışma 21/06/2019 tarihinde aşağıdaki jüri tarafından oy birliği ile Harran Üniversitesi Fen Bilimleri İnorganik Anabilim Dalı’nda YÜKSEK LİSANS TEZİ olarak kabul edilmiştir.

İmza

Danışman: Prof. Dr. Veli KASIM

.....

Üye: Prof. Dr. Hüseyin KÖKSAL

.....

Üye: Prof. Dr. Ahmet KILIÇ

.....

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

Doç.Dr. İsmail HİLALİ
Enstitü Müdürü

Bu Çalışma HÜBAK Tarafından Desteklenmiştir.
Proje No: 15148

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

İÇİNDEKİLER

	Sayfa No
ÖZET	i
ABSTRACT	ii
TEŞEKKÜR	iii
ŞEKİLLER DİZİNİ	iv
ÇİZELGELER DİZİNİ	v
SİMGELER DİZİNİ	vi
1. GİRİŞ	1
1.1. Katalizörler	1
1.1.1. Katalizör çeşitleri	1
1.1.2. Katalizörlerin kimya endüstrisindeki önemi	3
1.2. Rutenyumun özellikleri	5
1.3. Transfer Hidrojenasyon Reaksiyonu	6
2. ÖNCEKİ ÇALIŞMALAR	7
3. METARYAL VE METOT	13
3.1. Materyal	13
3.1.1. Kullanılan araç ve gereçler	13
3.1.2. Kullanılan kimyasallar	14
3.1.3. Kullanılan cihazlar	14
3.2. Metot	14
3.2.1. Mono N-N tipi ligantların sentezi	16
3.2.2. Mono N-N tipi ligantların metal komplekslerinin sentezi	20
3.2.3. Transfer hidrojenasyon reaksiyonlarının genel metodu	23
3.2.4. 1- Feniletan-1- ol (17 a) sentezi	24
3.2.5. 1-(4-florofenil) etan -1-ol (17 b) Sentezi	25
3.2.6. 1-mezitiletan-1-ol 17 c Sentezi	25
4. ARAŞTIRMA BULGULARI ve TARTIŞMA	27
4.1. Bileşiklerin Sentez ve Karakterizasyonu	27
4.2. Tranfer Hidrojenasyon Sonuçları	28
5. SONUÇLAR ve ÖNERİLER	32
KAYNAKLAR	34
ÖZGEÇMİŞ	36
EKLER	37
EK 1 Sentezlenen Bileşiklerin ¹ H ve ¹³ C NMR Spektrumları	37
EK 2 EK 2 Sentezlenen bileşiklerin Transfer Hidrojenasyonda bazı GC Spektrumları	48
EK 3 Sentezlenen Ligant ve Komplekslerin FT-IR Spektrumları	51

ÖZET

Yüksek Lisans Tezi

RUTENYUM KATALİZLİ TRANSFER HİDROJENASYON REAKSİYONLARI

Salih AKSU

Harran Üniversitesi
Fen Bilimleri Enstitüsü
Kimya Anabilim Dalı

Danışman: Prof. Dr. Veli KASIM
Yıl:2019, Sayfa:65

Transfer hidrojenasyon tepkime metodu; uygulanabilirliği ve farklı bir yöntem olması sebebiyle sentetik ve çevreci bir bilim dalı olan kimya açısından daha fazla ilgi odağı olabilmektedir. Transfer hidrojenasyon reaksiyonu minimal düzeydeki miktarda katalitik uygulamaları ,çevreci olması yönü ile de değerini arttırmaktadır. Bu çalışmada 2-(2-piridil)benzimidazol'den yola çıkılarak mono NN tipi (L₁, L₂, L₃, L₄ ve L₅) ligant sistemleri sentezlendi. Bu bileşiklerin Ru (II) tuzu ile etkileştirilmeleri sonucunda yeni Ru (II) kompleksleri ([RuL₁(p-simen)Cl]Cl, [RuL₂(p-simen)Cl]Cl, [RuL₃(p-simen)Cl]Cl , [RuL₃(p-simen)Cl]Cl, [RuL₄(p-simen)Cl]Cl ve [RuL₅(p-simen)Cl]Cl) sentezlendi. Bu bileşiklerin yapıları ¹H ve ¹³C-NMR Spektroskopisi, FT-IR, Elementel Analiz ve Erime Noktası Ölçümü yöntemleri ile aydınlatıldı. Bu Ru(II) kompleksleri transfer hidrojenasyon reaksiyonlarında katalizör olarak test edildi. Transfer hidrojen tepkimelerinde oluşan ve katalitik etkisi yüksek ürünlerin dönüşümü tesbiti için gaz kromatografisi cihazı (GC) bu yöntemde kullanılarak istenilen sonuçlar elde edildi. Katalitik aktivitesi en yüksek katalizörün 24 saat'e %99,8 dönüşümle [RuL₂ (p-simen)Cl]Cl olduğu belirlendi. Daha sonra optimizasyon çalışmaları gerçekleştirildi.

ANAHTAR KELİMELER: N,N-tipi ligant, transfer hidrojenasyon, rutenyum, 2-(2-piridil)benzimidazol.

ABSTRACT

MScThesis

RUTHENIUM CATALYZED TRANSFER HYDROGENATION REACTIONS

Salih AKSU

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

Supervisor: Prof. Dr. Veli KASIM

Year:2019, Page: 65

Transfer hydrogenation reaction method; In terms of its simplicity and its selective reaction, it attracts considerable attention in terms of synthetic chemistry. It increases its value with its very low amount of catalytic applications and environmentalist. In this study, mono NN type (A₁, A₂, A₃, A₄ and A₅) ligand systems were synthesized from 2-(2-pyridyl) benzimidazole. The new Ru (II) complexes ([RuL₁ (p-simen)Cl]Cl, [RuL₂ (p-simen)Cl]Cl, [RuL₃ (p-simen)Cl]Cl, [RuL₄ (p-simen)Cl]Cl ve [RuL₅ (p-simen)Cl]Cl) were synthesized as a result of the interaction of these compounds with the Ru (II) salt. The structures of these compounds were analyzed by ¹H and ¹³C-NMR Spectroscopy, FT-IR, Elemental analysis and melting point measurement methods. These complexes were tested catalysts in transfer hydrogenation reactions. Transformation of the products obtained in the transfer hydrogen reaction was determined using gas chromatography device (GC). The catalyst with the highest catalytic activity was determined to be [RuL₂ (p-simen)Cl]Cl with 99.8% conversion in 24 h. Then optimization studies were carried out.

KEY WORDS: N,N type ligand, transfer hydrogenation, Ruthenium, 2-(2-pyridyl) benzimidazole

TEŞEKKÜR

Tez konusunu gerekli araştırmaları yapabilmem için büyük bir özveri ile tüm imkanları sağlayan, bilgi ve deneyimi ile çalışmalarima yön veren moral, desteğini sürekli sunan, hayatını çalışmaya ve başarıya adayan danışman hocam Prof.Dr. Veli KASIM 'a teşekkürlerimi sunmayı bir borç bilirim.

Tezimin hazırlanması sırasında emeği geçen değerli hocalarım, Prof. Dr. Ahmet KILIÇ, ve Prof. Dr. Mehmet ASLANOĐLU'na teşekkür ediyorum.

Ayrıca tez çalışmalarımnda ve uygulamasında bana her konuda yardımını esirgemeyen çok değerli Öğr. Gör. Emine AYTAR 'a çok teşekkür ederim.

Tezime katkı ve desteklerinden dolayı değerli çalışma arkadaşlarım Hamza ADIGÜZEL ve Hasan TAMAR 'teşekkürlerimi sunuyorum.

Maddi ve manevi her türlü desteklerini esirgemeyen canım aileme çok teşekkür ediyorum.

Yapmış olduğum çalışmaya maddi olarak destekte bulunan HÜBAK'a teşekkür ederim.



ŞEKİLLER DİZİNİ

Sayfa No

Şekil 1.1. Katalizörlü ve katalizörsüz gerçekleşen tepkime arasındaki enerji farkı diyagramı.....	1
Şekil 1.2. Homojen ve heterojen katalizörlerin kendi içinde sınıflandırılması (HAGEN, 1999).....	2
Şekil 1.3. Dünyada var olan kimyasal katalizör maddesinin kullanım alanları (HAGEN, 1999).....	3
Şekil 1.4. Hidrojenasyon metodu ile oluşturulabilen bir takım bazı bileşikler.....	5
Şekil 1.5. Meerwein-Poondorf-Verlay (MPV) yöntemi ile sentezlenen bileşikler.....	6
Şekil 1.6. Transfer hidrojenasyondaki bir takım ligantlar.....	8
Şekil 2.1. 2-propanol varlığında transfer hidrojenasyonu için önerilen katalitik döngü.....	7
Şekil 2.2. NNN tipli pydim komplekslerinin transfer hidrojenasyondaki uygulamalar.....	8
Şekil 2.3. Rutenyum katalizörünün hidrojenasyon denemesi.....	9
Şekil 2.4. CNN tipli Rutenyum komplekslerinin hidrojenasyon reaksiyonunda kullanılması.....	9
Şekil 2.5. Josiphos temelli Rutenyum komplekslerinin kullanılması.....	10
Şekil 2.6. CNN tipi üç dişli rutenyum kompleksleri.....	11
Şekil 2.7. Rutenyum yapılarının transfer hidrojenasyondaki çalışması.....	11
Şekil 2.8. Aldehitler için önerilen rutenyum katalizörlerinin transfer hidrojenasyon etkinliği.....	12
Şekil 3.1. Bu çalışmada sentezlenen ligantlar ve bunların Ru(II) kompleksleri.....	15
Şekil 3.2. L ₁ bileşiğinin X-Ray kristal yapısı.....	16
Şekil 3.3. L ₄ bileşiğinin X-Ray kristal yapısı.....	19
Şekil 3.4. Ketonların transfer hidrojenasyon tepkimesi.....	24
Şekil 3.5. 1- Feniletan-1- ol (17 a) sentezi.....	24
Şekil 3.6. 1-(4-florofenil) etan -1-ol (17 b) Sentezi.....	25
Şekil 3.7. 1-mezitiletan-1-ol (17 c) Sentezi.....	26
Şekil 4.1. Transfer hidrojenasyon reaksiyonu.....	29
Şekil 4.2. Ketonların transfer hidrojenasyon tepkimesi.....	30

ÇİZELGELER DİZİNİ

Sayfa No

Çizelge 3.1. Kullanılan kimyasalların formülleri.....	13
Çizelge 3.2. L ₁ bileşiğinin seçilmiş bağ uzunlukları (Å) ve açıları (o).....	17
Çizelge 3.3 L ₄ bileşiğinin seçilmiş bağ uzunlukları (Å) ve açıları (o).....	19
Çizelge 4.1. Sentezlenen Bileşiklerin Karakteristik FT-IR Sonuçları (νC=N cm ⁻¹ , KBr disk).....	27
Çizelge 4.2 [RuL ₁₋₅ (p-simen)CI]CI komplekslerinin transfer hidrojenasyonundaki katalitik etkileri..	27
Çizelge 4.3. [RuL ₂ (p-simen)CI]CI katalizörlüğünde ketonun transfer hidrojenasyonundaki etkisi.....	29
Çizelge 4.4. Baz etkisinin incelenmesi.....	31

SİMGELER VE KISALTMALAR DİZİNİ

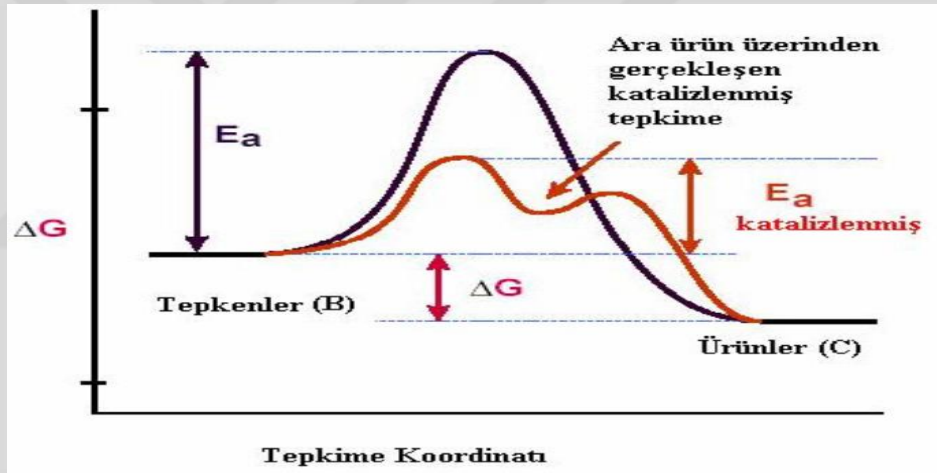
THF	Tetra hidrofuran
NMR	Nükleer Manyetik Rezonans
IR	Infrared Spektroskopisi
X	Halojen
GC	Gaz Kromatografisi
EtOH	Etanol
IPA	İzopropil alkol
DCM	Diklorometan
KOH	Potasyum hidroksit
°C	Santigrat derece
NaOH	Sodyum Hidroksit
(CH ₃) ₃ CONa	Sodyum Tersiyer butoksit
ATH	Asimetrik transfer hidrojenasyon



1. GİRİŞ

1.1. Katalizörler

Katalizör, bir kimyasal tepkimenin aktivasyon enerjisini düşürerek tepkime hızını arttıran ve tepkime sonrasında kimyasal veya fiziksel yapısında bir değişiklik meydana gelmeyen maddelerdir. Katalizörün tepkime üzerinde yaptığı bu değişikliğe kataliz denir. Kataliz olayı, katalizör ve reaktantlar aynı fazda ise homojen kataliz (ör: gaz-gaz, sıvı-sıvı, katı-katı), katalizör ve reaktantlar farklı fazda olduğunda ise heterojen kataliz olarak adlandırılır. (ör: gaz-sıvı, sıvı-katı, katı-gaz).

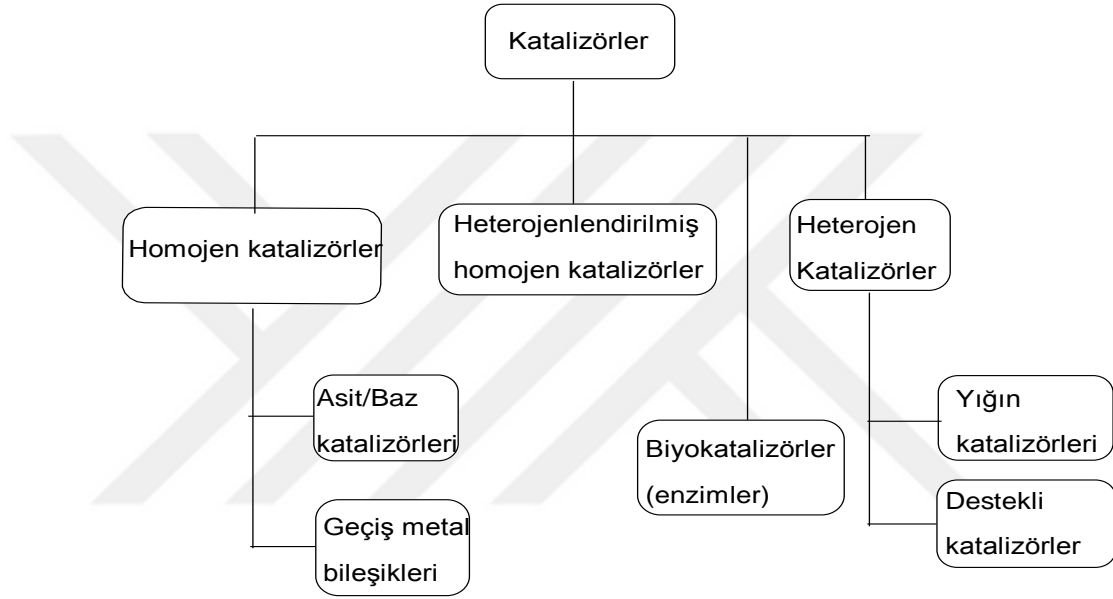


Şekil 1.1. Katalizörlü ve katalizörsüz gerçekleşen tepkime arasındaki enerji farkı diyagramı

1.1.1. Katalizör çeşitleri

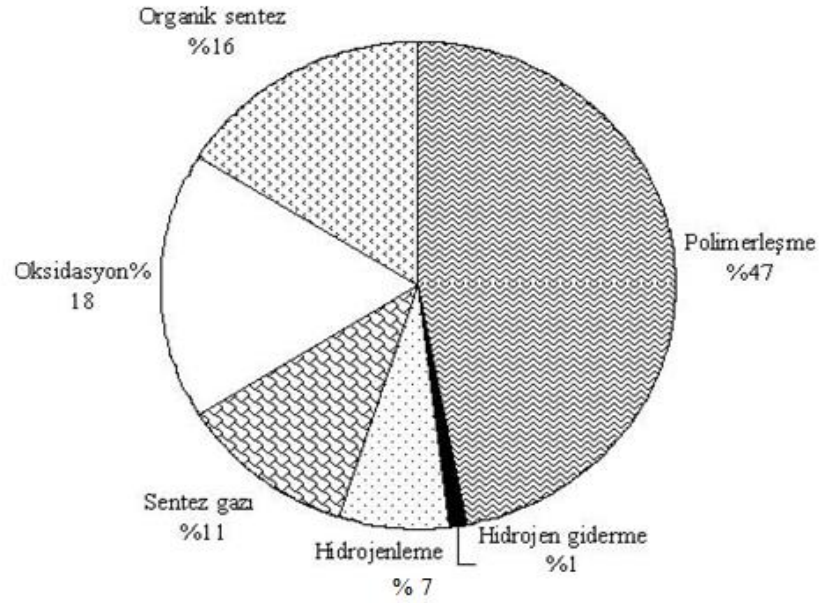
Dünya ekonomisinin doğal hammadde kaynaklarına olan doyumsuzluğu, bu kaynakların sınırlı oluşu, çevrenin değişim süreçlerinden etkilenmesi ve çevre bilincinin artması kimyasalların üretiminde yeni ve temiz teknolojilerin geliştirilmesini gerektirmektedir. Kimya endüstrisinin son yıllarda ulaştığı ekonomik başarıda homojen ve heterojen katalizör sistemleri çok önemli rol oynamıştır. Etkili ve seçici bir katalizör; hammadde kaynaklarını, toksik reaktifleri (çözücüleri), yan ve

toksik ürünleri minimumda tutarak işletim masraflarını azaltır ve yeşil teknolojiyi hazırlar. İdeal bir reaksiyon yalnız seçici değil, aynı zamanda “atom ekonomisi”ni de kapsamalıdır. Başka bir deyişle, tüm bileşenler reaksiyon sırasında istenen ürüne dönüşmelidir. Dolayısıyla, temiz veya “yeşil teknolojiler” katalizörlerden ayrı düşünülemez. Çeşitli işlevsel grup içeren nitelikli organik kimyasallara (finechemicals) sürekli artan talebi karşılamak için etkin ve seçici yöntemlerin geliştirilmesi gerekmektedir.



Şekil 1.2. Homojen ve heterojen katalizörlerin kendi içinde sınıflandırılması (HAGEN, 1999)

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



Şekil 1.3.Dünyada var olan kimyasal katalizörlerin kullanım alanları (HAGEN, 1999)

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

1.1.2. Katalizörlerin kimya endüstrisindeki önemi

Değişen ve gelişen kimya sanayisi katalizör denilen maddelerinin varlığına bağlıdır. İstatistiklere baktığımızda kimya sanayisinde kullanılan bu derece etkili katalizörlerin sayısı ortalama % 80'in üzerindedir. Dünyadaki katalizör ihracatı 2005 senesinde ortalamasına bakıldığında 11 milyar dolar civarındadır. Katalizör kullanımı ortalama her yıl % 4.5 oranında yükselmektedir. Yenilenemez enerji kaynaklarımızdan olan kömürün veya doğal gazın herhangi farklı bir ürüne çevrilmesinde yine katalizörlere ihtiyaç duyulur.

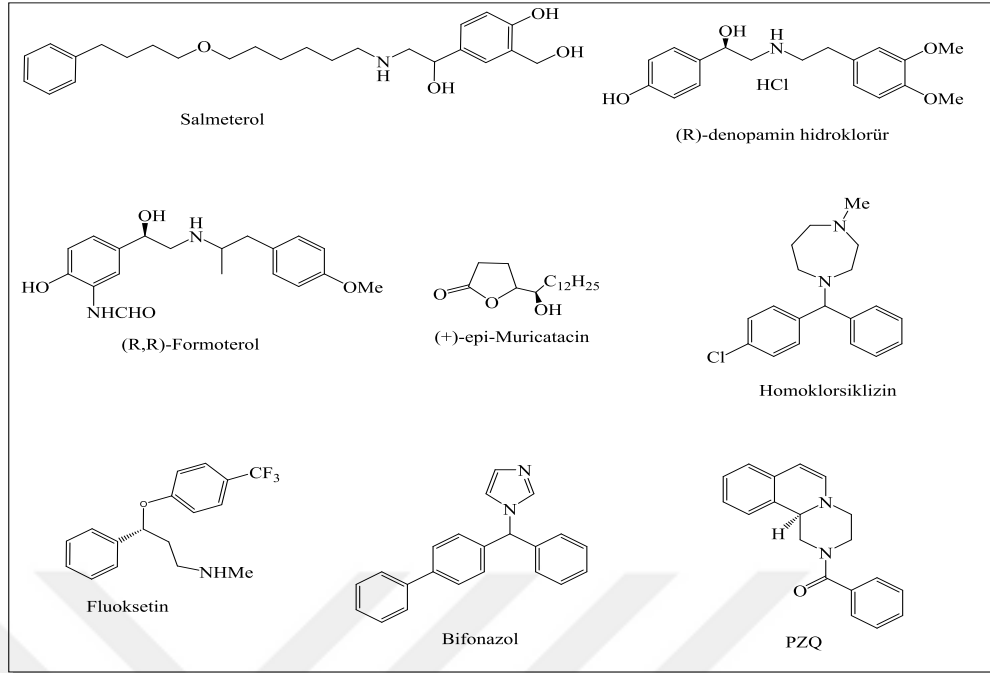
Katalizörler kimya sanayisinde çok büyük bir öneme sahiptir çünkü;

- Oluşturulabilecek reaksiyonların yürütmesinde önemli rol oynarlar. Daha verimli sonuçları meydana getirirler.
- Doğal çevreye zarar vermezler.

Verimli sonuçların yanı sıra % 0.5 ile % 1 artış ile 1 milyon dolar kar etmesini sağlayabilir.

Hidrojenasyon reaksiyonlarıyla ilaç gibi etkin ham maddelerinin başlangıç maddeleri ve organik ürün elde etmek için çıkış maddeleri (alkoller, eterler, alkoller, aminler gibi.) yada direk ürünlerin sentezine imkan sağlamaktadır. (Kumaraswamy, Ramakrishna et al. 2010) (Şekil 1.2). Literatür taraması yapıldığında hidrojenasyon tepkimelerinde Ru, Os, Rh, Ir metalleri barındıran bileşiklerin tercih edilmesinde her geçen gün daha artışı bilinmektedir.

Transfer hidrojenasyon katalitik dönüşüm çalışmasının seçilme nedeni ise, hidrojen gazının kullanılmasına ihtiyaç olmadan reaksiyon ortamında gerekli hidrojenin üretilmesi, ayrıca basınç vb, reaksiyon şartlarını zorlaştıran etkilerin olmaması önemli bir etkidir. Bununla birlikte her geçen gün konuyla ilgili literatürde çalışmaların da artış gösterildiği bilinmektedir. (Baratta, Herdweck et al. 2005, Zeng ve Yu 2009, Wang and Astruc 2015).



Şekil 1.4. Hidrojenasyon metodu ile oluşturulabilen bir takım bazı bileşikler.

1.2.Rutenyumun özellikleri

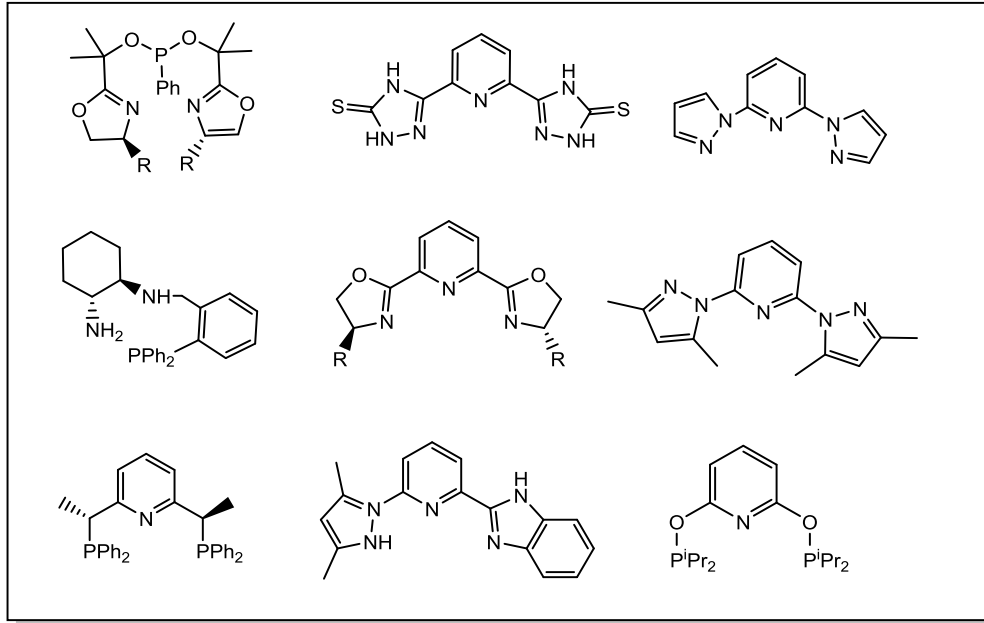
Rutenyum elementi korozyona karşı çok dayanıklıdır. Ancak 800 °C'de ısıtıldığında yükseltgenerek RuO_2 ve RuO_4 bileşiklerini verir. Asitlere dayanıklılık gösterirse de altın suyunda çözünür. KNO_3+KOH ile eritme işlemine tabi tutulduğunda potasyum rutenat (K_2RuO_4) bileşimini vererek çözünür. Halojenler ve sodyum peroksit veya diğer bazik oksit karışımlarıyla bileşik verir. En bilinen ve yaygın olan bileşiği rutenyum triklorür ($RuCl_3$) dür.

Rutenyum, iridyum, osmiyum, palladyum, platin ve rodyum gibi elementlerle alaşım yapar ve bu metallerin sertliğini artırır. Keza titanla da alaşım verir ve bu metalin korozyona dayanıklılığını artırır. Çeşitli mücevherlerin ve aşınmaya dayanıklılığını artırmak için, ve elektrik kontaklarının yapımında da rutenyumla sertleştirilmiş platin ve palladyum alaşımlarından faydalanılır. Ayrıca bizim tez çalışmasında da olduğu birçok katalitik dönüşüm tepkimelerinde de katalizör olarak kullanılmaktadır.

1.3. Transfer Hidrojenasyon Reaksiyonu

Katalizör varlığında bir hidrojen sunucusu yardımıyla çoklu bağların indirgenmesi hidrojen transfer reaksiyonu veya transfer hidrojenasyon olarak isimlendirilir. Bu hidrojenasyon katalizör yardımıyla bir hidrojen sağlayıcısından hidrojen ayrılması ve ayrılan bu hidrojenin substratın doymamış fonksiyonel grubuna bağlanması şeklinde yürür (Gladioli ve Alberico 2006). Transfer hidrojenasyon termal, fotokimyasal veya katalitik yollarla gerçekleştirilebilir. Katalitik işlemler genellikle yüksek seçicilikle sonuçlanır (Gürbüz ve Ark. 2010).

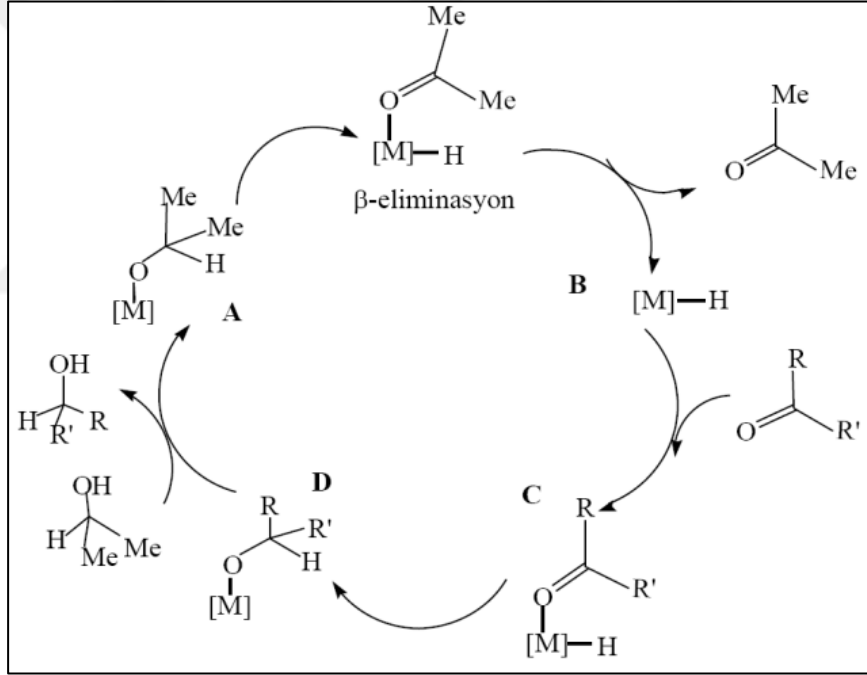
Bir mol hidrojenin alkolden ketona transferi olarak bilinen hidrojen transfer reaksiyonları 1925'ten beri bilinmektedir. İlk olarak 2-propanolden bir ketona hidrojenin transferinde alüminyumizopropoksit kullanılmış ve bu indirgenme keşiftenler tarafından Meerwein-Poondorf-Verley (MPV) indirgenmesi olarak adlandırılmıştır (Meerwein ve Schmidt 1925). Bu reaksiyonun tersi 1930'ların ortalarında Oppenauer tarafından çalışılmıştır (Oppenauer 1937).



Şekil 1.5. Meerwein-Poondorf-Verley (MPV) yöntemi ile sentezlenen bileşikler

2. ÖNCEKİ ÇALIŞMALAR

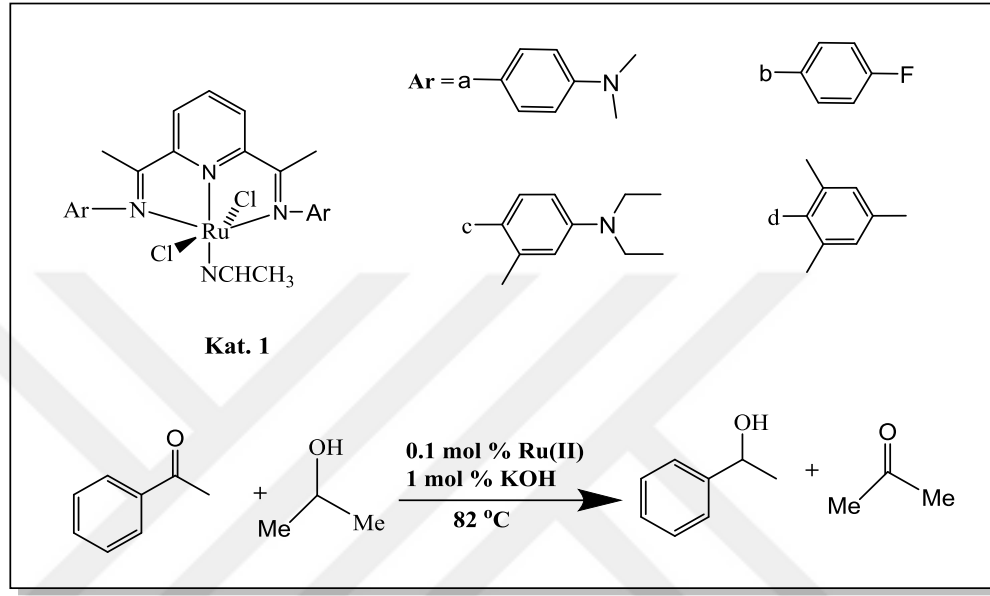
Hidrojen transfer reaksiyonu için öncelikle bir metal üzerindeki X atomu yada grubunun (halojenür) alkoksit ile yer değiştirmesi (1), alkoksitin yapısının ketona dönüşmesi anında hidrojenin metal üstüne geçmesi (2), alkoksitin ketona dönüşmesi sonucu eliminasyonu oluşur. Metalhidriti gerçekleştikten sonra (3), indirgenecek olan ketonun metal ile birleşmesi (4), hidrojenin karbonil grubuna etkisi ile ketonun indirgenmesi (5), reaksiyonun bulunduğu ortama çözücü ve proton kaynağı olan 2-propanol (İPA) alkolü ile yer değiştirmesi sonucu reaksiyon gerçekleştiği düşünülmektedir. (Yamakawa, Ito al. 2000).



Şekil 2.1. 2-propanol varlığında transfer hidrojenasyonu için önerilen katalitik çevrim mekanizması

Çetinkaya ve arkadaşlarının 2007 yılında yapmış olduğu çalışmada NNN tipi pidim ligantları ve bu ligantların pidim-Ru(II) komplekslerini sentezledikten sonra asotofenonun transfer hidrojenasyon reaksiyonlarındaki katalitik dönüşümlerini inceleyerek yüksek verimli sonuçlar elde etmişlerdir. Metil gruplarının orto yapısında olması dolayısıyla sterik engel olması sebebiyle dönüşüm yüzdesinin düştüğünü,

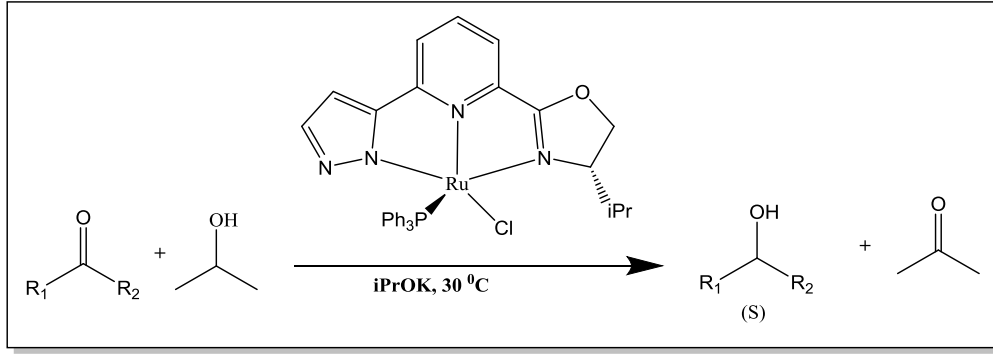
elektron çekici grupların para yapısında bulunması halinde dönüşümün yükseldiği yapılan analizlerle tespit etmişlerdir. Para konumunda elektron çekici grup içeren (F gibi) yapılar ile 1 saatte %99 dönüşüm ve orto yapısında metil kullandıklarında 1 saatte % 62 dönüşümü gerçekleştirdiği sonucunu bulmuşlardır. (Dayan ve Cetinkaya 2007).



Katalizör	Dönüşüm(%)
1a	70
1b	99
1c	54
1d	62

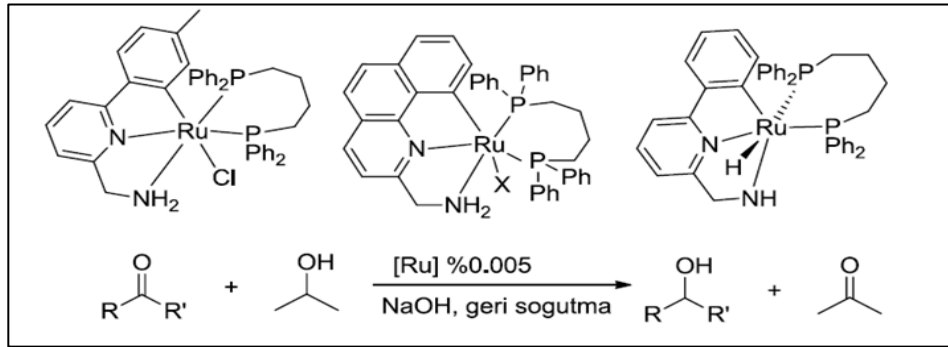
Şekil 2.2. NNN tipli pydim komplekslerinin transfer hidrojenasyondaki uygulamaları

Yu ve arkadaşları; 2012 yılında N,N,N üç dişli ligantlarıyla sentezlemiş olduğu komplekslerin asetofenonun transfer hidrojenasyonunda yüksek verimli sonuçlar almışlardır ve bu reaksiyon 8 dakika içerisinde %96'lık bir dönüşümle gerçekleştiği göstermiştir. Asetofenonun farklı sübstitüe grup taşıyan aromatik yapıların (19 örnek üzerinde çalışma yapılmıştır) çalışmaları sonucunda 281-3960 aralığında TOF değerleri elde edilmiştir (Ye, Zhao. 2012) (Şekil 2.6).



Şekil 2.3. Rutenyum katalizörünün hidrojenasyon denemesi

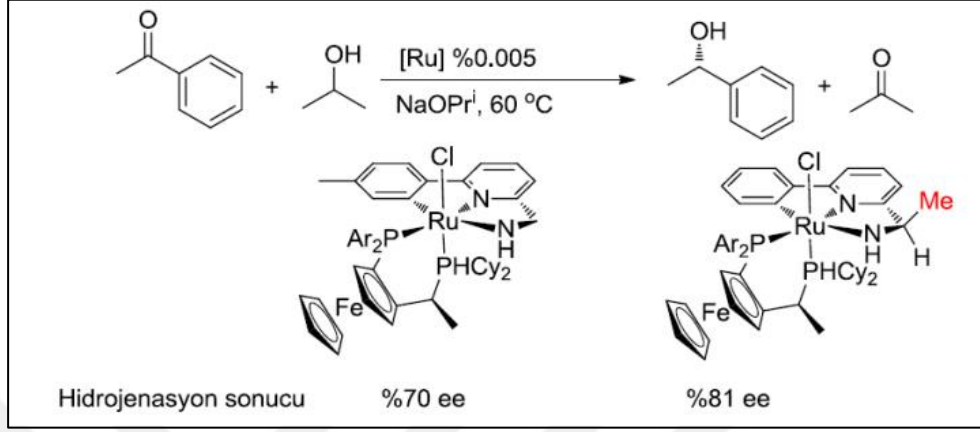
Baratta ve arkadaşları pincer tipi ligantlarda NCN yerine CNN tipi üç dişli ligant yöntemini kullanmışlardır. Bu ligant sistemi ile sentezledikleri rutenyum komplekslerinin birim zamandaki dönüşüm hızının (TOF) yüksek olması bu tip ligantların yeniden elde edilme yolunu açmıştır. Baratta ve arkadaşlarının 2005 yılında 2-(aminometil) pridin ligandının ve difosfin bileşiklerinin Ru(II) ile yaptığı komplekslerin katalizörlüğünde transfer hidrojenasyon reaksiyonları oluşturmuşlardır. Reaksiyon ortamında birçok ketonun 2-propanol ortamında ürünlere dönüşümünün çok hızlı bir şekilde gerçekleştiğini tespit etmişlerdir. (Baratta, Siega et al. 2007; Baratta, Ballico et al. 2008).



Şekil 2.4. CNN tipli Rutenyum komplekslerinin hidrojenasyon reaksiyonunda kullanılması

Ayrıca, Baratta ve arkadaşlarının 2009 yılında piridin grubu bulunan ve PYME olarak isimlendirilen ligantların difosfor bileşikleri ile Rutenyum komplekslerini kullanarak oluşturdukları transfer hidrojenasyon reaksiyonlarındaki çalışmalarında %99 enantiyomerlik zenginliğine varan değerler elde etmişlerdir. ATH reaksiyonunda

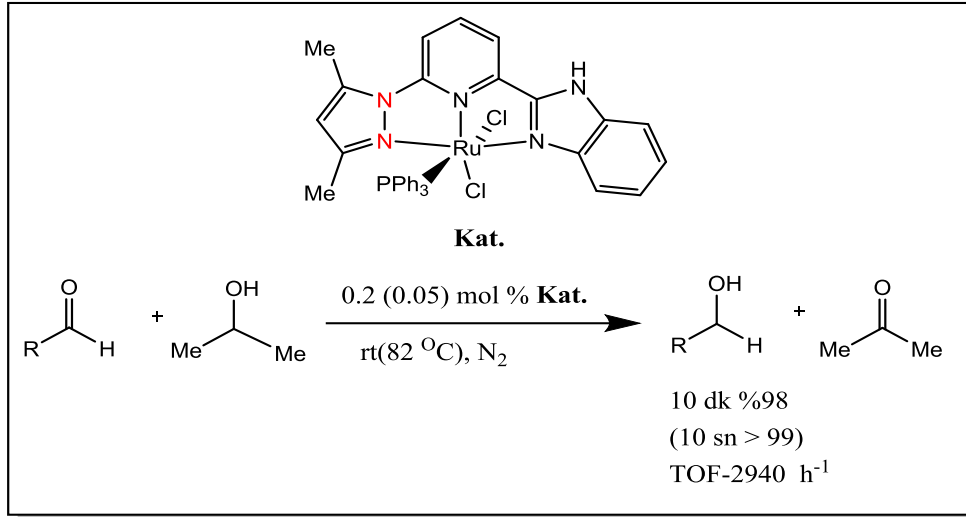
asimetrik merkezin fosforlu yapı olan JOSIPHOS bileşiğinde olmasının dışında azotlu bileşiklerde de asimetrik merkezin olması enantiyomerlik zenginliği yükselttiği (% 70'e den % 81'e rapor etmişlerdir. (Baratta, Chelucci et al.2009).



Şekil 2.5. Josiphos temelli Rutenyum komplekslerinin kullanılması

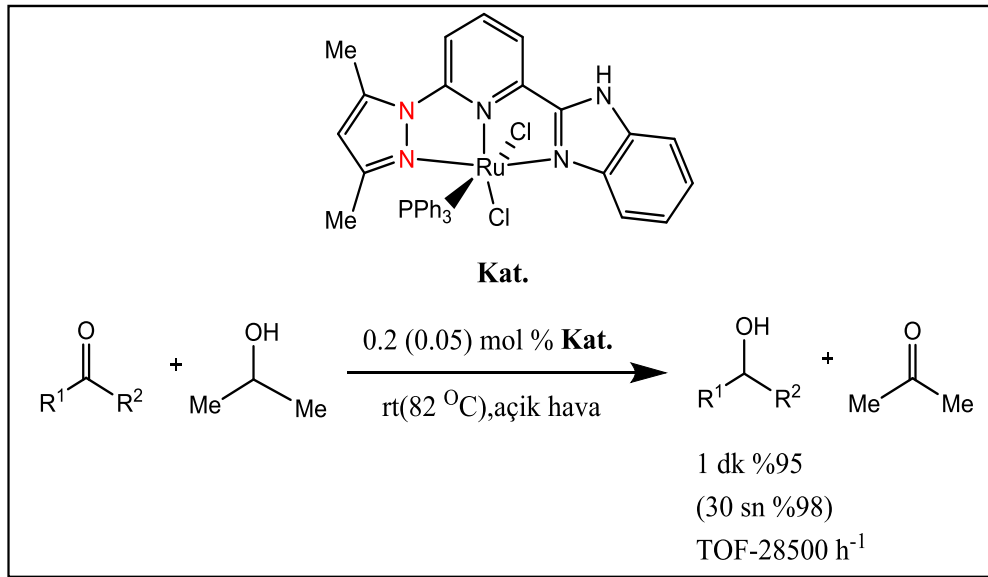
Baratta ve arkadaşları ile birlikte 2-(aminometil) pridin ligantının ve difosfin bileşiklerinin Ru(II) ile gerçekleştirdiği kompleksler katalizörlüğünde transfer hidrojenasyon tepkimesinde birim zamandaki substratın ürüne dönüşümünün fazla olması sebebiyle yeni optikçe aktif ligandların düzenlenmesine zemin hazırlamıştır.

Ayrıca sentezlenen bu ligandların CNN yapısı bulunmasının yanında kiral merkezinde değişik sterik etkisi olan yapıları eklemiş ve değişik çift dişli fosfor bileşikleriyle rutenyum komplekslerini oluşturmuştur. (Baratta, Siega et al. 2007, Barattaand Rigo 2008).



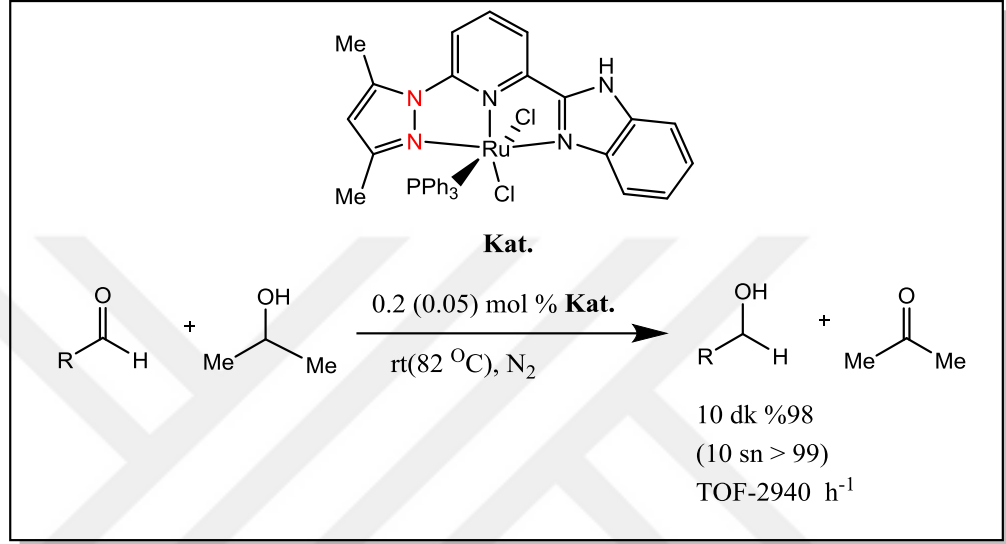
Şekil 2.6. CNN tipi üç dişli Rutenyum kompleksleri

Zhengkun Yu ve çalışma arkadaşları, oda şartlarında Rutenyum katalizli ketonların transfer hidrojenasyondaki katalitik çalışmaları, aldehytlerin azot ortamında indirgenmesi gibi reaksiyonları elde etmişler ve oda şartlarında açık havada yaptıkları çalışmalarında 0.2 mol katalizör ile çalıştıklarında 1 dk.da % 95 dönüşümün gerçekleştiği ve katalizör miktarı 0.05 mol e azaltıp reflaks yaptıklarında ise 30 sn de %98 dönüşümün gerçekleştiği yapılan çalışmalar sonucu elde etmişlerdir. (Zhengkun ve arkadaşları. 2009).



Şekil 2.7. Rutenyum yapılarının transfer hidrojenasyondaki etkinlikleri.

Aynı katalizör ile yaptıkları çalışmalarda azot bulunan ortamda aldehitlerin indirgenmesi tepkimelerini hem reflaks sisteminde hem de belirtilen oda koşullarında çalışmışlardır. Oda şartlarında 10 dk gibi bir sürede % 98 dönüşümün gerçekleştiği, reflaks işlemi yapıldığında ise 10 sn sonunda % 99 dönüşümün gerçekleştiğini yapılan çalışmalar sonucu görmüşlerdir. (Zhao, Yu et al. 2009).



Şekil 2.8. Aldehitler için önerilen Rutenyum katalizörlerinin transfer hidrojenasyon etkinliği.

3. METARYAL VE METOT

3.1. Materyal

Çizelge 3.1. Kullanılan kimyasallar ve formülleri

Kimyasal Adı	Kapalı Formülü	Firma Adı
3'-Metoksi asetofenon	C ₉ H ₁₀ O	Alfa- Aesar
Asetofenon	C ₈ H ₈ O	Sigma Aldrich
2-Propanol	C ₃ H ₈ O	Sigma Aldrich
4-Floro asetofenon	C ₈ H ₇ FO	Sigma Aldrich
Trimetil asetofenon	C ₁₁ H ₁₄ O	Sigma Aldrich
Aseton	CH ₃ OCH ₃	Tekkim
Sodyum <i>t</i> -butoksit	C ₄ H ₉ NaO	Tekkim
Potasyum <i>t</i> -butoksit	C ₄ H ₉ KO	Tekkim
Potasyum hidroksit	KOH	Sigma Aldrich
Etilbenzen	C ₈ H ₁₀	Sigma Aldrich
1-etil-4-metilbenzen	C ₉ H ₁₂	Sigma Aldrich
2-etil-1,3,5-trimetilbenzen	C ₁₁ H ₁₆	Sigma Aldrich
3-etil-1,2,4,5-tetrametilbenzen	C ₁₂ H ₁₈	Sigma Aldrich
2,4-dikloro-1-etilbenzen	C ₈ H ₈ Cl ₂	Sigma Aldrich

3.1.1. Kullanılan Araç ve Gereçler

Cam malzeme olarak; çeşitli ebatlarda Schlenk ve balon, değişik türde soğutucular, ayırma hunileri, beherler, geri soğutucular, manyetik karıştırıcılar, vakumlu süzme aparatı, manyetik balıklar. Isıtma için; su ve yağ banyoları, ısıtıcı mantolar, termostat, azot gazı, kuru hava ve hidrojen gazı. Katalitik dönüşümde verim çalışmaları için; gaz kromatografisi (GC), sentezlenen bileşiklerin karakterizasyonu için, FT-IR, ¹H ve ¹³C-NMR, erime noktası tayin cihazı kullanılmıştır.

3.1.2. Kullanılan Kimyasallar

Kullanılan kimyasallar: 2-2-(piridil)benzimidazol, benzil bromür, 4-metilbenzil bromür, 2,4,5- trimetilbromür, 2,3,5,6- tetra metil benzil bromür, 2,4-dikloro benzil klorür, NaH, KOH, n-hegzan, toluen, diklorometan, tetrahidrofuran (THF), Etanol (EtOH), metanol, dimetilsülfoksit, kloroform, aseton gibi maddeler ve sentezler için gereken diğer tüm reaktifler Merck, Sigma-Aldrich, Acrosorganics ve Alfa-Aesar'den satın alındı.

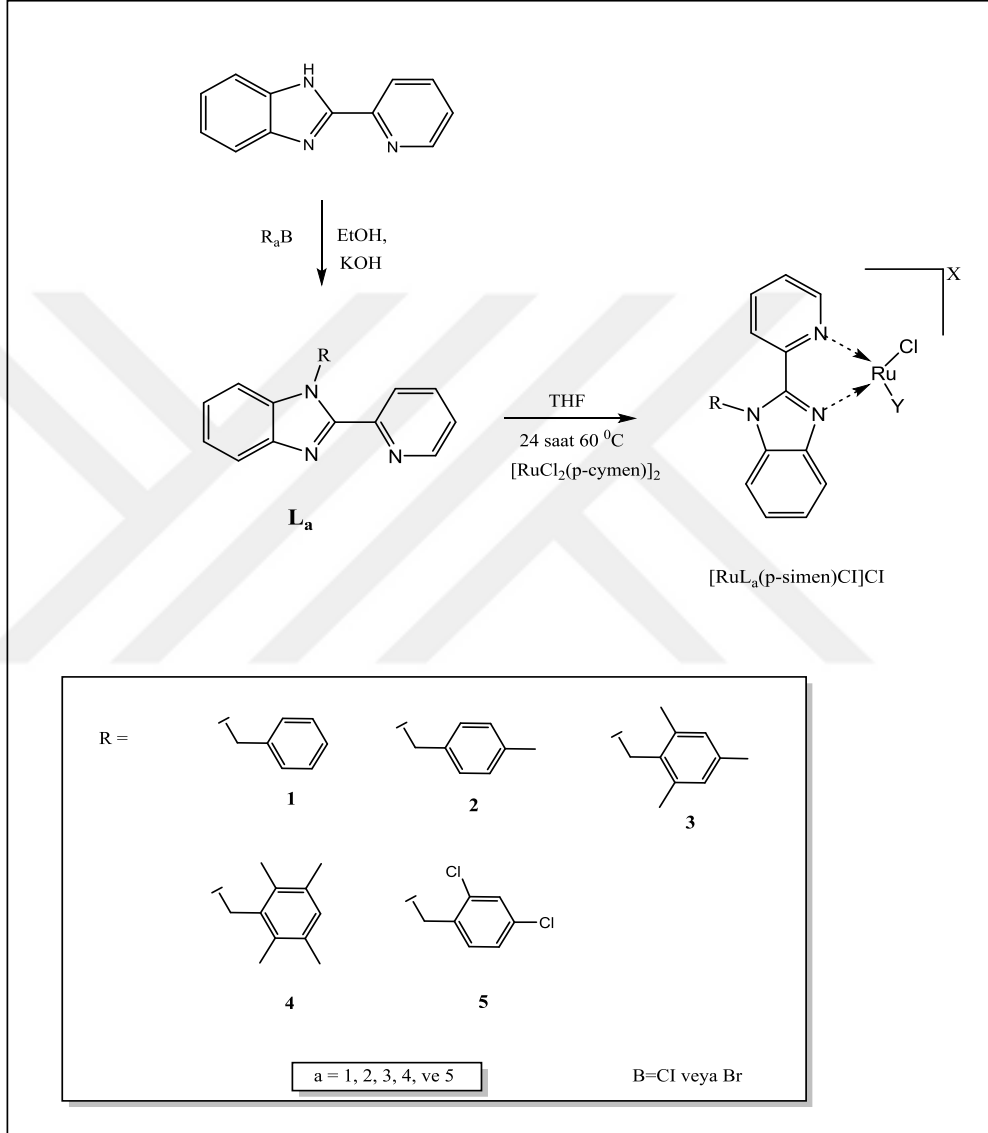
3.1.3. Kullanılan Cihazlar

- **Cihazlar:** ^1H ve ^{13}C NMR spektrumları Varian 400 MHz ve Bruker 300 MHz spektrometre cihazlarında alındı. J değerleri Hz olarak verilmiştir. Elementel analizler TÜBİTAK Microlaboratuvarında CHNS-932 (LECO) cihazında tayin edildi.
- **Erime Noktası Tayin Cihazı:** Stuart Scientific SMP3 Melting Point Apparatus.
- **FT-IR:** Perkin-Elmer RXI FT-IR spektrometre.
- **Gaz Kromatografisi:** Agilent 7820A model Gaz Kromatografisi kullanılarak ölçüldü.
- **Hassas Terazisi:** AND GR 200.
- **Etüv:** AKDEMİR SA 120.

3.2. Metot

Katalitik dönüşümde katalizör olarak kullanılan bileşiklerden L_1 , L_2 , $[\text{Ru}L_1(\text{p-simen})\text{Cl}]_2$, $[\text{Ru}L_2(\text{p-simen})\text{Cl}]_2$ (Barlık, 2013) L_5 , $[\text{Ru}L_5(\text{p-simen})\text{Cl}]_2$ (Gündoğan, 2013) bileşikleri literatüre uygun olarak azırlandı. A_4 ve B_4 bileşikleri ise bu tez çalışması kapsamında yeni bir bileşik olarak ilk kez hazırlandı ve yapıları karakterize edildi.

Sentezlenen bu bileşikler içerisinde L_3 nolu bileşik literatüre (şahin,2010) uygun hazırlandı ve daha sonra yapıları karakterize edilerek gerçekleştirildi. Sentezlenen bu bileşiğin NMR değeri literatür ile uyumlu olduğu için NMR sonuçları tekrar sunulmadı.

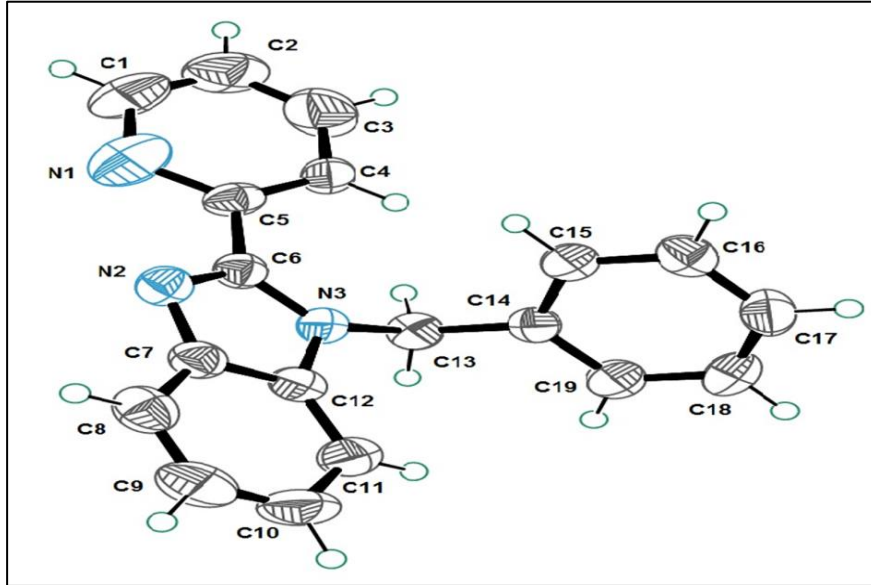


Şekil 3.1. Bu çalışmada sentezlenen ligantlar ve Ru(II) kompleksleri.

3.2.1. Mono N-N tipi ligantların sentezi

3.2.1.1. L₁ Ligantının sentezi

İnert ortamda 2-(2-piridil)benzimidazol (195 mg, 1mmol)'un EtOH (15 mL) içerisindeki çözeltisine eşdeğer oranda KOH (65 mg, 1mmol) eklendi. Karışım 60 °C' de 4 saat ısıtıldı. Ortama eşdeğer mol oranında benzilchlorür (127 mg, 1mmol) ilavesi yapılarak 2 gün süre ile ısıtılmaya bırakıldı. Vakumda etanol uzaklaştırıldı. Karışıma CH₂Cl₂ ilavesi yapılarak kanula ile süzüldü. Ürün n-hekzan ile faz yapılarak kristallendirildi. Elementel analiz (%): C₁₉H₁₅N₃; hesaplanan (%) C = 79.98; H = 5.30; N = 14.73; bulunan (%) C = 80.26; H = 5.37; N = 14,37. Verim %=79. E.n: 115-120 °C. ¹H NMR (300 MHz, CDCl₃, δ ppm); 6.22 (s, 2H, N-CH₂); 7.18-7.39 (m, 9H, Ar-CH); 7.81-7.90 (m, 2H, Ar-CH); 8.45– 8.47 (m, 1H, Ar-CH); 8.63-8.65 (m, 1H, Ar-CH); ¹³C NMR (75.48 MHz, CDCl₃, δ ppm): 48.9; 110.8; 120.1; 121.7; 122.8; 123.3; 123.7; 124.7; 126.8; 127.3; 128.6; 136.9; 137.3; 142.8; 148.6; 149.2; 150.8.



Şekil 3.2. L₁ bileşiğinin X-Ray kristal yapısı

Çizelge 3.2. L₁ bileşiğinin seçilmiş bağ uzunlukları (Å) ve açıları (°).

N1-C1	1.371	N3-C13	1.474
N1-C5	1.394	C13-C14	1.501
C5-C6	1.486	N3-C12	1.390
N2-C6	1.305	N3-C6	1.364
C2-C7	1.389		
C1-N1-C5	117.81	C5-C6-N2	121.02
C6-N2-C7	105.10	C2-C6-N3	125.01
C6-N3-C12	105.49	N2-C6-N3	113.95
N3-C13-C14	112.08		

3.2.1.2. L₂ Ligantının sentezi

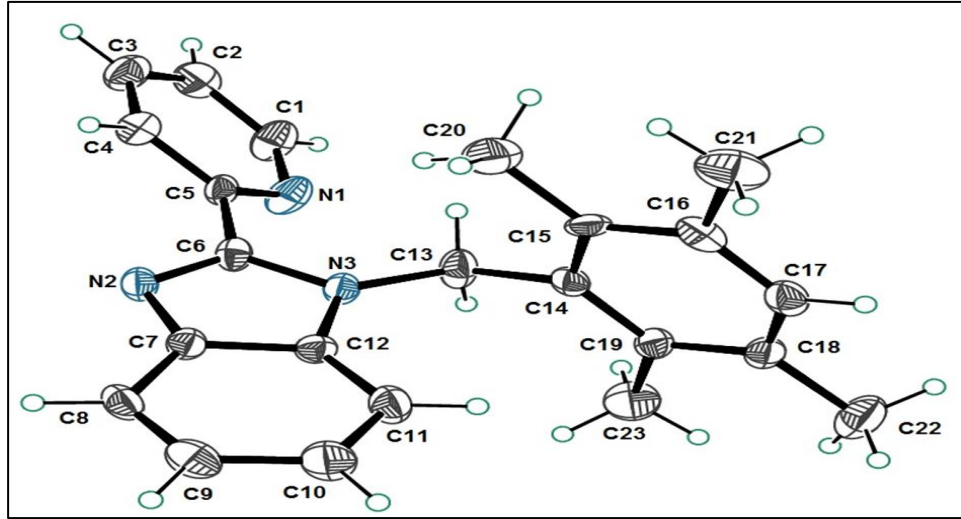
İnert ortamda 2-(2-piridil)benzimidazol (195 mg, 1mmol)'un Toluen (25mL) içerisindeki çözeltisine eşdeğer oranda KOH (65 mg, 1mmol) eklendi. Karışım 60 °C' de 24 saat ısıtıldı. Ortama eşdeğer mol oranında 4-metilbenzilklorür (185 mg, 1mmol) ilavesi yapılarak 2 gün süre ile ısıtılmaya bırakıldı. Karışıma CH₂Cl₂ ilavesi yapılarak kanula ile süzüldü. Ürün n-hekzan ile faz yapılarak kristallendirildi. Elementel analiz (%): C₂₀H₁₇N₃; hesaplanan (%) C = 80.24; H = 5.72; N = 14,04; bulunan (%) C = 80.37; H = 5.38; N = 14,25. Verim %=76. E.n: 98-100 °C. ¹H NMR (300 MHz, DMSO_{d6}, δ ppm); 2.19 (s, 3H, (CH₃)); 6.18 (s, 2H, N-CH₂); 7.03 (s, 3H, Ar-CH); 7.26-7.29 (m, 2H, Ar-CH); 7.56-7.59 (m, 1H, Ar-CH); 7.74-7.77 (m, 1H, Ar-CH); 7.98-8.04(t, J = 9.0 Hz, 1H, Ar-CH); 8.38 (d, J = 9.0 Hz, 1H, Ar-CH); 8.69-8.71 (t, J = 3.0 Hz, 1H, Ar-CH); ¹³C NMR (75.48 MHz, CDCl₃, δ ppm): 21.1; 50.1; 111.95; 114.3; 126.0; 126.9; 127.4; 129.8; 131.5; 138.2; 138.7; 141.4; 148.6; 150.8.

3.2.1.3. L₃ Ligantının sentezi

Bu bileşiklerden L₃ nolu bileşik literatürde (Şahin, 2010) belirtildiği üzere hazırlandı ve yapıları karakterize edildi. Bu maddelerin NMR değerleri literatür ile uyumlu olduğundan NMR sonuçları tekrar sunulmadı.

3.2.1.4. L₄ Ligantının sentezi

İnert ortamda 2-(2-piridil)benzimidazol (450 mg, 1 mmol)'un THF (20 ml) içerisindeki çözeltisine eşdeğer oranda KOH (130 mg, 1mmol) eklendi. Karışım 80°C'de 12 saat ısıtıldı. Ortama eşdeğer mol oranında tetra metil bromür (520 mg, 1mmol) ilavesi yapılarak 2 gün süre ile ısıtılmaya bırakıldı. Vakumda THF uzaklaştırıldı. Karışıma CH₂Cl₂ ilavesi yapılarak süzüldü. Ürün n-hegzan ile faz yapılarak kristallendirildi. Elementel analiz (%):C₂₃H₂₃N₃; hesaplanan (%) C =80.90; H = 6.79; N = 12.31; bulunan (%) C = 80.26; H = 5.37; N = 14,37. Verim %=76. E.n: 135-145 °C ¹H NMR (300 MHz, DMSO_{d6}, δ ppm); 2.03 (s, 6H, (CH₃)₂); 2.14 (s, 6H, (CH₃)₂); 6.24 (s, 2H, N-CH₂); 6.73 (d, J = 9.0 Hz, 1H, Ar-CH); 6.94 (s, 1H, Ar-CH); 7.00-7.05 (m, 1H, Ar-CH); 7.13-7.18 (m, 1H, Ar-CH); .7.52-7.58 (t, J =6.0 Hz, 1H, Ar-CH); .7.71 (d, J =9.0 Hz, 1H, Ar-CH); 7.98-8.04 (m, 1H, Ar-CH); .8.29 (d, J =6.0 Hz, 1H, Ar-CH); 8.73-8.77 (m, 1H, Ar-CH). ¹³C NMR (75.48 MHz, DMSO_{d6}, δ ppm): 15.9; 20.6; 46.3; 112.0; 120.0; 122.4; 123.4; 124.7; 125.3; 131.6; 132.8; 133.6; 133.9; 137.9; 142.7; 148.9; 151.0.

Şekil 3.3. L₄ bileşiğinin X-Ray kristal yapısıÇizelge 3.3. L₄ bileşiğinin seçilmiş bağ uzunlukları (Å) ve açıları (°).

N1-C5	1.332(4)	C8-C7	1.422(5)
N3-C13	1.479(3)	C12-C7	1.397(4)
C14-C19	1.384(6)	C16-C21	1.514(6)
N2-C7	1.365(5)	C9-C8	1.332(7)
C18-C22	1.500(7)		
N2-C6-N3	113.2(3)	N2-C7-C12	111.4(3)
N1-C5-C4	122.5(4)	C12-C7-C8	118.6(4)
N3-C6-C5	124.8(3)	C15-C16-C21	120.6(5)
N2-C6-C5	122.0(3)	C14-C15-C20	121.8(3)
C14-C19-C23	122.3(3)	C5-C4-C3	119.3(3)
C15-C14-C13	117.9(4)	C2-C3-C4	119.0(5)
C11-C12-C7	122.4(3)	C17-C16-C15	119.1(3)
C8-C9-C10	122.0(4)	C14-C15-C20	121.8(3)

3.2.1.5. L₅ Ligandının sentezi

2-(2-piridil)benzimidazol (195 mg, 1 mmol)'un THF (10 mL) içersindeki çözeltilisine eşdeğer oranda KOH (65 mg, 1mmol) eklendi. Karışım 60 °C' de 4 saat ısıtıldı. Ürün süzülerek alındı ve vakumla kurutuldu. Elde edilen K-2-(2-piridil)benzimidazol (233 mg, 1mmol)'un DMF (10mL) içersindeki çözeltilisine eşdeğer oranda 2,4-diklorobenzilbromür (175 mg, 1mmol) ilavesi yapılarak havaya hassas bir şekilde 1 gün süre ile bu sıcaklıkta karıştırıldı. Ürün süzülerek ortamdan ayrıldı. Vakumla kurutuldu. Elementel analiz: C₁₉H₁₃Cl₂N₃ hesaplanan (%) C = 64.42; H = 3.70; N = 11.86; bulunan (%) C = 64.75; H = 3.65; N = 11.35. Verim %= 86. E.n: 129 °C. ¹H NMR (300 MHz, CDCl₃, δ ppm): 6.22 (s, 2H, N-CH₂); 6.59 (d, J = 9.0 Hz 1H, Ar-CH); 7.02 (d, J = 6.0 Hz, 1H, Ar-CH); 7.29-7.37 (m, 4H, Ar-CH); 7.47 (s, 1H, Ar-CH) 7.85-7.93 (m, 2H, Ar-CH); 8.50 (d, J = 6.0 Hz, 1H, Ar-CH); 8.58 (d, J = 6.0 Hz, 1H, Ar-CH). ¹³C NMR (75.48MHz, CDCl₃, δ ppm): 46.4; 110.2; 120.3; 123.2; 124.0; 124.4; 127.4; 128.3; 129.1; 133.8; 137.0; 142.7; 148.7; 150.1

3.2.2. Mono N-N Tipi ligantların metal komplekslerinin sentezi

3.2.2.1. [RuL₁(p-simen)Cl]Cl kompleksinin Sentezi

İnert ortamda [RuCl₂(p-simen)]₂ (306 mg, 0,5mmol) THF (25mL) içersindeki çözeltilisine benzil-2-(2-piridil)benzimidazol (285 mg, 1mmol) ligandı havaya hassas olarak eklendi. Karışımın rengi kiremit rengine dönüştü. Reaksiyon 24 saat 60 °C sonra ısıtıldı. Çözücü ortamdan uzaklaştırılarak n-hegzan (25 mL) ilavesi yapılarak çöktürüldü ve kanula ile süzülerek vakumda kurutuldu. Elementel analiz (%): C₂₉H₂₉Cl₂N₃Ru; hesaplanan (%) C = 58.88; H = 4.94; N = 7,10; bulunan (%) C = 58.42; H = 5.01; N = 7,12. Verim %=84. E.n: 142-147°C. ¹H NMR (300 MHz, DMSO_{d6}, δ ppm); 0.86 (d, J = 6.0 Hz, 6H, p-cym-CHCH₃); 2.24-2.26 (m, 1H, p-cym-CHCH₃); 2.51 (s, 3H, p-cym-CH₃); 6.10-6.19 (m, 2H, N-CH₂); 6.28 (d, J = 6.0 Hz, 2H, Ar-CH); 6.33-6.40 (m, 1H, Ar-CH); 6.48 (d, J = 6.0 Hz, 1H, Ar-CH); 7.01 (d, J = 6.0

Hz, 2H, Ar-CH); 7.27-7.31 (t, $J=6.0$ Hz, 2H, Ar-CH); 7.52-7.55 (m, 1H, Ar-CH); 7.69-7.72 (m, 2H, Ar-CH); 7.76-7.80 (t, $J = 6.0$ Hz, 1H, Ar-CH); 8.09-8.12 (m, 1H, Ar-CH); 8.208.25 (m, 2H, Ar-CH); 8.37 (d, $J = 4.5$ Hz, 1H, Ar-CH); 9.73 (d, $J = 6.0$ Hz, 1H, Ar-CH). ^{13}C NMR(75.48 MHz, DMSO_{d6} , δ ppm): 19.2; 22.2; 31.04; 48.4; 80.2; 84.73; 113.3; 119.4; 125.2; 126.4; 127.2; 127.8; 129.5; 135.5; 140.4; 145.5; 149.0; 157.9.

3.2.2.2. $[\text{RuL}_2(\text{p-simen})\text{Cl}]\text{Cl}$ Kompleksinin sentezi

İnert ortamda $[\text{RuCl}_2(\text{p-simen})]_2$ (306 mg, 0,5 mmol) THF (25 mL) içerisindeki çözeltisine 4-metilbenzil-2-(2-piridil)benzimidazol (299 mg, 1mmol) ligandı havaya hassas olarak eklendi. Karışımın rengi kiremit renginden sarı renge dönüştü. Reaksiyon 24 saat 60°C sonra ısıtıldı. Çözücü ortamdan uzaklaştırılarak n-hegzan (30 ml) ilavesi yapılarak çöktürüldü ve kanula ile süzülerek vakum altında kurutuldu. Elementel analiz (%): $\text{C}_{30}\text{H}_{31}\text{Cl}_2\text{N}_3\text{Ru}$; hesaplanan (%) C = 59.50; H = 5.16; N = 6.94; bulunan (%) C = 59.38; H = 5.32; N = 6.71. Verim %=80. E.n: $95-98^\circ\text{C}$. ^1H NMR (300 MHz, DMSO_{d6} , δ ppm); 1.21 (d, $J = 6.0$ Hz, 6H, *p-cym-CHCH*₃); 2.09 (s, 3H, *p-cym-CH*₃); 2.25 (s, 3H, CH₃); 2.82-2.89 (m, 1H, *p-cym-CHCH*₃); 5.73 (s, 2H, N-CH₂); 6.28 (d, $J = 6.0$ Hz, 2H, Ar-CH); 6.33-6.40 (m, 1H, Ar-CH); 6.90 (d, $J = 6.0$ Hz, 1H, Ar-CH); 7.71-7.74 (m, 4H, Ar-CH); 7.84-7.88 (m, 1H, Ar-CH); 8.04-8.07 (m, 3H, Ar-CH); 8.18-8.26 (m, 3H, Ar-CH); 8.96 (d, $J = 3.0$ Hz, 1H, Ar-CH). ^{13}C NMR(75.48MHz, DMSO_{d6} , δ ppm): 18.3; 21.1; 22.0; 30.5; 49.6; 86.0; 86.9; 100.6; 106.9; 114.9; 126.1; 127.9; 128.4; 130.0; 131.4; 131.5; 138.4; 139.1; 141.2; 148.4; 151.7.

3.2.2.3. $[\text{RuL}_3(\text{p-simen})\text{Cl}]\text{Cl}$ Kompleksinin sentezi

İnert ortamda $[\text{RuCl}_2(\text{p-simen})]_2$ (306 mg, 0,5 mmol) THF (25 mL) içerisindeki çözeltisine trimetil-2-(2-piridil)benzimidazol (341 mg, 1 mmol) ligandı havaya hassas olarak eklendi. Karışımın rengi kiremit renginden açık sarı renge dönüştü. Reaksiyon 24 saat 60°C sonra ısıtıldı. Çözücü ortamdan uzaklaştırılarak hekzan (25 mL) ilavesi yapılarak çöktürüldü ve kanula ile süzülerek vakumda kurutuldu. Elementel

analiz(%:C₃₄H₄₁ClN₃Ru;hesaplanan (%) C=63.32; H=5.80; Cl=5.75; N=6.92; Ru=16.80 Verim % 86 .E.n=310 °C . ¹H NMR (300MHz, DMSO-d₆, 8 ppm) 0,8615; 1.987 ; 2,2175 ; 2.391 ; 2.4405 ;6.028;6.067;6.1535 ;6.3675 ; 6.407; 6.867 ; 7.3515 ;7.5415 ; 7.8075 ; 8.0735 ;8.6325 ;9.732 12) ¹²CNMR (19.225; 19.900; 21.008; 22.108; 22.358; 30.983; 47.430; 83.092; 84.678; 113.5113; 119.4490 ; 125.673;126.363; 126.546 ; 127.721 ; 127.888; 130.119 ; 135.785; 137.690; 138.441; 140.292; 140.610; 145.867; 149.865; 158.066.

3.2.2.4. [RuL₄(p-simen)Cl]Cl Kompleksinin sentezi

İnert ortamda [RuCl₂(p-simen)]₂ (306 mg, 0,5 mmol) THF (25 mL) içerisindeki çözeltisine tetrametil-2-(2-piridil)benzimidazol (341 mg, 1mmol) ligandı havaya hassas olarak eklendi. Karışımın rengi kiremit renginden açık sarı renge dönüştü. Reaksiyon 24 saat 60 °C sonra ısıtıldı. Çözücü ortamdan uzaklaştırılarak n-hegzan (25 ml) ilavesi yapılarak çöktürüldü ve kanula ile süzülerek vakumda kurutuldu. Elementel analiz(%):C₃₃H₃₇Cl₂N₃Ru); hesaplanan (%) C = 61.20; H = 5.76; N = 6.49; bulunan (%) C = 63.82; H = 5.41; N = 6.98. Verim %=84. E.n=>300°C. ¹H NMR (300 MHz, DMSO_{d6}, δ ppm); 0.91 (d, J = 9.0 Hz, 6H, *p-cym-CHCH*₃); 1.21 (s, 6H, (CH₃)₂); 1.99 (s, 6H, (CH₃)₂); 2.09 (s, 3H, *p-cym-CH*₃) 2.82.2.86 (m, 1H, *p-cym-CHCH*₃); 6.10-6.19 (m, 2H, N-CH₂); 6.24 (s, 2H, Ar-CH); 6.73 (d, J = 9.0 Hz, 2H, Ar-CH); 6.94 (s, 2H, Ar-CH); 7.00-7.05 (t, J = 15.0 Hz, 1H, Ar-CH); 7.13-7.18 (t, J = 15.0 Hz, 2H, Ar-CH); 7.51-7.55 (m, 2H, Ar-CH); 7.71 (d, J = 9.0 Hz, 1H, Ar-CH); 7.99-8.04 (m, 1H, Ar-CH); 8.29 (d, J = 6.0 Hz, 1H, Ar-CH); 8.73-8.77 (m, 1H, Ar-CH). ¹³C NMR (75.48 MHz, CDCl₃, δ ppm): 15.8; 18.4; 19.3; 20.6; 22.0; 22.4; 30.4; 86.0; 86.8; 100.5; 106.8; 130.5; 134.3; 134.5; 149.9.

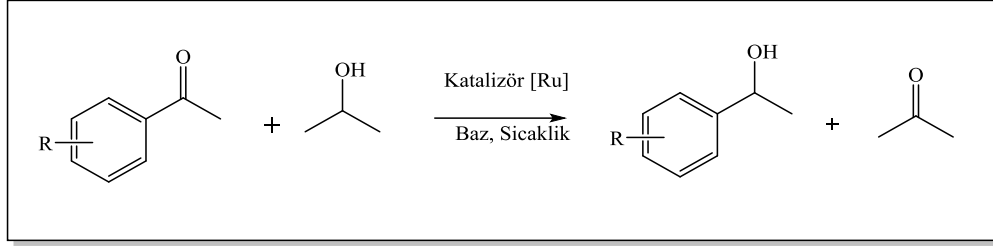
3.2.2.5. [RuL₅(p-simen)Cl]Cl Kompleksinin sentezi

[RuCl₂(p-simen)]₂ (306 mg, 0.5 mmol) THF (10 mL) içerisindeki çözeltisine 2,4-diklorobenzil-2-(2-piridil)benzimidazol (354 mg, 1mmol) ligandı havaya hassas bir ortamda eklendi. Reaksiyon 60 °C' de 12 saat ısıtıldı. Ürün, n-hegzan (15 ml)

ilavesiyle çöktürüldü ve süzülerek ayrıldı, vakumda kurutuldu. Elementel analiz: $C_{30}H_{29}N_3Cl_4Ru$, hesaplanan (%) C = 53.42; H = 4.33; N = 6.72; bulunan (%) C = 55.43; H = 4.75; N = 6.23. Verim % = 94. E.n : 205 °C. 1H NMR (400 MHz, $DMSO_{d6}$, δ ppm): 0.89 (d, $J = 8.0$ Hz, 6H, *p*-cym- CH_3); 2.06-2.11 (m, 1H, *p*-cym- $CHCH_3$); 2.23 (s, 3H, *p*-cym- CH_3); 5.79 (d, $J = 8.0$ Hz, 2H, Ar- CH); 6.14 (s, ,1H, Ar- CH); 6.17-6.30 (m, 2H, Ar- CH); 6.36 (s, 1H, Ar- CH); 6.43 (s, 2H, N- CH_2); 7.25 (d, $J = 8.0$ Hz, 1H, Ar- CH); 7.64-7.70 (m, 1H, Ar- CH_2); 7.78-7.80 (m, 2H, Ar- CH); 7.97 (d, $J = 8.0$ Hz, 2H, Ar- CH); 8.21-8.24 (t, $J = 6.0$ Hz, 2H, Ar- CH); 9.73 (s, 1H, Ar- CH). ^{13}C NMR (100.56 MHz, $DMSO_{d6}$, δ ppm): 18.3; 19..2; 21.9; 22.3; 30.4; 31.4; 46.9; 83.2; 84.6; 86.0; 86.8; 119.5; 124.9; 126.4; 127.4; 128.0; 128.5; 130.1; 132.0; 133.2; 134.1; 136.4; 140.5;145.4; 149.1; da 158.1.

3.2.3. Transfer Hidrojenasyon Reaksiyonlarının Genel Metodu

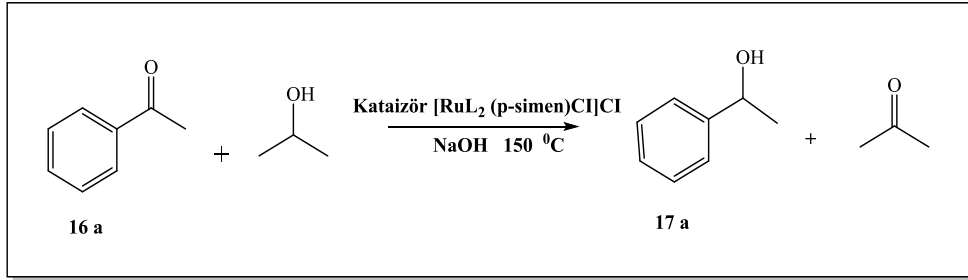
Reaksiyon atmosferi 5 dakika süre ile azot gazı gönderilmek suretiyle inert hale getirildi. 50 ml lik iki boyunlu bir balona azot gazı ile degaze edilen izopropil alkol (9.75 ml) üstüne keton (1 mmol) ilave edildi ve 5 dakika ısıtma işlemine tabi tutulduktan sonra sırasıyla NaOH (0.3 ml, 0.1 M) ve $[RuL_2(p-simen)Cl]Cl$ (0.005 mmol) katalizörü tek seferde eklendi. Daha sonra oluşan reaksiyon karışımı ile reflaks işlemine tabi tutuldu. Oluşan reaksiyona katalizörün ilave edilmesiyle reaksiyon başlatıldıktan sonra 1.dakikadan başlanarak düzenli zaman aralıklarında ortamdan numune alınıp GC’de analizi yapıp substratın ürüne dönüşümü belirlendi.



Şekil 3.4. Ketonların transfer hidrojenasyon tepkimesi

3.2.4. 1- Feniletan-1- ol (17 a) sentezi

Transfer hidrojenasyonda genel ve bilinen metot takip edildi. İlk olarak 9.75 ml İPA (izopropilalkol) , Asetofenon (120 mg 1mmol) , NaOH (0.3 ml , 0.1 M) ve kompleks $[RuL_2(p\text{-simen})Cl]Cl$ (0.005 mmol, 3.02 mg) belirtilen miktarlarda kullanıldı. Reaksiyon sonucu ve dönüşümü için GC (gaz kromatografisi) ile sonucu belirlemek için reaksiyonun başlamasından 1.dakikadan itibaren belli sürelerde (1 dk, 5 dk, 10 dk, 20 dk, 30 dk, 60 dk, 90 dk, 2h, 4h, 24h) ölçümler yapıldı.(% 99.8 dönüşüm 24h) (Çizelge 4.2)

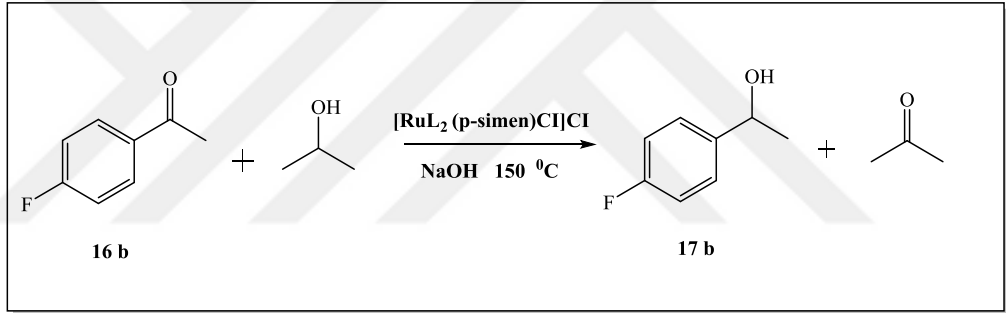


GC Metot : Oven 180 °C, FID sıcaklığı 300 °C, yürütücü gaz hidrojen, akış hızı 1.3 ml, alıkonma zamanları $t_{\text{keton}}= 5.01$ dak., $t_{\text{alkol}}= 4.9$ dak.

Şekil 3.5. 1- Feniletan-1- ol 17 a sentezi

3.2.5. 1-(4-florofenil) etan -1-ol (17 b) sentezi

Transfer hidrojenasyonda genel ve bilinen metot takip edildi. İlk olarak 9.75 ml İPA (izopropilalkol) , 4-Floro asetofenon (0,1 mL 1mmol) , NaOH (0.3 ml , 0.1 M) ve kompleks $[RuL_2(p-simen)Cl]Cl$ (0.005 mmol, 3.02 mg) belirtilen miktarlarda kullanıldı. Reaksiyon sonucu ve dönüşümü için GC (gaz kromatografisi) ile sonucu belirlemek için reaksiyonun başlamasından 1.dakikadan itibaren belli sürelerde(1 dk, 5 dk, 10 dk, 20 dk, 30 dk, 60 dk, 90 dk, 2s, 4s, 24s) ölçümler yapılmıştır.(% 93.9 dönüşüm 60.dk) (Çizelge 4.3)



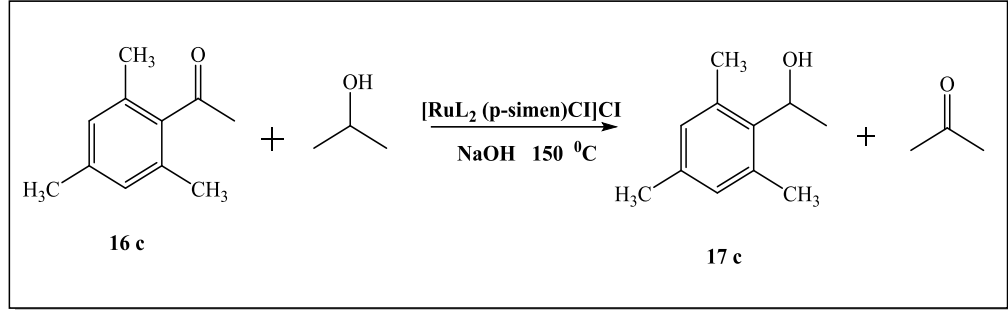
GC Metot : Oven 180 °C, FID sıcaklığı 300°C, yürütücü gaz hidrojen, akış hızı 1.3 mL, alıkonma zamanları $t_{keton}= 4.9$ dak., $t_{alkol}= 4.8$ dak.

Şekil 3.6. 1-(4-florofenil) etan -1-ol (17 b) Sentezi

3.2.6. 1-mezitiletan-1-ol (17 c) Sentezi

Transfer hidrojenasyonda genel ve bilinen metot takip edildi. İlk olarak 9.75 ml İPA (izopropilalkol) , 2,4,6-trimetil asetofenon (0,17 mL 1mmol) , NaOH (0.3 ml , 0.1 M) ve kompleks $[RuL_2(p-simen)Cl]Cl$ (0.005 mmol, 3.02 mg) belirtilen miktarlarda kullanıldı. Reaksiyon sonucu ve dönüşümü için GC (gaz kromatografisi) ile sonucu belirlemek için reaksiyonun başlamasından 1.dakikadan itibaren belli sürelerde(1 dk, 5 dk, 10 dk, 20 dk, 30 dk, 60 dk, 90 dk, 2s, 4s, 24s) ölçümler yapılmıştır. (keton

grubunda bulunan mesitil grubunun sterik engeli dolayısıyla herhangi bir katalitik dönüşüm görülmedi) (çizelge 4.3)



GC Metot : Oven $180\text{ }^\circ\text{C}$, FID sıcaklığı $300\text{ }^\circ\text{C}$, yürütücü gaz hidrojen, akış hızı 1.3 mL , alıkonma zamanları $t_{\text{keton}} = 7.5\text{ dak}$.

Şekil 3.7. 1-mezitiletan-1-ol (17 c) Sentezi

4.ARAŞTIRMA BULGULARI ve TARTIŞMA

4.1. Bileşiklerin Sentez ve Karakterizasyonu

Tez çalışmamızda belirtilen hedeflere uygun literatürde daha önce sentezlenmiş olan L₁, L₂, L₃, L₄, L₅ N-N tipi ligandlar ve literatürde yeni olan L₄ ve [RuL₄(p-simen)Cl]Cl N,N tipi ligant ve bu ligantları rutenyum (Ru) bileşiklerinin sentezi gerçekleştirildi. 2-(2'-pidil) benzimidazolün asidik protonu KOH, NaH gibi bazlarla etkileştirilerek deprotonasyonu gerçekleştirildikten sonra eşdeğer mol oranında aynı ortamda (in-situ) etkileştirilmeleri yöntemiyle amaçlanan ligant sistemleri elde edildi. Sentezlenen tüm ligant sistemlerini yapısal karakterizasyonu ağırlıklı olarak ¹H, ¹³C NMR spektroskopisi, FTIR, elementel analiz ve erime noktası tayin yöntemiyle yapıldı, sonuçların belirtilen yapılarla uyum içerisinde olduğu görüldü. L₁ ve L₄ ligandlarının yapısı tek kristal X-Ray kırınım yöntemi ile aydınlatıldı.

Sentezlenen ve yapısal karakterizasyonu gerçekleştirilen ligantların [Ru-p-simen]₂ metal tuzu ile değişik çözücüler içinde etkileştirildi ve toplam 5 adet ilgili metal kompleks bileşikleri sentezlendi. Elde edilen komplekslerin yapısal karakterizasyonu ¹H, ¹³C NMR spektroskopisi, FTIR, elementel analiz ve erime noktası tayin yöntemiyle yapıldı, bütün bileşiklerin spektrumlarının önerilen yapı ile uyum içerisinde olduğu görüldü. Sentezlenen bileşiklerin NMR sonuçları materyal bölümünde her bir bileşik için detaylı olarak sunuldu ve literatürde yer alan veriler ile uyum içerisinde olduğu belirlendi.

Çizelde 4.1. Sentezlenen Bileşiklerin Karakteristik FT-IR Sonuçları ($\nu_{C=N}$ cm⁻¹, KBr disk).

Ligantlar	L₁	1591
	L₂	1594
	L₃	1593
	L₄	1588
	L₅	1588

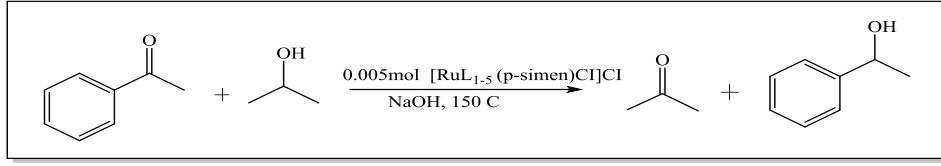
Çizelge 4.1 'in devamı		
Ru(II)	[RuL₁ (p-simen)CI]CI	1605
	[RuL₂ (p-simen)CI]CI	1616
	[RuL₃ (p-simen)CI]CI	1611
	[RuL₄ (p-simen)CI]CI	1608
	[RuL₅ (p-simen)CI]CI	1590

Yukarıdaki FT-IR sonuçlarına bakıldığında kompleks bileşiklerin C=N bağlarının gerilme titreşim frekanslarında bir miktar düşme gözlemlendi. Bu durum ligandlarda bulunan imin azotu üzerinden metale koordinasyon sonucunda, elektron yoğunluğunun azalmasından kaynaklandığı şeklinde yorumlandı.

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

4.2. Tranfer Hidrojenasyon Sonuçları

GC için metot oluşturma çalışmalarından sonra transfer hidrojenasyonu çalışmaları açıkladığımız yöntem üzerine yapıldı. Buna göre; inert reaksiyon ortamında izopropil alkol (9.75 ml) üstüne keton (1 mmol) ilavesinden sonra 150 °C'de ısıtma işlemine tabi tutulduktan sonra sırasıyla NaOH (0.3 ml, 0.1M) ve Ru (0.005 mmol) katalizörü tek seferde eklendi. Daha sonra oluşan reaksiyon karışımı ile reflaks işlemine tabi tutuldu. Oluşan reaksiyona katalizörün ilave edilmesiyle reaksiyon başlatıldıktan sonra 1.dakikadan başlayarak 24 saate kadar düzenli sürelerde numune alınıp GC cihazında analiz yapılarak substratın ürüne dönüşümü analizi yapıldı ve katalizörlerin transfer hidrojenasyonunda verimleri hesaplanarak en aktif katalizörün [RuL₂ (p-simen)CI]CI olduğu belirlendi (Çizelge 4.2).

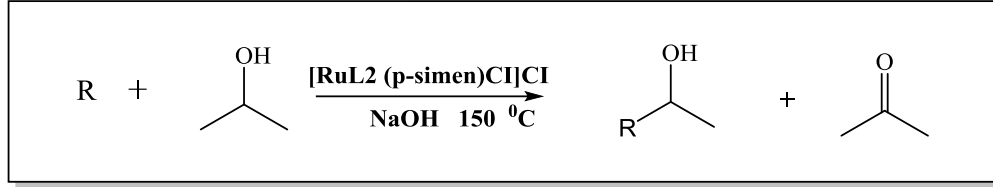


Şekil 4.1. Transfer hidrojenasyon reaksiyonu

Çizelge 4.2. $[\text{RuL}_{1-5}(\text{p-simen})\text{Cl}]\text{Cl}$ komplekslerinin transfer hidrojenasyon dönüşümlerindeki katalitik etkinlikleri.

Kompleksler	Keton (mmol)	Kompleks (mmol)	Baz (0.3 ml, 0.1 M)	Sıcaklık	Zaman (dk)	Dönüşüm %
$[\text{RuL}_1(\text{p-simen})\text{Cl}]\text{Cl}$	1	0.005	NaOH	150 °C	1	0
					5	0
					10	0
					20	0
					30	0
					60	0
					90	0
					2S	0
					4S	0
					24S	15.08
$[\text{RuL}_2(\text{p-simen})\text{Cl}]\text{Cl}$	1	0.005	NaOH	150 °C	1	0
					5	0
					10	5.2
					20	9.4
					30	13.5
					60	23
					90	34.7
					2S	44.2
					4S	68
					24S	99.8
$[\text{RuL}_3(\text{p-simen})\text{Cl}]\text{Cl}$	1	0.005	NaOH	150 °C	1	0
					5	0
					10	0
					20	0
					30	0
					60	2.8
					90	4.5
					2S	7.4
					4S	25.9
					24S	89.7
$[\text{RuL}_4(\text{p-simen})\text{Cl}]\text{Cl}$	1	0.005	NaOH	150 °C	1	0
					5	0
					10	0
					20	0
					30	0
					60	1.8
					90	2.3
					2S	2.9
					4S	5.04
					24S	44.3
$[\text{RuL}_5(\text{p-simen})\text{Cl}]\text{Cl}$	1	0.005	NaOH	150 °C	1	0
					5	0
					10	0
					20	0
					30	0
					60	3.9
					90	4.9
					2S	5.9
					4S	9.9
					24S	29.3

Dönüşümü en yüksek olan $[\text{RuL}_2(\text{p-simen})\text{Cl}]\text{Cl}$ katalizörü en aktif katalizör olarak tespit edildikten sonra keton ve kullanılan bazların değiştirilmesi yöntemiyle optimizasyon çalışmaları gerçekleştirildi.



Şekil 4.2. $[\text{RuL}_2(\text{p-simen})\text{Cl}]\text{Cl}$ katalizörü varlığında değişik ketonların transfer hidrojenasyon tepkimesi

Çizelge 4.3. $[\text{RuL}_2(\text{p-simen})\text{Cl}]\text{Cl}$ katalizörlüğünde keton değişiminin transfer hidrojenasyon reaksiyonuna etkisi

Sıra	Giriş maddesi	Ürün	Dönüşüm (%)
1			99.8
2			0
3			93.9

Dönüşümler belli zaman aralıklarında tesbit edilmiş olup, ketonların (asetofenon, 4-floroasetofenon ve trimetil asetofenon) ürüne dönüşümü transfer hidrojenasyon yöntemiyle belirlendi. (Çizelge 4.3) bu denemeler sonucunda en aktif ketonun % 99.8 dönüşümle asetofenon olduğu belirlendi. Yapısında sterik engel grubu

bulunduran (2,4,6-trimetil asetofenon) ketonun 24 saatlik dönüşüm tepkimesinde bile aktivite göstermediği tespit edildi.

Çizelge 4.4. Baz etkisinin incelenmesi.

No	Keton (mmol)	Kompleks (mmol)	Baz (0.3 ml, 0.1 M)	Sıcaklık	Zaman (dk)	Dönüşüm %
1	1	0.005	NaOH	150 °C	1	0
					5	0
					10	5.2
					20	9.4
					30	13.5
					60	23
					90	34.7
					2S	44.2
					4S	68
					24S	99.8
2	1	0.005	KOH	150 °C	1	0
					5	0
					10	0
					20	93.3
					30	94.4
					60	92.6
					90	91.9
					2S	91.2
					4S	90.05
					24S	78.2
3	1	0.005	(CH ₃) ₃ CONa	150 °C	1	0
					5	0
					10	0
					20	0
					30	0
					60	0
					90	0
					2S	0
					4S	0
					24S	0

En aktif katalizör olarak [RuL₂ (p-simen)Cl]Cl kompleksinin ve keton olarak da asetofenon bileşiğinin tespitinden sonra değişik bazların katalitik aktiviteye etkileri incelendi.

Bu çalışmalar sonucunda en aktif bazın % 99.98 dönüşümle NaOH olduğu belirlendi.

5.SONUÇLAR ve ÖNERİLER

Transfer hidrojenasyon reaksiyon metodu; kolay bir tepkime, seçici ve uygulanabilir bir reaksiyon olmasıyla farmasötik kimya bilimi açısından ilgi odağı haline gelmektedir. Transfer hidrojenasyon reaksiyonu; çevre dostu olması yönüyle bu doğal bileşikler önem arz etmekte olup, endüstriyel bir takım ürünlerin ve ilaç kimyası sektöründe de ciddi bir öneme sahip ürünlerin değerli bir basamağında kullanılması ve yüksek aktivite veriminin göstermesinden dolayı bu alanda çalışmaların çok daha hızla ilerlemesine fırsat sağlamaktadır. Transfer hidrojenasyon reaksiyonları sonucu olarak alkollerin, bir takım amino asitler gibi yapıların oluşumuna katkı sağlamaktadır.

Yapılan bu çalışmada N-N atomları üzerinden Rutenyum metal merkezine bağlanmış ve metal üzerindeki elektron seviyesini değiştirme kapasitesine sahip ligant sistemleri ve bunların kompleks bileşikleri yüksek verimlerle sentezlendi. Bu sentezlenen Ru(II) kompleksleri transfer hidrojenasyon reaksiyonlarında katalizör olarak kullanıldı. Sentezlenen bileşiklerin aynı reaksiyon şartlarında etkinlikleri kıyaslanarak en aktif katalizör olarak $[RuL_2(p\text{-simen})Cl]Cl$ bileşiği tespit edildi. En aktif katalizörün tespitinin ardından reaksiyonda kullanılan keton ve bazların değiştirilmesi yöntemiyle optimizasyon çalışmaları gerçekleştirildi.

Çalışma kapsamında, 2-(2-piridil)benzimidazolden yola çıkılarak yeni mono NN tipi (L_1, L_2, L_3, L_4 ve L_5) ligant sistemleri sentezlendi. Bu bileşiklerin Ru(II) tuzu ile etkileştirilmeleri sonucunda Ru(II) kompleksleri ($[RuL_1(p\text{-simen})Cl]Cl$, $[RuL_2(p\text{-simen})Cl]Cl$, $[RuL_3(p\text{-simen})Cl]Cl$, $[RuL_4(p\text{-simen})Cl]Cl$ ve $[RuL_5(p\text{-simen})Cl]Cl$ sentezlendi. Bu bileşiklerin yapıları 1H ve ^{13}C -NMR Spektroskopisi, FT-IR, Elementel Analiz ve Erime Noktası Ölçümü yöntemleri ile aydınlatıldı. Elde edilen bu kompleksler ketonların transfer hidrojenasyon reaksiyonlarında katalizör olarak kullanıldı. Transfer hidrojenasyon reaksiyonu sonucu ketonların ilgili alkole dönüşümlerini ve verimlerini incelemek için gaz kromatografisi cihazı (GC) ile metot oluşturuldu ve bu metoda göre sonuçlar incelendi. En aktif katalizörün 24 saat sonrasında, %99,8 verimle

[RuL₂ (p-simen)Cl]Cl olduğu belirlendi. Çalışmalar sonucunda elde edilen veriler ışığında mono N-N tipi ligand üzerinde bulunan p-CH₃ grubunun olumlu katalitik etkisinin olduğu tespit edildi.

Katalizör olarak kullanılan ve en aktif katalizör olan [RuL₂ (p-simen)Cl]Cl kompleksinin farklı ketonlarla (asetofenon, 4-floroasetofenon, trimetil asetofenon) transfer hidrojenasyon reaksiyonunda alkollere dönüşüm etkisinin incelenmesi sonucunda asetofenonun daha etkili bir keton olduğu görüldü . Trimetil asetofenon ketonunda yüksek sterik engel dolayısıyla herhangi bir dönüşüm olmadığı görüldü.

Yapılan tez çalışması kapsamında 5 adet farklı ligant ve bu ligantların Ru(II) metal kompleksleri sentezlendi ve katalizör olarak test edildi. Transfer hidrojenasyon katalitik dönüşümleri çalışmaları kapsamında; bir takım (kompleks, sıcaklık, baz, keton ve süre gibi) optimizasyon çalışmaları yapılarak reaksiyonun en ideal şartları tespit edildi. Bu sistemde en aktif katalizör [RuL₂ (p-simen)Cl]Cl 'nın İPA ile 150 °C, NaOH ve 24 saat reaksiyon şartlarında % 99.8 dönüşümle ketonun alkole dönüşümünde en ideal şartlar olduğu tespit edildi.

Transfer Hidrojenasyon reaksiyonu, endüstriyel bir takım temel ürünlerin ve ilaç kimyasında önem arz eden ürünlerin önemli bir kısmında kullanılması ile yüksek reaksiyon dönüşümü göstermesinden dolayı bu konudaki çalışmalar ciddi önem arz etmektedir. İdeal bir katalizör sisteminin geliştirilmesi ile birlikte bu katalizörün transfer hidrojenasyon reaksiyonunda kullanımı bileşiklerin sentezinde yüksek verim elde edilmesi açısından önemlidir. Bu sistemde kullanılan katalizörlerin yüksek dönüşüm sağlaması ve bir sonraki sentez çalışmalarına referans olması ile transfer hidrojenasyon reaksiyonunda daha aktif katalizörlerin elde edilebileceği öngörülmektedir.

KAYNAKLAR

- BARATTA W. and P. Rigo 2008. "1-(pyridin-2-yl)methanamine-Based Ruthenium Catalysts for Fast Transfer Hydrogenation of carbonyl Compounds in 2-propanol." *European Journal of Inorganic Chemistry*, 26: 4041-4053.
- BARATTA, W., et al., 2-(Aminomethyl)pyridine-phosphine ruthenium(II) complexes: Novel highly active transfer hydrogenation catalysts. *Organometallics*, 2005. 24(7): p. 1660-1669.
- BARATTA, W., et al., New Benzo h quinoline-Based Ligands and their Pincer Ru and Os Complexes for Efficient Catalytic Transfer Hydrogenation of Carbonyl Compounds. *Chemistry-a European Journal*, 2008. 14(30): p. 9148-9160.
- BARATTA, W., et al., Role of the NH₂ functionality and solvent in terdentate CNN alkoxide ruthenium complexes for the fast transfer hydrogenation of ketones in 2-propanol. *Chemistry-a European Journal*, 2008. 14(18): p. 5588-5595.
- BARATTA, W., K. Siega, and P. Rigo, Fast and chemoselective transfer hydrogenation of aldehydes catalyzed by a terdentate CNN ruthenium complex RuCl(CNN)(dppb). *Advanced Synthesis & Catalysis*, 2007. 349(10): p. 1633-1636.
- BARLIK, O., 2013. N-N Tipi Bileşiklerinin Çeşitli Metal Komplekslerinin Sentezi ve Karbon Dioksitin Halkalı Karbonatlara Dönüşümünde Katalitik Etkinlikleri. Harran Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü, Yüksek Lisans Tezi, Şanlıurfa, 31s-36s.
- CHA, J.S., Recent developments in Meerwein-Ponndorf-Verley and related reactions for the reduction of organic functional groups using aluminum, boron, and other metal reagents: A review. *Organic Process Research & Development*, 2006. 10(5): p. 1032-1053.
- DAYAN, O. and B. CETİNKAYA (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.
- GLADIALI, S. and E. ALBERICO 2006. "Asymmetric Transfer Hydrogenation: Chiral Ligands and Applications." *Chemical Society Reviews* 35, 3: 226-236.
- GÜNDOĞAN, M., 2013. N-N Tipi Elektron Çekici Grupların Çeşitli Metal Komplekslerinin Sentezi Ve Karbon Dioksitin Halkalı Karbonatlara Dönüşümünde Katalitik Etkinlikleri. Harran Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü, Yüksek Lisans Tezi, Şanlıurfa, 20s-22s.
- HAGEN, J. *Industrial Catalysis*, Wiley-VCH, Weinheim, (1999).
- KUMARASWAMY G., Ramakrishna D. and Santhakumar K., 2010. "A Concise Enantioselective Total Synthesis of (+)-epi-muricatacin, Using Asymmetric Hydrogenation/intramolecular Iodoetherification as Key Steps." *Tetrahedronasymmetry* 21(5): 544-548.
- MEERWEIN H. and Schmidt R., (1925). "Ein neues Verfahren zur Reduktion von Aldehyden und Ketonen". *Justus Liebigs Annalen der Chemie*. 444 (1): 221-238.

- GÜRBÜZ N., Yaşar S., Özcan E. Ö., Özdemir İ., Çetinkaya B., 2010. Transfer Hydrogenation of Ketones by Ruthenium Complexes Bearing Benzimidazol-2-ylidene Ligands. *European Journal of Inorganic Chemistry* (19), 3051-3056.
- OPPENAUER, R. V. *Rec. Trav. Chim.* 1937, 56, 137–144
- ŞAHİN İ., 2015. NNN Tipli Rutenyum (II) Kompleks Sentezi ve Transfer Hidrojenasyon Reaksiyonundaki Katalitik Uygulamaları. Kahramanmaraş Sütçü İmam Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü, Yüksek Lisans Tezi, Kahramanmaraş, 6s-10s.
- ŞAHİN C., Ulusoy M., Zafer C., Ozsoy C., Caklıklı C., Dittrich T., Çetinkaya B., İcli S., 2010. The synthesis and characterization of 2-(2'-pyridyl)benzimidazole heteroleptic ruthenium complex: Efficient sensitizer for molecular photovoltaics, *Dyes and Pigments*, Volume 84, Issue 1, January 2010, Pages 88-94
- WANG D. And Astruc D., 2015. "The Golden Age of Transfer Hydrogenation." *Chemical reviews* 115(13): 6621-6686.
- YAMAKAWA, M., H. Ito and R. Noyori 2000. "The metal-ligand Bifunctional Catalysis: A Theoretical study on the ruthenium(II)-Catalyzed Hydrogen Transfer Between Alcohols and Carbonyl Compounds." *Journal of the American Chemical Society* 122, 7: 1466-1478.
- YE, W., M. Zhao and Z. Yu 2012. "Ruthenium(II) Pyrazolyl–Pyridyl–Oxazolinyl Complex Catalysts for the Asymmetric Transfer Hydrogenation of Ketones." *Chemistry – A European Journal* 18, 35: 10843-10846.
- ZENG, f. And z. 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.
- 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.

ÖZGEÇMİŞ

KİŞİSEL BİLGİLERİM

Adı Soyadı : Salih AKSU
Uyruğu: : T.C.
Doğum Yeri : Şanlıurfa
Doğum Tarihi: 08/12/1985
E-mail : aksuschem@gmail.com

EĞİTİM

Derece

Lise: Şanlıurfa Lisesi
Lisans: Harran Üniversitesi Kimya Bölümü
Yüksek Lisans: Harran Üniversitesi

Bitirme Yılı

2002-2005
2010-2014
2014-2019

İŞ DENEYİMLERİM

Yıl

Kurum

Görevi

2016-2019

Özel Yeni İzler Okulları

Öğretmen

UZMANLIK ALANI

Anorganik kimya

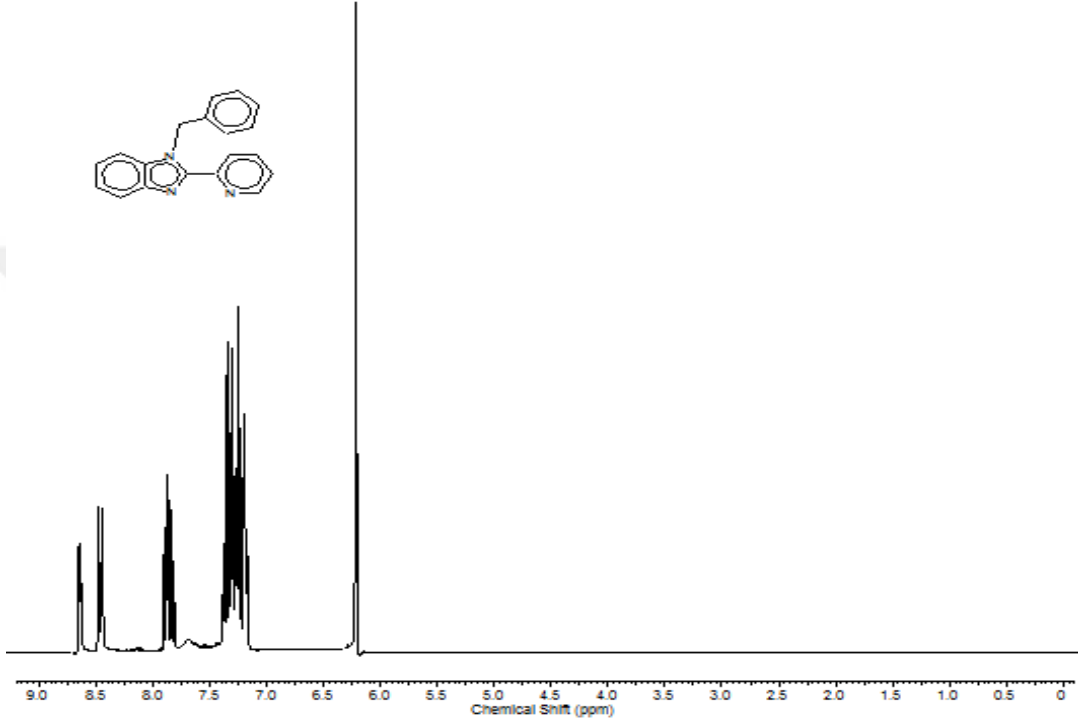
YABANCI DİLLER

İngilizce

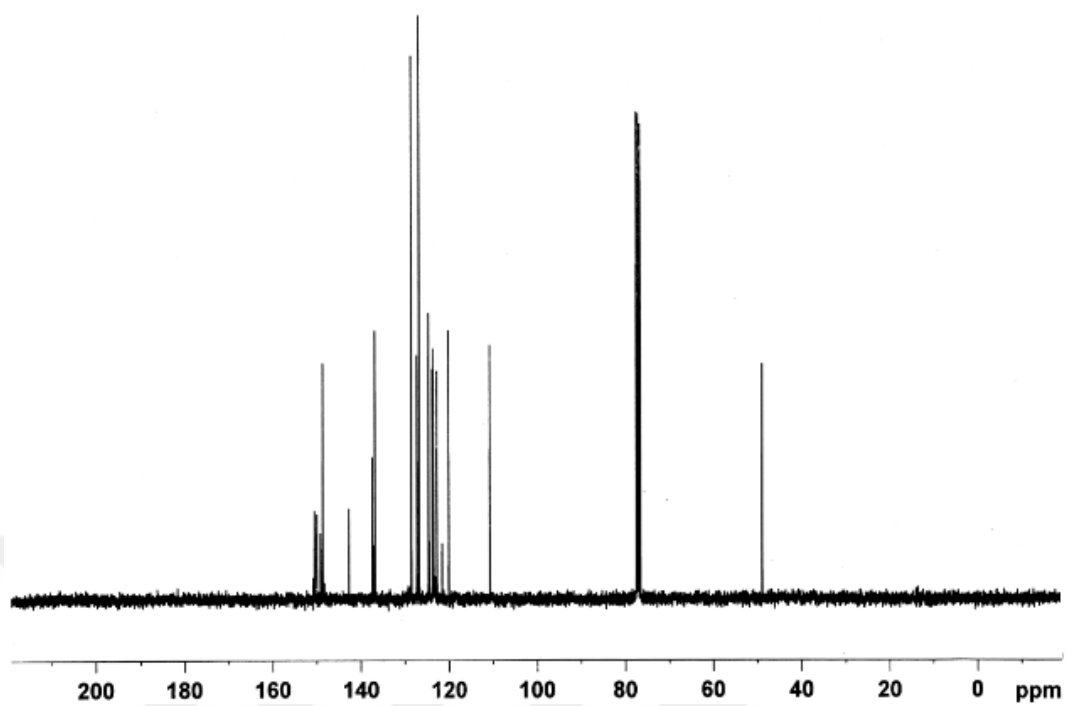
DİĞER ÖZELLİKLER

EKLER

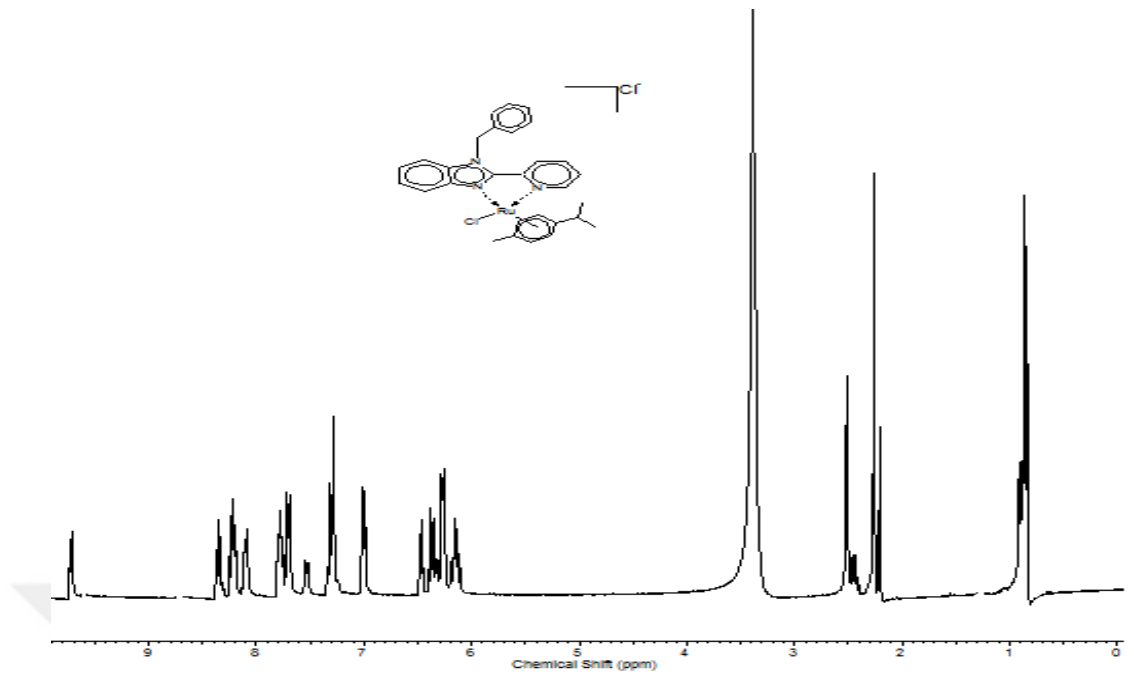
EK 1 Sentezlenen Bileşiklerin ^1H ve ^{13}C NMR Spektrumlar



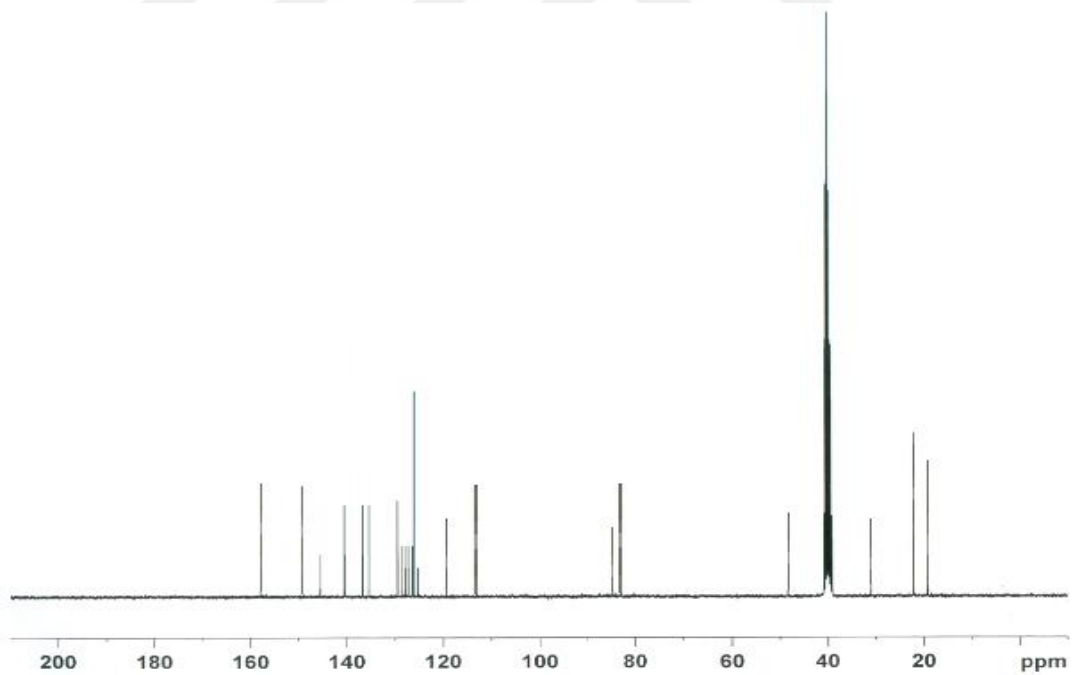
L₁ ligandın ^1H NMR spektrumu



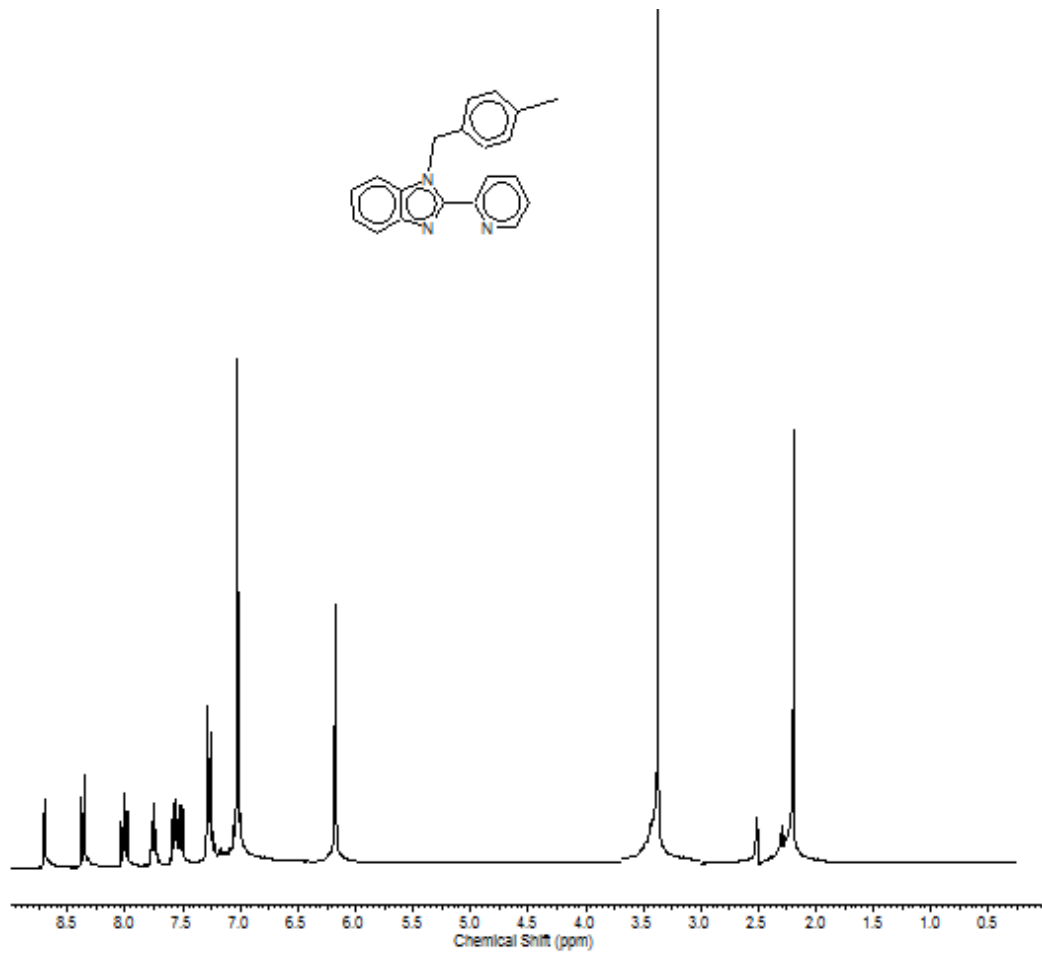
L₁ ligandin ^{13}C NMR spektrumu



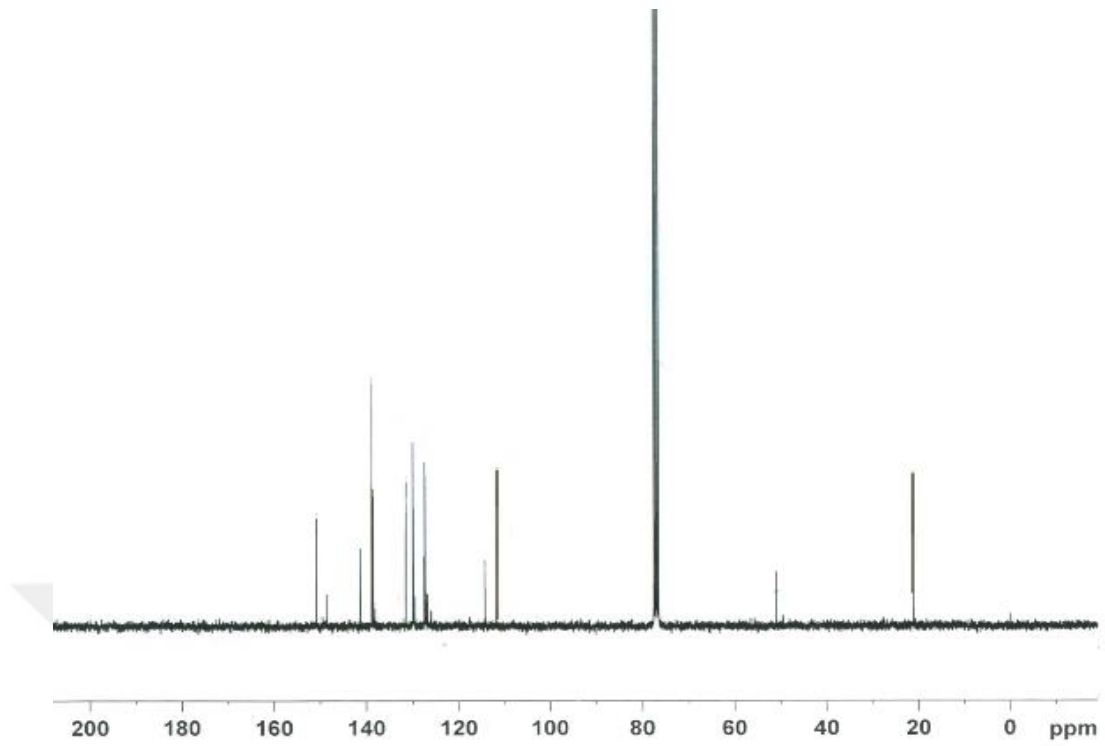
$[\text{RuL}_1(\text{p-simen})\text{Cl}]\text{Cl}$ kompleksinin ^1H NMR spektrumu



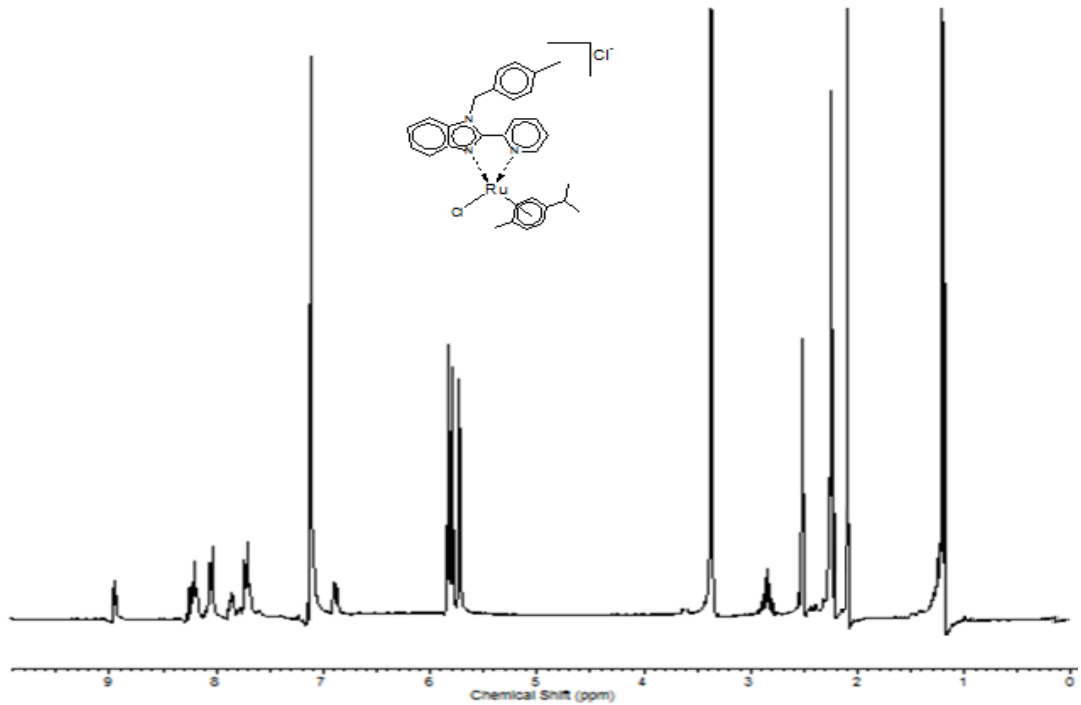
$[\text{RuL}_1(\text{p-simen})\text{Cl}]\text{Cl}$ kompleksinin ^{13}C NMR spektrumu



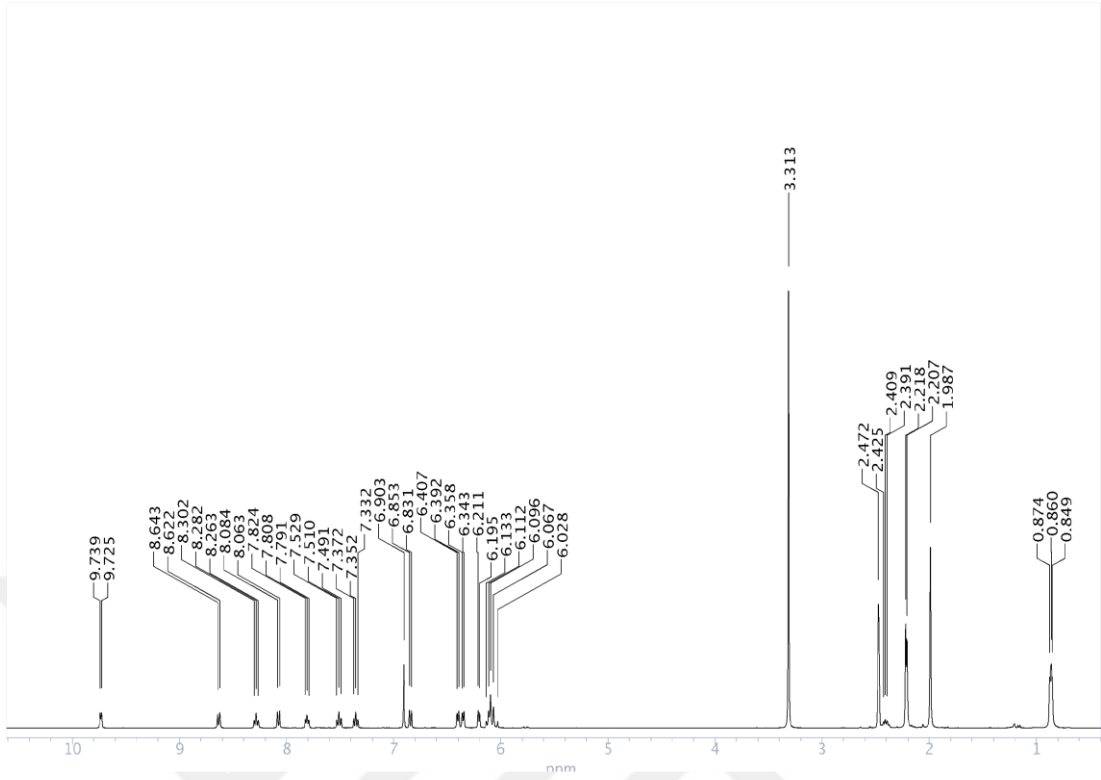
L₂ ligandın ^1H NMR spektrumu



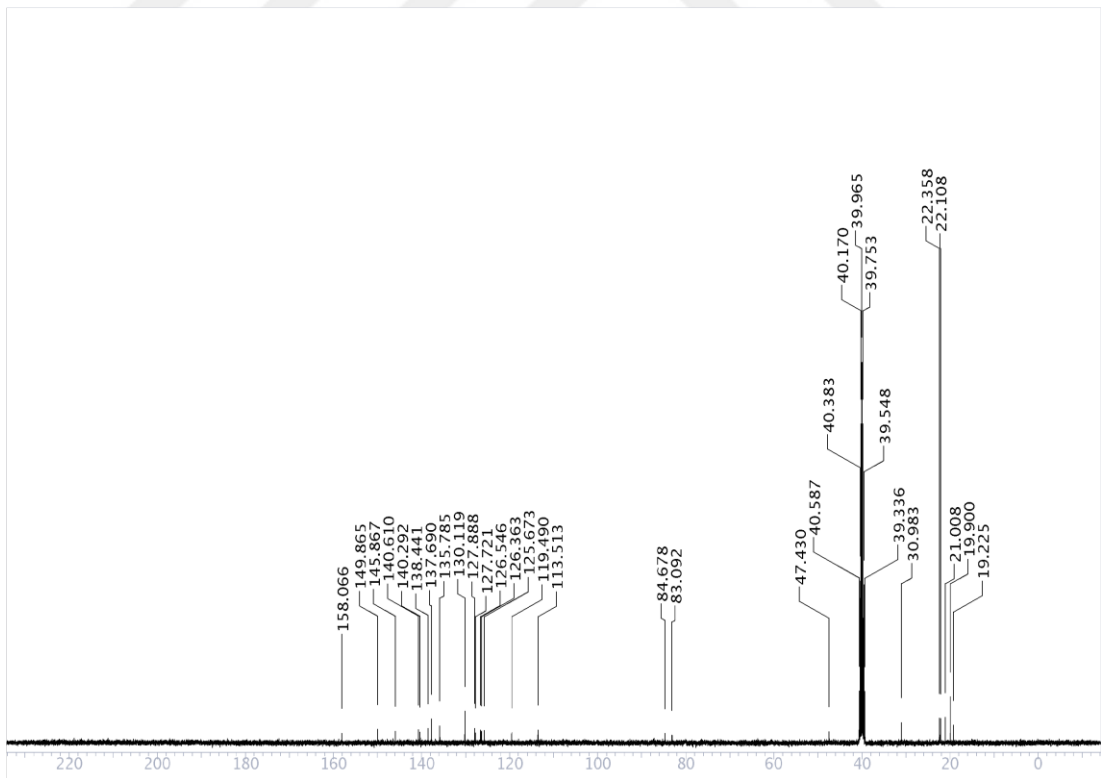
L₂ ligandın ¹³C NMR spektrumu



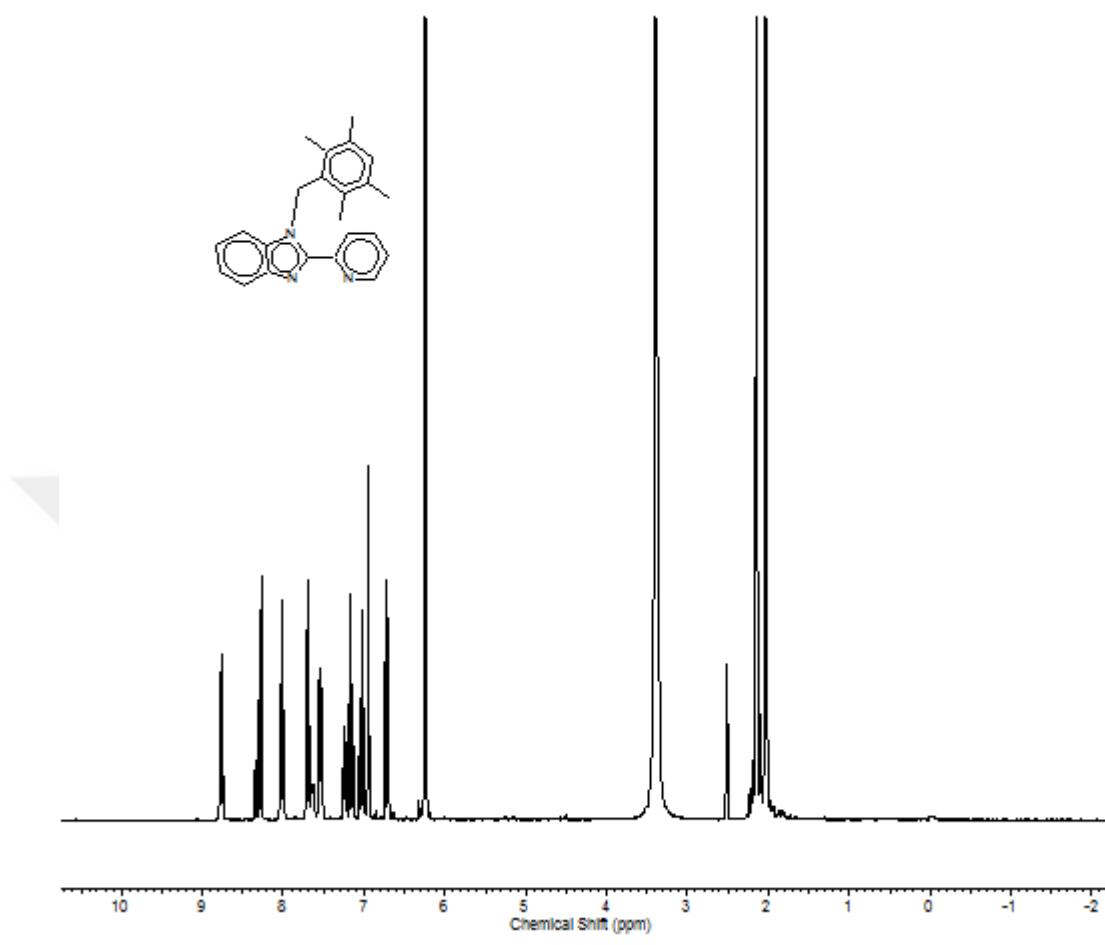
[RuL₂(p-simen)Cl]Cl kompleksinin ¹H NMR spektrumu



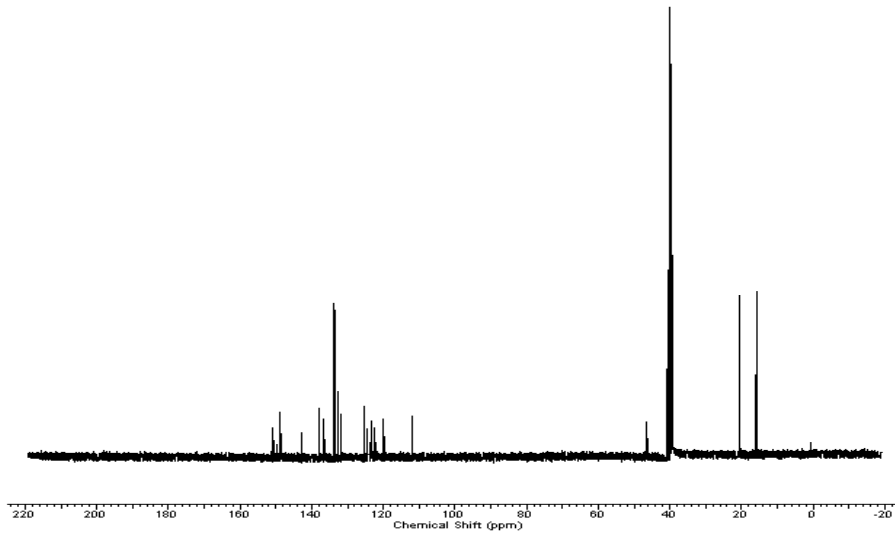
[RuL₃(p-simen)Cl]Cl kompleksinin ¹H NMR spektrumu



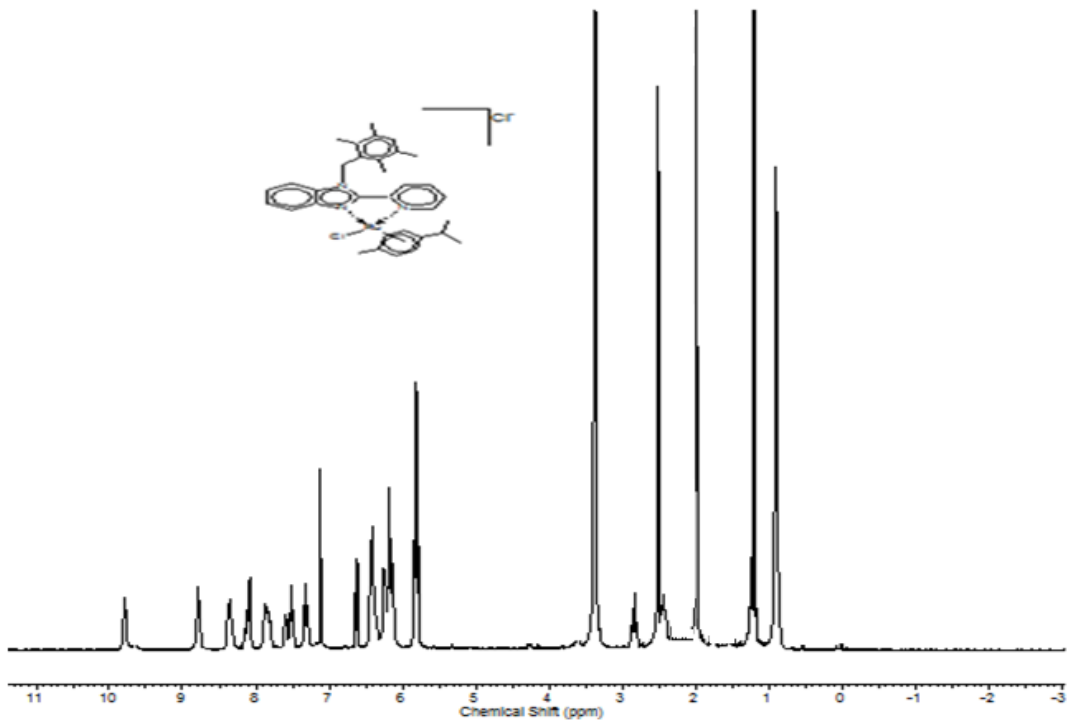
[RuL₃(p-simen)Cl]Cl kompleksinin ¹²C NMR spektrumu



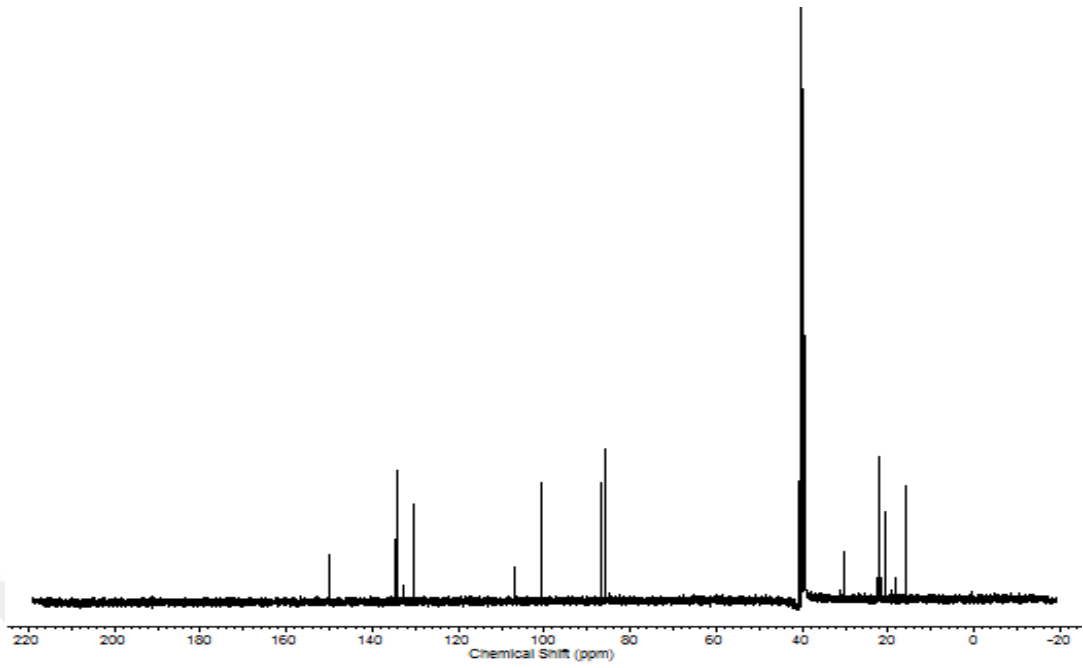
L4 ligandin ¹H NMR spektrumu.



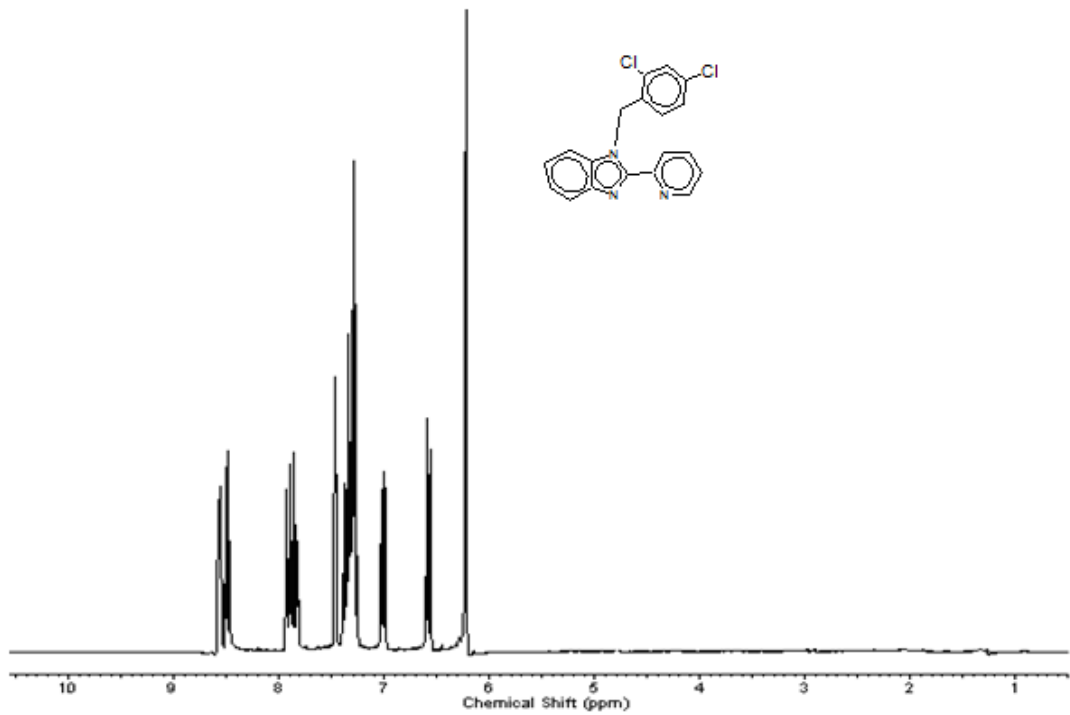
L₄ ligandın ¹³C NMR spektrumu.



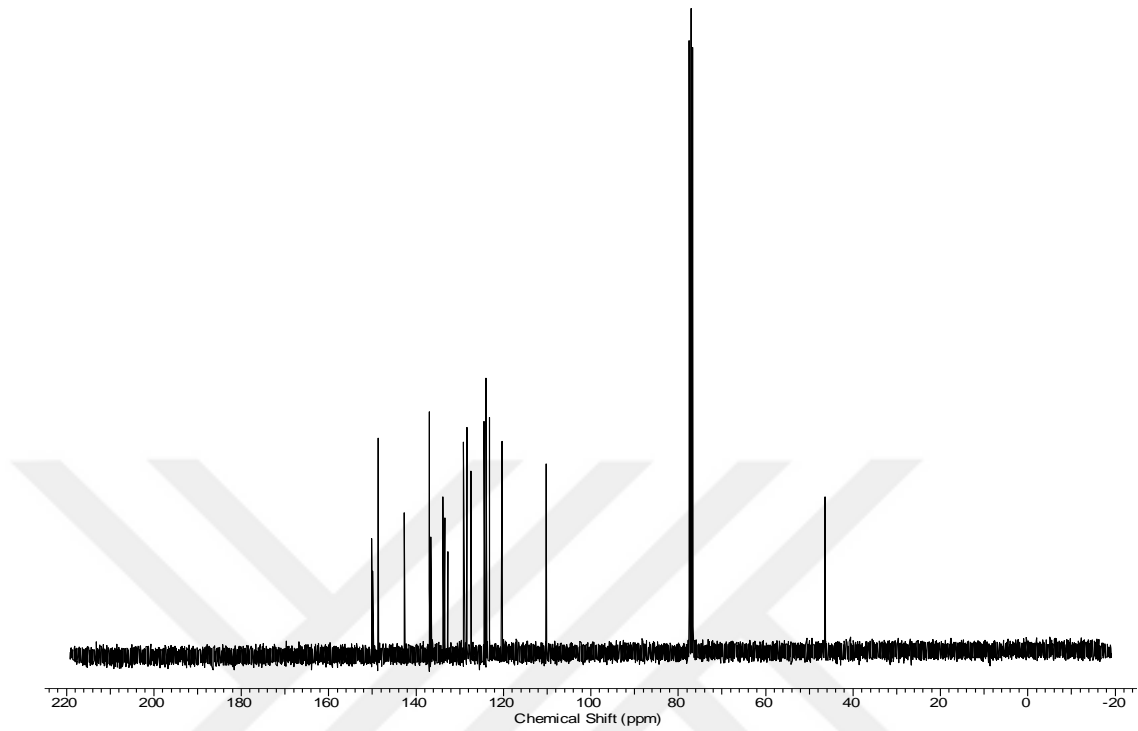
[RuL₄(p-simen)Cl]Cl kompleksinin ¹H NMR spektrumu.



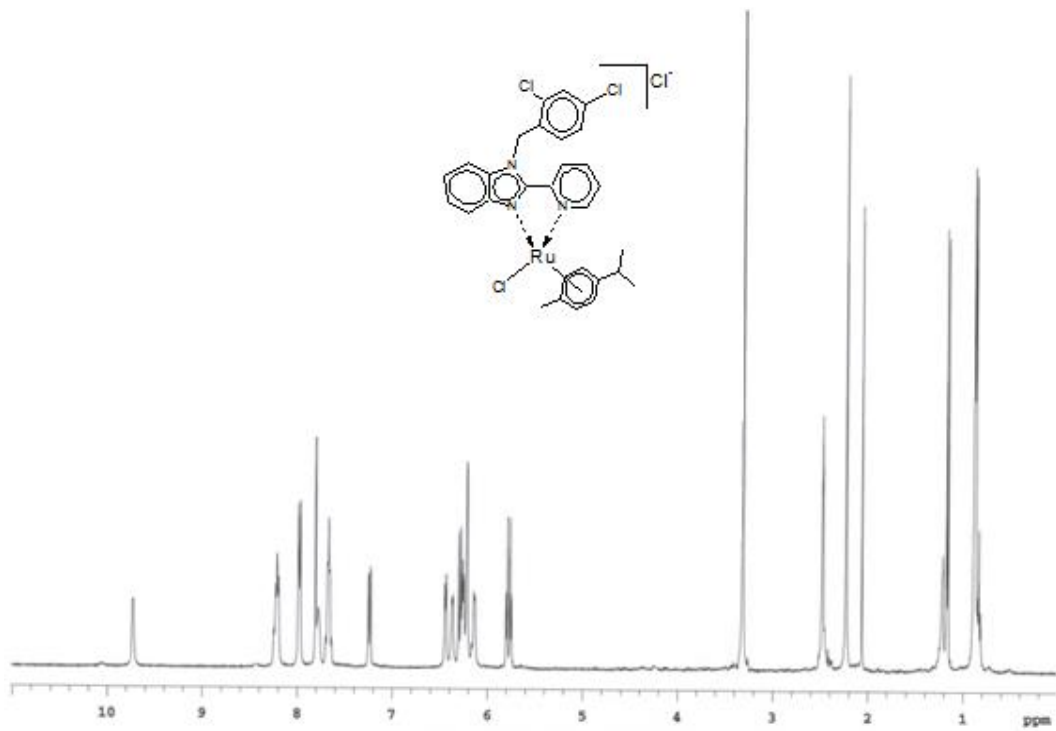
[RuL₄(p-simen)Cl]Cl kompleksinin ¹³C NMR spektrumu.



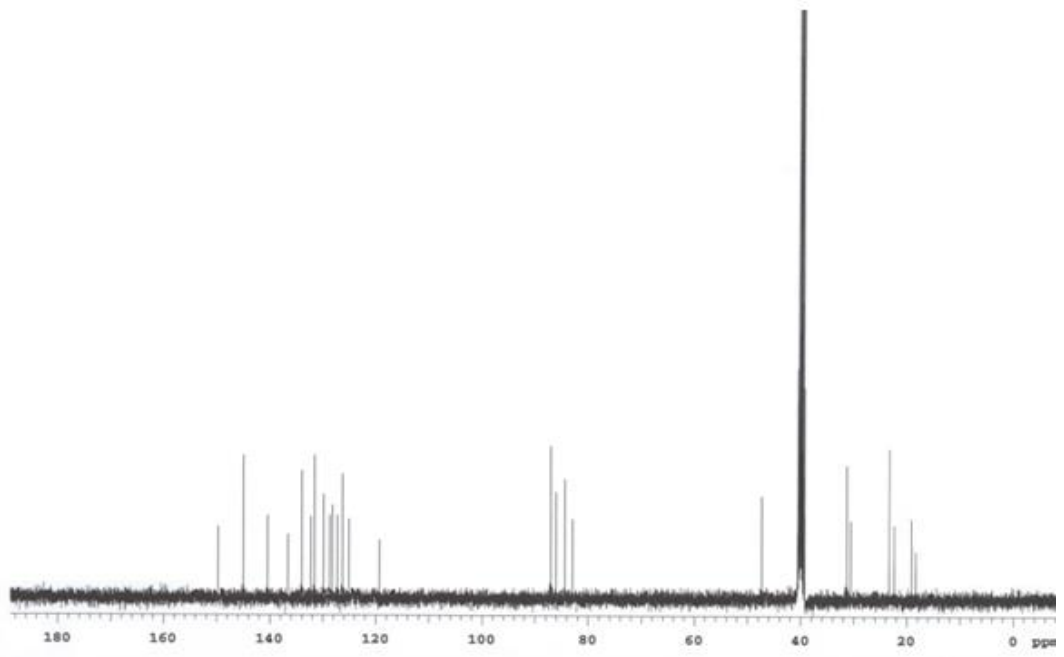
L₅ ligandın ¹H NMR spektrumu



L₅ ligandın ¹³C NMR spektrumu

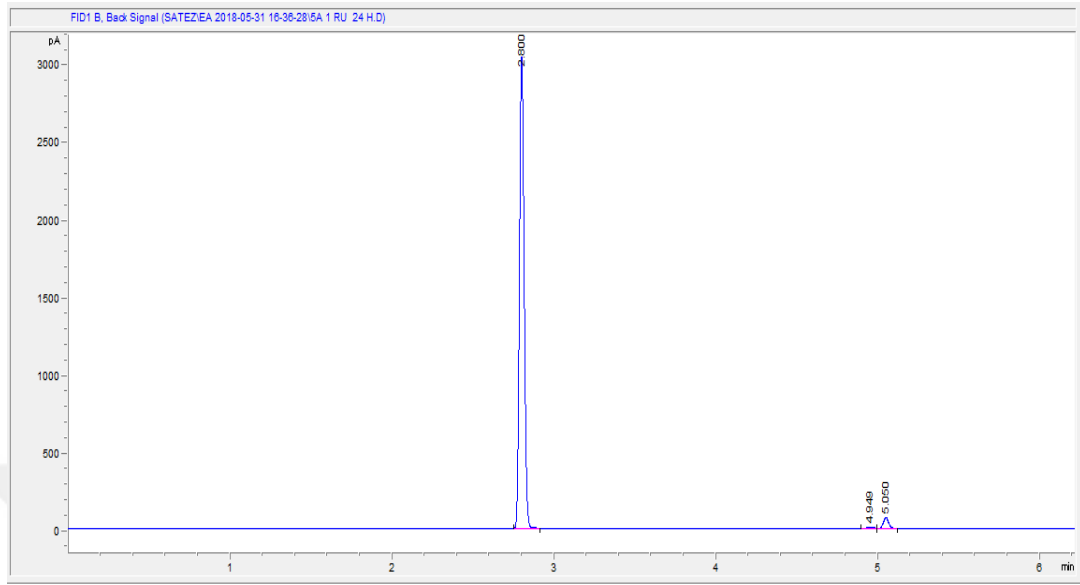


[RuL₅(p-simen)Cl]Cl ¹H NMR spektrumu

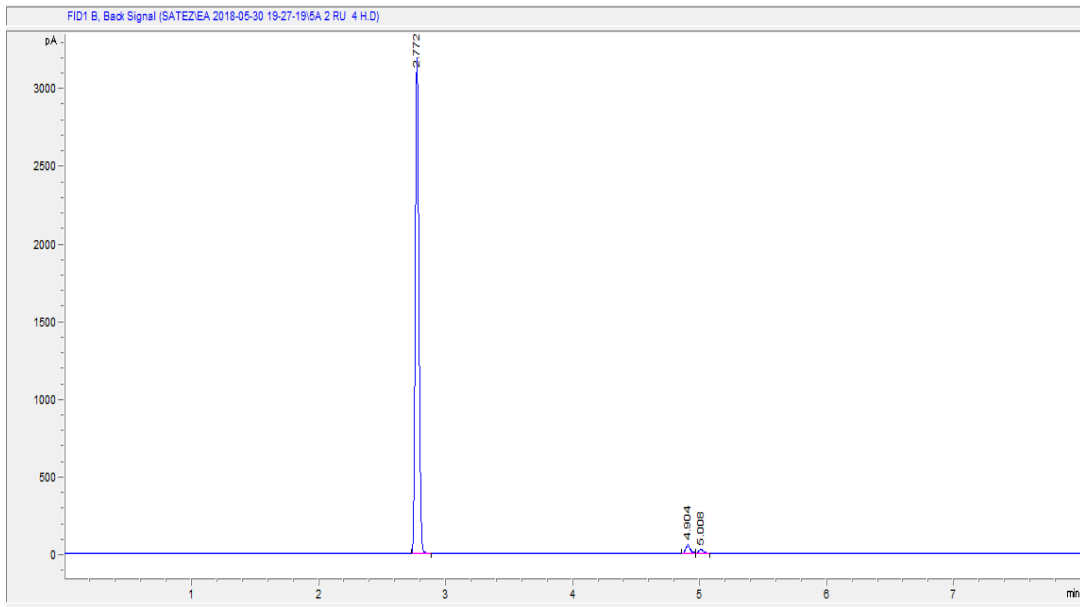


[RuL₅(p-simen)Cl]Cl ¹³C NMR spektrumu

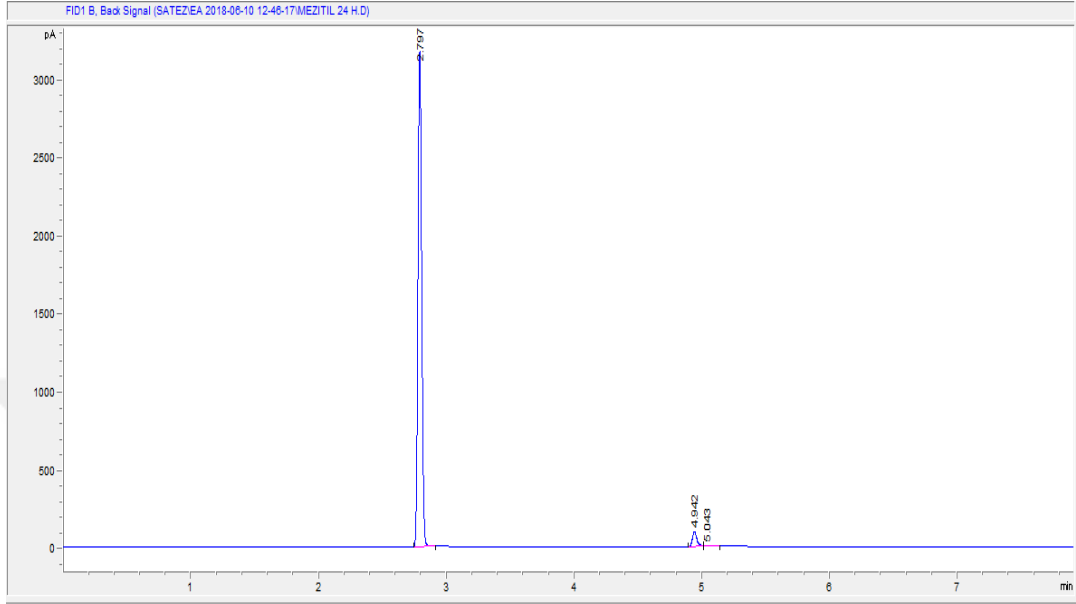
EK 2 Sentezlenen bileşiklerin Transfer Hidrojenasyonda bazı GC Spektrumları



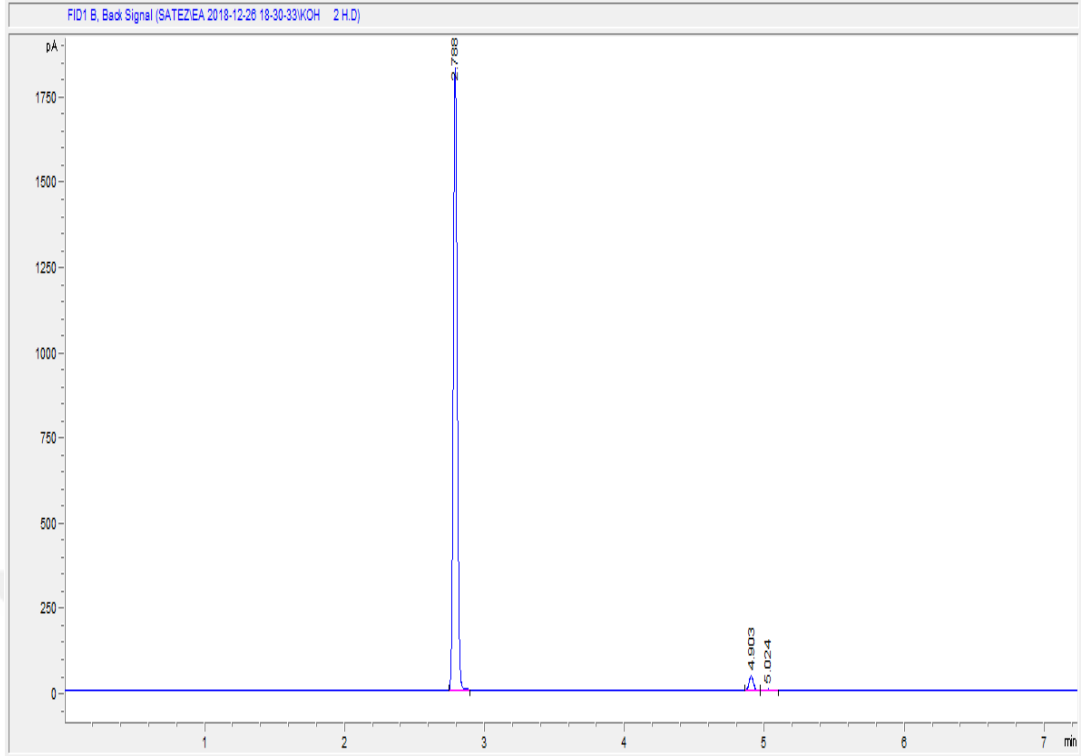
Kompleks $[\text{RuL}_1(\text{p-simen})\text{Cl}]\text{Cl}$ varlığında Asetofenonun TH tepkimesiyle indirgenmesinin GC analizi (24 saat)



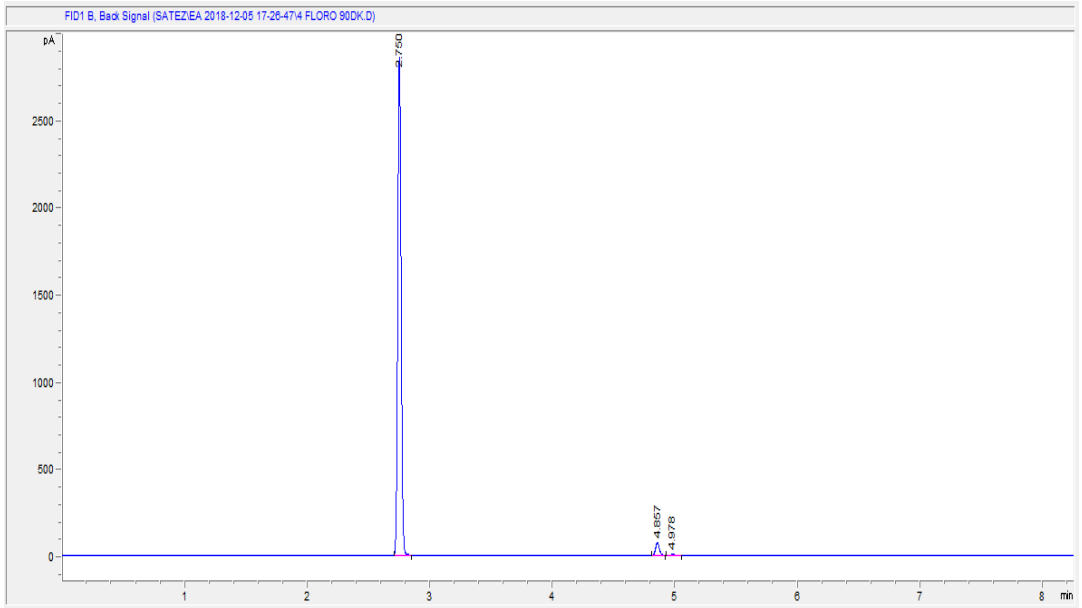
Kompleks $[\text{RuL}_2(\text{p-simen})\text{Cl}]\text{Cl}$ varlığında Asetofenonun TH tepkimesiyle indirgenmesinin GC analizi (4 saat)



Kompleks $[\text{RuL}_3(\text{p-simen})\text{Cl}]\text{Cl}$ varlığında Asetofenonun TH tepkimesiyle indirgenmesinin GC analizi (24 saat)

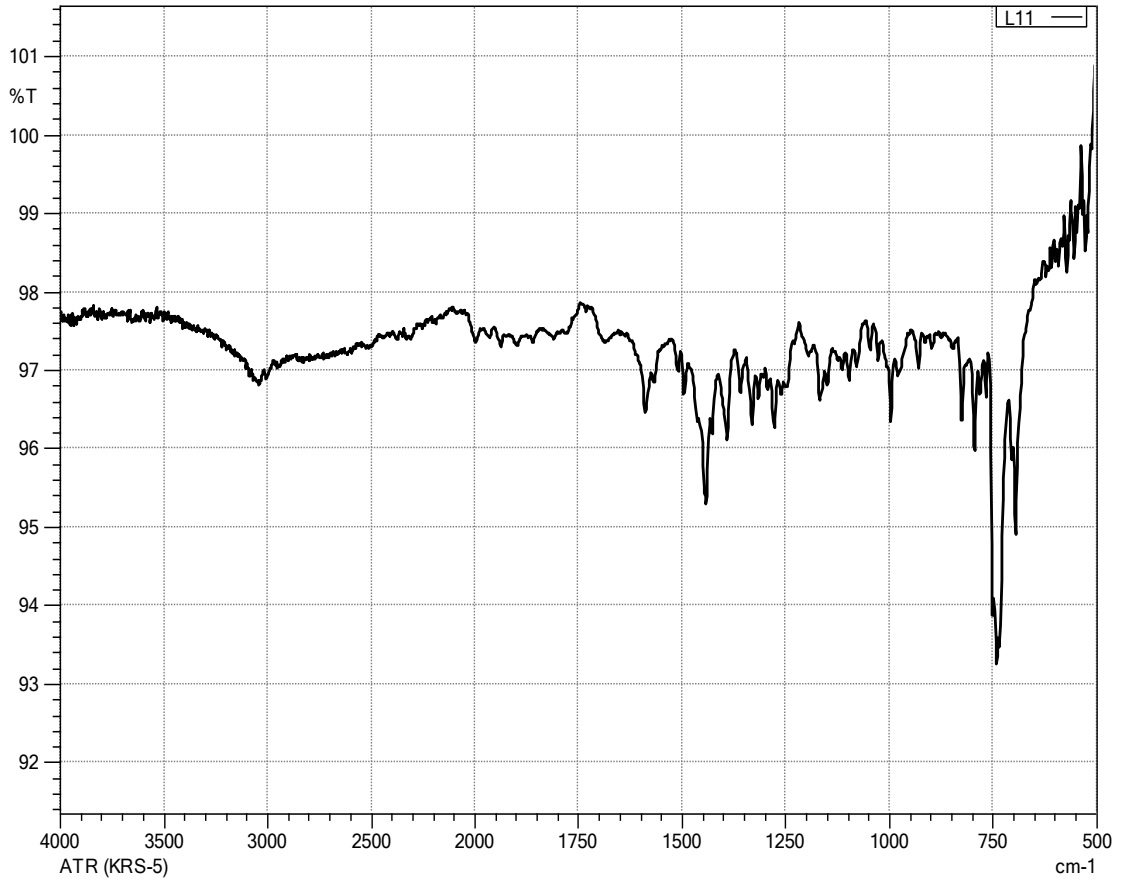


Kompleks $[\text{RuL}_2(\text{p-simen})\text{Cl}]\text{Cl}$ varlığında KOH bazını TH tepkimesiyle indirgenmesinin GC analizi (2 saat)

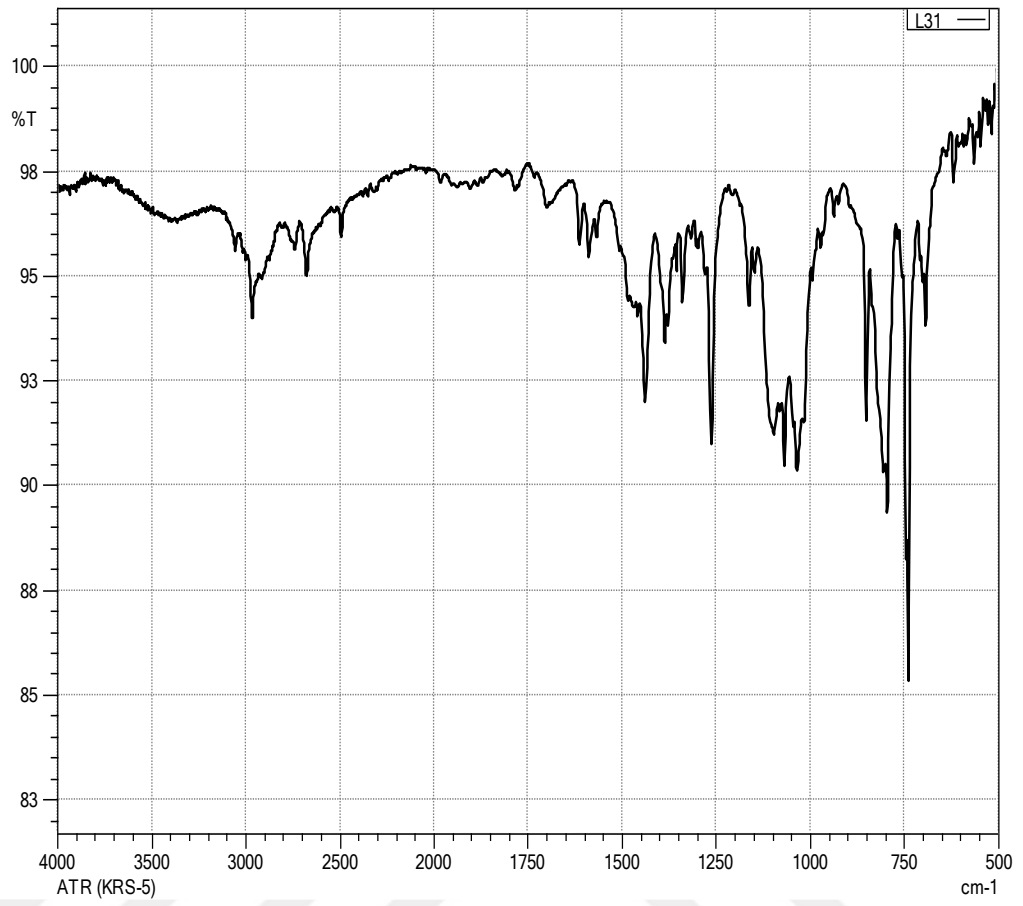


Kompleks $[\text{RuL}_2(\text{p-simen})\text{Cl}]\text{Cl}$ varlığında 4-Floro Asetofenonun TH tepkimesiyle indirgenmesinin GC analizi (90 dk)

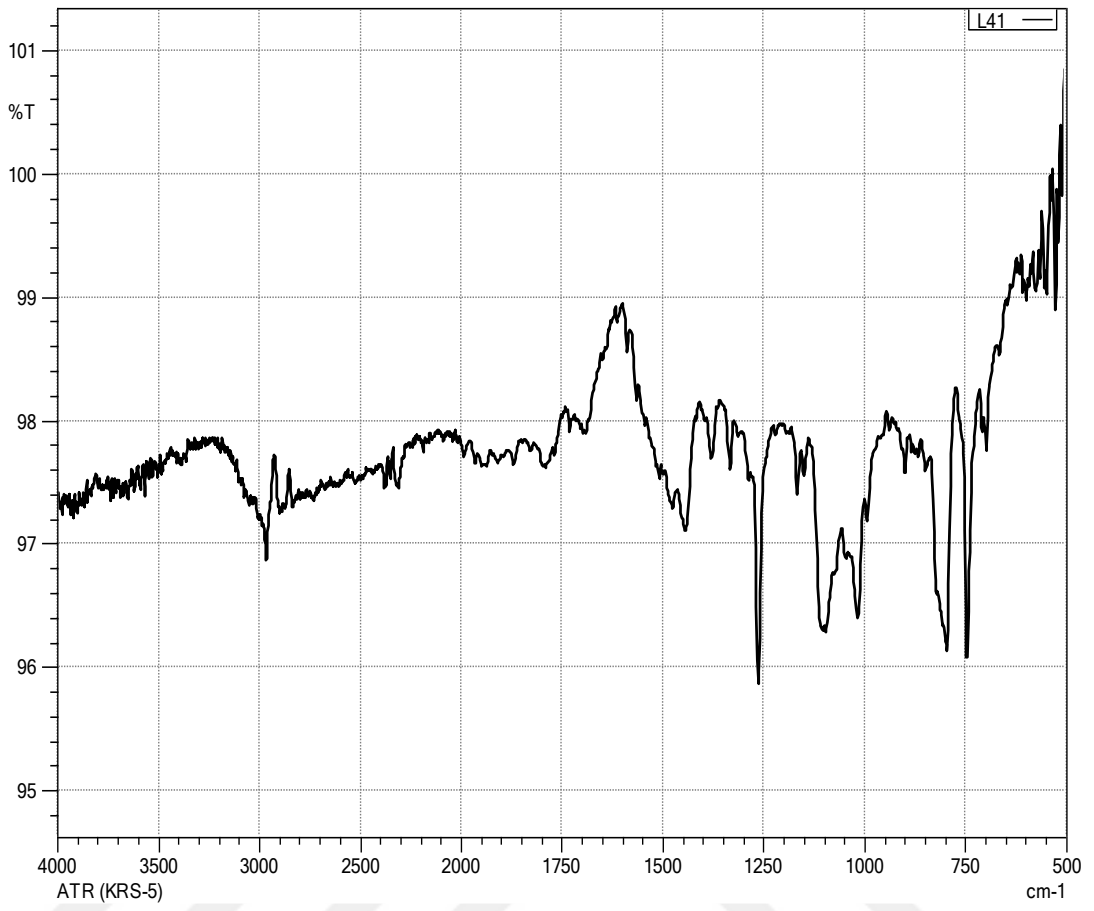
EK 3 Sentezlenen Ligant ve Komplekslerin FT-IR Spektrumları



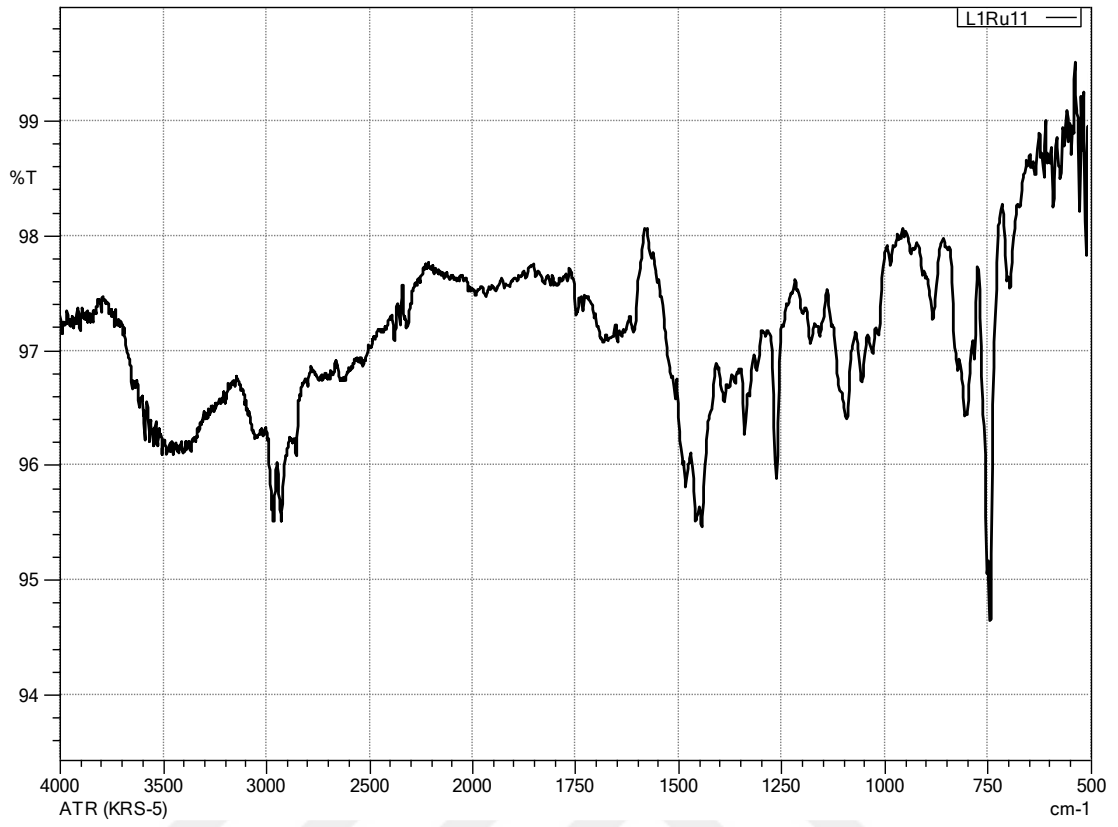
L₁ Ligandının FT-IR Spektrumu



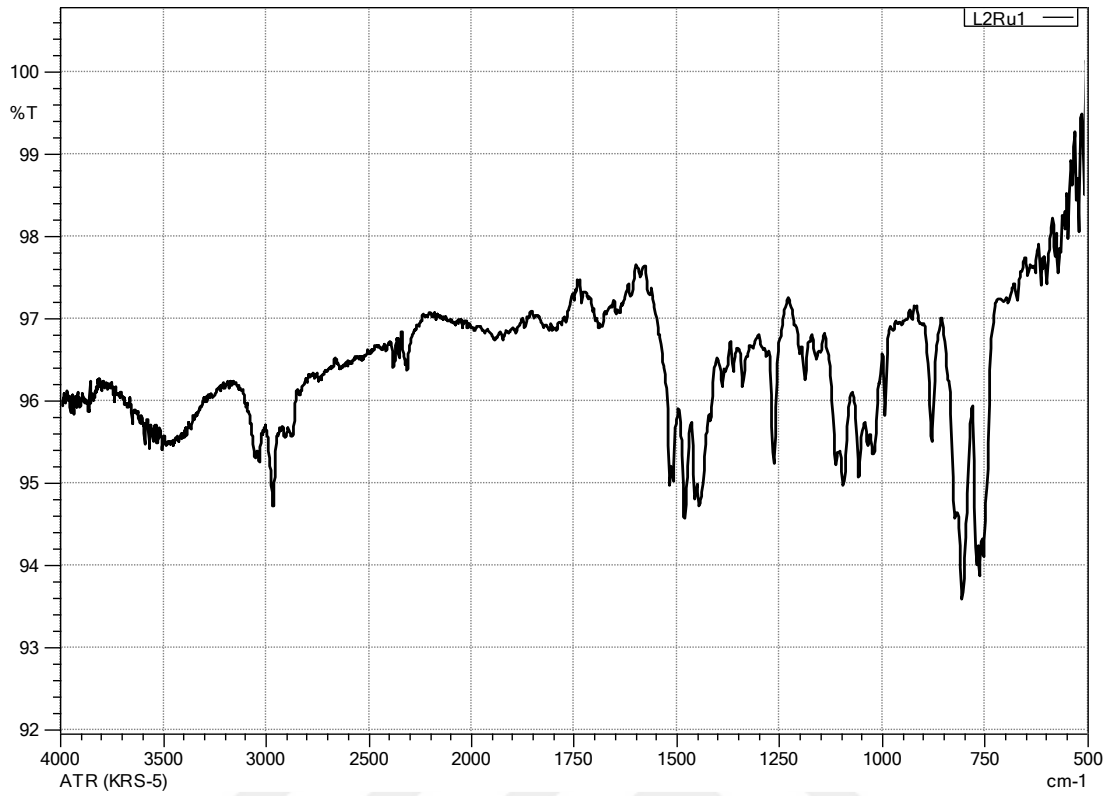
L₃ Ligandının FT-IR Spektrumu



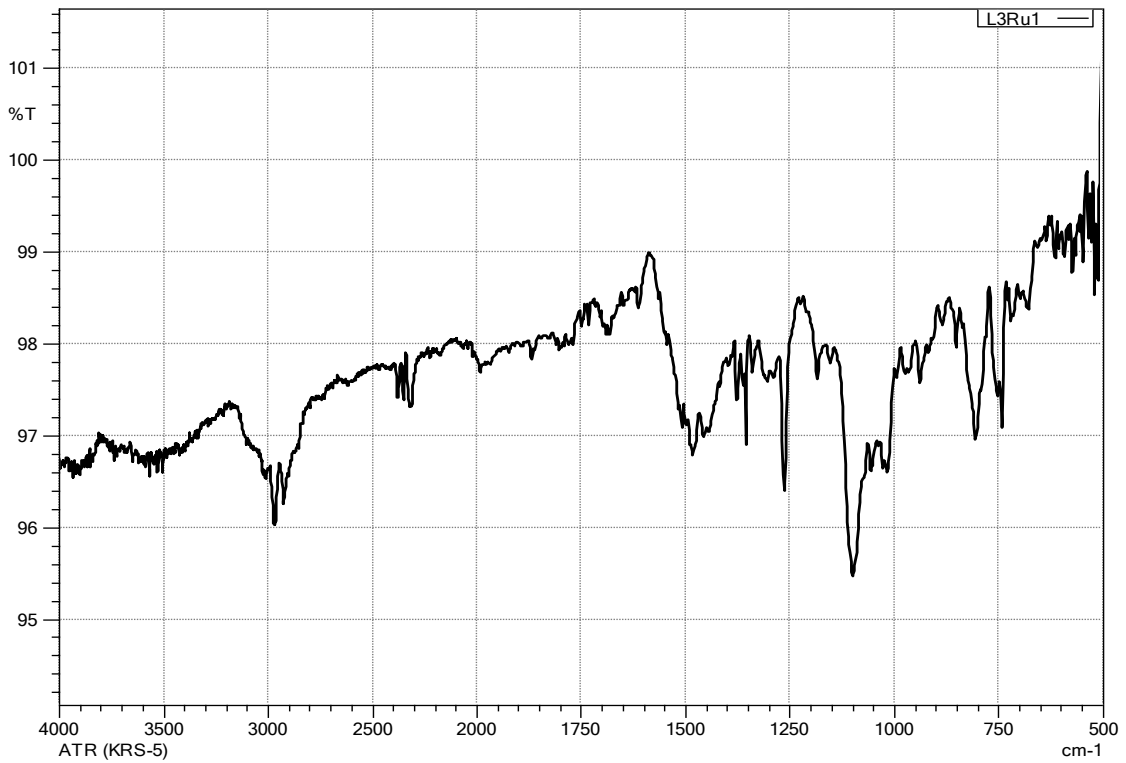
L4 Ligandının FT-IR Spektrumu



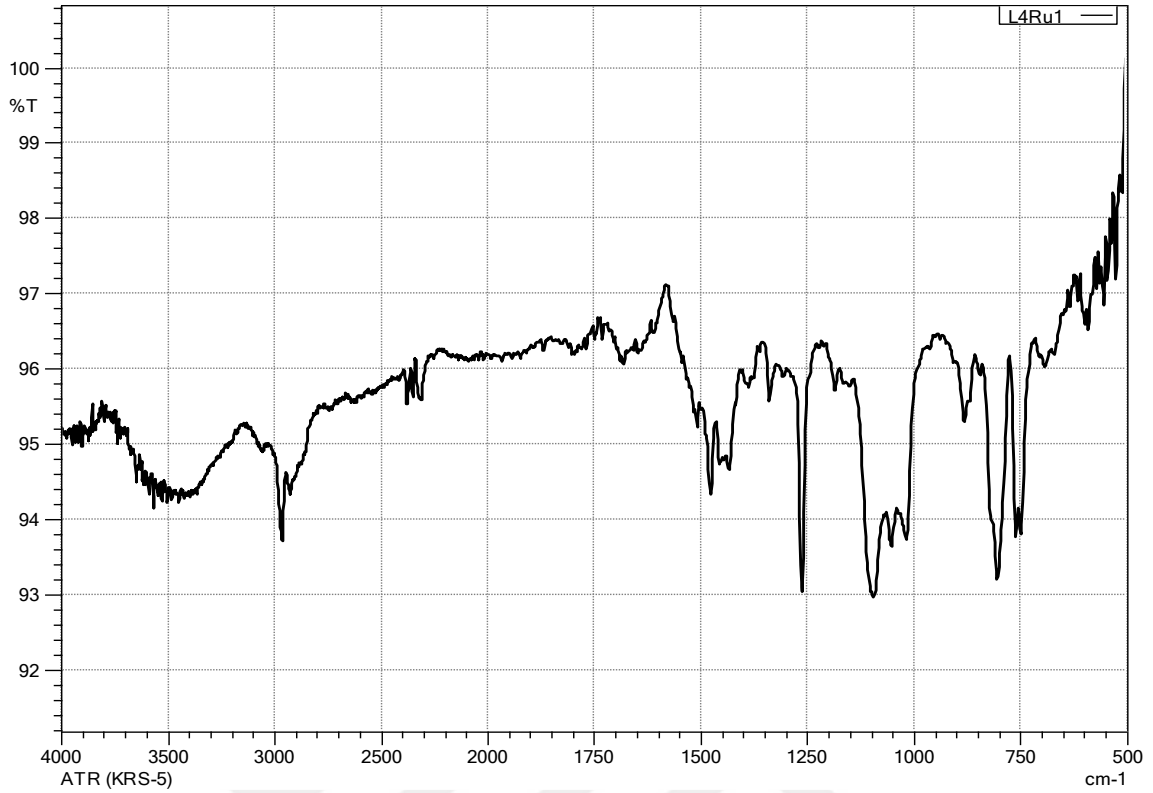
[RuL₁(p-simen)Cl]Cl Kompleksinin FT-IR Spektrumu



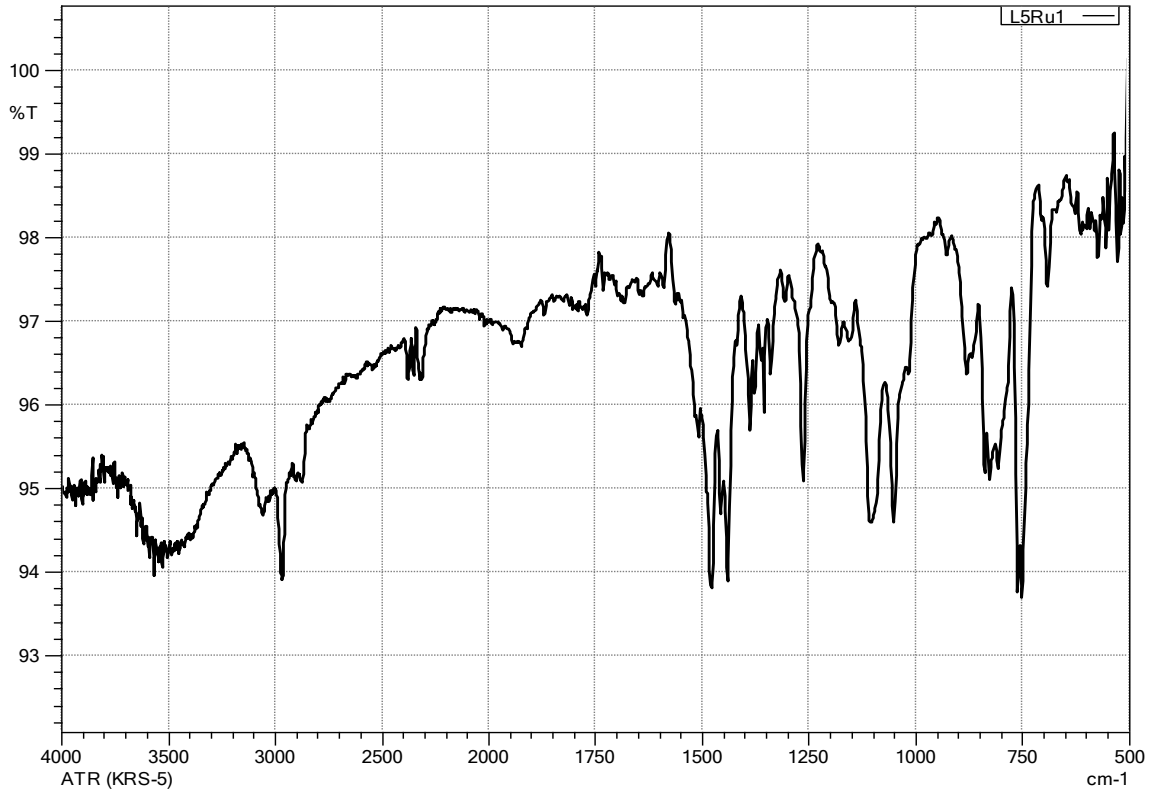
[RuL₂ (p-simen)Cl]Cl Kompleksinin FT-IR Spektrumu



[RuL₃ (p-simen)Cl]Cl Kompleksinin FT-IR Spektrumu



[RuL₄(p-simen)Cl]Cl Kompleksinin FT-IR Spektrumu



[RuL₅(p-simen)Cl]Cl Kompleksinin FT-IR Spektrumu