

T.C.  
DICLE ÜNİVERSİTESİ  
FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ

**1,10-FENANTROLİN TÜREVİ Ru(II) KOMPLEKSLERİNİN  
SENTEZİ, TANIMLANMASI VE AROMATİK KETONLARIN  
TRANSFER HİDROJENASYON REAKSİYONLARINDAKİ  
KATALİTİK AKTİVİTELERİNİN İNCELENMESİ**

**Mehmet Fırat BARAN**

**YÜKSEK LİSANS TEZİ**

**KİMYA ANABİLİM DALI**

**DIYARBAKIR**  
**Haziran 2013**

T.C.  
DİCLE ÜNİVERSİTESİ  
FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ MÜDÜRLÜĞÜ  
DİYARBAKIR

Mehmet Fırat BARAN tarafından yapılan “1,10-fenantrolin türevi Ru(II) komplekslerinin sentezi, tanımlanması ve aromatik ketonların transfer hidrojenasyon reaksiyonlarındaki katalitik aktivitelerinin incelenmesi ” konulu bu çalışma, jürimiz tarafından Kimya Anabilim Dalında YÜKSEK LİSANS tezi olarak kabul edilmiştir.

Jüri Üyesinin

Ünvanı      Adı Soyadı

Başkan : Prof. Dr. Bahattin GÜMGÜM

Üye      : Doç. Dr. Fikret UYAR

Üye      : Doç. Dr. Akın BAYSAL (Danışman)

Tez Savunma Sınavı Tarihi: 28 /06/ 2013

Yukarıdaki bilgilerin doğruluğunu onaylarım.

/ /2013

Prof. Dr. Hamdi TEMEL

Enstitü Müdürü

## TEŞEKKÜR

Bu çalışma Sayın Hocam Doç.Dr. Akın BAYSAL danışmanlığında yapılmıştır. Çalışma esnasındaki olumlu yönlendirmelerinden, vermiş oldukları her türlü destekten, bilgi ve tecrübelerini paylaştıklarından dolayı kendilerine şükran ve saygılarımı sunarım.

Anorganik Kimya Anabilim dalı başkanımız Sayın Prof.Dr. Bahattin GÜMGÜM'e verdiği desteklerinden dolayı sonsuz teşekkürlerimi sunarım.

Çalışma esnasında yakın desteğini gördüğüm, bilgi ve tecrübelerinden yararlandığım Doç. Dr. Feyyaz DURAP'a ve Doç. Dr. Murat AYDEMİR'e teşekkür ederim. Ayrıca NMR spektrumlarının alınmasındaki katkılarından dolayı Uzman Dr. Cezmi KAYAN'a, çalışma arkadaşlarım doktora öğrencileri Duygu ELMA'ya, Bünyamin AK'a, Fatih OK ve ayrıca yüksek lisans öğrencisi Uğur IŞIK'a teşekkürlerimi sunarım her zaman manevi desteğini gördüğüm Yrd.Doç.Dr. Nurullah AKCAN, Hüsamettin AYGÜN, Süleyman ÖZAKIN, Sevil ŞEKER, Murat AZİZOĞLU ve Serhat UZAN'a sonsuz teşekkürlerimi sunarım.

Bu çalışmanın tamamlanabilmesi için gerekli olan alt yapıyı sundukları için Fen Fakültesi Dekanlığına, Kimya Bölüm Başkanı Sayın Prof.Dr. Berrin ZİYADANOĞULLARI'na ve emeği geçenlere teşekkür ederim. Ayrıca 13-FF-156 nolu yüksek lisans projesine verdiği destekten dolayı DÜBAP'a teşekkür ederim.

Bu günlere gelmemde maddi ve manevi büyük katkıları olan annem ve babama saygı ve teşekkürlerimi sunarım.

## İÇİNDEKİLER

TEŞEKKÜR .....	I
İÇİNDEKİLER .....	II
ÖZET .....	IV
ABSTRACT .....	V
TABLO LİSTESİ .....	VI
ŞEKİL LİSTESİ .....	VII
EK LİSTESİ .....	VIII
SİMGELER VE KISALTMALAR .....	IX
<b>1.GİRİŞ</b> .....	1
2.1. Kataliz .....	5
2.1.2. Heterojen Kataliz .....	7
2.1.3. Homojen ve Heterojen Katalizör Sistemlerinin karşılaştırılması .....	8
2.1.4. Organometalik Kataliz .....	9
2.2. Hidrojenasyon .....	13
2.2.1. Moleküler Hidrojenasyon .....	13
2.2.2. Transfer Hidrojenasyon .....	13
2.2.4. Transfer Hidrojenasyonda Hidrojen Sunucuları .....	18
2.2.5. Hidrojen Sağlayıcı Alkollerin Yapılarının Transfer Hidrojenasyon Reaksiyonları Üzerindeki Etkisi .....	19
2.2.6. Transfer Hidrojenasyonda Kullanılan Katalizör Aktive Edicileri .....	20
2.2.7. Transfer Hidrojenasyonda Kullanılan Substratlar .....	21
2.2.8. Transfer Hidrojenasyonda Kullanılan Katalizörler .....	21
2.2.9. Transfer Hidrojenasyonda Kullanılan Ligandlar .....	23
2.3. Asimetrik Katalizin Gelişmesi .....	23
2.4. Önceki Çalışmalar .....	24
<b>3. MATERYAL VE METOT</b> .....	41
3.1. Materyal .....	41
3.1.1. Kullanılan Kimyasal Maddeler .....	41
3.1.2. Karakterizasyon İçin Kullanılan Cihazlar .....	42
3.1.3. Gaz Kromatografi Cihazında Transfer Hidrojenasyon Reaksiyonu İçin Kullanılan Yöntem .....	42
3.2. Metot .....	43

Yapılan çalışmaları üç ana başlıkta toplamak mümkündür. ....	43
i. Ligand dizaynı;.....	43
ii. Ligandların Ru(II) komplekslerinin sentezi, .....	43
iii. Ru(II) komplekslerinin transfer hidrojenasyon reaksiyonlarında katalizör olarak kullanılması ve aktivitelerinin tayini.....	43
3.2.1. 1,10-Fenantrolin Temelli Ligantların Sentezi .....	43
3.2.1.1. 4,5-Diazafluoren-9-on(L1) ve 1H-siklopenta[2,1-b:3,4-b']-dipridin-2,5-dion (L2) Ligandlarının Sentezi .....	43
3.2.2. Ligantların Ru(II) Komplekslerinin Sentezi .....	48
3.2.2.1. [Ru-L1( $\eta^6$ - <i>p</i> -simen)Cl]PF <sub>6</sub> Komplekslerinin Sentezi .....	48
3.2.2.2. [Ru-L2( $\eta^6$ - <i>p</i> -simen)Cl]PF <sub>6</sub> Kompleksinin sentezi.....	49
3.2.2.3. [Ru-L3( $\eta^6$ - <i>p</i> -simen)Cl]PF <sub>6</sub> Kompleksinin sentezi : .....	50
3.2.2.4. [Ru-L4( $\eta^6$ - <i>p</i> -simen)Cl]PF <sub>6</sub> Kompleksinin sentezi.....	51
3.2.2.5. [L5 {Ru( $\eta^6$ - <i>p</i> -simen)Cl} <sub>2</sub> ](PF <sub>6</sub> ) <sub>2</sub> Kompleksinin sentezi:.....	52
<b>4. ARAŞTIRMA BULGULARI</b> .....	55
4.1. Ketonların Transfer Hidrojenasyon Reaksiyonları .....	55
4.1.1. Genel Yöntem .....	55
<b>6. KAYNAKLAR</b> .....	71
LİGANDLARIN IUPAC ADLANDIRMALARI.....	80
<b>ÖZGEÇMİŞ</b> .....	81

## ÖZET

# 1,10-FENANTROLİN TÜREVİ Ru(II) KOMPLEKSLERİNİN SENTEZİ, TANIMLANMASI VE AROMATİK KETONLARIN TRANSFER HİDROJENASYON REAKSİYONLARINDAKİ KATALİTİK AKTİVİTELERİNİN İNCELENMESİ

## YÜKSEK LİSANS TEZİ

Mehmet Fırat BARAN

DİCLE ÜNİVERSİTESİ  
FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ  
KİMYA ANABİLİM DALI

2013

Kimyasal kararlılıkları, redoks ve floresans özelliklerinden dolayı polipridin ve fenantrolinlerin geçiş metal komplekslerine olan ilgi giderek artmaktadır. Bu kompleksler fotokimya, fotofizik ve fotoelektrokimyanın gelişmesinde önemli bir rol oynar.

Fluoren ve fluorenonun azot analogları yüksek biyolojik aktiviteleri, farmasötik uygulama imkanları ve bu az bilinen bileşik sınıfının sentetik öneminden dolayı ilgi çekmektedir. 1,10-fenantrolinin türevi olan ve otuz yıl önce sentezlenen 4,5-diazafluoren-9-on ve 4,5-diazafluoren bileşiği koordinasyon kimyasında önemli bir ligand sınıfı olarak görülmüştür.

Geçiş metal kompleksleriyle katalizlenen, doymamış organik substratların indirgenmesi, hidrojenasyon veya bir donör atomdan hidrojen transferi yoluyla gerçekleştirilebilir ve fonksiyonilize bileşikleri elde etmede sentetik öncüller olan alkoller elde etmede yararlı bir metottür. Transfer hidrojenasyonda katalizör olarak Rh(I), Ru(II) ve Ir(III) kompleksleri yaygın olarak kullanılmış ve etkin katalizörler oldukları kanıtlanmıştır.

Noyori ve çalışma arkadaşları tarafından gösterildiği gibi bünyelerinde 1,2-diaminleri taşıyan Ru(II) kompleksleri karbonil bileşiklerinin transfer hidrojenasyon için etkin katalizörlerdir. *N*-donör ligandları taşıyan değişik türdeki Ru(II) de kompleksleri transfer hidrojenasyonda en iyi katalizörler geliştirmek için çalışılmıştır. Bu amaçla pridin çekirdeği içeren polidentat ligandlar son zamanlarda başarılı bir şekilde kullanılmıştır. Yinede Ru(II) komplekslerinin homojen katalizdeki uygulaması nispeten az çalışılmıştır.

Bu çalışmanın amacı; 1,10-diazafenantrolin türevi ligandların Ru(II) komplekslerini sentezlemek ve tanımlamaktır. Sentezlenen Ru(II) komplekslerinin varlığında ketonların transfer hidrojenasyonun reaksiyonlarındaki katalitik etkinliklerini incelemektir.

**Anahtar Kelimeler:** 1,10-fenantrolin, 4,5-diazafluoren-9-on, 4,5-diazafluren, Homojen Kataliz, Rutenyum, Transfer hidrojenasyon.

## ABSTRACT

### SYNTHESIS AND CHARACTERIZATION OF 1,10-PHENANTHROLINE Ru(II) COMPLEXES AND INVESTIGATION OF THEIR CATALYTIC ACTIVITY IN TRANSFER HYDROGENATION REACTIONS OF AROMATIC KETONES

MSc THESIS

Mehmet Firat BARAN

UNIVERSITY OF DICLE  
INSTITUTE OF NATURAL SCIENCES  
DEPARTMENT OF CHEMISTRY

2013

There has been increasing interest in transition metals polypyridine and phenanthroline complexes in recent years due to their chemical stability, redox and fluorescent properties. These complexes play an important role in the development of photochemistry, photophysics and photoelectrochemistry.

The chemistry of nitrogen analogues of fluorene and fluorenone is of interest owing to high biological activity and the possibility of pharmaceutical application, as well as the synthetic importance of this less known class of compounds. 4,5-diazafluore-9-one and 4,5-diazafluorene, are a derivative of 1,10-phenanthroline, reported three decades ago have been expected to be superior ligands with many coordination chemistry and have attracted a lot of research interest.

Reduction of unsaturated organic substrates, catalyzed by complexes of transition metals can be accomplished by hydrogenation or by hydrogen transfer from a donor, has been one of the useful methods to obtain alcohols which are versatile synthetic precursors to give functionalized compounds. As catalysts for transfer hydrogenation Rh(I), Ru(II) and Ir(III) complexes have been widely used and proved to be effective catalysts.

As shown by Noyori and co-workers Ru(II) complexes bearing 1,2-diamines are good catalysts for transfer hydrogenation of carbonyl compounds, various types of the Ru(II) complexes bearing N-donor ligands aimed to identify the best Ru(II) catalysts for transfer hydrogenation. For this purpose, polydentate ligands containing pyridine nucleous recently led to significant success. Nonetheless, application of such Ru(II) complexes in homogeneous catalysis are relatively less studied.

The aim of the present work has been to synthesize and characterize the Ru(II) complexes of rather little known ligands derived from 1,10-diazaphenanthrene and to examine their catalytic activities in transfer hydrogenation of ketones.

**Key Words:** 1,10-phenanthroline, 4,5-diazafluorene, 4,5-diazafluore-9-one, Homogeneous Catalysis, Ruthenium, Transfer Hydrogenation

## TABLO LİSTESİ

<u>Tablo No</u>		<u>SayfaNo</u>
<b>Tablo 4.1.</b>	[RuL1( $\eta^6$ - <i>p</i> -sime)Cl]PF <sub>6</sub> ( <b>L1-Ru</b> ) ile katalizlenen asetofenonun transfer hidrojenasyonu	55
<b>Tablo 4.2.</b>	[RuL1( $\eta^6$ - <i>p</i> -sime)Cl]PF <sub>6</sub> ( <b>L1-Ru</b> ) ile katalizlenen asetofenonun türevlerinin transfer hidrojenasyonu	56
<b>Tablo 4.3.</b>	[RuL2( $\eta^6$ - <i>p</i> -sime)Cl]PF <sub>6</sub> ( <b>L2-Ru</b> ) ile katalizlenen asetofenonun transfer hidrojenasyonu	57
<b>Tablo 4.4.</b>	[RuL2( $\eta^6$ - <i>p</i> -sime)Cl]PF <sub>6</sub> ( <b>L2-Ru</b> ) ile katalizlenen asetofenonun türevlerinin transfer hidrojenasyonu	58
<b>Tablo 4.5.</b>	[RuL3( $\eta^6$ - <i>p</i> -sime)Cl]PF <sub>6</sub> ( <b>L3-Ru</b> ) ile katalizlenen asetofenonun transfer hidrojenasyonu	59
<b>Tablo 4.6.</b>	[RuL3( $\eta^6$ - <i>p</i> -sime)Cl]PF <sub>6</sub> ( <b>L3-Ru</b> ) ile katalizlenen asetofenonun türevlerinin transfer hidrojenasyonu	60
<b>Tablo 4.7.</b>	[RuL4( $\eta^6$ - <i>p</i> -sime)Cl]PF <sub>6</sub> ( <b>L4-Ru</b> ) ile katalizlenen asetofenonun transfer hidrojenasyonu	61
<b>Tablo 4.8.</b>	[RuL4( $\eta^6$ - <i>p</i> -sime)Cl]PF <sub>6</sub> ( <b>L4-Ru</b> ) ile katalizlenen asetofenonun türevlerinin transfer hidrojenasyonu	62
<b>Tablo 4.9.</b>	[{Ru( $\eta^6$ - <i>p</i> -sime)Cl} <sub>2</sub> L5](PF <sub>6</sub> ) <sub>2</sub> ( <b>L5-Ru</b> ) ile katalizlenen asetofenonun transfer hidrojenasyonu	63
<b>Tablo4.10.</b>	[{Ru( $\eta^6$ - <i>p</i> -sime)Cl} <sub>2</sub> L5](PF <sub>6</sub> ) <sub>2</sub> ( <b>L5-Ru</b> ) ile katalizlenen asetofenonun türevlerinin transfer hidrojenasyonu	64
<b>Tablo4.11.</b>	[{Ru( $\eta^6$ - <i>p</i> -sime)Cl} <sub>2</sub> L6](PF <sub>6</sub> ) <sub>2</sub> ( <b>L6-Ru</b> ) ile katalizlenen asetofenonun transfer hidrojenasyonu	65
<b>Tablo4.12.</b>	[{Ru( $\eta^6$ - <i>p</i> -sime)Cl} <sub>2</sub> L6](PF <sub>6</sub> ) <sub>2</sub> ( <b>L6-Ru</b> ) ile katalizlenen asetofenonun türevlerinin transfer hidrojenasyonu	66
<b>Tablo4.13.</b>	[{Ru( $\eta^6$ - <i>p</i> -sime)Cl} <sub>2</sub> L7](PF <sub>6</sub> ) <sub>2</sub> ( <b>L7-Ru</b> ) ile katalizlenen asetofenonun transfer hidrojenasyonu	67
<b>Tablo4.14.</b>	[{Ru( $\eta^6$ - <i>p</i> -sime)Cl} <sub>2</sub> L7](PF <sub>6</sub> ) <sub>2</sub> ( <b>L7-Ru</b> ) ile katalizlenen asetofenonun türevlerinin transfer hidrojenasyonu	68



## ŞEKİL LİSTESİ

<u>Şekil No</u>		<u>SayfaNo</u>
Şekil 2.1.	Organik bileşiklerin moleküler hidrojenasyon metoduyla indirgenmesi	13
Şekil 2.2.	Çoklu bağların transfer hidrojenasyon metoduyla indirgenmesi	14
Şekil 2.3.	Ketonların “Meerwein-Ponndorf-Verlay (MPV)” yöntemi ile ikincil alkollere indirgenmesi	14
Şekil 2.4.	İkincil alkollerin “Oppenauer Yöntemi” ile ketonlara yükseltgenmesi	15
Şekil 2.5.	Prokiral ketonların Al(OR) <sub>3</sub> ile transfer hidrojenasyonu	15
Şekil 2.6.	Meerwein-Ponndorf-Verley (MPV) mekanizması	16
Şekil 2.7.	Hidrojen sunucunun metale katılması	17
Şekil 2.8.	2-propanolün hidrojen kaynağı olarak kullanımı	18
Şekil 2.9.	Formik asitin hidrojen kaynağı olarak kullanımı	19
Şekil 2.10.	Ir(I) bipyridin, fenantrolin ve türevlerinin kompleksleri varlığında ketonların izopropanol ile indirgenmesinin mekanizması.	20
Şekil 2.11.	Metal-ligand bifonksiyonel katalizi yoluyla Ru-monohidrit üzerinden H-transferinin geçiş hali	22
Şekil 3.1.	[RuL1(η <sup>6</sup> - <i>p</i> -simen)Cl]PF <sub>6</sub> kompleksinin sentezi	48
Şekil 3.2.	[RuL2(η <sup>6</sup> - <i>p</i> -simen)Cl]PF <sub>6</sub> kompleksinin sentezi	49
Şekil 3.3.	[RuL3(η <sup>6</sup> - <i>p</i> -simen)Cl]PF <sub>6</sub> kompleksinin sentezi	50
Şekil 3.4.	[RuL4(η <sup>6</sup> - <i>p</i> -simen)Cl]PF <sub>6</sub> kompleksinin sentezi	51
Şekil 3.5.	[{Ru(η <sup>6</sup> - <i>p</i> -simen)Cl} <sub>2</sub> L5](PF <sub>6</sub> ) <sub>2</sub> kompleksinin sentezi	52
Şekil 3.6.	[{Ru(η <sup>6</sup> - <i>p</i> -simen)Cl} <sub>2</sub> L6](PF <sub>6</sub> ) <sub>2</sub> kompleksinin sentezi	53
Şekil 3.7.	[{Ru(η <sup>6</sup> - <i>p</i> -simen)Cl} <sub>2</sub> L7](PF <sub>6</sub> ) <sub>2</sub> kompleksinin sentezi	54
Şekil 4.1.	Ketonların transfer hidrojenasyon reaksiyonu ile ikincil alkollere indirgenmesi	55

## EK LİSTESİ

**Ek No**

**SayfaNo**

**Ek 1.**

LİGANDLARIN IUPAC ADLANDIRMALARI

83

## SİMGELER VE KISALTMALAR

Ar	Aril
CDCl <sub>3</sub>	Dötero kloroform
CH <sub>2</sub> Cl <sub>2</sub>	Diklorometan
Daf	4,5- diazafluoren
Daf-on	4,5- diazafluoren-on
Dak.	Dakika
DEPT	Distortionless Enhancement by Polarization Transfer
DMF	N,N'-Dimetilformamit
DMSO-d <sub>6</sub>	Döterodimetilsülfoksit
Dön.	Dönüşüm
ee	Enantiyomerik fazlalık
Et <sub>3</sub> N	Trietilamin
GC	Gaz Kromatografisi
HETCOR	Heteronükleer korrelasyon ( <sup>13</sup> C- <sup>1</sup> H)
IR	Infrared
<i>J</i>	Kapling sabiti
KMnO <sub>4</sub>	Potasyum permanganat
NaOH	Sodyum hidroksit
NBR	N-bromosüksinimid
NMR	Nükleer Magnetik Rezonans
ppm	Part Per Million (milyonda bir)
R	Alkil
TH	Transfer Hidrojenasyon
THF	Tetrahidrofuran
sa	Saat
$\nu$	Frekans (cm <sup>-1</sup> )
$\delta$	Kimyasal Kayma

## 1.GİRİŞ

### 1.1. *N*-Donör Bileşikler

Metal atomuna azot üzerindeki ortaklanmamış elektron çiftinden koordine olmuş ligantlara *N-donör* ligantlar denir. *N-donör* ligandların metal kompleksleri bir çok organik dönüşümü katalizlediğinden büyük bir ilgi çekmektedir (Patra ve Goldberg 2003). Bu alandaki çalışmalardan biri olan supramoleküler kompleksler kendiliğinden oluştukları için ve bu kompleksler ısıya, ışığa ve elektrik akımına karşı dayanıklı olduğundan bu alandaki çalışmalara ivme kazandırmıştır (Lehn 1988). Bu tür bileşikler elektrokimyasal ve manyetik özellikler göstermektedirler.

Aromatik azot halkalı ligantlar periyodik tablodaki hemen hemen tüm metallerle tepkimeye girdiklerinden koordinasyon kimyasında yaygın olarak kullanılan ligantlardır. Genellikle kullanılan azot halkalı bileşikler fenantrolin ve bipyridinlerdir. Bunlar kuvvetli alan ligantları olduğundan düşük oksidasyon basamağına sahip metal iyonları ile kararlı kompleksler oluştururlar. *N-donör* ligantlar sınıfında olan polipiridin kompleksleri, 2,2'-bipyridin, polipiridin, *ter*-piridin ve 1,10-fenantrolin gibi çok dişli ligantların metal iyonlarıyla yaptıkları koordinasyon bileşikleridir (Doğan 2006).

#### 1.1.2. Bipyridin ve Türevlerinin Kimyası

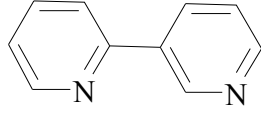
Fonksiyonel 2,2'-bipyridinler önemli ve geniş kullanım alanlarına sahip ligantlardır. Periyodik tablodaki bütün geçiş metalleriyle koordinasyon kompleksi yapabilme yeteneğine sahiptirler (Tadesse ve ark. 1999). Heterosiklik bazlar olan 2,2'-bipyridin, 1,10-fenantrolin ve *ter*-piridin türevlerinin periyodik tablodaki geçiş metal iyonlarıyla verdiği koordinasyon yapıları yoğun olarak çalışılmıştır (Gamerio 1997).

2,2'-bipyridinler yüksek kararlı metal şelatları  $\alpha$ -diimin kromoforuna sahiptirler. Bu ligand ile en iyi çalışan metal iyonu demir(II) geçiş metalidir. Bu kararlılık metal ligand arasındaki çift bağ karakterinden,  $\pi$  bağı yada geri bağlanmadan kaynaklanmaktadır.

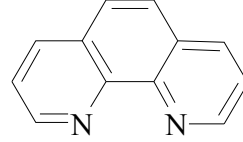
2,2'-bipyridin bileşiği demir bileşiği ve demir tuzlarıyla yoğun kırmızı renkli kompleksler oluşturur ve demir iyonları için hassas kalitatif belirteçler olarak kullanılırlar.

2,2'-bipyridin ve 1,10-fenantrolin rutenyum kompleksleri büyüleyici fotokimyasal özelliklerinden dolayı geniş ölçüde çalışılmıştır. Bu çalışmalarda

bipridinlerin elektron transferleri, yapay fotosentezleri ve fotokatalizleri üzerinde yoğun bir şekilde çalışılmıştır (Tadesse ve ark. 1999).



2,2'-Bipiridin (1)



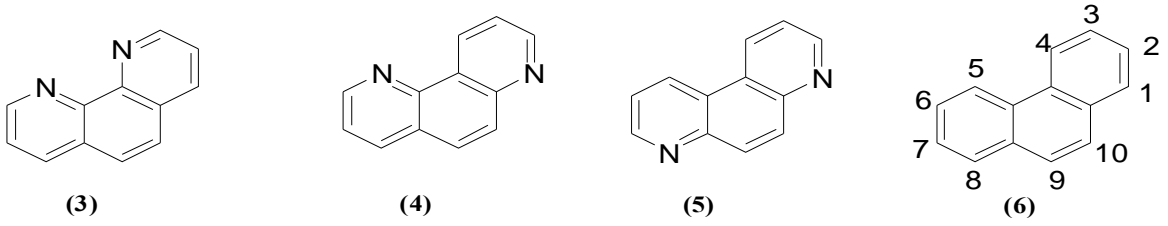
1,10-fenantrolin (2)

Bu ligandlarda göreceli olarak düşük uzantıda  $\pi^*$  orbitallerinin bulunması oldukça renkli koordinasyon bileşikleri vermesine neden olmaktadır. Ligantlarda  $\pi \rightarrow \pi^*$  geçişlerinin aktif olmasına rağmen başlıca  $d \rightarrow \pi^*$  yük transfer geçişlerinin baskın olduğuna kanaat getirilmektedir. Bunlar negatif yüklerin aşırısıyla inorganik yada organometalik türlere stabilize olarak değişime uğrayabilirler. Ayrıca  $\pi^*$  orbital ligantlarında elektron ilavesiyle rahat bir şekilde daha basit komplekslere dönüştürülebilirler. Bunlar  $\pi^*$  orbitalleri olan ligantların büyük bir işlevselliğinden çok düşük oksidasyon basamaklarında metallerin stabilize olmasıyla negatif moleküler iyonlar olarak hareket edebilirler. Bu özelliklerinden dolayı birçok alanda bipridin kompleksleri kullanılmaktadır. Terpiridin ve fenantrolin yapıları da benzer şekilde davranmaktadırlar (Gamerio, 1997).

2,2'-bipiridin ligandı supramoleküler inorganik yapılarda kendiliğinden oluşabilme özelliğine sahip yapıların en karmaşığında en basitine kadar merkez rolü oynamıştır. Bu ligandları içeren çeşitli organize olmuş yapılar metal iyonlarıyla çok iyi tanınabilen yapılar ortaya koymaktadırlar (Mathieu ve ark. 2006; Olay 2006).

### 1.2. Fenantrolinler

Fenantren, halka sistemindeki  $-CH=$  gruplarının yerine  $-N=$  geçmesi ile oluşan heterosiklik halka sistemlerine verilen isimdir. (3), (4) ve (5) nolu fenantrolin halka sistemleri 4,5-diazafenantren(3), 1,5-diazafenantren(4) ve 1,8-diazafenantren(5) olarak adlandırılır. Bu numaralandırma (6) nolu halka sisteminden yararlanılarak yapılmıştır. Aşağıda gösterilen (3), (4) ve (5) nolu heterohalkalı yapılar sırasıyla *o*-, *p*- ve *m*- yapılar fenilendiaminden elde edildiğinden bu yapılara *o*-fenantrolin, *p*-fenantrolin ve *m*-fenantrolin adı verilir (Kermack ve McKail 1994).



4,5-diazafenantren daha çok 1,10-fenantrolin olarak bilinir. 1,10-fenantrolin renksiz kristal yapıda, suda az çözünen çift dişli bir liganttır. 1,10-fenantrolin ve türevleri yüksek yükseltgenme-indirgenme potansiyeline sahip olmaları ve metal şelatlayıcı özelliklerinden dolayı analitik ve anorganik kimyada özellikle de koordinasyon kimyasında ligand olarak geniş bir kullanım alanına sahiptir. Son yıllarda 2,2'-bipiridin, 1,10-fenantrolin ve  $\alpha$ -diiminlerinin substitüe türevlerinin sistematik incelemeleri sonucunda çeşitli bileşikler sentezlenmiş ve başarılı sonuçlar elde edilmiştir (Amouyal ve ark. 1990). Bu maddelerin makrosiklik bileşiklerle birleştirilmeleri üzerinde yoğun çalışmalar yapılmıştır. Bu bileşiklerin kararlılık ve fotosensör özelliklerinden dolayı elektrokimyasal ve fotokimyasal olarak çok elektronlu sistemlerde uzak mesafe elektron yada enerji transferi üzerine son yıllarda yoğun araştırmalar yapılmaktadır (Masood ve Hodson 1993).

1,10-fenantrolin türevi makrosiklik bileşikler kararlı yapıları ve  $\pi$  elektron sistemleriyle katalitik fonksiyonlar göstermeye yatkın bileşiklerdir (Bolger ve ark. 1996). 1,10-fenantrolin düzlemsel heterohalkalı bir yapıya sahip olduğundan geçiş metalleriyle oluşturduğu kararlı kompleksleri alan etkili transistörler, ışık yayan diyotlar, lazerler ve fotovoltatik piller gibi bir çok elektronik sistemlerin tasarımında kullanılmaktadır (De Farias ve Airolti 2003; Leontie 2005). Bunun yanısıra 1,10-fenantrolin; fosforesans emisyonu, iyi redoks kimyası ve yüksek kararlılık gibi birçok özelliğe sahiptir. Organik fotovoltatik cihazların ileriye dönük en iyi çalışma alanı güneş enerjisinin kimyasal enerjiye dönüştürmesidir. Bu uygulamalarda elde edilen sistemler mor ötesi (UV) dedektörleri olarak kullanmak mümkündür. 1,10-fenantrolin Ru(II) kompleksleri nano kristal güneş pilleri için foto-algılayıcı olarak kullanılırken; 1,10-fenantrolin Cu(II) kompleksleri optik nitrik oksit (NO) sensörlerde foto-aktif baz olarak kullanılmıştır. 1,10-fenantrolin'in sahip olduğu yük transfer hareketliliği, mor ötesi spektral bölgedeki güçlü soğurumu ve parlak ışık yayması gibi özelliklerinden dolayı

lüminesans bazlı optik sensörlerin geliştirilmesinde de kullanılmaktadır. Elektronik teknolojisindeki geniş kullanım alanlarının yanısıra analitik kimya, elektrokimyasal polimerizasyon, kataliz ve biyokimya gibi bir çok alanda çok yönlü kullanımlarından 1,10-fenantrolin ve türevlerine gün geçtikçe ilgi büyümektedir (Mudasir ve ark. 1999). Geçiş metalleriyle oluşturduğu kararlı kompleksler ve DNA interkalasyonu gibi potansiyel uygulamaları bir çok araştırmacıyı bu konulara teşvik etmiştir. 1,10-fenantrolin-Cu(II) kompleksleri kanser ve anti tümör oluşumunu engelleme , mikrop öldürücü gibi biyolojik etki gösterdiğinden bu komplekslere olan ilgi artmaktadır (Zhang ve ark. 2006). 1,10-fenantrolin ve türevlerinin yaklaşık elli yıl önce, bakterileri öldürdüğü belirlenmiş ve pek çok biyolojik aktivite gösterdiği bilinmekteydi (Geraghty ve ark. 1999). Biyolojik alanda sergiledikleri bu gibi özelliklerinden dolayı, 1,10-Fenantrolinin geçiş metalleriyle oluşturduğu kompleksler biyo-sensör tasarımında da kullanılmıştır(Caferoğlu 2002). 1,10-fenantrolin yapısının düzlemsel oluşu sebebiyle DNA çift sarmal yapısı ile etkileşmekte ve özellikle zincirin baz çiftleri arasına eklenmesidir. Bundan dolayı DNA'nın çift sarmal yapısının araştırılması açısından bir çok çalışmaya konu olmuştur (Akgül 2007).

## 2. KAYNAK ÖZETLERİ

### 2.1. Kataliz

Bir kimyasal tepkimenin hızlandırılması işlemine **kataliz**, bu işlemde kullanılan maddelere ise **katalizör** adı verilmektedir. Tersine, tepkime hızını düşürmek için kullanılan maddelere **inhibitör** ya da **negatif katalizör** denilmektedir. Deneyler, katalizde kullanılan katalizörün fiziksel değişikliğe uğrasa bile kimyasal olarak değişmediğini göstermektedir. Çoğu metaller, iyonlar ve moleküller katalizör olarak kullanılabilir. Tepkime reaksiyonu ile aynı fazda bulunan katalizöre **homojen katalizör** denir. Uygulanan işlemlere **homojen kataliz** denir. Tepkime reaksiyonu ile aynı fazda olmayan katalizöre **heterojen katalizör** denir. Uygulanan işleme **heterojen kataliz** denir. Katalizörler kimyasal tepkimelerin aktivasyon enerjisi daha düşük olan bir başka mekanizma üzerinden yürütmesine yol açtığından tepkimenin daha kısa sürede gerçekleşmesini sağlamaktadır. Ancak her katalizör her tepkimeyi katalizleyemez. Bir tepkime için en uygun olan katalizörün hangisi olduğu ancak deney yapılarak bulunur. Katalizörler, aynı reaktiflerden yola çıkıldığında, termodinamik olarak yürütmesi olası olan iki ayrı tepkimeden yalnızca birini katalizleyebilirler. Katalizörlerin olası tepkimelerden yalnızca birini katalizlemesi olgusuna **katalizör seçiciliği**, bir tepkimeyi hızlandırma ölçüsüne ise **katalizör aktifliği** denir. Bir katalizörün aktifliği ve seçiciliği denel yoldan belirlenmektedir.

Sabit sıcaklıkta tepkime hızı reaksiyona giren maddelerin ve katalizörün molaritesine bağlıdır. Katalizörün reaksiyon dengesini değiştirmediği homojen kataliz esnasında, denge sabiti aynı kalır ama denge bileşimi değişmektedir (Sarıkaya 1997).

Bir katalizörün verimliliğini anlatabilmek için genellikle çevrim sayısı (TON) ile ve çevrim frekansı ise (TOF) ile gösterilir. TON bir katalizörün ürün moleküllerine dönüştürdüğü substrat moleküllerinin toplam sayısını ifade ederken, TOF ise birim zamandaki çevrim sayısını ifade eder. Bir katalizörün aktifliğinin ölçüsü TON (*turnover number*) ile katalitik etkinliğinin derecesi ise TOF (*turnover frequency*) ile ölçülmektedir.

**TON**= Oluşan ürünün mol sayısı/ Katalizörün mol sayısı

**TOF**= Oluşan ürünün mol sayısı/ (Katalizörün mol sayısı x Zaman)



Katalizörlerde dikkat edilmesi gereken en önemli hususlardan biri de daha önce bahsedildiği gibi seçiciliktir. Herhangi bir kimyasal tepkimede hedeflenen ürünün elde edilebilmesi için kullanılması gereken en uygun olan katalizör seçilmelidir. Organik kimyada sentez reaksiyonlarında amaçlanan ürünün yanında istenilmeyen birçok yan ürün de elde edildiğinden hedef ürünü reaksiyon ortamından izole etme ve saflaştırma problemleri ortaya çıkmaktadır.

### 2.1.1. Homojen Kataliz

Tepkime karışımı ile aynı faz içerisinde bulunan bir katalizöre **homojen katalizör** ve uygulanan işleme **homojen kataliz** denir. Gaz fazında ve çözeltilerde yürüyen çoğu reaksiyonlarda homojen katalizör kullanılır. Ara basamaklarda yer alan homojen katalizör tepkimede yer almaz. Homojen kataliz sisteminde kullanılan katalizörler moleküler yapıdadırlar. Reaktifler katalizöre koordine olup çeşitli aşamalardan geçerek katalizörden ayrılıp ürüne dönüşürler. Homojen katalizde katalizörlere bağlanan ligandların modifikasyonu ile seçicilik özellikleri arttırılabilir yada katalizöre farklı özellikler kazandırılabilir. Bu amaçla çok sayıda ligand sentezlenmiştir. Günümüzde yaygın olarak kullanılan bazı önemli homojen katalitik tepkimeler alkenlerin hidroformillenmesi (Okso işlemi), alkenlerin oksitlenmesi (Wacker işlemi), metanolün asetik asite karbonillenmesi (Monsanto işlemi), bütadienin adiponitrile hidrosiyanürülenmesi, etenin oligomerleşmesi, olefin metatezi (alken dismütasyonu) ve prokiral alkenlerin asimetric hidrojenlenmesi reaksiyonlarıdır. Homojen katalizör için aktif olan hidrojen sunucuları alkoller, hidroaromatikler, siklik eterler, formik asit ve askorbik asittir.

Homojen kataliz tepkimelerinde, reaktifle ve katalizör her ikisi de aynı fazda bulunur. Homojen katalizlemede, daha uygun tepkime ortamlarında tepkimenin gerçekleşmesi ve seçiciliğin yüksek olması gibi avantajların yanında, pahalı katalizörlerin geri kazanımının zor olması gibi dezavantlar da vardır. Homojen katalizörlerin çoğu termal olarak hassas maddelerdir ve genellikle 150 °C'nin üzerinde bozunurlar. Ürünleri katalizörden ayırmak için düşük basınçta destilasyon işlemi yapılması pahalı katalizörlerin bozunmasına neden olduğu için bu yolla ayırma yapılamamaktadır. Kromatografi ve ekstraksiyon gibi ayırma metotlarında da katalizör geri kazanılamadığı için bu teknikler tercih edilmez. Ürünlerin reaktiflerden ayrılmasının zor olması ve genellikle toksik etkiye sahip organik çözücülerin

kullanılması, homojen katalizin dezavantajlarından. Fakat homojen katalizde katalizör aktivitesinin ve seçiciliğinin yüksek olması nedeniyle atık problemi azalmakta ve ürünlerin saflaştırılması kısmen daha kolay olmaktadır (Elma 2010).

### 2.1.2. Heterojen Kataliz

Tepkime karışımında ikinci bir faz olarak bulunan katalizör çeşidine ise *heterojen katalizör* ve uygulanan işleme *heterojen kataliz* denir. Çoğunlukla endüstriyel ve sanayi alanlarında kullanılan tepkimelerdir. Örneğin  $H_2SO_4$  üretimi esnasında kükürdioksitin kükürt triokside dönüşmesini sağlayan katalizörler Pt ve  $V_2O_5$ , karbonmonoksit ile hidrojenden metanol oluşumu ZnO tarafından heterojen olarak katalizlenir.

Heterojen katalizörler için yaygın olarak hidrojen sunucuları hidrazin, formik asit ve format, fosfinik asit ve fosfinat, indolin ve sikloheksandır.

Heterojen katalizörlerin birçoğu metaller, metal oksitleri ve metal asitleridir. Metal katalizör olarak genellikle Fe, Co, Ni, Pd, Pt, Cr, Mn, W, Ag ve Cu kullanılmaktadır. Metalik katalizörlerin çoğu d orbitalleri kısmen boş olduğundan dolayı tepkimeye giren maddeleri kimyasal olarak rahatlıkla adsorplayabilen geçiş metallere aittir. En çok kullanılan metal oksidi katalizörleri;  $Al_2O_3$ ,  $Cr_2O_3$ ,  $V_2O_5$ , ZnO, NiO ve  $Fe_2O_3$  şeklinde, asit katalizörleri ise  $H_3PO_4$  ve  $H_2SO_4$  şeklinde sıralayabiliriz (Sarıkaya 1997).

Heterojen kataliz, katalizörün geri kazanımının kolay olması ve maliyetinin düşük olması gibi avantajları nedeniyle endüstride kimyasal madde sentezi için en çok kullanılan yöntemlerden biridir. Heterojen katalizde reaktif ve substratlar katalizörün yüzeyine geçici olarak adsorbe olur. Temas yüzeyini artırmak için gözenekli katılar içerisinde dağılırlar. Katalizör taşıyıcısı denilen bu gözenekli yapıların başında silika jel ( $SiO_2$ ),  $Al_2O_3$  ve aktif kömür gelir. Katalizör desteği her reaksiyon için ayrı hazırlanır. Katalizör desteğine örnek vercek olursak Zn/SiO<sub>2</sub>, H<sub>3</sub>PO<sub>4</sub>/kil ve Pd/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> verilebilir.

Heterojen katalizde, katalizör reaktiflerden farklı bir fazda bulunur ve reaksiyon sonunda rahatlıkla ayrılabilmesine yol açar. Fakat reaksiyon koşullarının oldukça güç olması (yüksek sıcaklık ve basınç gibi) ve katalizörün seçiciliğinin düşük olması gibi dezavantajları da bulunmaktadır (Göktürk 2008).

Heterojen katalizörlere çok güçlü bir şekilde bağlanarak küçük miktarların katalitik etkinliğinin azalmasına yol açan bazı maddelere inhibitör denir. İnhibitör tepkimeye giren ürünlerin içinde safsızlık olarak bulunmakta veya tepkime esnasında yan ürün olarak ortaya çıkabilir. Ortaklanmamış elektron çifti bulunan  $H_2S$ ,  $CS_2$ ,  $HCN$ ,  $PH_3$ , ve  $CO$  gibi S, N, C ya da P içerikli bileşiklerinin yanısıra Hg, Pb ve As gibi metaller katalitik inhibitörü etkimektedir (Sarıkaya 1997).

### 2.1.3. Homojen ve Heterojen Katalizör Sistemlerinin karşılaştırılması

Heterojen katalizlenmiş birçok tepkime, uygun bir katı yüzeyinde gerçekleştirilerek katalizlenebilir. Bu tür tepkimelerde ara ürünler katalizör yüzeyinde oluşurlar ve katalizör, tepken ve ürünlerden farklı bir fazdadır. Heterojen katalizin mekanizması tam olarak bilinmemekle birlikte, katıdaki yüzey atomlarının  $d$  orbitalleri ve  $d$  elektronlarının önemli işlevlerinin olduğu sanılmaktadır. Heterojen katalizin en önemli yanı gaz ya da çözelti fazında bulunan tepkenlerin katalizör yüzeyine tutunmalarıdır. Ancak yüzeydeki atomların hepsi katalizör görevi göremezler. Bu görevi yapan bölgeye **etkin bölge** denir. Temelde heterojen kataliz; tepkimeye girenlerin adsorplanıp yüzeye yayılması, etkin bölgede tepkime ve adsorplanmış ürünlerin oluşarak katalizör yüzeyinden uzaklaşması basamaklarından oluşur.

Homojen katalizörler ise, tepkimeye girenlerle birlikte reaksiyon boyunca çözünebilir katalizörlerdir. Bu katalizörler, tepkimede tepkenler ve ürünler beraber çözücü içinde homojen olarak çözünürler. Geçiş metal kompleksi olan homojen katalizörlerin önemi, heterojen katalizörlerin baskın bir şekilde kullanıldığı kimya endüstrisinde hızla artmıştır. Sanayide yüksek seçiciliği olan homojen katalizörlerin geliştirilmesine ilgi duyulması sürpriz değildir. Amaca uygun olarak yapılandırılmış katalizör molekülleri, tepkimelere yüksek bir seçicilik kazandırabilir. Bu nedenle homojen katalizör sistemlerinin kullanılmaları ve çalışılmaları heterojen katalizörlere göre daha kolaydır. İki tür arasında açık bir ayrım yoktur fakat heterojen katalizörler için aktif olan bazı hidrojen sunucuları suda çözünebilir inorganik tuzlardır ve homojen katalizörlerle birlikte kullanılamazlar. Son yıllarda trialkilsilan ve trialkilalay türevlerinin hem homo- hem heterojen katalizörler için iyi hidrojen sunucuları oldukları saptanmıştır.

Homojen katalizörlerin aktif bölgelerinin, parçalı moleküllerden yani metal ve buna bağlı ligandlardan oluşmuş olması yapılarının aydınlatılmasında ve reaksiyon kinetiğinin takibinde kolaylık sağlar. Ayrıca reaksiyon mekanizması nispeten standart teknikler kullanarak da belirlenebilir. Homojen katalizörler, heterojen katalizörlere göre çok daha seçici olmaları ve termal kararlılığının yanında substratla değişimlerinin çok kolay olması bilinen avantajlarıdır. Heterojen katalizin üstünlüğü reaksiyon sonunda rahat bir şekilde ayrılmasıdır. Sıvı-sıvı reaksiyonlarda homojen katalizör sıvı ise bunu ayırmak için ayrıca bir işlem daha gerektirir ki bu da homojen katalizörün dezavantajıdır (Göktürk 2008).

#### 2.1.4. Organometalik Kataliz

Modern kimyada hemen hemen bütün kimyasalların %80'i bir ya da birden çok basamakta katalizörler kullanılarak elde edilirler. Bir katalizör termodinamik olarak mümkün olan bir reaksiyonun hızını, aktivasyon enerjisini kısa bir yol üzerinden yürümesini sağlayarak hızlandırır. Katalizörlerin kullanımı reaksiyonu hızlandırır ve reaksiyona seçicilik sağlar (Cornils ve ark. 2000). Katalizörler reaksiyon sonunda miktar olarak değişmezler (Bond 1987). Geçiş metal komplekslerini içeren homojen katalizli reaksiyonlar kimya alanında önemli bir yere sahiptirler. Yüksek seçicilik gerektiren (regio,kemo ve enantiyoseçicilik) organik dönüşümlerde yaygın olarak kullanılırlar (Bond 1987). Sharpless, Noyori ve Knowless asimetric homojen kataliz reaksiyonları konusundaki çalışmaları ile 2001 yılında Nobel Kimya ödülünü kazanmışlardır. Bu icatları özellikle kiral seçici ilaç ve materyallerin üretimi ve geliştirmesiyle ilgili çalışmalara büyük bir hız kazandırmıştır. İlaç ve kimyasal endüstrisinde özellikle üretim aşamasında hedeflenen ürüne göre 100 kat ve yağ rafinesinde ise bu miktar 1000 kat daha fazla atık madde üretilmektedir (Sheldon 1994). Bu sonuçlar daha çevre dostu katalitik metodların gelişmesini hızlandırmıştır. Özellikle dayanıklılık bakımından ve yüksek seçiciliğe sahip katalizörlerin geliştirilmesi bu tür çalışmalara önem ve de hız kazandırmıştır. Ham madde kullanımındaki atık miktarını minimum hale getirmek için ve elde edilecek ürün miktarını maksimum hale getirmek için bu yöntemlerde kullanılan çözücüler ve katalizörler çok önemlidir. Bundan dolayı atık miktarı ne kadar azaltılırsa yeşil kimyanın gelişmesi açısından oldukça önemli faktörlerdir.

Organometalik bileşikler metal ile karbon atomları arasında bir veya birden daha fazla polar bağ içeren bileşiklerdir (Elschenbroich ve Salzer 1992). 19.yüzyılın başlarında üre ile başlayan çalışmalar sonrasında 1887 yılında Reformasky'in çalışmaları sonucunda ilk organometalik bileşik olan organoçinko sentezlenmiştir (Reformasky 1887). Bu çalışmanın ardından Barbier de 20.yy'ın başlarında organomagnezyum bileşiği üzerine birtakım çalışmalar yapmıştır. Grignard ise organomagnezyum bileşiğinin halojenleri üzerine bir çok çalışma yapmıştır (Barbier, 1899; Grignard, 1900; Blomberg, ve Hartog, 1977). Bunun yanısıra organolityum üzerine de bir takım çalışmalar yapılmıştır (Schlosser 1994).

Geçiş metalleri periyodik tablonun ortasına yerleşmiş olup bir yerine iki valens elektron kabuğuna sahip metalik elementler olarak adlandırılır. Geçiş metalleri katalitik çevrim süresince oksidasyon adımlarını rahatlıkla değiştirebilmesi ve katalitik reaksiyonun aktivasyon enerji bariyerini düşük enerji ile geçebildiğinden katalizör olarak kullanılması uygundur. Homojen katalizde çoğunlukla kullanılan geçiş metallerine Ru, Pt, Ni, Co, Rh ve Pd örnek verilebilir (Aydemir 2008).

Organometalik kataliz etki şekli:

- Reaksiyona giren maddelerin bir geçiş metaline koordine olması ve bunların birbirleri ile yakın durumda olmaları reaksiyona girmelerini ılımlı hale getirir (örneğin; alkinlerin siklooligomerleşmesi).
- Reaktifler bir geçiş metaline koordine olarak sonraki reaksiyonlar için aktif hale gelirler (Örneğin; alkenlerin hidrojenlenmesi).
- Bir organik substratın bir geçiş metaline koordinasyonu nükleofilik saldırı yapmasını sağlayabilir (Örneğin; etilenin asetaldehide PdCl<sub>2</sub> katalizliğinde yükseltgenmesi).

Bundan dolayı katalitik aktif sistemler ya boş koordinasyon merkezine sahip olması gerekir yada ilk ayrışma basamağında bu özelliğe sahip türleri oluşturabilmelidirler.

Bir organometalik katalizin reaksiyon mekanizmasının anlaşılması için 16/18 elektron kuralından faydalanılabilir.

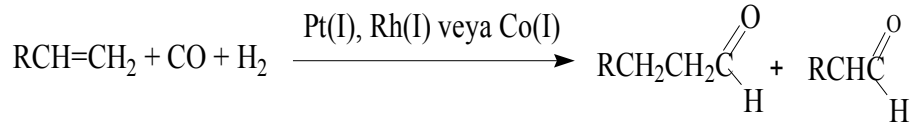
- Geçiş metallere dıamagnetik organometalik kompleksleri normal sıcaklıkta yalnızca merkez metal atomu 18 veya 16 değerklik elektronuna sahip ise kompleks kararlıdır.
- Organometalik reaksiyonlar 18 veya 16 değerklik elektronlu ara ürünleri içeren ana basamaklar üzerinden yürür.

Bu iki durum oluşabilecek komplekslerin sayısını sınırlamaktadır

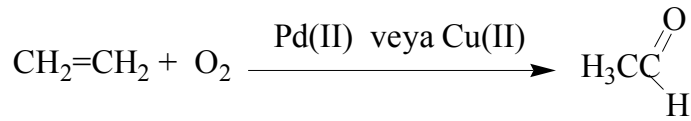
(Elschenbroich ve Salzer 1989 ).

Endüstride yaygın olarak kullanılan katalitik tepkimeler;

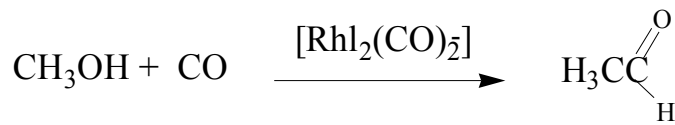
Alkenlerin hidroformillenmesi;



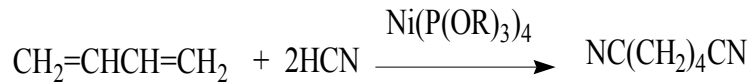
Alkenlerin oksitlenmesi;



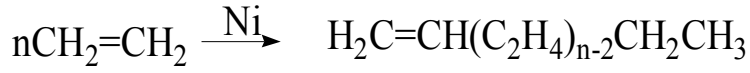
Metanolun asetik aside karbonillenmesi;



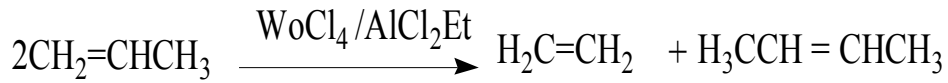
Butadienin adiponitrile hidrosiyandırleşmesi;



Etilenin oligomerleşmesi;



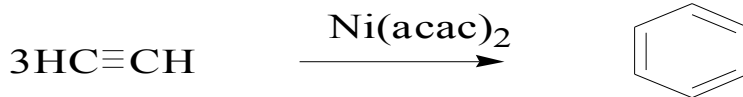
Olefin metatezi;



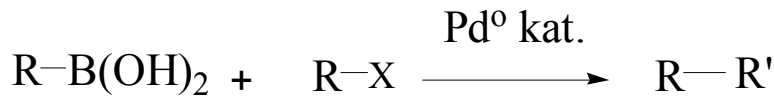
Prokiral alkenlerin asimetrik hidrojenlenmesi;



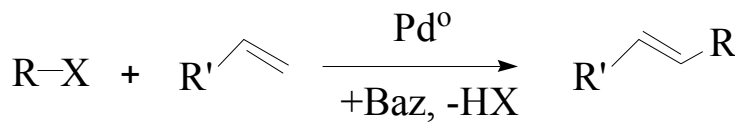
Asetilenin siklotrimerleşmesi



Suzuki-Miyaura çapraz eşleşme reaksiyonu;



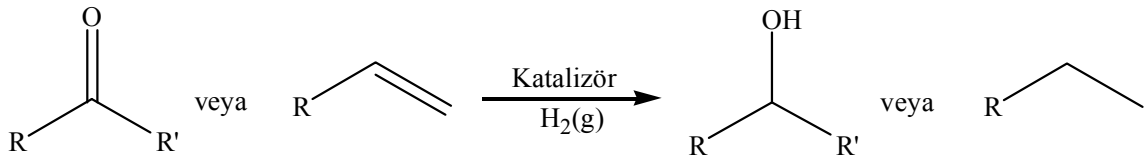
Mizoroki-Heck çapraz eşleşme reaksiyonu;



## 2.2. Hidrojenasyon

### 2.2.1. Moleküler Hidrojenasyon

Moleküler hidrojenasyon, genellikle uygulandığı maddelere (H<sub>2</sub>) gazı katılmasıdır (Bena 2003; Gürbüz 2009). Hidrojenasyon genellikle nitriller, alkinler, alkenler ve ketonlar için önemli bir reaksiyondur (Çetinkaya ve ark. 2010). Bu tür reaksiyonlar genellikle büyük çaplı kaplarda ve yüksek basınç uygulanarak yapılır. İlaç endüstrisinde çok değişik uygulama alanlarına sahiptir (www.wikipedia.org).



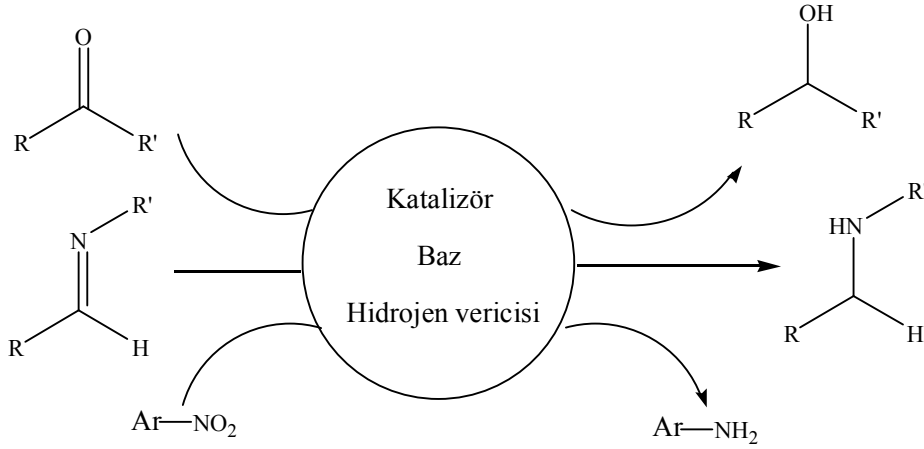
Şekil 2. 1. Organik bileşiklerin moleküler hidrojenasyonla indirgenmesi

Bu metod büyük çaplı kapların maliyetinin yüksek olması ve patlama riski nedeniyle çok fazla talep görmemektedir (Yiğit ve ark. 2006).

### 2.2.2. Transfer Hidrojenasyon

Katalizör varlığında bir hidrojen sağlayıcısı yardımıyla çoklu bağların indirgenmesi hidrojen transfer reaksiyonu veya transfer hidrojenasyon olarak adlandırılır. Bu işlem, katalizör öncülüğünde hidrojen sunucusundan hidrojen ayrılması ve ayrılan bu hidrojenin substratın doymamış fonksiyonel grubuna eklenmesidir (Gladiali ve Alberico 2006; Özdemir ve ark. 2005). Transfer hidrojenasyon termal, fotokimyasal veya katalitik olarak gerçekleşebilir. Katalitik işlemler genellikle yüksek seçicilikle sonuçlanır (Gürbüz ve ark. 2009). Transfer hidrojenasyonun en geniş uygulama alanlarından biri tetralin gibi çözücüler kullanılarak kömürün sıvılaştırılmasıdır (Speight 1983). Ilımlı reaksiyon koşulları, yüksek basınçla hidrojen gazı ve tehlikeli indirgen maddelerin kullanılmaması gibi avantajları nedeniyle katalitik transfer hidrojenasyonu, moleküler hidrojenle yapılan katalitik hidrojenasyona göre alternatifli ve kullanışlı bir metottür.

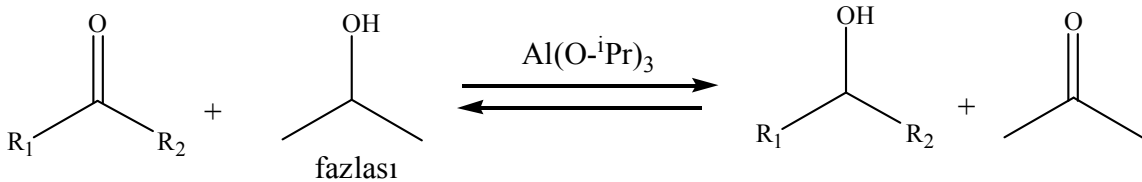




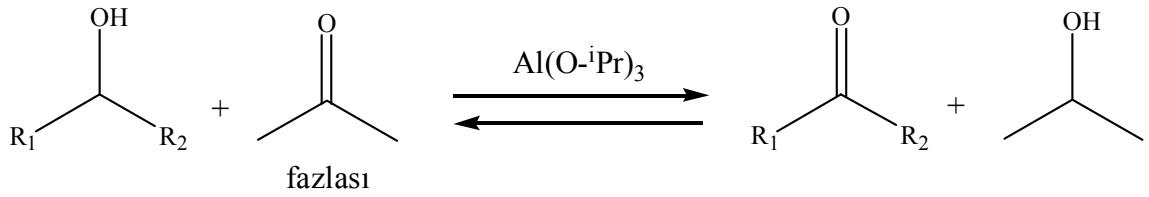
**Şekil 2.2.** Çoklu bağların transfer hidrojenasyonu ile indirgenmesi, Katalizör: metal kompleksi; Baz:  $K_2CO_3$ ,  $NaOH$ ,  $KOH$ ,  $tBuOK$ , Hidrojen vericisi: 2-Propanol,  $HCO_2H/NEt_3$  (Çetinkaya ve ark. 2010).

Transfer hidrojenasyonunda, kullanılan alkollerin ekonomik olarak ucuz olması, kolay bulunabilmesi, çevreye zarar vermemesi ve ılımlı reaksiyon şartlarına sahip olması bu reaksiyonları önemli kılan unsurlardır (Backvall 2002; Ak 2010). Prokiral ketonların asimetrik transfer hidrojenasyonları optikçe aktif sekonder alkollerin sentezlemek için en önemli metottür.

Bir mol hidrojenin ketondan alkole transferi olarak bilinen hidrojen transfer reaksiyonları 1925’den beri bilinmektedir. Orijinal versiyonunda 2-propanolden bir ketona hidrojenin transferinde aliminyum izopropoksit kullanılmış ve bu indirgenmeyi keşfedenler Meerwein-Poondorf-Verley (MPV) indirgenmesi olarak adlandırmıştır (Şekil 2.3), (Meerwein ve Schmidt 1925; Verley 1925; Pondorff 1926). Bu reaksiyonun tersi 1930’ların ortalarında Oppenauer tarafından çalışılmıştır (Şekil 2.4), (Oppenauer, 1937).



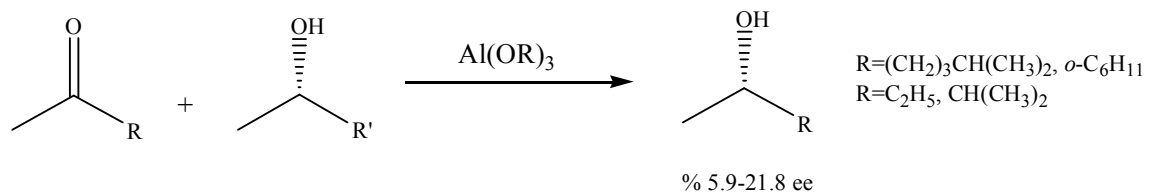
**Şekil 2.3.** Ketonların “Meerwein-Poondorf-Verley (MPV)” yöntemi ile ikincil alkollere indirgenmesi



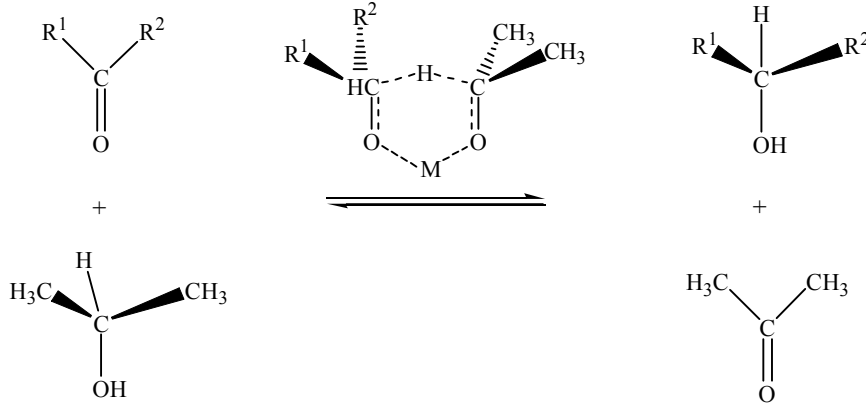
**Şekil 2.4.** İkincil alkollerin “Oppenauer Yöntemi” ile ketonlara yükseltgenmesi

Hidrojen transfer reaksiyonları iki yönlü reaksiyonlardır, başlangıç maddesiyle birlikte alkol veya ketonun fazla kullanılması tepkime yönünü değiştirmektedir. Bundan dolayı ketonların MPV indirgenmesi, örneğin transfer hidrojenasyonda, 2-propanolün fazlası kullanılır. Oppenauer oksidasyonunda keton olarak asetonun fazlası kullanılır (Samec ve ark. 2006).

Doering W. ve Young R.W. rac-Alüminyum alkoksitler varlığında kiral bir alkol, (*S*)-2-bütanol veya (*S*)-3-metil-2-bütanol kullanarak ketonların Meerwin-Ponndorf-Verley (MPV) indirgemesinin asimetrik bir versiyonunu gerçekleştirmek suretiyle kiral alkollerini % 5.9-22 *ee* ile elde ettiler (**Şekil 2.5**), (Doering ve Young 1950). Bu çalışma katalitik asimetrik transfer hidrojenasyon (ATH) ile ilgili ilk yayınlanan makale olması açısından ayrı bir öneme sahiptir. Çalışmalarında elde edilen enantiyo seçicilik değeri pratik olarak çok anlamlı olmasa da, bu sonuçlar hidrojen transferinin şemada gösterildiği gibi altı üyeli bir geçiş hali üzerinden ilerlediğini göstermektedir (**Şekil 2.6**), (Ikariya ve Blacker 2007).



**Şekil 2.5.** Prokiral ketonların  $\text{Al(OR)}_3$  ile transfer hidrojenasyonu



Şekil 2.6. Meervin-Ponndorf-Verley (MPV) mekanizması

Geçiş metal katalizli hidrojen transfer reaksiyonlarına ilk örnek 1960'da Henbest tarafından rapor edilmiştir (Mcpartin ve Mason 1967; Henbest 1964). İridyum hidrür DMSO kompleksi katalizör olarak kullanılarak ılımlı sonuçlar alınmıştır. İlk rutenyum katalizli transfer hidrojen reaksiyonunun pratik olarak kullanımı Sesson ve Blum tarafından bildirilmiştir (Blum ve ark. 1972). Bu tip uygulamalardaki dezavantaj sıcaklığın yüksek ve dönüşümün az olmasıdır.

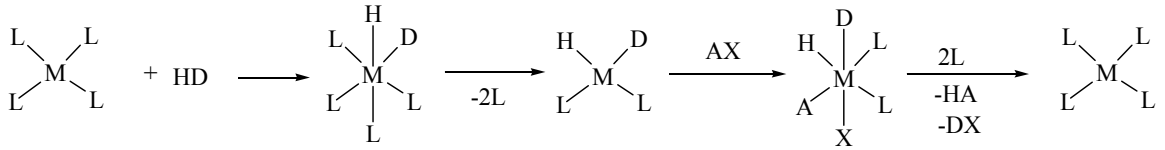
### 2.2.3. Katalitik hidrojen transferi

Periyodik tablonun ikinci geçiş serisinin çoğu elementinin katalitik homojen indirgeme için uygun metallerdir. Pd, Pt, Ru, Ir, Rh, Ni ve Co elementlerinin tuzları ve kompleksleri, moleküler hidrojen veya organik substrat hidrojen sunucudan hidrojen transfer reaksiyonları için katalizör olarak kullanılmıştır. Genellikle, Rh, Ru, ve Ir tuz ve kompleksleri en aktif katalizörler olarak bulunmuştur. Hidrojen transfer reaksiyonlarında homojen ve heterojen katalizörler kullanılabilir. Homojen katalizörler; seçici olmaları, az miktarlarının yeterli olması ve tepkime ortamının ılımlı olması gibi nedenlerle daha çok tercih edilirler.

Geçiş metal tuzlarının ve komplekslerinin katalitik aktivitesi değerlik durumunun hassas dengesi ve kimyasal bağların kuvvetinin sonucudur. Hidrojen sunucusu ile geçiş metali arasındaki çok güçlü bağlar kararlı bileşiklerle sonuçlanır ve bu bileşikler katalitik aktivite göstermezler. Benzer şekilde hidrojen sunucu ve geçiş elementi arasındaki reaksiyonda katalitik aktiflik yoktur. Hidrojen kaynağı sadece geçiş metali tarafından sağlanmamaktadır aynı zamanda hidrojenin substrata transferi gerçekleştiğinde organik substrat bağlanmaya müsait olmalıdır. Katalitik transfer

hidrojenasyon ürünlerinin kendi katalitik aktivitelerini inhibe etmeleri ender rastlanan bir durumdur. Bu yüzden, katalitik aktivite indirgenmiş substratın desorpsiyonuna ve substratın metale bağlanmasıyla oluşan enerjilerin dengesine bağlıdır.

Tepkime akışı **şekil 2.7**'de görüldüğü gibidir. HD hidrojen sunucudur (örneğin formik asitte D=CO<sub>2</sub>H dır) ve AX indirgenebilir organik subüstrattır. Oksidatif katılma ve eliminasyonla indirgenmiş tür HA'nın ve katalizör ML<sub>4</sub> yeniden oluşur.



**Şekil 2.7.** Hidrojen sunucusunun metale katılması

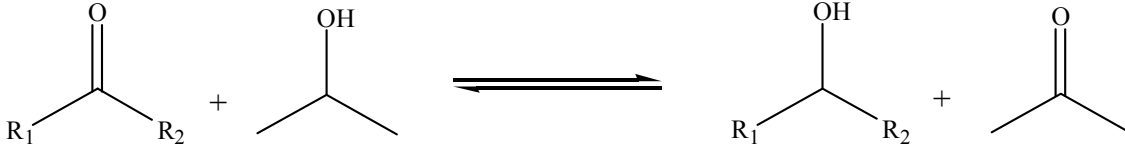
Katalizörün aktivitesi, merkez metal üzerindeki serbest koordinasyon bölgelerinin varlığına yada bir ligandın ayrılmasıyla koordinasyon boşluğunun meydana gelmesine bağlıdır. Bu nedenle, metal kompleksinin koordinasyon sayısı olabilecek maksimum değerden daha az olmalıdır veya doymuş kompleks için ligant-metal bağ uzunluğu ayrılabilir olmalıdır veya ligant çözen, hidrojen sunucu veya hidrojen alıcı substratla yer değiştirebilmelidir.

Çeşitli hidrojen transfer reaksiyonlarında bazı bileşikler metal atomunun merkezine kuvvetlice bağlanır ve aktivitesini öldürür, böyle katalizörler zehirlenmiş olur. Bu nedenle sülfür bileşikleri, bazı fosfinler, CO, O<sub>2</sub>, hidro halojenürler ve bazı çözücüler katalizör zehirleri olarak davranırlar (Nishiguchi 1976; Sasson ve Blum 1887). Bazen katalizör substratın polimerizasyonunu indükleyebilir ve sonuç polimerinde bağlı kaldığı için aktivitesini kaybeder.

Homojen katalizör kullanılan hidrojen transfer reaksiyonlarında sıcaklıklar nadiren düşüktür (Dobson ve ark. 1979) ve genellikle 100-200 °C gibi yüksek sıcaklık gerektirir (Ohkubo ve ark. 1979). Homojen katalizörlerle alakalı diğer bir problem reaksiyon ürünlerinden geri alınamamalarıdır.

### 2.2.4. Transfer Hidrojenasyonda Hidrojen Sunucuları

Ketonların indirgenmesinde genellikle moleküler hidrojen kullanılmaktaydı. Bu metotta büyük ve maliyetli basınç kapları kullanıldığından (patlama riskinden dolayı) moleküler hidrojene alternatif bir yöntem bulunmuştur. Bu yöntemde hidrojen sunucusu olarak formikasit-trietilamin ( $\text{HCO}_2\text{H}/\text{Et}_3\text{N}$ ) veya 2-propanol kullanılır.

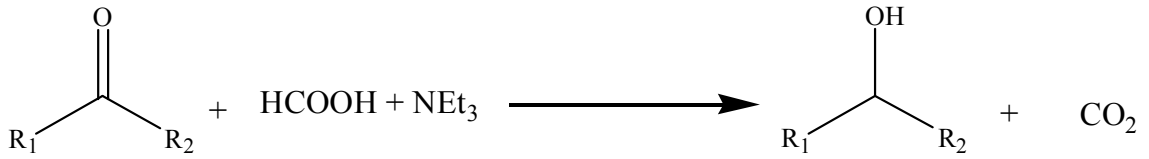


Şekil 2.8. 2-propanolün hidrojen kaynağı olarak kullanımı

Reaksiyonda görüldüğü üzere (Şekil 2.8) 2-propanol asetona yükseltgenir. 2-propanolün ucuz, kolay elde edilebilir olması, çevreye zarar vermemesi ve çözücülerin pH' sını sabit tutması gibi avantajları vardır. 2-propanol çözeltisindeki birçok metal katalizörün ömrü kaynama sıcaklığında bile genellikle yeterince uzun olduğundan reaksiyonların çoğu yüksek dönüşümlerle gerçekleşir. 2-propanol ve ürünün sekonder alkol olması transfer hidrojenasyon reaksiyonlarının tersinir olmasına neden olmaktadır (Gao ve ark. 1996). 2-propanolün çevre dostu ve kolay elde edilmesine rağmen reaksiyonun tersinirliği asimetrik hidrojen transferinde büyük bir dezavantajdır. Ancak aseton oluşur oluşmaz sürekli destillenmesi veya seyreltik çözeltide çalışılması ile bu sınırlamanın üstesinden gelinebilir (Yiğit ve ark. 2006; Venkatachalam ve Ramesh 2005).

Formik asit-trietilamin karışımı 2-propanole göre avantajlı hidrojen kaynağıdır. Çünkü formik asit-trietilaminin açık sistemdeki dehidrojenasyonu  $\text{CO}_2$ 'in açığa çıkmasına neden olur ve reaksiyonun tersinir özelliğini kaybetmesine yol açar (Şekil 2.9.). 5:2 oranındaki formikasit-trietilamin azeotropik karışımı indirgen madde olarak her zaman kullanılır ve bu da oda sıcaklığında tek faz vermesine yol açar. 20-60 °C deki birçok çözücü ile karışabilir ve yüksek substrat derişimi sağlar. Böylece geri dönüşümsüz ve rasemik olmayan yüksek dönüşümler meydana gelir. Formikasit-trietilamin karışımının kullanımında da bazı kısıtlamalar vardır. Bazı kompleksler formik asitin varlığında hızlı bir şekilde bozunmaya uğrayabilir. Katalitik aktivitelerini

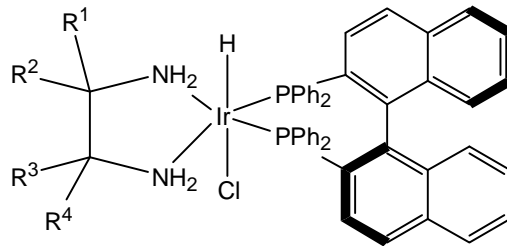
tamamen kaybedebilirler. Çünkü formik asit, baz tarafından desteklenen aktivasyon süresinin basamaklarından birini inhibe eder (Matteoli ve ark. 1981; Fujii ve ark. 1996).



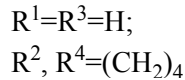
Şekil 2.9. Formik asitin hidrojen kaynağı olarak kullanımı

### 2.2.5. Hidrojen Sağlayıcı Alkollerin Yapılarının Transfer Hidrojenasyon Reaksiyonları Üzerindeki Etkisi

Alkoller her zaman yüksek enantioseçiciliğe neden olmakla beraber hidrojenasyon aktifliği için uygun çözücü olarak bilinmektedir (Malacea ve ark. 2010 ). Sekonder alkollerin en iyi hidrojen sunucuları olduğu tespit edilmiştir. Tersiyer alkoller  $\alpha$ -hidrojenleri olmadığından hidrojen sağlayıcısı değildirler. Katalizörün etkisi altında eter oluşturmaya yönelir yada alkenleri oluşturmak için suyu elimine ederler. Birincil alkoller hidrojen sağlayıcısı olarak kullanılmazlar, çünkü oluşan aldehit katalizör zehiri olarak davranış gösterir (Gürbüz ve ark. 2009). Alkol çözücülerinde bağlı aktiflik 2-propanol lehine olması bir TH reaksiyon mekanizmasını gösterse de bazı istisnalar da vardır (Malacea ve ark. 2010).

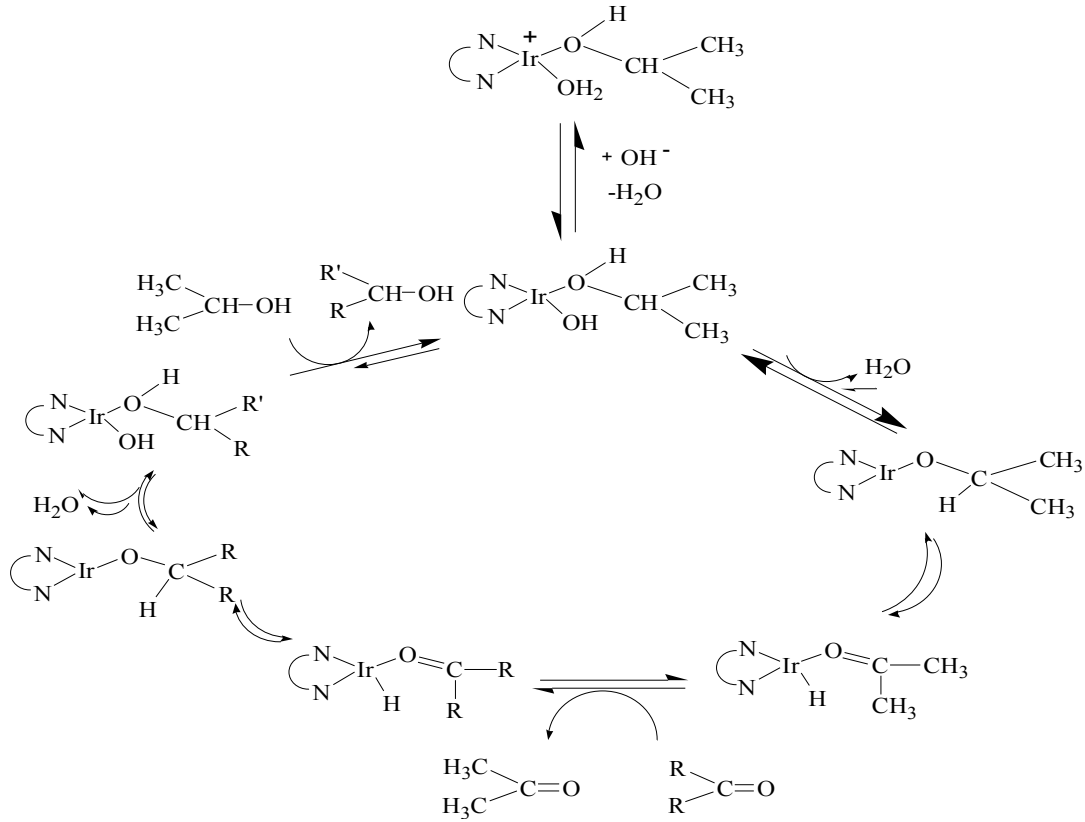


(7)



### 2.2.6. Transfer Hidrojenasyonda Kullanılan Katalizör Aktive Edicileri

Genellikle, KOH, NaOH veya sodyum alkoksit gibi güçlü bazlar hidrojen transfer reaksiyonlarında sık sık katalizör aktive edicisi olarak kullanılırlar (Brunner ve Kunz 1986). Baz alkolden proton kopararak alkoksit oluşturmakta ve bu alkoksit de  $\beta$ -eliminasyonu sonucu aktif tür olan metal hidrür türlerini oluşturmaktadır. Bu mekanizma metal hidrür ara ürün tarafından gerçekleştirilen rutenyum katalizli transfer hidrojenasyon üzerine çalışma yapan araştırmacılar tarafından önerilen bir mekanizmadır (Palmer ve Wills 1999; Chen ve ark. 2004 ).



**Şekil.2.10.** Ir(I) bipiridin, fenantrolin ve türevlerinin kompleksleri varlığında ketonların 2-propanol ile indirgenmesinin mekanizması (Mestroni ve ark.1980).

Bir baz varlığında katyonik formda nötral bir izopropokso türevi ile reaksiyon dengededir. Katalitik döngünün hız belirleyici basamağı aseton ve Ir-monohidrür türevini oluşturan  $\beta$ -eliminasyon reaksiyonudur. Daha sonra keton oksijen üzerinden koordine olur ve  $\beta$ -eliminasyonun tersi bir mekanizma üzerinden elektrofilik karbona

hidrür transfer edilir. Bu şekilde oluşan alkokso türevi bir molekül su yada çözücü ile etkileşerek tekrar döngüye giren alkol ve bir hidrokso yada izopropokso türü oluşturur.

### 2.2.7. Transfer Hidrojenasyonda Kullanılan Substratlar

Literatürde anlatılan enantiyoseçici hidrojen transfer reaksiyonlarının çoğu daha çok aril, alkil ketonlar olmak üzere ketonların indirgenmesi ve daha çok  $\alpha$ ,  $\beta$ -doymamış asit türevleri olmak üzere aktif C=C çift bağlarının indirgenmesi üzerinedir. Hem C=O hemde C=C çift bağındaki indirgenmenin rasemik olmayan ürünlerin oluşmasını sağlayan  $\alpha$ ,  $\beta$ -doymamış karbonil türevlerinin kemoseçiciliğine özel bir ilgi gösterilmektedir.

C=C çift bağlarının alkoller ve formik asit ile indirgenmesi termodinamik olarak uygun bir reaksiyondur ve birçok farklı koşul altında tamamlanmaya gider. Buna karşılık karbonil gruplarının alkoller tarafından indirgenmesi termodinamik olarak uygun değildir ve özellikle primer alkoller kullanıldığında ketonların alkoller tarafından hidrojen transfer indirgenmesinde reaksiyon sol tarafa kayar. Bu durumda yüksek dönüşümler elde etmek için çok iyi hidrojen sağlayıcıları ve uygun reaksiyon koşulları gereklidir (Zassinovich ve Mestroni 1992).

Asetofenon ve türevleri, transfer hidrojenasyonda yaygın olarak kullanılan substratlardır. Bu substratlardaki fenil halkasında sübstitüentlerin bulunması hidrojen transfer reaksiyonunun hızını değiştirir. Örneğin, fenil halkasında elektron çekici bir grubun (-CF<sub>3</sub>) bulunması transfer hidrojen reaksiyon hızını artırırken, elektron verici sübstitüentler (-CH<sub>3</sub>) bu reaksiyonun hızını azaltır (Gladiali ve Alberico 2006).

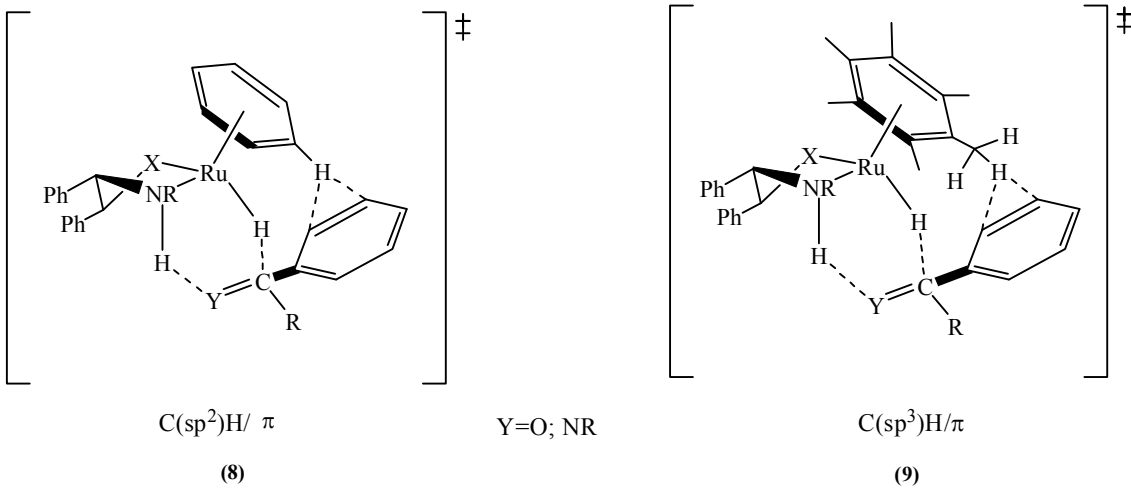
### 2.2.8. Transfer Hidrojenasyonda Kullanılan Katalizörler

Enantiyoseçici hidrojen transfer reaksiyonlarında fosfor ve azot ligandları içeren mono- ve polinükleer Ru(II), Rh(I) ve Ir(I) kompleksleri başarılı bir şekilde kullanılmaktadır (Zassinovich ve Mestroni 1992). Rutenyum homojen hidrojenasyon katalizörleri yaklaşık kırk yıldır bilinmekte ve asimetrik sentez reaksiyonları için en yararlı katalizörlerden biri olarak kabul görmektedir (Clapham ve ark. 2004). Ru(II) komplekslerinin transfer hidrojenasyon reaksiyonlarında mükemmel enantiyoseçicilik göstermesi, ayrıca rutenyumun diğer geçiş metallerine göre düşük maliyetli olması nedeniyle bu tür reaksiyonlarda rutenyum kullanılması avantajlıdır (Shimizu ve ark. 2007; Matharu ve ark. 2005). Rutenyum katalizli transfer hidrojenasyon



reaksiyonlarında katalizörü elde etmek için başlangıç maddesi olarak genellikle  $[\text{RuCl}_2(\eta^6\text{-aren})]_2$  gibi aren ligandları içeren metal öncülleri kullanılır.  $[\text{RuCl}_2(\eta^6\text{-aren})]_2$  komplekslerinde aren ligandları; 1) yardımcı ligandların kendiliğinden rutenyum etrafındaki oktahedral koordinasyon çevresinin bitişik üç tanesini doldururken diğer üç tanesini *fac* şeklinde diğer işlemler için boş bırakması, 2) aren ligandlarının metal merkezine karşı uygun reaktivite ve seçicilik göstermesi, 3) halka üzerindeki sübstitüsyon şeklinin esnek olması gibi avantajlara sahiptirler (Noyori ve ark. 2001).

$[\text{RuCl}_2(\eta^6\text{-aren})]_2$  kompleksleri protik ligandlarla katalizör olarak kullanıldıklarında "metal-ligand bifonksiyonel kataliz" meydana gelir. Anyonik liganttan daha az sıkışık olmasına rağmen  $\eta^6\text{-aren}$  kısmı geçiş halini kararlaştırarak bir  $\text{C}(\text{sp}^2)\text{H}/\pi$  etkileşimiyle bu katalizörlerin performansını artırır (**Şekil 2.11.(8)**). Aren ligandlarında halkanın alkillenmesi reaksiyonun oluşmasını kolaylaştırır ve daha asimetric bir ortam oluşturmasını sağlar. Bu yüzden aromatik ketonların transfer hidrojenasyonunda *p*-simen veya mesitilen rutenyum kompleksleri basit benzen kompleksinden daha yüksek bir enantiyoseçicilik gösterir. Bu durum polialkilenmiş arenlerin gittikçe artan sterik etkisi nedeniyle arenin artan  $\pi(\text{pi})$  elektron vericiliğine veya çekici ikincil  $\text{C}(\text{sp}^3)\text{H}/\pi$  etkileşiminin katkısı nedeniyle geçiş halinin kararlılığının artmasına dayandırılabilir (**Şekil 2.11.(9)**), (Gladiali ve Alberico 2006; Noyori ve ark. 2001).



**Şekil 2.11.** Metal-ligand bifonksiyonel katalizi yoluyla Ru-monohidrit üzerinden H-transferinin geçiş hali

Transfer hidrojenasyon reaksiyonlarında katalizör olarak bazen ligand içeren bir metal kompleksi kullanılırken, bazen de katalizör reaksiyon ortamında metale ligandın ilavesiyle *in situ* olarak hazırlanır. Her iki uygulamanın hem avantajları hemde dezavantajları vardır (Zassinovich ve Mestroni 1992).

### 2.2.9. Transfer Hidrojenasyonda Kullanılan Ligandlar

Asimetrik hidrojen transferinde kullanılan ligantlar azot, oksijen, fosfor, kükürt ve arsenik gibi atomlardır. Bu ligandlar bidentat, tridentat ve tetradentat olabilir. Ligandlar, -XH protonlu verici merkezine sahip olup olmamalarına bağlı olarak anyonik ya da nötral olarak sınıflandırılabilir. Hidrojen transfer mekanizmasında bu özellik önemli bir rol oynar.

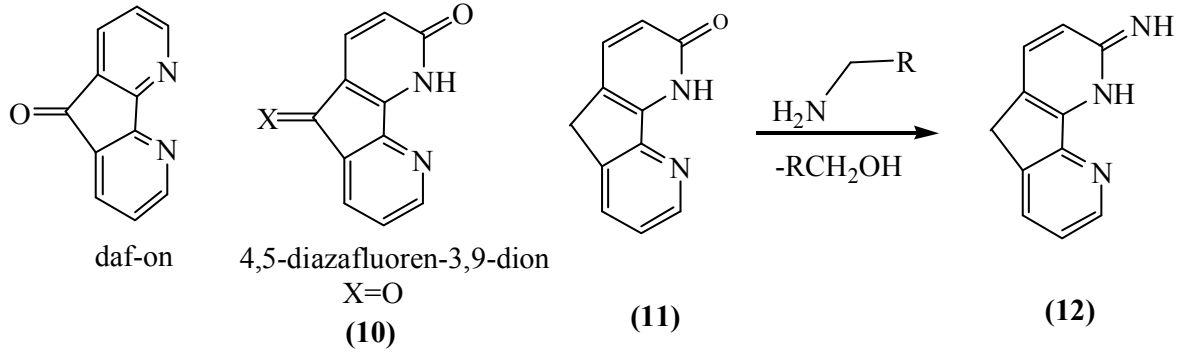
Potansiyel olarak test edilen bazı anyonik ligandlar arasında hem katalitik performans hem de substrat yönünden en etkili olanları 1,2-diamino alkoller ve monotosillenmiş diamin türevleridir. Ru-aren ve Rh veya Ir-siklopentadienil kompleksleri gibi yarım sandviç  $\pi$ -kompleksleri 1,2-aminoalkol ve monotosillenmiş diamin ligandlarla bağlanabilen en yaygın gruplardır (Gladioli ve Alberico 2006; Chen 1999).

### 2.3. Asimetrik Katalizin Gelişmesi

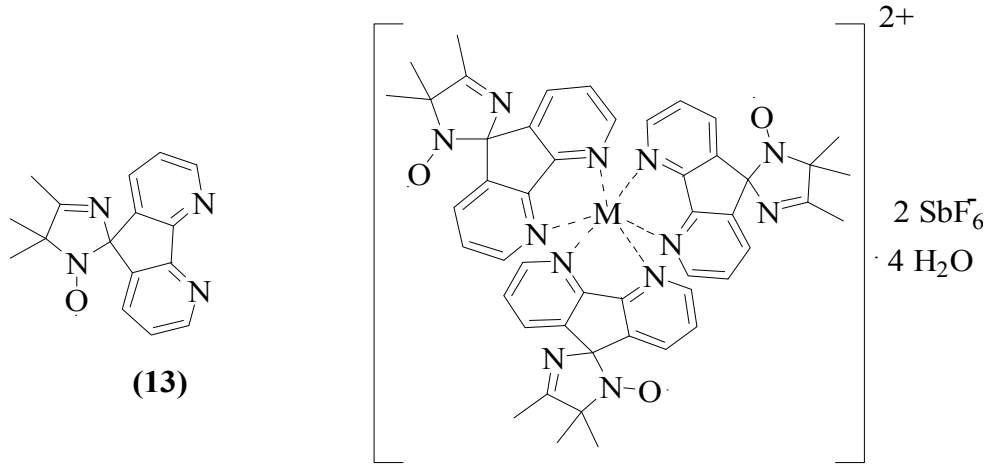
Enantiyomerik yönden saf tıbbi ilaçlar, tarım ilaçları, tatlandırıcılar ve diğer kimyasalları üretmekve artan talepleri karşılamak için asimetrik kataliz teknolojisinin gelişmesi önem kazanmıştır (Herrmann ve Cornils 1997 ). Asimetrik katalitik metodlar arasında, prokiral olefinler, ketonlar ve iminler gibi maddeleri indirgemek için moleküler hidrojenasyon kullanılmaktadır. Asimetrik hidrojenasyon ise kiral bileşikler elde etmek için en etkili metodlardan biri olmuştur (NoyoriveOhkuma2001).

## 2.4. Önceki Çalışmalar

Baysal ve ark. (2007) 4,5-diazafluoren-3,9-dion (10) bileşiğinden yola çıkarak katalizör kullanılmadan (12) nolu bileşiği yüksek bir verimle (% 80) elde ettiler. Sentezlenen (12) nolu bileşiğin yapısını spektroskopik yöntemlerin yanısıra X-ışınları kırınımı yöntemi ile yapısını aydınlattılar.

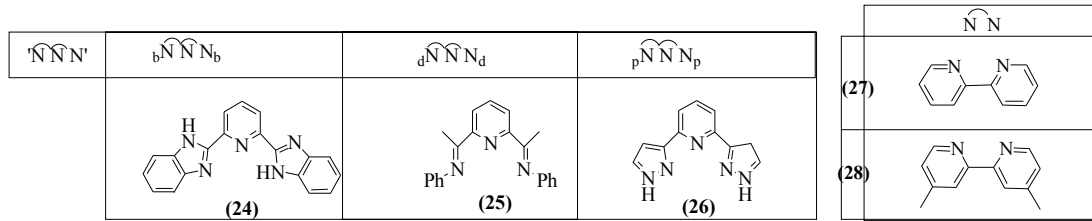
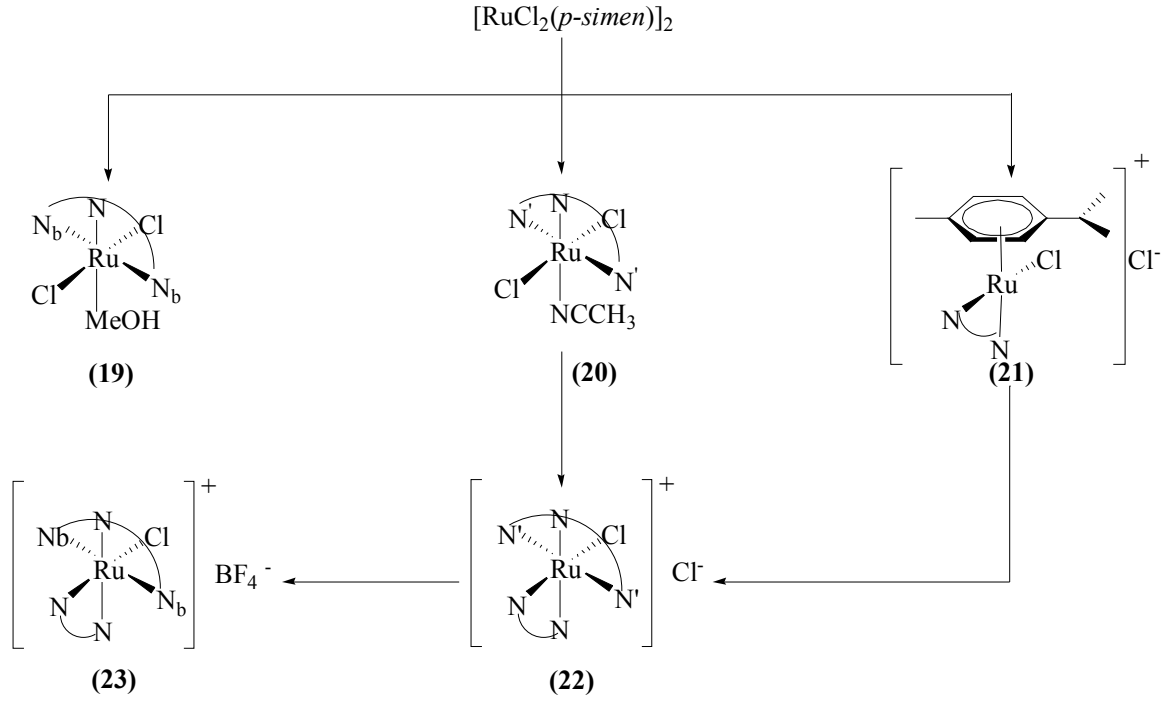


Hintermain ve Beck (1997). 2', 5'- dihidro-4', 5', 5'-trimetil-spiro-[4,5-diazafluoren-9,2'-imidazol]-1-oxyl (13) nolu ligandan yola çıkarak  $Mn^{2+}$ ,  $Fe^{2+}$ ,  $Co^{2+}$ ,  $Ni^{2+}$ ,  $Zn^{2+}$  komplekslerini sentezleyerek magnetik momentlerini hesapladılar.  $Co^{2+}$  (16) kompleksinin paramagnetik özellik gösterdiğini tespit ettiler.

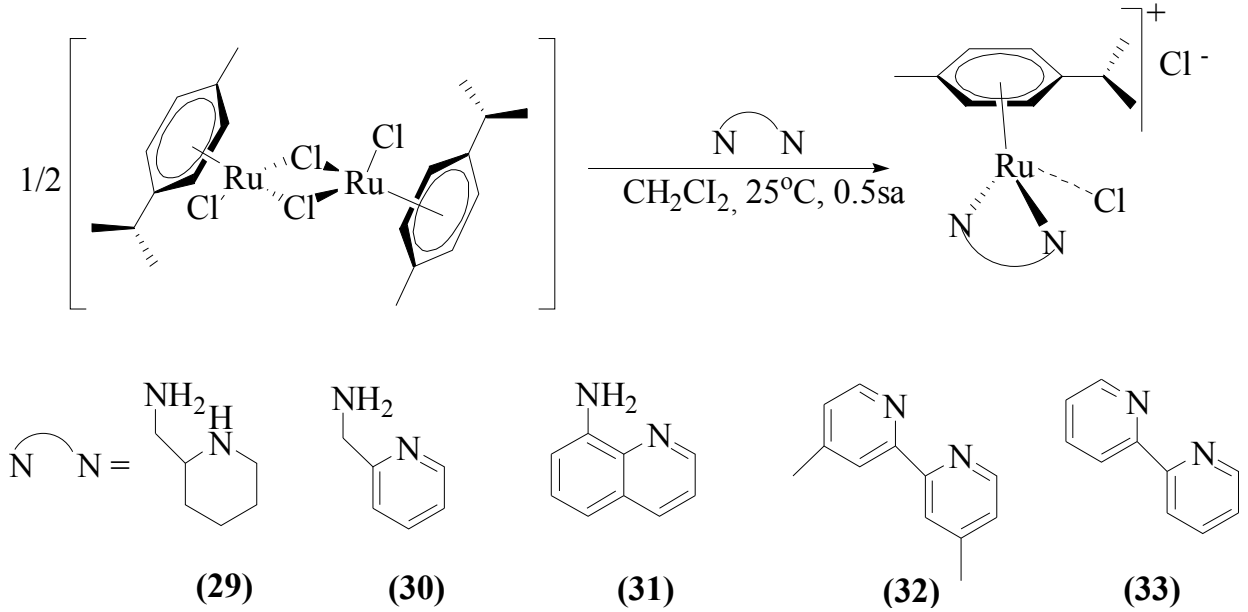


	(14)	(15)	(16)	(17)	(18)
M	Mn	Fe	Co	Ni	Zn

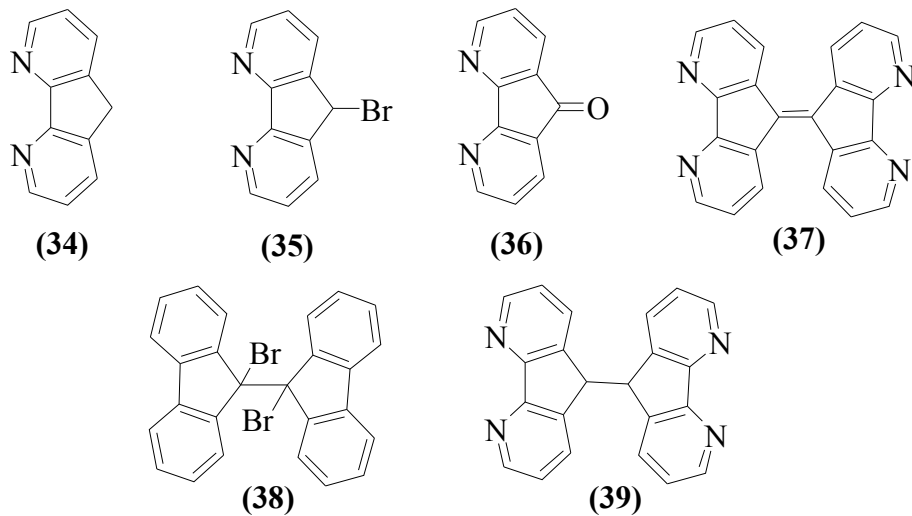
Dayan ve ark. (2012) yakın zamanda yaptıkları çalışmada iki dişli ve üç dişli (24-28) *N*-donör ligantları kullanarak Ru(II) komplekslerini(19-23) sentezleyip aril ketonların transfer hidrojenasyon reaksiyonlarındaki katalitik aktivitelerini incelediler. (22) nolu kompleksinin asetofenon varlığında (82 °C), %100 dönüşümle ikincil alkole indirgediğini gözlemlədiler. Bunun yanısıra (23) nolu kompleksin X-ışınları kırınımı ile yapısını aydınlattılar.



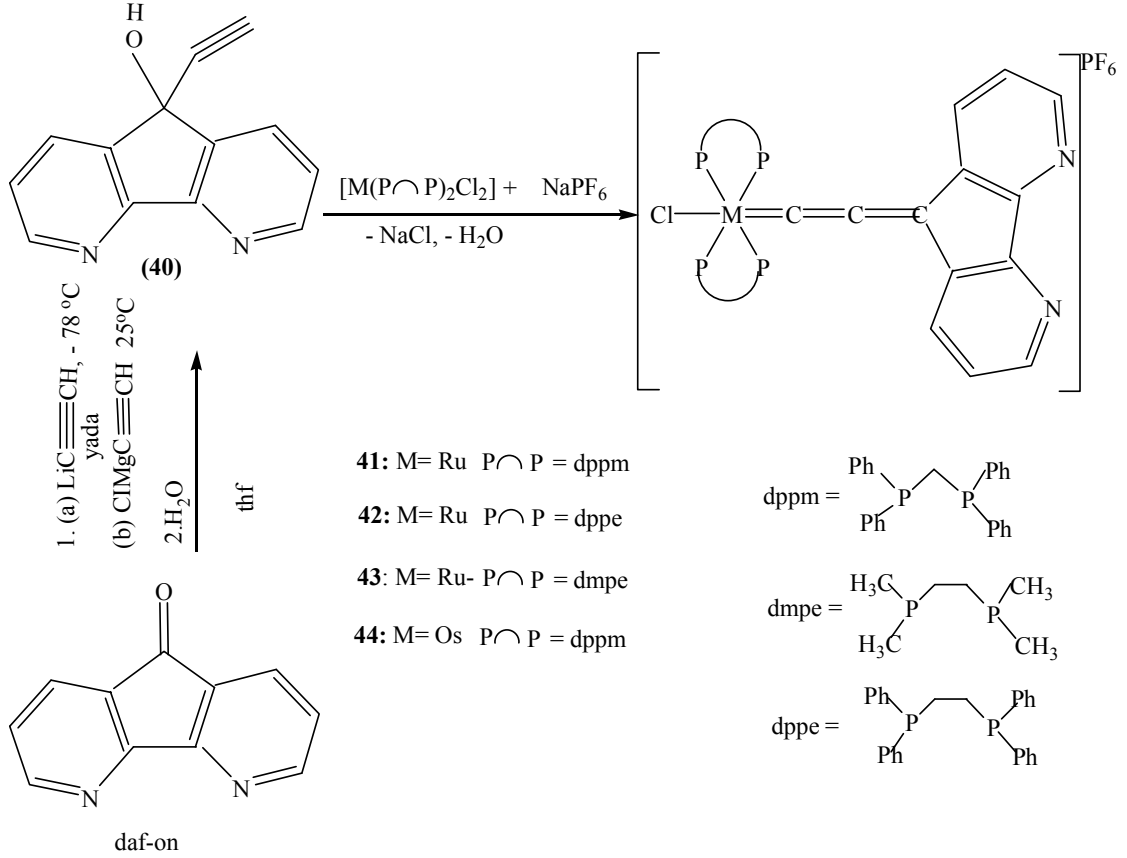
Türkmen ve ark. (2012) Yakın zamanda yaptıkları çalışmada **(29-33)** katyonik Ru(II) komplekslerini sentezlediler. Elde edilen bu komplekslerin transfer hidrojenasyon reaksiyonlarındaki katalitik aktivitelerini incelediler. Asetofenon'un 25°C de, 30 dak içerisinde %99 dönüşüm ile indirgendiği gözlemlendi. Bunun yanısıra bu çalışmayı su ortamında ve HCOOH/CHOONa (2.5 ekiv.) varlığında gerçekleştirdiklerinde %90-100 dönüşüm elde ettiler.



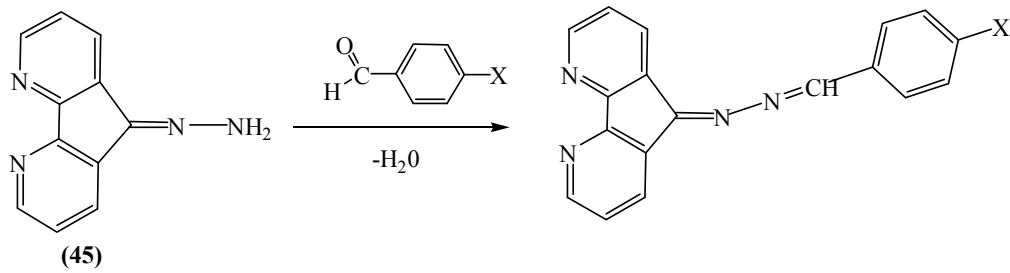
Riklin ve ark. (1999) 1,10-fenantrolin türevleri olan **(34-39)** bileşiklerini sentezlediler ve bu ligandların yapılarını spektroskopik yöntemlerin yanısıra X- ışınları kırınımı yöntemiyle aydınlatıldılar.



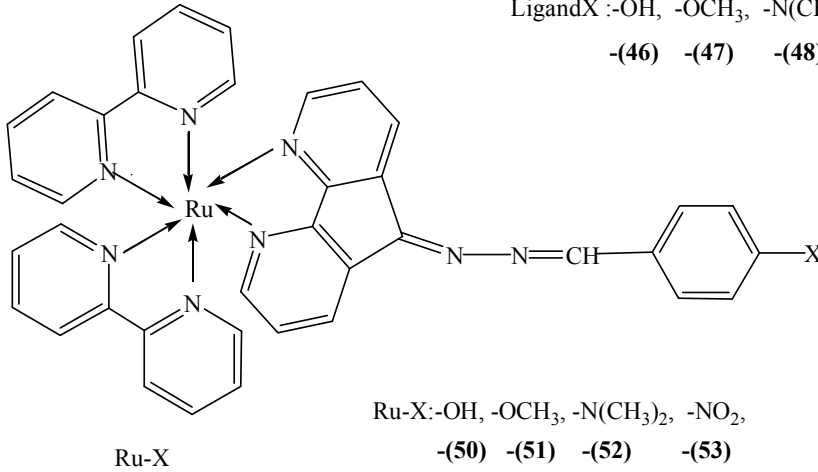
Cifuentes ve ark. (2007) 4,5-diazafluoren-9-on(Daf-on) bileşiğinden yola çıkarak (42) nolu ligandı hazırlayarak Ru (II) ve Os (II) komplekslerini sentezlediler. Bu komplekslerdeki metal-ligand etkileşimini ve bu etkileşimin elektronik ve elektrokimyasal özelliklerini, UV-Vis, çözelti elektrokimyası ve spektroeletrokimyasal yapılarını bu teknikleri bir arada kullanarak araştırdılar.



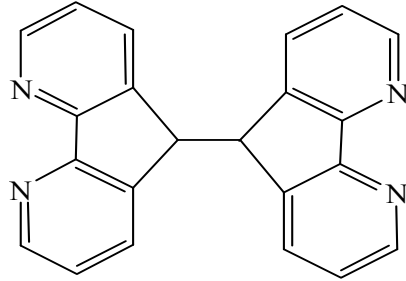
Ying Duan ve ark. (1998) çeşitli fonksiyonel grupların bağlı olduğu (dimetilamin(-N(CH<sub>3</sub>), metoksi(-OCH<sub>3</sub>), nitro(-NO<sub>2</sub>) ve hidroksi (-OH)) polipridin Schiff bazını ve Ru(II) (**50-53**) nolu komplekslerini hazırladılar. Sentezlenen Ru(II) komplekslerinin lüminesans özellikleri incelediler ve en iyi sonucu -OCH<sub>3</sub> grubu içeren kompleksin verdiğini metal ligand yük transfer (MLCT) ile tespit ettiler. Ru (-OCH<sub>3</sub>) kompleksi parlak bir etki gösterirken, Ru-N(CH<sub>3</sub>), Ru-OH ve Ru-NO<sub>2</sub> komplekslerinin söndürücü etkisini gözlemlədiler.



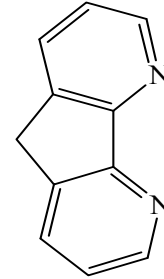
LigandX : -OH, -OCH<sub>3</sub>, -N(CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>, -NO<sub>2</sub>,  
 -(46) -(47) -(48) -(49)



Baysal ve ark.(2007) 1,10-fenantrolinden yola çıkarak 4,5-diazafluoren (**54**) ve 9,9'-bis(4,5-diazafluorenil) (**55**) ligantlarını sentezlediler. Elde ettikleri ligandların Ni(II), Cu(II) ve Zn(II) metalleriyle komplekslerini hazırladılar. Ayrıca sentezledikleri komplekslerin yapılarını spektroskopik yöntemlerle aydınlattılar.

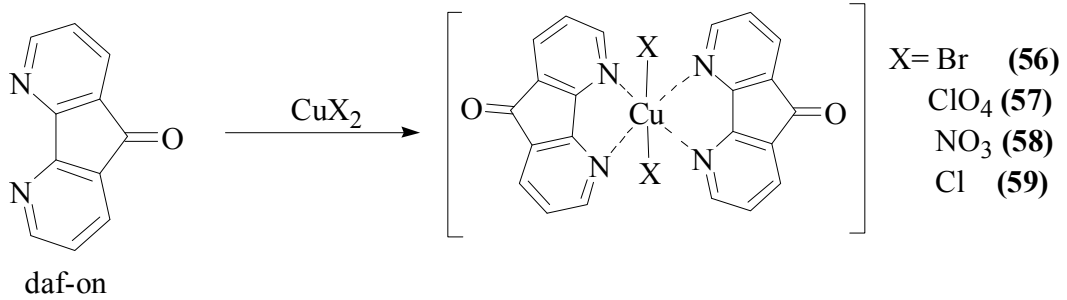


9,9'-Bis(4,5-diazafluorenil)  
(**54**)



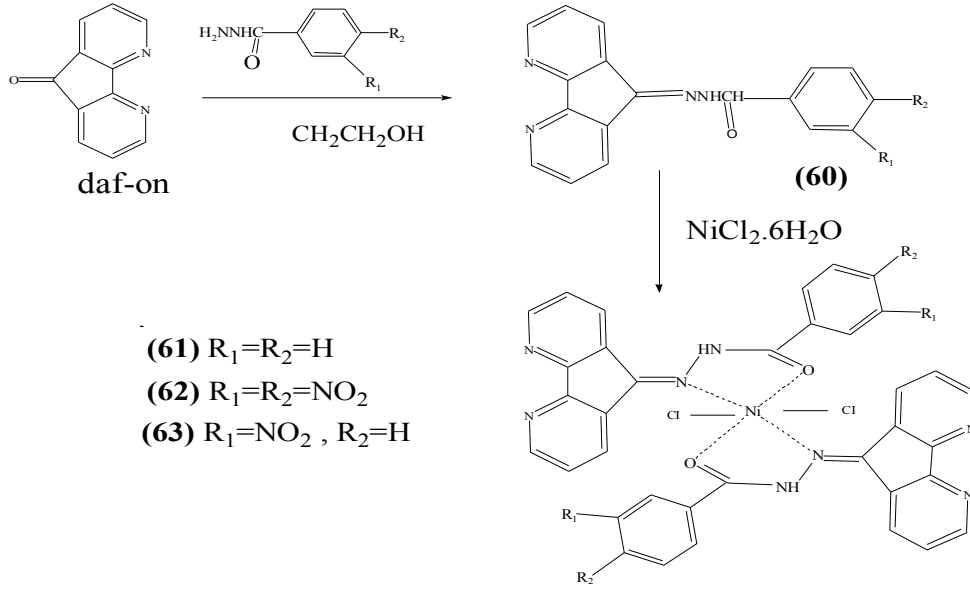
4,5-diazafluoren  
(**55**)

Menon ve Rajasekharan (1998) 4,5-diazafluoren-9-on bileşiğinden yola çıkarak Cu(II) komplekslerini sentezlediler (**56-59**) ve spektroskopik yöntemlerle yapılarını karakterize ettiler. Elde edilen komplekslerin X-ışınları kırınımı yöntemi ile de yapılarını aydınlattılar.

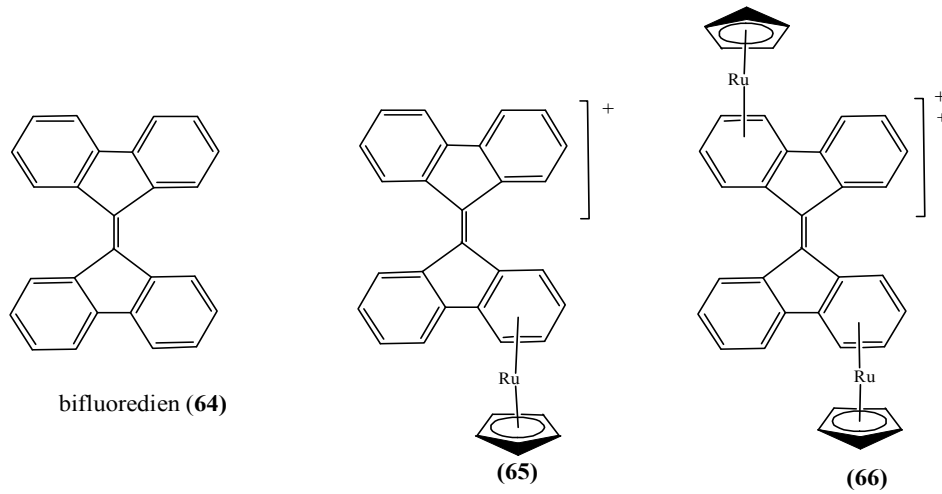




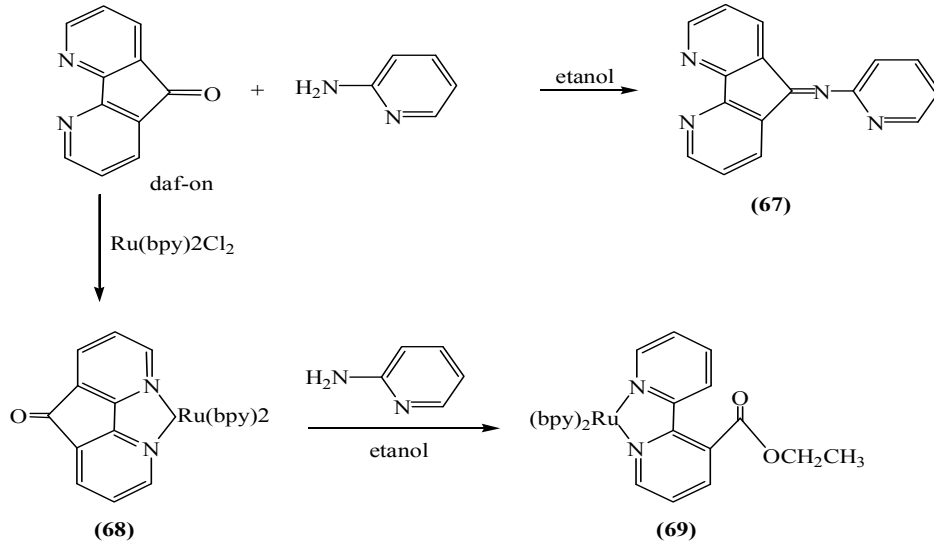
Chen ve ark.(2002) 4,5-diazafluoren-9-on bileşiğinden yola çıkarak Ni(II) (**61-63**) komplekslerini sentezlediler. Oluşan komplekslerin katalitik incelemelerini yaptılar ve etilenin oligomerleşmesinde en iyi aktiviteyi gösteren kompleksin (**61**) nolu olduğunu gözlemlediler. Bunun nedeni elektron çekici -NO<sub>2</sub> gruplarının varlığının aktiviteyi azalttığını söylediler.



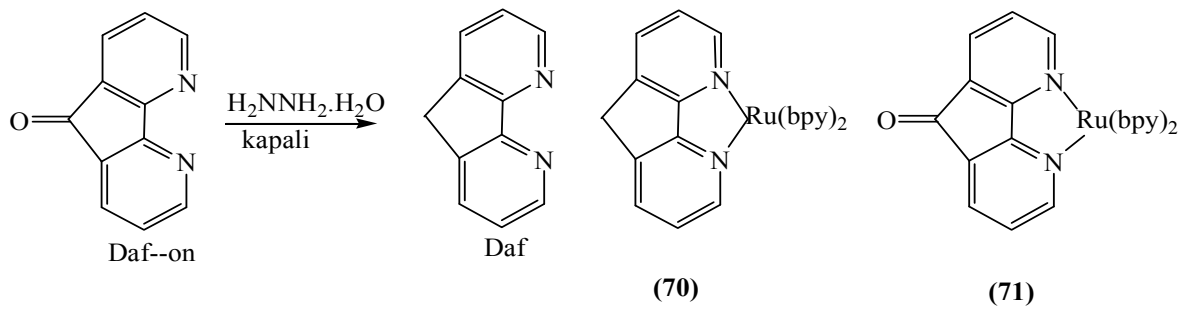
Otero ve ark. (1995) bifluoredien bileşiklerinden yola çıkarak mononükleer (**65**) ve dinükleer (**66**) bileşiklerin Ru(II) komplekslerini sentezlediler. Elde edilen komplekslerin spektroskopik yöntemlerle yapılarını aydınlattılar. Bunun yanısıra X-ışınları kırınımı ile yapıları incelediler.



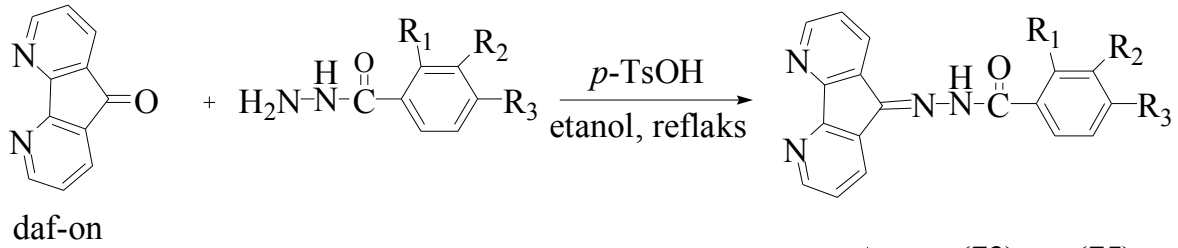
Wang ve Rilleme (1997) 4,5-diazafluoren-9-on'un 2-aminopiridin ile reaksiyonundan Schiff bazını (69) elde ettiler ve Ru(II) geçiş metali ile (67-69) nolu komplekslerini hazırladılar. Sentezlenen komplekslerin yapılarını spektroskopik yöntemlerle aydınlatıldılar. Ayrıca X-ışınları kırınımı ile incelediler.



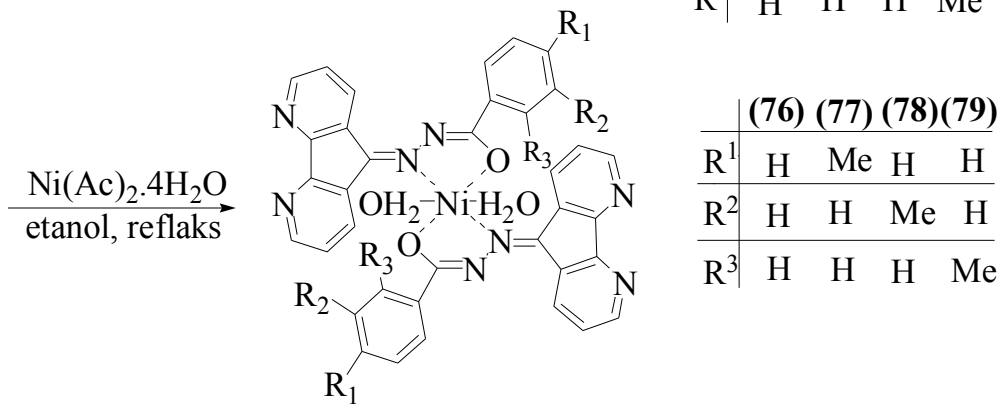
Henderson ve ark.(1983) 1,10-fenantrolin türevi olan 4,5-diazafluoren-9-on ve 4,5-diazafluoren ligandlarından yola çıkarak Ru(II) bipyridin tipi komplekslerini (70-71) sentezlediler. Elde edilen bu komplekslerin X-ışınları kırınımı ile yapılarını aydınlatıldılar.



Hou ve ark. (2005) 4,5-diazafluoren-9-on ve 2-piridinkarboksialdehit bileşiklerinden yola çıkarak (72-75) nolu ligandlarını hazırladılar. Bu ligandların Ni(II) komplekslerini (78-81) nolu hazırladılar. Ayrıca (76 ve 79) komplekslerinin X-ışınları metoduyla yapıları aydınlatıldılar.

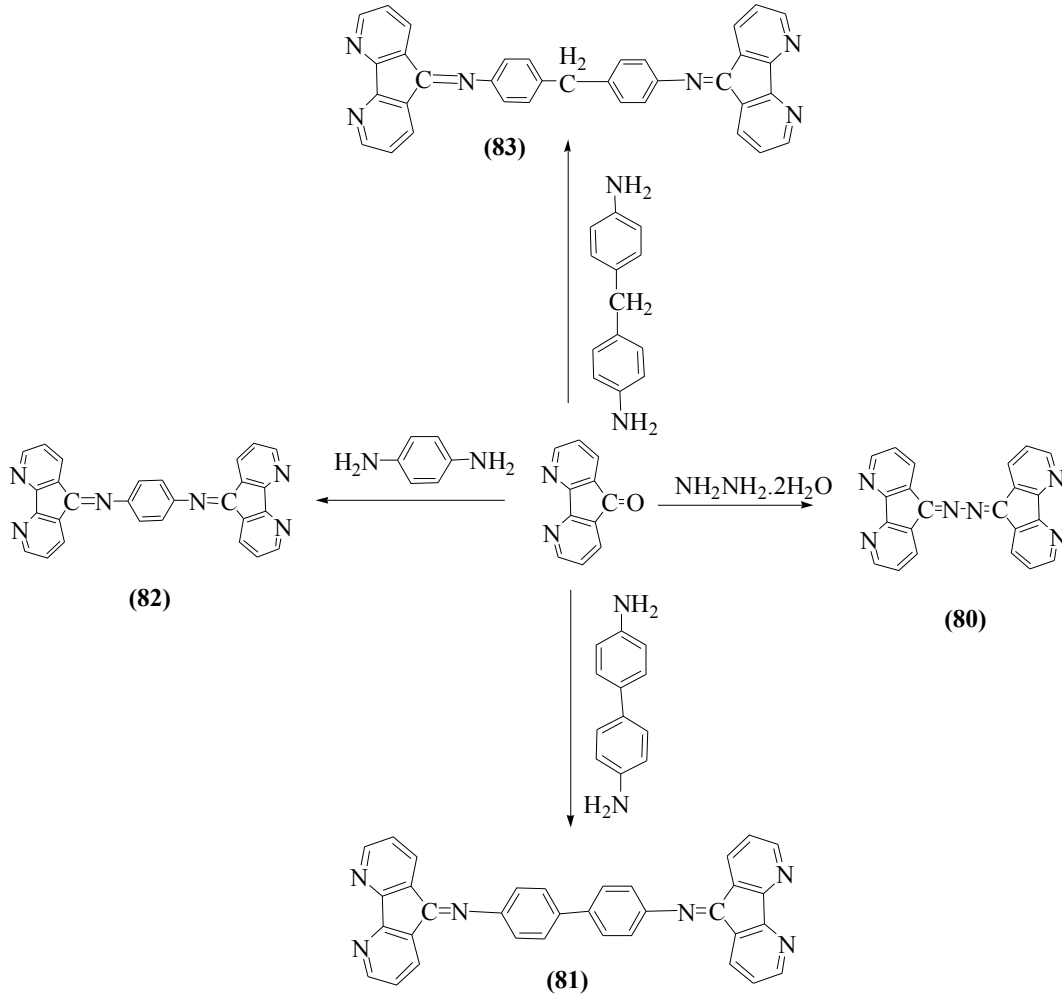


	(72)	(73)	(74)	(75)
R <sup>1</sup>	H	Me	H	H
R <sup>2</sup>	H	H	Me	H
R <sup>3</sup>	H	H	H	Me

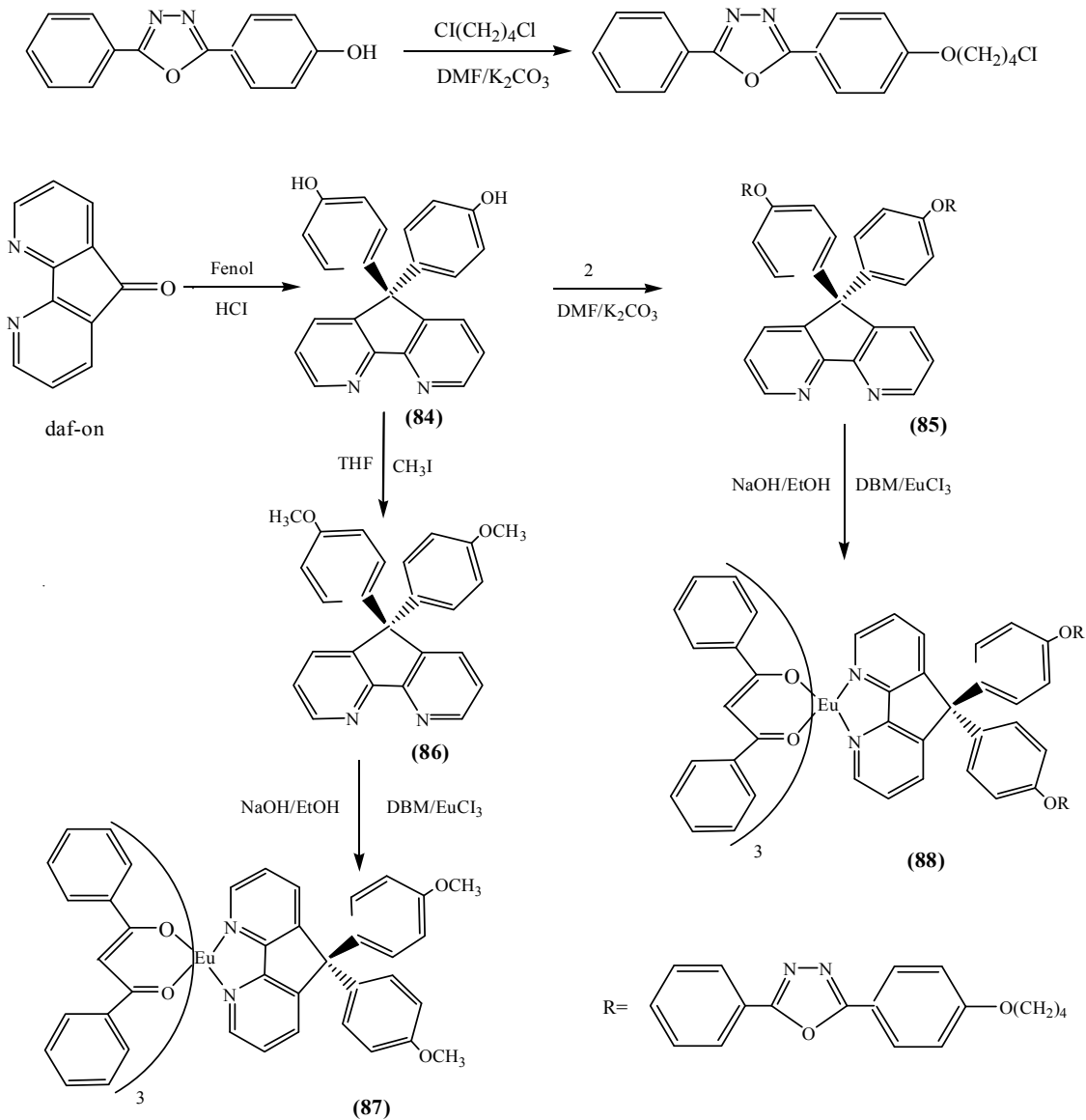


	(76)	(77)	(78)	(79)
R <sup>1</sup>	H	Me	H	H
R <sup>2</sup>	H	H	Me	H
R <sup>3</sup>	H	H	H	Me

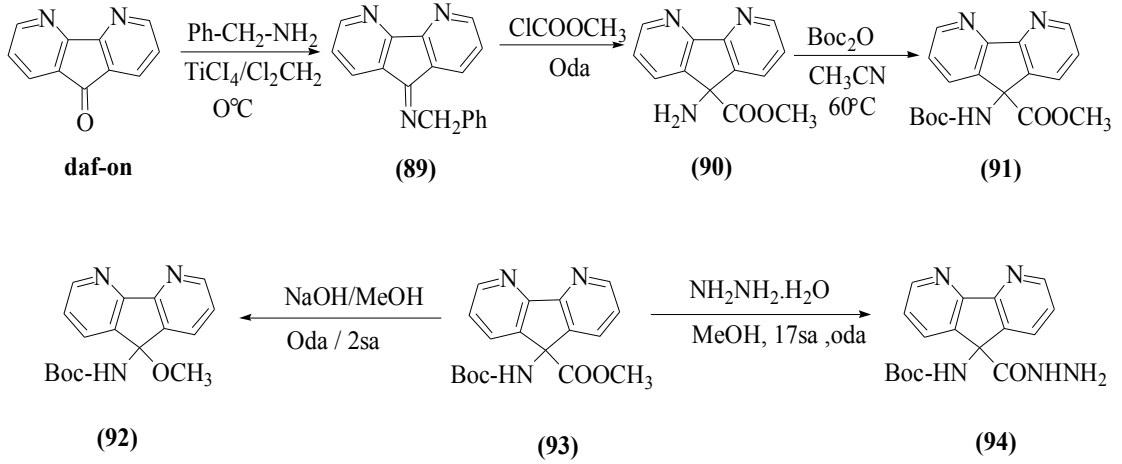
Wang ve Rilleme (1998) 4,5-diazafluoren-9-on bileşiğinden yola çıkarak azot köprülü ligantlar hazırladılar ve Ru(II) komplekslerini sentezlediler. Spektroskopik yöntemlerle yapılarını incelediler. Ayrıca iki azot atomu arasına halka ekleyerek bunların elektronik etkilerini incelediler. Sonuç olarak elde ettikleri ligantların çözünürlük sırasının **83>80>81>82** olduğunu belirlediler.



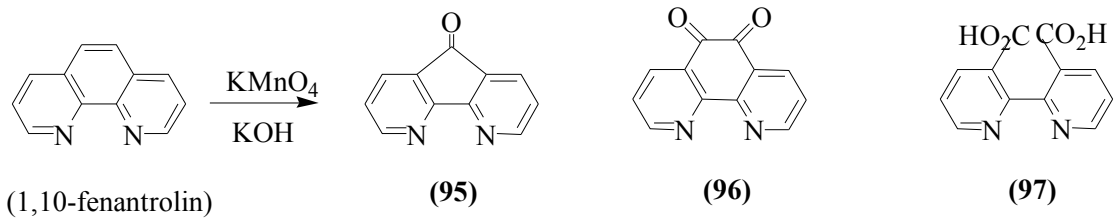
Liu ve ark. (2005) fenantrolin türevi olan 4,5-diazafluoren-9-on bileşiğinden yola çıkarak 9,9-Di(metoksifenil)-9-*H*-4,5-diazafluoren ve 9,9-(2-(4-(butoksi)fenil)-5-fenil-1,3,4-oksadiazol)-fenil-9-*H*-4,5-diazafluoren ligantlarını hazırladılar ve Europiyum(III) komplekslerini sentezlediler. Bu komplekslerin lüminesans özelliklerini incelediler. Oksadiazol içeren kompleksin **(88)** lüminesans etkinliğinin en fazla olduğunu tespit ettiler ( $154\text{cd/m}^2$ ).



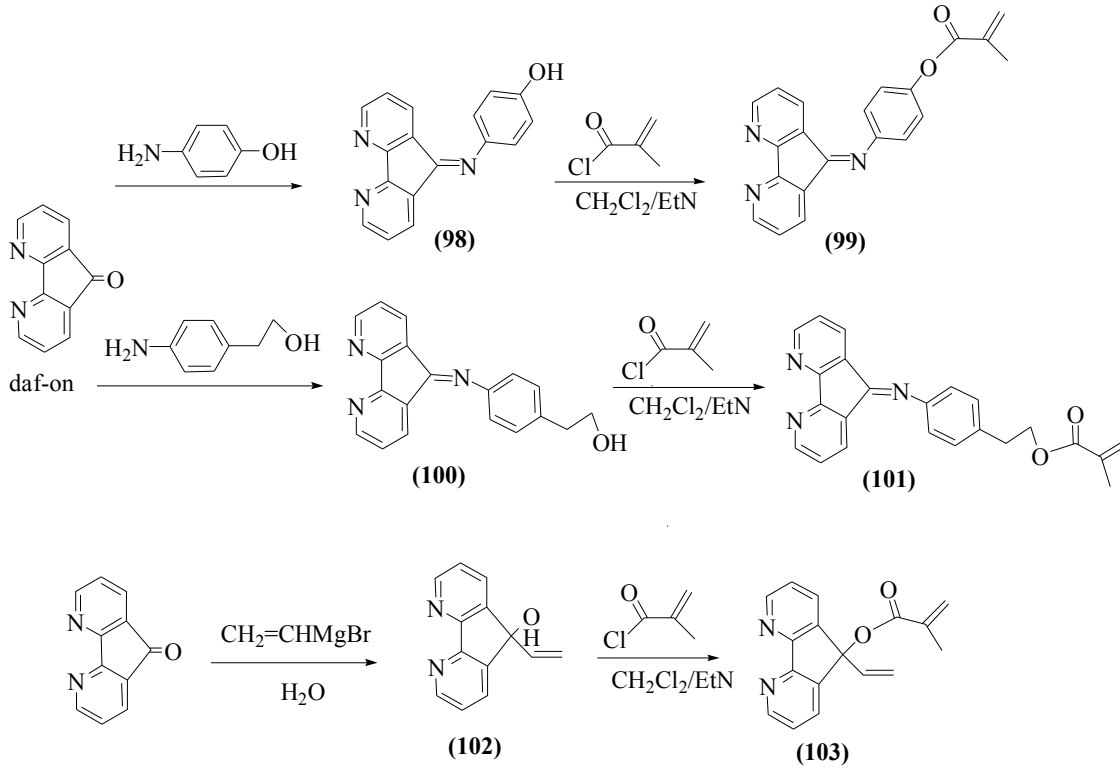
Mazaleyrat ve ark.(1999) 4,5-diazafluoren-9-on bileşiğinden yola çıkarak (89-94) ligantlarını hazırladılar. Sentezledikleri ligandların yapılarını spektroskopik yöntemlerle aydınlattılar.



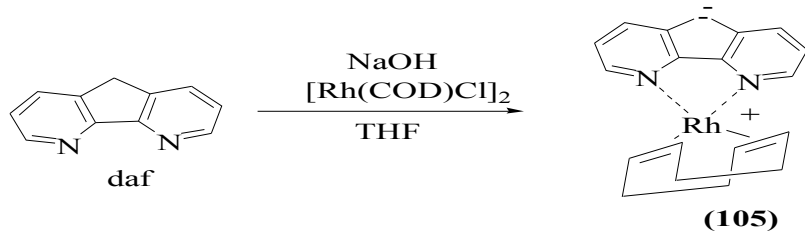
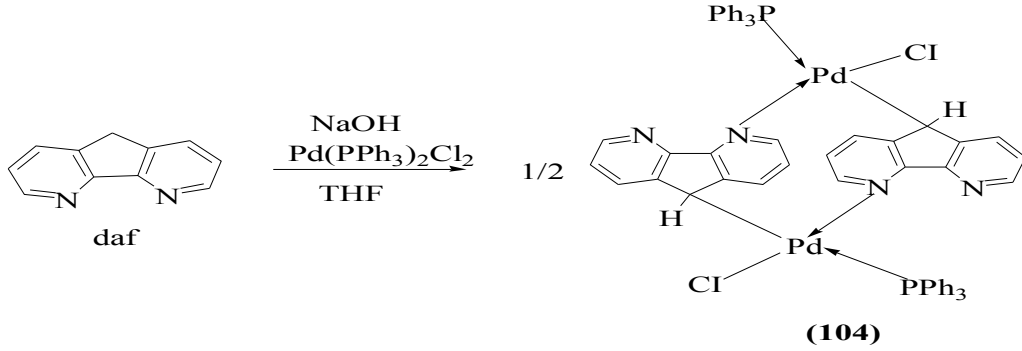
Eckhard ve Summers (1973) 1,10- fenantrolin bileşiğinden yola çıkarak 4,5-diazafluoren-9-on, 1,10-fenantrolin-5,6-kinon ve 2,2'-bipiridin-3,3'-dikarboksilikasit ligantlarını sentezlediler.



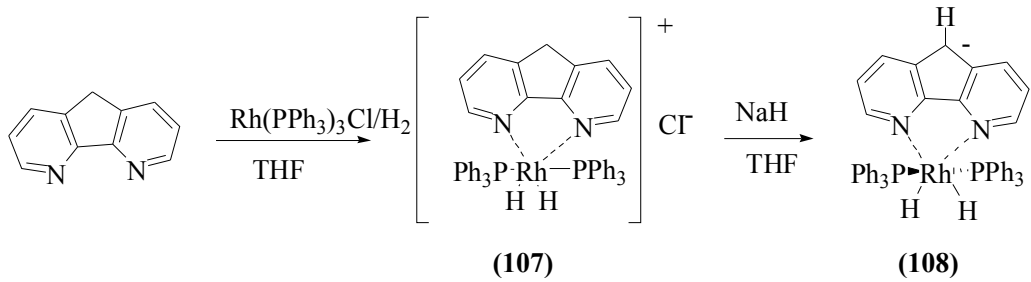
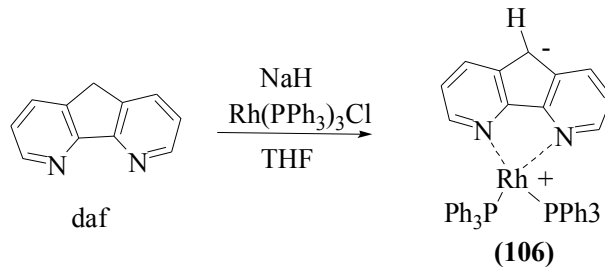
Zhou ve Harruna (2003) 4,5-diazafluoren-9-on bileşiğinden yola çıkarak **(98-103)** ligantları hazırladılar. Sentezledikleri ligantları polimerizasyon reaksiyonlarında serbest radikal başlatıcıları olarak kullandılar.



Jiang ve Song (2008) 4,5-diazafluoren bileşiğinden yola çıkarak Rh(I) ve Pd(II) komplekslerini hazırladılar. Sentezledikleri Pd(II) kompleksini olefin hidrojenasyonunda kullandılar. Ayrıca elde ettikleri tek kristal yapıları X-ışınları yöntemiyle komplekslerin yapılarını aydınlattılar.

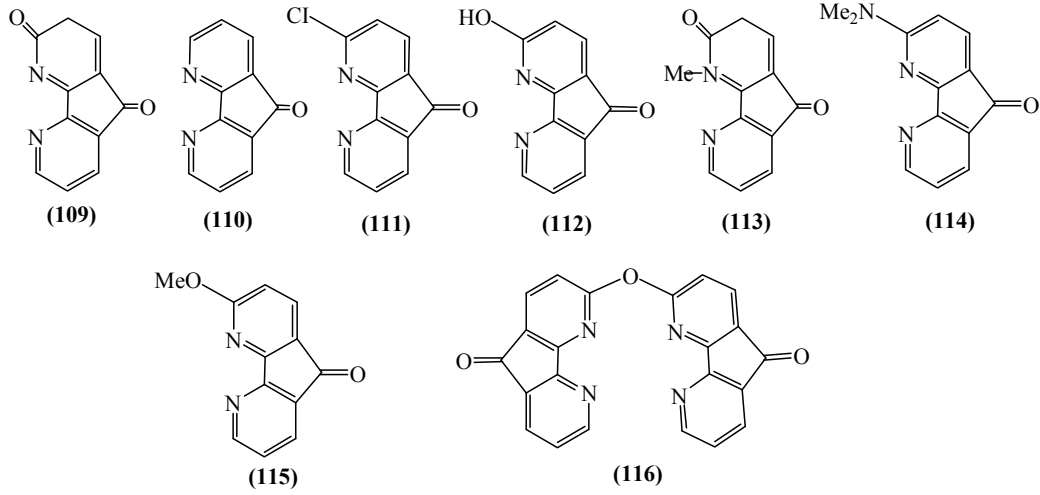


Jiang ve ark. (2008) 4,5-diazafluoren bileşiğinden yola çıkarak Rh(III) komplekslerini(106-110) hazırladılar ve olefin hidrojenasyonunda kullandılar. Ayrıca elde ettikleri komplekslerin tek kristal yapısını X-ışınları metoduyla aydınlattılar.

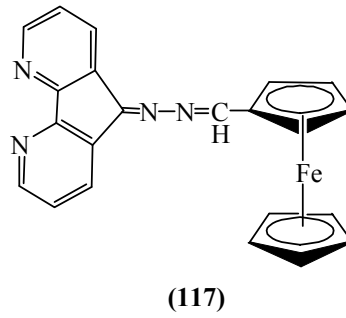




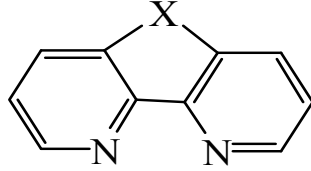
Baxter ve ark.(2001) 1,10-fenantrolin bileşiğinden yola çıkarak **(109-116)** ligantlarını hazırladılar. Elde ettikleri ligantları Cu(II) ve Ag(I) komplekslerini sentezlediler.



Bing ve ark.(1992) 4,5-diazafluoren-9-on yola çıkarak ferrosen temelli Schiff bazı ligantını hazırladılar. Ayrıca ligantın tek kristal yapısını X- ışınları yöntemiyle aydınlattılar.



Klein ve ark.(1997) 2,2'-bipiridin, 1,10-fenantrolin, 4,5-diazafluoren ve 4,5-diazafluoren-9-on ligantlarını hazırladılar. Sentezlenen ligantların Palladyum ve Platin *p*-kinon komplekslerini spektroskopik yöntemlerle yapılarını aydınlattılar. Ayrıca bu komplekslerin X-ışınları kırınımı ile tek kristal yapılarını incelediler.



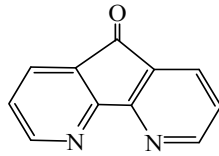
(118) X = H,H 2,2'-bipiridin

(119) X = (CH)<sub>2</sub> 1,10-fenantrolin

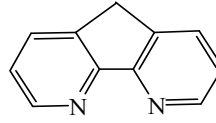
(120) X = CO 4,5-diazafluoren-9-on

(121) X = CH<sub>2</sub> 4,5-diazafluoren

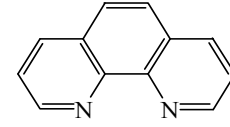
Ma ve ark. (2006) Yakın zamanda yaptıkları çalışmada iki dişli azot donör ligantlarının Ru(II) komplekslerini sentezleyerek ketonların transfer hidrojenasyon reaksiyonlarındaki katalitik etkinliklerini incelediler. Ayrıca elde edilen komplekslerin X-ışınları yöntemiyle yapıları aydınlatıldı.



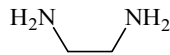
daf-on



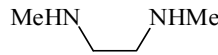
(daf)



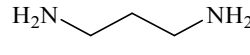
1,10-fenantrolin



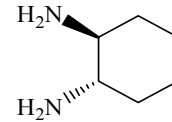
(122)



(123)

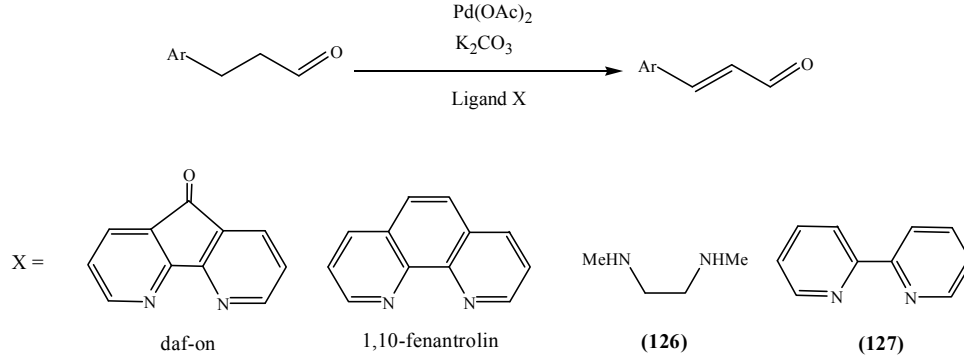


(124)

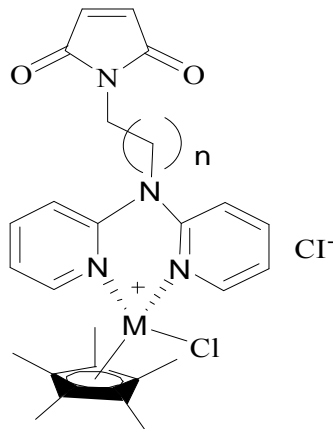
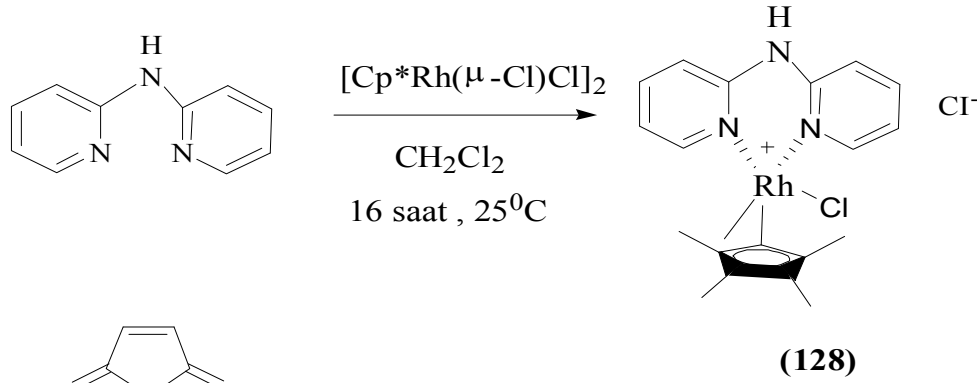


(125)

Gao ve ark. (2012) yakın zamanda yaptıkları bu çalışmada *N*-dönör ligantları hazırladılar. Elde ettikleri ligantların Pd(II) ile ketonların dehidrojenasyon reaksiyonlarındaki katalitik etkinliklerini incelediler. En iyi sonucun 4,5-diazafluoren-9-on ligantının (daf-on) verdiğini bildirdiler.



Madern ve ark. (2012) yakın zamanda yaptıkları çalışmada 2,2'-dipiridilamin ligantından yola çıkarak çeşitli Ru(II) ve Rh(III) komplekslerini hazırladılar. Sentezledikleri komplekslerin ketonların transfer hidrojenasyon reaksiyonlarındaki aktivitelerini HCOOH/HCOONa kullanarak sulu ortamda incelediler. En iyi sonucun (128) nolu komplekste gözlemlenildi.



- (129) M = Ru, L = fenil, n = 3
- (130) M = Ru, L = *p*-simen, n = 3
- (131) M = Ru, L = fenil, n = 4
- (132) M = Ru, L = *p*-simen, n = 4
- (133) M = Rh, L = Cp\*, n = 3
- (134) M = Rh, L = Cp\*, n = 4

### 3. MATERYAL VE METOT

#### 3.1. Materyal

Bu çalışmada sentezlenen tüm bileşiklerin yapıları IR, <sup>1</sup>H NMR, <sup>13</sup>C NMR spektrumları ile aydınlatıldı. Bu bileşiklere ait IR, <sup>1</sup>H NMR, <sup>13</sup>C NMR spektrumları ve erime noktalarına ait veriler metot kısmında verilmiştir.

#### 3.1.1. Kullanılan Kimyasal Maddeler

1. Fenanthrolin	13. Sodyumsülfat	25. N-bromosuksinimid
2. Kloroform	14. 4-Floroasetofenon	26. Silika jel
3. Dikolorometan	15. 2-Bromoasetofenon	27. {-Ru( $\eta^6$ - <i>p</i> -simen)Cl <sub>2</sub> } <sub>2</sub>
4. KMnO <sub>4</sub>	16. 4-Bromoasetofenon	28. NaOH
5. K <sub>2</sub> MnO <sub>4</sub>	17. 4-Metoksiasetofenon	29. P <sub>2</sub> O <sub>5</sub>
6. Hidroklorik asit	18. 2-Metoksiasetofenon	30. Amonyumhegzaflorofosfat
7. MgSO <sub>4</sub>	19. 2-Floroasetofenon	
8. Benzoil Peroksit	20. Sodyum hidrosit	
9. TLC kart (F <sub>254</sub> )	21. Benzofenon	
10. Asetofenon	22. Dietileter	
11. Asetonitril	23. Hidrazinhidrat	
12. 2-propanol	24. Potasyum Hidroksil	

Bu maddeler Merck, Fluka ve aldrich firmalarından sağlanmıştır.

#### 3.1.2. Karakterizasyon İçin Kullanılan Cihazlar

1. FT-IR Spektrometer (Mattson 1000 ATI UNICAM)
2. NMR (Bruker AV400)
3. Gaz Kromatografi Cihazı (GC-2010 PLUS)
4. Erime Noktası Cihazı (Gallenkamp MPD 350 BM 2.5)
5. Element Analiz Cihazı (Fisons EA 1108 CHNS-O)

#### 3.1.3. Gaz Kromatografi Cihazında Transfer Hidrojenasyon Reaksiyonu İçin Kullanılan Yöntem

GC analizleri Cyclodex B (Agilent) kapiler kolon (30mx0.32mm I. Dx0.25 µm film kalınlığı) takılı HP 6890N Gaz kromatografi cihazında yapıldı. Ketonların asimetrik transfer hidrojenasyonu için kullanılan GC parametreleri şöyledir:

- I. Aşama: başlangıç sıcaklığı: 50 °C; başlangıç süresi 1.1 dak.; çözücü alıkonması 4.48 dak; sıcaklık artışı 1.3 °C/dak.; son sıcaklık 150 °C;
- II. Aşama: başlangıç süresi 2.2 dak.; sıcaklık artışı 2.15 °C/dak.; son sıcaklık 250 °C;
- III. Aşama: başlangıç süresi 3.3 dak.; son süre 44.33 dak.; enjektör port sıcaklığı 200°C; dedektör sıcaklığı 200 °C; enjeksiyon hacmi 2.0 µL.

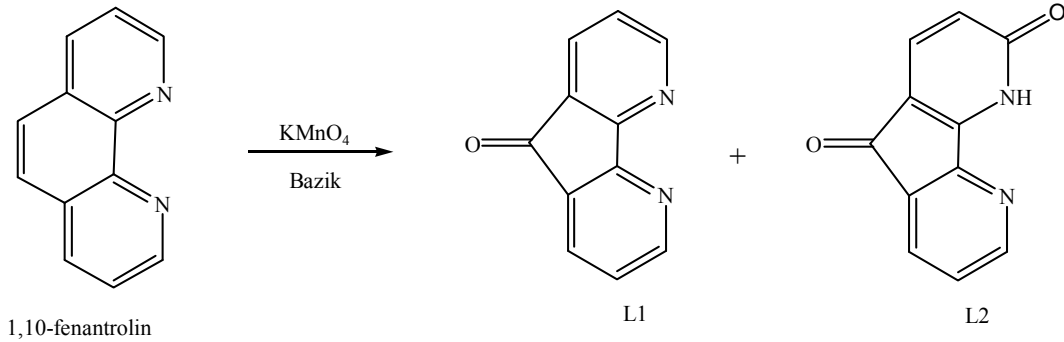
### 3.2. Metot

Yapılan çalışmaları üç ana başlıkta toplamak mümkündür.

- i. Ligand dizaynı;
- ii. Ligandların Ru(II) komplekslerinin sentezi,
- iii. Ru(II) komplekslerinin transfer hidrojenasyon reaksiyonlarında katalizör olarak kullanılması ve aktivitelerinin tayini

#### 3.2.1. 1,10-Fenantrolin Temelli Ligantların Sentezi

##### 3.2.1.1. 4,5-Diazafluoren-9-on(L1) ve 1H-siklopenta[2,1-b:3,4-b']-dipridin-2,5-dion (L2) Ligandlarının Sentezi



1,10-fenantrolin (10 g), KOH (5 g) ve 700 mL saf su üç boyunlu balon içinde geri soğutucu altında reflaks edildi. Başka bir üç boyunlu balon içine KMnO<sub>4</sub> (25 g) ve 400 mL saf su bırakılarak geri soğutucu altında reflaks edildi. Her iki çözelti kaynadıktan sonra KMnO<sub>4</sub> çözeltisinden 10 mL'lik porsiyonlar halinde alınarak 1,10-fenantrolin çözeltisine aktarıldı ve çözelti 10 dakika daha reflaks edildi. Çözelti sıcak tromptan süzüldü. Elde edilen süzüntü diklorometan (5x100 mL) ile ekstrakte edildi. Organik faz ayrılıp susuz Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> üzerinden kurutuldu. Çözücünün evaporatörde uzaklaştırılmasıyla elde edilen açık sarı renkli ham ürün (L1:4,5-Diazafluoren-9-on) elde edildi. Verim: 6 g, (% 60), E.n: 214-216 °C, lit: Baxter 1990 : E.n: 213 °C)

Sulu faza ise damla damla derişik HCl ilave edilerek çökmenin başlanması sağlandı. Bu işleme pH 4-7 oluncaya kadar devam edildi. Koyu sarı renkli katı kısım süzülerek ayrıldı, desikatörde kurutulduktan sonra nitrometan kullanılarak

kristallendirildi. (L2: 1H-siklopenta[2,1-b:3,4-b']-dipiridin-2,5-dion, Verim: 3 g, % 30), E.n: 300 > °C, lit:Baxter 1990 >300 °C).

#### L1 için;

**Element Analizi C<sub>11</sub>H<sub>6</sub>N<sub>2</sub>O için hesaplanan:** C 72,52; H 3,29; N 15,38; bulunan: C 72,43; H 3,22; N 15,27.

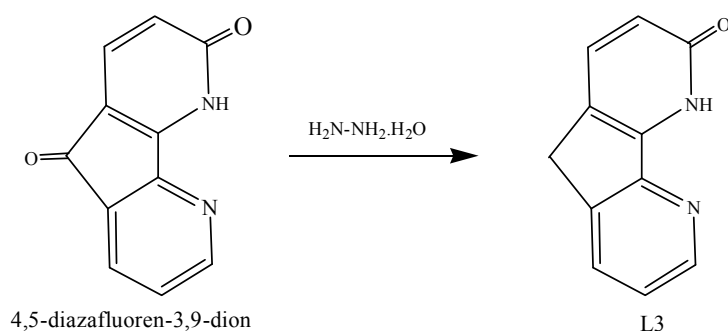
**IR (KBr tablet, cm<sup>-1</sup>):** 3029 (aromatik C-H gerilme), 1716 (keton C=O), 1590 (-C=N-), 1555 (-C=C-), 1399, 1260, 835, 757 .

#### L2 için;

**Element Analizi C<sub>11</sub>H<sub>6</sub>N<sub>2</sub>O<sub>2</sub> için hesaplanan:** C 66,66; H 3,03; N 14,14; bulunan: C 66,59; H 2,99; N 14,08.

**IR (KBr tablet, cm<sup>-1</sup>):** 3055 (Aromatik -C-H), 1715 (C=O keton), 1648, 1602 (-C=N-), 1557, 1422 (-C=C-), 1347 , 1094 , 1051 , 839 ,

#### 3.2.1.2. 4,5-Diazafluoren-3-on ligand sentezi (L3):

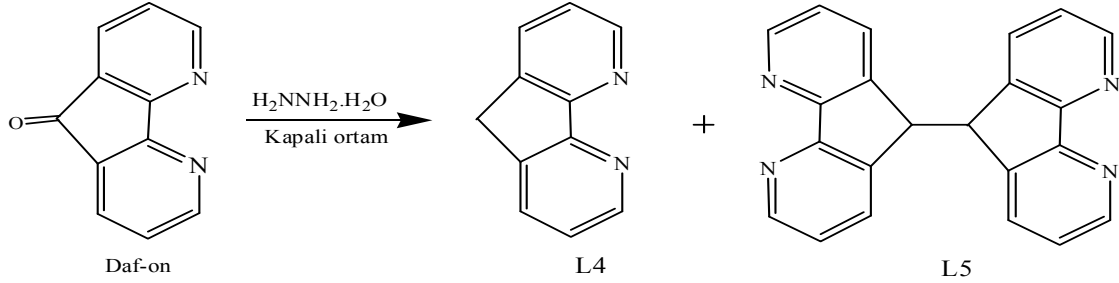


4,5-Diazafluoren,3-9,dion (4g) ve % 85'lik hidrazinhidrat (70 mL ) 100 ml'lik bir reaksiyon balonuna bırakıldı ve 8 saat reflaks edildi. Reflaks esnasında hidrazondan kaynaklanan turuncu renkli çökelek reflaks süresinin sonunda sarı renkli çözeltiye dönüştü. Çözelti oda sıcaklığına kadar soğutuldu ve üzerine 200 mL saf su ilave edilerek ürünün çökmesi sağlandı. Oluşan açık sarı renkli çökelek süzülüp suda kristallendirildi. (Verim: 3.31 g, (% 88 ), E.n: 260-264 °C), (lit:Baysal ve ark.(2007), E.n: 260 °C)

**Element Analizi C<sub>11</sub>H<sub>8</sub>N<sub>2</sub>O için hesaplanan:** C 71,73; H 4,34; N 15,21; bulunan: C 71,66; H 4,27; N 15,14.

**IR (KBr tablet, cm<sup>-1</sup>):** 3038 (aromatik C-H gerilme), 1656 , 1588, 1479 (-C=C-,-C=N-), 1389 (-C-H eğilme), 1155 , 835.

### 3.2.1.3. 4,5-Diazafluoren(L4) ve 9,9'-Bis(4,5-Diazafluoren)(L5)Ligandlarının Sentezi:



4,5-Diazafluoren-9-on (1 g) ve % 85'lik hidrazinhidrat (3.25 g) bir ampul içine bırakıldı. Sıvı azot içinde soğutulan ve alevle kapatılan ampul yağ banyosunda 170 °C' de 12 saat bekletildi. Bu sürenin sonunda ampul kırılarak karışım alındı. Karışım sudiklorometan ile yıkandı ve diklorometan ile ekstrakte edildi. Organik faz Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> üzerinden kurutularak çözücü evaporatörde uzaklaştırıldı. Oluşan ürün karışım halindeydi ve kolon kromatografisi ile (CHCl<sub>3</sub>:CH<sub>3</sub>CN 7:3) ile saflaştırılması sonucu L4: 4,5-Diazafluoren ve L5: 9,9'-Bis(4,5-Diazafluoren ) ligandları elde edildi. . (Verim:0,6 g %60 E.n: 170-174°C) lit: Druey ve Schmidt (1950) E.n:172 °C), (Verim:0,30 g %30, E.n>230 °C lit: Druey ve Schmidt 1950E.n:234 °C) .

#### L4 için;

**Element Analizi C<sub>11</sub>H<sub>8</sub>N<sub>2</sub>O için hesaplanan:** C 78,57; H 4,76; N 16,66; bulunan: C 78,49; H 4,71; N 16,58.

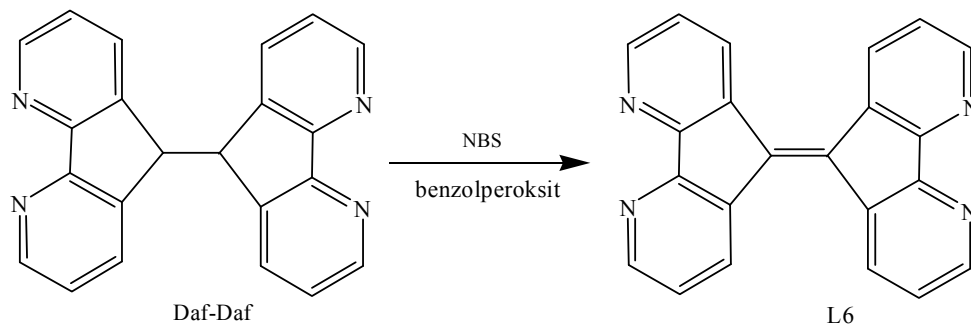
**IR (KBr tablet, cm<sup>-1</sup>):** 3044 (aromatik C-H gerilme) , 2922 (alifatik C-H gerilme), 2897 (alifatik C-H gerilme), 2853 (alifatik C-H gerilme), 1559 (-C=N-), 1402 (-C=C-), 1275 , 1167 , 858 , 774 , 729

#### L5 için:

**Element Analizi C<sub>22</sub>H<sub>14</sub>N<sub>4</sub> için hesaplanan:** C 79,04; H 4,19 ; N 16,76; bulunan: C 78,98; H 4,20; N 16,70.

**IR (KBr tablet, cm<sup>-1</sup>):** 1590 (-C=N-), 1414 (-C=C-), 1256 , 1159 , 852 , 761 , 724 ,



**3.2.1.4. 9,9'-Bis(4,5-Diazafluoreniliden)(L6) Ligantının Sentezi:**

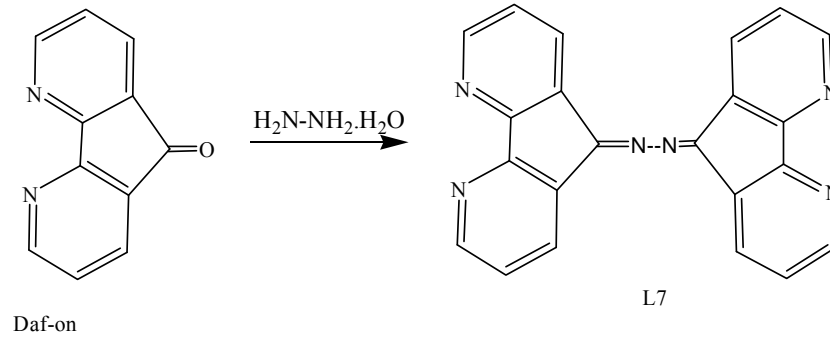
9,9'-Bis(4,5-Diazafluoren) (0.15 g), 60 mL CHCl<sub>3</sub> içinde çözüldü. Çözeltiye N-bromosüksinimid (0.57 g) ve katalitik miktarda benzoil peroksit ilave edildi. Karışım 61°C'de 5 saat reflaks edildi. Bu süre zarfında karışım önce kırmızıya sonrada kırmızı-turuncu arası renge dönüştü. 5 saatin sonunda karışım soğutuldu ve süzöldü. Katı kısım 100 ml (1:1) su-kloroform karışımı ile yıkandı ve CHCl<sub>3</sub> (3x100 mL) ile ekstrakte edildi. Organik faz Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> üzerinden kurutuldu. Çözücü evaporatörde uzaklaştırıldı. Ürün desikatörde kurutuldu. Kolon kromatografisi ile saflaştırıldı (CHCl<sub>3</sub>:CH<sub>3</sub>CN 7:3). (Verim:0,13 g %85 E.n>320 °C), (Lit: Riklin ve ark. (1999), E.n>300 °C).

**Element Analizi C<sub>22</sub>H<sub>12</sub>N<sub>4</sub> için hesaplanan:** C 79,51; H 3,61; N 16,86; bulunan: C 79,45; H 3,57; N 16,81.

**IR (KBr tablet, cm<sup>-1</sup>):** 3037,3117 (=C-H), 2926 (Alifatik -C-H), 2856 (Alifatik -C-H), 1563 (-C=C-, -N=C-), 1395, 1261, 1167, 880, 805, 742.

**3.2.1.5. 8[(E)-2-[3,13-diazatrisiklo[7,4,0,0<sup>2,7</sup>]trideka-1,(9),2(7),3,5,,10,12-hegzen-8-il)diazen-1-il]-3,13-diazatrisiklo[7,4,0,0<sup>2,7</sup>]trideka-1,(9),2(7),3,5,,10,12-hegzen**

**(L7)Ligandının Sentezi:**



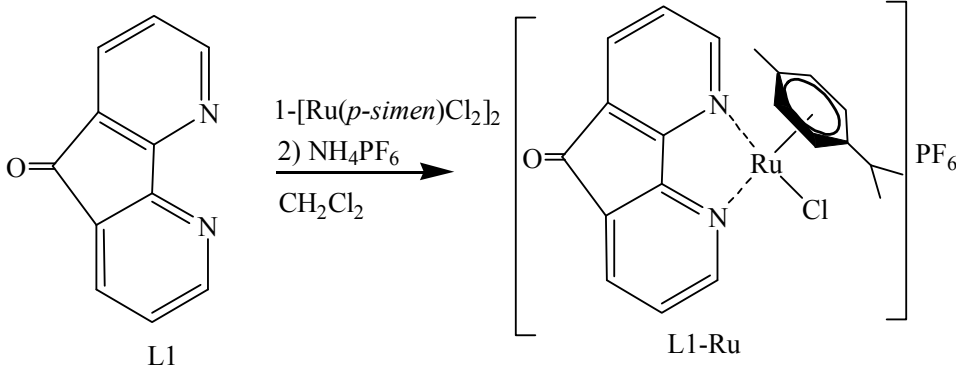
4,5-Diazafluoren-9-on (5 g) ve % 85'lik hidrazinhidrat (5 mL) iki boyunlu bir reaksiyon balonuna konuldu ve 60 °C'de karıştırılmaya bırakıldı. Karışımın rengi 1-2 dakika içerisinde lila rengine dönüştü ve 5 dakikanın sonundada koyu kahverenkli çökelek oluştu. Oluşan çökelek süzüldü ve 100 mL (1:1) su-etilalkol karışımı ile yıkandı. İnce tabaka kromatografisi ile ürünün oluşumunu kontrol edildi (7:3 (CHCl<sub>3</sub>:CH<sub>3</sub>CN). Giriş maddesi ile ürün karışım halindeydi. Bu nedenle karışım sıcak su ile yıkanarak giriş maddesinin uzaklaştırılması sağlandı. Geriye kalan çözünmeyen katı maddenin saflığı ince tabaka kromatografisi ile (CHCl<sub>3</sub>:CH<sub>3</sub>CN 7:3) tekrar kontrol edildi. Tek spot verdiği gözlenen koyu kırmızı renkteki katı ürün dietileter de kristallendirildi. (Verim: 3,9 g %78, E.n >300 °C, (lit: Bing ve ark. 1992) E.n: >300 °C )

**Element Analizi C<sub>22</sub>H<sub>12</sub>N<sub>6</sub> için hesaplanan:** C 72,93; H 3,86; N 23,20; bulunan: C 72,88; H 3,83; N 23,15.

**IR (KBr tablet, cm<sup>-1</sup>):** 3050,3005 (Aromatik C-H),2924 (Alifatik -CH), 1627 (-C=N-), 1555 (-C=C-), 1391 (-C-N-), 1277, 820, 752 .

### 3.2.2. Ligantların Ru(II) Komplekslerinin Sentezi

#### 3.2.2.1. [Ru-L1( $\eta^6$ -*p*-simen)Cl]PF<sub>6</sub> Komplekslerinin Sentezi



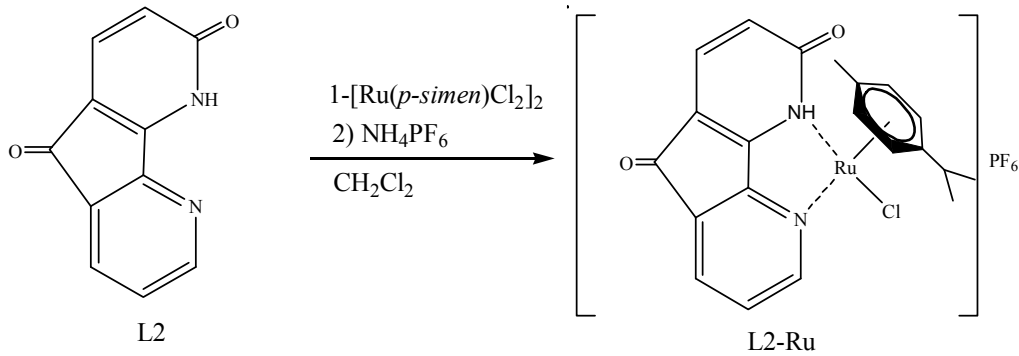
Şekil 3.1. [Ru-L1( $\eta^6$ -*p*-simen)Cl]PF<sub>6</sub> kompleksinin sentezi

4,5-diazafluoren-9-on (0,05 g, 0,274 mmol), 20 mL CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub> içerisinde çözüldü. Hazırlanan çözeltiye [Ru( $\eta^6$ -*p*-simen)Cl<sub>2</sub>]<sub>2</sub> (0,840 g, 0.137 mmol) ilave edildi ve oda sıcaklığında 2 saat karıştırıldı. Bu sürecin sonunda çökme meydana geldikten sonra süzüldü ve oluşan katı ürün CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub> yıkandı. 10 mL saf su içerisinde çözüldü ve amonyumhegzaflozofosfat(NH<sub>4</sub>PF<sub>6</sub>) çözeltisinden damla damla ilave edildi. Oluşan süspansiyon süzüldü ve kurutuldu. (Verim: 0,13 g, % 89, E.n: 235-238 °C).

**Element Analizi C<sub>21</sub>H<sub>20</sub>N<sub>2</sub>OF<sub>6</sub>ClPRu için hesaplanan:** C 42.17; H 3.37; N 4.70; bulunan: C 41.01; H 3.29; N 4.56.

**<sup>1</sup>H-NMR ( $\delta$  ppm, DMSO-*d*<sub>6</sub>):** 1.15 (d, 6H, *J*=6.84 Hz *p*-simen (CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>CHPh), 2.16 (s, 3H, *p*-simen CH<sub>3</sub>Ph), 2.81 (m, 1H, *p*-simen -CHPh), 6.11 (d, 2H, *J*=6.20 Hz *p*-simen aromatik protonları), 6.33 (d, 2H, *J*=6.28 Hz *p*-simen aromatik protonları), 7.90 (dd, 2H<sub>1,8</sub>, *J*<sub>1</sub>=5.68 Hz, *J*<sub>2</sub>=7.52 Hz), 8.39 (dd, 2H<sub>2,7</sub> *J*<sub>1</sub>=7.52 Hz), 9.37 (d, 2H<sub>3,6</sub>, *J*=5.56 Hz).

**IR (KBr tablet, cm<sup>-1</sup>):** 3097,3045 (Aromatik -C-H), 2972,2932,2878 (Alifatik -C-H),1742 (C=O ,keton) 1584 (-C=N-), 1423 (-C=C-), 1238, 842 , 755 .

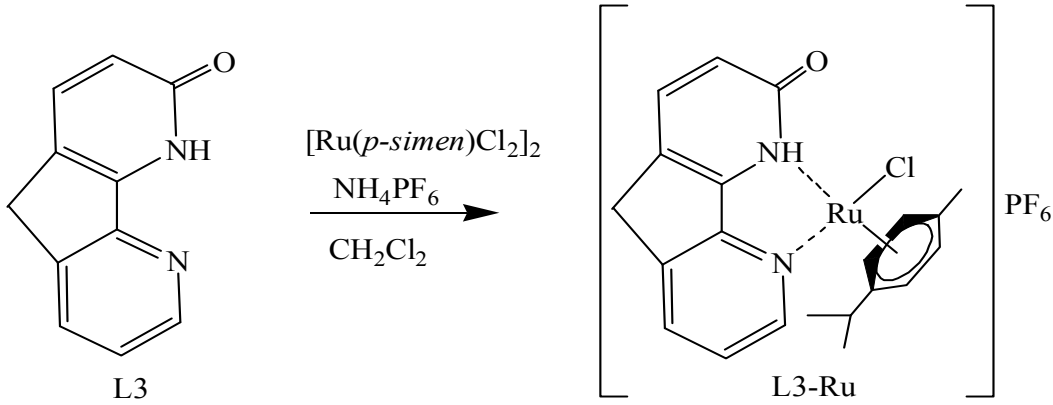
3.2.2.2. [Ru-L2( $\eta^6$ -*p*-simen)Cl]PF<sub>6</sub> Kompleksinin senteziŞekil:3.2. [Ru-L2( $\eta^6$ -*p*-simen)Cl]PF<sub>6</sub> kompleksinin sentezi

(4,5-diazafluoren-3,9-dion) (0,05 g, 0.251 mmol), 20 mL CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub> içerisinde çözüldü. Hazırlanan çözeltiye [Ru( $\eta^6$ -*p*-simen)Cl<sub>2</sub>]<sub>2</sub> (0,077 g, 0.120 mmol) ilave edildi ve oda sıcaklığında 2 saat karıştırıldı. Bu sürecin sonunda çökme meydana geldikten sonra süzüldü ve oluşan katı ürün CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub> yıkandı. 10 mL saf su içerisinde çözüldü ve amonyumhegzaflorofosfat (NH<sub>4</sub>PF<sub>6</sub>) çözeltisinden damla damla ilave edildi. Oluşan süspansiyon süzüldü ve kurutuldu. Verim: 0,12 g, % 79, E.n: 245-248 °C

**Element Analizi [C<sub>21</sub>H<sub>20</sub>N<sub>2</sub>O<sub>2</sub>F<sub>6</sub>ClPRu] için hesaplanan:** C 41,07; H 3,28; N 4,56; bulunan: C 40,96; H 3,19; N 4,48.

**<sup>1</sup>H NMR (DMSO)  $\delta$ (ppm):** 1,19 (d, 6H,  $J=6.9$  Hz, *p*-simen (CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>CHPh), 2.10 (s, 3H, *p*-simen CH<sub>3</sub>Ph), 2.79-2.88 (m, 1H, *p*-simen -CHPh), 5.92 (d, 1H<sub>3</sub>,  $J=5.1$  Hz), 6.0 (s, 1H, aromatik N-H), 6.15 (d, 2H,  $J=5.2$  Hz, *p*-simen aromatik protonları), 6.24 (d, 2H,  $J=5.5$  Hz, *p*-simen aromatik protonları), 7.37 (d, 1H<sub>6</sub>,  $J=9.0$  Hz), 7.55 (t, 1H<sub>2</sub>, Hz), 7.94 (d, 1H<sub>1</sub>,  $J=4.5$  Hz), 9.07 (d, 1H<sub>7</sub>,  $J=5.1$  Hz),

**IR (KBr tablet, cm<sup>-1</sup>):** 3050,3033 (aromatik C-H), 2961,2922 (alifatik C-H), 1689 (keton C=O), 1610, 1576, 1447(-C=C-), 1386 (-C-N-), 1091, 1056, 877

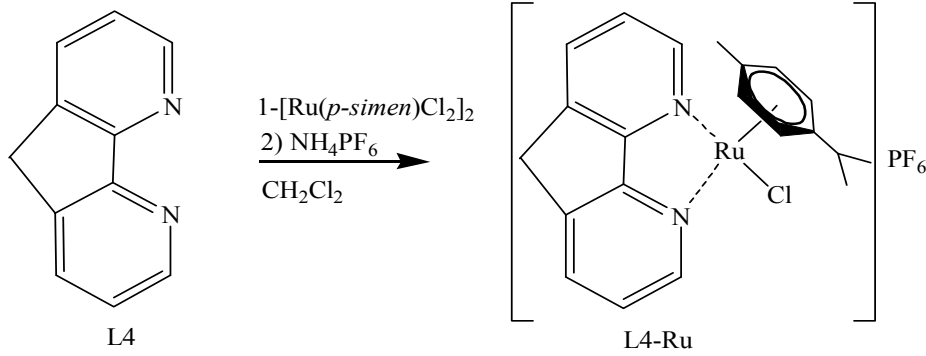
3.2.2.3. [Ru-L3( $\eta^6$ -*p*-simen)Cl]PF<sub>6</sub> Kompleksinin sentezi :Şekil 3.3. [Ru-L3( $\eta^6$ -*p*-simen)Cl]PF<sub>6</sub> kompleksinin sentezi

4,5-diazafluoren-3-on (0,05 g, 0.277 mmol), 20 mL CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub> içerisinde çözüldü. Hazırlanan çözeltiye [Ru( $\eta^6$ -*p*-simen)Cl<sub>2</sub>]<sub>2</sub> (0,083 g, 0.135 mmol) ilave edildi ve oda sıcaklığında 2 saat karıştırıldı. Bu sürecin sonunda çökme meydana geldikten sonra süzüldü ve oluşan katı ürün CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub> yıkandı. 10 mL saf su içerisinde çözüldü ve amonyumhegzaflorofosfat(NH<sub>4</sub>PF<sub>6</sub>) çözeltisinden damla damla ilave edildi. Oluşan süspansiyon süzüldü ve kurutuldu. Verim: 0,135 g % 85, E.n: 290-294 °C

**Element Analizi [C<sub>21</sub>H<sub>22</sub>N<sub>2</sub>O<sub>6</sub>ClPRu] için hesaplanan:** C 42,03; H 3,70; N 4,7; bulunan: C 41,74; H 3,53; N 4,46.

**<sup>1</sup>H-NMR ( $\delta$  ppm, DMSO-d<sub>6</sub>):** 1.08 (d, 6H,  $J=6.84$  Hz *p*-simen (CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>CHPh), 2.17 (s, 3H, *p*-simen CH<sub>3</sub>Ph), 2.75 (m, 1H, *p*-simen-CHPh), 4.17 (s, 2H, -CH<sub>2</sub>), 5.99 (d, 2H,  $J=5.96$  Hz *p*-simen aromatik protonları), 6.24 (d, 2H,  $J=5.92$  Hz *p*-simen aromatik protonları), 6.88 (d, 1H<sub>3</sub>,  $J=8.32$  Hz), 7.65 (t, 1H<sub>7</sub>  $J_1=6.54$  Hz), 8.00 (d, 1H<sub>4</sub>,  $J_1=8.32$  Hz), 8.21 (d, 1H<sub>6</sub>,  $J_1=7.56$  Hz), 9.11 (d, 1H<sub>8</sub>,  $J=5.44$  Hz),

**IR (KBr tablet, cm<sup>-1</sup>):** 3420 (fenol O-H gerilme), 3093 (aromatik C-H gerilme), 2967,2875 (alifatik C-H gerilme), 1628, 1603, 1472,1414 (-C=C-), 1375(-C-N-),1165, 837, 740 .

3.2.2.4. [Ru-L4( $\eta^6$ -*p*-simen)Cl]PF<sub>6</sub> Kompleksinin senteziŞekil 3.4. [L4{Ru( $\eta^6$ -*p*-simen)Cl} PF<sub>6</sub>], kompleksinin sentezi

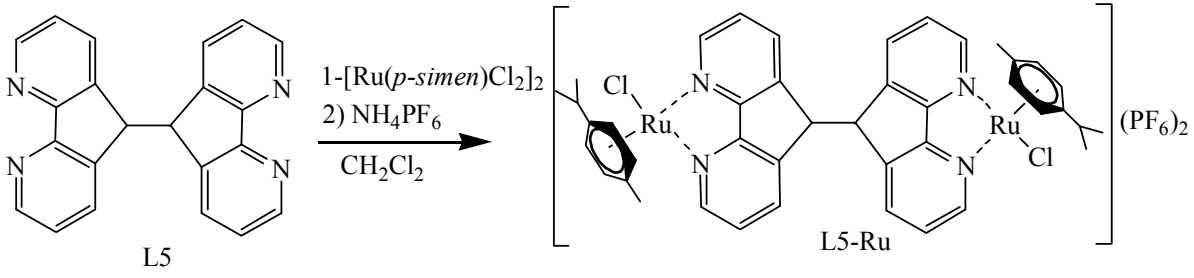
4,5-diazafluorene(Daf) (0,076 g, 0.455 mmol), 20 mL CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub> içerisinde çözüldü. Hazırlanan çözeltiliye [Ru( $\eta^6$ -*p*-simen)Cl<sub>2</sub>]<sub>2</sub> (0,139 g, 0.227 mmol) ilave edildi ve oda sıcaklığında 2 saat karıştırıldı. Bu sürecin sonunda çökme meydana geldikten sonra süzüldü ve oluşan katı ürün CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub> yıkandı. 10 mL saf su içerisinde çözüldü ve amonyumhegzaflofosfat(NH<sub>4</sub>PF<sub>6</sub>) çözeltilisinden damla damla ilave edildi. Oluşan süspansiyon süzüldü ve kurutuldu. Verim: 0,15 g % 90, E.n: 224-226°C

**Element Analizi [C<sub>21</sub>H<sub>22</sub>N<sub>2</sub>F<sub>6</sub>ClRu] için hesaplanan:** C 43,28; H 3,78; N 4,79; bulunan: C 43,03; H 3,59; N 4,62.

**<sup>1</sup>H-NMR ( $\delta$  ppm, DMSO-d<sub>6</sub>):** 1.08 (d, 6H,  $J=6.6$  Hz *p*-simen (CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>CHPh), 2.16 (s, 3H, *p*-simen CH<sub>3</sub>Ph), 2.75 (m, 1H, *p*-simen -CHPh), 4.45 (s, 2H, -CH<sub>2</sub>), 6.07 (d, 2H,  $J=5.60$  Hz *p*-simen aromatik protonları), 6.29 (d, 2H,  $J=5.56$  Hz *p*-simen aromatik protonları), 7.80 (dd, 2H<sub>2,7</sub>  $J_1=5.9$  Hz,  $J_2=9.6$  Hz), 8.34 (d, 2H<sub>1,8</sub>,  $J=7.6$  Hz), 9.21 (d, 2H<sub>3,6</sub>  $J=5$  Hz).

**<sup>13</sup>C-NMR ( $\delta$  ppm, DMSO-d<sub>6</sub>):** 18.64 (*p*-simen CH<sub>3</sub>Ph), 22.18 (*p*-simen (CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>CHPh), 31.07 (*p*-simen -CH), 36.69 (-CH<sub>2</sub>-CH(CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>), 83.30, 82.49, 83.24, 81.72 (*p*-simen aromatik karbonları), 104.1, 100.5 (*p*-simen quaterner karbonları), 161.20 (Daf-C<sub>4a</sub>/C<sub>4b</sub>), 151.84 (Daf-C<sub>3/6</sub>), 137.28 (Daf-C<sub>1/8</sub>), 127.09 (Daf-C<sub>2/7</sub>), 137.16 (Daf-C<sub>8a</sub>/C<sub>9a</sub>),

**IR (KBr tablet, cm<sup>-1</sup>):** 3094 (aromatik C-H gerilme), 2969,2876 (alifatik C-H gerilme), 1597 (-C=N-), 1421 (-C=C-), 1298, 1163, 839, 785, 717,

3.2.2.5. [L5{Ru( $\eta^6$ -*p*-simen)Cl<sub>2</sub>}]<sub>2</sub>(PF<sub>6</sub>)<sub>2</sub> Kompleksinin sentezi:Şekil 3.5. [L5{Ru( $\eta^6$ -*p*-simen)Cl<sub>2</sub>}]<sub>2</sub>(PF<sub>6</sub>)<sub>2</sub> Kompleksinin sentezi:

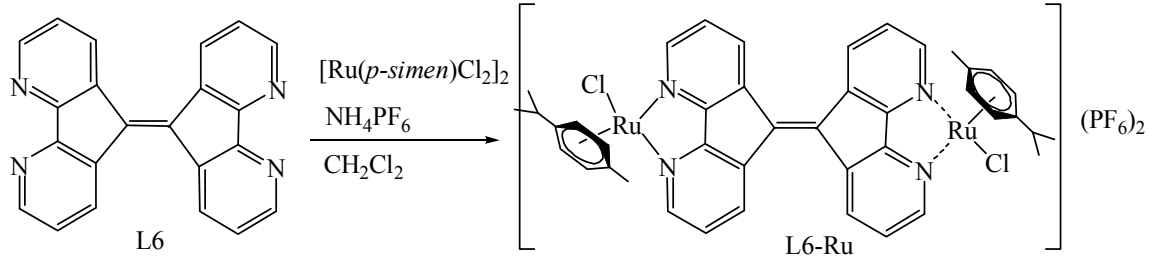
9,9'-Bis(4,5-diazafluoren) (0,05 g, 0.149 mmol), 20 mL CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub> içerisinde çözüldü. Hazırlanan çözeltiye [Ru( $\eta^6$ -*p*-simen)Cl<sub>2</sub>]<sub>2</sub> (0,091 g, 0.149 mmol) ilave edildi ve oda sıcaklığında 2 saat karıştırıldı. Bu sürecin sonunda çökme meydana geldikten sonra süzüldü ve oluşan katı ürün CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub> yıkandı. 10 mL saf su içerisinde çözüldü ve amonyumhegzaflorofosfat (NH<sub>4</sub>PF<sub>6</sub>) çözeltisinden damla damla ilave edildi. Oluşan süspansiyon süzüldü ve kurutuldu. Verim: 0,16 g (% 93, E.n: >300° C

**Element Analizi [C<sub>42</sub>H<sub>44</sub>N<sub>4</sub>F<sub>12</sub>Cl<sub>2</sub>P<sub>2</sub>Ru<sub>2</sub>] için hesaplanan:** C 43,40; H 3,65; N 4,80; bulunan: C 43,31; H 3,58; N 4,74.

**<sup>1</sup>H-NMR ( $\delta$  ppm, DMSO-d<sub>6</sub>):** 1,19 (d, 12H,  $J$ = 6.8 Hz, *p*-simen (CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>CHPh), 2.09 (s, 6H, *p*-simen CH<sub>3</sub>Ph), 2.79-2.89 (m, 1H, *p*-simen -CH-Ph), 5.28 (s, 2H, alifatik CH), 6.04 (d, 4H,  $J$  = 6.3 Hz, *p*-simen aromatik protonları), 6.23(d, 4H,  $J$ =5.7 Hz, *p*-simen aromatik protonları), 7.66 (dd, 4H<sub>2,7</sub>  $J_1$ =13.5 Hz,  $J_2$ =8.4 Hz), 8.67 (d, 4H<sub>1,8</sub>,  $J$ =4.3 Hz), 9.21 (d, 4H<sub>3,6</sub>,  $J$ =7.6 Hz).

**IR (KBr tablet, cm<sup>-1</sup>):** 3021 (aromatik C-H gerilme), 2965,2871 (alifatik C-H gerilme), 1596 (-C=N-), 1419 (-C=C-), 1297, 1162, 886, 812, 752.

### 3.2.2.6. [L6{Ru( $\eta^6$ -*p*-simen)Cl<sub>2</sub>}]<sub>2</sub>(PF<sub>6</sub>)<sub>2</sub> Kompleksinin sentezi



Şekil 3.6. [L6{Ru( $\eta^6$ -*p*-simen)Cl<sub>2</sub>}]<sub>2</sub>(PF<sub>6</sub>)<sub>2</sub> Kompleksinin sentezi

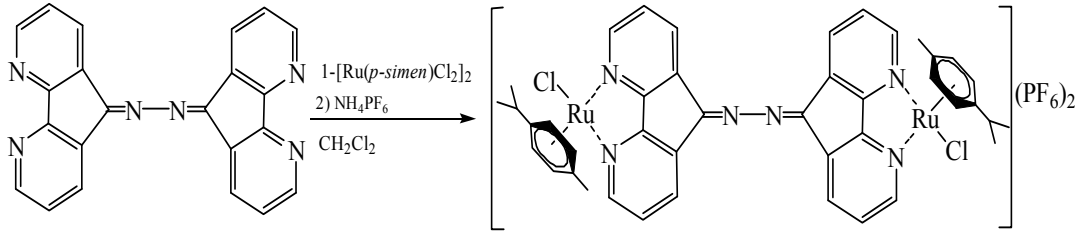
9,9'-Bis(4,5-diazafluore-dien) (0,05 g, 0.150 mmol), 20 mL CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub> içerisinde çözüldü. Hazırlanan çözeltiye [Ru( $\eta^6$ -*p*-simen)Cl<sub>2</sub>]<sub>2</sub> (0,092 g, 0.150 mmol) ilave edildi ve oda sıcaklığında 2 saat karıştırıldı. Bu sürecin sonunda çökme meydana geldikten sonra süzüldü ve oluşan katı ürün CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub> yıkandı. 10 mL saf su içerisinde çözüldü ve amonyumhegzaflorofosfat(NH<sub>4</sub>PF<sub>6</sub>) çözeltisinden damla damla ilave edildi. Oluşan süspansiyon süzüldü ve kurutuldu. Verim: 0,14 g, % 86, E.n: >300°C

**Element Analizi [C<sub>42</sub>H<sub>42</sub>N<sub>4</sub>F<sub>12</sub>C<sub>12</sub>P<sub>2</sub>Ru<sub>2</sub>] için hesaplanan:** : C 43,35; H 3,55; N 4,72; bulunan: C 43,24; H 3,48; N 4,64.

**<sup>1</sup>H-NMR ( $\delta$  ppm, DMSO-d<sub>6</sub>):** 1,60 (d, 12H,  $J$ = 5.4 Hz, *p*-simen (CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>CHPh), 2.20 (s, 6H, *p*-simen CH<sub>3</sub>Ph), 2.76-2.86 (m, 2H, *p*-simen -CHPh), 6.13 (d, 4H,  $J$ =5.7 Hz, *p*-simen aromatik protonları), 6.36 (d, 4H,  $J$ =6.0 Hz, *p*-simen aromatik protonları), 7.88 (t, 4H<sub>2,7</sub>  $J$ =6.45 Hz), 8.82 (d, 4H<sub>1,8</sub>,  $J$ =7.8 Hz), 9.35 (d, 4H<sub>3,6</sub>,  $J$ =4.8 Hz).

**IR (KBr tablet, cm<sup>-1</sup>):** 3094 (Aromatik -CH), 2969, 2879 (Alifatik -CH), 1603 (-C=N-), 1537 (-C=C-), 1508(-C=C-), 1412 (-C=C-), 841, 731,



3.2.2.7. [L7{Ru( $\eta^6$ -*p*-simen)Cl<sub>2</sub>}]<sub>2</sub>(PF<sub>6</sub>)<sub>2</sub> Kompleksinin senteziŞekil 3.7. [L7{Ru( $\eta^6$ -*p*-simen)Cl<sub>2</sub>}]<sub>2</sub>(PF<sub>6</sub>)<sub>2</sub> kompleksinin sentezi

9,9'-Bis(4,5-diazafluoren-aza) (0,05 g, 0.143 mmol), 20 mL CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub> içerisinde çözüldü. Hazırlanan çözeltiliye [Ru( $\eta^6$ -*p*-simen)Cl<sub>2</sub>]<sub>2</sub> (0,0877 g, 0.143 mmol) ilave edildi ve oda sıcaklığında 2 saat karıştırıldı. Bu sürecin sonunda çökme meydana geldikten sonra süzüldü ve oluşan katı ürün CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub> yıkandı. 10 mL saf su içerisinde çözüldü ve amonyumhegzaflorofosfat (NH<sub>4</sub>PF<sub>6</sub>) çözeltilisinden damla damla ilave edildi. Oluşan süspansiyon süzüldü ve kurutuldu. Verim: 0,11 g % 76, E.n: 320 °C >

**Element Analizi [C<sub>42</sub>H<sub>44</sub>N<sub>6</sub>F<sub>12</sub>Cl<sub>2</sub>P<sub>2</sub>Ru<sub>2</sub>] için hesaplanan:** : C 42,27; H 3,35; N 7,04; bulunan: C 42,20; H 3,28; N 7,01.

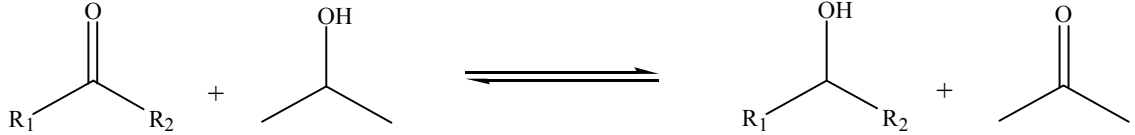
**<sup>1</sup>H-NMR ( $\delta$  ppm, DMSO-d<sub>6</sub>):** 1,16 (d, 12H,  $J$ = 6.6 Hz, *p*-simen (CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>CHPh), 2.18 (s, 6H, *p*-simen CH<sub>3</sub>Ph), 2.77-2.86 (m, 1H, *p*-simen-CHPh), 5.38 (s, 2H, alifatik N-CH), 6.12 (d, 4H,  $J$ = 5.7 Hz, *p*-simen aromatik protonları), 6.35 (d, 4H,  $J$ =6.3 Hz, *p*-simen aromatik protonları), 7.82 (dd, 4H<sub>2,7</sub>  $J_1$ =13.3 Hz,  $J_2$ =7.5 Hz), 8.81 (d, 4H<sub>1,8</sub>,  $J$ =7.8 Hz), 9.37 (d, 4H<sub>3,6</sub>,  $J$ =13.8 Hz).

**IR (KBr tablet, cm<sup>-1</sup>):** 3092 (aromatik C-H gerilme), 2967,2875 (alifatik C-H gerilme), 1599 (aromatik C=C gerilme,C=N gerilme), 1416 (-C=C-), 1271, 841,

## 4. ARAŞTIRMA BULGULARI

### 4.1. Ketonların Transfer Hidrojenasyon Reaksiyonları

#### 4.1.1. Genel Yöntem



Şekil 4.1. Ketonların transfer hidrojenasyon reaksiyonu ile ikincil alkollere indirgenmesi

Tablo 4.1. [Ru-L1( $\eta^6$ -*p*-simen)Cl]PF<sub>6</sub> ile katalizlenen asetofenonun transfer hidrojenasyonu.

Sıra	Katalizör	S/K/NaOH	Süre	Dön.(%) <sup>[e]</sup>	TOF(sa. <sup>-1</sup> ) <sup>[f]</sup>
1	1 [a]	100:1:5	24 sa	10	<4
2	1 [b]	100:1:5	30 dak	93	186
3	1 [c]	100:1	24 sa	...	...
4	1 [d]	1000:1:5	1 sa	12	<6

*Reaksiyon koşulları:*

[a] Oda sıcaklığı; asetofenon/Ru/NaOH, 100:1:5.

[b] 2-propanol içinde reflaks; asetofenon/Ru/NaOH, 100:1:5.

[c] 2-propanol içinde reflaks; asetofenon/Ru 100:1, baz kullanmaksızın.

[d] 2-propanol içinde reflaks; asetofenon/Ru/NaOH, 1000:1:5.

[e] GC ile belirlendi (Üç bağımsız katalitik deney).

[f] TOF = (mol ürün/mol Ru(II) Kat.) x sa<sup>-1</sup>.

Tablo.4.2.[Ru-L1( $\eta^6$ -*p*-simen)Cl]PF<sub>6</sub> ile katalizlenen asetofenon türevlerinin transfer hidrojenasyonu.

R: 2-F, 4-F, 2-Br, 4-Br, 2-OCH<sub>3</sub>, 4-OCH<sub>3</sub>

Sıra	Katalizör	Substrat	Ürün	Dön.(%) <sup>[b]</sup>	TOF (sa <sup>-1</sup> ) <sup>[c]</sup>
1	1			96	192
2	1			98	196
3	1			92	184
4	1			94	188
5	1			90	180
6	1			87	174

Reaksiyon koşulları:

[a] Katalizör (0.005 mmol), substrat (0.5 mmol), 2-propanol (5 mL), NaOH (% 0.025 mmol), 82 0C, **L1-Ru** için 30 dak, asetofenon türevlerinin konsantrasyonu 0.1 M.

[b] Bileşiklerin saflığı NMR ve GC ile kontrol edilmiştir (üç bağımsız katalitik deney). % dönüşümler reaksiyona girmeyen metil aril ketonlara göre hesaplanmıştır.

[c] TOF=(molürün/molRu(II)Kat.)xsa<sup>-1</sup>.

Tablo 4.3. [Ru-L2( $\eta^6$ -*p*-simen)Cl]PF<sub>6</sub> ile katalizlenen asetofenonun transfer hidrojenasyonu.

Sıra	Katalizör	S/K/NaOH	Süre	Dön.(%) <sup>[e]</sup>	TOF(sa. <sup>-1</sup> ) <sup>[f]</sup>
1	2 [a]	100:1:5	24 sa	10	<4
2	2 [b]	100:1:5	30 dak	90	180
3	2 [c]	100:1	24 sa	....	....
4	2 [d]	1000:1:5	1 sa	13	13

*Reaksiyon koşulları:*

[a] Oda sıcaklığı; asetofenon/Ru/NaOH, 100:1:5.

[b] 2-propanol içinde reflaks; asetofenon/Ru/NaOH, 100:1:5.

[c] 2-propanol içinde reflaks; asetofenon/Ru 100:1, baz kullanmaksızın.

[d] 2-propanol içinde reflaks; asetofenon/Ru/NaOH, 1000:1:5.

[e] GC ile belirlendi (Üç bağımsız katalitik deney).

[f] TOF = (mol ürün/mol Ru(II) Kat.) x sa<sup>-1</sup>.

#### 4.ARAŞTIRMA BULGULARI

**Tablo.4.4.**[Ru-L2( $\eta^6$ -*p*-simen)Cl]PF<sub>6</sub> ile katalizlenen asetofenon türevlerinin transfer hidrojenasyonu.

Sıra	Katalizör	Substrat	Ürün	Dön.(%) <sup>[b]</sup>	TOF (sa <sup>-1</sup> ) <sup>[c]</sup>
<p>R: 2-F, 4-F, 2-Br, 4-Br, 2-OCH<sub>3</sub>, 4-OCH<sub>3</sub></p>					
1	2			95	190
2	2			98	198
3	2			91	182
4	2			93	186
5	2			88	176
6	2			85	170

*Reaksiyon koşulları:*

[a] Katalizör (0.005 mmol), substrat (0.5 mmol), 2-propanol (5 mL), NaOH (% 0.025 mmol), 82 °C, **L2-Ru** için 30 dak, asetofenon türevlerinin konsantrasyonu 0.1 M.

[b] Bileşiklerin saflığı NMR ve GC ile kontrol edilmiştir (üç bağımsız katalitik deney). % dönüşümler reaksiyona girmeyen metil aril ketonlara göre hesaplanmıştır.

[c] TOF = (mol ürün/mol Ru(II) Kat.) x sa<sup>-1</sup>.

Tablo 4.5. [Ru-L3( $\eta^6$ -*p*-simen)Cl]PF<sub>6</sub> ile katalizlenen asetofenonun transfer hidrojenasyonu.

Sıra	Katalizör	S/K/NaOH	Süre	Dön.(%) <sup>[e]</sup>	TOF(sa. <sup>-1</sup> ) <sup>[f]</sup>
1	3 [a]	100:1:5	24 sa	15	<2
2	3 [b]	100:1:5	20 dak	91	273
3	3 [c]	100:1	24 sa	....	....
4	3 [d]	1000:1:5	1 sa	14	14

*Reaksiyon koşulları:*

[a] Oda sıcaklığı; asetofenon/Ru/NaOH, 100:1:5.

[b] 2-propanol içinde reflaks; asetofenon/Ru/NaOH, 100:1:5.

[c] 2-propanol içinde reflaks; asetofenon/Ru 100:1, baz kullanmaksızın.

[d] 2-propanol içinde reflaks; asetofenon/Ru/NaOH, 1000:1:5.

[e] GC ile belirlendi (Üç bağımsız katalitik deney).

[f] TOF = (mol ürün/mol Ru(II) Kat.) x sa<sup>-1</sup>.

#### 4.ARAŞTIRMA BULGULARI

**Tablo.4.6.** [Ru-L3( $\eta^6$ -*p*-simen)Cl]PF<sub>6</sub> ile katalizlenen asetofenon türevlerinin transfer hidrojenasyonu.

Sıra	Katalizör	Substrat	Ürün	Dön.(%) <sup>[b]</sup>	TOF (sa <sup>-1</sup> ) <sup>[c]</sup>
<p>R: 2-F, 4-F, 2-Br, 4-Br, 2-OCH<sub>3</sub>, 4-OCH<sub>3</sub></p>					
1	3			93	279
2	3			95	285
3	3			90	270
4	3			92	276
5	3			86	258
6	3			83	249

*Reaksiyon koşulları:*

[a] Katalizör (0.005 mmol), substrat (0.5 mmol), 2-propanol (5 mL), NaOH (% 0.025 mmol), 82 °C, **L3-Ru** için 20 dak, asetofenon türevlerinin konsantrasyonu 0.1 M.

[b] Bileşiklerin saflığı NMR ve GC ile kontrol edilmiştir (üç bağımsız katalitik deney).

% dönüşümler reaksiyona girmeyen metil aril ketonlara göre hesaplanmıştır.

[c] TOF = (mol ürün/mol Ru(II) Kat.) x sa<sup>-1</sup>.

Tablo 4.7. [Ru-L4( $\eta^6$ -*p*-simen)Cl]PF<sub>6</sub> ile katalizlenen asetofenonun transfer hidrojenasyonu.

Sıra	Katalizör	S/K/NaOH	Süre	Dön.(%) <sup>[e]</sup>	TOF(sa. <sup>-1</sup> ) <sup>[f]</sup>
1	4 [a]	100:1:5	24 sa	10	<4
2	4 [b]	100:1:5	45 dak	90	120
3	4 [c]	100:1	24 sa	....	....
4	4 [d]	1000:1:5	2 sa	8	<5

*Reaksiyon koşulları:*

[a] Oda sıcaklığı; asetofenon/Ru/NaOH, 100:1:5.

[b] 2-propanol içinde reflaks; asetofenon/Ru/NaOH, 100:1:5.

[c] 2-propanol içinde reflaks; asetofenon/Ru 100:1, baz kullanmaksızın.

[d] 2-propanol içinde reflaks; asetofenon/Ru/NaOH, 1000:1:5.

[e] GC ile belirlendi (Üç bağımsız katalitik deney).

[f] TOF = (mol ürün/mol Ru(II) Kat.) x sa<sup>-1</sup>.



#### 4.ARAŞTIRMA BULGULARI

**Tablo 4.8.** [Ru-L4( $\eta^6$ -*p*-simen)Cl]PF<sub>6</sub> ile katalizlenen asetofenonun transfer hidrojenasyonu.

Sıra	Katalizör	Substrat	Ürün	Dön.(%) <sup>[b]</sup>	TOF (sa <sup>-1</sup> ) <sup>[c]</sup>
<p>R: 2-F, 4-F, 2-Br, 4-Br, 2-OCH<sub>3</sub>, 4-OCH<sub>3</sub></p>					
1	4			94	125
2	4			97	129
3	4			91	121
4	4			92	122
5	4			84	112
6	4			80	106

*Reaksiyon koşulları:*

[a] Katalizör (0.005 mmol), substrat (0.5 mmol), 2-propanol (5 mL), NaOH (% 0.025 mmol), 82 °C, **L4-Ru** için 45 dak, asetofenon türevlerinin konsantrasyonu 0.1 M.

[b] Bileşiklerin saflığı NMR ve GC ile kontrol edilmiştir (üç bağımsız katalitik deney). % dönüşümler reaksiyona girmeyen metil aril ketonlara göre hesaplanmıştır.

[c] TOF = (mol ürün/mol Ru(II) Kat.) x sa<sup>-1</sup>.

Tablo .4.9. [L5{Ru( $\eta^6$ -*p*-simen)Cl}<sub>2</sub>](PF<sub>6</sub>)<sub>2</sub> ile katalizlenen asetofenonun transfer hidrojenasyonu.

Sıra	Katalizör	S/K/NaOH	Süre	Dön.(%) <sup>[e]</sup>	TOF(sa. <sup>-1</sup> ) <sup>[f]</sup>
1	5 [a]	100:1:5	24 sa	50	<6
2	5 [b]	100:1:5	45 dak	92	123
3	5 [c]	100:1	24 sa	....	....
4	5 [d]	1000:1:5	1 sa	18	<20

*Reaksiyon koşulları:*

[a] Oda sıcaklığı; asetofenon/Ru/NaOH, 100:1:5.

[b] 2-propanol içinde reflaks; asetofenon/Ru/NaOH, 100:1:5.

[c] 2-propanol içinde reflaks; asetofenon/Ru 100:1, baz kullanmaksızın.

[d] 2-propanol içinde reflaks; asetofenon/Ru/NaOH, 1000:1:5.

[e] GC ile belirlendi (Üç bağımsız katalitik deney).

[f] TOF = (mol ürün/mol Ru(II) Kat.) x sa<sup>-1</sup>.

#### 4.ARAŞTIRMA BULGULARI

**Tablo.4.10.**  $[L5\{Ru(\eta^6-p\text{-simen})Cl\}_2](PF_6)_2$  ile katalizlenen asetofenonun türevlerinin transfer hidrojenasyonu

R: 2-F, 4-F, 2-Br, 4-Br, 2-OCH<sub>3</sub>, 4-OCH<sub>3</sub>

Sıra	Katalizör	Substrat	Ürün	Dön.(%) <sup>[b]</sup>	TOF (sa <sup>-1</sup> ) <sup>[c]</sup>
1	5			94	125
2	5			96	128
3	5			91	121
4	5			93	124
5	5			85	114
6	5			88	117

*Reaksiyon koşulları:*

[a] Katalizör (0.005 mmol), substrat (0.5 mmol), 2-propanol (5 mL), NaOH (% 0.025 mmol), 82 °C, **L5-Ru** için 45 dak, asetofenon türevlerinin konsantrasyonu 0.1 M.

[b] Bileşiklerin saflığı NMR ve GC ile kontrol edilmiştir (üç bağımsız katalitik deney). % dönüşümler reaksiyona girmeyen metil aril ketonlara göre hesaplanmıştır.

[c] TOF = (mol ürün/mol Ru(II) Kat.) x sa<sup>-1</sup>.

Tablo 4.11.  $[L6\{Ru(\eta^6-p\text{-simen})Cl\}_2](PF_6)_2$  ile katalizlenen asetofenonun transfer hidrojenasyonu.

Sıra	Katalizör	S/K/NaOH	Süre	Dön.(%) <sup>[e]</sup>	TOF(sa. <sup>-1</sup> ) <sup>[f]</sup>
1	6 [a]	100:1:5	24 sa	25	<3
2	6 [b]	100:1:5	1 sa	80	80
3	6 [c]	100:1	24 sa	....	....
4	6 [d]	1000:1:5	2 sa	18	<10

*Reaksiyon koşulları:*

[a] Oda sıcaklığı; asetofenon/Ru/NaOH, 100:1:5.

[b] 2-propanol içinde reflaks; asetofenon/Ru/NaOH, 100:1:5.

[c] 2-propanol içinde reflaks; asetofenon/Ru 100:1, baz kullanmaksızın.

[d] 2-propanol içinde reflaks; asetofenon/Ru/NaOH, 1000:1:5.

[e] GC ile belirlendi (Üç bağımsız katalitik deney).

[f] TOF = (mol ürün/mol Ru(II) Kat.) x sa<sup>-1</sup>.

#### 4.ARAŞTIRMA BULGULARI

**Tablo.4.12.**[L6{Ru( $\eta^6$ -*p*-simen)Cl<sub>2</sub>]}<sub>2</sub>(PF<sub>6</sub>)<sub>2</sub> ile katalizlenen asetofenonun türevlerinin transfer hidrojenasyonu.

R:2-F, 4-F, 2-Br, 4-Br, 2-OCH<sub>3</sub>, 4-OCH<sub>3</sub>

Sıra	Katalizör	Substrat	Ürün	Dön.(%) <sup>[b]</sup>	TOF (sa <sup>-1</sup> ) <sup>[c]</sup>
1	6			85	85
2	6			90	90
3	6			79	79
4	6			81	81
5	6			78	78
6	6			73	73

*Reaksiyon koşulları:*

[a] Katalizör (0.005 mmol), substrat (0.5 mmol), 2-propanol (5 mL), NaOH (% 0.025 mmol), 82 °C, **L6-Ru** için 1 saat, asetofenon türevlerinin konsantrasyonu 0.1 M.

[b] Bileşiklerin saflığı NMR ve GC ile kontrol edilmiştir (üç bağımsız katalitik deney). % dönüşümler reaksiyona girmeyen metil aril ketonlara göre hesaplanmıştır.

[c] TOF = (mol ürün/mol Ru(II) Kat.) x sa<sup>-1</sup>.

Tablo 4.13.  $[L7\{Ru(\eta^6-p\text{-simen})Cl\}_2](PF_6)_2$  ile katalizlenen asetofenonun transfer hidrojenasyonu.

Sıra	Katalizör	S/K/NaOH	Süre	Dön.(%) <sup>[e]</sup>	TOF(sa. <sup>-1</sup> ) <sup>[f]</sup>
1	7 [a]	100:1:5	24 sa	28	<3
2	7 [b]	100:1:5	2 sa	94	47
3	7 [c]	100:1	24 sa	....	....
4	7 [d]	1000:1:5	2 sa	16	<9

*Reaksiyon koşulları:*

[a] Oda sıcaklığı; asetofenon/Ru/NaOH, 100:1:5.

[b] 2-propanol içinde reflaks; asetofenon/Ru/NaOH, 100:1:5.

[c] 2-propanol içinde reflaks; asetofenon/Ru 100:1, baz kullanmaksızın.

[d] 2-propanol içinde reflaks; asetofenon/Ru/NaOH, 1000:1:5.

[e] GC ile belirlendi (Üç bağımsız katalitik deney).

[f] TOF = (mol ürün/mol Ru(II) Kat.) x sa<sup>-1</sup>.

#### 4.ARAŞTIRMA BULGULARI

**Tablo.4.14.**  $[L7\{Ru(\eta^6-p\text{-simen})Cl\}_2](PF_6)_2$  ile katalizlenen asetofenonun türevlerinin transfer hidrojenasyonu.

Sıra	Katalizör	Substrat	Ürün	Dön.(%) <sup>[b]</sup>	TOF (sa <sup>-1</sup> ) <sup>[c]</sup>
<p>R: 2-F, 4-F, 2-Br, 4-Br, 2-OCH<sub>3</sub>, 4-OCH<sub>3</sub></p>					
1	7			96	48
2	7			98	49
3	7			94	47
4	7			97	49
5	7			90	45
6	7			87	43

*Reaksiyon koşulları:*

[a] Katalizör (0.005 mmol), substrat (0.5 mmol), 2-propanol (5 mL), NaOH (% 0.025 mmol), 82 °C, **L7-Ru** için 2 saat, asetofenon türevlerinin konsantrasyonu 0.1 M.

[b] Bileşiklerin saflığı NMR ve GC ile kontrol edilmiştir (üç bağımsız katalitik deney). % dönüşümler reaksiyona girmeyen metil aril ketonlara göre hesaplanmıştır.

[c] TOF = (mol ürün/mol Ru(II) Kat.) x sa<sup>-1</sup>.

## 5. TARTIŞMA ve SONUÇ

1,10-Fenantrolin monohidrat'ın bazik ortamda  $\text{KMnO}_4$  ile yükseltgenmesi sonucu 4,5-diazafluoren -9-on (**L1**) ve 1H-siklopenta[2,1-b:3,4-b']-dipridin-2,5-dion (**L2**) elde edilmiştir. 1H-siklopenta[2,1-b:3,4-b']-dipridin-2,5-dion'un hidrazinhidrat ile reaksiyonundan 1,5-dihidro-2-H-siklopenta[1,2-b: 5,4-b']-dipridin-2-on (**L3**) elde edildi. 4,5-Diazafluoren-9-on'un Wolf-Kishner tipi bir reaksiyon ve hidrazinhidrat kullanılarak indirgenmesi sonucu ise 4,5-diazafluoren (**L4**) ve bu ürünün dimeri olan 9,9'-bis(4,5-diazafluorenil) (**L5**) elde edildi. 9,9'-bis(4,5-diazafluorenil) ligandının katalitik miktardaki benzoil peroksit varlığında N-bromosüksinimid(NBS) ile reaksiyonunda ekzodentat tipi makrosiklik 9,9'-bis(4,5-diazafluorenilidin) ligandı (**L6**) elde edilmiştir. Son olarak yine 4,5-diazafluoren -9-on'un hidrazin hidrat ile birkaç dakikalık reaksiyonundan (**L7**) 8-[(E)-2-(3,13-diazatrisiklo (7.4.0.0<sup>2,7</sup>]trideka-1(9),2(7),3,5,10,12-hekzaen-8-il)diazen-1-il]-3,13-diazatrisiklo[7.4.0.0<sup>2,7</sup>]trideka-1(9),2(7),3,5,10,12-hekzaen ligandı elde edilmiştir. Hazırlanan tüm ligandlar **L1-7** literatürde mevcuttur.

Hazırlanan ligandların  $\frac{1}{2}$  veya 1 ekivalent  $[\text{Ru}(\eta^6\text{-}p\text{-simen})\text{Cl}_2]_2$  ile etkileştirilmesiyle ilgili kompleksler hazırlanmıştır. Komplekslerin tanımlanmaları IR, element analizi,  $^1\text{H}$  NMR ve  $^{13}\text{C}$  NMR yöntemleriyle yapılmıştır. Deneysel bölümde de verildiği üzere ligandların  $^1\text{H}$  NMR spektrumları komplekslerinki ile karşılaştırıldığında piridin halkasının protonlarına ait piklerin kompleksleşme sonucunda yaklaşık 0,3-0,6 ppm daha aşağı alana kaydığı görülmektedir. Elde edilen komplekslerin  $^1\text{H}$  NMR spektrumlarında *p*-simen grubuna ait piklerde belirgin bir şekilde görülmektedir. Ayrıca teorik olarak hesaplanan element analiz sonuçları deneysel sonuçlarla uyum içerisindedir.

Her bir kompleks ile katalizlenen asetofenonun transfer hidrojenasyonu için optimizasyon çalışmaları yapılmıştır. Komplekslerin kataliz çalışmalarında sıcaklık parametreleri incelendiğinde en iyi kataliz sonucunun reflaks sıcaklığında elde edildiği görülmüştür. Reaksiyonda baz kullanılmadığında (KOH, NaOH) dönüşümün gerçekleşmediği de görüldü. Çünkü (2-propanol hidrojen vericisi olarak kullanıldığında) başlangıç kompleksinin katalitik aktivasyonu için genellikle bir baz gereklidir (Yiğit ve ark. 2006), (Venkatachalam ve Ramesh 2005). Ayrıca katalizör miktarının katalizi



nasıl etkilediği ile ilgili olarak yapılan çalışmalarda substrat oranının artmasının (S/C/NaOH 1000/1/5) dönüşümü azalttığı görüldü.

1,10-Fenantrolinden türetilen ligandların **Ru(II)** kompleksleri asetofenonun transfer hidrojenasyon reaksiyonlarındaki katalitik etkinlikleri incelendiğinde **L1-Ru** katalizörünün 30 dakikada % 93, **L2-Ru** katalizörünün 30 dakikada % 90, **L3-Ru** katalizörünün 20 dakikada % 91, **L4-Ru** katalizörünün 45 dakikada % 90, **L5-Ru** katalizörünün 45 dakikada % 92, **L6-Ru** katalizörünün 1 saatte % 98, **L7-Ru** katalizörünün 2 saatte % 94, dönüşüm sağladığı görülmüştür. Substitüe asetofenonların katalitik çalışmaları incelendiğinde ise % **73-98** aralığında dönüşümler görülmüştür.

Yedi kompleksin substitüe asetofenonların transfer hidrojenasyonunda kullanılmasıyla elde edilen sonuçlar **Tablo 4.1-4.14** 'te özetlenmiştir. Tablolarda görüldüğü üzere katalitik aktivite fenil gruplarına bağlı substitüentlerin elektronik özelliklerine ve konumuna son derece bağlıdır. Asetofenona elektron çekici gruplar (F, Cl, Br ) bağlandığında % dönüşüm artmaktadır. Fenil halkasına *p*-konumunda elektron çekici grupların bağlanması karbonil üzerindeki elektron yoğunluğunu azaltmakta ve hidrojenasyonun daha kolay gerçekleşmesini sağlamaktadır. Fenil halkasına **2-OCH<sub>3</sub>** ve **4-OCH<sub>3</sub>** gibi elektron verici gruplar bağlanıldığında dönüşümün azaldığı görülmektedir. Ancak **2-OCH<sub>3</sub>** grubu içeren ketonun **4-OCH<sub>3</sub>** içeren ketona göre daha iyi dönüşüm sağladığı görülmektedir. Çünkü halkaya elektron salarak karbonil üzerindeki elektron yoğunluğunu artırmaktadır.

## 6. KAYNAKLAR

Ak, B. 2010. Ferrosen Temelli Kiral Fosfinit Bileşikleri ve Geçiş Metal Komplekslerinin Sentezi; Tanımlanması ve Katalitik Etkinliklerinin İncelenmesi. Yüksek Lisans Tezi, Dicle Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü, Diyarbakır, 1-69.

Akgül Ü.,2007, Fenantrolin Komplekslerinin Dielektrik Özelliklerinin İncelenmesi Yüksek lisans tezi, Fırat Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü, Elazığ

Amouyal, E., Hamsi, A., Chambron, J.C. and Sauvage, J.P. 1990. "Synthesis and Study of a Mixed-Ligand Ruthenium(II) Complex in Its Ground and Excited States: Bis(2,2'- bipyridine)(dipyrido[3,2-a:2',3'-c]-phenazine-N4N5)ruthenium(II)", J. Chem. Soc. Dalt. Trans., :1841-1845.

Aydemir, M. 2008. Heterofonksiyonlu Polidendat Pa(III) Ligandların Sentezi, Karakterizasyonu ve Katalitik Etkilerinin Araştırılması. Doktora Tezi, Dicle Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü, Diyarbakır, 1-12, 55.

B.Cornils, W.A., Herrmann, R., Schlöhl, C.H. Wong. 2000. Catalysis from A to Z. A Concise Encyclopedia.

Backvall, J.-E., 2002. Transition metal hydrides as active intermediates in hydrogen transfer reactions. J. Organomet. Chem., 652:105-111.

Barbier, P. 1899. Comp. Rend. 110-128.

Baxter, N.W., Baysal, A., Connor, J.A. 2001. Copper(I) complexes of cyclopenta[2,1-b:3,4-b']dipyridine-5-one and some 2-substituted derivatives. Inorganica Chimica Acta, 316: 117-121 .

Baxter.P.N.W.PhD. (1990).Thesis.University Kent.Canterbury.

Baysal.A.(1997) Coordination Chemistry Of Molecules Derived From 1,10-Diazafenantrene.Kent Univ.Canterbury.

Baysal, A., Connor, J.A., Wallis, J.D. 2000. Complexes of 4,5-diazafluorene and 9,9'-Bis(4,5-diazafluorenyl) with Ni(II), Cu(II) ve Zn(II). j.coord.chem., 53: 347-354.

Baysal, A., Durap, F., Gümgüm, B., Yıldırım, L.T., Ülkü , D., Boğa A.D., Özkar. S. 2007. Synthesis, Characterization, Crystal and Molecular Structure of 1,5-Dihydro-2H-cyclopenta[1,2-b:5,4-b']-dipyridin-2-İmine. Helvetica Chimica Acta, (90)

Bena, L. C. 2003. Investigations Into The Asymmetric Reduction of Ketones, Magister Scientiae, University of Port Elizabeth, Faculty of Science, 1.2.

Bing, X.X., Ying, D.C., Gen, Z.L., Zeng, Y.X., Yao, Y., Qin, W.H. 1992. Synthesis and Characterization of Ferrosen Containing New Schiff Base Complexes. . Polyhedron, (11) 15:1917-1922.

Blomberg, C., Hartog, A.F. 1977. The Barbier Reactions, 18-30.

Blum, J., Sasson, Y., Mah, S. 1972. Hydrogen transfer from formyl compounds to  $\alpha$ ,  $\beta$ -Unsaturated Ketones Catalyzed by Ru, Rh and Ir Complexes. Tetrahedron Lett. 13(11):1015-1018.

Bond, G.C. 1987. Heterojen Catalysis: Principles and Applications." Clarendon Press: Oxford, U.K.

Brunner, H., Kunz, M. 1986. Asymmetrische Katalysen, 31. Enantioselektive katalytische Reduction von Dehydroaminosäuren mit Ameisensäure. Chem Ber., 119(9):2868-2873.

Caferoğlu M., 2002, Makrosiklik grup taşıyan yeni Fenantrolin Türevlerinin Sentezi ve Kompleks Formasyonlarının İncelenmesi, Yüksek Lisans Tezi, Karadeniz Teknik Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü. Trabzon/Türkiye

Çetinkaya, B., Gülcemal, S., Günnaz, S., 2010. Homojen Kataliz Varlığında Gerçekleşen İndirgenme Tepkimeleri. 24. Ulusal Kimya Kongresi, 29 Haziran - 2 Temmuz 2010, Zonguldak-Türkiye, Pp: 7.

Chen, Y. X. 1999. Syntheses and Applications of Novel Chiral Ligands. Doktora Tezi, Polytechnic University, Hong Kong, 1-6.

Chen, L., Hou, J., Sun, W.H. 2002. Ethylene Oligomerization by Hydrazone Ni(II) complexes/ MAO. Applied Catalysis A:General, 246:11-16 .

Chen, J.-S., Li, Y.-Y., Dong, Z.-L., Li, B.-Z., Gao, J.-X. 2004. Asymmetric Transfer Hydrogenation of Aromatic Ketones Catalyzed by the Iridium Hydride Complex Under Ambient Conditions. Tetrahedron Lett., 45(45):8415-8418.

Cifuentes, M.P., Humphrey, M.G., Koutsantonis, G.A., Lengkeek, N.A., Petrie, S., Sanford, V., Schauer, P.A., Skelton, B.W., Stranger, R., White, A.H. 2008. Coordinating Tectons: Bipyridyl Terminated Allenylidene Complexes. Organometallics, 27: 1716-1726.

Clapham, S. E., Hadzovic, A., Morris, R. H. 2004. Mechanisms of the H<sub>2</sub>-Hydrogenation and Transfer Hydrogenation of Polar Bonds Aatalyzed by Ruthenium Hydride Complexes. *Coordination Chemistry Reviews*, 248(21-24):2201–2237.

Dayan, O., Dayan, S., Kani İ., Çetinkaya, B., *Applied Orgaometallic Chemistry*. 2012. Ruthenium(II) Complexes Bearing Pyridine-Based Tridentate and Bidentate Ligand: Catalytic Activity for Transfer Hydrogenation of Aryl Ketones, DOI 10.1002/aoc.2901

De Farias R. F., Airoldi C. 2003. Some structural features of MoO<sub>3</sub>-1,10-phenanthroline intercalation compounds, *Journal of Physics and Chemistry of Solids*, 64: 2199-2204.

Dobson, A., Moore, D., Robinson, S. 1979. *J. Organomet. Chem.*, 177, C8.

Doering, W. V. E., Young, R. W., 1950. Partially Asymmetric Meerwein-Ponndorf-Verley Reductions. *J. Am. Chem. Soc.*,72(1):631-631.

Doğan, Z. 2006. Fenantrolin ve Bipiridin Türevlerinin Sentezi ve Metal Kompleksleri. Bilim Uzmanlığı Tezi, Zonguldak Karaelmas Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü, Zonguldak, 9-12.

Druey, J., Schmidt, P., *Hel. Chim. Acta* 140(1950) 1080.

Duan, C.Y., Lu, Z.L., You, X.Z., Zhou, Z.Y., Mak, C.W., Luo, Q., Zhou, J.Y. 1998. Photoinduced Intramolecular electron transfer in Schiff- Base bridged Ruthenium(II)-quencher molecules. *Polyhedron*, (17) 23-2: 4131-4138.

Eckhard, I.F., Summers, L.A. 1973. 4,5-diazafluoren-9-one from the oxidation of 1,10-phenanthroline by permanganate. *Austrian Journal Chemistry*, 26:2727-2728.

Elma, D. 2010. Kiral Fosfinit Bileşikleri ve Geçiş Metal Komplekslerinin Sentezi, Tanımlanması ve Katalitik Etkinliklerinin Araştırılması. Yüksek Lisans Tezi, Dicle Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü, Diyarbakır, 1-98.

Elmalı, F.T. 2005. 1-10 Fenantrolin Esaslı Polifonksiyonel Ligantların Sentezi ve Metal Komplekslerinin İncelenmesi. Doktora Tezi, Yıldız Teknik Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü, İstanbul, 2-3.

Elschenbroich, Ch., Salzer, A. 1992. *Organometallics* VCH Publishers.

Fujii, A., Hashiguchi, S., Uematsu, N., Ikariya, T., Noyori, R. 1996. Ruthenium(II)-Catalyzed Asymmetric Transfer Hydrogenation of Ketones Using a Formic Acid–Triethylamine Mixture. *J. Am. Chem. Soc.*, 118(10):2521-2522.

Gao, J.-X., Yi, X.-D., Xu, P.-P., Tang, C.-L., Wan, H.-L., Ikariya, T. 1999 (b). New Chiral Cationic Rhodium–Aminophosphine Complexes for Asymmetric Aransfer Hydrogenation of Aromatic Ketones. *J. Organomet. Chem.*, 592(2):290-295.

Gao, W., He, Z., Qian, Y., Zhao, J., Huang, Y. 2012. General Palladium-Catalyzed Aerobic Dehydrogenation to Generate Double Bonds. *Chemical Science*, 3:883

Geraghty M., Sheridan V., McCann M., Devereux M., McKee V., 1999, Synthesis and anti- Candida activity of copper(II) and manganese(II) carboxylate complexes X-ray crystal structures of [Cu(sal)(bipy)]·C<sub>2</sub>H<sub>5</sub>OH·H<sub>2</sub>O and [Cu(norb)(phen)<sub>2</sub>]·6.5H<sub>2</sub>O (salH<sub>2</sub>=salicylicacid; norbH<sub>2</sub>=cis-5-norbornene-endo-2,3-dicarboxylic acid; bipy= -bipyridine;phen=1,10-phenanthroline), *Polyhedron*, 18, 2931-2939.

Gladiali, S., Alberico, E. 2006. Asymmetric Transfer Hydrogenation: Chiral Ligands and Applications. *Chem. Soc. Rev.*, 35(3):226-236.

Göktürk, A. 2008. Orjinal Nitelikte Florlanmış Fosfin ve Rodyum (I) Komplekslerinin Sentezi ve Süper Kritik Karbondioksit Ortamında Hidrojenasyon Reaksiyonlarında Kullanımı. Doktora Tezi, Çukurova Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü, Adana, 8, 18-20, 25, 41,

Grignard, V. 1900. *Comp. Rend.* 129-1322.

Gürbüz, N., Demir, S., Özcan, Ö. 2009. Karben Katalizli Transfer Hidrojenasyonu ile Keton ve İminlerin İndirgenmesi. Proje No: 107T098, Malatya, 30-31.

Henbest, H. B. 1964. Reduction of Cyclohexanes to Axial Alcohols via Iridium-containing Catalysis. *Proc. Chem. Soc.*, 361-364.

Henderson, L.J., Fronczek, F.R., Cherry, W.R. 1983. Selective Perturbation of Ligand Field Excited States in Polyridine Ruthenium(II) Complexes. *Journal American Chemistry Society*, 106:5876-5879.

Herrmann, W. A., Cornils, B. 1997. Organometallic Homogeneous Catalysis—Quo Vadis. *Angew. Chem., Int. Ed. Engl.*, 36(10):1048-1067.

Hou, J., Sun, W.H., Zhang, D., Zhao, W.D., Song, H. 2005. Preparation and Characterization of Acylhydrazone Ni(II) Complexes and their Catalytic Behavior in

Vinyl Polymerization of Norborne and Oligomerization of Ethylene. *Journal of Molecular Catalysis A:Chemical*, 231: 221-233.

Hintermaier, F., Beck, W.1997. Synthesis, Structure and Magnetic Properties of Transition Metal Complexes of the Nitroxide 2',5'-dihydro-4',5',5'-trimethyl-spiro-[4,5-diazafluorene-9,2'-imidazol]-1-oxyl. *Polyhedron*, (17) 4:483-489

Ikariya, T., Blacker, A. J. 2007. Asymmetric Transfer Hydrogenation of Ketones with Bifunctional Transition Metal-Based Molecular Catalysts. *Acc. Chem. Res.*, 40 (12):1300–1308.

Jiang, H., Song, D. 2008. Syntheses, Characterizations and Reactivities of 4,5-Diazafluorene Complexes of Palladium(II) and Rhodium(I). *Organometallics*, 27: 3587-3592.

Jiang, H., Stepowska, E., Song, D.2008. Syntheses, Structure and Reactivities of Rhodium(I) 4,5-Diazafluorene Derivatives Complexes . *European Journal Inorganic Chemistry*, 2:2083-2089

Kermack, W.O., McKail, J. E. 1994. *Heterocyclic Chemistry*, Universty Science Books, Mill Valley, CA, USA.

Klein, R.A., Witte, P., Belzen, R., Fraanje, J., Goubitz, K., Numan, M., Schenk, H., Ernsting, J.M., Elsevier, C.J. 1997. Monodentate and Bridging Coordination of 3,3'-Annelated 2,2'-Bipyridines in Zerovalent Palladium- and platinum-*p*-quinone Complexes. *European Journal Inorganic Chemical*, 319-330.

Kulkarni, P., Padhye, S., Sinn, E. 2003. Hemiprotonated dafone , a new cationic species. The novel di-dafonium iron(III) complex. *I norganic Chemistry Communications*, 6: 1129-1132.

Lehn, J-M. 1988. Of particular interest are the Nobel lectures of the two currently active researchers. See "Supramolecular Chemistry -Scope and Perspectives: Molecules, Supermolecules, and Molecular Devices. *Angewandte Chemie International Edition in English*, 27: 89-112.

Leontie L., Druta I., Danac R., Rusu G.I. 2005. On the Electronic Transport Properties of Pyrrolo[1,2-a][1,10]-Phenanthroline Derivatives in Thin Films, *Synthetic Metals*, 155:138-145.

Liu, Z., Wen, F., Li, W.2005. Syntesis and Electroluminescence Properties of Europium (III) complexes with New Second Ligands. *Thin Solid Films*, 478: 265-270.

Madern, M., Talbi, B., Salmain, N.W. 2012. Aqueous Phase Transfer Hydrogenation of Aryl Ketones Catalysed by Achiral Ruthenium(II) and Rhodium(III) Complexes and Their Papain Conjugates. *Applied Organometallic Chemistry*, 27:6-12.

Ma, G., McDonald, R., Ferguson, M., Cavell, R.G., Patrick, B.O., James, B.R., Hu T.Q. 2007. Ruthenium(II) Diphospine/Diamine/ Diimine Complexes and Catalyzed Hydrogen-Transfer to Ketones. *Organometallics*, 26: 846-854.

Malacea, R., Poli, R., Manoury, E. 2010. Asymmetric hydrosilylation, transfer hydrogenation and hydrogenation of ketones catalyzed by iridium complexes. *Coord. Chem. Rev.*, 254(5-6):729-752.

Masood, Md. A. and Hodgson D.J., 1993. "Synthesis and Characterization of The Multidentate Ligand 2,9-Bis(N-pyrazolylmethyl)-1,10-phenanthroline (bpmp) and its Copper(I) and Copper(II) Complexes", *Inorg. Chem.* , 32 :4839-4844.

Matharu, D. S., Morris, D. J., Kawamoto, A. M., Clarkson, G. J., Wills, M. 2005. A Stereochemically Well-Defined Rhodium(III) Catalyst for Asymmetric Transfer Hydrogenation of Ketones. *Org. Lett.*, 7(24):5489-5491.

Mathieu, J., Fraisse, B., Lacour, D., Ghermani, N., Montaigne, F. and Marsura, A. 2006. An Original Supramolecular Helicate from a Bipyridine-Bipyrazine Ligand Strand and NiII by Self-Assembly, *Eur. J. Inorg. Chem.*, : 133-136.

Matteoli, U., Frediani, P., Bianchi, M., Botteghi, C., Gladiali, S., 1981. Asymmetric homogeneous catalysis by ruthenium complexes. *J. Mol. Catal.*, 12(3):265-319.

Mazaleyrat, J.P., Wakselman, M., Formaggio, F., Crisma, M., Toniolo, C.1999. Sythesis of Terminally Protected 9-Amino-4,5-diazafluorene-9-carboxylic acid, the First Rigit, Transition-Metal Receptor, C<sup>αα</sup>-Disubstituted Glycine. *Tetrahedron Letters*, 40: 6245-6248

Mcpartlin, M., Mason, R. 1967. The Structure of a bis(dimethyl sulphoxide) iridium(III) complex containing a metal-carbon  $\sigma$ -bond. *Chem. Commun.*, 11:545-546.

Meerwein, H., Schmidt, R. 1925. *Justus Liebigs Ann. Chem.*, 444:221-238.

Menon, S., Rajasekharan, M.V. 1998. Bis chelate Cu(II) complexes of dafone synthesis, structure, EPR and optical spectral studies. *Polyhedron Vol. (17) 15:2463-2476.*

Mestroni G, Zassinovich A, Camus A, Martinelli F, 1980 Istituto di Chimica, Universita di Trieste, 34127 Trieste Italy.

Mudasir, Yoshioka N., Inoue H. 1999. Iron(II) and nickel(II) mixed-ligand complexes containing 1,10-Phenanthroline and 4,7-diphenyl-1,10-Phenanthroline, Transition Met. Chem., 24: 210-217.

Nishiguchi T., Imai, H., Hirase, Y., Fukuzumi, K. 1976. *J. Catal.*, 41: 249.

Noyori, R., Ohkuma, T. 2001. Asymmetric Catalysis by Architectural and Functional Molecular Engineering: Practical Chemo- and Stereoselective Hydrogenation of Ketones. *Angew. Chem., Int. Ed. Engl.*, 40(1):40-73.

Ohkubo, K., Terada, J., Yoshinaga, K.. 1979. *Nucl. Chem. Lett.*, 15:421

Oppenauer, R. V. 1937. *Recl. Trav. Chim. Pays-Bas.* 56:137-142.

Otero, M., Roman, E., Samuel, E., Wittke, O.1995. 9,9'-Bifluorenylidene complexes of Ruthenium (II): EPR and Spectroelectrochemical Studies. *Inorganica Chimica Acta* 234: 1-4.

Özdemir, İ., Yaşar, S., Çetinkaya, B., 2005. Ruthenium(II) *N*-heterocyclic Carbene Complexes in the Transfer Hydrogenation of ketones. *Trans. Met. Chem.*, 30(7):831-835.

Palmer, M. J., Wills, M. 1999. Asymmetric transfer hydrogenation of C=O and C=N bonds. *Tetrahedron: Asymetry*, 10(11):2045-2061.

Olay, P. 2006. Bipyridin Türevlerinin Geçiş Metal Kompleksleri. Bilim Uzmanlığı Tezi, Zonguldak Karaelmas Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü, Zonguldak, 6-9.

Patra, G. K., Goldberg, I. 2003. Syntheses and Crystal Structures of Copper and Silver Complexes with New Imine Ligands - Air-Stable, Photoluminescent CuIN<sub>4</sub> Chromophores. *European Journal of Inorganic Chemistry*, 5: 969-997.

Pondorff, W. 1926. *Angew. Chem.*, 39:138-143.

Reformatsky, S. 1887. *S. Ber.*, 20, 1210.

Riklin, M., Zelewsky, A., Bashall, A., McPartlin, M., Baysal, A., Connor, J.A., Wallis, J.D. 1999. Synthesis, Structure and Chemistry of a Twisted Olefinic Bis-didentate Proligand : 5,5'-Bi-5-H-cyclopenta[2,1-b:3,4-b']dipyridinylidene. *Helvetica Chimica Acta*, (82) .



Samec, J. S. M., Backvall, J-E. Andersson P. G., Brandt P. 2006. Mechanistic aspects of transition metal-catalyzed hydrogen transfer reactions . Chem. Soc. Rev., 35:237-248.

Sarıkaya, Y. 1997. Fizikokimya. Gazi Büro Kitabevi, Sayfa:726-727, 740-741, Ankara.

Sasson, Y., Blum, J. 1975. *J. Org. Chem*, 40: 1887

Schlosser, M. 1994. Organoalkali Reagent. In *Organometallics in synthesis*. 1-166.

Sheldon, R.A. 1994. *Chemtech*., 3: 38-47

Shimizu, H., Nagasaki, I., Matsumura, K., Sayo, N., Saito, T. 2007. Developments in Asymmetric Hydrogenation from an Industrial Perspective. *Acc. Chem. Res.*, 40(12):1385-1393.

Speight, J. G. 1983. *The Chemistry and Technology of Coal*, Editör: Marcel Dekker. 226, New York.

Tadesse, S., Bhandari, A., Gallop, M., A. 1999. Solid-Phase Synthesis of Highly Functionalized 2,2'-Bipyridines, *J.Comb.Chem.*, (1): 184-187.

Türkmen, H., Kani, İ., Çetinkaya, B. 2012. Transfer Hydrogenation of Aryl Ketones with Half- Sandwich Ru(II) Complexes that Contain Chelating Diamines.2012. *European Journal Inorganic Chemical*, 4494-4499.

Venkatachalam, G., Ramesh, R. 2005. Ruthenium(III) Schiff Base Complexes of [ONNO]-type Mediated Transfer Hydrogenation of Ketones. *Inorg. Chem. Commun.*, 8(11):1009-1013.

Verley, A. 1925. *Bull. Soc. Chim. Fr.*, 37:537.

[Wikipedia.org/wiki/hidrojenasyon](http://Wikipedia.org/wiki/hidrojenasyon). Erişim Tarihi:01/02/2013.

Wang, Y., Rillema, D.P. 1997. Altering the Reaction Pathways of Aminopyridine With 4,5-diazafluoren-9-one Metal Ion Control. *Tetrahedron Letters*, (38) 38: 6627-6630.

Wang, Y., Rillema, D.P. 1998. Synthesis , Electronic and <sup>1</sup>H NMR Properties of a New Type of Polypyridyl Ligand: Long-Range Ring Current Effects . *Tetrahedron* (53) 37:12377-12390.

Yiğit, M., Yiğit, B., Özdemir, İ., Çetinkaya, E., Çetinkaya, B. 2006. Active ruthenium-(*N*-heterocyclic carbene) complexes for hydrogenation of ketones. *Appl. Organomet. Chem.*, 20(5):322-327.

Zassinovich, G., Mestroni G. 1992. Asymmetric Hydrogen Transfer Reactions Promoted by Homogeneous Transition Metal Catalysts. *Chem. Rev.*, 92(5):1051-1069.

Zhang Q., Zhang F., Wang W., Wang X. 2006. Synthesis, crystal structure and DNA binding studies of a binuclear copper(II) complex with phenanthroline, *Journal of Inorganic Biochemistry*, 100: 1344-1352.

Zhou, G., Harruna, I.I. 2003. Synthesis of ligand monomers derive from 4,5-diazafluoren -9-one. *Tetrahedron Letters* 44 :4617-4619.

**EKLER**

**LİGANDLARIN IUPAC ADLANDIRMALARI**

**L1:** 3,13-diazatrisiklo[7,4,0,0<sup>2,7</sup>]trideka-1,(9),2,4,6,10,12-hegzen-8-on

**L2:** 3,13-diazatrisiklo[7,4,0,0<sup>2,7</sup>]trideka-1,(9),2,4,6,10,12-penten-4,8-dion

**L3:** 3,13-diazatrisiklo[7,4,0,0<sup>2,7</sup>]trideka-1,(9),2,4,6,10,12-penten-4-on

**L4:** 3,13-diazatrisiklo[7,4,0,0<sup>2,7</sup>]trideka-1,(9),2,4,6,10,12-hegzen

**L5:** 8-[3,13-diazatrisiklo[7,4,0,0<sup>2,7</sup>]trideka-1,(9),2(7),3,5,,10,12-hegzen-8-il)-3,13-diazatrisiklo[7,4,0,0<sup>2,7</sup>]trideka-1,(9),2(7),3,5,,10,12-hegzen

**L6:** 8-[3,13-diazatrisiklo[7,4,0,0<sup>2,7</sup>]trideka-1,(9),2(7),3,5,,10,12-hegzen-8-iliden)-3,13-diazatrisiklo[7,4,0,0<sup>2,7</sup>]trideka-1,(9),2(7),3,5,,10,12-hegzen

**L7:** 8[(E)-2-[3,13-diazatrisiklo[7,4,0,0<sup>2,7</sup>]trideka-1,(9),2(7),3,5,,10,12-hegzen-8-il)diazen-1-il]-3,13-diazatrisiklo[7,4,0,0<sup>2,7</sup>]trideka-1,(9),2(7),3,5,,10,12-hegzen

Ligandlara yapılan adlandırmalar "Marvin Sketch 5.4.1 versiyovu" programından yapılmıştır.

**ÖZGEÇMİŞ**

**Adı Soyadı** : Mehmet Fırat BARAN

**Doğum Yeri** : Diyarbakır

**Doğum Tarihi** : 01/01/1986

**Medeni Hali** : Bekar

**Yabancı Dili** : İngilizce

**Eğitim Durumu (Kurum ve Yıl)**

Lise : Namık Kemal Lisesi\ Diyarbakır 1999-2002.

Lisans : Kafkas Üniversitesi Fen Edebiyat Fakültesi Kimya Bölümü 2005-2009

Yüksek Lisans : Dicle üniversitesi Fen bilimleri Enstitüsü Kimya A.B.D. 2011--