



T.C.
KAHRAMANMARAŞ SÜTÇÜ İMAM ÜNİVERSİTESİ
FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ

**Ru(III), Cu(II) ve Mn(II) KOMPLEKSLERİNİN
SENTEZİ VE TRANSFER HİDROJENASYON
TEPKİMELERİNDE KATALİTİK
ÖZELLİKLERİNİN İNCELENMESİ**

EMRULLAH KAMALAK

YÜKSEK LİSANS TEZİ

KİMYA ANABİLİM DALI

KAHRAMANMARAŞ 2021

T.C.
KAHRAMANMARAŞ SÜTÇÜ İMAM ÜNİVERSİTESİ
FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ

Ru(III), Cu(II) ve Mn(II) KOMPLEKSLERİNİN
SENTEZİ VE TRANSFER HİDROJENASYON
TEPKİMELERİNDE KATALİTİK
ÖZELLİKLERİNİN İNCELENMESİ

EMRULLAH KAMALAK

YÜKSEK LİSANS TEZİ

KİMYA ANABİLİM DALI

KAHRAMANMARAŞ 2021

TEZ BİLDİRİMİ

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

Emrullah KAMALAK



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

**Ru(III), Cu(II) ve Mn(II) KOMPLEKSLERİNİN SENTEZİ VE TRANSFER
HİDROJENASYON TEPKİMELERİNDE KATALİTİK ÖZELLİKLERİNİN
İNCELENMESİ (YÜKSEK LİSANS TEZİ)**

EMRULLAH KAMALAK

ÖZET

Tez çalışmamızda 2,4-dihidrosibenzaldehit ile 2-amino-2-metilpropan-1,3-diol'ün reaksiyonundan (E)-4-(((1,3-dihidroksi-2-metilpropan-2-yl)imino)metil)benzen-1,3-diol Schiff baz ligandı sentezlendi. Ligand:metal oranları farklı olan (M₁L, M₂L, M₃L, M₄L, M₅L, M₆L, M₇L, M₈L ve M₉L) metal kompleksleri sentezlendi. Ligandın yapısı ¹H(¹³C)NMR, kütle, FTIR ve Uv-Vis metotlarıyla karakterize edilmiştir. Sentezlenen metal komplekslerini yapıları FT-IR, kütle ve UV-Vis spektroskopileri ile karakterize edildi. Sentezlenen Cu(II), Ru(III) ve Mn(II) metal kompleksleri katalizör olarak kullanılarak Asetofenon substratının transfer hidrogenasyon aktivitesi incelendi. Ayrıca metal komplekslerinin E.coli, Salmonella typhimurium, S.aureus, bacillus cereus ve Candida albicans mikroorganizmalarına karşı antimikrobiyal aktiviteleri incelenmiştir.

Anahtar Kelimeler: Transfer hidrogenasyon, Schiff bazları, metal kompleksleri ve metal kompleks sentezi

Kahramanmaraş Sütçü İmam Üniversitesi
Fen Bilimleri Enstitüsü
Kimya Anabilim Dalı, Ağustos / 2021

Danışman: Prof. Dr. Mehmet TÜMER
Sayfa sayısı:68

SYNTHESIS OF Ru(III), Cu(II) AND Mn(II) COMPLEX AND INVESTIGATION OF CATALYTIC PROPERTIES IN TRANSFER HYDROGENATION REACTIONS

EMRULLAH KAMALAK

ABSTRACT

In this thesis, the Schiff base ligand (E)-4-(((1,3-dihydroxy-2-methylpropan-2-yl)imino)methyl)benzene-1,3-diol was synthesized from the reaction of the 2,4-dihydroxybenzaldehyde and 2-amino-2-methylpropane-1,3-diol. Metal complexes with different ligand:metal ratios (M₁L, M₂L, M₃L, M₄L, M₅L, M₆L, M₇L, M₈L and M₉L) were synthesized. The structure of the ligand was characterized by ¹H(¹³C)NMR, mass, FTIR and UV-Vis spectroscopic methods. The structures of the synthesized metal complexes were characterized by FT-IR, mass and UV-Vis spectroscopy. The transfer hydrogenation activity of the acetophenone substrate was investigated by using the synthesized Cu(II), Ru(III) and Mn(II) metal complexes as catalysts. In addition, antimicrobial activities of metal complexes against E.coli, Salmonella typhimurium, S.aureus, bacillus cereus and Candida albicans microorganisms were investigated.

Keywords: Transfer hydrogenation, Schiff bases, metal complexes, antimicrobial activity

Kahramanmaraş Sutcu Imam University
Graduate School of Natural and Applied Sciences
Department of Chemistry, August / 2021

Advisor: Prof. Dr. Mehmet TÜMER

Number of pages: 68

TEŞEKKÜR

Yüksek lisans eğitimim süresince bilgi ve birikimlerinden faydalandığım, tez çalışmamın tüm safhalarında bilimsel desteğinin yanı sıra anlayış ve sabrını esirgemeyen, çalışmamın etkin bir şekilde ilerleyişi için fedakârlıklardan kaçınmayan, kendisiyle çalışmaktan onur duyduğum tez danışmanım Sayın Hocam Prof. Dr. Mehmet TÜMER'e saygı ve teşekkürlerimi sunarım.

Mesleki deneyimlerini paylaşarak tez çalışmama katkıda bulunan, yardımlarını esirgemeyen Sayın Hocalarım Prof. Dr. Muhammet KÖSE ve bölüm başkanı Prof. Dr. Ferhan TÜMER'e saygı ve teşekkürlerimi sunarım.

Yüksek lisans eğitimim boyunca bilgi ve birikimlerini bana aktaran KSÜ Kimya Bölümü hocalarıma saygı ve teşekkürlerimi sunarım.

Laboratuvar çalışmalarım boyunca bana gösterdikleri anlayış ve yardımlarından dolayı Dr. Seyit Ali GÜNGÖR, Dr. İrfan ŞAHİN'e ve Dr. Mustafa BAL'a teşekkür ederim.

Son olarak, bu günlere gelmemde her türlü maddi ve manevi desteklerini gördüğüm aileme ve eşime sonsuz teşekkürlerimi sunarım.

İÇİNDEKİLER

ÖZET.....	i
ABSTRACT	ii
TEŞEKKÜR.....	iii
İÇİNDEKİLER.....	iv
ŞEKİLLER DİZİNİ.....	vi
ÇİZELGELER DİZİNİ.....	ix
SİMGELER VE KISALTMALAR DİZİNİ.....	x
1. GİRİŞ	1
1.1. Transfer hidrojenasyonu	1
1.2. Transfer hidrojenasyonundaki gelişmeler.....	2
1.3. Ru-katalizlenmiş transfer hidrojenasyonu	4
1.4. Schiff bazları hakkında genel bilgiler	6
1.4.1. Schiff bazlarının metal kompleksleri.....	7
1.5. Karbonil (C=O) gruplarının indirgenmesi	8
2. ÖNCEKİ ÇALIŞMALAR	10
3. MATERYAL VE METOT	20
3.1. Materyal	20
3.2. Metod	22
3.2.1. Ligandın sentezi.....	22
3.2.2. M ₁ L Metal kompleksinin sentezi.....	23
3.2.3. M ₂ L Metal kompleksinin sentezi.....	23
3.2.4. M ₃ L Metal kompleksinin sentezi.....	24
3.2.5. M ₄ L metal kompleksinin sentezi	25
3.2.6. M ₅ L Metal kompleksinin sentezi.....	25
3.2.7. M ₆ L Metal kompleksinin sentezi.....	26

3.2.8.	M ₇ L Metal kompleksinin sentezi.....	27
3.2.9.	M ₈ L metal kompleksinin sentezi	28
3.2.10.	M ₉ L Metal kompleksinin sentezi	29
3.3.	Suşların Hazırlanması ve Ekimi.....	29
3.3.1.	Komplekslerden Disklerin Hazırlanması ve Uygulanması	30
3.3.2.	Minimum İnhibisyon Konsantrasyonu (MIC).....	30
3.4.	Transfer Hidrojenasyon alıřmalar	30
3.4.1.	1-fenil 2-propanol sentezi.....	30
4.	BULGULAR VE TARTIşMA	40
4.1.	Sentezlenen Bileşiklerin karakterizasyonu	40
4.1.1.	Ligandın karakterizasyonu	40
4.1.2.	Metal komplekslerinin karakterizasyonu.....	44
4.2.	Transfer Hidrojenasyon alışmaları	54
4.3.	Asetofenonden 1-fenil 1-etanol eldesi	54
4.4.	Bileşiklerin Antimikrobiyal Aktivitesi	55
4.5.	Minimum İnhibisyon Konsantrasyon Bulguları	56
5.	SONUÇLAR	58
	KAYNAKLAR.....	59
	ÖZGEMIř	68

ŞEKİLLER DİZİNİ

Şekil 1.1 çeşitli hidrojen kaynakları ile imino bağının çıkarılması.....	1
Şekil 1.2 trasfer hidrojenasyonun farklı bir şekilde gösterimi	2
Şekil 1.3 Meerwein-Ponndorf-Verley indirgenmesinde hidrojen transfer mekanizması.....	3
Şekil 1.4 2-propanol ile katalizlenen katalitik transfer hidrojenasyonu.....	4
Şekil 1.5 Shvo'nun Katalizörü (1): Oksitleyici Heterodimer (2) ve Recuding (3) Kompleksleri	5
Şekil 1.6 2 ve 3 nolu bileşiklerinin hidrojen alıcısı (A) varlığında birbirine dönüştürülmesi.	5
Şekil 1.7 İzo propil alkol ortamında Asetofenonun transfer hidrojenasyonu.....	6
Şekil 1.8 Schiff bazlarının oluşma mekanizması	7
Şekil 1.9 Schiff bazlarının oluşum sentezi	7
Şekil 1.10 Genel bir metal hidrür indirgenme tepkimesi	9
Şekil 1.11 Genel bir katalitik hidrojenlenme tepkimesi	9
Şekil 2.1 Ru (III) kompleksi tarafından katalize edilen ketonların transfer hidrojenasyonu	10
Şekil 2.2 N-alil-1,2,3,4-tetrahidro, 9-akridinkarboksiamid ligandı ile metal kompleksleri	11
Şekil 2.3 Ru(III) metal kompleksi.....	11
Şekil 2.4 Trasfer hidrojenasyonunda Ru(II) kompleks etkisi.....	12
Şekil 2.5 N-koordinat Ru (III) aren kompleksi	12
Şekil 2.6 Diaminomaleonitril azo-azometin boyalarının yapısı.....	13
Şekil 2.7 Ligand ve kompleksler.....	14
Şekil 2.8 Schiff baz ligandların yapısı.....	15
Şekil 2.9 Rutenyum kompleksleri ile transfer hidrojenasyon reaksiyonu.....	15
Şekil 2.10 Rutenyum (II) (p-simen) 2- (naftilazo) fenolat kompleksinin yapısı.....	16
Şekil 2.11 1,2-diaaminosiloheksanın salisilaldehit, 2-piridinkarboksaldehit ve 2 hidroksi-1 nafaldehit ile yoğunlaştırılarak Schiff Bazı sentezi.....	17

Şekil 2.12 <i>o</i> -fenilendiaminin salisilaldehit, 3,5-di-tert-bütil-2-hidroksibenzaldehit ve 5-nitro-2-hidroksibenzaldehit ile etkileşmesi ile yeni Schiff Bazı ve katalizör etkisi	18
Şekil 2.13 ketonun transfer hidrojenasyonunda Ru katalizörün etkisi alkollere indirgenmesi	18
Şekil 2.14 Ru(II) kompleksinin sentezi	19
Şekil 2.15 Rutenyum katalizörünü hidrojenasyon denemesi	19
Şekil 3.1 L ligandı (E)-4-(((1,3-dihidroksi-2-metilpropan-2-il)imino)metil)benzen-1,3-diol sentezi	22
Şekil 3.2 [Cu(L ₂)] kompleksinin sentezi	23
Şekil 3.3 [Cu(L)(CH ₃ COO) ₂ (NCS)]H ₂ O kompleksinin sentezi	24
Şekil 3.44 [Cu(L)(N ₃)] kompleksinin sentezi	24
Şekil 3.5 [Mn(L)Cl ₂ (CH ₃ O)] kompleksinin sentezi	25
Şekil 3.6 [Mn(L)(SCN)]H ₂ O komplekslerin sentezi	25
Şekil 3.7 [Mn(L)(SCN) ₂] kompleksinin sentezi	26
Şekil 3.8 [Mn(L)(N ₃)(CH ₃ OH)] H ₂ O kompleksinin sentezi	27
Şekil 3.9 [Ru(L)(Cl ₂ (N ₃) ₂] kompleksinin sentezi	28
Şekil 3.10 [Ru(L)(SCN) ₂ Cl] metal kompleksin sentezi	29
Şekil 3.11 1-Fenil 2-propanol eldesi	30
Şekil 4.1 Ligandın sentezlenme yöntemi	40
Şekil 4.2 Ligandın ¹ H-NMR spektrumu	41
Şekil 4.3 Ligandın ¹³ C-NMR spektrumu	42
Şekil 4.4 Ligandın kütle spekturumu	43
Şekil 4.5 Ligandın FT-IR spektrumu	43
Şekil 4.6 M ₁ L kompleksinin FT-IR spektrumu	45
Şekil 4.7 M ₁ L kompleksinin molekül kütlesi analizi	45
Şekil 4.8 M ₂ L kompleksinin FT-IR spektrumu	46
Şekil 4.9 M ₂ L kompleksinin molekül kütlesi analizi	46

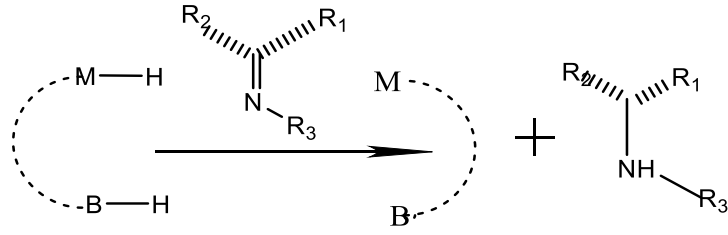
Şekil 4.10 M ₃ L kompleksinin FT-IR spektrumu.....	47
Şekil 4.11 M ₃ L kompleksinin molekül kütlesi analizi	47
Şekil 4.12 M ₄ L kompleksinin FT-IR spektrumu.....	48
Şekil 4.13 M ₄ L kompleksinin molekül kütlesi analizi	48
Şekil 4.14 M ₅ L kompleksinin FT-IR spektrumu.....	49
Şekil 4.15 M ₅ L kompleksinin molekül kütlesi analizi	49
Şekil 4.16 M ₆ L kompleksinin FT-IR spektrumu.....	50
Şekil 4.17 M ₆ L kompleksinin molekül kütlesi analizi	50
Şekil 4.18 M ₇ L kompleksinin FT-IR spektrumu.....	51
Şekil 4.19 M ₇ L kompleksinin molekül kütlesi analizi	51
Şekil 4.20 M ₈ L kompleksinin FT-IR spektrumu.....	52
Şekil 4.21 M ₈ L kompleksinin molekül kütlesi analizi	52
Şekil 4.22 M ₉ L kompleksinin FT-IR spektrumu.....	53
Şekil 4.23 M ₉ L kompleksinin molekül kütlesi analizi	53
Şekil 4.24 Asetofenonden 1-fenil-1-etanol eldesi	54
Şekil 4.25 Komplekslerin suşlarda inhibisyon zon çapları (mm)	57

ÇİZELGELER DİZİNİ

Çizelge 3.1 Kullanılan kimyasal maddeler.....	20
Çizelge 3.2 Kullanılan cihazlar	21
Çizelge 3.3 Keton transfer hidrojenasyon reaksiyonları (NaOH)	31
Çizelge 3.4 Keton transfer hidrojenasyon reaksiyonları (KOH).....	32
Çizelge 3.5 Keton transfer hidrojenasyon reaksiyonları (sodyum izopropil tuzu).....	35
Çizelge 3.6 Farklı miktarlarda alınan katalizör miktarlarının transfer hidrojenasyonu	38
Çizelge 4.1 Komplekslerin biyolojik aktivite değerleri (mm)	55
Çizelge 4.2 Komplekslerin suşlara gösterdiği minimum inhibisyon konsantrasyonları	56

SİMGELER VE KISALTMALAR DİZİNİ

°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
KOtBu	: Potasyum tert bütoksit
FID	: Alev iyonizasyon detektörü
dk	: Dakika
Ek	: Ekler
α	: Alfa
β	: Beta
p	: Para pozisyonu
ppm	: Parts per million
TH	: Transfer Hidrojenasyon
TOF	: Turnover Frekansı
MPV	: Meerwein-Ponndorf-Verley



Şekil 1.2 transfer hidrojenasyonun farklı bir şekilde gösterimi

Transfer hidrojenasyonunda (TH) genellikle izopropanol ve formik asit kullanılmaktadır. Reaksiyonun gerçekleşebilmesi için katalizörler gereklidir. Benzer, ancak aynı olmayan Ru, Rh ve Ir Transfer hidrojenasyonunun komplekslerinde çok fazla tercih edilen katalizörlerdir. Atık üretmeden, H₂ ile hidrojenasyon hem ekonomik hem de atık üretmeden, çevresel olarak en çok istenen indirgenme yöntemidir. TH reaksiyonları, geri dönüşümlüdür ve termodinamik olarak kontrol altındadır. İndirgeme reaksiyonları, büyük olasılıkla, bir katalizörün bir dihidrojen kompleksi veya bir döner tarafından protonlanmış bir amin veya bir imin hidrit vermesi ile tepkime mekanizması ilerler. [7] Aldehit ve ketonların, H₂ kullanılarak alkollere katalitik indirgenmesi oldukça önemli ve çok ekonomik bir süreçtir [8].

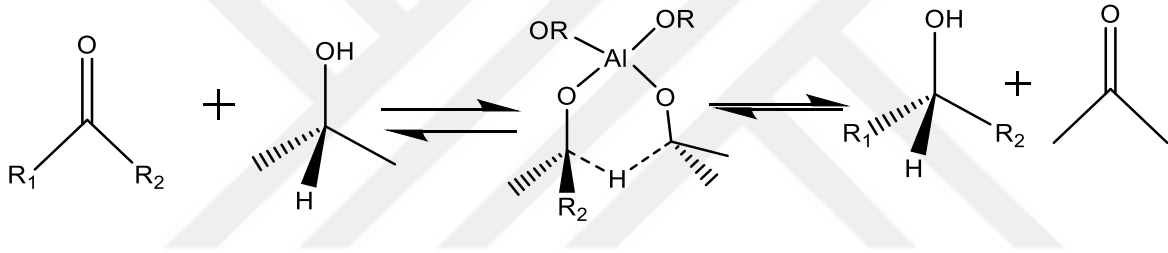
1.2. Transfer hidrojenasyonundaki gelişmeler

Hidrojenasyon, akademide ve endüstride kullanılan en önemli kimyasal dönüşümlerden biridir ve her geçen yüzyılda önemli uygulamalar büyük ilgi görmüştür [9]. Moleküler hidrojenin aktivasyon yoluyla, geçiş metal katalizli transfer hidrojenasyon tepkimeleri gerçekleştirilebilir. Tarihsel süreçte TH, geçiş metalleri tarafından desteklenen ketonların ve aldehitlerin katalitik transfer hidrojenasyonundaki son gelişmeleri vurguluyoruz [10]. Metal katalizli hidrojenasyonlar şüphesiz ilaç, parfüm ve agro kimya endüstrisinde yapı taşlarına karşılık gelen ikincil alkoller üretmek için ketonların indirgenmesi için güçlü ve bilindik bir yöntemi temsil etmektedir [11]. H₂-hidrojenasyon tehlikesiz ve temiz, yüksek atom verimi ile ilerlerken, transfer hidrojenasyonu (TH), tehlikeli moleküler hidrojen kullanımını ve yüksek basınçlı ekipman ihtiyacını ortadan kaldırdığı için güvenlik kolaylığı getirmiştir [12]. Ancak şu anda çözünürlük, enantiyomerik olarak saf amino alkoller elde etmek için en yaygın kullanılan teknoloji olmaya devam etmektedir ve çoğu durumda en ekonomik olanıdır [13]. Optik olarak aktif olan ikincil alkoller, saf kimyasal maddelerin sentezinde önemli yeri olduğundan, incelemenin odak noktası, yüksek stereoseçicilikleri indükleyebilen kiral katalizör tiplerine ayrılmıştır. Rutenyum kompleksleri hala katalizörlerin en büyük bölümünü temsil etmektedir, ancak diğer metaller (örneğin Fe) hızla bu alanda gelişmeye devam ediyor. Homojen transfer

hidrojenasyon katalizörleri bazı durumlarda enzimatik performansa yaklaşıırken, heterojen katalizörlere olan ilgi, yeniden kullanılabilirlikleri nedeniyle sürekli artmaktadır. Metal komplekslerinin çeşitli fonksiyonel gruplarla ilgi çekici aktivitesine, seçiciliğine ve uyumluluğuna rağmen, evrensel katalizörler mevcut değildir. Geleceğin katalizör sistemlerinde alan geliştirilmesi, düşük katalizör yüklemeleri ile mümkün olduğunca yüksek aktiviteye ulaşılmaya amaçlar, "daha çevreci" koşullar kullanarak ve çok çeşitli substratlar için hafif koşullar altında ve oldukça seçici bir şekilde çalışabilmeye yöneliktir [14].

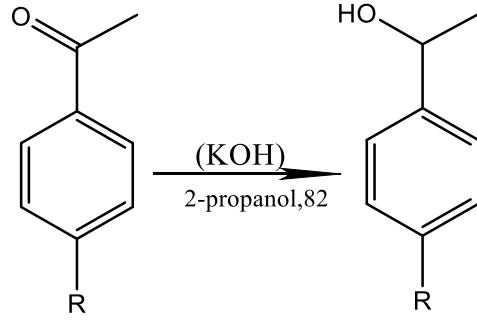


H-verici DH_2 'den substrat A'ya (Şekil: 1.1) hidrit transferi, iki sınırlama mekanizmasına göre gerçekleşebilir: bir metal-şablon uyumlu işlem (doğrudan H-aktarımı) veya bir metal hidrit bağlı çok aşamalı işlem doğrudan H-transferi hem vericinin hem de alıcının metale bağlandığı ve yakın tutulduğu bir kompleks tarafından ilerler.



Şekil 1.3 Meerwein-Ponndorf-Verley indirgenmesinde hidrojen transfer mekanizması

Metale koordinasyonunun ardından, substrat hidridin nükleofilik saldırısına doğru aktive edilir. Metal, uyumlu bir hidrit geçişinin mümkün olması için girenlerin doğru yönelimini sağlayan yönlendirici görevi görür. Meerwein-Ponndorf-Verley reaksiyonu için önerilen gibi bir döngüsel geçiş durumu muhtemelen söz konusudur. (şekil:1.2) Bu mekanizma, geçişsiz metallere sınırlı olmamakla birlikte tipik bir örnektir [15]. Ketonların hidrojenasyonu veya asimetrik hidrojenasyonu için çok aktif ve seçici rutenyum katalizörleri geliştirdiler [16]. Hidrojenin 2-propanolden prokiral, belirli geçiş metali kompleksleri tarafından katalize edilen doymamış moleküllere transferi, enantiyopür alkoller ve aminlerin sentezi için mükemmel bir yöntemdir [17].



Şekil 1.4 2-propanol ile katalizlenen katalitik transfer hidrojenasyonu

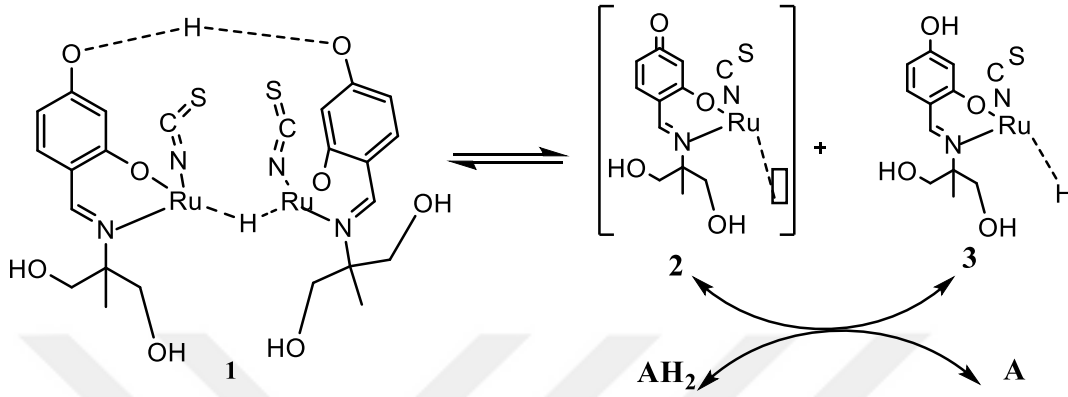
H₂ hidrojenasyonu için inaktif olduğu görülmüştür, ancak ketonların, aldehitlerin ve iminlerin çözücü transfer hidrojenasyonu için etkili bir katalizördür [18]. Doymamış ketonların hidrojenasyonu, doymuş sekonder alkollerin hazırlanması için yöntemsel olarak basit, ancak bu işlemin transfer hidrojenasyon versiyonu, H₂ hidrojenasyonundan daha çekici bir yoldur [19]. Formik asit / trietilamin (TEAF ve izopropil alkol (IPA) transfer hidrojenasyonunda en çok kullanılan hidrojen kaynaklarıdır [20]. Ketonların katalitik transfer hidrojenasyonu, organik kimyadaki önemli dönüşümlerden biridir ve bu amaca ulaşmak için çok sayıda katalitik yöntem mevcuttur [21]. İndirgeyici hidrojen kaynağı olarak, 2-propanol kullanılarak transfer hidrojenasyonu, olan bu teknik yüksek verimli kabul edilmiştir.

1.3. Ru-katalizlenmiş transfer hidrojenasyonu

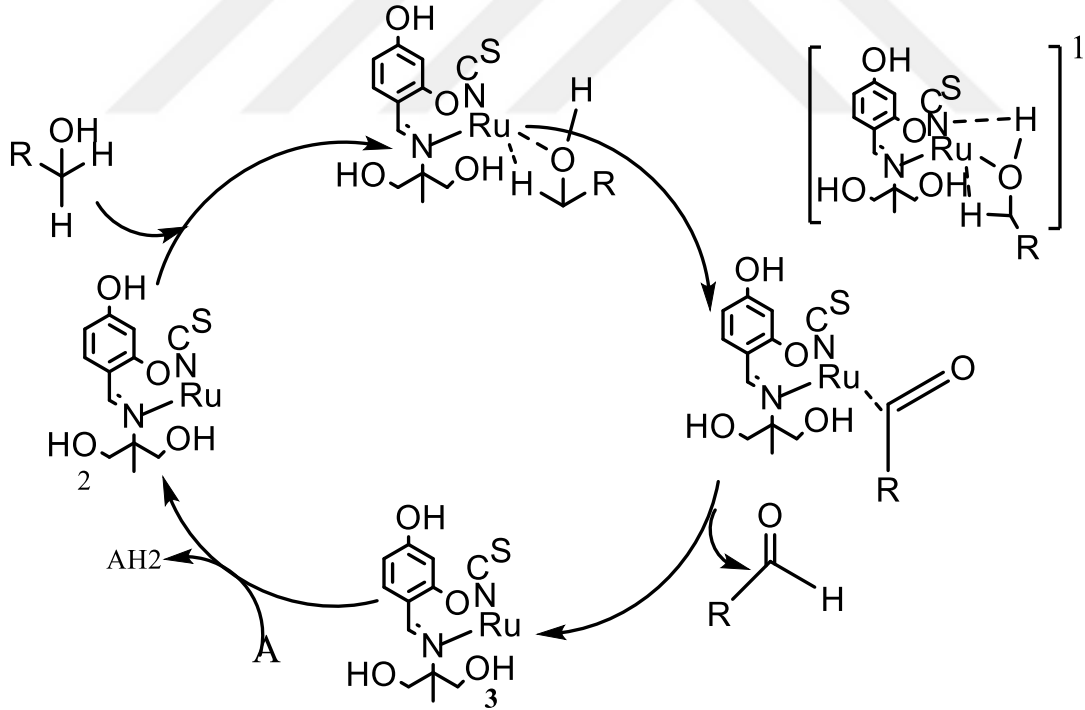
Rutenyum katalizörleri, transfer hidrojenasyonuna aracılık etmek için en yaygın kullanılanlardır. Geçtiğimiz birkaç yılda, yüksek verimlilikle ligand ve rutenyum katalizörlerinin çeşitliliğinin geliştirilmesi, "daha yeşil" ve maddi yönden, ekonomik katalitik sistemlerin kullanımı, mekanik çalışmalar ve teorik hesaplama ve ince kimyasal maddeler ve farmasötiklerin üretiminde pratik uygulamaların araştırılması [22]nda bir hayli geniş kullanım alanına sahiptir. Katalitik işlemlere katılan ara geçiş metali komplekslerinin izolasyonu ve yapısal karakterizasyonu, homojen katalizin mekanik özelliklerinin aydınlatılmasında ve anlaşılmasında birincil öneme sahiptir [23]. Yeni bir rutenyum kompleksleri sınıfının yapısı ve katalitik yönlerini açıklanmıştır. İlk etapta ketonların doğrudan hidrojenlenmesinde önemli olan rutenyum kompleksi 1'in sentezlemiş, daha sonra transfer hidrojenasyon reaksiyonunda [24] uygulanmış.

İki çekirdekli kompleks 1 (şekil 1.5), ısıtma etkisi ile aktif indirgeme formuna 1' ve kademeli olarak doymamış ve bu nedenle yüksek reaktif türlere 1" ayrılmaktadır. Kompleks 1' eş zamanlı merkezdeki rutenyumdan ve protondan, bir hidrür transferi içeren bir dış küre

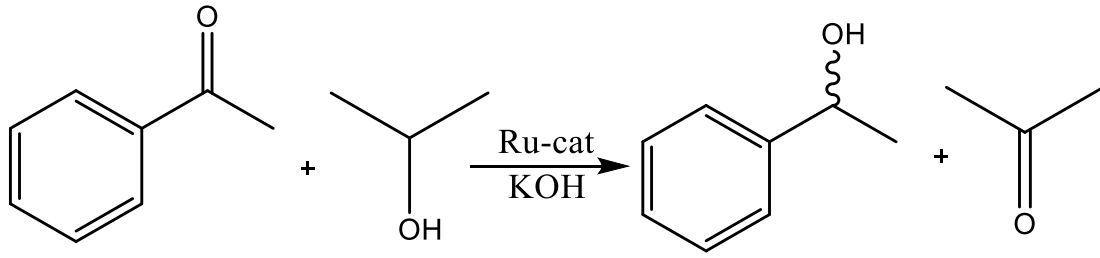
mekanizması gibi çalışır. Siklopentadienil ligandı üzerindeki hidroksil grubu, keton substratının karbonil grubuna, 1" hidrojen donör izopropanolün dehidrojenasyonu üzerine, aktif transfer hidrojenasyonu katalizörü olarak sentezlenir [25]. Shvo'nun katalizörü olarak adlandırılan kompleks, "metal ligand iki fonksiyonlu katalizörün" ilk rapor edilen örneğidir.



Şekil 1.5 Shvo'nun Katalizörü (1): Oksitleyici Heterodimer (2) ve Reducing (3) Kompleksleri



Şekil 1.6 2 ve 3 nolu bileşiklerinin hidrojen alıcısı (A) varlığında birbirine dönüştürülmesi.



Şekil 1.7 İzo propil alkol ortamında Asetofenonun transfer hidrojenasyonu.

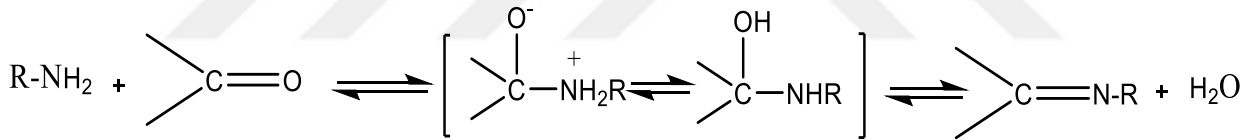
Transfer hidrojenasyonda, siklopentadienil, aren veya indenil ligandları çeşitli yarı-sandviç rutenyum kompleksleri ayrıntılı olarak ele alınmıştır. (Şekil 1.5) kompleksi 2, transfer hidrojenasyonda incelenmiş ve katalitik aktivitesinin, bir izopropanol potasyum heksametildisilazid sistemi [26] ile benzofenonun indirgenmesinde [27] katalizörününkinden daha etkili olduğunu fark etti. Kompleks 2 kullanılarak verimli bir dönüşüm elde edilirken, 1 ile aynı zamanda %30 u dönüşüm vermiş.

İlginç bir durum Şekil 1.5'teki kataliz tepkimesinde gözlenmiştir. 1 nolu kompleks Asetofenonun transfer hidrojenasyon tepkimesinde düşük katalitik aktivite gösterdiği [19], basit bir rutenyum bipyridin kompleksi olan 2 nolu kompleks ise izopropanolün indirgeme reaksiyonu için oldukça aktif olduğu bulunmuştur (Asetofenon için TOF 150,000 h⁻¹). KOtBu çeşitli aromatik ketonların (Asetofenon için TOF 150,000 h⁻¹) indirgenmesinde yaygın olarak kullanılmaktadır. Diğerlerinden farklı olarak, triazol bazlı ligand esaslı 3 nolu rutenyum kompleksi bazik olmayan ortamda Asetofenon ve 4'-nitroAsetofenonun indirgenmesinde önemli katalitik gösterdiği ve bu yüksek aktivitenin triazol esaslı ligandan kaynaklandığı belirlenmiştir [28].

1.4. Schiff bazları hakkında genel bilgiler

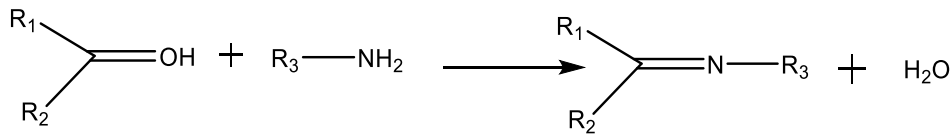
Schiff bazları, primer aminlerin aldehit ve ketonlarla kondenzasyon tepkimeleri sonucu oluşan reaktiflerdir [29] ve ilk kez 1869 yılında Alman kimyager H. Schiff tarafından sentezlenmiştir. Çok esnek ve farklı yapısal özelliklerinden kaynaklı çok sayıda Schiff bazı ve kompleksin üzerinde çalışma yapılmıştır [30]. 1937 yılında Pfeiffer ise Schiff bazlarını ilk defa ligand olarak kullanmıştır. Schiff bazları iyi bir azot donör ligandı olarak da bilinmektedir. Bu ligandlar koordinasyon bileşiğinin oluşması sırasında metal iyonuna bir veya daha çok elektron çifti vermektedir. Schiff bazlarının oldukça kararlı 4, 5 veya 6 halkalı kompleksler oluşturabilmesi için azometin grubuna mümkün olduğu kadar yakın ve yer değiştirebilir hidrojen atomuna sahip ikinci bir fonksiyonel grubun bulunması gereklidir. Bu grup tercihen

hidroksil grubudur [31]. Schiff bazları $RCH=N-Ar$ genel formülüyle de gösterildiğinde, bu formülde R ve R-Ar alkil veya alkil sübstituentleridir. Schiff bazları konusunda farklı çalışma alanları bulunmaktadır. Schiff bazlı bileşiklerin metal kompleksleri renkli maddeleri oluşturduklarından, boya endüstrisinde ayrıca pigment boyar maddesi tekstil boyacılığında kullanılmaktadır [32]. İnhibitör olarak kullanılan bazı Schiff bazlarının, benzen halkası bağlı fonksiyonel grupların türüne göre inhibisyon etkilerinin farklılık oluşturduğu, sıcaklığın etkisi korozyon davranışında ve termodinamik parametreler tayin edilerek schiff bazlarının şahane inhibitörler olduğu görülmüştür [33]. Schiff bazlarının inhibisyon etkisinin, sentezinde kullanılan aldehitler ve aminlerden olduğunu fark edilmiş, moleküldeki amin grubuna bağlı olarak inhibisyon etkisinde büyük artış olduğu görülmüştür [34]. Koordinasyon bileşikleri her geçen gün endüstride ve biyolojik sistemlerde çalışma alanı giderek artmaktadır. Schiff bazları konusunda yapılan çalışmalarla her geçen gün daha yaygın alanlarda, boyar madde ve polimer teknolojisinde, ilaç sanayinde, tıpta, tarım alanında, roket yakıtı hazırlanmasında, biyolojik olayların açıklanmasında bu bileşiklerden büyük ölçüde yararlanılmakta ve yeni sentezler üzerinde çalışmalar [35] iç açıcı şekilde devam etmektedir. Tepkime mekanizmasını gösterecek olursak;



Şekil 1.8 Schiff bazlarının oluşma mekanizması

Tepkime sentezin gösterimi ise;



Şekil 1.9 Schiff bazlarının oluşum sentezi

1.4.1. Schiff bazlarının metal kompleksleri

Schiff baz metal kompleksleri genel olarak metal halojenürlerin, uygun tepkimeler altında Schiff bazlarının ligandları ile birleşmesiyle hazırlanırlar [36]. Schiff Bazlarının yani iminlerin özelliklerinden birisi mevcut $C=N$ grubunun metal iyonlarıyla metal kompleksleri oluşturmasıdır. $C=N$ iminlerin zayıf bazik yapılı olduklarından metallerle kararlı kompleksler

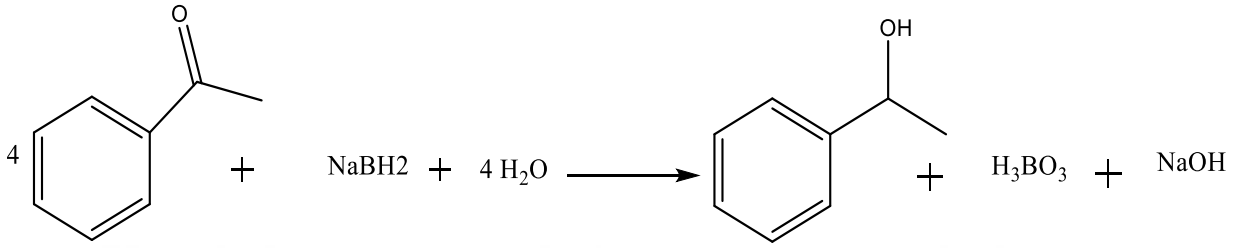
oluşturamazlar. Bundan dolayı Schiff Bazlarının daha kararlı kompleks oluşturabilmesi için ortamda kolayca hidrojen atomu verebilecek bir molekül grubunun bulunması gerekmektedir. Bu grup da tercihen bir hidroksil grubu [37] olmalıdır. Koordinasyon bileşikleri sentezinde ligand olarak kullanılan Schiff Bazları alanında birçok bilimsel çalışma yapan bilim insanları ilgilenmiş ve çeşitli kompleksler elde etmişlerdir. Yapılan çalışmalarda elde edilen metal kompleksleri renkli yapılar olduklarından boya endüstrisinde, tekstil boyacılığında pigment boyar maddesi olarak kullanılmaktadır [38]. Schiff Bazı komplekslerinin antikanser aktivite göstermesi özelliğinden dolayı tıp dünyasındaki önemi giderek artmakta [39] ve kanserle mücadelede reaktif olarak kullanılması araştırılmaktadır [40]. Amin veya karbonil bileşikleri beşli veya altılı şelat halkası oluşturacak yapıya sahip ise, metal iyonuyla kararlı kompleks bileşik yapabilirler [41]. Kompleks bileşiklerinin özellikleri kullanılan ligand ve metal iyonuna bağlı olarak değişmektedir. Kompleks oluşumunda kullanılan metal iyonunun yarıçapı, yükü ve iyonlaşma enerjisi kompleksin kararlılığını etkilemektedir [42]. Kompleks bileşiklerin oluşumu sırasında kullanılan Schiff Bazı ligandlarında eğer iki veya daha fazla koordinasyona giren grup var ise, “şelat“yapı, halkalı kompleks bileşikleri oluşturmaktadır. Metal-şelat oluşumu önemli biyolojik yapılarda yer almaktadır [43]. Aromatik aminlerin Schiff Bazı kompleksleri özellikle kemoterapi alanında, bazı kimyasal reaksiyonlarda çeşitli substratlara oksijen taşıyıcı olarak kullanılmaktadır [44]. Ayrıca Schiff Bazlarının kompleksleri agrokimyada, polimer kimyasında, polimerler için anti-statik madde üretmede [45] ve yapılarındaki bazı grupların özelliklerinden dolayı tekstil endüstrisinde boyamada ve boya endüstrisinde kullanılmaktadır.

1.5. Karbonil (C=O) gruplarının indirgenmesi

Karbonil grupları; aldehitler, ketonlar, karboksilik asitler ve esterlerde (C=O) grubu içeren bileşiklerdir. [46] Organik bileşiklerde (C=O) indirgenmesi O atomunda azalma veya hidrojen atomu sayısında artma diye de tanımlanmış [47]. Doymamış organik bileşiklerinde (C=O) indirgenmesi hem organik hem de kimya endüstrisinde, organik sentezde temel dönüşümlerdendir. [48] Doymamış organik bileşiklerde yaygın bir indirgeme sistemi bulunmaktadır, ancak karbonil bileşiklerinden keton ve aldehitlerin indirgenmesi üzerine çalışmalar yapılmaya devam etmektedir.

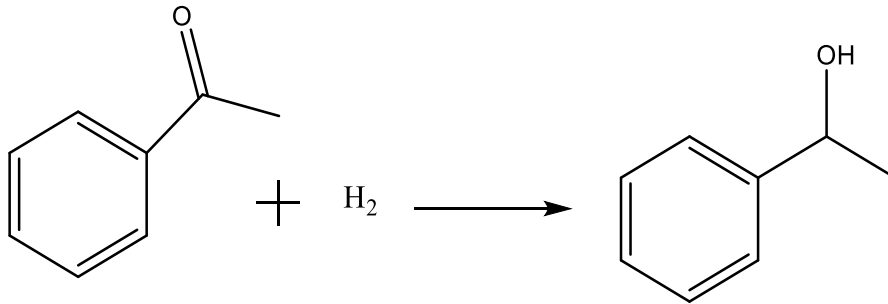
Karbonil grubu içeren bileşiklerde genellikle moleküldeki bir grubu, diğer indirgenebilen grupları etkilemeden indirgemek bazen başarısızlıkla sonuçlanmış. Bundan dolayı indirgen maddelerin seçimliliğine dikkat edilmelidir. En çok kullanılan indirgenler,

geniş spektrumlu indirgeme maddeleri metal hidrürler ve bir katalizörle birlikte hidrojen [49] kullanılmaktadır. Aldehit ve ketonların alkollere indirgenmesi için LiAlH_4 çok iyi bir katalizör olarak kullanılmaktadır. Karbonil gruplarının indirgenmesinde; metal hidrür indirgemesi, direkt hidrojenasyon ve transfer hidrojenasyonu yaygın kullanılan yöntemlerdir [50]. Geleneksel olarak, bu dönüşüm tepkimeleri, lityum, alüminyum, hidrür veya sodyum bor hidrür (Şekil 1.11)'de stokiyometrik miktarlarda hidrür reaktifleri [51] kullanımı yaygındır.



Şekil 1.10 Genel bir metal hidrür indirgenme tepkimesi

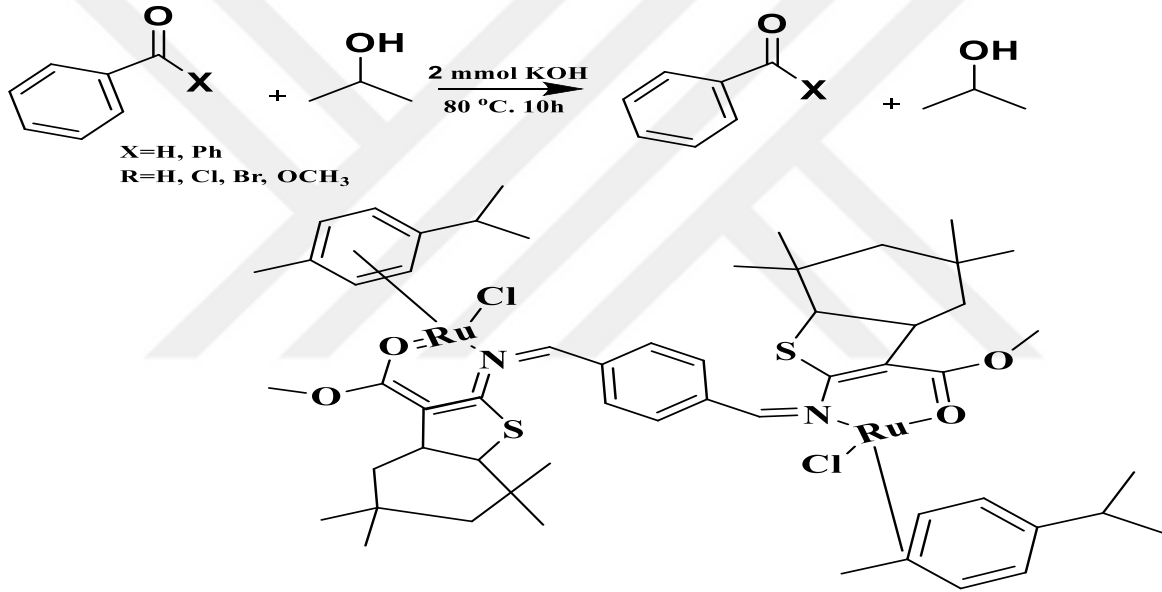
Bu karbonil gruplarında, indirgenlerin reaktivitesi, tepkimedeki maddelere çok farklı değişiklikler oluşturmaktadır. [52] Hepsi nükleofilik hidrür kaynağı olarak hareket eder, [53] bu nedenle elektrofilik türlere karşı çok reaktiftirler. Metal hidrür indirgenmesinde yan ürün olarak atık oluşturduğundan bu atıkların bertaraf edilmesi ekonomik olarak zor olduğundan çok kullanımı ekonomik değildir. Bunun yerine reaksiyonun sürdürülebilirliği, moleküler hidrojen (Şekil 1.3) kullanılarak katalitik hidrojenasyon tepkimelerinde [54] gelişime açıktır.



Şekil 1.11 Genel bir katalitik hidrojenlenme tepkimesi

2. ÖNCEKİ ÇALIŞMALAR

Yılmaz, I. 2019; yapmış oldukları çalışmada, yeni bir Schiff baz ligandı (L) ile bu ligandın Fe(II), Ru(II), Pd(II) ve Zn(II) komplekslerinin sentezlerini gerçekleştirmiş ve bileşiklerin spektroskopik olarak karakterizasyonlarını gerçekleştirerek katalitik aktivitelerini incelemiştir. Pd(II) kompleksi belirli tepkime şartlarında aril halojenürlerin Suzuki-Miyaura C-C eşleşme (coupling) reaksiyonlarında potansiyel bir katalizör olarak kullanılmıştır. Tepkime ortamında NaOH, KOH ve potasyum-*tert*-bütoksit gibi çeşitli bazlar kullanılmıştır. Substrat olarak ketonlar kullanılmış ve izo propil alkol çözücü ortamında transfer hidrojenasyon tepkimeleri araştırılmıştır. Ru (II) ve Pd (II) kompleksleri transfer hidrojenasyonunda başarılı sonuçlar göstermiştir [55].

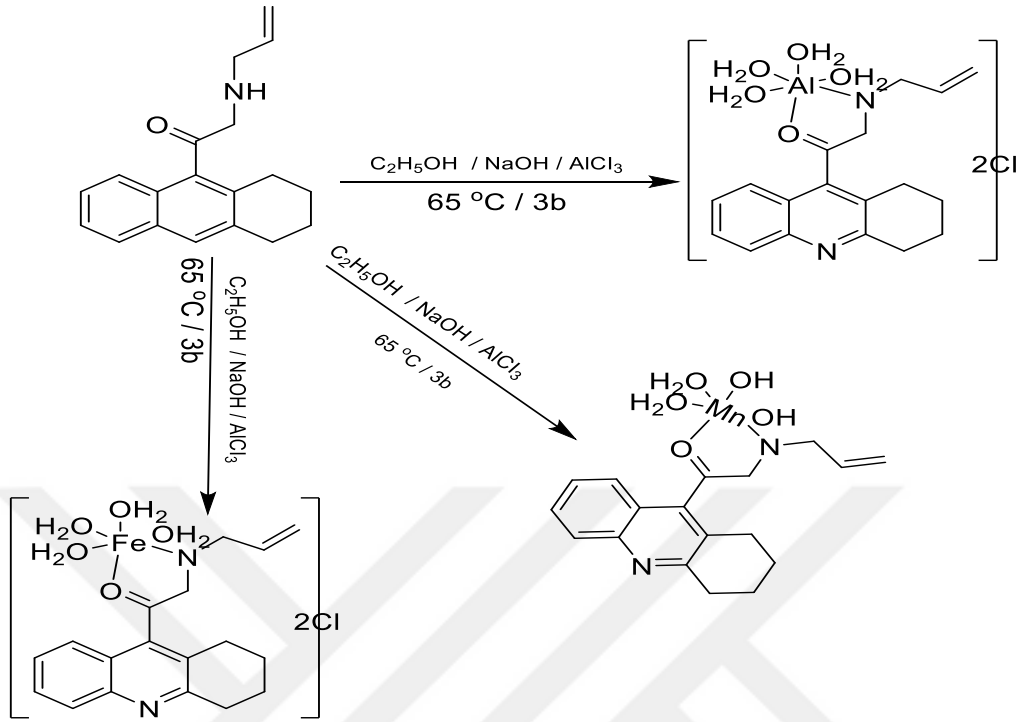


Şekil 2.1 Ru (III) kompleksi tarafından katalize edilen ketonların transfer hidrojenasyonu

Sentezlenen metal kompleksleri, paladyum kompleksi dışında oktahedral geometriye sahiptir. Rutenyum kompleksinin, katalizör olduğu aromatik ketonlara farklı karşılık gelen ikincil alkollere transfer hidrojenasyonu için uygun olduğu belirlenmiştir. Pd(II) kompleksinin farklı aril halojenürlerin Suzuki-Miyaura tepkimesinde fenilboronik asit ile çapraz bağlanma reaksiyonu için oldukça etkili bir katalizör olduğu bulunmuştur. Paladyum kompleksinin katalitik aktivitesi Suzuki-Miyaura çapraz bağlanma reaksiyonunu etkilerken rutenyum kompleksi ketonların transfer hidrojenasyonunu etkilemiştir [56].

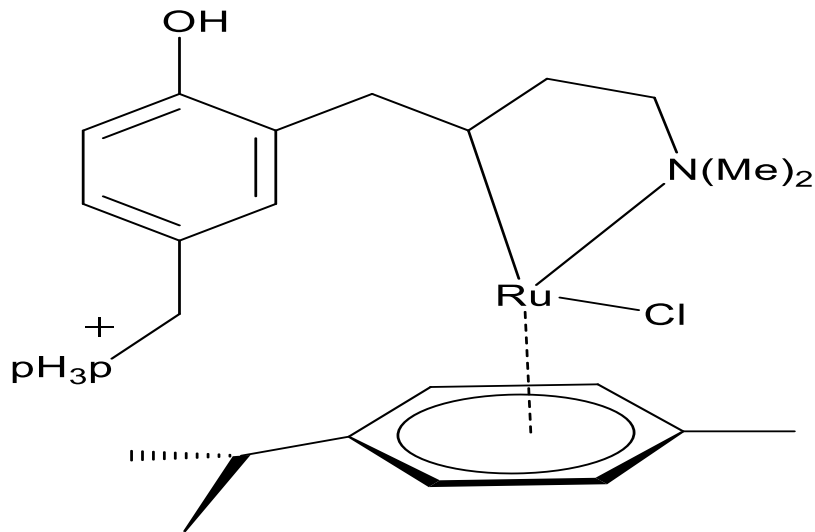
Karabulut ve ark. (2018); akridin ve karbonil grubu içeren ligandların, Fe (III), Mn (III), Al(III), metal komplekslerini sentezlemiştir. Sentezlenen metal kompleks bileşiklerinin yapıları

FT-IR, ¹H-NMR ve elementel analiz yöntemleri aydınlatılmıştır. Yapılan çalışmalarda sentezlenen bileşiklerin iyi birer katalizör olarak davrandığı belirlenmiştir [57].



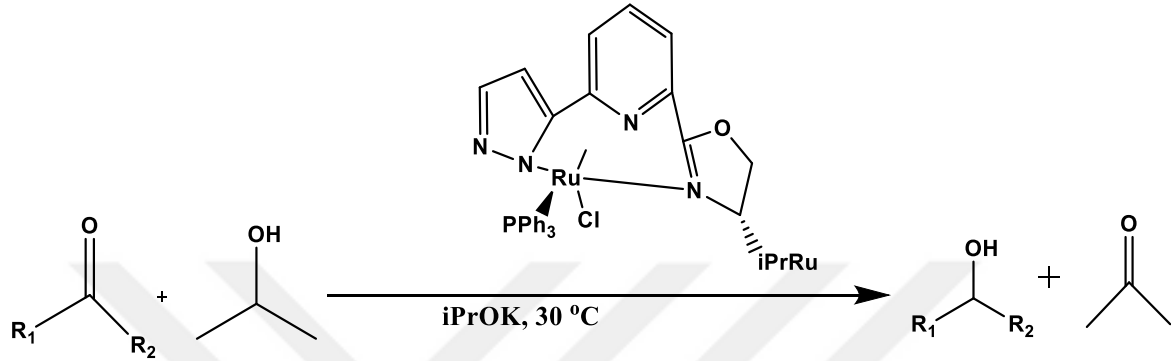
Şekil 2.2 N-allyl-1,2,3,4-tetrahidro, 9-akridinkarboksiamid ligandı ile metal kompleksleri

Gençoğlu, B. (2017). İyonik özellikte Schiff-baz ligandları, bu ligandların suda çözünebilir özelliğe sahip Ru(III) komplekslerinin sentezi ve sulu ortamda karbonil bileşiklerinin transfer hidrojenasyonunda katalizör olarak kullanılmış ve iyi bir katalitik aktivite gösterdikleri belirlenmiştir [58].



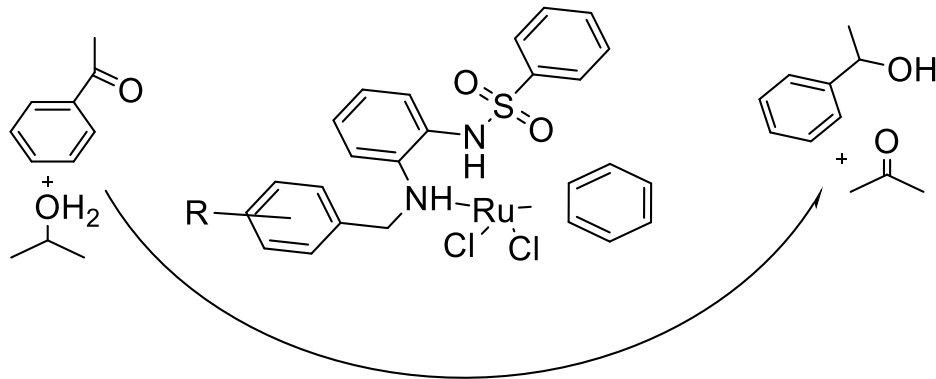
Şekil 2.3 Ru(III) metal kompleksi

Yu ve ark. (2012); piridil bazlı bir pirazolil–imidazolil ligandı elde ederek bu ligandın rutenyum (II) kompleksini sentezleyip karakterize ettikten sonra Asetofenonun oda sıcaklığı ve 82 °C'de 2-propanol çözücü ortamında transfer hidrojenasyon reaksiyonunu yapmış ve ketonların katalitik aktivite tepkimelerinden iyi sonuçlar almıştır. Farklı sübstitüe gruplar taşıyan Asetofenonun katalitik çalışmalarından elde edilen TOF değerleri 281- 3960 aralığında görülmüştür [59].



Şekil 2.4 Trasfer hidrojenasyonunda Ru(II) kompleks etkisi

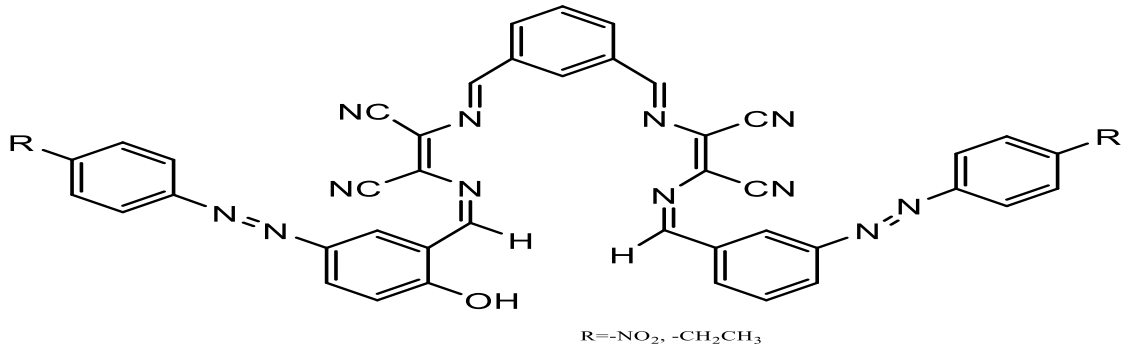
Çeşitli N-[2-(benzilamino)fenil]benzensülfonamid türevleri ile [RuCl₂(p-cymene)]'in reaksiyonundan bir dizi N-koordinat Ru(II) aren kompleksleri hazırlanmıştır. Sentezlenen kompleks bileşikler, NMR, FT-IR ve element analizi gibi farklı yöntemlerle karakterize edilmiştir.



Şekil 2.5 N-koordinat Ru (III) aren kompleksi

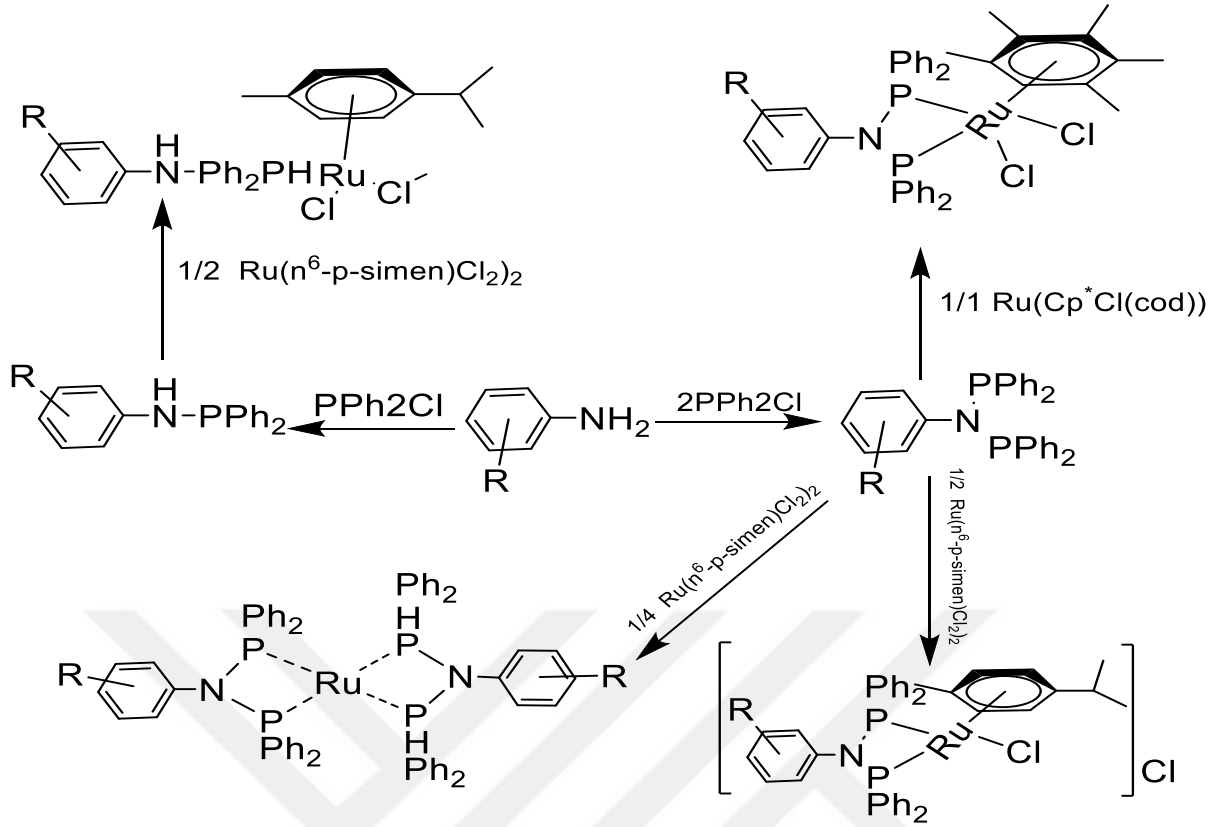
Derin, S. (2018); Yeni tip schiff bazı ligandlarının sentezi karakterizasyonu, kompleksleşme, polimerleşme ve katalitik özelliklerinin araştırılması bileşikleri etkileştirerek yeni diamino maleonitril esaslı azo-azometin boyalarını sentezlemişlerdir. Boyaların yapılarını, FT-IR ve ¹H NMR, elementel analiz verileri ve kütle spektrometrisi çalışmaları ile belirlemiştir. Çalışılan

boyaların, UV-Vis spektrumu alınarak değişik çözücülerde çözücülere etkiside incelenmiştir. Termal analiz verilerinde, boyaların 285 °C civarında kararlı olduğu anlaşılmıştır [60].



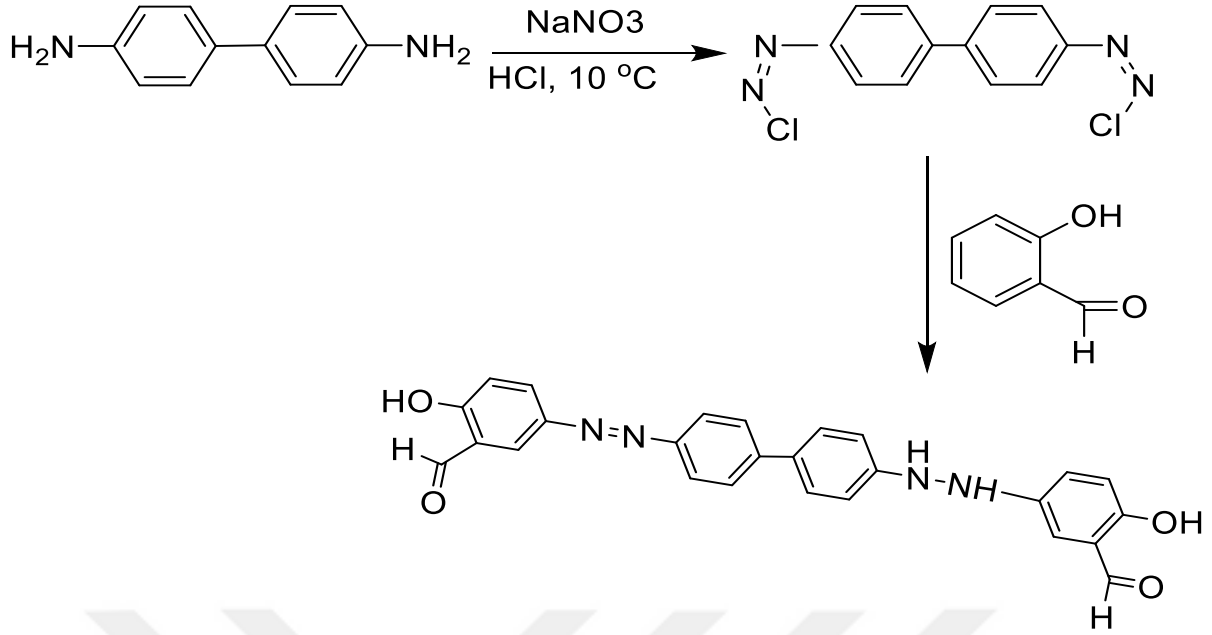
Şekil 2.6 Diaminomaleonitril azo-azometin boyalarının yapısı

Aydemir, ve ark. (2010); ligandların, [RuCp*Cl(cod)] ve [Ru(η⁶-*p*-simen)Cl₂]₂ ile reaksiyonuyla Şekil 2.7’de görülen metal komplekslerini elde etmişlerdir. Bu komplekslerin yapıları ¹HNMR, FTIR spektroskopisi ve element analizi metotları ile aydınlatılmıştır. İzo-PrOH çözücü ortamında Asetofenon türevlerinin transfer hidrojenasyonunda 3 ve 4 nolu komplekslerin katalitik aktiviteleri de incelenmiştir. Optimize edilmiş koşullar altında, bu kiral rutenyum kompleksleri izo-PrOH’de asimetrik transfer hidrojenasyonu için katalizör öncülleri olarak davranmış ve mükemmel katalitik aktivite göstermiş karşılık gelen kiral alkolleri %99 verim ve %75 ee’ye kadar vereseçicilik göstermiştir. Katalitik çalışmalarla bu komplekslerin Asetofenon ve türevlerinin transfer hidrojenasyon reaksiyonlarında çalışmaya değer katalitik özellik gösterdiğini bildirmişlerdir [61].



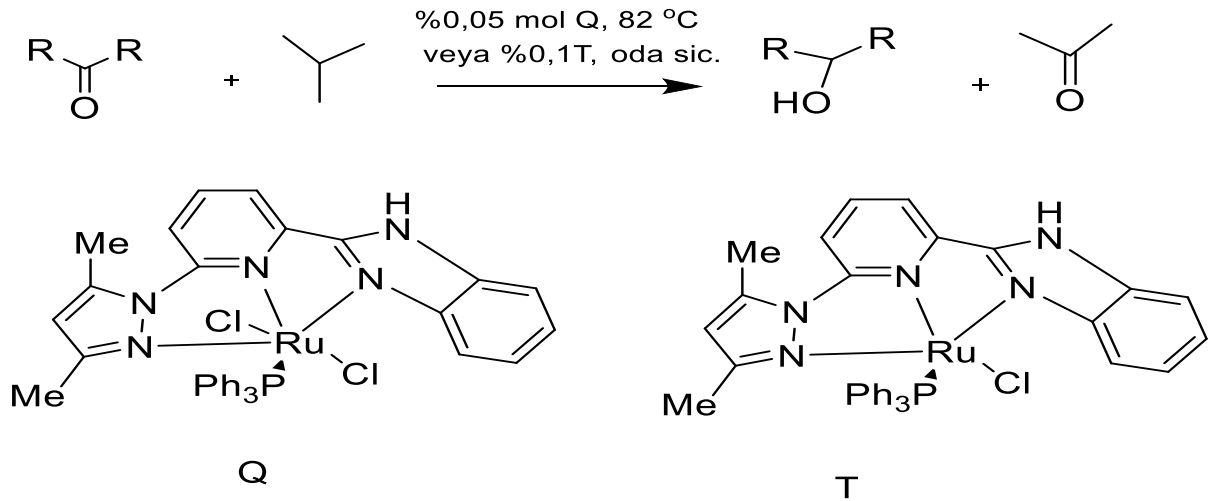
Şekil 2.7 Ligand ve kompleksler

Canpolat, E., Tuna Yıldırım, S., & Kaya, M. (2008). Schiff baz ligantları hazırlamışlar ve bu ligantların (Şekil 2.8) Mn, Fe, Co, Ni, Cu, Zn ve Cd komplekslerini hazırlamışlardır. Bu komplekslerin karakterizasyonu element analizi, FTIR, UV-vis, magnetik süsseptibilite ve termogravimetri analiz yöntemleri kullanılarak yapılmıştır. 313-413 K'de ligantların ve polikelatların peletlerini hazırlamışlar ve katı hal iletkenliğini ölçmüşlerdir. Yapılan iletkenlik ölçümlerinde bileşiklerin yarı iletken oldukları belirlenmiştir [62].



Şekil 2.8 Schiff baz ligandların yapısı

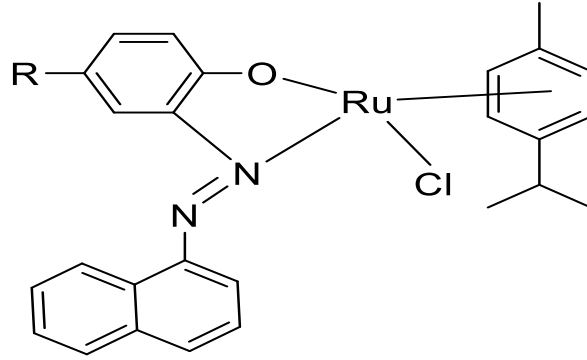
Eski, P. (2010); Bazı yeni polihidroksi azo-azometin ligandlı rutenyum(II) komplekslerini hazırlayarak transfer hidrojenasyon reaksiyonunda kullanmışlar ve $82\text{ }^\circ\text{C}$ ile oda sıcaklığında % 100 dönüşüm elde etmişlerdir. Azo ve azo-azometin bileşiklerinin yapıları FTIR, UV-vis, $^1\text{H}(^{13}\text{C})\text{NMR}$ spektroskopi teknikleri ile belirlenmiştir [63].



Şekil 2.9 Rutenyum kompleksleri ile transfer hidrojenasyon reaksiyonu

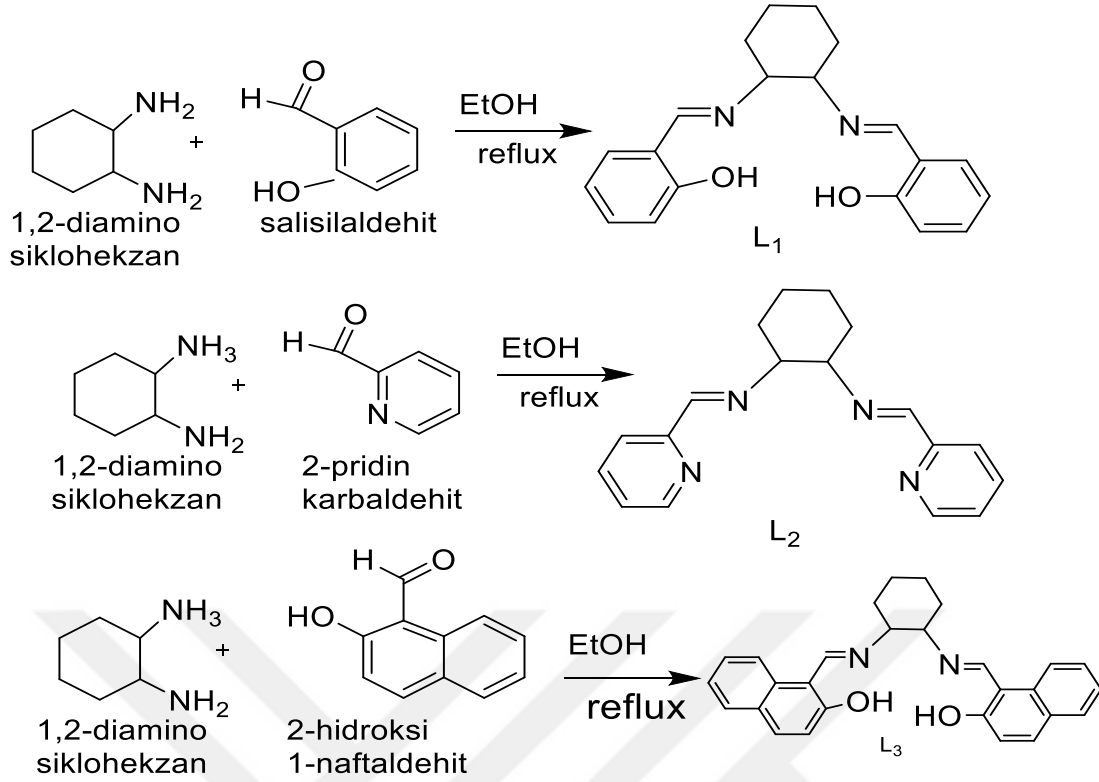
Kumar ve ark. (2007); bir seri $[(\eta^6\text{-p-simen})\text{RuCl}(\text{L})]$ komplekslerini sentezlemişlerdir. Tüm rutenyum kompleksleri $^1\text{H-NMR}$, UV-VIS spektroskopisi, elementel analiz ve FT-IR ile

karakterize edilmiştir (Şekil 2.11). Elde edilen komplekslerin asetofenon ve türevlerinin transfer hidrojenasyon reaksiyonlarında katalitik özellik gösterdiğini belirlemişlerdir [64].



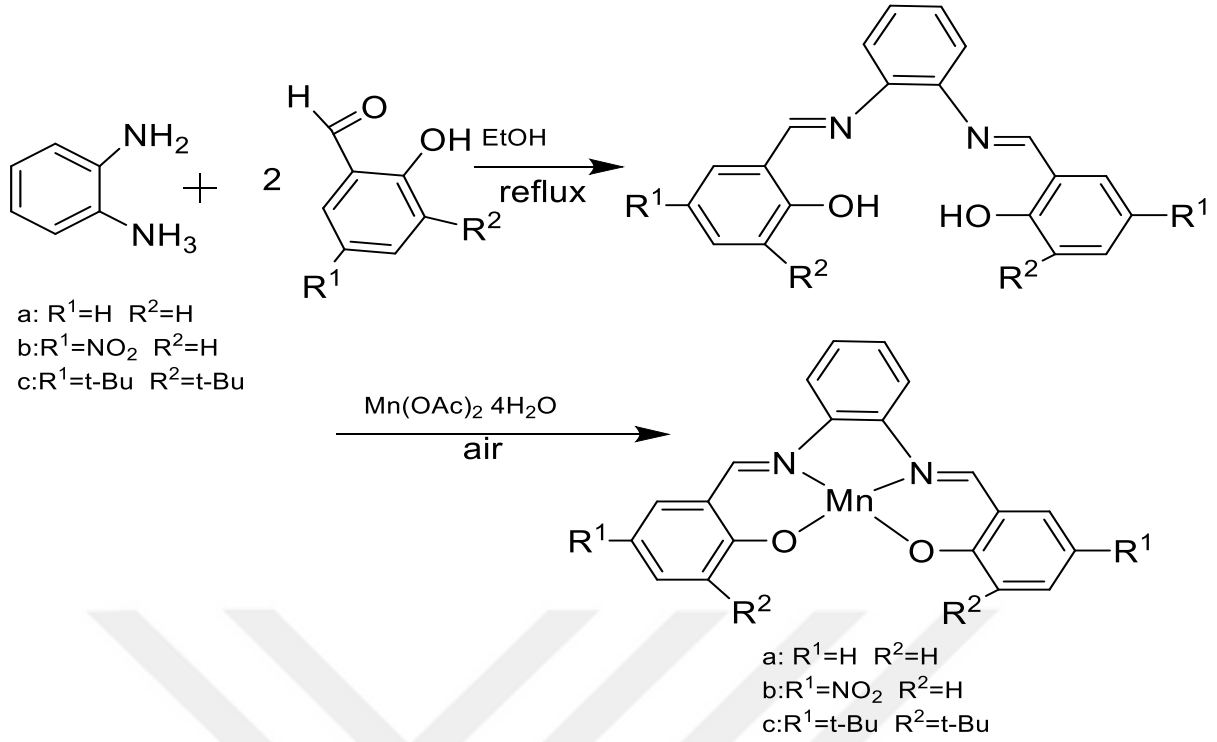
Şekil 2.10 Rutenyum (II) (p-simen) 2- (naftilazo) fenolat kompleksinin yapısı.

Lu ve ark. (2006); 1,2-diaminosikloheksanın salisilaldehit, 2-piridinkarboksaldehit ve 2-hidroksi-1-naftaldehit bileşiklerinin çeşitli diaminlerle tepkimesinden birçok Schiff baz ligandları (Şekil 2.13) sentezleyerek spektroskopik ve analitik yöntemlerle karakterizasyonlarını yapmışlardır. Schiff bazlı ligandlarının metal komplekslerini sentezleyerek stiren substratının oksidasyonunda katalizör olarak kullanmışlardır. 2-Hidroksi naftaldehit esaslı ligandın Mn kompleksinin ılımlı şartlar altında en yüksek stiren oksit dönüşümünü gerçekleştirdiğini belirlemişlerdir [65].



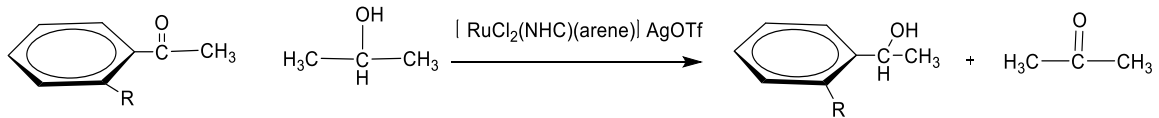
Şekil 2.11 1,2-diaaminosiloheksanın salisilaldehit, 2-piridinkarboksaldehit ve 2 hidroksi-1 nafaldehit ile yoğunlaştırılarak Schiff Bazı sentezi

Muhsir, S. (2012); *o*-fenilendiaminin bileşiğinin salisilaldehit, 3,5-di-*tert*-butil-2-hidroksibenzaldehit ve 5-nitro-2-hidroksibenzaldehit ile tepkimesinden Schiff bazı ligantları elde edilmiştir. Salophen Mn (III) kompleksleriyle desteklenen üçlü kitosan (kısaltılmış hali ile CS) basit bir yöntemle hazırlanmış ve FT-IR ve XPS ile karakterize edilmiştir. Çözücü veya indirgenme maddelerinin yokluğunda, alilik siloheksen oksidasyonu ile oksijeni katalizleyebilme aktiviteleri incelenmiştir. Salophen Mn (III) komplekslerinin en iyi katalitik aktiviteye sahip olduğu belirlenmiştir [66].



Şekil 2.12 *o*-fenilendiaminin salisilaldehit, 3,5-di-*tert*-bütil-2-hidroksibenzaldehit ve 5-nitro-2-hidroksibenzaldehit ile etkileşmesi ile yeni Schiff Bazı ve katalizör etkisi

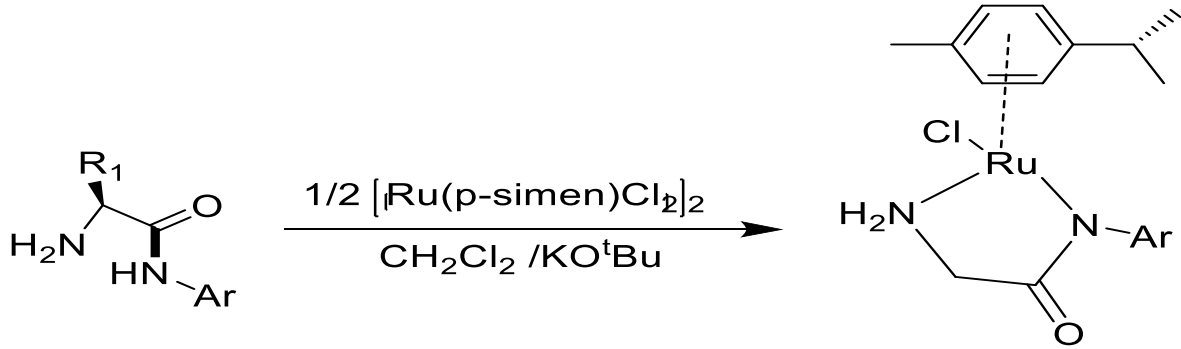
Özdemir ve ark. (2005); altı adet rutenyum-N-heterosiklik karben kompleksleri sentezleyerek (Şekil 2.15) çeşitli metotlarla karakterizasyonları yapılmıştır. *Tert*-BuOK varlığında katalitik miktarlarda kompleksler kullanılarak ketonların transfer hidrojenasyonu gerçekleştirilmiş ve alkollere indirgenmesi gerçekleştirilmiştir [67].



Şekil 2.13 ketonun transfer hidrojenasyonunda Ru katalizörün etkisi alkollere indirgenmesi

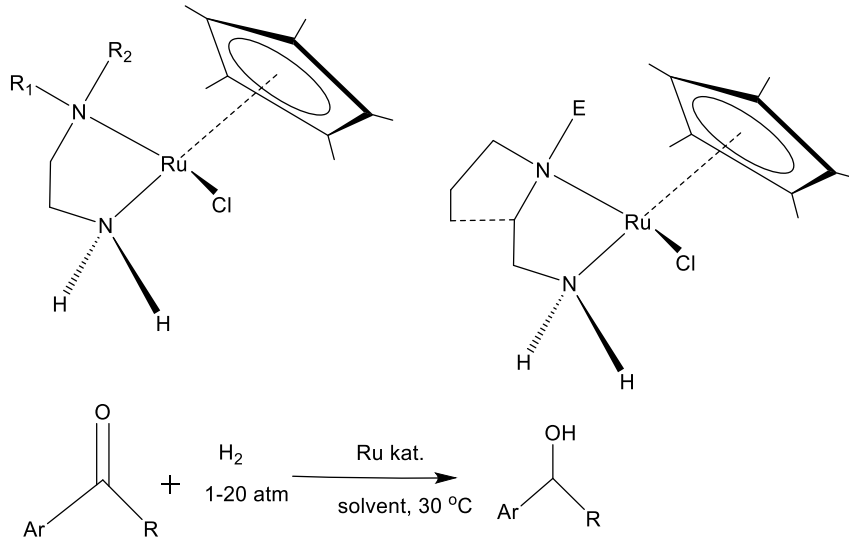
Pelagatti ve ark., (2005); amino asit (alanin, valin, fenilalanin izolösin) içeren amit ligandları (Şekil 2.16) sentezleyip yapılarını spektroskopik ve analitik metotlarla karakterize etmişlerdir. Sentezlenen ligantların Ru(II) komplekslerini elde etmişlerdir. Ru(II) kompleksleri asetonfenonun *i*PrOH/KOH ortamında transfer hidrojenasyon tepkimesinde katalizör olarak kullanılmıştır. İkincil amidler, 1680 h⁻¹'e kadar TOF ve %47'ye kadar ee ile Ru(II) kompleksleri aktivite göstermiştir. Katalitik işlemlerin aktivitesini ve enantiyo seçiciliğini,

ligandlar üzerinde amid azot atomu üzerinde bulunan süstitüe grupların etkilediği belirlenmiştir [69].



Şekil 2.14 Ru(II) kompleksinin sentezi

Ikariya ve ark. (2001); kiral Ru (II) kompleksleri 3 ve 4'ü sentezlemişlerdir (Şekil 2.18). Bu komplekslerin transfer hidrojenasyon reaksiyonunda yüksek katalitik aktivite gösterdiği ve bunların kataliz özellikleri detaylı olarak incelenmiştir [69-85].



Şekil 2.15 Rutenyum katalizörünü hidrojenasyon denemesi

3. MATERYAL VE METOT

3.1. Materyal

Çizelge 3.1 Kullanılan kimyasal maddeler

Kimyasal madde adı	Kapalı formülü	Markası
Metanol	CH ₃ OH	Merck
Aseton	C ₃ H ₆ O	Merck
2-Propanol	CH ₃ CH(OH)CH ₃	Merck
DMSO	C ₂ H ₆ SO	Merck
Potasyum terbütoksit	C ₄ H ₉ KO	Merck
2-Hekzanon	C ₆ H ₁₂ O	Merck
Sikloheksanon	C ₆ H ₁₀ O	Sigma
İzopropil alkol	C ₃ H ₈ O	Merck
Bakır(II) asetat	Cu(AcO) ₂	Merck
Rutenyum(III)klorürhekza	RuCl ₃ .6H ₂ O	Merck
Mangan(II) perklorat	Mn(ClO ₄) ₂	Merck
Sodyum hidroksit	NaOH	Merck
Potasyum hidroksit	KOH	Merck
Sodyum 2-propanolat	NaOC ₃ H ₇	Merck

Çizelge 3.2 Kullanılan cihazlar

Enstrümental cihazlar

Yeri

**Infrared (FT-IR)
Spektrofotometresi**

Perkin Elmer Spectrum 400, KSÜ, Kimya
Bölümü

Erime Noktası Tayin Cihazı

KSÜ Fen-Edebiyat Fakültesi Kimya Bölümünde
bulunan Elektrothermal LTD 9200 cihazı, KSÜ,
Kimya Bölümü

Gaz Kromatografisi

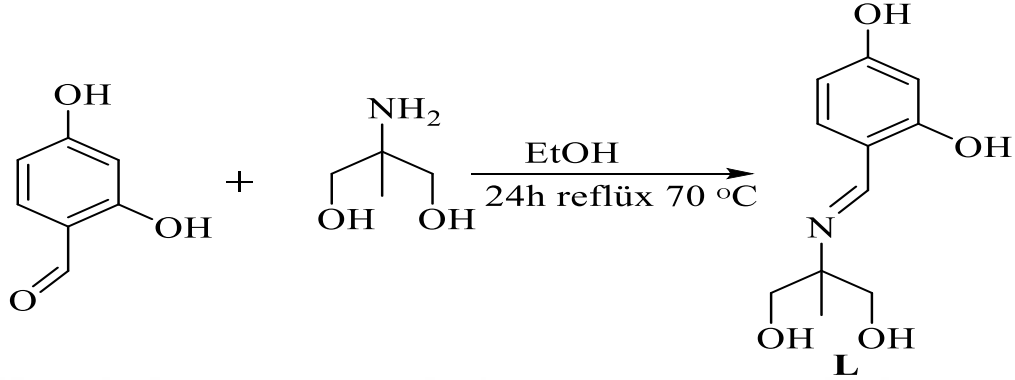
YL Instrument 6500 GC System cihazı, KSÜ,
Kimya Bölümü

Nükleer Manyetik Rezonans

Bruker Avance III 400 Mhz, Giresun
Üniversitesi

3.2. Metod

3.2.1. Ligandın sentezi

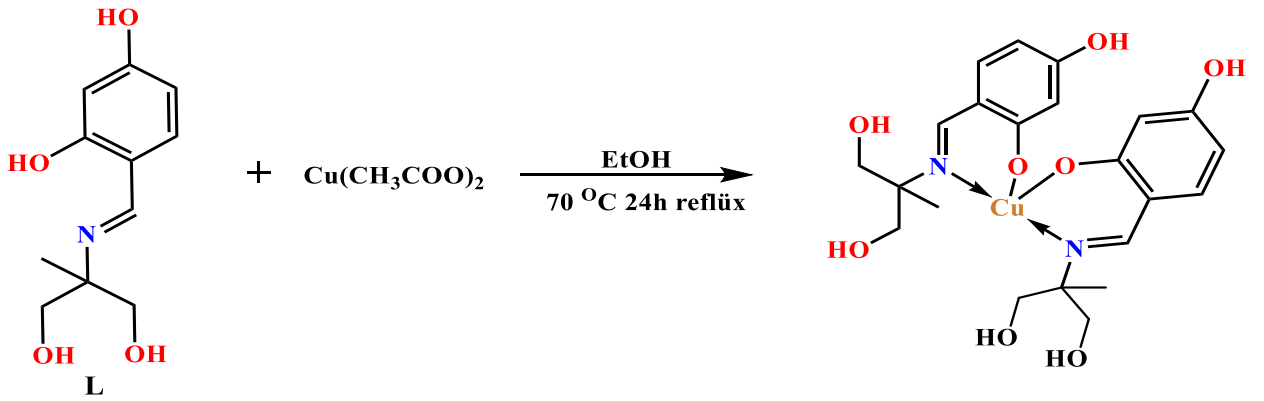


Şekil 3.1 L ligandı (E)-4-(((1,3-dihidroksi-2-metilpropan-2-il)imino)metil)benzen-1,3-diol sentezi

2,4-dihidroksibenzaldehit 0,5 gr (1mmol) alınıp 30 ml etanol içinde çözüldükten sonra rengi açık kahverengiye döndü. 2-amino-2-metilpropan-1,3-diol'den 0,38 gr (1mmol) alınıp karıştırılan çözelti üzerine eklendiğinde renginde değişme olduğu gözlemlendi. Karışım geri soğutucu altında 24 saat karıştırıldı daha sonra çözelti soğumaya bırakıldı. Tepkime sonunda herhangi bir çökeltme gözlenmedi. Geriye kalan sarı çözelti oda sıcaklığında dinlenmeye bırakıldı. 5 gün sonra oluşan sarı çökelek alındı ve analizler için kapalı kaptaki saklandı.

L: Verimi: %98, renk: sarı, erime noktası: 180°C. ¹H NMR (d₆-DMSO δ): 14.41 (s, 1H, -OH), 8.26 (s, 1H, -HC=N), 7.14 (dd, 1H, Ar-H), 6.11 (dd, 1H, Ar-H), 5.99 (d, 1H, Ar-H), 3.46 (s, 4H, -OCH₂), 1.19 (s, 3H, -CH₃). ¹³C NMR (d₆-DMSO, δ): 171.25, 163.42, 161.85, 134.87, 111.30, 106.39, 103.97, 65.61, 62.95, 18.62. **FT-IR (cm⁻¹):** 3289, 3186, 2911, 2811, 2414, 1839, 1633, 1600, 1496, 1417, 1359, 1287, 1218, 1143, 1030, 949, 895, 808, 737, 610. Kütle spektrumu (m/z): Hesaplanan değer 225,24(M)⁺, bulunan değer 226,11; hesaplanan değer 451,48 [2M+H], bulunan değer 453,35; hesaplanan değer 473,48[2M+Na] bulunan değer 475,33.

3.2.2. M₁L Metal kompleksinin sentezi

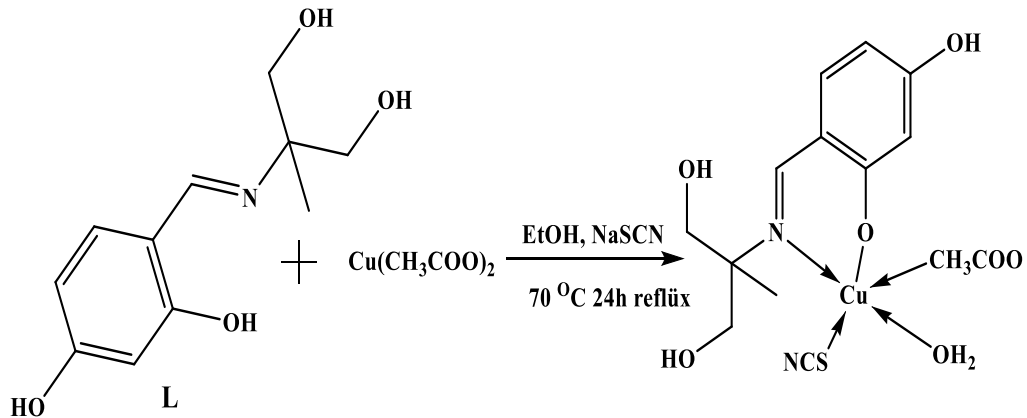


Şekil 3.2 [Cu(L₂)] kompleksinin sentezi

Bir balon içerisinde **L** ligandından 1,62 gr alınıp üzerine 20 ml etanol eklenip çözüldükten sonra sonra üstüne Cu(CH₃COO)₂'tan 0,65 gr eklendi. Ligand çözeltisinin üzerine eklendiğinde ligand çözeltisinin rengi sarı iken Cu(CH₃COO)₂ ilavesi ile koyu yeşil renge dönüştü. Geri soğutucu altında iki gün reflüks edildikten sonra oluşan kompleks çöktü. Çöken madde süzülerek toplandı elde edilen kompleks önce ılık saf su ile sonrada birkaç kez etanol ile yıkanarak safsızlar uzaklaştırıldı. Kompleks oda şartlarında kurutuldu. Erime noktası: 254 °C (bozunma) ve tepkime verimi %90,8 olarak bulunmuştur.

FT-IR (cm⁻¹): 3276, 2931, 2799, 2590, 1616, 1527, 1414, 1335, 1253, 1228, 1181, 1128, 1084, 1024, 1004, 938, 853, 788, 663, 653, 610, 567, 530. **Kütle spektrumu (m/z):** Hesaplanan: 570,13 [M]⁺; bulunan: 573,04 [M+3]⁺.

3.2.3. M₂L Metal kompleksinin sentezi

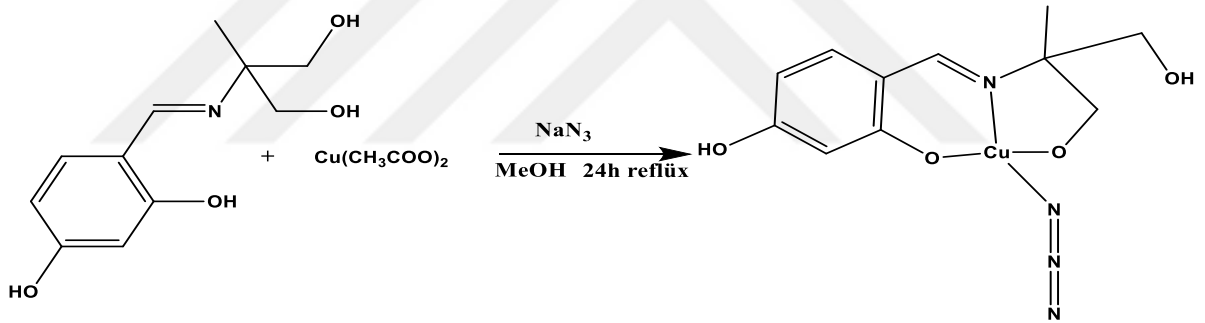


Şekil 3.3 [Cu(L)(CH₃COO)₂(NCS)]H₂O kompleksinin sentezi

Bir balon içerisine **L** ligandından 0,5gr alınıp üstüne de 0,65gr bakır(II) asetat hazırlanmış ligand çözeltisine yavaş yavaş eklendi rengi sarıdan kahverengine geçti. Geri soğutucu altında iki gün reflüks edildikten sonra oluşan kompleks çöktü. Çöken madde süzülerek toplandı elde edilen kompleks önce ılık saf su ile sonrada birkaç kez etanol ile yıkanarak safsızlar uzaklaştırıldı. Kompleks oda şartlarında kurutuldu. Bir hafta sonra koyu kahverenginde katı, tartıldığında 0,94gr elde edildi.

Kütle spektrumu (m/z) Hesaplanan değer 570,13[M⁺], bulunan değer 573,04[M⁺], erime noktası: 300 °C den büyük (bozunma). Tepkime verimi: %95,9, **FT-IR (cm⁻¹):** 3299, 3208, 2064, 1712, 1625, 1574, 1544, 1497, 1447, 1414, 1343, 1263, 1223, 1130, 1043, 951, 925, 796, 649, 624.

3.2.4. M₃L Metal kompleksinin sentezi

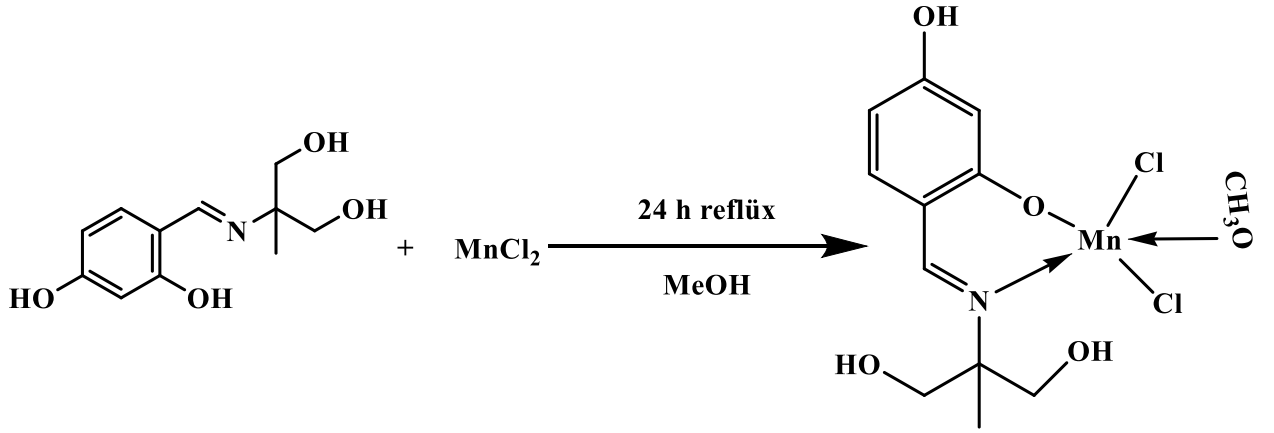


Şekil 3.44 [Cu(L)(N₃)] kompleksinin sentezi

Bir balon içerisine **L** ligandından, 1 mmol alınıp etanolde çözüldüğünde açık kahverengi çözelti üstüne de hazırlanmış lıgand çözeltisinde de 1 mmol Cu(OAC)₂ yavaş yavaş eklendi. Oluşan çözelti rengi koyu yeşil oluştu. Daha sonra geri soğutucu altında iki gün reflüks edildikten sonra oluşan kompleks çöktü. Çöken madde süzülerek toplandı elde edilen kompleks önce ılık saf su ile sonrada birkaç kez etanol ile yıkanarak safsızlar uzaklaştırıldı. Kompleks oda şartlarında kurutuldu. Bir hafta sonra koyu yeşil renkli 0,68 gr katı elde edildi. Erime noktası tayinin de yaptığımız çalışma sonunda erime noktası: 238 °C (bozunma), tepkime verimi %90,6 olarak bulunmuştur.

FT-IR (cm⁻¹):3293, 3208, 1701, 1599, 1538, 1450, 1354, 1270, 1219, 1177, 1131, 1041, 846, 796, 736, 634, 543.

3.2.5. M₄L metal kompleksinin sentezi

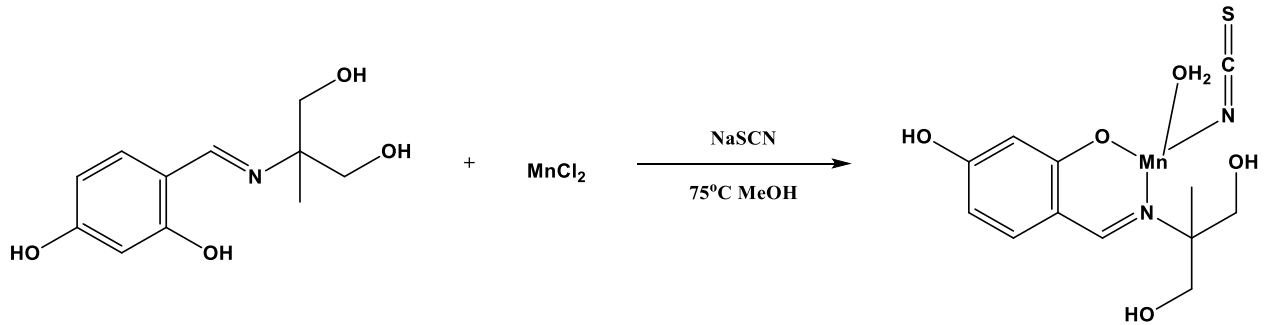


Şekil 3.5 [Mn(L)Cl₂(CH₃O)] kompleksinin sentezi

Bir balon içerisine **L** ligandından, 1 mmol alınıp metanolde çözüldüğünde açık kahverengi çözelti üzerine 1mmol MnCl₂ yavaş yavaş eklendim. Oluşan çözelti rengi siyah oldu. Daha sonra geri soğutucu altında iki gün reflüks edildikten sonra oluşan kompleks çöktü. Çöken madde süzülerek toplandı elde edilen kompleks önce ılık saf su ile sonrada birkaç kez etanol ile yıkanarak safsızlar uzaklaştırıldı. Kompleks oda şartlarında kurutuldu. Bir hafta sonra siyah katı tartıldığında 0,75gr olarak elde edildi. Erime noktası 97 °C (bozunma), tepkime verimi %88,2 olarak bulunmuştur.

FT-IR (cm⁻¹):3281, 3175, 2915, 1590, 1539, 1455, 1348, 1289, 1222, 1147, 1042, 897, 837, 793, 74, 614, 591, 551.

3.2.6. M₅L Metal kompleksinin sentezi

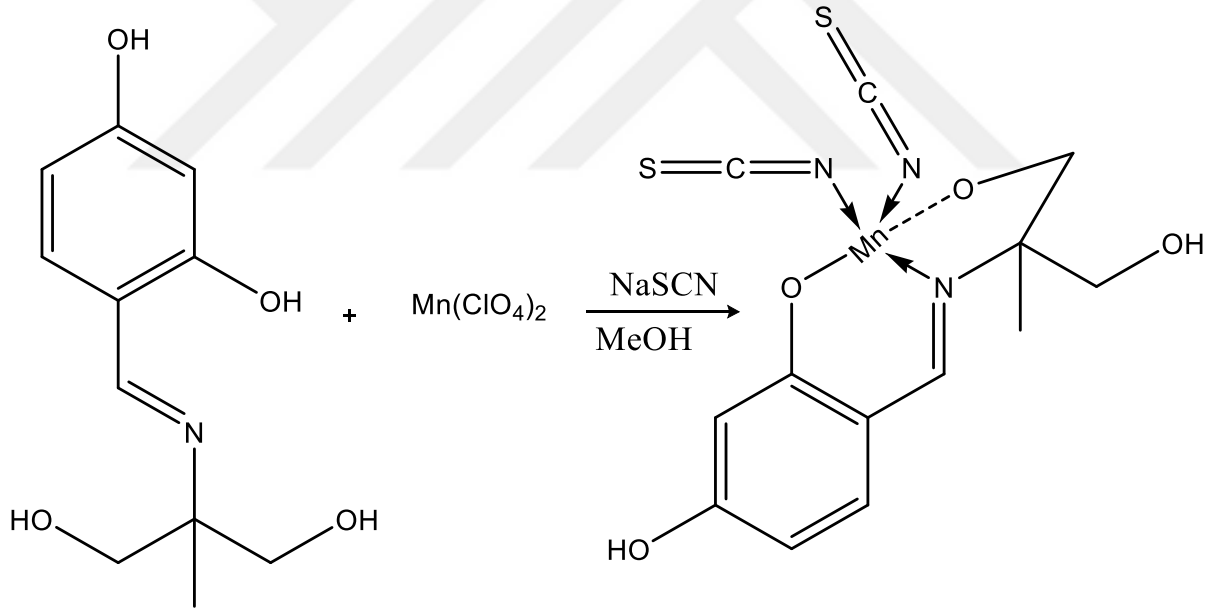


Şekil 3.6 [Mn(L)(SCN)]H₂O komplekslerin sentezi

Bir balon içerisinde **L** ligandından, 1 mmol (0,1 gr) alınıp metanolde çözüldüğünde açık kahverengi çözelti oluştu, üzerine 1 mmol (0,0539 gr) $MnCl_2$ metanol ile hazırlanan çözelti yavaş yavaş ekledikten sonra üstüne 2 mmol (0,072 gr) $NaSCN$ hazırlanan çözeltiye ilave edildiğinde rengi siyah oluştu. Daha sonra geri soğutucu altında iki gün reflüks edildikten sonra oluşan kompleks çöktü. Çöken madde süzülerek toplandı elde edilen kompleks önce ılık saf su ile sonrada birkaç kez etanol ile yıkanarak safsızlar uzaklaştırıldı. Kompleks oda şartlarında kurutuldu. Bir hafta sonra oluşan siyah renkli katı tartıldığında 0,192 gr olarak ölçülmüştür.

[Mn(L)(SCN)]H₂O: Verim (%92,3), Renk: siyah, **E.N.** 330°C üstü (bozunma), **FT-IR** (cm^{-1}):3285, 3203, 2917, 2117, 2037, 1697, 1590, 1539, 1502, 1449, 1345, 1225, 1144, 1043, 947, 792, 775.

3.2.7. M₆L Metal kompleksinin sentezi



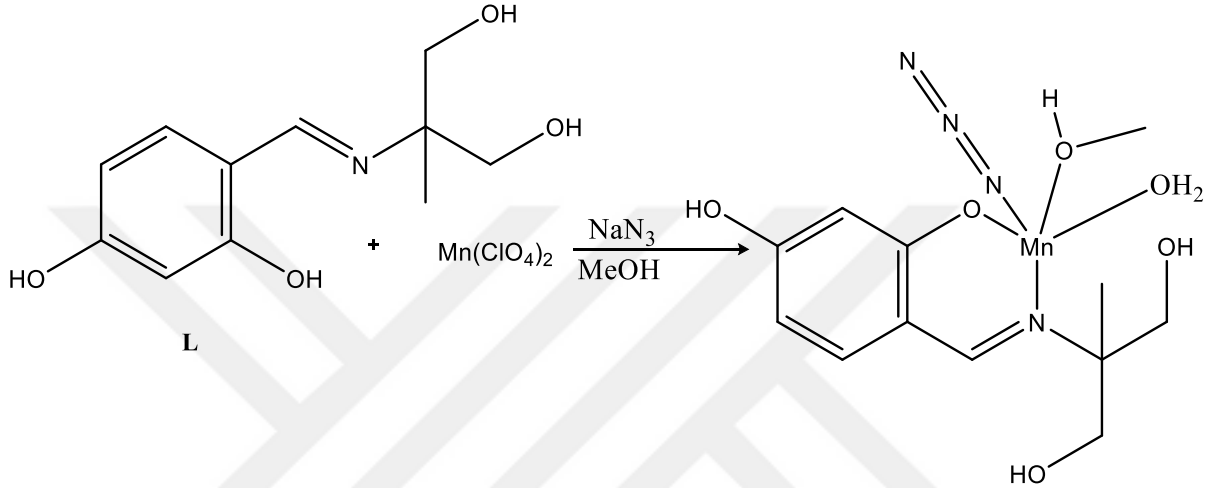
Şekil 3.7 $[Mn(L)(SCN)_2]$ kompleksinin sentezi

Bir balon içerisinde **L** ligandından, 1 mmol (0,1 gr) alınıp metanolde çözüldüğünde açık kahverengi çözelti oluştu, üzerine 1 mmol (0,0539 gr) $Mn(ClO_4)_2$ metanol ile hazırlanan çözelti yavaş yavaş ekledikten sonra üstüne 2 mmol (0,072 gr) $NaSCN$ hazırlanan çözeltinin üstüne eklendiğinde rengi kahverengiye dönüştü. Daha sonra geri soğutucu altında iki gün reflüks edildikten sonra oluşan kompleks çöktü. Çöken madde süzülerek toplandı elde edilen

kompleks önce ılık saf su ile sonrada birkaç kez metanol ile yıkanarak safsızlar uzaklaştırıldı. Kompleks oda şartlarında kurutuldu. Bir hafta sonra kahverenkli katı elde edildi (0,152 gr).

[Mn(L)(SCN)₂]: Verim (%86), Renk: kahverengi, E.N. 330°C üstü (bozunma), **FT-IR (cm⁻¹)**: 3285, 3203, 2917, 2117, 2037, 1697, 1590, 1539, 1502, 1449, 1345, 1225, 1144, 1043, 947, 792, 775.

3.2.8. M₇L Metal kompleksinin sentezi

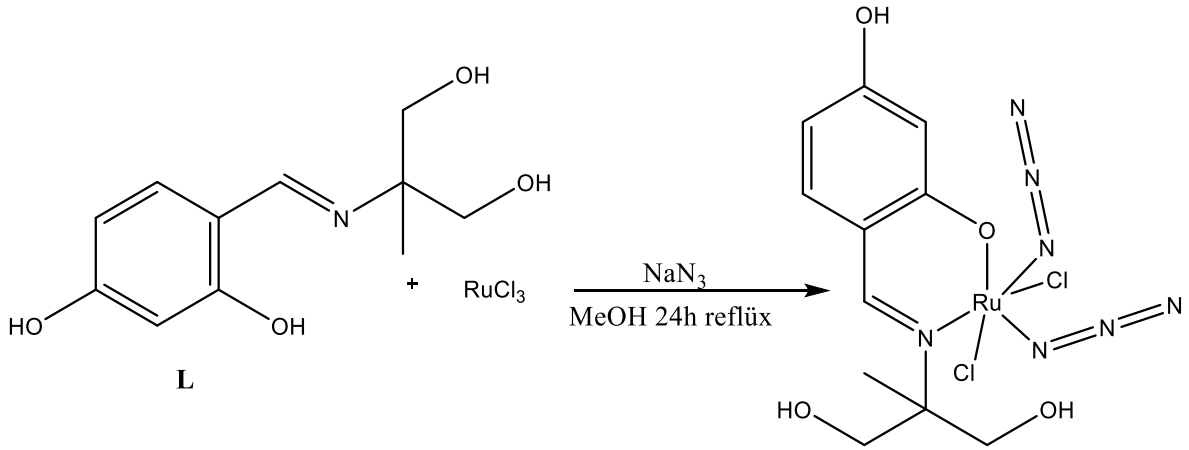


Şekil 3.8 [Mn(L)(N₃)(CH₃OH)] H₂O kompleksinin sentezi

Bir balon içerisine **L** ligandından, 2 mmol (0,1 gr) alınıp metanolde çözüldüğünde açık kahverengi çözelti oluştu, üzerine 1 mmol (0,056 gr) Mn(ClO₄)₂ metanol ile hazırlanan çözelti yavaş yavaş ekledikten sonra üstüne 2 mmol (0,029 gr) NaN₃ yavaş yavaş eklendiğinde. Oluşan çözeltinin rengi kahverenkli olmuştu. Daha sonra geri soğutucu altında iki gün reflüks edildikten sonra oluşan kompleks çöktü. Çöken madde süzülerek toplandı elde edilen kompleks önce ılık saf su ile sonrada birkaç kez metanol ile yıkanarak safsızlar uzaklaştırıldı. Kompleks oda şartlarında kurutuldu. Bir hafta sonra oluşan koyu kahverenkli açık havada kurutuldu (0,148 gr).

[Mn(L)(N₃)(CH₃OH)] H₂O: Verim (%89,6), Renk: koyu kahverengi, E.N. 330°C üstü (bozunma), **FT-IR (cm⁻¹)**: 3273, 3118, 1700, 1614, 1580, 1496, 1428, 1391, 1325, 1226, 1161, 1087, 853, 801, 723, 679, 619, 541.

3.2.9. M₃L metal kompleksinin sentezi

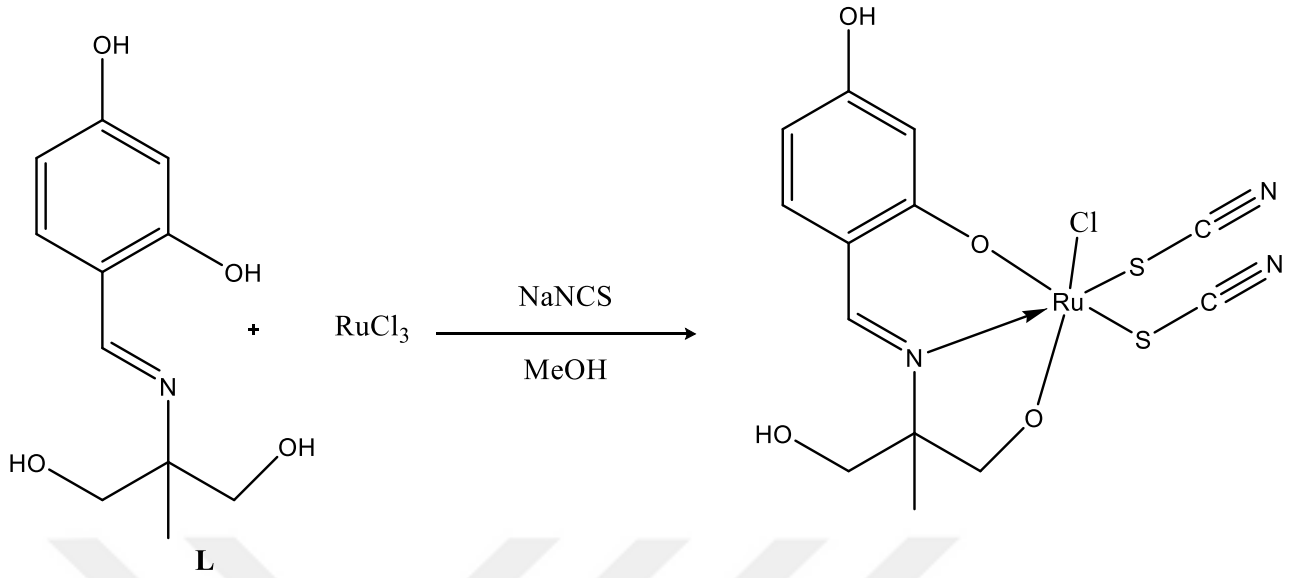


Şekil 3.9 [Ru(L)(Cl₂(N₃)₂)] kompleksinin sentezi

Bir balon içerisine **L** ligandından, 1 mmol (0,81 gr) alınıp metanolde çözüldüğünde açık kahverengi çözelti oluştu, üzerine 1 mmol (0,75 gr) RuCl₂ metanol ile hazırlanan çözeltiliye yavaş yavaş ekledikten sonra üstüne 2 mmol (0,47 gr) NaN₃ yavaş yavaş ekledim. Oluşan çözeltilinin rengi kahverengidir. Daha sonra geri soğutucu altında iki gün reflüks edildikten sonra oluşan kompleks çöktü. Çöken madde süzülerek toplandı elde edilen kompleks önce ılık saf su ile sonrada birkaç kez metanol ile yıkanarak safsızlar uzaklaştırıldı. Kompleks oda şartlarında kurutuldu. Bir hafta sonra oluşan siyah renkli katı metal kompleks açık havada kurutulduğunda (1,526 gr) olarak ölçülmüştür.

[Ru(L)(Cl₂(N₃)₂)] :Verim (%93,3), Renk: siyah, E.N. 330°C üstü (bozunma), **FT-IR (cm⁻¹):**3368, 3228, 2037, 1697, 1604, 1450, 1345, 1292, 1223, 1176, 1123, 1038, 943, 808, 732, 632, 542.

3.2.10. M₉L Metal kompleksinin sentezi



Şekil 3.10 [Ru(L)(SCN)₂Cl] metal kompleksin sentezi

Bir balon içerisine L ligandından, 1 mmol (0,81 gr) alınıp metanolde çözüldüğünde açık kahverengi çözelti oluştu, üzerine 1 mmol (0,75 gr) RuCl₂ metanol ile hazırlanan çözelti yavaş yavaş ekledikten sonra üstüne 2 mmol (0,47 gr) NaN₃ yavaş yavaş ekledim. Oluşan çözeltinin rengi siyahtır. Daha sonra geri soğutucu altında iki gün reflüks edildikten sonra oluşan kompleks çöktü. Çöken madde süzülerek toplandı elde edilen kompleks önce ılık saf su ile sonrada birkaç kez metanol ile yıkanarak safsızlar uzaklaştırıldı. Kompleks oda şartlarında kurutuldu. Bir hafta sonra oluşan siyah renkli katı metal kompleks açık havada kurutuldu.

[Ru(L)(CH₃OH)]: Verim (%83,7), Renk: siyah, E.N. 330°C üstü (bozunma), FT-IR (cm⁻¹): 3328, 3316, 2100, 1614, 1505, 1443, 1380, 1326, 1264, 1225, 1161, 1125, 1040, 973, 846, 805, 740, 630.

3.3. Suşların Hazırlanması ve Ekimi

Bu çalışmada gram pozitif; Staphylococcus aureus Rosenbach ATCC-6538, Bacillus subtilis Ehrenberg ATCC-14028, Bacillus cereus ATCC 7064, gram negatif; Escherichia coli ATCC-8739, Salmonella typhimurium suşları, Muller Hilton Broth (MHB)'a aşılansak 37±1 °C de 18 saat inkübe edilerek aktivasyonu sağlandı. Antimikrobiyal aktivite için besiyeri olarak Müller Hilton Agar (MHA), kullanıldı. Steril olarak hazırlanan petri kutularına bakteriler, 0.5 McFarland standardı ile standardize edilerek aşılandı ve 37±1 °C

de 1 saat inkübe edildi [68]. Kontrol için DMSO içeren disk ve Amikasin (AK: 30 µg) ve Gentamisin (CN: 10 µg) kullanıldı.

3.3.1. Komplekslerden Disklerin Hazırlanması ve Uygulanması

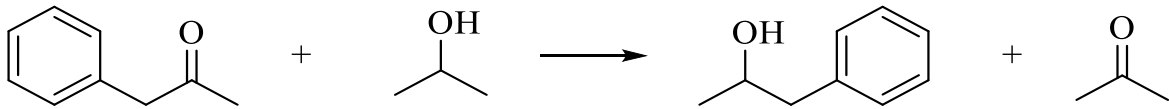
Sentezlenen komplekslerin antimikrobiyal aktivitesi Kirby-Bauer Disk Difüzyon Yöntemi kullanılarak tespit edildi [69]. Sentezlenen kompleksler %10'luk DMSO ile çözülerek 6 mm çapındaki boş steril whatman kağıtlarından (Schleicher & Schül No: 2668, Germany) yapılmış disklere 25 µL konsantrasyonunda emdirildi. MHA'ya ekimi yapılmış bakteri kültürleri üzerine hazırlanan diskler yerleştirildi. İnhibisyon zonlarının belirlenmesi için 18-24±2 saat süre ile 37±1 °C de inkübe edildi. [70] Çalışma üç tekrarlı olarak yapılarak ortalama değerleri verilmiştir.

3.3.2. Minimum İnhibisyon Konsantrasyonu (MIC)

Sentezlenen komplekslerin MIC değerlerinin belirlenmesi için 12500 µg/mL, 1250 µg/mL ve 125 µg/mL olacak şekilde %10 DMSO ile çözülerek gram pozitif ve gram negatif bakteri suşlarına gösterdiği minimum etki değerleri belirlenmiştir.

3.4. Transfer Hidrojenasyon Çalışmalar

3.4.1. 1-fenil 2-propanol sentezi



Şekil 3.11 1-Fenil 2-propanol eldesi

1-fenil 2-propanon'dan (120 µL, 1mmol) izopropil alkolde (9,75 mL) çözüldükten sonra üzerine farklı kaplarda NaOH, KOH, NaOC₃H₇(sodyum izopropil alkol tuzu) (0,3 mL, 0,1 M) ve 5mg (0,001mmol) katalizör (Ru(III), Mn(II), Cu(II) kompleks) eklendi. Tepkime karışımı 152°C'de reflüks edildi. Tepkime karışımından 30 dk ve 60 dk aralıklarda alınan numuneler süzüldü ve GCMS analizi ile dönüşüm oranları belirlenmek üzere çalışma yapılmıştır. GC-MS analizinde kullanılan cihaza ait bilgiler aşağıda verilmiştir.

GC analizi: Fırın 120 °C, FID sıcaklığı 260 °C, yürütücü gaz hidrojen, akış hızı 1.2 mL, alıkonma zamanları tketon = 3.6 dak., talkol = 2.2 dak.

Yapılan analiz sonucunda yeterli dönüşüm sağlanmadığı görüldü. Katalizörlerin, transfer hidrojenasyonda verimin düşük olduğu görülmüştür. Yaptığımız çalışmada verim istenen seviyede olmadığı için dönüşüm % değerlerine 0 girilmiştir.

Çizelge 3.3 Keton transfer hidrojenasyon reaksiyonları (NaOH)

N o	Keton (1mmol)	Kompleks miktarı	Metal kompleks	çözücü	çözüne n (ml)	Sıcaklık °C	Zaman (dk)	Dönüşüm (%)
1	1-fenil 2-propanon	5mg	M ₉ L	iPA	0,3	152	30	0
2	1-fenil 2-propanol	5mg	M ₉ L	İPA	0,3	152	60	0
3	1-fenil 2-propanol	5mg	M ₈ L	iPA	0,3	152	30	0
4	1-fenil 2-propanol	5mg	M ₈ L	iPA	0,3	152	60	0
5	1-fenil 2-propanol	5mg	M ₇ L	iPA	0,3	152	30	0
6	1-fenil 2-propanol	5mg	M ₇ L	iPA	0,3	152	60	0
7	1-fenil 2-propanol	5mg	M ₆ L	iPA	0,3	152	30	0
8	1-fenil 2-propanol	5mg	M ₆ L	iPA	0,3	152	60	0

9	1-fenil 2- propanol	5mg	M ₅ L	iPA	0,3	152	30	0
10	1-fenil 2- propanol	5mg	M ₅ L	iPA	0,3	152	60	0
11	1-fenil 2- propanol	5mg	M ₄ L	iPA	0,3	152	30	0
12	1-fenil 2- propanol	5mg	M ₄ L	iPA	0,3	152	60	0
13	1-fenil 2- propanol	5mg	M ₃ L	iPA	0,3	152	30	0
14	1-fenil 2- propanol	5mg	M ₃ L	iPA	0,3	152	60	0
15	1-fenil 2- propanol	5mg	M ₂ L	iPA	0,3	152	30	0
16	1-fenil 2- propanol	5mg	M ₂ L	iPA	0,3	152	60	0
17	1-fenil 2- propanol	5mg	M ₁ L	iPA	0,3	152	30	0
18	1-fenil 2- propanol	5mg	M ₁ L	iPA	0,3	152	60	0

Çizelge 3.4 Keton transfer hidrojenasyon reaksiyonları (KOH)

N o	Keton (1mmol)	Komplek s miktarı	Komplek s	Çözüc ü	çözüne n (ml)	Sıcaklı k C	Zama n (dk)	Dönüşü m (%)
1	1-fenil 2- propano 1	5mg	M ₉ L	iPA	0,3	152	30	0
2	1-fenil 2- propano 1	5mg	M ₉ L	İPA	0,3	152	60	0
3	1-fenil 2- propano 1	5mg	M ₈ L	iPA	0,3	152	30	0
4	1-fenil 2- propano 1	5mg	M ₈ L	iPA	0,3	152	60	0
5	1-fenil 2- propano 1	5mg	M ₇ L	iPA	0,3	152	30	0
6	1-fenil 2- propano 1	5mg	M ₇ L	iPA	0,3	152	60	0
7	1-fenil 2- propano 1	5mg	M ₆ L	iPA	0,3	152	30	0
8	1-fenil 2-	5mg	M ₆ L	iPA	0,3	152	60	0

	propano 1							
9	1-fenil 2- propano 1	5mg	M ₅ L	iPA	0,3	152	30	0
10	1-fenil 2- propano 1	5mg	M ₅ L	iPA	0,3	152	60	0
11	1-fenil 2- propano 1	5mg	M ₄ L	iPA	0,3	152	30	0
12	1-fenil 2- propano 1	5mg	M ₄ L	iPA	0,3	152	60	0
13	1-fenil 2- propano 1	5mg	M ₃ L	iPA	0,3	152	30	0
14	1-fenil 2- propano 1	5mg	M ₃ L	iPA	0,3	152	60	0
15	1-fenil 2- propano 1	5mg	M ₂ L	iPA	0,3	152	30	0
16	1-fenil 2-	5mg	M ₂ L	iPA	0,3	152	60	0

	propano 1							
17	1-fenil 2- propano 1	5mg	M ₁ L	iPA	0,3	152	30	0
18	1-fenil 2- propano 1	5mg	M ₁ L	iPA	0,3	152	60	0

Çizelge 3.5 Keton transfer hidrojenasyon reaksiyonları (sodyum izopropil tuzu)

N o	Keton (1mmol)	Komplek s miktarı	Metal kompleks	Çözüc ü	Çözün en (ml)	Sıcaklı k C	Zama n (dk)	Dönüşü m (%)
1	1-fenil 2- propano 1	5mg	M ₉ L	iPA	0,3	152	30	0
2	1-fenil 2- propano 1	5mg	M ₉ L	iPA	0,3	152	60	0
3	1-fenil 2- propano 1	5mg	M ₈ L	iPA	0,3	152	30	0
4	1-fenil 2- propano 1	5mg	M ₈ L	iPA	0,3	152	60	0

5	1-fenil 2- propano 1	5mg	M ₇ L	iPA	0,3	152	30	0
6	1-fenil 2- propano 1	5mg	M ₇ L	iPA	0,3	152	60	0
7	1-fenil 2- propano 1	5mg	M ₆ L	iPA	0,3	152	30	0
8	1-fenil 2- propano 1	5mg	M ₆ L	iPA	0,3	152	60	0
9	1-fenil 2- propano 1	5mg	M ₅ L	iPA	0,3	152	30	0
10	1-fenil 2- propano 1	5mg	M ₅ L	iPA	0,3	152	60	0
11	1-fenil 2- propano 1	5mg	M ₄ L	iPA	0,3	152	30	0
12	1-fenil 2- propano 1	5mg	M ₄ L	iPA	0,3	152	60	0

13	1-fenil 2- propano 1	5mg	M ₃ L	iPA	0,3	152	30	0
14	1-fenil 2- propano 1	5mg	M ₃ L	iPA	0,3	152	60	0
15	1-fenil 2- propano 1	5mg	M ₂ L	iPA	0,3	152	30	0
16	1-fenil 2- propano 1	5mg	M ₂ L	iPA	0,3	152	60	0
17	1-fenil 2- propano 1	5mg	M ₁ L	iPA	0,3	152	30	0
18	1-fenil 2- propano 1	5mg	M ₁ L	iPA	0,3	152	60	0

Yapılan çalışmada 1-fenil 2-propanol transfer hidrojenasyon yöntemiyle dönüştürmek için kullanılan bazlar NaOH, KOH ve NaİPA(NaOC₃H₇(sodyum izopropil tuzu)) bazlarını kullandık bunların aynı zamanda farklı miktarlarda katalizör miktarı değiştiğinde elde edilen sonuçlar tabloda verilmişve dönüşüm veriminlerin düşük olduğu görülmüştür.

Çizelge 3.6 Farklı miktarlarda alınan katalizör miktarlarının trasfer hidrojenasyonu

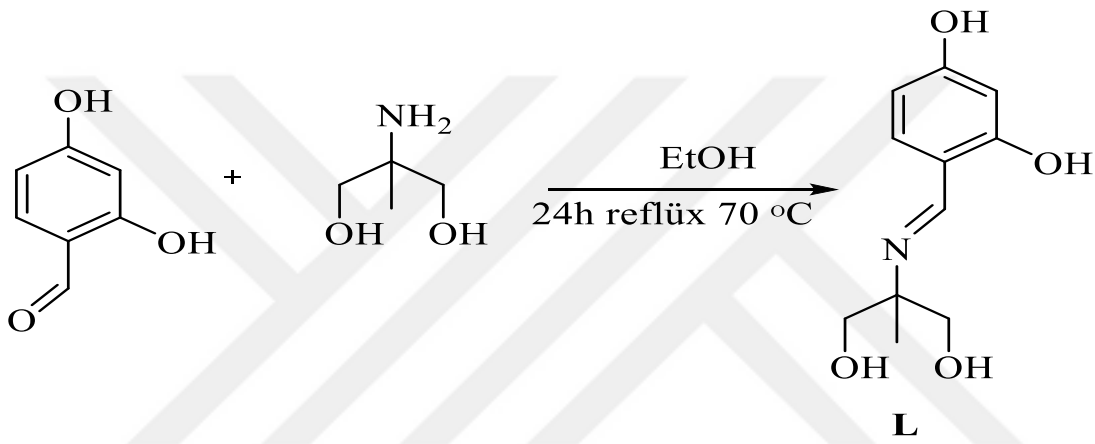
N o	Keton (1mmol)	Komplek s miktarı	Metal komplek s	çözücü	çözünen (ml)	Sıcaklı k C	Zama n (dk)	Dönüşü m (%)
1	1-fenil 2- propano 1	20mg	M ₉ L	iPA	0,3	152	30	0
2	1-fenil 2- propano 1	10mg	M ₉ L	İPA	0,3	152	60	0
3	1-fenil 2- propano 1	5mg	M ₉ L	iPA	0,3	152	30	0
N o	Keton (1mmol)	Komplek s miktarı	Metal komplek s	Çözüc ü	Çözüne n (ml)	Sıcaklı k C	Zama n (dk)	Dönüşü m (%)
1	1-fenil 2- propano 1	20mg	M ₉ L	iPA	0,3	152	30	0
2	1-fenil 2- propano 1	10mg	M ₉ L	İPA	0,3	152	60	0
3	1-fenil 2- propano 1	5mg	M ₉ L	iPA	0,3	152	30	0

N o	Keton (1mmol)	Komplek s miktarı	Metal komplek s	Çözüc ü	çözünen (ml)	Sıcaklı k C	Zama n (dk)	Dönüşü m (%)
1	1-fenil 2- propano 1	20mg	M ₉ L	iPA	0,3	152	30	0
2	1-fenil 2- propano 1	10mg	M ₉ L	iPA	0,3	152	60	0
3	1-fenil 2- propano 1	5mg	M ₉ L	iPA	0,3	152	30	0

Yapılan çalışmada farklı miktarlarda katalizörlerin kütlelerini değiştirmemize rağmen farklı baz ortamlarında dönüşümünün çok düşük olduğuna ulaşıldı. Dönüşüm % oranların çok düşük olmasından dolayı katalizör olarak kullanılmasının ekonomik olarak kullanıma uygun olmadığını ve tepkime verimliliği açısından düşük olduğu anlaşıldığından dönüşüm yerine '0' olarak girilmiştir.

4. BULGULAR VE TARTIŞMA

Hazırlamış olduğum yüksek lisans tezinde 2,4-dihidroksibenzaldehit'ten 1mmol alınıp 30mL etanol içinde çözüldüğünde oluşan açık kahverengi çözelti üzerine 2-amino-2-metil propan-1,3-diol'den 1mmol alınıp önce hazırladığımız çözeltiliye eklenmesiyle elde edilen ligand (**L**); bakır(II), mangan(II) ve rutenyum(III) geçiş elementleriyle tepkimesinden hazırlanan metal komplekslerinin sentezlenmesi üzerine çalışmalar yapılmıştır. Tez çalışmamızda elde edilen ligand için sentez tepkimesi Şekil 4.1'de verilmiştir.



Şekil 4.1 Ligandın sentezlenme yöntemi

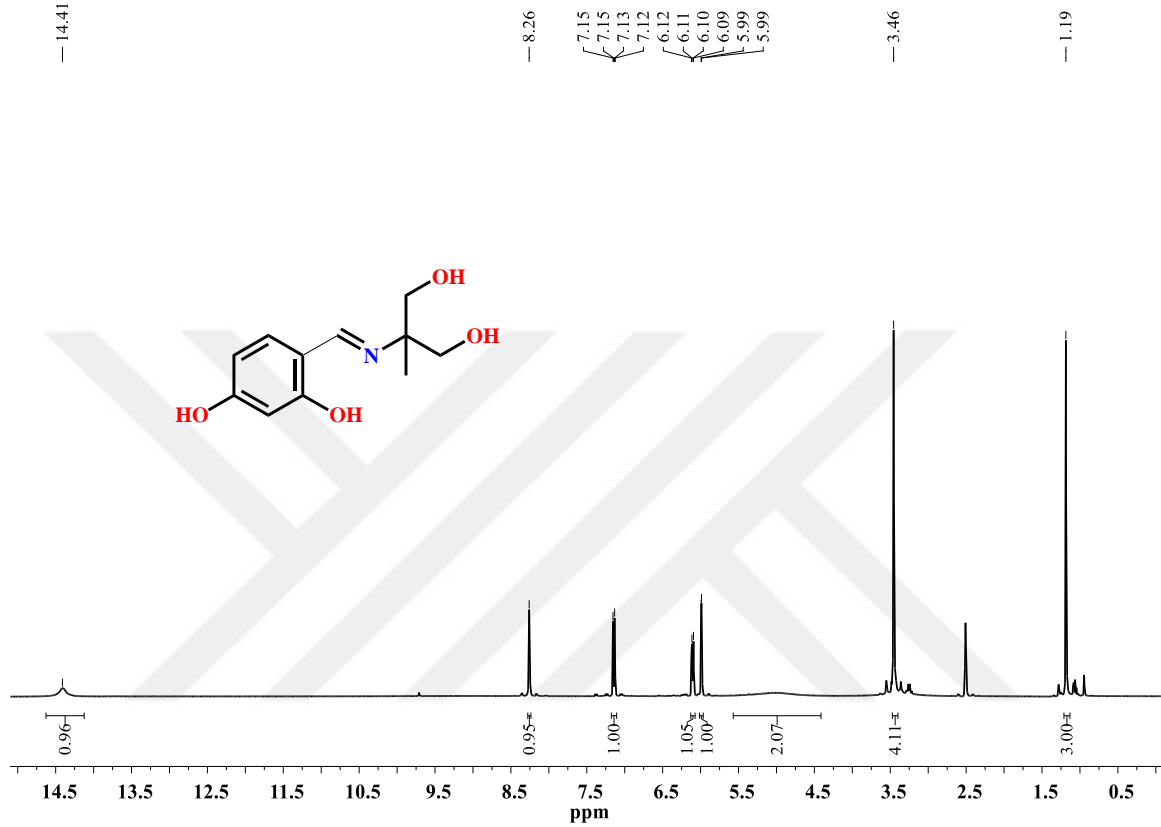
4.1. Sentezlenen Bileşiklerin karakterizasyonu

4.1.1. Ligandın karakterizasyonu

Sentezlenen ligandın karakterizasyonu spektroskopik yöntemlerle gerçekleştirilmiştir. Bu tez projesinde sentezlediğimiz ligandın tasarımını belirlenmesi aşamasında geçiş metal komplekslerinin koordinasyon sayısındaki çeşitlilik ve bu çeşitliliğe bağlı olarak elde edilecek komplekslerin biyolojik ve katalitik aktivite özelliklerindeki değişim belirlenmesi amaçlanmıştır. Ligandın sentezi sırasında elde edilen bileşiğin katı halde çöktürülmesinde oldukça güçlükler çekilmiştir. Bu durum ligandın çok sayıda -OH ve -CH=N gibi polar gruplara sahip olmasından dolayıdır. Bu gruplar bileşiğin polar çözücülerdeki çözünürlüğüne artırarak katı olarak çökmesini engellemektedir. Ligandın yapısal karakterizasyonunu yapabilmek için FT-IR, ^1H (^{13}C)NMR ve kütle spektrumlarından yararlanılmıştır. Ligandın tek kristallerinin elde edilememesinden dolayı moleküler yapısı

aydınlatılamamış ancak spektroskopik yöntemler yardımıyla bileşiğin yapısı aydınlatılmıştır. Ligand polar özellikte olduğundan polar organik çözücülerde oldukça fazla çözünmektedir.

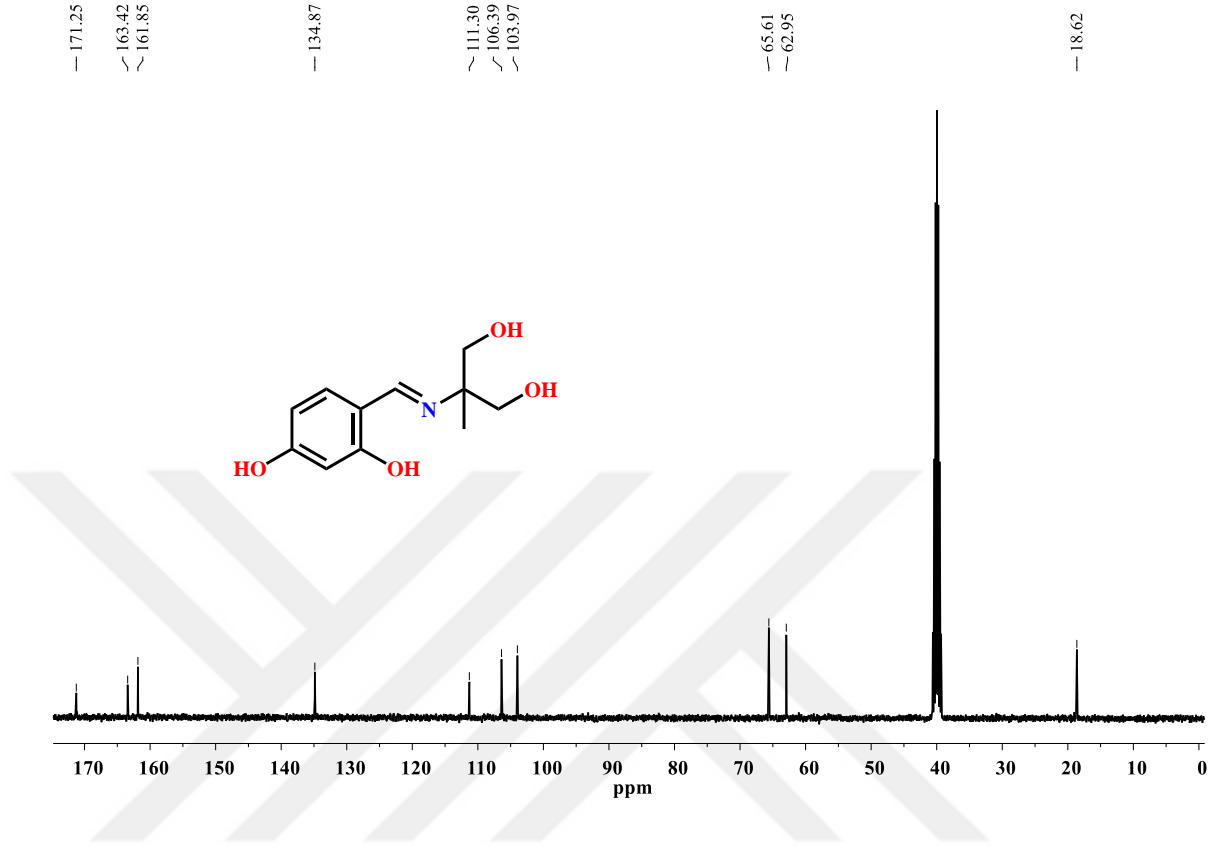
4.1.1.1. $^1\text{H-NMR}$ Analizi



Şekil 4.2 Ligandın $^1\text{H-NMR}$ spektrumu

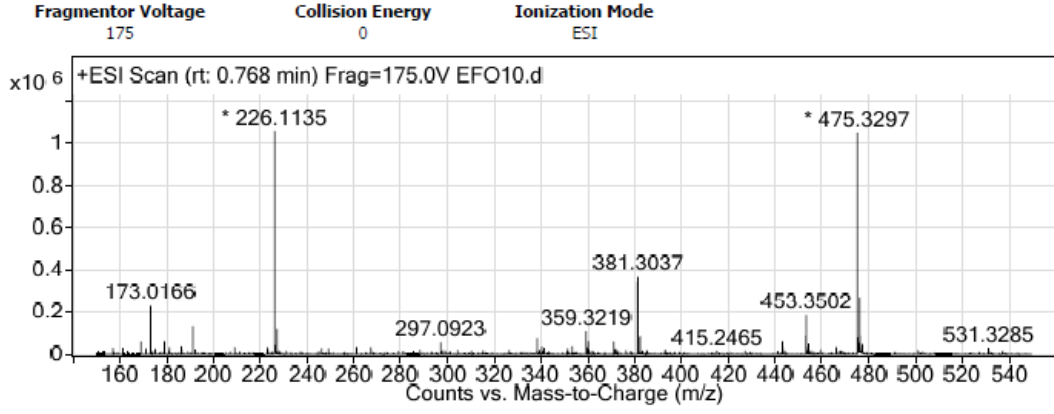
Ligandın (L) bileşiğinin karakterizasyonunda yararlanılan $^1\text{H-NMR}$ spektrumu şekil 4.2’de gösterilmiştir. Spektrumda 1,41 ppm gözlenen şiddetli sinyal ligandın amino ucundaki (-CH₃) protonlarından kaynaklanmaktadır. 3.46 ppm gözlenen sinyal metilenhidroksi (-CH₂-OH) protonlarından kaynaklanmaktadır. 5.99 ve 6.10 ppm’de sinyalleri ise alifatik hidroksi grubu protonlarına ait sinyallerdir. Aromatik hidrojen ise 7.12-7.15 pmm aralığında multipler olarak görülmüştür. Azometin grubu hidrojen atomu ise 8.26 ppm’de sinyal olarak görülmektedir. 14.41 ppm’de gözlenen sinyal aromatik halkaya bağlı (-OH) grubunun hidrojen atomunu göstermektedir. Bileşiğin $^1\text{H-NMR}$ spektrumundan da görüleceği gibi elde edilen bileşik oldukça yüksek oranda saf olarak elde edilmiştir. Spektrumda herhangi bir safsızlığa ait sinyal gözlenmemektedir. Diğer taraftan bileşiğin karakterizasyonuna katkı sunabilecek metotlardan biri de $^{13}\text{C-NMR}$ spektrumunun

incelenmesidir. Ligandın ^{13}C -NMR spektrumu ^1H -NMR spektrumu gibi DMSO-d₆ çözücüsünde alındı ve bileşiğe ait spektrum Şekil 4.2 görülmektedir.



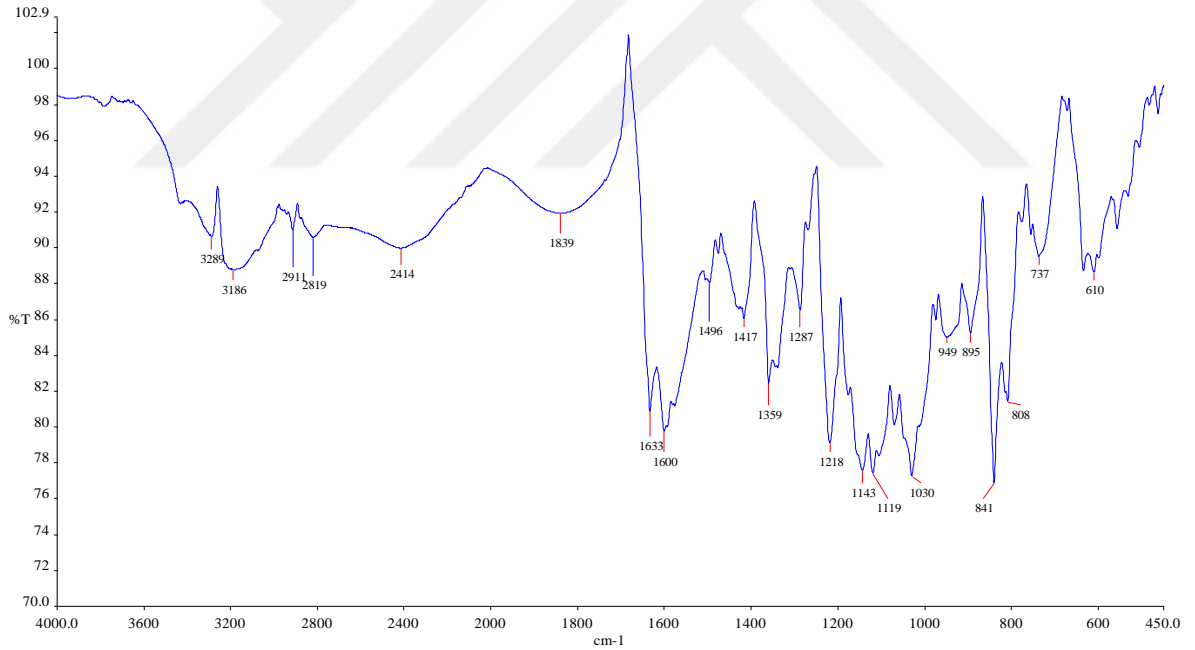
Şekil 4.3 Ligandın ^{13}C -NMR spektrumu

Ligandın spektrumunda 18.62 ppm'de gözlenen sinyal $-\text{CH}_3$ grubu atomuna aittir. Kuaterner karbon atomuna ait sinyal yaklaşık 39 ppm civarında gözlenmekte gerekirken bu karbon atomuna ait sinyal çözücü sinyali altında kalarak gözlenmemiştir. 62.95 ve 65.61 ppm'de gözlenen sinyaller ise $-\text{OCH}_2$ grubu atomuna ait sinyallerdir. Aromatik halka karbon atomlarına ait sinyaller 103,97-163,42 ppm aralığında gözlenmiştir. Azometin grubu karbon atomu ise 171,25 ppm'de gözlenmiştir.



Şekil 4.4 Ligandın kütle spekturumu

Ligandın kütle spekturumu incelenmiş ve liganda ait spektrum Şekil 4.5 de verilmiştir. Ligandın mlekül iyon piki m/z 226.11 de gözlenmiştir ve bu durum ligandın yapısal oluştuğunu doğrulamaktadır. Ligandın spekturunda daha yüksek mlekül ağırlıklarının gözlenmesi ise oluşan radikaller arasında kenetlenmeler sonucu yüksek mlekül ağırlığına sahip bileşiklerin oluştuğunu göstermektedir.



Şekil 4.5 Ligandın FT-IR spekturumu

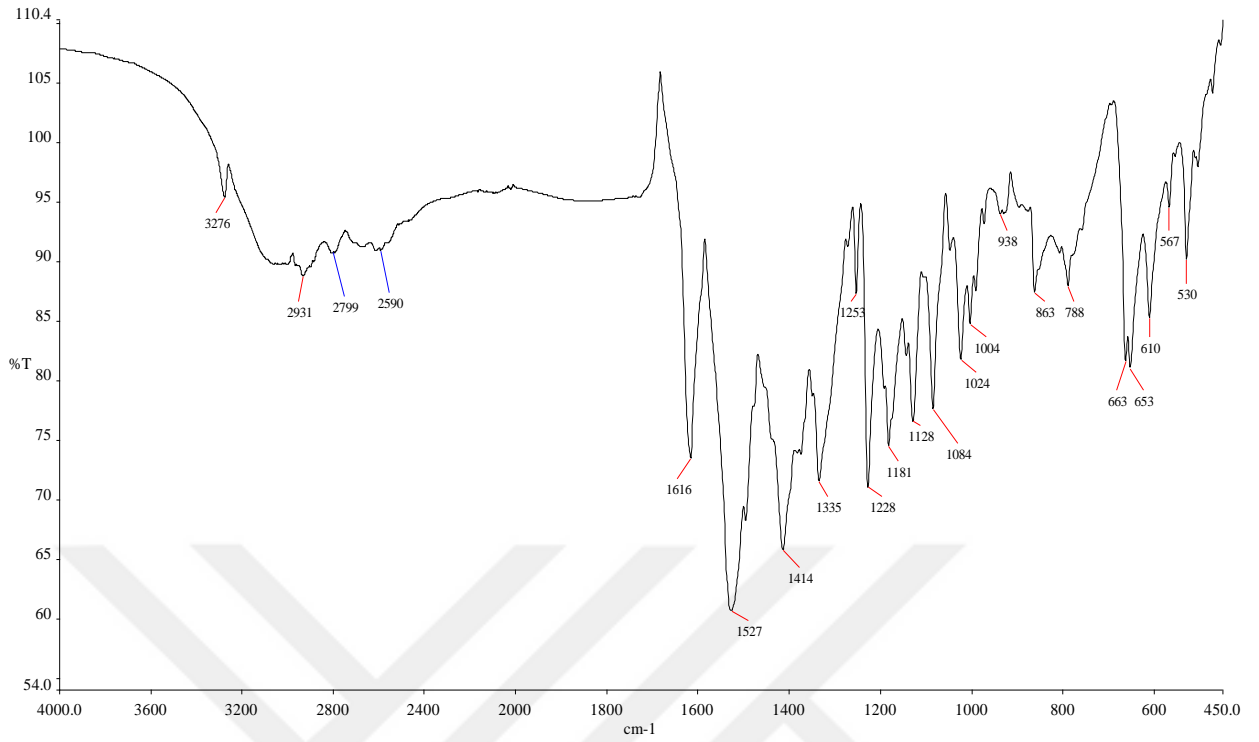
Ligandın FT-IR spekturumu ATR yardımıyla 4000-400 cm^{-1} aralığında incelenmiştir. Ligandın sahip olduğu karakteristik gruplar aromatik halkaya bağlı fenolik hidroksi grupları, azometin grubudur. Fenolik hidroksi grubuna ait $\nu(\text{OH})$ titreşim bandı 3289 cm^{-1} 'de gözlenmiştir. Alifatik $\nu(\text{C-H})$ titreşim bandı ise 2911 cm^{-1} 'de görülmektedir. Bu tür

bileşiklerde karakteristik gruplardan olan azometin grubu $\nu(\text{CH}=\text{N})$ 1633 cm^{-1} 'de gözlenmiştir.

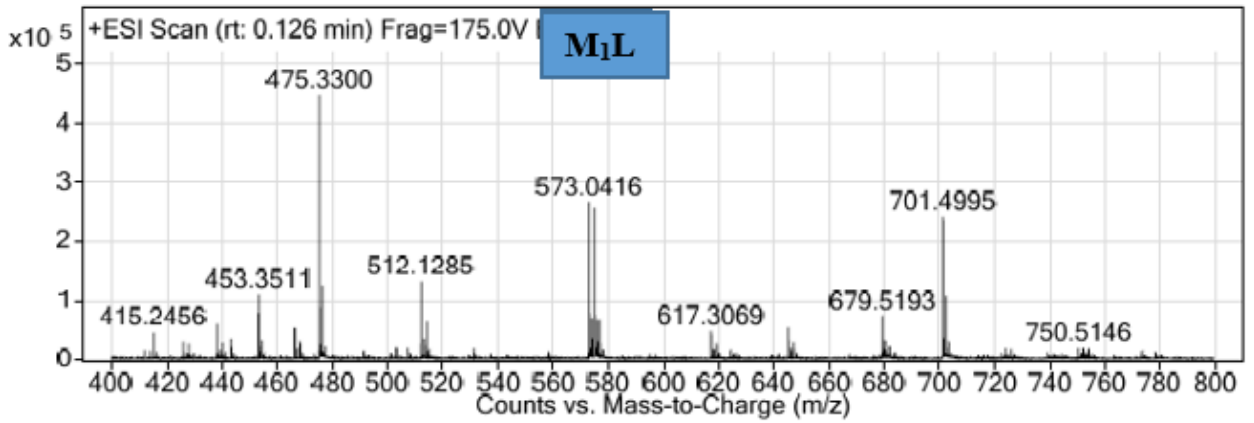
4.1.2. Metal komplekslerinin karakterizasyonu

Metal komplekslerinin karakterizasyonu için kütle spektrometresi FT-IR spektrumları alınarak karakterizasyonlar yapılmıştır. Metal komplekslerin FT-IR spektrumları bulgular-tartışma kısmında verilmiştir. Komplekslerin FT-IR ile ligandın FT-IR karşılaştırıldığında azometin grubu titreşim bandında metal kompleksin oluşumuna bağlı olarak dalga sayıları oldukça aşağı bölgelere kaymıştır. Dalga sayısındaki kaymalar genelde daha düşük dalga sayılarına kaymalar gözlenirken bazı komplekslerde ise daha yüksek dalga sayısı aralığına kaymıştır. Örneğine M_2L kompleksinde azometin grubuna ait titreşim bandı 1625 cm^{-1} de gözlenmiştir. Diğer taraftan M_4L ve M_5L kompleksinde azometin grubuna ait dalga sayıları 1590 cm^{-1} 'de görülmektedir. Yine metal komplekslerinin oluşumunu destekleyen diğer bir karakteristik titreşim bandı ise fenolik hidroksi gruplarındaki değişimdir. Ligandta bulunan hidroksil gruplarının sayısının fazla sayıda olması ve metal komplekslerinde metale su moleküllerinin kordine olması $3500\text{-}3200 \text{ cm}^{-1}$ aralığında bariz bir şekilde kaybolmamaktadır. Fakat belli oranda bu dalga sayısı aralığında değişiklikler kısmende olsa gözlenmiştir. Metal komplekslerinin oluşumuna ait diğer bir durum ise M-O ve M-N bantlarının oluşmasıdır. Bu gruplara ait titreşim bantları $670\text{-}400 \text{ cm}^{-1}$ aralığındaki bölgede gözlenmektedir. Metal komplekslerinin karakterizasyonuna yönelik diğer bir spektroskopik çalışma ise kütle analizidir. Kompleks bileşiklere ait kütle spektrumları başlangıçtan (Şekil 4.6 aralığında Şekil 4.22) şekillerinde verilmiştir. Kompleks bileşiklere kütle spektrumları incelendiğinde tüm komplekslerde $[\text{M}]^+$ moleküler iyon pikleri görülmektedir. Moleküler iyon piklerinin sağında gözlenen daha yüksek kütleli iyonlara ait değerler ise ortamda oluşan daha kütleli radikal ve radikal iyonların kendi arasında birleşerek daha büyük moleküller oluşturduğu söylenebilir. Veya diğer bir ihtimal ise moleküler iyonların fragmantasyon ürünlerinin analiz ortamından sodyum gibi iyonları ve matriks olarak kullanılan molekülleri tutmasıyla açıklanabilmektedir.

4.1.2.2. M₁L Metal kompleksinin karakterizasyonu

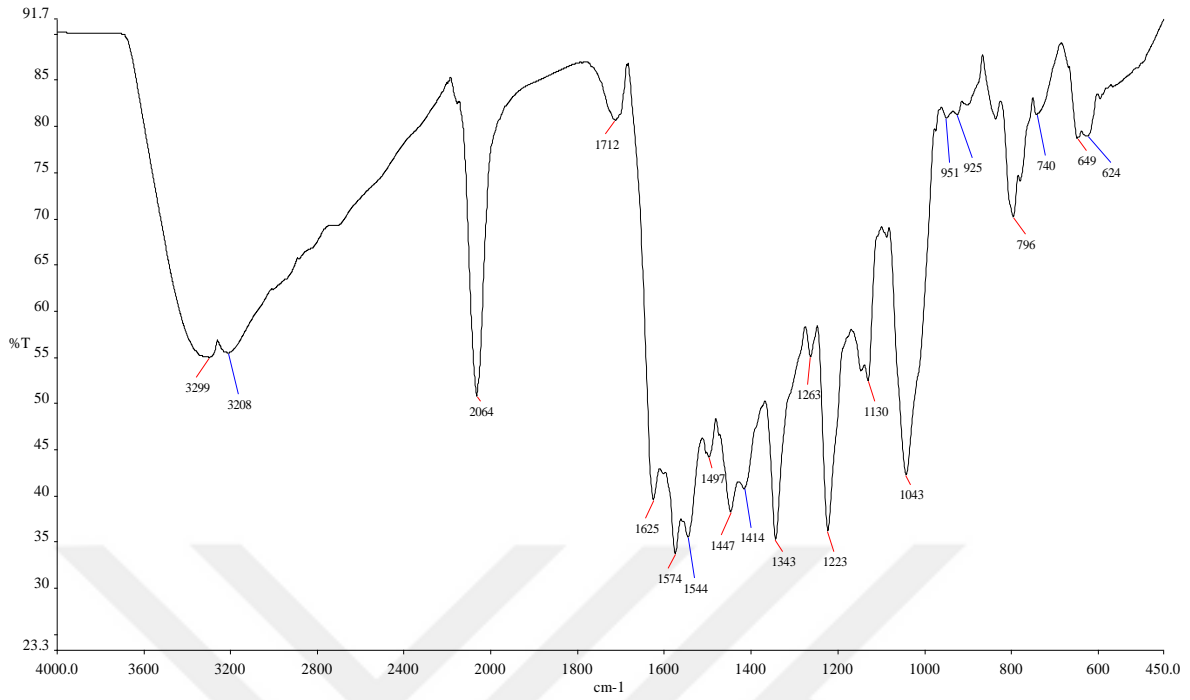


Şekil 4.6 M₁L kompleksinin FT-IR spektrumu

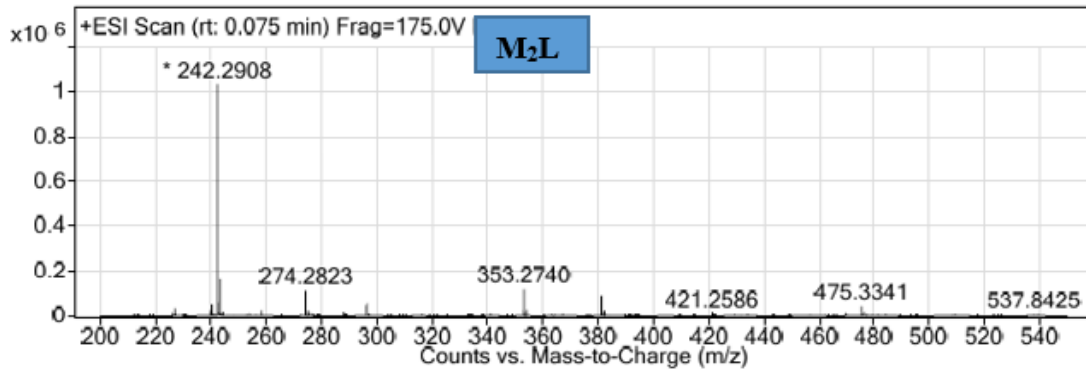


Şekil 4.7 M₁L kompleksinin molekül kütlesi analizi

4.1.2.3. M₂L Metal kompleksinin karakterizasyonu

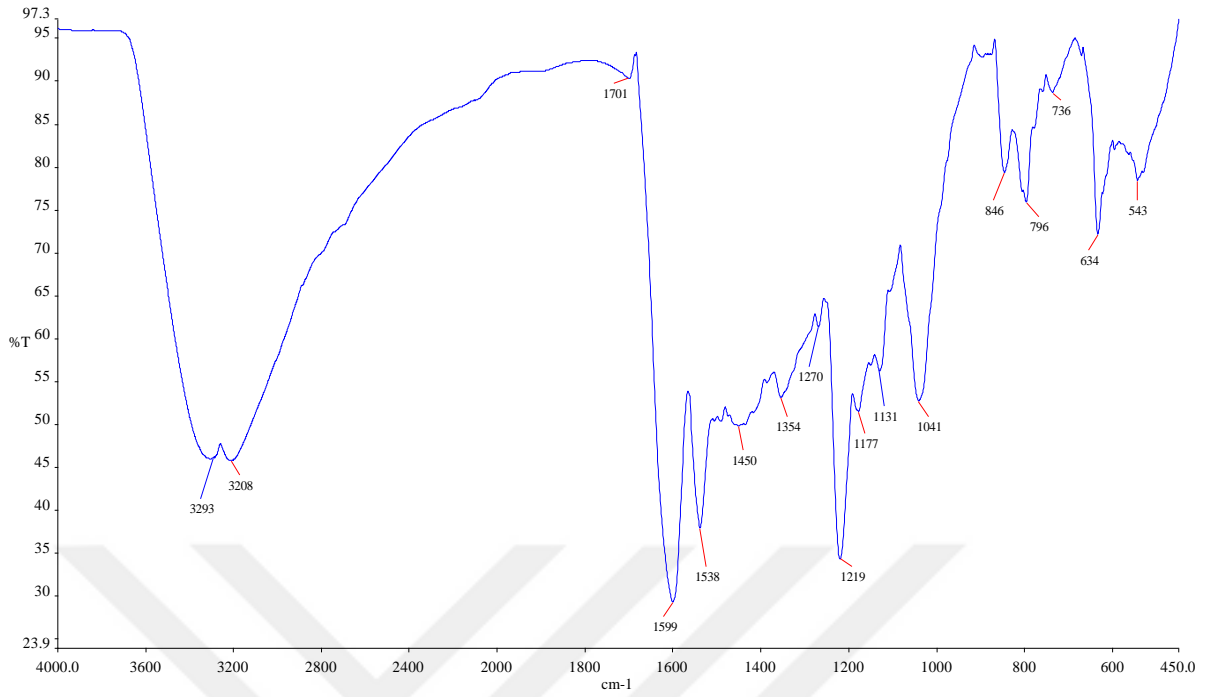


Şekil 4.8 M₂L kompleksinin FT-IR spektrumu

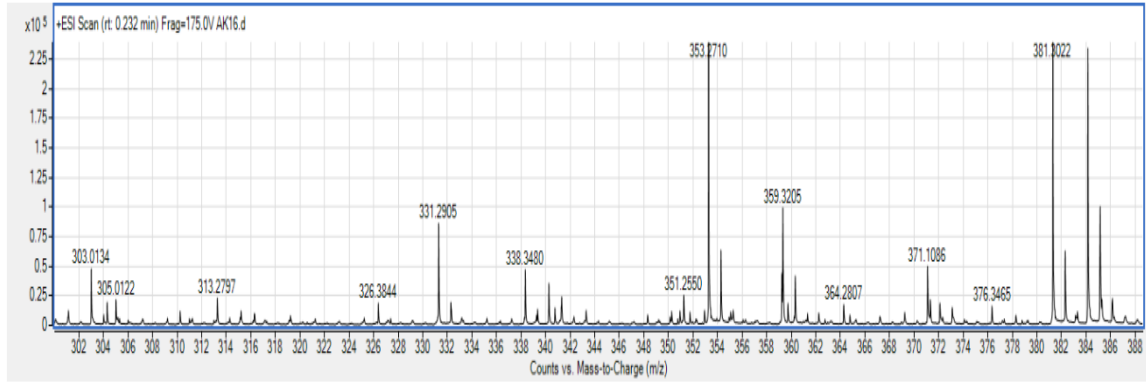


Şekil 4.9 M₂L kompleksinin molekül kütlesi analizi

4.1.2.4. M₃L Metal kompleksinin karakterizasyonu

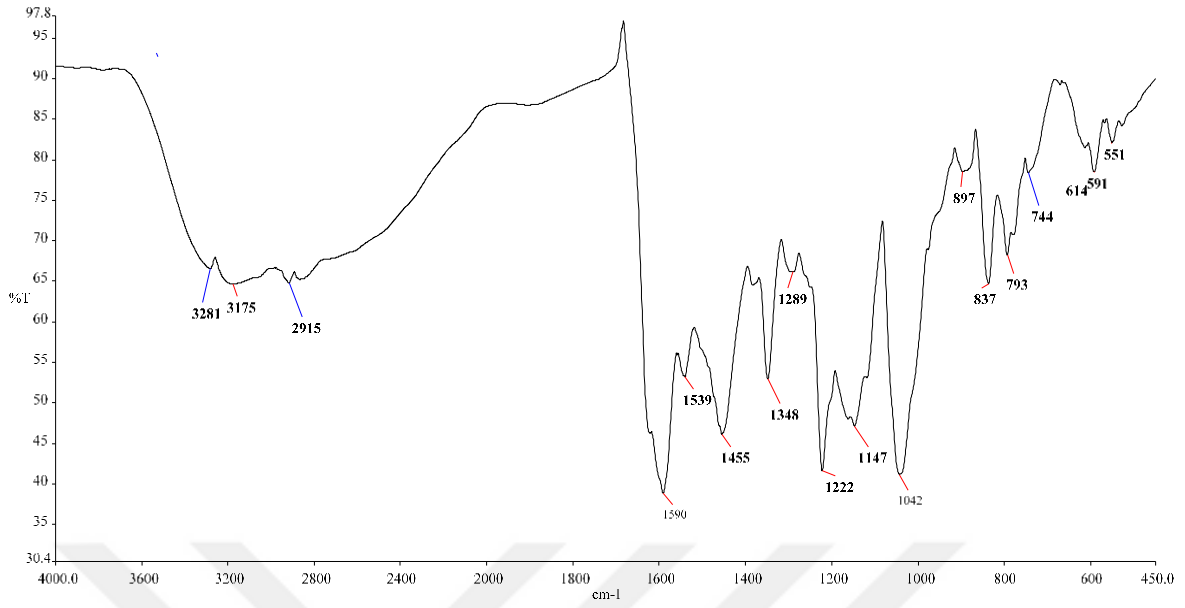


Şekil 4.10 M₃L kompleksinin FT-IR spektrumu



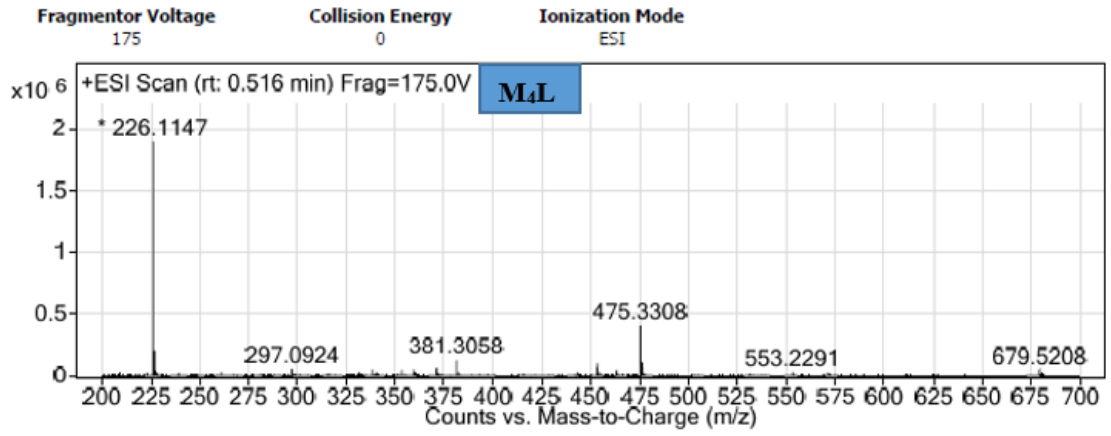
Şekil 4.11 M₃L kompleksinin molekül kütlesi analizi

4.1.2.5. M₄L Metal kompleksinin karakterizasyonu



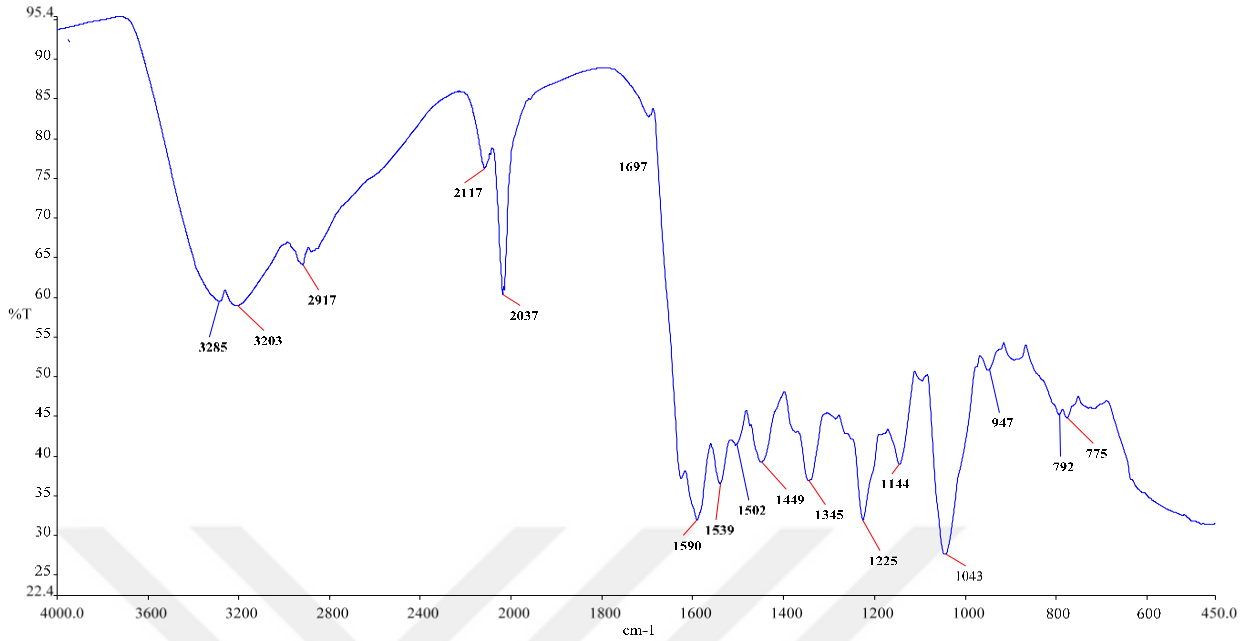
Şekil 4.12 M₄L kompleksinin FT-IR spektrumu

User Spectra



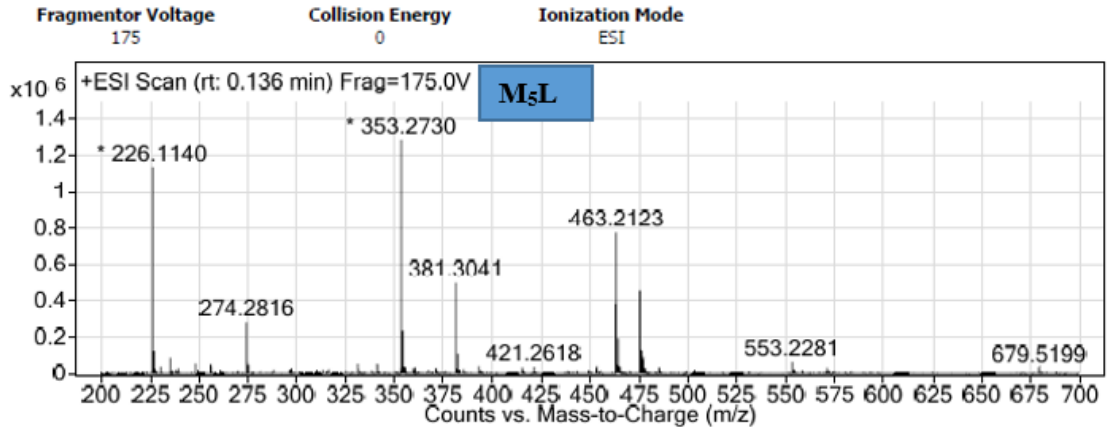
Şekil 4.13 M₄L kompleksinin molekül kütlesi analizi

4.1.2.6. M₅L Metal kompleksinin karakterizasyonu



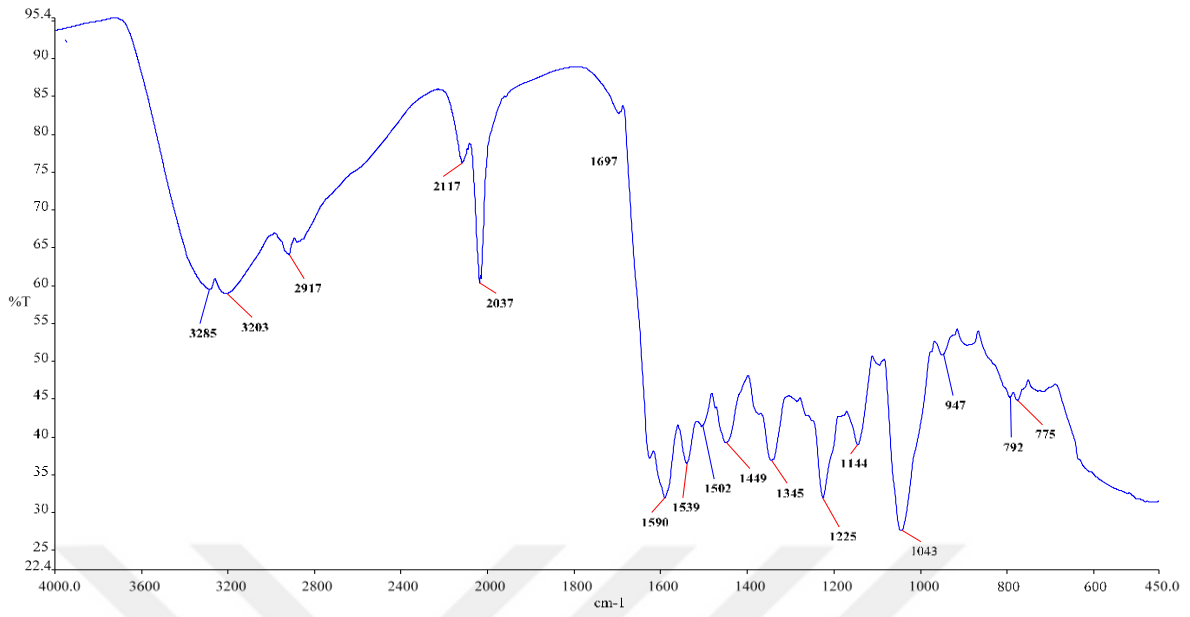
Şekil 4.14 M₅L kompleksinin FT-IR spektrumu

User Spectra



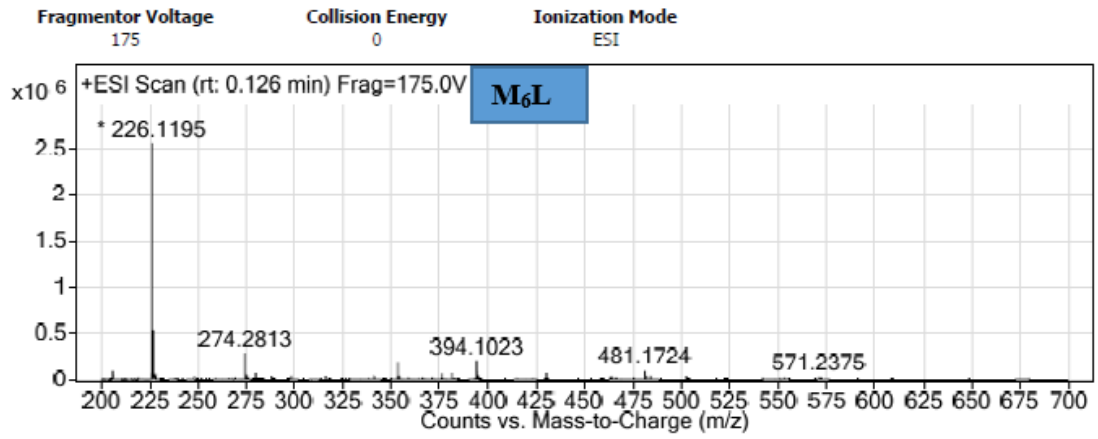
Şekil 4.15 M₅L kompleksinin molekül kütlesi analizi

4.1.2.7. M₆L Metal kompleksinin karakterizasyonu



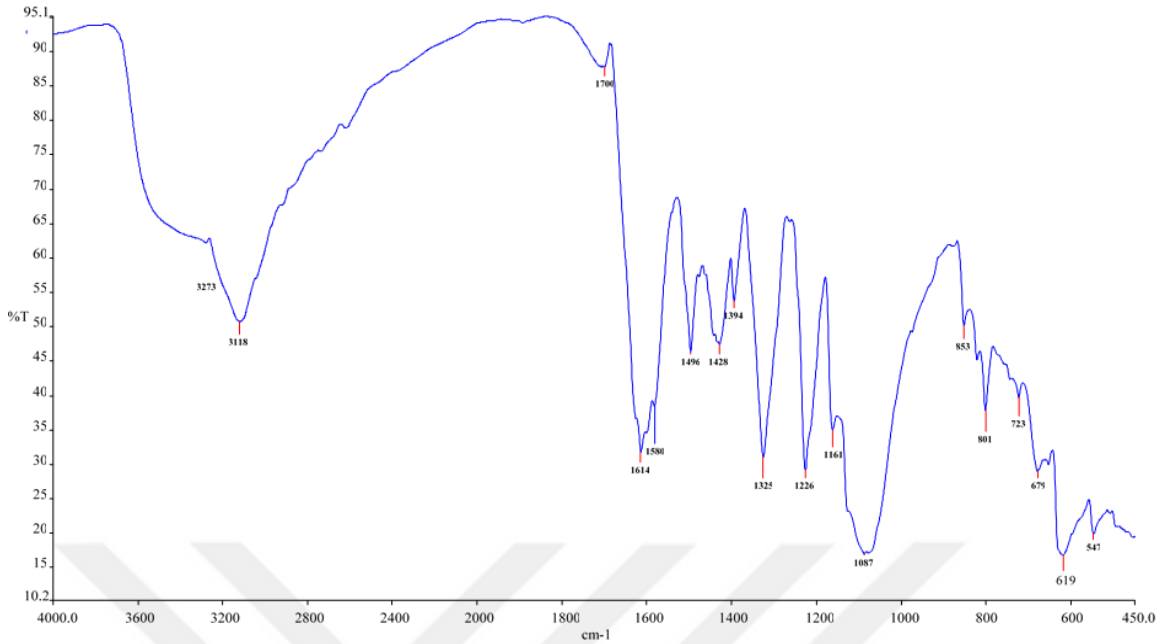
Şekil 4.16 M₆L kompleksinin FT-IR spektrumu

User Spectra

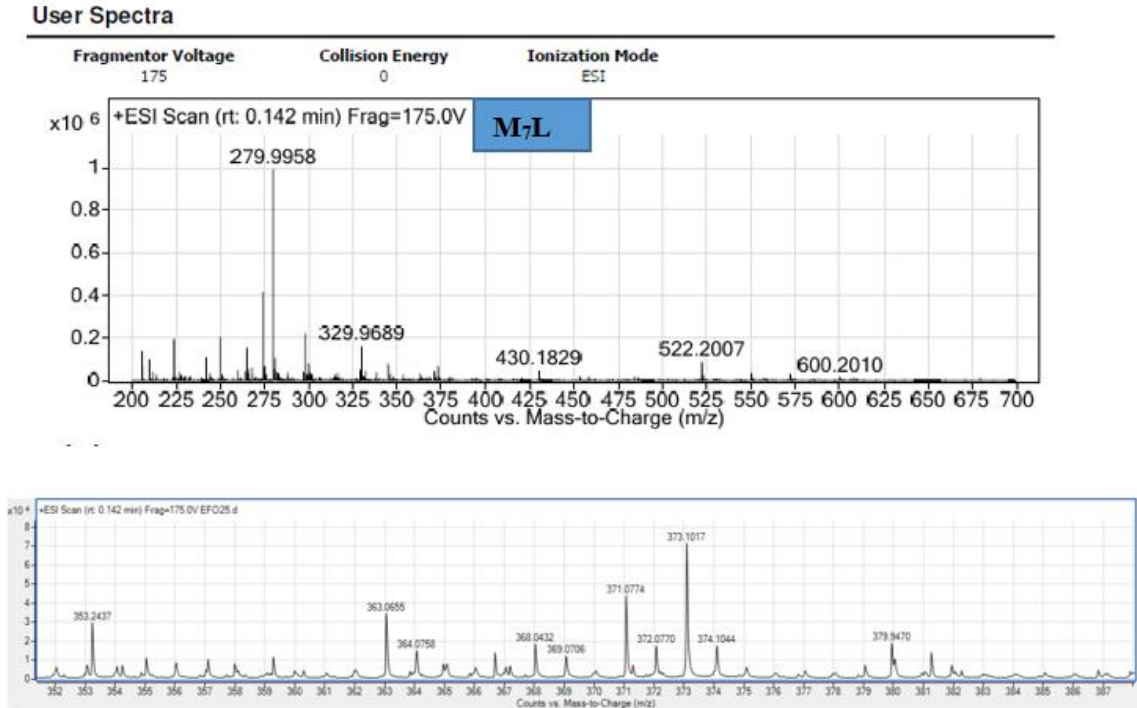


Şekil 4.17 M₆L kompleksinin molekül kütlesi analizi

4.1.2.8. M₇L Metal kompleksinin karakterizasyonu

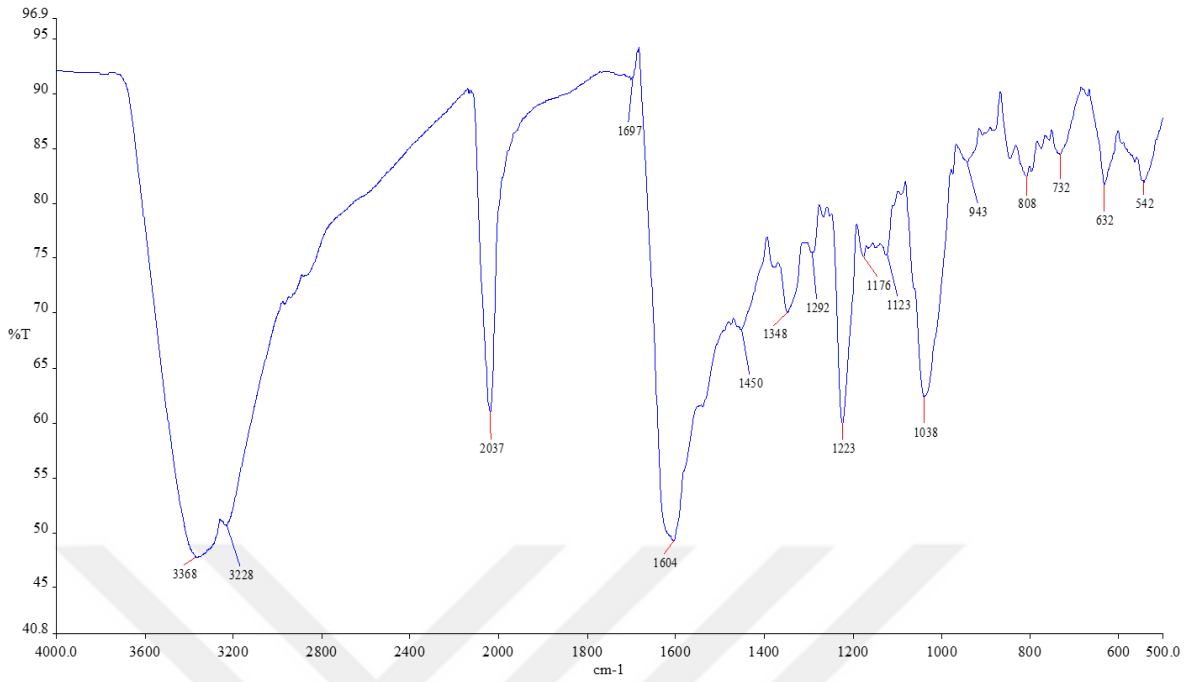


Şekil 4.18 M₇L kompleksinin FT-IR spektrumu



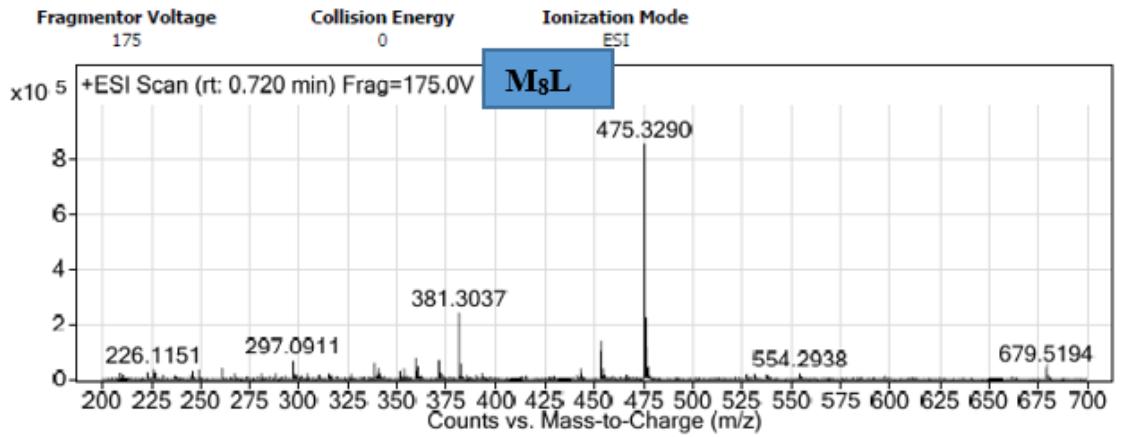
Şekil 4.19 M₇L kompleksinin molekül kütlesi analizi

4.1.2.9. M₈L Metal kompleksinin karakterizasyonu



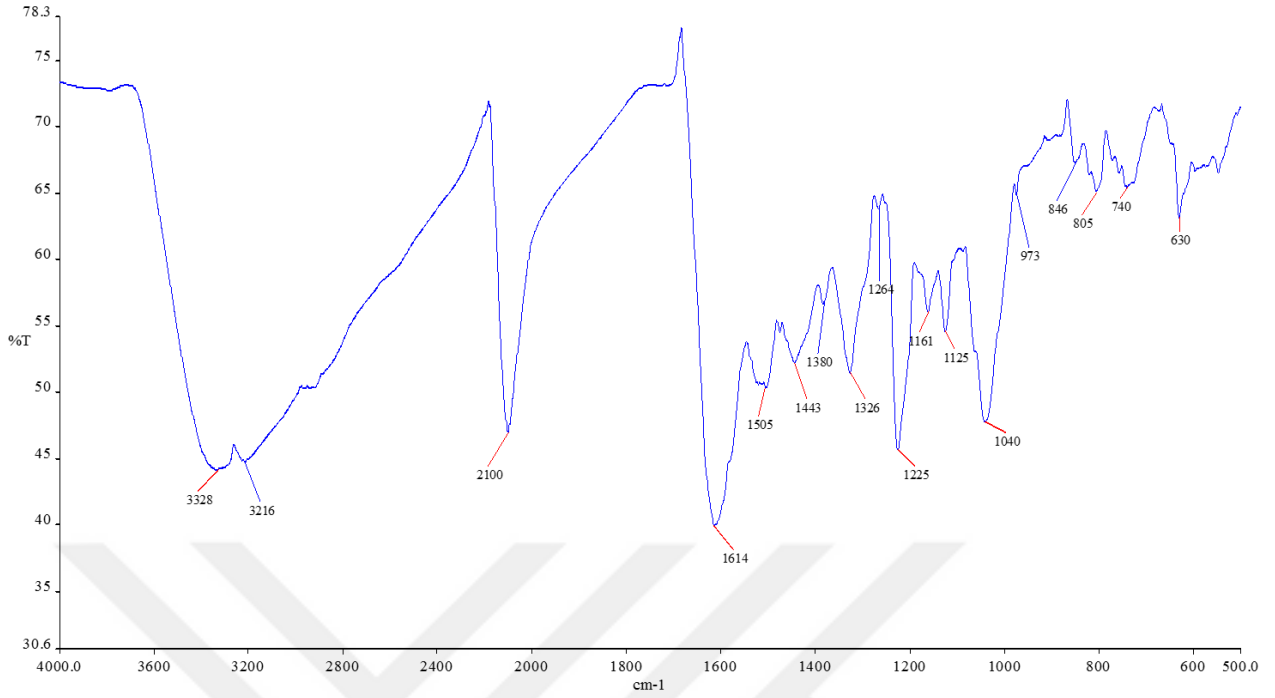
Şekil 4.20 M₈L kompleksinin FT-IR spektrumu

User Spectra



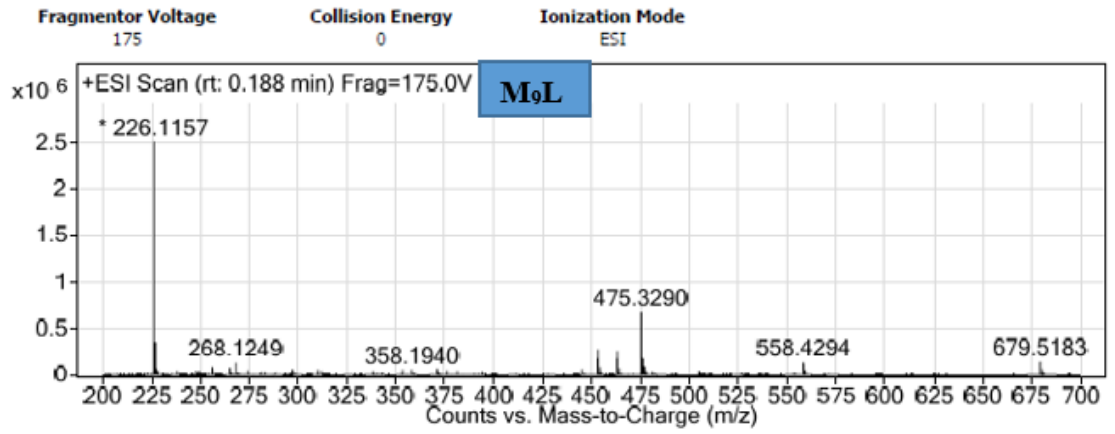
Şekil 4.21 M₈L kompleksinin molekül kütlesi analizi

4.1.2.10. M₉L Metal kompleksinin karakterizasyonu



Şekil 4.22 M₉L kompleksinin FT-IR spektrumu

User Spectra

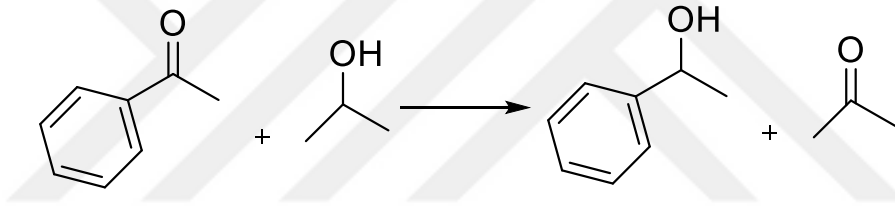


Şekil 4.23 M₉L kompleksinin molekül kütle analizi

4.2. Transfer Hidrojenasyon Çalışmaları

Tez çalışması kapsamında sentezlenmiş olan metal komplekslerinin transfer hidrojenasyon tepkimelerindeki katalitik aktiviteleri incelenmiş geçiş metal komplekslerinin aktivitelerinin çok düşük olduğu görülmüştür. Transfer hidrojenasyon tepkimesinde çözücü olarak sodyum izopropil alkol (İPA) kullanılırken, baz olarak ise KOH, NaOH ve (NaOC₃H₇(sodyum izopropil tuzu)) kullanılmıştır. Çalışmada asetofenon bileşiği substrat olarak kullanılmış ve transfer hidrojenasyon indirgeme tepkimesi sonucunda 1-fenil-1-etanol ürünü elde edilmiştir. Transfer hidrojenasyon tepkimesinden elde edilen sonuçlar Çizelge 3.2’de verilmiştir. Çizelge 3.3’deki elde edilen aktivite sonuçlarından da görüleceği üzere tepkime ortamında metal kompleksleri çok düşük katalitik aktivite göstermişlerdir.

4.3. Asetofenondan 1-fenil 1-etanol eldesi



Şekil 4.24 Asetofenondan 1-fenil-1-etanol eldesi

Yapılan katalitik çalışmalarda katalizörlerin aktivitesini arttırmak ve % dönüşüm oranını yükseltmek için kullanılan katalizörlerin miktarlarını ve baz cinsini değiştirmemize rağmen dönüşümün çok düşük olduğu ve katalizör aktivitesinin değişmediği belirlenmiştir. Yapılan tez çalışması kapsamında transfer hidrojenasyon tepkimeleri sonucunda asetofenon substratı için elde edilen dönüşüm % oranlarının çok düşük olmasından dolayı sentezlenip karakterize edilen komplekslerin bu indirgeme tepkimesi katalizör olarak kullanılmalarının söz konusu tepkime şartlarında ekonomik olmadığı ifade edilebilir.

4.4. Bileşiklerin Antimikrobiyal Aktivitesi

Çalışmada kullanılan M₁L, M₂L, M₃L, M₄L, M₅L, M₆L, M₇L, M₈L ve M₉L nolu komplekslerin biyolojik aktiviteleri Çizelge 4.1’de gösterilmiştir. Çalışmada komplekslerin (12,50 mg/mL) gram pozitif ve gram negatif mikroorganizmalara karşı 8-45 mm çapında inhibisyon zonları gösterdiği belirlenmiştir.

Çizelge 4.1 Komplekslerin biyolojik aktivite değerleri (mm)

Örnek	Gram Pozitif		Gram negatif		Maya
	<i>E. coli</i>	<i>Salmonella typhimurium</i>	<i>S. aureus</i>	<i>Bacillus cereus</i>	<i>Candida albicans</i>
M ₁ L	8	8	10	8	-
M ₂ L	8	8	10	8	-
M ₃ L	10	14	10	8	-
M ₄ L	8	22	14	10	-
M ₅ L	40	45	30	24	12
M ₆ L	12	16	14	10	8
M ₇ L	6	8	10	8	-
M ₈ L	10	12	10	12	8
M ₉ L	6	10	8	8	-
Amikasin	16	18	18	22	-
Gentamisin	12	18	18	16	-
Kontrol	-	-	-	-	-

- : zon gözlenmedi.

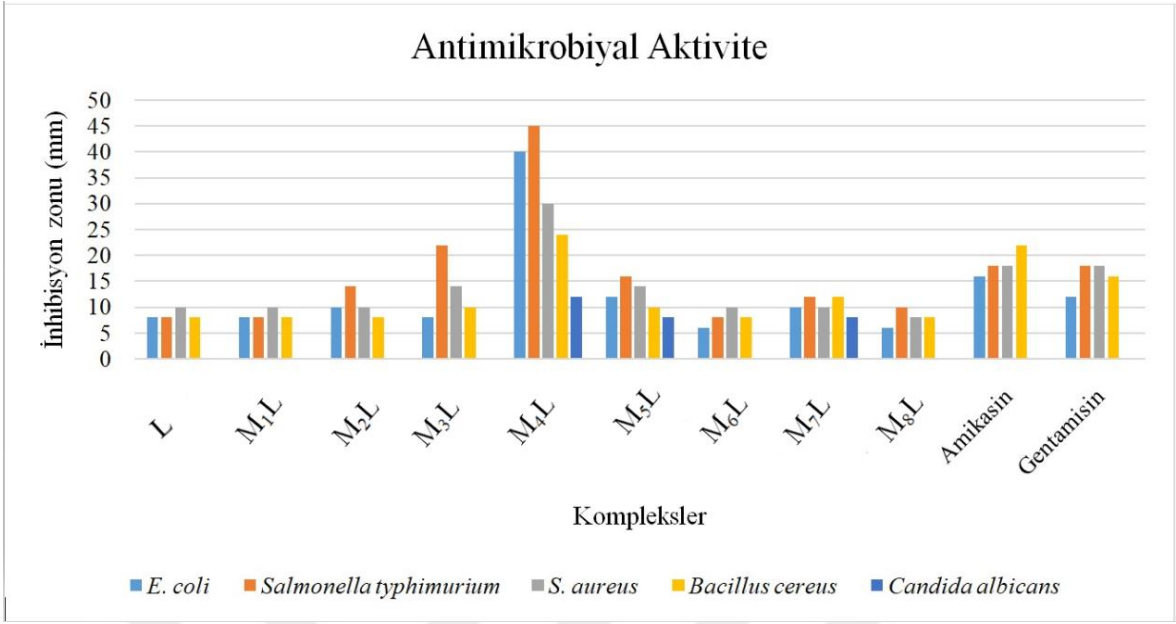
Çalışmada kullanılan standart antibiyotiklere kıyasla M₅L nolu kompleksin antimikrobiyal aktivitesi yönünden daha kuvvetli bulunmuştur. Gram-negatif ve pozitif suşlara karşı yoğun olarak kullanılan antibiyotik tedavilerinde bu kompleks bileşiklerinin antibiyotiklerin yerini alması muhtemeldir. Çalışmada kullanılan örneklerin *E. coli* için M₅L kompleksinin en iyi inhibisyon zonu (40 mm) gösterdiği, ayrıca *B. cereus* için aynı örneğin 24 mm ile diğer komplekslerden daha iyi zon verdiği belirlenmiştir. Tüm komplekslerin gram-pozitif mikroorganizmalara karşı daha etkin sonuçlar gönderdiği belirlenmiştir. M₅L kompleksinin *C. albicans* içinde antifungal aktivitesinin bulunduğu söylenilir.

4.5. Minimum İnhibisyon Konsantrasyon Bulguları

Komplekslerin mikroorganizma suşları üzerinde oluşturduğu minimum inhibisyon konsantrasyonları (MIC) Çizelge 4.1’de verilmiştir. Komplekslerin mikroorganizma suşları üzerinde farklı antimikrobiyal aktivite gösterdiği belirlenmiştir. Gram pozitif ve gram negatif suşların genel olarak 12,50 ile 0,125 mg/mL minimum inhibisyon konsantrasyonuna sahip olduğu belirlenmiştir. Çizelge 4.2’de incelendiğinde gram pozitif suşların daha düşük (0,125 mg/mL) konsantrasyonlarda etki gösterdiği görülmektedir. M₅L nolu örneğin *E. coli* üzerinde 0,125 mg/mL etki dozu bulunduğu, M₄L ve M₅L nolu örneklerin ise *S. aureus* suşuna karşı 0,125 mg/mL etki düzeyi diğer komplekslerden daha düşük dozda etkisi görülmüştür. Gram negatif mikroorganizmalara en düşük dozda etkisi M₅L nolu kompleksin olduğu belirlenmiştir. *C.albicans* suşuna karşı 1,25 mg/mL MIC etki düzeyi M₅L örneği göstermiştir. Bu farklı bulguların her suşun kendine özgü hücre duvar yapısının bulunmasından kaynaklı olabileceği düşünülmektedir.

Çizelge 4.2 Komplekslerin suşlara gösterdiği minimum inhibisyon konsantrasyonları

Örnek	Gram Pozitif		Gram Negatif		Maya
	<i>E. coli</i>	<i>Salmonella typhimurium</i>	<i>S. aureus</i>	<i>Bacillus cereus</i>	<i>Candida albicans</i>
M ₁ L	12,50	12,50	12,50	12,50	0,00
M ₂ L	12,50	12,50	12,50	12,50	0,00
M ₃ L	12,50	1,25	12,50	12,50	0,00
M ₄ L	12,50	0,125	12,50	12,50	0,00
M ₅ L	0,125	0,125	0,125	0,125	1,25
M ₆ L	1,25	1,25	1,25	12,50	0,00
M ₇ L	12,50	12,50	12,50	12,50	0,00
M ₈ L	12,50	12,50	12,50	12,50	0,00
M ₉ L	12,50	12,50	12,50	12,50	0,00



Şekil 4.25 Komplekslerin suşlarda inhibisyon zon çapları (mm)

5. SONUÇLAR

L((E)-4-(((1,3-dihidroksi-2-metilpropan-2-il)imino)metil)benzen-1,3-diol) ligandının sentezi 2,4-dihidroksibenzaldehit'ten ve 2-amino-2-metil propan-1,3-diol'den bileşiklerinin etanol ortamındaki tepkimesinden elde edilip spektroskopik yöntemlerle karakterize edilmiştir. Karakterizasyon için $^1\text{H}(^{13}\text{C})\text{NMR}$, kütle spektrometresi ve FTIR spektroskopisi kullanılmıştır. Spektroskopik veriler ligandın elde edildiği doğrular niteliktedir.

(L) ligandının ve bu ligandın çeşitli oranlarda Cu(II), Mn(II) ve Ru(III) metal kompleksleri elde edilmiş ve çeşitli spektroskopik yöntemlerle karakterize edilmiştir. Sentezlenen ligandın en büyük özelliği çok fazla sayıda polar gruplara sahip olması ve çözünürlüğünün yüksek olmasıdır. Ligandın diğer bir avantajı ise farklı varyasyonlarda metal kompleks oluşturma özelliğine sahip olmasıdır. Ligandın bu özelliğinden yararlanarak mono ve binükleer yapılarda geçiş metal kompleksleri elde edilmiştir. Kompleksler de ligant gibi polar organik çözümlerde oldukça yüksek çözünürlüğe sahiptirler. Ligandın ve metal komplekslerinin FT-IR spektrumları alınarak yapı karakterizasyonları yapılmıştır. Ligandın FT-IR spektrumunu incelendiğinde aromatik halkada bulunan fenolik -OH titreşim bandının 3186 cm^{-1} 'de olduğu belirlenmiştir. Ligandın yapısında olan azometin grubunun $\nu(\text{CH}=\text{N})$ titreşim bandının 1633 cm^{-1} 'de görülmesi önerilen yapının doğruluğunu göstermektedir. Ligandın FT-IR spektrumunda fenolik $\nu(\text{C}-\text{OH})$ ve $\nu(-\text{CH}_2-\text{OH})$ gruplarına ait titreşim bandları 3186 cm^{-1} ve 1704 cm^{-1} 'de tespit edilmiştir. Bu değerlerde yapının uygunluğunu göstermektedir.

Ligandın çok sayıda donör atomlara sahip olmasından dolayı farklı bileşimlerde metal kompleksleri hazırlanarak transfer hidrojenasyon tepkimelerinde katalitik aktiviteleri ve antimikrobiyal özellikleri incelenmiştir. Yapılan transfer hidrojenasyon tepkimesinde beklenenin aksine tercih edilen tepkime şartlarında oldukça düşük katalitik aktivite göstermişlerdir. Buna ilaveten substrat dönüşümü de oldukça düşük oranda gerçekleşmiştir. Muhtemelen bu durum birden fazla nedenden kaynaklanmış olabilir. Birincisi ligandın hacimsel özelliğinden kaynaklı substrat ile etkileşiminin güç olması diğeri ise istenilen tepkime şartlarının doğru olarak belirlenememesidir. Diğer taraftan ligant ve metal komplekslerinin antimikrobiyal aktivite özelliklerinin oldukça iyi olması ise sentezlenen bileşiklerin katalizör özelliğinden ziyade biyolojik aktivitelerinin ön plana çıkmış olmasıdır. Mevcut durumda elde edilen biyolojik aktivite sonuçlarından hareketle bileşiklerin bu yönüyle kıymete değer olduğunu ifade etmek doğru bir yaklaşım değildir. Çünkü bu alanda daha detaylı ve çeşitli biyolojik aktivite çalışmalarının yapılmasına ihtiyaç vardır.

KAYNAKLAR

- [1] Štefane, B., & Požgan, F. (2016). Metal-catalysed transfer hydrogenation of ketones. *Topics in Current Chemistry*, 374(2), 18. (h9)
- [2] Klingler, F. D. (2007). Asymmetric hydrogenation of prochiral amino ketones to amino alcohols for pharmaceutical use. *Accounts of chemical research*, 40(12), 1367-1376.(h9)
- [3] Ohkuma, T., Ooka, H., Hashiguchi, S., Ikariya, T., & Noyori, R. (1995). Practical enantioselective hydrogenation of aromatic ketones. *Journal of the American Chemical Society*, 117(9), 2675-2676.
- [4] Abdur-Rashid, K., Clapham, S. E., Hadzovic, A., Harvey, J. N., Lough, A. J., & Morris, R. H. (2002). Mechanism of the hydrogenation of ketones catalyzed by trans-dihydrido (diamine) ruthenium (II) complexes. *Journal of the American Chemical Society*, 124(50), 15104-15118.
- [5] Zell, T., & Milstein, D. (2015). Hydrogenation and dehydrogenation iron pincer catalysts capable of metal–ligand cooperation by aromatization/dearomatization. *Accounts of chemical research*, 48(7), 1979-1994.
- [6] Verley, A. (1925). Exchange of functional groups between two molecules. Exchange of alcohol and aldehyde groups. *Bull. Soc. Chim. Fr*, 37, 537-542.
- [7] 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(5), 940-943.
- [8] Wang, D., & Astruc, D. (2015). The golden age of transfer hydrogenation. *Chemical reviews*, 115(13), 6621-6686.
- [9] Perry, R. H., Brownell, K. R., Chingin, K., Cahill, T. J., Waymouth, R. M., & Zare, R. N. (2012). Transient Ru-methyl formate intermediates generated with bifunctional transfer hydrogenation catalysts. *Proceedings of the National Academy of Sciences*, 109(7), 2246-2250.
- [10] Li, J. X., Jiang, Y. M., & Chen, M. J. (2008). Bridging chlorides and hydroxides: syntheses and crystal structures of binuclear and tetranuclear NiII complexes

derived from a reduced Schiff-base ligand 2-(2-pyridylmethylamino) ethanesulfonic acid. *Journal of Coordination Chemistry*, 61(11), 1765-1773.

- [11] 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(1), 38-43.
- [12] Palmer, M. J., & Wills, M. (1999). Asymmetric transfer hydrogenation of CO and CN bonds. *Tetrahedron: Asymmetry*, 11(10), 2045-2061.
- [13] Gladiali, S., & Alberico, E. (2006). Asymmetric transfer hydrogenation: chiral ligands and applications. *Chemical Society Reviews*, 35(3), 226-236
- [14] 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(13), 1887-1896.
- [15] Gladiali, S., & Alberico, E. (2006). Asymmetric transfer hydrogenation: chiral ligands and applications. *Chemical Society Reviews*, 35(3), 226-236
- [16] Sahler, S., Scott, M., Gedig, C., & Pechtl, M. H. (2015). Transfer Hydrogenation Employing Ethylene Diamine Bisborane in Water and Pd-and Ru-Nanoparticles in Ionic Liquids. *Molecules*, 20(9), 17058-17069.
- [17] Saidi, O., & Williams, J. M. (2011). Iridium-catalyzed hydrogen transfer reactions. In *Iridium catalysis* (pp. 77-106). Springer, Berlin, Heidelberg.
- [18] Ramesh, M., & Venkatachalam, G. (2019). Half–Sandwich (η^6 -p-Cymene) Ruthenium (II) complexes bearing 5–Amino–1–Methyl–3–Phenylpyrazole Schiff base ligands: Synthesis, structure and catalytic transfer hydrogenation of ketones. *Journal of Organometallic Chemistry*, 880, 47-55.
- [19] Noyori, R., & Hashiguchi, S. (1997). Asymmetric transfer hydrogenation catalyzed by chiral ruthenium complexes. *Accounts of Chemical Research*, 30(2), 97-102.
- [20] 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(10), 2535-2543.

- [21] 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(6), 1305-1309.
- [22] Wang, D., & Astruc, D. (2015). The golden age of transfer hydrogenation. *Chemical reviews*, 115(13), 6621-6686.
- [23] 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(23), 7400-7402.
- [24] 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.
- [25] 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.
- [26] 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.
- [27] 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.
- [28] Pàmies, O., & Bäckvall, J. E. (2001). Studies on the Mechanism of Metal-Catalyzed Hydrogen Transfer from Alcohols to Ketones. *Chemistry—A European Journal*, 7(23), 5052-5058.
- [29] Ermiş, E., Berber, H., & Dal, H. (2005). N-(2, 2'-metilenbis (metoksifenil)-salisilidin ve n-(2, 2'-metilenbis (metoksifenil)-2-hidroksi-1-naftalidin-metilamin bileşiklerinin sentezi ve fenol-imin keto-amin tautomerlerinin araştırılması, XIX. Ulusal Kimya Kongresi, Kuşadası.
- [30] Raman, N. (2002). Synthesis, structural characterization, redox and antimicrobial studies of Schiff base copper (II), nickel (II), cobalt (II), manganese (II), zinc (II) and oxovanadium (II) complexes derived from benzil and 2-aminobenzyl alcohol. *Polish Journal of Chemistry*, 76(8), 1085-1094.

- [31] Patai, S. (1970). Chemistry of the carbon-nitrogen double bond.
- [32] Serin, S., & Gök, Y. (1988). Hidroksi Schiff bazı metal komplekslerinin tekstil boyamacılığında kullanılabilirliğinin incelenmesi. T. Kimya DC, 12(3), 325-331.
- [33] Agrawal, Y.K., Talati, J.D., Shah, M.D., Desai, M.N. and Shah, N.K. 2004. Schiff bases of ethylenediamine as corrosion inhibitors of zinc in sulphuric acid. Corrosion Science, 46(3), 633-651.
- [34] Dığrak, M., Selvi, S., Ahmedov, M. A., & Bağcı, E. (1997). 1, 5-dien-3ol'lerin antimikrobiyal etkilerinin incelenmesi. XII. Ulusal Kimya Kongresi, YY Üniversitesi Fen-Edebiyat Fakültesi Kimya Bölümü, Kongre Özetler Kitabı.
- [35] Zishen, W., Ziqi, G., & Zhenhuan, Y. (1990). Synthesis, characterization and anticancer activity of L-alanine Schiff base complexes of copper (II), zinc (II), nickel (II) and cobalt (II). Synthesis and Reactivity in Inorganic and Metal-Organic Chemistry, 20(3), 335-344.
- [36] 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(1), 38-43.
- [37] Peker, E., 2000. "Azo Grubu Yenii Schiff Bazları Ve Bunların Metal Komplekslerinin Sentezi Ve Karaterizasyonu" Yüksek Lisans Tezi, K.Maraş
- [38] Scovill, J. P., Klayman, D. L., & Franchino, C. F. (1982). 2-Acetylpyridine thiosemicarbazones. 4. Complexes with transition metals as antimalarial and antileukemic agents. Journal of Medicinal Chemistry, 25(10), 1261-1264.
- [39] Maurya, R, C., Mishra, D, D., Jain, S., Jaiswall, M., (1993). " Synthesis and characterization of some mixed ligand complexes of copper (II) and cobalt (II) with Schiff bases and heterocyclic organic compounds." Synth. React. Inorg. Met.-Org. Chem., 23(8), 1335-1349.
- [40] Wasiak, W., & Urbaniak, W. (1997). Chemically bonded chelates as selective complexing sorbents for gas chromatography V. Silica chemically modified by Cu (II) complexes via amino groups. Journal of Chromatography A, 757(1-2), 137-143.

- [41] Ertürk, A. (2015). Salisilaldehitten türeyen bazı schiff bazı ligandları ve metal komplekslerinin sentezi ve yapılarının incelenmesi (Doctoral dissertation, Selçuk Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü).
- [42] Gama, A., Flores-López, L. Z., Aguirre, G., Parra-Hake, M., Somanathan, R., & Walsh, P. J. (2002). Steric effects in the design of chiral Schiff base–titanium complexes: new catalysts for asymmetric trimethylsilylcyanation of aldehydes. *Tetrahedron: Asymmetry*, 13(2), 149-154.
- [43] Allan, J. R., & McCloy, B. (1992). Thermal, spectral and magnetic studies of the chloro complexes of manganese, cobalt, nickel and copper with 3-pyridinealdoxime. *Thermochimica acta*, 211, 85-91.
- [44] Cozzi, P. G. (2004). Metal–Salen Schiff base complexes in catalysis: practical aspects. *Chemical Society Reviews*, 33(7), 410-421.
- [45] Kojima, M., Taguchi, H., Tsuchimoto, M., & Nakajima, K. (2003). Tetradentate Schiff base–oxovanadium (IV) complexes: structures and reactivities in the solid state. *Coordination Chemistry Reviews*, 237(1-2), 183-196.
- [46] Syamal, A., & Maurya, M. R. (1989). Coordination chemistry of Schiff base complexes of molybdenum. *Coordination chemistry reviews*, 95(2), 183-238.
- [47] Costamagna, J., Vargas, J., Latorre, R., Alvarado, A., & Mena, G. (1992). Coordination compounds of copper, nickel and iron with Schiff bases derived from hydroxynaphthaldehydes and salicylaldehydes. *Coordination Chemistry Reviews*, 119, 67-88.
- [48] Kojima, M., Taguchi, H., Tsuchimoto, M., & Nakajima, K. (2003). Tetradentate Schiff base–oxovanadium (IV) complexes: structures and reactivities in the solid state. *Coordination Chemistry Reviews*, 237(1-2), 183-196.
- [49] Balouiri, M., Sadiki, M., Ibsouda, S. K. (2016). Methods for in vitro evaluating antimicrobial activity: A review. *Journal of pharmaceutical analysis*, 6(2), 71-79.
- [50] Bauer, A.W., Kirby, W.M., Sherris, J.C., Turck, M. 1966. Antibiotic Susceptibility Testing By a Standardized Single Disk Method. *Americana Journal Clinical Pathology*. 45: 493-496.
- [51] Bradshaw, L.J. 1992. Laboratory Microbiology. Fourth Edition. Printed in U.S.A. 435s.

- [52] CLSI, Performance Standards for Antimicrobial Disk Susceptibility Tests, Approved Standard, 7th ed., CLSI document M02-A11. Clinical and Laboratory Standards Institute, 950 West Valley Road, Suite 2500, Wayne, Pennsylvania 19087, USA, 2012.
- [53] David, A.P., McCuen, J.P. 1988. Manual of BBL Products and Laboratory Procedures. Sixth Edition. U.S.A, 67-72.
- [54] Murray, P.R., Baron, E.J, Pfaller, M.A., Tenover, F.C., Tenover, R.H, 1999. Manual of Clinical Microbiology 7th Edition. ASM: Washington DC.
- [55] Yılmaz, I. (2019). *Imidazolidin-2-iliden liganlı geçiş metal komplekslerinin sentezi ve özellikleri* (Doctoral dissertation, Adıyaman Üniversitesi).
- [56] Tutar, A., Ökten, S., Özdemir, A., & Mahmut, K. Ö. S. E. (2021). Mikrodalga Destekli Suzuki-Miyaura Kenetleme Reaksiyonları ile Çok Yönlü ve Çok Amaçlı Özelliklere Sahip Ninhidrin Türevli Bileşiklerin Sentezi, Fotofiziksel ve Elektrokimyasal Özelliklerinin Araştırılması.
- [57] Karabulut, S., & Yıldız, E. Akridin ve Karbonil Grubu İçeren Ligandaların Metal Komplekslerinin Sentezi Ve Bazıbiyoaktivitelerinin İncelenmesi.
- [58] Gençoğlu, B. (2017). *Bi-fonksiyonel schiff bazı ligandlarının ve komplekslerinin hazırlanması, karakterizasyonu, katalitik ve fotofiziksel özelliklerinin araştırılması* (Master's thesis, Sakarya Üniversitesi).
- [59] Aydemir, M., Meric, N., Baysal, A., Gümgüm, B., Toğrul, M., & Turgut, Y. C2-simetrisine Sahip Kiral Fosfinit Ligandları İçeren Yeni Rutenyum (II) Komplekslerinin Asimetrik Transfer Hidrojenasyon Reaksiyonundaki Katalitik Etkinliğinin Araştırılması.
- [60] Derin, S. (2018). *Yeni tip schiff bazı ligandlarının sentezi karakterizasyonu, kompleksleşme, polimerleşme ve katalitik özelliklerinin araştırılması* (Master's thesis, Sakarya Üniversitesi).
- [61] Aydemir, M., Meric, N., Baysal, A., Gümgüm, B., Toğrul, M., & Turgut, Y. C2-simetrisine Sahip Kiral Fosfinit Ligandları İçeren Yeni Rutenyum (II) Komplekslerinin Asimetrik Transfer Hidrojenasyon Reaksiyonundaki Katalitik Etkinliğinin Araştırılması.

- [62] Canpolat, E., Tuna Yıldırım, S., & Kaya, M. (2008). Dioksalan Halkası ve Amino Grubu İçeren Vic-Dioksim Ligandının Sentezi, Karakterizasyonu ve Bazı Metallerle Komplekslerinin İncelenmesi.
- [63] Eski, P. (2010). *Yeni bir Schiff bazı ile Cu (II), Ni (II), Co (II) komplekslerinin sentezi ve karakterizasyonu* (Doctoral dissertation, Karadeniz Teknik Üniversitesi/Fen Bilimleri Enstitüsü/Kimya Bölümü/Kimya Anabilim Dalı).
- [64] 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(7), 2135-2144.
- [65] 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(2-3), 275-280.
- [66] Muhsir, S. (2012). *Yeni bir Schiff bazı ve Cu (II), Ni (II), Co (II) komplekslerinin sentezi ve karakterizasyonu* (Doctoral dissertation, Karadeniz Teknik Üniversitesi/Fen Bilimleri Enstitüsü).
- [67]
- [68] Pelagatti, P., Carcelli, M., Calbani, 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(24), 5836-5844.
- [69] T. Ikariya, A. J. Blacker, *Acc. Chem. Res.*, DOI:10.1021/ar700134q.
- [70] Ikariya, T., & Blacker, A. J. (2007). Asymmetric transfer hydrogenation of ketones with bifunctional transition metal-based molecular catalysts. *Accounts of chemical research*, 40(12), 1300-1308.
- [71] Gladiali, S., & Alberico, E. (2006). Asymmetric transfer hydrogenation: chiral ligands and applications. *Chemical Society Reviews*, 35(3), 226-236.
- [72] 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(2), 129-170.

- [73] Štefane, B., & Požgan, F. (2016). Metal-catalysed transfer hydrogenation of ketones. *Topics in Current Chemistry*, 374(2), 18.
- [74] Corey, E. J., Mock, W. L., & Pasto, D. J. (1961). Chemistry of diimide. Some new systems for the hydrogenation of multiple bonds. *Tetrahedron Letters*, 2(11), 347-352.
- [75] Robert A. W. Johnstone* And Anna H. Wilby The Robert Robinson Laboratories, University Of Liverpool, Liverpool L69 3BX, U.K.
- [76] 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(2-3), 275-280.
- [77] 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(23), 3431-3437.
- [78] Baran, M. F. (2016). 1, 10-fenantrolin türevi Ru (II) komplekslerinin sentezi, tanımlanması ve aromatik ketonların transfer hidrojenasyon reaksiyonlarındaki katalitik aktivitelerinin incelenmesi (Master's thesis).
- [79] Karben Katalizörlüğünde Ketonların İndirgenmesi, Emine Özge Özcan, Yüksek Lisans Tezi. Kimya Anabilim Dalı, Malatya (2009)
- [80] Somorjai, G. A., & Li, Y. (2010). Introduction to surface chemistry and catalysis. John Wiley & Sons.
- [81] Balouiri, M., Sadiki, M., Ibsouda, S. K. (2016). Methods for in vitro evaluating antimicrobial activity: A review. *Journal of pharmaceutical analysis*, 6(2), 71-79.
- [82] Bauer, A.W., Kirby, W.M., Sherris, J.C., Turck, M. 1966. Antibiotic Susceptibility Testing By a Standardized Single Disk Method. *American Journal Clinical Pathology*. 45: 493-496.
- [83] Bradshaw, L.J. 1992. *Laboratory Microbiology*. Fourth Edition. Printed in U.S.A. 435s.
- [84] CLSI, Performance Standards for Antimicrobial Disk Susceptibility Tests, Approved Standard, 7th ed., CLSI document M02-A11. Clinical and Laboratory Standards

