

T.C.
ERCIYES ÜNİVERSİTESİ
BİLİMSEL ARAŞTIRMA PROJELERİ
KOORDİNASYON BİRİMİ

**SÜLFONAMİT İŞLEVSEL GRUPLU BİLEŞİKLERİN HİDROJEN AKTARIMI
TEPKİMESİNDE İN SITU KATALİTİK ETKİLERİ**
Proje No: FHD-2014-5372

Hızlı Destek Projesi

SONUÇ RAPORU

Proje Yürütücüsü:
Prof. Dr. Nilgün ÖZPOZAN
Fen Fakültesi/Kimya

Araş. Gör. Serkan DAYAN
Yüksek Kimyager Nilgün KAYACI

Haziran 2015
KAYSERİ

İÇİNDEKİLER

İÇİNDEKİLER.....	ii
ŞEKİLLER VE TABLOLAR LİSTESİ	iii
ÖZET	1
ABSTRACT.....	2
GİRİŞ.....	4
GENEL BİLGİLER	4
Yoğunluk Fonksiyonu Teorisi (Density Functional Theory, DFT).....	5
Katalitik Hidrojen Aktarımı	6
GEREÇ VE YÖNTEM.....	8
<i>N</i> -(2-(2-hidroksi-4-metoksibenzendiamino-4,5-dimetilfenilbenzensülfonamit ve <i>N</i> -(2-(2-hidroksi-5-nitrobenzendiamino-4,5-dimetilfenilbenzensülfonamit bileşiklerinin sentezi	8
Moleküllerin Genel Özellikleri	10
Fizikokimyasal Özellikleri	12
Dipol Momentin X, Y, Z Yönelimleri.....	14
<i>N</i> -(2-(2-hidroksi-4-metoksibenzendiamino-4,5-dimetilfenilbenzensülfonamit (1)' e ait HOMO ve LUMO Diyagramları.....	14
<i>N</i> -(2-(2-hidroksi-5-nitrobenzendiamino-4,5-dimetilfenilbenzensülfonamit (2)' e ait HOMO ve LUMO Diyagramları.....	15
<i>N</i> -(2-(2-hidroksi-4-metoksibenzendiamino-4,5-dimetilfenilbenzensülfonamit (1)' e ait NMR verileri.....	16
<i>N</i> -(2-(2-hidroksi-5-nitrobenzendiamino-4,5-dimetilfenilbenzensülfonamit (2)' e ait NMR verileri	17
<i>N</i> -(2-(2-hidroksi-4-metoksibenzendiamino-4,5-dimetilfenilbenzensülfonamit (1)' e ait UV-vis verileri.....	18
<i>N</i> -(2-(2-hidroksi-5-nitrobenzendiamino-4,5-dimetilfenilbenzensülfonamit (2)' e ait UV-vis verileri.....	18
KATALİTİK ÇALIŞMALAR	20
SONUÇ VE TARTIŞMA	24
KAYNAKLAR	25

ŞEKİLLER VE TABLOLAR LİSTESİ

Şekil 1. 2-anilino nikotinil arilsulfonil hidrazit bileşiği	4
Şekil 2. (a) (E)-N-{2-[(2-hidroksibenziliden)amino]-fenil}benzensülfonamit bileşiğinin molekül yapısı. (b) (E)-N-{2-[(2-hidroksibenziliden)amino]-fenil}benzensülfonamit bileşiğinin B3LYP/6-311++G(d,p) seviyesindeki teorik görünümü.	6
Şekil 3. <i>In situ</i> katalitik hidrojenlenme tepkimesi.....	6
Şekil 4. İndirgenmiş imin bağı içeren rutenyum(II) aren komplekslerinin hidrojen aktarımları	7
Şekil 5. İndirgenmiş imin bağı içeren ligantlarla [RuCl ₂ (<i>p</i> -simen)] ₂ 'in asetofenon türevleri ile <i>in situ</i> katalitik çalışmaları	7
Şekil-6. a. N-(2-(2-hidroksi-4-metoksibenzendiamino-4,5-dimetilfenilbenzensülfonamit (1) b. N-(2-(2-hidroksi-5-nitrobenzendiamino-4,5-dimetilfenilbenzensülfonamit (2) bileşiğinin sentez şeması	8
Şekil 7. a. N-(2-(2-hidroksi-4-metoksibenzendiamino-4,5-dimetilfenilbenzensülfonamit (1) b. N-(2-(2-hidroksi-5-nitrobenzendiamino-4,5-dimetilfenilbenzensülfonamit (2) bileşiklerinin optimize edilmiş molekül görünümü.....	10
Şekil 8.a. Hesaplanan HOMO diyagramı.....	14
Şekil 9.a. Hesaplanan LUMO diyagramı	15
Şekil 10.a. Hesaplanan HOMO diyagramı.....	15
Şekil 11.a. Hesaplanan LUMO diyagramı	15
Şekil 12. N-(2-(2-hidroksi-4-metoksibenzendiamino-4,5-dimetilfenilbenzensülfonamit (1) bileşiğinin 2D-NMR HEDCOR görünümü.....	19
Şekil 13. N-(2-(2-hidroksi-5-nitrobenzendiamino-4,5-dimetilfenilbenzensülfonamit (2) bileşiğinin 2D-NMR HEDCOR görünümü.....	19
Şekil 14. (1) ligandının 1/2[Ru(<i>p</i> -simen)Cl ₂] ile kompleks oluşumunun UV-vis spektrumu ...	20
Şekil 15. (2) ligandının 1/2[Ru(<i>p</i> -simen)Cl ₂] ile kompleks oluşumunun UV-vis spektrumu ...	21
Şekil 16. <i>In situ</i> olarak gerçekleştirilen hidrojen aktarımı tepkimesinin şeması	21
Şekil 17. (1) ve (2) nolu ligantlar ile sübstrat/katalizör= 500/1 oranında <i>in situ</i> olarak 4-kloroasetofenonun hidrojen aktarımı tepkimesi sonuçları	22
Şekil 18. (1) ve (2) nolu ligantlar ile sübstrat/katalizör= 500/1 oranında <i>in situ</i> olarak 4-metoksiasetofenonun hidrojen aktarımı tepkimesi sonuçları	22
Şekil 19. (1) ve (2) nolu ligantlar ile substrat/katalizör= 500/1 oranında <i>in situ</i> olarak asetofenonun hidrojen aktarımı tepkimesi sonuçları	23
Şekil 20. (1) ve (2) nolu ligantlar ile substrat/katalizör= 500/1 oranında <i>in situ</i> olarak 4-metilasetofenonun hidrojen aktarımı tepkimesi sonuçları.....	23

TEŞEKKÜRLER

Bu çalışmaya maddi destek veren Erciyes Üniversitesi Bilimsel Araştırma Projeleri Birimi'ne (Proje No: FHD-2014-5372) teşekkür ederiz.

ÖZET

N-(2-(2-hidroksi-4-metoksibenzendiamino-4,5-dimetilfenilbenzensülfonamit ve *N*-(2-(2-hidroksi-5-nitrobenzendiamino-4,5-dimetilfenilbenzensülfonamit Schiff bazı bileşikleri sentezlendi ve NMR, 2D-NMR, UV-Vis spektroskopisi teknikleri ile karakterize edildi. Ayrıca kuantum kimyasal hesaplamaları density functional theory (DFT) yöntemi ile 6–31**G taban setinde (vacuum modunda) moleküler, spektroskopik ve bazı elektronik özellikleri incelenerek deneysel veriler ile karşılaştırıldı. Karakterizasyon işlemleri hem teorik hem de deneysel olarak gerçekleştirilen bu ligantların *in-situ* katalitik uygulamaları incelendi. *In-situ* katalitik uygulamalarının değerlendirilmesinde de UV-Vis spektrofotometresi ve Gaz Kromatografisi cihazlarından yararlanıldı. İncelemelerin sonucunda her iki liganın da aktif katalizör oldukları belirlendi. En yüksek aktiviteyi ise (2) ligandının 1/2[RuCl₂(p-simen)₂] ile yaptığı kompleksleşme tepkimesinden oluşan katalizörün gösterdiği tespit edildi.

Anahtar Kelimeler: Aromatik Sülfonamitler, Schiff bazları, NMR, 2D-NMR, DFT, Katalizör.

ABSTRACT

N-(2-(2-hydroxy-4-methoxybenzenediamino-4,5-dimethylphenyl)benzenesulfonamide and *N*-(2-(2-hydroxy-5-nitrobenzenediamino-4,5-dimethylphenyl)benzenesulfonamide Schiff base compounds were synthesized and characterized with NMR, 2D-NMR, UV-vis spectroscopic techniques. Also, electronic and spectroscopic properties of compounds examined with 6-31**G base set (vacuum mode) of density functional theory (DFT) and compared with experimental data of the compounds. Then, these ligands utilized at catalytic applications as *in situ* catalysis system. Catalytic applications under the *in situ* conditions of compounds analyzed with UV-vis spectrophotometer and GC. As a result of this work, the ligands observed as active catalysts and the ligand (2) / 1/2[RuCl₂(p-simen)₂] catalytic system showed the best activity.

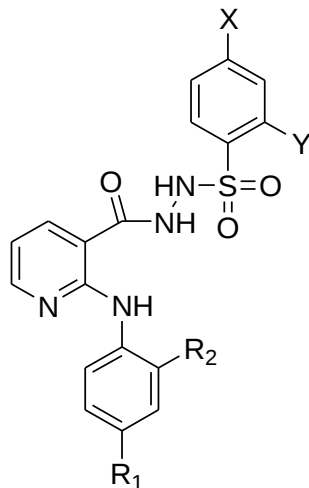
Anahtar Kelimeler: Aromatic sulfonamides, Schiff bases, NMR, 2D-NMR, DFT, Catalyst.

GİRİŞ

GENEL BİLGİLER

Sülfonamidler genel olarak bazik ortamda primer veya sekonder aminlerin sülfonil klorür ile tepkimesinden elde edilirler [1]. Sülfonamidlerin önemi çeşitli sentez yöntemlerinin geliştirilmesine neden olmuştur. Bunlardan bazıları sülfirik asit tuzlarının hidroksilamin-O-sülfirik asitle tepkimesinden [2], arilsülfonil azitlerin indirgenmesi ile [3, 4], elektrofilik azot kaynağı olarak bis(2,2,2-trikloroetil)azodikarboksilat kullanarak aromatik ve alifatik sülfirik asit tuzlarından [5], sülfinat transfer reaktifi olarak sodyum 3-metoksi-3- oksopropan-1-sülfinat kullanarak alkil veya aril halojenürlerden [6], pentaflorofenil etilensülfonatlara organo halojenürlerin katılması [7], bunu takiben aminlerle pentaflorofenil grubunun süstitüsüyonu ile sulfamoil klorür kullanarak aromatiklerin sulfamoilasyonu ile [8], sülfirik asit (RSO_2H) veya sülfirik asit (RSOH) in yükseltgenlerle amidasyonu siyano sülfonamidlerin elektrokimyasal indirgenmesi ile elde edilirler[9].

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



Şekil 1. 2-anilino nikotinil arilsülfonil hidrazit bileşiği

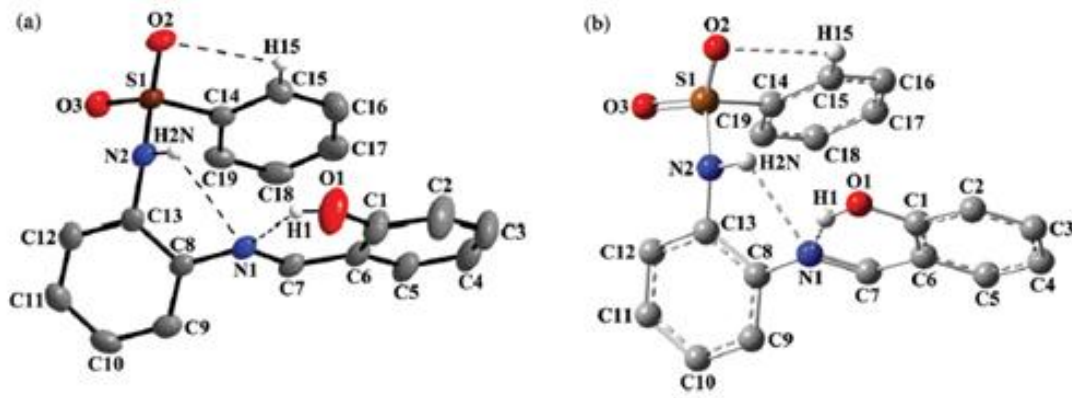
Katalitik çevirim için önemli ve değerli olan farklı fonksiyonel grup içeren bileşiklerin sentezlerinde sentez işlemlerinin basitliği, toksik reaktiflerin bulunmaması ve ucuz işlem basamakları tercih edilmektedir. En önemli sentez stratejisi ise; katalitik reaksiyonlar için gerekli spesifik sıcaklık, baz ve çözücülerin kullanılmasıdır.

Schiff bazlarının (-C=N-) geçiş metalleriyle kolayca kompleks oluşturması özelliği ve bu tür maddelerin termal kararlılığı ile iyi bir katalitik özellik sergilediği bilindiğinden konu üzerine olan ilgi son yıllarda hızla artmaktadır. Bugüne dek pek çok türde metal-Schiff bazı içeren kompleks sentezlenmiştir[11-13]. Sulfonamid grubu içeren metal kompleksleri çeşitli organik tepkimelerde katalizör olarak kullanılmaktadır [14–16]. Ancak, monosulfolanmış-1,2-diaminlerden türeyen Schiff bazları ile ilgili çok az çalışma yapılmıştır. 1998 yılında Balsells ve arkadaşları Kiral sulfonamid\Schiff bazı içeren ligantların sentezi ve karakterizasyonunu yapmıştır [17]. 2000 yılında Balsells ve Walsh sulfonamid\Schiff bazı ligandı içeren bazı metal komplekslerini allilik alkollerin asimetrik siklopropanasyonunda kullanmıştır[18]. 2009 yılında Soltani ve arkadaşları sulfonamid\amin ligandı içeren İridyum kompleksleri sentezlemiş ve bunların di-sbstitue nitro alkenlerin katalitik olarak indirgenmesinde kullanmışlardır[19].

Yoğunluk Fonksiyonu Teorisi (Density Functional Theory, DFT)

Yoğunluk fonksiyonu teorisinin temeli, 1927 yılında Thomas ve Fermi tarafından yapılan çalışmaları temel alan Hohenberg-Kohn (1964) teoremleri ve onun devamı olan Kohn-Sham (1965) teoremlerine dayanmaktadır. DFT’de esas olarak etkileşen çok elektronlar sistemlerinin taban durum özelliklerini belirlemek için elektron yoğunluğu temel değişken olarak kabul edilir. DFT, hesaplamalara dayalı yoğun madde fiziği ve malzeme biliminde oldukça yaygın, güncel ve deneylerle uyumlu sonuçlar veren bir yöntemdir ve metaller, yarı iletkenler ve yalıtkanların temel durum özelliklerini belirlemek için oldukça başarılı bir yaklaşımdır. Ayrıca bu yöntemin başarısı, sadece yk hacimli malzemelerle sınırlı olmasından değil aynı zamanda protein ve karbon nano tüpler gibi karmaşık materyallere de uygulanabilir olmasından kaynaklanmaktadır.

Ekibimizin yaptığı bir başka çalışmada da sentezlenen yeni sülfonamit ligantının DFT hesaplamaları ve tek kristal verileri çalışıldı [20] (şekil-2).



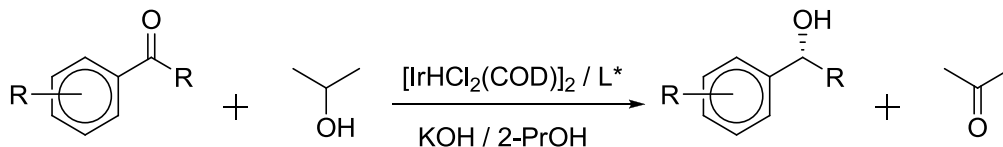
Şekil 2. (a) (E)-N-{2-[(2-hidroksibenziliden)amino]-fenil}benzensülfonamit bileşiğinin moleküler yapısı. (b) (E)-N-{2-[(2-hidroksibenziliden)amino]-fenil}benzensülfonamit bileşiğinin B3LYP/6-311++G(d,p) seviyesindeki teorik görünümü.

Katalitik Hidrojen Aktarımı

Periyodik tablodaki Pd, Pt, Ru, Ir, Rh, Ni, ve Co gibi geçiş metallerinin kompleks ve tuzları katalitik hidrojen aktarımı tepkimeleri için uygun katalizörler olarak kullanılır. Geçiş metal kompleks ve tuzlarının katalitik aktivitelerine büyük çoğunlukla elektronik parametreler etki eder. Oluşan geçiş metal bileşiklerinin elektronik parametrelerinin etkilerinin yanında ortamında çeşitli özellikleri bu bileşiklerin katalitik aktivitelerine etki eder. Bunlar;

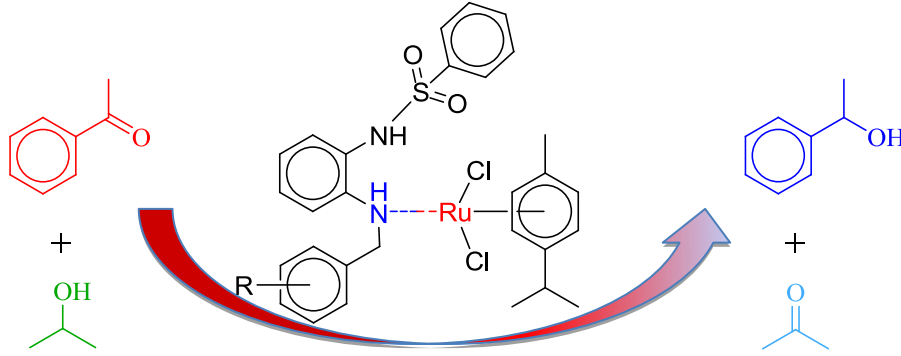
- Sıcaklık Etkisi:** Genel olarak sıcaklık artışı ile verimin artması gözlenirken, farklı indirgenme ürünlerinin oluşması ve izomerizasyon gibi istenmeyen durumlar oluşturabilir[21].
- Çözücü Etkisi :** Hem çözücü hem de hidrojen kaynağı olarak kullanılan çözücüler, katalizör ve substratın etkileşeceği ortamın hazırlanmasına imkan sağladıkları için, çokça kullanılırlar.

Chen ve ekibi iridyum hidrür kompleksi ile L* olarak nitelendirilen kiral diamino fosfin ligantları ile *in situ* kiral iridyum katalitik sistemini oluşturarak ketonların alkollere hidrojen aktarımını incelemişlerdir [22] (Şekil 3).



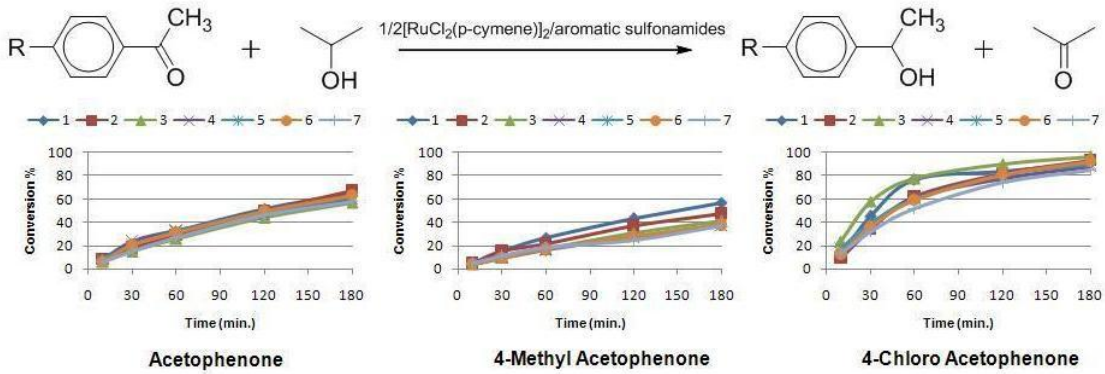
Şekil 3. *In situ* katalitik hidrojenlenme tepkimesi

Ayrıca ekibimiz tarafından, imin bağı içeren rutenyum(II) aren komplekslerinin bir serisi sentezlenerek *p*-süstitüe asetofenon türevlerinin hidrojen transferlerindeki kataliz özelliği araştırıldı [23] (Şekil 4).



Şekil 4. İndirgenmiş imin bağı içeren rutenyum(II) aren komplekslerinin hidrojen aktarımları

Ek olarak, imin bağı içeren ligantlarla $[\text{RuCl}_2(p\text{-simen})]_2$ 'in asetofenon türevlerinin katalitik çalışmaları UV-vis spektrofotometresi ile *in situ* çalışılarak desteklenmiştir [24].



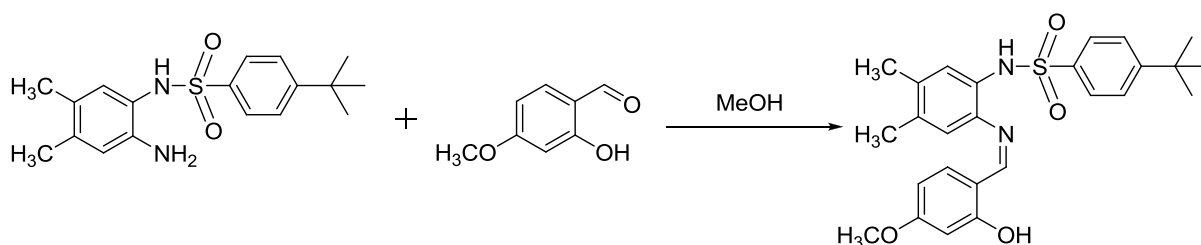
Şekil 5. İndirgenmiş imin bağı içeren ligantlarla $[\text{RuCl}_2(p\text{-simen})]_2$ 'in asetofenon türevleri ile *in situ* katalitik çalışmaları

GEREÇ VE YÖNTEM

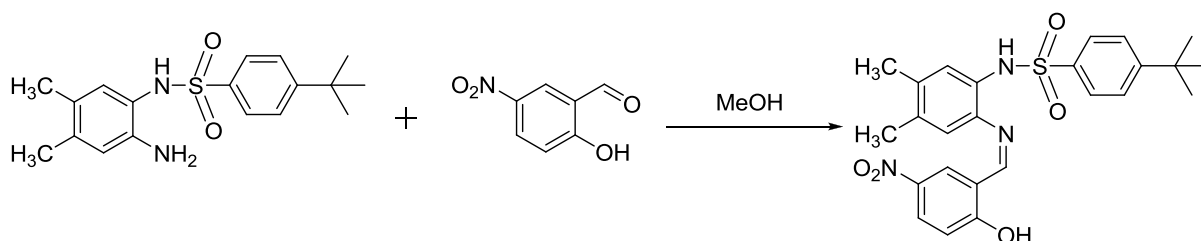
N-(2-(2-hidroksi-4-metoksibenzendiamino-4,5-dimetilfenil)benzensülfonamit ve *N*-(2-(2-hidroksi-5-nitrobenzendiamino-4,5-dimetilfenil)benzensülfonamit bileşiklerinin sentezi

Aromatik sülfonamitler, literatürdeki klasik sentez basamakları uygulanarak elde edildi[25]. Sonrasında da 25 ml metil alkol içerisindeki sentezlenen sülfonamit (1.24 g, 5 mmol) ligandı 2-hidroksi-4-metoksibenzaldehitte (1) ve 2-hidroksi-5-nitrobenzaldehytle (2) (0.4 ml, 5 mmol) birlikte karıştırıldı. Oda sıcaklığında 24 saat süre ile reaksiyon devam ettirildi. Reaksiyon sonucunda uçucular ortamdan uzaklaştırıldı. Kalıntı metanol içerisinde kristallendirildi. (Verim: % 75 (1), %82 (2))

a.

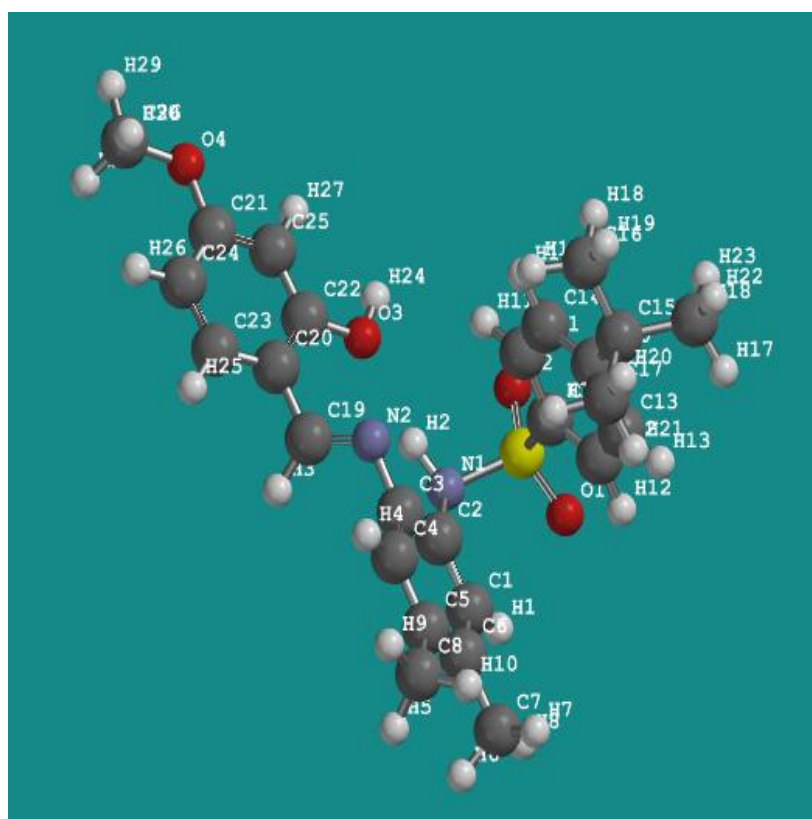


b.

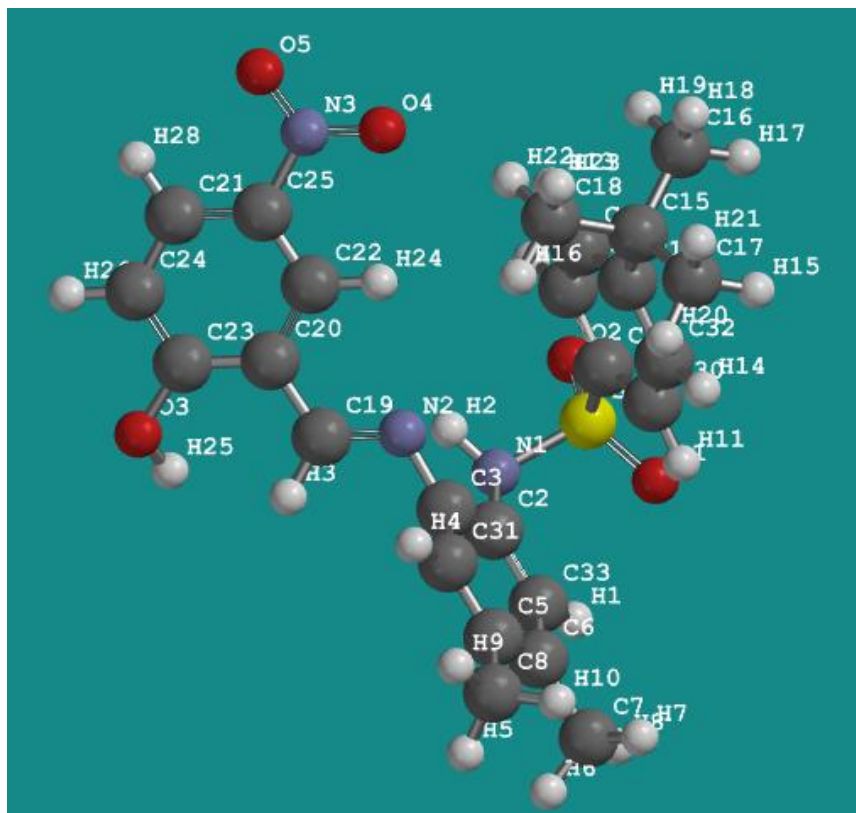


Şekil-6. a. *N*-(2-(2-hidroksi-4-metoksibenzendiamino-4,5-dimetilfenil)benzensülfonamit (1) **b.** *N*-(2-(2-hidroksi-5-nitrobenzendiamino-4,5-dimetilfenil)benzensülfonamit (2) bileşiğinin sentez şeması

a.



b.



Şekil 7. a. *N*-(2-(2-hidroksi-4-metoksibenzendiamino-4,5-dimetilfenilbenzensülfonamit (1) **b.** *N*-(2-(2-hidroksi-5-nitrobenzendiamino-4,5-dimetilfenilbenzensülfonamit (2) bileşiklerinin optimize edilmiş moleküler görünümü

Moleküllerin Genel Özellikleri

Moleküle ait olan enerji (oluşum entalpisi), solvotasyon enerjisi, HOMO, LUMO, dipol, Boltzmann sabiti, ağırlık, alan, hacim, ovality, Log P (aktivite), HBD Count (hidrojen donör grupların toplamı), HBA Count (hidrojen akseptör grupların toplamı) ve polarizability hesaplanmış ve değerleri **Tablo 1-4.**' de sunulmuştur.

Tablo 1. (1) Molekülünün Genel Özellikleri

Özellikler	<i>N</i> -(2-(2-hidroksi-4-metoksibenzendiamino-4,5-dimetilfenilbenzensülfonamit (1)
E (kJ/mol)	-4771482.81
Eaq (kJ/mol)	-4771544.53
E HOMO (kJ/mol)	-515.20(-0.1962 eV)
E LUMO (kJ/mol)	-150.90(-0.0575 eV)
Dipole (debye)	8.21
Boltzmann Dist	1.000
CPK Area (Å ²)	507.39
CPK Volume (Å ³)	481.12
PSA (Å ²)	
CPK Ovality	1.709
Log P	-0.32
HBD Count	
HBA Count	

Polarizability	79.51
Molecular Wt.(g)	466.602

Tablo 2. (2) Molekülünün Genel Özellikleri

Özellikler	<i>N</i>-(2-(2-hidroksi-5-nitrobenzendiamino-4,5-dimetilfenilbenzensülfonamit (2)
E (kj/mol)	-5007719.09
Eaq (kj/mol)	-5007778.31
E HOMO (kj/mol)	-559.54 (-0.2131 ev)
E LUMO (kj/mol)	-240.44 (-0.0916 ev)
Dipole (debye)	10.477602
Boltzmann Dist	1.000
CPK Area (Å²)	504.90
CPK Volume (Å³)	475.82
PSA (Å²)	
CPK Ovality	1.71
Log P	-3.52
HBD Count	
HBA Count	
Polarizability	79.192
Molecular Wt.(g)	481.571

Tablolarda görüldüğü gibi moleküller negatif oluşum enerjisine sahiptir. Bu nedenle kararlı bir bileşik oluşturma ihtimallerinin yüksek olduğu görülmüştür. Tablolarda verilen ağırlık bileşiklerin moleküler ağırlığını göstermektedir, benzer şekilde uzayda kapladıkları alan ve hacim değerleri bileşiklerin molekül ağırlıkları ve atom yarıçapları ile orantılı değişim göstermektedir.

LogP: Yüklü ya da yüksüz küçük organik moleküllerdeki oktanol-su çözünme katsayısıdır. Oktanol-su çözünme katsayısı iki çözücü olan su ve oktanoldaki diferansiyel çözünürlüğün bir ölçüsüdür. Bu ise bir maddenin bağlı hidrofobisite ve hidrofilisitesinin bir ölçüsüdür. LogP molekülün kimyasal aktivitesini gösterir.

HBD Count (hidrojen donör grupların toplamı): Molekülün bu parametresinde belirtilen sayı kadar molekül üzerinde H verici yani e verici grup bulunur.

HBA Count (hidrojen akseptör grupların toplamı): Molekülün bu parametresinde belirtilen sayı kadar molekül üzerinde H alıcı yani e çekici grup bulunur.

Polarizability:

DFT yöntemiyle hesaplan HOMO, LUMO enerji değerleri Tablo 1. ve Tablo 2.' de gösterilmiştir. HOMO (highest occupied molecular orbital) bir moleküldeki en yüksek enerjili dolu orbitali, LUMO (lowest unoccupied molecular orbital) ise bir moleküldeki en düşük enerjili boş orbitali belirtir. Eğer moleküller birbirlerine doğru hareket ederlerse molekül orbitalleri birbirleri ile etkileşmeye başlarlar. Bir molekülün HOMO su ile diğerinin LUMO su bağ yapan ve bağ karşı tarzda kaynaştığı kabul edilir. Dolu ve boş orbitaller arasındaki etkileşim önemli bir enerji azalmasına neden olur. Bir molekülün HOMO enerji düzeyi arttıkça reaksiyona girme kabiliyeti artar ve daha kolay olarak reaksiyon verdiği söylenebilir.

Fizikokimyasal Özellikleri

Tablo 3. (1) Molekülünün Fizikokimyasal Özellikleri

Özellikler	<i>N</i> -(2-(2-hidroksi-4-metoksibenzendiamino-4,5-dimetilfenilbenzensülfonamit (1)
ZPE (kJ/mol)	1357.69
H° (au)	-1816.81012
Cv (J/mol°)	520.03
S° (J/mol°)	873.35
G° (au)	-1816.90930
Hardness	0.07

Tablo 4. (2) Molekölünün Fizikokimyasal Özellikleri

Özellikler	<i>N</i> -(2-(2-hidroksi-5-nitrobenzendiamino-4,5-dimetilfenilbenzensülfonamit (2)
ZPE (kJ/mol)	1279.35
H° (au)	-1906.81700
Cv (J/mol°)	524.87
S° (J/mol°)	885.86
G° (au)	-1906.91759
Hardness	0.06

Entalpi (H): Entalpi, maddenin yapısında depoladığı her türden enerjilerin toplamıdır. H ile simgelenir. Bir mol maddede depolanmış enerjiye o maddenin molar entalpisi denir. Maddelerin kesin entalpilerinin hesaplanması çok zordur. Bu yüzden çoğu çalışmalarda entalpi değeri olarak, maddenin değiştirilebilen ısı potansiyelinin kapsadığı termal entalpileri kullanılır. Bu entalpi değeri maddenin sıfır derece Kelvin sıcaklıktan mevcut sıcaklığına yükseltilmesi için yüklenen ısılarla faz değiştirme ısılarının toplamına eşittir.

Entropi (S): Entropi, bir sistemdeki düzensizliğin ölçüsü ya da başka bir ifade ile bir termodinamik sistemden başka sistemlere iş şeklinde aktarılması imkânsız enerji miktarı entropidir. Zira sistemlerdeki düzensizlik arttıkça, entropi de artar. Bu durum da faydalı (iş yapabilir) enerji miktarını azaltır. Faydasız enerjiyi (entropi) artırır. Eğer bir sistem tamamı ile düzenli ise entropisi sıfır olabilir. Entropi, enerji gibi korunan bir özellik değildir. Bütün enerji değişimlerinde çevre ile sistemin entropi değişimlerinin toplamı daima pozitifdir. Bu da evrendeki toplam entropinin sürekli artmasına sebep olur.

Serbest Entalpi (Gibbs Enerjisi) (G°): Sistemin entalpisi, sıcaklığı ve entropisine bağlı olan ve $G=H-TS$ şeklinde matematiksel olarak tanımlanan bu niceliğe serbest entalpi fonksiyonu adı verilir.

Zeropoint (mutlak sıfır) (ZPE) : Mutlak sıfır olası en düşük sıcaklıktır. Bu sıcaklıkta maddenin içinde hiç ısı enerjisi kalmayacağından daha fazla soğutmak mümkün değildir.

Mutlak sıfır moleküllerin durduğu ve hareketlerinin çok küçük titreşimlere indirgediği noktadır. Titreşimin sebebi sıfır noktası enerjisi denilen enerjidir ve bu enerji maddeden uzaklaştırılamaz. Sıcaklık mutlak sıfıra yaklaştıkça bütün hareketler sıfıra yaklaşır. Sıcaklık mutlak sıfıra yaklaştıkça, bir sistemin entropisi bir sabite yaklaşır. Bu sayının sıfır değil de bir sabit olmasının sebebi, bütün hareketler durmasına ve buna bağlı olan belirsizliklerin yok olmasına rağmen kristal olmayan maddelerin moleküler dizilimlerinin farklı olmasından kaynaklanan bir belirsizliğin hala mevcut olmasıdır. Ayrıca üçüncü yasa sayesinde

maddelerin mutlak sıfırdaki entropileri referans alınmak üzere kimyasal tepkimelerin incelenmesinde çok yararlı olan mutlak entropi tanımlanabilir.

Dipol Momentin X, Y, Z Yönelimleri

N-(2-(2-hidroksi-4-metoksibenzendiamino-4,5-dimetilfenil)benzensülfonamit (**1**) için:

$$X = 4.029785$$

$$Y = -2.891609$$

$$Z = 6.543684$$

Toplam Dipol: 8.210990 Debye

N-(2-(2-hidroksi-5-nitrobenzendiamino-4,5-dimetilfenil)benzensülfonamit (**2**) için:

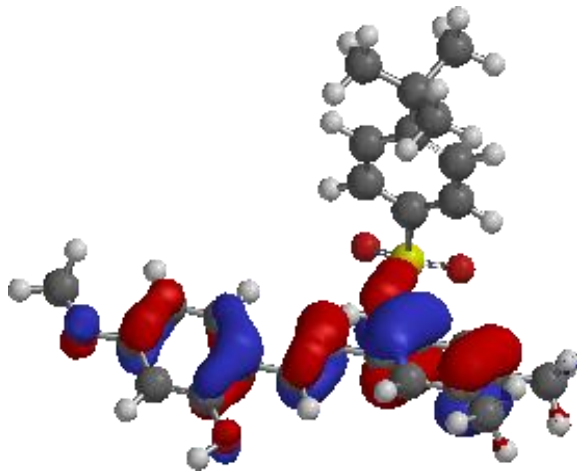
$$X = 1.872099$$

$$Y = -5.831447$$

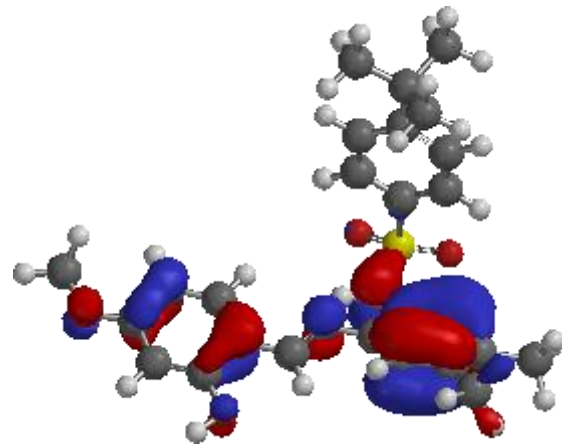
$$Z = -8.501154$$

Toplam Dipol: 5.7914 Debye

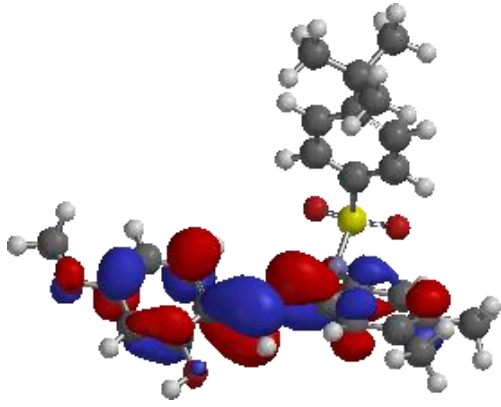
N-(2-(2-hidroksi-4-metoksibenzendiamino-4,5-dimetilfenil)benzensülfonamit (**1**)' e ait HOMO ve LUMO Diyagramları



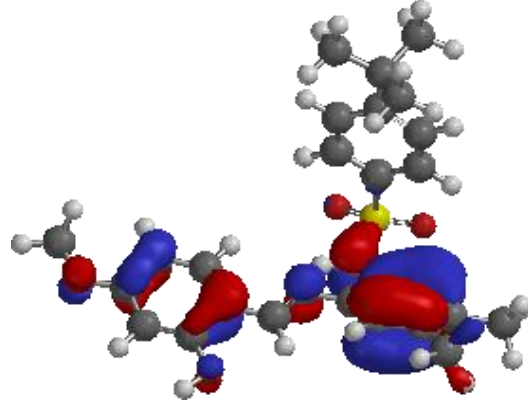
Şekil 8.a.Hesaplanan HOMO diyagramı



b.Hesaplanan HOMO⁻¹ diyagramı

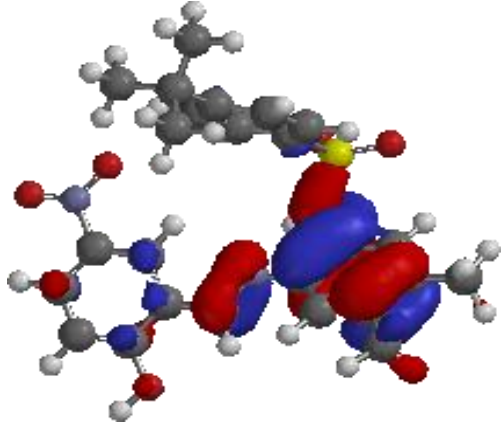


Şekil 9.a. Hesaplanan LUMO diyagramı

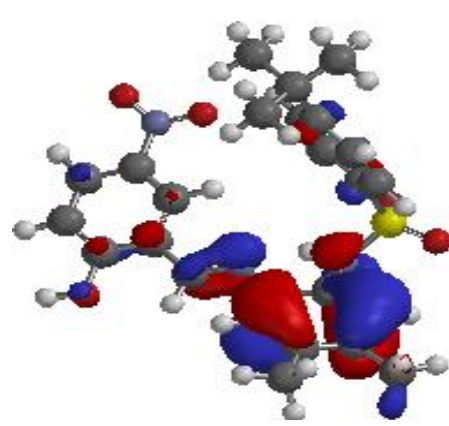


b. Hesaplanan LUMO⁺¹ diyagramı

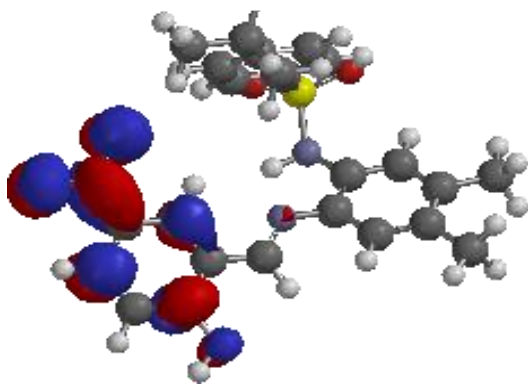
N-(2-(2-hidroksi-5-nitrobenzendiamino-4,5-dimetilfenil)benzensülfonamit (2)' e ait HOMO ve LUMO Diyagramları



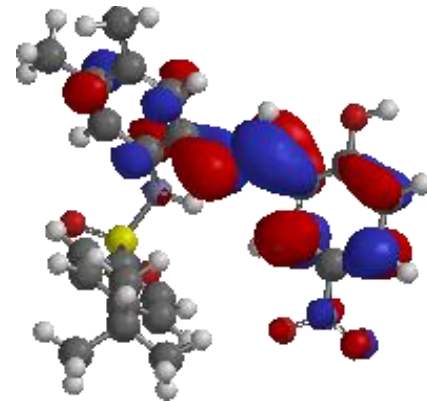
Şekil 10.a. Hesaplanan HOMO diyagramı



b. Hesaplanan HOMO⁻¹ diyagramı



Şekil 11.a. Hesaplanan LUMO diyagramı



b. Hesaplanan LUMO⁺¹ diyagramı

***N*-(2-(2-hidroksi-4-metoksibenzendiamino-4,5-dimetilfenil)benzensülfonamit (1)’ e ait NMR verileri**

Tablo 5. (1) Molekülünün Teorik ve Deneysel ^{13}C -NMR ve ^1H -NMR verileri (ppm)

Atom	Deneysel	Teorik	Atom	Deneysel	Teorik
C1	127.48	115.32	H1	6.70	7.69
C2	156.39	127.79	H2	6.83	7.05
C3	107.45	97.41	H3	8.00	8.59
C4	119.58	112.07	H4	7.46	6.55
C5	136.22	125.38	H5	2.28	2.11
C6	133.88	130.41	H6	2.23	2.21
C7	19.49	21.25	H7	2.23	2.10
C8	19.61	21.09	H8	2.23	2.07
C9	139.62	136.70	H9	2.28	1.75
C10	55.57	52.65	H10	2.28	2.09
C12	126.99	120.56	H11	7.59	7.48
C13	125.77	118.09	H12	7.59	7.72
C14	125.77	120.07	H13	7.28	7.19
C15	35.04	36.95	H14	7.28	7.18
C16	31.01	28.21	H15	1.22	1.15
C17	31.01	32.28	H16	1.22	1.41
C18	31.01	31.91	H17	1.22	1.48
C19	170.90	142.88	H18	1.22	1.03
C20	112.97	111.82	H19	1.22	1.38
C21	164.31	154.27	H20	1.22	1.50
C22	135.25	123.76	H21	1.22	1.17
C23	162.92	149.97	H22	1.22	0.97
C24	100.97	96.62	H23	1.22	1.09
C30	162.83	146.39	H24	7.10	8.08
C31	126.99	121.34	H25	12.41	3.66
C32	135.98	130.55	H26	6.50	5.58
			H27	3.86	3.89
			H28	3.86	3.64
			H29	3.86	3.59
			H30	6.47	6.11

***N*-(2-(2-hidroksi-5-nitrobenzendiamino-4,5-dimetilfenil)benzensülfonamit (2)' e ait NMR verileri**

Tablo 6. (2) Molekülünün Teorik ve Deneysel ^{13}C -NMR ve ^1H -NMR verileri (ppm)

Atom	Deneysel	Teorik	Atom	Deneysel	Teorik
C1	128.41	119.55	H1	6.82	7.79
C2	161.55	129.71	H2	6.61	6.69
C3	140.19	136.10	H3	8.27	8.61
C4	119.53	111.46	H4	7.43	6.60
C5	138.05	126.46	H5	2.31	2.15
C6	128.64	133.71	H6	2.28	2.23
C7	19.54	21.43	H7	2.28	2.17
C8	19.72	20.99	H8	2.28	2.17
C9	138.59	137.01	H9	2.31	1.79
C10	---		H10	2.31	2.18
C12	126.99	121.68	H11	7.60	7.26
C13	125.89	120.21	H12	7.60	8.23
C14	125.89	120.16	H13	7.32	7.82
C15	35.08	36.96	H14	7.32	7.16
C16	30.95	28.35	H15	1.22	1.18
C17	30.95	32.09	H16	1.22	1.37
C18	30.95	32.00	H17	1.22	1.58
C19	170.90	139.34	H18	1.22	0.98
C20	118.29	119.36	H19	1.22	1.34
C21	127.72	121.37	H20	1.22	1.48
C22	126.55	120.02	H21	1.22	1.15
C23	165.73	152.22	H22	1.22	0.88
C24	118.11	108.21	H23	1.22	1.06
C30	156.82	147.04	H24	8.30	8.74
C31	126.99	119.99	H25	13.09	4.24
C32	136.08	29.83	H26	7.11	6.15
			H27	---	-
			H28	8.25	8.01
			H29	---	-
			H30	---	-

***N*-(2-(2-hidroksi-4-metoksibenzendiamino-4,5-dimetilfenilbenzensülfonamit (1)’ e ait UV-vis verileri**

Tablo 7. (1) Molekülünün Teorik ve Deneysel UV-vis Değerleri

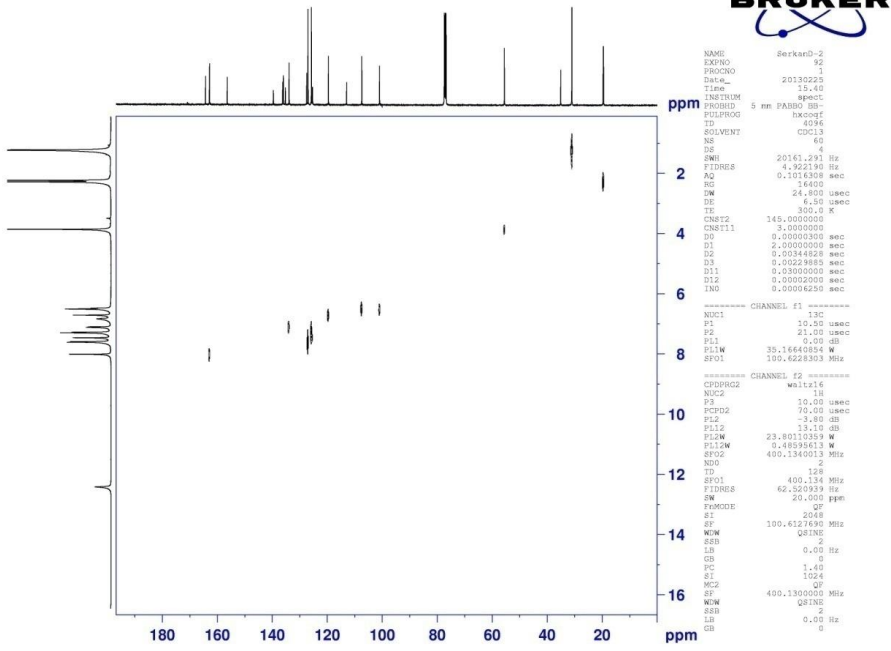
TEORİK		DENEYSEL	
Dalgaboyu (nm)	Absorbans (A)	Dalgaboyu (nm)	Absorbans (A)
273.14	0.0777725	273.14	0,227
278.64	0.249848	278.64	0,338
288.99	0.0884211	288.99	0,355
304.64	0.1701	304.64	0,416
313.46	0.168517	313.46	0,437
359.79	0.548825	359.79	0,389

***N*-(2-(2-hidroksi-5-nitrobenzendiamino-4,5-dimetilfenilbenzensülfonamit (2)’ e ait UV-vis verileri**

Tablo 8. (2) Molekülünün Teorik ve Deneysel UV-vis Değerleri

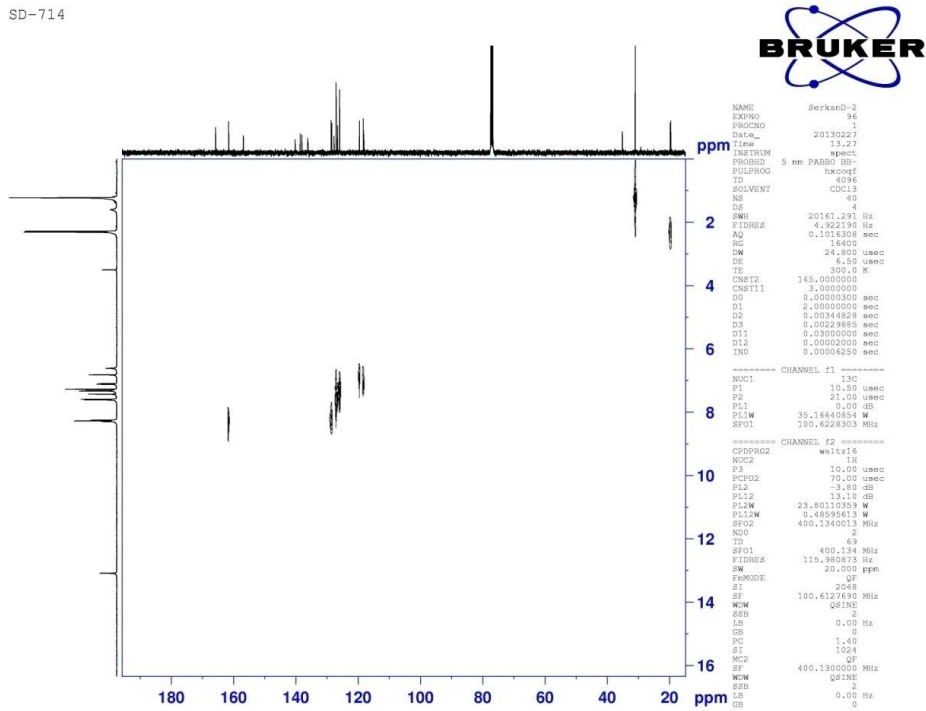
TEORİK		DENEYSEL	
Dalgaboyu (nm)	Absorbans (A)	Dalgaboyu (nm)	Absorbans (A)
314,64	0,000636882	314,64	0,469
325.25	0,000805492	325.25	0,474
333,11	0,2318	333,11	0,437
349,63	0,0142983	349,63	0,431
389,27	0,292406	389,27	0,390
429,25	0,0097897	429,25	0,296

SD-715



Şekil 12. *N*-(2-(2-hidroksi-4-metoksibenzendiamino-4,5-dimetilfenil)benzensülfonamit (1) bileşiğinin 2D-NMR HEDCOR görünümü

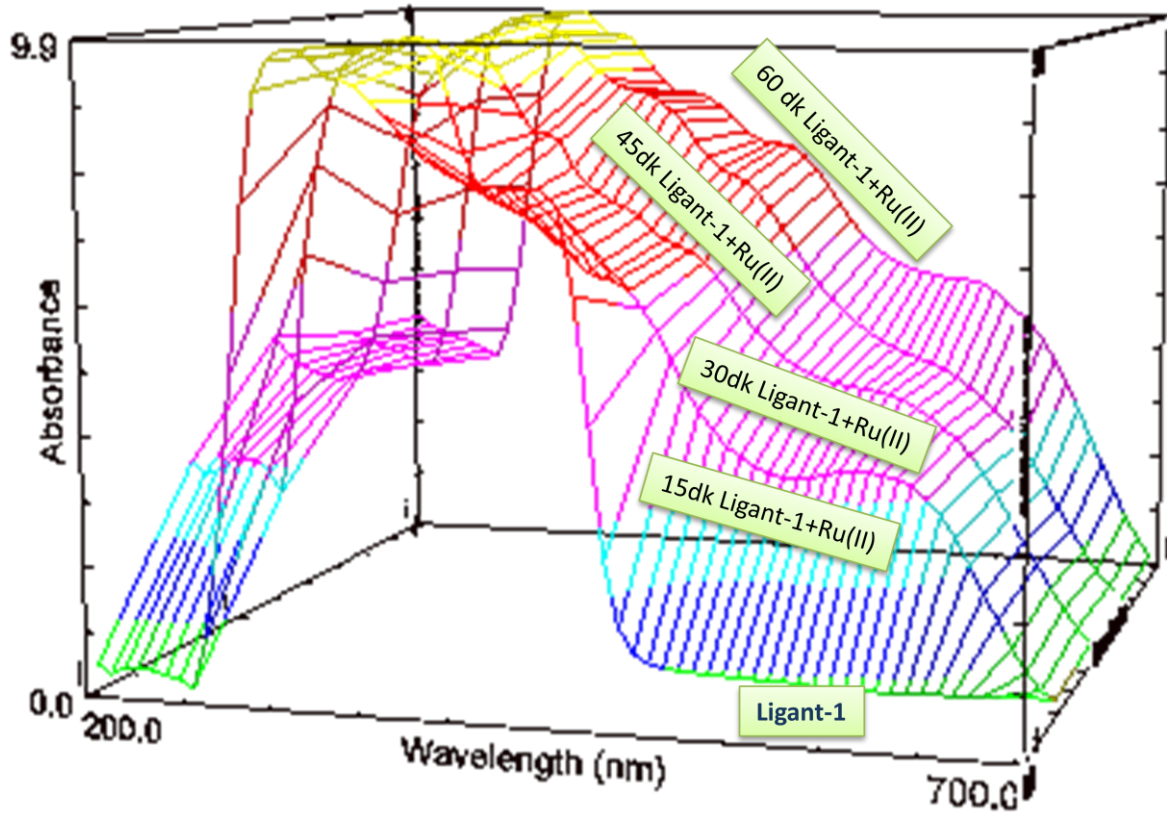
SD-714



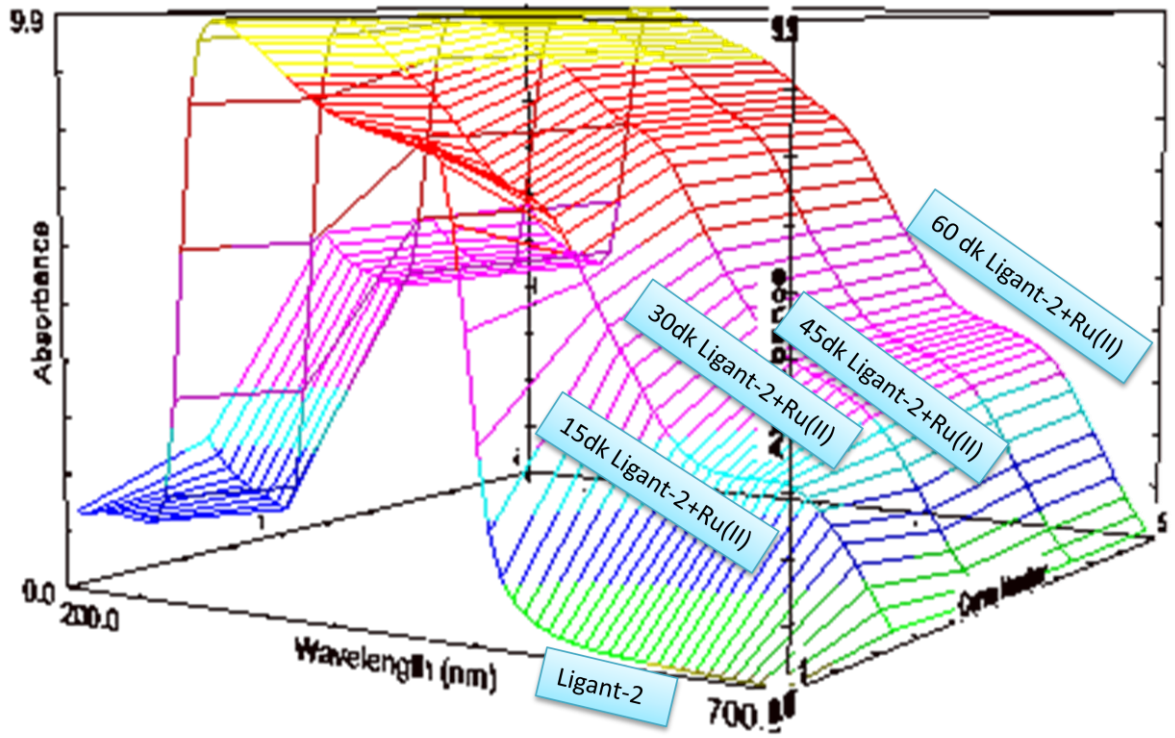
Şekil 13. *N*-(2-(2-hidroksi-5-nitrobenzendiamino-4,5-dimetilfenil)benzensülfonamit (2) bileşiğinin 2D-NMR HEDCOR görünümü

KATALİTİK ÇALIŞMALAR

İn-situ katalitik deneyleri yapılmadan önce liganın $[\text{Ru}(\text{p-simen})\text{Cl}_2]$ ile etkileşimleri UV-vis spektrofotometresinde zamana bağlı olarak incelendi ve kompleksin oluşumunun tamamlandığı, komplekse ait pikin ise $\sim 610 \text{ nm}$ ' de elde edildiği gözlemlendi. Elde edilen UV-vis spektrumları Şekil-14 ve Şekil-15' de verilmektedir.

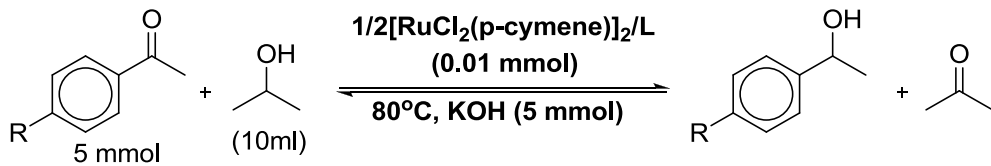


Şekil 14. (1) liganının $1/2[\text{Ru}(\text{p-simen})\text{Cl}_2]$ ile kompleks oluşumunun UV-vis spektrumu

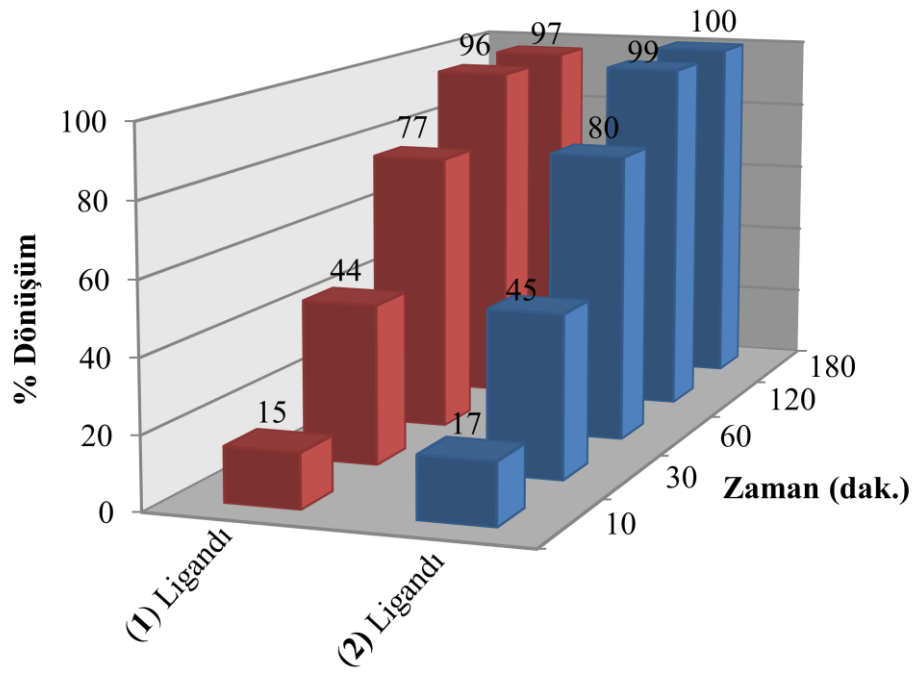


Şekil 15. (2) ligandının $1/2[\text{Ru}(\text{p-simen})\text{Cl}_2]$ ile kompleks oluşumunun UV-vis spektrumu

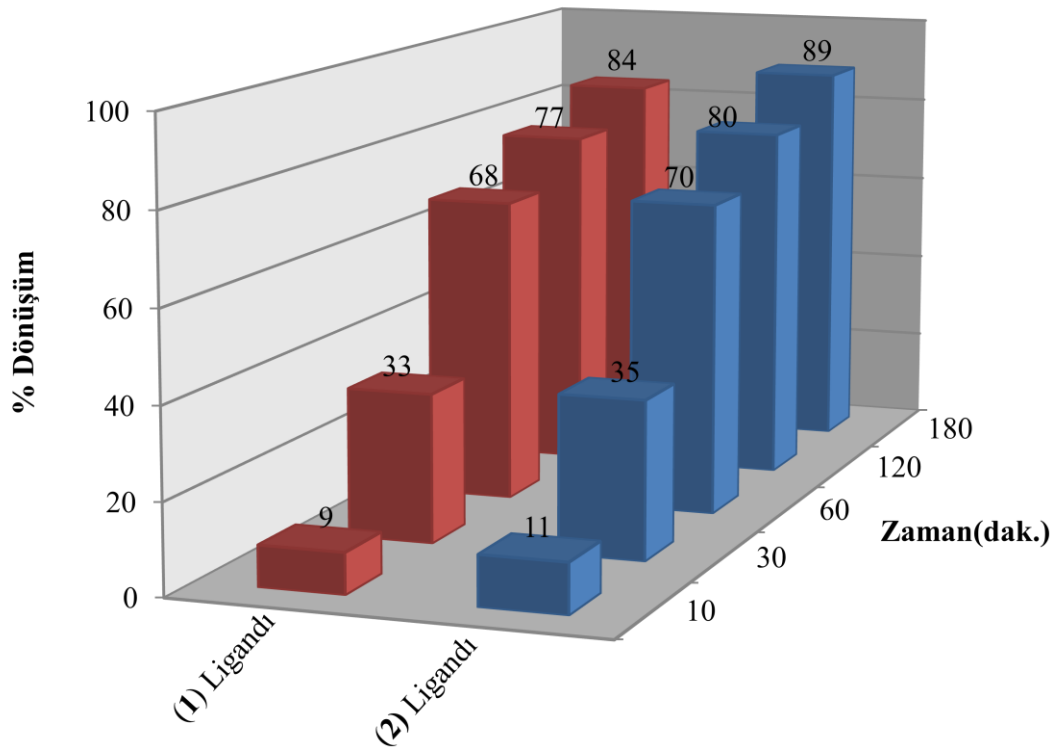
Sentezlenen, deneysel ve teorik karşılaştırmalı olarak karakterizasyonları yapılan ligantların $1/2[\text{Ru}(\text{p-simen})\text{Cl}_2]_2/\text{L}$ sistemine göre *in situ* katalitik uygulamaları gerçekleştirildi. Reaksiyon Şartları; 80°C ' de, (Substrat/katalizör : 500/1 molar oranında, 0 dak.-180 dak. arası sürede)



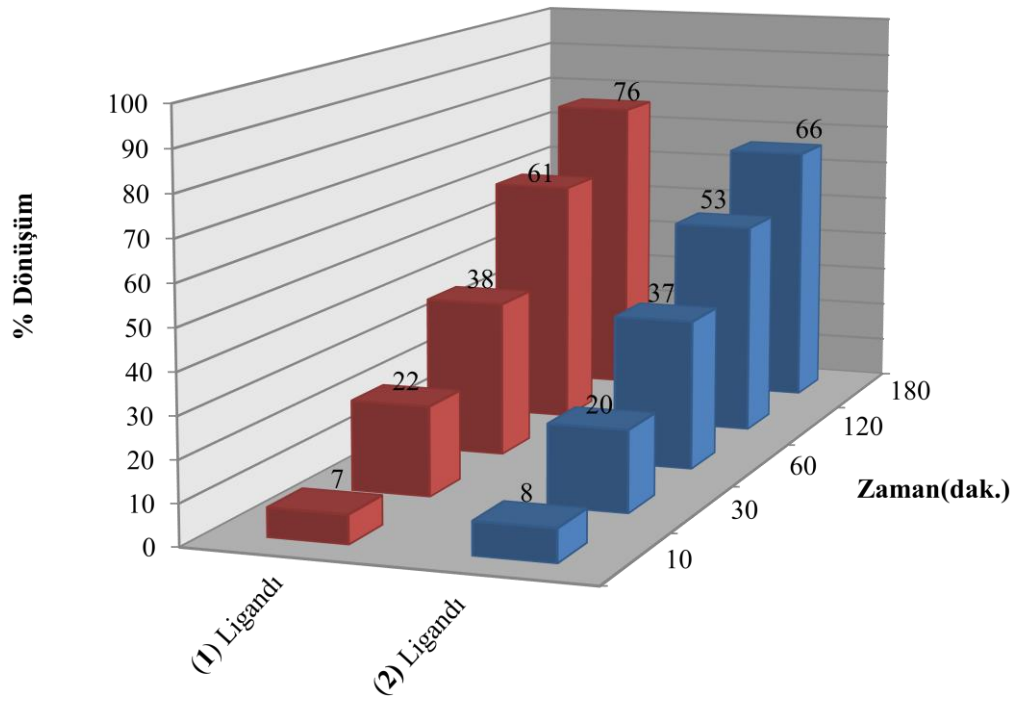
Şekil 16. *In situ* olarak gerçekleştirilen hidrojen aktarımı tepkimesinin şeması



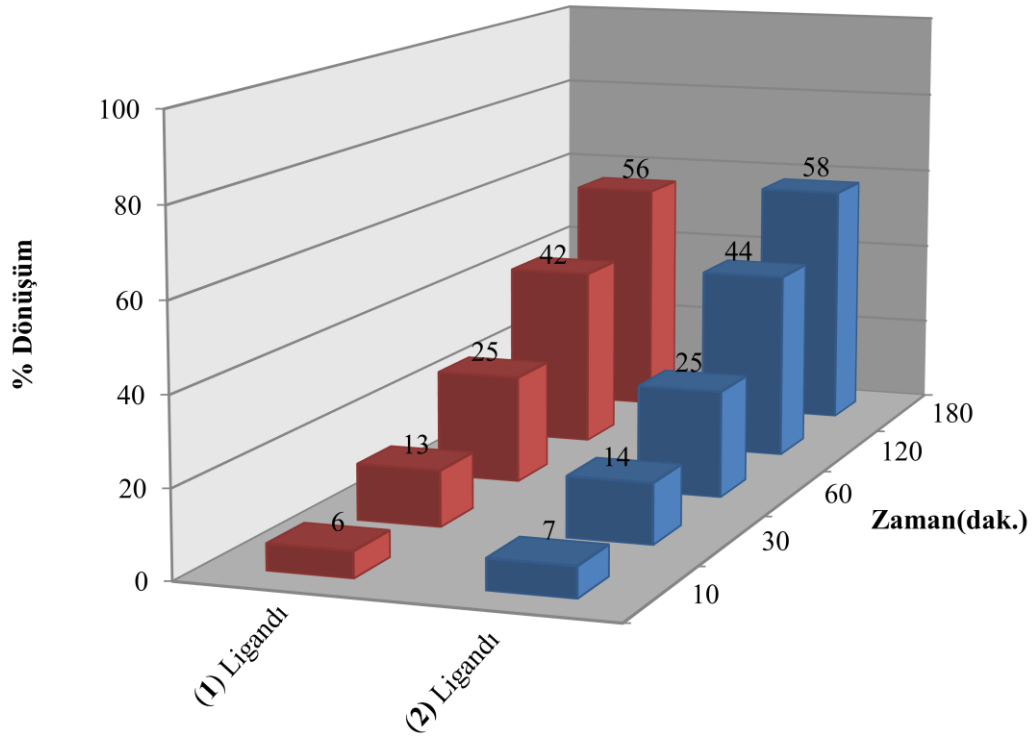
Şekil 17. (1) ve (2) nolu ligantlar ile sübstrat/katalizör= 500/1 oranında *in situ* olarak 4-kloroasetofenonun hidrojen aktarımı tepkimesi sonuçları



Şekil 18. (1) ve (2) nolu ligantlar ile sübstrat/katalizör= 500/1 oranında *in situ* olarak 4-metoksiasetofenonun hidrojen aktarımı tepkimesi sonuçları



Şekil 19. (1) ve (2) nolu ligantlar ile substrat/katalizör= 500/1 oranında *in situ* olarak asetofenonun hidrojen aktarımı tepkimesi sonuçları



Şekil 20. (1) ve (2) nolu ligantlar ile substrat/katalizör= 500/1 oranında *in situ* olarak 4-metilasetofenonun hidrojen aktarımı tepkimesi sonuçları

SONUÇ VE TARTIŞMA

Aromatik sülfonamit temelli imin bağı ile türevlendirilmiş "N-(2-(2-hidroksi-4-metoksibenzendiamino-4,5-dimetilfenilbenzensülfonamit" (1) ve "N-(2-(2-hidroksi-5-nitrobenzendiamino-4,5-dimetilfenilbenzensülfonamit" (2) bileşikleri başarı ile sentezlendi. Sentezlenen moleküller ^1H -NMR, ^{13}C -NMR, 2D-NMR, UV-vis spektrofotometre ile karakterize edildi. Karakterize edilen bileşikler, Gaussian paket programı ile density functional theory (DFT) yönteminin 6-31**G taban setinde (vacuum modunda) moleküler, spektroskopik ve bazı elektronik özellikleri incelendi. Deneysel ve teorik verileri karşılaştırılan bileşiğin hesaplanan verilerle deneysel verilerinin büyük oranda örtüştüğü tespit edildi.

Çalışmada sentezlenen bileşiklerin katalitik aktivasyonun belirlendiği kısmında, öncelikle "N-(2-(2-hidroksi-4-metoksibenzendiamino-4,5-dimetilfenilbenzensülfonamit" (1) ve "N-(2-(2-hidroksi-5-nitrobenzendiamino-4,5-dimetilfenilbenzensülfonamit" (2) bileşiklerinin $[\text{Ru}(\text{p-simen})\text{Cl}_2]$ maddesi ile kompleksleşme tepkimeleri UV-vis spektrofotometresi ile takip edildi. Kompleksleşmenin süresi 1 saat olarak tayin edildikten sonra 4-kloroasetofenon, 4-metoksiasetofenon, 4-metilasetofenon ve asetofenon sübstratları için *in situ* katalitik uygulamaları yapıldı.

Katalizörlerin etkin olarak aktivasyon göstermeleri, hem kendi bünyelerinde bulunan elektron-verici ve elektron-çekici gruplara hem de sübstrat olarak kullanılan bileşiklerin aynı özelliğiyle ilgilidir. Bu durumda en iyi sonuçların 4-kloroasetofenon sübstratı ile (2) ligandının katalitik denemelerinde gözlemlendi. Böylece elektron çekici grupların varlığında (sübstrat için klor grubu, ligant için nitro grubu) katalitik aktivitenin arttığı çalışma kapsamında belirlendi.

KAYNAKLAR

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

11. Garoufis, A., Hadjikakou, S. K., Hadjiliadis, N.; 2009 *Coordination Chemistry Reviews* 253 9-10 1384-1397.
12. Kumar, S., Dhar, D. N., Saxena, P. N.; 2009 *Journal Of Scientific & Industrial Research* 68 3 181-187.
13. Dondoni A., Massi A., 2008 *Angewandte Chemie-International Edition* 47 25 4638-4660.
14. Guo H.C., Ma J.A.; 2006 *Angewandte Chemie-International Edition* 45 3 354-366.
15. Raper E.,1994 *Coordination Chemistry Reviews* 129 1-2 91-156.
16. Balsell J., Mejaredo L., Phillips M., Ortega F., Aguirre G., Somanathan R., Walsh P. J.; 1998 *Tetrahedron: Asymmetry*, 9, 4135-4142.
17. Balsell J., Walsh P. J., 2000 *Org.Chem.*,65,5005-5008.
18. Balsell J., Mejaredo L., Phillips M., Ortega F., Aguirre G., Somanathan R., Walsh P. J.; 1998 *Tetrahedron: Asymmetry*, 9, 4135-4142.
19. Soltani O., Ariger M. A.,Carreira E. M. 2009 *Organic Letters* 11 18 4196-4198.
20. Özdemir, N., Dayan, S., Dayan, O., Dinçer, M., Özpozan Kalaycıoğlu, N., 2013. Experimental and molecular modeling investigation of (E)-N-{2-[(2-hydroxybenzylidene)amino]phenyl}benzenesulfonamide. **Molecular Physics**, **111**, (6), 707–723.
21. J. Blum, Y. Sasson, S. Iflah, 1972. Hydrogen transfer from formyl compounds to α , β -unsaturated ketones catalyzed by Ru, Rh and Ir complexes. **Tetrahedron Letters**, **13** (9):1015–1018.
22. Chen, J., Li, Y., Dong, Z.-R., Li B.-Z., Gao, J.-X., 2004. Asymmetric transfer hydrogenation of aromatic ketones catalyzed by the iridium hydride complex under ambient conditions, **Tetrahedron Letters**, **45** (45): 8415–8418.
23. Dayan, S., Kayacı, N., Özpozan Kalaycıoğlu N., Dayan, O., Öztürk, E., 2013. Synthesis of ruthenium(II) complexes derived from reduced imine ligands: as catalysts for transfer hydrogenation of ketones. **Inorganica Chimica Acta**, **401**, 107–113.
24. Dayan, S., Arslan F.,Kayacı, N., Özpozan Kalaycıoğlu N., 2014. Synthesis of imine and reduced imine compounds containing aromatic sulfonamide: Use as catalyst for in situ generation of ruthenium catalysts in transfer hydrogenation of acetophenone derivatives, **Spectrochimica Acta Part A: Molecular and Biomolecular Spectroscopy**, **120**, 167-175.

25. Dayan, S., Özpozan Kalaycıoğlu, N., 2013. Synthesis characterization and catalytic properties of novel Palladium(II) complexes containing aromatic sulfonamides: effective catalysts for the oxidation of benzyl alcohol. **Applied Organometallic Chemistry**, 27 (1): 52–58.