



T.C.  
KAHRAMANMARAŞ SÜTÇÜ İMAM ÜNİVERSİTESİ  
FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ

**NNN TIPLI LİGANDLAR VE RUTENYUM  
KOMPLEKSLERİNİN SENTEZİ,  
KARAKTERİZASYONU VE KATALİTİK  
UYGULAMALARININ ARAŞTIRILMASI**

**Hacer ALTUNBAŞ**

**YÜKSEK LİSANS TEZİ  
KİMYA ANABİLİM DALI**

**KAHRAMANMARAŞ 2015**

**T.C.**  
**KAHRAMANMARAŞ SÜTÇÜ İMAM ÜNİVERSİTESİ**  
**FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ**

**NNN TIPLI LİGANDLAR VE RUTENYUM**  
**KOMPLEKSLERİNİN SENTEZİ,**  
**KARAKTERİZASYONU VE KATALİTİK**  
**UYGULAMALARININ ARAŞTIRILMASI**

**Hacer ALTUNBAŞ**

**YÜKSEK LİSANS TEZİ**  
**KİMYA ANABİLİM DALI**

**KAHRAMANMARAŞ 2015**

Kahramanmaraş Sütçü İmam Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü öğrencisi Hacer ALTUNBAŞ tarafından hazırlanan ‘NNN TIPLİ LİGANDLAR VE RUTENYUM KOMPLEKSLERİNİN SENTEZİ, KARAKTERİZASYONU VE KATALİTİK UYGULAMALARININ ARAŞTIRILMASI’ adlı bu tez, jürimiz tarafından 20/08/2015 tarihinde oy birliği ile KİMYA Anabilim Dalında Yüksek Lisans tezi olarak kabul edilmiştir.

Prof.Dr. Esin İSPİR (DANIŞMAN)

Kimya Anabilim Dalı

Kahramanmaraş Sütçü İmam Üniversitesi

Prof.Dr.Ömer SÖĞÜT (ÜYE)

Fizik Anabilim Dalı

Kahramanmaraş Sütçü İmam Üniversitesi

Yrd.Doç.Dr. Muhammet KÖSE (ÜYE)

Kimya Anabilim Dalı

Kahramanmaraş Sütçü İmam Üniversitesi

Yukarıdaki imzaların adı geçen öğretim üyelerine ait olduğunu onaylıyorum.

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.

Hacer ALTUNBAŞ

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 LİGANDLAR VE RUTENYUM KOMPLEKSLERİNİN SENTEZİ,  
KARAKTERİZASYONU VE KATALİTİK UYGULAMALARININ  
ARAŞTIRILMASI  
(YÜKSEK LİSANS TEZİ)**

**Hacer ALTUNBAŞ**

**ÖZET**

Schiff bazlarındaki azometin grubunun en karakteristik özelliklerden birisi de metallerle kompleks bileşikleri oluşturabilmesidir. Katı destek üzerinde Schiff bazı oluşumu veya önceden oluşturulan Schiff bazlarının katı desteğe tutturulması oldukça önem arz etmektedir. Katı desteğe tutturulmuş Schiff Bazları ve bunların metal kompleksleri, hidrojenasyon, oksidasyon, izomerizasyon, epoksidasyon ve kükürt içeren hidrokarbonlardan kükürdün uzaklaştırılması gibi belirli organik reaksiyonların katalizlenmesinde kullanılır.

Schiff bazı komplekslerinin antikanser aktivite göstermesi özelliğinden dolayı tıp dünyasındaki önemi giderek artmaktadır. Aromatik aminlerin Schiff bazı kompleksleri özellikle kemoterapi alanında, bazı kimyasal reaksiyonlarda çeşitli substratlara oksijen taşıyıcı olarak kullanılmaktadır.

Bu tez kapsamında ticari olarak ulaşılması kolay olan 3-hidroksipridinden NNN temelli homojen ligand sentezi gerçekleştirilmiştir. Sentezlenen ligandın katı destek (silika) maddelerine bağlanılarak heterojen özelliğe sahip ligand sentezi de gerçekleştirilmiştir. Sentezlenen iki adet ligandın Rutenyum kompleksi hazırlanarak kompleksler, ketonların katalitik hidrojenasyon reaksiyonlarında katalizör olarak kullanılmıştır.

Sentezi gerçekleştirilen ligand ve kompleksin yapı aydınlatılması için NMR, IR ve UV 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 , katı destek, silika.

Kahramanmaraş Sütçü İmam Üniversitesi  
Fen Bilimleri Enstitüsü  
Kimya Anabilim Dalı, Ağustos/ 2015

Danışman: Prof.Dr. Esin İSPİR

Sayfa sayısı: 95

# SYNTHESIS, CHARACTERIZATION AND CATALYTIC APPLICATIONS OF NNN TYPE LIGANDS AND THEIR RUTHENIUM COMPLEXES

(M.Sc.THESIS)

Hacer ALTUNBAŞ

## ABSTRACT

One of the most characteristic features of the azomethine group is to form Schiff base metals complex compounds with transition metals. To immobilize the Schiff base and to obtain a Schiff base ligand on the solid support has got great importance. Immobilized Schiff bases and their metal complexes are used in hydrogenation, oxidation, isomerization, such as the removal of sulfur from hydrocarbon -containing and sulfur is used for catalyzing the epoxidation of certain organic reactions.

Due to its anticancer activity, Schiff base complexes importance in the medical world is increasing day by day. Schiff base complexes of aromatic amines are used especially in chemotherapy and as a oxygen carrier to some substrates in some chemical reactions.

In this study, NNN type Schiff base ligand and its ruthenium complex were synthesized. Also this ligand and complexes were immobilized on the solid support. Bort homogen and heterogen complexes were used as catalysts in catalytic hydrogenation reactions of ketones.

The structure of synthesized ligands and complexes were analysed with the NMR and IR analyse techniques. The conversion and yield of products in transfer hydrogenation reaction were determined with gas chromatography (GC)

**Keywords :** Transfer Hydrogenation, ruthenium complex, NNN ligand, Solid support, Silica.

University of Kahramanmaras Sutcu Imam  
Institute for Graduate Studies in Science and Technology  
Department of Chemistry, August / 2015

Supervisor: Prof.Dr. Esin ISPIR

Page Numbers: 95

## TEŞEKKÜR

Bu alıőmam sűresince her tűrlű yardım ve fedakârlığı saęlayan bilgi tecrűbe ve gűler yűzű ile çalıőmama ışık tutan ayrıca bana bu çalıőmayı vererek kendimi geliőtirmeye yűnelik te birkaç adım ileride olmamı saęlayan, çalıőmamın mimarlarından danıőman hocam Prof. Dr. Esin İSPIR'e teőekkűr ederim.

Tez konumun yűrűtűlmesinde beni yűnlendiren, bilgi ve tecrűbesi ile yűksek lisans sűresi boyunca bana ışık tutan, maddi ve manevi yardımlarını benden esirgemeyen deęerli hocam Yrd. Doç. Dr. Őemistan KARABUĐA' ya teőekkűr ederim.

Yűksek lisans sűresi boyunca bilgi, birikim ve tecrűbelerini benden esirgemeyen Doç. Dr. Mahmut ULUSOY' a teőekkűr ederim.

NMR analizlerinin alınmasında bűyűk bir titizlikle alıőan Uzm. Akın MUMCU' ya teőekkűr ederim

Yűksek lisans sűresi boyunca laboratuvarıda birlikte çalıőmaktan keyif aldıđım, maddi manevi desteklerini benden esirgemeyen çalıőma arkadaşlarım İrfan ŐAHİN, Arif AKTAŐ, Ahmet AĐAÇ, Sedat EMİR'e teőekkűr ederim. Tez yazım aőamasında yardımlarından dolayı Seyit Ali GŪNGÖR'e teőekkűr ederim.

Hiçbir zaman maddi manevi desteęini benden esirgemeyen bilgi ve tecrűbesini her zaman benimle paylaőan Tuęçe ERKENEZ'e teőekkűr ederim.

Maddi ve manevi fedakârlıkları ile bugűnlere gelmemde en bűyűk paya sahip olan annem Nazile ALTUNBAŐ, babam Mehmet Hanifi ALTUNBAŐ, aęabeyim Mehmet ALTUNBAŐ, ablalarım; Ayőe ALTUNBAŐ, Nimet ALTUNBAŐ'a teőekkűr ederim.

Yűksek lisansa baőlamama vesile olan ve yűksek lisans sűrem boyunca benden desteęini hiçbir zaman esirgemeyen amcam Mustafa ALTUNBAŐ'a teőekkűr ederim.

Yűksek lisans eęitimi boyunca burs desteęi saęlayan ve laboratuvar alıőmalarımıda kullanılan sarf malzeme ve cihazların temininde finansal desteęi saęlayan TŪBİTAK'a (113Z294) teőekkűr ederim.

# İÇİNDEKİLER

	<u>Sayfa No</u>
ÖZET .....	i
ABSTRACT .....	iii
TEŞEKKÜR .....	v
İÇİNDEKİLER.....	vi
ŞEKİLLER DİZİNİ .....	viii
ÇİZELGELER.....	xi
SİMGELER VE KISALTMALAR DİZİNİ.....	xii
1. GİRİŞ.....	1
1.1. Schiff Bazları .....	2
1.2. Schiff Bazlarının Sentezi .....	3
1.3. Schiff Bazlarının Metal Kompleksleri.....	5
1.4. Schiff Bazı Komplekslerinin Sınıflandırılması .....	6
1.4.1. Silanlar.....	8
1.4.2. Katı desteğe tutturulmuş Schiff bazı metal kompleksleri.....	9
1.5. Katalizörler .....	9
1.5.1. Homojen katalizörler .....	10
1.5.2. Heterojen katalizörler .....	11
1.5.3. Homojen ve Heterojen Katalitik Reaksiyonların Karşılaştırılması .....	12
2. ÖNCEKİ ÇALIŞMALAR .....	13
3. MATERYAL VE METOD.....	19
3.1. Materyal.....	19
3.1.1. Kullanılan kimyasal maddeler .....	19
3.1.2. Kullanılan cihazlar.....	20
3.2. Metod.....	21
3.2.1. Homojen katalizör sentezi .....	21
3.2.2. Heterojen katalizör sentezi .....	26
3.2.3. Transfer Hidrojenasyon için genel yöntem.....	31
3.2.3.1. 1-feniletan-1-ol 11a sentezi .....	32
3.2.3.2. 1-(o-tolil) etan-1-ol 11b sentezi .....	32
3.2.3.3. 1-(m-tolil) etan-1-ol 11c sentezi .....	33
3.2.7. 1-(p-tolil) etan-1-ol 11d sentezi .....	33

3.2.3.4. 1-(2-metoksifenil) etan-1-ol 11e sentezi.....	34
3.2.3.5. 1-(3-metoksifenil) etan-1-ol 11f sentezi .....	34
3.2.3.6. 1-(4-metoksifenil) etan-1-ol bileşğinin 11g sentezi.....	35
3.2.3.7. 1-(2-bromofenil) etan-1-ol 11h sentezi.....	35
3.2.3.8. 1-(3-bromofenil)etan-1-ol 11i sentezi.....	36
3.2.3.9. 1-(4-bromofenil)etan-1-ol 11j sentezi.....	36
3.2.3.10. 1-feniletan-1-ol 11a sentezi .....	37
3.2.3.11. 1-(o-tolil) etan-1-ol 11b sentezi .....	37
3.2.3.12. 1-(m-tolil) etan-1-ol 11c sentezi .....	38
3.2.3.13. 1-(p-tolil) etan-1-ol 11d sentezi .....	38
3.2.3.14. 1-(2-metoksifenil) etan-1-ol 11e sentezi.....	39
3.2.3.15. 1-(3-metoksifenil) etan-1-ol 11f sentezi .....	39
3.2.3.16. 1-(4-metoksifenil) etan-1-ol bileşğinin 11g sentezi.....	40
3.2.3.17. 1-(3-bromofenil) etan-1-ol 11i sentezi.....	40
3.2.3.18. 1-(4-bromofenil)etan-1-ol 11j sentezi.....	41
3.2.3.19. difeniletanol 11k sentezi .....	41
3.2.3.20. siklohegzanol 11I sentezi.....	42
3.2.3.21. 1-(naftalen-2-il)etan-1-ol 11m sentezi.....	42
3.2.3.22. 1-(naftalen-1-il)etan-1-ol 11n sentezi .....	43
4. BULGULAR VE TARTIŞMA .....	44
4.1. NNN Tipli Homojen Ligand ve Kompleks Sentezi.....	44
4.2. Silika Katı Destekli Ligand ve Kompleks Sentezi .....	48
4.3. Transfer Hidrojenasyon Uygulamaları .....	51
5. SONUÇ VE ÖNERİLER.....	56
KAYNAKLAR.....	59
EKLER .....	61
ÖZGEÇMİŞ.....	95

## ŞEKİLLER DİZİNİ

### Sayfa No

Şekil 1.1. Bazı Schiff bazı örnekleri.....	2
Şekil 1.2. Schiff bazı sentezi reaksiyonu.....	3
Şekil 1.3. Bakır (II) kompleksinin dimer yapısı .....	5
Şekil 1.4. İki dişli Schiff bazı kompleksi örneği .....	6
Şekil 1.5. Üç dişli Schiff bazı örneği.....	7
Şekil 1.6. Üç dişli dibazik özellik taşıyan Schiff bazı örneği.....	7
Şekil 1.7. Dört dişli Schiff bazı örneği .....	7
Şekil 1.8. Wilkinson katalizörünün hidrojenasyon reaksiyonundaki katalitik döngüsü .....	10
Şekil 1.9. Katı destekli rutenyum kompleksi.....	11
Şekil 2.1. Pridin temelli ligandların sentezi ve hidrojenasyon denemeleri .....	13
Şekil 2.2. Rutenyum katalizörlerinin transfer hidrojenasyon uygulamaları .....	14
Şekil 2.3. Piridil temelli benzimidazol-imidanoil içeren rutenyum kompleksinin hidrojenasyon denemeleri .....	14
Şekil 2.4. Katı desteğe tutturulmuş kompleksin hidrojenasyon denemeleri.....	15
Şekil 2.5. Katı destekli heterojen rutenyum komplekslerinin hidrojenasyon reaksiyonundaki denemeleri .....	16
Şekil 2.6. Diamin ve difosfin içeren katı destekli rutenyum kompleksinin seçici hidrojenasyon reaksiyonundaki uygulamaları .....	17
Şekil 2.7. Demir katı destekli bakır (I) kompleksinin katılma reaksiyonu uygulamaları....	17
Şekil 2.8. Pybox ligand eşliğinde $\alpha,\beta$ -doymamış karbonil bileşiklerine 1,4 katılma reaksiyonu .....	18
Şekil 3.1. Homojen katalizör sentez basamakları.....	21
Şekil 3.2. 2,6-Bis(hidroksimetil)-3-hidroksipridin hidroklorid 3 (2) sentezi .....	22
Şekil 3.3. 3-hidroksipridin-2,6-dikarbaldehid (3) sentezi .....	23
Şekil 3.4. 2,6-bis((E)-((4-metoksifenil)imino)metil)piridin-3-ol (4) bileşiğinin sentezi.....	24
Şekil 3.5. Kompleks (5) sentezi.....	25

Şekil 3.6. Heterojen katalizör sentez basamakları.....	26
Şekil 3.7. Klorlu silika sentez.....	27
Şekil 3.8. 3-hidroksipiridin dialdehitin katı desteğe tutturulması .....	28
Şekil 3.9. Katı destekli ligand (8) sentezi.....	29
Şekil 3.10 Katı destekli kompleks (9) sentezi .....	30
Şekil 3.11. Ketonların transfer hidrojenasyon reaksiyonu .....	31
Şekil 3.12. 1-feniletan-1-ol 11a sentezi .....	32
Şekil 3.13. 1-(o-tolil)etan-1-ol 11b sentezi.....	32
Şekil 3.14. 1-(m-tolil)etan-1-ol 11c sentezi.....	33
Şekil 3.15. 1-(p-tolil)etan-1-ol 11d sentezi.....	33
Şekil 3.16. 1-(2-metoksifenil)etan-1-ol 11e sentezi .....	34
Şekil 3.17. 1-(3-metoksifenil)etan-1-ol 11f sentezi.....	34
Şekil 3.18. 1-(4-metoksifenil)etan-1-ol 11g sentezi .....	35
Şekil 3.19. 1-(2-bromofenil)etan-1-ol 11h sentezi .....	35
Şekil 3.20. 1-(3-bromofenil)etan-1-ol 11i sentezi .....	36
Şekil 3.21. 1-(4-bromofenil)etan-1-ol 11j sentezi .....	36
Şekil 3.22. 1-feniletan-1-ol 11a sentezi .....	37
Şekil 3.23. 1-(o-tolil)etan-1-ol 11b sentezi.....	37
Şekil 3.24. 1-(m-tolil)etan-1-ol 11c sentezi.....	38
Şekil 3.25. 1-(p-tolil)etan-1-ol 11d sentezi.....	38
Şekil 3.26. 1-(2-metoksifenil)etan-1-ol 11e sentezi .....	39
Şekil 3.27. 1-(3-metoksifenil)etan-1-ol 11f sentezi.....	39
Şekil 3.28. 1-(4-metoksifenil)etan-1-ol 11g sentezi .....	40
Şekil 3.29. 1-(3-bromofenil)etan-1-ol 11i sentezi .....	40
Şekil 3.30. 1-(4-bromofenil)etan-1-ol 11j sentezi .....	41
Şekil 3.31. difeniletanol 11k sentezi.....	41
Şekil 3.32. siklohegzanol 11I sentezi .....	42

Şekil 3.33. 1-(naftalen-2-il)etan-1-ol 11m sentezi.....	42
Şekil 3.34.1-(naftalen-1-il)etan-1-ol 11n sentezi.....	43
Şekil 4.1. Grubumuz tarafından önceden sentezlenmiş olan anilin temelli NNN tipli rutenyum kompleksi.....	44
Şekil 4.2. Grubumuz tarafından sentezlenmiş olan anilin temelli kompleksin GC uygulamaları .....	45
Şekil 4.3. Hidroksil grubunun etkisinin DFT hesaplamalı kimya ile hesaplanması.....	46
Şekil 4.4. Pridin dialdehit sentezi .....	47
Şekil 4.5. Ligand sentezi .....	47
Şekil 4.6. Rutenyum kompleksinin hazırlanması .....	47
Şekil 4.7. Katı destekli ligand ve kompleks sentezi .....	48
Şekil 4.8. Klorlu silika sentezi.....	49
Şekil 4.9. Katı destekli aldehit sentezi.....	49
Şekil 4.10. Katı destekli ligand sentezi .....	50
Şekil 4.11. Katı destekli kompleks sentezi.....	50
Şekil 5.1. Farklı kompleks dizaynı için düşünülen amin kaynakları.....	56
Şekil 5.2. Heterojen katalizör dizaynı .....	57
Şekil 5.3. Homojen veya heterojen kiral kompleks tasarımları.....	57
Şekil 5.4. Hidroksil grubu içeren yeni ligand tasarımı .....	58

## ÇİZELGELER

### Sayfa No

Çizelge 1.1. Homojen/heterojen katalizörlerin avantaj-dezavantajları .....	11
Çizelge 4.1. Kompleks 5 için reaksiyonda baz çeşidinin etkisinin incelenmesi .....	52
Çizelge 4.2. Kompleks 5 için baz miktarının incelenmesi .....	52
Çizelge 4.3. Kompleks 5 için keton miktarının incelenmesi .....	53
Çizelge 4.4. Kompleks 5 eşliğinde bir seri ketonun asimetric transfer hidrojenasyonu .....	54
Çizelge 4.5. Kompleks 9 eşliğinde bir seri ketonun asimetric transfer hidrojenasyonu .....	55

## 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
<sup>i</sup> 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 Ionizaton detector
DMF	: Dimetil formamid

## 1. GİRİŞ

Aldehit ve ketonların uygun reaksiyon şartlarında primer aminler le kondenzasyonu sonucu meydana gelen ve yapılarında karbon-azot çift bağı bulunan bileşiklere “Schiff Bazları” denir. Yapılarında karbon-azot çift bağı (C=N) bulunan bileşiklere “Azometin ya da imin bileşikleri” denir. Karbon azot çift bağından oluşan fonksiyonel gruba da “Azometin Grubu” denir.

Schiff bazları ilk defa Alman kimyager Hugo Schiff tarafından 1864 yılında sentezlenmiştir. Salisilaldehit ile stokiometrik orandan biraz fazla alınan herhangi bir alifatik primer aminle, alkollü veya sulu-alkollü ortamda çok az miktardaki sodyum hidroksit veya sodyum asetatla birlikte geçiş metalleri ile geri soğutucu altında ısıtılması sonucu N-alkil salisilaldiminlerin metal kompleksleri ilk kez Schiff tarafından sentezlenmiştir.

Schiff bazları, primer aminlerle karbonil bileşiklerinin kondensasyonundan elde edilir. Koordinasyon kimyasında ligand olarak kullanılan, schiff bazları azometin (CH=N) grubu içerirler. Genel olarak RCH=NR<sup>1</sup> genel formülüyle gösterilen Schiff bazları iyi bir azot donör ligandı olarak da bilinmektedir. Amonyak ile elde edilen Schiff bazları dayanıklı değildir ve bekletildiğinde polimerleşebilir.

Schiff bazlarındaki azometin grubunun en karakteristik özelliklerden birisi de metallerle kompleks bileşikleri oluşturabilmesidir. Katı destek üzerinde Schiff bazı oluşumu veya önceden oluşturulan Schiff bazlarının katı desteğe tutturulması oldukça önem arz etmektedir. Katı desteğe tutturulmuş Schiff bazları ve bunların metal kompleksleri, hidrojenasyon, oksidasyon, izomerizasyon, epoksidasyon ve kükürt içeren hidrokarbonlardan kükürdün uzaklaştırılması gibi belirli organik reaksiyonların katalizlenmesinde kullanılır. Birbirinden farklı çözücü sistemlerindeki metal iyonlarının seçici ekstraksiyonu, proteinlerin saflaştırılması, atık sulardaki ağır metal iyonlarının ya da organik kirleticilerin uzaklaştırılması gibi çok çeşitli uygulama alanlarına sahiptirler. Son zamanlarda yapılan çalışmalarda bazı bakterilere karşı antimikrobiyal aktivitelerinin olduğu tespit edilmiştir

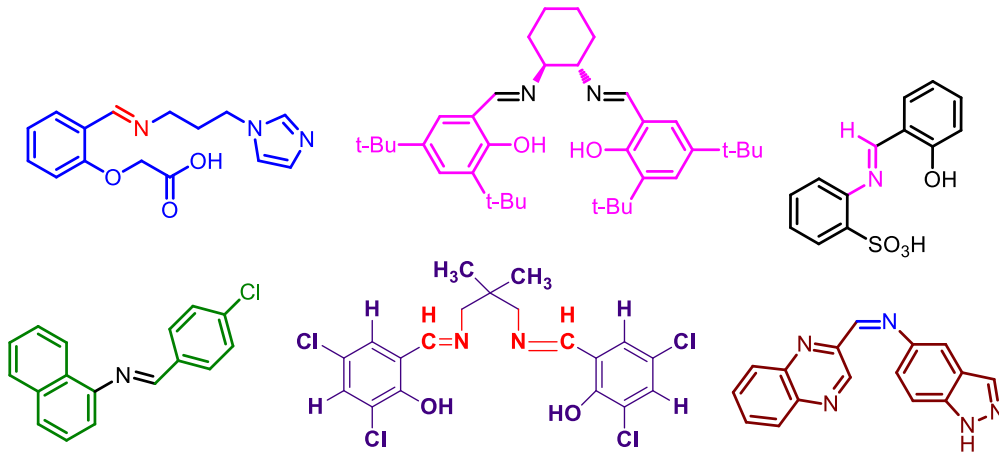
## 1.1. Schiff Bazları

Schiff tarafından ilk kez 1864'te bir primer amin ve bir aktif karbonil grubunun kondenzasyonundan elde edilen Schiff bazlarının oluşum mekanizmaları ve kompleks oluşturma özellikleri oldukça geniş çaplı incelenmiştir. Aminotiyoller, o-aminofenoller,  $\alpha$ -amino asitler ve aminoalkollere asetil aseton veya salisilaldehit katılmasından türetilmiş Schiff bazları bulunmaktadır.

Schiff bazlarının oldukça kararlı 4,5 veya 6 halkalı kompleksler oluşturabilmesi için, azometin grubuna mümkün olduğu kadar yakın ve yer değiştirebilir hidrojen atomuna sahip ikinci bir fonksiyonel grubun bulunması gereklidir. Bu ligandlar koordinasyon bileşiğinin oluşumu sırasında metal iyonuna bir veya daha çok elektron çifti vermektedir. Bu grup tercihen hidroksil grubudur (Smith 2010). Schiff bazları  $RCH=NR^1$  genel formülüyle de gösterilebilir, bu formülde R ve  $R^1$  alkil veya aril sübstituentleridir.

Aldehitlerin primer aminlerle reaksiyona girmesiyle oluşan N-sübstitüe iminler kararsızdır. Ancak azometin veya Schiff bazları (Şekil 1.1) denilen ve aromatik aldehitlerden oluşan N-sübstitüe iminlerde ikili bağ içeren karbon atomu üzerinde bir veya iki aril grubu bulunduğundan, bu bileşikler rezonans nedeniyle kararlıdır. Azot atomu üzerinde alkil grubu yerine aril grubu içeren azometinler daha da kararlıdır (Oskay, 1990).

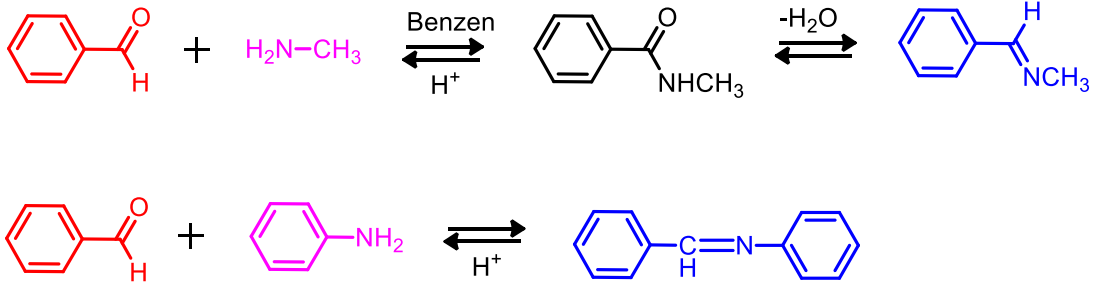
Schiff bazlarının ve metal komplekslerinin kullanım sahası oldukça geniştir. Son zamanlarda yapılan çalışmalarda bazı bakterilere karşı antimikrobiyal aktivitelerinin olduğu Mn ve Ru şelatlarının özel koşullar altında suyun fotolizini katalizlediği, Fe(II) iyonunun Schiff bazı şelatları katalizör olarak katodik oksijen indirgenmesinde başarı ile kullanılabileceği tespit edilmiştir (Birbiçer, 1998).



Şekil 1.1. Bazı Schiff bazı örnekleri

## 1.2. Schiff Bazlarının Sentezi

Schiff bazları primer amin grubu içeren bileşiklere aromatik veya alifatik aldehit bileşiklerinin katılarak su ayrılması sonucu elde edilebilir. Örneğin aminotioller , o-aminofenoller,  $\alpha$ -amino asitler ve amino alkollere asetilaseton veya salisilaldehit ve benzerlerinin katılması ile elde edilebilir (Şekil 1.2).

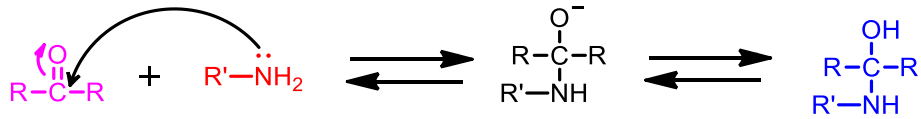


Şekil 1.2. Schiff bazı sentezi reaksiyonu

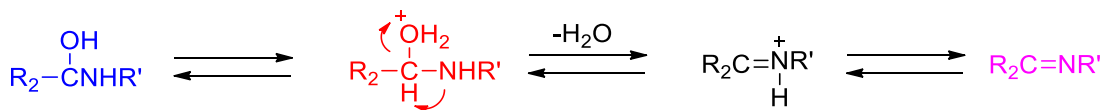
Amonyak ile elde edilen Schiff bazları dayanıklı değildir ve bekletildiğinde polimerleşebilir. Ancak amonyak yerine primer aminler kullanıldığında daha dayanıklı bileşikler elde edilebilir.

Karbonil bileşikleriyle primer aminlerin reaksiyonundan elde edilen Schiff bazlarının oluşumunun mekanizması iki basamaklıdır. Birinci basamakta, primer aminle karbonil grubunun kondensasyonundan bir karbinolamin ara bileşiği meydana gelir. İkinci basamakta ise bu karbinolamin ara bileşiğinin dehidratasyonu sonucunda Schiff bazı oluşur.

1.Basamak: katılma



2.Basamak: ayrılma



Amonyak, aminler ve diğerk benzer bileşikler azot atomumda ortaklaşmamış elektron içerirler ve karbonil karbonuna karşı nükleofil olarak davranırlar. Reaksiyonda ilk oluşan dörtyüzlü katılma ürünü bir yarı asetale benzer, ancak oksijenlerden birisinin yerine NH geçmiştir. İminler oksijen yerine –NR grubunun geçtiğı karbonil bileşiklerine benzerler. Bunlar bazı biyokimyasal tepkimelerde, özellikle pek çok enzimde bulunan amino grubuna karbonil bileşiklerinin bağlanmasında önemli ara ürünlerdir.

Karbonil bileşikleri ile primer aminlerin kondensasyonundan oluşan N-alkil veya aril sübtitüe imin yapısındaki Schiff bazlarının kondensasyonunda reaksiyon dengesi sulu ve kısmen sulu çözeltilerde büyük ölçüde hidrolize kaymaya yatkındır.

Kondenzasyonlar genellikle suyun azeotrop teşkili ile destilasyon yoluyla ortamdan uzaklaştırılabildiğı çözücülerde yapılır.  $\alpha$ -pozisyonunda bir sübtitüent taşımayan aldehitler çoğu zaman aminlerle başarılı kondenzasyon yapamazlar. Çünkü bu durumlarda başlangıçta oluşmuş iminler daha sonra dimerizasyon veya polimerizasyon reaksiyonlarına dönüşebilirler. Tersiyer alkil gruplarına sahip aminlerle alifatik aldehitler başarılı kondenzasyona uğrarlar.

İmin vermek hususunda ketonlar aldehitlerden daha az reaktiftirler. Asit katalizi kullanarak yüksek reaksiyon sıcaklığında ve çok uzun reaksiyon süresinde teşekkül eden suyun uzaklaştırılmasıyla, iyi verimle Schiff bazları elde edilebilir. Ketonların daha az reaktif oluşları, aldehitlere nazaran sterik bakımdan engelli bir yapıda olmasıyla açıklanabilir.

İminlerin hidroliz ve kondenzasyon hızlarına asitin etkisinden, mekanizma hakkında çok sayıda ipucu çıkarılmıştır. Genel olarak kondenzasyon, hidroliz ve aldol kondenzasyonundan sakınmak için orta bazik çözeltilerde (katalizsiz) pH'dan bağımsız bir reaksiyon gösterir. Nötral ve asidik çözeltilerde ise asit katalizli bir reaksiyon gösterir. Orta derecede asidik çözeltilerde hem hidroliz hem de kondenzasyon hızı asiditenin artmasıyla artar. İminlerin teşekkülünde kuvvetli asitlerden kaçınılmalıdır. Çünkü zayıf asitlerle iyi sonuçlar alınabilmektedir.

Aromatik aminlerin para pozisyonunda elektron çekici sübtitüentler taşıması aromatik aldehitlerle reaksiyon hızını düşürür. Aynı şey aromatik aldehitlerle olursa reaksiyon hızı yükselir. Aromatik aldehitler ve ketonlar oldukça kararlı azometin bağı oluşturabilirler. Azometinler anti izomerleri halinde oluşurlar. Ancak bu izomerler

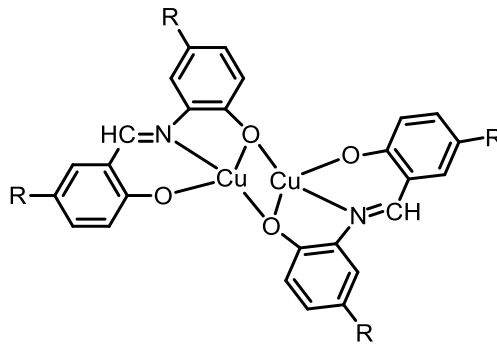
arasındaki enerji farklarının çok düşük olması, bunların izolasyonunu hemen hemen imkânsız kılar (Şener, 1999).

### 1.3. Schiff Bazlarının Metal Kompleksleri

Koordinasyon bileşikleri sentezinde ligand olarak kullanılan Schiff bazları konusunda birçok bilim adamı ilgilenmiş ve çeşitli kompleksler elde etmişlerdir. Schiff bazlarının yapılarında oksokrom gruplar bulunduğu takdirde, bunlardan elde edilen metal kompleksleri renkli maddeler olduklarından boya endüstrisinde özellikle tekstil boyacılığında pigment boyar maddesi olarak kullanılmaktadır. Schiff bazı komplekslerinin antikanser aktivite göstermesi özelliğinden dolayı tıp dünyasındaki önemi giderek artmaktadır. Aromatik aminlerin Schiff bazı kompleksleri özellikle kemoterapi alanında, bazı kimyasal reaksiyonlarda çeşitli substratlara oksijen taşıyıcı olarak kullanılmaktadır (Scovill, Klayman et al. 1982).

Amin ve/veya karbonil bileşikleri beşli veya altılı şelat oluşturabilecek bir yapıya sahip iseler, metal iyonuyla kararlı bileşik yapabilirler. Metal-şelat teşekkülü birçok önemli biyolojik işlevlerde yer almaktadır. Kompleks bileşiklerinin özellikleri kullanılan ligand ve metal iyonuna bağlı olarak değişmektedir. Kompleks oluşumunda kullanılan metal iyonunun büyüklüğü, yükü ve iyonlaşma gerilimi kompleksin kararlılığını etkilemektedir. Ayrıca bunların kompleksleri tarım sahasında polimer teknolojisinde polimerler için anti-statik madde olarak ve yapılarındaki bazı grupların özelliklerinden dolayı da boya endüstrisinde kullanılmaktadır (Allan and McCloy 1992). Jack-Bean üreaz enzimi ve bazı hidrojenaz enzimleri içerisinde çok az miktarda Schiff bazı Ni(II) komplekslerine rastlanmıştır (Costamagna, Vargas et al. 1992).

Geçiş metal iyonları ile süstitüe ve ansüstitüe o-aminofenol ve 5-süstitüe salisilaldehitten türetilen Schiff bazlar incelendiğinde, Cu(II) kompleksinin yapısının dimer olduğu görülür (Şekil 1.3).



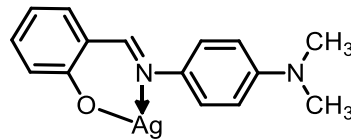
Şekil 1.3. Bakır (II) kompleksinin dimer yapısı

Terim olarak kataliz kelimesini ilk olarak Berzelius tarafından 1835 yılında kimyasal bir reaksiyonun katalitik ilişki üzerinden oluşmasını teşvik edebilen yeni bir varlığın olduğunu tanımlamak için kullanmıştır. Berzelius'un görüşü, katalizörün bir reaksiyona katıldığında tüketilen ya da üretilenin dışında bu süreç içerisinde reaksiyonun hızının oranını artırdığıdır. Katalizörlerin kimya endüstrisindeki yeri 20.yüzyılda ortaya çıkmıştır. Günümüzde ise kimyasallar en az bir katalitik aşamadan geçerek %95'in üzerinde üretilmektedir. 1990 yılında, Birleşik Devletler pazarındaki 130 yeni katalizör örneği bulunduğu ve birçok endüstriyel işlemin katalitik teknolojisinde hayati bir rol taşıyan katalizör için iyileştirmeler yapıldığı rapor edilmiştir. Bununla uyumlu olarak, dünyadaki katalizör satışları hesaplamalara göre 1997 yılında yaklaşık 7.4 milyar dolardı. Özetle, katalizörler günümüzde kimyasal ve materyallerin üretiminde anahtar bir rol oynamaktadır. Katalizörler homojen ve heterojen olmak üzere ikiye ayrılmaktadır. Katalizörler hidrojenasyon reaksiyonlarında yaygın olarak kullanılmaktadır. Hidrojenasyon reaksiyonları, farmakolojik öneme sahip bileşiklerin elde edilmesine olanak sağlamaktadır (Farnetti, Di Monte et al.).

#### 1.4. Schiff Bazı Komplekslerinin Sınıflandırılması

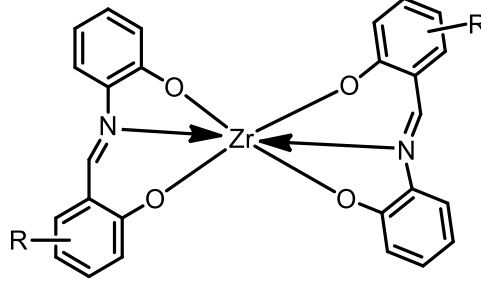
Schiff bazlarının metal komplekslerinin sınıflandırılması, bileşiğin sahip olduğu donör atomlar dikkate alınarak yapılır. Buna göre en çok rastlanan metal kompleksleri: N-O, O-N O, O-N-S, N-N-O, O-N-N-O, N-N-N-N donör atom sistemine sahip olanlardır. Bu türden Schiff bazlarının oluşturduğu metal komplekslerine ait örnekler aşağıda gösterilmiştir.

N-O tipi Schiff bazları; salisilaldehit ile *p*-N,N"-dimetilanilin oluşturduğu N-O tipindeki Schiff bazı iki dişlidir ve Ag<sup>+</sup> iyonu ile 1:1 kompleks oluşturur (Erk and Baran 1990) (Şekil 1.4).



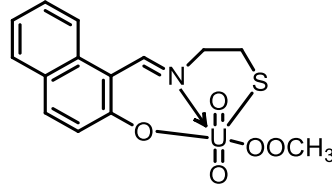
Şekil 1.4. İki dişli Schiff bazı kompleksi örneği

O-N-O tipi Schiff bazları; *o*-Hidroksianilin ile salisilaldehitten türeyen Schiff bazı üç dişli koordinasyon özelliğindedir. Zirkonyum metali ile 2:1 oranında reaksiyon vererek kompleks oluşturur. Zirkonyum kompleksinin tahmin edilen geometrisi aşağıdadır (Nath and Yadav 1995) (Şekil 1.5).



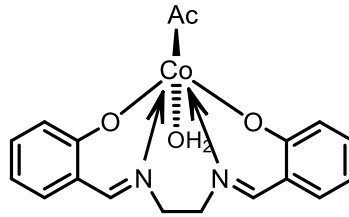
Şekil 1.5. Üç dişli Schiff bazı örneği

O-N-S tipi Schiff bazları; 2-hidroksi-1-naftaldehit ile 2-aminoetantiyolden oluşan üç dişli ve dibazik özellik taşıyan Schiff bazı bu gruba örnek verilebilir (Syamal and Singhal 1981) (Şekil 1.6).



Şekil 1.6. Üç dişli dibazik özellik taşıyan Schiff bazı örneği

O-N-N-O tipi Schiff bazları; sübstitüe salisilaldehitten türeyen Schiff bazları bu gruba girer. En tanınmış üyesi salen'dir. Etilendiamin ile salisilaldehitin kondenzasyon ürünü olan salen,  $\text{Co}^{2+}$  ile asetohidrato-N,N'- etilenbis(salisilideniminato)kobalt(III) kompleksini verir (Şekil 1.7). Bu bileşiklerin hemen hepsi dört dişli özellik gösterir ve d-elementleri dışındaki bazı metallere de kompleksler oluşturabilir.

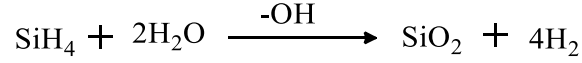


Şekil 1.7. Dört dişli Schiff bazı örneği

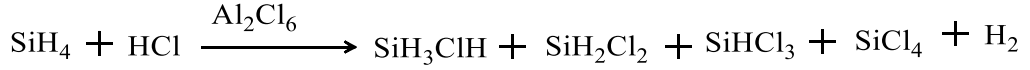
### 1.4.1. Silanlar

Silanlar olarak adlandırılan silisyum hidrürlerin en basit üyesi ( $\text{SiH}_4$ ) siliko metandır (Boztepe, 1997). Katı istisnaları olmakla beraber ( $\text{SiH}$ )<sub>x</sub> veya ( $\text{SiH}_2$ )<sub>y</sub> gibi buharlaşmayan silanların hemen hemen hepsi renksiz gaz veya sıvıdır. Bu türler silan veya disilanın ısıtılmasıyla elde edilebilirler. Buharlaşabilen silanların, daha yüksek üyelere doğru gidildikçe termal karalılıklarında azalma olur. Buna göre, n-Si<sub>4</sub>H<sub>10</sub> birkaç ay oda sıcaklığında bırakıldığında, zincirin % 20'si bozulurken silan ve disilan bir çok yıl oda sıcaklığında değişmeden kalabilirler.

Silanlar havada kendiliğinde tutuşabilir fakat saf sudan veya zayıf asit çözeltilerinden etkilenmezler. Buna rağmen normal sudaki alkali miktarı, hızlıca hidrolize sebep olur.



Boranlara benzer şekilde halojenlerde, oda sıcaklığında alüminyum hidrür katalizörlüğünde silanlara katılabilir. Genellikle karışımdaki bütün bileşenler şu şekilde bulunabilirler.



Si-Si bağı zayıf olduğu için silanlar izomeri göstermezler ve çok kararsızdırlar. Ancak Si atomuna, değişik fonksiyonel grupların eklenmesi ile özelliklerinde değişiklik olabilmektedir.

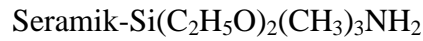
Silanların genel yapısı ( $\text{XO}$ )<sub>3</sub>Si(CH<sub>2</sub>)<sub>n</sub>Y olarak gösterilebilir. XO, (OCH<sub>3</sub>) metoksi, (OC<sub>2</sub>H<sub>5</sub>) etoksi veya (OCOCH<sub>3</sub>) asetoksi gibi hidrolizlenebilen alkoksi grupları, Y ise (NH<sub>2</sub>) amino veya (C=C) vinil gibi organo fonksiyonel gruplar olabilir

Özellikle amino grupları içeren silanlar Schiff Bazı sentezinde kullanılabilirler. Yapılarında amino gruplar içeren kimyasal bağlı sabit fazlar ilk defa 1970 yılında Haken ve arkadaşları tarafından çalışılmıştır. Haken ve arkadaşları, yapılarında hem primer hem de sekonder amino grupları ile etilendiamin kısmı polisiloksanların, karbonil bileşikleri ile kimyasal reaksiyonu sonucu C=N çift bağı oluşturmak suretiyle, aldehit, lakton ve çoğu ketonun etkin bir şekilde ekstrakte edilmesinde kullanılabileceğini ortaya koymuşlardır. Silanlar ile amino grupların reaksiyonundan oluşan bileşikler tutucu ve seçici olarak ta kullanılmaktadırlar.

#### 1.4.2. Katı desteğe tutturulmuş Schiff bazı metal kompleksleri

İmmobilize metal komplekslerinin sentezinde iki yöntem kullanılır; adsorpsiyon ve katı desteğe kovalent bağlanma. Katı desteğe adsorpsiyon; katı destek olarak alümina ve aktif kömür kullanıldığında immobilizasyon için başvurulan ilk yöntemdir. İyon değiştiriciler, proteinleri adsorplar ve enzim saflaştırmada kullanılır. Örneğin, katı destek olarak dietilamino etil selüloz gibi anyon değiştiriciler veya karboksimetil selüloz gibi kation değiştiriciler enzim adsorpsiyonunda kullanılabilir. Bu tekniğin avantajlı yönleri basit olması, yeni bir enzimle tekrar yüklenilebilmesi ve desorpsiyonu önlemek için gerektiği gibi ortam şartlarına karşı dirençli olmasıdır.

Diğer metot katı desteğin yüzey gruplarına metal kompleksini bağlamak için bir kenetlenme maddesi kullanılmasını içermektedir. Önce katı destek aktif hale getirilip (modifikasyon), daha sonra belirli bir bağlanma tepkimesi oluşturulmaktadır. Örneğin, poröz cam boncukları glikoz izomeras ve laktaz gibi enzimlerin immobilizasyonu için kullanılan bir destek katıdır. Katı desteği aktif hale getirmek için, cam destek 3-aminopropiltrietoksilan ile etkileştirilerek silanlanır.



Karbonil gruplarından biri destekteki  $-\text{NH}_2$  ile tepkimeye girerek Schiff bazı (imin) oluşturur

#### 1.5. Katalizörler

Katalizörler bir kimyasal reaksiyondaki maddelerin aktivasyon enerjilerini düşüren ve reaksiyonun sonunca hiçbir değişikliğe uğramadan ayrılan maddelere denir. Katalizörler reaksiyonu katalizlerken reaktant ve ürünlere katılmazlar. Bir katalizör bir maddenin kimyasal bir tepkimedeki hızını reaktant molekülleri üzerinden etkileşime girerek artırabilir, ürünlerinin oluşumunu enerjik olarak kolaylaştırabilir.

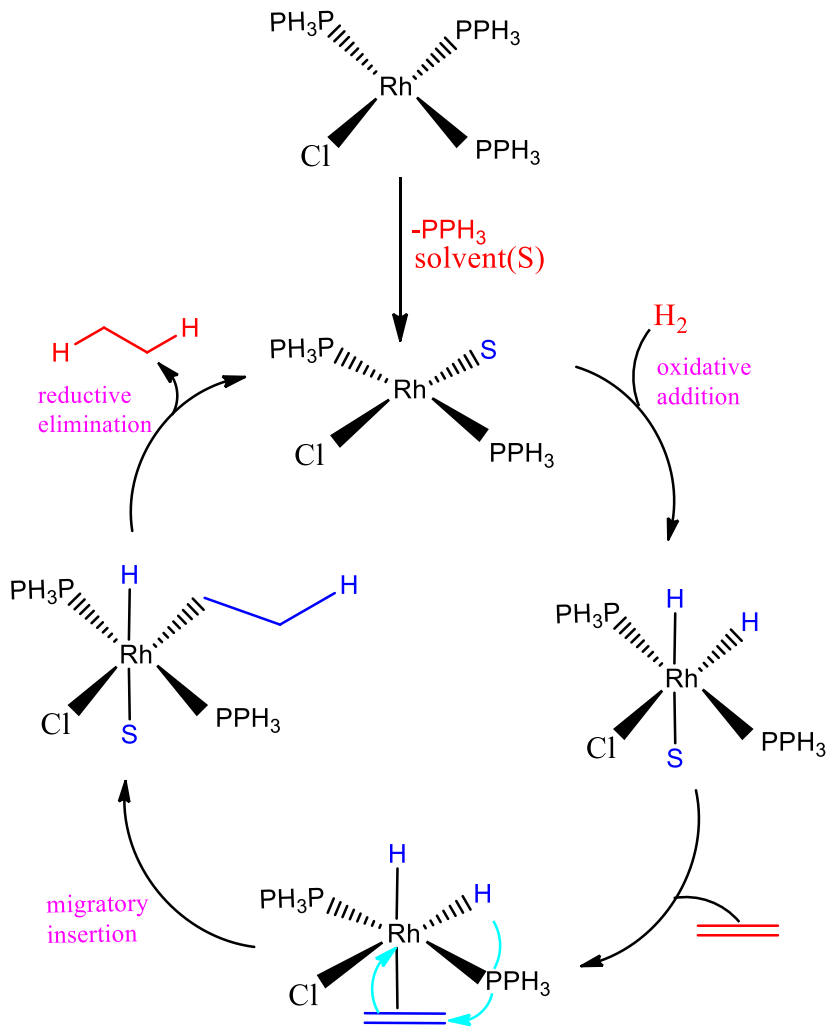
Katalizörleri iki kategoriye ayırabiliriz;

1-Homojen katalizörler

2-Heterojen katalizörler

### 1.5.1. Homojen katalizörler

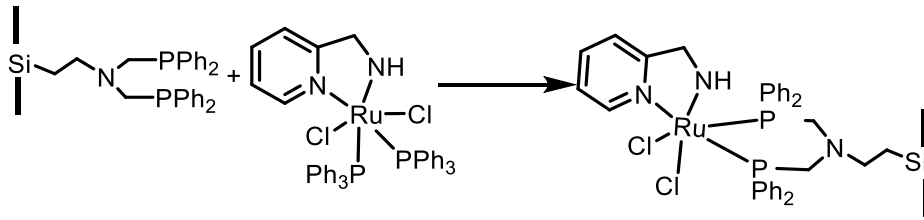
Hidrojenasyon reaksiyonları ilk zamanlar Nikel gibi heterojen katalizli bir metal ortamında gerçekleştirilmekteydi. Wilkinson komplekslerinin ( $\text{RhCl}_2(\text{PPh}_3)_3$ ) keşfi ile homojen katalizli fosforlu katalizörlerin gelişimine imkân sağlamıştır. Wilkinson'ın bu tip katalizör sentezinden (Şekil 1.8) sonra Ru, Os, Rh ve Ir gibi metalleri içeren kompleksler sentezlenmiştir. Bununla beraber kompleksin bünyesinde bulunan ligandlar için çeşitli dizaynlar yapılmıştır ve günümüzde de literatürde bu tip yeni yapıların dizaynı devam etmektedir.



Şekil 1.8. Wilkinson katalizörünün hidrojenasyon reaksiyonundaki katalitik döngüsü

## 1.5.2. Heterojen katalizörler

Katalitik reaksiyonların en büyük çıkmazlarından biri, ürünlerin veya katalizörlerin reaksiyon karışımından ayrımında yaşanan sorunlardır. Aynı zamanda ekstraksiyon sırasında katalizörler genellikle tahrip olarak çevreye zararlı hale dönüşebilmektedir. Katalizörleri uygun bir sabit desteğe tutturarak kullanmak, çevreye zarar vermeden yapılabilen uygulamalardan birisidir. Bu yönde yeni katalizörler geliştirmek ise en önemli amaçlardan biri hâline gelmiştir. Böylece homojen fazda çok geniş bir çalışma alanına sahip olan yüksek aktiviteye ve seçiciliğe sahip katalizör olarak kullanılan kompleksler, katı desteğe tutturularak, daha kullanışlı olan heterojen katalizörlere dönüştürülmektedirler. Katı destekli rutenyum komplekslerinin transfer hidrojenasyondaki uygulamaları literatürde mevcuttur. Del Zotto ve arkadaşları sentezledikleri *cis*-[RuCl<sub>2</sub>(ampy){R<sub>1</sub>N(CH<sub>2</sub>PPh<sub>2</sub>)<sub>2</sub>}] kompleksini transfer hidrojenasyon reaksiyonunda kullanmışlar ve kompleksin yüksek aktivite (TOF > 300000h<sup>-1</sup>) gösterdiğini rapor etmişlerdir (Del Zotto, Greco et al. 2007) (Şekil 1.9).



Şekil 1.9. Katı destekli rutenyum kompleksi

Verilere göre heterojen katalizörlerin homojen katalizörlere göre;

- Heterojen katalizörlerin ortamdan ayrılıp tekrar kullanılması,
- Homojen katalizörlerle karşılaştırıldığında basit ve ucuz olması gibi büyük avantajları olduğu bilinmektedir.

Homojen ve heterojen katalizörlerin avantajları/dezavantajları çizelge 1.1’de gösterilmiştir.

Özellik	Homojen katalizör	Heterojen katalizör
Katalizörü geri kazanma	Zor ve pahalı	Kolay ve ucuz
Termal stabilitesi	zayıf	iyi
Seçicilik	Mükemmel/iyi-tek bir aktif bölge	İyi/zayıf-birden fazla aktif bölge

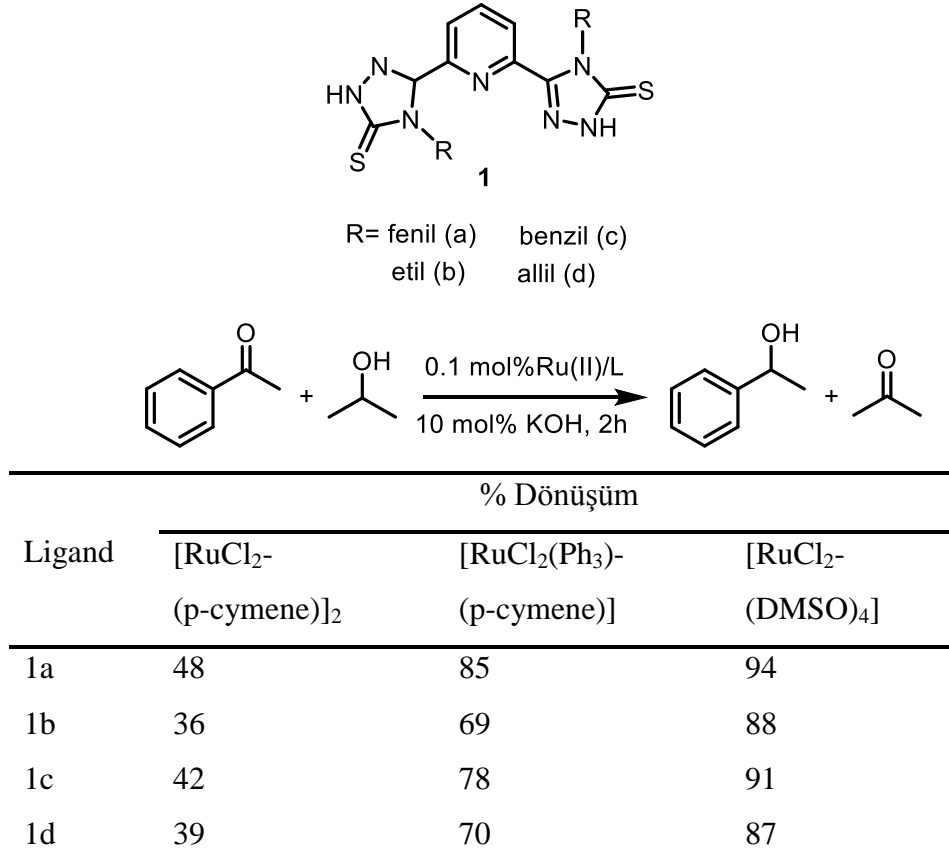
Çizelge 1.1. Homojen/heterojen katalizörlerin avantaj-dezavantajları

### 1.5.3. Homojen ve Heterojen Katalitik Reaksiyonların Karşılaştırılması

Homojen geçiş metal katalizörlerinin göze çarpan özelliklerinden biri yüksek seçicilikleridir. Homojen geçiş metal katalizörlerinin en önemli dezavantajı katalizörün üründen uzaklaştırılmasıdır. Heterojen katalizörler ise proseste otomatik olarak ya da filtrasyon, santrifüjleme gibi metotlarla ayrılabilir. Homojen katalizörlerin ayrılmasında ise sıvı-sıvı ekstraksiyonu, distilasyon ve iyon değişimi gibi daha karmaşık prosesler kullanılır. Teoride, her bağımsız atom katalitik olarak aktif olabileceğinden homojen katalizörler, heterojen katalizörlere oranla daha fazla dağılma derecesine sahiptir. Heterojen katalizörlerde sadece yüzey atomları aktiftir. Yüksek dağılma derecesinden dolayı homojen katalizörler heterojen katalizörlere oranla birim metal kütlesinde daha yüksek aktivite gösterir. Reaksiyon karışımındaki moleküllerin yüksek hareketliliği substrat molekülleri ile daha fazla çarpışmaya sebep olur. Reaktanlar katalitik olarak aktif merkeze herhangi bir yönden yaklaşabilir ve aktif merkezdeki reaksiyon komşu merkezleri engellemez. Bu, daha az katalizör konsantrasyonlarının ve daha hafif reaksiyon koşullarının kullanılmasını sağlar. Sıvı fazdaki organometalik komplekslerin ısı kararlılıkları nedeniyle endüstride kullanılan homojen katalizörler 200 °C'nin altındaki sıcaklıklarda sınırlandırılmıştır. Bu sıcaklık değerlerinde homojen katalizörler ligand eklenmesi ile kararlılaştırılabilir veya değiştirilebilir.

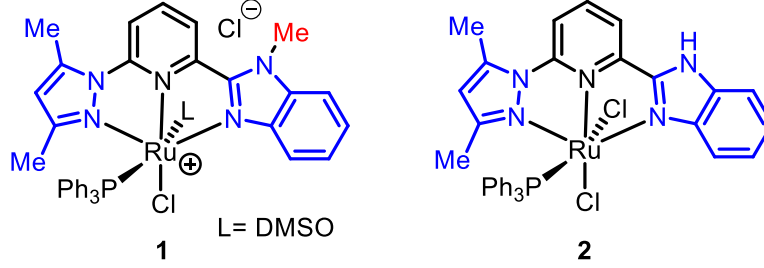
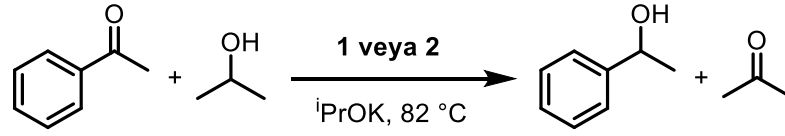
## 2. ÖNCEKİ ÇALIŞMALAR

2009 yılında Osman Dayan ve arkadaşları, pridin temelli ligandlar sentezlemişler ve bunların  $[\text{RuCl}_2\text{-(p-cymene)}]_2$ ,  $[\text{RuCl}_2(\text{PPh}_3)\text{-(p-cymene)}]$ ,  $[\text{RuCl}_2\text{-(DMSO)}_4]$  şeklinde üç farklı komplekslerini hazırlayarak bu kompleksleri asetofenonun transfer hidrojenasyon reaksiyonlarında denemişler ve aşağıdaki sonuçları almışlardır (Cetin and Dayan 2009) (Şekil 2.1).



Şekil 2.1. Pridin temelli ligandların sentezi ve hidrojenasyon denemeleri

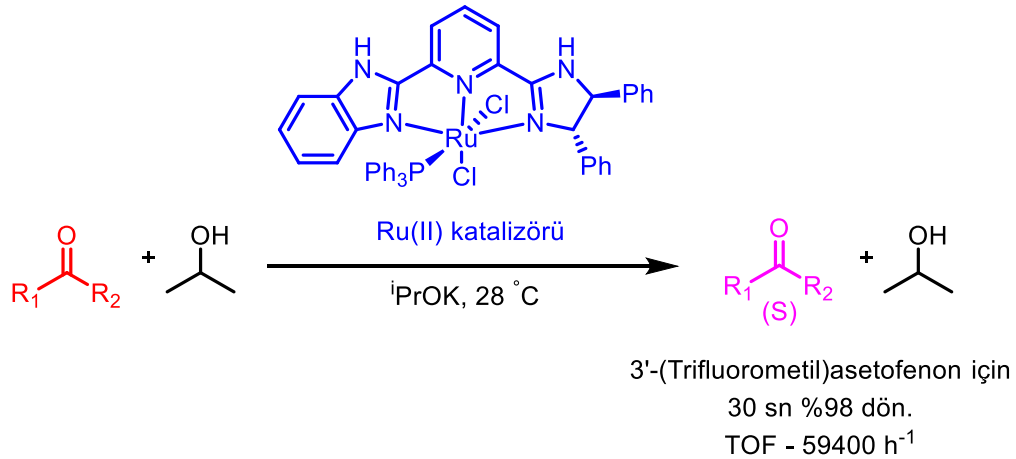
2009 yılında Zhengkun Yu ve ekibi, piridil destekli pirazoil-imizadoil ligandları sentezlemişler ve benzimidazol halkasındaki azot üzerinde metil bulunduğunda **1** reaksiyonun 5 dakikada %98 dönüşüm verdiğini ve  $11760 \text{ h}^{-1}$  TOF değerine ulaştığını ancak metil grubunun yerine yalnızca hidrojen olduğunda **2** olduğunda hem daha düşük kompleks miktarı kullanarak hem de 10 saniye gibi daha kısa sürede %98 dönüşüme ve  $705600 \text{ h}^{-1}$  TOF değerine ulaştıklarını kaydetmişlerdir (Zeng and Yu 2009) (Şekil 2.2).



Kompleks (% mol)	Zaman	% Dönüşüm	TOF (h <sup>-1</sup> )
1 (0.1)	5 dk	98	11760
2 (0.05)	10 sn	98	705600

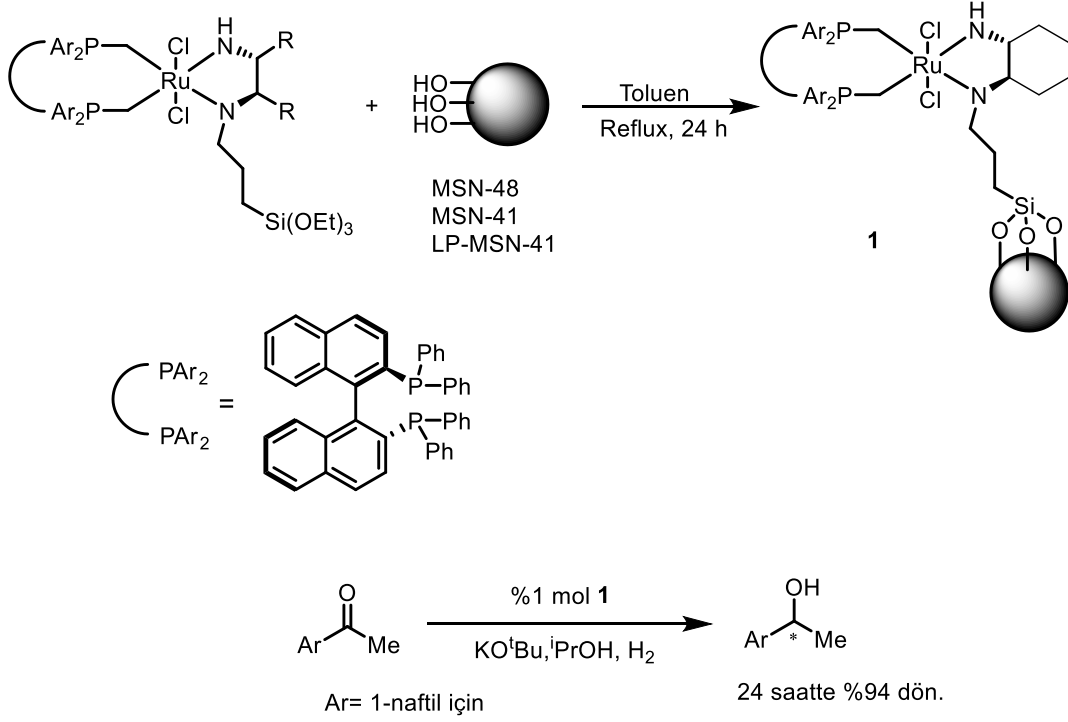
Şekil 2.2. Rutenyum katalizörlerinin transfer hidrojenasyon uygulamaları

2013 yılında Zhengkun Yu ve arkadaşları, piridil temelli benzimidazoil-imidazoinil barındıran üç dişli NNN tipli ligand sentezlemişler ve bu ligandın rutenyum kompleksini hazırlamışlardır. Hazırladıkları bu kompleksi oda sıcaklığında transfer hidrojenasyon reaksiyonunda uygulamışlardır ve 30 saniyede %98 dönüşüm ve 59400 h<sup>-1</sup> TOF değeri elde etmişlerdir (Du, Wang et al. 2013) (Şekil 2.3).



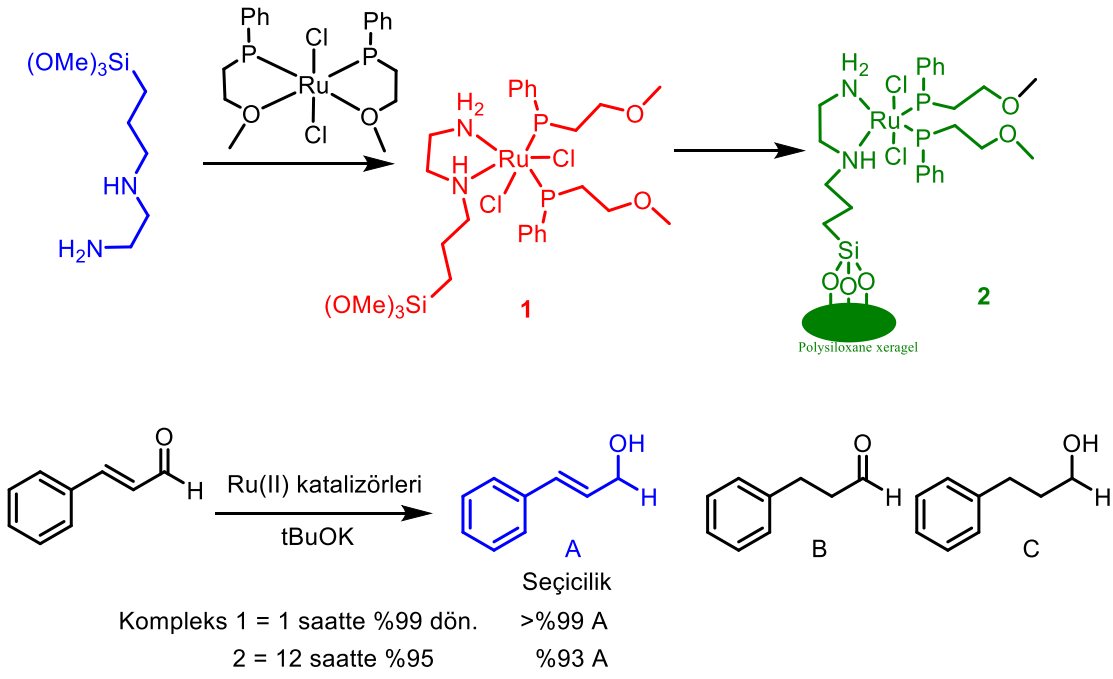
Şekil 2.3. Piridil temelli benzimidazoil-imidanoil içeren rutenyum kompleksinin hidrojenasyon denemeleri

2009 yılında Wenbin Lin ve arkadaşı David Mihalcik, pendantsiloksi gruplu şıral  $\text{RuCl}_2$ -difosfin-diamin bileşiklerini farklı destek katıları kullanarak sentezleyerek katı desteğe tutturmuşlar ve bu kompleksleri aromatik ketonların ve rasemik aldehytlerin asimetrik hidrojenasyonunda kullanmışlardır. **1** nolu katı desteğe tutturulmuş kompleksi 1-naftilasetofenonun indirgenme reaksiyonunda kullandıklarında 24 saatte %94 dönüşüm elde etmişlerdir (Mihalcik and Lin 2009) (Şekil 2.4).



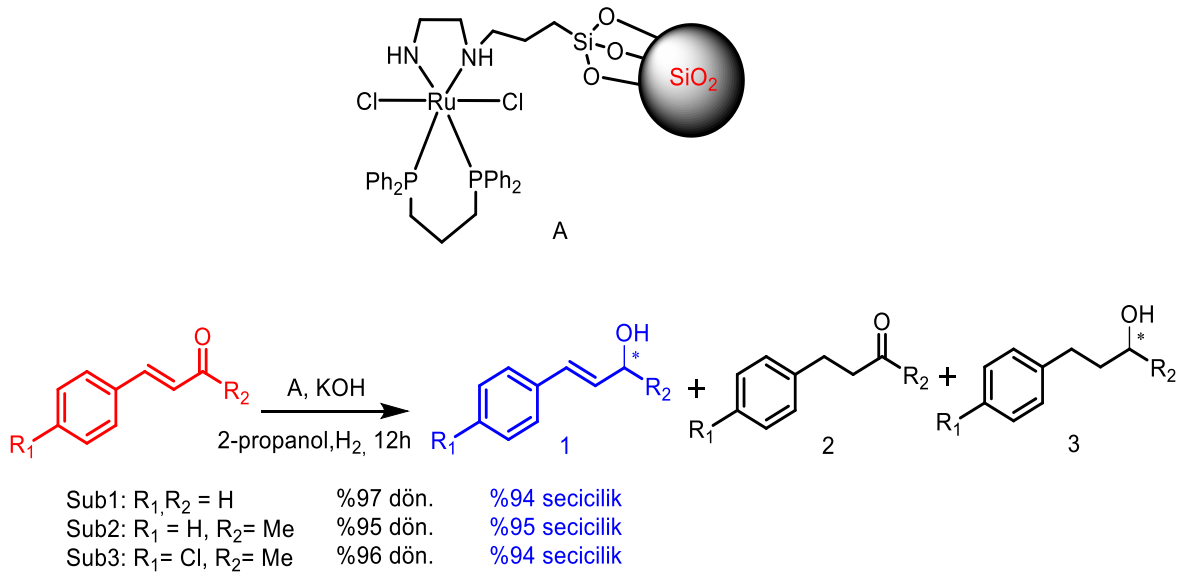
Şekil 2.4. Katı desteğe tutturulmuş kompleksin hidrojenasyon denemeleri

2010 yılında İsmail Warad ve ekibi, sentezledikleri  $[\text{RuCl}_2(\text{P})_2(\text{N})_2]$  tipindeki komplekslerini hem homojen katalizör olarak hem de immobilize ederek heterojen katalizör olarak hidrojenasyon reaksiyonunda kullanmıştır ve aşağıdaki sonuçları elde etmişlerdir (Warad 2010) (Şekil 2.5).



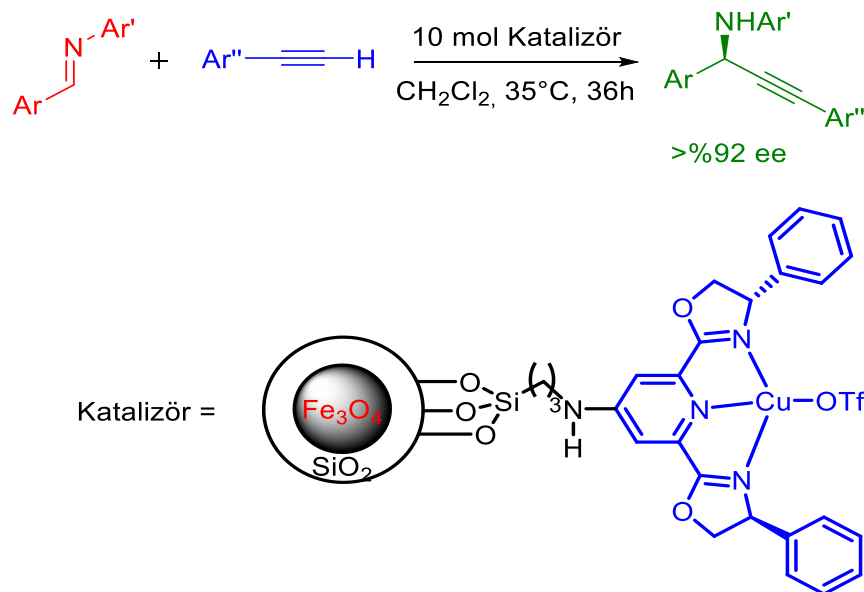
Şekil 2.5. Katı destekli heterojen rutenyum komplekslerinin hidrojenasyon reaksiyonundaki denemeleri

2010 yılında İsmail Warad ve çalışma arkadaşları, diamin ve difosfin içeren rutenyum kompleksi sentezlemişler ve ardından katı desteğe tutturmuşlardır. Daha sonra bu kompleksi **A** seçici hidrojenasyon reaksiyonunda uygulayarak 12 saatte %97'ye varan dönüşüm ve %94'e ulaşan seçici indirgenme ürünü elde etmişlerdir (Warad, Al-Othman et al. 2010) (Şekil 2.6).



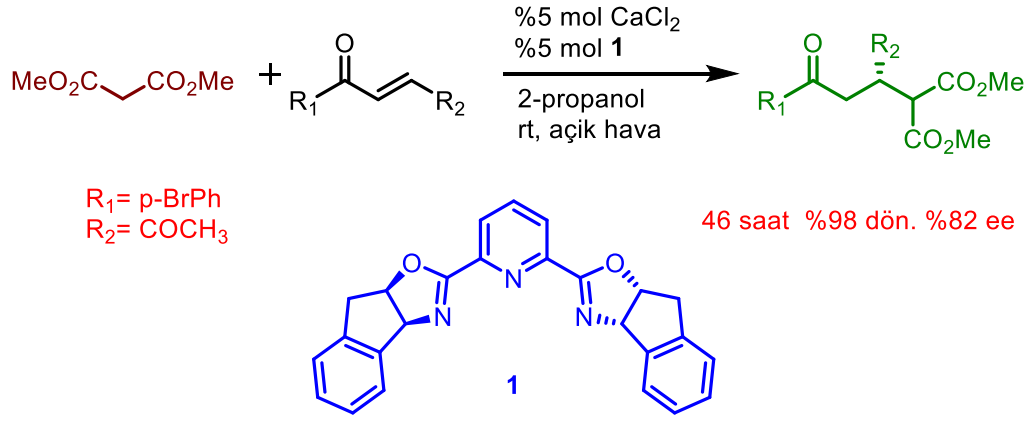
Şekil 2.6. Diamin ve difosfin içeren katı destekli rutenyum kompleksinin seçici hidrojenasyon reaksiyonundaki uygulamaları

2011 yılında Chao-Jun Li ve arkadaşları, demir katı desteğine tutturulmuş Pybox tipinde bakır (I) kompleksi sentezlemişler ve iminlere uç alkinlerin direk katılma reaksiyonunda kullanmışlar ve mükemmel sonuçlar elde etmişlerdir. Ayrıca sentezledikleri bu kompleksin aktivitesinde ve enantiyoseçiciliğinde azalma olmaksızın 6 kez tekrarlanabilir olduğunu tespit etmişlerdir (Zeng, Yang et al. 2011) (Şekil 2.7).



Şekil 2.7. Demir katı destekli bakır (I) kompleksinin katılma reaksiyonu uygulamaları

2015 yılında Tonis Kanger ve ekibinin yapmış olduğu bir çalışmada, piridin-bisoksazolin ihtiva eden Pybox tipli ligand sentezlemişler ve bu ligandı asimetrik reaksiyonlarda çok aktif olan  $\text{CaCl}_2$  ile kompleks haline getirerek  $\alpha,\beta$ -doymamış karbonil bileşiklerinin Michael katılma reaksiyonunda uygulamışlardır (Lippur, Kaabel et al. 2015) (Şekil 2.8).



Şekil 2.8. Pybox ligand eşliğinde  $\alpha,\beta$ -doymamış karbonil bileşiklerine 1,4 katılma reaksiyonu

### 3. MATERYAL VE METOD

#### 3.1. Materyal

##### 3.1.1. Kullanılan kimyasal maddeler

Çizelge 3.1. Kullanılan kimyasal maddeler

Kimyasal Adı	Kapalı Formülü	Firma Adı
Pridin-2,6-dimetanol	C <sub>7</sub> H <sub>9</sub> NO <sub>2</sub>	Merck
Dioksan	C <sub>5</sub> H <sub>12</sub> O <sub>2</sub>	Merck
Selenyumdioksit	SeO <sub>2</sub>	Merck
p-anisidin	C <sub>7</sub> H <sub>9</sub> NO	Sigma-Aldrich
Asetofenon	C <sub>8</sub> H <sub>8</sub> O	Aldrich
2-Propanol	C <sub>3</sub> H <sub>8</sub> O	Aldrich
2'-Metil asetofenon	C <sub>9</sub> H <sub>10</sub> O	Alfa- Aesar
3'-Metil asetofenon	C <sub>9</sub> H <sub>10</sub> O	Alfa- Aesar
2'-Metoksi asetofenon	C <sub>9</sub> H <sub>10</sub> O <sub>2</sub>	Alfa- Aesar
3'-Metoksi asetofenon	C <sub>9</sub> H <sub>10</sub> O <sub>2</sub>	Alfa- Aesar
4'-Metoksi asetofenon	C <sub>9</sub> H <sub>10</sub> O <sub>2</sub>	Alfa- Aesar
2'-Bromo asetofenon	C <sub>8</sub> H <sub>7</sub> BrO	Alfa- Aesar
3'-Bromo asetofenon	C <sub>8</sub> H <sub>7</sub> BrO	Alfa- Aesar
4'-Bromo asetofenon	C <sub>8</sub> H <sub>7</sub> BrO	Alfa- Aesar
4'-Metil asetofenon	C <sub>9</sub> H <sub>10</sub> O	Alfa-Aesar
Sodyum hidroksit	NaOH	VWR
Toluen	C <sub>7</sub> H <sub>8</sub>	VWR
3-hidroksipridin	C <sub>5</sub> H <sub>5</sub> NO	ABCR
Formaldehit	CH <sub>2</sub> O	Merck
Sodyum Sülfat	Na <sub>2</sub> SO <sub>4</sub>	Merck
Di Etil Eter	C <sub>4</sub> H <sub>10</sub> O	Merck
Hidroklorik Asit	HCl	Tekkim
Etil Asetat	C <sub>4</sub> H <sub>8</sub> O <sub>2</sub>	Tekkim
Dikloro Metan	CH <sub>2</sub> Cl	Tekkim
Etanol	C <sub>2</sub> H <sub>5</sub> OH	Tekkim
Hekzan	C <sub>6</sub> H <sub>14</sub>	Tekkim

Aseton	CH <sub>3</sub> OCH <sub>3</sub>	Tekkim
Dimetilformamid	C <sub>3</sub> H <sub>7</sub> NO	Merck
Sodyum izopropoksit	C <sub>3</sub> H <sub>7</sub> NaO	Tekkim
Sodyum <i>t</i> -butoksit	C <sub>4</sub> H <sub>9</sub> NaO	Tekkim
Potasyum <i>t</i> -butoksit	C <sub>4</sub> H <sub>9</sub> KO	Tekkim

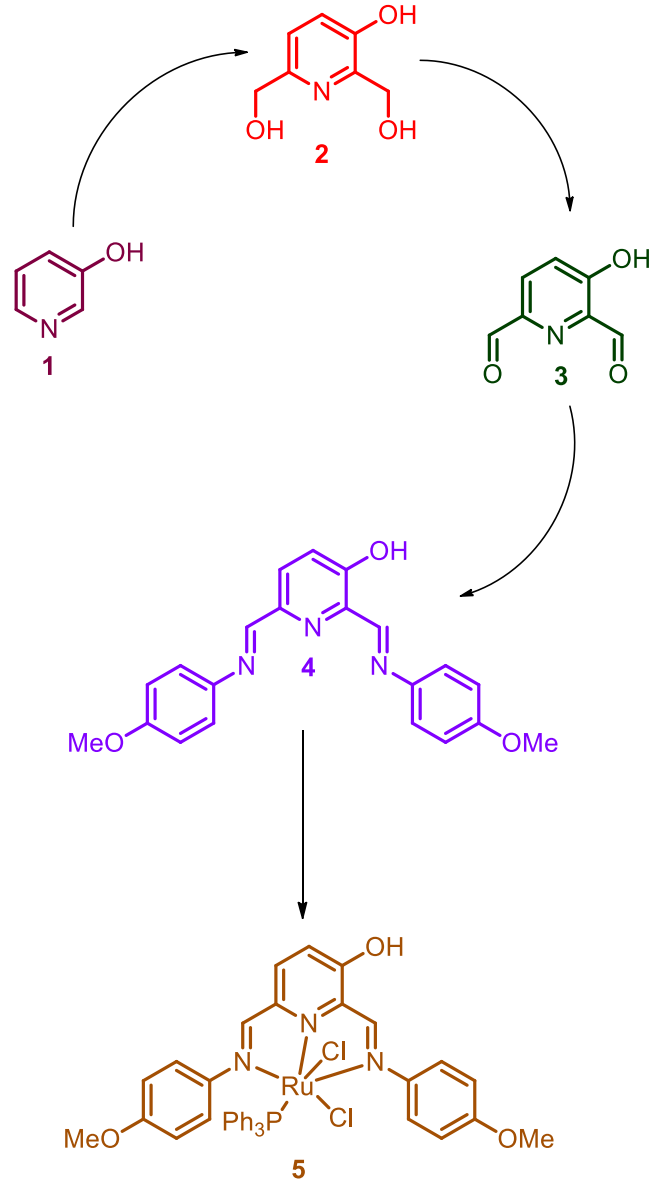
### 3.1.2. Kullanılan cihazlar

Sentezlenen bileşiklerin erime noktası tayinleri için Electrothermal 9200 erime noktası tayin cihazı ve infrared (IR) için Perkin Elmer UATR two FTIR Spektrometre cihazı kullanılmıştır. IR için kullanılan birim cm<sup>-1</sup> olup şu kısaltmalar kullanılmıştır; güçlü (s), orta (m) ve zayıf (w). <sup>1</sup>H-NMR ve <sup>13</sup>C-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 multipler (m) şeklinde kısaltmalar kullanılmıştır. GC için YL Instrument 6500 GC System cihazı ile birlikte HP-5 (30m x 0.32 mm x 0.25 µm) kolonu kullanılmıştır. UV analizleri için Hitachi U-3900 cihazı 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 (ildam) kullanılmış çözücü olarak hekzan (destile) ve etil asetat kullanılmıştır. Organik reaksiyonlardaki kullanılan çözücüler Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> kullanılarak kurutulmuş ve vakum altında döner buharlaştırıcı kullanarak uçurulmuştur. Reaksiyonda kullanılan reaksiyon çözücüleri Purificaiton of Laboratory chemicals' kitabındaki yöntemler kullanılarak saflaştırılmıştır.

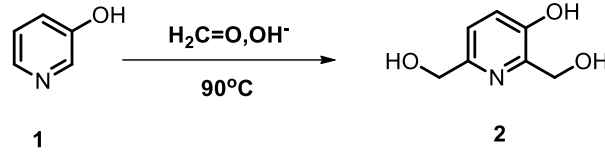
## 3.2. Metod

### 3.2.1. Homojen katalizör sentezi



Şekil 3.1. Homojen katalizör sentez basamakları

### 3.2.1.1. 2,6-Bis(hidroksimetil)-3-hidroksipridin -3-ol (2) sentezi



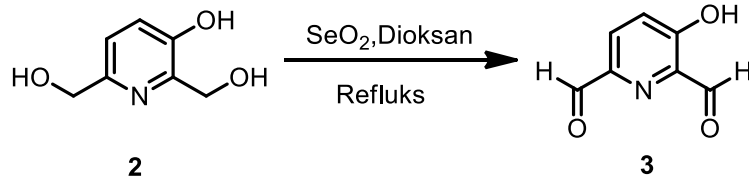
Şekil 3.2. 2,6-Bis(hidroksimetil)-3-hidroksipridin hidroklorid 3 (2) sentezi

Yuvarlak dipli üç boyunlu bir balonda bulunan NaOH (10 g; 250.26 mmol), saf suda (100 mL) çözüldükten sonra üzerine 3-hidroksipridin **1** (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 ince tabaka kromatografisi (İTK) ile yapılan kontrolde başlangıç maddesinin tükendiği gözlemlendikten sonra oda sıcaklığına soğutuldu. Organik faz düşük basınçlı döner buharlaştırıcı altında çözücüsünden uzaklaştırıldı ve ham ürün kolon kromatografisi (etilasetat) ile saflaştırıldı. 3-hidroksipridin-2,6-dimetanol **2** %82 verimle açık sarı katı elde edildi (Şekil 3.2) (Ek 1).

**e.n. :** 138-141 °C

**<sup>1</sup>H 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).

### 3.2.1.2. 3-hidroksipridin-2,6-dikarbaldehid (3) sentezi



Şekil 3.3. 3-hidroksipridin-2,6-dikarbaldehid (3) sentezi

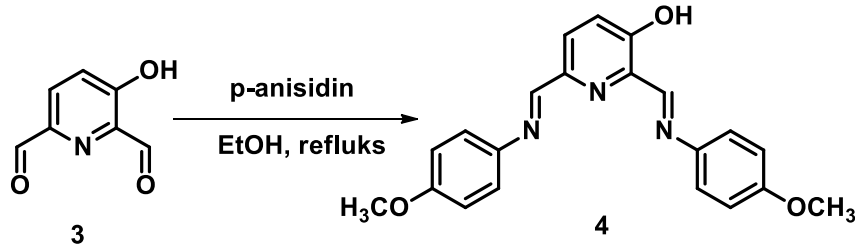
Yuvarlak dipli tek boyunlu bir balona 3-Hidroksipridin-2,6-dimetanol **2** (10 g ; 64.45 mmol) üzerine dioksan (320 mL) eklenerek çözünmesi sağlandı. Reaksiyon karışımı üzerine SeO<sub>2</sub> (15.73 g; 141.79 mmol) ilave edilerek reflüks edildi (25 saat). Reaksiyon ince tabaka kromatografisi (İTK) ile takip edildi. Yapılan kontrolde başlangıç maddesinin tükendiği gözlemlendikten sonra reaksiyon karışımı oda sıcaklığına soğutulularak, 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 **3** %81 verimle sarı katı elde edildi (Şekil 3.3) (Ek 2).

**e.n. :** 117-120 °C

**<sup>1</sup>H NMR (400 MHz, CDCl<sub>3</sub>) δ ppm** 11.15 (s, 1), 10.15 (s, 1H), 10.01 (s, 1H), 8.13 (d, *J* = 8.8 Hz, 1H), 7.51 (d, *J* = 8.8 Hz, 1H).

**<sup>13</sup>C NMR (101 MHz, CDCl<sub>3</sub>) δ ppm** 198.3, 190.8, 161.5, 146.5, 136.3, 127.9, 126.9.

### 3.2.1.3. 2,6-bis((E)-((4-metoksifenil)imino)metil)piridin-3-ol (4) bileşığının sentezi



Şekil 3.4. 2,6-bis((E)-((4-metoksifenil)imino)metil)piridin-3-ol (4) bileşığının sentezi

Bir balon içerisindeki 3-hidroksipridin-2,6-dikarbaldehit **3** (500 mg; 3.30 mmol), etanol (5 mL) ile çözüldükten sonra üzerine p-anisidin (896.5 mg; 7.28 mmol) eklendi ve 2 saat reflux edildi. Reaksiyonun ilerleyişi ince tabaka kromatografisi (İTK) ile kontrol edilerek ortamda aldehitin tamamen tükendiği gözlemlendi. Oluşan madde etanol (EtOH) ile yıkanarak vakum altında süzüldü. 2,6-bis((E)-((4-metoksifenil)imino)metil)piridin-3-ol **4** bileşığı turuncu renkli %54 verimle katı olarak elde edildi (Şekil 3.4) (Ek 3)

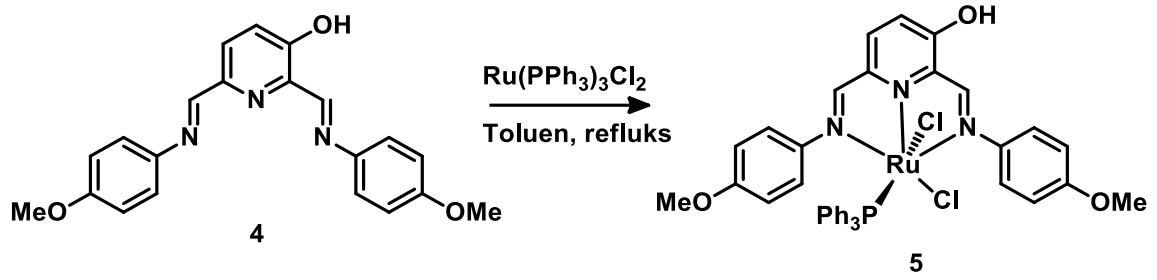
e.n.: 229-231 °C,

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

<sup>13</sup>C NMR (126 MHz, CDCl<sub>3</sub>) δ 160.4, 159.7, 159.6, 158.6, 157.1, 146.8, 143.8, 139.7, 136.7, 125.4, 124.8, 122.7, 122.5, 114.7, 114.3, 55.5, 55.4.

FTIR (cm<sup>-1</sup>): 3012, 2965, 1612, 1247.

### 3.2.1.4. Kompleks (5) sentezi



Şekil 3.5. Kompleks (5) sentezi

Bir balon içerisinde hazır bulunan 2,6-bis((E)-((4-metoksifenil)imino)metil)piridin-3-ol **4** (200 mg; 0.55 mmol) degasse edilmiş toluen (5 mL) içerisinde çözüldükten sonra üzerine Ru(PPh<sub>3</sub>)<sub>3</sub>Cl<sub>2</sub> (527 mg; 0.55 mmol) eklendi. Yaklaşık 5 saat reflux edildi. Ürün oluşumu gözlemlendikten sonra (balonun dibinde çökme gözlemlendi) reaksiyon oda sıcaklığına soğutuldu ve önce dietileter ardından petrol eteri ile yıkanarak vakum altında süzüldü. Kompleks **5** koyu yeşil renkte 440 mg % 99 verimle katı olarak elde edildi (Şekil 3.5) (Ek 4)

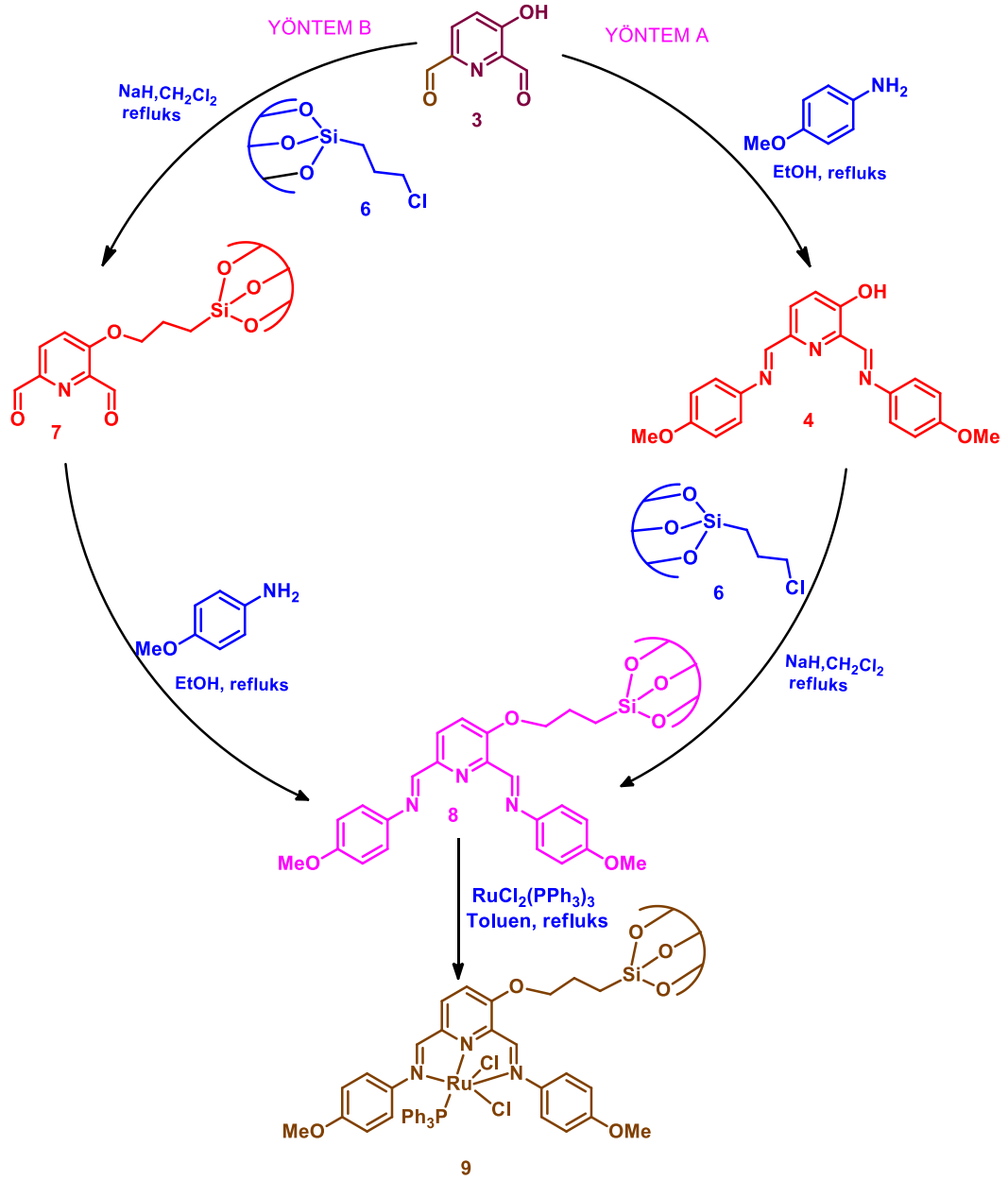
**e.n.** : 261-263 °C,

**<sup>1</sup>H NMR (300 MHz, CDCl<sub>3</sub>)** δ 10.26 (b, 1H), 7.75 – 7.40 (m, 4H), 7.42 – 6.97 (m, 11H), 6.62 (bs, 12H), 4.26 (s, 6H).

**<sup>31</sup>P NMR (121 MHz, CDCl<sub>3</sub>)** δ 29.52, -78.92.

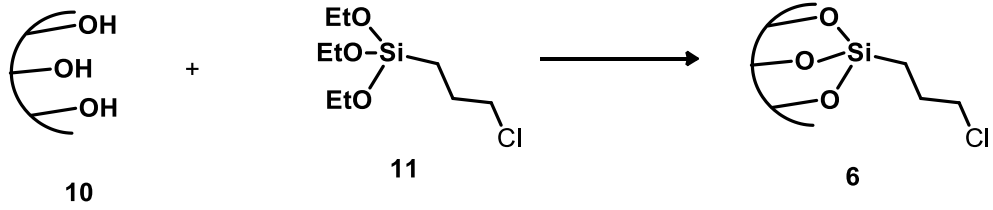
**FTIR (cm<sup>-1</sup>):** 3051, 2946, 1739, 1247, 694, 513, 498.

### 3.2.2. Heterojen katalizör sentezi



Şekil 3.6. Heterojen katalizör sentez basamakları

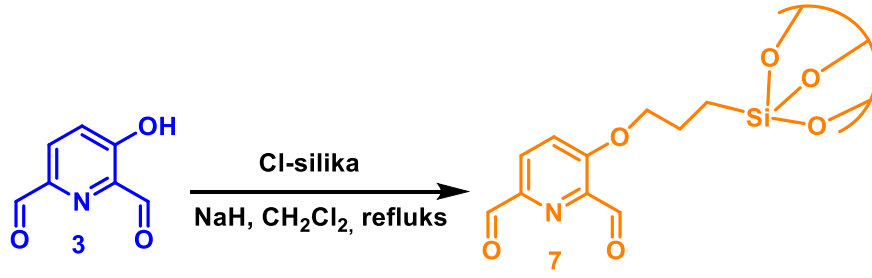
### 3.2.2.1. Klorlu silikanın hazırlanması



Şekil 3.7. Klorlu silika sentez

Silika jelin **10** 3-kloropropiltriethoksisilan **11** ile modifiye edilebilmesi için önce silika jel 1/1 oranında HCl ile 24 saat kaynatılarak karıştırıldı, süzülüp su ile yıkanarak 1 gün 150°C’de kurutuldu. 25 g silika jelin etanoldeki çözeltisine 25.32 ml (25 mmol) 3-kloropropiltriethoksisilan **11** eklendi. Oluşan süspansiyon 1 gün süre ile geri soğutucu altında 60°C’de ısıtıldı. Oda sıcaklığına kadar soğutulan katı ürün **6** vakum filtresi ile süzülerek alkol ile yıkandı ve kurutuldu. Beyaz renkli katı ürün su, alkol, diklorometan, DMF, DMSO ve diğer organik çözücülerde çözünmemektedir (Şekil 3.7) (Ek 8).

### 3.2.2.2. Aldehitin katı desteğe tutturulması



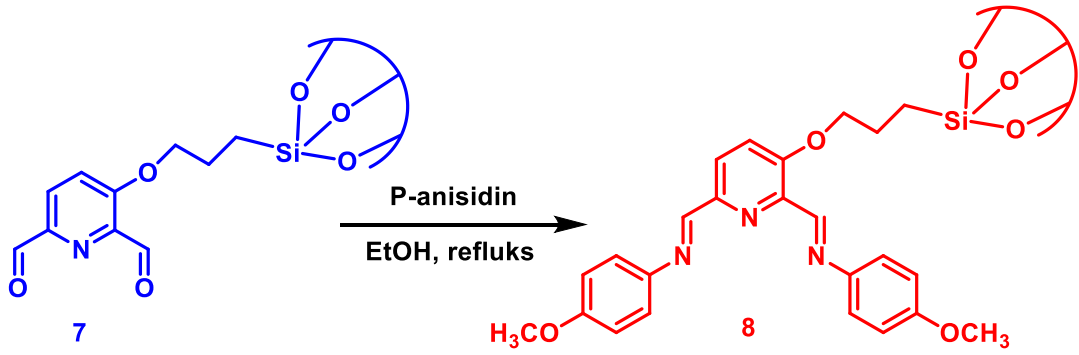
Şekil 3.8. 3-hidroksipiridin dialdehitin katı desteğe tutturulması

Sentezlenen hidroksi dialdehit bileşiği **3** diklorometan içerisinde NaH ile muamele edilerek OH grubundaki proton kopartılmış ve katı desteğin Cl ucundaki karbon üzerinde substutisyon reaksiyonu gerçekleştirilmiştir. Bu reaksiyon 3 gün gibi bir zaman zarfında tamamlanmış olup katı madde ince gözenekli kroze üzerinde süzülerek içindeki tuz bileşiği su ile yıkanmış ve organik atıklardan uzaklaştırmak için ise EtOH gibi organik çözücüler ile muamele edilmiştir. Bu şekilde aşağıda görülen pridindialdehit bileşiğinin katı destek maddesi **7** hazırlanmıştır (Şekil 3.8).

**UV(dr, nm):** 258 , 356.



### 3.2.2.3. Katı destekli ligand sentezi



Şekil 3.9. Katı destekli ligand (8) sentezi

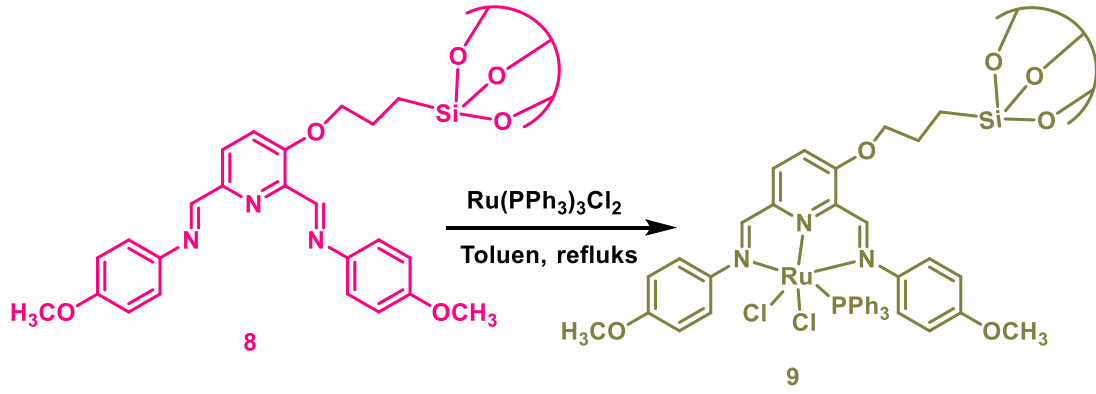
Dialdehit piridin yapısı içeren katı destek malzemesi **7** EtOH içerisinde aşırı p-anisidin ile 5 saat refluks edilerek sarı renkli NNN tipli bileşiğin oluşumu **8** gerçekleştirilmiştir. Oluşan ürün ince gözenekli krozeden süzülerek organik atıklardan ve başlangıç materyallerinden uzaklaştırılması için EtOH ile yıkama yapılmıştır (Şekil 3.9) (Ek 9).

**FTIR (KBr,  $\text{cm}^{-1}$ ):** 1612, 1330, 1030.

**UV(dr, nm):** 270, 326.



### 3.2.2.4. Katı destekli kompleks sentezi



Şekil 3.10 Katı destekli kompleks (9) sentezi

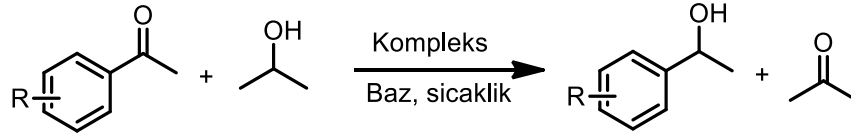
NNN silika katı destekli ligand **8**  $\text{RuCl}_2(\text{PPh}_3)_3$  bileşiği ile azot gazı altında toluen içerisinde 5 saat reflux edilerek koyu yeşil maddenin **9** oluştuğu gözlenmiştir. Elde edilen madde ince gözenekli krozeden süzülerek etileter ve hekzan ile yıkanarak vakum etüvde kurutulmuş ve transfer hidrojenasyon reaksiyonunda kullanılmak üzere hazır hale getirilmiştir (Şekil 3.10) (Ek 10).

**FTIR (KBr,  $\text{cm}^{-1}$ ):** 1738, 1079, 698, 518.

**UV(dr, nm) :** 248, 289, 375, 413.



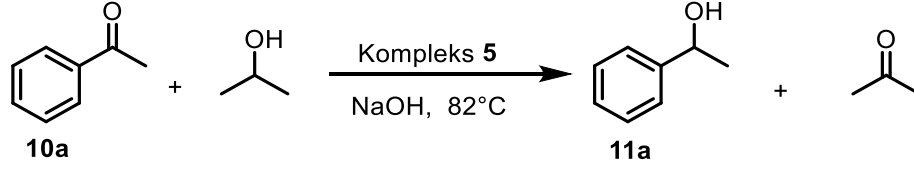
### 3.2.3. Transfer Hidrojenasyon için genel yöntem



Şekil 3.11. Ketonların transfer hidrojenasyon reaksiyonu

**Yöntem:** 25 mL 'lik iki boyunlu balon içerisinde hazır bulunan azot ile degasse edilmiş izopropilalkol (9,75 mL) üzerine keton (5 mmol- 1 mmol) ilave edilip 5 dakika ısıtıldıktan sonra sırasıyla NaOH (0.2 mL, 0,1M) ve katalizör olarak önce kompleks **5** (0.003 mmol) daha sonra kompleks **9** (5 mg) 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.

### 3.2.3.1. 1-feniletan-1-ol 11a sentezi

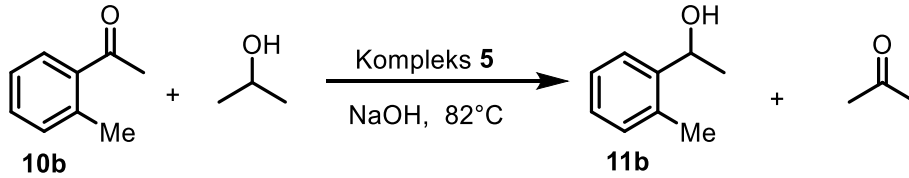


Şekil 3.12. 1-feniletan-1-ol 11a sentezi

Transfer hidrojenasyon için genel yöntem takip edildi. Asetofenon (120 mg, 1 mmol), NaOH (0.2 mL, 0.1 M) ve rutenyum kompleks **5** (2.3 mg, 0.003 mmol) olarak kullanıldı. Reaksiyon için GC (gaz kromatografisi) ile dönüşüm değerini belirlemek üzere reaksiyon başlamasından 20 dk. sonra ölçümler yapılmıştır. (%93 dönüşüm) (Şekil 3.12) (Ek 11).

**GC analizi:** Oven 100°C, FID sıcaklığı 250°C, yürütücü gaz hidrojen, akış hızı 1.2 mL, alıkonma zamanları  $t_{\text{keton}}=6.7$  dak.,  $t_{\text{alkol}}=6.5$  dak.

### 3.2.3.2. 1-(o-tolil)etan-1-ol 11b sentezi

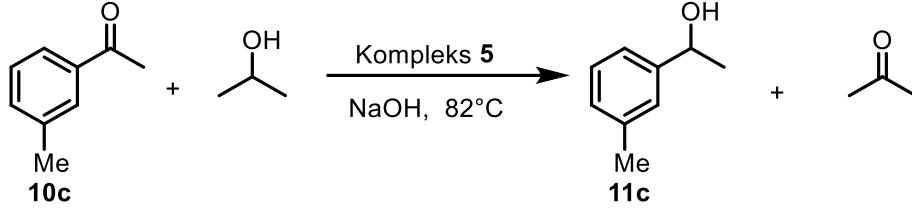


Şekil 3.13. 1-(o-tolil)etan-1-ol 11b sentezi

Transfer hidrojenasyon için genel yöntem takip edildi. *o*-metil asetofenon (134 mg, 1 mmol), NaOH (0.2 mL, 0.1 M) ve rutenyum kompleks **5** (2.3 mg, 0.003 mmol) olarak kullanıldı. Reaksiyon için GC (gaz kromatografisi) ile dönüşüm değerini belirlemek üzere reaksiyon başlamasından 60 dk. sonra ölçümler yapılmıştır. (%97 dönüşüm) (Şekil 3.13) (Ek 12).

**GC analizi:** Oven 100°C, FID sıcaklığı 250°C, yürütücü gaz hidrojen, akış hızı 1.2 mL, alıkonma zamanları  $t_{\text{keton}}= 9.54$  dak.,  $t_{\text{alkol}}=12.1$  dak.

### 3.2.3.3. 1-(*m*-tolil) etan-1-ol 11c sentezi

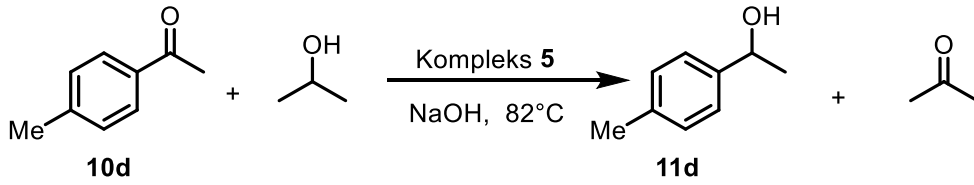


Şekil 3.14. 1-(*m*-tolil)etan-1-ol 11c sentezi

Transfer hidrojenasyon için genel yöntem takip edildi. *m*-metil asetofenon (134 mg, 1 mmol), NaOH (0.2 mL, 0.1 M) ve rutenyum kompleks **5** (2.3 mg, 0.003 mmol) olarak kullanıldı. Reaksiyon için GC (gaz kromatografisi) ile dönüşüm değerini belirlemek üzere reaksiyon başlamasından 30 dk. sonra ölçümler yapılmıştır. (%95 dönüşüm) (Şekil 3.15) (Ek 13).

**GC analizi:** Oven 120°C, FID sıcaklığı 250°C, yürütücü gaz hidrojen, akış hızı 1.2 mL, alıkonma zamanları  $t_{\text{keton}}=8.3$  dak.,  $t_{\text{alkol}}=7.7$  dak.

### 3.2.7. 1-(*p*-tolil) etan-1-ol 11d sentezi

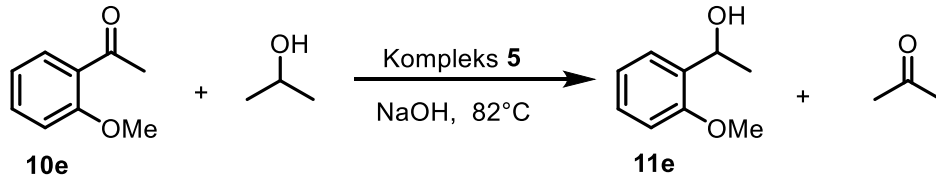


Şekil 3.15. 1-(*p*-tolil)etan-1-ol 11d sentezi

Transfer hidrojenasyon için genel yöntem takip edildi. *p*-metil asetofenon (134 mg, 1 mmol), NaOH (0.2 mL, 0.1 M) ve rutenyum kompleks **5** (2.3 mg, 0.003 mmol) olarak kullanıldı. Reaksiyon için GC (gaz kromatografisi) ile dönüşüm değerini belirlemek üzere reaksiyon başlamasından 60 dk. sonra ölçümler yapılmıştır. (%95 dönüşüm) (Şekil 3.15) (Ek 14).

**GC analizi:** Oven 100°C, FID sıcaklığı 250°C, yürütücü gaz hidrojen, akış hızı 1.2 mL, alıkonma zamanları  $t_{\text{keton}}=8.8$  dak.,  $t_{\text{alkol}}=7.7$  dak.

### 3.2.3.4. 1-(2-metoksifenil) etan-1-ol 11e sentezi

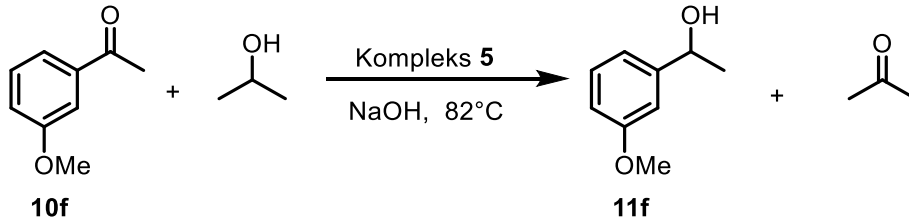


Şekil 3.16. 1-(2-metoksifenil)etan-1-ol 11e sentezi

Transfer hidrojenasyon için genel yöntem takip edildi. *o*-metoksi asetofenon (150 mg, 1 mmol), NaOH (0.2 mL, 0.1 M) ve rutenyum kompleks **5** (2.3 mg, 0.003 mmol) olarak kullanıldı. Reaksiyon için GC (gaz kromatografisi) ile dönüşüm değerini belirlemek üzere reaksiyon başlamasından 10 dk. sonra ölçümler yapılmıştır. (% 26 dönüşüm) (Şekil 3.16) (Ek 15).

**GC analizi:** Oven 120°C, FID sıcaklığı 250°C, yürütücü gaz hidrojen, akış hızı 1.2 mL, alıkonma zamanları  $t_{\text{keton}}=7.5$  dak.,  $t_{\text{alkol}}=7.1$  dak.

### 3.2.3.5. 1-(3-metoksifenil) etan-1-ol 11f sentezi

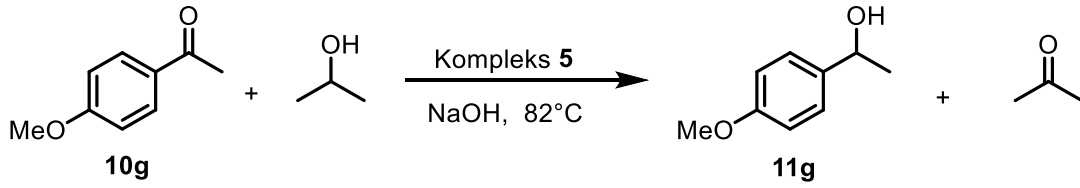


Şekil 3.17. 1-(3-metoksifenil)etan-1-ol 11f sentezi

Transfer hidrojenasyon için genel yöntem takip edildi. *m*-metoksi asetofenon (150 mg, 1 mmol), NaOH (0.2 mL, 0.1 M) ve rutenyum kompleks **5** (2.3 mg, 0.003 mmol) olarak kullanıldı. Reaksiyon için GC (gaz kromatografisi) ile dönüşüm değerini belirlemek üzere reaksiyon başlamasından 20 dk. sonra ölçümler yapılmıştır. (% 95 dönüşüm) (Şekil 3.17) (Ek 16).

**GC analizi:** Oven 100°C, FID sıcaklığı 250°C, yürütücü gaz hidrojen, akış hızı 1.2 mL, alıkonma zamanları  $t_{\text{keton}}=27.4$  dak.,  $t_{\text{alkol}}=28.3$  dak.

### 3.2.3.6. 1-(4-metoksifenil) etan-1-ol bileşiğinin 11g sentezi

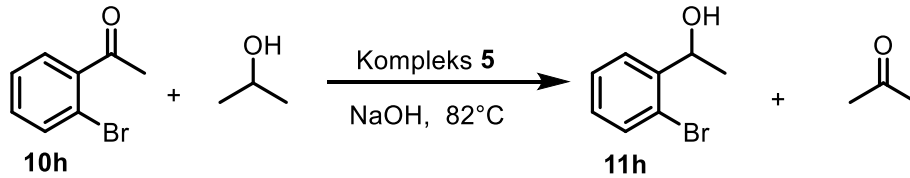


Şekil 3.18. 1-(4-metoksifenil)etan-1-ol 11g sentezi

Transfer hidrojenasyon için genel yöntem takip edildi. *p*-metoksi asetofenon (150 mg, 1 mmol), NaOH (0.2 mL, 0.1 M) ve rutenyum kompleks **5** (2.3 mg, 0.003 mmol) olarak kullanıldı. Reaksiyon için GC (gaz kromatografisi) ile dönüşüm değerini belirlemek üzere reaksiyon başlamasından 30 dk. sonra ölçümler yapılmıştır. (% 85 dönüşüm) (Şekil 3.18) (Ek 17).

**GC analizi:** Oven 120°C, FID sıcaklığı 250°C, yürütücü gaz hidrojen, akış hızı 1.2 mL, alıkonma zamanları  $t_{\text{keton}}=9.9$  dak.,  $t_{\text{alkol}}=8.1$  dak.

### 3.2.3.7. 1-(2-bromofenil) etan-1-ol 11h sentezi

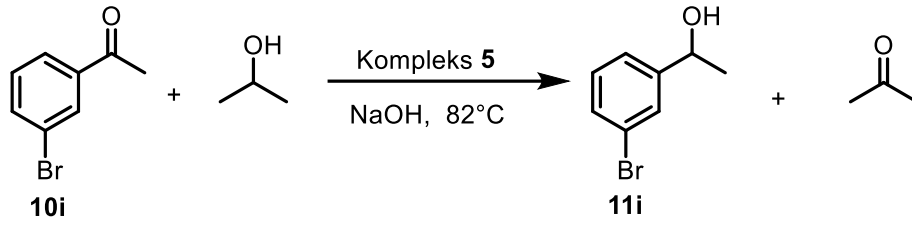


Şekil 3.19. 1-(2-bromofenil)etan-1-ol 11h sentezi

Transfer hidrojenasyon için genel yöntem takip edildi. *o*-bromo asetofenon (200 mg, 1 mmol), NaOH (0.2 mL, 0.1 M) ve rutenyum kompleks **5** (2.3 mg, 0.003 mmol) olarak kullanıldı. Reaksiyon için GC (gaz kromatografisi) ile dönüşüm değerini belirlemek üzere reaksiyon başlamasından 20 dk. sonra ölçümler yapılmıştır. (% 95 dönüşüm) (Şekil 3.19) (Ek 18).

**GC analizi:** Oven 120°C, FID sıcaklığı 250°C, yürütücü gaz hidrojen, akış hızı 1.2 mL, alıkonma zamanları  $t_{\text{keton}}=7.2$  dak.,  $t_{\text{alkol}}=8.4$  dak.

### 3.2.3.8. 1-(3-bromofenil)etan-1-ol 11i sentezi

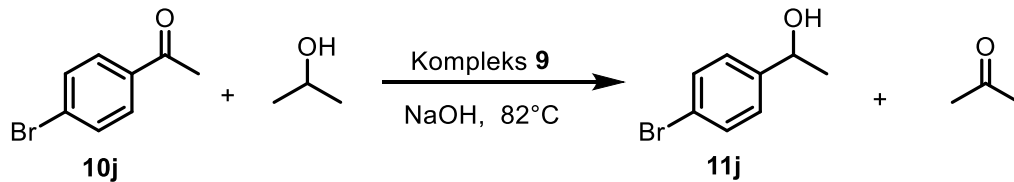


Şekil 3.20. 1-(3-bromofenil)etan-1-ol 11i sentezi

Transfer hidrojenasyonu için genel yöntem takip edildi. *m*-bromo asetofenon (200 mg, 1 mmol), NaOH (0.2 mL, 0.1 M) ve rutenyum kompleks **5** (2.3 mg, 0.003 mmol) olarak kullanıldı. Reaksiyon için GC (gaz kromatografisi) ile dönüşüm değerini belirlemek üzere reaksiyon başlamasından 30 dk. sonra ölçümler yapılmıştır. (% 96 dönüşüm) (Şekil 3.20) (Ek 19).

**GC analizi:** Oven 120°C, FID sıcaklığı 250°C, yürütücü gaz hidrojen, akış hızı 1.2 mL, alıkonma zamanları  $t_{\text{keton}}=8.5$  dak.,  $t_{\text{alkol}}=9.7$  dak.

### 3.2.3.9. 1-(4-bromofenil)etan-1-ol 11j sentezi

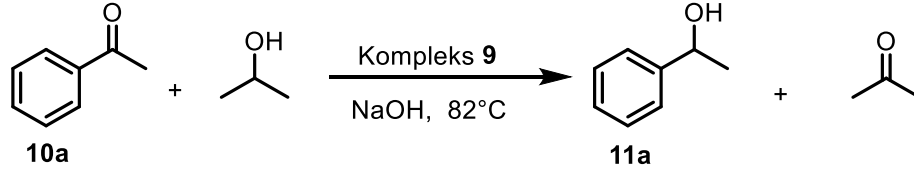


Şekil 3.21. 1-(4-bromofenil)etan-1-ol 11j sentezi

Transfer hidrojenasyonu için genel yöntem takip edildi. *p*-bromo asetofenon (200 mg, 1 mmol), NaOH (0.2 mL, 0.1 M) ve rutenyum kompleks **5** (2.3 mg, 0.005 mmol) olarak kullanıldı. Reaksiyon için GC (gaz kromatografisi) ile dönüşüm değerini belirlemek üzere reaksiyon başlamasından 20 dk. sonra ölçümler yapılmıştır. (% 97 dönüşüm) (Şekil 3.21) (Ek 20).

**GC analizi:** Oven 120°C, FID sıcaklığı 250°C, yürütücü gaz hidrojen, akış hızı 1.2 mL, alıkonma zamanları  $t_{\text{keton}}= 8.7$  dak.,  $t_{\text{alkol}}= 9.8$  dak.

### 3.2.3.10. 1-feniletan-1-ol 11a sentezi

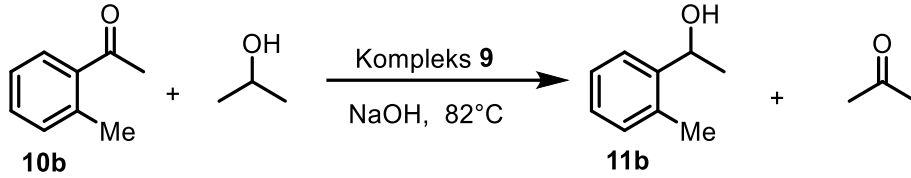


Şekil 3.22. 1-feniletan-1-ol 11a sentezi

Transfer hidrojenasyon için genel yöntem takip edildi. Asetofenon (600 mg, 5 mmol), NaOH (0.2 mL, 0.1 M) ve rutenyum kompleks **9** (5 mg) olarak kullanıldı. Reaksiyon için GC (gaz kromatografisi) ile dönüşüm değerini belirlemek üzere reaksiyon başlamasından 120 dk. sonra ölçümler yapılmıştır. (%90 dönüşüm) (Şekil 3.22) (Ek 21).

**GC analizi:** Oven 100°C, FID sıcaklığı 250°C, yürütücü gaz hidrojen, akış hızı 1.2 mL, alıkonma zamanları  $t_{\text{keton}}=5.0$  dak.,  $t_{\text{alkol}}=5.2$  dak.

### 3.2.3.11. 1-(o-tolil)etan-1-ol 11b sentezi

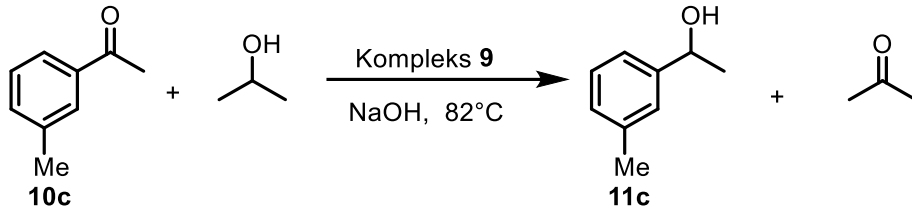


Şekil 3.23. 1-(o-tolil)etan-1-ol 11b sentezi

Transfer hidrojenasyon için genel yöntem takip edildi. *o*-metil asetofenon (134 mg, 1 mmol), NaOH (0.2 mL, 0.1 M) ve rutenyum kompleks **9** (5 mg) olarak kullanıldı. Reaksiyon için GC (gaz kromatografisi) ile dönüşüm değerini belirlemek üzere reaksiyon başlamasından 30 dk. sonra ölçümler yapılmıştır. (%94 dönüşüm) (Şekil 3.23) (Ek 22)

**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.

### 3.2.3.12. 1-(*m*-tolil) etan-1-ol 11c sentezi

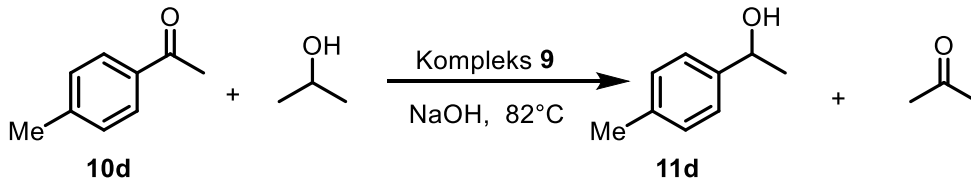


Şekil 3.24. 1-(*m*-tolil)etan-1-ol 11c sentezi

Transfer hidrojenasyonu için genel yöntem takip edildi. *m*-metil asetofenon (134 mg, 1 mmol), NaOH (0.2 mL, 0.1 M) ve rutenyum kompleks **9** (5 mg) olarak kullanıldı. Reaksiyon için GC (gaz kromatografisi) ile dönüşüm değerini belirlemek üzere reaksiyon başlamasından 10 dk. sonra ölçümler yapılmıştır. (%58 dönüşüm) (Şekil 3.24) (Ek 23).

**GC analizi:** Oven 120°C, FID sıcaklığı 250°C, yürütücü gaz hidrojen, akış hızı 1.2 mL, alıkonma zamanları  $t_{\text{keton}}=4.3$  dak.,  $t_{\text{alkol}}=4.0$  dak.

### 3.2.3.13. 1-(*p*-tolil) etan-1-ol 11d sentezi

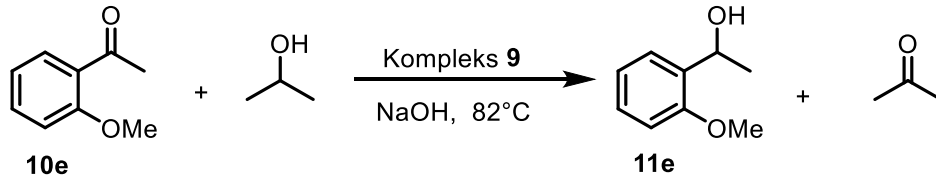


Şekil 3.25. 1-(*p*-tolil)etan-1-ol 11d sentezi

Transfer hidrojenasyonu için genel yöntem takip edildi. *p*-metil asetofenon (402 mg, 3 mmol), NaOH (0.2 mL, 0.1 M) ve rutenyum kompleks **9** (5 mg) olarak kullanıldı. Reaksiyon için GC (gaz kromatografisi) ile dönüşüm değerini belirlemek üzere reaksiyon başlamasından 30 dk. sonra ölçümler yapılmıştır. (%89 dönüşüm) (Şekil 3.25) (Ek 24).

**GC analizi:** Oven 100°C, FID sıcaklığı 250°C, yürütücü gaz hidrojen, akış hızı 1.2 mL, alıkonma zamanları  $t_{\text{keton}}=12.1$  dak.,  $t_{\text{alkol}}=10.5$  dak.

### 3.2.3.14. 1-(2-metoksifenil) etan-1-ol 11e sentezi

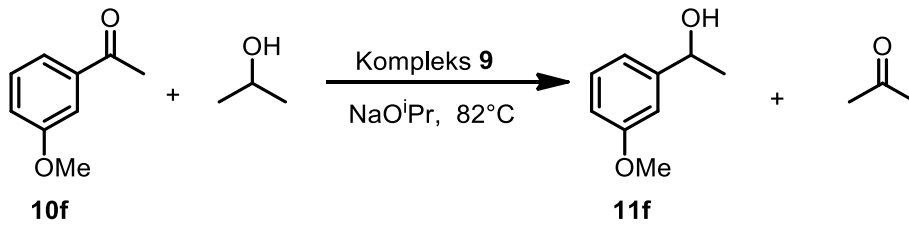


Şekil 3.26. 1-(2-metoksifenil)etan-1-ol 11e sentezi

Transfer hidrojenasyonu için genel yöntem takip edildi. *o*-metoksi asetofenon (150 mg, 1 mmol), NaOH (0.2 mL, 0.1 M) ve rutenyum kompleks **9** (5 mg) olarak kullanıldı. Reaksiyon için GC (gaz kromatografisi) ile dönüşüm değerini belirlemek üzere reaksiyon başlamasından 30 dk. sonra ölçümler yapılmıştır. (% 0 dönüşüm) (Şekil 3.26) (Ek 25).

**GC analizi:** Oven 120°C, FID sıcaklığı 250°C, yürütücü gaz hidrojen, akış hızı 1.2 mL, alıkonma zamanları  $t_{\text{keton}}= 7.9$  dak.,  $t_{\text{alkol}}=$  dak.

### 3.2.3.15. 1-(3-metoksifenil) etan-1-ol 11f sentezi

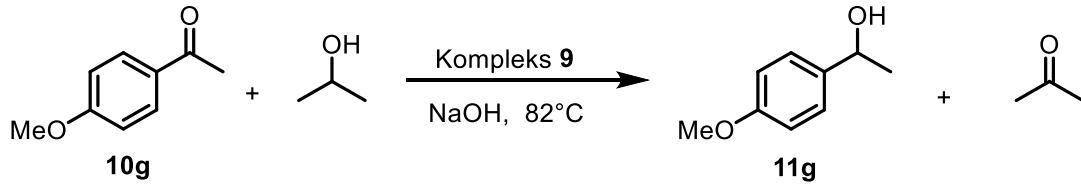


Şekil 3.27. 1-(3-metoksifenil)etan-1-ol 11f sentezi

Transfer hidrojenasyonu için genel yöntem takip edildi. *m*-metoksi asetofenon (150 mg, 1 mmol), NaOH (0.2 mL, 0.1 M) ve rutenyum kompleks **9** (5 mg) olarak kullanıldı. Reaksiyon için GC (gaz kromatografisi) ile dönüşüm değerini belirlemek üzere reaksiyon başlamasından 1440 dk. sonra ölçümler yapılmıştır. (% 90 dönüşüm) (Şekil 3.27) (Ek 26).

**GC analizi:** Oven 100°C, FID sıcaklığı 250°C, yürütücü gaz hidrojen, akış hızı 1.2 mL, alıkonma zamanları  $t_{\text{keton}}= 18.8$  dak.,  $t_{\text{alkol}}= 19.7$  dak.

### 3.2.3.16. 1-(4-metoksifenil)etan-1-ol bileşiğinin 11g sentezi

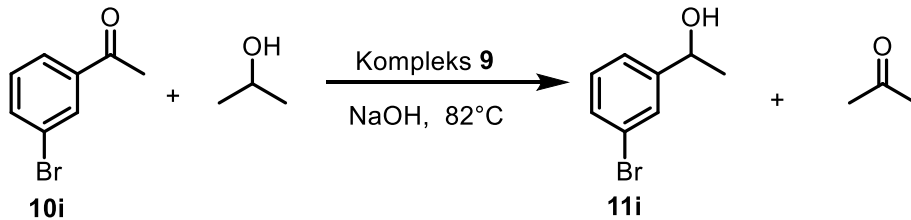


Şekil 3.28. 1-(4-metoksifenil)etan-1-ol 11g sentezi

Transfer hidrojenasyon için genel yöntem takip edildi. *p*-metoksi asetofenon (150 mg, 1 mmol), NaOH (0.2 mL, 0.1 M) ve rutenyum kompleks 9 (5 mg) olarak kullanıldı. Reaksiyon için GC (gaz kromatografisi) ile dönüşüm değerini belirlemek üzere reaksiyon başlamasından 480 dk. sonra ölçümler yapılmıştır. (% 75 dönüşüm) (Şekil 3.28) (Ek 27).

**GC analizi:** Oven 120°C, FID sıcaklığı 250°C, yürütücü gaz hidrojen, akış hızı 1.2 mL, alıkonma zamanları  $t_{\text{keton}}= 10.4$  dak.,  $t_{\text{alkol}}= 8.5$  dak.

### 3.2.3.17. 1-(3-bromofenil)etan-1-ol 11i sentezi

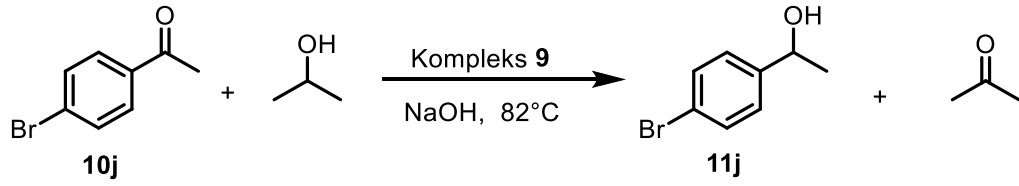


Şekil 3.29. 1-(3-bromofenil)etan-1-ol 11i sentezi

Transfer hidrojenasyon için genel yöntem takip edildi. *m*-bromo asetofenon (600 mg, 3 mmol), NaOH (0.2 mL, 0.1 M) ve rutenyum kompleks 9 (5 mg) olarak kullanıldı. Reaksiyon için GC (gaz kromatografisi) ile dönüşüm değerini belirlemek üzere reaksiyon başlamasından 30 dk. sonra ölçümler yapılmıştır. (% 95 dönüşüm) (Şekil 3.29) (Ek 28).

**GC analizi:** Oven 120°C, FID sıcaklığı 250°C, yürütücü gaz hidrojen, akış hızı 1.2 mL, alıkonma zamanları  $t_{\text{keton}}=11.7$  dak.,  $t_{\text{alkol}}=13.7$  dak.

### 3.2.3.18. 1-(4-bromofenil)etan-1-ol 11j sentezi

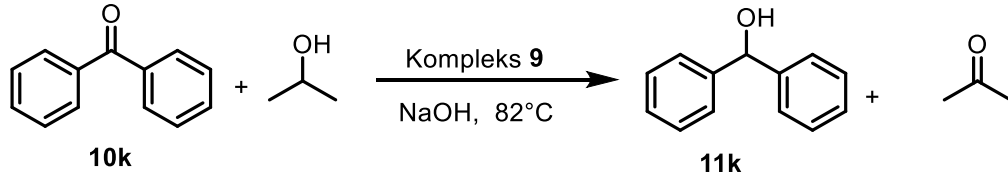


Şekil 3.30. 1-(4-bromofenil)etan-1-ol 11j sentezi

Transfer hidrojenasyon için genel yöntem takip edildi. *p*-bromo asetofenon (1000 mg, 5 mmol), NaOH (0.2 mL, 0.1 M) ve rutenyum kompleks **9** (5 mg) olarak kullanıldı. Reaksiyon için GC (gaz kromatografisi) ile dönüşüm değerini belirlemek üzere reaksiyon başlamasından 60 dk. sonra ölçümler yapılmıştır. (% 93 dönüşüm) (Şekil 3.30) (Ek 29).

**GC analizi:** Oven 120°C, FID sıcaklığı 250°C, yürütücü gaz hidrojen, akış hızı 1.2 mL, alıkonma zamanları  $t_{\text{keton}}= 11.9$  dak.,  $t_{\text{alkol}}= 13.8$  dak.

### 3.2.3.19. difeniletanol 11k sentezi

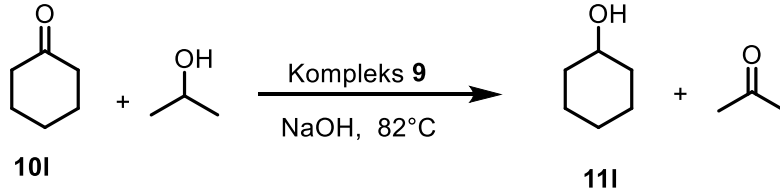


Şekil 3.31. difeniletanol 11k sentezi

Transfer hidrojenasyon için genel yöntem takip edildi. benzofenon (182 mg, 1 mmol), NaOH (0.2 mL, 0.1 M) ve rutenyum kompleks **9** (5 mg) olarak kullanıldı. Reaksiyon için GC (gaz kromatografisi) ile dönüşüm değerini belirlemek üzere reaksiyon başlamasından 300 dk. sonra ölçümler yapılmıştır. (% 48 dönüşüm) (Şekil 3.31) (Ek 30).

**GC analizi:** Oven 120°C, FID sıcaklığı 250°C, yürütücü gaz hidrojen, akış hızı 1.2 mL, alıkonma zamanları  $t_{\text{keton}}= 11.7$  dak.,  $t_{\text{alkol}}= 12.0$  dak.

### 3.2.3.20. siklohegzanol 11I sentezi

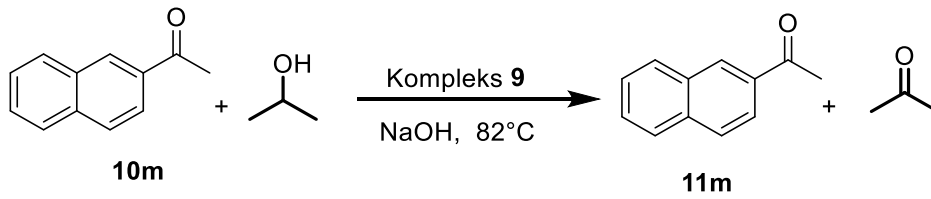


Şekil 3.32. siklohegzanol 11I sentezi

Transfer hidrojenasyon için genel yöntem takip edildi. siklohegzanon (294 mg, 3 mmol), NaOH (0.2 mL, 0.1 M) ve rutenyum kompleks **9** (5 mg) olarak kullanıldı. Reaksiyon için GC (gaz kromatografisi) ile dönüşüm değerini belirlemek üzere reaksiyon başlamasından 60 dk. sonra ölçümler yapılmıştır. (% 95 dönüşüm) (Şekil 3.32) (Ek 31).

**GC analizi:** Oven 120°C, FID sıcaklığı 250°C, yürütücü gaz hidrojen, akış hızı 1.2 mL, alıkonma zamanları  $t_{\text{keton}}= 3.6$  dak.,  $t_{\text{alkol}}= 3.4$  dak.

### 3.2.3.21. 1-(naftalen-2-il)etan-1-ol 11m sentezi

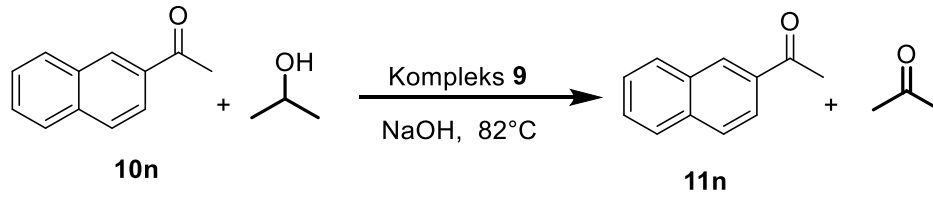


Şekil 3.33. 1-(naftalen-2-il)etan-1-ol 11m sentezi

Transfer hidrojenasyon için genel yöntem takip edildi. 2-asetonafton (170 mg, 1 mmol), NaOH (0.2 mL, 0.1 M) ve rutenyum kompleks **9** (5 mg) olarak kullanıldı. Reaksiyon için GC (gaz kromatografisi) ile dönüşüm değerini belirlemek üzere reaksiyon başlamasından 480 dk. sonra ölçümler yapılmıştır. (% 90 dönüşüm) (Şekil 3.33) (Ek 32).

**GC analizi:** Oven 120°C, FID sıcaklığı 250°C, yürütücü gaz hidrojen, akış hızı 1.2 mL, alıkonma zamanları  $t_{\text{keton}}= 11.2$  dak.,  $t_{\text{alkol}}= 10.9$  dak.

### 3.2.3.22. 1-(naftalen-1-il)etan-1-ol 11n sentezi



Şekil 3.34.1-(naftalen-1-il)etan-1-ol 11n sentezi

Transfer hidrojenasyon için genel yöntem takip edildi. 2-asetonafton (170 mg, 1 mmol), NaOH (0.2 mL, 0.1 M) ve rutenyum kompleks **9** (5 mg) olarak kullanıldı. Reaksiyon için GC (gaz kromatografisi) ile dönüşüm değerini belirlemek üzere reaksiyon başlamasından 480 dk. sonra ölçümler yapılmıştır. (% 92 dönüşüm) (Şekil 3.34) (Ek 33).

**GC analizi:** Oven 120°C, FID sıcaklığı 250°C, yürütücü gaz hidrojen, akış hızı 1.2 mL, alıkonma zamanları  $t_{\text{keton}}= 9.8$  dak.,  $t_{\text{alkol}}= 10.9$  dak.

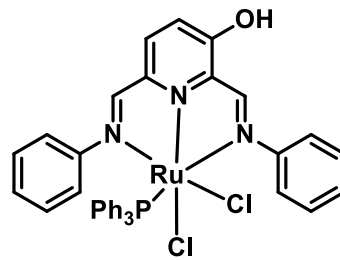
#### 4. BULGULAR VE TARTIŞMA

Bu tez çalışması kapsamında azot donör atomları içeren NNN şelat yapısında ligand sentezi planlanmış olup bu ligandın rutenyum kompleksinin hazırlanması, ayrıca sentezlenen ligandın silika katı desteğine tutturulması ve katı destekli rutenyum kompleksinin hazırlanarak her iki kompleksin transfer hidrojenasyondaki katalitik aktivite etkisinin araştırılması planlanmıştır. Bu amaçla

- NNN tipli üç dişli ligand sentezi ve rutenyum (II) komplekslerinin hazırlanması
- Silika katı destekli ligand sentezi ve rutenyum (II) komplekslerinin hazırlanması
- Rutenyum komplekslerinin transfer hidrojenasyondaki katalitik etkilerinin araştırılması (transfer hidrojenasyon için reaksiyon şartlarının optimizasyonu ve bir seri ketonun indirgenme çalışmalarının yapılması) şeklinde aşamalar belirlenerek tez çalışması yürütülmüştür.

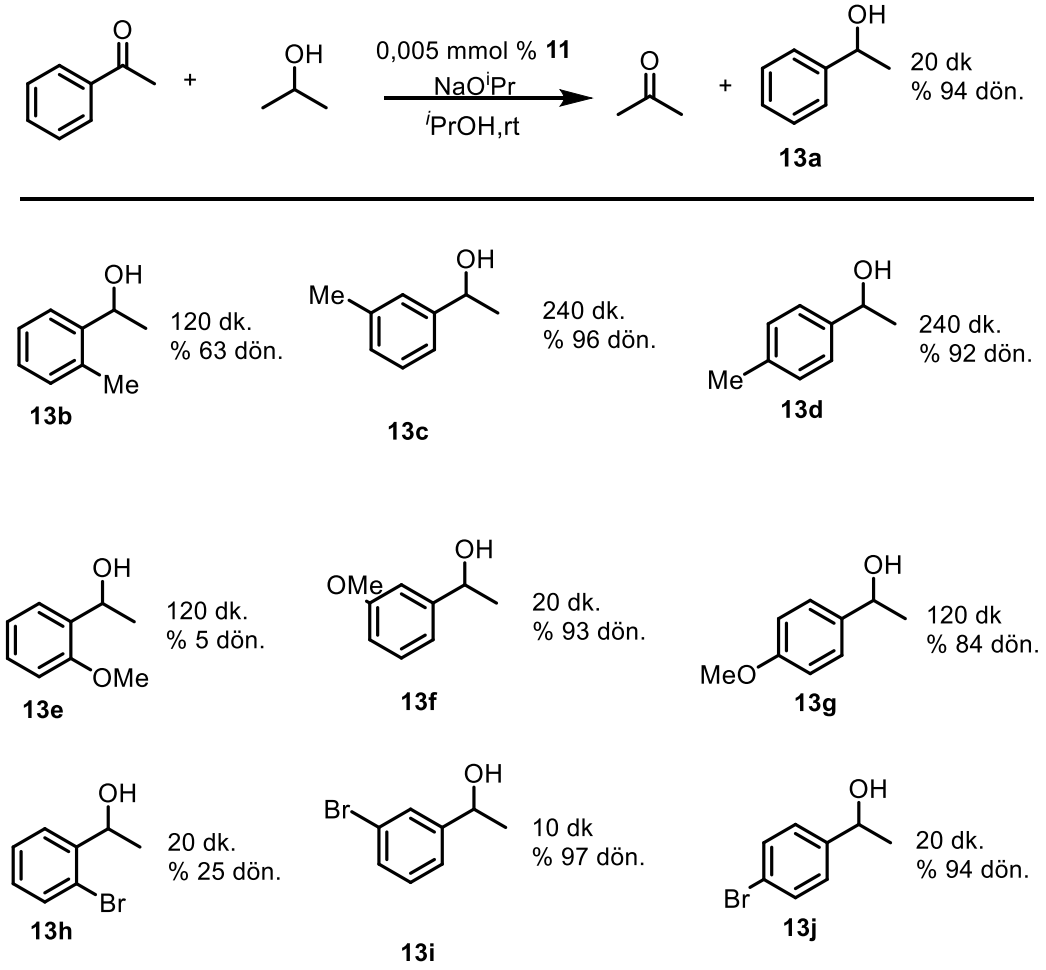
##### 4.1. NNN Tipli Homojen Ligand ve Kompleks Sentezi

Çalışma grubumuz tarafından daha önce sentezlenmiş olan 3-hidroksi pridinden yola çıkılarak anilin temelli NNN tipli ligand sentezlenmiş (Şahin, 2015) ve bu ligandın rutenyum kompleksi hazırlanarak transfer hidrojenasyon reaksiyonlarındaki katalitik uygulamaları incelenmişti. Asetofenonun transfer hidrojenasyondaki indirgenme reaksiyonunda 0.005 mmol kompleks kullanılarak 10 dakikada %93 dönüşüm elde edilmişti.

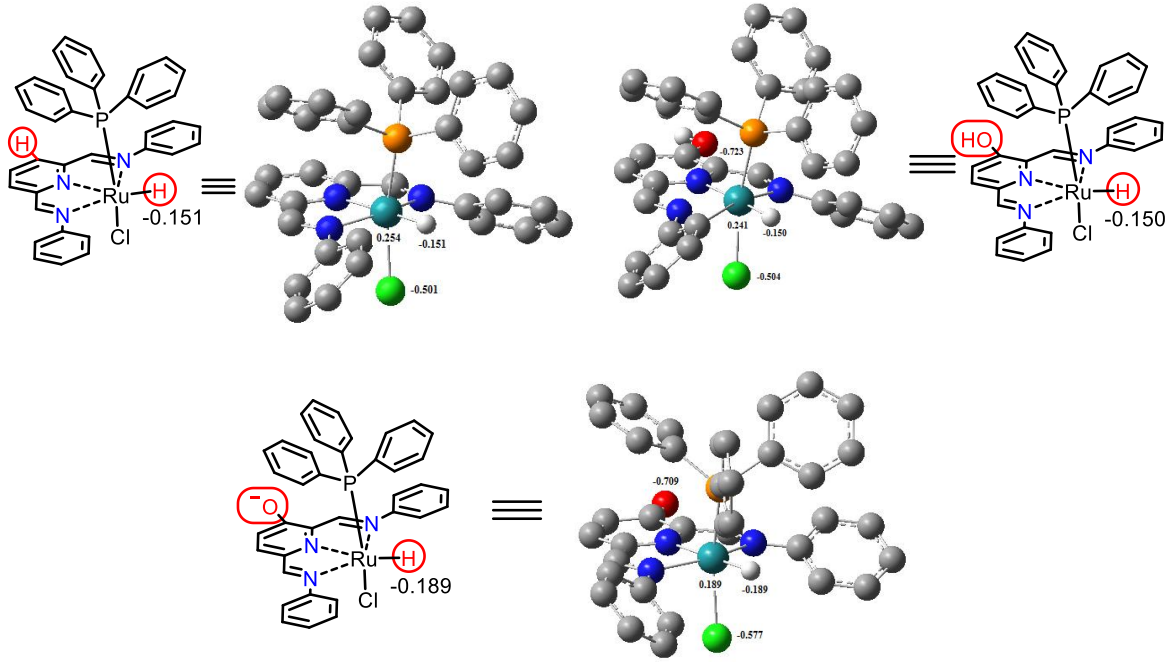


Şekil 4.1. Grubumuz tarafından önceden sentezlenmiş olan anilin temelli NNN tipli rutenyum kompleksi

Şekil 4.2. Grubumuz tarafından sentezlenmiş olan anilin temelli kompleksin GC uygulamaları

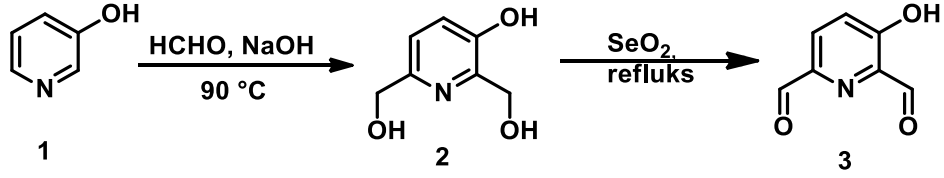


Ayrıca yapıda bulunan hidrosil grubunun katalizlemeyi artırdığı hem deneysel olarak hem de DFT (Discrete Fourier Transform) hesaplamalı kimya yöntemiyle hesaplanmış olup elde edilen sonuçlar ışığında yapıda bulunan OH grubundan ziyade bazik ortamda yapılan bu reaksiyonda alkoksit haline gelen O<sup>-</sup> anyonun halkayı aktifleştirdiği ve hidrit kaynağı olarak rutenyuma bağlı hidrojenin transferi için daha iyi bir transfer hidrojenasyon kaynağı haline geldiği tespit edilmişti (Şahin, 2015).



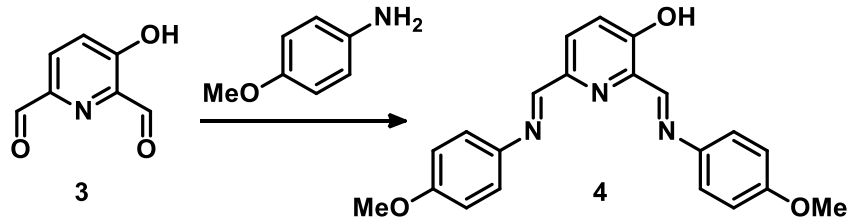
Şekil 4.3. Hidroksil grubunun etkisinin DFT hesaplamalı kimya ile hesaplanması

Bu tez kapsamında katalizörün katalitik aktivitesini artırmak için anilin yerine üzerinde elektron sağlayıcı grup bulunduran p-metoksi anilin ile ligand sentezi gerçekleştirilmiş olup rutenyum kompleksi hazırlanmıştır. Daha sonra silika katı desteğine tutturularak heterojen katalizör sentezlenmiş olup her iki komplekste katalitik transfer hidrojenasyon reaksiyonunda katalizör olarak kullanılmışlardır. Bunun için öncelikle 3-hidroksipridin **1** bileşiğinden yola çıkılarak formaldehit ile bazik ortamda piridinin  $\alpha, \alpha'$  pozisyonunda formilalkol oluşumu sonucu **2** bileşiğinin sentezi gerçekleştirilmiştir. Reaksiyonun ilerleyişi İTK ile kontrol edilerek reaksiyon sırasında mono ve di alkol **2** oluşumları düzenli olarak gözlenmiştir. Elde edilen piridindiol **2** bileşiği için kolon kromatografisi yöntemi kullanılarak gerekli saflaştırmalar yapılmıştır. Sentezlenen piridindiol bileşiğinde  $^1\text{H}$  NMR analizinde hidroksil grubunun bağlı olduğu  $\text{CH}_2$  protonları 4.76 ve 4.78 ppm'de singlet şeklinde ayrı pikler olarak sinyal verdikleri gözlemlenmiştir. Molekülde simetrik olmayan bir çevreye sahip olmaları nedeniyle bu şekilde ayrı pikler olarak gözlenmesi beklenen bir durumdur. Sentezi gerçekleştirilen (3-hidroksipridin-2,6-diil)dimetanol **2** bileşiğinin selenyum dioksit ( $\text{SeO}_2$ ) ile aldehit **3** basamağına yükseltgenmesi gerçekleştirilmiştir. Yapının dialdehite **3** yükseltgenmiş olmasının kontrolü  $^1\text{H}$  NMR analizi ile tespit edilmiştir. Burada 4.76 ve 4.78 ppm'deki piklerin kaybolarak yükseltgenme sonucu oluşan dialdehitin 10.15 ve 10.01 ppm'de singlet şeklinde pikler verdiği görülmüştür.



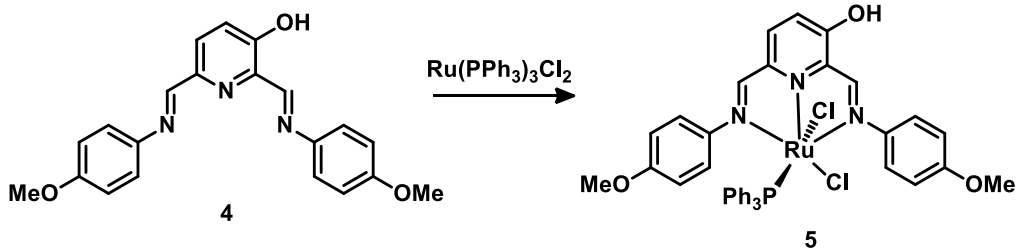
Şekil 4.4. Pridin dialdehit sentezi

Sentezlenen 3-hidroksi piridin dialdehit **3** bileşiği ile p-metoksianilin kondenzasyonu sonucu NNN yapısında turuncu renkli schiff bazı ligandı **4** sentezlenmiştir (Şekil 4.5). o-metil grupları için 3.85 ve 3.87 ppm değerlerinde rezonans olduğu tespit edilmiştir.



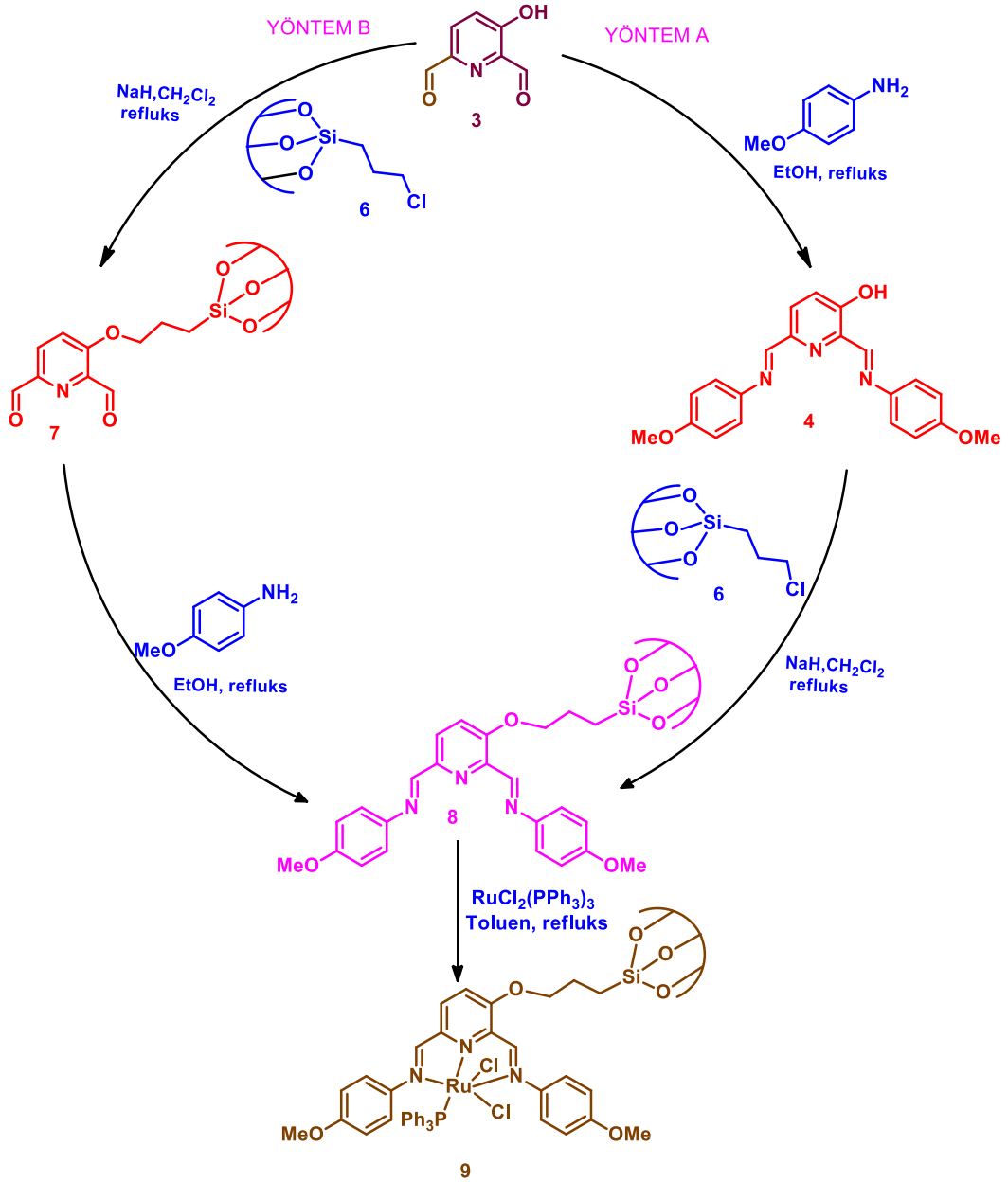
Şekil 4.5. Ligand sentezi

Sentezlenen schiff bazı ligandı  $\text{RuCl}_2(\text{PPh}_3)_3$  ile toluen içerisinde reflüks edilerek kompleks sentezi gerçekleştirilmiştir (Şekil 4.6). Reflüks sırasında katı maddenin çöktüğü gözlenmiş olup karışım soğutularak katı maddenin süzülmesi ve organik atıklardan uzaklaştırmak için dietiler ve petrol eteriyle yıkanması sağlanmıştır. Elde edilen koyu yeşil renkli madde için  $^1\text{H}$ ,  $^{13}\text{C}$  ve  $^{31}\text{P}$  NMR analizleri yapılmış olup yapı uyumluluğu tespiti yapılmıştır. NMR analizine göre o-metil grupları 4.2 ppm değerinde 6 proton olarak rezonans olduğu gözlenmiştir.  $^{31}\text{P}$  NMR analizine göre 30 ppm deki tek pikin sentezlenen kompleksdeki bir tane  $\text{PPh}_3$  grubu olduğunu desteklemektedir.



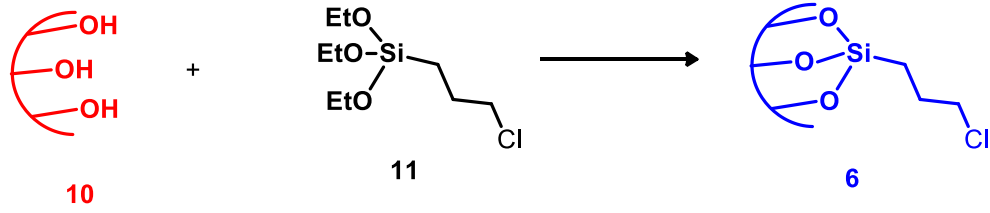
Şekil 4.6. Rutenyum kompleksinin hazırlanması

## 4.2. Silika Katı Destekli Ligand ve Kompleks Sentezi



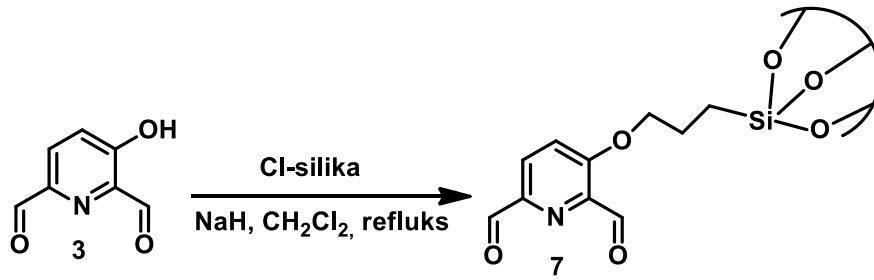
Şekil 4.7. Katı destekli ligand ve kompleks sentezi

Silika katı destekli ligand sentezi için öncelikle A yönteminde sentezlenmiş olan ligand **4** katı desteğe tutturulmaya çalışılmış olup, silikada beklenen kütle artışının olmamasından ve liganda molekül için hidrojen bağı etkisi sebebiyle yeterli bir bağlanmanın olmadığına karar verilmiştir. Bu nedenle kompleks sentezi **A** yöntemi ile değil farklı bir yöntem (**B**) üzerinden katı desteğe tutturulması planlanmıştır (Şekil 4.7).



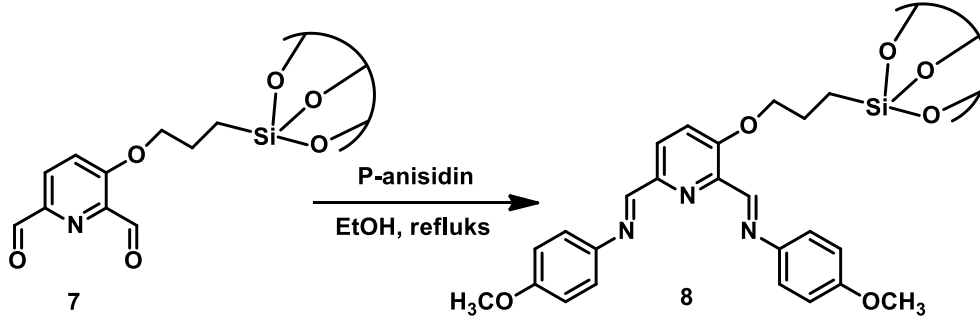
Şekil 4.8. Klorlu silika sentezi

Bunun için önce 3-kloropropiltrietoksisilani aktifleştirilmiş silika jele tutturma işlemi yapılmıştır (Şekil 4.8). Klorlu silika katı desteğinin **6** FTIR spektrumu incelendiğinde saf silika jelin spektrumunda bulunmayan  $698\text{ cm}^{-1}$ 'de görülen bandın C-Cl bandı olduğu açıktır. Bu değer 3-kloropropiltrietoksisilanın aktifleştirilmiş silika jel yüzeyine tutunduğunu göstermektedir. Spektrumda diğer göze çarpan  $1079\text{ cm}^{-1}$ 'de görülen bandın da Si-O bağına ait olduğu belirlenmiştir.



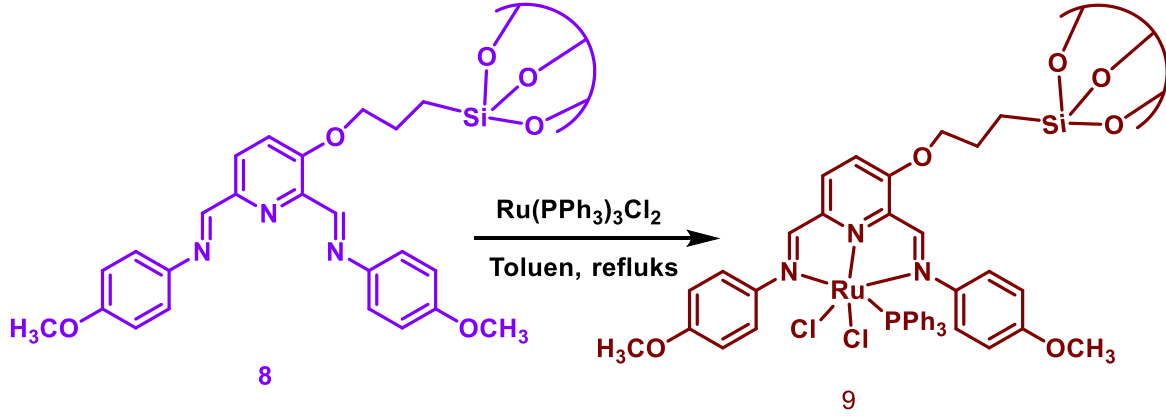
Şekil 4.9. Katı destekli aldehit sentezi

B yönteminde ligand yerine dialdehit **3** bileşiği aktifleştirilmiş klor-silika katı desteğine **6** tutturulmuş ve reaksiyonda kullanılan silika katı desteğinin **6** kütlesindeki artış ile dialdehit yapısının katı desteğe tutunduğu tespit edilmiştir (Şekil 4.9). Elde edilen katı destekli madde **7** organik çözücüler ile sinterli huni içerisinde yıkanarak başlangıç maddesi olan dialdehit **3** ve diğer oluşabilecek organik maddelerin uzaklaştırılması sağlanmıştır. Pridin dialdehit silika katı desteğinin **7** FTIR spektrumu klorlu silika katı desteğinin **6** FTIR spektrumu ile karşılaştırıldığında aldehitten kaynaklanan C=O ve C-O bağlarına ait beklenen pikler sırasıyla  $1658$  ve  $1272\text{ cm}^{-1}$ 'de gözlemlenmiştir. Yine silika jelden kaynaklı Si-O bağına ait titreşim  $1103\text{ cm}^{-1}$ 'de tespit edilmiştir.



Şekil 4.10. Katı destekli ligand sentezi

Elde edilen katı desteğe bağlı dialdehit bileşiği p-metoksi anilin ile iminleşme **8** reaksiyonu tamamlanmış ve katı destekli maddedeki renk değişimi ile ligandın **8** oluşumu gözlenmiştir (Şekil 4.10). NNN tipli silika katı desteğinin **7** FTIR spektrumunda gözlenmesi beklenen en karakteristik pik olan -HC=N- azometin grubuna ait titreşim  $1612\text{ cm}^{-1}$ 'de gözlemlenmiştir. Buna ilaveten  $1331\text{ cm}^{-1}$ 'de C-O ve  $1030\text{ cm}^{-1}$ 'de de Si-O bağına ait titreşimler tespit edilmiştir. Bu bandlar katı destek maddesi üzerinde iminleşme reaksiyonunun başarı ile gerçekleştiğini ispatlamaktadır.



Şekil 4.11. Katı destekli kompleks sentezi

Sentezlenen katı desteğe bağlanmış ligandın **8**  $\text{RuCl}_2(\text{PPh}_3)_3$  bileşiği ile kompleks reaksiyonu gerçekleştirilerek koyu yeşil renkli kompleks **9** elde edilmiştir (Şekil 4.11). Elde edilen kompleks organik çözücülerle yıkanarak, açık havada kurutulmuştur. Katalizörün açık havada bozunmadığı da ilerleyen zamanda tespit edilmiştir. **9** kompleksinin FTIR spektrumu incelendiğinde ligant **8** den farklı olarak  $660\text{-}456\text{ cm}^{-1}$ 'de sırasıyla M-Cl, M-P ve M-N bandları gözlenmiştir. Ayrıca ligandın spektrumunda tespit

edilen  $\text{-HC=N-}$  azometin grubuna ait bandın  $1738\text{ cm}^{-1}$ 'e kaydı gözlemlenmiştir. Bu durumun kompleks oluşumundan kaynaklandığı düşünülmektedir. Kompleks **9** katı UV analizleri diffuse reflectance U-3900 spektrofotometresi ile yapılmıştır. Si katı desteğe bağlı aldehit ve ligand yapılarında  $258\text{-}270\text{ nm}$  ile  $325\text{-}356\text{ nm}$ 'de ki ligand merkezli geçişleri (LC) vermektedir. Komplekste bu ligand merkezli  $\pi\text{-}\pi^*$  geçişlerine ilaveten  $413\text{ nm}$ 'de ligandtan metale yük aktarım (LMCT) geçişleri gözlemlenmektedir.

### 4.3. Transfer Hidrojenasyon Uygulamaları

Sentezlenen kompleks **5** ve katı desteğe tutturulmuş kompleks **9**'un transfer hidrojenasyon reaksiyonundaki katalitik etkilerinin tespit edilebilmesi için reaksiyonu katalizledileri optimum şartları belirlerken bazı parametrelerin değişik varyanslarla uygulanması gereklidir. Bunlar parametreler 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,  $\text{NaO}^i\text{Pr}$ ,  $\text{KO}^t\text{Bu}$ , ve  $\text{NaO}^t\text{Bu}$  bazları denenmiş olup bunun yanısıra hiç baz ilavesi olmaksızın yapılan reaksiyonun neredeyse gerçekleşmediği görülmüştür.

Kompleks **5** ile reaksiyon şartları optimize edilerek katalitik aktivitenin en yüksek olduğu reaksiyon parametreleri araştırılmıştır. Bunun için  $6\text{ mmol}$  substrata (asetofenona) karşılık  $3/1000$  oranında katalizör kullanılmış olup reaksiyonun katalizlenmesinin NaOH ortamında daha hızlı gerçekleştiği tespit edilmiştir (Çizelge 4.1).

Çizelge 4.1. Kompleks 5 için reaksiyonda baz çeşidinin etkisinin incelenmesi

No	Asetofenon	Kompleks miktarı	Baz (0.2 mL, 0.1 M)	Sıcaklık	Zaman (dk)	% Dönüşüm
1	6 mmol	0.003 mmol	0,2 mL (NaOH)	82 °C	10	79
					20	92
					30	97
2	6 mmol	0.003 mmol	0,2 mL (KOH)	82 °C	10	56
					20	62
3	6 mmol	0.003 mmol	0,2 mL (NaOPr <sup>i</sup> )	82 °C	10	13
					20	15
4	6 mmol	0.003 mmol	0,2 mL (NaO <sup>t</sup> Bu)	82 °C	10	47
					20	57
5	6 mmol	0.003 mmol	0,2 mL (KO <sup>t</sup> Bu)	82 °C	10	66

Reaksiyon şartlarının optimizasyonunda baz olarak NaOH, en iyi sonucu vermesi sebebiyle seçilmiş olup, baz miktarının ve keton miktarının katalizörün katalitik aktivitesine olan etkisi de ayrıca incelenmiştir. Bu amaçla öncelikle 6 mmol asetofenona karşılık kompleks miktarı 0.003 mmol olarak sabit tutulmuş ve baz miktarı değiştirilerek çalışmalar devam ettirilmiştir. Baz miktarının artması ile katalizlenmenin azaldığı tespit edilmiştir (Çizelge 4.2). Baz miktarının azaltılması halinde katalizlenmede pek bir fark olmadığı fakat farklı substratların indirgenme reaksiyonlarında dönüşüm oranının düştüğü tespit edilmiştir. 0.4-0.6 mL baz kullanılarak yapılan denemede 10 dakikada %1 dönüşüm, 0.1 mL baz kullanılarak yapılan denemede 10 dakikada %78 dönüşüm elde edilmiştir.

Çizelge 4.2. Kompleks 5 için baz miktarının incelenmesi

No	Asetofenon	Kompleks miktarı	NaOH (0.1 M)	Sıcaklık	Zaman (dk)	% Dönüşüm
1	6 mmol	0.003 mmol	0,1 mL	82 °C	10	78
					20	84
					30	86
2	6 mmol	0.003 mmol	0,2 mL	82 °C	30	83
					60	85
					90	86
3	6 mmol	0.003 mmol	0,4 mL	82 °C	10	1
					20	1
					30	1
4	6 mmol	0.003 mmol	0,6 mL	82 °C	10	1
					20	1

Kompleks 5 için keton miktarı incelendiğinde asetofenon için keton miktarının düşürülmesi halinde katalizlenmede fazla bir değişiklik olmadığı ancak farklı substratlar kullanıldığında katalizlenmenin düştüğü bu nedenle bir seri ketonun indirgenmesi 1 mmol keton kullanılarak yapılmıştır (Çizelge 4.3).

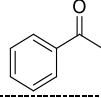
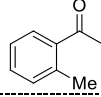
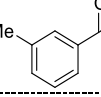
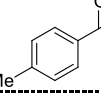
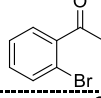
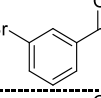
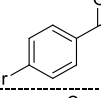
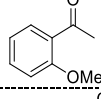
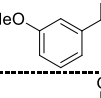
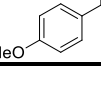
Çizelge 4.3. Kompleks 5 için keton miktarının incelenmesi

No	Asetofenon	Kompleks miktarı	NaOH (0.1 M)	Sıcaklık	Zaman (dk)	% Dönüşüm
1	1 mmol	0.003 mmol	0,2 mL	82 °C	10	81
					20	92
					30	97
2	3 mmol	0.003 mmol	0,2 mL	82 °C	10	90
					20	93
					30	95
3	5 mmol	0.003 mmol	0,2 mL	82 °C	10	81
					20	89
					30	92
4	6 mmol	0.003 mmol	0,2 mL	82 °C	10	82
					20	88
					30	92
5	30 mmol	0.003 mmol	0,2 mL	82 °C	10	1
					20	1

NNN tipli liganddan hazırlanan Rutenyum kompleksinin reaksiyon ortamında 1 mmol asetofenona karşılık 0.003 mmol olarak (substrat/katalizör oranı 3/1000) kullanılması halinde en iyi sonuçlar elde edilmiştir.



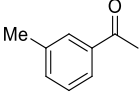
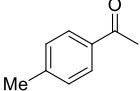
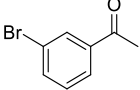
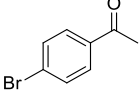

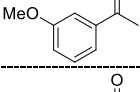
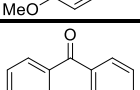
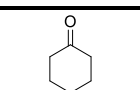

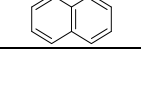

Sentezlenen rutenyum kompleksinin katalitik transfer hidrojenasyon reaksiyonundaki aktivitesi için reaksiyon şartlarının optimizasyonu tamamlanarak reaksiyon şartları olarak 1 mmol ketona karşılık 0.003 mmol (Substrat/katalizör: 3/1000) kompleks **5** kullanılarak 0.1 M derişimli 0.2 mL NaOH kullanılması planlanmıştır. Optimize edilen bu şartlarda bir seri ketonun transfer hidrojenasyon reaksiyonu ile indirgenmesi işlemi gerçekleştirilmiştir (Çizelge 4.4).

Çizelge 4.4. Kompleks 5 eşliğinde bir seri ketonun asimetrik transfer hidrojenasyonu

No	Asetofenon (1 mmol)	Kompleks miktarı	NaOH (0.1 M)	Sıcaklık	Zaman (dk)	% Dönüşüm
1		0.003 mmol	0,2 mL	82 °C	60	93
2		0.003 mmol	0,2 mL	82 °C	60	97
3		0.003 mmol	0,2 mL	82 °C	30	95
4		0.003 mmol	0,2 mL	82 °C	60	95
5		0.003 mmol	0,2 mL	82 °C	20	95
6		0.003 mmol	0,2 mL	82 °C	30	96
7		0.003 mmol	0,2 mL	82 °C	20	97
8		0.003 mmol	0,2 mL	82 °C	10	26
9		0.003 mmol	0,2 mL	82 °C	20	95
10		0.003 mmol	0,2 mL	82 °C	30	85

Katı desteğe tutturulmuş kompleks **9** 'in reaksiyon şartları optimize edilirken miktarı olarak 5 mg olarak kullanılmış keton miktarı olarak 5 mmol kullanılmıştır. Yapılan bu optimizasyonlar sadece asetofenon için uygulanmış olup asetofenon türevlerinde katalitik aktivitesi düşük olan substratlar için 5 mmol yerine 3 mmol veya 1 mmol denenerek sonuçlar belirlenmiştir (Çizelge 4.5).

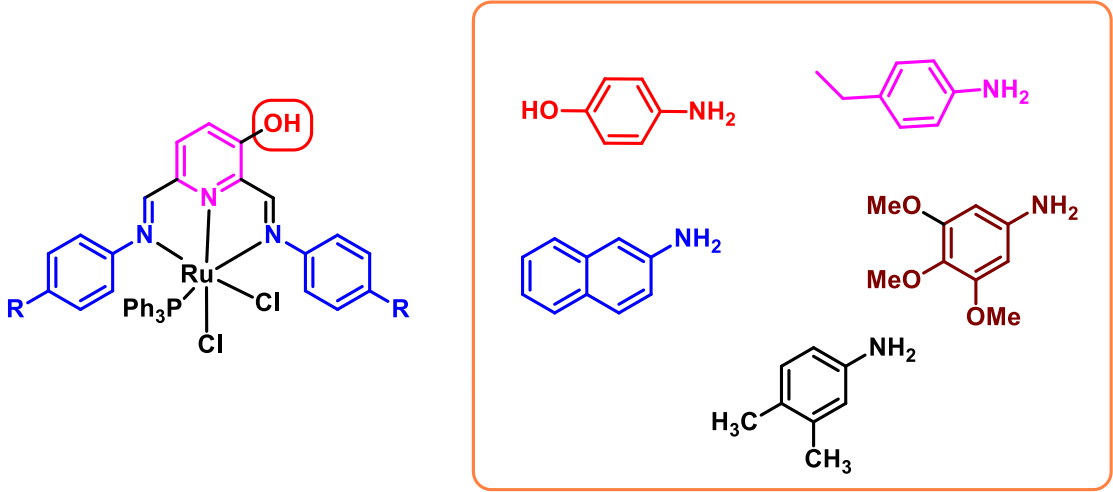
Çizelge 4.5. Kompleks 9 eşliğinde bir seri ketonun asimetrik transfer hidrojenasyonu

No	Asetofenon	Kompleks miktarı	NaOH (0.1 M)	Sıcaklık	Zaman	% Dönüşüm
1	 5 mmol	5 mg	0.2 mL	82 °C	120 dk	90
2	 1 mmol	5 mg	0.2 mL	82 °C	30 dk	94
3	 1 mmol	5 mg	0.2 mL	82 °C	10 dk	58
4	 3 mmol	5 mg	0.2 mL	82 °C	30 dk	89
6	 3 mmol	5 mg	0.2 mL	82 °C	30 dk	95
7	 5 mmol	5 mg	0.2 mL	82 °C	60 dk	93
8	 5 mmol	5 mg	0.2 mL	82 °C	30 dk	0
9	 5 mmol	5 mg	0.2 mL	82 °C	24 dk	90
10	 5 mmol	5 mg	0.2 mL	82 °C	8 h	75
11	 1 mmol	5 mg	0,2 mL	82 °C	5 h	48
12	 5 mmol	5 mg	0,2 mL	82 °C	60 h	95
13	 3 mmol	5 mg	0,2 mL	82 °C	8 h	90
14	 5 mmol	5 mg	0,2 mL	82 °C	8 h	92

## 5. SONUÇ VE ÖNERİLER

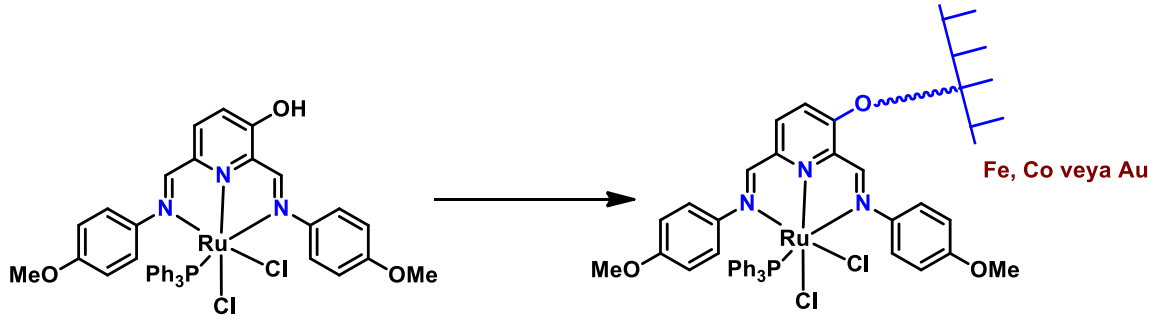
Tez çalışmamızda NNN şelat yapısına sahip homojen ve heterojen Rutenyum (II) komplekslerinin hazırlanması ve transfer hidrojenasyondaki katalitik etkilerinin araştırılması planlanmış ve bu doğrultuda çalışmalar yürütülmüştür.

Grubumuz tarafından daha önce sentezlenen ve katalitik denemeleri yapılan anilinden türetilen ligandın Ru kompleksine nazaran, üzerinde elektron salıcı grup bulunan p-metoksi anilinden sentezlediğimiz ligandın Ru kompleksinin kataliz çalışmalarında daha iyi sonuç verdiği gözlenmiştir. Bu bilgi doğrultusunda çalışmamız, ligand dizaynı yapılırken farklı elektron salıcı gruplar taşıyan amin türevleri kullanılarak katalizöre yan grup etkisi incelenebileceği yeni bir çalışma olarak genişletilebilir (Şekil 5.1).



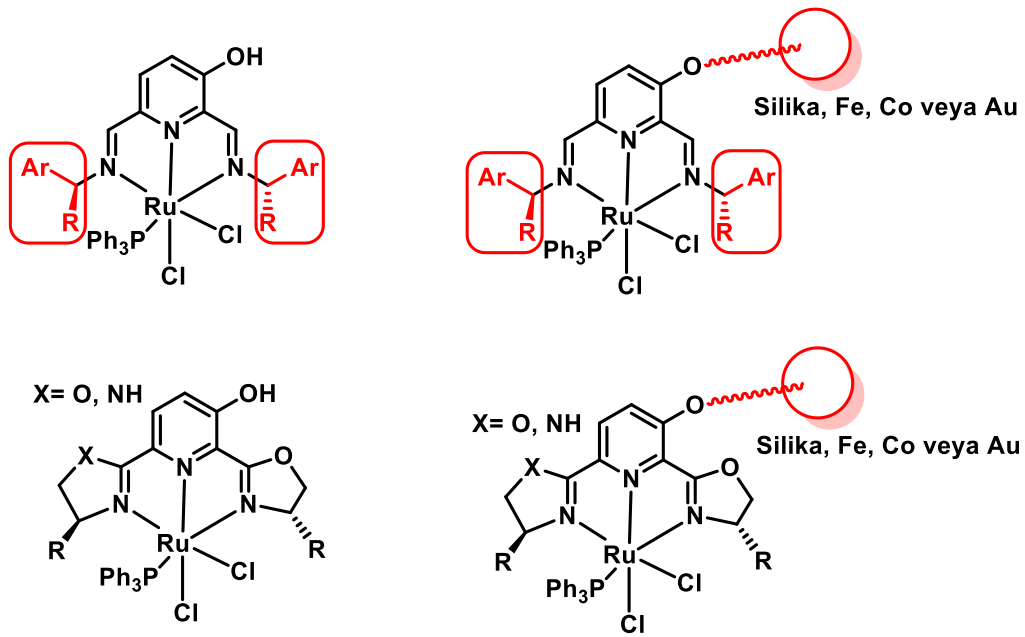
Şekil 5.1. Farklı kompleks dizaynı için düşünülen amin kaynakları

Bizim yaptığımız bu çalışmada molekülde serbest halde bulunan OH grubunun katı destek materyali olan silikaya bağlanması yapılmış olup, katı desteğe bağlanmış katalizörün katalitik denemelerde daha iyi sonuç verdiği gözlemlenmiştir. Bu durum farklı katı destek materyallerine bağlanmanın da yolu açmıştır. İlerleyen çalışmalarda destek maddesi değiştirilerek bunların katalizlenmeye etkisi de incelenebilir (Şekil 5.2).



Şekil 5.2. Heterojen katalizör dizaynı

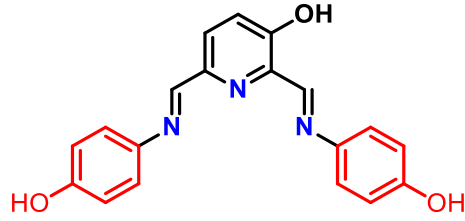
Bu tez kapsamında sentezlenen NNN şelat yapısındaki ligandların kiral türevleri hazırlanarak bunların Rutenyum (II) komplekslerinin asimetrik transfer hidrojenasyon uygulamalarının gerçekleştirilmesi mümkündür. Şekil 5.3 de asimetrik uygulamalar için hazırlanabilecek hem homojen hem de heterojen NNN 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.

Hedefimiz NNN kompleksinde katı desteğe bağlanabilecek bir OH grubunun bulunmasını sağlamaktı. Bunun yanında yapısında birden fazla OH grubu içeren NNN tipli katalizör sentezi ve bunların çevresel dost bir çözücü ortamında kataliz reaksiyonlarının incelenmesi de yeni bir çalışma olarak öngörülebilir. Bu nedenle homojen katalizörü biraz daha geliştirmeyi planlayarak iminleştirme reaksiyonlarında OH grubunun etkisini arttırmak üzere aşağıdaki bileşiğin sentezlenmesi ve kompleksinin hazırlanarak katalitik etkisinin araştırılmasını planlamaktayız (Şekil 5.4).



Şekil 5.4. Hidroksil grubu içeren yeni ligand tasarımı

## KAYNAKLAR

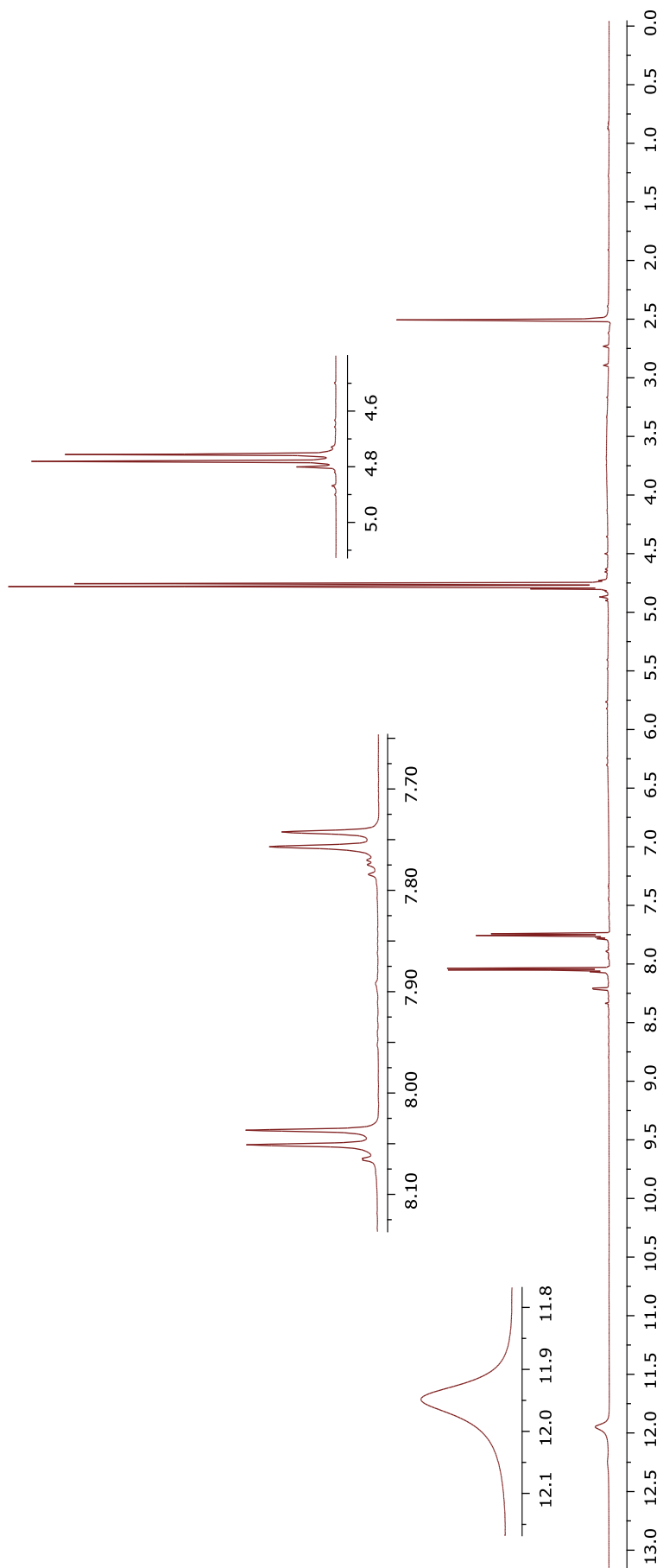
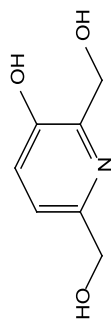
- Allan, J. R. and B. McCloy 1992. "Thermal, Spectral and Magnetic Studies of The Chloro Complexes of Manganese, Cobalt, Nickel and Copper with 3-pyridinealdoxime." *Thermochimica Acta* 211: 85-91.
- Cetin, A. and O. Dayan 2009. "Transfer Hydrogenation of Acetophenone Catalyzed by in situ Generated 2,6-Bis(5-thioxo-4,5-dihydro-1,2,4-triazole-3-yl)pyridine-ruthenium(II) Complexes." *Chinese Journal of Chemistry* 27(5): 978-982.
- Costamagna, J., J. Vargas, R. Latorre, A. Alvarado and G. Mena 1992. "Coordination Compounds of Copper, Nickel and Iron with Schiff Bases Derived from Hydroxynaphthaldehydes and Salicylaldehydes." *Coordination Chemistry Reviews* 119: 67-88.
- Del Zotto, A., C. Greco, W. Baratta, K. Siega and P. Rigo 2007. "Transfer hydrogenation Reactions Catalyzed by Free or Silica-immobilized  $\text{RuCl}_2(\text{ampy})\{\text{RN}(\text{CH}_2\text{PPh}_2)_2\}$  complexes." *European Journal of Inorganic Chemistry*(18): 2909-2916.
- Du, W., Q. Wang and Z. Yu 2013. "Ru(II) Pyridyl-based NNN Complex Catalysts for (Asymmetric) Transfer Hydrogenation of Ketones At Room Temperature." *Chinese Journal of Catalysis* 34(7): 1373-1377.
- Erk, B. and Y. Baran 1990. "Kinetics of Complexation of the Schiff Base (DMAPS) with Copper (II) and Silver (II) in Methanol." *Chimica Acta Turcica* 18.
- Farnetti, E., R. Di Monte and J. Kašpar "Homogeneous And Heterogeneous Catalysis."
- Lippur, K., S. Kaabel, I. Jaerving, K. Rissanen and T. Kanger 2015. "CaCl<sub>2</sub>, Bisoxazoline, and Malonate: A Protocol for an Asymmetric Michael Reaction." *Journal of Organic Chemistry* 80(12): 6336-6341.
- Mihalcik, D. J. and W. Lin 2009. "Mesoporous Silica Nanosphere-Supported Chiral Ruthenium Catalysts: Synthesis, Characterization, and Asymmetric Hydrogenation Studies." *Chemcatchem* 1(3): 406-413.
- Nath, M. and R. Yadav 1995. "Synthesis, Spectral And Thermal Studies Of Fe(III), Co(II), Ni(II), Cu(II) And Zn(II) Complexes Of Schiff-Bases Derived From O-Aminobenzyl Alcohol." *Synthesis and Reactivity in Inorganic and Metal-Organic Chemistry* 25(9): 1529-1547.
- Scovill, J. P., D. L. Klayman and C. F. Franchino 1982. "2-Acetylpyridine Thiosemicarbazones. 4. Complexes with Transition Metals As Antimalarial and Antileukemic Agents." *Journal of Medicinal Chemistry* 25(10): 1261-1264.
- Smith, J. W. 2010. *Basic and Complex-forming Properties. Carbon–Nitrogen Double Bonds* 1970, John Wiley & Sons, Ltd.: 235-253.

- Syamal, A. and O. P. Singhal 1981. "Syntheses And Characterization Of New Dioxouranium(VI) Complexes With Tridentate Sulfur Donor Ligands." *Journal of Inorganic & Nuclear Chemistry* 43(11): 2821-2825.
- Warad, I. 2010. "Supported and Non-Supported Ruthenium(II)/Phosphine/ 3-(2-Aminoethyl)aminopropyl Trimethoxysilane Complexes and Their Activities in the Chemoselective Hydrogenation of Trans-4-Phenyl-3-butene-2-al." *Molecules* 15(7): 4652-4669.
- Warad, I., Z. Al-Othman, S. Al-Resayes, S. S. Al-Deyab and E.-R. Kenawy 2010. "Synthesis and Characterization of Novel Inorganic-Organic Hybrid Ru(II) Complexes and Their Application in Selective Hydrogenation." *Molecules* 15(2): 1028-1040.
- 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.
- Zeng, T., L. Yang, R. Hudson, G. Song, A. R. Moores and C.-J. Li 2011. "Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub> Nanoparticle-Supported Copper(I) Pybox Catalyst: Magnetically Recoverable Catalyst for Enantioselective Direct-Addition of Terminal Alkynes to Imines." *Organic Letters* 13(3): 442-445.
- Oskay E., 1990. *Organik Kimya, Hacettepe Üniversitesi Yayınları*, A42, 243, Ankara.
- Birbiçer N., 1998. *Suda Çözünebilir Boyar Maddelerin Metal Komplekslerinin Sentezi ve Boyar Madde Özelliklerinin İncelenmesi. Doktora tezi, ÇÜ Fen Bilimleri Enstitüsü, Şubat, Adana.*
- Şener K., 1999. *Bazı Tridentat Schiff Bazları ve Geçiş Metal Şelat Komplekslerinin Sentezi, Karakterizasyonu ve Anti Mikrobiyal Özelliklerinin İncelenmesi, Yüksek Lisans Tezi, KSÜ Fen Edebiyat Fakültesi.*
- Boztepe H., 1997. *Anorganik Kimya. Çukurova Üniversitesi Fen Edebiyat Fakültesi, Adana, 117 s.*
- Şahin İ., 2015. *NNN Tipli Rutenyum (II) Kompleks Sentezi ve Transfer Hidrojenasyon Reaksiyonundaki Katalitik Uygulamaları. Yayımlanmamış Yüksek Lisans Tezi, Kahramanmaraş Sütçü İmam Üniversitesi, Kahramanmaraş.*

## **EKLER**

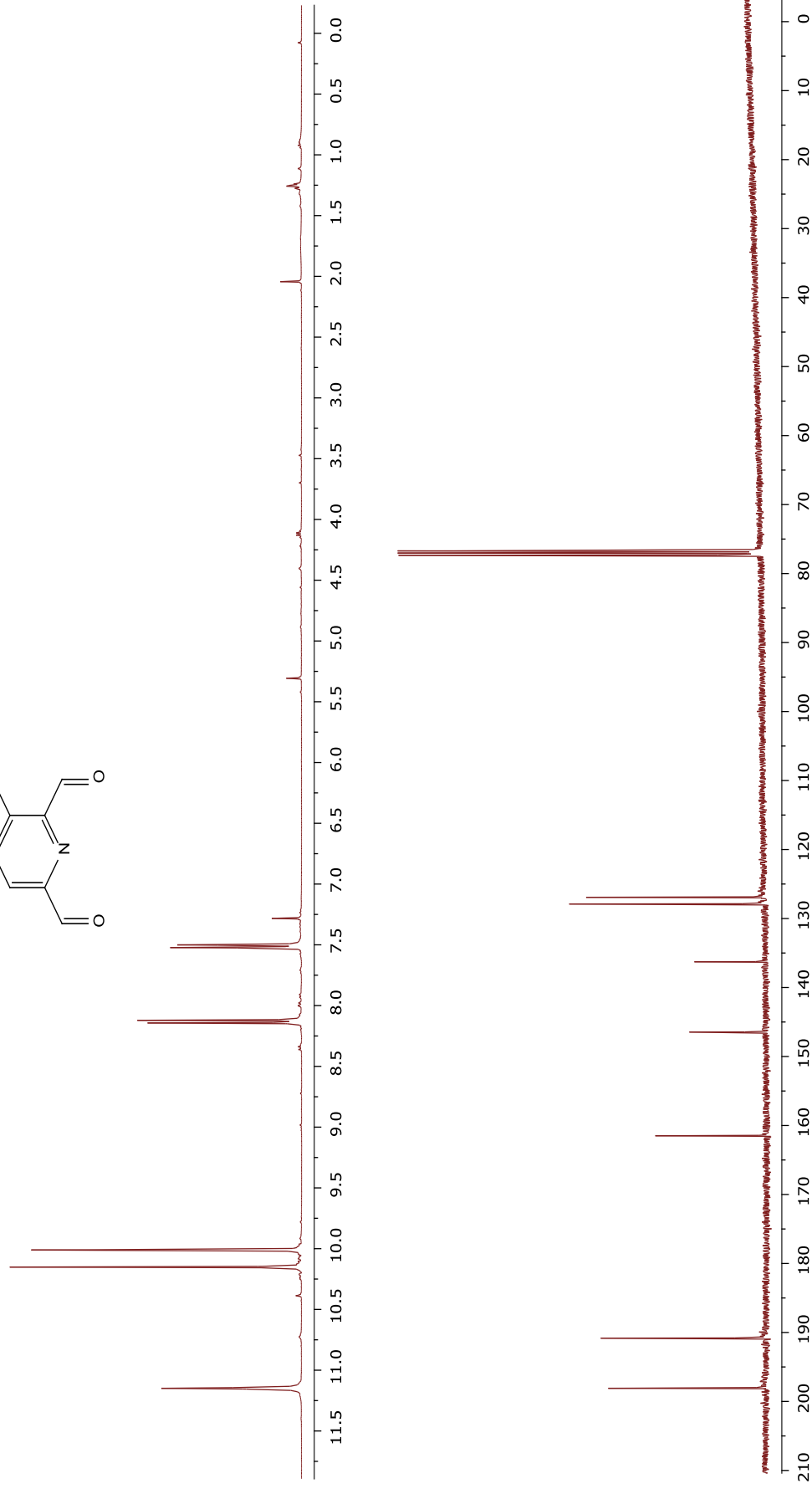
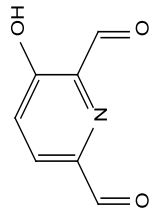
# Ek 1: Bilesik 2'nin NMR spektrumu

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

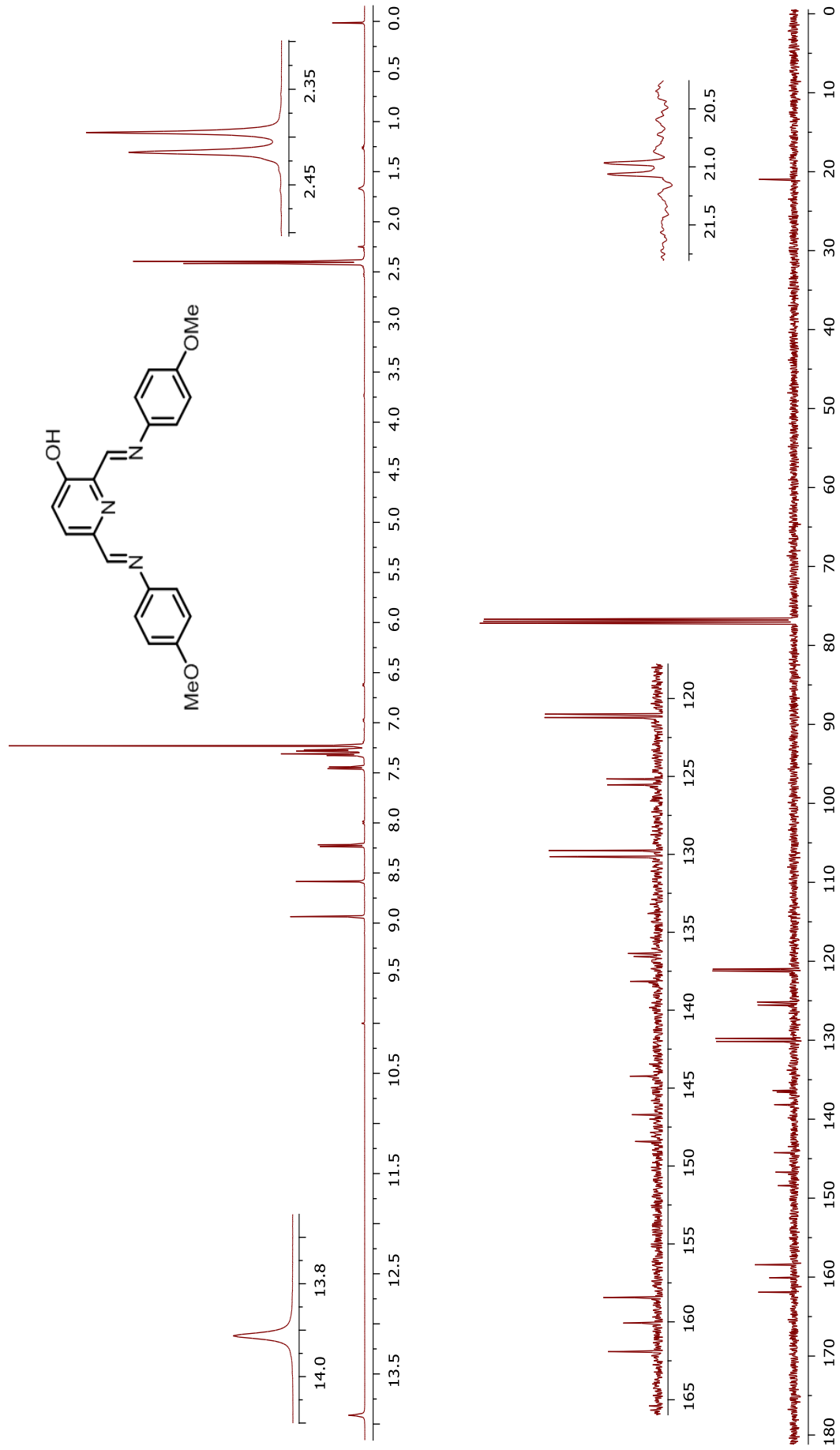


## Ek 2 : Bilesik 3'ün NMR spektrumu

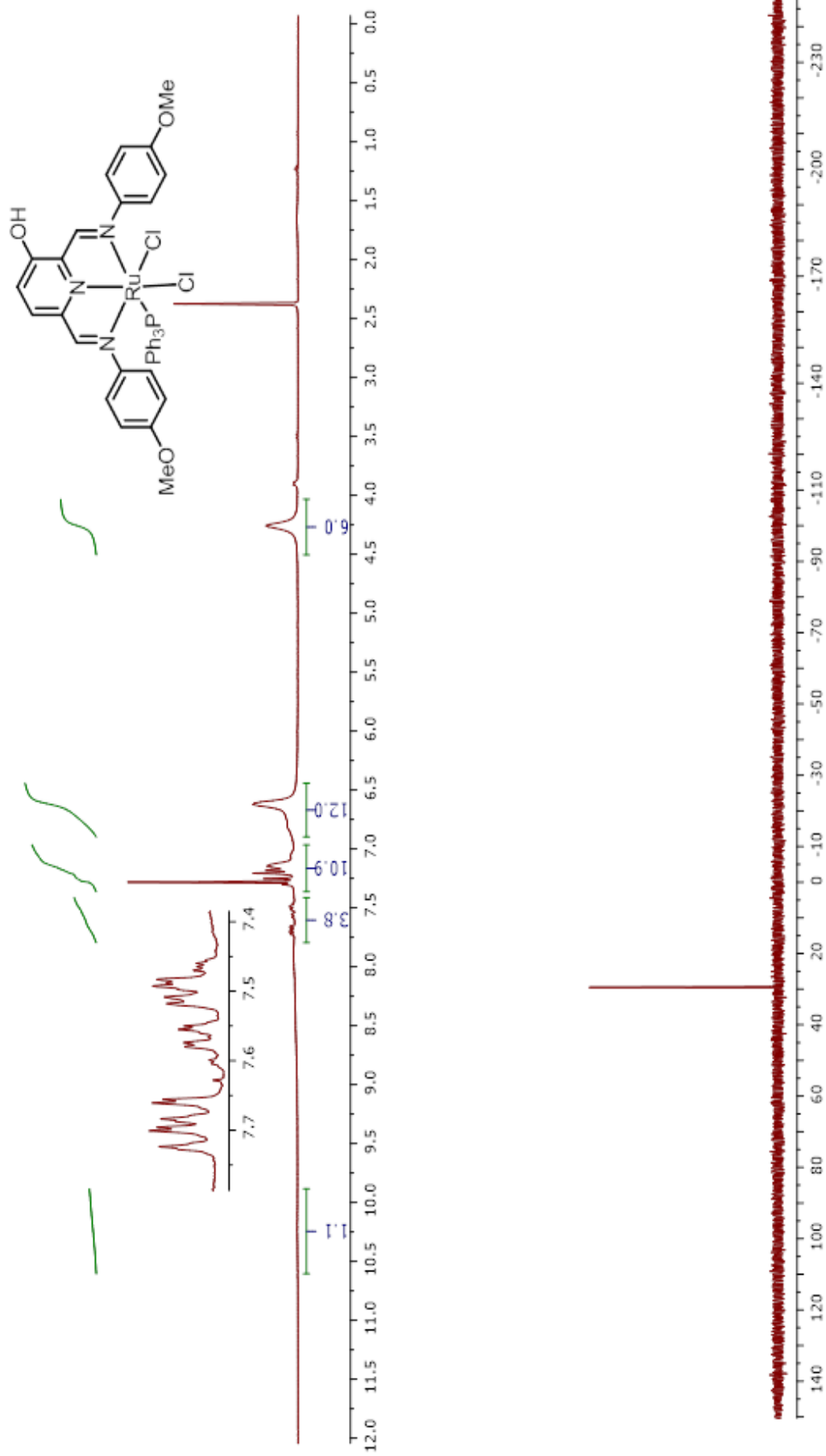
3-hydroxypyridine-2,6-dicarbaldehyde



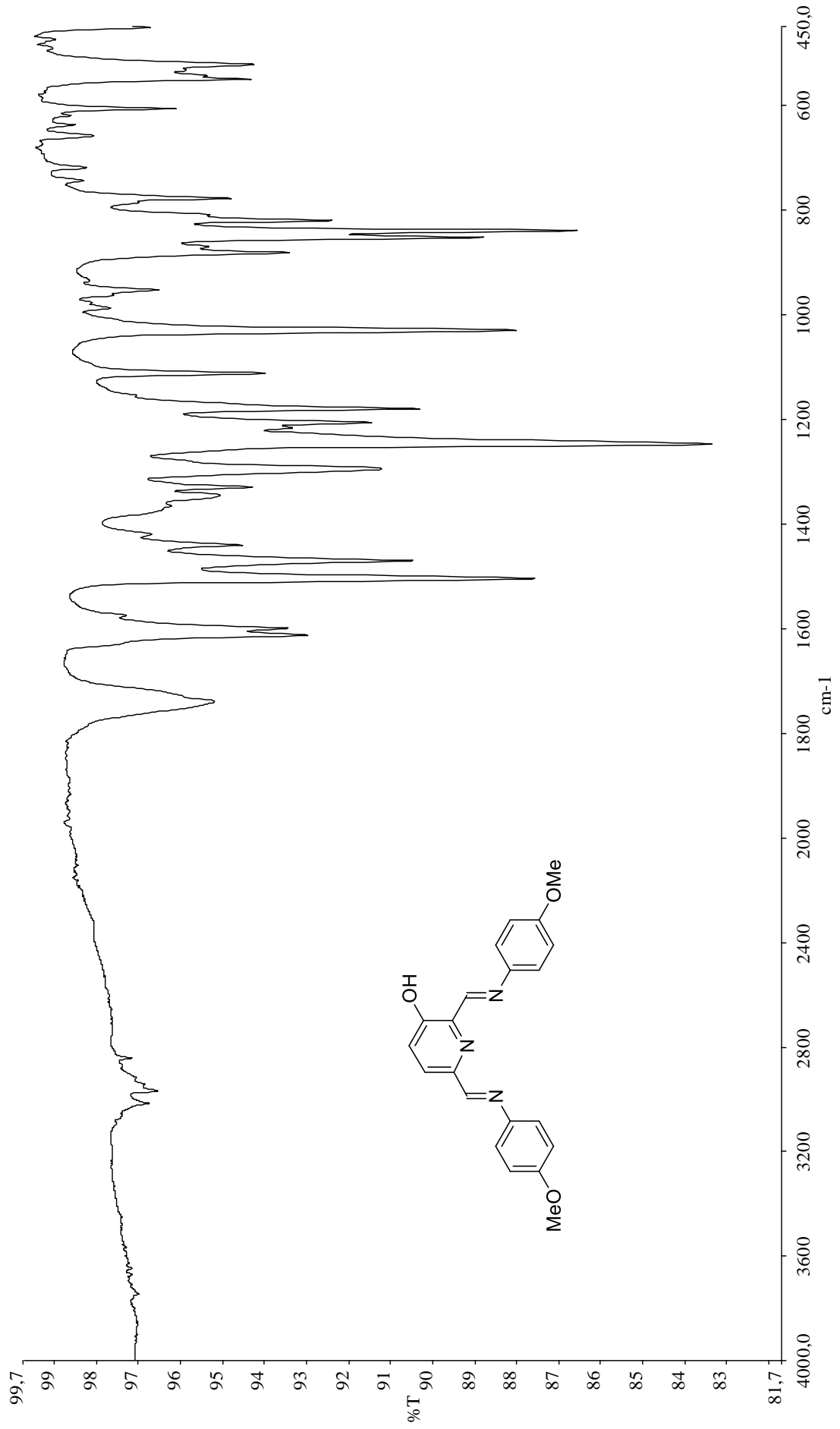
Ek 3 : Bilesik 4'ün NMR spektrumu



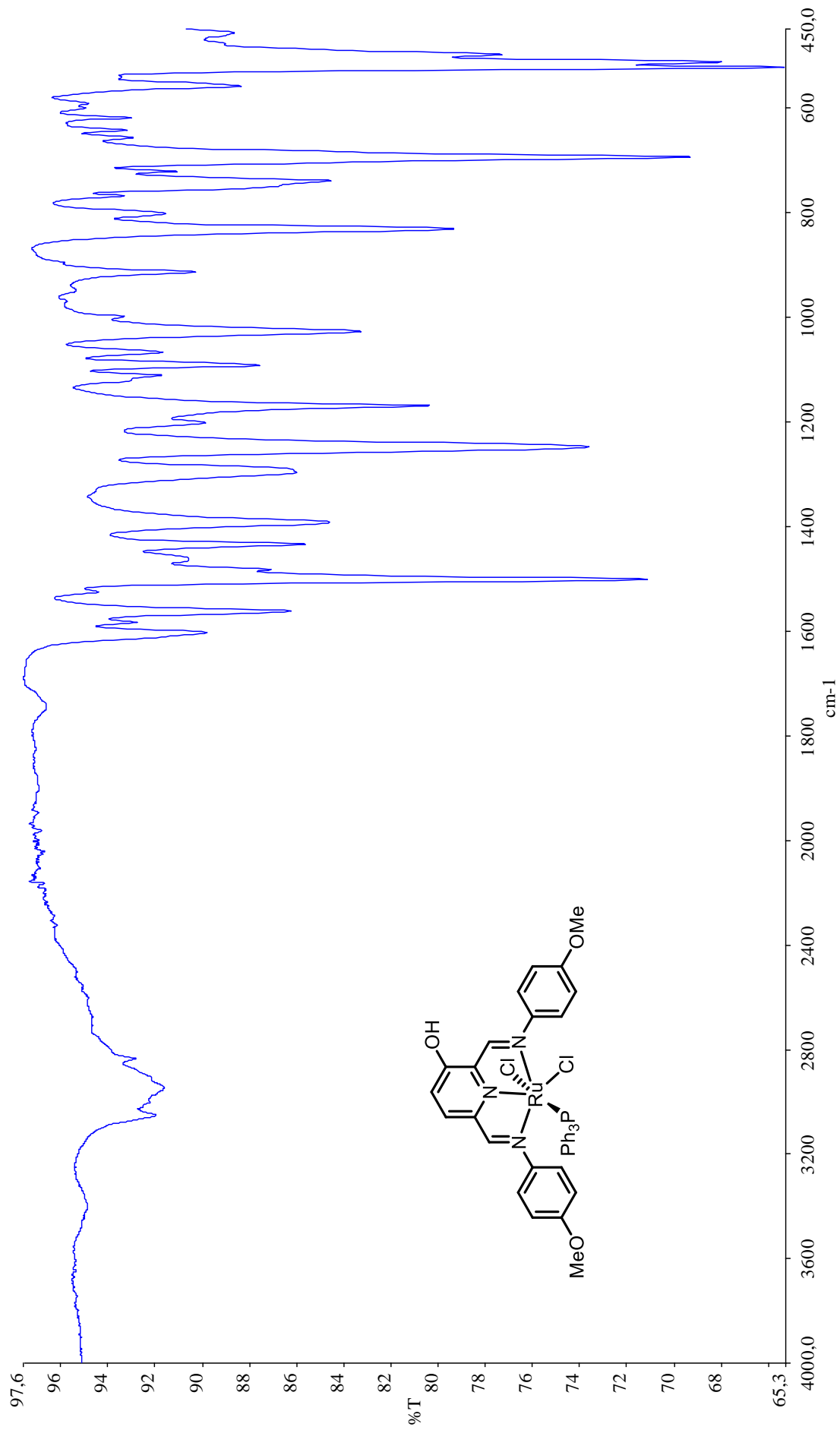
Ek 4 : Kompleks 5'in NMR spektrumu



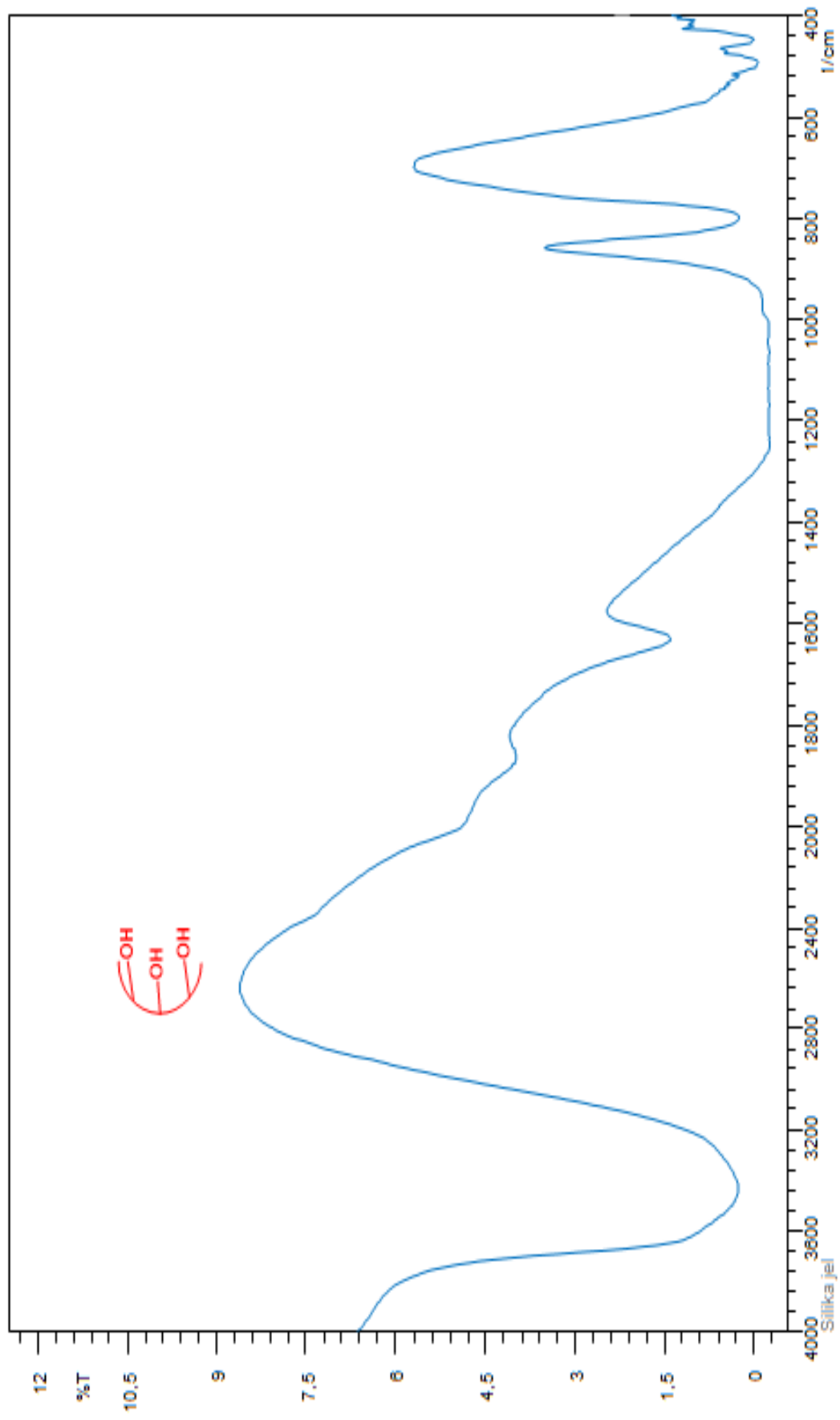
Ek 5 : Bileşik 4'ün FTIR spektrumu



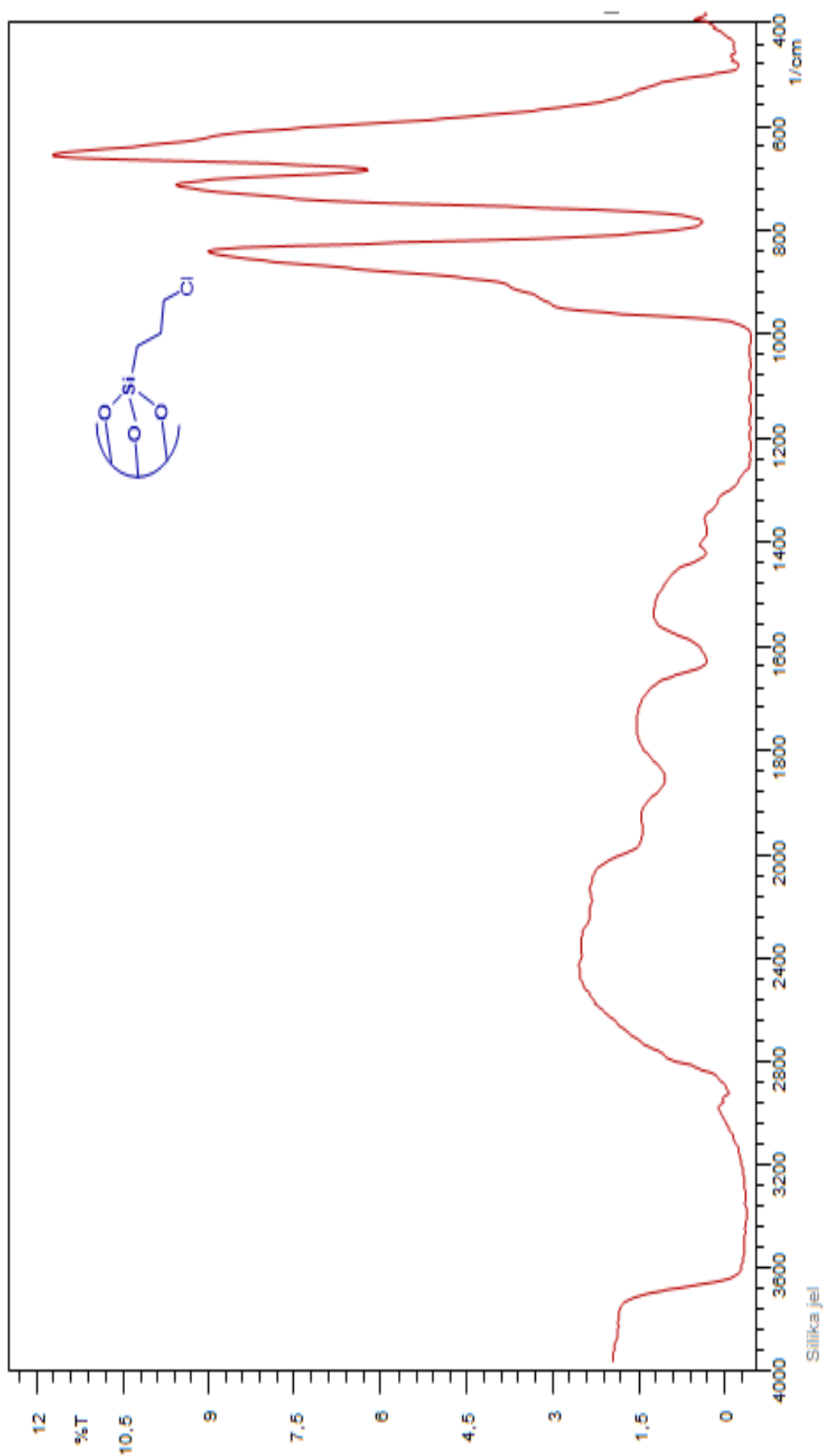
Ek 6 : Kompleks 5' in FTIR spektrumu



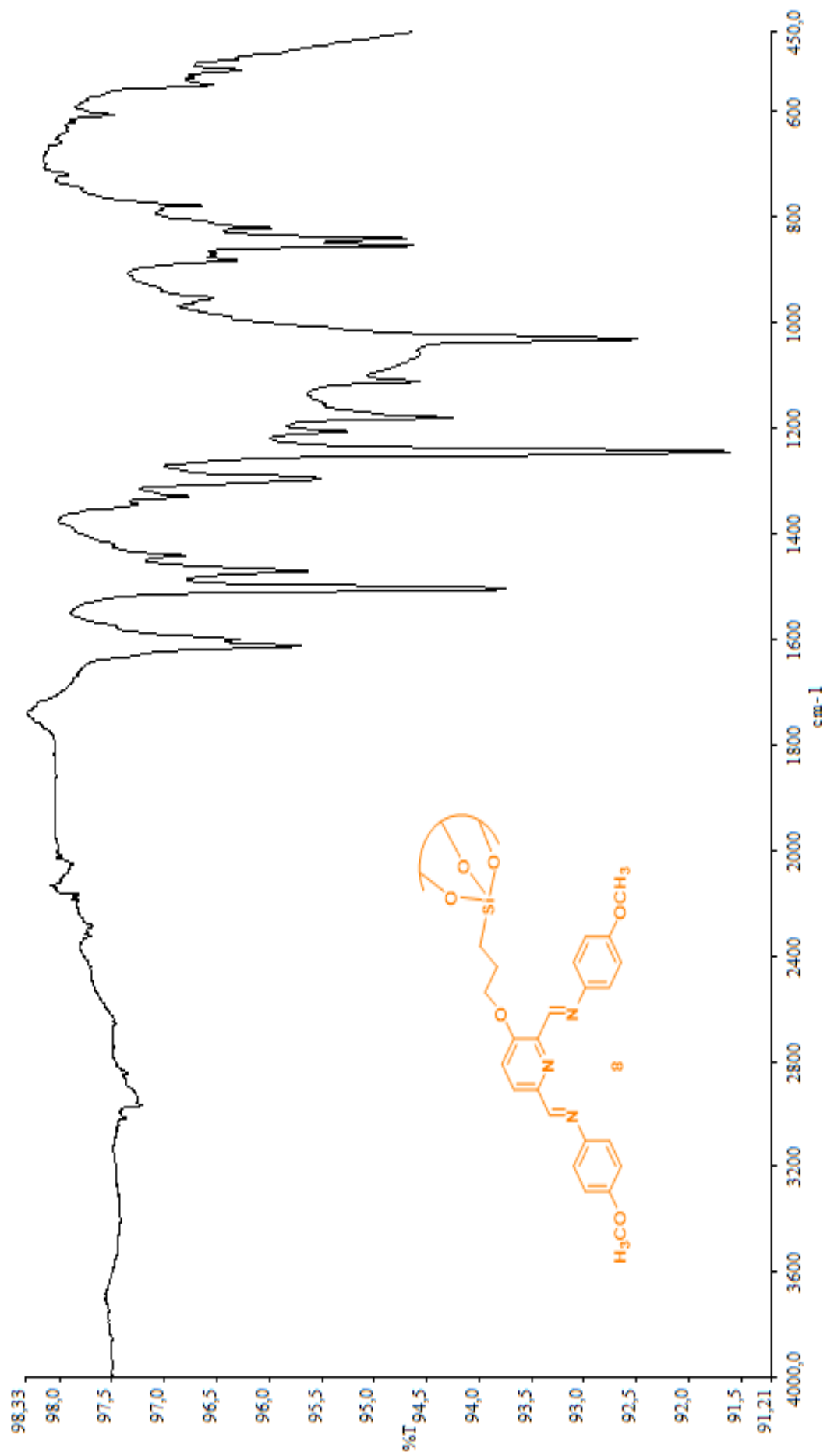
Ek 7 : Silika FTIR spektrumu



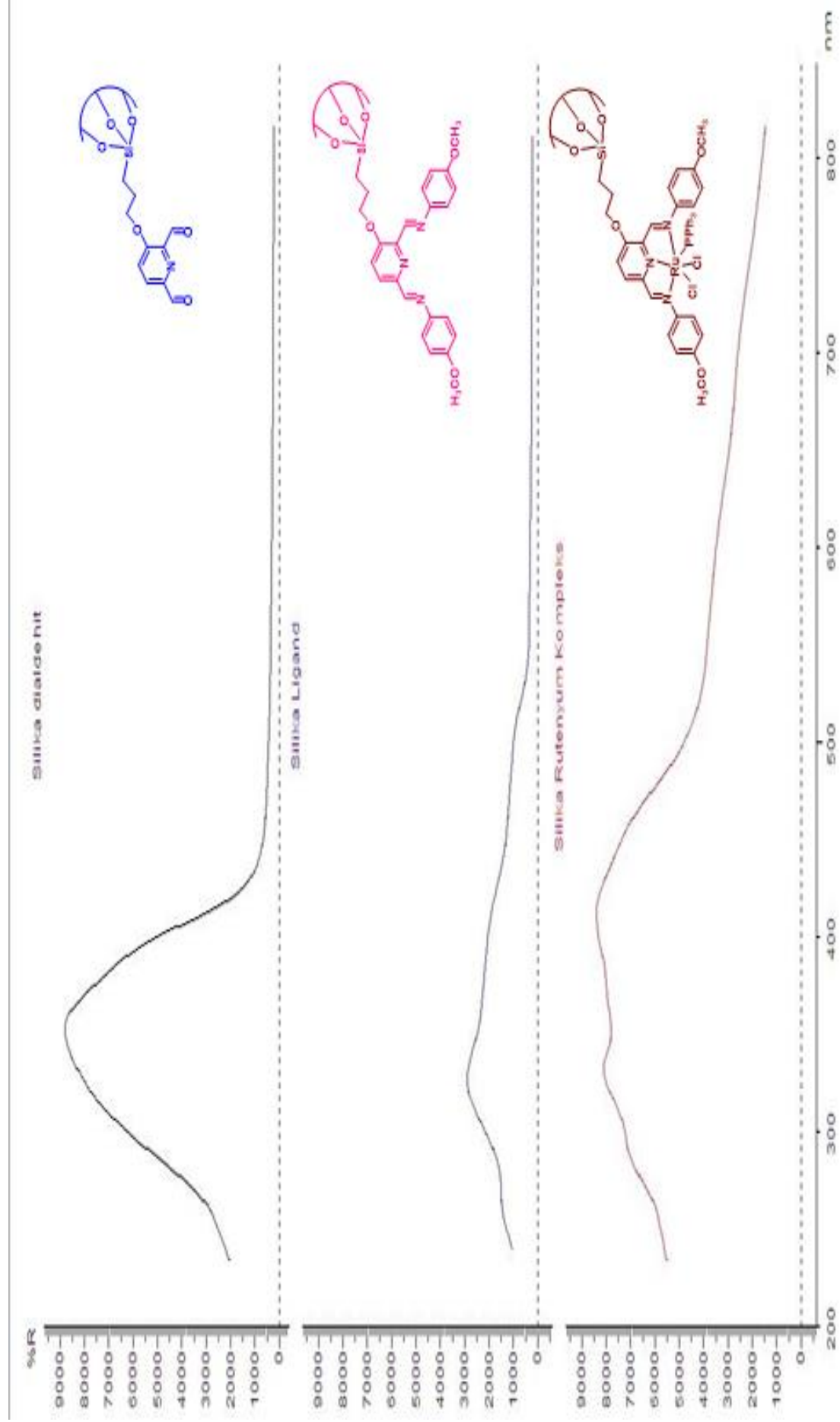
Ek 8 : Klorlu siliika FTIR spektrumu



Ek 9 : Bileşik 8'in FTIR spektrumu



Ek 10 : Katı destekli bileşiklerin UV spektrumları



# Ek 11 : Kompleks 5 varlığında asetofenonun TH reaksiyonuyla indirgenmesinin GC spektrumu

**Printed Version Info:**

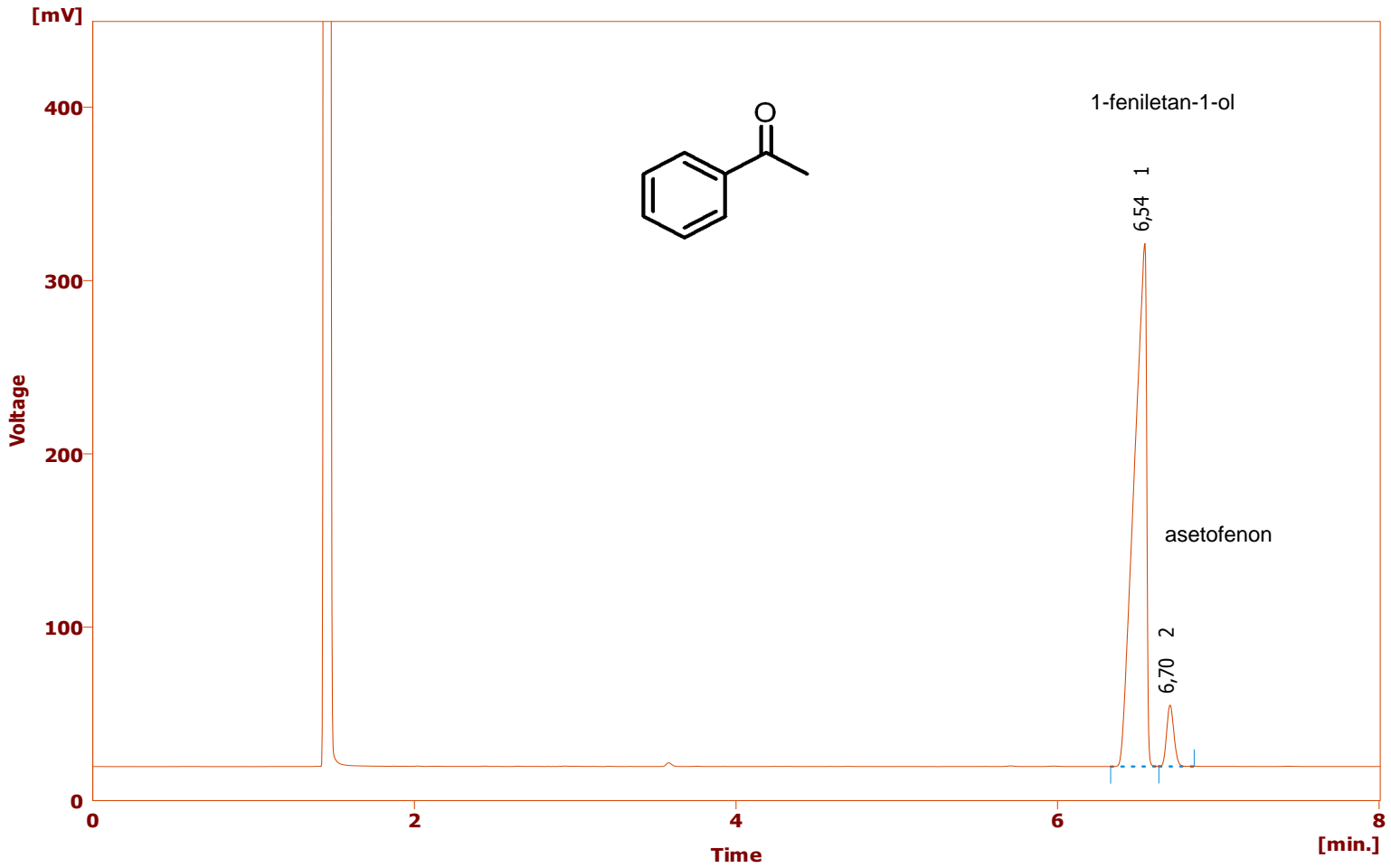
Printed Version : Modified  
 Report Style : C:\YLClarity\Common\Chromatogram.sty  
 Calibration File : None

Printed Date : 16.08.2015 08:57:39  
 By :

**Sample Info:**

Sample ID : acetophenon TH reaction  
 Sample :  
 Inj. Volume [mL] : 0

Amount : 0  
 ISTD Amount : 0  
 Dilution : 1



Result Table (Uncal - AYN003o4-2 - Detector 1)

	Reten. Time [min]	Area [mV.s]	Height [mV]	Area [%]	Compound Name
1	6,543	1610,053	301,706	93,4	
2	6,700	110,946	35,404	6,4	
3	10,053	3,716	0,615	0,2	
	Total	1724,714	337,725	100,0	

# Ek 12 : Kompleks 5 varlığında 2-metil asetofenonun TH reaksiyonuyla indirgenmesinin GC spektrumu

Printed Version Info:

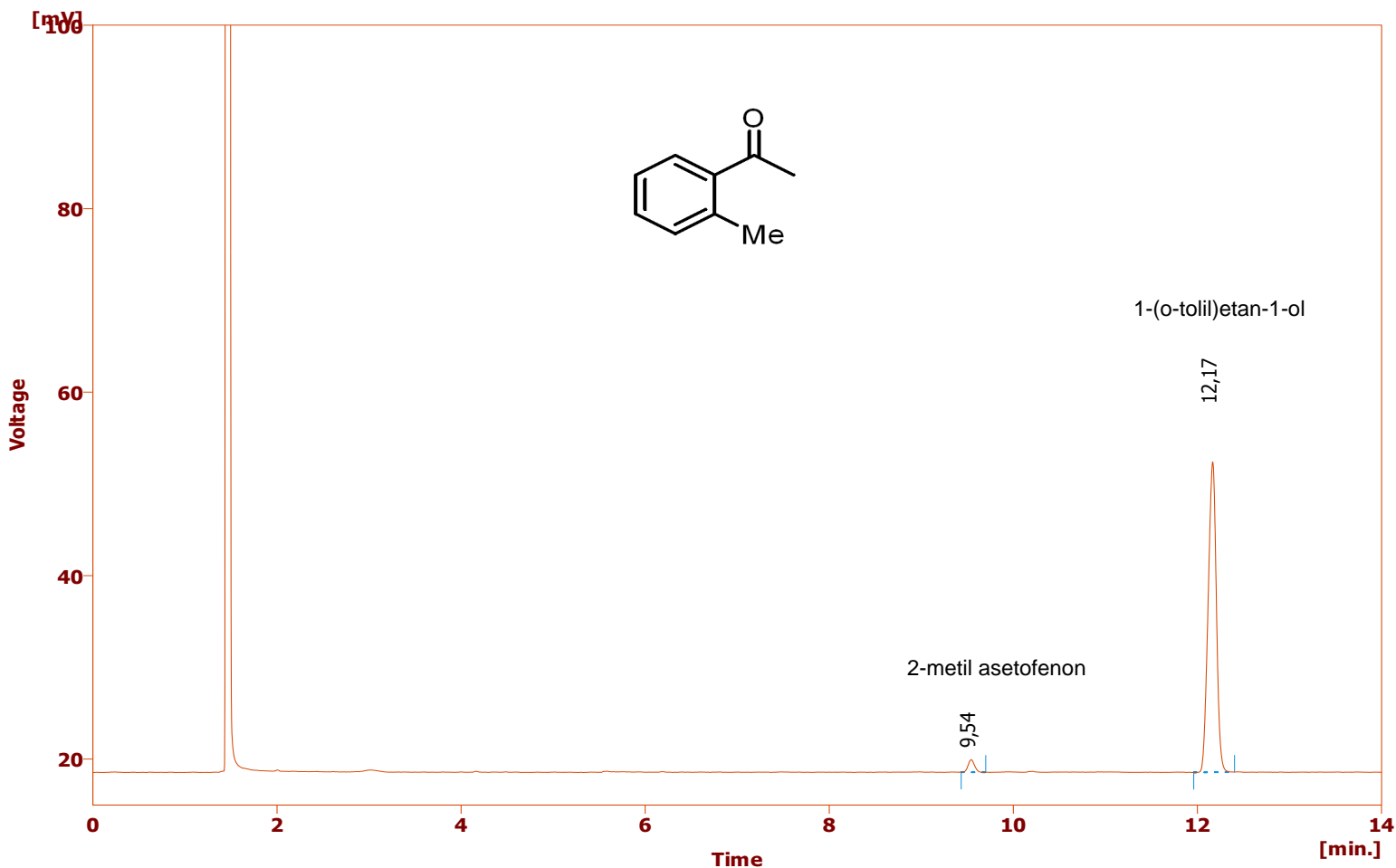
Printed Version : 16.08.2015 09:00:40  
 Report Style : C:\YLClarity\Common\Chromatogram.sty  
 Calibration File : None

Printed Date : 16.08.2015 09:01:07  
 By :

Sample Info:

Sample ID : 2-metilasetofenon TH reaction  
 Sample :  
 Inj. Volume [mL] : 0

Amount : 0  
 ISTD Amount : 0  
 Dilution : 1



Result Table (Uncal - C:\YLClarity\WORK1\DATA\data\Irfan\IRFN028a4-2 - Detector 1)

	Reten. Time [min]	Area [mV.s]	Height [mV]	Area [%]	Compound Name
1	9,543	6,661	1,366	3,1	2-metil asetofenon
2	12,167	210,063	33,837	96,9	1-(o-tolil)etan-1-ol
	Total	216,724	35,203	100,0	

# Ek 13 : Kompleks 5 varlığında 3-metil asetofenonun TH reaksiyonuyla indirgenmesinin GC spektrumu

**Printed Version Info:**

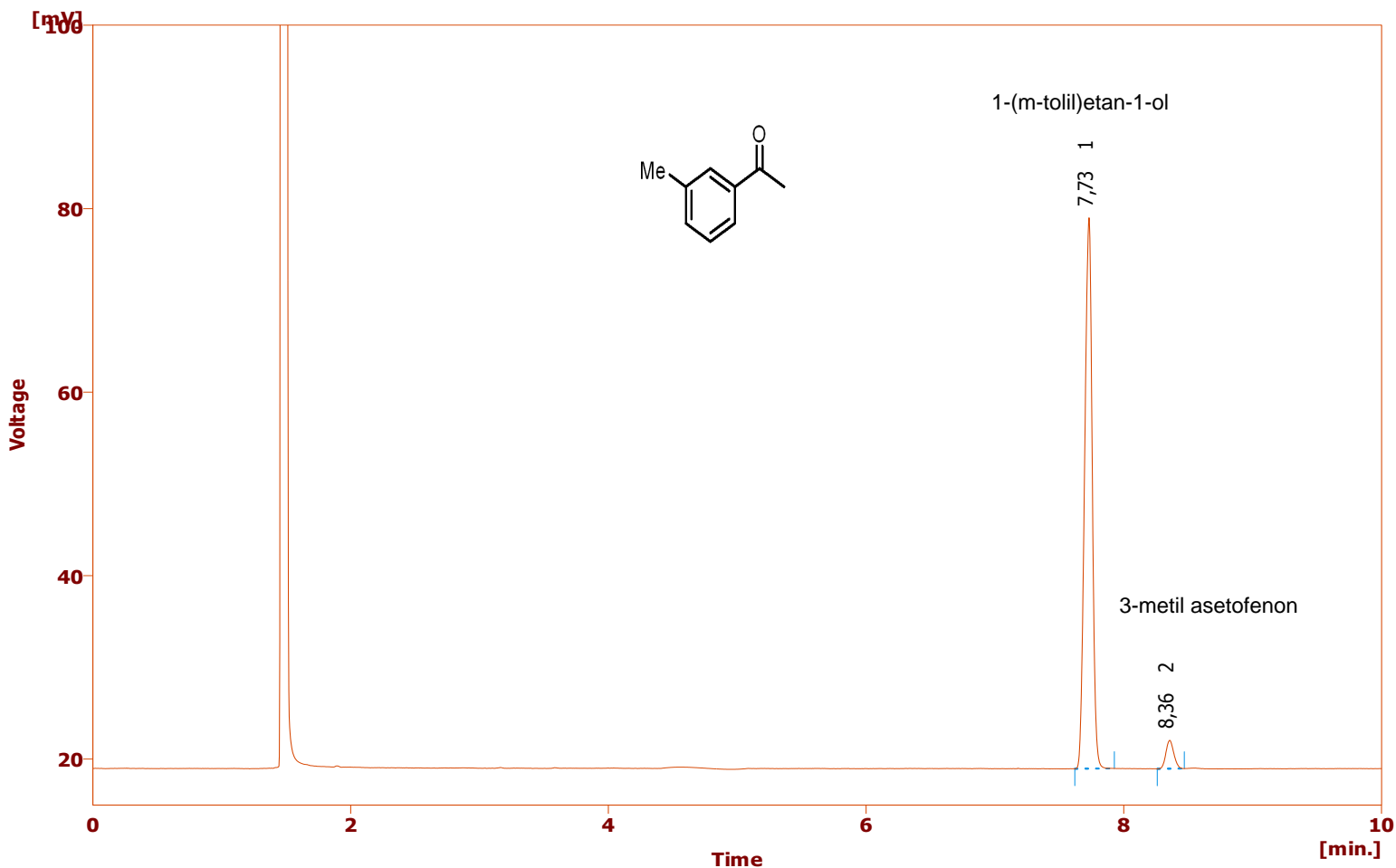
Printed Version : Modified  
 Report Style : C:\YLClarity\Common\Chromatogram.sty  
 Calibration File : None

Printed Date : 16.08.2015 09:04:19  
 By :

**Sample Info:**

Sample ID : 3-metilasetofenon TH reaction  
 Sample :  
 Inj. Volume [mL] : 0

Amount : 0  
 ISTD Amount : 0  
 Dilution : 1



Result Table (Uncal - C:\YLClarity\WORK1\DATA\data\Irfan\IRFN028c3 - Detector 1)

	Reten. Time [min]	Area [mV.s]	Height [mV]	Area [%]	Compound Name
1	7,730	244,558	60,057	94,9	
2	8,357	13,235	3,105	5,1	
	Total	257,793	63,162	100,0	

# Ek 14 : Kompleks 5 varlığında 4-metil asetofenonun TH reaksiyonuyla indirgenmesinin GC spektrumu

## Printed Version Info:

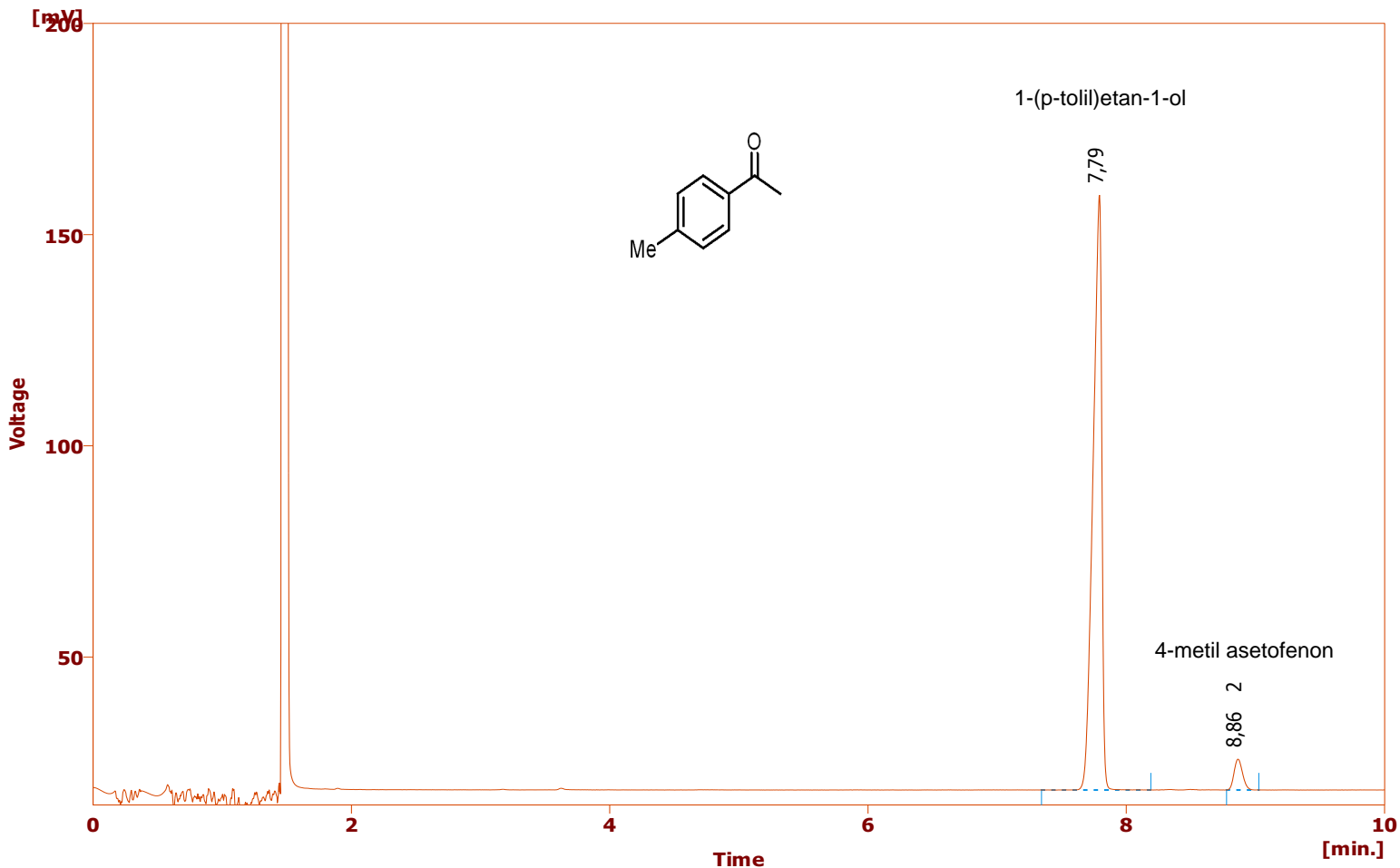
Printed Version : Modified  
 Report Style : C:\YLC\Clarity\Common\Chromatogram.sty  
 Calibration File : None

Printed Date : 16.08.2015 09:09:02  
 By :

## Sample Info:

Sample ID : 4-metilasetofenon TH reaction  
 Sample :  
 Inj. Volume [mL] : 0

Amount : 0  
 ISTD Amount : 0  
 Dilution : 1



Result Table (Uncal - C:\YLC\Clarity\WORK1\DATA\data\Irfan\IRFN028d4 - Detector 1)

	Reten. Time [min]	Area [mV.s]	Height [mV]	Area [%]	Compound Name
1	7,793	660,286	140,798	95,2	
2	8,863	33,430	7,300	4,8	
	Total	693,716	148,097	100,0	

# Ek 15 : Kompleks 5 varlığında 2-metoksi asetofenonun TH reaksiyonuyla indirgenmesinin GC spektrumu

**Printed Version Info:**

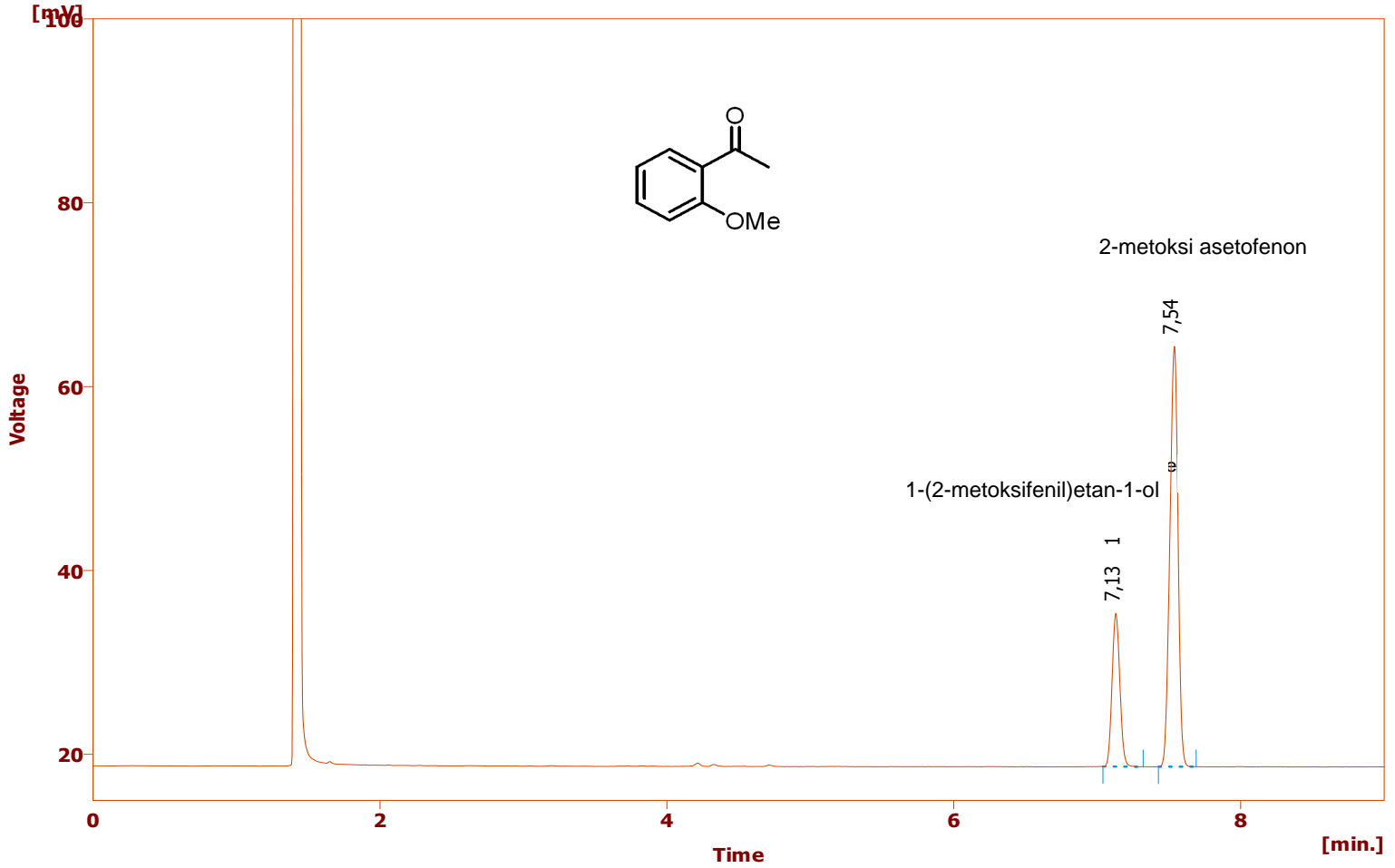
Printed Version : Modified  
 Report Style : C:\YLC\Clarity\Common\Chromatogram.sty  
 Calibration File : None

Printed Date : 16.08.2015 09:14:12  
 By :

**Sample Info:**

Sample ID : 2-metoksiasetofenon TH reaction  
 Sample :  
 Inj. Volume [mL] : 0

Amount : 0  
 ISTD Amount : 0  
 Dilution : 1



Result Table (Uncal - C:\YLC\Clarity\WORK1\DATA\data\Irfan\IRFN028h1 - Detector 1)

	Reten. Time [min]	Area [mV.s]	Height [mV]	Area [%]	Compound Name
1	7,130	63,077	16,703	25,9	
2	7,537	180,464	45,713	74,1	
	Total	243,541	62,416	100,0	

# Ek 16 : Kompleks 5 varlığında 3-metoksi asetofenonun TH reaksiyonuyla indirgenmesinin GC spektrumu

**Printed Version Info:**

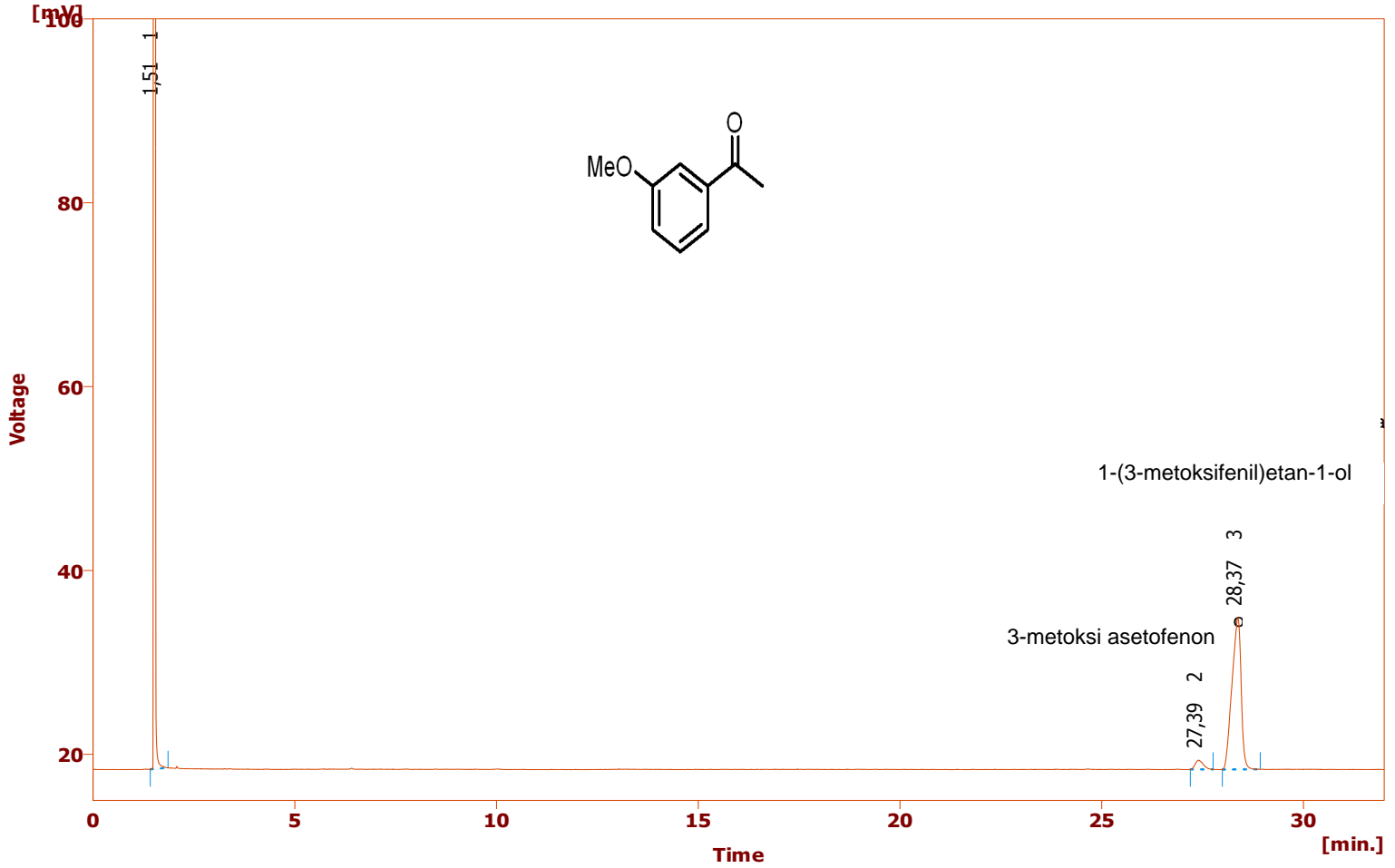
Printed Version : 16.12.2014 20:43:14  
 Report Style : C:\YLC\Clarity\Common\Chromatogram.sty  
 Calibration File : None

Printed Date : 16.08.2015 09:15:34  
 By :

**Sample Info:**

Sample ID : 3-metoksiasetofenon TH reaction  
 Sample :  
 Inj. Volume [mL] : 0

Amount : 0  
 ISTD Amount : 0  
 Dilution : 1



Result Table (Uncal - C:\YLC\Clarity\WORK1\DATA\data\Irfan\IRFN0282 - Detector 1)

	Reten. Time [min]	Area [mV.s]	Height [mV]	Area [%]	Compound Name
1	1,507	20009,248	9981,611	98,6	
2	27,393	13,979	1,013	0,1	
3	28,373	260,722	16,530	1,3	
	Total	20283,949	9999,154	100,0	

# Ek 17 : Kompleks 5 varlığında 4-metoksi asetofenonun TH reaksiyonuyla indirgenmesinin GC spektrumu

Printed Version Info:

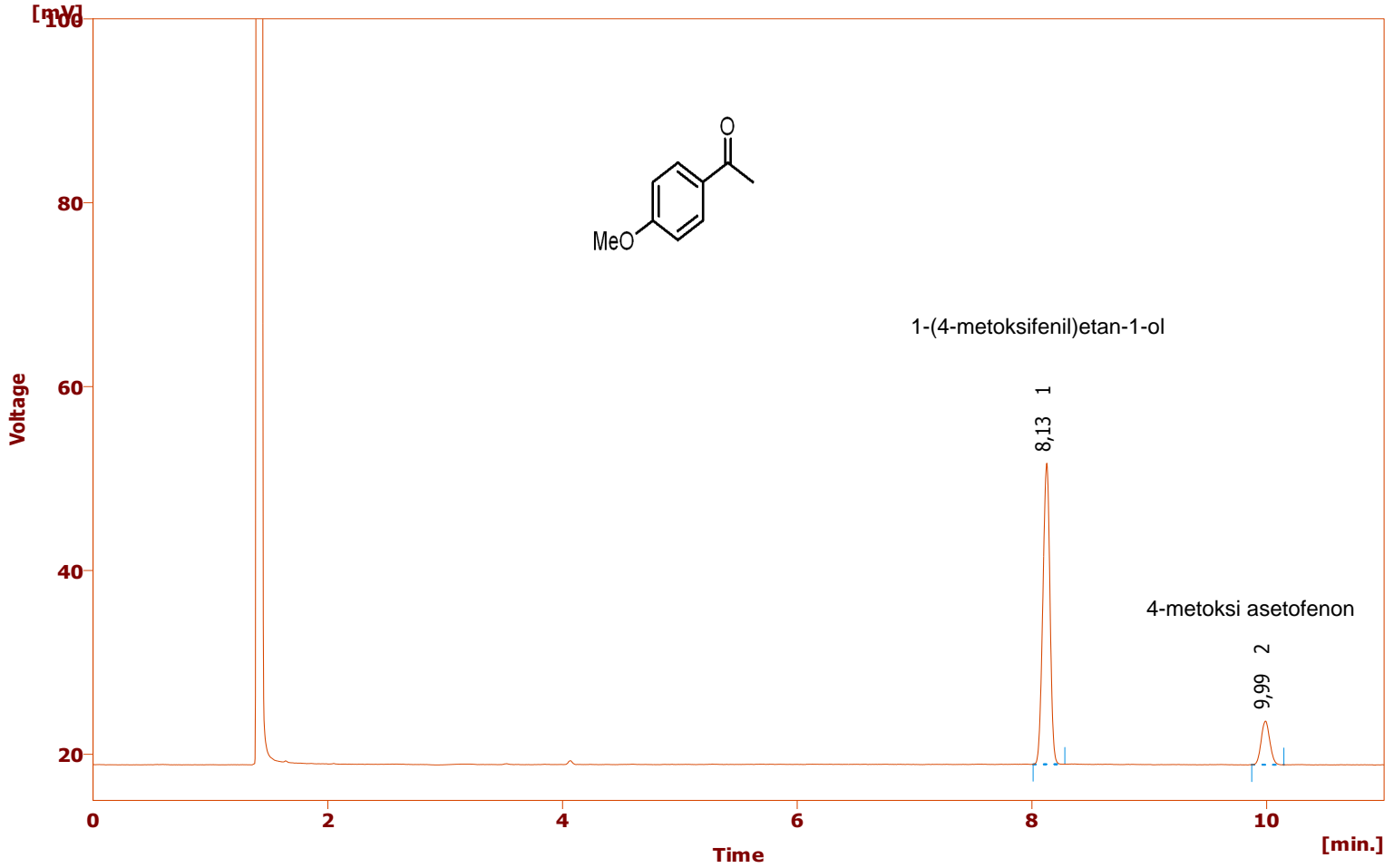
Printed Version : Modified  
 Report Style : C:\YLClarity\Common\Chromatogram.sty  
 Calibration File : None

Printed Date : 16.08.2015 09:16:56  
 By :

Sample Info:

Sample ID : 4-metoksiasetofenon TH reaction  
 Sample :  
 Inj. Volume [mL] : 0

Amount : 0  
 ISTD Amount : 0  
 Dilution : 1



Result Table (Uncal - C:\YLClarity\WORK1\DATA\data\Irfan\IRFN028j3 - Detector 1)

	Reten. Time [min]	Area [mV.s]	Height [mV]	Area [%]	Compound Name
1	8,127	137,864	32,751	85,0	
2	9,990	24,287	4,756	15,0	
	Total	162,150	37,506	100,0	

# Ek 18 : Kompleks 5 varlığında 2-bromo asetofenonun TH reaksiyonuyla indirgenmesinin GC spektrumu

Printed Version Info:

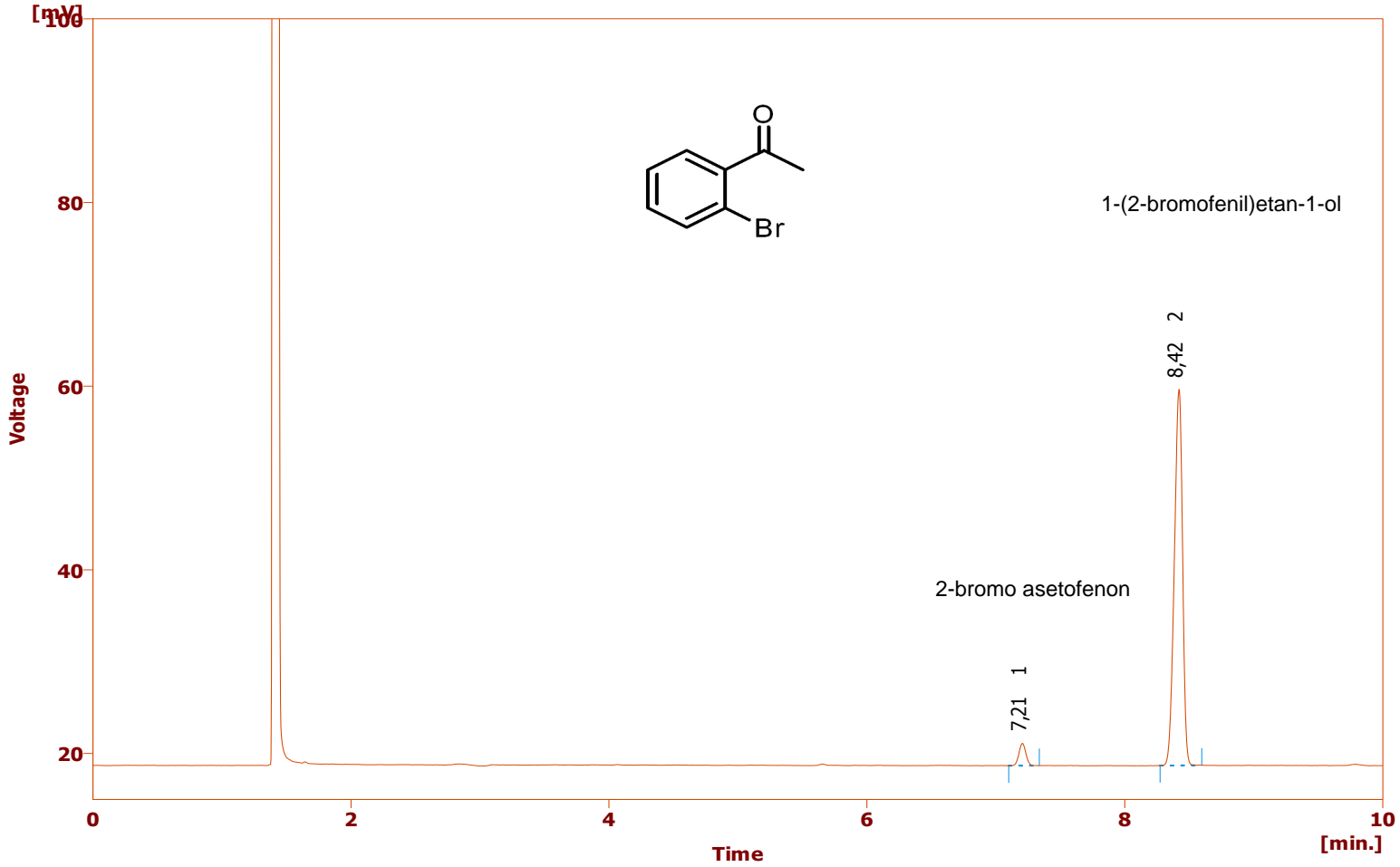
Printed Version : Modified  
 Report Style : C:\YLClarity\Common\Chromatogram.sty  
 Calibration File : None

Printed Date : 16.08.2015 09:10:49  
 By :

Sample Info:

Sample ID : 2-bromoasetofenon TH reaction  
 Sample :  
 Inj. Volume [mL] : 0

Amount : 0  
 ISTD Amount : 0  
 Dilution : 1



Result Table (Uncal - C:\YLClarity\WORK1\DATA\datalar\İrfan\İRFN028e2 - Detector 1)

	Reten. Time [min]	Area [mV.s]	Height [mV]	Area [%]	Compound Name
1	7,207	9,155	2,436	4,8	
2	8,420	181,284	40,960	95,2	
	Total	190,439	43,396	100,0	

# Ek 19 : Kompleks 5 varlığında 3-bromo asetofenonun TH reaksiyonuyla indirgenmesinin GC spektrumu

Printed Version Info:

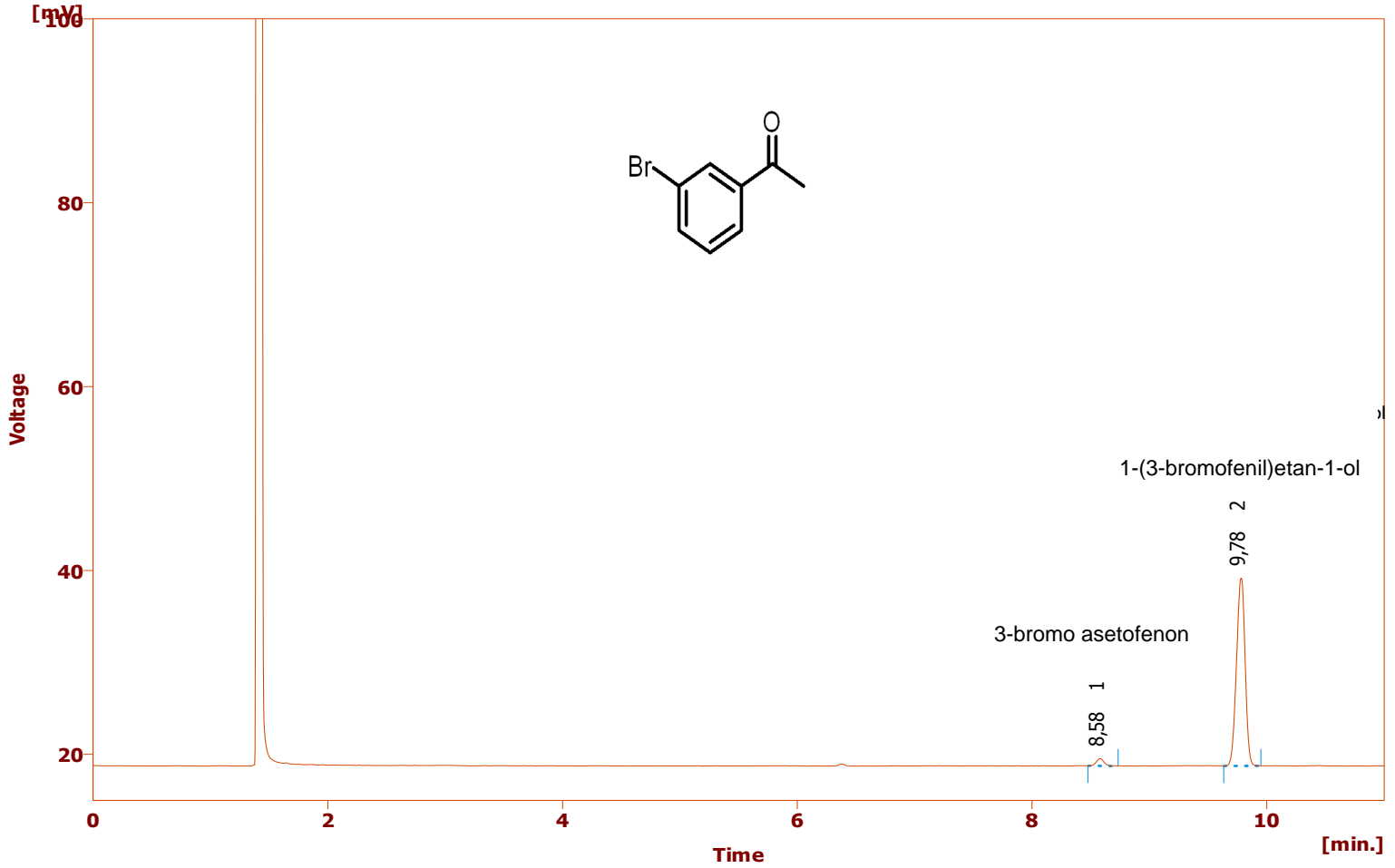
Printed Version : Modified  
 Report Style : C:\YLClarity\Common\Chromatogram.sty  
 Calibration File : None

Printed Date : 16.08.2015 09:11:53  
 By :

Sample Info:

Sample ID : 3-bromoasetofenon TH reaction  
 Sample :  
 Inj. Volume [mL] : 0

Amount : 0  
 ISTD Amount : 0  
 Dilution : 1



Result Table (Uncal - C:\YLClarity\WORK1\DATA\data1ar\İrfan\İRFN028f3 - Detector 1)

	Reten. Time [min]	Area [mV.s]	Height [mV]	Area [%]	Compound Name
1	8,583	3,734	0,790	3,4	
2	9,783	104,690	20,432	96,6	
	Total	108,425	21,223	100,0	

# Ek 20 : Kompleks 5 varlığında 4-bromo asetofenonun TH reaksiyonuyla indirgenmesinin GC spektrumu

Printed Version Info:

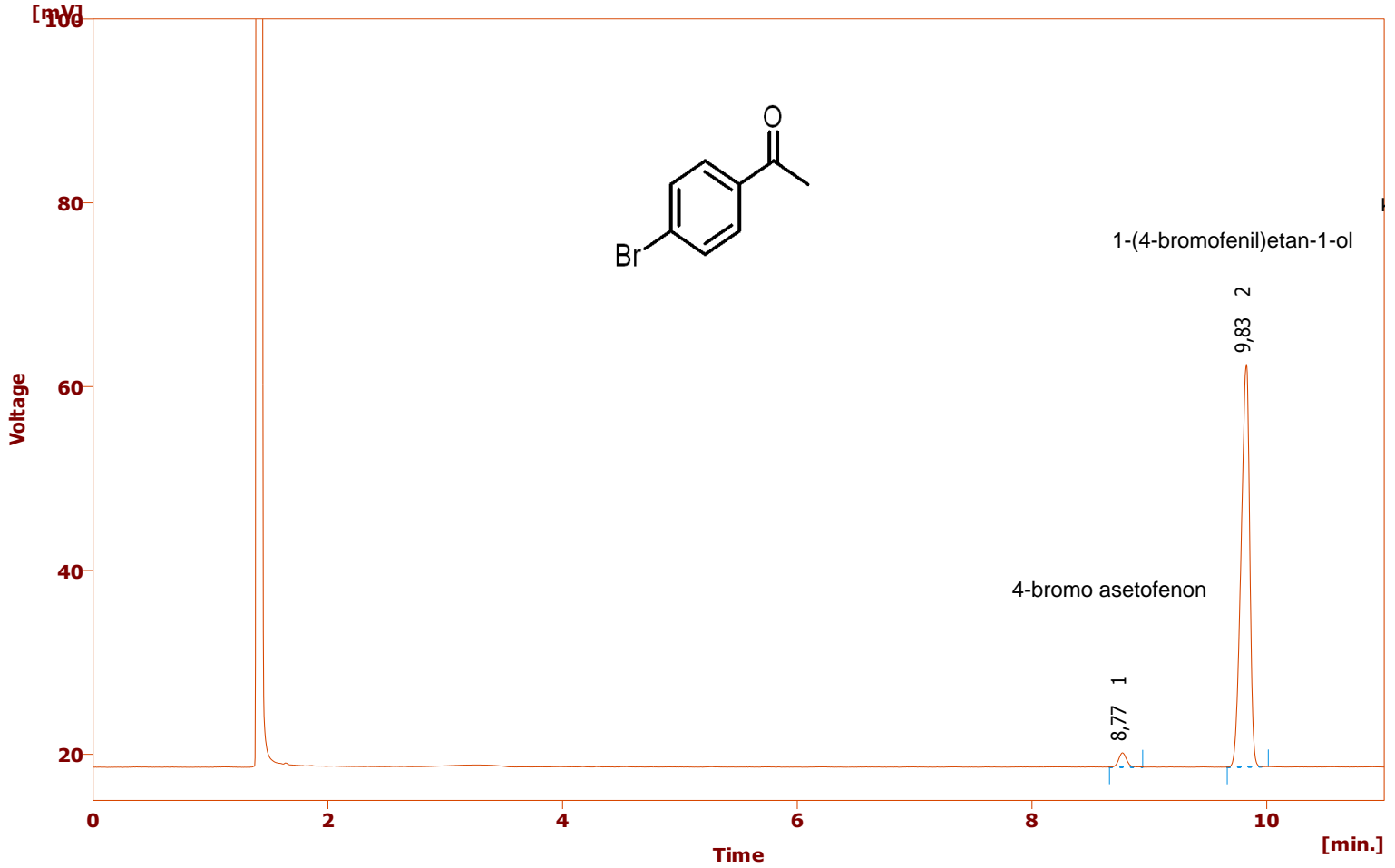
Printed Version : Modified  
 Report Style : C:\YLC\Clarity\Common\Chromatogram.sty  
 Calibration File : None

Printed Date : 16.08.2015 09:12:56  
 By :

Sample Info:

Sample ID : 4-bromoasetofenon TH reaction  
 Sample :  
 Inj. Volume [mL] : 0

Amount : 0  
 ISTD Amount : 0  
 Dilution : 1



Result Table (Uncal - C:\YLC\Clarity\WORK1\DATA\datalar\İrfan\İRFN028g2 - Detector 1)

	Reten. Time [min]	Area [mV.s]	Height [mV]	Area [%]	Compound Name
1	8,770	7,173	1,546	3,1	
2	9,827	223,383	43,783	96,9	
	Total	230,556	45,329	100,0	

# Ek 21 : Kompleks 9 varlığında asetofenonun TH reaksiyonuyla indirgenmesinin GC spektrumu

Printed Version Info:

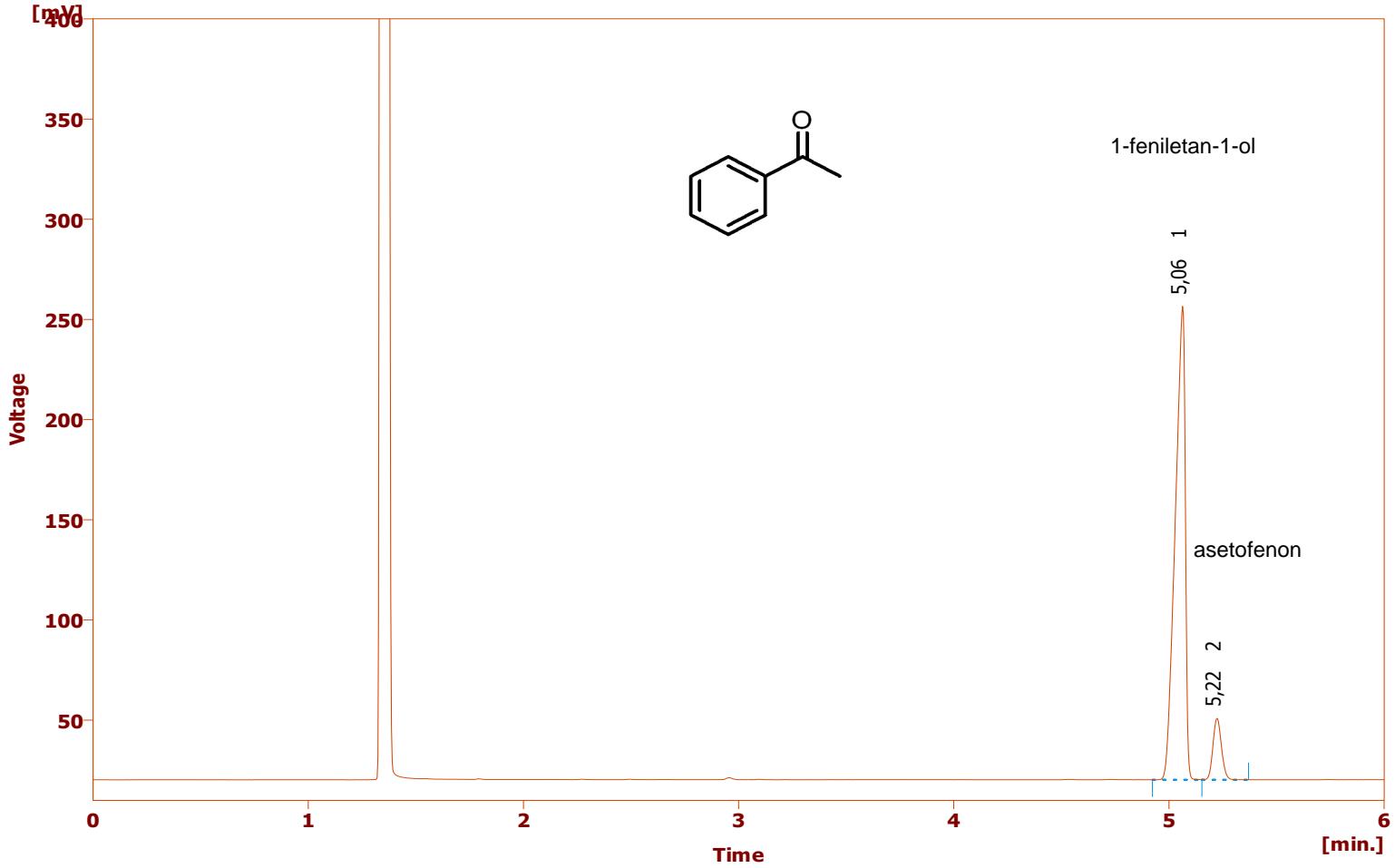
Printed Version : 16.08.2015 09:18:49  
 Report Style : C:\YLClarity\Common\Chromatogram.sty  
 Calibration File : None

Printed Date : 16.08.2015 09:19:04  
 By :

Sample Info:

Sample ID : asetofenon TH reaction  
 Sample :  
 Inj. Volume [mL] : 0

Amount : 0  
 ISTD Amount : 0  
 Dilution : 1



Result Table (Uncal - C:\YLClarity\WORK1\DATA\dataalar\İrfan\İrfn059c3 - Detector 1)

	Reten. Time [min]	Area [mV.s]	Height [mV]	Area [%]	Compound Name
1	5,063	764,411	236,305	90,1	
2	5,223	84,231	30,624	9,9	
	Total	848,642	266,928	100,0	

# Ek 22 : Kompleks 9 varlığında 2-metil asetofenonun TH reaksiyonuyla indirgenmesinin GC spektrumu

Printed Version Info:

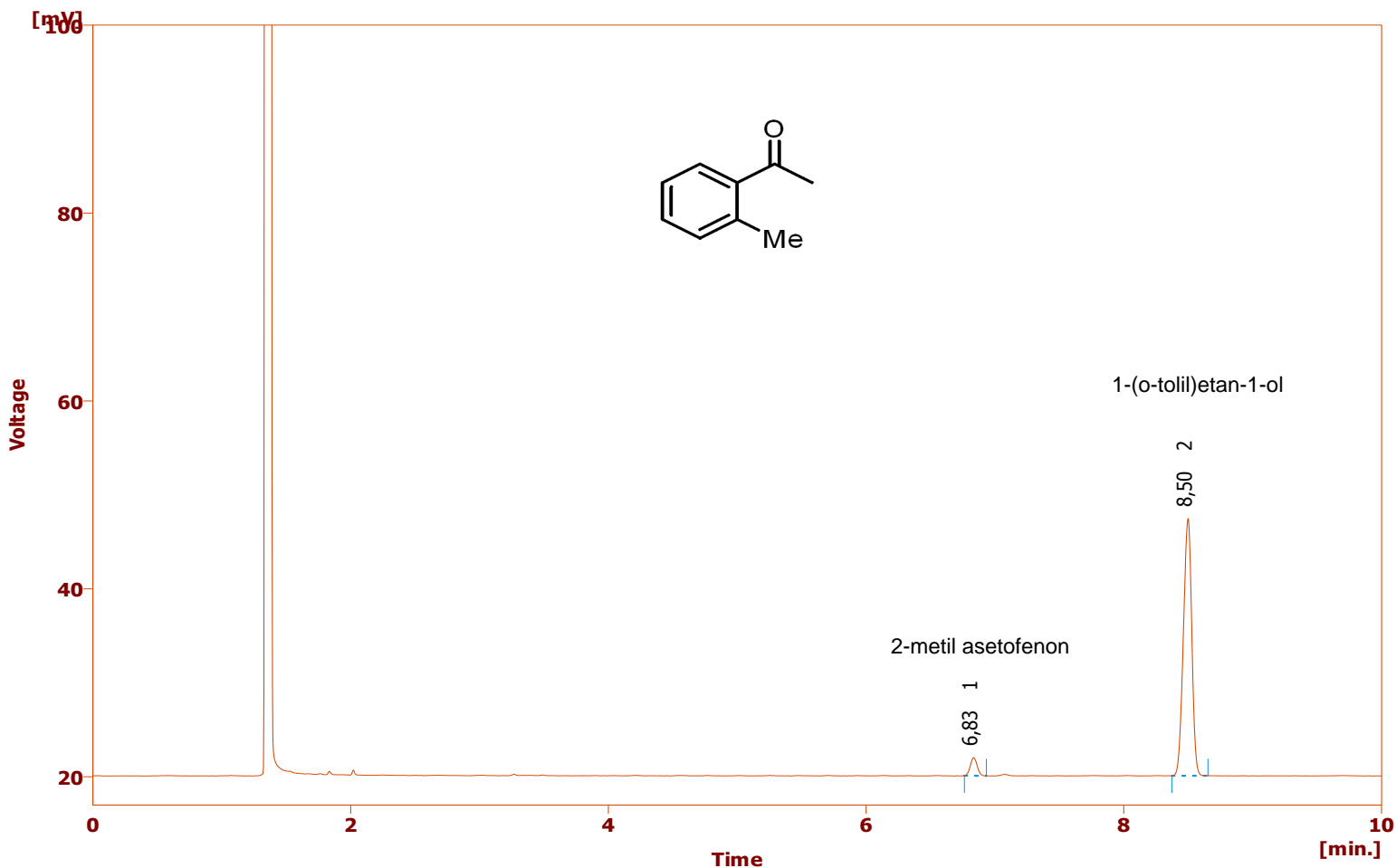
Printed Version : Modified  
 Report Style : C:\YLClarity\Common\Chromatogram.sty  
 Calibration File : None

Printed Date : 16.08.2015 09:21:13  
 By :

Sample Info:

Sample ID : 2-metilasetofenon TH reaction  
 Sample :  
 Inj. Volume [mL] : 0

Amount : 0  
 ISTD Amount : 0  
 Dilution : 1



Result Table (Uncal - C:\YLClarity\WORK1\DATA\dataalar\İrfan\İrfn060a3-4 - Detector 1)

	Reten. Time [min]	Area [mV.s]	Height [mV]	Area [%]	Compound Name
1	6,833	7,146	1,944	5,4	
2	8,500	124,050	27,395	94,6	
	Total	131,196	29,339	100,0	

# Ek 23 : Kompleks 9 varlığında 3-metil asetofenonun TH reaksiyonuyla indirgenmesinin GC spektrumu

Printed Version Info:

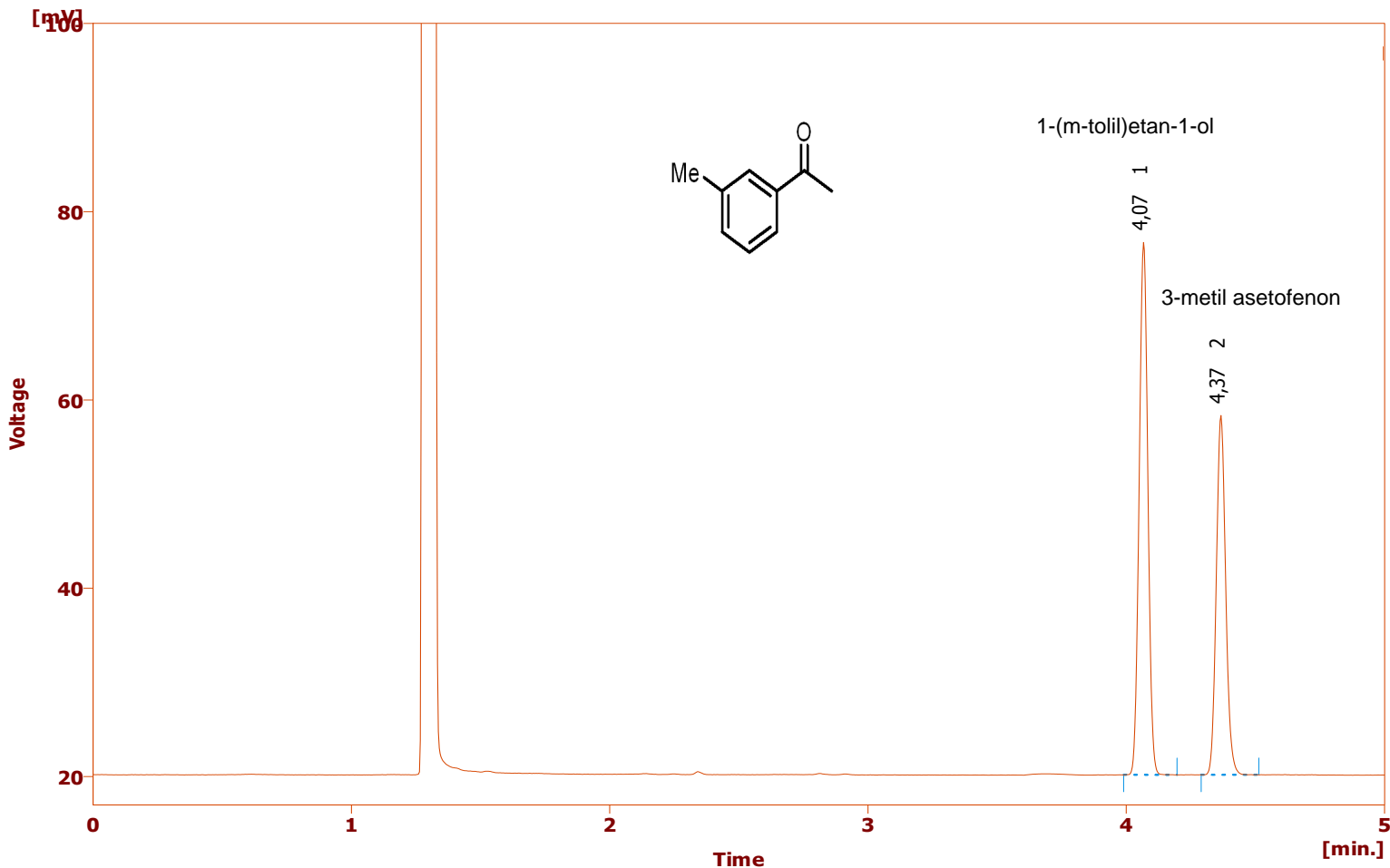
Printed Version : Modified  
 Report Style : C:\YLClarity\Common\Chromatogram.sty  
 Calibration File : None

Printed Date : 16.08.2015 09:22:30  
 By :

Sample Info:

Sample ID : 3-metilasetofenon TH reaction  
 Sample :  
 Inj. Volume [mL] : 0

Amount : 0  
 ISTD Amount : 0  
 Dilution : 1



Result Table (Uncal - C:\YLClarity\WORK1\DATA\data\Irfan\Irfn060b1-4 - Detector 1)

	Reten. Time [min]	Area [mV.s]	Height [mV]	Area [%]	Compound Name
1	4,067	132,724	56,559	57,9	
2	4,367	96,446	38,181	42,1	
	Total	229,171	94,740	100,0	

# Ek 24 : Kompleks 9 varlığında 4-metil asetofenonun TH reaksiyonuyla indirgenmesinin GC spektrumu

## Printed Version Info:

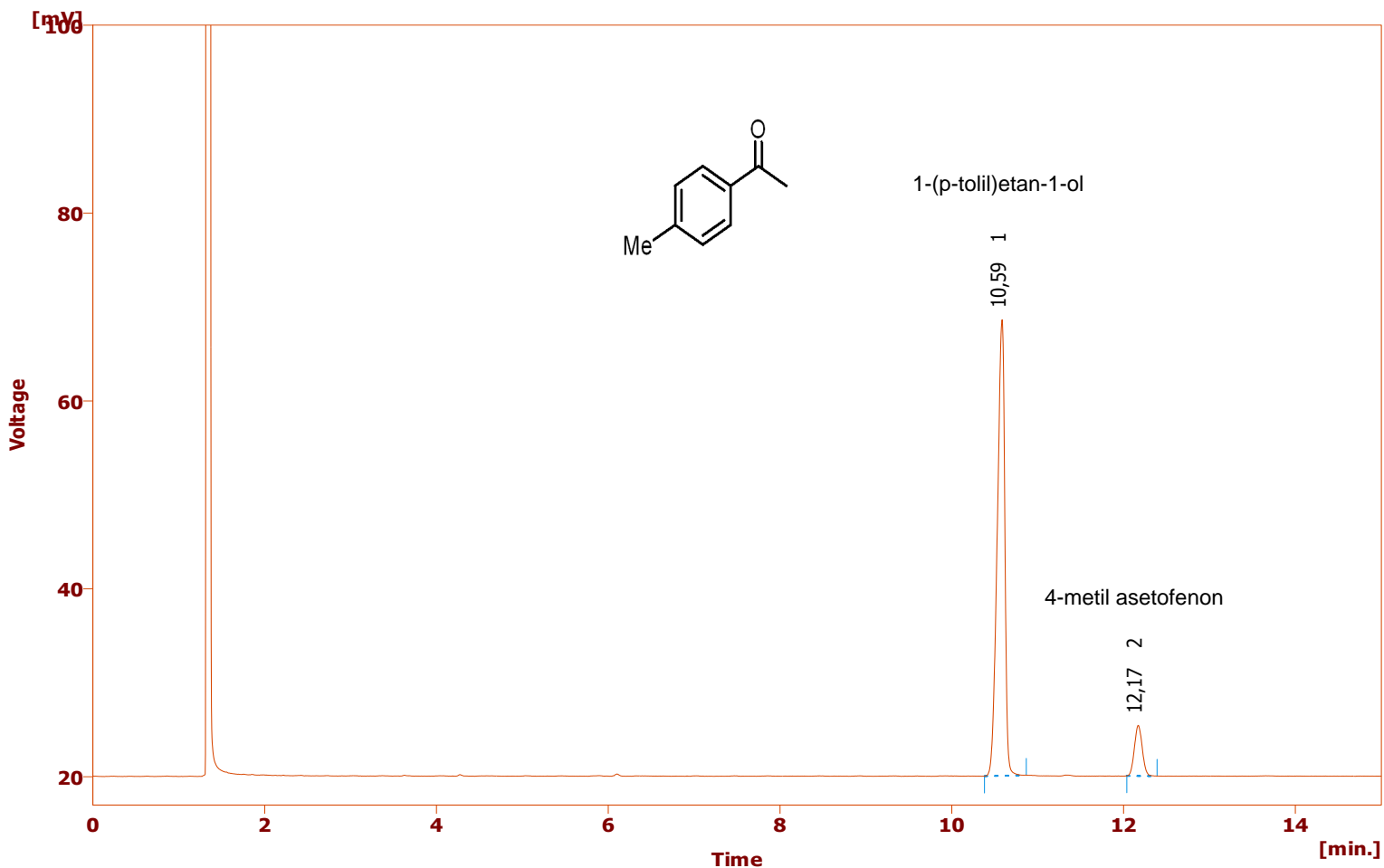
Printed Version : Modified  
 Report Style : C:\YLClarity\Common\Chromatogram.sty  
 Calibration File : None

Printed Date : 16.08.2015 09:24:00  
 By :

## Sample Info:

Sample ID : 4-metilasetofenon TH reaction  
 Sample :  
 Inj. Volume [mL] : 0

Amount : 0  
 ISTD Amount : 0  
 Dilution : 1



Result Table (Uncal - C:\YLClarity\WORK1\DATA\dataalar\İrfan\İrfn060c9 - Detector 1)

	Reten. Time [min]	Area [mV.s]	Height [mV]	Area [%]	Compound Name
1	10,587	296,016	48,551	89,6	
2	12,170	34,198	5,398	10,4	
	Total	330,214	53,949	100,0	

# Ek 28 : Kompleks 9 varlığında 3-bromoasetofenonun TH reaksiyonuyla indirgenmesinin GC spektrumu

Printed Version Info:

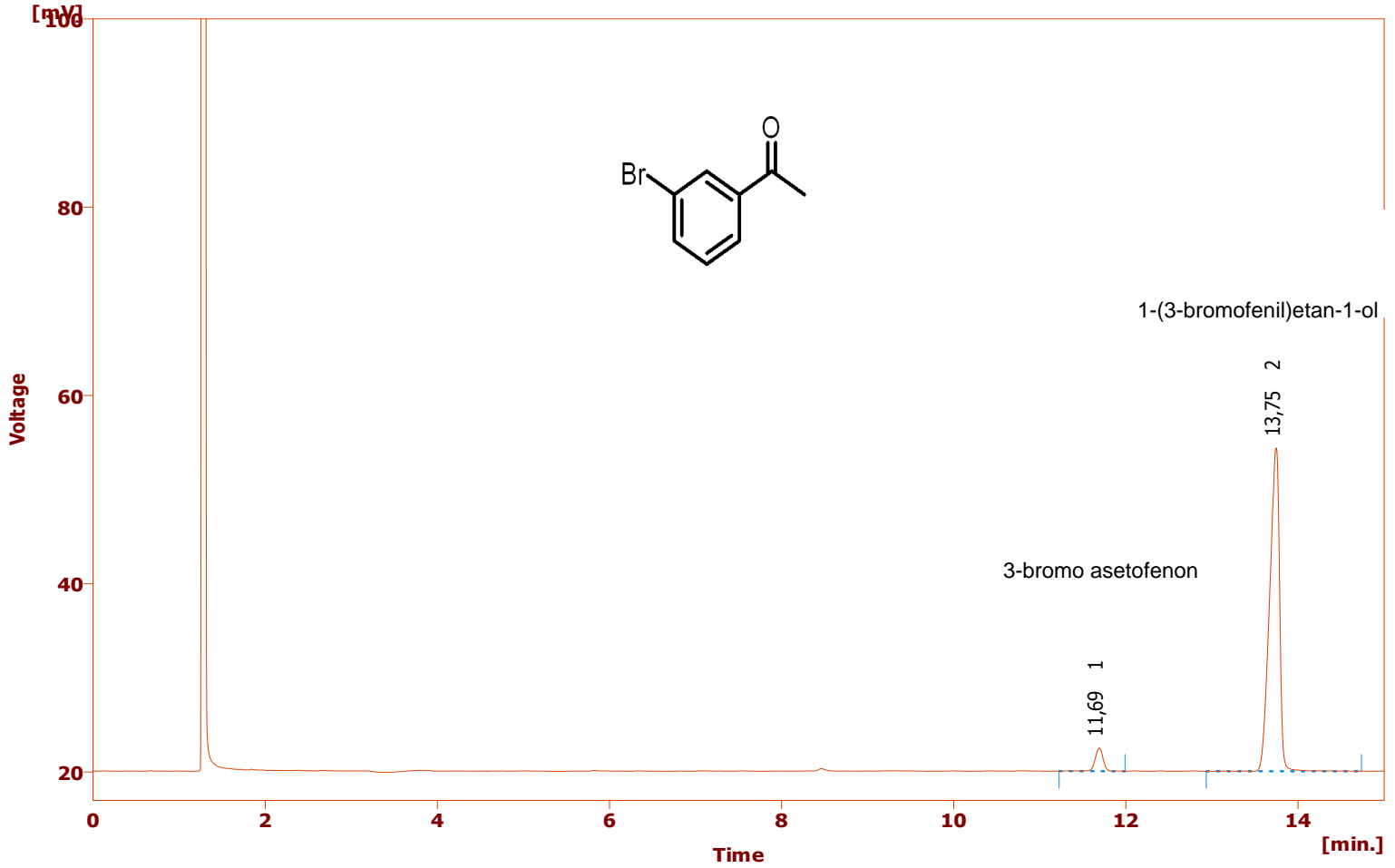
Printed Version : Modified  
 Report Style : C:\YLClarity\Common\Chromatogram.sty  
 Calibration File : None

Printed Date : 16.08.2015 09:25:27  
 By :

Sample Info:

Sample ID : 3-bromoasetofenon TH reaction  
 Sample :  
 Inj. Volume [mL] : 0

Amount : 0  
 ISTD Amount : 0  
 Dilution : 1



Result Table (Uncal - C:\YLClarity\WORK1\DATA\dataalar\İrfan\İrfn060e13 - Detector 1)

	Reten. Time [min]	Area [mV.s]	Height [mV]	Area [%]	Compound Name
1	11,690	16,455	2,480	5,6	
2	13,747	278,073	34,356	94,4	
	Total	294,527	36,836	100,0	

# Ek 29 : Kompleks 9 varlığında 4-bromo asetofenonun TH reaksiyonuyla indirgenmesinin GC spektrumu

Printed Version Info:

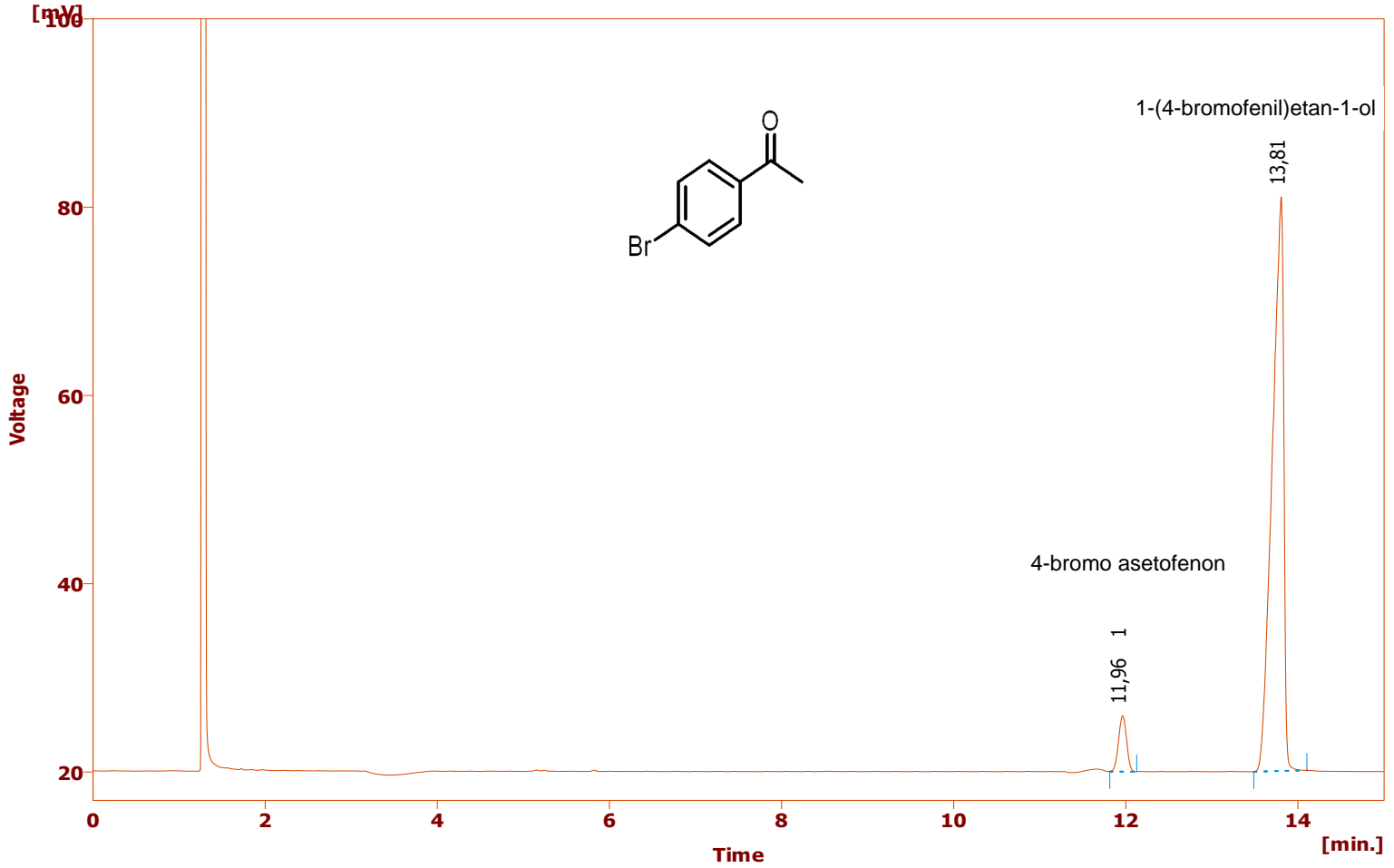
Printed Version : Modified  
 Report Style : C:\YLClarity\Common\Chromatogram.sty  
 Calibration File : None

Printed Date : 16.08.2015 09:26:50  
 By :

Sample Info:

Sample ID : 4-bromoasetofenon TH reaction  
 Sample :  
 Inj. Volume [mL] : 0

Amount : 0  
 ISTD Amount : 0  
 Dilution : 1



Result Table (Uncal - C: \YLClarity\WORK1\DATA\dataalar\İrfan\İrfn060f2 - Detector 1)

	Reten. Time [min]	Area [mV.s]	Height [mV]	Area [%]	Compound Name
1	11,960	38,482	5,952	6,4	
2	13,807	563,309	60,990	93,6	
	Total	601,792	66,941	100,0	

# Ek 25 : Kompleks 9 varlığında 2-metoksi asetofenonun TH reaksiyonuyla indirgenmesinin GC spektrumu

**Printed Version Info:**

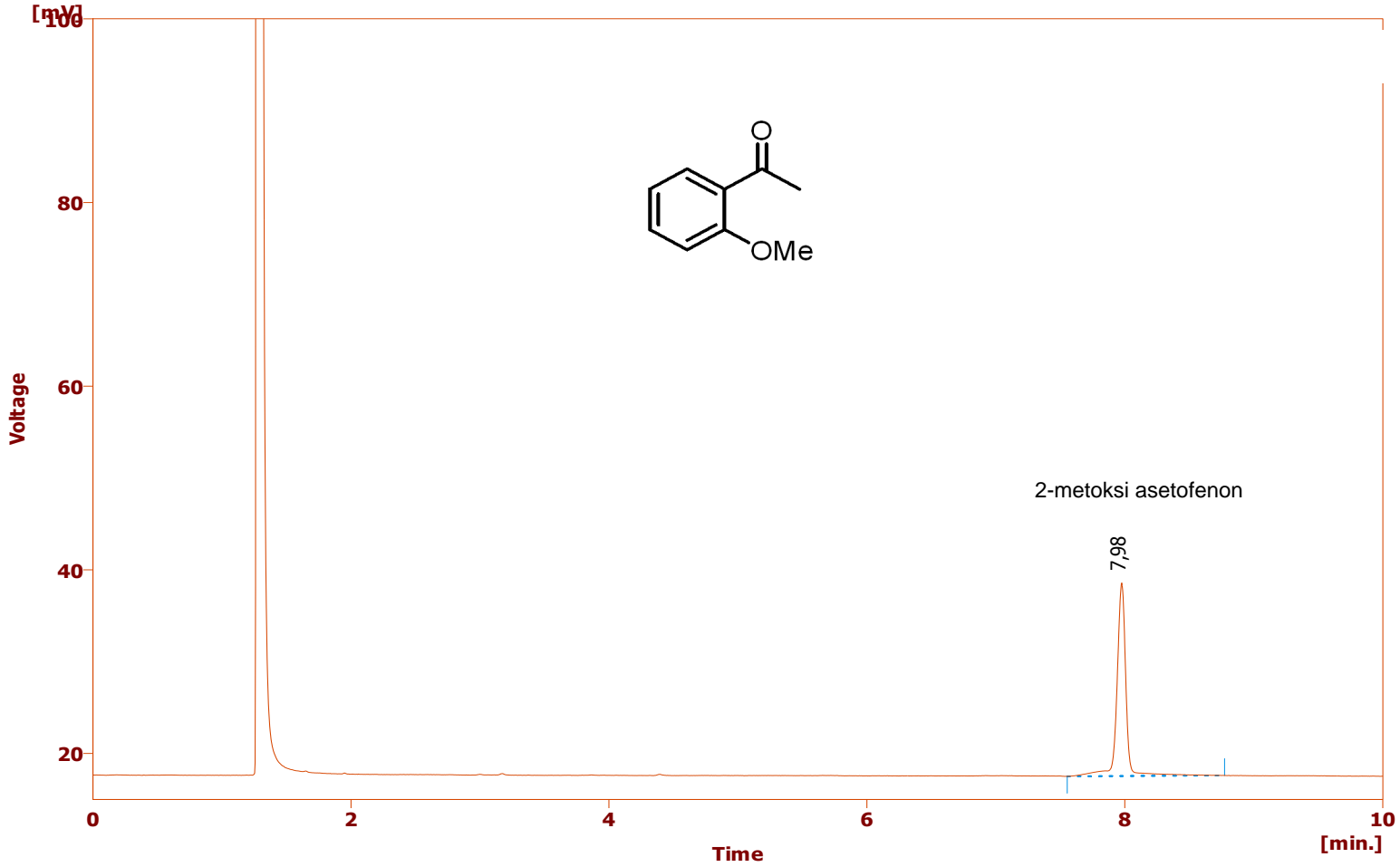
Printed Version : 16.08.2015 09:28:27  
 Report Style : C:\YLClarity\Common\Chromatogram.sty  
 Calibration File : None

Printed Date : 16.08.2015 09:28:49  
 By :

**Sample Info:**

Sample ID : 2-metoksiasetofenon TH reaction  
 Sample :  
 Inj. Volume [mL] : 0

Amount : 0  
 ISTD Amount : 0  
 Dilution : 1



Result Table (Uncal - C:\YLClarity\WORK1\DATA\data\Irfan\Irfn060g2-2 - Detector 1)

	Reten. Time [min]	Area [mV.s]	Height [mV]	Area [%]	Compound Name
1	7,977	103,188	21,024	100,0	
	Total	103,188	21,024	100,0	

# Ek 26 : Kompleks 9 varlığında 3-metoksi asetofenonun TH reaksiyonuyla indirgenmesinin GC spektrumu

**Printed Version Info:**

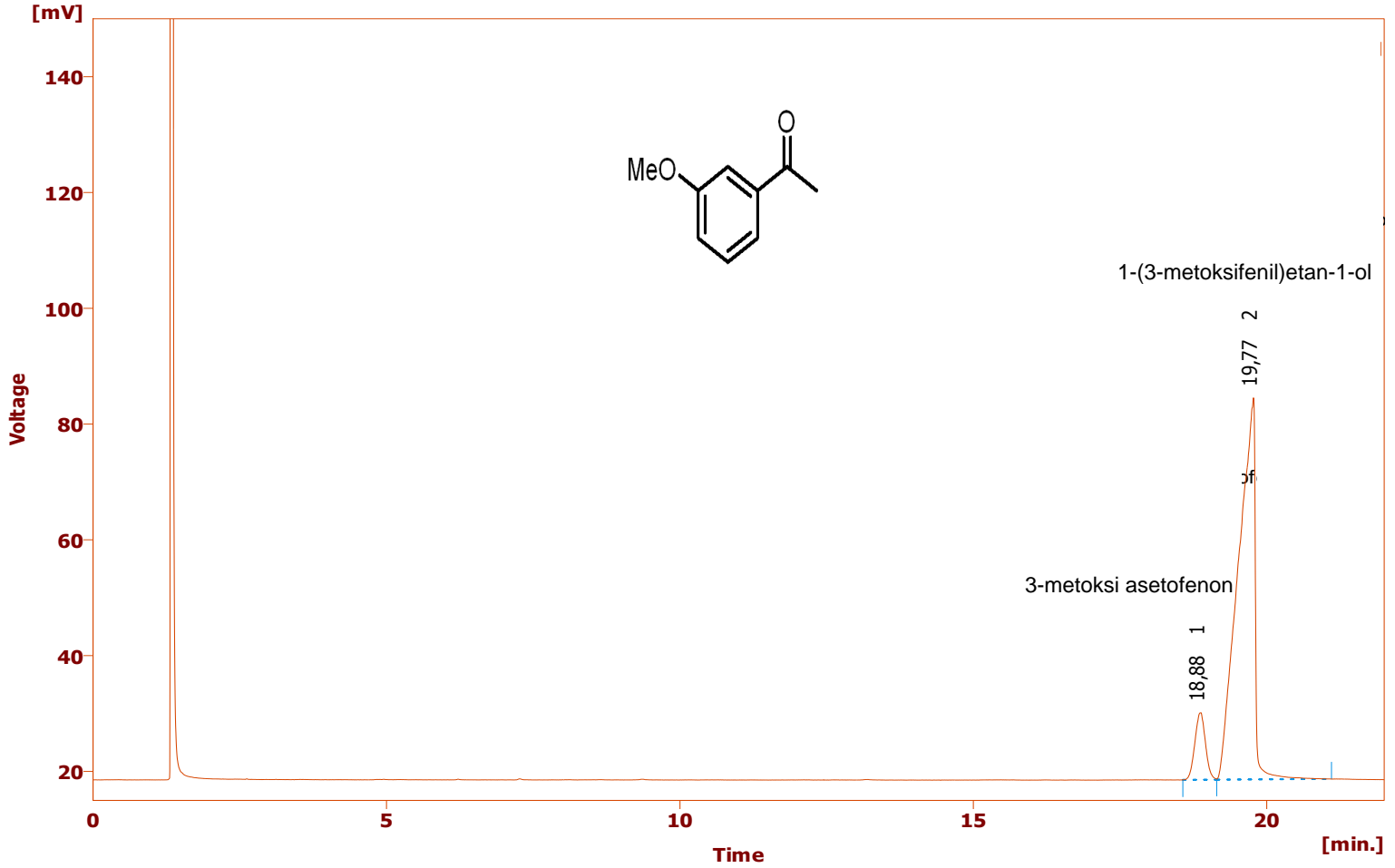
Printed Version : 16.08.2015 09:30:27  
 Report Style : C:\YLClarity\Common\Chromatogram.sty  
 Calibration File : None

Printed Date : 16.08.2015 09:31:02  
 By :

**Sample Info:**

Sample ID : 3-metoksiasetofenon TH reaction  
 Sample :  
 Inj. Volume [mL] : 0

Amount : 0  
 ISTD Amount : 0  
 Dilution : 1



Result Table (Uncal - C:\YLClarity\WORK1\DATA\data\Irfan\Irfn060h7 - Detector 1)

	Reten. Time [min]	Area [mV.s]	Height [mV]	Area [%]	Compound Name
1	18,877	145,022	11,589	9,8	3-metoksi asetofenon
2	19,773	1336,251	65,937	90,2	1-(3-metoksifenil)etan-1-ol
	Total	1481,273	77,526	100,0	

# Ek 27 : Kompleks 9 varlığında 4-metoksi asetofenonun TH reaksiyonuyla indirgenmesinin GC spektrumu

**Printed Version Info:**

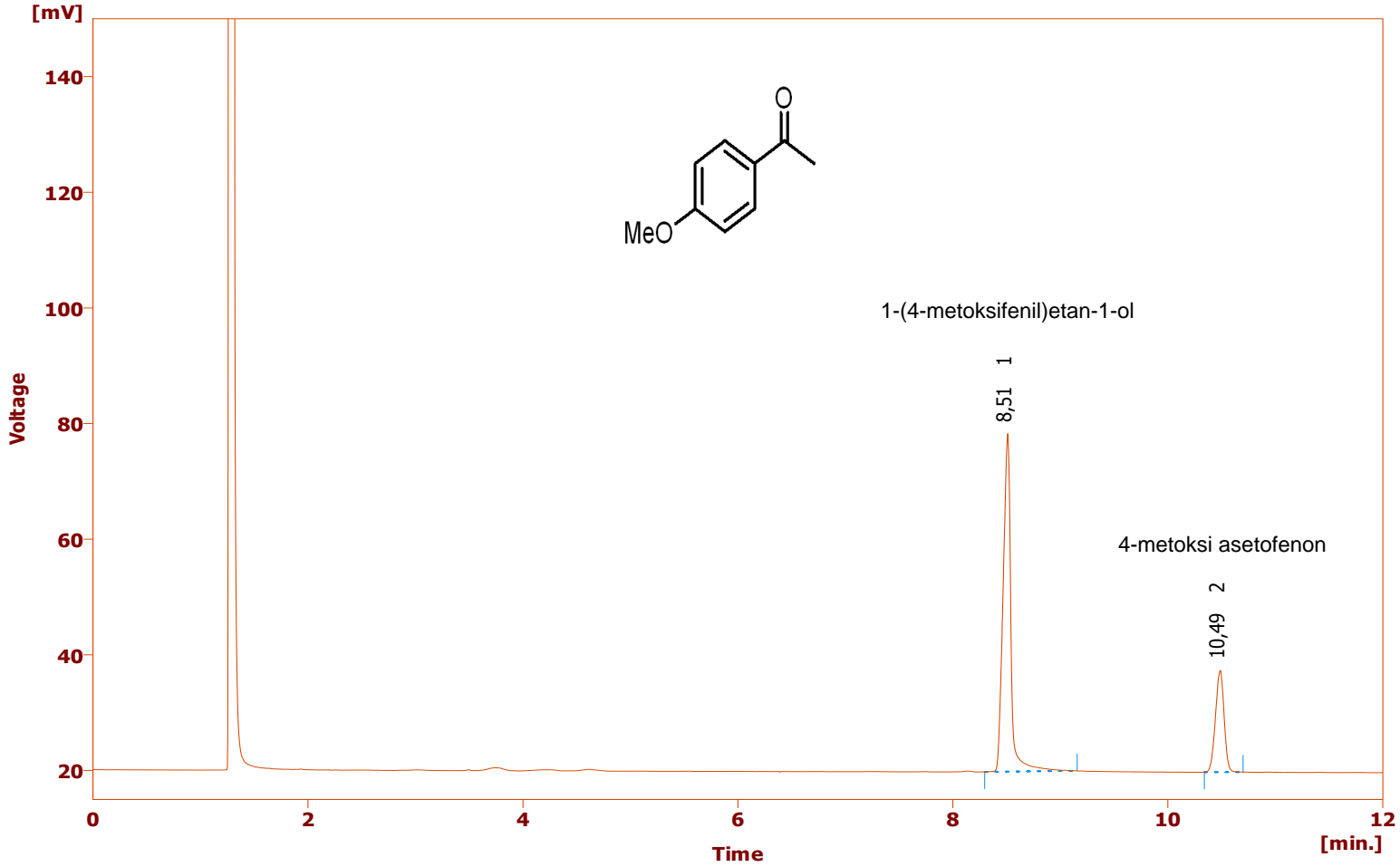
Printed Version : Modified  
 Report Style : C:\YLC\Clarity\Common\Chromatogram.sty  
 Calibration File : None

Printed Date : 16.08.2015 09:32:20  
 By :

**Sample Info:**

Sample ID : 4-metoksiasetofenon TH reaction  
 Sample :  
 Inj. Volume [mL] : 0

Amount : 0  
 ISTD Amount : 0  
 Dilution : 1



Result Table (Uncal - C:\YLC\Clarity\WORK1\DATA\data\Irfan\Irfn060j12 - Detector 1)

	Reten. Time [min]	Area [mV.s]	Height [mV]	Area [%]	Compound Name
1	8,510	297,557	58,464	75,2	
2	10,490	98,109	17,608	24,8	
	Total	395,666	76,072	100,0	

# Ek 30 : Kompleks 9 varlığında benzofenonun TH reaksiyonu ile indirgenmesinin GC spektrumu

## Printed Version Info:

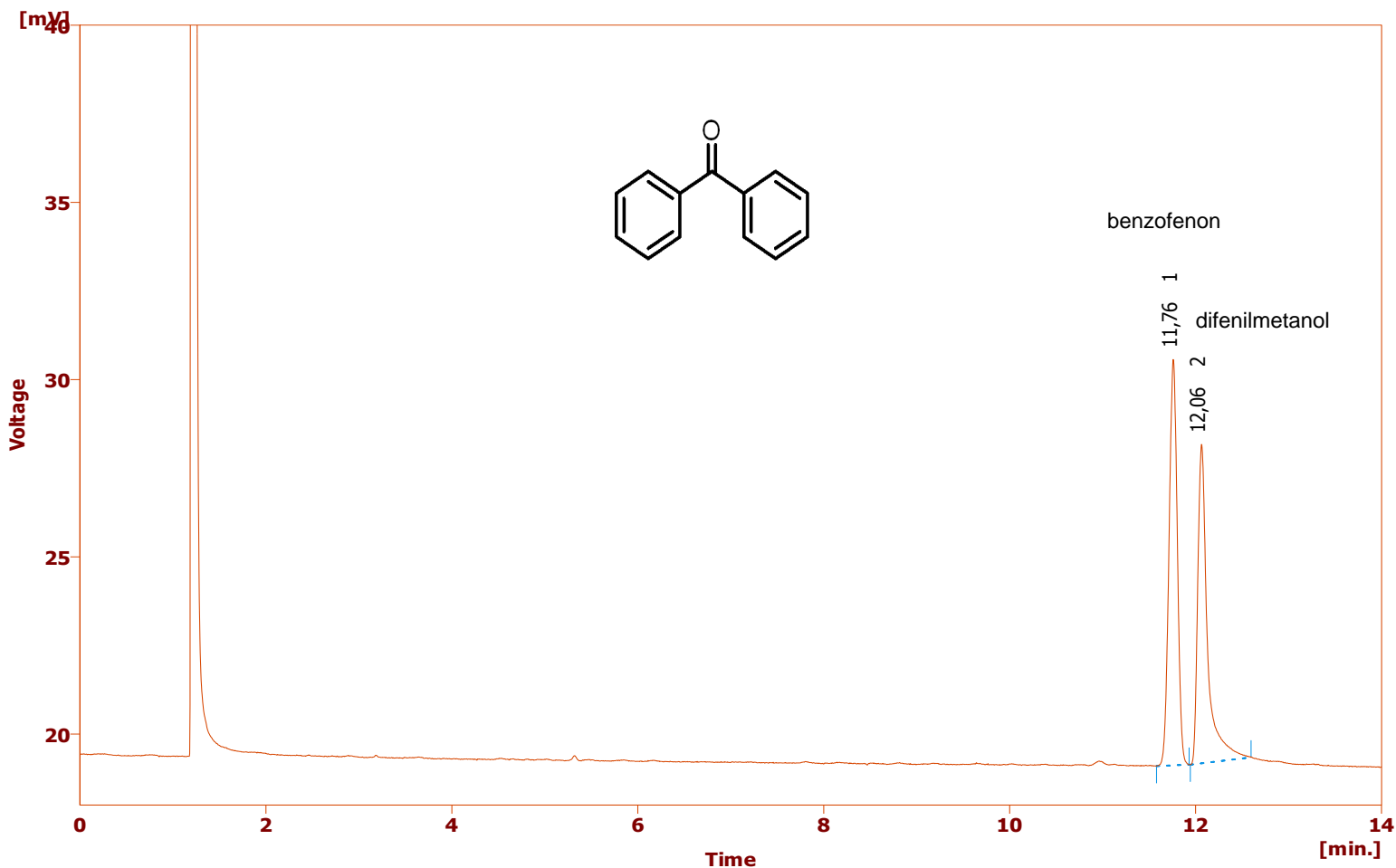
Printed Version : Modified  
 Report Style : C:\YLClarity\Common\Chromatogram.sty  
 Calibration File : None

Printed Date : 16.08.2015 09:34:23  
 By :

## Sample Info:

Sample ID : benzofenon TH reaction  
 Sample :  
 Inj. Volume [mL] : 0

Amount : 0  
 ISTD Amount : 0  
 Dilution : 1



Result Table (Uncal - C:\YLClarity\WORK1\DATA\dataalar\İrfan\İrfn060k5 - Detector 1)

	Reten. Time [min]	Area [mV.s]	Height [mV]	Area [%]	Compound Name
1	11,760	71,212	11,453	52,0	benzofenon
2	12,063	65,662	9,001	48,0	difenilmetanol
	Total	136,874	20,455	100,0	

# Ek 31 : Kompleks 9 varlığında siklohegzanonun TH reaksiyonuyla indirgenmesinin GC spektrumu

Printed Version Info:

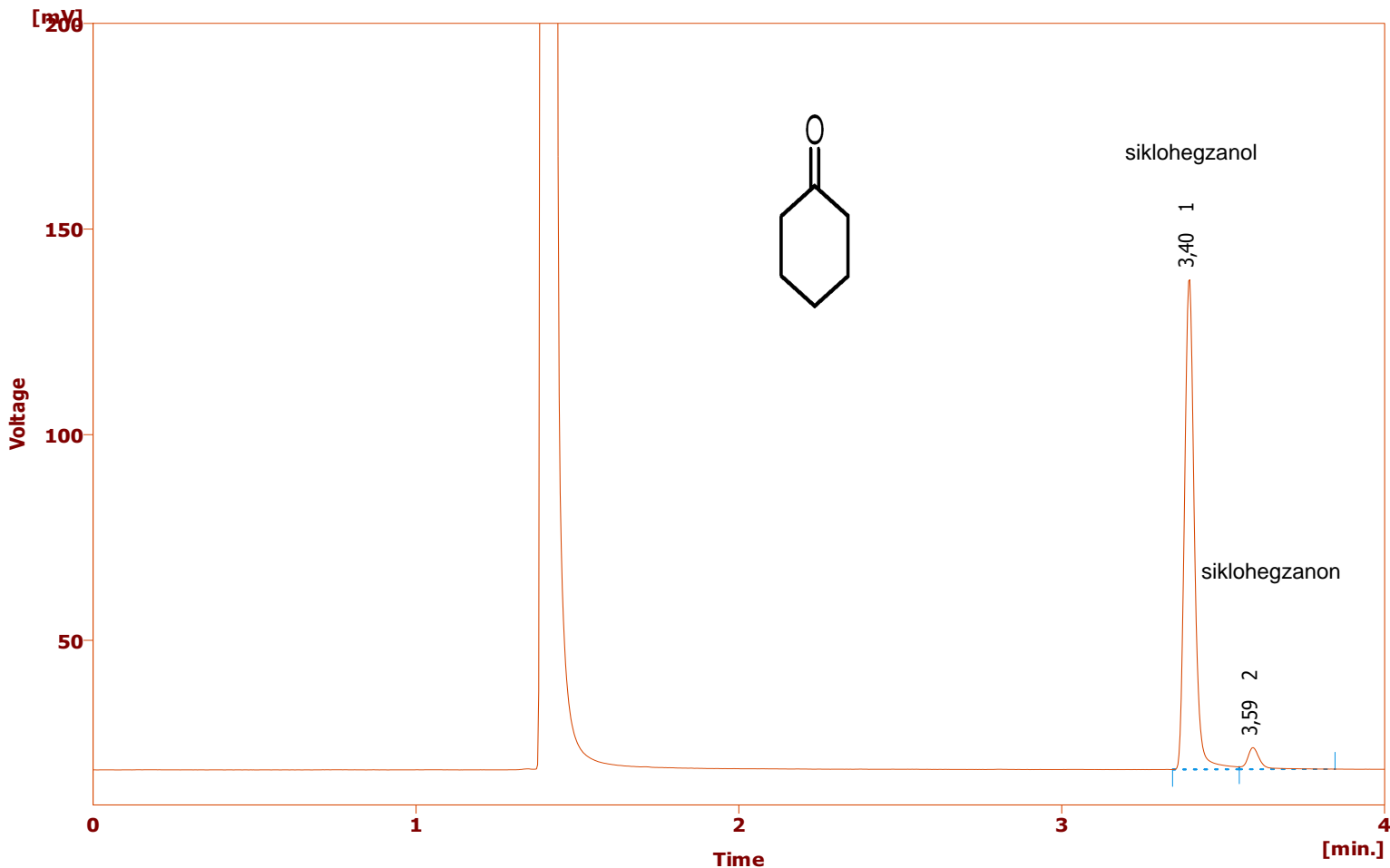
Printed Version : Modified  
 Report Style : C:\YLClarity\Common\Chromatogram.sty  
 Calibration File : None

Printed Date : 16.08.2015 09:35:58  
 By :

Sample Info:

Sample ID : siklohegzanon TH reaction  
 Sample :  
 Inj. Volume [mL] : 0

Amount : 0  
 ISTD Amount : 0  
 Dilution : 1



Result Table (Uncal - C:\YLClarity\WORK1\DATA\dataalar\İrfan\İrfn060m3 - Detector 1)

	Reten. Time [min]	Area [mV.s]	Height [mV]	Area [%]	Compound Name
1	3,397	253,945	119,089	94,6	
2	3,593	14,578	5,281	5,4	
	Total	268,523	124,370	100,0	

# Ek 32 : Kompleks 9 varlığında 2-asetonaftonun TH reaksiyonuyla indirgenmesinin GC spektrumu

## Printed Version Info:

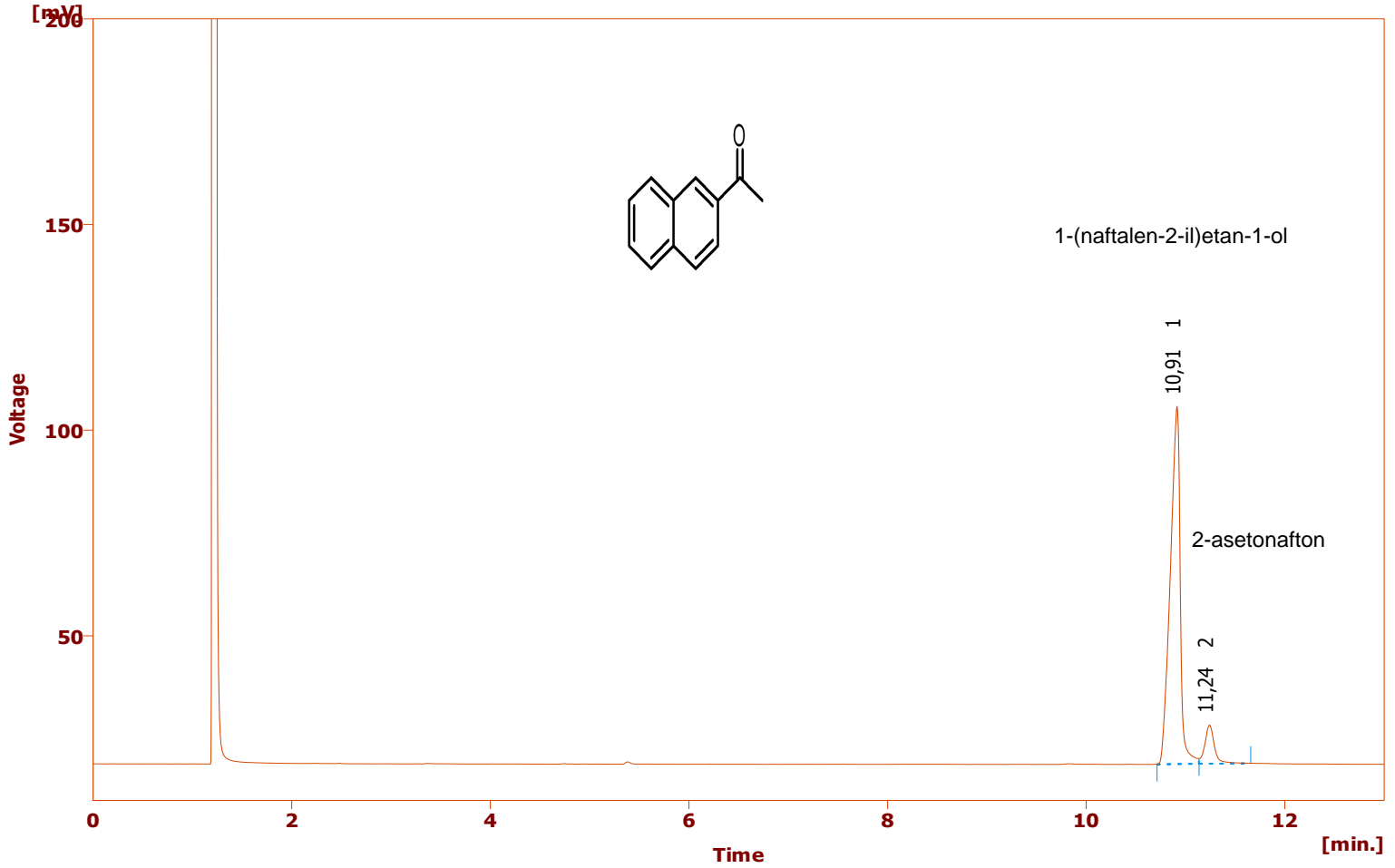
Printed Version : Modified  
 Report Style : C:\YLClarity\Common\Chromatogram.sty  
 Calibration File : None

Printed Date : 16.08.2015 09:37:27  
 By :

## Sample Info:

Sample ID : 2-asetonafton TH reaction  
 Sample :  
 Inj. Volume [mL] : 0

Amount : 0  
 ISTD Amount : 0  
 Dilution : 1



Result Table (Uncal - C:\YLClarity\WORK1\DATA\data\Irfan\Irfn060h11 - Detector 1)

	Reten. Time [min]	Area [mV.s]	Height [mV]	Area [%]	Compound Name
1	10,913	604,198	87,018	90,5	
2	11,240	63,193	9,437	9,5	
	Total	667,391	96,454	100,0	

# Ek 33 : Kompleks 9 varlığında 1-asetonaftonun TH reaksiyonuyla indirgenmesinin GC spektrumu

Printed Version Info:

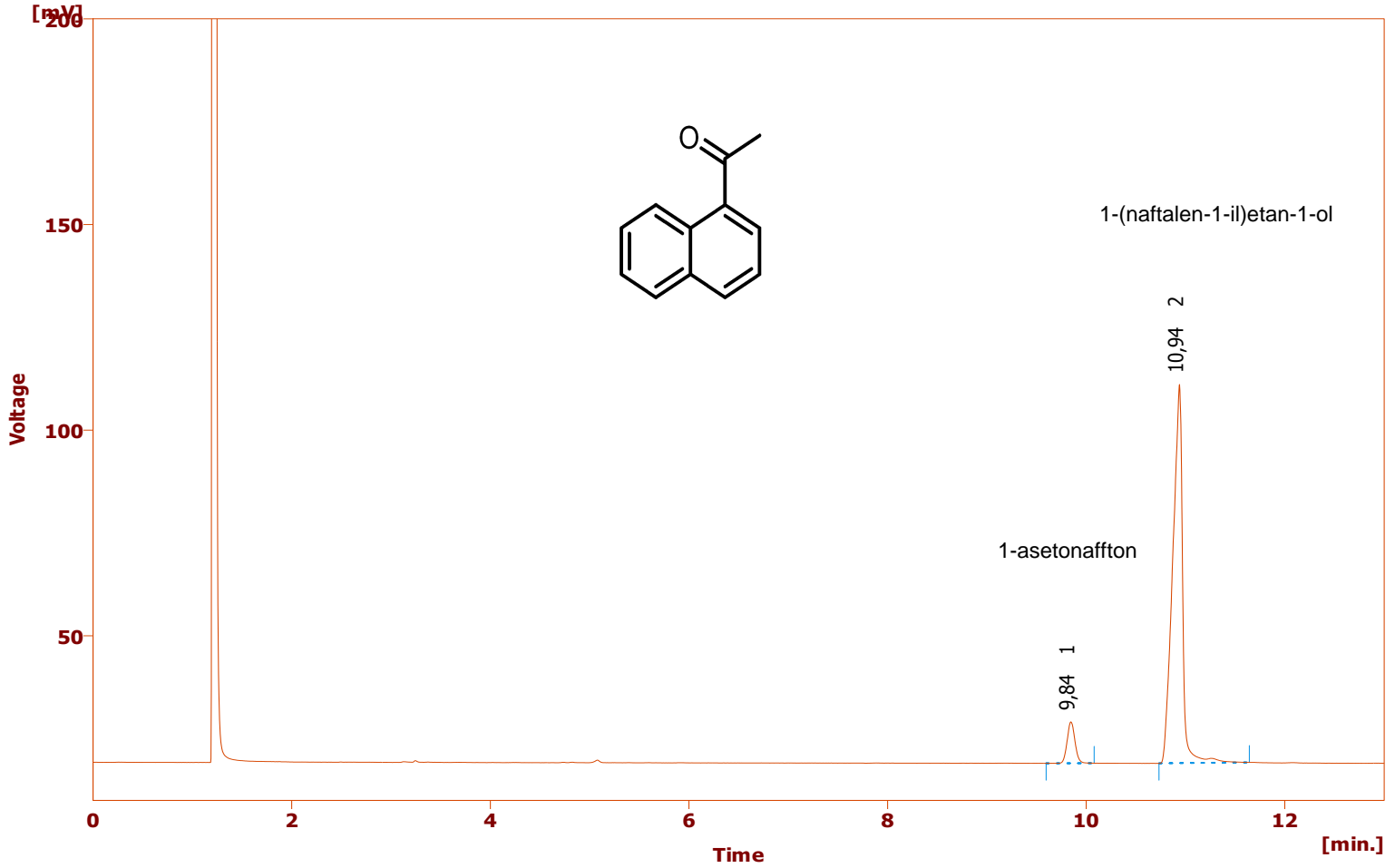
Printed Version : Modified  
 Report Style : C:\YLClarity\Common\Chromatogram.sty  
 Calibration File : None

Printed Date : 16.08.2015 09:38:29  
 By :

Sample Info:

Sample ID : 1-asetonafton TH reaction  
 Sample :  
 Inj. Volume [mL] : 0

Amount : 0  
 ISTD Amount : 0  
 Dilution : 1



Result Table (Uncal - C:\YLClarity\WORK1\DATA\dataalar\İrfan\İrfn06006 - Detector 1)

	Reten. Time [min]	Area [mV.s]	Height [mV]	Area [%]	Compound Name
1	9,843	55,084	10,049	7,9	
2	10,940	638,414	92,077	92,1	1-(naftalen-1-il)etan-1-ol
	Total	693,498	102,126	100,0	

## ÖZGEÇMİŞ

### **Kişisel Bilgiler**

Adı, soyadı : Hacer ALTUNBAŞ  
Doğum yeri ve tarihi : Şahinbey 20.06.1991  
Medeni hali : Bekâr  
Yabancı dil : İngilizce  
Telefon : 0 (541) 975 27 27  
e-posta : haceraltunbas27@gmail.com

### **Eğitim Durumu (Kurum ve Yıl)**

**Lise** : Yavuzeli Çok Programlı Lisesi 2004-2007

**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. 5<sup>th</sup> 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 1001 Araştırma Projesi, Bursiyer, Proje No: 113Z294 (2013-2014)