

T.C.
ERCİYES ÜNİVERSİTESİ
BİLİMSEL ARAŞTIRMA PROJELERİ
KOORDİNASYON BİRİMİ

**AROMATİK SÜLFONAMİT TEMELLİ SCHIFF BAZLARI VE BUNLARIN
METAL KOMPLEKSLERİNİN SENTEZİ, KARAKTERİZASYONU VE
KATALİTİK UYGULAMALARI**

Proje No: FBA-11-3547

Normal Araştırma Projesi (NAP)

SONUÇ RAPORU

Proje Yürüttücsü:
Prof. Dr. Nilgün Özpozan
Fen Fakültesi/Kimya

Doç. Dr. Osman DAYAN
Araş. Gör. Serkan DAYAN
Yrd. Doç. Dr. Esra ÇIRÇİR ÖZTÜRK
Dr. Güzin ASLAN

Haziran 2013

KAYSERİ

İÇİNDEKİLER

İçindekiler	
ÖZET	1
ABSTRACT	2
GİRİŞ	4
Genel Bilgiler.....	4
GEREÇ VE YÖNTEM.....	6
Çalışma 1:.....	6
Aromatik Sulfonamit türevlerinin genel sentez yöntemi	6
Schiff bazi türevlerinin genel sentez yöntemi.....	6
Sulfonamit Pd(II) komplekslerinin genel sentez yöntemi	6
11-13 komplekslerinin genel sentez yöntemi	6
Şekil 2: Sentezlenen ligant ve komplekslerin oluşma mekanizmaları	7
Katalitik Çalışmaları	7
Şekil 3: Katalitik reaksiyon şeması.....	8
Şekil 4: Muhtemel Reaksiyon Mekanizması	8
Çalışma 2.....	8
m-fenilendiaminden türeyen sulfonamitlerin genel sentez mekanizması (1-3)	8
Şekil 5: NMR numaraları ile birlikte ligantların sentez şeması.....	9
1-3 ligantlarının [(p-simen)RuLCl ₂], 4-6 komplekslerinin genel sentez menizması	9
SiO ₂ destekli [(p-simen)RuLCl ₂], 7-9 materyallerinin genel sentez mekanizmaları.....	9
Şekil 7: Materyalin hazırlanışı.....	9
X-ışınları Analizi.....	10
3. Çalışma	10
N-(2-aminofenil) benzensulfonamit ligandının genel sentez mekanizması (1).....	10
(E)-N-{2-[2-(2-hidroksibenzildin)-amino] -fenil}-benzensulfonamit ligandının genel sentez mekanizması (2).....	10
Şekil 8. Keto-enol formu (tautomerik formları).....	11
BULGULAR	12
Çalışma 1.....	12
Şekil 9. Sentezlenen ligant ve komplekslerin sentez şeması	12
Aromatik Sulfonamit türevlerinin karakterizasyonu:	12
Schiff bazi türevlerinin karakterizasyonu:	14
Pd(II) komplekslerinin karakterizasyonu:	15
11-13 bileşiklerinin karakterizasyonu	16
2.Calışma	17

1-3 ligantlarının karakterizasyonları.....	17
Şekil 10. NMR numaraları ile birlikte ligantların sentez şeması	18
[<i>(p-cymene)RuLCl₂</i>], 4-6 komplekslerinin karakterizasyonları	18
Şekil 11. NMR numaraları ile birlikte komplekslerin sentez şeması.....	18
Şekil 12. 4 katalizörünün tek kristal görüntüsü	20
Şekil 13. 5 katalizörünün tek kristal görüntüsü	20
Şekil 14. 6 katalizörünün tek kristal görüntüsü	21
SEM Analiz Verileri.....	21
Şekil 15. (a) 4, (b) 5, (c) 6, (d) 7, (e) 8, (f) 9, (g) amorf SiO₂'nın SEM görüntüleri.....	22
EDX Analiz Verileri.....	22
Tablo 1: Bileşiklerin Ru ve Si un analitik verileri.....	22
Şekil 16. (a) 4, (b) 5, (c) 6, (d) 7, (e) 8, (f) 9, (g) amorf SiO₂'nın EDX verileri.....	24
BET Analizleri	24
Tablo 2. Amorf SiO₂ ve 7-9 bileşiklerinin adsorpsiyon-desorpsiyon karakterizasyonları	24
Şekil 17. Amorf SiO₂'nın, 4-6 ligantlarının, 7-9 komplexlerinin ve 7-9 komplekslerinin amorf SiO₂'ya absorplanmış hallerinin BET analiz verileri.....	29
Termal Analiz Verileri.....	29
Tablo 3. Sentezlenen bileşiklerin TGA verileri	29
Şekil 18. (a) 4, (b) 5, (c) 6 DTA/TG eğrilerinin ve (d) 7-9 TG eğrilerinin verileri.	31
3. Çalışma.....	32
Şekil 19. Bileşiğin enol-imin/ keto-amin tautomeri hallerinin görüntüleri.....	32
Şekil 20. Bileşiğin birim hücredeki görüntüsü	32
Tablo 4. Sentezlenen (E)-N-{2 - [(2-hydroxybenzylidene)-amino] -fenil}-benzensülfonamid bileşiğinin kristal dataları ve ayırtılmuş yapı parametreleri.....	33
Tablo 5. (E)-N-{2 - [(2-hydroxybenzylidene)-amino] -fenil}-benzensülfonamid maddesinin geometrisindeki hidrojen bağları	33
Tablo 6. Sentezlenen bileşiğin enol-imin/ keto-amin geçiş durumunun deneysel ve optimize edilmiş yapısal parametreleri	34
Şekil 21. Single proton transferindeki (enol-imin/ keto amin tautomerisi) enerji görüntüleri.	35
Tablo 7. 1 ve 2 bileşiklerinin hesaplanan ve deneysel titreşim frekanslarının (cm⁻¹) karşılaştırması.....	35
Tablo 8. 1 ve 2 bileşikleri için ¹³C-NMR ve ¹H-NMR TMS δ(ppm) kayma değerleri	36
Tablo 9. 1 ve 2 bileşikleri için deneysel ve elektronik absorpsiyon spektrum verileri	37
Şekil 22. Bileşiğin benzen, diklormeten, etil alkol, metal alkol ve dimetilsülfoksi çözücülerindeki 200-600 nm dalgaboyları arasındaki UV-vis spektrumları.....	38
Tablo 10. Dipol momentleri, sınır yörüngे enerjileri, sertlik ve birinci dereceden hiperpolarizebiliterleri (β) değerleri	38
Şekil 23. Bileşiğin enerji seviyeleri ve sınır molekül orbitallerinin (FMO) resimleri.....	39
TARTIŞMA ve SONUÇ	39
1. Çalışma.....	39
Şekil 24. Katalitik reaksiyon şeması	39

Tablo 11. Pd(II) kompleksleri kullanılarak benzil alkolün benzaldehyte oksidasyonu tepkimesini katalitik % verim değerleri.....	39
2. Çalışma	40
Tablo 12. 4–9 katalizörlerinin belirli zamanlardaki TON ve TOF değerlerinin karşılaştırmaları.....	40
Tablo 13. Asetofenonun transfer hidrojenasyon reaksiyonlarında 5 ve 8 katalizörlerinin birden çok seferdeki hidrojen aktarımı.....	41
Tablo 14. SiO₂'in ketonların Transfer hidrojenasyon reaksiyonlarındaki katalitik etkileri	41
Tablo 15. Transfer hidrojenasyon reaksiyonlarındaki katalitik aktiviteler: yeşil görünen çizgi (4) katalizörü için● kırmızı görünen çizgi (5) katalizörü için, ■ mavi görünen çizgi (6) katalizörü için, ♦ yeşil görünen çizgi (4)-SiO₂ katalizörü için, ● kırmızı görünen çizgi (5)-SiO₂ katalizörü için, ■ mavi görünen çizgi (6)-SiO₂ katalizörü için, x pembe çizgi de SiO₂ için.	43
3. Çalışma	43
Şekil 25. Sentezlenen (E)-N-[2 - [(2-hydroxybenzylidene)-amino] -fenil]-benzensülfonamid ligandının moleküler görüntüsü	44
KAYNAKLAR.....	44

ÖZET

Çalışma–1

N-(2-aminofenil)arilsülfonamitler (**1-5**) o-fenilendiamin ve çeşitli benzensülfoniklorürlerin tepkimesinden sentezlendi. Ardından bu bileşiklerin Schiff bazı türevleri (**1a-1f; 4e**) farklı aldehitler kullanılarak sentezlendi. Daha sonra, **1-5** bileşikleri Pd(OAc)₂ ile etkileştirilerek nötral-dört koordine Pd(II) kompleksleri (**6-10**) sentezlendi. Sentezlenen bütün bileşikler FT-IR, EA, and NMR spektroskopisi teknikleri ile karakterize edildi. Bütün kompleksler benzilalkolün benzaldehyte dönüşüm tepkimesinde H₅IO₆ eşliğinde asetonitrilde katalizör olarak kullanıldı. Bütün kompleksler ortalama düzeyde bir aktiviteye sahip oldukları görüldü. En yüksek katalitik aktivite 9 bileşiği ile elde edildi.

Çalışma–2

3-Amino-N-aryl-benzensulfonamitler (**1-3**) m-fenilendiamin ve çeşitli benzensülfoniklorürlerin tepkimesinden sentezlendi. Ardından **1-3** bileşikleri [RuCl₂(p-simene)]₂ dimeri ile tepkimeye sokularak bir seri rutenyum (II) kompleksi sentezlendi (**4-6**). Son olarak emdirme metodu ile SiO₂-destekli Ru(II) kompleksleri sentezlendi (**7-9**). Sentezlenen bileşikler ve materyaller NMR, FT-IR, TG/DTA, nitrogen adsorption–desorption (BET), SEM-EDX teknikleri ile karakterize edildi. Ayrıca, 4-6 komplekslerinin katı hal yapıları tek kristal X-ışını kırınımı ile tanımlandı.

4-9 bileşik ve materyallerinin hepsi asetofenonun transfer hidrojenasyon tepkimesindeki katalitik etkinlikleri incelendi. Bütün katalizörler aktif katalizör olarak belirlendi ve ligant üzerindeki sübstitüye gruplarının etkileri incelendi.

Çalışma–3

(E)-N-{2-[(2-hidroksibenziliden)amino]fenil}benzensulfonamit Schiff bazı bileşiği sentezlenerek IR, NMR, UV-VIS spektroskopisi ve tek kristal X-ışını kırınımı teknikleri ile karakterize edildi. Ayrıca kuantum kimyasal hesaplamaları density functional theory (DFT) yöntemi ile 6-311++G(d,p) taban setinde moleküller, spektroskopik ve bazı elektronik özellikleri incelenerek deneysel veriler ile karşılaştırıldı.

Anahtar Kelimeler: Aromatik Sülfonamitler, Schiff bazları, Kompleks, TG/DTA, XRD, Katalizör.

ABSTRACT

Study-1

N-(2-aminophenyl)arylsulfonamides (**1-5**) were successfully synthesized by the reaction of o-phenylenediamine and various benzenesulfonylchlorides. The Schiff base derivatives (**1a-f, 4e**) of those compounds were obtained using different **aldehydes**. Then, a series of neutral-four coordinate Pd(II) complexes (**6-10**) were prepared from the reaction of Pd(OAc)₂ and **1-5**. The synthesized compounds were characterized by FT-IR, EA, and NMR spectroscopy. The complexes were used as a catalyst in the oxidation reaction of benzyl alcohol to benzaldehyde in the presence of H₅IO₆ in acetonitrile. All complexes showed satisfactory catalytic activity. The highest catalytic activity was obtained with **9**.

Study-2

3-Amino-N-Aryl-benzenesulfonamides (**1-3**) were successfully synthesized by the reaction of *m*-phenylenediamine and various benzenesulfonylchlorides. Then, a series of ruthenium complexes (**4-6**) were prepared from the reaction of [RuCl₂(*p*-cymene)]₂ and **1-3**. Finally, SiO₂-supported Ru(II) complexes (**7-9**) were prepared by an impregnation method. The synthesized compounds and materials were characterized by different methods such as NMR, FT-IR, TG/DTA, nitrogen adsorption-desorption (BET), SEM and EDX. Also, the solid state structures of **4-6** were determined by single-crystal X-ray diffraction. **4-9** were used as catalysts for the transfer hydrogenation of acetophenone. **4-9** showed good catalytic activity and so the effects of the different groups were also examined.

Study-3

The Schiff base compound (E)-N-{2-[2-hydroxybenzylidene]amino}phenyl}benzenesulfonamide has been synthesized and characterized by IR, NMR and Uv-vis spectroscopies, and single-crystal X-ray diffraction technique. In addition, quantum chemical calculations employing density functional theory (DFT) method with the 6-311++G(d,p) basis set were performed to study the molecular, spectroscopic and some electronic structure properties of the title compound, and the results were compared with the experimental findings.

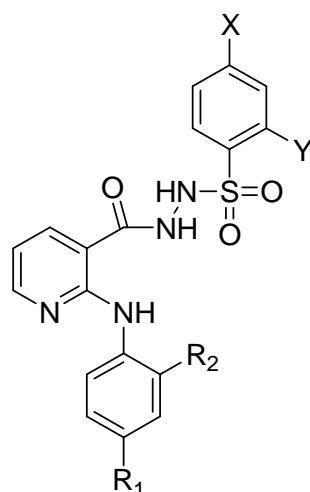
Keyword: Aromatic Sulfonamides, Schiff Bases, Complexes, TG/DTA, XRD, Catalyst.

GİRİŞ

Genel Bilgiler

Sülfonamitler genel olarak bazik ortamda primer aminler veya sekonder aminlerin sülfonil klorür ile tepkimesinden elde edilirler [1]. Sülfonamitlerin önemi çeşitli sentez yöntemlerin geliştirilmesine neden olmuştur. Bunlardan bazıları sülfinitik asit tuzlarının hidroksilamin-*O*-sulfonik asitle tepkimesinden [2], arilsulfonil azitlerin indirgenmesi ile [3, 4], elektrofilik azot kaynağı olarak bis(2,2,2-trikloroethyl)azodikarboksilat kullanarak Aromatik ve alifatik sulfinitik asit tuzlarından [5], sülfinit transfer reaktifi olarak sodyum 3-metoksi-3- oksopropan-1-sülfinit kullanarak alkil veya aril halojenürlerden [6], pentaflorofenil etilensulfonatlara organo halojenürlerin katılması [7], bunu takiben aminlerle pentaflorofenil grubunun sübsitusyonu ile sulfamoil klorür kullanarak Aromatiklerin sulfamoilasyonu ile [8], sülfinitik asit (RSO_2H) veya sülfenik asit (RSOH) in yükseltgenlerle amidasyonu siyano sülfonamitlerin elektrokimyasal indirgenmesi ile elde edilirler[9].

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

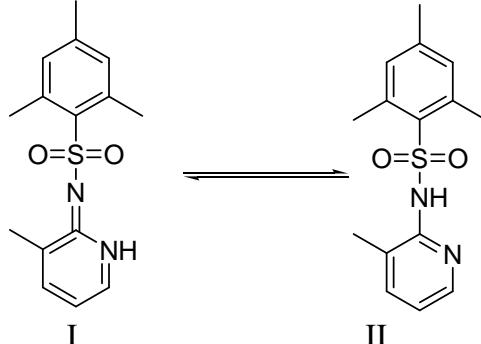


Şekil 1. 2-anilino nikotinil arilsulfonil hidrazit bileşiği

Bu grup ligantların kompleks bileşiklerine örnek olarak; sübstidue N-2-piridinsülfonamit ligantları ile metal atomları çeşitli koordinasyon bileşikleri verilebilir. Bu ligandın Co(II) katyonu ile oluşturdukları nötral $[\text{CoL}_2\text{L}']$ kompleksleri ($\text{L}' = 2,2'\text{-bipiridin veya } 1,10\text{-fenantrolin}$) elektrokimyasal yolla elde edilmiştir. Kompleksler piridin halkası üzerindeki sübstituentlere bağlı olarak $[\text{N}_6]$ veya $[\text{N}_4\text{O}_2]$ yapısında bozulmuş oktaedral geometriye sahiptir. $[\text{Co}(\text{ts6mepy})_2\text{phen}]$ kompleksinde ise, ts6mepy $\text{C}_{10}\text{H}_7\text{SO}_2\text{N}_2(\text{CH}_3)_4$ ligandı Co atomuna piridin N ve amit N atomları ile bağlanmakta ve beşli halka oluşturmaktadır. $[\text{Ni}(\text{ms6mepy})_2\text{bipy}]$ bileşiği de benzer şekilde kompleks oluşturmakta, iki dişli ligant amit ve piridin N atomları ile Ni(II) atomuna bağlanmaktadır [11].

2-piridinsülfonamit bileşiği monoklinik sistemde kristallenir ve birim hücrede 4 tane molekül bulunur. Bu moleküller birbirlerine sulfonil O atomu ile piridin N atomları arasında oluşan

ikişer tane hidrojen bağı ile bağlanmıştır. Bu yapı molekülde tautomerik yapıda imido (I) yapısının amido (II) yapısından daha baskın olduğunu göstermektedir [12].



Sulfametiazol ilacının $[ML_2(py)_2(OH_2)_2]$, M= Co, Ni, Cu kompleksleri oktaedral yapıdadır. Tekdişli ligand, metal atomuna tiadiazol N atomu ile bağlanır [13].

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

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

GEREÇ VE YÖNTEM

Çalışma 1:

Aromatik Sulfonamit türevlerinin genel sentez yöntemi

R-benzensulfonilklorürün (10 mmol) 10 ml THF çözeltisine trietilaminin (20 mmol) 5 ml'lik çözeltisi yavaşça eklendi. Birkaç dakika sonra o-fenilendiaminin (10 mmol) 5 ml THF çözeltisi yine yavaşça eklenerken oda sıcaklığında 12 saat süre ile karıştırıldıktan sonra tepkime karışımı 1 saat geri soğutucu altında 70 °C'de tutularak reaksiyon sonlandırıldı. Çöklen katı yan ürün olarak ayrıldı. Nihai ürün THF çözücüsünün vakum altında uzaklaştırılması ile elde edildi. Son olarak ürün metil alkol (5 ml) ile yıkandı.

Schiff bazi türevlerinin genel sentez yöntemi

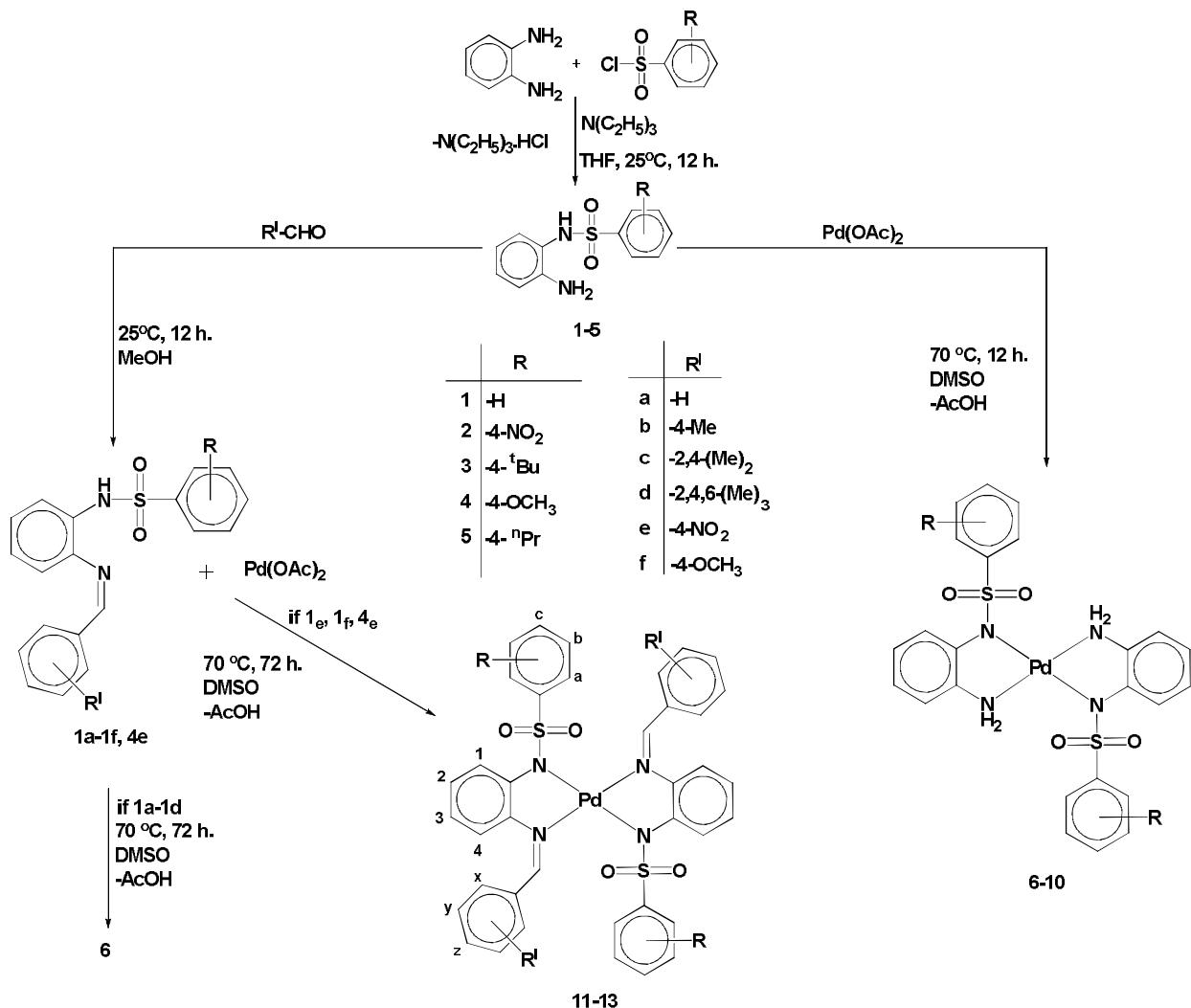
Elde edilen R-benzen sulfonamit türevlerinin (10 mmol) 10 ml metil alkol çözeltisine Aratik aldehitlerin (10 mmol) 5 ml metil alkol çözeltisi ilave edilerek 24 saat süre ile oda sıcaklığında manyetik karıştırıcı ile karıştırıldı. Ardından çözücü vakum altında uzaklaştırılarak ürün kloroform (5 ml) ve dietileter (10 ml) çözeltisinde kristallendirildi.

Sulfonamit Pd(II) komplekslerinin genel sentez yöntemi

1, 2, 3 ve 4 numaralı bileşiklerin (10 mmol) 2 ml'lik DMSO çözeltileri üzerine $\text{Pd}(\text{OAc})_2$ (5 mmol)' in 2 ml DMSO çözeltisi eklenerken tepkimenin tamamlanması için 70 °C' de 12 saat süre ile manyetik karıştırıcı ile karıştırıldı. Çözücü vakum altında uzaklaştırıldıktan sonra dietil eter (20 ml) ile yikanarak saf ürün elde edildi.

11-13 komplekslerinin genel sentez yöntemi

DMSO (2ml) içindeki **1a-1f** ve **4e** (0.50 mmol) çözeltisine DMSO(2 ml) içindeki $\text{Pd}(\text{OAc})_2$ (0.25 mmol) çözeltisi eklendi. Reaksiyon karışımı 72 saat boyunca 70 °C' de karıştırıldı ve ısıtıldı, ardından soğutuldu. Çözücü vakum altında uzaklaştırıldı. Oluşan ürün dietil eterde (30ml) yıkandı ve vakum altında kurutuldu.

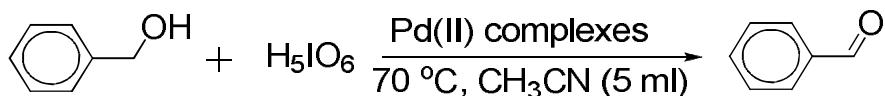


Şekil 2: Sentezlenen ligant ve komplekslerin oluşma mekanizmaları

Katalitik Çalışmaları

Sentezlenen bir seri yeni sülfonamit ligantlarını içeren Pd(II) kompleksleri benzil alkolin benzaldehit oksidasyonu reaksiyonunda kullanıldı. Tipik bir oksidasyon reaksiyonunda, bir Schlenk tüpüne solvent solüsyonundaki alkol, oksidan, çözücü ve kompleks birlikte ilave edildi. Bu karışım 70 °C’ de karıştırıldı. Reaksiyon GC ve TLC ile takip edildi.

Oksidan seçiminde H₂O₂, H₅IO₆ ve havanın O₂’ ni incelendi. Optimum koşullar için, benzil alkol ve örnek oksidan bileşenleriyle bir seri deney yapıldı. Son olarak, 0.01 mmol aromatik sülfonamitleri içeren yeni Pd(II) kompleksleri, 1mmol benzaldehit ve asetonitril içerisinde 1mmol H₅IO₆ ‘in 70 °C’ de 120 dakikada en iyi dönüşümü yaptığı bulundu. Bu koşullarda benzaldehit tek ürün olarak görüldü. Sonuçlarının karşılaştırılabilmesi için, reaksiyon aynı ortamlarda gerçekleştirildi.

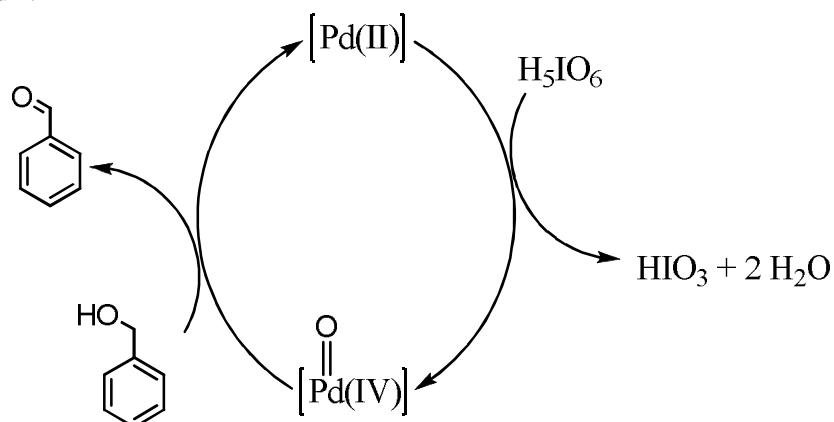


Şekil 3: Katalitik reaksiyon şeması

Reaksiyon tamamlandıktan sonra karışım, oda sıcaklığında dietil eter (10 ml) ile ekstrakte edildi, sonra silika jel yardımı ile organik faz ayrıldı ve çözüçüler vakum altında uzaklaştırıldı konsantre edildi. Bileşiklerin saflığı GC ve TLC ile kontrol ve takip edildi. Sentezlenen komplekslerin katalizör olarak iyi bir aktivite gösterdiği belirlendi.

Katalitik deneyler gösterdi ki, 90 dakikalık bir süre de katalitik aktivite artışı $13 < 6 < 7 < 12 < 10 < 8 < 11 < 9$ numaralı bileşikler şeklindedir. Sonuçlar Tablo 'da özetlendi.

Argon atmosferi ile havaya açık ortamda yapılan denemelerin dönüşüm karşılaştırılmalarında bir değişiklik olmadığı gözlandı. Muhtemel mekanizmanın aşağıdaki şekilde olduğu düşünülmektedir.



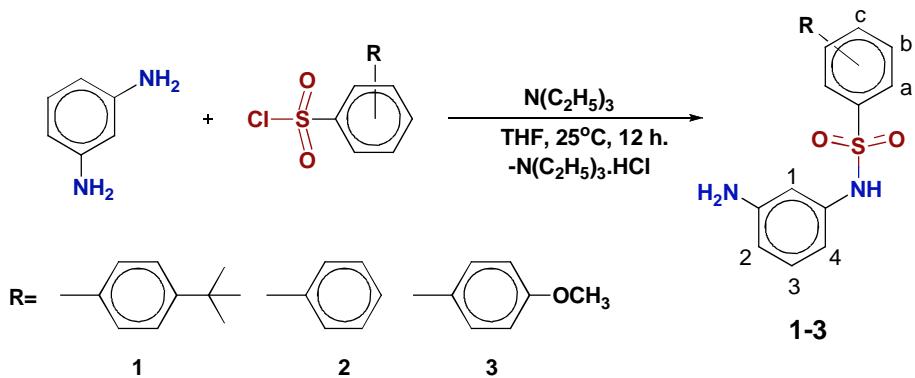
Şekil 4: Muhtemel Reaksiyon Mekanizması

Önerilen prosedürün, basit olması, inert atmosfer gerektirmemesi ve düşük sıcaklıklarda kısa sürelerde yapılabilir olması sistemin en büyük avantajı olarak ortaya çıkmaktadır.

Çalışma 2.

m-fenilendiaminden türeyen sülfonamitlerin genel sentez mekanizması (1-3)

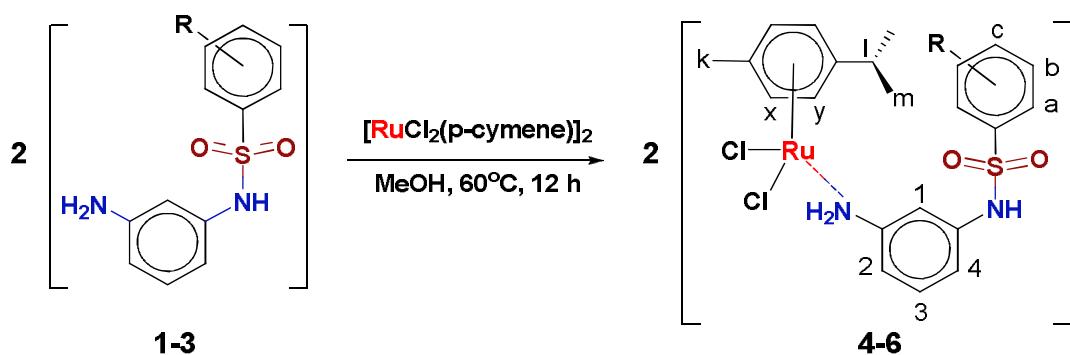
R-benzensulfonilklorürün (10 mmol) 10 ml THF çözeltisine trietilaminin (20 mmol) 5 ml'lik çözeltisi yavaşça eklendi. Birkaç dakika sonra m-fenilendiaminin (10 mmol) 5 ml THF çözeltisi yavaşça eklenerek oda sıcaklığında 12 saat süre ile karıştırıldı. Ardından tepkime karışımı 1 saat geri soğutucu altında $70^{\circ}C$ 'de tutularak reaksiyon sonlandırıldı. Çöken katı yan ürün olarak ayrıldı. İstenilen ürün THF çözücüsün vakum altında uzaklaştırılması ile elde edildi. Son olarak ürün metil alkol (5 ml) ile yıkandı ve kloroform/dietileter (15 ml 1:3, v/v) karışımında kristallendirildi. (Şekil 5)



Şekil 5: NMR numaraları ile birlikte ligantların sentez şeması

1-3 ligantlarının $[(p\text{-simen})\text{RuLCl}_2]$, 4-6 komplekslerinin genel sentez menizması

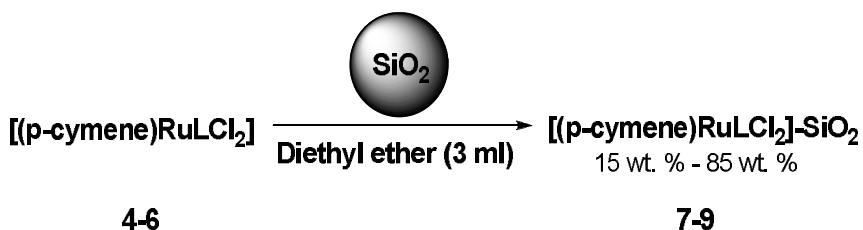
Schlenk tüpüne, **1-3** (0.50 mmol)'nin 5 ml'lik metil alkol çözeltisi üzerine $[\text{RuCl}_2(p\text{-simen})]_2$ (0.25 mmol)'nin 5 ml'lik metil alkol çözeltisi eklendi ve reaksiyon karışımı 12 saat boyunca manyetik karıştırıcıda karıştırıldı. Vakum altında çözucusu uzaklaştırılıp, dietil eter (20 ml)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



Şekil 6: NMR numaraları ile birlikte komplekslerin sentez şeması

SiO_2 destekli $[(p\text{-simen})\text{RuLCl}_2]$, 7-9 materyallerinin genel sentez mekanizmaları

$[(p\text{-simen})\text{RuLCl}_2]\text{-SiO}_2$ literatürdeki yayınlanan prosedür değiştirilerek hazırlandı[25].



Şekil 7: Materyalin hazırlanışı

Tipik olarak, 85 mg % 99.5 lik SiO_2 ve 15 mg **4-5** ligantları 3 ml dietileter içerisinde karıştırıldı. (Bu oran, her bir katalitik deneyde kullanılan katalizör miktarını ayarlama amacıyla rastgele seçildi.) Bu karışım 3 saat kahverengi bir süspansiyon oluşturulana kadar

ultrasonik banyo da karıştırıldı. Çözücüsü vakum ortamında çekildi ve turuncu katı olduğu gözlandı.

X-ışınları Analizi

Tek kristal X-ışını analiz verileri IPDS II görüntü levhası dedektörü ile STOE difraktometresinde birleştirilmiştir. Bütün difraksiyon ölçümleri oda sıcaklığında (296 K) Kα radyasyonunda ($\lambda=0.71073 \text{ \AA}$) w-tarama modunda Mo ile kaplanan grafitler kullanılarak gerçekleştirildi. Bütün geometrik yerleşmiş H atomları OH, NH, NH₂, Aratik CH, metil CH ve CH₃ atomları için sırasıyla 0.82, 0.86, 0.90, 0.93, 0.98 ve 0.96 Å sabit bağ uzunlukları bir riding modeli kullanılarak oluşturuldu. H atomlarının yerdeğiştirme parametreleri komşu atomları (OH ve CH₃ için $1.5U_{eq}$) Uiso(H) = 1.2Ueq değerine sabitlendi. Metanol çözeltisindeki 4 kristal molekülün inversiyon merkezindeki düzensizlikleri hakkında 0.5 e sabitlenen bütün atomların dolulukları incelendi. Düzensiz su molekülleri içerisindeki çok zor model olan 6 molekülünün çok geniş yer değiştirme parametreleri vardır. Bu nedenle, Platon ‘un komut SQUEEZE boşluk bölgelerinin elektron yoğunluğu modelinde kullanılmıştır. (0.5, 0.5, 0.5) ve (0.5, 1, 0) merkezli 91 Å³ hacimli birim hücreli iki oyuk bulunmaktadır. Her bir oyukta 15 elektron içeren yaklaşık bir çözücü su molekülü tahsis edilmiştir.

3. Çalışma

N-(2-aminofenil) benzensülfonamit ligandının genel sentez mekanizması (1)

50 ml tetrahidrofuran (THF) içerisindeki benzesülfonil klorür (1.1 g, 10 mmol) çözeltisi 100 ml THF içerisindeki 1,2-diaminobenzen (1.29 mL, 10 mmol) ve trietilamin (2.82 mL, 20 mmol) çözeltisi içerisinde damla damla ilave edildi. Reaksiyon karışımı 3 saat boyunca reflux edildi ve sonrasında soğutulup süzüldü. Uçucu maddeler uzaklaştırıldı. THF çözeltisindeki kalıntı kristallendirildi. Katı süzüntü bu işlemle ayrıldı. Sonucunda açık kahverengi kristaller elde edildi. (% 92 verim, E.N:443-445 K)

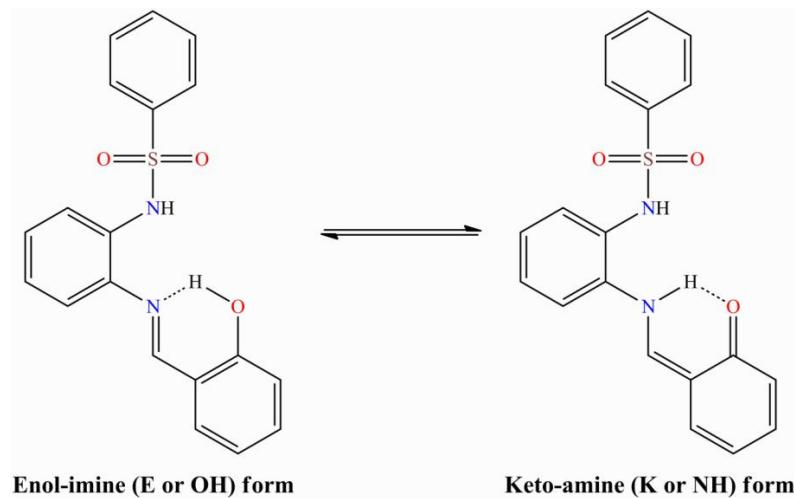
(E)-N-{2-[(2-hidroksibenzilidin)-amino] -fenil}-benzensülfonamit ligandının genel sentez mekanizması (2)

25 ml metil alkol içerisindeki **1** (1.24g, 5 mmol) ligandı salisilaldehitle (0.4 ml, 5 mmol) birlikte karıştırıldı. Oda sıcaklığında 24 saat süre ile reaksiyon devam etti. Reaksiyon sonucunda uçucular ortamdan uzaklaştırıldı. Kalıntı metanol içerisinde kristallendirildi. (% 75 verim, E.N.:402-404 K)

(E)-N-{2-[(2-hidroksibenzilidin)amino]fenil}benzenesulfonamid Schiff bazı bileşenleri anlatılan yöntemlerle sentezlendi ve IR, NMR, UV-VIS ve tek kristal X-ray difraktometresi ile karakterizasyonları yapıldı. Bunlara ek olarak, kuantum kimyasal hesaplamasında kullanılan DFT (density functional theory) nin 6-311++G(d,p) metodu temelleri ile bileşik başlıklarının moleküler, spektroskopik ve bazı elektronik parametrelerinin hesaplama çalışmaları yapıldı ve sonuçlar deneysel verilerle karşılaştırıldı. Deneysel ve teorik data bulguları iyi bir uyum içerisinde olduğu görüldü. Enol imin/ keto amin tautomeri mekanizmaları PCM (polarizable continuum model) yaklaşımı ile gaz ve çözelti fazlarında

inceledi. Gaz ve çözelti fazında enol imin \rightleftharpoons keto amin transfer işleminin enerji ve termodinamik parametrelerindeki termodinamik olarak tek bir proton aktarımının olumsuz olduğunu göstermektedir.

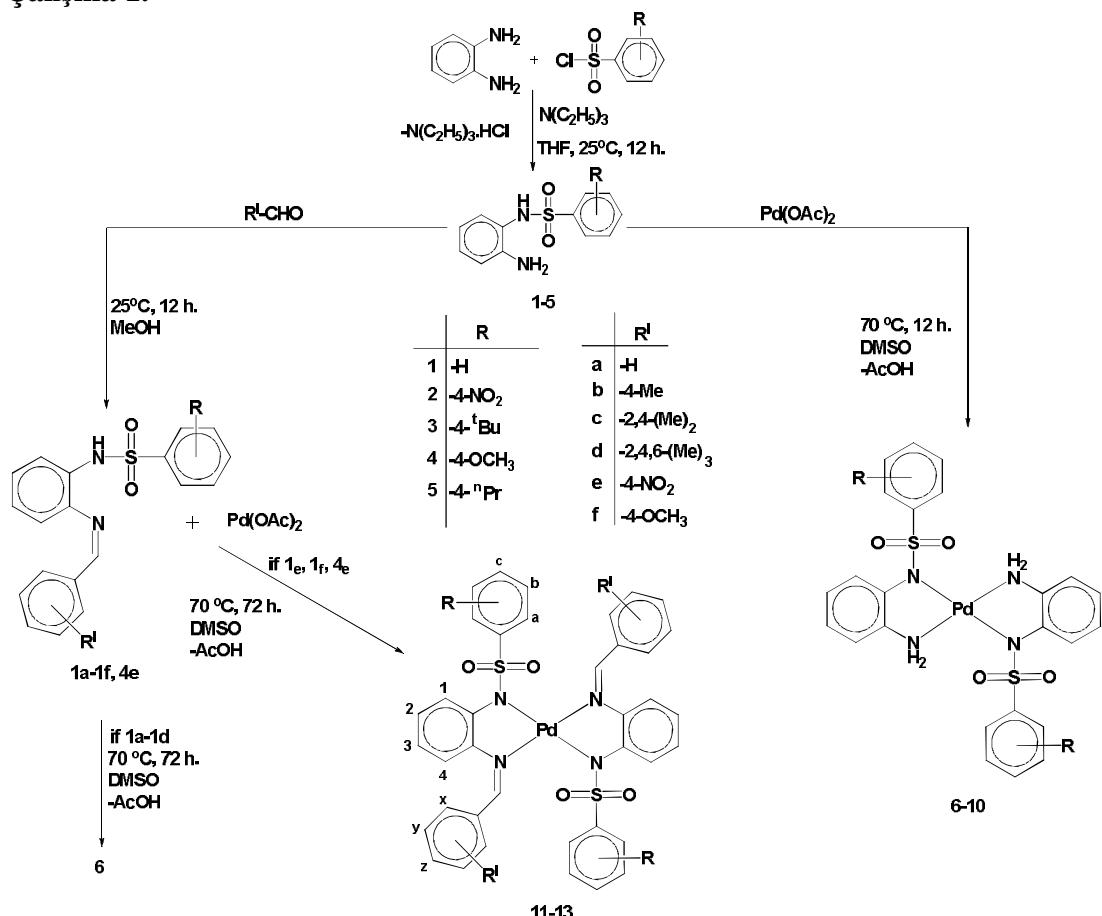
Çözücü etkisinde ters reaksiyon için çözüçüler arasında artan polaritenin ölçülebilir olmasının da etkisi vardır. Tahmin edilen doğrusal olmayan optik bileşik özelliklerinin çok daha büyük olduğu bulunmuştur.



Şekil 8. Keto-enol formu (tautomerik formları)

BULGULAR

Çalışma 1.



Şekil 9. Sentezlenen ligant ve komplekslerin sentez şeması

Aromatik Sülfonamit türevlerinin karakterizasyonu:

¹H-NMR, ¹³C-NMR, IR ve Elementel Analizleri

N-(2-aminophenyl)benzenesulfonamide (1)

Verim: %. 92 Hesaplanan C₁₂H₁₂N₂O₂S: C: 58.05; H: 4.87; N: 11.28; S: 12.91; Bulunan: C: 57.13; H: 4.91; N: 11.25; S: 12.90. ¹H-NMR (400MHz, CDCl₃) δ: 4.18 (3H, C₆H₄-(NH₂)NH-SO₂-C₆H₅); 6.47-6.59 (t, 2H, Bnz-H_m-(NH₂)NH-SO₂-C₆H₅); 6.80 (d, J=8.03, 1.25 Hz, 1H, Bnz-H_o-(NH₂)NH-SO₂-C₆H₅); 7.01-7.07 (t, 1H, Bnz-H_p-(NH₂)NH-SO₂-C₆H₅); 7.43-7.50 (t, 2H, C₆H₅-(NH₂)NH-SO₂-Bnz-H_m); 7.54-7.62 (t, 1H, C₆H₅-(NH₂)NH-SO₂-Bnz-H_p); 7.75-7.81 (d, 2H, C₆H₅-(NH₂)NH-SO₂-Bnz-H_o); ¹³C-NMR (100 MHz, CDCl₃): 127.57 (2C, -NH-SO₂-C₆H₅ (C_o)); 129.03 (2C, -NH-SO₂-C₆H₅ (C_m)); 132.12 (1C, -NH-SO₂-C₆H₅ (C_p)); 117.65, 119.27, 121.44, 128.59, 129.06, 138.78, 143.62 (7C, Ar). IR (cm⁻¹): 3479, 3390, 3204, 3071,

2863, 2791, 2720, 1621, 1584, 1498, 1464, 1449, 1406, 1313, 1295, 1262, 1214, 1181, 1146, 1091, 1030, 1000, 971, 941, 911, 853, 754, 732, 716, 687, 666, 608, 558, 535, 477.

N-(2-aminophenyl)-4-nitrobenzenesulfonamide (2)

Verim: %. 75. Hesaplanan C₁₂H₁₁N₃O₄S: C: 49.14; H: 3.78; N: 14.33; S: 10.93; Bulunan: C: 49.20; H: 3.72; N: 14.30; S: 10.95. ¹H-NMR (400MHz, CDCl₃) δ: 6.46-7.10 (4H, Bnz-(NH₂)NH-SO₂-C₆H₄-p-NO₂); 7.95 (J=8Hz, d, 2H, Bnz-(NH₂)NH-SO₂-C₆H₂(H_o)-p-NO₂); 8.32 (J=8Hz, d, 2H, Bnz-(NH₂)NH-SO₂-C₆H₂(H_m)-p-NO₂); ¹³C-NMR (100 MHz, CDCl₃); 117.4, 118.8, 124.2, 124.3, 128.5, 129.0, 129.6, 130.5, 144.7, 170.9. IR (cm⁻¹): 3469, 3380, 3240, 3122, 3105, 3036, 3859, 1615, 1517, 1498, 1475, 1463, 1399, 1378, 1369, 1348, 1332, 1310, 1253, 1207, 1162, 1107, 1087, 1030, 1009, 975, 960, 948, 934, 904, 853, 846, 817, 790, 739, 678.

N-(2-aminophenyl)-4-t-butylbenzenesulfonamide (3)

Verim: % 85. Hesaplanan C₁₆H₂₀N₂O₂S: C: 63.13; H: 6.62; N: 9.20; S: 10.53; Bulunan: C: 63.15; H: 6.59; N: 9.24; S: 10.48. ¹H-NMR (400MHz, CDCl₃) δ: 1.33 (s, 9H, C₆H₄-(NH₂)NH-SO₂-Bnz-4-C(CH₃)₃); 7.47 (d, j=8 Hz, 2H, C₆H₄-(NH₂)NH-SO₂-Bnz-m-CH-4-C(CH₃)₃); 7.68 (d, j=8 Hz, 2H, C₆H₄-(NH₂)NH-SO₂-Bnz-o-CH-4-C(CH₃)₃); 6.51-7.05 (4H, C₆H₄-(NH₂)NH-SO₂-Bnz- 4-C(CH₃)₃). ¹³C-NMR (100 MHz, CDCl₃); 31.1, 35.2, 117.1, 118.6, 121.2, 126.0, 127.4, 128.5, 128.9, 135.9, 144.4, 156.9. IR (cm⁻¹): 3465, 3386, 3066, 3039, 2960, 2908, 2868, 2792, 1623, 1596, 1500, 1463, 1405, 1368, 1362, 1322, 1293, 1267, 1258, 1215, 1197, 1153, 1111, 1087, 1030, 1015, 943, 915, 852, 831, 755, 734, 661, 624, 572, 547, 517, 472.

N-(2-aminophenyl)-4-metoxy-benzenesulfonamide (4)

Verim: % 82 Hesaplanan C₁₃H₁₄N₂O₃S: C: 56.10; H: 5.07; N: 10.06; S: 11.52; Bulunan: C: 56.13; H: 5.11; N: 10.05; S: 11.57.

¹H-NMR (400MHz, CDCl₃) δ: 3.86 (s, 3H, C₆H₄-(NH₂)NH-SO₂-Bnz-4-OCH₃); 6.92 (d, j=8 Hz 2H, C₆H₄-(NH₂)NH-SO₂-Bnz-m-CH-4-OCH₃); 7.68 (d, j=8 Hz 2H, C₆H₄-(NH₂)NH-SO₂-Bnz-o-CH-4-OCH₃); 6.51-7.06 (4H, C₆H₄-(NH₂)NH-SO₂-Bnz- 4-C(CH₃)₃). ¹³C-NMR (100 MHz, CDCl₃); 55.6, 114.1, 117.2, 118.7, 121.3, 128.7, 128.9, 129.7, 130.4, 144.4, 163.2. IR (cm⁻¹): 3465, 3369, 3239, 3075, 2979, 2947, 2846, 1615, 1593, 1576, 1496, 1462, 1439, 1415, 1383, 1323, 1302, 1259, 1214, 1193, 1183, 1153, 1112, 1090, 1008, 928, 897, 828, 801, 743, 727, 717, 684, 667, 643, 629, 605, 578, 555, 534.

N-(2-aminophenyl)-4-n-propylbenzenesulfonamide (5)

Verim: % 74 Hesaplanan C₁₅H₁₈N₂O₂S: C: 62.04; H: 6.25; N: 9.65; S: 11.04; Bulunan: C: 62.07; H: 6.22; N: 9.64; S: 11.06. ¹H-NMR (400MHz, CDCl₃) δ: 0.94 (t, j= 8 Hz, 3H, C₆H₄-(NH₂)NH-SO₂-Bnz-4-CH₂CH₂CH₃); 1.66 (m, j= 8 Hz, 2H, C₆H₄-(NH₂)NH-SO₂-Bnz-4-CH₂CH₂CH₃); 2.65 (t, j= 8 Hz, 2H, C₆H₄-(NH₂)NH-SO₂-Bnz-4-CH₂CH₂CH₃); 6.47-7.67 (8H, C₆H₄-(NH₂)NH-SO₂-Bnz-4-CH₂CH₂CH₃). ¹³C-NMR (100 MHz, CDCl₃); 13.9, 24.4, 38.1, 117.4, 118.9, 121.5, 127.8, 128.8, 129.1, 129.3, 136.3, 144.6, 148.8. IR (cm⁻¹): 3445, 3364, 3235, 3036, 2961, 2928, 2867, 1622, 1597, 1505, 1495, 1465, 1409, 1376, 1325, 1313, 1250, 1213, 1184, 1159, 1116, 1089, 1033, 1019, 929, 902, 876, 843, 817, 804, 743, 733, 692, 666, 611, 593, 559, 533, 501.

Schiff bazı türevlerinin karakterizasyonu:

¹H-NMR, ¹³C-NMR ve Elementel Analizleri

1a

Verim: % 80 Hesaplanan C₂₀H₁₈N₂O₂S: C: 68.55; H: 5.18; N: 7.99; S: 9.15; Bulunan: C: 68.53; H: 5.20; N: 7.98; S: 9.17. ¹H-NMR (400MHz, CDCl₃) δ: 2.47 (s, 3H, -N=CH-C₆H₄-(CH₃)_p); 7.01-7.73 (Bnz-H, 13H); 7.82 (s, 1H, C₆H₄-NH-SO₂C₆H₅); 8.16 (s, 1H, C₆H₄-N=CH-C₆H₅-(CH₃)_p). ¹³C-NMR (100 MHz, CDCl₃): 21.7 (1C, -N=CH-C₆H₂-(CH₃)_p); 128.7 (2C, -NH-SO₂-C₆H₅(C_o)); 129.1 (2C, -NH-SO₂-C₆H₅(C_m)); 117.0, 125.4, 127.1, 127.5, 129.7, 129.7, 129.9, 132.0, 132.7, 139.1, (10C, Ar), 159.6 (1C, -N=CH-C₆H₂-(CH₃)_p-(CH₃)_o). IR (cm⁻¹): 3227, 3057, 3030, 2964, 2886, 1619, 1596, 1577, 1498, 1483, 1448, 1406, 1383, 1371, 1336, 1323, 1313, 1292, 1273, 1211, 1169, 1158, 1091, 1072, 1047, 1027, 999, 989, 967, 940, 918, 880, 856, 846, 835, 812, 757, 729, 685.

1b

Verim: % 85 Hesaplanan C₂₁H₂₀N₂O₂S: C: 69.20; H: 5.53; N: 7.69; S: 8.80; Bulunan: C: 69.22; H: 5.50; N: 7.72; S: 8.84. ¹H-NMR (400MHz, CDCl₃) δ: 2.41 (s, 3H, -N=CH-C₆H₂-(CH₃)_p-(CH₃)_o); 2.50 (s, 3H, -N=CH-C₆H₂-(CH₃)_p-(CH₃)_o); 6.99-7.79 (Bnz-H, 12H); 7.84 (s, 1H, C₆H₄-NH-SO₂C₆H₅); 8.45 (s, 1H, C₆H₄-N=CH-C₆H₅-(CH₃)_p-(CH₃)_o). ¹³C-NMR (100 MHz, CDCl₃): 19.6 (1C, -N=CH-C₆H₂-(CH₃)_p-(CH₃)_o); 21.6 (1C, -N=CH-C₆H₂-(CH₃)_p-(CH₃)_o); 127.2 (2C, -NH-SO₂-C₆H₅(C_o)); 128.7 (2C, -NH-SO₂-C₆H₅(C_m)); 117.0, 121.0, 125.4, 127.1, 127.4, 127.4, 127.6, 128.5, 129.0, 132.0, 132.7, 138.9, (12C, Ar), 158.5 (1C, -N=CH-C₆H₂-(CH₃)_p-(CH₃)_o). IR (cm⁻¹): 3230, 3072, 3060, 3029, 2887, 1620, 1606, 1588, 1567, 1511, 1484, 1446, 1390, 1332, 1310, 1291, 1280, 1214, 1168, 1094, 1042, 970, 921, 881, 842, 815, 771, 754, 726, 691, 665.

1c

Verim: % 92 Hesaplanan C₂₂H₂₂N₂O₂S: C: 69.81; H: 5.86; N: 7.40; S: 8.47; Bulunan: C: 69.84; H: 5.90; N: 7.41; S: 8.50. ¹H-NMR (400MHz, CDCl₃) δ: 2.35 (s, 3H, -N=CH-C₆H₂-(CH₃)_p-(CH₃)_{o,m}); 2.50 (s, 6H, -N=CH-C₆H₂-(CH₃)_p-(CH₃)_{o,m}); 6.96 (s, 2H, -N=CH-C₆H₂-(CH₃)_p-(CH₃)_{o,m}) 7.02-7.76 (Bnz-H, 9H); 7.84 (s, 1H, C₆H₄-NH-SO₂C₆H₅); 8.71 (s, 1H, C₆H₄-N=CH-C₆H₂-(CH₃)_p-(CH₃)_{o,m}). ¹³C-NMR (100 MHz, CDCl₃): 21.3 (1C, -N=CH-C₆H₂-(CH₃)_p-(CH₃)_{o,m}); 21.7 (2C, -N=CH-C₆H₂-(CH₃)_p-(CH₃)_{o,m}); 127.1 (2C, -NH-SO₂-C₆H₅(C_o)); 128.8 (2C, -NH-SO₂-C₆H₅(C_m)); 116.6, 119.9, 125.1, 127.4, 129.1, 130.3, 132.8, 139.3 (7C, Ar), 160.1 (1C, -N=CH-C₆H₂-(CH₃)_p-(CH₃)_{o,m}). IR (cm⁻¹): 3225, 3066, 3002, 2921, 1623, 1606, 1583, 1498, 1482, 1463, 1446, 1405, 1395, 1372, 1322, 1313, 1295, 1274, 1251, 1230, 1213, 1170, 1150, 1113, 1089, 1037, 1000, 938, 912, 871, 847, 825, 801, 753, 729, 686, 672.

1d

Verim: % 88 Hesaplanan C₁₉H₁₅N₃O₄S: C: 59.83; H: 3.96; N: 11.02; S: 8.41; Bulunan: C: 59.80; H: 4.01; N: 11.03; S: 8.45. ¹H-NMR (400MHz, CDCl₃) δ: 7.10-7.81 (Bnz-H, 9H); 7.97 (d, 2H, J=8 Hz, C₆H₄-N=CH-C₆H_{4(o)}-p-NO₂), 8.35 (d, 2H, J=8 Hz, C₆H₄-N=CH-C₆H_{4(m)}-p-NO₂) 8.36 (s, 1H, C₆H₄-N=CH-C₆H₄-p-NO₂). ¹³C-NMR (100 MHz, CDCl₃): 127.1 (2C, -NH-SO₂-C₆H₅(C_o)); 128.9 (2C, -NH-SO₂-C₆H₅(C_m)); 116.8, 121.4, 124.2, 125.5, 127.1, 127.4, 127.7, 128.9, 129.0, 129.6, 132.9, 133.2 (12C, Ar), 156.7 (1C, C₆H₄-N=CH-C₆H₄-p-NO₂). IR (cm⁻¹): 3254, 3065, 2970, 2952, 2910, 2848, 1621, 1607, 1586, 1562, 1488, 1461, 1449, 1433, 1404, 1390, 1379, 1329, 1312, 1278, 1210, 1165, 1152, 1090, 1074, 1037, 1027, 998, 979, 9441, 914, 853, 829, 755, 743, 718, 687, 667, 654, 603, 580, 566, 551, 540, 519, 500, 473, 458.

1e

Verim: % 90 HesaplananC₂₀H₁₈N₂O₃S: C: 65.55; H: 4.95; N: 7.64; S: 8.75; Bulunan: C: 65.40; H: 4.85; N: 7.70; S: 8.81. ¹H-NMR (400MHz, CDCl₃) δ: 3.92 (s, 3H, C₆H₄-N=CH-C₆H₄-p-OCH₃); 7.00-7.80 (Bnz-H, 13H); 8.10 (s, 1H, C₆H₄-N=CH-C₆H₄-p-OCH₃). ¹³C-NMR (100 MHz, CDCl₃): 55.5 (1C, C₆H₄-N=CH-C₆H₄-p-OCH₃); 127.1 (2C, -NH-SO₂-C₆H₅ (C_o)); 128.7 (2C, -NH-SO₂-C₆H₅ (C_m)); 114.4, 117.0, 121.5, 125.5, 127.3, 127.6, 128.5, 129.0, 131.1, 131.9, 132.7, 139.2 (12C, Ar), 159.2 (1C, C₆H₄-N=CH-C₆H₄-p-OCH₃). IR (cm⁻¹): 3287, 3103, 3077, 3055, 2841, 1623, 1590, 1507, 1494, 1484, 1462, 1447, 1378, 1338, 1313, 1288, 1277, 1209, 1182, 1154, 1104, 1090, 1076, 1047, 1025, 1014, 1000, 977, 956, 923, 885, 850, 825, 757, 728, 716, 693, 685, 626, 583, 559, 534, 512, 501, 460.

1f

Verim: 88%. EN: 120-123 °C. ¹H-NMR (CDCl₃, ä ppm): 3.92 (s, 3H, -OCH₃), 7.73 (s, 1H, -NH-), 7.00-7.80 (m, 13H, H₁₋₄, -H_{a-c}, and -H_{x-y}), 8.10 (s, 1H, -N=CH-). ¹³C-NMR (CDCl₃, ppm): 55.5 (-OCH₃); 114.4 (Ar. -CH), 117.0 (Ar. -CH), 121.5 (Ar. -CH), 125.5 (Ar. -CH), 127.1 (Ar. -CH), 127.3 (Ar. -CH), 127.6 (Ar. -CH), 128.5 (Ar. -CH), 128.7 (Ar. -CH), 129.0 (Ar. -CH), 131.1 (Ar. -CH), 131.9 (Ar. -CH), 132.7 (Ar. -CH), 139.2 (Ar. -CH), 159.2 (-N=CH-). IR (cm⁻¹): 3208, 3065, 2997, 2961, 2836, 1619, 1608, 1591, 1572, 1511, 1499, 1485, 1464, 1448, 1424, 1406, 1386, 1314, 1295, 1276, 1246, 1214, 1149, 1111, 1092, 1034, 1000, 974, 943, 914, 883, 831, 803, 756, 733, 688, 666.

4e

Verim: 79%. EN: 183-185 °C. ¹H-NMR (CDCl₃, ä ppm): 3.75 (s, 3H, -OCH₃), 6.75 (d, 2H, J=8 Hz, -H_b), 7.65 (s, 1H, -NH-), 7.98 (d, 2H, J=8 Hz, -H_a); 7.12-8.35 (m, 8H, H₁₋₄ and -H_{x-y}), 8.37 (s, 1H, -N=CH-). ¹³C-NMR (CDCl₃, ppm): 55.5 (-OCH₃), 114.0 (Ar. -CH), 116.9 (Ar. -CH), 121.4 (Ar. -CH), 124.2 (Ar. -CH), 125.3 (Ar. -CH), 127.4 (Ar. -CH), 129.0 (Ar. -CH), 129.3 (Ar. -CH), 129.6 (Ar. -CH), 130.7 (Ar. -CH), 132.9 (Ar. -CH), 139.7 (Ar. -CH), 140.7 (Ar. -CH), 149.5 (Ar. -CH), 156.5 (-N=CH-). IR (cm⁻¹): 3219, 3070, 3001, 2944, 2894, 2838, 1628, 1593, 1575, 1520, 1495, 1484, 1464, 1454, 1437, 1415, 1392, 1341, 1331, 1304, 1278, 1258, 1214, 1161, 1157, 1105, 1092, 1026, 1010, 986, 969, 950, 916, 886, 869, 855, 838, 800, 764, 752, 738, 722, 710, 688, 680, 648, 623, 612, 587, 571, 553, 538, 505, 490, 467.

Pd(II) komplekslerinin karakterizasyonu:

¹H-NMR, ¹³C-NMR, IR ve Elementel Analizleri

6

Verim: % 73 HesaplananC₂₄H₂₂N₄O₄S₂Pd: C: 47.96; H: 3.69; N: 9.32; S: 10.67; Bulunan: C: 48.02; H: 3.76; N: 9.38; S: 10.74. ¹H-NMR (400MHz, d₆-DMSO) δ: 6.55 (s, 2H, C₆H₄-(NH₂)N-SO₂-C₆H₅); 6.68 (t, 2H, Bnz-H_m-(NH₂)NH-SO₂-C₆H₅); 6.90 (t, 2H, Bnz-H_p-(NH₂)NH-SO₂-C₆H₅); 7.03 (d, J=8 Hz, 2H, Bnz-H_o-(NH₂)NH-SO₂-C₆H₅); 7.41-7.96 (10H, C₆H₄-(NH₂)NH-SO₂-Bnz). ¹³C-NMR (DMSO-d₆, ppm): 115.2 (Ar. -CH), 121.5 (Ar. -CH), 127.2 (Ar. -CH), 129.2 (Ar. -CH), 129.5 (Ar. -CH), 130.0 (Ar. -CH), 130.2 (Ar. -CH), 133.1 (Ar. -CH), 135.7 (Ar. -CH), 143.5 (Ar. -CH). IR (cm⁻¹): 3228, 3217, 2987, 2906, 2838, 2799, 1616, 1575, 1488, 1455, 1445, 1429, 1414, 1399, 1299, 1264, 1242, 1165, 1155, 1121, 1107, 1080, 1039, 1023, 948, 926, 893, 866, 847, 817, 775, 753, 718, 688, 652, 624, 584, 556.

7

Verim: % 68 HesaplananC₂₄H₂₀N₆O₈S₂Pd: C: 41.72; H: 2.92; N: 12.16; S: 9.28; Bulunan: C: 41.81; H: 3.00; N: 12.20; S: 9.28. ¹H-NMR (400MHz, d₆-DMSO) δ: 6.53 (s, 4H, C₆H₄-(NH₂)N-SO₂-C₆H₄-p-NO₂); 6.78-7.59 (8H, Bnz-(NH₂)NH-SO₂-C₆H₄-p-NO₂); 8.14 (J=12Hz,

d, 4H, Bnz-(NH₂)NH-SO₂-C₆H₂(H_o)-p-NO₂); 8,33 (J=8Hz, d, 4H, Bnz-(NH₂)NH-SO₂-C₆H₂(H_m)-p-NO₂). ¹³C-NMR (DMSO-d₆, ppm): 121.8 (Ar. -CH), 122.5 (Ar. -CH), 124.6 (Ar. -CH), 126.5 (Ar. -CH), 127.1 (Ar. -CH), 128.4 (Ar. -CH), 136.7 (Ar. -CH), 146.9 (Ar. -CH), 149.3 (Ar. -CH), 149.4 (Ar. -CH). IR (cm⁻¹): 3253, 3184, 3099, 3074, 3034, 3867, 2795, 1605, 1581, 1522, 1489, 1452, 1430, 1400, 1349, 1312, 1297, 1280, 1258, 1243, 1196, 1151, 1122, 1109, 1085, 1030, 1015, 966, 950, 931, 846, 824, 790, 752, 744, 733, 702, 686, 648, 631, 622, 599, 561, 536, 493, 461.

8

Verim: % 70 Hesaplanan C₃₂H₃₈N₄O₄S₂Pd: C: 53.89; H: 5.37; N: 8.99; Bulunan: C: 53.83; H: 5.43; N: 7.90; S: 8.93. ¹H-NMR (400MHz, d₆-DMSO) δ: 1.27 (s, 18H, C₆H₄-(NH₂)N-SO₂-C₆H₄-C(CH₃)₃); 6.63 (s, 4H, C₆H₄-(NH₂)N-SO₂-C₆H₄-C(CH₃)₃); 6.72 (t, 4H, Bnz-H_m-(NH₂)NH-SO₂-C₆H₄-C(CH₃)₃); 6.94 (t, 2H, Bnz-H_p-(NH₂)NH-SO₂-C₆H₄-C(CH₃)₃); 7.08 (d, J=8 Hz, 2H, Bnz-H_o-(NH₂)NH-SO₂-C₆H₄-C(CH₃)₃); 7.50 (d, J=8 Hz, 4H, Bnz-(NH₂)NH-SO₂-C₆H₄(H_m)-C(CH₃)₃); 7.94 (d, J=8 Hz, 2H, Bnz-(NH₂)NH-SO₂-C₆H₄(H_o)-C(CH₃)₃). ¹³C-NMR (DMSO-d₆, ppm): 29.1 (-C(CH₃)₃), 31.3 (-C(CH₃)₃), 116.1 (Ar. -CH), 118.5 (Ar. -CH), 122.7 (Ar. -CH), 126.0 (Ar. -CH), 127.2 (Ar. -CH), 128.1 (Ar. -CH), 129.0 (Ar. -CH), 135.5 (Ar. -CH), 143.8 (Ar. -CH), 154.6 (Ar. -CH). IR (cm⁻¹): 3241, 3188, 3158, 3111, 2969, 2958, 2869, 1611, 1595, 1573, 1516, 1486, 1463, 1452, 1396, 1361, 1301, 1284, 1262, 1238, 1192, 1161, 1138, 1107, 1097, 1080, 1035, 1015, 979, 954, 849, 828, 813, 774, 750, 735, 704, 652, 633, 615, 573, 566, 552, 537.

9

Verim: % 74 Hesaplanan: C₂₆H₂₆N₄O₆S₂Pd: C: 47.24; H: 3.96; N: 8.48; S: 9.70; Bulunan: C: 47.31; H: 3.92; N: 8.50; S: 9.73. ¹H-NMR (400MHz, d₆-DMSO) δ: 3.79 (s, 6H, C₆H₄-(NH₂)N-SO₂-C₆H₄-p-OCH₃); 6.58 (s, 4H, C₆H₄-(NH₂)N-SO₂-C₆H₄-p-OCH₃); 7.45 (d, j=8 Hz 4H, C₆H₄-(NH₂)NH-SO₂-Bnz-m-CH-4-OCH₃); 7.91 (d, j=8 Hz 4H, C₆H₄-(NH₂)NH-SO₂-Bnz-o-CH-4-OCH₃); 6.71-7.06 (4H, C₆H₄-(NH₂)NH-SO₂-Bnz- 4-C(CH₃)₃). ¹³C-NMR (100 MHz, CDCl₃): 56.0, 114.3, 121.2, 121.4, 126.2, 127.0, 129.2, 135.4, 135.7, 147.8, 161.9. IR (cm⁻¹): 3247, 3228, 3196, 3155, 3129, 2975, 2947, 2846, 1616, 1592, 1574, 1496, 1484, 1448, 1410, 1308, 1284, 1259, 1237, 1197, 1185, 1176, 1155, 1137, 1112, 1101, 1081, 1034, 1020, 946, 869, 838, 810, 800, 770, 718, 670, 649, 628, 617, 571, 554, 538, 520, 486, 457.

10

Verim: 81%. EN: 275-277 °C. ¹H-NMR (CDCl₃, ä ppm): 0.87 (t, 6H, J=8 Hz, -CH₂CH₂CH₃), 1.58 (m, 4H, -CH₂CH₂CH₃), 2.59 (t, 4H, J=8 Hz, -CH₂CH₂CH₃), 6.59 (s, 4H, -NH₂), 6.69-7.97 (m, 16H, -H₁₋₄ and -H_{a-b}). ¹³C-NMR (CDCl₃, ppm): 13.7 (-CH₂CH₂CH₃), 23.7 (-CH₂CH₂CH₃), 37.0 (-CH₂CH₂CH₃), 120.6 (Ar. -CH), 120.9 (Ar. -CH), 125.7 (Ar. -CH), 126.6 (Ar. -CH), 126.8 (Ar. -CH), 128.6 (Ar. -CH), 135.1 (Ar. -CH), 140.5 (Ar. -CH), 145.8 (Ar. -CH), 147.3 (Ar. -CH). IR (cm⁻¹): 3244, 3183, 3150, 3095, 2954, 2927, 2867, 1610, 1596, 1573, 1488, 1454, 1406, 1379, 1302, 1288, 1261, 1239, 1207, 1140, 1105, 1080, 1037, 1017, 977, 950, 861, 849, 799, 772, 745, 705, 679, 647, 624, 583, 558, 516.

11-13 bileşiklerinin karakterizasyonu

11-13 için veriler

11

Verim: 72%. EN: 281-282 °C. ¹H-NMR (CDCl₃, ä ppm): 6.64-7.71 (m, 18H, H₁₋₄ ve -H_{a-c}), 7.70 (d, 4H, J=8 Hz, -H_x), 7.90 (d, 4H, J=8 Hz, -H_y), 8.78 (s, 2H, -N=CH-). ¹³C-NMR

(CDCl₃, ppm): 118.1 (Ar. -CH), 121.7 (Ar. -CH), 123.3 (Ar. -CH), 126.2 (Ar. -CH), 127.1 (Ar. -CH), 127.4 (Ar. -CH), 127.6 (Ar. -CH), 128.1 (Ar. -CH), 129.5 (Ar. -CH), 129.7 (Ar. -CH), 131.7 (Ar. -CH), 132.0 (Ar. -CH), 133.5 (Ar. -CH), 137.6 (Ar. -CH), 165.6 (-N=CH-). IR (cm⁻¹): 3093, 3065, 1621, 1595, 1571, 1509, 1489, 1477, 1445, 1334, 1306, 1287, 1266, 1236, 1218, 1157, 1118, 1080, 1048, 999, 954, 918, 872, 851, 827, 809, 749, 730, 719, 702, 686, 641, 629, 586, 567, 556, 547, 516, 475.

12

Verim: 78%. EN: 275-277 °C. ¹H-NMR (CDCl₃, ä ppm): 3.90 (s, 6H, -OCH₃), 7.00-7.95 (m, 26H, H₁₋₄, -H_{a-c} ve -H_{x,y}), 9.89 (s, 2H, -N=CH-). ¹³C-NMR (CDCl₃, ppm): 55.6 (-OCH₃), 114.3 (Ar. -CH), 126.1 (Ar. -CH), 126.7 (Ar. -CH), 127.1 (Ar. -CH), 127.3 (Ar. -CH), 128.4 (Ar. -CH), 128.9 (Ar. -CH), 129.2 (Ar. -CH), 130.0 (Ar. -CH), 130.3 (Ar. -CH), 131.8 (Ar. -CH), 132.0 (Ar. -CH), 132.7 (Ar. -CH), 137.1 (Ar. -CH), 164.9 (-N=CH-). IR (cm⁻¹): 3054, 2996, 2935, 2909, 2834, 1578, 1539, 1509, 1468, 1444, 1430, 1330, 1307, 1265, 1231, 1155, 1121, 1108, 1080, 1015, 949, 926, 848, 751, 718, 687, 652, 624, 610, 583, 555, 478.

13

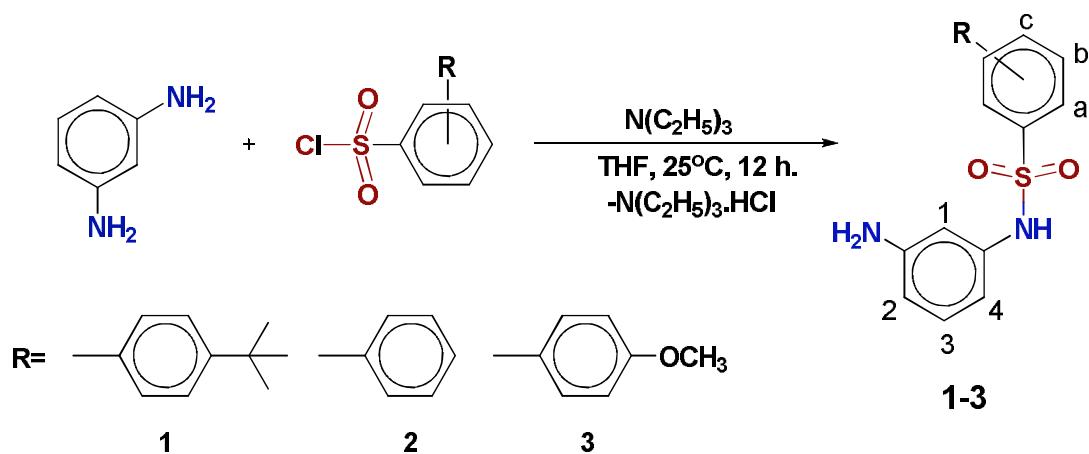
Verim: 68%. EN: 265-266 °C. ¹H-NMR (CDCl₃, ä ppm): 3.74 (s, 6H, -OCH₃), 6.85 (d, 4H, J=8 Hz, -H_b); 7.83 (d, 4H, J=8 Hz, -H_a), 7.09-8.92 (m, 16H, -H₁₋₄ ve -H_{x-y}), 8.48 (s, 2H, -N=CH-). ¹³C-NMR (CDCl₃, ppm): 55.6 (-OCH₃), 113.3 (Ar. -CH), 117.9 (Ar. -CH), 121.2 (Ar. -CH), 124.7 (Ar. -CH), 125.7 (Ar. -CH), 127.5 (Ar. -CH), 128.3 (Ar. -CH), 129.6 (Ar. -CH), 129.8 (Ar. -CH), 131.1 (Ar. -CH), 134.2 (Ar. -CH), 141.1 (Ar. -CH), 141.6 (Ar. -CH), 150.5 (Ar. -CH), 159.8 (-N=CH-). IR (cm⁻¹): 3070, 3011, 2970, 2912, 2837, 1593, 1578, 1516, 1495, 1454, 1339, 1304, 1249, 1152, 1119, 1087, 1020, 1001, 949, 853, 829, 801, 745, 715, 681, 667, 629, 551, 489, 477, 452.

2. Çalışma

Sentezlenen maddelerin IR, NMR, elementel, BET surface, SEM-EDX, tek kristal X-ray analizleri, termal ve GC ile karakterizasyonları yapılmıştır. Bu yapılan karakterizasyonların bulguları da Şekil-1 de nömaralandırılan ligant ve kompleksler için aşağıda verilmiştir.

1-3 ligantlarının karakterizasyonları

¹H-NMR, ¹³C-NMR, IR ve Elementel Analizleri



Şekil 10. NMR numaraları ile birlikte ligantların sentez şeması

(1)

Renk: Beyaz, Verim: 92 %, E.N: 150-152 °C, $^1\text{H-NMR}$ (CDCl_3 , δ ppm): 1.30 (s, 9H, - $\text{C}(\text{CH}_3)_3$), 3.46 (br., 2H, - NH_2), 6.41 (m, 2H, - $H_{2,4}$), 6.54 (s, 1H, - H_I), 6.97 (t, 1H, $J=8$ Hz, - H_3), 7.12 (s, 1H, - $\text{NH}-$), 7.44 (d, 2H, $J=8$ Hz, - H_b), 7.76 (d, 2H, $J=8$ Hz, - H_a). $^{13}\text{C-NMR}$ (CDCl_3 , ppm): 31.1 (- $\text{C}(\text{CH}_3)_3$), 35.2 (- $\text{C}(\text{CH}_3)_3$), 107.3 (Ar. -CH), 110.8 (Ar. -CH), 111.8 (Ar. -CH), 126.1 (Ar. -CH), 127.1 (Ar. -CH), 130.1 (Ar. -CH), 136.3 (Ar. -CH), 137.7 (Ar. -CH), 147.4 (Ar. -CH), 156.7 (Ar. -CH). IR (cm^{-1}): 3407, 3382, 3330, 3072, 3958, 2902, 2866, 2769, 1610, 1590, 1504, 1487, 1438, 1397, 1364, 1344, 1330, 1311, 1292, 1268, 1185, 1152, 1110, 1085, 980, 910, 861, 835, 773, 750, 688, 620, 571, 545, 528, 516.

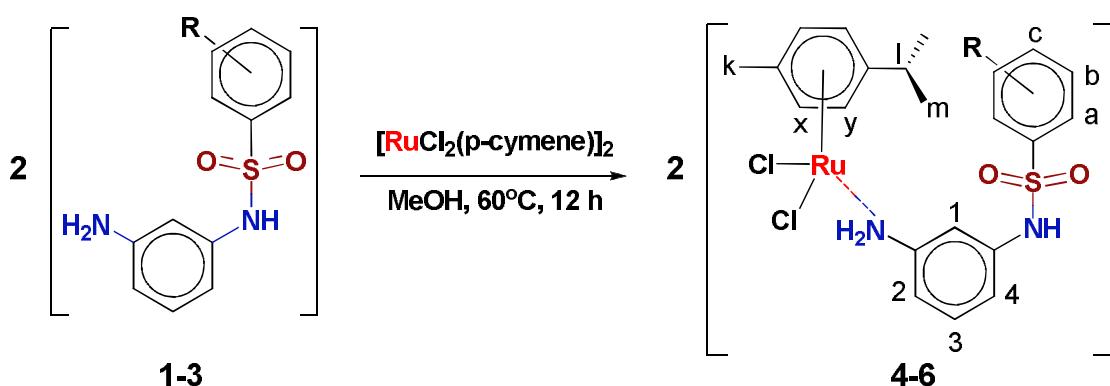
(2)

Renk: Beyaz, Verim: 90 %, E.N: 100-102 °C, $^1\text{H-NMR}$ ($\text{DMSO}-d_6$, δ ppm): 5.11 (br. 2H, - NH_2), 6.21 (m, 2H, - $H_{2,4}$), 6.37 (s, 1H, - H_I), 6.80 (t, 1H, $J=8$ Hz, - H_3), 7.55 (m, 3H, - $H_{b,c}$), 7.76 (d, 2H, $J=8$ Hz, - H_a), 9.97 (s, 1H, - $\text{NH}-$). $^{13}\text{C-NMR}$ ($\text{DMSO}-d_6$, ppm): 105.8 (Ar. -CH), 107.9 (Ar. -CH), 110.4 (Ar. -CH), 127.1 (Ar. -CH), 129.6 (Ar. -CH), 129.8 (Ar. -CH), 133.2 (Ar. -CH), 138.8 (Ar. -CH), 140.3 (Ar. -CH), 149.8 (Ar. -CH). IR (cm^{-1}): 3410, 3339, 3226, 3086, 3058, 2984, 2894, 2832, 2770, 1609, 1596, 1495, 1447, 1429, 1404, 1335, 1309, 1290, 1266, 1183, 1176, 1150, 1090, 1072, 1032, 1000, 976, 870, 848, 779, 754, 715, 683, 635, 622, 579, 562, 549.

(3)

Renk: Beyaz, Verim: 80 %, E.N: 118-120 °C, $^1\text{H-NMR}$ (CDCl_3 , δ ppm): 3.71 (br., 2H, - NH_2), 3.81 (s, 3H, - OCH_3), 6.41 (d, 2H, $J=8$ Hz, - $H_{2,4}$), 6.52 (s, 1H, - $\text{NH}-$), 6.84 (s, 1H, - H_I), 6.87 (d, 2H, $J=8$ Hz, H_b), 6.97 (t, 1H, $J=8$ Hz, - H_3), 7.74 (d, 2H, $J=8$ Hz, - H_a). $^{13}\text{C-NMR}$ (CDCl_3 , ppm): 55.6 (- OCH_3), 107.6 (Ar. -CH), 111.0 (Ar. -CH), 111.9 (Ar. -CH), 114.2 (Ar. -CH), 129.4 (Ar. -CH), 130.0 (Ar. -CH), 130.1 (Ar. -CH), 137.7 (Ar. -CH), 147.4 (Ar. -CH), 163.1 (Ar. -CH). IR (cm^{-1}): 3391, 3338, 3238, 3071, 2976, 2894, 2839, 2749, 2699, 1592, 1576, 1494, 1462, 1438, 1414, 1310, 1296, 1260, 1171, 1146, 1090, 1019, 978, 902, 859, 831, 802, 780, 716, 688, 661, 626, 551.

$[(\text{p-cymene})\text{RuLCl}_2]$, 4-6 komplekslerinin karakterizasyonları



Şekil 11. NMR numaraları ile birlikte komplekslerin sentez şeması

(4)

Renk: Koyu Kırmızı, Verim: 86 %, E.N: 191 °C, $^1\text{H-NMR}$ (CDCl_3 , δ ppm): 1.16 (d, 6H, $J=8$ Hz, - H_m), 1.26 (s, 9H, - $\text{C}(\text{CH}_3)_3$), 2.06 (s, 3H, - H_k), 2.81 (m, 1H, - H_l), 4.88 (br., 2H, - NH_2), 4.91 (d, 2H, $J=4$ Hz, - H_y), 5.02 (d, 2H, $J=4$ Hz, - H_x), 7.05 (d, 2H, $J=8$ Hz, - $H_{2,4}$), 7.22 (t, 1H,

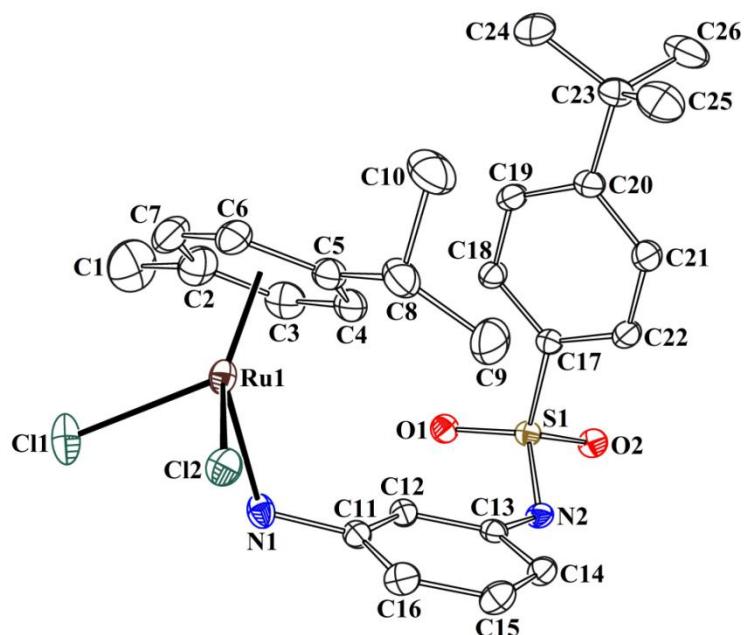
J=8 Hz, -*H*₃), 7.29 (s, 1H, -*H*_l), 7.25 (s, 1H, -NH-), 7.50 (d, 2H, *J*=8 Hz, -*H*_b), 7.91 (d, 2H, *J*=8 Hz, -*H*_a). ¹³C-NMR (CDCl₃, ppm): 18.5 (-CH₃), 22.0 (-CH(CH₃)₂), 30.5 (-CH(CH₃)₂), 31.0 (-C(CH₃)₃), 35.1 (-C(CH₃)₃), 79.7 (Ar. -CH), 80.5 (Ar. -CH), 81.7 (Ar. -CH), 103.5 (Ar. -CH), 116.2 (Ar. -CH), 116.9 (Ar. -CH), 126.3 (Ar. -CH), 127.2 (Ar. -CH), 127.3 (Ar. -CH), 130.4 (Ar. -CH), 136.3 (Ar. -CH), 138.2 (Ar. -CH), 146.2, 157.0 (Ar. -CH). IR (cm⁻¹): 3213, 3121, 3055, 2966, 2907, 2873, 2823, 1612, 1575, 1533, 1499, 1484, 1411, 1363, 1350, 1323, 1295, 1270, 1198, 1178, 1158, 1113, 1088, 1031, 1016, 1003, 980, 870, 833, 805, 792, 750, 694, 661, 644, 627, 573, 546, 528, 474.

(5)

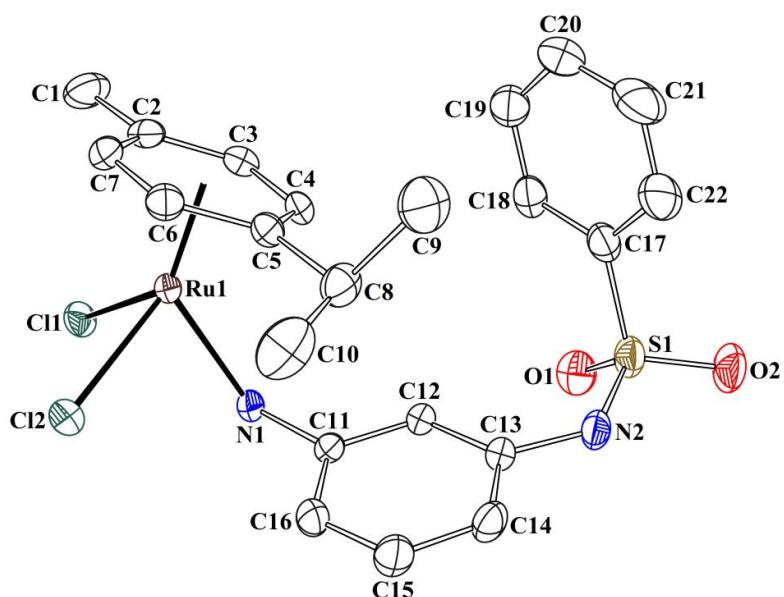
Renk: Koyu Kırmızı, Verim: 89 %, E.N.: 220 °C, ¹H-NMR (DMSO-*d*₆, δ ppm): 1.18 (d, 6H, *J*=8 Hz, -*H*_m), 2.07 (s, 3 H, -*H*_k), 2.82 (m, 1H, -*H*_l), 5.11 (br. 2H, -NH₂), 5.77 (d, 2H, *J*=4 Hz, -*H*_y), 5.81 (d, 2H, *J*=4 Hz, -*H*_x), 6.20 (m, 2H, -*H*_{2,4}), 6.35 (s, 1H, -*H*_l), 6.79 (t, 1H, *J*=8 Hz, -*H*₃), 7.54 (m, 3H, -*H*_{b,c}), 7.74 (d, 2H, *J*=8 Hz, -*H*_a), 9.94 (s, 1H, -NH-). ¹³C-NMR (DMSO-*d*₆, ppm): 18.3 (-CH₃), 22.0 (-CH(CH₃)₂), 30.5 (-CH(CH₃)₂), 86.0 (Ar. -CH), 86.6 (Ar. -CH), 100.6 (Ar. -CH), 105.8 (Ar. -CH), 106.9 (Ar. -CH), 107.9 (Ar. -CH), 110.4 (Ar. -CH), 127.1 (Ar. -CH), 129.6 (Ar. -CH), 129.7 (Ar. -CH), 133.1 (Ar. -CH), 138.7 (Ar. -CH), 140.3 (Ar. -CH), 149.8 (Ar. -CH). IR (cm⁻¹): 3283, 3210, 3129, 3064, 2967, 2915, 2871, 2855, 1607, 1588, 1502, 1478, 1450, 1429, 1391, 1375, 1341, 1323, 1308, 1282, 1257, 1174, 1154, 1089, 1028, 1000, 973, 892, 876, 868, 846, 806, 780, 759, 718, 690, 661, 628, 615, 581, 557, 499.

(6)

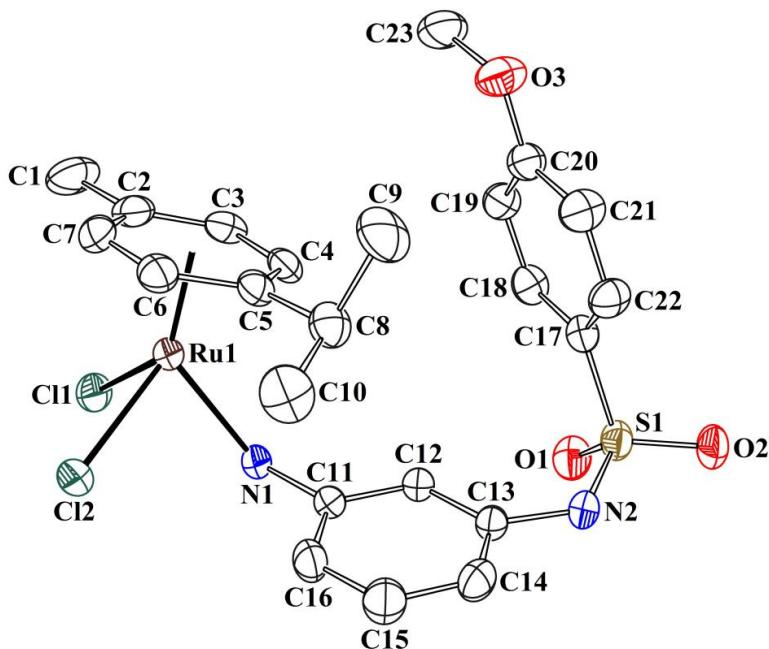
Renk: Koyu Kırmızı, Verim: 81 %, E.N.: 200 °C, ¹H-NMR (CDCl₃, δ ppm): 1.18 (d, 6H, *J*=8 Hz, -*H*_m), 2.08 (s, 3 H, -*H*_k), 2.82 (m, 1H, -*H*_l), 3.78 (s, 3H, -OCH₃), 5.08 (br., 2H, -NH₂), 5.77 (d, 2H, *J*=4 Hz, -*H*_y), 5.81 (d, 2H, *J*=4 Hz, -*H*_x), 6.19 (m, 2H, -*H*_{2,4}), 6.34 (s, 1H, -*H*_l), 6.78 (t, 1H, *J*=8 Hz, -*H*₃), 7.04 (d, 2H, *J*=8 Hz, *H*_b), 7.67 (d, 2H, *J*=8 Hz, -*H*_a), 9.80 (s, 1H, -NH-). ¹³C-NMR (CDCl₃, ppm): 18.4 (-CH₃), 22.0 (-CH(CH₃)₂), 30.5 (-CH(CH₃)₂), 56.1 (-OCH₃), 86.0 (Ar. -CH), 86.8 (Ar. -CH), 100.6 (Ar. -CH), 105.6 (Ar. -CH), 106.9 (Ar. -CH), 107.8 (Ar. -CH), 110.2 (Ar. -CH), 114.7 (Ar. -CH), 129.3 (Ar. -CH), 129.7 (Ar. -CH), 131.9 (Ar. -CH), 139.0 (Ar. -CH), 149.8 (Ar. -CH), 162.7 (Ar. -CH). IR (cm⁻¹): 3272, 3208, 3128, 3061, 2966, 2910, 2841, 1602, 1499, 1473, 1450, 1423, 1392, 1339, 1321, 1307, 1264, 1151, 1095, 1057, 1026, 1002, 970, 895, 879, 864, 847, 823, 805, 782, 758, 718, 689, 667, 627, 567, 556, 519.



Şekil 12. 4 katalizörünün tek kristal görüntüsü



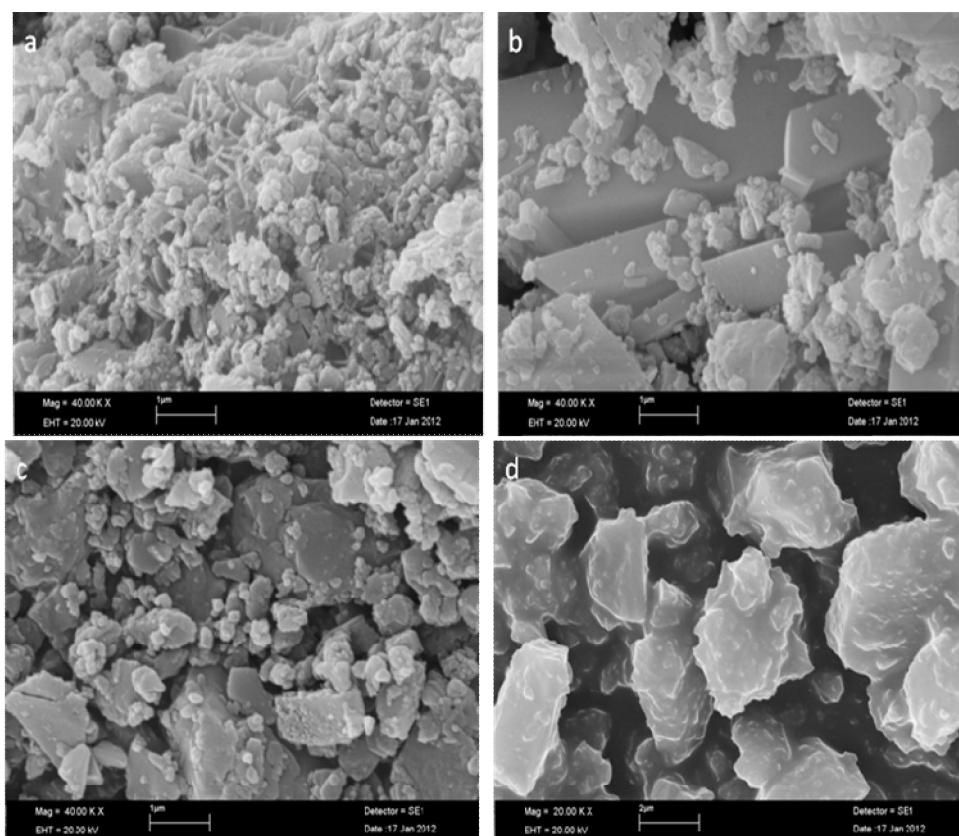
Şekil 13. 5 katalizörünün tek kristal görüntüsü

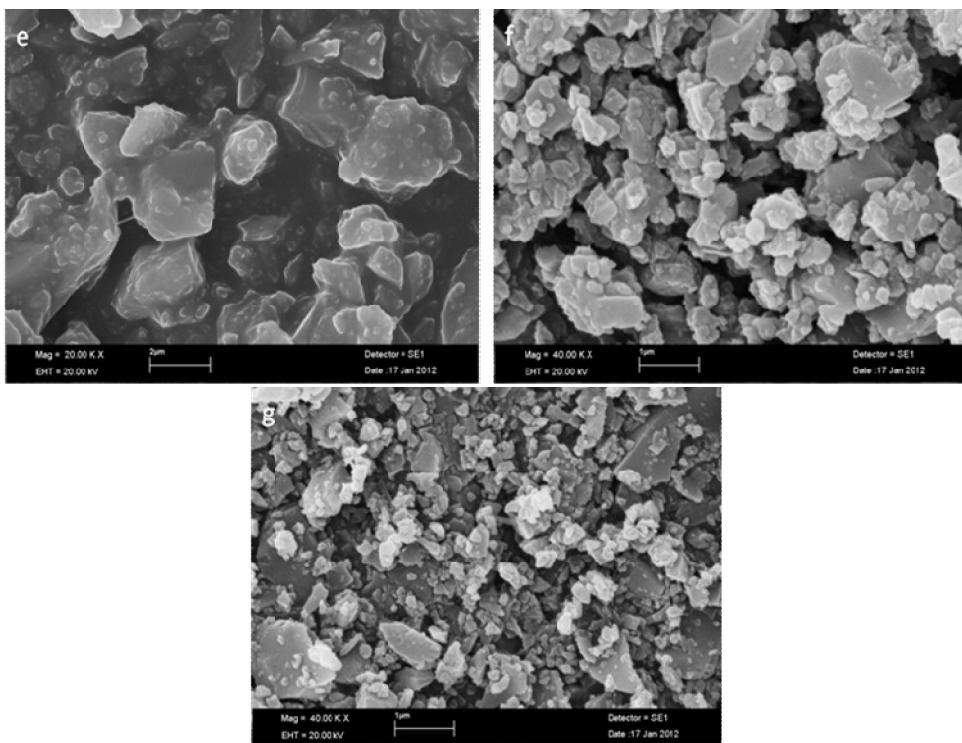


Şekil 14. 6 katalizörünün tek kristal görüntüsü

SEM Analiz Verileri

4-6 bileşiklerinin büyüklüklerinin ortalama büyüklükleri 40 nm ve 1.25 μm arasında, 7-9 materyallerinin ortalama büyüklükleri 70 nm ve 4.50 μm arasında, SiO_2 'in ortalama büyüklükleri ise 50 nm ve 1.10 μm arasında bulundu.



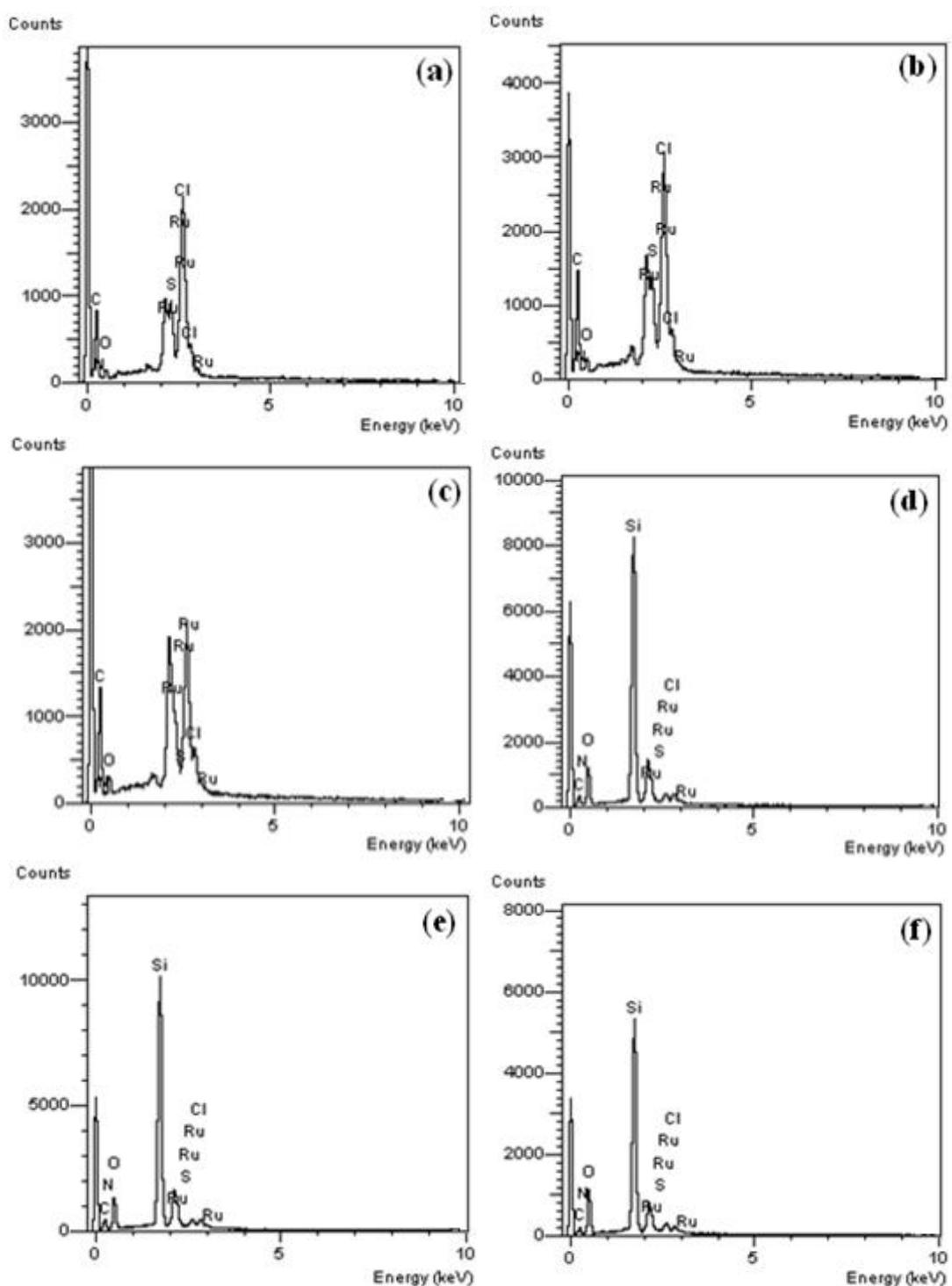


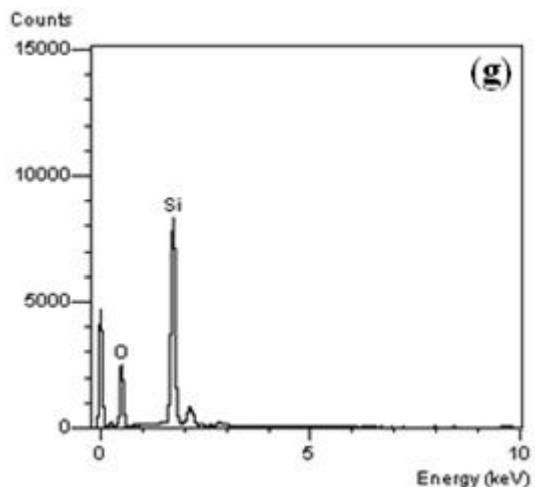
Şekil 15. (a) 4, (b) 5, (c) 6, (d) 7, (e) 8, (f) 9, (g) amorf SiO_2 'nın SEM görüntüleri

EDX Analiz Verileri

Tablo 1: Bileşiklerin Ru ve Si'un analitik verileri

Bileşikler	Ru wt % Hesaplanan	Ru wt % Bulunan	Si wt % Hesaplanan	Si wt % Bulunan
$\text{C}_{26}\text{H}_{34}\text{Cl}_2\text{N}_2\text{O}_2\text{RuS}$: (4)	16.55	16.75	---	---
$\text{C}_{22}\text{H}_{26}\text{Cl}_2\text{N}_2\text{O}_2\text{RuS}$: (5)	18.23	17.65	---	---
$\text{C}_{23}\text{H}_{28}\text{Cl}_2\text{N}_2\text{O}_3\text{RuS}$: (6)	17.29	17.54	---	---
SiO_2	---	---	46.74	46.61
$[(\text{p-cymene})\text{RuLCl}_2]\text{-SiO}_2$: (7)	2.48	2.33	39.72	40.24
$[(\text{p-cymene})\text{RuLCl}_2]\text{-SiO}_2$: (8)	2.73	2.65	39.72	39.50
$[(\text{p-cymene})\text{RuLCl}_2]\text{-SiO}_2$: (9)	2.59	2.67	39.72	39.59





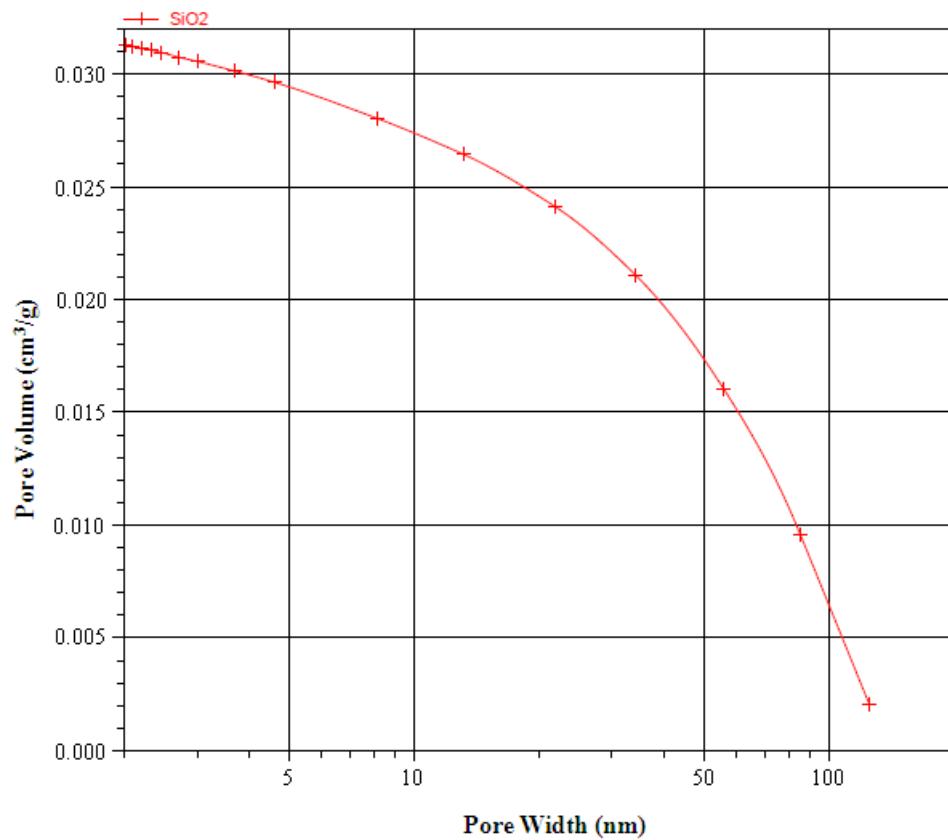
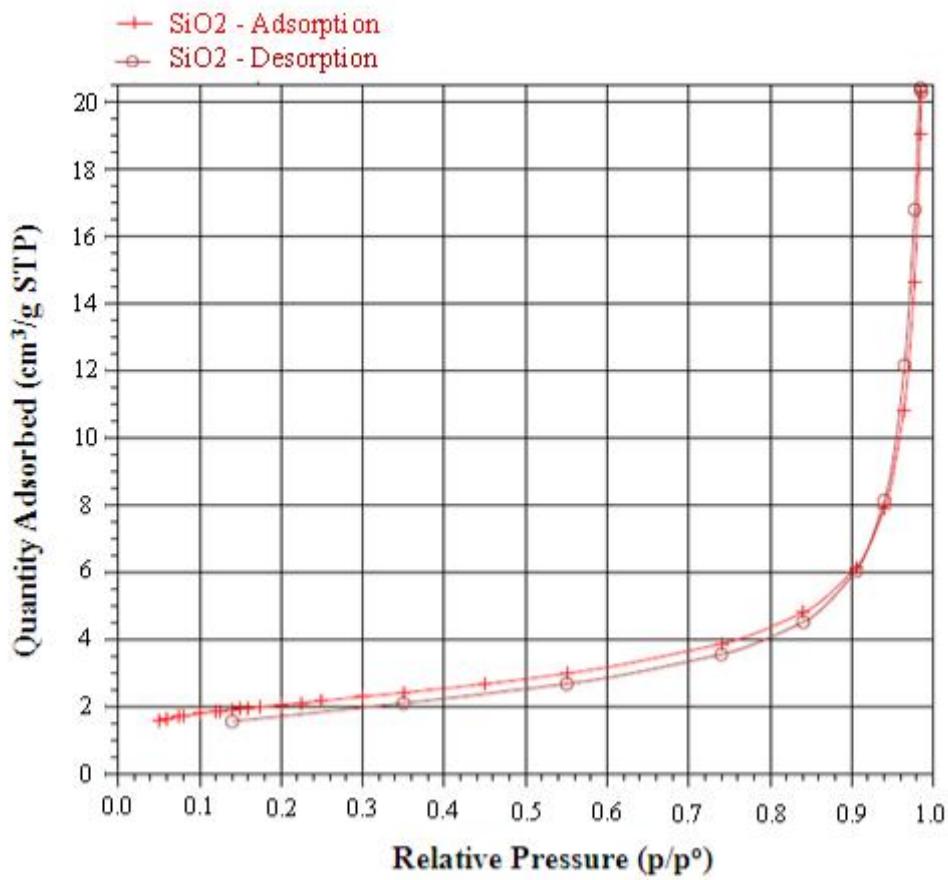
Şekil 16. (a) 4, (b) 5, (c) 6, (d) 7, (e) 8, (f) 9, (g) amorf SiO_2 'nın EDX verileri

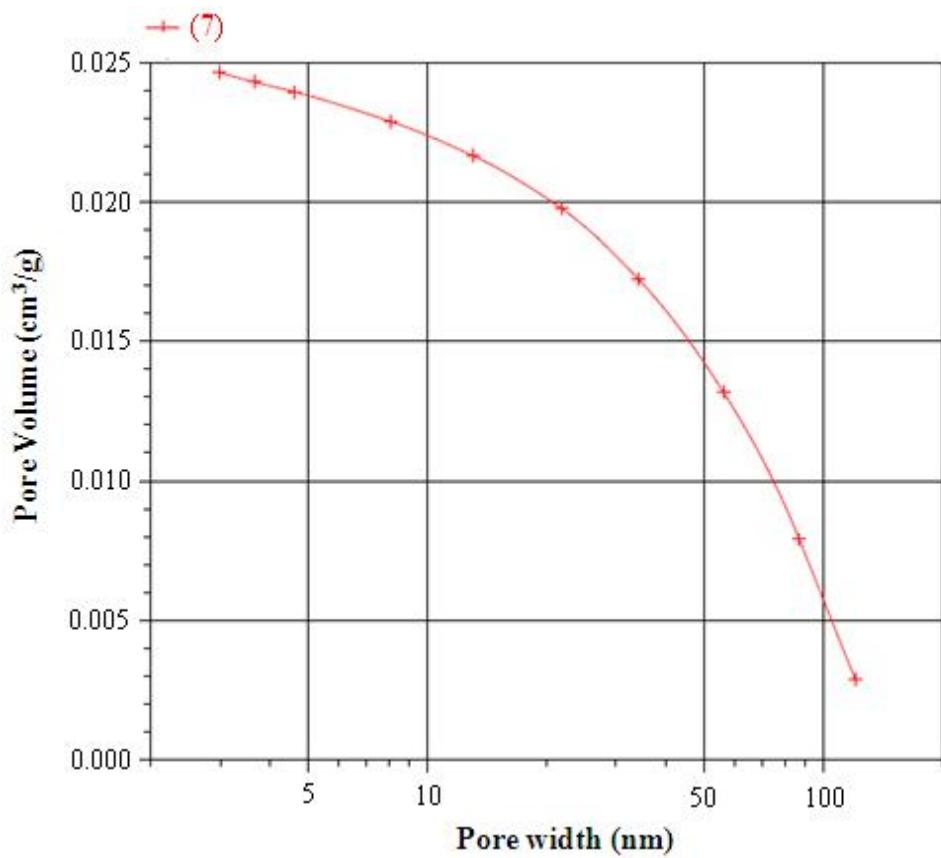
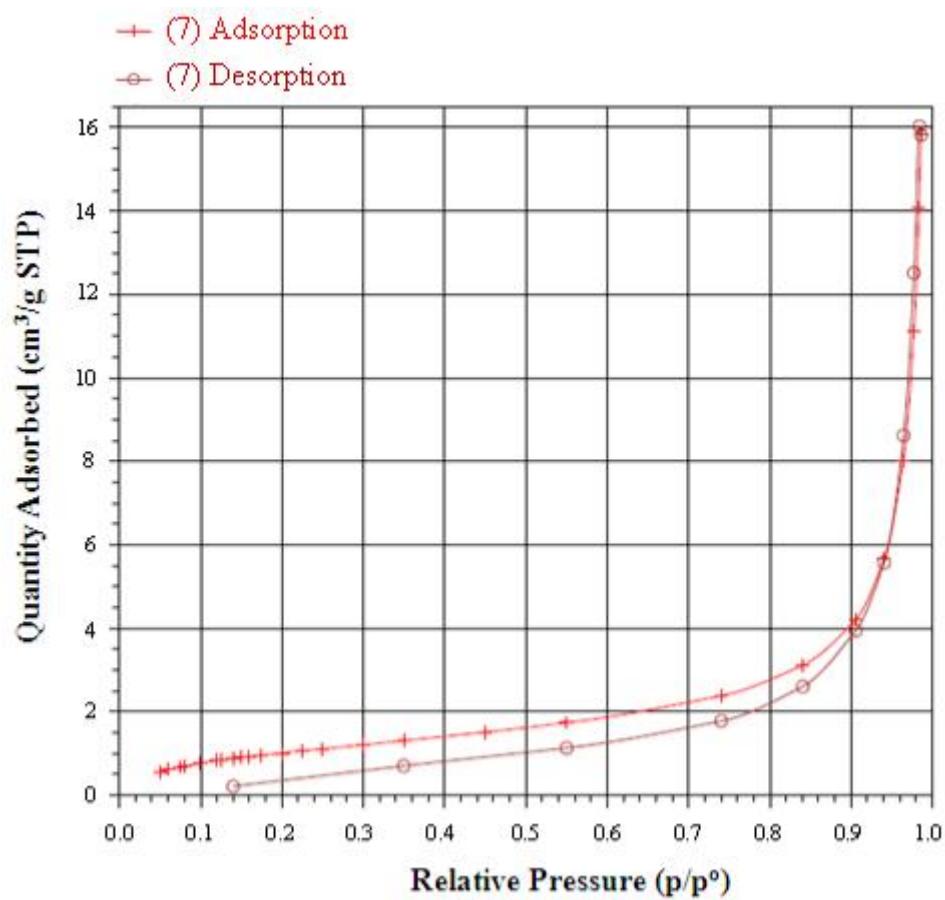
BET Analizleri

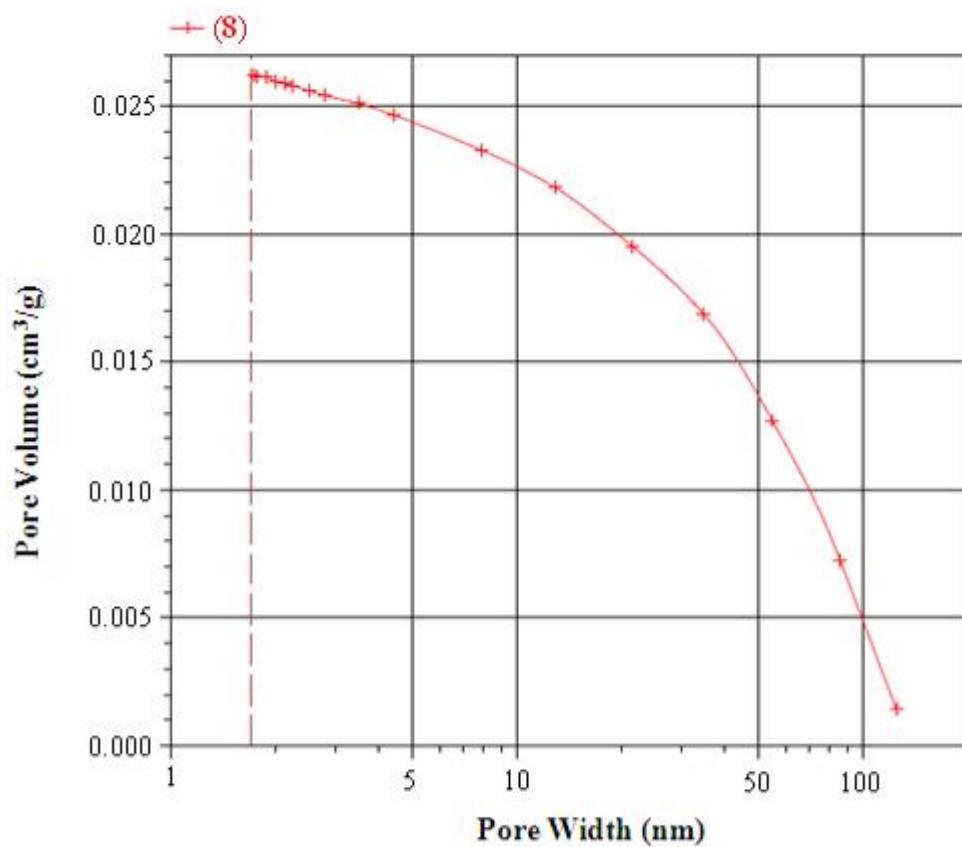
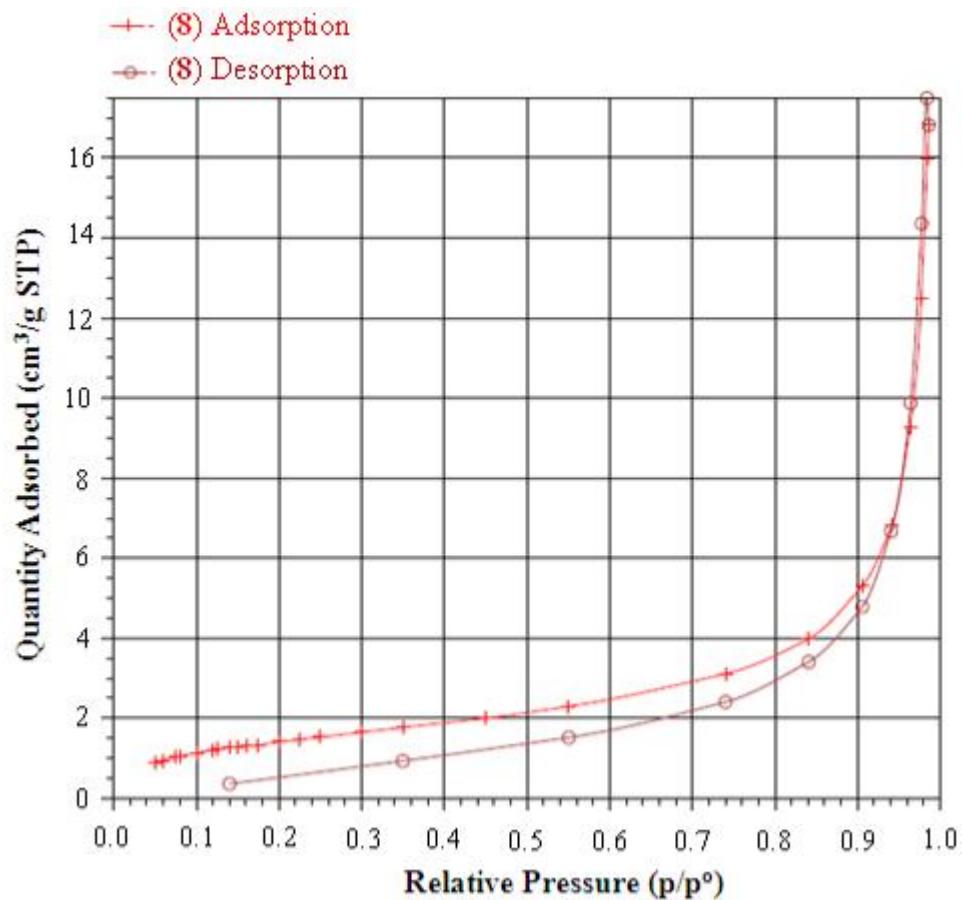
Yüzey alanı, por hacimleri ve por genişlikleri nitrojen kullanılarak adsorpsiyon-desorpsiyon (BET) izotermeleri hesaplandı ve sonuçlar Tablo 2' de özetlendi. Sonuçlar araştırıldığında, 7-9'un yüzey alanları SiO_2 ' in yüzey alanından daha üstün olduğu görüldü.

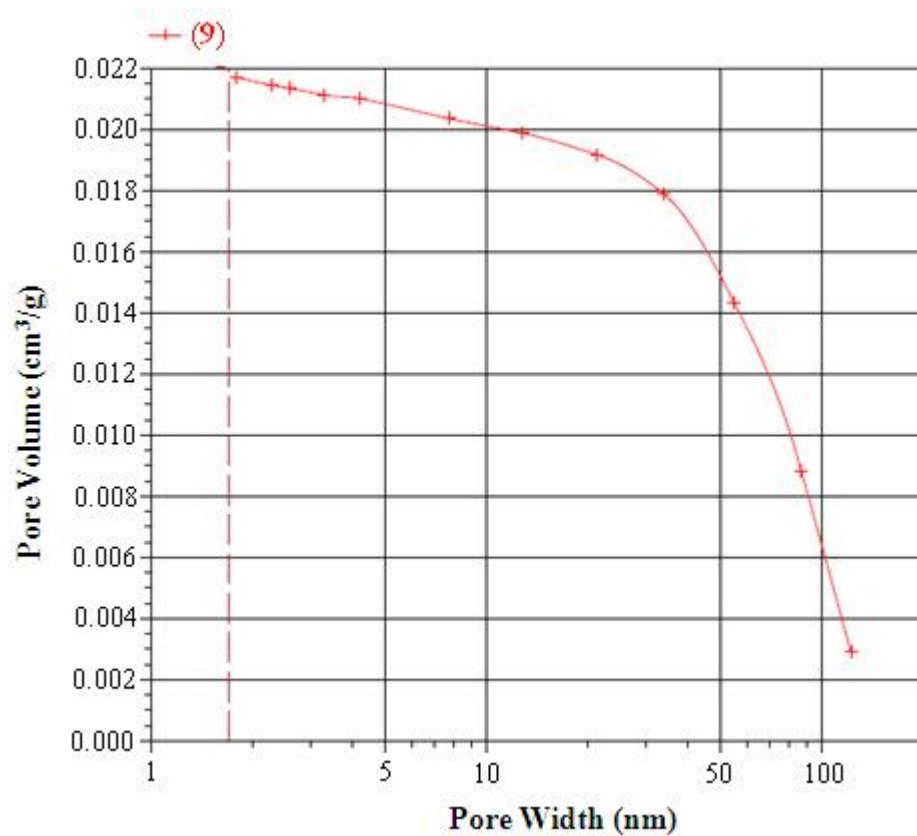
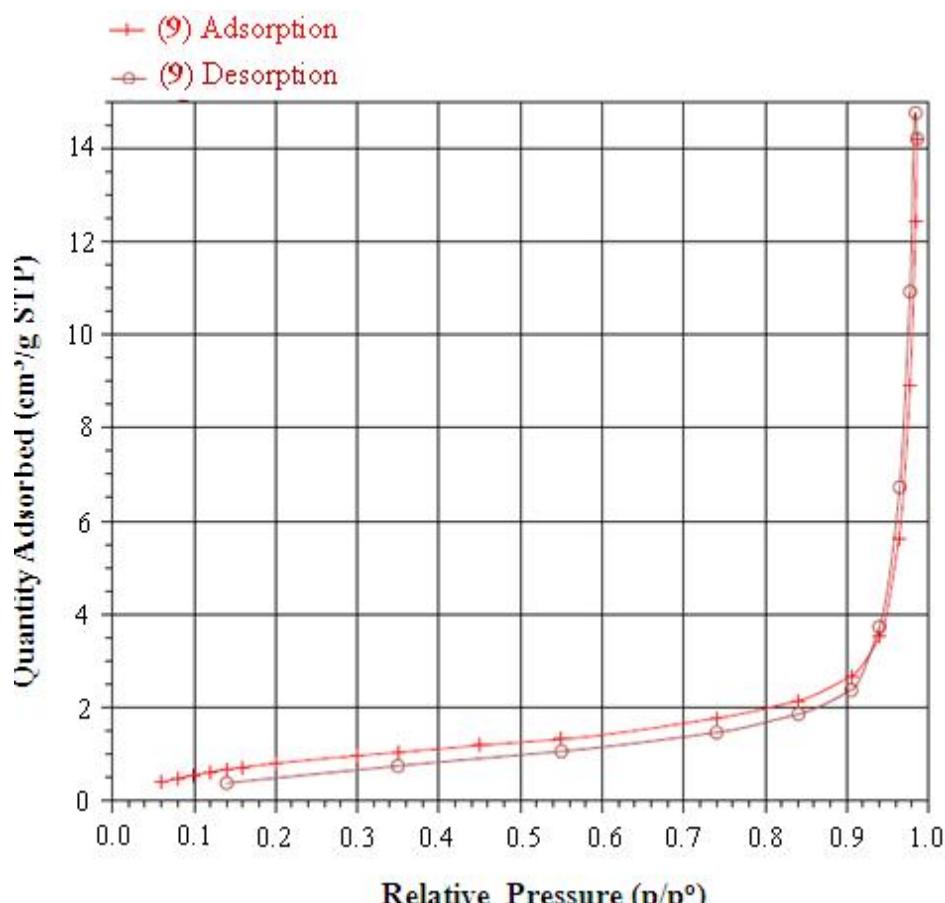
Tablo 2. Amorf SiO_2 ve 7–9 bileşiklerinin adsorpsiyon-desorpsiyon karakterizasyonları

Bileşikler	BET Yüzey alanı ($\text{m}^2 \text{ g}^{-1}$)	BJH por hacmi ($\text{cm}^3 \text{ g}^{-1}$)	BJH por genişliği (nm)
SiO_2	7.1984	0.031258	19.5425
7	4.0619	0.024639	24.5455
8	5.3866	0.026201	17.2406
9	2.8031	0.021703	26.3826









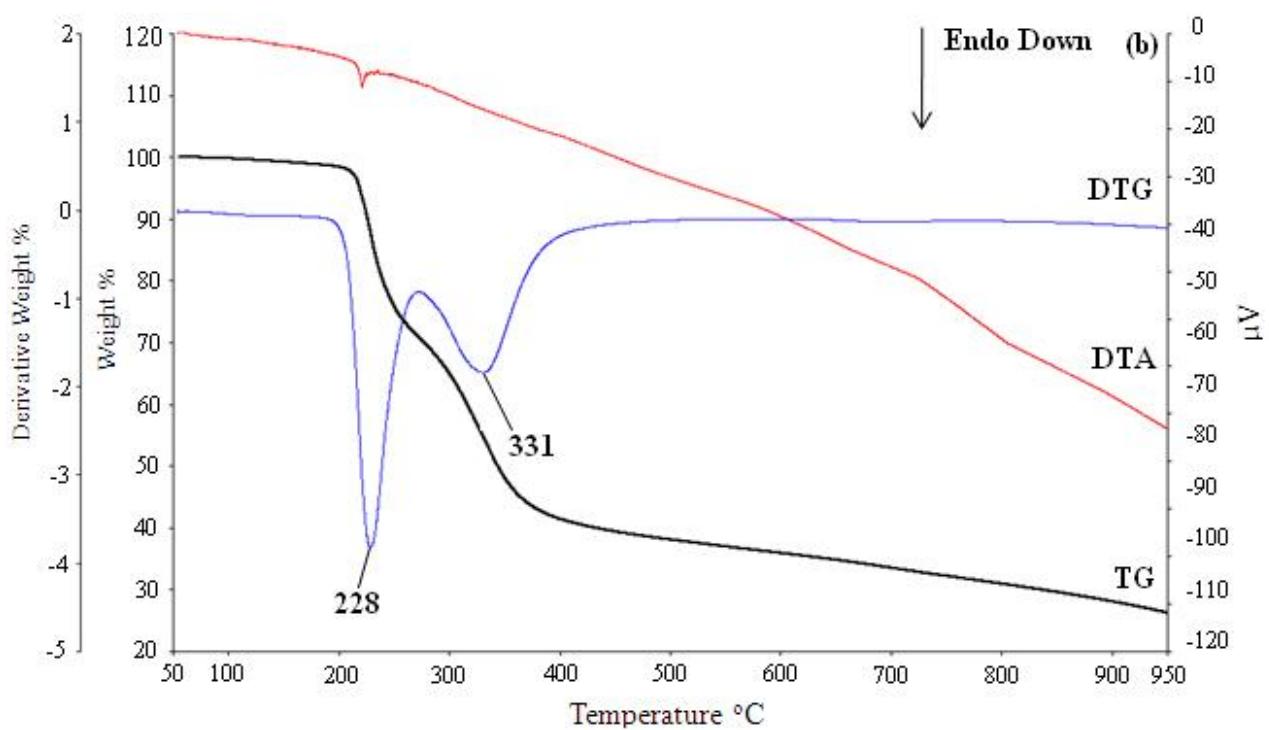
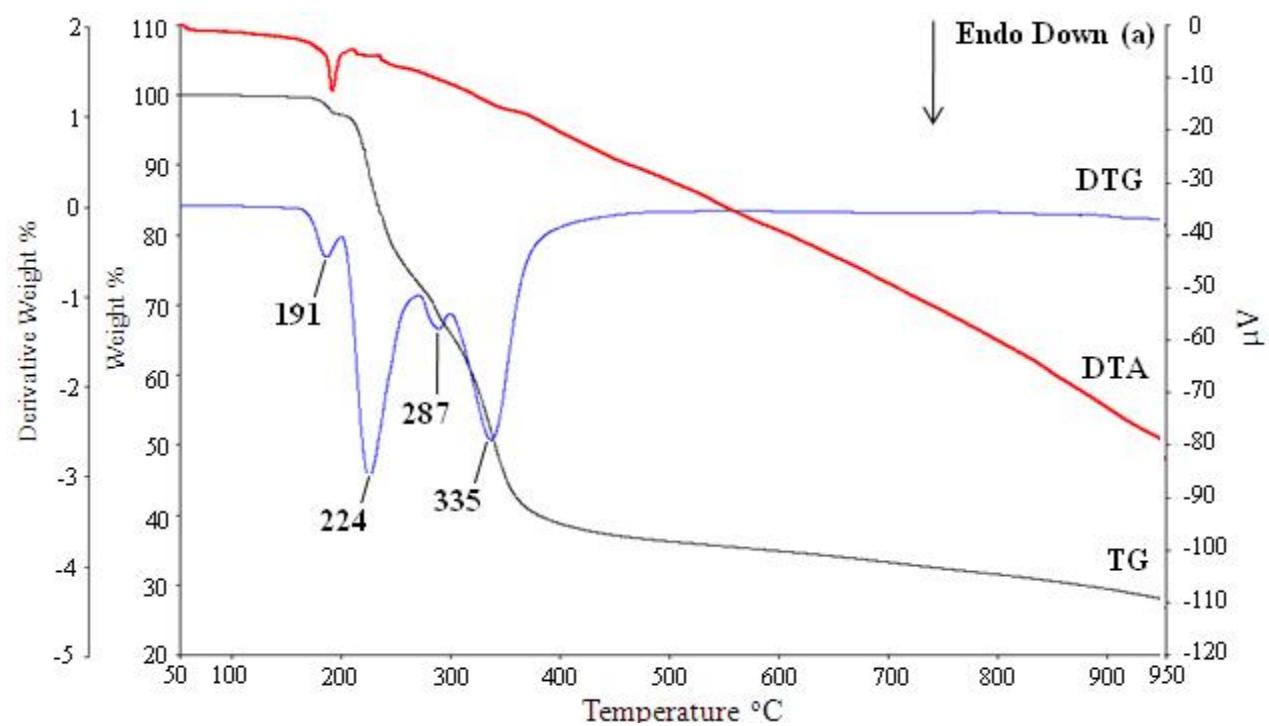
Şekil 17. Amorf SiO₂'nin, 4-6 ligantlarının, 7-9 komplekslerinin ve 7-9 maddelerinin BET analiz verileri

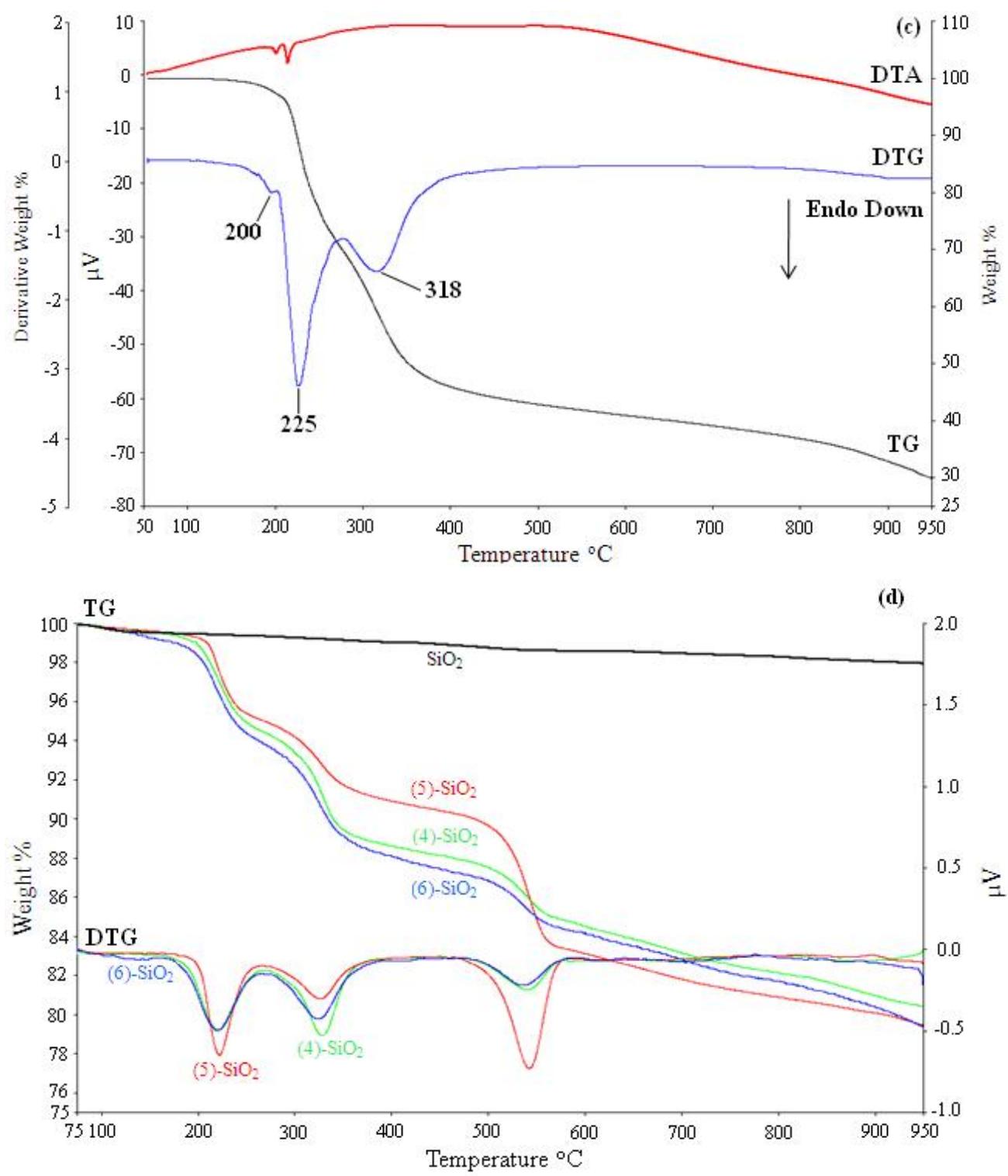
Termal Analiz Verileri

TGA sonuçları Tablo 3 te özetlenmiştir. TG eğrilerine göre, **4** ve **7-9** 50°C ve 900°C arasında üç basamakta bozundurulurken, **5-6** iki basamakta bozunduruldu. Tablo 3 te **4** ve **6** bileşiklerinin bozunmaya başladığı sıcaklıklarını (*T_{on}*) gösterir. Ayrıca 5 katalizörü ve 7-9 maddeleri de daha düşük sıcaklıklarda bozunmaya başlarlar. Diğer yandan absorplanmış katalizörler (7-9) ve absorplanmayanlar aynı termal davranışları gösterirler.

Com p.	First degradation temp. °C				Second degradation temp. °C				Third degradation temp. °C				Cha r at 950 °C %	Loss of absorbe d solvent %
	<i>T_{on}</i>	<i>T_{ma}_x</i>	<i>T_{en}_d</i>	Percenta ge of weight loss	<i>T_{on}</i>	<i>T_{ma}_x</i>	<i>T_{en}_d</i>	Percenta ge of weight loss	<i>T_{on}</i>	<i>T_{ma}_x</i>	<i>T_{en}_d</i>	Percenta ge of weight loss		
4	20 1	224	27 1	25	27 1	287	30 0	6.5	30 0	335	95 0	39	27	2.5
5	18 9	228	27 3	29	27 3	331	95 0	45	—	—	—	—	26	—
6	20 1	225	27 7	29	27 7	318	95 0	39.5	—	—	—	—	30	1.5
7	19 6	221	27 1	5	27 1	330	47 1	6.5	47 1	541	95 0	7	80.5	1
8	19 1	221	27 4	5	27 4	326	46 9	5	46 9	541	95 0	10.5	79.5	—
9	18 0	217	27 4	5	27 4	323	48 2	6.5	48 2	535	95 0	7.5	79.5	1,5

Tablo 3. Sentezlenen bileşiklerin TGA verileri

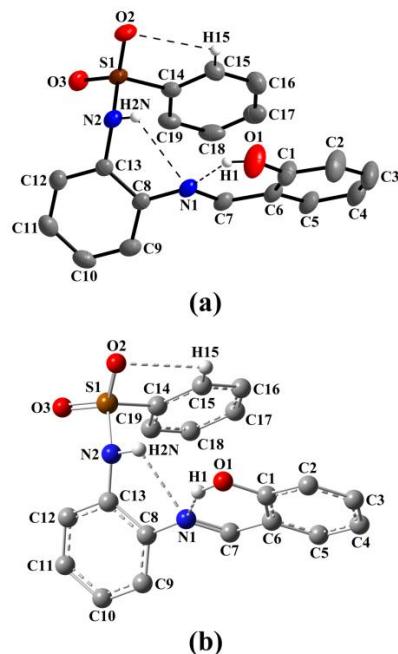




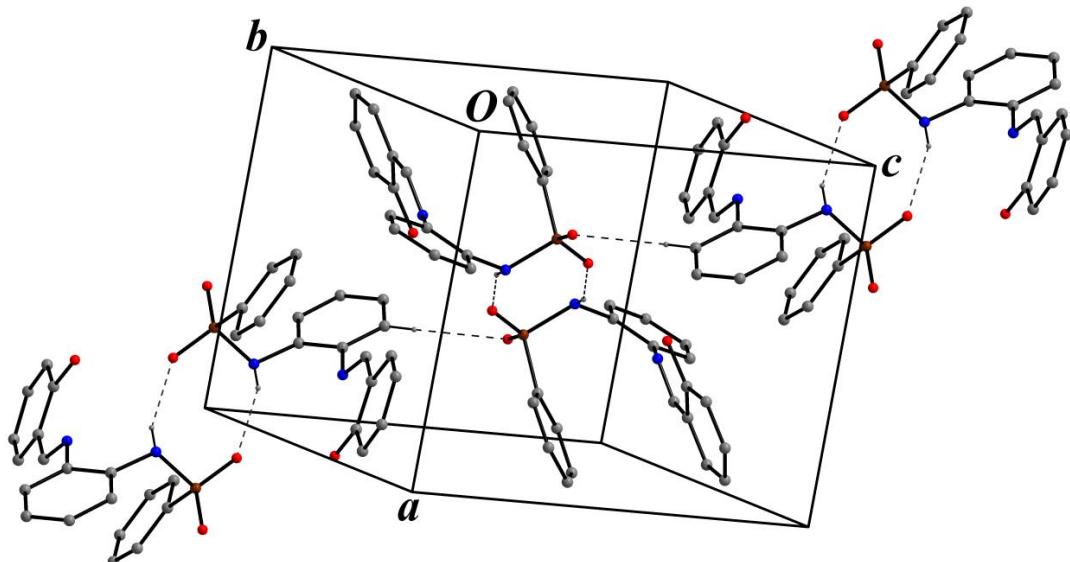
Şekil 18. (a) 4, (b) 5, (c) 6 DTA/TG eğrilerinin ve (d) 7-9 TG eğrilerinin verileri.

3. Çalışma

Sentezlenen (E)-N-{2 - [(2-hydroxybenzylidene)-amino] -fenil}-benzensülfonamid maddesi oluşumunda bir tautomeri gözlandı. Gözlenen bu tautomeri sonucunda da maddenin farklı tautomerlerindeki farklı yapı parametre değerleri belirlendi.



Şekil 19. Bileşigin enol-imin/ keto-amin tautomeri hallerinin görüntüleri



Şekil 20. Bileşigin birim hücredeki görüntüsü

Tablo 4. Sentezlenen (E)-N-{2 - [(2-hydroxybenzylidene)-amino] -fenil}-benzensülfonamid bileşığının kristaldataları ve ayrıstırılmış yapı parametreleri

CCDC deposition no.	870045
Color/shape	Colorless/prism
Chemical formula	C ₁₉ H ₁₆ N ₂ O ₃ S
Formula weight	352.40
Temperature (K)	296
Wavelength (Å)	0.71073 Mo K α
Crystal system	Triclinic
Space group	P $\bar{1}$ (No. 2)
Unit cell parameters	
a, b, c (Å)	11.0285(8), 11.5346(8), 14.3918(10)
α, β, γ (°)	79.880(6), 77.933(6), 75.022(6)
Volume (Å ³)	1715.1(2)
Z	4
D_{calc} (g/cm ³)	1.365
μ (mm ⁻¹)	0.21
F_{000}	736
Crystal size (mm ³)	0.74 × 0.38 × 0.11
Diffractometer/measurement method	STOE IPDS II/ ω scan
Index ranges	$-14 \leq h \leq 14, -15 \leq k \leq 14, -18 \leq l \leq 17$
θ range for data collection (°)	1.84 $\leq \theta \leq$ 27.59
Reflections collected	23978
Independent/observed reflections	7880/5814
R_{int}	0.092
Refinement method	Full-matrix least-squares on F^2
Data/restraints/parameters	7880/0/463
Goodness-of-fit on F^2	1.05
Final R indices [$I > 2\sigma(I)$]	$R_1 = 0.0523, wR_2 = 0.1043$
R indices (all data)	$R_1 = 0.0776, wR_2 = 0.1134$
$\Delta\rho_{\text{max}}, \Delta\rho_{\text{min}}$ (e/Å ³)	0.47, -0.33

Tablo 5. (E)-N-{2 - [(2-hydroxybenzylidene)-amino] -fenil}-benzensülfonamid maddesinin geometrisindeki hidrojen bağları

D—H…A	D—H (Å)	H…A (Å)	D…A (Å)	D—H…A (°)
O1B—H1B…N1B	0.86(3)	1.94(3)	2.700(2)	147(3)
O1A—H1A…N1A	0.84(4)	1.95(4)	2.673(3)	144(4)
N2A—H2NA…N1A	0.82(2)	2.53(2)	2.839(2)	103.6(19)

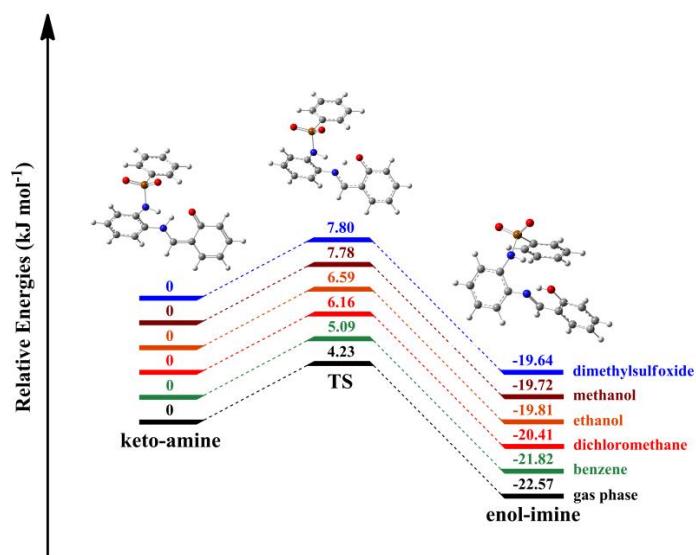
<i>C15B—H15B···O2B</i>	0.93	2.56	2.929(3)	104
<i>C15A—H15A···O2A</i>	0.93	2.59	2.938(3)	103
<i>N2B—H2NB···N1B</i>	0.81(2)	2.60(2)	2.860(2)	100.8(18)
<i>C9A—H9A···O3Bⁱ</i>	0.93	2.59	3.472(3)	158
<i>N2B—H2NB···O2Bⁱ</i>	0.81(2)	2.18(2)	2.945(2)	158(2)
<i>N2A—H2NA···O2Aⁱⁱ</i>	0.82(2)	2.19(2)	2.946(2)	154(2)

Simetri kodları: ⁱ $-x+1, -y+1, -z+1$; ⁱⁱ $-x+2, -y+2, -z$.

Tablo 6. Sentezlenen bileşigin enol-imin/ keto-amin geçiş durumunun deneysel ve optimize edilmiş yapısal parametreleri

Parameters	X-ray		B3LYP/6-311++G(d,p)		
	Molecule A	Molecule B	Enol-imine	TS	Keto-amine
Bond lengths (Å)					
<i>S1—O2</i>	1.4310(15)	1.4350(14)	1.457	1.457	1.456
<i>S1—O3</i>	1.4232(15)	1.4225(15)	1.458	1.458	1.458
<i>S1—N2</i>	1.6460(17)	1.6405(17)	1.700	1.704	1.705
<i>S1—C14</i>	1.760(2)	1.760(2)	1.802	1.801	1.800
<i>O1—C1</i>	1.350(3)	1.350(2)	1.343	1.296	1.269
<i>O1—H1</i>	0.84(4)	0.86(3)	0.988	-	-
<i>N1—C7</i>	1.282(2)	1.284(2)	1.291	1.314	1.329
<i>N1—C8</i>	1.416(3)	1.419(2)	1.409	1.408	1.409
<i>N1—H1</i>	-	-	-	-	1.051
<i>N2—C13</i>	1.436(3)	1.435(2)	1.418	1.414	1.415
<i>C6—C7</i>	1.446(3)	1.446(3)	1.448	1.417	1.399
Bond angles (°)					
<i>O2—S1—O3</i>	119.64(9)	119.59(9)	122.50	122.12	122.15
<i>O2—S1—N2</i>	105.97(9)	105.69(9)	104.07	103.42	103.42
<i>O3—S1—N2</i>	107.60(10)	107.68(9)	107.06	107.33	107.20
<i>O2—S1—C14</i>	108.32(9)	108.55(10)	108.03	109.10	109.23
<i>O3—S1—C14</i>	108.44(10)	108.58(10)	107.59	107.45	107.41
<i>N2—S1—C14</i>	106.10(8)	105.94(9)	106.61	106.40	106.41
<i>C1—O1—H1</i>	109(3)	109(2)	107.60	-	-
<i>C7—N1—C8</i>	117.39(17)	116.97(15)	120.37	125.64	127.26
<i>C7—N1—H1</i>	-	-	-	-	-
<i>C8—N1—H1</i>	-	-	-	-	-
<i>C13—N2—S1</i>	118.29(13)	118.62(12)	123.40	124.51	124.49
<i>O1—C1—C2</i>	118.3(2)	118.34(18)	118.51	122.20	122.24
<i>O1—C1—C6</i>	122.2(2)	121.44(17)	121.85	120.40	121.54
<i>N1—C7—C6</i>	123.77(19)	123.91(17)	123.24	119.76	122.09
Dihedral angles (°)					

C14—S1—N2—C13	-66.11(16)	-66.92(16)	-61.46	-59.65	-60.62
C8—N1—C7—C6	-177.00(17)	-169.92(17)	-175.00	176.31	178.18



Şekil 21. Single proton transferindeki (enol-imin/ keto amin tautomerisi) enerji görüntüleri

Tablo 7. 1 ve 2 bileşiklerinin hesaplanan ve deneysel titreşim frekanslarının (cm^{-1}) karşılaştırması

Titreşimler	I		2	
	Deneysel	Hesaplanan	Deneysel	Hesaplanan
$\nu_{\text{as}} \text{N—H}_2$	3479	3510	-	-
$\nu_s \text{N—H}_2$	3390	3419	-	-
$\nu \text{N—H}$	3204	3425	3246	3424
$\nu \text{O—H}$	-	-	-	3208
$\nu_s \text{C—H}$	3100	3102	3062	3093
$\nu_{\text{as}} \text{C—H}$	3071	3070	2994	3056
$\nu \text{C—H (aliphatic)}$	-	-	2940	2944
$\alpha \text{N—H}_2$	1621	1611	-	-
$\alpha \text{N—H}_2 + \nu \text{C=C}$	1584	1584	-	-
$\nu \text{C=C}$	1498	1476	1619	1607
$\nu \text{C=N}$	-	-	1610	1602
$\nu \text{C=C}$	-	-	1595	1576
$\nu \text{C=N} + \nu \text{C=C}$	-	-	1563	1552
$\gamma \text{C—H}$	-	-	1480	1477
$\gamma \text{C—H}$	1449	1426	1448	1441
$\gamma \text{O—H}$	-	-	1392	1398

γ N—H	1406	1370	1374	1379
ν C—O	-	-	1336	1271
ν_{as} S=O ₂	1313	1262	1329	1247
ν C—NH ₂	1216	1237	-	-
ν C—NH	1181	1178	1228	1212
ν C—N	-	-	1209	1165
ν_s S=O ₂	1146	1089	1168	1091
β ring	-	-	1091	1083
ν C—S	1030	1040	1046	1040
ω C—H (aliphatic)	-	-	990	972
δ N—H ₂	999	1021	-	-
δ C—H	-	-	986	961
δ C—H	941	924	948	932
ν S—N	911	868	907	868
θ	797	787	-	-
ω O—H	-	-	784	785
ω C—H	754	744	752	742
β ring	-	-	722	696
ω N—H ₂	661	672	-	-
β ring	608	606	662	650
ω N—H	558	536	-	-
Γ ring	535	509	-	-
Γ ring	470	445	-	-

Titreşim modları ν , germe α , makaslama γ , sallanan ω , sallama δ , büüküm β , düzlem bükme Γ , düzlem dışı eğilme θ , halka içi. Kısıltmalar: as asimetrik, s simetrik

Tablo 8. 1 ve 2 bileşikleri için ¹³C-NMR ve ¹H-NMR TMS δ (ppm) kayma değerleri

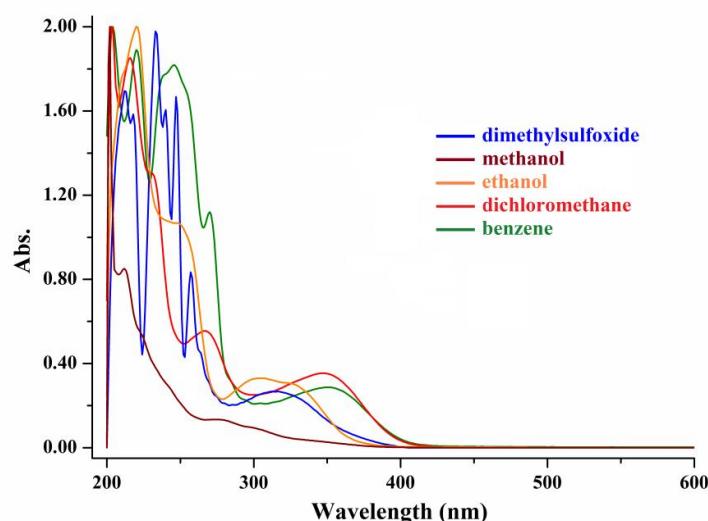
Atom	1		2	
	Deneysel	Hesaplanan	Deneysel	Hesaplanan
C1	-		160.5	171.7
C2	-		118.9	123.7
C3	-		132.9	141.9
C4	-		123.9	124.9
C5	-		132.8	141.0
C6	-		126.7	126.5
C7	-		165.3	172.8
C8	133.1	151.1	134.1	150.9
C9	121.4	122.8	119.5	125.6

C10	117.6	135.4	117.3	132.8
C11	119.2	126.2	118.8	134.5
C12	129.1	137.2	129.9	129.5
C13	138.8	131.5	138.9	139.6
C14	143.6	153.7	141.7	153.0
C15	129.0	133.8	128.9	133.1
C16	127.6	136.8	127.0	136.4
C17	128.6	140.7	127.8	140.4
C18	127.6	137.4	127.0	135.5
C19	129.0	131.3	128.9	133.4
H1	-	-	11.78 (br, 1H)	12.01
H1 (NH₂)	4.18 (br, 2H)	2.46 ^a	-	-
H2N	-	5.73	7.19-7.34 (m, 6H, Ar-H+N-H)	6.61
H2	-	-	7.05 (d, 1H, <i>J</i> = 7.8 Hz, Ar-H)	7.24
H3	-	-	6.93-7.00 (m, 3H, Ar-H)	7.59
H4	-	-	6.93-7.00 (m, 3H, Ar-H)	7.11
H5	-	-	7.19-7.34 (m, 6H, Ar-H+N-H)	7.38
H7	-	-	8.14 (s, 1H)	8.16
H9	6.48 (d, 1H, <i>J</i> = 8	6.96	7.41-7.48 (m, 2H, Ar-H)	7.04
H10	6.56 (t, 2H, <i>J</i> = 8 Hz)	7.46	7.19-7.34 (m, 6H, Ar-H+N-H)	7.43
H11	7.06 (t, 1H, <i>J</i> = 8 Hz)	7.27	6.93-7.00 (m, 3H, Ar-H)	7.72
H12	6.80 (d, 1H, <i>J</i> = 8	8.01	7.19-7.34 (m, 6H, Ar-H+N-H)	8.32
H15	7.77 (d, 2H, <i>J</i> = 8	7.47	7.68-7.74 (m, 2H, Ar-H)	7.91
H16	7.48 (t, 2H, <i>J</i> = 8 Hz)	7.67	7.19-7.34 (m, 6H, Ar-H+N-H)	7.49
H17	7.59 (t, 1 H, <i>J</i> = 8	7.97	7.41-7.48 (m, 2H, Ar-H)	7.73
H18	7.48 (t, 2H, <i>J</i> = 8 Hz)	7.93	7.19-7.34 (m, 6H, Ar-H+N-H)	7.52
H19	7.77 (d, 2H, <i>J</i> = 8	8.33	7.68-7.74 (m, 2H, Ar-H)	7.55

Tablo 9. 1 ve 2 bileşikleri için deneysel ve elektronik absorpsiyon spektrum verileri

	<i>Deneysel</i>		<i>Hesaplanan</i>	
	Dalgaboyu(nm)	Abs.	Dalgaboyu(Osilatör Mukavemeti
Gaz Fazı	-	-	237	0.069
	-	-	266	0.153
	-	-	363	0.251
Benzen	220	1.890	236	0.097
	270	1.120	267	0.269
	351	0.287	363	0.380
Diklormetan	216	1.852	232	0.025

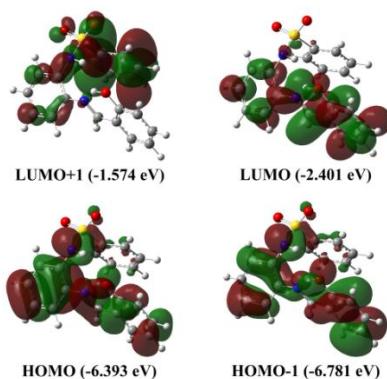
	267	0.555	267	0.217
	347	0.354	357	0.391
Etil alkol	220	2.000	226	0.016
	248	1.068	251	0.040
	305	0.330	355	0.385
Metil alkol	212	0.851	233	0.076
	244	0.142	249	0.031
	272	0.134	267	0.157
Dimetilsülfoksit	212	1.695	226	0.018
	257	0.833	267	0.193
	312	0.267	322	0.033



Şekil 22. Bileşigin benzen, diklormeten, etil alkol, metal alkol ve dimetilsülfoksi çözücülerindeki 200-600 nm dalgaboyları arasındaki UV-vis spektrumları

Tablo 10. Dipol momentleri, sınır yörüngeleri enerjileri, sertlik ve birinci dereceden hiperpolarizebiliteleri (β) değerleri

	μ (D)	E_{HOMO} (eV)	E_{LUMO} (eV)	η (eV)	$\beta_{\text{tot}} (\times 10^{-30} \text{ esu})$
Gaz Fazı	7.821	6.393	2.401	1.996	7.298
Benzen	9.165	6.351	2.311	2.020	9.417
Diklormetan	10.635	6.329	2.244	2.043	12.218
Etil alkol	11.112	6.326	2.225	2.051	13.074
Metil alkol	11.183	6.322	2.218	2.052	13.189
Dimetilsülfoksit	11.254	6.327	2.222	2.053	13.409



Şekil 23. Bileşliğin enerji seviyeleri ve sınır molekül orbitallerinin (FMO) resimleri

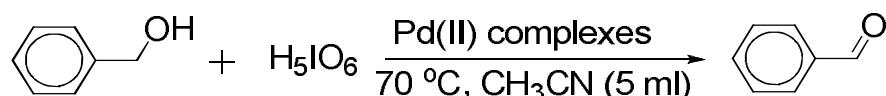
TARTIŞMA ve SONUÇ

1. Çalışma

Benzil alkolün benzaldehite oksidasyonunda sentezlenip karakterize edilen Aromatik sülfonamidler ve bunların Schiff bazı türevlerinin Pd(II) kompleksleri (**6-13**) katalizör olarak asetonitril içerisinde H_5IO_6 'yı tarafından gerçekleştirildi.

Katalitik denemelerin sonucunda sentezlenen yeni Pd(II) komplekslerinin iyi katalitik aktivite gösterdiği gözlendi. Elektron çekici grupların oluşturduğu komplekslerin genellikle diğer komplekslere oranla daha iyi katalitik aktivite gösterdiği görüldü.

Sentezleri ve karakterizasyonları verilen bileşikler yukarıdaki sentez şemasında sıralandı. Tüm bileşiklerin sentezleri ve karakterizasyon işlemleri tamamlandı.



Şekil 24. Katalitik reaksiyon şeması

Tablo 11. Pd(II) kompleksleri kullanılarak benzil alkolün benzaldehite oksidasyonu tepkimesini katalitik % verim değerleri

Entry	Catalyst	Substrate	Yield ^c [%]	TON ^d	TOF ^e (h ⁻¹)
1	6		32 ^a , (71 ^b)	32 ^b , (71 ^b)	21.33 ^a , (35.5 ^b)
2	7		46 ^a , (100 ^b)	46 ^a , (100 ^b)	30.67 ^a , (50 ^b)

3	8		84 ^a	84 ^a	56 ^a
4	9		93 ^a	93 ^a	62 ^a
5	10		76 ^a , (100 ^b)	76 ^a (100 ^b)	50.67 ^a , (50 ^b)
6	11		91 ^a	91 ^a	60.67 ^a
7	12		49 ^a , (100 ^b)	49 ^a (100 ^b)	32.67 ^a (50 ^b)
8	13		42 ^a , (57 ^b)	42 ^a , (57 ^b)	28 ^a , (38 ^b)

2. Çalışma

Bu çalışmada, sülfonamit ligantlarının (**1-3**), Ru(II)-sülfonamit komplekslerinin (**4-6**) ve Ru(II)-sülfonamit komplekslerinin SiO_2 ’ye absorblanmış materyal hallerinin (**7-9**) hazırlanışları ve karakterizasyonları ve bunların asetofenonun 2-propanol de KOH varlığında transfer hidrojenasyon reaksiyonundaki katalitik aktiviteleri rapor edildi. Sonuçlar takip edildiğinde istenildiği ve planlandığı gibi sentezlenen katalizörlerin (**4-6**) kolay kimyasal yapıya sahip oldukları ve inert atmosfer gerektirmeden kolayca sentezlenebildikleri görülmüştür. Ek olarak absorplama materyallerinin de ucuz olmaları bir avantajdır. Katalitik reaksiyonlar silika absorplu materyallerin (**7-9**) absorplanmamış katalizörlere göre katalizör aktivitelerinin daha yüksek yani daha avantajlı oldukları gösteriyor. Bu avantajın büyük oranda SiO_2 maddesinin kendisinin de ketonların transfer hidrojenasyon tepkimelerinde bir katalitik etkilerinin olduklarıdan kaynaklandığı söylenebilir. Tablolarda katalitik çevirimlerin % verim değerleri verilmiştir.

Tablo 12. 4-9 katalizörlerinin belirli zamanlardaki TON ve TOF değerlerinin karşılaştırması

No	Katalizör	(%) Dönüşüm	TON ^a	TOF ^b (h ⁻¹)
1	$\text{C}_{26}\text{H}_{34}\text{Cl}_2\text{N}_2\text{O}_2\text{RuS}$: (4)	71	71 ^a	35.5 ^b
2	$\text{C}_{22}\text{H}_{26}\text{Cl}_2\text{N}_2\text{O}_2\text{RuS}$: (5)	85	85 ^a	42.5 ^b
3	$\text{C}_{23}\text{H}_{28}\text{Cl}_2\text{N}_2\text{O}_3\text{RuS}$: (6)	70	70 ^a	35 ^b
4	$[(\text{p-cymene})\text{RuLCl}_2]\text{-SiO}_2$: (7)	75	75 ^a	37.5 ^b
5	$[(\text{p-cymene})\text{RuLCl}_2]\text{-SiO}_2$: (8)	78	78 ^a	39 ^b
6	$[(\text{p-cymene})\text{RuLCl}_2]\text{-SiO}_2$: (9)	73	73 ^a	36.5 ^b

Reaksiyon Şartları: 80°C ‘de 2 saatte 2-propanolde 1 mmol asetofenon, 10 mmol KOH ve 0.01 mmol katalizör (**4-9**) ortamı

Tablo 13. Asetofenonun transfer hidrojenasyon reaksiyonlarında 5 ve 8 katalizörlerinin birden çok seferdeki hidrojen aktarımı

No	Katalizör	(%) Dönüşüm
1	5	85 ^a
2	8	75 ^a
3	5	67 ^b
4	8	72 ^b
5	5	60 ^c
6	8	76 ^c
7	5	51 ^d
8	8	74 ^d
9	5	90 ^e
10	8	98 ^e

^a; asetofenon/Ru/KOH, 1:0.01:10, 2 saatlik reaksiyon

^b; asetofenon/Ru/KOH, 2:0.01:10, iki saat sonunda 1 mmol astofenon eklenip, 4. saatte bitirilmiş reaksiyon

^c; asetofenon/Ru/KOH, 3:0.01:10, 2 ve 4. Saat sonunda 1 mmol asetofenon eklenip 6. saatte bitirilmiş reaksiyon.

^d; asetofenon/Ru/KOH, 4:0.01:10, 2, 4 ve 6 saat sonunda 1 mmol asetofenon eklenip 8. saatte bitirilmiş reaksiyon.

^e; asetofenon/Ru/KOH, 4:0.01:10, 8 saatlik reaksiyon.

Tablo 14. SiO₂'in ketonların Transfer hidrojenasyon reaksiyonlarındaki katalitik etkileri

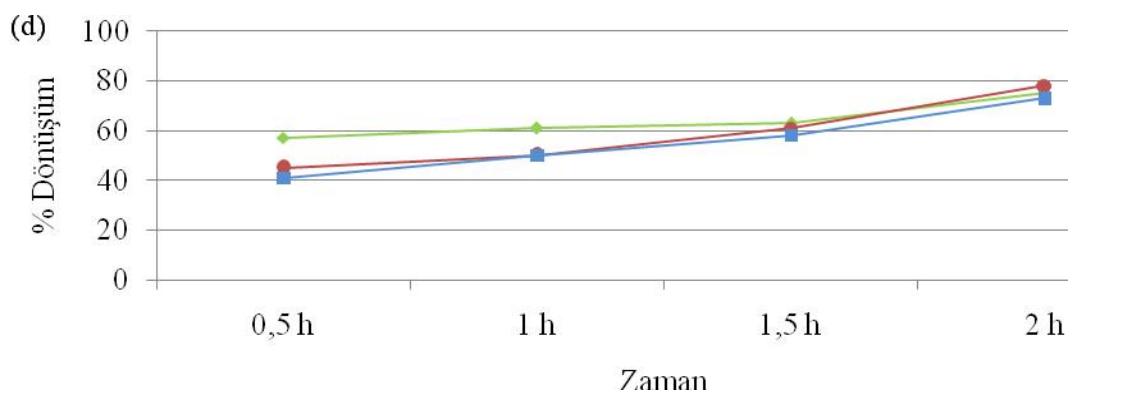
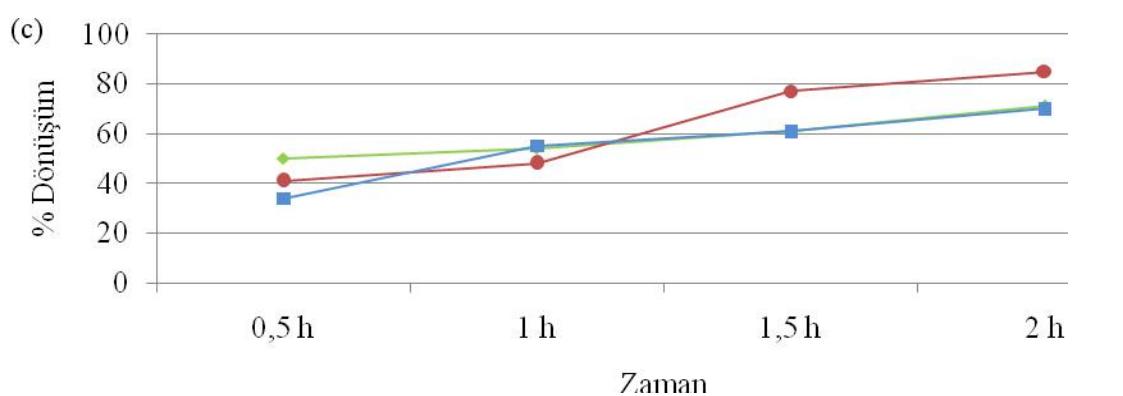
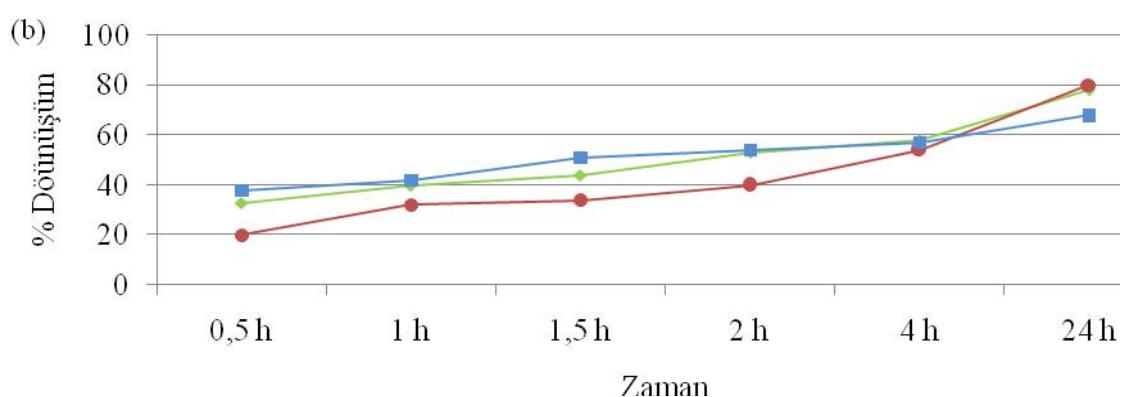
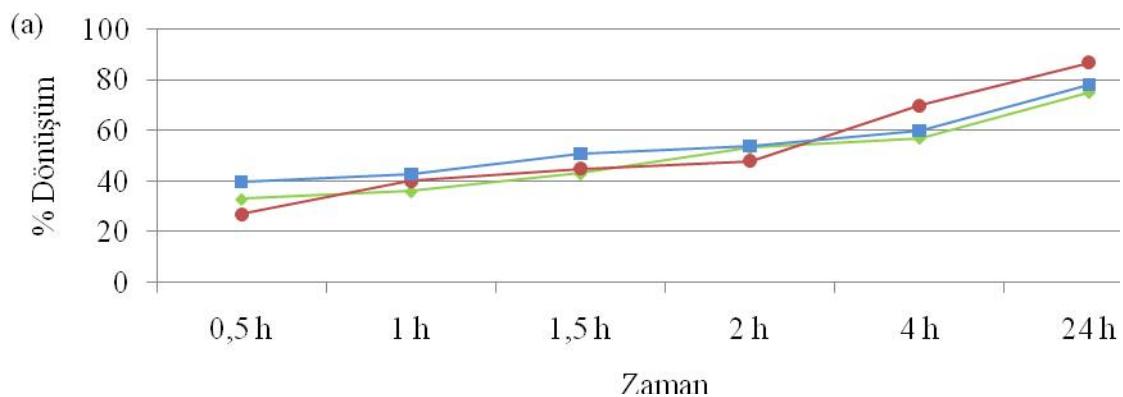
Kayıt	katalizör	(%) Dönüşüm	Reaksiyon süresi
1		39 ^a	
2		32 ^b	0.5 s
3		48 ^a	
4		42 ^b	1.0 s
5		52 ^a	
6	SiO₂	46 ^b	1.5 s
7		68 ^a	
8		52 ^b	2.0 s
9		<3 ^c	2.0 s
10		<3 ^d	2.0 s

^a 2-propanolde 80 °C' deki SiO₂; asetofenon / Si / KOH, 1:0.5:10

^b 2-propanolde 80 °C' deki SiO₂; asetofenon / Si / KOH, 1:0.05:10

^c 2-propanolde 80 °C' deki SiO₂; asetofenon / Si / KOH, 1:0.05:0

^d 2-propanolde 80 °C' deki SiO₂; asetofenon / Si / KOH, 1:0.5:0.

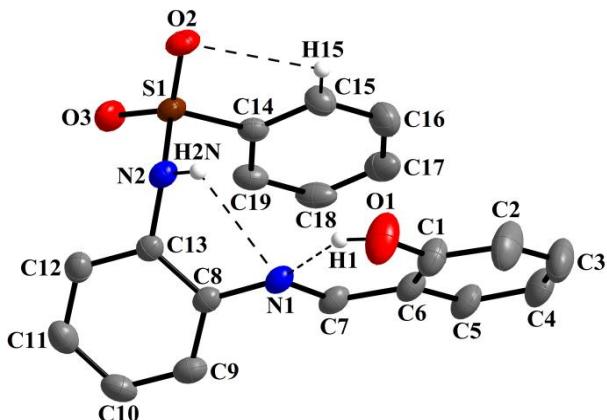


Tablo 15. Transfer hidrojenasyon reaksiyonlarındaki katalitik aktiviteler: yeşil görünen çizgi (4) katalizörü için ● kırmızı görünen çizgi (5) katalizörü için, ■ mavi görünen çizgi (6) katalizörü için, ♦ yeşil görünen çizgi (4)-SiO₂ katalizörü için, ● kırmızı görünen çizgi (5)-SiO₂ katalizörü için, ■ mavi görünen çizgi (6)-SiO₂ katalizörü için, x pembe çizgi de SiO₂ için.

- (a) 80°C ve 2-propanolde; [(p-simen)RuLCl₂]; asetofenon/Ru/KOH, 1:0.01:1
- (b) 80°C ve 2-propanolde; [(p-simen)RuLCl₂]-SiO₂; asetofenon/Ru/KOH, 1:0.01:1
- (c) 80°C ve 2-propanolde; [(p-simen)RuLCl₂]; asetofenon /Ru/KOH, 1:0.01:10
- (d) 80°C ve 2-propanolde; [(p-simen)RuLCl₂]-SiO₂; asetofenon /Ru/KOH 1:0.01:10

3. Çalışma

Bu çalışmada, *N*-(2-aminophenyl)benzenesulfonamide (**1**) bileşiği benzensülfonil klorür ve 1,2-diaminobenzenin THF içerisindeki reaksiyonu ile sentezlendi. Sonrasında (*E*)-*N*-{2-[2-Hydroxybenzylidene]amino}phenyl benzenesulfonamide (**2**) Shift bazı da **1** maddesi ve salisilikasitin metil alkol içerisindeki reaksiyonunun yoğunlaştırılmasıyla iyi bir verimle oluşturuldu. 1 ve 2 bileşikleri benzen, dimetilsülfoksit, diklorometan, etil alkol, metil alkol ve THF gibi çeşitli organik çözücülerde çözünürlüğe erildi. Her iki bileşığında IR, ¹H NMR, ¹³C NMR ve UV-vis spektrometresi ile karakterizasyonları yapıldı. 2 bileşığının kristal yapısı da tek kristal X-ray difraksiyon teknolojisiyle saptandı. Ek olarak, hesaplamalı incelemelerdeki B3LYP hybrid density functional metodun temel serisi olan 6-311++G(d,p) ile hesaplamaları yapıldı. Çözücü etkisi, PCM (polarized continuum model) kullanılarak hesaplandı. Bileşliğin X-ray kristalografisi çalışmasında, IR, NMR and UV-vis spektrum verileri ve kuantum kimyasal çalışmalarında bileşliğin temel stabil halinin molekülliçi O—H···N hidrojen bağı ile enol-imin formu olduğu görüldü. Önceden tahmin edilen enol-imin ve keto-amin tautomerisi arasındaki enerji farkının 19-23 kJ mol⁻¹ olduğu görüldü. Enol-imin ve keto-amin tautomerisinin aktivasyon enerjisi gaz ve çözücü fazlarının herikisinde de standart entalpi ve serbest enerji değişimlerinin uygun olmayan işlemde gösterilen fark 26-28 kJ mol⁻¹ dır. Aynı zaman da haylı düşük sınır enerjisi keto-amin → enol-imin reaksiyonunda ki oranı 4-8 kJ mol⁻¹ olarak bulunur. Bu düşük sınır enerjileri gaz ve çözelti fazının herikisinde de tercih edilen ters tepkime de negative entalpi ve serbest enerji değerleri olur. Deneysel ve teorik spectral veriler karşılaştırıldığında değerler Kabul edilebilir bir korelasyon aralığında bulundu. Lineer olmayan optic özellikleri de teorik olarak ele alındı. Sentezlenen bileşliğin NLO özellikleri üreden daha büyütür. Bu yüzden, sentezlenen bileşik ikinci dereceden NLO malzeme olarak iyi bir adaydır.



Şekil 25. Sentezlenen (E)-N-{2 - [(2-hydroxybenzylidene)-amino] -fenil}-benzen sulfonamid ligandının moleküler görüntüsü

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., Hartley, 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., Borras, 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. Borras, E., Alzuet, G., Borras, J., Server-Carrio, J., Castineiras, A., Liu-Gonzalez, M., Sanz-Ruiz, F., "Coordination chemistry of sulfamethizole: crystal structures of [Cu(sulfamethizolate)2(py)2(OH2)]·H2O, [M(sulfamethizolate)2(py)2(OH2)2] [M_Co and Ni] and {Cu(sulfamethizolate)2(dmf)2}∞", *Polyhedron.*, 19: 1859-1866 (2000).
12. Hrubiec, R., Shyam, K., Cosby, L., Sortorelli, A., "Synthesis and evaluation of 1-(arylsulfonyl)-2-[(methoxycarbonyl)sulfenyl]-1-methylhydrazines as antineoplastic agents", *J.Med.Chem.*, 29: 1777-1779 (1986).
13. Sartorelli, A.C., Shyam, K., Hrubiec, R.T., "1-Alkyl-1-arylsulfonyl-2-alkoxycarbonylsulfenylhydrazines as antineoplastics", *Eur. Pat. Appl.*, 15 (1988).
14. Garoufis, A., Hadjikakou, S. K., Hadjiliadis, N.; 2009 Coordination Chemistry Reviews 253 9-10 1384-1397.
15. Kumar, S., Dhar, D. N., Saxena, P. N.; 2009 Journal Of Scientific & Industrial Research 68 3 181-187.
16. Dondoni A., Massi A., 2008 Angewandte Chemie-International Edition 47 25 4638-4660.
17. Guo H.C., Ma J.A.; 2006 Angewandte Chemie-International Edition 45 3 354-366.
18. Raper E., 1994 Coordination Chemistry Reviews 129 1-2 91-156.
19. Balsell J., Mejaredo L., Phillips M., Ortega F., Aguirre G., Somanathan R., Walsh P. J.; 1998 Tetrahedron: Asymmetry, , 9, 4135-4142.
20. Balsell J., Walsh P. J., 2000 Org.Chem., 65, 5005-5008.
21. Balsell J., Mejaredo L., Phillips M., Ortega F., Aguirre G., Somanathan R., Walsh P. J.; 1998 Tetrahedron: Asymmetry, , 9, 4135-4142.
22. Cortez N. A., Flores-Lopez C. Z., Rodriguez-Apodaca R., Flores-Lopez L. Z., Parra-Hake M., Somanathan R.; 2005 Arkivoc (vi) 162-171.
23. Wu. J., Pan X., Tang N., Lin C. 2007 European Polymer Journal, 43, 5040-5046.

24. Soltani O., Ariger M. A., Carreira E. M. 2009 *Organic Letters* 11 18 4196-4198.
25. A. A. Mikhailine, M. I. Maishan, A. J. Lough, R. H. Morris, *J. Am. Chem. Soc.* **2012**, 134, 12266–12280.

Çalışma-1, "Synthesis, characterization and catalytic properties of novel palladium(II) complexes containing aromatic sulfonamides: effective catalysts for the oxidation of benzyl alcohol" başlığı ile Applied Organometallic Chemistry dergisinin Ocak 2013 sayısında yayınlandı.

Full Paper

Applied
Organometallic
Chemistry

Received: 28 April 2012

Revised: 3 September 2012

Accepted: 24 September 2012

Published online in Wiley Online Library

(wileyonlinelibrary.com) DOI 10.1002/aoc.2938

Synthesis, characterization and catalytic properties of novel palladium(II) complexes containing aromatic sulfonamides: effective catalysts for the oxidation of benzyl alcohol

Serkan Dayan and Nilgun Ozpozan Kalaycioglu*



In this article, *N*-(2-aminophenyl)arylsulfonamides (1–5) were successfully synthesized by the reaction of *o*-phenylenediamine and various benzenesulfonyl chlorides. The Schiff base derivatives (1a–f; 4e) of those compounds were obtained using different aldehydes. Then, a series of neutral-four coordinate Pd(II) complexes (6–10) were prepared from the reaction of Pd(OAc)₂ and 1–5. On the other hand, when we tried to synthesize Pd(II) complexes containing Schiff base/sulfonamide ligands, two different situations were observed. Generally, when an electron-donating group was attached to the imine fragment (1a–d) except for 1f, the Schiff base hydrolyzed and 6 was isolated. When an electron-withdrawing group was attached to the imine fragment (1e, 4e), neutral four-coordinate Pd(II) complexes (11–13) bearing Schiff base/sulfonamide ligands were isolated. The synthesized compounds were characterized by FT-IR, elemental analysis and NMR spectroscopy. The complexes were used as a catalyst in the oxidation reaction of benzyl alcohol to benzaldehyde in the presence of H₅IO₆ in acetonitrile. All complexes showed satisfactory catalytic activity. The highest catalytic activity was obtained with 9. Copyright © 2012 John Wiley & Sons, Ltd.

Supporting information may be found in the online version of this article.

Keywords: oxidation reaction; Pd(II) complexes; catalyst; aromatic sulfonamides; Schiff base

Çalışma-2, "Synthesis and characterization of SiO₂-supported ruthenium complexes containing aromatic sulfonamides: as catalysts for transfer hydrogenation of acetophenone" başlığı ile Dalton Transaction dergisinin 2013 yılı 42 nolu sayısında 4957- 4969 sayfaları arasında yayınlandı.

Dalton Transactions

RSC Publishing

PAPER

[View Article Online](#)

[View Journal](#) | [View Issue](#)

Synthesis and characterization of SiO₂-supported ruthenium complexes containing aromatic sulfonamides: as catalysts for transfer hydrogenation of acetophenone†

Cite this: *Dalton Trans.*, 2013, **42**, 4957

Serkan Dayan,^a Nilgün Özpozan Kalaycıoğlu,*^a Osman Dayan,^b Namık Özdemir,^c Muharrem Dinçer^c and Orhan Büyükgüngör^c

3-Amino-*N*-aryl-benzenesulfonamides (**1–3**) were successfully synthesized by the reaction of *m*-phenylenediamine and various benzenesulfonyl chlorides. Then, a series of ruthenium complexes (**4–6**) were prepared from the reaction of [RuCl₂(*p*-cymene)]₂ and **1–3**. Finally, SiO₂-supported Ru(I) complexes (**7–9**) were prepared by an impregnation method. The synthesized compounds and materials were characterized by different methods such as NMR, FT-IR, TG/DTA, nitrogen adsorption-desorption (BET), SEM and EDX. Also, the solid state structures of **4–6** were determined by single-crystal X-ray diffraction. **4–9** were used as catalysts for the transfer hydrogenation of acetophenone. **4–9** showed good catalytic activity and so the effects of the different groups were also examined. For the transfer hydrogenation of acetophenone, **7–9** had similar activity to **4–6**. However, the longer lifetime of **7–9** makes them more advantageous than the non-supported catalysts (**4–6**) in terms of catalytic cycle. Therefore, the effect of SiO₂ was investigated as a catalyst and the results show that excess silicon(*v*) oxide was a surprisingly active catalyst for the hydrogenation of acetophenone under these conditions.

Received 30th November 2012,

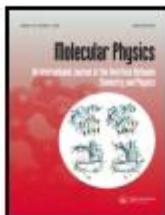
Accepted 14th January 2013

DOI: 10.1039/c3dt32876g

www.rsc.org/dalton

Çalışma-3, "Experimental and molecular modeling investigation of(E)-N-{2-[(2-hydroxybenzylidene)amino]phenyl}benzenesulfonamide" başlığı ile Molecular Physics dergisinde 2013 yılının 111 nolu sayısının 6 nolu konusunda 707-723 sayfaları arasında yayınlandı.

This article was downloaded by: [Erciyes University]
On: 02 December 2012, At: 03:37
Publisher: Taylor & Francis
Informa Ltd Registered in England and Wales Registered Number: 1072954 Registered office: Mortimer House, 37-41 Mortimer Street, London W1T 3JH, UK



Molecular Physics: An International Journal at the Interface Between Chemistry and Physics

Publication details, including instructions for authors and subscription information:
<http://www.tandfonline.com/loi/tmph20>

Experimental and molecular modeling investigation of (E)-N-{2-[(2-hydroxybenzylidene)amino]phenyl}benzenesulfonamide

Namık Özdemir ^a, Serkan Dayan ^b, Osman Dayan ^c, Muharrem Dinçer ^a & Nilgün Ö. Kalaycıoğlu ^b

^a Department of Physics, Faculty of Arts and Sciences, Ondokuz Mayıs University, 55139, Samsun, Turkey

^b Department of Chemistry, Faculty of Science, Erciyes University, 38039, Kayseri, Turkey

^c Laboratory of Inorganic Synthesis and Molecular Catalysis, Çanakkale Onsekiz Mart University, 17020, Çanakkale, Turkey

Accepted author version posted online: 22 Oct 2012. Version of record first published: 12 Nov 2012.

To cite this article: Namık Özdemir, Serkan Dayan, Osman Dayan, Muharrem Dinçer & Nilgün Ö. Kalaycıoğlu (2012): Experimental and molecular modeling investigation of (E)-N-{2-[(2-hydroxybenzylidene)amino]phenyl}benzenesulfonamide, Molecular Physics: An International Journal at the Interface Between Chemistry and Physics, DOI:10.1080/00268976.2012.742209

To link to this article: <http://dx.doi.org/10.1080/00268976.2012.742209>



PLEASE SCROLL DOWN FOR ARTICLE

Full terms and conditions of use: <http://www.tandfonline.com/page/terms-and-conditions>

This article may be used for research, teaching, and private study purposes. Any substantial or systematic reproduction, redistribution, reselling, loan, sub-licensing, systematic supply, or distribution in any form to anyone is expressly forbidden.

The publisher does not give any warranty express or implied or make any representation that the contents will be complete or accurate or up to date. The accuracy of any instructions, formulae, and drug doses should be independently verified with primary sources. The publisher shall not be liable for any loss, actions, claims, proceedings, demand, or costs or damages whatsoever or howsoever caused arising directly or indirectly in connection with or arising out of the use of this material.

