



T.C.
KAHRAMANMARAŞ SÜTÇÜ İMAM ÜNİVERSİTESİ
FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ

**NNN Tipli Rutenyum (II) Kompleks Sentezi ve Transfer
Hidrojenasyon Reaksiyonundaki Katalitik Uygulamaları**

İrfan ŞAHİN

YÜKSEK LİSANS TEZİ
KİMYA ANABİLİM DALI

KAHRAMANMARAŞ 2015

T.C.
KAHRAMANMARAŞ SÜTÇÜ İMAM ÜNİVERSİTESİ
FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ

**NNN Tipli Rutenyum (II) Kompleks Sentezi ve Transfer
Hidrojenasyon Reaksiyonundaki Katalitik Uygulamaları**

İrfan ŞAHİN

YÜKSEK LİSANS TEZİ
KİMYA ANABİLİM DALI

KAHRAMANMARAŞ 2015

Kahramanmaraş Sütçü İmam Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü öğrencisi İrfan ŞAHİN tarafından hazırlanan ‘NNN TİPLİ RUTENYUM (II) KOMPLEKS SENTEZİ VE TRANSFER HİDROJENASYON REAKSİYONUNDAKİ KATALİTİK UYGULAMALARI’ adlı bu tez, jürimiz tarafından 07/08/2015 tarihinde oy birliği ile KİMYA Anabilim Dalında Yüksek Lisans tezi olarak kabul edilmiştir.

Yrd.Doç Dr. Şemistan KARABUĞA (DANIŞMAN)
Kimya Anabilim Dalı
Kahramanmaraş Sütçü İmam Üniversitesi

Doç.Dr. Mahmut ULUSOY (ÜYE)
Kimya Anabilim Dalı
Harran Üniversitesi

Yrd.Doç.Dr. Muhammet KÖSE (ÜYE)
Kimya Anabilim Dalı
Kahramanmaraş Sütçü İmam 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.

İrfan ŞAHİN

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.

**NNN TIPLİ RUTENYUM (II) KOMPLEKS SENTEZİ VE TRANSFER
HİDROJENASYON REAKSİYONUNDAKİ KATALİTİK UYGULAMALARI
(YÜKSEK LİSANS TEZİ)**

İrfan ŞAHİN

ÖZET

Hidrojenasyon reaksiyon yöntemi; basitliği ve seçici bir reaksiyon olması yönüyle sentetik kimya açısından oldukça ilgi çekmektedir. Çok düşük miktardaki katalitik uygulamaları ve çevresel dost olması ile de kıymetini arttırmaktadır. Hidrojenasyon reaksiyonu; doğal bileşiklerin, endüstriyel temel ürünlerin ve farmasötik öneme sahip ürünlerin önemli bir basamağında kullanılmasından dolayı ve yüksek reaksiyon verimi göstermesi sebebiyle bu konuda çalışmaların hızla ilerlemesine imkan sağlamaktadır. Bunun sonucu olarak alkollerin, amino bileşiklerinin, amino asitler ve benzeri bir çok yapının oluşumuna olanak sağlamaktadır.

Bu tez kapsamında ticari olarak ulaşılması kolay olan 3-hidroksipridin ve hidroksipridin'den yola çıkılarak yeni iki adet NNN tipli ligantların sentezi gerçekleştirilmiştir. Sentezlenen NNN tipli ligandın Ru(II) kompleksi hazırlanmış ve bu komplekslerin ketonların ketonların katalitik hidrojenasyon ve katalitik transfer hidrojenasyon reaksiyonlarında katalizör olarak kullanılmıştır.

Sentezi gerçekleştirilen ligant ve kompleksin yapı aydınlatılması için NMR, IR ve HRMS analizleri yapılmış olup Transfer Hidrojen reaksiyonunda elde edilen ürünlerin dönüşümleri gaz kromatografisi cihazı (GC) kullanılarak tespit edilmiştir.

Anahtar Kelimeler : Transfer hidrojenasyon, rutenyum kompleks, NNN ligand

Kahramanmaraş Sütçü İmam Üniversitesi

Fen Bilimleri Enstitüsü

Kimya Anabilim Dalı, Ağustos/ 2015

Danışman: Yrd.Doç. Dr. Şemistan KARABUĞA

Sayfa sayısı: 56

**THE SYNTHESIS OF NNN TYPE RUTHENIUM (II) COMPLEXES AND THEIR
CATALYTIC APPLICATIONS IN THE TRANSFER HYDROGENATION
REACTIONS**

(M.Sc. THESIS)

İrfan ŞAHİN

ABSTRACT

The method of hydrogenation reaction draws a great attention in terms of synthetic chemistry because it is a simple and selective reaction. The catalytic applications at low amounts increase its value as green chemistry. In addition to its use at important stages of natural products, industrial basic products and products which have pharmaceutic value, the hydrogenation reaction provides opportunity for such kind of studies to proceed rapidly because of high reaction yield

Within the scope of this thesis, the synthesized of two new NNN type ligands was carried out with the help of commercially accessible 3-hydroxypyridine and hydroxypyridine. Ruthenium complexes from the ligands were prepared and The complexes were prepared were used as catalysts in catalytic hydrogenation and catalytic transfer hydrogenation reactions of ketones.

The structure analysis of synthesized ligands and complexes were carried out with the help of NMR, IR and HRMS. The conversion and yield of products obtained transfer hydrogenation reaction were determined through gas chromatography (GC)

Keywords : Transfer Hydrogenation, ruthenium complex, NNN ligand.

University of Kahramanmaraş Sütçü İmam
Institute for Graduate Studies in Science and Technology
Department of Chemistry, August / 2015

Supervisor: Asst. Prof. Şemistan KARABUĞA

Page Numbers: 56

TEŞEKKÜR

Çalışmam boyunca maddi ve manevi her türlü desteğini, deneyimlerini fikirlerini esirgemeyen, sunduğu imkânlar dahilinde bu tezin ortaya çıkmasında büyük katkı sağlayan danışman hocam Yrd.Doç.Dr. Şemistan KARABUĞA'ya saygı ve şükranlarımı sunarım.

IR yardımlarından dolayı Prof.Dr. Esin İSPİR'e, HRMS analizlerinin alınmasındaki yardımlarından dolayı Dr. İdris KARAKAYA'ya teşekkür ederim. Ayrıca yüksek lisans ders dönemi boyunca bilgi ve birikimlerini benimle paylaşan Kimya Bölüm Başkanı Prof. Dr. Ferhan TÜMER'e ve çalışmalarım süresince imkânlarından yararlandığım tüm Kimya bölümüne, DFT hesaplamalı kimya yöntemi ile hesaplama yapılmasındaki yardımlarından dolayı Doç. Dr. Selçuk GÜMÜŞ'e, 113Z294 nolu TÜBİTAK projesine yapmış olduğu katkılarından dolayı Doç. Dr. Mahmut ULUSOY'a teşekkür ederim.

Labaratuarda beraber keyifli çalışma deneyimini paylaştığım ve çalışmalarım boyunca gösterdikleri sabır ve yardımlarından dolayı yüksek lisans çalışma arkadaşlarım Hacer ALTUNBAŞ'a, Ahmet AĞAÇ'a ve Sedat EMİR'e ayrıca manevi desteklerini hiçbir zaman esirgemeyen arkadaşım Songül BARS, Seyit Ali GÜNGÖR'e teşekkür ederim.

Maddi ve manevi fedarkârlıkları ile bugünlere gelmemde en büyük paya sahip olan ve tez çalışmam süresince her zaman destek olan annem Zeynep ŞAHİN'e, babam Ali ŞAHİN'e, ablam Merve ÖZTÜRK'e ve ağabeyim Hüseyin ŞAHİN'e çok teşekkür ederim.

Yüksek lisans eğitimi boyunca burs desteği sağlayan ve labaratuvar çalışmalarımda kullanılan sarf malzeme ve cihazların temininde finansal desteği sağlayan TÜBİTAK'a (113Z294) teşekkür ederim.

İÇİNDEKİLER

	<u>Sayfa No</u>
ÖZET	i
ABSTRACT	ii
TEŞEKKÜR	iii
İÇİNDEKİLER.....	iv
ŞEKİLLER DİZİNİ	vi
ÇİZELGELER DİZİNİ.....	viii
SİMGELER VE KISALTMALAR DİZİNİ	ix
1. GİRİŞ.....	1
1.1. Katalizörlerin Dünyadaki Önemi	2
2. ÖNCEKİ ÇALIŞMALAR	6
3. MATERYAL VE METOD	12
3.1. Materyal	12
3.1.1. Kullanılan kimyasal maddeler	12
3.1.2. Kullanılan cihazlar	13
3.2. Metod	14
3.2.1. Pridin-2,6-dikarbaldehid 4 sentezi	14
3.2.2. (1E,1'E)-1,1'-(pridin-2,6-diil)bis(N-fenilmetanimin) 8 sentezi	15
3.2.3. Kompleks 10 sentezi	16
3.2.4. 2,6-Bis(hidroksimetil)-3-hidroksipridin hidroklorid 3 sentezi.....	17
3.2.5. 3-hidroksipridin-2,6-dikarbaldehid 5 sentezi	18
3.2.6. 2,6-bis ((fenilimino) metil) piridin-3-ol 9 sentezi	19
3.2.7. Kompleks 11 sentezi	20
3.2.8. Transfer Hidrojenasyon için genel yöntem	21
3.2.9. 1-feniletan-1-ol 13a sentezi	22
3.2.10. 1-(o-tolil) etan-1-ol 13b sentezi	22
3.2.11. 1-(m-tolil) etan-1-ol 13c sentezi.....	23
3.2.12. 1-(p-tolil) etan-1-ol 13d sentezi.....	23
3.2.13. 1-(2-metoksifenil) etan-1-ol 13e sentezi	24
3.2.14. 1-(3-metoksifenil) etan-1-ol 13f sentezi.....	24
3.2.15. 1-(4-metoksifenil) etan-1-ol bileşiğinin 13g sentezi	25
3.2.16. 1-(2-bromofenil) etan-1-ol 13h sentezi	25

3.2.17. 1-(3-bromofenil) etan-1-ol 13i sentezi	26
3.2.18. 1-(4-bromofenil)etan-1-ol 13j sentezi	26
4. BULGULAR VE TARTIŞMA.....	27
4.1. Ligandların Sentezi	27
4.2. Rutenyum (II) komplekslerin hazırlanması	30
4.3. Transfer Hidrojenasyon Uygulamaları.....	31
5. SONUÇ VE ÖNERİLER	36
KAYNAKLAR.....	38
EKLER	40
ÖZGEÇMİŞ.....	56

ŞEKİLLER DİZİNİ

Sayfa No

Şekil 1.1. Katalizörsüz ve katalizörlü reaksiyonlar için entalpi diyagramı	2
Şekil 1.2. Hidrojenasyon yöntemiyle sentezlenebilen hedef ürünler	3
Şekil 1.3. Transfer hidrojenasyonda kullanılan bazı ligand tipleri.....	4
Şekil 1.4. Zhengkun Yu'nun önerdiği hidrojenasyon mekanizması	5
Şekil 2.1 NNN tipli pydim komplekslerinin transfer hidrojenasyondaki uygulamaları.....	6
Şekil 2.2. Pridin temelli ligandların sentezi ve hidrojenasyon denemeleri	7
Şekil 2.3. Ketonlar için rutenyum kompleksinin transfer hidrojenasyon uygulaması	8
Şekil 2.4. Aldehitler için rutenyum kompleksinin transfer hidrojenasyon uygulaması	8
Şekil 2.5. Pridil-prozoil temelli ligand ve komplekslerin sentezi.....	9
Şekil 2.6. Rutenyum katalizörlerinin transfer hidrojenasyon uygulamaları.....	9
Şekil 2.7. Benzimidazoilden türetilen rutenyum kompleksinin kapling uygulamaları	10
Şekil 2.8. Rutenyum katalizörünün transfer hidrojenasyon denemeleri.....	10
Şekil 2.9. Farklı çevreli rutenyum katalizörlerinin transfer hidrojenasyon denemeleri	11
Şekil 2.10. Rutenyum katalizörünün transfer hidrojenasyon uygulaması	11
Şekil 3.1. Piridin-2,6-dikarbaldehid 4 bileşiğinin sentezi	14
Şekil 3.2. (1E,1'E)-1,1'-(pidin-2,6-diil)bis(N-fenilmetanimin) 8 bileşiği	15
Şekil 3.3. Kompleks 10 sentezi	16
Şekil 3.4. 2,6-Bis(hidroksimetil)-3-hidroksipridin hidroklorid 3 sentezi.....	17
Şekil 3.5. 3-hidroksipridin-2,6-dikarbaldehid 5 sentezi	18
Şekil 3.6. 2,6-bis ((fenilimino) metil) piridin-3-ol 9 sentezi	19
Şekil 3.7. Kompleks 11 sentezi	20
Şekil 3.8. Ketonların transfer hidrojenasyon reaksiyonu	21
Şekil 3.9. 1-fenilethan-1-ol 13a sentezi	22
Şekil 3.10. 1-(o-tolil)etan-1-ol 13b sentezi.....	22
Şekil 3.11. 1-(m-tolil)etan-1-ol 13c sentezi.....	23

Şekil 3.12. 1-(p-tolil)etan-1-ol 13d sentezi.....	23
Şekil 3.13. 1-(2-metoksifenil)etan-1-ol 13e sentezi	24
Şekil 3.14. 1-(3-metoksifenil)etan-1-ol 13f sentezi.....	24
Şekil 3.15. 1-(4-metoksifenil)etan-1-ol 13g sentezi	25
Şekil 3.16. 1-(2-bromofenil)etan-1-ol 13h sentezi	25
Şekil 3.17. 1-(3-bromofenil)etan-1-ol 13i sentezi	26
Şekil 3.18. 1-(4-bromofenil)etan-1-ol 13j sentezi	26
Şekil 4.1. Piridin dialdehit sentezi	27
Şekil 4.2. Chelidamik asitin enol ketol tautomerisi.....	28
Şekil 4.3. Mono alkol oluşumu NMR spektrumu.....	28
Şekil 4.4. Ligandların sentezi	30
Şekil 4.5. Rutenyum komplekslerinin hazırlanması	30
Şekil 4.6. Hidroksil grubunun katalizlenmeye etkisi.....	32
Şekil 4.7. Hidroksil grubunun etkisinin DFT hesaplamalı kimya ile hesaplanması.....	33
Şekil 5.1. Heterojen katalizör dizaynı	36
Şekil 5.2. Farklı kompleks dizaynı için düşünülen amin kaynakları.....	37
Şekil 5.3. Homojen veya heterojen kiral kompleks tasarımları.....	37

ÇİZELGELER DİZİNİ

	<u>Sayfa No</u>
Çizelge 1.1. Kullanılan kimyasal maddeler	12
Çizelge 4.1. Kompleks 11 için reaksiyonda bazın çeşidinin etkisinin incelenmesi	33
Çizelge 4.2. Kompleks 11 için kompleks ve baz oranının incelenmesi	34
Çizelge 4.3. Kompleks 11 eşliğinde bir seri ketonun asimetric transfer hidrojenasyonu ...	35
Çizelge 4.1. Kompleks 11 için reaksiyonda bazın çeşidinin etkisinin incelenmesi	33
Çizelge 4.2. Kompleks 11 için kompleks ve baz oranının incelenmesi	34
Çizelge 4.3. Kompleks 11 eşliğinde bir seri ketonun asimetric transfer hidrojenasyonu ...	35

SİMGELER ve KISALTMALAR DİZİNİ

g	: Gram
mg	: Miligram
mmol	: Milimol
mL	: Mililitre
nm	: Nanometre
M	: Molar
ppm	: Parts per million
TH	: Transfer Hidrojenasyon
İTK	: İnce Tabaka Kromatografisi
ⁱ PrOH	: 2-Propanol
<i>dd</i>	: dubletin dubleti
<i>t</i>	: triplet
<i>q</i>	: quartet
<i>s</i>	: singlet
UV	: Ultraviolet
GC	: Gas chromatography
FID	: Flame Ionization detector
HRMS	: High Resolution Mass Spectrometry
DMF	: Dimetil formamid

1. GİRİŞ

Kimyada, katalizörler bir kimyasal reaksiyondaki maddelerin aktivasyon enerjilerini düşürmeleri ve reaksiyonun sonunca hiçbir değişikliğe uğramadan ayrılmaları ile bilinirler. Katalizörler reaksiyonu katalizlerken ne reaktantlara ne de ürünlere katılırlar. Bir katalizör bir maddenin kimyasal bir tepkimedeki hızını reaktant molekülleri üzerinden etkileşime girerek artırabilir, ürünlerinin oluşumunu enerjik olarak kolaylaştırabilir.

Katalizörleri iki kategoriye ayırmak mümkündür;

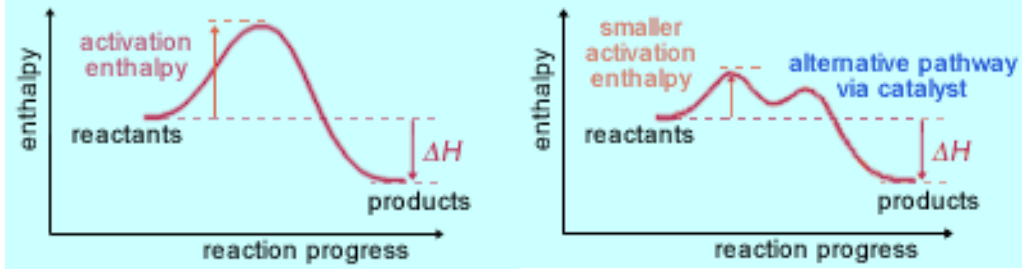
1-Homojen katalizörler

2-Heterojen katalizörler

Homojen katalizörler bir çözücü içerisinde çözünebilen katalizörlerdir. Reaktantlar öncelikle katalizöre koordine olarak çeşitli basamaklardan geçerler ve katalizörden ayrılarak ürüne dönüşürler. Homojen katalizlemede katalizörlere bağlanan ligandlar modifiye edilerek seçicilik özellikleri artırılarak istenilen farklı özellikler kazandırılabilir.

Heterojen Katalizörleri uygun bir sabit desteğe tutturarak kullanmak, çevreye zarar vermeden yapılabilen uygulamalardan birisidir. Böylece homojen fazda çok geniş bir çalışma alanına sahip olan yüksek aktiviteye sahip katalizör olarak kullanılan kompleksler, katı desteğe tutturularak, daha kullanışlı olan heterojen katalizörlere dönüştürülmektedirler.

Katalizörlerin aktivasyon entalpisini düşürdükleri aşikârdır. Tipik reaksiyon ilerleyişi potensiyel enerji diyagramı Şekil 1.1 deki (sol diyagram) gibidir. Bu diagram ürünlerin entalpisinin reaktantların entalpisinden daha düşük olduğunu ve ekzotermik bir reaksiyon olduğunu göstermektedir. Reaksiyonun meydana gelebilmesi için, reaktantlarda mevcut olan bazı bağların kırılması gerekmektedir. Bu enerji girişinin adı aktivasyon entalpsi olarak adlandırılmaktadır. Katalizör kullanıldığında ise aktivasyon enerjisini düşürerek reaksiyonların daha hızlı gerçekleşmesini sağlamaktadırlar (Şekil 1.1).



Şekil 1.1. Katalizörsüz ve katalizörlü reaksiyonlar için entalpi diyagramı

1.1 Katalizörlerin Dünyadaki Önemi

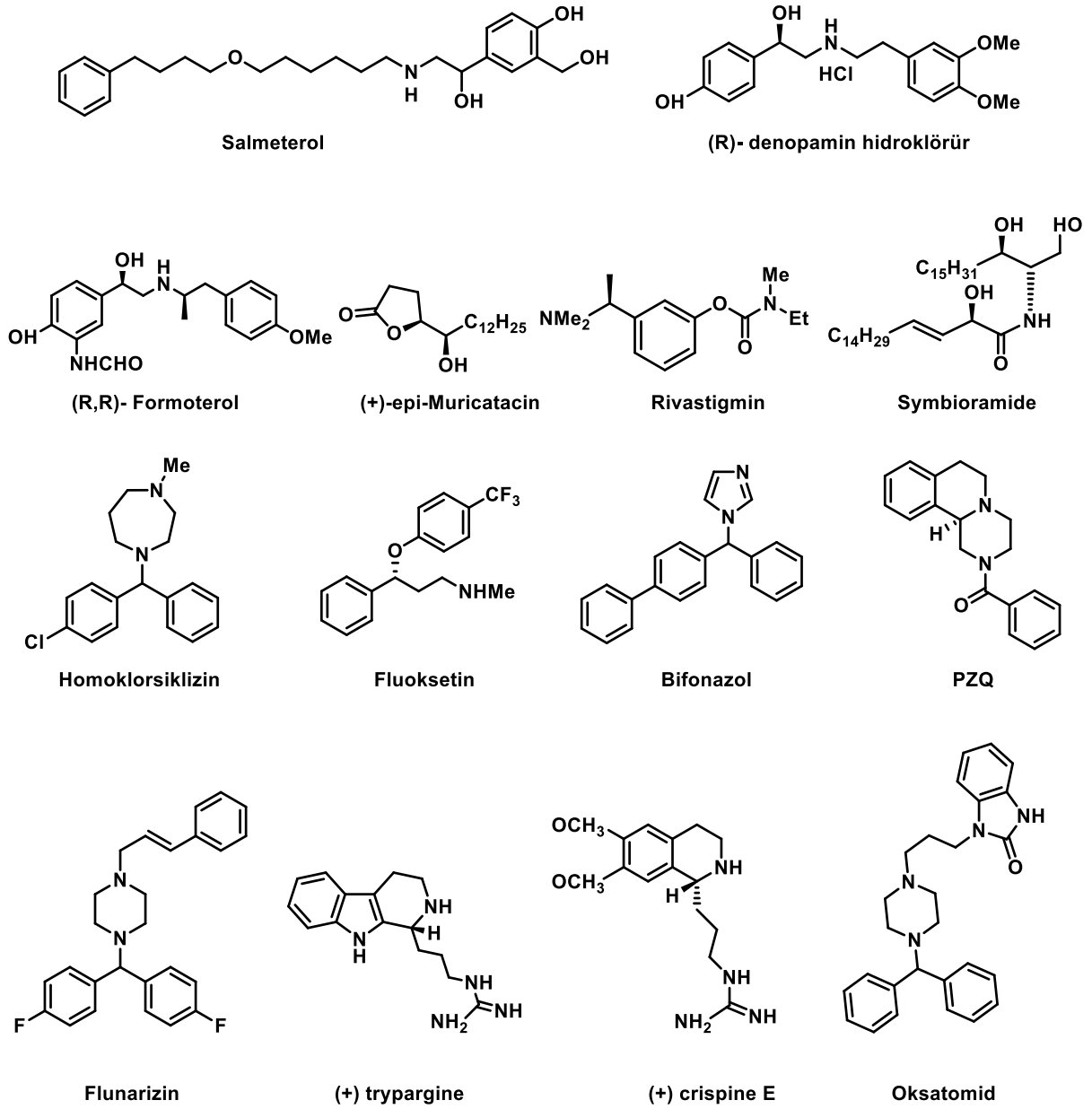
Kimya endüstrisi katalizörlere bağlıdır. Bizlerde 21.yüzyıl yaşam tarzı için kimya sanayiine bağlıyız, doğal olarak katalizörlere. Şaşırtıcı istatistiklere bakacak olursak Kimya sanayiinde kullanılan katalizörlerin oranı %80'in üzerinde. Katalizör satışları 2005 yılında tahmini olarak 11 milyar dolardı. Katalizör satışları tahmini her yıl %4.5 artmaktadır. Dünyadaki eşya üretimi ve çeşitli alanlarda 3 trilyon dolardan fazla bir maliyete sahip üretim katalizörlerle bağlantılı olarak ilerlemektedir. Kömürün yada doğal gazın istenilen herhangi birşeye dönüştürülmesinde yine katalizörler kullanılır.

Katalizörler kimya endüstrisinde muazzam bir öneme sahiptir çünkü onlar;

- Gerçekleşebilecek reaksiyonları meydana getirirler
- Süreçlerini daha verimli hale getirirler
- Seçicilikteki %0.5 ile %1 artış ile 1 milyon dolarlık kâr etmenize yol açabilir
- Çevre dostudur

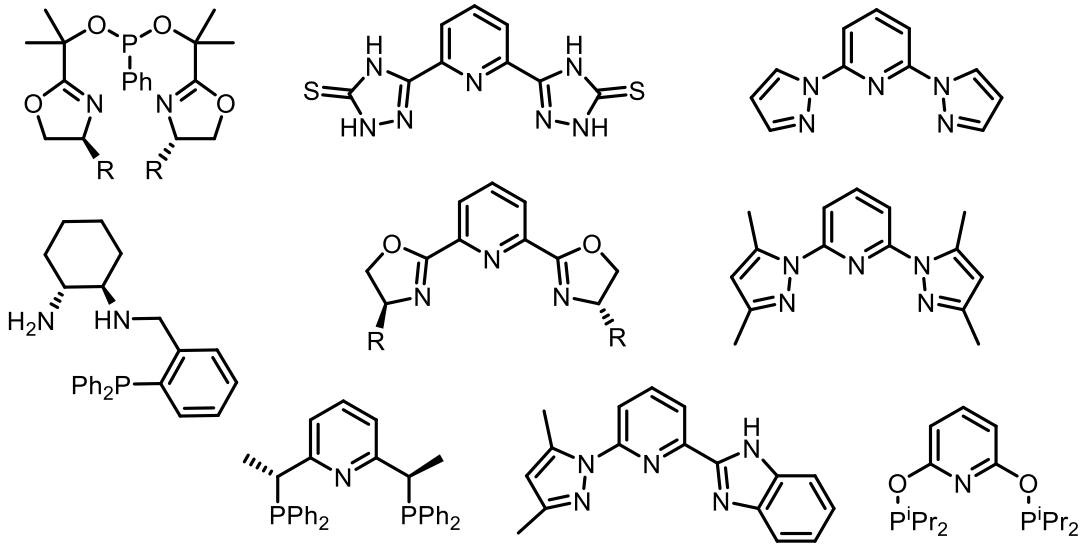
Katalizörlerin anahtar özellikleri aktiviteleri, seçicilikleri ve yaşam süreleridir.

Hidrojenasyon reaksiyonları ile ilaç aktif ham maddelerinin başlangıç maddeleri, birçok organik sentez için çıkış bileşikleri (aminoasitler, alkoller, aminler vb.) veya direk hedef ürünlerin sentezini imkânlı kılmaktadır (Kumaraswamy, Ramakrishna et al. 2010) (Şekil 1.2). Literatürde hidrojenasyon reaksiyonlarında Ru, Os, Rh, Ir gibi çeşitli metalleri içeren komplekslerin kullanımlarının hızla arttığı görülmektedir. Transfer hidrojen reaksiyonlarının tercih edilme sebebi ise, basınç ve hidrojen gazı gibi reaksiyon şartlarını ağırlaştıran faktörlerin olmaması ile beraber konu ile ilgili çalışmaların gün geçtikçe arttığı kaydedilmektedir(Baratta, Herdtweck et al. 2005, Zeng and Yu 2009, Wang and Astruc 2015)



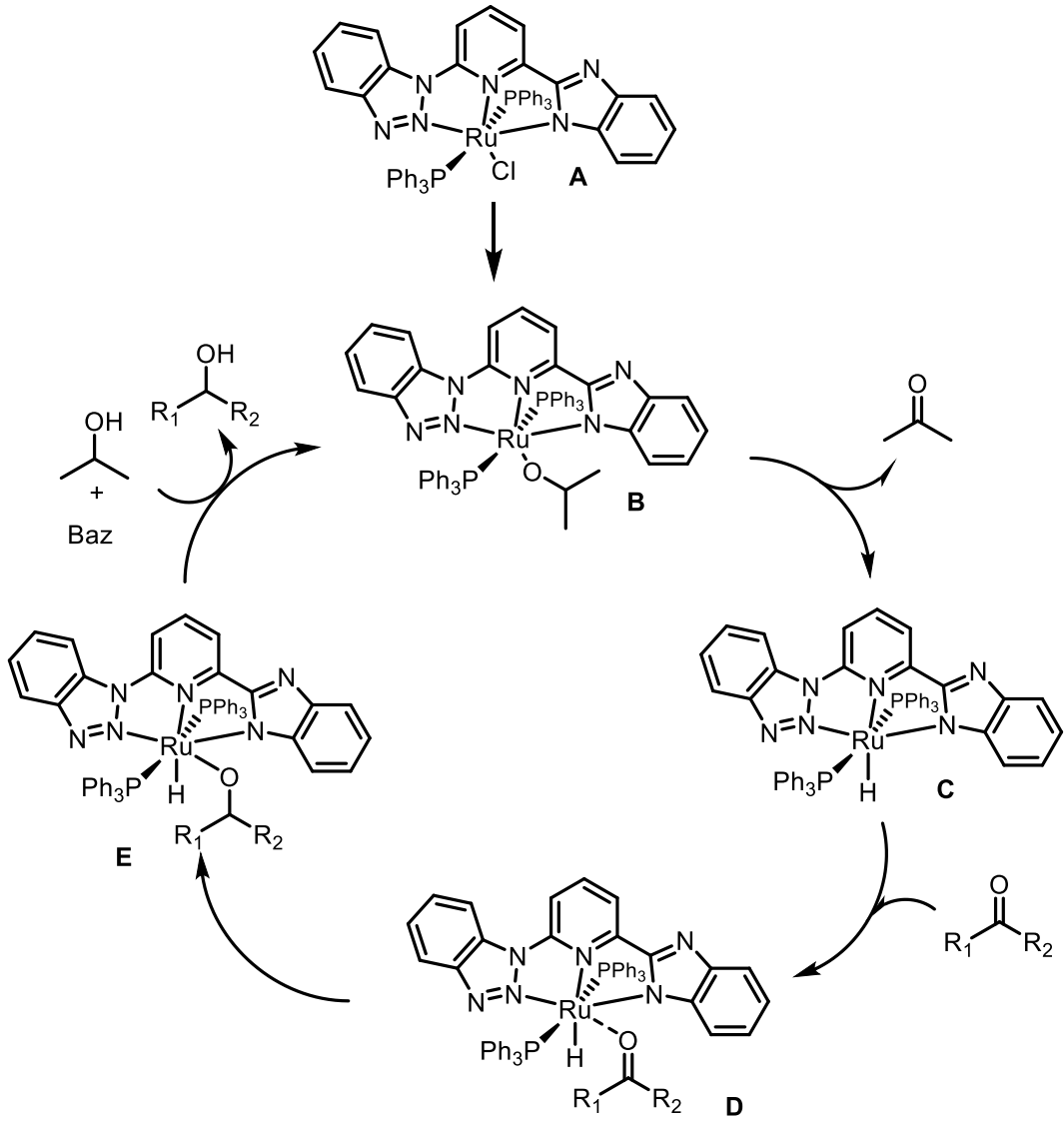
Şekil 1.2. Hidrojenasyon yöntemiyle sentezlenebilen hedef ürünler

Noyori'nin 1995 yılındaki yaptığı çalışmada, çift dişli azot bileşikleri ile difosfinil bileşiklerinden sentezlenen rutenyum kompleksleri hem hidrojenasyon hem de transfer hidrojenasyon reaksiyonlarında kullanılmıştır. Bu katalizör ortamında ketonların alkollere dönüştürülmesi reaksiyonunda hem enantiyoseçici hidrojenasyon hem de enantiyoseçici transfer hidrojenasyon reaksiyonlarında oldukça yüksek katalizleme gücüne sahip olduğu gösterilmiştir (Noyori and Ohkuma 2001). Noyori'nin bu keşfi ile beraber bir kısım difosfor ve diammin içeren rutenyum kompleksleri geliştirilmiştir. Bununla beraber bu çok dişli ligandların uç atomları NNN, PNP, NPN, NNP ve PNO gibi üç dişli ligandlar olabilmektedir (Dayan and Cetinkaya 2007, Zeng and Yu 2009, Hollas, Gu et al. 2011, Miecznikowski, Jasinski et al. 2013, Wang, Ren et al. 2015, Younus, Su et al. 2015) (Şekil 1.3).



Şekil 1.3. Transfer hidrojenasyonda kullanılan bazı ligand tipleri

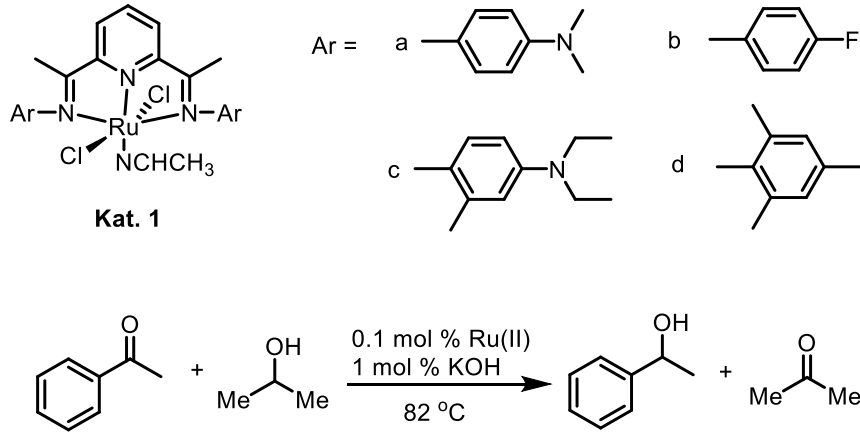
Zhengkun Yu NNN tipli komplekslerin transfer hidrojenasyon için Şekil 1.4'deki mekanizmayı önermiştir (Du, Wu et al. 2013). Mekanizmada öncelikli olarak üzerindeki halojenürün bir alkoksit ile yer değiştirmesi **B** ve alkoksitin ketona dönüşümü sırasında hidrojenin metal üzerine aktarılmasının ardından **C** alkoksitin ketona dönüşerek eliminasyonu meydana gelir. Metal hidriti oluşuktan sonra indirgenecek ketonun metal ile koordine olması **D** ve hidrojenin karbonil karbonuna atağı ile ketonun indirgenmesi **E** ve reaksiyon ortamında hem çözücü hem de proton kaynağı ile yer değiştirme işlemi gerçekleşir.



Şekil 1.4. Zhengkun Yu'nun önerdiği hidrojenasyon mekanizması

2. ÖNCEKİ ÇALIŞMALAR

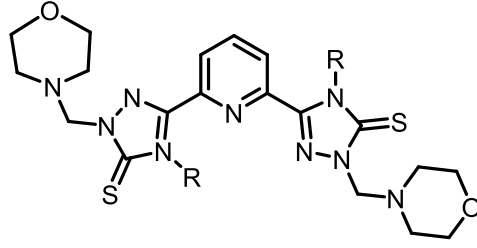
2007 yılında Bekir Çetinkaya ve arkadaşları, NNN temelli pydim ligandları sentezleyerek bunların pydim-Ru (II) komplekslerini hazırlamışlar ve asetofenonun transfer hidrojenasyon reaksiyonlarındaki katalitik aktivitelerini incelemişlerdir. Metil gruplarının orto pozisyonda olması halinde sterik engelden dolayı dönüşüm oranının düştüğünü, elektron çekici grupların para konumunda olması halinde ise dönüşümü artırdığını tespit etmişlerdir. Para pozisyonun elektron çekici grup bulunan (F gibi) kompleks ile 1 saatte %99 dönüşüm, orto pozisyonlarında metil kullandıklarında ise 1 saatte %62 dönüşüm elde etmişlerdir (Dayan and Cetinkaya 2007) (Şekil 2.1).



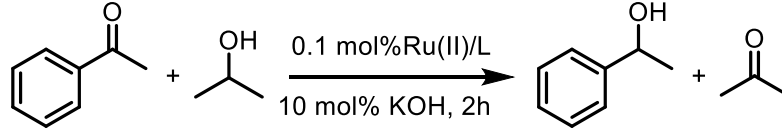
Katalizör	Dönüşüm (%)
1a	70
1b	99
1c	54
1d	62

Şekil 2.1. NNN tipli pydim komplekslerinin transfer hidrojenasyondaki uygulamaları

2009 yılında Osman Dayan ve ekibi, pridin temelli ligandlar sentezlemişler ve bunların $[\text{RuCl}_2(\text{p-cymene})]_2$, $[\text{RuCl}_2(\text{PPh}_3)(\text{p-cymene})]$, $[\text{RuCl}_2(\text{DMSO})_4]$ komplekslerini hazırlamışlardır (Cetin and Dayan 2009). Daha sonra bu kompleksleri asetofenonun transfer hidrojenasyon reaksiyonlarında denemişler ve aşağıdaki sonuçları almışlardır (Şekil 2.2).



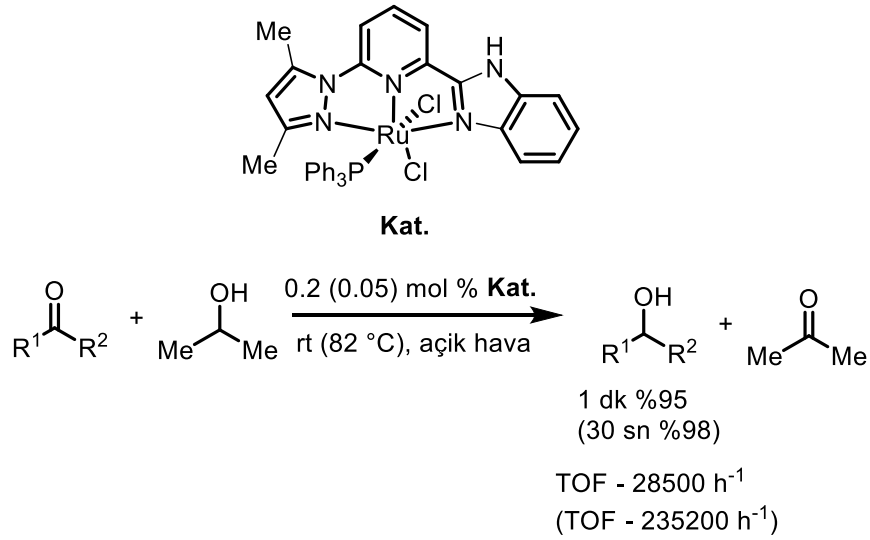
R= fenil(a), etil(b), benzil(c), allil(d)



Ligand	% Dönüşüm		
	[RuCl ₂ -(p-cymene)] ₂	[RuCl ₂ (Ph ₃)-(p-cymene)]	[RuCl ₂ -(DMSO) ₄]
a	26	74	91
b	31	68	88
c	23	51	86
d	37	56	83

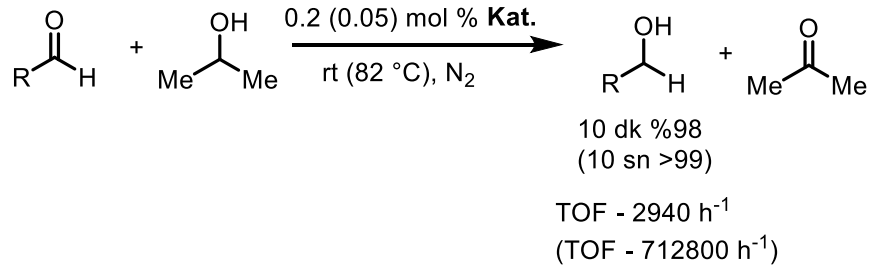
Şekil 2.2. Pridin temelli ligandların sentezi ve hidrojenasyon denemeleri

2009 yılında Zhengkun Yu ve ekibi, oda sıcaklığında rutenyum katalizli ketonların transfer hidrojenasyondaki katalitik uygulamalarını ve aldehitlerin azot ortamında indirgenmesi reaksiyonlarını gerçekleştirmişlerdir. Oda sıcaklığında, açık havada yaptıkları denemelerinde 0.2 mol katalizör kullandıklarında 1dk. da %95 dönüşüme, katalizör miktarını 0.05 e düşürüp refluks ettiklerinde ise 30 sn de %98 dönüşüm elde etmişlerdir (Şekil 2.3).



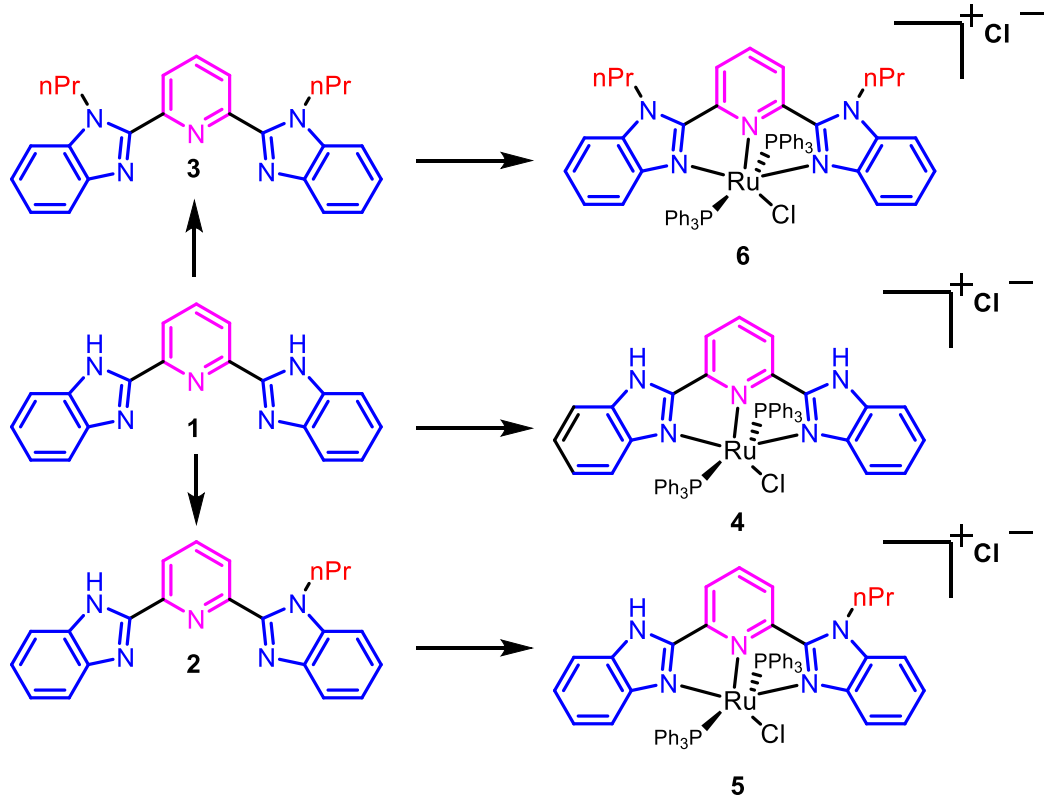
Şekil 2.3. Ketonlar için rutenyum kompleksinin transfer hidrojenasyon uygulaması

Aynı katalizörü azot ortamında aldehitlerin indirgenmesi reaksiyonlarını hem oda sıcaklığında hemde refluks sisteminde denemişler ve oda sıcaklığında 10 dk. da %98 dönüşüm elde ederken refluks ettiklerinde 10 sn de >99 dönüşüm elde etmişlerdir (Zhao, Yu et al. 2009) (Şekil 2.4).



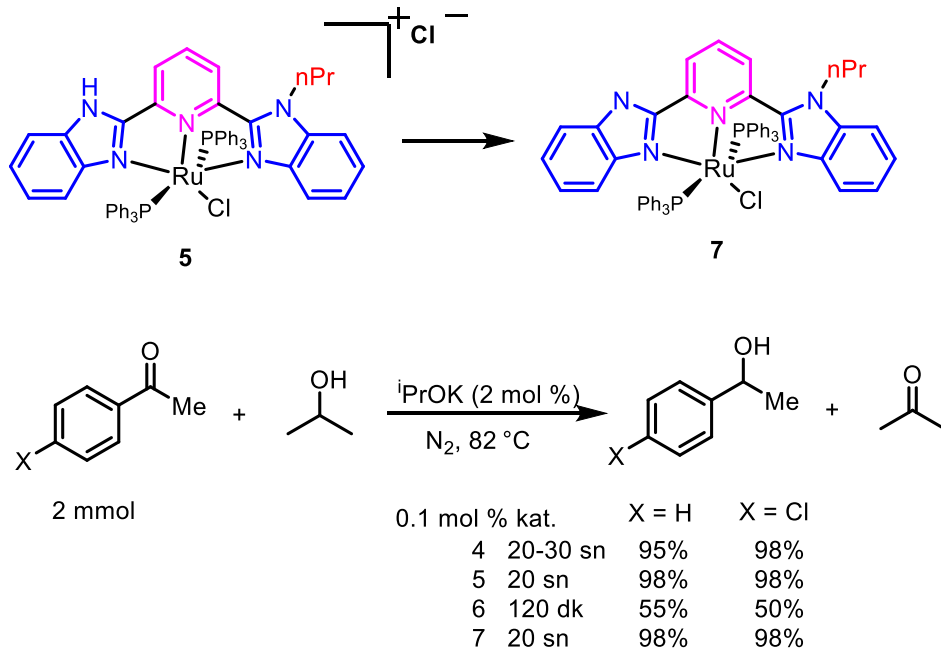
Şekil 2.4. Aldehitler için rutenyum kompleksinin transfer hidrojenasyon uygulaması

2011 yılında Yu ve arkadaşları, Ru (II) pridil-prazoil temelli NNN tipli katalizör sentezlemişler ve ketonların transfer hidrojenasyon reaksiyonlarında uygulamışlardır. Sentezledikleri kompleks yapılarında kompleksin iki tarafında bulunan imidazol halkalarındaki azotlara propil grubu bağlı olan kompleks **6** de katalizlenmenin düştüğü ve sürenin uzadığı ancak bir tarafın propil diğer tarafın hidrojen olan kompleksde **5** yada iki tarafında hidrojen olduğu kompleksde **4** ise dönüşümün 20-30 sn' de %98 e çıktığını göstermişlerdir (Şekil 2.5).



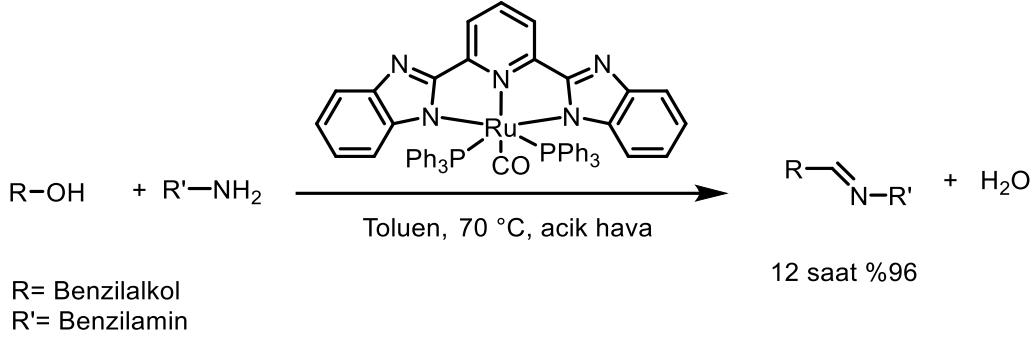
Şekil 2.5. Pridil-prozoil temelli ligand ve komplekslerin sentezi

Aynı zamanda kompleks 5'i tuz formundan arındırıp elde ettikleri kompleks 7'yi transfer hidrojenasyon reaksiyonunda uyguladıklarında kompleks 5 ile aynı sonuçları almışlardır (Şekil 2.6).



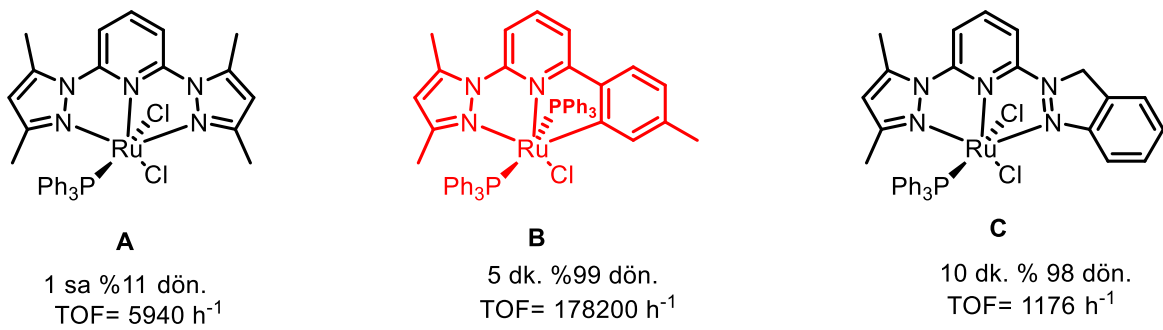
Şekil 2.6. Rutenyum katalizörlerinin transfer hidrojenasyon uygulamaları

2014 yılında Rengan Ramesh ve ekibi, simetrik benzimidazoil ligandından Ru (II) NNN pincer tipli kompleks sentezlemişler ve açık havada primer alkoller ile primer aminlerin kapling reaksiyonlarında uygulamışlardır. Benzil alkol ile benzil aminle toluen ortamında yaptıkları reaksiyonda 12 saatte %96 verim almışlardır (Ye, Zhao et al. 2011) (Şekil 2.7).



Şekil 2.7. Benzimidazoiden türetilen rutenyum kompleksinin kapling uygulamaları

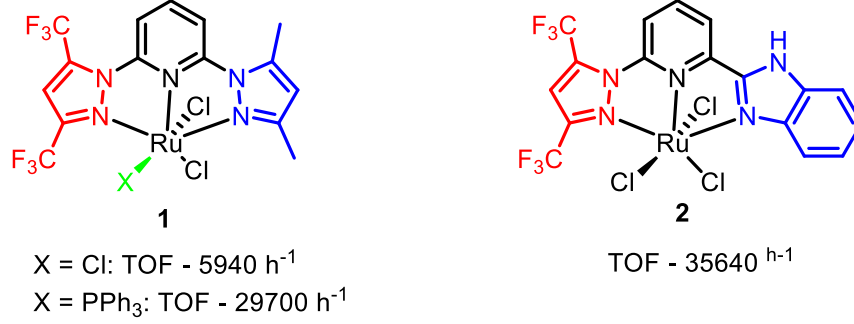
2014 yılında Zhengkun Yu ve ekibi, NNN tipli farklı çevrelere ait kompleksler sentezlemişler ve bu komplekslerin iki tanesini transfer hidrojenasyon reaksiyonlarındaki katalitik aktivitelerini denemişler kompleks **A** ile 5940 h⁻¹, kompleks **B** ile 178200 h⁻¹ varan TOF değerleri elde etmişlerdir, kompleks **C**'yi ise alkollerin oksidasyonunda kullanmışlar ve 10 dk. da %98 dönüşüm elde etmişlerdir (Wang, Du et al. 2014) (Şekil 2.8).



Şekil 2.8. Rutenyum katalizörünün transfer hidrojenasyon denemeleri

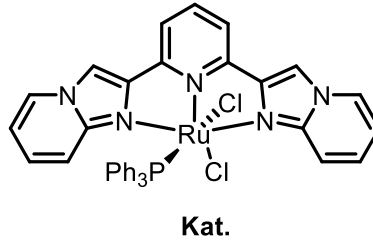
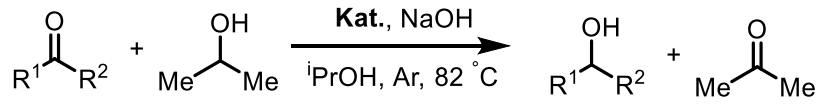
2014 yılında Zhengkun Yu ve ekibi, sentezlemiş olduğu Bis(triflorometil)prazoil-pridil temelli NNN tipli ligandlar sentezleyerek bunların Rutenyum komplekslerini hazırlamışlardır. Sentezledikleri kompleksleri transfer hidrojenasyonda uygulamışlar ve kompleks **1** de rutenyuma bağlı X atomu olarak Cl kullandıklarında 5940 h⁻¹ TOF değeri

elde etmişlerdir, X yerine PPh₃ kullandıklarında ise TOF değerinin 29700 h⁻¹ e çıktığını tespit etmişlerdir. Ligand yapısında benzimidazoil grubu kullanarak sentezledikleri diğer komplekste **2** ise TOF değerinin 36640 h⁻¹ e varan değerlere ulaştığını ortaya koymuşlardır (Du, Wang et al. 2014) (Şekil 2.9).



Şekil 2.9. Farklı çevreli rutenyum katalizörlerinin transfer hidrojenasyon denemeleri

2015 yılında Xin-Qi Hao ve arkadaşları, Rutenyum (II) kompleksleri taşıyan simetrik 2,6-bis(imidazo[1,2- α]piridin-2-il)piridin'i başarıyla sentezlemişler ve ketonların transfer hidrojenasyonunda son derece yüksek katilitik aktivite göstermiştir. İzopropil alkol reflüks edilerek ve 0.1 % katalizör ortamında substratların %99 dönüşüme ve 356400 h⁻¹ TOF değeri elde etmişlerdir (Li, Niu et al. 2015) (Şekil 2.10).



Şekil 2.10. Rutenyum katalizörünün transfer hidrojenasyon uygulaması

3. MATERYAL ve METOD

3.1. Materyal

3.1.1. Kullanılan kimyasal maddeler

Çizelge 1.1. Kullanılan kimyasal maddeler

Kimyasal Adı	Kapalı Formülü	Firma Adı
Pridin-2,6-dimetanol	C ₇ H ₉ NO ₂	Merck
Dioksan	C ₅ H ₁₂ O ₂	Merck
Selenyumdioksit	SeO ₂	Merck
Anilin	C ₆ H ₇ N	Sigma-Aldrich
Asetofenon	C ₈ H ₈ O	Aldrich
2-Propanol	C ₃ H ₈ O	Aldrich
2'-Metil asetofenon	C ₉ H ₁₀ O	Alfa- Aesar
3'-Metil asetofenon	C ₉ H ₁₀ O	Alfa- Aesar
2'-Metoksi asetofenon	C ₉ H ₁₀ O ₂	Alfa- Aesar
3'-Metoksi asetofenon	C ₉ H ₁₀ O ₂	Alfa- Aesar
4'-Metoksi asetofenon	C ₉ H ₁₀ O ₂	Alfa- Aesar
2'-Bromo asetofenon	C ₈ H ₇ BrO	Alfa- Aesar
3'-Bromo asetofenon	C ₈ H ₇ BrO	Alfa- Aesar
4'-Bromo asetofenon	C ₈ H ₇ BrO	Alfa- Aesar
4'-Metil asetofenon	C ₉ H ₁₀ O	Alfa-Aesar
Sodyum hidroksit	NaOH	VWR
Toluen	C ₇ H ₈	VWR
3-hidroksipridin	C ₅ H ₅ NO	ABCR
Formaldehit	CH ₂ O	Merck
Sodyum Sülfat	Na ₂ SO ₄	Merck
Di Etil Eter	C ₄ H ₁₀ O	Merck
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	Tekkim
Dimetilformamid	C ₃ H ₇ NO	Merck
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

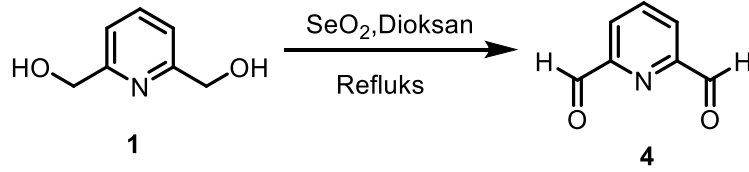
3.1.2. Kullanılan cihazlar

Sentezlenen bileşiklerin erime noktası tayinleri için Electrothermal 9200 erime noktası tayin cihazı ve infrared (IR) için Perkin Elmer UATR twoFTIR Spektrometre cihazı kullanılmıştır. IR için kullanılan birim cm⁻¹ olup şu kısaltmalar kullanılmıştır; güçlü (s), orta (m) ve zayıf (w). ¹H-NMR ve ¹³C-NMR spektrumları Varian Mercury 400 MHz ve Bruker (300 MHz, 400 MHz and 600 MHz) lik cihazlarda alınmış ve singlet (s), dublet (d), dublet ve dublet (dd), dublet dublet ve dublet (ddd), dublet ve triplet (dt), dublet ve quartet (dq), triplet (t), quartet (q) ve multipllet (m) şeklinde kısaltmalar kullanılmıştır;. Kütle spektrumları için Shimadzu LCMS-8040 Triple Quadrupole mass spectrometer ve ESI/MS Tandem mass spectrometry cihazı kullanılmıştır. GC için YL Instrument 6500 GC System cihazı ile birlikte HP-5 (30m x 0.32 mm x 0.25 µm) kolonu kullanılmıştır.

Sentezlenen maddelerin hepsi ham olarak ve reaksiyon ortamından alınan örneklerin üzerinde ince tabaka kromatografisi yapılmış ve Merck firmasından temin edilen alüminyum levhalar üzerinde 0.2mm kalınlıkta silika jel geçirilmiş tabakalar kullanılmış, maddelerin tamamına yakını UV aktif olduğundan 254 nm deki UV lambası kullanılarak kontrol edilmiştir. Rutin olarak saflaştırma işleminde kolon kromatografisi (ıldam) kullanılmış çözücü olarak hekzan (destile) ve etil asetat kullanılmıştır. Organik reaksiyonlardaki kullanılan çözücüler Na₂SO₄ kullanılarak kurutulmuş ve vakum altında döner buharlaştırıcı kullanarak uçurulmuştur. Reaksiyonda kullanılan reaksiyon çözücüleri Purificaiton of Laboratory chemicals' kitabındaki yöntemler kullanılarak saflaştırılmıştır.

3.2. Metod

3.2.1. Pridin-2,6-dikarbaldehid 4 sentezi

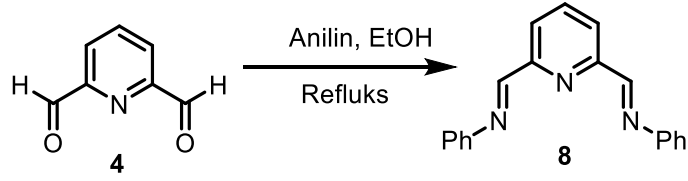


Şekil 3.1. Pridin-2,6-dikarbaldehid 4 bileşiminin sentezi

Bir balonda hazır bulunan pridin-2,6-dimetanol **1** (500 mg ; 3.6 mmol) üzerine dioksan (8 mL) eklenerek çözünmesi sağlandı. Reaksiyon karışımı üzerine SeO₂ (400 mg; 3.6 mmol) ilave edilerek geri soğutucu altında refluks edildi (16 saat). Reaksiyon ince tabaka kromatografisi (İTK) ile takip edildi. Reaksiyon karışımı oda sıcaklığına soğutulularak, katı madde süzüldü ve organik faz düşük basınçlı döner buharlaştırıcı altında çözücüsünden uzaklaştırıldı. Pridin-2,6-dikarbaldehid **4** %98 verimle 480 mg beyaz katı elde edildi (Şekil 3.1).

e.n. : 115-117 °C

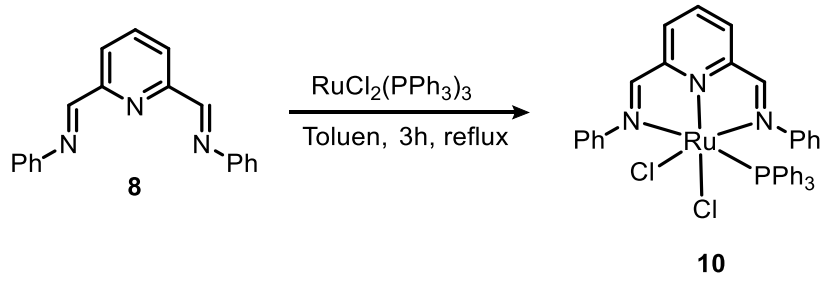
3.2.2. (1E,1'E)-1,1'-(pidin-2,6-diil)bis(N-fenilmetanimin) 8 sentezi



Şekil 3.2. (1E,1'E)-1,1'-(pidin-2,6-diil)bis(N-fenilmetanimin) 8 bileşiği

Bir balonda hazır bulunan piridin-2,6-dikarbaldehit **4** (100 mg; 0.74 mmol) etanol (4 mL) içerisinde çözüldükten sonra reaksiyon karışımı üzerine anilin (689 mg; 7.4 mmol) eklendi ve geri soğutucu altında refluks edildi. (8 saat). İTK ile reaksiyon tamamlandığı tespit edildikten sonra reaksiyon karışımı oda sıcaklığına getirildikten sonra çözücüsü döner buharlaştırıcıda uzaklaştırıldı. (1E,1'E)-1,1'-(pidin-2,6-diil)bis(N-fenilmetanimin) **8** sarı yağmsı 421 mg olarak elde edildi (Şekil 3.2).

3.2.3. Kompleks 10 sentezi



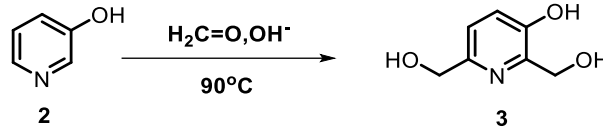
Şekil 3.3. Kompleks 10 sentezi

Bir balondaki (1E,1'E)-1,1'-(pidin-2,6-diil)bis(N-fenilmetanimin) **8** (421 mg; 1.47 mmol) N₂ gazı ile degasse edilmiş toluen (10 mL) içerisinde çözünmesi sağlandı. Reaksiyon karışımı üzerine RuCl₂PPh₃ (1.4 g; 1,47 mmol) oda sıcaklığında eklenerek geri soğutucu altında 3 saat reflux edildi. Reaksiyon karışımı oda sıcaklığına soğutulurak çöken katı süzöldü ve hekzan (50 mL) ile yıkandıktan sonra azot gazı altında kurutuldu. Reaksiyon sonunda koyu yeşil katı madde **10** % 47 verimle 500 mg olarak elde edildi (Şekil 3.3).

e.n. : 221-223 °C (bozunuyor)

MS (ES+) HRMS : [M+H+Na]⁺ C₃₇H₃₁C₁₂N₃NaPRu için hesaplanan : 743.0574, bulunan : 743.0759.

3.2.4. 2,6-Bis(hidroksimetil)-3-hidroksipridin hidroklorid 3 sentezi



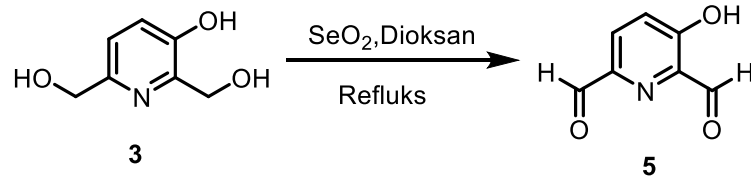
Şekil 3.4. 2,6-Bis(hidroksimetil)-3-hidroksipridin hidroklorid 3 sentezi

Yuvarlak dipli üç boyunlu bir balonda bulunan NaOH (10 g; 250.26 mmol), saf suda (100 mL) çözüldükten sonra üzerine 3-hidroksipridin **2** (23.8 g; 131.59 mmol) tek porsiyonda eklendi. 90 °C sıcaklıktaki reaksiyon karışımına formaldehit (4x20.4 mL , %38) basınç ayarlı damlatma hunisi aracılığıyla damla damla ilave edildi. Reaksiyonun 24 saat sonra İTK ile yapılan kontrolde başlangıç maddesinin tükendiği gözlemlenildi. Reaksiyonun oda sıcaklığına soğutulmasıyla asetik asit (15 mL) ile nötrleşme işlemi yapıldı. Düşük basınçta döner buharlaştırıcı yardımıyla reaksiyon çözücüsü ortamdan uzaklaştırıldı ve ham ürün üzerine DMF (200 mL) eklenerek vakum altında süzme işlemi yapıldı. Elde edilen madde üzerine HCl (25 mL) eklenip döner buharlaştırıcıda çözücüsü uzaklaştırıldı. Kalan madde üzerine metanol (150 mL) eklendi ve kalıntıdan uzaklaştırılan ham maddenin çözücüsü tekrar uzaklaştırıldıktan sonra kalıntı 2-propanol (30 mL) eklenerek kristallenmeye bırakıldı. Elde edilen kristallerin tamamen kuruması sağlandı. Tuz halindeki piridin diol erime noktası tayini ile literatür değeri karşılaştırılarak oluştuğu tespit edildi. HCl tuzu haline getirilmiş piridin diol (7 g, 36.52 mmol) bir miktarı K₂CO₃ (6.04 g, 43.82 mmol) ile etanol (75 mL, %70 lik) ortamında oda sıcaklığında karıştırılarak nötrleştirme işlemi yapıldı. Çözücü süzülerek solvent düşük basınçta uzaklaştırıldı 2,6-Bis(hidroksimetil)-3-hidroksipridin hidroklorid **3** donuk sarı renkte katı madde olarak 6.71 g olarak %99 verimle elde edilmiştir. Aynı çalışma için diğer bir sentezde asit ile nötrleştirme işlemi yapıldıktan sonra elde edilen ham ürün direk olarak kolon kromatografisi yöntemiyle gerekli saflaştırma işlemi yapılmıştır ve benzer sonuçlar elde edilmiştir (Şekil 3.4) (Ek 2)

e.n. : 138-141 °C

¹H NMR (600 MHz, DMSO) δ 11.95 (s, 1H), 8.04 (d, *J* = 8.7 Hz, 1H), 7.75 (d, *J* = 8.7 Hz, 1H), 4.78 (s, 2H), 4.76 (s, 2H).

3.2.5. 3-hidroksipridin-2,6-dikarbaldehid 5 sentezi



Şekil 3.5. 3-hidroksipridin-2,6-dikarbaldehid 5 sentezi

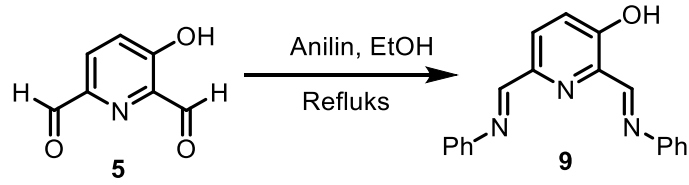
Bir balonda hazır bulunan 3-Hidroksipridin-2,6-dimetanol **3** (10 g ; 64.45 mmol) üzerine dioksan (320 mL) eklenerek çözünmesi sağlandı. Reaksiyon karışımı üzerine SeO₂ (15.73 g; 141.79 mmol) ilave edilerek refluks edildi (25 saat). Reaksiyon ince tabaka kromatografisi (İTK) ile takip edildi. Reaksiyon karışımı oda sıcaklığına soğutularak, katı madde süzüldü ve organik faz düşük basınçlı döner buharlaştırıcı altında çözücüsünden uzaklaştırıldı ve ham ürün kolon kromatografisi (3:1 hegzan/etilasetat) ile saflaştırıldı. 3-hidroksipridin-2,6-dikarbaldehid **5** %99 verimle açık sarı katı elde edildi (Şekil 3.5) (Ek 3).

e.n. : 117-120 °C

¹H NMR (400 MHz, CDCl₃) 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).

¹³C NMR (101 MHz, CDCl₃) δ ppm 198.3, 190.8, 161.5, 146.5, 136.3, 127.9, 126.9.

3.2.6. 2,6-bis ((fenilimino) metil) piridin-3-ol 9 sentezi



Şekil 3.6. 2,6-bis ((fenilimino) metil) piridin-3-ol 9 sentezi

Bir balonda hazır bulunan 3-hidroksipiridin-2,6-dikarbaldehit **5** (3 g; 19.85 mmol) etanol (25 mL) içerisinde çözüldükten sonra reaksiyon karışımı üzerine anilin (5.54 g; 59.55 mmol) eklendi ve geri soğutucu altında reflüks edildi. (8 saat). İTK ile reaksiyon tamamlandığı tespit edildikten sonra reaksiyon karışımı oda sıcaklığına getirilerek oluşan katı madde süzüldü, havada kurutuldu. Reaksiyon sonunda 2,6-bis((E)- (fenilimino)metil)piridin-3-ol **9** açık turuncu katı madde olarak 5 g ve %83 verimle elde edildi (Şekil 3.6) (Ek 4).

e.n. : 176-179°C

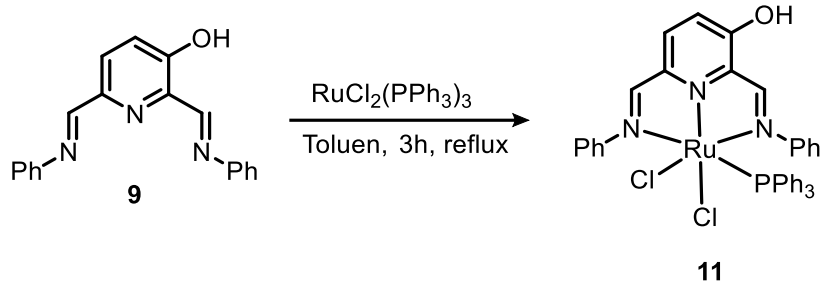
¹H NMR (400 MHz, CDCl₃) δ 13.78 (bs, 1H), 8.95 (s, 1H), 8.59 (s, 1H), 8.26 (d, *J* = 8.7 Hz, 1H), 7.54 – 7.25 (m, 11H).

¹³C NMR (101 MHz, CDCl₃) δ 163.09, 160.25, 159.38, 151.12, 146.96, 146.76, 136.57, 129.63, 129.23, 128.02, 126.50, 125.71, 125.48, 121.45, 121.13.

FT-IR (KBr pellet, cm⁻¹): ν = 3435 [s, ν(-OH)]; 3055 [s, ν(ArC-H)]; 1614 [s, ν(CH=N)].

MS (ES+) HRMS : [M]⁺ C₁₉H₁₅N₃O için hesaplanan: 302.1293, bulunan: 302.1299.

3.2.7. Kompleks 11 sentezi



Şekil 3.7. Kompleks 11 sentezi

Bir balondaki 2,6-bis((E)-(fenilimino)metil) piridin-3-ol **9** (500 mg; 1.65 mmol) N₂ gazı ile degasse edilmiş toluen (11 mL) içerisinde çözünmesi sağlandı. Reaksiyon karışımı üzerine RuCl₂PPh₃ (1.58 g; 1,65 mmol) oda sıcaklığında eklenerek geri soğutucu altında 3 saat reflux edildi. Reaksiyon karışımı oda sıcaklığına soğutulurak çöken katı süzüldü ve hekzan (50 mL) ile yıkandıktan sonra azot gazı altında kurutuldu Reaksiyon sonunda koyu kahve katı madde **11** olarak % 94 verimle elde edildi (Şekil 3.7) (Ek 5).

e.n. : 255-258 °C

¹H NMR (600 MHz, CDCl₃) δ 9.58 (s, 1H, OH), 7.76 (s, 1H, CHN), 7.74 (s, 1H, CHN), 7.55 (d, *J* = 7.5 Hz, 2H), 7.47 (d, *J* = 7.5 Hz, 2H), 7.37 – 7.24 (m, 5H), 7.13- 6.99 (m, 2H), 7.05 (m, 8H), 6.91 (d, *J* = 8.5 Hz, 1H), 6.78 (t, *J* = 7.1 Hz, 7H).

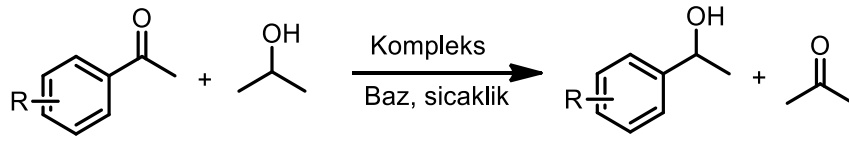
¹³C NMR (151 MHz, CDCl₃) δ 164.3, 162.8, 155.2, 153.1, 151.1, 150.9, 150.5, 137.9, 132.8, 132.7, 130.3, 130.0, 129.1, 129.0, 128.4, 128.4, 128.2, 128.0, 127.9, 127.5, 127.4, 127.3, 125.3, 124.9, 124.6, 116.0.

³¹P NMR (243 MHz, CDCl₃) δ 36.84.

FT-IR (KBr pellet, cm⁻¹): ν = 3434 [s, ν(-OH)]; 3053 [s, ν(ArC-H)]; 2926- 2852 [s, ν(Aliph. C-H)]; 1632 [s, ν(CH=N)]; 524[s, ν(Ru-N imin)]; 356[s, ν(Ru-Npy)]; 302 [s, ν(Ru-Cl)];

MS (ES+) HRMS : [M]⁺ C₃₇H₃₀C₁₂N₃OPRu için hesaplanan: 741.1124, bulunan: 741.1138.

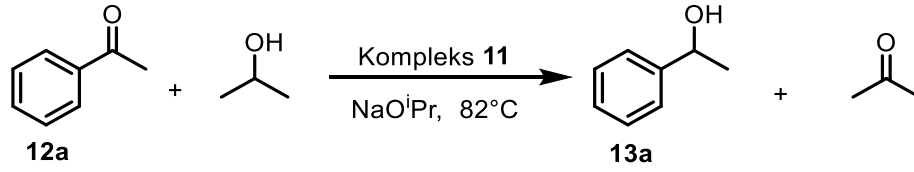
3.2.8. Transfer Hidrojenasyon için genel yöntem



Şekil 3.8. Ketonların transfer hidrojenasyon reaksiyonu

Yöntem: 25 mL 'lik iki boyunlu balon içerisinde hazır bulunan azot ile degasse edilmiş izopropilalkol (9,75 mL) üzerine keton (1 mmol) ilave edilip 5 dakika ısıtıldıktan sonra sırasıyla NaOⁱPr (0.3 mL, 0,1M) ve katalizör olarak kompleks **5b** (0.005 mmol) tek porsiyonda eklendi. Reaksiyon karışımı refluks edildi. Reaksiyona katalizörün eklenmesiyle başlatıldıktan sonra 10. dakikadan itibaren düzenli zaman aralıklarıyla numune alınarak GC ile substratın ürüne dönüşüm analizi yapıldı.(Şekil 3.8).

3.2.9. 1-feniletan-1-ol 13a sentezi

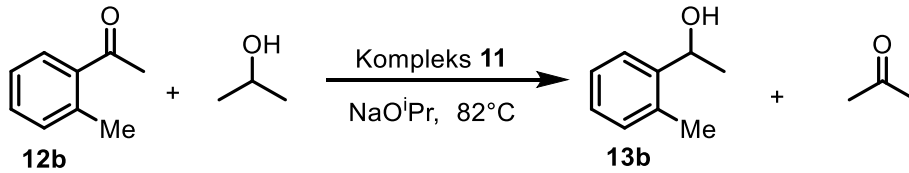


Şekil 3.9. 1-feniletan-1-ol 13a sentezi

Transfer hidrojenasyon için genel yöntem takip edildi. Asetofenon (120 mg, 1 mmol), NaOⁱPr (0.3 mL, 0.1 M) ve Rutenyum kompleks **11** (3.6 mg, 0.005 mmol) olarak kullanıldı. Reaksiyon için GC (gaz kromatografisi) ile dönüşüm değerini belirlemek üzere reaksiyon başlamasından 20 dk. sonra ölçümler yapılmıştır. (%94 dönüşüm) (Şekil 3.9) (Ek 6).

GC analizi: Oven 100°C, FID sıcaklığı 250°C, yürütücü gaz hidrojen, akış hızı 1.2 mL, alıkonma zamanları $t_{\text{keton}}=14.4$ dak., $t_{\text{alkol}}=14.1$ dak.

3.2.10. 1-(o-tolil)etan-1-ol 13b sentezi

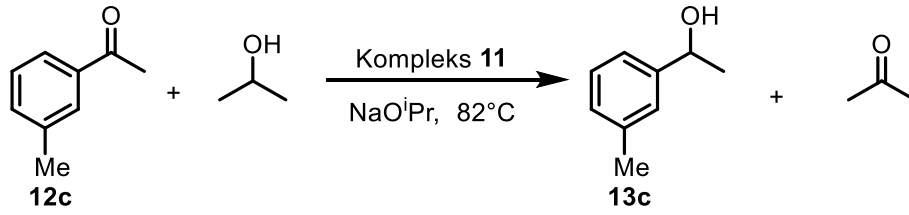


Şekil 3.10. 1-(o-tolil)etan-1-ol 13b sentezi

Transfer hidrojenasyon için genel yöntem takip edildi. *o*-metil asetofenon (134 mg, 1 mmol), NaOⁱPr (0.3 mL, 0.1 M) ve Rutenyum kompleks **11** (3.6 mg, 0.005 mmol) olarak kullanıldı. Reaksiyon için GC (gaz kromatografisi) ile dönüşüm değerini belirlemek üzere reaksiyon başlamasından 120 dk. sonra ölçümler yapılmıştır. (%63 dönüşüm) (Şekil 3.10) (Ek 7).

GC analizi: Oven 100°C, FID sıcaklığı 250°C, yürütücü gaz hidrojen, akış hızı 1.2 mL, alıkonma zamanları $t_{\text{keton}}= 11.1$ dak., $t_{\text{alkol}}=14.4$ dak.

3.2.11. 1-(*m*-tolil) etan-1-ol 13c sentezi

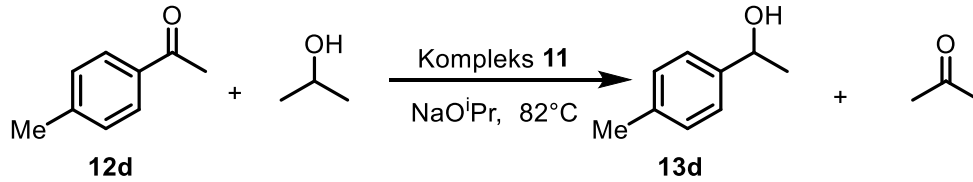


Şekil 3.11. 1-(*m*-tolil)etan-1-ol 13c sentezi

Transfer hidrojenasyon için genel yöntem takip edildi. *m*-metil asetofenon (134 mg, 1 mmol), NaOⁱPr (0.3 mL, 0.1 M) ve Rutenyum kompleks **11** (3.6 mg, 0.005 mmol) olarak kullanıldı. Reaksiyon için GC (gaz kromatografisi) ile dönüşüm değerini belirlemek üzere reaksiyon başlamasından 240 dk. sonra ölçümler yapılmıştır. (%96 dönüşüm) (Şekil 3.11) (Ek 8).

GC analizi: Oven 120°C, FID sıcaklığı 250°C, yürütücü gaz hidrojen, akış hızı 1.2 mL, alıkonma zamanları $t_{\text{keton}}=13.9$ dak., $t_{\text{alkol}}=12.9$ dak.

3.2.12. 1-(*p*-tolil) etan-1-ol 13d sentezi

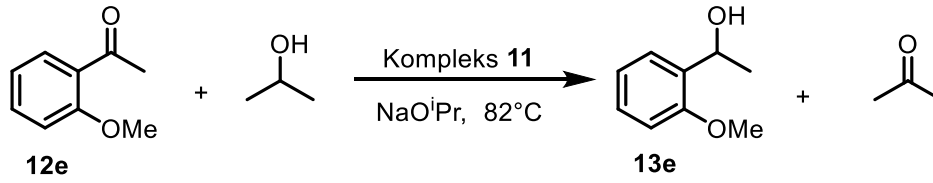


Şekil 3.12. 1-(*p*-tolil)etan-1-ol 13d sentezi

Transfer hidrojenasyon için genel yöntem takip edildi. *p*-metil asetofenon (134 mg, 1 mmol), NaOⁱPr (0.3 mL, 0.1 M) ve Rutenyum kompleks **11** (3.6 mg, 0.005 mmol) olarak kullanıldı. Reaksiyon için GC (gaz kromatografisi) ile dönüşüm değerini belirlemek üzere reaksiyon başlamasından 30 sn. sonra ölçümler yapılmıştır. (%95 dönüşüm) (Şekil 3.12) (Ek 9).

GC analizi: Oven 100°C, FID sıcaklığı 250°C, yürütücü gaz hidrojen, akış hızı 1.2 mL, alıkonma zamanları $t_{\text{keton}}=14.9$ dak., $t_{\text{alkol}}=12.9$ dak.

3.2.13. 1-(2-metoksifenil) etan-1-ol 13e sentezi

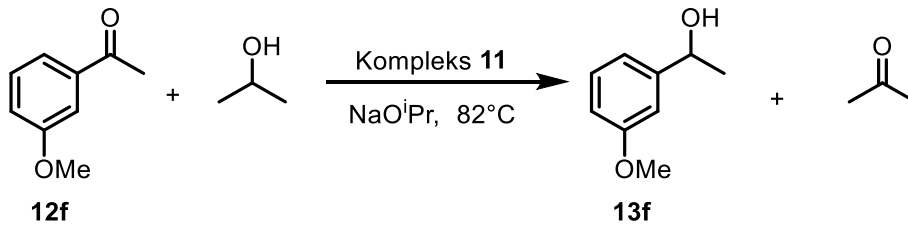


Şekil 3.13. 1-(2-metoksifenil)etan-1-ol 13e sentezi

Transfer hidrojenasyon için genel yöntem takip edildi. *o*-metoksi asetofenon (150 mg, 1 mmol), NaOⁱPr (0.3 mL, 0.1 M) ve Rutenyum kompleks **11** (3.6 mg, 0.005 mmol) olarak kullanıldı. Reaksiyon için GC (gaz kromatografisi) ile dönüşüm değerini belirlemek üzere reaksiyon başlamasından 120 dk. sonra ölçümler yapılmıştır. (% 5 dönüşüm) (Şekil 3.13) (Ek 10).

GC analizi: Oven 120°C, FID sıcaklığı 250°C, yürütücü gaz hidrojen, akış hızı 1.2 mL, alıkonma zamanları $t_{\text{keton}}= 9.7$ dak., $t_{\text{alkol}}= 10.3$ dak.

3.2.14. 1-(3-metoksifenil) etan-1-ol 13f sentezi

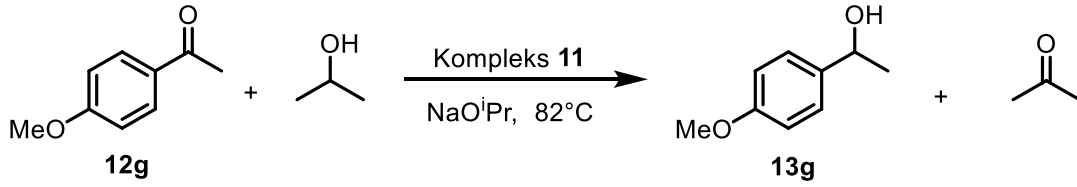


Şekil 3.14. 1-(3-metoksifenil)etan-1-ol 13f sentezi

Transfer hidrojenasyon için genel yöntem takip edildi. *m*-metoksi asetofenon (150 mg, 1 mmol), NaOⁱPr (0.3 mL, 0.1 M) ve Rutenyum kompleks **11** (3.6 mg, 0.005 mmol) olarak kullanıldı. Reaksiyon için GC (gaz kromatografisi) ile dönüşüm değerini belirlemek üzere reaksiyon başlamasından 20 dk. sonra ölçümler yapılmıştır. (% 93 dönüşüm) (Şekil 3.14) (Ek 11)

GC analizi: Oven 100°C, FID sıcaklığı 250°C, yürütücü gaz hidrojen, akış hızı 1.2 mL, alıkonma zamanları $t_{\text{keton}}= 43.3$ dak., $t_{\text{alkol}}= 45.3$ dak.

3.2.15. 1-(4-metoksifenil) etan-1-ol bileşiminin 13g sentezi

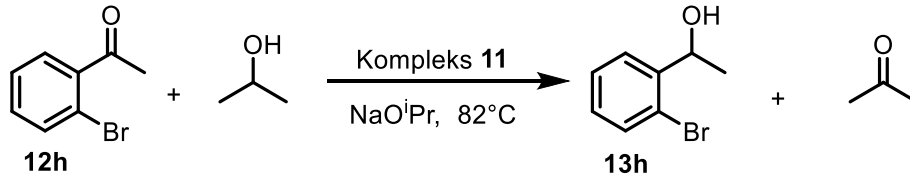


Şekil 3.15. 1-(4-metoksifenil)etan-1-ol 13g sentezi

Transfer hidrojenasyon için genel yöntem takip edildi. *p*-metoksi asetofenon (150 mg, 1 mmol), NaOⁱPr (0.3 mL, 0.1 M) ve Rutenyum kompleks **11** (3.6 mg, 0.005 mmol) olarak kullanıldı. Reaksiyon için GC (gaz kromatografisi) ile dönüşüm değerini belirlemek üzere reaksiyon başlamasından 120 dk. sonra ölçümler yapılmıştır. (% 84 dönüşüm) (Şekil 3.15) (Ek 12)

GC analizi: Oven 120°C, FID sıcaklığı 250°C, yürütücü gaz hidrojen, akış hızı 1.2 mL, alıkonma zamanları $t_{\text{keton}}=14.2$ dak., $t_{\text{alkol}}=11.4$ dak.

3.2.16. 1-(2-bromofenil) etan-1-ol 13h sentezi

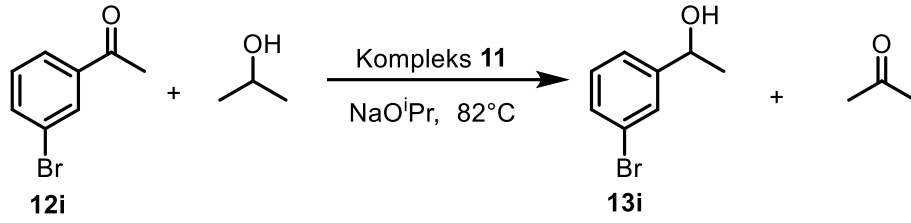


Şekil 3.16. 1-(2-bromofenil)etan-1-ol 13h sentezi

Transfer hidrojenasyon için genel yöntem takip edildi. *o*-bromo asetofenon (200 mg, 1 mmol), NaOⁱPr (0.3 mL, 0.1 M) ve Rutenyum kompleks **11** (3.6 mg, 0.005 mmol) olarak kullanıldı. Reaksiyon için GC (gaz kromatografisi) ile dönüşüm değerini belirlemek üzere reaksiyon başlamasından 20 dk. sonra ölçümler yapılmıştır. (% 25 dönüşüm) (Şekil 3.16) (Ek 13)

GC analizi: Oven 120°C, FID sıcaklığı 250°C, yürütücü gaz hidrojen, akış hızı 1.2 mL, alıkonma zamanları $t_{\text{keton}}=11.5$ dak., $t_{\text{alkol}}=13.9$ dak.

3.2.17. 1-(3-bromofenil)etan-1-ol 13i sentezi

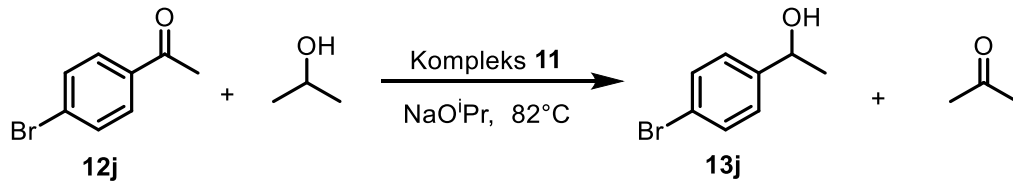


Şekil 3.17. 1-(3-bromofenil)etan-1-ol 13i sentezi

Transfer hidrojenasyonu için genel yöntem takip edildi. *m*-bromo asetofenon (200 mg, 1 mmol), NaOⁱPr (0.3 mL, 0.1 M) ve Rutenyum kompleks **11** (3.6 mg, 0.005 mmol) olarak kullanıldı. Reaksiyon için GC (gaz kromatografisi) ile dönüşüm değerini belirlemek üzere reaksiyon başlamasından 10 dk. sonra ölçümler yapılmıştır. (% 97 dönüşüm) (Şekil 3.17) (Ek 14).

GC analizi: Oven 120°C, FID sıcaklığı 250°C, yürütücü gaz hidrojen, akış hızı 1.2 mL, alıkonma zamanları $t_{\text{keton}}=14.4$ dak., $t_{\text{alkol}}=17.0$ dak.

3.2.18. 1-(4-bromofenil)etan-1-ol 13j sentezi



Şekil 3.18. 1-(4-bromofenil)etan-1-ol 13j sentezi

Transfer hidrojenasyonu için genel yöntem takip edildi. *p*-bromo asetofenon (200 mg, 1 mmol), NaOⁱPr (0.3 mL, 0.1 M) ve Rutenyum kompleks **11** (3.6 mg, 0.005 mmol) olarak kullanıldı. Reaksiyon için GC (gaz kromatografisi) ile dönüşüm değerini belirlemek üzere reaksiyon başlamasından 20 dk. sonra ölçümler yapılmıştır. (% 94 dönüşüm) (Şekil 3.18) (Ek 15)

GC analizi: Oven 120°C, FID sıcaklığı 250°C, yürütücü gaz hidrojen, akış hızı 1.2 mL, alıkonma zamanları $t_{\text{keton}}= 14.8$ dak., $t_{\text{alkol}}= 17.1$ dak.

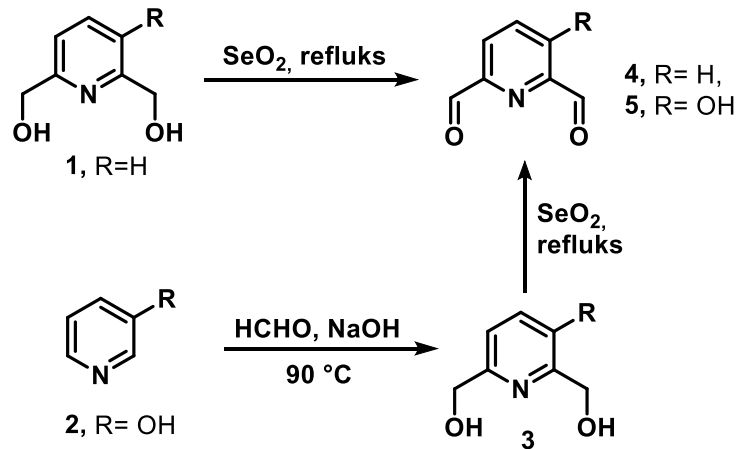
4. BULGULAR ve TARTIŞMA

Bu tez çalışmasında azot donör atomuna sahip NNN şelat yapısında ligand sentezi ve bu ligandın rutenyum kompleksinin hazırlanarak transfer hidrojenasyonda katalitik aktivite etkisinin araştırılması planlanmıştır. Bu amaçla

- NNN tipli üç dişli ligant sentezi
 - NNN donör atomlu Rutenyum (II) kompleksinin hazırlanması
 - Rutenyum kompleksinin transfer hidrojenasyondaki katalitik etkilerinin araştırılması (transfer hidrojenasyon için reaksiyon şartlarının optimizasyonu ve bir seri ketonun indirgenme çalışmalarının yapılması)
- şeklinde aşamalar belirlenerek tez çalışmasının yürütülmesi düşünülmüştür.

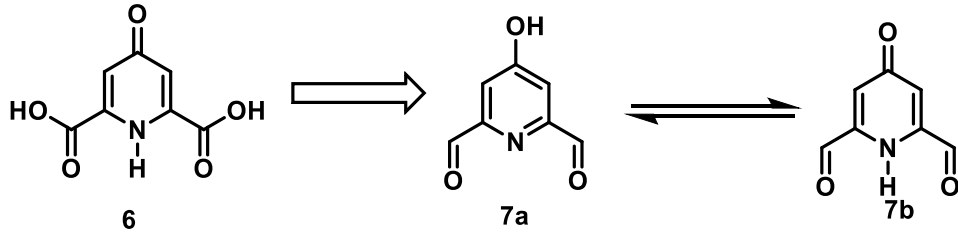
4.1. Ligandların Sentezi

Ligand sentezi için literatür verileri kullanılarak piridin yapısını ihtiva eden dialdehit bileşiği sentezi gerçekleştirilmiştir (Alcock, Kingston et al. 1984). Bu amaçla iki farklı piridin dialdehit sentezi yapılarak NNN tipli ligand sentezine ulaşılması düşünülmüştür (Lions and Martin 1957, Duarte, Gutierrez et al. 2013). Bu tez çalışmasında OH grubu içeren piridin yapısını içeren dialdehit bileşiğinin diğer piridin temelli dialdehit bileşiğine göre yapısındaki OH grubundan dolayı suda çözünebilir olması ve heterojen bir yapıya bağlanabilir özellik taşımasından dolayı tasarlanmış ve bu tez çalışmasına eklenmiştir (Lash and Chaney 1996). Bu amaçla OH grubunun reaksiyondaki etkisinin araştırılması ve literatürde yaygın olarak kullanılan piridin dialdehitte göre daha avantajlı olup olmayacağını araştırılması düşünülerek bu çalışma planlanmıştır (Şekil 4.1).



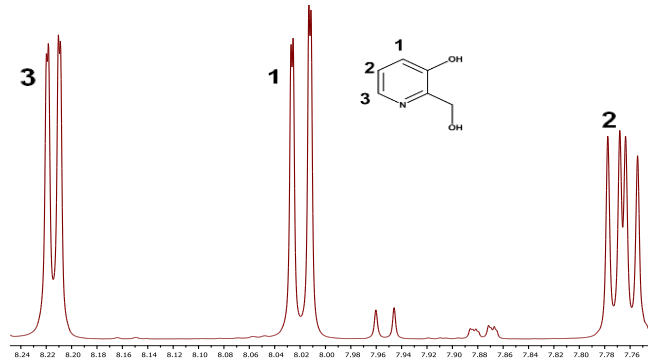
Şekil 4.1. Piridin dialdehit sentezi

Piridin diol bileşiği **1** selenyum dioksit ile dioksan çözücüsü içerisinde bir gün boyunca ısıtılarak reaksiyonunun İTK (ince tabakla kromatografisi) ile kontrolü yapılmış olup piridin dialdehit **2** bileşiğinin sentezi gerçekleştirilmiştir. Piridin halkasının azota göre m- veya p- pozisyonunda hidroksil grubu içeren piridin dialdehit bileşiği için hidroksi piridin diol bileşiği ticari olarak araştırılmış olup azota göre p- pozisyonunda piridin dialdehit bileşiğinin sentezi için chelidamik asitin aldehite indirgenmesi düşünülmüş fakat literatürde keto enol tautomerisinden dolayı (Şekil 4.2) bu bileşiğin kompleksleştirilmesinde problem yaşanabileceği kaygısıyla tercih edilmemiştir.



Şekil 4.2. Chelidamik asitin enol ketol tautomerisi

Bunun yerine literatürde sentezi bilinen ve piridin halkasında azota göre m- pozisyonunda bulunan ve böyle bir tautomeri oluşumunun gözlenmediği **5** bileşiğinin sentezinin gerçekleştirilmesi düşünülmüştür. Bu amaçla 3-hidroksi piridin **2** bazik ortamda formaldehit ile reaksiyonu yapılmış olup 3- hidroksi piridin diol sentezi gerçekleştirilmiştir. Literatüre göre yapılan reaksiyonda piridindiol oluşumu yerine mono alkol oluşumu gözlenmiş (Şekil 4.3) ve bu alkolünde OH grubuna göre o- pozisyonunda olduğu ¹H NMR verilerine göre belirlenmiştir (Ek 1). Burada formil grubunun azot ile OH grubunun bulunduğu analiz sonuçlarından yorumlanarak tespit edilmiştir.



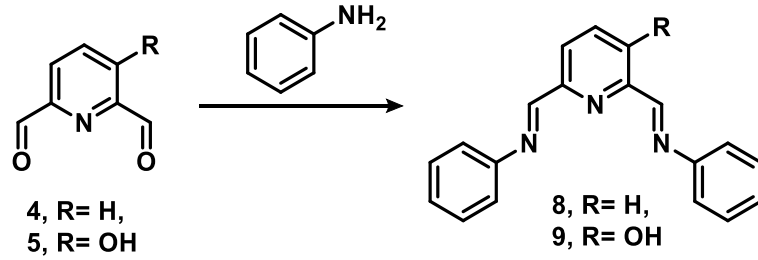
Şekil 4.3. Mono alkol oluşumu NMR spektrumu

Literatürde yapılan deneye göre bu çalışma tekrarlanmış olup istenilen verimler sağlanamamıştır. Bunun üzerine göre literatür yöntemi revize edilerek reaksiyon yapılmış olup daha yüksek verimlerde diol **3** oluşumu sağlanmıştır. Bu çalışmada formaldehit ilavesi 4 porsiyon yerine damlalar halinde ve 4 saat yerine 24 saat ısıtma yapılarak sağlanmış olup reaksiyon sonucu elde edilen ham ürün önce ekstraksiyon ile sonra kolon kromatografisinden geçirilerek saflaştırılmıştır. Elde edilen bileşiğin ¹H NMR analizinde istenilen bileşiğin sentezlendiği ve yapı ile uyumlu olduğu tespit edilmiştir (Ek 2). ¹H NMR analizinde 11.95 ppm değerinde yayvan singletin OH yapısının olduğunu ve diğer aromatik pikler ile kıyaslandığında integrasyon oranının 1:1 olması yapıda keto formunun olmadığını göstermektedir. Ayrıca 8.04 ve 7.75 ppm değerinde aromatik piklerin dubletler halinde ve 8.7 Hz değerinde rezonans olduğu halkada sadece 2 protonun kaldığını göstermektedir. Heterohalkalı bu bileşiğin formil grupları ise 4.78 ve 4.76 ppm de singletler halinde moleküldeki simetrisinin bozulmasından dolayı ayrı ayrı pik verdiği görülmüş ve yapının oluştuğu tespit edilmiştir.

Sentezlenen diol bileşiği selenyum dioksit ile dioksan çözücüsü içerisinde ısıtılarak İTK ile dialdehit oluşumu izlenmiş ve reaksiyonun tamamlanmasının devamında gerekli saflaştırmalara yapılarak ¹H ve ¹³C NMR analizi ile yapının uyumluluğu tespit edilmiştir. ¹H NMR analizinde 11.15 ppm de singlet halinde OH pikinin olduğu ve integrasyon oranlarına göre bir protonun varlığı ile yapıda herhangi bir tautomeri olmadığı görülmüştür. 3-hidroksipiridindiol **3** 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 proton piklerinin 8.13 ve 7.51 ppm de 8.8 Hz değerinde dubletler halinde rezonans olduğu görülmüş ve yapının uyumlu olduğu tespit edilmiştir. Benzer şekilde ¹³C NMR analizinde 198.1 ve 190.8 ppm de iki adet pikin karbonil bileşiklerine ait piklerin olduğu yerde gelmesi ile aldehit bileşiğinin oluştuğuda görülmekte ve yapıyla uyumlu olduğu desteklenmektedir.

Sentezlenen 3-hidroksi piridin dialdehit **5** bileşiği ile anilinin kondenzasyonu sonucu NNN yapısında schiff bazı ligandı **9** sentezlenmiştir (Şekil 4.4). Reaksiyon etanol içerisinde anilin bileşiği ile dialdehitin **5** ısıtılması sonucu civciv sarısı renge parlak bir madde **7** olarak elde edilmiştir. Hidroksi grubu içermeyen piridin dialdehit **4** ile benzer şekilde

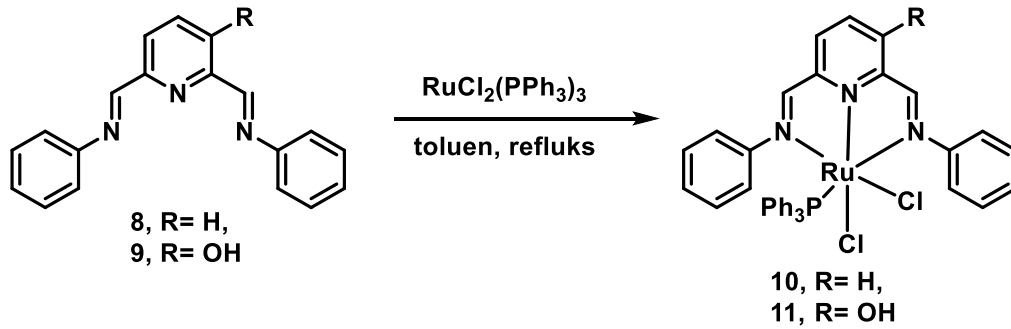
anilin bileşiğinin kondenzasyonu gerçekleştirilmiş ve sarı renkli yağimsı madde **6** olarak sentezlenmiştir.



Şekil 4.4. Ligandların sentezi

4.2. Rutenyum (II) komplekslerin hazırlanması

Sentezlenen NNN tipli 2 adet imin ligandı $\text{RuCl}_2(\text{PPh}_3)_3$ ile toluen içerisinde ısıtılarak kompleks sentezi gerçekleştirilmiştir (Şekil 4.5). Isıtma sırasında katı maddenin çöktüğü gözlenmiş olup karışım soğutularak katı maddenin süzülmesi ve organik atıklardan uzaklaştırmak için dietiler ve petrol eteriyle yıkanması sağlandı. Elde edilen kahverenkli madde için ^1H , ^{13}C ve ^{31}P NMR analizleri yapılmış olup yapı uyumluluğu tespiti yapılmıştır.



Şekil 4.5. Rutenyum komplekslerinin hazırlanması

Komplekslerin yapı aydınlatılmasının yapılabilmesi ayrıca IR, kütle spektrum analizi ve manyetik süsseptibilite ölçümleri de yapılmıştır. Ligand ve komplekslerin IR analizleri karşılaştırıldığında bandlarda karşımıza çıkan farklar yapılarıdaki yeni oluşumları destekler niteliktedir. **9** Nolu ligandın IR spektrumunda 1614 cm^{-1} 'de gözlenen band karakteristik $\text{CH}=\text{N}$ gerilme titreşimi olarak yorumlanmıştır. Yine **9** nolu ligandın rutenyum kompleksi olan **11** nolu yapıda $\text{CH}=\text{N}$ karakteristik piki 1600 cm^{-1} olarak daha aşağı bölgeye kaymış ve bu kaymanın kompleksleşmeden kaynaklandığı anlaşılmıştır. Ayrıca komplekslerin IR

spektrumlarında ligand spektrumlarında gözlenmeyen ve 300-550 cm⁻¹ aralığında ortaya çıkan yeni bandlar $\nu(\text{Ru-N imin})$, $\nu(\text{Ru-Npy})$ ve $\nu(\text{Ru-Cl})$ bağlarına yorumlanmıştır. Komplekslerin manyetik süsüptibilite ölçümlerinde kompleks yapılarının diamanyetik oldukları anlaşılmış olup bu durum yapıdaki iki Cl atomunu varlığını ve bu sebeple rutenyum metalinin +2 yükseltgenme basamağında oluşunu desteklemektedir.

Ayrıca NMR analizleri yöntemi ile kompleksin oluştuğu belirlenmiştir. Kompleksin diamanyetik olması sayesinde NMR analizleri yapılabilmektedir. ¹H NMR analizinde 9.58 ppm'de piridin yapısındaki OH grubuna, 7.76 ve 7.74 ppm'deki iki adet singlet pikin ise imindeki karbona bağlı protonların olduğu görülmektedir. ¹H NMR analizinde integrasyon oranları dikkate alındığında rutenyum metalinde sadece bir tane PPh₃ grubunun bulunduğu anlaşılmaktadır. ¹³C NMR analizinde ise rutenyuma bağlı bir PPh₃ grubu bulunması ile örtüşecek şekilde toplam pik sayısı ile yapıdaki karbon atomlarının sayısı uyushmaktadır. Bunun yanı sıra ³¹P NMR analizinde de fosfora ait sinyal 36.84 ppm olarak görülmüştür. Kompleksin yapısında OH grubunun tespit edilmiş olması OH grubuna silika veya demir tabanlı katı destek maddelerinin tutturulmasına da imkân sağlayacaktır. Projemizin ilerleyen kısmında bu çalışmalara devam edilecektir.

4.3. Transfer Hidrojenasyon Uygulamaları

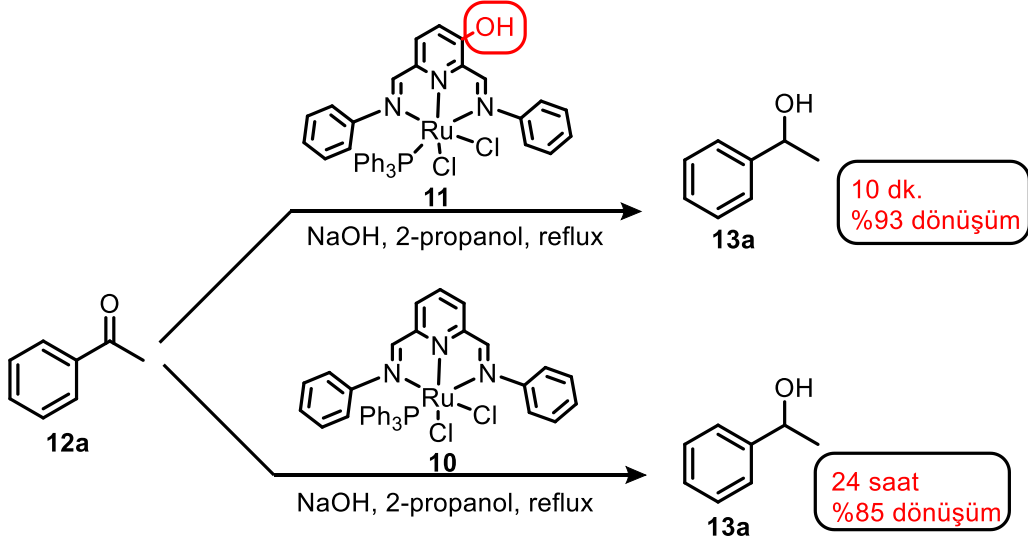
Sentezlenen kompleksler 10,11 transfer hidrojenasyon reaksiyonundaki katalitik etkisinin tespit edilebilmesi için reaksiyonu katalizlediği optimum şartları belirlerken aşağıdaki parametrelerin uygulanması gereklidir. Bunlar sırasıyla;

- Baz çeşidi ve miktarı,
- Sıcaklık
- Substrat kompleks oranı,
- Zamana göre dönüşüm tespiti yapılmış olup, optimize edilen şartlar ortamında diğer aromatik ketonların transfer hidrojenasyon reaksiyonları tamamlanmıştır.

Baz denemelerinde NaOH, KOH, NaO^tPr, KO^tBu, ve NaO^tBu bazları denenmiş olup bunun yanı sıra hiç baz ilavesi olmaksızın yapılan reaksiyonun neredeyse gerçekleşmediği görülmüştür. Yapılan reaksiyonda ortama baz ilavesi yapılması halinde reaksiyonda asetofenonun indirgenmediği tespit edilmiştir

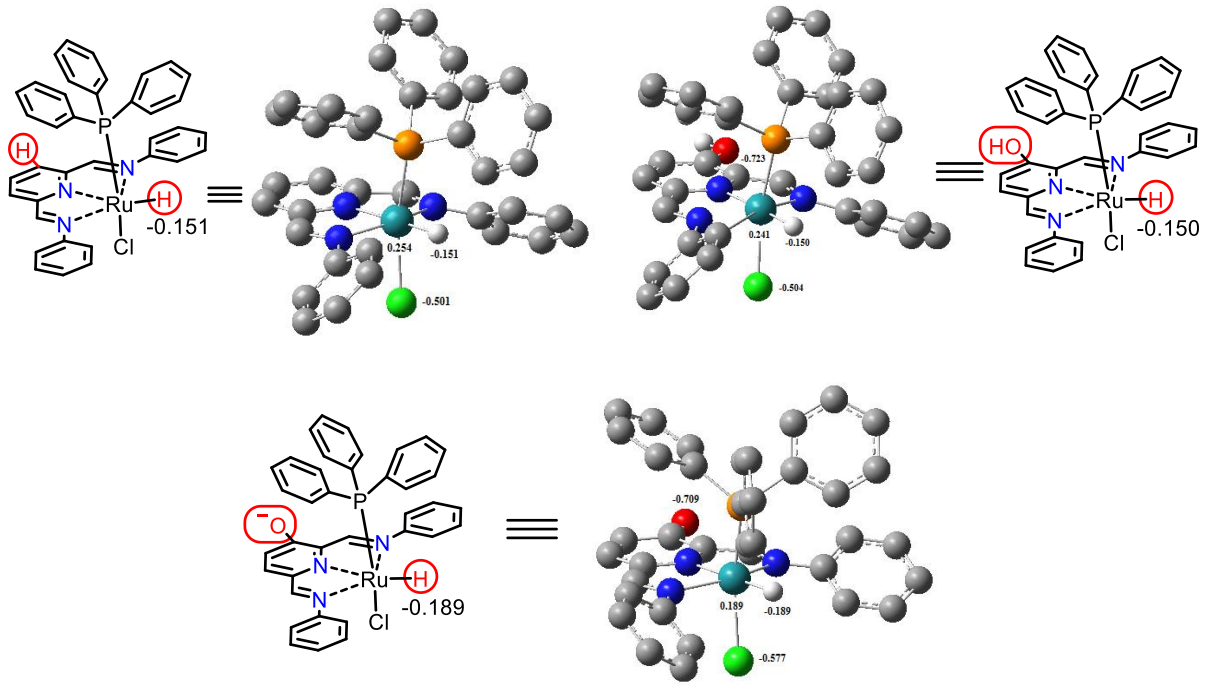
Ayrıca bu tez çalışmasında halka üzerinde bulunan OH grubunun NNN yapısındaki kompleksin katalizör olarak kullanıldığı reaksiyondaki aktifliğinin rolü hesaplamalı kimya

yöntemi ile araştırılmıştır. Bu araştırma sonuçlarına göre hesaplamalı kimya yöntemiyle ve deneysel olarak aşağıdaki çalışmalar yapılmıştır. İlk olarak NNN yapısındaki ligand **9** üzerinde bulunan OH grubunun olmadığı aynı köke sahip ligand **8** sentezlenmiş olup rutenyum kompleksi **10** hazırlanmıştır. Bu kompleksin **10** katalitik aktivitesi asetofenonun transfer hidrojenasyon reaksiyonunda denenmiş ve 24 saat içerisinde % 85 dönüşüm elde edilebilmiştir. Fakat OH grubu bulunduran yapıdaki katalitik dönüşüm 10 dakika içerisinde % 93 olarak tespit edilmiştir (Şekil 4.6).



Şekil 4.6. Hidroksil grubunun katalizlenmeye etkisi

Deneysel olarak elde ettiğimiz bu bulgular ışığında yapıdaki OH grubunun katalizlenmeye olan etkiyi arttırdığı tespit edilmiştir. Bu çalışmanın neticesinde etkinin neden kaynaklandığı bulabilmek için DFT (Discrete Fourier Transform = Ayrık Fourier Dönüşümü) hesaplamalı kimya yöntemiyle hesaplamalar yapılmış olup OH grubunun aktiviteye olan etkisi teorik olarak da tespit edilmiştir. Bu yöntemle göre yapıda bulunan OH grubundan ziyade bazik ortamda yapılan bu reaksiyonda alkoksit haline gelen O⁻ anyonun halkayı aktifleştirdiği ve hidrit kaynağı olarak rutenyuma bağlı hidrojenin transferi için daha iyi bir transfer hidrojenasyon kaynağı haline geldiği tespit edilmiştir (Şekil 4.7).



Şekil 4.7. Hidroksil grubunun etkisinin DFT hesaplamalı kimya ile hesaplanması

Kompleks **11** ile katalizlenmenin daha iyi olmasından dolayı yapıdaki OH grubunun etkisinin daha da arttırılabilmesi için reaksiyon şartları optimize edilerek katalitik aktivitenin en yüksek olduğu reaksiyon parametreleri araştırılmıştır. Bunun için 1 mmol substrata (ketona) karşılık 3/1000 oranında katalizör kullanılmış olup reaksiyonun katalizlenmesinin NaOⁱPr ortamında daha hızlı gerçekleştiği tespit edilmiştir (Çizelge 4.1).

Çizelge 4.1. Kompleks 11 için reaksiyonda bazın çeşidinin etkisinin incelenmesi

No	Keton (mmol)	Kompleks (mmol)	Baz (0.3 mL, 0.1 M)	Sıcaklık	Zaman (dk)	Dönüşüm %
1	1	0.003	NaOH	82°C	10	69
					30	82
					60	86
2	1	0.003	KOH	82°C	10	58
					30	80
					60	88
3	1	0.003	NaO ⁱ Pr	82°C	10	80
					30	88
					60	91
4	1	0.003	NaO ^t Bu	82°C	10	63
					30	84
5	1	0.003	KO ^t Bu	82°C	10	56
					20	66

Reaksiyon şartlarının optimizasyonunda NaOⁱPr en iyi sonucu vermesi sebebiyle baz olarak seçilmiş olup kompleks ve baz miktarının katalizörün katalitik aktivitesine olan etkisi de ayrıca incelenmiştir. Bu amaçla 1 mmol asetofenona karşılık kompleks miktarı 0.003- 0.005 mmol aralığında değiştirilerek çalışmalar devam ettirilmiş ve kompleks oranının artması ile katalizlenmenin hızlandığı tespit edilmiştir. Kompleks miktarı 0.005 mmol de sabit tutularak baz miktarı değiştirilmiş (0.5 mL ve 0.8 mL olarak) ve baz miktarının artması ile dönüşüm oranının düştüğü gözlemlenmiştir (Çizelge 4.2). 0.5 mL olarak yapılan denemede 10 dakikada reaksiyonda %87 dönüşüm, 0.8 mL baz olarak yapılan denemede 10 dakikada %77 dönüşüm elde edilmiştir.

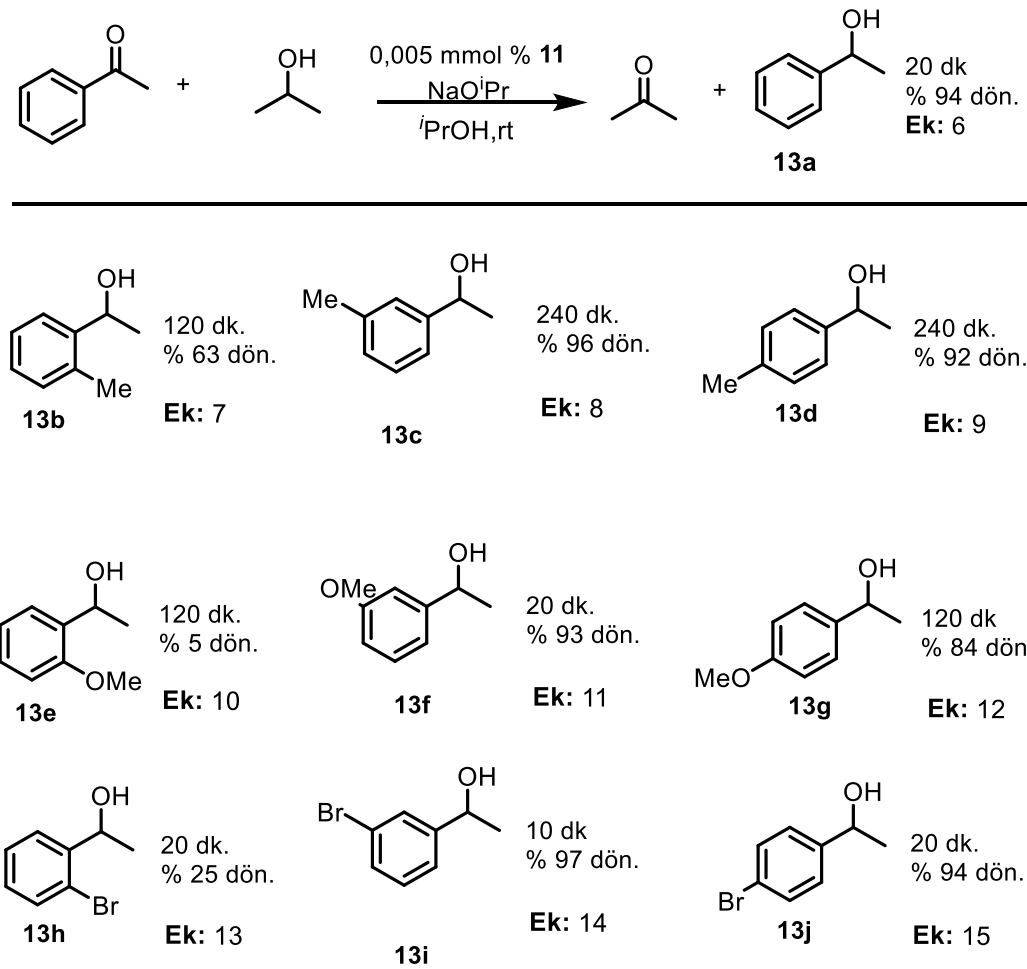
Çizelge 4.2. Kompleks 11 için kompleks ve baz oranının incelenmesi

No	Keton (mmol)	Kompleks (mmol)	NaOiPr (0.1 M)	Sıcaklık	Zaman (dk)	Dönüşüm %
1	1	0.003	0.3 mL	82°C	10	80
					20	84
2	1	0.004	0.3 mL	82°C	10	84
					20	91
3	1	0.005	0.3 mL	82°C	10	93
					20	94
4	1	0.005	0.5 mL	82°C	10	87
					20	89
5	1	0.005	0.8 mL	82°C	10	77
					20	90

3-hidroksipridinden elde edilen NNN tipli liganddan hazırlanan Rutenyum kompleksinin reaksiyon ortamında 1 mmol asetofenona karşılık 0.005 mmol olarak (substrat/katalizör oranı 5/1000) kullanılması halinde en iyi sonuçlar elde edilmiştir.

NNN temelli rutenyum kompleksinin katalitik transfer hidrojenasyon reaksiyonundaki aktivitesi için reaksiyon şartlarının optimizasyonu tamamlanarak reaksiyon şartları olarak 1 mmol ketona karşılık 0.005 mmol (Substrat/katalizör: 5/1000) kompleks **11** kullanılarak 0.1 M derişimli 0.3 mL NaOⁱPr kullanılması planlanmıştır. Optimize edilen bu şartlarda bir seri ketonun transfer hidrojenasyon reaksiyonu ile indirgenmesi işlemi gerçekleştirilmiştir (Çizelge 4.3).

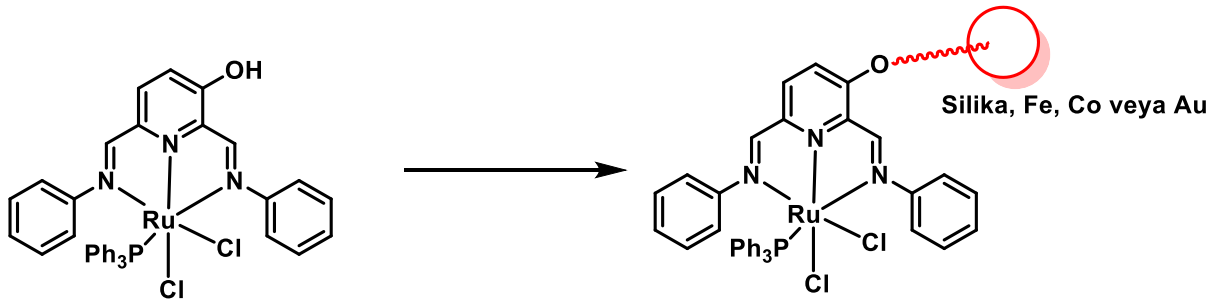
Çizelge 4.3. Kompleks 11 eşliğinde bir seri ketonun asimetrik transfer hidrojenasyonu



5. SONUÇ VE ÖNERİLER

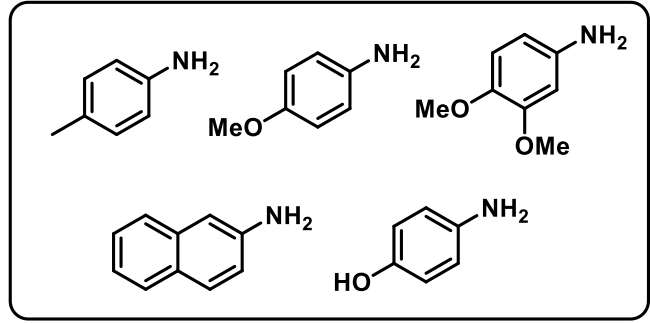
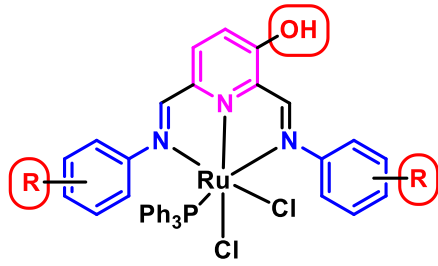
Tez çalışmamızda NNN şelat yapısına sahip Rutenyum (II) kompleksinin hazırlanması ve transfer hidrojenasyondaki katalitik etkilerinin araştırılması planlanmış ve bu doğrultuda çalışmalar yürütülmüştür. Elde edilen bilgiler ışığında NNN ligand üzerindeki OH grubunun molekülün polar çözücülerde çözünmesine olan katkısının yanı sıra bazik ortamdan dolayı anyon etkisiyle katalizlenmeyi arttırdığı görülmüştür.

Molekülde serbest halde bulunan OH grubunun katı destek materyali olan silika, magnetik etki ile reaksiyon ortamından uzaklaştırılabilen demir veya kobalt nanopartikül ve çeşitli bağlanma yapısı ile altın nanopartiküle bağlanma imkanı bulunmaktadır. Bu tez çalışmasında elde edilen bilgiler ışığında heterojen destekli materyallere bağlanabilen katalizör sentezinin mümkün olabileceği düşünülmektedir (Şekil 5.1).



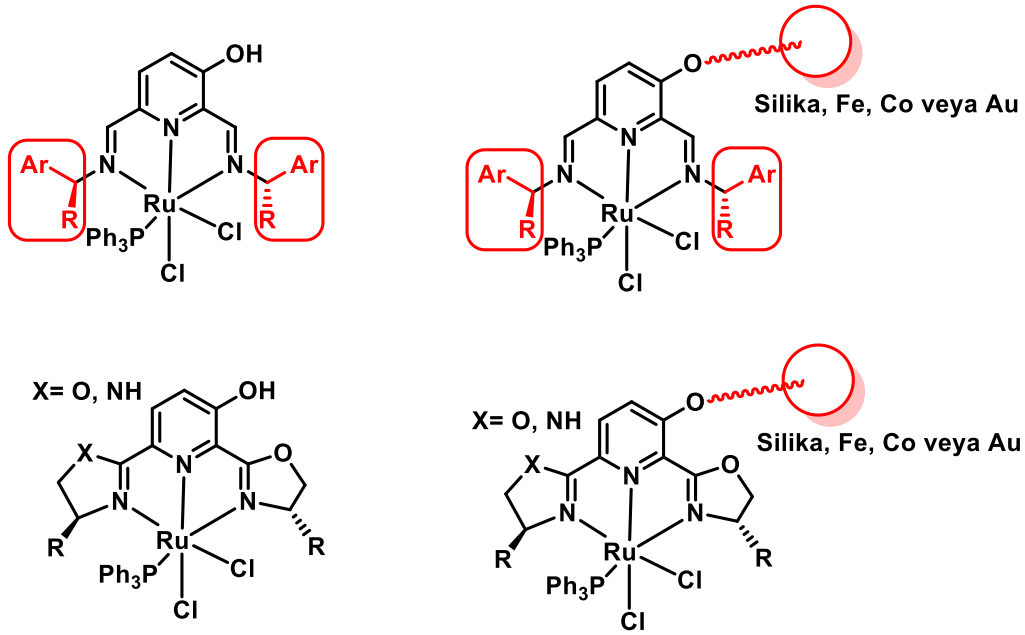
Şekil 5.1. Heterojen katalizör dizaynı

Ayrıca yaptığımız çalışmada OH grubunun rutenyum metali üzerindeki elektron yük yoğunluğunu arttırması sonucu katalizlenmenin arttığı hem deneysel hem de hesaplamalı kimya aracılığıyla tespit edilmiştir. Bu nedenle rutenyum üzerindeki yük yoğunluğunun arttırılması için iminleşmede kullanılan anilin yerine daha çok elektron sağlayıcı özelliği olabilecek aromatik aminler ile yeni iminlerin sentezlenmesi ve rutenyum komplekslerinin hazırlanması ile transfer hidrojenasyon reaksiyonunda daha aktif katalizörlerin elde edilebileceği öngörülmektedir (Şekil 5.2).



Şekil 5.2. Farklı kompleks dizaynı için düşünülen amin kaynakları

Bu tez kapsamında ilk kez sentezlenen 3-hidroksi piridin temelli NNN şelat yapısındaki Rutenyum (II) komplekslerinin farklı türevleri hazırlanarak asimetrik transfer hidrojenasyon uygulamalarının gerçekleştirilmesi mümkündür. Şekil 5.3 de asimetrik uygulamalar için hazırlanabilecek hem homojen hemde heterojen NNN temelli Rutenyum kompleksleri için önerilmiş yapılar görülmektedir.



Şekil 5.3. Homojen veya heterojen kiral kompleks tasarımları

Sentezlenen NNN dişli Rutenyum komplekslerinin OH grubundan ötürü bazik ortamda suda ve polar çözücülerde çözünebilmesinden ötürü katalitik hidrojenasyon ve CH aktivasyonu reaksiyonunda uygulamalarının yapılması ileride yapabileceğimiz denemeler içerisinde bulunmaktadır.

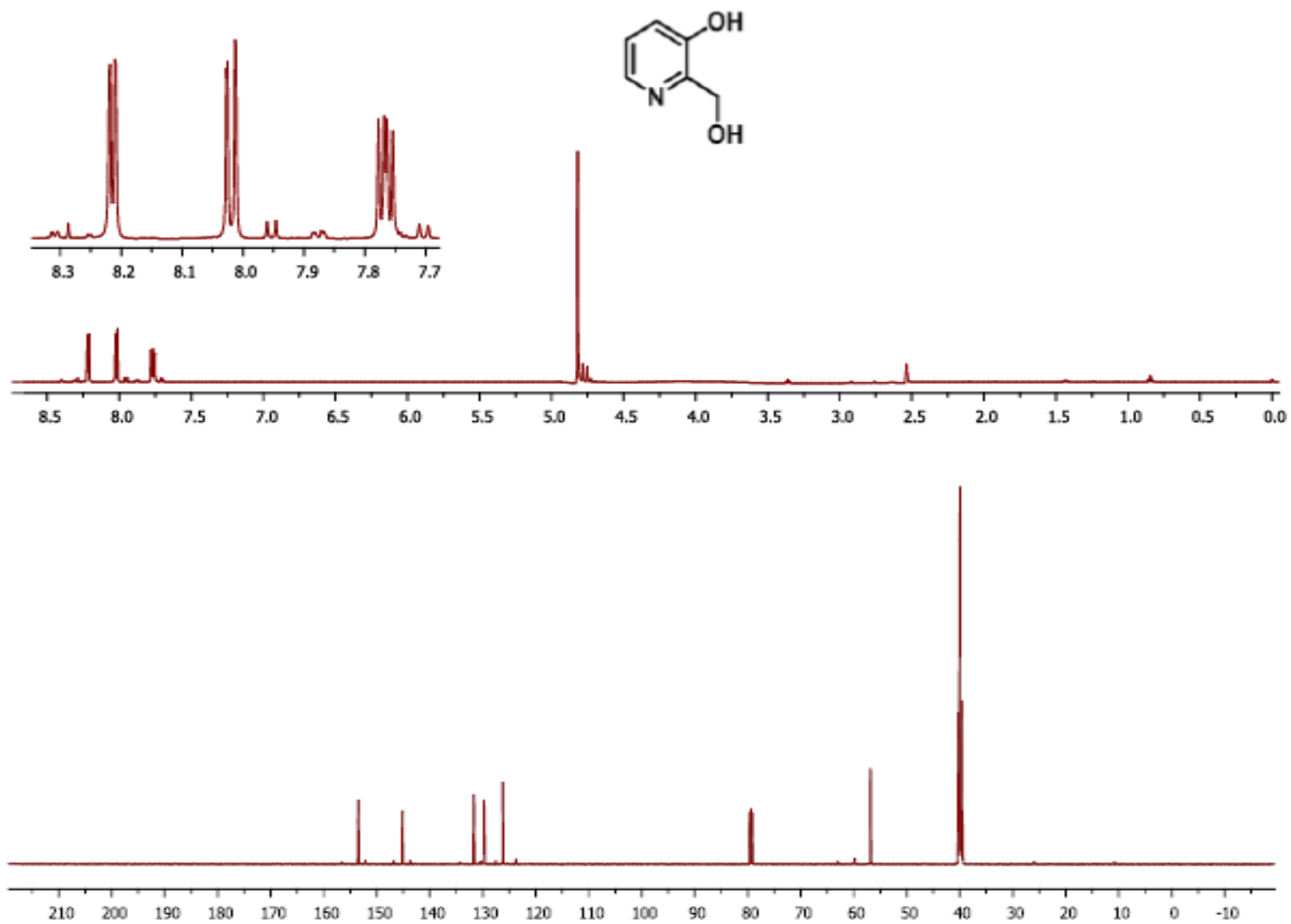
KAYNAKLAR

- Alcock, n. W., r. G. Kingston, p. Moore and c. Pierpoint 1984. "Studies of Pendant-Arm Macrocyclic Ligands .1. Synthesis of 2 New Penta-aza Ligands, and Observation of Ph-dependent Reversible Equilibria Between Trigonal-bipyramidal and Square-Planar Forms of Their Nickel(II) and Copper(II) Complexes - Crystal-structure of A Trigonal-bipyramidal Nickel(II) Complex." *journal of the chemical society-dalton transactions*(9): 1937-1943.
- 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.
- 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.
- 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.
- 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.
- Duarte, y., m. Gutierrez, l. Astudillo, j. Alzate-morales and n. Valdes 2013. "Synthesis of Bistetrahydroquinolines As Potential Anticholinesterasic Agents by Double Diels-alder Reactions." *molecules* 18(10): 12951-12965.
- 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.
- Kumaraswamy, g., d. Ramakrishna and k. Santhakumar 2010. "A Concise Enantioselective Total Synthesis of (+)-epi-muricatacin, Using Asymmetric Hydrogenation/intramolecular Iodoetherification as Key Steps." *tetrahedron-asymmetry* 21(5): 544-548.
- Lash, t. D. And s. T. Chaney 1996. "Conjugated Macrocycles Related to the Porphyrins .6. Oxypyriporphyrin, the First Fully Aromatic Porphyrinoid Macrocycle with A Pyridine Subunit." *chemistry-a european journal* 2(8): 944-948.
- 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.

- Lions, f. And k. V. Martin 1957. "Tridentate Chelate Compounds. I." *journal of the american chemical society* 79(11): 2733-2738.
- 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.
- 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.
- 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.
- 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. 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.

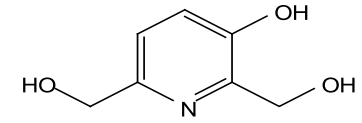
EKLER

Ek1: Mono alkohol ^1H VE ^{13}C NMR spektrumu

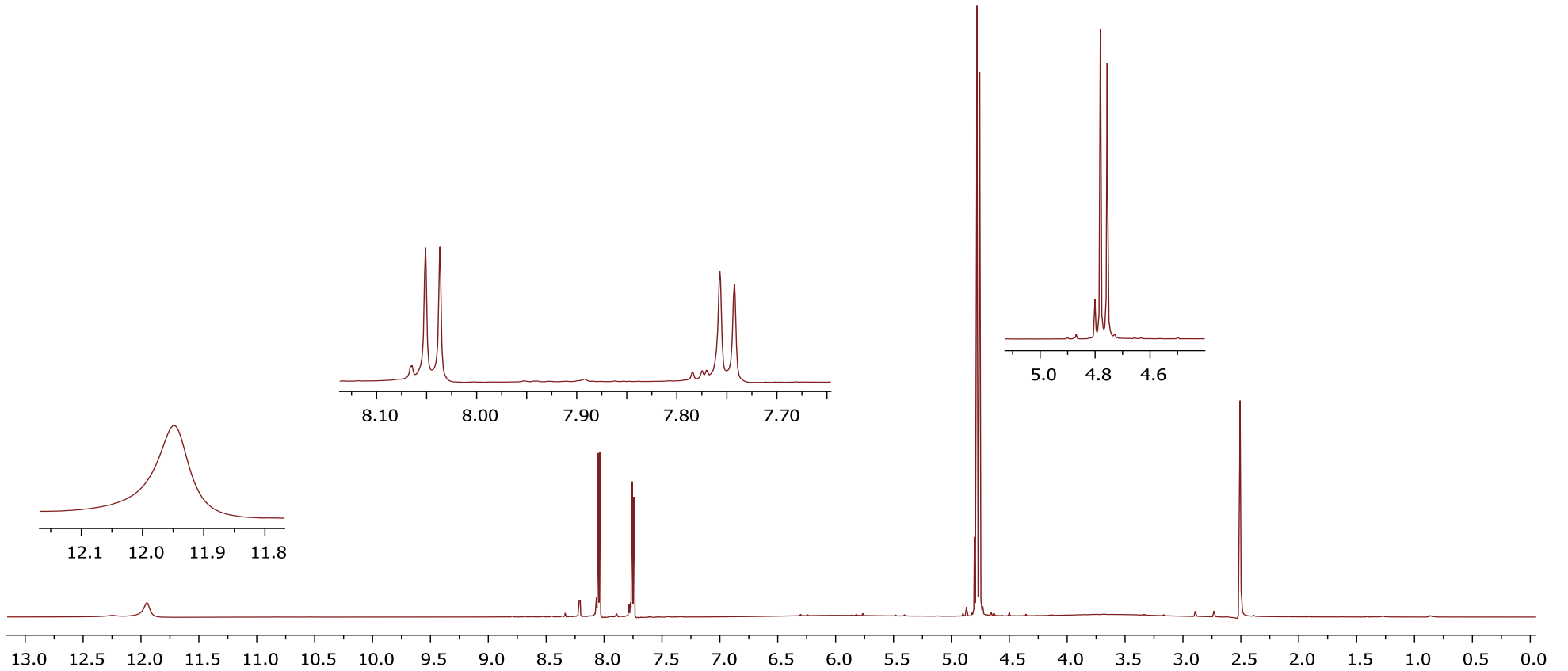


Ek2: Bilesik 3'un ^1H NMR spektrumu

(3-hydroxypyridine-2,6-diyl)dimethanol

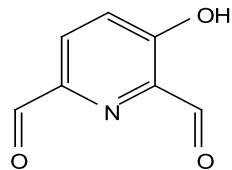


42

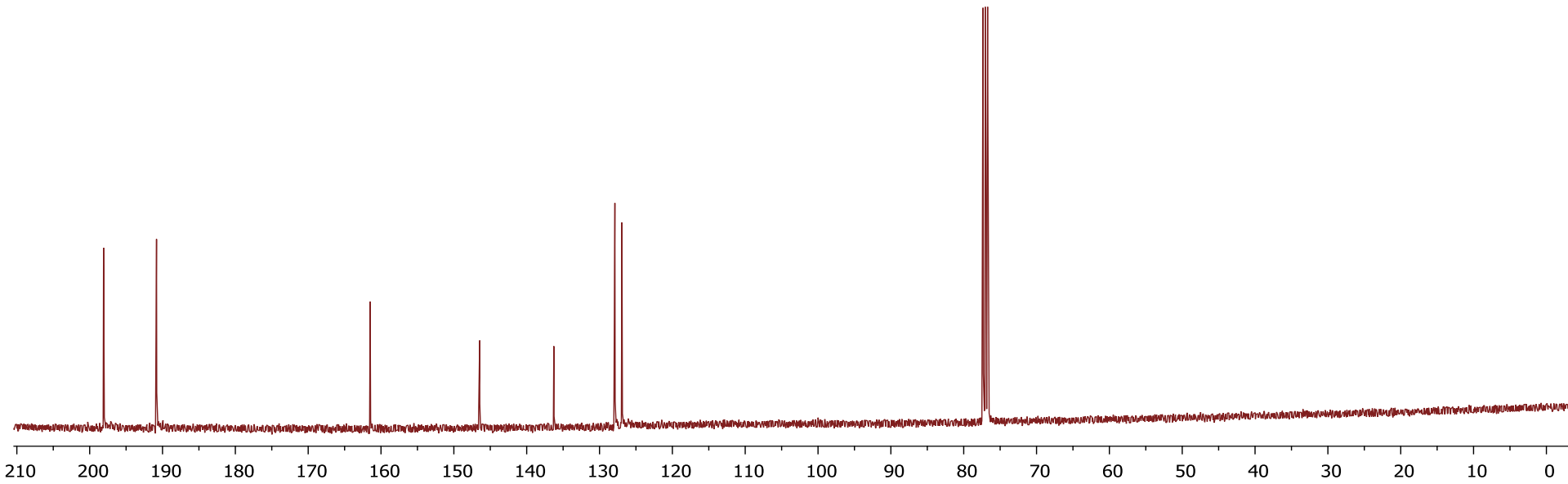
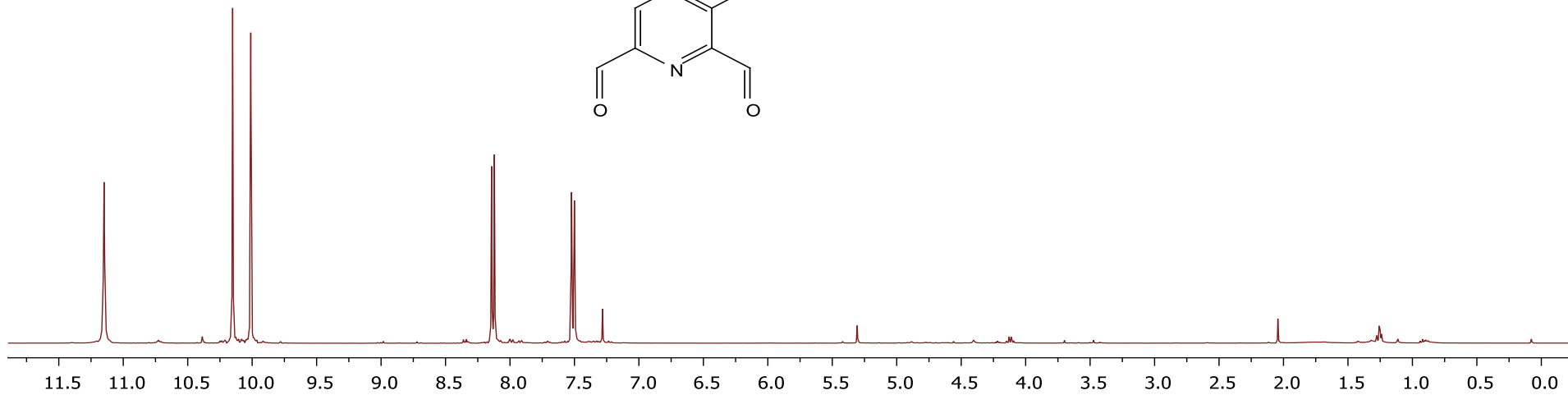


Ek3: Bilesik 5'in ^1H VE ^{13}C NMR spektrumu

3-hydroxypyridine-2,6-dicarbaldehyde

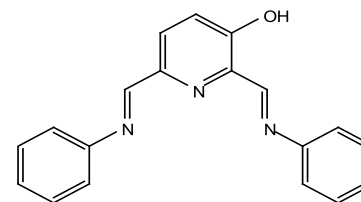


43

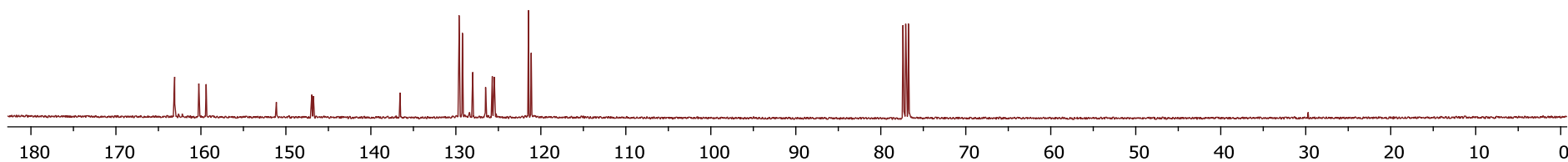
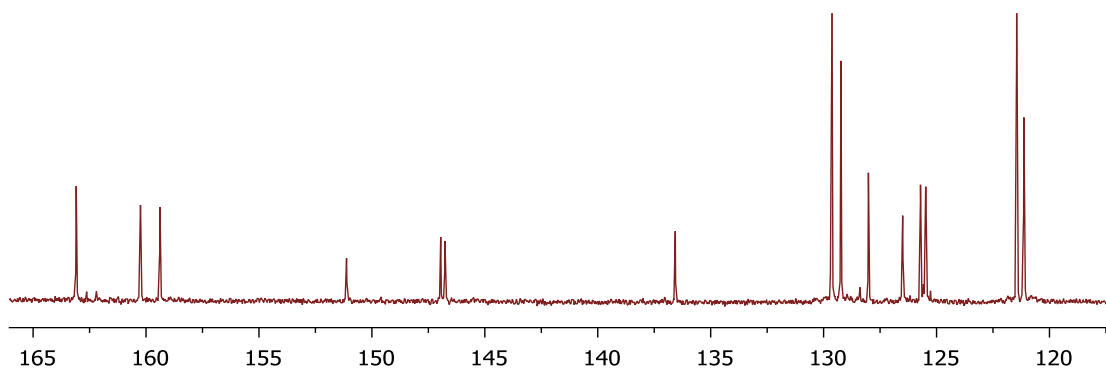
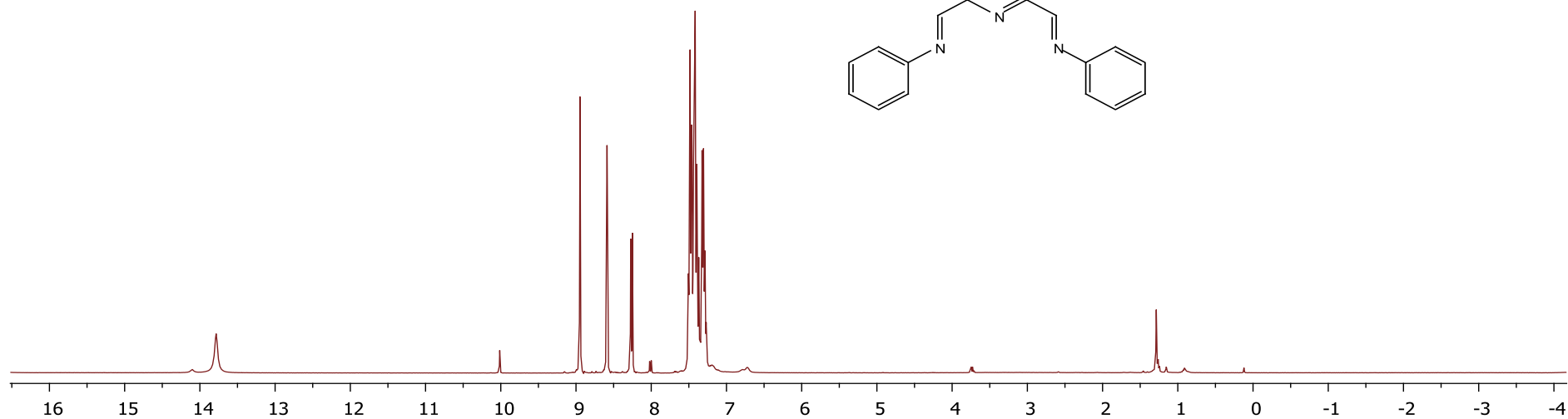


Ek4: Bileşik 9'un ^1H VE ^{13}C NMR spektrumu

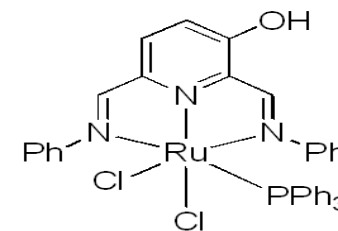
2,6-bis((E)-(phenylimino)methyl)pyridin-3-ol



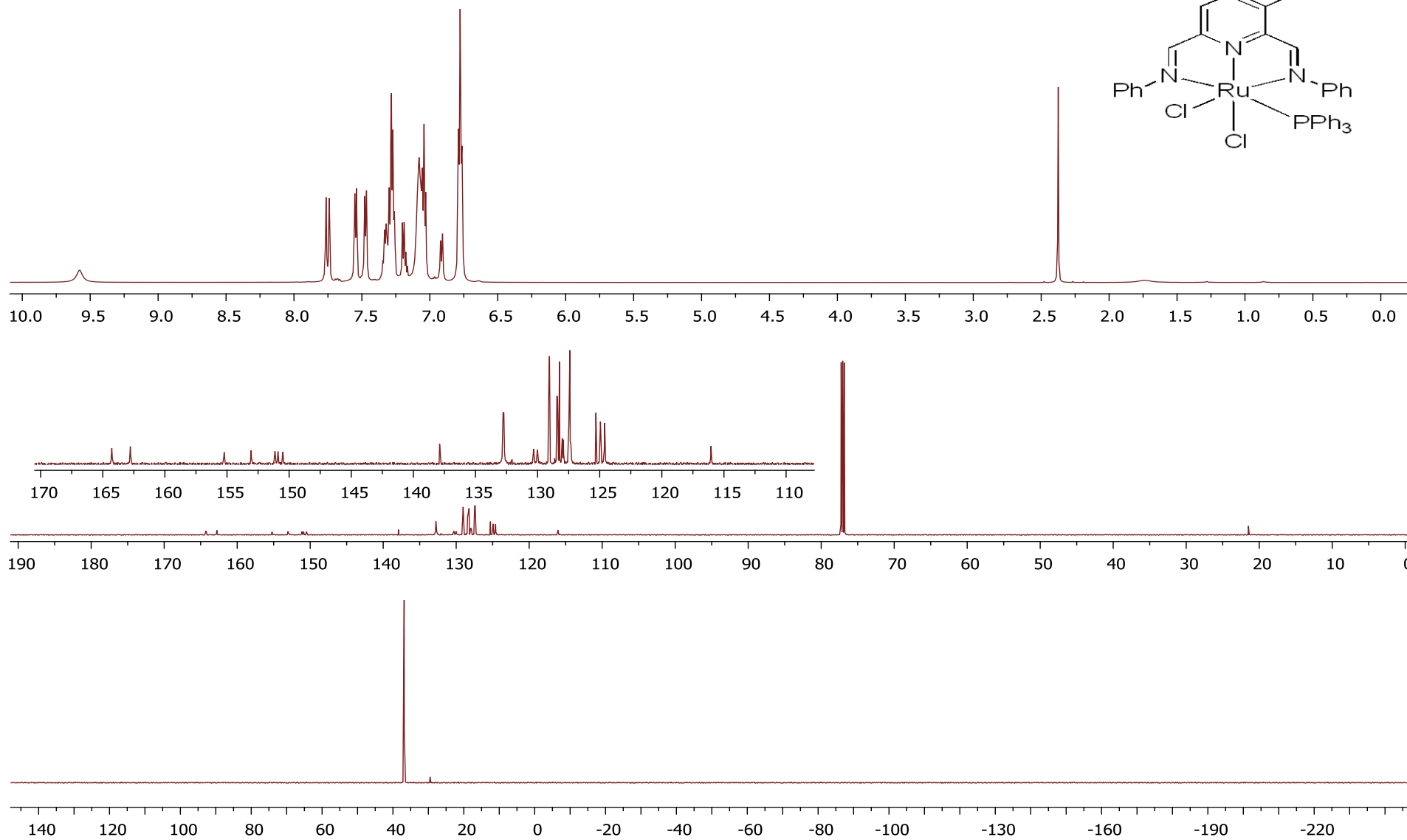
44



Ek5: Kompleks 11'in ^1H VE ^{13}C NMR spektrumu



45



Ek 6: Kompleks 11 varlığında asetofenonun TH reaksiyonuyla indirgenmesinin GC spektrumu

Printed Version Info:

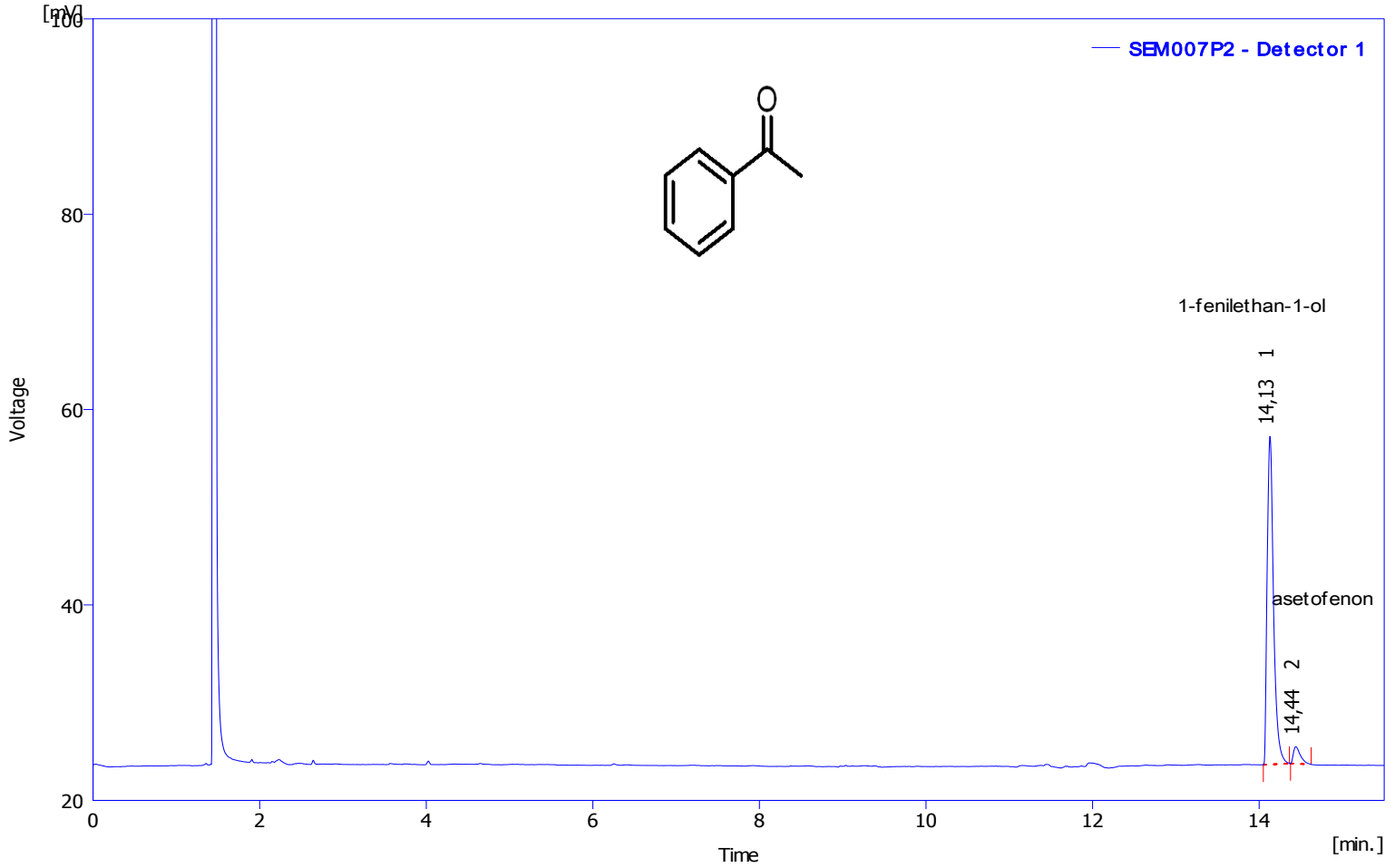
Printed Version : 30.10.2014 11:11:52
 Report Style : C:\YLClarity\Common\Chromatogram.sty
 Calibration File : None

Printed Date : 30.10.2014 11:12:17
 By : Irfan Sahin

Sample Info:

Sample ID : SEM007p2
 Sample :
 Inj. Volume [mL] : 0

Amount : 0
 ISTD Amount : 0
 Dilution : 1



Result Table (Uncal - SEM007P2 - Detector 1)

	Reten. Time [min]	Area [mV.s]	Height [mV]	Area [%]	Compound Name
1	14,130	178,573	33,605	94,6	
2	14,437	10,155	1,734	5,4	
	Total	188,728	35,338	100,0	

Ek 7: Kompleks 11 varlığında 2-metilasetofenonun TH reaksiyonuyla indirgenmesinin GC spektrumu

Printed Version Info:

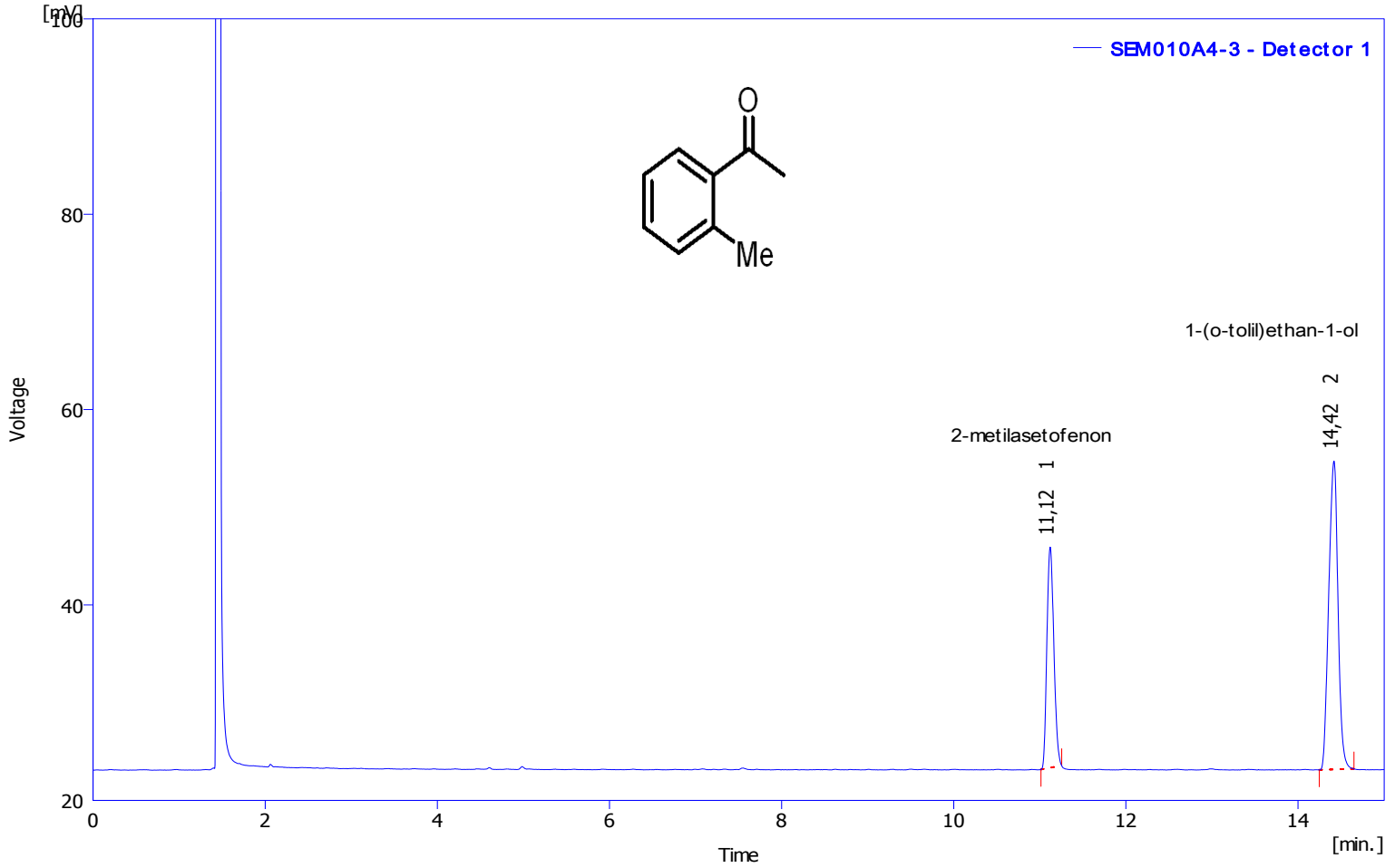
Printed Version : 30.10.2014 11:16:33
 Report Style : C:\YLClarity\Common\Chromatogram.sty
 Calibration File : None

Printed Date : 30.10.2014 11:16:58
 By : Irfan Sahin

Sample Info:

Sample ID : SEM010a4-3
 Sample :
 Inj. Volume [mL] : 0

Amount : 0
 ISTD Amount : 0
 Dilution : 1



Result Table (Uncal - SEM010A4-3 - Detector 1)

	Reten. Time [min]	Area [mV.s]	Height [mV]	Area [%]	Compound Name
1	11,120	126,442	22,600	34,9	
2	14,420	235,457	31,571	65,1	
	Total	361,899	54,170	100,0	

Ek 8: Kompleks 11 varlığında 3-metilasetofenonun TH reaksiyonuyla indirgenmesinin GC spektrumu

Printed Version Info:

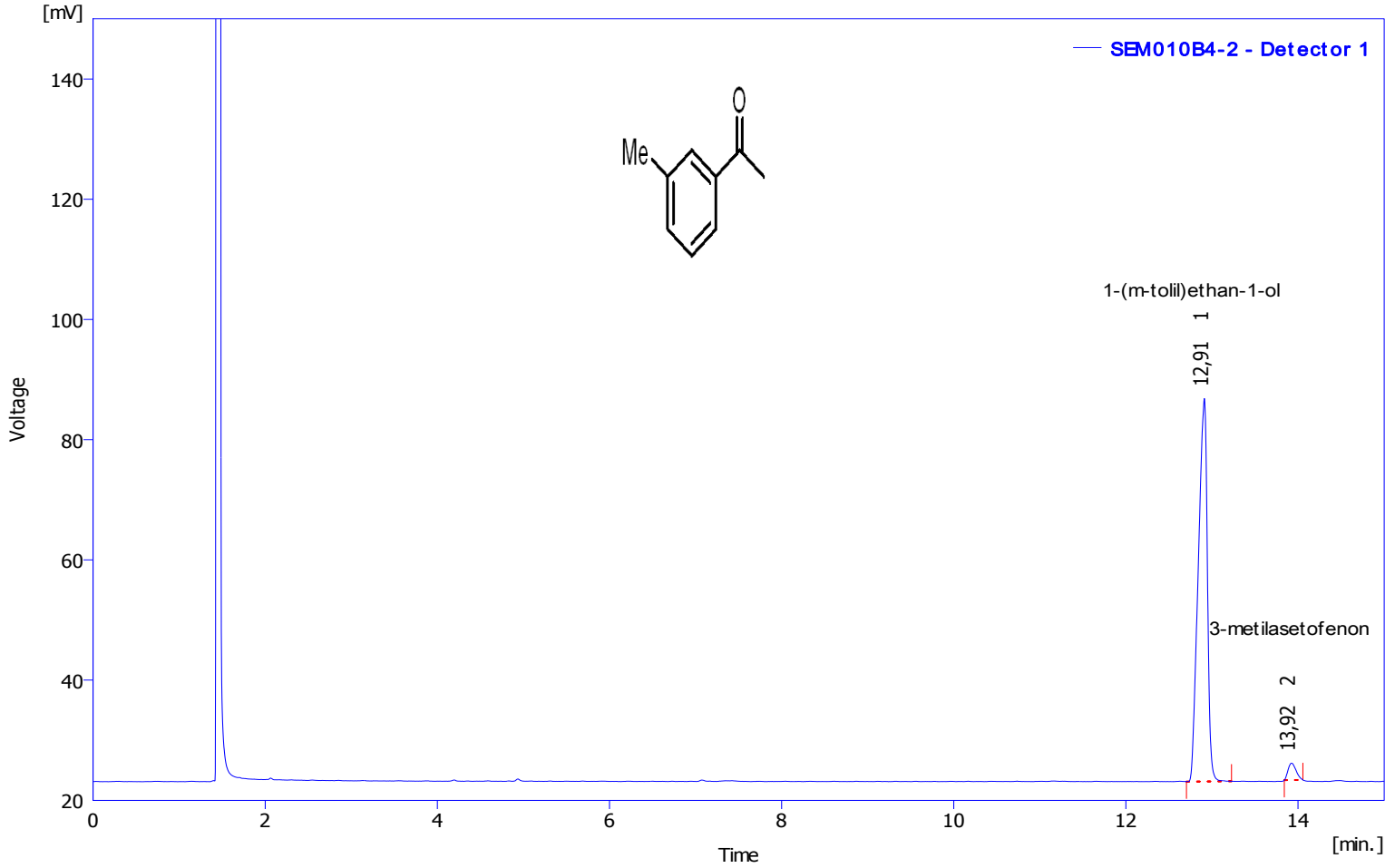
Printed Version : 30.10.2014 11:18:59
 Report Style : C:\YLClarity\Common\Chromatogram.sty
 Calibration File : None

Printed Date : 30.10.2014 11:19:23
 By : Irfan Sahin

Sample Info:

Sample ID : SEM010b4-2
 Sample :
 Inj. Volume [mL] : 0

Amount : 0
 ISTD Amount : 0
 Dilution : 1



Result Table (Uncal - SEM010B4-2 - Detector 1)

	Reten. Time [min]	Area [mV.s]	Height [mV]	Area [%]	Compound Name
1	12,913	468,676	63,701	96,3	
2	13,923	18,144	2,817	3,7	
	Total	486,820	66,518	100,0	

Ek 9: Kompleks 11 varlığında 4-metilasetofenonun TH reaksiyonuyla indirgenmesinin GC spektrumu

Printed Version Info:

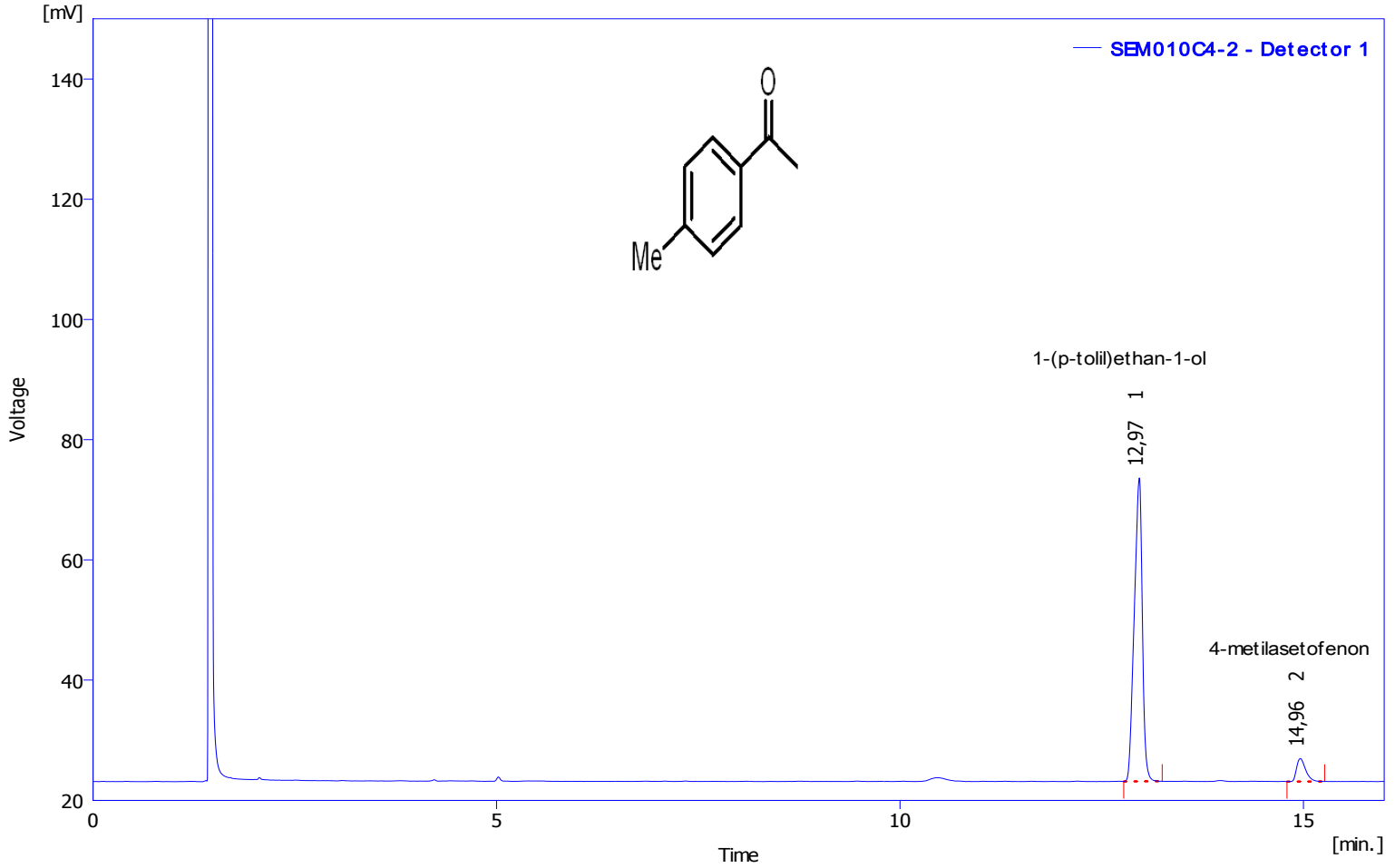
Printed Version : 30.10.2014 11:21:17
 Report Style : C:\YLC\Clarity\Common\Chromatogram.sty
 Calibration File : None

Printed Date : 30.10.2014 11:21:45
 By : Irfan Sahin

Sample Info:

Sample ID : SEM010c4-2
 Sample :
 Inj. Volume [mL] : 0

Amount : 0
 ISTD Amount : 0
 Dilution : 1



Result Table (Uncal - SEM010C4-2 - Detector 1)

	Reten. Time [min]	Area [mV.s]	Height [mV]	Area [%]	Compound Name
1	12,967	350,378	50,489	92,2	
2	14,960	29,817	3,827	7,8	
	Total	380,195	54,316	100,0	

Ek 10: Kompleks 11 varlığında 2-metoksiasetofenonun TH reaksiyonuyla indirgenmesinin GC spektrumu

Printed Version Info:

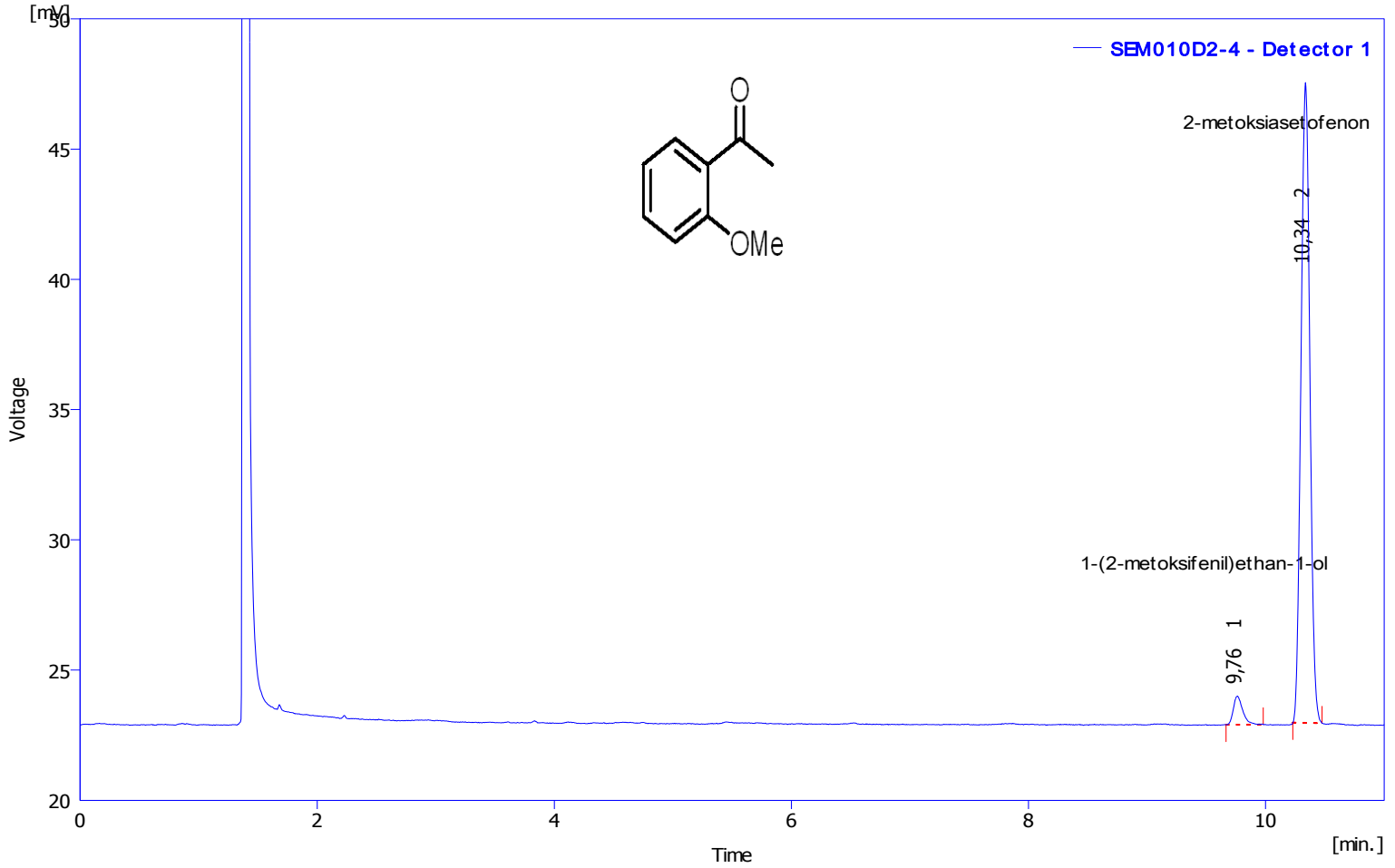
Printed Version : 30.10.2014 12:58:24
 Report Style : C:\YLC\Clarity\Common\Chromatogram.sty
 Calibration File : None

Printed Date : 30.10.2014 12:58:56
 By : Irfan Sahin

Sample Info:

Sample ID : SEM010d2-4
 Sample :
 Inj. Volume [mL] : 0

Amount : 0
 ISTD Amount : 0
 Dilution : 1



Result Table (Uncal - SEM010D2-4 - Detector 1)

	Reten. Time [min]	Area [mV.s]	Height [mV]	Area [%]	Compound Name
1	9,763	6,039	1,103	4,5	
2	10,337	128,018	24,585	95,5	
	Total	134,057	25,687	100,0	

Ek 11: Kompleks 11 varlığında 3-metoksiasetofenonun TH reaksiyonuyla indirgenmesinin GC spektrumu

Printed Version Info:

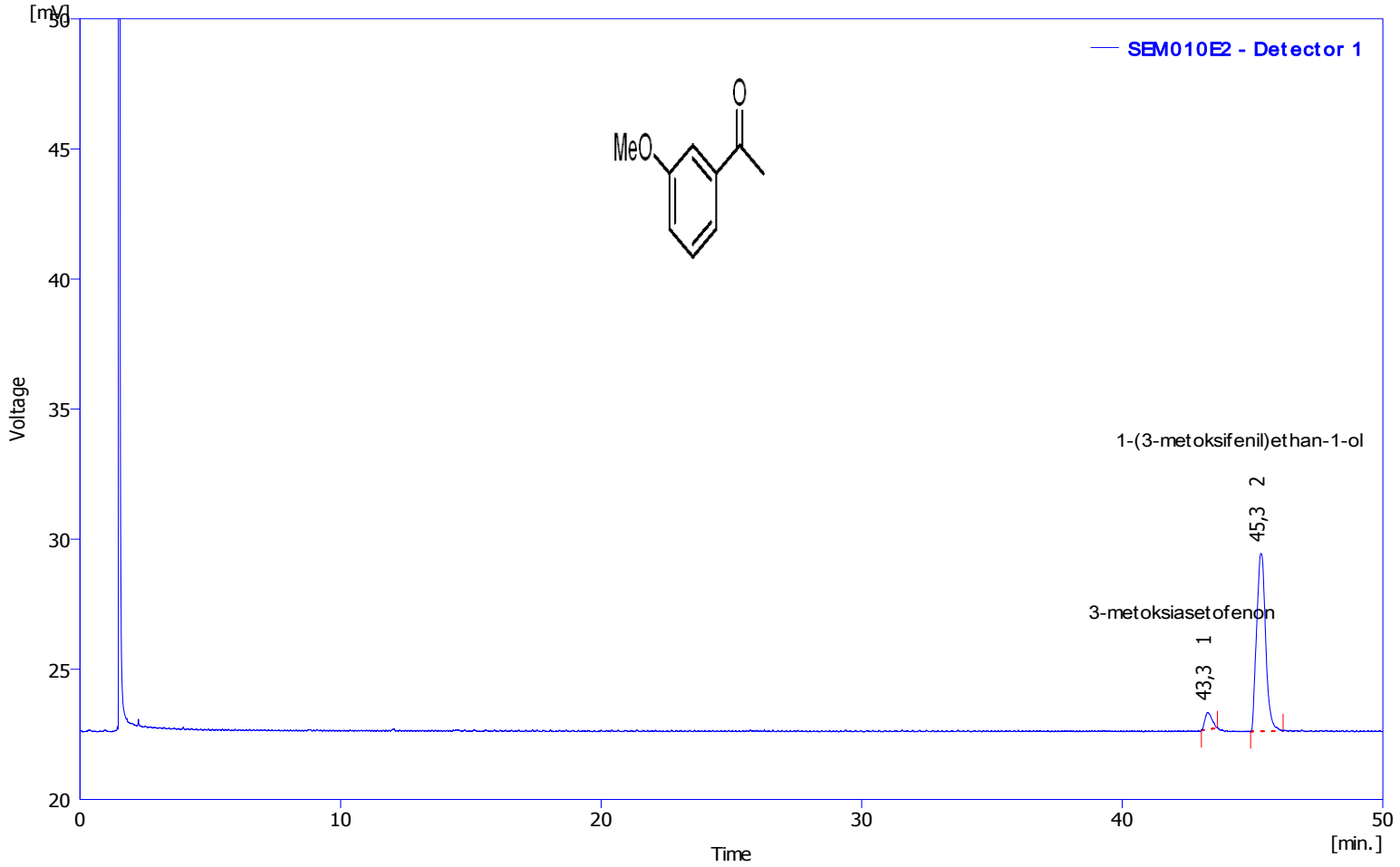
Printed Version : Modified
 Report Style : C:\YLClarity\Common\Chromatogram.sty
 Calibration File : None

Printed Date : 30.10.2014 12:56:47
 By : Irfan Sahin

Sample Info:

Sample ID : SEM010e2
 Sample :
 Inj. Volume [mL] : 0

Amount : 0
 ISTD Amount : 0
 Dilution : 1



Result Table (Uncal - SEM010E2 - Detector 1)

	Reten. Time [min]	Area [mV.s]	Height [mV]	Area [%]	Compound Name
1	43,273	12,109	0,663	6,9	
2	45,317	164,167	6,836	93,1	
	Total	176,276	7,498	100,0	

Ek 12: Kompleks 11 varlığında 4-metoksiasetofenonun TH reaksiyonuyla indirgenmesinin GC spektrumu

Printed Version Info:

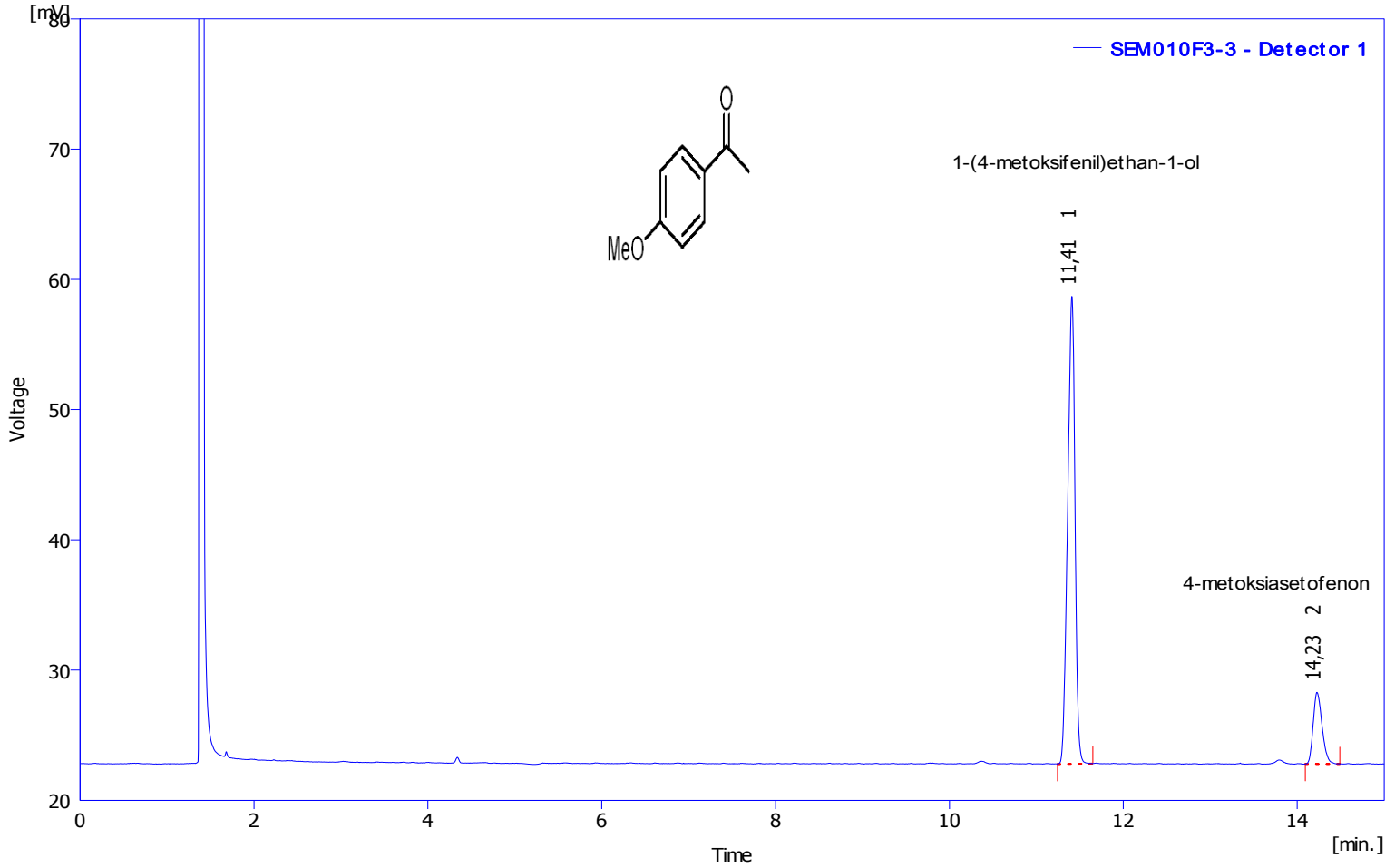
Printed Version : 30.10.2014 13:01:31
 Report Style : C:\YLC\Clarity\Common\Chromatogram.sty
 Calibration File : None

Printed Date : 30.10.2014 13:01:51
 By : Irfan Sahin

Sample Info:

Sample ID : SEM010F3-3
 Sample :
 Inj. Volume [mL] : 0

Amount : 0
 ISTD Amount : 0
 Dilution : 1



Result Table (Uncal - SEM010F3-3 - Detector 1)

	Reten. Time [min]	Area [mV.s]	Height [mV]	Area [%]	Compound Name
1	11,410	210,991	35,910	84,3	
2	14,227	39,207	5,506	15,7	
	Total	250,198	41,416	100,0	

Ek 13: Kompleks 11 varlığında 2-bromoasetofenonun TH reaksiyonuyla indirgenmesinin GC spektrumu

Printed Version Info:

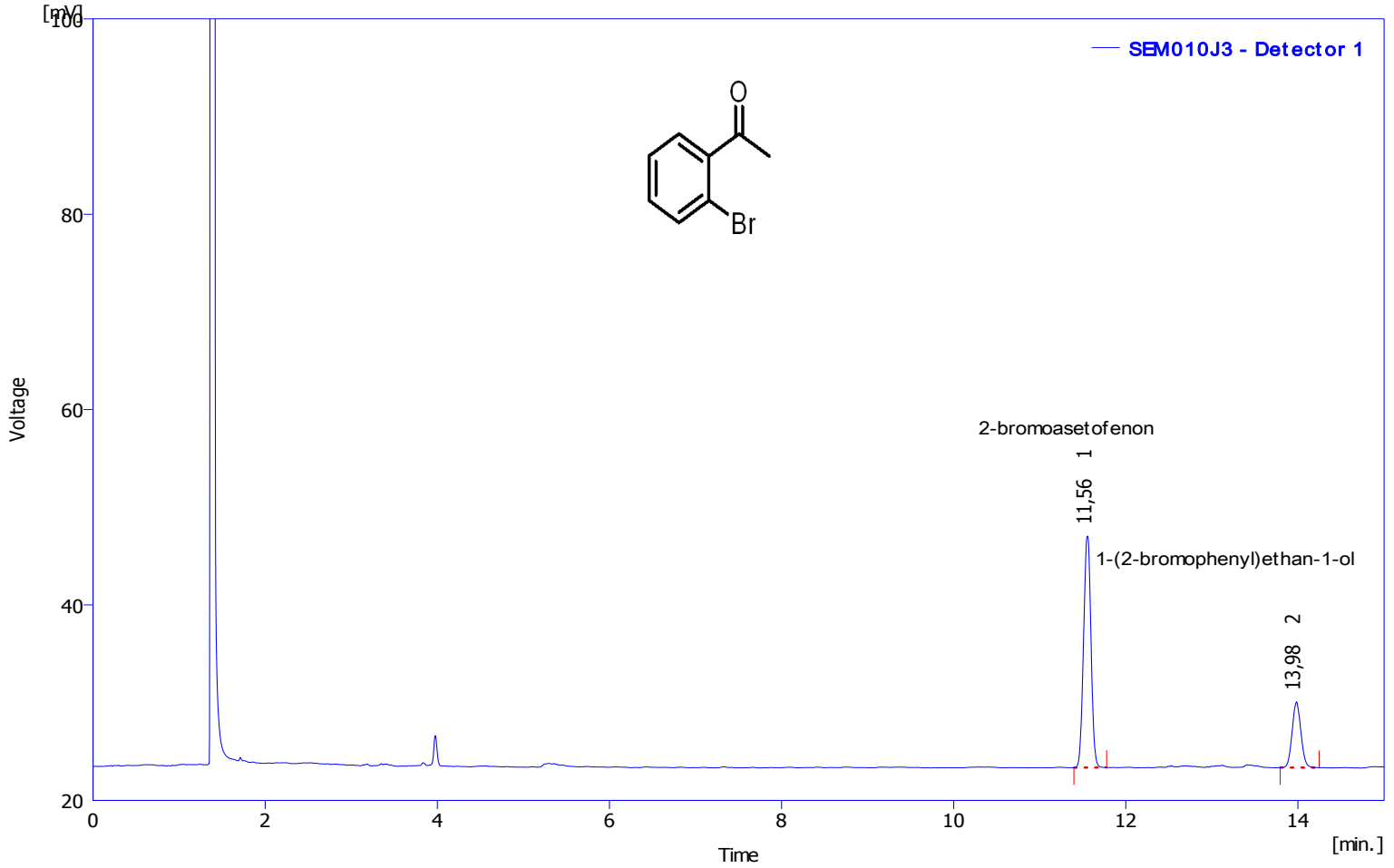
Printed Version : 30.10.2014 12:34:42
 Report Style : C:\YLClarity\Common\Chromatogram.sty
 Calibration File : None

Printed Date : 30.10.2014 12:35:05
 By : Irfan Sahin

Sample Info:

Sample ID : SEM010J3
 Sample :
 Inj. Volume [mL] : 0

Amount : 0
 ISTD Amount : 0
 Dilution : 1



Result Table (Uncal - SEM010J3 - Detector 1)

	Reten. Time [min]	Area [mV.s]	Height [mV]	Area [%]	Compound Name
1	11,557	142,244	23,700	74,9	
2	13,983	47,754	6,746	25,1	
	Total	189,998	30,446	100,0	

Ek 14: Kompleks 11 varlığında 3-bromoasetofenonun TH reaksiyonuyla indirgenmesinin GC spektrumu

Printed Version Info:

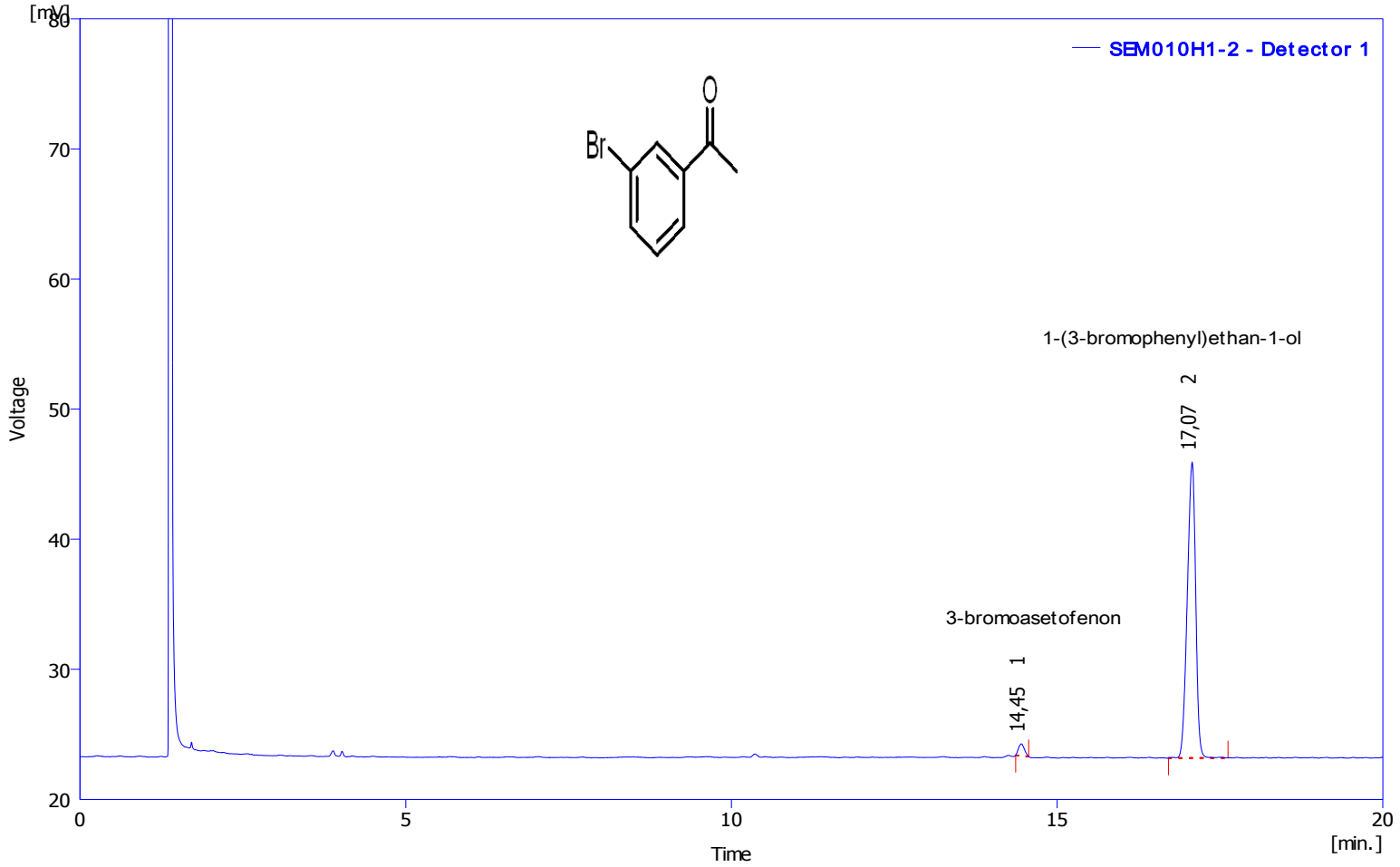
Printed Version : 30.10.2014 12:38:35
 Report Style : C:\YLClarity\Common\Chromatogram.sty
 Calibration File : None

Printed Date : 30.10.2014 12:38:58
 By : Irfan Sahin

Sample Info:

Sample ID : SEM010h1-2
 Sample :
 Inj. Volume [mL] : 0

Amount : 0
 ISTD Amount : 0
 Dilution : 1



Result Table (Uncal - SEM010H1-2 - Detector 1)

	Reten. Time [min]	Area [mV.s]	Height [mV]	Area [%]	Compound Name
1	14,447	5,854	0,927	2,8	
2	17,073	203,586	22,763	97,2	
	Total	209,441	23,690	100,0	

Ek 15: Kompleks 11 varlığında 4-bromoasetofenonun TH reaksiyonuyla indirgenmesinin GC spektrumu

Printed Version Info:

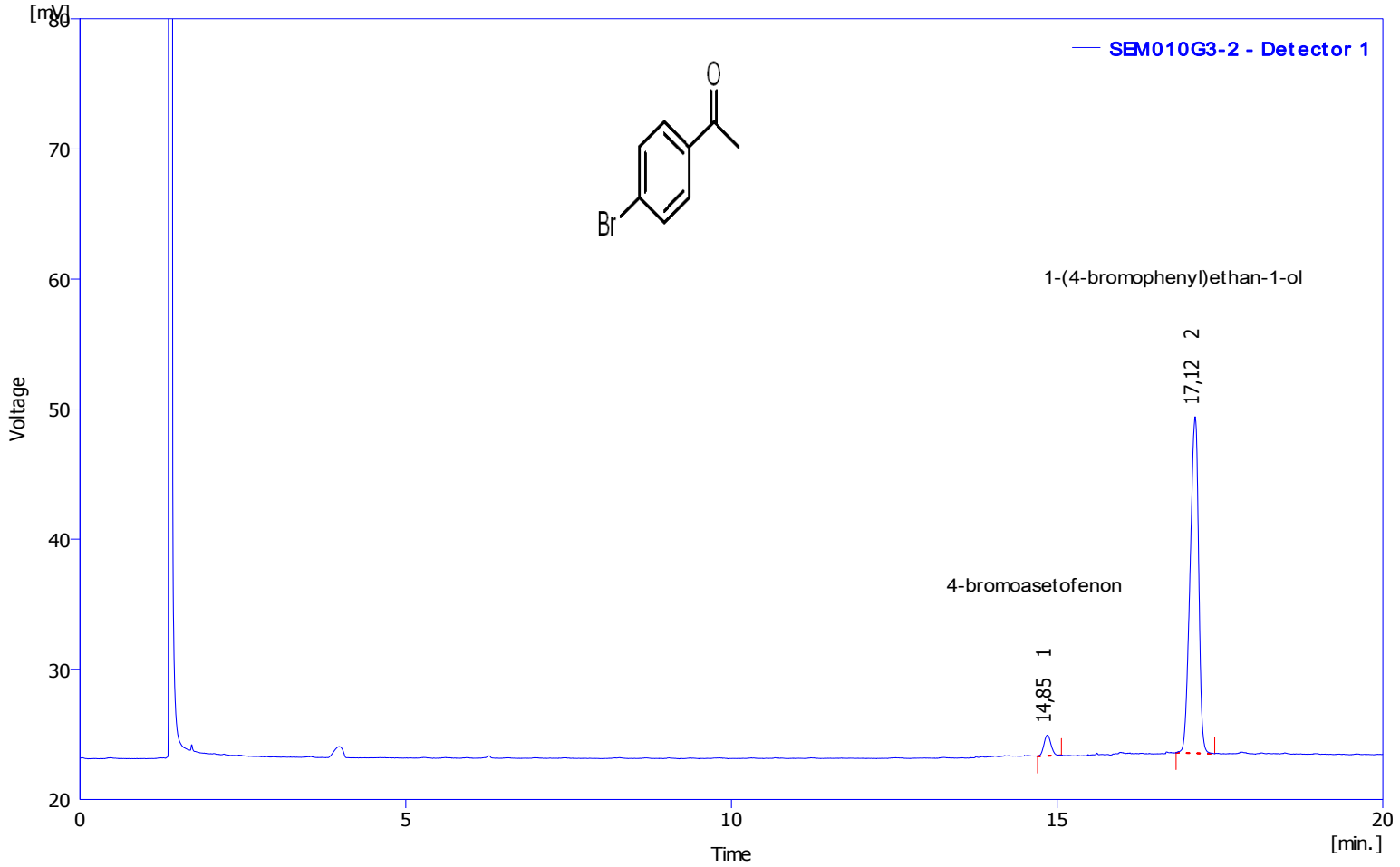
Printed Version : Modified
 Report Style : C:\YLClarity\Common\Chromatogram.sty
 Calibration File : None

Printed Date : 30.10.2014 12:43:47
 By : Irfan Sahin

Sample Info:

Sample ID : SEM010g3-2
 Sample :
 Inj. Volume [mL] : 0

Amount : 0
 ISTD Amount : 0
 Dilution : 1



Result Table (Uncal - SEM010G3-2 - Detector 1)

	Reten. Time [min]	Area [mV.s]	Height [mV]	Area [%]	Compound Name
1	14,850	12,105	1,595	4,9	
2	17,120	236,659	25,874	95,1	
	Total	248,765	27,469	100,0	

ÖZGEÇMİŞ

Kişisel Bilgiler

Adı, soyadı : İrfan ŞAHİN
Doğum yeri ve tarihi : Gebze, 07.03.1990
Medeni hali : Bekâr
Yabancı dil : İngilizce
Telefon : 0 (537) 581 12 92
e-posta : irfnsahinn@gmail.com

Eğitim Durumu (Kurum ve Yıl)

Lise : Gebze Sarkuysan Lisesi 2005-2008

Lisans : Kahramanmaraş Sütçü İmam Üniversitesi Kimya Bölümü 2009-2013

Yüksek lisans : Kahramanmaraş Sütçü İmam Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü
Kimya 2013-2015

Yayınlar :

1. Hacer ALTUNBAŞ, İrfan ŞAHİN, Esin İSPİR, Mahmut ULUSOY ve Şemistan KARABUĞA, NNN Tipli Rutenyum Komplekslerinin Hidrojenasyon Reaksiyonlarındaki Katalitik Uygulamaları. 5th National Catalysis Conference (NCC-5) Adana 2014,(Bildiri).

Projeler :

1. ‘NNN ve NCN Tipli Homojen ve Heterojen Rutenyum Komplekslerinin Hidrojenasyon Reaksiyonlarındaki Katalitik Uygulamaları’ konulu TUBİTAK 10001 Araştırma Projesi, Bursiyer, Proje No: 113Z294 (2013-)