

T.C.
BİNGÖL ÜNİVERSİTESİ
FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ

HİDRAZON TEMELLİ RUTENYUM KOMPLEKSLERİN SENTEZİ
VE KATALİTİK AKTİVİTELERİNİN İNCELENMESİ

YÜKSEK LİSANS TEZİ

Hüsne KAHRAMAN

KİMYA ANABİLİM DALI

Danışman
Prof. Dr. Ahmet ÇETİN

BİNGÖL-2024

TEZİN BAŞLIĞI

Prof. Dr. Ahmet ÇETİN danışmanlığında, Hüsne KAHRAMAN tarafından hazırlanan bu çalışma 08.02.2024 tarihinde aşağıdaki jüri tarafından Kimya Anabilim Dalı'nda Yüksek Lisans Tezi olarak **oybirliği** ile kabul edilmiştir.

Başkan : Prof. Dr. Sibel DUMAN *İmza* :

Üye : Prof. Dr. Ahmet ÇETİN *İmza* :

Üye : Dr. Öğr. Üyesi Fatih COŞKUN *İmza* :

Yukarıdaki sonuç;

Enstitü Yönetim Kurulunun// tarih ve/
nolu kararı ile onaylanmıştır.

Prof. Dr. Zafer ŞİAR
Enstitü Müdürü

Bu çalışma (örn. BAP, DPT, Tübitak 1001, v.s.) projeleri kapsamında desteklenmiştir.

Proje No: (Bir projeye desteklenmeyen tezlerde bu bölüm silinecektir)

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

T.C.
BİNGÖL ÜNİVERSİTESİ
FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ

HİDRAZON TEMELLİ RUTENYUM KOMPLEKSLERİN SENTEZİ
VE KATALİTİK AKTİVİTELERİNİN İNCELENMESİ

YÜKSEK LİSANS TEZİ

Hüsne KAHRAMAN

KİMYA ANABİLİM DALI

Danışman
Prof. Dr. Ahmet ÇETİN

BİNGÖL-2024

ÖNSÖZ

Tez çalışmalarım süresince sabırla ilgilenen, destekleyen ve yardımlarını esirgemeyen, bilgi ve birikimleri ile yol gösteren, değerli danışman hocam, Sayın Prof. Dr. Ahmet ÇETİN'e,

Deneysel çalışmalarında desteklerini eksik etmeyen Çanakkale 18 Mart Üniversitesinde görev yapan Sayın Prof. Dr. Osman DAYAN'a,

Yüksek lisans tezimin savunmasında bulunan tez jüri üyelerine,

Her zaman yanımda olan ve eğitim hayatım boyunca maddi manevi desteklerini hiçbir zaman eksik etmeyen annem Ayşe GÖREN ve babam Ali GÖREN'e,

Yüksek lisans sürecinde desteklerini esirgemeyen, eşim Murat KAHRAMAN ile kızlarım Sezen ve Ayla KAHRAMAN'a teşekkürlerimi sunarım.

Hüsne KAHRAMAN

Bingöl-2024

İÇİNDEKİLER

ÖNSÖZ.....	i
İÇİNDEKİLER.....	ii
SİMGELER VE KISALTMALAR LİSTESİ.....	iv
ŞEKİLLER LİSTESİ.....	v
TABLolar LİSTESİ.....	vii
ÖZET	xiii
ABSTRACT.....	ix
1. GİRİŞ.....	1
1.1. Genel Bilgiler	1
1.2. Hidrazonlar	4
1.3. Metal Kompleksler İle İlgili Temel Kavramlar.....	5
1.3.1. Kompleks Oluşumu.....	5
2. KAYNAK ÖZETLERİ.....	7
3. MATERYAL VE YÖNTEM.....	17
3.1. Materyal.....	17
3.1.1. Kullanılan Kimyasallar.....	17
3.1.2. Kullanılan Araç ve Gereçler.....	17
3.2. Yöntem.....	18
3.2.1. Hidrazit Bileşiklerinin (2a,2b) Genel Sentez Yöntemi.....	19
3.2.2. Karbohidrazon Bileşiklerinin (3a,3b) Genel Sentez Yöntemi.....	19
3.2.2.1. N'-(tiyofen-2-ilmetilen)tiyofen-2-karbohidrazit (3a) Ligandının Sentezi.....	19
3.2.2.2. N'-(tiyofen-2-ilmetilen) Benzohidrazit (3b) Ligandının Sentezi.....	22
3.2.3. Rutenyum Komplekslerinin Genel Sentez Yöntemi.....	24
3.2.3.1. N'-(tiyofen-2-ilmetilen)tiyofen-2-karbohidrazitin Rutenyum Kompleksinin (4a) Sentezi.....	24

3.2.3.2. N'-(tiyofen-2-ilmetilen)benzohidrazitin Rutenyum Kompleksi- nin (4b) Sentezi.....	28
3.2.4. Rutenyum Komplekslerinin Nitrobenzenler İle Hidrojenasyon Reaksiyonu.....	32
3.2.5. Sentezlenen Rutenyum Komplekslerinin (2NA) ve (4NA) Substratları İle Hidrojenasyon Tepkimesindeki Etkinlikleri.....	35
4. BULGULAR VE TARTIŞMA.....	36
4.1. FT-IR Spektrumlarının Değerlendirilmesi.....	36
4.2. ¹ H NMR Spektrumlarının Değerlendirilmesi.....	37
4.3. ¹³ C NMR Spektrumlarının Değerlendirilmesi.....	38
5. SONUÇLAR VE ÖNERİLER.....	40
KAYNAKLAR.....	41
ÖZGEÇMİŞ.....	46

SİMGELER VE KISALTMALAR

δ	:Kimyasal kayma
$^{\circ}\text{C}$	:Santigrad
g	:Gram
J	:Etkileşme sabiti
$\bar{\nu}_{\text{maks}}$	:Maksimum dalga sayısı
mg	:Miligram
ml	:Mililitre
mmol	:Milimol
^{13}C NMR	:Karbon 13 nükleer manyetik rezonans
^1H NMR	:Proton nükleer manyetik rezonans
Ar	:Arl
CDCl_3	:Döterokloroform
d	:Dublet
dd	:Dubletin dubleti
$\text{DMSO-}d_6$	:Döterodimetilsülfoksit
E.n.	:Erime noktası
EtOH	:Etanol
FT IR	:Fourier transform infrared
g.s	:Geniş singlet
HCl	:Hidroklorik asit
Hz	:Hertz
MHz	:Megahertz
m	:Multiplet
ppm	:Milyonda bir
R	:Alkil
S	:Singlet
t	:Triplet

ŞEKİLLER LİSTESİ

Şekil 1.	Salen ve Yarı Salenler ve Metal Kompleksleri.....	4
Şekil 2.	Hidrazonların Genel Sentez Yöntemi.....	4
Şekil 3.	Kompleks Oluşum Reaksiyonu.....	5
Şekil 4.	Hidrazon Temelli Rutenyum Komplekslerinin Genel Sentez Şeması.....	18
Şekil 5.	N'-(tiyofen-2-ilmetilen)tiyofen-2-karbohidrazit (3a) ligandının sentez şeması.....	19
Şekil 6.	N'-(tiyofen-2-ilmetilen)tiyofen-2-karbohidrazit (3a) molekülünün FT-IR spektrumu.....	20
Şekil 7.	N'-(tiyofen-2-ilmetilen)tiyofen-2-karbohidrazit (3a) molekülünün ¹ H-NMR spektrumu.....	21
Şekil 8.	N'-(tiyofen-2-ilmetilen)tiyofen-2-karbohidrazit (3a) molekülünün ¹³ C APT-NMR spektrumu.....	21
Şekil 9.	N'-(tiyofen-2-ilmetilen) benzohidrazit ligandının (3b) sentez şeması.....	22
Şekil 10.	3b molekülünün FT-IR spektrumu.....	22
Şekil 11.	3b molekülünün ¹ H-NMR spektrumu.....	23
Şekil 12.	3b molekülünün ¹³ C APT-NMR spektrumu.....	24
Şekil 13.	N'-(tiyofen-2-ilmetilen)tiyofen-2-karbohidrazitin Rutenyum Kompleksi.	25
Şekil 14.	N'-(tiyofen-2-ilmetilen)tiyofen-2-karbohidrazitin Rutenyum Kompleksinin (4a), FT-IR spektrumu.....	25
Şekil 15.	N'-(tiyofen-2-ilmetilen)tiyofen-2-karbohidrazitin Rutenyum Kompleksinin (4a), ¹ H-NMR spektrumu.....	26
Şekil 16.	N'-(tiyofen-2-ilmetilen)tiyofen-2-karbohidrazitin Rutenyum Kompleksinin (4a), ¹³ C-NMR spektrumu.....	27
Şekil 17.	N'-(tiyofen-2-ilmetilen)tiyofen-2-karbohidrazitin Rutenyum Kompleksinin (4a), ESI-MS spektrumu.....	28
Şekil 18.	N'-(tiyofen-2-ilmetilen) benzohidrazitin Rutenyum Kompleksi.....	28

Şekil 19.	N'-(tiyofen-2-ilmetilen) benzohidrazitin Rutenyum Kompleksi (4b)'nin, FT-IR spektrumu.....	29
Şekil 20.	N'-(tiyofen-2-ilmetilen) Benzohidrazitin Rutenyum Kompleksi (4b)'nin, ¹ H-NMR spektrumu.....	30
Şekil 21.	N'-(tiyofen-2-ilmetilen) Benzohidrazitin Rutenyum Kompleksi (4b)'nin, ¹³ C-NMR spektrumu.....	31
Şekil 22.	N'-(tiyofen-2-ilmetilen) Benzohidrazitin Rutenyum Kompleksi (4b)'nin, ESI-MS spektrumu.....	32
Şekil 23.	(4a) kompleksi kullanılarak katalizlenen 2NA'nın hidrojenasyon tepkimesinin zamana bağlı UV-vis spektrumu.....	33
Şekil 24.	(4b) kompleksi kullanılarak katalizlenen 2NA'nın hidrojenasyon tepkimesinin zamana bağlı UV-vis spektrumu.....	33
Şekil 25.	(4a) kompleksi kullanılarak katalizlenen 4NA'nın hidrojenasyon tepkimesinin zamana bağlı UV-vis spektrumu.....	34
Şekil 26.	(4b) kompleksi kullanılarak katalizlenen 4NA'nın hidrojenasyon tepkimesinin zamana bağlı UV-vis spektrumu.....	34
Şekil 27.	3b ligandı ile 4b kompleksinin FT-IR spektrumu karşılaştırılması.....	37
Şekil 28.	3b ligandı ile 4b kompleksinin ¹ H-NMR spektrumu karşılaştırılması.....	38

TABLÖLAR LİSTESİ

Tablo 1.	Sentezlenen Kompleks Katalizörler İle Substratların Belirlenen Koşullar Altındaki Katalitik Hidrojenasyonu.....	35
----------	---	----



HİDRAZON TEMELLİ RUTENYUM KOMPLEKSLERİN SENTEZİ VE KATALİTİK AKTİVİTELERİNİN İNCELENMESİ

ÖZET

Bu tez çalışmasının ilk aşamasında, açilhidrazit bileşiklerinin (**1a,b**) 2-tiyofenaldehit (**2**) ile asidik ortamdaki reaksiyonu sonucunda karbohidrazon türevleri (**3a,b**) iyi verimle sentezlendi. Sentezlenen ligantlar $[\text{RuCl}_2(\text{p-simen})]_2$ ile tepkimesi sonucu kompleks yapılar elde edildi. Sentezlenen moleküllerin yapıları FT-IR, ^1H -NMR, ^{13}C APT-NMR ve ESI-MS gibi spektroskopik teknikler kullanılarak aydınlatıldı.

Bu çalışmanın ikinci aşamasında Sentezlenen Rutenyum Komplekslerinin, sulu ortamda 2-Nitroanilin (2NA) ve 4-Nitroanilin (4NA) substratlarının NaBH_4 varlığındaki katalitik hidrojenasyon tepkimesindeki etkinliği incelenmiştir. Her iki kompleksin de 2-Nitroanilin ve 4-Nitroanilin'in NaBH_4 varlığındaki hidrojenasyon tepkimesinde etkin katalizör olduğu görülmüştür.

Anahtar Kelimeler: Açilhidrazit, hidrazon, rutenyum komplekslerle, katalitik aktivite.

SYNTHESIS OF HYDRAZONE-BASED RUTHENIUM COMPLEXES AND INVESTIGATION OF THEIR CATALYTIC ACTIVITIES

ABSTRACT

In the first stage of this thesis, carbohydrazone derivatives (**3a,b**) were synthesized in good yield as a result of the reaction of acylhydrazide compounds (**1a,b**) with 2-thiophenyaldehyde (**2**) in an acidic environment. Complex structures were obtained as a result of the reaction of the synthesized ligands with $[\text{RuCl}_2(\text{p-cymene})]_2$. The structures of the synthesized molecules were elucidated using spectroscopic techniques such as FT-IR, $^1\text{H-NMR}$, $^{13}\text{C APT-NMR}$ and ESI-MS.

In the second stage of this study, the effectiveness of ruthenium complexes in the catalytic hydrogenation reaction of 2-Nitroaniline (2NA) and 4-Nitroaniline (4NA) substrates in the presence of NaBH_4 was examined in aqueous environment. It has been observed that both complexes are effective catalysts in the hydrogenation reaction of 2-nitroaniline and 4-nitroaniline in the presence of NaBH_4 .

Keywords: Acylhydrazide, hydrazone, ruthenium complexes, catalytic activity.

1. GİRİŞ

Schiff baz ailesinin bir üyesi olan ve triatomik azometin ($-C=N-NH-$) yapısına sahip hidrazonlar koordinasyon kimyasının gelişiminde önemli bir rol oynamaktadır. Schiff bazları, koordinasyon bileşiklerinin sentez reaksiyonlarında ligand olarak kullanılmakta olup, bu yolla sentezlenen schiff bazı ligandı içeren geçiş metali kompleksleri de farklı alanlardaki önemli uygulama alanları bakımından dikkat çekmektedir.

Hidrazon yapısına sahip bileşikler sentez yöntemlerinin kolay olması, çözünürlüklerinin iyi olması ve yapısal özellikleri bakımından ayrıcalıklı ligandlar olarak kabul edilir ve yaygın olarak kullanılırlar. Hidrazonlar ve geçiş metali kompleksleri, tüm bu ayrıcalıklarının yanı sıra antimikrobiyal, antimalaryal, antiviral, antioksidan, antitüberküler, antitümör ve enzim aktiviteleri gibi özelliklerinden dolayı büyük ilgi görmektedir. (H. G. Soğukömeroğulları, E. Başaran, 2022).

Bir merkez atomunun, ligand adı verilen değişik sayıda atom veya atom gruplarınca koordine edilmesi sonucu koordinasyon bileşiği ya da kompleks yapılar oluşmaktadır.

Bu çalışmada hidrazon türevi ligand olan, rutenyum komplekslerinin sentezi ve sentezlenen yeni kompleks bileşiklerin katalitik aktiviteleri incelenerek, sonucunda görülecek avantajlı yönlerin ileride yapılacak çalışmalara katkı sağlayacağı düşünülmektedir.

1.1. Genel Bilgiler

İki-dişli azot ve oksijen dönör ligantlar bulunduran geçiş metal komplekslerine literatürde fazlaca rastlanılmaktadır. Azot atomu taşıyan çok dişli ligantların komplekslerinin termal kararlılığının ve katalitik özelliklerinin iyi olması bu konu üzerindeki ilgiyi artırmaktadır. Bu güne kadar bir çok çalışmada Metal-N bağı içeren kompleksler sentezlenmiştir. Bu tür ligantların sunduğu şelat halkanın termal kararlılığa katkısı, kolay türevlendirilebilmeleri

ve yüksek katalitik aktivite gösterebilme gibi özellikleri bu konuya ilgiyi artırmaktadır. (Togni & Venanzi, 1994).

Bu çalışmada iki-dişli N,O şelat ligantlardan oluşan geçiş metal komplekslerinin sentezlenerek, oluşan bu komplekslerin ideal katalizör sistemi olarak; özellikle polimerizasyon, hidrojenasyon, epoksidasyon, siklopropanasyonda ve endüstride gelecekte önemli alternatifler arasına girmesini sağlamaktır. İki-dişli N, O şelat ligantların ucuz yöntemlerle elde edilebilir olması da sentezlenen komplekslerin endüstri için kullanılabilecek potansiyel katalizör olması yönünde bilgiler vermektedir.

Ligantların Ru (II) kompleksleri sentezlendikten sonra, elde edilen komplekslerin farklı model reaksiyonlardaki katalitik aktiviteleri incelenerek, reaksiyonlarda ne gibi farklılıklar göstereceği gözlemlenecektir. Bu reaksiyonlardaki katalitik aktiviteyi, iki-dişli N, O şelat ligantların yanı sıra, diğer grupların sterik ve elektronik özellikleri de etkileyecektir. İki-dişli N, O şelat ligantlar içeren komplekslerin kolay sentezlenebilir olması, katalizör dizaynının çok yönlülük göstermesi ve kararlı olması bu bileşiklere öne çıkaran özellikler olup, iki-dişli N, O şelat ligant içeren komplekslerin, hidrojenasyon, oksidasyon, C-C bağ oluşum tepkimelerinde aktif katalizör olarak kullanılması ön görülmektedir.

Metal-merkezli ligand içeren bu kompleks katalizörlerin etkinliği, koordine “tamamlayıcı” liganda bağlı olarak değişir. Komplekse bağlı bulunan ligantlar sterik ve elektronik yolla, kompleks katalizörlerin ısı kararlılığını, aktivitesini ve seçiciliğini artırıcı yönde etki gösterir. Bununla birlikte iki-dişli N, O şelat schiff bazı ligantlarının ucuz olması, toksik olmaması, komplekslerin daha seçici olması ve kararlı olması bu konuda ayırt edicidir. İki-dişli N, O şelat ligantların komplekslerinin büyük çoğunluğu, hidrojenasyon, oksidasyon ve C-C bağ oluşum tepkimeleri gibi birçok organik tepkimede katalitik aktivite göstermektedir.

Fe ve Co katalizli alkenlerin polimerizasyonu, Ru, Rh ve Ir katalizli siklopropanasyon, olefin ya da keton türevlerinin hidrojenasyonu, Ru katalizörlüğünde yürüyen olefin metatez ve furanların oluşum tepkimeleri ve Pd katalizli özellikle suzuki-eşleşme, asimetrik alilik aminasyon, asimetrik Heck tipi hidroarilasyon tepkimeleri bilimsel, endüstriyel ve “fine chemistry” uygulamalarında büyük önem arz etmektedir. C-C, C-H ve C-heteroatom bağ

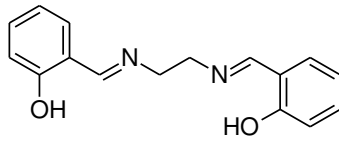
oluşum tepkimeleri nitelikli organik maddelerin sentezinde anahtar rol oynamaktadır.(Gurbuz , Ozdemir, Demir, & Cetinkaya, 2004; Ozdemir, Yigit, Cetinkaya, & Cetinkaya, 2004; Perry & Burgess, 2003; Powell, Hou, Perry, Cui, & Burgess, 2001). Rutenyum elementi geniş yükseltgenme basamağı aralığına (0'dan 8'e kadar) ve farklı geometrilere sahip olması nedeniyle diğer metal elementlerine göre üstünlük göstermektedir. Örneğin, düşük yükseltgenme basamaklarında (0, II ve III gibi) genellikle düzgün sekizyüzlü veya üçgen çift piramit geometriyi tercih eder. Geometrideki farklılıklar rutenyum kimyasının gelişmesine neden olmuş ve buna bağlı olarak uygulama alanlarını artmıştır. (Seddon, 1982).

1980'lere kadar RuO_4 ün birkaç tepkimede katalizör olarak kullanılmasını içeren sınırlı kullanım alanı varken, Rutenyumun, özellikle koordinasyon bileşiklerinin, medisinal kimya, kataliz, fotovoltaiik hücreler, sensor ve diğer pek çok uygulama alanının tespiti ile akademik ve endüstriyel çevrelerde kullanımını artırmıştır (Ackermann, 2011) ; Amao, 2003; Grätzel, 2003; Gunnaz ve ark., 2011; Kalyanasundaram & Grätzel, 1998; Lazarević, Rilak, & Bugarčić, 2017; Q. Li, Zheng, Xu, Xue, & Pang, 2018; Noyori, 2002; Oter, Ertekin, Dayan, & Cetinkaya, 2008; Poynton et al., 2017; Tataroglu et al., 2016; Tataroglu et al., 2018; Yan, Melchart, Habtemariam, & Sadler, 2005).

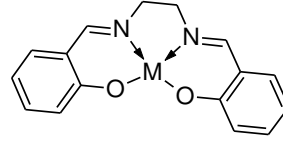
Schiff bazları koordinasyon kimyasında seçkin ligantlar arasındadır çünkü aldehit ve aminlerin kondenzasyon tepkimesinden kolayca elde edilebilirler. Schiff bazları pek çok geçiş metali ile kolayca kompleksleşebilir, dahası farklı yükseltgenme basamaklarındaki bir metali kararlı hale getirebilir. Bu nedenle Schiff bazı metal komplekslerinin bilhassa kataliz kimyasındaki etkinlikleri iyi bilinmektedir. Salisil aldehit ve diaminlerden türeyen salen şelatlar (O,N,N,O) içeren metal kompleksleri literatürde çok çalışılan yapılardandır (Cozzi, 2004).

Salen ligantlar metalin dört koordinasyon köşesini kaplamakta ve metalin sterik ve elektronik parametrelerini ayarlamakta zorluk yaratsa da yarı-salen şelatların (N,O) homo-/hetero-leptik kompleksleri hazırlanabilir olması avantajdır. (Bhunora et al., 2011; Binder, Guzei, and Raines, 2007; Carbonaro et al., 2001; Emslie, Piers, Parvez, and McDonald, 2002; Govender et al., 2011; Göttker-Schnetmann, Wehrmann, Röhr, and Mecking, 2007; Lai, Chen, Hung, Lin, and Hong, 2005; C.-L. Lee et al., 2017; D. S. Lee, Gau, Chen, and

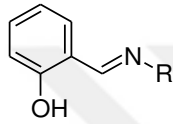
Lu, 2016; W. Li et al., 2005; Mecking, 2001; Nejati, Rezvani, and Massoumi, 2007; Nomura, Aoyama, Ishii, and Kondo, 2005; Yoshida, Ichikawa, and Shiro, 2000; Yoshida, Yoshida, Oshio, and Ito, 1998).



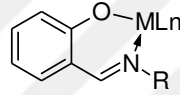
Salen



Salen kompleksi



Yarı-salen

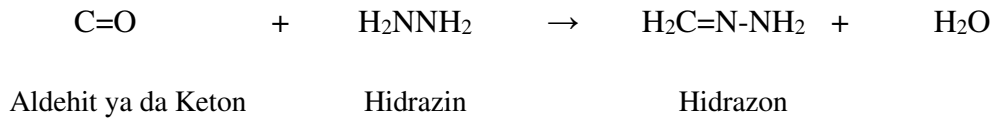


Yarı-salen metal kompleksi

Şekil 1. Salen ve Yarı Salenler ve Metal Kompleksleri

1.2. Hidrazonlar

Aldehit ve ketonların yapısında yer alan karbonil grupları ile bir primer amin yapısı taşıyan hidrazinlerin ($\text{H}_2\text{N}-\text{NH}_2$) reaksiyonu sonucu, $\text{C}=\text{N}-\text{N}$ yapısındaki hidrazonlar elde edilirler. Azometin grubunda olan hidrazonlar, sitokiyometrik miktardaki uygun hidrazin ile aldehit ya da ketonun uygun bir çözücünde geri soğutucu altında ısıtılmasıyla hazırlanan çözeltinin soğutulması sonucu, kristal halinde ayrılarak oluşur.



Şekil 2. Hidrazonların Genel Sentez Yöntemi

Hidrazon yapısında bulunan azota bağlı hidrojenin, hidrojen bağı yapabilmesi ve asidik özellik göstermesi nedeniyle, bu yapının çeşitli anyonlar tarafından kolay koparılabilir durumda olmasını sağlamaktadır. Bu özellik çalışmalarda hidrazonların tercih edilme

nedenleri arasındadır. Hidrazon grubunda yer alan her iki azot atomu da nükleofil özellikte olup, karbon atomu ise hem nükleofil hem de elektrofil özelliktedir. Yapıda bulunan C=N bağı üzerinden gerçekleştirilebilecek nükleofilik tepkimeler ile bu yapı üzerindeki azotlar üzerinden katyonların koordinasyonu ile kompleks yapıların oluşturulabilmesi, hidrazonların farklı uygulama alanlarında kullanılmasını da kolaylaştırmaktadır. Hidrazon grubu, R-C=N-N-R' yapısında olup;

R ve R' grupları = H, alkil, aril, RCO, Heterosiklik grup (Ht) grupları

N' a bağlı olanlar = H, alkil, aril, Ht, RCO grupları

C' a bağlı olanlar = H, alkil, aril, Ht, halojen, OR'', SR, CN, SO₂R, NO₂, NHNR''R'', N=NR'', COOR'', CONR''R'' gruplarını içermek üzere farklı modellerde bulunabilmektedir.

Hidrazonlar; kullanılan aldehit veya ketonun ismine hidrazon eklenerek veya yapıdaki radikalın ismine hidrazin eklenerek adlandırılırlar. Ayrıca asit hidraziti şeklinde de adlandırılabilirler. Hidrazon genel ismi bu yapıya sahip bütün bileşikler için kullanılmaktadır. Hidrazonlar birbirine bağlı iki azot atomunun varlığıyla bu sınıfın diğer üyeleri olan imin ve oksimlerden ayrılmaktadır.

1.3. Metal Kompleksler İle İlgili Temel Kavramlar

1.3.1. Kompleks Oluşumu

“Kompleks” bileşikler lewis asidi içeren elektron kabul edici bir merkez atomu veya iyonunun, ligand olarak bilinen lewis bazları içeren birkaç elektron verici grup tarafından çevrilmesiyle oluşan bileşiklerdir. Kompleks bileşiklerin büyük bir kısmını, merkez atom veya iyonu metal olan kompleksler oluşturmaktadır. Metal iyonları sulu çözeltide M(H₂O)_N şeklinde bulunmaktadır.



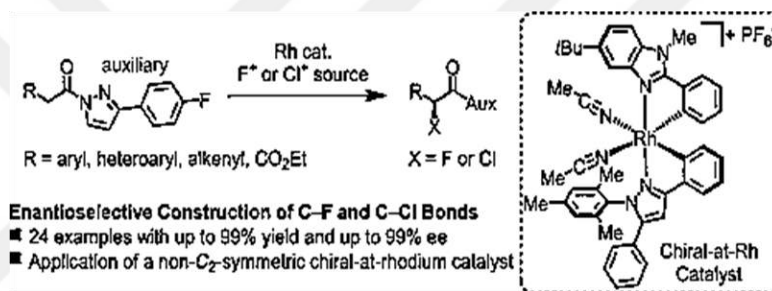
Şekil 3. Kompleks Oluşum Reaksiyonu

Hidrate formda bulunan $M(H_2O)_N$ iyonlarının, sulu çözeltideki kompleks oluşum reaksiyonları, su molekülleri ile ligandların yer değiştirmesi şeklinde yürümektedir. Kompleks oluşum reaksiyonu esnasında, M merkez iyonunu çevreleyen su molekülleri, L ligand iyonları veya molekülleri ile ardışık olarak yer değiştirirler ve sonuç olarak ML_N kompleksini oluştururlar. Oluşan kompleks birimi ML, ML_2 ve ML_N gibi tek bir metal iyonu içeriyor ise, bu tür kompleksler tek çekirdekli kompleks olarak, M_mL_N ($m>1$) şeklinde birden fazla merkez iyonu içeriyor ise çok çekirdekli kompleks olarak adlandırılırlar. Buradaki N sayısı kompleksin koordinasyon sayısını göstermektedir. Eğer reaksiyonda merkez iyonuna iki veya daha fazla elektron çifti ile ligand bağlanır ise çok dişli ligandlar oluşur ve bu tür komplekslere “Kelat” adı verilir. (Arslan 2005).



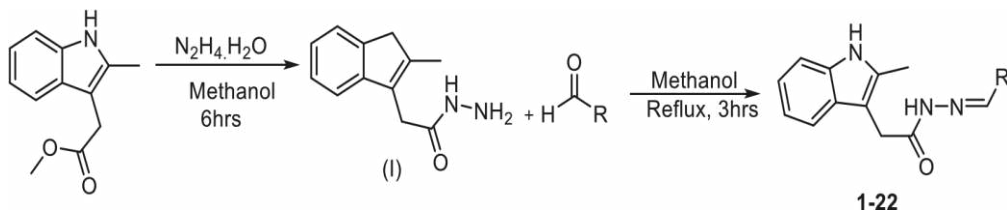
2. KAYNAK ÖZETLERİ

Hidrazon temelli komplekslerle ilgili literatürler “katalitik yönden” tarandığında; Düşük simetriye sahip bir kiral Lewis asidinin ilgili standart C₂ simetrik katalizörlere kıyasla üstün sonuçlar sağladığı ve bu durumun nadir bir örnek oluşturduğu, C₂ simetrik olmayan kompleks RhNP'nin, N-asil pirazollerin enantiyoseçici α -florlama ve α -klorlama reaksiyonlarını yüksek verimle ve yüksek enantiyo seçicilikle katalize ettiğini ortaya çıkardığı görülmüştür.



C₂ simetrik olmayan katalizör RhNP'nin ikincil bir C-H taşıyan substratların dönüşümünde açıkça üstün olduğunun kanıtlandığı, karşılık gelen α -halojenli ürünleri yüksek verim ve enantio seçicilikte sağlarken, sterik olarak daha az sıkışık ve yerleşik katalizör RhS'nin uygulanması, dördüncül stereomerkezlerin etkili bir şekilde inşası için boşluğu doldurabileceği ve saygın sonuçlarla enantiyomerik olarak zenginleştirilmiş üçüncül florürler ve klorürler üretebileceği, bu nedenle, geliştirilen katalitik enantioselektif α -florlama ve α -klorlamanın, hafif ve hızlı (3–16 saat) reaksiyon koşullarıyla karakterize edilen ve dönüşümün gerçekleştirilmesine izin veren olağanüstü derecede basit bir sentetik protokole dayandığı, yalnızca düşük katalizör yüklemeleri ve hazır reaktifler gerektirdiği ve oda sıcaklığında gerçekleştiği, pirazol kısmının daha sonra iz bırakmadan kolaylıkla uzaklaştırılabildiği ve sonraki kimyasal modifikasyonlar için önemli yapı taşlarına neredeyse hiç epimerizasyon sağlanamadığı çalışılmış olup, karmaşık ve yapısal olarak çeşitli katalizör tasarımların daha fazla geliştirilmesi yönündeki çalışmalar devam etmektedir. (Grell ve ark. 2021).

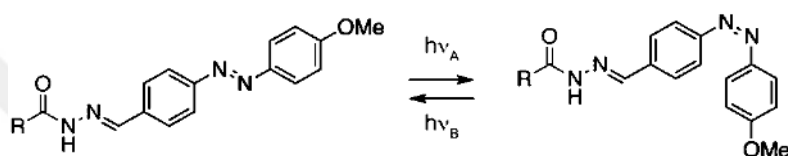
Hidrazon bağı oluşumunun çok yönlü bir reaksiyon olduğu, dinamik kombinatoryal kimyada en popüler tersinir reaksiyonlardan biri olduğu, fizyolojik koşullar altında hidrazon değişiminin, bir nükleofilik katalizörün eklenmesinden yararlandığı, hem protik hem de aprotik çözücülerde verimli hidrazon oluşumu ve değişimi için katalizörler olarak elektron açısından zengin p-süstitüe edilmiş anilin türevlerinin mekanik bir çalışmasını ve üstün performansını rapor ettikleri, titiz kinetik analizlerde, 3-hidroksi-4-nitrobenzaldehit ve anilin türevleri ile imin oluşumunun, aldehitin sürekli olarak kısmi bir iki sıra gösterdiği ve benzeri görülmemiş üçüncü derece kinetiklerle ilerlediğini gösterdiği, hesaplamalı araştırmaların bu dönüşümlerin mekanizmaları hakkında bilgi sağladığı görülmüştür. (Canal-Martin ve ark. 2021). Başka bir çalışmada; etil 2-(2-benzoil-1H-indol-3-il)asetattan başlayarak β -karbolin türevlerinin sentezi ve rekabetçi heterosiklizasyonunu inceleyerek dimetil 2,2'-(2-benzoil-1H-indol-1,3-diil)diasetat, kaynaşmış altı ve yedi üyeli nitrojen heterosikllere sahip indol türevlerinin elde edilmesi amacıyla kullanılmasını sağlamak olup, bu amaçla Etil 2-(2-benzoil-1H-indol-3-il)asetat'ın N-metilformamid veya amonyum asetat ile heterosiklizasyonu temelinde p-karbolinlere sentetik bir yaklaşım önerildiği, hidrazin hidratın bu reaksiyonda verimsiz olduğunun kanıtlandığı, Dimetil 2,2'-(2-benzoil-1H-indol-1,3-diil)diasetatın amonyum asetat ile heterosiklizasyonunda seçici olarak 2-(3-hidroksi-1-fenil-9H-pirido[3,4-b']yi verdi) jindol-9-il)asetamid oluştuğu, Dimetil 2,2'-(2-benzoil-1H-indol-1,3-diil)diasetatın hidrazin hidrat ile işlenmesinin ardından asit katalizli heterosiklizasyonunda, metil 2-(4-okso-1-fenil-4,5-'i verdi dihidro-3H-[1,2,5]triazepino[5,4-a]indol-11il)asetat veya 2-{4-okso-1-fenil-4,5-dihidro[1,2]diazepino[4, 5-b]indol-10(3H)-il}asetohidrazinin, koşullara bağlı olarak oluştuğu çalışılmıştır. (Kharanekoa ve ark. 2020). Diğer bir çalışmada; bir dizi indol bazlı asetohidrazid türevinin (1-22) sentezlendiği.



Ortaya çıkan türevlerin, timidin fosforilaz önleme potansiyeli açısından test edildiği, bu türevlerin, timidin fosforilazının farklı konsantrasyonlarda inhibe ettiği, standart 7-Deazaksantin ile karşılaştırıldığında $1,10 \pm 0,10$ ila $41,10 \pm 1,10$ μM (IC_{50} değeri $38,68 \pm$

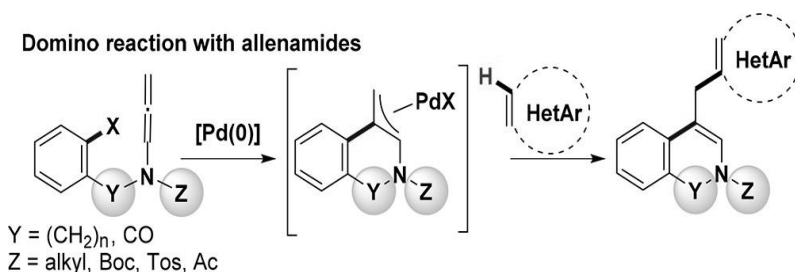
1,12 μM). 2, 4 ve 6 pozisyonunda OH grubuna sahip olan 2-(2-metil-1H-indol-3-il)-N'-(2,4,6-trihidroksibenziliden) asetohidrazid bileşiğinin IC_{50} $1,10 \pm 0,10 \mu\text{M}$ ile seriler arasında en güçlü olduğunun bulunduğu, timidin fosforilaz aktivitesini önemli ölçüde etkileyen fonksiyonel grubun etkisi ve ikamenin rolü göz önünde bulundurularak tüm bileşikler için yapı aktivite ilişkilerinin (SAR) oluşturulduğu, en güçlü bileşiklerin ve enzimlerin aktif bölgelerinin bağlanma etkileşimlerinin, moleküler yerleştirme çalışmasıyla da doğrulandığı görülmüştür. (Taha ve ark. 2020).

İki geometrik duruma erişebilen fotoğraf anahtarları, özellikle de tasarımları uygunsa oldukça tercih edilen modüler olduğu ve bir farmakofor bağlama bölgesi içerdiği.



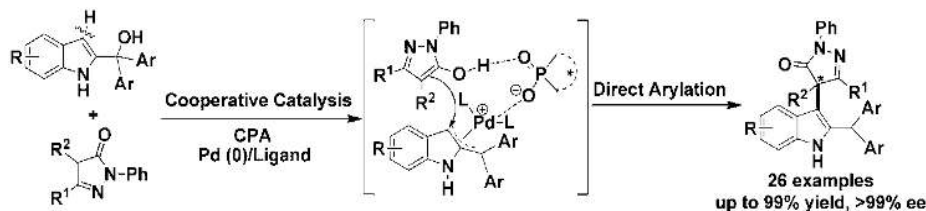
p-nitrobenzil alkolden p-formilazobenzenlerin sentezlenmesine yönelik bir redoks izomerizasyon stratejisini tarif ettiği, azo-aldehitlerin kolayca foto değiştirilebilir hale dönüştürülebilir özelliklerinin kullanarak mükemmel foto fiziksel özelliklere sahip bileşikler elde edildiği, prensip kanıtı olarak, olağanüstü yüksek uzay-zamansal değere sahip bir emülsiyonun fotokontrolünü sağlayan, foto-değiştirilebilir bir yüzey aktif madde sentezlendiği görülmüştür. (Zhu ve ark. 2019).

Doğrudan C-H alilasyonuyla tamamlanan allenamidlere paladyum katalizli molekül içi karbopallatasyon heterosikllerin incelendiği,



domino inşaatı/ilk önce izokinolon işleminin heteroarilasyonunun sağlandığı, genel bir üç adımlı tek kap stratejisi allenamid üretimi, π -alil-Pd kompleksi üretimi ve heteroarenlerle

daha sonra kurulduğu, bu metodolojle indollerin, dihidrokinolinlerin, izokinolin(on)ların ve orta büyüklükte nitrojen heterosikllerin heteroarilasyonu farmasötik öneme sahip, zorlu yapısal motifler olduğu görülmüştür. (Hedouin ve ark. 2018). Pirazol-5-onların ilk katalitik asimetric α -arilasyonu, 2-indolilmetanoller kullanılarak oluşturulmuştur.

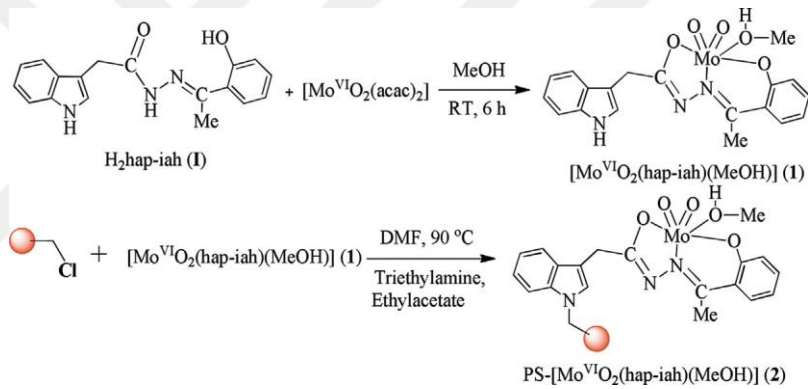


Pd(0) ve kiral fosforik asidin ortak katalizi altında doğrudan elektrofilik arilasyon reaktifleri, genel olarak yüksek verim ve iyi enantiyo seçicilikte (%99'a kadar verim, >%99 ee) pirazol-5-onların α arilasyon ürünlerini verdiği, özetle, pirazol-5-onların ilk katalitik asimetric α arilasyonunu doğrudan 2-indolilmetanol kullanarak oluşturdukları ve işbirlikçi kataliz altında elektrofilik arilasyon reaktifleri bir Pd kompleksi ve bir kiral fosforik asit, dörtlü bir pirazol-5-onların α arilasyon ürünlerini verdiği, genellikle yüksek verim ve iyi enantiyo seçiciliği olan stereojenik yaklaşımın pirazol-5-onların doğrudan katalitik asimetric α -arilasyonunda çok yüksek verim sağladığı görülmüştür. (Zhu ve ark. 2017).

Orto-diasilbenzenlerin ilk organokatalitik molekül içi aldolizasyonunu yüksek düzeyde oluşturmak için işlevselleştirilmiş 3-hidroksiindanonların kullanıldığı, amino asidin metal tuzunun kullanılmasıyla elde edilen bu dönüşümde yüksek bir trans-seçiciliğin söz konusu olduğu, bu yöntemin, bir dizi doğal ürün çerçevesiyle ilgili gergin spiro siklik 3-hidroksiindanonlara kolay erişim sağladığı, 3-hidroksiindanonlarla ikame edilen indol iskeletinin kullanılmasının bu yeni sınıfın sentezlenmesine öncülük ettiği, sonuç olarak çevre açısından kabul gören metallerin kullanıldığı, yapısal olarak değerli alkil/aril/hetaril oluşturmak için orto-diasil benzenin molekül içi aldolizasyonunda amino asitlerin tuzu ikame edilmiş ve spirosiklik 3-hidroksiindanon türevlerinin oluşturulduğu, birkaç farklı enantiyosaf organo bazın herhangi bir stereoseçicilik sağlayamasa da, yüksek trans-seçiciliklerinin fenilalanin potasyum tuzu kullanılarak elde edildiği, stratejik uygulama ve son aşamada enantiyoseçiciliği tetiklemek için katalitik yönden indanon molekülleri aracılığıyla ilgili molekül içi aldol reaksiyonunun devam ettiği gözlemlenmiştir. (Chanda ve ark. 2015).

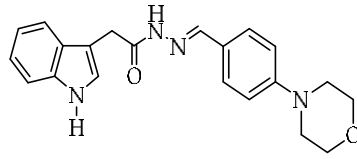
İndol karboksilik asit ve indol kullanılarak mikrodalga ışıınımlı altında yüksek verimde indol asilhidrazonların sentezlendiği, başlangıç malzemesi olarak 1,4-benzenialdehidin kullanıldığı, Yapıların ^1H NMR, IR, MS spektrumları ve element analiziyle karakterize edildiği, bu reseptörlerin seçici tanıma özelliklerinin, UV-Vis spektrum titrasyonu ile araştırıldığı,; bu reseptörlerin, malik asit, tartarik asit, askorbik asit ve triptofan ile supramoleküler kompleksler oluşturduğu, sonuç olarak yeni bir bisindolil asilhidrazon türü geliştirildiği ve seçici bağlanma yeteneğiyle malik asit, tartarik asit, askorbik asit ve triptofan reseptörlerinin dikkat çektiği, bu dört türün analizinde ve ayrılmasında organik asitlerin taşınmasının rol oynadığı görülmüştür. (Ye ve ark. 2015).

$[\text{Mo}^{\text{VI}}\text{O}_2(\text{hap-iah})(\text{MeOH})]$ (1) ve $\text{PS}-[\text{Mo}^{\text{VI}}\text{O}_2(\text{hap-iah})(\text{MeOH})]$ (2) metal komplekslerinin sentezlendiği;



Sulu H_2O_2 kullanılarak NaHCO_3 varlığında stiren ve sikloheksenin katalitik oksidasyonu için oksidan olarak polimer aşılannmış (2) numaralı metal kompleksin kullanıldığı, katalitik etki sırasında dahil olması beklenen ara peroksido türlerinin de 1'inci metal kompleksten üretilerek UV-vis ile incelendiği, çeşitli reaksiyon koşulları dikkate alındı substratların maksimum oksidasyonu için optimize edilmiş reaksiyon koşulları altında polimer aşılannmış metal kompleksin, saf muadilinden daha yüksek dönüşümler gösterdiği ve ilave avantajlar sağladığı, bunun yanı sıra katalizörün ömrünü uzatarak ve reaksiyon karışımından daha kolay ayrılarak geri dönüştürülebilir olduğu da görülmüştür. (Maurya ve ark. 2015).

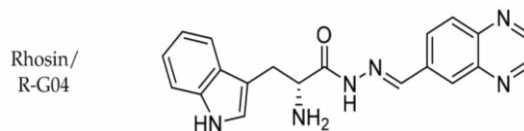
Hidrazon temelli komplekslerle ilgili literatürler “biyolojik yönden” tarandığında; 3b (4-morpholinophenyl) bileşiğinin;



3b

Apoptoz indüksiyonu ve akt inhibisyonu yoluyla A549 insan akciğer adenokarsinomu hücrelerine karşı seçici sitotoksik aktivite gösterdiği, serum miyeloperoksidaz ve nitrik oksit seviyelerini düşürdüğünü ortaya çıkardığı, ve bunun da söz konusu bileşiğin anti-inflamatuar etkisine işaret ettiği, ayrıca serum aminotransferaz (özellikle aspartat aminotransferaz) seviyelerini azalttığı, in vitro ve in vivo deneysel verilere dayanarak söz konusu bileşiğin, çift COX-1 ve akt inhibitörü olarak görev yapan, in vivo anti-inflamatuar etkiye sahip bir kurşun anti-NSCLC ajanı olarak öne çıktığı görülmüştür. (Altıntop ve ark. 2023).

Başka bir çalışmada sağlıklı gönüllülerden alınan insan kanının kullanıldığı çalışmada; aktive edilmiş trombositlerin kardiyovasküler hastalıkların gelişimindeki hayati rolünün bulunduğu, yüksek riskli bireylerde trombotik komplikasyonları önlemek ve yönetmek için aspirin ve klopidoğrel gibi antitrombosit içeriklerin yaygın olarak reçete edildiği, bununla birlikte, mevcut antitrombosit ilaçların çoğunun; artan kanama riski, kontrol edilemeyen tromboz, kişiler arası belirgin değişkenlik, dar terapötik pencere ve geri dönüşü olmayan bir etki mekanizması gibi çeşitli klinik komplikasyonlara neden olduğu, bununla birlikte RhoA, Rac1 ve Cdc42 gibi Rho ailesi GTPazlarının, trombosit yayılmasının düzenlenmesi, geri çekilmesi salgılanması ve toplanması gibi trombosit aktivasyon yollarında rol oynadığı gösterilmiştir.



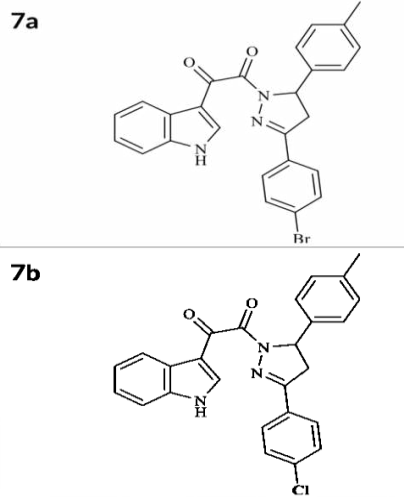
Rhosin/G04, mikromolar afinite ile GEF etkileşimi için gerekli olan RhoA yüzeyinin Trp58 bölgesine bağlandığına inanılan "esnek" bir bağlayıcı ile bağlanan iki aromatik halka

(bir kinoksalin ve bir indol) içerir. Mevcut çalışmada, trombosit aktivasyonunu ve RhoA aktivitesini inhibe etmede Rhosin/G04 analoglarının incelendiği ve yapı-aktivite ilişkisini (SAR) ve yeni bir antiplatelet ajan sınıfına yol açabilecek G04 kiral enantiyomerlerinin keşfi rapor edildiği, bir çok çalışmada hidrazonların, hidrazinlerin ve indol kısımlarının trombosit aktivasyonunun inhibe edilmesinde temel farmakoforlar olarak görev yapabileceğini vurgulamıştır. (Dandamudi ve ark. 2023).

Üreazın, ürenin amonyum ve karbondioksite hidrolizini katalize eden önemli bir nikel içeren metaloenzim olduğu, bitkilerde sıklıkla bulunan mantarlar ve bakterilerin çimlenme süreci sırasında bitkilerin nitrojen metabolizmasında önemli bir rol oynadıkları, ancak üreaz tarafından üretilen amonyağın insanda hepatik koma ürolitiazis, hepatik ensefalopati, mide ve peptik ülserlere neden olabildiği, üreazın insanlarla ilgili birçok hastalığın patojenitesinde belirleyici olmasının yanı sıra virülansa da neden olduğunun bilindiği, helicobacter pylori'nin midedeki düşük pH'taki üreaz aktivitesinin mide ülserlerinin patogeneğinde hayati bir rol oynadığı, bu nedenle üreaz inhibitörlerinin, üreolitik bakterilerin tedavisinde ilk seçenek olarak tanımlandığı, bu nedenle üreaz inhibitörlerinin son on yılda özel bir ilgi gördüğü ve birçok disülfür türevlerini, hidrazonları, hidroksamik asitleri ve rabeprazol vb. gibi imidazolleri içerdiği, yakın geçmişte birçok makalenin indol bazlı inhibitörlerin üreaz inhibisyonunu bildirdiği, hidrazon türevlerinin üreazının keşfedilen en aktif inhibitörleri arasında olduğunun ileri sürüldüğü, hidrazon ile Sn (IV), Cu, Ni, Zn ve Co gibi bazı metal komplekslerinin üreaz inhibitörleri olduğu çalışılmıştır. (Taha ve ark. 2022).

Aldehit kısımlarına bağlı grupları değiştirerek hidrazon bazlı Schiff bazı ligandlarının senteziyle ilgili hidrazon ligandlı yeni bir dizi organokalay kompleksinin hazırlandığı, sentezlenen bileşiklerin çeşitli spektroskopik teknikler yardımıyla açıklanarak in vitro antimikrobiyal aktivitesinin, iki gram pozitif bakteriye (bacillus subtilis MTCC 441 ve staphylococcus aureus MTCC 2901), iki gram negatif bakteriye (escherichia coli MTCC 732, pseudomonas aeruginosa MTCC 424) ve iki mantar suşuna (candida albicans) karşı incelenerek test edildiği, ek olarak, escherichia coli 3oksoasil-[asil-taşıyıcı-protein] sentaz 2'nin (FabF) aktif bölgesinde güçlü bileşiklerin moleküler yerleştirme çalışmaları yürütüldüğü rapor edilmiştir. (Kumar ve ark. 2022).

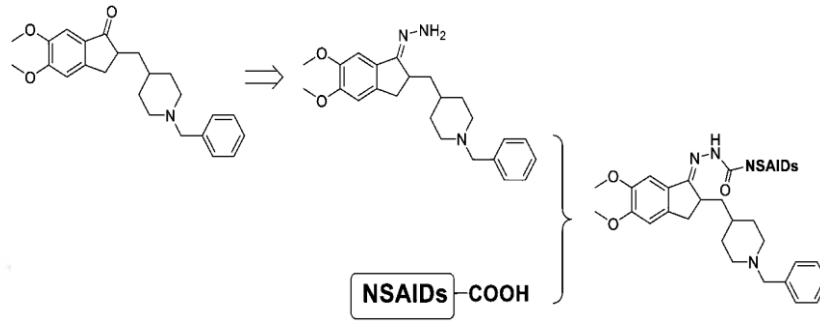
Aşağıda sentezlenen bir dizi indol bağlı pirazolin türevlerinin 7a ve 7b bileşiklerinin; güçlü antikanser ajanları olarak rapor edildiği, bunların güçlü bulunduğu ve standart ilaç doksorubisin ile karşılaştırıldığında A431 hücre hattına karşı sırasıyla 3,17 ve 5,16 μM 'lik bir IC_{50} değeri sergilediği,



7a ve 7b bileşiklerinin, A431 hücrelerinin koloni oluşumunu, göçünü ve S fazı hücre döngüsünün durdurulmasını önemli ölçüde bastırdığı, ayrıca bileşik 7a'nın, prokaspaz 3/9'un, antiapoptotik protein Bcl-xL'nin aşağı regülasyonuna ve proapoptotik protein Bax'ın doza bağlı bir şekilde yukarı regülasyonuna neden olan apoptotik proteinlerin ekspresyonunu düzenlediği, 7a ve 7b'nin in vivo oral akut toksisitesi, her iki bileşiğin de doksorubisin ile karşılaştırıldığında güvenli olduğunu ortaya çıkardığı; kardiyomiyopati çalışmalarının kardiyomiyositlerin ve miyofibrillerin normal mimarisini gösterdiği, ek olarak, moleküler yerleştirme çalışmalarının, topoizomeraaz enziminin aktif bağlanma bölgesi içindeki bileşik 7a ve 7b'nin olası etkileşimini ortaya çıkardığı görülmüştür. (Haider ve ark. 2022).

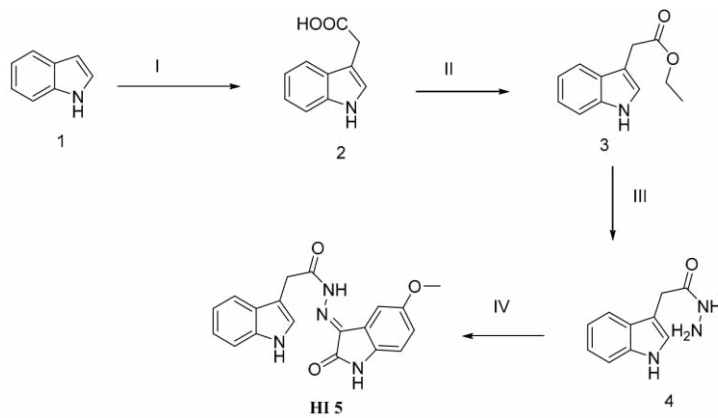
Donepezilin keton karbonil grubunun hidrazine bağlanarak hidrazona dönüştürmek ve daha sonra NSAID (nonsteroid anti inflamatuvar ağrı kesici ilaçlar) ile sırasıyla farklı bağlayıcılar yoluyla tasarlanan bileşiklerin, Donepezilin AChE inhibitör aktivitesini koruyabilen ve aynı zamanda nöronların inflamasyonuna neden olduğu hasardan korunmasını sağlayabilen ve gelişmiş bir anti-AD aktivitesi beklenerek yapılan çalışmada, donepezilin keton karbonil grubunun yapısal modifikasyonu yoluyla, steroidal olmayan anti inflamatuvar ilaçlar ve donepezilden bir dizi hibrit bileşiklerin sentezlendiği.

Farmakolojik çalışmaların, hedef bileşiklerin belirgin ChE önleyici aktiviteye sahip olduğunu gösterdiği, en aktif bileşik NSAIDS ibuprofenin ise hem AChE hem de BChE'ye karşı potansiyelinin, donepezilden 10 kat daha yüksek olduğunu gözlemlendiği, ayrıca hedef bileşikler COX-1 ve COX-2'yi inhibe edebilir ve TNF-a ve IL-p gibi proinflatuar sitokinlerin salgılanmasını önleyebildiği.



Hücresel analizde bileşik NSAIDS ibuprofenin, Ap kaynaklı toksisiteye karşı dikkate değer nöroprotektif etkinlik gösterdiği, tüm sonuçların, hibrit bileşiklerin, özellikle de bileşik NSAIDS ibuprofenin, AD'nin tedavisi için potansiyel adaylar olarak gösterilebileceği değerlendirilmiştir. (Fang ve ark. 2022).

Dört aşamalı bir reaksiyon yoluyla 3-hidrazonoindolin-2-on iskelesine sahip yeni bir molekül olan HI 5 sentezlendiği,



Sentezlenen HI 5 bileşiğinin içsel apoptoz yoluyla belirli insan meme kanseri hücre dizileri üzerinde belirgin sitotoksik aktivite gösterdiği görülmüştür. (Al-Sanea ve ark. 2021).

Yeni, daha güvenli ve etkili bir çoklu yöntem olarak 1,3-tiazolidin-4-on iskelesi (NO-IND-TZD'ler) ile on dokuz yeni nitrik oksit salgılayan indometasin türevinin sentezlendiği, bu sentezlenen bileşiklerin anti-inflamatuar ve antioksidan etkilerin yanı sıra nitrik oksit (NO) salınımını da içerdiği, NO salma kapasitesinin mide-bağırsak yan etkileri açısından daha güvenli olduğu ve sentezlenen bileşiklerinin bu yönde umut verici olduğu görülmüştür. (Sava ve ark. 2021).



3. MATERİYAL VE YÖNTEM

3.1. Materyal

3.1.1. Kullanılan Kimyasallar

Sentez çalışmalarımızda; mutlak etanol, katı etanol, dietileter, katı etanol-dioksan, asetik asit, NaBH₄, distile su, 2- tiyofen aldehit, tiyofenkarboksilikasit hidrazit, benzohidrazit, [RuCl₂(p-simen)]₂, 2-nitroanilin, 4-nitroanilin kimyasalları kullanılmıştır.

3.1.2. Kullanılan Araç ve Gereçler

Çalışmanın sentez aşamasında kullanılan cihazların marka ve modelleri aşağıda verilmiştir. Araç gereçler de ayrıca belirtilmiştir.

NMR Spektroskopisi ve Analizi:

¹H-NMR: Sentez sonucu elde edilen bileşiklerin ¹H NMR spektrumları Elazığ Fırat Üniversitesinde Bruker marka 400 Mhz spektroskopi cihazı kullanılarak elde edilmiştir.

¹³C-APT NMR: Sentez sonucu elde edilen bileşiklerin ¹³C NMR spektrumları Elazığ Fırat Üniversitesinde, Bruker marka 100 Mhz spektroskopi cihazı kullanılarak elde edilmiştir.

FT-IR Spektroskopisi ve Analizi:

FT-IR spektrumları için Elazığ Fırat Üniversitesinde bulunan Thermo FT-IR spektrofotometre cihazı kullanıldı.

Perkin-Elmer FT-IR spektrumları için Bingöl Üniversitesi Merkezi Araştırma Laboratuvarında bulunan Perkin-Elmer FT-IR spektrofotometre cihazı kullanıldı.

Erime Noktası Tayini ve Cihazı: Bingöl Üniversitesi Organik Kimya Araştırma Laboratuvarında bulunan Stuart SMP50 marka cihaz ile katı maddelerin erime noktaları tayin edildi.

Tartım Cihazı: DenveSI-234 tartı cihazı kullanıldı.

Kurutma İşlemi: Elektro-Mag M 50 model etüv kullanıldı.

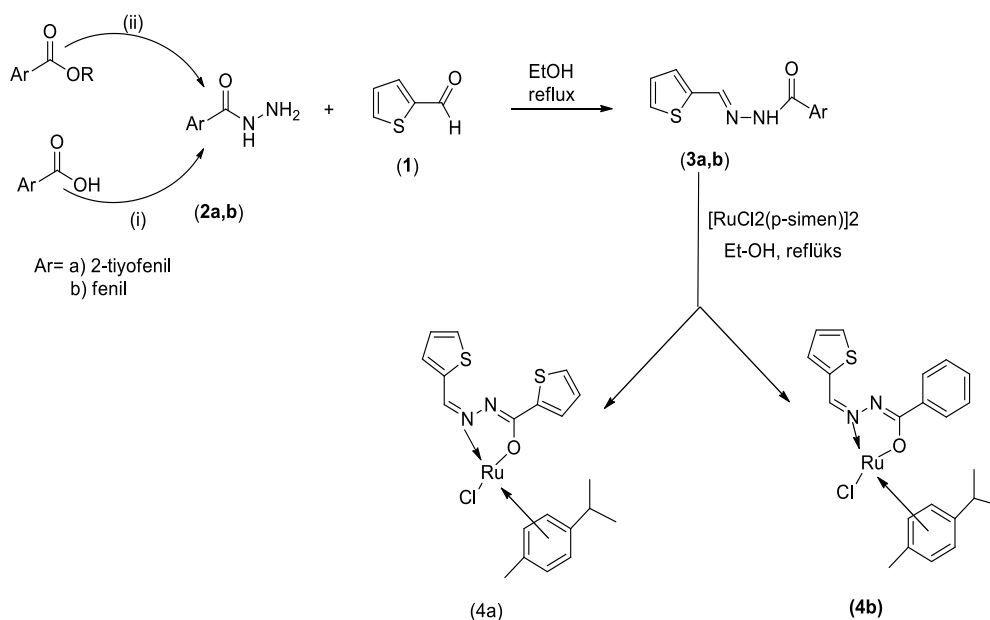
Magnetik Isıstıcı: reaksiyon ortamının ısıtılması ve karıştırılmasında kullanıldı.

Cam malzemeler: farklı ebatlarda damlatma hunileri, ayırma hunileri, huniler, balonlar, soğutucular, erlenmayerler, beherler, büretler ve kılcal borular kullanıldı.

Diğer Malzemeler: döner buharlaştırıcılar, tuz ve buz banyoları, kriyostat, 100 ve 360 °C'lik termometreler, su banyoları, ısıtıcı mantolar, termostat ve yağ banyosu kullanıldı.

3.2. Yöntem

Bu çalışmada iki dişli N, O şelat Schiff bazı ligandı içeren Ru (II) komplekslerinin sentez ve karakterizasyonu ile bunların çeşitli reaksiyonlardaki katalitik aktivitesinin incelenmesi amaçlanmaktadır. Bu amaçla sıralı gerçekleşen reaksiyon şeması Şekil 2'de gösterilmiştir.



Şekil 4. Hidrazon Temelli Rutenyum Komplekslerinin Genel Sentez Şeması

Bu çalışma kapsamında hedeflenen 4a ve 4b bileşiklerini sentezlemek için aşağıda verilen yöntemler kullanılmıştır.

3.2.1. Hidrazit Bileşiklerinin (2a,2b) Genel Sentez Yöntemi

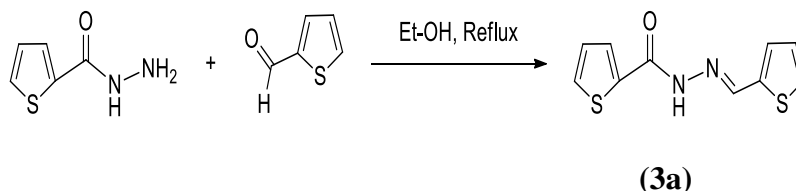
Karboksilik asit ve ester türevleri yukarıda (i) ve (ii) yoluyla (Şekil 2.)’de gösterildiği şekilde karbohidrazit türevlerine dönüştürülerek elde edilmektedir.

3.2.2. Karbohidrazon Bileşiklerinin (3a,3b) Genel Sentez Yöntemi

30 ml mutlak etanolde çözünen 1 mmol hidrazit türevi üzerine aromatik aldehit (1 mmol) ilave edilir. Birkaç damla buzlu asetik asit ilavesinden sonra reaksiyon karışımı geri soğutucu altında reaksiyon tamamlanincaya kadar kaynatılır. Çözücünün fazlası düşük basınç altında ortamdan uzaklaştırılır, oluşan katı süzülür ve soğuk dietileter ile yıkanıp kurutulur. Katı ürünler etanol, heksan, dioksan veya bunların karışımında kristallendirilir.

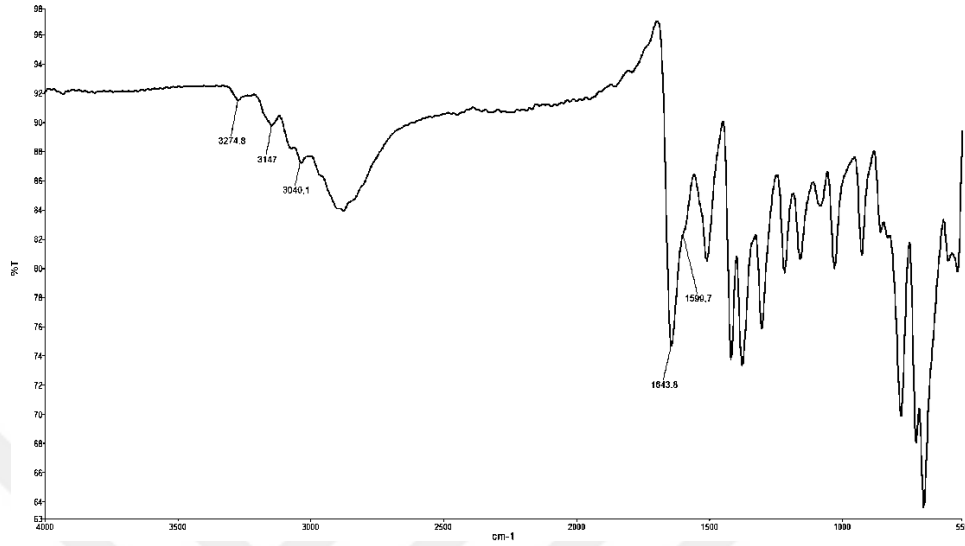
3.2.2.1. N'-(tiyofen-2-ilmetlen)tiyofen-2-karbohidrazit (3a) Ligandının Sentezi

30 ml mutlak etanolde çözünen 10 mmol tiyofenkarboksilikasit hidrazit (1.42 gr) üzerine aromatik 10 mmol 2-tiyofen aldehit (0.92 ml) ilave edilir. Birkaç damla buzlu asetik asit ilavesinden sonra reaksiyon karışımı geri soğutucu altında reaksiyon tamamlanincaya kadar kaynatılır. Çözücünün fazlası düşük basınç altında ortamdan uzaklaştırılır, oluşan katı süzülür ve soğuk dietileter ile yıkanıp kurutulur. Katı etanol-dioksan (4:1) karışımında kristallendirilir. Sentezlenen 3a ligandının verimi:%89, renk: sarı, e.n: 211-213 °C’dir.



Şekil 5. N'-(tiyofen-2-ilmetlen)tiyofen-2-karbohidrazit (3a) ligandının sentez şeması

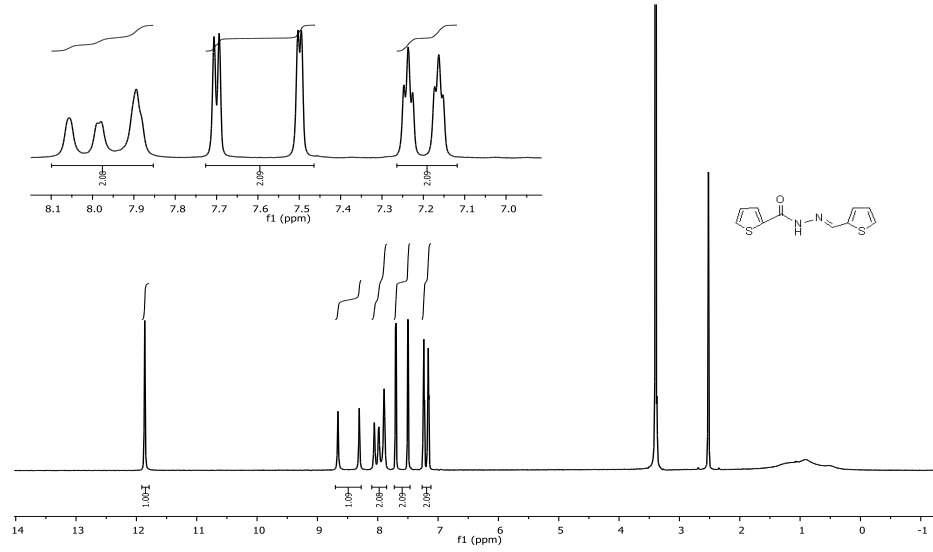
Saflaştırılan (3a) maddesinin spektral yapılarının aydınlatılması için FT-IR, ^1H -NMR ve ^{13}C -APT NMR spektroskopik yöntemlere ait grafikleri;



Şekil 6. N'-(tiyofen-2-ilmetilen)tiyofen-2-karbohidrazit (3a) molekülünün FT-IR spektrumu.

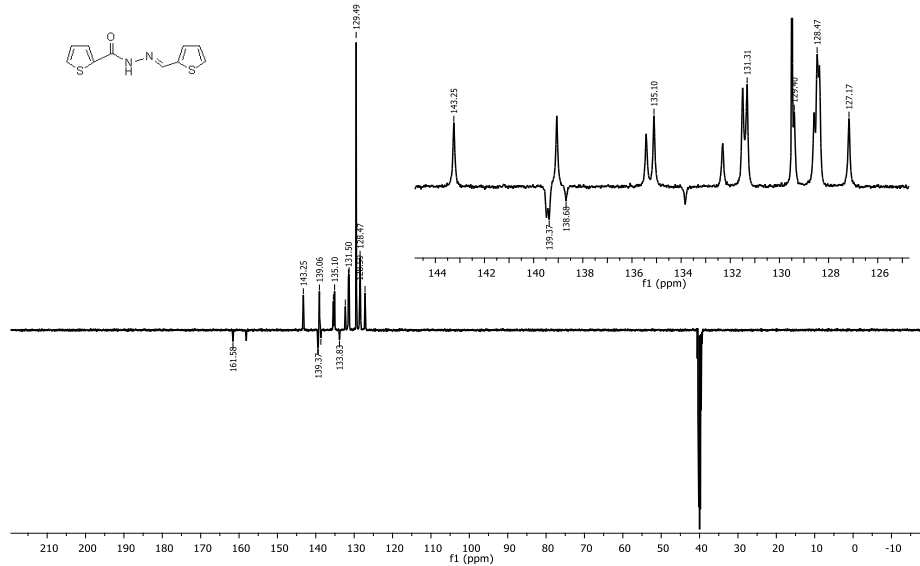
FT-IR (ATR/ cm^{-1}): 3274 (N–H asimetrik gerilme titreşimi), 3147 (N–H simetrik gerilme titreşimi), 3120-3014 (Aromatik C-H gerilme titreşimi), 1644 (C = O gerilme titreşimi (amit 1. Band), 1589 (C=N gerilme titreşimi).

Sentezi gerçekleştirilen moleküllerin FT-IR spektrumları incelendiğinde (Şekil.2) başlangıç reaktifleri (**2a,b**) olan aldehit bileşiğine ait 1720 cm^{-1} bölgesinde karbonil grubuna ait gerilme titreşimi ve $2950\text{-}2850\text{ cm}^{-1}$ bölgesinde soğurma yapan aldehit protonuna ait piklerle beraber hidrazit yapısındaki 3300 cm^{-1} de ikili NH_2 piklerinin kaybolduğu, hidrazon yapısında yer alan (**3a,b**) $3250\text{-}3160\text{ cm}^{-1}$ aralığında amit iskeletindeki simetrik ve asimetrik NH gerilme titreşimleri yanında $1610\text{-}1590\text{ cm}^{-1}$ de C=N sinyaller oluştuğu görülmektedir.



Şekil 7. N'-(tiyofen-2-ilmetilen)tiyofen-2-karbohidrazit (3a) molekülünün ^1H -NMR spektrumu

^1H -NMR (400 MHz, DMSO- d_6), ppm: 11.86 (s, NH, 1H), 8.66, 8.31 (s, N=CH, 1H), 8.10 – 7.98 (s, CO-tiyofen H₃, 1H), 7.90 (s, NC-tiyofen H₃, 2H), 7.70 (d, $J = 4.12$ Hz, CO-tiyofen-H₅, 1H). 7.50 (d, $J = 4.10$ Hz, NC-tiyofen-H₅, 1H), 7.20 (t, $J = 3.24$ Hz, CO-tiyofen-H₄, 1H). 7.16 (t, $J = 3.16$ Hz, NC-tiyofen-H₄, 1H).

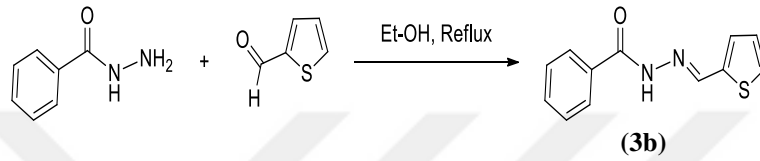


Şekil 8. N'-(tiyofen-2-ilmetilen)tiyofen-2-karbohidrazit (3a) molekülünün ^{13}C APT-NMR spektrumu

^{13}C NMR (100 MHz, DMSO- d_6) ppm: 161.58, 143.25, 139.37, 138.68, 135.10, 131.31, 129.49, 128.47, 127.17.

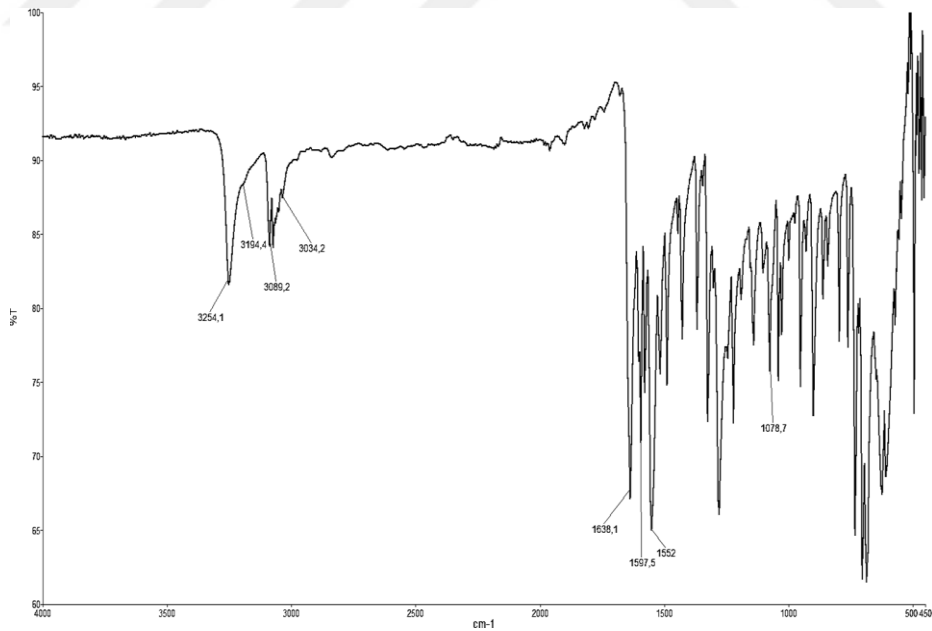
3.2.2.2 N'-(tiyofen-2-ilmetilen) Benzohidrazit Ligandının (3b) Sentezi

30 ml mutlak etanolde çözünen 10 mmol benzohidrazit (1.36 gr) üzerine aromatik 10 mmol 2-tiyofen aldehit (0.92 ml) ilave edilir. Birkaç damla buzlu asetik asit ilavesinden sonra reaksiyon karışımı geri soğutucu altında reaksiyon tamamlanıncaya kadar kaynatılır. Çözücünün fazlası düşük basınç altında ortamdaki uzaklaştırılır, oluşan katı süzülür ve soğuk dietileter ile yıkanır kurutulur. Katı etanolde kristallendirilir. Sentezlenen ligandın verimi: %85, renk: kirli beyaz, e.n: 201-204 °C'dir.

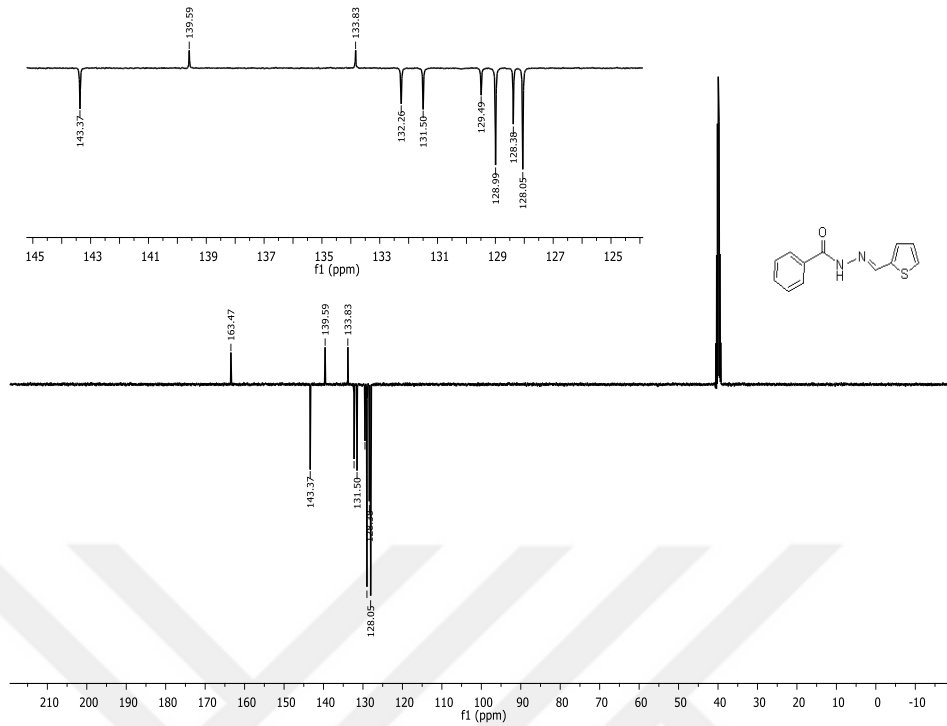


Şekil 9. N'-(tiyofen-2-ilmetilen) benzohidrazit ligandının (3b) sentez şeması

Saflaştırılan (3b) maddesinin spektral yapılarının aydınlatılması için FT-IR, ¹H-NMR ve ¹³C-APT NMR spektroskopik yöntemlere ait grafikleri;



Şekil 10. 3b molekülünün FT-IR spektrumu



Şekil 12. 3b molekülünün ¹³C APT-NMR spektrumu

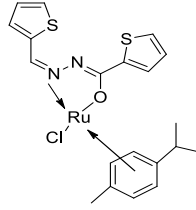
¹³C NMR (100 MHz, DMSO-d₆) ppm: 163.47, 143.37, 139.59, 133.83, 132.26, 131.50, 129.49, 128.99, 128.38, 128.05.

3.2.3. Rutenyum Komplekslerinin Genel Sentez Yöntemi

Hidrazon ligantının, [RuCl₂(p-simen)]₂ bileşiği ile etanolde geri soğutucu altında kaynatılması sonucu rutenyum kompleksleri oluşmaktadır. 3a ve 3b ligandlarından yola çıkılarak 4a ve 4b rutenyum komplekslerinin elde edilme yöntemleri sırasıyla aşağıda belirtilmiştir.

3.2.3.1. N'-(tiyofen-2-ilmetilen)tiyofen-2-karbohidrazitin Rutenyum Kompleksinin (4a) Sentezi

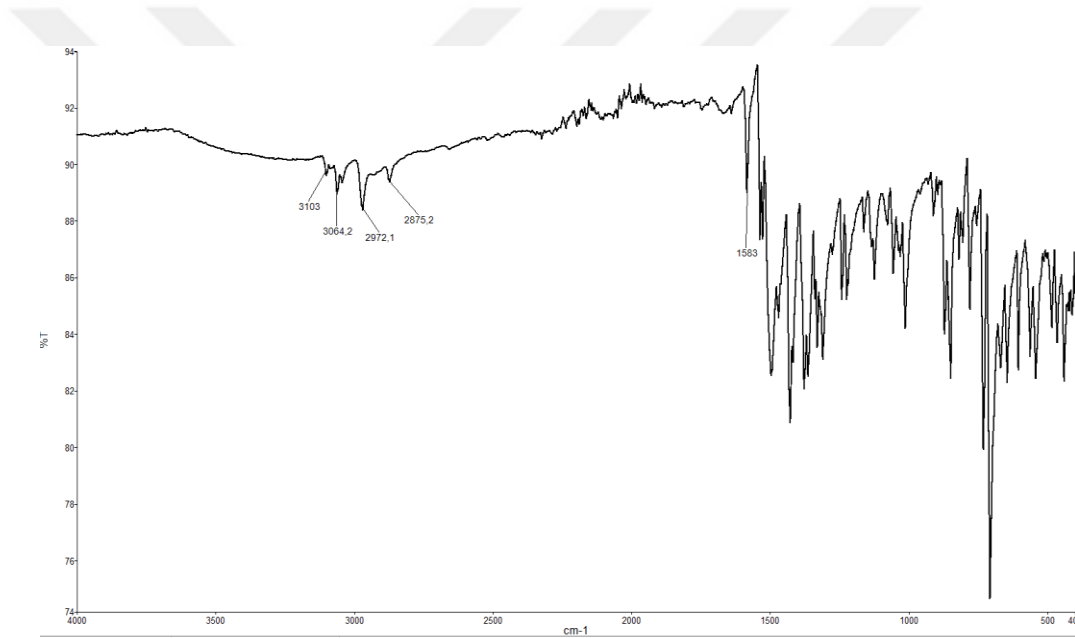
(2 mmol) uygun ligand bileşiği (3a) ve (1 mmol) [RuCl₂(p-simen)]₂ gece boyunca (15 ml) etanol içinde reflekte edildi. Süre sonunda uçucular düşük basınçta uzaklaştırıldı. Çökelti (3x10 ml) distile su ile yıkandı, ardından kalıntı etanolde yeniden kristallendirildi, süzüldü ve oda sıcaklığında kurutuldu. Elde edilen kompleksin verimi: % 76, renk: kahve rengi ve bozunma sıcaklığı: 180 °C'dir.



(4a)

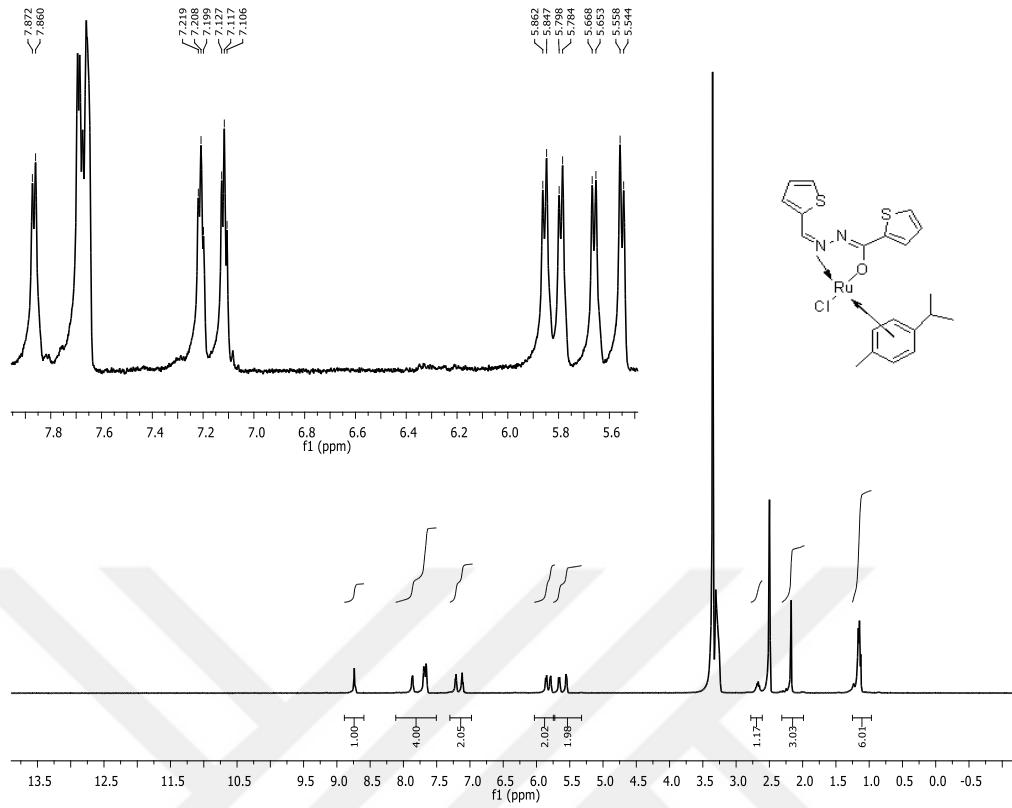
Şekil 13. N'-(tiyofen-2-ilmetilen)tiyofen-2-karbohidrazitin Rutenyum Kompleksi

Saflaştırılan (4a) maddesinin spektral yapılarının aydınlatılması için FT-IR, ^1H -NMR, ^{13}C NMR ve ESI-MS spektroskopik yöntemlere ait grafikleri;



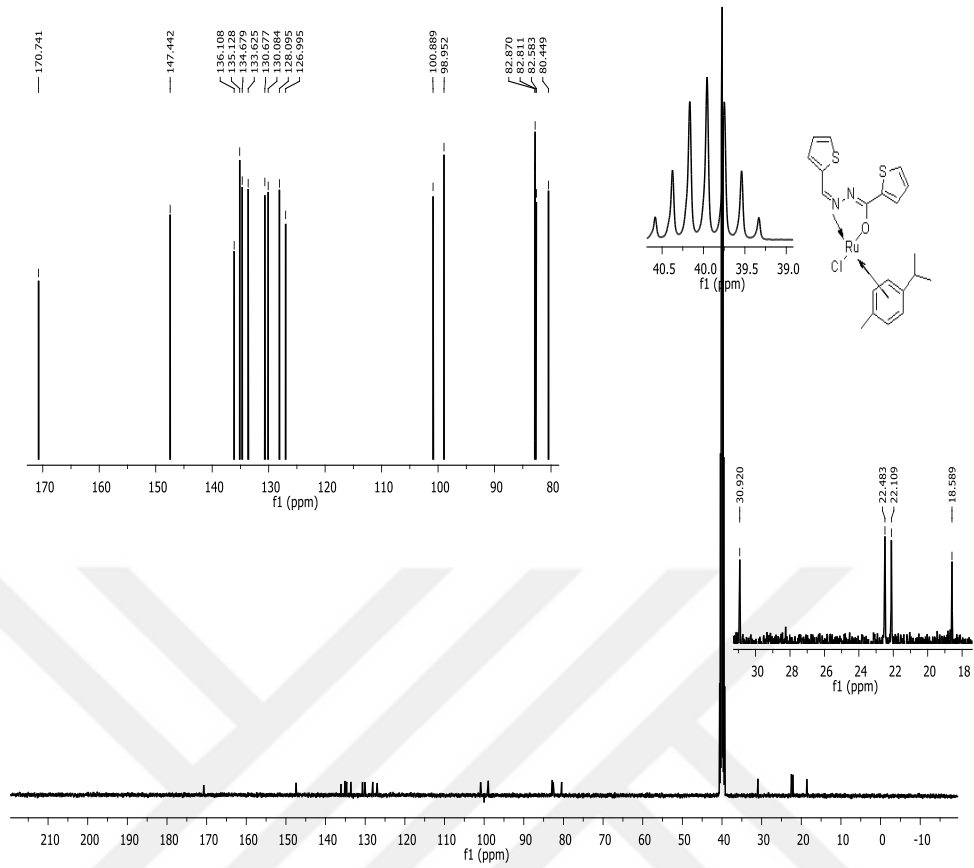
Şekil 14. N'-(tiyofen-2-ilmetilen)tiyofen-2-karbohidrazitin Rutenyum Kompleksinin (4a), FT-IR spektrumu

FT-IR (ATR/ cm^{-1}) değerleri: 3103–3041 (Aromatik C-H gerilme titreşimi), 2972-2875 (Alifatik C-H gerilme titreşimi), 1583 (C=N gerilme titreşimi) şeklindedir.



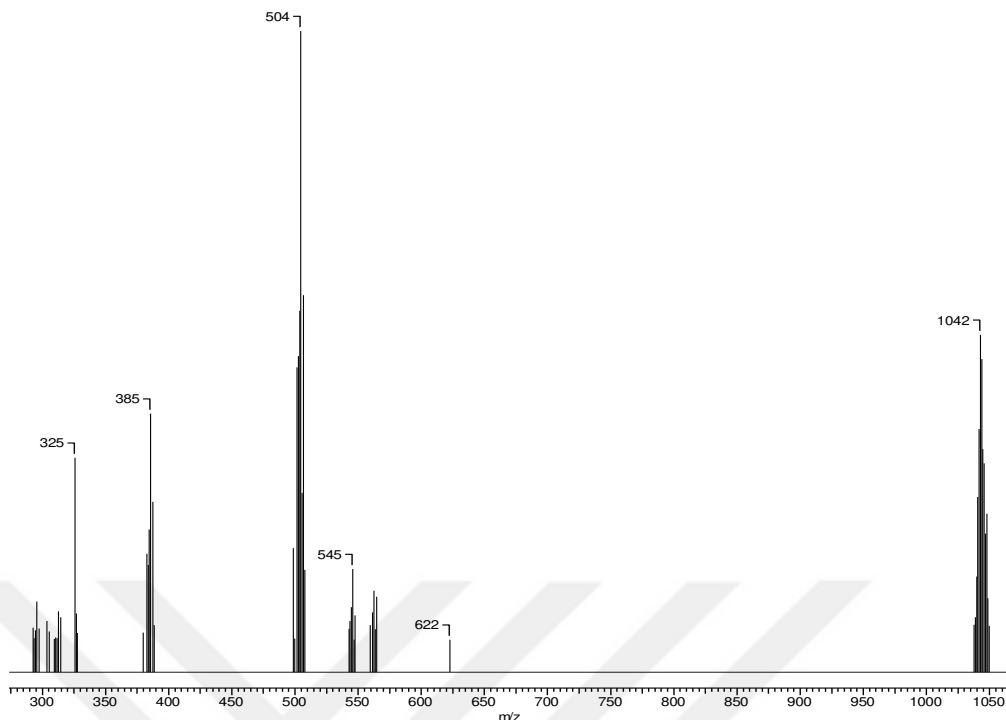
Şekil 15. N'-(tiyofen-2-ilmetilen)tiyofen-2-karbohidrazitin Rutenyum Kompleksinin (4a), ^1H -NMR spektrumu

^1H -NMR (400 MHz, DMSO- d_6), ppm: 1.16 (d, $J=6.80$ Hz, $\text{CH}-(\text{CH}_3)_2$, 6H), 2.17 (s, Ar- CH_3 , 3H), 2.62 - 2.75 (m, $\text{CH}-(\text{CH}_3)_2$, 1H), 5.55 (d, $J=5.80$ Hz, p-simen Ha, 1H), 5.66 (d, $J=5.80$ Hz, p-simen Ha¹, 1H), 5.79 (d d, $J=5.80$ Hz, p-simen Hb, 1H), 5.86 (d, $J=5.80$ Hz, p-simen Hb¹, 1H), 7.12 (t, $J=4.40$ Hz, NC-tiyofen- H_4 , 1H), 7.21 (t, $J=4.40$ Hz, CO-tiyofen- H_4 , 1H), 7.62-7.72 (m, NC-tiyofen- H_3 , CO-tiyofen- H_3 , NC-tiyofen- H_5), 7.87 (d, $J=4.80$ Hz, CO-tiyofen- H_5 , 1H), 8.74 (s, $\text{N}=\text{CH}$, 1 H)



Şekil 16. N'-(tiyofen-2-ilmetilen)tiyofen-2-karbohidrazitin Rutenyum Kompleksinin (4a), ^{13}C -NMR spektrumu

^{13}C NMR (100 MHz, DMSO-d_6) ppm: δ 170.74, 147.44, 136.11, 135.13, 134.68, 133.63, 130.68, 130.08, 128.10, 126.99, 100.89, 98.95, 82.87, 82.81, 82.58, 80.45, 34.4, 22.0 /21.7, 18.2

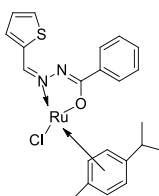


Şekil 17. N'-(tiyofen-2-ilmetilen)tiyofen-2-karbohidrazitin Rutenyum Kompleksinin (4a), ESI-MS spektrumu

Positive ESI-MS (m/z): 504 [M]⁺. Molekül ağırlığı: 505 gr/mol

3.2.3.2. N'-(tiyofen-2-ilmetilen)benzohidrazitin Rutenyum Kompleksinin (4b) Sentezi

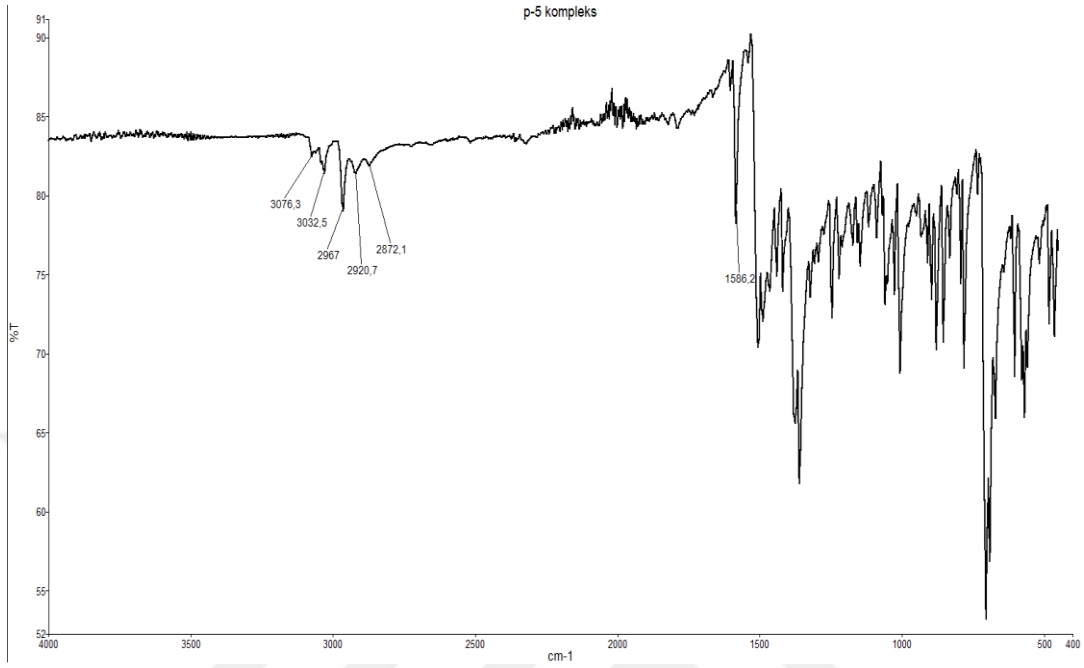
(2 mmol) uygun ligand bileşiği (3b) ve (1 mmol) [RuCl₂(p-simen)]₂ gece boyunca (15 ml) etanol içinde reflekte edildi. Süre sonunda uçucular düşük basınçta uzaklaştırıldı. Çökelti (3x10 ml) distile su ile yıkandı, ardından kalıntı etanolde yeniden kristallendirildi, süzüldü ve oda sıcaklığında kurutuldu. Elde edilen kompleksin verimi: % 72, renk: turuncu ve bozunma sıcaklığı: 200 °C'dir.



(4b)

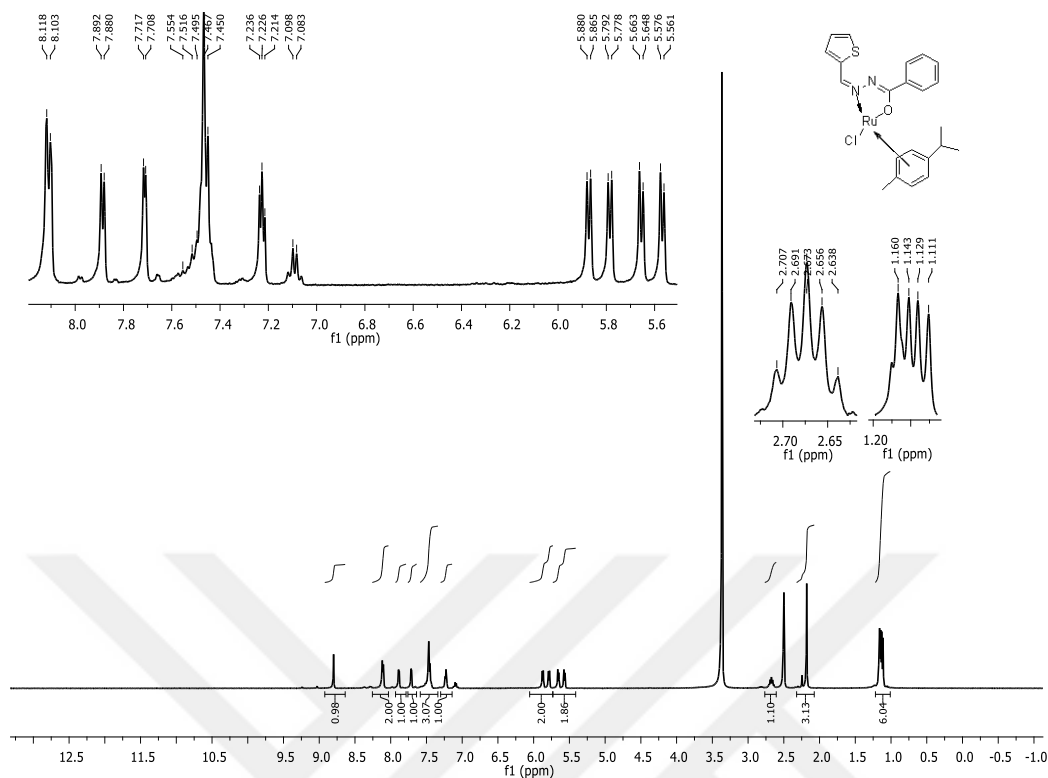
Şekil 18. N'-(tiyofen-2-ilmetilen) benzohidrazitin Rutenyum Kompleksi

Saflaştırılan (4b) maddesinin spektral yapılarının aydınlatılması için FT-IR, ^1H -NMR, ^{13}C NMR ve ESI-MS spektroskopik yöntemlere ait grafikleri;



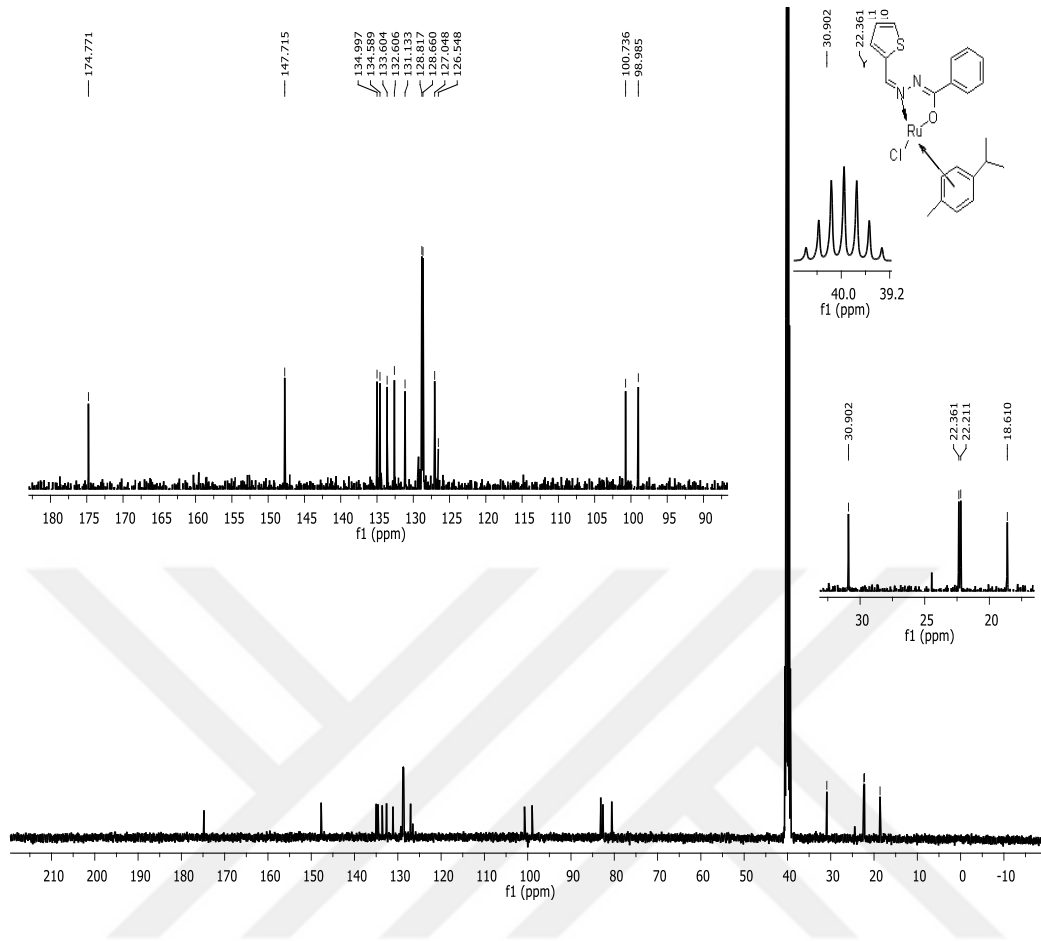
Şekil 19. N'-(tiyofen-2-ilmetilen) benzohidrazitin Rutenyum Kompleksi (4b)'nin, FT-IR spektrumu

FT-IR (ATR/ cm^{-1}) değerleri: 3076–3033(Aromatik C-H gerilme titreşimi), 2967-2872 (Alifatik C-H gerilme titreşimi), 1586 (C=N gerilme titreşimi) şeklindedir.



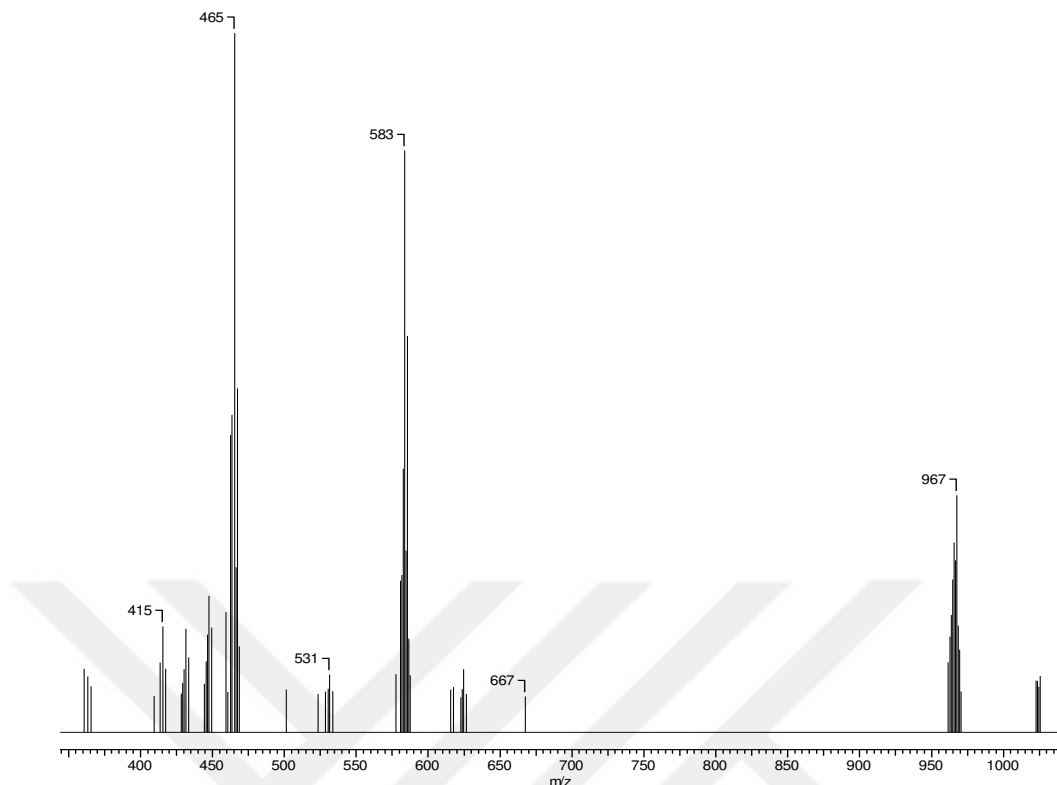
Şekil 20. N'-(tiyofen-2-ilymetilen) Benzohidrazitin Rutenyum Kompleksi (4b)'nin, ^1H -NMR spektrumu

^1H -NMR (400 MHz, DMSO- d_6) ppm: 1.20 (d, $J=6.80$ Hz, $\text{CH}-(\text{CH}_3)_2$, 6H), 2.28 (s, Ar- CH_3 , 3H), 2.64 - 2.70 (m, $\text{CH}-(\text{CH}_3)_2$, 1H), 5.57 (d, $J=6.00$ Hz, p-simen Ha, 1H), 5.65 (d, $J=6.00$ Hz, p-simen Ha¹, 1H), 5.78 (d d, $J=6.00$ Hz, p-simen Hb, 1H), 5.87 (d, $J=6.00$ Hz, p-simen Hb¹, 1H), 7.12 (t, $J=4.80$ Hz, NC-tiyofen- H_4 , 1H), 7.45-7.55 (m, Ph-Hb,c, 3H), 7.71 (d, $J=3.60$ Hz, tiyofen- H_3 , 1H), 7.85 (d, $J=4.80$ Hz, tiyofen- H_5 , 1H), 8.11 (d, $J=6.00$ Hz, Ph- H_a , 2H), 8.76 (s, $\text{N}=\text{CH}$, 1 H)



Şekil 21. N'-(tiyofen-2-ilmetilen) Benzohidrazitin Rutenyum Kompleksi (4b)'nin, ^{13}C -NMR spektrumu

^{13}C -NMR (100 MHz, DMSO-d_6) ppm: 174.77, 147.72, 135.00, 134.59, 133.60, 132.61, 131.13, 128.82, 128.66, 127.05, 126.55, 100.74, 98.99, 83.13, 82.94, 82.63, 80.59, 36.90, 22.21/22.36, 18.61.

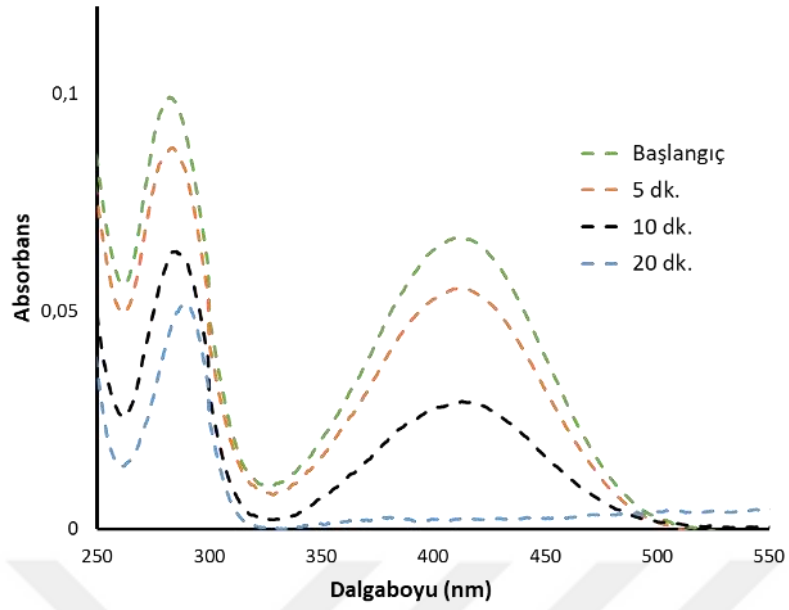


Şekil 22. N'-(tiyofen-2-iletillen) Benzohidrazitin Rutenyum Kompleksi (4b)'nin, ESI-MS spektrumu

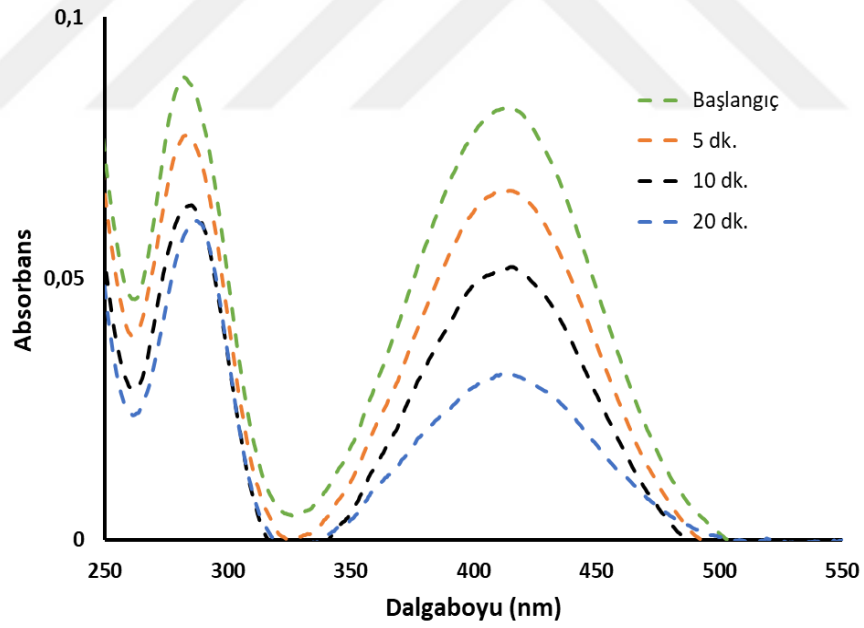
Positive ESI-MS (m/z): 499 [M]⁺.

3.2.4. Sentezlenen Rutenyum Komplekslerinin, Nitrobenzenler İle Hidrojenasyon Reaksiyonu

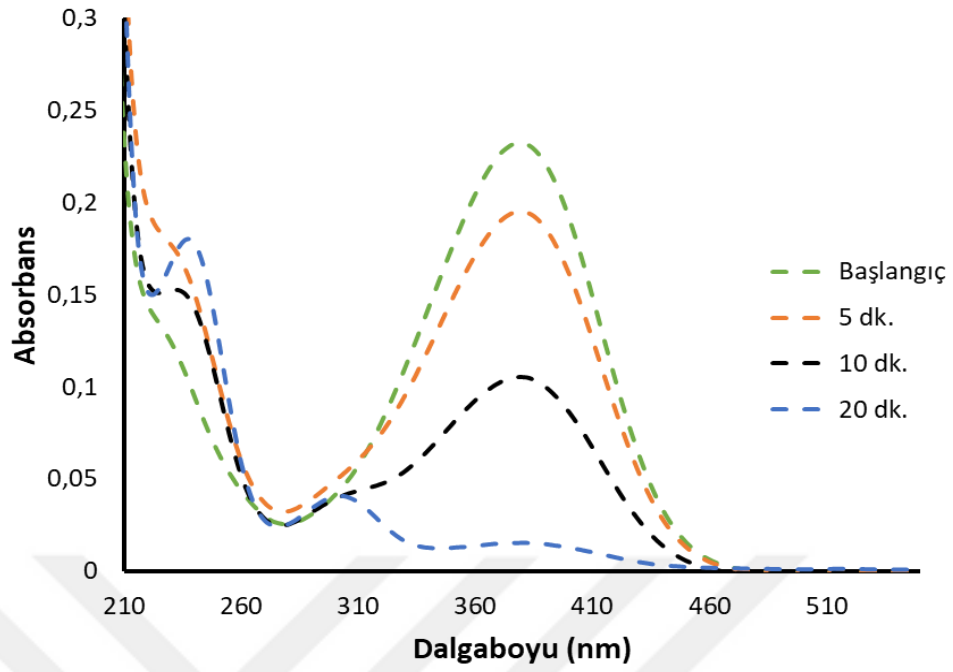
4a ve 4b, model reaksiyon prosedüründe nitroarenler 2.5×10^{-4} M (2-Nitroanilin (2NA)); 2.5×10^{-4} M (4-Nitroanilin (4NA)) ve tercih edilen miktar olarak taze 0.015 M NaBH_4 , içeren sulu bir çözeltiye 10 ml 4a ve 4b bileşiği eklenmiştir. Karışım belirlenen süreler boyunca karıştırılmış ve reaksiyon bir UV-vis spektrofotometre (Perkin-Elmer Lambda 25) kullanılarak izlenmiştir. Numune, reaksiyon süresinin ardından inorganik kalıntıları ortadan kaldırmak için tasarlanmış bir mini kolondan süzülmüştür. Katalitik performanslar, indirgeme sonrasında absorpsiyon spektrumunda kaybolan bantların karşılaştırılmasıyla belirlenmiştir. 4a ve 4b kompleks katalizörlerinin 2NA ve 4NA substratlarının hidrojenasyon katalitik tepkimelere ait zamana bağlı UV-Vis. Spektrumları (Şekil 21-24) te gösterilmiştir.



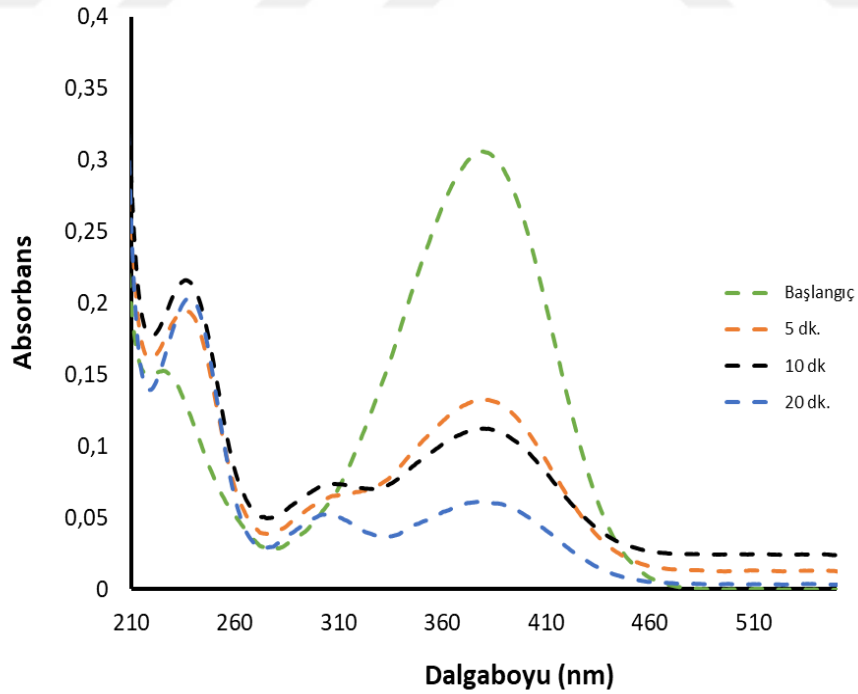
Şekil 23. (4a) kompleksi kullanılarak katalizlenen 2NA'nın hidrojenasyon tepkimesinin zamana bağlı UV-vis spektrumu



Şekil 24. (4b) kompleksi kullanılarak katalizlenen 2NA'nın hidrojenasyon tepkimesinin zamana bağlı UV-vis spektrumu



Şekil 25. (4a) kompleksi kullanılarak katalizlenen 4NA'nın hidrojenasyon tepkimesinin zamana bağlı UV-vis spektrumu



Şekil 26. (4b) kompleksi kullanılarak katalizlenen 4NA'nın hidrojenasyon tepkimesinin zamana bağlı UV-vis spektrumu

3.2.5. Sentezlenen Rutenyum Komplekslerinin (2NA) ve (4NA) Substratları İle Hidrojenasyon Tepkimesindeki Etkinlikleri

2 mg 4a ve 4b katalizörleri, model reaksiyon prosedüründe nitroarenler 2.5×10^{-4} M 2-Nitroanilin (2NA); 4-Nitroanilin (4NA) ve 0.015 M NaBH₄ (tercih edilen miktar olarak taze) içeren sulu bir çözeltiye (10 ml) eklenmiştir. Bu koşullar altında hazırlanan; 4a ve 4b kompleks katalizörlerinin 2NA ve 4NA substratlarının hidrojenasyon tepkimesindeki etkinlikleri tabloda verildiği şekilde ölçülmüştür.

Tablo 1. Sentezlenen Kompleks Katalizörler İle Substratların Belirlenen Koşullar Altındaki Katalitik Hidrojenasyonu.

Katalizör	2-Nitroanilin (2NA) Dönüşüm, %			4-Nitroanilin (4NA) Dönüşüm, %		
	5 dk.	10 dk.	20 dk.	5 dk.	10 dk.	20 dk.
4a	26	61	97	16	54	93
4b	19	37	62	57	63	80

Bu çalışmada, Tablo.1 de yer alan verilere göre; sentezlenen Ru komplekslerinin sulu ortamda 2-Nitroanilin (2NA) ve 4-Nitroanilin (4NA) substratlarının NaBH₄ varlığındaki katalitik hidrojenasyon tepkimesindeki etkinliği incelendiğinde, her iki kompleksin de 2-Nitroanilin ve 4-Nitroanilin'in NaBH₄ varlığındaki hidrojenasyon tepkimesinde etkin katalizör olduğu görülmüştür. Genel olarak bakıldığında da (4a); N'-(tiyofen-2-iletillen)tiyofen-2-karbohidrazitin Rutenyum Kompleksinin, (4b); N'-(tiyofen-2-iletillen)benzohidrazitin Rutenyum Kompleksinden hem 2-Nitroanilin hem de 4-Nitroanilin substratları için daha etkin katalizör olduğu görülmüştür.

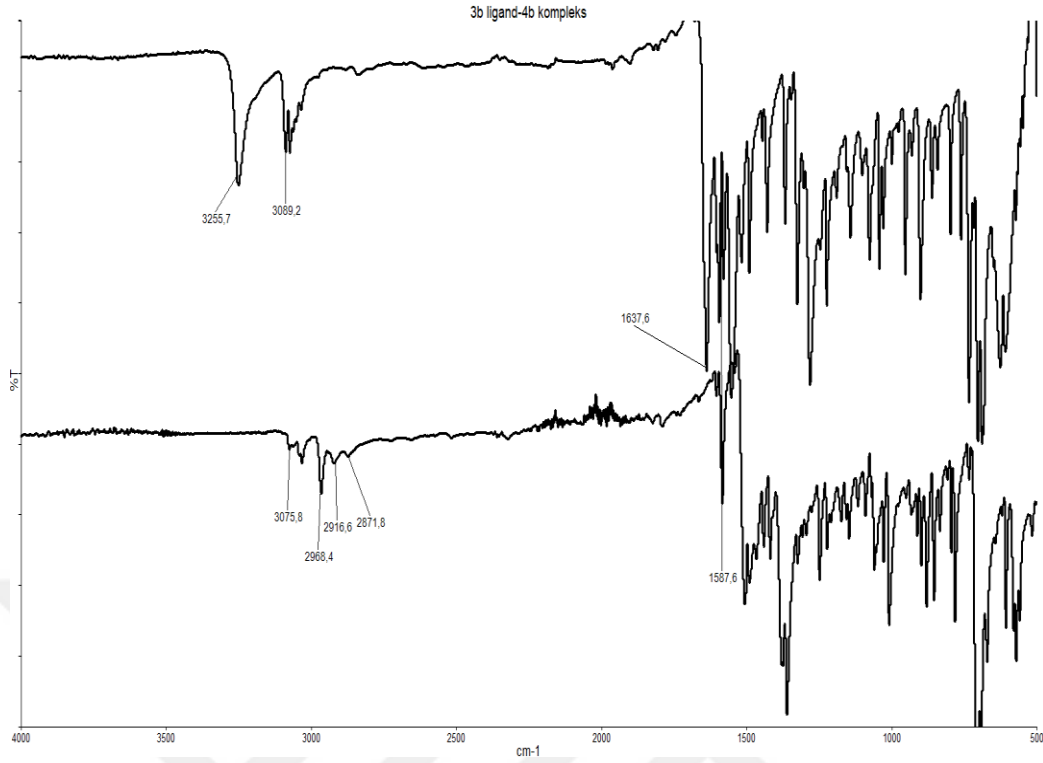
4. BULGULAR VE TARTIŞMA

Bu çalışma kapsamında karboksilik asit ve ester türevleri literatüre uygun bir şekilde korbohidrazit türevlerine dönüştürülmüştür. Karbohidrazitlerin aromatik aldehitlerle reaksiyonu tipik amin türevlilerinin aldehitler ile kondenzasyon tepkimesinde olduğu gibi uç azottaki elektron çiftinin asit katalizli ortamda aldehit karboniline katılmasıyla oluşmuştur. Hidrazon ligantlarının, $[\text{RuCl}_2(p\text{-simen})]_2$ bileşiği ile etanolde geri soğutucu altında kaynatılması ile hedeflenen hidrazon temelli rutenyum kompleksleri elde edilmiştir.

Elde edilen bileşikler uygun çözücü veya çözücü karışımında kristalize edilerek, erime noktaları tayin edilmiştir. Kristalize edilerek saflaştırılan nihai maddelerin spektral yapılarının aydınlatılması FT-IR, $^1\text{H-NMR}$, $^{13}\text{C-APT NMR}$ ve LC/MSMS spektroskopik yöntemler kullanılarak gerçekleştirilmiştir.

4.1. FT-IR Spektrumlarının Değerlendirilmesi

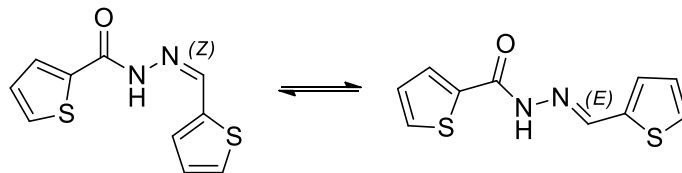
Ligant bileşikleriyle $[\text{RuCl}_2(p\text{-simen})]_2$ tepkimelerinden oluşan (4a,b) kompleks yapılarda karbonil ($1642, 1637 \text{ cm}^{-1}$) ve NH ($3276-3154 \text{ cm}^{-1}$) sinyalleri kaybolmuş $2950-2850 \text{ cm}^{-1}$ bölgesinde simen molekülüne ait alifatik CH gerilme bantları oluşmuştur. FT-IR spektrumlarında kaybolduğu buda ligant ile metalin oluşturduğu kompleks yapı ile uyumunu açıkça ortaya koymaktadır. (Şekil.26)

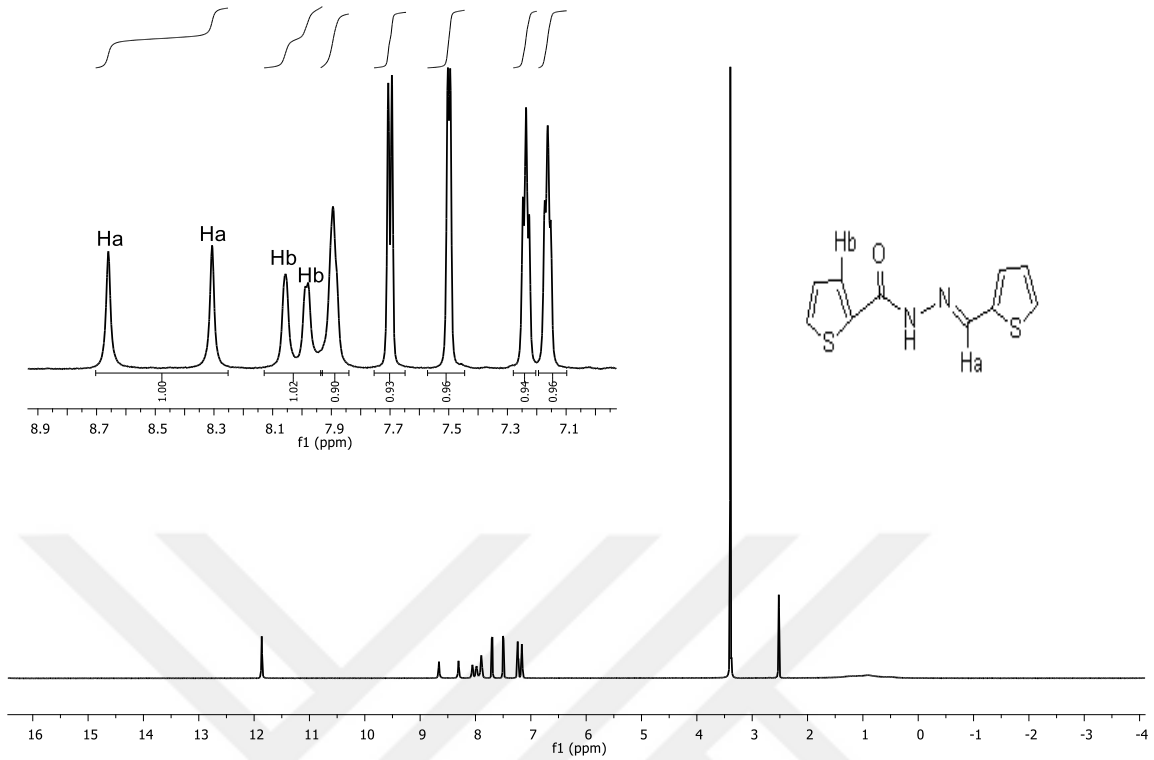


Şekil 27. 3b ligandı ile 4b kompleksinin FT-IR spektrumu karşılaştırılması

4.2. ^1H NMR Spektrumlarının Değerlendirilmesi

Çalışmada elde edilen ^1H -NMR verileri incelendiğine, en belirleyici piklerin amit H (CO-NH) ile azometin grubuna ait H(N=CH) 'den oluştuğu, başlangıç reaktifi olarak kullanılan moleküllere ait 9.8 ppm civarında aromatik aldehite ait omuz şeklindeki proton piki ile NH_2 protonlarına ait sinyallerin kaybolması, 8.70 ppm civarında N=CH sinyali oluşumu, yapı ile uyumlu olduğunun göstergesidir. N'-(tiyofen-2-ilmetilen)tiyofen-2-karbohidrazit (3a) bileşiğine ait 8.66, 8.31 ppm de görünen azometin grubuna ait N=CH singlet pikleri (steroizomerik yapıdan dolayı ikili pikler) literatürle uyum içindedir.





Şekil 28. 3b ligandı ile 4b kompleksinin ¹H-NMR spektrumu karşılaştırılması

Ligantlara ait (3a,b) 11.85 ppm bölgesinde çıkan NH protonuna ait sinyal enol-keto tautomer dengesi üzerinden enol formu üzerinde metal ile etkileşime girerek kompleks yapı (4a,b) oluşmuştur. NH sinyalinin gözlenmemesi spektrumun önerilen yapı ile uyum içerisinde oluşunun bir diğer kanıtıdır.

Ayrıca 3a bileşiğine ait 8.66, 8.31 (s, N=CH, 1H) pikler metal bağlanması ile stereoizomerlik beklendiği gibi ortadan kaybolmuş ve kompleks yapı olan 4a bileşiğinde CH=N sinyali 8.74 ppm de singlet olarak ortaya çıkmıştır. Diğer yapılarda da metal bağlanma sonucu yaklaşık 1 ppm yüksek alana bir kaymanın varlığı literatüre uygunluk gösterir.

4.3. ¹³C NMR Spektrumlarının Değerlendirilmesi

¹³C-APT NMR spektrumları incelediğinde, hidrazon ligantlarına ait 161-163 ppm civarındaki karbonil grubunun varlığına (3a bileşiğinde stereoizomerik durumdan dolayı ikili pik), 143-137 ppm bant aralığına karşılık gelen stereoizomerik iki pik ürün oluşumunun varlığına ait azometin karbonunun (-N=C) varlığına delildir.

3a ve 3b bileşiklerinin metal bağlanması sonucunda oluşan kompleks yapıda (4a ve 4b) stereoizomerizasyonun kaybolduğu görülmüştür. Ayrıca karbonil karbonu yaklaşık 10 ppm, azometin karbonu 4 ppm düşük alana kaydığı tespit edilmiştir. Kütle spektrumları incelendiğinde 4a kompleksinin moleküller iyon piki 504 (hesaplanan molekül ağırlığı 505gr/mol), 4b kompleksinin moleküller iyon piki 465 (hesaplanan molekül ağırlığı 499gr/mol) bölgesinde çıkmıştır, Klor molekülünün yapıdan ayrıldığı kütle spektrumu yapı ile uyum içerisindedir.



5. SONUÇLAR VE ÖNERİLER

Sentezlenen 4a ve 4b rutenyum komplekslerinin, sulu ortamda 2-Nitroanilin ve 4-Nitroanilin substratlarıyla, NaBH_4 varlığında gerçekleşen katalitik hidrojenasyon tepkimesindeki etkinliği incelendiğinde, 4a ve 4b komplekslerinin hidrojenasyon tepkimesinde etkin katalizör olduğu Tablo 1.'de ölçülen verilerle kanıtlanmıştır.

Komplekslerin katalitik aktiviteleri kıyaslandığında ise, 4a kompleksinin sulu ortamda 2-Nitroanilin ve 4-Nitroanilin substratlarıyla, NaBH_4 varlığında gerçekleşen katalitik hidrojenasyon tepkimesindeki katalitik etkinliğinin 4b kompleksinden daha fazla olduğu görülmüştür.

Dolayısıyla sentezlediğimiz her iki Ru kompleksinin de, bu koşullarda gerçekleşen tepkimelerde katalizör olarak kullanılabileceği ve bu alanda yürüyen tüm reaksiyonlara hız kazandırması bakımından, avantaj sağlayacağı değerlendirilmektedir.

KAYNAKLAR

Ackermann, L. (2011). Carboxylate-Assisted Transition-Metal-Catalyzed C–H Bond Functionalizations: Mechanism and Scope. *Chemical Reviews*, 111(3), 1315-1345. doi: 10.1021/cr100412j.

Al-Sanea, M. M., Obaidullah, A. J., Shaker, M. E., Chilingaryan, G., Alanazi, M. M., Alsaif, N. A., Alkahtani, H. M., ... and Abdelgawad, M. A. (2021). A New CDK2 Inhibitor with 3-Hydrazonoindolin-2-One Scaffold Endowed with Anti-Breast Cancer Activity: Design, Synthesis, Biological Evaluation, and In Silico Insights. *Molecules* 2021, 26, 412.

Altıntop, M. D., Akalın, Ç. G., Yılmaz, S. N., Ertorun, I., Can, B., Sever, B., Temel, H. E., ... and Özdemir, A. (2023). Discovery of Small Molecule COX-1 and Akt Inhibitors as Anti-NSCLC Agents Endowed with Anti-Inflammatory Action. *International Journal of Molecular Sciences*, 24, 2648.

Amao, Y. (2003). Probes and Polymers for Optical Sensing of Oxygen. *Microchimica Acta*, 143(1), 1-12. doi: 10.1007/s00604-003-0037-x.

Arslan, A. (2005). Geçiş Metallerinin Kompleksleri Halinde Analizi.

Beletskaya, I. P., ve Cheprakov, A. V. (2000). The heck reaction as a sharpening stone of palladium catalysis. *Chemical Reviews*, 100(8), 3009-3066. doi: 10.1021/cr9903048.

Bhunora, S., Mugo, J., Bhaw-Luximon, A., Mapolie, S., Van, W. J., Darkwa, J., and Nordlander, E. (2011). The use of Cu and Zn salicylaldimine complexes as catalyst precursors in ring opening polymerization of lactides: ligand effects on polymer characteristics. *Applied Organometallic Chemistry*, 25(2), 133-145. doi: 10.1002/aoc.1728.

Binder, J. B., Guzei, I. A., and Raines, R. T. (2007). Salicylaldimine ruthenium alkylidene complexes: Metathesis catalysts tuned for protic solvents. *Advanced Synthesis & Catalysis*, 349(3), 395-404. doi: 10.1002/adsc.200600264.

Canal-Martín, A., Navo, C. D., Elena, S. E., Molero, D., Jiménez-Osés, G. and Fernández, C. R. P. (2021). Nucleophilic catalysis of p-substituted aniline derivatives in acylhydrazone formation and Exchange. *Organic & Biomolecular Chemistry*, 19.

Carbonaro, L., Isola, M., Liuzzo, V., Marchetti, F., Balzano, F., Pomelli, C. S., and Raffaelli, A. (2001). Self-assembly of nickel(II) complexes of new bis-bidentate Schiff base ligands. *European Journal of Inorganic Chemistry* (2), 353-357.

Chanda, T., Chowdhury, S., Anand, N., Koley, S., Gupta, A. and Singh, M. A. (2015). Synthesis of 3-hydroxyindanones via potassium salt of amino acid catalyzed regioselective

intramolecular aldolization of orthodiacylbenzenes. *Tetrahedron Letters*, 56 (2015) 981–985.

Chen, Q. A., Ye, Z. S., Duan, Y., and Zhou, Y. G. (2013). Homogeneous palladium-catalyzed asymmetric hydrogenation. *Chemical Society Reviews*, 42(2), 497-511. doi: 10.1039/C2CS35333D.

Cozzi, G. P. (2004). Metal-Salen Schiff base complexes in catalysis: practical aspects. *Chemical Society Reviews*, 33(7), 410-421. doi: 10.1039/B307853C.

Dandamudi, A., Seibel, W., Tourdot, B., Cancelas, J. A., Akbar, H. and Zheng, Y. (2023). Structure–Activity Relationship Analysis of Rhosin, a RhoA GTPase Inhibitor, Reveals a New Class of Antiplatelet Agents. *International Journal of Molecular Sciences*. 24, 4167.

Dayan, S. ve Kalaycioglu, N. O. (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. doi: 10.1002/aoc.2938.

Emslie, D. J. H., Piers, W. E., Parvez, M., and McDonald, R. (2002). Organometallic Complexes of Scandium and Yttrium Supported by a Bulky Salicylaldimine Ligand. *Organometallics*, 21(20), 4226-4240. doi: 10.1021/om020382c.

Engle, K. M. and Yu, J. Q. (2013). Developing Ligands for Palladium(II)-Catalyzed C–H Functionalization: Intimate Dialogue between Ligand and Substrate. *The Journal of Organic Chemistry*, 78(18), 8927-8955. doi: 10.1021/jo400159y.

Fang, L., Shen, S., Liu, Q., Liu, Z. and Zhao, J. (2022). Combination of NSAIDs with donepezil as multi-target directed ligands for the treatment of Alzheimer's disease. *Bioorganic & Medicinal Chemistry Letters*. 75 (2022) 128976.

Govender, P., Renfrew, A. K., Clavel, C. M., Dyson, P. J., Therrien, B. and Smith, G. S. (2011). Antiproliferative activity of chelating N,O- and N,N-ruthenium(ii) arene functionalised poly(propyleneimine) dendrimer scaffolds. *Dalton Transactions*, 40(5), 1158-1167. doi: 10.1039/C0DT00761G.

Göttker-Schnetmann, I., Wehrmann, P., Röhr, C., and Mecking, S. (2007). Substituent Effects in (κ^2 -N,O)-Salicylaldiminato Nickel(II)–Methyl Pyridine Polymerization Catalysts: Terphenyls Controlling Polyethylene Microstructures. *Organometallics*, 26(9), 2348-2362. doi: 10.1021/om0611498.

Grätzel, M. (2003). Dye-sensitized solar cells. *Journal of Photochemistry and Photobiology C: Photochemistry Reviews*, 4(2), 145-153. doi: [https://doi.org/10.1016/S1389-5567\(03\)00026-1](https://doi.org/10.1016/S1389-5567(03)00026-1).

Grell, Y., Xie, X., Ivlev, S. I. and Meggers, E. (2021). Enantioselective α -Fluorination and α -Chlorination of N-Acyl Pyrazoles Catalyzed by a Non-C2-Symmetric Chiral-at-Rhodium Catalyst. *ACS Catalysis*. 11 (18), 11396-11406, DOI: 10.1021/acscatal.1c02901.

Gunnaz, S., Ozdemir, N., Dayan, S., Dayan, O., and Cetinkaya, B. (2011). Synthesis of Ruthenium(II) Complexes Containing Tridentate Triamine ('(NNN)over-cap ') and Bidentate Diamine Ligands ((NN)over-cap '): as Catalysts for Transfer Hydrogenation of Ketones. *Organometallics*, 30(15), 4165-4173. doi: 10.1021/om200470p.

Gurbuz, N., Ozdemir, I., Demir, S., and Cetinkaya, B. (2004). Improved palladium-catalyzed coupling reactions of aryl halides using saturated N-heterocarbene ligands. *Journal of Molecular Catalysis a-Chemical*, 209(1-2), 23-28. doi: 10.1016/j.molcata.2003.08.002.

Haider, K., Sharma, S., Pokharel, Y. R., Das, S., Joseph, A., Najmi, A. K., and Yar, M. S. (2022). Synthesis, biological evaluation, and in silico studies of indole-tethered pyrazoline derivatives as anticancer agents targeting topoisomerase II α . *Drug Development Research*, 83:1555–1577.

Hédouin, J., Schneider, C., Gillaizeau, I., and Hoarau, C. (2018). Palladium-Catalyzed Domino Allenamide Carbopalladation/Direct C–H Allylation of Heteroarenes: Synthesis of Primprinine and Papaverine Analogues. *Organic Letters*. 20(19), 6027-6032, DOI: 10.1021/acs.orglett.8b02365.

Kalyanasundaram, K., and Grätzel, M. (1998). Applications of functionalized transition metal complexes in photonic and optoelectronic devices. *Coordination Chemistry Reviews*, 177(1), 347-414. doi: [https://doi.org/10.1016/S0010-8545\(98\)00189-1](https://doi.org/10.1016/S0010-8545(98)00189-1).

Kharanekoa, A. O., Pekhtereva, T. M., and Kharaneko, O. I. (2020). Heterocyclizations of Di- and Tricarbonyl Indole Derivatives. Synthesis of β -Carbolines, 3*H*-[1,2,5]Triazepino-[5,4-*a*]indol-4(5*H*)-one, and 5,10-Dihydro[1,2]diazepino-[4,5-*b*]indol-4(3*H*)-one. *Litvinenko Institute of Physical Organic and Coal Chemistry, Donetsk, Russian Journal of Organic Chemistry*, Vol. 56, No. 1, p. 95–104.

Kumar, N., Asija, S., Deswal, Y., Saroya, S., Kumar, A and Devi, J. (2022). Organotin (IV) complexes derived from hydrazone ligands: Synthesis, spectral analysis, antimicrobial and molecular docking studies. *Phosphorus, Sulfur, and Silicon and the Related Elements*, VOL. 197, NO. 9, 952–963.

Lai, Y. C., Chen, H. Y., Hung, W. C., Lin, C. C. and Hong, F. E. (2005). Palladium catalyzed Suzuki cross-coupling reactions using N,O-bidentate ligands. *Tetrahedron*, 61(40), 9484-9489. doi: <https://doi.org/10.1016/j.tet.2005.08.005>.

Lazarević, T., Rilak, A., and Bugarčić, Ž. D. (2017). Platinum, palladium, gold and ruthenium complexes as anticancer agents: Current clinical uses, cytotoxicity studies and future perspectives. *European Journal of Medicinal Chemistry*, 142, 8-31. doi: <https://doi.org/10.1016/j.ejmech.2017.04.007>.

Lee, C. L., Lin, Y. F., Jiang, M. T., Lu, W. Y., Vandavasi, J. K., Wang, L. F. and Chen, H. Y. (2017). Improvement in Aluminum Complexes Bearing Schiff Bases in Ring-Opening Polymerization of ϵ -Caprolactone: A Five-Membered-Ring System. *Organometallics*, 36(10), 1936-1945. doi: 10.1021/acs.organomet.7b00068.

Lee, D. S., Gau, C. W., Chen, Y. Y., and Lu, T. J. (2016). Asymmetric addition of phenylacetylene to aldehydes catalyzed by complex of O-sulfonyl camphor derivatives and titanium. *Applied Organometallic Chemistry*, 30(4), 242-246. doi: 10.1002/aoc.3423.

Li, Q., Zheng, S., Xu, Y., Xue, H. and Pang, H. (2018). Ruthenium based materials as electrode materials for supercapacitors. *Chemical Engineering Journal*, 333, 505-518. doi: <https://doi.org/10.1016/j.cej.2017.09.170>.

Li, W., Sun, H., Chen, M., Wang, Z., Hu, D., Shen, Q., and Zhang, Y. (2005). Synthesis of Salicylaldiminato-Functionalized N-Heterocyclic Carbene Complex of Nickel(II) and Its Catalytic Activity for Styrene Polymerization. *Organometallics*, 24(24), 5925-5928. doi: 10.1021/om050612y.

Littke, A. F. and Fu, G. C. (2002). Palladium-catalyzed coupling reactions of aryl chlorides. *Angewandte Chemie-International Edition*, 41(22), 4176-4211. doi: Doi 10.1002/1521-3773(20021115)41:22<4176::Aid-Anie4176>3.0.Co;2-U.

Maurya, M. R. and Kumar, N. (2015). Sodium bicarbonate assisted oxidation, by H₂O₂, of styrene and cyclohexene using polymer grafted dioxidomolybdenum(VI) complex as a catalyst. *Journal of Molecular Catalysis A: Chemical*. 406, 204–212.

Mecking, S. (2001). Olefin polymerization by late transition metal complexes - A root of Ziegler catalysts gains new ground. *Angewandte Chemie-International Edition*, 40(3), 534-540.

Miyaura, N. and Suzuki, A. (1995). Palladium-Catalyzed Cross-Coupling Reactions of Organoboron Compounds. *Chemical Reviews*, 95(7), 2457-2483. doi: 10.1021/cr00039a007.

Nejati, K., Rezvani, Z. and Massoumi, B. (2007). Syntheses and investigation of thermal properties of copper complexes with azo-containing Schiff-base dyes. *Dyes and Pigments*, 75(3), 653-657. doi: <https://doi.org/10.1016/j.dyepig.2006.07.019>.

Nicolaou, K. C., Bulger, P. G. and Sarlah, D. (2005). Palladium-catalyzed cross-coupling reactions in total synthesis. *Angewandte Chemie-International Edition*, 44(29), 4442-4489. doi: 10.1002/anie.200500368.

Nomura, N., Aoyama, T., Ishii, R., and Kondo, T. (2005). Salicylaldimine–Aluminum Complexes for the Facile and Efficient Ring-Opening Polymerization of ϵ -Caprolactone. *Macromolecules*, 38(13), 5363-5366. doi: 10.1021/ma050606d.

Noyori, R. (2002). Asymmetric catalysis: Science and opportunities (Nobel lecture). *Angewandte Chemie-International Edition*, 41(12), 2008-2022. doi: Doi 10.1002/1521-3773(20020617)41:12<2008::Aid-Anie2008>3.0.Co;2-4.

Oter, O., Ertekin, K., Dayan, O. ve Cetinkaya, B. (2008). Photocharacterization of novel ruthenium dyes and their utilities as oxygen sensing materials in presence of perfluorochemicals. *Journal of Fluorescence*, 18(2), 269-276. doi: 10.1007/s10895-007-0258-1.

Ozdemir, I., Yigit, M., Cetinkaya, E. ve Cetinkaya, B. (2004). Synthesis of arylacetic acid derivatives from diethyl malonate using in situ formed palladium(1,3-dialkylimidazolidin-2-ylidene) catalysts. *Tetrahedron Letters*, 45(30), 5823-5825. doi: 10.1016/j.tetlet.2004.06.012.

Park, H., Reddy, D. A., Kim, Y., Lee, S., Ma, R., Lim, M. and Kim, T. K. (2017). Hydrogenation of 4-nitrophenol to 4-aminophenol at room temperature: Boosting palladium nanocrystals efficiency by coupling with copper via liquid phase pulsed laser ablation. *Applied Surface Science*, 401, 314-322. doi: <https://doi.org/10.1016/j.apsusc.2017.01.045>.

Perry, M. C. and Burgess, K. (2003). Chiral N-heterocyclic carbene-transition metal complexes in asymmetric catalysis. *Tetrahedron-Asymmetry*, 14(8), 951-961. doi: Pii S0957-4166(03)00037-5 Doi 10.1016/S0957-4166(03)00037-5.

Powell, M. T., Hou, D. R., Perry, M. C., Cui, X. H. and Burgess, K. (2001). Chiral imidazolylidene ligands for asymmetric hydrogenation of aryl alkenes. *Journal of the American Chemical Society*, 123(36), 8878-8879. doi: 10.1021/ja016011p.

Soğukömeroğulları, H. G. ve Başaran, E. (2022), Hidrazon Türevi Yeni Fe (II), Co (II) ve Cu (II) Komplekslerinin Sentezi ve Karakterizasyonu.

Taha, M., Aldhamin, E. A. J., Almandil, N. B., Anouar, E. H., Uddin, N., Alomari, M., ... and Ibrahim, M. (2020). Synthesis of indole based acetohydrazide analogs: their *in vitro* and *in silico* thymidine phosphorylase studies. *Bioorganic Chemistry* 103745.

Taha, M., Ismail, S., Imran, S., Almandil, N. B., Alomari, M., Rahim, F., ... and Khan, K. M. (2022). Synthesis of new urease enzyme inhibitors as antiulcer drug and computational study. *Journal of Biomolecular Structure and Dynamics*, 40, NO. 18, 8232–8247.

Ye, Y., Suo, Y., Yang, F., Yang, Y. and Han, L. (2015). Microwave-assisted synthesis and molecular recognition properties of novel indole acylhydrazone receptors. Northwest Institute of Plateau Biology, Chinese Academy of Sciences, Xining 810001, P. R. China, University of Chinese Academy of Sciences, Beijing 100049, P. R. China, *Journal Of Chemical Research*.

Zhu, J. S., Larach, J. M., Tombari, R. J., Gingrich, P. W., Bode, S. R., Tuck, J. R., ... and Olson, D. E. (2019). A Redox Isomerization Strategy for Accessing Modular Azobenzene Photoswitches with Near Quantitative Bidirectional Photoconversion. *Organic Letters* 21 (21), 8765-8770, DOI: 10.1021/acs.orglett.9b03387.

Zhu, Z. Q., Shen, Y., Liu, J. X., Tao, J. Y., and Shi, F. (2017). Enantioselective Direct α -Arylation of Pyrazol-5-ones with 2-Indolylmethanols via Organo-Metal Cooperative Catalysis. *School of Chemistry and Material Science, Jiangsu Normal University, Xuzhou 221116, China*, 19, 7, 1542–1545.