



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

**Ru(II) KOMPLEKSLERİNİN SENTEZİ VE
TRANSFER HİDROJENASYON TEPKİMELERİNDE
KATALİTİK ÖZELLİKLERİNİN İNCELENMESİ**

SEMİH SEVİM

YÜKSEK LİSANS TEZİ

Kimya Ana Bilim Dalı

KAHRAMANMARAŞ 2019

T.C.
KAHRAMANMARAŞ SÜTÇÜ İMAM ÜNİVERSİTESİ
FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ

Ru(II) KOMPLEKSLERİNİN SENTEZİ VE
TRANSFER HİDROJENASYON TEPKİMELERİNDE
KATALİTİK ÖZELLİKLERİNİN İNCELENMESİ

SEMİH SEVİM

YÜKSEK LİSANS TEZİ
Kimya Anabilim Dalı

KAHRAMANMARAŞ, 2019

Kahramanmaraş Sütçü İmam Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü öğrencisi Semih SEVİM tarafından hazırlanan “Ru(II) Komplekslerinin Sentezi ve Transfer Hidrojenasyon Tepkimelerinde Katalitik Özelliklerinin İncelenmesi” adlı bu tez, jürimiz tarafından 21/11/2019 tarihinde oy birliği ile Kimya Anabilim Dalında Yüksek Lisans tezi olarak kabul edilmiştir.

Doç. Dr. Muhammet KÖSE (DANIŞMAN)

.....

Kimya Ana Bilim Dalı, KSÜ

Dr. Öğr. Üyesi Mustafa ÇEŞME (ÜYE)

.....

Kimya Ana Bilim Dalı, KSÜ

Doç. Dr. Süleyman KERLİ (ÜYE)

.....

Enerji Sistemleri Ana Bilim Dalı, İstiklal Üniversitesi

Yukarıdaki imzaların adı geçen öğretim üyelerine ait olduğunu onaylarım.

Prof. Dr. Mustafa YAZICI

.....

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 orijinal olmayan her türlü kaynağa eksiksiz atıf yapıldığını bildiririm.

Semih SEVİM



Bu çalışma Kahramanmaraş Sütçü İmam Üniversitesi Bilimsel Araştırma Projeleri Koordinasyon Birimi (BAP) tarafından desteklenmiştir.

BAP Proje No: 2018/2-9 YLS

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

**Ru(II) KOMPLEKSLERİNİN SENTEZİ VE TRANSFER HİDROJENASYON
TEPKİMELERİNDE KATALİTİK ÖZELLİKLERİNİN İNCELENMESİ
(YÜKSEK LİSANS TEZİ)**

Semih SEVİM

ÖZET

Transfer hidrojenasyonu, moleküler hidrojen (H_2) dışındaki bir kaynaktan bir moleküle hidrojen eklenmesidir. Transfer hidrojenasyon tepkimelerinde sıklıkla diamin ve fosfin ligandları olan rutenyum ve rodyum kompleksleri katalizör olarak kullanılmaktadır. Mevcut katalizörlerin pahalı ve karmaşık ligandlar içermesinden dolayı daha basit ve ucuz katalizörlerin geliştirilmesi üzerine çalışmalar hızla devam etmektedir. Bu tez kapsamında basit amin bileşiklerini kullanarak $[Ru(\eta^6-p\text{-simen})(L)Cl_2]$ (L : diethyl-4-aminobenzilfosfonat (L^1), 4-aminoetilbenzoat (L^2) ve 4-aminoetilbenzoat (L^3)) genel formülüne sahip yarı-sandviç Ru(II) kompleksleri sentezlenmiştir. $[Ru(\eta^6-p\text{-simen})(L^1)Cl_2]$ ve $[Ru(\eta^6-p\text{-simen})(L^2)Cl_2]$ komplekslerin tek kristalleri elde edilmiş ve molekül yapıların X-ışını kırınım çalışmaları ile belirlenmiştir. X-ışını verilerine göre komplekslerde $\eta^6-p\text{-simen}$, iki klor anyonu ve bir adet amin ligandı Ru(II) merkezine koordine olmuştur. Sentezlenen kompleksler 2-hekzanon ve siklohekzanonun transfer hidrojenasyon indirgeme tepkimelerinde katalitik etkinlikleri incelenmiştir. $[Ru(\eta^6-p\text{-simen})(L^1)Cl_2]$ kompleksinin 2-hekzanon $\rightarrow$ 2-hekzanol katalitik dönüşümü için en iyi katalitik etkinliği göstermiştir (6. saat sonunda %97 dönüşüm). Komplekslerin siklohekzanon $\rightarrow$ siklohekzanol dönüşümlerinde katalitik etkinlikleri 2-hekzanon $\rightarrow$ 2-hekzanol dönüşümünden daha yüksek katalitik etkinliğe sahip oldukları gözlenmiştir. $[Ru(\eta^6-p\text{-simen})(L^3)Cl_2]$ kompleksi siklohekzanon $\rightarrow$ siklohekzanol dönüşümü için en yüksek katalik etkinlik göstermiştir (2. saatin sonunda %99 dönüşüm).

Anahtar Kelimeler: Yarı-sandviç Ru(II) kompleksi, X-ışını kırınımı, Transfer hidrojenasyon, 2-Hekzanon, Siklohekzanon

Kahramanmaraş Sütçü İmam Üniversitesi

Fen Bilimler Enstitüsü

Kimya Anabilim Dalı, Kasım/2019

Danışman : Doç. Dr. Muhammet KÖSE

Sayfa Sayısı : 60

SYNTHESIS of Ru(II) COMPLEXES and INVESTIGATION of CATALYTIC PROPERTIES in TRANSFER HYDROGENATION REACTIONS

(MASTER'S THESIS)

Semih SEVİM

ABSTRACT

Transfer hydrogenation is the addition of hydrogen to a molecule from a source other than molecular hydrogen (H₂). Ruthenium and rhodium complexes, often with diamine and phosphine ligands, are used as catalysts in transfer hydrogenation reactions. There have been several researches to develop simpler and cheaper catalysts because existing catalysts contain expensive and complicated ligands. In this thesis, using simple amine compounds, half-sandwich Ru(II) complexes with the general formula of [Ru(η⁶-*p*-cymene)(L)Cl₂] (L: diethyl-4-aminobenzylphosphonate (L¹), 4-aminoethylbenzoate (L²) and 4-aminoethylbenzoate (L³)) were synthesized. Single crystals of [Ru(η⁶-*p*-cymene)(L¹)Cl₂] and [Ru(η⁶-*p*-cymene)(L²)Cl₂] complexes were obtained and their structures were determined by X-ray diffraction studies. According to the X-ray data, in the structure of the complexes, η⁶-*p*-cymene, two chloride anions and one amine ligand are coordinated to the Ru(II) center. Catalytic properties of the synthesised complexes in the reduction of 2-hexanone and cyclohexanone *via* transfer hydrogenation were investigated. Complex [Ru(η⁶-*p*-cymene)(L¹)Cl₂] showed the best catalytic activity for 2-hexanone→2-hexanol catalytic conversion (97% conversion after 6 hours). It has been observed that the complexes showed higher catalytic properties for cyclohexanone→cyclohexanol than 2-hexanone→2-hexanol transformation. The complex [Ru(η⁶-*p*-cymene)(L³)Cl₂] exhibited the highest catalytic activity for the conversion of cyclohexanone→cyclohexanol (99% conversion after 2 hours).

KeyWords: Half-sandwich Ru(II) complex, X-ray diffraction, Transfer hydrogenation, 2-Hexanone, Cyclohexanone

Kahramanmaraş Sütçü Imam University
Graduate School of Natural and Applied Sciences
Department of Chemistry, November/2019

Supervisor : Associate Prof. Muhammet KOSE

Page number : 60

TEŞEKKÜR

Bu tez çalışmasının deneysel çalışmaları ve yazımı aşamasında, desteğini, ilgisini, fikirlerini, deneyimlerini esirgemeyen, bilgi ve birikimleriyle her zaman yanımda olan ve daima bana yol gösteren danışman hocam Sayın **Doç. Dr. Muhammet KÖSE**'ye sonsuz teşekkürlerimi sunarım.

Tez çalışmalarım süresince mesleki deneyimiyle bana her türlü konuda yardımcı olan sayın hocam **Prof. Dr. Ferhan TÜMER**'e ve kimya bölümü hocalarıma,

Sentez çalışmalarında yardımcı olan laboratuvar arkadaşlarım **Özge GÜNGÖR, Hilal KIRPIK, Jülide NACAROĞLUBALLI,**

GC-MS çalışmalarında yardımcı olan **Mean SADIK, Seyit Ali GÜNGÖR, İrfan ŞAHİN** arkadaşlarıma teşekkür ederim.

Bu günlere gelmemde büyük pay sahibi olan, her zaman varlıklarını arkamda hissettiğim, maddi ve manevi desteklerini benden esirgemeyen çok değerli **AİLEME**, teşekkürlerimi sunarım.

Semih SEVİM

Kasım, 2019

İÇİNDEKİLER

ÖZET	i
ABSTRACT	ii
TEŞEKKÜR	iii
İÇİNDEKİLER	iv
SİMGELER VE KISALTMALAR	vi
ŞEKİLLER DİZİNİ	vii
ÇİZELGELER DİZİNİ	viii
1. GİRİŞ	1
1.1 Karbonil (C=O) gruplarının indirgenmesi	1
1.2 Transfer Hidrojenerasyonu Hakkında Genel Bilgiler	2
1.2.1 Transfer hidrojenerasyonundaki gelişmeler	3
1.2.2 Ru-, Rh- ve Ir-katalizlenmiş transfer hidrojenerasyonu	5
1.2.3 Demir katalizli transfer hidrojenerasyon	10
1.3 Hidrojenlemede rutenyum bazlı katalitik sistem	14
2. ÖNCEKİ ÇALIŞMALAR	17
3. MATERYAL ve METOT	23
3.1 Kullanılan kimyasallar	23
3.2 Kullanılan cihazlar	24
3.3 [Ru(η^6 -p-simen)(L ¹)Cl ₂] kompleksinin sentezi	25
3.4 [Ru(η^6 -p-simen)(L ²)Cl ₂] kompleksinin sentezi	26
3.5 [Ru(η^6 -p-simen)(L ³)Cl ₂] kompleksinin sentezi	27
3.6 Komplekslerin X-ışını yapıların aydınlatılması	28
3.7 Transfer hidrojenerasyon çalışmaları	28
3.7.1 2-Hekzanol sentezi	28
3.7.2 Sikloheksanol sentezi	29
4. BULGULAR ve TARTIŞMA	30
4.1 Komplekslerin ¹ H ve ¹³ C NMR spektrumları	31
4.2 [Ru(η^6 -p-simen)(L ²)Cl ₂] kompleksinin molekül yapısı	35
4.3 [Ru(η^6 -p-simen)(L ³)Cl ₂] kompleksinin molekül yapısı	38

4.4 Komplekslerin transfer hidrojenasyon tepkimelerinde katalitik özellikleri	42
5. SONUÇ ve ÖNERİLER	46
KAYNAKLAR.....	47
EKLER	54
ÖZGEÇMİŞ.....	60



SİMGELER VE KISALTMALAR

°C	: Derece Santigrat
mg	: Miligram
g	: Gram
mL	: Mililitre
mmol	: Milimol
%	: Yüzde
MeOH	: Metil alkol
DMF:	: Dimetilformamid
DMSO	: Dimetilsülfoksit
E.N.	: Erime noktası
M.A.	: Molekül ağırlığı
FT-IR	: Fourier Transform İnfrared Spektroskopisi
NMR	: Nükleer Manyetik Rezonans
M	: Molar
µL	: Mikro litre
GC	: Gaz kromatografisi
KO'Bu	: Potasyum tert bütoksit
FID	: Alev iyonizasyon detektörü
dak	: Dakika
Ek	: Ekler
α	: Alfa
β	: Beta
p	: Para pozisyonu
ppm	: Parts per million
TH	: Transfer Hidrojenasyon
TOF	: Turnover Frekansı
MPV	: Meerwein-Ponndorf-Verley

ŞEKİLLER DİZİNİ

Şekil 1.1 Tipik bir metal hidrür indirgemesi	1
Şekil 1.2 Tipik bir katalitik hidrojenleme.....	1
Şekil 1.3 İzopropanol kullanılarak katalitik transfer hidrojenasyonu	2
Şekil 1.4 Meerwein-Ponndorf-Verley indirgemesinde hidrojen transfer reaksiyonu.....	3
Şekil 1.5 Rutenyum dihidridin aracılık ettiği transfer hidrojenasyonun döngüsü.....	4
Şekil 1.6 Shvo'nun katalizörünün aracılık ettiği transfer hidrojenasyonu.....	6
Şekil 1.7 Rutenyum bazlı transfer hidrojeni katalizörleri	7
Şekil 1.8 Rodyum bazlı transfer hidrojenasyon katalizörleri	8
Şekil 1.9 İridyum bazlı transfer hidrojeni katalizörleri	9
Şekil 1.10 Hidridik M-H ve protonik O-H grupları içeren katalizörler	11
Şekil 1.11 PNNP ligandlarının yapıları (Zhao vd., 2009)	11
Şekil 1.12 Demir kompleksinde kısmi PNNP ligand indirgemesi	12
Şekil 1.13 Amin-imin difosfin demir kompleksleri.....	13
Şekil 1.14 Transfer hidrojenasyonu için demir-NHC kompleksleri.....	13
Şekil 1.15 PNP ₃ P-Ru komplekslerinin TH tepkimesi için önerilen mekanizma.....	15
Şekil 1.16 Bir baz varlığında dearomatize demir kompleksinin oluşumu.....	16
Şekil 1.17 Sikloheksanonun demir katalizli transfer hidrojenasyonu	16
Şekil 2.1 Amino asit-amid ligandları içeren Ru(II) komplekslerinin sentezi.....	17
Şekil 2.2 1,2-dihidropentalenil ve indenil içeren Ru(II) kompleksleri kristal yapısı	18
Şekil 2.3 S ₂ N tipi üç dişli ligand içeren Ru(II) kompleksinin molekül yapısı.....	18
Şekil 2.4 İki dişli NN ligandları içeren yarı-sandviç Ru(II) kompleksleri	19
Şekil 2.5 Tiyoamid ligandı ve Ru(II) kompleksinin yapısı	20
Şekil 2.6 NN tipi benzimidazol içeren Ru(II) kompleksinin molekül yapısı	21
Şekil 2.7 Karben ligandı içeren Ru(II) kompleksi ve katalitik tepkimleri	21
Şekil 2.8 trifenilfosfonyum grubu içeren iyonik Schiff bazı Ru(II) kompleksi	22
Şekil 2.9 Schiff bazı içeren Ru(II) kompleksinin molekül yapısı	22
Şekil 3.1 [Ru(η^6 -p-simen)(L ¹)Cl ₂] kompleksinin sentezi.....	25
Şekil 3.2 [Ru(η^6 -p-simen)(L ²)Cl ₂] kompleksinin sentezi	26
Şekil 3.3 [Ru(η^6 -p-simen)(L ³)Cl ₂] kompleksinin sentezi.....	27
Şekil 3.4 Hekzan-2-ol'ün katalitik transfer hidrojenasyonu ile sentezi.....	28
Şekil 3.5 Sikloheksanol'ün katalitik transfer hidrojenasyon ile sentezi.....	29
Şekil 4.1 Ru(II) komplekslerin sentez reaksiyonu.....	30
Şekil 4.2 [Ru(η^6 -p-simen)(L ¹)Cl ₂] kompleksinin ¹ H- ¹³ C NMR spektrumları.....	32
Şekil 4.3 [Ru(η^6 -p-simen)(L ²)Cl ₂] kompleksinin ¹ H- ¹³ C NMR spektrumları.....	34
Şekil 4.4 [Ru(η^6 -p-simen)(L ²)Cl ₂] kompleksinin molekül yapısı	35
Şekil 4.5 [Ru(η^6 -p-simen)(L ²)Cl ₂] kompleksinde olan hidrojen bağı dimerleri	37
Şekil 4.6 [Ru(η^6 -p-simen)(L ³)Cl ₂] kompleksinin molekül yapısı	38
Şekil 4.7 [Ru(η^6 -p-simen)(L ³)Cl ₂] kompleksinde hidrojen bağ dimeri.....	40
Şekil 4.8 [Ru(η^6 -p-simen)(L ³)Cl ₂] yapısında hidrojen bağları (a) ve π - π etkileşimleri (b). 41	
Şekil 4.9 Çalışılan ketonların katalitik transfer hidrojenasyon tepkimeleri	42
Şekil 4.10 Ketonların katalitik TH ile indirgenmesi için önerilen mekanizma	45

ÇİZELGELER DİZİNİ

Çizelge 3.1 Kimyasal Maddeler	23
Çizelge 3.2 Enstrümental cihazlar	24
Çizelge 4.1 $[\text{Ru}(\eta^6\text{-}p\text{-simen})(\text{L}^2)\text{Cl}_2]$ kompleksine ait Xışını kırınım verileri	36
Çizelge 4.2 $[\text{Ru}(\eta^6\text{-}p\text{-simen})(\text{L}^2)\text{Cl}_2]$ kompleksine ait seçilmiş bağ uzunlukları (Å).....	36
Çizelge 4.3 $[\text{Ru}(\eta^6\text{-}p\text{-simen})(\text{L}^2)\text{Cl}_2]$ kompleksi için hidrojen bağ verileri [Å ve °]	37
Çizelge 4.4 $[\text{Ru}(\eta^6\text{-}p\text{-simen})(\text{L}^3)\text{Cl}_2]$ kompleksine ait X-ışını kırınım verileri.....	39
Çizelge 4.5 $[\text{Ru}(\eta^6\text{-}p\text{-simen})(\text{L}^3)\text{Cl}_2]$ kompleks için seçilmiş bağ uzunlukları (Å)	39
Çizelge 4.6 $[\text{Ru}(\eta^6\text{-}p\text{-simen})(\text{L}^3)\text{Cl}_2]$ kompleksine ait hidrojen bağ verileri [Å ve °].....	40
Çizelge 4.7 2-Hekzanon→2-hekzanol dönüşümü için katalitik sonuçlar	43
Çizelge 4.8 Siklohekzanon→siklohekzanol dönüşümü için katalitik sonuçlar.....	44



EK ŞEKİLLER

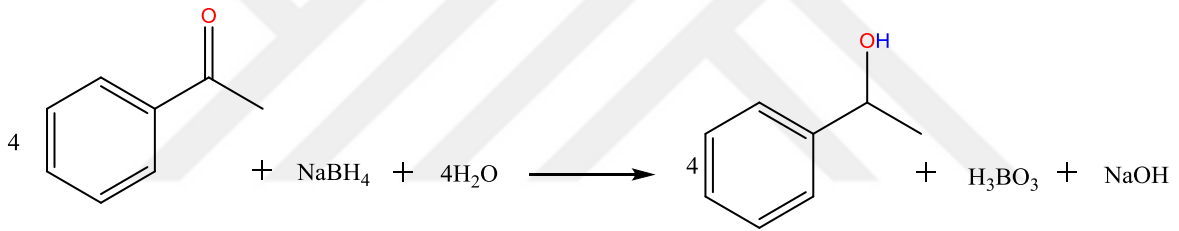
Ek Şekil 1 $[\text{Ru}(\eta^6\text{-}p\text{-simen})(\text{L}^1)\text{Cl}_2]$ kompleksinin FT-IR spektrumu	54
Ek Şekil 2 $[\text{Ru}(\eta^6\text{-}p\text{-simen})(\text{L}^2)\text{Cl}_2]$ kompleksinin FT-IR spektrumu	55
Ek Şekil 3 $[\text{Ru}(\eta^6\text{-}p\text{-simen})(\text{L}^3)\text{Cl}_2]$ kompleksinin FT-IR spektrum	56
Ek Şekil 4 $[\text{Ru}(p\text{-simen})(\text{L}^1)\text{Cl}_2]$ ile 2-hekzanon indirgenmesine ait GC spektrumu	54
Ek Şekil 5 $[\text{Ru}(p\text{-simen})(\text{L}^2)\text{Cl}_2]$ ile 2-hekzanon indirgenmesine ait GC spektrumu	55
Ek Şekil 6 $[\text{Ru}(p\text{-simen})(\text{L}^3)\text{Cl}_2]$ ile 2-hekzanon indirgenmesine ait GC spektrumu	56
Ek Şekil 7 $[\text{Ru}(p\text{-simen})(\text{L}^1)\text{Cl}_2]$ ile siklohekzanon indirgenmesine ait GC spektrumu	57
Ek Şekil 8 $[\text{Ru}(p\text{-simen})(\text{L}^2)\text{Cl}_2]$ ile siklohekzanon indirgenmesine ait GC spektrumu	58
Ek Şekil 9 $[\text{Ru}(p\text{-simen})(\text{L}^3)\text{Cl}_2]$ ile siklohekzanon indirgenmesine ait GC spektrumu	59



1. GİRİŞ

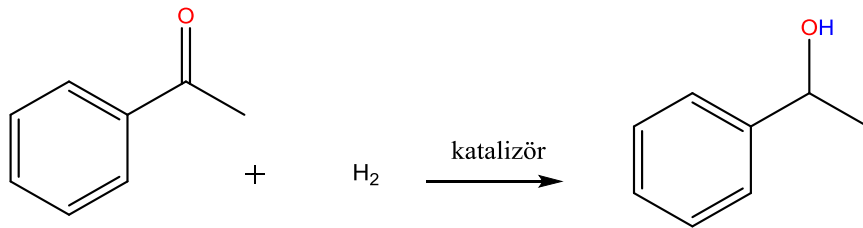
1.1 Karbonil (C=O) gruplarının indirgenmesi

Doymamış bileşiklerin indirgenmesi hem organik hem de endüstriyel düzeyde önemli olan organik sentezdeki en temel dönüşümlerden biridir (Carey ve Sundberg, 2007; Andersson ve Munslow, 2008). Doymamış bileşikler için geniş çaplı bir indirgeme sistemi geliştirilmiştir, ancak bu tez karbonil bileşiklerinin indirgenmesine odaklanacaktır. Karbonil bileşiklerinin alkollere indirgenmesi, birçok kimyasal maddenin üretimi için önemlidir. Metal hidrür indirgemesi, direkt hidrojenasyon ve transfer hidrojenasyonu bu dönüşümü gerçekleştirmek için kullanılan üç genel yöntemdir (Andersson ve Munslow, 2008). Geleneksel olarak, bu dönüşüm, lityum, alüminyum, hidrür veya sodyum borhidrür (Şekil 1.1) gibi stokiometrik miktarlarda hidrür reaktifleri (Greeves, 1991) kullanılarak gerçekleştirilmektedir.



Şekil 1.1 Tipik bir metal hidrür indirgemesi

Hidrür reaktifleri oldukça reaktiftir ve kullanımı oldukça zordur. Dahası, metal hidrür indirgemesi, yan ürün olarak stokiometrik atık oluşturur, bunda uygun şekilde bertaraf edilmesi gerekir, bu yöntem çevresel ve ekonomik açıdan sürdürülebilir değildir. Açıkçası, bu reaksiyonun sürdürülebilirliği, moleküler hidrojen (Şekil 1.2) kullanılarak katalitik hidrojenasyon (Hedberg, 2008) ile önemli ölçüde geliştirilebilir.

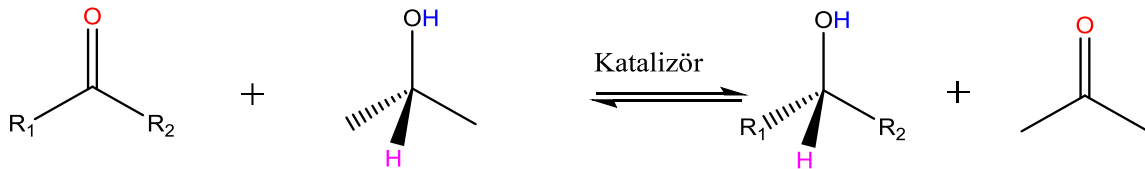


Şekil 1.2 Tipik bir katalitik hidrojenleme

Transfer hidrojenasyonu (Gladiali ve Taras, 2008), ketonlardan alkollerin ve daha az miktarda aldehitlerin hazırlanmasında klasik katalitik hidrojenasyona alternatif bir yöntem olarak ortaya çıkmıştır. Transfer hidrojenasyonunun alternatif metodolojilere göre bazı avantajları vardır. Stokiyometrik hidrür reaktiflerinin kullanımıyla karşılaştırıldığında, olumlu yönler daha ucuz ve daha az tehlikeli reaktiflerin kullanılması ve stokiyometrik atıkların en aza indirgenmesi mümkündür. Bu reaktifle ilişkili riskleri ve kısıtlamaları ve ayrıca basınçlı kaplara olan ihtiyacı içeren doğrudan hidrojen gazının kullanımıyla karşılaştırıldığında, avantajları işletme basitliği, güvenliği (Gladiali ve Taras, 2008; Johnstone vd., 1985; Zassinovich ve Mestroni, 1992) ve hidrojen eşdeğerinin ölçülebilmesidir. Bu nedenle, son yıllarda transfer hidrojenasyonu, hidrojenasyon biliminde araştırma merkezi haline gelmiştir (Wang ve Astruc, 2015).

1.2 Transfer hidrojenasyonu hakkında genel bilgiler

Transfer hidrojenasyonu, "bir katalizör varlığında bir hidrojen donörünün yardımıyla çoklu bağların indirgenmesi" olarak tanımlanmaktadır (Zassinovich ve Mestroni, 1992). Bir hidrojen vericinin karakteristik özelliği, uygun bir promotör varlığında, hidrojenlerden biri karbonil oksijenine, diğeri ise karbonil karbon atomuna transfer edilecek şekilde mobilize edilmesidir. (Şekil 1.3).



Şekil 1.3 İzopropanol kullanılarak katalitik transfer hidrojenasyonu

Teorik olarak bir hidrojen kaynağı, hidrojeni bu şekilde mobilize edilebilen herhangi bir kimyasal bileşik olabilir. Pratik uygulama için, transfer hidrojenasyonu için hidrojen donörü olarak yaygın olarak kullanılan iki bileşik izopropanol ve formik asittir (Gladiali ve Alberico, 2006).

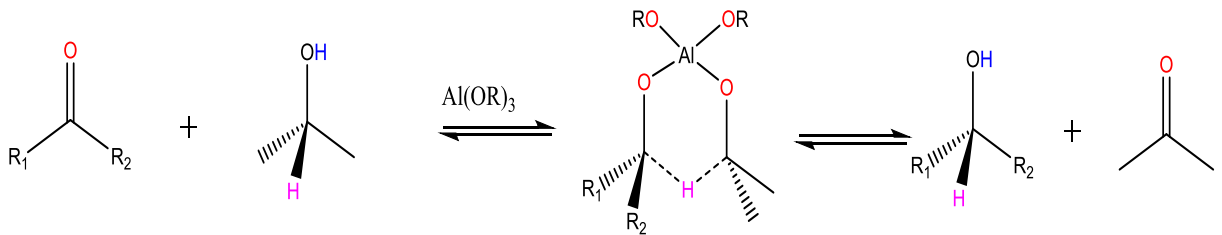
İzopropanol kullanımıyla, bir vericiden hidrojeni çıkarmak için bir alkali metal hidroksit veya alkoksit gibi bir baz genellikle bir promotör (Ikariya ve Blacker, 2007; Gladiali, 2008) gerektirir. İzopropanol kullanıldığında, hidrojen donörü, iki hidrojeni transfer edildiğinde, bir hidrojen alıcısı olur ve dengeye ulaşana kadar substrat ile rekabet eder (Gladiali, 2008). Reaksiyon geri dönüşümlüdür ve termodinamik kontrol altındadır.

Dengeyi ürün tarafına doğru kaydırmak için büyük miktarda hidrojen donörüne ihtiyaç duyulur. Bu nedenle, bu durumda, çözücü olarak izopropanol yaygın olarak kullanılır. İzopropanolün kullanımı kolaydır, çevresel olarak güvenli olup, ucuzdur, birçok substratı çözer ve kolayca uzaklaştırılabilen transfer hidrojenasyon reaksiyonundan sonra asetona dönüşür (Crabtree, 2009).

Formik asit, hidrojen vericisi (Gladiali, 2008; Fujii vd., 1996) olarak kullanıldığında, reaksiyonu geri döndürülemez hale getiren ve kinetik kontrol altında tutan karbon dioksit dehidrojenize edilir. Ek olarak, hidrojeni çıkarmak için trietilamin gibi zayıf bir baz yeterlidir ve transfer hidrojenasyon reaksiyonu sulu koşullar altında gerçekleştirilebilir. Bununla birlikte, formik asit, doğal asitliğinden dolayı bazı katalizörlerle kullanımı uyumlu değildir. Asit baz tarafından teşvik edilen başlangıç kompleksinin aktivasyon aşamasını inhibe ettiği için, katalizörün çözünmesi veya katalitik aktivite kaybı üzerine parçalanmasına yol açabilir.

1.2.1 Transfer hidrojenasyonundaki gelişmeler

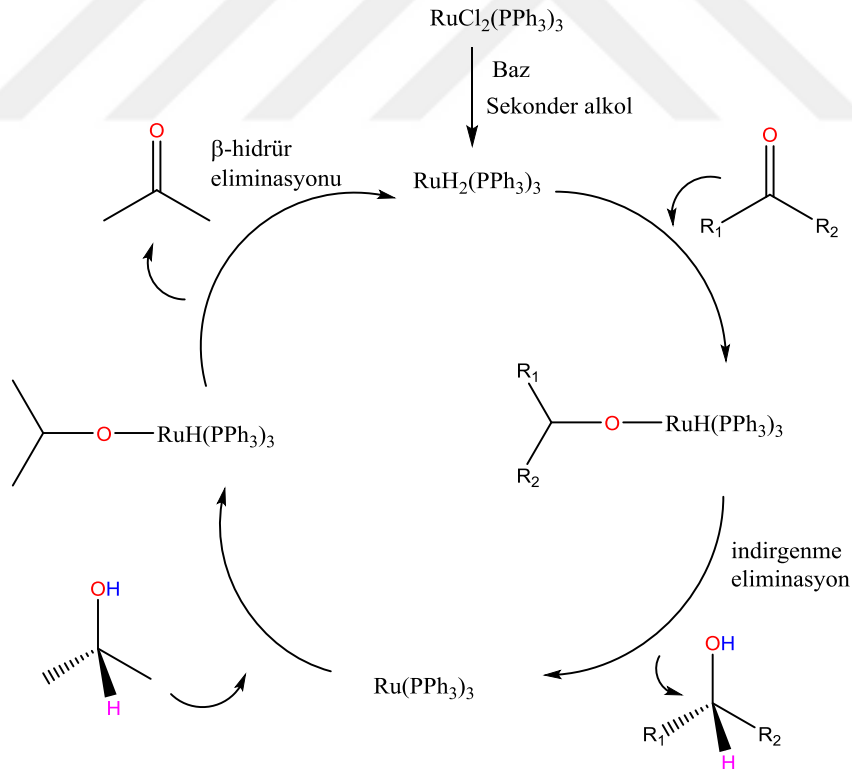
1920'lerde, Meerwein, Ponndorf ve Verley, alüminyum alkoksitlerin, ketonları izopropanol ile karşılık gelen alkollere indirgeyebildiklerini rapor etmişlerdir (Meerwein ve Schmidt, 1925; Ponndorf, 1926; Verley, 1925). İndirgenme, keton ve izopropanolün eş zamanlı olarak metal merkeze koordine edildiği döngüsel altı üyeli bir geçiş durumunun oluşmasıyla ilerleyen doğrudan bir hidrojen transfer yolu vasıtasıyla gerçekleşir (Şekil 1.4).



Şekil 1.4 Meerwein-Ponndorf-Verley indirgemesinde hidrojen transfer reaksiyonu

Transfer hidrojenasyonu, kimyacılar, sentetik bir protokol olarak kurulduğunda karbonil bileşiklerinin indirgenmesi için faydalı bir işlem olarak görülmektedir. Meerwein-Ponndorf-Verley (MPV) indirgemesi olarak bilinir. Bununla birlikte, MPV indirgenmesinin dezavantajları, gerekli ve istenmeyen yan ürünler oluşumu ve gereken alüminyum reaktifin büyük miktarlarda olmasıdır. (Campbell ve Zhou, 2001).

Transfer hidrojenasyon tepkimelerinde bir sonraki dönüm noktası, geçiş metali komplekslerinin ketonların transfer hidrojenasyonunu katalize edebileceğinin keşfidir. Henbest, Mitchell ve meslektaşları ilk kez 1960'larda izopropanol varlığında sikloheksanonların alkollere indirgendiğini bildirdi (Haddad vd., 1964). 1970'lerde Sasson ve Blum'un yaptığı primer katkı, geçiş metal katalizli transfer hidrojenasyonunun gelişmesine yol açtı (Sasson ve Blum 1975). Diklorotris (trifenilfosfin) rutenyum(II) kompleksi $[RuCl_2(PPh_3)_3]$ 'ün bir doymamış ketonların transfer hidrojenlenmesi için aktif olduğunu gösterdiler. Bu çalışma daha sonra 1990'larda Chowdhury ve Backvall tarafından geliştirildi, bir katalizör olarak bir baz varlığında alifatik ve aromatik ketonların rutenyum katalizli transfer hidrojenasyon tepkimesini hızlandırdığını buldular (Chowdhury ve Backvall, 1991). Bazın etkisi oldukça aktif rutenyum dihidrür türlerinin oluşumuna atfedilmiştir $[RuH_2(PPh_3)_3]$. Bir baz varlığında $[RuCl_2(PPh_3)_3]$ ve izopropanol hidrojen kaynağının tepkimesi, klorürün yer değiştirmesi yoluyla metal izopropoksit oluşturur ve daha sonra β – eliminasyon, transfer hidrojenasyonu için katalitik olarak aktif olan rutenyum dihidrür türlerini verir (Şekil 1.5) (Aranyos vd, 1999).



Şekil 1.5 Rutenyum dihidridin aracılık ettiği transfer hidrojenasyonun döngüsü

Geçiş metal katalizörleri için transfer hidrojenasyonu genellikle, bir metal hidrür ara maddesi içeren hidridik yoldan meydana gelir. Hidrojen sayısına bağlı olarak, ara türlerin

içerdiği bir veya iki, reaksiyon yolu mono veya dihidridik yoldan geçer (Zell ve Milstein, 2015). Sonuncusunda, hidrojen donöründen gelen C-H ve O-H hidrojen, dihidrür vermek üzere metale aktarıldıktan sonra yapısı değişir. Birincisinde, donörün sadece C-H hidrojeni hidrür olarak metale aktarılır. Substrat doğrudan metale koordine edildiğinde, katalitik reaksiyon alkoksit oluşumu (Pamies ve Backvalla, 2001; Samec vd., 2006) vasıtasıyla bir iç küre mekanizmasından ilerler. Alternatif olarak, hidrojen transferinin, substratın metale koordinasyonu olmadan gerçekleştiği dış küre mekanizmasından gerçekleşir. Ligand ve metal, substratı, hidrojen bağı ve dipolar etkileşimleri gibi kovalent olmayan etkileşimler yoluyla aktive eder ve birlikte çalışır. Bu kooperatif etki “metal ligand işlevsel kataliz” olarak bilinir (Noyori vd., 2001; Gunanathan ve Milstein, 2011; Zell ve Milstein, 2015; Zheng ve Huang, 2015).

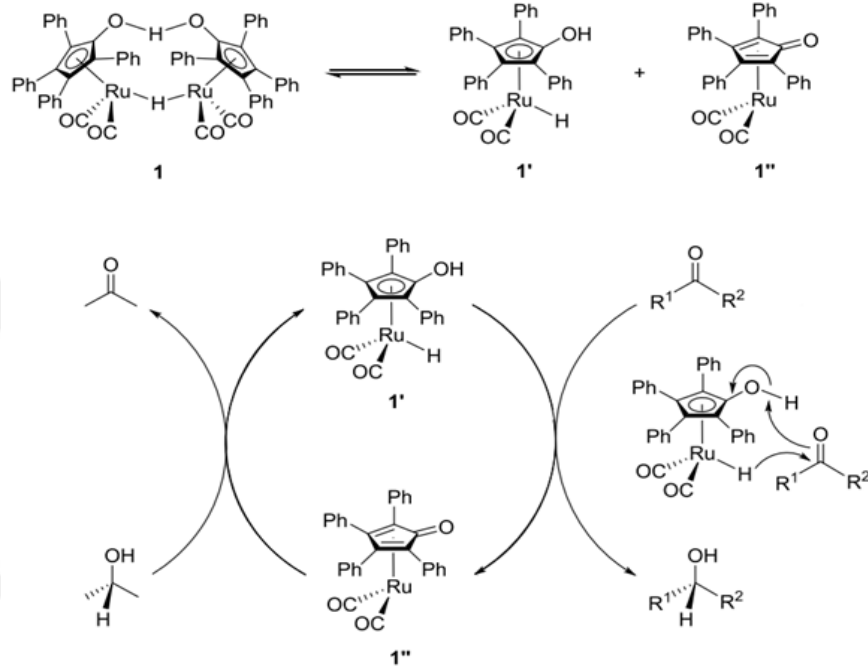
1980'lerin başında, rutenyum katalizli asimetrik transfer hidrojenasyonu ile ilgili ilk raporlar ortaya çıkmıştır (Bianchi vd., 1980). Karbonil bileşiklerinin asimetrik transfer hidrojenasyonundan elde edilebilen saf enantiyomer alkoller, farmasötikler ve zirai kimyasallarda önemli ara maddelerdir. Noyori ve iş arkadaşlarının 1995'te [RuCl (arene) (TsDPEN)] kullanarak yaptığı çalışma, bu alandaki en önemli atılımlardan biridir (Noyori, 2008). N-H işlevselliğinin mevcudiyetinin etkinliği arttırdığı bulunmuştur. Ru-H/NH₂ kısmı, katalitik transfer hidrojenasyon işleminde ligandda N-H'den bir protonun eşzamanlı bir şekilde verilmesi yoluyla katalitik transfer hidrojenasyon işleminde önemli bir rol oynar ve bir dış küre mekanizması aracılığıyla Ru-H'den hidrür önerildi. Bu kooperatif etki Noyori tarafından “metal ligand işlevsel kataliz” olarak tanımlandı. O zamandan beri, araştırmalar asimetrik transfer hidrojenasyonu için kiral ligandları içeren geçiş metal katalizörlerinin geliştirilmesi üzerinde yoğunlaşmıştır.

Son yirmi yılda, ketonların indirgenmesi için sentetik bir araç olarak transfer hidrojenasyonu giderek önem kazanmıştır ve şimdi bu dönüşümü gerçekleştirmek için tercih edilen bir yöntem olarak kabul edilmektedir.

1.2.2 Ru-, Rh- ve Ir-katalizlenmiş transfer hidrojenasyonu

Rutenyum bazlı katalizörler, transfer hidrojenasyonuna aracılık etmek için en yaygın şekilde kullanılanlardır. 1986'da, Shvo grubu (Shvo, 1986), başlangıçta ketonların doğrudan hidrojenlenmesinde çok etkili olduğu bulunan rutenyum kompleksi 1'in sentezini rapor etmiş, daha sonra transfer hidrojenasyon reaksiyonunda (Conley, 2010) uygulanmıştır (Şekil 1.6). Dinükleer kompleks **1**, ısıtma üzerine aktif indirgeme formuna **1'** ve koordineli olarak

doymamış ve bu nedenle yüksek reaktif türlere **1''** ayrışır. Kompleks **1'** rutenyum merkezinden ve protondan eşzamanlı bir hidrür transferi içeren bir dış küre mekanizması vasıtasıyla çalışır. siklopentadienil ligandı üzerindeki hidroksil grubu, keton substratının karbonil grubuna, **1''** hidrojen donör izopropanolün dehidrojenasyonu üzerine, aktif transfer hidrojenasyonu katalizörü yeniden üretilir. Shvo'nun katalizörü olarak adlandırılan kompleks, “metal ligand iki fonksiyonlu katalizörün” ilk rapor edilen örneğidir.

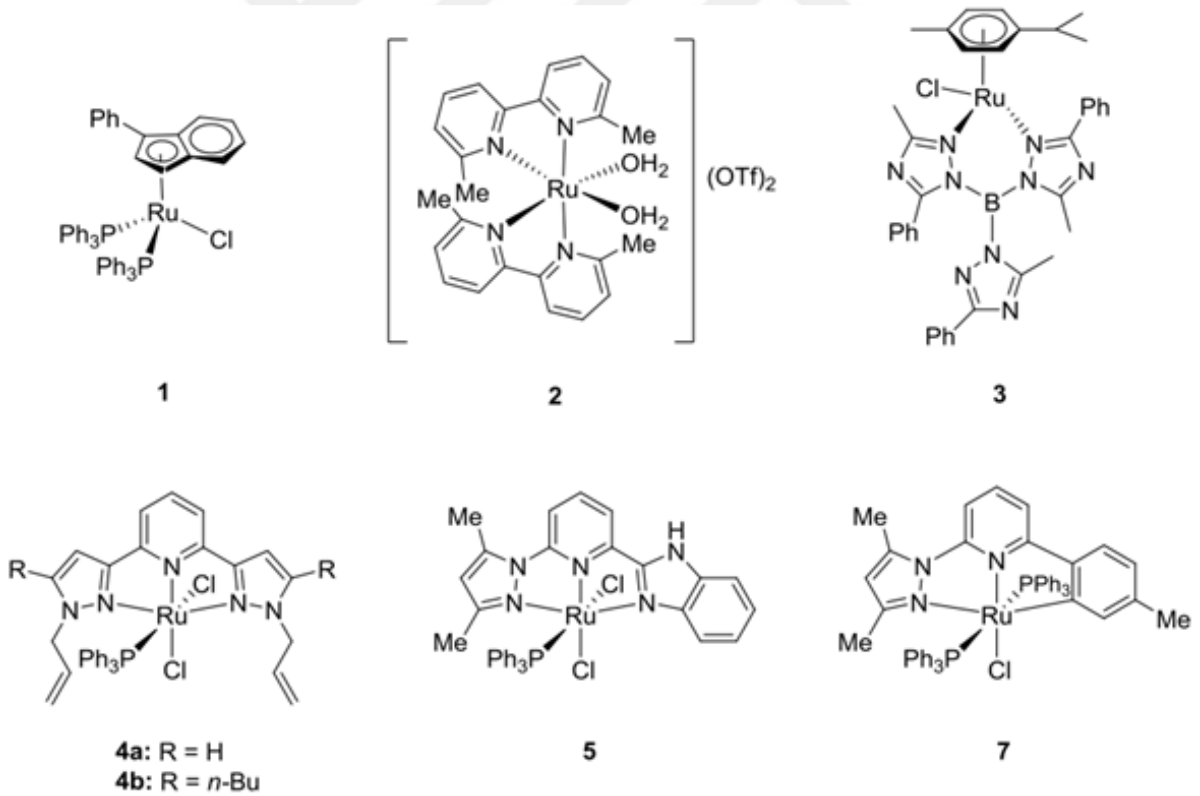


Şekil 1.6 Shvo'nun katalizörünün aracılık ettiği transfer hidrojenasyonu

Transfer hidrojenasyonunda (Wang ve Astruc, 2015), siklopentadienil, aren veya indenil ligandları çeşitli yarı-sandviç rutenyum kompleksleri kapsamlı bir şekilde araştırılmıştır (Şekil 1-7). Rutenyum fenilindenil kompleksi **2**, transfer hidrojenasyonunda da incelenmiştir ve katalitik aktivitesinin, bir izopropanol potasyum heksametildisilazid sistemi (Manzini, 2012) ile benzofenonun indirgenmesinde Shvo katalizörününkinden daha aktif olduğu bulunmuştur. Kompleks **2** kullanılarak neredeyse tam bir dönüşüm elde edilirken, **1** ile aynı anda yalnızca %30 dönüşüm elde edilmiştir. Basit bir rutenyum bipiridin kompleksi **2** ayrıca izopropanol (Liu vd, 2011) 'de baz olarak potasyum tert-bütoksit kullanılarak çeşitli aromatik ketonların (asetofenon için TOF 150,000 h⁻¹) indirgenmesinde de oldukça etkilidir. İlginç bir şekilde, rutenyum kompleksi **3** taşıyan triazol bazlı ligandının, bazsız şartlar altında asetofenon ve **4'**-nitroasetofenonun indirgenmesi için etkili bir katalizör olduğu rapor

edilmiş olup ve liganddaki bir triazol halkasının dekore edilmesinin transferi kolaylaştırdığı öne sürülmüştür (Kumar vd, 2013).

Tridentat dipirazolilpiridin NNN ligandlı rutenyum kompleksleri 4a ve b'nin, aril ketonların transfer hidrojenasyonunu (Şekil 1.7), oda sıcaklığında potasyum hidroksit varlığında etkili bir şekilde katalize ettiği bulunmuştur (Ghoochany vd., 2011). Butil grubu 5'e eklendiğinde, katalitik aktivitede bir artış gözlenmiştir. Benzer NNN omurgalı bir rutenyum kompleksi de rapor edildi ve 2- (benzoimidazol-2-yl) -6- (pirazol-1-yl) piridin ligand içeren kompleksin 5' in kullanılmasıyla, ketonların ve aldehydlerin transfer hidrojenasyonunun verimli bir şekilde gerçekleştirilmesi sağlanmıştır (Zhao vd., 2009). Bir NNC ligandı, çeşitli ketonların transfer hidrojenasyonunda yüksek katalitik aktivite gösterdiği rapor edilen başka bir rutenyum kompleksi 6'yı oluşturur (Du vd., 2012). Çoğu durumda, bir baz varlığında izopropanol içindeki rutenyum kompleksinin %0.1 mol'ünü kullanarak keton substratları bir dakika içinde %98' den fazla dönüşüme ulaşmıştır (TOF değerleri 178.200 h⁻¹'e kadar).



Şekil 1.7 Rutenyum bazlı transfer hidrojeni katalizörleri

Rutenyumun yanı sıra, rodyum ve iridyum bazlı kompleksler de tipik olarak katalitik transfer hidrojenasyonunda kullanılır. Yarı-sandviç ve çok çekirdekli metal kompleksleri

gibi çeşitli formlara sahip N, P, O, S, C element bazlı ligandları içeren metal kompleksleri ve ayrıca metal-N-hetereosiklik karbenler, transfer hidrojenasyonu için en klasik ve popüler katalizörlerdir (Wang ve Astruc, 2015).

Rodyum katalizli transfer hidrojenasyonunda yarı-sandviç rodyum kompleksleri en yaygın kullanılanlardır. η^5 -Cp*-rodyum kompleksleri 8a ve b (Şekil 1.8), bir bis (fosfin) amin PNP ligandını içerir ve izopropanol içinde asetofenonların transfer hidrojenasyonunu %94-99 katalitik dönüşüm vermiştir (Ok vd., 2014). Kompleksler 9a ve b, çözücü olarak gliserol ve ucuz, toksik olmayan ve biyolojik olarak parçalanabilen hidrojen donör kullanılarak transfer hidrojenasyonu için araştırılan ilk rodyum kompleksleridir (Prakash vd., 2014). Ketonların ve aldehitlerin katalitik transfer hidrojenasyonu için etkili oldukları tespit edilmiştir. Selenyum ligand kompleksi 9a, Sülfürlü ligand kompleksi 9b'den daha iyi performans göstermiştir.

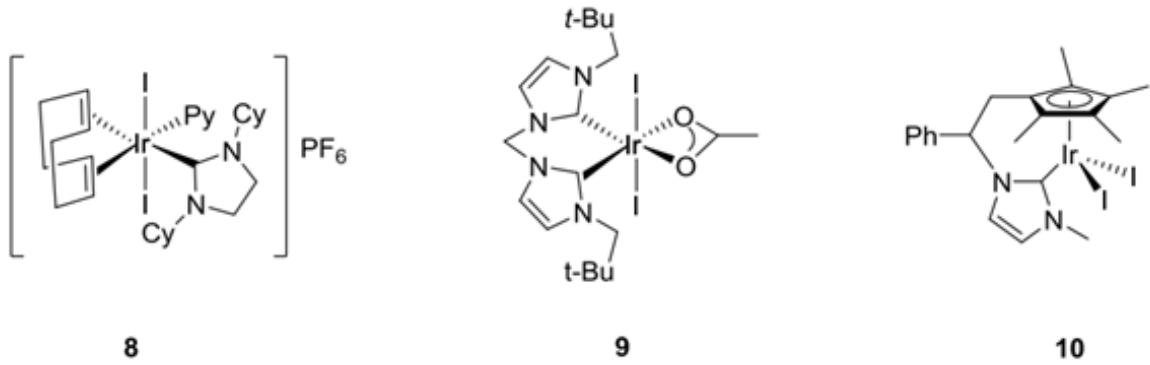
TsDPEN içeren yarı-sandviç rodyum kompleksi 10 bildirilmiştir (Echeverria vd., 2015). bu kompleks hidrojen vericisi olarak formik asit/trietilamin karışımı kullanılarak çeşitli ketonların asimetrik transfer hidrojenasyonu için reaktivite ve seçicilik açısından mükemmel katalitik performans göstermiştir. Karşılık gelen alkoller, %68-99 verim ve %70-99 ee ile hafif koşullar altında elde edilmiştir.



Şekil 1.8 Rodyum bazlı transfer hidrojenasyon katalizörleri

İridyum kompleksleride transfer hidrojenasyon tepkimelerinde katalizör olarak kullanılmıştır. İridyum trihidrür kompleksi $\text{IrH}_3[(^i\text{Pr}_2\text{PC}_2\text{H}_4)_2\text{NH}]$, ketonların (Clarke vd., 2006) transfer hidrojenasyonu için oldukça etkili bir katalizör olduğu rapor edilmiştir (Şekil 1.9). Bu kompleksin sadece %0.001 mol'u kullanılarak, asetofenon, karşılık gelen alkole yüksek verimle dönüştürmüştür. Reaktifliğinin hem N-H hem de Ir-H'den keton substratına uyumlu hidrojen transferi için azot üzerindeki hidrojenin mevcudiyetine atfedilmiştir. İridyum katalizli transfer hidrojenasyonunda, iridyum-NHC kompleksleri en yaygın çalışma

alanlarından biridir (Saidi ve Williams, 2011). N-heterosiklik karben (NHC) ligandları, esas olarak, bir donör olarak güçlü koordinasyon yetenekleri, yüksek stabilite ve ayarlanabilir sterik ve elektronik özellikleri nedeniyle, koordinasyon kimyası ve organometalik katalizde popülerlik kazanmıştır. Nolan grubu, NHC ligandlarını taşıyan geçiş metali komplekslerinin transfer hidrojenasyonunda kullanılmasına öncülük etmiştir. Grup, bir dizi iridyum kompleksi $[\text{Ir}(\text{morina})(\text{py})(\text{NHC})]\text{PF}_6$ ve özellikle sikloheksil ihtiva eden kompleks 8 (Şekil 1.9) uygulayarak en iyi katalitik performansı sağlamıştır (Hillier vd., 2001). Potasyum hidroksit bazı varlığında hidrojen donörü olarak izopropanol kullanılarak, düşük katalizör yüklemeli ve kısa reaksiyon süresi olan pinacolon dahil ketonların transfer hidrojenasyonunu katalize etmektedir. Crabtree grubu, ketonların transfer hidrojenasyonunu verimli bir şekilde gerçekleştirebilen, şelatlayıcı bir bis (NHC) ligandı içeren, havaya ve neme duyarlı yeni bir iridyum kompleksi 9 rapor etmiştir (Albrecht vd., 2002). Bu kompleks, benzofenon sadece 4 dakikada kantitatif olarak benzhidrol'e dönüştürmüştür. Bu kompleksin, aldehydlerin primer alkollere transfer hidrojenasyonunu katalize ettiği de bulunmuştur (Miecznikowski ve Crabtree, 2004). Diğer birkaç iridyum-NHC kompleksi (Hillier vd., 2001), Royo grubu (Miecznikowski ve Crabtree, 2004) tarafından bildirilen ilginç kompleks 10 da dahil olmak üzere ketonların transfer hidrojenasyonu için katalizör olarak başarıyla uygulanmıştır, burada bir siklopentadienil halkası NHC'ye bağlanmıştır. Bu kompleks, düşük katalizör yüklemesinde, ketonların transfer hidrojenasyonu için, siklohekzanon için %0.01 mol'e kadar kullanılmıştır.



Şekil 1.9 İridyum bazlı transfer hidrojeni katalizörleri

1.2.3 Demir katalizli transfer hidrojenasyon

Yukarıda gösterildiği gibi, ikinci veya üçüncü sıra geçiş metalleri, özellikle Ru, Rh ve Ir içeren geçiş metal katalizörlerinin kullanılmasının, transfer hidrojenasyonunu gerçekleştirmek için güçlü bir araç olduğu kanıtlanmıştır (Wang ve Astruc, 2015; Stefane ve Pozgan, 2016; Ito ve Nishiyama, 2014; Bartoszewicz vd., 2013).

Bununla birlikte, bu değerli metallerin kıtlığı, yüksek maliyetleri ve önemli toksisiteleri ile birlikte, daha ekonomik ve çevre dostu alternatifler aramayı gerekli kılmıştır. Bu nedenle, bol miktarda, ucuz ve daha az toksik olan birinci sıra geçiş metallerine dayanan yeni katalizörlerin geliştirilmesi son yıllarda önemli bir dikkat çekmiştir (Bullock, 2010).

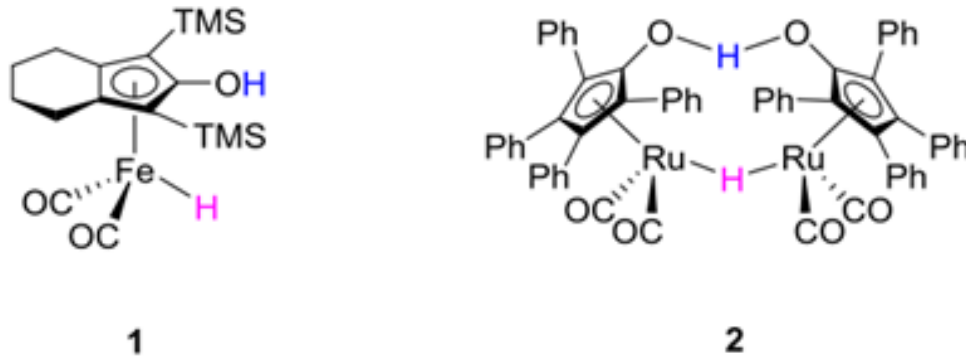
Özellikle demir, değerli metallere göre önemli avantajlar sunar. Demir, yer kabuğunda ikinci en bol bulunan metaldir ve çeşitli demir kaynakları kolayca temin edilebilir ve ucuzdur. Üstelik demir bileşikleri nispeten toksik değildir. Demir, çeşitli fizyolojik fonksiyonlarda rol oynayan bir dizi metaloprotein içinde bulunan biyolojik olarak gerekli bir elementtir. Bu nedenlerden dolayı, demir katalizli transfer hidrojenasyonu artan bir şekilde araştırma ilgi çekmektedir (Enthaler vd., 2008; Sues vd., 2014; Darcel ve Sortais, 2015).

1985'te, Vancheesan'ın grubu, faz transfer ajanı ile bir sıvı-sıvı iki fazlı sistemde ketonların alkollere hidrojenlenmesini sağlamak için katalizörler olarak demir karbonilleri kullanmıştır. Kullanılan üç demir karbonil arasında, $\text{Fe}_3(\text{CO})_{12}$ en iyisidir. Karşılık gelen alkollerin orta verimler ile elde edilmiştir. Tepkimede ve demir karbonil hidrürün $[\text{HFe}_3(\text{CO})_{11}]-\text{Fe}_3(\text{CO})_{12}$ 'nin bazı hidroksit iyonlarıyla reaksiyonu sonucu oluşan, işlem sırasında CO_2 'yi serbest bırakan aktif türler olduğunu önermişlerdir.

Bianchini ve arkadaşları, cis-hidrür dihidrojen demir kompleksi $[\text{FeH}(\text{H}_2)\{\text{P}(\text{CH}_2\text{CH}_2\text{PPh}_2)_3\}]\text{BPh}_4$ 'ün %95 verimle alkol verecek şekilde sekonder bir alkolden hidrojen transferi ile salisilidenasetonu seçici olarak indirgediklerini göstermişlerdir (Bianchini, 1993). Başlangıç kompleksinden dihidrojen kaybı, gelen keton için boş bir koordinasyon alanı yaratır. Bununla birlikte, diğer α , β -doymamış ketonlar test edildiğinde, zayıf katalitik performans gözlenmiştir. Daha yakın bir zamanda, Beller ve arkadaşları, ketonların transfer hidrojenasyonuna yönelik biyolojik olarak oluşan demir komplekslerini taklit eden demir porfirin katalizörleri hazırladı (Enthaler vd., 2006). $\text{Fe}_3(\text{CO})_{12}$ 'nin tetrafenilporfirin ve tetrapiridil porfirin bileşikleriyle kombinasyonu kullanılmıştır. Reaksiyon, 100 °C'de gerçekleştirildi ve sadece büyük miktarda sodyum izopropoksit bazı uygulandığında en iyi katalitik verim elde edilmiştir.

Bu noktaya kadar, elde edilen sonuçlar, köklü Ru-, Rh- veya Ir bazlı katalizörlerin dönüşümleri ve stereoseçicilik bakımından cesaretlendirici fakat endüstriyel uygulamalar için avantajlı değildir.

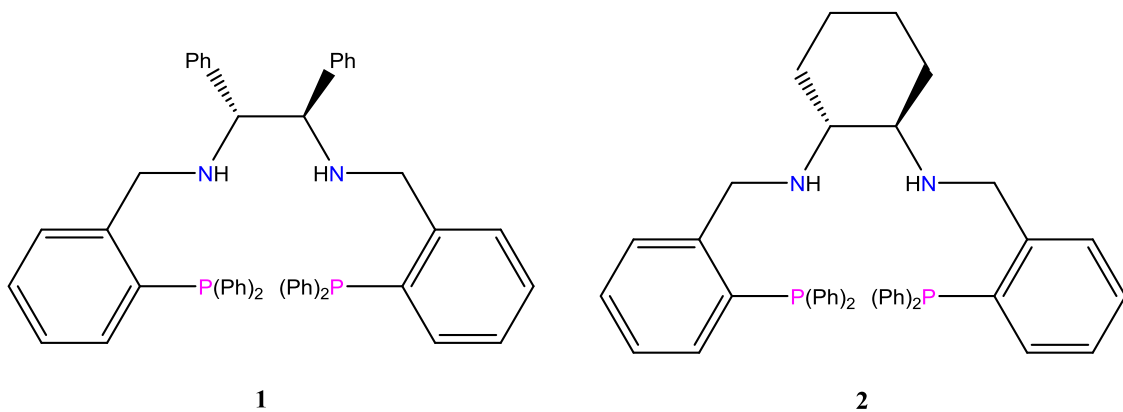
2007 yılında, Casey ve Guan, tanınmış Shvo'nun rutenyum katalizörü (Conley vd., 2010) ile yapısal olarak ilişkili olan iyi tanımlanmış bir demir kompleksi (Casey ve Guan., 2007) kullanarak ketonları hidrojenasyonunda aktif olduklarını bildirmişlerdir (Şekil 1.10).



Şekil 1.10 Hidridik M-H ve protonik O-H grupları içeren katalizörler

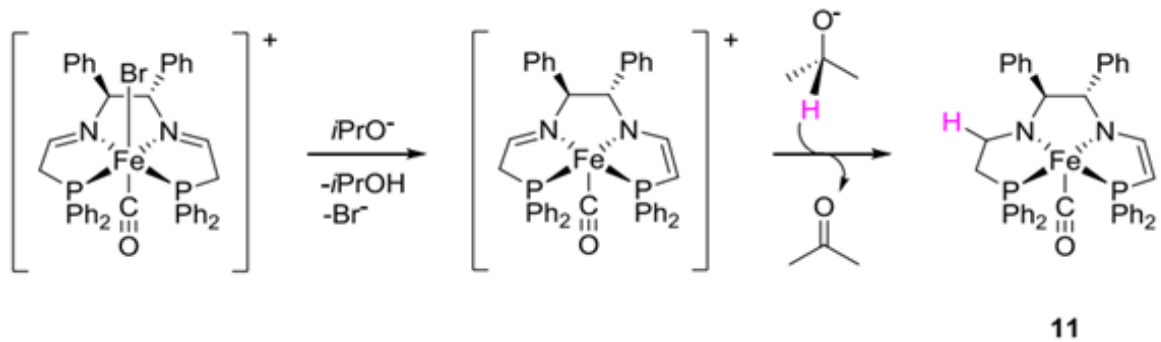
Shvo tipi demir kompleksinin, hidrojen donörü olarak izopropanol kullanılarak asetofenonun transfer hidrojenasyonunu katalize edebileceği tespit edilmiştir.

Gao ve arkadaşları, 2004 yılında ketonların demir katalizli asimetric transfer hidrojenasyonunun ilk örneğinin, demir karbonil hidrür kompleksi $[\text{NHET}_3][\text{Fe}_3\text{H}(\text{CO})_{11}]$ 'in tetradentat diaminodifosfin PNNP ligandları içeren demir kompleksleri ile karşılaştırılmıştır (Şekil 1.11). (Chen vd., 2004; Li vd., 2015).



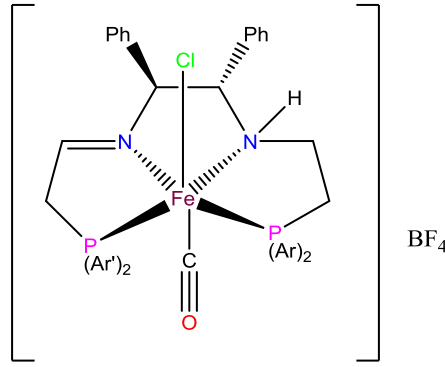
Şekil 1.11 PNNP ligandlarının yapıları (Zhao vd., 2009)

Morris grubu (2008), PNNP ligandının (Sui-Seng vd., 2008; Meyer vd., 2009) diimin versiyonunu içeren bir dizi demir kompleksi sentezlemiştir. Demir kompleksleri, bir baz varlığında ketonların transfer hidrojenasyonunda uygulandığında oldukça iyi katalitik etki göstermiştir. Ek olarak, grup karmaşık *trans*-Fe(CO)(Br)(Ph₂PCH₂CH=N-((S/S)-C(Ph)HC(Ph)H)-N=CHCH₂PPh₂)[BPh₄]'nin aktivasyonunun oluştuğunu ortaya koyan bir çalışma yayınlamıştır. Bazik izopropanol içindeki izopropoksitten hidrür ilave edilmesine bağlı olarak PNNP grubundaki imin gruplarından birinin indirgenmesine neden olmuştur (Şekil 1.12). Yarıcı indirgenmiş ligand ile sonuçlanan kompleks 11, asetofenonun transfer hidrojenasyonu için mükemmel katalitik aktivite göstermiştir (Mikhailine vd., 2012).



Şekil 1.12 Demir kompleksinde kısmi PNNP ligand indirgemesi

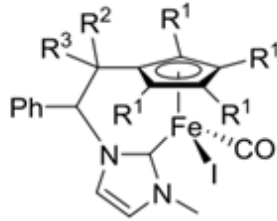
Bu bulguya dayanarak, hem amin hem de imin fonksiyonelliğine sahip kısmen doymuş PNNP ligand taşıyan demir kompleksleri 12a ila c'nin (Şekil 1.13) sentezi gerçekleştirilmiştir. Bu kompleksler kullanılarak, transfer hidrojenasyonu hafif reaksiyon koşullarında (Zuo vd., 2014) gerçekleştirilebilir. Kompleks 12b, asetofenonun indirgenmesinde 152 s⁻¹'lik en yüksek TOF'yi verirken, kompleks 12c en iyi enantioseçicilik (% 90 ee) gösterdi. Özellikle ilginç bir substrat 3,5-bis (triflorometil) asetofenondur; bu, sentez için karşılık gelen alkolü vermek üzere kompleks 12c kullanılarak TOF ile 200 s⁻¹ ve 90%ee ile indirgenmiştir. Bu iki demir kompleksi, başarılı değerli metal bazlı katalizörlerle karşılaştırılabilir, ketonların ve iminlerin transfer hidrojenasyonu için bilinen en aktif katalizörler arasındadır.



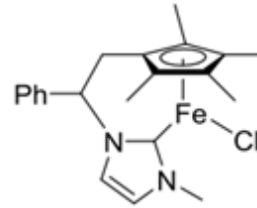
- 12a: Ar=Ar'= Ph
 12b: Ar= Ph Ar'= MePh
 12c: Ar=Ar'= 3,5-Me₂-Ph

Şekil 1.13 Amin-imin difosfin demir kompleksleri

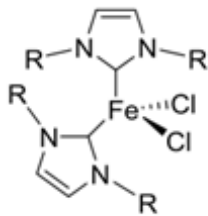
Son yıllarda N-heterosiklik karben (NHC) ligandlarına dayanan tamamen yeni demir kompleksleri tasarımı yayınlanmıştır. Demir-NHC kompleksleri 13-17 (Şekil 1.14' de gösterildiği gibi) ketonların transfer hidrojenasyonu için oldukça iyi katalitik özellik gösterdiği tespit edilmiştir.



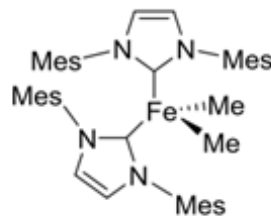
- 13a: R¹ = CH₃, R², R³ = H
 13b: R¹ = H, R², R³ = Ph
 13c: R¹ = CH₂Ph, R² = Ph, R³ = H



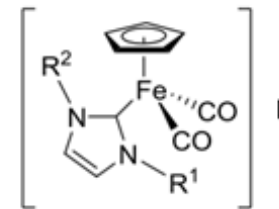
14



- 15a: R = Mes
 15b: (R)-1'-EtPH



16



- 17a: R¹, R² = CH₃
 17b: R¹ = CH₃, R² = CH₂CH₃
 17c: R¹, R² = CH(CH₃)₂

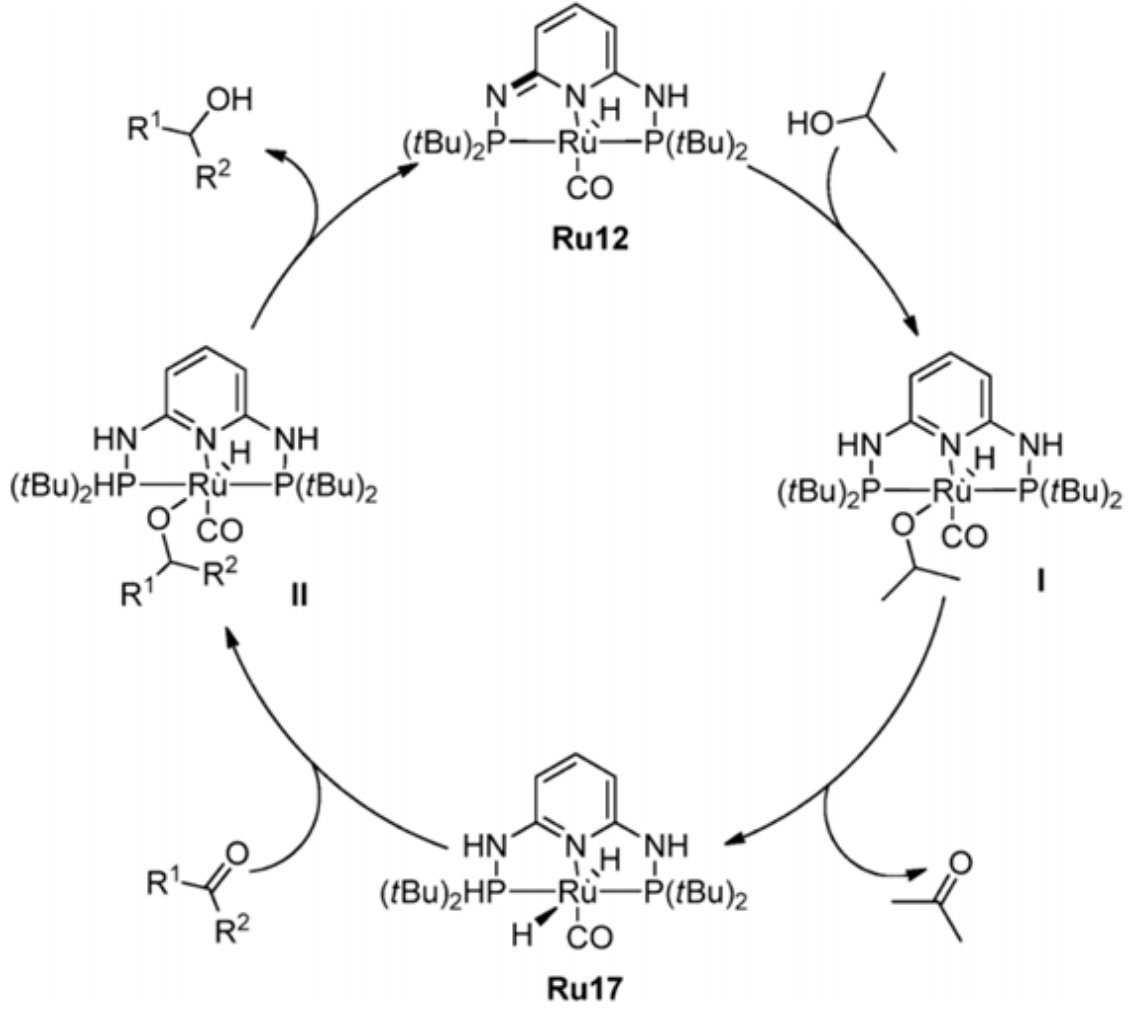
Şekil 1.14 Transfer hidrojenasyonu için demir-NHC kompleksleri

Özetle, sürdürülebilirlik konusundaki küresel çabalar, artan fiyatlar ve uzun vadeli kıymetli maden arzı endişeleri, demir katalizörü alanında büyük ilgi görmüştür. Demir katalizli transfer hidrojenasyonu ümit verici sonuçlara yol açmıştır. Yakın gelecekte, demir bazlı katalizörlerin kullanımında ve endüstrilerde gerçek uygulamalarda önemli bir artış beklenmektedir. Bununla birlikte, şu anda, bildirilen protokollerin çok büyük bir kısmı egzotik demir kompleksleri ve pahalı ligandlar kullanmaktadır. Bu, demir bazlı katalizörlerin kullanılmasındaki asıl amacı gölgelemektedir. Bu nedenle, transfer hidrojenasyonu için gerçekten sürdürülebilir bir protokolün geliştirilmesi bir sorun olmaya devam etmektedir.

1.3 Hidrojenlemede rutenyum bazlı katalitik sistem

Her ne kadar katalitik transfer hidrojenasyonu son yıllarda önemli iyileşmeler olsada hala endüstriyel uygulamalar için geliştirme alanları vardır. Geçiş metal katalizörlü transfer hidrojenasyonunda, tipik olarak değerli metaller kullanılır, pahalı metal öncüler, ligandlar veya çok aşamalı sentez yer almaktadır.

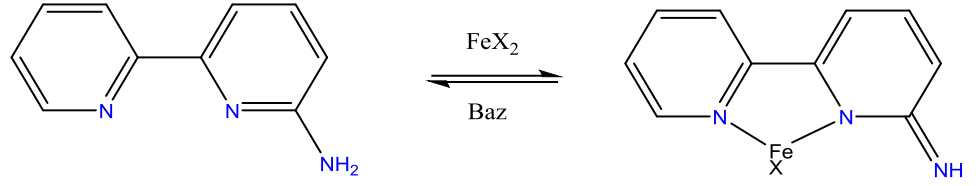
Bir baz varlığında ketonların transfer hidrojenasyonu için PN_3P ligandı içeren rutenyum kompleksinin iyi katalitik reaktiviteye sahip olduğu gösterilmiştir (Li vd., 2015). Özellikle, rutenyum kısaç kompleksinde piridin halkasının dearomatizasyonunun, katalitik transfer hidrojenasyonunun gerçekleşmesi ve reaksiyonun itici gücü olarak dearomatizasyon-rearomatizasyonu için önemli olduğu tespit edilmiştir (Şekil 1.15).



Şekil 1.15 PNP₃P-Ru komplekslerinin TH tepkimesi için önerilen mekanizma

Tepkime ortamında oluşturulan katalitik sistemler, izole edilmiş komplekslere göre bazı avantajlar sağlar, çünkü zor sentez işlemleri gerekli değildir. Bu bakımdan, ucuz, ticari olarak temin edilebilen metal tuzu ve liganddan oluşan katalitik sistem hiç şüphesiz çekicidir.

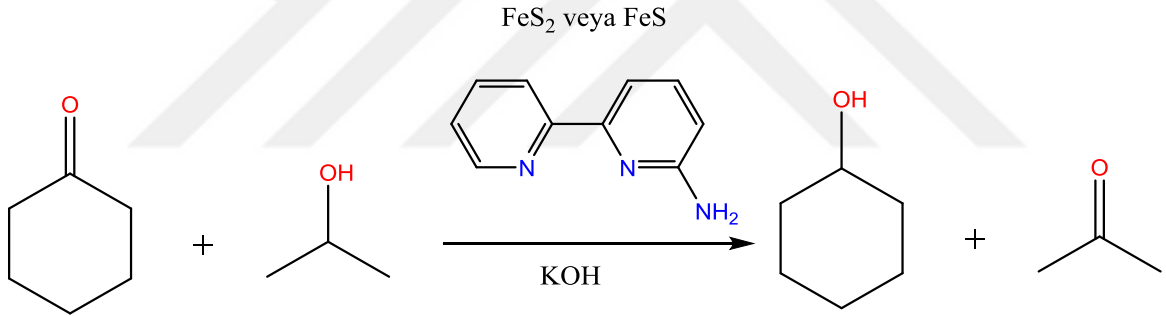
Transfer hidrojenasyon reaksiyonunda ucuz, ticari olarak temin edilebilen demir tuzu ve 6-amino-2,2'-bipiridinden oluşan basit, demir bazlı bir katalitik sistem kullanılmıştır. Dearomatizasyon işlemine yardımcı olmak için ligand olarak bir N-H grubu taşıyan aminobipiridin kullanılmıştır (Şekil 1.16).



Şekil 1.16 Bir baz varlığında dearomatize demir kompleksinin oluşumu

Demir sülfürlerde 6-amino-2,2'-bipiridin içeren demir bazlı katalitik sistemin katalitik aktivitesi ilk önce substrat olarak sikloheksanon kullanılarak incelenmiştir (Şekil 1-17). Transfer hidrojenasyon reaksiyonu (şekil 1.17'de gösterildiği gibi), tipik bir deneyde, başlangıç materyali olarak sikloheksanon (1 mmol) kullanılmış ve izopropanol, hem hidrojen donörü hem de çözücü olarak görev yapar.

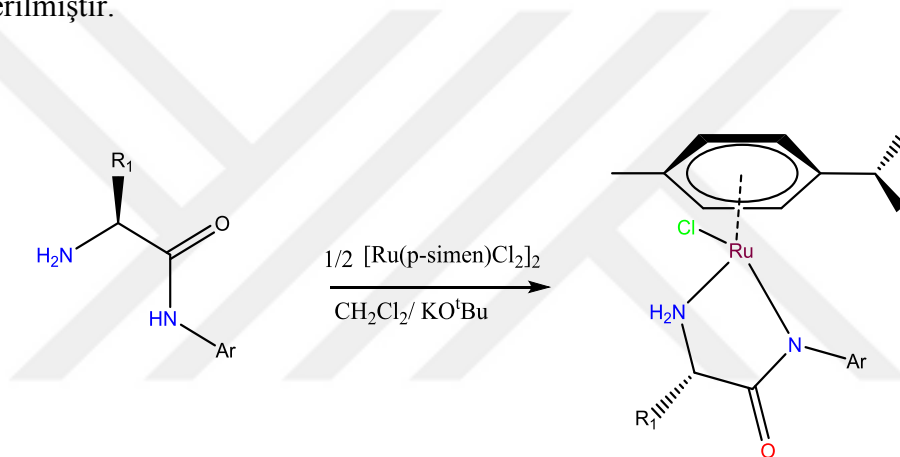
Katalizörün yapısından bağımsız olarak katalizör için başlangıç kompleksini aktive etmek amacıyla hidrojen donör olarak izopropanol kullanıldığında genellikle bir baz gereklidir (Ikariya ve Blacker, 2007; Gladiali vd., 2004).



Şekil 1.17 Sikloheksanonun demir katalizli transfer hidrojenasyonu

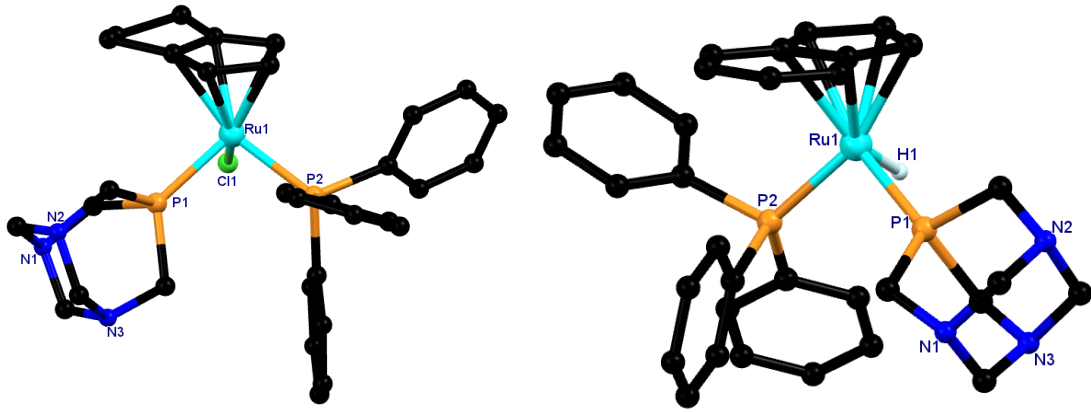
2. ÖNCEKİ ÇALIŞMALAR

Pelagatti ve ark., (2005), bir dizi doğal amino asit (alanin, valin, fenilalanin izolösin) içeren amit ligandları sentezleyip yapılarını karakterize etmişlerdir. Bu ligandlar daha sonra asetonfenonun $^1\text{PrOH/KOH}$ Ru(II) katalizli transfer hidrojenasyon tepkimesinde yardımcı ligand olarak kullanılmıştır. Sekonder amidler, karşılık gelen Ru(II) komplekslerine, 1680 h^{-1} 'e kadar TOF değerleri ile %47'ye kadar ee seçiciliği göstermiştir. Ligandlar üzerinde bulunan amid azotun katalitik proseslerin aktivitesini ve enantio seçiciliğini etkilediğini göstermişlerdir. Asetofenon asimetrik transfer hidrojenasyon tepkimesi için yapılan ESI-MS analizi tepkime ortamında organometalik türlerin bulunduğunu göstermiştir. Amid içeren amino asit ligandlarını içeren yarı-sandviç Ru(II) komplekslerinin sentez reaksiyonu Şekil 2.1'de verilmiştir.



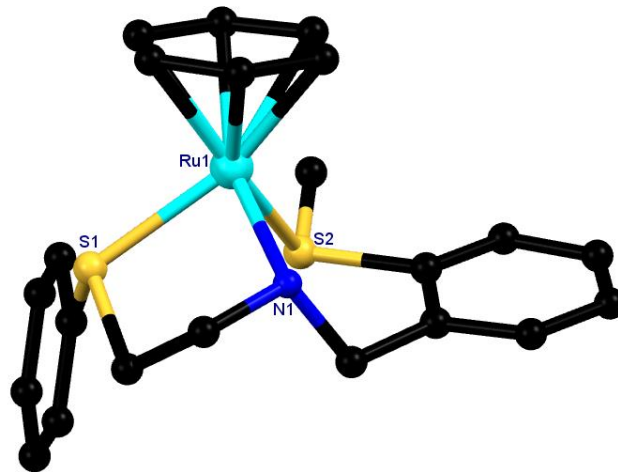
Şekil 2.1 Amino asit-amid ligandları içeren Ru(II) komplekslerinin sentezi

Mebi ve ark., (2007), 1,2-dihidropentalenil (C_8H_9 -, Dp) veya indenil (C_9H_7 -, Ind) içeren yarı-sandviç Ru(II) komplekslerinin fosfin ligandları ile tepkimesinden yeni yarı-sandviç Ru(II) kompleksleri elde etmişlerdir. Bu komplekslerin yapılarını NMR ve tek kristal X-ışını kırınım çalışmaları ile karakterize etmişlerdir. Elde edilen komplekslerin hidrür türevlerinin de elde edilip yapılarını karakterize etmişlerdir. Elde edilen komplekslerin katalizör özellikleri doymamış karbonillerin transfer hidrojenasyon tepkimlerinde incelemişlerdir. Katalitik tepkimede hidrojen kaynağı olarak HCOONa/HCOOH veya izopropanol/ Na_2CO_3 olarak kullanılmıştır. Komplekslerin sinamaldehit, asetosenon ve kalkon bileşiklerinde $\text{C}=\text{C}$ bağının seçici olarak indirgenmesini katalizlediğini rapor etmişlerdir. Sentezlenen komplekslerden ikisinin molekül yapısı Şekil 2.2'de verilmiştir.



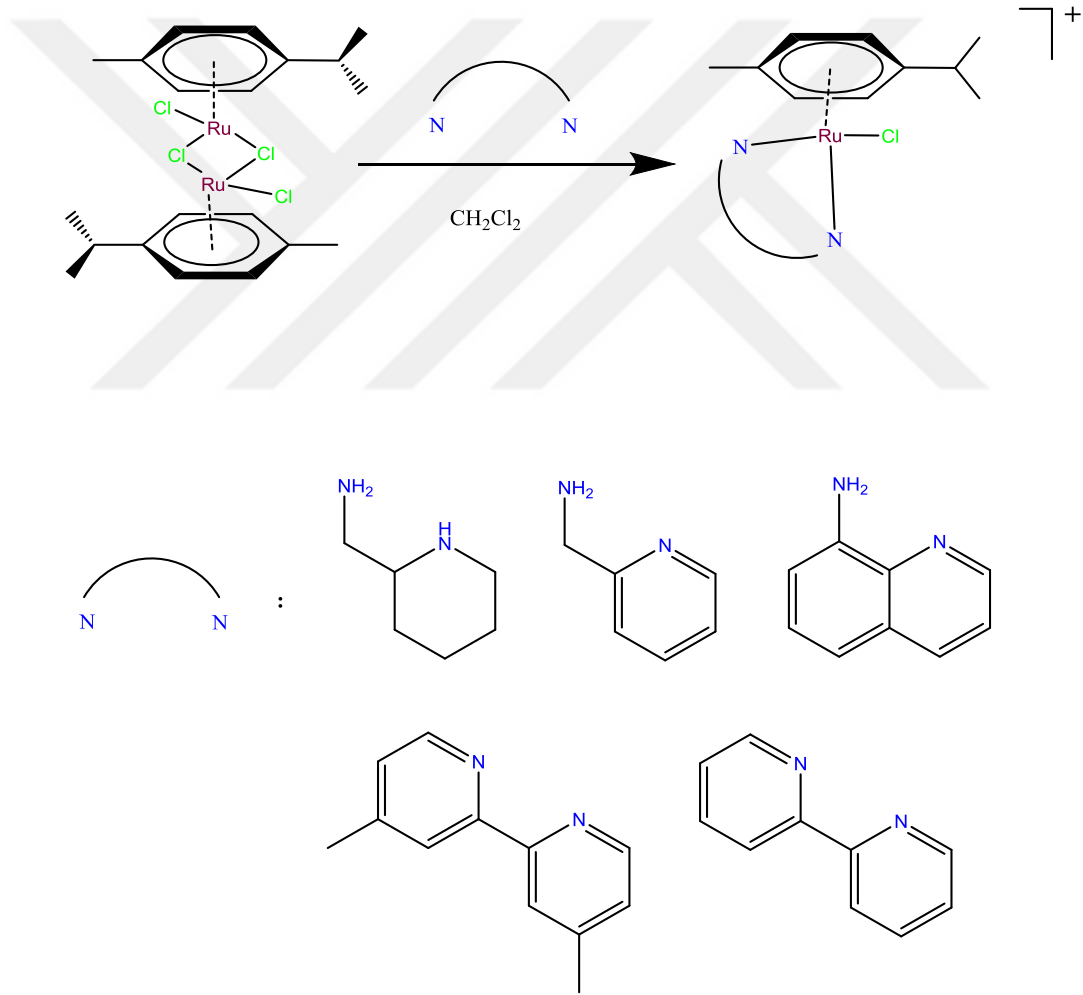
Şekil 2.2 1,2-dihidropentalenil ve indenil içeren Ru(II) kompleksleri kristal yapısı

Ajai ve Singh (2010), $[\text{Ru}(\eta^6\text{-C}_6\text{H}_6)\text{Cl}_2]_2$ kompleks dimeri ile üzerinde S, Se veya Te bulunan üç dişli (NS_2 , NSe_2 ve NTe_2) ligandların reaksiyonlarından yeni $\text{Ru}(\eta^6\text{-C}_6\text{H}_6)(\text{L})\text{Cl}](\text{PF}_6)$ genel formülüne sahip yarı-sandviç Ru(II) kompleksleri sentezleyip molekül yapılarını tek kristal X-ışını kırınım çalışmaları ile belirlemişlerdir. Komplekslerin alkollerin N-metilmorfolin-N-oksit, $t\text{-BuOOH}$, NaOCl ve NaIO_4 ile katalitik oksidasyonu ve ketonların 2-propanol ile transfer hidrojenasyon tepkimelerinde etkili katalizörler olduğu bulunmuştur. TON değerleri, iki katalitik işlem için sırasıyla $9,9 \times 10^4$ ve $9,8 \times 10^4$ e olduğu tespit edilmiştir. Oksidasyon tepkimesinde Ru(IV)=O ara ürünlerin oluştuğu tahmin edilmektedir. Transfer hidrojenasyonda, azot atomunun etkisinin olmadığı ve katalitik tepkimenin Ru-H bağ oluşumunu içerdiği önerilmiştir. Her iki işlem için katalitik etkinlik sırası $\text{Te} > \text{Se} > \text{S}$ olduğu tespit edilmiştir. Sentezlenen komplekslerden birin molekül yapısı Şekil 2.3'te verilmiştir.



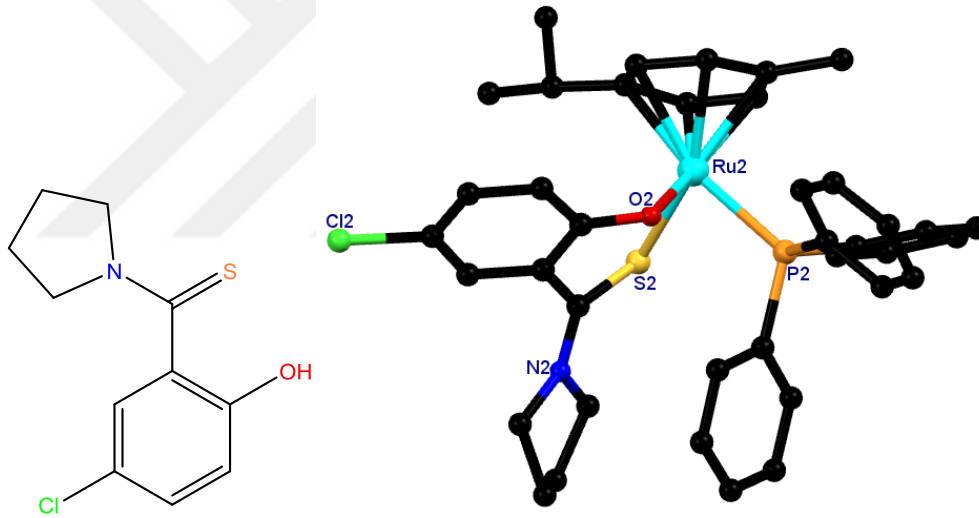
Şekil 2.3 S₂N tipi üç dişli ligand içeren Ru(II) kompleksinin molekül yapısı

Türkmen ve ark. (2012) yapmış oldukları bir çalışmada $[\text{Ru}(\eta^6\text{-p-simen})\text{Cl}_2]_2$ kompleksi ile bidentat şelat ligandları kullanarak yeni yarı-sandviç Ru(II) metal kompleksleri sentezlemişlerdir. Şelat ligandlar olarak 2-amino-metilpiperidin, 2-aminometilpridin, 8-aminokinolin, 4,4'-dimetil-2,2'-bipridin ve 2,2'-bipiridin kullanmışlardır. Komplekslerin yapıları spektroskopik ve analitik yöntemlerle karakterize etmişlerdir. Yapıları karakterize edilen kompleksler asetofenonun transfer hidrojenasyon ile indirgenmesinde katalizör özellikleri incelenmiştir. Transfer hidrojenasyon tekimleri isopropil alkol veya sodyumformat içeren sulu çözeltide gerçekleştirilmiştir. Bidentat şelat içeren yarı-sandviç Ru(II) komplekslerin sentez tepkimesi Şekil 2.4'de verilmiştir.



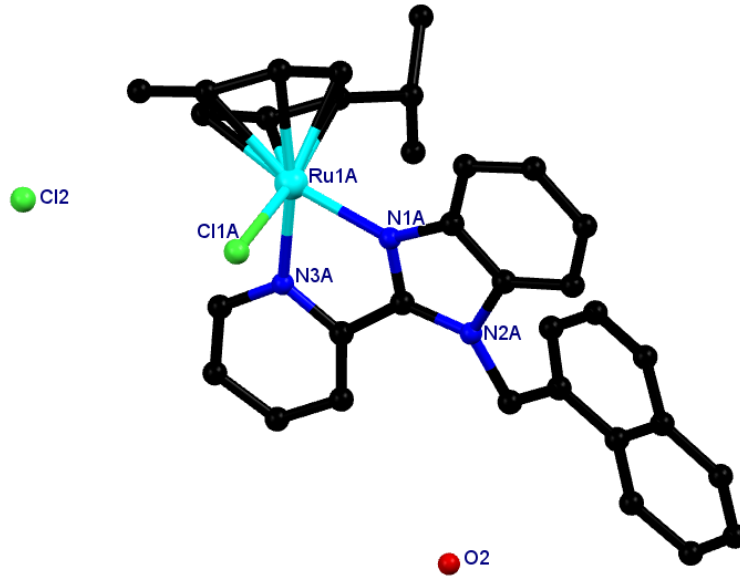
Şekil 2.4 İki dişli NN ligandları içeren yarı-sandviç Ru(II) kompleksleri

Pandiarajan ve Ramesh (2013) yaptıkları bir çalışmada bidentat monoanyonik tiyoamid ve trifenilfosfin ligandı kullanarak katyonik yarı-sandviç Ru(II) kompleksleri elde etmişlerdir. Komplekslerin molekül yapıları analitik ve spektroskopik yöntemlerle karakterize etmişlerdir. Ayrıca sentezlenen bazı komplekslerin tek kristalleri elde edilmiş ve molekül yapıları tek kristal X-ışını kırınım çalışmaları ile molekül yapıları aydınlatılmıştır. Komplekslerin kloroform çözücüsünde UV-Vis absorpsiyon spektrumunda metal→ligand yük transfer (MLCT) bandları gözlenmiştir. X-ışını kırınım verileri bidentat ligandların O ve S donor atomları vasıtasıyla metal merkezine koordine olduğunu göstermiştir. Kompleksler, 2-propanol/KOH varlığında alifatik ve aromatik ketonların sekonder alkollere hidrojenlenmesinde katalizörler etkinlikleri araştırılmıştır. Ayrıca, katalitik tepkimeye etki eden baz, reaksiyon sıcaklığı ve katalizör yüklemesinin etkisi optimum şartları belirlemek için çalışılmıştır. Pandiarajan ve Ramesh tarafından sentezlenen ligand ve bu ligandın yarı-sandviç Ru(II) kompleksin yapısı Şekil 2.5’te verilmiştir.



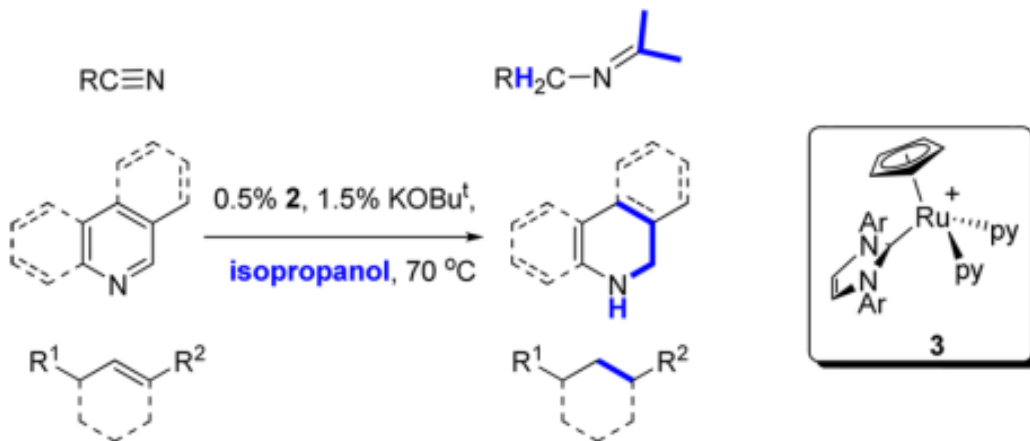
Şekil 2.5 Tiyoamid ligandı ve Ru(II) kompleksinin yapısı

Dayan ve ark., (2015), bidentat piridil-benzimidazol ligandları (L) kullanarak $[Ru(\eta^6\text{-p-simen})(L)Cl]Cl$ genel formülüne sahip yarı-sandviç Ru(II) kompleksleri sentezlemiş ve bu komplekslerin yapısal karakterizasyonlarını elementel analiz, IR, UV-Vis, NMR spektroskopileri ve X-ışını kırınım çalışmaları ile yapmışlardır. Sentezlenen Ru(II) kompleksleri 82 ° C'de hidrojen kaynağı olarak 2-propanol kullanılarak KOH varlığında asetofenonun katalitik transfer hidrojenasyonu ile sekonder alkollere indirgenmesinde katalizör özellikleri araştırılmıştır. Tüm kompleksler, yukarıda verilen tepkime koşullarında %91 (15 dakika sonra) dönüşüm oranları verdiği tespit edilmiştir. Sentezlenen komplekslerden birinin molekül yapısı Şekil 2.6’da verilmiştir.



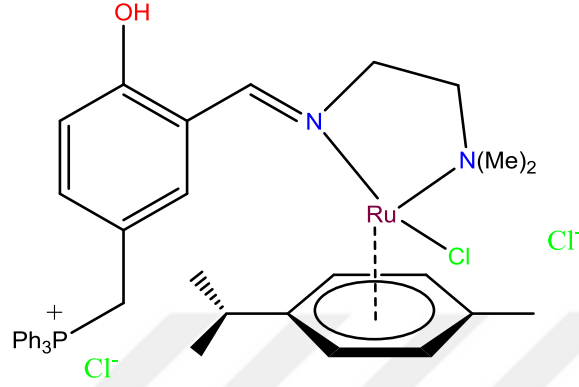
Şekil 2.6 NN tipi benzimidazol içeren Ru(II) kompleksinin molekül yapısı

Mai ve Nikonov (2016), heterosiklik karben ligandları içeren bir seri yarı sandviç Ru(II) kompleksleri sentezleyerek yapılarını karakterize etmişlerdir. Sentezlemiş oldukları komplekslerin katalizör özelliklerini %0,5 katalizör yüklemesi ile isopropil alkolde nitrillerin, olefinlerin ve konjuge olefinlerin hidrojenasyon tepkimlerinde incelemişlerdir. Kompleksler nitril bileşiklerinin tekabül eden imin bileşiklerine dönüştürülmesinde yüksek seçicilik göstermiştir. Yine komplekslerin lineer ve siklik olefinlerin hidrojenasyonunda katalizör etkinliklerin yüksek olduğu fakat tri-substitue substratlarda katalitik etkinliğin oldukça düşük olduğu saptanmıştır. Katalitik tepkimlerde aktif türün bir hidrür türevi olduğunu göstermişlerdir. Mai ve Nikonov (2016) tarafından sentezlenen yarı-sandviç Ru(II) kompleksinin yapısı ve katalitik tepkimeleri Şekil 2.7’de verilmiştir.



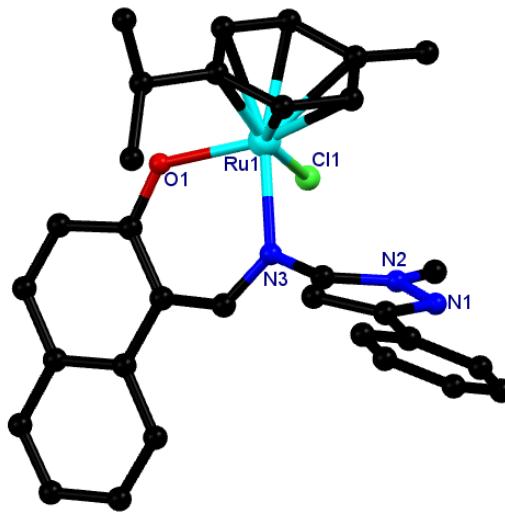
Şekil 2.7 Karben ligandı içeren Ru(II) kompleksi ve katalitik tepkimleri

Talouki ve ark., (2016), trifenilfosfonyum grubu içeren iyonik Schiff bazı ligandları ve yarı-sandviç Ru(II) kompleksleri sentezlemişlerdir (Şekil 2.8). Ligandlar komplekslerde iki azot atomu üzerinden koordine olduğu tespit edilmiştir. Komplekslerin suda çözüldükleri için aldehit ve ketonların sulu ortamda transfer hidrojenasyon tepkimesinde katalizör özellikleri incelenmiştir.



Şekil 2.8 trifenilfosfonyum grubu içeren iyonik Schiff bazı Ru(II) kompleksi

Ramesh ve Venkatachalam (2019), $[Ru(\eta^6\text{-}p\text{-simen})(L)Cl]$ genel formülüne sahip Schiff baz ligandlarını içeren yarı-sandviç Ru(II) kompleksleri sentezlemiştir (Şekil 2.9). Kompleksler, analitik ve spektral (FT-IR, UV-Vis, $^1H\text{-}^{13}C$ NMR) metotları ile karakterize etmişlerdir. Sentezlenen komplekslerin bazılarının molekül yapıları tek kristal X-ışını kırınım çalışmaları ile belirlenmiştir. Komplekslerde Ru(II) iyonu etrafında piano-stool geometriye sahip olduğu tespit edilmiştir. Kompleksler KOH ve 2-propanol varlığında çeşitli ketonların alkollere transfer hidrojenlensayon ile indirgenmesinde katalizör olarak etkinlikleri incelenmiştir. Komplekslerin keton→alkol dönüşümde %99'a kadar dönüşüm verdiği bulunmuştur.



Şekil 2.9 Schiff bazı içeren Ru(II) kompleksinin molekül yapısı

3. MATERYAL ve METOT

3.1 Kullanılan kimyasallar

Çizelge 3.1 Kimyasal Maddeler

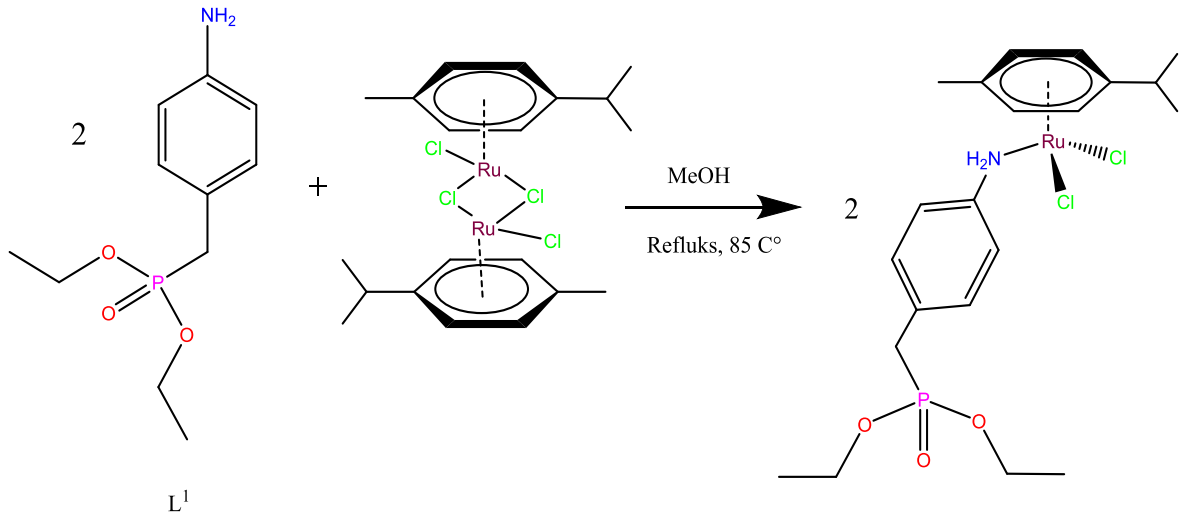
Kimyasal Adı	Kapalı Formülü
[Ru(η^6 - <i>p</i> -simen)Cl ₂] ₂ kompleksi	C ₂₀ H ₂₆ Cl ₄ Ru
Metanol	CH ₃ OH
Aseton	C ₃ H ₆ O
2-Propanol	CH ₃ CH(OH)CH ₃
DMSO	C ₂ H ₆ SO
Potasyum tertbütoksit	C ₄ H ₉ KO
2-Hekzanon	C ₆ H ₁₂ O
Sikloheksanon	C ₆ H ₁₀ O
İzopropil alkol	C ₃ H ₈ O
Diethyl-4-aminobenzilfosfonat	C ₁₁ H ₁₈ NO ₃ P
4-Aminoetilbenzoat	C ₉ H ₁₁ NO ₂
4-Metoksibenzilamin	C ₈ H ₁₁ NO

3.2 Kullanılan cihazlar

Çizelge 3.2 Enstrümental cihazlar

Infrared (FT-IR) Spektrofotometresi:	Perkin Elmer Spectrum 400, KSÜ, Kimya Bölümü
Elementel Analiz (CHN):	CHNS-932 (LECO) Elementel Analiz Cihazı, Giresun Üniversitesi
Erime Noktası Tayin Cihazı:	KSÜ Fen-Edebiyat Fakültesi Kimya Bölümünde bulunan Elektrothermal LTD 9200 cihazı, KSÜ, Kimya Bölümü
X-ışını kırınım:	Agilent Supernova difraktometre, Giresun Üniversitesi
Etüv:	İLDAM ILD-EKH-120
Gaz Kromatografisi	YL Instrument 6500 GC System cihazı, KSÜ, Kimya Bölümü
Nükleer Manyetik Rezonans	Bruker Avance III 400 Mhz, Giresun Üniversitesi

3.3 $[\text{Ru}(\eta^6\text{-}p\text{-simen})(\text{L}^1)\text{Cl}_2]$ kompleksinin sentezi

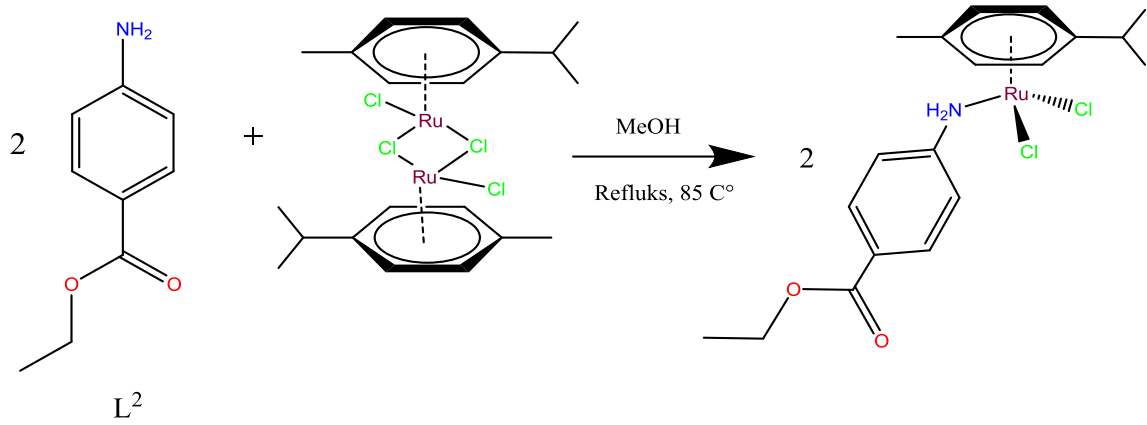


Şekil 3.1 $[\text{Ru}(\eta^6\text{-}p\text{-simen})(\text{L}^1)\text{Cl}_2]$ kompleksinin sentezi

Dietil-4-aminobenzilfosfonat (0,193 g, 0,79 mmol) bileşiği metanol içerisinde (10 mL) ısıtılarak çözüldü. Daha sonra bu karışıma $[\text{Ru}(\eta^6\text{-}p\text{-simen})\text{Cl}_2]_2$ (0,2427 g, 0,38 mmol) kompleksinin metanol (30 mL) çözeltisi damla damla eklendi. Ru(II) bileşiğinin eklenmesi ile çözelti rengi koyu kırmızıya dönüştü. Karışım geri soğutucu altında 24 saat karıştırıldı daha sonra çözelti soğumaya bırakıldı. Tepkime sonunda herhangi bir çökeltme gözlenmedi. Çözelti hacmi 15 mL oluncaya kadar çözücü evaporatörde uzaklaştırıldı. Geriye kalan çözelti havada dinlenmeye bırakıldı. İki gün sonra oluşan turuncu-kırmızı katı süzülüp havada kurutuldu.

$[\text{Ru}(\eta^6\text{-}p\text{-simen})(\text{L}^1)\text{Cl}_2]$: Verim (%68), Renk: Turuncu-Kırmızı, **E.N.** 180°C (bozunma), **^1H NMR ($\text{d}_6\text{-DMSO}$):** 6.91 (d, 2H), 6.50 (d, 2H), 5.80 (d, 4H), 3.95–3.85 (m, 4H), 3.01 (d, 2H), 2.83 (m, 1H), 2.09 (s, 3H), 1.17 (m, 12H). **^{13}C NMR** 147.42, 130.66, 118.99, 114.43, 106.90, 100.56, 86.94, 85.97, 61.61, 32.48, 31.01, 30.35, 21.77, 18.33, 16.51. **FT-IR (cm^{-1}):** 3213.55, 3131.33, 2964.,08, 1584.01, 1510.25, 1470.52, 1393.72, 1229.70, 1156.60, 1105.66, 1054.53, 1024.68, 593.59, 878.97, 854.42, 830.97, 790.58, 735.97, 528.18, 568.68, 507.83

3.4 $[\text{Ru}(\eta^6\text{-}p\text{-simen})(\text{L}^2)\text{Cl}_2]$ kompleksinin sentezi

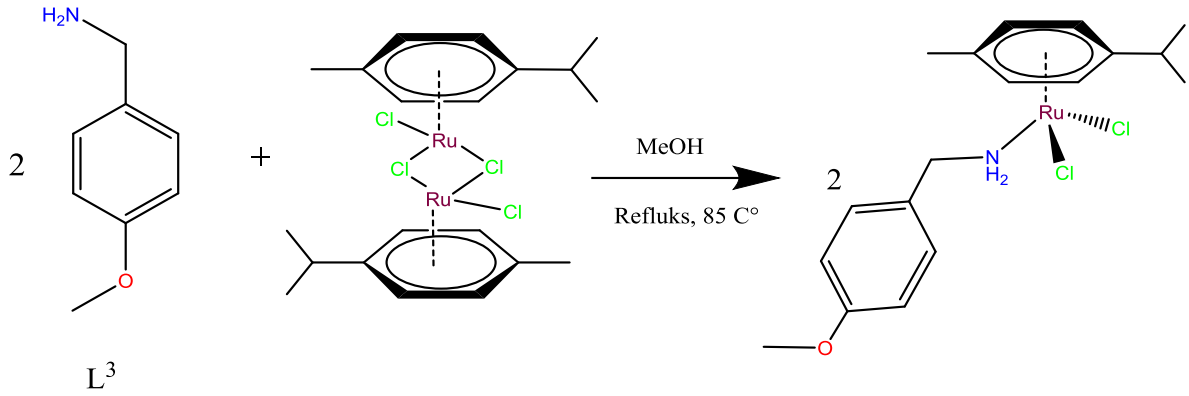


Şekil 3.2 $[\text{Ru}(\eta^6\text{-}p\text{-simen})(\text{L}^2)\text{Cl}_2]$ kompleksinin sentezi

4-Aminoetilbenzoat (0,131 g, 0,79 mmol) bileşiğinin metanoldeki (10 mL) çözeltisine yine metanolde çözülmüş (30 mL) $[\text{Ru}(\eta^6\text{-}p\text{-simen})\text{Cl}_2]_2$ kompleksi (0,2427 g, 0,38 mmol) damla damla ilave edildi. Tepkime karışımı geri soğutucu altında karıştırıldı. Tepkime sonunda karışım soğumaya bırakıldı. Çözelti hacmi 15 mL oluncaya kadar çözücü evaporatorde vakum altında uzaklaştırıldı. Daha sonra çözelti açık havada dinlenmeye bırakıldı 4 gün sonra oluşan kırmızı renkli kristaller süzülüp açık havada kurutuldu.

$[\text{Ru}(\eta^6\text{-}p\text{-simen})(\text{L}^2)\text{Cl}_2]$: verim (%72), Renk: kırmızı, E.N. 190°C (bozunma), $^1\text{H NMR}$ ($\text{d}_6\text{-DMSO}$): 7.63 (d, 2H), 6.56 (d, 2H), 5.96 (d, 2H), 5.82 (d, 2H), 5.78 (d, 2H), 4.19 (q, 2H), 2.89 – 2.77 (sep, 1H), 2.09 (s, 3H), 1.26 (t, 3H), 1.19 (d, 6H). $^{13}\text{C NMR}$: 166.35, 153.88, 131.49, 116.47, 113.09, 106.84, 100.55, 86.92, 85.72, 59.78, 30.43, 21.68, 18.33, 14.83. FT-IR (cm^{-1}): 3375.35, 3266.47, 3201.64, 3113.63, 2957.02, 2225.00, 1699.37, 1605.85, 1463.72, 1366.67, 1310.86, 1272.13, 1173.47, 1118.57, 1090.59, 1050.06, 1019.09, 876.10, 856.80, 771.49, 699.96, 542.92

3.5 $[\text{Ru}(\eta^6\text{-}p\text{-simen})(\text{L}^3)\text{Cl}_2]$ kompleksinin sentezi



Şekil 3.3 $[\text{Ru}(\eta^6\text{-}p\text{-simen})(\text{L}^3)\text{Cl}_2]$ kompleksinin sentezi

4-Metoksibenzilamin (0,108 g, 0,79 mmol) bileşiği metanol içerisinde (10 mL) çözüldü. Daha sonra bu karışıma $[\text{Ru}(\eta^6\text{-}p\text{-simen})\text{Cl}_2]_2$ (0,2427 g, 0,38 mmol) kompleksinin metanol (30 mL) çözeltisi damla damla eklendi. Oluşan kırmızı renkli şeffaf çözelti geri soğutucu altında 24 saat karıştırıldı. Çözelti hacmi 15 mL oluncaya kadar çözücü evaporatörde uzaklaştırıldı. Üç gün sonra oluşan kırmızı renkli kristaller süzülüp havada kurutuldu.

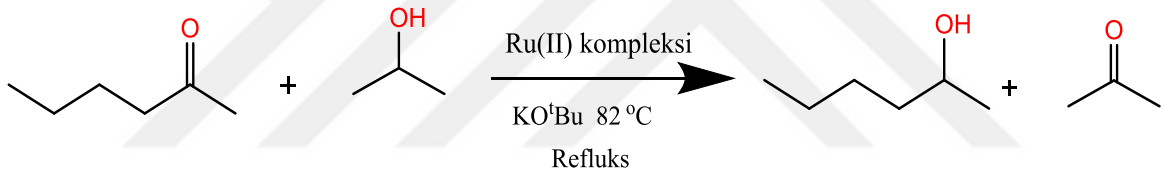
$[\text{Ru}(\eta^6\text{-}p\text{-simen})(\text{L}^3)\text{Cl}_2]$: verim (%78), Renk: kırmızı, **E.N.** 174 °C (bozunma), **¹H NMR (d₆-DMSO)**: 6.95 (d, 2H), 6.55 (d, 2H), 5.92 (d, 2H), 5.83 (d, 2H), 4.75 (s, 2H), 3.78 (s, 3H), 2.85 (septet, 1H), 2.15 (s, 2H), 2.14 (s, 3H), 1.14 (d, 6H). **¹³C NMR**: 159.13, 133.14, 132.66, 114.38, 113.09, 102.21, 94.35, 86.84, 79.65, 59.56, 56.65, 30.84, 22.40, 18.34. **FT-IR (cm⁻¹)**: 3587.39, 3455.58, 3283.95, 3201.94, 3117.47, 3042.97, 2960.00, 2960.00, 2871.06, 2819.48, 1611.58, 1582.47, 1512.93, 1456.48, 1380.38, 1348.69, 1302.57, 1244.68, 1144.49, 1059.87, 1030.60, 1004.12, 878.14, 842.44, 805.47, 756.93, 670.05, 595.10, 516.67

3.6 Komplekslerin X-ışını yapıların aydınlatılması

[Ru(η^6 -*p*-simen)(L²)Cl₂] ve [Ru(η^6 -*p*-simen)(L³)Cl₂] komplekslerinin tek kristalleri tepkime çözeltisinden elde edildi. Böylece bu komplekslerin kristal yapı analizi için veriler Agilent Supernova X-ışını tek kristal kırınım cihazı kullanarak toplandı. Kompleksler için kristal yapı çözümü ve arıtımı için sırasıyla SHELXT 2018/2 ve SHELXL-2018/3 programları kullanıldı (Sheldrick, 2008). Komplekslerin kristal yapıları X-ışını kırınım verileri kullanılarak doğrudan yöntemlerle çözülmüş ve tüm yansımaları kullanarak F^2 üzerinde arıtılmıştır. Hidrojen olmayan tüm atomlar, anizotropik atomik yer değiştirme parametreleri kullanılarak rafine edilmiş ve karbon ve azot atomlarına bağlı hidrojen atomları hesaplanmış konumlarda yerleştirilmiştir.

3.7 Transfer hidrojenasyon çalışmaları

3.7.1 2-Hekzanol sentezi

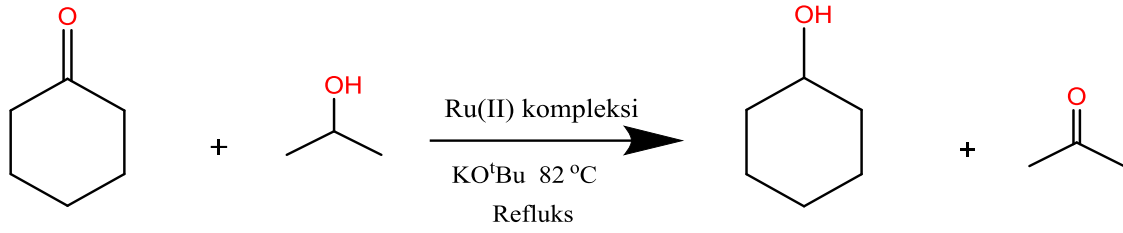


Şekil 3.4 Hekzan-2-ol' ün katalitik transfer hidrojenasyonu ile sentezi

2-Hekzanon (126 μ L, 1 mmol) izopropil alkolde (100 mL) çözüldü; ve üzerine KO^tBu (0,6 mL, 0,1 M) ve 5 mg katalizör (Ru kompleksi) eklendi. Tepkime karışımı 82 °C' de refluks edildi. Tepkime karışımından her saat sonunda alınan numunler süzüldü ve GC-MS analizi ile dönüşüm oranları belirlenmiştir. GC-MS analizine ait detaylar aşağıda verilmiştir.

GC analizi: Fırın 60 °C, FID sıcaklığı 260 °C, yürütücü gaz hidrojen, akış hızı 1.2 mL, alıkonma zamanları $t_{\text{keton}} = 4.4$ dak., $t_{\text{alkol}} = 4.8$ dak .

3.7.2 Sikloheksanol sentezi



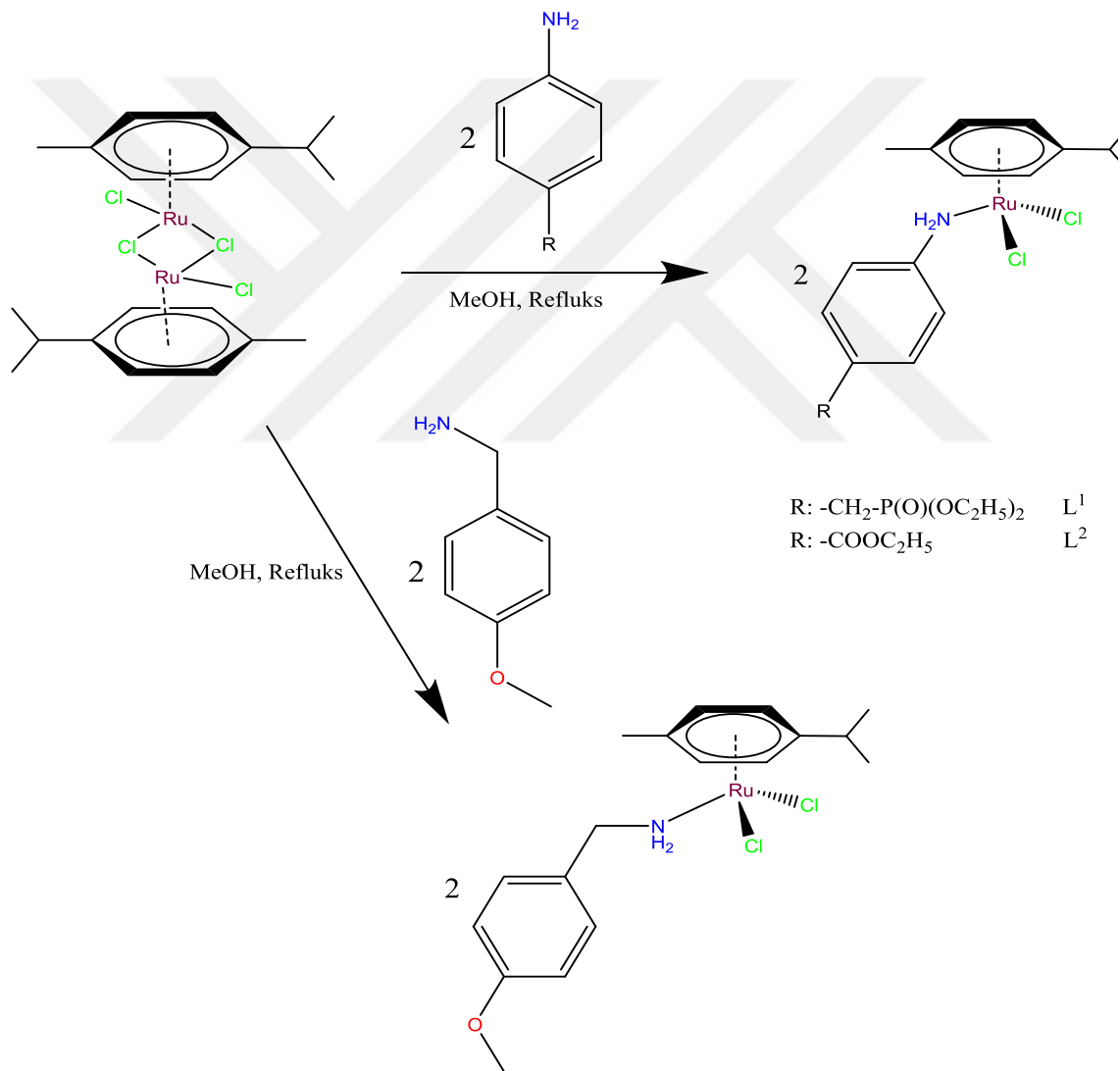
Şekil 3.5 Sikloheksanol'ün katalitik transfer hidrojenasyon ile sentezi

Sikloheksanon bileşiği (104 μ L, 1 mmol) izopropil alkolde (100 mL) çözülüp üzerine KO^tBu (0,6 mL, 0,1 M) ve rutenyum kompleksi (5 mg) ilave edilmiştir. Tepkime karışımı 82 °C' de refluks edilmiştir. Tepkime ortamından her saat sonunda numuneler alınarak sikloheksanon $\rightarrow$ sikloheksanol dönüşüm oranları GC-MS analizi ile belirlenmiştir. GC-MS analizine ait detaylar aşağıda verilmiştir.

GC analizi: Oven 80 °C, FID sıcaklığı 260 °C, yürütücü gaz hidrojen, akış hızı 1.2 mL, alıkonma zamanları $t_{\text{keton}} = 5.1$ dak., $t_{\text{alkol}} = 4.8$ dak.

4. BULGULAR ve TARTIŞMA

Tamamladığımız yüksek lisans tezi kapsamında anilin türevleri kullanarak yarı-sandviç Ru(II) kompleksleri sentezlenmiştir. Sentez tepkimesinde bir ekivalent $[\text{Ru}(\eta^6\text{-}p\text{-simen})\text{Cl}_2]_2$ kompleks dimeri ve iki ekivalent *p*-süstitüe anilin türevleri metanol çözücüsündeki tepkimesinden yeni mononükleer Ru(II) kompleksleri elde edilmiştir. Komplekslerde anilin bileşiklerin amino grupları üzerinden Ru(II) merkezine koordine olması planlanmıştır. Tez kapsamında elde edilen Ru(II) komplekslerin sentez reaksiyonu Şekil 4.1'de verilmiştir.



Şekil 4.1 Ru(II) komplekslerin sentez reaksiyonu

Şekil 4.1 'de verilen tepkimeye 2-farklı anilin türevi ve bir benzil amin türevi kullanarak 3 adet yarı-sandviç Ru(II) kompleksleri elde edilmiştir. Komplekslerin molekül yapıları ^1H -

^{13}C -NMR ve FT-IR spektroskopileri kullanılarak karakterize edilmiştir. Ayrıca $[\text{Ru}(\eta^6\text{-}p\text{-simen})(\text{L}^2)\text{Cl}_2]$ ve $[\text{Ru}(\eta^6\text{-}p\text{-simen})(\text{L}^3)\text{Cl}_2]$ komplekslerinin tek kristalleri elde edilmiştir. Bu komplekslerin molekül yapıları tek kristal X-ışını kırınım çalışmaları ile belirlenmiştir. Karakterizasyonları yapılan kompleksler bazı ketonların transfer hidrojenasyon tepkimeleri ile indirgenmesinde katalizör özellikleri incelenmiştir.

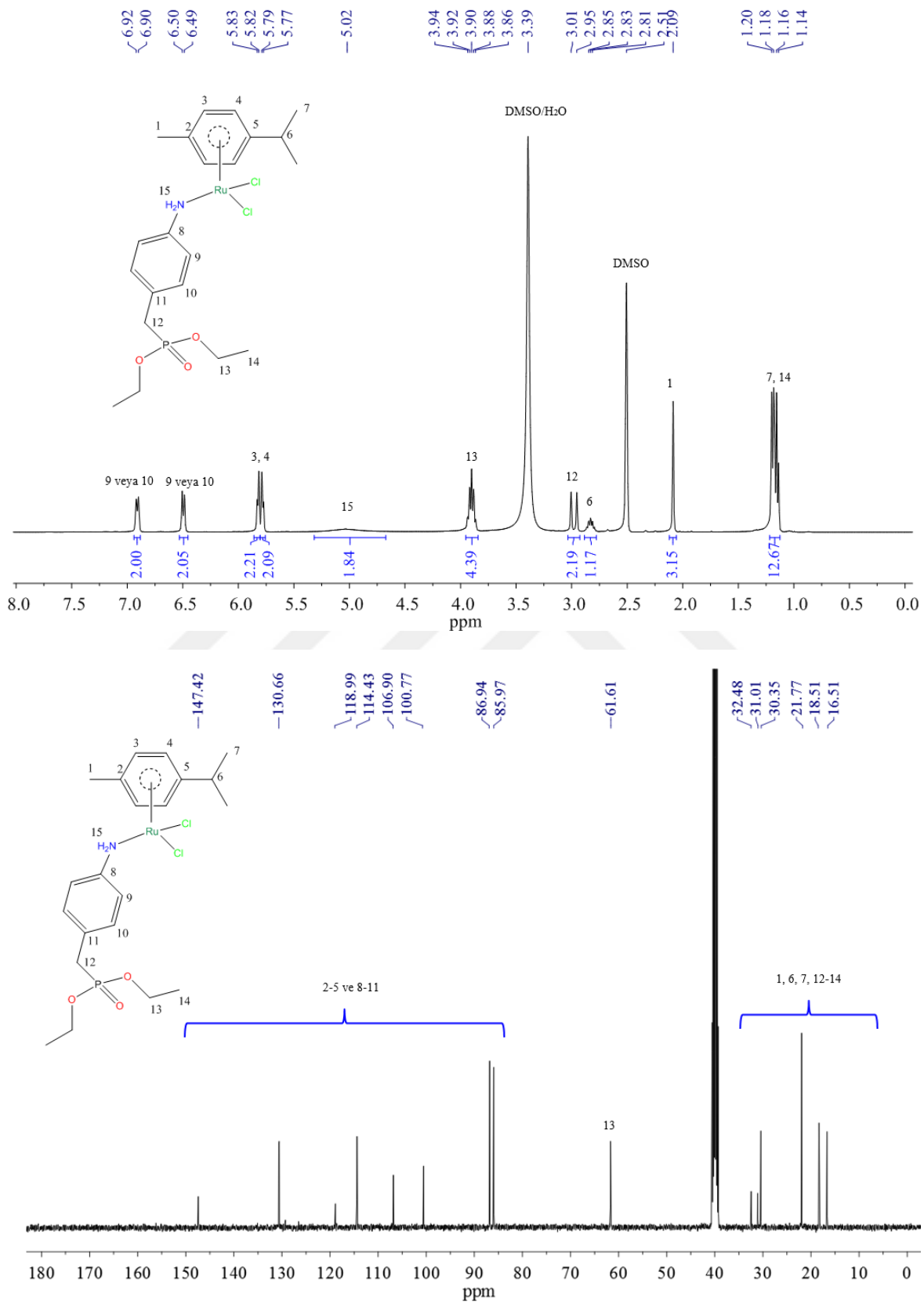
Tez kapsamında sentezlenen Ru(II) komplekslerin genel formülleri aşağıda verilmiştir.

- $[\text{Ru}(\eta^6\text{-}p\text{-simen})(\text{L}^1)\text{Cl}_2]$
- $[\text{Ru}(\eta^6\text{-}p\text{-simen})(\text{L}^2)\text{Cl}_2]$
- $[\text{Ru}(\eta^6\text{-}p\text{-simen})(\text{L}^3)\text{Cl}_2]$

4.1 Komplekslerin ^1H ve ^{13}C NMR spektrumları

Sentezlenen yarı-sandviç Ru(II) komplekslerinin ^1H ve ^{13}C NMR spektrumları d_6 -DMSO çözücüsünde alınmıştır. Bileşiklere ait ^1H ve ^{13}C NMR verileri materyal ve metod kısmında verilmiştir. $[\text{Ru}(\eta^6\text{-}p\text{-simen})(\text{L}^1)\text{Cl}_2]$ ve $[\text{Ru}(\eta^6\text{-}p\text{-simen})(\text{L}^2)\text{Cl}_2]$ komplekslerinin ^1H ve ^{13}C NMR spektrumları sırasıyla Şekil 4.2 ve 4.3'te verilmiştir.

$[\text{Ru}(\eta^6\text{-}p\text{-simen})(\text{L}^1)\text{Cl}_2]$ kompleksinin ^1H NMR spektrumunda 1,20-1,14 ppm aralığında gözlenen multiplet sinyaller komplekste parasimen ve anilin bileşiğinde bulunan uç metil ($-\text{CH}_3$) gruplarına ait proton sinyalleridir. Parasimen molekülünde bulunan metil grubu protonları 2,09 ppm'de singlet sinyal olarak gözlenmiştir. Parasimen halkasına bağlı izopropil grubuna ($-\text{CH}-$) ait tek proton 2,83 ppm'de septet olarak gözlenmiştir. 3,01 ppm'de gözlemlenen sinyal ise ($\text{P}-\text{CH}_2-$) protonlarından kaynaklanmaktadır. 3,94 ile 3,86 ppm'deki quartet yarılmış olan sinyaller ($\text{O}-\text{CH}_2-\text{CH}_3$) grup protonlarına ait sinyallerdir. ^1H NMR spektrumunda 5,02 ppm civarında gözlemlenen geniş band ise amin ($-\text{NH}_2$) grubu protonlarından kaynaklanmaktadır. 5,83 ppm ile 5,77 ppm aralığındaki dublet sinyaller parasimen halkasındaki protonlardan kaynaklanmaktadır. ^1H NMR spektrumunda 6,92 ppm ile 6,49 ppm aralığındaki dublet sinyaller anilin halkasında bulunan protonlara ait sinyallerdir. ^{13}C NMR spektrumunda 32,48 ppm ile 16,51 ppm aralığındaki sinyaller parasimen halkasında bulunan metil / izopropil karbonlarına ve anilin ligandı üzerinde bulunan uç metil ($\text{CH}_3-\text{CH}_2-\text{O}$) ve $\text{P}-\text{CH}_2-$ gruplarına ait karbonların sinyalleridir. 61,61 ppm'de gözlemlenen sinyal oksijene bağlı olan ($\text{O}-\text{CH}_2-\text{CH}_3$) karbona ait sinyallerdir. ^{13}C NMR spektrumunda 147,42 ppm ile 85,97 ppm aralığındaki sinyaller parasimen ve anilin halkalarındaki karbonlara ait sinyallerdir.



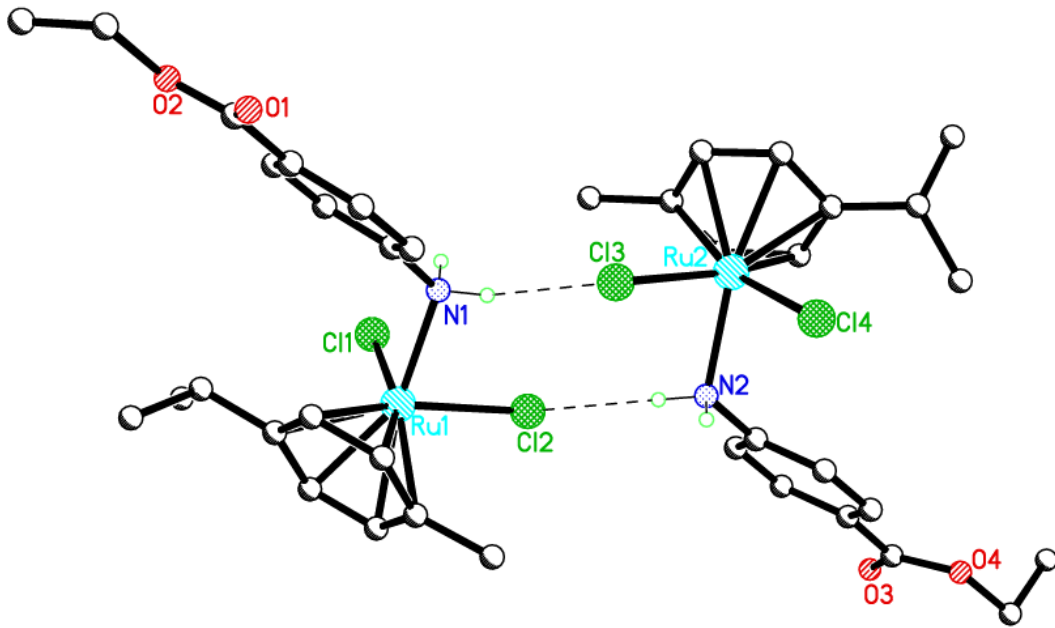
Şekil 4.2 [Ru(η⁶-*p*-simen)(L¹)Cl₂] kompleksinin ¹H-¹³C NMR spektrumları

[Ru(η^6 -*p*-simen)(L²)Cl₂] kompleksinin ¹H NMR spektrumunda 1,26-1,19 ppm aralığında gözlenen multipler sinyaller sırasıyla anilin ve parasimen halkalarına bağlı uç metil (-CH₃) gruplarına ait protonlardan kaynaklanmaktadır. Parasimen molekülünde bulunan metil grubu protonları 2,09 ppm singlet sinyal olarak gözlenmiştir. Parasimen halkasına bağlı izopropil grubuna ait tek proton (-CH-) 2,83 ppm’ de septet olarak gözlenmiştir. 4,19 ppm’de gözlenen multipler sinyal (OCH₂-) grup protonlarından kaynaklanmaktadır. Bileşiğin ¹H NMR spektrumunda 5,96 ppm gözlenen singlet sinyal amin grubu protonlarından kaynaklanmaktadır. Parasimen halkasında bulunan aromatik protonlar 5,78- 5,82 ppm aralığında dublet sinyaller olarak görülmüştür. Anilin halkasında bulunan aromatik hidrojenler 6,56 ppm ve 7.63 ppm’de dublet sinyal olarak gözlenmiştir. ¹H NMR sinyallerinin integrasyon değerleri proton sayıları ile uyumlu olup bileşikte kayda değer safsızlık olmadığı anlaşılmıştır.

¹³C NMR spektrumunda 14,83 ppm’ de anilin halkasında bulunan uç metil (-CH₃) karbonuna ait sinyal gözlenmiştir. 18,33 ve 21.68 ppm’de parasimen halkasına bağlı olan (-CH₃) grubu karbonlarına ait sinyallerdir. 30,43 ppm’deki sinyal ise parasimen halkasındaki ((C-CH₃)₂) izopropil karbonundan kaynaklanmaktadır. 59,78 ppm’deki sinyal (OCH₃-) grubuna ait karbon sinyalidir. 153,45 ile 85,72 ppm aralığındaki sinyaller ise; parasimen ve anilin halkasında bulunan aromatik karbonlara ait sinyallerdir. Bileşiğin ¹³C NMR spectrumunda karbonil grubu karbon sinyali (C=O) 166,35 ppm’de gözlenmiştir.

4.2 [Ru(η^6 -*p*-simen)(L²)Cl₂] kompleksinin molekül yapısı

[Ru(η^6 -*p*-simen)(L²)Cl₂] kompleksinin X-ışını kırınım çalışması için uygun tek kristalleri tepkime çözeltisinden çözücünün yavaşça buharlaşması ile elde edilmiştir. Komplekse ait X-ışını kristalografik verileri Çizelge 4.1'de ve bileşiğe ait seçilen bağ uzunlukları Çizelge 4.2' de listelenmiştir. X-ışını kırınım verilerine göre kompleksin yapısı *P*-1 uzay grubu ile triklinik birim hücrede kristallendiği bulunmuştur. X-ışını verileri incelendiğinde asimetrik birimde iki bağımsız kompleks molekülü olduğu anlaşılmıştır. Bu iki bağımsız molekülde bağ uzunlukları ve açıları birbirine yakın fakat etil grupları farklı konformasyona sahiptir. Kompleksin yapısı Şekil 4.4'te gösterilmiştir. X-ışını analizi, Ru(II) iyonu etrafındaki geometrinin, bozuk-oktahedral (çarpık piano-stool tipi geometri) olduğu ve η^6 -*p*-simen, iki klorür anyonu ve *p*-aminoetilbenzoat ligandının azot atomu üzerinden Ru(II) merkezine koordine olduğu saptanmıştır. Asimetrik birimde iki bağımsız kompleks molekülü NH $\cdots$ Cl hidrojen bağları ile Şekil 4.4'te gösterildiği gibi hidrojen bağ dimeri oluşturmuştur. Ru(II) iyonu, *p*-simen ligandına π bağı ile altı dişli olacak şekilde bağlanmıştır. Ru–C mesafeleri 2.142(2) ve 2.195(3) Å aralığındadır ve fenil halkasının merkezi ile Ru(II) atomu arasındaki mesafe 1,655 Å'dur, bu değer rapor edilen Ru(II) η^6 -arene komplekslerindeki değerlere benzer uzunluktadır.



Şekil 4.4 [Ru(η^6 -*p*-simen)(L²)Cl₂] kompleksinin molekül yapısı

Çizelge 4.1 [Ru(η^6 -*p*-simen)(L²)Cl₂] kompleksine ait Xışını kırınım verileri

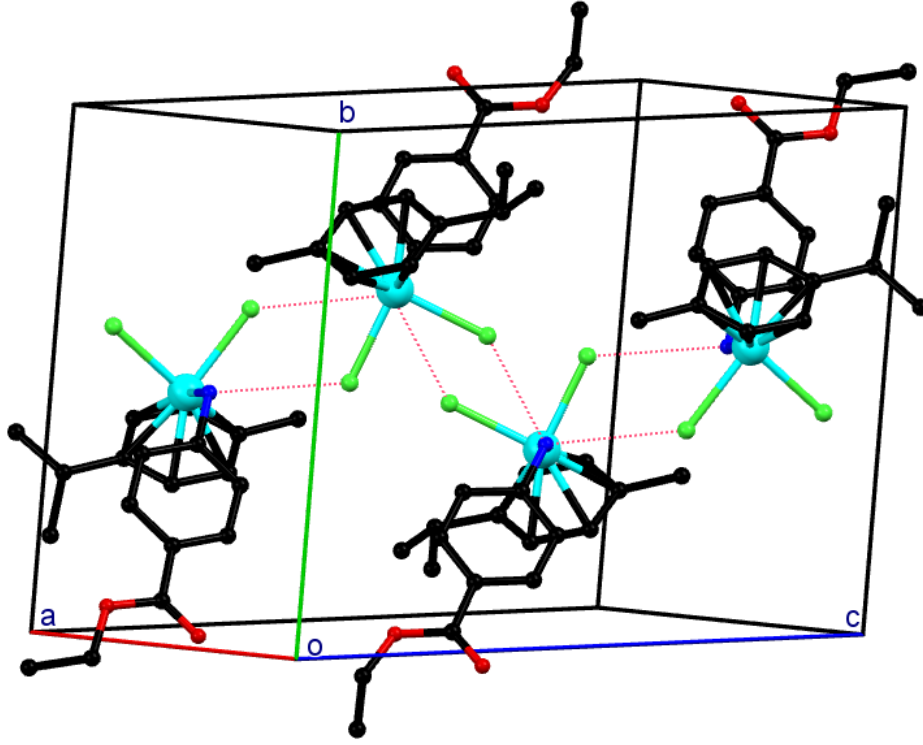
Tanımlama kodu	[Ru(η^6 - <i>p</i> -simen)(L ²)Cl ₂]	
Deneysel formül	C ₁₉ H ₂₅ Cl ₂ NO ₂ Ru	
Kristal açıklaması	kırmızı/blok	
Formül ağırlığı	471.37	
Kristal sistemi	<i>Triklinik</i>	
Uzay grubu	<i>P-1</i>	
Birim hücre	a(Å)	9.7237(3)
	b(Å)	13.1853(4)
	c(Å)	16.4292(6)
	α (°)	97.687(3)
	β (°)	91.906(3)
	γ (°)	106.102(3)
Hacim (Å ³)	2000.08(12)	
Z	4	
Absorbasıyon kat sayısı (mm ⁻¹)	1.063	
Toplanan yansıma	16017	
Teta'ya tamlık	99.7%	
Ind. Refl. [R _{int}]	9044 [0.0192]	
R1, wR2 [I>2 σ (I)]	0.0266, 0.0636	
R1, wR2 (bütün bilgiler)	0.0336, 0.0678	

Çizelge 4.2 [Ru(η^6 -*p*-simen)(L²)Cl₂] kompleksine ait seçilmiş bağ uzunlukları (Å)

Ru(1)-C(2)	2.195(3)	Ru(2)-C(22)	2.200(2)
Ru(1)-C(3)	2.174(2)	Ru(2)-C(23)	2.171(2)
Ru(1)-C(4)	2.173(2)	Ru(2)-C(24)	2.185(2)
Ru(1)-C(5)	2.189(2)	Ru(2)-C(25)	2.195(2)
Ru(1)-C(6)	2.142(2)	Ru(2)-C(26)	2.162(2)
Ru(1)-C(7)	2.154(3)	Ru(2)-C(27)	2.154(2)
Ru(1)-N(1)	2.1742(18)	Ru(2)-N(2)	2.1752(17)
Ru(1)-Cl(1)	2.4073(6)	Ru(2)-Cl(4)	2.4082(5)
Ru(1)-Cl(2)	2.4366(6)	Ru(2)-Cl(3)	2.4096(6)

Çizelge 4.3 $[\text{Ru}(\eta^6\text{-}p\text{-simen})(\text{L}^2)\text{Cl}_2]$ kompleksi için hidrojen bağ verileri [$\text{\AA}$ ve $^\circ$]

D-H $\cdots$ A	d(D-H)	d(H $\cdots$ A)	d(D $\cdots$ A)	<(DHA)
N(1)-H(1B) $\cdots$ Cl(1)	0.89	2.62	2.998(2)	107.0
C(14)-H(14) $\cdots$ O(2)	0.93	2.44	2.750(3)	99.4
C(16)-H(16) $\cdots$ O(1)	0.93	2.52	2.818(3)	98.6
N(2)-H(2A) $\cdots$ Cl(4)	0.89	2.77	3.0388(18)	99.0
C(33)-H(33) $\cdots$ O(3)	0.93	2.53	2.822(3)	98.3
C(35)-H(35) $\cdots$ O(4)	0.93	2.47	2.763(3)	98.5

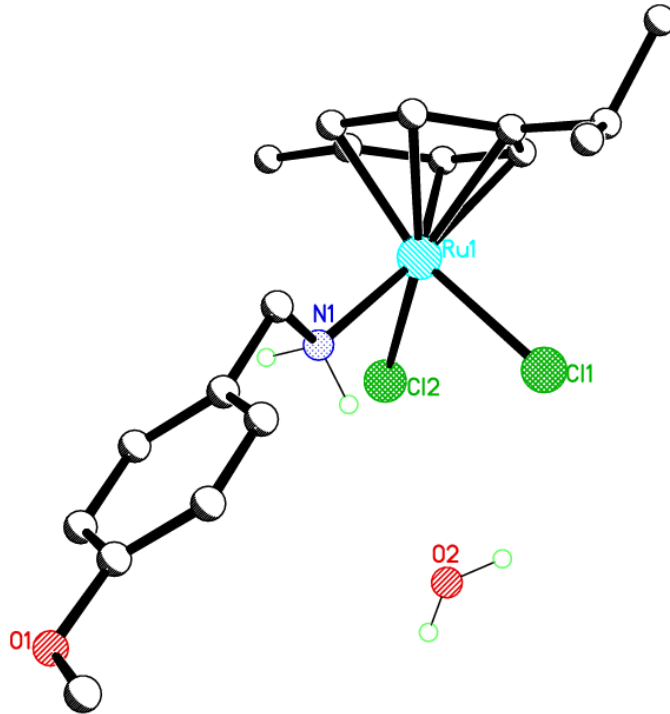


Şekil 4.5 $[\text{Ru}(\eta^6\text{-}p\text{-simen})(\text{L}^2)\text{Cl}_2]$ kompleksinde olan hidrojen bağ dimerleri

$[\text{Ru}(\eta^6\text{-}p\text{-simen})(\text{L}^2)\text{Cl}_2]$ kompleks molekülleri $\text{NH}\cdots\text{Cl}$ hidrojen bağları tek boyutlu hidrojen bağ zinciri oluşturmuştur (Şekil 4.5). Ayrıca kompleksin yapısı $\text{CH}\cdots\text{O}$ zayıf hidrojen bağ etkileşimleri ile kararlı hale gelmiştir. Komplekse ait hidrojen bağ verileri Çizelge 4.3'te verilmiştir.

4.3 [Ru(η^6 -*p*-simen)(L³)Cl₂] kompleksinin molekül yapısı

[Ru(η^6 -*p*-simen)(L³)Cl₂] kompleksinin tek kristalleri kompleksin metanol çözeltisinin yavaş buharlaştırılmasından elde edilerek kristal halde molekül yapısı X-ışını kırınım çalışmaları ile aydınlatılmıştır. [Ru(η^6 -*p*-simen)(L³)Cl₂] kompleksinin X-ışını kristalografik verileri Çizelge 4.4' de ve kompleks için seçilmiş bağ uzunlukları Çizelge 4.5'te listelenmiştir. X-ışını kırınım verileri kompleksin triklinik birim hücrede ve *P*-1 uzay grubunda kristallendiğini göstermiştir. Kompleksin molekül yapısı Şekil 4.6'da gösterilmiştir. Asimetrik birimde bir adet [Ru(η^6 -*p*-simen)(L³)Cl₂] formülüne sahip kompleks molekülü olduğu saptanmıştır. Asimetrik birimde ayrıca kompleks başına ½ oranında H₂O molekülü bulunduğu saptanmıştır. Böylece kompleksin kristal yapıda molekül formülü [Ru(η^6 -*p*-simen)(L³)Cl₂]·1/2H₂O'dur. Kompleksin yapısında her bir Ru(II) iyonu yaklaşık piano-stool geometrisine sahip olup, η^6 -*p*-simen, iki klorür ve bir adet amin atomu koordine olmuştur. Komplekste Ru(II) iyonu, *p*-simen ligandına π bağları ile bağlanmıştır. Ru–C mesafeleri 2.167(2) ve 2.199(2) Å aralığındadır ve fenil halkasının merkezi ile Ru(II) atomu arasındaki mesafe 1.665 Å'dır. Cl1–Ru1–Cl2, Cl1–Ru1–N1 ve Cl2–Ru1–N1 bağ açıları sırasıyla 86.66, 82.41 ve 81.73°'dür.



Şekil 4.6 [Ru(η^6 -*p*-simen)(L³)Cl₂] kompleksinin molekül yapısı

Çizelge 4.4 [Ru(η^6 -*p*-simen)(L³)Cl₂] kompleksine ait X-ışını kırınım verileri

Tanım kodu	[Ru(η^6 - <i>p</i> -simen)(L ³)Cl ₂]	
Deneysel formül	C ₁₈ H ₂₆ Cl ₂ NO _{1.5} Ru	
Kristal açıklaması	kırmızı/blok	
Formül ağırlığı	542.37	
Kristal sistemi	<i>Triklinik</i>	
Uzay grubu	<i>P-1</i>	
Birim hücre	a(Å)	7.8926(3)
	b(Å)	10.1165(4)
	c(Å)	12.8748(5)
	α (°)	79.860(3)
	β (°)	85.455(3)
	γ (°)	71.103(4)
Hacim (Å ³)	957.12(7)	
Z	2	
Abs. coeff. (mm ⁻¹)	1.105	
Refl. collected	13890	
Teta'ya tamlık	99.7%	
Ind. Refl. [R _{int}]	4543 [0.0325]	
R1, wR2 [I>2 σ (I)]	0.0287, 0.0705	
R1, wR2 (bütün bilgiler)	0.0337, 0.0738	

Çizelge 4.5 [Ru(η^6 -*p*-simen)(L³)Cl₂] kompleks için seçilmiş bağ uzunlukları (Å)

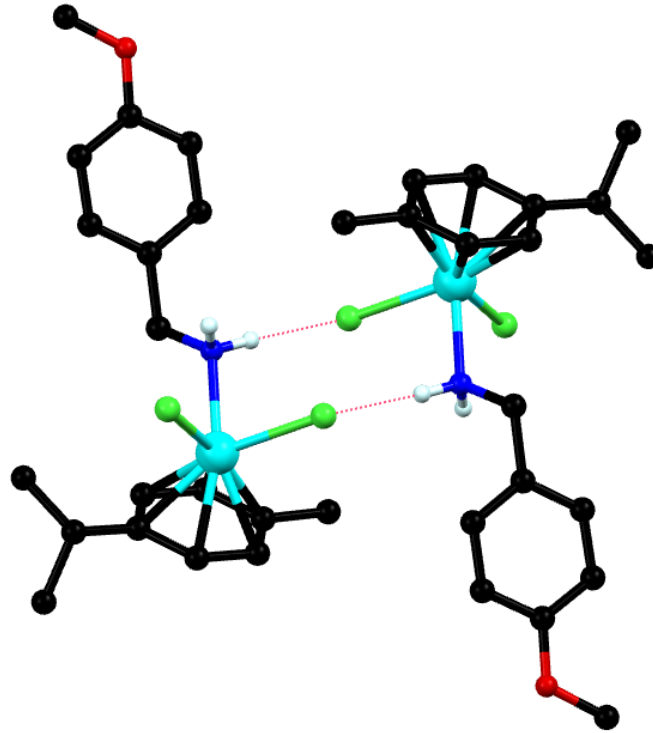
Ru(1)-C(2)	2.199(2)	Ru(1)-C(7)	2.167(2)
Ru(1)-C(3)	2.181(2)	Ru(1)-N(1)	2.1504(19)
Ru(1)-C(4)	2.188(2)	Ru(1)-Cl(1)	2.4260(6)
Ru(1)-C(5)	2.197(2)	Ru(1)-Cl(2)	2.4245(6)
Ru(1)-C(6)	2.181(2)		

Çizelge 4.6 $[\text{Ru}(\eta^6\text{-}p\text{-simen})(\text{L}^3)\text{Cl}_2]$ kompleksine ait hidrojen bağ verileri [$\text{\AA}$ ve $^\circ$]

D-H $\cdots$ A	d(D-H)	d(H $\cdots$ A)	d(D $\cdots$ A)	<(DHA)
N(1)-H(1A) $\cdots$ Cl(2) ⁱ	0.89	2.60	3.472(2)	166.9
N(1)-H(1B) $\cdots$ O(2)	0.89	2.66	3.546(10)	173.8
C(10)-H(10A) $\cdots$ O(2) ⁱⁱ	0.96	2.63	3.280(10)	125.4
O(2)-H(2A) $\cdots$ Cl(1)	0.85	2.56	3.116(9)	123.7
O(2)-H(2B) $\cdots$ Cl(2) ⁱⁱⁱ	0.85	2.73	3.509(8)	153.2

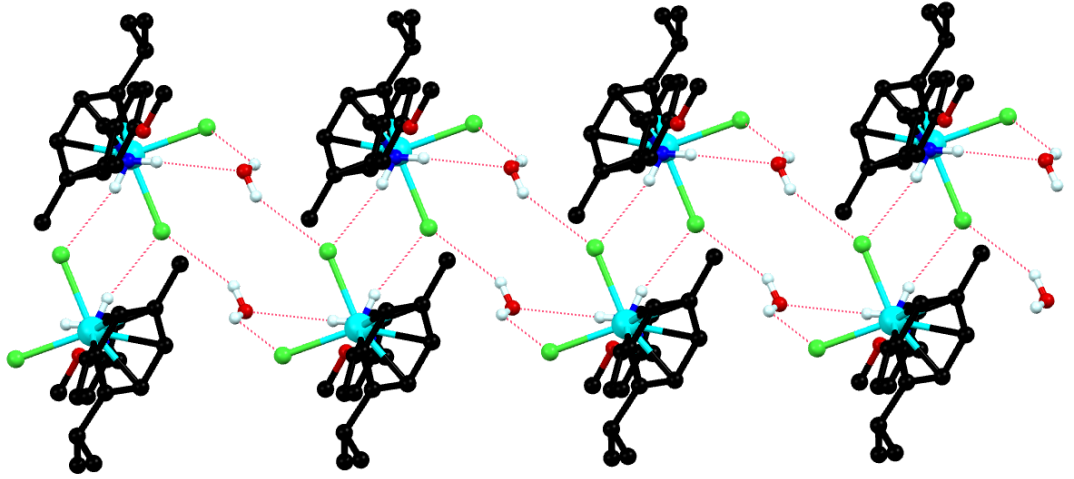
Simetri kodları: i: $-x+1, -y+1, -z$ ii: $x+1, y-1, z$ iii: $-x, -y+1, -z$

$[\text{Ru}(\eta^6\text{-}p\text{-simen})(\text{L}^3)\text{Cl}_2]$ kompleksinin yapısında, iki kompleks molekülü $\text{NH}\cdots\text{Cl}$ karşılıklı hidrojen bağları ile dimer oluşturmuştur (Şekil 4.7). Kompleksin yapısında bulunan koordine olmamış su molekülleri hidrojen bağları vasıtası ile hidrojen bağı yaparak iki boyutlu hidrojen bağ supramoleküler yapısını oluşturmuştur (Şekil 4.8a). Komplekse ait hidrojen bağ verileri Çizelge 4.6'da listelenmiştir. Kompleksin kristal yapısında parasimen halkaları arasında π - π etkileşimleri gözlenmiştir (Şekil 4.8b).

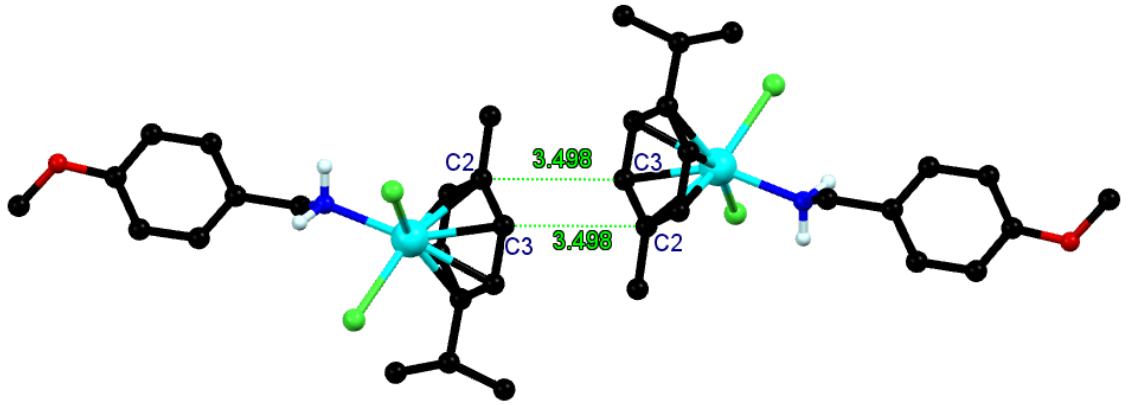


Şekil 4.7 $[\text{Ru}(\eta^6\text{-}p\text{-simen})(\text{L}^3)\text{Cl}_2]$ kompleksinde hidrojen bağ dimeri

a)



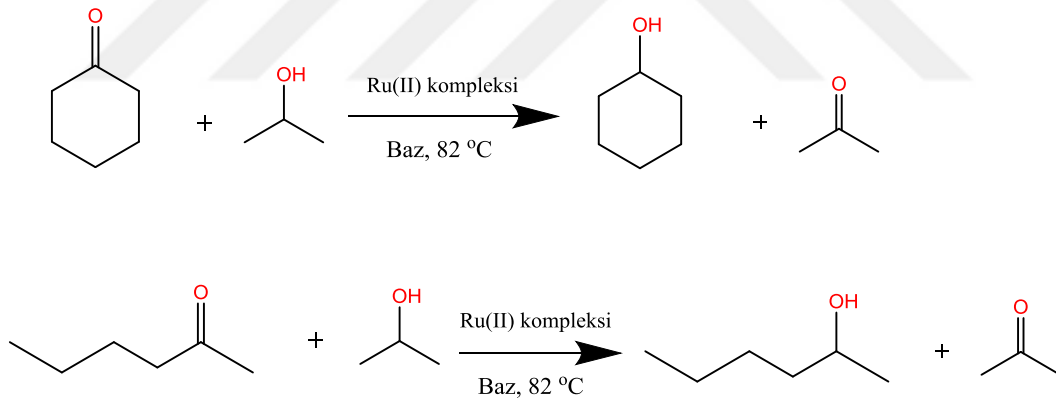
b)



Şekil 4.8 [Ru(η⁶-*p*-simen)(L³)Cl₂] yapısında hidrojen bağları (a) ve π-π etkileşimleri (b)

4.4 Komplekslerin transfer hidrojenasyon tepkimelerinde katalizör özellikleri

Sentezlenip karakterizasyonları yapılan yarı-sandviç Ru(II) kompleksleri 2-hekzanon ve sikloheksanonun transfer hidrojenasyon tepkimesi ile indirgenmesinde katalizör özellikleri incelenmiştir. Transfer hidrojenasyon tepkimesinde 1 mmol keton bileşiği ve 5 mg Ru(II) kompleksi (100:1) izopropil alkolde (100 ml) baz varlığında (KO^tBu, 0,6 ml ve 0,1 M) 82 °C’de geri soğutucu altında karıştırılmıştır. Karışım içerisinde her 1 saat sonunda numuneler alınmış ve GC-MS analizi ile oluşan ürünlerin dönüşüm oranları belirlenmiştir. Bu tür katalitik tepkimelerde baz olarak NaOH, KOH, K₂CO₃, NaOⁱPr ve KO^tBu gibi bazlar kullanılmaktadır. Katalitik transfer hidrojenasyon tepkimesinde baz kullanılmadığında katalitik dönüşümün oldukça düşük olduğu (%5-10) saptanmıştır. Daha önce grubumuz tarafından yapılan çalışmada KO^tBu kullanıldığında en yüksek verim elde edildiği için baz olarak seçilmiştir (Mean Sadık, 2018). Katalitik dönüşüm için substrat olarak sikloheksanon ve 2-hekzanon seçilmiştir. Burada ketonun siklik veya asiklik yapıda olmasının katalitik etkinliğe olan etkisinin belirlenmesi amaçlanmıştır. 2-Hekzanon→2-hekzanol ve sikloheksanon→sikloheksanol dönüşüm tepkimeleri Şekil 4.9’ da verilmiştir. Ayrıca katalitik dönüşüm sonuçları Çizelge 4.7 ve 4.8’de verilmiştir.



Şekil 4.9 Çalışılan ketonların katalitik transfer hidrojenasyon tepkimeleri

[Ru(η⁶-*p*-simen)(L¹)Cl₂] kompleksi 2-hekzanon→2-hekzanol dönüşümü için 1 saat sonunda %30’luk bir dönüşüm oranı verilmiştir ve dönüşüm oranları zamanla artarak 6 saat sonunda %97’lik dönüşüm oranına ulaşılmıştır. Aynı tepkime için [Ru(η⁶-*p*-simen)(L²)Cl₂] kompleksi %14’ lük bir dönüşüm sağlanmıştır. Dönüşüm oranları artarak 5. saatin sonunda %56’ lık dönüşüme ulaşılmıştır. Ancak tepkime süresi arttığında katalitik etkinliğin giderek azaldığı gözlenmiştir. Buradaki azalma kompleksin zamanla bozulmasından kaynaklandığı düşünülmektedir. [Ru(η⁶-*p*-simen)(L³)Cl₂] kompleksi 2-hekzanon→2- hekzanol dönüşümü

için 1 saat sonunda %42'lik dönüşüme ulaşmıştır. Dönüşüm oranı zamanla artarak 8 saat sonunda %85 olmuştur.

Çizelge 4.7 2-Hekzanon→2-hekzanol dönüşümü için katalitik sonuçlar

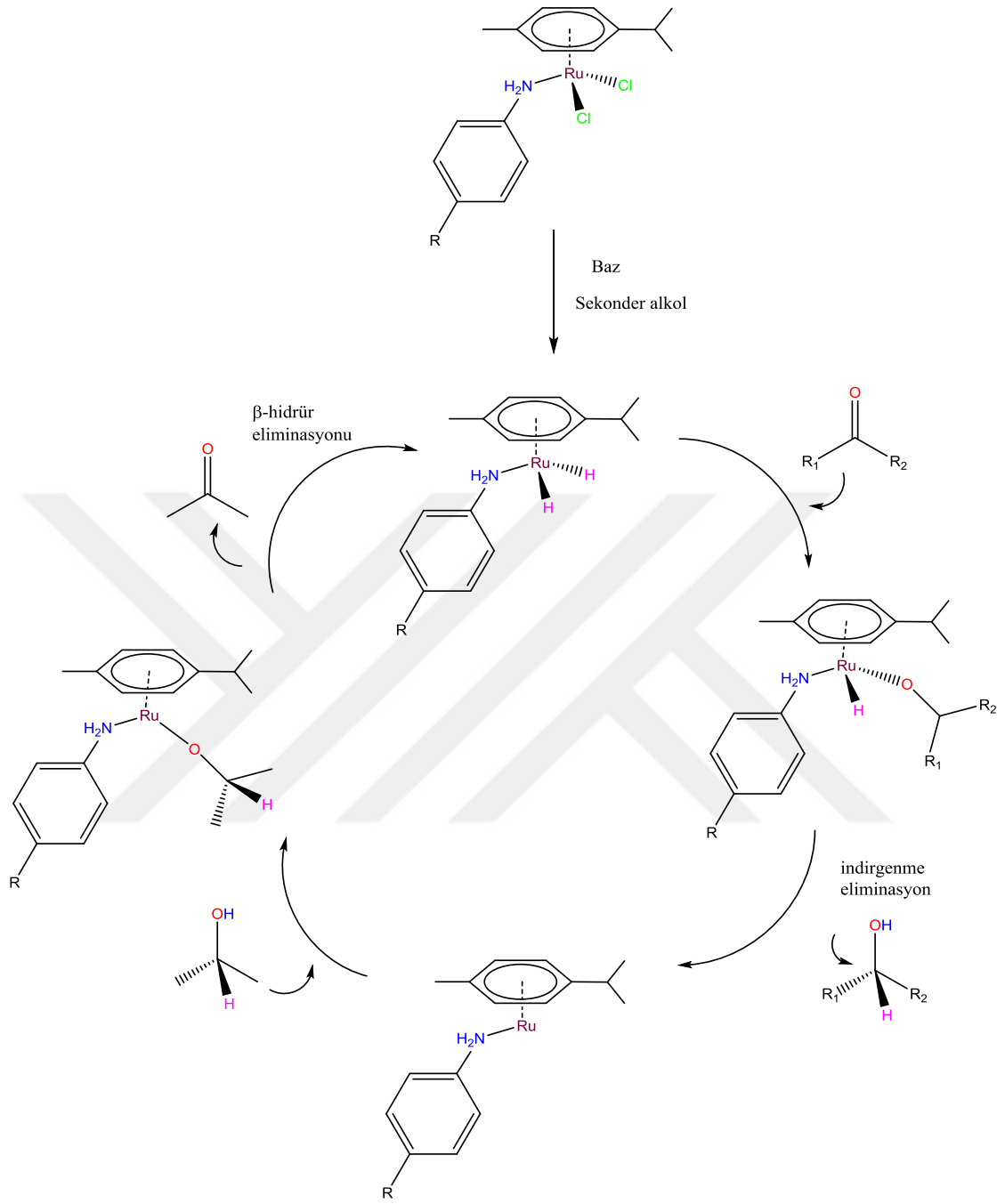
Kompleks miktarı	Kompleks	(KO ^t Bu)	Sıcaklık	Zaman (dk)	% Dönüşüm
5 mg	[Ru(η^6 - <i>p</i> -simen)(L ¹)Cl ₂]	0,6 mL	82 °C	1h	30
				2h	54
				3h	75
				4h	88
				5h	95
				6h	97
5 mg	[Ru(η^6 - <i>p</i> -simen)(L ²)Cl ₂]	0,6 mL	82 °C	1h	14
				2h	35
				3h	49
				4h	55
				5h	57
				6h	50
5 mg	[Ru(η^6 - <i>p</i> -simen)(L ³)Cl ₂]	0,6 mL	82 °C	1h	42
				2h	58
				3h	66
				4h	70
				5h	75
				6h	77
				7h	80
				8h	85

Sentezlenen kompleksler içerisinde [Ru(η^6 -*p*-simen)(L¹)Cl₂] kompleksi 2-hekzanon→2-hekzanol katalitik dönüşümü için en iyi katalitik etkinliği göstermiştir. Komplekslerin siklohekzanon→siklohekzanol dönüşümlerinde katalitik etkinlikleri incelendiğinde 2-hekzanon→2-hekzanol dönüşümünde göre oldukça yüksek katalitik etkinliğe sahip oldukları gözlenmiştir. Katalitik tepkimede [Ru(η^6 -*p*-simen)(L²)Cl₂] kompleksi katalizör olarak kullanıldığında siklohekzanon→siklohekzanol dönüşüm hızı [Ru(η^6 -*p*-simen)(L¹)Cl₂] ve [Ru(η^6 -*p*-simen)(L³)Cl₂] komplekslerinden daha düşük olduğu tespit edilmiştir. [Ru(η^6 -*p*-simen)(L³)Cl₂] kompleksi 1 saat sonunda %91'lik dönüşüm verirken 2. saatin sonunda %99'luk dönüşüm oranına ulaşmıştır. Ancak 3. saatin sonunda dönüşüm oranı %94'e düşmüştür. Dönüşüm oranının azalması transfer hidrojenasyon tepkimesinde bir denge oluşumundan kaynaklandığı düşünülmektedir. [Ru(η^6 -*p*-simen)(L¹)Cl₂] kompleksi 1 saat sonunda %79' luk dönüşüm oranı verirken 4 saat sonunda %97'lik verime ulaşılmıştır.

Çizelge 4.8 Siklohekzanon→siklohekzanol dönüşümü için katalitik sonuçlar

Kompleks miktarı	Kompleks	(KO ^t Bu)	Sıcaklık	Zaman (dk)	% Dönüşüm
5 mg	[Ru(η^6 - <i>p</i> -simen)(L ¹)Cl ₂]	0,6 mL	82 °C	1h	79
				2h	91
				3h	96
				4h	97
5 mg	[Ru(η^6 - <i>p</i> -simen)(L ²)Cl ₂]	0,6 mL	82 °C	1h	64
				2h	75
				3h	76
				4h	85
				5h	91
				6h	94
				7h	98
5 mg	[Ru(η^6 - <i>p</i> -simen)(L ³)Cl ₂]	0,6 mL	82 °C	1h	91
				2h	99
				3h	94

Sentezlenen komplekslerin 2-hekzanon ve siklohekzanonun transfer hidrojenasyonu tepkimesi ile indirgenmesinde katalitik etkinliğe sahip olduğu bulunmuştur. Komplekslerin katalitik etkinliklerinin [Ru(η^6 -*p*-simen)Cl₂]₂ kompleksi ile kıyaslandığında oldukça yüksek katalitik etkinlik göstermiştir. Sentezlenen komplekslerin transfer hidrojenasyon tepkimesinde katalitik etkinlikleri için aşağıdaki mekanizma önerilmiştir (Şekil 4.10).



Şekil 4.10 Ketonların katalitik TH ile indirgenmesi için önerilen mekanizma

5. SONUÇ ve ÖNERİLER

Bu tez çalışmasında $[\text{Ru}(\eta^6\text{-p-simen})\text{Cl}_2]_2$ dimeri ve basit amin bileşikleri kullanılarak üç adet mononükleer yarı-sandviç Ru(II) kompleksleri elde edilmiştir. Amin bileşikleri olarak amin grubuna göre para pozisyonda fosfanat veya etilbenzoat taşıyan anilin bileşikleri ve 4-metoksibenzilamin seçilmiştir. Yapılan analizler sonucu komplekslerin $[\text{Ru}(\eta^6\text{-p-simen})(\text{L})\text{Cl}_2]_2$ (L: ligand) genel formülüne sahip olduğu bulunmuştur. Komplekslerde bir adet η^6 -parasimen, iki adet klor anyonu ve bir adet amin ligandı Ru(II) merkezine koordine olarak piano-stool geometrisi oluşturmuştur. Sentezlenen komplekslerin molekül yapıları ^1H - ^{13}C NMR, elementel analiz ve FT-IR spektroskopileri ile karakterize edilmiştir.

$[\text{Ru}(\eta^6\text{-p-simen})(\text{L}^2)\text{Cl}_2]$ ve $[\text{Ru}(\eta^6\text{-p-simen})(\text{L}^3)\text{Cl}_2]$ komplekslerin tek kristalleri elde edilip molekül yapıları tek kristal X-ışını kırınım çalışmaları ile belirlenmiştir. X-ışını kırınım verileri incelendiğinde anilin türevleri $-\text{NH}_2$ grubu Ru(II) merkezine koordine olduğu gözlenmiştir. Yine X-ışını kırınım verileri kompleks molekülleri $\text{NH}\cdots\text{Cl}$ hidrojen bağları ile kristal örgü oluşturmuştur.

Karakterizasyonu tamamlanan yarı-sandviç Ru(II) kompleksleri 2-hekzanon ve siklohekzanonun transfer hidrojenasyon tepkimeleri ile alkollere indirgenme tepkimlerinde katalizör özellikleri incelenmiştir. Sentezlenen komplekslerin katalitik etkinlikleri başlangıç $[\text{Ru}(\eta^6\text{-p-simen})\text{Cl}_2]_2$ dimer kompleksinden daha yüksek katalitik etkinliğe sahip olduğu tespit edilmiştir. Sentezlenen kompleksler içerisinde $[\text{Ru}(\eta^6\text{-p-simen})(\text{L}^1)\text{Cl}_2]$ kompleksinin 2-hekzanon $\rightarrow$ 2-hekzanol katalitik dönüşümü için en iyi katalitik etkinliği göstermiştir (6 saat sonunda %97 dönüşüm).

Komplekslerin siklohekzanon $\rightarrow$ siklohekzanol dönüşümlerinde katalitik etkinlikleri incelendiğinde 2-hekzanon $\rightarrow$ 2-hekzanol dönüşümünde göre oldukça yüksek katalitik etkinliğe sahip oldukları gözlenmiştir. $[\text{Ru}(\eta^6\text{-p-simen})(\text{L}^3)\text{Cl}_2]$ kompleksi siklohekzanon $\rightarrow$ siklohekzanol dönüşümü için 1 saat sonunda %91'lik dönüşüm verirken 2. saatin sonunda %99'luk dönüşüm oranına ulaşmıştır.

KAYNAKLAR

- Albrecht, M., Miecznikowski, J.R., Samuel, A., J. Faller, W., Crabtree, R.H., (2002). Chelated Iridium(III) Bis-carbene Complexes as Air-Stable Catalysts for Transfer Hydrogenation. *Organometallics*, 21, 3596-3604.
- Andersson, P.G., Munslow, I.J., (2008). *Modern reduction method*, Wiley-VCH, Weinheim.
- Aranyos, A., Csajernyik, G., Szabó, K. J., & Bäckvall, J. E. (1999). Evidence for a ruthenium dihydride species as the active catalyst in the RuCl₂ (PPh₃)₃-catalyzed hydrogen transfer reaction in the presence of base. *Chemical Communications*, 4, 351-352.
- Bartoszewicz, A., Ahlsten, N., & Martín-Matute, B. (2013). Enantioselective Synthesis of Alcohols and Amines by Iridium-Catalyzed Hydrogenation, Transfer Hydrogenation, and Related Processes. *Chemistry—A European Journal*, 19, 7274-7302.
- Bianchi, M., Matteoli, U., Menchi, G., Frediani, P., Pratesi, S., Piacenti, F., & Botteghi, C. (1980). Asymmetric synthesis by chiral ruthenium complexes: V. Homogeneous reduction of ketones: Transfer and pressure hydrogenation in the presence of H₄Ru(CO)₈ [(-)-DIOP]₂. *Journal of Organometallic Chemistry*, 198, 73-80.
- Bianchini, C., Farnetti, E., Graziani, M., Peruzzini, M., & Polo, A. (1993). Chemoselective hydrogen-transfer reduction of α,β -unsaturated ketones catalyzed by isostructural iron (II), ruthenium (II), and osmium (II) cis-hydride (η^2 -dihydrogen) complexes. *Organometallics*, 12, 3753-3761.
- Bullock, R. M. (Ed.). (2011). *Catalysis without precious metals*. John Wiley & Sons.
- Campbell, E. J., Zhou, H., & Nguyen, S. T. (2001). Catalytic Meerwein–Ponndorf–Verley reduction by simple aluminum complexes. *Organic letters*, 3-15, 2391-2393.
- Carey, F. A., & Sundberg, R. J. (2007). *Advanced Organic Chemistry: Part B: Reaction and Synthesis*. Springer Science & Business Media.
- Casey, C. P., & Guan, H. (2007). An efficient and chemoselective iron catalyst for the hydrogenation of ketones. *Journal of the American Chemical Society*, 129, 5816-5817.
- Chen, J. S., Chen, L. L., Xing, Y., Chen, G., Shen, W. Y., Dong, Z. R., ... & Gao, J. X. (2004). Asymmetric transfer hydrogenation of ketones catalyzed by chiral carbonyl iron systems. *Acta Chim. Sinica*, 62, 1745-1750.
- Chowdhury, R. L., & Bäckvall, J. E. (1991). Efficient ruthenium-catalysed transfer hydrogenation of ketones by propan-2-ol. *Journal of the Chemical Society, Chemical Communications*, 16, 1063-1064.
- Clarke, Z. E., Maragh, P. T., Dasgupta, T. P., Gusev, D. G., Lough, A. J., & Abdur-Rashid, K. (2006). A family of active iridium catalysts for transfer hydrogenation of ketones. *Organometallics*, 25-17, 4113-4117.

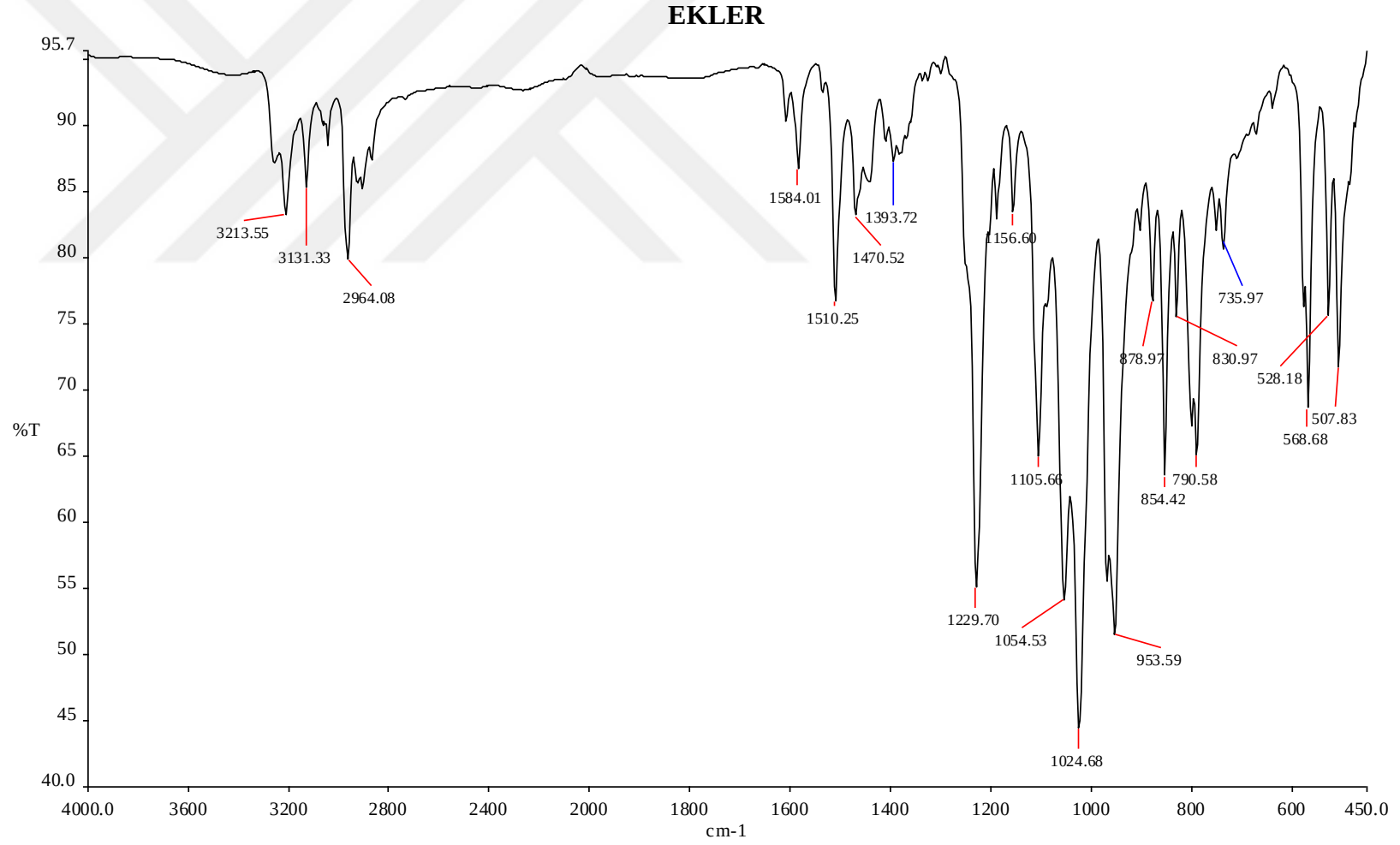
- Conley, B. L., Pennington-Boggio, M. K., Boz, E., & Williams, T. J. (2010). Discovery, applications, and catalytic mechanisms of Shvo's catalyst. *Chemical reviews*, 110-4, 2294-2312.
- Crabtree, R. H. (2009). *The organometallic chemistry of the transition metals*. John Wiley & Sons.
- Darcel, C., & Sortais, J. B. (2015). *Iron-Catalyzed Reduction and Hydroelementation Reactions*. In *Iron Catalysis II* (pp. 173-216). Springer, Cham.
- Dayan, O., Demirmen, S., & Özdemir, N. (2015). Heteroleptic ruthenium (II) complexes of 2-(2-pyridyl) benzimidazoles: a study of catalytic efficiency towards transfer hydrogenation of acetophenone. *Polyhedron*, 85, 926-932.
- Du, W., Wang, L., Wu, P., & Yu, Z. (2012). A Versatile Ruthenium (II)-NNC Complex Catalyst for Transfer Hydrogenation of Ketones and Oppenauer-Type Oxidation of Alcohols. *Chemistry—A European Journal*, 18, 11550-11554.
- Echeverria, P. G., Féraud, C., Phansavath, P., & Ratovelomanana-Vidal, V. (2015). Synthesis, characterization and use of a new tethered Rh (III) complex in asymmetric transfer hydrogenation of ketones. *Catalysis Communications*, 62, 95-99.
- Enthaler, S., Erre, G., Tse, M. K., Junge, K., & Beller, M. (2006). Biomimetic transfer hydrogenation of ketones with iron porphyrin catalysts. *Tetrahedron letters*, 47, 8095-8099.
- Enthaler, S., Junge, K., & Beller, M. (2008). Sustainable metal catalysis with iron: from rust to a rising star?. *Angewandte Chemie International Edition*, 47, 3317-3321.
- Fujii, A., Hashiguchi, S., Uematsu, N., Ikariya, T., & Noyori, R. (1996). Ruthenium (II)-catalyzed asymmetric transfer hydrogenation of ketones using a formic acid-triethylamine mixture. *Journal of the American Chemical Society*, 118, 2521-2522.
- Ghoochany, L. T., Farsadpour, S., Sun, Y., & Thiel, W. R. (2011). New N, N, N-Donors Resulting in Highly Active Ruthenium Catalysts for Transfer Hydrogenation at Room Temperature. *European Journal of Inorganic Chemistry*, 2011, 3431-3437.
- Gladiali, S. ve Taras, R., (2008). In *Modern Reduction methods*, Wiley-VCH, Weinheim, 135-157.
- Gladiali, S., & Alberico, E. (2004). Transferhydrogenations. Transition metals for organic synthesis: *Building Blocks and Fine Chemicals*, 145-166.
- Gladiali, S., & Alberico, E. (2006). Asymmetric transfer hydrogenation: chiral ligands and applications. *Chemical Society Reviews*, 35, 226-236.
- Greeves, N., (1991). In *Comprehensive Organic Synthesis*, ed. B. M. Trost and I. Fleming, Pergamon Press, Oxford, vol. 8, 1-24.
- Gunanathan, C., & Milstein, D. (2011). Bond activation by metal-ligand cooperation: Design of "green" catalytic reactions based on aromatization-dearomatization of pincer

- complexes. In *Bifunctional Molecular Catalysis* (pp. 55-84). Springer, Berlin, Heidelberg.
- Haddad, Y.M.Y., Henbest, H.B., Husband, J., Mitchell, T.R.B., 1964. Proc. Chem. Soc. 361-365.
- Hedberg, C. (2008). Carbonyl hydrogenation. *Modern Reduction Methods*, 107-134.
- Hillier, A. C., Lee, H. M., Stevens, E. D., & Nolan, S. P. (2001). Cationic iridium complexes bearing imidazol-2-ylidene ligands as transfer hydrogenation catalysts. *Organometallics*, 20(20), 4246-4252.
- Hung Mai, V., and I.N., Georgii, 2016. Transfer Hydrogénation of Nitriles, Olefins, and N-Heterocycles Catalyzed by an N-Heterocyclic Carbene-Supported Half-Sandwich Complex of Ruthenium.
- Ikariya, T., & Blacker, A. J. (2007). Asymmetric transfer hydrogenation of ketones with bifunctional transition metal-based molecular catalysts. *Accounts of chemical research*, 40, 1300-1308.
- Ito, J. I., & Nishiyama, H. (2014). Recent topics of transfer hydrogenation. *Tetrahedron letters*, 55(20), 3133-3146.
- Johnstone, R. A., Wilby, A. H., & Entwistle, I. D. (1985). Heterogeneous catalytic transfer hydrogenation and its relation to other methods for reduction of organic compounds. *Chemical Reviews*, 85, 129-170.
- Jothimony, K., Vancheesan, S., & Kuriacose, J. C. (1985). Phase transfer-catalysed transfer hydrogenation of ketones using iron carbonyls as catalysts. *Journal of molecular catalysis*, 32, 11-16.
- Kumar, M., DePasquale, J., White, N. J., Zeller, M., & Papish, E. T. (2013). Ruthenium complexes of triazole-based scorpionate ligands transfer hydrogen to substrates under base-free conditions. *Organometallics*, 32, 2135-2144.
- Li, H., Zheng, B., & Huang, K. W. (2015). A new class of PN3-pincer ligands for metal–ligand cooperative catalysis. *Coordination Chemistry Reviews*, 293, 116-138.
- Liu, P. N., Ju, K. D., & Lau, C. P. (2011). Highly efficient redox isomerization of allylic alcohols and transfer hydrogenation of ketones and aldehydes catalyzed by ruthenium complexes. *Advanced synthesis & catalysis*, 353, 275-280.
- Manzini, S., Urbina-Blanco, C. A., & Nolan, S. P. (2013). Chemoselective oxidation of secondary alcohols using a ruthenium phenylindenyl complex. *Organometallics*, 32(2), 660-664.
- Matteoli, U., Frediani, P., Bianchi, M., Botteghi, C., & Gladiali, S. (1981). Asymmetric homogeneous catalysis by ruthenium complexes. *Journal of Molecular Catalysis*, 12, 265-319.

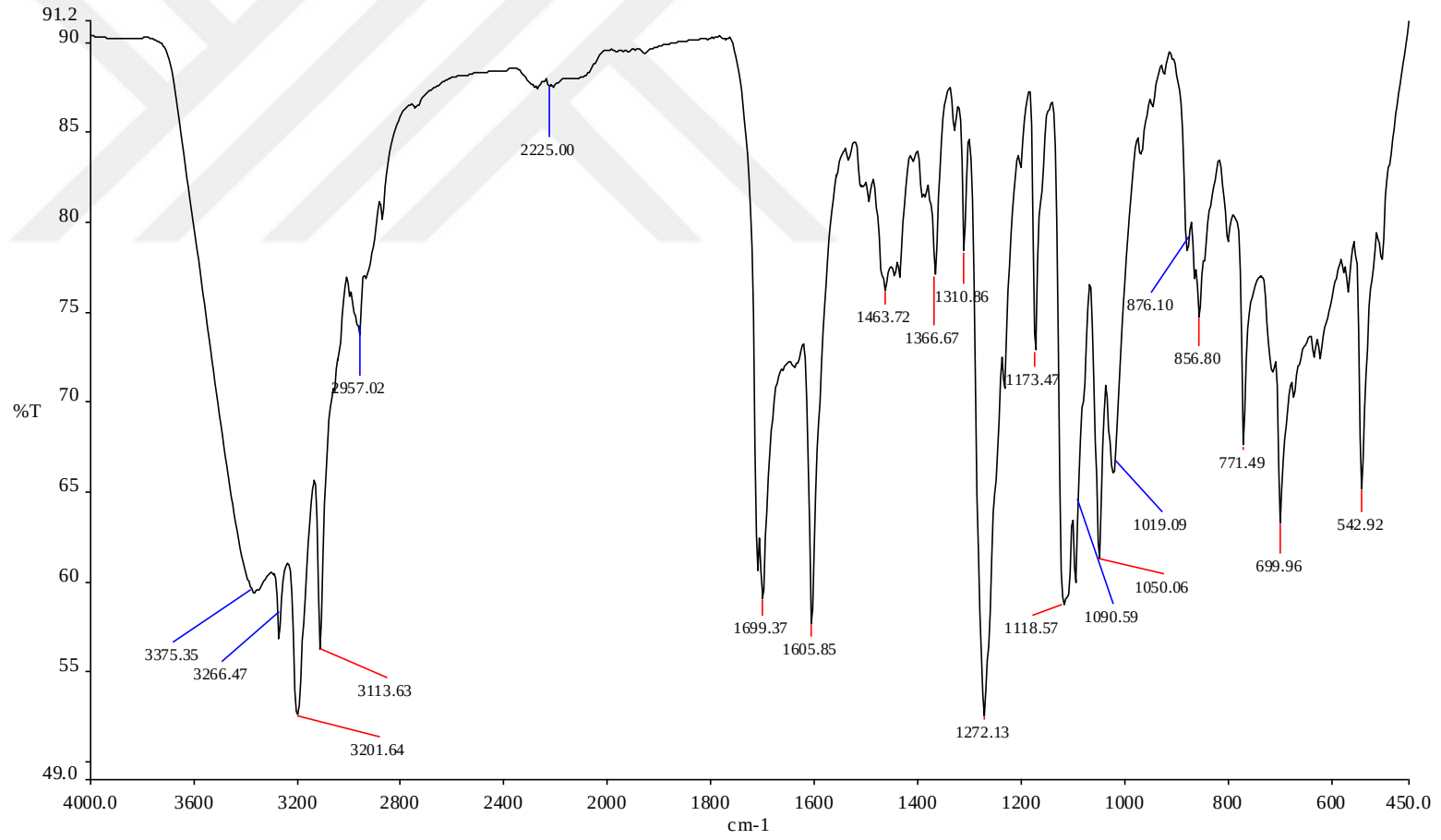
- Mean S., (2018). *Yarı-sandviç Ru(II) komplekslerinin sentezi ve transfer hidrojenasyon reaksiyonlarında katalizör özellikleri*. Yüksek Lisans Tezi. Kahramanmaraş Sütçü İmam Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü. Kahramanmaraş. 54s.
- Mebi, C. A., Nair, R. P., & Frost, B. J., 2007. pH-dependent selective transfer hydrogenation of α , β -unsaturated carbonyls in aqueous media utilizing half-sandwich ruthenium (II) complexes. *Organometallics*, 26, 429-438.
- Meerwein, H., & Schmidt, R. (1925). Ein neues verfahren zur reduktion von aldehyden und ketonen. *Justus Liebigs Annalen der Chemie*, 444, 221-238.
- Meyer, N., Lough, A. J., & Morris, R. H. (2009). Iron (II) complexes for the efficient catalytic asymmetric transfer hydrogenation of ketones. *Chemistry–A European Journal*, 15, 5605-5610.
- Miecznikowski, J. R., & Crabtree, R. H. (2004). Hydrogen transfer reduction of aldehydes with alkali-metal carbonates and iridium NHC complexes. *Organometallics*, 23, 629-631.
- Mikhailine, A. A., Maishan, M. I., Lough, A. J., & Morris, R. H. (2012). The Mechanism of Efficient Asymmetric Transfer Hydrogenation of Acetophenone Using an Iron (II) Complex Containing an (S, S)-Ph₂PCH₂CH=NCHPhCHPhN=CHCH₂PPh₂ Ligand: Partial Ligand Reduction Is the Key. *Journal of the American Chemical Society*, 134, 12266-12280.
- Noyori, R. (2002). Asymmetric catalysis: Science and opportunities (Nobel lecture). *Angewandte Chemie International Edition*, 41, 2008-2022.
- Noyori, R., Yamakawa, M., & Hashiguchi, S. (2001). Metal– ligand bifunctional catalysis: a nonclassical mechanism for asymmetric hydrogen transfer between alcohols and carbonyl compounds. *The Journal of organic chemistry*, 66, 7931-7944.
- Ok, F., Aydemir, M., Durap, F., & Baysal, A. (2014). Novel half-sandwich η^5 -Cp*–rhodium (III) and η^5 -Cp*–ruthenium (II) complexes bearing bis (phosphino) amine ligands and their use in the transfer hydrogenation of aromatic ketones. *Applied Organometallic Chemistry*, 28, 38-43.
- Pàmies, O., & Bäckvall, J. E. (2001). Studies on the Mechanism of Metal-Catalyzed Hydrogen Transfer from Alcohols to Ketones. *Chemistry–A European Journal*, 7, 5052-5058.
- Pandiarajan, D., & Ramesh, R. (2013). Ruthenium (II) half-sandwich complexes containing thioamides: Synthesis, structures and catalytic transfer hydrogenation of ketones. *Journal of Organometallic Chemistry*, 723, 26-35.
- Pelagatti, P., Carcelli, M., Calbiani, F., Cassi, C., Elviri, L., Pelizzi, C., ... & Rogolino, D. (2005). Transfer hydrogenation of acetophenone catalyzed by half-sandwich ruthenium (II) complexes containing amino amide ligands. Detection of the catalytic intermediates by electrospray ionization mass spectrometry. *Organometallics*, 24, 5836-5844.

- Ponndorf, W. (1926). Der reversible Austausch der Oxydationsstufen zwischen Aldehyden oder Ketonen einerseits und primären oder sekundären Alkoholen andererseits. *Angewandte Chemie*, 39, 138-143.
- Pontes da Costa, A., Viciano, M., Sanaú, M., Merino, S., Tejeda, J., Peris, E., & Royo, B. (2008). First Cp*-functionalized N-heterocyclic carbene and its coordination to iridium. Study of the catalytic properties. *Organometallics*, 27, 1305-1309.
- Prakash, O., Sharma, K. N., Joshi, H., Gupta, P. L., & Singh, A. K. (2014). Half-Sandwich Rhodium/Iridium (III) Complexes Designed with Cp* and 1, 2-Bis (phenylchalcogenomethyl) benzene as Catalysts for Transfer Hydrogenation in Glycerol. *Organometallics*, 33, 2535-2543.
- Ramesh, M., & Venkatachalam, G. (2019). Half-Sandwich (h6-p-Cymene) Ruthenium (II) complexes bearing 5-Amino-structure and catalytic transfer hydrogenation of ketones. *Journal of Organometallic Chemistry*, 880, 47-55.
- Saidi, O., & Williams, J. M. (2011). Iridium-catalyzed hydrogen transfer reactions. In *Iridium catalysis*. Springer, Berlin, Heidelberg, 77-106
- Samec, J. S., Bäckvall, J. E., Andersson, P. G., & Brandt, P. (2006). Mechanistic aspects of transition metal-catalyzed hydrogen transfer reactions. *Chemical Society Reviews*, 35, 237-248.
- Sasson, Y., & Blum, J. (1975). Dichlorotris (triphenylphosphine) ruthenium-catalyzed hydrogen transfer from alcohols to saturated and. alpha.,. beta.-unsaturated ketones. *The Journal of Organic Chemistry*, 40, 1887-1896.
- G.M. Sheldrick, *Acta Cryst. A*, Taylor & Francis, 2008
- Shvo, Y., Czarkie, D., Rahamim, Y., & Chodosh, D. F. (1986). A new group of ruthenium complexes: structure and catalysis. *Journal of the American Chemical Society*, 108, 7400-7402.
- Singh, P., & Singh, A. K. (2010). Transfer hydrogenation of ketones and catalytic oxidation of alcohols with half-sandwich complexes of ruthenium (II) designed using benzene and tridentate (S, N, E) type ligands (E= S, Se, Te). *Organometallics*, 29(23), 6433-6442.
- Štefane, B., & Požgan, F. (2016). Metal-catalysed transfer hydrogenation of ketones. In *Hydrogen Transfer Reactions* (pp. 1-67). Springer, Cham.
- Sues, P. E., Demmans, K. Z., & Morris, R. H. (2014). Rational development of iron catalysts for asymmetric transfer hydrogenation. *Dalton transactions*, 43, 7650-7667.
- Sui-Seng, C., Freutel, F., Lough, A. J., & Morris, R. H. (2008). Highly efficient catalyst systems using iron complexes with a tetradentate PNNP ligand for the asymmetric hydrogenation of polar bonds. *Angewandte Chemie International Edition*, 47, 940-943.
- Talouki, S. A., Grivani, G., Crochet, P., & Cadierno, V. (2017). Half-sandwich ruthenium (II) complexes with water-soluble Schiff base ligands: Synthesis and catalytic

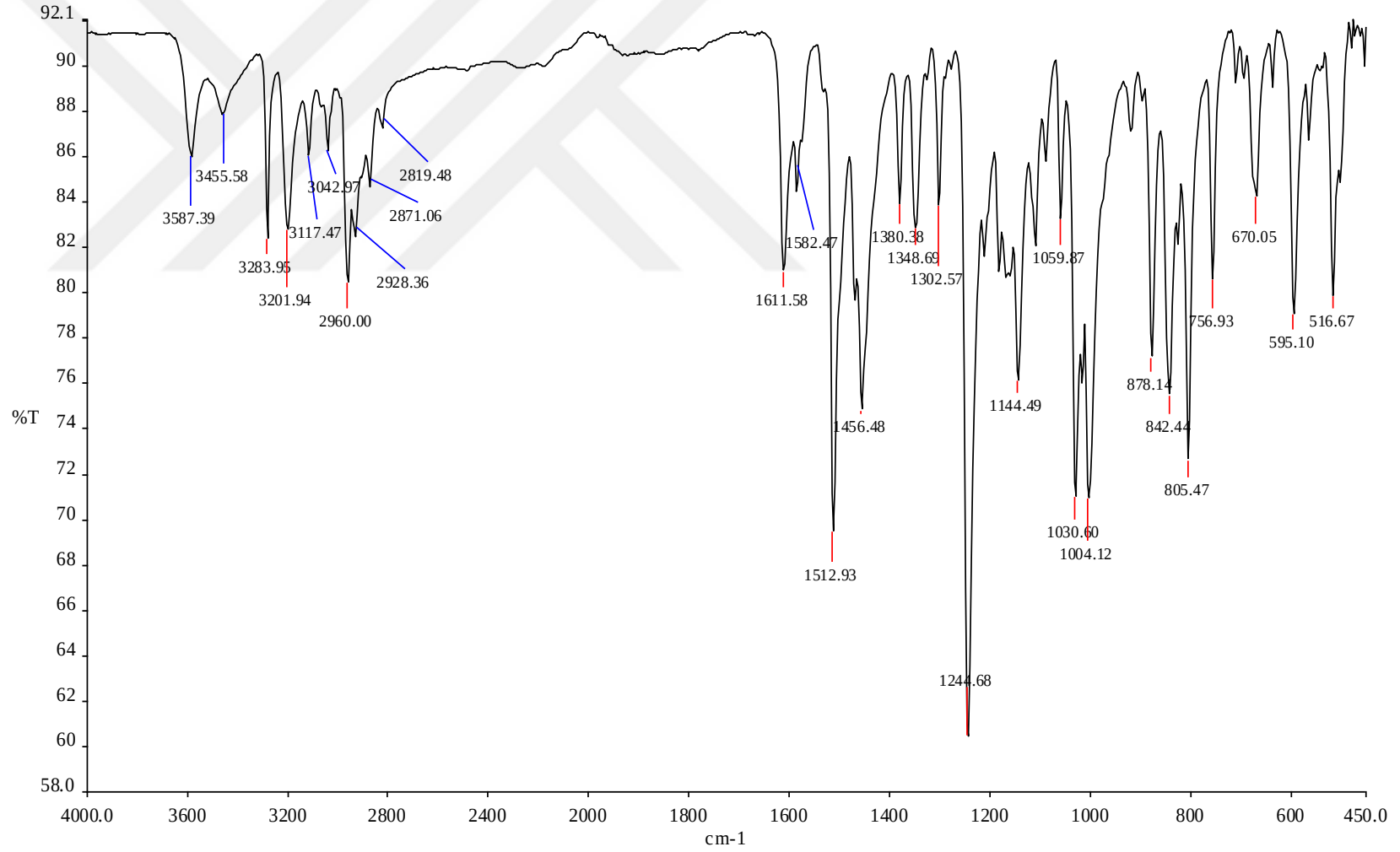
- activity in transfer hydrogenation of carbonyl compounds. *Inorganica Chimica Acta*, 456, 142-148.
- Türkmen, H., Kani, İ., & Çetinkaya, B. (2012). Transfer Hydrogenation of Aryl Ketones with Half-Sandwich RuII Complexes That Contain Chelating Diamines. *European journal of inorganic chemistry*, 2012, 4494-4499.
- Verley, A. (1925). Exchange of functional groups between two molecules. Exchange of alcohol and aldehyde groups. *Bull. Soc. Chim. Fr*, 37, 537-542.
- Wang, D., & Astruc, D. (2015). The golden age of transfer hydrogenation. *Chemical reviews*, 115(13), 6621-6686.
- Zassinovich, G., Mestroni, G., & Gladiali, S. (1992). Asymmetric hydrogen transfer reactions promoted by homogeneous transition metal catalysts. *Chemical Reviews*, 92, 1051-1069.
- Zell, T., & Milstein, D. (2015). Hydrogenation and dehydrogenation iron pincer catalysts capable of metal–ligand cooperation by aromatization/dearomatization. *Accounts of chemical research*, 48, 1979-1994.
- Zhao, M., Yu, Z., Yan, S., & Li, Y. (2009). Room-temperature Ru (II)-catalyzed transfer hydrogenation of ketones and aldehydes in air. *Tetrahedron Letters*, 50, 4624-4628.
- Zuo, W., Tauer, S., Prokopchuk, D. E., & Morris, R. H. (2014). Iron catalysts containing amine (imine) diphosphine P-NH-NP ligands catalyze both the asymmetric hydrogenation and asymmetric transfer hydrogenation of ketones. *Organometallics*, 33, 5791-5801.



Ek Şekil 1 $[\text{Ru}(\eta^6\text{-}p\text{-simen})(\text{L}^1)\text{Cl}_2]$ kompleksinin FT-IR spektrumu



Ek Şekil 2 [Ru(η⁶-*p*-simen)(L²)Cl₂] kompleksinin FT-IR spektrumu



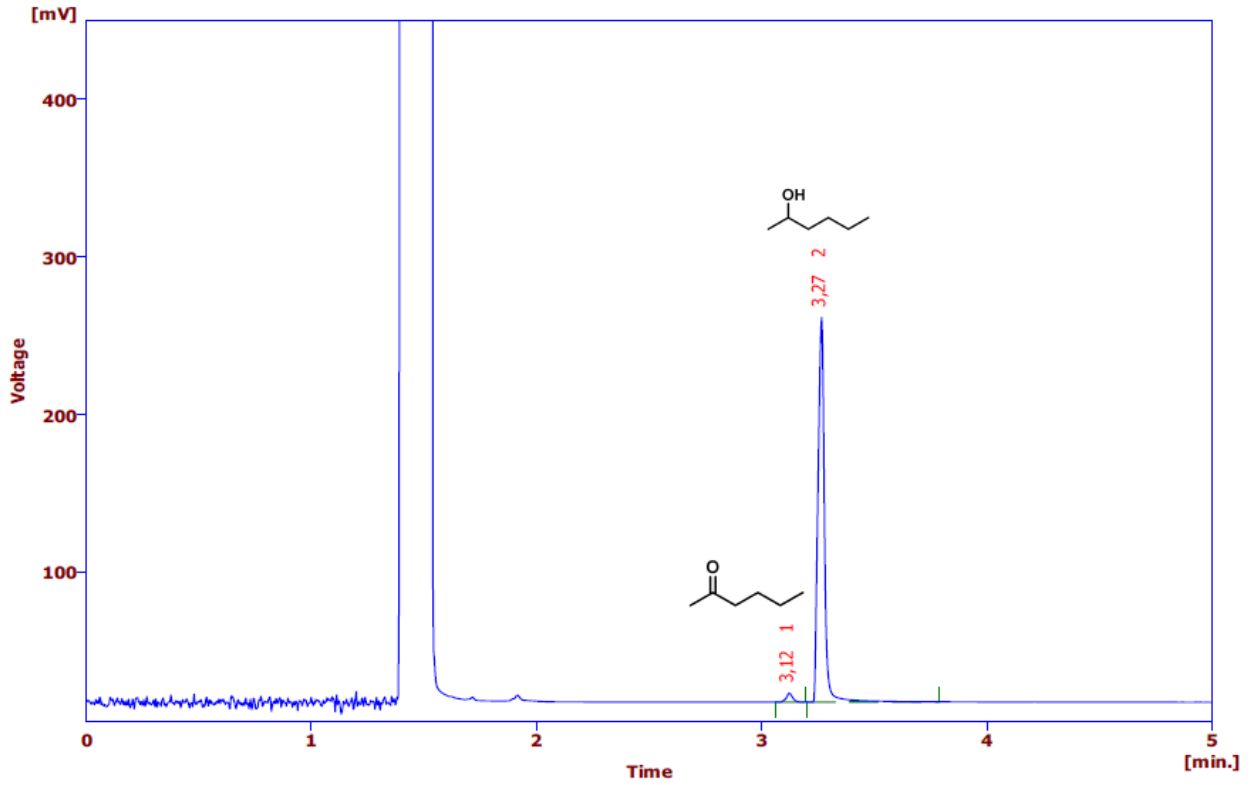
Ek Şekil 3 [Ru(η⁶-*p*-simen)(L³)Cl₂] kompleksinin FT-IR spektrum

Clarity - Chromatography SW

Printed Version Info:

Printed Version : 01.08.2019 15:17:54
Report Style : C:\YLC\Clarity\Common\Chromatogram.sty
Calibration File : None

Printed Date : 07.08.2019 13:54:21
By :



Result Table (Uncal - Semih006k6 - Detector 1)

	Reten. Time [min]	Area [mV.s]	Height [mV]	Area [%]	Height [%]	W05 [min]	Compound Name
1	3,123	11,371	5,745	2,3	2,3	0,03	
2	3,267	487,473	244,007	97,7	97,7	0,03	
	Total	498,844	249,752	100,0	100,0		

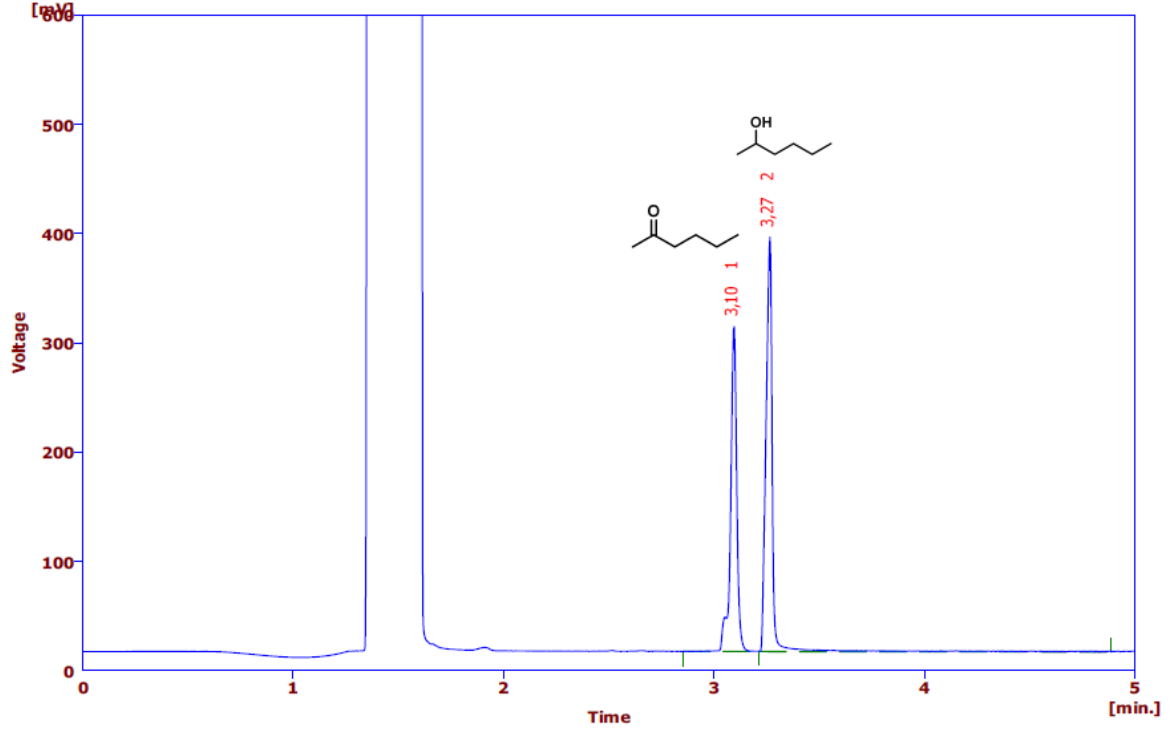
Ek Şekil 4 [Ru(*p*-simen)(L¹)Cl₂] ile 2-hekzanon indirgenmesine ait GC spektrumu

Clarity - Chromatography SW

Printed Version Info:

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

Printed Date : 07.08.2019 14:21:45
By :



Result Table (Uncal - Semih007k7-7 - Detector 1)

	Reten. Time [min]	Area [mV.s]	Height [mV]	Area [%]	Height [%]	W05 [min]	Compound Name
1	3,097	608,678	297,525	42,7	44,0	0,03	
2	3,267	816,910	379,351	57,3	56,0	0,04	
	Total	1425,588	676,875	100,0	100,0		

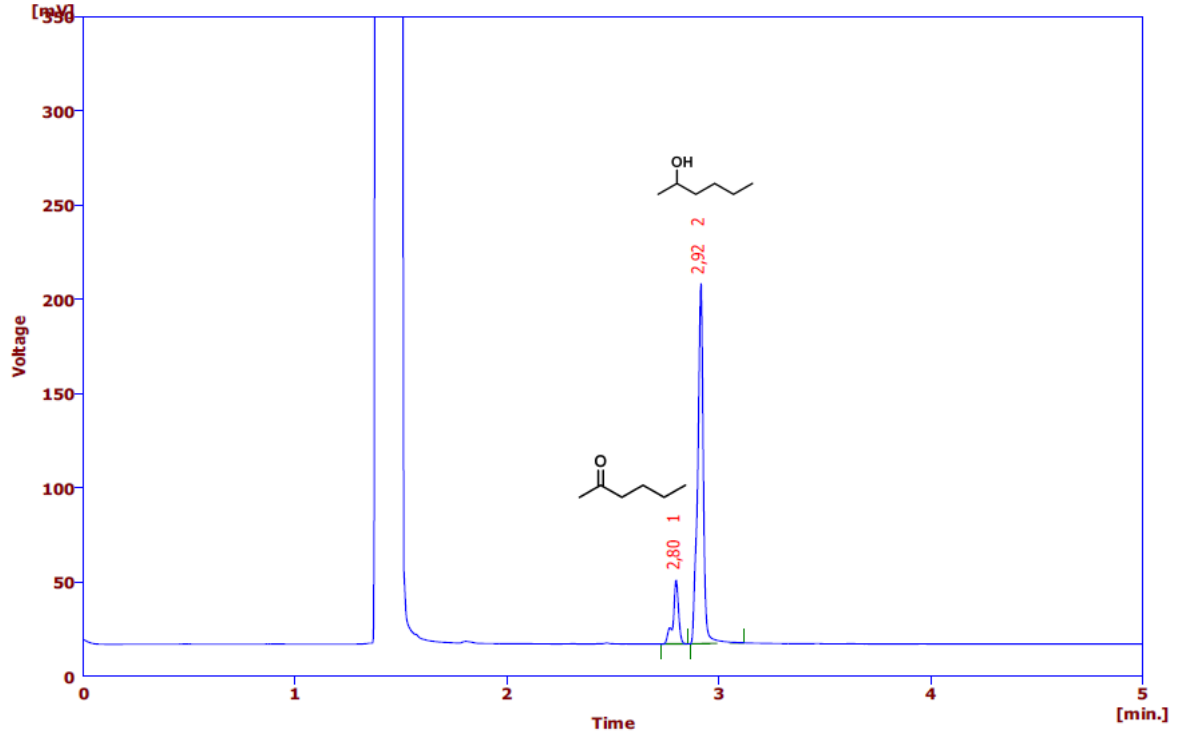
Ek Şekil 5 [Ru(*p*-simen)(L²)Cl₂] ile 2-hekzanon indirgenmesine ait GC spektrumu

Clarity - Chromatography SW

Printed Version Info:

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

Printed Date : 07.08.2019 16:01:12
By :



Result Table (Uncal - Semih008k99 - Detector 1)

	Reten. Time [min]	Area [mV.s]	Height [mV]	Area [%]	Height [%]	W05 [min]	Compound Name
1	2,800	61,633	33,792	14,9	15,0	0,03	
2	2,917	352,980	191,020	85,1	85,0	0,03	
	Total	414,613	224,812	100,0	100,0		

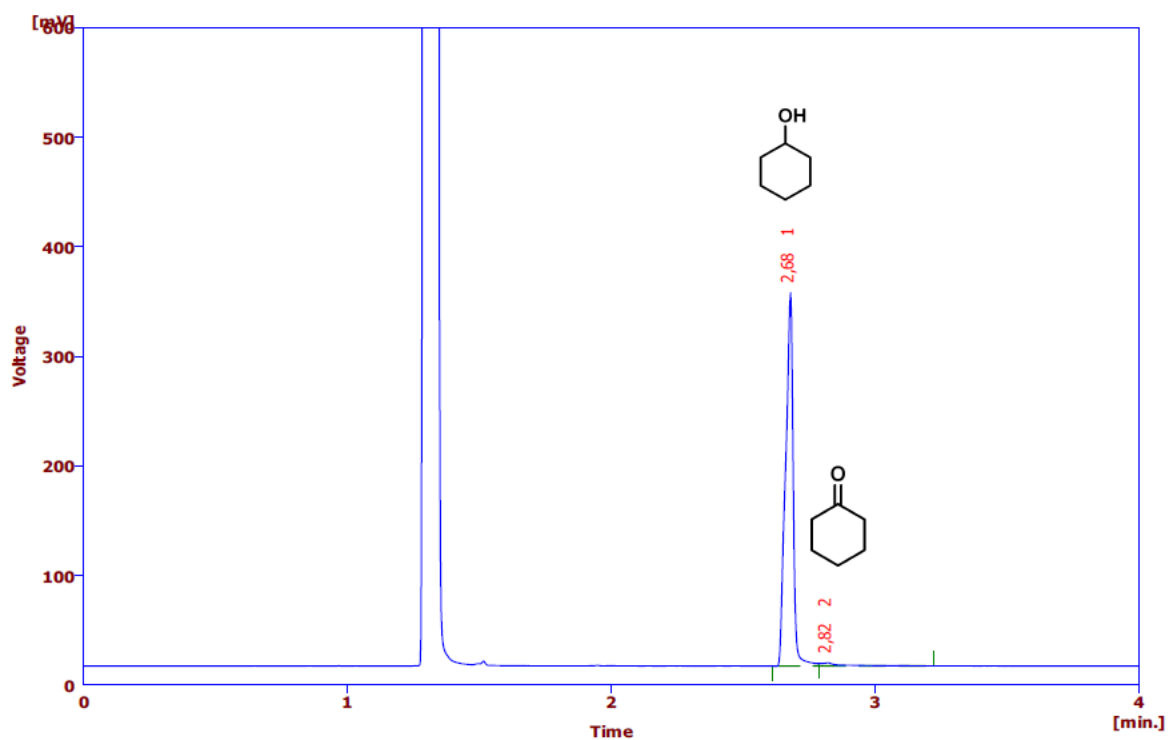
Ek Şekil 6 $[\text{Ru}(p\text{-simen})(\text{L}^3)\text{Cl}_2]$ ile 2-hekzanon indirgenmesine ait GC spektrumu

Clarity - Chromatography SW

Printed Version Info:

Printed Version : 07.08.2019 14:05:38
 Report Style : C:\YLClarity\Common\Chromatogram.sty
 Calibration File : None

Printed Date : 07.08.2019 14:06:27
 By :



Result Table (Uncal - Semih006z44 - Detector 1)

	Reten. Time [min]	Area [mV.s]	Height [mV]	Area [%]	Height [%]	W05 [min]	Compound Name
1	2,680	681,100	340,801	97,7	99,2	0,04	
2	2,820	15,685	2,887	2,3	0,8	0,06	
	Total	696,786	343,688	100,0	100,0		

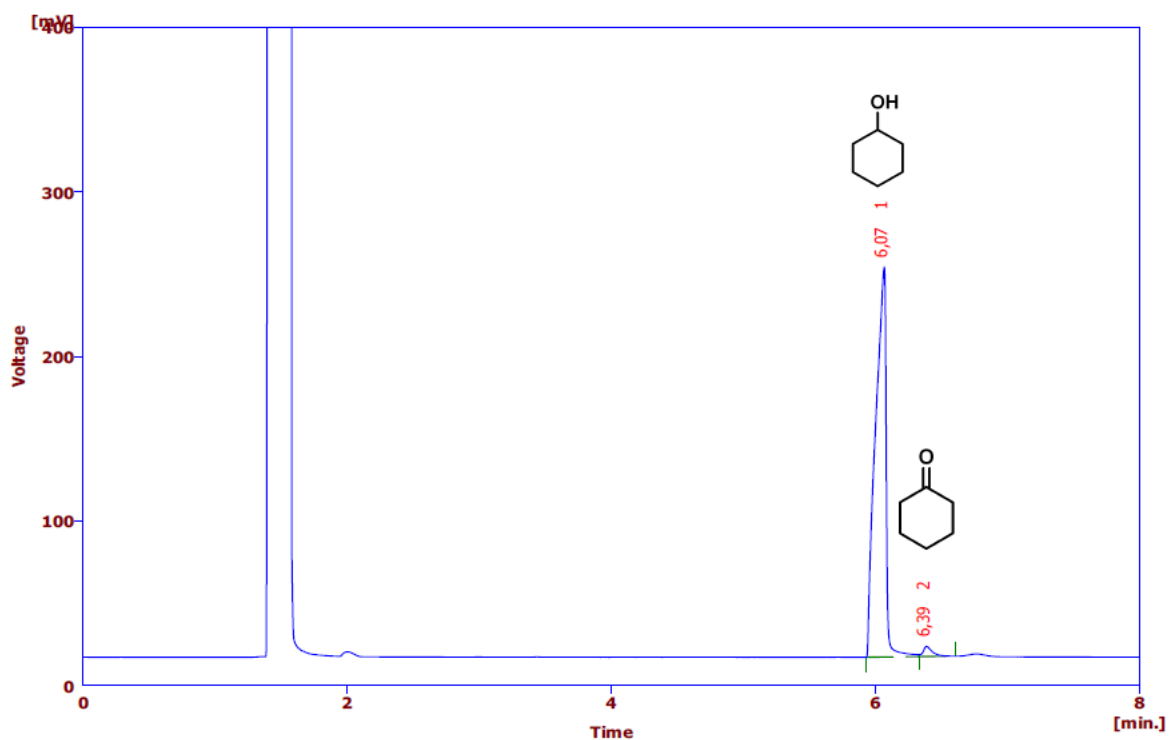
Ek Şekil 7 $[\text{Ru}(p\text{-simen})(\text{L}^1)\text{Cl}_2]$ ile sikloheksanon indirgenmesine ait GC spektrumu

Clarity - Chromatography SW

Printed Version Info:

Printed Version : 07.08.2019 14:11:16
 Report Style : C:\YLClarity\Common\Chromatogram.sty
 Calibration File : None

Printed Date : 07.08.2019 14:12:12
 By :



Result Table (Uncal - Semih00727 - Detector 1)

	Reten. Time [min]	Area [mV.s]	Height [mV]	Area [%]	Height [%]	W05 [min]	Compound Name
1	6,067	1327,538	236,967	97,8	97,5	0,10	
2	6,387	29,798	6,162	2,2	2,5	0,07	
	Total	1357,336	243,129	100,0	100,0		

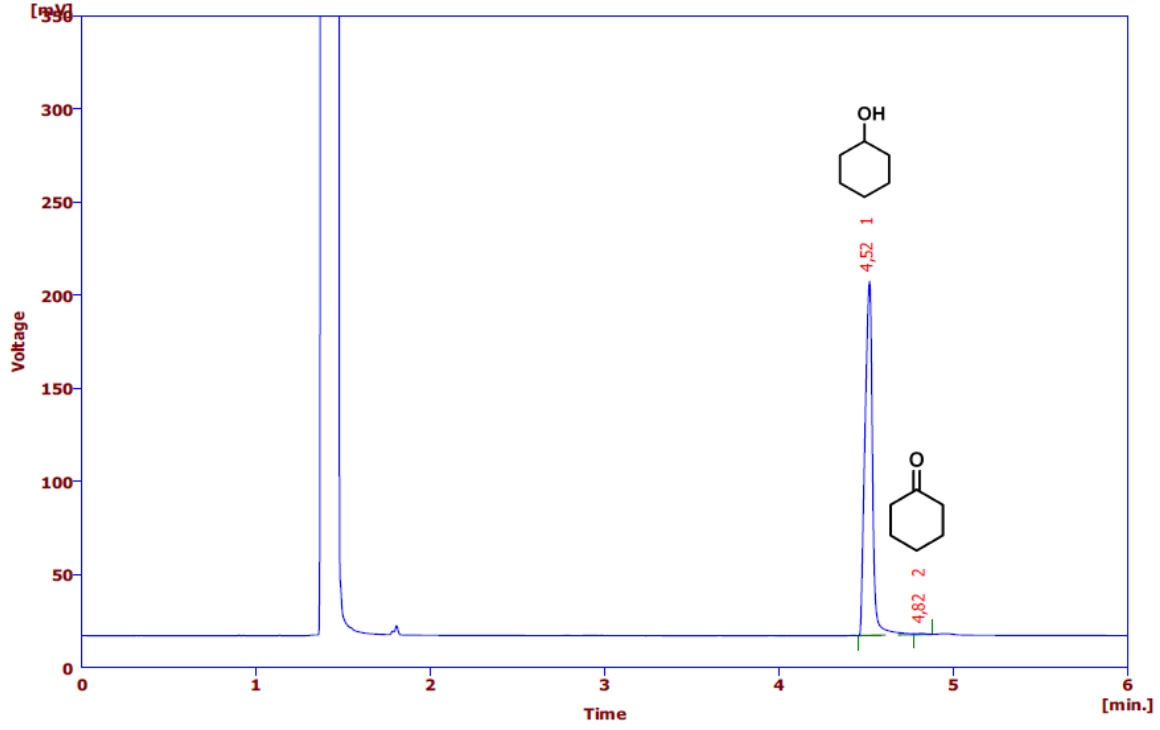
Ek Şekil 8 [Ru(*p*-simen)(L²)Cl₂] ile sikloheksanon indirgenmesine ait GC spektrumu

Clarity - Chromatography SW

Printed Version Info:

Printed Version : 07.08.2019 13:45:05
Report Style : C:\YLC\Clarity\Common\Chromatogram.sty
Calibration File : None

Printed Date : 07.08.2019 14:09:13
By :



Result Table (Uncal - Semih006z22 - Detector 1)

	Reten. Time [min]	Area [mV.s]	Height [mV]	Area [%]	Height [%]	W05 [min]	Compound Name
1	4,520	570,329	190,247	99,6	99,7	0,05	
2	4,817	2,552	0,660	0,4	0,3	0,07	
	Total	572,881	190,907	100,0	100,0		

Ek Şekil 9 $[\text{Ru}(p\text{-simen})(\text{L}^3)\text{Cl}_2]$ ile sikloheksanon indirgenmesine ait GC spektrumu

ÖZ GEÇMİŞ

Kişisel Bilgiler

Adı, soyadı : Semih SEVİM
Uyruğu : T.C.
Doğum tarihi ve yeri : 02.09.1990 – Kahramanmaraş
Medeni hali : Evli
Telefon : 0532 387 08 10
e-posta : semihsevim@hotmail.com.tr

Eğitim

Derece	Eğitim Birimi	Mezuniyet tarihi
Yüksek lisans	KSÜ / Kimya Ana Bilim Dalı	2019
Lisans	Osmaniye Korkut Ata Üniversitesi / Kimya Bölümü	2015
Lise	Hoca Ahmet Yesevi Lisesi	2007

İş Denevimi

Yıl	Yer	Görev
2014-2015	Hascevher Metal San. ve Tic. A.Ş.	İşletme Müdür Yardımcısı
2016-	Florkim Kimya San. ve Tic. A.Ş.	Teknik Satış ve Pazarlama Müdürü
2019-	Svm Kimya- Semih Sevim	Firma Sahibi

Yabancı Dil

İngilizce

Yayınlar

1. Eren, Ö., Sevim, S., Köse, M., 2019. Yarı-Sandviç Ru(II) – Aren Komplekslerinin Sentezi ve Transfer Hidrojenasyon Tepkimelerinde Katalitik Özellikleri, Kahramanmaraş Sütçü İmam Üniversitesi, Kimya Bölümü, Hitit Üniversitesi Anorganik Kimya Kongresi.

Hobiler

Gitar çalmak, Yüzmek, Dinlenmek