

**T.C.
ERCIYES ÜNİVERSİTESİ
FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ
KİMYA ANABİLİM DALI**

**PİRİDİNİL LİGANTLARI İÇEREN METAL
KOMPLEKSLERİN SENTEZİ VE KATALİTİK
UYGULAMALARI**

**Hazırlayan
Serkan DAYAN**

**Danışman
Prof. Dr. Nilgün ÖZPOZAN**

**Haziran 2013
KAYSERİ**

**T.C.
ERCIYES ÜNİVERSİTESİ
FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ
KİMYA ANABİLİM DALI**

**PİRİDİNİL LİGANTLARI İÇEREN METAL
KOMPLEKSLERİN SENTEZİ VE KATALİTİK
UYGULAMALARI**

(Yüksek Lisans Tezi)

Hazırlayan

Serkan DAYAN

Danışman

Prof. Dr. Nilgün ÖZPOZAN

**Bu çalışma Erciyes Üniversitesi Bilimsel Araştırma Projeleri Birimi tarafından FBY-
12-3909 kodlu proje ile desteklenmiştir.**

Haziran 2013

KAYSERİ

BİLİMSEL ETİĞE UYGUNLUK

Bu çalışmadaki tüm bilgilerin, akademik ve etik kurallara uygun bir şekilde elde edildiğini beyan ederim. Aynı zamanda bu kural ve davranışların gerektirdiği gibi, bu çalışmanın özünde olmayan tüm materyal ve sonuçları tam olarak aktardığımı ve referans gösterdiğimi belirtirim.

Adı-Soyadı : Serkan DAYAN

İmza : 

YÖNERGEYE UYGUNLUK

PİRİDİNİL LİGANTLARI İÇEREN METAL KOMPLEKSLERİN SENTEZİ VE KATALİTİK UYGULAMALARI adlı Yüksek Lisans, Erciyes Üniversitesi Lisansüstü Tez Önerisi ve Tez Yazma Yönergesi'ne uygun olarak hazırlanmıştır.



Tezi Hazırlayan

Serkan Dayan



Danışman

Prof. Dr. Nilgün Özpozan



Prof. Dr. Talat ÖZPOZAN ABD Başkanı

Ad Soyad İmza

Prof. Dr. Nilgün ÖZPOZAN danışmanlığında **Serkan DAYAN** tarafından hazırlanan “**Piridinil Ligantları İçeren Metal Komplekslerin Sentezi ve Katalitik Uygulamaları**” adlı bu çalışma, jürimiz tarafından Erciyes Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü Kimya Anabilim Dalında **Yüksek Lisans** tezi olarak kabul edilmiştir.

04.06.2013

JÜRİ:

Danışman : Prof. Dr. Nilgün ÖZPOZAN

Üye : Prof. Dr. Emin SARIPINAR

Üye : Prof. Dr. İlhan Özer İLHAN

ONAY:

Bu tezin kabulü Enstitü Yönetim Kurulunun *23/08/2013* tarih ve *2013 / 37-14* sayılı kararı ile onaylanmıştır.



Prof. Dr. Kâzım KEŞLİOĞLU
Enstitü Müdürü

ÖNSÖZ / TEŞEKKÜR

Çalışmalarım boyunca farklı bakış açıları ve bilimsel katkılarıyla beni aydınlatan, yakın ilgi ve yardımlarını esirgemeyen ve bu günlere gelmemde en büyük katkı sahibi sayın hocam Prof. Dr. NilgünÖZPOZAN'a teşekkürü bir borç bilirim.

Deneysel çalışmalarım sırasında karşılaştığım zorlukları aşmamda yardımlarından dolayı Prof. Dr. Rinaldo POLÍ, Dr. Agnès LABANDE, Prof. Dr. Jean-Claude DARAN'a, Doç Dr. Osman DAYAN'a ve aynı laboratuvarı paylaştığımız çalışma arkadaşlarım Nilgün KAYACI ile Fatma ARSLAN'a teşekkür ederim.

Bu tez çalışmasına maddi destek veren Erciyes Üniversitesi Bilimsel Araştırma Projeleri Birimi'ne (Proje No: FBY-12-3909) ve tez çalışmalarımın bir bölümünü yurt dışında gerçekleştirebilmemi sağlayan Yüksek Öğretim Kurumu (YÖK)' nun Yurtdışı Lisansüstü Eğitim Bursları Programı' na teşekkür ederim.

Ayrıca; çalışmalarım süresince sabır göstererek beni daima destekleyen aileme en içten teşekkürlerimi sunarım.

Serkan DAYAN

Kayseri, Haziran 2013

PIRIDİNİL LİGANTLARI İÇEREN METAL KOMPLEKSLERİN SENTEZİ VE KATALİTİK UYGULAMALARI

Serkan DAYAN

Erciyes Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü

Yüksek Lisans Tezi, Aralık 2012

Danışman: Prof. Dr. Nilgün ÖZPOZAN

ÖZET

N-kinolin-8-il-Aril-benzensülfonamidler (**1-6**), 8-aminokinolin ve çeşitli benzensülfonilklorürlerin tepkimesinden başarı ile sentezlendi. Ardından, **1-6** bileşikleri ile $[\text{RuCl}_2(\text{p-simen})]_2$ tepkimesinden yarı-sandviç rutenyum komplekslerinin bir serisi (**7-12**) sentezlendi. Sentezlenen bütün bileşikler NMR, FT-IR, elementel analiz yöntemleri ile karakterize edildi. Ayrıca **8** ve **9** bileşiklerinin tek kristal X-ışınımı kırınımı çalışmaları gerçekleştirildi.

Bütün kompleksler, 2-propanol (hidrojen verici olarak) ile KOH varlığında asetofenon türevlerinin feniletanollere transfer hidrojenasyonu (TH) tepkimesinde katalizör olarak kullanıldı ve iyi aktiviteler elde edildi. **10** ve **12** kompleksleri en etkin katalizörler olarak tesbit edildi (Çevrim frekansı değerleri (TOF): **703** sa^{-1} (**10** kompleksi için), **734** sa^{-1} (**12** kompleksi için).

Anahtar Kelimeler: Transfer Hidrojenasyon / Sülfonamidler / Rutenyum / N-Ligantlar

**SYNTHESIS AND CATALITIC APPLICATION OF METAL COMPLEXES
CONTAINING PYRIDYL LIGANDS**

Serkan DAYAN

Erciyes University, Graduate School of Natural and Applied Sciences

M.Sc. Thesis, December 2012

Supervisor: Prof. Dr. Nilgün ÖZPOZAN

ABSTRACT

N-quinoline-8-yl-Aryl-benzenesulfonamides (**1-6**) were successfully synthesized by the reaction of *8-aminoquinoline* and various benzenesulfonylchlorides. Then, a series of half-sandwich ruthenium complexes (**7-12**) were prepared from the reaction of (**1-6**) with $[\text{RuCl}_2(\text{p-cymene})]_2$. The synthesized compounds were characterized by NMR, FT-IR, EA and X-ray diffraction for compounds **8** and **9**.

The complexes were screened for their efficiency as catalysts in the transfer hydrogenation (TH) of acetophenone derivatives to phenylethanols in the presence of KOH with 2-propanol (as hydrogen source) at 82 °C, and show good activity. Complexes **10** and **12** were the most active (turnover frequency values: **703** and **734 h⁻¹**, respectively).

Keywords: Transfer Hydrogenation / Sulfonamides / Ruthenium / N Ligands

İÇİNDEKİLER

İRİDİNİL LİGANTLARI İÇEREN METAL KOMPLEKSLERİN SENTEZİ VE KATALİTİK UYGULAMALARI

BİLİMSEL ETİĞE UYGUNLUK	i
YÖNERGEYE UYGUNLUK.....	ii
ONAY	iii
ÖNSÖZ / TEŞEKKÜR	iv
ÖZET.....	v
ABSTRACT	vi
KISALTMALAR VE SİMGELER.....	x
TABLolar LİSTESİ.....	xii
ŞEKİLLER LİSTESİ	xiv
GİRİŞ	1

1.BÖLÜM

GENEL BİLGİ

1.1. Sülfonamit işlevsel grubu içeren ligant ve komplekslerinin sentezi ve uygulama alanları	2
1.2. Yeşil Kimya, Katalizör Kavramı, Transfer Hidrojenasyon Tepkimesi ve Uygulamaları	11
1.2.1. Yeşil Kimya.....	11
1.2.2. Kataliz ve Katalizör Kavramları	11
1.2.3. Transfer Hidrojenasyon Tepkimeleri ve Uygulamaları	12
1.2.3.1. Transfer Hidrojenasyon tepkimesinde katalizör üzerine sıcaklığın etkisi	15
1.2.3.2. Transfer Hidrojenasyon tepkimesinde çözücü etkisi	15
1.2.3.3. Transfer Hidrojenasyonun Mekanizmaları:.....	15

1.2.3.4. Ketonların Transfer Hidrojenasyonu İle İlgili Uygulamaları.....	25
--------------------------------------------------------------------------	----

2.BÖLÜM

GEREÇ VE YÖNTEM

2.1. GEREÇ	32
Kullanılan Cihazlar	32
Kullanılan Kimyasallar	33
2.2. YÖNTEM.....	34
2.2.1 Sülfonamit Ligantlarının Sentezi İçin Genel Yöntem.....	34
2.2.2 Rutenyum(II) Komplekslerinin Sentezi İçin Genel Yöntem	34

3. BÖLÜM

BULGULAR

3.1. Sentezlenen sülfonamit ligantlarının karakterizasyonları	36
3.1.1. N-kinolin-8-il-4-t-bütil-benzensülfonamit(1) bileşiği	36
3.1.2. N-kinolin-8-il-4-metoksi-benzensülfonamit (2) bileşiği.....	39
3.1.3. N-kinolin-8-il-4-n-propil-benzensülfonamit (3) bileşiği	42
3.1.4. N-kinolin-8-il-4-kloro-benzensülfonamit (4) bileşiği.....	45
3.1.5. N-kinolin-8-il-benzensülfonamit (5) bileşiği	48
3.1.6. N-kinolin-8-il-4-flouro-benzensülfonamit (6) bileşiği	51
3.2. Yarı-sandviç rutenyum(II) aren komplekslerinin karakterizasyonları.....	53
3.2.1. {[N-kinolin-8-il-4-t-bütil-benzensülfonamido]-(<i>p</i> -simen)-kloro- rutenyum(II)} (7) bileşiği	54
3.2.2. {[N-kinolin-8-il-4-metoksi-benzensülfonamido]-(<i>p</i> -simen)-kloro- rutenyum(II)}(8) bileşiği	57
3.2.3. {[N-kinolin-8-il-4-n-propil-benzensülfonamido]-(<i>p</i> -simen)-kloro- rutenyum(II)} (9) bileşiği	60
3.2.4. {[N-kinolin-8-il-4-kloro-benzensülfonamido]-(<i>p</i> -simen)-kloro- rutenyum(II)} (10) bileşiği	63

3.2.5. {[N-kinolin-8-il-benzensülfonamido]-(<i>p</i> -simen)-kloro-rutenyum(II)} (11) bileşiği	66
3.2.6. {[N-kinolin-8-il-4-(triflourometil)-benzensülfonamido]-(<i>p</i> -simen)-kloro-rutenyum(II)} (12) bileşiği	69
3.3. Tek Kristal Analiz Çalışması	72
3.3.1. X-ışını yapısal analizleri	72
3.3.2. Kristal yapılar	73
3.4. Sentezi ve karakterizasyonları gerçekleştirilen yarı-sandüviç piridinil halkası içeren aromatik sülfonamit işlevsel gruplu rutenyum(II) katalizörlüğünde ketonların alkollere transfer hidrojenasyonu reaksiyonu ile indirgenmesi.....	77
3.4.1. Katalitik denemeler için genel yöntem.....	77

4. BÖLÜM

TARTIŞMA-SONUÇ

TARTIŞMA-SONUÇ	89
KAYNAKLAR	92
ÖZGEÇMİŞ	

KISALTMALAR VE SİMGELER

Sembol	Anlamı	Birimi
Å	Angstrom	1,0 x 10 ⁻¹⁰
Ar	Aril	
ATH	Asimetrik Transfer Hidrojenasyon	
atm	Atmosfer	
br	Yayvan	
cm ⁻¹	Dalga sayısı	
DCM	diklorometan	
d	dublet	
GC	Gaz Kromatografisi	
Hz	Hertz	
<i>i</i> -PrOH	İzopropil alkol	
IR	İnfrared	
<i>J</i>	Eşleşme Sabiti	Hz
m	multiplet	
MeOH	Metil Alkol	
MHz	Megahertz	
ml	mililitre	
mmol	milimol	
OMe	Metoksi grubu	

p-simen	1-metil-4-(1-metiletil)benzen	
Ph	Fenil	
s	singlet	
t	triplet	
TOF	Çevrim frekansı	
TON	Çevrim Sayısı	
XRD	X-ışını Kırınımı	
δ	Kimyasal Kayma	ppm

TABLOLAR LİSTESİ

Tablo-3.1. N-kinolin-8-il-4-t-bütıl-benzensülfonamit (1) bileşğinin fiziksel özellikleri ile analitik, FT-IR, ¹ H ve ¹³ C-NMR verileri.	36
Tablo-3.2. N-kinolin-8-il-4-metoksi-benzensülfonamit (2) bileşğinin fiziksel özellikleri ile analitik, FT-IR, ¹ H ve ¹³ C-NMR verileri.	39
Tablo-3.3. N-kinolin-8-il-4-n-propil-benzensülfonamit (3) bileşğinin fiziksel özellikleri ile analitik, FT-IR, ¹ H ve ¹³ C-NMR verileri.	42
Tablo-3.4. N-kinolin-8-il-4-kloro-benzensülfonamit (4) bileşğinin fiziksel özellikleri ile analitik, FT-IR, ¹ H ve ¹³ C-NMR verileri.	45
Tablo-3.5. N-kinolin-8-il-benzensülfonamit (5) bileşğinin fiziksel özellikleri ile analitik, FT-IR, ¹ H ve ¹³ C-NMR verileri.	48
Tablo-3.6. N-kinolin-8-il-4-flouro-benzensülfonamit (6) bileşğinin fiziksel özellikleri ile analitik, FT-IR, ¹ H ve ¹³ C-NMR verileri.	51
Tablo-3.7. { [N-kinolin-8-il-4-t-bütıl-benzensülfonamido]-(<i>p</i> -simen)-kloro-rutenyum(II)} (7) bileşğinin fiziksel özellikleri ile analitik, FT-IR, ¹ H ve ¹³ C NMR verileri.	54
Tablo-3.8. { [N-kinolin-8-il-4-metoksi-benzensülfonamido]-(<i>p</i> -simen)-kloro-rutenyum(II)} (8) bileşğinin fiziksel özellikleri ile analitik, FT-IR, ¹ H ve ¹³ C NMR verileri.	57
Tablo-3.9. { [N-kinolin-8-il-4-n-propil-benzensülfonamido]-(<i>p</i> -simen)-kloro-rutenyum(II)} (9) bileşğinin fiziksel özellikleri ile analitik, FT-IR, ¹ H ve ¹³ C NMR verileri.	60
Tablo-3.10. { [N-kinolin-8-il-4-kloro-benzensülfonamido]-(<i>p</i> -simen)-kloro-rutenyum(II)} (10) bbileşğinin fiziksel özellikleri ile analitik, FT-IR, ¹ H ve ¹³ C NMR verileri.	63
Tablo-3.11. { [N-kinolin-8-il-benzensülfonamido]-(<i>p</i> -simen)-kloro-rutenyum(II)} (11) bileşğinin fiziksel özellikleri ile analitik, FT-IR, ¹ H ve ¹³ C NMR verileri.	66
Tablo-3.12. { [N-kinolin-8-il-4-(triflourometil)-benzensülfonamido]-(<i>p</i> -simen)-kloro-rutenyum(II)} (12) bileşğinin fiziksel özellikleri ile analitik, FT-IR, ¹ H ve ¹³ C NMR verileri.	69

Tablo-3.13. {[N-kinolin-8-il-4-metoksi-benzensulfonamido]}-(<i>p</i> -simen)-kloro- rutenyum(II)}(8) ve {[N-kinolin-8-il-4-n-propil-benzensulfonamido]}-(<i>p</i> -simen)-kloro- rutenyum(II)} (9) bileşikleri için kristal verileri.....	72
Tablo-3.14. C ₂₆ H ₂₇ ClN ₂ O ₃ RuS (8) ve C ₂₈ H ₃₁ Cl N ₂ O ₂ RuS (9) bileşiği için bağ uzunlukları (Å) ve açıları (°).....	76
Tablo-4.1. Sentezi gerçekleştirilen ligantlar ve bunların Ru(II) komplekslerinin analitik verileri.....	89
Tablo-4.2. 7-12 bileşikleri tarafından katalizlenen çeşitli ketonların TH tepkimesindeki başlangıç TOF değerleri.....	91

ŞEKİLLER LİSTESİ

Şekil–1.1. Sülfonil klorür ve birincil/ikincil aminlerden sülfonamid sentezi	2
Şekil–1.2. 4-kloro benzensülfinat ve BTCEAD (Bis(2,2,2-trikloroetil)azodikarboksilat)’ dan sülfonilhidrazitlerin sentezi	2
Şekil–1.3. Sülfonilhidrazitin sülfonamidlere indirgenmesi	3
Şekil–1.4. [Cu(L) ₂ (py) ₂] kompleksinin ORTEP görünümü	3
Şekil–1.5. [Cu(en) ₂ (L) ₂] kompleks bileşiğinin ORTEP görünümü	4
Şekil-1.6. [Cu ₃ (L ₁) ₂ (CH ₃ COO) ₂ -(OH) ₂ (DMF) ₂]’ in moleküler yapısı	4
Şekil-1.7. [Cu ₃ (L ₂) ₂ (CH ₃ COO) ₂ (OH) ₂] _∞ ’nin moleküler yapısı.....	5
Şekil-1.8. [Cu(pmesa) ₂] kompleksi için ORTEP diyagramı	5
Şekil-1.9. [Cu(ptbsa) ₂] kompleksi için ORTEP diyagramı	6
Şekil–1.10. L ¹ -L ⁴ ün Co(II), Ni(II), Cu(II) ve Zn(II) komplekslerinin kristal yapıları.....	6
Şekil-1.11. [Co(II)L ₂] kompleksinin perspektif görünümü.....	7
Şekil–1.12. [Co(III)L ₂ L ^o] kompleksinin perspektif görünümü	7
Şekil–1.13. Atom numaraları ile birlikte [Ni(qbsa) ₂ (H ₂ O)(MeOH)]’ nin moleküler yapısı	8
Şekil–1.14. Atom numaraları ile birlikte [Ni(qtsa) ₂ (H ₂ O) ₂]’ nin moleküler yapısı.	9
Şekil–1.15. Atom numaraları ile birlikte [Ni(qnsa) ₂ (H ₂ O) ₂]./2DMF’ nin moleküler yapısı.	9
Şekil–1.16. Aromatik sülfonamid temelli Pd(II) komplekslerinin benzil alkolün benzaldehite dönüşüm reaksiyonundaki etkinlikleri.....	10
Şekil–1.17. (a) (E)-N-{2-[(2-hidroksibenziliden)amino]-fenil}benzen sülfonamid bileşiğinin moleküler yapısı. (b) (E)-N-{2-[(2-hidroksibenziliden)amino]- fenil}benzensülfonamid bileşiğinin [B3LYP/6-311++G(d,p) seviyesindeki teorik görünümü	10
Şekil–1.18. Transfer hidrojenasyonu tepkime gösterimi	13
Şekil–1.19. Hidrojen vericinin metale katılması.....	14
Şekil–1.20. Katalizöre çözücünün etkisi.....	15
Şekil-1.21. Meerwein-Ponndorf-Verley (MPV) mekanizması	16
Şekil–1.22. Dış küre ve iç küre hidrojen transferi	16
Şekil-1.23. Hidrür transferinin monohidrür yolu	17
Şema–1.24. Hidrür transferinin dihidrür yolu.....	17
Şekil–1.25. RuCl ₂ (PPh ₃) ₃ katalizli transfer hidrojenasyon reaksiyona bazın etkisi.....	18

Şekil-1.26. Bazın rolü (L=PPh ₃).....	18
Şekil-1.27. İç küre monohidrür mekanizması	19
Şekil-1.29. İç küre dihidrür mekanizması	20
Şekil-1.30. Dihidrür mekanizmasının döteryumla izlenmesi	21
Şekil-1.31. Dış küre M-H mekanizması	22
Şekil-1.32. Noyori katalizörleriyle dış küre hidrojen transfer reaksiyonları.....	24
Şekil-1.33. Noyori katalizörleriyle hidrojen transfer reaksiyonları.....	25
Şekil-1.34. Şelat 2,2'-bipirimidin içeren metal kompleksler	26
Şekil-1.35. Piridil temelli pirazol-imidazol içeren rutenyum kompleksleri ile hidrojen transfer reaksiyonu.	27
Şekil-1.36. Trans-dihidrido(diamin)rutenyum(II) komplekslerinin TH tepkimesindeki kataliz mekanizması.....	27
Şekil-1.37. Rutenyum(aren)(aminoalkol) kompleksinin katalitik çevrim mekanizması.....	28
Şekil-1.38. 1,2-diamin ve sülfonamido gruplu rutenyum komplekslerinin katalitik mekanizması.....	29
Şekil-1.39. Sülfonamit fonksiyonlu heterojen katalizörlerin sentezi ve katalitik uygulamaları.....	29
Şekil-1.40. Silika katı destekli sülfonamit ligantlarının sudaki asimetric transfer hidrojenasyonları.....	30
Şekil-1.41. Silika üzerine emdirilmiş yeni sülfonamit komplekslerinin transfer hidrojenasyon tepkimeleri.....	31
Şekil-1.42. İndirgenmiş imin bağı içeren rutenyum(II) aren komplekslerinin transfer hidrojenasyonları.....	31
Şekil-2.1. NMR kısaltma numaraları ile birlikte sülfonamit ligantlarının genel sentez şeması.....	34
Şekil-2.2. NMR kısaltma numaraları ile birlikte rutenyum(II) komplekslerinin genel sentez şeması.....	35
Şekil-3.1. N-kinolin-8-il-4-t-bütül-benzensülfonamit bileşiğinin ¹ H-NMR spektrumu ve fonksiyonel grupların pik eşleştirmeleri.	37
Şekil-3.2. N-kinolin-8-il-4-t-bütül-benzensülfonamit bileşiğinin ¹³ C-NMR spektrumu ve fonksiyonel grupların pik eşleştirmeleri.	37
Şekil-3.3. N-kinolin-8-il-4-t-bütül-benzensülfonamit bileşiğinin FT-IR spektrumu	38

Şekil-3.4. N-kinolin-8-il-4-metoksi-benzensülfonamit bileşiğinin $^1\text{H-NMR}$ spektrumu ve fonksiyonel grupların pik eşleştirmeleri.....	40
Şekil-3.5. N-kinolin-8-il-4-metoksi-benzensülfonamit bileşiğinin $^{13}\text{C-NMR}$ spektrumu ve fonksiyonel grupların pik eşleştirmeleri.....	40
Şekil-3.6. N-kinolin-8-il-4-metoksi-benzensülfonamit bileşiğinin FT-IR spektrumu.....	41
Şekil-3.7. N-kinolin-8-il-4-n-propil-benzensülfonamit bileşiğinin $^1\text{H-NMR}$ spektrumu ve fonksiyonel grupların pik eşleştirmeleri.....	43
Şekil-3.8. N-kinolin-8-il-4-n-propil-benzensülfonamit bileşiğinin $^{13}\text{C-NMR}$ spektrumu ve fonksiyonel grupların pik eşleştirmeleri.....	43
Şekil-3.9. N-kinolin-8-il-4-n-propil-benzensülfonamit bileşiğinin FT-IR spektrumu.....	44
Şekil-3.10. N-kinolin-8-il-4-kloro-benzensülfonamit bileşiğinin $^1\text{H-NMR}$ spektrumu ve fonksiyonel grupların pik eşleştirmeleri.....	46
Şekil-3.11. N-kinolin-8-il-4-kloro-benzensülfonamit bileşiğinin $^{13}\text{C-NMR}$ spektrumu ve fonksiyonel grupların pik eşleştirmeleri.....	46
Şekil-3.12. N-kinolin-8-il-4-kloro-benzensülfonamit bileşiğinin FT-IR spektrumu	47
Şekil-3.13. N-kinolin-8-il-benzensülfonamit bileşiğinin $^1\text{H-NMR}$ spektrumu ve fonksiyonel grupların pik eşleştirmeleri.	49
Şekil-3.14. N-kinolin-8-il-benzensülfonamit bileşiğinin $^{13}\text{C-NMR}$ spektrumu ve fonksiyonel grupların pik eşleştirmeleri.	49
Şekil-3.15. N-kinolin-8-il-benzensülfonamit bileşiğinin FT-IR spektrumu	50
Şekil-3.16. N-kinolin-8-il-4-triflouro(metil)-benzensülfonamit bileşiğinin $^1\text{H-NMR}$ spektrumu ve fonksiyonel grupların pik eşleştirmeleri.....	52
Şekil-3.17. N-kinolin-8-il-4-triflouro(metil)-benzensülfonamit bileşiğinin $^{13}\text{C-NMR}$ spektrumu ve fonksiyonel grupların pik eşleştirmeleri.....	52
Şekil-3.18. N-kinolin-8-il-4-triflouro(metil)-benzensülfonamit bileşiğinin FT-IR spektrumu.....	53
Şekil-3.19. { [N-kinolin-8-il-4-t-bütil-benzensülfonamido]-(<i>p</i> -simen)-kloro-rutenyum(II)} bileşiğinin $^1\text{H-NMR}$ spektrumu ve fonksiyonel grupların pik eşleştirmeleri.	55
Şekil-3.20. { [N-kinolin-8-il-4-t-bütil-benzensülfonamido]-(<i>p</i> -simen)-kloro-rutenyum(II)} bileşiğinin $^{13}\text{C-NMR}$ spektrumu ve fonksiyonel grupların pik eşleştirmeleri.	55

Şekil-3.21.	{[N-kinolin-8-il-4-t-bütil-benzensülfonamido]}-(<i>p</i> -simen)-kloro-rutenyum(II)} bileşiğinin FT-IR spektrumu.	56
Şekil-3.22.	{[N-kinolin-8-il-4-metoksi-benzensülfonamido]}-(<i>p</i> -simen)-kloro-rutenyum(II)} bileşiğinin ¹ H-NMR spektrumu ve fonksiyonel grupların pik eşleştirmeleri.	58
Şekil-3.23.	{[N-kinolin-8-il-4-metoksi-benzensülfonamido]}-(<i>p</i> -simen)-kloro-rutenyum(II)} bileşiğinin ¹³ C-NMR spektrumu ve fonksiyonel grupların pik eşleştirmeleri.	58
Şekil-3.24.	{[N-kinolin-8-il-4-metoksi-benzensülfonamido]}-(<i>p</i> -simen)-kloro-rutenyum(II)} bileşiğinin FT-IR spektrumu.	59
Şekil-3.25.	{[N-kinolin-8-il-4-n-propil-benzensülfonamido]}-(<i>p</i> -simen)-kloro-rutenyum(II)} bileşiğinin ¹ H-NMR spektrumu ve fonksiyonel grupların pik eşleştirmeleri.	61
Şekil-3.26.	{[N-kinolin-8-il-4-n-propil-benzensülfonamido]}-(<i>p</i> -simen)-kloro-rutenyum(II)} bileşiğinin ¹³ C-NMR spektrumu ve fonksiyonel grupların pik eşleştirmeleri.	62
Şekil-3.27.	{[N-kinolin-8-il-4-n-propil-benzensülfonamido]}-(<i>p</i> -simen)-kloro-rutenyum(II)} bileşiğinin FT-IR spektrumu.	62
Şekil-3.28.4.1.	{[N-kinolin-8-il-4-kloro-benzensülfonamido]}-(<i>p</i> -simen)-kloro-rutenyum(II)} bileşiğinin ¹ H-NMR spektrumu ve fonksiyonel grupların pik eşleştirmeleri.	64
Şekil-3.29.	{[N-kinolin-8-il-4-kloro-benzensülfonamido]}-(<i>p</i> -simen)-kloro-rutenyum(II)} bileşiğinin ¹³ C-NMR spektrumu ve fonksiyonel grupların pik eşleştirmeleri.	64
Şekil-3.30.	{[N-kinolin-8-il-4-kloro-benzensülfonamido]}-(<i>p</i> -simen)-kloro-rutenyum(II)} bileşiğinin FT-IR spektrumu.	65
Şekil-3.31.	{[N-kinolin-8-il-benzensülfonamido]}-(<i>p</i> -simen)-kloro-rutenyum(II)} bileşiğinin ¹ H-NMR spektrumu ve fonksiyonel grupların pik eşleştirmeleri.	67
Şekil-3.32.	{[N-kinolin-8-il-benzensülfonamido]}-(<i>p</i> -simen)-kloro-rutenyum(II)} bileşiğinin ¹³ C-NMR spektrumu ve fonksiyonel grupların pik eşleştirmeleri.	67
Şekil-3.33.	{[N-kinolin-8-il-benzensülfonamido]}-(<i>p</i> -simen)-kloro-rutenyum(II)} bileşiğinin FT-IR spektrumu.	68

- Şekil-3.34. {[N-kinolin-8-il-4-(triflourometil)-benzensülfonamido]-(*p*-simen)-kloro-
rutenyum(II)} bileşiğinin ¹H-NMR spektrumu ve fonksiyonel grupların pik
eşleştirmeleri.70
- Şekil-3.35. {[N-kinolin-8-il-4-(triflourometil)-benzensülfonamido]-(*p*-simen)-kloro-
rutenyum(II)} bileşiğinin ¹³C-NMR spektrumu ve fonksiyonel grupların pik
eşleştirmeleri.70
- Şekil-3.36. {[N-kinolin-8-il-4-(triflourometil)-benzensülfonamido]-(*p*-simen)-kloro-
rutenyum(II)} bileşiğinin FT-IR spektrumu.71
- Şekil-3.37. Atom etiketleri ile birlikte C₂₆H₂₇ClN₂O₃RuS (8) bileşiğinin moleküler
gösterimi (Elipsoidler % 50 olasılık seviyesinde çekilmiştir. H atomları isteğe bağlı
olarak küçük küreler şeklinde temsil edilmiştir).74
- Şekil-3.38. Atom etiketleri ile birlikte C₂₈H₃₁Cl N₂O₂RuS (9) bileşiğinin moleküler
gösterimi (Elipsoidler % 50 olasılık seviyesinde çekilmiştir. H atomları isteğe bağlı
olarak küçük küreler şeklinde temsil edilmiştir).75
- Şekil-3.39. [RuCl(*p*-simen)] katalizörlüğünde genel Transfer Hidrojenasyon
tepkimesinin gösterimi77
- Şekil-3.40. 10 katalizörünün farklı bazlar kullanılarak asetofenonun 1-feniletanole
dönüşüm yüzdeleri.78
- Şekil-3.41. *Tepkime şartları:* ^(a-f) 1 mmolAsetofenon, 10 mmol KOH, 0,01 mmol
[RuCl(*p*-simen)] 2-propanol (4 ml) varlığında, 82 °C’ de, inert atmosfer altında
gerçekleştirildi (S/K= 100/1). ^(g) (10) kompleksi ile 50 °C, ^(h) (10) kompleksi ile oda
sıcaklığında gerçekleştirildi.81
- Şekil-3.42. *Tepkime şartları:* ^(a) 1 mmolAsetofenon, 10 mmol KOH, 0,002 mmol
[RuCl(*p*-simen)] 2-propanol (4 ml) varlığında, 82 °C’ de, inert atmosfer altında
gerçekleştirildi (S/K= 500/1).82
- Şekil-3.43. *Tepkime şartları:* ^(a) 1 mmolasetofenon, 10 mmol KOH, 0,001 mmol
[RuCl(*p*-simen)] 2-propanol (4 ml) varlığında, 82 °C’ de, inert atmosfer altında
gerçekleştirildi (S/K= 1000/1).84
- Şekil-3.44. *Tepkime şartları:* ^(a) 1 mmol4-kloro-asetofenon, 10 mmol KOH, 0,002 mmol
[RuCl(*p*-simen)] 2-propanol (4 ml) varlığında, 82 °C’ de, inert atmosfer altında
gerçekleştirildi (S/K= 500/1).86

Şekil-3.45. *Tepkime şartları:* ^(a) 1 mmol 4-metil-asetofenon, 10 mmol KOH, 0,002 mmol [RuClL(*p*-simen)] 2-propanol (4 ml) varlığında, 82 °C' de, inert atmosfer altında gerçekleştirildi (S/K= 500/1).88

GİRİŞ

Medikal, antimikrobiyel, floresans-fosforesans, analitik uygulamalar gibi birçok çalışma alanında kendisine fazlasıyla yer bulmuş olan sülfonamidler; bu özelliklerinin yanı sıra son yıllarda katalizör kimyasında da önemli bir yer bulmakta ve başarılı sonuçlar elde edilmektedir. İşlevsel grupların değiştirilmesi ile metal üzerindeki sterik ve elektronik parametrelerin değiştirilmesi sağlanarak daha iyi katalizör sentezine yönelik çalışmalar yapılmaktadır. Yapılan çalışmalardan da görüldüğü üzere sülfonamidler ve bunların kompleksleri istenilen birçok özelliği bünyesinde barındırarak araştırmacılara yeni yönelimler açısından büyük katkı sağlamaktadır. Sülfonamidlerin, oldukça aktif olan sülfonil grubu içermesi, katalitik yönden avantaj sağlamaktadır. Ayrıca kolay çalışılabilir olması, istenilen sonucu elde edebilmek açısından olumlu bir durum olarak düşünülmektedir.

Ketonların direkt hidrojenasyonu veya transfer hidrojenasyonu tepkimeleri yeşil kimya ilkelerine uygunluğu, ekonomik, proses kolaylığı gibi nedenlerden ötürü endüstrideki kullanımı bakımından önemli sentetik tepkimeler arasında yer almaktadır. Transfer hidrojenasyon tepkimesinde, birçok hidrojen sunucular, metal veya metal kompleksleri tarafından aktive edilirler ve doymamış bağlara hidrojenlerini aktarırlar. Bu tepkime türünün önemi 2001 yılında kiral katalizörlerin geliştirilmesine yönelik çalışmaları ile **Ryōji Noyori**' nin asimetric transfer hidrojenasyon tepkimelerine yaptığı katkılar sonucunda Nobel Kimya Ödülüne layık görülmesinden sonra özellikle büyük bir hızla ilgi çekmekte ve çalışılmaktadır.

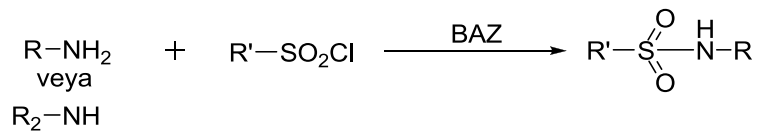
1. BÖLÜM

GENEL BİLGİ

1.1. Sülfonamit işlevsel grubu içeren ligant ve komplekslerinin sentezi ve uygulama alanları

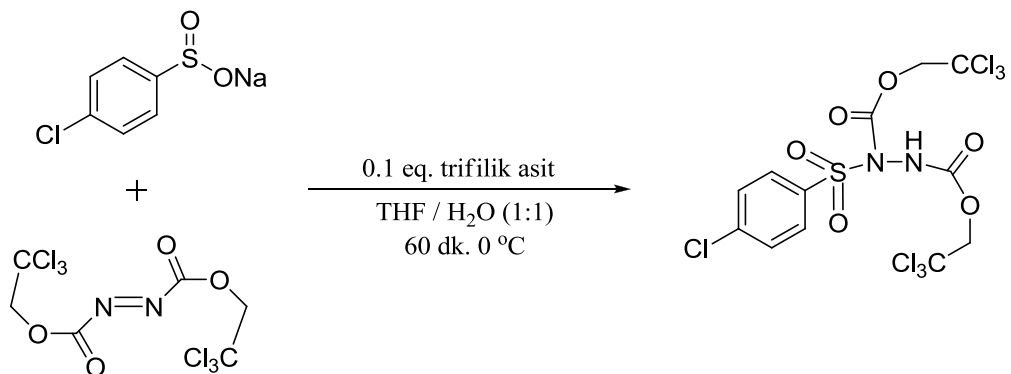
Sülfonamitlerin bu güne kadar çalışılmış çeşitli sentez yöntemleri vardır, bunlardan bazıları şunlardır:

- Bazık ortamda birincil veya ikincil aminlerin sülfonil klorürler ile tepkimesinden [1]. (Şekil-1.1.)

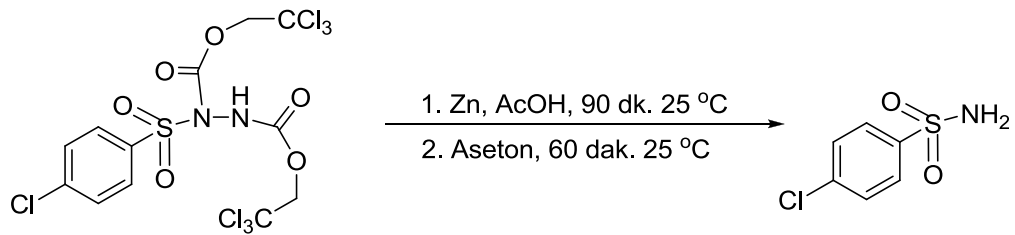


Şekil-1.1. Sülfonil klorür ve birincil/ikincil aminlerden sülfonamit sentezi

- Sülfirik asit tuzlarının hidroksilamin-*O*-sülfirik asitle tepkimesinden [2].
- Arilsülfonilhidrazitlerin indirgenmesinden [3, 4].(Şekil-1.2,3)



Şekil-1.2. 4-kloro benzensülfonat ve BTCEAD (Bis(2,2,2-trikloroetil)azodikarboksilat)' dan sülfonilhidrazitlerin sentezi

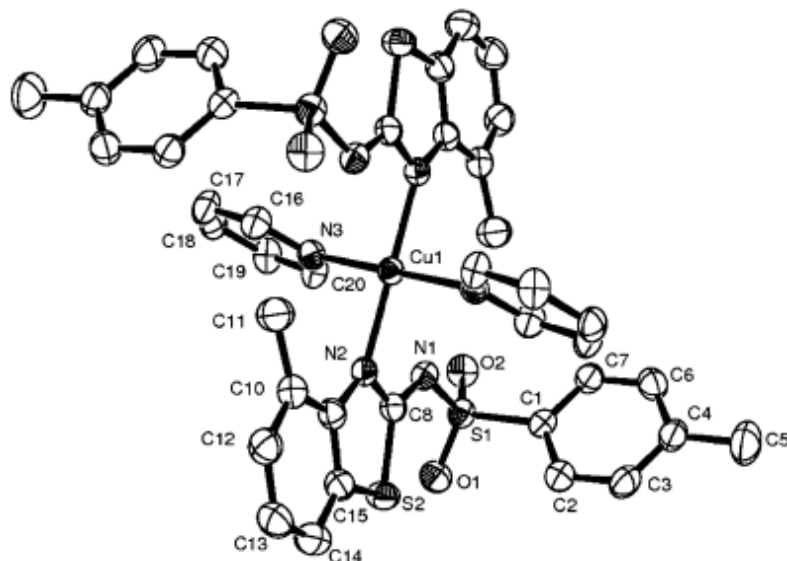


Şekil–1.3.Sülfonilhidrazitin sülfonamitlere indirgenmesi

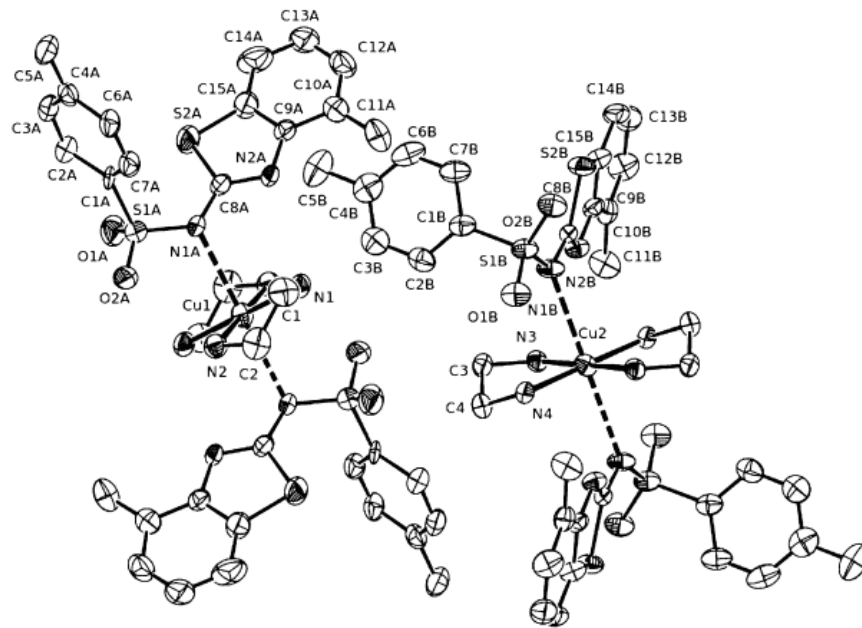
- Elektrofilik azot kaynağı olarak bis(2,2,2-trikloroetil)azodikarboksilat kullanarak aromatik ve alifatik sülfünik asit tuzlarından.Sülfinat transfer reaktifi olarak sodyum 3-metoksi-3-oksopropan-1-sülfinat kullanarak alkil veya aril halojenürlerinden.Pentaflorofenil etilensülfonatlara organo halojenürlerin katılması, bunu takiben aminlerle pentaflorofenil grubunun süstitüsyonu ile sülfamoil klorür kullanarak aromatiklerin sülfamoilasyonundan [5–8].
- Sülfünik asit (RSO_2H) veya sülfenik asit (RSOH)' in yükseltgenlerle amidasyonu siyano sülfonamitlerin elektrokimyasal indirgenmesi ile elde edilirler [9].

Aynı şekilde sülfonamitlerin metal komplekslerinin elde edilme yöntemleri ve elde edilen bu bileşikler ile hangi konularda çalışma yapıldığı ile ilgili literatür araştırıldığında sonuçlar şu şekilde özetlenebilmektedir.

- Benzotiyazolsülfonamid ligandı, $[\text{Cu}(\text{L})_2(\text{py})_2]$ ve $[\text{Cu}(\text{en})_2(\text{L})_2]$ şeklindeki komplekslerin ORTEP çalışmaları ile yapıları aydınlatılarak biyolojik özellikleri incelenmiştir [10] (Şekil–1.4. ve Şekil–1.5.).



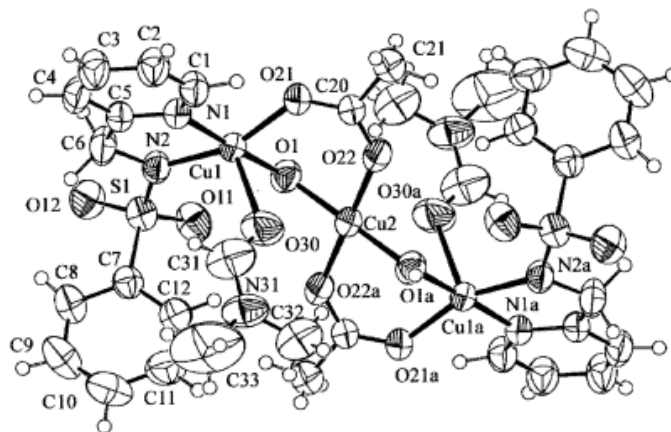
Şekil–1.4. $[\text{Cu}(\text{L})_2(\text{py})_2]$ kompleksinin ORTEP görünümü



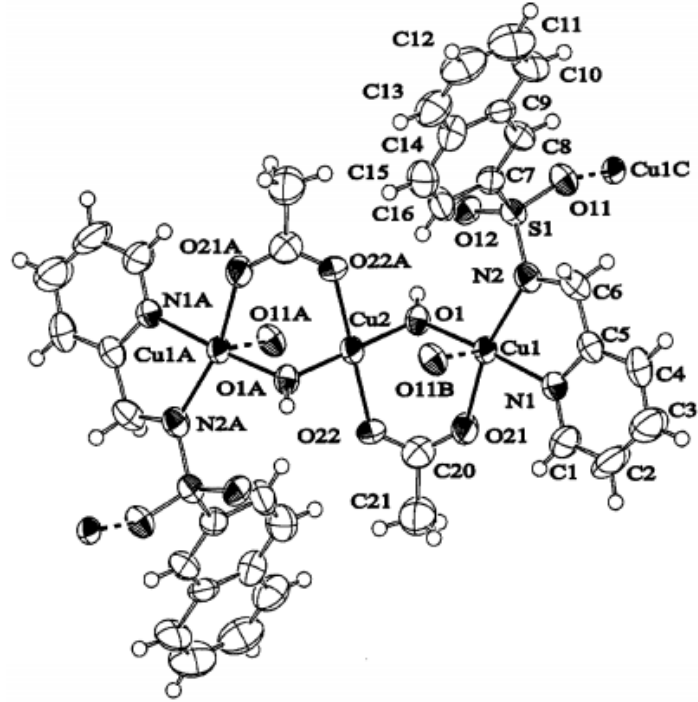
Şekil-1.5.[Cu(en)₂(L)₂] kompleks bileşiminin ORTEP görünümü

Süstitüe N-2-piridinsülfonamit ligantları ile metal atomlarının çeşitli koordinasyon bileşikleri verilebilmektedir. Bu ligandın Co(II) katyonu ile oluşturduğu nötral [CoL₂L'] kompleksi (L' = 2,2'-bipiridin veya 1,10-fenantrolin) elektrokimyasal yolla elde edilebilmektedir. Kompleksler piridin halkası üzerindeki süstitüentlere bağlı olarak [N₆] veya [N₄O₂] yapısında bozulmuş oktahedral geometrik yapı göstermektedirleri belirlenmiştir [11].

- 2002 yılında Gutierrez Laura ve arkadaşları 2-pikoilamin ve benzensulfonil klorürün tepkimesini gerçekleştirmişlerdir [12]. (Şekil-1.6. ve Şekil-1.7.)

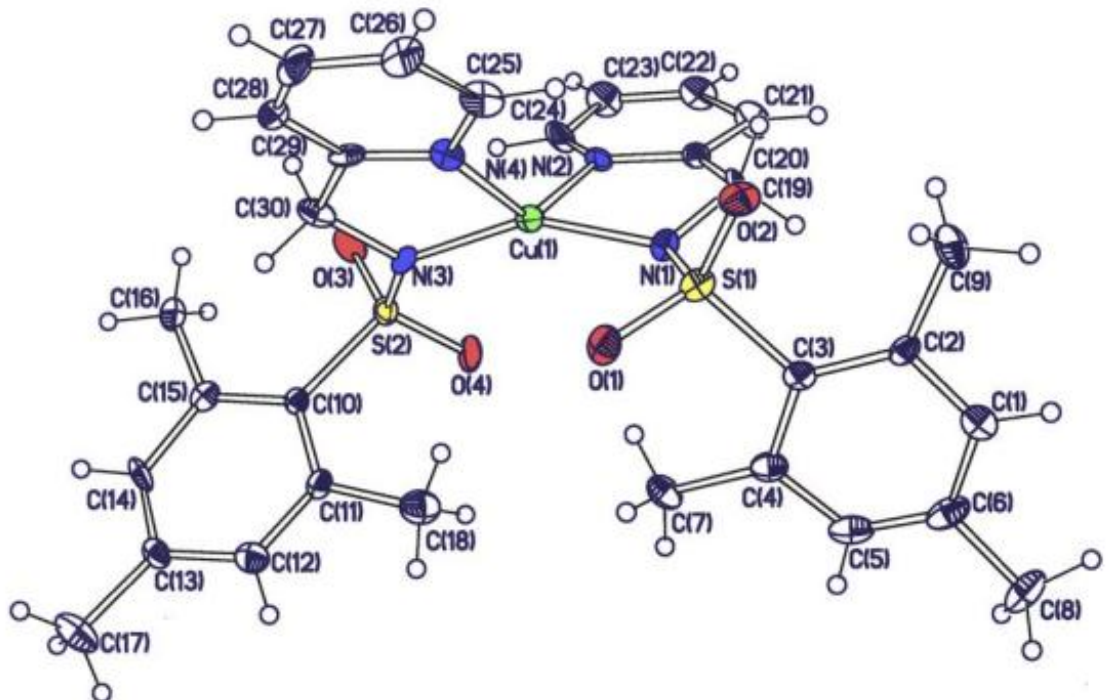


Şekil-1.6.[Cu₃(L)₂(CH₃COO)₂-(OH)₂(DMF)₂]' in moleküler yapısı

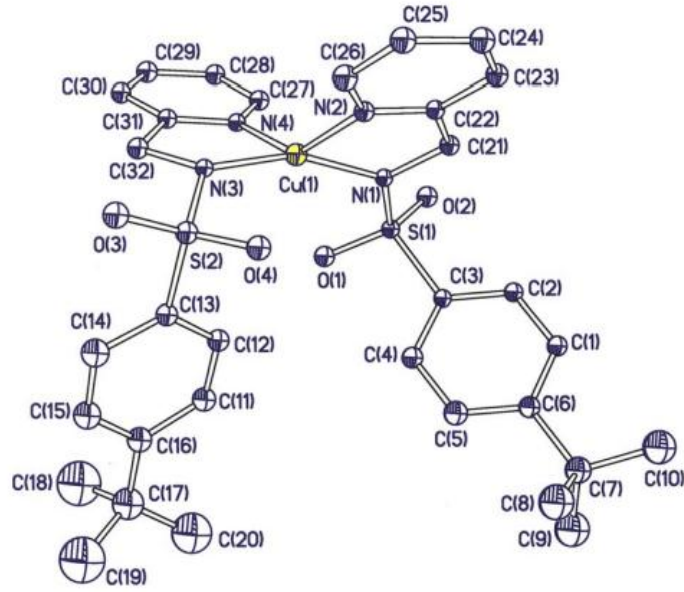


Şekil-1.7. $[\text{Cu}_3(\text{L})_2(\text{CH}_3\text{COO})_2(\text{OH})_2]_\infty$ 'nin moleküler yapısı

- 2006 yılında Benigno Macías ekibi aromatik sülfonil klorür ile 2-pikoilamin'den önce sülfonamid türevlerini sonra da bunların Cu(II) komplekslerini sentezlemişlerdir [13]. (Şekil-1.8. ve Şekil-1.9.)

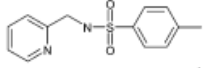
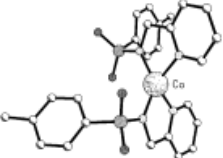
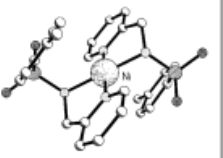
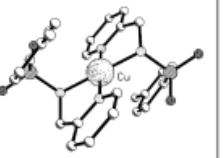
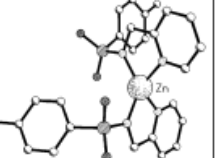
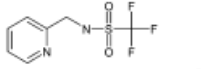
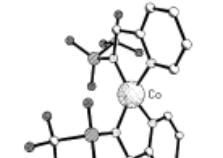
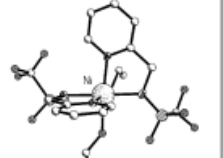
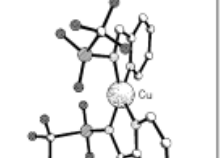
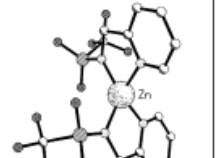
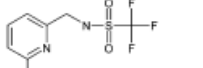
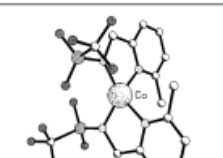
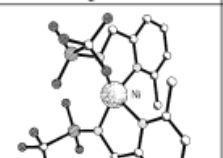
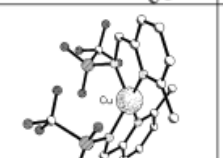
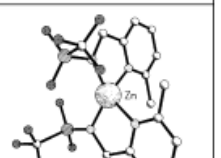
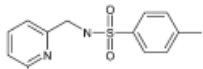
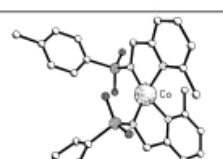
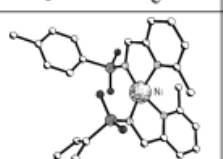
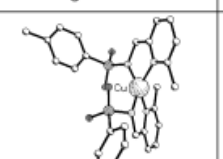
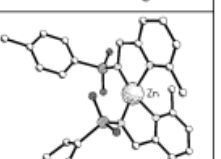


Şekil-1.8. $[\text{Cu}(\text{pmesa})_2]$ kompleksi için ORTEP diyagramı



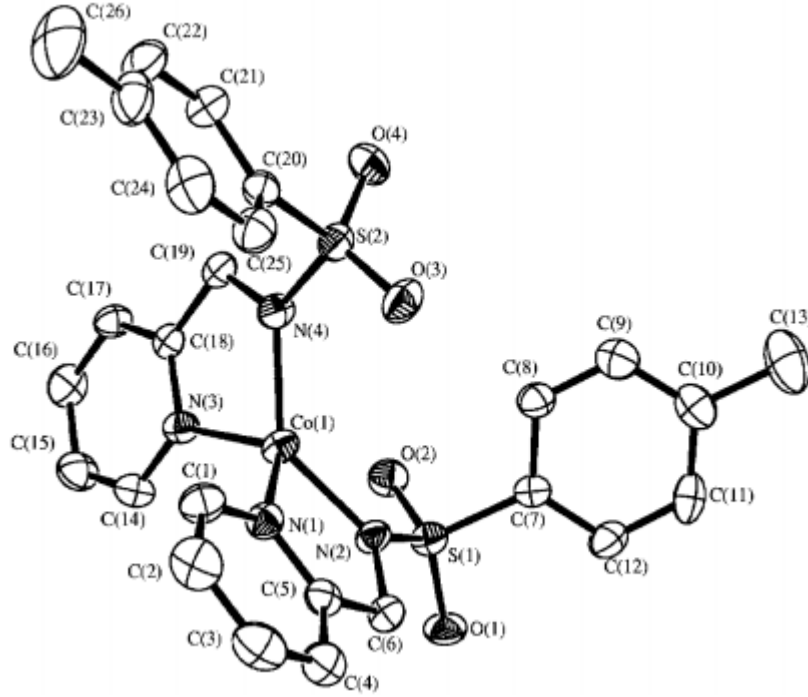
Şekil-1.9. [Cu(ptbsa)₂] kompleksi için ORTEP diyagramı

- Yang Yong ve ekibi 8-aminokinolin ve p-dodecibenzenesülfonil klorür ile sülfonamit temelli Cu(II) kompleksini sentezlemişlerdir [14].
- Congreve Aileen ve ekibi basit piridilsülfonamit ligantları kullanarak kobalt, nikel, bakır ve çinko komplekslerini sentezlemişlerdir [15]. (Şekil-1.10.)

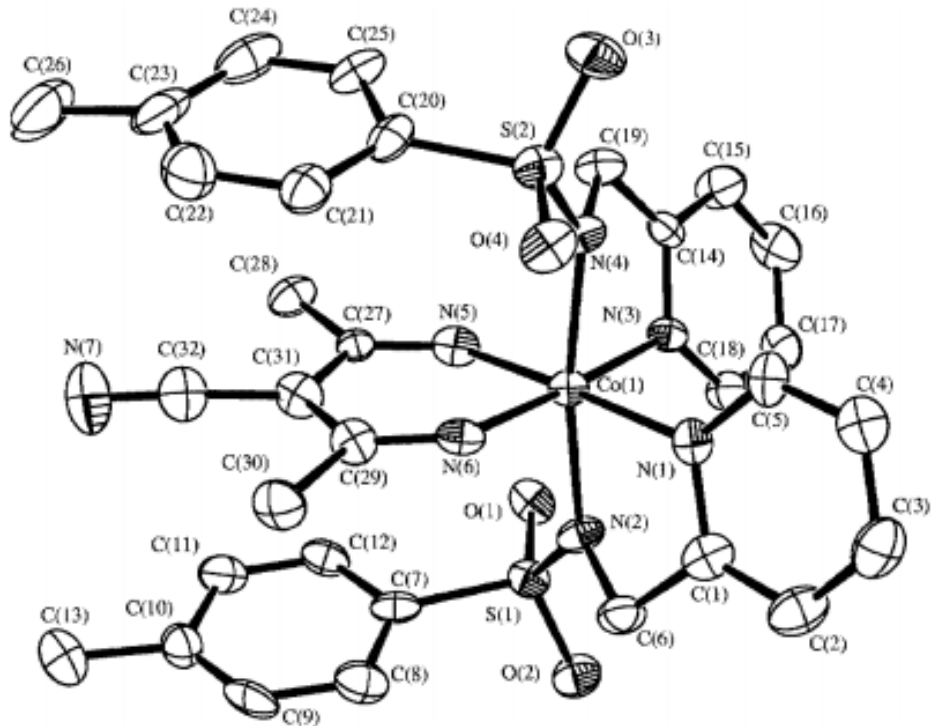
Ligant	Co	Ni	Cu	Zn
 L ¹				
 L ²				
 L ³				
 L ⁴				

Şekil-1.10. L¹-L⁴'ün Co(II), Ni(II), Cu(II) ve Zn(II) komplekslerinin kristal yapıları.

- Duran, Maria L. ve ekibi 4-metil-N-(2-piridylmetil)benzensülfonamit (HL) ve bunun $[\text{Co(III)L}_2\text{L}^\circ]$ [$\text{L}^\circ = \{\text{HNC}(\text{CH}_3)\}_2\text{C}(\text{CN})$] kompleksinin kristal yapısını açıklamışlardır [16] (Şekil-1.11. ve Şekil-1.12.).

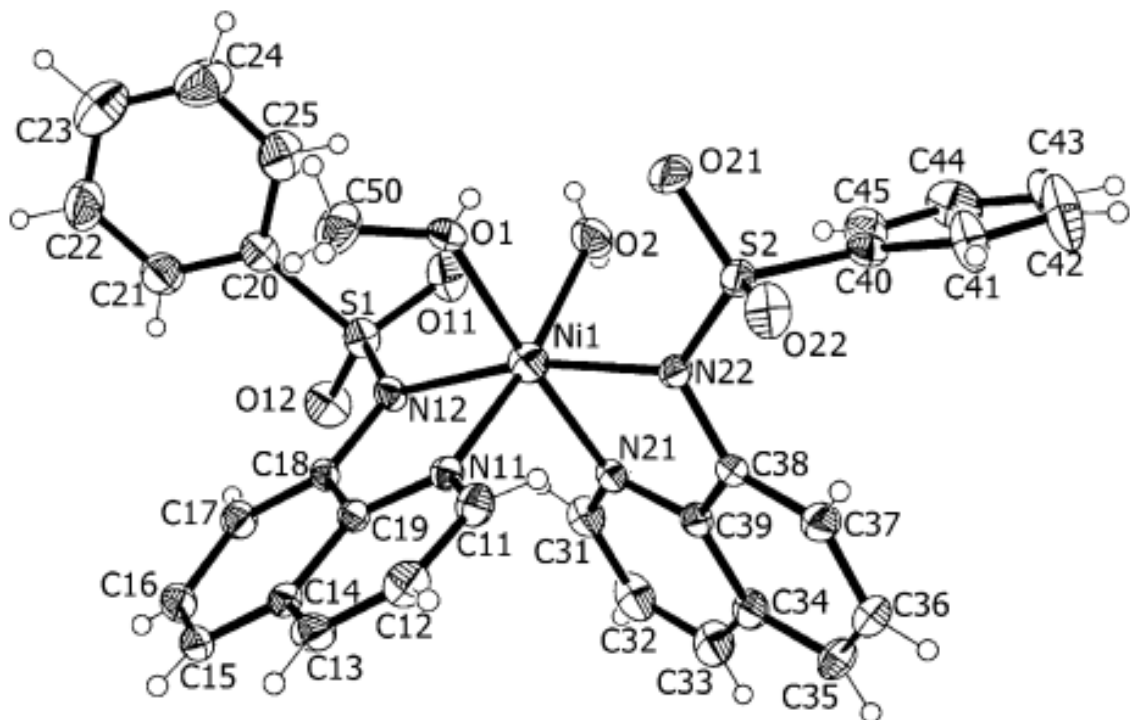


Şekil-1.11. $[\text{Co(II)L}_2]$ kompleksinin perspektif görünümü

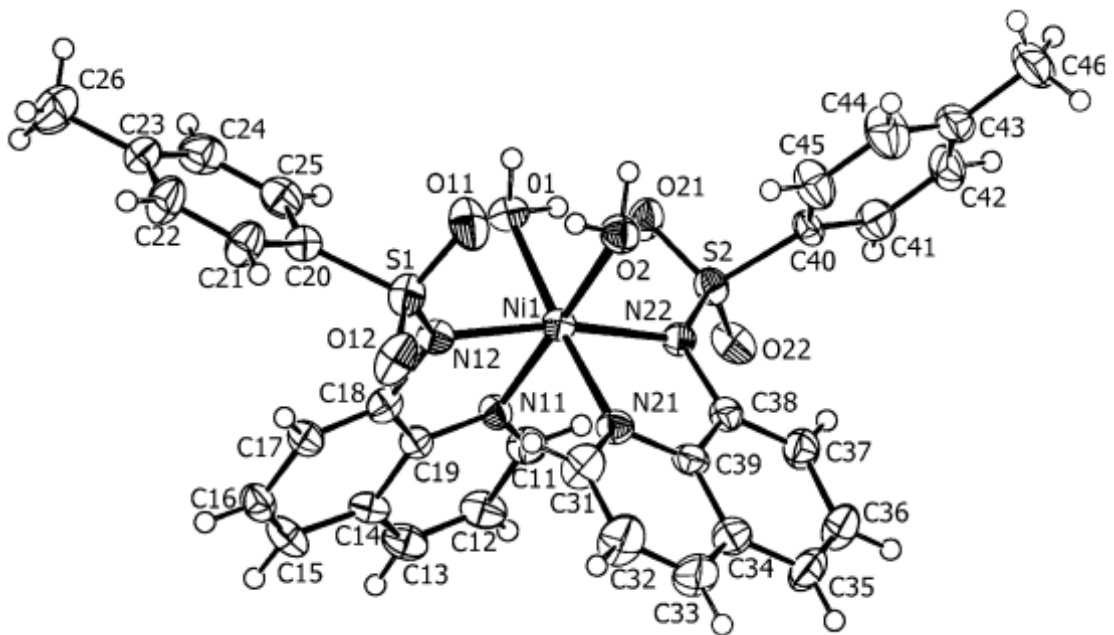


Şekil-1.12. $[\text{Co(III)L}_2\text{L}^\circ]$ kompleksinin perspektif görünümü

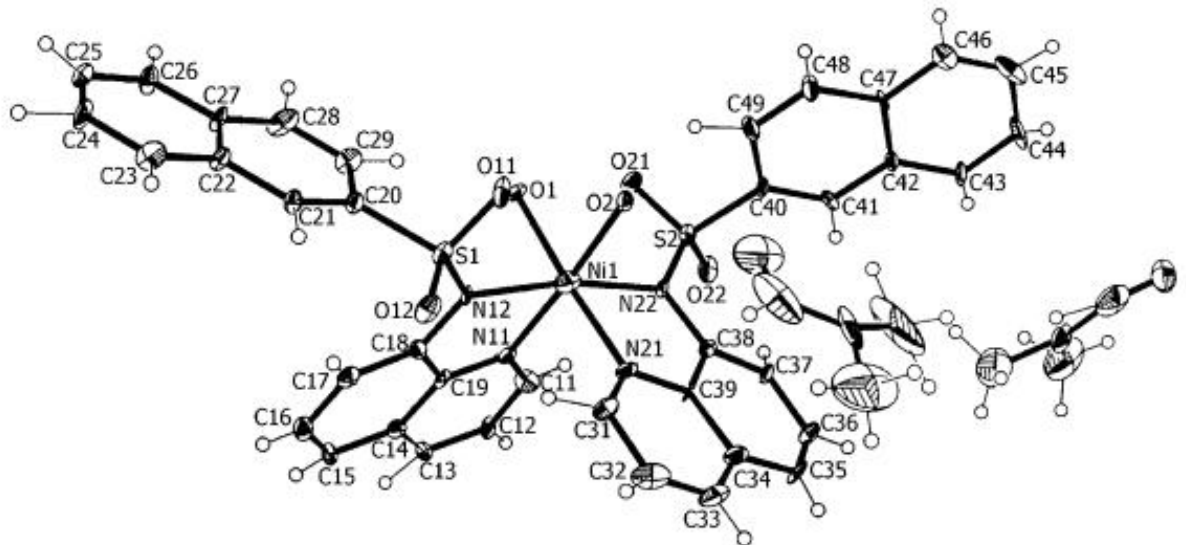
- Simal, Francois ve ekibi 1998 yılında olefinlerin siklopropanasyonunda N-(p-toluensülfonil)diamin ligantlarının Ru(II) komplekslerini katalizör olarak kullanmışlardır [17].
- 1999 yılında aynı ekip N-(p-toluensülfonil)diamin ligantlarının Ru(II) komplekslerini sentezleyip bunların alkollerin OH bağlarına karbenlerin eklenmesindeki katalizör olarak görevlerini incelemiştir [18].
- Bütün bunların yanında sülfonamid ve bunların metal kompleksleri ile lüminesans, antimikrobial ve analitik uygulamalar gibi birçok farklı konuda çalışma yapılmış ve özellikleri incelenmiştir [23–26].
- Sülfonamidler hakkında çeşitli çalışmalar yapılmış olmasına rağmen 8-aminokinolin türevli sülfonamidler az irdelenmiş ve uygulama açısından oldukça yüzeysel kalmıştır. Söz konusu bu çalışmalarda sülfonamidlerin nikel, çinko ve bakır kompleksleri sentezlenerek kristal yapıları incelenmiştir [27–28] (Şekil–1.13. Şekil–1.14. ve Şekil–1.15.).



Şekil–1.13. Atom numaraları ile birlikte $[\text{Ni}(\text{qbsa})_2(\text{H}_2\text{O})(\text{MeOH})]'$ nin moleküler yapısı

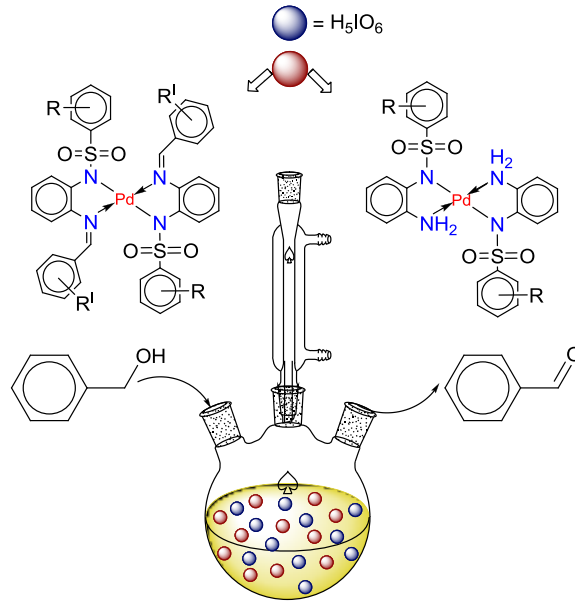


Şekil-1.14. Atom numaraları ile birlikte $[\text{Ni}(\text{qtsa})_2(\text{H}_2\text{O})_2]$ ' nin moleküler yapısı.



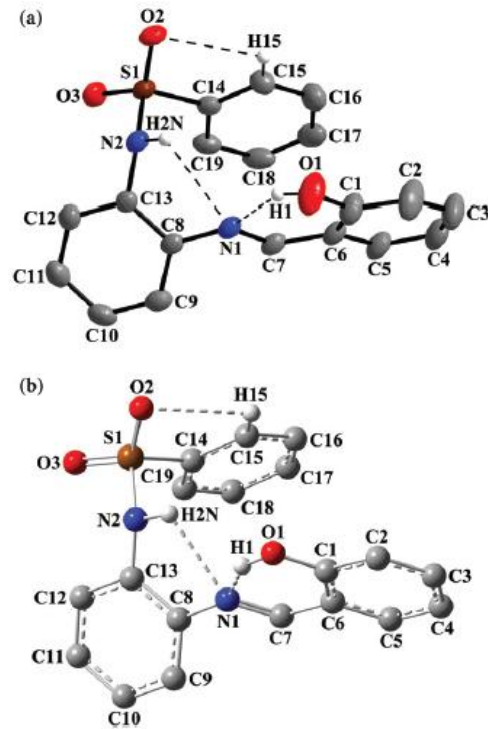
Şekil-1.15. Atom numaraları ile birlikte $[\text{Ni}(\text{qnsa})_2(\text{H}_2\text{O})_2]./2\text{DMF}$ ' nin moleküler yapısı.

- Ayrıca çalışma ekibimiz tarafından da sülfonamit işlevsel gruplu yeni ligant ve onların Pd(II) kompleksleri sentezlenerek benzil alkolün oksidasyonu tepkimesinde katalitik aktiviteleri incelendi [29] (Şekil-1.16.).



Şekil-1.16. Aromatik sülfonamit temelli Pd(II) komplekslerinin benzil alkolün benzaldehite dönüşüm reaksiyonundaki etkinlikleri.

Ekibimiz tarafından bir başka çalışmada da sentezlenen yeni sülfonamit ligantının DFT hesaplamaları ve tek kristal verileri çalışıldı [30] (Şekil-1.17.).



Şekil-1.17.(a)(E)-N-{2-[(2-hidroksibenziliden)amino]-fenil} benzensülfonamit bileşiğinin moleküler yapısı. (b) (E)-N-{2-[(2-hidroksibenziliden)amino]-fenil} benzensülfonamit bileşiğinin [B3LYP/6-311++G(d,p) seviyesindeki teorik görünümü

1.2. Yeşil Kimya, Katalizör Kavramı, Transfer Hidrojenasyon Tepkimesi ve Uygulamaları

1.2.1. Yeşil Kimya

Yeşil Kimya bilinci, kimyasal ürünler ve süreçlerin ekosisteme zararlarının minimuma indirilmesini amaçlamaktadır. Buradaki asıl hedef kimyasal maddelerin zararlı etkilerinin farkındalık bilincinin aşılması ve toplumun basamaklarına ulaştırılmasıdır.

Günümüzde Yeşil Kimya kavramı, kimyasal ürünlerin ve proseslerdeki çevre ve insan sağlığına zararlı maddelerin oluşumunu engelleyici ve önleyici yöntemlerin bulunması planlanması ve geliştirilmesini hedefleme amaçlı bir slogan olarak algılanmaktadır. Yeşil kimyayı geleneksel kimyadan ayıran en önemli fark; kimyasal süreçlerin çevre ve ekolojik denge üzerine etkilerini hareket noktası olarak almasıdır.

Yeşil Kimya kimyasal üretiminde ve kullanımında bu süreçlerin yarattığı çevresel riskleri en aza indirmeyi hedefleyen yeni kimyasal yöntemdir ve kataliz tepkimeleri de birçok organik tepkimenin yüksek verimlerle gerçekleştirilmesinde kullanılması açısından yeşil kimya olgusunun en önemli ayaklarından biridir.

1.2.2. Kataliz ve Katalizör Kavramları

Bir kimyasal tepkimenin aktivasyon enerjisini düşürerek tepkime hızını artıran ve tepkime sonrasında kimyasal yapısında bir değişiklik meydana gelmeyen maddelere **katalizör** denir. Katalizörün tepkime üzerinde yaptığı bu değişikliğe **kataliz** denir. İdeal bir katalizörde tepkime özel, uzun ömürlü, çevrim sayısı (TON) ve birim zamandaki çevrim sayısı (TOF) yüksek olmalıdır.

Bir kataliz sürecinin uzun ömürlü ve ekonomik olabilmesi için, katalizörün küçük miktarının bile çok sayıdaki katalitik çevrimden sonra varlığını sürdürebilir olması gerekir. Aynı zamanda sürecin devamlılığı bakımından katalizörün tepkimedeki yan ürünler ve safsızlıklardan etkilenmediği uygun tepkimelerin seçimi önemli etkenlerden biri olmaktadır.

Bir katalizörün verimliliğini anlatabilmek için genel olarak “çevrim sayısı (TON)” ve “çevrim frekansı (TOF)” kullanılır. Bir kataliz tepkimesinde ürünün mol sayısının katalizörün mol sayısına oranı **çevrim sayısı** (TON) olarak tanımlanırken, ürünün mol

sayısının birim zamandaki katalizörün mol sayısına oranı ise **çevrim frekansı** (TOF) olarak tanımlanır.

Katalizör ve tepkenler aynı fazda ise homojen kataliz (ör: gaz-gaz, sıvı-sıvı, katı-katı), katalizör ve tepkenler farklı fazda olduğunda ise heterojen kataliz olarak adlandırılır (ör: gaz-sıvı, sıvı-katı, katı-gaz). Homojen ve heterojen kataliz şu şekilde karşılaştırılabilir;

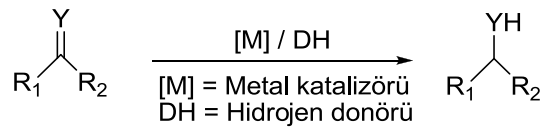
- Heterojen katalizde, katalizörler tepkenlerle ayrı fazlardayken, homojen katalizde, katalizörle tepkenler aynı fazdadır.
- Heterojen katalizörlerin hazırlanması kolay olmasına karşın homojen katalizörlerin hazırlanması zor ve karmaşıktır.
- Heterojen katalizörler farklı çevre koşullarına göre oldukça kararlı olabilmekteyken, homojen katalizörler için bu durum her zaman geçerli değildir.
- Homojen katalizörlerde genel olarak çözücü sınırlaması mevcutken, heterojen katalizörlerde bir çözücü sınırlaması genel olarak yoktur.
- Heterojen katalizin gerçekleştiği tepkimede ürünlerin çözücü ortamından ayrılması oldukça basit şartlarla sağlanabilmesine karşın homojen katalizin gerçekleştiği tepkimede ürünlerin çözücü ortamından ayrılması zordur.
- Homojen katalizde, katalizörlerin karakterizasyonları kolaylıkla gerçekleştirilebilirken, heterojen katalizde, katalizörlerin karakterizasyonları oldukça zordur.
- Heterojen katalizde katalizleme durumu genel olarak katalizörün yüzey atomları üzerinden gerçekleştirilirken, homojen katalizde bütün atomlar kullanılır.
- Homojen katalizörler tepkimenin yan ürünleri veya çevre etkileri ile zehirlenerek özelliğini kaybetmeye dirençliyken, heterojen katalizörler kolaylıkla zehirlenebilmektedirler.
- Heterojen katalizörlerin tepkenlere seçiciliği düşük olması durumuna karşın homojen katalizörler tepkenleri yüksek seçicilikte dönüşüme uğratar.

1.2.3. Transfer Hidrojenasyon Tepkimeleri ve Uygulamaları

Çoklu bağların, anorganik veya organik vericilerden (moleküler hidrojen hariç), hidrojenin katılımı ile indirgenme olayının gerçekleşmesi durumu hidrojen transferi veya transfer hidrojenasyonu (TH) olarak tanımlanır. Transfer

hidrojenasyon tepkimesinin dikkat çekmesini sağlayan durum ve en önemli uygulama alanlarından biri, tetralin gibi hidrojen verici çözücüler kullanılarak kömürün sıvılaştırılmasıdır [31].

Transfer hidrojenasyonu tepkimesinin klasik hidrojenasyondan en önemli farkı H₂ gazı yerine katalizör varlığında hidrojen verici (donör) ile tepkimenin gerçekleştirilmesidir (Şekil-1.18.).



Y = O veya NR

R₁, R₂ = Aromatik veya Alifatik

Şekil-1.18. Transfer hidrojenasyonu tepkime gösterimi

Transfer hidrojenasyonu tepkimesi fotokimyasal, termal ve katalitik yöntemler ile gerçekleştirilebilir. Transfer hidrojenasyon tepkimelerinde ılımlı şartların (düşük sıcaklık, açık hava atmosferi vb.) kullanılması ve yüksek seçicilikle dönüşümlerin gerçekleştirilmesi önemli bir avantaj sağlamaktadır. Özellikle yüksek basınçlı hidrojen gazına veya indirgeyici gazlara gereksinim duyulmaması bu tepkimenin öneminde daha da arttırmaktadır. Bu sayede transfer hidrojenasyon tepkimeleri klasik hidrojenasyon tepkimelerine önemli bir alternatif olmaktadır.

Geçiş metallere, Pd, Pt, Ru, Ir, Rh, Ni ve Co gibi elementlerin tuzları ya da kompleksleri transfer hidrojenasyon tepkimelerinde katalizör olarak sıklıkla kullanılmaktadır. Ru, Rh ve Ir kompleksleri bu tepkimeler için en aktif katalizörler olarak öne çıkmaktadırlar. Ayrıca bu tepkimelerin homojen veya heterojen katalizörlerle gerçekleştirilebilirliği de ayrı bir çeşitliliğin kaynağı olmaktadır.

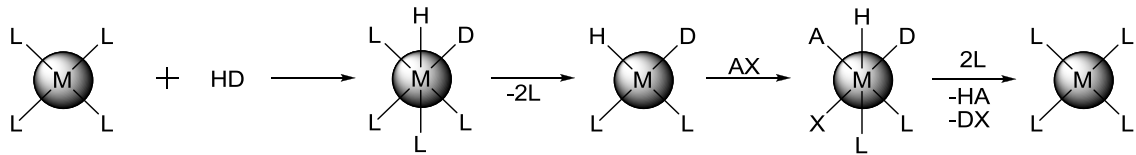
Homojen ve heterojen katalizörlerin birbirlerine göre üstünlüklerinin bulunmasına rağmen homojen katalizörlerin seçici olmaları, süstrat / katalizör oranının yüksek olması ve tepkime şartlarının ılımlı olması gibi nedenler ile daha çok tercih edildikleri görülmektedir.

Geçiş metal tuzlarının veya komplekslerinin katalitik aktiviteleri elektronik parametrelere yani değerlik durumunun dengesi ve kimyasal bağların kuvvetlerine

bağlıdır. Eğer metal tuzları veya kompleksleri hidrojen verici ile tepkime ortamında güçlü bağlar kurup kararlı yapıda bileşik oluştururlarsa katalitik çevrim gerçekleşmez dönüşüm söz konusu olmaz. Bu katalitik çevrim aynı zamanda organik substratın da uygun elektronik ve sterik parametrelere sahip olması ile gerçekleşir.

Katalitik transfer hidrojenasyon ürünlerinin tepkimeyi inhibe ederek dönüşümü olumsuz yönde etkilemeleri oldukça ender rastlanan bir durumdur. Bu sebep ile katalitik aktivite indirgenmiş substratın (ürünün) desorpsiyonuna ve substratın metale bağlanmasıyla oluşan enerjilerin dengesine bağlıdır.

Transfer hidrojenasyon tepkimesininakış şemasıŞekil–1.19.'de görüldüğü gibidir. HD hidrojen donörüdür ve AX indirgenebilir organik substrattır.



Şekil–1.19. Hidrojen vericinin metale katılması

Bu tepkimede katalizörün aktivitesi, metal üzerindeki koordinasyon boşluğunun durumuna bağlıdır. Bu sebeple, metal komplekslerinin koordinasyon sayısı, olabilecek en yüksek değerden daha az olmalıdır veya koordinasyon boşluğu bulunmayan komplekslerde ligant-metal bağının uzunluğu ligantın metalden katalitik süreçte ayrılabilir durumda olmalıdır. Bununla beraber ligant, çözücü, hidrojen donörü veya hidrojen alıcılar substrat ile yer değiştirilebilir olmalıdır.

Farklı transfer hidrojenasyon tepkimelerinde bazı bileşikler metal atomunun merkezine kuvvetlice bağlanır ve katalitik çevrimi durdurur, bu tür katalizörler ise zehirlenmiş katalizör olarak nitelendirilir. Bu bileşiklere örnek olarak sülfürler, fosfinler, CO, O₂, hidrohalojenürler verilebilir.[32, 33].

Homojen transfer hidrojenasyon tepkimeleri için söylenebilecek dezavantajlar ise, tepkimenin oda sıcaklığında yüksek bir substrat/katalizör oranı ile kısa zamanda gerçekleşmesinin oldukça nadir olması ve homojen katalizörlerin tepkime sonunda geri elde edilememeleridir [34,35].

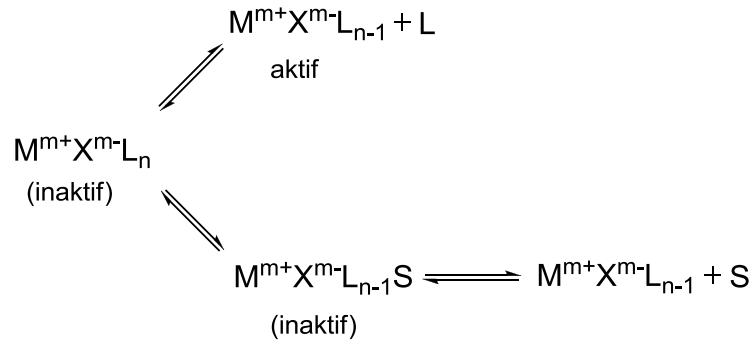
1.2.3.1. Transfer Hidrojenasyon tepkimesinde katalizör üzerine sıcaklığın etkisi

Genel olarak ketonların alkollere indirgenmesi tepkimesinde sıcaklıktaki artış verimin artmasını sağlarken beraberinde farklı indirgenme ürünlerinin oluşumu veya izomerizasyon gibi istenilmeyen sonuçların da doğmasına sebep olabilmektedir [36].

1.2.3.2. Transfer Hidrojenasyon tepkimesinde çözücü etkisi

Transfer hidrojenasyon tepkimeleri ile ketonları alkollere indirgenmesi tepkimesinde, tepkime ortamındaki katalizörün çözünerek sübstrat ile etkileşime girebilecek ortamın sağlanması oldukça önemlidir. Ayrıca hem çözücü hemde hidrojen verici olarak kullanılan çözücülerin bu tepkimede daha etkin olmaları durumu birçok kez kanıtlanmıştır.

Katalitik çevrim esnasında, çözücü molekülleri ligantlarla yer değiştirirse ve kendisi (S) merkez atomdan disosiyasyon olmaz ise tüm katalitik aktivite kaybolur buda istenmeyen bir durum olarak belirlenmiştir. (Şekil–1.20.).



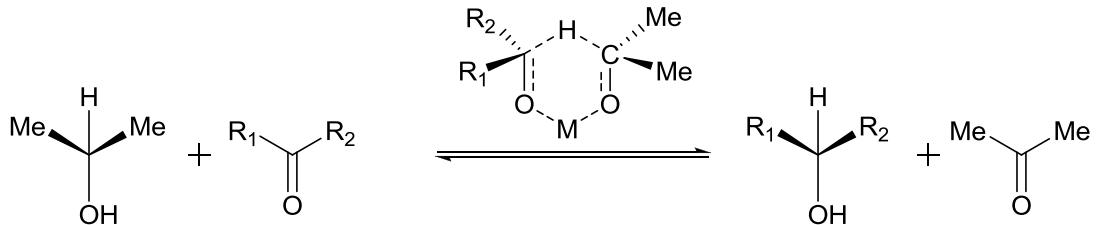
Şekil–1.20. Katalizöre çözücünün etkisi

1.2.3.3. Transfer Hidrojenasyonun Mekanizmaları:

(a) Direkt hidrojen transferi

Bu mekanizma, hidrojen donörü (2-propanol), hidrojen akseptörü (keton) ve metal merkezinden oluşan altı-üyeli halkalı bir geçiş hali üzerinden hidrojenin transferi ile sağlanır (Şekil–1.21.). Aynı zamanda bu mekanizma, oppenauer oksidasyonu için ya da Meerwein-Ponndorf-Verley (MPV) için önerilen mekanizmaya benzerdir. Burada

hidrojen sunucu ve substrat aynı metale koordine olur ve bir ara ürün oluşur, daha sonra hidrür doymamış substrata transfer edilir.

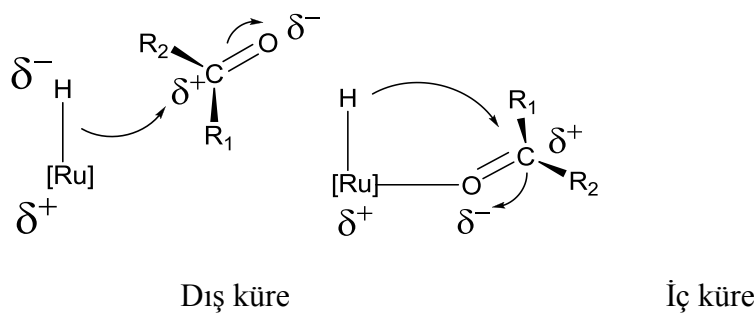


Şekil-1.21. Meerwein-Ponndorf-Verley (MPV) mekanizması

(b) M-Hidrür Yolu

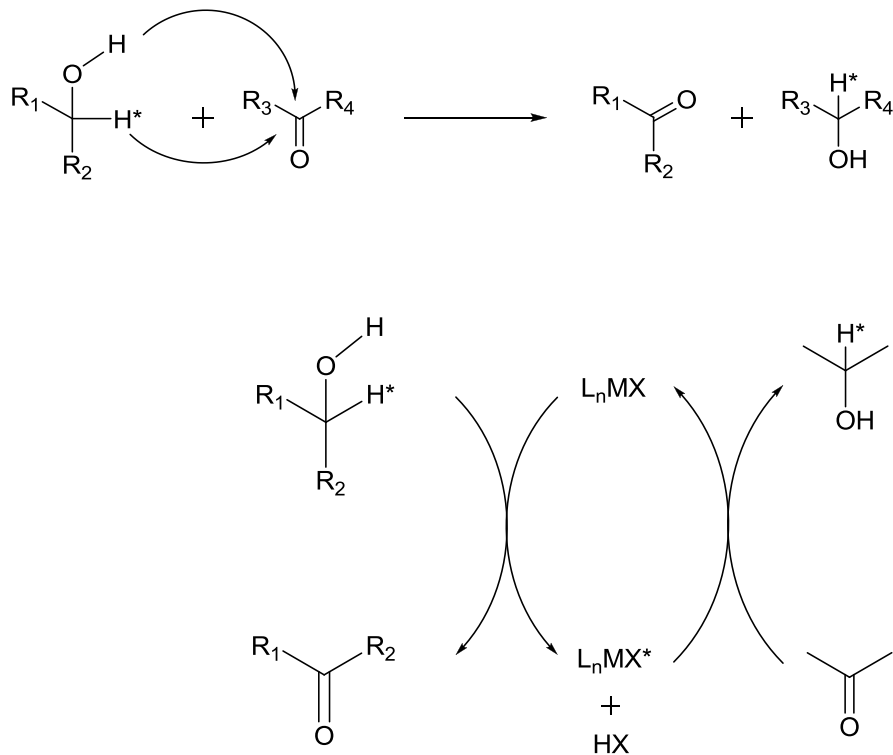
Bu mekanizma genellikle geçiş metal komplekslerinde gözlenir ve katalitik süreçte ara ürün olarak metal hidrür oluşumunu gerektirir. Hidrür yolu ara ürüne bağlı olarak monohidrür ya da dihidrür mekanizmaları olmak üzere iki farklı yol gösterir.

Eğer hidrojen transferi metalin dış küresinde meydana gelirse, bu mekanizmanın basamaklar halinde olmasının önemi yoktur. Eğer, hidrojen transferi- iç kürede yer alıyorsa, mekanizma daima basamaklıdır ve β -hidrür eliminasyonunun (keton koordinasyonu) takip ettiği bir alkoksidin oluşumunu içerir (Şekil-1.22.).



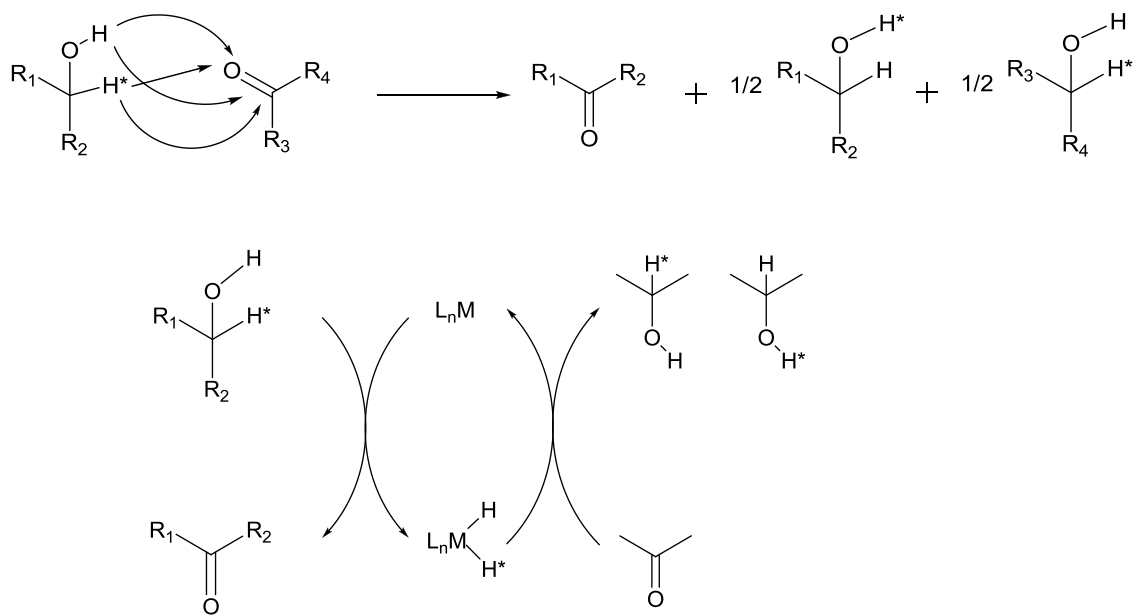
Şekil-1.22. Dış küre ve iç küre hidrojen transferi

Monohidrür mekanizmasında hidrür ve proton kendi özelliklerini korur, örneğin izopropanol molekülünden gelen C-H sonuçta oluşan alkoldeki C-H olarak ve transfer ajanındaki O-H dan gelen proton son üründeki O-H olarak sonuçlanır (Şekil-1.23.).



Şekil-1.23. Hidrür transferinin monohidrür yolu

Rh ve Ir katalizörleri monohidrürü mekanizması üzerinden genellikle tepkime verirler. Bunun aksine, katalizör dihidrür mekanizmasını izlediğinde, metal dihidrür oluşumu nedeniyle C-H ve O-H daki hidrojen kaynağı olan protonlar kendi kimliklerini kaybederler (Şekil-1.24.).

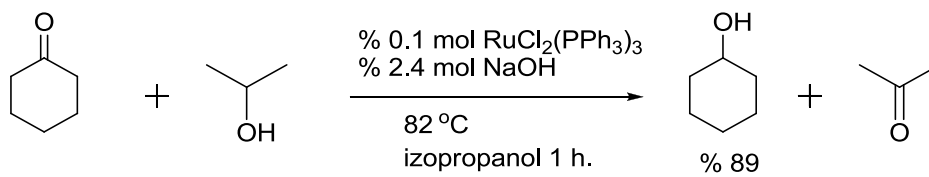


Şema-1.24. Hidrür transferinin dihidrür yolu

(c) İç küre M-H mekanizması

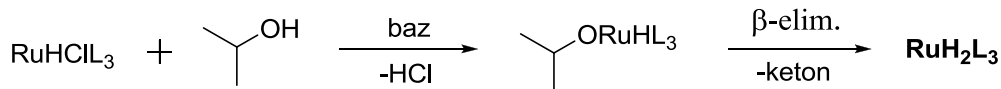
M-Hidrür yoluna ait mekanizmanın aydınlatılması $\text{RuCl}_2(\text{PPh}_3)_3$ kompleksi ile ilgili çalışmalarla yapılmıştır. $\text{RuCl}_2(\text{PPh}_3)_3$ katalizli transfer hidrojenasyon tepkimelerindeki ilginç soru bazın oynadığı roldür.

1991’de Backvall, $\text{RuCl}_2(\text{PPh}_3)_3$ katalizli transfer hidrojen tepkimesi üzerine bazın etkisini incelemek için bazsız ortamda 6 saat sonunda ancak 1 % daha az dönüşümün olduğunu belirlemiştir (Şekil–1.25.).



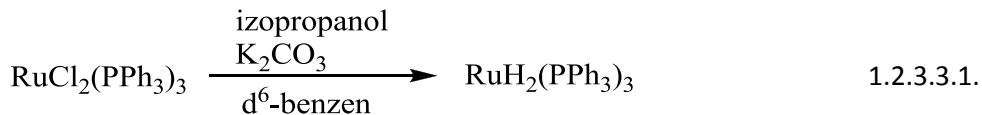
Şekil–1.25. $\text{RuCl}_2(\text{PPh}_3)_3$ katalizli transfer hidrojenasyon reaksiyona bazın etkisi

$\text{RuCl}_2(\text{PPh}_3)_3$ kompleksi sadece katalizör öncülüdür ve baz onu yüksek aktiviteli katalizöre dönüştürmektedir (Şekil–1.26.). Bazın görevi alkolün protonunun ayrılmasıyla rutenyum alkoksitin dönüşümünü sağlamaktır. Daha sonra alkoksit kloro monohidrür vermek üzere β -hidrür eliminasyonuna uğrar. Bu kloro-hidrür katalizör olarak inaktiftir ve hidrür ile ikinci klorün yer değişimi sağlanarak alkoksit oluşumu ve ikinci bir β -eliminasyonunun baz destekli ilerleyişine ihtiyaç duyar. Bu dihidrürü verir ve aktif katalizördür.

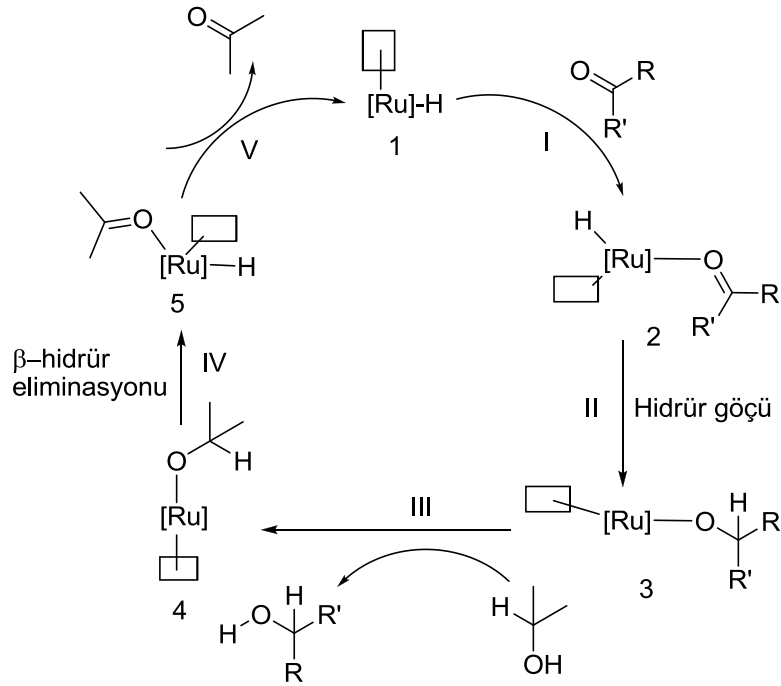


Şekil–1.26. Bazın rolü ($\text{L}=\text{PPh}_3$)

2-propanolün varlığında diklorür baz ile etkileştirildiğinde gerçekten dihidridin oluştuğu kanıtlanmıştır (1.2.3.3.1.). Dihidrür $\text{RuH}_2(\text{PPh}_3)_3$ $^1\text{H-NMR}$ ’ı ile karakterize edilmiştir.



Rutenyum katalizli hidrojen transfer reaksiyonları için monohidrür mekanizması Şekil–1.27.’ de gösterilmiştir.

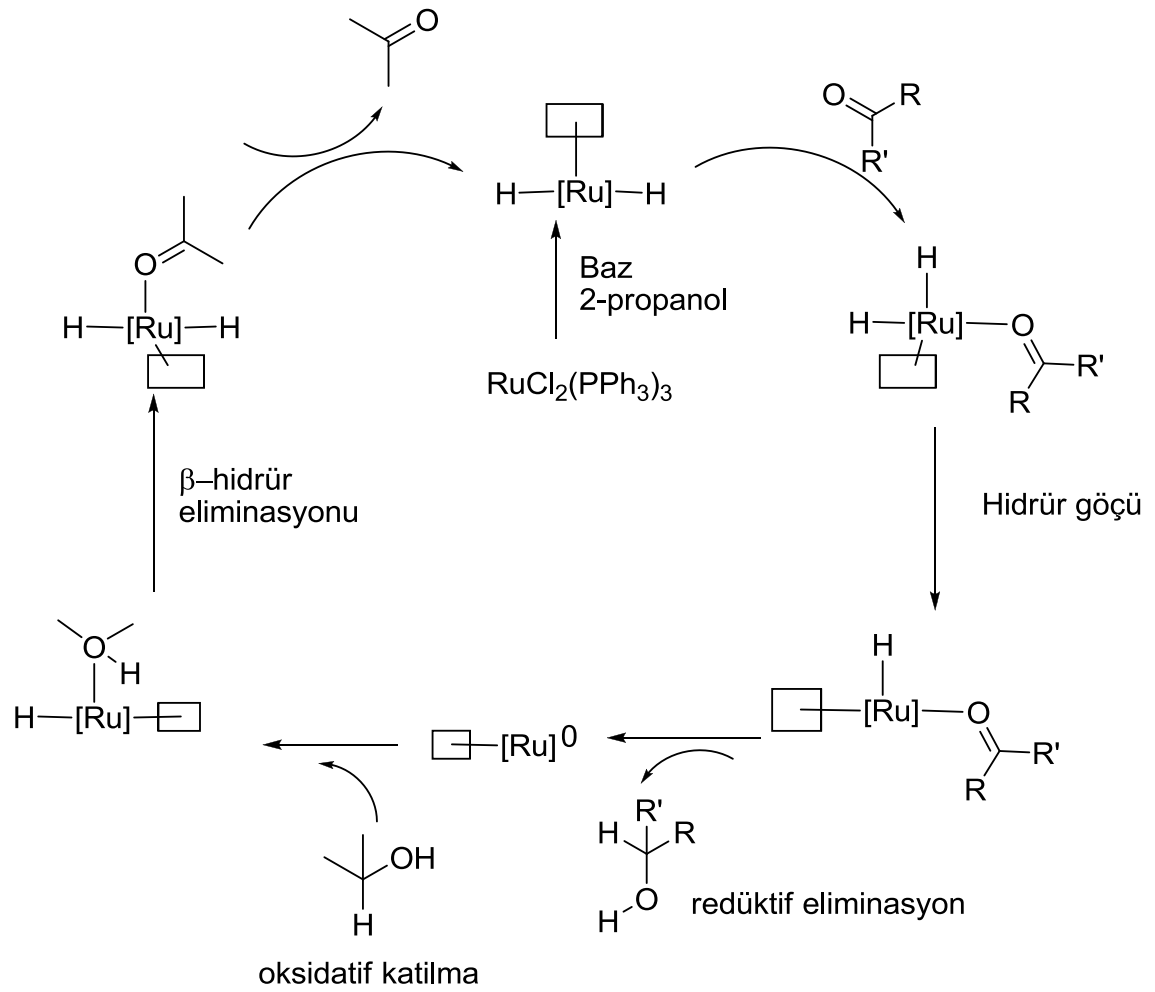


Şekil-1.27. İç küre monohidrür mekanizması

Tepkimenin başlaması için hidrür ve koordinasyon boşluğu içeren kompleks gereklidir. Katalitik çevrim 5 basamaktan oluşur:

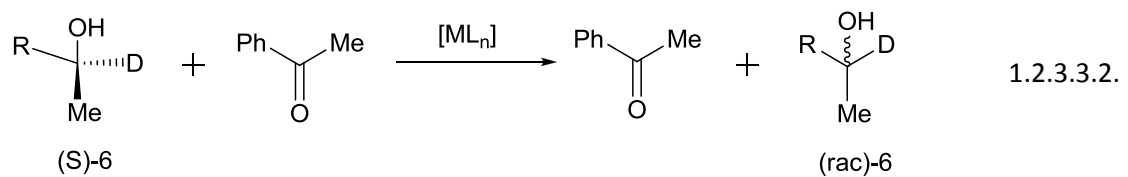
1. Basamakta doymamış substrat örneğin keton I nolu komplekse koordine olur.
2. Basamakta hidrojen β konumuna göçer.
3. Basamakta hidrojen donörünün (2-propanol), eklenmesiyle koordine alkoksitin protonasyonu gerçekleşir ve proton 2-propanolden doymamış bileşiğe aktarılır.
4. Basamakta oluşan 4 kompleksinde β -hidrür eliminasyonu gerçekleşir.
5. Basamakta oksitlenen hidrojen sunucunun eliminasyonu gerçekleşir ve katalitik çevrim tamamlanır.

Dihidrür mekanizması da benzer yollarla gerçekleşir (Şekil-1.28.). Bu mekanizmada monohidrür mekanizmasına benzer. Baz ve 2-propanol varlığında $\text{RuH}_2(\text{PPh}_3)_3$ oluşur. Ketonun koordinasyonu ve hidrürün katılması monohidrür basamaklarına benzerdir. Sonraki basamakta indirgenmiş ürün redüktif eliminasyonla ayrılır ve reaktif $\text{Ru}(\text{O})$ oluşur. Hidrojen donörünün oksidatif katılmasıyla alkoksidihidrür kompleksi oluşur. Yükseltgenme ürününün ayrılmasıyla dihidrür katalizörü tekrar elde edilir.



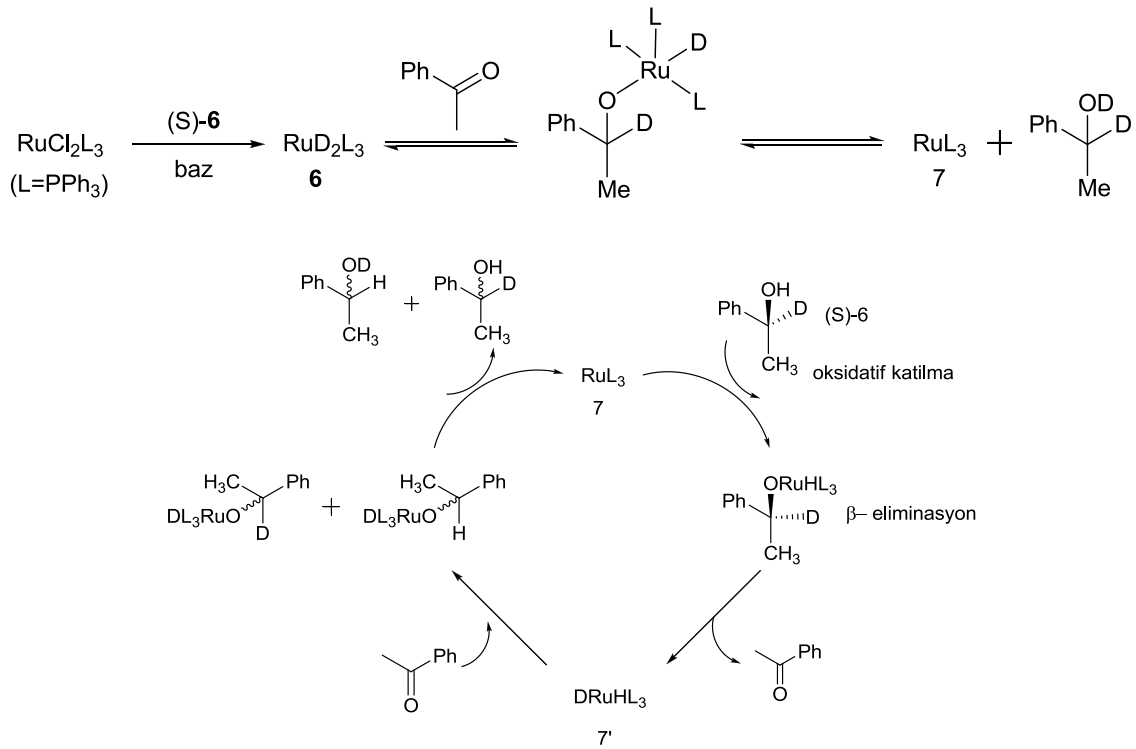
Şekil-1.29. İç küre dihidrür mekanizması

Döteryumla etiketlenen sunucu alkol ve onun eşdeğer ketonu hidrojen akseptör olarak kullanıldığında iki mekanizma arasındaki farkları ayırt etmek mümkün olur. Bu yüzden, enantiyomerce saf (S)- α -deuterio- α -feniletanol((S)-6) 'den asetofenona hidrojen transferi yapılarak ve reaksiyon süreci (S)-nın rasemizasyonu izlenerek bu mekanizma açıklanmıştır (1.2.3.3.2.).



Eğer reaksiyon monohidrür yolunu takip etseydi döteryum α -pozisyonunda kalırdı, hâlbuki dihidrür yoluyla birlikte yarı yarıya azaldığı bulunmuştur.

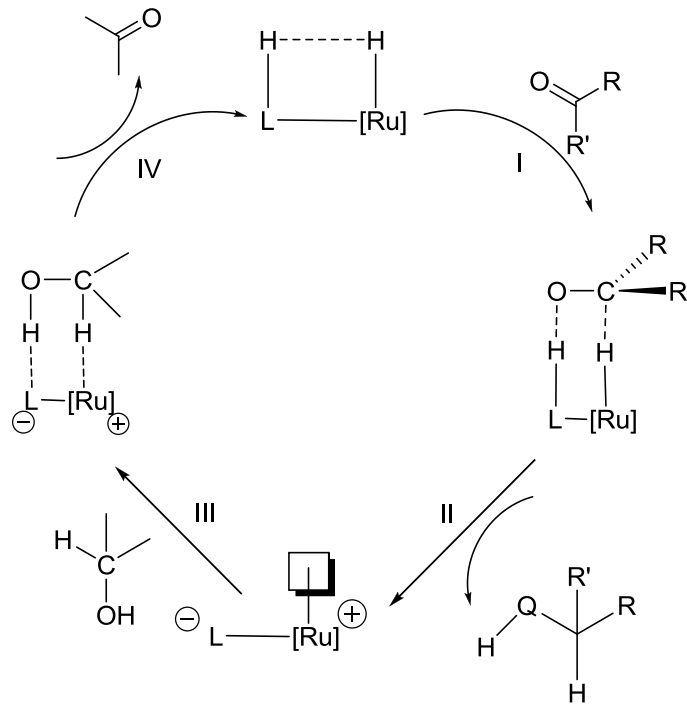
Dihidrür mekanizması, $\text{RuCl}_2(\text{PPh}_3)_3$ kompleksi ve enantiyomerce saf (S)- α -deuterio- α -feniletanol((S)-6)'den asetofenona hidrojen transferi için incelenmiştir (Şekil-1.30.). $\text{RuCl}_2(\text{PPh}_3)_3$ ' in, Şekil-1.31.'e göre, baz varlığında alkolle reaksiyonunda rutenyum didötero **6** oluşur. Ketonla tepkimeye girerek, redüktif eliminasyonun ardından yüksek aktiviteli alkoksirutenyum kompleksi oluşur. Kompleks **7** döngüye katılır ve (S)-6'nın **7**'e oksidatif katılımı alkoksit kompleksini oluşturur. Son kompleksin β -hidrür eliminasyonu **7'**ü verir. **7'**nün asetofenona katılımı ve daha sonra redüktif eliminasyonu ile rasemik karışım elde edilir.



Şekil-1.30. Dihidrür mekanizmasının döteryumla izlenmesi

Sonuç olarak $\text{RuCl}_2(\text{PPh}_3)_3$ -katalizli transfer hidrojenasyon tepkimelerinde araürünün rutenyumdihidrür olduğu gösterilmiştir. Bu araürün, $\text{RuCl}_2(\text{PPh}_3)_3$ ' ün alkolde baz varlığında tepkimesi ile oluşur ve bazın hızlandırıcı etkisini açıklar.

(d) Ligant Etkili Dış küre M-H mekanizması



Şekil-1.31. Dış küre M-H mekanizması

Dış küre mekanizmasında ligant önemli rol oynar (Şekil-1.31.) Hidrojen transferinde ligantın rolünün çok olduğu Noyori ve ekip arkadaşları tarafından belirlenmiştir. Ligantın rolü Şekil-1.32.'de gösterilmektedir.

Ligant;

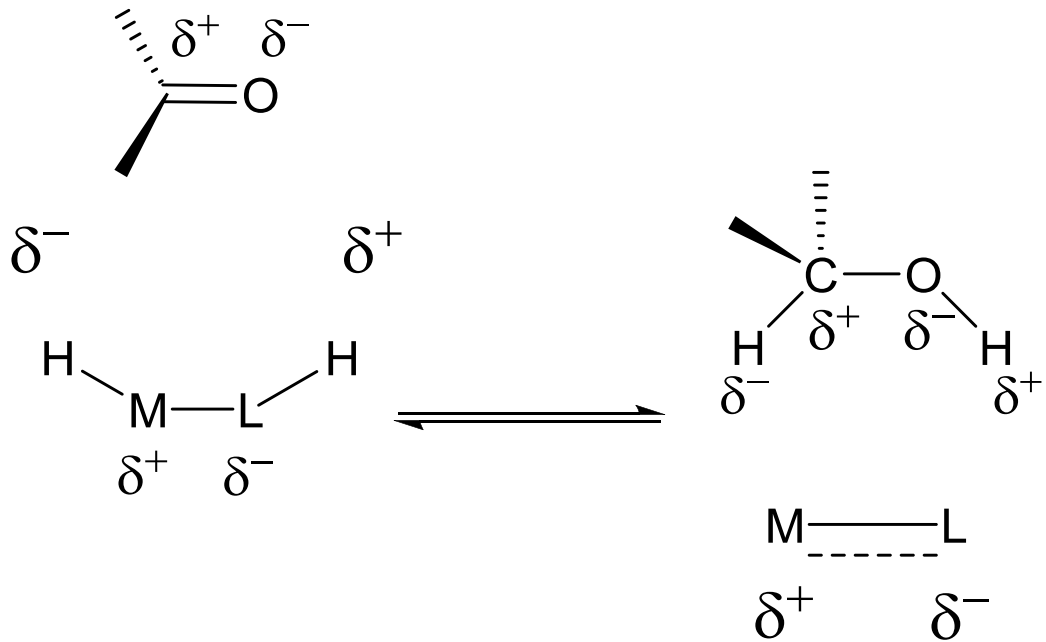
(1) Substratın azot ya da oksijenine hidrojen bağlanmasıyla nükleofilik hidrür saldırısını gerçekleştirir ve doymamış substratın karbonunu aktive eder. (2) Metalle hiperkonjugasyon yaparak H^+/H^- transferi için halkalı geçiş durumunu sağlar. (3) Pirokiral substratın enantiyo seçiciliği için etkileşim noktasını sağlar. Genellikle, substrat, katalizörün ikinci koordinasyon küresindedir ve metale direkt bağlı değildir.

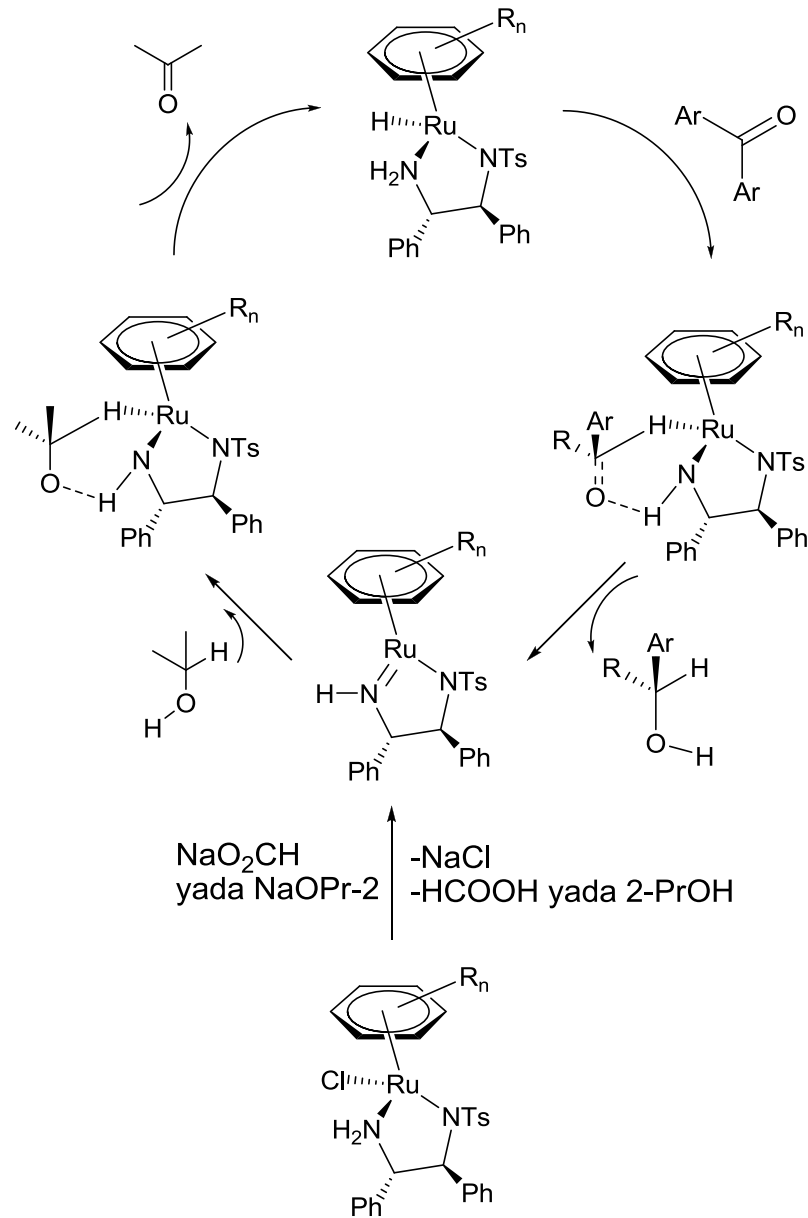
Noyori bu mekanizmada NH sübstitüentinin etkili olduğunu belirtmiştir. NH_2 gruplu şelat yapan ligantlardan 2-aminoethanol ya da mono-*N*-tosil-diamin (*S,S*)- $TsNHCH_2CH_2NH_2$, baz ve $[RuCl_2(benzene)]_2$ izopropanol ile karıştırıldığında, çok aktif bir katalizör sistemi geliştirilmiştir.

Bu gelişme Noyori'nin keton ve iminlerin asimetrik transfer hidrojenasyonu için etkili transfer katalizörleri geliştirmesine yol açmıştır. Bunlar $Ru(H)((S,S)-$

$H_2NCHRCHRNTs(\eta^6\text{-aren})$ tipindeki hidrür kompleksleridir. Bu katalizörler $RuCl((S,S)\text{-}H_2NCHRCHRNTs)(\eta^6\text{-aren})$ gibi öncü klorür komplekslerinin (format ya da izopropoksit gibi) indirgeyicilerle reaksiyonu sonucu oluşur. Reaksiyon en iyi formik asit-trietilamin azeotropik (5:2) karışımında çözen eklenerek ya da eklenmeden elde edilmiştir. CO_2 'nin kaybıyla reaksiyon ürünlerin geri elde edilemez bu yüzden kiral alkol ya da amin ürünün metal katalizli rasemizasyonu önlenir. Bu rasemizasyon ürün solüsyonunun uzun süre katalizöre maruz kalmasıyla oluşturulabilir. Arilalkilketonlardan elde edilen kiral alkol türevleri ve pirokiral iminlerden elde edilen çeşitli kiral aminler çok yüksek enantiyo seçiciliğe sahip oldukları saptanmıştır.

Mekanizmada yük değişiminin $C=C$ bağı yerine $C=O$ bağı tercih etmesinde önemli bir faktör olduğu görülür.





Şekil-1.32. Noyori katalizörleriyle dış küre hidrojen transfer reaksiyonları

Önerilen mekanizma bu katalizörlerin, ketonların ve muhtemel iminlerin hidrojenasyonu üzerine etkisini gösterir. Tepkimeye katılan substrat; beş üyeli Ru-N-C-C-N-halkasına aksiyel konumda olan diamin ligantı üzerindeki NH hidrojeni ile birlikte bir hidrojen bağı oluşturarak ikinci koordinasyon küresine yönelir. Kiral indüksiyon için tanımlanan diğer iki noktanın, hidrürün (δ^-) substratın sp^2 -karbonuyla (δ^+) etkileşimi ve bir substratın aromatik halkasının η^6 -halkasıyla etkileşimi olduğu önerilir. Bahsedilen H^- ve H^+ transferi ile (*S*)-konfigürasyonunda alkol oluşur ve daha sonra 2-propanol ya da formik asidin reaksiyonuyla hidrido-amin kompleksi oluşur. Çeşitli pirokiral ketonlar için Ru üzerindeki η^6 -mesitilen ligandı çeşitli pirokiral ketonlaryüksek enantiyo

seçicilik verirken, diamin üzerindeki sülfonil gruplu yapı ve aren halkası imin yapısına bağlı olarak yüksek enantiyo seçicilikle kiral aminler elde edilir [37].

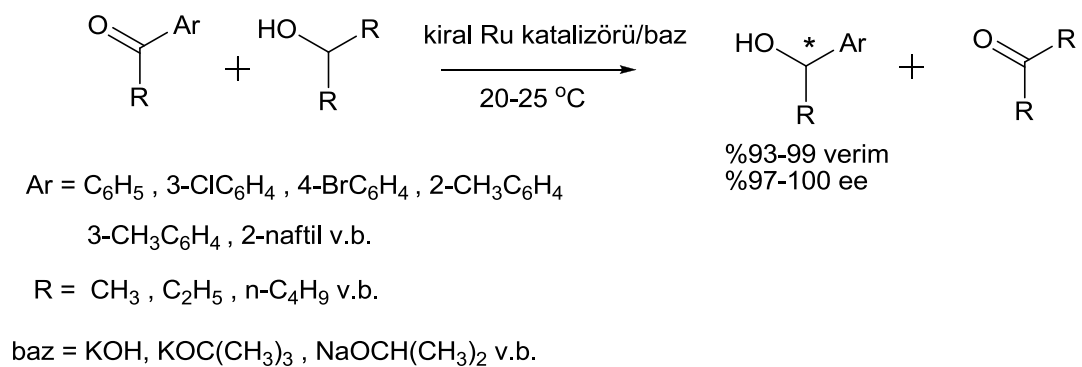
1.2.3.4. Ketonların Transfer Hidrojenasyonu İle İlgili Uygulamaları

Aldehit ve ketonlar birçok çeşitli rutenyum kompleksleri tarafından transfer hidrojenasyon tepkimesi ile alkollere indirgenirler [38].

İzopropil alkol, formik asit, formik asit/su, formik asit/sodyum format vb. en çok tercih edilen hidrojen vericileridir, fakat metanol, tetrahidrofuran vb. çözücülerinde kullanıldığı bilinmektedir.

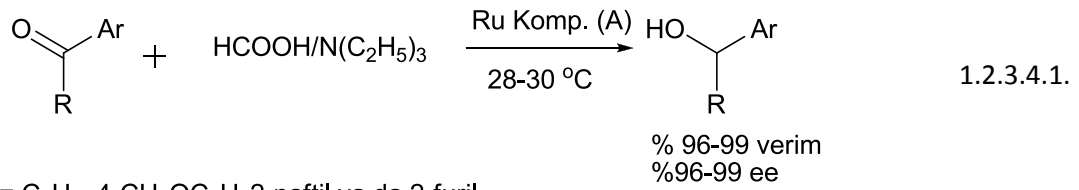
Noyori ve ekip arkadaşları, amido aminler, diaminler, amino alkoller, amino iminler, amino yada imino fosfinler gibi azot ihtiva eden kiral ligantlara sahip rutenyum kompleksleri kullanılarak izopropil alkolde aromatik ketonlar alkollere yüksek verimlerle dönüşümler sağlanmıştır [39-41] (Şekil-1.33.).

Örnek olarak, TsDPEN (*N*-(4-toluensülfonil)-1,2-difeniletildiamin) ve {RuCl₂(mesitilen)}₂ tepkimesinden oluşan rutenyum kompleksleri ile izopropil alkol içerisinde KOH varlığında oda sıcaklığında asetofenonu (*S*)-1-feniletanol' e % 95 verim ile dönüşümü sağlanmıştır.



Şekil-1.33. Noyori katalizörleriyle hidrojen transfer reaksiyonları.

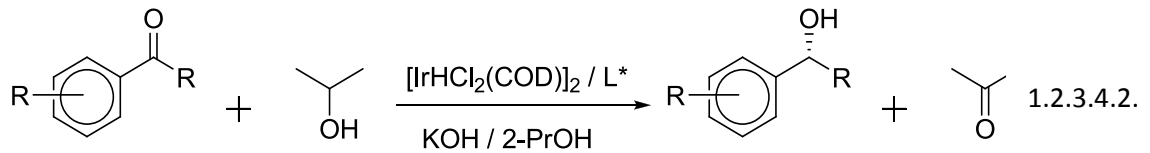
A olarak simgelenirilen katalizör kullanılarak, HCOOH/N(C₂H₅)₃ 5:2 azeotropik karışım sisteminde çeşitli aromatik ketonlar oda sıcaklığında yüksek enantiyo seçicilik ile alkollere dönüştürülmüştür [42] (1.2.3.4.1.).



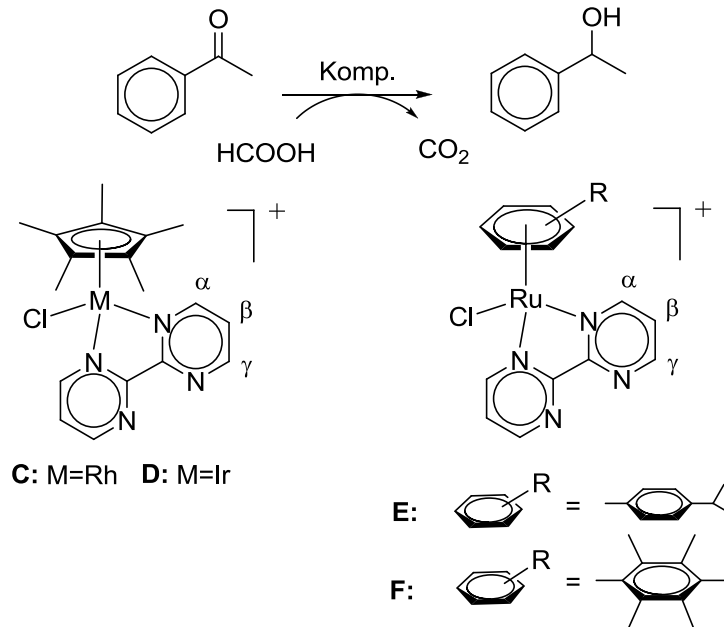
Ar= C₆H₅, 4-CH₃OC₆H₄2-naftil ya da 2-furil

R=CH₃ ya da C₂H₅

Chen ve ekibi iridyumhidrür kompleksi ile L* olarak nitelendirilen kiral diamino fosfin ligantları ile in situ kiral iridyum katalitik sistemini oluşturarak ketonların alkollere transferen hidrojenasyonu incelemiştir [43] (1.2.3.4.2.).

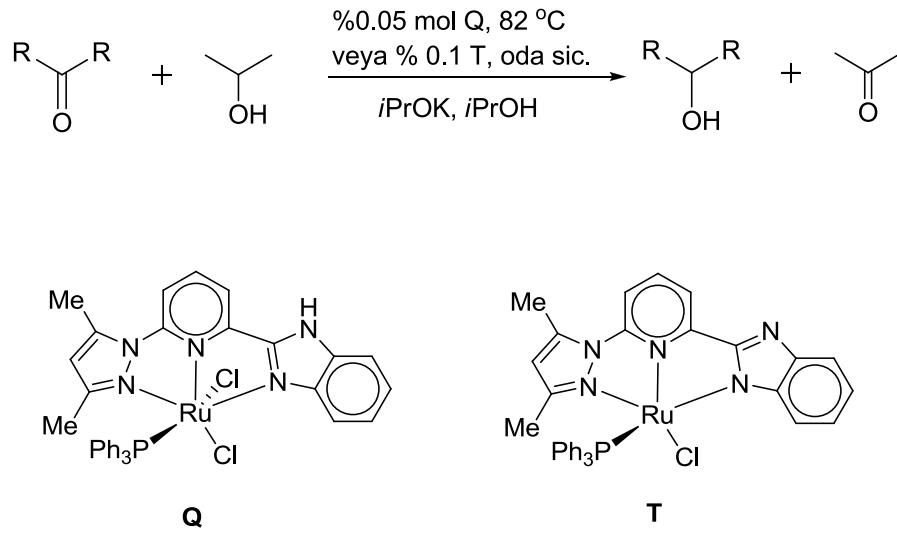


P. Govindaswamy ve ekibi rodyum, iridyum ve rutenyumkomplekslerinisentezleyerek hidrojen sunucu olarak formik asit -suda kullanmışlardır ve asetofenonun indirgenmesinde yüksek verimler elde etmişlerdir. [44] (Şekil-1.34.).



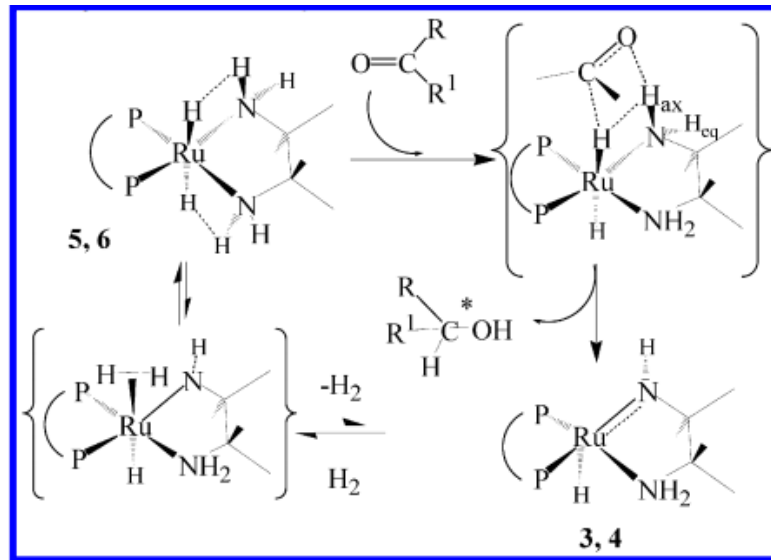
Şekil-1.34.Şelat 2,2'-bipirimidin içeren metal kompleksler

Zeng ve Yu piridil temelli pirazol-imidazolil ligandlı rutenyum(II) komplekslerini (Q,T) hazırlayarak transfer hidrojenasyonda kullanmışlardır ve 82 °C ile oda sıcaklığında % 100 dönüşüm elde etmişlerdir. [45] (Şekil-1.35.).



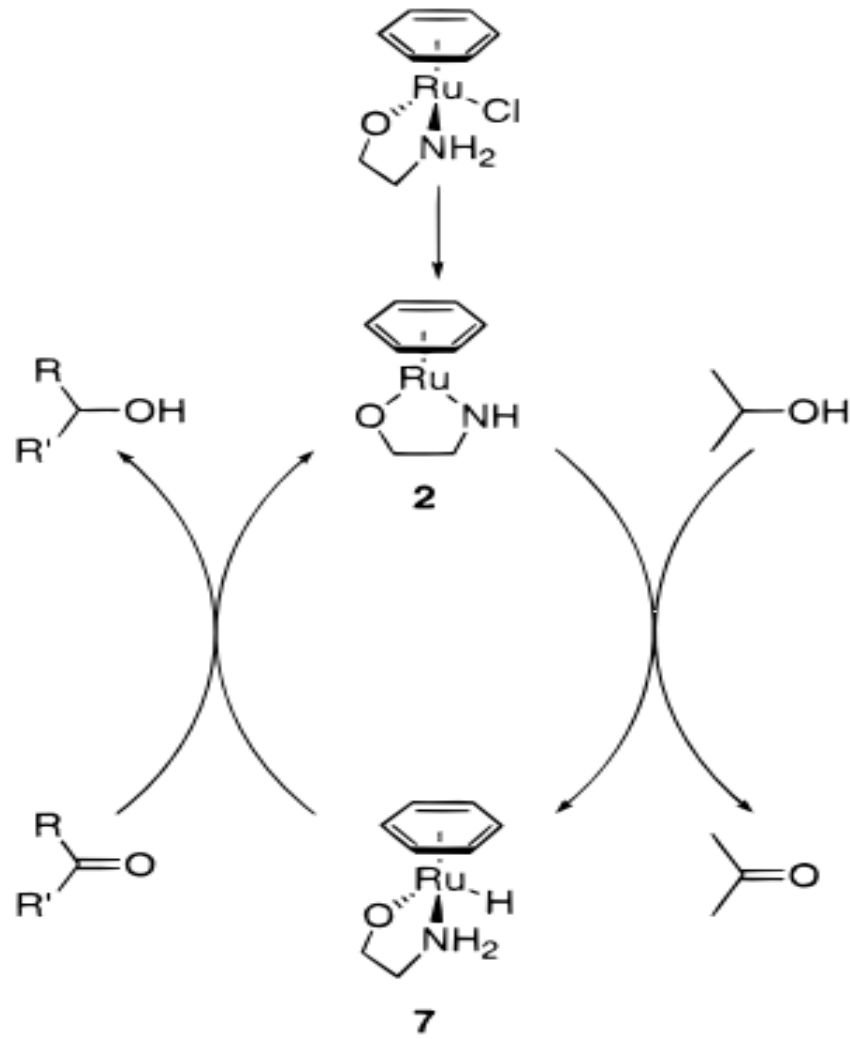
Şekil–1.35. Piridil temelli pirazol-imidazol içeren rutenyum kompleksleri ile hidrojen transfer reaksiyonu.

Robert H. Morris ve ekibi diamin rutenyum kompleksleri ile ketonların hidrojenasyonu için olası bir mekanizma önermişlerdir [46] (Şekil–1.36.).



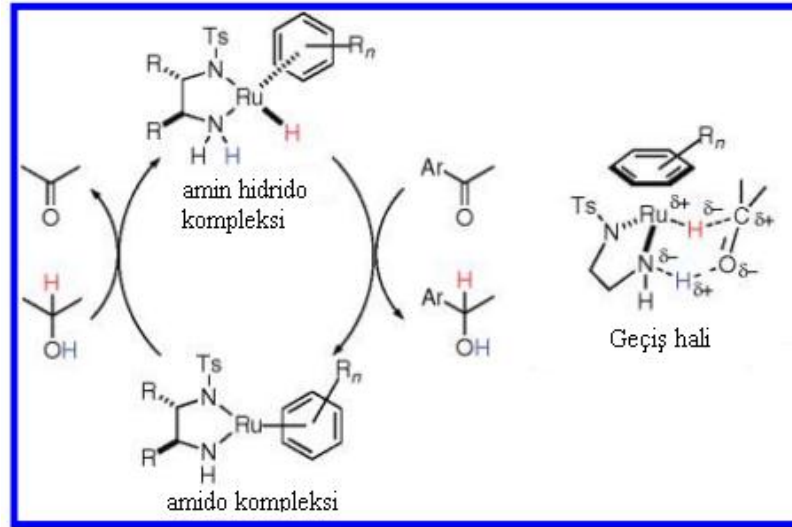
Şekil–1.36. Trans-dihidrido(diamin)rutenyum(II) komplekslerinin TH tepkimesindeki kataliz mekanizması

Pher G. Andersson ve ekibi rutenyumaren kompleksleri ile ketonların transfer hidrojenasyonunu gerçekleştirmiş ve olası enantioseçici mekanizmasını açıklamışlardır [47] (Şekil–1.37.).



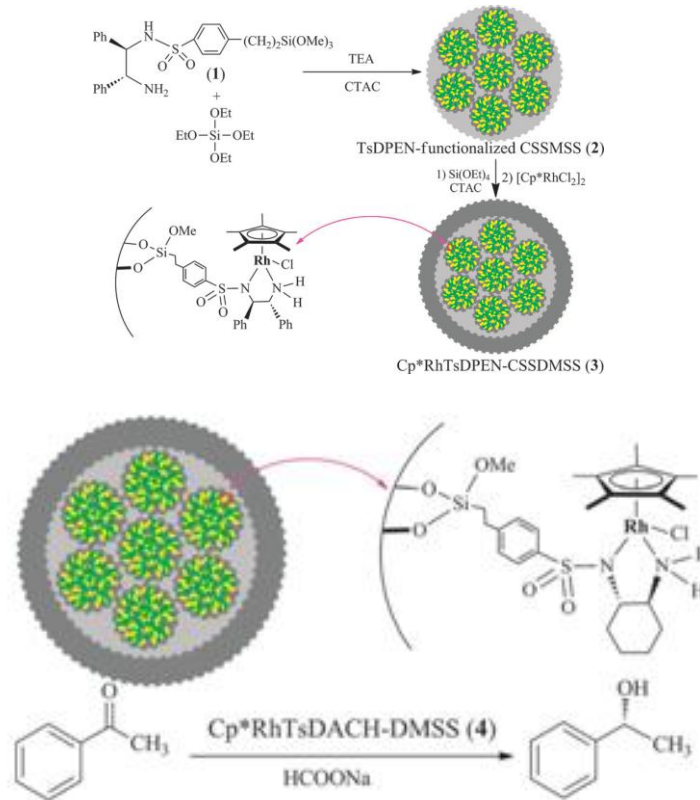
Şekil-1.37.Rutenyum(aren)(aminoalkol) kompleksinin katalitik çevrim mekanizması

Takao Ikariya ve A. John Blacker, 2007 yılında sülfonamid ihtiva eden rutenyum komplekslerinin asimetrik transfer hidrojenasyonları geçiş hal mekanizmaları ile birlikte açıklamışlardır [48]. (Şema-1.38.)



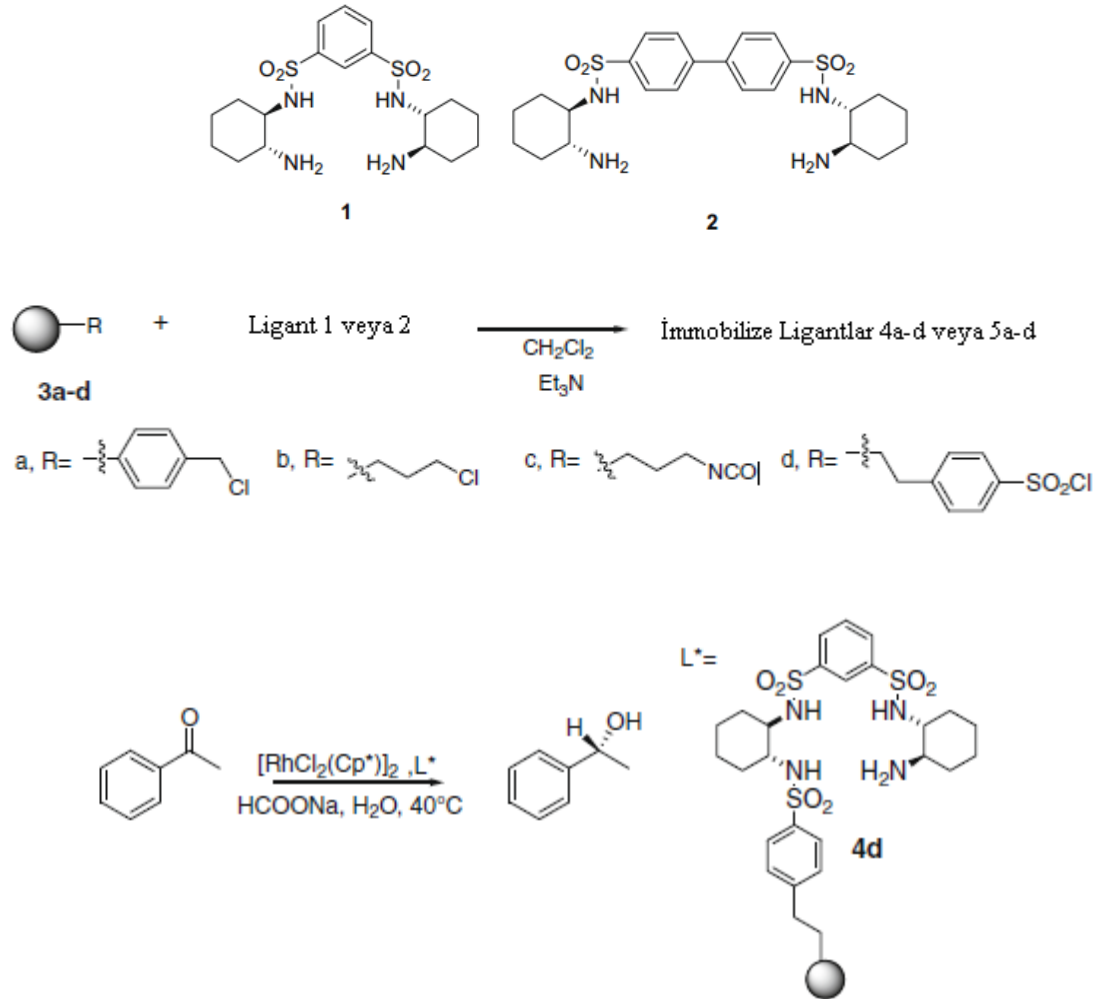
Şekil-1.38. 1,2-diamin ve sülfonamido grulu rutenyum komplekslerinin katalitik mekanizması

Bütün bunlarla beraber sülfonamit içeren katı destekli metal komplekslerin sentezleri ve katalitik uygulamaları konularında da sınırlı oranda çalışma yapılmış ve başarılı sonuçlar elde edilmiştir [49]. (Şekil-1.39.)



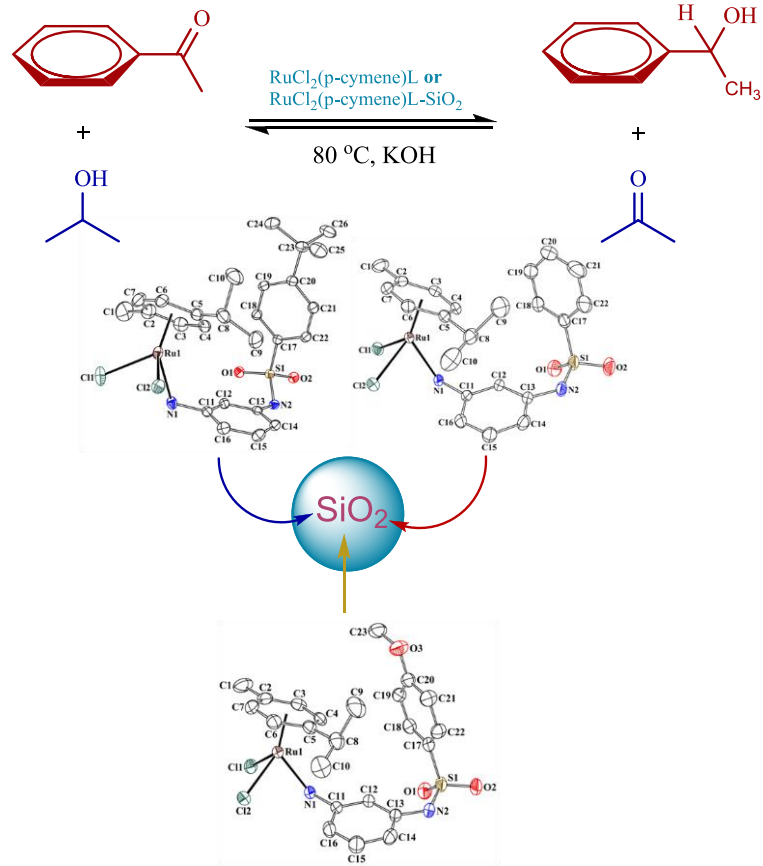
Şekil-1.39. Sülfonamit fonksiyonlu heterojen katalizörlerin sentezi ve katalitik uygulamaları

Silika katı destekli geliştirilen katalizörlerin özellikle son birkaç yıl içerisinde transfer hidrojenasyon tepkimesinde aktif katalizörler olarak belirlenmeleri bu konuya ilgiyi giderek artırmaktadır [50] (Şekil-1.40.).



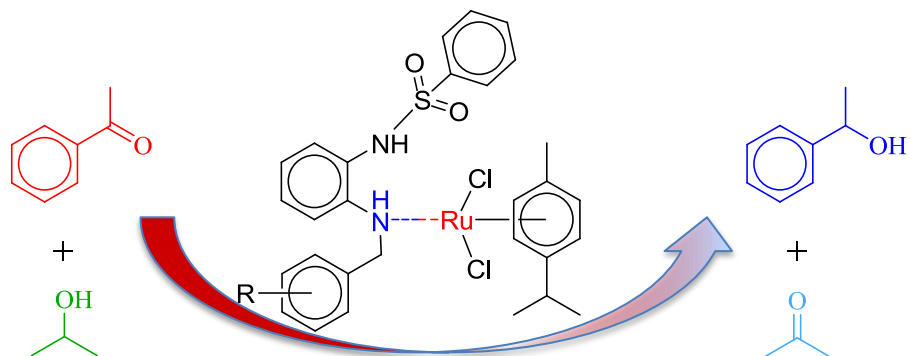
Şekil-1.40. Silika katı destekli sülfonamid ligantlarının sudaki asimetric transfer hidrojenasyonları

Çalışma ekimiz tarafından da,aromatik sülfonamid temelli yeni katı destekli rutenyum immobilize materialler sentezlenerek bunların yapısal özellikleri ve transfer hidrojenasyon tepkimesindeki katalizör özellikleri incelendi. [51] (Şekil-1.41.).



Şekil-1.41. Silika üzerine emdirilmiş yeni sülfonamit komplekslerinin transfer hidrojenasyon tepkimeleri

Yine çalışma ekibimiz tarafından imin bağı içeren rutenyum(II) aren komplekslerinin bir serisi sentezlenerek p-süstitüe asetofenon türevlerinin hidrojen transferleri gerçekleştirildi [52] (Şekil-1.42.).



Şekil-1.42. İndirgenmiş imin bağı içeren rutenyum(II) aren komplekslerinin transfer hidrojenasyonları

2. BÖLÜM GEREÇ VE YÖNTEM

2.1.GEREÇ

Kullanılan Cihazlar

Nükleer Manyetik Rezonans (NMR), Elementel Analiz ve FT-IR spektrometresi ile ilgili ölçümler Erciyes Üniversitesi Teknoloji Araştırma ve Uygulama Merkezinden (TAUM) sağlandı. Gaz Kromatografisi (GC) ölçümleri de Çanakkale Onsekiz Mart Üniversitesi Fen Fakültesi Kimya Bölümü “İnorganik Sentez ve Moleküler Kataliz Laboratuvarı” ndan ve Fransadaki“Universite Paul Sabatier” üniversitesindeki“Laboratoire de Chimie de Coordination du CNRS” enstitüsünün inorganik kimya laboraturamda gerçekleştirildi.

Nükleer Manyetik Rezonans (NMR)	Bruker 400 NMR
Elementel Analiz	MICRO (LECO)
FT-IR	Perkin-Elmer Spectrum 400 FTIR
Erime Noktası Cihazı	Electrothermal 9100
Gaz Kromatografisi (GC)	Fisons 8000 Series / Younglin Acme 6100

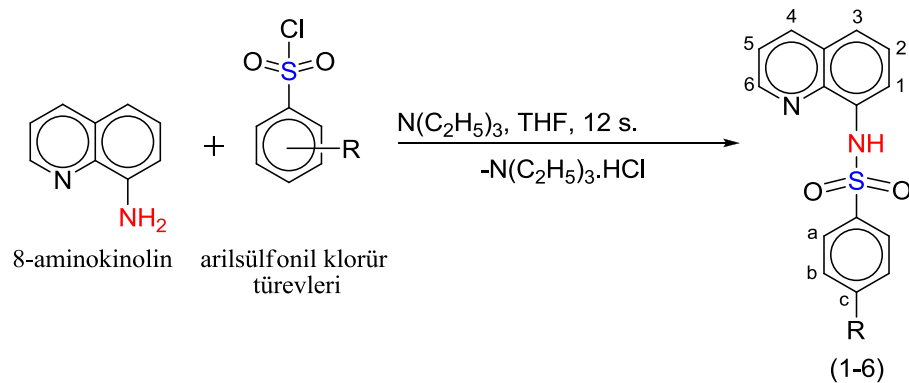
Kullanılan Kimyasallar

8-Aminokinolin	TCI, % 98, C ₉ H ₈ N ₂ , M _A = 144.17 g/mol
Benzensülfonil klorür	Merck, % 98, C ₆ H ₅ ClO ₂ S, M _A = 176.62 g/mol
4-tertiyer-butil-benzensülfonil klorür	Alfa Aesar, %98, C ₁₀ H ₁₃ ClO ₂ S, M _A = 232.73 g/mol
4-metoksi-benzensülfonil klorür	Alfa Aesar, %98, C ₇ H ₇ ClO ₃ S, M _A = 206.65 g/mol
4-n-propil-benzensülfonil klorür	Alfa Aesar, %95, C ₉ H ₁₁ ClO ₂ S, M _A = 218.70 g/mol
4-kloro-benzensülfonil klorür	Alfa Aesar, %97, C ₆ H ₄ Cl ₂ O ₂ S, M _A = 211.07 g/mol
4-triflorometil-benzensülfonil klorür	Alfa Aesar, %98, C ₇ H ₄ ClF ₃ O ₂ S, M _A = 244.62 g/mol
Trietilamin	Merck, %99, C ₆ H ₁₅ N, M _A = 101.19 g/mol
[RuCl₂(p-cimen)₂]	Laboratuar şartlarında inert atmosferde, schlenk teknikleri kullanılarak sentezlendi.
Tetrahidrofur	Merck, %99, C ₄ H ₈ O
Dietileter	Merck, %99.7, (C ₂ H ₅) ₂ O
Diklorometan	Merck, %99, CH ₂ Cl ₂
Metil Alkol	Sigma-Aldrich, %97, CH ₄ O
Kalsiyum Klorür	Teknik, CaCl ₂
Asetofenon	Merck, %98, C ₈ H ₈ O, M _A = 120.15 g/mol
4-Metil-Asetofenon	Merck, > %95, C ₉ H ₁₀ O, M _A = 134.18 g/mol
4-Kloro-Asetofenon	Aldrich, %97, C ₈ H ₇ ClO, M _A = 154.59 g/mol
2-Propanol	% 99.7, CH ₃ CH(OH)CH ₃ , Laboratuar şartlarında inert atmosfer altın schlenk teknikleri kullanılarak damıtıldı ve inert olarak kullanıldı.
Silika Jel	Merck, SiO ₂ M _A = 60.09 g/mol
Potasyum Hidroksit	Merck, %85, KOH, M _A = 56.11 09 g/mol

2.2. YÖNTEM

2.2.1 Sülfonamit Ligantlarının Sentezi İçin Genel Yöntem

10 mmol' lük arilsülfonil klorürlerin 10 ml tetrahidrofur (THF)' daki bir çözeltisi Schlenk tüpünde' de hazırlandı. Üzerine 5 ml' lik THF çözeltisindeki 10 mmol' lük Trietilamin damlatma hunisi yardımı ile yavaş yavaş ilave edildi. Bir kaç dakika sonra (5-10 dk.) bu karışıma 8-aminokinolin' nin 5 ml' lik THF çözeltisi ilave edildi (ekzotermik bir reaksiyon) ve tepkime oda sıcaklığında 12 saat süre ile manyetik karıştırıcıda karıştırıldı. 12 saat sonra elde edilen karışım süzülerek süzütünün çözücüsü vakum/gaz sisteminde kuruluğa kadar uzaklaştırıldı (süzgeç kâğıdında kalan katı $N(C_2H_5)_3 \cdot HCl$ ' dir). Ürün kloroform/dietil eter karışımında kristallendirildi (10 ml 1: 3, v/v) (Şekil-2.1.).



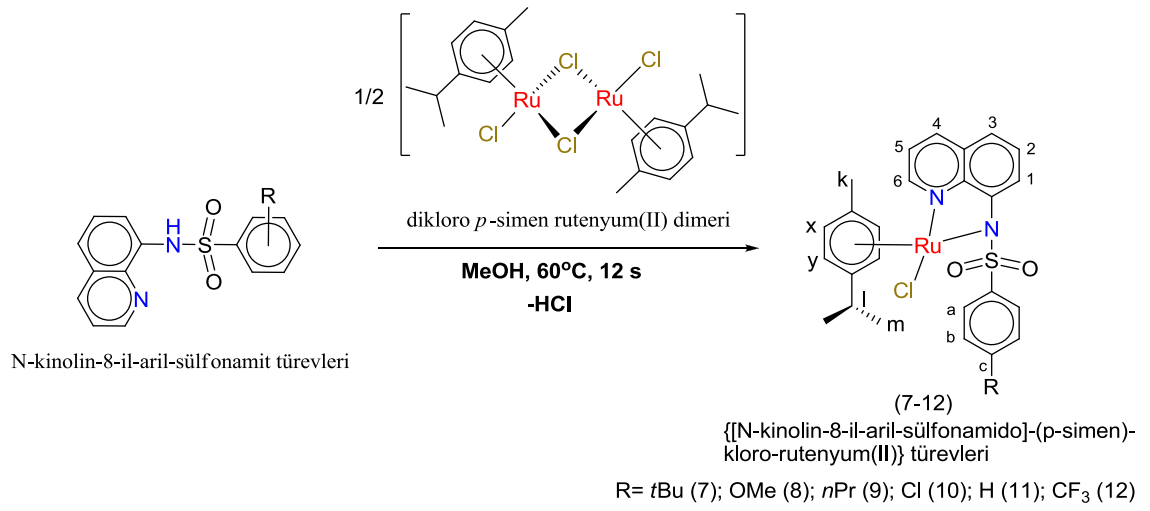
R= *t*Bu (1); OMe (2); *n*Pr (3); Cl (4); H (5); CF₃ (6)

N-kinolin-8-il-aril-sülfonamit türevleri

Şekil-2.1. NMR kısaltma numaraları ile birlikte sülfonamit ligantlarının genel sentez şeması.

2.2.2 Rutenyum(II) Komplekslerinin Sentezi İçin Genel Yöntem

Sülfonamit ligantlarının (0.50 mmol) çözeltileri Schlenk içinde 5 ml metil alkol kullanılarak hazırlandı. Üzerine 0.25 mmol $[RuCl_2(p\text{-simen})]_2$ nin 5 ml metil alkol çözeltisi ilave edildi. Karışım 12 saat süre ile 60 °C de ısıtıcı manyetik karıştırıcıda karıştırıldı. Tepkime süresi tamamlandıktan sonra, karışım oda sıcaklığına soğutuldu ve çözücüsü vakum/gaz sisteminde kuruluğa kadar uzaklaştırıldı. Ürün metil alkol/dietil eter karışımında kristallendirildi (5 ml 1: 3, v/v). Böylece arzu edilen saf ürün elde edildi (Şekil-2.2).



Şekil-2.2. NMR kısaltma numaraları ile birlikte rutenyum(II) komplekslerinin genel sentez şeması.

3. BÖLÜM

BULGULAR

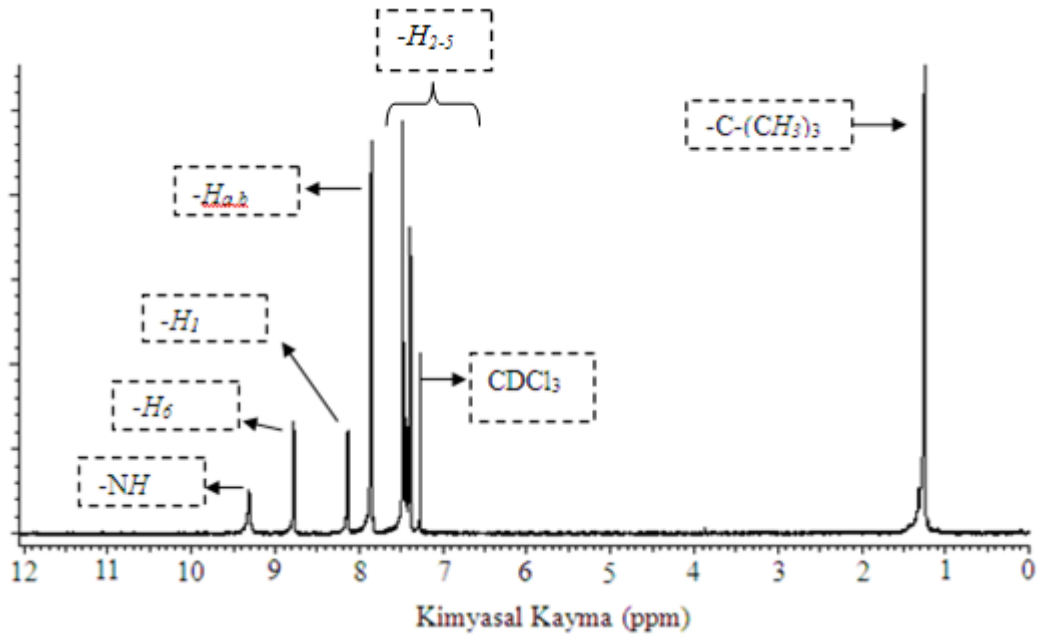
3.1. Sentezlenen sülfonamid ligantlarının karakterizasyonları

Arilsülfonil klorürler ve 8-aminokinolinin tepkimesinden oluşan N-kinolin-8-il-aril-sülfonamid türevleri ¹H-NMR, ¹³C-NMR, FT-IR, elementel analiz yöntemleri ile karakterize edildi. Bu bileşiklere ait veriler Tablo-3.1.1.1.- 3.1.1.6. tablolarında ayrıntılı olarak tanımlandı.

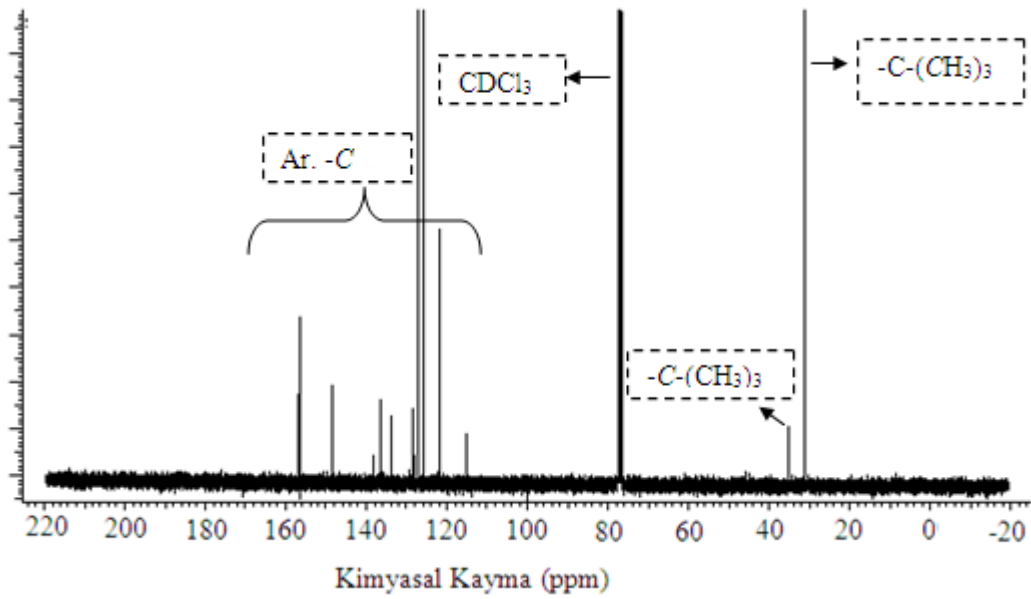
3.1.1. N-kinolin-8-il-4-t-bütil-benzensülfonamid(1) bileşiği

Tablo-3.1.N-kinolin-8-il-4-t-bütil-benzensülfonamid (1) bileşiğinin fiziksel özellikleri ile analitik,FT-IR,¹H ve ¹³C-NMR verileri.

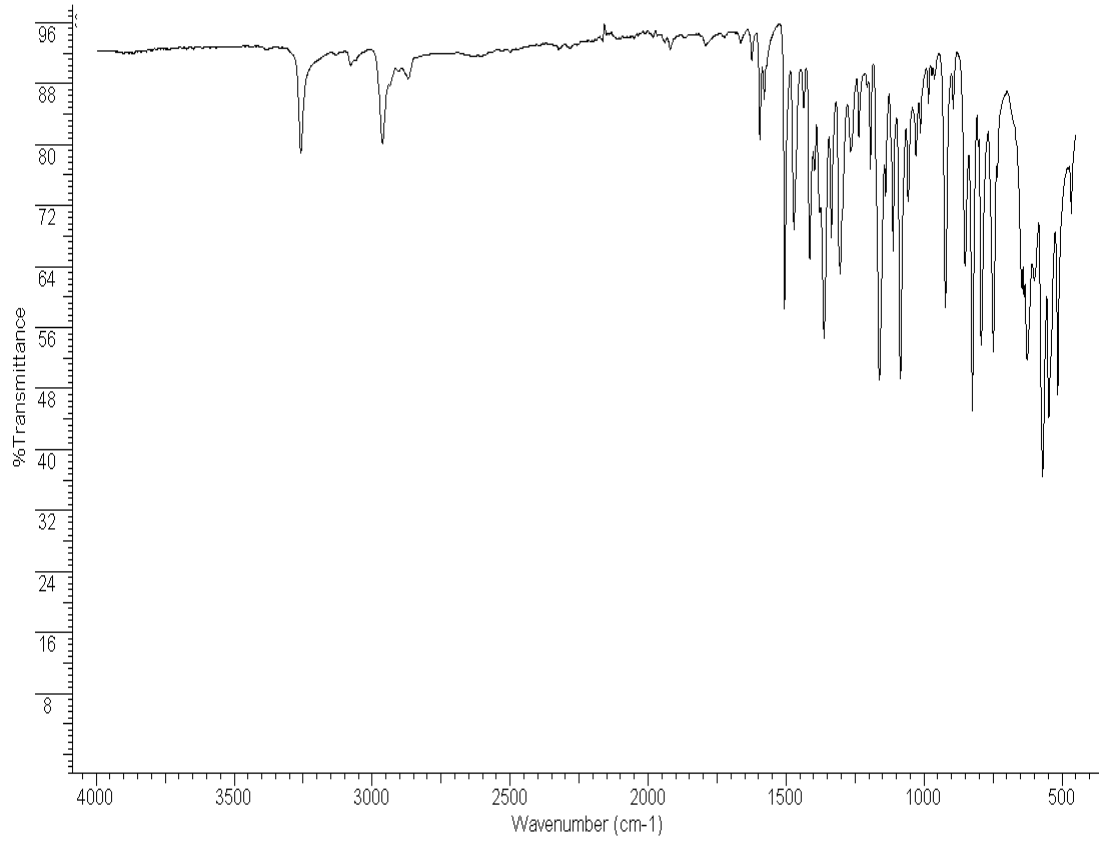
Kimyasal Yapı	
Renk	Turuncu
% Verim	% 85
Erime Noktası	155–157°C
Kapalı Formülü	C ₁₉ H ₂₀ N ₂ O ₂ S
Molekül Ağırlığı	340,439 g/mol
Elementel Analiz Verileri	Hesaplanan: C:67.03, H:5.92, N:8.23, O:9.40, S:9.42 Bulunan:C:67.15, H:5.84, N:8.18, S:9.47.
¹H-NMR (CDCl₃, δ ppm):	¹ H-NMR (CDCl ₃ , δ ppm): 1.24 (s, 9H, -C(CH ₃) ₃), 7.37-7.48 (m, 4H, -H ₂₋₅), 7.86 (dd, 4H, J=4 Hz, J=4 Hz, -H _{a-b}), 8.13 (d, 1H, J=8 Hz, -H ₁), 8.77 (d, 1H, J=8 Hz, -H ₆), 9.31 (br. 1H, -NH).
¹³C-NMR (CDCl₃, ppm):	¹³ C-NMR (CDCl ₃ , ppm): 30.9 (-C(CH ₃) ₃), 35.0 (-C(CH ₃) ₃), 115.1 (Ar. -C), 121.9 (Ar. -C), 122.0 (Ar. -C), 125.9 (Ar. -C), 127.0 (Ar. -C), 128.2 (Ar. -C), 133.8 (Ar. -C), 136.4 (Ar. -C), 136.6 (Ar. -C), 138.2 (Ar. -C), 148.4 (Ar. -C), 148.5 (Ar. -C), 156.7 (Ar. -C).
IR (cm⁻¹)	3258 (-NH), 3078, 2962, 2905, 2869, 1623, 1595, 1579, 1505, 1471, 1436, 1414, 1397, 1378, 1362, 1336, 1303 (-SO ₂), 1266, 1236, 1206, 1194, 1162 (-SO ₂), 1139, 1112, 1086, 1057, 1029, 1013, 984, 972, 962, 922, 894, 851, 824, 803, 792, 749, 734, 645, 637, 626, 600, 570 (-SO ₂), 548, 515, 478, 466.



Şekil-3.1. N-kinolin-8-il-4-t-bütül-benzensülfonamit bileşiğinin ^1H -NMR spektrumu ve fonksiyonel grupların pik eşleştirmeleri.



Şekil-3.2. N-kinolin-8-il-4-t-bütül-benzensülfonamit bileşiğinin ^{13}C -NMR spektrumu ve fonksiyonel grupların pik eşleştirmeleri.



Şekil-3.3. N-kinolin-8-il-4-t-bütül-benzensülfonamit bileşiğinin FT-IR spektrumu

N-kinolin-8-il-4-t-bütül-benzensülfonamit bileşiğinin $^1\text{H-NMR}$ spektrumu incelendiğinde, arilsülfonamit işlevsel grubu üzerindeki $-\text{C}-(\text{CH}_3)_3$ sübstitüentinin protonlarına ait piki $\delta = 1.24$ ppm 9 protona tekabül eden integral yüksekliği ile singlet olarak, $-\text{NH}$ protonunun piki $\delta = 9.31$ ppm’ de Ar-H ’ lere ait piklerde $\delta = 7,37-8,77$ ppm aralığında gözlemlendi (Şekil-3.1.).

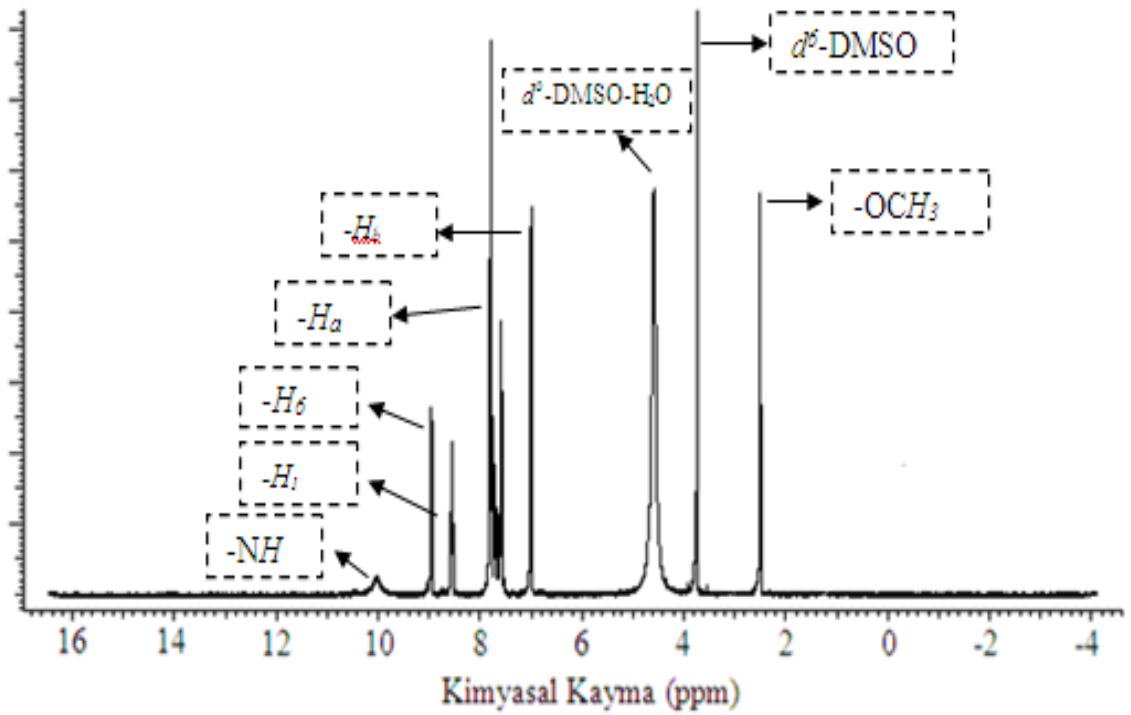
Bileşiğin $^{13}\text{C-NMR}$ ’ ı incelendiğinde $-\text{C}-(\text{CH}_3)_3$ grubuna ait karbonların pikeleri sırası ile $\delta_{-\text{C}-(\text{CH}_3)_3} = 30.9$ ppm’ de $\delta_{-\text{C}-(\text{CH}_3)_3} = 35.0$ ppm’ de, Ar-C ’ lara ait pikler de $\delta = 115.1-156.7$ ppm arasında gözlemlendi (Şekil-3.2.).

(1) numarası ile gösterilen bileşiğin IR spektrum verileri incelendiğinde, $\nu_{\text{NH}} = 3258$ cm^{-1} ’ de, $\nu_{\text{asSO}_2} = 1303$, $\nu_{\text{ssO}_2} = 1162$ ve $\Delta_{\text{SO}_2} = 570$ cm^{-1} frekanslarında maddenin karakterizasyonunu doğrulayıcı titreşim piklerine sahip olduğu görüldü (Şekil-3.3.).

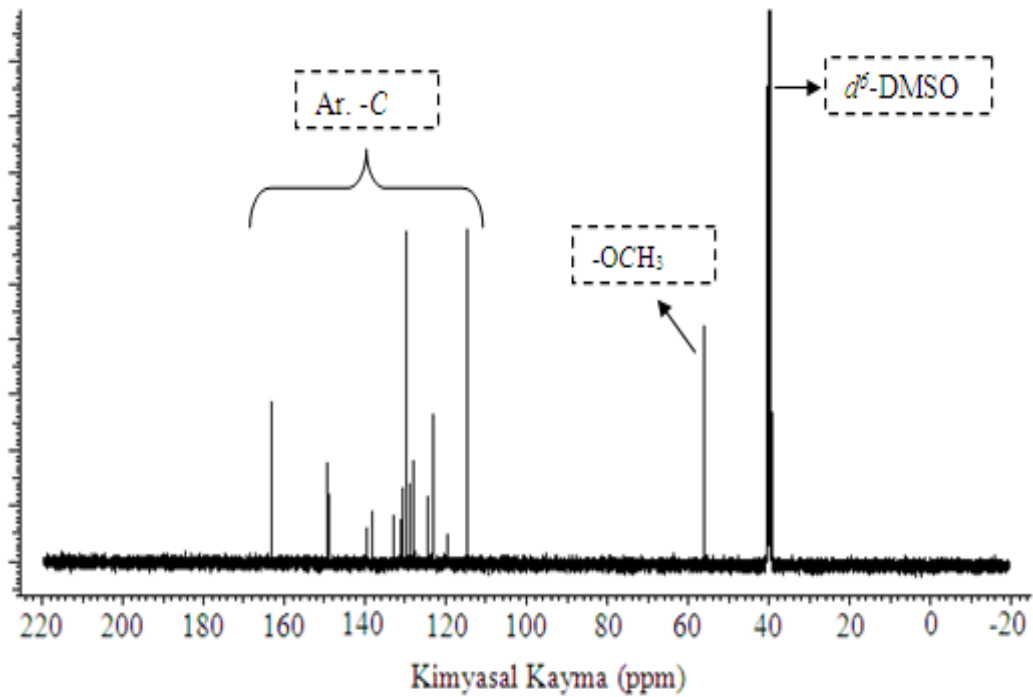
3.1.2. N-kinolin-8-il-4-metoksi-benzensülfonamid (2) bileşiği

Tablo-3.2. N-kinolin-8-il-4-metoksi-benzensülfonamid(2) bileşiğinin fiziksel özellikleri ile analitik, FT-IR, ¹H ve ¹³C-NMR verileri.

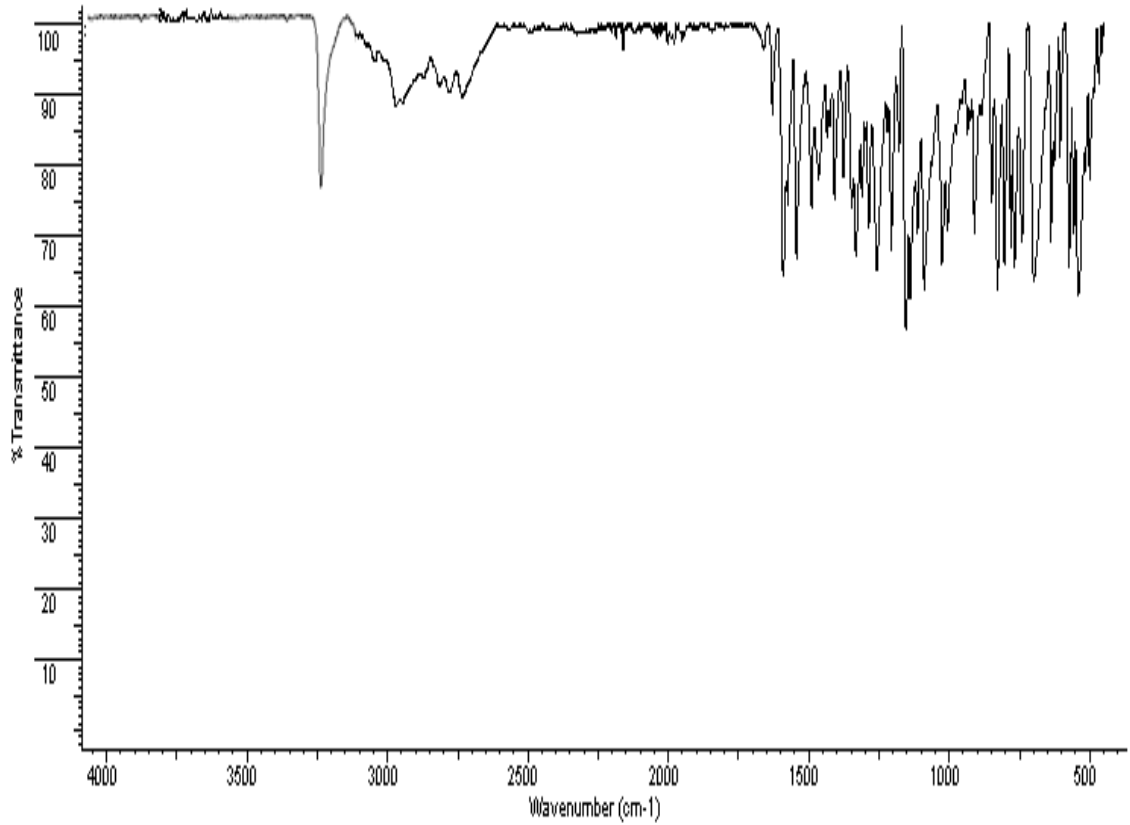
Kimyasal Yapı	
Renk	Kahverengi
% Verim	% 78
Erime Noktası	145-147°C
Kapalı Formülü	C ₁₆ H ₁₄ N ₂ O ₃ S
Molekül Ağırlığı	314,358 g/mol
Elementel Analiz Verileri	Hesaplanan:C: 61.13, H: 4.49, N:8.91, O: 15.27, S: 10.20 Bulunan:C: 61.19, H: 4.39, N:8.81, S: 10.11.
¹H-NMR (DMSO, δ ppm):	3.74 (s, 3H, -OCH ₃), 6.99 (d, 2H, <i>J</i> =8 Hz, -H _b), 7.55–7.77 (m, 4H, -H ₂₋₅), 7.80 (d, 2H, <i>J</i> =8 Hz, -H _a), 8.55 (d, 1H, <i>J</i> =8 Hz, -H ₁), 8.95 (d, 1H, <i>J</i> =8 Hz, -H ₆), 10.02 (br. 1H, -NH).
¹³C-NMR (DMSO, ppm):	56.1 (-OCH ₃), 114.8 (Ar. -C), 119.7 (Ar. -C), 122.9 (Ar. -C), 124.3 (Ar. -C), 127.8 (Ar. -C), 128.9 (Ar. -C), 129.8 (Ar. -C), 130.9 (Ar. -C), 132.9 (Ar. -C), 138.0 (Ar. -C), 139.4 (Ar. -C), 149.1 (Ar. -C), 163.1 (Ar. -C).
IR (cm⁻¹)	3192 (-NH), 3045, 2971, 2872, 2776, 2731, 1629, 1590, 1576, 1543, 1489, 1465, 1436, 1425, 1408, 1375, 1347, 1332 (-SO ₂), 1310, 1298, 1285, 1256, 1220, 1206, 1178, 1153 (-SO ₂), 1138, 1113, 1089, 1061, 1025, 1006, 974, 935, 924, 909, 885, 849, 828, 803, 779, 768, 741, 698, 638, 627, 605, 572 (-SO ₂), 555, 538, 516, 500, 484, 466.



Şekil-3.4. N-kinolin-8-il-4-metoksi-benzensülfonamit bileşiğinin ^1H -NMR spektrumu ve fonksiyonel grupların pik eşleştirmeleri.



Şekil-3.5. N-kinolin-8-il-4-metoksi-benzensülfonamit bileşiğinin ^{13}C -NMR spektrumu ve fonksiyonel grupların pik eşleştirmeleri.



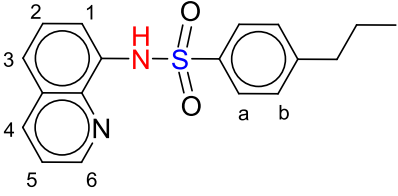
Şekil-3.6.N-kinolin-8-il-4-metoksi-benzensülfonamit bileşiğinin FT-IR spektrumu

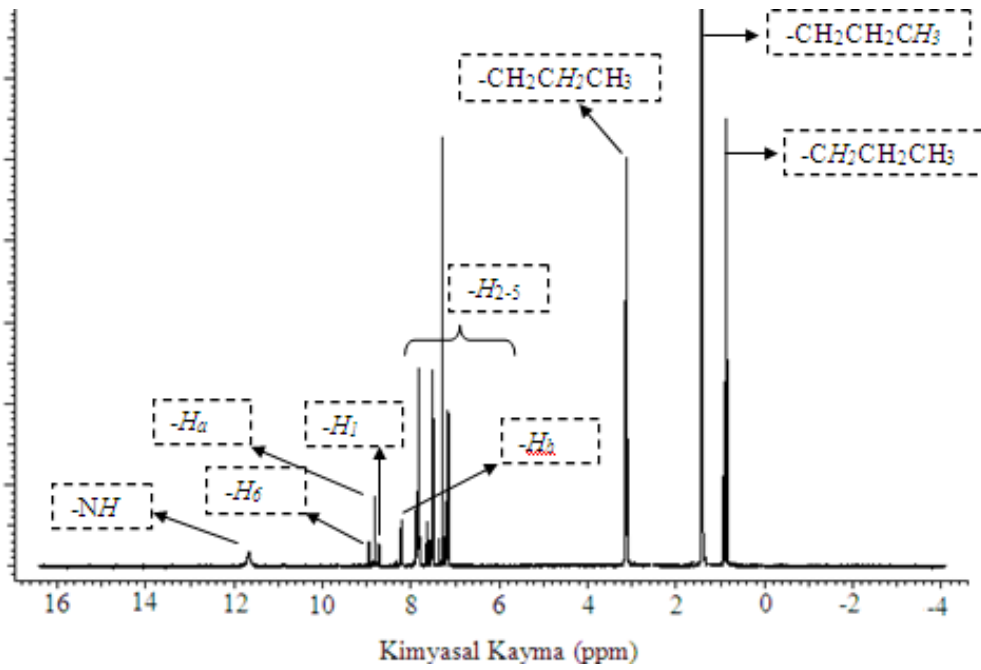
N-kinolin-8-il-4-metoksi-benzensülfonamit bileşiğinin $^1\text{H-NMR}$ spektrumu incelendiğinde, arilsülfonamit işlevsel grubu üzerindeki $-\text{OCH}_3$ süstitüentinin protonlarına ait pikin $\delta = 3.74$ ppm de 3 protona tekabül eden integral yüksekliği ile singlet olarak. Aynı zamanda, $-\text{NH}$ grubundaki protona ait pikin ise $\delta = 10.02$ ppm de, Ar-H lere ait piklerin de $\delta = 6,99-8,95$ ppm aralığında olduğu gözlemlendi (Şekil-3.4.). Bileşiğin $^{13}\text{C-NMR}$ spektrumu ı incelendiğinde ise $-\text{OCH}_3$ grubuna ait karbonun piki $\delta_{\text{OCH}_3} = 56.1$ ppm de. Ar-C' lara ait piklerin de $\delta = 114.8-163.7$ ppm aralığında olduğu tespit edildi (Şekil-3.5.).

(2) numarası ile gösterilen bileşiğin IR spektrum verileri incelendiğinde, $\nu_{\text{NH}} = 3192 \text{ cm}^{-1}$ de, $\nu_{\text{asSO}_2} = 1332$, $\nu_{\text{ssO}_2} = 1133$ $\Delta_{\text{SO}_2} = 572 \text{ cm}^{-1}$ frekanslarında maddenin karakterizasyonunu doğrulayıcı titreşim piklerine sahip olduğu görüldü (Şekil-3.6.).

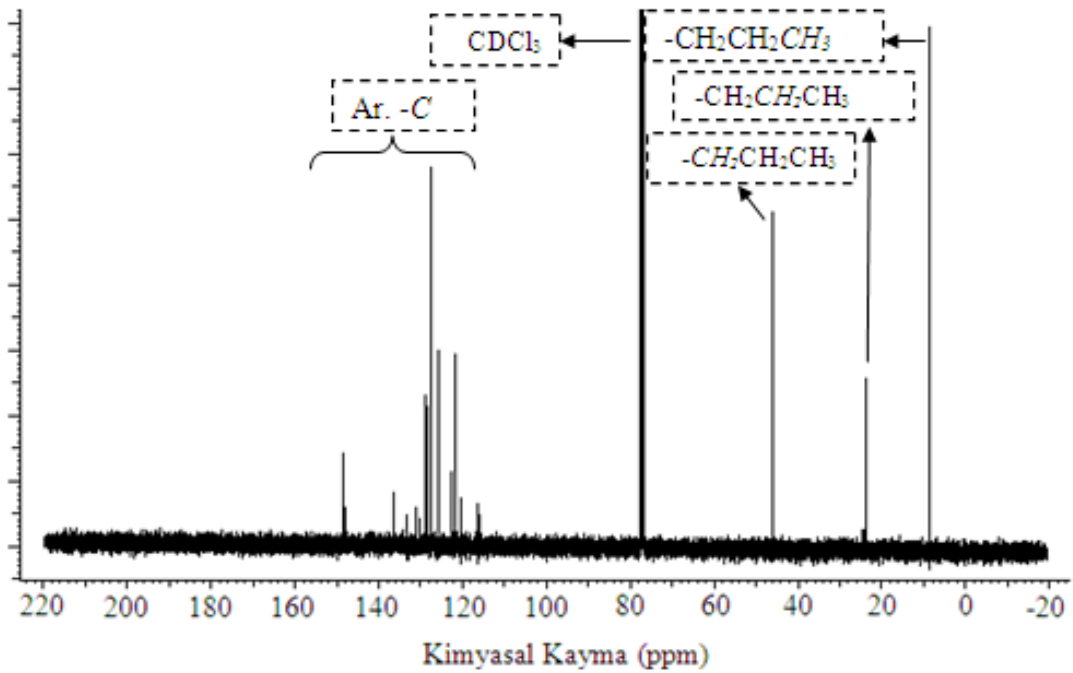
3.1.3. N-kinolin-8-il-4-n-propil-benzensülfonamit (3) bileşiği

Tablo-3.3. N-kinolin-8-il-4-n-propil-benzensülfonamit (3) bileşiğinin fiziksel özellikleri ile analitik, FT-IR, ^1H ve ^{13}C -NMR verileri.

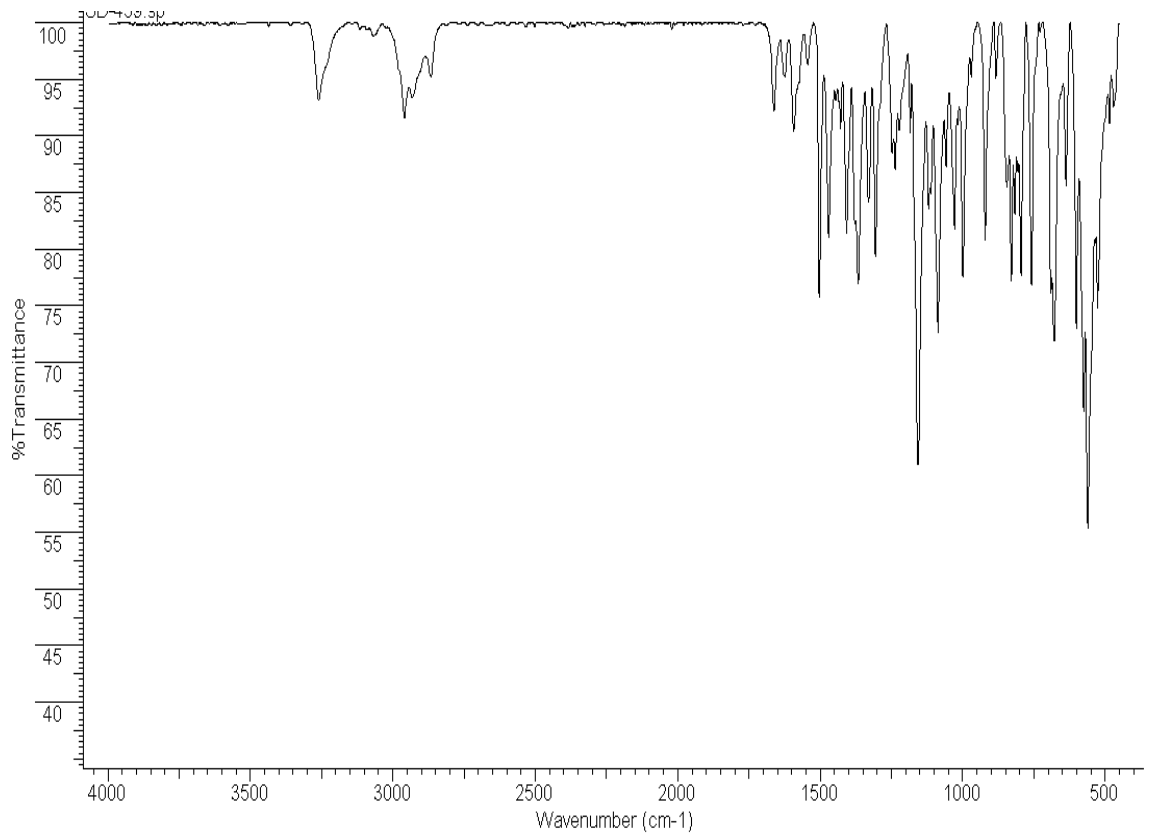
Kimyasal Yapı	
Renk	Açık Kahve
% Verim	% 82
Erime Noktası	120–122°C
Kapalı Formülü	$\text{C}_{18}\text{H}_{18}\text{N}_2\text{O}_2\text{S}$
Molekül Ağırlığı	326,412 g/mol
Elementel Analiz Verileri	Hesaplanan:C:66.23, H: 5.56, N: 8.58, O: 9.80, S: 9.82 Bulunan:C: 66.35, H: 5.61, N: 8.49, S: 9.95.
^1H-NMR (CDCl_3, δ ppm):	0.84 (t, 2H, $J=8$ Hz, $-\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_3$), 1.40 (t, 3H, $J=8$ Hz, $-\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_3$), 3.12 (m, 2H, $-\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_3$), 7.14-7.89 (m, 4H, H_{2-5}), 8.20 (d, 2H, $J=8$ Hz, $-H_b$), 8.74 (d, 1H, $J=8$ Hz, $-H_l$), 8.80 (d, 2H, $J=8$ Hz, $-H_a$), 8.96 (d, 1H, $J=8$ Hz, $-H_6$), 11.66 (br. 1H, $-NH$).
^{13}C-NMR (CDCl_3, ppm):	8.7 ($-\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_3$), 24.0 ($-\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_3$), 45.9 ($-\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_3$), 116.5 (Ar. -C), 120.3 (Ar. -C), 121.8 (Ar. -C), 122.4 (Ar. -C), 125.9 (Ar. -C), 127.3 (Ar. -C), 128.3 (Ar. -C), 128.9 (Ar. -C), 131.3 (Ar. -C), 133.3 (Ar. -C), 136.6 (Ar. -C), 147.8 (Ar. -C), 148.4 (Ar. -C).
IR (cm^{-1})	3260 ($-\text{NH}$), 3068, 2959, 2932, 2866, 2605, 2498, 1662, 1623, 1593, 1543, 1504, 1471, 1446, 1435, 1429, 1408, 1378, 1367, 1330, 1306 ($-\text{SO}_2$), 1248, 1237, 1223, 1184, 1156 ($-\text{SO}_2$), 1119, 1112, 1086, 1058, 1029, 1018, 999, 970, 921, 883, 844, 829, 817, 806, 795, 758, 728, 690, 679, 637, 601, 575, 560 ($-\text{SO}_2$), 535, 526, 485, 470.



Şekil-3.7. N-kinolin-8-il-4-n-propil-benzensülfonamit bileşiğinin ^1H -NMR spektrumu ve fonksiyonel grupların pik eşleştirmeleri.



Şekil-3.8. N-kinolin-8-il-4-n-propil-benzensülfonamit bileşiğinin ^{13}C -NMR spektrumu ve fonksiyonel grupların pik eşleştirmeleri.



Şekil-3.9.N-kinolin-8-il-4-n-propil-benzensülfonamit bileşiğinin FT-IR spektrumu

N-kinolin-8-il-4-n-propil-benzensülfonamit bileşiğinin $^1\text{H-NMR}$ spektrumu incelendiğinde, arilsülfonamit işlevsel grubu üzerindeki $-\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_3$ sübstitüentinin protonlarına ait pikler sırası ile $\delta_{-\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_3} = 0.84$ ppm de 2 protona tekabül eden integral yüksekliği ile triplet $\delta_{-\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_3} = 1.40$ ppm' de 3 protona tekabül eden integral yüksekliği ile triplet $\delta_{-\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_3} = 3.12$ ppm ise de 2 protona tekabül eden integral yüksekliği ile triplet olarak, $-\text{NH}$ protonunun piki $\delta = 11.66$ ppm de Ar-H ' lere ait pikler de $\delta = 7.14-8.96$ ppm aralığında gözlemlendi (Şekil-3.7.).

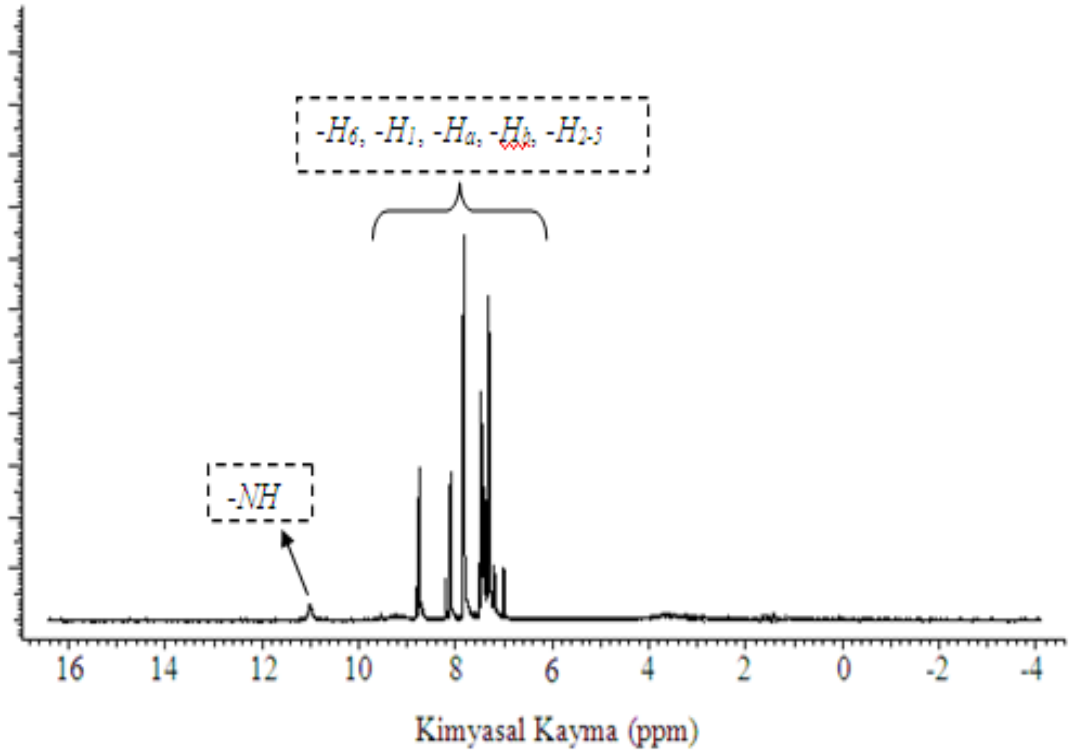
Bileşiğin $^{13}\text{C-NMR}$ spektrumu incelendiğinde ise $-\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_3$ grubuna ait karbonların sırası ile $\delta_{-\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_3} = 8.7$ ppm, $\delta_{-\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_3} = 24.0$ ppm, $\delta_{-\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_3} = 45.9$ ppm, $\text{Ar-C}'$ lara ait piklerin de $\delta = 116.5-148.4$ ppm aralığında beklenen yerlerde piklere sahip olduğu gözlemlendi (Şekil-3.8.).

(3) numarası ile gösterilen bileşiğin IR spektrum verileri incelendiğinde, $\nu_{\text{NH}} = 3260 \text{ cm}^{-1}$ de, $\nu_{\text{asSO}_2} = 1306$, $\nu_{\text{sSO}_2} = 1156$ ve $\Delta_{\text{SO}_2} = 560 \text{ cm}^{-1}$ frekanslarında maddenin karakterizasyonunu doğrulayıcı titreşim piklerine sahip olduğu görüldü (Şekil-3.9).

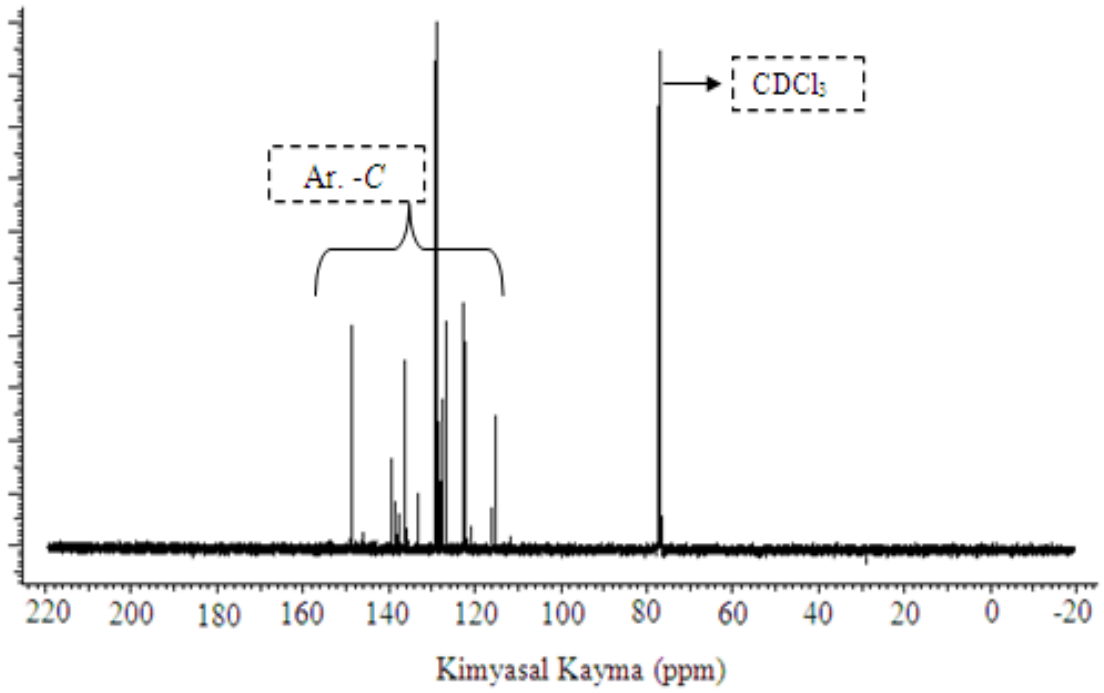
3.1.4. N-kinolin-8-il-4-kloro-benzensülfonamit(4)bileşiği

Tablo-3.4. N-kinolin-8-il-4-kloro-benzensülfonamit(4)bileşiğinin fiziksel özellikleri ile analitik, FT-IR, ^1H ve ^{13}C -NMR verileri.

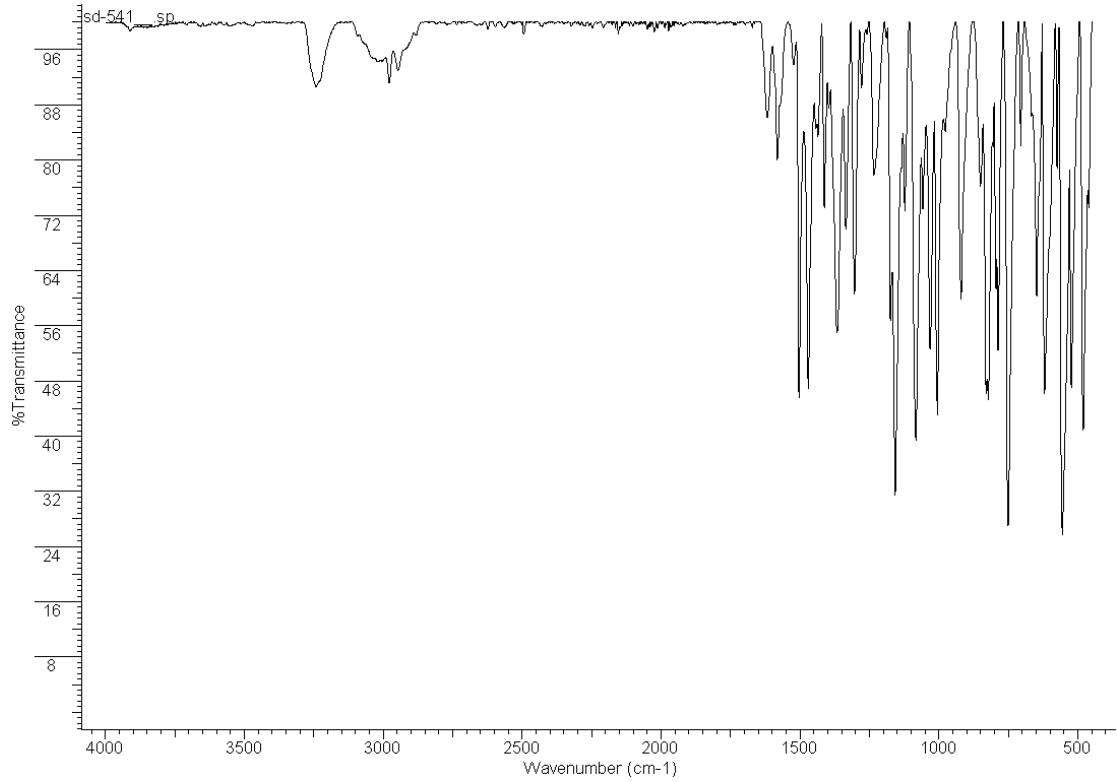
Kimyasal Yapı	
Renk	Kahverengi
% Verim	% 81
Erime Noktası	110–112°C
Kapalı Formülü	$\text{C}_{15}\text{H}_{11}\text{ClN}_2\text{O}_2\text{S}$
Molekül Ağırlığı	318,778 g/mol
Elementel Analiz Verileri	Hesaplanan: C:56.52, H: 3.48, Cl: 11.12, N: 8.79, O:10.04, S: 10.06 Bulunan:C: 56.43, H: 3.56, N: 8.67, S: 10.10.
^1H-NMR (CDCl_3, δ ppm):	7.30-7.49 (m, 4H, $-H_{2-5}$), 7.80 (d, 2H, $J=8$ Hz, $-H_b$), 7.83 (d, 2H, $J=8$ Hz, $-H_a$), 8.10 (d, 1H, $J=8$ Hz, $-H_I$), 8.74 (d, 1H, $J=8$ Hz, $-H_6$), 11.00 (br. 1H, $-NH$).
^{13}C-NMR (CDCl_3, ppm):	115.4 (Ar. -C), 116.0 (Ar. -C), 122.1 (Ar. -C), 122.6 (Ar. -C), 126.8 (Ar. -C), 127.6 (Ar. -C), 128.3 (Ar. -C), 128.6 (Ar. -C), 129.2 (Ar. -C), 133.4 (Ar. -C), 136.3 (Ar. -C), 139.4 (Ar. -C), 148.9 (Ar. -C).
IR (cm^{-1})	3243 ($-NH$), 3089, 3019, 2978, 2947, 1618, 1581, 1504, 1470, 1435, 1412, 1396, 1366, 1334, 1303 ($-\text{SO}_2$), 1278, 1258, 1233, 1188, 1174, 1157 ($-\text{SO}_2$), 1135, 1122, 1083, 1057, 1031, 1005, 977, 920, 849, 822, 805, 794, 786, 751, 705, 647, 620, 574, 555 ($-\text{SO}_2$), 523, 480, 459.



Şekil-3.10. N-kinolin-8-il-4-kloro-benzensülfonamit bileşiğinin $^1\text{H-NMR}$ spektrumu ve fonksiyonel grupların pik eşleştirmeleri.



Şekil-3.11. N-kinolin-8-il-4-kloro-benzensülfonamit bileşiğinin $^{13}\text{C-NMR}$ spektrumu ve fonksiyonel grupların pik eşleştirmeleri.



Şekil-3.12.N-kinolin-8-il-4-kloro-benzensülfonamit bileşiğinin FT-IR spektrumu

N-kinolin-8-il-4-kloro-benzensülfonamit bileşiğinin $^1\text{H-NMR}$ ' ı incelendiğinde görülmektedir ki, $-\text{NH}$ protonunun piki $\delta = 11.00$ ppm' de Ar-H ' lere ait piklerde $\delta = 7.30-8.74$ ppm aralığında gözlemlendi (Şekil-3.10).

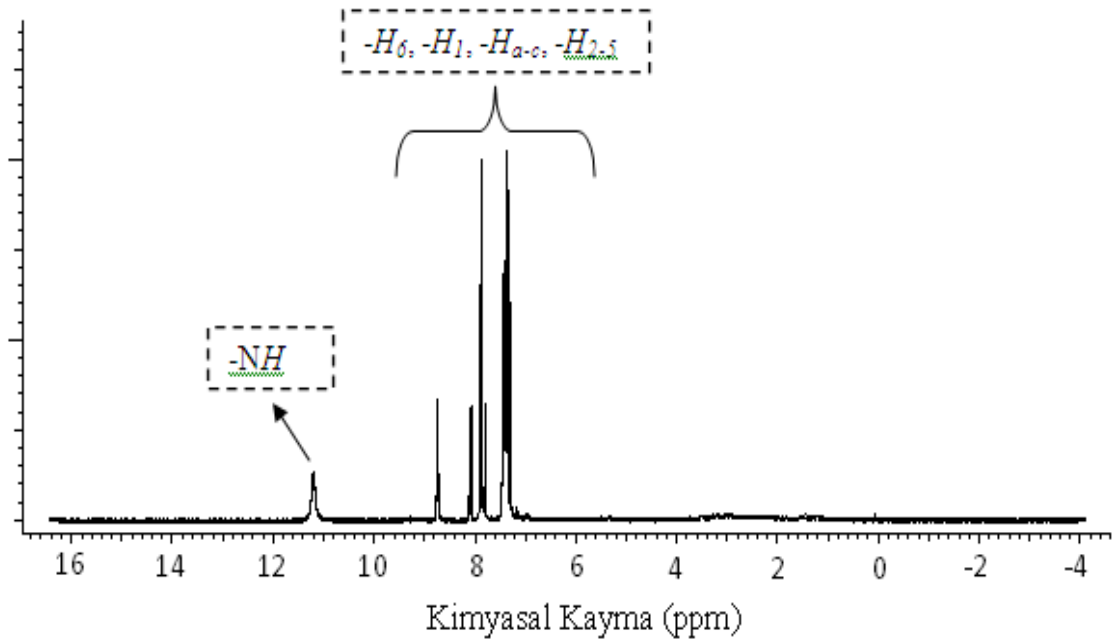
Bileşiğin $^{13}\text{C-NMR}$ ' ı incelendiğinde ise Ar-C ' lara ait pikler de $\delta = 115.4-148.9$ ppm arasında gözlemlendi (Şekil-3.11).

(4) numarası ile gösterilen bileşiğin IR spektrum verileri incelendiğinde, $\nu_{\text{NH}} = 3243 \text{ cm}^{-1}$ de, $\nu_{\text{asSO}_2} = 1303$, $\nu_{\text{ssO}_2} = 1157$ ve $\Delta_{\text{SO}_2} = 555 \text{ cm}^{-1}$ frekanslarında maddenin karakterizasyonunu doğrulayıcı titreşim piklerine sahip olduğu görüldü (Şekil-3.12).

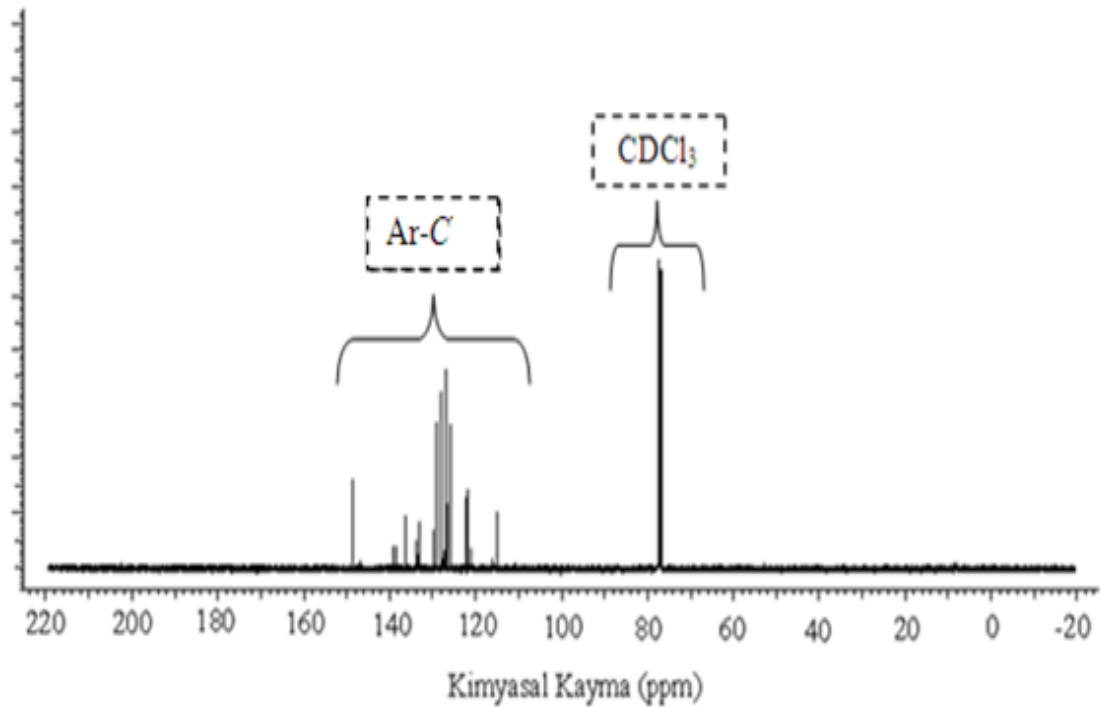
3.1.5. N-kinolin-8-il-benzensülfonamit (5) bileşiği

Tablo-3.5. N-kinolin-8-il-benzensülfonamit (5) bileşiğinin fiziksel özellikleri ile analitik, FT-IR, ^1H ve ^{13}C -NMR verileri.

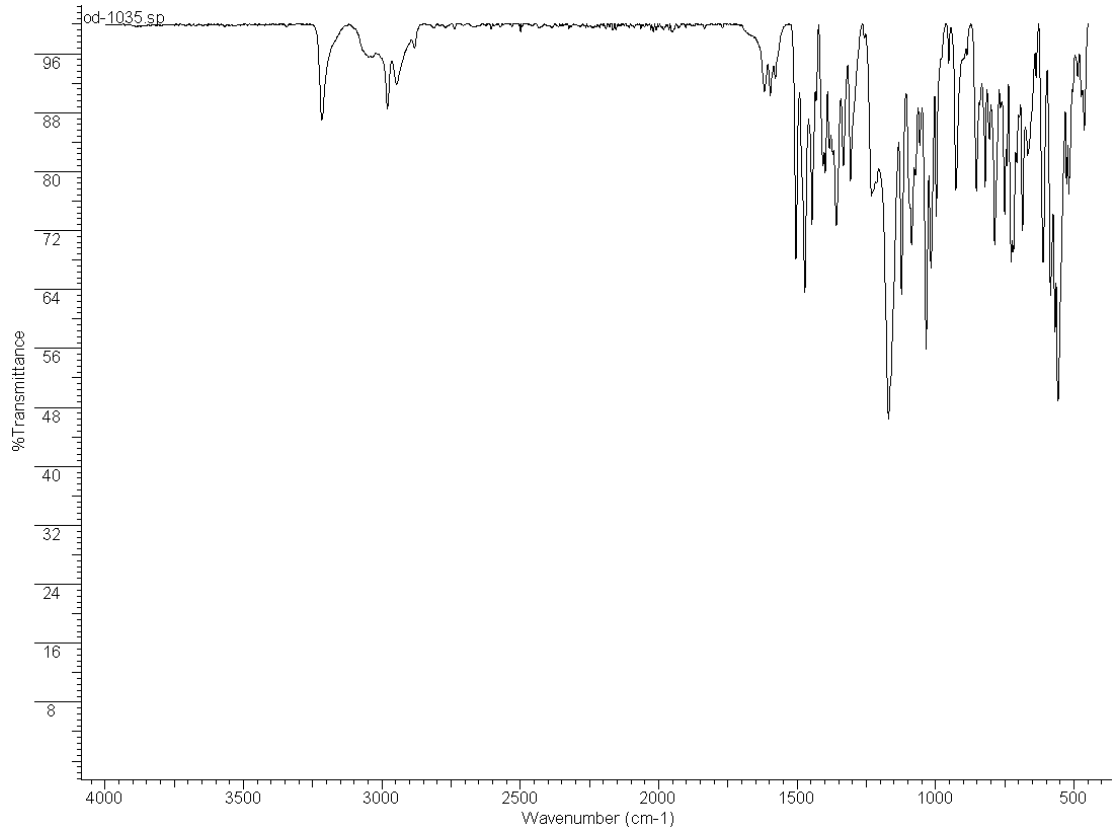
Kimyasal Yapı	
Renk	Kahverengi
% Verim	% 75
Erime Noktası	90–92°C
Kapalı Formülü	$\text{C}_{15}\text{H}_{12}\text{N}_2\text{O}_2\text{S}$
Molekül Ağırlığı	284,332 g/mol
Elementel Analiz Verileri	Hesaplanan: C:63.36, H: 4.25, N: 9.85, O:11.25, S: 11.28 Bulunan: C:63.47, H: 4.16, N: 9.78, O:11.34 S: 11.24
^1H-NMR (CDCl_3, δ ppm):	7.32-7.43 (m, 4H, $-H_{2,5}$), 7.79 (t, 2H, $J=8$ Hz, $-H_b$), 7.86 (d, 2H, $J=8$ Hz, $-H_a$), 7.88 (t, 1H, $J=8$ Hz, $-H_c$), 8.07 (d, 1H, $J=8$ Hz, $-H_l$), 8.72 (d, 1H, $J=8$ Hz, $-H_6$), 11.21 (br. 1H, $-NH$).
^{13}C-NMR (CDCl_3, ppm):	115.0 (Ar. -C), 122.0 (Ar. -C), 122.3 (Ar. -C), 125.9 (Ar. -C), 126.8 (Ar. -C), 127.2 (Ar. -C), 128.2 (Ar. -C), 128.9 (Ar. -C), 129.8 (Ar. -C), 132.9 (Ar. -C), 136.3 (Ar. -C), 139.3 (Ar. -C), 148.5 (Ar. -C).
IR (cm^{-1})	3217 ($-NH$), 2980, 2947, 2883, 1618, 1597, 1505, 1472, 1446, 1431, 1406, 1398, 1371, 1358, 1333, 1307 ($-\text{SO}_2$), 1231, 1169 ($-\text{SO}_2$), 1123, 1086, 1072, 1057, 1033, 1016, 997, 952, 926, 852, 820, 805, 786, 750, 726, 685, 666, 611, 584, 568, 557 ($-\text{SO}_2$), 518, 462.



Şekil-3.13. N-kinolin-8-il-benzensülfonamit bileşiğinin $^1\text{H-NMR}$ spektrumu ve fonksiyonel grupların pik eşleştirmeleri.



Şekil-3.14. N-kinolin-8-il-benzensülfonamit bileşiğinin $^{13}\text{C-NMR}$ spektrumu ve fonksiyonel grupların pik eşleştirmeleri.



Şekil-3.15. N-kinolin-8-il-benzensülfonamit bileşiğinin FT-IR spektrumu

N-kinolin-8-il-benzensülfonamit bileşiğinin $^1\text{H-NMR}$ ' ı incelendiğinde görülmektedir ki, $-\text{NH}$ protonunun piki $\delta = 11.21$ ppm' de Ar- H' lere ait piklerde $\delta = 7.32-8.72$ ppm aralığında gözlemlendi (Şekil-3.13.).

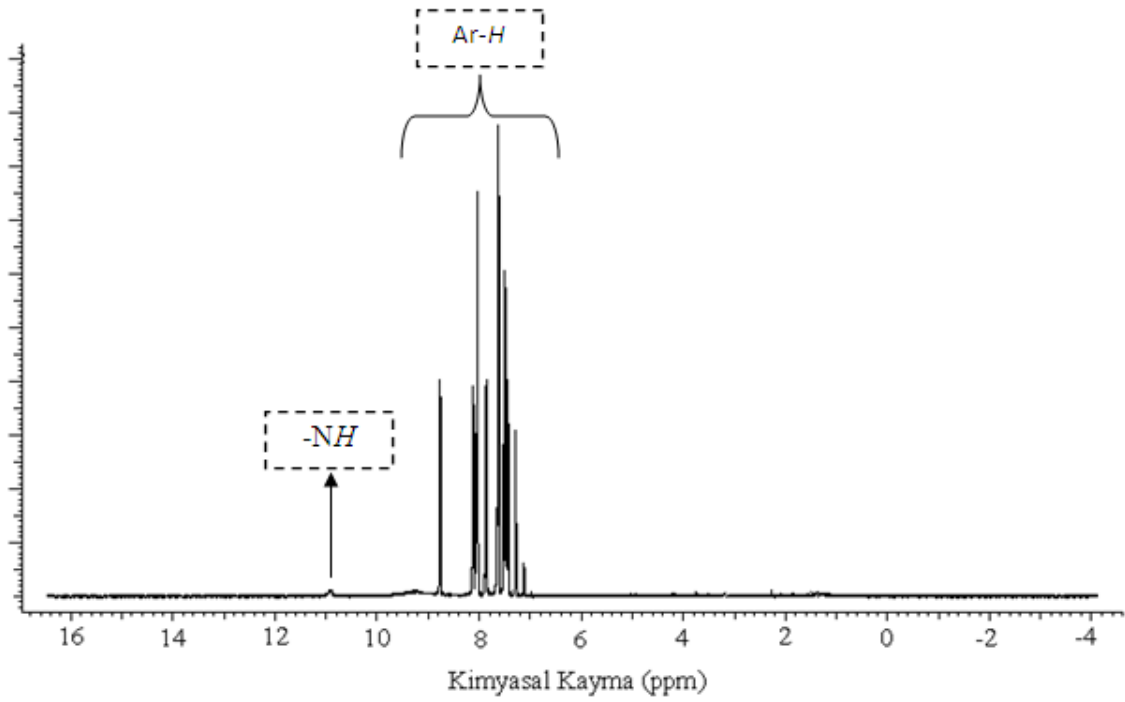
Bileşiğin $^{13}\text{C-NMR}$ ' ı incelendiğinde ise Ar- C' lara ait pikler de $\delta = 115.0-148.5$ ppm arasında gözlemlendi (Şekil-3.14.).

(5) numarası ile gösterilen bileşiğin IR spektrum verileri incelendiğinde, $\nu_{\text{NH}} = 3217$ cm^{-1} ' de, $\nu_{\text{asSO}_2} = 1307$, $\nu_{\text{sSO}_2} = 1169$ ve $\Delta_{\text{SO}_2} = 557$ cm^{-1} frekanslarında maddenin karakterizasyonunu doğrulayıcı titreşim piklerine sahip olduğu görüldü (Şekil-3.15).

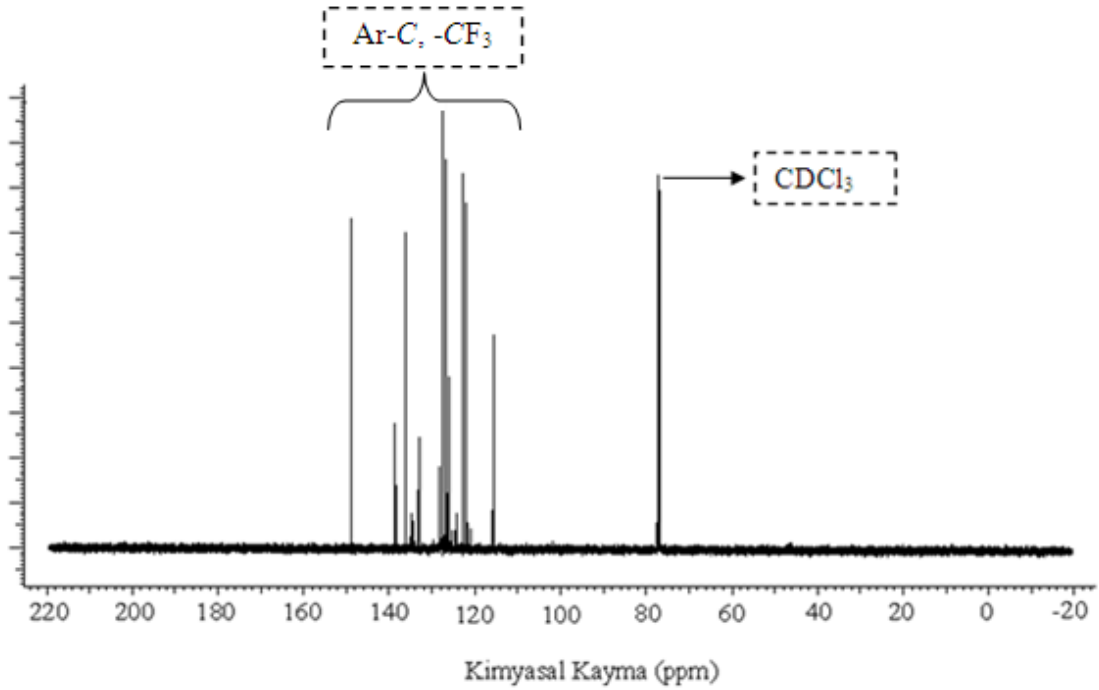
3.1.6. N-kinolin-8-il-4-flouro-benzensülfonamit (6)bileşiği

Tablo-3.6. N-kinolin-8-il-4-flouro-benzensülfonamit (6)bileşiğinin fiziksel özellikleri ile analitik, FT-IR, ¹H ve ¹³C-NMR verileri.

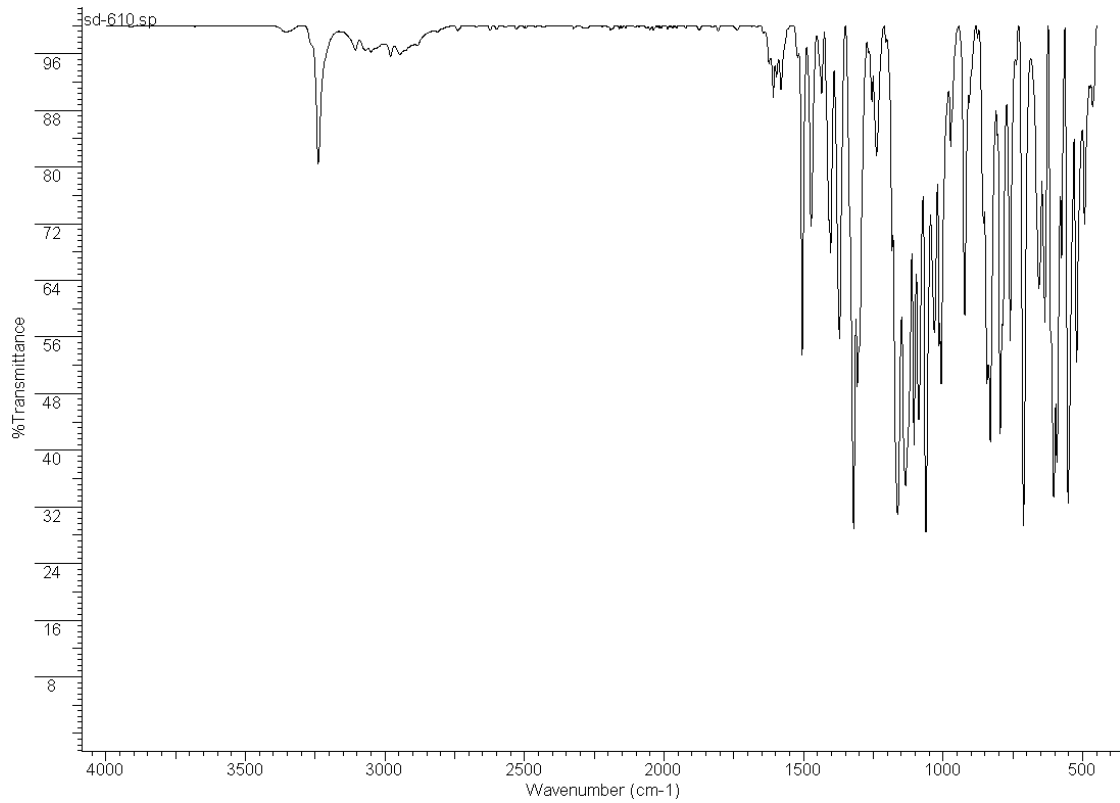
Kimyasal Yapı	
Renk	Kahverengi
% Verim	% 71
Erime Noktası	128-130°C
Kapalı Formülü	C ₁₆ H ₁₁ F ₃ N ₂ O ₂ S
Molekül Ağırlığı	352,33 g/mol
Elementel Analiz Verileri	Hesaplanan: C:54.54, H: 3.15, F: 16.18, N: 7.95, O:9.08, S: 9.10 Bulunan: C:54.42, H: 3.21, N: 7.81, S: 9.13.
¹H-NMR (CDCl₃, δ ppm):	7.42-7.63 (m, 4H, -H _{2,5}), 7.86 (d, 2H, J=8 Hz, -H _b), 8.03 (d, 2H, J=8 Hz, -H _a), 8.11 (d, 1H, J=8 Hz, -H ₁), 8.75 (d, 1H, J=8 Hz, -H ₆), 10.94 (br. 1H, -NH).
¹³C-NMR (CDCl₃, ppm):	115.5 (Ar. -C), 116.0 (Ar. -C), 122.2 (Ar. -C), 122.9 (Ar. -C), 124.4 (Ar. -C), 126-126.2 (-CF ₃), 126.6 (Ar. -C), 126.8 (Ar. -C), 127.7 (Ar. -C), 128.3 (Ar. -C), 133.1 (Ar. -C), 136.4 (Ar. -C), 138.5 (Ar. -C), 148.9 (Ar. -C).
IR (cm⁻¹)	3239 (-NH), 3106, 3069, 3051, 2980, 2947, 1603, 1581, 1505, 1473, 1435, 1403, 1371, 1321, 1307 (-SO ₂), 1255, 1238, 1163 (-SO ₂), 1134, 1104, 1086, 1061, 1030, 1007, 972, 922, 830, 795, 759, 711, 656, 634, 603, 591, 575, 551 (-SO ₂), 521, 492.



Şekil-3.16. N-kinolin-8-il-4-triflouro(metil)-benzensülfonamit bileşiğinin ¹H-NMR spektrumu ve fonksiyonel grupların pik eşleştirmeleri.



Şekil-3.17. N-kinolin-8-il-4-triflouro(metil)-benzensülfonamit bileşiğinin ¹³C-NMR spektrumu ve fonksiyonel grupların pik eşleştirmeleri.



Şekil-3.18. N-kinolin-8-il-4-trifluoro(metil)-benzensulfonamid bileşiğinin FT-IR spektrumu

N-kinolin-8-il-4-trifluoro(metil)-benzensulfonamid bileşiğinin $^1\text{H-NMR}$ ' ı incelendiğinde görülmektedir ki, $-\text{NH}$ protonunun piki $\delta = 10.92 \text{ ppm}$ ' de Ar-H ' lere ait piklerde $\delta = 7.42\text{--}8.75 \text{ ppm}$ aralığında gözlemlendi (Şekil-3.16.).

Bileşiğin $^{13}\text{C-NMR}$ ' ı incelendiğinde ise Ar-C ' lara ait pikler de $\delta = 115.5\text{--}148.9 \text{ ppm}$ arasında gözlemlendi (Şekil-3.17.).

(6) numarası ile gösterilen bileşiğin IR spektrum verileri incelendiğinde, $\nu_{\text{NH}} = 3239 \text{ cm}^{-1}$ ' de, $\nu_{\text{asSO}_2} = 1307$, $\nu_{\text{sSO}_2} = 1163$ ve $\Delta_{\text{SO}_2} = 551 \text{ cm}^{-1}$ frekanslarında maddenin karakterizasyonunu doğrulayıcı titreşim piklerine sahip olduğu görüldü (Şekil-3.18).

3.2. Yarı-sandviç rutenyum(II) aren komplekslerinin karakterizasyonları

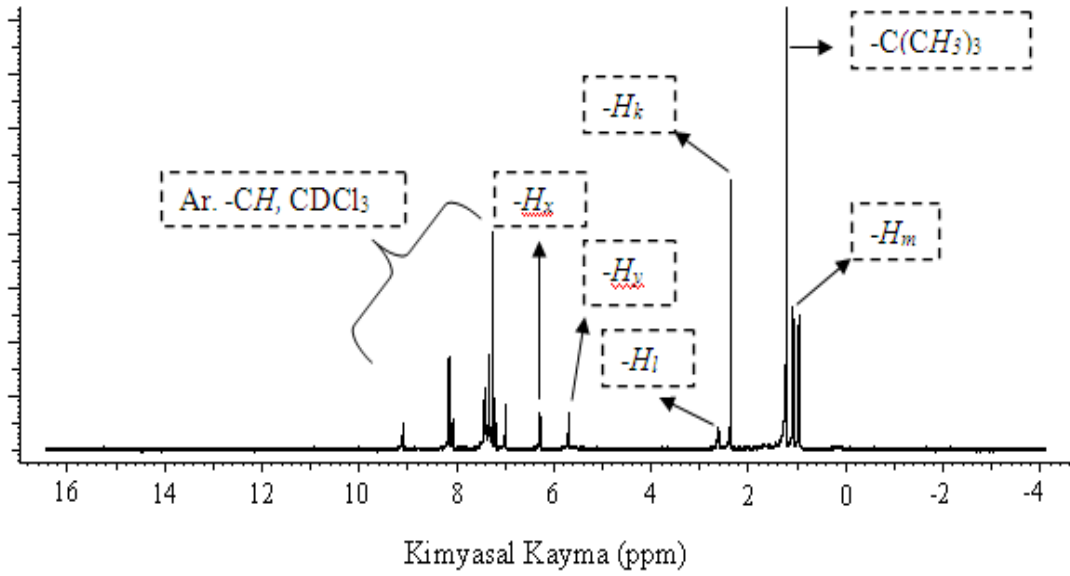
N-kinolin-8-il-aril-sulfonamid türevleri ile dikloro *p*-simen rutenyum(II) dimerinin tepkimesinden oluşan {[N-kinolin-8-il-aril-sulfonamido]-(*p*-simen)-kloro-rutenyum(II)} kompleksleri $^1\text{H-NMR}$, $^{13}\text{C-NMR}$, FT-IR ve elemental analiz yöntemleri ile karakterize edildi. Karakterizasyon verileri Tablo-3.2.1.1. ile Tablo-3.2.6.1. arasında verildi. Aynı

zamanda {[N-kinolin-8-il-4-metoksi-benzensülfonamido]-(*p*-simen)-kloro-rutenyum(II)}(8) ve {[N-kinolin-8-il-4-n-propil-benzensülfonamido]-(*p*-simen)-kloro-rutenyum(II)} (9) bileşiklerinin de tek kristal x-ışını kırınımı yöntemi ile yapıları aydınlatıldı. Tek kristal analiz verileri başlığı altında ayrıntılı olarak açıklanmaktadır.

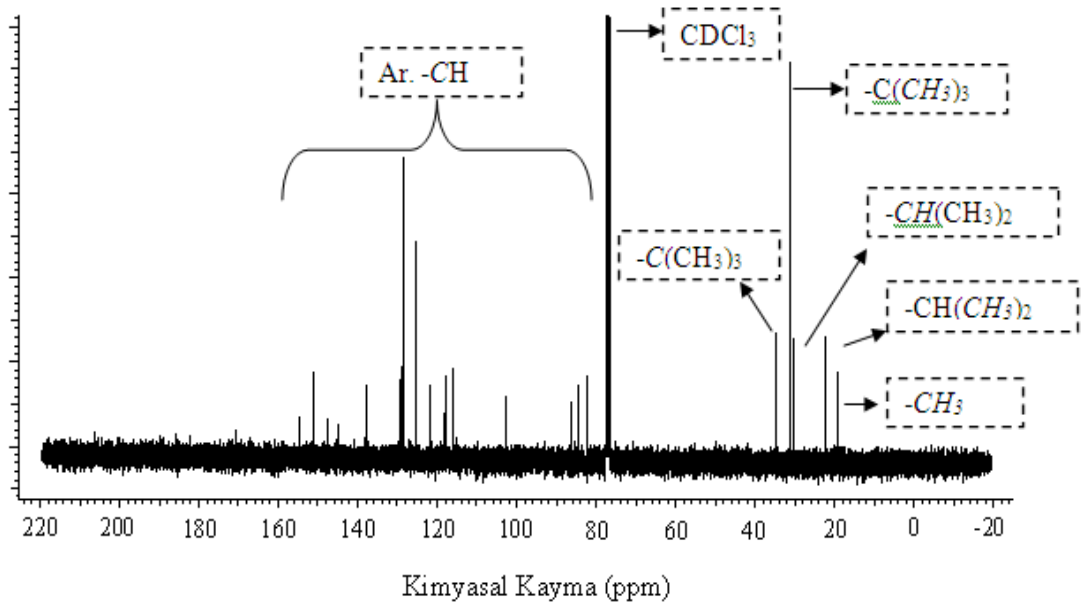
3.2.1. {[N-kinolin-8-il-4-t-bütil-benzensülfonamido]-(*p*-simen)-kloro-rutenyum(II)} (7) bileşiği

Tablo-3.7. {[N-kinolin-8-il-4-t-bütil-benzensülfonamido]-(*p*-simen)-kloro-rutenyum(II)} (7) bileşiğinin fiziksel özellikleri ile analitik, FT-IR, ¹H ve ¹³C NMR verileri.

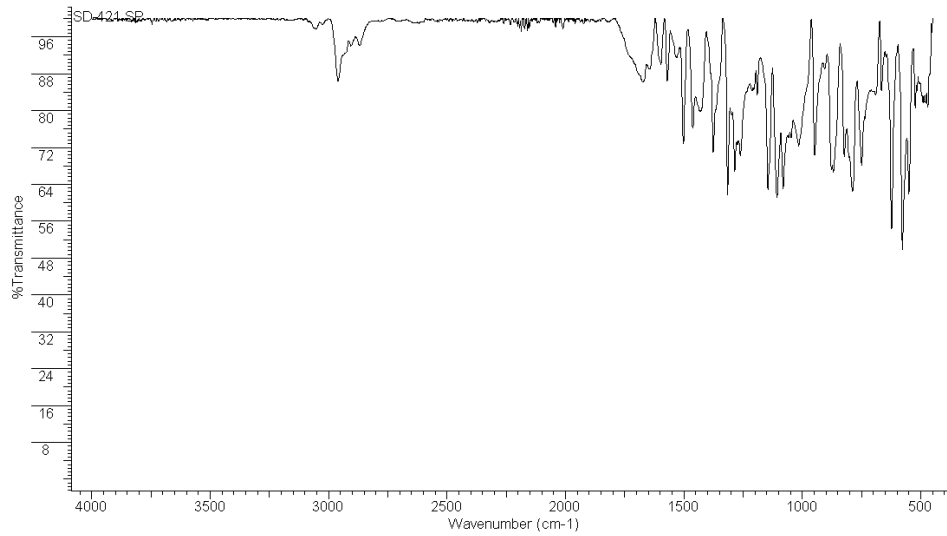
Kimyasal Yapı	
Renk	Turuncu
% Verim	% 72
Erime Noktası	291–292°C
Kapalı Formülü	C ₂₉ H ₃₃ Cl N ₂ O ₂ RuS
Molekül Ağırlığı	610,187 g/mol
Elementel Analiz Verileri	Hesaplanan: C:56,90, H:5,76, Cl:5,79, N:4,58, O:5,23, Ru:16,51, S:5,24, Bulunan:C:56,80, H:5,92, N:4,57, S:5,23.
¹H-NMR (CDCl₃, δ ppm):	0,95 ve 1,07 (d, d, 6H, J=8 Hz, -H _m), 1.24 (s, 9H, -C(CH ₃) ₃), 2.37 (s, 3 H, -H _k), 2.62 (m, 1H, -H _l), 5.70 (d, 2H, J=4 Hz, -H _y), 6.29 (d, 2H, J=4 Hz, -H _x), 7.01-7.44 (m, 4H, -H _{2,5}), 8.07 (d, 1H, J=8 Hz, -H _l), 8.15 (dd, 4H, J=4 Hz, J=4 Hz, -H _{a,b}), 9.10 (d, 1H, J=8 Hz, -H ₆).
¹³C-NMR (CDCl₃, ppm):	19.3 (-CH ₃), 22.1 (-CH(CH ₃) ₂), 30.9 (-CH(CH ₃) ₂), 31.1 (-C(CH ₃) ₃), 34.8 (-C(CH ₃) ₃), 82.3 (Ar. -C), 84.6 (Ar. -C), 86.2 (Ar. -C), 104.5 (Ar. -C), 115.7 (Ar. -C), 118.0 (Ar. -C), 121.9 (Ar. -C), 125.4 (Ar. -C), 128.3 (Ar. -C), 129.0 (Ar. -C), 129.5 (Ar. -C), 137.8 (Ar. -C), 137.9 (Ar. -C), 144.7 (Ar. -C), 147.4 (Ar. -C), 151.1 (Ar. -C), 154.6 (Ar. -C).
IR (cm⁻¹)	3055, 2960, 2906, 2869, 1639, 1597, 1570, 1535, 1530, 1502, 1462, 1432, 1376, 1365, 1315 (-SO ₂), 1298, 1285, 1273, 1261, 1212, 1204, 1190, 1145 (-SO ₂), 1107, 1081, 1057, 1047, 1015, 947, 905, 877, 868, 822, 803, 787, 749, 735, 712, 690, 665, 649, 623, 577 (-SO ₂), 549, 523, 470



Şekil-3.19. { [N-kinolin-8-il-4-t-bütil-benzensülfonamido]-(*p*-simen)-kloro-rutenyum(II)} bileşiğinin $^1\text{H-NMR}$ spektrumu ve fonksiyonel grupların pik eşleştirmeleri.



Şekil-3.20. { [N-kinolin-8-il-4-t-bütil-benzensülfonamido]-(*p*-simen)-kloro-rutenyum(II)} bileşiğinin $^{13}\text{C-NMR}$ spektrumu ve fonksiyonel grupların pik eşleştirmeleri.



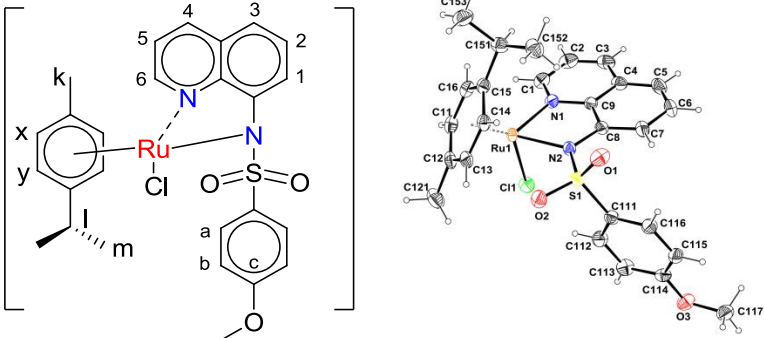
Şekil-3.21. { [N-kinolin-8-il-4-t-bütül-benzensülfonamido]-(*p*-simen)-kloro-rutenyum(II) } bileşiğinin FT-IR spektrumu.

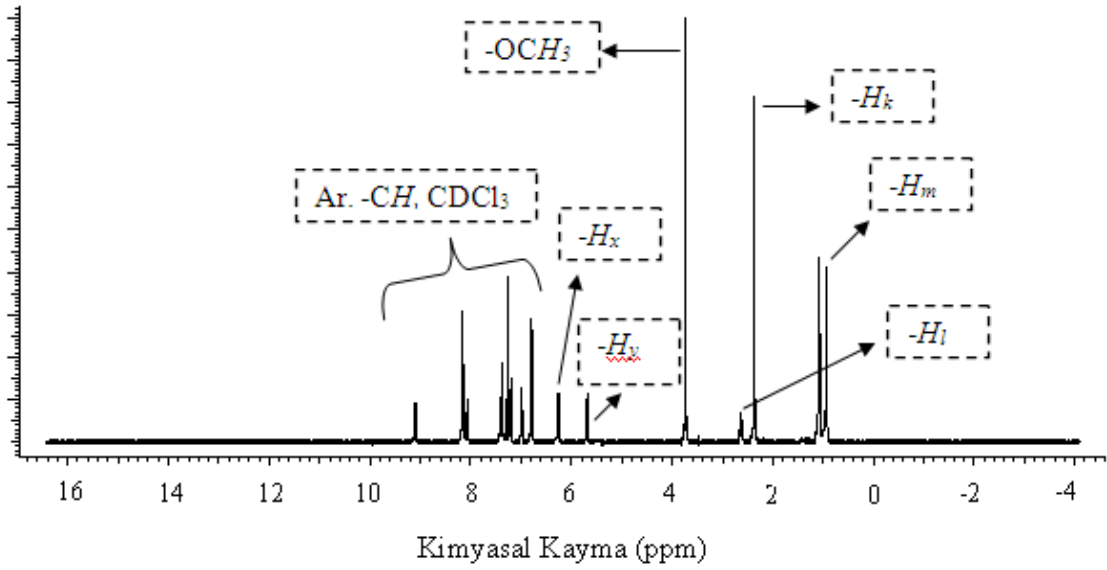
{ [N-kinolin-8-il-4-t-bütül-benzensülfonamido]-(*p*-simen)-kloro-rutenyum(II) } bileşiğinin $^1\text{H-NMR}$ spektrumu incelendiğinde arilsülfonamit işlevsel grubu üzerindeki $-\text{C}(\text{CH}_3)_3$ sübstitüentinin proton pikleri $\delta_{-\text{C}(\text{CH}_3)_3} = 1.24$ ppm de 9 protona tekabül eden integral yüksekliği ile singlet olarak, -(*p*-simen) ligandı üzerindeki protonlar $\delta_{-\text{H}_m} = 0.95$ ppm ve 1.02 ppm de toplamda 6 protona tekabül eden integral yüksekliği ile doublet, $\delta_{-\text{H}_k} = 2.37$ ppm de 3 protona tekabül eden integral yüksekliği ile singlet, $\delta_{-\text{H}_l} = 2.62$ ppm de 1 protona tekabül eden integral yüksekliği ile multipler, $\delta_{-\text{H}_y} = 5.70$ ppm de 2 protona tekabül eden integral yüksekliği ile doublet, $\delta_{-\text{H}_x} = 6.29$ ppm' de 2 protona tekabül eden integral yüksekliği ile doublet olarak gözlemlendi. Aynı zamanda, ligandın -NH proton pikinin beklendiği gibi kaybolduğu ve Ar-H lere ait piklerin de $\delta = 7.01-9.10$ ppm aralığında oldukları gözlemlendi (Şekil-3.19.).

Bileşiğe ait $^{13}\text{C-NMR}$ spektrumu incelendiğinde ise $-\text{C}(\text{CH}_3)_3$ grubuna ait karbon piklerinin $\delta_{-\text{C}(\text{CH}_3)_3} = 31.1$ ppm ve $\delta_{-\text{C}(\text{CH}_3)_3} = 34.8$ ppm de oldukları belirlendi. -(*p*-simen) ligandına ait karbon pikleri de $\delta_{-\text{CH}_3} = 19.3$ ppm' de, $\delta_{-\text{CH}(\text{CH}_3)_2} = 22.1$ ve 22.2 ppm' de ve $\delta_{-\text{CH}(\text{CH}_3)_2} = 30.9$ ppm' de gözlemlendiler. Ar-C' lara ait pikler de $\delta = 82.3-154.6$ ppm arasında gözlemlendi (Şekil-3.20.).(7) numarası ile gösterilen bileşiğin IR spektrum verileri incelendiğinde, $\nu_{\text{asSO}_2} = 1315$, $\nu_{\text{sSO}_2} = 1145$ ve $\Delta_{\text{SO}_2} = 577$ cm^{-1} frekanslarında maddenin karakterizasyonunu doğrulayıcı titreşim piklerine sahip olduğu görüldü (Şekil-3.21.).

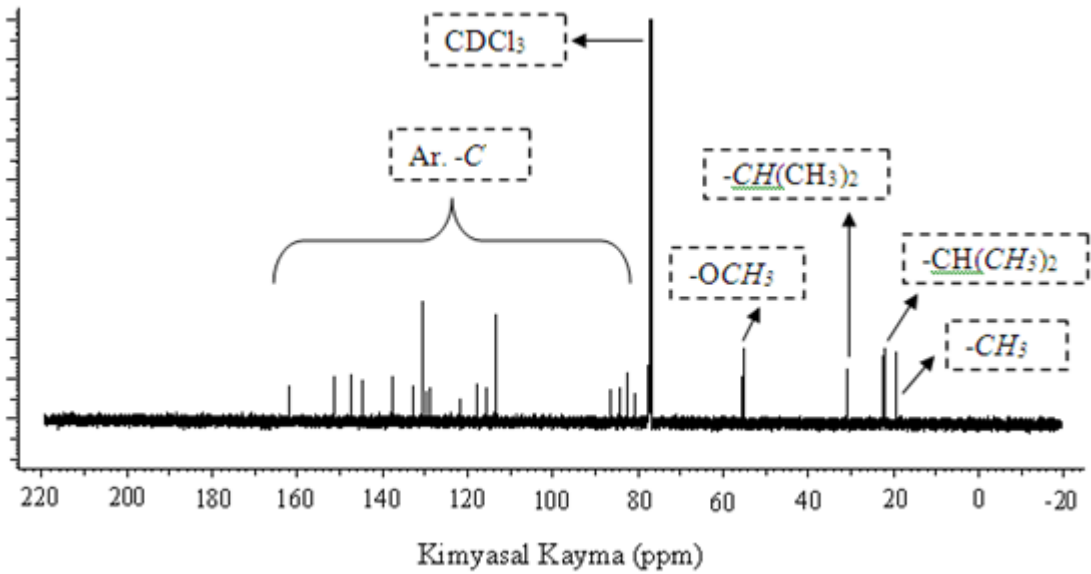
3.2.2. {[N-kinolin-8-il-4-metoksi-benzensülfonamido]-(*p*-simen)-kloro-rutenyum(II)}(8) bileşiği

Tablo–3.8. {[N-kinolin-8-il-4-metoksi-benzensülfonamido]-(*p*-simen)-kloro-rutenyum(II)}(8) bileşiğinin fiziksel özellikleri ile analitik, FT-IR, ¹H ve ¹³C NMR verileri.

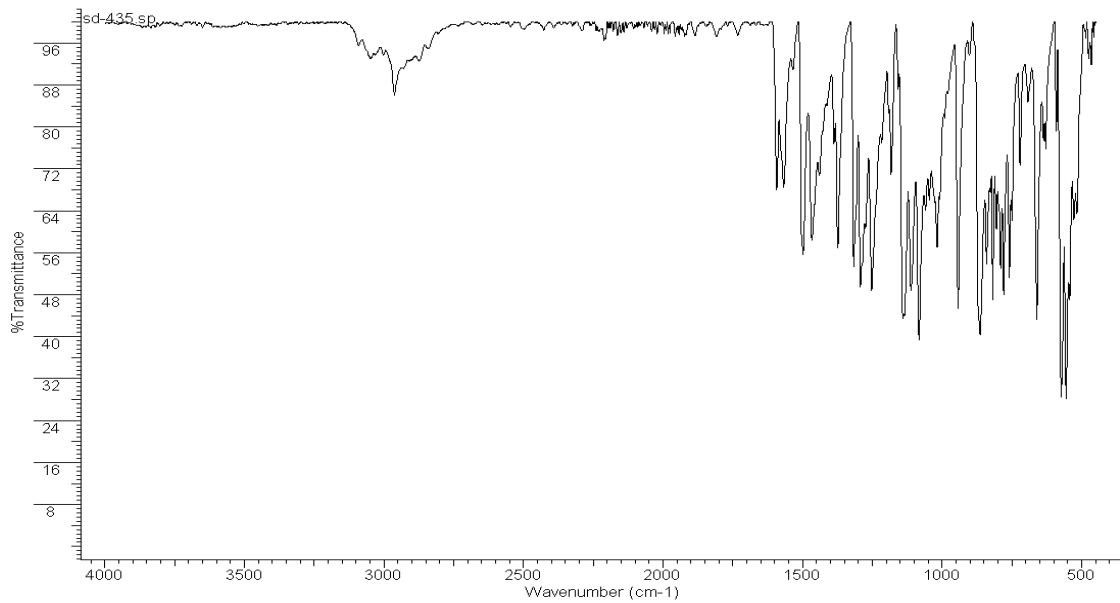
Kimyasal Yapı	
Renk	Koyu Kırmızı
% Verim	82 %
Erime Noktası	194-196 °C
Kapalı Formülü	C ₂₆ H ₂₇ Cl N ₂ O ₃ RuS
Molekül Ağırlığı	584,107 g/mol
Elementel Analiz Verileri	Hesaplanan:C:53,28, H:4,99, Cl:6,05, N:4,78, O:8,19, Ru:17,24, S:5,47 Bulunan:C:53,35, H:4,87, N:4,69, S:5,55.
¹H-NMR (CDCl₃, δ ppm):	0,92 ve 1,08 (d, d, 6H, <i>J</i> =8 Hz, - <i>H_m</i>), 2.36 (s, 3 H, - <i>H_k</i>), 2.62 (m, 1H, - <i>H_l</i>), 3.72 (s, 3H, -OCH ₃), 5.67 (d, 2H, <i>J</i> =4 Hz, - <i>H_y</i>), 6.26 (d, 2H, <i>J</i> =4 Hz, - <i>H_x</i>), 6.77 (d, 2H, <i>J</i> =8 Hz, - <i>H_b</i>), 7.55-7.77 (m, 4H, - <i>H₂₋₅</i>), 8.06 (d, 1H, <i>J</i> =8 Hz, - <i>H_l</i>), 8.16 (d, 2H, <i>J</i> =8 Hz, - <i>H_a</i>), 9.10 (d, 1H, <i>J</i> =8 Hz, - <i>H₆</i>)
¹³C-NMR (CDCl₃, ppm):	19.3 (-CH ₃), 22.1 (-CH(CH ₃) ₂), 31.0 (-CH(CH ₃) ₂), 55.3 (-OCH ₃), 80.6 (Ar. -C), 82.3 (Ar. -C), 84.4 (Ar. -C), 86.2 (Ar. -C), 113.5 (Ar. -C), 115.8 (Ar. -C), 117.9 (Ar. -C), 121.9 (Ar. -C), 128.9 (Ar. -C), 129.5 (Ar. -C), 130.6 (Ar. -C), 132.6 (Ar. -C), 137.8 (Ar. -C), 144.7 (Ar. -C), 147.4 (Ar. -C), 151.2 (Ar. -C), 161.8 (Ar. -C).
IR (cm⁻¹)	3091, 3047, 2962, 2904, 2875, 1642, 1592, 1568, 1534, 1498, 1466, 1440, 1412, 1387, 1373, 1316 (-SO ₂), 1292, 1285, 1274, 1252, 1216, 1191, 1182, 1157, 1140 (-SO ₂), 1134, 1111, 1082, 1059, 1045, 1026, 1018, 1008, 990, 943, 902, 863, 840, 818, 805, 790, 779, 759, 720, 692, 660, 628, 590, 572 (-SO ₂), 555, 527, 473.



Şekil-3.22. {[N-kinolin-8-il-4-metoksi-benzensülfonamido]-(*p*-simen)-kloro-rutenyum(II)} bileşiğinin $^1\text{H-NMR}$ spektrumu ve fonksiyonel grupların pik eşleştirmeleri.



Şekil-3.23. {[N-kinolin-8-il-4-metoksi-benzensülfonamido]-(*p*-simen)-kloro-rutenyum(II)} bileşiğinin $^{13}\text{C-NMR}$ spektrumu ve fonksiyonel grupların pik eşleştirmeleri.



Şekil-3.24. {[N-kinolin-8-il-4-metoksi-benzensulfonamido]-(*p*-simen)-kloro-rutenyum(II)} bileşiğinin FT-IR spektrumu.

{[N-kinolin-8-il-4-metoksi-benzensulfonamido]-(*p*-simen)-kloro-rutenyum(II)} bileşiğinin $^1\text{H-NMR}$ ' ı incelendiğinde görülmektedir ki, arilsulfonamid işlevsel grubu üzerindeki $-\text{OCH}_3$ süstitüentinin protonlarının pikleri $\delta_{-\text{OCH}_3} = 3.72$ ppm' de 3protona tekabül eden integral yüksekliği ile singlet, -(*p*-simen) ligandı üzerindeki protonlar $\delta_{-H_m} = 0.92$ ppm ve 1.08 ppm' de toplamda 6 protona tekabül eden integral yüksekliği ile doublet $\delta_{-H_k} = 2.33$ ppm' de 3 protona tekabül eden integral yüksekliği ile singlet, $\delta_{-H_l} = 2.62$ ppm' de 1 protona tekabül eden integral yüksekliği ile multiyet, $\delta_{-H_y} = 5.67$ ppm' de 2 protona tekabül eden integral yüksekliği ile doublet, $\delta_{-H_x} = 6.26$ ppm' de 2 protona tekabül eden integral yüksekliği ile doublet olarak gözlemlendi. Aynı zamanda, ligandın $-\text{NH}$ protonunun pikinin beklendiği gibi kaybolduğu gözlemlenmekle beraber Ar-H ' lere ait piklerde $\delta = 6.77\text{--}9.10$ ppm aralığında gözlemlendi (Şekil-3.22.).

Bileşiğin $^{13}\text{C-NMR}$ ' ı incelendiğinde ise $-\text{OCH}_3$ grubuna ait karbonun piki de $\delta_{-\text{OCH}_3} = 55.3$ ppm' degözlemlendi. -(*p*-simen) ligandına ait karbon pikleri de $\delta_{-\text{CH}_3} = 19.3$ ppm' de, $\delta_{-(\text{CH}(\text{CH}_3)_2)} = 22.1$ ve 22.2 ppm' de ve $\delta_{-(\text{CH}(\text{CH}_3)_2)} = 31.0$ ppm' de gözlemlendi. Ar-C ' lara ait pikler de $\delta = 80.6\text{--}161.8$ ppm arasında gözlemlendi (Şekil-3.23.).

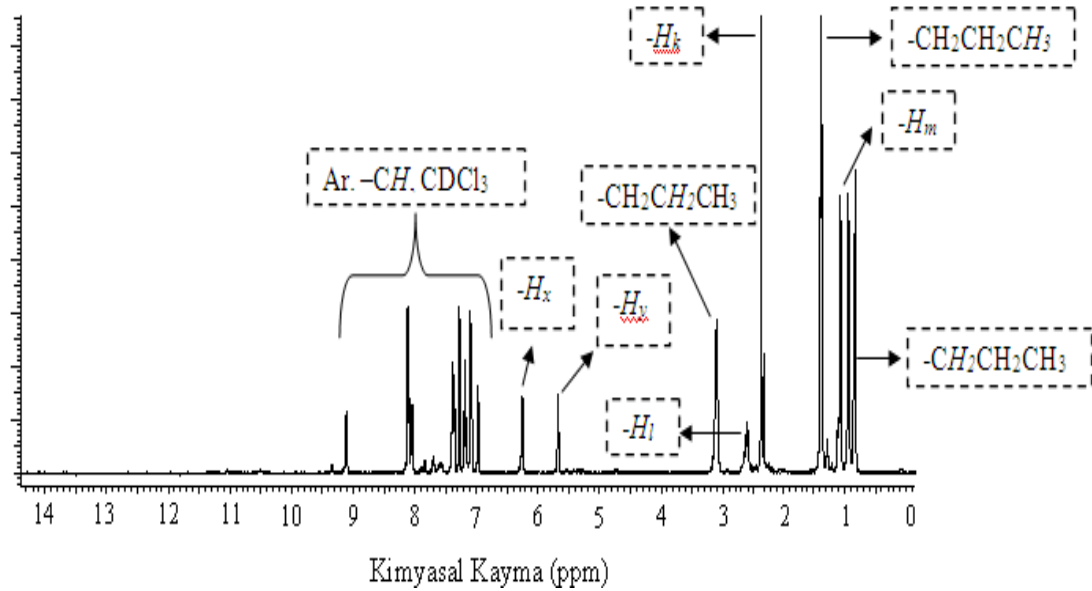
(8) numarası ile gösterilen bileşiğin IR spektrum verileri incelendiğinde, $\nu_{\text{asSO}_2}=1316$, $\nu_{\text{sSO}_2}=1140$ ve $\Delta_{\text{SO}_2}=572 \text{ cm}^{-1}$ frekanslarında maddenin karakterizasyonunu doğrulayıcı titreşim piklerine sahip olduğu görüldü (Şekil-3.24.).

3.2.3. {[N-kinolin-8-il-4-n-propil-benzensülfonamido]-(*p*-simen)-kloro-rutenyum(II)} (9) bileşiği

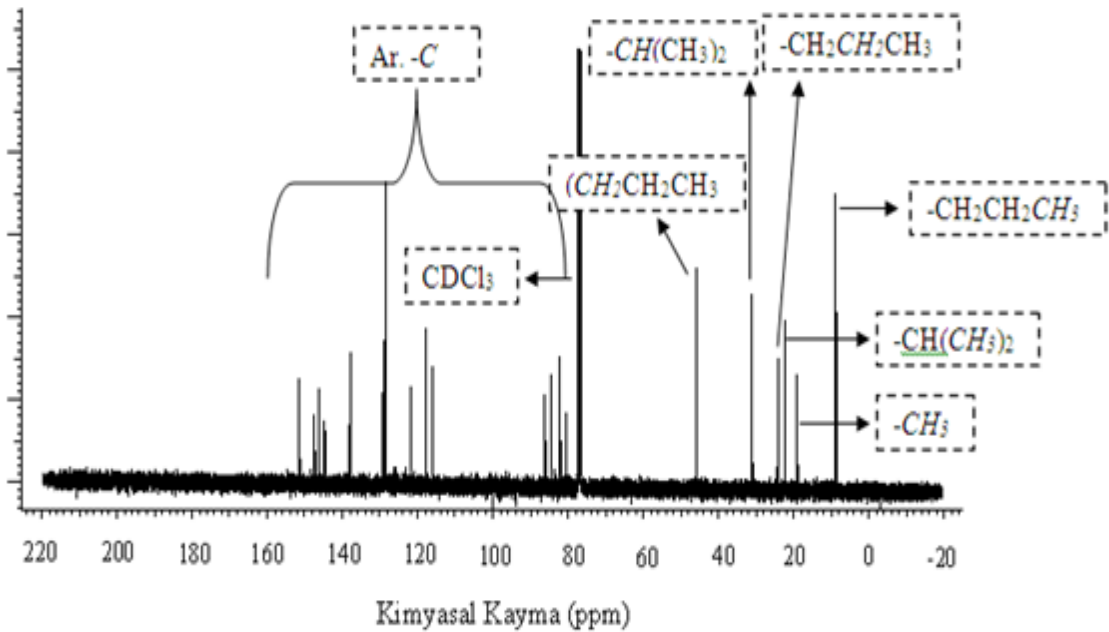
Tablo-3.9. {[N-kinolin-8-il-4-n-propil-benzensülfonamido]-(*p*-simen)-kloro-rutenyum(II)} (9) bileşiğinin fiziksel özellikleri ile analitik, FT-IR, ^1H ve ^{13}C NMR verileri.

Kimyasal Yapı	
Renk	Koyu Kırmızı
% Verim	% 76
Erime Noktası	247–248°C
Kapalı Formülü	$\text{C}_{28}\text{H}_{31}\text{ClN}_2\text{O}_2\text{RuS}$
Molekül Ağırlığı	596,161
Elementel Analiz Verileri	Hesaplanan: C:56,22, H:5,56, Cl:5,93 N:4,68, O:5,35, Ru:16,90, S:5,36 Bulunan:C:56,31, H:5,48, N:4,60, S:5,40.
^1H-NMR (CDCl₃, δ ppm):	0.83 (t, 2H, $J=8$ Hz, $-\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_3$), 0.92 and 1.07 (d, d, 6H, $J=8$ Hz, $-\text{H}_m$), 1.37 (t, 3H, $J=8$ Hz, $-\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_3$), 2.34 (s, 3 H, $-\text{H}_k$), 2.61 (m, 1H, $-\text{H}_l$), 3.10 (m, 2H, $-\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_3$), 5.86 (d, 2H, $J=4$ Hz, $-\text{H}_y$), 6.24 (d, 2H, $J=4$ Hz, $-\text{H}_x$), 6.96-7.20 (m, 4H, $-\text{H}_{2-5}$), 7.37 (d, 2H, $J=8$ Hz, $-\text{H}_b$), 8.04 (d, 1H, $J=8$ Hz, $-\text{H}_1$), 8.11 (d, 2H, $J=8$ Hz, $-\text{H}_d$), 9.10 (d, 1H, $J=8$ Hz, $-\text{H}_6$).
^{13}C-NMR (CDCl₃, ppm):	8.7 ($-\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_3$), 19.3 ($-\text{CH}_3$), 22.3 ($-\text{CH}(\text{CH}_3)_2$), 24.1 ($-\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_3$), 30.9 ($-\text{CH}(\text{CH}_3)_2$), 46.1 ($-\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_3$), 80.6 (Ar. -C), 82.3 (Ar. -C), 84.5 (Ar. -C), 86.1 (Ar. -C), 115.8 (Ar. -C), 117.9 (Ar. -C), 121.9 (Ar. -C), 128.4 (Ar. -C), 128.5 (Ar. -C), 128.9 (Ar. -C), 129.5 (Ar. -C), 137.8 (Ar. -C), 138.1 (Ar. -C), 144.7 (Ar. -C), 146.2 (Ar. -C), 147.4 (Ar. -C), 151.3 (Ar. -C).
IR (cm⁻¹)	3049, 2977, 2953, 2926, 2868, 2851, 1595, 1569, 1531, 1505,

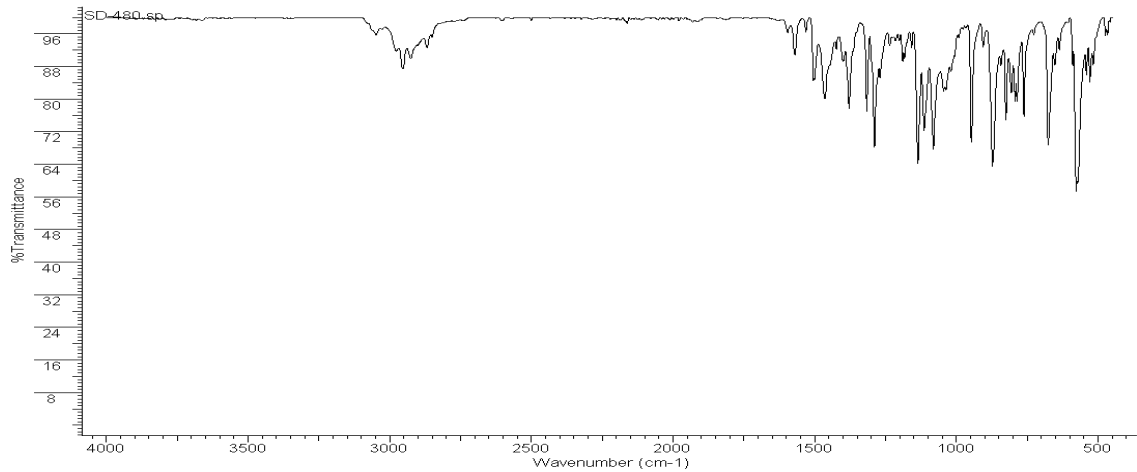
1464, 1423, 1398, 1378, 1363, 1316 (-SO ₂), 1289, 1269, 1235, 1214, 1201, 1189, 1158, 1136 (-SO ₂), 1114, 1081, 1044, 1019, 990, 947, 905, 872, 842, 825, 806, 793, 785, 761, 675, 652, 635, 605, 589, 577 (-SO ₂), 540, 528, 516, 505, 465.



Şekil-3.25. { [N-kinolin-8-il-4-n-propil-benzensülfonamido]-(*p*-simen)-kloro-rutenyum(II) } bileşiğinin ¹H-NMR spektrumu ve fonksiyonel grupların pik eşleştirmeleri.



Şekil-3.26. {[N-kinolin-8-il-4-n-propil-benzensülfonamido]-(*p*-simen)-kloro-rutenyum(II)} bileşiğinin ^{13}C -NMR spektrumu ve fonksiyonel grupların pik eşleştirmeleri.



Şekil-3.27. {[N-kinolin-8-il-4-n-propil-benzensülfonamido]-(*p*-simen)-kloro-rutenyum(II)} bileşiğinin FT-IR spektrumu.

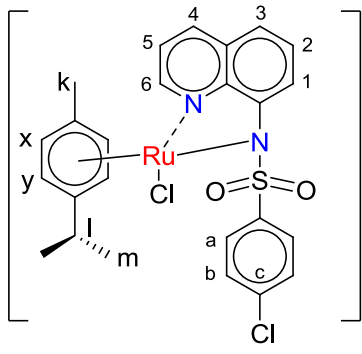
{[N-kinolin-8-il-4-n-propil-benzensülfonamido]-(*p*-simen)-kloro-rutenyum(II)} bileşiğinin ^1H -NMR' ı incelendiğinde görülmektedir ki, arilsülfonamit işlevsel grubu üzerindeki $-\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_3$ süstitüentinin protonlarının pikleri $\delta_{\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_3} = 0.83$ ppm' de 2 protona tekabül eden integral yüksekliği ile triplet, $\delta_{\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_3} = 1.37$ ppm' de 3 protona tekabül eden integral yüksekliği ile triplet olarak, $\delta_{\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_3} = 3.10$ ppm' de 2 protona tekabül eden integral yüksekliği ile multipler, -(*p*-simen) ligandı üzerindeki protonlar $\delta_{\text{Hm}} = 0.92$ ppm ve 1.07 ppm' de toplamda 6 protona tekabül eden integral yüksekliği ile doublet, $\delta_{\text{Hk}} = 2.34$ ppm' de 3 protona tekabül eden integral yüksekliği ile singlet, $\delta_{\text{Hl}} = 2.61$ ppm' de 1 protona tekabül eden integral yüksekliği ile multipler, $\delta_{\text{Hy}} = 5.86$ ppm' de 2 protona tekabül eden integral yüksekliği ile doublet, $\delta_{\text{Hx}} = 6.24$ ppm' de 2 protona tekabül eden integral yüksekliği ile doublet olarak gözlemlendi. Aynı zamanda, ligandın -NH protonunun pikinin beklendiği gibi kaybolduğu gözlemlenmekle beraber Ar-H' lere ait piklerde $\delta = 6.96-9.10$ ppm aralığında gözlemlendi (Şekil-3.25.).

Bileşiğin ^{13}C -NMR' ı incelendiğinde ise $-\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_3$ grubuna ait karbonlarının pikleri de $\delta_{\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_3} = 8.7$ ppm' de, $\delta_{\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_3} = 24.1$ ppm' de, $\delta_{\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_3} = 46.1$ ppm' de gözlemlendi. -(*p*-simen) ligandına ait karbon pikleri de $\delta_{\text{CH}_3} = 19.3$ ppm' de, $\delta_{\text{-(CH(CH}_3)_2)} = 22.2$ ve 22.3 ppm' de ve $\delta_{\text{-(CH(CH}_3)_2)} = 30.9$ ppm' de gözlemlendiler. Ar-C'

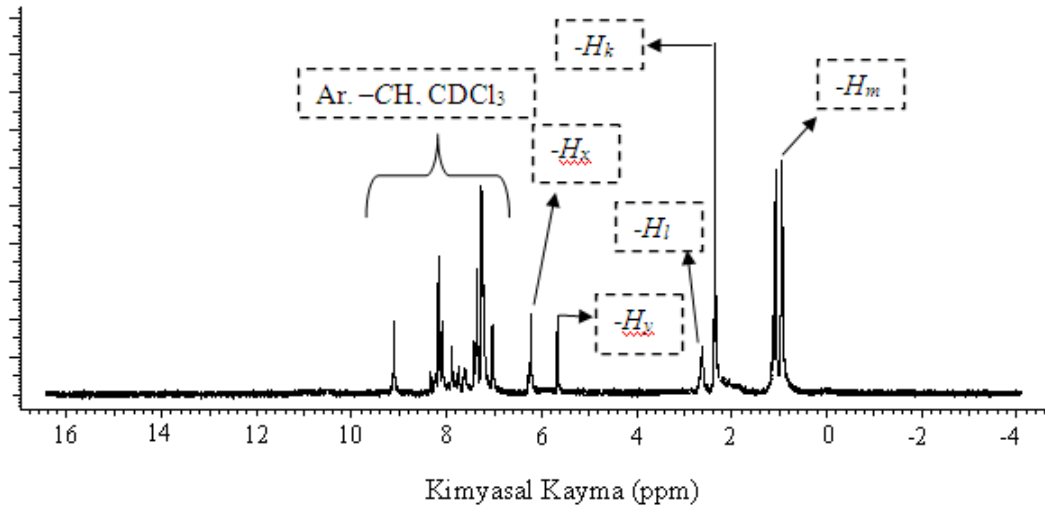
lara ait pikler de $\delta = 80.6\text{--}151.3$ ppm arasında gözlemlendi (Şekil–3.26.). (9) numarası ile gösterilen bileşiğin IR spektrum verileri incelendiğinde, $\nu_{\text{asSO}_2} = 1316$, $\nu_{\text{sSO}_2} = 1136$ ve $\Delta_{\text{SO}_2} = 577 \text{ cm}^{-1}$ frekanslarında maddenin karakterizasyonunu doğrulayıcı titreşim piklerine sahip olduğu görüldü (Şekil–3.27.).

3.2.4. {[N-kinolin-8-il-4-kloro-benzensülfonamido]-(*p*-simen)-kloro-rutenyum(II)} (10) bileşiği

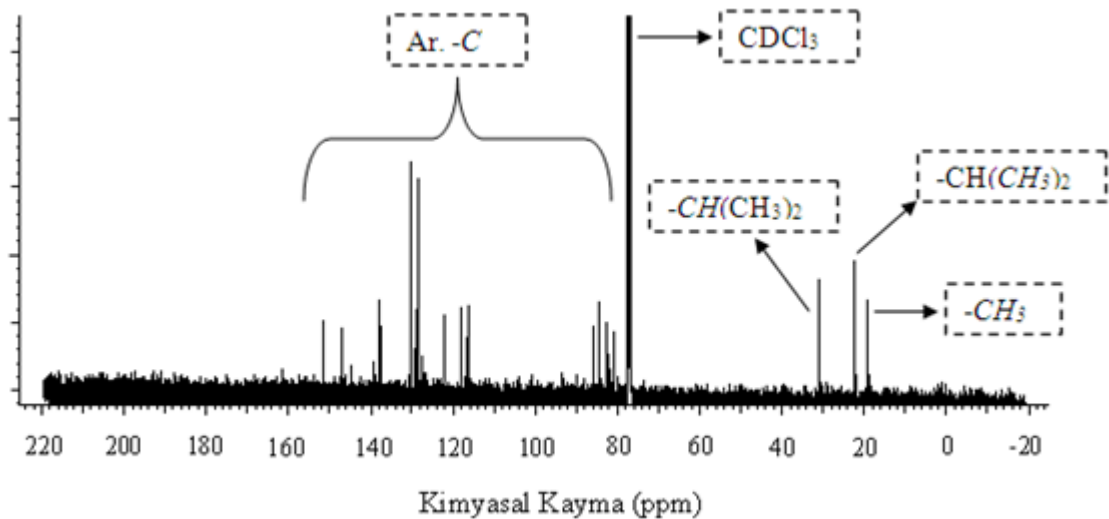
Tablo–3.10. {[N-kinolin-8-il-4-kloro-benzensülfonamido]-(*p*-simen)-kloro-rutenyum(II)} (10) bbileşiğinin fiziksel özellikleri ile analitik, FT-IR, ^1H ve ^{13}C NMR verileri.

Kimyasal Yapı	
Renk	Koyu Kırmızı
% Verim	80 %
Erime Noktası	171–172°C
Kapalı Formülü	$\text{C}_{25}\text{H}_{24}\text{Cl}_2\text{N}_2\text{O}_2\text{RuS}$
Molekül Ağırlığı	588,526 g/mol
Elementel Analiz Verileri	Hesaplanan: C:50,85, H:4,44, Cl:12,01, N:4,74, O:5,42, Ru:17,12, S:5,43 Bulunan:C:50,91, H:4,40, N:4,78, S:5,49.
^1H-NMR (CDCl₃, δ ppm):	0,94 ve 1,09 (d, d, 6H, $J=8$ Hz, $-H_m$), 2,36 (s, 3 H, $-H_k$), 2,63 (m, 1H, $-H_l$), 5,67 (d, 2H, $J=4$ Hz, $-H_y$), 6,23 (d, 2H, $J=4$ Hz, $-H_x$), 7,03-7,28 (m, 4H, $-H_{2-5}$), 7,36 (d, 2H, $J=8$ Hz, $-H_b$), 8,10 (d, 1H, $J=8$ Hz, $-H_j$), 8,19 (d, 2H, $J=8$ Hz, $-H_a$), 9,12 (d, 1H, $J=8$ Hz, $-H_6$).
^{13}C-NMR (CDCl₃, ppm):	19.3 ($-\text{CH}_3$), 22.2-22.3 ($-\text{CH}(\text{CH}_3)_2$), 31.0 ($-\text{CH}(\text{CH}_3)_2$), 80.7 (Ar. -C), 82.4 (Ar. -C), 84.3 (Ar. -C), 85.9 (Ar. -C), 116.4 (Ar. -C), 117.9 (Ar. -C), 122.1 (Ar. -C), 127.7 (Ar. -C), 128.5 (Ar. -C), 128.9 (Ar. -C), 129.5 (Ar. -C), 130.2 (Ar. -C), 137.5 (Ar. -C), 137.9 (Ar. -C), 139.4 (Ar. -C), 144.7 (Ar. -C), 151.5 (Ar. -C).
IR (cm⁻¹)	3055, 3010, 2960, 2869, 1572, 1532, 1532, 1502, 1465, 1446, 1422, 1392, 1377, 1315 ($-\text{SO}_2$), 1298, 1278, 1270, 1233, 1214,

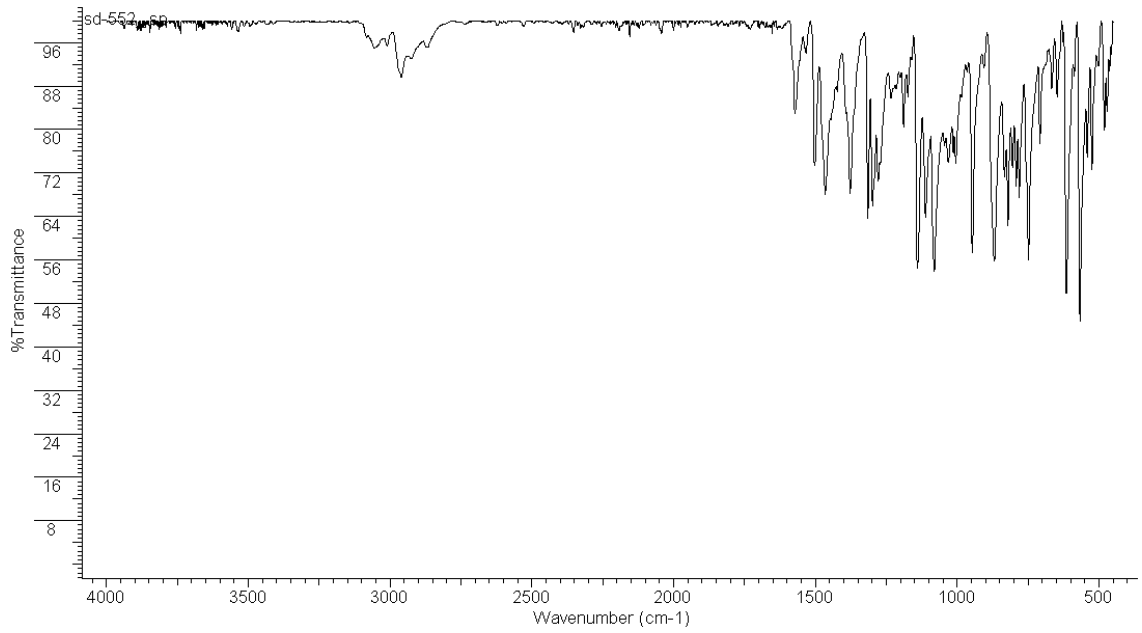
	1189, 1173, 1161, 1140 (-SO ₂), 1111, 1080, 1044, 1031, 1013, 1005, 985, 965, 946, 905, 868, 833, 821, 805, 792, 781, 748, 708, 693, 666, 646, 614, 587, 567 (-SO ₂), 541, 524, 501, 480, 470, 461, 455.
--	----------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------



Şekil-3.28.4.1. {[N-kinolin-8-il-4-kloro-benzensülfonamido]-(*p*-simen)-kloro-rutenyum(II)} bileşiğinin ¹H-NMR spektrumu ve fonksiyonel grupların pik eşleştirmeleri.



Şekil-3.29. {[N-kinolin-8-il-4-kloro-benzensülfonamido]-(*p*-simen)-kloro-rutenyum(II)} bileşiğinin ¹³C-NMR spektrumu ve fonksiyonel grupların pik eşleştirmeleri.



Şekil-3.30. {[N-kinolin-8-il-4-kloro-benzensülfonamido]-(*p*-simen)-kloro-rutenyum(II)} bileşiğinin FT-IR spektrumu.

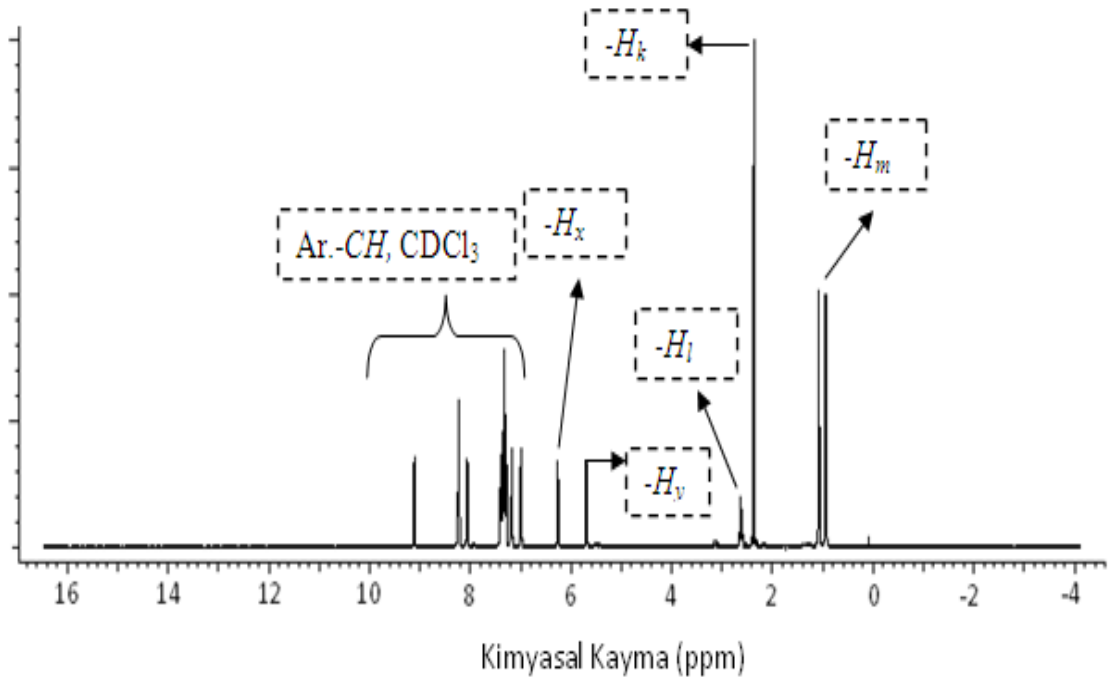
{[N-kinolin-8-il-4-kloro-benzensülfonamido]-(*p*-simen)-kloro-rutenyum(II)} bileşiğinin $^1\text{H-NMR}$ ' ı incelendiğinde görülmektedir ki, -(*p*-simen) ligandı üzerindeki protonlar $\delta_{Hm} = 0.94$ ppm ve 1.08 ppm' de toplamda 6 protona tekabül eden integral yüksekliği ile doublet, $\delta_{Hk} = 2.36$ ppm' de 3 protona tekabül eden integral yüksekliği ile singlet, $\delta_{Hl} = 2.63$ ppm' de 1 protona tekabül eden integral yüksekliği ile multiyet, $\delta_{Hy} = 5.67$ ppm' de 2 protona tekabül eden integral yüksekliği ile doublet, $\delta_{Hx} = 6.23$ ppm' de 2 protona tekabül eden integral yüksekliği ile doublet olarak gözlemlendi. Aynı zamanda, ligandın -NH protonunun pikinin beklendiği gibi kaybolduğu gözlemlenmekle beraber Ar-H' lere ait piklerde $\delta = 7.03-9.12$ ppm aralığında gözlemlendi (Şekil-3.28.). Bileşiğin $^{13}\text{C-NMR}$ ' ı incelendiğinde ise -(*p*-simen) ligandına ait karbon pikleri de $\delta_{CH_3} = 19.3$ ppm' de, $\delta_{-(CH(CH_3)_2)} = 22.2$ ve 22.3 ppm' de ve $\delta_{-(CH(CH_3)_2)} = 31.0$ ppm' de gözlemlendiler. Ar-C' lara ait pikler de $\delta = 80.7-151.5$ ppm arasında gözlemlendi (Şekil-3.29.).

(10) numarası ile gösterilen bileşiğin IR spektrum verileri incelendiğinde, $\nu_{asSO_2} = 1315$, $\nu_{sSO_2} = 1140$ ve $\Delta_{SO_2} = 567$ cm^{-1} frekanslarında maddenin karakterizasyonunu doğrulayıcı titreşim piklerine sahip olduğu görüldü (Şekil-3.30.).

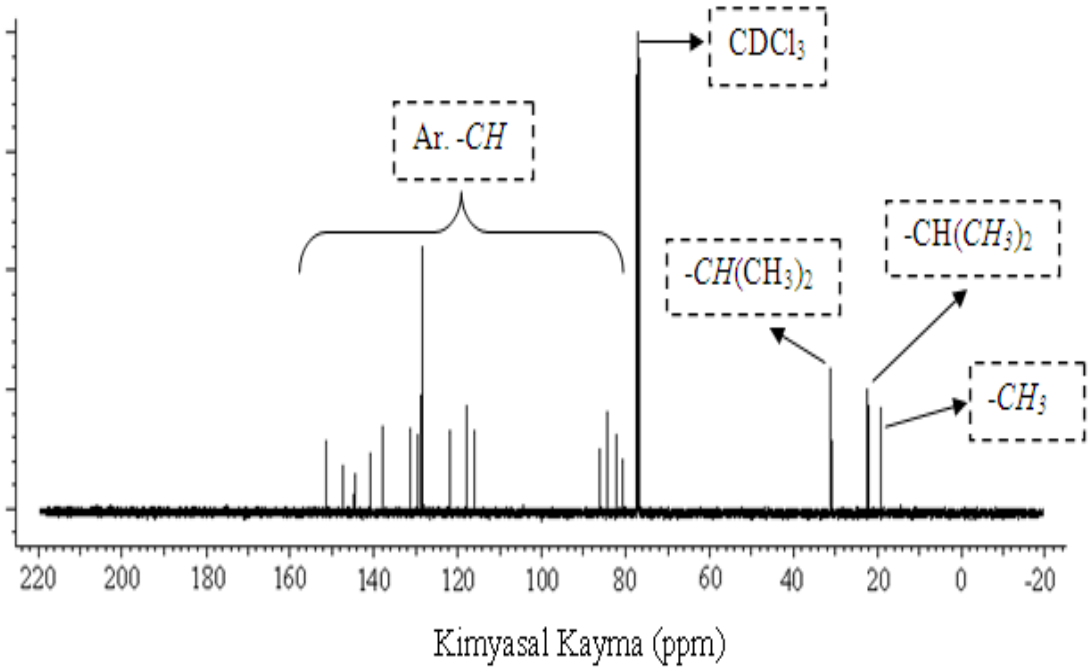
3.2.5. {[N-kinolin-8-il-benzensülfonamido]-(*p*-simen)-kloro-rutenyum(II)} (11) bileşiği

Tablo–3.11. {[N-kinolin-8-il-benzensülfonamido]-(*p*-simen)-kloro-rutenyum(II)} (11) bileşiğinin fiziksel özellikleri ile analitik, FT-IR, ^1H ve ^{13}C NMR verileri.

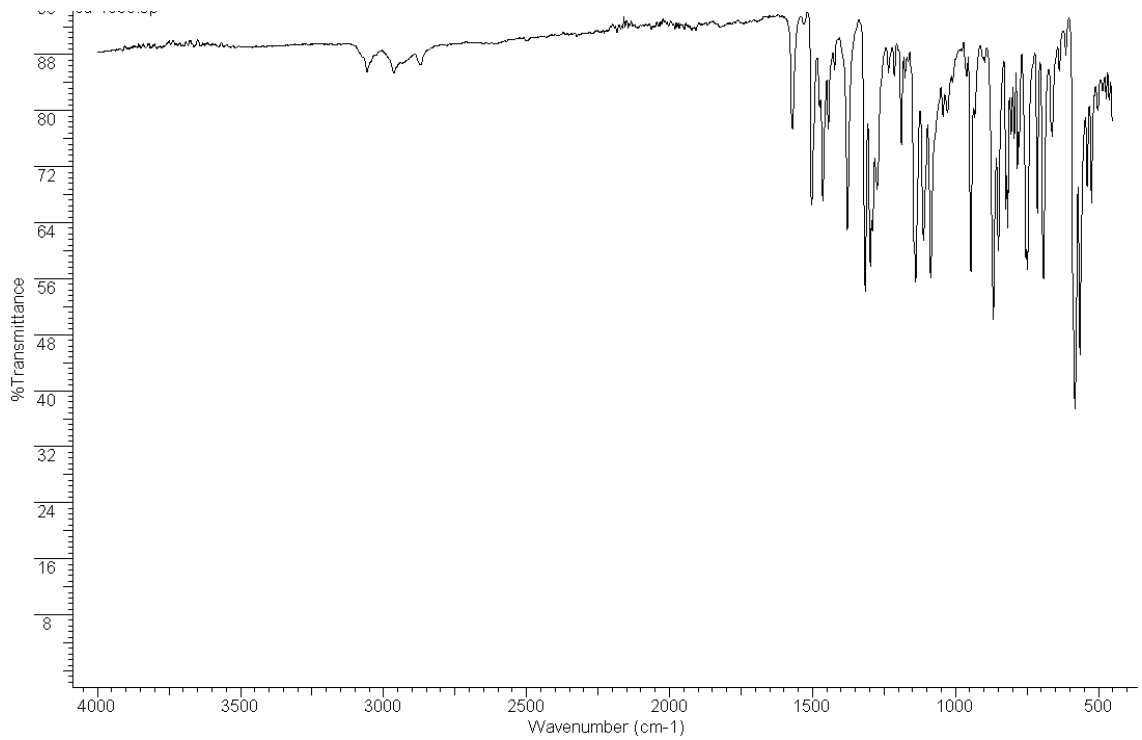
Kimyasal Yapı	
Renk	Koyu Kırmızı
% Verim	% 83
Erime Noktası	256–257°C
Kapalı Formülü	C ₂₅ H ₂₅ ClN ₂ O ₂ RuS
Molekül Ağırlığı	553,63 g/mol
Elementel Analiz Verileri	Hesaplanan: C:54,00, H:4,89, Cl:6,38, N:5,04, O:5,75, Ru:18,18, S:5,77 Bulunan: C: 54,12, H:4,81, N:5,14, S:5,69.
^1H-NMR (CDCl₃, δ ppm):	0,93 and 1,08 (d, d, 6H, $J=8$ Hz, $-H_m$), 2,37 (s, 3 H, $-H_k$), 2,62 (m, 1H, $-H_l$), 5,69 (d, 2H, $J=4$ Hz, $-H_y$), 6,26 (d, 2H, $J=4$ Hz, $-H_x$), 6,98-7,41 (m, 4H, $-H_{2-5}$, $-H_{b,c}$), 8,06 (d, 1H, $J=8$ Hz, $-H_1$), 8,23 (d, 2H, $J=8$ Hz, $-H_a$), 9,11 (d, 1H, $J=8$ Hz, $-H_6$).
^{13}C-NMR (CDCl₃, ppm):	19.3 ($-CH_3$), 22.1, 22.3 ($-CH(CH_3)_2$), 30.9 ($-CH(CH_3)_2$), 80.5 (Ar. -C), 82.3 (Ar. -C), 84.4 (Ar. -C), 86.1 (Ar. -C), 116.0 (Ar. -C), 117.9 (Ar. -C), 121.9 (Ar. -C), 128.4 (Ar. -C), 128.6 (Ar. -C), 128.9 (Ar. -C), 129.5 (Ar. -C), 131.3 (Ar. -C), 137.8 (Ar. -C), 140.9 (Ar. -C), 144.7 (Ar. -C), 147.2 (Ar. -C), 151.3 (Ar. -C).
IR (cm⁻¹)	3058, 2964, 2935, 2870, 1570, 1531, 1503, 1475, 1464, 1445, 1423, 1378, 1316 ($-\text{SO}_2$), 1298, 1290, 1274, 1234, 1214, 1189, 1176, 1165, 1139 ($-\text{SO}_2$), 1112, 1087, 1044, 1028, 1010, 961, 946, 933, 898, 868, 850, 824, 817, 805, 795, 783, 777, 753, 714, 692, 662, 637, 614, 582 ($-\text{SO}_2$), 565, 539, 524, 502, 473, 463.



Şekil-3.31. { [N-kinolin-8-il-benzensulfonamido]-(*p*-simen)-kloro-rutenyum(II) } bileşiğinin $^1\text{H-NMR}$ spektrumu ve fonksiyonel grupların pik eşleştirmeleri.



Şekil-3.32. { [N-kinolin-8-il-benzensulfonamido]-(*p*-simen)-kloro-rutenyum(II) } bileşiğinin $^{13}\text{C-NMR}$ spektrumu ve fonksiyonel grupların pik eşleştirmeleri.



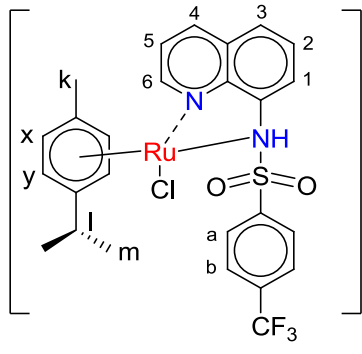
Şekil-3.33. { [N-kinolin-8-il-benzensulfonamido]-(*p*-simen)-kloro-rutenyum(II) } bileşiğinin FT-IR spekturumu.

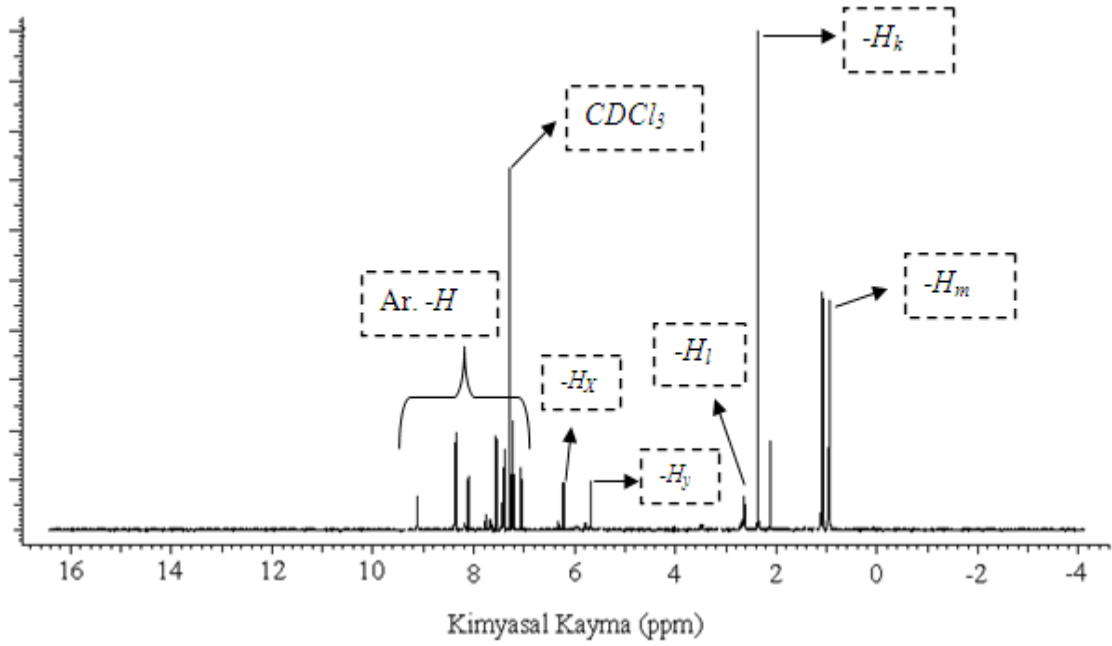
{ [N-kinolin-8-il-benzensulfonamido]-(*p*-simen)-kloro-rutenyum(II) } bileşiğinin ^1H -NMR' ı incelendiğinde görülmektedir ki, -(*p*-simen) ligandı üzerindeki protonlar $\delta_{-H_m} = 0.93$ ppm ve 1.08 ppm' de toplamda 6 protona tekabül eden integral yüksekliği ile doublet, $\delta_{-H_k} = 2.37$ ppm' de 3 protona tekabül eden integral yüksekliği ile singlet, $\delta_{-H_l} = 2.62$ ppm' de 1 protona tekabül eden integral yüksekliği ile multipler, $\delta_{-H_y} = 5.69$ ppm' de 2 protona tekabül eden integral yüksekliği ile doublet, $\delta_{-H_x} = 6.26$ ppm' de 2 protona tekabül eden integral yüksekliği ile doublet olarak gözlemlendi. Aynı zamanda, ligandın -NH protonunun pikinin beklendiği gibi kaybolduğu gözlemlenmekle beraber Ar-H' lere ait piklerde $\delta = 6.98$ – 9.11 ppm aralığında gözlemlendi (Şekil-3.31.). Bileşiğin ^{13}C -NMR' ı incelendiğinde ise -(*p*-simen) ligandına ait karbon pikleri de $\delta_{-CH_3} = 19.3$ ppm' de, $\delta_{-(CH(CH_3)_2)} = 22.1$ ve 22.2 ppm' de ve $\delta_{-(CH(CH_3)_2)} = 30.9$ ppm' de gözlemlendiler. Ar-C' lara ait pikler de $\delta = 80.5$ – 151.3 ppm arasında gözlemlendi (Şekil-3.32.).

(11) numarası ile gösterilen bileşiğin IR spektrum verileri incelendiğinde, $\nu_{asSO_2} = 1316$, $\nu_{sSO_2} = 1139$ ve $\Delta_{SO_2} = 582$ cm^{-1} frekanslarında maddenin karakterizasyonunu doğrulayıcı titreşim piklerine sahip olduğu görüldü (Şekil-3.33.).

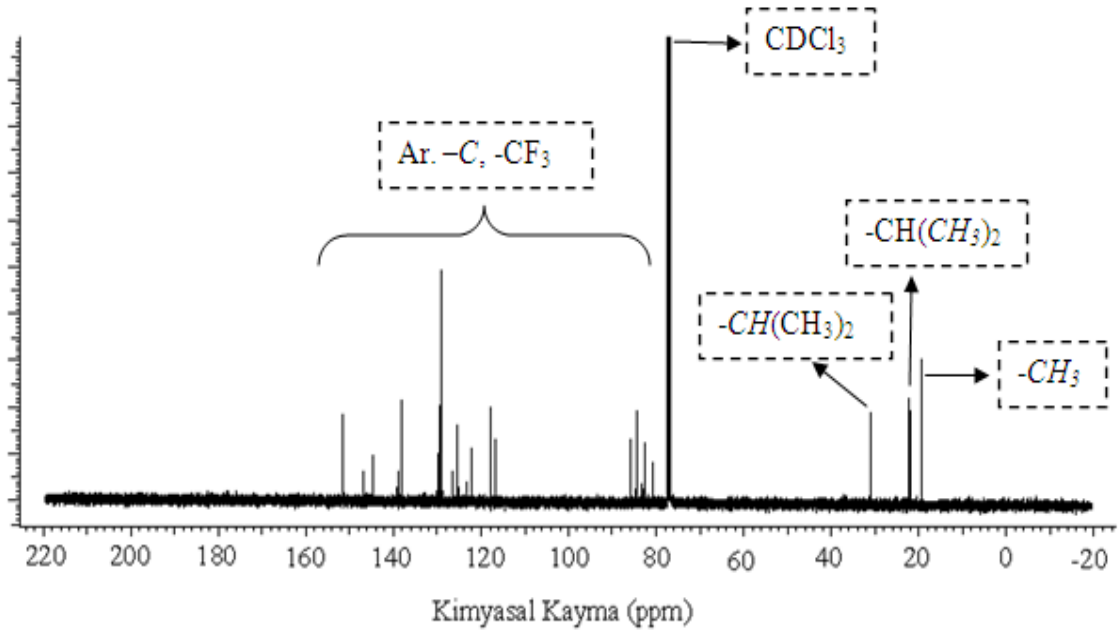
3.2.6. {[N-kinolin-8-il-4-(triflourometil)-benzensulfonamido]-(*p*-simen)-kloro-rutenyum(II)} (12) bileşiği

Tablo–3.12. {[N-kinolin-8-il-4-(triflourometil)-benzensulfonamido]-(*p*-simen)-kloro-rutenyum(II)} (12) bileşiğinin fiziksel özellikleri ile analitik, FT-IR, ¹H ve ¹³C NMR verileri.

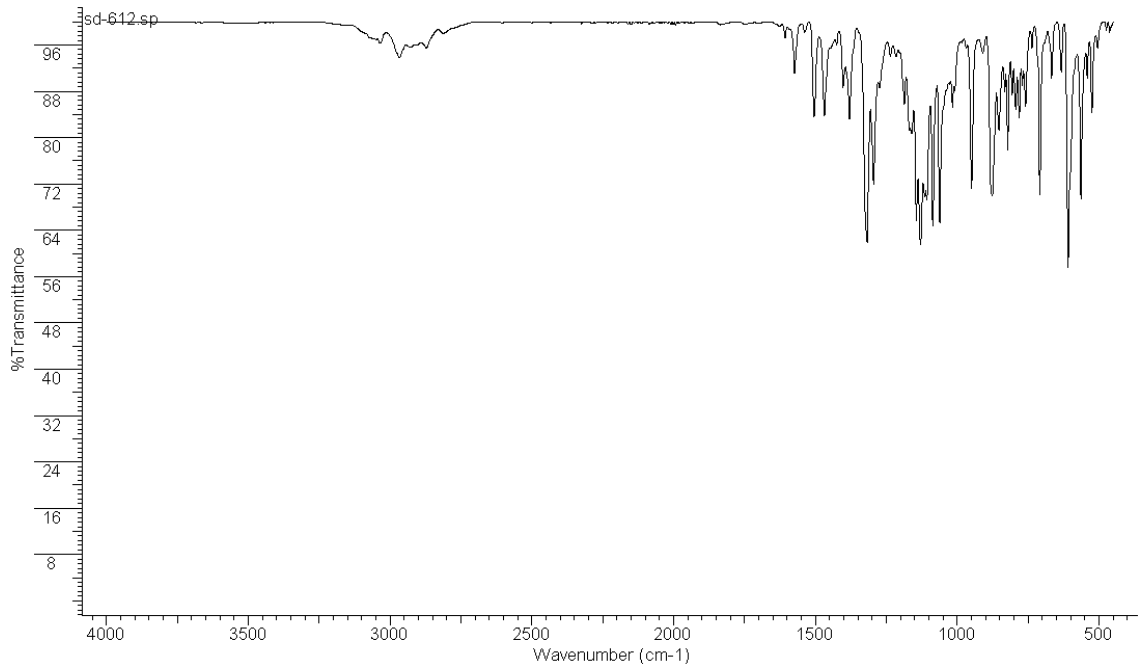
Kimyasal Yapı	
Renk	Koyu Kırmızı
% Verim	% 84
Erime Noktası	245–247°C
Kapalı Formülü	C ₂₆ H ₂₄ ClF ₃ N ₂ O ₂ RuS
Molekül Ağırlığı	622,06 g/mol
Elementel Analiz Verileri	Hesaplanan: C:50,20, H:3,89, Cl:5,70, F:9,16, N:4,50, O:5,14, Ru:16,25, S:5,15 Bulunan: C:50,12, H:3,96, N:4,40, S:5,22.
¹H-NMR (CDCl₃, δ ppm):	0,94 and 1,09 (d, d, 6H, <i>J</i> =8 Hz, - <i>H_m</i>), 2,36 (s, 3 H, - <i>H_k</i>), 2,63 (m, 1H, - <i>H_l</i>), 5,68 (d, 2H, <i>J</i> =4 Hz, - <i>H_y</i>), 6,23 (d, 2H, <i>J</i> =4 Hz, - <i>H_x</i>), 7,05-7,41 (m, 4H, - <i>H₂₋₅</i>), 7,55 (d, 2H, <i>J</i> =8 Hz, - <i>H_b</i>), 8,10 (d, 1H, <i>J</i> =8 Hz, - <i>H_l</i>), 8,37 (d, 2H, <i>J</i> =8 Hz, - <i>H_a</i>), 9,12 (d, 1H, <i>J</i> =8 Hz, - <i>H₆</i>).
¹³C-NMR (CDCl₃, ppm):	19.3 (-CH ₃), 22.1–22.3 (-CH(CH ₃) ₂), 30.9 (-CH(CH ₃) ₂), 80.7 (Ar. -C), 82.4 (Ar. -C), 84.4 (Ar. -C), 85.9 (Ar. -C), 116.6 (Ar. -C), 117.9 (Ar. -C), 122.2 (Ar. -C), 125.3-125.5 (-CF ₃), 126.5 (Ar. -C), 126.6 (Ar. -C), 128.9 (Ar. -C), 129.6 (Ar. -C), 133.0 (Ar. -C), 137.9 (Ar. -C), 138.7 (Ar. -C), 139.3 (Ar. -C), 144.6 (Ar. -C), 151.6 (Ar. -C).
IR (cm⁻¹)	3035, 2967, 2929, 2872, 2812, 1607, 1573, 1538, 1505, 1468, 1402, 1379, 1317 (-SO ₂), 1294, 1235, 1215, 1186, 1160, 1144 (-SO ₂), 1129, 1107, 1086, 1061, 1016, 949, 910, 876, 852, 832, 821, 806, 793, 781, 770, 759, 736, 708, 666, 632, 609, 563 (-SO ₂), 541, 524, 504, 472.



Şekil-3.34. {[N-kinolin-8-il-4-(triflourometil)-benzenülfonamido]-(*p*-simen)-klororutenyum(II)} bileşiğinin ^1H -NMR spektrumu ve fonksiyonel grupların pik eşleştirmeleri.



Şekil-3.35. {[N-kinolin-8-il-4-(triflourometil)-benzenülfonamido]-(*p*-simen)-klororutenyum(II)} bileşiğinin ^{13}C -NMR spektrumu ve fonksiyonel grupların pik eşleştirmeleri.



Şekil-3.36. {[N-kinolin-8-il-4-(triflourometil)-benzensülfonamido]-(*p*-simen)-kloro-rutenyum(II)} bileşiğinin FT-IR spektrumu.

{[N-kinolin-8-il-4-(triflourometil)-benzensülfonamido]-(*p*-simen)-kloro-rutenyum(II)} bileşiğinin $^1\text{H-NMR}$ ı incelendiğinde, -(*p*-simen) ligandı üzerindeki protonlar $\delta_{-H_m} = 0.94$ ppm ve 1.09 ppm' de toplamda 6 protona tekabül eden integral yüksekliği ile doublet, $\delta_{-H_k} = 2.36$ ppm' de 3 protona tekabül eden integral yüksekliği ile singlet, $\delta_{-H_l} = 2.63$ ppm' de 1 protona tekabül eden integral yüksekliği ile multipler, $\delta_{-H_y} = 5.68$ ppm' de 2 protona tekabül eden integral yüksekliği ile doublet, $\delta_{-H_x} = 6.23$ ppm' de 2 protona tekabül eden integral yüksekliği ile doublet olarak gözlemlendi. Aynı zamanda, ligandın -NH protonunun pikinin beklendiği gibi kaybolduğu Ar-H' lere ait piklerde $\delta = 7.05$ – 9.12 ppm aralığında gözlemlendi (Şekil-3.34.).

Bileşiğin $^{13}\text{C-NMR}$ ı incelendiğinde ise -(*p*-simen) ligandına ait karbon piklerinin $\delta_{-CH_3} = 19.3$ ppm' de, $\delta_{-(CH(CH_3)_2)} = 22.1$ ve 22.3 ppm' de ve $\delta_{-(CH(CH_3)_2)} = 30.9$ ppm' de gözlemlendiler. Ar-C' lara ait pikler de $\delta = 80.7$ – 151.6 ppm arasında, $-\text{CF}_3$ karbonlarına ait olan piklerde $\delta = 125.3$ – 125.5 ppm arasında gözlemlendi (Şekil-3.35.).

(12) numarası ile gösterilen bileşiğin IR spektrum verileri incelendiğinde, $\nu_{\text{asSO}_2} = 1317$, $\nu_{\text{sSO}_2} = 1129$ ve $\Delta_{\text{SO}_2} = 563$ cm^{-1} frekanslarında maddenin karakterizasyonunu doğrulayıcı titreşim piklerine sahip olduğu görüldü (Şekil-3.36.).

3.3. Tek Kristal Analiz Çalışması

3.3.1. X-ışını yapısal analizleri

{[N-kinolin-8-il-4-metoksi-benzensülfonamido]-(*p*-simen)-kloro-rutenyum(II)} (8) ve {[N-kinolin-8-il-4-n-propil-benzensülfonamido]-(*p*-simen)-kloro-rutenyum(II)} (9) bileşiklerinin tek kristalleri cam fiber tipinde inert perfloropolieter üzerine yerleştirildi ve Bruker APEX2 CCD diffractometrenin soğutucusunda soğutuldu. Yapılar SHELXL-97 kullanılarak F^2 de en küçük kareler metodu ile tanımlandı ve (SIR97) direct metotları ile çözümlendi [53,54]. Karbonlara bağlı bütün H atomları ideal pozisyonlarında hesaplanarak tanıtıldı. Moleküllerin çizimleri ORTEP32 yardımı ile gerçekleştirildi [55]. Kristal verileri ve parametreleri Tablo-3.13.toplu olarak görülmektedir.

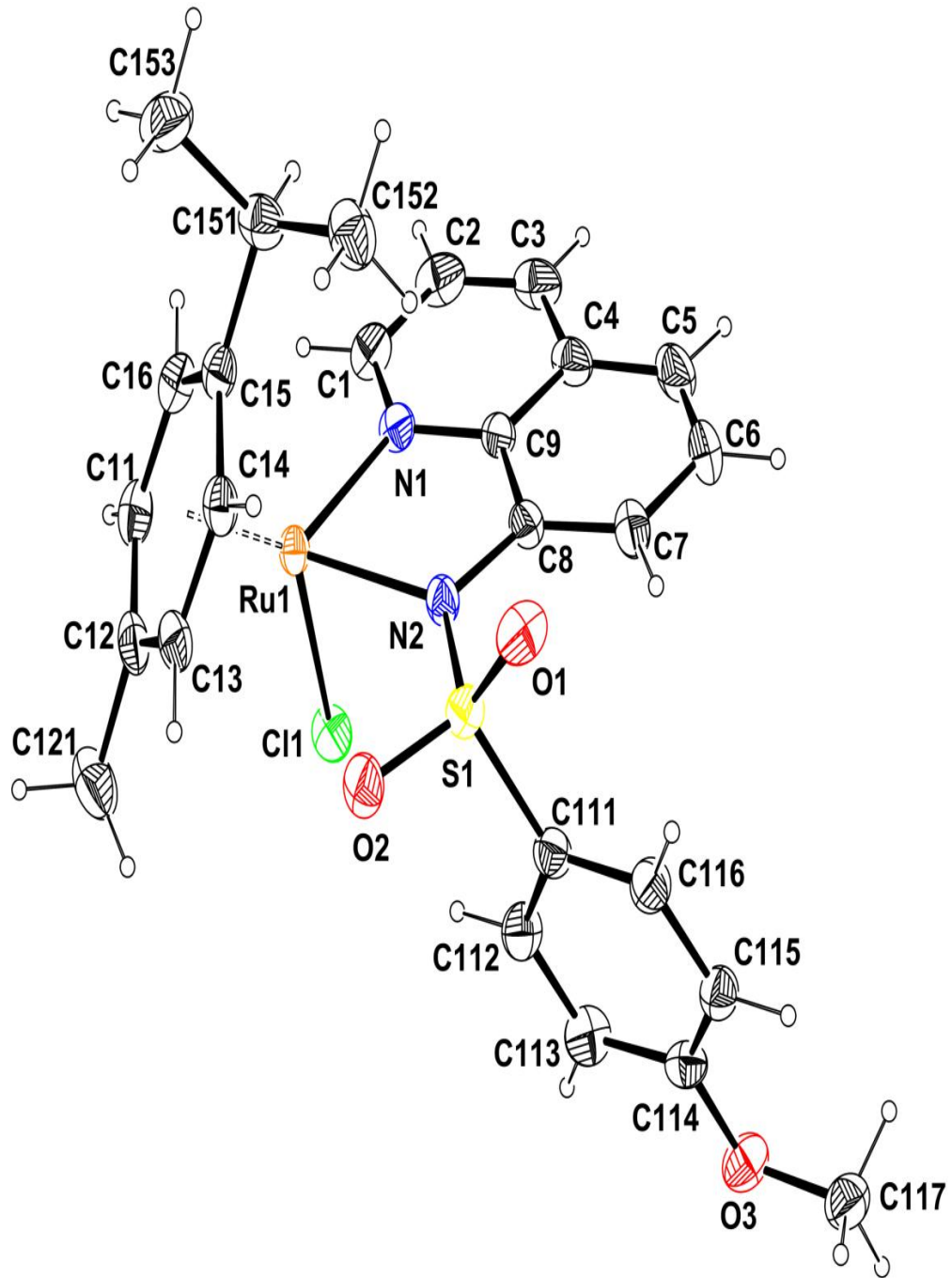
Tablo-3.13. {[N-kinolin-8-il-4-metoksi-benzensülfonamido]-(*p*-simen)-kloro-rutenyum(II)} (8) ve {[N-kinolin-8-il-4-n-propil-benzensülfonamido]-(*p*-simen)-kloro-rutenyum(II)} (9) bileşikleri için kristal verileri.

Tanımlama Kodu	(8)	(9)
Kapalı Formül	$C_{26} H_{27} Cl N_2 O_3 Ru S$	$C_{28} H_{31} Cl N_2 O_2 Ru S$
Molekül Ağırlığı	584.08	596.13
Sıcaklık, K	180(2)	180(2)
Dalga Boyu, Å	0.71073	0.71073
Kristal Sistem	Monoklinik	Monoklinik
Uzay Grubu	$P2_1/n$	$P2_1/c$
a, Å	14.4087(17)	10.5377(12)
b, Å	11.6057(14)	13.6881(14)
c, Å	16.2028(19)	17.987(2)
α (°)	90.0	90.0
β (°)	116.146(2)	95.771(5)
γ (°)	90.0	90.0
Hacim, Å ³	2432.2(5)	2581.3(5)
Z	4	4

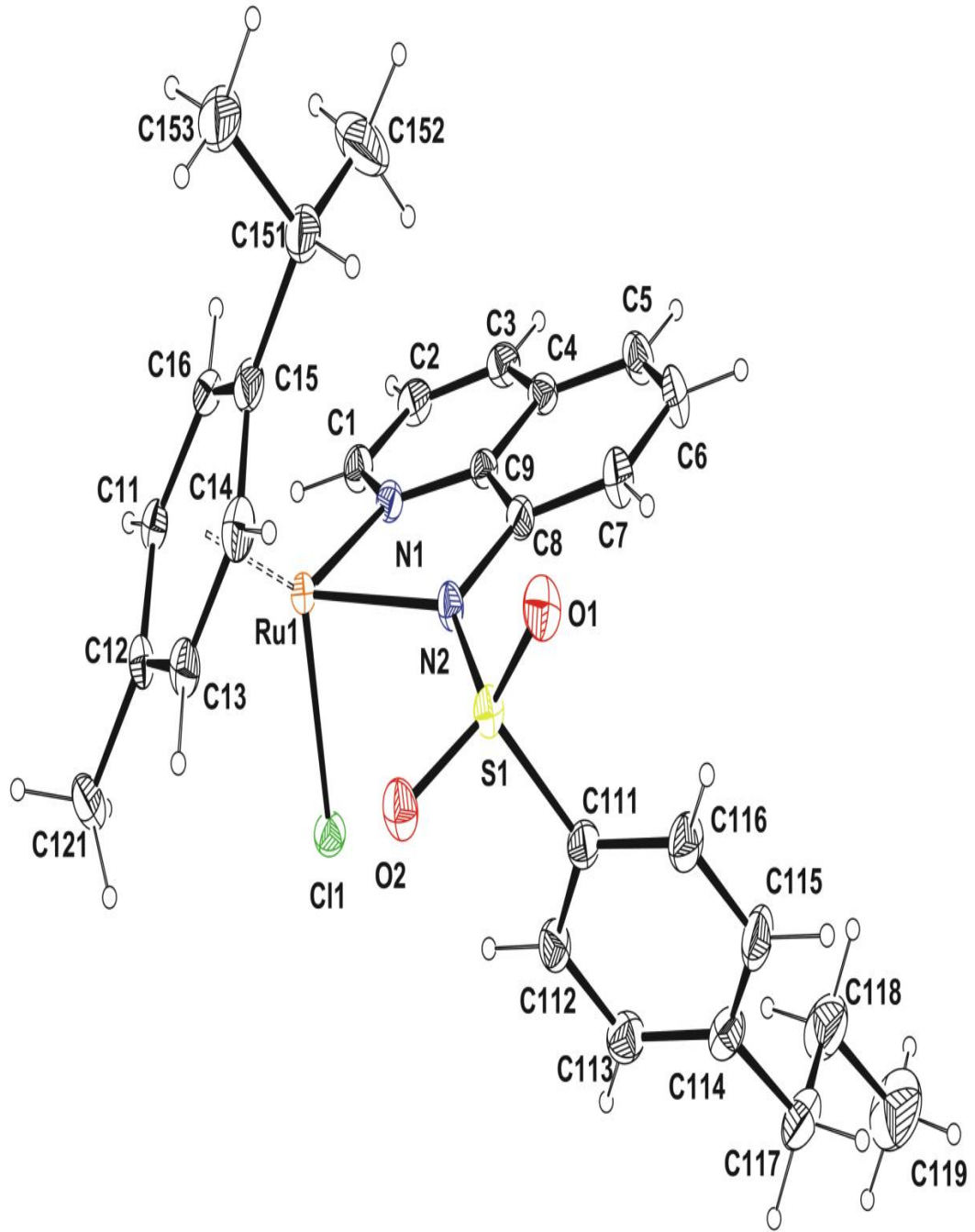
Yoğunluk (hesp.), Mg/m ³	1.595	1.534
Abs. katsayısı, mm ⁻¹	0.872	0.821
F(000)	1192	1224
Kristal Boyutu, mm ³	0.50 x 0.45 x 0.25	0.48 x 0.48 x 0.10
Teta aralığı, °	2.25 to 30.03	1.87 to 29.24
Toplanan yansımalar	49026	21457
Bağımsız yansımalar (R _{int})	7061 (0.0242)	6964 (0.0243)
Bütünlük, %	99.2	99.1
Abs.doğrulama	Multi-scan	Multi-scan
Maks. and min. iletim	0.7462 and 0.6219	0.7458 and 0.6462
Ayrıntılandırma Yöntemi	F ²	F ²
Veri /Başlıklar/Parametreler	7061 / 0 / 311	6964 / 0 / 320
F ² deki uygunluk	1.062	1.059
R1, wR2 [I>2σ(I)]	0.0292, 0.0624	0.0250, 0.0581
R1, wR2 (all data)	0.0404, 0.0706	0.0298, 0.0604
Kalıntı yoğunluk, e.Å ⁻³	1.066 and -0.586	0.477 and -0.496
CCDC tanımlama no.	925980	925981

3.3.2. Kristal yapılar

C₂₆H₂₇ClN₂O₃RuS(**8**) ve C₂₈H₃₁Cl N₂O₂RuS(**9**) bileşiklerinin moleküler yapılarının görünüşleri Şekil-3.37. ve Şekil-3.38. de görülmektedir. Herikikompleksteki Ru iyonupseudo-tetrahedral geometriye sahiptir. Seçilen bağ uzunlukları ve açıları Tablo-3.14.de görülmektedir. Buradaki geometri bütün η⁶-rutenyum aren kompleksleri için yaygın bir geometridir [56-58].



Şekil-3.37. Atom etiketleri ile birlikte $C_{26}H_{27}ClN_2O_3RuS(8)$ bileşiğinin moleküler gösterimi (Elipsoidler % 50 olasılık seviyesinde çekilmiştir. H atomları isteğe bağlı olarak küçük küreler şeklinde temsil edilmiştir).



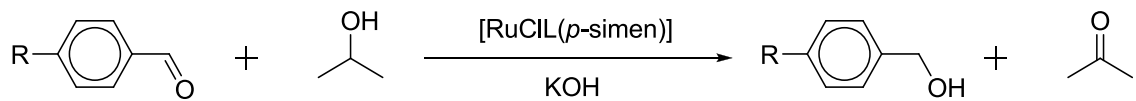
Şekil-3.38. Atom etiketleri ile birlikte $C_{28}H_{31}ClN_2O_2RuS$ (**9**) bileşiğinin moleküler gösterimi (Elipsoidler % 50 olasılık seviyesinde çekilmiştir. H atomları isteğe bağlı olarak küçük küreler şeklinde temsil edilmiştir).

Tablo-3.14. $C_{26}H_{27}ClN_2O_3RuS$ (8) ve $C_{28}H_{31}ClN_2O_2RuS$ (9) bileşiği için bağ uzunlukları (Å) ve açıları(°)

$C_{26}H_{27}ClN_2O_3RuS$ (8) Bileşiği	$C_{28}H_{31}ClN_2O_2RuS$ (9) Bileşiği
Bağ uzunlukları (Å)	
Ru(1)-Cg(1) 1.6799(9)	Ru(1)-Cg(1) 1.6666(7)
Ru(1)-N(1) 2.0965(16)	Ru(1)-N(1) 2.0852(14)
Ru(1)-N(2) 2.1285(16)	Ru(1)-N(2) 2.1236(13)
Ru(1)-Cl(1) 2.4322(5)	Ru(1)-Cl(1) 2.3981(5)
S(1)-O(2) 1.4382(15)	S(1)-O(2) 1.4392(13)
S(1)-O(1) 1.4424(16)	S(1)-O(1) 1.4496(12)
S(1)-N(2) 1.6157(16)	S(1)-N(2) 1.6146(14)
S(1)-C(111) 1.768(2)	S(1)-C(111) 1.7774(17)
N(1)-C(1) 1.324(3)	N(1)-C(1) 1.330(2)
N(1)-C(9) 1.373(3)	N(1)-C(9) 1.377(2)
N(2)-C(8) 1.400(2)	N(2)-C(8) 1.406(2)
Bağ Açıları (°)	
Cg(1)-Ru(1)-Cl(1) 127.01(4)	Cg(1)-Ru(1)-Cl(1) 127.27(3)
Cg(1)-Ru(1)-N(1) 131.54(5)	Cg(1)-Ru(1)-N(1) 130.32(4)
Cg(1)-Ru(1)-N(2) 131.93(5)	Cg(1)-Ru(1)-N(2) 130.13(4)
N(1)-Ru(1)-N(2) 76.86(6)	N(1)-Ru(1)-N(2) 77.10(5)
N(1)-Ru(1)-Cl(1) 84.31(5)	N(1)-Ru(1)-Cl(1) 85.09(4)
N(2)-Ru(1)-Cl(1) 87.46(5)	N(2)-Ru(1)-Cl(1) 90.18(4)
O(2)-S(1)-O(1) 116.55(10)	O(2)-S(1)-O(1) 116.60(8)
O(2)-S(1)-N(2) 107.43(9)	O(2)-S(1)-N(2) 107.34(7)
O(1)-S(1)-N(2) 111.55(9)	O(1)-S(1)-N(2) 112.02(7)
O(2)-S(1)-C(111) 107.18(10)	O(2)-S(1)-C(111) 108.86(8)
O(1)-S(1)-C(111) 106.93(9)	O(1)-S(1)-C(111) 106.36(8)
N(2)-S(1)-C(111) 106.70(9)	N(2)-S(1)-C(111) 105.03(7)
C(1)-N(1)-C(9) 118.80(17)	C(1)-N(1)-C(9) 119.04(15)
C(1)-N(1)-Ru(1) 125.07(14)	C(1)-N(1)-Ru(1) 125.18(11)
C(9)-N(1)-Ru(1) 116.10(12)	C(9)-N(1)-Ru(1) 115.69(11)
C(8)-N(2)-S(1) 118.75(13)	C(8)-N(2)-S(1) 119.50(11)
C(8)-N(2)-Ru(1) 115.35(12)	C(8)-N(2)-Ru(1) 114.30(10)
S(1)-N(2)-Ru(1) 125.75(9)	S(1)-N(2)-Ru(1) 126.19(8)
N(1)-C(1)-C(2) 122.4(2)	N(1)-C(1)-C(2) 122.31(16)

3.4. Sentezi ve karakterizasyonları gerçekleştirilen yarı-sandviç piridinil halkası içeren aromatik sülfonamit işlevsel gruplu rutenyum(II)katalizörlüğünde ketonlarınalkolleretransfer hidrojenasyoneaksiyonu ile indirgenmesi

Bu kısımda, transfer hidrojenasyon tepkimesi ile bazı p-süstitüe asetofenon türevlerinin alkollere dönüştürülmesinde kullanılmak üzere piridinil halkası içeren bir seri aromatik sülfonamit çekirdekli yarı-sandviç rutenyum(II) aren kompleksleri sentezlenerek bunların TH tepkimesindeki katalizör etkinlikleri incelendi (Şekil-3.39.).



Şekil-3.39. [RuCl(*p*-simen)] katalizörlüğünde genel Transfer Hidrojenasyon tepkimesinin gösterimi

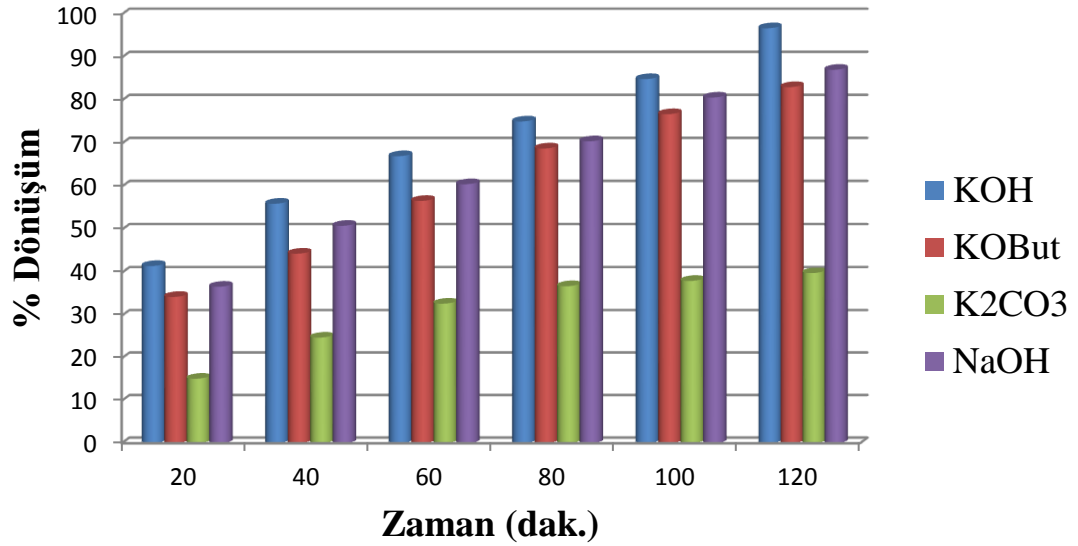
3.4.1. Katalitik denemeler için genel yöntem

Katalitik deneyler 2-propanol (hidrojen sağlayıcı olarak) tarafından KOH varlığında ketonların TH reaksiyonu için katalizör olarak **7-12[RuCl(*p*-simen)]** bileşikleri kullanıldı. Tepkimeler inert atmosfer altında, çeşitli sübstrat/katalizör oranlarında ve farklı bazların etkileri incelenerek, dakika taraması yapılarak gerçekleştirildi. Ayrıca her bir deney iki kez tekrarlandı.

Tipik bir deneyde, **[RuCl(*p*-simen)]**' in 0,002 mmol' ü, ketonun 1 mmol' ü, KOH' ın da 10 mmol kullanılarak 2-propanol'ün kaynama noktası olan 82 °C' de (4 ml)' de geri soğutucu altında gerçekleştirildi. Daha sonra reaksiyon karışımı oda sıcaklığına kadar soğutuldu ve mini bir kolon vasıtası ile süzüldü. Elde edilen ürünlerin saflığı ve dönüşüm oranları Gaz Kromatografisi (GC) cihazı ile tespit edildi. Verimler reaksiyona girmemiş kalıntı asetofenon türevleri üzerinden hesaplandı. Söz konu aşamaların genel gösterimi Şekil-3.3.1.1.'de görülmektedir.

TH tepkimesinde K₂CO₃ ve KOBu^t bazlarına göre NaOH ve KOH bazlarının tepkimesinin verimini daha iyi dönüşümlerle sonuçlandırdı literatür bilgilerinden bilinmektedir[59,60]. Bu çalışma kapsamında da farklı bazların etkisi incelendi. Asetofenonun 1-feniletanole en yüksek dönüşüm yüzdesinden en küçük dönüşüm yüzdesine göre bazları sıralarsak sıralamanın KOH > NaOH > KOBu^t > K₂CO₃ şeklinde olduğu tesbit edildi. Bu tepkimeler seçilen **10** bileşiği katalizörlüğünde 120 dakika boyunca 1: 0.002: 10 sübstrat/katalizör/baz (S/K/B) molar oranında gerçekleştirildi

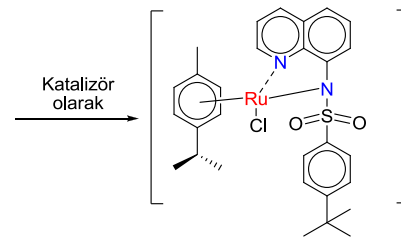
(Şekil-3.40.). Sonuçlar incelendiğinde KOH bazı bu tepkime için uygun baz olarak kullanılmasına karar verildi.

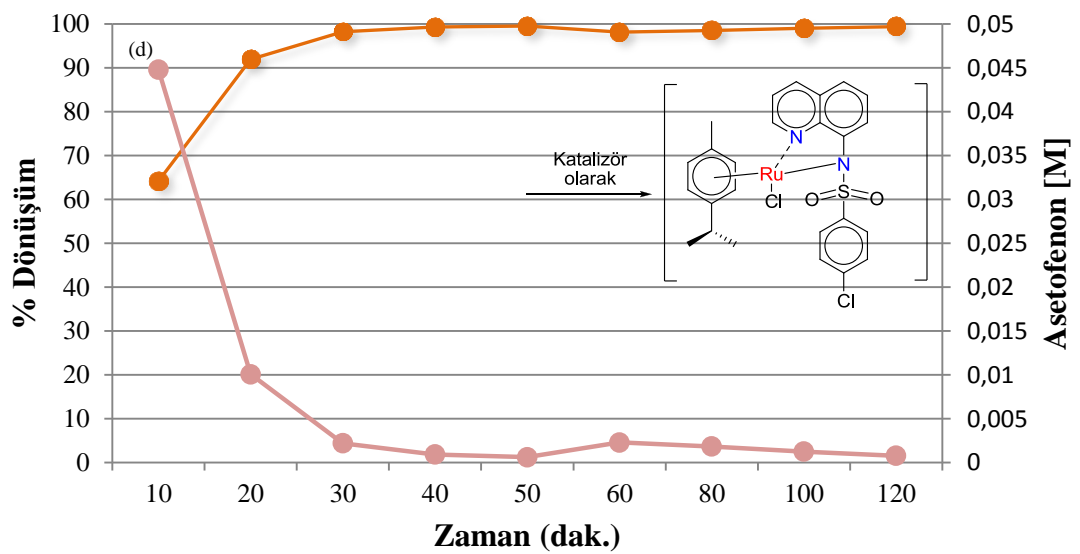
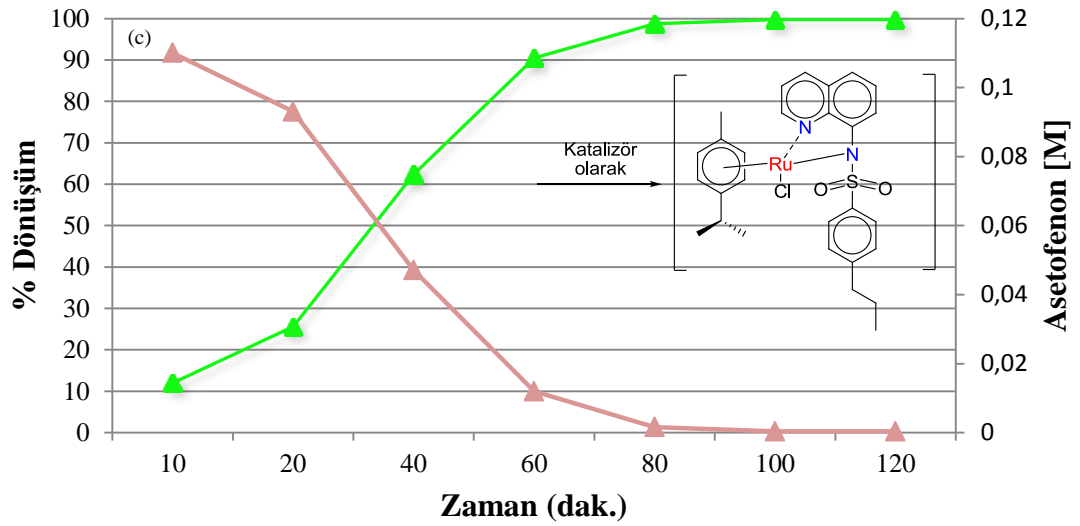
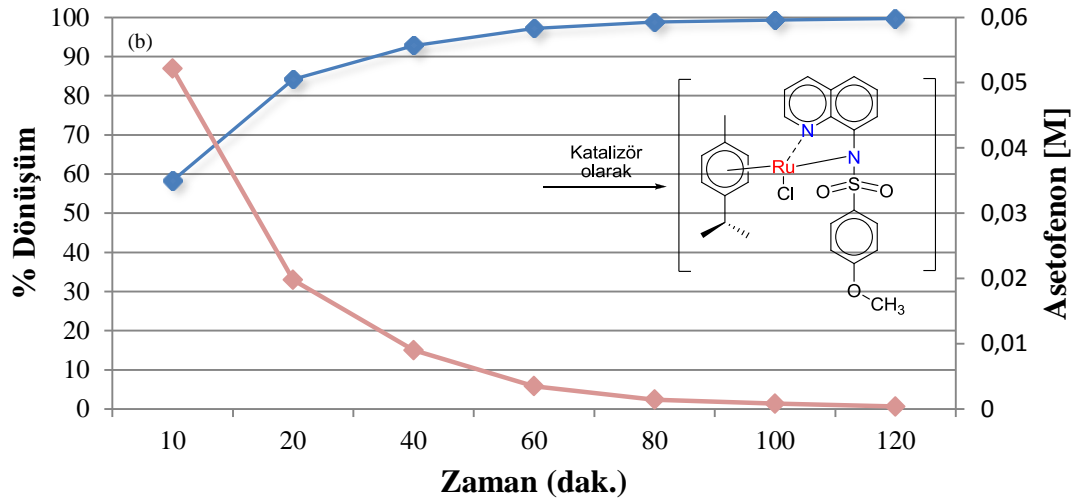


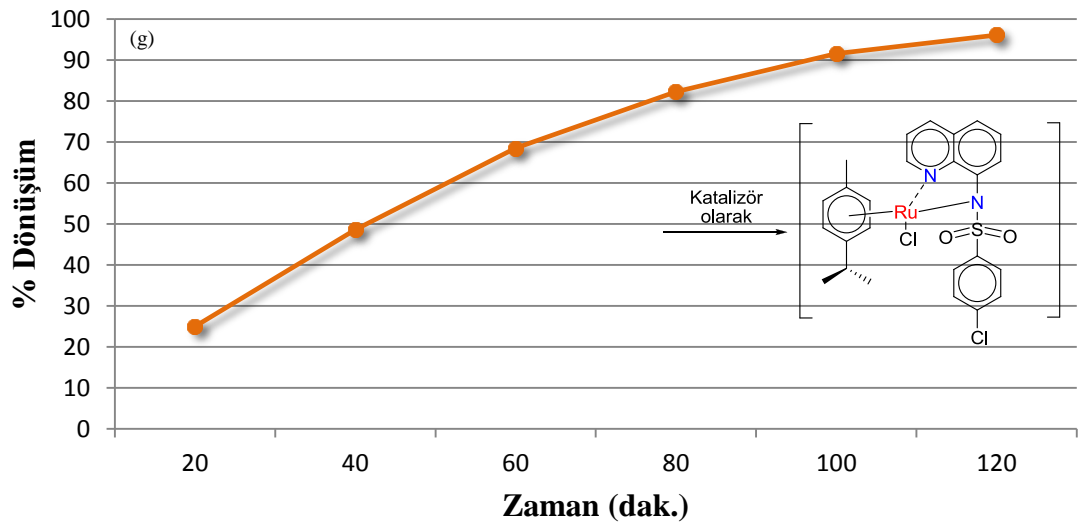
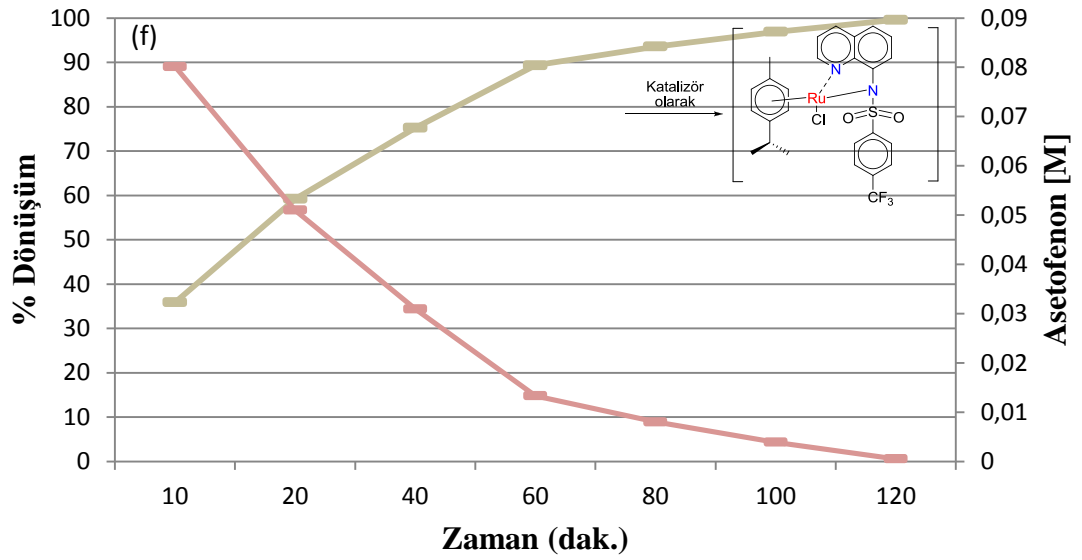
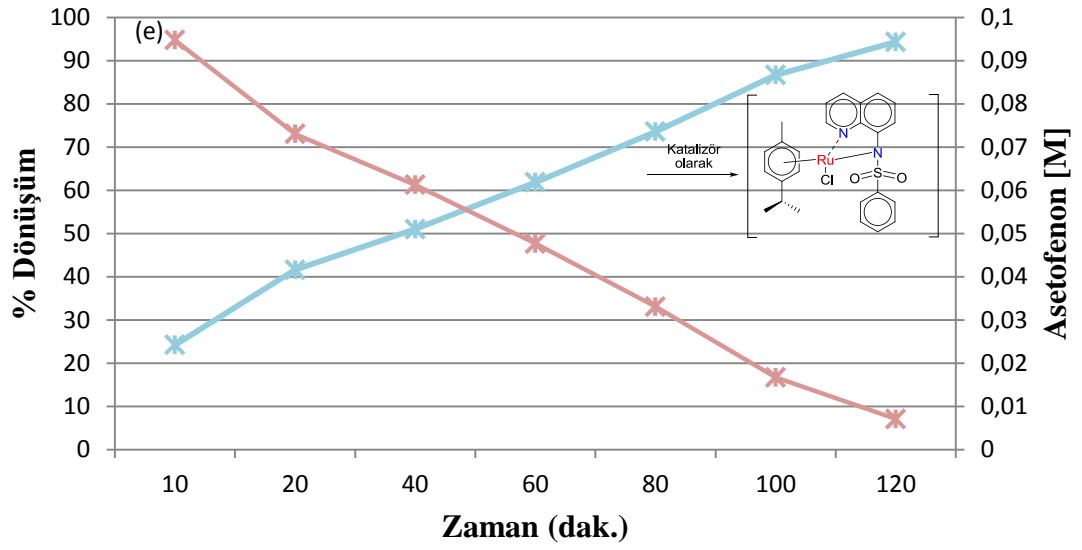
Şekil-3.40.10 katalizörünün farklı bazlar kullanılarak asetofenonun 1-feniletanole dönüşüm yüzdeleri.

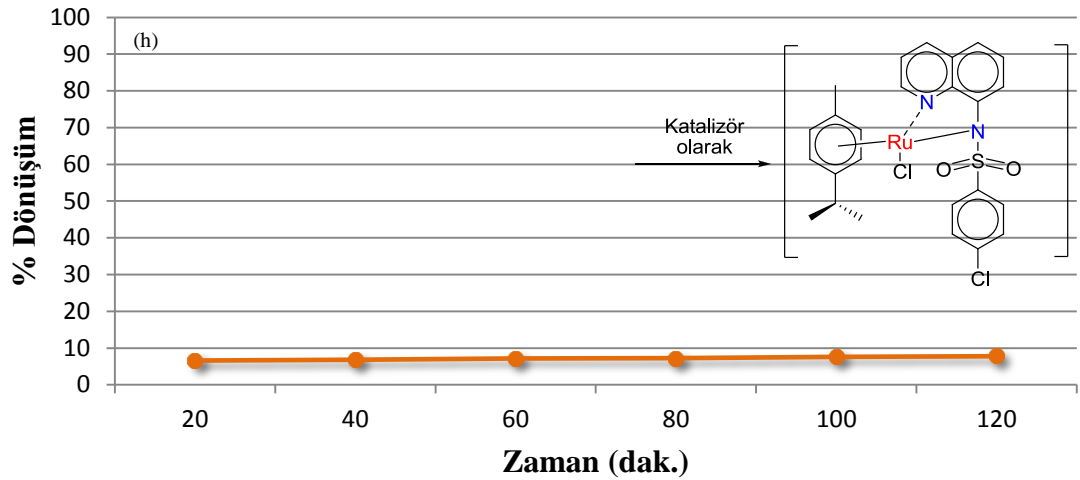
Sentezleri ve karakterizasyonları gerçekleştirilen **7-12** katalizörlerinin farklı S/K oranlarındaki davranışlarını incelemek amacı ile ilk olarak 100/1 S/K molar oranındaki davranışları incelendi (Şekil-3.41.).

(a)





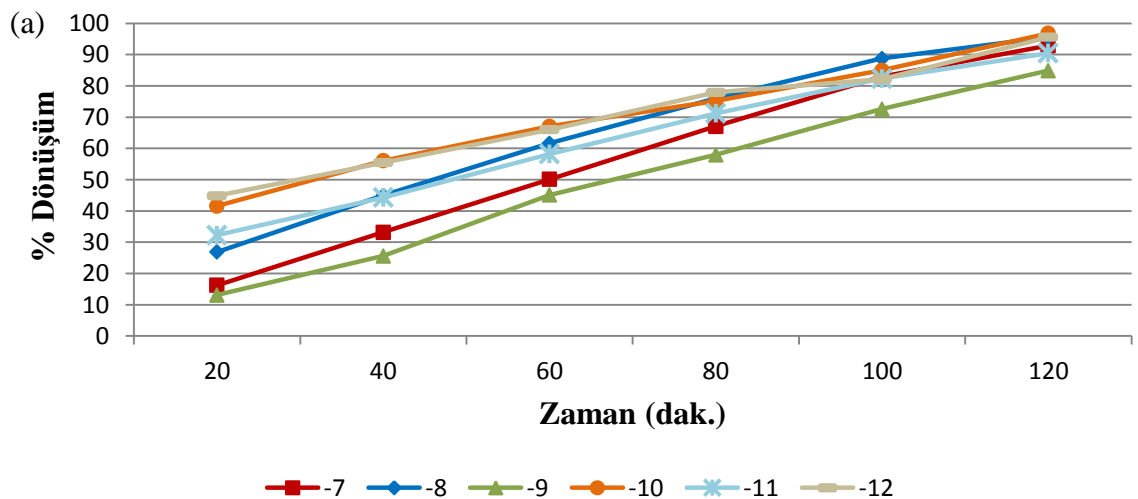


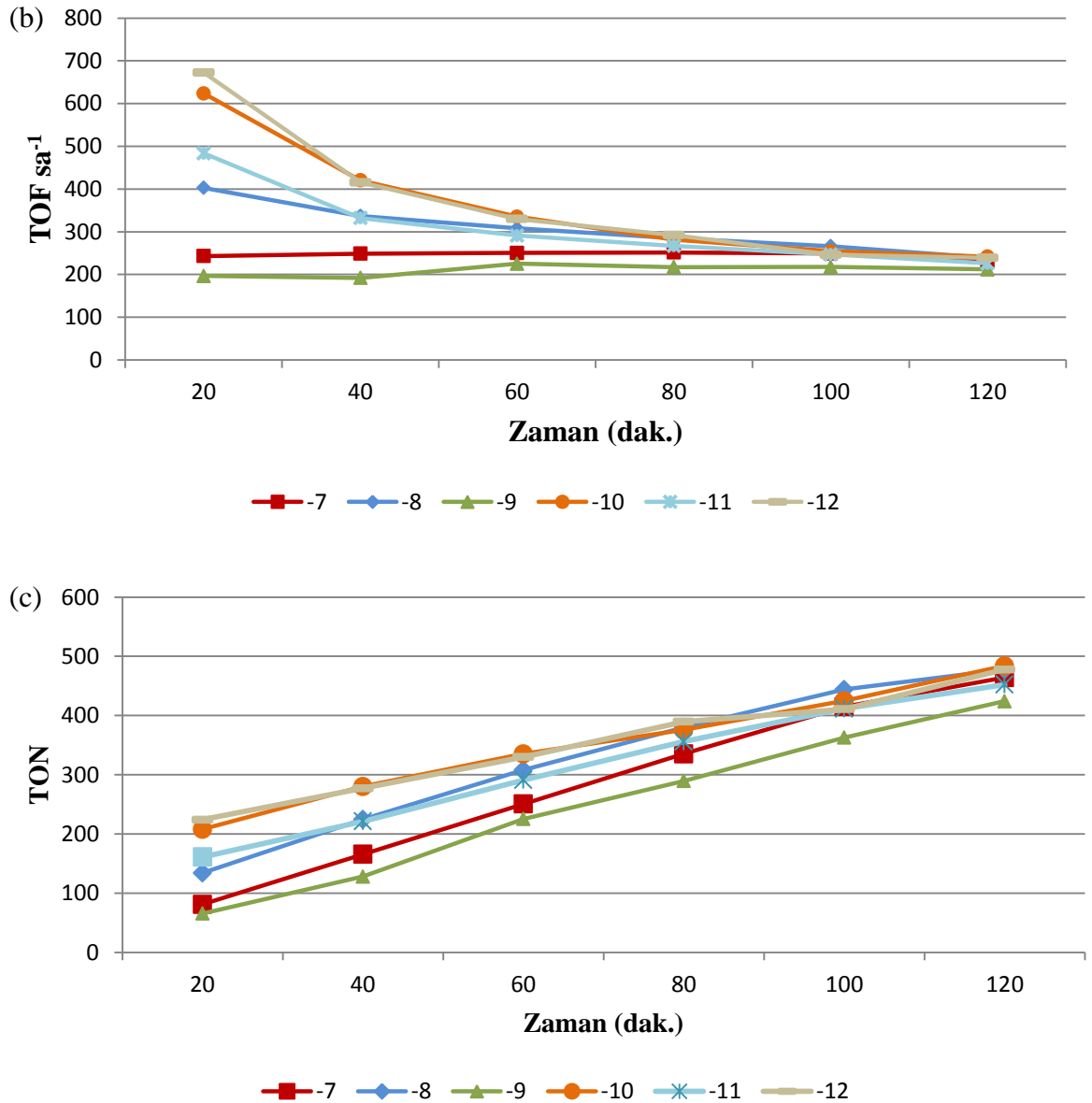


Şekil-3.41. *Tepkime şartları:* ^(a-f) 1 mmol Asetofenon, 10 mmol KOH, 0,01 mmol [RuCl(p-simen)] 2-propanol (4 ml) varlığında, 82 °C' de, inert atmosfer altında gerçekleştirildi (S/K= 100/1). ^(g) (10) kompleksi ile 50 °C, ^(h) (10) kompleksi ile oda sıcaklığında gerçekleştirildi.

Şekil-3.41.'deki sonuçlar incelendiğinde substrat/katalizör oranı 100/1 olan deneylerde (7-12) kompleksleri oldukça aktif katalizörler oldukları belirlendi. 20 dk gibi kısa sürede dahi % 90' nın üzerinde dönüşümler elde edildi. En iyi dönüşümü gösteren (10) katalizörü ile sırasıyla 50 °C ve oda sıcaklığında tepkimeler gerçekleştirildi ve 50 °C' de de 100 dk' da % 91,5 dönüşüm 120 dk' da % 96,1 dönüşüm elde edildi. Beklenildiği gibi oda sıcaklığındaki dönüşümler ise % 7-8 dönüşüm oranlarında kaldığı gözlemlendi.

Bir sonraki kademe ise S/K oranı 500/1 oranına çıkarılarak 7-12 katalizörleri kullanılarak asetofenonun TH tepkimesi gerçekleştirildi (Şekil-3.42.).





Şekil-3.42. *Tepkime şartları:* ^(a) 1 mmol Asetofenon, 10 mmol KOH, 0,002 mmol [RuClL(*p*-simen)] 2-propanol (4 ml) varlığında, 82 °C’ de, inert atmosfer altında gerçekleştirildi (S/K= 500/1).

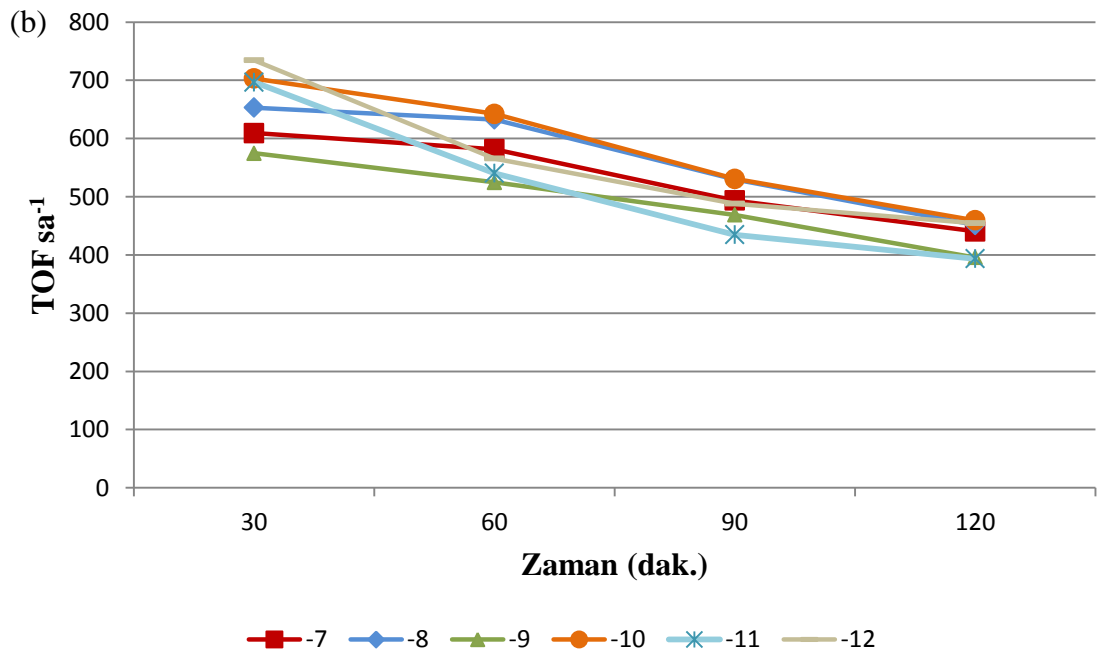
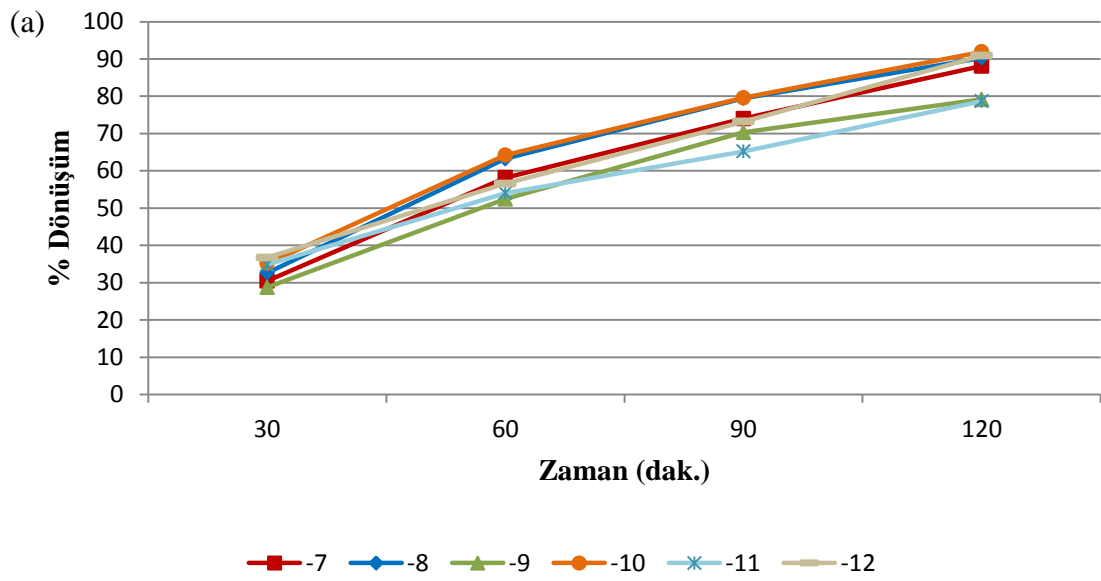
^(b) TOF (çevrim frekansı) = ürünün mol sayısı / (katalizörün mol sayısı)x(saat).

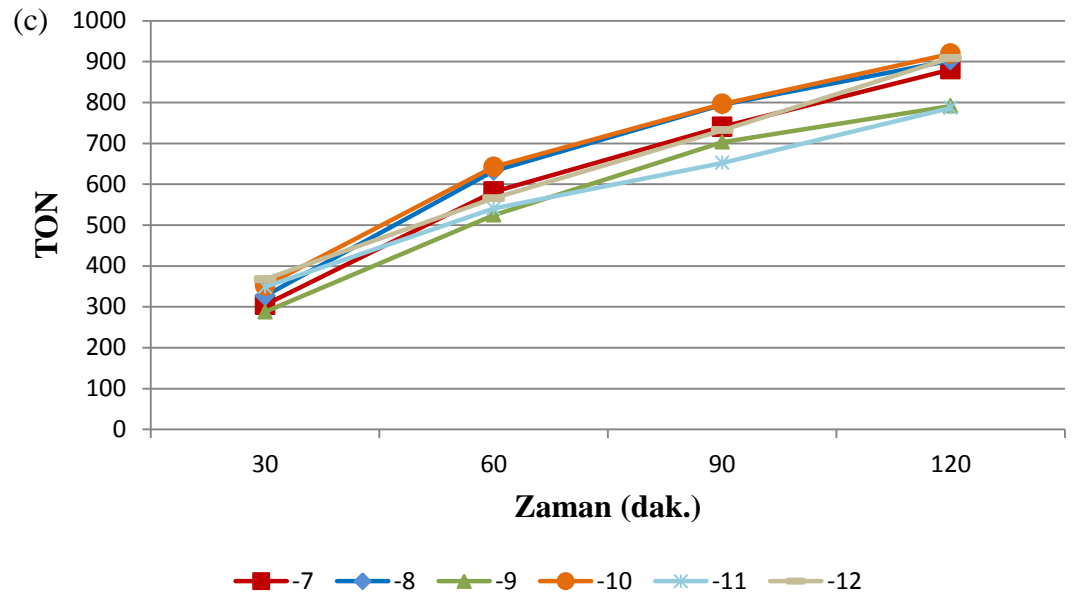
^(c) TON (çevrim sayısı) = ürünün mol sayısı / katalizörün mol sayısı.

Şekil-3.42.’deki sonuçlar göz önüne alındığı zaman S/K= 500/1 oranı gibi oldukça düşük katalizör miktarlarında dahi 100–120 dakika içerisinde % 90’ların üzerinde dönüşümler elde edildi. Aynı zamanda tıpkı S/K=100 oranında olduğu gibi S/K=500/1 oranında da en aktif katalizör (10) olarak belirlendi. Aynı zamanda bütün katalizörler 120 dk sonunda % 84,9–96,8 arası dönüşümler gerçekleştirdi. Katalizörün etkinliğinin

önemli bir göstergesi olan çevrim frekası (TOF) ve çevrim sayısı (TON) değerleride incelendiği zaman özellikle (10) kompleksinin TOF (s^{-1})= **623,6** ve TON= **207,9** gibi yüksek değerlere sahip olması oldukça başarılı sonuçlar olarak görüldü.

Gerçekleştirilen bütün bu tepkimelerin ardından son kademe olarak asetofenon 1-fenil-etanole dönüşümü tepkimesi **7-12** katalizörleri ile 1000/1 S/K molar oranında gerçekleştirildi (Şekil-3.43.).





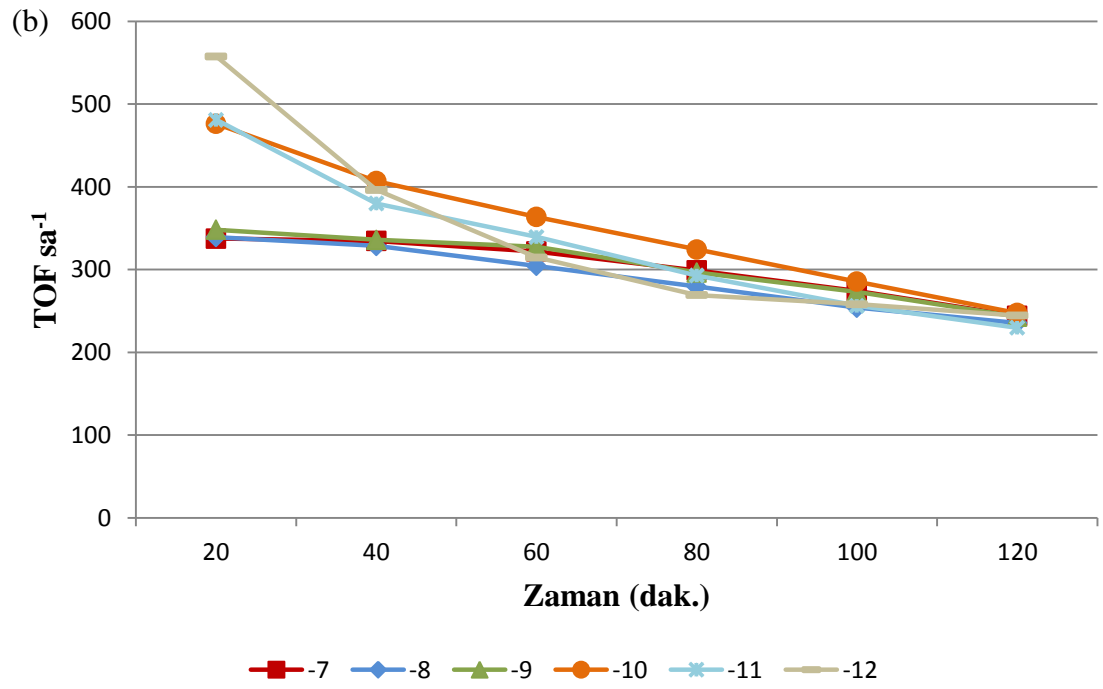
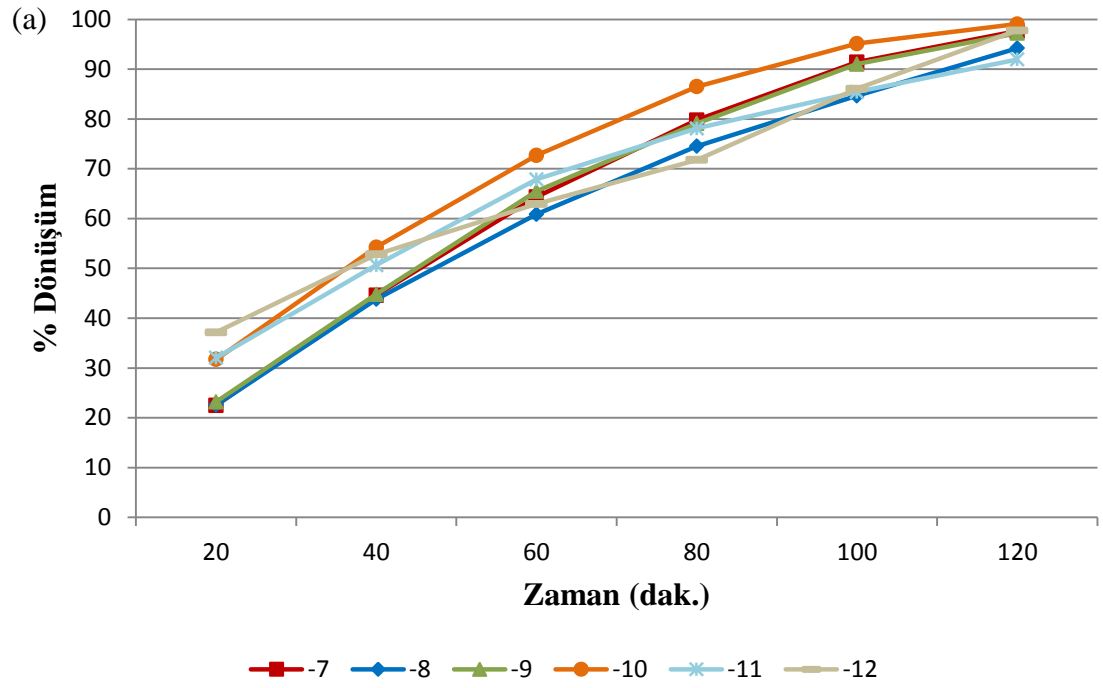
Şekil-3.43. *Tepkime şartları:*^(a) 1 mmolasetofenon, 10 mmol KOH, 0,001 mmol [RuCIL(*p*-simen)] 2-propanol (4 ml) varlığında, 82 °C’ de, inert atmosfer altında gerçekleştirildi (S/K= 1000/1).

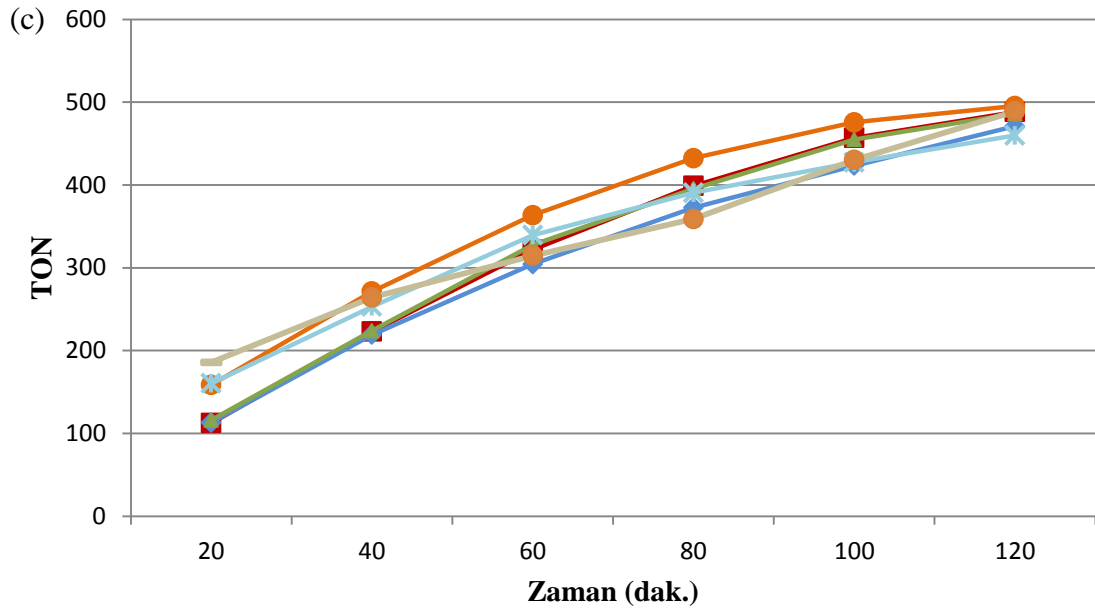
^(b) TOF (çevrim frekansı) = ürünün mol sayısı / (katalizörün mol sayısı)x(saat).

^(c) TON (çevrim sayısı) = ürünün mol sayısı / katalizörün mol sayısı.

Şekil-3.43.’ de asetofenonun 1000/1 substrat/katalizör oranı ile gerçekleştirilen TH tepkimesinin sonuçları görülmektedir. Bu sonuçlar incelendiği zaman oldukça düşük katalizör oranlarında dahi bütün bileşiklerin iyi dönüşümler gerçekleştirdiği görüldü. Önceki sonuçlar ışığında burada da en iyi iki katalizör (**10**) katalizörü olarak belirlendi. Aynı zamanda beklenildiği gibi en yüksek TOF sa⁻¹değeride S/K= 1000/1 molar oranında 20 dak. % dönüşüm sonuçlarında elde edildi. Bütün bu sonuçlar söz konusu tepkimede komplekslere bağlı ligantların elektronik parametrelerin etkin olduğunu açıkça bizlere gösterdi.

Asetofenonun 1-feniletanole TH’ nu tepkimesini farklı S/K oranlarında gerçekleştirdikten sonra en kısa sürede en yüksek % dönüşüme ulaşan S/K oranı olan 500/1 oranında diğer *p*-süstitüe asetofenon türevleri olan 4-kloroasetofenon ve 4-metil asetofenonun TH’ nu **7–10** katalizörleri ile gerçekleştirildi (Şekil-3.44. Şekil-3.45.).



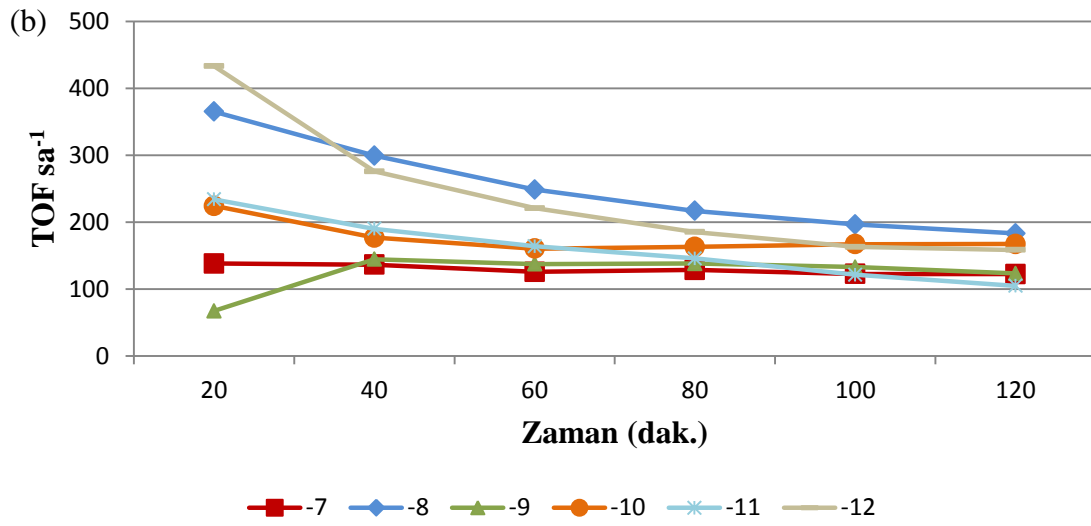
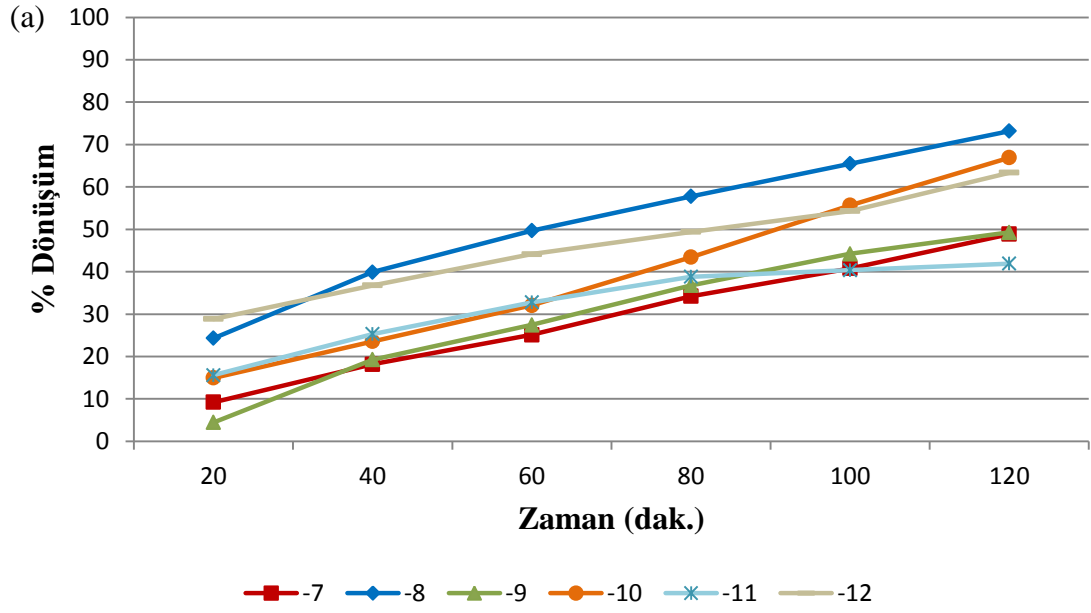


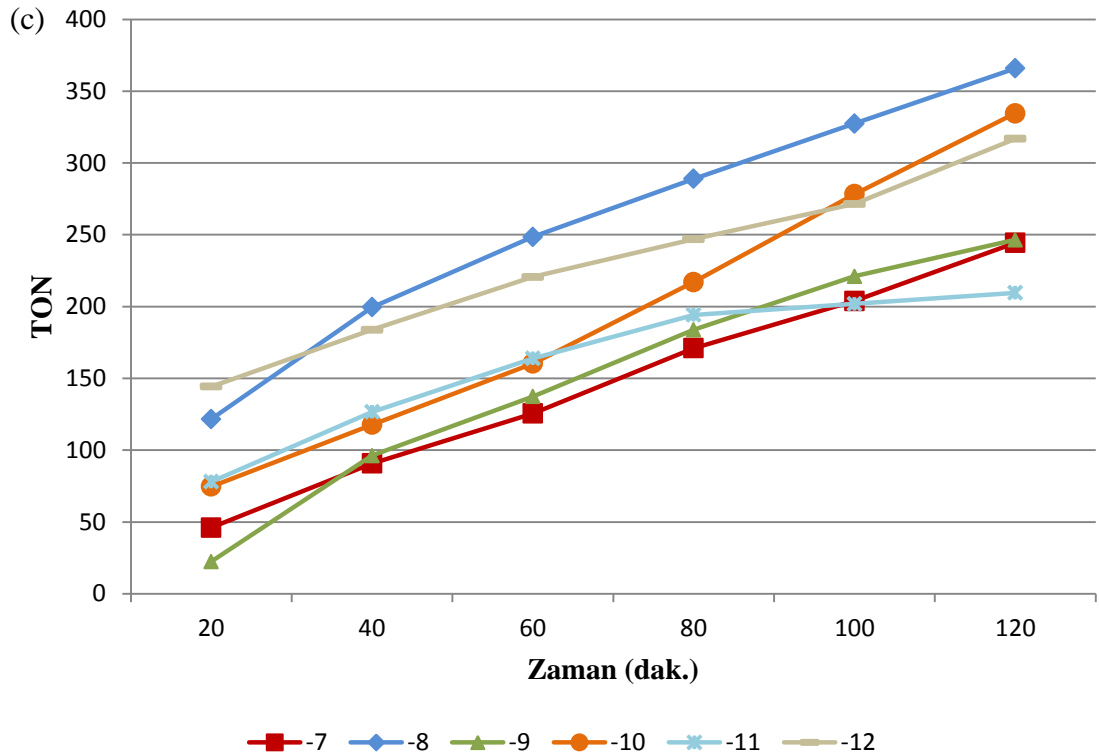
Şekil-3.44. *Tepkime şartları:* ^(a) 1 mmol 4-kloro-asetofenon, 10 mmol KOH, 0,002 mmol [RuClL(*p*-simen)] 2-propanol (4 ml) varlığında, 82 °C’ de, inert atmosfer altında gerçekleştirildi (S/K= 500/1).

^(b) TOF (çevrim frekansı) = ürünün mol sayısı / (katalizörün mol sayısı)x(saat).

^(c) TON (çevrim sayısı) = ürünün mol sayısı / katalizörün mol sayısı.

Şekil-3.44.’ den elde edilen sonuçlarda asetofenonun TH tepkimesindeki sonuçları desteklemektedir. Ek olarak S/K= 500/1 oranı ile 4-kloro-asetofenon’ un TH tepkimesinden elde edilen bu sonuçlar da dikkat çekici nokta aynı koşullardaki asetofenonun TH tepkimesine kıyasla 100 ve 120 dk’ daki dönüşümlerin burada daha iyi olduğu tespit edildi. Beklenildiği gibi electron çekici gruba sahip olan 4-kloro-asetofenon ile gerçekleştirilen tepkimede daha başarılı sonuçlar elde edildi. Aynı zamanda asetofenonun TH tepkimesindeki en aktif katalizör olan (**10**) katalizörü burada da en aktif katalizör olduğu belirlendi.





Şekil-3.45. *Tepkime şartları:* ^(a) 1 mmol 4-metil-asetofenon, 10 mmol KOH, 0,002 mmol [RuCl₂(*p*-simeon)] 2-propanol (4 ml) varlığında, 82 °C’ de, inert atmosfer altında gerçekleştirildi (S/K= 500/1).

^(b) TOF (çevrim frekansı) = ürünün mol sayısı / (katalizörün mol sayısı)x(saat).

^(c) TON (çevrim sayısı) = ürünün mol sayısı / katalizörün mol sayısı.

(7) için ■, (8) için ◆, (9) için ▲, (10) için ●, (11) için *, (12) için ■ sembolleri kullanıldı.

Şekil-3.45.’ den elde edilen sonuçlar da asetofenon ve 4-kloro-asetofenonun TH tepkimesindeki sonuçları desteklemektedir. 4-kloro-asetofenondaki kısa zamanda yüksek dönüşümlerin elde edilme sebebi olarak bu asetofenon türevinin elektron çekici gruba sahip olması durumu ile açıklandı. Benzer şekilde 4-metil-asetofenonda da bu asetofenon türevinin elektron verici grup olan –metil grubunu ihtiva etmesi beklenildiği gibi dönüşümlerde azalma olduğu gözlemlendi. Diğer iki asetofenon türevlerinde de olduğu gibi 4-metil asetofenonun TH tepkimesinde de en iyi kalizör olarak (10) katalizörü belirlendi.

4.BÖLÜM

TARTIŞMA-SONUÇ

- Bu çalışma kapsamında piridinil halkası ve aromatik sülfonamid işlevsel gruplu yeni ligantlar ve bunların nötral yarı-sandviç sülfonamido-Ru(II) aren kompleksleri sentezlendi.Tablo-4.1. de sentezi gerçekleştirilen bütün bileşiklerin kapalı formülleri, verimleri, renkleri, molekül ağırlıkları ve erime noktaları bir arada verilmektedir.

Tablo–4.1. Sentezi gerçekleştirilen ligantlar ve bunların Ru(II) komplekslerinin analitik verileri.

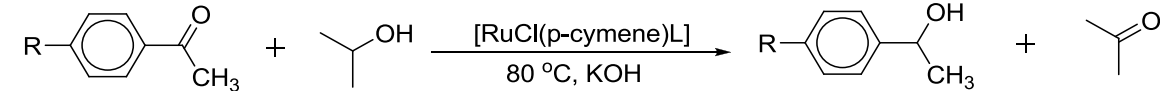
No	Kapalı Formül	Renk	Verim %	Molekül Ağırlığı (g/mol)	Erime Noktası Aralığı (°C)
(1)	C ₁₉ H ₂₀ N ₂ O ₂ S	Turuncu	85	340,439	155–157
(2)	C ₁₆ H ₁₄ N ₂ O ₃ S	Kahverengi	78	314,358	145–147
(3)	C ₁₈ H ₁₈ N ₂ O ₂ S	Açık Kahve	82	326,412	120–122
(4)	C ₁₅ H ₁₁ ClN ₂ O ₂ S	Kahverengi	81	318,778	110–112
(5)	C ₁₅ H ₁₂ N ₂ O ₂ S	Kahverengi	75	284,332	90–92
(6)	C ₁₆ H ₁₁ F ₃ N ₂ O ₂ S	Kahverengi	71	352,33	128–130
(7)	C ₂₉ H ₃₃ Cl N ₂ O ₂ RuS	Turuncu	72	610,187	291–292
(8)	C ₂₆ H ₂₇ Cl N ₂ O ₃ RuS	Koyu Kırmızı	82	584,107	194–196
(9)	C ₂₈ H ₃₁ ClN ₂ O ₂ RuS	Koyu Kırmızı	76	596,161	247–248
(10)	C ₂₅ H ₂₄ Cl ₂ N ₂ O ₂ RuS	Koyu Kırmızı	80	588,526	171–172
(11)	C ₂₅ H ₂₅ ClN ₂ O ₂ RuS	Koyu Kırmızı	83	553,63	256–257
(12)	C ₂₆ H ₂₄ ClF ₃ N ₂ O ₂ RuS	Koyu Kırmızı	84	622,06	245–247

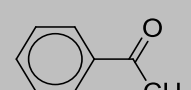
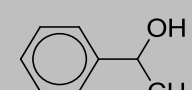
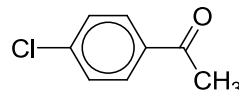
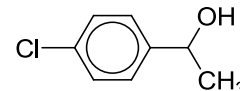
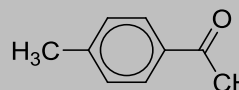
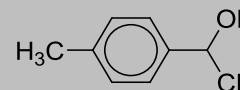
- Sentezleri gerçekleştirilen **1–12** bileşiklerinin karakterizasyonları ¹H-NMR, ¹³-CMR, FT-IR ve elementel analiz yöntemleri ile karakterize edildi. Ayrıca sentezi

ve karakterizasyonu gerçekleştirilen olan **8** ve **9** numaralı bileşiklerin tek kristal X-ışını kırınımı analizi ile moleküler yapıları aydınlatıldı.

- Sentez ve karakterizasyonları tamamlanan piridinil halkası içeren nötral yarı-sandviç Ru(II) aren kompleksleri (**7–12**), *p*-süstitüe asetofenon türevlerinin alkollere transfer hidrojenasyonu tepkimesinde katalizör olarak kullanıldı.
- Bu tepkime şartları altında **10** ve **12** nolu kompleksler en aktif katalizörler olarak belirlendi.
- Tepkime yönteminin birçok aril keton için basit ve etkili olduğu belirlendi.
- Katalizörlerin etkinliğinin hem ihtiva ettiği ligant grubuna hem de aromatik ketonun süstitüentine bağlı olduğu tesbit edildi.
- Asetofenonun *para*-pozisyonunda elektron-çekici grubun bulunması tepkime verimini arttırdığı, elektron-verici grup bulunduğu ise tepkime veriminin düştüğü belirlendi.
- Benzer şekilde, sülfonamido-halkası üzerindeki elektron-çekici grupların bulunmasının tepkime verimini olumlu yönde etkilediği gözlemlendi.
- Sülfonamido aril grubunun *para*-pozisyonundaki –Cl ve –CF₃ gruplarının varlığında en yüksek % dönüşümlerini gerçekleştirdiği ve genel katalizör aktiflik sıralamasının **10>12>8>7>9>11** şeklinde olduğu belirlendi.
- Literatür bilgilerinin ışığında, bu çalışma kapsamında da ketonların TH tepkimesinde elektronik parametrelerin tepkime verimini önemli derecede etkilediği ve elektron-çekici grupların tepkime verimini literatür bilgilerindeki gibi olumlu yönde etkilediği belirlendi. Aynı zamanda katalitik denemeleri tamamlanan bu komplekslerin, literatürdeki diğer Rutenyum(II) aren komplekslerinin birçoğuna göre aktivitesinin daha iyi olduğu ve genel değerlendirme olarak başarılı katalizörler olarak nitelendirilecek etkinlikleri gösterdikleri belirlendi [61–75]. Söz konusu bu **7–12** katalizörlerinin başlangıç TOF (sA⁻¹) değerleri Tablo-4.2.'de verilmektedir.

Tablo-4.2.7-12 bileşikleri tarafından katalizlenen çeşitli ketonların TH tepkimesindeki başlangıç TOF değerleri.



No	Kompleks	Sübatrat	Ürün	Substrat/Katalizör	TOF sa ⁻¹
1	7				243 (610)
2	8				403 (653)
3	9			500/1 (1000/1)	197 (575)
4	10				624 (703)
5	11				484 (697)
6	12				673 (734)
7	7				338
8	8				339
9	9			500/1	348
10	10				476
11	11				480
12	12				557
13	7				138
14	8				365
15	9			500/1	67
16	10				224
17	11				233
18	12				433

TOF= ürünün molü / (katalizörün molü)x(saat), 500/1 sübatrat/katalizör oranındaki ölçümler ile elde edilen TOF değerleri 20 dk.'lık sonuçlara, 1000/1 S/K oranındaki ölçümler ile elde edilen TOF değerleri 30 dk'lık sonuçlara aittir.

- Sonraki aşamalarda ise elde edilen bu tecrübe ve verilere dayanarak bu tepkime şartları içerisinde daha aktif olabilecek yeni katalizörlerin üretilmesi hedeflenmektedir.

KAYNAKLAR

1. Andersen, K.K., Jones, D.N., 1979. *Comprehensive Organic Chemistry*. Pergamon Press Oxford, 3: 345.
2. Graham, S.L., Scholz, T.H., 1986. The reaction of sulfinic acid salts with hydroxylamine-*o*-sulfonic acid. A useful synthesis of primary sulfonamides. **Synthesis**, **12**: 1031–1032.
3. Chan, W.Y., Berthelette, C., 2002. A mild, efficient method for the synthesis of aromatic and aliphatic sulfonamides. **Tetrahedron Letters**, **43** (25): 4537-4540.
4. Baskin, J.M., Wang, Z., 2002. A mild, convenient synthesis of sulfinic acid salts and sulfonamides from alkyl and aryl halides. **Tetrahedron Letters**, **43** (47): 8479-8483.
5. Caddick, S., Wilden, J.D., Bush, H.D., Wadman, S.N., Judd, D.B., 2002. Intermolecular alkyl radical addition to pentafluorophenyl vinylsulfonate.; 3,3-dimethyl-butane-1-sulfonic acid pentafluorophenyl ester. **Organic Letters**, **4**: 2549.
6. Frost, C.G., Hartely, J.P., Griffin, D., 2002. Efficient methodology for the synthesis of 2,4-benzodiazepin-1-ones, sulfonylbenzotriazoles, sulfonamides, ethylene Sulfonamides, thiocarbamates, dithiocarbamates and thioamides. **Synlett**, **11**: 1928-1930.
7. Shaik, L., Srinivasulu Reddy Krishna, M., Rudraraju, R., Reddy Srinivasulu, J., 2006. Novel synthesis of mafenide and other amino sulfonamides by electrochemical reduction of cyano sulfonamides. **Helvetica Chimica Acta**, **89** (6): 1254-1257.
8. Kamal, A., Naseer, A., Khan, K., Srinivasa, R., Rohini, K., 2007. Synthesis of a new class of 2-anilino substituted nicotinyl arylsulfonylhydrazides as potential anticancer and antibacterial agents. **Bioorganic & Medicinal Chemistry**, **15** (2): 1004-1013.
9. Beloso, I., Perez-Lourido, P., Castro, J., Jose', A., Garcia-Vazquez, Romero, J., 2005. Electrochemical synthesis and characterization of nickel(II) complexes with N-2-pyridyl-sulfonamide ligands. **Zeitschrift Anorganische und Allgemeine Chemie**, **631** (11): 2101-2106.
10. Gonzalez-Alvarez, M., Alzuet, G., Borrás, J., del Castillo-Agudo, L., Manuel

- Montejo-Bernardo, J., Gutierrez-Rodriguez, A., Garcia-Granda, S., 2008. Evaluation of antiproliferative activities and apoptosis induction caused by copper(II)-benzothiazolesulfonamide complexes in Jurkat T lymphocytes and Caco-2 cells. **Journal Biological Inorganic Chemistry** **13**: 1249–1265.
11. Macias, B., Villa, V.M., Salgado, M., Borrás, J., Gonzalez-Alvarez, M., Sanz, F., 2006. Copper(II) complexes with sulfonamides derived from 2-picolylamine and their use as chemical nucleases. **Inorganica Chimica Acta**, **359** (5):1465-1472.
12. Gutierrez, L., Alzuet, G., Real, Jose A., Cano, J., Borrás, J., Castineiras, A., 2002. Strong Ferromagnetic Coupling in Linear Mixed μ -Acetato, μ -Hydroxo Trinuclear Copper(II) Complexes with *N*-sulfonamide derivatives – Synthesis, Structure, EPR and Magnetic Properties. **European Journal of Inorganic Chemistry**, **2002** (8): 2094 – 2102.
13. Macias, B., Villa, Maria V., Salgado, M., Borrás, J., Alvarez-Gonzalez, A., 2006. Copper(II) complexes with sulfonamides derived from 2-picolylamine and their use as chemical nucleases. **Inorganica Chimica Acta**, **359** (5): 1465–1472.
14. Yang, Y., Liu, H., Yao, W., 2005. Preparation and characterization of bis(*p*-dodecylbenzenesulfonamidoquinoline)copper(II) complex. **Journal of Tongji University**, **33** (10): 1407-1409.
15. Congreve, A., Kataký, R., Knell, M. Parker 2003. Examination of cobalt, nickel, copper and zinc(II) complex geometry and binding affinity in aqueous media using simple pyridylsulfonamide ligands. **New Journal of Chemistry**, **27** (1): 98–106.
16. Duran, M. L., Garcia-Vazquez, J. A., Gomez, C., Sousa-Pedrares, A., Romero, J., Sousa A., 2002. Electrochemical synthesis of cobalt complexes with 4-methyl-*N*-(2-pyridylmethyl)benzenesulfonamide (HL) - crystal structures of HL, [CoIIL₂] and [CoIIIL₂Lo] [Lo = {HNC(CH₃)}₂C(CN)]. **European Journal of Inorganic Chemistry**, **2002** (9): 2348–2354.
17. Simal, F., Demonceau, A., Noels, A. F. 1998. Synthesis and evaluation of ruthenium catalysts containing diamine-based ligands in olefin cyclopropanation. **Tetrahedron Letters**, **39** (21): 3493–3496.

18. Simal, F., Demonceau, A., Noels, A. F. 1999. Ruthenium complexes containing diamine-based ligands as catalysts for insertion of carbenes into O-H bonds of alcohols. **Tetrahedron Letters** **40** (1): 63–66.
19. Supuran, C. T., Maresca, A., Gregan, F., Remko, M., 2013. Three new aromatic sulfonamide inhibitors of carbonic anhydrases I, II, IV and XII. **Journal of Enzyme Inhibition and Medicinal Chemistry**, **28** (2): 289-293.
20. Wu Hong-mei, Guo Yu, Zhou Peng, 2012 Study on Spectral Properties of 5-(Dimethylamino)-N-(4-(2-(2-Hydroxybenzylidene)Hydrazinecarbonyl)Phenyl)Naphthalene-1-Sulfonamide for Selective Detection of Zn^{2+} , **Spectroscopy and Spectral Analysis** **32** (10): 2722-2725.
21. Groves, K., Bao, B., Zhang, J., Handy, E., Kennedy, P., Cuneo, G., Supuran, C. T., Yared, W., Peterson, J. D., Rajopadhye, M., 2012. Synthesis and evaluation of near-infrared fluorescent sulfonamide derivatives for imaging of hypoxia-induced carbonic anhydrase IX expression in tumors, **Bioorganic & Medicinal Chemistry Letters**, **22** (1): 653-657.
22. Zakerhamidi, M. S., Ahmadi-Kandjani, S., Moghadam, M., Ortyl, E., Kucharski, S., 2011. Substituent and solvent effects on the dipole moments and photophysical properties of two azo sulfonamide dyes, **Journal of Molecular Structure**, **996** (1-3): 95-100.
23. Eidam, O., Romagnoli, C., Caselli, E., Babaoglu K., Pohlhaus, D. T., Karpiak, J., Bonnet, R., Shoichet, B. K., Prati F., 2010. Design, Synthesis, Crystal Structures, and Antimicrobial Activity of Sulfonamide Boronic Acids as β -Lactamase Inhibitors. **Journal of Medicinal Chemistry**, **53** (21), 7852–7863.
24. Krasnikova, S. S., Yakushchenko, I. K., Shamaev, S. N., 2007. New organic electroluminescent materials based on chelate metal complexes. **Molecular Crystals and Liquid Crystals**, **468** (1): 439–445.
25. Herrera-Herrera, A. V., Hernández-Borges, J., Borges-Miquel T. M., Rodríguez-Delgado, M. Á., 2013, Dispersive liquid–liquid microextraction combined with ultra-high performance liquid chromatography for the simultaneous determination of 25 sulfonamide and quinolone antibiotics in water samples. **Journal of Pharmaceutical and Biomedical Analysis**, **75**, 5, 130–137.

26. Dininno, F. P., Guthikonda, R. N., 1994. Preparation of 2-(aza-9-fluorenonyl)carbapenem antibacterial agents. **US Patent Publication**, US 5294610 A 19940315.
27. Macias, B., Garcia, I., Villa, V. M., Borrás, J., Castineiras, A., Sanz, F. 2002. Synthesis and characterization of sulfonamides containing 8-aminoquinoline and their Ni(II) complexes. Crystalline structures of Ni complexes. **Polyhedron**, **21** (12–13), 1229–1234.
28. Macias, B., Garcia, I., Villa, V. M., Borrás, J., Castineiras, A., Sanz, F. 2003. Synthesis and Structural Characterization of Zinc Complexes with Sulfonamides containing 8-aminoquinoline. **Zeitschrift Anorganische und Allgemeine Chemie**, **629**, 255–260.
29. Dayan, S., Özpozan Kalaycıoğlu, N., 2013. Synthesis characterization and catalytic properties of novel Palladium(II) complexes containing aromatic sulfonamides: effective catalysts for the oxidation of benzyl alcohol. **Applied Organometallic Chemistry**, **27** (1): 52–58.
30. Özdemir, N., Dayan, S., Dayan, O., Dinçer, M., Özpozan Kalaycıoğlu, N., 2013. Experimental and molecular modeling investigation of (E)-N-{2-[(2-hydroxybenzylidene)amino]phenyl}benzenesulfonamide. **Molecular Physics**, **111**, 6, 707–723.
31. Speight, J. G., Dekker, M., 1983. The Chemistry and Technology of Coal. **New York**, 226.
32. Nishiguchi, T., Imai, H., Hirase, Y., Fukuzumi, K. 1976. Transfer hydrogenation and transfer hydrogenolysis: VIII. Hydrogen transfer from amines to olefins catalyzed by heterogeneous and homogeneous catalysts. **Journal of Catalysis**, **41** (2): 249-257.
33. Sasson, Y., Blum, J., 1975. Dichlorotris(triphenylphosphine)ruthenium-catalyzed hydrogen transfer from alcohols to saturated and .alpha.,.beta. – unsaturated ketones. **The Journal Organic Chemistry**, **40** (13): 1887–1896.
34. Dobson, A., Moore, D., Robinson, S., 1979. Coordination, Oligomerisation and Transfer Hydrogenation of Acetylenes by Some Ruthenium and Osmium Carboxylato Complexes: Crystal and Molecular Structure of (1,4-Diphenylbut-1-en-3-yn-2-yl)trifluoroacetato(carbonyl) bis(triphenylphosphine)ruthenium(II). **Journal Organometallic Chemistry**, **177** (2): C8-C12.

35. Ohkubo, K., Terada, J., Yoshinaga, K., 1979. Asymmetric transfer hydrogenation of unsaturated acids and esters catalyzed by ruthenium(II) chiral diphosphine complexes, **Inorganic and Nuclear Chemistry Letters**, **15** (11-12): 421-424.
36. J. Blum, Y. Sasson, S. Iflah, 1972. Hydrogen transfer from formyl compounds to α , β -unsaturated ketones catalyzed by Ru, Rh and Ir complexes. **Tetrahedron Letters**, **13** (9):1015–1018.
37. Taylor, D. J. 2010. Metal catalysed transfer hydrogenation, dehydrogenation and racemisation of amines. **The University of York**, PhD, 229.
38. Murahashi, S. I. 2004. Ruthenium in Organic Synthesis, **Wiley-VCH Weinheim**.
39. Hashiguchi, S., Fujii, A., Takehara, J., Ikariya, T., Noyori, R., 1995. Asymmetric transfer hydrogenation of aromatic ketones catalyzed by Chiral ruthenium(II) complexes, **Journal of American Chemical Society**, **117** (28): 7562–7563.
40. Takehara, J., Hashiguchi, S., Fujii, A., Inoue, S., Ikariya, T., Noyori, R., 1996. Amino alcohol effects on the ruthenium(II)-catalysed asymmetric transfer hydrogenation of ketones in propan-2-ol, **Chemical Communications**, 233–234.
41. Matsumura, K., Hashiguchi, S., Ikariya, T., Noyori, R., 1997. Asymmetric Transfer Hydrogenation of α , β -Acetylenic Ketones, **Journal of American Chemical Society**, **119** (37): 8738–8739.
42. Noyori, R., Hashiguchi, S., 1997. Asymmetric Transfer Hydrogenation Catalyzed by Chiral Ruthenium Complexes, **Accounts Chemical Research**, **30** (2): 97-102.
43. Chen, J., Li, Y., Dong, Z.-R., Li B.-Z., Gao, J.-X., 2004. Asymmetric transfer hydrogenation of aromatic ketones catalyzed by the iridium hydride complex under ambient conditions. **Tetrahedron Letters**, **45** (45): 8415–8418.
44. Govindaswamy, P., Canivet, J., Therrien, B., Süss-Fink, G., Štěpnička P., Ludvík, J., 2007. Mono and dinuclear rhodium and ruthenium complexes containing 2,2'-bipyrimidine ligands: Synthesis, molecular structure, electrochemistry and catalytic properties. **Journal of Organometallic Chemistry**, **692** (17): 3664–3675.

45. F. Zeng, Z. Yu, 2008. Exceptionally efficient unsymmetrical ruthenium(II) NNN complex catalysts bearing a pyridyl-based pyrazolyl-imidazolyl ligand for transfer hydrogenation of ketones. **Organometallics**, **27** (13): 2898–2901.
46. Abdur-Rashid K., Clapham, S. E., Hadzovic, A., Harvey, J. N., Lough A. J., Morris R. H., 2002. Mechanism of the hydrogenation of ketones catalyzed by trans-dihydrido(diamine)ruthenium(II) complexes. **Journal of American Chemical Society**, **124** (50), 15104–15118.
47. Alonso, D. A., Brandt. P., Nordin, S. J. M., Andersson, P. G., 1999. Ru(arene)(amino alcohol)-Catalyzed Transfer Hydrogenation of Ketones: Mechanism and Origin of Enantioselectivity. **Journal of American Chemical Society**, **121** (41): 9580–9588.
48. Ikariya, T., Blacker, A. J., 2007. Asymmetric Transfer Hydrogenation of Ketones with Bifunctional Transition Metal-Based Molecular Catalysts, **Accounts of Chemical Research**. **40** (12): 1300–1308.
49. Huaisheng, Z., Ronghua, J., Hui, Y., Shuang, T., Jinglan, Z., Guohua, L., Hexing, L., 2012. Core–shell structured mesoporous silica: a new immobilized strategy for rhodium catalyzed asymmetric transfer hydrogenation. **Chemical Communications**, **48**: 7874–7876.
50. Cortez, N. A., Aguirre, G., Parra-Hake, M., Somanathan, R., 2009. New heterogenized C₂-symmetric bis(sulfonamide)-cyclohexane-1,2-diamine-Rh[III]Cp* complexes and their application in the asymmetric transfer hydrogenation (ATH) of ketones in water. **Tetrahedron Letters**, **50** (19): 2228–2231.
51. Dayan, S., Özpozan Kalaycıoğlu, N., Dayan, O., Özdemir N., Dinçer M., Büyükgüngör, O., 2013. Synthesis and characterization of SiO₂-supported ruthenium complexes containing aromatic sulfonamides: as catalysts for transfer hydrogenation of acetophenone. **Dalton Transaction**, **42**: 4957–4969.
52. Dayan, S., Kayacı, N., Özpozan Kalaycıoğlu N., Dayan, O., Öztürk, E., 2013. Synthesis of ruthenium(II) complexes derived from reduced imine ligands: as catalysts for transfer hydrogenation of ketones. **Inorganica Chimica Acta**, **401**, 107–113.

53. Sheldrick, G. M., 2008. A short history of SHELX, **Acta Crystallographica A**, **A64**, 112-122.
54. Altomare, A., Burla, M., Camalli, M., Cascarano, G., Giacovazzo, C., Guagliardi, A., Moliterni, A., Polidori, G., Spagna, R., 1999. SIR97: a new tool for crystal structure determination and refinement, **Journal of Applied Crystallography**, **32**, 115-119.
55. Farrugia, L. J., 1997. ORTEP-3 for Windows –a version of ORTEP-III with a Graphical User Interface (GUI), **Journal of Applied Crystallography**, **30**, 565.
56. Carmona, D., Lamata, M.P., Viguri, F., Rodriguez, R., Lahoz, F. J., Dobrinovitch, I.T., L. A. Oro, 2008, Chiral pyridylamino-ruthenium(II) complexes: synthesis, structure and catalytic properties in Diels-Alder reactions. **Dalton Transactions**, **0**, 3328–3338.
57. Singh, A., Singh, N., Pandey, D.S. 2002. Ruthenium (II) Arene Complexes with Multiple N-Donor Poly pyridyl Ligands: Synthesis Spectroscopic and Structural Characterization. Single crystal X-ray Structure of [(η⁶-C₁₀H₁₄)RuCl(bppz)]BF₄, **Journal of Organometallic Chemistry**, **642**, 48–57.
58. Therrien, B., Süss-Fink, G., Govindaswamy, P., Said-Mohamed C. 2007. Mono and dinuclear arene ruthenium complexes containing 6,7-dimethyl-2,3-di(pyridine-2-yl)quinoxaline as chelating ligand: Synthesis and molecular structure, **Polyhedron**, **26** (2007): 4065-4072.
59. Wei, M.M., Garcia-Melchor, M., Daran, J. C., Audin, C., Lledós, A., Poli, R., Deydier, E., Manoury, E., 2012. Coordination Chemistry of new chiral P, N ferrocenyl ligands with Half-Sandwich ruthenium(II), rhodium(III) and iridium(III) complexes. **Organometallics**, **31** (18): 6669–6680.
60. Zirakzadeh, A., Schuecker, R., Gorgas, N., Mereiter, K., Spindler, F., Weissensteiner, W., 2012. Ruthenium complexes of phosphino-substituted ferrocenyloxazolines in the asymmetric hydrogenation and transfer hydrogenation of ketones: A comparison, **Organometallics**, **31** (11): 4241-4250.
61. Bacchi, A., Pelagatti, P., Pelizzi, C., Rogolino, D., 2009. Diastereomeric half-sandwich Ru(II) cationic complexes containing amino amide ligands. Synthesis, solution properties, crystal structure and catalytic activity in

- transfer hydrogenation of acetophenone. **Journal of Organometallic Chemistry**, **694** (2009): 3200–3211.
62. Madrigal, C. A., García-Fernández, A., Gimeno, J., Lastra, E., 2008. Asymmetric transfer hydrogenation of ketones catalyzed by ruthenium(II) complexes bearing a chiral phosphinoferrocyloxazoline ligand, **Journal of Organometallic Chemistry**, **693** (2008): 2535–2540.
63. Kumar, P., Singh, A. K., Pandey, R., Li, P. Z., Singh, S. K., Xu, Q., Pandey, D. S., 2010. Synthesis, characterization and reactivity of arene ruthenium compounds based on 2,2'-dipyridylamine and di-2-pyridylbenzylamine and their applications in catalytic hydrogen transfer of ketones, **Journal of Organometallic Chemistry**, **695** (2010): 2205–2212.
64. Aydemir, M., Meric, N., Baysal, A., Turgut, Y., Kayan, C., Seker, S., Toğrul, M., Gümgüm, B., 2011. Asymmetric transfer hydrogenation of acetophenone derivatives with novel chiral phosphinite based η^6 -p-cymene/ruthenium(II) catalysts. **Journal of Organometallic Chemistry**, **696** (2011): 1541–1546.
65. Elma, D., Durap, F., Aydemir, M., Baysal, A., Meriç, N., Ak, B., Turgut, Y., Gümgüm, B., 2013. Screening of C₂-symmetric chiral phosphinites as ligands for ruthenium(II)-catalyzed asymmetric transfer hydrogenation of prochiral aromatic ketones, **Journal of Organometallic Chemistry**, **729** (2013): 46–52.
66. Kırkar, B. T., Turkmen, H., Kani, I., Cetinkaya, B., 2012. Synthesis, characterization, and reactivity of ruthenium(II) complexes containing η^6 -arene- η^1 -pyrazole ligands, **Tetrahedron**, **68** (2012): 8655–8662.
67. Cortez, N. A., Aguirre, G., Parra-Hake, M., Somanathan, R., 2008. Ruthenium(II) and rhodium(III) catalyzed asymmetric transfer hydrogenation (ATH) of acetophenone in isopropanol and in aqueous sodium formate using new chiral substituted aromatic monosulfonamide ligands derived from (1R,2R)-diaminocyclohexane, **Tetrahedron Asymmetry**, **19** (2008), 1304–1309.
68. Martins, J. E. D., Redondo, M. A. C., Wills, M., 2010. Applications of N'
69. -alkylated derivatives of TsDPEN in the asymmetric transfer hydrogenation of C=O and C=N bonds, **Tetrahedron Asymmetry**, **21** (2010), 2258–2264.
70. Grabulosa, A., Mannu, A., Alberico, E., Denurra, S., Gladiali, S., Muller, G., 2012. Neutral η^6 -arene ruthenium complexes with monodentate P-donor

- ligands Activation in the transfer hydrogenation reaction, **Journal of Molecular Catalysis A Chemical**, **363** (2012), 49–57.
71. Raja, M. U., Sindhuja, E., Ramesh, R., 2010. Arene ruthenium(II) p-chloroacetophenone phenylthiosemicarbazone complex mediated transfer hydrogenation of ketones, **Inorganic Chemistry Communications**, **13** (2010): 1321–1324.
72. Carrión, M. C., Jalón, F. A., Manzano, B. R., Rodríguez, A. M., Sepúlveda, F., Maestro, M. 2007. (Arene)ruthenium(II) Complexes Containing Substituted Bis(pyrazolyl)methane Ligands – Catalytic Behaviour in Transfer Hydrogenation of Ketones, **European Journal of Inorganic Chemistry**, 3961–3973.
73. Glöge T., Petrovic D., Hrib C., P. Jones G., Tamm M. 2009. 16-Electron (Arene)ruthenium Complexes with Superbasic Bis(imidazolin-2-imine) Ligands and Their Use in Catalytic Transfer Hydrogenation, **European Journal of Inorganic Chemistry**, 4538–4546.
74. Morris, D. J., Hayes, A. M., Wills, M. 2006. The “Reverse-Tethered” Ruthenium (II) Catalyst for Asymmetric Transfer Hydrogenation: Further Applications, **Journal of Organic Chemistry**, **71**, 7035–7044.
75. Singh, P., Singh, A. K., 2010. Transfer Hydrogenation of Ketones and Catalytic Oxidation of Alcohols with Half-Sandwich Complexes of Ruthenium(II) Designed Using Benzene and Tridentate (S, N, E) Type Ligands (E = S, Se, Te), **Organometallics**, **29**, 6433–6442.
76. Ito, M., Shibata, Y., Watanabe, A., Ikariya, T., 2009. η^6 -Arene)RuII/Chiral SN Ligand: A novel bifunctional catalyst system for asymmetric transfer hydrogenation of aromatic ketones. **Synlett**, **10**, 1621–1626.

ÖZGEÇMİŞ

KİŞİSEL BİLGİLER

Adı, Soyadı: Serkan DAYAN

Uyruğu: Türkiye (TC)

Doğum Tarihi ve Yeri: 7Aralık 1987, Elazığ

Tel: +90 506 277 21 75

email: serkandayan@hotmail.com

Yazışma Adresi: Erciyes Üniversitesi Fen Fakültesi Kimya Bölümü 38039

Talas/KAYSERİ

EĞİTİM

Derece	Kurum	Mezuniyet Tarihi
Yüksek Lisans	EÜ Fen Bilimler Enstitüsü	2011-2013
Lisans	Fırat Üni.	2009

İŞ DENEYİMLERİ

Yıl	Kurum	Görev
2010- Halen	Erciyes Üniversitesi Fen Fakültesi Kimya Bölümü	Araştırma Görevlisi

YABANCI DİL

İngilizce

YAYINLAR

a) SCI, SSCI, AHCI İndekslerine Giren Dergilerde Yayımlanan Makaleler

- 1- Synthesis of Ruthenium(II) Complexes Containing Tridentate Triamine ('NNN') and Bidentate Diamine Ligands (NN'): as Catalysts for Transfer Hydrogenation of Ketone Salih Günnaz, Namık Özdemir, **Serkan Dayan**, Osman Dayan, Bekir Çetinkaya, Organometallics, 2011, 30, 4165-4173.
- 2- Ruthenium(II) complexes bearing pyridine-based tridentate and bidentate ligands: catalytic activity for transfer hydrogenation of aryl ketones, Osman

- Dayan, **Serkan Dayan**, İbrahim Kani, Bekir Çetinkaya, Applied Organometallic Chemistry, 2012, 26, 663-670.
- 3- Synthesis, characterization and catalytic properties of novel Palladium (II) complexes containing aromatic sulfonamides: effective catalysts for the oxidation of benzyl alcohol **Serkan Dayan**, Nilgun Ozpozan Kalaycioglu, Applied Organometallic Chemistry, 2013, 27, 52-58.
 - 4- Experimental And Molecular Modeling Investigation of (E)-N-{2-[(2 Hydroxybenzylidene)amino]phenyl} benzenesulfonamide, Namık Özdemir, **Serkan Dayan**, Osman Dayan, Muharrem Dinçer, Nilgün Özpozan Kalaycıoğlu, Molecular Physics, 2013, 111, 707-723.
 - 5- Synthesis And Characterization of SiO₂-Supported Ruthenium Complexes Containing Aromatic Sulfonamides: As Catalysts For Transfer Hydrogenation of Acetophenone, **Serkan Dayan**, Nilgün Özpozan Kalaycıoğlu, Osman Dayan, Namık Özdemir, Muharrem Dinçer, Orhan Büyükgüngör, Dalton Transaction, 2013, 42, 4957-4969.
 - 6- Synthesis, Characterization And Oxide Ionic Conductivity Of β -Type Solid Solution In Bismuth Oxide Doped With Ytterbium Oxide Binary System, Nilgün Özpozan Kalaycıoğlu, Esra Çırçır Öztürk, **Serkan Dayan**, Handan Özlü, Bulletin of Material Science, 2013, 36, 491-494.
 - 7- Synthesis, characterization and oxide ionic conductivity of binary δ -(Bi₂O₃)_{1-x}(Yb₂O₃)_x“ Journal of the Chinese Advanced Materials Society Nilgün Özpozan Kalaycioglu, Esra Çırçır, **Serkan Dayan** 2013, 1, 74-80.
 - 8- Synthesis of ruthenium(II) complexes derived from reduced imine ligands: as catalysts for transfer hydrogenation of ketones, **Serkan Dayan**, Nilgün Kayacı, Nilgun Ozpozan Kalaycioglu, Osman Dayan, Esra Çırçır Öztürk, Inorganica Chemica Acta, 2013, 401, 107-113.
 - 9- Synthesis and characterization of half-sandwich ruthenium complexes containing aromatic sulfonamides bearing pyridinyl rings: catalysts for transfer hydrogenation of acetophenone derivatives, **Serkan Dayan**, Nilgün Özpozan Kalaycıoğlu, Jean-Claude Daran, Agnes Labande, Rinaldo Poli, European Journal of Inorganic Chemistry, 2013, 18, 3224-3232.

b) Hakemli Kongre/Sempozyumların Bildiri Kitaplarında Yer Alan Yayınlar

- 1- 2,2-BİS(4-FORMİL-3-NİTROFENOKSİ)-4,4,6,6,-BİS[SPİRO(2',2'')-DİOKSİ-1',1'')-BİFENİLİL)SİKLOTRİFOSFAZEN'İN AROMATİK AMİNLERLE REAKSİYONLARISerkan Dayan, Furkan Özen, Kenan Koran, M. Emrah Şahin, Celal Taşkiran, Mustafa Taşdemir, Mustafa Arslan II. Ulusal Anorganik Kimya Kongresi, 16-19 Mayıs 2009, Elazığ TÜRKİYE.
- 2- 2,2-BİS(4-FORMİL-3-NİTROFENOKSİ)-4,4,6,6,-BİS[SPİRO(2',2'')-DİOKSİ-1',1'')-BİFENİLİL)SİKLOTRİFOSFAZEN'İN HİDROKSİ GRUPLU SCHIFF BAZI TÜREVLERİSerkanDayan, Furkan Özen, Kenan Koran, M. Emrah Şahin, Mustafa Taşdemir, Celal Taşkiran, Mustafa Arslan,II. Ulusal Anorganik Kimya Kongresi, 16-19 Mayıs 2009, Elazığ TÜRKİYE.
- 3- BENZİMİDAZOLYUM HALOJENÜR/Pd(OAC)₂ KATALİZÖRLÜĞÜNDE HECK EŞLEŞMESİ Serkan Dayan, Nevin Gürbüz,İsmail Özdemir, Bekir Çetinkaya, Organometalik Kimya ve Kataliz Çalıştayı, 16-17 Mayıs 2010, Malatya TÜRKİYE.
- 4- Dayan S., Çırçır E., Özpozan N., " MgAl₂Si₂O₈, MgAl₂Si₂O₈:Mn⁴⁺, MgAl₂Si₂O₈:Mn⁴⁺,Ce⁴⁺ ve MgAl₂Si₂O₈:Mn⁴⁺,Sm³⁺ Işıldarlarının Sentezi ve Karakterizasyonu ", 25.Uluslar arası katılımlı Ulusal Kimya Kongresi, ERZURUM, 01-02 Temmuz 2011.
- 5- Özpozan N., Dayan S., Çırçır E., Arslan F., "Investigation of Removing Bacteria And The Effect of Pesticide Reduction of Sea Shells And Oyster Shells of Turkey Beaches", 1. INTERNATIONAL SYMPOSIUM ON SECONDERY METABOLITES; CHEMICAL, BIOLOGICAL AND BIOTECHNOLOGICAL PROPERTIES, , 12-15 Eylül 2011.
- 6- Dayan S., Gürbüz N., Özdemir İ., Çetinkaya B., "Benzimidazolyum-Palladyum Karben Komplekslerinin Sentezi Ve Karakterizasyonu", III. Ulusal Anorganik Kimya Kongresi , ÇANAKKALE, 19-22 Mayıs.
- 7- Dayan S., Çırçır E., Özpozan N., " MgAl₂Si₂O₈, MgAl₂Si₂O₈:Mn⁴⁺, MgAl₂Si₂O₈:Mn⁴⁺,La³⁺ ve MgAl₂Si₂O₈:Mn⁴⁺,Ho³⁺ Sistemlerinin Sentezi ve Karakterizasyonu", III. Ulusal Anorganik Kimya Kongresi , ÇANAKKALE, 19-22 Mayıs 2011.

- 8- **Dayan S.**, Özdemir İ., Günal S., Gürbüz N., Özdemir İ., "Benzimidazolyum-Gümüş Karben Komplekslerinin Antimikrobiyal Özellikleri ", 25.Uluslar arası katılımlı Ulusal Kimya Kongresi, ERZURUM, 01-02 Temmuz 2011.
- 9- **Dayan S.**, Çırçır E., Özpozan N., Çelen D., "Synthesis And Characterization of New SrTiO₃ Phosphor", III. Fiziksel Kimya Kongresi, BALIKESİR, 12-15 Temmuz 2012.
- 10- Çırçır E., **Dayan S.**, Özpozan N., Mergen C., "Mn⁴⁺ Activated Red Phosphors In MgAl₂Si₂O₈System", III. Fiziksel Kimya Kongresi, BALIKESİR, 12-15 Temmuz 2012.
- 11- **Dayan S.**, Özpozan N., Fakıoğlu A., "Synthesis, Characterization And Catalytic Application of Novel Ruthenium Complexes Containing Sulfonamide Ligands", National Catalysis Conference, KOCAELİ, 21-24 Mart 2012.
- 12- Özpozan N., **Dayan S.**, Kayacı N., Arslan F., "Synthesis, Characterization And Catalytic Properties of New Pd(II) Complexes Containing Sulfonyl Group: For Oxidation Reaction As Catalyst ", National Catalysis Conference, KOCAELİ, 21-24 Mart 2012.
- 13- **Dayan S.**, Özdemir N., Dayan O., Özpozan N., "Bis-[N-(Piridin-2-İlmetil)Arilsülfonamit]-Palladyum(II) Komplekslerinin Sentezi ve Karakterizasyonları", 4. Anorganik Kimya Kongresi, TOKAT, 30-02 Haziran 2013.
- 14- Küçük A., Özpozan N., **Dayan S.**, Öztürk E., "CaTiO₃, SrTiO₃ ve BaTiO₃ Konut Kristallerine Farklı Oranlarda Eu³⁺, Dy³⁺, Ho³⁺ Aktivatör ve Yardımcı Aktivatörlerinin İlavesi İle Yeni Işıldarların Sentezi", 4. Anorganik Kimya Kongresi, TOKAT, 30-02 Haziran 2013.
- 15- **Dayan S.**, Özpozan N., Kayacı N., Yıldız C., Fakıoğlu A., Gülcen F., Eker Y., "İmin Bağı İçeren Yeni Sülfonamit Ligantları ve Bunların Rutenyum Komplekslerinin Sentezi, Karakterizasyonu ve Katalizör Olarak Kullanımları", XIII. Ulusal Spektroskopi Kongresi, BURDUR, 15-18 Mayıs 2013.
- 16- **Dayan S.**, Özpozan N., "Aromatik Sülfonamit Temelli Metal Komplekslerin Sentezi: Homojen ve Heterojen Kataliz Uygulamaları", 4. Anorganik Kimya Kongresi, TOKAT, 30-02 Haziran 2013.
- 17- **Dayan S.**, Özpozan N., Arslan F., Kayacı N., "N-(2-Amino-4,5-Diklorofenil)Benzensülfonamitlerin Ru(II) Kompleksleri ve Ketonların Transfer

- Hidrojenasyon Tepkimesindeki Katalizör Olarak Etkileri", 4. Anorganik Kimya Kongresi, TOKAT, 30-02 Haziran 2013.
- 18- Kayacı N., **Dayan S.**, Özpozan N., Arslan F., "N-(2-Amino-4,5-Dimetilfenil)Benzensülfonamit Türevlerinin Rutenyum(Ii) Komplekslerinin Sentezi ve Katalitik Etkinliklerinin İncelenmesi", 4. Anorganik Kimya Kongresi, TOKAT, 30-02 Haziran 2013.
- 19- Kayacı N., **Dayan S.**, Özpozan N., "Sülfonamit Ve İmin Grubu İçeren Yeni Ligantların Sentezi, Karakterizasyonu ve İn Situ Katalitik Uygulamaları", XIII. Ulusal Spektroskopi Kongresi, BURDUR, 15-18 Mayıs 2013.
- 20- **Dayan S.**, Kayacı N., Özpozan N., Erhuy F., "1,2-Diamin ve Sülfonamit Grubu İçeren Yeni N-Koordine Palladyum Komplekslerinin Sentezi ve Karakterizasyonu ", XIII. Ulusal Spektroskopi Kongresi, BURDUR, 15-18 Mayıs 2013.