

T.C.  
ERCIYES ÜNİVERSİTESİ  
BİLİMSEL ARAŞTIRMA PROJELERİ  
KOORDİNASYON BİRİMİ

**Fenilendiamin ve sülfonil grubu içeren ligantların ve bunların rutenyum komplekslerinin sentezi, karakterizasyonu ve asetofenon türevlerinin transfer hidrojenasyonu tepkimesindeki katalitik etkileri**

**Proje No: FBY-11-3783**

Tez Projesi

**SONUÇ RAPORU**

**Proje Yürütücüsü:**  
Prof. Dr. Nilgün Özpozan  
Fen Fakültesi/Kimya

Araş. Gör. Serkan DAYAN  
Nilgün KAYACI

Haziran 2013

KAYSERİ



## İÇİNDEKİLER

ÖZET .....	1
ABSTRACT .....	2
GİRİŞ .....	3
Genel Bilgiler .....	3
Şekil 1. 2-anilino nikotinil arilsulfonil hidrazit bileşiği .....	3
GEREÇ VE YÖNTEM.....	6
Aromatik Sülfonamit türevlerinin sentezi ve karakterizasyonu: .....	6
Şekil 2. NMR numaraları ile birlikte ligantların sentezi.....	6
1-6 Bileşiklerinin <sup>1</sup> H-NMR, <sup>13</sup> C-NMR ve IR verileri .....	6
Sülfonamit Ru(II) komplekslerinin sentezi ve karakterizasyonu: .....	8
Şekil 3. NMR numaraları ile birlikte Ru(II) komplekslerinin sentezi.....	8
7-12 Bileşiklerinin <sup>1</sup> H-NMR, <sup>13</sup> C-NMR ve IR verileri .....	8
Transfer hidrojenasyonu reaksiyonu için genel prosedür .....	10
BULGULAR .....	11
NMR-Spektrumu .....	11
Şekil 4. (a) 2 ligandı, (b) 2 ligandı, (c) 8 kompleksi, (d) 8 kompleksi için sırasıyla örnek bir -1H NMR ve <sup>13</sup> C-NMR spektrumu .....	13
Katalitik Çalışma .....	14
Tablo 1. Ru (II) komplekslerinin (7-12) farklı bazlardaki transfer hidrojenasyonu reaksiyonu .....	14
Tablo 2. Ru(II) komplekslerinin (7-12) farklı substratlardaki transfer hidrojenasyon reaksiyonları .....	15
SONUÇ VE TARTIŞMA.....	17
KAYNAKLAR.....	18

## ÖZET

N-[2-(benzilamino)fenil]benzensülfonamid türevleri (**1-6**) N-(2-aminofenil) benzensülfonamidler ve NaBH<sub>4</sub>'den imin bağının indirgenmesi reaksiyonu ile başarılı bir şekilde sentezlendi. Ardından, [RuCl<sub>2</sub>(p-simen)<sub>2</sub>] ile **1-6** ligantlarının reaksiyonundan bir seri aren N-koordine Ru(II) kompleksleri olan **7-12** hazırlandı. Sentezlenen bileşiklerin NMR, FT-IR ve elementel analiz gibi farklı metotlarla karakterizasyonları yapıldı. **7-12** kompleksleri ketonların transfer hidrojenasyonlarının katalitik uygulamalarında kullanıldı. Aynı zamanda TH reaksiyonlarında hidrojen sunucu olarak izopropil alkol içerisinde NaOH, KOH, KOBu<sup>t</sup> ve organik baz olarak Et<sub>3</sub>N kullanıldı ve TH tepkimesindeki etkileri de araştırıldı. Sonuç olarak, **7-12** kompleksleri iyi katalitik etki gösterirken farklı süstitüe gruplar içeren katalizörlerin etkileri de incelendi.

**Anahtar Kelimeler:** Transfer Hidrojenasyon, Ru(II) kompleksleri, Sülfonamid, İmin

## ABSTRACT

N-[2-(benzylamino)phenyl]benzenesulfonamide derivatives (1-6) were successfully synthesized by the reaction of imine ligands derived from various N-(2-aminophenyl)benzenesulfonamides and NaBH<sub>4</sub>. Then, a series of *N*-coordinate Ru(II) arene complexes **7-12** were prepared from the reaction of [RuCl<sub>2</sub>(*p*-cymene)]<sub>2</sub> with **1-6**. The synthesized compounds were characterized by different methods such as NMR, FT-IR, and elemental analysis. **7-12** were used as catalysts for the transfer hydrogenation (TH) of ketones. At the same time, the effect of various bases such as NaOH, KOH, KOBu<sup>t</sup> and Et<sub>3</sub>N as organic base were investigated in TH of ketones by 2-propanol as the hydrogen source. **7-12** showed good catalytic activity and so the effects of the different groups were also examined.

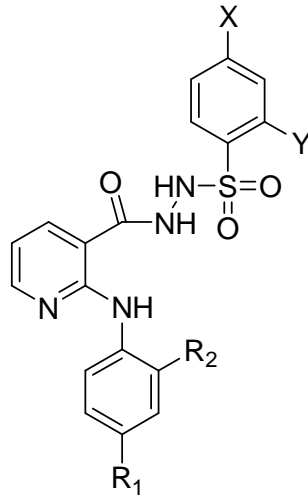
**Keywords:** Transfer Hydrogenation, Ru(II) complexes, Sulfonamide, Imine

## GİRİŞ

### Genel Bilgiler

Sülfonamidler genel olarak bazik ortamda primer aminler veya sekonder aminlerin sülfonil klorür ile tepkimesinden elde edilirler [1]. Sülfonamidlerin önemi çeşitli sentez yöntemlerin geliştirilmesine neden olmuştur. Bunlardan bazıları sülfonik asit tuzlarının hidroksilamin-*O*-sülfonik asitle tepkimesinden [2], arilsülfonil azitlerin indirgenmesi ile [3, 4], elektrofilik azot kaynağı olarak bis(2,2,2-trikloroetil)azodikarboksilat kullanarak Aromatik ve alifatik sülfonik asit tuzlarından [5], sülfonat transfer reaktifi olarak sodyum 3-metoksi-3- oksopropan-1-sülfonat kullanarak alkil veya aril halojenürlerden [6], pentaflorofenil etilensulfonatlara organo halojenürlerin katılması ve bunu takiben aminlerle pentaflorofenil grubunun sübtütasyonu ile sulfamoil klorür kullanarak Aromatiklerin sulfamoilasyonu ile [7,8], sülfonik asit (RSO<sub>2</sub>H) veya sülfenik asit (RSOH) in yükseltgenlerle amidasyonu siyano sülfonamidlerin elektrokimyasal indirgenmesi ile elde edilirler[9].

Bu grup bileşiklerden olan, 2-anilino nikotinil arilsülfonil hidrazit bileşikleri hem göğüs, akciğer, lenf, melanoma, kolon, böbrek kanser hücrelerine karşı aktiftir hem de antibakteriyal özellik göstermektedirler [10].

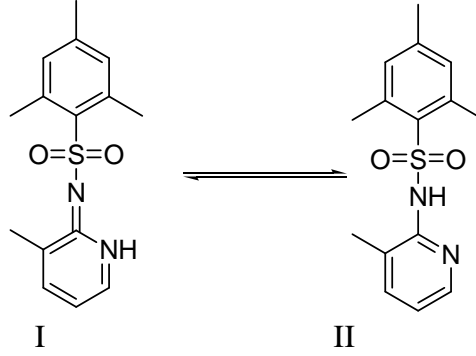


**Şekil 1.** 2-anilino nikotinil arilsülfonil hidrazit bileşiği

Bu grup ligantların kompleks bileşiklerine örnek olarak; sübtütü N-2-piridinsülfonamid ligantları ile metal atomları çeşitli koordinasyon bileşikleri verilebilir. Bu ligandın Co(II) katyonu ile oluşturdukları nötral [CoL<sub>2</sub>L'] kompleksleri (L' = 2,2'-bipiridin veya 1,10-fenantrolin) elektrokimyasal yolla elde edilmiştir. Kompleksler piridin halkası üzerindeki sübtütüentlere bağlı olarak [N<sub>6</sub>] veya [N<sub>4</sub>O<sub>2</sub>] yapısında bozulmuş oktahedral geometriye sahiptir. [Co(ts6mepy)<sub>2</sub>phen] kompleksinde ise, ts6mepy C<sub>10</sub>H<sub>7</sub>SO<sub>2</sub>N<sub>2</sub>(CH<sub>3</sub>)<sub>4</sub> ligandı Co atomuna piridin N ve amit N atomları ile bağlanmakta ve beşli halka oluşturmaktadır.

[Ni(ms6mepy)<sub>2</sub>bipy] bileşiği de benzer şekilde kompleks oluşturmakta, iki dişli ligant amit ve piridin N atomları ile Ni(II) atomuna bağlanmaktadır [11].

2-piridinsülfonamid bileşiği monoklinik sistemde kristallenir ve birim hücrede 4 tane molekül bulunur. Bu moleküller birbirlerine sulfonil O atomu ile piridin N atomları arasında oluşan ikişer tane hidrojen bağı ile bağlanmıştır. Bu yapı molekülde tautomerik yapıda imido (I) yapısının amido (II) yapısından daha baskın olduğunu göstermektedir [12].



Sulfametiazol ilacının [ML<sub>2</sub>(py)<sub>2</sub>(OH)<sub>2</sub>]<sub>2</sub>, M= Co, Ni, Cu kompleksleri oktahedral yapıdadır. Tek dişli ligand, metal atomuna tiadiazol N atomu ile bağlanır [13].

Çeşitli işlevsel grup içeren katalitik kullanımı yönünden değerli moleküllerin basit yollarla sentezi, toksik reaktiflerin kullanımından kaçınılması, işlemlerin az basamakta ve ucuz olması katalitik tepkimelerin kullanımını gerektirmektedir. Kimyacılar için en büyük zorluklardan biri sentez stratejisindeki spesifik bir kısım olan; sıcaklık, baz, çözücü için etkili katalitik metotların uygulanmasıdır.

Schiff bazları (-C=N-) geçiş metalleriyle kolayca kompleks oluşturması özelliği ve bu tür maddelerin termal kararlılığı ile iyi bir katalitik özellik sergilediği bilindiğinden konu üzerine olan ilgi son yıllarda hızla artmaktadır. Bugüne dek pek çok türde metal-Schiff bazı içeren kompleks sentezlenmiştir[14-16]. Sulfonamid grubu içeren metal kompleksleri çeşitli organik tepkimelerde katalizör olarak kullanılmaktadır [17-19]. Ancak, monosulfolanmış-1,2-diaminlerden türeyen Schiff bazları ile ilgili çok az çalışma yapılmıştır. 1998 yılında Balsells ve arkadaşları Kiral sulfonamid\Schiff bazı içeren ligantların sentezi ve karakterizasyonunu yapmıştır [20]. 2000 yılında Balsells ve Walsh sulfonamid\Schiff bazı içeren bazı metal komplekslerini allilik alkollerin asimetrik siklopropanasyonunda kullanmıştır[21]. 2005 yılında Cortez ve arkadaşları sulfonamid\amin ligandları içeren Ru(II) ve Rh(I) komplekslerini asetofenonun transfer hidronjenasyonunda katalizör olarak kullanmıştır[22]. 2007 yılında Wu ve arkadaşları sulfonamid\Schiff bazı ligandları içeren Alüminyum komplekslerinin sentezi ve karakterizasyonunu gerçekleştirmiş L-lattitin halka açılma polimerizasyonunda aktif katalizör olduklarını göstermiştir[23]. 2009 yılında Soltani ve arkadaşları sulfonamid\amin ligandı içeren İridyum kompleksleri sentezlemiş ve bunların di-sübstitue nitro alkenlerin katalitik olarak indirgenmesinde kullanmışlardır[24].

N-donör ligantları içeren Ru(II) kompleksleri ketonların transfer hidrojensasyonu tepkimelerinde (TH) katalitik aktiviflikleri daha etkilidir. [25-36] Noyori' nin katalitik çalışmalarından bu yana 1,2-diamin ligandları kullanılmıştır. [37] Noyori'den sonraki araştırmacılar, çoğu N-donör ligantları içeren Ru(II) kompleks türevlerini ketonların transfer

hidrojenasyonu reaksiyonlarında (TH) Ru (II) nun iyi bir katalizör olarak saptanmasını amaçlamışlardır. Hereof, Ru (II) kompleksleri gibi sülfonamid ligantları da eşsiz bir katalitik aktiviteye sahiptirler.

Diğer taraftan, Schiff bazı ve indirgenmiş Schiff bazı türevlerinin polimerik komplekslerin ürünlerinde, koordinasyon kimyasında, manyetik özelliklerde, optik özelliklerde, termal bozunmalarda, ilaç kimyasında ve katalitik kimyada dikkat edilir ve kullanılırdırlar [38-67]. Ek olarak dimin ve daimin ile oluşan paladyum kompleksleri Suzuki Çapraz Eşleşme tepkimesinde katalizör olarak kullanılır [68]. Ayrıca asetofenonun transfer hidrojenasyonunda Schiff bazı ligantlarından türetilmiş Ru(II) kompleksleri ile bu tepkime gerçekleştirilmiştir. Ru(II) kompleksleri aktif katalizörler olarak bulunmuştur [69]. İndirgenmiş Schiff bazı ligantlarından türetilen N-heterosiklik (NHC) ligantlarının türevleri sentezlenerek, NHC ligantlarında bir seri Ru(II) kompleksi hazırlanmıştır. Bu kompleksler aromatik ketonların transfer transfer hidrojenasyonu reaksiyonunda kullanılmıştır [70].

Bu çalışmada, aromatik sülfonamidlerden meydana gelen, indirgenmiş imin ligantlarından türetilen bir seri Ru(II) aren kompleksleri sentezlendi ve birçok spektroskopik yöntemle karakterizasyonları yapıldı. **7-12** katalizörleri p-süstitüe asetofenon türevlerinin transfer hidrojenasyon reaksiyonunda katalizör olarak kullanıldı.

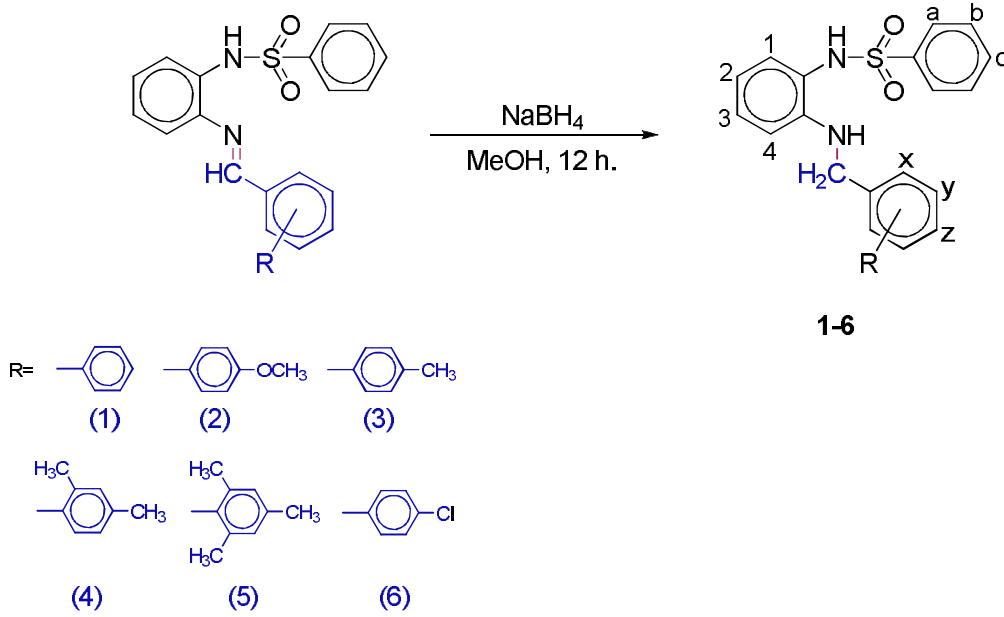


## GEREÇ VE YÖNTEM

### Aromatik Sülfonamid türevlerinin sentezi ve karakterizasyonu:

N-(2-aminofenil)benzensülfonamidler ve onların Schiff bazı türevleri yayınlanan prosedür ile hazırlandı [71<sup>a-c</sup>].

Sentezlenen N-[2-(benzilamino)fenil]benzensülfonamid türevlerinin (0.2 mmol) 10 ml'lik metil alkol çözeltisine katı sodyum borhidrür (NaBH<sub>4</sub>) (0.2 mmol) yavaşca eklendi. Karışım oda sıcaklığında 12 saat süre ile manyetik karıştırıcı vasıtası ile karıştırıldı. Ardından çözücü indirgenmiş basınç altında uzaklaştırıldı. Kalıntı üzerine 20 ml diklorometan eklenerek çözüldü ve 3x50 ml su ile yıkandı. Organik faz susuz MgSO<sub>4</sub> üzerinde ayırma hunisi yardımı ile ayrıldı ve süzülerek vakum altında çözücü uzaklaştırılarak konsantre hale getirildi. Doymuş çözelti üzerine dietil eter ilave edilerek kristallendirildi. Kristaller süzülerek vakum altında kurutuldu. (Şekil 2)



Şekil 2. NMR numaraları ile birlikte ligantların sentezi

### 1-6 Bileşiklerinin <sup>1</sup>H-NMR, <sup>13</sup>C-NMR ve IR verileri

#### (1)-N-[2-(benzilamino)-fenil]benzensülfonamid

<sup>1</sup>H-NMR (CDCl<sub>3</sub>, δ ppm): 4.30 (s, 2H, -CH<sub>2</sub>-), 6.36 (br. -NH-), 6.47-7.35 (9H, -H<sub>1-4</sub>, -H<sub>x-z</sub>), 7.46 (t, 2H, J=8 Hz, -H<sub>b</sub>), 7.59 (t, 2H, J=8 Hz, -H<sub>c</sub>), 7.78 (d, 2H, J=8 Hz, -H<sub>a</sub>). <sup>13</sup>C-NMR (CDCl<sub>3</sub>, ppm): 48.1 (-CH<sub>2</sub>-), 112.8 (Ar. -CH), 117.3 (Ar. -CH), 120.6 (Ar. -CH), 127.3 (Ar. -CH), 127.4 (Ar. -CH), 127.6 (Ar. -CH), 128.6 (Ar. -CH), 128.7 (Ar. -CH), 129.0 (Ar. -CH), 129.4 (Ar. -CH), 133.1 (Ar. -CH), 138.5 (Ar. -CH), 139.0 (Ar. -CH), 145.2 (Ar. -CH). IR (cm<sup>-1</sup>): 3426, 3255, 3055, 3027, 2988, 2969, 2902, 1602, 1585, 1515, 1494, 1469, 1453, 1447, 1436, 1394, 1366, 1322, 1298, 1280, 1262, 1208, 1178, 1151, 1122, 1088, 1060, 1049, 1026,

996, 974, 941, 909, 880, 858, 834, 804, 779, 750, 736, 727, 712, 697, 685, 665, 635, 590, 564, 539, 500, 485, 458.

**(2)-N-[2-(benzilamino)-4-metoksi-fenil]benzensülfonamit**

<sup>1</sup>H-NMR (CDCl<sub>3</sub>, δ ppm): 3.83 (s, 3H, -OCH<sub>3</sub>), 4.24 (s, 2H, -CH<sub>2</sub>-) 6.33-7.80 (15H, -NH- H<sub>1-4</sub>, -H<sub>a-c</sub>, and -H<sub>x-y</sub>). <sup>13</sup>C-NMR (CDCl<sub>3</sub>, ppm): 47.26 (-CH<sub>2</sub>-), 55.2 (-OCH<sub>3</sub>), 112.3 (Ar. -CH), 114.0 (Ar. -CH), 116.7 (Ar. -CH), 120.2 (Ar. -CH), 127.5 (Ar. -CH), 126.6 (Ar. -CH), 128.5 (Ar. -CH), 128.7 (Ar. -CH), 128.9 (Ar. -CH), 129.3 (Ar. -CH), 130.7 (Ar. -CH), 133.0 (Ar. -CH), 138.9 (Ar. -CH), 145.6 (Ar. -CH). IR (cm<sup>-1</sup>): 3434, 3242, 3002, 2909, 2837, 1603, 1583, 1510, 1467, 1445, 1401, 1365, 1323, 1286, 1245, 1207, 1178, 1150, 1092, 1071, 1047, 1029, 992, 989, 913, 832, 807, 753, 740, 730, 711, 686, 632, 595, 558, 535, 462.

**(3)-N-[2-(benzilamino)-4-metil-fenil]benzensülfonamit**

<sup>1</sup>H-NMR (CDCl<sub>3</sub>, δ ppm): 2.35 (s, 3H, -CH<sub>3</sub>), 4.25 (s, 2H, -CH<sub>2</sub>-), 6.54-7.80 (15H, -NH-, H<sub>1-4</sub>, -H<sub>a-c</sub>, and -H<sub>x-y</sub>). <sup>13</sup>C-NMR (CDCl<sub>3</sub>, ppm): 21.1 (-CH<sub>3</sub>), 48.22 (-CH<sub>2</sub>-), 118.0 (Ar. -CH), 127.3 (Ar. -CH), 127.6 (Ar. -CH), 128.5 (Ar. -CH), 129.0 (Ar. -CH), 129.2 (Ar. -CH), 129.3 (Ar. -CH), 129.8 (Ar. -CH), 130.0 (Ar. -CH), 131.9 (Ar. -CH), 132.7 (Ar. -CH), 133.1 (Arom. -CH). IR (cm<sup>-1</sup>): 3441, 3205, 3073, 3045, 3017, 2932, 2916, 2856, 2783, 1600, 1581, 1514, 1482, 1467, 1448, 1436, 1406, 1362, 1326, 1317, 1300, 1282, 1252, 1205, 1179, 1162, 1146, 1128, 1113, 1091, 1072, 1048, 1020, 999, 992, 940, 920, 833, 797, 779, 758, 747, 730, 711, 665, 668, 647, 639, 596, 561, 533, 517, 506, 474.

**(4)-N-[2-(benzilamino)-2,4-di-metil-fenil]benzensülfonamit**

<sup>1</sup>H-NMR (CDCl<sub>3</sub>, δ ppm): 2.32 (s, 3H, -(CH<sub>3</sub>)<sub>p</sub>), 2.34 (s, 3H, -(CH<sub>3</sub>)<sub>o</sub>), 4.19 (s, 2H, -CH<sub>2</sub>-), 4.75 and 6.08 (br. 2H, -NH-), 6.46-7.78 (12H, H<sub>1-4</sub>, -H<sub>a-c</sub>, and -H<sub>x-y</sub>). <sup>13</sup>C-NMR (CDCl<sub>3</sub>, ppm): 18.9 (-(CH<sub>3</sub>)<sub>p</sub>), 21.0 (-(CH<sub>3</sub>)<sub>o</sub>), 45.7 (-CH<sub>2</sub>-), 112.0 (Ar. -CH), 116.6 (Ar. -CH), 120.1 (Ar. -CH), 126.8 (Ar. -CH), 127.6 (Ar. -CH), 128.0 (Ar. -CH), 128.7 (Ar. -CH), 129.0 (Ar. -CH), 129.5 (Ar. -CH), 131.3 (Ar. -CH), 133.1 (Ar. -CH), 133.4 (Ar. -CH), 136.0 (Ar. -CH), 136.9 (Ar. -CH), 139.0 (Ar. -CH), 145.9 (Ar. -CH). IR (cm<sup>-1</sup>): 3431, 3273, 3064, 3001, 2972, 2919, 2866, 1606, 1584, 1520, 1506, 1470, 1448, 1395, 1361, 1326, 1285, 1272, 1248, 1231, 1207, 1179, 1157, 1093, 1070, 1048, 1027, 1000, 980, 932, 925, 906, 873, 852, 827, 813, 784, 757, 739, 729, 712, 686, 638, 597, 565, 553, 536, 489, 462.

**(5)-N-[2-(benzilamino)-2,4,6-tri-metil-fenil]benzensülfonamit**

<sup>1</sup>H-NMR (CDCl<sub>3</sub>, δ ppm): 2.32 (s, 3H, -(CH<sub>3</sub>)<sub>p</sub>), 2.33 (s, 6H, -(CH<sub>3</sub>)<sub>o</sub>), 4.15 (s, 2H, -CH<sub>2</sub>-), 6.03-7.75 (13H, -NH-, H<sub>1-4</sub>, -H<sub>a-c</sub>, and -H<sub>y</sub>). <sup>13</sup>C-NMR (CDCl<sub>3</sub>, ppm): 19.4 (-(CH<sub>3</sub>)<sub>o</sub>), 21.0 (-(CH<sub>3</sub>)<sub>p</sub>), 42.2 (-CH<sub>2</sub>-), 111.9 (Ar. -CH), 116.6 (Ar. -CH), 120.3 (Ar. -CH), 127.5 (Ar. -CH), 128.5 (Ar. -CH), 128.9 (Ar. -CH), 129.1 (Ar. -CH), 129.4 (Ar. -CH), 131.4 (Ar. -CH), 133.0 (Ar. -CH), 137.3 (Ar. -CH), 137.5 (Ar. -CH), 139.0 (Ar. -CH), 145.9 (Ar. -CH). IR (cm<sup>-1</sup>): 3413, 3307, 3073, 2964, 2923, 2872, 1601, 1584, 1509, 1475, 1447, 1377, 1333, 1320, 1310, 1290, 1274, 1250, 1221, 1208, 1181, 1162, 1121, 1089, 1073, 1063, 1048, 1022, 996, 933, 888, 854, 845, 826, 753, 728, 717, 691, 672, 632, 596, 570, 543, 500, 471.

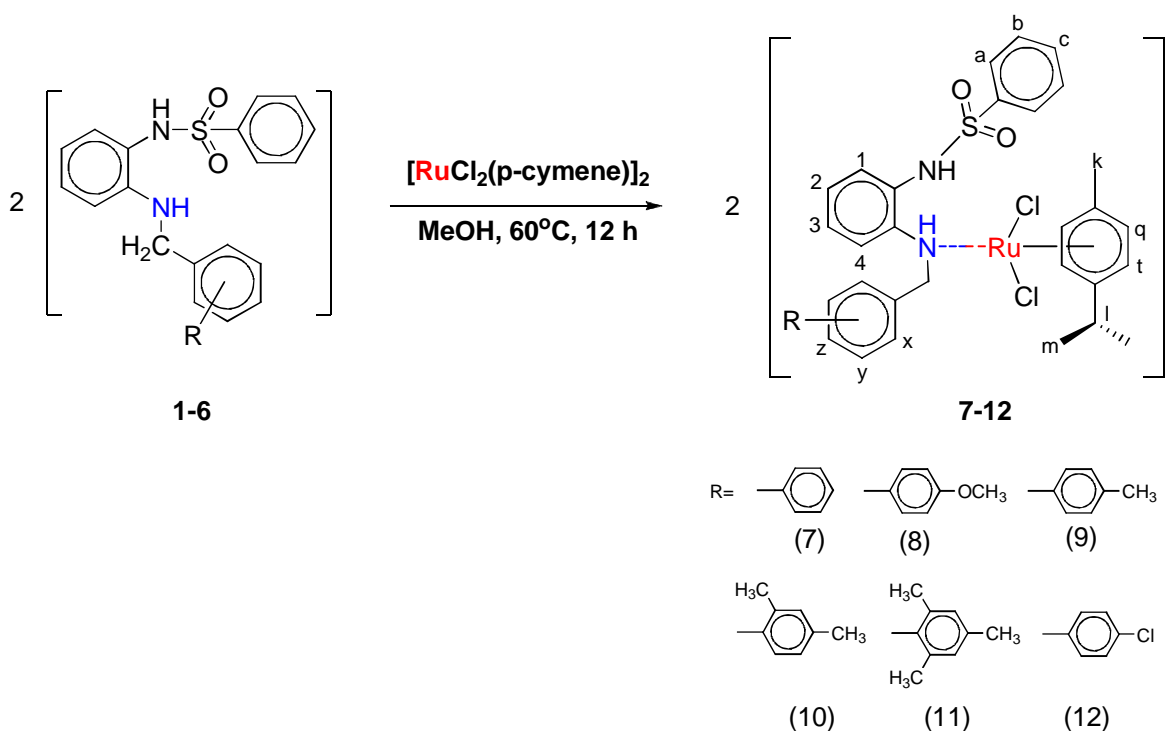
**(6)-N-[2-(benzilamino)-4-kloro-fenil]benzensülfonamit**

<sup>1</sup>H-NMR (CDCl<sub>3</sub>, δ ppm): 4.29 (s, 2H, -CH<sub>2</sub>-), 6.28 (br. -NH-), 6.45-7.31 (9H, -H<sub>1-4</sub>, -H<sub>x-z</sub>), 7.47 (t, 2H, J=8 Hz, -H<sub>b</sub>), 7.60 (t, 2H, J=8 Hz, -H<sub>c</sub>), 7.78 (d, 2H, J=8 Hz, -H<sub>d</sub>). <sup>13</sup>C-NMR (CDCl<sub>3</sub>, ppm): 47.0 (-CH<sub>2</sub>-), 112.2 (Ar. -CH), 116.8 (Ar. -CH), 120.2 (Ar. -CH), 127.7 (Ar. -CH), 128.6 (Ar. -CH), 128.7 (Ar. -CH), 128.9 (Ar. -CH), 129.0 (Ar. -CH), 129.5 (Ar. -CH), 132.8 (Ar. -CH), 133.2 (Ar. -CH), 137.5 (Ar. -CH), 138.7 (Ar. -CH), 145.7 (Ar. -CH). IR (cm<sup>-1</sup>):

<sup>1</sup>):3439, 3209, 3066, 3047, 3033, 2964, 2936, 2903, 2854, 1602, 1581, 1516, 1489, 1468, 1448, 1436, 1409, 1360, 1317, 1290, 1281, 1253, 1206, 1180, 1148, 1129, 1090, 1073, 1049, 1026, 1014, 1001, 993, 939, 921, 856, 832, 806, 756, 745, 731, 711, 684, 639, 596, 556, 533, 472, 456.

### Sülfonamid Ru(II) komplekslerinin sentezi ve karakterizasyonu:

Schlenk tüpüne, **1-6** (0.50 mmol)' nin 5 ml'lik metil alkol çözeltisi üzerine  $[\text{RuCl}_2(p\text{-simen})]_2$  (0.25 mmol)' nin 5 ml'lik metil alkol çözeltisi eklendi ve reaksiyon karışımı 12 saat boyunca manyetik karıştırıcıda karıştırıldı. Vakum altında çözücüsü uzaklaştırılıp, dietil eter (20 ml) ile yıkandı ve kurutuldu. Nihai ürün metil alkolde kristallendirildi ve siyah kristaller elde edildi. (Şekil 3)



Şekil 3. NMR numaraları ile birlikte Ru(II) komplekslerinin sentezi

### 7-12 Bileşiklerinin <sup>1</sup>H-NMR, <sup>13</sup>C-NMR ve IR verileri

**(7)-{[N-[2-(benzilamino)-fenil]benzensulfonamid]-(p-simen)-di-kloro-rutenyum(II)}**  
<sup>1</sup>H-NMR (CDCl<sub>3</sub>, δ ppm): 1.27 (d, 6H, *J*=8 Hz, -*H<sub>m</sub>*), 2.17 (s, 3H, -*H<sub>k</sub>*), 2.92 (m, 1H, -*H<sub>l</sub>*), 3.49 (s, 2H, -*CH<sub>2</sub>*-), 5.34 (d, 2H, *J*=8 Hz, -*H<sub>i</sub>*), 5.49 (d, 2H, *J*=8 Hz, -*H<sub>q</sub>*), 6.66-8.12 (16H, -*NH*- *H<sub>1-4</sub>*, -*H<sub>a-c</sub>*, and -*H<sub>x-z</sub>*). <sup>13</sup>C-NMR (CDCl<sub>3</sub>, ppm): 19.0 (-*CH<sub>3</sub>*), 22.1 (-*CH(CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>*), 30.6 (-*CH(CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>*), 65.7 (-*CH<sub>2</sub>*-), 80.5 (Ar. -*CH*), 81.4 (Ar. -*CH*), 82.0 (Ar. -*CH*), 96.4 (Ar. -*CH*), 101.0 (Ar. -*CH*), 113.2 (Ar. -*CH*), 113.8 (Ar. -*CH*), 114.1 (Ar. -*CH*), 114.3 (Ar. -*CH*), 127.1 (Ar. -*CH*), 127.4 (Ar. -*CH*), 127.7 (Ar. -*CH*), 128.0 (Ar. -*CH*), 128.4 (Ar. -*CH*), 128.9 (Ar. -*CH*), 129.0 (Ar. -*CH*), 129.1 (Ar. -*CH*), 129.8 (Ar. -*CH*), 134.2 (Ar. -*CH*). IR (cm<sup>-1</sup>): 3425, 3215, 3056, 2963, 2925, 2903, 2873, 1645, 1599, 1585, 1531, 1528, 1520, 1496, 1489, 1471, 1464, 1447, 1409, 1368, 1379, 1362, 1325, 1310, 1294, 1261, 1260, 1201, 1157, 1114, 1085,

1058, 1033, 1005, 914, 877, 804, 752, 732, 720, 689, 671, 646, 627, 610, 583, 559, 526, 507, 497, 493, 484, 459.

**(8)-{[N-[2-(benzilamino)-4-metoksi-fenil]benzensulfonamid]-(p-simen)-di-kloro-rutenyum(II)}**

<sup>1</sup>H-NMR (CDCl<sub>3</sub>, δ ppm): 1.28 (d, 6H, *J*=8 Hz, -*H<sub>m</sub>*), 2.16 (s, 3H, -*H<sub>k</sub>*), 2.92 (m, 1H, -*H<sub>l</sub>*), 3.81 (s, 3H, -OCH<sub>3</sub>), 3.75 (s, 2H, -CH<sub>2</sub>-), 5.35 (d, 2H, *J*=8 Hz, -*H<sub>t</sub>*), 5.48 (d, 2H, *J*=8 Hz, -*H<sub>q</sub>*), 6.61-7.99 (15H, -NH- *H<sub>1-4</sub>*, -*H<sub>a-c</sub>*, and -*H<sub>x-y</sub>*). <sup>13</sup>C-NMR (CDCl<sub>3</sub>, ppm): 18.9 (-CH<sub>3</sub>), 22.2 (-CH(CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>), 30.7 (-CH(CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>), 55.2 (-OCH<sub>3</sub>), 65.9 (-CH<sub>2</sub>-), 80.6 (Ar. -CH), 81.3 (Ar. -CH), 82.1 (Ar. -CH), 96.8 (Ar. -CH), 101.3 (Ar. -CH), 113.9 (Ar. -CH), 114.0 (Ar. -CH), 114.1 (Ar. -CH), 114.3 (Ar. -CH), 127.3 (Ar. -CH), 127.4 (Ar. -CH), 127.6 (Ar. -CH), 128.4 (Ar. -CH), 128.6 (Ar. -CH), 128.9 (Ar. -CH), 129.1 (Ar. -CH), 129.2 (Ar. -CH), 129.3 (Ar. -CH), 133.2 (Ar. -CH). IR (cm<sup>-1</sup>): 3434, 3242, 3055, 2961, 2906, 2867, 2836, 1608, 1584, 1511, 1488, 1471, 1464, 1445, 1386, 1323, 1305, 1290, 1247, 1155, 1115, 1087, 1058, 1026, 913, 825, 805, 751, 730, 719, 687, 666, 625, 582, 555, 517, 499, 491, 455.

**(9)-{[N-[2-(benzilamino)-4-metil-fenil]benzensulfonamid]-(p-simen)-di-kloro-rutenyum(II)}**

<sup>1</sup>H-NMR (CDCl<sub>3</sub>, δ ppm): 1.29 (d, 6H, *J*=8 Hz, -*H<sub>m</sub>*), 2.16 (s, 3H, -*H<sub>k</sub>*), 2.29 (s, 3H, -CH<sub>3</sub>), 2.93 (m, 1H, -*H<sub>l</sub>*), 3.50 (s, 2H, -CH<sub>2</sub>-), 5.36 (d, 2H, *J*=8 Hz, -*H<sub>t</sub>*), 5.49 (d, 2H, *J*=8 Hz, -*H<sub>q</sub>*), 6.94-8.06 (15H, -NH-, *H<sub>1-4</sub>*, -*H<sub>a-c</sub>*, and -*H<sub>x-y</sub>*). <sup>13</sup>C-NMR (CDCl<sub>3</sub>, ppm): 18.9 (-CH<sub>3</sub>), 21.3 (-CH<sub>3</sub>)<sub>p</sub>, 22.2 (-CH(CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>), 25.4 (-CH(CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>), 30.7 (-CH<sub>2</sub>-), 80.6 (Ar. -CH), 81.3 (Ar. -CH), 96.8 (Ar. -CH), 101.3 (Ar. -CH), 116.9 (Ar. -CH), 127.3 (Ar. -CH), 127.6 (Ar. -CH), 128.5 (Ar. -CH), 129.0 (Ar. -CH), 129.2 (Ar. -CH), 129.3 (Ar. -CH), 129.7 (Ar. -CH), 129.9 (Ar. -CH), 131.0 (Ar. -CH), 131.3 (Ar. -CH), 133.3 (Arom. -CH). IR (cm<sup>-1</sup>): 3413, 3306, 3056, 2965, 2923, 2873, 1645, 1602, 1515, 1499, 1489, 1472, 1447, 1388, 1378, 1362, 1325, 1310, 1292, 1158, 1087, 1057, 1035, 1005, 914, 878, 805, 754, 730, 689, 669, 626, 583, 560, 498, 482, 458.

**(10)-{[N-[2-(benzilamino)-2,4-di-metil-fenil]benzensulfonamid]-(p-simen)-di-kloro-rutenyum(II)}**

<sup>1</sup>H-NMR (CDCl<sub>3</sub>, δ ppm): 1.29 (d, 6H, *J*=8 Hz, -*H<sub>m</sub>*), 2.16 (s, 3H, -*H<sub>k</sub>*), 2.40 (s, 3H, -(CH<sub>3</sub>)<sub>o</sub>), 2.64 (s, 3H, -(CH<sub>3</sub>)<sub>p</sub>), 2.91 (m, 1H, -*H<sub>l</sub>*), 3.52 (s, 2H, -CH<sub>2</sub>-), 5.36 (d, 2H, *J*=8 Hz, -*H<sub>t</sub>*), 5.49 (d, 2H, *J*=8 Hz, -*H<sub>q</sub>*), 6.63-7.80 (14H, -NH-, *H<sub>1-4</sub>*, -*H<sub>a-c</sub>*, and -*H<sub>x-y</sub>*). <sup>13</sup>C-NMR (CDCl<sub>3</sub>, ppm): 18.9 (-CH<sub>3</sub>), 19.5 (-(CH<sub>3</sub>)<sub>o</sub>), 21.1 (-(CH<sub>3</sub>)<sub>p</sub>), 22.2 (-CH(CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>), 30.6 (-CH(CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>), 47.1 (-CH<sub>2</sub>-), 80.6 (Ar. -CH), 81.4 (Ar. -CH), 96.8 (Ar. -CH), 101.3 (Ar. -CH), 113.5 (Ar. -CH), 118.6 (Ar. -CH), 121.1 (Ar. -CH), 126.8 (Ar. -CH), 127.9 (Ar. -CH), 128.0 (Ar. -CH), 128.7 (Ar. -CH), 129.1 (Ar. -CH), 129.4 (Ar. -CH), 132.6 (Ar. -CH), 133.1 (Ar. -CH), 133.3 (Ar. -CH), 136.0 (Ar. -CH), 136.8 (Ar. -CH), 137.1 (Ar. -CH), 140.6 (Ar. -CH). IR (cm<sup>-1</sup>): 3420, 3307, 3056, 2968, 2920, 2902, 1644, 1596, 1500, 1472, 1464, 1446, 1406, 1387, 1379, 1361, 1326, 1310, 1291, 1242, 1201, 1157, 1086, 1056, 1037, 1000, 916, 878, 805, 753, 729, 688, 670, 626, 584, 558, 517, 480, 473, 463, 457.

**(11)-{[N-[2-(benzilamino)-2,4,6-tri-metil-fenil]benzensulfonamid]-(p-simen)-di-kloro-rutenyum(II)}**

<sup>1</sup>H-NMR (CDCl<sub>3</sub>, δ ppm): 1.28 (d, 6H, *J*=8 Hz, -*H<sub>m</sub>*), 2.16 (s, 3H, -*H<sub>k</sub>*), 2.26 (s, 6H, -(CH<sub>3</sub>)<sub>o</sub>), 2.29 (s, 3H, -(CH<sub>3</sub>)<sub>p</sub>), 2.92 (m, 1H, -*H<sub>l</sub>*), 4.20 (s, 2H, -CH<sub>2</sub>-), 5.35 (d, 2H, *J*=8 Hz, -*H<sub>t</sub>*), 5.48 (d, 2H, *J*=8 Hz, -*H<sub>q</sub>*), 6.63-7.80 (13H, -NH-, *H<sub>1-4</sub>*, -*H<sub>a-c</sub>*, and -*H<sub>y</sub>*). <sup>13</sup>C-NMR (CDCl<sub>3</sub>, ppm): 18.9 (-CH<sub>3</sub>), 19.6 (-(CH<sub>3</sub>)<sub>o</sub>), 21.0 (-(CH<sub>3</sub>)<sub>p</sub>), 22.2 (-CH(CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>), 30.7 (-CH(CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>), 42.4 (-CH<sub>2</sub>-

), 80.5 (Ar. -CH), 81.3 (Ar. -CH), 96.8 (Ar. -CH), 101.2 (Ar. -CH), 109.4 (Ar. -CH), 111.9 (Ar. -CH), 114.2 (Ar. -CH), 116.6 (Ar. -CH), 120.3 (Ar. -CH), 127.3 (Ar. -CH), 127.6 (Ar. -CH), 128.9 (Ar. -CH), 129.2 (Ar. -CH), 129.8 (Ar. -CH), 131.4 (Ar. -CH), 133.0 (Ar. -CH), 137.3 (Ar. -CH), 137.5 (Ar. -CH), 139.0 (Ar. -CH), 145.9 (Ar. -CH). IR (cm<sup>-1</sup>): 3413, 3307, 3032, 2966, 2921, 2902, 2873, 1601, 1584, 1510, 1473, 1448, 1409, 1378, 1333, 1321, 1310, 1290, 1275, 1250, 1222, 1208, 1181, 1163, 1121, 1090, 1073, 1057, 1049, 1037, 1006, 997, 933, 889, 863, 854, 845, 827, 805, 759, 754, 729, 717, 692, 633, 598, 571, 544, 500, 478, 472.

**(12)-{[N-[2-(benzilamino)-4-kloro-fenil]benzensulfonamid]-(p-simen)-di-kloro-rutenyum(II)}**

<sup>1</sup>H-NMR (CDCl<sub>3</sub>, δ ppm): 1.29 (d, 6H, *J*=8 Hz, -*H<sub>m</sub>*), 2.16 (s, 3H, -*H<sub>k</sub>*), 2.90 (m, 1H, -*H<sub>l</sub>*), 4.31 (s, 2H, -*CH<sub>2</sub>*-), 5.36 (d, 2H, *J*=8 Hz, -*H<sub>i</sub>*), 5.49 (d, 2H, *J*=8 Hz, -*H<sub>q</sub>*), 6.62-7.88 (15H, -NH- *H<sub>1-4</sub>*, -*H<sub>a-c</sub>*, and -*H<sub>x-y</sub>*). <sup>13</sup>C-NMR (CDCl<sub>3</sub>, ppm): 19.2 (-CH<sub>3</sub>), 22.3 (-CH(CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>), 30.7 (-CH(CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>), 66.2 (-CH<sub>2</sub>-), 80.7 (Ar. -CH), 81.6 (Ar. -CH), 82.6 (Ar. -CH), 96.7 (Ar. -CH), 101.4 (Ar. -CH), 113.5 (Ar. -CH), 114.0 (Ar. -CH), 114.4 (Ar. -CH), 114.5 (Ar. -CH), 127.4 (Ar. -CH), 127.5 (Ar. -CH), 127.9 (Ar. -CH), 128.0 (Ar. -CH), 128.8 (Ar. -CH), 129.2 (Ar. -CH), 129.4 (Ar. -CH), 129.9 (Ar. -CH), 130.0 (Ar. -CH), 135.1 (Ar. -CH). IR (cm<sup>-1</sup>): 3460, 3278, 3059, 2955, 2920, 2900, 2888, 1628, 1600, 1578, 1520, 1518, 1505, 1490, 1486, 1465, 1462, 1438, 1400, 1372, 1366, 1355, 1313, 1300, 1290, 1269, 1255, 1200, 1166, 1117, 1092, 1052, 1030, 1003, 916, 872, 801, 742, 722, 710, 682, 661, 641, 621, 613, 588, 565, 523, 517, 487, 482, 480, 455.

**Transfer hidrojenasyonu reaksiyonu için genel prosedür**

Tipik deneylerde, 0.01 mmol [(*p*-simen)RuLCl<sub>2</sub>], 1 mmol asetofenon ve 10 mmol KOH hidrojen sunucu olarak 2-propanolde (20 ml) 80°C'de geri soğutucu altında bekletildikten sonra tepkime oda sıcaklığında gerçekleştirildi ve 2-propanolün dörtte biri indirgenmiş basınç altında uzaklaştırıldı. Kalıntı 5 ml dietileter ile seyreltildi ve mini bir kolondan geçirildi. Bileşenlerin saflıkları GC tarafından kontrol edildi. Elde edilen ürünler ve tepkimeye girmeyen asetofenon kalıntıları arasında ilişkilendirildi. Reaksiyon molar şartları (S/C/baz) 1: 0.01: 10 olarak alındı.

## BULGULAR

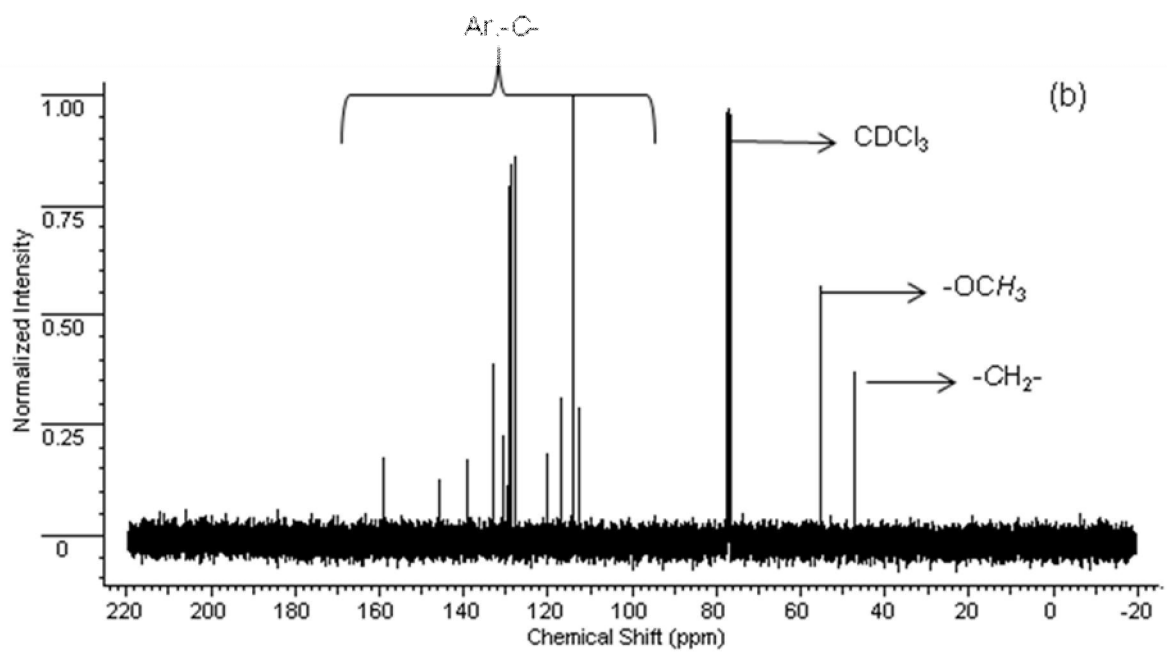
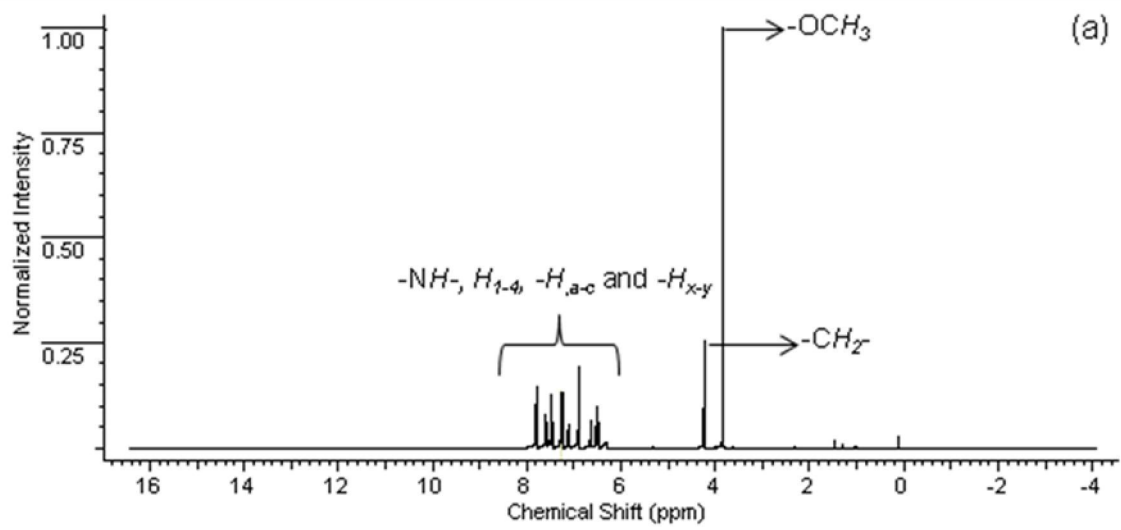
Ru(II) komplekslerinin sentezi Şekil 3'te gösterilmiştir. Sentezlenen bileşiklerin  $^1\text{H-NMR}$ ,  $^{13}\text{C-NMR}$  ve IR spektroskopisi teknikleri ile karakterizasyonları yapıldı.

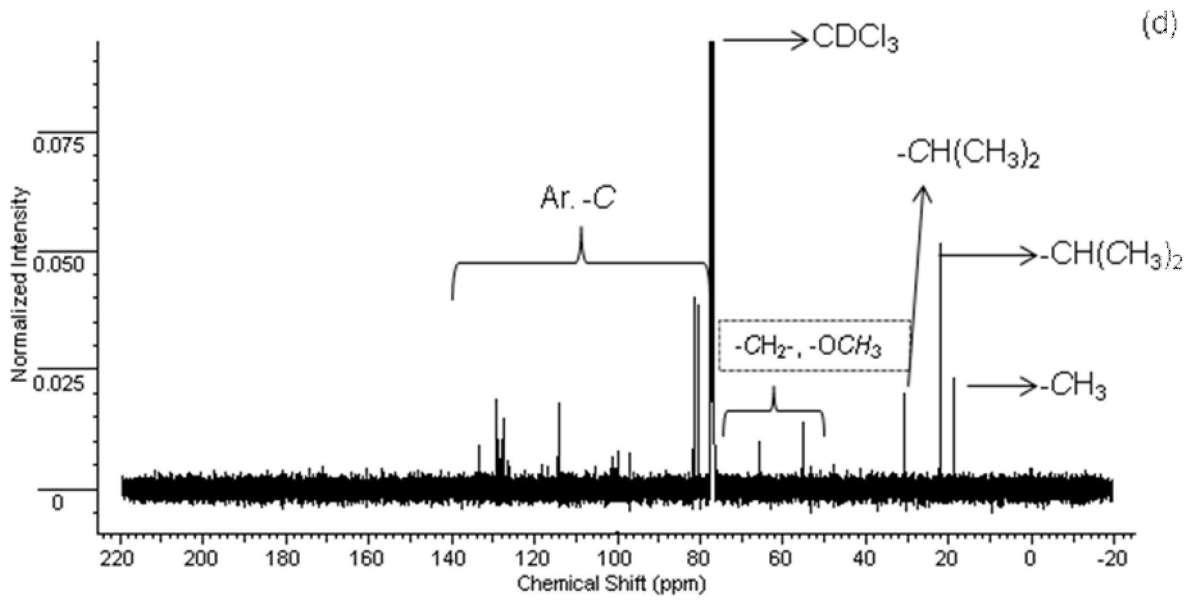
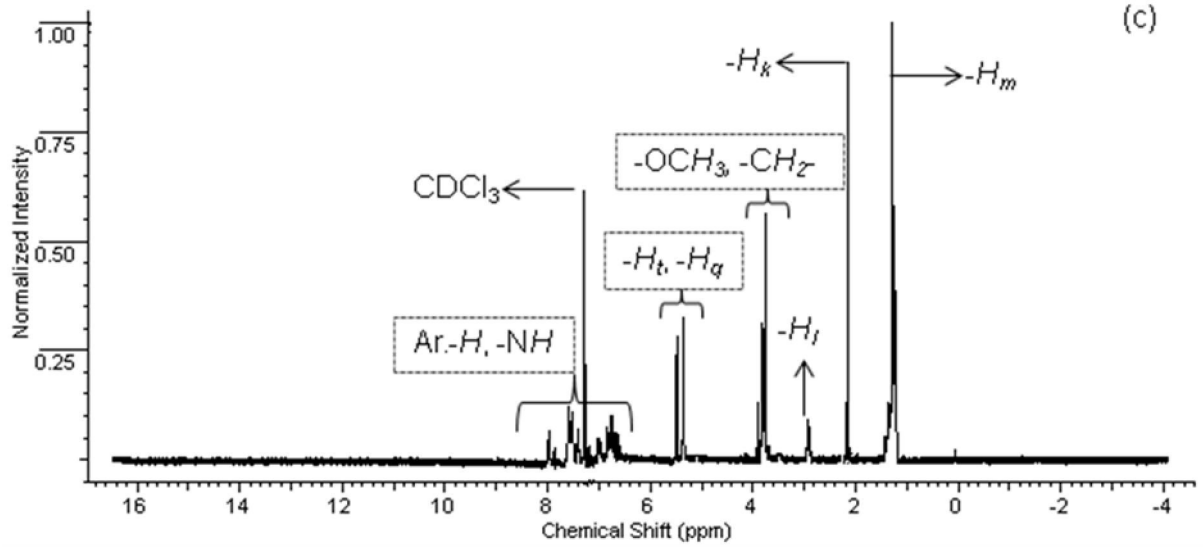
**1-6** maddeleri N-[2-(benzilamino)fenil]benzensulfonamidin sodyum borhidrürle metil alkolde reaksiyonundan elde edildi. Sonra, yeni rutenyum kompleksleri (**7-12**) metil alkolde **1-6** ligantları ile  $[\text{RuCl}_2(p\text{-simen})]_2$ 'nin reaksiyonundan sentezlendi ve katalizör olarak etkileri incelendi.

### NMR-Spektrumu

N-[2-(benzilamino)-fenil]benzensulfonamid ligandlarının (**1-6**),  $^1\text{H-NMR}$  spektrumunda  $-H_a$ ,  $-H_b$  and  $-H_c$  protonları sırasıyla dublet, triplet ve triplet olarak 2:2:1 oranlarında  $\delta$  7.46-7.80 ppm civarında ve indirgenmiş imin ligantlarının (**1-6**)  $^1\text{H-NMR}$  spektrumunda  $\text{NH-CH}_2$ -protonunun pikleri singlet olarak sırasıyla  $\delta$  4.30, 3.83, 4.25, 4.19, 4.15 ve 4.29 ppm civarında ortaya çıkmıştır. (**z**) konumunda,  $-p\text{-OCH}_3$  and  $-p\text{-CH}_3$  protonları singlet olarak (**2**) için;  $\delta$  3.83 ppm ve (**3**) için;  $\delta$  2.35 ppm;  $-(\text{CH}_3)_o$  ve  $-(\text{CH}_3)_p$  protonları singlet şekilde (**4**) için;  $\delta$  2.34 ve 2.32 ppm ve (**5**) için;  $\delta$  2.33 ve 2.32 ppm civarında çıkmıştır. İndirgenmiş imin ligantlarının (**1-6**)  $^{13}\text{C-NMR}$  spektrumunda,  $-\text{NH-CH}_2$ - karbonları sırasıyla  $\delta$  48.1, 47.26, 48.22, 45.7, 42.2 ve 47.0 ppm civarında elde edilmiştir. Benzer şekilde, (**z**) konumunda,  $-p\text{-OCH}_3$  and  $-p\text{-CH}_3$  karbonları (**2**) için;  $\delta$  55.2 ppm ve (**3**) için;  $\delta$  21.1 ppm;  $-(\text{CH}_3)_o$  ve  $-(\text{CH}_3)_p$  karbonları (**4**) için;  $\delta$  21.0 ve 18.9 ppm ve (**5**) için;  $\delta$  21.0 ve 19.4 ppm civarında ortaya çıkmıştır.

İndirgenmiş imin ligantlarından sentezlenen Ru(II) komplekslerinin (**7-12**)  $^1\text{H-NMR}$  spektrumunda, (**1-6**) ligantlarının  $^1\text{H-NMR}$  spektrumlarıyla karşılaştırıldığında  $-\text{NH-CH}_2$ -protonları daha düşük alana kaymış ve  $\delta$  3.49-4.21 ppm civarında çıkmıştır. (**z**) konumunda,  $p\text{-OCH}_3$  ve  $-p\text{-CH}_3$  protonları singlet olarak (**8**) için;  $\delta$  3.81 ppm ve (**9**) için;  $\delta$  2.29 ppm;  $\text{CH}_3)_o$  and  $-(\text{CH}_3)_p$  protonları singlet olarak (**10**) için;  $\delta$  2.40 2.64 ppm ve (**11**) için;  $\delta$  2.26 ve 2.29 ppm civarında gözlenmiştir. Ek olarak, p-simen ile ilgili  $-H_k$ ,  $-H_q$ ,  $-H_r$ ,  $-H_l$  ve  $-H_m$  protonları sırasıyla **7** için; 2.17, 5.49, 5.34, 2.92, 1.27 ppm; **8** için; 2.16, 5.49, 5.35, 2.92, 1.28 ppm; **9** için; 2.16, 5.49, 5.36, 2.93, 1.29 ppm; **10** için; 2.16, 5.49, 5.36, 2.91, 1.29 ppm; **11** için; 2.16, 5.48, 5.35, 2.92, 1.28 ppm; **12** için 2.16, 5.49, 5.36, 2.90, 1.29 ppm civarında gözlenmiştir. Ru(II) komplekslerinin (**7-12**)  $^{13}\text{C-NMR}$  spektrumlarında,  $-\text{NH-CH}_2$ - karbonları sırasıyla  $\delta$  65.7, 65.9, 60.7, 47.1, 42.4 ve 66.2 ppm civarında elde edilmiştir. Aynı şekilde, (**z**) konumunda,  $-p\text{-OCH}_3$  ve  $-p\text{-CH}_3$  karbonları, (**8**) için;  $\delta$  55.2 ppm ve (**9**) için;  $\delta$  21.3 ppm;  $-(\text{CH}_3)_o$  ve  $-(\text{CH}_3)_p$  karbonları (**10**) için;  $\delta$  19.5 ve 21.1 ppm ve (**11**) için;  $\delta$  19.6 and 21.0 ppm civarında elde edilmiştir. Temsili NMR spektrumları Şekil 4'te verilmektedir.





Şekil 4. (a) 2 ligandı, (b) 2 ligandı, (c) 8 kompleksi, (d) 8 kompleksi için sırasıyla örnek bir <sup>1</sup>H-NMR ve <sup>13</sup>C-NMR spektrumu

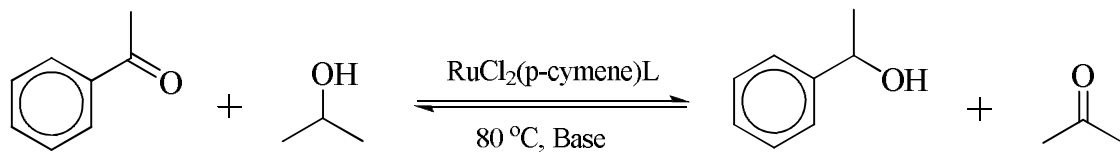


## Katalitik Çalışma

**7-12** nin katalitik çalışmaları 2-propanol gibi bir hidrojen kaynağı ortamında KOH varlığında asetofenonun feniletanole transfer hidrojenasyonunda kullanıldı (Tablo 1). reaksiyon koşulları, ekonomik, nispeten ılımlı ve çevre dostudur olmalıdır. Uçucu aseton ürünü dengeyi kolayca olumsuz yönde değiştirebilir. Başlangıçta, transfer hidrojenasyon reaksiyonunda katalizörlerin performansları model substrat olarak asetofenon kullanılarak yapıldı. Sonrasında KOH, NaOH, Et<sub>3</sub>N ve KOBu<sub>t</sub> gibi farklı bazların varlığında izopropanol içerisinde komplekslerin (**7-12**) katalitik reaksiyonları gerçekleştirildi. Reaksiyonlar karşılaştırıldığında NaOH ve KOH bazlarının Et<sub>3</sub>N ve KOBu<sub>t</sub> bazlarına göre daha iyi dönüşümler gösterdiği görüldü. Bazların dönüşüm sıralaması KOH > NaOH > KOBu<sub>t</sub> > Et<sub>3</sub>N şeklindedir. Daha önceki çalışmalarda olduğu gibi, KOH ile en iyi sonuçları elde edilmiştir [35, 70]. KOH varlığında optimum reaksiyon koşulu 30 dakika da asetofenonun %98 dönüşüme uğradığı reaksiyondur. Baz olmadan yapılan transfer hidrojenasyon reaksiyonunda ise dönüşüm olmadığı gözlenmiştir. Buna ek olarak KOH bazının farklı oranlarda (10, 1, 0.1 mmol) denemeleri gerçekleştirilmiştir. 10 mmol KOH bazı ile asetofenonun TH tepkimesi katalizör yokluğunda da gerçekleştirildi ve 2 saatlik sürede sadece % 16 dönüşüm gerçekleşti.

Birkaç p-süstitüe asetofenon türevleri TH tepkimesi ile ilgili alkollere dönüşümleri de gerçekleştirildi. Tablo-2 de katalitik deneme sonuçları yer almaktadır. Bu şartlar altında p-metoksiasetofenon ve p-kloroasetofenon reaktantları 2-propanolde en iyi sonuçları vermiştir (Tablo 2, 13-27. numaralar). Elektron çekici (Cl) veya salıcı (OCH<sub>3</sub>) grupların varlığında süstitüe asetofenon türevleri ilgili alkollere yüksek bir dönüşümle kısa sürede indirgenmiştir. 30 dak. periyot içerisinde 4-kloro asetofenon maksimum dönüşümü gerçekleştirmiştir (Tablo 2, 13-20. numaralar). Aynı zamanda gerçekleştirilen tepkimelerde katalizör konsantrasyonu da araştırıldı (Tablo 2, 19, 20. numaralar). Test edilen kompleksler arasında **12** katalizörü ketonların TH tepkimesinde en aktif katalizör olarak tespit edildi. Bütün deneyler açık atmosferde gerçekleştirildi. Bu sonuçlar göstermektedir ki rutenyum (II) aren kompleksleri TH tepkimesi süresince herhangi bir bozunmaya uğramadan katalitik etkinliklerini korumaktadır.

**Tablo 1.** Ru (II) komplekslerinin (7-12) farklı bazlardaki transfer hidrojenasyon reaksiyonu



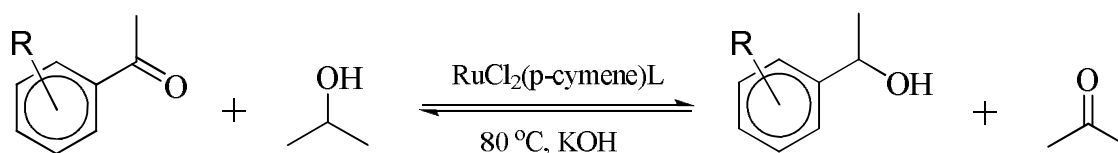
	Ru(II) kompleksleri	Baz	Dönüşüm (%) <sup>c</sup>	TON <sup>d</sup>	TOF <sup>e</sup> (h <sup>-1</sup> )
1	7	NaOH	58 <sup>a</sup> , 72 <sup>b</sup>	58 <sup>a</sup> , 72 <sup>b</sup>	58 <sup>a</sup> , 36 <sup>b</sup>
2	8		72 <sup>a</sup> , 80 <sup>b</sup>	72 <sup>a</sup> , 80 <sup>b</sup>	72 <sup>a</sup> , 40 <sup>b</sup>
3	9		62 <sup>a</sup> , 75 <sup>b</sup>	62 <sup>a</sup> , 75 <sup>b</sup>	62 <sup>a</sup> , 38 <sup>b</sup>
4	10		69 <sup>a</sup> , 78 <sup>b</sup>	69 <sup>a</sup> , 78 <sup>b</sup>	69 <sup>a</sup> , 39 <sup>b</sup>

5	11		70 <sup>a</sup> , 77 <sup>b</sup>	70 <sup>a</sup> , 77 <sup>b</sup>	70 <sup>a</sup> , 39 <sup>b</sup>
6	12		73 <sup>a</sup> , 82 <sup>b</sup>	73 <sup>a</sup> , 82 <sup>b</sup>	73 <sup>a</sup> , 41 <sup>b</sup>
7	7		<5 <sup>b</sup>	n.c. <sup>b</sup>	n.c. <sup>b</sup>
8	8		<5 <sup>b</sup>	n.c. <sup>b</sup>	n.c. <sup>b</sup>
9	9		<5 <sup>b</sup>	n.c. <sup>b</sup>	n.c. <sup>b</sup>
10	10	Et <sub>3</sub> N	<5 <sup>b</sup>	n.c. <sup>b</sup>	n.c. <sup>b</sup>
11	11		<5 <sup>b</sup>	n.c. <sup>b</sup>	n.c. <sup>b</sup>
12	12		<5 <sup>b</sup>	n.c. <sup>b</sup>	n.c. <sup>b</sup>
13	7		42 <sup>a</sup> , 58 <sup>b</sup>	42 <sup>a</sup> , 58 <sup>b</sup>	42 <sup>a</sup> , 29 <sup>b</sup>
14	8		60 <sup>a</sup> , 72 <sup>b</sup>	60 <sup>a</sup> , 72 <sup>b</sup>	60 <sup>a</sup> , 36 <sup>b</sup>
15	9		54 <sup>a</sup> , 68 <sup>b</sup>	54 <sup>a</sup> , 68 <sup>b</sup>	54 <sup>a</sup> , 34 <sup>b</sup>
16	10	KOBu <sup>t</sup>	48 <sup>a</sup> , 62 <sup>b</sup>	48 <sup>a</sup> , 62 <sup>b</sup>	48 <sup>a</sup> , 31 <sup>b</sup>
17	11		55 <sup>a</sup> , 70 <sup>b</sup>	55 <sup>a</sup> , 70 <sup>b</sup>	55 <sup>a</sup> , 35 <sup>b</sup>
18	12		60 <sup>a</sup> , 76 <sup>b</sup>	60 <sup>a</sup> , 76 <sup>b</sup>	60 <sup>a</sup> , 38 <sup>b</sup>
19	Katalizörsüz	KOH (10 mmol)	11 <sup>a</sup> , 16 <sup>b</sup>	11 <sup>a</sup> , 16 <sup>b</sup>	11 <sup>a</sup> , 8 <sup>b</sup>
20	12	Bazsız	<3 <sup>b</sup>	n.c. <sup>b</sup>	n.c. <sup>b</sup>
21	12	KOH (1 mmol)	40 <sup>a</sup>	40 <sup>a</sup>	40 <sup>a</sup>
23	12	KOH (0.1 mmol)	18 <sup>a</sup>	18 <sup>a</sup>	18 <sup>a</sup>
24	12	KOH	21 <sup>a,f</sup>	21 <sup>a</sup>	21 <sup>a</sup>
25	12	KOH	49 <sup>a,g</sup>	49 <sup>a</sup>	49 <sup>a</sup>



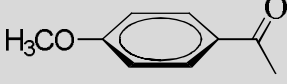
<sup>a</sup>: 60 dakika, <sup>b</sup>: 120 dakika, <sup>c</sup>: GC'deki dönüşümler 1-feniletanole göre hesaplanmıştır <sup>d</sup> TON= Molar ürün / Molar katalizör, <sup>e</sup> TOF= Molar ürün / (Molar katalizör)x(saat), n.c. : hesaplanmamış. <sup>f</sup>: T= oda sıcaklığı °C, <sup>g</sup>: T= 50 °C.

*Reaksiyon şartları:* 1.0 mmol asetofenon, 10.0 mmol baz, 0.01 mmol Ru(II) kompleksleri, 2-propanol (20 mL); bütün reaksiyonlar TLC ve GC'de kontrol edildi; sıcaklık 80 °C.

**Tablo 2.** Ru(II) komplekslerinin (7-12) farklı substratlardaki transfer hidrojenasyon reaksiyonları



No	Ru(II) kompleksleri	Substrat	Dönüşüm (%) <sup>d</sup>	TON <sup>e</sup>	TOF <sup>f</sup> (h <sup>-1</sup> )
1	7		64 <sup>a</sup> , 90 <sup>b</sup>	64 <sup>a</sup> , 90 <sup>b</sup>	256 <sup>a</sup> , 180 <sup>b</sup>
2	8		69 <sup>a</sup> , 90 <sup>b</sup>	69 <sup>a</sup> , 90 <sup>b</sup>	276 <sup>a</sup> , 180 <sup>b</sup>

3	9		74 <sup>a</sup> , 92 <sup>b</sup>	74 <sup>a</sup> , 92 <sup>b</sup>	296 <sup>a</sup> , 184 <sup>b</sup>
4	10		58 <sup>a</sup> , 90 <sup>b</sup>	58 <sup>a</sup> , 90 <sup>b</sup>	232 <sup>a</sup> , 180 <sup>b</sup>
5	11		62 <sup>a</sup> , 87 <sup>b</sup>	62 <sup>a</sup> , 87 <sup>b</sup>	248 <sup>a</sup> , 174 <sup>b</sup>
6	12		78 <sup>a</sup> , 98 <sup>b</sup>	78 <sup>a</sup> , 98 <sup>b</sup>	312 <sup>a</sup> , 196 <sup>b</sup>
7	7		81 <sup>c</sup>	81 <sup>c</sup>	81 <sup>c</sup>
8	8		80 <sup>c</sup>	80 <sup>c</sup>	80 <sup>c</sup>
9	9		83 <sup>c</sup>	83 <sup>c</sup>	83 <sup>c</sup>
10	10		78 <sup>c</sup>	78 <sup>c</sup>	78 <sup>c</sup>
11	11		84 <sup>c</sup>	84 <sup>c</sup>	84 <sup>c</sup>
12	12		88 <sup>c</sup> (33 <sup>b</sup> )	88 <sup>c</sup> (33 <sup>b</sup> )	88 <sup>c</sup> (66 <sup>b</sup> )
13	7		100 <sup>b</sup>	100 <sup>b</sup>	200 <sup>b</sup>
14	8		100 <sup>b</sup>	100 <sup>b</sup>	200 <sup>b</sup>
15	9		100 <sup>b</sup>	100 <sup>b</sup>	200 <sup>b</sup>
16	10		100 <sup>b</sup>	100 <sup>b</sup>	200 <sup>b</sup>
17	11		100 <sup>b</sup>	100 <sup>b</sup>	200 <sup>b</sup>
18	12		100 <sup>b</sup> (56 <sup>a</sup> )	100 <sup>b</sup> (56 <sup>a</sup> )	200 <sup>b</sup> (224 <sup>a</sup> )
19	12		46 <sup>b, g</sup>	230 <sup>b, g</sup>	460 <sup>b, g</sup>
20	12		42 <sup>b, h</sup>	210 <sup>b, h</sup>	840 <sup>b, h</sup>
21	7		85 <sup>c</sup>	85 <sup>c</sup>	85 <sup>c</sup>
23	8		87 <sup>c</sup>	87 <sup>c</sup>	87 <sup>c</sup>
24	9		91 <sup>c</sup>	91 <sup>c</sup>	91 <sup>c</sup>
25	10		89 <sup>c</sup>	89 <sup>c</sup>	89 <sup>c</sup>
26	11		90 <sup>c</sup>	90 <sup>c</sup>	90 <sup>c</sup>
27	12		94 <sup>c</sup> (38 <sup>b</sup> )	94 <sup>c</sup> (38 <sup>b</sup> )	94 <sup>c</sup> (76 <sup>b</sup> )

<sup>a</sup>: 15 dakika, <sup>b</sup>: 30 dakika, <sup>c</sup>: 60 dakika, <sup>d</sup>: GC GC'deki dönüşümler 1-feniletanole göre hesaplanmıştır, <sup>e</sup> TON= Molar ürün / Molar katalizör, <sup>f</sup> TOF= Molar ürün / (Molar katalizör)x(saat). <sup>g</sup>: S/K=500/1, <sup>h</sup>: S/K=1000/1.

*Reaksiyon Şartları:* 1.0 mmol substrat, 10.0 mmol KOH, 0.01 mmol Ru(II) kompleksleri, 2-propanol (20 mL); bütün reaksiyonlar TLC ve GC'de kontrol edildi; sıcaklık 80 °C.

## SONUÇ VE TARTIŞMA

Bu çalışma kapsamında bir seri arilbensülfonamit türevleri (**1-6**) ve nötral Ru (II) aren kompleksleri (**7-12**) sentezlendi ve karakterize edildi. Bütün kompleksler baz varlığında 2-propanol kullanılarak asetofenon türevlerinin transfer hidrojenasyon tepkimesinde katalizör olarak kullanıldı. Uygulanan prosedür oldukça basit ve çeşitli aril ketonlara uygulanabilir olduğu belirlendi. Bütün kompleksler ketonların TH tepkimesinde aktif katalizörler olarak belirlenmelerine rağmen bir organik baz eşliğinde ( $\text{Et}_3\text{N}$ ) herhangi bir dönüşüm gözlemlenemedi. Katalitik denemelerde elektron çekici grupları hem substrat hem de Ru(II) aren kompleksleri ihtiva ettiğinde yüzde dönüşümlerinin arttığı belirlendi. Sonuç olarak en aktif katalizör **12** katalizörü olarak tespit edildi ve TOF değeri: 30 dakika için **840**  $\text{sa}^{-1}$  olarak belirlendi.

## KAYNAKLAR

1. Andersen, K.K., Jones, D.N., "In Comprehensive Organic Chemistry", *Pergamon Press.*, Oxford, 3: 345 (1979).
2. Graham, S.L., Scholz, T.H., "The Reaction of Sulfinic Acid Salts with Hydroxylamine-*O*-sulfonic Acid. A Useful Synthesis of Primary Sulfonamides", *Synthesis.*, 12:1031-1032 (1986).
3. Chan, W.Y., Berthelette, C., "A mild, efficient method for the synthesis of aromatic and aliphatic sulfonamides", *Tetrahedron Lett.*, 43: 4537 (2002).
4. Baskin, J.M., Wang, Z., "A mild, convenient synthesis of sulfinic acid salts and sulfonamides from alkyl and aryl halides", *Tetrahedron Lett.*, 43: 8479 (2002).
5. Caddick, S., Wilden, J.D., Bush, H.D., Wadman, S.N., Judd, D.B., "Intermolecular alkyl radical addition to pentafluorophenyl vinylsulfonate.; 3,3-Dimethyl-butane-1-sulfonic acid pentafluorophenyl ester", *Org. Lett.*, 4: 2549 (2002).
6. Frost, C.G., Hartely, J.P., Griffin, D., "Efficient Methodology For The Synthesis Of 2,4-Benzodiazepin-1-Ones, Sulfonylbenzotriazoles, Sulfonamides, Ethylene Sulfonamides, Thiocarbamates, Dithiocarbamates And Thioamides", *Synlett.*, 11: 1928-1930 (2002).
7. Shaik, L., Srinivasulu Reddy Krishna, M., Rudraraju, R., Reddy Srinivasulu, J., "Novel synthesis of mafenide and other amino sulfonamides by electrochemical reduction of cyano sulfonamides", *Chim. Acta.*, 89(6): 1254-1257 (2006).
8. Kamal, A., Naseer, A., Khan, K., Srinivasa, R., Rohini, K., "Synthesis of a new class of 2-anilino substituted nicotinyl arylsulfonylhydrazides as potential anticancer and antibacterial agents", *Bio. & Med. Chem.*, 15: 1004-1013 (2007).
9. Beloso, I., Perez-Lourido, P., Castro, J., Jose', A., Garcia-Vazquez, Romero, J., "Electrochemical Synthesis and Characterization of Nickel(II) Complexes with N-2-Pyridyl-sulfonamide Ligands", *Z. Anorg. Allg. Chem.*, 631: 2101-2106 (2005).
10. Beloso, I., Borrás, J., Castro, J., Jose', A., Garcia-Vazquez, M., Perez-Lourido, P., Romero, J., and Sousa, A., "Flexidentate Behaviour of 2-Pyridylsulfonamides Direct Electrochemical Synthesis and Spectroscopic and X-ray Characterisation of Neutral Copper(II) Complexes of N-(2-Pyridyl)sulfonamides", *Eur. J. Inorg. Chem.*, 635-645 (2004).
11. Borrás, E., Alzuet, G., Borrás, J., Server-Carrio, J., Castineiras, A., Liu-Gonzalez, M., Sanz-Ruiz, F., "Coordination chemistry of sulfamethizole: crystal structures of [Cu(sulfamethizolate)2(py)2(OH2)]·H2O, [M(sulfamethizolate)2(py)2(OH2)2] [M\_Co and Ni] and {Cu(sulfamethizolate)2(dmf)2}∞", *Polyhedron.*, 19: 1859-1866 (2000).

12. Hrubiec, R., Shyam, K., Cosby, L., Sortorelli, A., "Synthesis and evaluation of 1-(arylsulfonyl)-2-[(metoxycarbonyl)sulfonyl]-1-methylhydrazines as antineoplastic agents", *J. Med. Chem.*, 29: 1777-1779 (1986).
13. Sartorelli, A.C., Shyam, K., Hrubiec, R.T., "1-Alkyl-1-arylsulfonyl-2-alkoxycarbonylsulfonylhydrazines as antineoplastics", *Eur. Pat. Appl.*, 15 (1988).
14. Garoufis, A., Hadjikakou, S. K., Hadjiliadis, N.; 2009 *Coordination Chemistry Reviews* 253 9-10 1384-1397.
15. Kumar, S., Dhar, D. N., Saxena, P. N.; 2009 *Journal Of Scientific & Industrial Research* 68 3 181-187.
16. Dondoni A., Massi A., 2008 *Angewandte Chemie-International Edition* 47 25 4638-4660.
17. Guo H.C., Ma J.A.; 2006 *Angewandte Chemie-International Edition* 45 3 354-366.
18. Raper E., 1994 *Coordination Chemistry Reviews* 129 1-2 91-156.
19. Balsell J., Mejaredo L., Phillips M., Ortega F., Aguirre G., Somanathan R., Walsh P. J.; 1998 *Tetrahedron: Asymmetry*, 9, 4135-4142.
20. Balsell J., Walsh P. J., 2000 *Org. Chem.*, 65, 5005-5008.
21. Balsell J., Mejaredo L., Phillips M., Ortega F., Aguirre G., Somanathan R., Walsh P. J.; 1998 *Tetrahedron: Asymmetry*, 9, 4135-4142.
22. Cortez N. A., Flores-Lopez C. Z., Rodriguez-Apodaca R., Flores-Lopez L. Z., Parra-Hake M., Somanathan R.; 2005 *Arkivoc* (vi) 162-171.
23. Wu. J., Pan X., Tang N., Lin C. 2007 *European Polymer Journal*, 43, 5040-5046.
24. Soltani O., Ariger M. A., Carreira E. M. 2009 *Organic Letters* 11 18 4196-4198.
25. I. Yamada, R. Noyori, *Org. Lett.* 22 (2000) 3425.
26. S.W. Seidel, T.J. Deming, *Macromolecules* 4 (2003) 96439.
27. A.M. Hayes, D.J. Morris, G.J. Clarkson, M. Wills, *J. Am. Chem. Soc.* 127 (2005) 7318.
28. J. Canivet, G. Labat, H. Stoeckli-Evans, G. Süss-Fink, *Eur. J. Inorg. Chem.* 22 (2005) 4493.
29. T. Ohkuma, N. Utsumi, K. Tsutsumi, K. Murata, C. Sandoval, R. Noyori, *J. Am. Chem. Soc.* 128 (2006) 8724.

30. T. Ohkuma, K. Tsutsumi, N. Utsumi, N. Arai, R. Noyori, K. Murata, *Org. Lett.* 2 (2007) 255-257.
31. J.E.D. Martins, D.J. Morris, B. Tripathi, M. Wills, *J. Organomet Chem.* 693 (2008) 3527.
32. A. Çetin, O. Dayan, *Chinese J. Chem.* 5 (2009) 978-982.
33. J.E.D. Martins, G.J. Clarkson, M. Wills, *Org. Lett.* 4 (2009) 847.
34. F.K. Cheung, A.J. Clarke, G.J. Clarkson, D.J. Fox, M.A. Graham, C. Lin, A.L. Criville, M. Wills, *Dalton Trans.* 5 (2010) 1395.
35. O. Dayan, B. Çetinkaya, *J. Mol. Cat. A. Chem.* 271 (2007) 134-141.
36. O. Dayan, N. Özdemir, Z. Şerbetci, M. Dinçer, B. Çetinkaya, O. Büyükgüngör, *Inorg. Chim. Acta* 392 (2012) 246-253.
37. R. Noyori, S. Hashiguchi, *Acc. Chem. Res.* 30 (1997) 97.
38. L.-Y. Kong, Z.-W. Li, T. Okamura, G.-H. Ma, Q. Chu, H.-F. Zhu, S.-H. Tang, W.-Y. Sun, N. Ueyama, *Chem. Phys. Lett.* 416 (2005) 176-181
39. L. Jia, N. Tang, J.J. Vittal, *Inorg. Chim. Acta* 362 (2009) 2525-2528.
40. F. Thomas, H. Arora, C. Philouze, O. Jarjayes, *Inorg. Chim. Acta* 363 (2010) 3122-3130.
41. R. Singh, A. Banerjee, K.K. Rajak, *Inorg. Chim. Acta* 363 (2010) 3131-3138.
42. R. Ganguly, B. Sreenivasulu, J.J. Vittal, *Coord. Chem. Rev.* 252 (2008) 1027-1050.
43. S. Chattopadhyay, M.S. Ray, S. Chaudhuri, G. Mukhopadhyay, G. Bocelli, A. Cantoni, A. Ghosh, *Inorg. Chim. Acta* 359 (2006) 1367-1375.
44. A. Biswas, M.G.B. Drew, J. Ribas, C. Diaz, A. Ghosh, *Inorg. Chim. Acta* 379 (2011) 28-33.
45. S.-M. Ying, *Inorg. Chim. Acta* 387 (2012) 366-372.
46. S. Brooker, S.S. Iremonger, G.P. Plieger, *Polyhedron* 22 (2003) 665-671.
47. S. Sarkar, A. Mondal, M.S.E. Fallah, J. Ribas, D. Chopra, H. Stoeckli-Evans, K.K. Rajak, *Polyhedron* 25 (2006) 25-30
48. K.M. Vamsee, P.S. Zacharias, P. Samudranil, *Inorg. Chem. Commun.* 8 (2005) 543-547.
49. C.P. Pradeep, P.S. Zacharias, S.K. Das, *Inorg. Chem. Commun.* 9 (2006) 1071-1074.
50. V.K. S. Das Muppidi, P. Raghavaiah, S. Pal, *Inorg. Chem. Commun.* 10 (2007) 234-238.
51. S. Panda, S.S. Zade, H.B. Singh, R.J. Butcher, *Eur J. Inorg. Chem* 1 (2006) 172-184.
52. I. Correia, S. Marcão, K. Koci, I. Tomaz, P. Adão, T. Kiss, T. Jakusch, F. Avecilla, J.C. Pessoa, *Eur. J. Inorg. Chem.* 5 (2011) 694-708.
53. I. Correia, J.C. Pessoa, M.T. Duarte, M.F.M. Piedade, T. Jackush, T. Kiss, M. M.C.A. Castro, C.F.G.C. Geraldes, F. Avecilla, *Eur. J. Inorg. Chem.* 4 (2005) 732-744.
54. B.M. Ateş, B. Zeybek, M. Aksu, Ü. Ergun, F. Ercan, M.L.O. Aksu, Z. Atakol, *Z. Anorg. Allg. Chem.* 636, (2010), 840-845.
55. B. Sreenivasulu, F. Zhao, S. Gao, J.J. Vittal, *Eur. J. Inorg. Chem.* 13 (2006) 2656-2670.
56. V.K. Muppidi, S. Pal, *Eur. J. Inorg. Chem.* 14 (2006) 2871-2877.

57. B. Sreenivasulu, M. Vetrichelvan, F. Zhao, S. Gao, J.J. Vittal, *Eur. J. Inorg. Chem.* 22 (2005) 4635–4645.
58. L.-Y. Wang, X.-G. Ran, D.-R. Cao, J. Hao, *J. Coord.Chem.* 64 (2011) 3245–3254.
59. L. Jun-Xia, J. Yi-Min, M.-J. Chen, *J. Coord.Chem.* 61 (2008) 1765–1773.
60. C. Gao, X. Ma, J. Tian, D. Li, S. Yan, *J. Coord. Chem.* 63 (2010) 115–123.
61. S. Bellam, J.J. Vittal, *Synthesis and Reactivity in Inorg. Metal-Org. and Nano-Metal Chem.* 38 (2008) 118–124.
62. M. Xiao-Fang, L. Dong-Dong, T. Jin-Lei, K. Ying-Ying, S. Yan, *Trans. Met. Chem.* 34 (2009) 475–481.
63. S. Krishnaraj, M. Muthukumar, P. Viswanathamurthi, S. Sivakumar, *Trans. Met. Chem.* 33 (2008) 643–648.
64. B. Apurba, M.G.B. Drew, C.J. Gomez-García, A. Ghosh, *Inorg. Chem.* 49 (2010) 8155–8163.
65. R. Singh, A. Banerjee, E. Colacio, K.K. Rajak, *Inorg. Chem.* 48 (2009) 4753–4762.
66. K.G. Tridib, M. Roy, M. Nethaji, A.R. Chakravarty, *Organometallics* 28 (2009) 1992–1994.
67. V. Sridharan, S. Muthusubramanian, S. Sivasubramanian, *Synth. Commun.* 34 (2004) 1087–1096.
68. T. Kylvälä, N. Kuuloja, Y. Xu, K. Rissanen, R. Franzén, *Eur. J. Org. Chem.* 25 (2008) 4019–4024.
69. R.K. Rath, M. Nethaji, A.R. Chakravarty, *Polyhedron* 20 (2001) 2735–2739.
70. N. Gürbüz, E.Ö. Ozcan, I. Özdemir, B. Çetinkaya, O. Şahin, O. Büyükgüngör, *Dalton Trans.* 41 (2012) 82330–2339,
71. (a) S. Dayan, N. Ozpozan Kalaycioglu, *Appl. Organomet. Chem.* 27, 2013, 52–58. (b) N. Özdemir, S. Dayan, O. Dayan, M. Dinçer, N. Ozpozan Kalaycioglu, *Mol. Phys.* (2013) DOI: 10.1080/00268976.2012.742209. (c) S. Dayan, N. Ozpozan Kalaycioglu, O. Dayan, N. Özdemir, M. Dinçer, O. Büyükgüngör, *Dalton Trans.* (2013) DOI: 10.1039/c3dt32876g.



Bu çalışma "Synthesis of ruthenium(II) complexes derived from reduced imine ligands: As catalysts for transfer hydrogenation of ketones" başlığı ile Inorganica Chimica Acta dergisinin 401 nolu sayısında 107-113 sayfalarında 2013 yılında yayımlandı.

Inorganica Chimica Acta 401 (2013) 107–113



Contents lists available at SciVerse ScienceDirect

Inorganica Chimica Acta

journal homepage: [www.elsevier.com/locate/ica](http://www.elsevier.com/locate/ica)



## Synthesis of ruthenium(II) complexes derived from reduced imine ligands: As catalysts for transfer hydrogenation of ketones



Serkan Dayan<sup>a</sup>, Nilgün Kayacı<sup>a</sup>, Nilgun Ozpozan Kalaycioglu<sup>a,\*</sup>, Osman Dayan<sup>b</sup>,  
Esra Çırçır Öztürk<sup>c</sup>

<sup>a</sup>Department of Chemistry, Faculty of Science, Erciyes University, 38039 Kayseri, Turkey

<sup>b</sup>Laboratory of Inorganic Synthesis and Molecular Catalysis, Çanakkale Onsekiz Mart University, 17020 Çanakkale, Turkey

<sup>c</sup>Karamanoglu Mehmetbey University, Faculty of Engineering, Department of Material Science & Engineering, TR-70200 Karaman, Turkey

### ARTICLE INFO

#### Article history:

Received 27 December 2012

Received in revised form 3 March 2013

Accepted 4 March 2013

Available online 21 March 2013

#### Keywords:

Transfer hydrogenation

Ru(II) complexes

Sulfonamide

Imine

### ABSTRACT

*N*-[2-(benzylamino)phenyl]benzenesulfonamide derivatives (1–6) were successfully synthesized by the reaction of imine ligands derived from various *N*-(2-aminophenyl)benzenesulfonamides and NaBH<sub>4</sub>. Then, a series of *N*-coordinate Ru(II) arene complexes 7–12 were prepared from the reaction of [RuCl<sub>2</sub>(*p*-cymene)]<sub>2</sub> with 1–6. The synthesized compounds were characterized by different methods such as NMR, FT-IR, and elemental analysis. 7–12 were used as catalysts for the transfer hydrogenation (TH) of ketones. At the same time, the effect of various bases such as NaOH, KOH, KOBu<sup>t</sup> and Et<sub>3</sub>N as organic base were investigated in TH of ketones by 2-propanol as the hydrogen source. 7–12 showed good catalytic activity and so the effects of the different groups were also examined.

Crown Copyright © 2013 Published by Elsevier B.V. All rights reserved.

**ERCİYES ÜNİVERSİTESİ BİLİMSEL ARAŞTIRMA PROJELERİ  
KOORDİNASYON BİRİMİ'NE**

Yürütücüsü olduğum FBY-11-3783 nolu Fenilendiamin ve sülfonil grubu içeren ligantların ve bunların rutenyum komplekslerinin sentezi, karakterizasyonu ve asetofenon türevlerinin transfer hidrojenasyonu tepkimesindeki katalitik etkileri isimli projenin tez öğrencisi olan Leyla Topal' ın başka bir kuruma geçmesi ve tez çalışmasını bırakması sebebiyle proje ekibinden çıkarılması, projenin benim tarafımdan tamamlanabilmesi için ek olarak 6 ay proje süresinin uzatılmasına, proje kapsamında görev yapmakta olan diğer araştırmacılar ise istenen ek süre içerisinde söz konusu projeyi benimle birlikte tamamlamıştır. Bu sebeplerden ötürü proje sonuç raporu tez olarak sunulamamıştır. Anılan proje 08.06.2013 tarihinde tamamlanıp ERÜ proje değerlendirme izleme sistemine yüklenmiştir. Bilgilerinize arz ederim.

Tarih: 10.06.2013

Prof. Dr. Nilgün ÖZPOZAN  
Proje Yürütücüsü