

**T.C.
YOZGAT BOZOK ÜNİVERSİTESİ
FEN BİLİMLER ENSTİTÜSÜ
KİMYA ANABİLİM DALI**

Yüksek Lisans Tezi

**FLORESANS İKİ YAYAN RODAMİN TÜREVİ ŞİF
BAZILARIN SENTEZİ VE
KARAKTERİZASYONU**

Münire Esra NAZLI

**Tez Danışmanı
Prof. Dr. Mustafa SAÇMACI**

Yozgat 2020

**T.C.
YOZGAT BOZOK ÜNİVERSİTESİ
FEN BİLİMLER ENSTİTÜSÜ
KİMYA ANABİLİM DALI**

Yüksek Lisans Tezi

**FLORESANS İKİ YAYAN RODAMİN TÜREVİ ŞİFİNİN
BAZILARININ SENTEZİ VE
KARAKTERİZASYONU**

Münüre Esra NAZLI

**Tez Danışmanı
Prof. Dr. Mustafa SAÇMACI**

**Bu çalışma, Yozgat Bozok Üniversitesi Bilimsel Araştırma Projeleri Birimi
Tarafından 6601-FBE/19-242 kodu ile desteklenmiştir.**

Yozgat 2020



YOZGAT BOZOK ÜNİVERSİTESİ
TEZ ONAY FORMU

T.C.
YOZGAT BOZOK ÜNİVERSİTESİ
FEN BİLİMLER ENSTİTÜSÜ

Enstitümüzün Kimya Anabilim Dalı Tezli Yüksek Lisans Programı 70110116002 numaralı öğrencisi Mütüre Esra Nazlı'nın hazırladığı "Floresans Işık Yayan Rodamin Türevi Schiff Bazı Bileşiklerinin Sentez ve Karakterizasyonu" başlıklı tezi ile ilgili tez savunma sınavı, Lisansüstü Eğitim-Öğretim ve Sınav Yönetmeliği'nin ilgili maddeleri gereğince 17/01/2020 Cuma günü saat 11.⁰⁰'da yapılmış, tezin onayına oy birliği ile karar verilmiştir.

Başkan : Prof. Dr. Ş. Hakan ÜNGÖREN

Jüri Üyesi (Danışman) : Prof. Dr. Mustafa SAÇMACI

Jüri Üyesi : Doç. Dr. Sevil ÖZKINALI

ONAY:

Bu tezin kabulü, Enstitü Yönetim Kurulu'nun 06.02.2020 tarih ve 6... sayılı Enstitü Yönetim Kurulu Kararı ile onaylanmıştır.

06.02.2020

Prof. Dr. Mustafa SAÇMACI
Müdür

**FLORESANS I İK YAYAN RODAMİN TÜREVİ SCHIFF BAZI
BİLEŞİKLERİNİN SENTEZ VE KARAKTERİZASYONU**

Münüre Esra NAZLI

**Yozgat Bozok Üniversitesi
Fen Bilimleri Enstitüsü
Kimya Anabilim Dalı
Yüksek Lisans Tezi**

2020; Sayfa:86

Tez Danışmanı: Prof. Dr. Mustafa SAÇMACI

ÖZET

Bu çalışmada, ksanten halkası ihtiva eden Rodamin B ve Rodamin 6G boyarmaddelerinin etilendiamin ile reaksiyonundan 2-(2-aminoetil)-3',6'-bis (dietilamino) spiro [izoindol-1,9'-ksanten]-3-on (1) ve 2-(2-aminoetil)-3',6'-bis (etilamino)-2',7'-dimetil[izoindol-1,9-ksanten]-3-on (2) başlangıç reaktifleri elde edilmiştir. Elde edilen (1) ve (2) reaktifleri ile benzensülfonat türevi (BS) başlangıç maddelerinin reaksiyonlarından 14 adet yeni bileşik sentez edilmiştir. Elde edilen bileşiklerin moleküler yapıları FT-IR, NMR ve HR-MS ile aydınlatılmıştır.

Anahtar Kelimeler: Benzensülfonat, Rodamin B, Rodamin 6G, Schiff Bazı.

**SYNTHESIS AND CHARACTERIZATION OF FLUORESCENCE LIGHT
EMITTING RHODAMINE DERIVATIVE SCHIFF BASE COMPOUNDS**

Münüre Esra NAZLI

**Yozgat Bozok University,
Graduate School of Natural and Applied Sciences
Department of Chemistry
Master of Science Thesis,**

2020; Page:86

Thesis Supervisor: Prof. Dr. Mustafa SAÇMACI

ABSTRACT

In this study, starting reagents 2-(2-aminoetil)-3',6'-bis (diethylamino) spiro [izoindol-1,9'-ksanten]-3-on (1) and 2-(2-aminoetil)-3',6'-bis (etilamino)-2',7'-dimetil [izoindol-1,9-ksanten]-3-on(2) were obtained from the reaction of dyes Rhodamine Band Rhodamine 6G containing xanthene ring with ethylenediamine. 14 new compounds were synthesized from the reactions of the starting materials (1) and (2) and the starting materials of the benzenesulfonate derivative (BS). The molecular structures of the compounds obtained were characterized by FT-IR, NMR and HR-MS.

Keywords: Benzenesulfonate, Rhodamine B, Rhodamine 6G, Schiff Base

TE EKKÜR

Yüksek lisans eğitimimin her aşamasında bana yol gösteren, organik kimya laboratuvarında her türlü çalışma imkanımı sağlayan, bilgisini hiçbir zaman esirgemeyen değerli hocam Prof. Dr. Mustafa SAÇMACI'ya teşekkürlerimi sunarım.

Hem ders döneminde hem tez döneminde emeği geçen hocalarım Prof. Dr. Evket Hakan ÜNGÖREN'e, Doç. Dr. İrfan KOCA'ya, Arş. Gör. Dr. Evren KIBRIZ'a, Arş. Gör. Mehmet YAKAN'a, teşekkür ederim.

Tez aşamasında proje desteği veren BAP'a teşekkür ederim.

Tez yazımında teknik desteğini esirgemeyen Bilişim Teknolojileri Öğretmeni Erkan TOPRAK'a teşekkür ederim.

Tez dönemim boyunca beni motive eden, yanımda olan, dostlukları çok kıymetli olan değerli meslektaşlarım Sema GÜLBAY ve Aysun KARAKUŞ'a teşekkür ederim.

Çocukluğumun her karesinde hatırladığım, her zaman destekçim olan kardeşim olan Enes UÇAR'a teşekkür ederim.

Beni bu günlere getiren, hiçbir fedakarlıktan kaçınmayan, duaları üstümden hiç eksik olmayan canım babam İhram UÇAR'a ve canım annem Fendiye UÇAR'a sonsuz teşekkür ederim.

Başarılarımın gizli kahramanı olan, her zaman yanımda hissettiğim, iyikim dediğim değerli abim Celal NAZLI'ya çok teşekkür ederim.

Ve en çok teşekkürü hak eden, varlığına şükürler olsun dediğim canım oğlum Muhammed Fatih NAZLI'ya annesine göstermiş olduğu sabır ve anlayıştan ötürü sonsuz teşekkür ederim.

Ç İNDEK İLER

Sayfa

ÖZET.....	iii
ABSTRACT	iv
TE EK KÜR	v
Ç İNDEK İLER	vi
TABLolar İLİSTESİ	x
EK İLLER İLİSTESİ	xi
KISALTMALAR İLİSTESİ	xiv
1. GİRİŞ	1
1.1 Boya ve Boyarmaddeler.....	1
1.1.1. Kimyasal Yapılarına Göre Bazı Boyarmaddeler.....	1
1.1.2. Rodamin ve Kimyasal Yapısı	2
1.1.2.1. Rodamin Boyalarının Kullanım Alanları	3
1.1.2.2. Rodamin B	3
1.1.2.3. Rodamin B'nin Kullanım Alanı	4
1.1.2.4. Rodamin 6G	5
1.1.3. Floresans Spektroskopisi.....	5
1.1.3.1. Floresansı Etkileyen Faktörler	6
1.1.4. Boya Laserlerinin Özellikleri.....	7
1.1.5. Schiff Bazları	8
1.5.1. Schiff Bazlarının Oluşum Mekanizması	10
1.1.6. Literatürde Rodamin Türevlerinin Sentez Çalışmaları	10
1.1.6.1. Ksanten Halkasındaki Amino Gruplarının Modifikasyonu	11
1.1.6.2. Karboksifenil Halkasının Modifikasyonu	13

1.1.6.3. Karboksilik Asit Grubunun Modifikasyonu	14
2. MATERYAL VE METOT	19
2.1. DeneYlerde Kullanılan Kimyasal Maddeler.....	19
2.2. DeneYlerde Kullanılan Araç ve Cihazlar	19
2.3. DeneYlerde Kullanılan Metotlar.....	19
3. DENEYSEL ÇALI MALAR.....	21
3.1. Giri	21
3.2. Ba langıç Bile iklerinin Sentezi	22
3.2.1. (1) Bile i inin Sentezi.....	22
3.2.2. (2) Bile i inin Sentezi.....	22
3.2.3. Benzen Sülfonat (BS) Ba langıç Bile iklerinin Genel Sentezi.....	23
3.3. BS Bile iklerinin Sentez Yöntemi	23
3.3.1. BS (1-8) Bile iklerinin Sentez Yöntemi	23
3.3.2. BS-9 Bile i inin Sentez Yöntemi	24
3.4. Esra (1-14) Bile iklerinin Sentezi	25
3.4.1 Esra-1 Bile i inin Sentezi	25
3.4.2. Esra-2 Bile i inin Sentezi.....	28
3.4.3. Esra-3 Bile i inin Sentezi.....	31
3.4.4. Esra-4 Bile i inin Sentezi.....	35
3.4.5. Esra-5 Bile i inin Sentezi.....	37
3.4.6. Esra-6 Bile i inin Sentezi.....	41
3.4.7. Esra-7 Bile i inin Sentezi.....	44
3.4.8. Esra-8 Bile i inin Sentezi.....	48
3.4.9. Esra-9 Bile i inin Sentezi.....	51
3.4.10. Esra-10 Bile i inin Sentezi.....	53
3.4.11. Esra-11 Bile i inin Sentezi.....	56

3.4.12. Esra-12 Bile i inin Sentezi	59
3.4.13. Esra-13 Bile i inin Sentezi	62
3.4.14. Esra-14 Bile i inin Sentezi	65
4. BULGULAR	69
4.1. (Z)-2-((2-(3',6'-bis(etilamino)-2',7'-dimetil-3-oksospiro[izoindolin-1,9'-ksanten]-2-yl)etilamino)metil)fenil benzensülfonat (Esra-1).....	69
4.2. (Z)-2-((2-(3',6'-bis(etilamino)-2',7'-dimetil-3-oksospiro[izoindolin-1,9'-ksanten]-2-yl)etilamino)metil)-4-nitrofenil benzensülfonat(Esra-2)	69
4.3. (Z)-2-((2-(3',6'-bis(etilamino)-2',7'- dimetil -3- oksospiro [izoindolin-1,9'-ksanten]-2-yl) etilamino)metil)fenil 4-metoksibenzensülfonat (Esra-3).....	70
4.4. (Z) -2-((2- (3',6'-bis (etilamino) -2',7'-dimetil-3-okzospiro [izoindolin-1,9'-ksanten] -2-il) etilimino) metil) -4-bromofenil benzensülfonat(Esra-4)	70
4.5. (Z) -2 - ((2- (3',6'-bis (etilamino) -2',4-dimetil-5-okso-3-vinylspiro [pirrol-2,9'-ksanten] -1(5H)-il) etilimino) metil) -5- (dietilamino) fenil benzensülfonat (Esra-5).....	71
4.6. (Z) -2 - ((2- (3',6'-bis (etilamino) -2',4-dimetil-5-okso-3-vinilspiro [pirol-2,9'-ksanten]-1 (5H)-il) etilimino) metil) -5- (dietilamino) fenil benzensülfonat (Esra-6).....	71
4.7. (E) -N- (3' -((2- (3',6'-bis (etilamino)-2'-metil-3-oksospiro[izoindolin-1,9'-ksanten] -2-il) etilimino) metil) -4- (4-metoksifenilsülfoniloksi) fenil) -N-oksohidroksilamonyum (Esra-7)	71
4.8. (E) -4 - ((2- (3',6'-bis (etilamino) -2'-metil-3-oksospiro [izoindolin-1,9'-ksanten] -2-il) etilimino) metil) -1,3-fenilen dibenzensülfonat (Esra-8).....	72
4.9. (E) -1 - ((2-(3',6'-bis (etilamino) -2',7'-dimetil-3-oksospiro[izoindolin-1,9'-ksanten] -2-il) etilimino) metil) naftalen-2-il benzensülfonat (Esra-9).....	72
4.10. (E) -2 - ((2- (3',6'-bis (dietilamino)-2'-metil-3-oksospiro [izoindolin-1,9'-ksanten] -2-il) etilimino) metil) fenil benzensülfonat (Esra-10)	73
4.11. (E) -2 -. ((2- (3',6'-bis (etilamino) -2'-metil-3-oksospiro [izoindolin-1,9'-ksanten] -2-il) etilimino) metil) fenil 4-metoksibenzensülfonat	73

4.12. (E) -2 -. ((2- (3',6'-bis (dietilamino)-2'-metil-3-oksospiro [izoindolin-1,9'-ksanten]-2-il) etilimino) metil) -5- (dietilamino) fenil benzensülfonat (Esra-12).....	73
4.13. (E) -2 -.((2- (3',6'-bis (dietilamino) -2'-metil-3-oksospiro [izoindolin-1,9'-ksanten] -2-il) etilimino) metil) -4- (dietilamino) fenil 4-metoksibenzensülfonat (Esra-13).....	74
4.14. (E) -4 -((2- (3',6'-bis (dietilamino)-2'-metil-3-oksospiro [izoindolin-1,9'-ksanten] -2-il) etilimino) metil) -1,3-fenilen dibenzensülfonat (Esra-14).....	74
5. TARTI MA VE SONUÇ.....	76
KAYNAKLAR	78
ÖZGEÇM	86

TABLÖLER İÇİNDEKİLER

	<u>Sayfa</u>
Tablo 1.1: Ticari Olarak Temin Edilebilen Rodamin Boyarmaddeler	11
Tablo 5.1: Esra (1-14) Bileşenlerinin Bazı Özellikleri	77



EKLER LİSTESİ

Sayfa

ekil 1.1: Rodamin Boyalarının Molekül Yapıları	2
ekil 1.2: Rodamin 6G'nin Molekül Yapısı	5
ekil 1.3: Boya molekülünün enerji seviyeleri arasındaki geçişler	7
ekil 1.4: Schiff Bazının sentez mekanizması	10
ekil 1.5: Rodamin 110' un Simetrik ve Asimetrik Modifikasyonu	12
ekil 1.6: Corrie ve Arkadaşlarının Sentezlediği Rodamin Türevi Boya	14
ekil 1.7: Mayer ve Obelinner'in Sentezlediği Rodamin Türevi Boyarmadde	15
ekil 1.8: Rodamin B Türevinin Spirolaktam Halka Açılması Metodu	15
ekil 1.9: Czarnik ve Arkadaşlarının Sentezlediği Boyarmadde	16
ekil 1.10: Adamczyk ve Arkadaşları	17
ekil 1.11: Rodamin B Piperazin Amit Türevinin Sentezi	17
ekil 1.12: HATU Molekül Yapısı	18
ekil 3.1: (1)Bileşiminin Reaksiyon Şeması	22
ekil 3.2: (2)Bileşiminin Reaksiyon Şeması	23
ekil 3.3: BS Bileşiklerinin Reaksiyon Genel Denklemi	23
ekil 3.4: BS (1-8) Türevleri	24
ekil 3.5: BS 9 Sentez Şeması	25
ekil 3.6: Esra-1 Bileşiminin HR-MS Spektrumu	26
ekil 3.7: Esra-1 Bileşiminin Reaksiyon Şeması	26
ekil 3.8: Esra-1 Bileşiminin IR Spektrumu	26
ekil 3.9: Esra-1 Bileşiminin ¹ H-NMR Spektrumu	27
ekil 3.10: Esra-1 Bileşiminin ¹³ C-NMR Spektrumu	28
ekil 3.11: Esra-2 Bileşiminin HR-MS Spektrumu	29
ekil 3.12: Esra-2 Bileşiminin Reaksiyon Şeması	29
ekil 3.13: Esra-2 Bileşiminin IR Spektrumu	30
ekil 3.14: Esra-2 Bileşiminin ¹ H-NMR Spektrumu	30
ekil 3.15: Esra-2 Bileşiminin ¹³ C-NMR Spektrumu	31
ekil 3.16: Esra-3 Bileşiminin HR-MS Spektrumu	32
ekil 3.17: Esra-3 Bileşiminin Reaksiyon Şeması	32

ekil 3.18: Esra-3 Bile i inin IR Spektrumu	33
ekil 3.19: Esra-3 Bile i inin ¹ H-NMR Spektrumu.....	33
ekil 3.20: Esra-3 Bile i inin ¹³ C-NMR Spektrumu.....	34
ekil 3.21: Esra-4 Bile i inin HR-MS Spektrumu.....	35
ekil 3.22: Esra-4 Bile i inin Reaksiyon eması	36
ekil 3.23: Esra-4 Bile i inin IR Spektrumu	36
ekil 3.24: Esra-4 Bile i inin ¹ H-NMR Spektrumu.....	36
ekil 3.25: Esra-4 Bile i inin ¹³ C-NMR Spektrumu.....	37
ekil 3.26: Esra-5 Bile i inin HR-MS Spektrumu.....	39
ekil 3.27: Esra-5 Bile i inin Reaksiyon eması	39
ekil 3.28: Esra-1 Bile i inin IR Spektrumu	39
ekil 3.29: Esra-5 Bile i inin ¹ H-NMR Spektrumu.....	40
ekil 3.30: Esra-5 Bile i inin ¹³ C-NMR Spektrumu.....	41
ekil 3.31: Esra-6 Bile i inin HR-MS Spektrumu.....	42
ekil 3.32: Esra-6 Bile i inin Reaksiyon eması	42
ekil 3.33: Esra-6 Bile i inin IR Spektrumu	43
ekil 3.34: Esra-6 Bile i inin ¹ H-NMR Spektrumu.....	43
ekil 3.35: Esra-6 Bile i inin ¹³ C-NMR Spektrumu.....	44
ekil 3.36: Esra-7 Bile i inin HR-MS spektrumu.	45
ekil 3.37: Esra-7 Bile i inin Reaksiyon eması	45
ekil 3.38: Esra-7 Bile i inin IR Spektrumu	46
ekil 3.39: Esra-7 Bile i inin ¹ H -NMR Spektrumu	46
ekil 3.40: Esra-7 Bile i inin ¹³ C-NMR Spektrumu.....	47
ekil 3.41: Esra-8 Bile i inin HR-MS Spektrumu.....	48
ekil 3.42: Esra-8 Bile i inin Reaksiyon eması	49
ekil 3.43: Esra-8 Bile i inin IR Spektrumu	49
ekil 3.44: Esra-8 Bile i inin ¹ H-NMR Spektrumu.....	50
ekil 3.45: Esra-8 Bile i inin ¹³ C-NMR Spektrumu.....	50
ekil 3.46: Esra-9 Bile i inin Reaksiyon eması	51
ekil 3.47: Esra-9 Bile i inin IR Spektrumu	52
ekil 3.48: Esra-9 Bile i inin ¹ H-NMR Spektrumu.....	52
ekil 3.49: Esra-9 Bile i inin ¹³ C-NMR Spektrumu.....	53

ekil 3.50: Esra-10 Bile i inin HR-MS Spektrumu.....	54
ekil 3.51: Esra-10 Bile i inin Reaksiyon eması.....	54
ekil 3.52: Esra-10 Bile i inin IR Spektrumu	55
ekil 3.53: Esra-10 Bile i inin ¹ H-NMR Spektrumu.....	55
ekil 3.54: Esra-10 Bile i inin ¹³ C-NMR Spektrumu.....	56
ekil 3.55: Esra-10 Bile i inin HR-MS Spektrumu.....	57
ekil 3.56: Esra-11 Bile i inin Reaksiyon eması.....	57
ekil 3.57: Esra-11 Bile i inin IR Spektrumu	58
ekil 3.58: Esra-11 Bile i inin ¹ H-NMR Spektrumu.....	58
ekil 3.59: Esra-11 Bile i inin ¹³ C-NMR Spektrumu.....	59
ekil 3.60: Esra-12 Bile i inin HR-MS Spektrumu.....	60
ekil 3.61: Esra-12 Bile i inin Reaksiyon eması.....	60
ekil 3.62: Esra-12 Bile i inin IR Spektrumu	61
ekil 3.63: Esra-12 Bile i inin ¹ H-NMR Spektrumu.....	61
ekil 3.64: Esra-12 Bile i inin ¹³ C-NMR Spektrumu.....	62
ekil 3.65: Esra-13 Bile i inin HR-MS Spektrumu.....	63
ekil 3.66: Esra-13 Bile i inin Reaksiyon eması.....	63
ekil 3.67: Esra-13 Bile i inin IR Spektrumu	64
ekil 3.68: Esra-13 Bile i inin ¹ H-NMR Spektrumu.....	64
ekil 3.69: Esra-13 Bile i inin ¹³ C-NMR Spektrumu.....	65
ekil 3.70: Esra-14 Bile i inin HR-MS Spektrumu.....	66
ekil 3.71: Esra-14 Bile i inin Reaksiyon eması.....	66
ekil 3.72: Esra-14 Bile i inin IR Spektrumu	67
ekil 3.73: Esra-14 Bile i inin ¹ H-NMR Spektrumu.....	67
ekil 3.74: Esra-14 Bile i inin ¹³ C-NMR Spektrumu.....	68
ekil 5.1: Sentezlenen Ürünlerin Reaksiyon Mekanizması.....	76

KISALTMALAR LİSTESİ

RB : Rodamin B

R6G : Rodamin 6G



1.G R

1.1 Boya ve Boyarmaddeler

Boya, maddelere sa lamlık ve renklilik kazandırarak göze hitap eden bir hal almasını sa lar. Boya maddeleri, ba layıcı ile çözünmemi olup karı mı yapılarıdır. Yeterli sayıda pi() ve konjuge çift ba larına sahip, ayrıca kromofor grubu ta ıyan bile ikler renklidir. Boyarmaddeler yapılarına göre genellikle organik ve inorganik olarak sınıflandırılır [1]. Organik boyar maddeler, hayvanların derisinden ve salgı bezlerinden bitkilerin ise, meyve, tohum, kök gibi kısımlarından ya da bakteriler tarafından üretilmektedir. Sentetik organik maddeler aromatik yapılı; naftalin, benzen gibi bile ikler içermektedir [2]. Pamuk, yün, ipek vb. malzemelerin boyanması için boyarmaddelerin yakla ık olarak % 80'i tekstil endüstrisinde kullanılmaktadır [3].

Boyarmaddeler ka ıt, deri, ilaç, gıda vb. sektörlerde de kullanılmaktadır. Elektromanyetik spektrumda görünür bölgede (400 - 700 nm arasında) yer alan dalga boylarındaki ı nları absorbe edebilen, kromofor grubuna sahip olan, yapısında çift/tek ba (konjuge) sistemine sahip olan ve elektronlarda rezonans gösteren kimyasal maddeler boyar madde olarak de erlendirilir [4].

1.1.1. Kimyasal Yapılarına Göre Bazı Boyarmaddeler

Polimetin boyarmaddeler: Mavi renkte olan bu boyarmaddenin kalıcı özelli i dü üktür. Çe itli kullanım alanları olan bu boyar maddenin ı ı a hassasiyeti [5] ve de optik özellikleri mevcuttur. Renkli foto rafçılık bunlardan en çok bilinenidir.

Azo boyarmaddeler: Kromofor grubu yapılarında bulunmu olan azo grubu için birincil aromatik aminler ba langıç maddesi olarak kullanılmaktadır. çerisinde (N=N) azo grubu bulunduran bu bile ikler sentetiktir, elektron verici grubu yapılarında bulundurlar. Tekstil ürünleri ve deri boyanmasında ço unlukla kullanılır

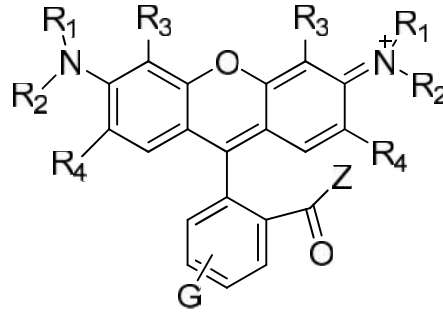
Arilmetin boyarmaddeler: Arilmetin ve poli(aza) metin boyarmaddelerini içerir ve $Ar-X=Ar$ ekindeki formülle bilinirler. Absorbsiyon sisteminin temel parçası X ile gösterilen gruptur. Elektrofil durumundan kaynaklı de i ik özelliklerde reaksiyon gösterebilir.

Kükürt boyarmaddeler: Kükürt ile do ada bulunan selülozik yapıdaki maddelerin ısıtılmasıyla elde edilmi tir. Sodyum sülfür ile yapısında aromatik amin, fenol, kükürt barındıran maddelerin, reaksiyonlarından meydana gelen çözücülerde çok az oranda çözünlü ü olan organik boyarmaddelerdir. Na_2S ile bazik ortamda indirgenerek suda çözünlü hale getirilebilir. Ayrıca, BM-S-S-BM ekinde sembollendirilebilir.

Karbonil boyarmaddeler: ki alt bölümden olu an bu boyarmadde ndigo ve antrakinon yapısına sahiptir. ndigo boyarmaddesinden mavi renk türetilmi tir. Antrakinon kararlı olsada çok çabuk indirgenerek farklı ürünleri meydana getirebilir. Plastik, sabun bazlı maddeler, ve suni ipek gibi liflerin üzerinde tutunabilirler [6].

1.1.2. Rodamin ve Kimyasal Yapısı

Floresin ve eosin boyalar gibi ksanten ailesine aitflorofofor boyarmaddelere rodamin denir. Rodaminin genel yapısı ekin 1.1'de gösterilmi tir [7].



ekil 1.1. Rodamin Boyalarının Molekül Yapıları

(G= ester, bir alkil klorür, sülfonil klorür veya izosiyanat fonksiyonel grupları)

Rodaminler, çok yüksek fotofiziksel ve fotostabilite özelliklerinden dolayı lazer boyalar, floresans standartları ve pigmentler olarak kullanılır. Son zamanlarda, yeni sentetik formülasyonlarının geli tirilmesi için rodamin türevleriyle olan çalı malar büyük bir ilgi görmeye ba lamı tir [8]. Rodamin boyalar sulu çözeltilerinde

maksimum emisyon, maksimum absorpsiyon, kuantum verimi ve floresans zamanı gibi farklı fotofiziksel özelliklere sahiptir [7].

Rodamin boyalar ksanten ailesine aittir, tercih edilen fotokimyasal ve fotofiziksel özelliklerinden dolayı önemli floroforlardır [9-10]. Rodamin boyalar uzun dalga boyu absorpsiyon ve emisyon maksimumu (450-700 nm), yüksek molar absorpsiyon katsayısı ve yüksek kuantum verimine sahiptir. Reaktif türevleri olan suksinimidil ester, maleimid, isotiosiyanat ile biyomoleküllere kovalent bağ yapmak için uygundur [11].

1.1.2.1. Rodamin Boyalarının Kullanım Alanları

Rodamin boyalar geni lazer boyalar olarak proteinler, nükleik asitler, lipitler, karbonhidratlar, toksinler, hormonlar ve diğer biyomolekülleri etiketlemek için floresans i aretleme, floresans mikroskopu olarak akı sitometrisi, floresans kolerasyon spektroskopisi ve enzime ba lı immünosorbent deneyinde (EL SA) kullanılmaktadır. Ayrıca, atık suların polimerik koagülantının kalıntı seviyelerini izlemede kullanılır. Biyolojik görüntüleme, tek molekül temelli spektroskopi kullanımları yanında optik mikroskopi, kırılma sınırını a mak için yeni fiziksel kavramların pratik uygulamasında görev alırlar [12]. Suda çözünen koagülantların seviyesinin izlenmesi için küçük miktarlarda floresans boyaları karı tırmak ve sulu sistemlerde polimer konsantrasyonunu belirlemek için karı ımın floresans özelli i yaygın bir özelliktir. Di er kullanım alanları ise; yer altı sularında, akı izlemede kaçak tespitinde, septik ve kanalizasyon muayene ve benzeri uygulamalarda izleyici boya olarak kullanılmaktadır [13].

1.1.2.2. Rodamin B

Rodamin B yaygın bir ekilde yün, pamuk, lif, keçe, mobilya ve kozmetik gibi ürünleri içeren birçok materyalde kullanılır. Bunların yanı sıra biyolojik testlerde, analitik ve fotokimyasal uygulamalarda ve mikrobiyolojik çalı malarda renklendirici olarak kullanılmaktadır. Bununla birlikte floransan etkisi nedeni ile su yollarının takibi amacı ile hidrojeolojik uygulamalarda kullanılır. Bu nedenle birçok sanayi, kimyasal, biyomedikal ve fotokimyasal laboratuvarların atık sularında bulunmaktadır. Rodamin B uluslararası renk indeks katalo unda rodamin, basic

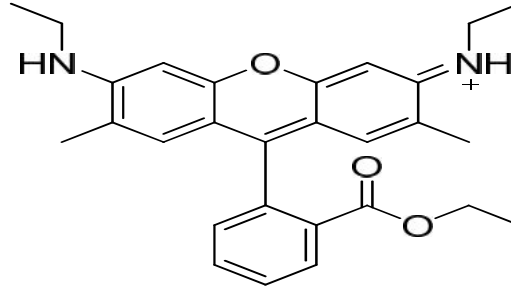
violet 10, rodamin 610 olarak tanımlanmaktadır. Suda yüksek oranda çözülebilen boyar maddelerdir. Genel olarak bazik özellikler taşıyan boyar madde grubunda yer almakla birlikte rodamin B amfoterik özelliği bulunmaktadır. Böylelikle boyar maddelerin rengini veren kromofor grupları molekülün katyon grubunu oluşturmaktadır. Boyar maddelerin bağlanma isteklerini destekleyen oksokromlar ise moleküllerde yer alan dimetilamino gruplarıdır. Boyarmaddelerin kromofor grupları kuinoid halkalarla bağlanmaktadır. Rodamin B boyar maddesi xanthene kimyasal grubu ve fluorene alt grubunda yer alır ve uç aril halkasının ikisinde dimetilamino grubu bir tanesinde ise karboksil grubu mevcuttur [13]. Yaygın olarak endüstriyel alanlarda, bilimsel çalışmalarda boyarmaddelerin bilinçsiz şekilde atılması sonucu suda çözümlü çevresel sorunlar meydana getirmektedir. Literatür çalışmalarında bildirildiği üzere atık sularda düşük düzeylerde bile ciddi problemler oluşturabildikleri gibi fotosentetik fonksiyonları yitirebilmektedirler. Bunun yanı sıra kimyasal özelliklerine esas alınarak bakıldığında canlılar üzerinde zararlı etkiler ortaya çıkarmaktadır. Geliştirilen ve yapılan incelemeler rodamin B'nin, ağızdan alındığında veya deri ile teması halinde insan ve hayvan sağlığına zararları olduğu ispatlanmıştır. Deri ile temas olduğunda ciltte, gözde ve solunumda birçok hastalıklara yol açmaktadır. Rodamine B boyar maddesi üzerinde yapılan bilimsel araştırmalar ve çalışmalar da kanser riski olduğu, üreme ve sinir sistemini zarar görmesine neden olduğu kanıtlanmıştır [14-16].

1.1.2.3. Rodamin B'nin Kullanım Alanı

Gıda, ilaç, tekstil endüstrisinde kullanılmakta olup mikrobiyolojik çalışmalarda tanıma yönü, akı ve oranı belirlemek için renk verici boya olarak kullanılmaktadır. Floresans özelliğinden dolayı su kanallarının izlenmesinde ve hidrojeolojik çalışmalarda kullanılır. Deriyle temas yada ağızdan alımı durumunda canlı sağlığına zararlı olduğu tespit edilmiştir. Rodamin B'nin üreme ve sinir sistemini etkilediği, kanser riski taşıdığı, kronik zehirlenmelere neden olduğu yapılan çalışmalarla saptanmıştır [17-18]. Rodamin B'nin kapalı formülü $C_{28}H_{31}ClN_2O_3$ olup molekül ağırlığı 479,02 g/mol'dür. Etanolde çözünürlüğü oldukça yüksektir. Toz halinde olup suda çözündüğünde kırmızımsı renk verir [19].

1.1.2.4. Rodamin 6G

Ticari adları “Rodamin 590, R6G, Rh6G, C.I. Pigment Red 81, C.I. Pigment Red 169”dir. Molekül a ırlı ı 479,01g/mol olup kapalı formülü $C_{28}H_{31}N_2O_3Cl$ ’dir. Rodamin 6G’nin verimi ve kararlılı ı yüksek olup dü ük maliyetlidir [20]. Ksanten türevli olan Rodamin 6G boyarmaddeleri genellikle lazer boya olarak kullanılır [21]. A ır metal iyonlarını tanıma ve algılama özellikleri son dönemlerde sensör çalı maları alanında önemli bir yol olarak ortaya çıkmı tır [22]. Yapılan çalı malarda antrokinon, kumarin, rodamin,kinolin ve floresein gibi floroforun çe itli türlerinin kullanımı incelenmi tir [23]. Bunun yanı sıra moleküler etiketleme, termometre materyali ve a ır metal iyonlarının tespitinde kemosensör olarak Rodamin 6G türevleri kullanılır [24]. Rodamin 6G’nin ayna görüntüsüne benzeyen floresans spektrumu, uzun dalga boyunun absopsiyon bandıdır [25]. Di er boya ların karı ımıyla Rodamin 6G’nin dalga boyu aralı ı geni letilebilir ve verimlili i arttırılabilir [26]. Yüksek verimli ve ayarlanabilen lazere aktif bir ortam sa lamak için kullanılan en yaygın boyalardan biri Rodamin 6G’dir [27]. ekil 1.2’de Rodamin 6G’nin moleküler yapısı verilmi tir.



ekil 1.2: Rodamin 6G’nin Molekül Yapısı

1.1.3. Floresans Spektroskopisi

Uygun dalgaboylu ık molekül tarafından absorbe edildi inde (ekzitasyon), molekülün elektronik durumu temel enerji seviyesinden uyarılmı enerji seviyesinin birçok titre imsel seviyesine de i ebilir. Uyarılmı elektronik seviye genellikle birinci uyarılmı singlet seviyesidir, S1. Radyasyon ile uyarma sonucu molekülün enerjisini ortama radyasyon olarak yayma olayı fotoluminesans ya da lüminesans olarak adlandırılır. Lüminesans uyarılmı enerji seviyesinin durumuna göre iki

ekilde olabilir: floresans veya fosforesans. Floresans, ışık ile uyarılan bir organik molekülün birinci uyarılmış singlet durumdan ışık yayma olayıdır. Singlet uyarılmış durumdan singlet temel hale geçerken zıt yönelimli elektronların yönelimlerini değiştirmeleri gerekmezken, triplet durumda bu zorunludur. Pauli dışlama ilkesine göre aynı spin yönelimine sahip iki elektronun bir arada bulunması yasaklanmıştır. Triplet durumda elektronlar 'çiftlenmemiştir' yani aynı spin yönelimine sahiptir. Triplet seviyeden yapılan ışımalar fosforesans olarak adlandırılır. Floresans ve fosforesans mekanizması ilk kez Alexander Jablonski tarafından önerilen enerji seviyeleri diyagramı ile açıklanmaya çalışılmıştır. Born Oppenheimer yaklaşımına göre elektronların hareketi çekirdekten çok daha hızlıdır. Elektronun uyarılma ile birlikte antibonding moleküler orbitaline geçişi 10-15 saniyede gerçekleşir, moleküler titreşim ile kıyaslandığında oldukça hızlıdır (10-10, 10-12s). Bu gözlem Franck-Condon yasasının temelini oluşturur. Molekül uyarılmış hale o kadar hızlı geçer ki çekirdek koordinatları değişmez. Oluşan hal Franck-Condon hali olarak adlandırılır ve dik bir geçişi vardır. Singlet uyarılmış halin en düşük seviyesinden emisyon 10-9 saniyede gerçekleşir. Bu seviye ilk absorpsiyon haline göre yarı kararlı bir durum sergiler. Bu yarı kararlı durum uyarılmış denge hali olarak düşünülmüş ve Franck-Condon uyarılmış hali olarak adlandırılır [28].

Floresans yayılımının üç önemli karakteristik özelliği vardır: 1. Stoke's kayması floroforun uyarılma enerjisinden daha düşük bir enerji ile yayılım vermesidir. 2. Floresans spektrumu absorpsiyonun ayna görüntüsüdür. 3. Floroforun enerjisinin bir kısmını hızlı bir şekilde ortama aktararak S1'e inmesi nedeniyle oluşan emisyon spektrumunun dalga boyu uyarılma dalga boyundan daha kısadır [29].

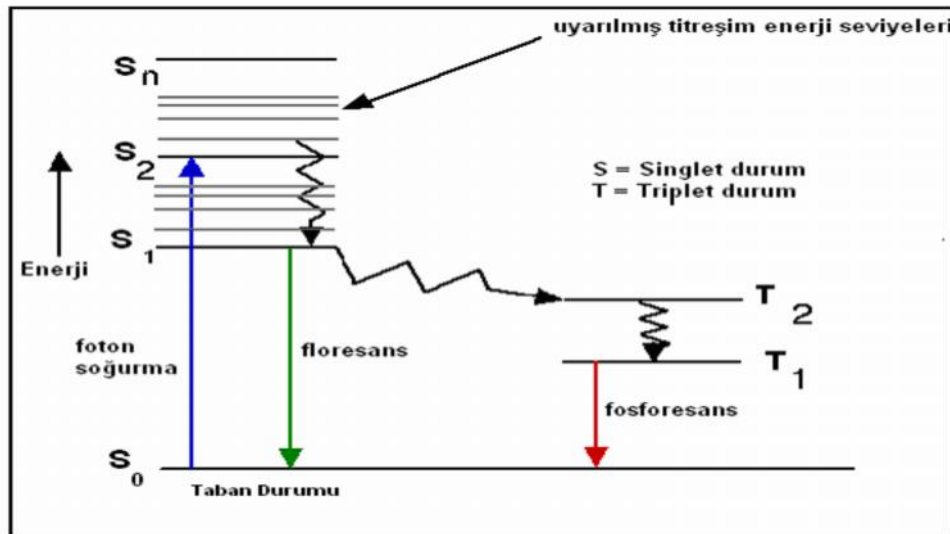
1.1.3.1. Floresansı Etkileyen Faktörler

Bir bileşenin floresans gösterip göstermemesi ve floresans şiddeti hem molekül yapısı hem de kimyasal çevreye bağlı olmaktadır [39]. Bir molekülün floresans gösterebilmesi için ilk olarak UV veya görünür alandaki radyasyonun absorblanmasıdır. Bu absorblama ne kadar kuvvetli olursa yayılan floresansın şiddeti de o kadar kuvvetli olur. En düşük enerjili elektronik geçişleri * olan moleküllerin hem E değerleri hem de floresans etkinlikleri yüksek olmaktadır. Basit alifatik yapılu bileşikler absorpladıkları enerjiyi ışın yaymaksızın harcarlar ve floresans yapmazlar.

Ketonlar, aldehitler, karboksilli asitler, amidler, esterler gibi ba lı heteroatom içeren ve en dü ük enerjili geçi leri n-p* olan bile ikler genellikle absorpladıkları enerjii iç dönü üm ekinde harcarlar ve az floresans gösterirler. Polienler ve aromatik bile ikler ile bunların türevleri ise floresans gösteren bile iklerdir. Özellikle düzlemsel ve katı yapıda olanların floresans etkinli i en yüksektir [30].

1.1.4. Boya Laserlerinin Özellikleri

Optik uyarma yapmak için kullanılan boya laserleri; uyarma sonucu geni spektrumda laser lması yapar. Boya laserleri bir çözücü içerisinde seyreltilerek hazırlanmı organik bir boya maddesi olup bu boya maddesinden çıkan geni spektrumlu lmanın filtre edilebilmesi için kullanılan filtreler vardır. Boya maddesinden alınan dalga boylu lın demetinin istenilen bir dalga boyunun seçilebilmesi için hazırlanmı ayar düzene i olarak kabul edeceğimiz bölümleri vardır [31]. Üzerlerine dü en l l l bazı organik boya maddeleri farklı bir renkte yeniden yayımlayabilirler. Saniyenin kesri kadar küçüktür atomlarının uyarılmı durumda bulunma süresi [32] ayrıca yayımlanan l l lın dar bir bantta toplanmasının imkanı olmamasına ra men, boyarmaddelerin laserde kullanılmasının amacı bu maddelerin frekans aralı ının geni bir bölmesi içinde ayarlanabilme özelli i göstermelerindedir. Ba ka bir laserle uyarılma sonucunda Rodamin 6-G gibi boyarmaddeler laser etkisi gösterirler. Boya molekülünün enerji seviyeleri ve bunlar arasındaki geçi leri ekil 1.3.'de sembolik olarak gösterilmektedir.



ekil 1.3: Boya molekülünün enerji seviyeleri arasındaki geçişler

Boya molekülünde E_0, E_1, E_2, \dots elektronik enerji düzeylerinin yanında bu elektronik enerji seviyelerine ait v_0, v_1, v_2, \dots titre im ve r_0, r_1, r_2, \dots dönme enerji düzeyleri de bulunur. Bu enerji düzeyleri optik olarak uyarılan boya molekülü ile oluşan imin genin geniş bir spektruma sahip olmasını sağlar. Temel durumundan başka bir düzeye uyarılan molekül bu düzeyden ara bir düzeye çeşitli dalga boylarında imin yapabilir. Bu sayede dalga boylarının bütününe içeren geniş spektrumlu bir imin elde edilir. Bu ise, laser boyanın bir pompalama laseri ile uyarılması sonucu ortaya çıkan imindir. İmin çizgi genliğinin dar olmasına rağmen kullanılan laser boya maddesinden alınan imin fazlaca geniştir. Bu geniş spektrum ise, bir çok dalga boyunu barındırmaktadır. Çeşitli filtre sistemleri kullanılarak geniş spektrumlu olan laser imin çizgi genliği daraltılabilir. Ayrıca farklı ayarlama sistemleri ile istenilen dalga boyu seçilerek daraltılmış bir laser imini elde edilebilir [33].

1.1.5. Schiff Bazları

Genel formülleri $RCH=NR_1$ olarak gösterilirler. Bir amin ile aktif karbonil grubu içeren bileşiklerin kondenzasyonu sonucu oluşan bileşikler “Schiff Bazı” olarak tanımlanmaktadır [34]. Schiff bazında bir çift bağ olur ve bu çift bağa imin ya da azometin bağ adı verilir. Burada kullanılan karbonil bileşiği aldehit ise azometin adını alırken kullanılan karbonil bileşiği keton ise imin bağ adını alır [35-36]. İmin bir azot donörü olarak bilinirler. Schiff Bazları koordinasyon bileşiminin oluşumu esnasında bu ligandlar metal iyonuna bir veya daha fazla elektron çifti sağlayabilirler. Schiff bazları çok kararlı, 4,5 veya 6 halkalı kompleksler oluşturabilirler. Ama bunun için amin grubuna mümkün olduğu kadar yakın olmalıdır. Ayrıca, yer de iktirbilir hidrojen atomuna sahip ikincil bir fonksiyonel grubun bağlı olması gereklidir. Çoğu kez bunu hidroksil grubu sağlar [37]. Aldehitlerin primer aminlerle reaksiyonu sonucu oluşan N-sübstitüe iminler kararsız yapıdadır. Ancak, Schiff bazları ve bilhassa aromatik aldehitlerden oluşan iminlerde ikili bağ içeren karbon atomu üzerinde bir veya iki aril grubu bulunduğu zaman, rezonans oluşumundan bu bileşikler kararlı yapıdadırlar [38].

Primer aminlerle imin bileşiklerinin oluşumunda aldehitlere göre ketonlar daha çabuk reaksiyon verirler. Çünkü ketonların daha zor reaksiyon vermelerinin nedeni aldehitlere oranla sterik bakımdan daha engelli bir yapıya sahip olmalarındandır [39].

Ketonlardan imin bileşiklerinin stabil olabilmesi için, katalizör seçimine, uygun pH aralığı ve reaksiyon sıcaklığının stabil olması gibi etmenlere dikkat edilmelidir [40].

Genellikle Schiff bazları suda çözünmeyen katı bileşikler olarak bilinirler. Reaksiyon mekanizması, katılma-ayırılma reaksiyonu üzerinden ilerlediği için çözücü türleri ve ortamın pH'ı Schiff bazı bileşiklerinin oluşumunda oldukça önemlidir.

Günümüzde Schiff bazlarının oluşturduğu koordinasyon bileşikleriyle çok çalışılmaktadır. Schiff bazı ligandları, yapılarında bulunan donör atomların sayısına bağlı olarak, yüklü veya yüksüz grupların meydana getirdiği ligantlar donör atomlarla merkez atoma bağlanarak koordinasyon bileşiklerini oluşturur ve böylece etkin bir katalizatör grubu meydana getirirler. Bunun sonucu olarak, kompleks bileşiklerin oluşum istekleri artar [42].

Metal iyonları ile seçici ve özel reaksiyonlar verebilmesi, Schiff bazlarını asıl önemli yapan nedendir. Yapısında bulunan aktif uçlardan metale elektron transfer edilip, kompleks oluşturulabilir. Genel olarak, Schiff bazları geçiş metalleri ile çok kararlı kompleks oluşturma yeteneğine sahip olan iki ya da üç dişli ligand olarak bulunurlar [43].

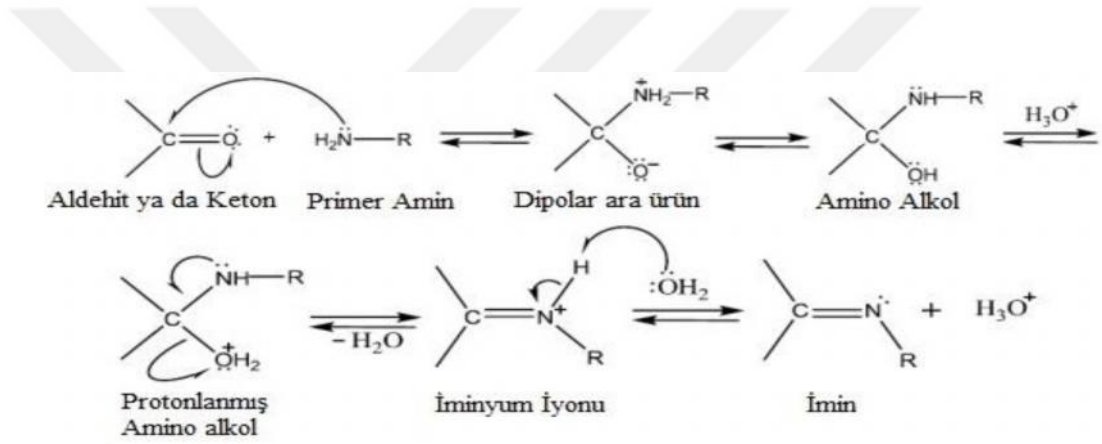
Metal komplekslerinin yapılarının aydınlatılmasında, saf halde bulunan Schiff bazlarının yapılarının kesin olarak bilinmesi çok önemlidir. Bu sayede komplekslemede, kompleks oluşumuna olumlu veya olumsuz etki eden faktörleri (ortam pH'ı, çözücü etkisi, taotomerik denge oluşum dereceleri ve hidrojen bağı gibi) açıklayabilmek için son derece büyük öneme sahiptir. Ayrıca Schiff bazlarının erime noktaları, çözünürlükleri gibi özellikleri de bağlı gruplardan etkilenerek değişebilir. Örnek vermek gerekirse, hidrojen bağının kuvvetini arttıran gruplar yapıya bağlandığında Schiff bazının erime noktasının artması ve çözünürlüğünün azaldığı gözlemlenirken, hidrojen bağının kuvvetini azaltan gruplar bağlandığında ise erime noktasının düşmesi ve çözünürlüğünün artması sonucuna ulaşılmıştır.

Bazı Schiff bazlarının asit varlığında ve benzen, diklorometan, THF veya asetonyitril ortamında, katalitik etki ile oluşumları gözlemlenmiştir. Bağlangıç maddelerinin ise, stokiyometrik oranlarının farklı olmasına bağlı olarak simetrik olmayan Schiff bazlarının oluşmasına neden olurlar. Gerekli koşullar Schiff bazının oluşmasında

sa lanmassa hidroliz olarak tekrar ba langıç maddelerine dönü me ihtimali vardır. Bu nedenle Schiff bazı elde edilirken, ortamda su bulunmaması istenir ve ço unlukla susuz ortamlarda Schiff bazlarıyla çalı ılır [44].

1.1.5.1. Schiff Bazlarının Olu um Mekanizması

Schiff bazlarının olu umu iki basamakta gerçeke lir. Birinci basamakta karbonil grubuna nükleofilik özelli e sahip amin grubu katılır. Ardından, azot bir proton kaybederken, oksijene bir proton katılır. İkinci basamakta ise ptononlanarak –OH'a dönü en oksijen atomu su olarak ortamdan ayrılır. ekil 1.4'te Schiff bazının sentez mekanizması verilmi tir.



ekil 1.4: Schiff Bazının sentez mekanizması

min olu umu pH'ya ba lıdır. pH <3 oldu unda aminin tuzu olu ur ve serbest amin deri imi önemsenecek kadar dü er, böylece normalde hızlı olan 1. Basamak yava lar, tepkime mekanizması için hızı belirleyen basamak belirlenmi olur [45].

1.1.6. Literatürde Rodamin Türevlerinin Sentez Çalı maları

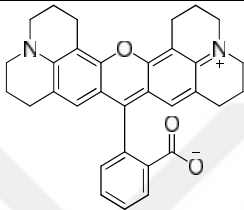
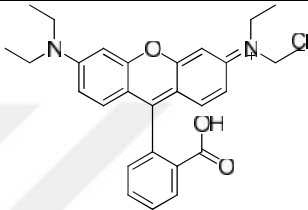
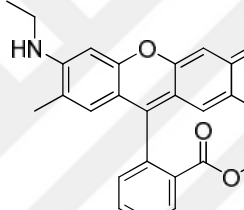
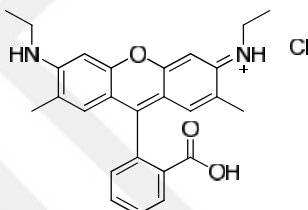
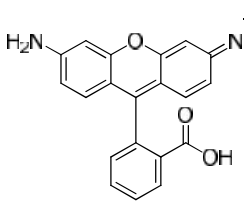
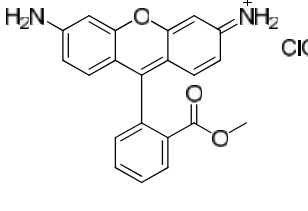
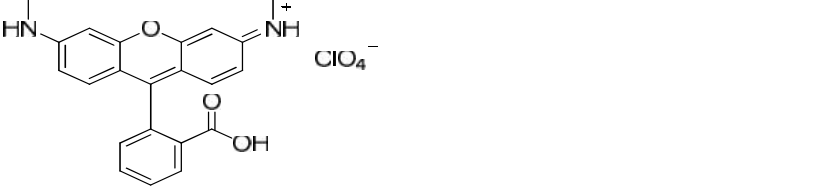
Rodamin Boyarmaddelerin Modifikasyonu

Floresans prob olarak kullanılan rodamin türevlerinin üç tip modifikasyonu vardır:

- 1- Ksanten molekülünün 3 ve 6 pozisyonlarındaki amino gruplarının modifikasyonu,
- 2- Karboksifenil halkasının 4' ve/veya 5' konumlarındaki modifikasyonu,
- 3- 2' Konumundaki karboksilik asit grubunun modifikasyonu.

Bazen fonksiyonla tırlımı reaktifler kullanarak kondenzasyon reaksiyonuyla rodamin türevleri do rudan hazırlanabilir. Fakat ticari olarak temin edilebilen rodamin boyaların modifikasyonu bazı çalı malarda gerekmektedir. Tablo 1.1’de ticari olarak temin edilebilen rodamin boyaları yer almaktadır. Rho 6Gve Rho B oldukça ucuz olmalarından ve birçok uygulama için en çok talep edilen boyarmaddelerdir [1].

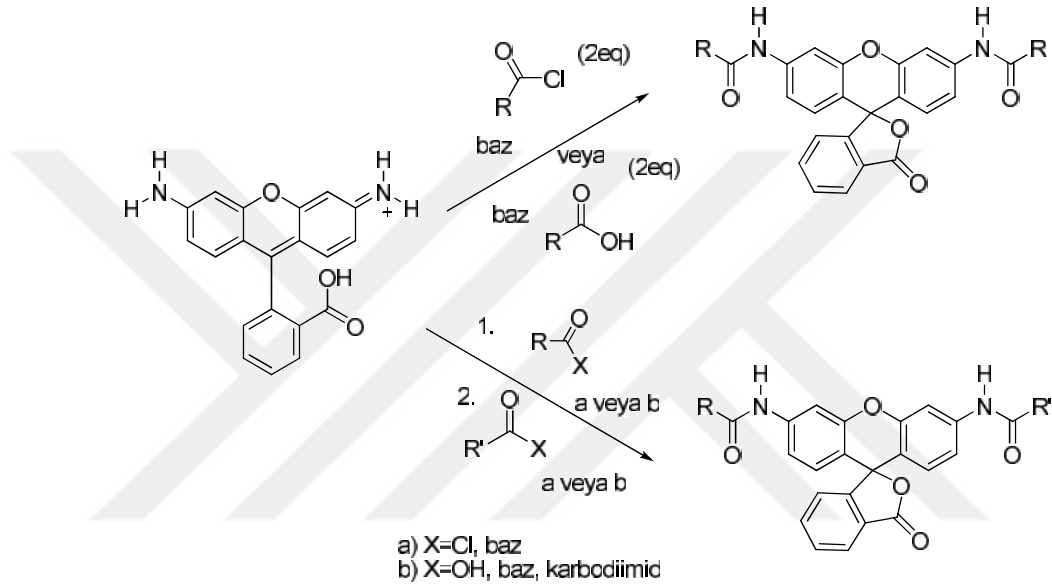
Tablo 1.1: Ticari Olarak Temin Edilebilen Rodamin Boyarmaddeler

Rho 101		Rho B	
Rho 6G		Rho 19	
Rho 110		Rho 123	
Rho 116			

1.1.6.1. Ksanten Halkasındaki Amino Gruplarının Modifikasyonu

Boyaların fotofiziksel özelliklerini amino grubunun fonksiyonla tırlması de i tirir ve bazen floresans kaybına bile neden olabilir. Latent (gizli) floroforların sentezi için bu özellik önemlidir. Biyolojik deneylerde atomik olmayan floroforların toplu floresansı önemli bilgileri engelleyebilir [46]. Bir çok yeni rodamin türevlerienzimatik aktivite çalı malarında [47-48], canlı hücrelerde organometalik kataliz, biyomedikal görüntüleme [49] ya da küçük moleküllerin [50] canlı olarak

tespitinde latent floroforlar olarak kullanılmak üzere bir çok yeni rodamin türevleri sentezlenmiştir. Bu amaçla rodamin boyalar arasında en çok tercih edilen Rodamin 110'dur. Nedeni ise alkil grubu taşıdığından amino grupları kimyasal reaksiyonlara daha açıktır. Karbodiimid ile bir açıl klorür veya karboksilik asit kullanarak yapılan reaksiyonları ile modifiye edilebilir. Şekil 1.5'de görüldüğü gibi Rodamin 110'un asimetric ve simetric modifikasyonunun her ikisinde bu prosedür kullanılarak elde edilebilir [1].



Şekil 1.5: Rodamin 110' un Simetric ve Asimetric Modifikasyonu

Fenolik oksijenin nükleofiliteğini artırma ve lakton oluşuma yol açan her iki amino gruplarının modifikasyonundan kaynaklanan istenmeyen sterik etkileşimlerdir. Bu nedenle, rodamin türevi floresans özelliğini kaybeder ve kromoforun konjugasyon sistemi bozulur [1]. Sentetik floresan amid substratları hazırlanarak serin proteaz ve kaspaz tahlilleri için Rodamin 110 kullanılmaktadır. Kolay tespit edilebilirlik ve ayrılabilirliği yüksek reaktivitesi, sentetik substrat olarak kullanılacak olan pro-floroforun sahip olması gereken özelliklerdir.

Sentetik substrat olarak kullanmak için mükemmel bir tercih olarak Rodamin 110 gösterilmiştir. Floresans özelliği yüksek olan Rodamin 110 substrat olarak kullanıldığında floresans özelliğini kaybeder. Spektrumun VIS bölgesinde elektromanyetik ışını absorplama yapabilir ve yayabilir. Ayrıca, amid bağları çok iyi ayrılabilir bir gruptur. Konjugasyon derecesinde amid bağlarının ayrılmasıyla büyük bir

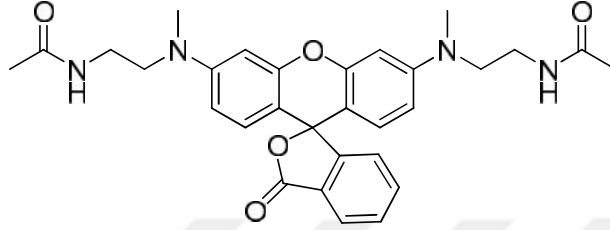
artı olur. Bunun sonucunda, birçok bisubstitüe peptit türevleri sentez ve enzimatik aktivite çalı malarında Rodamin 110 boyası kullanılmı tır [50]. Örne in, Sitokrom P450 aktivite tahlilleri için Yatzeck ve arkadaş ları, Rho 110 türevi florejjenik prob hazırladılar [51].

1.1.6.2. Karboksifenil Halkasının Modifikasyonu

Sterik engel Rodamin boyalarının 3' ve 6' konumlarındadır. Bu yüzden 4' ve 5' konumlarında sadece reaksiyon verebilir. Ticari yollardan elde edilen rodamin türevlerinde kimyasal reaksiyonun sa lanması için bir veya her iki konumunda da reaktif bir grup olmalıdır. Boya etiketleme prosedürleri için Rodamin 101, Sülfürodamin B, Rodamin 110'un süksinimidil esteri, izotiyosiyanat ve maleimid türevleri ticari olarak satın alınır. Bunlar pahalı olsalarda biyomoleküller, di er bile iklerin floresans etiketlenmesi ve literatürde kolay bulunabilir olmalarından tercih edilmi tir. *N*-alkil-*m*-aminofenoller kondenzasyonu ile konsantre H₂SO₄ varlı nda i levselletirilmis ftalik anhidrit ile sentezlenmi tir [1]. *N*-hidroksi süksinimid ile metilik anhidritin esterleme reaksiyonu ve 4'-5' karboksirodamin boyasının hazırlanması süksinimid ester türevlerinin sentezindedir, Rodamin 101 ve Tetra metil rodamin kullanarak ilk olarak Menchen ve Fung süksinimidil türevlerini sentezlediler [1].

Cruickshank ve Bittner, yapımı oldukları bu çalı mada, Rodamin 110 türevlerini sentezlemek amacıyla *N-N'*-diizopropilkarbodiimid ve *N*-hidroksisüksinimid kullanarak iki basamakta reaksiyonu gerçekle tirdiler ve Rodamin 110 türevlerini nükleotidleri etiketlemek için kullandılar [52]. 4',5' izomerlerin her ikisinin kondenzasyon reaksiyonuile elde edilmi tir. Bu yüzden, izomer karı ımı izomerik olarak saf boyaları hazırlamak için ayrılmalıdır. Esterleme reaksiyonundan önce genelde safla tırma i lemi yapılır. Rodamin boyarmaddelerin iki yapı arasındaki a ırı benzerlik ve katyonik olması nedeniyle, iki izomerin ayrılması uzun bir zaman alır ve u ra tırıcı safla tırma prosedürlerini gerektirmektedir. Bazı uygulamalarda izomerik olmayan saf boyaların kullanılması birtakım problemler ortaya çıkarmaktadır. Farklı gruplardan ve farklı oranlardabu iki izomerin elde edilmesi olasıdır. Bu yüzden do ru sonuçlara sürekli ulaşmak zor olabilir [53]. Corrie ve Craik, bu sorunu a mak için çalı malar yapmı tır. İlk a amada, *m*-

dimetilaminofenolden 1 mol kullanılarak benzofenon türevi elde edildi. İkinci adımda, nitro grubu indirgenerek ortaya çıkan amino grupları korumaya alındı. Üçüncü adımda, beklenen rodamin yapısı kataliz varlığında m-dimetilaminofenolün bir etil esterinin reaksiyonuyla elde edilmiştir. Şekil 1.6'da Corrie ve Arkadaşlarının sentezlediği Rodamin Türevi Boyanın molekül yapısı verilmiştir [1].



Şekil 1.6: Corrie ve Arkadaşlarının sentezlediği Rodamin Türevi Boya

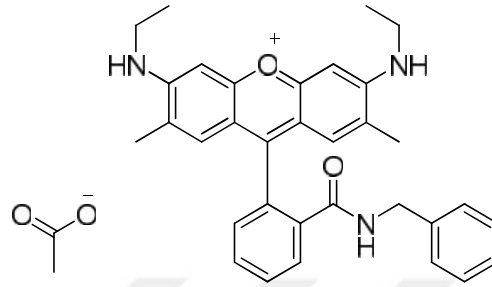
Jackson ve arkadaşları, Sülfürodamin boyaların fonksiyonlandırılmaları için metodolojiyi sürdürdüler. Fosforozoksi klorür varlığında sülfonil gruplarındaki sülfonat gruplarının tahmin edilmesi, Sülfürodamin B ve Sülfürodamin 101 boyalarının her ikisinin kullanımıyla reaksiyon sağlandı. Daha sonra bir amino türevi elde etmek için bu türevin bir diamin ile reaksiyonu yapıldı. Uygun reaktifler kullanarak amino türevi de başka fonksiyonlara türevlendirilebilir. Bu metod kullanılarak sülfürodamin B ve sülfürodamin 101'in türevleri olan tiyoller, açıl halojenürler, ftalimidler, hidrazitler, sülfonil halojenürler ve maleimidler hazırlandı. Bu metod büyük bir dezavantaja da sahiptir. Zömer karışımları elde edilebilir ve 2' veya 4' konumunda sülfonil klorür meydana gelebilir [54].

1.1.6.3. Karboksilik Asit Grubunun Modifikasyonu

Cincotta ve Foley, yapmış oldukları bu çalışmada Rodamin B'nin karboksilik asit grubunun amitlemesi için, bir metod önerdiler. Başlangıçta oluşturan karışık bir yöntemdir. Bunlar,

- Rodamin B etil ester ile bir alkil veya fenilaminin reaksiyonu,
- Glasiyal Zn/asetik asit ile indirgemesi,
- Oluşturulan amitten güçlü bir baz ile proton ayrılması, (BuLi)
- Akrilat bir madde ile reaksiyonu,
- Löko (leuco) formunun yükseltgenmesi ile istenen boya meydana gelir.

Mayer ve Obelinner, yapımı oldukları bu çalışmada Rodamin 6G ile POCl_3 'ün alkil klorür olu umuyla benzilaminle reaksiyonunu içeren bir yöntem saptadılar. ekil 1.7'de Mayer ve Obelinner'in Sentezledi i Rodamin Türevi Boyarmaddenin molekül yapısı verilmi tir [55].

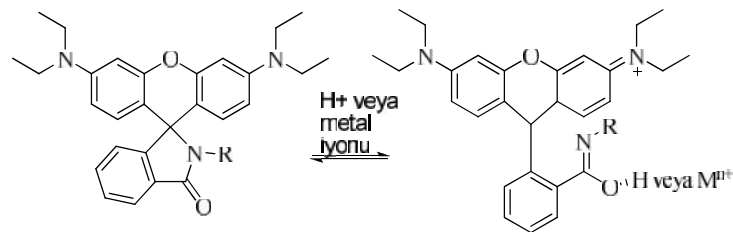


ekil 1.7: Mayer ve Obelinner'in Sentezledi i Rodamin Türevi Boyarmadde

Arnost ve arkadaşları, yapımı oldukları bu çalışmada ikincil aminleri bağlamak için bir yöntem önerdiler. Difenil fosforil azit kullanarak karboksilik asit grubunu aktive ettiler [48]. ikincil aminleri bağlamak için bir yöntem ileri sürdüler. Karboksilik asit grubunu aktive etmek için difenil fosforil azit kullandılar [56].

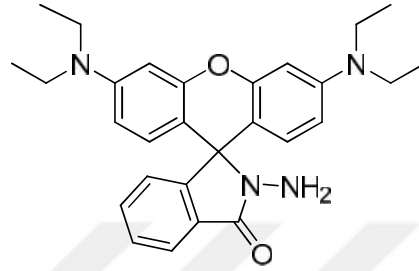
Grechishnikova ve arkadaşları, yapımı oldukları çalışmada DCC varlığı nda, Rodamin 101 ve bisteroid diol türevinin reaksiyonu aracılığıyla ester konjugatını hazırladılar [57].

1997 yılında Czarnik grubu tarafından yapılan çalışmada, bildirilen ön çalışmalar sonrasında, rodamin türevlerinin sentezinde 20 tane daha farklı önemli gelişmeler ortaya konulmuştur. Floresans özellik göstermeyen spiro-laktam yalnızca amit halkası açıldığında boyar maddelerodamin floresans özellik gösterir. Boyarmadde rodamindeki bu süreç kemosenör kavramı olarak metal iyonlarının daha tercih edilebilir olduğunu ortaya koymuştur. Boyar madde Rodamin B türevinin spiro-laktam halka açılması yöntemi ekil 1.8'de gösterilmektedir.



ekil 1.8: Rodamin B Türevinin Spirolaktam Halka Açılması Metodu

Czarnik ve arkadaşları, yaptıkları bu çalışmada Rodamin B hidrazit sentezini dikloretanda POCl_3 ile Rodamin B'nin reaksiyonuyla sa ladılar ve sonraki adımda safla tırma i lemi yapmadan susuz hidrazin ile reaksiyona bıraktılar. Bunun sonucu ise, Cu(II) için kemosensör olarak kullanılabilir. ekil 1.9'da Czarnik ve Arkada larının Sentezledi i Boyarmaddenin moleküler yapısı verilmi tir [58].

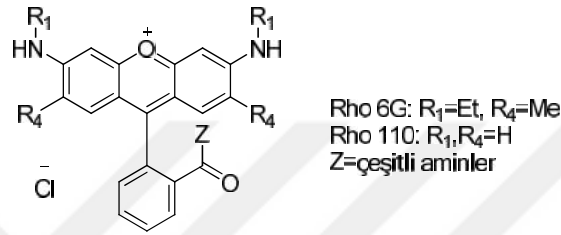


ekil 1.9: Czarnik ve Arkada larının Sentezledi i Boyarmadde

Daha sonraki yıllarda, Yang ve arkadaşlarının yaptığı çalışmada, rodamin B ile hidrazin hidratın tek a amalı reaksiyonuyla aynı molekülü sentezlediler. Bu ise, peroksinitritin tanımlanması için florojenik prob olarak kullanma olasılı mını gösterdi. Bununla birlikte, rodamin boyar maddelerin 2' türevlerinin kemosensör olarak kullanımı ile ilgili yapılan yayınlarda büyük bir oranda yükseli in oldu u gözlenir [59]. Rodamin hidrazit türevlerinin yanında, bundan ba ka aldehitler [60], ketonlar, glukoz-aldoz [61], izosiyanatlar veya açıl klorür [62] gibi, fonksiyonel gruplarıyla reaksiyona girerek türevlendirilmesi sa lanabilir. Ayrıca, benzoik hidrazit ilerodamin türevleri [63], hidroksilamin [64], *o*-metil hidroksilamin [65], 3-aminopropil-trietoksisilan [65], 2-aminopridin [66], 2-bromoetilamin [67-68], etilendiamin, dietilentriamin ile aynı sentetik yollardan birçok kemosensör yapıldı. Bununla birlikte son zamanlarda, yeni rodamin bazlı kemosensörler Pb(II) [69], Fe(III) [70], Ag(I) [71], Cu(II) [72], Hg(II) 'nin [73] hipoklorit anyon [58] , hipokloröz asit [74] gibi devamlı olarak geli imi sa lanmı tir. Ayrıca, donör olarak davranabilen kemosensörler sentezlenmi tir. Bir miktar metal iyonu ilave edildikten sonra (Cr(III) , Cu(II) , Hg(II)) spiro-laktam halka açılma i lemi sa lanır.

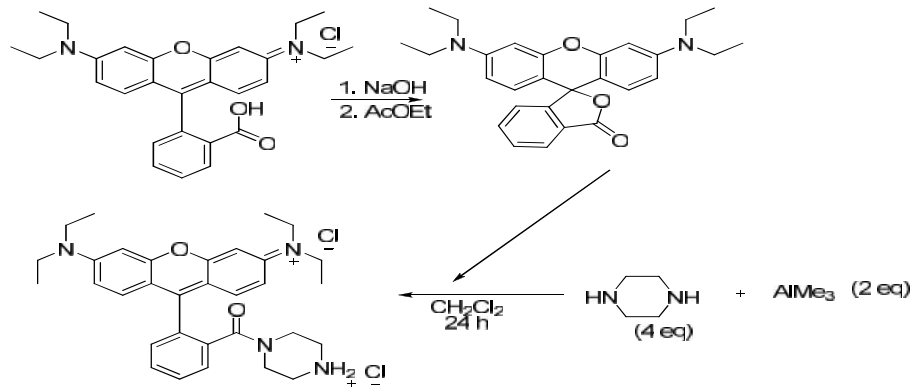
Di er taraftan, bu yöntem kullanılarak katı destekli kemosensörler hazırlanabilir. Kim ve arkadaşları, Cu(II) için platin film ile immobilize edilmiş rodamin bazlı kemosensörlerle çalışmışlardır.

Adamczyk ve arkadaşları yaptıkları bu çalışmada, 2'-esterleriyle birincil aminlerin direkt reaksiyonuyla rodamin konjugatlarını hazırlamak için bir yöntem ileri sürmüşlerdir. ekil 1.10'da Adamczyk ve Arkadaşlarının sentezlediği molekül yapısı verilmiştir [75].



ekil 1.10: Adamczyk ve Arkadaşları

Boyarmadde rodaminlerin tersiyer amit türevlerinin hazırlanması için bir metod geliştirilmiştir [1]. Genellikle, floresans yapmayan rodamin boyarmaddeler spirolaktamlar olarak bulunurlar, sadece sekonder amitler, metal katyonların varlığı ve asidik koşullarda rodamin boyaların sekonder amitlerin biyolojik deneylerde kullanılmasını kısıtlar. Bu yüzden, bilim insanları, Rodamin B piperazin amit türevlerini sentezlediler. Sentez işlemi için Rodamin B laktonunun, 4 e de her gram sayısını piperazin ve 2 e de her gram sayısını Al(CH₃)₃ varlığında diklormetan ortamında 24 saatte reaksiyonu gerçekleşmesi sağlandı. ekil 1.11'de sentez işlemi verilmektedir [1].



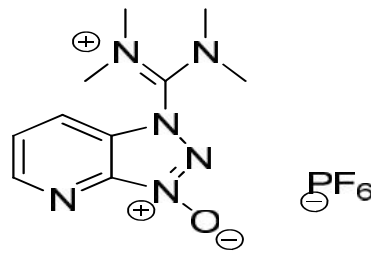
ekil 1.11: Rodamin B Piperazin Amit Türevinin Sentezi

lerleyen zamanlarda, Rodamin B'nin sekonder amin grupları, di er fonksiyonel gruplara aminlerin alkilasyonu sayesinde dönü üümü yapıldı [76]. Örnek vermek gerekirse, polimerlerin boya etiketlenmesinde ve tütün mozaik virüsü yüzey de i imi için kullanılır [1].

Bunu sa layabilmek için, Geng ve arkadaşları yaptıkları çalı malarda, rodamin etiketli glikopolimer hazırlanması amacıyla bir metakrilat monomer türevi sentezlemi tir [77]. Zincir transfer maddesi olarak kullanılmak amacıyla laboratuvar da tersinir eklenme-parçalanma zincir transferi (RAFT) polimerizasyonu yöntemiyle bir rodamin etiketli ditiyobenzoat hazırlandı.

Nguyen ve Francis yaptıkları çalı malarda, Rodamin 6G ve Rodamin 101'den gelen piperazin amit türevleri hazırladılar. Bu türevlerin safla tırılmasının oldukça u ra tırıcı ve verimi dü ük oldu u görülmü tür [1].

Bossi ve arkadaşlarının yaptı ı çalı malarda, yüksek verimlerde Rodamin 101'in amit türevlerini hazırlamak için HATU ile karboksilik grubunu aktif hale getirmi lerdir [3]. Uranyum tuzları ailesinden bir ba layıcı peptid reaktifidir, HATU. Sterik engelden dolayıba lanmanın güç oldu u durumlarda çok fazladır [78]. HATU'nun molekül yapısı ekil 1.12'de verilmektedir.



ekil 1.12: HATU Molekül Yapısı

2. MATERYAL VE METOT

2.1. Deneylerde Kullanılan Kimyasal Maddeler

Deneylerimizde kullanılan reaktifler ve çözücüler, Merck, Aldrich, Fluka ve Sigma firmalarından temin edilmiş olup analitik saflıktadırlar. Reaksiyonlarda ve saflaştırma işlemlerinde metil alkol, etil alkol, dietil eter v.b. organik çözücüler kullanılmıştır.

2.2. Deneylerde Kullanılan Araç ve Cihazlar

- Heidolph marka ısıtıcı manyetik karıştırıcı,
- Camag marka ince tabaka kromatogram lambası (254/366 nm),
- DC Alufolien Kiesegel 60 F 254 Merck TLC levhaları,
- Elektrothermal 9200 marka erime noktası cihazı,
- Heidolph marka dönel buharlaştırıcı,
- Nüve marka FN-500 model etüv (300°C),
- Perkin Elmer Spectrum Two Model FT-IR spektrometresi (ATR),
- Agilent Technologies 6224 TOF LC/MS Tam kütle analiz cihazı,
- Bruker Avance 400 MHz NMR cihazı.

2.3. Deneylerde Kullanılan Metotlar

Kimyasal reaksiyonların gidişini belirleyen en önemli parametreler; sıcaklık, zaman, konsantrasyon, çözücünün cinsi, katalizördür. Çalışmalarımızda her bir reaksiyon için bu parametreler göz önüne alınarak, çok fazla yapılan denemelerle, optimum reaksiyon şartları belirlenmiştir. Reaksiyonlar, organik kimya preparatif çalışmaları metodlarına göre, geri soğutucu altında, uygun çözücülerde reaktiflerin kaynatılmasıyla veya oda sıcaklığında karıştırılmak suretiyle, yukarıda belirtilen parametreler göz önünde bulundurularak gerçekleştirilmiştir. Reaksiyonların yürütülmesi ve sentezlenen ürünlerin saflığını ince tabaka kromatografisi (TLC) ile kontrol edilmiştir.

Sentezlenen bileşiklerin yapı aydınlatılmasında ise; tam kütle analizi, FT-IR, NMR tekniklerinden faydalanılmıştır.

Tam kütle analizleri, Bilkent Üniversitesi UNAM’da, FT-IR analizleri, Yozgat Bozok Üniversitesi Fen-Edebiyat Fakültesi Kimya Bölümü’nde, NMR analizleri Erciyes Üniversitesi Teknoloji Ara tırma ve Uygulama Merkezi’nde yapılmı tır.



3. DENEYSEL ÇALI MALAR

3.1. Giri

Bu çalı mada, ba langıç maddelerimiz olan, Rodamin 6G Etilendiamin (1) ve Rodamin B(2) Etilendiamin bile ikleri, ksanten halkası ihtiva ettiklerinden oldukça aktiftir.

Rodamin 6G bile i inin, etilendiamin ile kondenzasyon reaksiyonu sonucu (1) ve Rodamin B bile i inin, etilendiamin ile kondenzasyon reaksiyonu sonucu (2) bile i i literatüre göre sentez edilmi tir [75, 76].

1 bile i inin, 2-formilfenil benzensülfonat (BS-1) ile reaksiyonu sonucu (Esra-1) bile i i, 2-formil-4-nitrofenil benzensülfonat (BS-2) reaksiyonu sonucu (Esra-2) bile i i, 2-formilfenil 4-metoksibenzensülfonat (BS-3) ile reaksiyonu sonucu (Esra-3) bile i i, 4-bromo-2-formilfenil benzensülfonat (BS-4) ile reaksiyonu sonucu (Esra-4) bile i i, 5- (dietilamino) -2-formilfenil benzensülfonat (BS-5) ile reaksiyonu sonucu (Esra-5) bile i i, 5- (dietilamino) -2-formilfenil 4-metoksibenzensülfonat (BS-6) ile reaksiyonu sonucu (Esra-6) bile i i, 2-formil-4-nitrofenil 4-metoksibenzensülfonat (BS-7) ile reaksiyonu sonucu (Esra-7) , 4-formil-1,3-fenilen dibenzensülfonat (BS-8) ile reaksiyonu sonucu (Esra-8) , 1- formilnaftal-2-il benzensülfonat (BS-9) ile reaksiyonu sonucu (Esra-9) bile i i sentez edilmi tir.

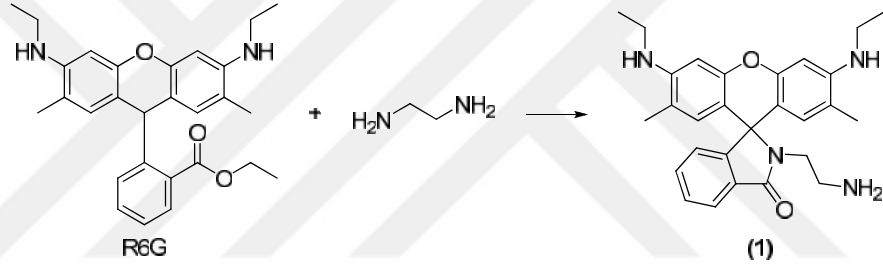
2 bile i inin, 2-formilfenil benzensülfonat (BS-1) ile reaksiyonu sonucu (Esra-10) bile i i, 2-formilfenil 4-metoksibenzensülfonat (BS-3) ile reaksiyonu sonucu (Esra-11) bile i i, 5- (dietilamino) -2-formilfenil benzensülfonat (BS-5) ile reaksiyonu sonucu (Esra-12) bile i i, 5- (dietilamino) -2-formilfenil 4-metoksibenzensülfonat (BS-6) ile reaksiyonu sonucu (Esra-13) bile i i, 4-formil-1,3-fenilen dibenzensülfonat (BS-8) ile reaksiyonu sonucu (Esra-14) bile i i sentez edilmi tir.

Bu çalı manın sonucunda, 14 yeni Schiff Bazı içeren bile ikler sentezlenmi ve bu bile iklerin yapıları FT-IR, ¹H-NMR, ¹³C-NMR, HR-MS kullanılarak karakterize edilmi tir.

3.2. Ba langıç Bile iklerinin Sentezi

3.2.1. (1) Bile i inin Sentezi

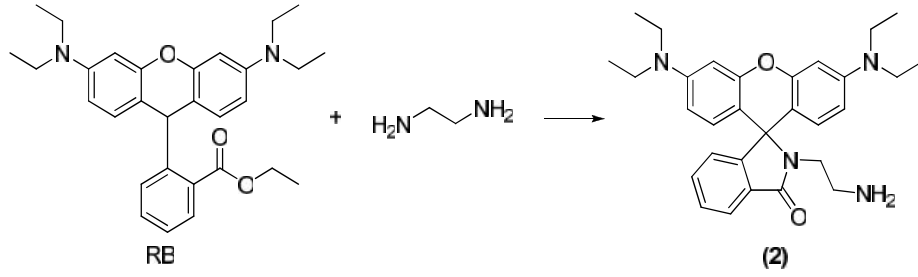
Rodamin etilendiaminin (1) ba langıç bile i ini elde etmek için,100 mL'lik bir balona 1 g (2 mmol) Rodamin 6G tartıldı. Üzerine 45- 50 mL etil alkol eklendi. Isıtıcılı-manyetik bir karı tırcıda çözünmeye sa lanana kadar karı tırıldı. Daha sonra 1 mL Etilendiamin ilave edildi. Geri so utucuda 5-6 saat kaynatıldı. Çözücü oda ko ullarında uzakla tırıldı. Elde edilen pembe renkli çökeltiyeye bir miktar eter eklenerek safsızlıklar giderildi. Nuçe erleninde vakum altında süzme i lemi yapıldı. Etüvde kurutma i lemi yapıldıktan sonra bile ik elde edilir. Bile i in (1) reaksiyon eması ekil 3.2.1.'de gösterildi i gibidir [79].



ekil 3.1: (1) Bile i inin Reaksiyon eması

3.2.2. (2) Bile i inin Sentezi

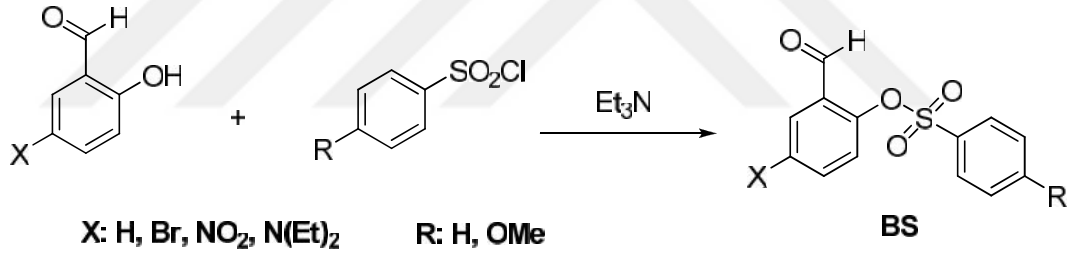
1 g (2 mmol) Rodamin B 100 mL'lik bir balona tartıldı. Üzerine 45-50 mL etil alkol eklenerek çözüldü. Üzerine 1 mL etilendiamin damla damla eklendi. Bir manyetik karı tırcıda çözünmeye sa landı. Bir geri so utucuda 5 saat boyunca kaynatıldı. Daha sonra dönel buharla tırı yardımıyla çözücü uzakla tırıldı. Kalan ya ımsı ürün üzerine önce 1 M HCl sonra 1 M NaOH eklendi ve nötürleme i lemi sa landı. Pembe renkli bir çökelti gözlemlendi. Bu çökeltiyeye iki kez saf suyla yıkama yapıldı. Etüvde kurumaya bırakıldı. Bile i in (2) reaksiyon eması (ekil 3.2) a a ıdadır [80].



ekil 3.2: (2)Bile i inin Reaksiyon eması

3.2.3. Benzen Sülfonat (BS) Ba langıç Bile iklerinin Genel Sentezi

BS ba langıç bile iklerinin sentez reaksiyonlarının genel eması ekil 3.3'te gösterilmi tir. Salisilaldehit, 2-hidroksi5-nitrobenzaldehit, 4-dietilamino salisilaldehit, 5-Bromo salisilaldehit, 2,4-Dihidroksi benzaldehit, 2-hidroksi 1-naftaldehit ile benzensülfonil klorür ve 4-metoksibenzen sülfonil klorür (Ar-SO₂Cl)'nin tepkimesi sonucu di er ba langıç ürünleri literatüre göre sentezlenm tir.



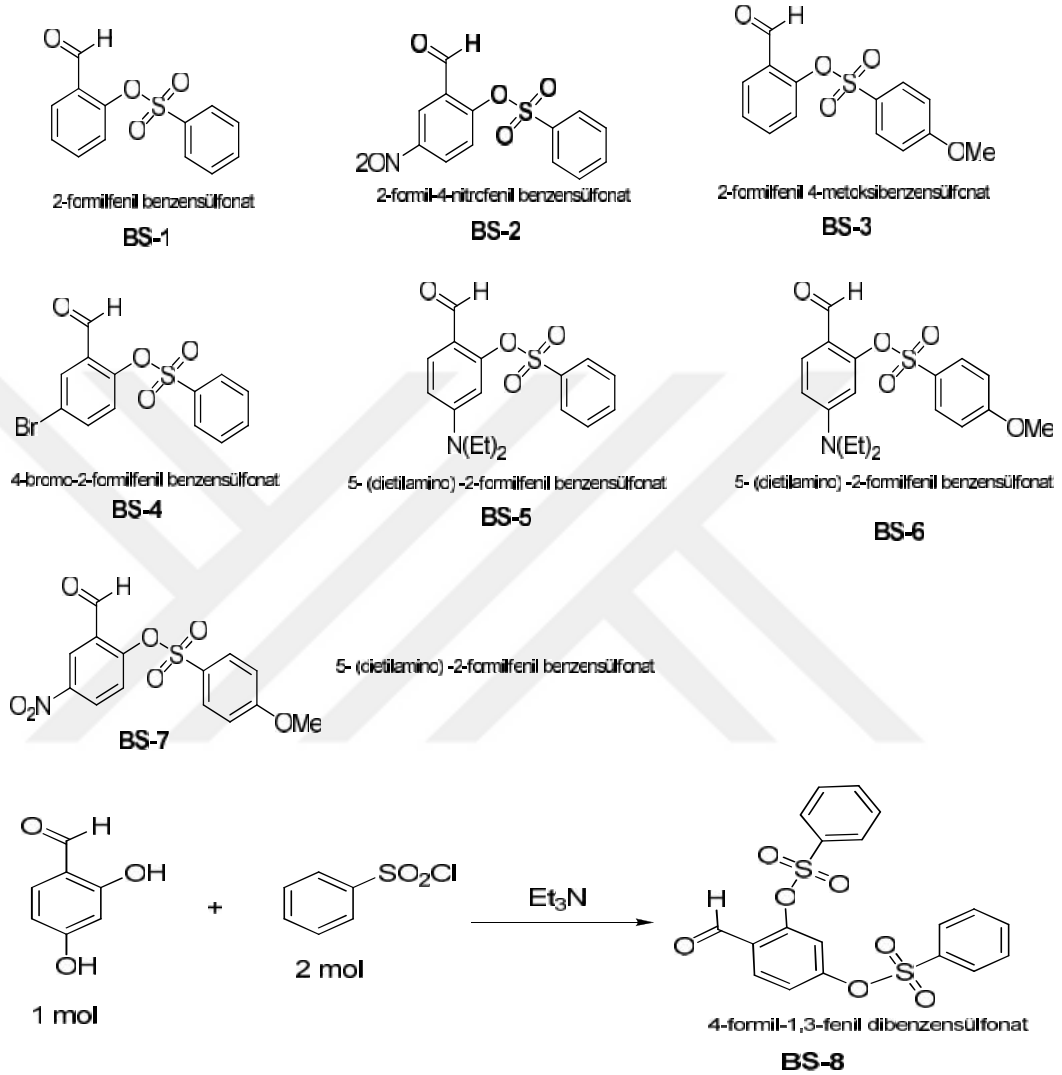
ekil 3.3: BS Bile iklerinin Reaksiyon Genel Denklemi

3.3. BS Bile iklerinin Sentez Yöntemi

3.3.1. BS (1-8) Bile iklerinin Sentez Yöntemi

100 mL'lik bir balona salisil aldehit ve emadaki di er türevleri (1g) tartılır. Üzerine bir miktar diklorometan (20 mL) ilave edilir. Çözünme tam sa lanır. Üzerine benzensülfonil klorür (0,47 g, 5 mmol), 4-metoksibenzensülfonil klorür (0.9 g) eklenir. Manyetik karı tırcıda karı tırılır. Üzerine damla damla trietilamin (0,5 g) ilave edilir. Manyetik karı tırcıda karı maya bırakılır. Yakla ık 40 dak. sonra fitre ka ıdıyla filtre edilip, balonun i erisinde beklemeye bırakılır. Balondaki çözücü oda ko ulla rında uzakla tırılır. Kalan ya ımsı ürün üzerine eter ilave edilir ve safsızlıklar

giderilir. Nuçe erleninde süzülüp 50 C° etüvde kurutma i leminden sonra **BS** (1-8) ba langıç bile ikleri elde edilir [81].

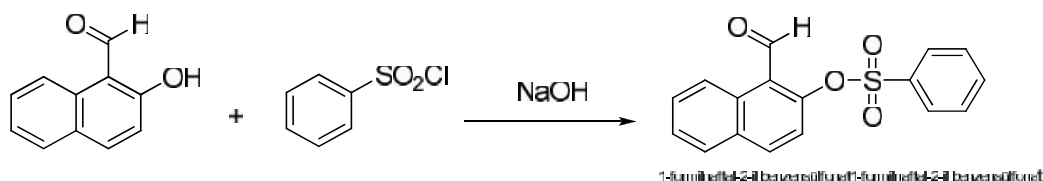


ekil 3.4: BS (1-8) Türevleri

3.3.2. BS-9 Bile i inin Sentez Yöntemi

100 mL'lik bir balona 2-hidroksi-1-naftaldehit (25 mL) konular ve THF (15 mL) ilave edilir. Çözünme sa landıktan sonra üzerine % 15'lik NaOH (22g, 76 mmol) eklenir. Daha sonra 35 mL THF çözeltisi içerisinde çözüldürülmü %15'lik NaOH (30 mL) yava yava ilave edilir. Reaksiyon tuz-buz ortamında gerçekleştirilir. Manyetik karı tırcıda karı maya bırakılır. 1 saat sonra renk de i imi gözlemlenir. Karı im ayırma hunisine alınıp üzerine etil asetat (100 mL) ilave edilir ve iyice

karı tırılır. ki faz olu uncaya kadar beklenir. Olu an fazdan organik tabaka ayrılır. Bu organik fazın üzerine susuz MgSO₄ eklenir. Filtre ka ıdıyla süzöldükten sonra oda ko ullarında kurumaya bırakılır [82].



BS-9

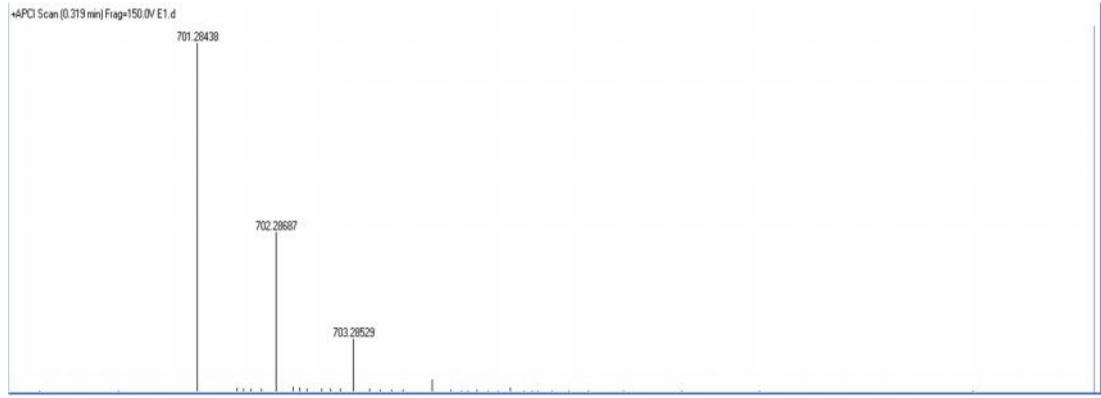
ekil 3.5: BS 9 Sentez eması

3.4. Esra(1-14) Bile iklerinin Sentezi

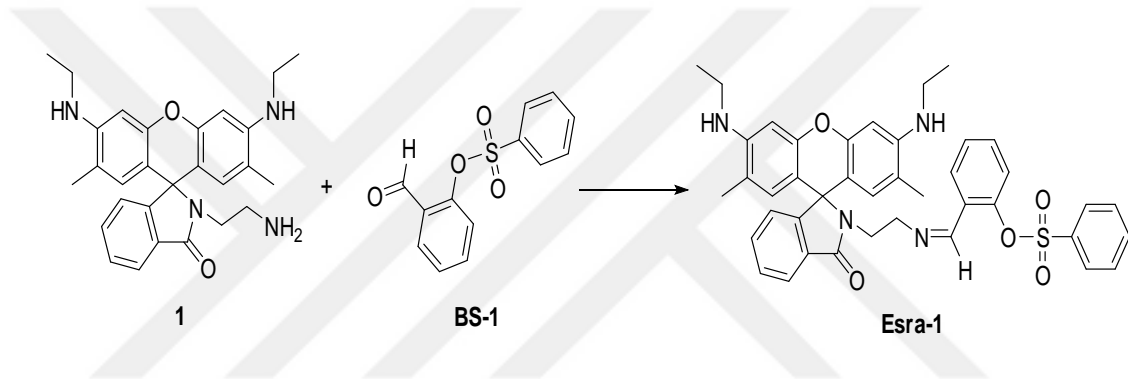
3.4.1. Esra-1 Bile i inin Sentezi

0,21 g (0.3 mol) (1) bile i i 50 mL'lik bir balon i erisine tartılır. Üzerine 20-25 mL civarında metil alkol ilave edilir ve ısıtıcıly manyetik karı tırıcıda çözünlme sa landı. Daha sonra üzerine bir spatölün ucu ile az miktarda *p*-tolüen sülfonik asit (katalizör) eklendi. Bir geri so utucuda ısıtılıp sonra üzerine 0,15 g (0.5 mmol) **BS-1** ilave edildi. Renk, turuncu olarak gözlemlendi. Geri so utucuda kaynamaya bırakıldı. 1 saat sonra filtre ka ıdı ile süzme i lemi yapıldı. 24 saat beklemeye bırakıldı. Çökelti ekinde kristaller gözlemlendi. Eterde yıkama i lemi yapılarak safsızlıklar giderildi. Karı tırıcıda 1 gün bekletildi. Bir nuçe erleninde bir kroze yardımcıyla süzöldü. Elde edilen ürün tartıldı. 153 mg olarak, % 43 verimle elde edildi. 50 C° de etüvde kurutuldu. TLC ile yapılan kontrollerde ba langıç maddelerinden farklı yeni bir bile ik oldu u anla ıldı.

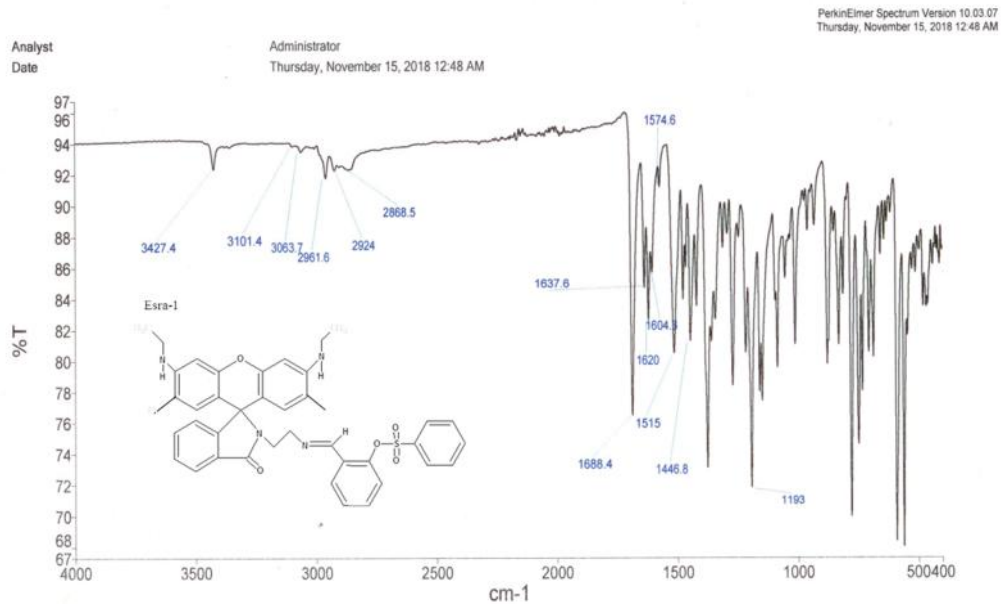
HR-MS spektrumu, ekil 3.5, sentezlenen ürünün kapalı formölünü (M+H⁺ olarak) ortaya koymaktadır (HRMS (ESI) C₄₁H₄₀N₄O₅Si için hesaplanan *m/z*: 700.8451 [M+H]⁺; bulunan 701.28438).



ekil 3.6: Esra-1 bile i inin HR-MS spektrumu.

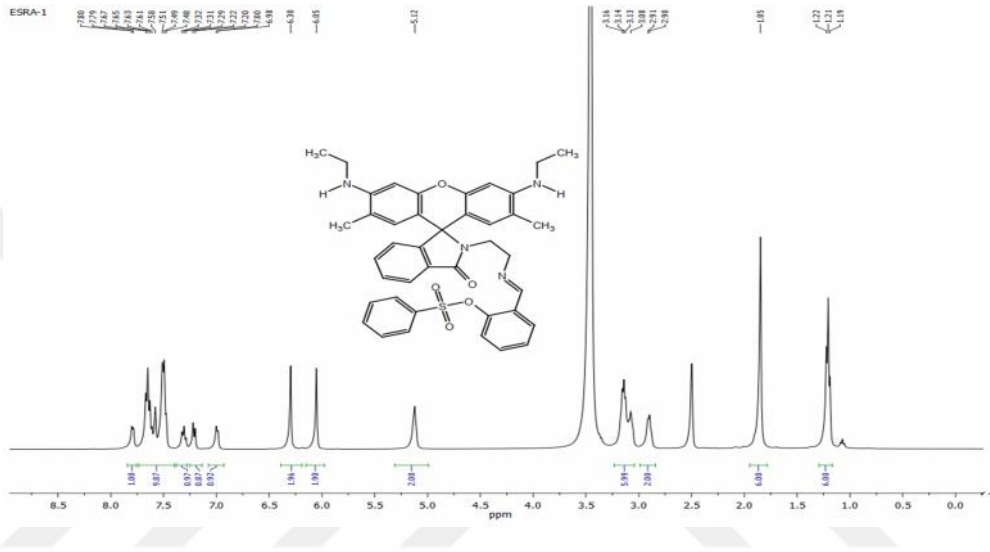


ekil 3.7: Esra-1 Bile i inin Reaksiyon eması



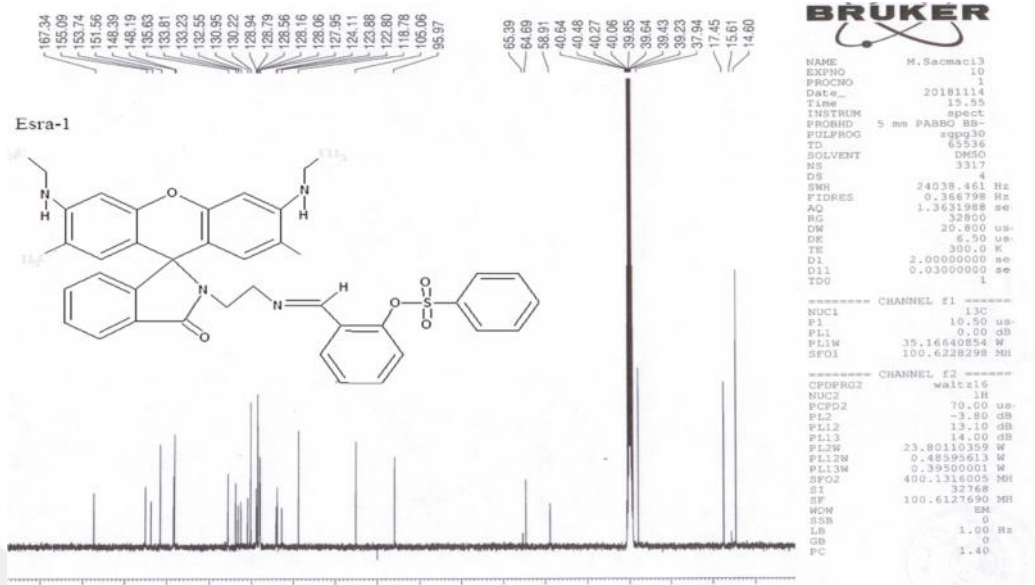
ekil 3.8: Esra-1 Bile i inin IR Spektrumu

Bile i in ATR metodu ile alınmı FT-IR spektrumunda; **Esra-1** bile i inin IR spektrumunda 3427,4 cm^{-1} 'de gözlenen sinyal N-H gerilme titre imine aittir. 3101,4-2888 cm^{-1} 'de gözlenen sinyal aromatik ve alifatik C-H gerilme titre imine aittir. 1666,4 cm^{-1} sinyal yapıdaki karbonil grubuna aittir. 1620 cm^{-1} sinyali C=N, 1574-1515 cm^{-1} C=C titre imlerini göstermektedir.



ekil 3.9: Esra-1 Bile i inin ¹H-NMR Spektrumu

Esra-1 bile i inin DMSO- d_6 'da alınan ¹H-NMR spektrumunda (ekil 3.4.1.4.) verilmi tir. = 7.80-6.93 ppm' de çoklu sinyal grubu aromatik hidrojenleri (Ar-H, C-CH, 18H), = 5,12 ppm'de gözlenen tekli sinyal azot atomuna ba lı ait hidrojenleri (NH, 2H), = 3.16-3.13 ppm'de ve 3.08-2.50 ppm arasında gözlenen ikili sinyal etilendiamin'e ait hidrojenleri (-N-CH₂-CH₂-N-, 4H), 3.28-3.23 ppm'de gözlenen hidrojenler metil atomuna ba lı metilen hidrojenlerini (CH₂-CH₃, 4H), 1.85 ppm de gözlenen tekli sinyal aromatik halkaya ba lı metil hidrojenlerini (CH₃, 6H) ve 1.22-1.19 ppm de gözlenen üçlü sinyal ise metilen grubuna ba lı metil hidrojenlerinin (CH₂-CH₃, 6H) vermi oldu u sinyaldir.



ekil 3.10: Esra-1 Bile i inin ^{13}C -NMR Spektrumu

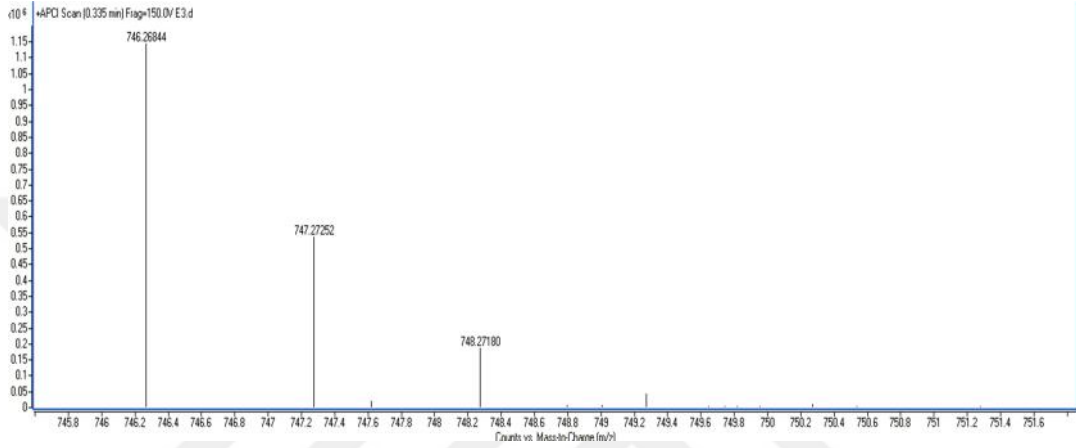
Esra-1 bile i inin $\text{DMSO-}d_6$ de alınan ^{13}C -NMR spektrumu ekil 3.4.1.5' de verilmi tir. = 17.45, 14.60 ppm' de çıkan sinyal, metil gruplarının karbon atomuna, = 39.23 ppm' de çıkan sinyal metil grubuna ba lı CH_2 karbon atomlarına aittir. = 65.39 ve 58.91 ppm' de çıkan sinyaller etilendiamin grubundaki CH_2 karbonuna aittir. = 95.97 ppm' de çıkan sinyal spiro lakton halkasının köprü karbon atomuna ait olan sinyaldir. = 155.09-105.06 ppm aralı ındaki sinyaller, aromatik ve alifatik karbon çifte ba larına aittir. 167.34 ppm' de çıkan sinyal karbonil karbonunu göstermektedir.

3.4.2. Esra-2 Bile i inin Sentezi

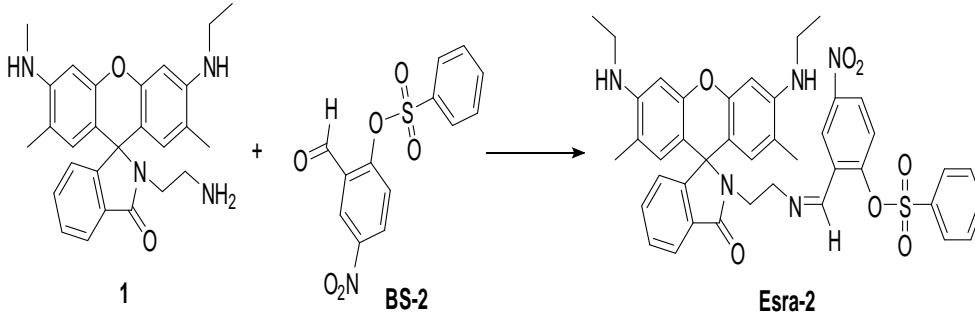
0,46 g (0.6 mmol) (2) bile i i 50 mL' lik bir balon içerisinde tartıldı. Üzerine 20-25 mL civarında metil alkol ilave edildi. Bir ısıtıcıly manyetik karı tırcıda çözünme sa landı. Sonra üzerine spatülün ucu ile az miktarda *p*-toluen sülfonik asit eklendi. Bir geri so utucuda ısıtıldıktan sonra üzerine 0,16 g (0.4 mmol) **BS-2** ilave edildi. Reaksiyon 30-35 dakika sonra gerçekte ti. Balon içerisinde bulanmalar ve çökeltiler olu tu. Renk koyu kavuniçi rengi olarak gözlemlendi. Bir geri so utucuda kaynamaya bırakıldı. 1 saat sonra filtre ka ıdıyla süzme i lemi yapıldı. 24 saat beklemeye bırakıldı. Çökelti ekinde kristaller gözlemlendi. Eterde yıkama i lemi yapılarak safsızlıklar giderildi. Karı tırcıda 1 gün bekletildi. Daha sonra nuçe erleninde bir kroze yardımıyla süzöldü. Elde edilen ürün tartıldı. 220 mg olarak, %

35 verimle elde edildi. 50 C° de etüvde kurutuldu. TLC ile yapılan kontrollerde, Esra-2 bile i inin ba langıç maddelerinden farklı, yeni bir bile ik oldu u anla ıldı.

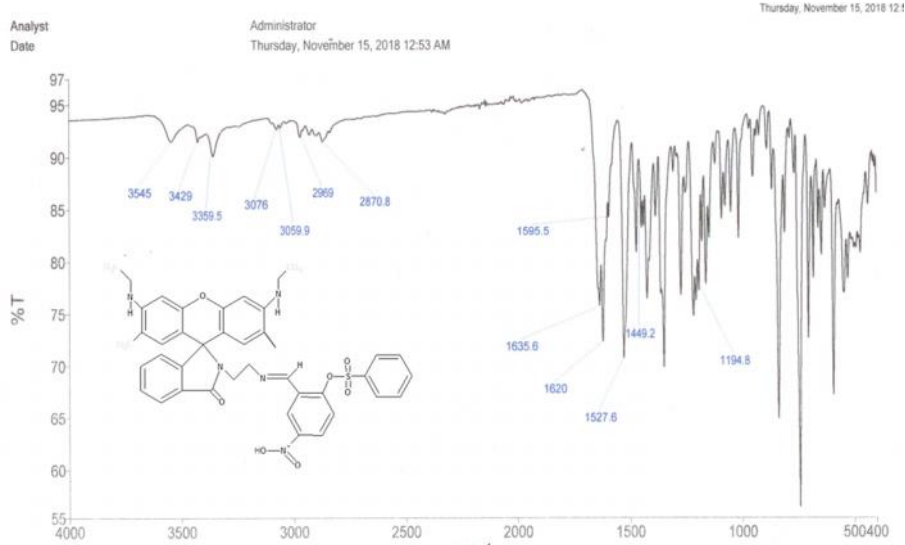
HR-MS spektrumu (ekil 3.4.1.1), sentezlenen ürünün kapalı formülünü (M+H⁺ olarak) göstermektedir. (HR-MS (ESI) C₄₁H₃₉N₅O₇S için hesaplanan m/z: 745.84266 [M+H]⁺; bulunan: 746.26844).



ekil 3.11: Esra-2 bile i inin HR-MS spektrumu.

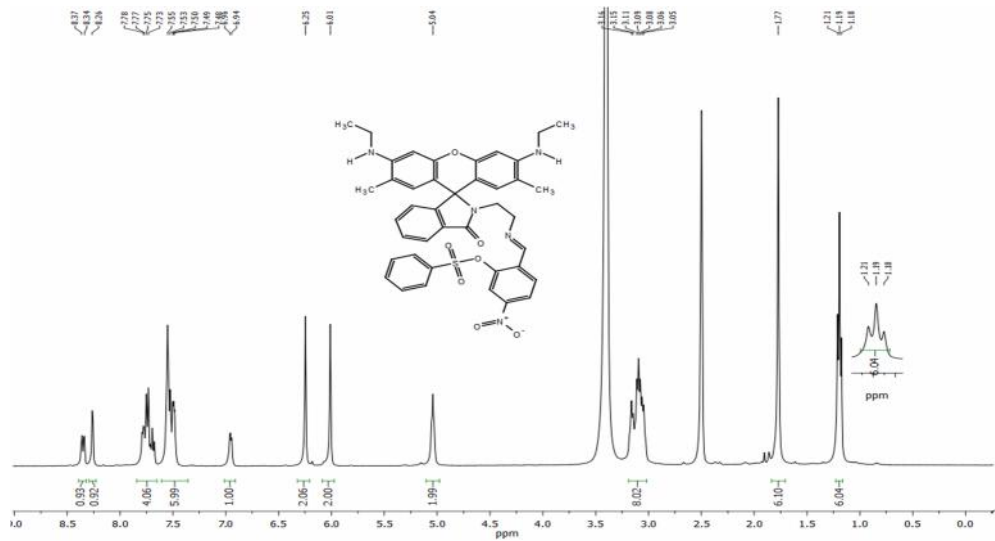


ekil 3.12: Esra-2 Bile i inin Reaksiyon eması



ekil 3.13: Esra-2 Bile i inin IR Spektrumu

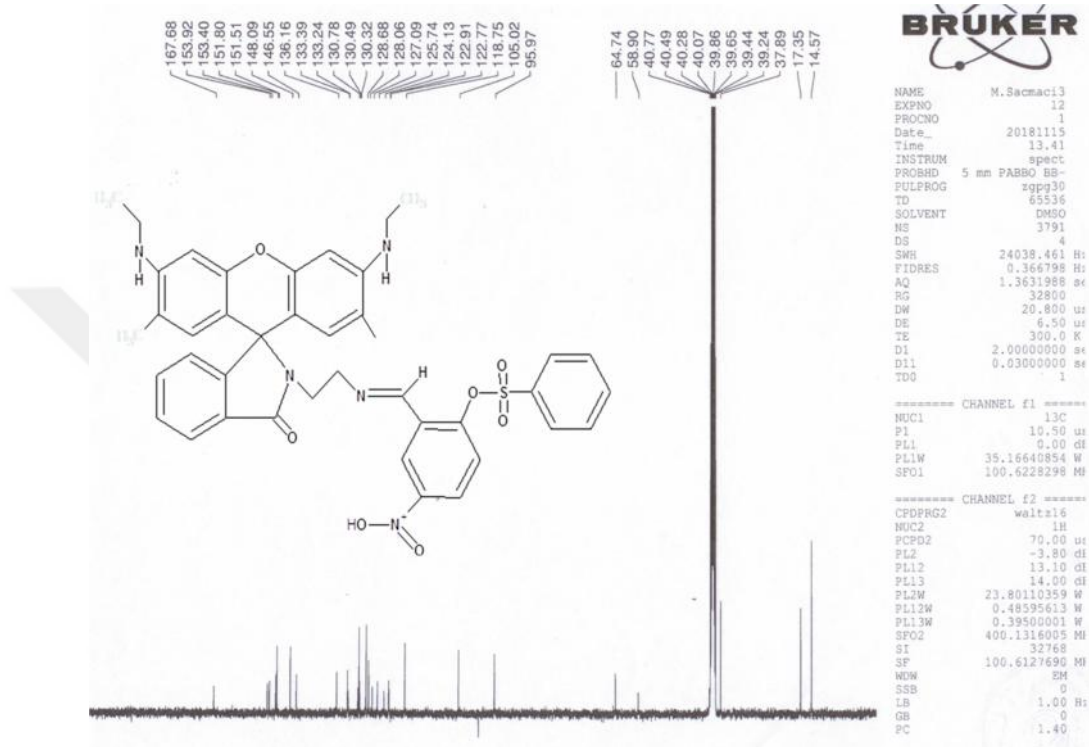
Bile i in ATR metodu ile alınımı FT-IR spektrumunda (ekil 3.11) **Esra-2** bile i inin IR spektrumunda 3545-3359 cm^{-1} 'de gözlenen sinyal N-H sinyali, 3076-2870 cm^{-1} sinyaller aromatik ve alifatik C-H gerilme titre imine aittir. 1635 cm^{-1} sinyal yapıdaki karbonil grubuna aittir. 1620 cm^{-1} sinyali C=N ve 1527-1449 cm^{-1} C=C titre imlerini göstermektedir.



ekil 3.14: Esra-2 Bile i inin $^1\text{H-NMR}$ Spektrumu

Esra-2 bile i inin $\text{DMSO-}d_6$ 'da alınan $^1\text{H-NMR}$ spektrumunda (ekil 3.13.) verilmiştir. = 8.37-6.01 ppm' de çoklu sinyal grubu aromatik hidrojenleri (Ar-H,C-CH,17H), = 5.04 ppm'de gözlenen sinyaller azot atomuna ba lı hidrojenleri (NH, 2H), = 3.16-3.05 ppm arasında gözlenen sinyaller etilendiamin'e ait

hidrojenleri ($\text{CH}_2\text{-CH}_2$, 4H) ve metil atomuna ba lı metilen hidrojenleri ($\text{CH}_2\text{-CH}_3$, 4H), 1,27 ppm de gözlenen tekli sinyal aromatik halkaya ba lı metil hidrojenlerini (CH_3 , 6H) ve 1,21-1,18 ppm de gözlenen üçlü sinyal ise metilen grubuna ba lı metil hidrojenlerin ($\text{CH}_2\text{-CH}_3$, 6H) vermi oldu u sinyaldir.



ekil 3.15: Esra-2 Bile i inin ^{13}C -NMR Spektrumu

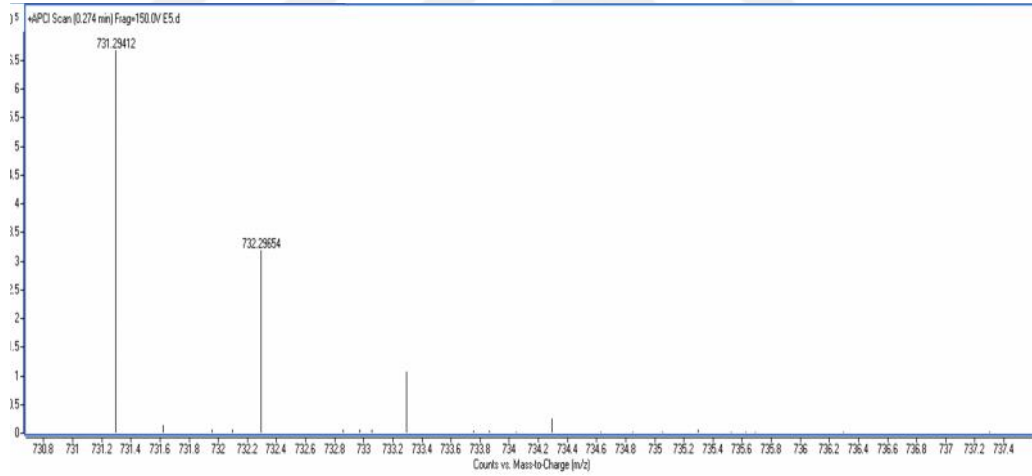
Esra-2 bile i inin $\text{DMSO-}d_6$ de alınan ^{13}C -NMR spektrumu (ekil 3.14) verilmi tir. = 40.77-39.86 ppm aralı ndaki sinyaller $\text{DMSO}d_6$ çözücüsüne ait sinyallerdir. = 17.35-14.57 ppm'de çıkan sinyal metil gruplarının karbon atomuna aittir. = 37.89 ppm'de çıkan sinyal metil grubuna ba lı CH_2 karbon atomlarına aittir. = 64.7 ve 58.9 ppm'de çıkan sinyaller etilendiamin grubundaki CH_2 karbonuna aittir. = 95.97 ppm'de çıkan sinyal spiro lakton halkasının köprü karbon atomuna ait olan sinyaldir. = 153.92-105.92 ppm aralı ndaki sinyaller aromatik ve alifatik karbon çifte ba larına aittir. 167.68 ppm'de çıkan sinyal, karbonil karbonunu göstermektedir.

3.4.3. Esra-3 Bile i inin Sentezi

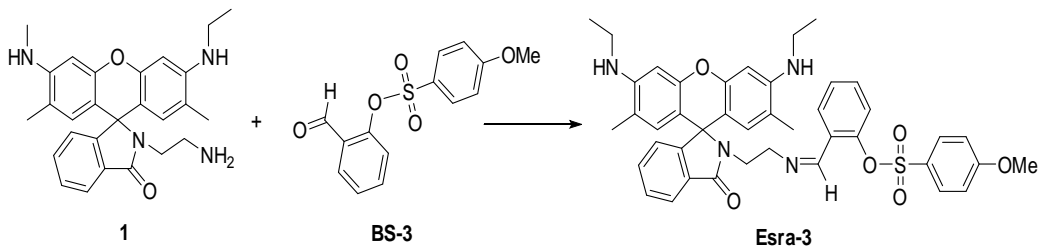
0,23 g (0.3 mmol) (**1**)bile i i 50 mL'lik bir balon i çerisine tartılır. Üzerine 20-25 mL civarında metil alkol ilave edilir. Çözünme oda ko ullarında sa lanmadı. Bu nedenle

ısıtıcılı manyetik karı tırcıda çözüne sa landı. Sonra üzerine spatülün ucu ile az miktarda *p*-toluen sülfonik asit eklendi. Bir geri so utucuda ısıtılıp sonra üzerine 0,146 g (0.4 mmol) **BS-3** ilave edildi. Çözüne gerçekte ti. Renk açık kahve olarak gözlemlendi. Geri so utucuda kaynamaya bırakıldı. 1 saat sonra filtre ka ıdıyla süzme i lemi yapıldı. 24 saat beklemeye bırakıldı.Çözücüsü uzakla mı ya ımsı bir ürün elde edildi. Eterde yıkama i lemi yapılarak safsızlıklar giderildi. Karı tırcıda 1 gün bekletildi. Daha sonra nuçe erleninde bir kroze yardımıyla süzöldü. Elde edilen ürün tartıldı. 300 mg olarak, % 75 verimle elde edildi. 50 C° de etüvde kurutuldu. TLC ile yapılan kontrollerde ba langıç maddelerinden farklı yeni bir bile ik oldu u anla ıldı.

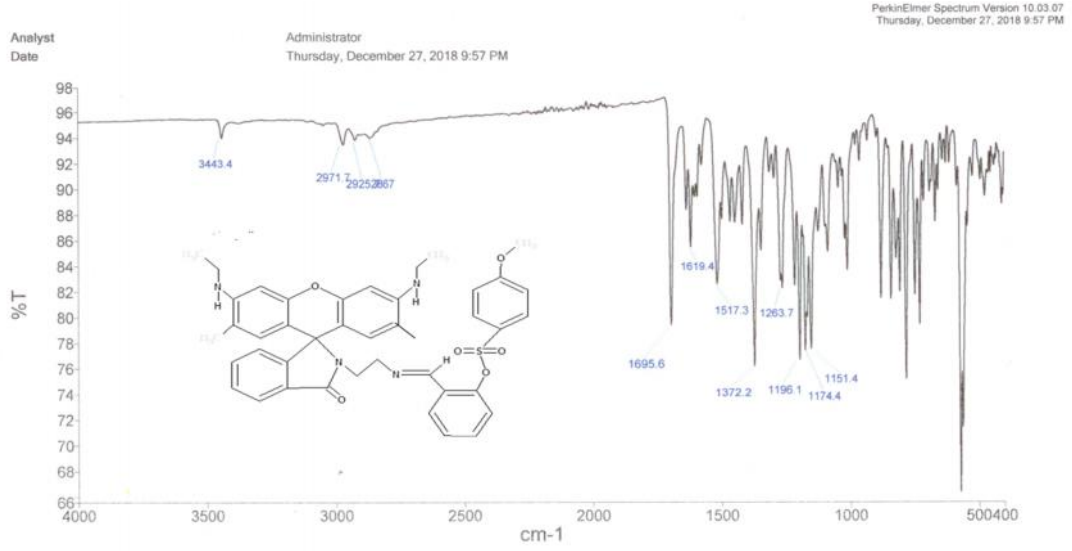
HR-MS spektrumu (ekil 3.15), sentezlenen ürünün kapalı formülünü ($M+H^+$ olarak) göstermektedir. (HR-MS (ESI) $C_4H_{42}N_4O_6Si$ için hesaplanan m/z : 730.87108 [$M+H$] $^+$; bulunan 731.29412).



ekil 3.16: Esra-3 Bile i inin HR-MS spektrumu.

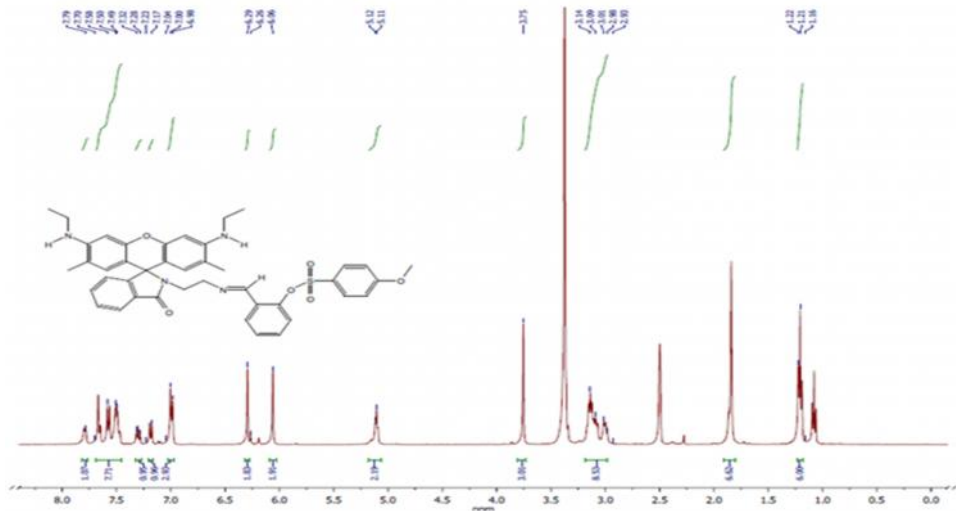


ekil 3.17: Esra-3 Bile i inin Reaksiyon eması



ekil 3.18: Esra-3 Bile i inin IR Spektrumu

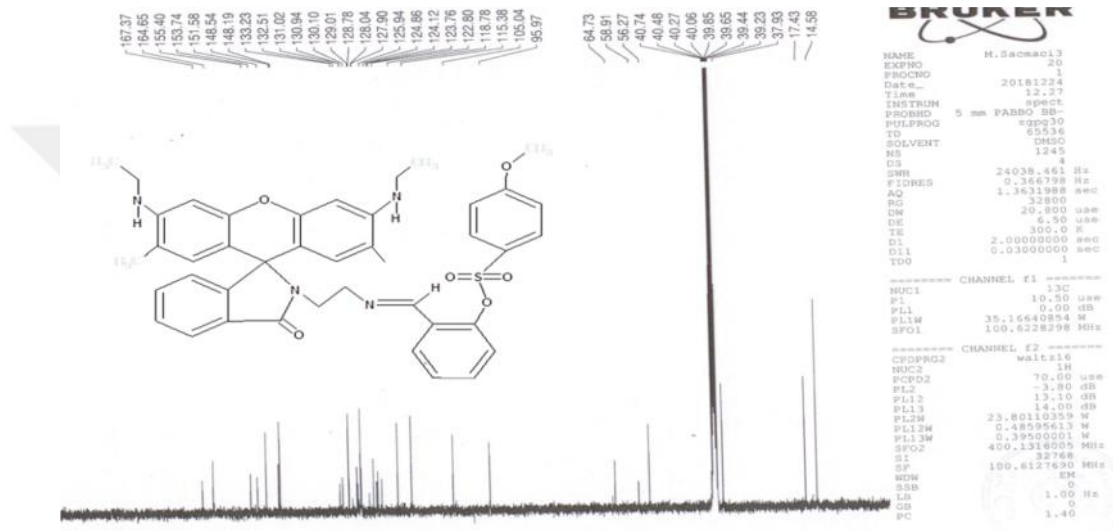
Bile i in ATR metodu ile alınımı FT-IR spektrumunda (ekil 3.17), **Esra-3** bile i inin IR spektrumunda 3443 cm^{-1} 'de gözlenen sinyal N-H sinyali, $2971\text{-}2925\text{ cm}^{-1}$ sinyaller aromatik ve alifatik C-H gerilme titre imine aittir. 1695 cm^{-1} sinyali yapıdaki karbonil grubuna aittir. 1619 cm^{-1} sinyali C=N ve 1517 cm^{-1} sinyali C=C titre imlerini göstermektedir.



ekil 3.19: Esra-3 Bile i inin $^1\text{H-NMR}$ Spektrumu

Esra-3 bile i inin $\text{DMSO-}d_6$ 'da alınan $^1\text{H-NMR}$ spektrumunda (ekil 3.16.) verilmiştir. $7.79\text{-}6.98\text{ ppm}$ ' de çoklu sinyal grubu aromatik hidrojenleri (Ar-H,C-

CH,18H), = 5,12-5.11 ppm'de gözlenen sinyaller azot atomuna ba lı ait hidrojenleri (NH, 2H), = 3.75 ppm arasında gözlenen sinyaller metoksi grubuna ait hidrojenleri (O-CH₃, 3H), 3.14-3.93 ppm'de gözlenen protonlar etilendiamin'e ait hidrojenleri (CH₂-CH₂, 4H) ve metil atomuna ba lı metilen hidrojenlerini (CH₂-CH₃, 4H), 1,85 ppm de gözlenen tekli sinyal aromatik halkaya ba lı metil hidrojenlerini (CH₃, 6H) ve 1,22-1,16 ppm de gözlenen üçlü sinyal ise metilen grubuna ba lı metil hidrojenlerinin (CH₂-CH₃, 6H) vermi oldu u sinyaldir.



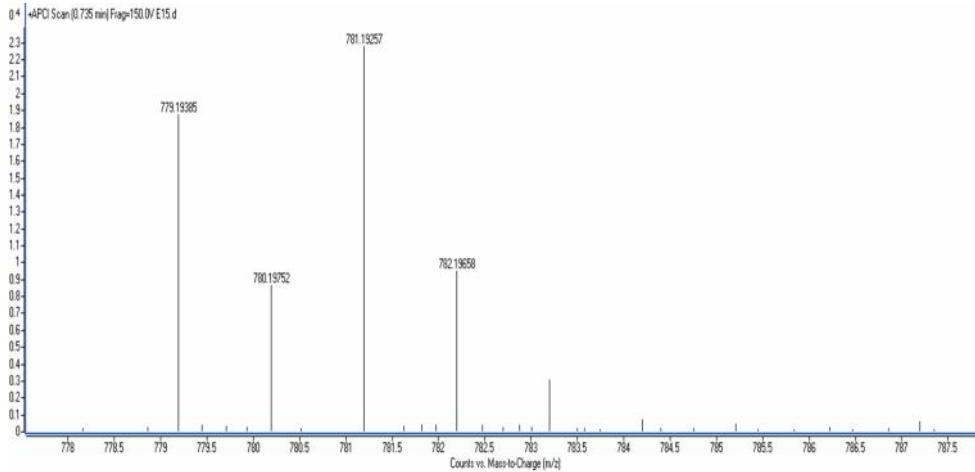
ekil 3.20: Esra-3 Bile i inin ¹³C-NMR Spektrumu

Esra-3 bile i inin DMSO-*d*₆de alınan¹³C-NMR spektrumu verilmi tir. = 40.74-39.85 ppm aralı ndaki sinyaller DMSO-*d*₆ çözücüsüne ait sinyallerdir. Spektrumdaki sinyaller ACD-Labs paket programı yardımıyla yorumlanmı tir. = 14.58, 17.43 ppm'de çıkan sinyal metil gruplarının karbon atomuna, = 37.93 ppm'de çıkan sinyal metil grubuna ba lı CH₂ karbon atomlarına aittir. = 64.73 ve 58.91 ppm'de çıkan sinyaller etilendiamin grubundaki CH₂ karbonuna aittir. = 56.27 ppm'de çıkan sinyal metoksi grubuna ba lı OCH₃ karbon atomuna aittir. = 95.97 ppm'de çıkan sinyal spiro lakton halkasının köprü karbon atomuna ait olan sinyaldir. = 164.65-105.4 ppm aralı ndaki sinyaller aromatik ve alifatik karbon çifte ba larına aittir. 167.37 ppm'de çıkan sinyal karbonil karbonunu temsil etmektedir.

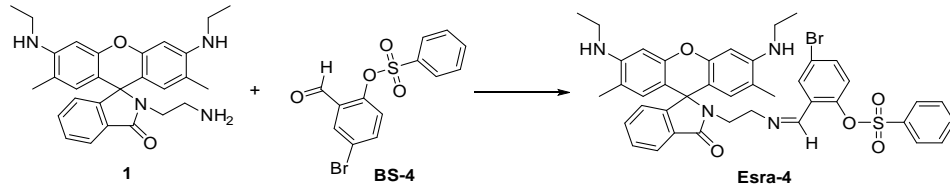
3.4.4. Esra-4 Bile i inin Sentezi

0,23 g (0.2 mmol) (1) bile i i 50 mL'lik bir balon ierisine tartıldı. Üzerine 20-25 mL civarında metil alkol ilave edildi. Bir ısıtıcıly manyetik karı tırcıda çözünlme sa landı. Sonra üzerine spatülün ucu ile az miktarda *p*-toluen sülfonik asit eklendi. Bir geri so utucuda ısıtılıp, üzerine 0,17 g (0.5 mmol) **BS-4** ilave edildi. Çözünlme gerçekte ti. Renk kahverengi olarak gözlemlendi. Bir geri so utucuda kaynamaya bırakıldı. 1 saat sonra filtre ka ıdıyla süzme i lemi yapıldı. 24 saat beklemeye bırakıldı. Çözücü ortamdan uzakla tıldı. Olu an çökeltiye eterde yıkama i lemi yapılarak safsızlıklar giderildi. Karı tırcıda 1 gün bekletildi. Daha sonra nuçe erleninde bir kroze yardımıyla süzöldü. Elde edilen ürün tartıldı. 326 mg olarak, %81 verimle elde edildi. 50 C° de etüvde kurutuldu. TLC ile yapılan kontrollerde ba langıç maddelerinden farklı yeni bir bile ik oldu u anla ıldı.

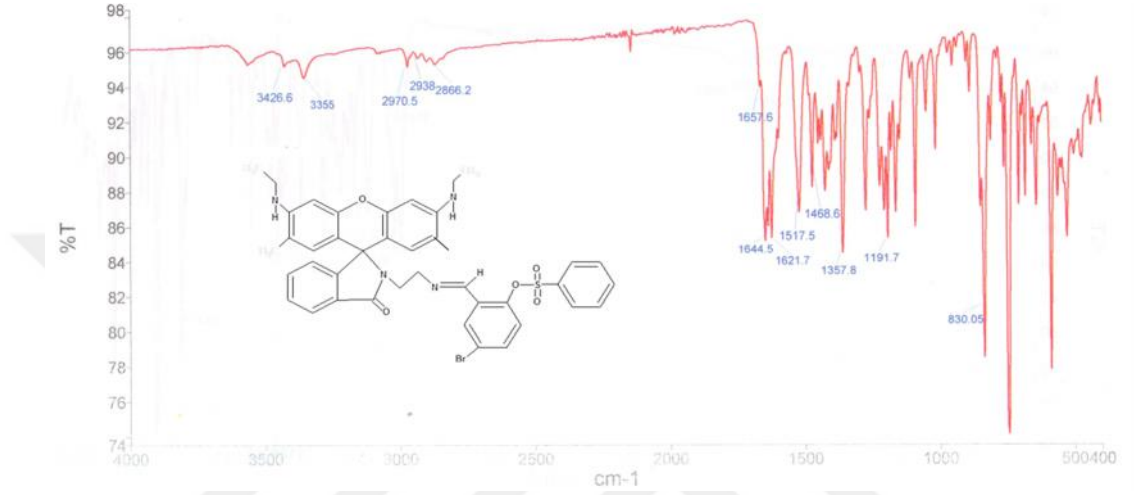
HR-MS spektrumu, ekil 3.20, sentezlenen ürünün kapalı formülünü (M+H⁺ olarak) ortaya koymaktadır (HR-MS (ESI) C₄₁H₃₉BrN₄O₅Si için hesaplanan *m/z*: 779.74116 [M+H]⁺; bulunan: 780.19385).



ekil 3.21: Esra-4 Bile i inin HR-MS spektrumu.

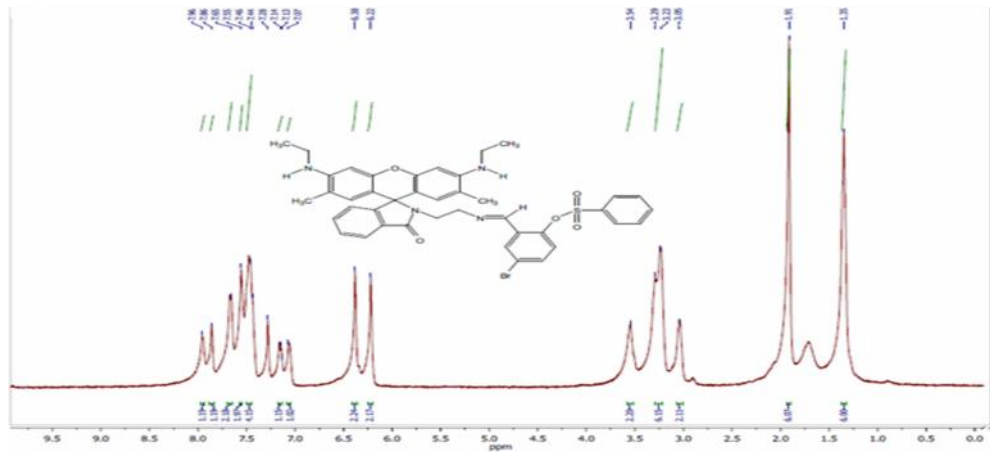


ekil 3.22: Esra-4 Bile i inin Reaksiyon eması



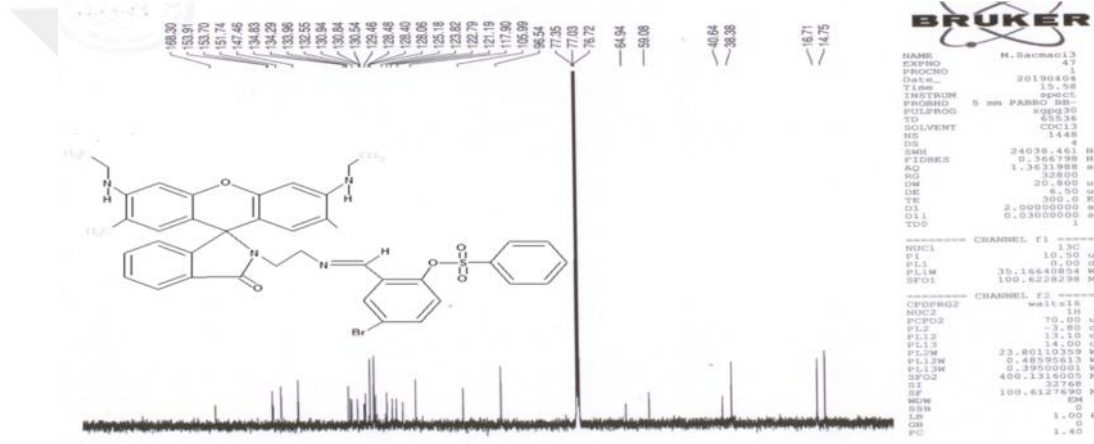
ekil 3.23: Esra-4 Bile i inin IR Spektrumu

Bile i in ATR metodu ile alınımı FT-IR spektrumunda **Esra-4** bile i inin IR spektrumunda 3426-3355 cm⁻¹ de gözlenen N-H sinyaline aittir. 2970-2866 cm⁻¹ de gözlenen sinyaller aromatik ve alifatik C-H gerilme titre imine aittir. 1657 cm⁻¹ sinyaller moleküldeki karbonil grubuna aittir. 1644 cm⁻¹ sinyali C=N ve 1621-1517 cm⁻¹ C=C titre imlerini göstermektedir.



ekil 3.24: Esra-4 Bile i inin ¹H-NMR Spektrumu

Esra-4 bile i inin DMSO- d_6 'da alınan $^1\text{H-NMR}$ spektrumunda (ekil 3.23) verilmi tir. $\delta = 7.96\text{-}6.22$ ppm' de çoklu sinyal grubu aromatik hidrojenleri (Ar-H,C-CH,18H) göstermektedir. $\delta = 3.54$ ppm'de gözlenen sinyaller azot atomuna ba lı ait hidrojenleri (NH, 2H)göstermektedir. $\delta = 3.29\text{-}3.05$ ppm'de ppm arasında gözlenen sinyaller etilendiamin'e ait hidrojenleri (CH₂-CH₂, 4H) göstermektedir. 3,28-3,23 ppm'de gözlenen protonlar metil atomuna ba lı metilen hidrojenlerini (CH₂-CH₃, 4H) göstermektedir. 1,91 ppm de gözlenen tekli sinyal aromatik halkaya ba lı metil hidrojenlerini (CH₃, 6H) göstermektedir. 1,35 ppm de gözlenen üçlü sinyal ise metilen grubuna ba lı metil hidrojenlerinin (CH₂-CH₃, 6H) sinyalidir.



ekil 3.25: Esra-4 Bile i inin $^{13}\text{C-NMR}$ Spektrumu

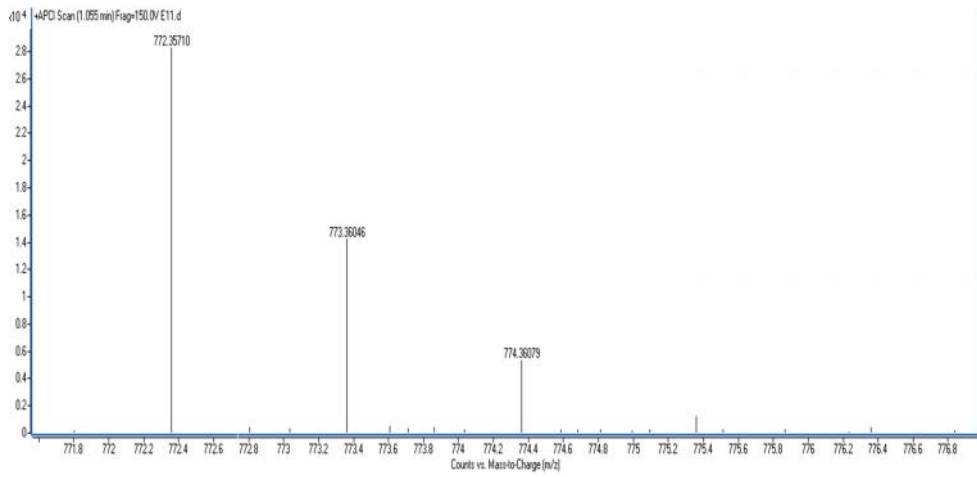
Esra-4 bile i inin DMSO- d_6 'da alınan $^{13}\text{C-NMR}$ spektrumu (ekil 3.24) verilmi tir. $\delta = 14.75, 16.71$ ppm'de çıkan sinyal metil gruplarının karbon atomuna aittir. $\delta = 38.8$ ppm'de çıkan sinyal metil grubuna ba lı CH₂ karbon atomlarına aittir. $\delta = 64.94$ ve 40.64 ppm'de çıkan sinyalleretilendiamin grubundaki CH₂ karbonuna aittir. $\delta = 96.54$ ppm'de çıkan sinyal spirolakton halkasının köprü karbon atomuna ait olan sinyaldir. $\delta = 153.91\text{-}105.99$ ppm aralı ındaki sinyaller aromatik ve alifatik karbon çifte ba larına aittir. 163.3 ppm'de çıkan sinyal karbonil karbonunu göstermektedir.

3.4.5. Esra-5 Bile i inin Sentezi

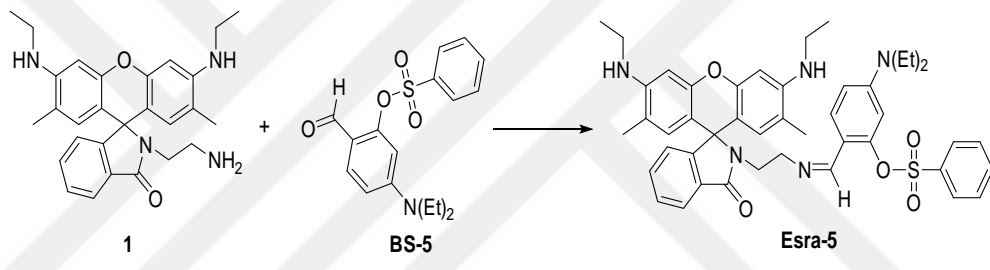
0,12 g (0.1 mmol) (1) bile i i 50 mL'lik bir balon içerisine tartıldı. Üzerine 20-25 mL civarında metil alkol ilave edildi. Bir ısıtıcılı manyetik karı tırcıda çözünme sa landı. Sonra üzerine spatülün ucu ile az miktarda *p*-toluen sülfonik asit eklendi. Bir geri so utucuda ısıtılıp, üzerine 0,085 g (0.2 mmol) **BS-5** ilave edildi. Bir geri

so utucuda kaynamaya bırakıldı. 1 saat sonra filtre ka ıdıyla süzme i lemi yapıldı. 24 saat beklemeye bırakıldı. Ya ımsı bir çökelti elde edildi. Eterde yıkama i lemi yapılarak safsızlıklar giderildi. Karı tırcıda 1 gün bekletildi. Daha sonra nuçe erleninde bir kroze yardımıyla süzıldı. Elde edilen ürün, hassas terazide tartıldı. 100 mg olarak, % 50 verimle elde edildi. 50 C° de etüvde kurutuldu. TLC ile yapılan kontrollerde Esra-5 bile i inin, ba langıç maddelerinden farklı yeni bir bile ik oldu u anla ıldı.

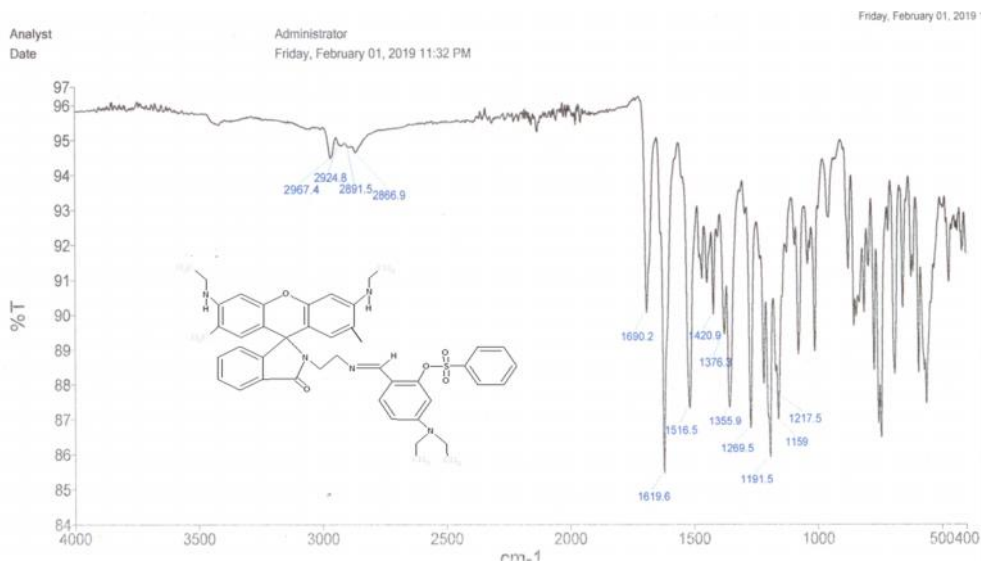
HR-MS spektrumu, ekil 3.25, sentezlenen ürünün kapalı formülünü (M+H⁺ olarak) göstermektedir. (HR-MS (ESI) C₄₅H₄₉N₅O₅Si için hesaplanan *m/z*: 771.96606 [M+H]⁺; bulunan: 772.35710).



ekil 3.26: Esra-5 Bile i inin HR-MS spektrumu.

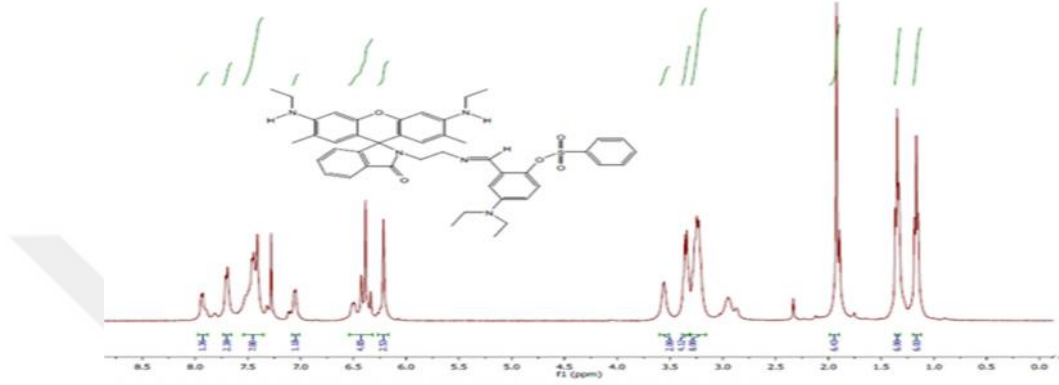


ekil 3.27: Esra-5 Bile i inin Reaksiyon eması



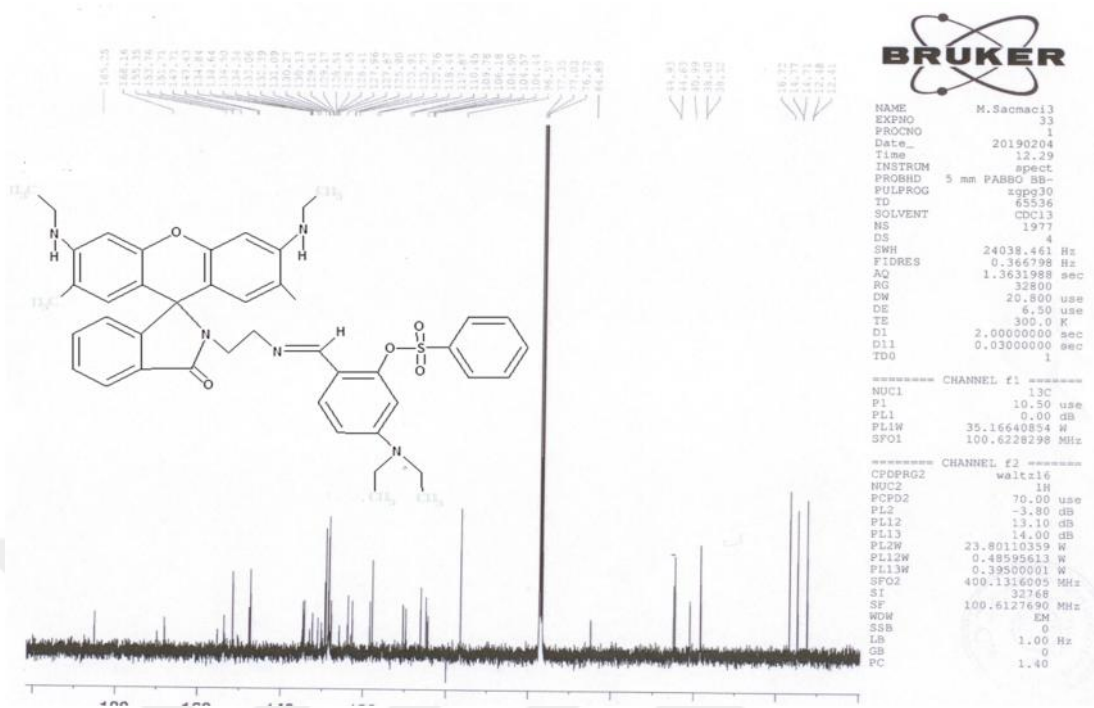
ekil 3.28: Esra-5 Bile i inin IR Spektrumu

Bile i in ATR metodu ile alınmı FT-IR spektrumunda **Esra-5** bile i inin IR spektrumunda 2967-2866 cm^{-1} 'de gözlenen sinyaller aromatik ve alifatik C-H gerilme titre imineaittir. 1690 cm^{-1} sinyaller moleküldeki karbonil grubuna ve 1619-1516 cm^{-1} C=C titre imlerineaittir.



ekil 3.29: Esra-5 Bile i inin $^1\text{H-NMR}$ Spektrumu

Esra-5 bile i inin CDCl_3 'de alınan $^1\text{H-NMR}$ spektrumu (ekil 3.27) verilmi tir. Çoklu sinyal grubu aromatik ve alifatik hidrojenleri (Ar-H, C=CH, 17H) göstermektedir. Görülen tekli sinyal aromatik halkaya ba lı metil hidrojenlerini (CH_3 , 6H) göstermektedir. Görülen ikili sinyal ise metilen grubuna ba lı metil hidrojenlerinin ($\text{CH}_2\text{-CH}_3$, 6H) sinyalidir.



ekil 3.30: Esra-5 Bile i inin ^{13}C -NMR Spektrumu

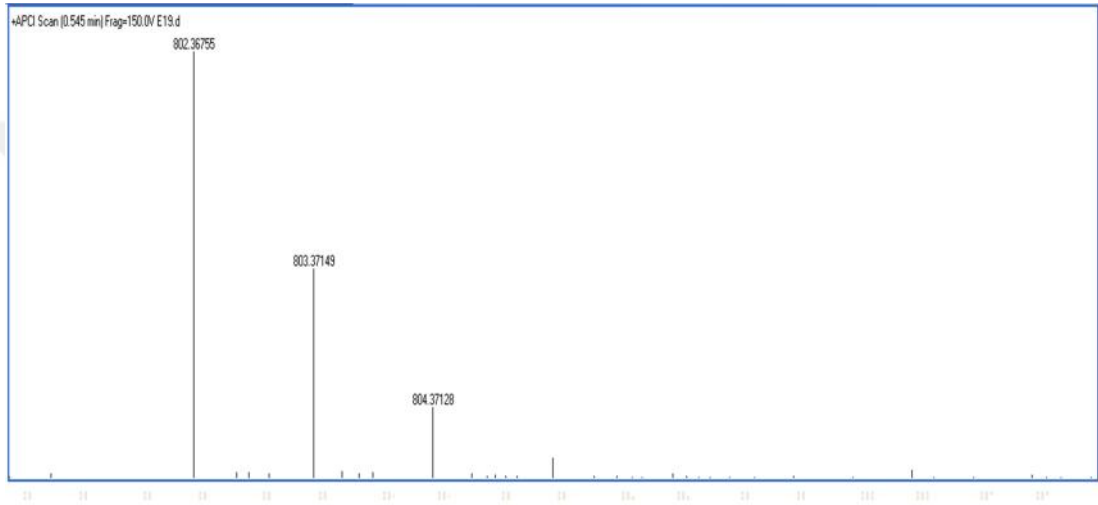
Esra-5 bile i inin CDCl_3 'de alınan ^{13}C -NMR spektrumu verilmi tir. = 77.35,76.72 ppm aralı ındaki sinyaller CDCl_3 çözücüsüne ait sinyallerdir. = 14.77, 14.71 ppm'de çıkan sinyal metil gruplarının karbon atomuna, = 38.40,38.32 ppm'de çıkan sinyal metil grubuna ba lı CH_2 karbon atomlarına aittir. = 64.89 ve 44.93 ppm'de çıkan sinyalleretilendiamin grubundaki CH_2 karbonuna aittir. = 96.57 ppm'de çıkan sinyal spiro lakton halkasının köprü karbon atomuna ait olan sinyaldir. = 168.16-104.44 ppm aralı ındaki sinyaller aromatik ve alifatik karbon çift ba larına aittir. 185.35 ppm'de çıkan sinyal karbonil karbonunu temsil etmektedir.

3.4.6. Esra-6 Bile i inin Sentezi

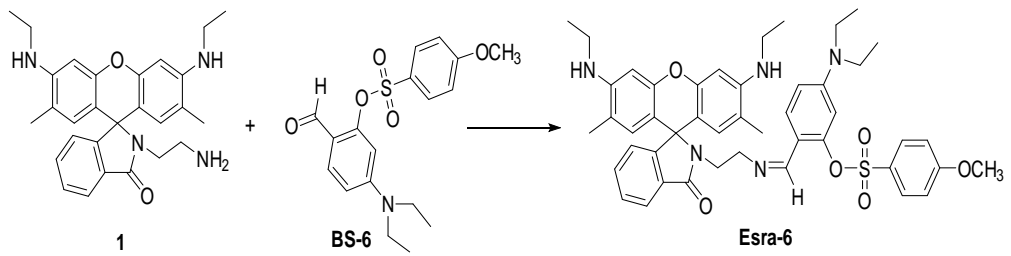
0,23 g (0.2 mmol) **(1)** bile i i 50 mL'lik bir balon içerisinde tartıldı. Üzerine 20-25 mL civarında metil alkol ilave edildi. Bir ısıtıcılı manyetik karı tırcıda çözümlenme sa landı. Sonra üzerine spatülün ucu ile az miktarda *p*-toluen sülfonik asit eklendi. Bir geri so utucuda ısıtılıp üzerine 0,18 g (0.4 mmol) **BS-6** ilave edildi. Çözünme gerçekleşti. Geri so utucuda kaynamaya bırakıldı. 1 saat sonra filtre ka ıdıyla süzme i lemi yapıldı. 24 saat beklemeye bırakıldı. Çökelti ekinde kristaller gözlemlendi. Eterde yıkama i lemi yapılarak safsızlıklar giderildi. Karı tırcıda 24 saat bekletildi. Daha sonra vakumda bir nuçe erleninde, bir kroze yardımıyla süzüldü. Elde edilen

ürün tartıldı. 300 mg olarak, % 75 verimle elde edildi. 50 C° de etüvde kurutuldu. TLC ile yapılan kontrollerde ba langıç maddelerinden farklı yeni bir bile ik oldu u anla ıldı.

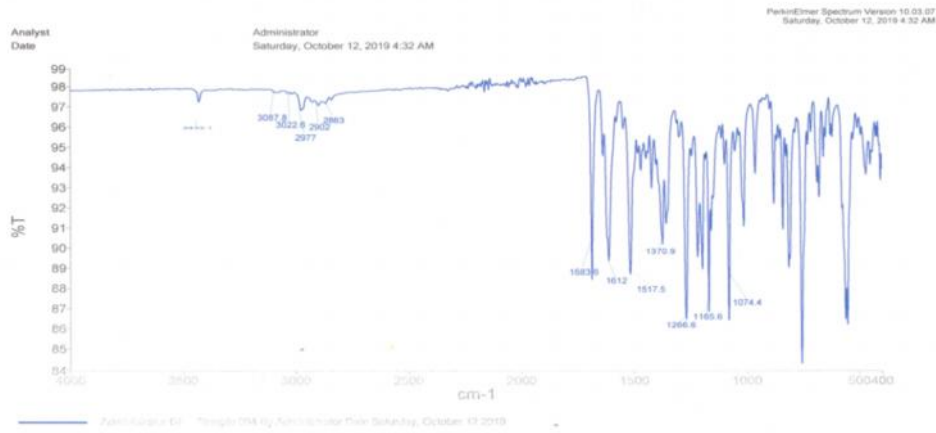
HR-MS spektrumu, ekil 3.29, sentezlenen ürünün kapalı formülünü (M+H⁺ olarak) ortaya koymaktadır (HR-MS (ESI) C₄₆H₅₁N₅O₆Si için hesaplanan m/z: 771.96606 [M+H]⁺; bulunan: 772.35710).



ekil 3.31: Esra-6 Bile i inin HR-MS spektrumu.

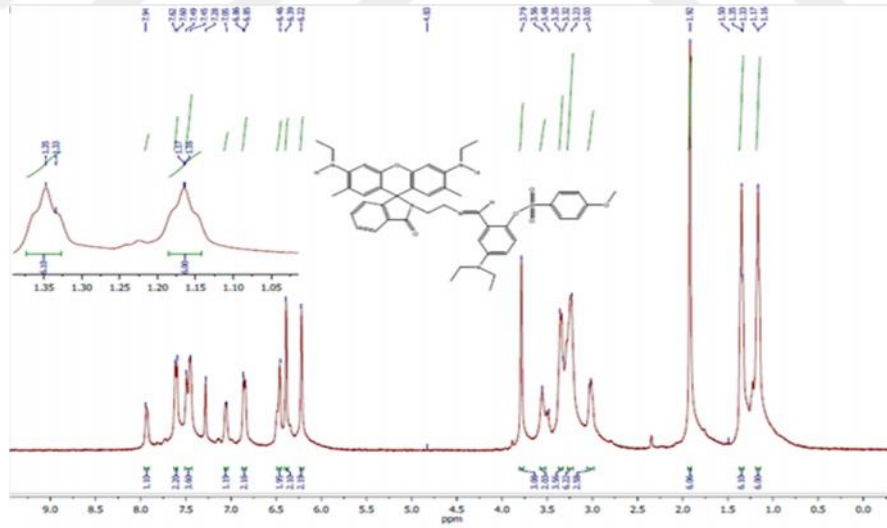


ekil 3.32: Esra-6 Bile i inin Reaksiyon eması



ekil 3.33: Esra-6 Bile i inin IR Spektrumu

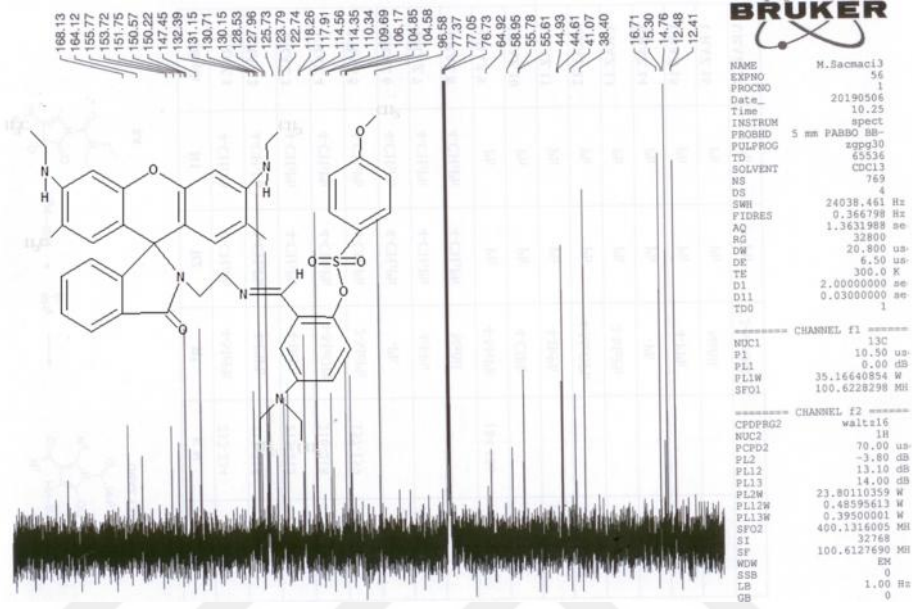
Bile i in ATR metodu ile alınmı FT-IR spektrumunda **Esra-6** bile i inin IR spektrumunda 2973-2869 cm^{-1} 'de gözlenen sinyaller aromatik ve alifatik C-H gerilme titre imine, 1689 cm^{-1} sinyaller moleküldeki karbonil grubuna, 1631 cm^{-1} sinyali C=N ve 1612-1514 cm^{-1} C=C titre imlerini temsil etmektedir.



ekil 3.34: Esra-6 Bile i inin $^1\text{H-NMR}$ Spektrumu

Esra-6 bile i inin CDCl_3 'da alınan $^1\text{H-NMR}$ spektrumunda (ekil 3.31) verilmi tir. = 7.94-6.22 ppm' de çoklu sinyal grubu aromatik hidrojenleri (Ar-H,C-CH,17H), = 3.79 ppm'de gözlenen sinyaller azot atomuna ba lı ait hidrojenleri (NH, 2H), = 3,56-3,32 ppm'de gözlenen sinyaller metilen (CH_2),1,92 ppm de gözlenen tekli

sinyal aromatik halkaya ba lı metil hidrojenlerini (CH_3 , 6H) ve 1,17-1,06 ppm de gözlenen tekli sinyal ise metilen grubuna ba lı metil hidrojenlerinin ($\text{CH}_2\text{-CH}_3$, 6H) vermi oldu u sinyaldir.



ekil 3.35: Esra-6 Bile i inin ^{13}C -NMR Spektrumu

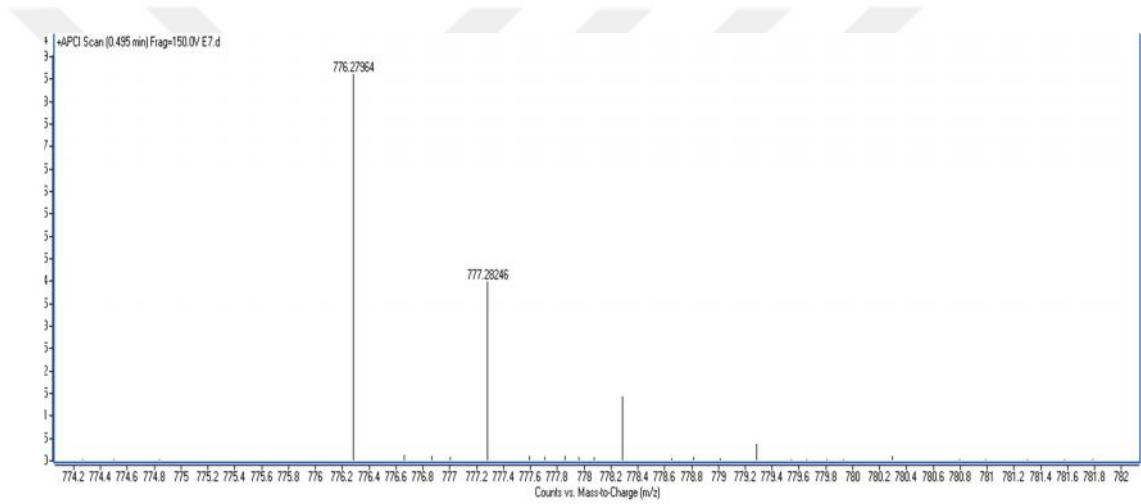
Esra-6 bile i inin CDCl_3 'de alınan ^{13}C -NMR spektrumu verilmi tir. = 77.37,776.73 ppm aralı ndaki sinyaller CDCl_3 çözücüsüne ait sinyallerdir. = 14.76, 16.71 ppm'de çıkan sinyal metil gruplarının karbon atomuna, = 38.40 ppm'de çıkan sinyal metil grubuna ba lı CH_2 karbon atomlarına aittir. = 64.92 ve 41.07 ppm'de çıkan sinyaller etilendiamin grubundaki CH_2 karbonuna aittir. = 96.58 ppm'de çıkan sinyal spirolakton halkasının köprü karbon atomuna ait olan sinyaldir. = 164.12-104.58 ppm aralı ndaki sinyaller aromatik ve alifatik karbon çifte ba larına aittir. 168.13 ppm'de çıkan sinyal karbonil karbonunu temsil etmektedir.

3.4.7. Esra-7 Bile i inin Sentezi

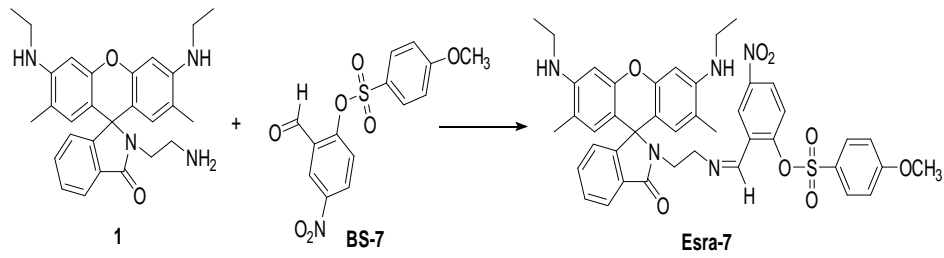
0,23 g (0.2 mmol) (1) bile i i 50 mL'lik bir balon içerisinde tartıldı. Üzerine 20-25 mL civarında metil alkol ilave edildi. Bir ısıtıcılı manyetik karı tırıcıda çözünme sa landı. Sonra üzerine spatülün ucu ile az miktarda *p*-toluen sülfonik asit eklendi. Bir geri so utucuda ısıtılıp sonra üzerine 0,17 g (0.2 mmol) **BS-7** ilave edildi. Çözünme gerçekte ti. Renk açık kahve olarak gözlemlendi. Geri so utucuda

kaynamaya bırakıldı. 1 saat sonra filtre kağıdıyla süzme işlemi yapıldı. 24 saat beklemeye bırakıldı. Çökelti halinde kristaller gözlemlendi. Eterde yıkama işlemi yapılarak safsızlıklar giderildi. Karıştırıcıda 24 saat bekletildi. Daha sonra vakumda bir nüçe erleninde bir kroze yardımıyla süzüldü. Elde edilen ürün tartıldı. 254 mg olarak, % 64 verimle elde edildi. 50 C°'de etüvde kurutuldu. TLC ile yapılan kontrollerde başlangıç maddelerinden farklı yeni bir bileşik bulunduğunu anlaşıldı.

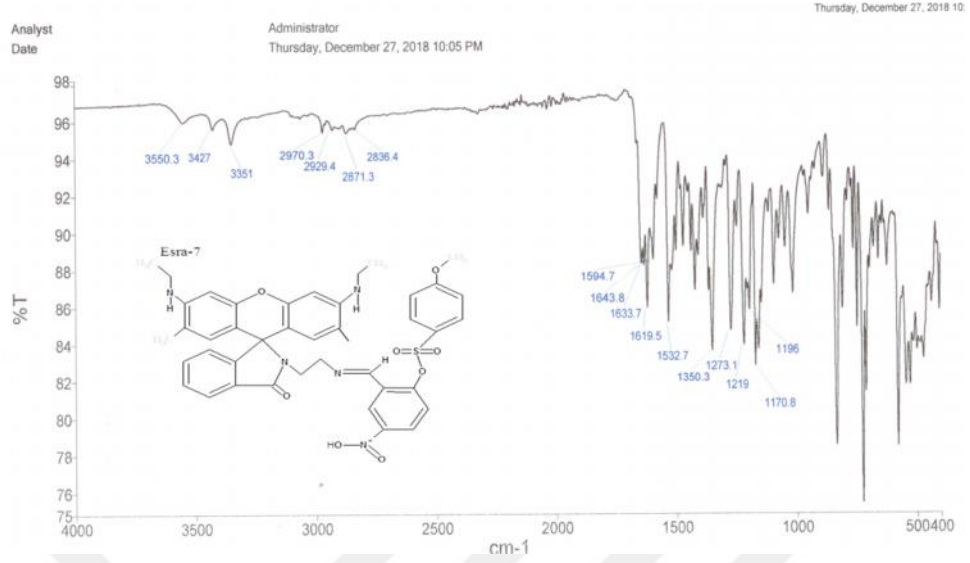
HR-MS spektrumu, ekil 3.4.7.1, sentezlenen ürünün kapalı formülünü ($M+H^+$ olarak) ortaya koymaktadır (HR-MS (ESI) $C_{42}H_{41}N_5O_8$ için hesaplanan m/z : 775.86864 [$M+H$] $^+$; bulunan: 776.27964).



ekil 3.36: Esra-7 Bileşiminin HR-MS spektrumu.

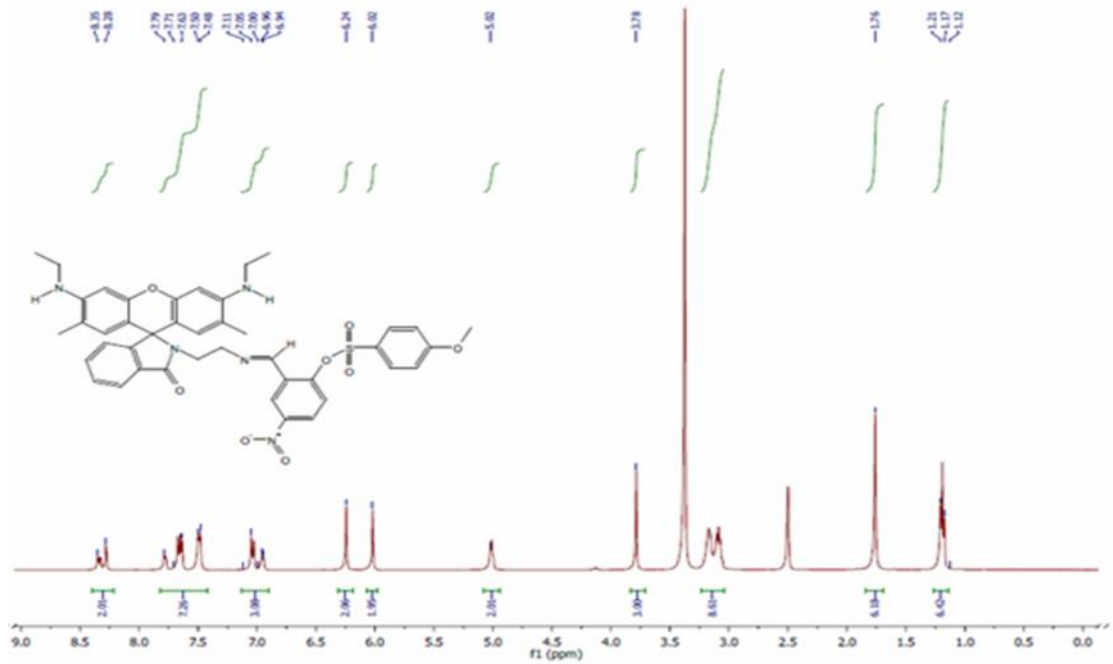


ekil 3.37: Esra-7 Bileşiminin Reaksiyon Şeması



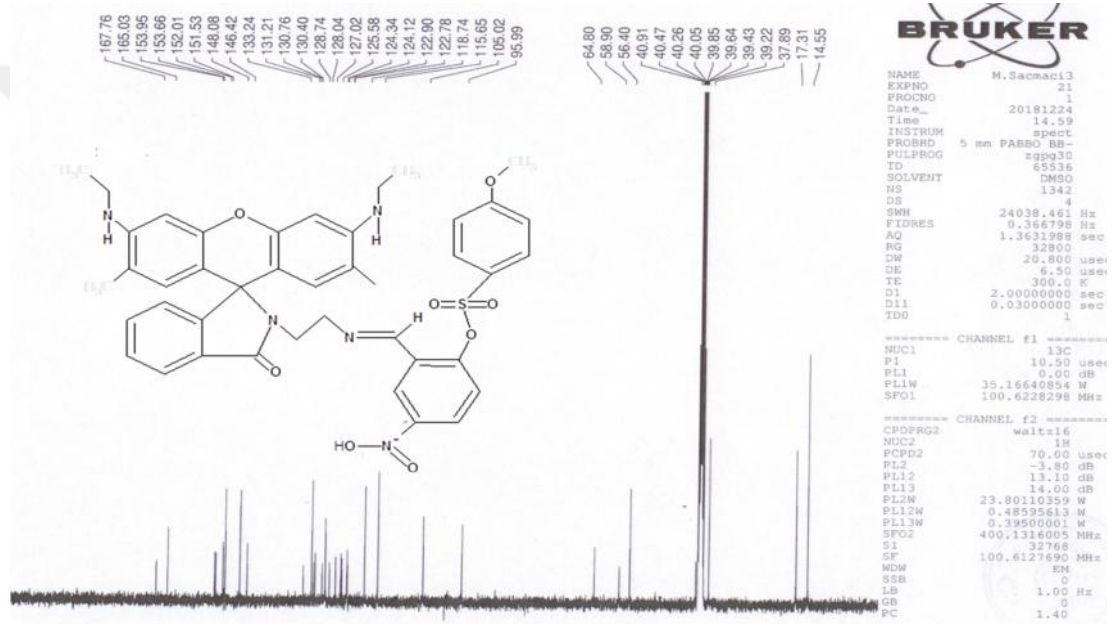
ekil 3.38: Esra-7 Bile i inin IR Spektrumu

ekil 3.35’de verilen ATR metodu ile alınımı **Esra-7** bile i inin IR spektrumunda 3350- 3351 cm^{-1} ’de gözlenen sinyaller N-H gerilme titre imine, 2971-2836 cm^{-1} ’de gözlenen sinyaller aromatik ve alifatik C-H gerilme titre imine, 1633 cm^{-1} sinyal moleküldeki karbonil grubuna, 1619 cm^{-1} sinyali C=N ve 1532 cm^{-1} C=C titre imlerini temsil etmektedir.



ekil 3.39: Esra-7 Bile i inin ^1H -NMR Spektrumu

Esra-7 bile i inin DMSO- d_6 'de alınan ^1H -NMR spektrumu verilmi tir. = 8.25-6.02 ppm' de çoklu sinyal grubu aromatik hidrojenleri (Ar-H, C=CH, 13H), = 3,78 ppm'de gözlenen tekli sinyal metoksi grubuna ait hidrojenleri (O-CH₃, 3H), = 5.02 ppm'de gözlenen sinyaller azot atomuna ba lı ait hidrojenleri (NH, 2H), 1,76 ppm de gözlenen tekli sinyal aromatik halkaya ba lı metil hidrojenleri (CH₃, 6H) ve 1,27-1,12 ppm de gözlenen tekli sinyal ise metilen grubuna ba lı metil hidrojenleri (CH₂-CH₃, 6H) vermi oldu u sinyaldir.



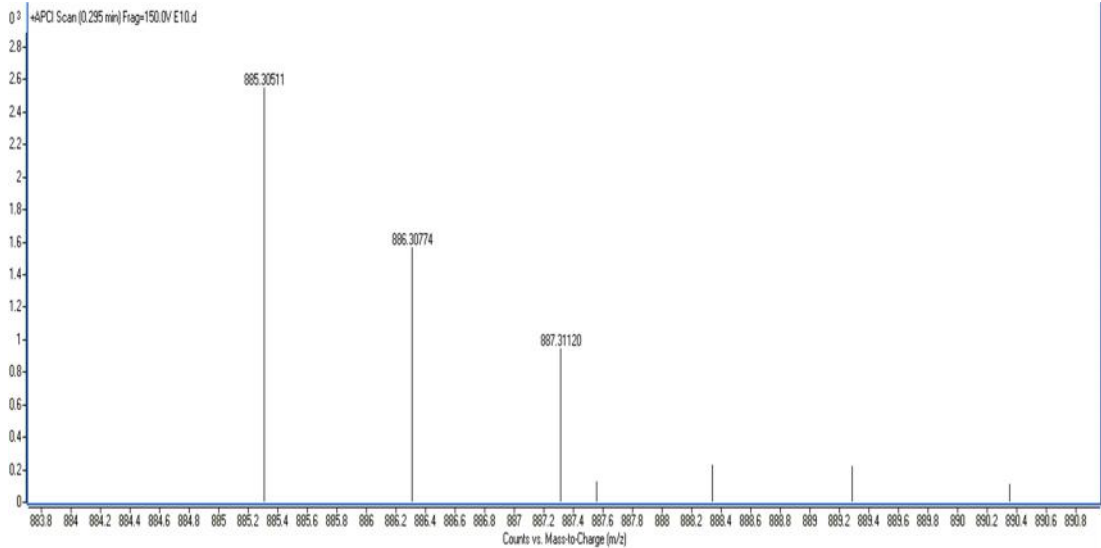
ekil 3.40: Esra-7 Bile i inin ^{13}C -NMR Spektrumu

Esra-7 bile i inin DMSO- d_6 'da alınan ^{13}C -NMR spektrumu verilmi tir. = 40.91-39.22 ppm aralı ındaki sinyaller DMSO d_6 çözücüsüne ait sinyallerdir. = 14.55 ve 17.31 ppm'de çıkan sinyal metil gruplarının karbon atomuna, = 37.89 ppm'de çıkan sinyal metil grubuna ba lı CH₂ karbon atomlarına aittir. = 64.8 ppm'de çıkan sinyaller etilendiamin grubundaki CH₂ karbonuna aittir. = 56.40 ppm'de çıkan sinyal metoksi grubuna ba lı OCH₃ karbon atomuna aittir. = 95.99 ppm'de çıkan sinyal spiro lakton halkasının köprü karbon atomuna ait olan sinyaldir. = 165.03-105.02 ppm aralı ındaki sinyaller aromatik ve alifatik karbon çifte ba larına aittir. 167.76 ppm'de çıkan sinyal karbonil karbonunu temsil etmektedir.

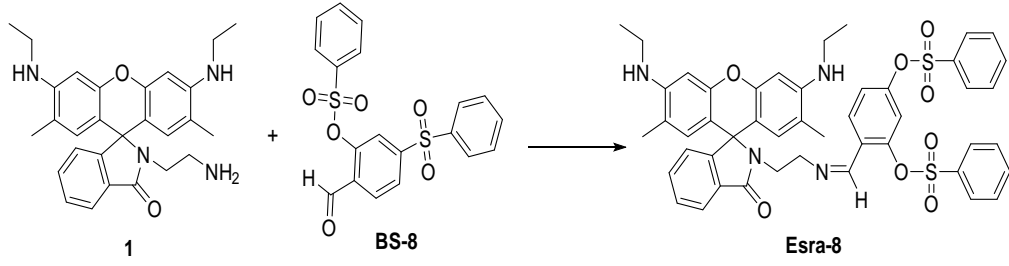
3.4.8. Esra-8 Bile i inin Sentezi

0,23 g (0.2 mmol) (1) bile i i 50 mL'lik bir balon i çerisine tartıldı. Üzerine 20-25 mL civarında metil alkol ilave edildi. Çözünme oda ko ullarında sa lanamadı. Bu nedenle bir ısıtıcıly manyetik karı tırıcıda çözünme sa landı. Sonra üzerine spatülün ucu ile az miktarda *p*-toluen sülfonik asit eklendi. Bir geri so utucuda ısıtılıp sonra üzerine 0,21 g (0.5 mmol) **BS-8** ilave edildi. Çözünme gerçekte ti. Renk portakal rengi olarak gözlemlendi. Geri so utucuda kaynamaya bırakıldı. 1 saat sonra filtre ka ıdıyla süzme i lemi yapıldı. 1 gün beklemeye bırakıldı. Ya ımsı bir çökelti gözlemlendi. Eterde yıkama i lemi yapılarak safsızlıklar giderildi. Karı tırıcıda 1 gün bekletildi. Daha sonra vakumda, bir nuçe erleninde, bir kroze yardımıyla süzüldü. Elde edilen ürün tartıldı. 155 mg olarak, %35 verimle elde edildi. 50 C° de etüvde kurutuldu. TLC ile yapılan kontrollerde ba langıç maddelerinden farklı yeni bir bile ik oldu u anla ıldı.

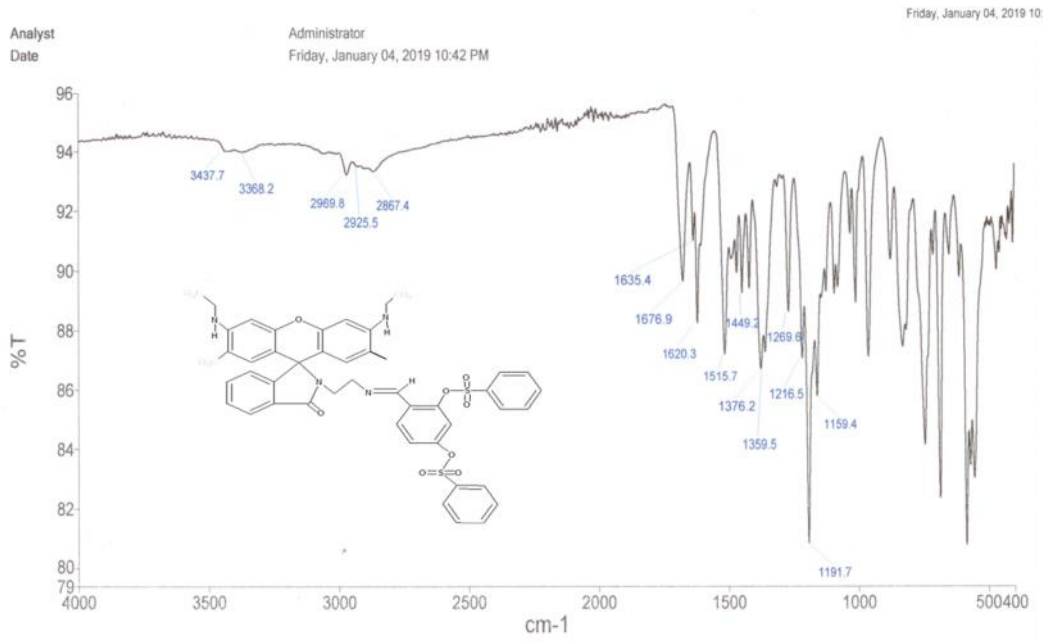
HR-MS spektrumu, ekil 3.39, sentezlenen ürünün kapalı formülünü (M+H⁺ olarak) ortaya koymaktadır (HR-MS (ESI) C₄₇H₄₄N₄O₈S₂ için hesaplanan *m/z*: 857.00426 [M+H]⁺; bulunan: 858.27501).



ekil 3.41: Esra-8 Bile i inin HR-MS spektrumu.

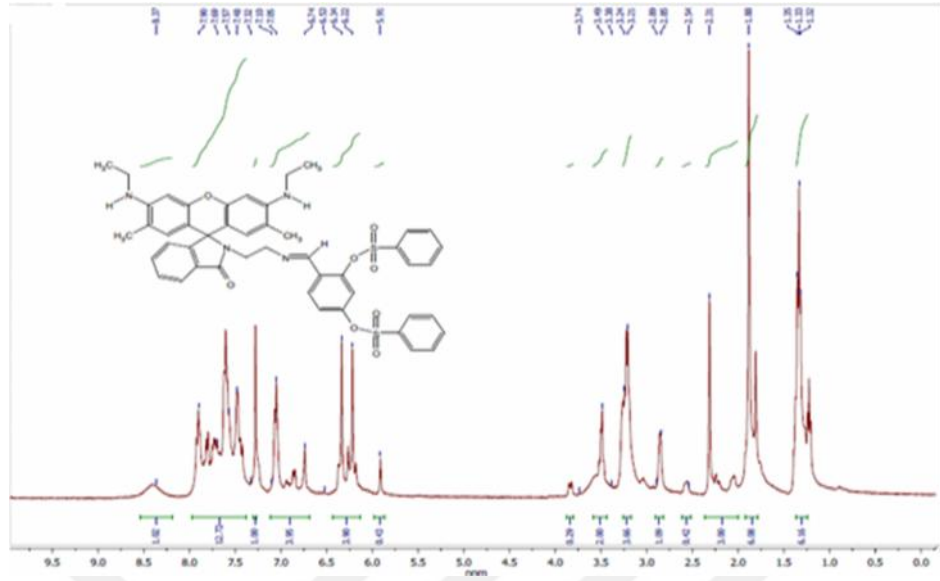


ekil 3.42: Esra-8 Bile i inin Reaksiyon eması



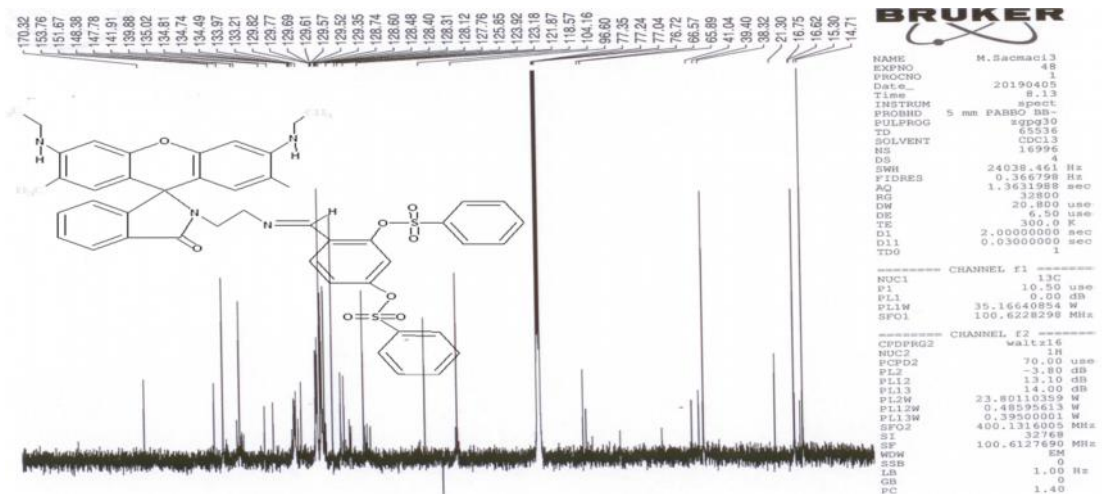
ekil 3.43: Esra-8 Bile i inin IR Spektrumu

ekil 3.35’de verilen ATR metodu ile alınımı **Esra-8** bile i inin IR spektrumunda 3437-3362 cm⁻¹’de gözlenen sinyaller N-H gerilme titre imine, 2969-2867 cm⁻¹’de gözlenen sinyaller aromatik ve alifatik C-H gerilme titre imine, 1676 cm⁻¹ sinyal moleküldeki karbonil grubuna, 1620 cm⁻¹ sinyali C=N ve 1515-1449 cm⁻¹ C=C titre imlerini temsil etmektedir.



ekil 3.44: Esra-8 Bile i inin ^1H -NMR Spektrumu

Esra-8 bile i inin CDCl_3 'de alınan ^1H -NMR spektrumu verilmi tir. $\delta = 8.20-5.98$ ppm' de çoklu sinyal grubu aromatik hidrojenleri (Ar-H, C=CH, 22H), $\delta = 3,37$ ppm'de gözlenen tekli sinyal azot atomuna ba lı hidrojenleri (NH, 3H), $\delta = 3,22-3,20$ ppm'de ve $2.54-2.46$ ppm arasında gözlenen sinyaller etilendiamin'e ait hidrojenleri ($\text{CH}_2\text{-CH}_2$, 4H), $3.35-3.31$ ppm'de gözlenen hidrojenler metil atomuna ba lı metilen hidrojenlerini ($\text{CH}_2\text{-CH}_3$, 4H), $1,8$ ppm de gözlenen tekli sinyaller aromatik halkaya ba lı metil hidrojenlerini (CH_3 , 6H) ve $1,26-1,16$ ppm de gözlenen üçlü sinyal ise metilen grubuna ba lı metil hidrojenlerinin ($\text{CH}_2\text{-CH}_3$, 6H) verdi u sinyaldir.

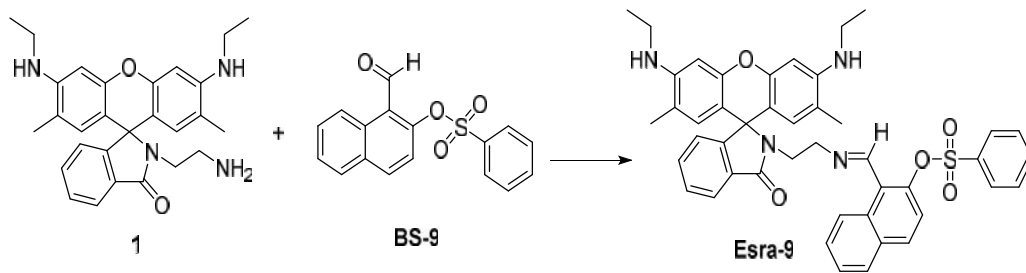


ekil 3.45: Esra-8 Bile i inin ^{13}C -NMR Spektrumu

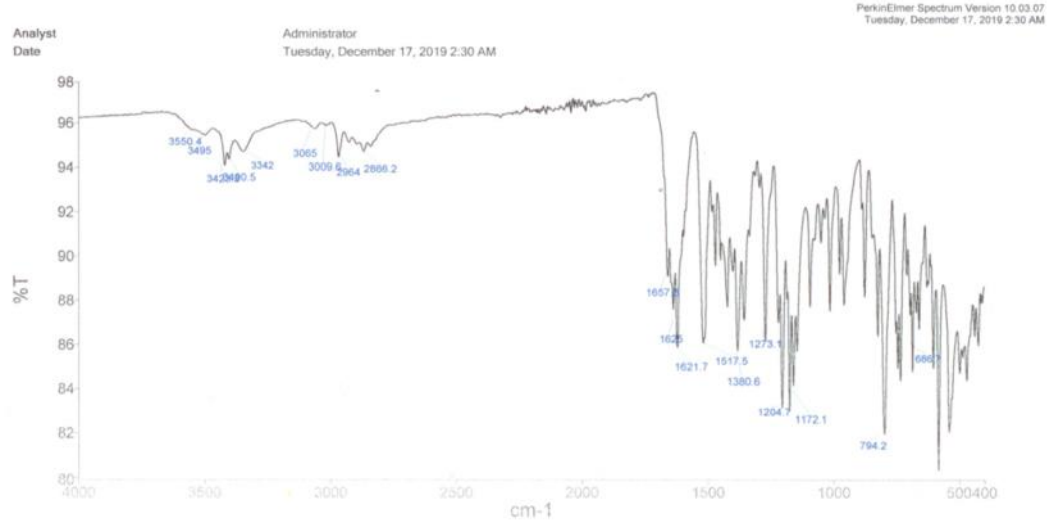
Esra-8 bile i inin CDCl_3 'da alınan ^{13}C -NMR spektrumu verilmi tir. $\delta = 77.35$ - 76.72 ppm aralı ındaki sinyaller CDCl_3 çözücüsüne ait sinyallerdir. $\delta = 14.71$ ve 16.75 ppm'de çıkan sinyal metil gruplarının karbon atomuna, $\delta = 37.89$ ppm'de çıkan sinyal metil grubuna ba lı CH_2 karbon atomlarına aittir. $\delta = 65.89$ ppm'de çıkan sinyaller etilendiamin grubundaki CH_2 karbonuna aittir. $\delta = 96.60$ ppm'de çıkan sinyal spirolakton halkasının köprü karbon atomuna ait olan sinyaldir. $\delta = 153.76$ - 104.16 ppm aralı ındaki sinyaller aromatik ve alifatik karbon çifte ba larına aittir. 170.32 ppm'de çıkan sinyal karbonil karbonunu temsil etmektedir.

3.4.9. Esra-9 Bile i inin Sentezi

0,22 g (**1**)bile i i 50 mL'lik bir balon içerisine tartıldı. Üzerine 20-25 mL civarında metil alkol ilave edildi. Bir ısıtıcılı manyetik karı tırcıda çözünmeye sa landı. Sonra üzerine spatülün ucu ile az miktarda *p*-toluen sülfonik asit eklendi. Bir geri so utucuda ısıtılıp sonra üzerine 0,15 g (0.4 mmol) **BS9** ilave edildi. Çözünme gerçekleşti. Geri so utucuda kaynamaya bırakıldı. 1 saat sonra filtre ka ıdıyla süzme i lemi yapıldı. 24 saat beklemeye bırakıldı. Çökelti ekleinde kristaller gözlemlendi. Eterde yıkama i lemi yapılarak safsızlıklar giderildi. Karı tırcıda 1 gün bekletildi. Daha sonra vakumda, bir nuçe erleninde bir kroze yardımıyla süzöldü. Elde edilen ürün tartıldı. 260 mg olarak, % 70 verimle elde edildi. 50 C° de etüvde kurutuldu. TLC ile yapılan kontrollerde ba langıç maddelerinden farklı yeni bir bile ik oldu u anla ıldı.

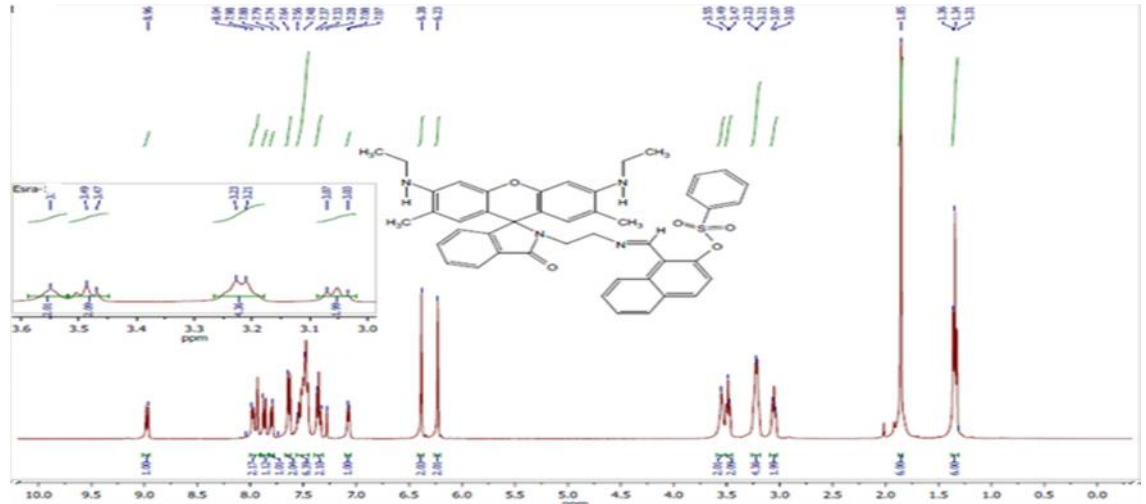


ekil 3.46: Esra-9 Bile i inin Reaksiyon eması



ekil 3.47: Esra-9 Bile i inin IR Spektrumu

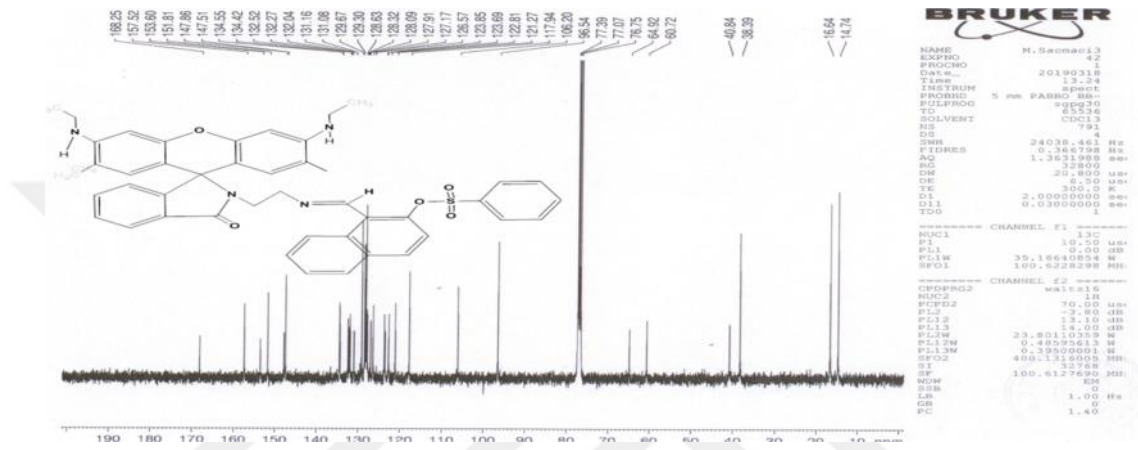
Bile i in ATR metodu ile alınmı FT-IR spektrumunda **Esra-9** bile i inin IR spektrumunda 3547-3345 cm^{-1} de gözlenen N-H sinyali, 3061-2837 cm^{-1} de gözlenen sinyaller aromatik ve alifatik C-H gerilme titre imine, 1657 cm^{-1} sinyaller moleküldeki karbonil grubuna, 1634 cm^{-1} sinyali C=N ve 1618-1517 cm^{-1} C=C titre imlerini temsil etmektedir.



ekil 3.48: Esra-9 Bile i inin ^1H -NMR Spektrumu

Esra-9 bile i inin CDCl_3 'de alınan ^1H -NMR spektrumu verilmi tir. = 8.96-6.23 ppm' de çoklu sinyal grubu aromatik hidrojenlerini (Ar-H, C=CH, 20H), = 3.55 ppm'de gözlenen sinyaller azot atomuna ait hidrojenleri (NH, 2H), = 3.09-3.47

ppm'de ve 3,07-3,03 ppm arasında gözlenen sinyaller etilendiamin'e ait hidrojenlerini ($\text{CH}_2\text{-CH}_2$, 4H), 3,23-3,21 ppm'de gözlenen hidrojenler metil atomuna ba lı metilen hidrojenlerini ($\text{CH}_2\text{-CH}_3$, 4H), 1,85 ppm de gözlenen tekli sinyal aromatik halkaya ba lı metil hidrojenlerini (CH_3 , 6H) ve 1,36-1,21 ppm de gözlenen üçlü sinyal ise metilen grubuna ba lı metil hidrojenlerinin ($\text{CH}_2\text{-CH}_3$, 6H) verdi u sinyaldir.



ekil 3.49: Esra-9 Bile i inin ^{13}C -NMR Spektrumu

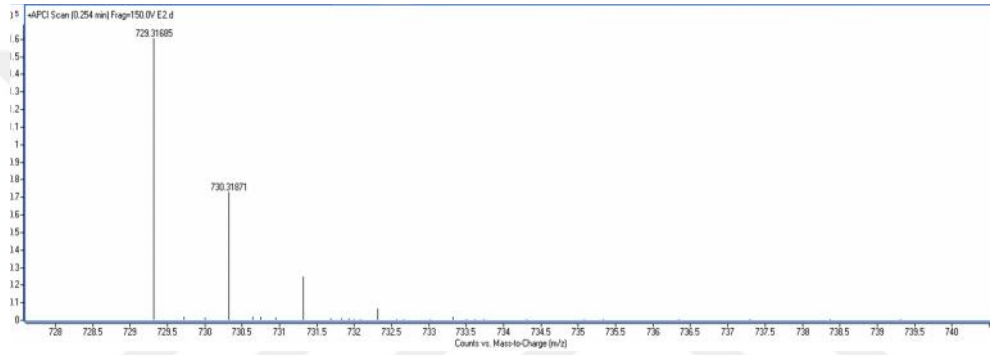
Esra-9 bile i inin CDCl_3 'da alınan ^{13}C -NMR spektrumu ekil 3.47 verilmi tir. = 77.39-76.75 ppm aralı ndaki sinyaller CDCl_3 çözücüsüne ait sinyallerdir. = 14.74 ve 16.64 ppm'de çıkan sinyal metil gruplarının karbon atomuna, = 37.89 ppm'de çıkan sinyal metil grubuna ba lı CH_2 karbon atomlarına aittir. = 64.92 ppm'de çıkan sinyaller etilendiamin grubundaki CH_2 karbonuna aittir. = 96.54 ppm'de çıkan sinyal spiro lakton halkasının köprü karbon atomuna ait olan sinyaldir. = 157.52-106.20 ppm aralı ndaki sinyaller aromatik ve alifatik karbon çifte ba larına aittir. 168.25 ppm'de çıkan sinyal karbonil karbonunu temsil etmektedir.

3.4.10. Esra-10 Bile i inin Sentezi

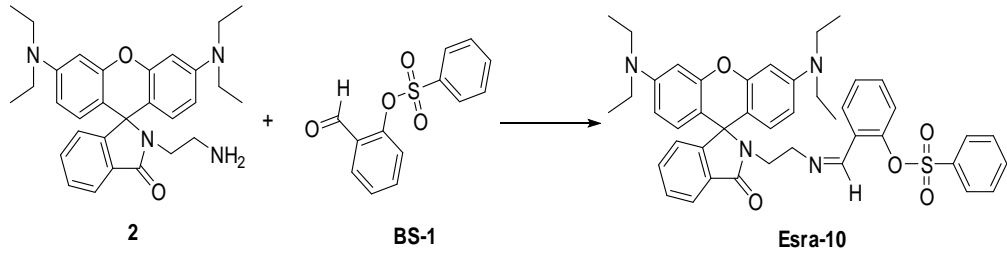
0,24 g (0.2 mmol) (2) bile i i 50 mL'lik bir balon içerisinde tartıldı. Üzerine 20-25 mL civarında metil alkol ilave edildi. Bir ısıtıcı manyetik karı tırcıda çözümlenme sa landı. Sonra üzerine spatülün ucu ile az miktarda *p*-toluen sülfonik asit eklendi. Bir geri so utucuda ısıtılıp sonra üzerine 0,13 g (0.3 mmol) **BS1** ilave edildi. Çözünme gerçekte ti. Renk vi ne rengi olarak gözlemlendi. Bir geri so utucuda kaynamaya bırakıldı. 1 saat sonra filtre ka ıdıyla süzme i lemi yapıldı. 24 saat

beklemeye bırakıldı. Çökelti ekinde kristaller gözlemlendi. Eterde yıkama işlemi yapılarak safsızlıklar giderildi. Karı tırcıda 1 gün bekletildi. Daha sonra vakumda, bir nuçe erleninde bir kroze yardımıyla süzöldü. Elde edilen ürün tartıldı. 150 mg olarak, % 40 verimle elde edildi. 50 C° de etövde kurutuldu. TLC ile yapılan kontrollerde ba langıç maddelerinden farklı yeni bir bile ik oldu u anla ıldı.

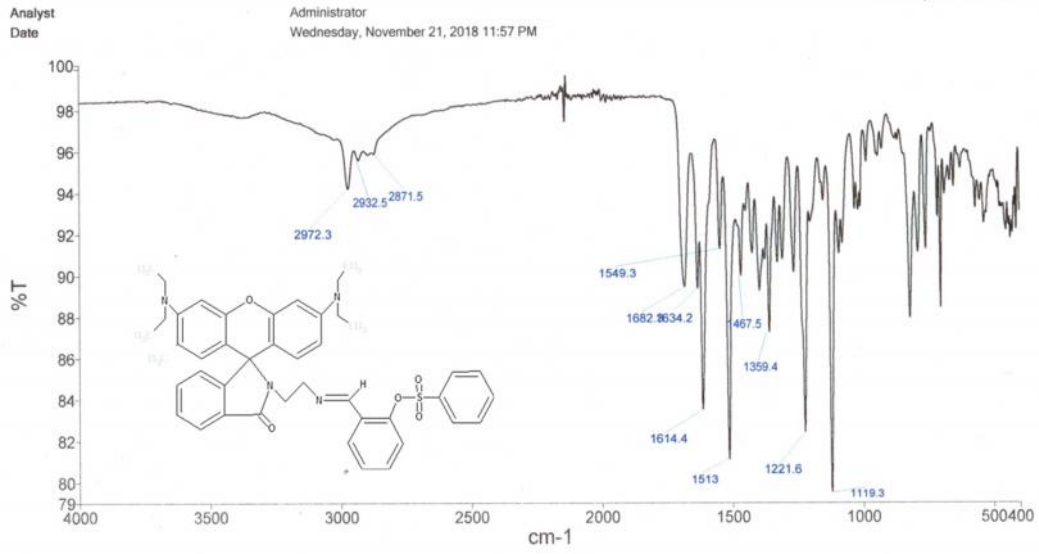
HR-MS spektrumu, ekil 3.47 sentezlenen ürünün kapalı formölünü (M+H⁺ olarak) ortaya koymaktadır (HR-MS (ESI) C₄₃H₄₄N₄O₅Si için hesaplanan m/z: 728.89826 [M+H]⁺; bulunan: 729.31685).



ekil 3.50: Esra-10 bile i inin HR-MS spektrumu.

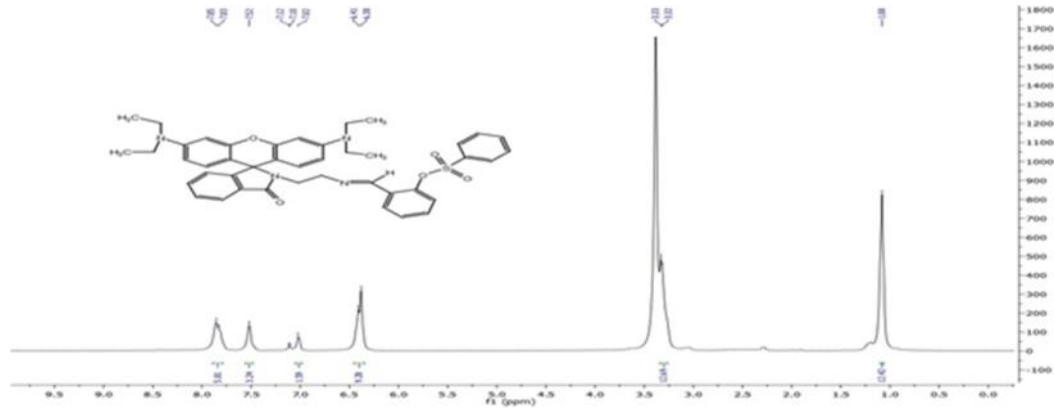


ekil 3.51: Esra-10 Bile i inin Reaksiyon eması



ekil 3.52: Esra-10 Bile i inin IR Spektrumu

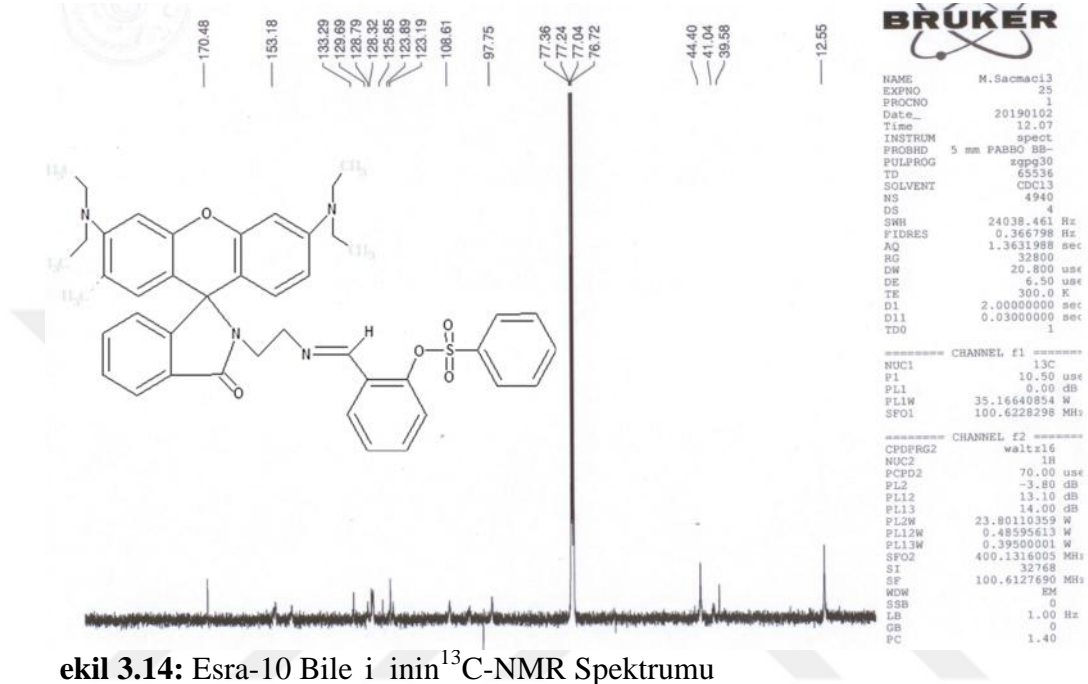
Bile i in ATR metodu ile alınmı FT-IR spektrumunda **Esra-10** bile i inin IR spektrumunda 2972-2871 cm^{-1} 'de gözlenen sinyaller aromatik ve alifatik C-H gerilme titre imine, 1682 cm^{-1} sinyal moleküldeki karbonil grubuna, 1614 cm^{-1} sinyali C=N ve 1513 cm^{-1} C=C titre imlerini temsil etmektedir.



ekil 3.53: Esra-10 Bile i inin ^1H -NMR Spektrumu

Esra-10 bile i inin bile i inin CDCl_3 'de alınan ^1H -NMR spektrumu verilmi tir. = 8.21-6.18 ppm' de çoklu sinyal grubu aromatik hidrojenleri (Ar-H, C=CH, 15H), = 3,13-3,10 ppm'de gözlenen sinyaller etilendiamin'e ait hidrojenleri ($\text{CH}_2\text{-CH}_2$, 4H), metil atomuna ba lı metilen hidrojenleri ($\text{CH}_2\text{-CH}_3$, 8H) ve 1,18 ppm de gözlenen

tekli sinyal ise metilen grubuna ba lı metil hidrojenlerinin ($\text{CH}_2\text{-CH}_3$, 12H) verdi u sinyaldir.



ekil 3.14: Esra-10 Bile i inin ^{13}C -NMR Spektrumu

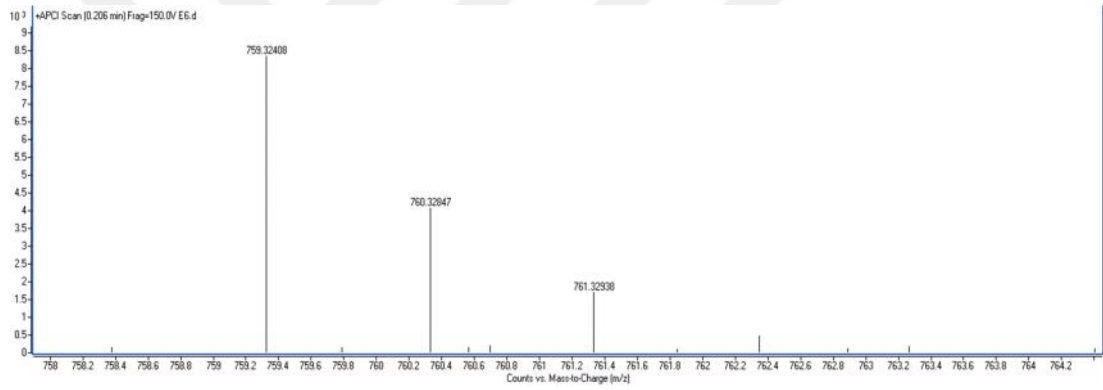
Esra-10 bile i inin CDCl_3 'de alınan ^{13}C -NMR spektrumu verilmi tir. ekil 3.52 = 77.36-76.72 ppm aralı ndaki sinyaller CDCl_3 çözücüsüne ait sinyallerdir. Spektrumdaki sinyaller ACD-Labs paket programı yardımıyla yorumlanmı tir. = 12.55 ppm'de çıkan sinyal metil gruplarının karbon atomuna, = 41.04,39.58 ppm'de çıkan sinyal metil grubuna ba lı CH_2 karbon atomlarına aittir. = 44.4 ppm'de çıkan sinyaller etilendiamin grubundaki CH_2 karbonuna aittir. = 97.75 ppm'de çıkan sinyal ksanten halkasının köprü karbon atomuna ait olan sinyaltir. = 153.18-108.61 ppm aralı ndaki sinyaller aromatik ve alifatik karbon çifte ba larına aittir. 170.48 ppm'de çıkan sinyal karbonil karbonunu temsil etmektedir.

3.4.11. Esra-11 Bile i inin Sentezi

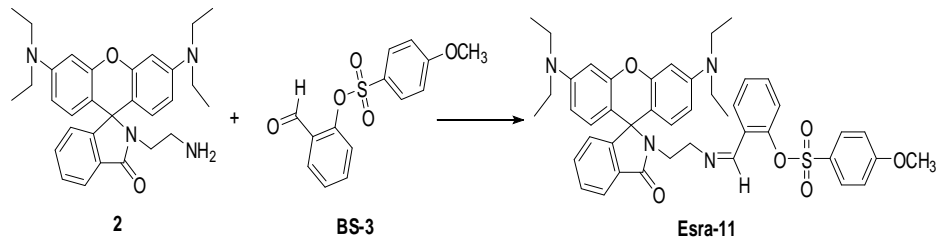
0,24 g (0.2 mmol) (**2**)bile i i 50 mL'lik bir balon içerisine tartıldı. Üzerine 20-25 mL civarında metil alkol ilave edildi. Bir ısıtıcılı manyetik karı tırcıda çözünmeye sa landı. Üzerine spatülün ucu ile az miktarda p-toluen sülfonik asit eklendi. Bir geri so utucuda ısıtılıp sonra üzerine 0,15 g (0.6 mmol) **BS3** ilave edildi. Çözünmeye

gerçekle ti. Bir geri so utucuda kaynamaya bırakıldı. 1 saat sonra filtre ka ıdıyla süzme i lemi yapıldı. 24 saat beklemeye bırakıldı. Ya ımsı bir çökelti gözlemlendi. Eterde yıkama i lemi yapılarak safsızlıklar giderildi. Karı tırıcıda 24 saat bekletildi. Daha sonra vakumda bir nuçe erleninde, bir kroze yardımıyla süzöldü. Elde edilen ürün tartıldı. 167 mg olarak, % 42 verimle elde edildi. 50 C° de etüvde kurutuldu. TLC ile yapılan kontrollerde ba langıç maddelerinden farklı yeni bir bile ik oldu u anla ıldı.

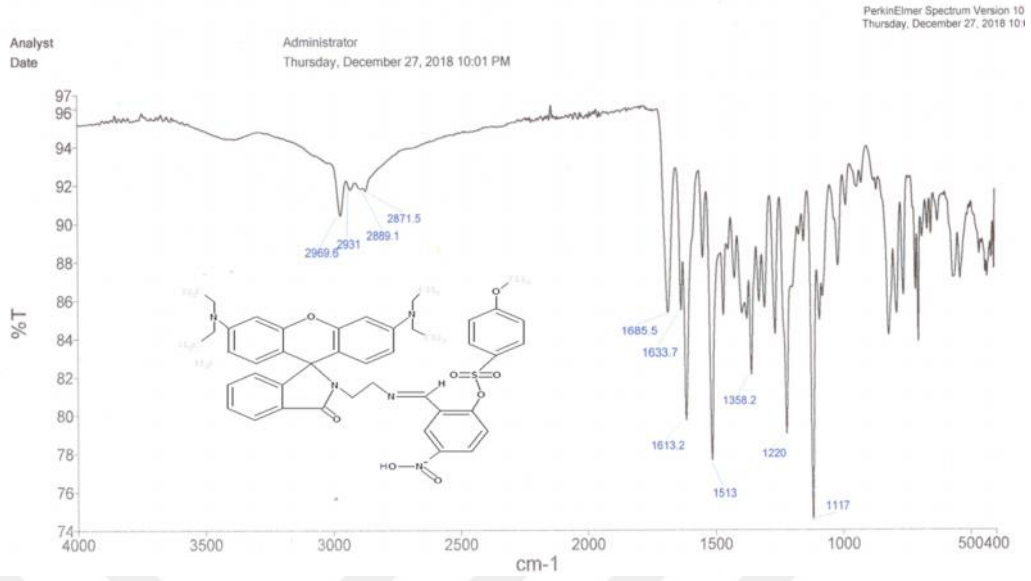
HR-MS spektrumu, ekil 3.53 sentezlenen ürünün kapalı formölünü (M+H⁺ olarak) ortaya koymaktadır (HR-MS (ESI) C₄₄H₄₆N₄O₆Si için hesaplanan m/z: 758.9224 [M+H]⁺; bulunan: 759.32408).



ekil 3.55: Esra-10 bile i inin HR-MS spektrumu.

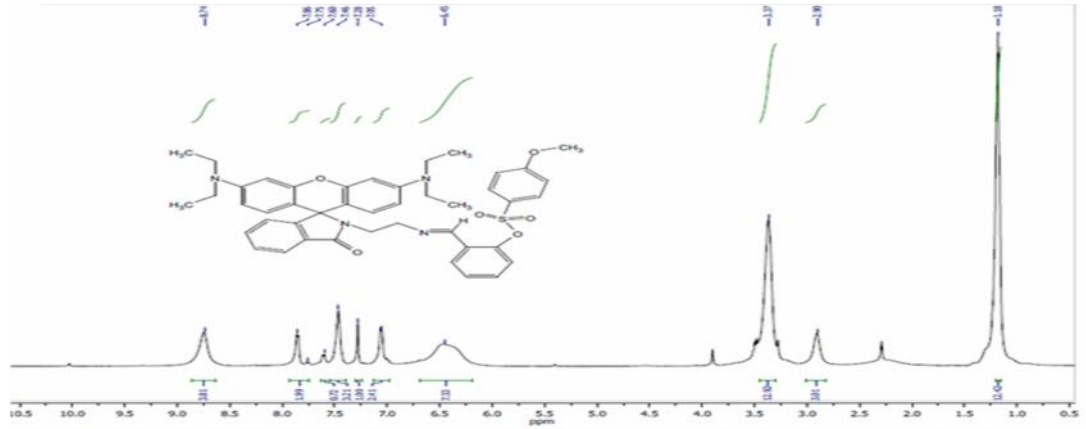


ekil 3.56: Esra-11 Bile i inin Reaksiyon eması



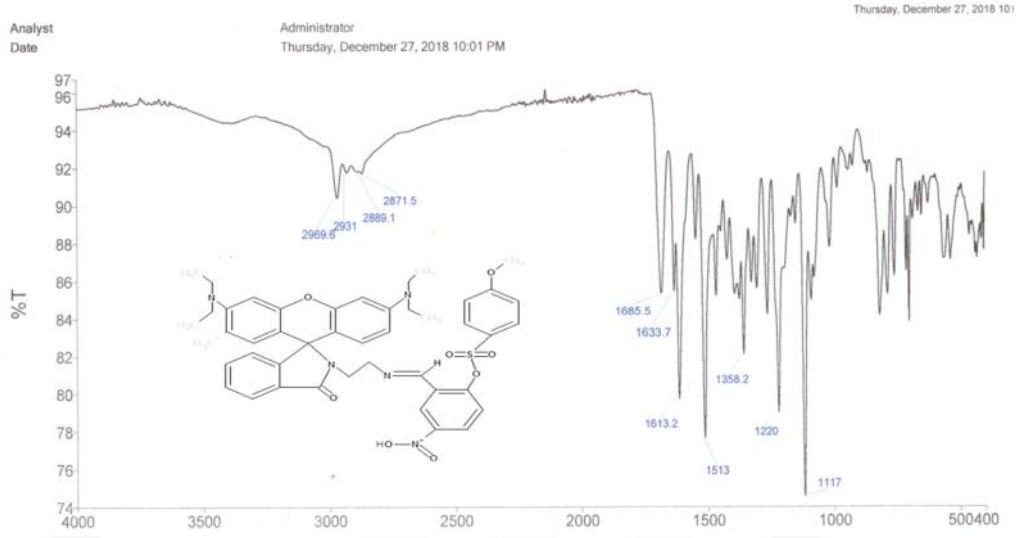
ekil 3.57: Esra-11 Bile i inin IR Spektrumu

Bile i in ATR metodu ile alınmı FT-IR spektrumunda **Esra-11** bile i inin IR spektrumunda 2969-2871 cm^{-1} 'de gözlenen sinyaller aromatik ve alifatik C-H gerilme titre imine, 1665-1613 cm^{-1} sinyaller moleküldeki karbonil grubuna, 1613 cm^{-1} sinyali C=N ve 1513 cm^{-1} C=C titre imlerini temsil etmektedir.



ekil 3.58: Esra-11 Bile i inin ^1H -NMR Spektrumu

Esra-11 bile i inin CDCl_3 'de alınan ^1H -NMR spektrumu verilmi tir. $\delta = 8.74-6.45$ ppm' de çoklu sinyal grubu aromatik hidrojenlerini (Ar-H, C=CH, 19H), $\delta = 3,37$ ppm'de gözlenen sinyaller etilendiamin'e ait hidrojenleri ($\text{CH}_2\text{-CH}_2$, 4H), metil atomuna ba lı metilen hidrojenlerini ($\text{CH}_2\text{-CH}_3$, 8H) ve 1,18 ppm de gözlenen tekli sinyal ise metilen grubuna ba lı metil hidrojenlerini ($\text{CH}_2\text{-CH}_3$, 12H) vermi oldu u sinyaldir.



ekil 3.59: Esra-11 Bile i inin ^{13}C -NMR Spektrumu

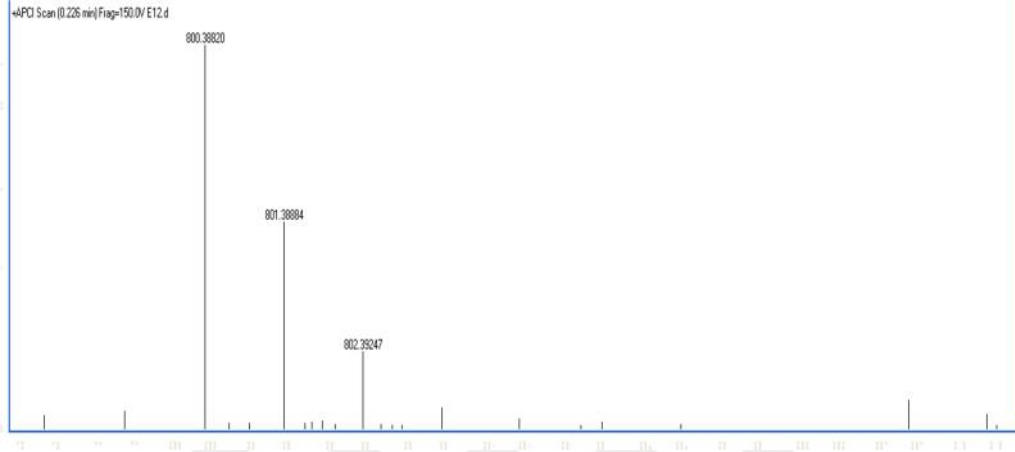
Esra-11 bile i inin CDCl_3 'de alınan ^{13}C -NMR spektrumu verilmi tir. = 77.39-76.75 ppm aralı ındaki sinyaller CDCl_3 çözücüsüne ait sinyallerdir. = 12.4, 15.29 ppm'de çıkan sinyal metil gruplarının karbon atomuna, = 41.04,39.58 ppm'de çıkan sinyal metil grubuna ba lı CH_2 karbon atomlarına aittir. = 44.38 ppm'de çıkan sinyaller etilendiamin grubundaki CH_2 karbonuna aittir. = 53.94 ppm'de çıkan sinyal metoksi grubuna ba lı OCH_3 karbon atomuna aittir. = 65.87 ppm'de çıkan sinyaller etilendiamin grubundaki CH_2 karbonuna aittir. = 97.72 ppm'de çıkan sinyal spirolakton halkasının köprü karbon atomuna ait olan sinyaltir. = 153.59-108.76 ppm aralı ındaki sinyaller aromatik ve alifatik karbon çifte ba larına aittir. 170.43 ppm'de çıkan sinyal karbonil karbonunu temsil etmektedir.

3.4.12. Esra-12 Bile i inin Sentezi

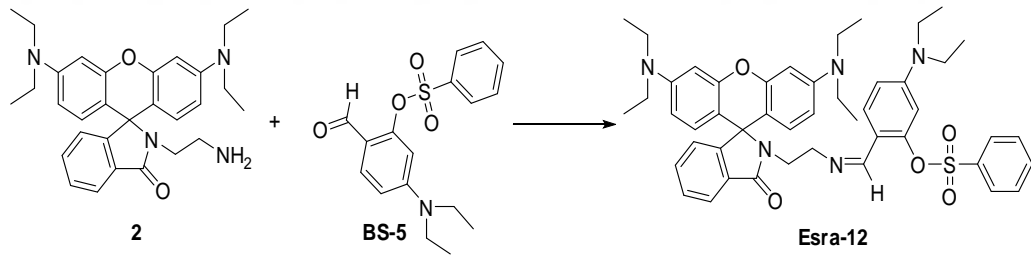
0,24 g (0.2 mmol) (2) bile i i 50 mL'lik bir balon i çerisine tartıldı. Üzerine 20-25 mL civarında metil alkol ilave edildi. Bir ısıtıcılı manyetik karı tırıcıda çözünmeye sa landı. Üzerine spatülün ucu ile az miktarda *p*-toluen sülfonik asit eklendi. Bir geri so utucuda ısıtılıp sonra üzerine 0,17 g (0.5 mmol) **BS5** ilave edildi. Çözünmeye gerçekte ti. Bir geri so utucuda kaynamaya bırakıldı. 1 saat sonra filtre ka ıdıyla süzme i lemi yapıldı. 24 saat beklemeye bırakıldı. Çökelti ekinde kristaller gözlemlendi. Eterde yıkama i lemi yapılarak safsızlıklar giderildi. Karı tırıcıda 24 saat bekletildi. Daha sonra vakumda bir nuçe erleninde, bir kroze yardımıyla süzüldü. Elde edilen ürün tartıldı. 170 mg olarak, % 41 verimle elde edildi. 50 C° de

etüvde kurutuldu. TLC ile yapılan kontrollerde ba langıç maddelerinden farklı yeni bir bile ik oldu u anla ıldı.

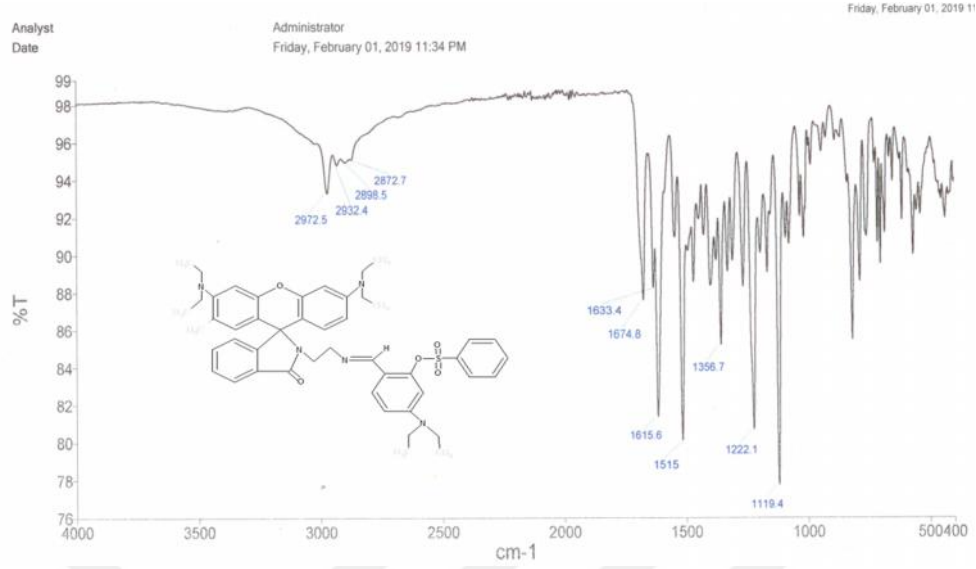
HR-MS spektrumu, ekil 3.4,12.1 sentezlenen ürünün kapalı formülünü (M+H⁺ olarak) ortaya koymaktadır (HR-MS (ESI) C₄₇H₅₃N₅O₅Si için hesaplanan *m/z*: 800.01922 [M+H]⁺; bulunan: 801.38884).



ekil 3.60: Esra-12 bile i inin HR-MS spektrumu.

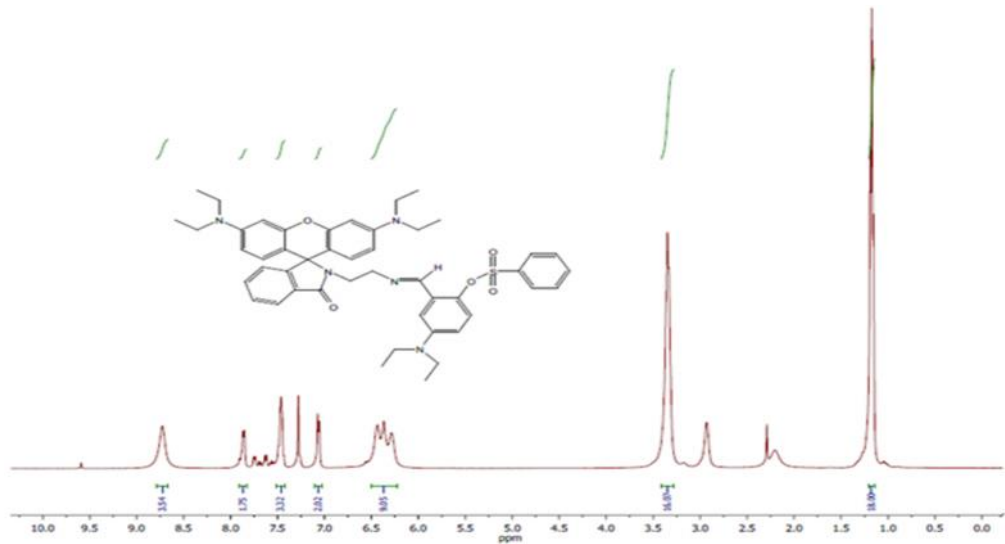


ekil 3.61: Esra-12 Bile i inin Reaksiyon eması



ekil 3.62: Esra-12 Bile i inin IR Spektrumu

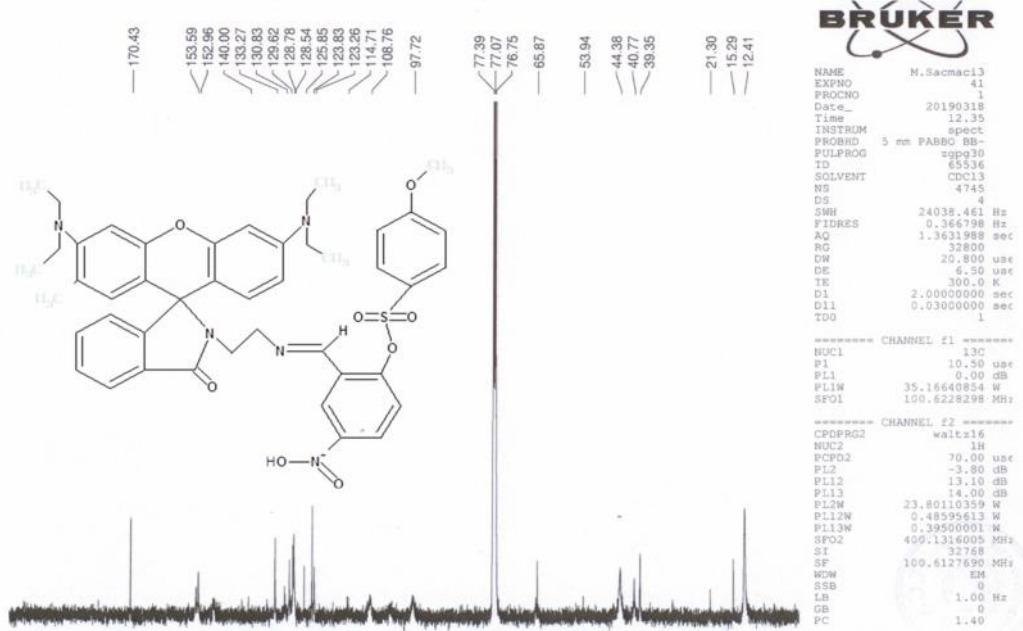
Bile i in ATR metodu ile alınmı FT-IR spektrumunda **Esra-12** bile i inin IR spektrumunda $2972-2872\text{ cm}^{-1}$ 'de gözlenen sinyaller aromatik ve alifatik C-H gerilme titre imine, 1674 cm^{-1} sinyaller moleküldeki karbonil grubuna, 1633 cm^{-1} sinyali C=N ve $1615-1515\text{ cm}^{-1}$ C=C titre imlerini temsil etmektedir.



ekil 3.63: Esra-12 Bile i inin ¹H-NMR Spektrumu

Esra-12 bile i inin CDCl₃'de alınan ¹H-NMR spektrumu verilmi tir. Çoklu sinyal grubu aromatik hidrojenleri (Ar-H, C=CH, 16H), tekli sinyal etilendiamin'e ait hidrojenleri (CH₂-CH₂, 4H), metil atomuna ba lı metilen hidrojenlerini (CH₂-CH₃,

8H) ve ikili sinyalde gözlenen ise metilen grubuna bağlı metil hidrojenlerinin ($\text{CH}_2\text{-CH}_3$, 12H) vermiş oldu u sinyaldir.



ekil 3.64: Esra-12 Bile i inin ^{13}C -NMR Spektrumu

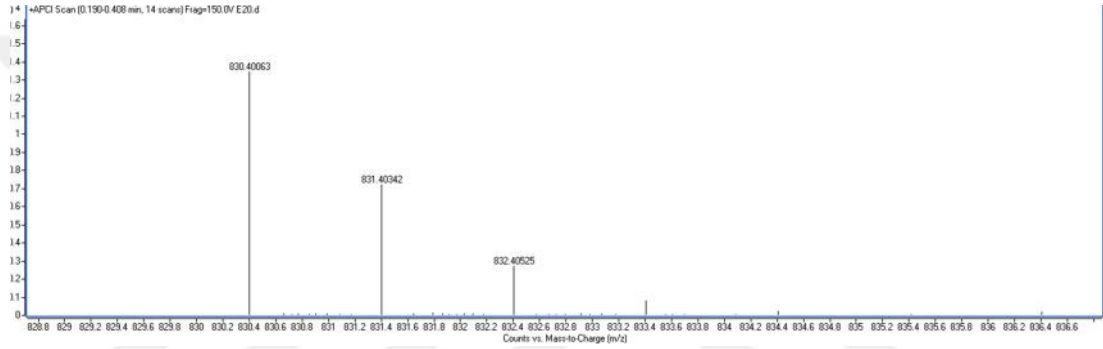
Esra-12 bile i inin CDCl_3 'de alınan ^{13}C -NMR spektrumu verilmiştir. $\delta = 77.38\text{-}76.74$ ppm aralığındaki sinyaller CDCl_3 çözücüsüne ait sinyallerdir. $\delta = 12.41, 12.60$ ppm'de çıkan sinyal metil gruplarının karbon atomuna, $\delta = 41.17, 39.56$ ppm'de çıkan sinyal metil grubuna bağlı CH_2 karbon atomlarına aittir. $\delta = 44.93$ ppm'de çıkan sinyaller etilendiamin grubundaki CH_2 karbonuna aittir. $\delta = 66.56$ ppm'de çıkan sinyaller etilendiamin grubundaki CH_2 karbonuna aittir. $\delta = 97.67$ ppm'de çıkan sinyal spiro-lakton halkasının köprü karbon atomuna ait olan sinyaldir. $\delta = 170.47\text{-}103.46$ ppm aralığındaki sinyaller aromatik ve alifatik karbon çift bağlarına aittir. $\delta = 185.11$ ppm'de çıkan sinyal karbonil karbonunu temsil etmektedir.

3.4.13. Esra-13 Bile i inin Sentezi

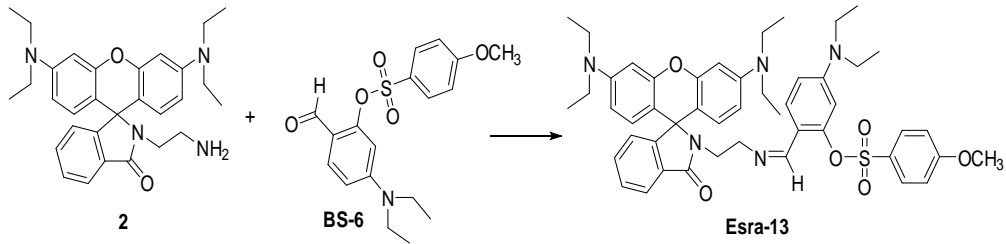
0,24 g (0.2 mmol) (2) bile i i 50 mL'lik bir balon içerisine tartıldı. Üzerine 20-25 mL civarında metil alkol ilave edildi. Bir ısıtıcılı manyetik karıştırıcıda çözünme sağlandı. Üzerine spatülün ucu ile az miktarda *p*-toluen sülfonik asit eklendi. Bir geri soğutucuda ısıtılıp sonra üzerine 0,18 g (0.4 mmol) **BS-6** ilave edildi. Çözünme gerçekleştirildi. Geri soğutucuda kaynamaya bırakıldı. 1 saat sonra filtre kağıdıyla süzme

i lemi yapıldı. 24 saat beklemeye bırakıldı. Çökelti gözlemlendi. Eterde yıkama i lemi yapılarak safsızlıklar giderildi. Karı tırcıda 1 gün bekletildi. Daha sonra nuç erleninde, bir kroze yardımıyla süzöldü. Elde edilen ü rün tartıldı. 345 mg olarak, % 82 verimle elde edildi. 50 C° de etö vde kurutuldu. TLC ile yapılan kontrollerde ba langıç maddelerinden farklı yeni bir bile ik oldu u anla ıldı.

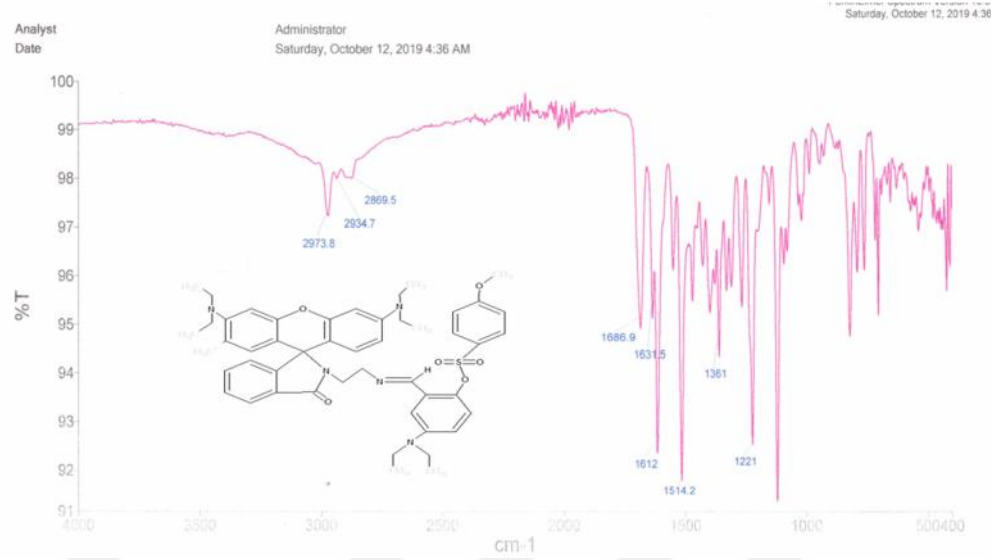
HR-MS spektrumu, ekil 3.62 sentezlenen ü rü nü n kapalı formö lü nü (M+H⁺ olarak) ortaya koymaktadır (HR-MS (ESI) C₄₈H₅₆N₅O₆S için hesaplanan m/z: 830.0452 [M+H]⁺; bulunan: 831.40342).



ekil 3.65: Esra-13 bile i inin HR-MS spektrumu.

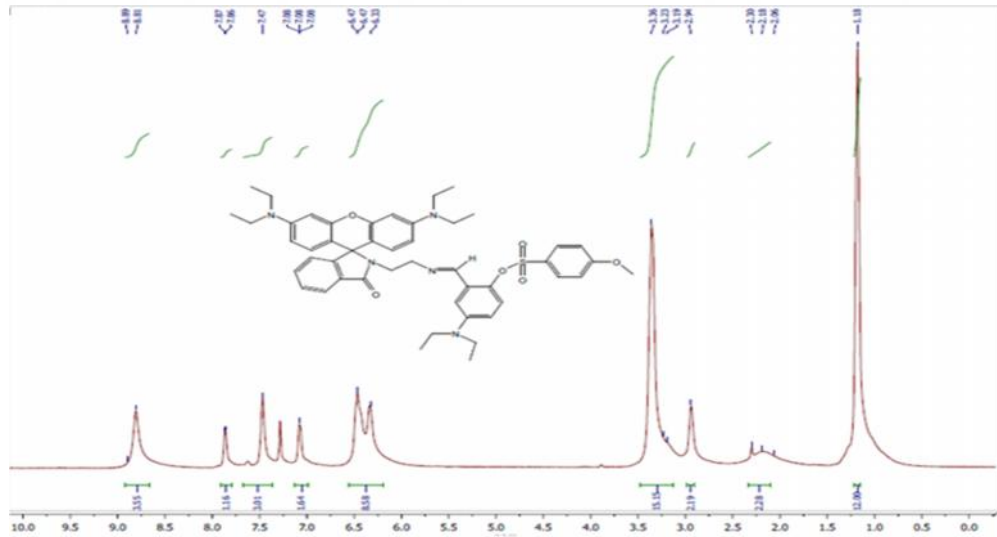


ekil 3.66: Esra-13 Bile i inin Reaksiyon eması



ekil 3.67: Esra-13 Bile i inin IR Spektrumu

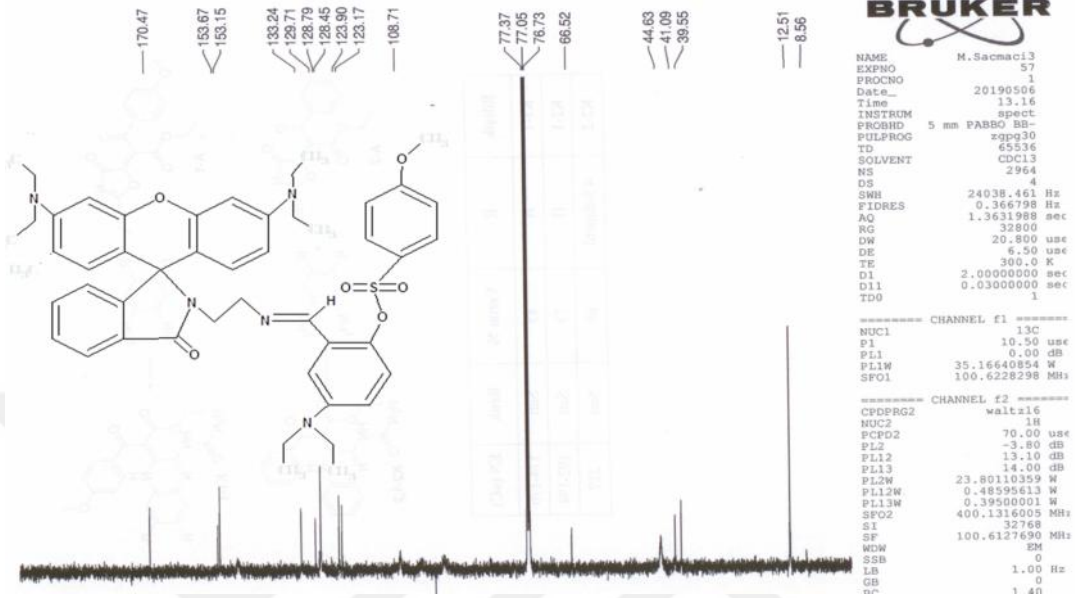
Bile i in ATR metodu ile alınmı FT-IR spektrumunda **Esra-13** bile i inin IR spektrumunda 2973-2869 cm^{-1} 'de gözlenen sinyaller aromatik ve alifatik C-H gerilme titre imine, 1689 cm^{-1} sinyaller moleküldeki karbonil grubuna, 1631 cm^{-1} sinyali C=N ve 1612-1514 cm^{-1} C=C titre imlerini temsil etmektedir.



ekil 3.68: Esra-13 Bile i inin $^1\text{H-NMR}$ Spektrumu

Esra-13 bile i inin CDCl_3 'de alınan $^1\text{H-NMR}$ spektrumu verilmi tir. $\delta = 8.69-6.33$ ppm' de çoklu sinyal grubu aromatik hidrojenleri (Ar-H, C=CH, 25H), $\delta = 3,36$ gözlenen pikler etilendiamin'e ait hidrojenleri ($\text{CH}_2\text{-CH}_2$, 4H), metil atomuna ba lı

metilen hidrojenlerini ($\text{CH}_2\text{-CH}_3$, 8H) ve 1,08 ppm de gözlenen tekli sinyal ise metilen grubuna ba lı metil protonlarının ($\text{CH}_2\text{-CH}_3$, 12H) verdi u sinyaldir.



ekil 3.69: Esra-13 Bile i inin ^{13}C -NMR Spektrumu

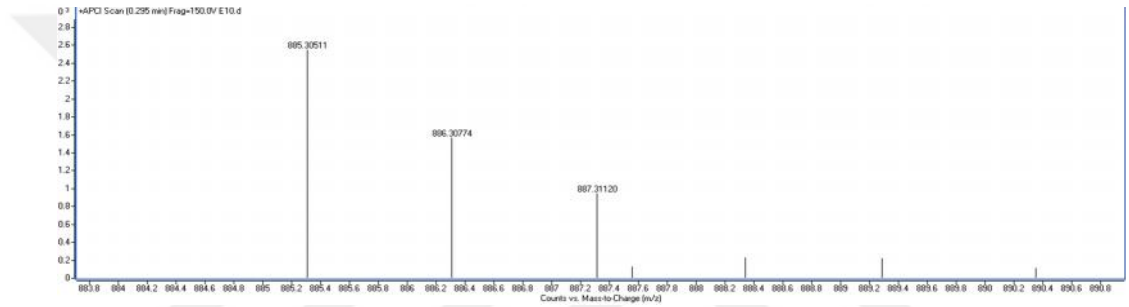
Esra-13 bile i inin CDCl_3 'de alınan ^{13}C -NMR spektrumu verilmi tir. = 77.37-76.73 ppm aralı ndaki sinyaller CDCl_3 çözücüsüne ait sinyallerdir. = 12.51 ppm'de çıkan sinyal metil gruplarının karbon atomuna, = 41.09,39.55 ppm'de çıkan sinyal metil grubuna ba lı CH_2 karbon atomlarına aittir. = 44.63 ppm'de çıkan sinyaller etilendiamin grubundaki CH_2 karbonuna aittir. = 53.94 ppm'de çıkan sinyal metoksi grubuna ba lı OCH_3 karbon atomuna aittir. = 66.52 ppm'de çıkan sinyaller etilendiamin grubundaki CH_2 karbonuna aittir. = 97.72 ppm'de çıkan sinyal spiro lakton halkasının köprü karbon atomuna ait olan sinyaldir. = 153.67-108.71 ppm aralı ndaki sinyaller aromatik ve alifatik karbon çifte ba larına aittir. 170.47 ppm'de çıkan sinyal karbonil karbonunu temsil etmektedir.

3.4.14. Esra-14 Bile i inin Sentezi

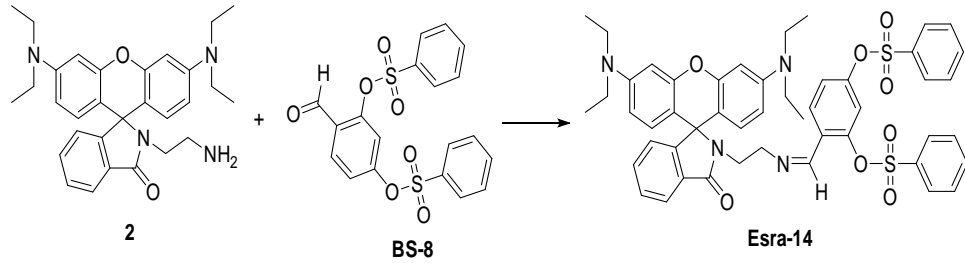
0,24 g (0.2 mmol) (**2**)bile i i 50 mL'lik bir balon i çerisine tartıldı. Üzerine 20-25 mL civarında metil alkol ilave edildi. Bir ısıtıcılı manyetik karı tırcıda çözünmeye sa landı. Sonra üzerine spatülün ucu ile az miktarda *p*-toluen sülfonik asit eklendi. Bir geri so utucuda ısıtılıp sonra üzerine 0,23 g (0.8 mmol) **BS-8** ilave edildi. Çözünmeye gerçekte ti. Bir geri so utucuda kaynamaya bırakıldı. 1 saat sonra filtre

ka ıdıyla süzme i lemi yapıldı. 24 saat beklemeye bırakıldı. Çökelti ekinde kristaller gözlemlendi. Eterde yıkama i lemi yapılarak safsızlıklar giderildi. Karı tırcıda 1 gün bekletildi. Daha sonra nuçe erleninde bir kroze yardımcıyla süzöldü. Elde edilen ürün tartıldı. 200 mg olarak, %42 verimle elde edildi. 50 C° de etüvde kurutuldu. TLC ile yapılan kontrollerde ba langıç maddelerinden farklı yeni bir bile ik oldu u anla ıldı.

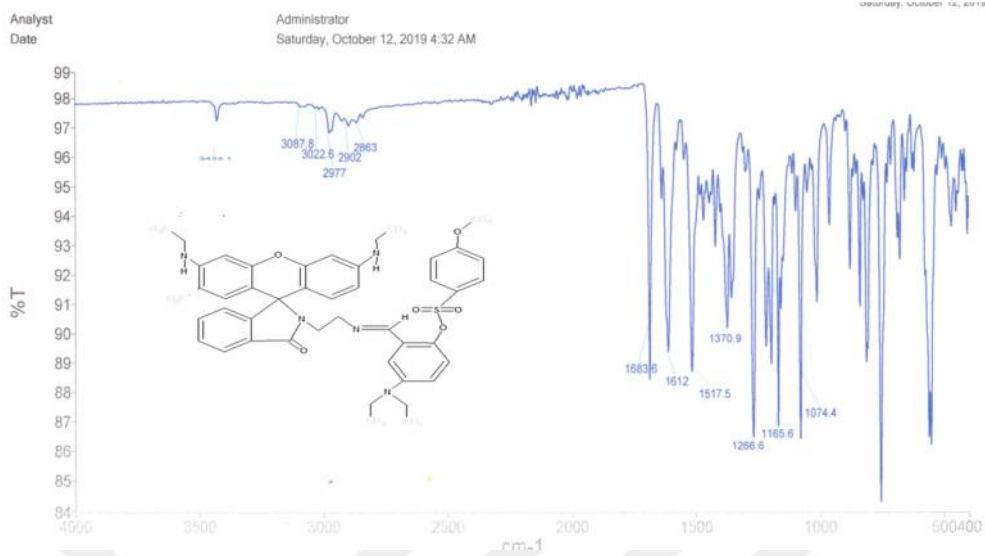
HR-MS spektrumu, ekil 3.67 sentezlenen ürünün kapalı formölünü (M+H⁺ olarak) ortaya koymaktadır (HR-MS (ESI) C₄₉H₄₈N₄O₈S₂için hesaplanan m/z: 885.05742 [M+H]⁺; bulunan: 886.30774).



ekil 3.70: Esra-14 bile i inin HR-MS spektrumu.

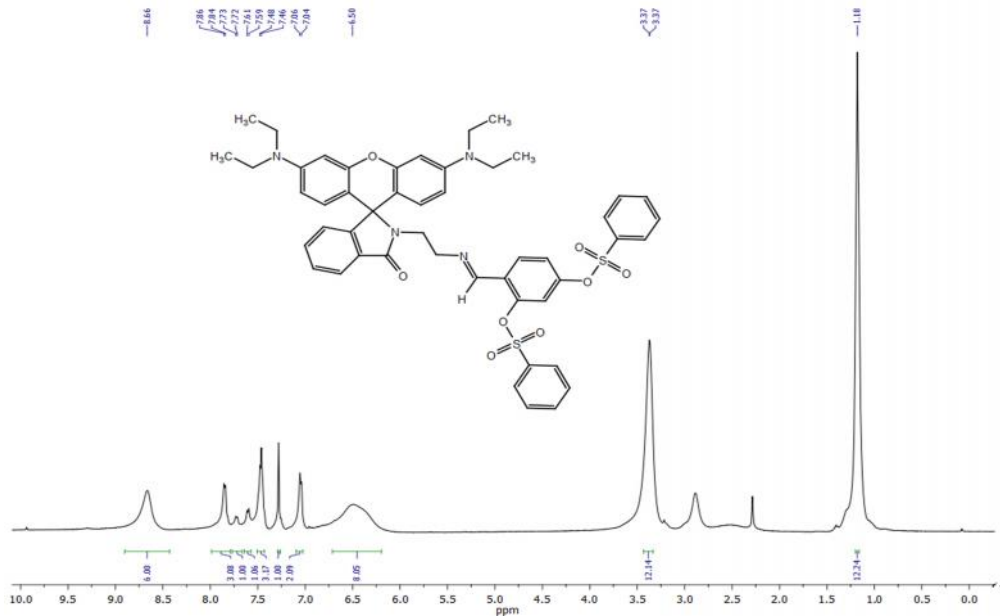


ekil 3.71: Esra-14 Bile i inin Reaksiyon eması



ekil 3.72: Esra-14 Bile i inin IR Spektrumu

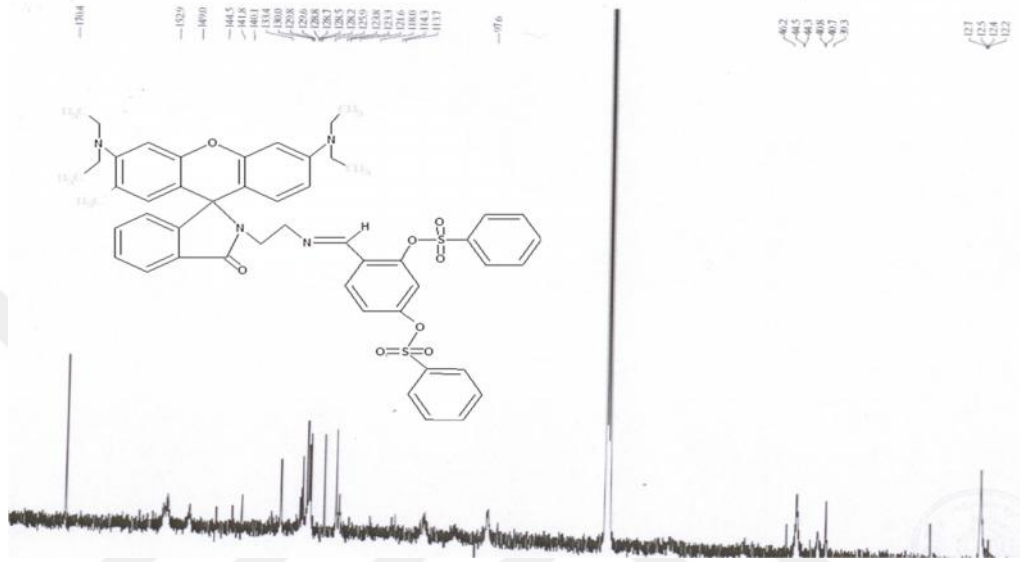
ekil 3.4.14.3'te verilen **Esra-14** bile i inin ATR metodu ile alınmı FT-IR spektrumunda 2970-2871 cm^{-1} 'de gözlenen sinyaller aromatik ve alifatik C-H gerilme titre imine, 1664 cm^{-1} sinyal moleküldeki karbonil grubuna, 1633 cm^{-1} sinyali C=N ve 1614-1513 cm^{-1} C=C titre imlerini temsil etmektedir.



ekil 3.73: Esra-14 Bile i inin ^1H -NMR Spektrumu

Esra-14 bile i inin CDCl_3 'de alınan ^1H -NMR spektrumu verilmi tir. $\delta = 8.66-6.50$ ppm' de çoklu sinyal grubu aromatik hidrojenleri (Ar-H, C=CH, 25H), $\delta = 3,37$

gözlenen sinyaller etilendiamin'e ait hidrojenleri ($\text{CH}_2\text{-CH}_2$, 4H), metil atomuna ba lı metilen hidrojenlerini ($\text{CH}_2\text{-CH}_3$, 8H) ve 1,18 ppm de gözlenen tekli sinyal ise metilen grubuna ba lı metil hidrojenlerinin ($\text{CH}_2\text{-CH}_3$, 12H) verdi i sinyaldir.



ekil 3.74: Esra-14 Bile i inin ^{13}C -NMR Spektrumu

Esra-14 bile i inin CDCl_3 'de alınan ^{13}C -NMR spektrumu verilmi tir. = 77.4-76.5 ppm aralı ındaki sinyaller CDCl_3 çözücüsüne ait sinyallerdir. = 12.2 ve 12.2 ppm'de çıkan sinyal metil gruplarının karbon atomuna, = 40.08,39.3 ppm'de çıkan sinyal metil grubuna ba lı CH_2 karbon atomlarına aittir. = 44.3 ve 44.5 ppm'de çıkan sinyaller etilendiamin grubundaki CH_2 karbonuna aittir. = 97.6 ppm'de çıkan sinyal spiro lakton halkasının köprü karbon atomuna ait olan sinyaldir. = 152.9-113.7 ppm aralı ındaki sinyaller aromatik ve alifatik karbon çifte ba larına aittir. 170.4 ppm'de çıkan sinyal karbonil karbonunu temsil etmektedir.

4. BULGULAR

4.1. (Z)-2-((2-(3',6'-bis(etilamino)-2',7'-dimetil-3-oksospiro[izoindolin-1,9'-ksanten]-2-yl)etilamino)metil)fenil benzensülfonat (Esra-1)

Bile i inin verimi % 43, erime noktası 190-195⁰C, HR-MS (ESI) C₄₁H₄₀N₄O₅S için hesaplanan *m/z*: 700.8451 [*M*+H]⁺; bulunan: 701.28438.

IR (ATR, cm⁻¹): 3427(N-H), 3101-2888 (Ar-H, C-H), 1666(C=O), 1574-1515 (C=N), 1574-1515 (C=C).

¹H-NMR (CDCl₃, , ppm): = 1.22-1.19 (t, 6H, NCH₂CH₃), 1.85 (s, 6H, -CH₃), 3.28-3.23 (4H, CH₂CH₃), 3.16-2.50 (4H, -CH₂CH₂), 5.13 (2H, N-H), 7.81-6.90 (18H, Ar-H-s, 1H, N=C-H).

¹³C-NMR (CDCl₃, , ppm): = 17.45, 14.60 (-CH₃), 39.23 (CH₂CH₃), 65.39, 58.2 (CH₂CH₂), 95.97 (köprü karbon), 155.2-105.3 (C=C, Aro.-Alif.), 167.34 (C=O).

4.2. (Z)-2-((2-(3',6'-bis(etilamino)-2',7'-dimetil-3-oksospiro[izoindolin-1,9'-ksanten]-2-yl)etilamino)metil)-4-nitrofenil benzensülfonat (Esra-2)

Bile i inin verimi % 35, erime noktası 200-205C, HRMS (ESI) C₄₁H₃₉N₅O₇S için hesaplanan *m/z*: 745.84266 [*M*+H]⁺; bulunan: 746.26844.

IR (ATR, cm⁻¹): 3545-3359 (N-H), 3076-2870 (Ar-H, C-H), 1635 (C=O), 1620(C=N), 1527-1449 (C=C).

¹H-NMR (CDCl₃, , ppm): = 1,21-1,18 (6H, NCH₂CH₃), 1,27 (6H, -CH₃), 3.16-3.05 (4H, CH₂CH₃), 3.11-3.35 (4H, -CH₂CH₂), 5.04 (s2H, N-H), 8.37-6.01 (16H, Ar-H-s, 1H, N=C-H).

¹³C-NMR (CDCl₃, , ppm): = 17.35-14.57 (-CH₃), 37.89 (CH₂CH₃), 64.7, 58.9 (CH₂CH₂), 95.97 (köprü karbon), 153.92-105.92 (C=C, Aro.-Alif.), 167.68 (C=O).

4.3. (Z)-2-((2-(3',6'-bis(etilamino)-2',7'- dimetil -3- oksospiro [izoindolin-1,9'-ksanten]-2-yl) etilamino)metil)fenil 4-metoksibenzensülfonat (Esra-3)

Bile i inin verimi % 75, erime noktası 150-155⁰C, HRMS (ESI) C₄H₄₂N₄O₆S için hesaplanan *m/z*: 730.87108[M+H]⁺; bulunan: 731.29412.

IR (ATR, cm⁻¹): 3443 (N-H), 2971-2925 (Ar-H, C-H), 1695 (C=O),1619(C=N), 1590-1517(C=C).

¹H-NMR (CDCl₃, , ppm): = 1,22-1,16 (6H, NCH₂CH₃), 1.85 (6H, -CH₃), = 3.75 (3H,O- CH₃) 3.14-3.93 (4H, CH₂CH₃), 3.01-2.93 (t,4H, -CH₂CH₂), 5,12-5.11 (3H, N-H), 7.79-6.98 (17H, Ar-H-s, 1H, N=C-H).

¹³C-NMR (CDCl₃, , ppm): = 14.58, 17.43 (-CH₃), 37.93 (CH₂CH₃), 64.73, 58.91 (CH₂CH₂), 56.27 (metoksi,O- CH₃) 95.97 (köprü karbon), 164.65-105.4 (C=C, Aro.-Alif.), 167.37 (C=O).

4.4. (Z) -2 - ((2- (3' , 6'-bis (etilamino) -2' , 7'-dimetil-3-okzospiro [izoindolin-1,9'-ksanten] -2-il) etilimino) metil) -4-bromofenil benzensülfonat (Esra-4)

Bile i inin verimi % 81, erime noktası 200-210⁰C, HRMS (ESI) C₄₁H₃₉BrN₄O₅S için hesaplanan *m/z*: 779.74116 [M+H]⁺; bulunan: 780.19385.

IR (ATR, cm⁻¹): 3426-3355 (N-H), 2970-2866 (Ar-H, C-H), 1657 (C=O), 1644 (C=N), 1621-1517 (C=C).

¹H-NMR (DMSO-*d*₆, , ppm): = 1,35 (t, 6H, NCH₂CH₃), 1,91 (s, 6H, -CH₃), 3,28-3,23 (4H, CH₂CH₃), 3,29-3,05 ve 3.56-3.53 (4H, -CH₂CH₂), 3.54 (2H, N-H), 7.96-6.22 (17H, Ar-H-, 1H, N=C-H).

¹³C-NMR (DMSO-*d*₆, , ppm): = 14.75, 16.71 (-CH₃), 38.8 (CH₂CH₃), 64.94 , 40.64 (CH₂CH₂), 96.54 (köprü karbon), 153.91-105.99 (C=C, Aro.-Alif.), 163.3 (C=O).

4.5. (Z) -2 - ((2- (3' , 6'-bis (etilamino) -2' , 4-dimetil-5-okso-3-vinylspiro [pirrol-2,9'-ksanten] -1 (5H) -il) etilimino) metil) -5- (dietilamino) fenil benzensülfonat (Esra-5)

Bile iinin verimi % 50, erime noktası 145-169⁰C, HRMS (ESI) C₄₅H₄₉N₅O₅S için hesaplanan *m/z*: 771.96606 [*M*+H]⁺; bulunan: 772.35710.

IR (ATR, cm⁻¹): 2967-2866 (Ar-H, C-H), 1690(C=O), 1619-1516 (C=N), 1516(C=C).

¹³C-NMR (CDCl₃, , ppm): = 14.77, 14.71 (-CH₃), 38.40,38.32 (CH₂CH₃), = 64.89, 44.93 (CH₂CH₂), 96.57 (köprü karbon), 168.16-104.44 (C=C, Aro.-Alif.), 185.35 (C=O).

4.6. (Z) -2 - ((2- (3' , 6'-bis (etilamino) -2' , 4-dimetil-5-okso-3-vinilspiro [pirol-2,9'-ksanten] -1 (5H) -il) etilimino) metil) -5- (dietilamino) fenil benzensülfonat (Esra-6)

Bile iinin verimi % 75, erime noktası 205-209⁰C, HR-MS (ESI) C₃₈H₃₉N₅O₂ için hesaplanan *m/z*: 801.99204 [*M*+H]⁺; bulunan: 802.36755.

IR (ATR, cm⁻¹): 2973-2869 (Ar-H, C-H), 1689 (C=O), 1631 (C=N), 1612-1514 (C=C).

¹H-NMR (CDCl₃, , ppm): = 1,17-1,06 (t, 6H, NCH₂CH₃), 1,92 (s, 6H, -CH₃), 3,56-3,32 (-CH₃), 3,76 (4H, CH₂CH₃), 3,49-3,46 ve 3,24-3,17 (4H, -CH₂CH₂), 3,79 (2H, N-H), 7,94-6,22 (16H, Ar-H-, 1H, N=C-H).

¹³C-NMR (CDCl₃, , ppm): = 14.76, 16.71 (-CH₃), 38.40 (CH₂CH₃), 64.92, 41.07 (CH₂CH₂), 96.58 (köprü karbon), 164.12-104.58 (C=C, Arom.-Alif.), 168.13 (C=O).

4.7. (E) -N- (3 - ((2- (3' , 6'-bis (etilamino) -2'-metil-3-oksospiro [izoindolin-1,9'-ksanten] -2-il) etilimino) metil) -4- (4-metoksifenilsülfoniloksi) fenil) -N-oksohidroksilamonyum (Esra-7)

Bile iinin verimi % 64, erime noktası 170-175⁰C, HRMS (ESI) C₄₂H₄₁N₅O₈S için hesaplanan *m/z*: 775.86864 [*M*+H]⁺; bulunan: 776.27964.

IR (ATR, cm^{-1}): 3351 (N-H), 2971-2836 (Ar-H, C-H), 1633 (C=O), 1619 (C=N), 1532 (C=C).

$^1\text{H-NMR}$ (DMSO- d_6 , , ppm): = 1,27-1,12 (t, 6H, NCH_2CH_3), 1,76 (s, 6H, $-\text{CH}_3$), 3.78 (3H, $-\text{O}-\text{CH}_3$), 5.02 (2H, N-H), 8.25-6.02 (16H, Ar-H-s, 1H, N=C-H).

$^{13}\text{C-NMR}$ (DMSO- d_6 , , ppm): = 14.55 ve 17.31 ($-\text{CH}_3$), 37.89 (CH_2CH_3), 64.8 (CH_2CH_2), 95.99 (köprü karbon), 165.03-105.02 (C=C, Aro.-Alif.), 167.76 (C=O).

4.8. (E) -4 - ((2- (3' , 6'-bis (etilamino) -2'-metil-3-oksospiro [izoindolin-1,9'-ksanten] -2-il) etilimino) metil) -1,3-fenilen dibenzensülfonat (Esra-8)

Bile i inin verimi % 35, erime noktası 155-158 $^{\circ}\text{C}$, HRMS (ESI) $\text{C}_{47}\text{H}_{44}\text{N}_4\text{O}_8\text{S}_2$ için hesaplanan m/z : 857.00426 [$M+\text{H}$] $^+$; bulunan: 858.27501.

IR (ATR, cm^{-1}): 3437-3362 (N-H), 2969-2867 (Ar-H, C-H), 1676 (C=O), 1620 (C=N), 1515-1449 (C=C).

$^1\text{H-NMR}$ (CDCl_3 , , ppm): = 1,26-1,16 (t, 6H, NCH_2CH_3), 1,8 (q, 6H, CH_2CH_3), 3.35-3.31 (4H, $-\text{CH}_2\text{CH}_2$), 3.37 (1H, N-H), 8.20-5.98 (22H, Ar-H-s, 1H, N=C-H).

$^{13}\text{C-NMR}$ (CDCl_3 , , ppm): = 14.71,16.75 ($-\text{CH}_3$), 37.89 (CH_2CH_3), 65.89 (CH_2CH_2), 96.60 (köprü karbon), 153.76-104.16 (C=C, Aro.-Alif.), 170.32 (C=O).

4.9. (E) -1 - ((2- (3' , 6'-bis (etilamino) -2' , 7'-dimetil-3-oksospiro [izoindolin-1,9'-ksanten] -2-il) etilimino) metil) naftalen-2-il benzensülfonat (Esra-9)

Bile i inin verimi % 70, erime noktası 180-185 $^{\circ}\text{C}$, IR (ATR, cm^{-1}): 3547-3345 (N-H), 3061-2837 (Ar-H, C-H), 1657 (C=O), 1627 (C=N), 1618-1517 (C=C).

$^1\text{H-NMR}$ (CDCl_3 , , ppm): = 1,36-1,21 (t, 12H, NCH_2CH_3), 1,85 (q, 6H, CH_2CH_3), 3,23-3,21 (4H, $-\text{CH}_2\text{CH}_2$), 3,55 (1H, N-H), 8.96-6.23 (20H, Ar-H-s, 1H, N=C-H).

$^{13}\text{C-NMR}$ (CDCl_3 , , ppm): = 14.74,16.64 ($-\text{CH}_3$), 37.89 (CH_2CH_3), 64.92 (CH_2CH_2), 96.54 (köprü karbon), 157.52-106.20 (C=C, Arom.-Alif.), 168.25 (C=O).

4.10. (E) -2 - ((2- (3' , 6'-bis (dietilamino) -2'-metil-3-oksospiro [izoindolin-1,9'-ksanten] -2-il) etilimino) metil) fenil benzensülfonat (Esra-10)

Bile iinin verimi % 40, erime noktası 184-187⁰C, HRMS (ESI) C₄₃H₄₄N₄O₅Siğın hesaplanan *m/z*: 728.89826 [M+H]⁺; bulunan: 729.31685.

IR (ATR, cm⁻¹): 2972-2871 (Ar-H, C-H), 1682 (-CN), 1614 (C=O), 1513 (C=N),

¹H-NMR (CDCl₃, , ppm): = 1,18 (t, 12H, NCH₂CH₃), 3.37-3.32 (q, 8H, CH₂CH₃), 3.56-3.52 ve 3.26-3.22 (4H, -CH₂CH₂), 3.40 (1H, N-H), 8.21-6.18 (17H, Ar-H-s, 1H, N=C-H).

¹³C-NMR (CDCl₃, , ppm): = 12.55 (-CH₃), 41.04, 39.58 (CH₂CH₃), 44.4 (CH₂CH₂), 97.75 (köprü karbon), 153.18-108.61 (C=C, Aro.-Alif.), 170.48 (C=O).

4.11. (E) -2 -. ((2- (3' , 6'-bis (etilamino) -2'-metil-3-oksospiro [izoindolin-1,9'-ksanten] -2-il) etilimino) metil) fenil 4-metoksibenzensülfonat

Bile iinin verimi % 42, erime noktası 147-150⁰C, HRMS (ESI) C₄₄H₄₆N₄O₆Siğın hesaplanan *m/z*: 758.9224[M+H]⁺; bulunan: 759.32408.

IR (ATR, cm⁻¹):2969-2871 (Ar-H, C-H), 2218 (-CN), 1665-1613(C=O),1613(C=N), 1513(C=C).

¹H-NMR (CDCl₃, , ppm): = 1,18 (t, 12H, NCH₂CH₃), 3.56-3.52, 3,37 (4H, -CH₂CH₂), 3.40 (1H, N-H), 8.74-6.45 (17H, Ar-H-s, 1H, N=C-H).

¹³C-NMR (CDCl₃, , ppm): = 12.4, 15.29 (-CH₃), 41.04, 39.58 (CH₂CH₃), 44.38 , (CH₂CH₂), = 53.94 (Metoksi grubu),97.72 (köprü karbon), 153.59-108.76 (C=C, Aro.-Alif.), 170.43 (C=O).

4.12. (E) -2 -. ((2- (3' , 6'-bis (dietilamino) -2'-metil-3-oksospiro [izoindolin-1,9'-ksanten] -2-il) etilimino) metil) -5- (dietilamino) fenil benzensülfonat (Esra-12)

Bile iinin verimi % 41, erime noktası 160-165⁰C, HRMS (ESI) C₄₇H₅₃N₅O₅Siğın hesaplanan *m/z*: 800.01922 [M+H]⁺; bulunan: 801.38884.

$^1\text{H-NMR}$ (CDCl_3 , , ppm): = 1.19-1.16 (12H, NCH_2CH_3), 3.37-3.32 (8H, CH_2CH_3), 3.56-3.52 ve 3.26-3.22 (4H, $-\text{CH}_2\text{CH}_2$), 3.40 (1H, N-H), 8.54-6.27 (19H, Ar-H-s, 1H, N=C-H).

$^{13}\text{C-NMR}$ (CDCl_3 , , ppm): = 12.41, 12.60 ($-\text{CH}_3$), 41.17, 39.56 (CH_2CH_3), 44.93 (CH_2CH_2), 97.67 (köprü karbon), 170.47-103.46 (C=C, Ar.-Alif.), 185.11 (C=O).

4.13.(E) -2 -. ((2- (3' , 6'-bis (dietilamino) -2'-metil-3-oksospiro [izoindolin-1,9'-ksanten] -2-il) etilimino) metil) -4- (dietilamino) fenil 4-metoksibenzensülfonat (Esra-13)

Bile i inin verimi % 82, erime noktası 165-170C, HRMS (ESI) $\text{C}_{48}\text{H}_{56}\text{N}_5\text{O}_6$ için hesaplanan m/z : 830.0452 [$M+H$] $^+$; bulunan: 831.40342.

IR (ATR, cm^{-1}): 2973-2869 (Ar-H, C-H), 2218 ($-\text{CN}$), 1689 (C=O), 1631(C=N), 1612-1514 (C=C).

$^1\text{H-NMR}$ (CDCl_3 , , ppm): = 1.08 (12H, NCH_2CH_3), 3.36 (8H, CH_2CH_3), 3.43-3.54 (4H, $-\text{CH}_2\text{CH}_2$), 8.69-6.33 (17H, Ar-H-s, 1H, N=C-H).

$^{13}\text{C-NMR}$ (CDCl_3 , , ppm): = 12.51 ($-\text{CH}_3$), 41.09, 39.55 (CH_2CH_3), 44.63, 53.94 (Metoksi grubu) (CH_2CH_2), 97.72 (köprü karbon), 153.67-108.71 (C=C, Aro.-Alif.), 170.47 (C=O).

4.14.(E) -4 -. ((2- (3' , 6'-bis (dietilamino) -2'-metil-3-oksospiro [izoindolin-1,9'-ksanten] -2-il) etilimino) metil) -1,3-fenilen dibenzensülfonat (Esra-14)

Bile i inin verimi % 42, erime noktası 170-173 0 C, HRMS (ESI) $\text{C}_{49}\text{H}_{48}\text{N}_4\text{O}_8\text{S}_2$ için hesaplanan m/z : 885.05742 [$M+H$] $^+$; bulunan: 886.30774.

IR (ATR, cm^{-1}): 2970-2871 (Ar-H, C-H), 1664 (C=O), 1633 (C=N), 1614-1513 (C=C).

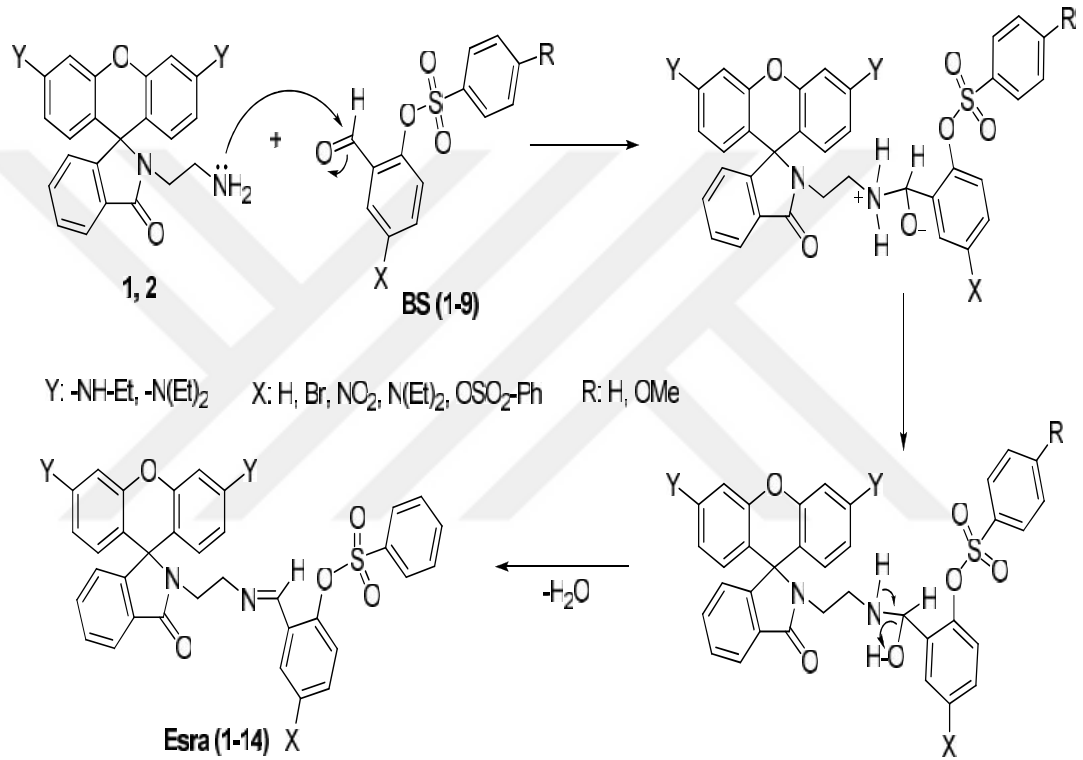
$^1\text{H-NMR}$ (CDCl_3 , , ppm): = 1,18 (t, 12H, NCH_2CH_3), 3.37 (q, 8H, CH_2CH_3), 3,37 (4H, $-\text{CH}_2\text{CH}_2$), 3.40 (1H, N-H), 8.66-6.50 (24H, Ar-H-, 1H, N=C-H).

^{13}C -NMR (CDCl_3 , , ppm): = 12.2 ($-\text{CH}_3$), 40.08,39.3 (CH_2CH_3), 44.3, 44.5 (CH_2CH_2), 97.6 (köprü karbon), 152.9-113.7 ($\text{C}=\text{C}$, Ar.-Alif.), 168 ($\text{C}=\text{O}$)



5. TARTI MA VE SONUÇ

Bu çalı mada; (1), (2) ve BS(1-9) ba langıç maddeleri kullanılarak 14 adet yeni ksanten halkası ihtiva eden Schiff bazı bile ikler sentezlenmi tir. Tüm bile iklerin moleküler yapıları FT-IR, NMR, HR-MS ile aydınlatılmı tır. Sentezlenen ürünlerin reaksiyon mekanizması ekil-5.1'de görölmektedir.



ekil 5.1: Sentezlenen Ürünlerin Reaksiyon Mekanizması

A a ıdaki tabloda (Tablo 5.1) Esra (1-14) bile iklerinin bazı özellikleri verilmi tir.

Tablo 5.1: Esra(1-14) Bile iklerinin Bazı Özellikleri

Bile i in Adı	Çözücü	Erime Noktası	Verim
Esra-1	Metanol	190-195	% 43
Esra-2	Metanol	200-205	% 35
Esra-3	Metanol	150-155	% 75
Esra-4	Asetonitril	200-210	% 81
Esra-5	Metanol	145-169	% 50
Esra-6	Kloroform	205-209	% 75
Esra-7	Metanol	170-175	% 64
Esra-8	Asetonitril	155-158	% 35
Esra-9	-----	180-185	% 70
Esra-10	Metanol	184-187	% 40
Esra-11	Metanol	147-150	% 42
Esra-12	Metanol	160-165	% 41
Esra-13	Metanol	165-170	% 82
Esra-14	Metanol	170-173	% 42

Schiff bazı bile ikleri ve metal komplekslerinin yaygın uygulama alanları mevcuttur. Sentezlenen bile ikler katalitik ve biyolojik özelliklere sahip, suda çözünebilen metal komplekslerinin hazırlanması potansiyeline sahip önemli bile ikler oldu u dü ünülmektedir. Bu özelliklerinden faydalanılarak ye il kimyaya uygun çalı malarda kullanılması mümkün olabilecektir. Elde edilen bile iklerin sonraki çalı malarda uygun metaller ile kompleksle tirilerek katalitik özellikleri ve antimikrobiyal aktivitelerinin incelenmesinde kullanılması hedeflenmektedir.

KAYNAKLAR

1. Ba er, ., & nanıcı, Y., Boyar madde kimyası, Marmara Üniversitesi Teknik Eğitim Yayınları No:482, (s.214) İstanbul, 1990.
2. Seventekin, N., Boyar Madde Kimyasına Giriş, 1. Baskı, Bornova, İzmir, 1998.
3. Broadbent, A., D., Basic principles of textile coloration, Society of Dyers and Colourists, West Yorkshire, England, 2001.
4. Zollinger, H., Color Chemistry, VCH, Weinheim, Germany, p. 496., 1991.
5. Hermann W. Vogel, Photographische Spectralbeobachtungen im rothen und indischen Mere, 1875.
6. Ba er, ., & nanıcı, Y., Boyar madde kimyası, Marmara Üniversitesi Teknik Eğitim Yayınları No:482, (s.214) İstanbul, 1990.
7. Beija, M., Afonso, C. A. M., Martinho, J. M. G., Synthesis and Applications of Rhodamine Derivatives as Fluorescent Probes, Chemical Society Reviews, 38, 2410–2433, 2009.
8. Drexhage, K. H., Fluorescence Efficiency of Laser Dyes, J. Res. Natl. Bur. Stand., 80A, 421–428, 1976.
9. Jump up^ F. J. Duarte and L. W. Hillman (Eds.), Dye Laser Principles Academic, New York, 1990.
10. https://tr.wikipedia.org/wiki/%C4%B0%C3%A7_d%C3%B6n%C3%BC%C5%9F%C3%BCm
11. Baran, E., Tekli ve kili Sistemde Zeolit Yüzeyine Malachite Green ve Rhodamine B'nin Adsorpsiyonunun Araştırılması, Yüksek Lisans Tezi, Kilis 7 Aralık Üniversitesi, Kilis, 2012.

12. Kolmakov, K., et al., Red-emitting Rhodamine Dyes For Fluorescence Microscopy and Nanoscopy, *Chemistry A European Journal*, 16, 158-166, 2010.
13. Richardson, S.D., Wilson, C.S., Rusch, K.A., Use of Rhodamine Water Tracer in the Marshlandupwelling System, *Ground Water*, 42, 677-688, 2004.
14. Demas , J. N. and G. A. Crosby, *J. Phys. Chem.*, 75,991–1024, 1971.
15. 4 T. J. V. Prazeres, A. Fedorov, S. P. Barbosa, J. M. G. Martinho and M. N. Berberan-Santos, *J. Phys. Chem. A*, 112, 5034–5039, 2008,
16. Nicolas, J. V. San Miguel, G. Mantovani and D. M. Haddleton, *Chem. Commun.*, 4697–4699, 2006.
17. Kornbrust, D., Barfknecht, T., Testing of 24 Food, Drug, Cosmetic, and Fabric Dyes in the in Vitro and the in Vivo/in Vitro Rat Hepatocyte Primary Culture/DNA Repair Assays, *Environmental Mutagenesis*, 7, 101-120, 1985.
18. Mirsalis, J.C., et al., Measurement of Unscheduled DNA Synthesis and Sphase Synthesis in Rodent Hepatocytes Following in Vivo Treatment: Testing of 24 Compounds, *Environmental and Molecular Mutagenesis*, 14, 155–164, 1989.
19. Prazeres, T. J. V., A. Fedorov and J. M. G. Martinho, *J. Phys. Chem. B*, 108, 9032–9041, 2004.
20. Kanlı, F.Y., Rodamin–610 Molekülün UV ile I ınlanması Durumunda Fotofiziksel Özelliklerinin ncelenmesi, Yüksek Lisans Tezi, Ankara Üniversitesi, Ankara, 2008.
21. M. Bossi, J. Folling, V. N. Belov, V. P. Boyarskiy, R. Medda, A. Egner, C. Eggeling, A. Schonle and S. W. Hell, *Nano Lett.*, 8, 2463–2468, 2008.
22. Zhou, Z. G., M. X. Yu, H. Yang, K. W. Huang, F. Y. Li, T. Yi and C. H. Huang, *Chem. Commun.*, 3387–3389, 2008.

23. Liu, W., M. Howarth, A. B. Greytak, Y. Zheng, D. G. Nocera, A. Y. Ting and M. G. Bawendi, *J. Am. Chem. Soc.*, 130, 1274–1284, 2008.
24. Arbeloa, F.L., Arbeloa, T.L., Arbeloa, I.L., *Handbook of Advanced Electronic and Photonic Materials and Devices*, in: H.S. Nalwa (Ed.), vol. 7, 2001.
25. Quitevis, E. L., A. H. Marcus and M. D. Fayer, *J. Phys. Chem.*, 97, 5762–5769, 1993.
26. C. Hara, K. Tateyama, N. Akamatsu, H. Imabayashi, K. Karaki, N. Nomura, H. Okano and A. Miyawaki, *Brain Cell Biology*, 35, 229–237, 2006.
27. Tianrong li, Yang Yang, Panpan Zhou, Zhou Peng, Jingcan Qin, Li Liu, Yuhua Wang, A rhodamine 6G derivative as “ turn-on “ fluorescent probe for Cu⁺² Spectroscopy, single crystal structure and DFT calculations polyhedron 128, 154-159, 2017.
28. Lakowicz, R., *Principles of Fluorescence Spectroscopy*, Plenum Press, New York and London, 1986.
29. Reilly J.O., *J. Chem. Ed.*, 52, 610, Skoog, Holler ve Crouch. Chapter 15, 1975.
30. Valeur B., *Molecular Fluorescence: Principles and Applications*. WileyVCH Verlag GmbH, 20-60, 2001.
31. Duarte, F. J. and Hillman, L.W. *Dye Laser Principles With Applications*, Acad Press, London, 1990.
32. Schaffer, F. P., *Dye Laser Technology in Tunnable Lasers and Applications*, New York, vol. 3, page 50-59, 1976.
33. Valeur B, *Molecular Fluorescence: Principles and Applications*, 2001.
34. Beyer H., *Lehrbuch der Organischen Chemie*, S. Hirzel Verlag, 18. Auflage, 174- 177, Stuttgart, 1980.

35. Atakol O. Doktora Tezi. Ankara Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü, 86 s, Ankara, 1986.
36. PATAI S., “ Chemistry of the Carbon-Nitrogen Double Bond”, pp. 238-47, Wiley, New York, 1970.
37. Oskay E., Organik Kimya, (Hacettepe Üniversitesi Yayınları A-42, 243, Ankara, 1990.
38. ENER M.K., Bazı Tridentat Schiff Bazları ve Geçici Metal elat Komplekslerinin Sentezi, Karakterizasyonu ve Antimikrobiyal Özelliklerinin ncelenmesi, Yüksek Lisans Tezi, K.S.Ü. Fen – Edebiyat Fakültesi, Ocak – 1999.
39. Nimitz J.S., Experiment in Organic Chemistry, From Microscale to Macrocale, 1991.
40. Uyar T., Organik Kimya, (Palme Yayıncılık, 9. Baskı, 208-274, 1998..
41. Bukhari I.H., Preparation, Characterization and biological evaluation of Schiff-base metal complexes of some drug substances, Doktora tezi, Bahauddin Zakeriya Üniv., Pakistan. 2002.
42. B LG Ç R., Schiff Bazlarının Bor Bile ikleri ile Verdiği Komplekslerin Sentezi ve Yapılarının Aydınlatılması, Ankara üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü, 2008.
43. Borisova, N., Reshetova, M.D. and Ustynyuk, Y.A., Metal-Free Methods in Synthesis of Macrocylic Schiff Bases, Chem.Rev., 107(1); 46-79 , 2007.
44. Fessenden R.J., Fessenden S.S., , “Organic Chemistry 4th. Ed.”, Brooks/Cole Publishing Company, California, 1980.
45. Pirbudak, G., Bazı Schiff baz bile iklerinin elektronik ve fotofiziksel özellikleri üzerine incelemeler, Yüksek Lisans Tezi, Bitlis Eren Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü, Bitlis, s.1-15, 2016.

46. Leytus, S.P., Melhado, L.L, Mangel, W.F., Rhodamine-Based Compounds as Fluorogenic Substrates for Serine Proteinases, *Biochem. J.*, 209, 299–307, 1983.
47. Leytus, S.P., Patterson, W.L., Mangel, W.F., New Class of Sensitive and Selective Fluorogenic Substrates for Serine Proteinases. Amino Acid and Dipeptide Derivatives of Rhodamine, *Biochem. J.*, 215, 253–260, 1983.
48. Lavis, L.D., Chao, T.Y., Raines, R.T., Fluorogenic Label for Biomolecular maging, *ACS Chem. Biol.*, 1, 252–260, 2006.
49. Streu, C., Meggers, E., Ruthenium- nduced Allylcarbamate Cleavage in Living Cells, *Angew. Chem., Int. Ed.*, 45, 5645–5648, 2006.
50. Pires, M.M., Chmielewski, J., Fluorescence Imaging of Cellular Glutathione Using a Latent Rhodamine, *Org. Lett.*, 10, 837–840, 2008
51. Li, J., et al., Substrate Optimization for Monitoring Cathepsin C Activity in Live Cells, *Biorg. Med. Chem.*, 17, 1064–1070.
52. Cruickshank, K.H., Bittner, M.L., Fluorescent Labeling Complexes with Large Stokes Shift Formed by Coupling Together Cyanine and Other Fluorochromes Capable of Resonance Energy Transfer, WO94/06812, 1994.
53. Corrie, J.E.T., Craik, J.S., Preparation of Rhodamine Derivatives as Fluorescent Labels, WO95/09170, 1995
54. Jackson, P., Bobrow, M.N., Trometer, J.D., Two-Dimensional Electrophoresis Separation of Proteins and Neutral Dyes for Use Therewith, WO03/092848, 2003.
55. Mayer, U., Oberlinner, A., Rhodamine dyes, US4647675, 1987.
56. Dujols, V., Ford, F., Czarnik, A.W., A Long-Wavelength Fluorescent Chemodosimeter Selective for Cu(II) Ion in Water, *J. Am. Chem. Soc.*, 119, 7386–7387, 1997.

57. Xiang, Y., et al., Highly Sensitive and Selective Optical Chemosensor for Determination of Cu²⁺ in Aqueous Solution, *Talanta*, 74, 1148–1153, 2008.
58. Swamy, K.M.K., et al., Boronic Acid-Linked Fluorescent and Colorimetric Probes for Copper Ions, *Chem. Commun.*, 5915–5917, 2008.
59. Rhodamine-Based "Turn-On" Fluorescent Chemodosimeter for Cu(II) on Ultrathin Platinum Films as Molecular Switches, *Adv. Mater.*, 20, 4428–4432, 2008.
60. Adamczyk, M., Grote, J., Efficient Synthesis of Rhodamine Conjugates Through the 2'-Position, *Bioorg. Med. Chem. Lett.*, 10, 1539–1541, 2000.
61. Afonso, C.A.M., et al., An Expedient Synthesis of Cationic Rhodamine Fluorescent Probes Suitable for Conjugation to Amino Acids and Peptides, *Synthesis*, 17, 2647–2654, 2003.
62. Geng, J., et al., Site-Directed Conjugation of "Clicked" Glycopolymers To Form Glycoprotein Mimics: Binding to Mammalian Lectin and Induction of Immunological Function, *J. Am. Chem. Soc.*, 129, 15156–15163, 2007.
63. Montalbetti, C., Falque, V., Amide Bond Formation and Peptide Coupling, *Tetrahedron*, 61, 10827–10852, 2005.
64. Huang, W., et al., A Bright Water-Compatible Sugar-Rhodamine Fluorescence Sensor for Selective Detection of Hg²⁺ in Natural Water and Living Cells, *J. Environ. Monit.*, 11, 330–335, 2009.
65. Chen, X.Q., et al., A Highly Selective and Sensitive Fluorescence Probe for the Hypochlorite Anion, *Chem. Eur. J.*, 14, 4719–4724, 2008.
66. Zhang, W., et al., A Highly Sensitive Acidic pH Fluorescent Probe and its Application to HepG2 Cells, *Analyst*, 134, 367–371, 2009.

67. Chen, X., et al., Characterization of Rhodamine B Hydroxylamide as a Highly Selective and Sensitive Fluorescence Probe for Copper(II), *Anal. Chim. Acta*, 632, 9–14, 2009.
68. Bae, S., Tae, J., Rhodamine-Hydroxamate-Based Fluorescent Chemosensor for Fe(III), *Tetrahedron Lett.*, 48, 5389–5392, 2007.
69. Nedelcev, T., Racko, D., Krupa, I., Preparation and Characterization of a New Derivative of Rhodamine B with an Alkoxysilane Moiety, *Dyes Pigm.*, 76, 550–556, 2008.
70. Zhang, X., Shiraishi, Y., Hirai, T., A New Rhodamine-Based Fluorescent Chemosensor for Transition Metal Cations Synthesized by One-Step Facile Condensation, *Tetrahedron Lett.*, 48, 5455–5459, 2007.
71. Shiraishi, Y., et al., A Rhodamine-Cyclen Conjugate as a Highly Sensitive and Selective Fluorescent Chemosensor for Hg(II), *J. Org. Chem.*, 73, 8571–8574, 2008.
72. Kwon, J.Y., et al., A Highly Selective Fluorescent Chemosensor for Pb²⁺, *J. Am. Chem. Soc.*, 127, 10107–10111, 2005.
73. Chatterjee, A., et al., Selective Fluorogenic and Chromogenic Probe for Detection of Silver Ions and Silver Nanoparticles in Aqueous Media, *J. Am. Chem. Soc.*, 131, 2040–2041, 2009.
74. Yang, Y.K., et al., A Rhodamine-Hydroxamic Acid-Based Fluorescent Probe for Hypochlorous Acid and Its Applications to Biological Imagings, *Org. Lett.*, 11, 859–861, 2009.
75. Adamczyk, M., Grote, J., Efficient Synthesis of Rhodamine Conjugates Through the 2'-Position, *Bioorg. Med. Chem. Lett.*, 10, 1539–1541, 2000.
76. Afonso, C.A.M., et al., An Expedient Synthesis of Cationic Rhodamine Fluorescent Probes Suitable for Conjugation to Amino Acids and Peptides, *Synthesis*, 17, 2647–2654, 2003.

77. Geng, J., et al., Site-Directed Conjugation of "Clicked" Glycopolymers To Form Glycoprotein Mimics: Binding to Mammalian Lectin and Induction of Immunological Function, *J. Am. Chem. Soc.*, 129, 15156–15163, 2007.
78. Montalbetti, C., Falque, V., Amide Bond Formation and Peptide Coupling, *Tetrahedron*, 61, 10827–10852, 2005.
79. Xu, L., et al., A Highly Selective and Sensitive Photoswitchable Fluorescent Probe For Hg²⁺ Based on Bisthienylethene-Rhodamine 6G Dyad and For Live Cells imaging, *Spectrochimica Acte Part A: Molecular and Biyomolecular Spectroscopy*, 128, 567-574, 2014
80. Bao, X., et al., Deseign and Synthesis of A New Selective Fluorescent Chemical Sensor For Cu²⁺ Based on A Pyrrole Moiety and A Fluorescein Conjugate, *Tetrahedron Letters*, 57, 942-948, 2016.
81. Emily M.Chen,Pei-Jung Lu,Arthur Y.Shaw,Syntsis and Antiproliferative Evalotion of 2'-Arenesulfonyloxy-5-benzylidene-thiazolidine-2,4-diones, *J.Heterocyclic Chem*,49,792, 2012.
82. H.Y.Chen,M.Y.Liu,A.K.Sutar,C.C.Lin,Synthesis and Structural Studies of Heterobimetallic Alkoxide Complexes Suppoerted by Bis(phenolate) Ligands:Efficient Catalysts for Ring Opening Polymerization of Lactide,*Inorg.Chem*,49,665-674, 2010.

ÖZGEÇM

1991 yılında Yozgat'da doğan Münüre Esra NAZLI, ilk ve orta öğrenimini İstanbul'da tamamlamıştır. 2009 yılında kazandı 19 Mayıs Üniversitesi Mühendislik Fakültesi Gıda Mühendisliği bölümünü 2013 yılında başarıyla bitirmiştir. 2015 yılında Necmettin Erbakan Üniversitesi Eğitim Fakültesinde Pedagojik Formasyon eğitimi almıştır. Şuan Yozgat Zübeyde Hanım Mesleki ve Teknik Anadolu Lisesinde öğretmen olarak görev yapmaktadır. Evli ve 1 çocuk annesidir.

İletişim Bilgileri

Yozgat Zübeyde Hanım Mesleki ve Teknik Anadolu Lisesi

66100 Merkez/YOZGAT

E-posta: esra__ist__091@hotmail.com