

T.C.  
ERCIYES ÜNİVERSİTESİ  
BİLİMSEL ARAŞTIRMA PROJELERİ  
KOORDİNASYON BİRİMİ



**N-KOORDİNE SÜLFONAMİT İŞLEVSEL GRUPLU RUTENYUMII  
BİLEŞİKLERİNİN ÜRETİMİ VE NİTROARENLERİN İNDİRGENME  
TEPKİMELERİNDEKİ KATALİTİK DAVRANIŞLARI**

**Proje No: FHD-2015-6085**

Hızlı Destek Projesi

**SONUÇ RAPORU**

**Proje Yürütücüsü:**

Prof. Dr. Nilgün ÖZPOZAN  
Fen Fakültesi/Kimya

Araş. Gör. Serkan DAYAN  
Yüksek Kimyager Nilgün KAYACI

Ekim 2016

KAYSERİ



## İÇİNDEKİLER

İÇİNDEKİLER.....	iii
ŞEKİLLER LİSTESİ.....	iv
TABLolar LİSTESİ.....	vi
TEŞEKKÜRLER .....	vii
GENEL BİLGİLER .....	3
1. Sülfonamidler ve Özellikleri.....	3
2. Nitroarenlerin İndirgenmesi .....	3
A. Benzensülfonamid ligantlarının ve bu ligatların Ru-komplekslerinin sentezi.....	4
1. Elde edilen bileşiklerin karakterizasyon işlemleri .....	5
a. <sup>1</sup> H-NMR ve <sup>13</sup> C-NMR Spektrumları .....	5
b. Erime Noktası ve Renk Verileri .....	11
c. FT-IR Spektrumları.....	11
B. Katalitik Çalışmalar .....	13
1. Nitroarenlerin İndirgenmesi .....	13
a. 2-nitroanilin ile Yapılan İndirgenme Tepkimelerinin Sonuçları .....	14
b. 4-nitroanilin ile Yapılan İndirgenme Tepkimelerinin Sonuçları .....	17
SONUÇ VE TARTIŞMA.....	20
KAYNAKÇA .....	22

## ŞEKİLLER LİSTESİ

Şekil 1: Nitroarenlerin indirgenmesi tepkimesi .....	4
Şekil 2: Benzensülfonamid ligantlarının ve bunların Ru-komplekslerinin sentez şeması.....	4
Şekil 3: {[N-4-N-propylbenzenesulfonyl-o-phenylenediamine]}-(p-cymene)-chloro-ruthenium(II) (1) bileşiğinin <sup>1</sup> H-NMR görüntüsü .....	5
Şekil 4: {[N-4-N-propylbenzenesulfonyl-o-phenylenediamine]}-(p-cymene)-chloro-ruthenium(II) (1) bileşiğinin <sup>13</sup> C-NMR görüntüsü .....	6
Şekil 5: {[N-benzenesulfonyl-o-phenylenediamine]}-(p-cymene)-chloro-ruthenium(II) (2) bileşiğinin <sup>1</sup> H-NMR görüntüsü .....	6
Şekil 6: {[N-benzenesulfonyl-o-phenylenediamine]}-(p-cymene)-chloro-ruthenium(II) (2) bileşiğinin <sup>13</sup> C-NMR görüntüsü .....	7
Şekil 7: {[N-4-nitrobenzenesulfonyl-o-phenylenediamine]}-(p-cymene)-chloro-ruthenium(II) (3) bileşiğinin <sup>1</sup> H-NMR görüntüsü.....	7
Şekil 8: {[N-4-nitrobenzenesulfonyl-o-phenylenediamine]}-(p-cymene)-chloro-ruthenium(II) (3) bileşiğinin <sup>13</sup> C-NMR görüntüsü.....	8
Şekil 9: {[N-4-methoxybenzenesulfonyl-o-phenylenediamine]}-(p-cymene)-chloro-ruthenium(II) (4) bileşiğinin <sup>1</sup> H-NMR görüntüsü .....	8
Şekil 10: {[N-4-methoxybenzenesulfonyl-o-phenylenediamine]}-(p-cymene)-chloro-ruthenium(II) (4) bileşiğinin <sup>13</sup> C-NMR görüntüsü .....	9
Şekil 11: {[N-4-fluorobenzenesulfonyl-o-phenylenediamine]}-(p-cymene)-chloro-ruthenium(II) (5) bileşiğinin <sup>1</sup> H-NMR görüntüsü .....	9
Şekil 12: {[N-4-fluorobenzenesulfonyl-o-phenylenediamine]}-(p-cymene)-chloro-ruthenium(II) (5) bileşiğinin <sup>13</sup> C-NMR görüntüsü .....	9
Şekil 13: {[N-4-tert-butylbenzenesulfonyl-o-phenylenediamine]}-(p-cymene)-chloro-ruthenium(II) (6) bileşiğinin <sup>1</sup> H-NMR görüntüsü .....	10
Şekil 14: {[N-4-tert-butylbenzenesulfonyl-o-phenylenediamine]}-(p-cymene)-chloro-ruthenium(II) (6) bileşiğinin <sup>13</sup> C-NMR görüntüsü .....	10
Şekil 15: {[N-4-N-propylbenzenesulfonyl-o-phenylenediamine]}-(p-cymene)-chloro-ruthenium(II) (1) bileşiğinin FT-IR spektrumu.....	11
Şekil 16: {[N-benzenesulfonyl-o-phenylenediamine]}-(p-cymene)-chloro-ruthenium(II) (2) bileşiğinin FT-IR spektrumu .....	12
Şekil 17: {[N-4-nitrobenzenesulfonyl-o-phenylenediamine]}-(p-cymene)-chloro-ruthenium(II) (3) bileşiğinin FT-IR spektrumu.....	12
Şekil 18: {[N-4-methoxybenzenesulfonyl-o-phenylenediamine]}-(p-cymene)-chloro-ruthenium(II) (4) bileşiğinin FT-IR spektrumu.....	12
Şekil 19: {[N-4-fluorobenzenesulfonyl-o-phenylenediamine]}-(p-cymene)-chloro-ruthenium(II) (5) bileşiğinin FT-IR spektrumu.....	13
Şekil 20: {[N-4-tert-butylbenzenesulfonyl-o-phenylenediamine]}-(p-cymene)-chloro-ruthenium(II) (6) bileşiğinin FT-IR spektrumu.....	13
Şekil 21: Nitroarenlerin indirgenmesi tepkimesi .....	14
Şekil 22: 2-nitroanilin (1) katalizörü kullanılarak yapılan indirgenmesi tepkimesinin .....	14
Şekil 23: 2-nitroanilin (2) katalizörü kullanılarak yapılan indirgenmesi tepkimesinin .....	15
Şekil 24: 2-nitroanilin (3) katalizörü kullanılarak yapılan indirgenmesi tepkimesinin .....	15
Şekil 25: 2-nitroanilin (4) katalizörü kullanılarak yapılan indirgenmesi tepkimesinin .....	16
Şekil 26: 2-nitroanilin (5) katalizörü kullanılarak yapılan indirgenmesi tepkimesinin .....	16
Şekil 27: 2-nitroanilin (6) katalizörü kullanılarak yapılan indirgenmesi tepkimesinin .....	17
Şekil 28: 4-nitroanilin (1) katalizörü kullanılarak yapılan indirgenmesi tepkimesinin .....	17

<b>Şekil 29: 4-nitroanilin (2) katalizörü kullanılarak yapılan indirgenmesi tepkimesinin .....</b>	<b>18</b>
<b>Şekil 30: 4-nitroanilin (3) katalizörü kullanılarak yapılan indirgenmesi tepkimesinin .....</b>	<b>18</b>
<b>Şekil 31: 4-nitroanilin (4) katalizörü kullanılarak yapılan indirgenmesi tepkimesinin .....</b>	<b>19</b>
<b>Şekil 32: 4-nitroanilin (5) katalizörü kullanılarak yapılan indirgenmesi tepkimesinin .....</b>	<b>19</b>
<b>Şekil 33: 4-nitroanilin (6) katalizörü kullanılarak yapılan indirgenmesi tepkimesinin .....</b>	<b>20</b>

## TABLÖLAR LİSTESİ

<b>Tablo 1:</b> Sentezlenen Ru komplekslerinin erime noktası ve renk verileri tablosu .....	11
<b>Tablo 2:</b> Katalitik uygulamaların 2-nitroanilin ve 4-nitroanilin sübstratlarına göre % verimleri .....	21

## **TEŐEKKÖRLER**

Bu çalıŐmaya maddi destek veren Erciyes Üniversitesi Bilimsel Araştırma Projeleri Birimi'ne  
(Proje No: FHD-2015-6085) teŐekkür ederiz.

## ÖZET

1,2-diaminobenzen ve arilsülfonil klorürlerinden türeyen yeni sülfonamit ve imin işlevsel gruplu organik moleküller ve bunların rutenyum(II) kompleksleri sentezlendi ve yeni sentezlenen bu komplekslerin UV-Vis, <sup>1</sup>H-NMR, <sup>13</sup>C-NMR, FT-IR, E.A. ve erime noktası gibi tekniklerle karakterizasyonları yapıldı. Ayrıca sentezlenen bu kompleksler nitroarenlerin indirgenme tepkimelerinde katalizör olarak kullanılarak bu tepkimedeki katalitik etkinlikleri belirlendi. Katalitik çalışmaların değerlendirilmesinde UV-Vis Spektrofotometre cihazından yararlanıldı. İncelemelerin sonucunda nitelikli kimyasalların üretiminde kullanılabilen yeni tip aktif katalizörlerin sentezi gerçekleştirildi.



## **ABSTRACT**

The novel organic molecules with sulfonamides and imine functional groups were synthesized. These were derived from 1,2-diaminobenzene and an arylsulfonyl chloride. Then, ruthenium (II) complexes were synthesized. Characterization of this new complex, were performed UV-Vis, <sup>1</sup>H-NMR, <sup>13</sup>C-NMR, FT-IR, E.A. and M.P techniques. Furthermore these complexes are used as catalysts in Nitroarenes to reduction reaction. Catalytic activity were determined in the reaction. Catalytic studies were utilized in the evaluation of UV-Vis Spectrophotometer. Consequently, the synthesis of new types of active catalysts can be used in the production of superior chemical was performed.

## GİRİŞ

### GENEL BİLGİLER

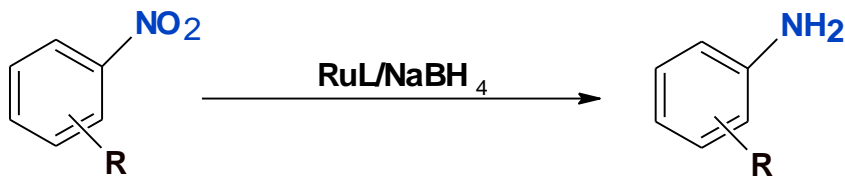
#### 1. Sülfonamidler ve Özellikleri

Sülfonamidler genel olarak bazik ortamda primer aminler veya sekonder aminlerin sülfonil klorür ile tepkimesinden elde edilirse de sülfonamidlerin önemi farklı sentez yöntemlerinin geliştirilmesine neden olmuştur [1-9]. Bu sentez yöntemlerinden faydalanılarak elde edilen sülfonamid işlevsel grupta yeni ligantlar ve bunların kompleksleri birçok uygulama alanında kullanılmışlardır. Bu çalışmalardan bazıları;

- Yakushchenko ve ekibi N-koordine ve sülfonamid içeren yeni çinko komplekslerini sentezleyerek bunların elektrolüminesans özelliklerini incelemiştir. [10,11].
- 1997’ de Jianwei Zhao ve ekibi sülfonamidokinolin ve türevlerinin analitik uygulamaları üzerine çalışmışlardır [12].
- Medikal kimyada ise sülfonamidlerin kullanımı oldukça yaygındır. Birçok enzimin inhibitör çalışmalarında sülfonamidler kullanılmaktadır. Örneğin, karbonik anhidraz inhibitörü olarak heterosiklik sülfonamidlerin metal kompleksleri kullanılmıştır [13]. Bununla beraber sadece sülfonamid ligantları da yine karbonik anhidraz enzimine karşı inhibitör olarak kullanıldıkları rapor edilmiştir [14]
- Moleküler biyoloji alanında da yine sülfonamidler sıklıkla kullanılmaktadır. Özellikle sülfonamidlerin antibakteriyel aktiviteleri bilim insanlarının yakından ilgisini çekmektedir [15-17]. Bunların yanı sıra katalizör kimyasında da bu tür bileşikler oldukça yaygın şekilde kullanılmakta ve oldukça başarılı sonuçlar elde edilmektedir [18-21]. Yapılan literatür tarama çalışmalarında nitroarenlerin indirgenmesi tepkimelerinde sülfonamidlerin az kullanıldığının görülmesi ile bu çalışmanın önemini arttırdığı düşünülmektedir.

#### 2. Nitroarenlerin İndirgenmesi

İndirgenme tepkimesinde, hidrojen kaynağı olarak moleküler H<sub>2</sub> yerine katalizör varlığında hidrojen sunucu kullanılması ile tepkime tamamlanabilmektedir. Bu tip tepkimelerin çevre sorunu oluşturan boyar maddeler üzerinde kullanımı oldukça yaygın ve geliştirilmesi arzu edilen tepkime çeşididir.

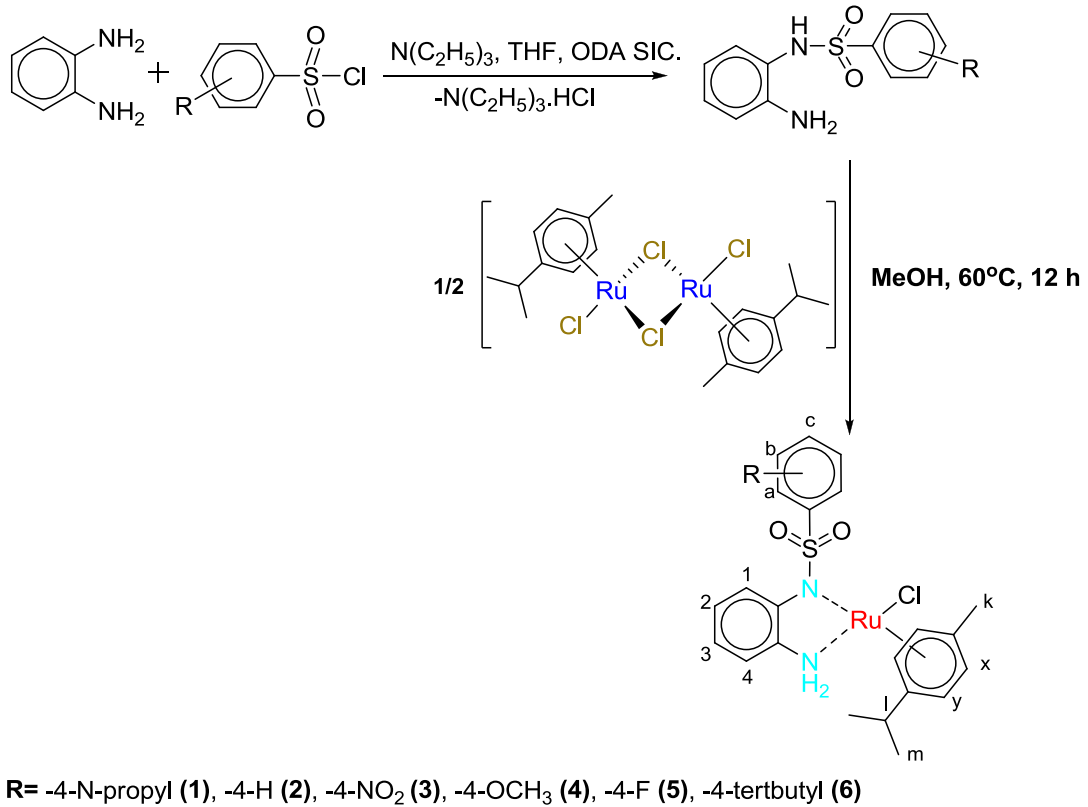


## Şekil 1: Nitroarenlerin indirgenmesi tepkimesi

### GEREÇ VE YÖNTEM

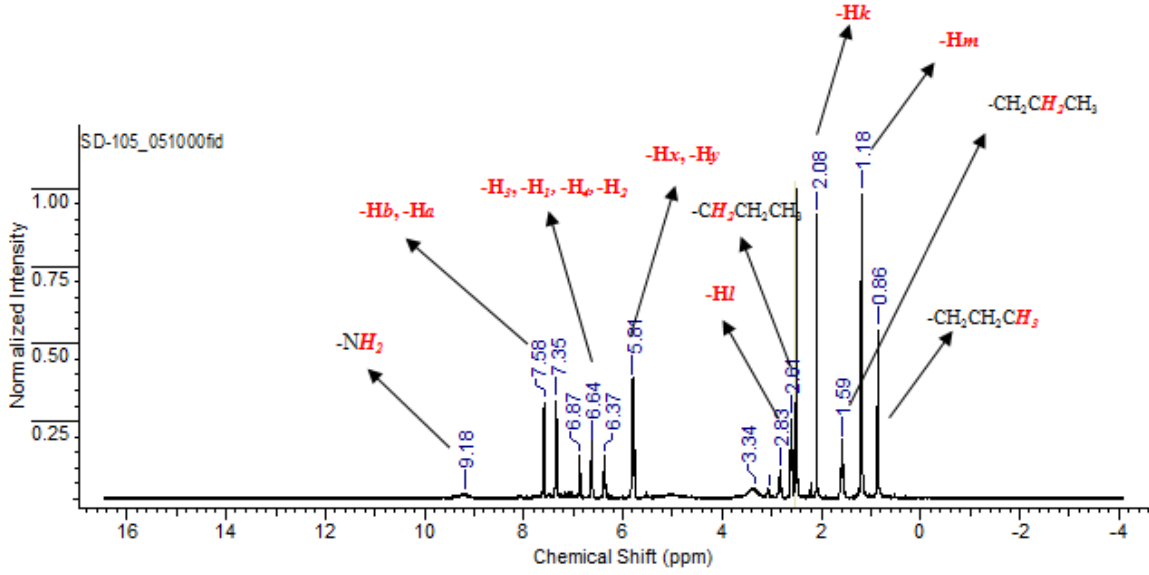
#### A. Benzensülfonamit ligantlarının ve bu ligatların Ru-komplekslerinin sentezi

5 mmol' lük benzensülfonilchlorürlerin 10 ml tetrahidrofuran (THF)' daki çözeltisi Schlenk tüpünde hazırlanıp, üzerine 5 ml THF çözeltisindeki 5 mmol' lük trietilamin damlatma hunisi ile yavaş yavaş ilave edildi. 5-10 dakika sonra bu karışıma o-fenilendiamin türevlerinin 5 ml' lik THF çözeltisi eklenerek oda sıcaklığında 12 saat süre ile manyetik karıştırıcıda karıştırıldı. Tepkime süreci tamamlandıktan sonra elde edilen karışım süzülerek (süzgeç kâğıdında kalan katı  $N(C_2H_5)_3.HCl$ ' dir) geri kalan sıvının çözücüsü vakum/gaz sisteminde kurutuldu. Elde edilen benzensülfonamit ligant türevlerinin 4 mmol' lük 5 ml metil alkol içerisindeki (MetOH) çözeltileri Schlenk tüpünde vakum/gaz sisteminde argon gazı altında soğuk ortamda hazırlanıp üzerine 2 mmol' lük 5ml MetOH' deki  $[RuCl_2(p\text{-simen})]_2$  çözeltisi ilave edildi ve  $60^\circ C$  gaz altında 12 saat süre ile manyetik karıştırıcıda karıştırıldı Tepkime tamamlandıktan sonra karışım vakum/gaz sistemi içerisinde kuruluğa ulaşana kadar kurutuldu (Şekil 2).

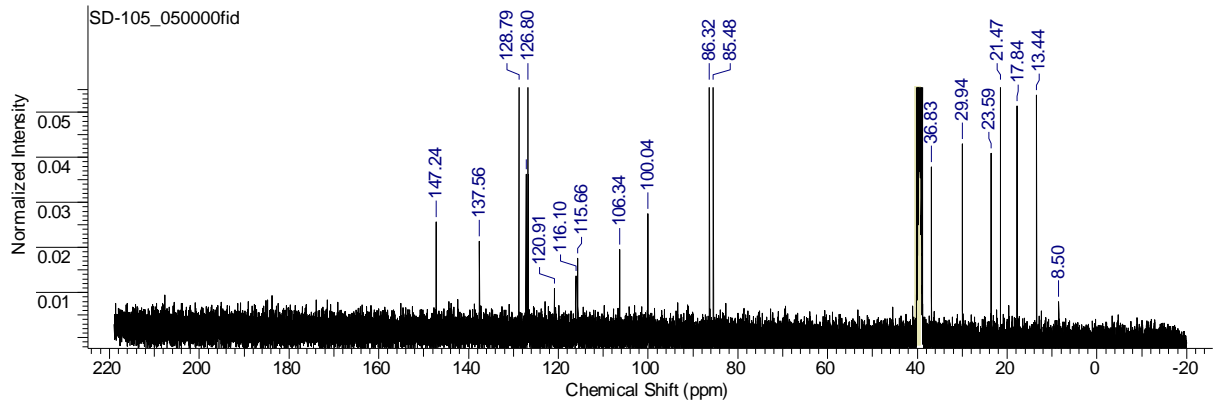


Şekil 2: Benzensülfonamit ligantlarının ve bunların Ru-komplekslerinin sentez şeması

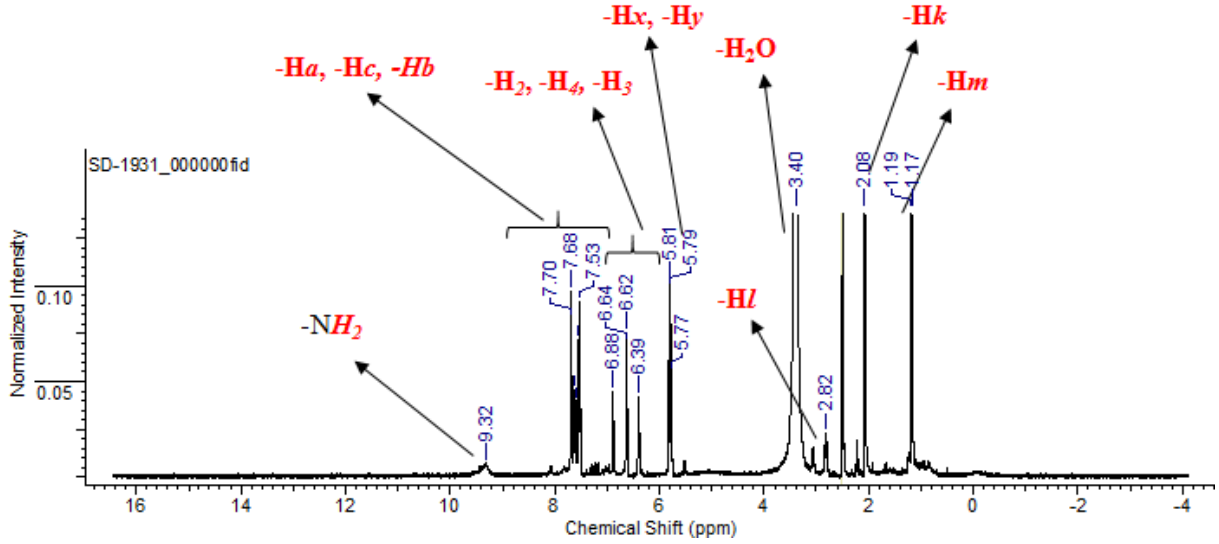
1. Elde edilen bileşiklerin karakterizasyon işlemleri  
a.  $^1\text{H-NMR}$  ve  $^{13}\text{C-NMR}$  Spektrumları



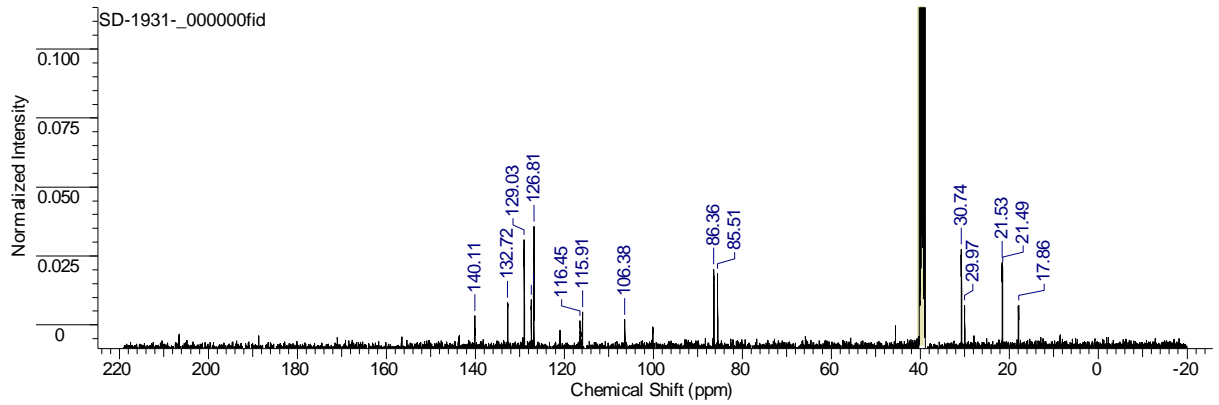
Şekil 3: {[N-4-N-propylbenzenesulfonyl-*o*-phenylenediamine]-(*p*-cymene)-chloro-ruthenium(II)} (1) bileşiğinin  $^1\text{H-NMR}$  görüntüsü



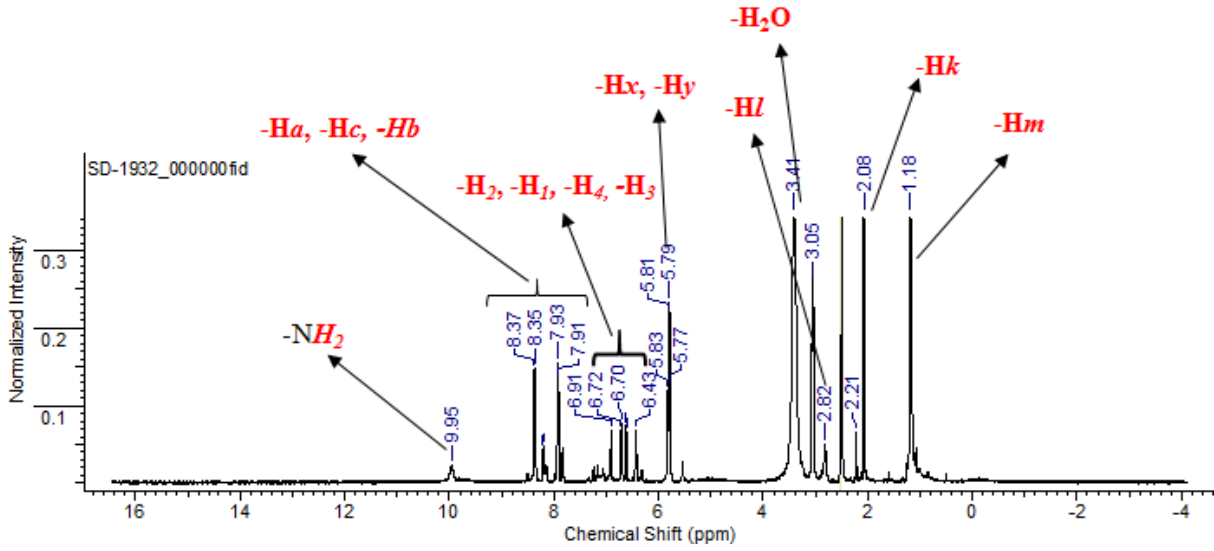
**Şekil 4:** {[N-4-N-propylbenzenesulfonyl-*o*-phenylenediamine]-(*p*-cymene)-chloro-ruthenium(II)} (1) bileşiğinin  $^{13}\text{C}$ -NMR görüntüsü



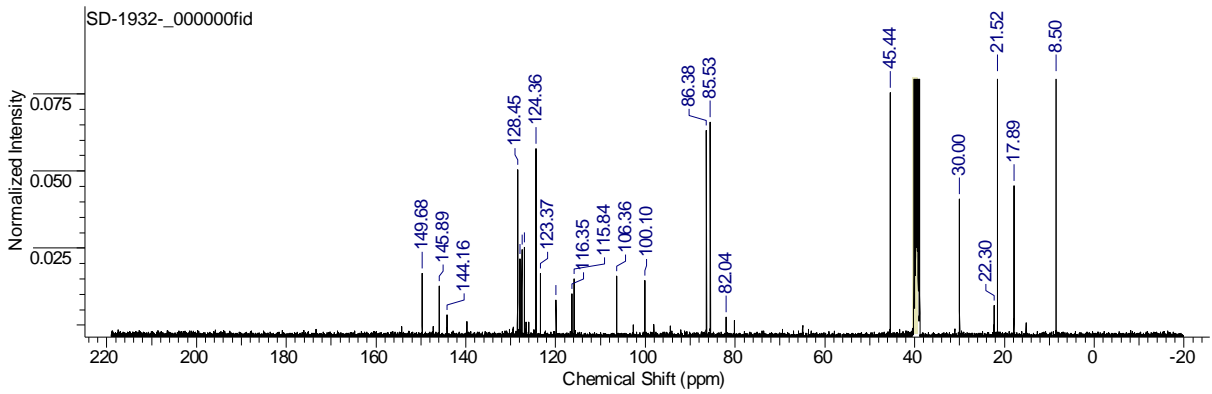
**Şekil 5:** {[N-benzenesulfonyl-*o*-phenylenediamine]-(*p*-cymene)-chloro-ruthenium(II)} (2) bileşiğinin  $^1\text{H}$ -NMR görüntüsü



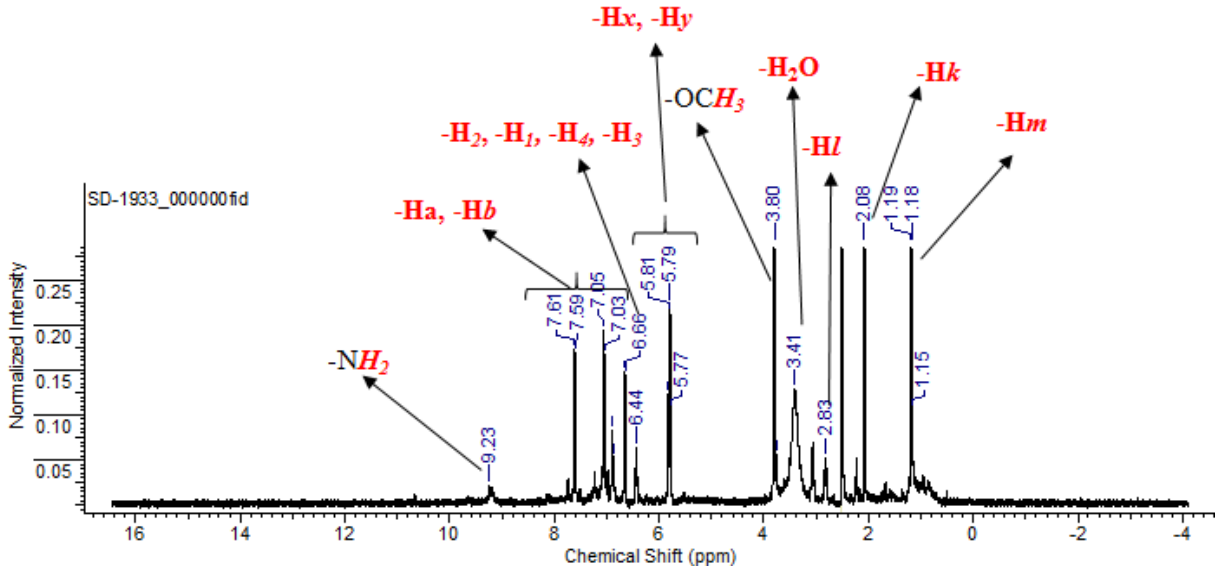
**Şekil 6:** {[N-benzenesulfonyl-*o*-phenylenediamine]-(*p*-cymene)-chloro-ruthenium(II)} (2) bileşiğinin  $^{13}\text{C}$ -NMR görüntüsü



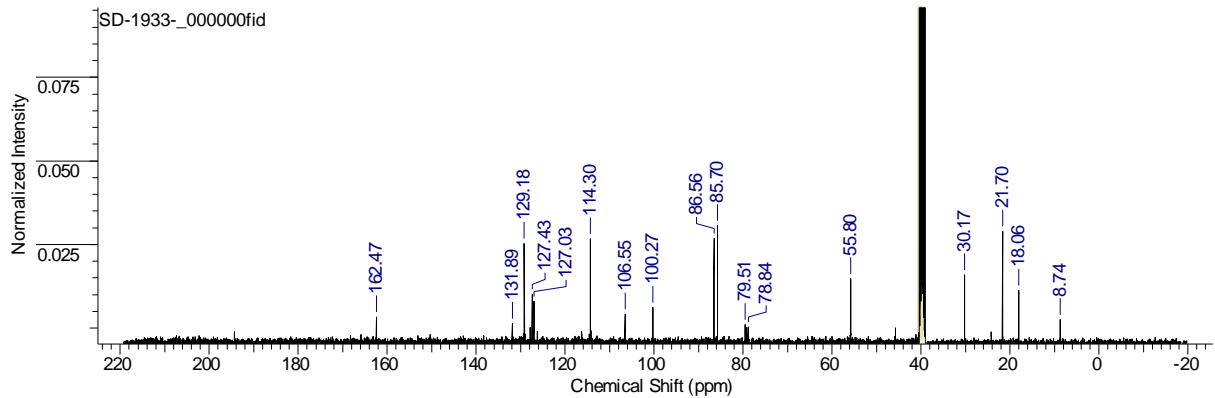
**Şekil 7:** {[N-4-nitrobenzenesulfonyl-*o*-phenylenediamine]-(*p*-cymene)-chloro-ruthenium(II)} (3) bileşiğinin  $^1\text{H}$ -NMR görüntüsü



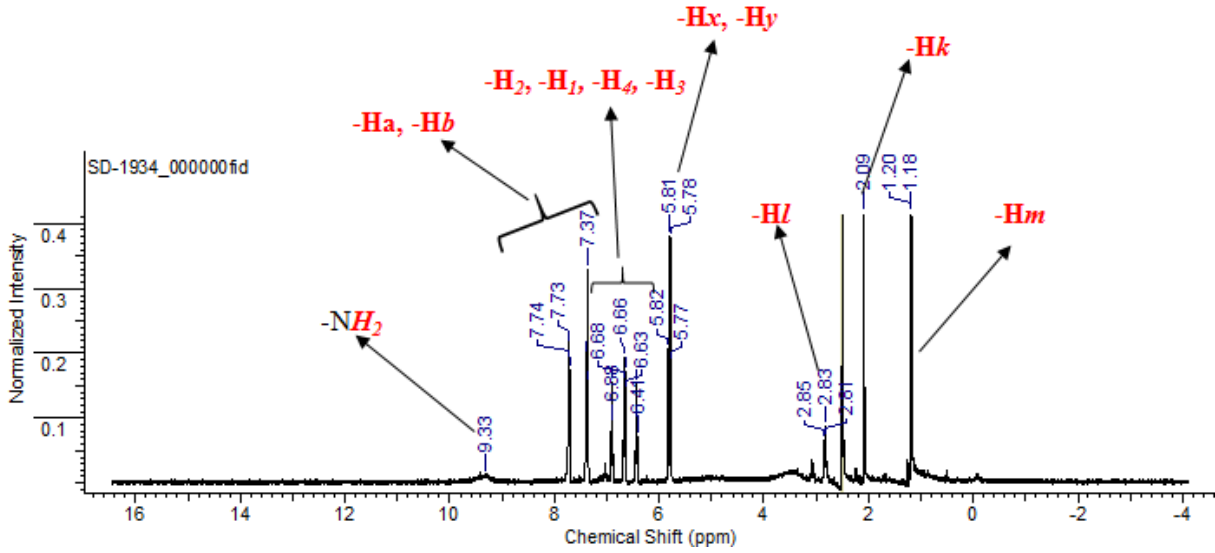
**Şekil 8:** {[N-4-nitrobenzenesulfonyl-*o*-phenylenediamine]-(*p*-cymene)-chloro-ruthenium(II)} (3) bileşiğinin  $^{13}\text{C}$ -NMR görüntüsü



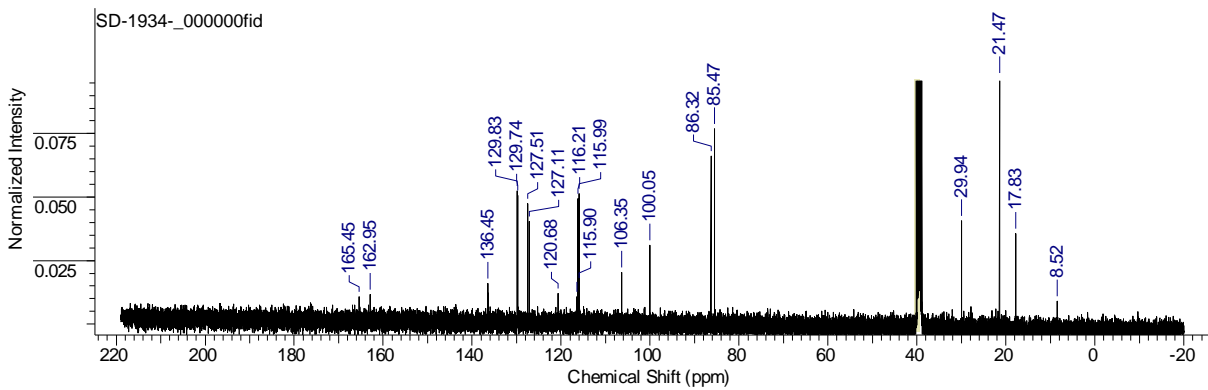
**Şekil 9:** {[N-4-methoxybenzenesulfonyl-*o*-phenylenediamine]-(*p*-cymene)-chloro-ruthenium(II)} (4) bileşiğinin  $^1\text{H}$ -NMR görüntüsü



**Şekil 10:** {[N-4-methoxybenzenesulfonyl-*o*-phenylenediamine]-(*p*-cymene)-chloro-ruthenium(II)} (**4**) bileşiğinin <sup>13</sup>C-NMR görüntüsü

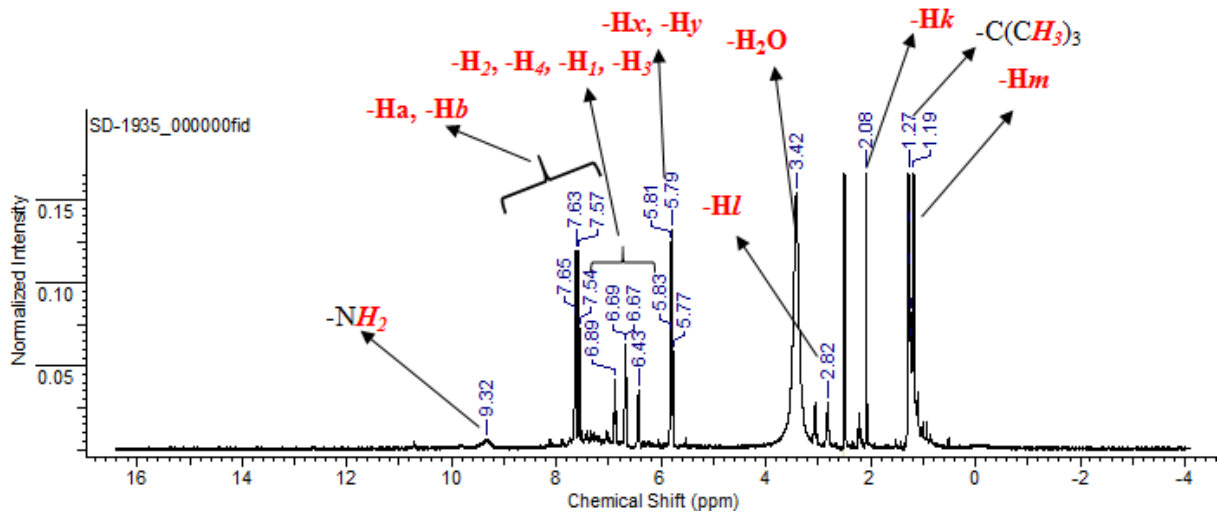


**Şekil 11:** {[N-4-fluorobenzenesulfonyl-*o*-phenylenediamine]-(*p*-cymene)-chloro-ruthenium(II)} (**5**) bileşiğinin <sup>1</sup>H-NMR görüntüsü

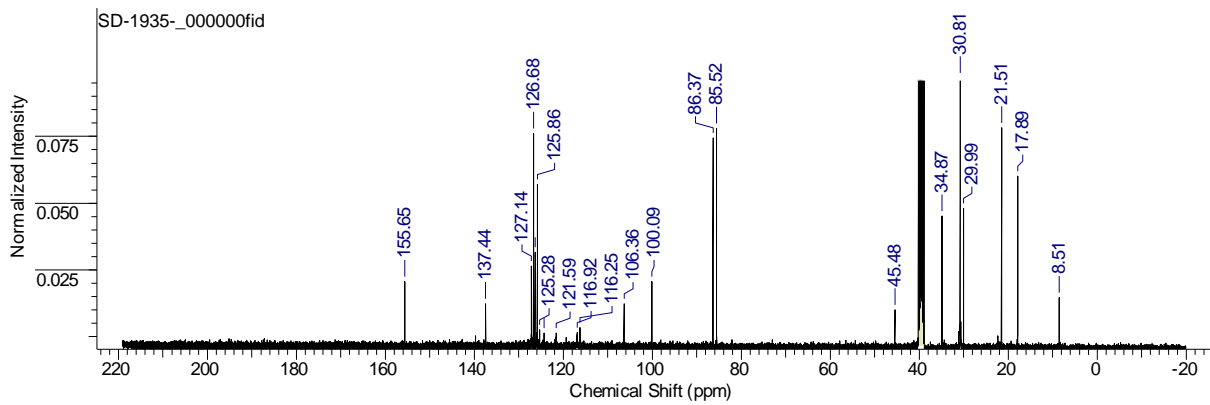


**Şekil 12:** {[N-4-fluorobenzenesulfonyl-*o*-phenylenediamine]-(*p*-cymene)-chloro-ruthenium(II)} (**5**) bileşiğinin <sup>13</sup>C-NMR görüntüsü





Şekil 13: {[N-4-tert-butylbenzenesulfonyl-*o*-phenylenediamine]-(*p*-cymene)-chloro-ruthenium(II)} (6) bileşiğinin  $^1\text{H-NMR}$  görüntüsü

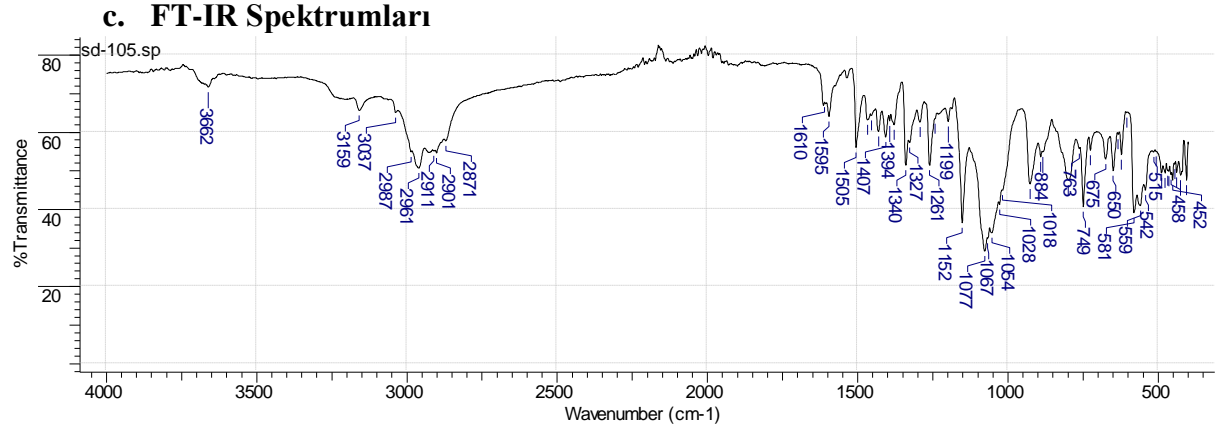


Şekil 14: {[N-4-tert-butylbenzenesulfonyl-*o*-phenylenediamine]-(*p*-cymene)-chloro-ruthenium(II)} (6) bileşiğinin  $^{13}\text{C-NMR}$  görüntüsü

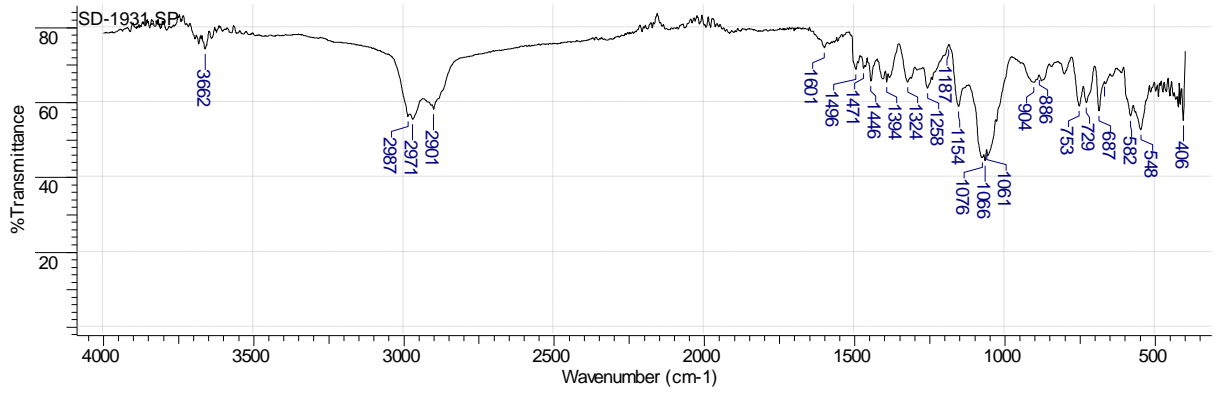
## b. Erime Noktası ve Renk Verileri

**Tablo 1:** Sentezlenen Ru komplekslerinin erime noktası ve renk verileri tablosu

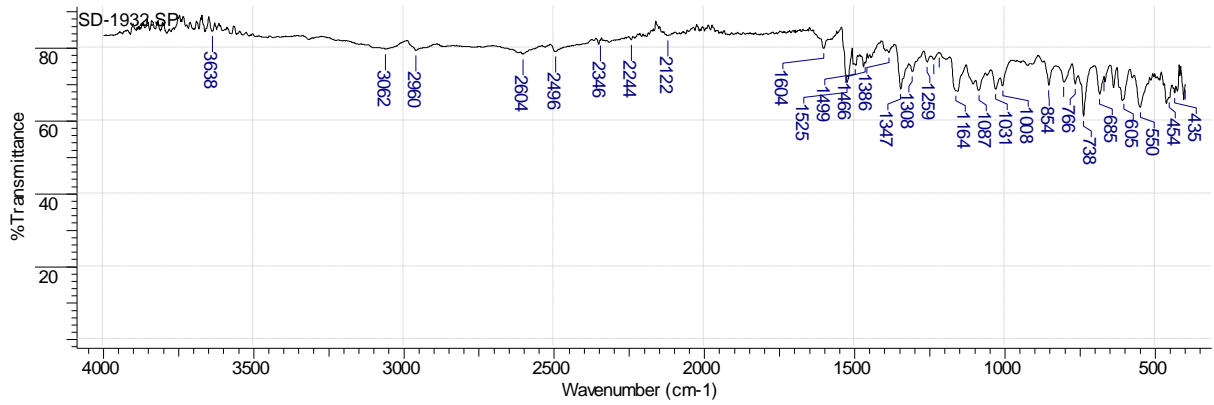
Kompleks	Erime Noktası	Renk
{[N-4-Npropyl-benzenesulfonyl- <i>o</i> -phenylenediamine]-( <i>p</i> -cymene)-chloro-ruthenium(II)}	110°C	Açık kahve
{[N-benzenesulfonyl- <i>o</i> -phenylenediamine]-( <i>p</i> -cymene)-chloro-ruthenium(II)} (1)	105°C	Koyu Yeşil
{[N-4-nitrobenzenesulfonyl- <i>o</i> -phenylenediamine]-( <i>p</i> -cymene)-chloro-ruthenium(II)} (2)	104°C	Koyu Kırmızı
{[N-4-methoxybenzenesulfonyl- <i>o</i> -phenylenediamine]-( <i>p</i> -cymene)-chloro-ruthenium(II)} (3)	102°C	Siyah
{[N-4-florobenzenesulfonyl- <i>o</i> -phenylenediamine]-( <i>p</i> -cymene)-chloro-ruthenium(II)} (4)	191°C	Koyu kahve
{[N-4-tert-butylbenzenesulfonyl- <i>o</i> -phenylenediamine]-( <i>p</i> -cymene)-chloro-ruthenium(II)} (5)	122,5°C	Koyu Mavi



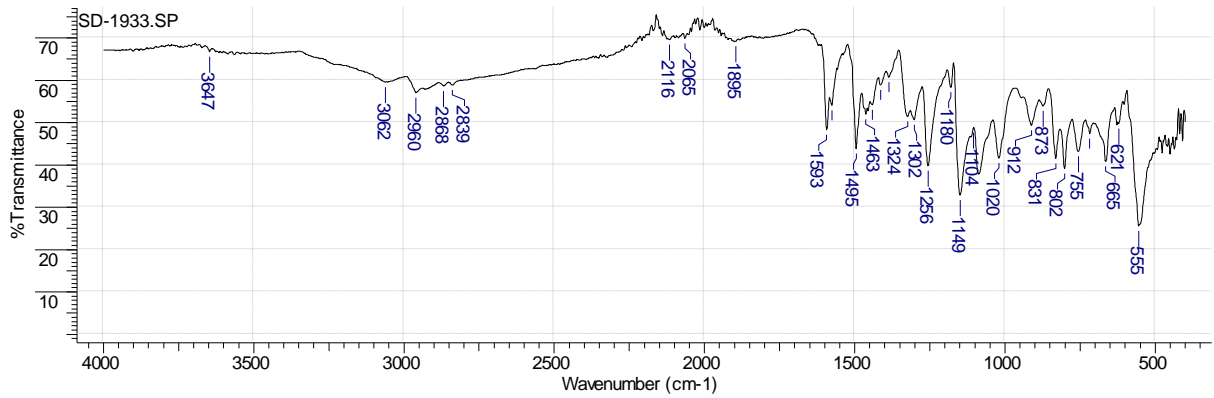
**Şekil 15:** {[N-4-N-propylbenzenesulfonyl-*o*-phenylenediamine]-(*p*-cymene)-chloro-ruthenium(II)} (1) bileşiğinin FT-IR spektrumu



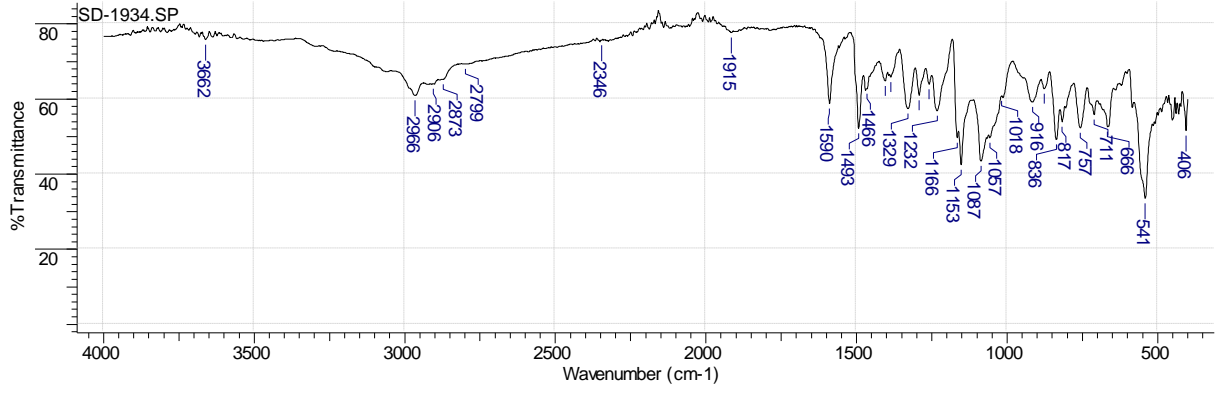
**Şekil 16:** {[N-benzenesulfonyl-*o*-phenylenediamine]-(*p*-cymene)-chloro-ruthenium(II)} (2) bileşiğinin FT-IR spektrumu



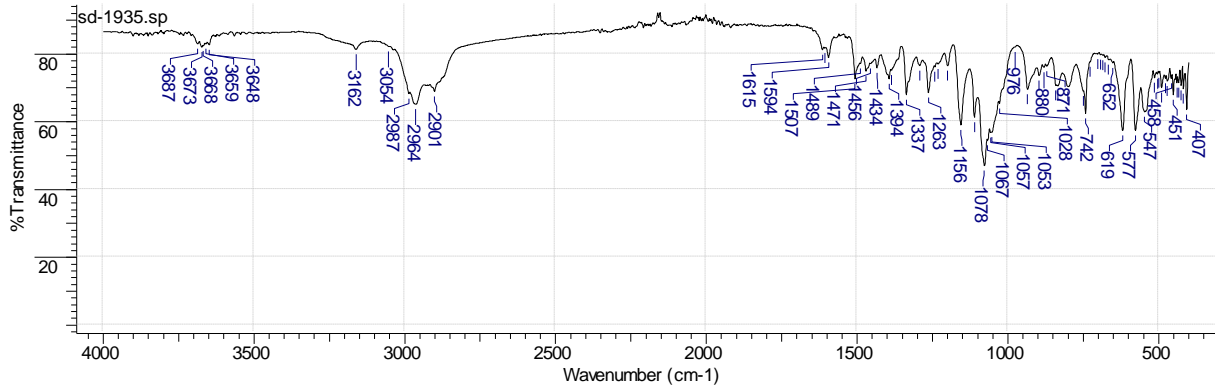
**Şekil 17:** {[N-4-nitrobenzenesulfonyl-*o*-phenylenediamine]-(*p*-cymene)-chloro-ruthenium(II)} (3) bileşiğinin FT-IR spektrumu



**Şekil 18:** {[N-4-methoxybenzenesulfonyl-*o*-phenylenediamine]-(*p*-cymene)-chloro-ruthenium(II)} (4) bileşiğinin FT-IR spektrumu



**Şekil 19:** {[N-4-fluorobenzenesulfonyl-*o*-phenylenediamine]-(*p*-cymene)-chloro-ruthenium(II)} (5) bileşiğinin FT-IR spektrumu

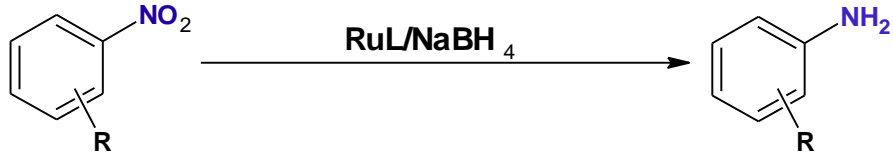


**Şekil 20:** {[N-4-tert-butylbenzenesulfonyl-*o*-phenylenediamine]-(*p*-cymene)-chloro-ruthenium(II)} (6) bileşiğinin FT-IR spektrumu

## B. Katalitik Çalışmalar

### 1. Nitroarenlerin İndirgenmesi

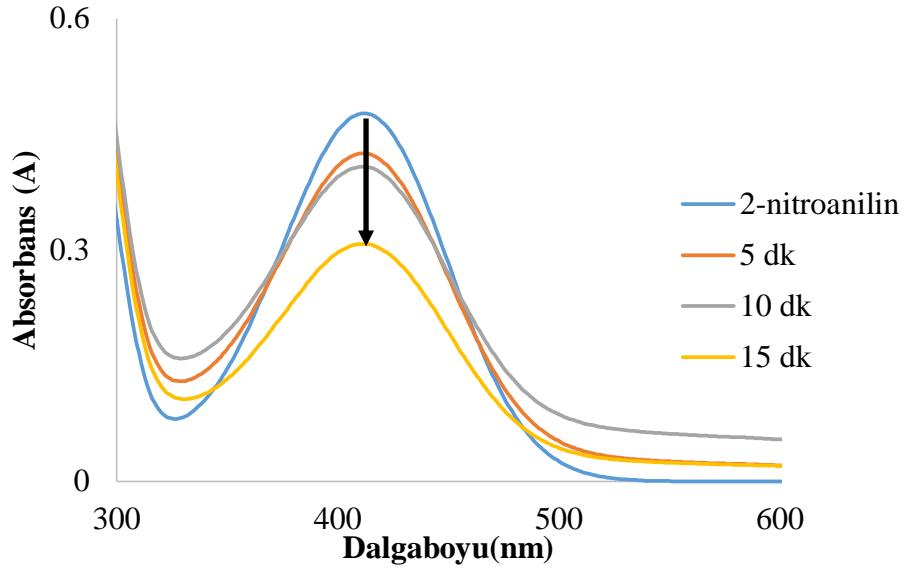
İndirgenme tepkimesinde, hidrojen kaynağı olarak moleküler H<sub>2</sub> yerine katalizör varlığında hidrojen sunucu kullanılması ile tepkime tamamlanabilmektedir. Bu tip tepkimelerin çevre sorunu oluşturan boyar maddeler üzerinde kullanımı oldukça yaygın ve geliştirilmesi arzu edilen tepkime çeşididir.



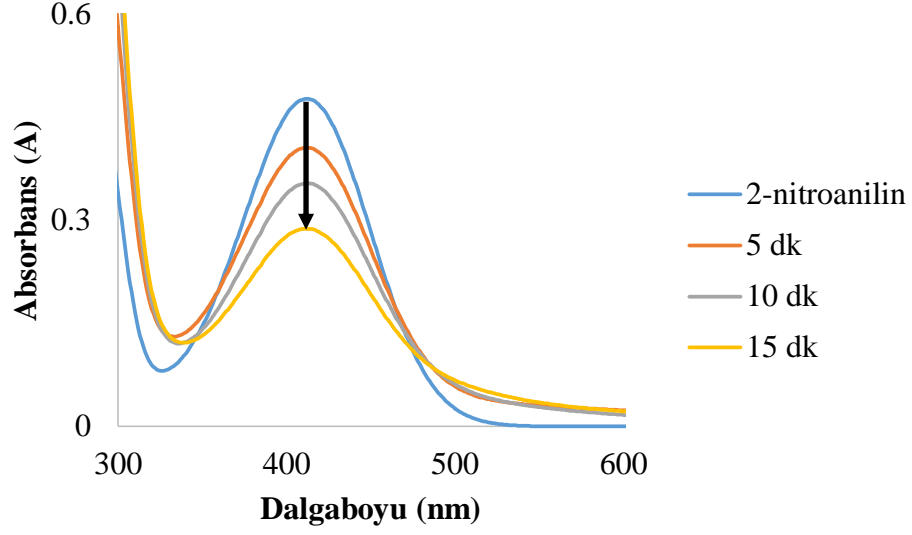
**Şekil 21:** Nitroarenlerin indirgenmesi tepkimesi

Sentezlenen yeni kompleksler, nitroarenlerin indirgenmesi tepkimesi için bir hidrojen sunucusu ( $\text{NaBH}_4$ ) ile birlikte kullanıldığında uygun katalizörler olduğu gözlemlendi. Yapılan indirgeme tepkimeleri; açık hava ortamında, oda sıcaklığında, 5 ml  $2.5 \times 10^{-5}$  M nitroaren türevlerinin çözeltileri, 5 ml 0.03 M  $\text{NaBH}_4$  çözeltisi ve 2 mg **RuL** varlığında yapılmıştır. Elde edilen UV-vis spektrumları Şekil 22 ile Şekil 33 arasında verilmektedir.

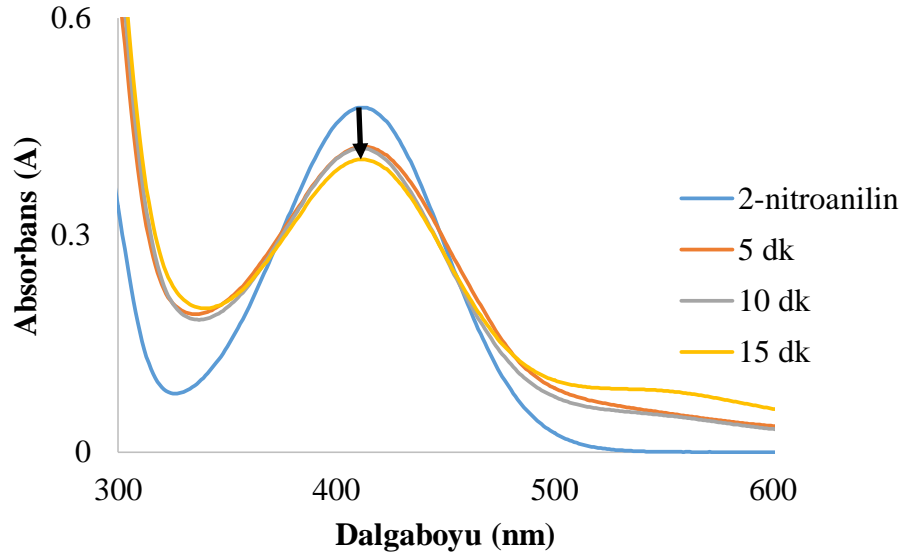
**a. 2-nitroanilin ile Yapılan İndirgenme Tepkimelerinin Sonuçları**



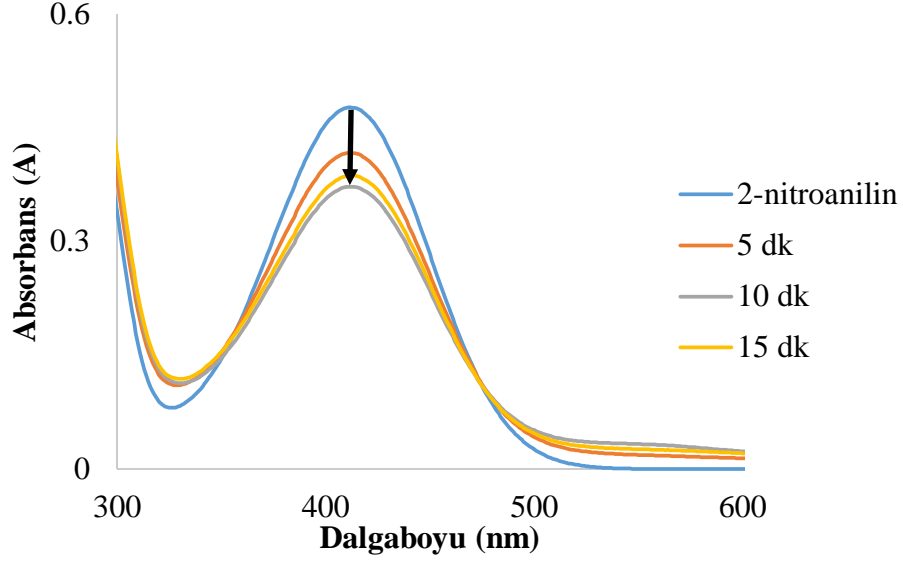
**Şekil 22:** 2-nitroanilin (1) katalizörü kullanılarak yapılan indirgenmesi tepkimesinin UV-vis spektrumu



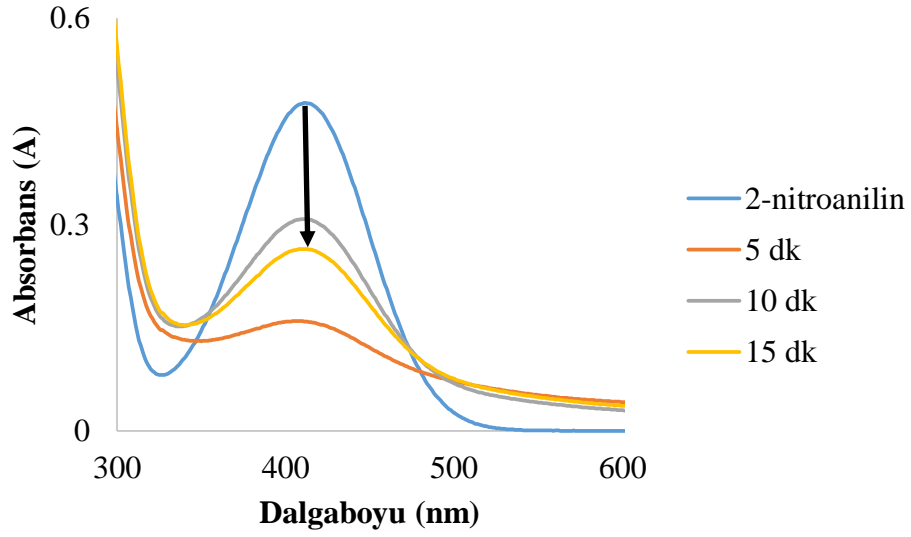
**Şekil 23: 2-nitroanilin (2) katalizörü kullanılarak yapılan indirgenmesi tepkimesinin UV-vis spektrumu**



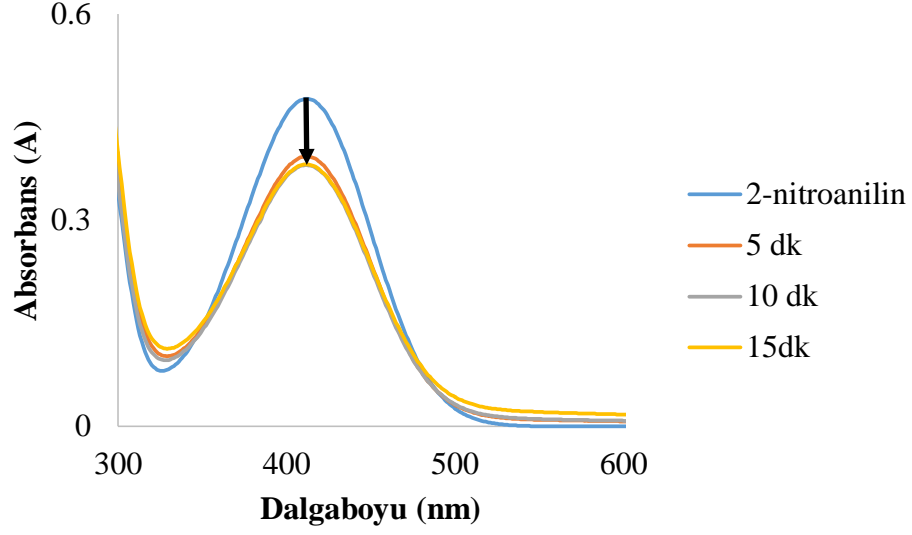
**Şekil 24: 2-nitroanilin (3) katalizörü kullanılarak yapılan indirgenmesi tepkimesinin UV-vis spektrumu**



**Şekil 25: 2-nitroanilin (4) katalizörü kullanılarak yapılan indirgenmesi tepkimesinin UV-vis spektrumu**

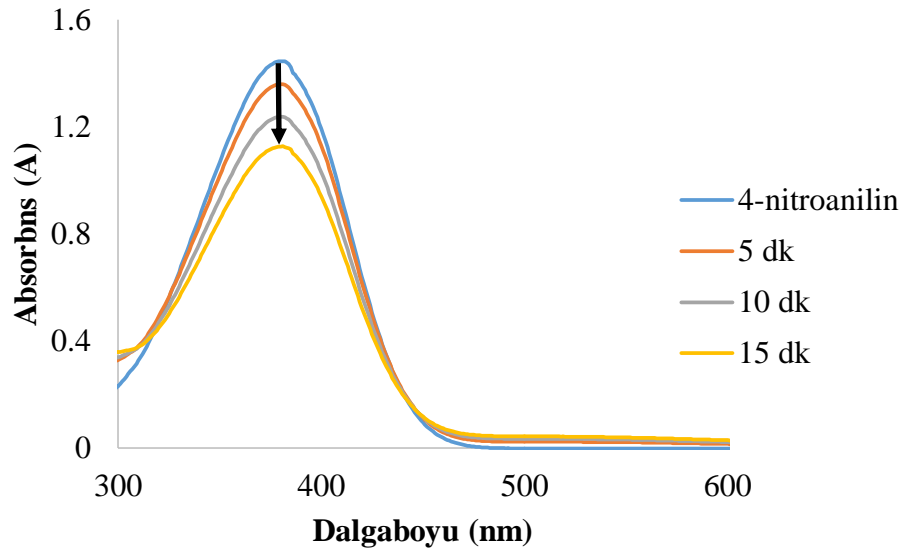


**Şekil 26: 2-nitroanilin (5) katalizörü kullanılarak yapılan indirgenmesi tepkimesinin UV-vis spektrumu**



**Şekil 27: 2-nitroanilin (6) katalizörü kullanılarak yapılan indirgenmesi tepkimesinin UV-vis spektrumu**

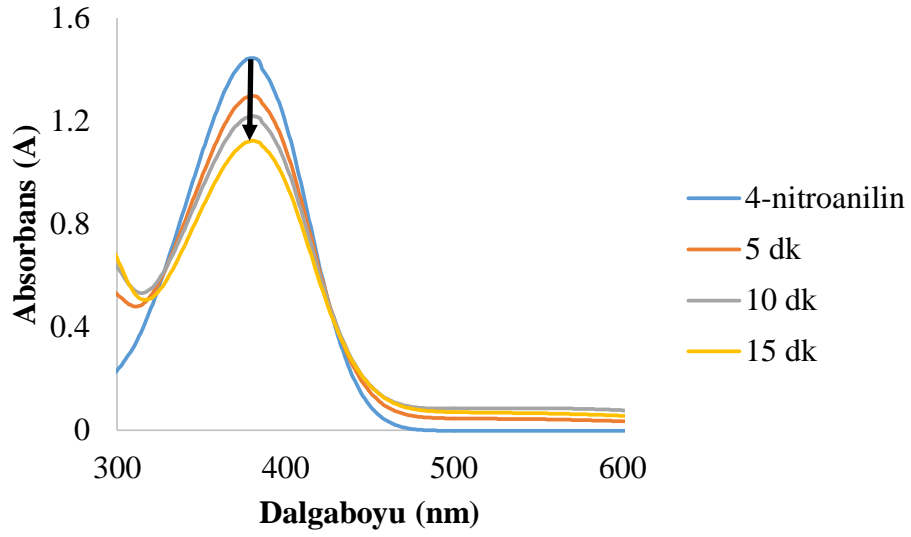
**b. 4-nitroanilin ile Yapılan İndirgenme Tepkimelerinin Sonuçları**



**Şekil 28: 4-nitroanilin (1) katalizörü kullanılarak yapılan indirgenmesi tepkimesinin**

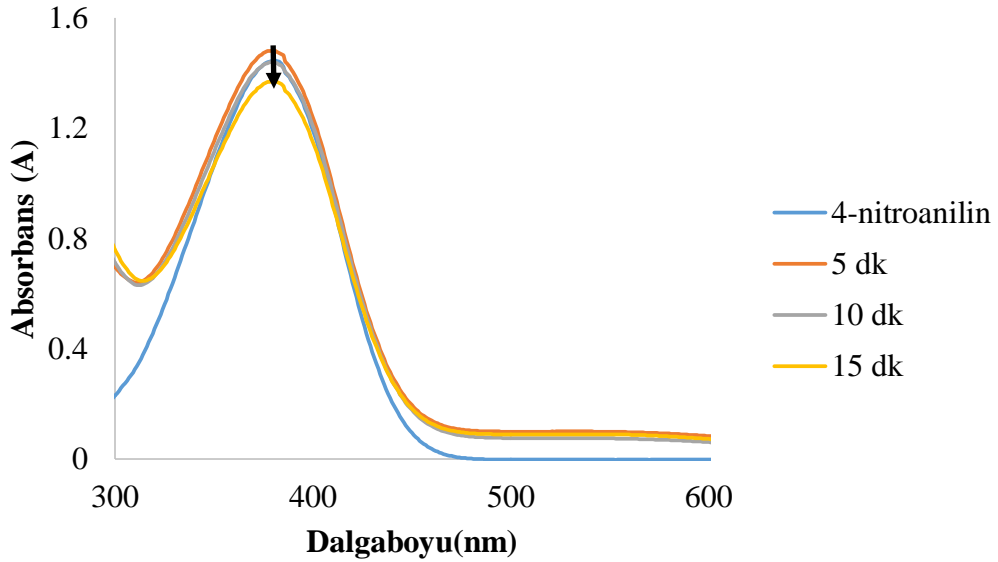


UV-vis spektrumu



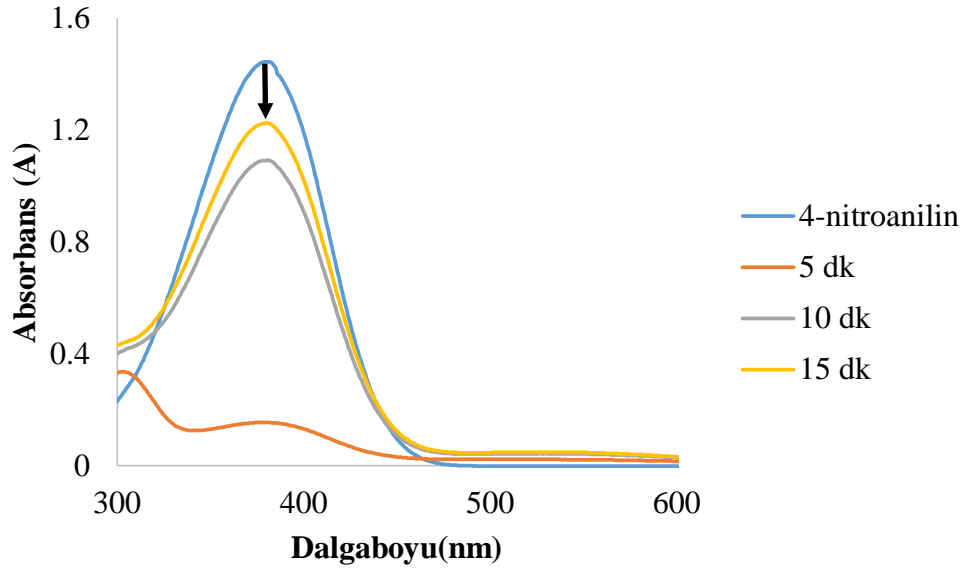
Şekil 29: 4-nitroanilin (2) katalizörü kullanılarak yapılan indirgenmesi tepkimesinin

UV-vis spektrumu



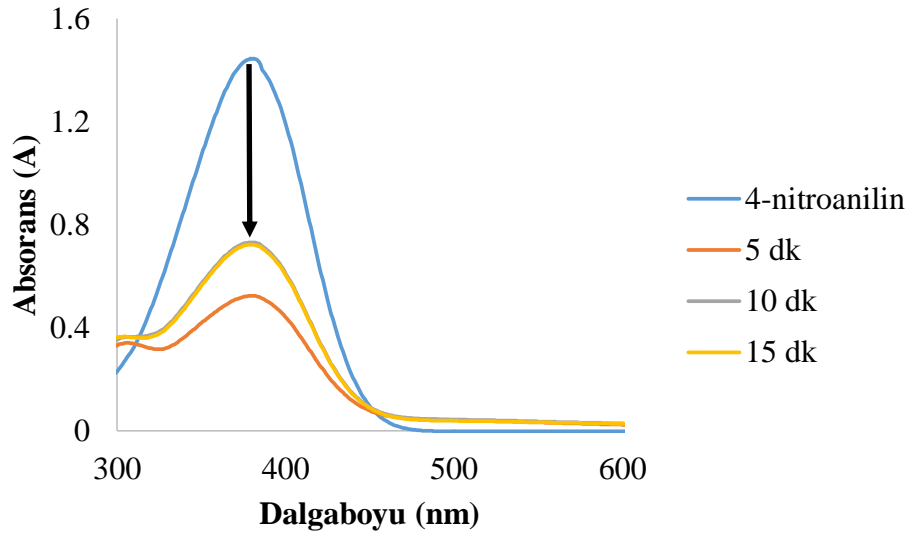
Şekil 30: 4-nitroanilin (3) katalizörü kullanılarak yapılan indirgenmesi tepkimesinin

UV-vis spektrumu



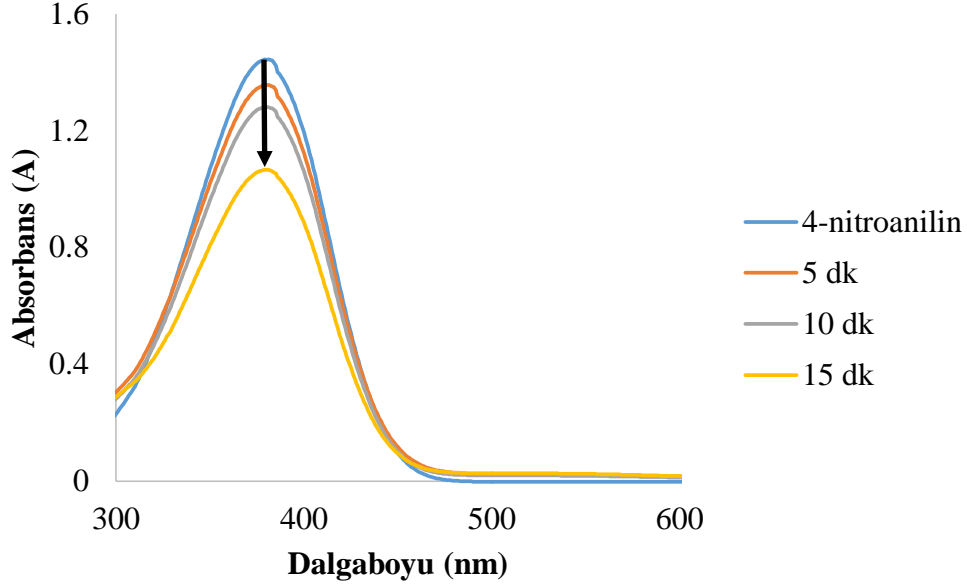
**Şekil 31: 4-nitroanilin (4) katalizörü kullanılarak yapılan indirgenmesi tepkimesinin**

UV-vis spektrumu



**Şekil 32: 4-nitroanilin (5) katalizörü kullanılarak yapılan indirgenmesi tepkimesinin**

UV-vis spektrumu



**Şekil 33: 4-nitroanilin (6) katalizörü kullanılarak yapılan indirgenmesi tepkimesinin UV-vis spektrumu**

## SONUÇ VE TARTIŞMA

1,2-diaminobenzen ve arilsülfonil klorürlerinden türeyen farklı fonksiyonel gruplu organik bileşikler ve bu organik bileşiklerin sırasıyla {[N-4-*N*-propylbenzenesulfonyl-*o*-phenylenediamine]-(*p*-cymene)-chloro-ruthenium(II)} (1), {[N-benzenesulfonyl-*o*-phenylenediamine]-(*p*-cymene)-chloro-ruthenium(II)} (2), {[N-4-nitrobenzenesulfonyl-*o*-phenylenediamine]-(*p*-cymene)-chloro-ruthenium(II)} (3), {[N-4-methoxybenzenesulfonyl-*o*-phenylenediamine]-(*p*-cymene)-chloro-ruthenium(II)} (4), {[N-4-fluorobenzenesulfonyl-*o*-phenylenediamine]-(*p*-cymene)-chloro-ruthenium(II)} (5), {[N-4-tert-butylbenzenesulfonyl-*o*-phenylenediamine]-(*p*-cymene)-chloro-ruthenium(II)} (6) Ru(II) kompleksleri başarılı bir şekilde sentezlendi. Sentezlenen tüm moleküllerin karakterizasyon işlemleri UV-Vis Spektrofotometresi, <sup>1</sup>H-NMR, <sup>13</sup>C-NMR, FT-IR, E.A. ve erime noktası analizleri ile yapıldı.

<sup>1</sup>H-NMR spektrum verilerine genel olarak baktığımızda; yapıların temel iskeletinde bulunan *p*-simen halkasındaki -*H<sub>m</sub>* protonu 1.18 ppm civarında gözlenen dublet pikile, -*H<sub>k</sub>* protonu 2.08 ppm'deki singlet pikile, -*H<sub>l</sub>* protonu 2.82 ppm civarında görülen multipllet pikile ve -*H<sub>x</sub>* ve -*H<sub>y</sub>* protonları 5.78 ppm ve 5.81 ppm civarında çıkan dublet piklerle tayin edilir. Yapıda bulunan -*H<sub>3</sub>* protonu 6.37-6.43 ppm civarında triplet pikile, -*H<sub>l</sub>* ve -*H<sub>4</sub>* protonları 6.62-6.82 ppm aralığında çıkan dublet piklerle, -*H<sub>2</sub>* protonu ise 6.90 ppm civarında çıkan triplet pikile tayin edilir. -*H<sub>b</sub>* protonu 7.05-7.95 ppm aralığında gözlenen dublet pikile, -*H<sub>c</sub>* protonu 7.60 ppm civarında görülen dublet pikile, -*H<sub>a</sub>* protonu ise 7.56-8.36 ppm aralığında görülen dublet pikile ve -*NH<sub>2</sub>* protonu 9.20-9.95 ppm'deki aralığında gözlemlenen yayvan pikile tayin edilir.

Yapılarda bulunan farklı fonksiyonel gruplara ait protonlar ise **1** kompleksi için;  $-\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_3$  protonu 0.86 ppm'deki triplet pikile,  $-\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_3$  protonu 1.58 ppm'deki multipler pikile,  $-\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_3$  protonu 2.61 ppm'deki triplet pikile tayin edilir. **4** kompleksi için;  $-\text{OCH}_3$  protonu 3.80 ppm'de görülen singlet pikile gözlenir. **6** kompleksi için;  $-\text{C}(\text{CH}_3)_3$  protonu 1.27 ppm'deki singlet pikile tayin edilir. FT-IR spektrum verilerine göre  $-\text{NH}_2$  gerilmesi  $3662\text{ cm}^{-1}$ , aromatik halkalardaki eğilmeler  $3159\text{ cm}^{-1}$ , alifatik bölgelerdeki gerilmeler ise  $2960\text{ cm}^{-1}$ , alifatik ve aromatik bölgelerdeki eğilmeler  $1607\text{ cm}^{-1}$  ve  $1595\text{ cm}^{-1}$ ,  $\text{SO}_2$  grubu  $1340\text{ cm}^{-1}$ ,  $1152\text{ cm}^{-1}$  ve  $559\text{ cm}^{-1}$ 'lerde gözlenen piklerle tayin edilir.

Çalışmanın uygulama kısmında ise sentezlenen Ru(II) kompleksleri nitroarenlerin indirgenme tepkimelerinde katalizör olarak kullanıldığı deneyler yapıldı. Bu deneyler;  $2,5 \times 10^{-4}\text{ M}$ 'lık 2-nitroanilin ve 4-nitroanilin gibi farklı nitroarenlerin sübstratlar kullanılarak,  $\text{NaBH}_4$  (0,03) varlığında ve 15 dakikalık tepkime sürelerinde yapıldı. Tepkime sonucunda elde edilen çözelti UV-vis spektrofotometre ile analiz edildi. Tepkimeler sonucunda oluşan ürünlerin % verimleri Tablo 2'de gösterilmektedir.

2-nitroanilinin yapısında bulunan  $-\text{NO}_2$  grubuna ait  $410\text{ nm}$ 'de gözlenen pikin 2-nitroanilinin hidrojenasyon tepkimesinin ardından düştüğü gözlemlendi. Ayrıca 2-nitroanilinin koyu sarı renginde açıldığı görüldü. Bütün katalizörler farklı sübstratlar üzerinde belirli değerlerde aktiviteler gösterirken, en iyi aktivite gösteren katalizörün **5** numaralı Ru(II) kompleksi olduğu belirlendi. Ancak katalitik denemeler sonucunda grafiklerde farklı bir durumla karşılaşılmıştır. **5** numaralı katalizör ile yapılan katalitik denemelerde 5 dakika sonunda alınan numunenin ölçümünde verim daha yüksekken, 15 dakika sonucunda verimin düştüğü görüldü. Bu da tepkimenin 15 dakikadan daha kısa zamanda dönüşüme uğradığını ve tekrar geriye döndüğünün bir kanıtıdır. 4-nitroanilinin yapısında bulunan  $-\text{NO}_2$  grubuna ait  $380\text{ nm}$ 'de gözlenen pikin 4-nitroanilinin hidrojenasyon tepkimesinin ardından düştüğü gözlemlendi. Aynı şekilde **5** numaralı Ru(II) kompleks en iyi aktiviteye sahip olduğu görüldü. 2-nitroanilinin sübstrat olarak kullanıldığı tepkimede olduğu gibi 4-nitroanilin ile yapılan denemelerde de tepkime veriminin 5 dakikada daha yüksek olduğu görüldü. Bu tepkimede aynı şekilde 15 dakikadan daha kısa süre de bitip tekrar geriye döndüğü ve verimin 15. dakika da daha düşük olduğunu gösterdi. Bu iki tepkimenin böyle olmasının nedeni ise; **5** numaralı katalizör her iki tepkimeninde sürelerini kısaltmasıdır. Bu da **5** numaralı katalizörün, hem kendi bünyesinde bulunan elektron-çekici gruplarla hem de sübstrat olarak kullanılan bileşiklerde bulunan hem elektron-çekici gruplar hem de elektron-verici gruplarla ilgilidir.

**Tablo 2:** Katalitik uygulamaların 2-nitroanilin ve 4-nitroanilin sübstratlarına göre % verimleri

KOMPLEKSLER	% VERİM	
	2-nitroanilin (410 nm)	4-nitroanilin (380 nm)
<b>1</b>	35,4	21,9

<b>2</b>	39,6	22,2
<b>3</b>	15,9	5,1
<b>4</b>	18,9	15,2
<b>5</b>	44,5	49,8
<b>6</b>	19,9	26,1

#### **KAYNAKÇA**

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", *Journal of Organic Chemistry*, 51:1031-1032 (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.; 3,3Dimethyl-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 nicotiny 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. Yakushchenko, I. K.; Kaplunov, M. G.; Krasnikova, S. S "Electroluminescent material and electroluminescent devices based on luminescent zinc complex of sulfonyl-substituted 8-aminoquinoline "Russ. RU 2310676 C1 20071120, (2007).
11. Krasnikova, S. S.; Yakushchenko, I. K.; Shamaev, S. N. "New organic electroluminescent materials based on chelate metal complexes" *Molecular Crystals and Liquid Crystals*, 468, 439-445, (2007).
12. Zhao, Jianwei; Zhao, Deping; Zhao, Hua "Synthesis of sulfonamidoquinoline azo derivatives and their analytical applications" *Huaxue Shiji*, 19(5), 257-260, 272, (1997).
13. Buyukkidan, Nurgun Bulbul, Metin, Kasimogullari, Rahmi, Buyukkidan, Bulent, "Synthesis and characterization of metal complexes of heterocyclic sulfonamide as carbonic anhydrase inhibitors" *Journal of Enzyme Inhibition and Medicinal Chemistry*, 28: 311-315, (2013).
14. Supuran, C. T., Maresca, A., Gregan, F., Remko, M. "Three new aromatic sulfonamide inhibitors of carbonic anhydrases I, II, IV and XII", *Journal of Enzyme Inhibition and Medicinal Chemistry*, 28: 289-293, (2013).
15. Slawinski, Jaroslaw., Zolnowska, Beata, Pirska, Danuta, Kwapisz, Ewa, "Synthesis and antibacterial activity of novel 4-chloro-2mercaptobenzenesulfonamide derivatives" *Journal of Enzyme Inhibition and Medicinal Chemistry*, 28: 41-51, (2013).
16. Nabipour, Hafezeh, "Synthesis, Identification, and Antibacterial Activity of New Sulfonamide Nanoparticles", *Ieee Transactions On Nanobioscience*, 11: 296-303, (2012).
17. Reddy, N. Subhakara, Rao, A. Srinivas, Chari, M. Adharvana, Kumar, V. Ravi, Jyothy, V., Himabindu, V. "Synthesis and antibacterial activity of sulfonamide derivatives at C-8 alkyl chain of anacardic acid mixture isolated from a natural product cashew nut shell liquid (CNSL)" *Journal of Chemical Sciences*, 124: 723-730, (2012).
18. Sephton, Selena Milicevic, Wang, Chao, Zakharov, Lev N., Blakemore, Paul R. "Silylcyanation of Aldehydes, Ketones, and Imines Catalyzed by a 6,6 '-Bissulfonamide Derivative of 7,7 '-Dihydroxy-8,8 '-biquinolyl (azaBINOL)" *European Journal of Organic Chemistry*, 17, 3249-3260, (2012).

19. Barron-Jaime, Angelica, Aguirre, Gerardo, Parra-Hake, Miguel, Chavez, Daniel, Madrigal, Domingo, Sanders, Belynda, Cooksy, Andrew L., Somanathan, Ratnasamy, "N-N Torsion Angle in BINAM-Mono and Bis(Sulfonamide) Ligands and its Effect on the Catalytic Asymmetric Transfer Hydrogenation (ATH) of Aromatic Ketones", *Journal of The Mexican Chemical Society*, 55: 16-20, (2011).
20. Park, Sang Eun, Nam, Eun Hye, Bin Jang, Hyeong, Oh, Joong Suk, Some, Surajit, Lee, Yong Seop, Song, Choong Eui, "Enantioselective Alcoholysis of meso-Glutaric Anhydrides Catalyzed by Cinchona-Based Sulfonamide Catalysts" *Advanced Synthesis & Catalysis*, 352, 2211–2217, (2010).
21. Jin, Wei, Li, Xincheng, Huang, Yongbo, Wu, Fan, Wan, Boshun, "A Highly Effective Bis(sulfonamide)-Diamine Ligand: A Unique Chiral Skeleton for the Enantioselective Cu-Catalyzed Henry Reaction", *Chemistry-A European Journal*, 16, 8259–8261, (2010).