

KOCAELİ ÜNİVERSİTESİ * FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ

**3,4,5-TRİSÜBSTİTÜE-4,5-DİHİDRO-1,2,4,5-OKSADİAZABOROL
BİLEŞİKLERİNİN SENTEZİ VE YAPISAL ÖZELLİKLERİNİN
SPEKTROSKOPİK YÖNTEMLERLE İNCELENMESİ**

YÜKSEK LİSANS

Kimyager Merve İLTER

Anabilim Dalı: Kimya

Danışman: Prof. Dr. Hikmet AĞIRBAŞ

KOCAELİ, 2011

KOCAELİ ÜNİVERSİTESİ * FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ

**3,4,5-TRİSÜBSTİTÜE-4,5-DİHİDRO-1,2,4,5-OKSADİAZABOROL
BİLEŞİKLERİNİN SENTEZİ VE YAPISAL ÖZELLİKLERİNİN
SPEKTROSKOPİK YÖNTEMLERLE İNCELENMESİ**

**YÜKSEK LİSANS TEZİ
Kimyager Merve İLTER**

Tezin Enstitüye Verildiği Tarih: 06 Haziran 2011

Tezin Savunulduğu Tarih: 04 Temmuz 2011

Tez Danışmanı

Prof.Dr.Hikmet AĞIRBAŞ


(.....)

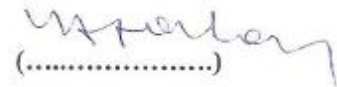
Üye

Doç.Dr.Asgar KAYAN


(.....)

Üye

Yrd.Doç.Dr.Yusuf ATALAY


(.....)

KOCAELİ, 2011

ÖNSÖZ VE TEŞEKKÜR

3,4,5-Trisübstitüe-4,5-Dihidro-1,2,4,5-Oksadiazaborol bileşiklerini sentezlemekteki amacımız, heterohalkada bulunan belirli bağların IR gerilme titreşim dalga sayılarına ve ¹³C NMR kimyasal kaymalarına sübstitüentlerin etkisini, hem teorik hemde deneysel verilerle incelemektir. Bu amaç doğrultusunda moleküllerdeki sübstitüentlerin değiştirilmesi ile belli atom ve gruplara ait spektroskopik verilerde meydana gelen değişimler istatistiksel olarak incelenmiş ve bilgisayar ortamında teorik olarak hesaplanan değerlerle karşılaştırılmıştır. ¹³C NMR spektrumlarındaki kimyasal kaymalar üzerine sübstitüentin etkisi konusunda uzun süredir çalışmalar yapılmakta olup, IR spektrumlarındaki dalga sayıları üzerine sübstitüentin etkisi konusundaki çalışmalar 2000'li yıllarda literatüre girmiştir ve güncelliğini korumaktadır.

Oksadiazaborol türevlerinin sentezi ve yapısal özelliklerinin spektroskopik yöntemlerle incelenmesi konusundaki çalışmamın başından sonuna kadar, deneyimi ile beni yönlendiren ve desteğini benden esirgemeyen tez danışmanım Prof.Dr.Hikmet AĞIRBAŞ'a, laboratuvar çalışmamda bana özveri ile yardımcı olan ve N-(m-tolil)-sübstitüebenzamid oksim (2I-u) bileşiklerinin sentezini yaparak tezime katkı sağlayan Arş.Gör. Yeşim Saniye KARA'ya, çalışmalarım boyunca her türlü destek ve yardımlarını gördüğüm Ömer Ferkan KEMİK, Baybars KÖKSOY ve Çağlar KARABIYIK'a, hayatım boyunca maddi ve manevi desteğini benden esirgemeyen, beni bu günlere getiren anne babama ve sevgili kardeşlerime çok teşekkür ederim.

İÇİNDEKİLER

ÖNSÖZ VE TEŞEKKÜR	i
İÇİNDEKİLER	ii
ŞEKİLLER DİZİNİ	iv
TABLolar DİZİNİ	vii
SİMGELER	x
ÖZET	xi
ABSTRACT	xii
BÖLÜM 1. GİRİŞ	1
1.1. Spektroskopik Yöntemler	1
1.1.1. IR Spektroskopisi ve grup frekansının değişimi	1
1.1.2. ¹³ C NMR Spektroskopisi ve kimyasal kayma	3
1.2. Heterosiklik Bor Bileşikleri	5
1.2.1. Dioksoborol bileşikleri	5
1.2.2. Diazaborin bileşikleri	6
1.2.3. Oksazaborolidin bileşikleri	7
1.2.4. Oksadiazaborol bileşikleri	9
BÖLÜM 2. GENEL BİLGİLER	11
2.1. IR ve ¹³ C Spektroskopisi ile Sübstitüent Etkinin Kantitatif Olarak İncelenmesi	11
BÖLÜM 3. MALZEME VE YÖNTEM	43
3.1. Kullanılan Kimyasal Maddeler	43
3.2. Kullanılan Çözücüler	43
3.3. Kullanılan Cihazlar	43
3.4. Kullanılan Ayırma ve Saflaştırma Yöntemi	44
3.4.1. Flaş kolon kromatografisi	44
3.5. Kullanılan Klorlama yöntemi	46
BÖLÜM 4. DENEYSEL ÇALIŞMA	48
4.1. p-Klorobenzaldehit Oksim'in Elde Edilişi (1a-k)	48
4.2. Sübstitüe Benamid Oksim'lerin Elde Edilişi	48
4.2.1. N-(p-dimetilaminofenil)-p-klorobenzamid oksim (2a)	48
4.2.2. N-(p-metoksifenil)-p-klorobenzamid oksim (2b)	49
4.2.3. N-(p-tolil)-p-klorobenzamid oksim (2c)	50
4.2.4. N-(m-tolil)-p-klorobenzamid oksim (2d)	51
4.2.5. N-(fenil)-p-klorobenzamid oksim (2e)	51
4.2.6. N-(m-metoksifenil)-p-klorobenzamid oksim (2f)	52
4.2.7. N-(p-bromofenil)-p-klorobenzamid oksim (2g)	53
4.2.8. N-(p-klorofenil)-p-klorobenzamid oksim (2h)	54
4.2.9. N-(m-klorofenil)-p-klorobenzamid oksim (2i)	54
4.2.10. N-(m-triflorometilfenil)-p-klorobenzamid oksim (2j)	55
4.2.11. N-(m-nitrofenil)-p-klorobenzamid oksim (2k)	56
4.2.12. N-(m-tolil)-sübstitüebenzamid oksim (2l-u)	57
4.3. 3,4-(disübstitüe)-5-fenil-4,5-dihidro-1,2,4,5-oksadiazaborol' ların Elde Edilişi	57

4.3.1. 3-(p-klorofenil)-4-(p-N,N-dimetilaminofenil)-5-fenil-4,5-dihidro-1,2,4,5-oksadiazaborol (3a).....	57
4.3.2. 3-(p-klorofenil)-4-(p-metoksifenil)-5-fenil-4,5-dihidro-1,2,4,5-oksadiazaborol (3b).....	58
4.3.3. 3-(p-klorofenil)-4-(p-tolil)-5-fenil-4,5-dihidro-1,2,4,5-oksadiazaborol (3c).....	59
4.3.4. 3-(p-klorofenil)-4-(m-tolil)-5-fenil-4,5-dihidro-1,2,4,5-oksadiazaborol (3d).....	59
4.3.5. 3-(p-klorofenil)-4,5-difenil-4,5-dihidro-1,2,4,5-oksadiazaborol (3e).....	60
4.3.6. 3-(p-klorofenil)-4-(m-metoksifenil)-5-fenil-4,5-dihidro-1,2,4,5-oksadiazaborol (3f).....	61
4.3.8. 3-(p-klorofenil)-4-(p-klorofenil)-5-fenil-4,5-dihidro-1,2,4,5-oksadiazaborol (3h).....	63
4.3.9. 3-(p-klorofenil)-4-(m-klorofenil)-5-fenil-4,5-dihidro-1,2,4,5-oksadiazaborol (3i).....	63
4.3.10. 3-(p-klorofenil)-4-(m-triflorometilfenil)-5-fenil-4,5-dihidro-1,2,4,5-oksadiazaborol (3j).....	64
4.3.11. 3-(p-klorofenil)-4-(m-nitrofenil)-5-fenil-4,5-dihidro-1,2,4,5-oksadiazaborol (3k).....	65
4.3.12. 3-(fenil)-4-(m-tolil)-5-fenil-4,5-dihidro-1,2,4,5-oksadiazaborol (3l).....	66
4.3.13. 3-(p-florofenil)-4-(m-tolil)-5-fenil-4,5-dihidro-1,2,4,5-oksadiazaborol (3m).....	67
4.3.14. 3-(p-bromofenil)-4-(m-tolil)-5-fenil-4,5-dihidro-1,2,4,5-oksadiazaborol (3n).....	67
4.3.15. 3-(m-klorofenil)-4-(m-tolil)-5-fenil-4,5-dihidro-1,2,4,5-oksadiazaborol (3o).....	68
4.3.16. 3-(m-bromofenil)-4-(m-tolil)-5-fenil-4,5-dihidro-1,2,4,5-oksadiazaborol (3p).....	69
4.3.17. 3-(p-triflorometilfenil)-4-(m-tolil)-5-fenil-4,5-dihidro-1,2,4,5-oksadiazaborol (3r).....	70
4.3.18. 3-(p-siyanofenil)-4-(m-tolil)-5-fenil-4,5-dihidro-1,2,4,5-oksadiazaborol (3s).....	71
4.3.19. 3-(m-nitrofenil)-4-(m-tolil)-5-fenil-4,5-dihidro-1,2,4,5-oksadiazaborol (3t).....	71
4.3.20. 3-(p-nitrofenil)-4-(m-tolil)-5-fenil-4,5-dihidro-1,2,4,5-oksadiazaborol (3u).....	72
BÖLÜM 5. SONUÇLAR VE ÖNERİLER.....	74
KAYNAKLAR.....	100
EKLER.....	105
ÖZGEÇMİŞ.....	153

ŞEKİLLER DİZİNİ

Şekil 1.1: Monosübstitüe benzen.....	4
Şekil 1.2: Dioksoborol reaksiyon şeması.....	6
Şekil 1.3: Diozaborin reaksiyon şeması.....	6
Şekil 1.4: Oksazaborolidinlerin hazırlanması.....	7
Şekil 1.5: 4-metil-2,5-difenil-1,3,2-oksazaborolinin sentezi.....	7
Şekil 1.6: (4S, 5R)-4,5-difenil-2-pentaflorofenil-1,3,2-oksazaborolidin ve (S)-1-(Pentaflorofenil)tetrahidro -3,3-difenil-1H,3H-pirololo[1,2-c][1,3,2]oksazaborol bileşiklerinin sentezi.....	8
Şekil 1.7: (4S,5R)-4-metil-5-fenil-1,3,2-oksazaborolidin ve borazinin sentezi.....	9
Şekil 1.8: 4-metil-2-fenil-(3H)-1,3,5,2-oksadiazaborol'un sentezi.....	9
Şekil 1.9: 3,4,5-trisübstitüe-1,2,4,5-oksadiazaborol bileşiklerinin sentezi.....	10
Şekil 1.10: Oksadiazaborolun olası kanonikal yapıları.....	10
Şekil 2.1: Kümil klorürün iyonlaşması.....	12
Şekil 2.2: Sübstitüe fenolün iyonlaşması.....	12
Şekil 2.3: Sübstitüe N-metilpiridinyum.....	13
Şekil 2.4: para- , meta- , orto- ve diorto- sübstitüe benzaldehit.....	14
Şekil 2.5: Sübstitüe sinnamik asit (I) ve sübstitüe mezoionik tuz (II).....	16
Şekil 2.6: E-2-(X-benziliden)-1-indanonlar (1), E-2-(X-benziliden)-1-tetralonlar (2), E-2-(X-benziliden)-1-benzosuberonlar (3).....	18
Şekil 2.7: 2-Arilbenzimidazol (I), 2-aril-1,3-dimetilbenzimidazolyum iyodat (II) ve 2-aril-1,3-dimetilbenzimidazolin (III).....	21
Şekil 2.8: I ve II bileşiğinin rezonans yapıları.....	24
Şekil 2.9: I ve II bileşiklerinin 2-fenil halkasının orto hidrojeni ile yapmış olduğu hidrojen bağı.....	24
Şekil 2.10: N-arilsüksinamik asit (1), N-arilsüksinamid (2), N-arilmaleik asit (3) ve N-arilmaleimid (4) türevlerinin sentezi.....	25
Şekil 2.11: Sübstitüe N-benzoilanilindeki π polarizasyonu.....	27
Şekil 2.12: İmidlerin uzaydaki istiflenmeleri sonucu oluşan etkileşim.....	28
Şekil 2.13: N-1-p-sübstitüe fenil-5-metil-4-karboksi urasil.....	29
Şekil 2.14: Urasil türevlerinin mezomerik yapıları.....	31
Şekil 2.15: 3-(sübstitüe fenil)-4-(p-tolil)-1,2,4-oksadiazol-5(4H)-on (1), 3-(sübstitüe fenil)-4-(p-tolil)-1,2,4-oksadiazol-5(4H)-tiyon (2) ve 3-(sübstitüe fenil)-4-(p-tolil)-1,2,4-tiyodiazol-5(4H)-on (3).....	32
Şekil 2.16: π Bağı polarizasyonunun yönünün tersine dönmesi (ters indüktif etki).....	34
Şekil 2.17: 1 ve 2 bileşiği için ikincil rezonans yapı.....	35
Şekil 2.18: 6-Sübstitüe arilidendibenzo[b,e]-tiyepin-11-on-5,5-dioksit.....	36
Şekil 2.19: Stiril-4-bromo-1-naftil kalkonun s-cis ve s-trans izomerleri.....	37
Şekil 2.20: Sübstitüe stiril-4-bromo-1-naftil kalkonlar da sübstitüe fenil halkası ve karbonil grubu arasındaki çapraz konjugasyon.....	39
Şekil 2.21: (E)-1-aril-3-(2-tiyofenil)prop-2-en-1-on (1), (E)-1-aril-3-(3-tiyofenil)prop-2-en-1-on (2), (E)-1-aril-3-fenilprp-2-en-1 on (3).....	40
Şekil 2.22: İndüklenmiş π polarizasyonu.....	42

Şekil 2.23: Enon sisteminin konformasyonları	42
Şekil 3.1: Flaş kolon kromatografisi için kullanılan düzenek.....	45
Şekil 3.2: Klorlama düzeneği	47
Şekil 5.1: Sübstitüe benzaldehit oksim (1) , sübstitüe benzamid oksim (2) ve 3,4,5- trisübstitüe-4,5-dihidro-1,2,4,5-oksadiazaborol (3) bileşiklerinin elde edilmiş şeması.....	74
Şekil 5.2: Sübstitüe benzaldehitten yola çıkarak hidroksilamin hidroklorür varlığında sübstitüe benzaldehit oksim elde etme mekanizması.....	75
Şekil 5.3: Sübstitüe benzamid oksimlerin eldesi.....	76
Şekil 5.4: 3-(p-klorofenil)-4,5-difenil-4,5-dihidro-1,2,4,5-oksadiazaborol bileşiğinin DFT (B3LYP/6-31G) metodu ile hesaplanan minimum enerjili konformasyonu	77
Şekil 5.5: 3-(p-klorofenil)-4,5-difenil-4,5-dihidro-1,2,4,5-oksadiazaborol (3e) bileşiğinin DFT (B3LYP/6-31G) metodu ile hesaplanan teorik IR spektrumu..	78
Şekil 5.6: 3-(p-klorofenil)-4,5-difenil-4,5-dihidro-1,2,4,5-oksadiazaborol (3e) bileşiğinin deneysel IR spektrumu	78
Şekil 5.7: 3-(p-klorofenil)-4,5-difenil-4,5-dihidro-1,2,4,5-oksadiazaborol bileşiğinin teorik IR dalga sayıları ile deneysel IR dalga sayıları arasındaki korelasyon grafisi	80
Şekil 5.8: Sübstitüent üzerindeki polarlaşma ile oluşan dipolün C=N π bağının polarizasyonunu ters yöne çevirmesi (lokalize polarizasyon)	84
Şekil 5.9: Sübstitüentin rezonans yolla elektron çekmesi sonucu C=N π bağı polarizasyonunun ters yöne çevrilmesi (alan iletimli rezonans-polar etki).....	84
Şekil 5.10: 3-(p-klorofenil)-4-(sübstitüe)-5-fenil-4,5-dihidro-1,2,4,5-oksadiazaborol bileşiklerinin C=N gruplarının IR titreşim dalga sayılarının σ sübstitüent sabitleri ile korelasyon grafisi	85
Şekil 5.11: 3-(p-klorofenil)-4-(sübstitüe)-5-fenil-4,5-dihidro-1,2,4,5-oksadiazaborol bileşiklerinin C=N gruplarının IR titreşim dalga sayılarının σ^+ sübstitüent sabitleri ile korelasyon grafisi	86
Şekil 5.12: 3-(p-klorofenil)-4-(sübstitüe)-5-fenil-4,5-dihidro-1,2,4,5-oksadiazaborol bileşiklerinin C=N grubuna ait IR titreşim dalga sayılarının σ^- sübstitüent sabitleri ile korelasyon grafisi	86
Şekil 5.13: Sübstitüentin indüktif (I) ve rezonans (II) yolla elektron çekmesi sonucu B-O ve B-N bağlarında oluşan polarlaşma.....	87
Şekil 5.14: 3-(p-klorofenil)-4-(sübstitüe)-5-fenil-4,5-dihidro-1,2,4,5-oksadiazaborol bileşiklerinde B-O grubuna ait IR titreşim dalga sayılarının σ sübstitüent sabitleri ile korelasyon grafisi	88
Şekil 5.15: 3-(p-klorofenil)-4-(sübstitüe)-5-fenil-4,5-dihidro-1,2,4,5-oksadiazaborol bileşiklerinde B-N grubuna ait IR titreşim dalga sayılarının σ sübstitüent sabitleri ile korelasyon grafisi	88
Şekil 5.16: 3-(p-klorofenil)-4-(sübstitüe)-5-fenil-4,5-dihidro-1,2,4,5-oksadiazaborol bileşiklerinde B-O grubuna ait IR titreşim dalga sayılarının σ^+ sübstitüent sabitleri ile korelasyon grafisi	89
Şekil 5.17: 3-(p-klorofenil)-4-(sübstitüe)-5-fenil-4,5-dihidro-1,2,4,5-oksadiazaborol bileşiklerinde B-N grubuna ait IR titreşim dalga sayılarının σ^+ sübstitüent sabitleri ile korelasyon grafisi	89
Şekil 5.18: 3-(p-klorofenil)-4-(sübstitüe)-5-fenil-4,5-dihidro-1,2,4,5-oksadiazaborol bileşiklerinde B-O grubuna ait IR titreşim dalga sayılarının σ^- sübstitüent sabitleri ile korelasyon grafisi	90

Şekil 5.19: 3-(p-klorofenil)-4-(süstitüe)-5-fenil-4,5-dihidro-1,2,4,5-oksadiazaborol bileşiklerinde B-N grubuna ait IR titreşim dalga sayılarının σ^- süstitüent sabitleri ile korelasyon grafiği	90
Şekil 5.20: Elektron çekici süstitüent varlığında; B-N bağının indüktif yolla polarlaşması (I) ve oksadiazaborol halkasında oluşan rezonans yapıda B-N bağının π karakterinin azalması (II ve III).....	92
Şekil 5.21: 3-(süstitüe)-4-(m-tolil)-5-fenil-4,5-dihidro-1,2,4,5-oksadiazaborol (3d, 3l-u) bileşiklerinde B-N grubuna ait IR titreşim dalga sayılarının σ süstitüent sabitleri ile korelasyon grafiği	93
Şekil 5.22: 3-(süstitüe)-4-(m-tolil)-5-fenil-4,5-dihidro-1,2,4,5-oksadiazaborol (3d, 3l-u) bileşiklerinde B-N grubuna ait IR titreşim dalga sayılarının σ^+ süstitüent sabitleri ile korelasyon grafiği	93
Şekil 5.23: 3-(süstitüe)-4-(m-tolil)-5-fenil-4,5-dihidro-1,2,4,5-oksadiazaborol (3d, 3l-u) bileşiklerinde B-N grubuna ait IR titreşim dalga sayılarının σ^- süstitüent sabitleri ile korelasyon grafiği	94
Şekil 5.24: Süstitüent üzerindeki polarlaşma ile oluşan dipolün C=N π bağının polarizasyonunu ters yöne çevirmesi (I, (3a-k) serisi; II, 3(d, l-u) serisi).....	96
Şekil 5.25: 3-(p-klorofenil)-4-(süstitüe)-5-fenil-4,5-dihidro-1,2,4,5-oksadiazaborol (3a-k) bileşiklerinin C=N karbonuna ait ^{13}C NMR kimyasal kayma değerlerinin σ süstitüent sabitleri ile korelasyon grafiği.....	97
Şekil 5.26: 3-(p-klorofenil)-4-(süstitüe)-5-fenil-4,5-dihidro-1,2,4,5-oksadiazaborol (3a-k) bileşiklerinin C=N karbonuna ait ^{13}C NMR kimyasal kayma değerlerinin σ^+ süstitüent sabitleri ile korelasyon grafiği	97
Şekil 5.27: 3-(p-klorofenil)-4-(süstitüe)-5-fenil-4,5-dihidro-1,2,4,5-oksadiazaborol (3a-k) bileşiklerinin C=N karbonuna ait ^{13}C NMR kimyasal kayma değerlerinin σ^- süstitüent sabitleri ile korelasyon grafiği.....	98
Şekil 5.28: 3-(süstitüe)-4-(m-tolil)-5-fenil-4,5-dihidro-1,2,4,5-oksadiazaborol (3d, 3l-u) bileşiklerinin C=N karbonuna ait ^{13}C NMR kimyasal kayma değerlerinin σ süstitüent sabitleri ile korelasyon grafiği.....	98
Şekil 5.29: 3-(süstitüe)-4-(m-tolil)-5-fenil-4,5-dihidro-1,2,4,5-oksadiazaborol (3d, 3l-u) bileşiklerinin C=N karbonuna ait ^{13}C NMR kimyasal kayma değerlerinin σ^+ süstitüent sabitleri ile korelasyon grafiği	99
Şekil 5.30: 3-(süstitüe)-4-(m-tolil)-5-fenil-4,5-dihidro-1,2,4,5-oksadiazaborol (3d, 3l-u) bileşiklerinin C=N karbonuna ait ^{13}C NMR kimyasal kayma değerlerinin σ^- süstitüent sabitleri ile korelasyon grafiği.....	99

TABLolar DİZİNİ

Tablo 1.1: Karbonil bileşiklerinde, RCOX, C=O gerilme titreşmesi temel değerleri .	2
Tablo 1.2: Metan halojenür bileşiklerinin ¹³ C NMR'daki kimyasal kayma değerleri	3
Tablo 1.3: Monosüstitüe benzenlerin ¹³ C kimyasal kayma değerleri	5
Tablo 2.1: Süstitüe piridinyum bileşiğinin N-metil grubunun ¹³ C NMR kimyasal kaymaları ile polar ve rezonans süstitüent sabitleri	13
Tablo 2.2: para- , meta- , orto- ve diorto- süstitüe benzaldehit serisi için deneysel IR karbonil gerilme titreşim dalga sayıları (cm ⁻¹) ve σ^+ sabitleri	15
Tablo 2.3: para- ve meta- süstitüe benzaldehitlerin IR karbonil titreşim dalga sayılarının Brown-Okamoto σ^+ sabitleri ile korelasyonları, $\nu(C=O) = \rho\sigma^+ + q$.	15
Tablo 2.4: Mezoionik tuzların C- α , C- β , C-2, C-5 karbonlarının ve sinnamik asidin C- α , C- β karbonlarının ¹³ C NMR kimyasal kaymaları (ppm)	17
Tablo 2.5: Mezoionik tuzların C- α , C- β , C-2, C-5 karbonlarının ¹³ C NMR kimyasal kaymalarının σ , σ^+ ve dual parametrelere karşı korelasyon analizi	17
Tablo 2.6: E-2-(X-benziliden)-1-indanonlar (1), E-2-(X-benziliden)-1-tetralonlar (2) ve E-2-(X-benziliden)-1-benzosuberona (3) için (a - o) serisinde C=O gruplarına ait IR gerilme dalga sayıları (cm ⁻¹)	19
Tablo 2.7: 1-3 bileşikleri için IR karbonil gerilme dalga sayılarına (cm ⁻¹) karşı Hammett σ ve Brown-Okamoto σ^+ korelasyonları	20
Tablo 2.8: 1-3 serilerine ait IR karbonil gerilme dalga sayılarının DSP analizinin istatistiksel sonuçları	21
Tablo 2.9: 2-Arilbenzimidazol türevleri (Seri I) için ¹³ C NMR kimyasal kaymaları (ppm) ve Hammett σ sabitleri	22
Tablo 2.10: 2-aril-1,3-dimetilbenzimidazolyum iyonu türevleri (Seri II) için ¹³ C NMR kimyasal kaymaları (ppm)	22
Tablo 2.0.11: 2-aril-1,3-dimetilbenzimidazolin türevleri (Seri III) için ¹³ C NMR kimyasal kaymaları (ppm)	23
Tablo 2.12: 2-Arilbenzimidazol, 2-aril-1,3-dimetilbenzimidazolyum iyonu ve 2-aril-1,3-dimetilbenzimidazolin türevlerinin ¹³ C NMR kimyasal kaymalarının SSP analizleri	23
Tablo 2.13: N-arilsüksinanilik asit (1) serisi için ¹³ C NMR kimyasal kaymaları (100 MHz)	26
Tablo 2.14: N-arilsüksinamid (2) ve N-arilmaleimid (4) serisi için ¹³ C NMR kimyasal kaymaları (100 MHz)	26
Tablo 2.15: N-arilmaleanik asit (3) serisi için ¹³ C NMR kimyasal kaymaları (100 MHz)	27
Tablo 2.16: N-arilsüksinanilik asit (1), N-arilsüksinamid (2), N-arilmaleanik asit (3) ve N-arilmaleimidin (4) (a-m) serisi için ¹³ C NMR kimyasal kaymalarının SSP analizi	27
Tablo 2.17: N-1-p-süstitüe fenil-5-metil-4-karboksi urasil bileşiklerinde seçilmiş karbon atomları için bağıl SCS değerleri	29
Tablo 2.18: N-1-p-süstitüe fenil-5-metil-4-karboksi urasil bileşiklerinde seçilmiş karbonlara ait SCS değerlerinin SSP eşitliği (2.9) ile korelasyonu	29

Tablo 2.19: N-1-p-sübstitüe fenil-5-metil-4-karboksi urasil bileşiklerinde, seçilmiş karbonlara ait SCS değerlerinin DSP eşitliği (2.10) ile korelasyonu.....	30
Tablo 2.20: N-1-p-sübstitüe fenil-5-metil-4-karboksi urasil bileşiklerinde seçilmiş karbonlara ait SCS değerlerinin DSP-NLR eşitliği (2.14) ile korelasyonu.....	31
Tablo 2.21: 3-(sübstitüe fenil)-4-(p-tolil)-1,2,4-oksadiazol-5(4H)-on (1) bileşiklerinin ¹³ C NMR kimyasal kaymaları (ppm)	33
Tablo 2.22: 3-(sübstitüe fenil)-4-(p-tolil)-1,2,4-oksadiazol-5(4H)-tiyon (2) bileşiklerinin ¹³ C NMR kimyasal kaymaları (ppm)	33
Tablo 2.23: 3-(sübstitüe fenil)-4-(p-tolil)-1,2,4-tiyodiazol-5(4H)-on (3) bileşiklerinin ¹³ C NMR kimyasal kaymaları (ppm)	33
Tablo 2.24: 1, 2 ve 3 bileşiklerinin C=N, C=O, C=S karbonlarının ¹³ C NMR kimyasal kaymalarının Hammett σ parametreleri ile korelasyonu	34
Tablo 2.25: Sübstitüe arilidendibenzo[b,e]-tiyepin-11-on-5,5-dioksitlerin (1 - 8) kloroformda ölçülmüş IR gerilme dalga sayıları (cm ⁻¹), C=O karbonları için ¹³ C NMR kimyasal kaymaları (ppm) ve Hammett sabitleri	36
Tablo 2.26: Sübstitüe arilidendibenzo[b,e]-tiyepin-11-on-5,5-dioksitlerin (1 - 5) ¹³ C NMR kimyasal kaymalarının ve IR gerilme dalga sayılarının Hammett sabitleri ile korelasyonları.....	36
Tablo 2.27: Stiril-4-bromo-1-naftil kalkonun s-cis ve s-trans izomerleri için IR karbonil gerilme dalga sayıları (cm ⁻¹) ve ¹³ C NMR kimyasal kaymaları (ppm)	37
Tablo 2.28: Stiril-4-bromo-1-naftil kalkonun s-cis ve s-trans izomerlerinin karbonil gerilme frekansları ve C- α , C- β karbonlarının kimyasal kaymalarının Hammett sabitleri ile korelasyonu.....	38
Tablo 2.29: C- α ve C- β karbonlarının ¹³ C NMR kimyasal kaymalarının DSP analizi	39
Tablo 2.30: 1 Bileşinin ¹³ C NMR kimyasal kayma değerleri (100 MHz)	40
Tablo 2.31: 2 Bileşiğinin ¹³ C NMR kimyasal kayma değerleri (100 MHz)	40
Tablo 2.32: 3 Bileşiğinin ¹³ C NMR kimyasal kayma değerleri (100 MHz)	41
Tablo 2.33: 1, 2 ve 3 Bileşiklerinin ¹³ C NMR kimyasal kayma değerleri için SSP analizi	41
Tablo 3.1: Flaş kolonda kullanılan örnek miktarı ve kolon parametreleri.....	45
Tablo 5.1: 3-(p-klorofenil)-4,5-difenil-4,5-dihidro-1,2,4,5-oksadiazaborol bileşiğinin deneysel ve teorik IR dalga sayıları (cm ⁻¹).....	79
Tablo 5.2: 3-(p-klorofenil)-4,5-difenil-4,5-dihidro-1,2,4,5-oksadiazaborol bileşiğinin teorik olarak hesaplanan bağ uzunlukları, bağ açıları ve dihedral açıları	81
Tablo 5.3: Bazı sübstitüentlere ait polar sübstitüent sabitleri; σ , σ^+ ve σ^-	82
Tablo 5.4: 3-(p-klorofenil)-4-(sübstitüe)-5-fenil-4,5-dihidro-1,2,4,5-oksadiazaborol (3a-k) bileşiklerinde C=N grubuna ait IR titreşim dalga sayıları (cm ⁻¹)	82
Tablo 5.5: 3-(p-klorofenil)-4-(sübstitüe)-5-fenil-4,5-dihidro-1,2,4,5-oksadiazaborol (3a-k) bileşiklerinin B-O ve B-N gruplarına ait, deneysel ve teorik IR titreşim dalga sayıları (cm ⁻¹).....	83
Tablo 5.6: 3-(p-klorofenil)-4-(sübstitüe)-5-fenil-4,5-dihidro-1,2,4,5-oksadiazaborol (3a-k) bileşiklerinde C=N, B-O ve B-N gruplarına ait deneysel IR titreşim dalga sayılarının (cm ⁻¹) teorik IR titreşim dalga sayıları (cm ⁻¹) ile korelasyonlarının sonuçları.....	83
Tablo 5.7: C=N grubuna ait IR titreşim dalga sayılarının σ , σ^+ ve σ^- polar sübstitüent sabitleri ile korelasyonlarının sonuçları	85

Tablo 5.8: B-O ve B-N gruplarına ait IR titreşim dalga sayılarının σ , σ^+ ve σ^- polar süstitüent sabitleri ile korelasyonlarının sonuçları (3e bileşiği korelasyonlara dahil edilmemiştir)	87
Tablo 5.9: 3-(süstitüe)-4-(m-tolil)-5-fenil-4,5-dihidro-1,2,4,5-oksadiazaborol (3d, 3l-u) bileşiklerinin C=N, B-O ve B-N gruplarına ait, deneysel ve teorik IR titreşim dalga sayıları (cm^{-1})	91
Tablo 5.10: 3-(süstitüe)-4-(m-tolil)-5-fenil-4,5-dihidro-1,2,4,5-oksadiazaborol (3d, 3l-u) bileşiklerinin C=N, B-O ve B-N gruplarına ait deneysel IR titreşim dalga sayılarının (cm^{-1}) teorik IR titreşim dalga sayıları (cm^{-1}) ile korelasyonlarının sonuçları.....	91
Tablo 5.11: B-N grubuna ait IR titreşim dalga sayılarının σ , σ^+ ve σ^- polar süstitüent sabitleri ile korelasyonlarının sonuçları (3s bileşiği korelasyonlara dahil edilmemiştir)	92
Tablo 5.12: 3-(p-klorofenil)-4-(süstitüe)-5-fenil-4,5-dihidro-1,2,4,5-oksadiazaborol (3a-k) ve 3-(süstitüe)-4-(m-tolil)-5-fenil-4,5-dihidro-1,2,4,5-oksadiazaborol (3d, 3l-u) bileşiklerinin C=N grubuna ait, deneysel ve teorik ^{13}C NMR kimyasal kaymaları (ppm).....	95
Tablo 5.13: 3-(p-klorofenil)-4-(süstitüe)-5-fenil-4,5-dihidro-1,2,4,5-oksadiazaborol (3a-k) ve 3-(süstitüe)-4-(m-tolil)-5-fenil-4,5-dihidro-1,2,4,5-oksadiazaborol (3d, 3l-u) bileşiklerinin C=N grubuna ait, deneysel ^{13}C NMR kimyasal kaymalarının (ppm) teorik ^{13}C NMR kimyasal kaymaları (ppm) ile korelasyonlarının sonuçları.....	96
Tablo 5.14: 3-(p-klorofenil)-4-(süstitüe)-5-fenil-4,5-dihidro-1,2,4,5-oksadiazaborol (3a-k) ve 3-(süstitüe)-4-(m-tolil)-5-fenil-4,5-dihidro-1,2,4,5-oksadiazaborol (3d, 3l-u) bileşiklerinin C=N karbonlarına ait ^{13}C NMR kimyasal kayma değerlerinin σ , σ^+ ve σ^- polar süstitüent sabitleri ile korelasyonlarının sonuçları	97

SİMGELER

c	: Işık hızı
F	: Swain-Lupton alan sabiti
I	: İndüktif etki
i	: İpso konum
K	: İyonlaşma denge sabiti
M	: Rezonans etki
m	: Meta süstitüe
n	: Veri sayısı
o	: Orto süstitüe
p	: Para süstitüe
q	: Kesim noktası
r	: Korelasyon katsayısı
R	: Swain-Lupton rezonans sabiti
X	: Süstitüent
δ	: Kimyasal kayma, (ppm)
ϵ	: Bromilov parametresi
ν	: Dalga sayısı (cm^{-1})
ρ	: Korelasyon eğimi
σ	: Hammett süstitüent sabiti

Alt indisler

F	: Alan
I	: İndüktif
R	: Rezonans

Kısaltmalar

DSP	: Dual Substituent Parameter
DFT	: Density Functional Theory
GIAO	: Gauge Including Atomic Orbitals
IR	: Infrared
NLR	: Non-Linear Regression
NMR	: Nuclear Magnetic Resonance
MS	: Mass Spectrum
SCS	: Substituent Chemical Shifts
SD	: Standart Sapma
SSP	: Single Substituent Parameter
UV	: Ultraviolet-Visible

3,4,5-TRİSÜBSTİTÜE-4,5-DİHİDRO-1,2,4,5-OKSADİAZABOROL BİLEŞİKLERİNİN SENTEZİ VE YAPISAL ÖZELLİKLERİNİN SPEKTROSKOPİK YÖNTEMLERLE İNCELENMESİ

Merve İLTER

Anahtar Kelimeler: Oksadiazaborol, Fenilboronik Asit, Flaş Kolon Kromatografisi, İnfrared Spektroskopisi, Nükleer Manyetik Rezonans Spektroskopisi, Korelasyon Analizi, Sübstitüent Etki.

Özet: p-Klorobenzaldehitin hidroksilaminle reaksiyonu p-klorobenzaldehit oksimi verdi. p-Klorobenzaldehit oksimin klorlandırılmasının ardından, sübstitüe anilinlerle reaksiyonu, N-(sübstitüefenil)-p-klorobenzamid oksimleri oluşturdu. Son basamakta bu bileşikler fenilboronik asit ile reaksiyona sokuldu ve 3,4,5-trisübstitüe-4,5-dihidro-1,2,4,5-oksadiazaborol bileşikleri elde edildi.

Bu çalışmada sentezlenen bileşiklerin yapıları IR, ¹H NMR ve ¹³C NMR spektroskopileri ile kanıtlandı. 3-(p-klorofenil)-4,5-difenil-4,5-dihidro-1,2,4,5-oksadiazaborol bileşiğinin moleküler yapısı ile ilgili ayrıntılı teorik hesaplamalar yapıldı. Bileşiğin heterohalkasında bulunan bağların bağ uzunlukları, bağ açıları ve dihedral açıları hesaplandı. Bunun yanında teorik ve deneysel IR değerleri karşılaştırıldı. Bu bileşik için tüm teorik hesaplamalar DTF (B3LYP/6-31G) metodu ile gerçekleştirildi. 3,4,5-trisübstitüe-4,5-dihidro-1,2,4,5-oksadiazaborol bileşiklerinde bulunan C=N, B-O ve B-N bağlarına ait IR gerilme titreşim dalga sayılarına ve C=N karbonlarına ait ¹³C NMR kimyasal kaymalarına sübstitüent etkisi Hammett tipi sübstitüent sabitleri (σ , σ^+ ve σ^-) kullanılarak incelendi. Teorik IR titreşim dalga sayıları ve ¹³C NMR kimyasal kaymaları; DTF/B3LYP metodu ile hesaplandı ve deneysel değerlerle karşılaştırıldı.

**SYNTHESIS AND SPECTROSCOPIC STUDIES OF
3,4,5-TRISUBSTITUTED-4,5-DIHYDRO-1,2,4,5-OXADIAZABOROLES**

Merve İLTER

Keywords: Oxadiazaborole, Phenylboronic Acid, Flash Column Chromatography, Infrared Spectroscopy, Nuclear Magnetic Resonance Spectroscopy, Correlation Analysis, Substituent Effect.

Abstract: The reaction of p-chlorobenzaldehyde with hydroxylamine gave p-chlorobenzaldehyde oxime. After the chlorination of p-chlorobenzaldehyde oxime, the reaction mixture was reacted with substituted anilines and N-(substitutedphenyl)-p-chlorobenzamid oximes were obtained. Then, these compounds were reacted with phenylboronic acid to obtain 3,4,5-trisubstituted-4,5-dihydro-1,2,4,5-oxadiazaborols.

The molecular structures of the synthesized compounds were confirmed by IR, ^1H NMR and ^{13}C NMR spectroscopic methods. Substituent effect on IR stretching wavenumbers of the C=N, B-O, B-N bonds and ^{13}C NMR chemical shifts of the C=N carbons in 3,4,5-trisubstituted-4,5-dihydro-1,2,4,5-oxadiazaborol compounds were investigated. The results were correlated with Hammett type substituent constants (σ , σ^+ and σ^-). The theoretical calculations of the compounds were carried out with DFT/B3LYP method and the results were compared with the experimental data.

BÖLÜM 1. GİRİŞ

1.1. Spektroskopik Yöntemler

Organik kimyada bir reaksiyonu yapmak ve reaksiyon sonucunda yeni ürünler elde etmek çok önemlidir. Ancak reaksiyon sonucunda oluşan ürünlerin doğruluğunu kanıtlamak ve yapılarını aydınlatmak da o reaksiyonu yapmak kadar önemlidir. Organik kimyada bu amaçla kullanılan farklı yöntemler vardır. Bu yöntemler içerisinde en çok uygulananları şöyle sıralayabiliriz;

- 1) UV Mor Ötesi ve Görünen Bölge Soğurma Spektroskopisi
- 2) IR Kızıl Ötesi Soğurma Spektroskopisi
- 3) NMR Nükleer Manyetik Rezonans Spektroskopisi
- 4) MS Kütle Spektroskopisi

Her bir spektroskopik yöntemin kendi içinde farklı yorumlama teknikleri vardır. Çalışmalarımızda, bu metotlar içerisinde IR ve NMR spektroskopisi kullanılarak analizler yapılmıştır.

1.1.1. IR Spektroskopisi ve grup frekansının değişimi

İnfrared spektroskopisi, organik moleküllerde bulunan değişik fonksiyonel grupların belirlenmesinde kullanılan bir yöntemdir. IR de enerjinin soğurulmasıyla titreşim meydana gelmesi için, molekülün dipol momentinde değişiklik olmalıdır yani bileşiğin dipol momenti sıfırdan farklı olmalıdır [1] .

Basit iki atomlu bir molekülde, örneğin A-B molekülündeki teorik titreşme frekansı Hooke yasasına göre (Eşitlik 1.1) ;

$$v = (1/2\pi c) \cdot (k/m_{\text{ind}})^{1/2} \quad (1.1)$$

$$m_{\text{ind}} = (m_A \cdot m_B) / (m_A + m_B) \quad (1.2)$$

eşitliği ile verilir. Burada; c , ışık hızı; m_{ind} , indirgenmiş kütle (Eşitlik 1.2) ve k , A-B bağının kuvvet sabitidir ayrıca Eşitlik 1.2' de m_A ve m_B sırasıyla A ve B atomlarının kütleleridir. Kuvvet sabiti, k , atomların kütesine, elektronegatifliğine, bağ uzunluğuna ve gücüne bağlı kalarak değişir. Görüldüğü gibi titreşim frekansları A ve B atomlarının kütlelerine bağlıdır dolayısıyla her molekül için farklı bir frekans elde edilir.

Organik bileşiklerde, her bir fonksiyonel grubun belirli alanlarda gelen titreşim frekansları vardır. Elektronik etkilerden olan indüktif ve rezonans etkiler, bu titreşim frekanslarının değişmesine neden olarak IR soğurma bantlarının yerlerini belirlerler. Ortaklanmamış elektron çiftlerinin ve çift bağların etkisi rezonans etkiyi (M) , atomların, σ bağı boyunca elektron çekici veya salıcı özellikleri indüktif etkiyi (I) oluşturur [2] . Bu etkilerin neden olduğu bant kaymalarını en iyi karbonil bileşikleri üzerinde gözlemleyebiliriz (Tablo 1.1).

Tablo 1.1: Karbonil bileşiklerinde, RCOX, C=O gerilme titreşmesi temel değerleri

RCOX	X	X' in elektronik Özelliği	(C=O) cm^{-1}
RCHO	H	-	1720
RCOR	R	+I	1710
RCOO ⁻	O ⁻	-I < +M	1600, 1400
RCOSR	SR	-I < +M	1690
RCONR ₂	NR ₂	-I < +M	1660, 1600
RCOOH	OH	-I > +M	1760 (monomer)
RCOOR	OR	-I > +M	1740
RCOCl	Cl	-I >> +M	1800

Tablo 1.1' de görüldüğü gibi C=O grubuna, elektron salıcı gruplar (+I ve +M) bağlandığında, bağı dipol karakteri artarken çift bağ karakteri azalmaktadır. Sonuçta kuvvet sabitinin değeri azalır ve soğurma düşük frekansa kayar. C=O grubuna, elektron çekici özelliği elektron salıcı özelliğinden daha fazla olan gruplar

bağlandığında; bağın dipol karakteri azalırken, çift bağ karakteri artmaktadır. Sonuç olarak, kuvvet sabitinin değeri artar ve soğurma yüksek frekansa kayar [3] .

1.1.2. ^{13}C NMR Spektroskopisi ve kimyasal kayma

Karbon, organik moleküllerin en önemli yapı taşıdır. ^{13}C NMR Spektroskopisi de organik bir molekülün yapısının aydınlatılmasında, yani karbonların çevresinin ve sayısının belirlenmesinde kullanılan bir yöntemdir.

^{13}C NMR da çekirdek etrafında elektronlar tarafından oluşturulan manyetik alanın şiddeti, elektron yoğunluğuna bağlıdır. Elektronlar yüklü cisimler olduklarından, manyetik alanda çekirdek etrafında dönme hareketleri oluştururlar ve sonuçta ikincil manyetik alanlar meydana getirirler. Çekirdek etrafında elektron yoğunluğu ne kadar fazla ise, ikincil manyetik alan şiddeti o kadar fazla olur ve perdeleme o oranda artar. Sonuçta karbon kimyasal kayma değerleri yukarı alana (düşük ppm değerine) kayar. Elektron yoğunluğu azaldığında ise tam tersi gerçekleşir [4] .

^{13}C çekirdekleri sadece kendi manyetik alanlarının etkisi altında değil, çevrelerinde bulunan çekirdeklerin ve farklı fonksiyonel grupların da etkisi altındadır. Fonksiyonel grupların elektron salıcı ya da çekici olması karbon rezonanslarında değişime neden olur.

Örneğin; elektronegatif süstitüent olan halojenlerin kimyasal kaymaya etkisi incelendiğinde, Tablo 1.2' de [4] görüldüğü gibi α -karbon atomunda I hariç tüm süstitüentlerde düşük alana kayma gözlenmektedir. Aynı zamanda Br' dan F' a gidildikçe ve süstitüent sayısı arttıkça kayma değerlerinin arttığı görülmektedir.

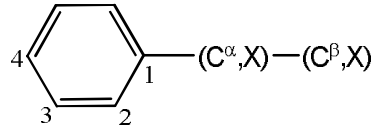
Tablo 1.2: Metan halojenür bileşiklerinin ^{13}C NMR'daki kimyasal kayma değerleri

X	CH_3X	CH_2X_2	CHX_3	CX_4
I	-24.0	-53.8	-139.7	-292.5
Br	9.6	21.6	12.3	-28.5
Cl	25.6	54.4	77.7	96.7
F	75.0	109.0	116.4	118.6

I süstitüe metanda ve CBr_4 de kaymanın yüksek alana olmasının nedeni ise I ve Br atomlarının (elektrona ilgisi daha düşük atomlar) neden olduğu ağır atom etkisidir. Bu etki atom numarası ile doğrudan ilişkilidir. Sonuçta bağlı olan grup I gibi çok ağır bir atom olduğunda ya da ağır atom sayısı CBr_4 ' deki gibi arttığında karbonun kimyasal kayması yüksek alana olur.

Aromatik karbonlardaki kimyasal kayma değerleri de elektron yoğunluğu ile doğrudan ilişkilidir. Aromatik bileşiklerdeki kimyasal kayma 120-150 ppm aralığında görülür. Ancak aromatik bileşiğe elektron salıcı süstitüent, elektron çekici süstitüent ya da birden fazla süstitüent bağlandığında bu kayma aralığı 90-185 ppm' e kadar genişleyebilir [5] . Aromatik bileşiklerdeki ^{13}C kimyasal kaymaları genellikle bileşiğin taşıdığı grupların rezonans ve indüktif etkileri hesaba katılarak belirlenir. Aynı zamanda orto konumda bir süstitüent varsa sterik etki de işin içine girebilir.

Süstitüent benzen halkası düşünülüğünde süstitüentin bağlı olduğu konuma göre; i, o, m ve p konumlardaki kayma değerlerinde değişim görülmektedir. Monosüstitüent benzenlerde [6] ; o ve p konumdaki karbonlarda, elektron salıcı süstitüent varlığında perdeleme artar, elektron çekici süstitüent varlığında perdeleme azalır; ancak her iki tür süstitüente de benzen halkasının m konumundaki karbonu etkilenmeden kalır. Süstitüent benzendeki bu kaymalar Tablo 1.3' de görülmektedir [7] .



Şekil 1.1: Monosüstitüent benzen

Tablo 1.3: Monosübstitüe benzenlerin ¹³C kimyasal kayma değerleri

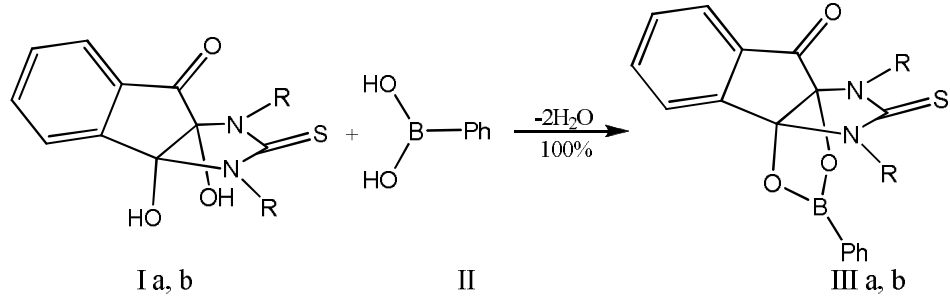
Sübstitüent	C-1	C-2	C-3	C-4	C-α	C-β
H	128.5					
CH ₃	137.8	129.2	128.4	125.5	21.3	
F	163.6	114.2	129.4	124.1		
Cl	134.9	128.7	129.5	126.5		
Br	122.6	131.5	130.0	127.0		
I	96.2	138.4	131.1	128.1		
OH	155.1	115.7	130.1	121.4		
OCH ₃	159.9	114.1	129.5	120.7		54.8
NH ₂	148.7	114.4	129.1	116.3		
N(CH ₃) ₂	150.7	112.7	129.0	116.7		40.3
NO ₂	149.1	124.2	129.8	134.7		
CN	112.8	132.1	129.2	132.8		

1.2. Heterosiklik Bor Bileşikleri

Boronik asidin çok sayıda farklı reaksiyonu vardır. Bu reaksiyonlar sonucunda oluşan ürünlerde doğal olarak farklılık gösterirler. Eğer oluşan ürün heterosiklik bir bor bileşiği ise halkada bulunan hetero atomlara ve sayılarına göre adlandırma yapılır. Yani iki oksijen içeren 5 ve 6 üyeli bor bileşikleri dioksaborol ve dioksaborin olarak adlandırılırlar. Hem azot hem oksijen içerenler; oksazaborolidin gibi isimlerle adlandırılırlar. Heterosiklik bor bileşiklerini elde etme yöntemlerinden bazı örnekler aşığıda verilmiştir.

1.2.1 Dioksaborol bileşikleri

Diollerin fenil boronik asit ile dehidrasyon reaksiyonu sonucunda dioksaborol bileşikleri elde edilebilir. Yapılan bir çalışmada, beş üyeli heterosiklik dioksaborol bileşiğinin sentezi için, alkol olarak bisiklik cis-diol (I a,b) kullanılmıştır [8]. Diolün, fenil boronik asit ile halkalaşma reaksiyonu sonucunda oluşan yeni dioksaborol halkası sayesinde, ürün olarak [3.3.3] heteropropellan (III a,b) elde edilmiştir (Şekil 1.2). Başka bir deyişle halkalaşma reaksiyonu ile fenil boronik asidin esteri elde edilmiştir.

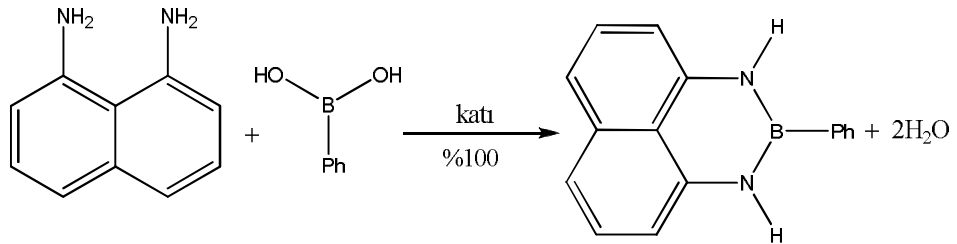


Şekil 1.2: Dioksoborol reaksiyon şeması
a: R= CH₃, b: R= C₆H₅

Dioksoborol bileşiklerinin, yapılan araştırmalarda biyolojik aktivite gösterdiklerinden de bahsedilmektedir. Yapılan çalışmalar, bu bileşiklerin proteaz enzimlerinin inhibitörü olarak yaygınca kullanıldığını göstermektedir [9].

1.2.2. Diazaborin bileşikleri

Diazaborin bileşiklerinin reaksiyon yürüyüşü dioksoborol bileşikleri ile aynıdır. Tek fark dioller yerine diamin bileşiklerinin kullanılmasıdır. Önceki çalışmalarda, 1,8-diaminonaftalenin; fenilboronik diklorod ile benzen içerisinde 3 saat reflaksı sonucunda %64 verimle ya da 100-140° C de fenil boronik anhidrit ile %71 verimle elde edilebileceği yer almaktadır. Son yapılan bir çalışmada ise 1,8-diaminonaftalen ile fenil boronik asidin 0°C 'deki katı hal reaksiyonu sonucunda %100 verimle elde edilebileceği bildirilmiştir [10] , (Şekil 1.3).



Şekil 1.3: Diazaborin reaksiyon şeması

B-N bağı içeren bileşiklerin biyolojik aktiviteye sahip oldukları yapılan araştırmalarla ortaya konmuştur [10]. Bu araştırmaların sonucunda, heterohalkasında iki tane B-N bağı bulunduran diazaborinlerin güçlü antibakteriyal aktivite gösterdikleri belirlenmiştir [11]. Bu bilgilerin sonucu olarak da diazaborinler ilaç

üretiminde kullanılmaktadırlar [12]. Surolina ve çalışma arkadaşlarının yaptığı araştırmalarda, diazaborinlerin sıtmaya karşı aktivite gösterdiği belirlenmiştir [13]. Diazaborinlerle ilgili yapılan diğer biyolojik araştırmalarda ise, diazaborinlerin gram-negatif bakterilerden, özellikle *Proteus*, *Klesbiallaya* ve *Salmonellaya* karşı çok iyi ölçüde, *Escherichia coli* ve *Enterobactere* karşıda daha düşük ölçüde antibakteriyal aktivite gösterdikleri belirlenmiştir [14, 15].

1.2.3. Oksazaborolidin bileşikleri

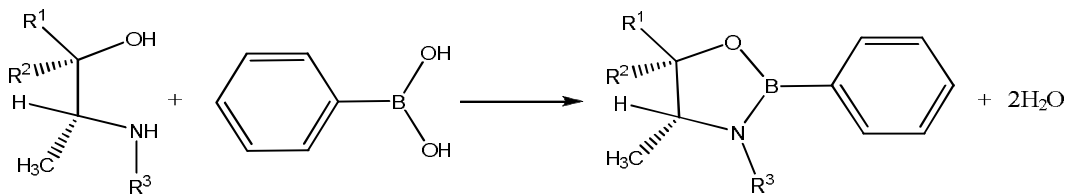
Oksazaborolidin bileşikleri N, O, B atomlarını içeren heterosiklik bir halkaya sahiptir. Genellikle; kiral 1,2-amino alkoller ile süstitüe boronik asit, trimetilboroksin veya trimetilborat gibi boran türevlerinin reaksiyona girmesiyle elde edilirler [16] , (Şekil: 1.4).



Şekil 1.4: Oksazaborolidinlerin hazırlanması

Boron reaktifleri: BH₃-THF, n-BuB(OH)₂, PhB(OH)₂, B(OMe)₃
R¹, R², R³, R⁴: H, alkil veya aril; R⁵: H veya alkil; R⁶: H, Me, n-Bu, Ph veya OMe

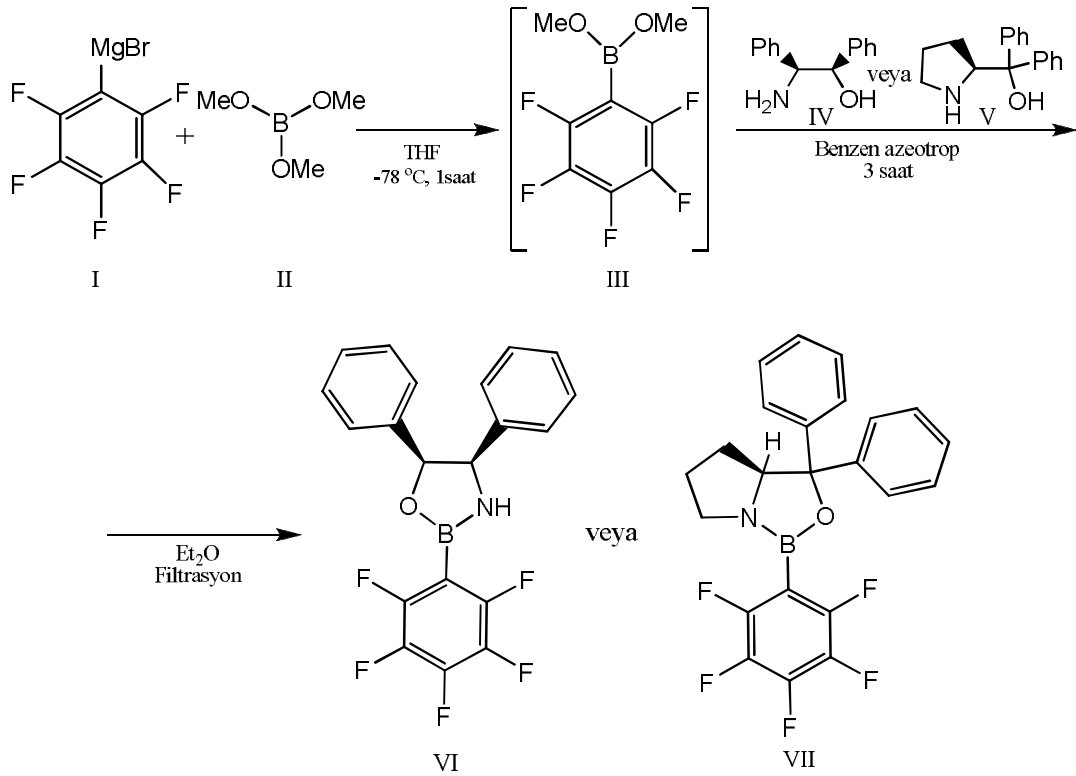
Rico ve çalışma arkadaşları, aminoalkol ve bir eşdeğer fenil boronik asidin kuru toluen içerisinde reflaks yapılması sonucunda halka kapanması ile 4-metil-2,5-difenil-1,3,2-oksazaborolin bileşiklerini sentezlediklerini bildirmişlerdir [17], (Şekil 1.5).



Şekil 1.5: 4-metil-2,5-difenil-1,3,2-oksazaborolinin sentezi

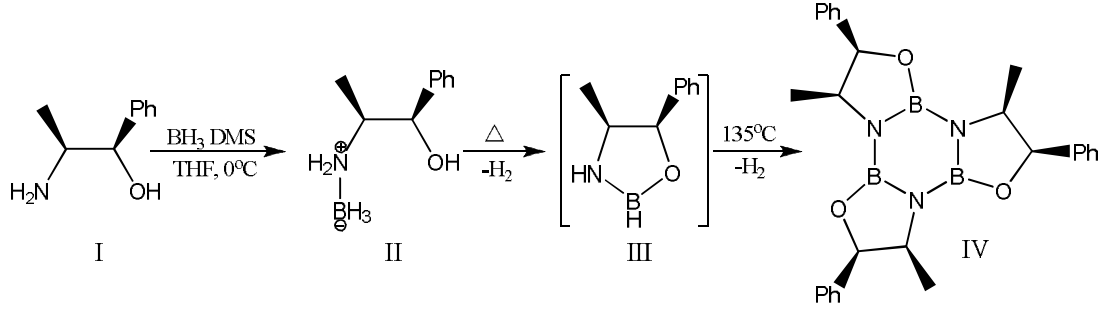
1: R¹= H, R²= C₆H₅, R³= H; 2: R¹= H, R²= C₆H₅, R³= CH₃; 3: R¹= C₆H₅, R²= H, R³= CH₃

Korenaga ve arkadaşlarının yaptıkları çalışmada; pentaflorofenil magnezyumbromür (I) ile trimetil boratın (II) reaksiyonundan oluşan dimetil pentaflorofenil boronat (III) ara ürününün (1R, 2S)-2-amino-1,2-difeniletanol (IV) veya (S)-difenil-2-pirolidinmetanol (V) ile reaksiyonu sonucunda; (4S, 5R)-4,5-difenil-2-pentaflorofenil-1,3,2-oksazaborolidin (VI) ya da (S)-1-(Pentaflorofenil)tetrahidro-3,3-difenil-1H,3H-pirol[1,2-c][1,3,2]oksazaborol (VII) bileşiklerinin sentezlenebileceğini bildirmişlerdir [18] , (Şekil 1.6).



Şekil 1.6: (4S, 5R)-4,5-difenil-2-pentaflorofenil-1,3,2-oksazaborolidin ve (S)-1-(Pentaflorofenil)tetrahidro-3,3-difenil-1H,3H-pirol[1,2-c][1,3,2]oksazaborol bileşiklerinin sentezi

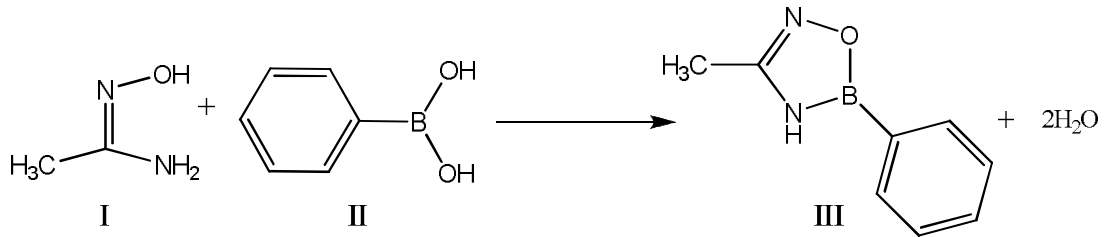
Oksazaborolidin bileşiklerini sentezlemek için başka bir yol da Stepanenko ve çalışma arkadaşları tarafından önerilmiştir [19]. (1R, 2S)-norephedrin (I) ile bir eşdeğer miktardaki boranın 0 °C deki reaksiyonu sonucunda N-boran kompleksi (II) sentezlenmiştir. Kompleksin ısıtılması ile hidrojen çıkışı gerçekleşmiş ve (4S,5R)-4-metil-5-fenil-1,3,2-oksazaborolidin (III) bileşiği sentezlenmiştir. Isıtma işlemine 135 °C de bir saat devam edildiği takdirde trimerleşme meydana gelerek borazin (IV) yapısı oluşmuştur (Şekil 1.7).



Şekil 1.7: (4S,5R)-4-metil-5-fenil-1,3,2-oksazaborolidin ve borazinin sentezi

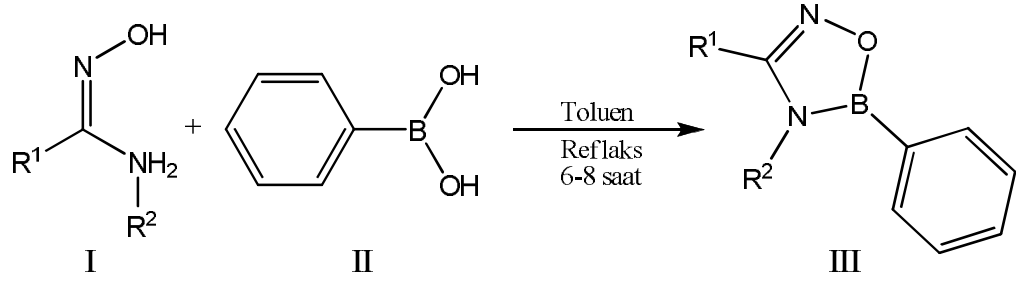
1.2.4. Oksadiazaborol bileşikleri

1,2,4,5-Oksadiazaborol bileşikleri amidoksimler ile boronik asidin toluen ya da ksilen içerisindeki dehidrasyon reaksiyonu sonucunda oluşurlar. Oksadiazaborol bileşiklerinin kristal ve moleküler yapısı hakkındaki ilk çalışma, 1978 yılında Eric S. Raper tarafından ortaya konmuştur [20]. Raper, bu çalışmasında asetamidoksim (I) ve fenil boronik asidin (II) reaksiyonu sonucu 4-metil-2-fenil-(3H)-1,3,5,2-oksadiazaborol (III) bileşiğini sentezlediğini bildirmiştir (Şekil 1.8). Bu çalışmada oksadiazaborol halkasının bağ uzunluklarının hesaplanması ile heterosiklik halkada önemli ölçüde π elektronlarının delokalizasyonu belirlenmiştir (Şekil 1.10).



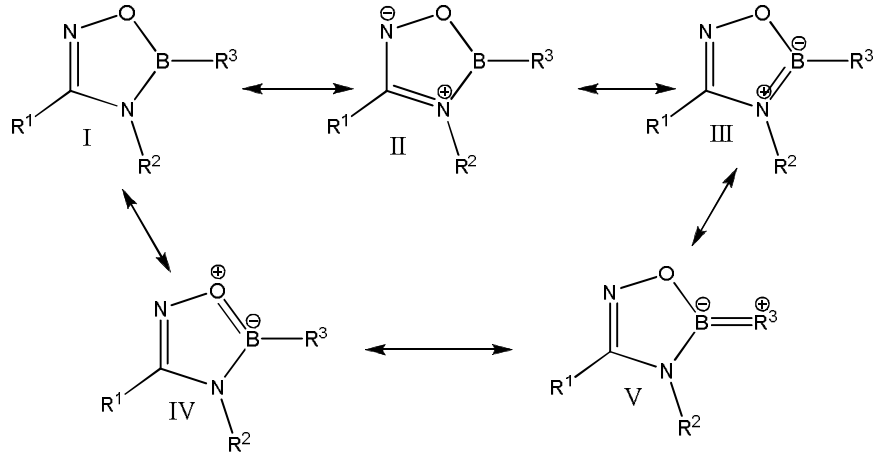
Şekil 1.8: 4-metil-2-fenil-(3H)-1,3,5,2-oksadiazaborol'un sentezi

Yapılan başka bir araştırmada da Dürüst ve çalışma arkadaşları; *N*-süstitüe amidoksim türevleri (I) ile fenil boronik asidin (II) toluen içerisindeki reaksiyonu sonucunda 3,4,5-trisüstitüe-1,2,4,5-oksadiazaborol (III) bileşiklerini sentezlediklerini bildirmişlerdir [21], (Şekil 1.9).



Şekil 1.9: 3,4,5-trisübstitüe-1,2,4,5-oksadiazaborol bileşiklerinin sentezi

Oksadiazaborol bileşiği, Şekil 1.10' da görülen I yapısında bulunmayı tercih eder ancak π elektronlarının büyük çaplı delokalizasyonundan dolayı, heterosiklik halkada farklı rezonans yapıların oluştuğu düşünülebilir [22].



Şekil 1.10: Oksadiazaborolun olası kanonikal yapıları

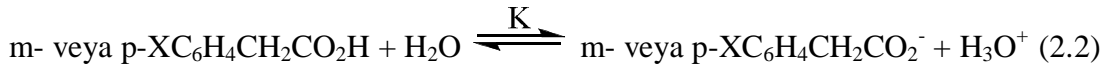
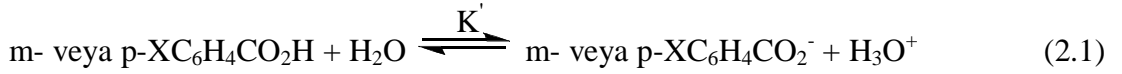
B-N bağı içeren boran sistemlerinin biyolojik aktivite göstermesi nedeniyle oksadiazaborol bileşikleri de biyolojik araştırmalar için ilgi çekici moleküller olmuşlardır. Oksadiazaborol heterohalkaları merkezi sinir sistemi üzerinde depresan aktiviteye sahiptirler ve psikoterapide yararlıdırlar. Ayrıca kardiyoaktif özellik gösterirler ve hipotansif ajan olarak da kullanılmaktadırlar [23].

Tez çalışmamızda da 3,4,5-trisübstitüe-4,5-dihidro-1,2,4,5-oksadiazaborol bileşikleri sentezlenmiştir. Bu bileşikleri sentezlemekteki amacımız, heterohalkada bulunan belirli bağların IR gerilme titreşim dalga sayılarına ve ¹³C NMR kimyasal kaymalarına sübstitüentlerin etkisini, hem teorik hemde deneysel verilerle incelemektir.

BÖLÜM 2. GENEL BİLGİLER

2.1. IR ve ¹³C Spektroskopisi ile Sübstitüent Etkinin Kantitatif Olarak İncelenmesi

Hammett polar sübstitüent sabitleri [24] (σ_{meta} ve σ_{para}) ilk defa m- ve p- sübstitüe benzen türevlerinin iyonlaşma sabitlerinin karşılaştırılması ile elde edilmiştir. Bu karşılaştırma m- veya p- sübstitüe benzoik asitin iyonlaşma denge sabitlerinin logaritmalarının (Eşitlik 2.1) , m- veya p- sübstitüe fenil asetik asitin iyonlaşma denge sabitlerinin logaritmalarına (Eşitlik 2.2) karşı grafiğe geçirilmesi ile yapılmıştır.



İyonlaşma sabitlerinin lineer korelasyonları için oluşturulan eşitlikte (Eşitlik 2.3) ; ρ doğrunun eğimini, q ise kesim noktasını vermektedir.

$$\log K = \rho \log K' + q \quad (2.3)$$

X' in hidrojen olması durumunda; K_0' , benzoik asidin iyonlaşma sabiti; K_0 , fenil asetik asitin iyonlaşma sabiti olmak üzere yeni bir eşitlik yazıldığında ise Eşitlik 2.4 elde edilmektedir.

$$\log K_0 = \rho \log K_0' + q \quad (2.4)$$

Sonuç olarak Eşitlik 2.3 ve Eşitlik 2.4' ün farkının alınmasıyla Eşitlik 2.5 elde edilmiştir. Hammett, bu eşitlikteki $\log(K' / K_0')$ ' nü σ (polar sübstitüent sabiti)

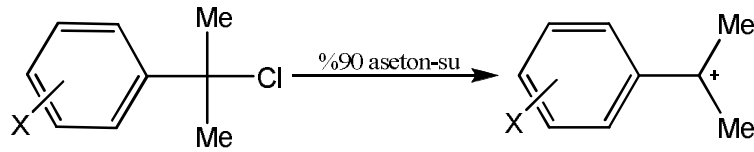
olarak tanımlamıştır (Eşitlik 2.6) , ρ ise reaksiyon sabitidir yani reaksiyonun süstitüente karşı olan hassasiyetinin bir ölçüsüdür.

$$\log(K/K_0) = \rho \log(K'/K_0') \quad (2.5)$$

$$\log(K'/K_0') = \sigma \quad (2.6)$$

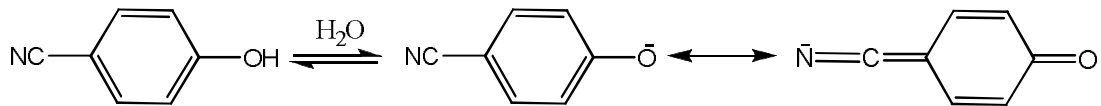
$$\log(K/K_0) = \rho\sigma \quad (2.7)$$

Hammett σ sabitinin bazı reaksiyonlara karşılık vermemesi üzerine yapılan çalışmalar sonucu yeni σ sabitleri; σ^+ ve σ^- belirlenmiştir. σ^+ , reaksiyon merkezinde elektron eksikliği olduğu durumlarda, süstitüent ile reaksiyon merkezi arasında doğrudan konjugasyon olması halinde kullanılmaktadır. σ^+ değerleri, süstitüent kümil klorürün iyonlaşma reaksiyonundan türetilmişlerdir (Şekil 2.1).



Şekil 2.1: Kümil klorürün iyonlaşması

σ^- değerleri, reaksiyon merkezinde elektron zenginliği olduğu durumlarda, süstitüent ile reaksiyon merkezi arasında doğrudan konjugasyon olması halinde kullanılır. σ^- değerlerinin belirlenmesinde ise süstitüent fenolün su içerisindeki iyonlaşma reaksiyonu model reaksiyon olarak alınmıştır (Şekil 2.2).

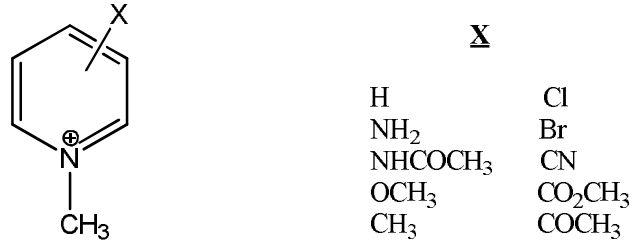


Şekil 2.2: Süstitüent fenolün iyonlaşması

Polar süstitüent sabitlerinde (σ , σ^+ ve σ^-) süstitüentlerin indüktif ve rezonans etkileri bir bütün olarak yansıtılmıştır. Daha sonraki çalışmalarda [25] bu iki etki birbirinden ayrılmış ve σ_I (indüktif etki) ve σ_R (rezonans etki) sabitleri türetilmiştir.

Huang ve çalışma arkadaşları [26] , süstitüe N-metilpiridinyum türevlerinin (Şekil 2.3) ^{13}C NMR kimyasal kaymalarına süstitüentin etkisini, DSP (Dual Substituent Parameter) yöntemi kullanarak incelemiştirlerdir. Hesaplamaları, σ_{I} ve σ_{R} süstitüent sabitleri kullanılarak yazılan Eşitlik 2.8' e göre yapmışlardır.

$$\text{Log}(k/k_0) = \rho_{\text{I}}\sigma_{\text{I}} + \rho_{\text{R}}\sigma_{\text{R}} \quad (2.8)$$



Şekil 2.3: Süstitüe N-metilpiridinyum

Tablo 2.1: Süstitüe piridinyum bileşiğinin N-metil grubunun ^{13}C NMR kimyasal kaymaları ile polar ve rezonans süstitüent sabitleri

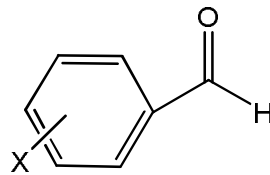
Süstitüent	σ_{m}	σ_{I}	$\sigma_{\text{R}}^{\circ}$	$\sigma_{\text{R(BA)}}$	σ_{R}^{+}	$\delta(^{13}\text{C}, \text{ppm})$
H	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	51.043
2-NH ₂	-0.16	0.12	-0.48	-0.82	-1.16	44.055
3-NH ₂						50.813
4-NH ₂						47.552
2-NHAc	-	0.26	-0.25	-0.36	-0.86	47.079
4-NHAc						49.445
2-OCH ₃	0.12	0.27	-0.34	-0.61	-1.02	44.153
3-OCH ₃						51.230
4-OCH ₃						49.071
2-CH ₃	-0.07	-0.04	-0.11	-0.11	-0.25	48.419
3-CH ₃						50.747
4-CH ₃						50.153
2-Cl	0.37	0.46	-0.23	-0.23	-0.36	50.390
3-Cl						51.357
3-Br	0.39	0.44	-0.19	-0.19	-0.30	51.204
2-CN	0.56	0.56	0.13	0.13	0.13	51.457
3-CN						51.982
4-CN						52.206
4-CO ₂ CH ₃	0.37	0.30	0.14	0.14	0.14	51.608
3-COCH ₃	0.38	0.28	0.16	0.16	0.16	51.478
4-COCH ₃						51.416

N-metilpiridinyum türevlerinin ^{13}C NMR kimyasal kaymaları Tablo 2.1' de verilmiştir. 2-Süstitüe piridinyum bileşiklerinin sadece rezonans süstitüent sabitleri ile ya da indüktif ve rezonans süstitüent sabitlerinin kombinasyonları, $\rho_I\sigma_I + \rho_R\sigma_R$, ile yapılan korelasyonları iyi sonuçlar vermemiştir. Bunun, orto konumuna bağlı olan süstitüentin reaksiyon merkezine yakın olmasından kaynaklandığı belirtilmiştir.

3-Süstitüe piridinyum bileşiklerinin de tekli korelasyon parametreleri ile korelasyon vermediği ancak DSP analizi ile iyi korelasyon verdiği ($r = 0.94$) görülmüştür. Analiz sonucunda $\rho_I = 1.37$, $\rho_R = 0.74$ bulunmuştur. Bu verilere bakılarak piridinyum halkasındaki indüktif etkinin büyük çoğunlukta olduğu ancak rezonans etkinin de ihmal edilemeyecek kadar büyük olduğu yorumu yapılmıştır.

En anlamlı korelasyonlar 4-süstitüe piridinyum bileşiklerinde elde edilmiştir. Polar süstitüent sabitleri, σ_R^o , $\sigma_{R(BA)}$ ve σ_R^+ , ile yapılan korelasyonlarda anlamlı sonuçlara ulaşılmıştır. Piridinyum halkasındaki doğal elektron eksikliğinden dolayı, σ_R^- ile beklenildiği gibi iyi korelasyonlar elde edilememiştir. DSP yaklaşımı ile yapılan korelasyonda ise çok daha iyi sonuçlar ($r = 0.99$) elde edildiği bildirilmiştir.

Evelina A. Velcheva ve çalışma arkadaşları [27], farklı süstitüentler içeren benzaldehit serisi (Şekil 2.4) için IR karbonil gerilme titreşim dalga sayılarını belirlemişler (Tablo 2.2) ve bu dalga sayılarına süstitüent etkisini incelemişlerdir (Tablo 2.3).



Şekil 2.4: para-, meta-, orto- ve diorto- süstitüe benzaldehit

Benzaldehit serisini, iyonik ve nötral süstitüentlerden oluşturmuşlardır ve ayrıca IR karbonil gerilme titreşim dalga sayılarını DMSO (dimetil sülfoksit) içerisinde ölçmüşlerdir.

Tablo 2.2: para-, meta-, orto- ve diorto- süstitüe benzaldehit serisi için deneysel IR karbonil gerilme titreşim dalga sayıları (cm⁻¹) ve σ^+ sabitleri

n	X	ν (C=O)	σ^+	n	X	ν (C=O)	σ^+
1	4-N(CH ₃) ₂	1667.4	-1.70	27	3,4-(CH ₃ O) ₂	1684.7	-0.66
2	4-OH	1685.0	-0.92	28	3,4,5-(CH ₃ O) ₃	1689.1	-0.54
3	4-CH ₃ O	1687.1	0.78	29	4-CH ₃	1692.0	-0.31
4	4-C ₆ H ₅	1694.3	-0.18	30	4-CH ₃ S	1682.6	-0.60
5	4-C ₆ H ₅ O	1690.6	-0.15	31	3-Br	1703.1	0.39
6	H	1697.2	0	32	2,3-naftil	1686.1	-0.44
7	4-Br	1697.0	0.15	33	2-OH,5,6-naftil	1663.0	-1.36
8	4-Cl	1697.1	0.11	34	2,3,4-naftil	1679.6	-0.81
9	4-F	1692.7	-0.07	35	2-CH ₃ O	1682.3	-0.78
10	4-CN	1703.0	0.66	36	2,6-(Cl) ₂	1706.4	0.22
11	4-C	1691.7	0.61	37	2,4-(Cl) ₂	1708.9	0.22
12	4-CF ₃	1694.2	0.79	38	2-NO ₂	1699.4	0.79
13	4-CH ₃ CONH	1702.0	-0.60	39	2-CH ₃ O,6-Br	1685.3	-0.63
14	3-OH	1701.5	0.12	40	2,6-(CH ₃ O) ₂	1686.6	-1.56
15	4-COOH	1690.3	0.42	41	2,4-(NO ₂) ₂	1703.3	1.58
16	3-NO ₂	1684.3	0.71	42	2,4,6-(CH ₃) ₃	1684.5	-0.93
17	3,4-naftil	1702.4	-0.27	43	2-OH	1670.8	-0.92
18	3,4-CH ₂ O ₂	1710.3	-0.68	44	4-O ⁻ (Na ⁺)	1644.2	-4.27
19	3-aza	1680.9	0.30	45	3-O ⁻ (Na ⁺)	1681.5	-1.15
20	2-aza	1683.0	0.86	46	4-CH ₃ CON ⁻ (Na ⁺)	1661.4	-2.90
21	3,4-(OH) ₂	1679.0	-0.80	47	4-CO ₂ ⁻ (Na ⁺)	1690.5	-0.41
22	3-OH,4-CH ₃ O	1695.8	-0.66	48	4-(CH ₃) ₃ N ⁺ (I ⁻)	1703.9	0.60
23	4-OH,3-CH ₃ O	1679.0	-0.80	49	3-OH,4-O ⁻ (Na ⁺)	1641.4	-4.15
24	3,5-(CH ₃ O) ₂	1695.8	0.24	50	3-O ⁻ ,4-O ⁻ (Na ⁺)	1623.3	-5.43
25	3-CH ₃ O	1697.6	0.12	51	4-O ⁻ ,3-CH ₃ O (Na ⁺)	1638.1	-4.15
26	3-C ₂ H ₅ O,4-CH ₃ O	1683.1	-0.68	52	3-O ⁻ ,4-CH ₃ O (Na ⁺)	1670.0	-1.93
				53	3-aza ⁺ CH ₃ (I ⁻)	1717.1	1.70

Tablo 2.3: para- ve meta- süstitüe benzaldehitlerin IR karbonil titreşim dalga sayılarının Brown-Okamoto σ^+ sabitleri ile korelasyonları, ν (C=O) = $\rho\sigma^+ + q$

No	Seri	Sigma	Eğim ρ	q	r	n
1	Nötral bileşikler (N)	σ^+	14.20	1694.6	0.9656	31
2	İyonlar (İ)	σ^+	13.17	1696.4	0.9969	10
3	N + İ	σ^+	12.97	1694.6	0.9901	41

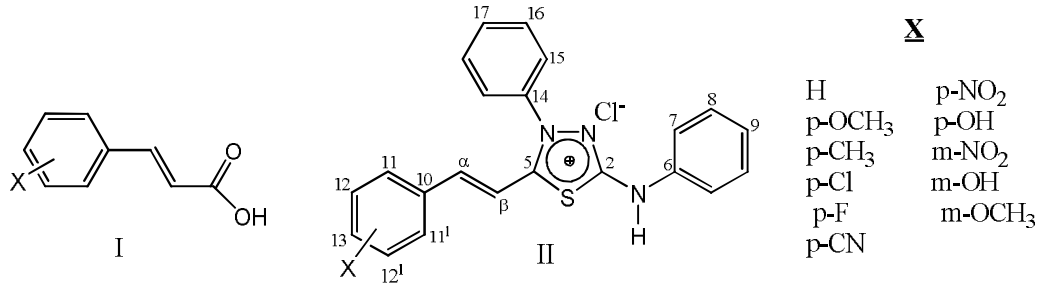
Yapılan bu çalışmada sadece para- ve meta- süstitüe benzaldehitlere ait korelasyonlar incelenmiştir. Çünkü orto- ve diorto- süstitüe bileşikleri Hammett tipi korelasyonlarda dikkate alınmamaktadır. Bu bileşiklerin dikkate alınmamasının nedeni, orto konumdaki sterik etkinin elektronik etkiye göre daha baskın olmasıdır.

Tablo 2.3' de de görüldüğü gibi, en iyi korelasyon iyonik sübstituentler ile elde edilmiştir. Nötral ve iyonik sübstituentlerin birleştirilmesiyle yapılan korelasyon da oldukça anlamlıdır.

Santos ve Echevarria' nın yaptığı çalışmada [28] , sentezledikleri sekiz 4-fenil-5-(4-X-sinnamoil)- ve üç 4-fenil-5-(3-X-sinnamoil)-1,3,4-tiyodiazolyum-2-fenilamin klorür (II) yapılarını (Şekil 2.5) spektroskopik yöntemlerle aydınlatmışlardır. Bileşiklerin ¹³C NMR kimyasal kaymalarının elektronik etkilere karşı değişimini Hammett sabitleri ve dual elektronik parametreler yardımıyla incelemişlerdir. Ayrıca sinamik asit (I) ile mezoionik tuzların (II) elektronik etkilere karşı davranışlarını karşılaştırmışlardır. Korelasyon analizlerinde, genel denklemlerden olan Eşitlik 2.9 ve Eşitlik 2.10' u kullanmışlardır.

$$\delta = \rho\sigma \text{ (veya } \sigma^+) + q \quad (2.9)$$

$$\delta = \rho_I\sigma_I + \rho_R\sigma_R + q \quad (2.10)$$



Şekil 2.5: Sübstitüe sinamik asit (I) ve sübstitüe mezoionik tuz (II)

Sinnamik asidin ve mezoionik tuzların ¹³C NMR kimyasal kaymaları Tablo 2.4' de verilmiştir. Sinnamik asidin C-α ve C-β karbonlarının kimyasal kayma değerlerinin σ_m , σ_p , σ_p^+ sabitleriyle ve σ_I , σ_R dual parametre sabitleri ile korelasyonlarını yapmışlardır. C-α ve C-β karbonlarının kimyasal kayma değerleri ile yapılan hesaplamalarda, C-α için $\rho_R/\rho_I = 0.73$, C-β için $\rho_R/\rho_I = 1.33$ bulmuşlardır. Bu oranlar göz önüne alınarak C-α ve C-β karbonlarının kimyasal kaymalarında sırasıyla indüktif ve rezonans etkilerin baskın olduğunu belirlemişlerdir.

Tablo 2.4: Mezoionik tuzların C- α , C- β , C-2, C-5 karbonlarının ve sinamik asidin C- α , C- β karbonlarının ^{13}C NMR kimyasal kaymaları (ppm)

X	Sinamik Asitler		Mezoionik Tuzlar			
	$\delta(\text{C-}\alpha)$	$\delta(\text{C-}\beta)$	$\delta(\text{C-}\alpha)$	$\delta(\text{C-}\beta)$	$\delta(\text{C-}2)$	$\delta(\text{C-}5)$
p-OH			148.93	105.86	157.94	162.58
p-OCH ₃	143.89	116.59	149.00	107.12	157.97	162.03
p-CH ₃	140.20	118.70	149.24	108.63	158.36	162.02
H	144.02	119.29	149.10	109.86	158.62	161.73
p-Cl	142.56	120.06	147.25	110.48	158.75	161.38
p-F	142.85	119.22	147.56	109.85	158.50	161.65
p-CN	142.02	122.91	145.38	113.16		161.00
p-NO ₂	141.36	123.64	145.32	113.87	159.40	160.65
m-OH	144.17	118.91	149.35	109.83	158.67	162.31
m-OCH ₃	143.99	116.27	148.98	110.23	158.60	161.63
m-NO ₂	141.53	124.42	145.17	112.80		

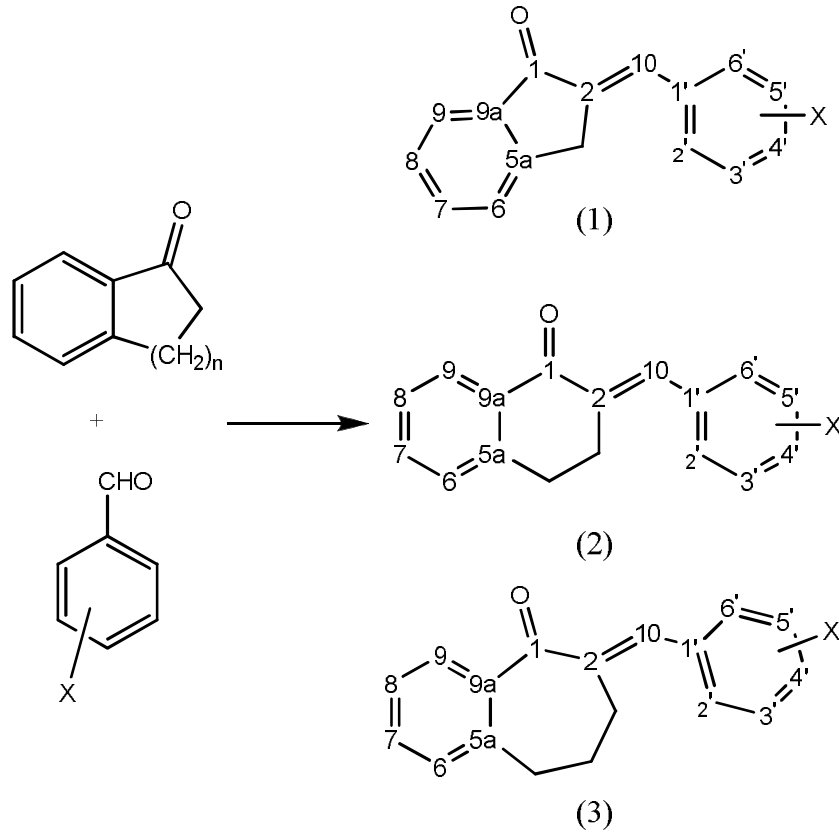
Mezoionik tuzlarda da vinilik C- α , C- β karbonlarının ve heterosiklik C-2, C-5 karbonlarının kimyasal kaymalarının, kullanılan tüm parametreler ile anlamlı bir ilişki elde etmişlerdir. Bu sonuçlar içerisindeki en iyi korelasyon C- β ' nin σ^+ ya karşı olan korelasyonudur ($r = 0.994$). DSP analizi ile yapılan korelasyonlarda da çok iyi sonuçlar elde edilmiştir. Bu çoklu korelasyonların sonuçlarına göre C- α , C- β , C-2 ve C-5'in ρ_R/ρ_I oranları sırasıyla; 0.49, 1.29, 1.70, 1.03 bulunmuştur. Bu verilerden yola çıkarak heterosiklik halkadaki karbonların ve halkanın yakınında bulunan C- β karbonunun kimyasal kaymalarında rezonans etkinin baskın olduğu sonucuna varmışlardır.

Tablo 2.5: Mezoionik tuzların C- α , C- β , C-2, C-5 karbonlarının ^{13}C NMR kimyasal kaymalarının σ , σ^+ ve dual parametrelere karşı korelasyon analizi

Korelasyon	ρ	r	SD
$\delta(\text{C-}\alpha) \times \sigma$	-3.90	0.905	0.772
$\delta(\text{C-}\alpha) \times \sigma^+$	-2.49	0.855	0.949
$\delta(\text{C-}\beta) \times \sigma$	6.02	0.976	0.562
$\delta(\text{C-}\beta) \times \sigma^+$	4.43	0.994	0.293
$\delta(\text{C-}2) \times \sigma$	1.28	0.980	0.092
$\delta(\text{C-}2) \times \sigma^+$	0.852	0.990	0.070
$\delta(\text{C-}5) \times \sigma$	-1.42	0.950	0.183
$\delta(\text{C-}5) \times \sigma^+$	-0.969	0.962	0.167
$\delta(\text{C-}\alpha) \times \sigma_I$ ve σ_R	$\rho_I = -5.31$ $\rho_R = -2.62$	0.977	0.412
$\delta(\text{C-}\beta) \times \sigma_I$ ve σ_R	$\rho_I = 5.93$ $\rho_R = 7.66$	0.986	0.548
$\delta(\text{C-}2) \times \sigma_I$ ve σ_R	$\rho_I = 1.03$ $\rho_R = 1.48$	0.996	0.056
$\delta(\text{C-}5) \times \sigma_I$ ve σ_R	$\rho_I = -1.52$ $\rho_R = -1.56$	0.983	0.133

Analiz sonuçlarına toplu olarak bakıldığında; sinnamik asidin ve mezoionik bileşiklerin α - β yan zincir karbonlarının kimyasal kaymaları karşılaştırıldığında, mezoionik bileşiklerde elektronik etkilerin daha baskın olduğunu belirtmişlerdir. α - β yan zincir karbonlarının ρ_R/ρ_I oranlarına bakıldığında ise mezoionik türevlerinde α karbonlarında büyük ölçüde indüktif katkının gözlemlendiğini, bunun yanında β karbonlarında ise bir miktar rezonans katkının da olduğunu bildirmişlerdir.

Pál Pérjesi ve çalışma arkadaşları [29] , E-2-(X-benziliden)-1-indanonların (1) , E-2-(X-benziliden)-1-tetralonların (2) ve E-2-(X-benziliden)-1-benzosuberonların (3) , (Şekil 2.6) , IR karbonil gerilme frekansları ve ^{13}C NMR kimyasal kaymaları üzerine süstitüent etkiyi incelemişlerdir (Tablo 2.6).



Şekil 2.6: E-2-(X-benziliden)-1-indanonlar (1), E-2-(X-benziliden)-1-tetralonlar (2), E-2-(X-benziliden)-1-benzosuberonlar (3)

Tablo 2.6: E-2-(X-benziliden)-1-indanonlar (1), E-2-(X-benziliden)-1-tetralonlar (2) ve E-2-(X-benziliden)-1-benzosuberone (3) için (a - o) serisinde C=O gruplarına ait IR gerilme dalga sayıları (cm⁻¹)

Bileşik	X	(1)	(2)	(3)
A	H	1694.4	1668.5	1664.8
B	p-N(CH ₃) ₂	1684.8	1658.3	1657.2
C	p-OCH ₃	1691.6	1664.8	1662.0
D	p-CH ₃	1692.8	1666.0	1663.2
E	m-CH ₃	1694.0	1666.0	1662.4
F	p-F	1697.6	1668.0	1664.0
G	m-OCH ₃	1697.2	1668.2	1664.8
H	p-Cl	1698.0	1669.5	1665.6
İ	p-Br	1698.0	1669.5	1664.8
J	m-F	1700.0	1668.4	1665.2
K	m-Cl	1700.0	1670.5	1666.4
L	m-Br	1700.8	1668.8	1666.4
M	p-CN	1702.0	1671.2	1667.2
N	m-NO ₂	1703.2	1671.6	1667.2
O	p- NO ₂	1704.0	1672.5	1668.6

Tablo 2.6' da, E-2-(X-benziliden)-1-indanonların (1), E-2-(X-benziliden)-1-tetralonların (2) ve E-2-(X-benziliden)-1-benzosuberone (3) IR karbonil gerilme dalga sayıları verilmiştir. Her 3 seride de elektron salıcı süstitüentleri içeren bileşiklerde, elektron delokalizasyonundan dolayı karbonil gerilme dalga sayılarının azalma gösterdiği, σ ve σ^+ substitüent sabitleri ile Hammett (Eşitlik 2.11) ve Brown-Okomoto (Eşitlik 2.12) denklemlerine uygun korelasyonlar verdiği bildirilmiştir. Bu eşitliklerde; $\nu(\text{C=O})$, IR karbonil gerilme dalga sayısı (cm⁻¹); ρ , doğrunun eğimi; q , kesim noktası; σ Hammett sabiti ve σ^+ Brown-Okomoto sabitidir.

$$\nu(\text{C=O}) = \rho\sigma + q \quad (2.11)$$

$$\nu(\text{C=O}) = \rho\sigma^+ + q \quad (2.12)$$

Tablo 2.7: 1-3 bileşikleri için IR karbonil gerilme dalga sayılarına (cm⁻¹) karşı Hammett σ ve Brown-Okamoto σ^+ korelasyonları

Seri	Sabit	r	SD	ρ	q	F	n
1	σ	0.989	0.77	12.00 \pm 0.49	1695.2	599	9
1	σ^+	0.970	1.27	7.78 \pm 0.54	1696.9	209	9
2	σ	0.958	1.03	7.95 \pm 0.66	1666.8	145	9
2	σ^+	0.970	0.88	5.32 \pm 0.37	1667.9	205	9
3	σ	0.971	0.69	6.41 \pm 0.44	1663.6	213	9
3	σ^+	0.972	0.67	4.24 \pm 0.29	1664.5	222	9

Tablo 2.7’de, 1, 2 ve 3 serilerine ait korelasyonların istatistiksel sonuçları verilmiştir. Bu üç serinin ρ değerleri karşılaştırıldığında, en büyük ρ değerinin indanonlarda (1) olduğu görülmektedir. Bu karşılaştırmanın sonucu olarak, indanonların (1) , tetralonlara (2) ve benzosuberona (3) göre daha düzlemsel yapıda olduğu ve daha güçlü bir rezonans etkileşime sahip olduğu yorumu yapılmıştır.

Süstitüentlerin rezonans ve alan etkilerini ayrı ayrı incelemek ve bu etkilerden hangisinin daha baskın olduğunu açıklamak için Eşitlik 2.13 kullanılarak DSP (dual substituent parameter) analizlerini uygulamışlardır (Tablo 2.8).

$$v(\text{C=O}) = \rho_F F + \rho_R R + q \quad (2.13)$$

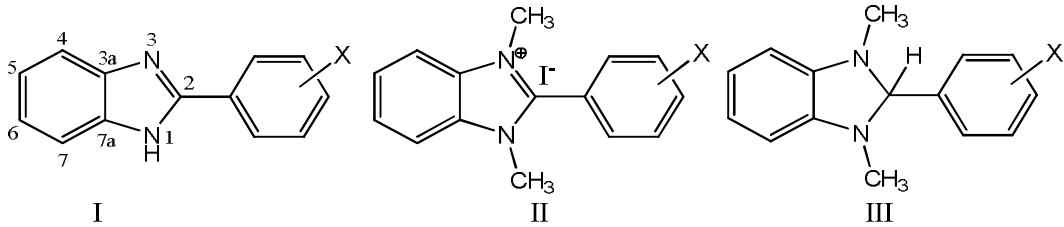
Bu eşitlikte $v(\text{C=O})$, IR karbonil gerilme dalga sayısı (cm⁻¹) ; q , kesim noktası; F, alan süstitüent sabiti; R, rezonans süstitüent sabiti [25]; ρ_F , karbonil frekanslarının alan etkilere karşı duyarlılığı; ρ_R ise karbonil frekanslarının rezonans etkilere karşı duyarlılığıdır. Denklemden (C) F ve R değerlerinin yanı sıra; (A) σ_F , σ_R° [25] , (B) σ_I , σ_R° [25] ve (D) σ_I , σ_R^+ [25] değerleri de kullanılmıştır.

Tablo 2.8: 1-3 serilerine ait IR karbonil gerilme dalga sayılarının DSP analizinin istatistiksel sonuçları

Seri	Model	r	SD	ρ_R	ρ_F	q	F	n
1	A	0.979	1.36	14.94±2.33	13.22±2.18	1694.1	69	15
1	B	0.983	1.23	15.25±2.05	12.90±1.82	1694.3	86	15
1	C	0.975	1.47	13.85±1.53	6.59±1.37	1695.1	59	15
1	D	0.984	1.18	5.82±0.75	11.37±1.84	1694.3	93	15
2	A	0.943	1.62	13.31±2.78	6.23±2.59	1667.8	24	15
2	B	0.945	1.59	13.13±2.65	6.53±2.35	1667.7	25	15
2	C	0.961	1.34	11.10±1.39	2.57±1.25	1668.5	36	15
2	D	0.971	1.17	5.26±0.74	4.93±1.81	1667.9	49	15
3	A	0.966	0.98	10.95±1.67	4.54±1.56	1664.5	42	15
3	B	0.968	0.95	10.88±1.59	4.70±1.41	1664.5	44	15
3	C	0.980	0.75	8.79±0.78	2.05±0.70	1664.8	73	15
3	D	0.949	1.19	3.98±0.75	3.81±1.84	1664.3	27	15

Tablo 2.8’ de, 1-3 serisi için hesaplanan ρ_R değerlerinin ρ_F değerlerinden daha büyük olduğu görülmektedir. ρ_R ve ρ_F değerleri arasındaki bu fark, karbonil gerilme dalga sayılarının, sübstitüentlerin rezonans karakterlerine karşı daha hassas olduğunu göstermektedir. İndanon (1), tetralon (2) ve benzosuberone (3) bileşiklerinden en düzlemsel yapı indanonlarda (1) olduğundan, en büyük rezonans etki de indanonlarda görülmüştür. Bu da en büyük ρ değerlerinin indanonlarda olmasına neden olmuştur.

Lee ve arkadaşları yaptıkları çalışmada [30] , 2-arilbenzimidazol (I), 2-aril-1,3-dimetilbenzimidazolyum iyodat (II) ve 2-aril-1,3-dimetilbenzimidazolin (III) serilerinin (Şekil 2.7) ^{13}C NMR kimyasal kayma değerleri ile Hammett sübstitüent sabitlerinin korelasyonunu incelemişlerdir.



Şekil 2.7: 2-Arilbenzimidazol (I), 2-aril-1,3-dimetilbenzimidazolyum iyodat (II) ve 2-aril-1,3-dimetilbenzimidazolin (III)

X= m-F, m-Cl, m-Br, m-CH₃, p-F, p-Cl, p-Br, p-CH₃, H

Kimyasal kayma değerlerine süstitüentin etkisi incelenirken SSP (Single Substituent Parameter) (Eşitlik 2.9) ve DSP (Eşitlik 2.10) yaklaşımlarından yararlanmışlardır.

İndüktif ve rezonans katkıları ayrı ayrı içerdiği için DSP analiz sonuçlarını daha anlamlı bulmuşlardır. Ancak bu çalışmanın amacı doğrultusunda SSP analiz sonuçlarını değerlendirmeyi uygun görmüşlerdir.

Tablo 2.9: 2-Arilbenzimidazol türevleri (Seri I) için ^{13}C NMR kimyasal kaymaları (ppm) ve Hammett σ sabitleri

X	σ	C-2	C-3a	C-4	C-5	C-6	C-7	C-7a
m-F	0.34	150.54	135.50	122.50	119.64	123.48	112.07	144.20
m-Cl	0.37	150.23	135.50	122.48	119.60	123.50	112.04	144.15
m-Br	0.39	149.95	135.50	122.47	119.60	123.49	112.04	144.15
m-CH ₃	0.07	151.92	135.54	122.19	119.37	123.02	111.85	144.36
p-F	0.15	150.98	135.61	122.29	119.40	123.09	111.90	144.34
p-Cl	0.226	150.66	135.52	122.36	119.47	123.30	111.93	144.23
p-Br	0.232	150.75	135.55	122.40	119.50	123.32	111.98	144.26
p-CH ₃	0.17	151.94	135.49	122.14	119.25	122.90	111.75	144.35
H	0.00	151.82	135.74	122.25	119.41	123.10	111.92	144.28

Tablo 2.10: 2-aril-1,3-dimetilbenzimidazolyum iyonu türevleri (Seri II) için ^{13}C NMR kimyasal kaymaları (ppm)

X	CH ₃	C-2	C-3a/7a	C-4/7	C-5/6
m-F	33.31	149.37	132.18	114.01	127.32
m-Cl	33.33	149.35	132.20	113.99	127.34
m-Br	33.39	149.20	132.17	113.98	127.30
m-CH ₃	33.50	150.85	132.18	113.94	127.11
p-F	33.45	150.07	132.20	113.97	127.19
p-Cl	33.47	149.84	132.23	113.99	127.21
p-Br	33.38	150.00	132.23	113.95	127.24
p-CH ₃	33.39	151.05	132.23	113.93	127.11
H	33.48	151.76	132.19	113.95	127.14

Tablo 2.11: 2-aril-1,3-dimetilbenzimidazolin türevleri (Seri III) için ^{13}C NMR kimyasal kaymaları (ppm)

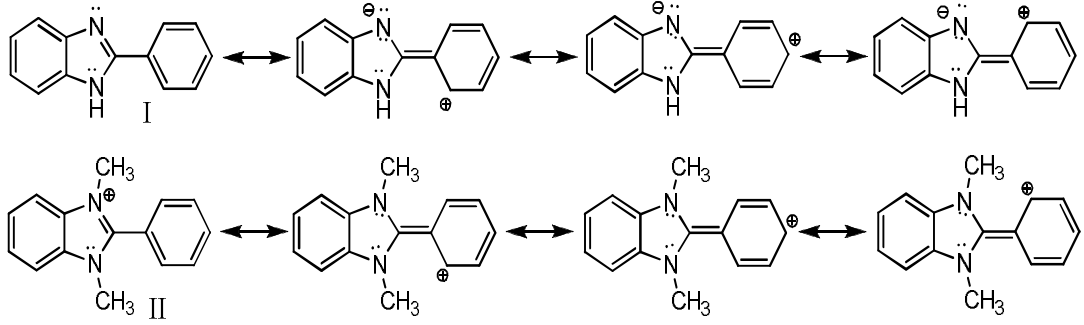
X	CH ₃	C-2	C-3a/7a	C-4/7	C-5/6
m-F	33.67	92.89	142.29	106.44	119.72
m-Cl	33.67	92.84	142.27	106.45	119.74
m-Br	33.68	92.78	142.25	106.44	119.73
m-CH ₃	33.62	93.58	142.46	106.27	119.54
p-F	33.55	92.90	142.35	106.37	119.64
p-Cl	33.58	92.84	142.31	106.40	119.67
p-Br	33.60	92.91	142.32	106.41	119.68
p-CH ₃	33.51	93.57	142.46	106.24	119.50
H	33.57	93.72	142.43	106.28	119.55

Tablo 2.9, 2.10 ve 2.11’ de görüldüğü gibi II ve III bileşiklerinde simetriden dolayı beş tane ^{13}C sinyali varken, I bileşiklerinde yedi tane vardır. Bunun nedenini, I bileşiginde N-1 ve N-3 arasındaki tautomerleşmenin yasaklı olması olarak açıklamışlardır.

Tablo 2.12: 2-Arilbenzimidazol, 2-aril-1,3-dimetilbenzimidazolyum iyonu ve 2-aril-1,3-dimetilbenzimidazolin türevlerinin ^{13}C NMR kimyasal kaymalarının SSP analizleri

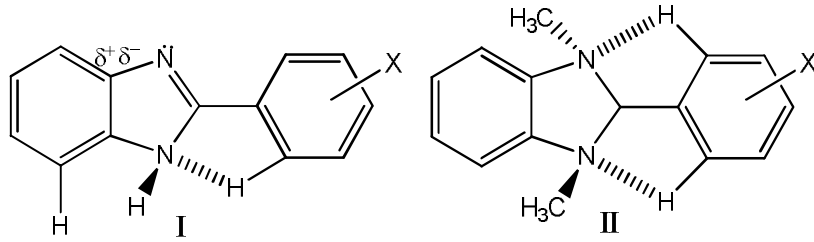
	I		II		III	
	ρ	r	ρ	r	ρ	r
^{13}CH	-	-	-19.5	0.584	23.5	0.796
C-2	-361.7	0.975	-340.4	0.988	-172.5	0.902
C-3a	-13.0	0.324	-3.3	0.279	-39.8	0.985
C-4	63.5	0.983	11.4	0.834	40.9	0.989
C-5	59.9	0.949	41.6	0.957	43.7	0.994
C-6	107.9	0.970	41.6	0.957	43.7	0.994
C-7	47.9	0.941	11.4	0.834	40.9	0.989
C-7a	-36.8	0.896	-3.3	0.279	-39.8	0.985

Tablo 2.12 incelendiğinde, her üç bileşik için de C-2 karbonunda ters korelasyon olduğu görülmüştür. Ayrıca nötral I bileşiklerinin ve yüklü II bileşiklerinin C-2 karbonlarının, kimyasal kayma değerlerinin birbirine yakınlığının ve korelasyon sonucunda elde edilen eğimlerinin birbirine yakınlığının, dikkat çeken bir diğer nokta olduğunu belirtmişlerdir.



Şekil 2.8: I ve II bileşiğinin rezonans yapıları

Genel olarak kimyasal kaymaların; komşu anizotropik etkiden, paramagnetik perdelemekten ve çekirdek etrafındaki p elektronlarının lokal diyamagnetik perdelenmesinden etkilendiği bilinmektedir. Burada da I ve II bileşiklerindeki 2-fenil halkasının rezonans yapılarının benzer olmasının, kimyasal kaymaların yakınlığında ve eğimlerin yakınlığında etkili olduğu düşünülmüştür (Şekil 2.8).



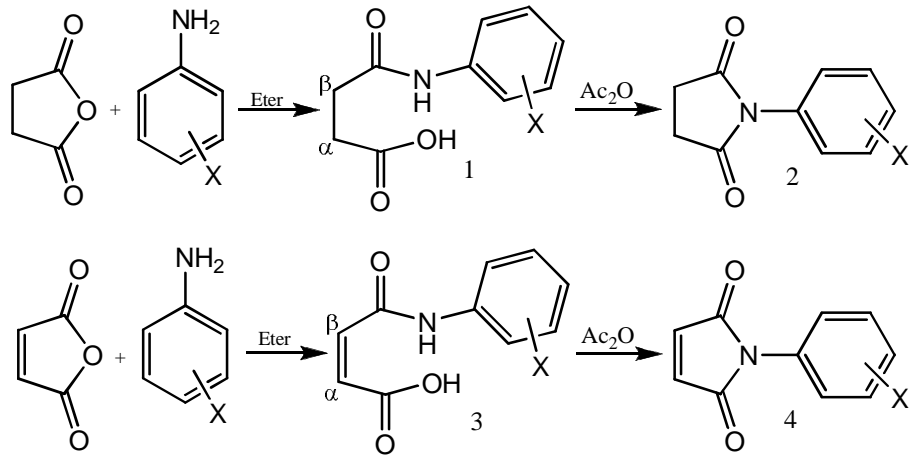
Şekil 2.9: I ve II bileşiklerinin 2-fenil halkasının orto hidrojeni ile yapmış olduğu hidrojen bağı

Bileşik I için; 3a ve 7a karbonları dikkate alındığında, 7a karbonu korelasyon verirken, 3a karbonunun korelasyon vermediği görülmüştür. Bu farklılığı aydınlatmak için bazı yorumlarda bulunulmuştur. Fenil halkasındaki sübstitüentin elektronik etkilerini ipso-C-C-2 yolu ile benzimidazol halkasına iletmediği düşünülmüştür. Ancak bu yola alternatif olarak, N-1 üzerindeki ortaklanmamış elektron çiftinin 2-fenil halkasının orto-H' i ile hidrojen bağı yapabileceği ve fenil grubundaki sübstitüentin elektronik etkisinin, benzimidazol halkasına oluşan bu hidrojen köprüsü yoluyla da iletilebileceği düşünülmüştür (Şekil 2.9, I). Sonuç olarak bu iki yolun birleşmesiyle, C-7a karbonunda sübstitüentin etkisinin daha fazla hissedileceği ve bunun C-7a' nın iyi korelasyon vermesinin sebebi olabileceği savunulmuştur. Elektronik etkilerin iletimi, hidrojen köprüsü yardımıyla olduğunda, C-3a üzerinde δ^+ yük oluşması gerektiği, ipso-C-C-2 yoluyla olduğunda ise δ^- yük

olması gerektiği düşünülmüştür. Sonuç olarak, aynı karbon üzerinde δ^+ ve δ^- yük bulunmasının bir çelişki oluşturduğu ve bu nedenle, C-3a' nın korelasyon vermediği yorumu yapılmıştır.

II ve III bileşiklerinde C-3a-7a karbonlarının korelasyonları incelendiğinde, II bileşiğindeki C-3a-7a karbonlarının korelasyon vermediği ama III bileşiğindeki korelasyon verdiği görülmüştür (Tablo 2.12). Bileşik II deki hidrojen bağlarının bileşik I deki gibi bir etki göstermediği belirlenmiştir. Bunun nedeninin, II bileşiğindeki C-3a-7a çevresinde bulunan pozitif yüklü azot atomunun bu karbonların lineer korelasyon vermesini engellemesi olduğu düşünülmüştür. III bileşiğinde ise 2-aril sübstituentinin elektronik etkileri hem ipso-C-C-2 hem de orto-H-N-1(3) bağları boyunca iletilebileceği için anlamlı bir korelasyon verdiği fikri benimsenmiştir. Bileşiğe bağlı sübstitüentten oldukça uzakta bulunan C-4-5-6-7 karbonları zayıf elektronik etkilere maruz kaldıklarından çok etkilenmedikleri ve normal korelasyon verdikleri belirlenmiştir.

Lee ve arkadaşlarının yaptıkları bir diğer çalışmada [31] ; sentezledikleri N-arilsüksinamik asit (1), N-arilsüksinamid (2), N-arilmaleanik asit (3) ve N-arilmaleimid (4) türevlerinin yapılarını (Şekil 2.10) NMR spektrumları ile aydınlatmışlar ve ^{13}C NMR kimyasal kayma değerlerinin Hammett σ sabitleri ile korelasyonlarını incelemişlerdir.



Şekil 2. 10: N-arilsüksinamik asit (1), N-arilsüksinamid (2), N-arilmaleanik asit (3) ve N-arilmaleimid (4) türevlerinin sentezi. X = a, m-NO₂; b, m-Br; c, m-Cl; d, m-F; e, m-OCH₃; f, m-CH₃; g, p-NO₂; h, p-Br; i, p-Cl; j, p-F; k, p-OCH₃; l, p-CH₃; m, H

Bu analizlerde SSP (Eşitlik 2.9) ve DSP (Eşitlik 2.10) yaklaşımlarından yararlanılmışlar ve ^{13}C NMR kimyasal kaymaları ile Hammett σ sabitlerinin korelasyonunda SSP analizlerinin daha iyi sonuç verdiğini bildirmişlerdir.

Tablo 2.13: N-arilsüksinanilik asit (1) serisi için ^{13}C NMR kimyasal kaymaları (100 MHz)

X	COOH	CONH	$\alpha\text{-CH}_2$	$\beta\text{-CH}_2$
a	-5.5	92.7	10.7	-14.0
b	-7.8	46.6	2.7	-13.2
c	-10.1	46.2	2.7	-13.8
d	-8.0	45.3	3.9	-13.6
e	-0.5	7.5	3.9	-5.0
f	0.4	-6.2	-0.5	2.4
g	-13.7	116.9	24.7	-25.0
h	-5.2	23.2	2.4	-8.8
i	-3.2	21.6	0.4	-7.1
j	-2.0	-8.2	-9.7	0.0
k	5.3	-53.6	-14.9	11.1
l	3.0	-26.1	-5.9	4.4
m	17434.7	17055.9	3152.1	2927.6

Tablo 2.14: N-arilsüksinamid (2) ve N-arilmaleimid (4) serisi için ^{13}C NMR kimyasal kaymaları (100 MHz)

X	2		4	
	C=O	CH_2CH_2	C=O	CH=CH
a	-34.7	10.1	-60.2	21.2
b	-25.1	4.6	-44.5	8.2
c	-28.3	3.2	-43.8	10.0
d	-30.8		-51.7	4.7
e	-9.3	0.3	-16.8	-5.3
f	4.1	0.2	-5.1	-7.7
g	-48.2	13.8	-70.5	39.3
h	-23.6	3.0	-39.9	6.2
i	-19.1	2.0	-34.5	5.4
j	3.2	0.4	-10.1	-0.3
k	19.4	-9.2	17.0	-14.7
l	6.7	-0.43	1.3	-10.5
m	17742.0	2895.6	17051.7	13521.6

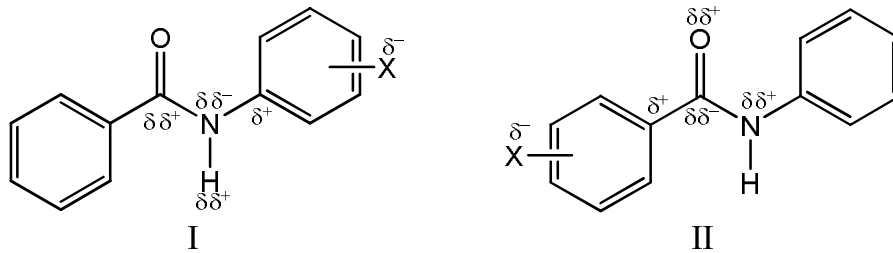
Tablo 2.15: N-arilmaleanik asit (3) serisi için ^{13}C NMR kimyasal kaymaları (100 MHz)

X	COOH	CONH	$\alpha\text{-CH}_2$	$\beta\text{-CH}_2$
a	4.5	69.1	-15.0	-11.5
b	2.3	31.1	-3.7	40.6
c	5.4	36.6	-1.5	13.4
d	12.6	36.7	-7.6	-14.1
e	9.8	-2.2	-26.3	10.2
f	2.0	-7.7	-12.6	16.6
g	-1.8	88.1	4.6	-20.8
h	4.7	15.7	-2.2	-21.0
i	0.8	11.2	-0.8	-24.1
j	-2.0	-4.4	6.6	-14.2
k	-22.1	-40.3	-25.5	49.7
l	-8.1	-20.5	-9.9	31.2
m	16737.3	16372.5	13717.6	13091.3

Tablo 2.16: N-arilsüksinanilik asit (1), N-arilsüksinamid (2), N-arilmaleanik asit (3) ve N-arilmaleimidin (4) (a-m) serisi için ^{13}C NMR kimyasal kaymalarının SSP analizi

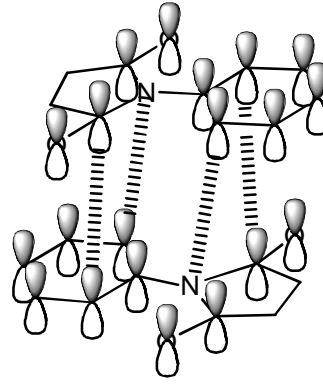
	1		2		3		4	
	ρ	r	ρ	r	ρ	r	ρ	r
HOCO	-15.43	0.896			14.09	0.513		
HNCO	146.72	0.988			111.45	0.984		
HOCOCH	-29.77	0.956			-42.68	0.542		
HNCOCH	26.61	0.875			11.86	0.359		
CHCH			17.16	0.938			42.94	0.950
C=O			-60.53	0.960			-83.85	0.964

Korelasyonlar sonucunda elde edilen, korelasyon katsayıları ve eğim değerleri Tablo 2.16' da verilmiştir. Çalışmalar sonucunda, 2 ve 4 imidlerinin karbonil karbonlarının ters korelasyon verdiğini diğer taraftan, 1 ve 3 amidlerinin karbonlarının ise normal korelasyon verdiğini belirlemiştir.



Şekil 2.11: Sübstitüe N-benzoilanilindeki π polarizasyonu

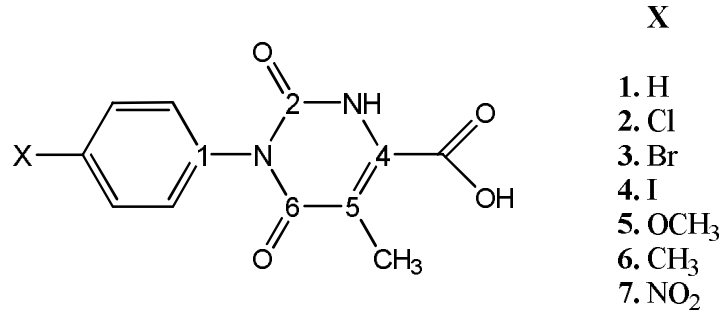
1 ve 3 karbonlarının nasıl normal korelasyon veriğini aydınlatmak için yaptıkları araştırmalarda; N-benzoilaniline, anilin halkasından bir sübstütient bağlandığında normal korelasyon (I) , benzoil halkasından bir sübstütient bağlandığında ise (II) ters korelasyon verdiğini ve bu olayın π polarizasyon mekanizması ile açıklanabileceğini görmüşlerdir (Şekil 2.11). Bu bilginin yardımıyla 1 ve 3 bileşiklerinin karbonil karbonunun σ ya karşı grafiğinde, pozitif eğimin (normal korelasyon) π polarizasyonundan kaynaklandığını ifade etmişlerdir.



Şekil 2.12: İmidlerin uzaydaki istiflenmeleri sonucu oluşan etkileşim

İmidlerin, amidlerde görülen eğimin işaretini ve büyüklüğünü değiştirdiğini, bu nedenle 2 ve 4 bileşiklerinin ters korelasyon verdiğini, ancak bu ters korelasyonun π polarizasyonu ile ilişkili olmadığını savunmuşlardır. Burada görülen ters korelasyonun sebebinin, Şekil 2.12' de gösterildiği gibi moleküllerin uzaydaki istiflenmeleri sonucu sübstütientlerin birbirleriyle etkileşmesi olduğu yorumunu yapmışlardır. Bu gibi istiflenmelerin beş ya da altı üyeli halkaların koplanaritesinden dolayı oluşabileceğini belirtmişlerdir. Uzaydaki istiflenmeler sayesinde oluşan indüklenmiş polarizasyonun sonucu olarak, karbonil karbonunda kısmi negatif yük oluşacağını ve bu etkinin ters korelasyona neden olacağını bildirmişlerdir.

Fathi H. Assaleh ve çalışma arkadaşları [32] , yedi farklı N-1-p-sübstütie fenil-5-metil-4-karboksi urasil bileşiğinin (Şekil 2.13) ^{13}C NMR kimyasal kaymalarına sübstütientin etkisini incelemişlerdir. Bu etkilerin incelenmesinde SSP, DSP ve DSP-NLR (Dual Substituent Parameter Non-Linear Resonance) yöntemlerini kullanmışlardır.



Şekil 2. 13: N-1-p-süstitüe fenil-5-metil-4-karboksi urasil

Tablo 2.17: N-1-p-süstitüe fenil-5-metil-4-karboksi urasil bileşiklerinde seçilmiş karbon atomları için bağıl SCS değerleri

X	C-2	C-4	C-5	C-6	COOH	C _{fenil-1}
H	149.96	137.98	109.68	164.26	163.15	135.64
Cl	-0.155	0.075	-0.234	-0.084	-0.049	-1.087
Br	-0.189	0.092	-0.046	-0.142	-0.039	-0.636
I	-0.252	0.073	-0.122	-0.214	-0.095	-0.176
OCH ₃	0.193	-0.147	-0.062	0.176	0.023	-7.532
CH ₃	0.062	-0.097	-0.014	0.054	0.019	-2.645
NO ₂	-0.408	0.323	-0.020	-0.28	-0.083	5.981

Tablo 2.17’de, N-1-p-süstitüe fenil-5-metil-4-karboksi urasil bileşiklerinde seçilmiş karbon atomları için SCS (Substituent Chemical Shifts) değerleri verilmiştir. SCS analizleri için, SSP (2.9) ve DSP (2.10) eşitlikleri kullanılmıştır (Tablo 2.18 ve Tablo 2.19).

$$SCS = \rho\sigma + q \quad (2.9)$$

$$SCS = \rho_I \sigma_I + \rho_R \sigma_R + q \quad (2.10)$$

Tablo 2.18: N-1-p-süstitüe fenil-5-metil-4-karboksi urasil bileşiklerinde seçilmiş karbonlara ait SCS değerlerinin SSP eşitliği (2.9) ile korelasyonu

Karbon	ρ	q	r	SD	F	n
C-2	-0.563	-0.028	0.949	0.071	45	7
C-6	-0.418	-0.012	0.906	0.073	23	7
C-4	0.443	-0.016	0.997	0.012	995	7
C _{C=O}	-0.113	-0.016	0.816	0.030	10	7

N-1-p-sübstitüe fenil-5-metil-4-karboksi urasil bileşiklerine ait SCS değerlerinin, Eşitlik 2.9 kullanılarak, σ_p değerleri [25] ile yapılan korelasyonu Tablo 2.18' de verilmiştir. Burada en iyi korelasyon C-4 karbonu ile sağlanmıştır. Bunun yanında, ρ değerlerine bakıldığında C-2, C-6 ve $C_{C=O}$ karbonlarında sübstituent etki aynı yönlü iken C-4 karbonunda farklı yönlü olduğu görülmüştür.

Eğimlerin (ρ) işaretlerindeki farklılıklar, karbon atomlarındaki elektron yoğunluğunun değişimi ile ilgili yorumlara bir ışık tutmuş ancak yeterli olmamıştır. Bu nedenle DSP veya DSP-NLR gibi daha iyi korelasyonlara gerek duyulmuştur.

Tablo 2.19: N-1-p-sübstitüe fenil-5-metil-4-karboksi urasil bileşiklerinde, seçilmiş karbonlara ait SCS değerlerinin DSP eşitliği (2.10) ile korelasyonu

Karbon	Skala	ρ_I	ρ_R	q	r	SD	F	n
C-2	σ_R^o	-0.533	-0.626	-0.011	0.972	0.064	26	7
C-2	σ_R^{BA}	-0.537	-0.523	-0.010	0.991	0.036	84	7
C-2	σ_R^+	-0.539	-0.336	-0.023	0.995	0.029	137	7
C-6	σ_R^o	-0.367	-0.449	-0.006	0.959	0.058	17	7
C-6	σ_R^{BA}	-0.370	-0.419	-0.005	0.983	0.038	42	7
C-6	σ_R^+	-0.371	-0.270	-0.016	0.988	0.031	63	7
C-4	σ_R^o	0.419	0.516	-0.012	0.996	0.020	169	7
C-4	σ_R^{BA}	-0.425	-0.412	-0.017	0.997	0.016	287	7
C-4	σ_R^+	0.427	0.262	-0.008	0.997	0.018	225	7
$C_{C=O}$	σ_R^o	-0.124	-0.092	0.003	0.971	0.013	25	7
$C_{C=O}$	σ_R^{BA}	-0.125	-0.078	-0.003	0.985	0.009	50	7
$C_{C=O}$	σ_R^+	-0.125	-0.051	0.000	0.991	0.007	85	7
$C_{\text{fenil-1}}$	σ_R^o	6.007	18.486	-0.211	0.993	0.650	111	7
$C_{\text{fenil-1}}$	σ_R^{BA}	6.205	14.802	-0.385	0.998	0.366	354	7
$C_{\text{fenil-1}}$	σ_R^+	6.276	9.394	-0.061	0.995	0.587	137	7

Tablo 2.19' da N-1-p-sübstitüe fenil-5-metil-4-karboksi urasil bileşiklerinin DSP (Eşitlik 2.10) eşitliği ile belirli karbonlara ait korelasyonları görülmektedir. Bu analiz sonuçlarına göre C-2, C-6 ve $C_{C=O}$ atomlarının SCS değerlerinin en iyi korelasyonu σ_R^+ ile C-4 ve $C_{\text{fenil-1}}$ atomlarının SCS değerlerinin ise en iyi korelasyonu, σ_R^{BA} ile verdiği görülmüştür. ρ değerleri incelendiğinde ρ_I değerlerinin fazla değişmediği fakat ρ_R değerlerinin kullanılan σ skalasına göre farklılık gösterdiği görülmüştür. Buradan da incelenen karbon atomlarının elektron isteklerinin farklı olduğu sonucuna varılmıştır. Ancak σ_R değerlerinin kullanımı karbon atomları üzerinde

sübstitüentlerin rezonans etkilerini açıklamada yeterli olmamıştır. Bu nedenle son olarak DSP-NLR (dual substituent parameter non-linear resonance) eşitliği (Eşitlik 2.14) ile korelasyon gerçekleştirilmiştir.

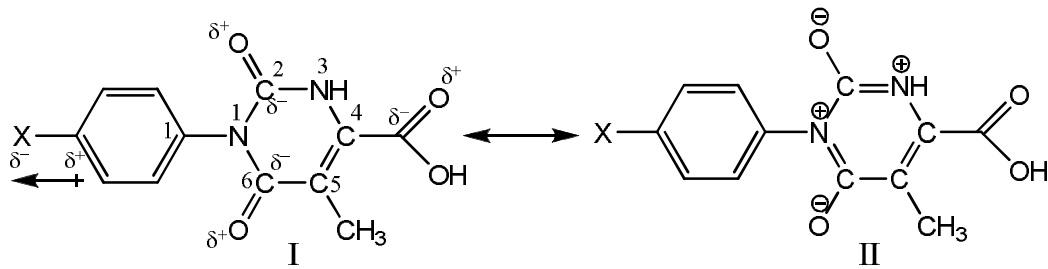
Yapılan eski çalışmalarda [33] , incelenen bölgeye bağlanan grubun karakteristiği olan ϵ parametresini kullanarak 15 tane p-disübstitüe benzen molekülü için DSP-NLR eşitliği (Eşitlik 2.14) türetmişlerdir.

$$SCS = \rho_I \sigma_I + \rho_R \sigma_R / (1 - \epsilon \sigma_R) + q \quad (2.14)$$

Tablo 2.20: N-1-p-sübstitüe fenil-5-metil-4-karboksi urasil bileşiklerinde seçilmiş karbonlara ait SCS değerlerinin DSP-NLR eşitliği (2.14) ile korelasyonu

Karbon	ρ_I	ρ_R	q	ϵ	r	SD	F	n
C-2	-0.574	-0.293	0.000	-1.38	0.999	0.009	1350	7
C-6	-0.400	-0.217	0.004	-1.45	0.995	0.020	154	7
C-4	0.436	0.417	0.015	-0.56	0.998	0.082	420	7
C _{C=O}	-0.131	-0.031	-0.005	-1.64	0.994	0.006	133	7
C _{fenil-1}	6.604	15.049	-0.307	-0.55	0.999	0.272	641	7

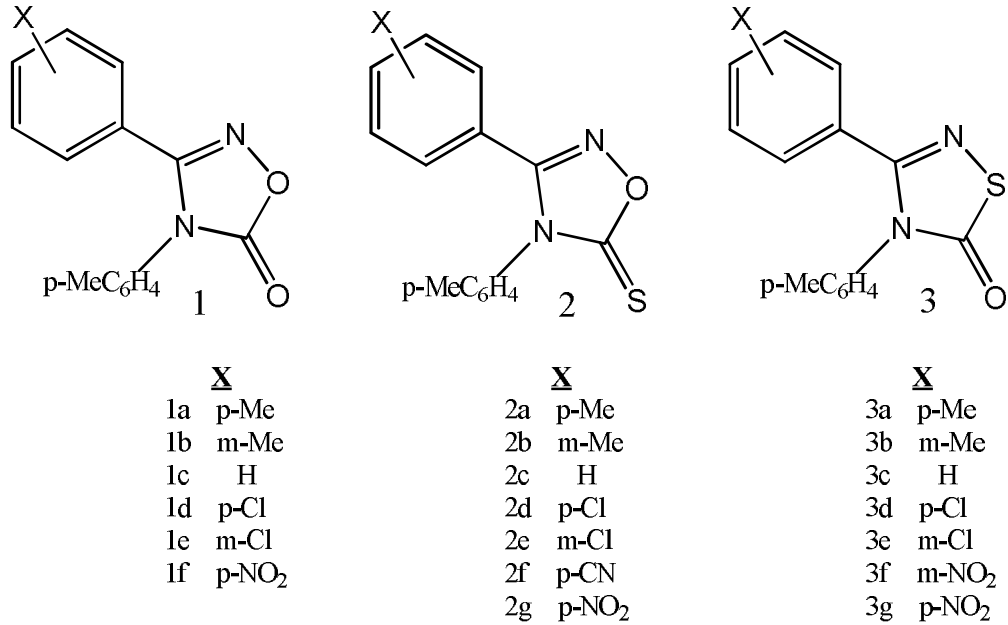
Bu eşitlik kullanılarak gerçekleştirilen korelasyonlar Tablo 2.20' de verilmiştir. Tüm karbonların en iyi korelasyonu bu yöntemle verdiği görülmektedir. C-4 karbonu dışındaki diğer karbonların ρ_I ve ρ_R değerlerinin eksi işaretli olduğu görülmektedir. ρ_I değerinin negatif işaretli olması ters indüktif etkinin olduğunu göstermektedir. Ters indüktif etki, indüktif olarak elektron çekici sübstitüentlerin C=O π bağı polarizasyonunun yönünü tersine çevirerek, SCS değerinin yüksek manyetik alana kaymasına sebep olmaktadır.



Şekil 2.14: Urasil türevlerinin mezomerik yapıları

Şekil 2.14'de I. Mezomerik yapı için; X'in elektron çekici sübstitüent olması durumunda C-X bağı üzerinde bir dipol oluşmaktadır. Bu dipolün moleküler boşluk boyunca etkileşimi karbonil gruplarındaki π bağlarının ters yönde polarize olmasına neden olmaktadır. Elektron çekici sübstitüentlerin bu etkisi sonucu karbonil karbonu üzerindeki elektron yoğunluğu artmakta ve dolayısı ile perdeleme de artmaktadır. Perdelemenin artması da, SCS değerinin yüksek magnetik alana kaymasına neden olmaktadır (Tablo 2.17). Tablo 2.20' de görülen ϵ parametresinin işareti ve değeri $C_{\text{fenil-1}}$ atomuna bağlı urasil halkasının elektron çekici karaktere sahip olduğunu gösterir. Bu da II. Mezomerik yapının oluşumunun önemini belirtmektedir.

Ağırbaş ve Kara [34] ; yirmi tane 3-(sübstitüe fenil)-4-(p-tolil)-1,2,4-oksadiazol-5(4H)-on (1), 3-(sübstitüe fenil)-4-(p-tolil)-1,2,4-oksadiazol-5(4H)-tiyon (2) ve 3-(sübstitüe fenil)-4-(p-tolil)-1,2,4-tiyodiazol-5(4H)-on (3) bileşiklerini sentezlemişlerdir (Şekil 2.15). Ayrıca bu moleküllerin heterosiklik halkalarında bulunan C=N, C=O ve C=S karbonlarının ^{13}C NMR kimyasal kaymalarına sübstitüent'in etkisini incelemişlerdir.



Şekil 2.15: 3-(sübstitüe fenil)-4-(p-tolil)-1,2,4-oksadiazol-5(4H)-on (1), 3-(sübstitüe fenil)-4-(p-tolil)-1,2,4-oksadiazol-5(4H)-tiyon (2) ve 3-(sübstitüe fenil)-4-(p-tolil)-1,2,4-tiyodiazol-5(4H)-on (3)

1, 2 ve 3 Bileşiklerinin C=N, C=S, C=O ^{13}C NMR kimyasal kaymaları Tablo 2.21, 2.22 ve 2.23' de verilmiştir. Bu tablolardaki veriler incelendiğinde C=N, C=S ve C=O karbonlarının hepsinin kimyasal kaymalarının sübstitüentlerden etkilendiği görülmüş ancak C=O ve C=S karbonlarının kimyasal kayma değerlerinin değişimine bakıldığında C=N' e göre daha az hassas oldukları belirlenmiştir.

Tablo 2.21: 3-(sübstitüe fenil)-4-(p-tolil)-1,2,4-oksadiazol-5(4H)-on (1) bileşiklerinin ^{13}C NMR kimyasal kaymaları (ppm)

Bileşik 1	X	$^{13}\text{C}_{\text{C=N}}$	$^{13}\text{C}_{\text{C=O}}$
1a	p-Me	157.197	158.217
1b	m-Me	157.293	158.157
1c	H	157.152	158.133
1d	p-Cl	156.292	157.937
1e	m-Cl	156.021	157.880
1f	p-NO ₂	155.441	157.599

Tablo 2.22: 3-(sübstitüe fenil)-4-(p-tolil)-1,2,4-oksadiazol-5(4H)-tiyon (2) bileşiklerinin ^{13}C NMR kimyasal kaymaları (ppm)

Bileşik 2	X	$^{13}\text{C}_{\text{C=N}}$	$^{13}\text{C}_{\text{C=S}}$
2a	p-Me	158.814	187.507
2b	m-Me	158.916	187.456
2c	H	158.764	187.437
2d	p-Cl	157.965	187.357
2e	m-Cl	157.686	187.302
2f	p-CN	157.330	187.155
2g	m-NO ₂	156.963	187.156

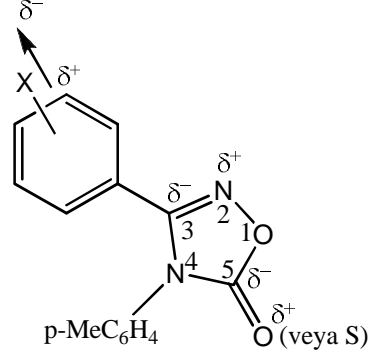
Tablo 2.23: 3-(sübstitüe fenil)-4-(p-tolil)-1,2,4-tiyodiazol-5(4H)-on (3) bileşiklerinin ^{13}C NMR kimyasal kaymaları (ppm)

Bileşik 3	X	$^{13}\text{C}_{\text{C=N}}$	$^{13}\text{C}_{\text{C=O}}$
3a	p-Me	155.739	178.335
3b	m-Me	155.894	178.206
3c	H	155.651	178.173
3d	p-Cl	154.476	177.965
3e	m-Cl	154.142	177.795
3f	m-NO ₂	153.019	177.573
3g	p-NO ₂	153.329	177.489

Tablo 2.24: 1, 2 ve 3 bileşiklerinin C=N, C=O, C=S karbonlarının ^{13}C NMR kimyasal kaymalarının Hammett σ parametreleri ile korelasyonu

Bileşik	Karbon	ρ	r	q	δ (ppm)	n
1	C=N	-2.113	-0.972	156.967	1.75	6
	C=O	-0.658	-0.998	158.112	0.62	6
2	C=N	-2.236	-0.983	158.605	1.48	7
	C=S	-0.409	-0.994	187.438	0.35	7
3	C=N	-3.080	-0.977	155.421	2.72	7
	C=O	-0.867	-0.997	178.163	0.85	7

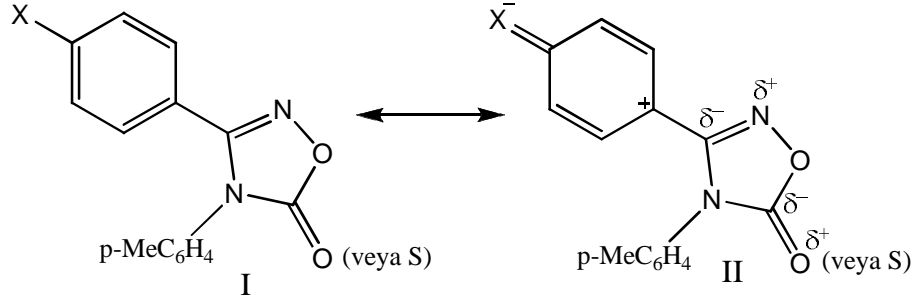
Tablo 2.24' de ise 1, 2 ve 3 bileşiklerinin C=N, C=S, C=O karbonlarının ^{13}C NMR kimyasal kayma değerlerinin Hammett σ parametreleri ile korelasyonu verilmiştir. Tablo 2.24' de; ρ , eğimi; r, korelasyon katsayısını; q, kesim noktasını; n, analizde kullanılan veri sayısını belirtmektedir. Bu tablo incelendiğinde tüm karbonlar için iyi korelasyonlar elde edildiği görülmüştür. Sonuç olarak da bu anlamlı korelasyonların, kimyasal kaymaların sistematik ve elektronik temellere dayanmasının bir göstergesi olduğu fikri savunulmuştur.



Şekil 2.16: π Bağı polarizasyonunun yönünün tersine dönmesi (ters indüktif etki)

Heterosiklik halkadaki C=N sisteminin polarizasyonunun, elektron çekici sübstitüentler varlığında C-3 karbonundaki π -elektron yoğunluğunun artması sonucunda gerçekleştiği ve bu karbondaki perdelemenin artması ile ^{13}C kimyasal kayma değerlerinin yüksek alana kaymasına neden olduğu savunulmuştur. Tüm bu bilgiler sübstitüent kimyasal kaymalarının (SCS) etkilerinin normal olduğunu göstermiştir fakat C-3 karbonundaki elektron yoğunluğunun değişmesi etkileri tersine döndürmüştür. Başka bir deyişle, elektron çekici sübstitüentler elektron yoğunluğunu arttırırken elektron salıcı sübstitüentler azaltmıştır. Her bir karbon için

elde edilen ρ değerinin negatif olduğu yani ters sübstitüent etkinin varlığı Tablo 2.24’ de görülmektedir. İndüktif veya rezonans SCS etkisinin ters yönlendiği π polarizasyon mekanizması ile açıklanmıştır. İndüktif SCS etkisi için π bağı polarizasyonunun ters dönüşü Şekil 2.16’ da verilmiştir.

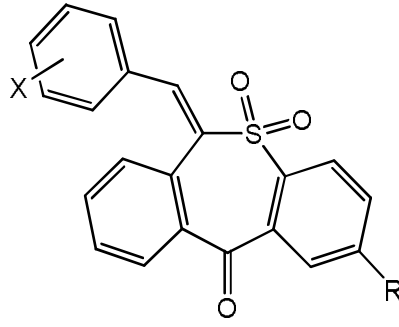


Şekil 2.17: 1 ve 2 bileşiği için ikincil rezonans yapı

Rezonans SCS etkisinin ters yönlendiğinin ise ikincil rezonans etki (field-transmitted resonance-polar effect) sonucunda gerçekleştiği yorumu yapılmış ve Şekil 2.17’ de verilmiştir. Ayrıca halkadaki dipol grubunun yayınıminin II. yapıdaki C=N’ in π -polarizasyonu ile orantılı olduğunu belirtmişlerdir.

Sonuç olarak incelenen farklı karbonlardaki sübstitüent etkilerin ayrı ayrı değişimi heterosiklik halkadaki elektronik etkilerin iletimi üzerine önemli bilgiler verdiği belirlenmiştir. Ayrıca uzak sübstitüe fenil grubunun polarlaştırıcı etkisini heterosiklik halka boyunca azot ve oksijen (sülfür) atomları üzerinden C=O’ in π birimine kadar π -polarizasyonu mekanizması ile yaydığı savunulmuştur.

E. Kolehmainen ve çalışma arkadaşları [35] , sekiz tane 6-arilidendibenzo[b,e] tiyepin-11-on-5,5-dioksit bileşiğini (Şekil 2.18) NMR ve IR spektroskopisi ile aydınlatmışlardır (Tablo 2.25) . Bu spektroskopik analizler sonucunda; konjuge çift bağı sistemi boyunca gözlemlenebilecek sübstitüent etkiyi araştırmışlardır. Ayrıca elde edilen ^{13}C NMR kimyasal kaymaları ve IR gerilme dalga sayıları ile Hammett sübstitüent sabitlerinin korelasyonlarını incelemişlerdir (Tablo 2.26).



R	X
1. CH ₃	H
2. CH ₃	<i>o</i> -OH
3. CH ₃	<i>p</i> -OMe
4. CH ₃	<i>p</i> -N(CH ₃) ₂
5. CH ₃	<i>p</i> -Cl
6. H	H
7. H	<i>p</i> -OMe
8. H	<i>p</i> -Cl

Şekil 2.18: 6-Süstitüe arilidendibenzo[b,e]-tiyepin-11-on-5,5-dioksit

Tablo 2.25: Süstitüe arilidendibenzo[b,e]-tiyepin-11-on-5,5-dioksitlerin (1 - 8) kloroformda ölçülmüş IR gerilme dalga sayıları (cm⁻¹), C=O karbonları için ¹³C NMR kimyasal kaymaları (ppm) ve Hammett sabitleri

	1	2	3	4	5	6	7	8
δ(¹³ CO)	191.06	191.61	191.65	191.96	191.11	190.94	191.31	190.95
ν(C=O)	1651.2	1650.5	1650.5	1648.0	1652.5	1653.0	1652.0	1652.5
ν _S (SO ₂)	1131.6	1131.6	1131.2	1127.2	1132.4	1126.4	1126.4	1126.4
ν _{as} (SO ₂)	1322.8	1320.0	1321.0	1316.0	1323.6	1324.8	1328.8	1325.2
σ ⁺	0	-0.92	-0.78	-1.70	0.11	0	-0.78	0.11
σ ⁻	0	-0.37	-0.27	-0.83	0.23	0	-0.27	0.23

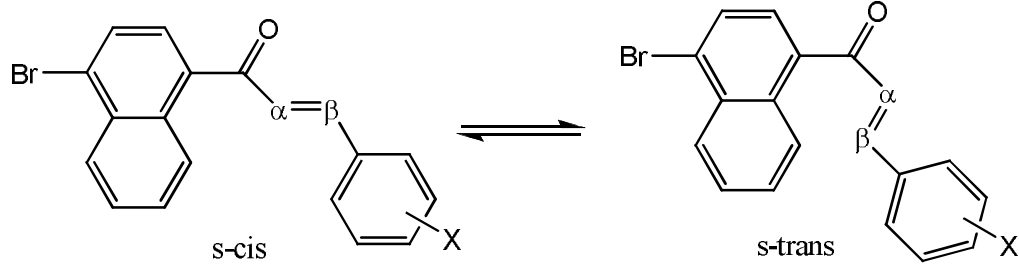
Tablo 2.25' de 6-arilidendibenzo[b,e]-tiyepin-11-on-5,5-dioksitlerin karakteristik IR ve ¹³C NMR spektrumu dataları ile Hammett σ⁺ ve σ⁻ süstitüent sabitlerinin değerleri verilmiştir.

Tablo 2.26: Süstitüe arilidendibenzo[b,e]-tiyepin-11-on-5,5-dioksitlerin (1 - 5) ¹³C NMR kimyasal kaymalarının ve IR gerilme dalga sayılarının Hammett sabitleri ile korelasyonları

Parametre	σ ⁺			σ ⁻		
	r	q	ρ	r	q	ρ
δ(¹³ C NMR)/ppm	0.981	191.1	-0.508	0.941	191.3	-0.900
ν(C=O)/cm ⁻¹	0.949	1651.9	2.099	0.979	1651.5	3.974
ν _S (SO ₂)/cm ⁻¹	0.861	1132.4	2.394	0.893	1131.9	4.583
ν _{as} (SO ₂)/cm ⁻¹	0.981	1323.3	3.948	0.988	1322.5	7.330

Bu belirlenen değerlerin sonucu olarak; deneysel ¹³C NMR kimyasal kaymaları ve IR gerilme dalga sayılarının hem σ⁺ hem de σ⁻ süstitüent sabitleri ile anlamlı korelasyonlar verdiği bildirilmiştir (Tablo 2.26).

Thirunarayanan ve çalışma arkadaşları [36] , süstitüe stiril-4-bromo-1-naftil kalkonların (Şekil 2.19) s-cis ve s-trans izomerlerine ait IR karbonil gerilme frekanslarına ve ^{13}C NMR kimyasal kaymalarına süstitüentin etkisini incelemiştir (Tablo 2.27).



Şekil 2.19: Stiril-4-bromo-1-naftil kalkonun s-cis ve s-trans izomerleri
X= H, m-NH₂, p-NH₂, m-Br, m-Cl, p-Cl, p-N(CH₃)₂, p-OH, p-OCH₃, p-CH₃, o-NO₂, m-NO₂, p-NO₂

Tablo 2.27: Stiril-4-bromo-1-naftil kalkonun s-cis ve s-trans izomerleri için IR karbonil gerilme dalga sayıları (cm⁻¹) ve ^{13}C NMR kimyasal kaymaları (ppm)

Süstitüent	IR $\nu_{(\text{C}=\text{O})}$ (cm ⁻¹)		^{13}C NMR (ppm)	
	s-trans	s-cis	C- α	C- β
H	1657	1687	122.846	144.176
m-NH ₂	1644	1677	120.200	143.340
p- NH ₂	1635	1669	118.810	141.181
m-Br	1658	1681	121.640	142.032
m-Cl	1654	1686	122.233	144.649
p-Cl	1652	1679	121.306	143.725
p-N(CH ₃) ₂	1631	1672	118.810	141.300
p-OH	1635	1671	119.716	143.560
p-OCH ₃	1641	1685	121.114	142.619
p-CH ₃	1642	1676	120.481	143.159
o-NO ₂	1669	1685	122.172	146.164
m-NO ₂	1663	1678	122.717	145.389
p-NO ₂	1672	1684	123.433	145.183

Tablo 2.27' de s-cis izomerinin karbonil gerilme dalga sayılarının s-trans izomerine göre daha yüksek frekansta geldiği görülmektedir. Hacimli olan naftalen grubunun kuvvetli bir gerilmeye neden olarak s-cis izomerinin daha yüksek frekansta absorpsiyon yapmasına neden olduğu savunulmaktadır. Bu frekansları çeşitli Hammett sabitleri ile Eşitlik 2.15 kullanılarak analiz etmişlerdir.

$$\text{Log}v = \text{Log}v_0 + \rho\sigma \quad (2.15)$$

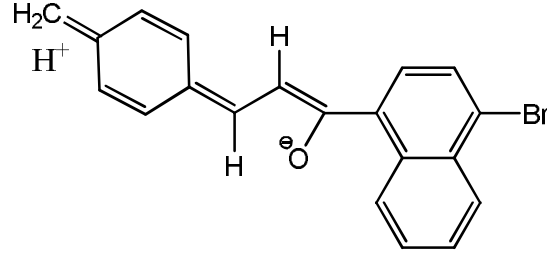
Bu eşitlikte; v , süstitüe sistemin karbonil frekans; v_0 , süstitüe olmayan sistemde karşılık gelen nicelik; σ , Hammett süstitüent sabiti; ρ , reaksiyon sabitidir.

Tablo 2.28: Stiril-4-bromo-1-naftil kalkonun s-cis ve s-trans izomerlerinin karbonil gerilme frekansları ve C- α , C- β karbonlarının kimyasal kaymalarının Hammett sabitleri ile korelasyonu

	Sabit	r	q	ρ	SD	n	Stirile Bağlı Süstitüent
Hammett Süstitüent Sabitleri ile Karbonil Gerilme Frekansları (cm^{-1}) korelasyonu							
s-cis	σ	0.992	1677.6	7.95	4.00	13	H, m-NH ₂
	σ^+	0.701	1679.1	4.90	7.27	13	p-NH ₂ , m-Br
	σ_I	0.651	1673.7	14.57	9.60	13	m-Cl, p-Cl
	σ_R	0.703	1680.2	13.37	7.51	13	p-N(CH ₃) ₂
s-trans	σ	0.996	1648.0	24.86	3.34	13	p-OH, p-OCH ₃
	σ^+	0.990	1652.6	15.51	4.43	13	p-CH ₃ , o-NO ₂
	σ_I	0.759	1637.6	39.81	7.20	13	m-NO ₂ , p-NO ₂
	σ_R	0.611	1654.1	27.34	7.60	13	
Hammett Süstitüent Sabitleri ile C- α ve C- β Karbonlarının Kimyasal Kayma Değerleri (ppm) korelasyonu							
C- α	σ	0.932	120.966	2.558	0.770	13	H, m-NH ₂
	σ^+	0.995	121.444	1.665	0.702	13	p-NH ₂ , m-Br
	σ_I	0.838	120.007	1.725	1.247	13	m-Cl, p-Cl
	σ_R	0.860	121.714	3.745	1.054	13	p-N(CH ₃) ₂
C- β	σ	0.909	143.446	2.331	0.872	13	p-OH, p-CH ₃
	σ^+	0.992	143.873	1.454	0.947	13	p-CH ₃ , o-NO ₂
	σ_I	0.888	142.475	3.714	1.164	13	m-NO ₂ , p-NO ₂
	σ_R	0.761	144.020	2.639	1.288	13	

Tablo 2.28' de görülen korelasyonları tek parametrelili sabitler ile yapmışlardır. Analizlerde görüldüğü gibi s-cis konformasyonlarında Hammett σ^+ , σ_I ve σ_R ile anlamlı korelasyon vermemiştir. Bunun nedenini; stiril ve naftalin kısımları arasındaki itmeden dolayı bu kısımların aynı düzlemde olmaması ve dolayısıyla C=O ve -CH=CH- grupları arasındaki konjugasyonun zayıf olması olarak düşünmüşlerdir. Ancak s-trans izomerinin σ ve σ^+ ile yapılan korelasyonlarının çok iyi olduğu görüldüğünde, C=O ve -CH=CH- grupları arasındaki konjugasyonun zayıf olmasının önemsiz bir etken olduğu asıl etkinin süstitüe fenil halkası ve karbonil grubu arasındaki çapraz konjugasyon olduğu kararına varmışlardır (Şekil 2.20).

C- α ve C- β karbonlarının da σ_I ve σ_R sabitleri ile anlamlı korelasyon vermemesinin nedeninin yine sübtitüe fenil halkası ve karbonil grubu arasındaki çapraz konjugasyon olduğunu savunmuşlardır.



Şekil 2.20: Sübtitüe stiril-4-bromo-1-naftil kalkonlar da sübtitüe fenil halkası ve karbonil grubu arasındaki çapraz konjugasyon

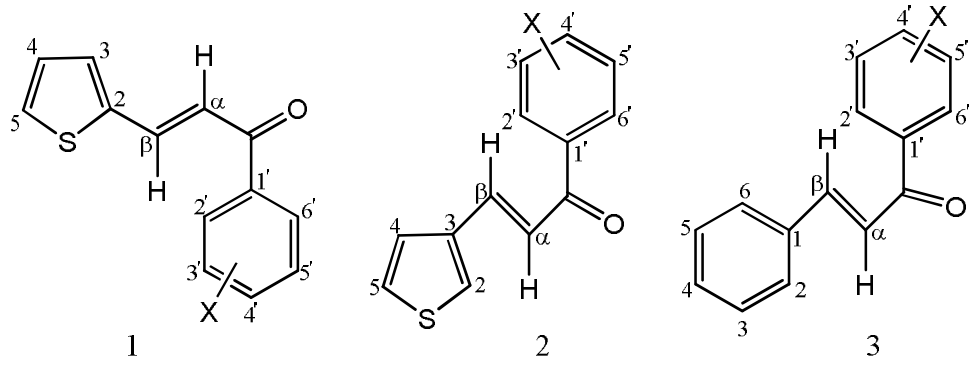
Yapılan korelasyonların bir çoğunun zayıf olması bu moleküllerdeki sübtitüent etkiyi açıklayabilmek için σ sabitlerinin (σ^+ , σ_I , σ_R) [25] tek başlarına yeterli olmadıklarını göstermiştir. Bunun üzerine σ_I ve σ_R sabitlerini veya F ve R [25] sabitlerini ayrı ayrı içeren çoklu korelasyonlar araştırılarak Eşitlik 2.16 elde edilmiştir. Sonuç olarak C- α ve C- β karbonlarının kimyasal kaymaları ile yapılan DSP analizinde iyi korelasyonlar elde edilmiştir.

$$\nu(\text{C=O})_{\text{s-trans}}(\text{cm}^{-1}) = 1653.5 + 15.503F + 26.108R \quad (r = 0.993) \quad (2.16)$$

Tablo 2.29: C- α ve C- β karbonlarının ^{13}C NMR kimyasal kaymalarının DSP analizi

C	σ_I ve σ_R ile Korelasyon Eşitlikleri	
C- α	$120.923 + 2.111 \sigma_I + 2.887 \sigma_R$ $r = 0.987$	$122.063 + 0.003 F + 3.364 R$ $r = 0.957$
C- β	$142.935 + 2.397 \sigma_I + 1.461 \sigma_R$ $r = 0.984$	$144.071 + 1.275 F + 2.625 R$ $r = 0.991$

Kalkon türevleri ile ilgili yapılan başka bir çalışmada [37] ; kalkonların 2- ve 3-tiyofen serilerinin kimyasal kayma değerleri ile fenil serilerinin (Şekil 2.21) kimyasal kayma değerleri karşılaştırılmış ayrıca bu kaymalara sübtitüentlerin etkileri SSP (Eşitlik 2.9) yaklaşımı kullanarak incelenmiştir.



Şekil 2.21: (E)-1-aryl-3-(2-tiyofenil)prop-2-en-1-on (1), (E)-1-aryl-3-(3-tiyofenil)prop-2-en-1-on (2), (E)-1-aryl-3-fenilprp-2-en-1 on (3) X = a, m-NO₂; b, m-Br; c, m-Cl; d, m-OCH₃, e, m-CH₃; f, p-NO₂; g, p-Br; h, p-Cl; i, p-OCH₃; j, p-CH₃; k, H.

Tablo 2.30: 1 Bileşinin ¹³C NMR kimyasal kayma değerleri (100 MHz)

	2-C	3-C	4-C	5-C	C=O	α-C	β-C	<i>ipso-C</i>
a	-55.9	103.7	23.9	126.8	-255.8	178.1	-161.2	131.6
b	-27.3	46.0	10.0	66.9	-155.8	78.8	-76.4	180.3
c	-28.1	46.1	10.5	65.5	-144.6	77.7	-74.1	157.5
d	-1.7	0.7	-0.4	21.1	-31.9	0.7	1.0	138.4
e	5.0	-4.7	-2.6	8.3	15.0	-20.4	19.1	34.3
f	-56.4	109.6	27.4	129.8	-163.5	180.6	-100.7	484.1
g	-21.0	35.2	8.3	51.2	-122.5	52.1	-72.0	-130.1
h	-19.5	30.8	7.1	30.5	-142.8	45.4	-66.9	-170.8
i	16.9	-32.6	-7.0	-19.2	-182.5	-80.9	-17.2	-740.9
j	11.1	-21.7	-4.9	-3.6	-55.9	-44.1	4.4	-257.7
k	14037.9	13206.3	12833.8	12879.1	18989.7	12078.0	13720.5	13810.1

Tablo 2.31: 2 Bileşinin ¹³C NMR kimyasal kayma değerleri (100 MHz)

	2-C	3-C	4-C	5-C	C=O	α-C	β-C	<i>ipso-C</i>
a	71.2	-44.9	35.0	-1.4	-258.8	-150.9	174.8	129.8
b	58.0	-22.2	14.4	-1.0	-154.4	-70.4	78.4	180.0
c	54.4	-21.2	14.3	-0.9	-141.6	-63.5	77.5	160.3
d	-1.1	1.7	-0.5	3.1	-31.1	5.4	0.6	142.1
e	-10.8	4.5	-4.6	3.5	17.5	17.3	-18.5	3.4
f	125.9	-46.1	38.2	-8.5	-155.5	-80.1	179.6	488.5
g	39.9	-17.3	11.6	-4.8	-122.0	-65.4	50.5	-129.5
h	34.2	-15.2	10.6	-3.0	-137.5	-58.8	50.3	-169.7
i	-44.0	15.6	-11.7	2.2	-188.8	-22.3	-84.9	-711.9
j	-27.8	11.3	-7.7	4.4	-55.2	4.3	-43.7	-255.7
k	12915.9	13814.3	12518.0	12703.7	19077.6	12179.9	13824.8	13821.2

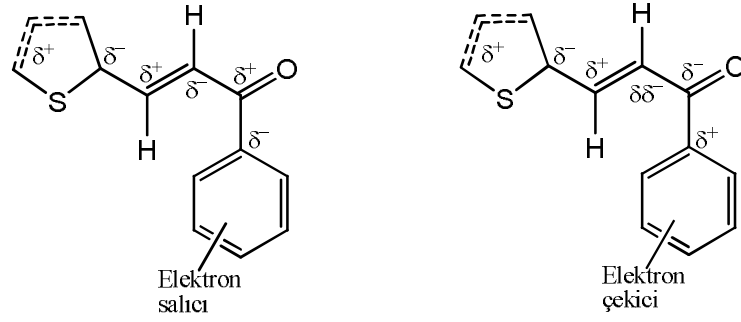
Tablo 2.32: 3 Bileşiğinin ¹³C NMR kimyasal kayma değerleri (100 MHz)

	1-C	2-C	3-C	4-C	C=O	α -C	β -C	<i>ipso</i> -C
a	-57.9	29.8	14.4	-62.7	-255.8	-146.2	193.4	128.0
b	-26.9	13.5	6.2	-32.7	-152.3	-68.1	87.7	179.5
c	-27.3	12.3	5.6	-58.8	-143.9	-65.4	84.0	157.8
d	-1.8	0.7	-0.8	-98.2	-28.7	0.5	2.2	136.8
e	5.6	-1.2	-1.6	-5.9	16.2	16.4	-20.5	3.6
f	-60.9	25.7	44.6	69.6	-154.5	-81.6	197.1	482.2
g	-21.3	6.8	106.0	21.4	-119.8	-64.4	56.0	-130.3
h	-19.3	6.0	4.4	19.6	-139.0	-60.7	49.8	-171.7
i	19.0	-9.6	-4.7	-22.7	-186.0	-22.6	-89.6	-712.9
j	11.4	-5.1	36.9	-13.3	-55.2	-0.1	-46.4	-258.8
k	13485.1	12843.0	12894.2	13053.2	19054.8	12205.9	14483.1	13818.1

Tablo 2.33: 1, 2 ve 3 Bileşiklerinin ¹³C NMR kimyasal kayma değerleri için SSP analizi

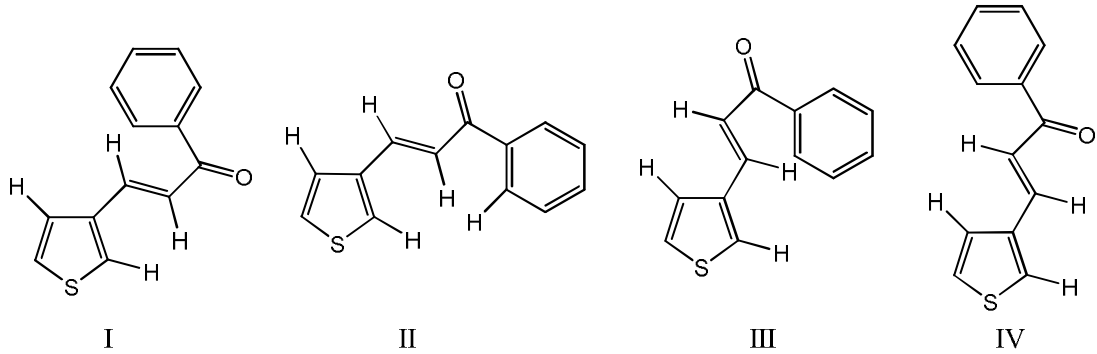
	1		2		3	
	ρ	r	ρ	r	ρ	r
C=O	-148.60	0.597	-143.46	0.571	-142.66	0.573
C=O _{Elektron salıcı}	705.20	0.919	729.60	0.914	718.10	0.916
C=O _{Elektron çekici}	-246.50	0.844	-243.60	0.833	-241.90	0.831
α -C	-144.80	0.878	-125.04	0.836	-121.42	0.844
β -C	247.23	0.994	246.32	0.994	268.96	0.994
1-C					-77.66	0.993
2-C	-73.58	0.992	142.80	0.970	35.99	0.995
3-C	138.96	0.991	-61.37	0.989	19.42	0.986
4-C	32.62	0.984	-8.79	0.765	89.04	0.993
5-C	144.01	0.993	47.79	0.988		
1'-C	724.61	0.777	702.85	0.789	718.27	0.789

1, 2 ve 3 bileşiklerinin ¹³C NMR kimyasal kaymaları Tablo 2.30, 2.31 ve 2.32 ' de, Hammett korelasyonlarının sonuçları da Tablo 2.33' de sırasıyla verilmiştir. Analiz sonuçları incelendiğinde karbonil karbonunun anlamlı bir korelasyon vermediği görülmüştür. Ancak tüm bileşiklerin kimyasal kayma değerlerine bakıldığında, hem elektron salıcı hemde elektron çekici sübtitüentlerin karbonil sinyallerini yüksek alana kaydırđıđı görülmüştür. Bu bilgidenden yararlanarak elektron salıcı ve çekici sübtitüentlerin ayrı ayrı korelasyonları alındığında anlamlı sonuçlara ulaşılmıştır.



Şekil 2.22: İndüklenmiş π polarizasyonu

Analiz sonuçlarında dikkat çeken bir diğer nokta, her üç seride de β -C karbonlarının korelasyon katsayılarının aynı ($r = 0.994$) olmasıdır. Ayrıca α -C karbonunun ve β -C karbonuna direk bağlı bulunan 1 bileşiğinin C-2, 2 bileşiğinin C-3 ve 3 bileşiğinin C-1 karbonlarının ρ değerlerinin negatif olmasıdır. ρ değerinin işaretindeki bu farklılığı indüklenmiş π polarizasyonu mekanizması ile 1 bileşiğini örnek olarak açıklamışlardır (Şekil 2.22).



Şekil 2.23: Enon sisteminin konformasyonları

Şekil 2.22' de gösterilen substitüent etkinin bağlar boyunca iletilmesi mekanizması yani π polarizasyonu, β -C karbonunun ρ değerinin işaretini açıklarken büyüklüğünü açıklayamamıştır. Çünkü ρ değerinin büyüklüğünün belirlenmesinde substitüentin, analizi yapılacak olan gruba uzaklığı baz alındığında $CO > \alpha-C > \beta-C > ipso-C$ sıralaması elde edilmiştir. Deneysel sonuçlarda ise $\beta-C > CO > \alpha-C > ipso-C$ sıralaması elde edilmiştir. Bu bilgiler ışığında substitüent etkinin iletilmesinde enon sisteminin konformasyonunun dikkate alınması gerektiği fikrini savunmuşlardır. 1, 2 ve 3 enonlarının olabilecek dört konformasyonunu 2 bileşiğini örnek olarak açıklamışlardır (Şekil 2.23).

BÖLÜM 3. MALZEME VE YÖNTEM

3.1. Kullanılan Kimyasal Maddeler

p-klorobenzaldehit, hidroksilamin hidroklorür, anilin, N,N-dimetil-1,4-fenilendiamin 4-metilanilin, 4-metoksianilin, 4-kloroanilin, 4-bromoanilin, 3-metilanilin, 3-metoksianilin, 3-kloroanilin, 3-triflorometilanilin, 3-nitroanilin, fenilboronik asit, susuz CaCl₂, NaOH, Na₂CO₃, H₂SO₄, KMnO₄, HCl, moleküler elek, silikajel.

3.2. Kullanılan Çözücüler

Kloroform; p-klorobenzaldehit oksim eldesinde çözücü olarak ve benzhidroksamikasit klorür eldesinde kullanıldı, etil asetat, petrol eteri ve hekzan; kristallendirmede, flaş kolon kromotografisinde ve yapılan sentezlerin TLC ile kontrolünde kullanıldı, benzen; N-(süstitüe)-p-klorobenzamid oksimlerin reaksiyonlarında, toluen; 3,4,5-trisüstitüe-4,5-dihidro-1,2,4,5-oksadiazaborol bileşiklerinin eldesinde kullanılmıştır, dietil eter ve etanol; krisallendirme işleminde, aseton; ekstraksiyon işleminde kullanılmıştır.

3.3. Kullanılan Cihazlar

Electrothermal 9200: Erime noktası tayini cihazı kullanılarak sentezlenen bileşiklerin erime noktaları belirlenmiş ve saflıkları kontrol edilmiştir.

Bruker ALPHA Platinum ATR FT-IR: Sentezlenen bileşiklerin yapılarının aydınlatılması amacıyla IR spektrumlarının belirlenmesinde kullanılmıştır.

Varian Mercury Plus-200 MHz FT-NMR spektrometresi: (Sakarya Üniversitesi, Fen Edebiyat Fakültesi, Kimya Bölümü) Sentezlenen bileşiklerin yapılarının aydınlatılması amacıyla ^1H NMR ve ^{13}C NMR spektrumlarının belirlenmesinde (CDCl_3 ve DMSO-d_6 çözücüleri ile) kullanılmıştır.

CAMAG UV Lambası: Sentezlenen organik bileşiklerin saflık kontrolünde kullanılmıştır.

Electromantle MA: Manyetik karıştırıcı ısıtıcı, ısı ve karıştırma gereken bütün reaksiyonların kurulmasında kullanılmıştır.

HEIDOLPH Rotary Evaporatör: Çözücü yoğunlaştırmada ve uzaklaştırmada kullanılmıştır.

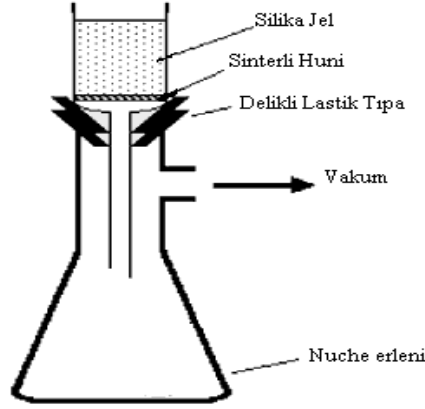
SCALTEC Hassas terazi: Gerekli tüm tartımların alınmasında kullanıldı.

3.4. Kullanılan Ayırma ve Safılaştırma Yöntemi

3.4.1. Flaş kolon kromatografisi

Flaş kolon kromatografisi, uygulanması sırasında özel bir malzemeye ihtiyaç duyulmayan, basit ve hızlı bir ayırma yöntemidir [38]. Temel özelliği, hazırlanan kolon dolgusuna vakum uygulanması ve kolondan yıkama çözeltilisinin geçirilmesi, ardından her defasında kolonun kurutulmasıdır. Flaş kolon uygulaması için kullanılan düzenek Şekil 3.1' de verilmiştir.

Bu düzenekte kullanılan sinterli cam huninin geçirgenliği üç olmalı ve 230-400 mesh (0.040-0.063 mm) büyüklüğünde silikajel kullanılmalıdır. Daha iyi bir ayırım sağlayabilmek için 1/3 oranında silikajel 60HF₂₅₄ (5-40 µm) / 230-400 mesh silikajel karışımı da kullanılabilir. Flaş kolon düzeneğinin hazırlanmasında en önemli nokta kolonun hazırlanmasıdır.



Şekil 3.1: Flaş kolon kromatografisi için kullanılan düzenek

Öncelikle düzenek hazırlanmalı ve vakum çalışırken uygun silika huniye doldurulmalıdır. Silika doldurulurken iyice bastırılmalı, aralarda hiç boşluk kalmamalıdır. Özellikle huninin kenarlarına kolonda çatlak olmaması için dikkatlice bastırılmalıdır. Vakum devam ederken silikayı üstten iyice sıkıştırarak düzgün bir yüzey elde edilmelidir. Sinterli huninin üst kısmında çözücünün rahat akıtılabilmesi için yaklaşık 1 cm kadar boşluk bırakılmalıdır. Daha sonra en apolar çözücü, tüm kolon baştan sona ıslanana kadar yani çözücü toplama kabına ulaşana ve silikanın yüzeyi çözücü ile örtülene kadar yine vakum çalışırken kolondan geçirilir. Burada dikkat edilmesi gereken nokta; çözücü yukarıdan aşağıya doğru inerken düzgün yatay çizgilerin oluşmasıdır. Bu yatay çizgiler silikanın iyi paketlendiğini gösterir. Eğer kanallar oluşuyorsa silika kurutulmalı ve sıkıştırma işlemi tekrarlanmalıdır. Çözücü geçirildikten sonra yine vakum ile tüm çözücü vakumlanarak silikanın tamamen kuruması sağlanmalıdır. Tablo 3.1’ de bu aşamada kullanılması gereken sinterli huninin büyüklüğü, silika, numune ve çözücü miktarları verilmiştir.

Tablo 3.1: Flaş kolonda kullanılan örnek miktarı ve kolon parametreleri

Sinter çapı / uzunluğu	Silikajel ağırlığı	Örnek ağırlığı	Çözücü fraksiyonu
30/40 mm	15 g	15-500 mg	10-15 ml
40/50 mm	30 g	0.5-3 g	15-30 ml
70/55 mm	100 g	2-15 g	20-50 ml

Huniye silika doldurulduktan sonra, örnek minimum miktardaki uygun çözücüsü içerisinde çözülüp silikanın yüzeyine düzgün bir şekilde dökülür. Bir diğer yöntem de; balon içerisinde uygun çözücüsünde çözülmüş örneğe birkaç spatül silikajel katıp homojen bir şekilde karışması sağlanır. Balondaki çözücü evaporatör ile vakum

uygulanmadan uçurulur ve silikaya bulanmış madde temiz bir zemin üzerinde hiç toprak kalmayana kadar ezilir. Daha sonra sinterli huninin en üst kısmına konulup yine vakum açılıp, bastırılarak iyice paketlenmesi sağlanır.

Flaş kolonda kullanılacak olan çözücü karışımına kolona başlamadan önce karar verilmeli ve güzel bir ayırım sağlanması için önce TLC ile kontrol edilmelidir. Yıkama çözeltilerinde genellikle; petrol eteri, hegzan, petrolyum benzin, dietileter, diklorometan, etil asetat ve metanol kullanılmaktadır.

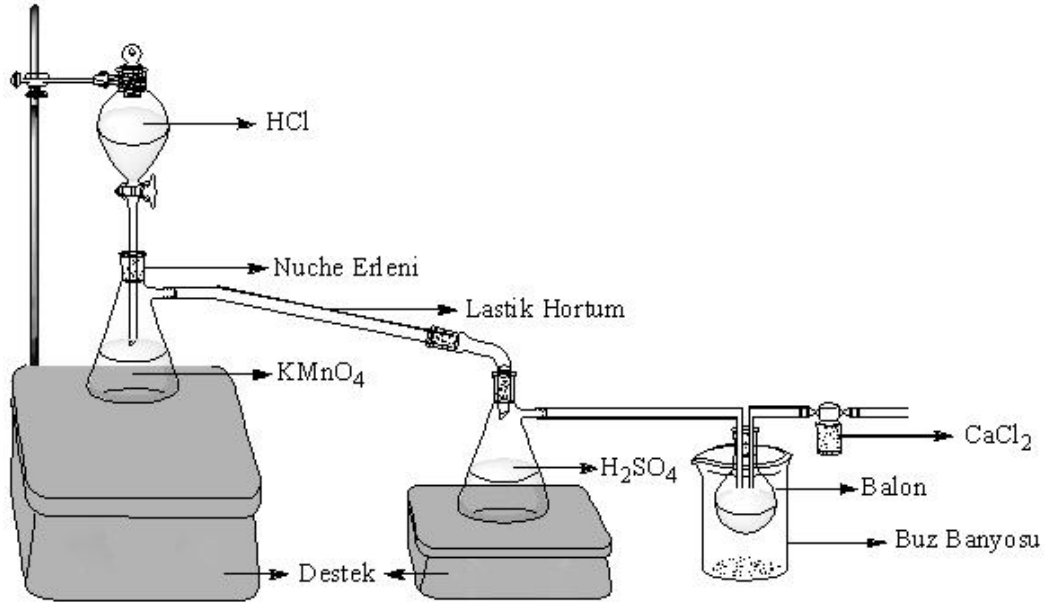
Kolon hazırlanıp, kullanılacak olan çözücü veya çözücülere de karar verildikten sonra yeterli miktarda yıkama çözeltilisi yine vakum uygulanarak kolondan geçirilir ve kolon kuruyana kadar vakum uygulanmaya devam edilir. Her seferinde aynı işlem uygulanır. Ayrı ayrı toplanan süzüntüler TLC ile kontrol edilir. Yıkama çözeltilisinin polarlığı %5-10 arttırılarak tekrar aynı işlemler uygulanır [38].

3.5. Kullanılan Klorlama yöntemi

Klorlama; bileşikte bağlı olan bir atomun yerine klor atomunun bağlanmasını sağlamak için kullanılan bir yöntem olarak ifade edilebilir.

Klorlama işlemine başlamadan önce sistemden geçirilmesi gereken klor gazı miktarı hesaplanmalıdır. Bunun için öncelikle kullanılacak miktardaki p-klorobenzaldehitin molü hesaplanır. Daha sonra bu mol miktarına karşılık gelen benzhidroksamikasit klorürün kaç gram olacağı hesaplanır. Benzhidroksamikasit klorürün ağırlığından p-klorobenzaldehitin ağırlığı çıkartılarak bağlanacak olan klor miktarı teorik olarak hesaplanır. Hesaplanan klor gazı miktarının minimum iki, maksimum iki buçuk katı kadar klor gazı sistemden geçirilmelidir.

Klorlama işlemi sırasında ortalama 4.0 g örnek için 40-50 g $KMnO_4$ ve 150-200 ml HCl kullanılmalıdır. p-Klorobenzaldehit bir balon içerisinde, yaklaşık 150 ml kuru kloroformda çözülür. Şekil 3.2' deki klorlama düzeneği çeker ocakta hazırlanır. Gaz kaçağı olmaması için tüm bağlantı yerleri parafilm ile sıkıca sarılmalıdır.



Şekil 3.2: Klorlama düzeneği

p-Klorobenzaldehitin bulunduğu balon buz banyosuna yerleştirilir. Ayırma hunisindeki HCl, KMnO_4 'ün üzerine yavaşça akıtılır. Balondaki maddenin rengi maviden yeşile döndüğünde klorlama işleminin tamamlandığını gözlemleyebiliriz ancak balonun tartımı alınarak geçirilen klor miktarı kontrol edilmelidir. Uygun kütle artışı gözlemlendiğinde vazelinli bir cam kapak ile balonun ağzı sıkıca kapatılıp tekrar parafilm ile sarılır ve bir gece buzdolabında bekletilir. Çözücünün uçurulması sırasında sıcaklık 40°C ' yi geçmemelidir.

BÖLÜM 4. DENEYSEL ÇALIŞMA

4.1. p-Klorobenzaldehit Oksim'in Elde Edilişi (1a-k)

Hidroksilamin hidroklorür (53 mmol, 3.7 g) 10 mL suda çözüldü. Susuz sodyum karbonatın (27 mmol, 2.8 g) 15 mL sudaki çözeltisi ile oda sıcaklığında karıştırıldı. Karışımın üzerine p-klorobenzaldehitin (53 mmol, 7.5 g) 20 mL kloroformdaki çözeltisi damlatıldı ve oda sıcaklığında 24 saat karışmaya bırakıldı. Reaksiyon tamamlandıktan sonra kloroform fazı alındı ve su fazı 3 defa 15 mL kloroform ile ekstrakte edilerek kloroform fazları toplandı. 1 gece susuz CaCl₂ ile kurutuldu. Çözücü düşük basınçta uçuruldu. Oluşan ürün etil asetat:petrol eteri karışımında (1:4) kristallendirildi ve p-klorobenzaldehit oksim elde (1a-k) edildi.

Verim : 5.76 g (%70)

Erime noktası : 107.2-109.3°C (Lit. [39] , 105.5-108°C)

IR (ATR), ν (cm⁻¹): 1594.82 (C=N), 3255.73 (NOH). (Sayfa 111, Şekil B1)

4.2. Sübstitüe Benzamid Oksim'lerin Elde Edilişi

4.2.1. N-(p-dimetilaminofenil)-p-klorobenzamid oksim (2a)

p-Klorobenzaldehit oksim (26 mmol, 4.03 g) 100 mL susuz kloroformda çözüldü. Çözelti buz banyosunda soğutularak, içerisinde 2.00 g ağırlık artması tespit edilinceye kadar klor gazı geçirildi. Çözelti 1 gece buzdolabında bekletildi. Çözücü 40°C de düşük basınçta uçuruldu. Oluşan benzhidroksamikasit klorür 30 mL kuru benzen içerisinde çözüldü ve üzerine N,N-dimetil-1,4-fenilendiaminin (51 mmol, 7.05 g) 20 mL kuru benzendeki çözeltisi damla damla ilave edildi.

Karışım oda sıcaklığında 24 saat karıştırıldıktan sonra 1 saat buzdolabında bekletildi. Çökmüş olan tuz süzülerek uzaklaştırıldı. Kalıntı kuru flaş kolon kromatografisi ile, etil asetat:petrol eteri sisteminde saflaştırıldı. Elde edilen ürün etil asetat:petrol eteri karışımında (1:6) kristallendirilerek N-(p-dimetilaminofenil)-p-klorobenzamid oksim (2a) elde edildi.

Verim : 4.3 g (%55)

Erime noktası : 205-208°C

IR (ATR), ν (cm^{-1}): 3369.85 (NH), 3198.67 (NOH), 1636.29 (C=N). (Sayfa 112, Şekil B2)

^1H NMR (DMSO- d_6), δ (ppm): 10.32 (s, 1H, NOH); 7.89 (s, 1H, NH); 7.34-7.27 (d, aromatik, 4H); 6.56-6.46 (dd, aromatik, 4H); 2.74 (s, 6H, CH_3). (Sayfa 112, Şekil B3)

4.2.2. N-(p-metoksifenil)-p-klorobenzamid oksim (2b)

p-Klorobenzaldehit oksim (32 mmol, 5.01 g) 100 mL susuz kloroformda çözüldü. Çözelti buz banyosunda soğutularak, içerisinde 2.50 g ağırlık artması tespit edilinceye kadar klor gazı geçirildi. Çözelti 1 gece buzdolabında bekletildi. Çözücü 40°C de düşük basınçta uçuruldu. Oluşan benzhidroksamikasit klorür 30 mL kuru benzen içerisinde çözüldü ve üzerine p-metoksianilin (62 mmol, 7.93 g) 20 mL kuru benzendeki çözeltisi damla damla ilave edildi. Karışım oda sıcaklığında 24 saat karıştırıldıktan sonra 1 saat buzdolabında bekletildi. Çökmüş olan tuz süzülerek uzaklaştırıldı. Kalıntı kuru flaş kolon kromatografisi ile, etil asetat:petrol eteri sisteminde saflaştırıldı. Elde edilen ürün etil asetat:petrol eteri karışımında (1:7) kristallendirilerek N-(p-metoksifenil)-p-klorobenzamid oksim (2b) elde edildi.

Verim : 4.2 g (%47)

Erime noktası : 185-186°C

IR (ATR), ν (cm^{-1}): 3408.53 (NH), 3137.05 (NOH), 1632.46 (C=N). (Sayfa 113, Şekil B4)

^1H NMR (DMSO- d_6), δ (ppm): 10.45 (s, 1H, NOH); 8.11 (s, 1H, NH); 7.35-7.29 (d, aromatik, 4H); 6.68-6.58 (dd, aromatik, 4H); 3.61 (s, 1H, O- CH_3). (Sayfa 113, Şekil B5)

4.2.3. N-(p-tolil)-p-klorobenzamid oksim (2c)

p-Klorobenzaldehyt oksim (32 mmol, 5.01 g) 100 mL susuz kloroformda çözüldü. Çözelti buz banyosunda soğutularak, içerisinden 2.50 g ağırlık artması tespit edilinceye kadar klor gazı geçirildi. Çözelti 1 gece buzdolabında bekletildi. Çözücü 40°C de düşük basınçta uçuruldu. Oluşan benzhidroksamikasit klorür 30 mL kuru benzen içerisinde çözüldü ve üzerine p-toluidinin (62 mmol, 7.00 g) 20 mL kuru benzende ki çözeltisi damla damla ilave edildi. Karışım oda sıcaklığında 24 saat karıştırıldıktan sonra 1 saat buzdolabında bekletildi. Çökmüş olan tuz süzülerek uzaklaştırıldı. Kalıntı kuru flaş kolon kromatografisi ile, etil asetat:petrol eteri sisteminde saflaştırıldı. Elde edilen ürün etil asetat:petrol eteri karışımında (1:6) kristallendirilerek N-(p-tolil)-p-klorobenzamid oksim (2c) elde edildi.

Verim : 4.5 g (%55)

Erime noktası : 158-160°C

IR (ATR), ν (cm^{-1}): 3367.85 (NH), 3190.87 (NOH), 1632.90 (C=N). (Sayfa 114, Şekil B6)

^1H NMR (DMSO- d_6), δ (ppm): 10.55 (s, 1H, NOH); 8.21 (s, 1H, NH); 7.37-7.30 (d, aromatik, 4H); 6.87-6.85 (d, aromatik, 2H); 6.54-6.51 (d, aromatik, 2H); 2.12 (s, 1H, CH_3). (Sayfa 114, Şekil B7)

4.2.4. N-(m-tolil)-p-klorobenzamid oksim (2d)

p-Klorobenzaldehit oksim (26 mmol, 4.02 g) 100 mL susuz kloroformda çözüldü. Çözelti buz banyosunda soğutularak, içerisinde 2.00 g ağırlık artması tespit edilinceye kadar klor gazı geçirildi. Çözelti 1 gece buzdolabında bekletildi. Çözücü 40°C de düşük basınçta uçuruldu. Oluşan benzhidroksamikasit klorür 30 mL kuru benzen içerisinde çözüldü ve üzerine m-toluidinin (51 mmol, 5.05 g) 20 mL kuru benzende çözeltisi damla damla ilave edildi. Karışım oda sıcaklığında 24 saat karıştırıldıktan sonra 1 saat buzdolabında bekletildi. Çökmüş olan tuz süzülerek uzaklaştırıldı. Kalıntı kuru flaş kolon kromatografisi ile, etil asetat:petrol eteri sisteminde saflaştırıldı. Elde edilen ürün etil asetat:petrol eteri karışımında (1:10) kristallendirilerek N-(m-tolil)-p-klorobenzamid oksim (2d) elde edildi.

Verim : 2.6 g (%38)

Erime noktası : 110-113°C [40]

IR (ATR), ν (cm⁻¹): 3383.20 (NH), 3194.39 (NOH), 1632.52 (C=N). (Sayfa 115, Şekil B8)

¹H NMR (CDCl₃), δ (ppm): 7.38-6.37 (m, aromatik, 8H); 2.20 (s, 3H, CH₃). (Sayfa 115, Şekil B9)

4.2.5. N-(fenil)-p-klorobenzamid oksim (2e)

p-Klorobenzaldehit oksim (39 mmol, 6.08 g) 100 mL susuz kloroformda çözüldü. Çözelti buz banyosunda soğutularak, içerisinde 3.20 g ağırlık artması tespit edilinceye kadar klor gazı geçirildi. Çözelti 1 gece buzdolabında bekletildi. Çözücü 40°C de düşük basınçta uçuruldu. Oluşan benzhidroksamikasit klorür 30 mL kuru benzen içerisinde çözüldü ve üzerine anilinin (78 mmol, 7.28 g) 20 mL kuru benzende çözeltisi damla damla ilave edildi. Karışım oda sıcaklığında 24 saat karıştırıldıktan sonra 1 saat buzdolabında bekletildi. Çökmüş olan tuz süzülerek

uzaklaştırıldı. Kalıntı kuru flaş kolon kromatografisi ile, etil asetat:petrol eteri sisteminde saflaştırıldı. Elde edilen ürün etil asetat:petrol eteri karışımında (1:6) kristallendirilerek N-(fenil)-p-klorobenzamid oksim (2e) elde edildi.

Verim : 5.24 g, (%54)

Erime noktası : 127-130°C

IR (ATR), ν (cm^{-1}): 3390.84 (NH), 3141.53 (NOH), 1611.71 (C=N). (Sayfa 116, Şekil B10)

^1H NMR (DMSO- d_6), δ (ppm): 10.67 (s, 1H, NOH); 8.36 (s, 1H, NH); 7.38-7.33 (d, aromatik, 4H); 7.08-7.02 (d, aromatik, 2H); 6.80-6.75 (t, aromatik, H); 6.64-6.61 (d, aromatik, 2H). (Sayfa 116, Şekil B11)

4.2.6. N-(m-metoksifenil)-p-klorobenzamid oksim (2f)

p-Klorobenzaldehit oksim (38 mmol, 6.02 g) 100 mL susuz kloroformda çözüldü. Çözelti buz banyosunda soğutularak, içerisinde 2.90 g ağırlık artması tespit edilinceye kadar klor gazı geçirildi. Çözelti 1 gece buzdolabında bekletildi. Çözücü 40°C de düşük basınçta uçuruldu. Oluşan benzhidroksamikasit klorür 30 mL kuru benzen içerisinde çözüldü ve üzerine m-metoksianilin (77 mmol, 9.55 g) 20 mL kuru benzende çözeltisi damla damla ilave edildi. Karışım oda sıcaklığında 24 saat karıştırıldıktan sonra 1 saat buzdolabında bekletildi. Çökmüş olan tuz süzülerek uzaklaştırıldı. Kalıntı kuru flaş kolon kromatografisi ile, etil asetat:petrol eteri sisteminde saflaştırıldı. Elde edilen ürün etanolde kristallendirilerek N-(m-metoksifenil)-p-klorobenzamid oksim (2f) elde edildi.

Verim : 4.6g (%42)

Erime noktası : 66-69°C

IR (ATR), ν (cm^{-1}): 3301.55 (NH), 3169.97 (NOH), 1631.51 (C=N). (Sayfa 117, Şekil B12)

^1H NMR (DMSO- d_6), δ (ppm): 10.68 (s, 1H, NOH); 8.34 (s, 1H, NH); 7.40-7.33 (d, aromatik, 4H); 6.96-6.91 (t, aromatik, 1H); 6.36-6.34 (d, aromatik, 1H); 6.23 (s, aromatik, 1H); 6.16-6.14 (d, aromatik, 1H); 3.54 (s, 3H, O-CH₃). (Sayfa 117, Şekil B13)

4.2.7. N-(p-bromofenil)-p-klorobenzamid oksim (2g)

p-Klorobenzaldehit oksim (33 mmol, 5.00 g) 100 mL susuz kloroformda çözüldü. Çözelti buz banyosunda soğutularak, içerisinde 2.50 g ağırlık artması tespit edilinceye kadar klor gazı geçirildi. Çözelti 1 gece buzdolabında bekletildi. Çözücü 40°C de düşük basınçta uçuruldu. Oluşan benzhidroksamikasit klorür 30 mL kuru benzen içerisinde çözüldü ve üzerine p-bromoanilin (66 mmol, 11.2 g) 20 mL kuru benzendeki çözeltisi damla damla ilave edildi. Karışım oda sıcaklığında 24 saat karıştırıldıktan sonra 1 saat buzdolabında bekletildi. Çökmüş olan tuz süzülerek uzaklaştırıldı. Kalıntı kuru flaş kolon kromatografisi ile, etil asetat:petrol eteri sisteminde saflaştırıldı. Elde edilen ürün etil asetat:petrol eteri karışımında (1:6) kristallendirilerek N-(p-bromofenil)-p-klorobenzamid oksim (2g) elde edildi.

Verim : 3.9 g (%37)

Erime noktası : 186-187°C

IR (ATR), ν (cm^{-1}): 3395.39 (NH), 3085.34 (NOH), 1632.14 (C=N). (Sayfa 118, Şekil B14)

^1H NMR (DMSO- d_6), δ (ppm): 10.78 (s, 1H, NOH); 8.55 (s, 1H, NH); 7.40-7.34 (d, aromatik, 4H); 7.24-7.21 (d, aromatik, 2H); 6.57-6.55 (d, aromatik, 2H). (Sayfa 118, Şekil B15)

4.2.8. N-(p-klorofenil)-p-klorobenzamid oksim (2h)

p-Klorobenzaldehit oksim (32 mmol, 5.04 g) 100 mL susuz kloroformda çözüldü. Çözelti buz banyosunda soğutularak, içerisinde 2.50 g ağırlık artması tespit edilinceye kadar klor gazı geçirildi. Çözelti 1 gece buzdolabında bekletildi. Çözücü 40°C de düşük basınçta uçuruldu. Oluşan benzhidroksamikasit klorür 30 mL kuru benzen içerisinde çözüldü ve üzerine p-kloroanilin (64 mmol, 8.2 g) 20 mL kuru benzende çözeltisi damla damla ilave edildi. Karışım oda sıcaklığında 24 saat karıştırıldıktan sonra 1 saat buzdolabında bekletildi. Çökmüş olan tuz süzülerek uzaklaştırıldı. Kalıntı kuru flaş kolon kromatografisi ile, etil asetat:petrol eteri sisteminde saflaştırıldı. Elde edilen ürün etil asetat:petrol eteri karışımında (1:7) kristallendirilerek N-(p-klorofenil)-p-klorobenzamid oksim (2h) elde edildi.

Verim : 3.8 g (%41)

Erime noktası : 170-172°C

IR (ATR), ν (cm⁻¹): 3394.45 (NH), 3083.07 (NOH), 1629.18 (C=N). (Sayfa 119, Şekil B16)

¹H NMR (DMSO-d₆), δ (ppm): 10.76 (s, 1H, NOH); 8.55 (s, 1H, NH); 7.40-7.36 (d, aromatik, 4H); 7.11-7.08 (d, aromatik, 2H); 6.63-6.60 (d, aromatik, 2H). (Sayfa 119, Şekil B17)

4.2.9. N-(m-klorofenil)-p-klorobenzamid oksim (2i)

p-Klorobenzaldehit oksim (38 mmol, 6.04 g) 100 mL susuz kloroformda çözüldü. Çözelti buz banyosunda soğutularak, içerisinde 3.20 g ağırlık artması tespit edilinceye kadar klor gazı geçirildi. Çözelti 1 gece buzdolabında bekletildi. Çözücü 40°C de düşük basınçta uçuruldu. Oluşan benzhidroksamikasit klorür 30 mL kuru benzen içerisinde çözüldü ve üzerine m-kloroanilin (77 mmol, 9.8 g) 20 mL kuru benzende çözeltisi damla damla ilave edildi. Karışım oda sıcaklığında 24 saat

karıştırıldıktan sonra 1 saat buzdolabında bekletildi. Çökmüş olan tuz süzülerek uzaklaştırıldı. Kalıntı kuru flaş kolon kromatografisi ile, etil asetat:petrol eteri sisteminde saflaştırıldı. Elde edilen ürün etil asetat:petrol eteri karışımında (1:8) kristallendirilerek N-(m-klorofenil)-p-klorobenzamid oksim (2i) elde edildi.

Verim : 4.80 g (%44)

Erime noktası : 135-137°C

IR (ATR), ν (cm^{-1}): 3379.39 (NH), 3193.44 (NOH), 1636.08 (C=N). (Sayfa 120, Şekil B18)

^1H NMR (CDCl_3), δ (ppm): 10.85 (s, 1H, NOH); 8.63 (s, 1H, NH); 7.51-7.39 (d, aromatik, 4H); 7.07-7.01 (t, aromatik, 1H); 6.81-6.74 (m, aromatik, 2H); 6.46-6.43 (d, aromatik, 1H). (Sayfa 120, Şekil B19)

4.2.10. N-(m-triflorometilfenil)-p-klorobenzamid oksim (2j)

p-Klorobenzaldehit oksim (32 mmol, 5.00 g) 100 mL susuz kloroformda çözüldü. Çözelti buz banyosunda soğutularak, içerisinde 2.50 g ağırlık artması tespit edilinceye kadar klor gazı geçirildi. Çözelti 1 gece buzdolabında bekletildi. Çözücü 40°C de düşük basınçta uçuruldu. Oluşan benzhidroksamikasit klorür 30 mL kuru benzen içerisinde çözüldü ve üzerine m-triflorometilanilin (64 mmol, 10.3 g) 20 mL kuru benzende çözeltisi damla damla ilave edildi. Karışım oda sıcaklığında 24 saat karıştırıldıktan sonra 1 saat buzdolabında bekletildi. Çökmüş olan tuz süzülerek uzaklaştırıldı. Kalıntı kuru flaş kolon kromatografisi ile, etil asetat:petrol eteri sisteminde saflaştırıldı. Elde edilen ürün etil asetat:petrol eteri karışımında (1:6) kristallendirilerek N-(m-triflorometilfenil)-p-klorobenzamid oksim (2j) elde edildi.

Verim : 3.8 g (%36)

Erime noktası : 160°C

IR (ATR), ν (cm^{-1}): 3387.36 (NH), 3087.25 (NOH), 1633.76 (C=N). (Sayfa 121, Şekil B20)

^1H NMR (DMSO- d_6), δ (ppm): 10.91 (s, 1H, NOH); 8.80 (s, 1H, NH); 7.52-7.26 (m, aromatik, 5H); 7.08-6.99 (m, aromatik, 2H); 6.79-6.77 (m, aromatik, 1H). (Sayfa 121, Şekil B21)

4.2.11. N-(m-nitrofenil)-p-klorobenzamid oksim (2k)

p-Klorobenzaldehit oksim (38 mmol, 6.00 g) 100 mL susuz kloroformda çözüldü. Çözelti buz banyosunda soğutularak, içerisinde 3.20 g ağırlık artması tespit edilinceye kadar klor gazı geçirildi. Çözelti 1 gece buzdolabında bekletildi. Çözücü 40°C de düşük basınçta uçuruldu. Oluşan benzhidroksamikasit klorür 30 mL kuru benzen içerisinde çözüldü ve üzerine m-nitroanilin (77 mmol, 10.6 g) 20 mL kuru benzende çözüldü ve üzerine damla damla ilave edildi. Karışım oda sıcaklığında 24 saat karıştırıldıktan sonra 1 saat buzdolabında bekletildi. Çökmüş olan tuz süzülerek uzaklaştırıldı. Kalıntı kuru flaş kolon kromatografisi ile, etil asetat:petrol eteri sisteminde saflaştırıldı. Elde edilen ürün etil asetat:petrol eteri karışımında (1:6) kristallendirilerek N-(m-nitrofenil)-p-klorobenzamid oksim (2k) elde edildi.

Verim : 2.8 g (%28)

Erime noktası : 125°C

IR (ATR), ν (cm^{-1}): 3333.74 (NH), 3218.36 (NOH), 1637.74 (C=N). (Sayfa 122, Şekil B22)

^1H NMR (DMSO- d_6), δ (ppm): 11.02 (s, 1H, NOH); 8.99 (s, 1H, NH); 7.61-7.30 (m, aromatik, 7H); 6.94-6.92 (d, aromatik, 1H). (Sayfa 122, Şekil B23)

4.2.12. N-(m-tolil)-sübstitübenzamid oksim (2l-u)

N-(m-tolil)-benzamid oksim (2l), N-(m-tolil)-p-florobenzamid oksim (2m), N-(m-tolil)-p-bromobenzamid oksim (2n), N-(m-tolil)-m-klorobenzamid oksim (2o), N-(m-tolil)-m-bromobenzamid oksim (2p), N-(m-tolil)-p-triflorometilbenzamid oksim (2r), N-(m-tolil)-p-siyanobenzamid oksim (2s), N-(m-tolil)-m-nitrobenzamid oksim (2t), N-(m-tolil)-p-nitrobenzamid oksim (2u) bileşiklerinin sentez bilgileri literatürde yer almaktadır [40].

4.3. 3,4-(disübstitüe)-5-fenil-4,5-dihidro-1,2,4,5-oksadiazaborol' ların Elde Edilişi

4.3.1. 3-(p-klorofenil)-4-(p-N,N-dimetilaminofenil)-5-fenil-4,5-dihidro-1,2,4,5-oksadiazaborol (3a)

N-(p-dimetilaminofenil)-p-klorobenzamid oksim (2a) (1.00 mmol, 0.300 g) ve fenilboronik asit (1.12 mmol, 0.136 g) moleküler eleklerle (4 Å) birlikte 20 mL kuru toluen içerisinde 30 saat reflaks edildi. Reaksiyon tamamlandıktan sonra aseton ile ekstraksiyon yapıldı ve moleküler elekler süzülerek uzaklaştırıldı. Çözücü düşük basınçta uçuruldu. Kalıntı etil asetat:petrol eteri (1:4) karışımında kristallendirilerek 3-(p-klorofenil)-4-(p-N,N-dimetilaminofenil)-5-fenil-4,5-dihidro-1,2,4,5-oksadiazaborol (3a) elde edildi.

Verim : 0.280 g (%75)

Erime noktası : 210°C

IR (ATR), ν (cm⁻¹): 1601.57 (C=N), 1371.06 (B-N), 1126.29 (B-O). (Sayfa 123, Şekil B24)

^1H NMR (CDCl_3), δ (ppm): 7.59 (d, aromatik, 2H); 7.43-7.26 (m, aromatik, 7H); 6.99 (d, aromatik, 2H); 6.64 (d, aromatik, 2H); 2.99 (s, 6H, $\text{N}(\text{Me}_2)$). (Sayfa 123, Şekil B25)

^{13}C NMR (CDCl_3), δ (ppm): 160.566 (C=N), 149.956, 136.432, 134.432, 131.110, 130.595, 128.873, 128.514, 128.189, 125.650, 125.165, 112.802 (Aromatik karbonlar); 40.672 (CH_3). (Sayfa 124, Şekil B26)

4.3.2. 3-(p-klorofenil)-4-(p-metoksifenil)-5-fenil-4,5-dihidro-1,2,4,5-oksadiazaborol (3b)

N-(p-metoksifenil)-p-klorobenzamid oksim (2b) (1.08 mmol, 0.299 g) ve fenilboronik asit (1.20 mmol, 0.145 g) moleküler eleklerle (4 \AA) birlikte 20 mL kuru toluen içerisinde 30 saat reflaks edildi. Reaksiyon tamamlandıktan sonra aseton ile ekstraksiyon yapıldı ve moleküler elekler süzülerek uzaklaştırıldı. Çözücü düşük basınçta uçuruldu. Kalıntı etil asetat:petrol eteri (1:5) karışımında kristallendirilerek 3-(p-klorofenil)-4-(p-metoksifenil)-5-fenil-4,5-dihidro-1,2,4,5-oksadiazaborol (3b) elde edildi.

Verim : 0.237 g (%61)

Erime noktası : 197°C

IR (ATR), ν (cm^{-1}): 1599.65 (C=N), 1369.56 (B-N), 1124.28 (B-O). (Sayfa 124, Şekil B27)

^1H NMR (CDCl_3), δ (ppm): 7.55 (d, aromatik, 2H); 7.44-7.25 (m, aromatik, 7H); 7.05 (d, aromatik, 2H); 6.88 (d, aromatik 2H); 3.84 (s, 3H, O-CH_3). (Sayfa 125, Şekil B28)

^{13}C NMR (CDCl_3), δ (ppm): 160.280 (C=N), 159.249, 136.661, 134.382, 131.274, 130.583, 129.915, 129.029, 128.979, 128.258, 124.833, 115.036 (Aromatik karbonlar); 55.704 (O- CH_3). (Sayfa 125, Şekil B29)

4.3.3. 3-(p-klorofenil)-4-(p-tolil)-5-fenil-4,5-dihidro-1,2,4,5-oksadiazaborol (3c)

N-(p-tolil)-p-klorobenzamid oksim (2c) (1.16 mmol, 0.302 g) ve fenilboronik asit (1.30 mmol, 0.157 g) moleküler eleklerle (4 \AA) birlikte 20 mL kuru toluen içerisinde 30 saat reflaks edildi. Reaksiyon tamamlandıktan sonra aseton ile ekstraksiyon yapıldı ve moleküler elekler süzülerek uzaklaştırıldı. Çözücü düşük basınçta uçuruldu. Kalıntı etil asetat:petrol eteri (1:6) karışımında kristallendirilerek 3-(p-klorofenil)-4-(p-tolil)-5-fenil-4,5-dihidro-1,2,4,5-oksadiazaborol (3c) elde edildi.

Verim : 0.251 g (%63)

Erime noktası : 195-197°C

IR (ATR), ν (cm^{-1}): 1599.00 (C=N), 1368.05 (B-N), 1124.62 (B-O). (Sayfa 126, Şekil B30)

^1H NMR (CDCl_3), δ (ppm): 7.58 (d, aromatik, 2H); 7.44-7.24 (m, aromatik, 5H); 7.16 (d, aromatik, 2H); 7.01 (d, aromatik, 2H); 2.40 (s, 3H, CH_3). (Sayfa 126, Şekil B31)

^{13}C NMR (CDCl_3), δ (ppm): 160.180 (C=N); 138.238, 136.638, 134.577, 134.393, 131.255, 130.575, 128.953, 128.235, 127.720, 124.848 (Aromatik karbonlar); 21.429 (CH_3). (Sayfa 127, Şekil B32)

4.3.4. 3-(p-klorofenil)-4-(m-tolil)-5-fenil-4,5-dihidro-1,2,4,5-oksadiazaborol (3d)

N-(m-tolil)-p-klorobenzamid oksim (2d) (1.16 mmol, 0.302 g) ve fenilboronik asit (1.30 mmol, 0.157 g) moleküler eleklerle (4 \AA) birlikte 20 mL kuru toluen içerisinde

30 saat reflaks edildi. Reaksiyon tamamlandıktan sonra aseton ile ekstraksiyon yapıldı ve moleküler elekler süzülerek uzaklaştırıldı. Çözücü düşük basınçta uçuruldu. Kalıntı etil asetat:petrol eteri (1:6) karışımında kristallendirilerek 3-(p-klorofenil)-4-(m-tolil)-5-fenil-4,5-dihidro-1,2,4,5-oksadiazaborol (3d) elde edildi.

Verim : 0.230 g (%57)

Erime noktası : 185°C

IR (ATR), ν (cm^{-1}): 1599.65 (C=N), 1369.70 (B-N), 1124.03 (B-O). (Sayfa 127, Şekil B33)

^1H NMR (CDCl_3), δ (ppm): 7.55 (d, aromatik, 2H); 7.39 (t, aromatik, 1H); 7.32-7.18 (m, aromatik, 8H); 6.96 (d, aromatik, 2H); 2.32 (s, 3H, CH_3). (Sayfa 128, Şekil B34)

^{13}C NMR (CDCl_3), δ (ppm): 160.066 (C=N); 140.086, 137.173, 136.665, 134.405, 131.286, 130.526, 129.709, 129.159, 128.949, 128.521, 128.250, 125.081, 124.818 (Aromatik karbonlar); 21.559 (CH_3). (Sayfa 128, Şekil B35)

4.3.5. 3-(p-klorofenil)-4,5-difenil-4,5-dihidro-1,2,4,5-oksadiazaborol (3e)

N-(fenil)-p-klorobenzamid oksim (2e) (1.21 mmol, 0.300 g) ve fenilboronik asit (1.36 mmol, 0.165 g) moleküler eleklerle (4 Å) birlikte 20 mL kuru toluen içerisinde 30 saat reflaks edildi. Reaksiyon tamamlandıktan sonra aseton ile ekstraksiyon yapıldı ve moleküler elekler süzülerek uzaklaştırıldı. Çözücü düşük basınçta uçuruldu. Kalıntı etil asetat:petrol eteri (1:4) karışımında kristallendirilerek 3-(p-klorofenil)-4,5-difenil-4,5-dihidro-1,2,4,5-oksadiazaborol (3e) elde edildi.

Verim : 0.240 g (%59)

Erime noktası : 201-202.8°C

IR (ATR), ν (cm^{-1}): 1599.41 (C=N), 1371.29 (B-N), 1125.37 (B-O). (Sayfa 129, Şekil B36)

^1H NMR (CDCl_3), δ (ppm): 7.55 (d, aromatik, 2H); 7.45-7.38 (m, aromatik, 4H); 7.33-7.26 (m, aromatik, 6H); 7.17-7.13 (m, aromatik, 2H). (Sayfa 129, Şekil B37)

^{13}C NMR (CDCl_3), δ (ppm): 160.074 (C=N); 137.265, 136.734, 134.390, 131.328, 130.572, 129.980, 128.991, 128.361, 128.273, 128.002, 124.703 (Aromatik karbonlar). (Sayfa 130, Şekil B38)

4.3.6. 3-(p-klorofenil)-4-(m-metoksifenil)-5-fenil-4,5-dihidro-1,2,4,5-oksadiazaborol (3f)

N-(m-metoksifenil)-p-klorobenzamid oksim (2b) (1.08 mmol, 0.299 g) ve fenilboronik asit (1.20 mmol, 0.145 g) moleküler eleklerle (4 \AA) birlikte 20 mL kuru toluen içerisinde 30 saat reflaks edildi. Reaksiyon tamamlandıktan sonra aseton ile ekstraksiyon yapıldı ve moleküler elekler süzülerek uzaklaştırıldı. Çözücü düşük basınçta uçuruldu. Kalıntı etil asetat:petrol eteri (1:7) karışımında kristallendirilerek 3-(p-klorofenil)-4-(m-metoksifenil)-5-fenil-4,5-dihidro-1,2,4,5-oksadiazaborol (3f) elde edildi.

Verim : 0.232 g (%60)

Erime noktası : 170-172°C

IR (ATR), ν (cm^{-1}): 1601.26 (C=N), 1367.70 (B-N), 1123.69 (B-O). (Sayfa 130, Şekil B39)

^1H NMR (CDCl_3), δ (ppm): 7.58 (d, aromatik, 2H); 7.45-7.25 (m, aromatik, 8H); 6.92 (d, aromatik, 1H); 6.75 (d, aromatik, 1H); 6.67 (t, aromatik, 1H); 3.73 (s, 3H, O- CH_3). (Sayfa 131, Şekil B40)

^{13}C NMR (CDCl_3), δ (ppm): 159.974 (C=N); 160.646, 138.387, 136.738, 134.397, 131.331, 130.679, 130.449, 128.995, 128.266, 124.745, 120.293, 113.883, 113.822 (Aromatik karbonlar); 55.685 (O-CH₃). (Sayfa 131, Şekil B41)

4.3.7. 3-(p-klorofenil)-4-(p-bromofenil)-5-fenil-4,5-dihidro-1,2,4,5-oksadiazaborol (3g)

N-(p-bromofenil)-p-klorobenzamid oksim (2g) (0.92 mmol, 0.300 g) ve fenilboronik asit (1.02 mmol, 0.124 g) moleküler eleklerle (4 Å) birlikte 20 mL kuru toluen içerisinde 30 saat reflaks edildi. Reaksiyon tamamlandıktan sonra aseton ile ekstraksiyon yapıldı ve moleküler elekler süzülerek uzaklaştırıldı. Çözücü düşük basınçta uçuruldu. Kalıntı etil asetat:petrol eteri (1:5) karışımında kristallendirilerek 3-(p-klorofenil)-4-(p-bromofenil)-5-fenil-4,5-dihidro-1,2,4,5-oksadiazaborol (3g) elde edildi.

Verim : 0.220 g (%59)

Erime noktası : 199-201°C

IR (ATR), ν (cm⁻¹): 1598.45 (C=N), 1367.45 (B-N), 1123.06 (B-O). (Sayfa 132, Şekil B42)

^1H NMR (CDCl_3), δ (ppm): 7.56-7.42 (m, aromatik, 4H); 7.34-7.23 (m, aromatik, 5H); 7.03 (d, aromatik, 2H); 7.00 (d, aromatik, 2H). (Sayfa 132, Şekil B43)

^{13}C NMR (CDCl_3), δ (ppm): 159.753 (C=N); 137.001, 136.379, 134.332, 133.191, 131.503, 130.575, 129.522, 129.193, 128.395, 124.329, 122.122 (Aromatik karbonlar). (Sayfa 133, Şekil B44)

4.3.8. 3-(p-klorofenil)-4-(p-klorofenil)-5-fenil-4,5-dihidro-1,2,4,5-oksadiazaborol (3h)

N-(p-klorofenil)-p-klorobenzamid oksim (2h) (1.08 mmol, 0.303 g) ve fenilboronik asit (1.20 mmol, 0.145 g) moleküler eleklerle (4 Å) birlikte 20 mL kuru toluen içerisinde 30 saat reflaks edildi. Reaksiyon tamamlandıktan sonra aseton ile ekstraksiyon yapıldı ve moleküler elekler süzülerek uzaklaştırıldı. Çözücü düşük basınçta uçuruldu. Kalıntı dietil eterde kristallendirilerek 3-(p-klorofenil)-4-(p-klorofenil)-5-fenil-4,5-dihidro-1,2,4,5-oksadiazaborol (3h) elde edildi.

Verim : 231 g (%59)

Erime noktası : 187-190°C

IR (ATR) ,ν (cm⁻¹): 1597.69 (C=N), 1368.57 (B-N), 1122.83 (B-O). (Sayfa 133, Şekil B45)

¹H NMR (CDCl₃), δ (ppm): 7.55 (d, aromatik, 2H); 7.52 (d, aromatik, 2H); 7.46-7.24 (m, aromatik, 5H); 7.10 (d, aromatik, 2H); 7.07 (d, aromatik, 2H). (Sayfa 134, Şekil B46)

¹³C NMR (CDCl₃), δ (ppm): 159.814 (C=N); 136.986, 135.867, 134.332, 134.176, 131.496, 130.583, 130.213, 129.216, 129.174, 128.392, 124.360 (Aromatik karbonlar). (Sayfa 134, Şekil B47)

4.3.9. 3-(p-klorofenil)-4-(m-klorofenil)-5-fenil-4,5-dihidro-1,2,4,5-oksadiazaborol (3i)

N-(m-klorofenil)-p-klorobenzamid oksim (2i) (1.06 mmol, 0.300 g) ve fenilboronik asit (1.20 mmol, 0.145 g) moleküler eleklerle (4 Å) birlikte 20 mL kuru toluen içerisinde 30 saat reflaks edildi. Reaksiyon tamamlandıktan sonra aseton ile

ekstraksiyon yapıldı ve moleküler elekler süzülerek uzaklaştırıldı. Çözücü düşük basınçta uçuruldu. Kalıntı etil asetat:petrol eteri (1:5) karışımında kristallendirilerek 3-(p-klorofenil)-4-(m-klorofenil)-5-fenil-4,5-dihidro-1,2,4,5-oksadiazaborol (3i) elde edildi.

Verim : 0.235 g (%60)

Erime noktası : 177.7-178.9°C

IR (ATR), ν (cm^{-1}): 1599.04 (C=N), 1367.66 (B-N), 1124.00 (B-O). (Sayfa 135, Şekil B48)

^1H NMR (CDCl_3), δ (ppm): 7.54 (d, aromatik, 2H); 7.47-7.25 (m, aromatik, 10H); 7.18 (t, aromatik, 1H); 7.04 (d, aromatik, 1H). (Sayfa 135, Şekil B49)

^{13}C NMR (CDCl_3), δ (ppm): 159.718 (C=N); 138.551, 137.036, 135.501, 134.344, 131.541, 130.950, 130.533, 129.186, 128.750, 128.407, 128.170, 126.353, 124.276 (Aromatik karbonlar). (Sayfa 136, Şekil B50)

4.3.10. 3-(p-klorofenil)-4-(m-triflorometilfenil)-5-fenil-4,5-dihidro-1,2,4,5-oksadiazaborol (3j)

N-(m-triflorometilfenil)-p-klorobenzamid oksim (2j) (0.48 mmol, 0.151 g) ve fenilboronik asit (0.54 mmol, 0.065 g) moleküler eleklerle (4 Å) birlikte 20 mL kuru toluen içerisinde 30 saat reflaks edildi. Reaksiyon tamamlandıktan sonra aseton ile ekstraksiyon yapıldı ve moleküler elekler süzülerek uzaklaştırıldı. Çözücü düşük basınçta uçuruldu. Kalıntı etil asetat:petrol eteri (1:6) karışımında kristallendirilerek 3-(p-klorofenil)-4-(m-triflorometilfenil)-5-fenil-4,5-dihidro-1,2,4,5-oksadiazaborol (3j) elde edildi.

Verim : 0.088 g (%46)

Erime noktası : 165°C

IR (ATR), ν (cm^{-1}): 1598.50 (C=N), 1368.98 (B-N), 1119.35 (B-O). (Sayfa 136, Şekil B51)

^1H NMR (CDCl_3), δ (ppm): 7.66 (d, aromatik, 1H); 7.55-7.42 (m, aromatik, 5H); 7.34-7.21 (m, aromatik, 7H). (Sayfa 137, Şekil B52)

^{13}C NMR (CDCl_3), δ (ppm): 159.688 (C=N); 137.986, 137.139, 134.275, 132.687, 132.244, 131.629, 131.305, 130.648, 130.568, 129.231, 128.441, 125.276, 125.116, 125.066, 124.841, 124.096 (Aromatik karbonlar). (Sayfa 137, Şekil B53)

4.3.11. 3-(p-klorofenil)-4-(m-nitrofenil)-5-fenil-4,5-dihidro-1,2,4,5-oksadiazaborol (3k)

N-(m-nitrofenil)-p-klorobenzamid oksim (2k) (1.02 mmol, 0.300 g) ve fenilboronik asit (1.04 mmol, 0.140 g) moleküler eleklerle (4 A°) birlikte 20 mL kuru toluen içerisinde 30 saat reflaks edildi. Reaksiyon tamamlandıktan sonra aseton ile ekstraksiyon yapıldı ve moleküler elekler süzülerek uzaklaştırıldı. Çözücü düşük basınçta uçuruldu. Kalıntı etil asetat:petrol eteri (1:5) karışımında kristallendirilerek 3-(p-klorofenil)-4-(m-nitrofenil)-5-fenil-4,5-dihidro-1,2,4,5-oksadiazaborol (3k) elde edildi.

Verim : 0.152 g (%40)

Erime noktası : 172-174°C

IR (ATR), ν (cm^{-1}): 1599.41 (C=N), 1368.36 (B-N), 1122.28 (B-O). (Sayfa 138, Şekil B54)

^1H NMR (CDCl_3), δ (ppm): 8.26 (m, aromatik, 1H); 8.02 (t, aromatik, 1H); 7.60 (t, aromatik, 1H); 7.51-7.42 (m, aromatik, 4H); 7.34-7.22 (m, aromatik, 6H). (Sayfa 138, Şekil B55)

^{13}C NMR (CDCl_3), δ (ppm): 159.520 (C=N); 149.005, 138.662, 137.372, 134.225, 133.993, 131.770, 130.946, 130.621, 129.426, 128.563, 123.791, 123.268, 122.905 (Aromatik karbonlar). (Sayfa 139, Şekil B56)

4.3.12. 3-(fenil)-4-(m-tolil)-5-fenil-4,5-dihidro-1,2,4,5-oksadiazaborol (3l)

N-(m-tolil)-benzamid oksim (2l) (1.33 mmol, 0.300 g) ve fenilboronik asit (1.49 mmol, 0.181 g) moleküler eleklerle (4 Å) birlikte 20 mL kuru toluen içerisinde 30 saat reflaks edildi. Reaksiyon tamamlandıktan sonra aseton ile ekstraksiyon yapıldı ve moleküler elekler süzülerek uzaklaştırıldı. Çözücü düşük basınçta uçuruldu. Kalıntı petrol eterinde kristallendirilerek 3-(fenil)-4-(m-tolil)-5-fenil-4,5-dihidro-1,2,4,5-oksadiazaborol (3l) elde edildi.

Verim : 0.3 g (%72)

Erime noktası : 191-194°C

IR (ATR), ν (cm^{-1}): 1601.73 (C=N), 1370.25 (B-N), 1125.84 (B-O). (Sayfa 139, Şekil B57)

^1H NMR (CDCl_3), δ (ppm): 7.57 (d, aromatik, 2H); 7.44-7.22 (m, aromatik, 9H); 7.17 (d, aromatik, 1H); 6.96 (d, aromatik, 2H); 2.30 (s, 3H, CH_3). (Sayfa 140, Şekil B58)

^{13}C NMR (CDCl_3), δ (ppm): 160.978 (C=N); 139.842, 137.402, 134.424, 131.175, 130.365, 129.525, 129.285, 128.911, 128.590, 128.563, 128.220, 126.330, 125.131 (Aromatik karbonlar); 21.532 (CH_3). (Sayfa 140, Şekil B59)

4.3.13. 3-(p-florofenil)-4-(m-tolil)-5-fenil-4,5-dihidro-1,2,4,5-oksadiazaborol (3m)

N-(m-tolil)-p-florobenzamid oksim (2m) (1.23 mmol, 0.300 g) ve fenilboronik asit (1.37 mmol, 0.167 g) moleküler eleklerle (4 Å) birlikte 20 mL kuru toluen içerisinde 30 saat reflaks edildi. Reaksiyon tamamlandıktan sonra aseton ile ekstraksiyon yapıldı ve moleküler elekler süzülerek uzaklaştırıldı. Çözücü düşük basınçta uçuruldu. Kalıntı etil asetat:petrol eteri (1:6) karışımında kristallendirilerek 3-(p-florofenil)-4-(m-tolil)-5-fenil-4,5-dihidro-1,2,4,5-oksadiazaborol (3m) elde edildi.

Verim : 0.251 g (%62)

Erime noktası : 188-190°C

IR (ATR), ν (cm⁻¹): 1598.65 (C=N), 1370.10 (B-N), 1123.70 (B-O). (Sayfa 141, Şekil B60)

¹H NMR (CDCl₃), δ (ppm): 7.55 (d, aromatik, 2H); 7.44-7.39 (t, aromatik, 1H); 7.36-7.24 (m, aromatik, 5H); 7.18 (d, aromatik, 1H); 7.00-6.94 (m, aromatik, 4H); 2.31 (s, 3H, CH₃). (Sayfa 141, Şekil B61)

¹³C NMR (CDCl₃), δ (ppm): 160.150 (C=N); 165.610, 162.280, 140.017, 137.253, 134.397, 131.408, 131.293, 131.247, 129.651, 129.083, 128.563, 128.239, 125.112, 122.485, 122.439, 115.991, 115.697 (Aromatik karbonlar); 21.540 (s, 3H, CH₃). (Sayfa 142, Şekil B62)

4.3.14. 3-(p-bromofenil)-4-(m-tolil)-5-fenil-4,5-dihidro-1,2,4,5-oksadiazaborol (3n)

N-(m-tolil)-p-bromobenzamid oksim (2n) (0.33 mmol, 0.102 g) ve fenilboronik asit (0.37 mmol, 0.045 g) moleküler eleklerle (4 Å) birlikte 10 mL kuru toluen içerisinde 20 saat reflaks edildi. Reaksiyon tamamlandıktan sonra aseton ile ekstraksiyon

yapıldı ve moleküler elekler süzülerek uzaklaştırıldı. Çözücü düşük basınçta uçuruldu. Kalıntı petrol eterinde kristallendirilerek 3-(p-bromofenil)-4-(m-tolil)-5-fenil-4,5-dihidro-1,2,4,5-oksadiazaborol (3n) elde edildi.

Verim : 0.079 g (%60)

Erime noktası : 195°C

IR (ATR), ν (cm^{-1}): 1598.24 (C=N), 1367.39 (B-N), 1122.42 (B-O). (Sayfa 142, Şekil B63)

^1H NMR (CDCl_3), δ (ppm): 7.55 (d, aromatik, 2H); 7.43-7.01 (m, aromatik, 3H); 7.32-7.18 (m, aromatik, 6H); 6.95 (d, aromatik, 2H); 2.32 (s, 3H, CH_3). (Sayfa 143, Şekil B64)

^{13}C NMR (CDCl_3), δ (ppm): 160.116 (C=N); 140.101, 137.146, 134.401, 131.896, 131.289, 130.717, 129.724, 129.178, 128.506, 128.254, 125.284, 125.074 (Aromatik karbonlar); 21.578 (s, 3H, CH_3). (Sayfa 143, Şekil B65)

4.3.15. 3-(m-klorofenil)-4-(m-tolil)-5-fenil-4,5-dihidro-1,2,4,5-oksadiazaborol (3o)

N-(m-tolil)-m-klorobenzamid oksim (2o) (1.15 mmol, 0.300 g) ve fenilboronik asit (1.29 mmol, 0.157 g) moleküler eleklerle (4 \AA) birlikte 20 mL kuru toluen içerisinde 30 saat reflaks edildi. Reaksiyon tamamlandıktan sonra aseton ile ekstraksiyon yapıldı ve moleküler elekler süzülerek uzaklaştırıldı. Çözücü düşük basınçta uçuruldu. Kalıntı etil asetat:petrol eteri (1:7) karışımında kristallendirilerek 3-(m-klorofenil)-4-(m-tolil)-5-fenil-4,5-dihidro-1,2,4,5-oksadiazaborol (3o) elde edildi.

Verim : 0.298 g (%75)

Erime noktası : 130-133°C

IR (ATR), ν (cm^{-1}): 1600.17 (C=N), 1370.90 (B-N), 1134.78 (B-O). (Sayfa 144, Şekil B66)

^1H NMR (CDCl_3), δ (ppm): 7.57 (d, aromatik, 2H); 7.44-7.13 (m, aromatik, 9H); 6.96 (d, aromatik, 2H); 2.32 (s, 3H, CH_3). (Sayfa 144, Şekil B67)

^{13}C NMR (CDCl_3), δ (ppm): 159.829 (C=N); 140.086, 137.028, 134.584, 134.420, 131.320, 130.545, 129.808, 129.713, 129.411, 129.216, 128.487, 128.266, 128.040, 127.300, 125.051 (Aromatik karbonlar); 21.552 (s, 3H, CH_3). (Sayfa 145, Şekil B68)

4.3.16. 3-(m-bromofenil)-4-(m-tolil)-5-fenil-4,5-dihidro-1,2,4,5-oksadiazaborol (3p)

N-(m-tolil)-m-bromobenzamid oksim (2p) (0.98 mmol, 0.300 g) ve fenilboronik asit (1.01 mmol, 0.133 g) moleküler eleklerle (4 \AA) birlikte 20 mL kuru toluen içerisinde 30 saat reflaks edildi. Reaksiyon tamamlandıktan sonra aseton ile ekstraksiyon yapıldı ve moleküler elekler süzülerek uzaklaştırıldı. Çözücü düşük basınçta uçuruldu. Kalıntı etil asetat:petrol eteri (1:7) karışımında kristallendirilerek 3-(m-bromofenil)-4-(m-tolil)-5-fenil-4,5-dihidro-1,2,4,5-oksadiazaborol (3p) elde edildi.

Verim : 0.214 g (%56)

Erime noktası : 139-141°C

IR (ATR), ν (cm^{-1}): 1600.23 (C=N), 1371.36 (B-N), 1131.96 (B-O). (Sayfa 145, Şekil B69)

^1H NMR (CDCl_3), δ (ppm): 7.61-7.55 (m, aromatik, 3H); 7.49-7.41 (dd, aromatik, 2H); 7.32-7.09 (m, aromatik, 6H); 6.96 (d, aromatik, 2H); 2.32 (s, 3H, CH_3). (Sayfa 146, Şekil B70)

^{13}C NMR (CDCl_3), δ (ppm): 159.696 (C=N); 140.094, 137.016, 134.420, 133.447, 132.286, 131.320, 130.010, 129.716, 129.220, 128.498, 128.262, 127.712, 125.062, 122.584(Aromatik karbonlar); 21.552 (s, 3H, CH_3). (Sayfa 146, Şekil B71)

4.3.17. 3-(p-triflorometilfenil)-4-(m-tolil)-5-fenil-4,5-dihidro-1,2,4,5-oksadiazaborol (3r)

N-(m-tolil)-p-triflorometilbenzamid oksim (2r) (0.44 mmol, 0.130 g) ve fenilboronik asit (0.49 mmol, 0.060 g) moleküler eleklerle (4 \AA) birlikte 15 mL kuru toluen içerisinde 23 saat reflaks edildi. Reaksiyon tamamlandıktan sonra aseton ile ekstraksiyon yapıldı ve moleküler elekler süzülerek uzaklaştırıldı. Çözücü düşük basınçta uçuruldu. Kalıntı etil asetat:petrol eteri (1:5) karışımında kristallendirilerek 3-(p-triflorometilfenil)-4-(m-tolil)-5-fenil-4,5-dihidro-1,2,4,5-oksadiazaborol (3r) elde edildi.

Verim : 0.05 g (%36)

Erime noktası : 123-127°C

IR (ATR), ν (cm^{-1}): 1601.50 (C=N), 1372.24 (B-N), 1126.22 (B-O). (Sayfa 147, Şekil B72)

^1H NMR (CDCl_3), δ (ppm): 7.58-7.40 (m, aromatik, 7H); 7.33-7.19 (m, aromatik, 4H); 6.97 (d,aromatik,2H); 2.32 (s, 3H, CH_3). (Sayfa 147, Şekil B73)

^{13}C NMR (CDCl_3), δ (ppm): 159.806 (C=N); 140.216, 137.005, 134.413, 131.373, 129.808, 129.583, 129.315, 128.453, 128.285, 125.585, 125.536, 125.028 (Aromatik karbonlar); 21.540 (s, 3H, CH_3). (Sayfa 148, Şekil B74)

4.3.18. 3-(p-siyanofenil)-4-(m-tolil)-5-fenil-4,5-dihidro-1,2,4,5-oksadiazaborol (3s)

N-(m-tolil)-p-siyanobenzamid oksim (2s) (1.19 mmol, 0.300 g) ve fenilboronik asit (1.33 mmol, 0.162 g) moleküler eleklerle (4 Å) birlikte 20 mL kuru toluen içerisinde 30 saat reflaks edildi. Reaksiyon tamamlandıktan sonra aseton ile ekstraksiyon yapıldı ve moleküler elekler süzülerek uzaklaştırıldı. Çözücü düşük basınçta uçuruldu. Kalıntı etil asetat:petrol eteri (1:6) karışımında kristallendirilerek 3-(p-siyanofenil)-4-(m-tolil)-5-fenil-4,5-dihidro-1,2,4,5-oksadiazaborol (3s) elde edildi.

Verim : 0.207 g (%51)

Erime noktası : 197-199°C

IR (ATR), ν (cm⁻¹): 1591.28 (C=N), 1371.24 (B-N), 1123.31 (B-O). (Sayfa 148, Şekil B75)

¹H NMR (CDCl₃), δ (ppm): 7.59-7.54 (t, aromatik, 4H); 7.48-7.40 (m, aromatik, 3H); 7.32-7.20 (m, aromatik, 4H); 6.96 (d, aromatik, 2H); 2.32 (s, 3H, CH₃). (Sayfa 149, Şekil B76)

¹³C NMR (CDCl₃), δ (ppm): 159.459 (C=N); 140.357, 136.810, 134.405, 132.347, 131.488, 130.862, 129.919, 129.781, 129.483, 128.365, 128.330, 124.940, 118.308, 114.143 (Aromatik karbonlar); 21.574 (s, 3H, CH₃). (Sayfa 149, Şekil B77)

4.3.19. 3-(m-nitrofenil)-4-(m-tolil)-5-fenil-4,5-dihidro-1,2,4,5-oksadiazaborol (3t)

N-(m-tolil)-m-nitrobenzamid oksim (2t) (1.11 mmol, 0.300 g) ve fenilboronik asit (1.24 mmol, 0.150 g) moleküler eleklerle (4 Å) birlikte 20 mL kuru toluen içerisinde 30 saat reflaks edildi. Reaksiyon tamamlandıktan sonra aseton ile ekstraksiyon yapıldı ve moleküler elekler süzülerek uzaklaştırıldı. Çözücü düşük basınçta

uçuruldu. Kalıntı etil asetat:petrol eteri (1:5) karışımında kristallendirilerek 3-(m-nitrofenil)-4-(m-tolil)-5-fenil-4,5-dihidro-1,2,4,5-oksadiazaborol (3t) elde edildi.

Verim : 0.280 g (%70)

Erime noktası : 125-127°C

IR (ATR), ν (cm^{-1}): 1599.06 (C=N), 1349.56 (B-N), 1138.24 (B-O). (Sayfa 150, Şekil B78)

^1H NMR (CDCl_3), δ (ppm): 8.24-8.21 (m, aromatik, 2H); 7.71 (d, aromatik, 1H); 7.59-7.41 (m, aromatik, 4H); 7.33-7.21 (m, aromatik, 4H); 7.01 (d, aromatik, 2H); 2.33 (s, 3H, CH_3). (Sayfa 150, Şekil B79)

^{13}C NMR (CDCl_3), δ (ppm): 159.058 (C=N); 148.138, 140.495, 136.715, 134.936, 134.424, 131.503, 130.014, 129.785, 129.629, 128.487, 128.338, 128.132, 125.127, 125.035, 124.264 (Aromatik karbonlar); 21.548 (s, 3H, CH_3). (Sayfa 151, Şekil B80)

4.3.20. 3-(p-nitrofenil)-4-(m-tolil)-5-fenil-4,5-dihidro-1,2,4,5-oksadiazaborol (3u)

N-(m-tolil)-p-nitrobenzamid oksim (2u) (1.11 mmol, 0.300 g) ve fenilboronik asit (1.24 mmol, 0.150 g) moleküler eleklerle (4 Å) birlikte 20 mL kuru toluen içerisinde 30 saat reflaks edildi. Reaksiyon tamamlandıktan sonra aseton ile ekstraksiyon yapıldı ve moleküler elekler süzülerek uzaklaştırıldı. Çözücü düşük basınçta uçuruldu. Kalıntı etil asetat:petrol eteri (1:5) karışımında kristallendirilerek 3-(p-nitrofenil)-4-(m-tolil)-5-fenil-4,5-dihidro-1,2,4,5-oksadiazaborol (3u) elde edildi.

Verim : 0.300 g (%75.7)

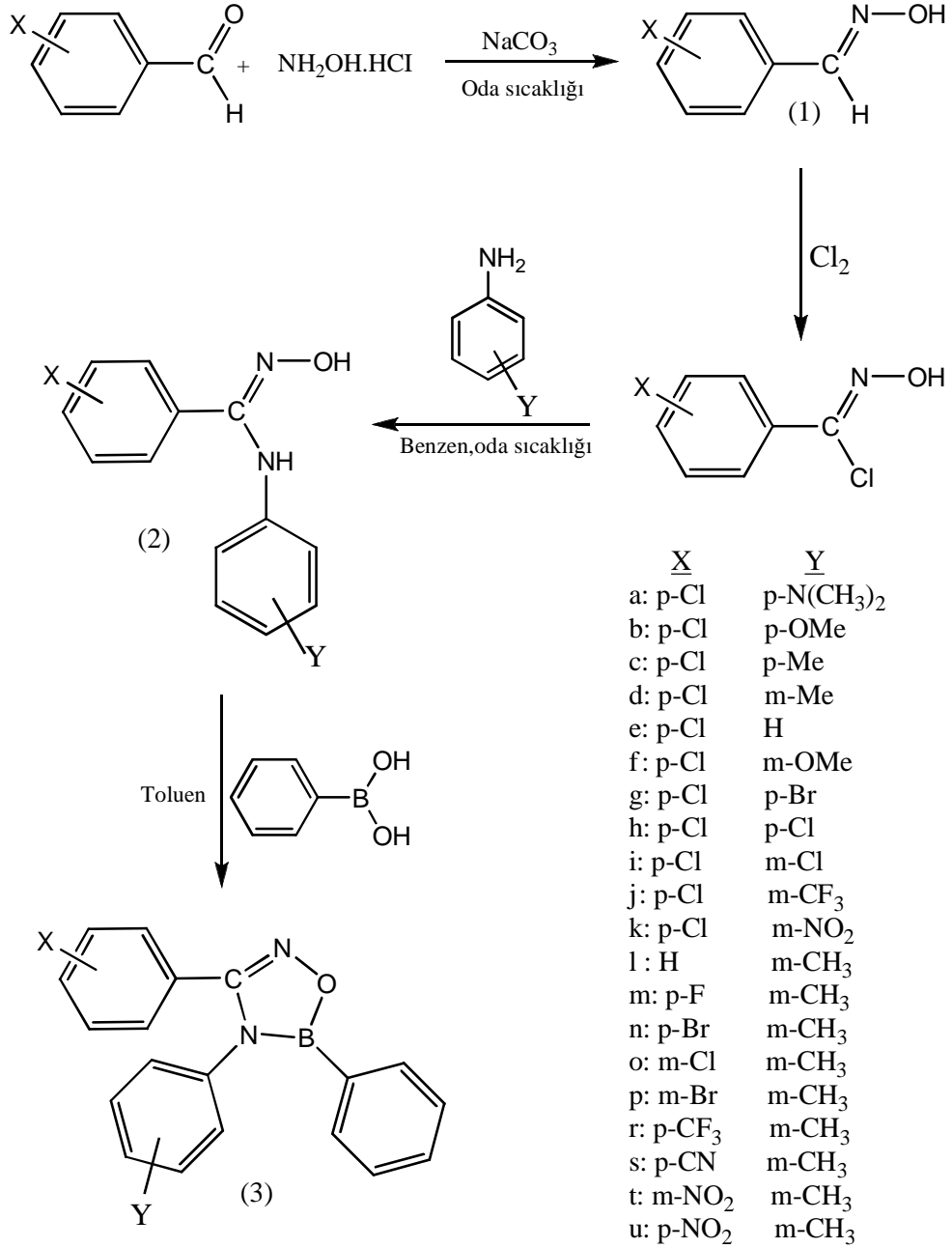
Erime noktası : 190-192°C

IR (ATR), ν (cm^{-1}): 1598.66 (C=N), 1340.20 (B-N), 1122.89 (B-O). (Sayfa 151, Şekil B81)

^1H NMR (CDCl_3), δ (ppm): 8.13 (d, aromatik, 2H); 7.57-7.53 (m, aromatik, 4H); 7.46-7.41 (t, aromatik, 1H); 7.33-7.21 (m, aromatik, 4H); 6.98 (d, aromatik, 2H); 21.571 (s, 3H, CH_3). (Sayfa 152, Şekil B82)

^{13}C NMR (CDCl_3), δ (ppm): 159.237 (C=N); 148.864, 140.437, 136.791, 134.413, 132.637, 131.518, 130.194, 129.972, 129.564, 128.369, 128.338, 124.948, 123.760 (Aromatik karbonlar); 21.571 (CH_3). (Sayfa 152, Şekil B83)

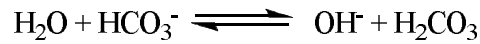
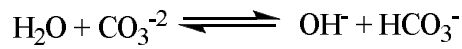
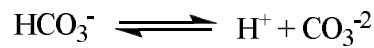
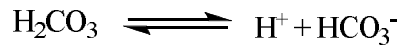
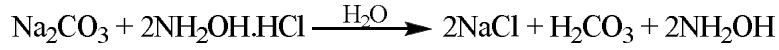
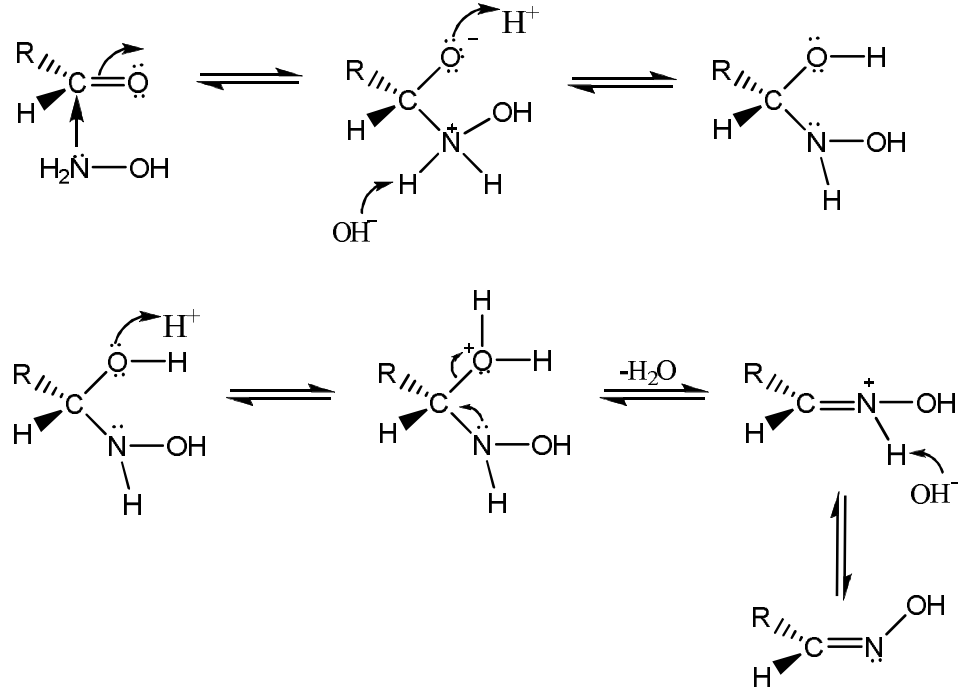
BÖLÜM 5. SONUÇLAR VE ÖNERİLER



Şekil 5.1: Sübstitüe benzaldehit oksim (1) , sübstitüe benzamid oksim (2) ve 3,4,5-trisübstitüe-4,5-dihidro-1,2,4,5-oksadiazaborol (3) bileşiklerinin elde ediliş şeması

Biz çalışmamızda 3,4,5-trisübstitüe-4,5-dihidro-1,2,4,5-oksadiazaborol bileşiklerini sentezledik (Şekil 5.1). Sentezler için önce sübstitüe benzaldehitler hidroksilamin

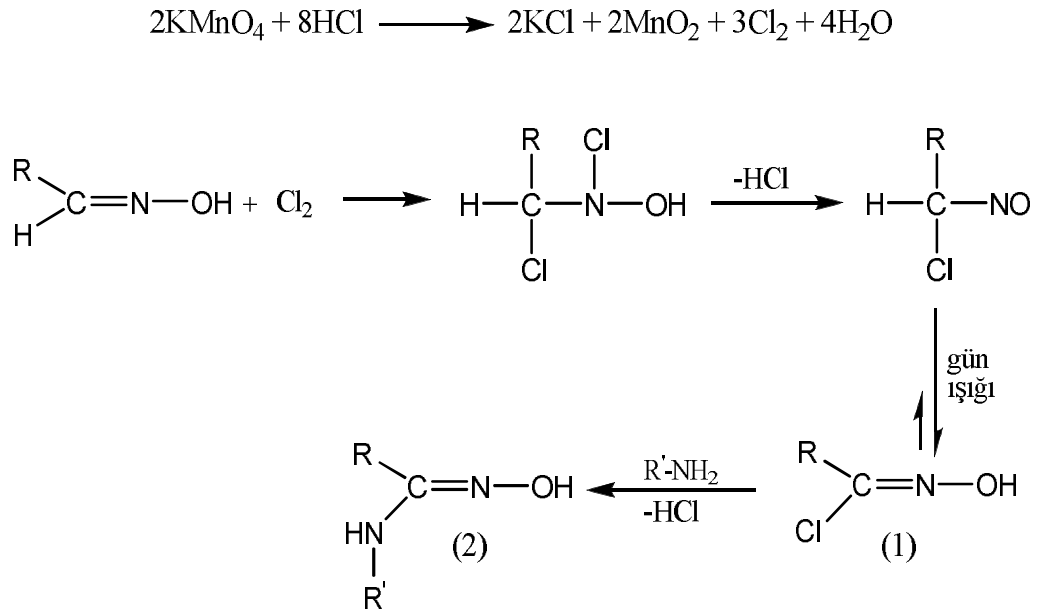
hidroklorürle reaksiyona sokularak sübtitüe benzaldehit oksimler (1a-k) yani p-klorobenzaldehit oksim elde edildi. Bu reaksiyonun mekanizması Şekil 5.2' de verilmiştir. Elde edilen p-klorobenzaldehit oksimler etil asetat-petrol eteri karışımında kristallendirildi.



Şekil 5.2: Sübtitüe benzaldehitten yola çıkarak hidroksilamin hidroklorür varlığında sübtitüe benzaldehit oksim elde etme mekanizması

p-Klorobenzaldehit oksim bileşikleri kloroform içerisinde, buz banyosunda soğutularak klorlama işlemi yapıldı. p-Klorobenzaldehit oksim bileşiklerinden klor gazı geçirilmesi ile kloronitroso bileşiği üzerinden oluşan sübtitüe benzhidroksamik asit klorürün, sübtitüe anilinler ile reaksiyonu sonucunda N-(sübtitüefenil)-p-klorobenzamid oksimler (2a-k) elde edildi.

Flaş kolon kromatografisi kullanılarak saflaştırılan N-(süstitüefenil)-p-klorobenzamid oksimlerden (2a-k) sadece N-(m-metoksifenil)-p-klorobenzamid oksim etanolde kristallendirildi. Diğer N-(süstitüefenil)-p-klorobenzamid oksimler etil asetat-petrol eteri karışımında kristallendirildi. Süstitüe benzhidroksamik asit klorürlerin (1) ve süstitüe benzamid oksimlerin (2) eldelerinin reaksiyon şeması Şekil 5.3' de verilmiştir.



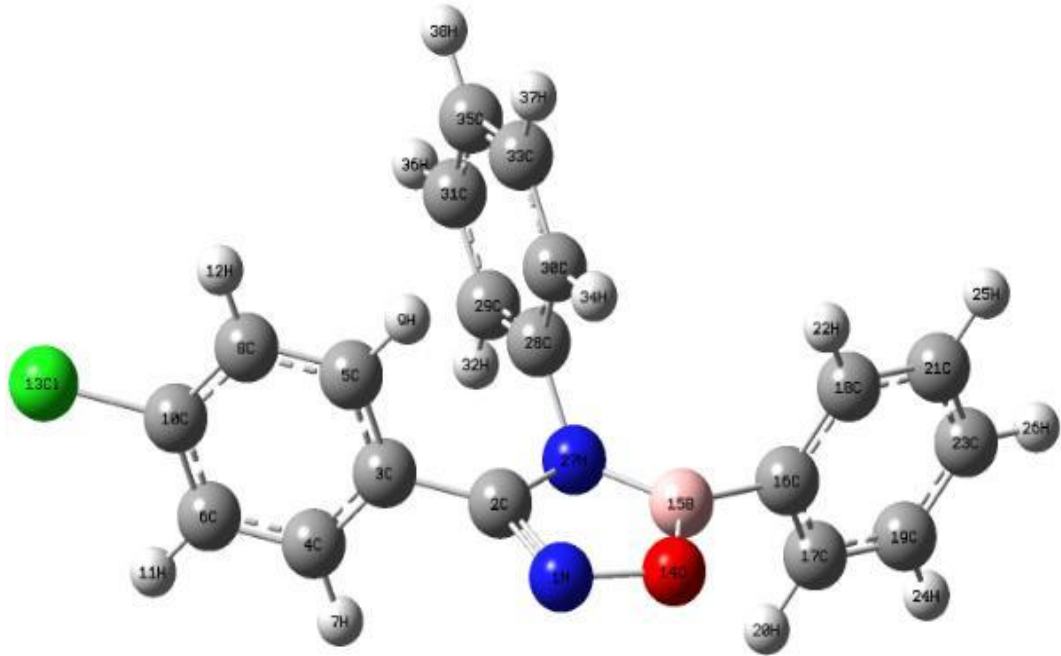
Şekil 5.3: Süstitüe benzamid oksimlerin eldesi

Çalışmamızda kullandığımız N-(m-tolil)-süstitübenzamid oksimlerin (2l-u) sentez aşamaları literatürde yer almaktadır [40].

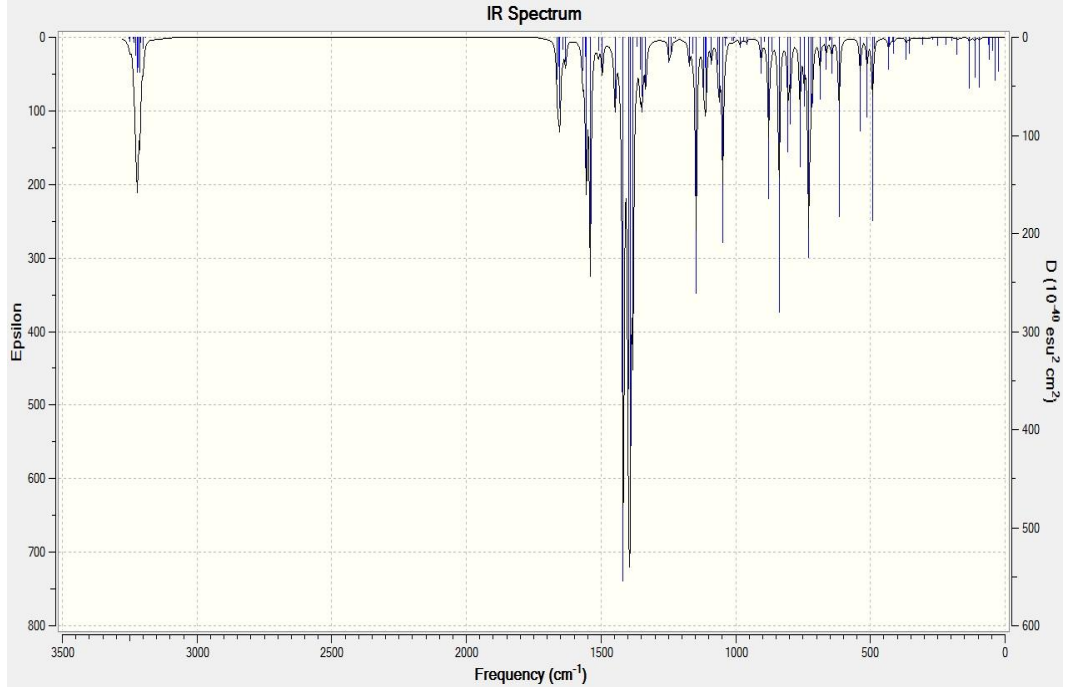
Süstitüe benzamid oksimlerin (2a-u), toluen içerisinde fenil boronik asit ile reaksiyonu 3,4-(disüstitüefenil)-5-fenil-4,5-dihidro-1,2,4,5-oksadiazaborol (3a-u) bileşiklerini verdi. Bu bileşiklerden 3-(p-klorofenil)-4-(p-klorofenil)-5-fenil-4,5-dihidro-1,2,4,5-oksadiazaborol dietil eterde, 3-(fenil)-4-(m-tolil)- ve 3-(p-bromofenil)-4-(m-tolil)-5-fenil-4,5-dihidro-1,2,4,5-oksadiazaborol bileşikleri petrol eterinde kristallendirildi. Diğer oksadiazaborol bileşikleri ise etil asetat-petrol eteri karışımında kristallendirildi.

Sentezlenen oksadiazaborol bileşiklerinden; 3-(p-klorofenil)-4,5-difenil-4,5-dihidro-1,2,4,5-oksadiazaborol (3e) bileşiğinin moleküler yapısı ile ilgili ayrıntılı teorik hesaplamalar yapıldı. Bu bileşiğin bağ uzunluğu, dihedral açıları, bağ açıları hesaplandı. Ayrıca deneysel ve teorik IR dalga sayıları belirlenip korelasyonları incelendi.

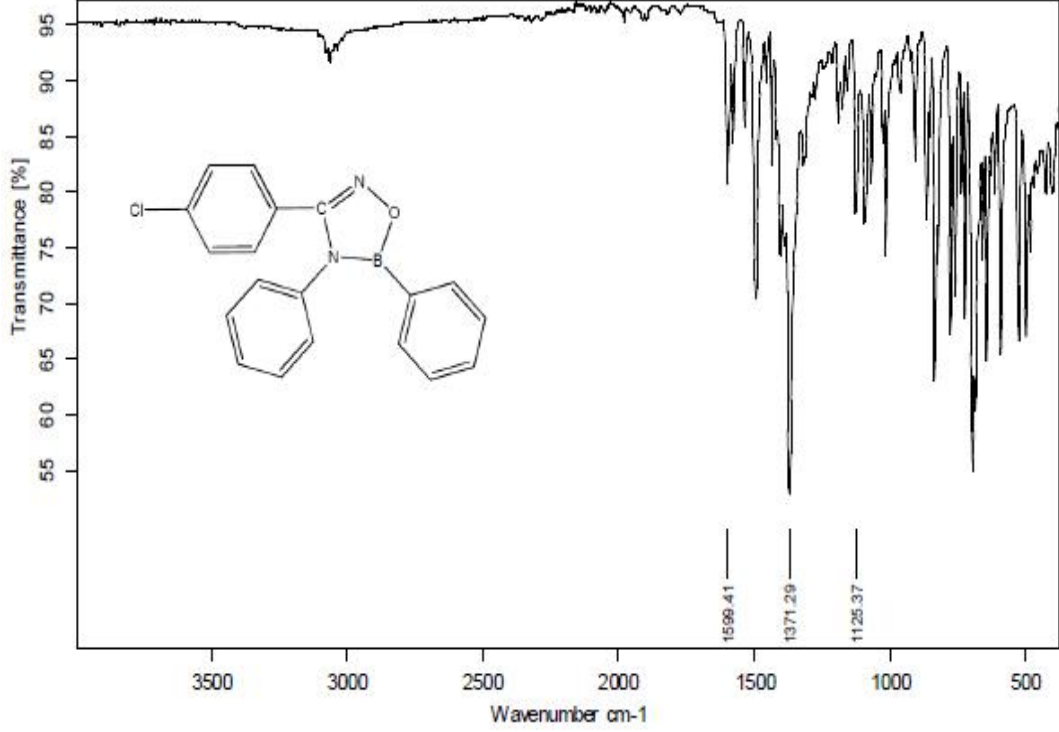
3e bileşiğinin, teorik IR gerilme dalga sayıları, DFT (B3LYP/6-31G) metodu ile minimum enerjili konformasyonu esas alınarak hesaplandı (Şekil 5.4). Elde edilen deneysel ve teorik dalgasayıları $1600-400\text{ cm}^{-1}$ aralığında incelendi ve uygun titreşimler belirtilerek Tablo 5.1 oluşturuldu. Tablo 5.1’ de görülen, Halka-1, oksadiazaborol halkasını; Halka-2, bor’a bağlı fenil halkasını; Halka-3, azota bağlı fenil halkasını; Halka-4 ise p-klorofenil halkasını belirtmektedir. Ayrıca teorik IR dalga sayıları 0.96 ile çarpılarak yeniden düzenlenmiştir [41] . Molekülün IR spektrumunda 1371.29 da görülen kuvvetli ve keskin pikin B-N bağına ait olduğu belirlenmiştir. Teorik hesaplamalarda bu bantın değerinin 1361.01 de yer aldığı ve B-N titreşiminin $\delta(\text{CH})$ titreşimiyle birlikte geldiği görülmüştür.



Şekil 5.4: 3-(p-klorofenil)-4,5-difenil-4,5-dihidro-1,2,4,5-oksadiazaborol bileşiğinin DFT (B3LYP/6-31G) metodu ile hesaplanan minimum enerjili konformasyonu



Şekil 5.5: 3-(p-klorofenil)-4,5-difenil-4,5-dihidro-1,2,4,5-oksadiazaborol (3e) bileşiğinin DFT (B3LYP/6-31G) metodu ile hesaplanan teorik IR spektrumu



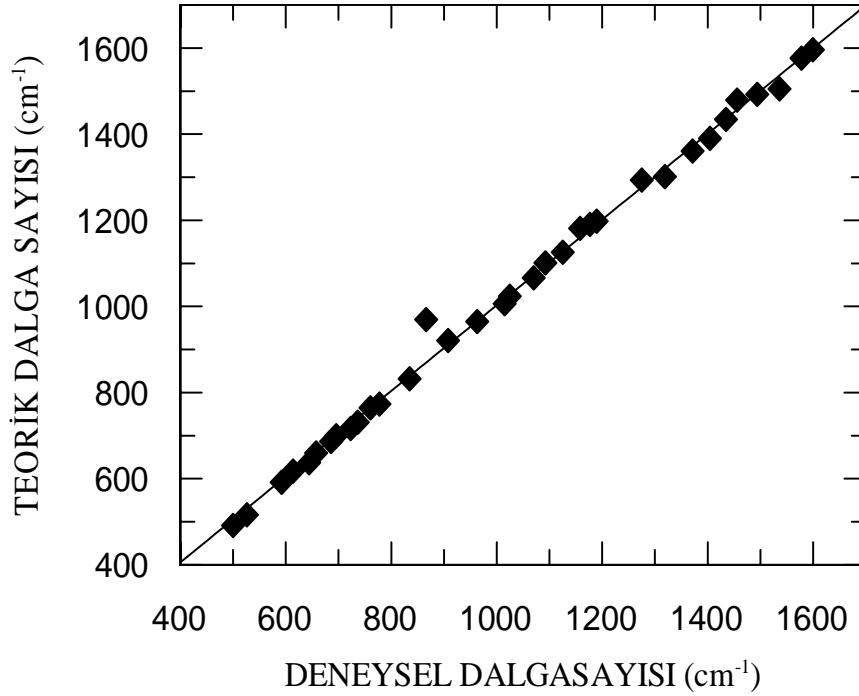
Şekil 5.6: 3-(p-klorofenil)-4,5-difenil-4,5-dihidro-1,2,4,5-oksadiazaborol (3e) bileşiğinin deneysel IR spektrumu

Tablo 5.1: 3-(p-klorofenil)-4,5-difenil-4,5-dihidro-1,2,4,5-oksadiazaborol bileşığının deneysel ve teorik IR dalga sayıları (cm⁻¹)

Titreşim Türü	IR ν_{Teorik}	IR ν_{Deneyel}
$\nu(\text{N}_1\text{C}_2)$, $\nu(\text{Halka 4})$	1595.54	1599.41 z
$\nu(\text{Halka 3})$, $\delta(\text{CH})_{\text{Halka 3}}$	1576.39	1577.69 z
$\nu(\text{C}_2\text{N}_1\text{C}_3)$, $s(\text{CH})_{\text{Halka 4}}$, $\nu(\text{Halka 4})$	1505.09	1536.19 z
$\nu(\text{C}_{28}\text{N}_{27})$, $s(\text{CH})_{\text{Halka 3}}$, $\nu(\text{Halka 3})$	1492.28	1493.93 o
$\nu(\text{C}_2\text{N}_1)$, $s(\text{CH})_{\text{Halka 4}}$	1478.69	1455.66 çz
$\nu(\text{Halka 2})$, $\rho(\text{CH})_{\text{Halka 2}}$	1434.49	1434.75 z
$\nu(\text{Halka 4})$, $s(\text{Halka 4})$	1390.24	1404.46 o
$\nu(\text{N}_{27}\text{B})$, $\delta(\text{CH})_{\text{Halka 2,3,4}}$	1361.01	1371.29 k
$\delta(\text{CH})_{\text{Halka 1}}$, $\delta(\text{CH})_{\text{Halka 2}}$, $\delta(\text{CH})_{\text{Halka 3}}$	1336.87	-
$\nu(\text{Halka 4})$, $\nu(\text{Halka 3})$, $\delta(\text{CH})_{\text{Halka 3}}$	1301.16	1318.62 çz
İskelet	1293.56	1274.89 çz
$s(\text{CH})_{\text{Halka 2}}$	1197.85	1189.66 çz
$s(\text{CH})_{\text{Halka 4}}$	1190.56	1176.84 z
$s(\text{CH})_{\text{Halka 3}}$	1181.27	1158.10 çz
$\nu(\text{BO})$	1125.84	1125.37 z
$\nu(\text{C}_2\text{N}_{27}\text{B})$, $\delta(\text{CH})_{\text{Halka 2,3,4}}$	1101.21	1092.33 z
$\nu(\text{C}_{10}\text{Cl})$, $s(\text{CH})_{\text{Halka 4}}$	1066.55	1069.94 z
$\delta(\text{CH})_{\text{Halka 2}}$, $\delta(\text{CH})_{\text{Halka 3}}$	1023.80	1024.98 çz
$\nu(\text{Halka 4})$, $\delta(\text{CH})_{\text{Halka 4}}$	1006.30	1015.23 o
$\tau(\text{CH})_{\text{Halka 3}}$	964.72	962.97 çz
$\nu(\text{C}_2\text{N}_{27}\text{B})$, $\rho(\text{CH})_{\text{Halka 3}}$, $\nu(\text{Halka 1})$	943.97	-
$\omega(\text{C}_{30}\text{H}$, $\text{C}_{29}\text{H})_{\text{Halka 3}}$, $\tau(\text{C}_{35}\text{H})$	920.88	907.60 z
$\nu(\text{Halka 1})$, $\omega(\text{CH})_{\text{Halka 4}}$, $\gamma(\text{Halka 3})$	969.65	865.89 o
$\tau(\text{CH})_{\text{Halka 4}}$	832.07	834.92 k
$\nu(\text{N}_1\text{O})$, $\omega(\text{CH})_{\text{Halka 4}}$, $\gamma(\text{Halka 3})$	805.59	-
$\omega(\text{CH})_{\text{Halka 3}}$	773.53	777.79 k
$\omega(\text{CH})_{\text{Halka 2}}$	764.55	760.60 o
$\gamma(\text{CH})_{\text{Halka 4}}$	731.16	736.13 o
$\nu(\text{C}_{10}\text{Cl})$, $\nu(\text{N}_1\text{O})$, $\delta(\text{Halka 4})$, $\gamma(\text{Halka 3})$	716.54	723.04 o
$\omega(\text{CH})_{\text{Halka 3}}$	699.55	695.51 k
$\nu(\text{Halka 1})$, $\gamma(\text{Halka 3})$, $\gamma(\text{Halka 2})$	686.21	685.62 k
$\nu(\text{Halka 1})$, $\gamma(\text{Halka 3})$, $\delta(\text{Halka 2})$	659.85	657.37 o
$\delta(\text{Halka 4})$	637.07	644.14 k
$\gamma(\text{Halka 1})$	617.57	613.69 z
$\omega(\text{CH})_{\text{Halka 3}}$	591.91	591.87 k
$\omega(\text{CH})_{\text{Halka 4}}$	516.43	526.43 o
$\gamma(\text{Halka 3})$	491.79	499.83 o

Tablo 5.1’de; ν , gerilme ; δ , düzlem içi eğilme; s, makaslama; ρ , sallanma; γ , düzlem dışı eğilme; ω , dalgalanma; τ , burulma titreşimidir. Ayrıca; k, kuvvetli; o, orta; z, zayıf ; çz ise çok zayıf anlamında kullanılmıştır.

Hesaplanan titreşim dalga sayıları deneysel olarak gözlenen değerlerle karşılaştırıldığında, korelasyon katsayısı 0.9981 bulunmuş ve doğrusal bir ilişki gösterdiği belirlenmiştir (Şekil 5.7). Bu değer deneysel ve teorik sonuçların birbirleriyle ne kadar uyumlu olduğunun bir kanıtıdır.



Şekil 5.7: 3-(p-klorofenil)-4,5-difenil-4,5-dihidro-1,2,4,5-oksadiazaborol bileşiğinin teorik IR dalga sayıları ile deneysel IR dalga sayıları arasındaki korelasyon grafiği

Tablo 5.2: 3-(p-klorofenil)-4,5-difenil-4,5-dihidro-1,2,4,5-oksadiazaborol bileşiğinin teorik olarak hesaplanan bağ uzunlukları, bağ açıları ve dihedral açıları

Atomlar	Bağ uzunluğu(Å)	Atomlar	Bağ Açısı (°)	Atomlar	Dihedral Açı (°)
N(1)-O(14)	1.469	N(1)-O(14)-B(15)	109.69	N(1)-O(14)-B(15)-N(27)	0.13
O(14)-B(15)	1.406	O(14)-B(15)-N(27)	105.15	C(2)-O(14)-B(15)-N(27)	0.25
B(15)-N(27)	1.451	C(2)-B(15)-N(27)	106.39	N(1)-C(2)-B(15)-N(27)	-0.61
N(1)-C(2)	1.318	N(1)-C(2)-N(27)	113.55	N(1)-C(2)-O(14)-N(27)	0.68
N(27)-C(2)	1.407	N(1)-C(2)-O(14)	105.20	N(1)-C(2)-O(14)-B(15)	-0.49
N(27)-C(28)	1.438	O(14)-B(15)-C(16)	121.48	N(1)-O(14)-B(15)-C(16)	179.20
C(2)-C(3)	1.473	B(15)-C(16)-N(27)	133.35	O(14)-B(15)-C(16)-C(18)	15.86
B(15)-C(16)	1.544	C(2)-C(3)-N(27)	126.99	O(14)-B(15)-C(16)-C(17)	-162.75
		N(1)-C(2)-C(3)	119.44	C(2)-B(15)-C(16)-N(27)	-178.65
		C(2)-N(27)-C(28)	125.21	B(15)-C(16)-C(18)-N(27)	-165.37
		B(15)-N(27)-C(28)	128.31	B(15)-C(16)-C(17)-N(27)	16.01
		B(15)-C(16)-C(18)	118.25	O(14)-B(15)-N(27)-C(28)	176.78
		B(15)-C(16)-C(17)	123.80	B(15)-N(27)-C(28)-C(29)	69.41
		N(27)-C(28)-C(29)	119.52	B(15)-N(27)-C(28)-C(30)	-109.56
		N(27)-C(28)-C(30)	120.39	C(2)-C(3)-B(15)-N(27)	179.73
				C(2)-C(3)-C(4)-N(27)	36.13
				C(2)-C(3)-C(5)-N(27)	-146.74
				N(1)-C(2)-C(3)-O(14)	-179.64
				N(1)-C(2)-C(3)-C(5)	33.63
				N(1)-C(2)-C(3)-C(4)	-143.49
				N(1)-C(2)-N(27)-C(28)	-177.28
				C(2)-N(27)-C(28)-C(29)	-114.67
				C(2)-N(27)-C(28)-C(30)	66.35

3e bileşiğinin geometrik parametreleri incelendiğinde (Tablo 5.2) ise en uzun bağı B(15)-C(16) atomları arasında olduğu ve en geniş bağ açısının B(15)-C(16)-N(27) atomları arasında olduğu belirlendi. Oksadiazaborol halkasında ise en uzun bağı N(1)-O(14) bağı olduğu görüldü.

Sentezlenen 3-(p-klorofenil)-4-(süstitüe)-5-fenil-4,5-dihidro-1,2,4,5-oksadiazaborol (3a-k) ve 3-(süstitüe)-4-(m-tolil)-5-fenil-4,5-dihidro-1,2,4,5-oksadiazaborol (3d, 3l-u) bileşiklerinin heterohalkasında bulunan C=N, B-O ve B-N bağlarının IR titreşim dalga sayılarına süstitüentlerin etkisi incelendi. Yapılan hesaplamalarda kullanılan süstitüentlerin polar süstitüent sabitleri Tablo 5.3' de verilmiştir [25].

Tablo 5.3: Bazı sübstitüentlere ait polar sübstitüent sabitleri; σ , σ^+ ve σ^-

Sübstitüent	σ	σ^+	σ^-
p-N(Me) ₂	-0.83	-1.7	-0.12
p-OMe	-0.27	-0.78	-0.26
p-Me	-0.17	-0.31	-0.17
m-Me	-0.7	-	-
H	0.0	0.0	0.0
p-F	0.06	-0.07	-0.03
m-OMe	0.12	-	-
p-Br	0.23	0.15	0.25
p-Cl	0.23	0.11	0.19
m-Cl	0.37	-	-
m-Br	0.39	-	-
m-CF ₃	0.43	-	-
p-CF ₃	0.54	0.61	0.65
p-CN	0.66	0.66	1.00
m-NO ₂	0.71	-	-
p-NO ₂	0.78	0.79	1.27

3-(p-klorofenil)-4-(sübstitüe)-5-fenil-4,5-dihidro-1,2,4,5-oksadiazaborol (3a-k) bileşiklerinin C=N, B-O ve B-N bağlarına ait deneysel ve teorik titreşim dalga sayıları sırasıyla Tablo 5.4 ve Tablo 5.5' de verilmiştir. C=N bağı için teorik IR titreşim dalga sayıları DFT (B3LYP/3-21G) metodu ile hesaplanmıştır. Elde edilen teorik IR titreşim dalga sayıları Tablo 5.4' de verilmiştir.

Tablo 5.4: 3-(p-klorofenil)-4-(sübstitüe)-5-fenil-4,5-dihidro-1,2,4,5-oksadiazaborol (3a-k) bileşiklerinde C=N grubuna ait IR titreşim dalga sayıları (cm⁻¹)

Bileşik	X	$\nu_{(C=N)} \text{ (cm}^{-1}\text{)}$	
		Deneysel	Teorik
3a	p-N(Me) ₂	1601.57	1606.61
3b	p-OMe	1599.65	1606.00
3c	p-Me	1599.00	1606.32
3d	m-Me	1599.65	1606.22
3e	H	1599.41	1606.14
3f	m-OMe	1601.26	1606.09
3g	p-Br	1598.45	1605.92
3h	p-Cl	1597.69	1605.48
3i	m-Cl	1599.04	1605.84
3j	m-CF ₃	1598.50	1605.81
3k	m-NO ₂	1599.41	1606.09

B-O ve B-N bağları için ise teorik IR titreşim dalga sayıları, DFT (B3LYP/6-31G) metodu ile hesaplanmıştır (Tablo 5.5). Ancak, bu metodla 3b (X: p-OMe) ve 3f (X: m-OMe) bileşikleri için teorik IR titreşim dalga sayıları elde edilememiştir.

Tablo 5.5: 3-(p-klorofenil)-4-(süstitüe)-5-fenil-4,5-dihidro-1,2,4,5-oksadiazaborol (3a-k) bileşiklerinin B-O ve B-N gruplarına ait, deneysel ve teorik IR titreşim dalga sayıları (cm^{-1})

Bileşik	X	$\nu_{\text{(B-O)}} (\text{cm}^{-1})$		$\nu_{\text{(B-N)}} (\text{cm}^{-1})$	
		Deneysel	Teorik	Deneysel	Teorik
3a	p-N(Me) ₂	1126.29	1174.68	1371.06	1425.17
3b	p-OMe	1124.28	-	1369.56	-
3c	p-Me	1124.62	1172.53	1368.05	1418.63
3d	m-Me	1124.03	1169.83	1369.69	1416.43
3e	H	1125.37	1172.75	1371.29	1417.72
3f	m-OMe	1123.69	-	1367.70	-
3g	p-Br	1123.06	1172.57	1367.45	1416.60
3h	p-Cl	1122.83	1172.47	1368.57	1416.46
3i	m-Cl	1124.00	1173.90	1367.66	1416.46
3j	m-CF ₃	1119.35	1167.76	1368.98	1416.42
3k	m-NO ₂	1122.28	1177.42	1368.36	1415.56

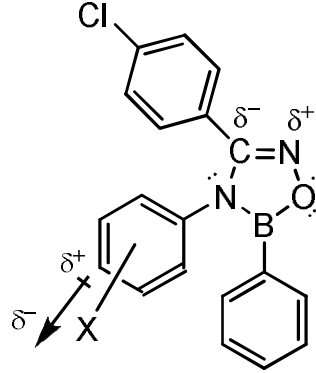
3a-k serisinde C=N, B-O ve B-N bağları için teorik olarak hesaplanan titreşim dalga sayıları deneysel olarak gözlenen değerlerle karşılaştırılmıştır. C=N bağı için korelasyon katsayısı 0.7666; B-O bağı için korelasyon katsayısı 0.8023 (3k hariç); B-N bağı için korelasyon katsayısı 0.7295 (3e hariç) bulunmuştur (Tablo 5.6). Sonuç olarak, deneysel ve teorik sonuçların birbirleriyle uyumlu olduğu belirlenmiştir.

Tablo 5.6: 3-(p-klorofenil)-4-(süstitüe)-5-fenil-4,5-dihidro-1,2,4,5-oksadiazaborol (3a-k) bileşiklerinde C=N, B-O ve B-N gruplarına ait deneysel IR titreşim dalga sayılarının (cm^{-1}) teorik IR titreşim dalga sayıları (cm^{-1}) ile korelasyonlarının sonuçları

Bağ	r	ρ	q	n
C=N	0.7666	$0,1970 \pm 0,0550$	$1290,9669 \pm 87,9671$	11
B-O	0,8023	$0,8556 \pm 0,2599$	$210,6036 \pm 292,0376$	8
B-N	0.7295	$1,9304 \pm 0,7390$	$-1224,4861 \pm 1011,4948$	8

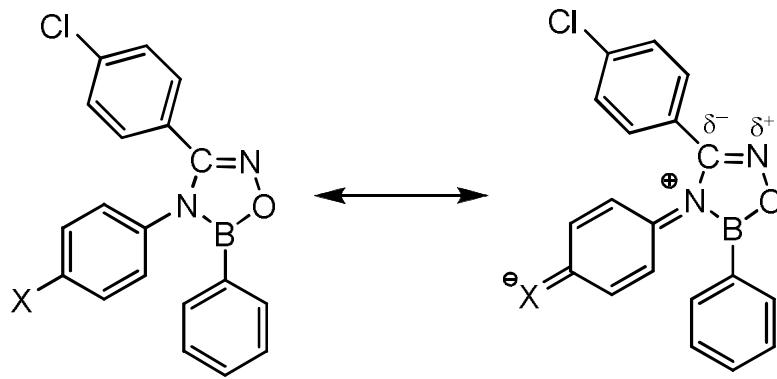
C=N bağı için IR titreşim frekansları incelendiğinde (Tablo 5.4), dalga sayılarının, elektron çekici süstitüentler ile azaldığı, fakat elektron salıcı süstitüentler ile arttığı görülmektedir. Bu sonuç ters indüktif etki (reverse inductive effect) ile açıklanabilir [42-45]. Ters indüktif etki, süstitüentlerin polarlığının C=N bağını uzaysal yolla ters

yönde polarlaştırmasıdır. Elektron çekici sübstitüentler varlığında, sübstitüentlerin elektron çekmesiyle oluşan polarlaşma (sübstitüent dipolü), C=N bağındaki π elektronlarının polarizasyonunu uzaysal yolla ters yöne çevirmektedir (lokalize polarizasyon) [32, 46-49]. Bu ters polarlaşma π bağı zayıflatacağından elektron çekici sübstitüentlerde titreşim dalga sayısı azalacaktır (Şekil 5.8).



Şekil 5.8: Sübstitüent üzerindeki polarlaşma ile oluşan dipolün C=N π bağı polarizasyonunu ters yöne çevirmesi (lokalize polarizasyon)

C=N bağı π elektronlarının polarizasyonun ters yöne çevrilmesi sübstitüentin rezonans yolla elektronları çekmesi durumunda da gözlemlenebilir. Ters indüktif etkinin, sübstitüentlerin rezonans yolla elektronları çekmesi ile meydana gelmesi alan iletimli rezonans-polar etki olarak açıklanır [34,46,49,50]. Sübstitüentin rezonans yolla elektronları çekmesi durumunda, azot üzerinde oluşan pozitif yük, yine C=N bağındaki π elektronlarının polarizasyonunu uzaysal yolla ters yöne çevirmektedir (Şekil 5.9). Bu ters polarlaşma π bağı zayıflatacağından elektron çekici sübstitüentlerde titreşim dalga sayısı azalacaktır.



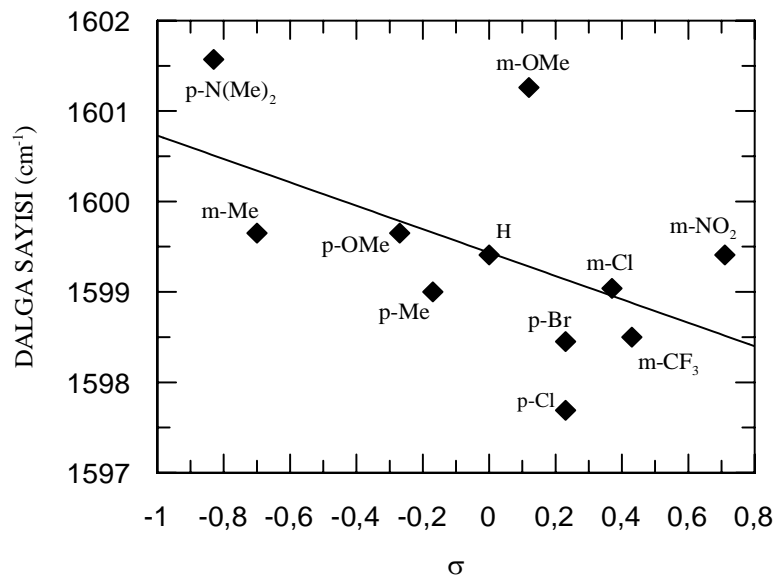
Şekil 5.9: Sübstitüentin rezonans yolla elektron çekmesi sonucu C=N π bağı polarizasyonunun ters yöne çevrilmesi (alan iletimli rezonans-polar etki)

Sonuç olarak hem süstitüentte oluşan lokalize polarlaşmanın uzaysal çekimi hem de alan iletimli rezonans-polar etki, C=N bağındaki karbon atomu üzerinde bulunan elektron yoğunluğunu arttırmakta ve buna bağlı olarak π bağının kuvvetini azaltmaktadır. π bağının kuvveti azaldıkça gerilme titreşimi sırasında soğurulan enerji azalmakta ve dolayısıyla dalga sayısı azalmaktadır. Elektron salıcı süstitüentler söz konusu olduğunda ise bunun tam tersi bir durum gözlenmektedir.

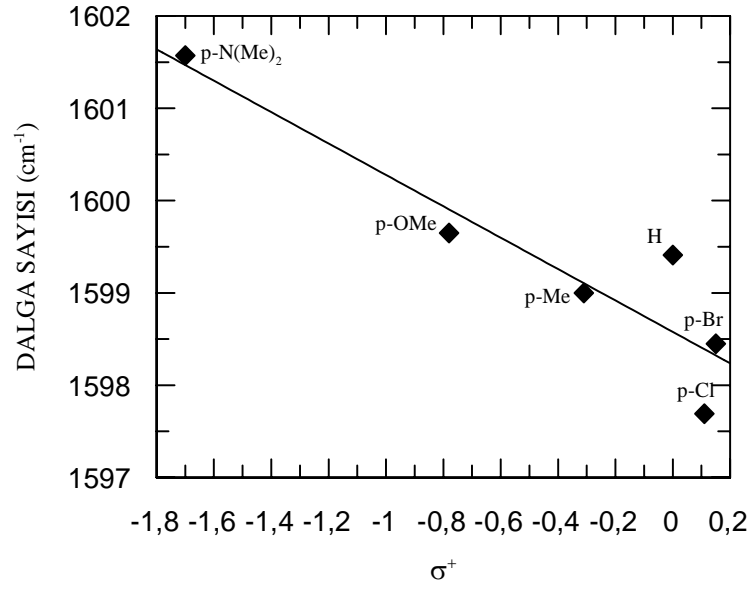
C=N grubuna ait IR titreşim dalga sayıları ile polar süstitüent sabitleri; σ , σ^+ ve σ^- (Tablo 5.3) arasındaki doğrusal ilişkiler incelenmiştir ve elde edilen sonuçlarda, C=N grubuna ait titreşim dalga sayılarının σ^+ sabiti ile daha iyi korelasyon verdiği görülmüştür (Tablo 5.7). C=N grubuna ait IR titreşim dalga sayıları ile polar süstitüent sabitlerinin korelasyon grafikleri sırasıyla Şekil 5.10, Şekil 5.11 ve Şekil 5.12' da verilmiştir.

Tablo 5.7: C=N grubuna ait IR titreşim dalga sayılarının σ , σ^+ ve σ^- polar süstitüent sabitleri ile korelasyonlarının sonuçları

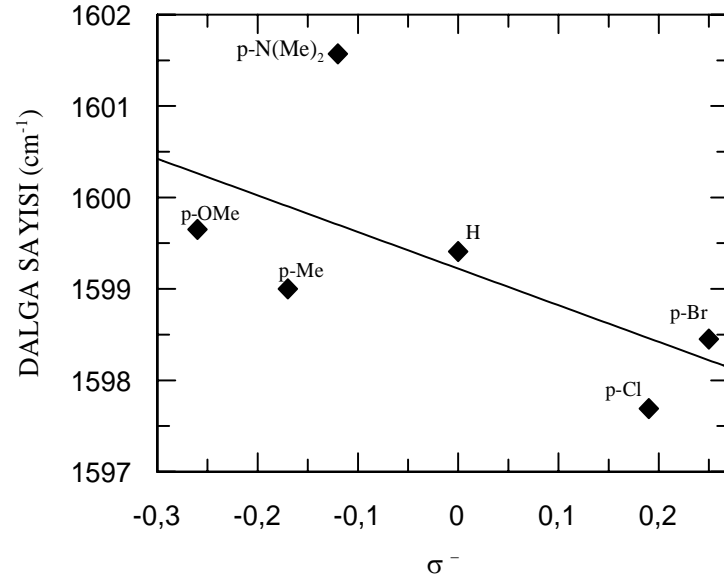
Sabit	r	ρ	q	n
σ	-0.531	-1.2940 ± 0.6883	$1599,435 \pm 0,3097$	11
σ^+	-0.9231	$-1,7001 \pm 0,3542$	$1598,5781 \pm 0,2755$	6
σ^-	-0.6191	$-4,0068 \pm 42,5415$	$1599,2215 \pm 0,4749$	6



Şekil 5.10: 3-(p-klorofenil)-4-(süstitüe)-5-fenil-4,5-dihidro-1,2,4,5-oksadiazaborol bileşiklerinin C=N gruplarının IR titreşim dalga sayılarının σ süstitüent sabitleri ile korelasyon grafiği



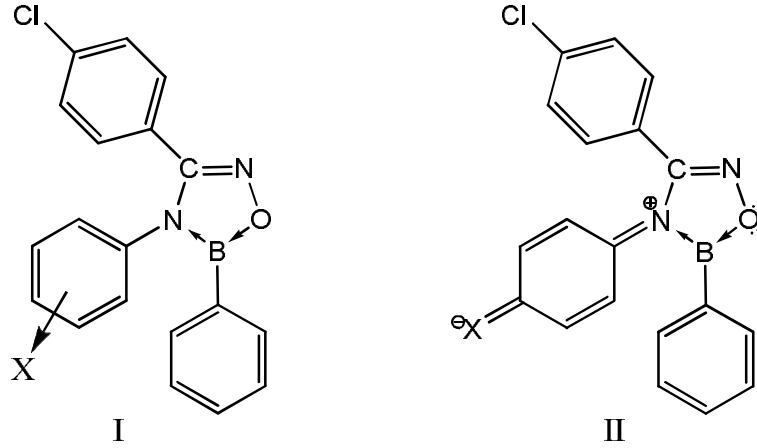
Şekil 5.11: 3-(p-klorofenil)-4-(süstitüe)-5-fenil-4,5-dihidro-1,2,4,5-oksadiazaborol bileşiklerinin C=N gruplarının IR titreşim dalga sayılarının σ^+ süstitüent sabitleri ile korelasyon grafiği



Şekil 5.12: 3-(p-klorofenil)-4-(süstitüe)-5-fenil-4,5-dihidro-1,2,4,5-oksadiazaborol bileşiklerinin C=N grubuna ait IR titreşim dalga sayılarının σ^- süstitüent sabitleri ile korelasyon grafiği

3a-k serisinde B-O ve B-N bağları için IR titreşim frekansları incelendiğinde (Tablo 5.5) dalga sayılarının, yine elektron çekici süstitüentler ile azaldığı, elektron salıcı süstitüentler ile arttığı görülmektedir. Elektron çekici süstitüentler varlığında indüktif yolla, σ bağları boyunca elektron çekildiğinden bu bağların polarlaştığını görmekteyiz (Şekil 5.13, I). Bağlardaki bu polarlaşma sonucunda B-O ve B-N

bağlarının frekanslarında düşük dalga sayına kaymalar gözlenmektedir. Sübstitüentin elektron çekmesi ile oluşan rezonans yapı sonucunda ise sübstitüe fenil halkasına bağlı azot pozitif yüklenir. Rezonans yapıyla pozitif yüklenen azot B-O ve B-N bağlarının polarlaşmasına neden olur (Şekil 5.13, II). Sonuç olarak bu bağların frekansları düşük dalga sayısına kayar.

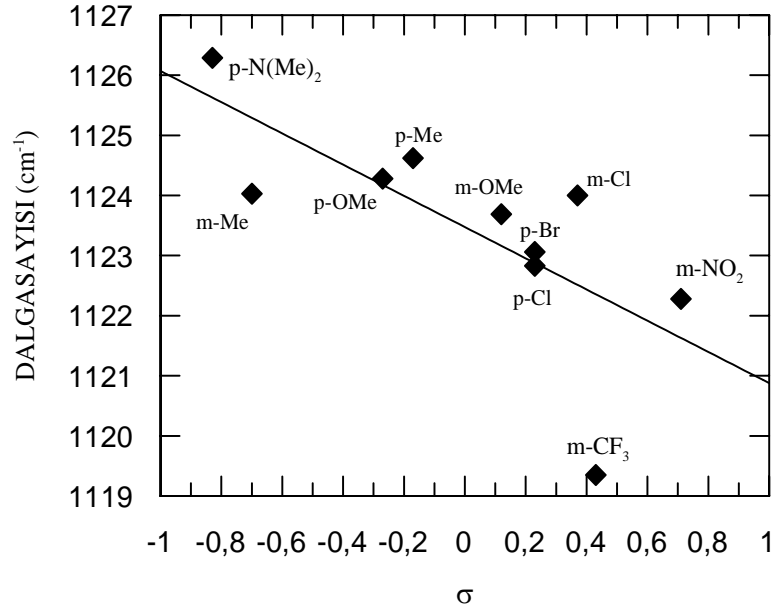


Şekil 5.13: Sübstitüentin indüktif (I) ve rezonans (II) yolla elektron çekmesi sonucu B-O ve B-N bağlarında oluşan polarlaşma

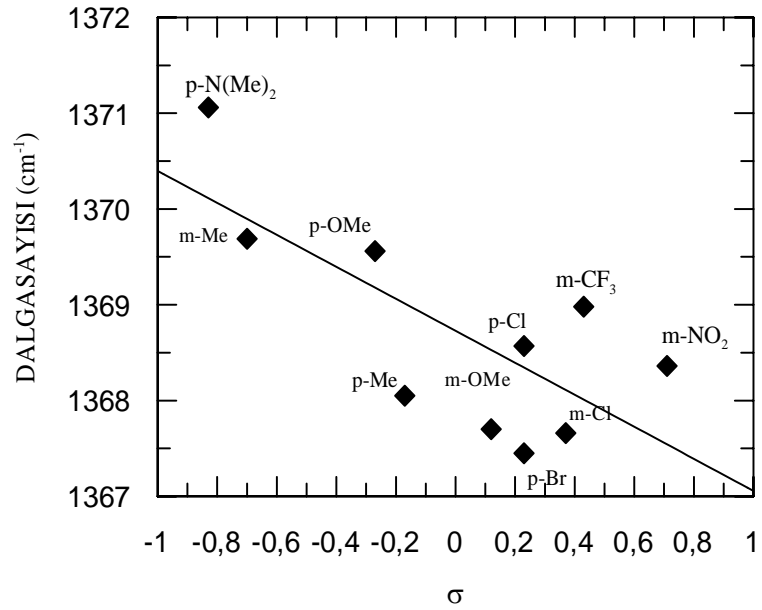
B-O ve B-N bağlarına ait IR titreşim dalga sayıları ile polar sübstitüent sabitleri; σ , σ^+ ve σ^- arasındaki doğrusal ilişkiler incelenmiştir. Elde edilen sonuçlarda, B-O ve B-N bağlarının IR titreşim dalga sayılarının, σ sabitleri ile anlamlı korelasyonlar verdiği belirlenmiştir. Ayrıca her iki bağ içinde en iyi korelasyonun, σ^+ sabiti ile edildiği görülmüştür (Tablo 5.8). B-O ve B-N bağlarına ait IR titreşim dalga sayıları ile polar sübstitüent sabitlerinin korelasyon grafikleri sırasıyla Şekil 5.14, 5.15, 5.16, 5.17, 5.18, 5.19' de verilmiştir.

Tablo 5.8: B-O ve B-N gruplarına ait IR titreşim dalga sayılarının σ , σ^+ ve σ^- polar sübstitüent sabitleri ile korelasyonlarının sonuçları (3e bileşiği korelasyonlara dahil edilmemiştir)

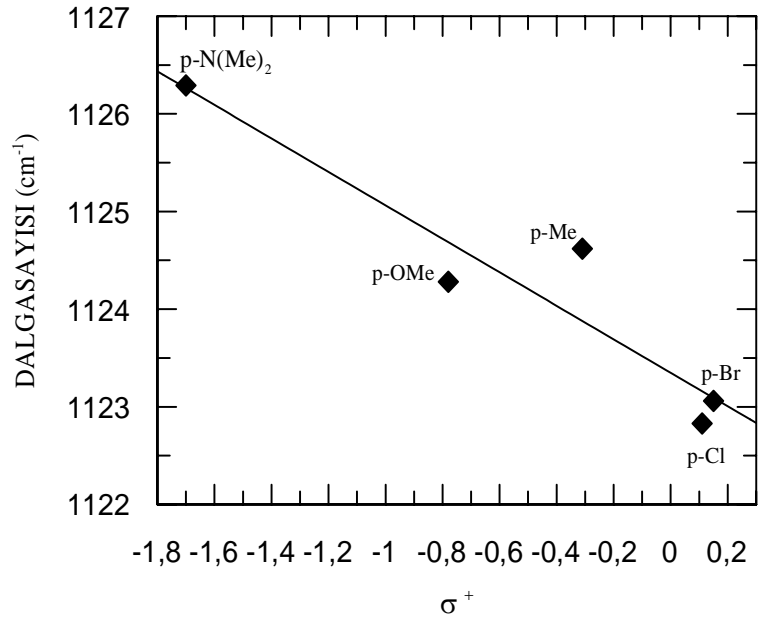
Bağ	Sabit	r	ρ	q	n
B-O	σ	-0,7128	-2,5969 \pm 0,9033	1123,4742 \pm 0,4263	10
B-O	σ^+	-0,9453	-1,7143 \pm 0,3417	1123,3485 \pm 0,2911	5
B-O	σ^-	-0,7009	-4,2811 \pm 2,5154	1124,1218 \pm 0,5149	5
B-N	σ	-0,7328	-1,6706 \pm 0,5485	1368,728 \pm 0,2588	10
B-N	σ^+	-0,9398	-1,7374 \pm 0,3648	1368,0589 \pm 0,3108	5
B-N	σ^-	-0,5486	-3,4157 \pm 3,0056	1368,8629 \pm 0,6152	5



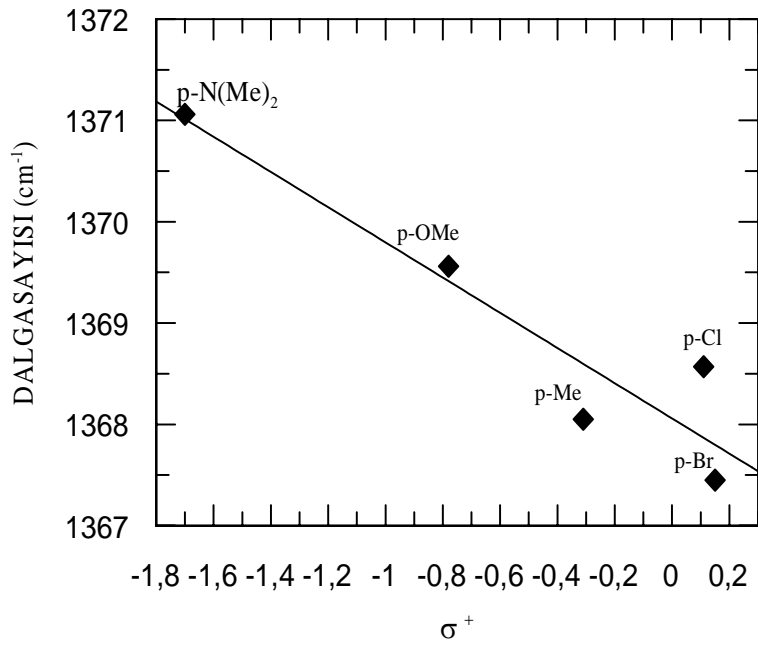
Şekil 5.14: 3-(p-klorofenil)-4-(süstitüe)-5-fenil-4,5-dihidro-1,2,4,5-oksadiazaborol bileşiklerinde B-O grubuna ait IR titreşim dalga sayılarının σ süstitüent sabitleri ile korelasyon grafiği



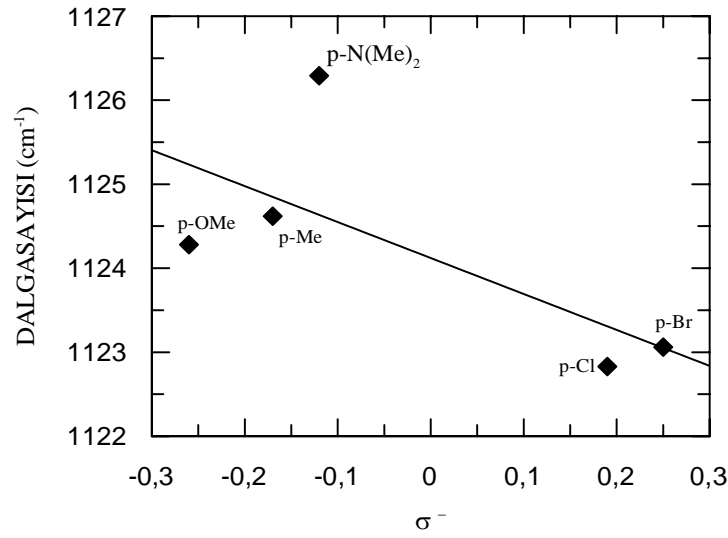
Şekil 5.15: 3-(p-klorofenil)-4-(süstitüe)-5-fenil-4,5-dihidro-1,2,4,5-oksadiazaborol bileşiklerinde B-N grubuna ait IR titreşim dalga sayılarının σ süstitüent sabitleri ile korelasyon grafiği



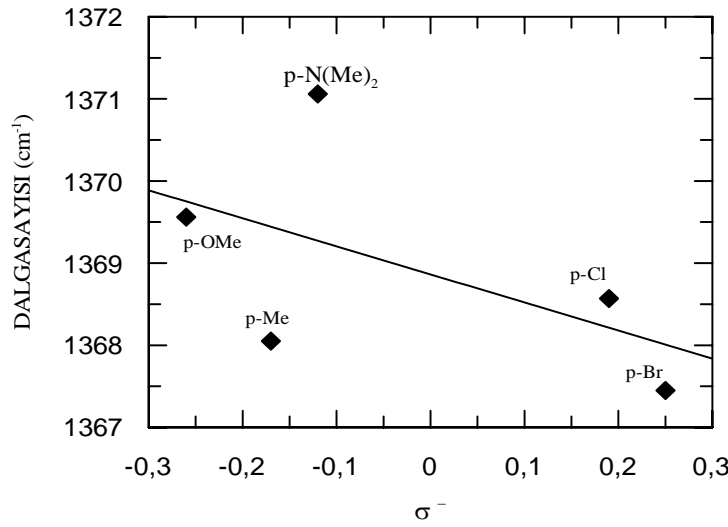
Şekil 5.16: 3-(p-klorofenil)-4-(süstitüe)-5-fenil-4,5-dihidro-1,2,4,5-oksadiazaborol bileşiklerinde B-O grubuna ait IR titreşim dalga sayılarının σ^+ süstitüent sabitleri ile korelasyon grafiği



Şekil 5.17: 3-(p-klorofenil)-4-(süstitüe)-5-fenil-4,5-dihidro-1,2,4,5-oksadiazaborol bileşiklerinde B-N grubuna ait IR titreşim dalga sayılarının σ^+ süstitüent sabitleri ile korelasyon grafiği



Şekil 5.18: 3-(p-klorofenil)-4-(süstitüe)-5-fenil-4,5-dihidro-1,2,4,5-oksadiazaborol bileşiklerinde B-O grubuna ait IR titreşim dalga sayılarının σ^- süstitüent sabitleri ile korelasyon grafiği



Şekil 5.19: 3-(p-klorofenil)-4-(süstitüe)-5-fenil-4,5-dihidro-1,2,4,5-oksadiazaborol bileşiklerinde B-N grubuna ait IR titreşim dalga sayılarının σ^- süstitüent sabitleri ile korelasyon grafiği

3-(süstitüe)-4-(m-tolil)-5-fenil-4,5-dihidro-1,2,4,5-oksadiazaborol (3d, 3l-u) bileşiklerinin C=N, B-O ve B-N bağlarına ait deneysel ve teorik titreşim dalga sayıları Tablo 5.9' da verilmiştir. Bütün bağlar için teorik IR titreşim dalga sayıları, DFT (B3LYP/6-31G) metodu ile hesaplanmıştır. Bu bağlar için DFT (B3LYP/6-31G) metodu ile hesaplanan teorik titreşim dalga sayıları deneysel olarak gözlenen değerlerle karşılaştırıldığında; C=N bağı için korelasyon katsayısı 0.7711 (3m ve 3u hariç), B-O bağı için korelasyon katsayısı -0.5324 (3s ve 3u hariç), B-N bağı için

korelasyon katsayısı -0.7579 (3p ve 3u hariç) bulunmuştur (Tablo 5.10). Sonuç olarak, deneysel ve teorik sonuçların birbirleriyle az da olsa uyumlu olduğu belirlenmiştir.

Tablo 5.9: 3-(süstitüe)-4-(m-tolil)-5-fenil-4,5-dihidro-1,2,4,5-oksadiazaborol (3d, 3l-u) bileşiklerinin C=N, B-O ve B-N gruplarına ait, deneysel ve teorik IR titreşim dalga sayıları (cm^{-1})

Bileşik	X	$\nu_{\text{(C=N)}} (\text{cm}^{-1})$		$\nu_{\text{(B-O)}} (\text{cm}^{-1})$		$\nu_{\text{(B-N)}} (\text{cm}^{-1})$	
		Deneysel	Teorik	Deneysel	Teorik	Deneysel	Teorik
3l	H	1601.73	1638.85	1125.84	1171.50	1370.25	1418.03
3m	p-F	1598.65	1647.15	1123.70	1171.08	1370.10	1416.87
3d	p-Cl	1599.65	1632.10	1124.03	1169.83	1369.69	1418.63
3n	p-Br	1598.24	1630.00	1122.42	1168.49	1367.39	1418.84
3o	m-Cl	1600.17	1623.22	1134.78	1169.01	1370.90	1419.85
3p	m-Br	1600.23	1624.80	1131.96	1169.87	1371.36	1414.18
3r	p-CF ₃	1601.50	1631.03	1126.22	1166.16	1372.24	1420.38
3s	p-CN	1591.28	1611.66	1123.31	1165.13	1371.24	1420.53
3t	m-NO ₂	1599.06	1637.08	1138.24	1164.38	1349.56	1424.08
3u	p-NO ₂	1598.66	1646.10	1122.89	1165.02	1340.20	1420.27

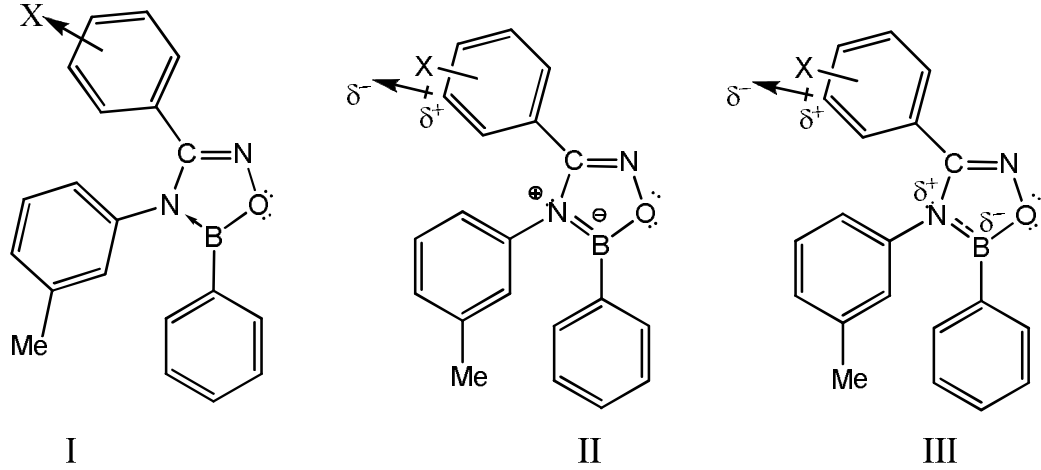
Tablo 5.10: 3-(süstitüe)-4-(m-tolil)-5-fenil-4,5-dihidro-1,2,4,5-oksadiazaborol (3d, 3l-u) bileşiklerinin C=N, B-O ve B-N gruplarına ait deneysel IR titreşim dalga sayılarının (cm^{-1}) teorik IR titreşim dalga sayıları (cm^{-1}) ile korelasyonlarının sonuçları

Bağ	r	ρ	q	n
C=N	0.7711	$2,0158 \pm 0,6795$	$-1594,5585 \pm 1086,4861$	8
B-O	-0.5324	$-0,2550 \pm 0,1253$	$1456,9363 \pm 141,4056$	8
B-N	-0.7579	$-0,2209 \pm 0,0776$	$1721,7567 \pm 106,1599$	8

3-(süstitüe)-4-(m-tolil)-5-fenil-4,5-dihidro-1,2,4,5-oksadiazaborol serisi için C=N, B-N ve B-O bağlarına ait IR titreşim dalga sayılarına süstitüentlerin etkisi incelendi. Bu bağlardan B-N bağına ait IR titreşim dalga sayıları üzerine süstitüent etki gözlenirken, C=N ve B-O bağlarına ait titreşim dalga sayıları üzerine süstitüentin etkisi belirgin olarak gözlenmemiştir.

Tablo 5.9' da görüldüğü gibi B-N bağının dalga sayıları, elektron çekici süstitüentler ile azalmaktadır. Elektron çekici süstitüentler varlığında indüktif yolla bu bağların polarlaştığı görülmektedir (Şekil 5.20, I). Bağlardaki bu polarlaşma, B-N

bağ frekansının düşmesine neden olmaktadır. Oksadiazaborol bileşiğinde II. rezonans yapısı (Şekil 5.20) kararlıdır [22]. Bu yapıda, elektron çekici süstitüentler uzaysal yolla B-N bağının π karakterini azaltırlar (rezonans yapısı III, ters indüktif etki yolu ile lokalize polarizasyon). Bu durum da B-N bağ frekansının düşmesine neden olur.

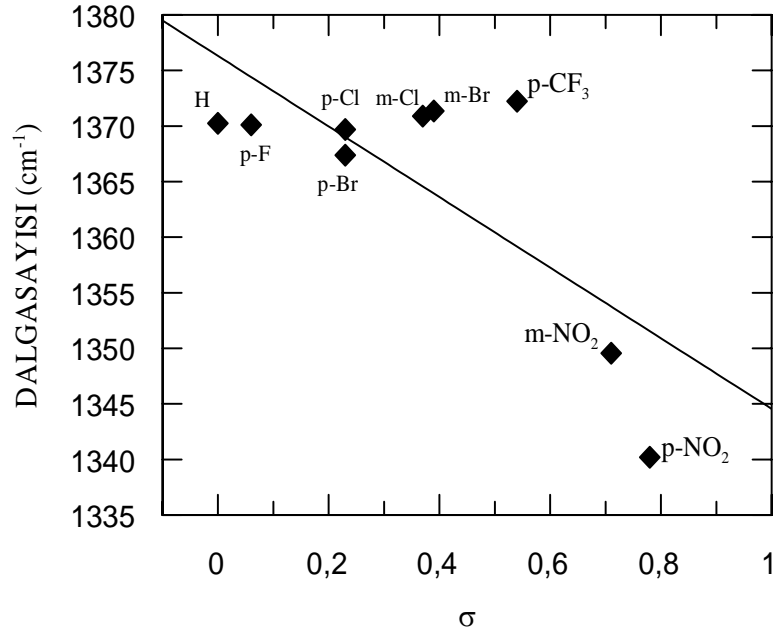


Şekil 5.20: Elektron çekici süstitüent varlığında; B-N bağının indüktif yolla polarlaşması (I) ve oksadiazaborol halkasında oluşan rezonans yapıda B-N bağının π karakterinin azalması (II ve III)

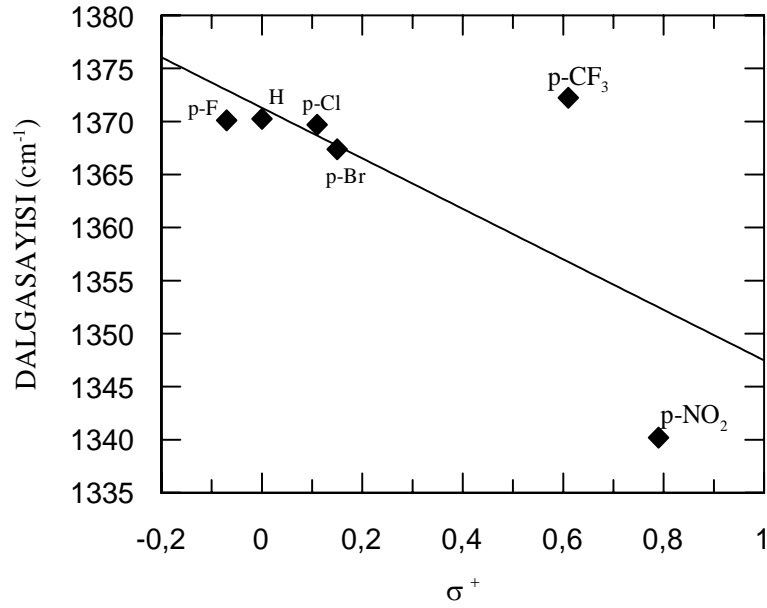
B-N grubuna ait IR titreşim dalga sayıları ile polar süstitüent sabitleri; σ , σ^+ ve σ^- arasındaki doğrusal ilişkiler incelenmiştir. Tüm polar süstitüent sabitleri ile anlamlı korelasyonlar elde edilirken, B-N grubuna ait titreşim dalga sayılarının σ^- sabiti ile daha iyi korelasyon verdiği görülmüştür (Tablo 5.11). B-N bağına ait IR titreşim dalga sayıları ile polar süstitüent sabitlerinin korelasyon grafikleri sırasıyla Şekil 5.21, Şekil 5.22 ve Şekil 5.23' de gösterilmektedir.

Tablo 5.11: B-N grubuna ait IR titreşim dalga sayılarının σ , σ^+ ve σ^- polar süstitüent sabitleri ile korelasyonlarının sonuçları (3s bileşiği korelasyonlara dahil edilmemiştir)

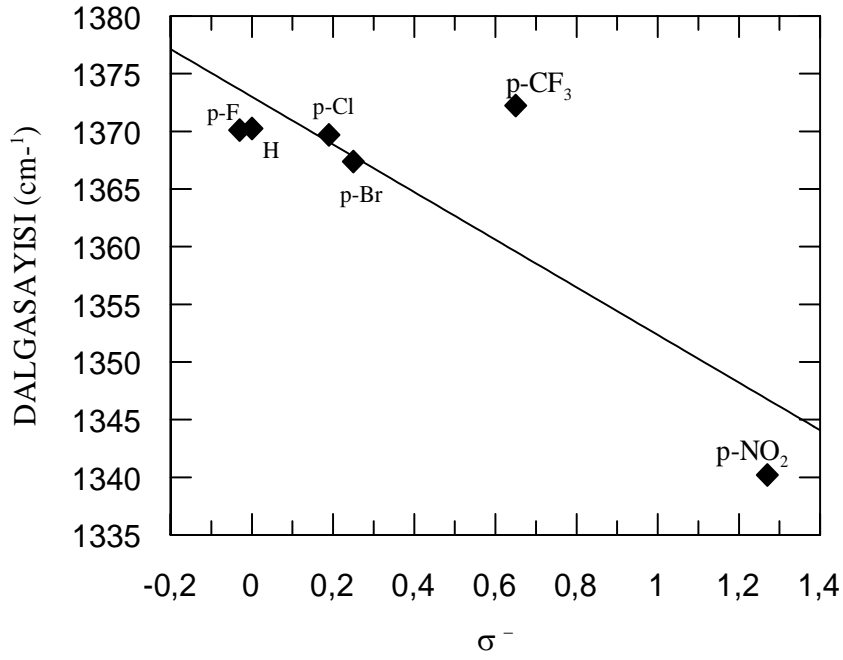
Sabit	r	ρ	q	n
σ	-0,7457	$-31,7551 \pm 10,7245$	$1376,311 \pm 4,7995$	9
σ^+	-0,6818	$-23,8036 \pm 12,7684$	$1371,2863 \pm 5,3049$	6
σ^-	-0,8371	$-20,6522 \pm 6,7486$	$1372,9983 \pm 4,0256$	6



Şekil 5.21: 3-(süstitüe)-4-(m-tolil)-5-fenil-4,5-dihidro-1,2,4,5-oksadiazaborol (3d, 3l-u) bileşiklerinde B-N grubuna ait IR titreşim dalga sayılarının σ süstitüent sabitleri ile korelasyon grafiği



Şekil 5.22: 3-(süstitüe)-4-(m-tolil)-5-fenil-4,5-dihidro-1,2,4,5-oksadiazaborol (3d, 3l-u) bileşiklerinde B-N grubuna ait IR titreşim dalga sayılarının σ^+ süstitüent sabitleri ile korelasyon grafiği



Şekil 5.23: 3-(süstitüe)-4-(m-tolil)-5-fenil-4,5-dihidro-1,2,4,5-oksadiazaborol (3d, 3l-u) bileşiklerinde B-N grubuna ait IR titreşim dalga sayılarının σ^- süstitüent sabitleri ile korelasyon grafiği

Sentezlenen 3-(p-klorofenil)-4-(süstitüe)-5-fenil-4,5-dihidro-1,2,4,5-oksadiazaborol (3a-k) ve 3-(süstitüe)-4-(m-tolil)-5-fenil-4,5-dihidro-1,2,4,5-oksadiazaborol (3d, 3l-u) bileşiklerinin ¹³C NMR kimyasal kaymaları CDCl₃ içerisinde ölçüldü. 3(a-k) serisi için spektrumlarda gözlenen CDCl₃' e ait ¹³C kimyasal kayması ile 77.05 ppm (tam değeri), [51] arasındaki fark C=N' in ¹³C kimyasal kaymalarından çıkarılarak yeniden düzenlendi. 3(a-k) ve 3(d, 3l-u) serileri için elde edilen ¹³C NMR kimyasal kaymaları Tablo 5.12 verilmiştir.

Tablo 5.12: 3-(p-klorofenil)-4-(süstitüe)-5-fenil-4,5-dihidro-1,2,4,5-oksadiazaborol (3a-k) ve 3-(süstitüe)-4-(m-tolil)-5-fenil-4,5-dihidro-1,2,4,5-oksadiazaborol (3d, 3l-u) bileşiklerinin C=N grubuna ait, deneysel ve teorik ¹³C NMR kimyasal kaymaları (ppm)

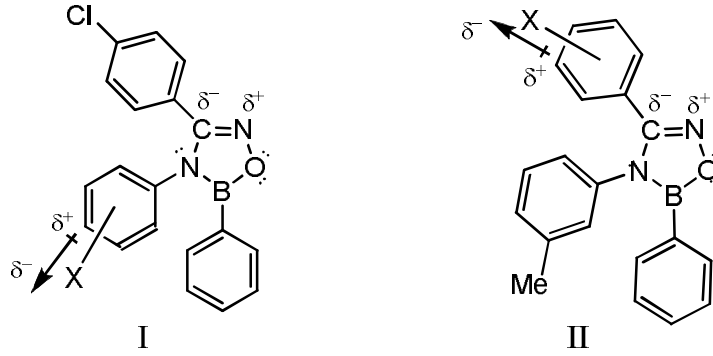
Bileşik	X	Y	C=N (ppm)	
			Deneysel	Teorik
3a	p-Cl	p-N(Me) ₂	160.336	151.502
3b	p-Cl	p-OMe	160.047	151.321
3c	p-Cl	p-Me	159.939	151.196
3d	p-Cl	m-Me	159.829	150.994
3e	p-Cl	H	159.829	151.164
3f	p-Cl	m-OMe	159.760	150.987
3g	p-Cl	p-Br	159.523	151.033
3h	p-Cl	p-Cl	159.562	151.019
3i	p-Cl	m-Cl	159.488	150.966
3j	p-Cl	m-CF ₃	159.451	150.916
3k	p-Cl	m-NO ₂	159.283	150.826
3l	H	m-Me	160.71	152.05
3m	p-F	m-Me	159.898	151.117
3n	p-Br	m-Me	159.986	151.165
3o	m-Cl	m-Me	159.577	150.747
3p	m-Br	m-Me	159.44	151.077
3r	p-CF ₃	m-Me	159.576	151.077
3s	p-CN	m-Me	159.176	150.996
3t	m-NO ₂	m-Me	158.798	150.343
3u	p-NO ₂	m-Me	158.981	150.926

3-(p-klorofenil)-4-(süstitüe)-5-fenil-4,5-dihidro-1,2,4,5-oksadiazaborol (3a-k) ve 3-(süstitüe)-4-(m-tolil)-5-fenil-4,5-dihidro-1,2,4,5-oksadiazaborol (3d, 3l-u) serileri için C=N bağlarına ait teorik ¹³C NMR kimyasal kaymaları, DFT (B3LYP/6-31G) metodu ile hesaplanmıştır (Tablo5.12). C=N karbonuna ait deneysel ve teorik ¹³C NMR kimyasal kayma değerleri karşılaştırıldığında; 3(a-k) serisi için korelasyon katsayısı 0.9342; 3(d, l-u) serisi için 0.863 bulunmuştur (Tablo 5.13). Sonuç olarak deneysel ve teorik sonuçların birbirleriyle uyumlu olduğu belirlenmiştir.

Tablo 5.13: 3-(p-klorofenil)-4-(süstitüe)-5-fenil-4,5-dihidro-1,2,4,5-oksadiazaborol (3a-k) ve 3-(süstitüe)-4-(m-tolil)-5-fenil-4,5-dihidro-1,2,4,5-oksadiazaborol (3d, 3l-u) bileşiklerinin C=N grubuna ait, deneysel ^{13}C NMR kimyasal kaymalarının (ppm) teorik ^{13}C NMR kimyasal kaymaları ile korelasyonlarının sonuçları

C=N	r	ρ	q	n
C=N, 3a-k serisi	0,9342	$0,5965 \pm 0,0760$	$55,8106 \pm 12,1322$	11
C=N, 3d, 3l-u serisi	0,863	$0,6643 \pm 0,1375$	$45,0311 \pm 21,9390$	10

Tablo 5.12’ de görüldüğü gibi C=N karbonuna ait ^{13}C NMR kimyasal kayma değerleri, her iki seride de elektron salıcı süstitüentten elektron çelici süstitüente doğru gidildikçe azalmaktadır. Bunun nedeni, süstitüent dipolünün uzaysal yolla (ters indüktif etki) C=N bağındaki π elektronlarını çekmesi sonucu C=N karbonu üzerindeki elektron yoğunluğunun artmasıdır (Şekil 5.24). Bu karbon üzerindeki elektron yoğunluğunun artması perdelemenin artmasına, perdelemenin artması da karbonun kimyasal kaymasının düşük ppm değerine kaymasına neden olmuştur.

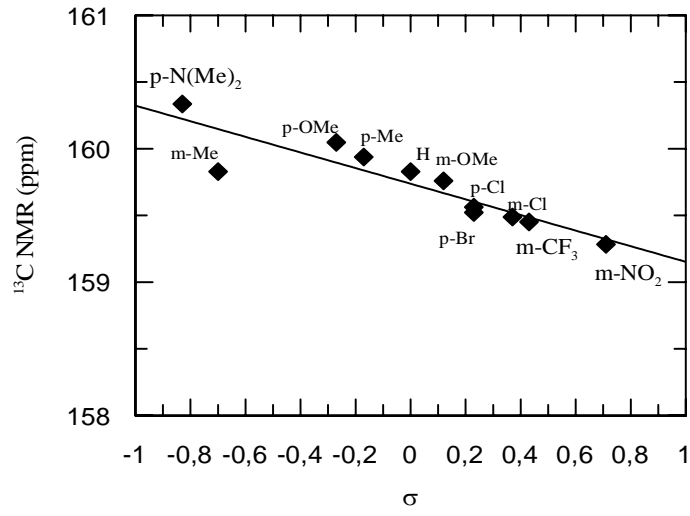


Şekil 5.24: Süstitüent üzerindeki polarlaşma ile oluşan dipolün C=N π bağının polarizasyonunu ters yöne çevirmesi (I, (3a-k) serisi; II, 3(d, l-u) serisi)

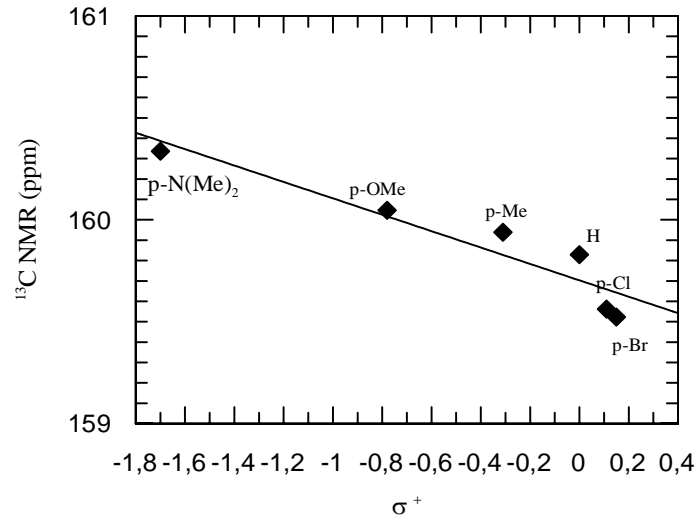
C=N karbonuna ait deneysel ve teorik ^{13}C NMR kimyasal kayma değerleri ile polar süstitüent sabitleri σ , σ^+ ve σ^- arasındaki doğrusal ilişkiler incelenmiştir. Elde edilen sonuçlarda, 3(a-k) serisinin C=N karbonuna ait ^{13}C NMR kimyasal kayma değerlerinin tüm polar süstitüent sabitleri ile anlamlı korelasyonlar verdiği ancak σ ve σ^+ sabitleri ile biraz daha iyi korelasyon verdiği görülmektedir (Tablo 5.14). 3(d, l-u) serisinin ^{13}C NMR kimyasal kayma değerlerinin ise σ sabiti ile daha iyi korelasyon verdiği görülmüştür (Tablo 5.14). C=N grubuna ait ^{13}C NMR kimyasal kayma değerlerini ile polar süstitüent sabitlerinin korelasyon grafikleri sırasıyla Şekil 5.25, 5.26, 5.27, 5.28, 5.29, 5.30’ de gösterilmektedir.

Tablo 5.14: 3-(p-klorofenil)-4-(süstitüe)-5-fenil-4,5-dihidro-1,2,4,5-oksadiazaborol (3a-k) ve 3-(süstitüe)-4-(m-tolil)-5-fenil-4,5-dihidro-1,2,4,5-oksadiazaborol (3d, 3l-u) bileşiklerinin C=N karbonlarına ait ^{13}C NMR kimyasal kayma değerlerinin σ , σ^+ ve σ^- polar süstitüent sabitleri ile korelasyonlarının sonuçları

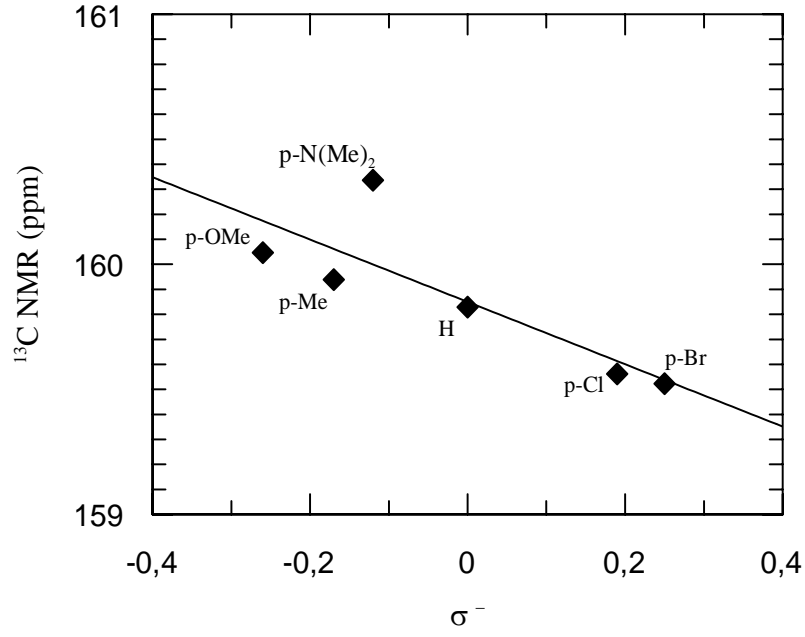
Seri	Karbon	Sabit	r	ρ	q	n
3(a-k)	C=N	σ	-0,9014	$-0,5855 \pm 0,0938$	$159,7379 \pm 0,0422$	11
3(a-k)	C=N	σ^+	-0,9392	$-0,4023 \pm 0,0735$	$159,703 \pm 0,0572$	6
3(a-k)	C=N	σ^-	-0,8281	$-1,2466 \pm 0,4219$	$159,8498 \pm 0,0788$	6
3(d, l-u)	C=N	σ	-0,9219	$-1,8808 \pm 0,2794$	$160,3438 \pm 0,1322$	10
3(d, l-u)	C=N	σ^+	-0,5676	$-0,7485 \pm 0,4856$	$160,1200 \pm 0,2226$	7
3(d, l-u)	C=N	σ^-	-0,5316	$-0,4870 \pm 0,3470$	$160,1111 \pm 0,2322$	7



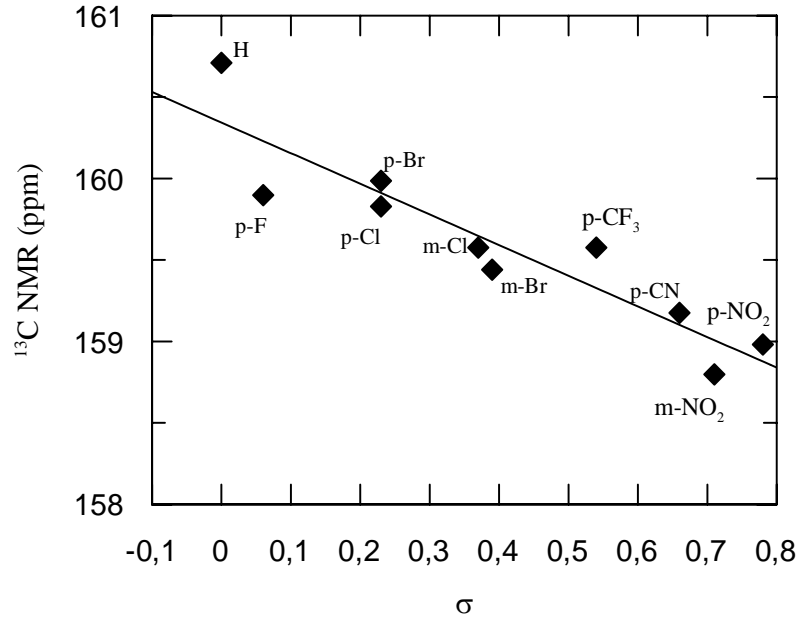
Şekil 5.25: 3-(p-klorofenil)-4-(süstitüe)-5-fenil-4,5-dihidro-1,2,4,5-oksadiazaborol (3a-k) bileşiklerinin C=N karbonuna ait ^{13}C NMR kimyasal kayma değerlerinin σ süstitüent sabitleri ile korelasyon grafiği



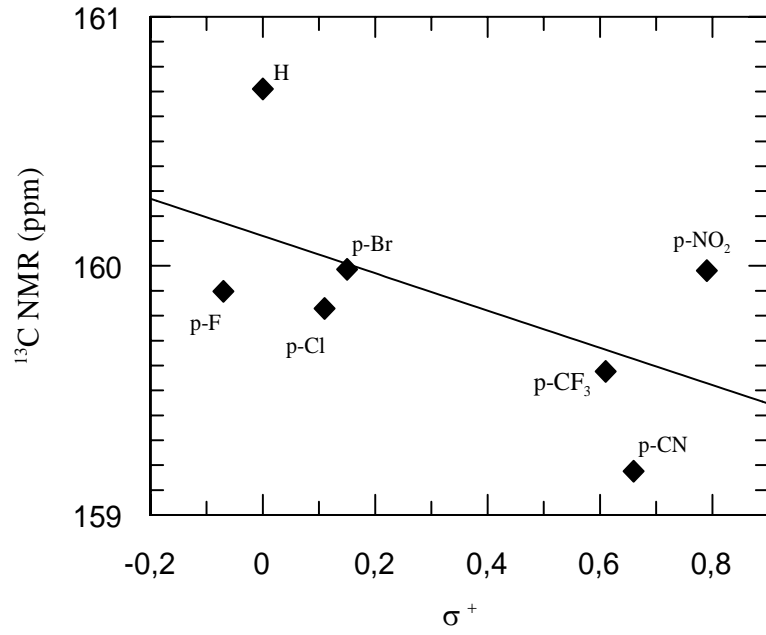
Şekil 5.26: 3-(p-klorofenil)-4-(süstitüe)-5-fenil-4,5-dihidro-1,2,4,5-oksadiazaborol (3a-k) bileşiklerinin C=N karbonuna ait ^{13}C NMR kimyasal kayma değerlerinin σ^+ süstitüent sabitleri ile korelasyon grafiği



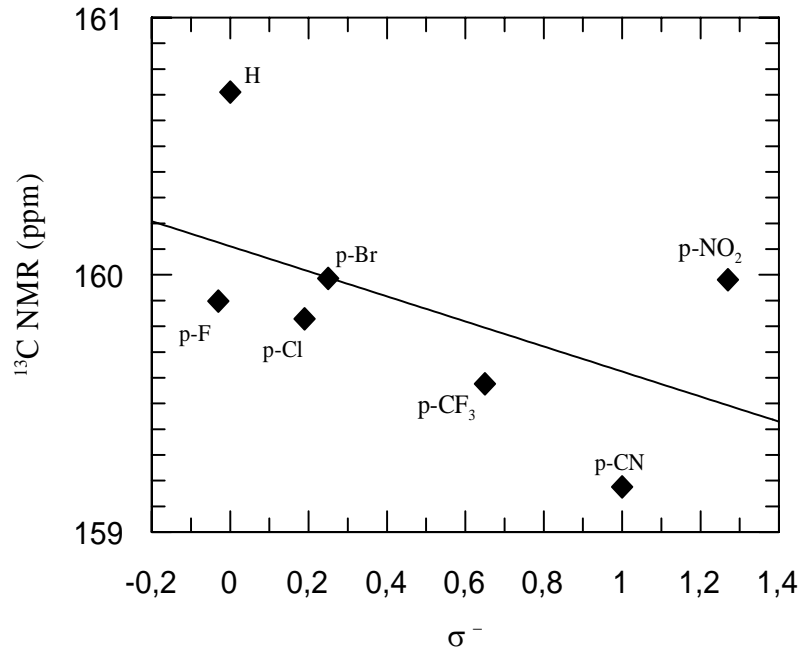
Şekil 5.27: 3-(p-klorofenil)-4-(süstitüe)-5-fenil-4,5-dihidro-1,2,4,5-oksadiazaborol (3a-k) bileşiklerinin C=N karbonuna ait ^{13}C NMR kimyasal kayma değerlerinin σ^- süstitüent sabitleri ile korelasyon grafiği



Şekil 5.28: 3-(süstitüe)-4-(m-tolil)-5-fenil-4,5-dihidro-1,2,4,5-oksadiazaborol (3d, 3l-u) bileşiklerinin C=N karbonuna ait ^{13}C NMR kimyasal kayma değerlerinin σ süstitüent sabitleri ile korelasyon grafiği



Şekil 5.29: 3-(süstitüe)-4-(m-tolil)-5-fenil-4,5-dihidro-1,2,4,5-oksadiazaborol (3d, 3l-u) bileşiklerinin C=N karbonuna ait ^{13}C NMR kimyasal kayma değerlerinin σ^+ süstitüent sabitleri ile korelasyon grafiği



Şekil 5.30: 3-(süstitüe)-4-(m-tolil)-5-fenil-4,5-dihidro-1,2,4,5-oksadiazaborol (3d, 3l-u) bileşiklerinin C=N karbonuna ait ^{13}C NMR kimyasal kayma değerlerinin σ^- süstitüent sabitleri ile korelasyon grafiği

KAYNAKLAR

- [1] Solomons, G., Fryhle, C., “Organik Kimya”, Yedinci basım, Okay, G., Yıldırım, Y., *Literatür Yayıncılık*, 80, (2002).
- [2] Erdik, E., “Organik Kimyada Spektroskopik Yöntemler”, Beşinci baskı, *Gazi Kitabevi*, 151, 152, (2008).
- [3] Erdik, E., Obalı, M., Yüksekışık, N., Öktemer, A., Pekel, T., “Denel Organik Kimya”, Beşinci baskı, *Gazi Kitabevi*, 1080, 1081, (2008).
- [4] Balcı, M., “Nükleer Manyetik Rezonans Spektroskopisi”, Birinci baskı, *ODTÜ Geliştirme Vakfı Yayıncılık-METU PRESS*, 38, 299, 300, 304, 305, 328, (2000).
- [5] Breitmaier, E., Voelter, W., “Carbon-13 NMR Spectroscopy”, *VCH-Verlagsgesellschaft*, 254, 255, (1987)
- [6] Reviews, Monographs, Data Collections: “Organic Magnetic Resonance Spectroscopy”, (1986).
- [7] Ewing, D.F., “Organic Magnetic Resonance”, *Heyden-Son Ltd.*, 12, 499, (1979).
- [8] Kaupp, G., Naimi-Jamal, M.R., Stepanenko, V., “Waste-Free and Facile Solid-State Protection of Diamines, Anthranilic Acid, Diols and Polyols with Phenylboronic Acid”, *Chemistry A European Journal*, 9, 4156-4160, (2003).
- [9] Li, X., Zhang, Y.K., Liu, Y., Ding, C.Z., Li, Q., Zhou, Y., Plattner, J.J., Baker, S.J., Qian, X., Fan, D., Liao, L., Ni, Z.J., White, G.V., Mordaunt, J.E., Lazarides, L.X., Slater, M.J., Jarvest, R.L., Thommes, P., Ellis, M., Edge, C.M., Hubbard, J.A., Somer, D., Rowland, P., Nassau, P., McDowell, B., Skarzynski, T.J., Kazmierski, W.M., Grimes, R.M., Wright, L.L., Smith, G.K., Zou, W., Wright, J., Pennicott, L.E., “Synthesis and Evaluation of Novel α -Amino Cyclic Boronates as Inhibitors of HCV NS3 Protease”, *Bioorganic & Medicinal Chemistry Letters*, 20, 3550-3556, (2010).
- [10] Jabbour, A., Steinberg, D., Dembitsky, V.M., Moussaieff, A., Zaks, B., Srebnik, M., “Synthesis and Evaluation of Oxazaborolidines for Antibacterial Activity Against Streptococcus Mutants”, *Journal of Medicinal Chemistry*, 47, 2409-2410, (2004).
- [11] Wendler, F., Bergler, H., Prutej, K., Jungwirth, H., Zisser, G., Kuchler, K., Högenauer, G., “Diazaborine Resistance in the Yeast *Saccharomyces Cerevisiae* Reveals a Link Between YAP1 and the Pleiotropic Drug Resistance Genes PDR1 and PDR3”, *The Journal of Biological Chemistry*, 272, 43, 27091-27098, (1997).

- [12] Doerksen, R.J., Thakkar, A.J., “Structures, Vibrational Frequencies and Polarizabilities of Diazaborinines, Triazadiborinines, Azabororols, Oxazaboroles”, *Journal of Physical Chemistry.*, 103, 2141-2151, (1999).
- [13] Surolia, N., RamachandraRao, S. P., Surolia, A., “Paradigm Shifts in Malaria Parasite Biochemistry and Anti-Malarial Chemotherapy”, *BioEssays*, 24, 192-196, (2002).
- [14] Levy, C.W., Baldock, C., Wallace, A.J., Sedelnikova, S., Viner, R.C., Clough, J.M., Stuitje, A.R., Slabas, A.R., Rice, D.W., Rafferty, J.B., “A Study of the Structure-Activity Relationship for Diazaborine Inhibition of Escherichia coli Enoyl-ACP Reductase”, *Journal of Molecular Biology*, 309, 171-180, (2001).
- [15] Grassberger, M.A., Turnowsky, F., Hildebrandt, J., “Preparation and Antibacterial Activities of New 1,2,3-Diazaborine Derivatives and Analogues”, *Journal of Medicinal Chemistry*, 27, 8, 947-953, (1984).
- [16] Hall, D.G., “Boronic Acids; Preparation, Applications In Organic Synthesis And Medicine”, *WILEY-VCH Verlag GmbH & Co. KGaA*, 413, (2005).
- [17] Rico, A.R., Tlahuextl, M., Flores-Parra, A., Contreras, R., “Addition Reactions of Protonic Reagents to Optically Active 2-phenyl-1,3,2-oxazaborolines”, *Journal of Organometallic Chemistry*, 581, 122-128, (1999).
- [18] Korenaga, T., Kobayashi, F., Nomura, K., Nagao, S., Sakai, T., “Synthesis of Novel Oxazaborolidines B-C6F5 and Their Effectiveness as Asymmetric Catalysts”, *Journal of Fluorine Chemistry*, 128, 1153-1157, (2007).
- [19] Stepanenko, V., Ortiz-Marciales, M., Barnesb, C.E., Garcia, C., “Studies on the Synthesis of Borazines from Borane and 1,2-aminoalcohols”, *Tetrahedron Letters*, 47, 7603-7606, (2006).
- [20] Raper, E.S., “The Crystal and Molecular Structure of 4-methyl-2-phenyl-(3H)-1,3,5,2-oxadiazaboroline”, *Acta Cryst.*, 34, 3281-3284, (1978).
- [21] Dürüst, Y., Akcan, M., Martiskainen, O., Siirola, E., Pihlaja, K., “Synthesis of New Thiophene, Furan and Pyridine Substituted 1,2,4,5-oxadiazaboroles”, *Polyhedron*, 27, 999-1007, (2008).
- [22] Akcan, M., “The Ring Closure Reactions of Amidoximes with Phenylboronic Acid”, Yüksek Lisans Tezi, *Abant İzzet Baysal Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü*, Bolu, 19, (2007).
- [23] Pribly, E.J., Yale, H.L., Bernstein, J., “Boron Containing Heterocyclic Compounds And Process For Producing Them”, *United States Patent Office*, Patent No: 3137723, (1964).
- [24] Alder, R.W., Baker, R., Brown, J.M., “Mechanism in Organic Chemistry”, *Wiley-interscience*, (1975)

- [25] Hansch, C., Leo, A., Taft, R.W., "A Survey of Hammett Substituent Constants and Resonance and Field Parameters", *American Chemical Society, Chem. Rev.*, 91, 165-195, (1991).
- [26] Huang, S., Wong, J.C.S., Leung, A.K.C., Chan, Y.M., Wong, L., Fernandez, M.R., Miller, A.K., Wu, W., "Excellent Correlation Between Substituent Constants and Pyridinium N-Methyl Chemical Shifts", *Tetrahedron Letters*, 50, 5018-5020, (2009).
- [27] Velcheva, E.A., Juchnovski, I.N., Binev, I.G., "IR Studies in the Substituted Benzaldehyde Series Provide a new Definition of Sigma-Plus Constants of Ionic Substituents", *Spectrochimica Acta Part A*, 59, 1745-1749, (2003).
- [28] Dos Santos, A.C.S., Echevarria, A., "Electronic Effects on ^{13}C NMR Chemical Shifts of Substituted 1,3,4-thiadiazolium Salts", *Magnetic Resonance Chemistry*, 39, 182-186, (2001).
- [29] Perjési, P., Perjéssy, A., Kolehmainen, E., Ösz, E., Samaliková, M., Linnanto, J., Virtanen, E., "E-2-Benzylidenebenzocycloalkanones III. Studies on Transmission of Substituent Effects on IR Carbonyl Stretching Frequencies and ^{13}C NMR Chemical Shifts of E-2-(X-benzylidene)-1-indanones. Comparison with the IR data of E-2-(X-benzylidene)-1-indanones, -tetralones, and -benzosuberones", *Journal of Molecular Structure*, 697, 41-47, (2004).
- [30] Lee, C.K., Lee, I.S.H., "Substituent Chemical Shifts of 2-Aryl Derivatives of Benzimidazole, Benzimidazolium Ion and Benzimidazoline", *Bull. Korean Chem. Soc.*, 29, 11, 2205-2208, (2008).
- [31] Lee, H.S., Yu, J.S., Lee, C.K., "Use of Correlation of ^1H and ^{13}C Chemical Shifts of N-Arylsuccinanic Acids, N-Arylsuccinimides, N-Arylmaleamic Acids, and N-Arylmaleimides with the Hammett Substituent Constants for the Studies of Electronic Effects", *Bull. Korean Chem. Soc.*, 30, 10, 2351-2354, (2009).
- [32] Assaleh, F.H., Marinković, A.D., jovanović, B.Ž., Csanádi, J., "Carbon-13 Substituent Chemical Shifts in N-1-p-substitutedphenyl-5-methyl-4-carboxy Uracils", *Journal of Molecular Structure*, 833, 53-57, (2007).
- [33] Bromilow, J., Brownlee, R.T.C., Craik, D.J., Sadek, M., Taft, R.W., "Nonadditive Carbon-13 Nuclear Magnetic Resonance Substituent Shifts in 1,4-Disubstituted Benzenes. Nonlinear Resonance and Shift-Charge Ratio Effects", *Journal Organic Chemistry*, 45, 2429-2438, (1980).
- [34] Ağırbaş, H., Kara, Y., " ^{13}C NMR Study Of Substituent Effects in 1,2,4-Oxadiazole and 1,2,4-Thiadiazole Derivatives", *Phosphorus, Sulfur, and Silicon*, 179, 1435-1442, (2004).
- [35] Kolehmainen, E., Valkonen, K., Sievänen, E., Nissinen, M., Rudolf, W.D., Loos, D., Perjéssy, A., Šamaliková, Z., Sústeková, Z., Florea, S., Wybraziac, J.W., "Comparative NMR and IR spectral, X-ray Structural and Theoretical Studies of

Eight 6-arylidenedibenzo[b,e]thiepin-11-one-5,5-dioxides”, *Journal of Molecular Structure*, 839, 94-98, (2007).

[36] Thirunarayanan, G., Gopalakrishnan, M., Vanangamudi, G., “IR and NMR Spectral Studies of 4-bromo-1-naphthyl Chalcones-Assessment of Substituent Effects”, *Spectrochimica Acta Part A*, 67, 1106-1112, (2007).

[37] Lee, I.S.H., Jeon, H.J., Yu, J.S., Lee, C.K., “Substituent Chemical Shifts of (E)-1-aryl-3-thienylpropen-1-ones”, *Bull. Korean Chem. Soc.*, 31, 6, 1689-1694, (2010).

[38] Stadlbauer, W., 2009, *Dry Column Flash Chromatography* [online], Karl-Franzens-University of Graz, <http://boch35.kfunigraz.ac.at/~sta/lehre/projekt/anleitungen/dryflash.pdf> (**Ziyaret Tarihi: 31 Ocak 2011**).

[39] Liu, K.C., Shelton, B.R., Howe, R.K., “A Particularly Convenient Preparation of Benzohydroximinoyl Chlorides (Nitrile Oxide Precursors)”, *Journal Organic Chemistry*, 45, 3916-3918, (1980).

[40] Kara, Y.S., “Nitrik Oksit ve Amidoksim Kullanarak Yeni Hetero Halkalı Bişleşiklerin Sentezi”, Doktora Tezi, *Kocaeli Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü*, İzmit, 35, 41-49, (2008).

[41] Pople, J.A., Schlegel, H.B., Krishnan, R., Defrees, D.J., Binkley, J.S., Frisch, M.J., Whiteside, R.A., “Molecular Orbital Studies of Vibrational Frequencies”, *International Journal of Quantum Chemistry*, 15, 269-278, (1981).

[42] Perjési, P., Linnanto, J., Kolehmainen, E., Ösz, E., Virtanen, E., “E-2-Benzylidenebenzocycloalkanones IV. Studies on Transmission of Substituent Effects on ^{13}C NMR Chemical Shifts of E-2-(X-benzylidene)-1-tetralones, and – benzosuberones. Comparison with the ^{13}C NMR data of Chalcones and E-2-(X-benzylidene)-1-indanones”, *Journal of Molecular Structure*, 740, 81-89, (2005).

[43] Neuvonen, K., Fülöp, F., Neuvonen, H., Simeonov, M., Pihlaja, K., “Correlation Analysis of the ^{13}C Chemical Shifts of Substituted Benzaldehyde 2-Animobenzoylhydrazones. Study of the Propagation of Substituent Effects Along a Heteroatomic Chain”, *Journal of Physical Organic Chemistry*, 10, 55-66, (1997).

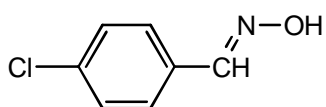
[44] Gawinecki, R., Kolehmainen, E., Zakrzewski, A., Laihia, K., Osmiałowski, B., Kauppinen, R., “Predominance of Inductive Over Resonance Substituent Effect on ^{33}S NMR Chemical Shifts of 4-Substituted Phenyl-4'-Methylphenacyl Sulfones”, *Magnetic Resonance In Chemistry*, 37, 437-440 (1999).

[45] Dumont, E., Chaquin, P., “Investigation of Pure Inductive Effects on Benzene Ring by ^{13}C NMR Chemical Shifts: A Theoretical Study Using Fictitious Nuclear Charges of Hydrogen Atoms (‘H* Method’)", *Chemical Physics Letters*, 435, 354-357, (2007).

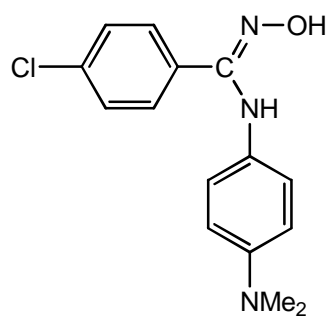
- [46] Neuvonen, K., Fülöp, F., Neuvonen, H., Pihlaja, K., "A Correlation Analysis of C=N ^{13}C Chemical Shifts. The use of Substituted Benzaldehyde (2-Hydroxycyclohexyl)Hydrazones as Probes", *Journal Organic Chemistry*, 59, 5895-5900 (1994).
- [47] Marinkovic', A.D., Jovanovic', B.Z', Todorovic', N., Juranic', I.O., "Linear Free Energy Relationships of the ^1H and ^{13}C NMR Chemical Shifts in 3-Cyano-4-(Substituted Phenyl)-6-Phenyl-2(1H)Pyridones", *Journal of Molecular Structure*, 920, 90–96, (2009).
- [48] Essa, A.E., "Hammett MSP and Taft DSP Analysis of Substituent Effects on Mulliken Charges of 1-(Arylmethylene)-1Hcyclopropanaphthalene", *International Journal of Quantum Chemistry*, 107, 1574–1577 (2007).
- [49] Neuvonen, H., Neuvonen, K., Fülöp, F., "Substituent Cross-Interaction Effects on the Electronic Character of the C=N Bridging Group in Substituted Benzylidene Anilines - Models for Molecular Cores of Mesogenic Compounds. A ^{13}C NMR Study and Comparison with Theoretical Results", *Journal Organic Chemistry*, 71, 4141-3148, (2006).
- [50] Neuvonen, K., Fülöp, F., Neuvonen, H., Koch, A., Kleinpeter, E., Pihlaja, K., "Substituent Influences on the Stability of the Ring and Chain Tautomers in 1,3-*O,N* Heterocyclic Systems: Characterization by ^{13}C NMR Chemical Shifts, PM3 Charge Densities, and Isodesmic Reactions", *Journal Organic Chemistry*, 66, 4132-4140, (2001).
- [51] Breitmaier, E., Voelter, W., "Carbon-13 NMR Spectroscopy", Third edition, *VCH*, 109, (1989).

EKLER

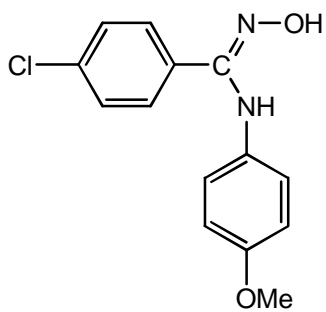
Ek-A. Formüller Tablosu



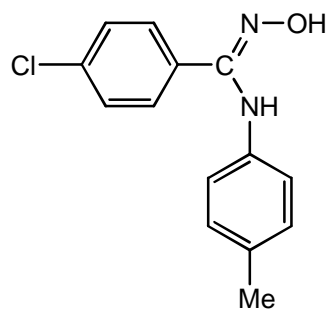
(1a-k)



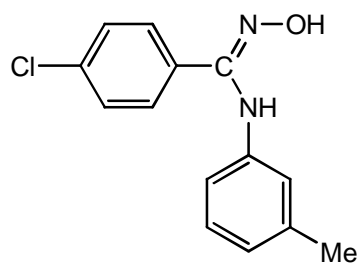
(2a)



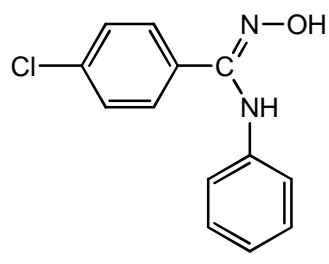
(2b)



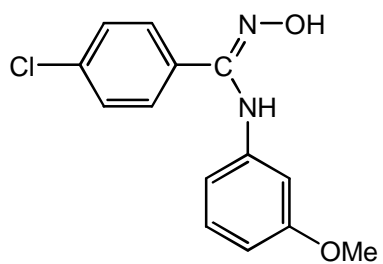
(2c)



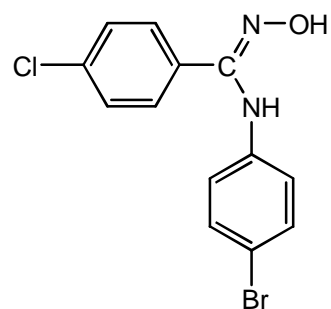
(2d)



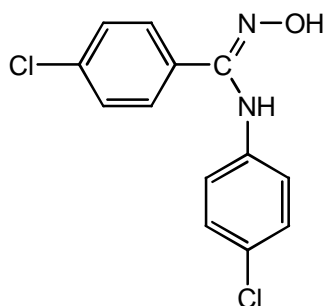
(2e)



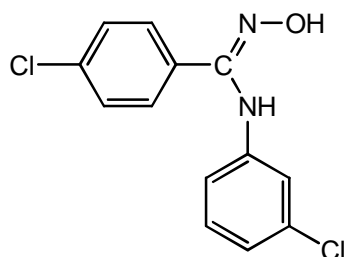
(2f)



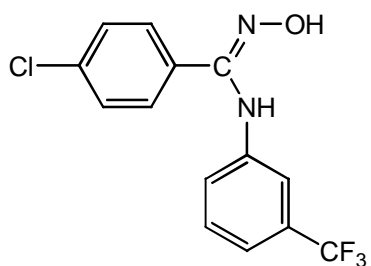
(2g)



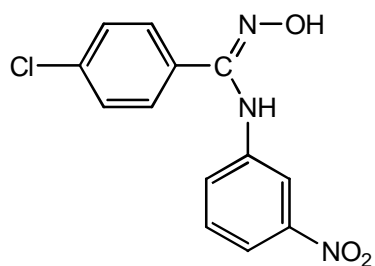
(2h)



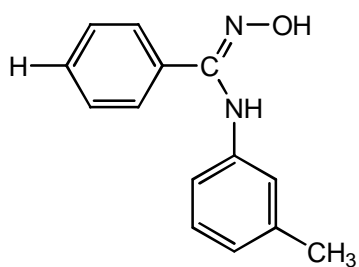
(2i)



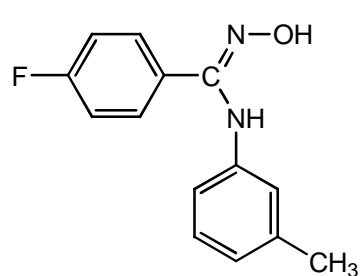
(2j)



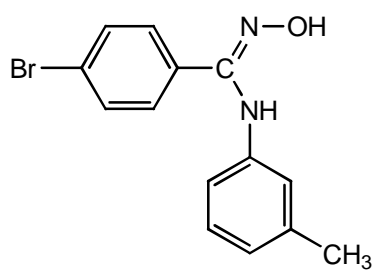
(2k)



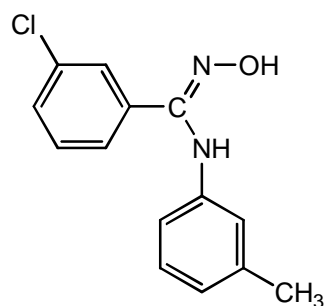
(2l)



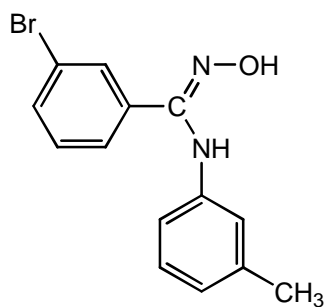
(2m)



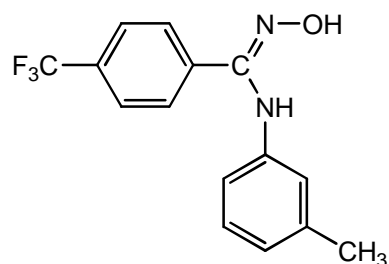
(2n)



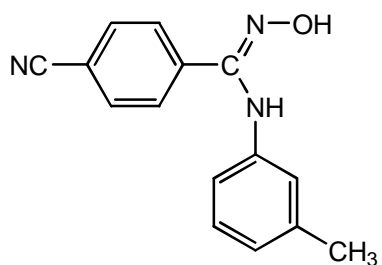
(2o)



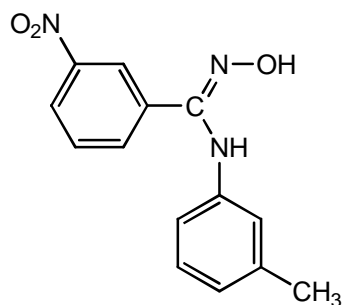
(2p)



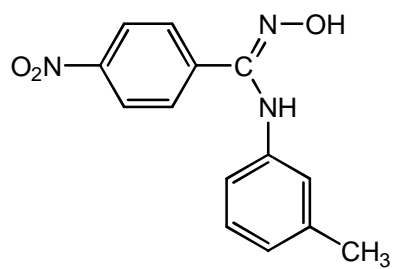
(2r)



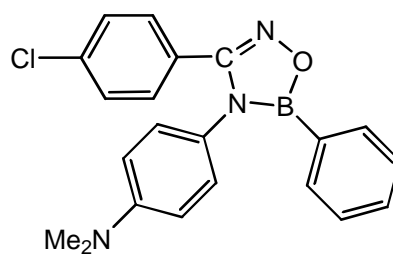
(2s)



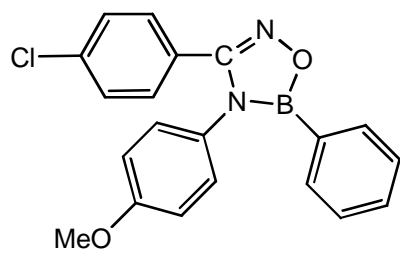
(2t)



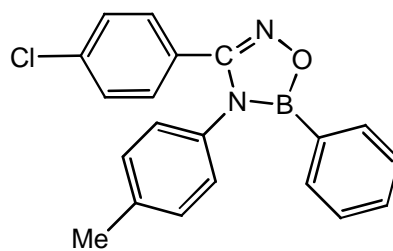
(2u)



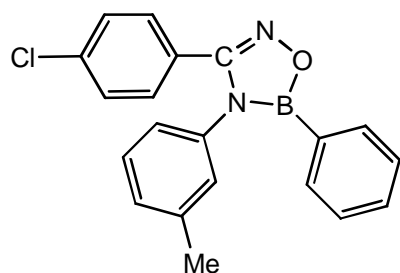
(3a)



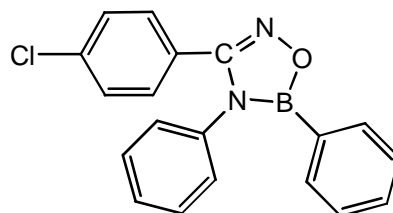
(3b)



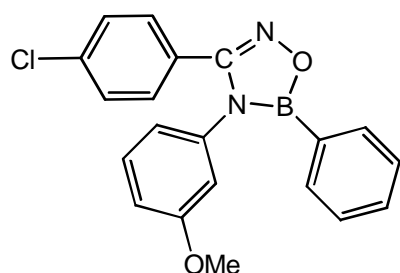
(3c)



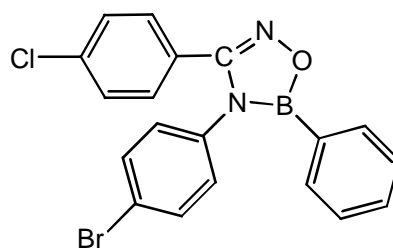
(3d)



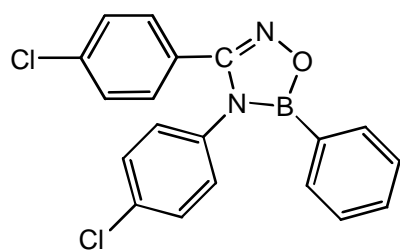
(3e)



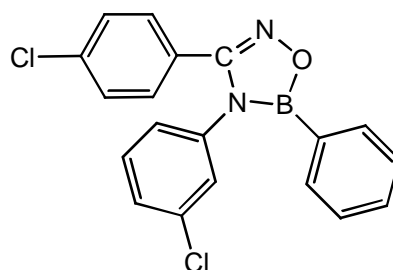
(3f)



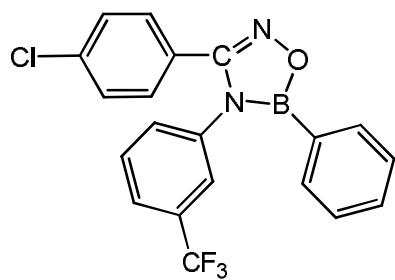
(3g)



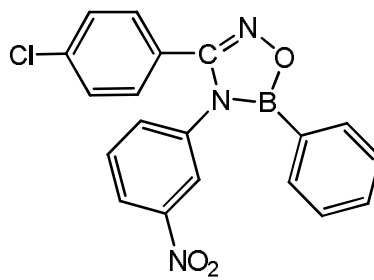
(3h)



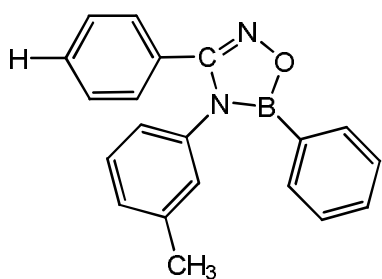
(3i)



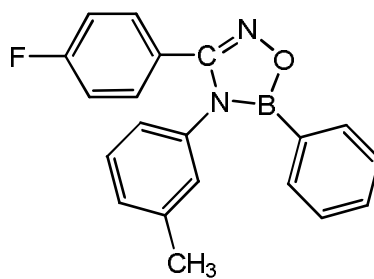
(3j)



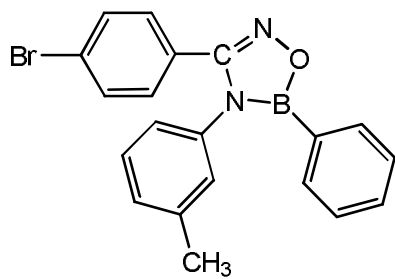
(3k)



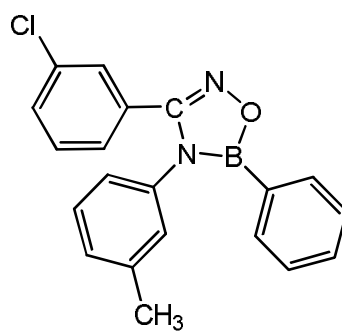
(3l)



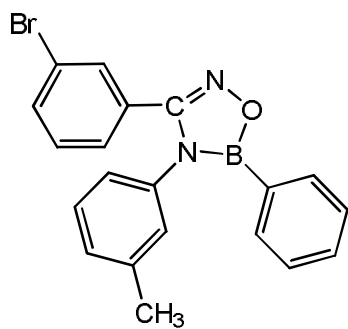
(3m)



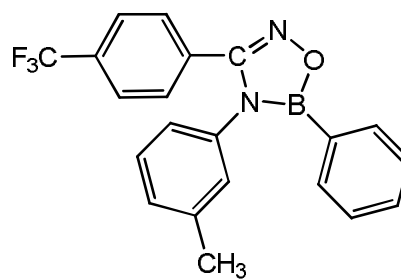
(3n)



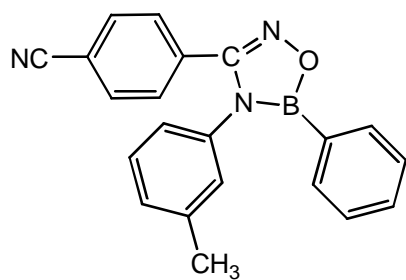
(3o)



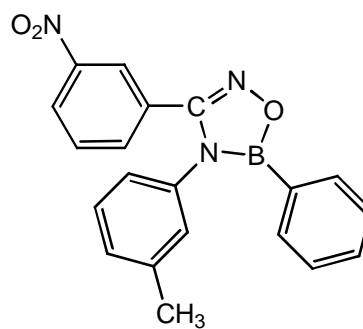
(3p)



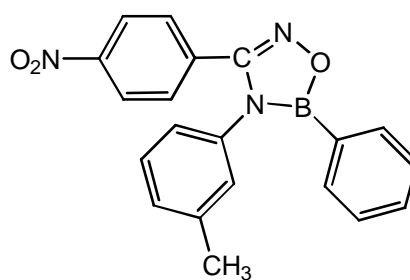
(3r)



(3s)

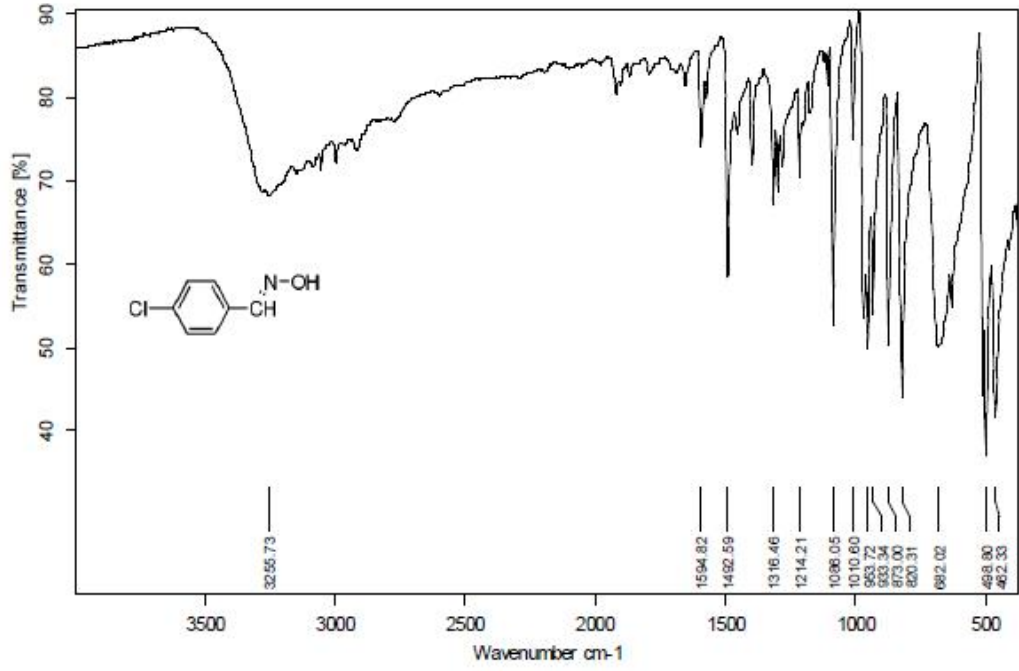


(3t)

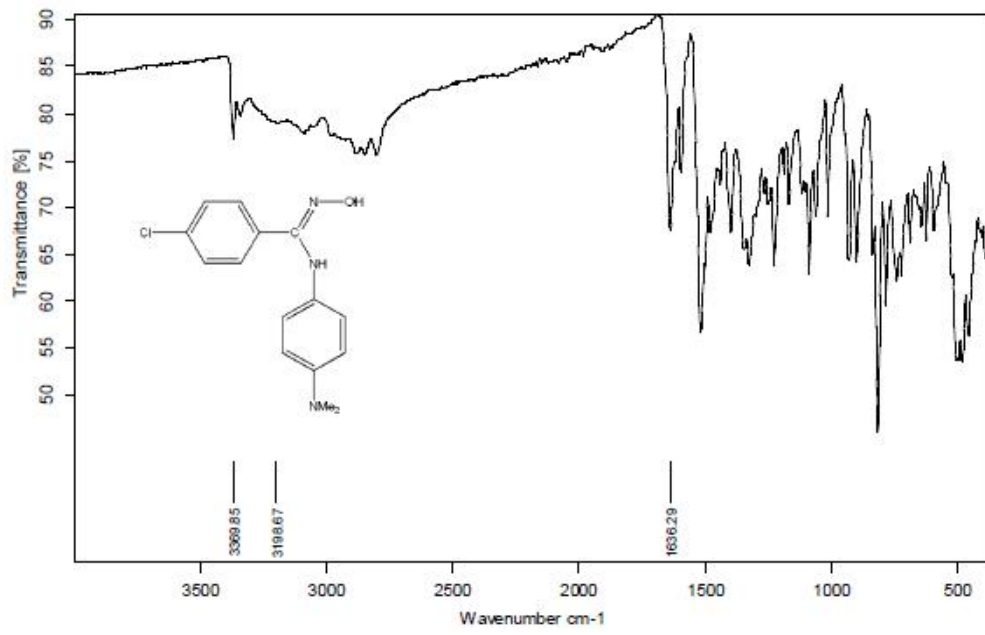


(3u)

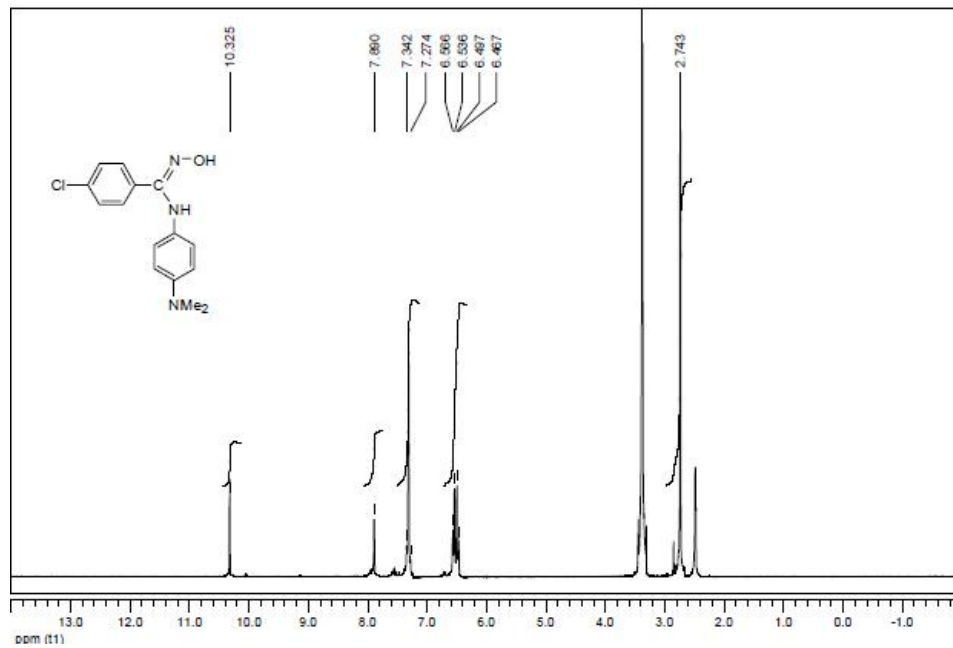
Ek-B. IR, ¹H NMR ve ¹³C NMR Spektrumları



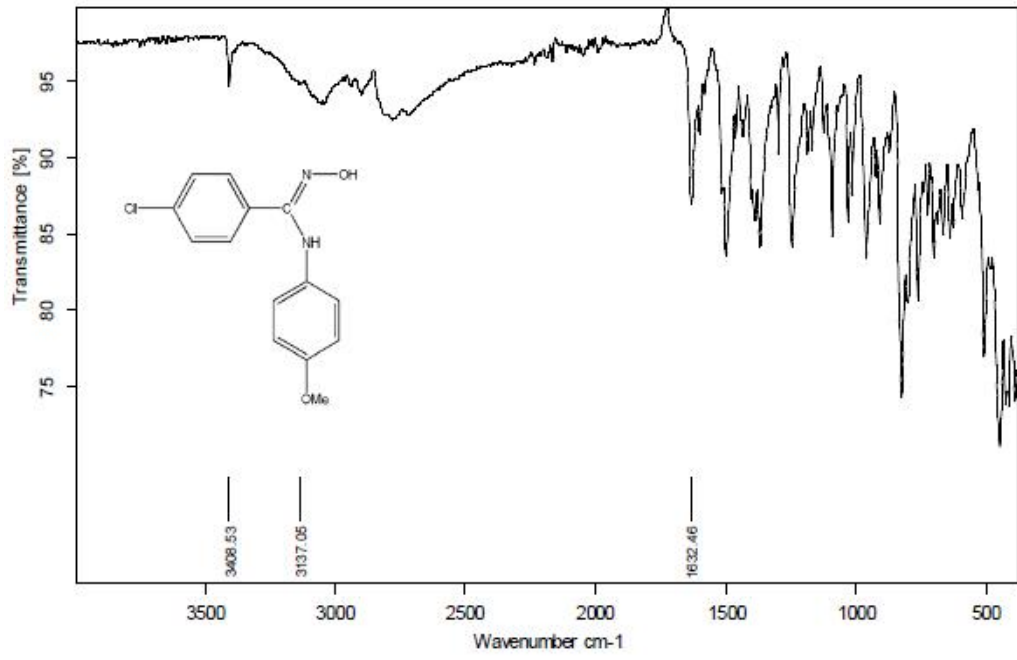
Şekil B1: p-Klorobenzaldehit Oksim (1a-k)' in IR spektrumu



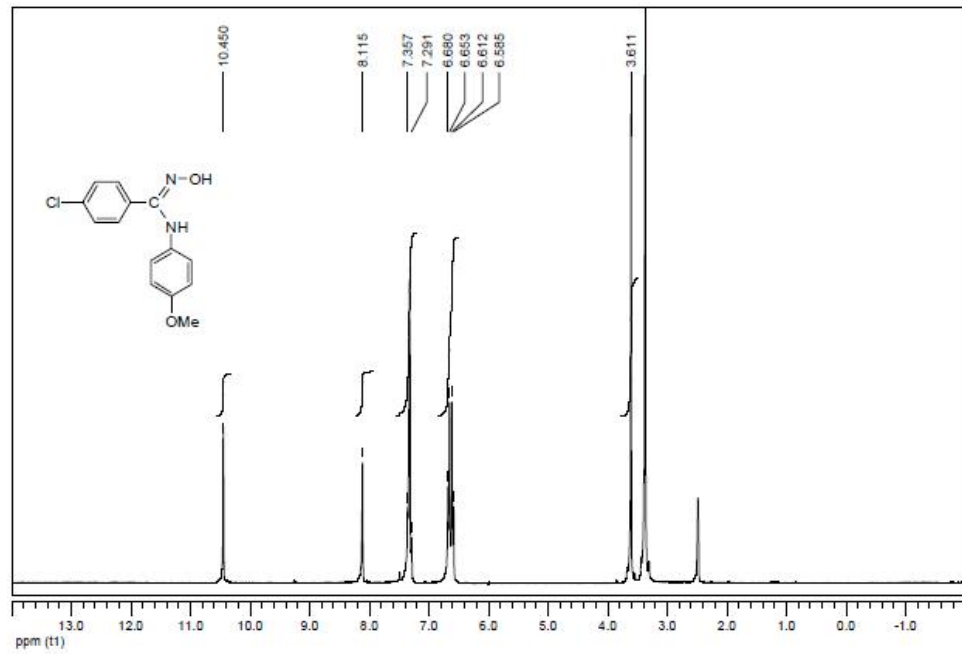
Şekil B2: N-(p-dimetilaminofenil)-p-klorobenzamid oksim (2a)' in IR spektrumu



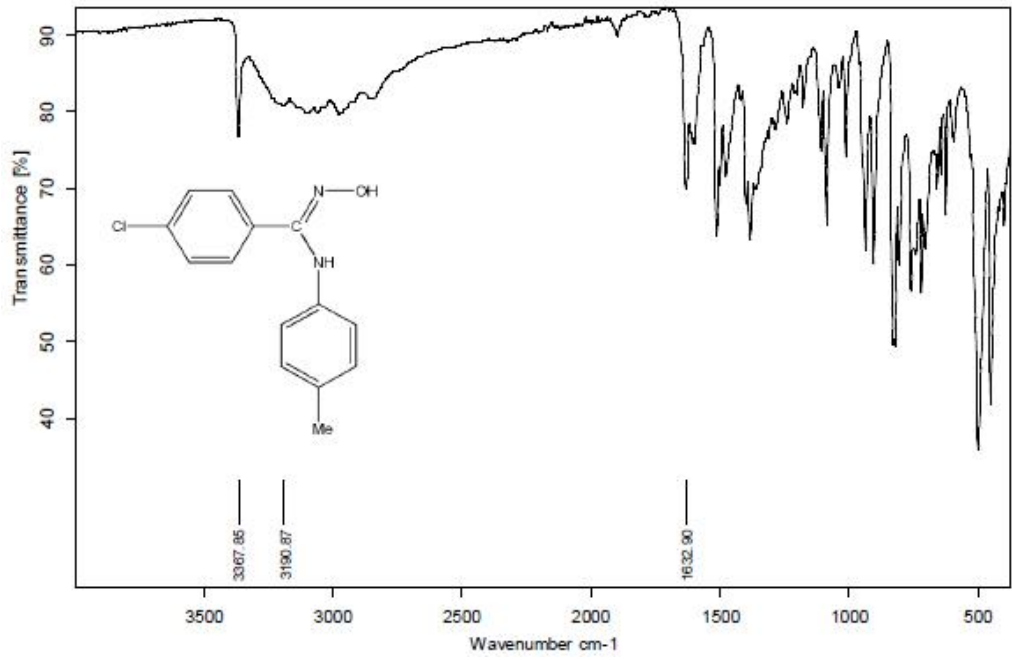
Şekil B3: N-(p-dimetilaminofenil)-p-klorobenzamid oksim (2a)' in ¹H NMR spektrumu



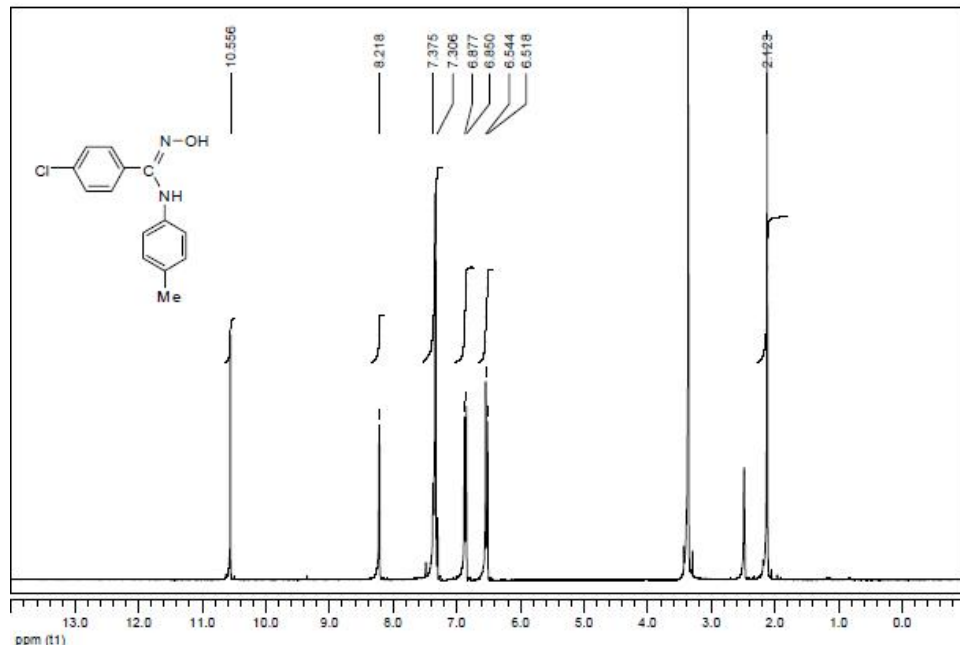
Şekil B4: N-(p-metoksifenil)-p-klorobenzamid oksim (2b)' in IR spektrumu



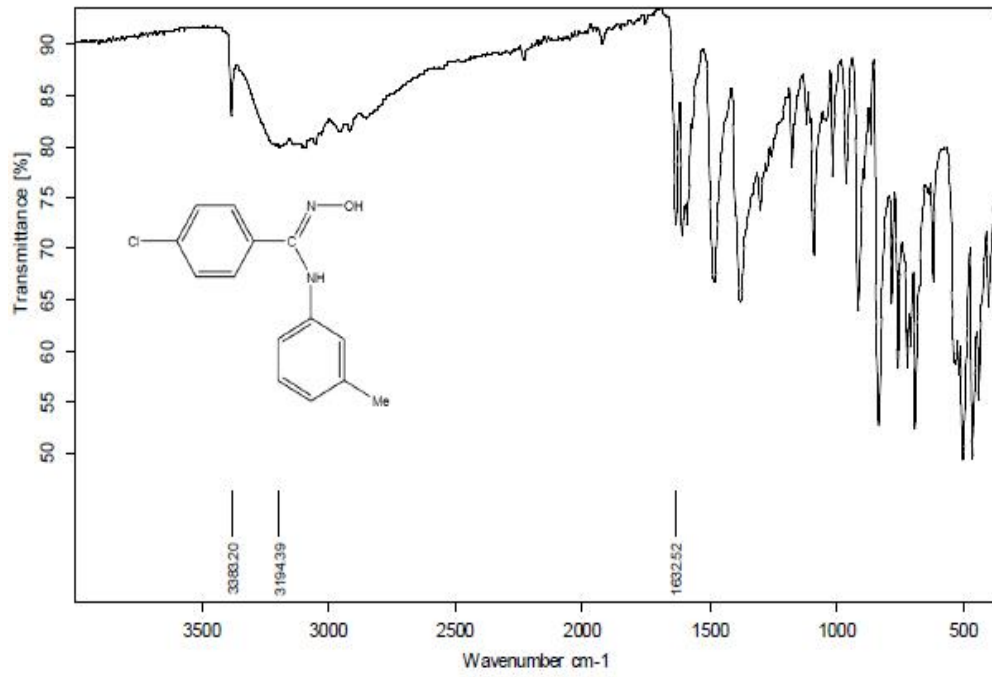
Şekil B5: N-(p-metoksifenil)-p-klorobenzamid oksim (2b)' in ¹H NMR spektrumu



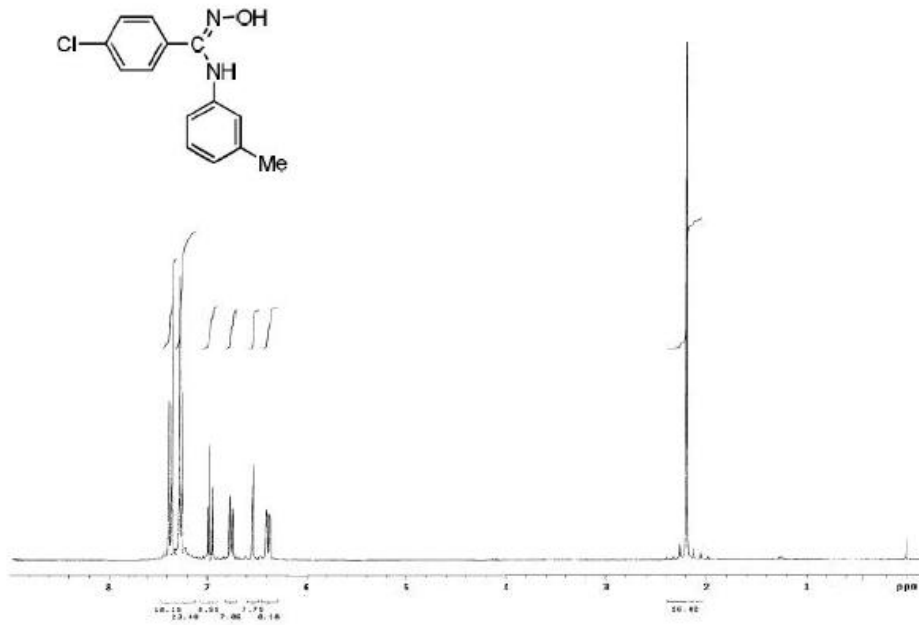
Şekil B6: N-(p-tolil)-p-klorobenzamid oksim (2c)' in IR spektrumu



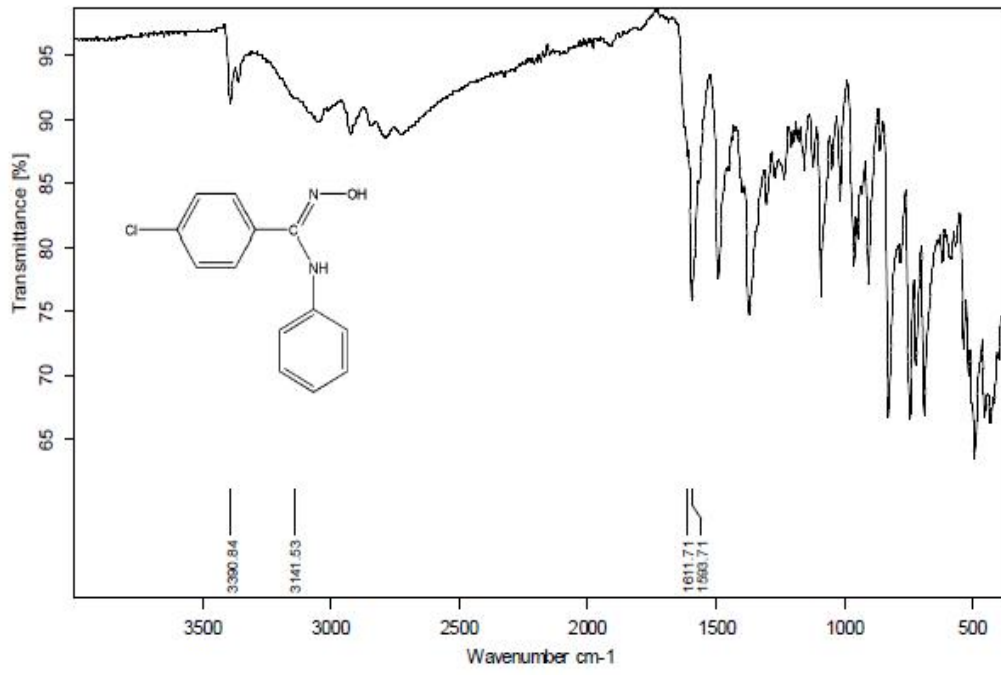
Şekil B7: N-(p-tolil)-p-klorobenzamid oksim (2c)' in ¹H NMR spektrumu



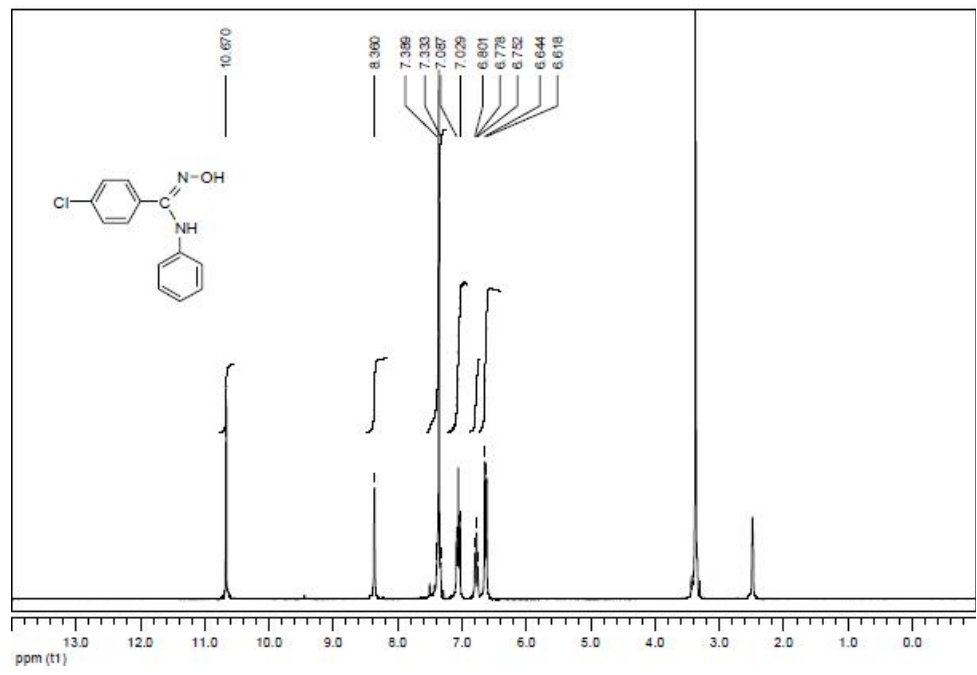
Şekil B8: N-(m-tolil)-p-klorobenzamid oksim (2d)' in IR spektrumu



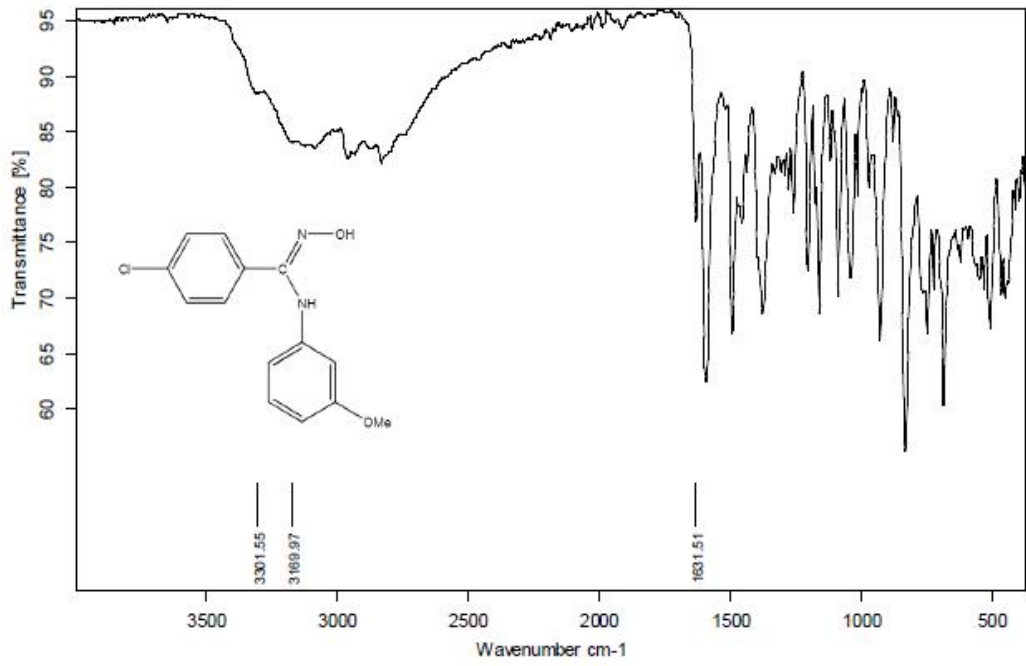
Şekil B9: N-(m-tolil)-p-klorobenzamid oksim (2d)' in ¹H NMR spektrumu



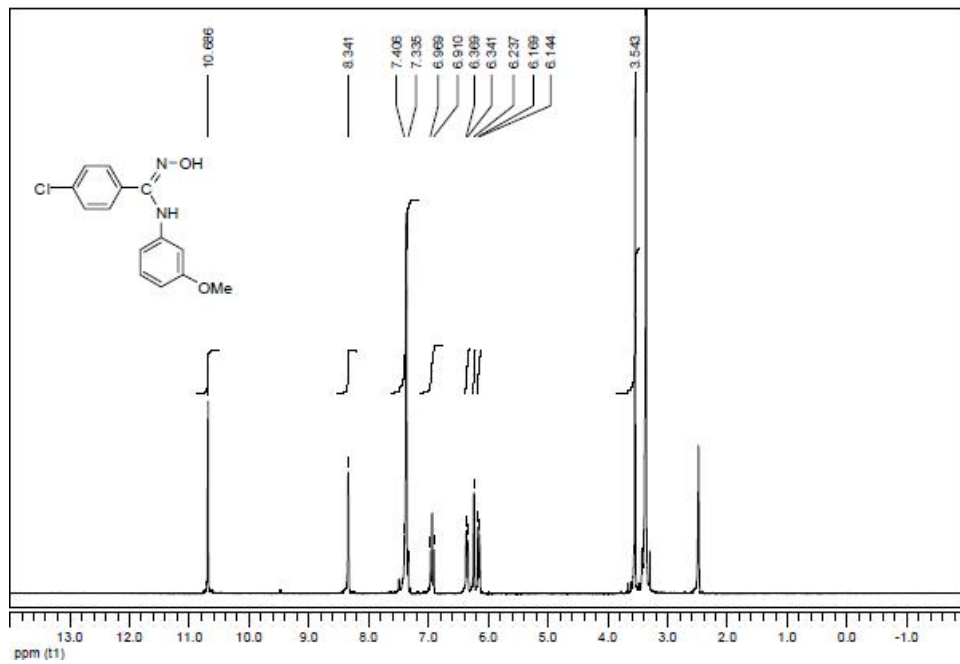
Şekil B10: N-(fenil)-p-klorobenzamid oksim (2e)' in IR spektrumu



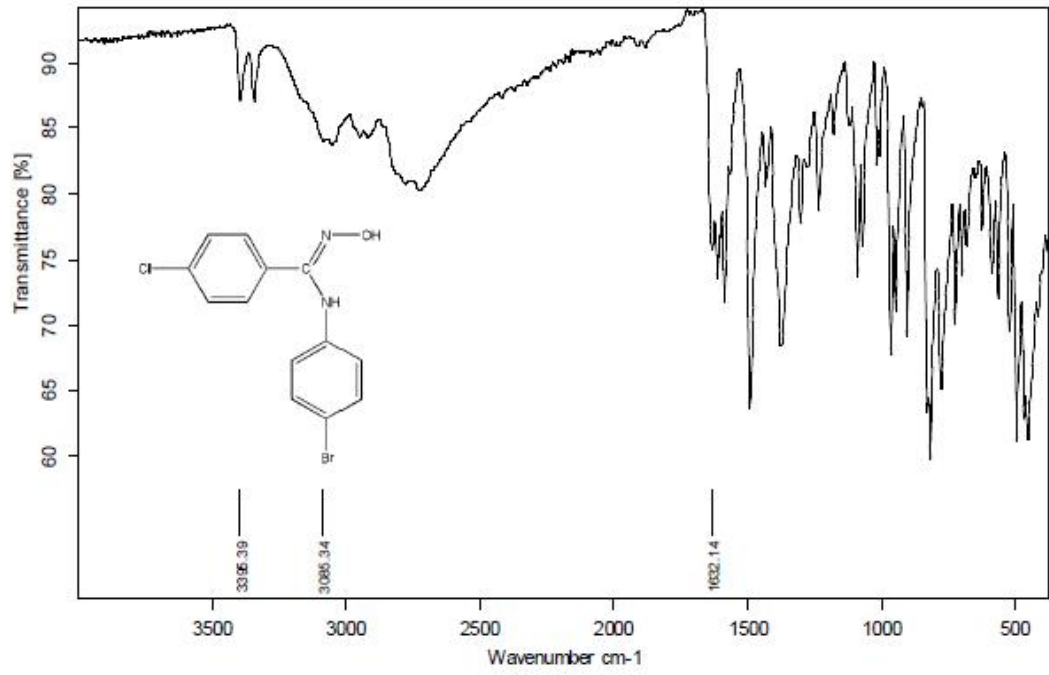
Şekil B11: N-(fenil)-p-klorobenzamid oksim (2e)' in ¹H NMR spektrumu



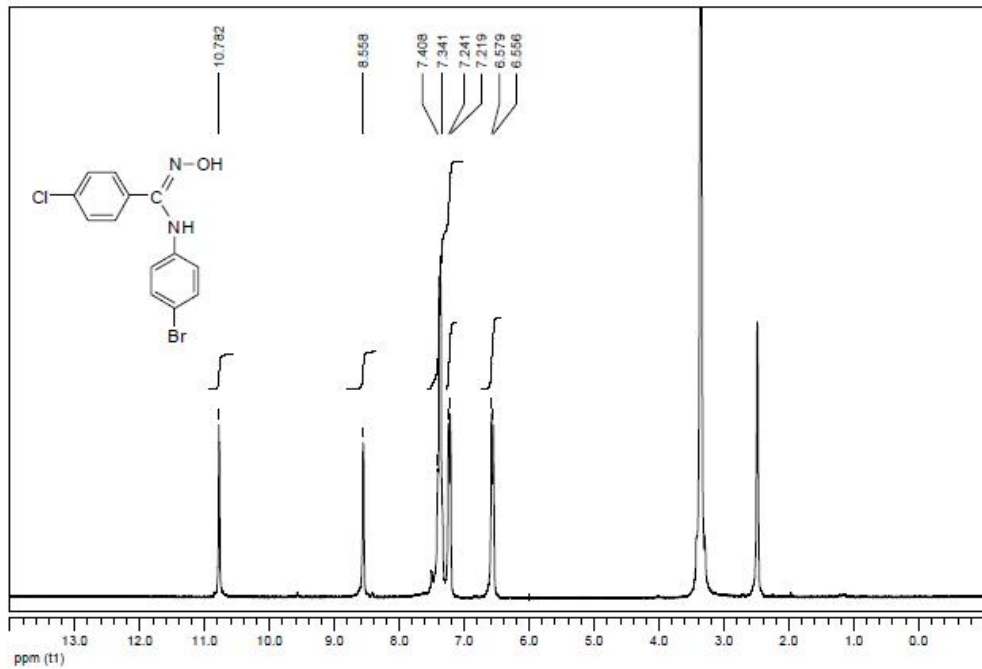
Şekil B12: N-(m-metoksifenil)-p-klorobenzamid oksim (2f)' in IR spektrumu



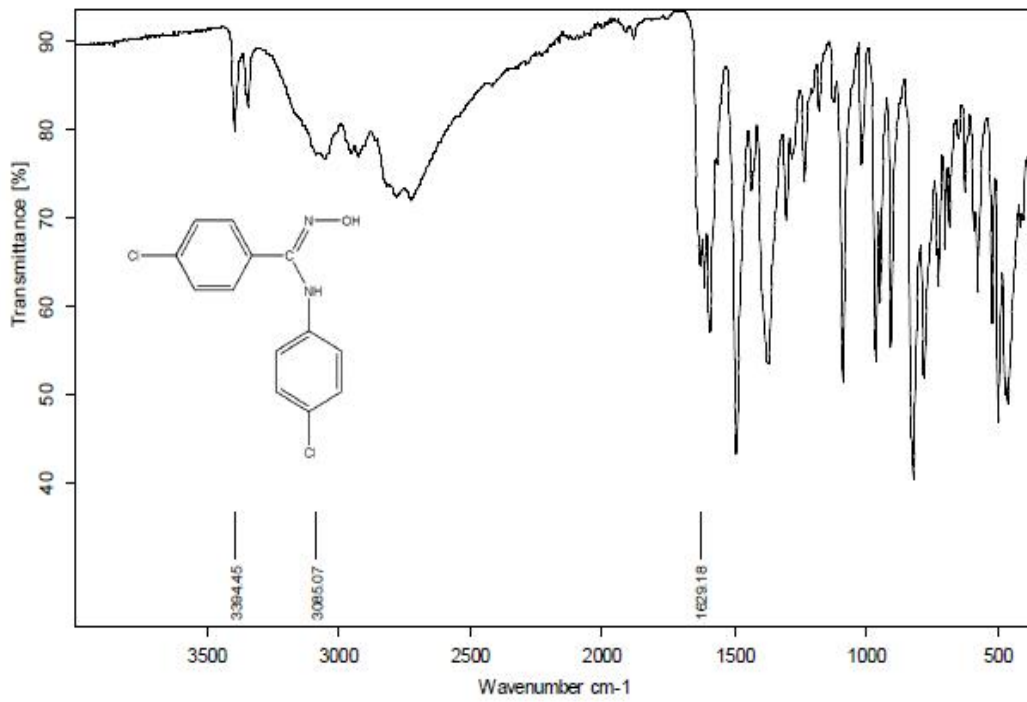
Şekil B13: N-(m-metoksifenil)-p-klorobenzamid oksim (2f)' in ¹H NMR spektrumu



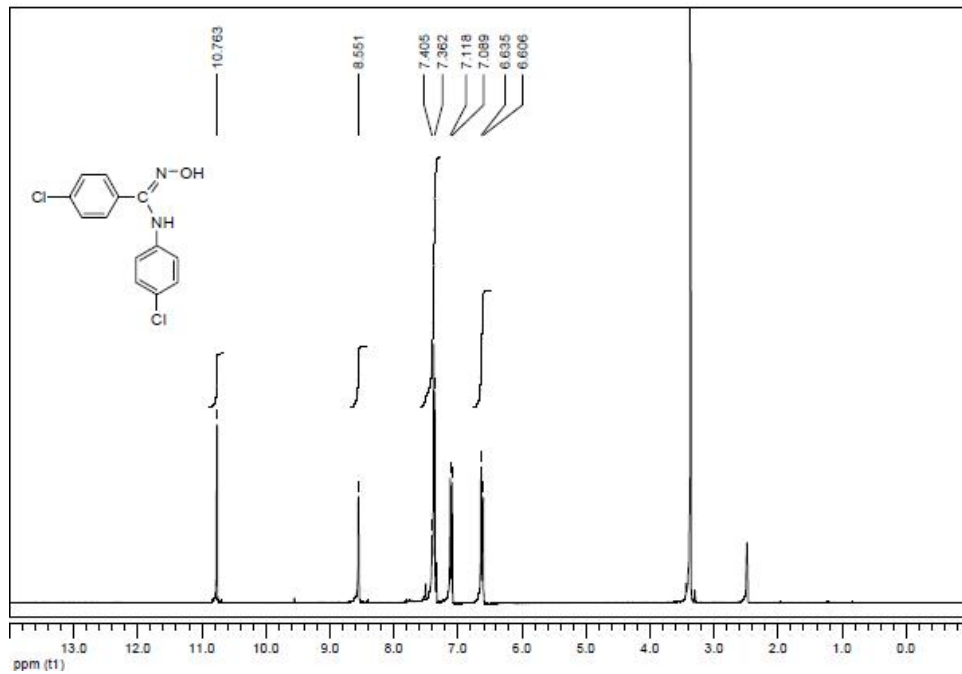
Şekil B14: N-(p-bromofenil)-p-klorobenzamid oksim (2g)' in IR spektrumu



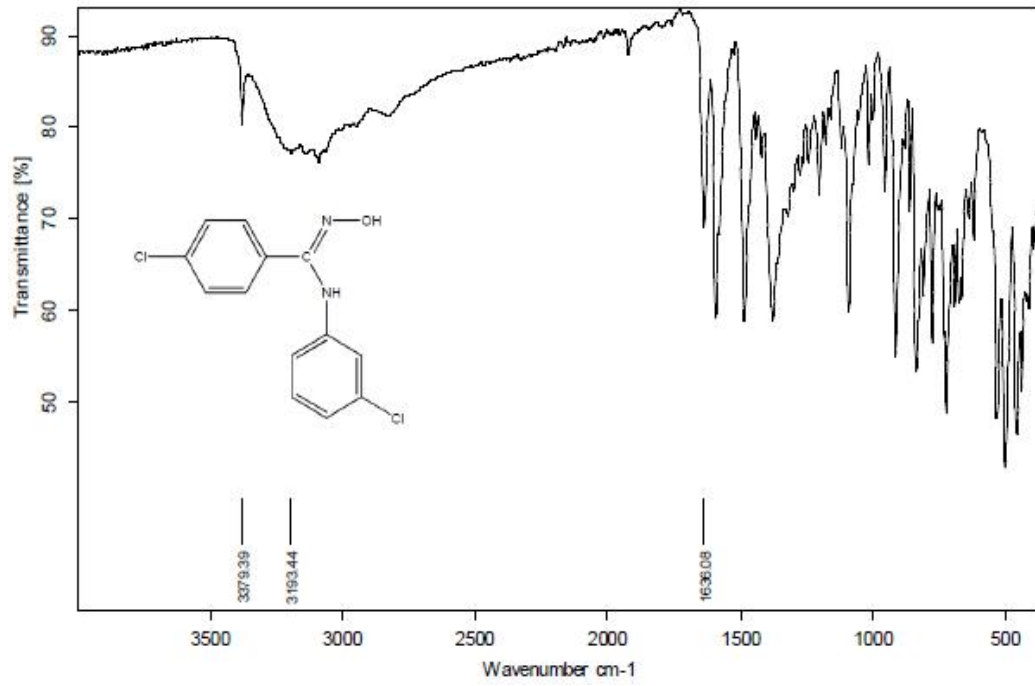
Şekil B15: N-(p-bromofenil)-p-klorobenzamid oksim (2g)' in ¹H NMR spektrumu



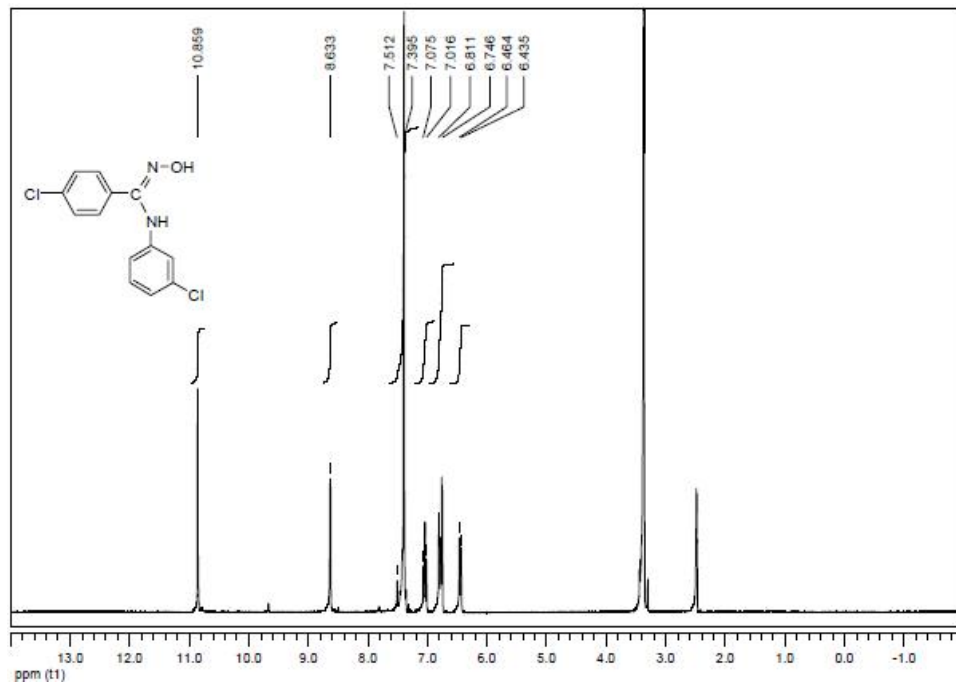
Şekil B16: N-(p-klorofenil)-p-klorobenzamid oksim (2h)' in IR spektrumu



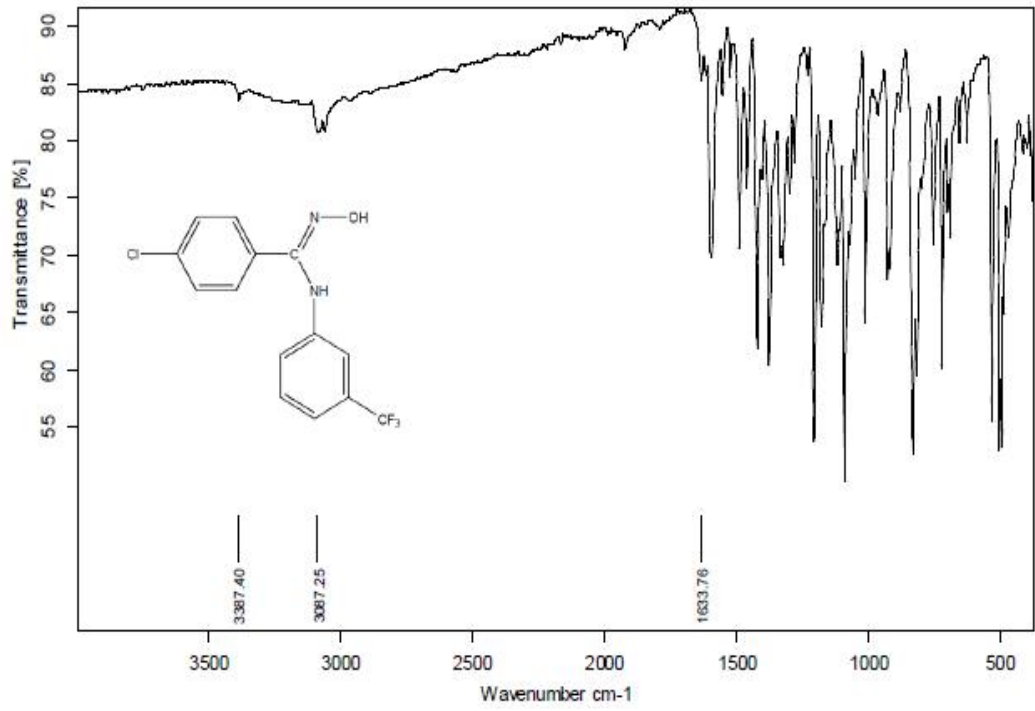
Şekil B17: N-(p-klorofenil)-p-klorobenzamid oksim (2h)' in ¹H NMR spektrumu



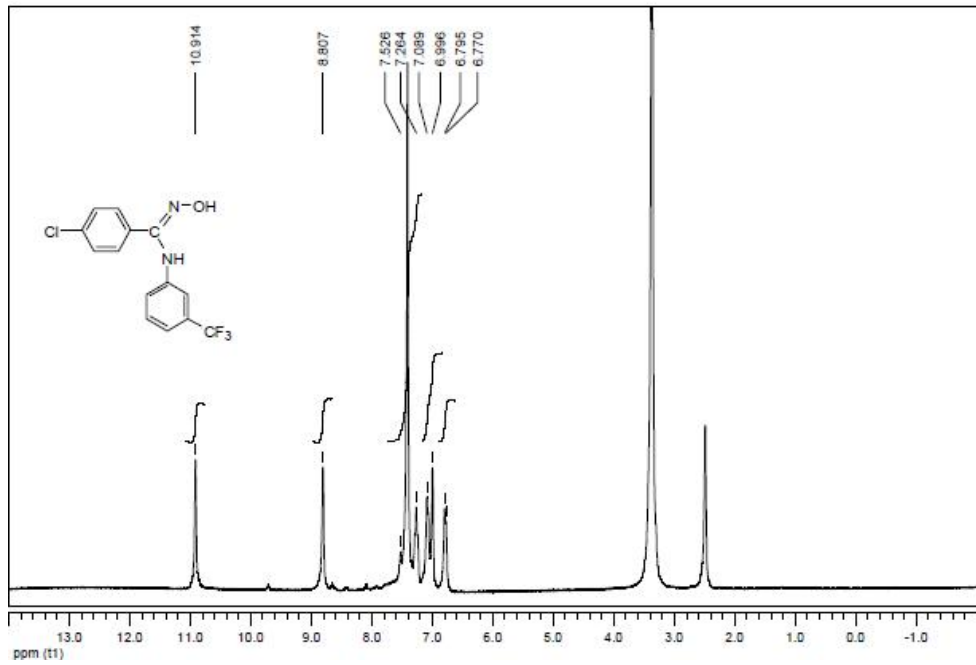
Şekil B18: N-(m-klorofenil)-p-klorobenzamid oksim (2i)' in IR spektrumu



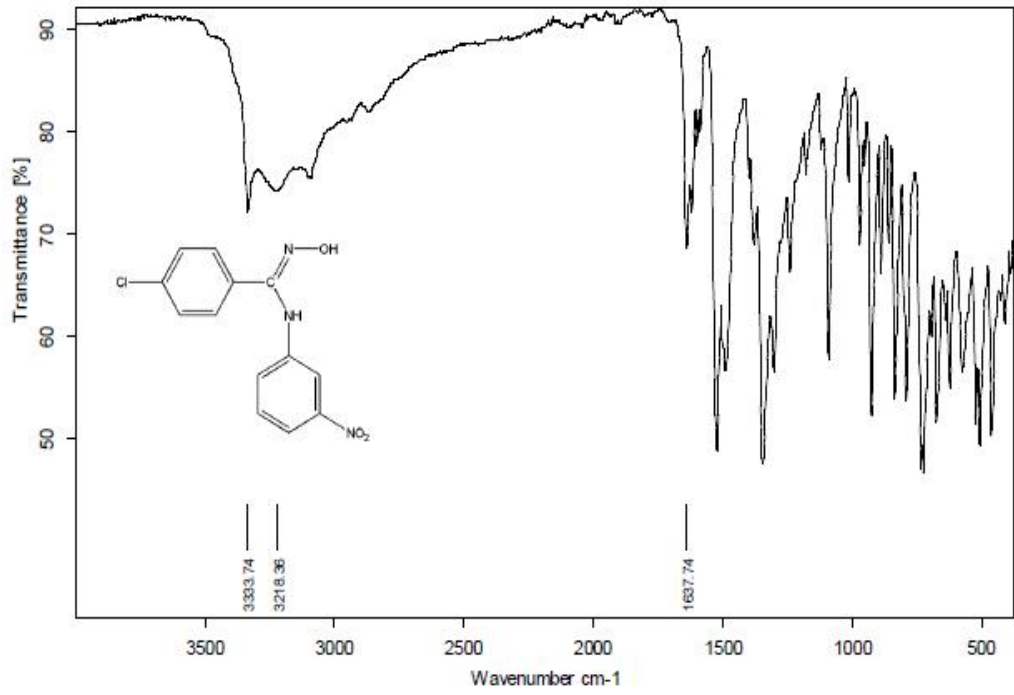
Şekil B19: N-(m-klorofenil)-p-klorobenzamid oksim (2i)' in ¹H NMR spektrumu



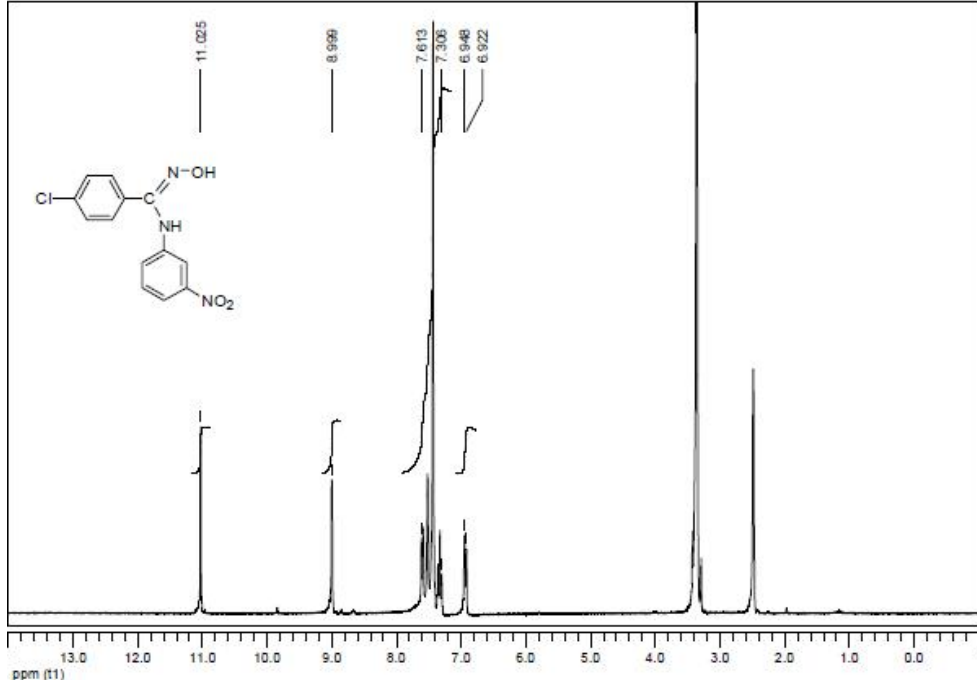
Şekil B20: N-(m-triflorometilfenil)-p-klorobenzamid oksim (2j)' in IR spektrumu



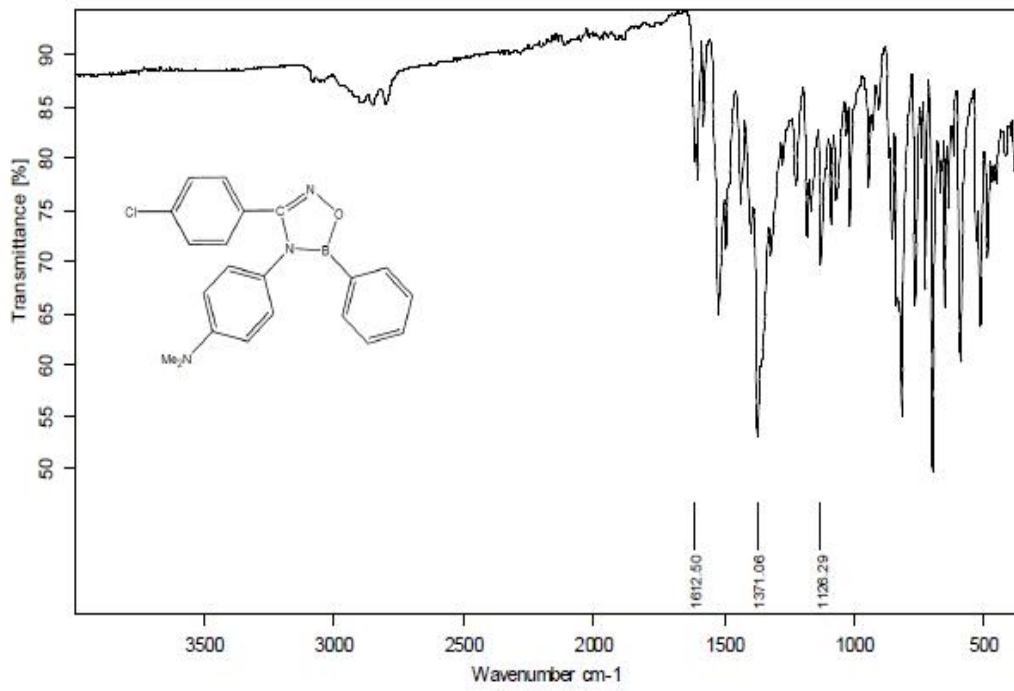
Şekil B21: N-(m-triflorometilfenil)-p-klorobenzamid oksim (2j)' in ¹H NMR spektrumu



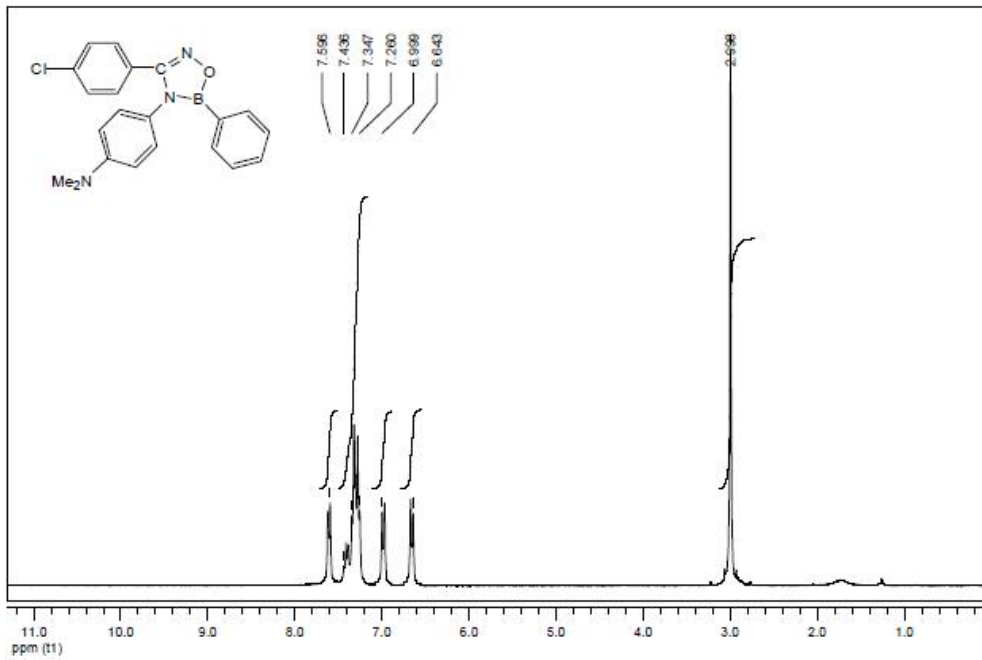
Şekil B22: N-(m-nitrofenil)-p-klorobenzamid oksim (2k)' in IR spektrumu



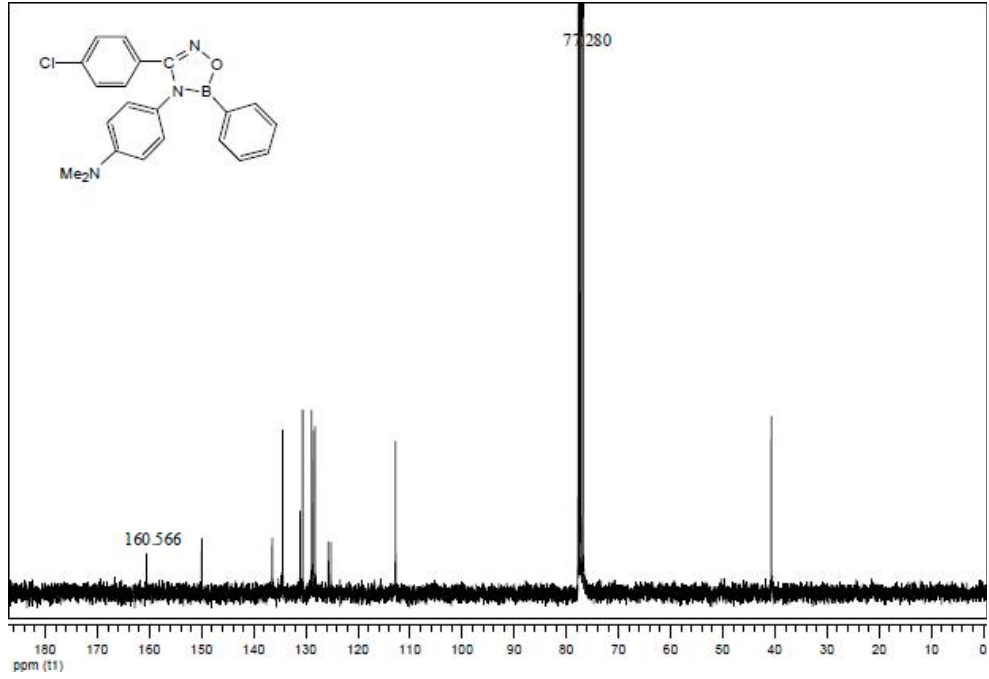
Şekil B23: N-(m-nitrofenil)-p-klorobenzamid oksim (2k)' in ¹H NMR spektrumu



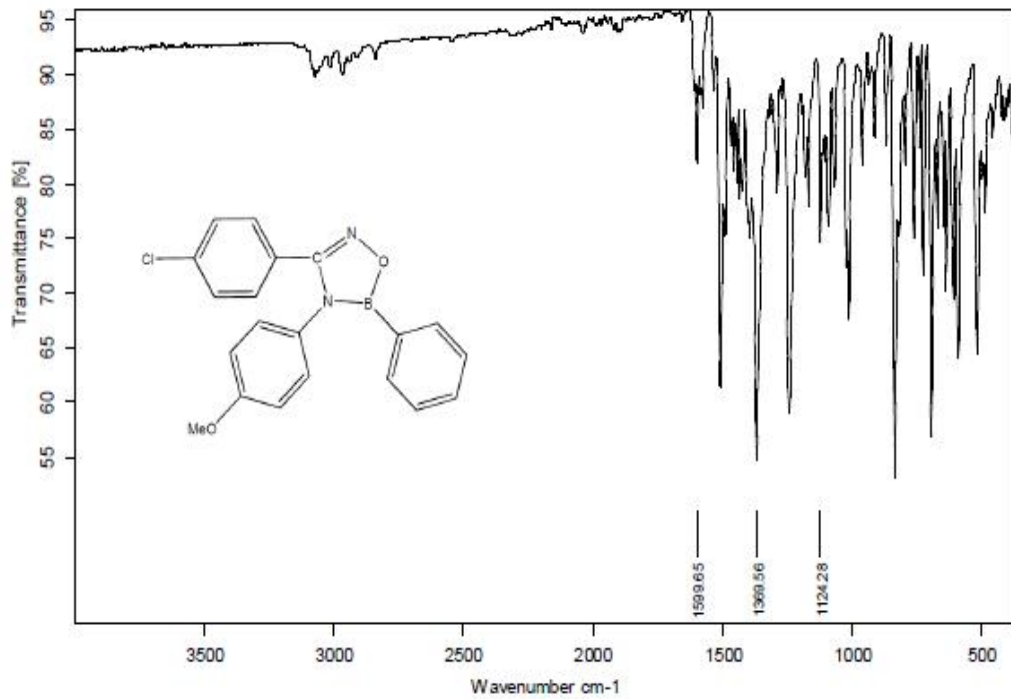
Şekil B24: 3-(p-klorofenil)-4-(p-N,N-dimetilaminofenil)-5-fenil-4,5-dihidro-1,2,4,5-oksadiazaborol (3a)' un IR spektrumu



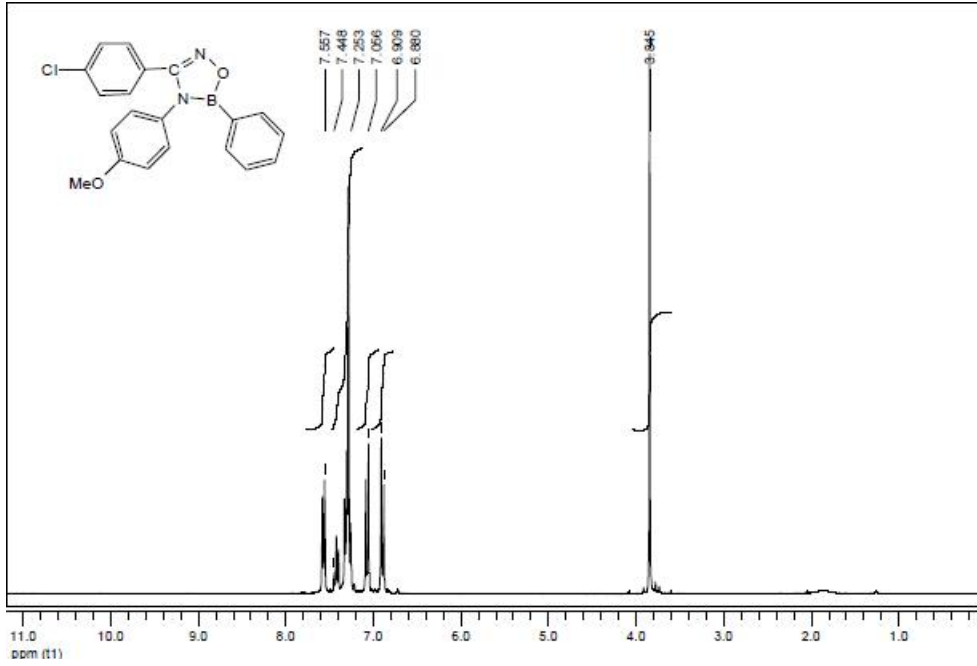
Şekil B25: 3-(p-klorofenil)-4-(p-N,N-dimetilaminofenil)-5-fenil-4,5-dihidro-1,2,4,5-oksadiazaborol (3a)' un ¹H NMR spektrumu



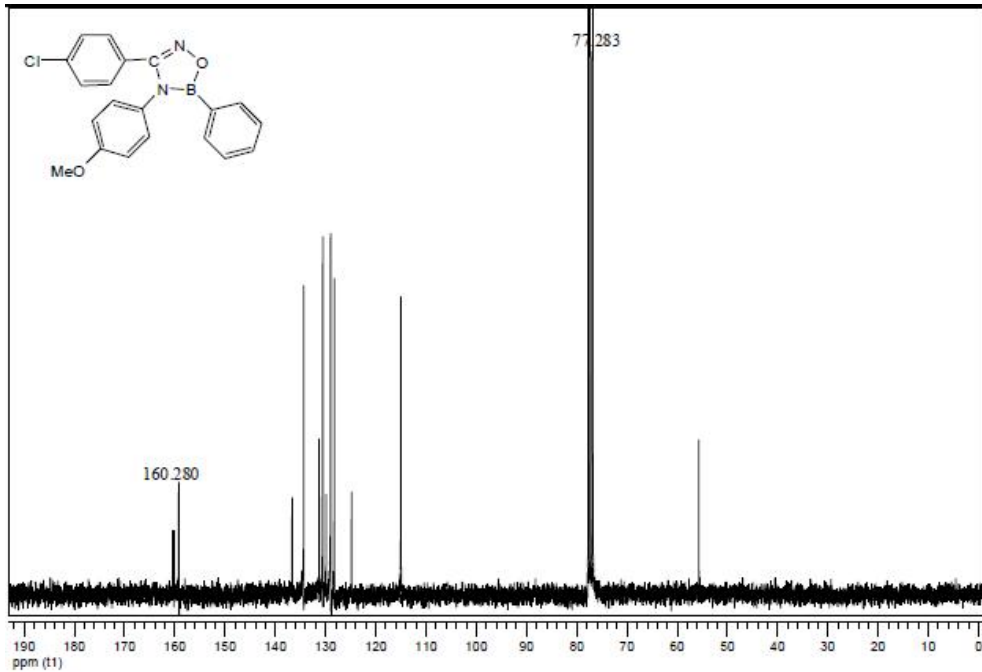
Şekil B26: 3-(p-klorofenil)-4-(p-N,N-dimetilaminofenil)-5-fenil-4,5-dihidro-1,2,4,5-oksadiazaborol (3a)' un ^{13}C NMR spektrumu



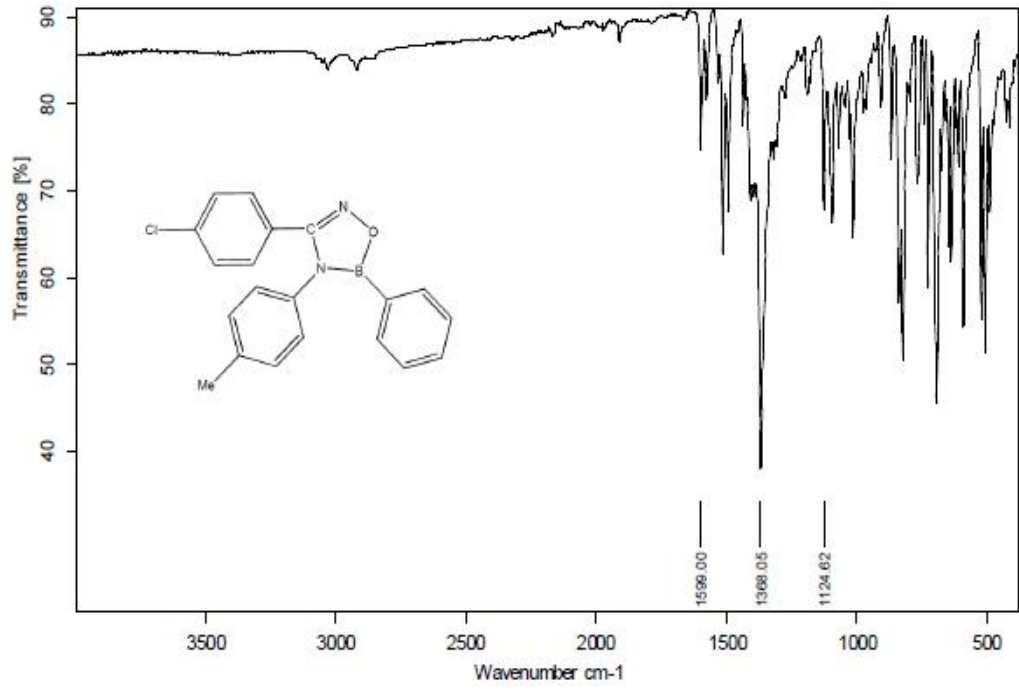
Şekil B27: 3-(p-klorofenil)-4-(p-metoksifenil)-5-fenil-4,5-dihidro-1,2,4,5-oksadiazaborol (3b)' un IR spektrumu



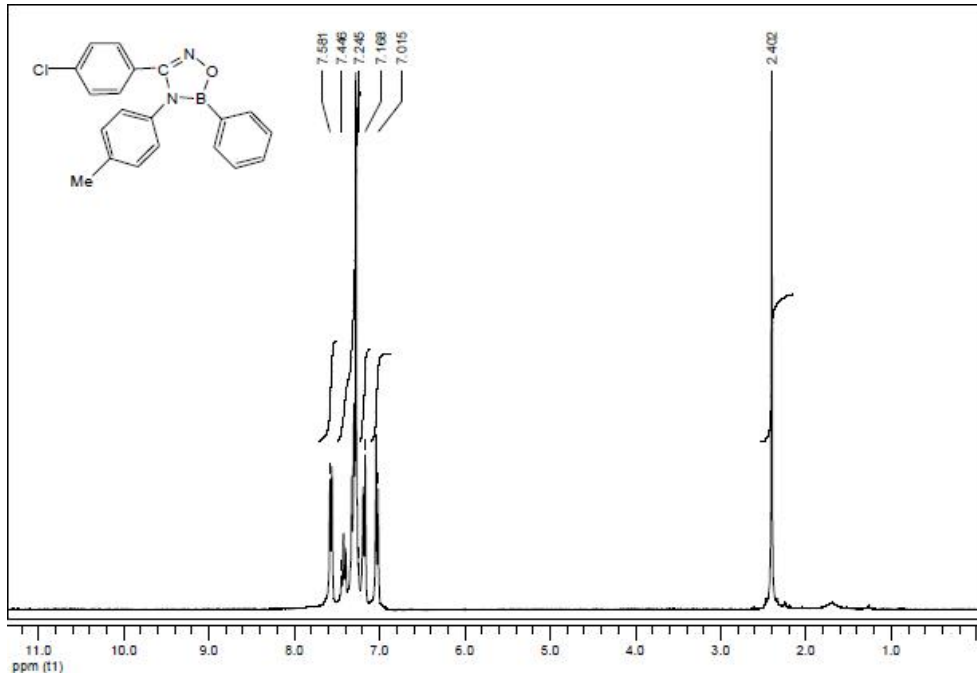
Şekil B28: 3-(p-klorofenil)-4-(p-metoksifenil)-5-fenil-4,5-dihidro-1,2,4,5-oksadiazaborol (3b)' un ^1H NMR spektrumu



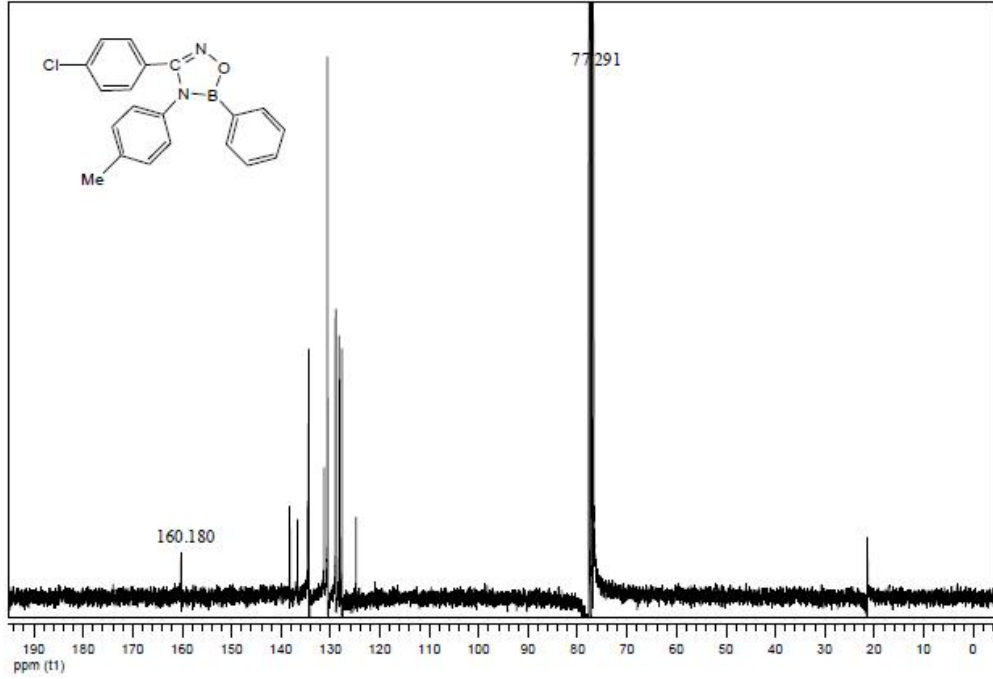
Şekil B29: 3-(p-klorofenil)-4-(p-metoksifenil)-5-fenil-4,5-dihidro-1,2,4,5-oksadiazaborol (3b)' un ^{13}C NMR spektrumu



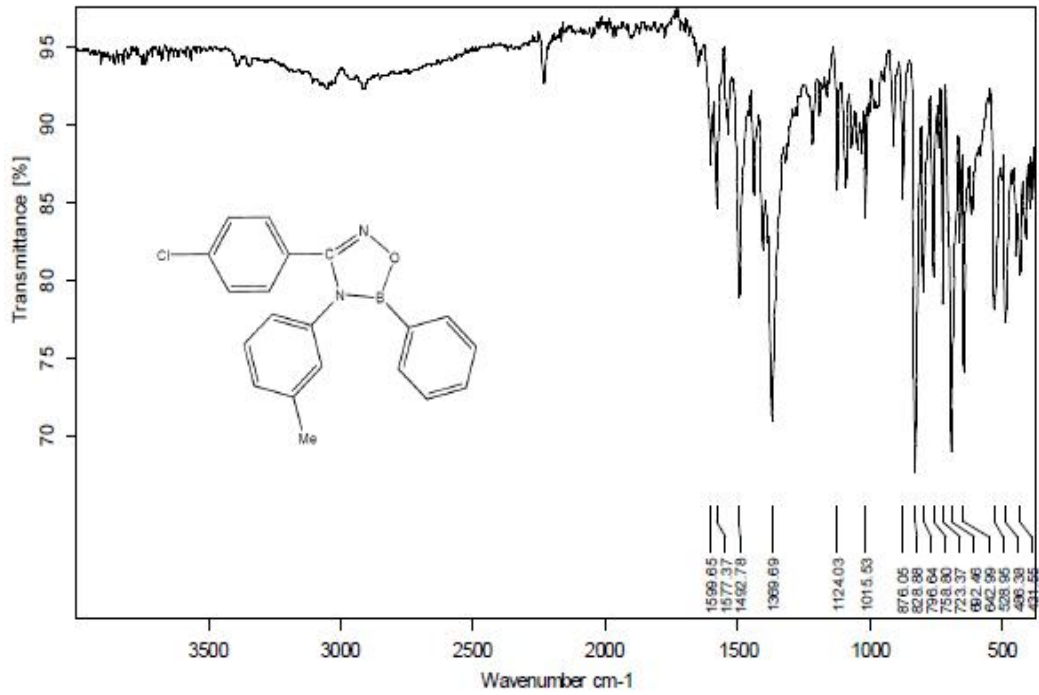
Şekil B30: 3-(p-klorofenil)-4-(p-tolil)-5-fenil-4,5-dihidro-1,2,4,5-oksadiazaborol (3c)' un IR spektrumu



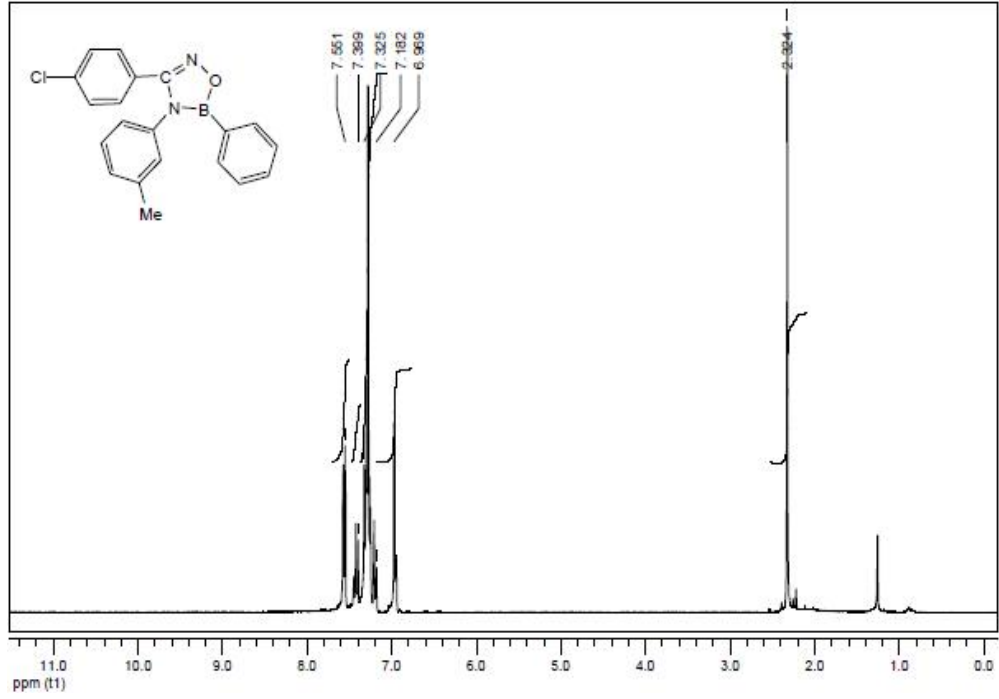
Şekil B31: 3-(p-klorofenil)-4-(p-tolil)-5-fenil-4,5-dihidro-1,2,4,5-oksadiazaborol (3c)' un ¹H NMR spektrumu



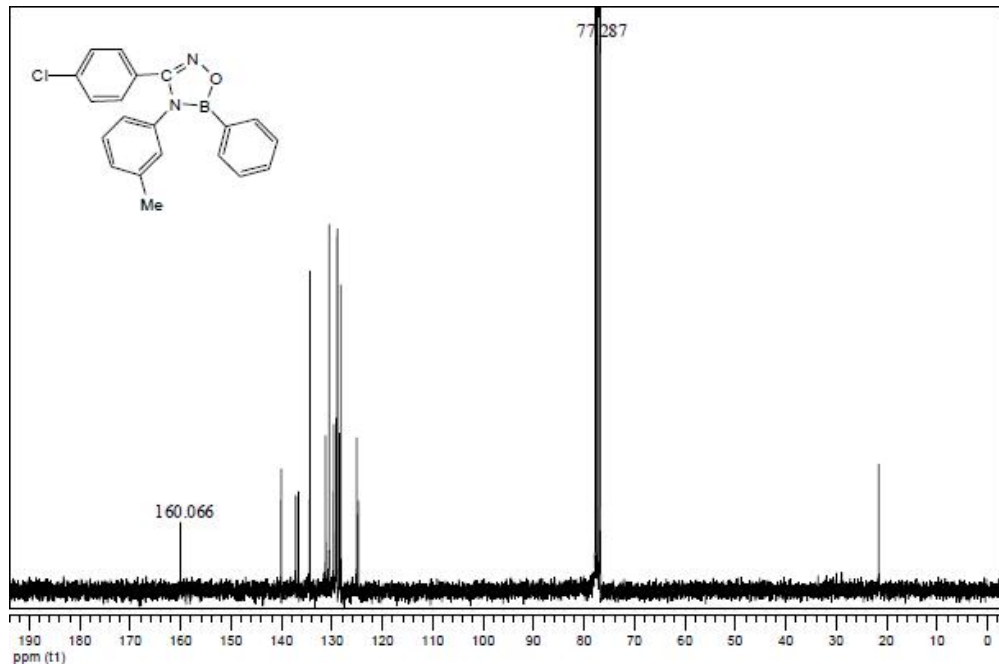
Şekil B32: 3-(p-klorofenil)-4-(p-tolil)-5-fenil-4,5-dihidro-1,2,4,5-oksadiazaborol (3c)' un ¹³C NMR spektrumu



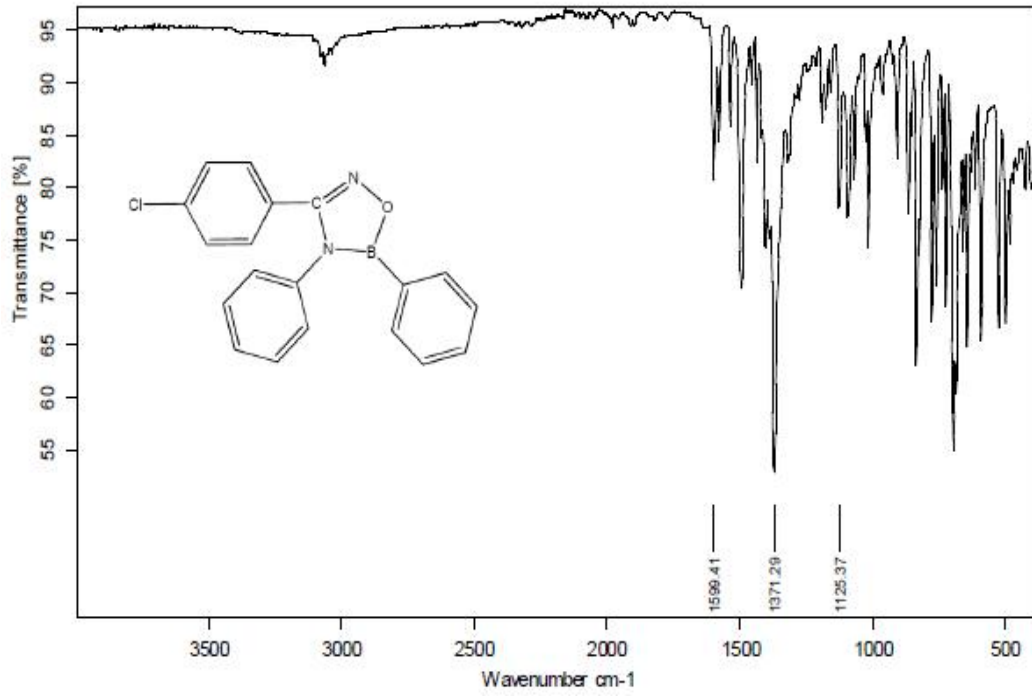
Şekil B33: 3-(p-klorofenil)-4-(m-tolil)-5-fenil-4,5-dihidro-1,2,4,5-oksadiazaborol (3d)' un IR spektrumu



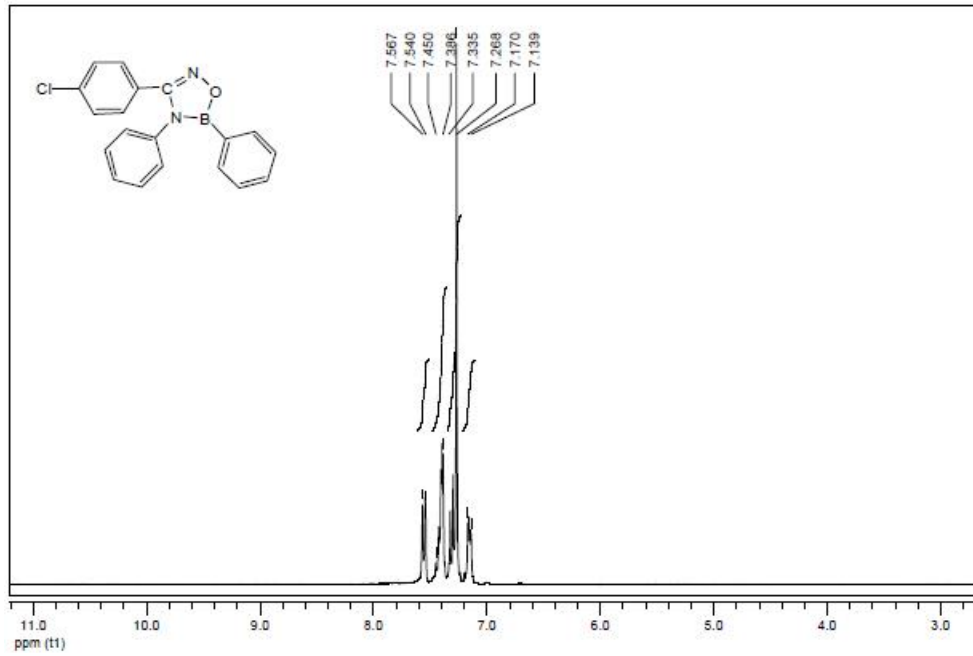
Şekil B34: 3-(p-klorofenil)-4-(m-tolil)-5-fenil-4,5-dihidro-1,2,4,5-oksadiazaborol (3d)' un ¹H NMR spektrumu



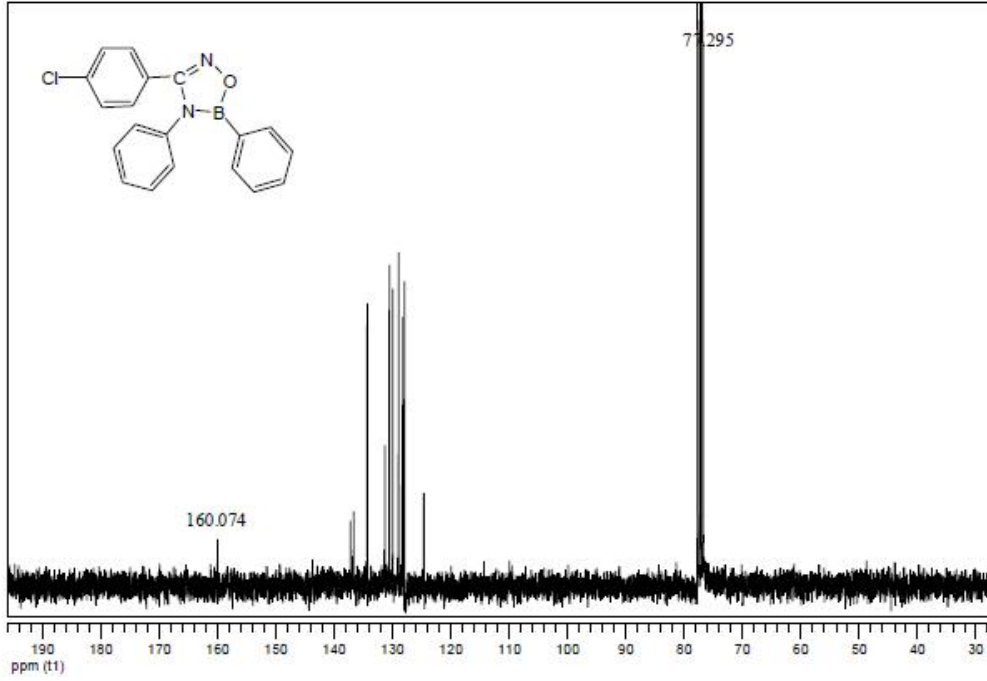
Şekil B35: 3-(p-klorofenil)-4-(m-tolil)-5-fenil-4,5-dihidro-1,2,4,5-oksadiazaborol (3d)' un ¹³C NMR spektrumu



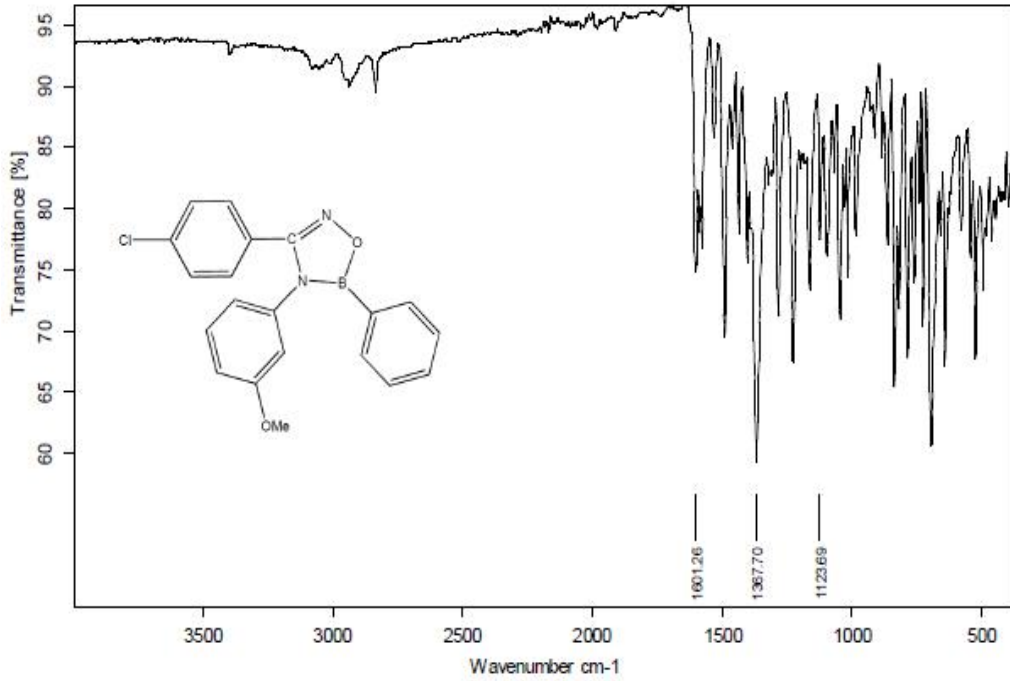
Şekil B36: 3-(p-klorofenil)-4,5-difenil-4,5-dihidro-1,2,4,5-oksadiazaborol (3e)' un IR spektrumu



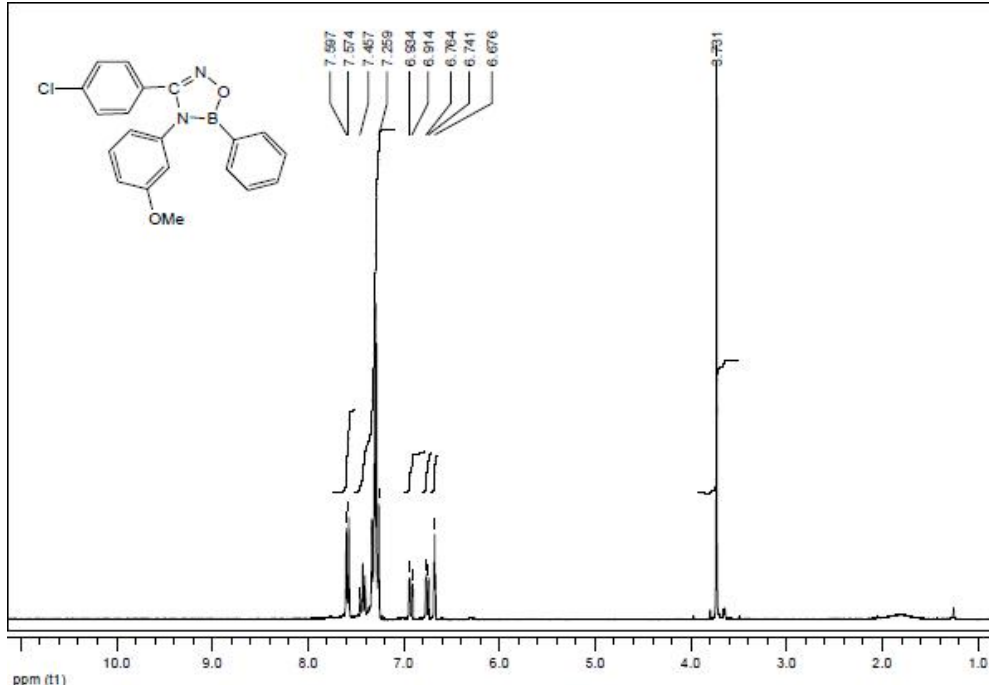
Şekil B37: 3-(p-klorofenil)-4,5-difenil-4,5-dihidro-1,2,4,5-oksadiazaborol (3e)' un ¹H NMR spektrumu



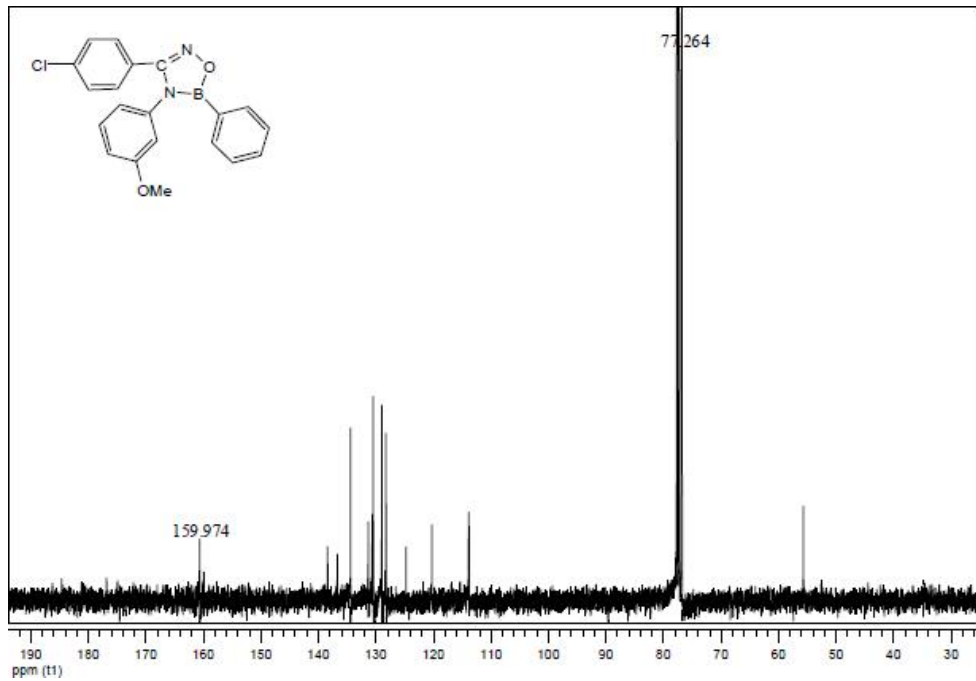
Şekil B38: 3-(p-klorofenil)-4,5-difenil-4,5-dihidro-1,2,4,5-oksadiazaborol (3e)' un ¹³C NMR spektrumu



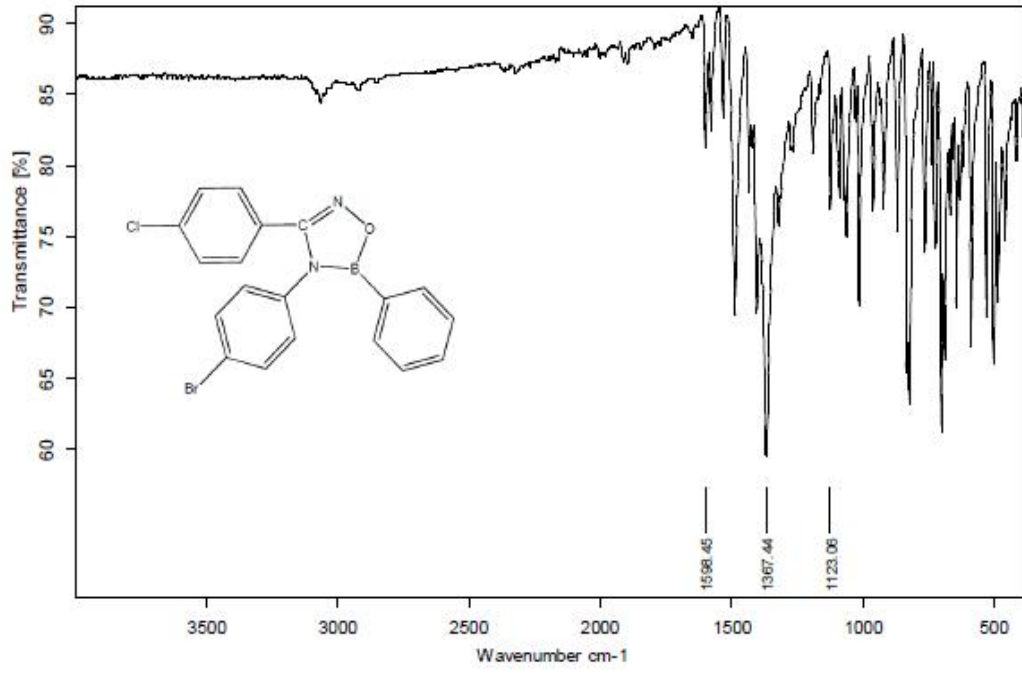
Şekil B39: 3-(p-klorofenil)-4-(m-metoksifenil)-5-fenil-4,5-dihidro-1,2,4,5-oksadiazaborol (3f)' un IR spektrumu



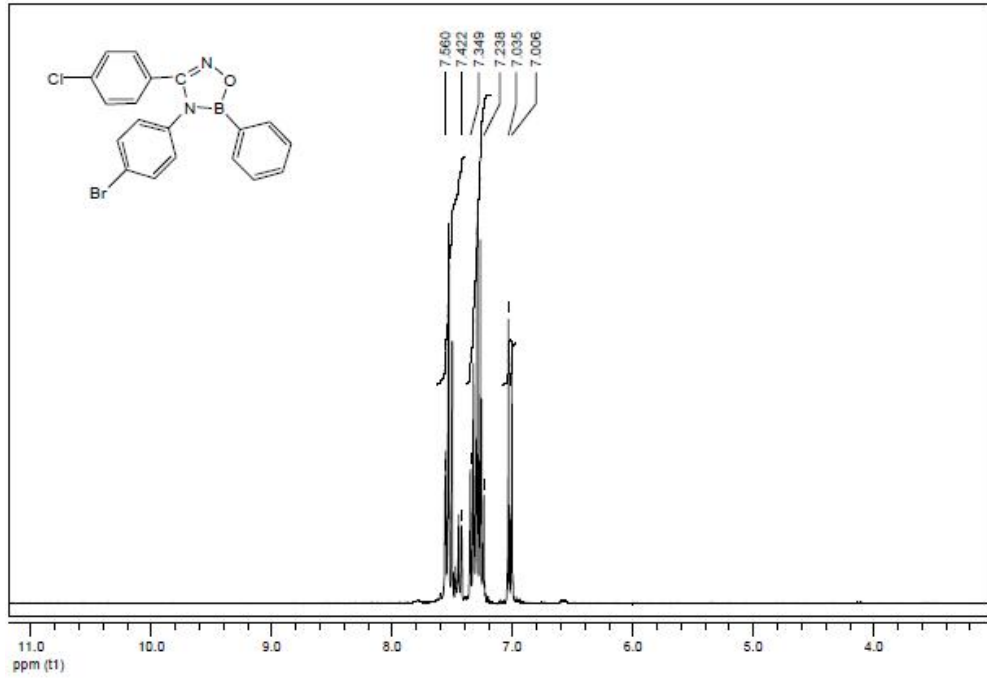
Şekil B40: 3-(p-klorofenil)-4-(m-metoksifenil)-5-fenil-4,5-dihidro-1,2,4,5-oksadiazaborol (3f)' un ¹H NMR spektrumu



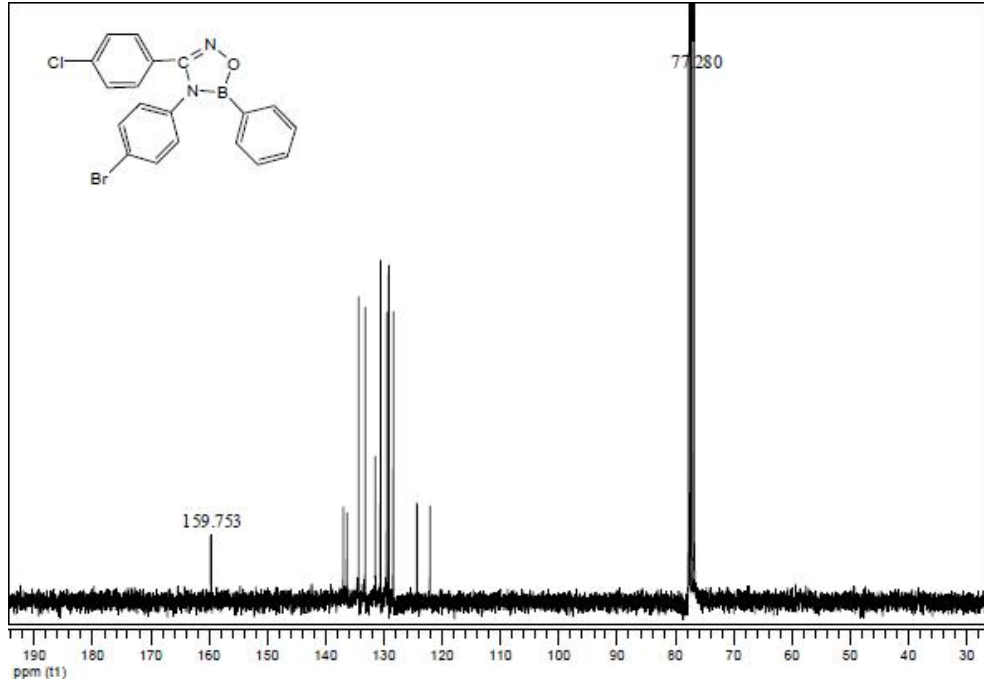
Şekil B41: 3-(p-klorofenil)-4-(m-metoksifenil)-5-fenil-4,5-dihidro-1,2,4,5-oksadiazaborol (3f)' un ¹³C NMR spektrumu



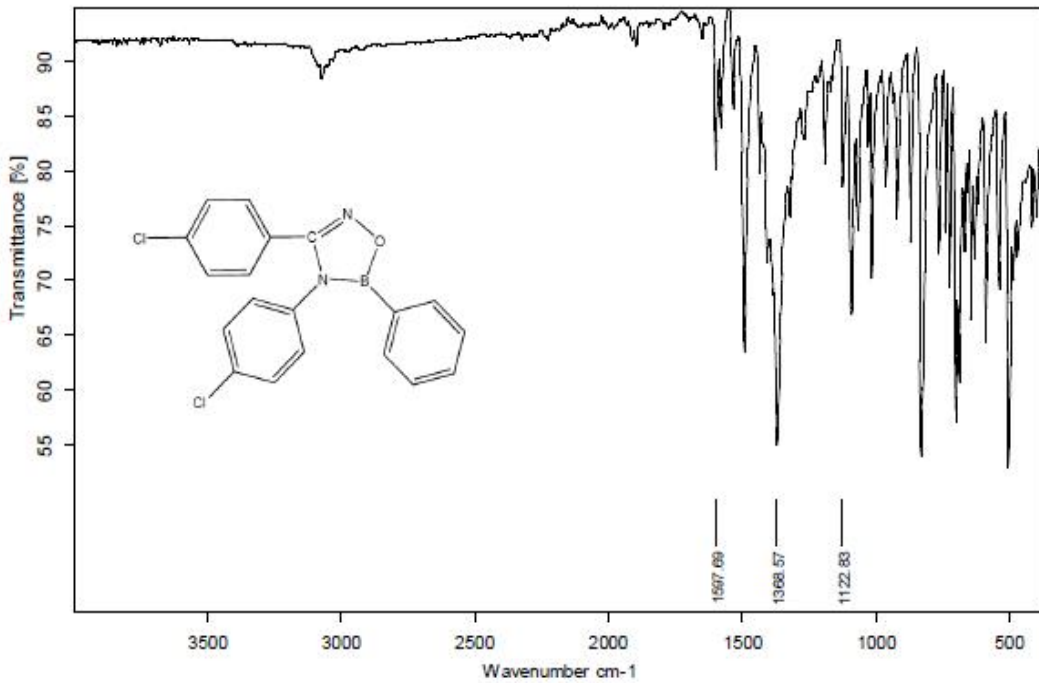
Şekil B42: 3-(p-klorofenil)-4-(p-bromofenil)-5-fenil-4,5-dihidro-1,2,4,5-oksadiazaborol (3g)' un IR spektrumu



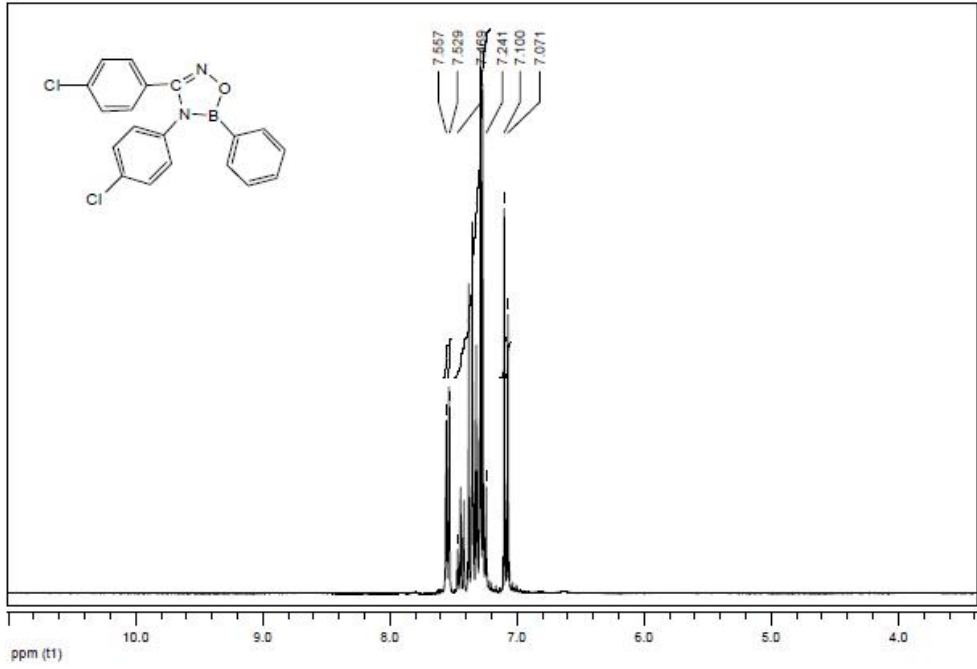
Şekil B43: 3-(p-klorofenil)-4-(p-bromofenil)-5-fenil-4,5-dihidro-1,2,4,5-oksadiazaborol (3g)' un ¹H NMR spektrumu



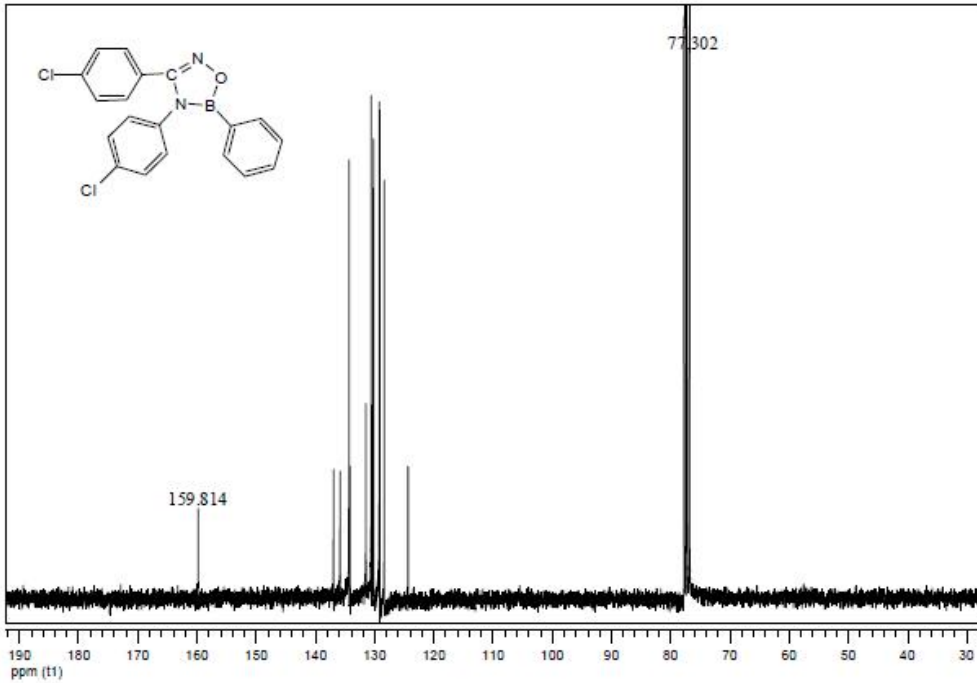
Şekil B44: 3-(p-klorofenil)-4-(p-bromofenil)-5-fenil-4,5-dihidro-1,2,4,5-oksadiazaborol (3g)' un ^{13}C NMR spektrumu



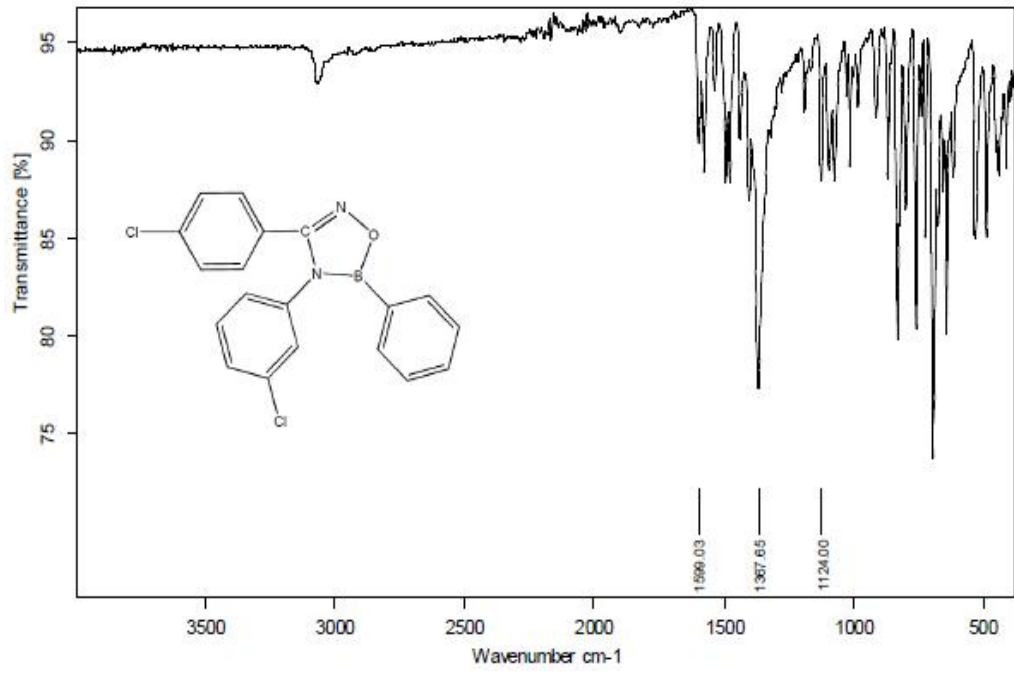
Şekil B45: 3-(p-klorofenil)-4-(p-klorofenil)-5-fenil-4,5-dihidro-1,2,4,5-oksadiazaborol (3h)' un IR spektrumu



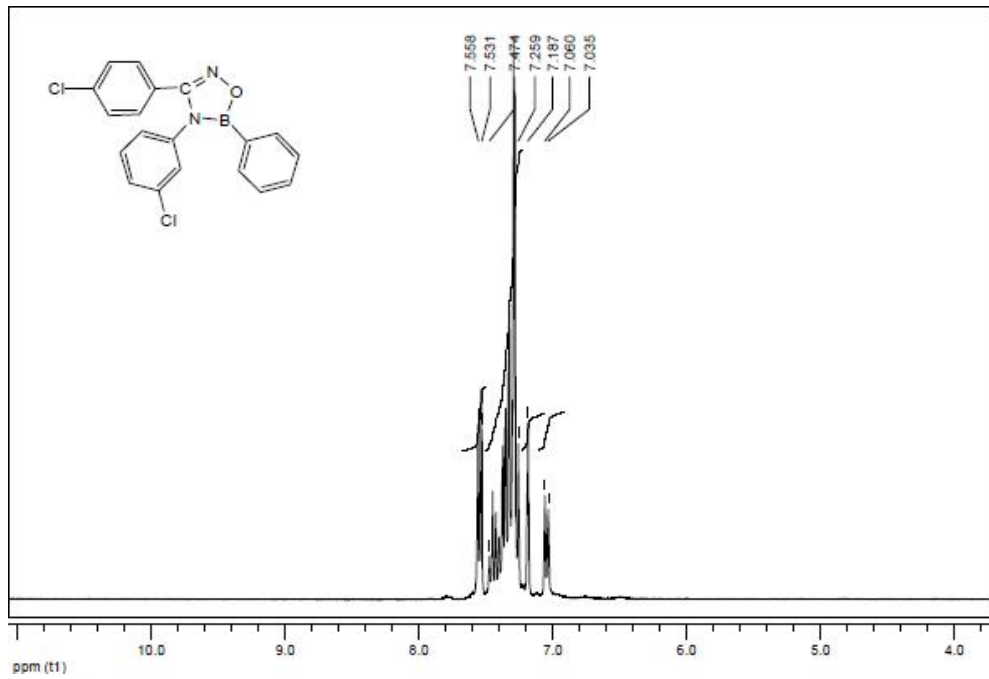
Şekil B46: 3-(p-klorofenil)-4-(p-klorofenil)-5-fenil-4,5-dihidro-1,2,4,5-oksadiazaborol (3h)' un ¹H NMR spektrumu



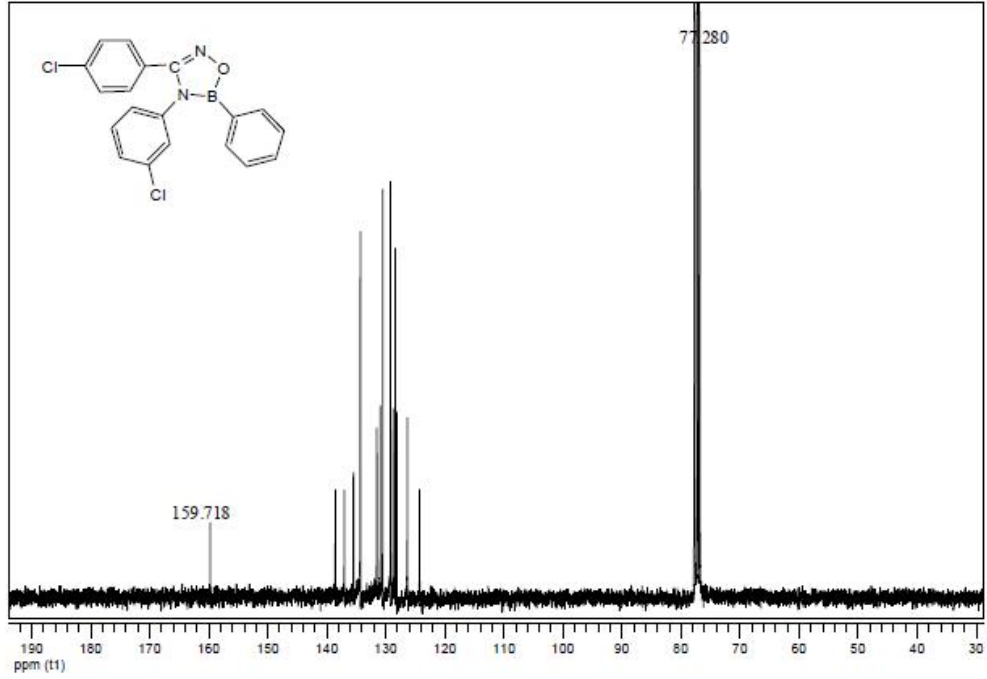
Şekil B47: 3-(p-klorofenil)-4-(p-klorofenil)-5-fenil-4,5-dihidro-1,2,4,5-oksadiazaborol (3h)' un ¹³C NMR spektrumu



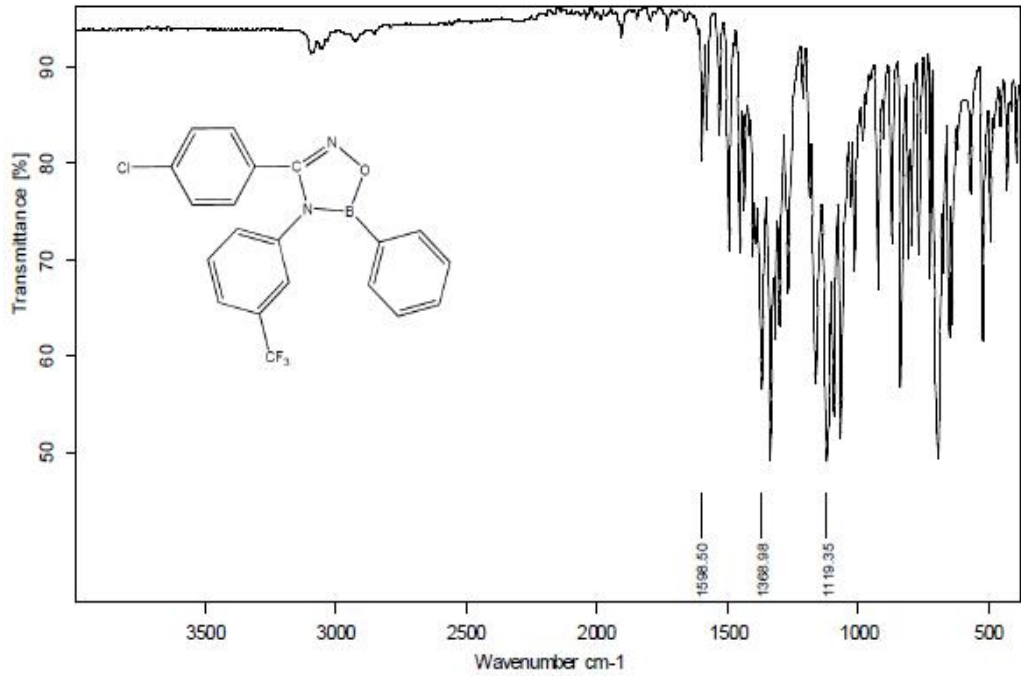
Şekil B48: 3-(p-klorofenil)-4-(m-klorofenil)-5-fenil-4,5-dihidro-1,2,4,5-oksadiazaborol (3i)' un IR spektrumu



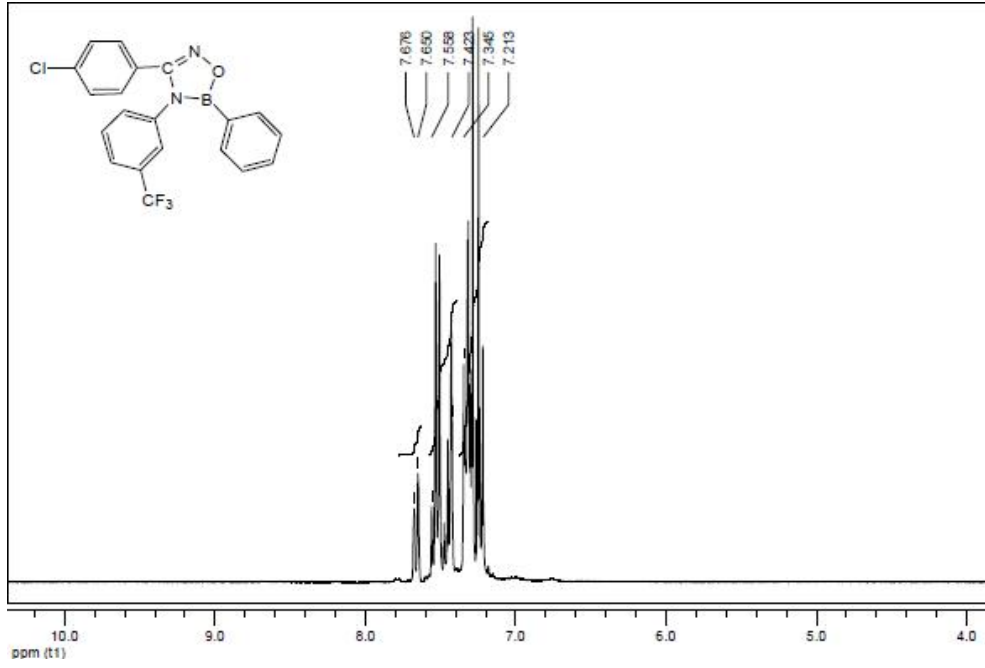
Şekil B49: 3-(p-klorofenil)-4-(m-klorofenil)-5-fenil-4,5-dihidro-1,2,4,5-oksadiazaborol (3i)' un ¹H NMR spektrumu



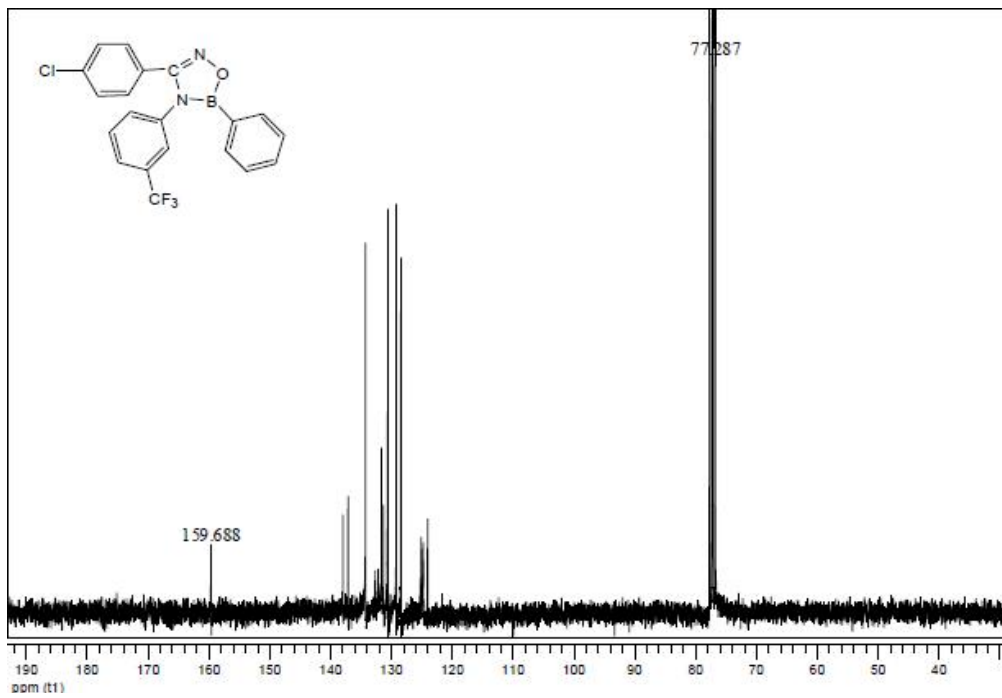
Şekil B50: 3-(p-klorofenil)-4-(m-klorofenil)-5-fenil-4,5-dihidro-1,2,4,5-oksadiazaborol (3i)' un ^{13}C NMR spektrumu



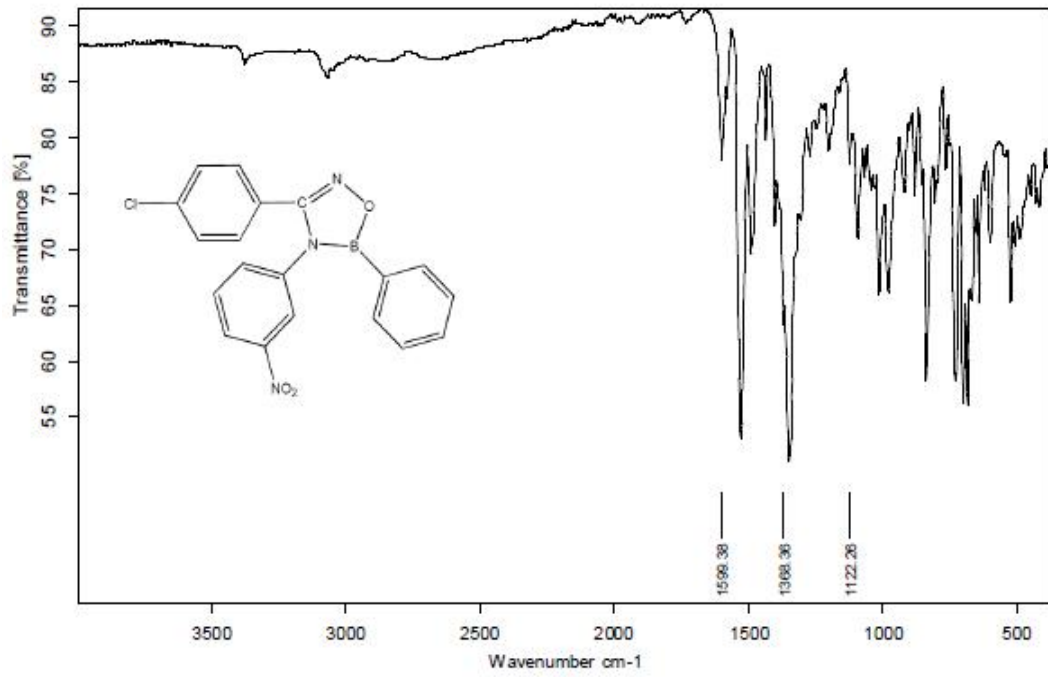
Şekil B51: 3-(p-klorofenil)-4-(m-triflorometilfenil)-5-fenil-4,5-dihidro-1,2,4,5-oksadiazaborol (3j)' un IR spektrumu



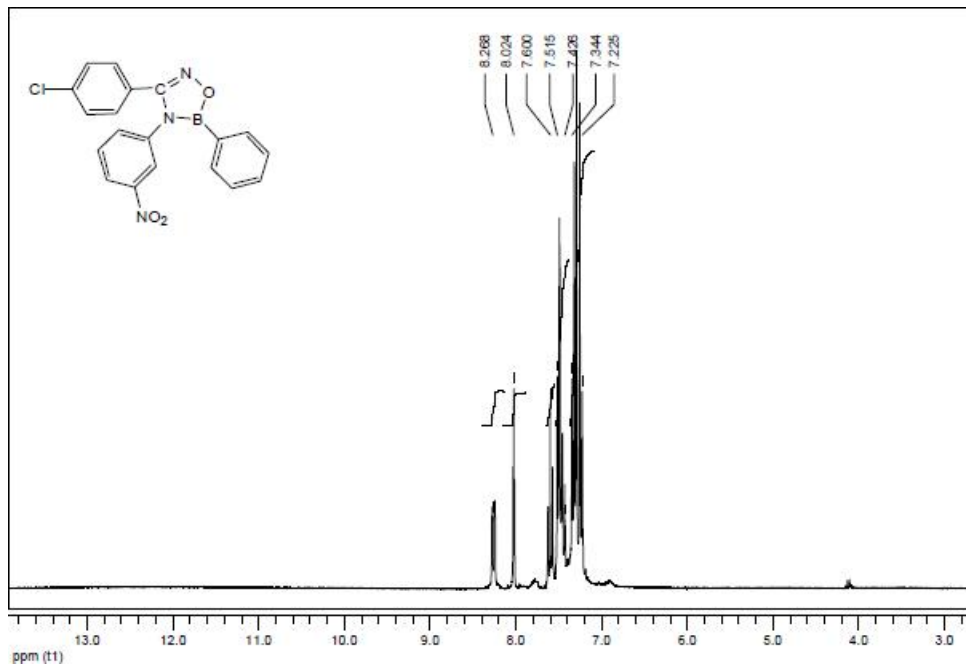
Şekil B52: 3-(p-klorofenil)-4-(m-triflorometilfenil)-5-fenil-4,5-dihidro-1,2,4,5-oksadiazaborol (3j)' un ^1H NMR spektrumu



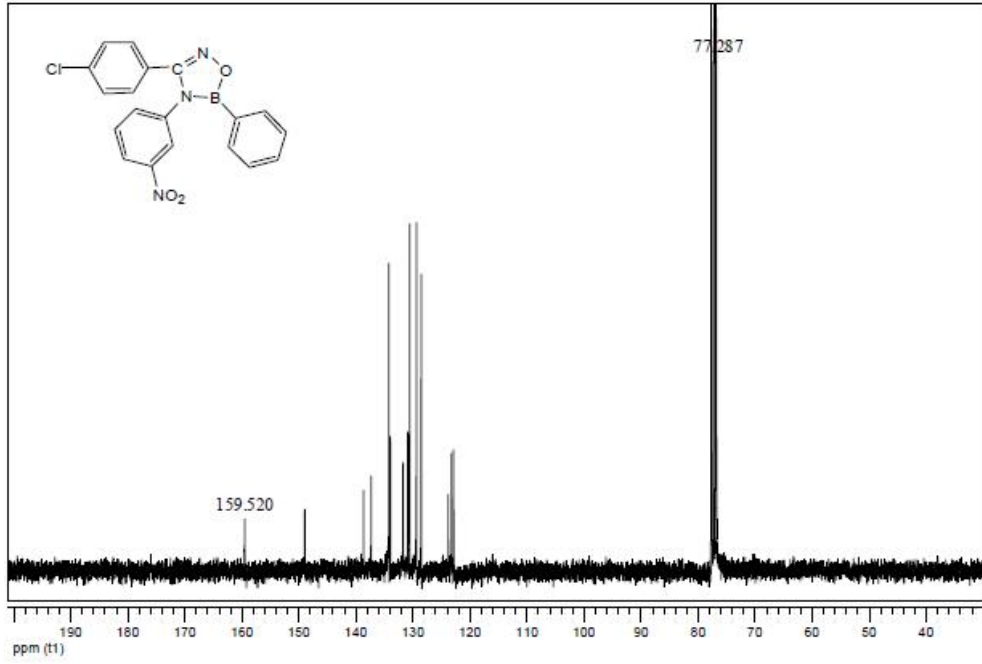
Şekil B53: 3-(p-klorofenil)-4-(m-triflorometilfenil)-5-fenil-4,5-dihidro-1,2,4,5-oksadiazaborol (3j)' un ^{13}C NMR spektrumu



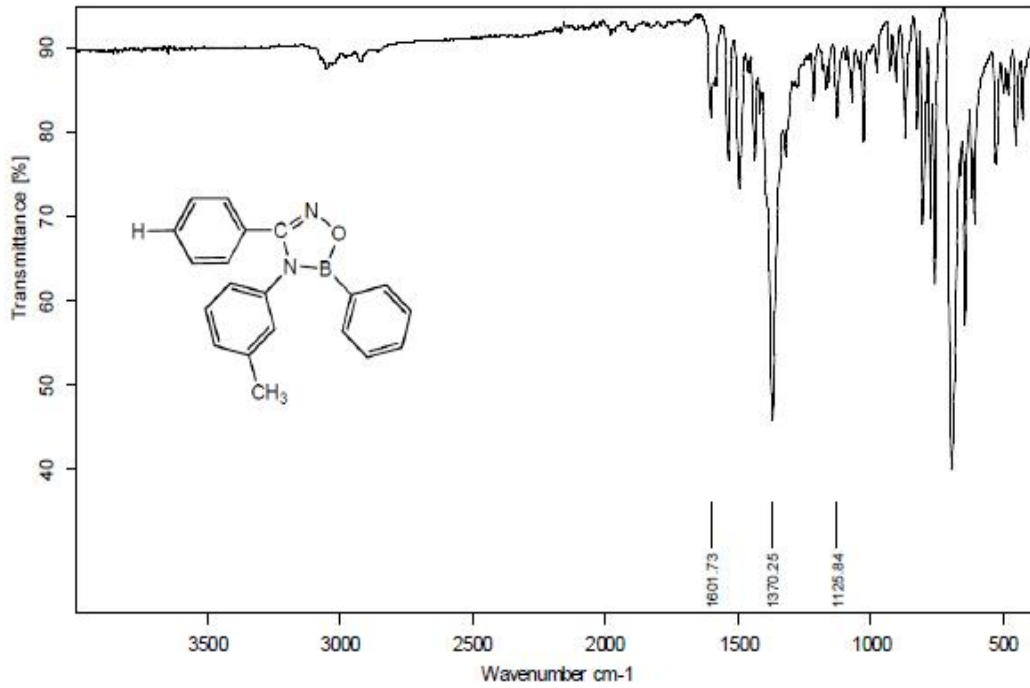
Şekil B54: 3-(p-klorofenil)-4-(m-nitrofenil)-5-fenil-4,5-dihidro-1,2,4,5-oksadiazaborol (3k)' un IR spektrumu



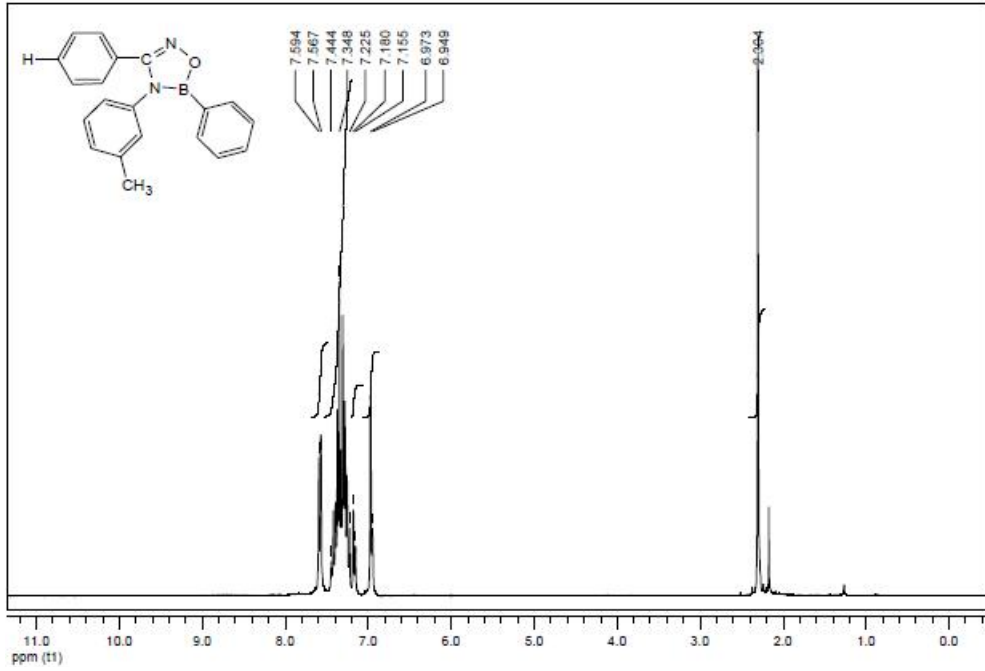
Şekil B55: 3-(p-klorofenil)-4-(m-nitrofenil)-5-fenil-4,5-dihidro-1,2,4,5-oksadiazaborol (3k)' un ¹H NMR spektrumu



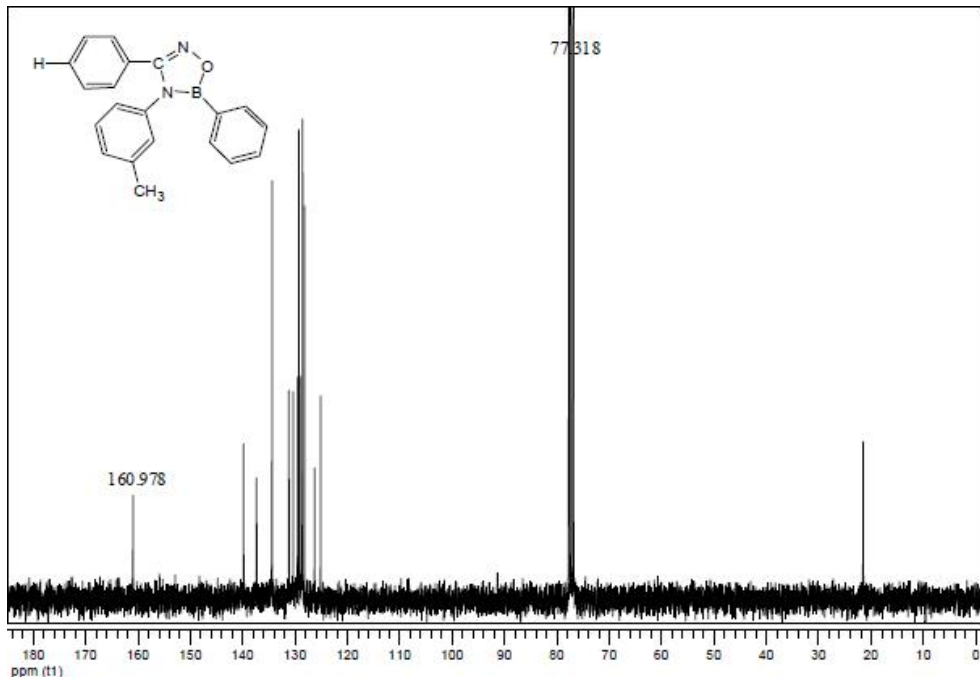
Şekil B56: 3-(p-klorofenil)-4-(m-nitrofenil)-5-fenil-4,5-dihidro-1,2,4,5-oksadiazaborol (3k)' un ^{13}C NMR spektrumu



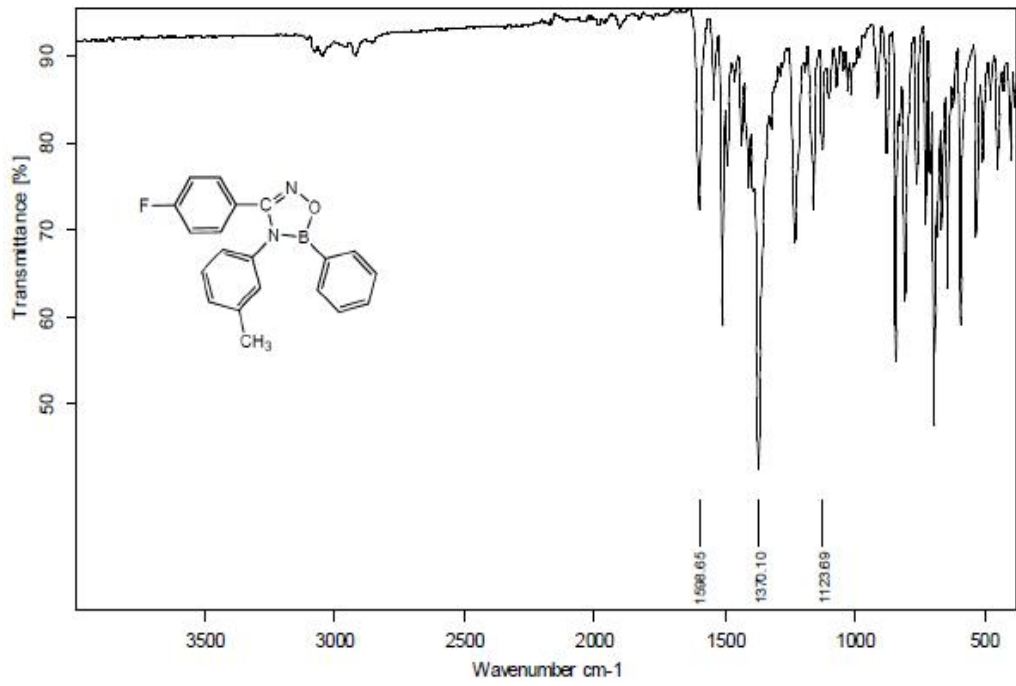
Şekil B57: 3-(fenil)-4-(m-tolil)-5-fenil-4,5-dihidro-1,2,4,5-oksadiazaborol (3l)' un IR spektrumu



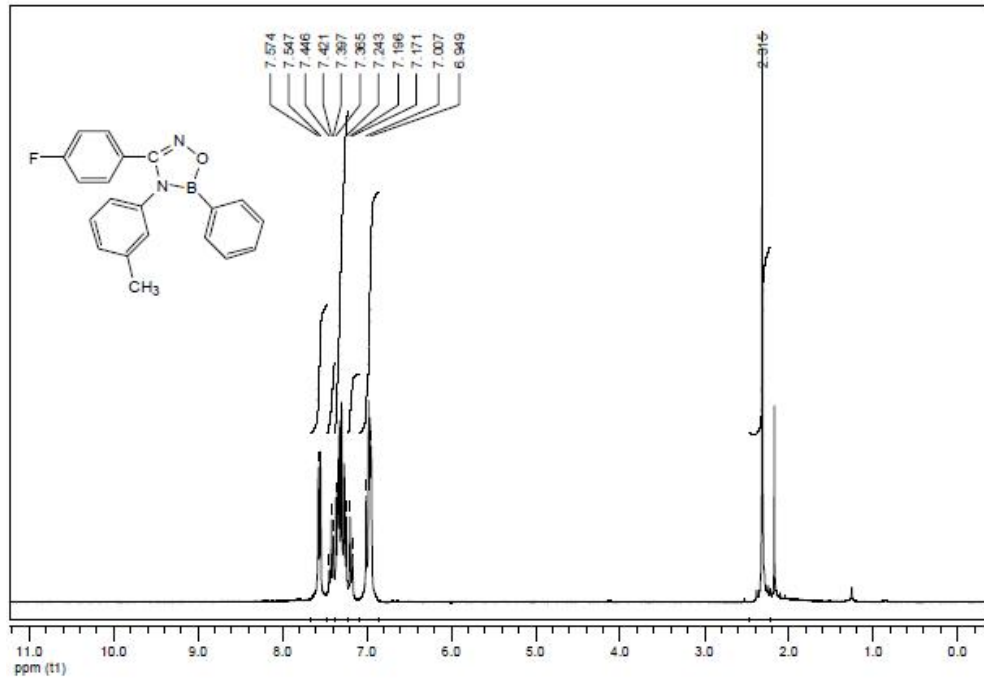
Şekil B58: 3-(fenil)-4-(m-tolil)-5-fenil-4,5-dihidro-1,2,4,5-oksadiazaborol (31)' un ^1H NMR spektrumu



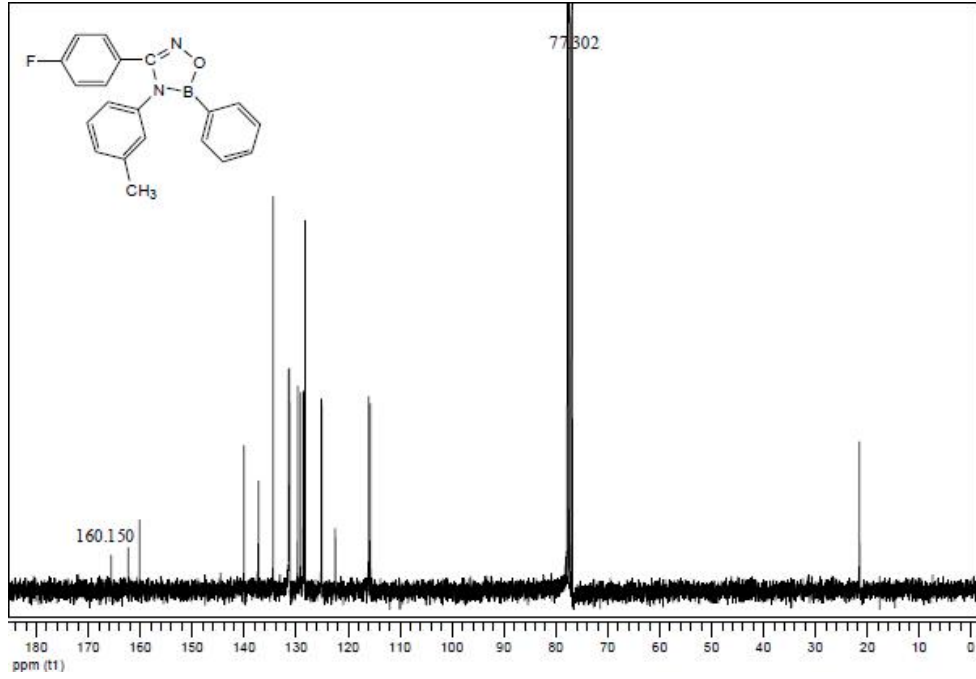
Şekil B59: 3-(fenil)-4-(m-tolil)-5-fenil-4,5-dihidro-1,2,4,5-oksadiazaborol (31)' un ^{13}C NMR spektrumu



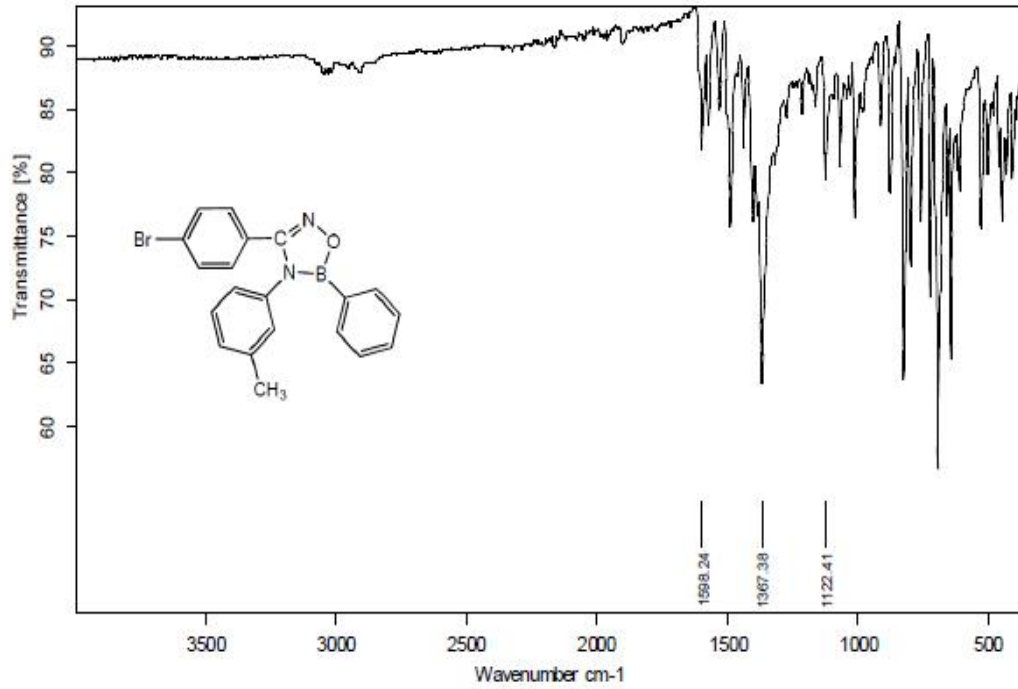
Şekil B60: 3-(p-florofenil)-4-(m-tolil)-5-fenil-4,5-dihidro-1,2,4,5-oksadiazaborol (3m)' un IR spektrumu



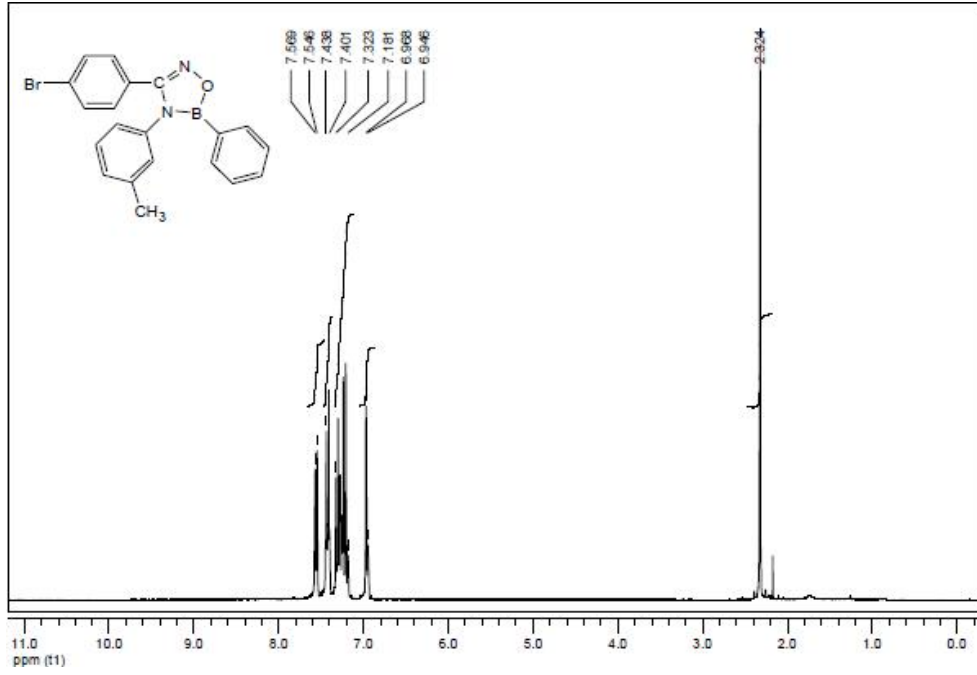
Şekil B61: 3-(p-florofenil)-4-(m-tolil)-5-fenil-4,5-dihidro-1,2,4,5-oksadiazaborol (3m)' un ¹H NMR spektrumu



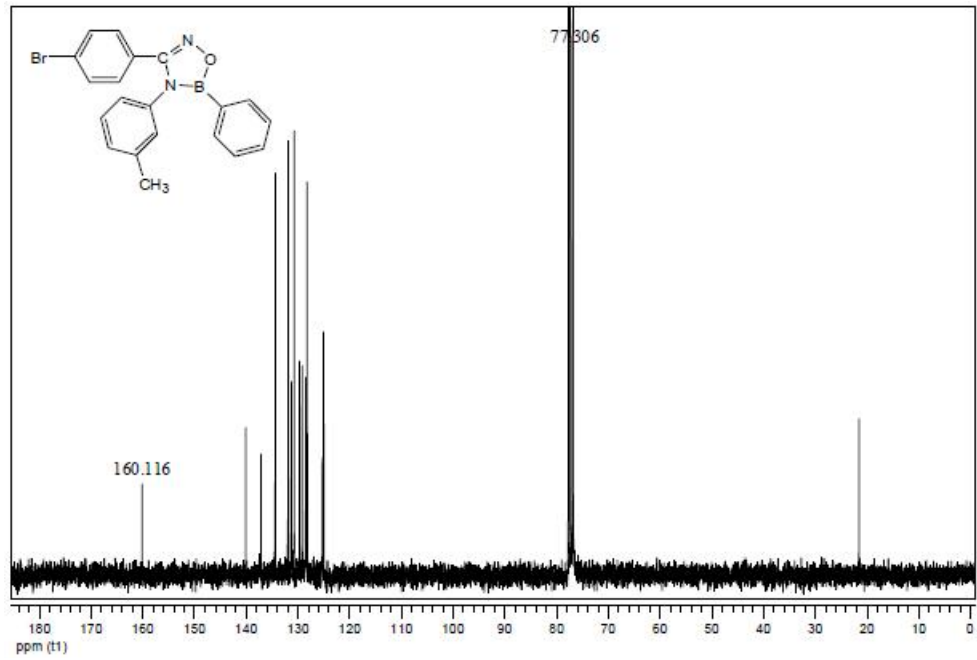
Şekil B62: 3-(p-florofenil)-4-(m-tolil)-5-fenil-4,5-dihidro-1,2,4,5-oksadiazaborol (3m)' un ^{13}C NMR spektrumu



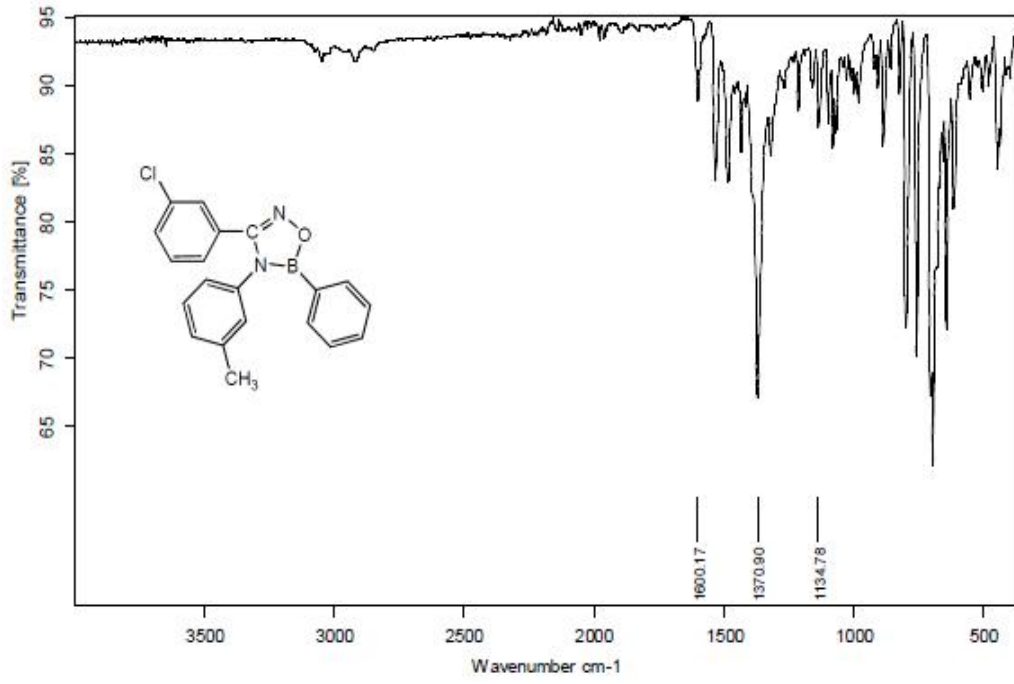
Şekil B63: 3-(p-bromofenil)-4-(m-tolil)-5-fenil-4,5-dihidro-1,2,4,5-oksadiazaborol (3n)' un IR spektrumu



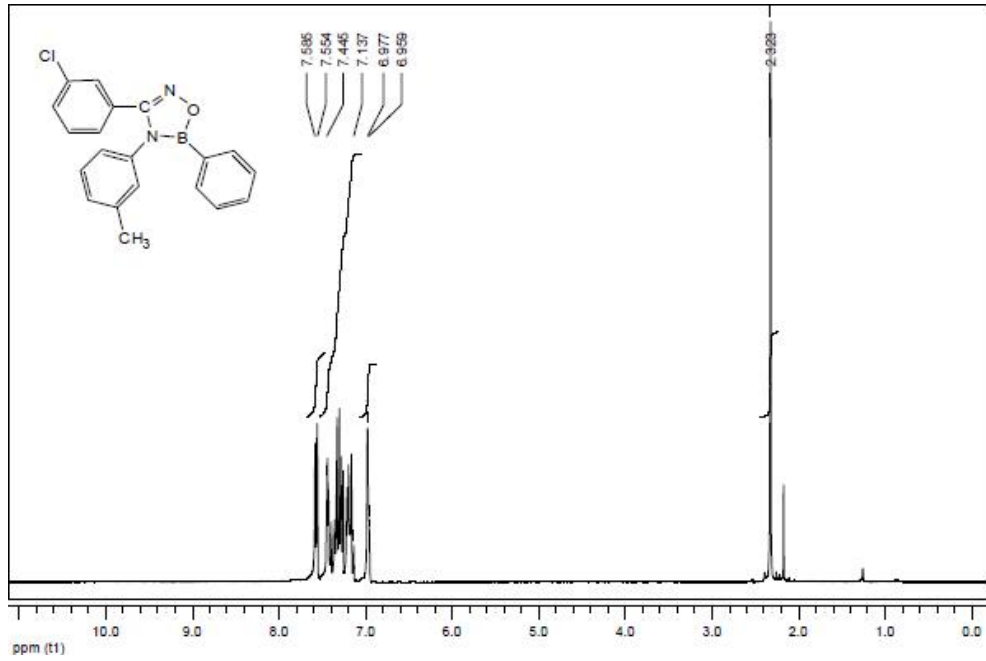
Şekil B64: 3-(p-bromofenil)-4-(m-tolil)-5-fenil-4,5-dihidro-1,2,4,5-oksadiazaborol (3n)' un ¹H NMR spektrumu



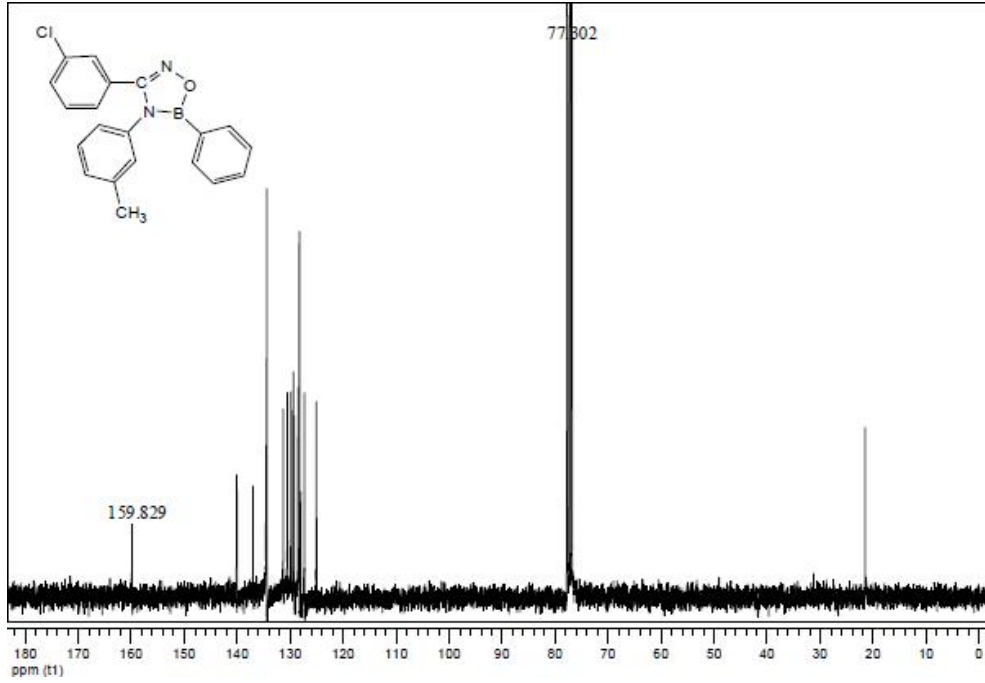
Şekil B65: 3-(p-bromofenil)-4-(m-tolil)-5-fenil-4,5-dihidro-1,2,4,5-oksadiazaborol (3n)' un ¹³C NMR spektrumu



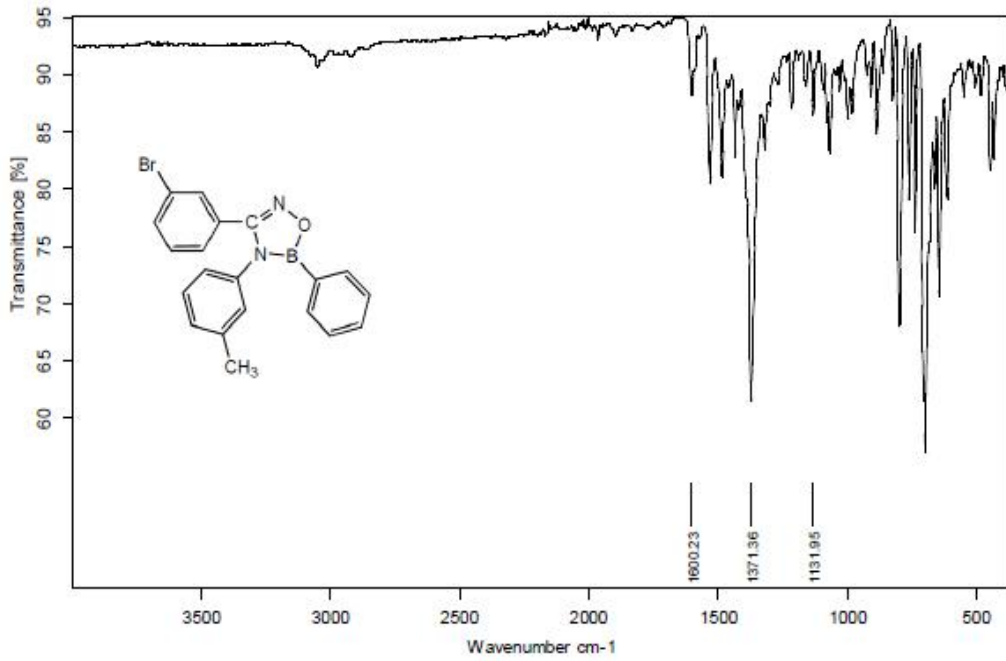
Şekil B66: 3-(m-klorofenil)-4-(m-tolil)-5-fenil-4,5-dihidro-1,2,4,5-oksadiazaborol (3o)' un IR spektrumu



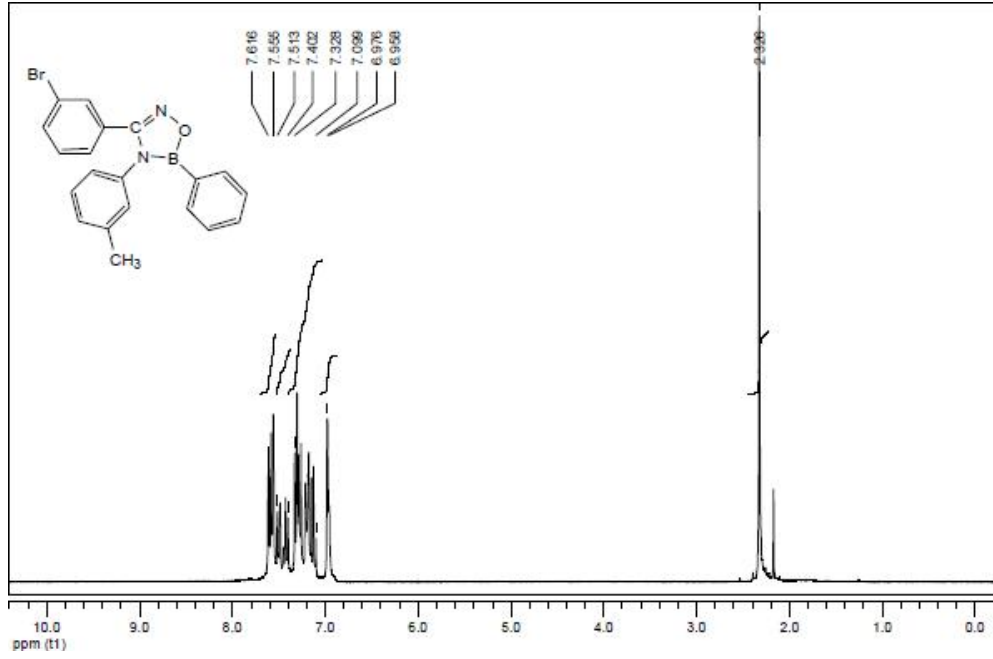
Şekil B67: 3-(m-klorofenil)-4-(m-tolil)-5-fenil-4,5-dihidro-1,2,4,5-oksadiazaborol (3o)' un ¹H NMR spektrumu



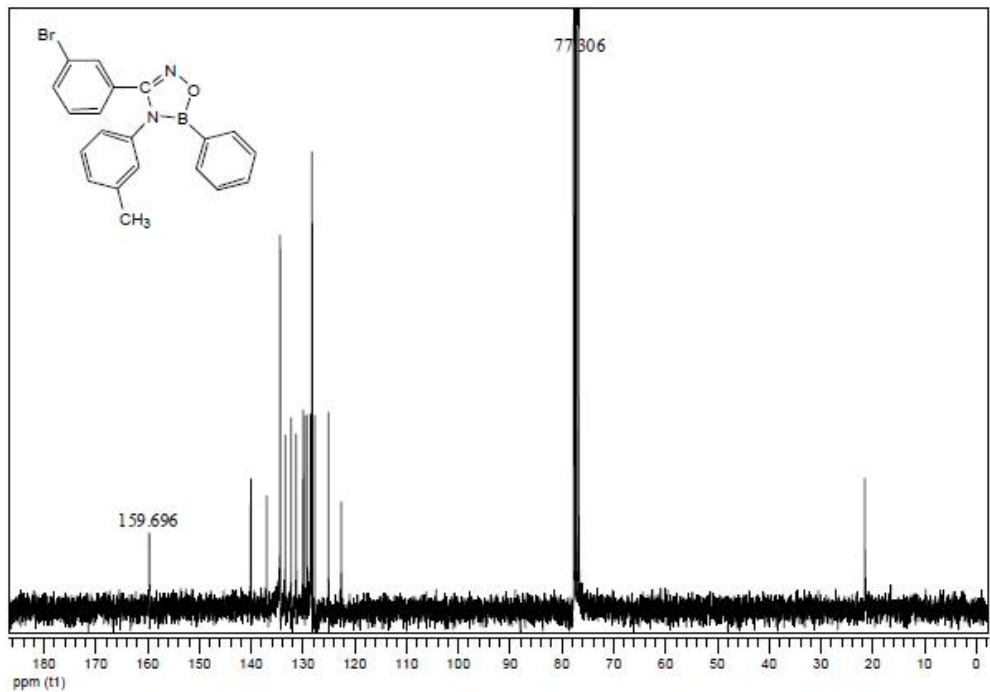
Şekil B68: 3-(m-klorofenil)-4-(m-tolil)-5-fenil-4,5-dihidro-1,2,4,5-oksadiazaborol (3o)' un ^{13}C NMR spektrumu



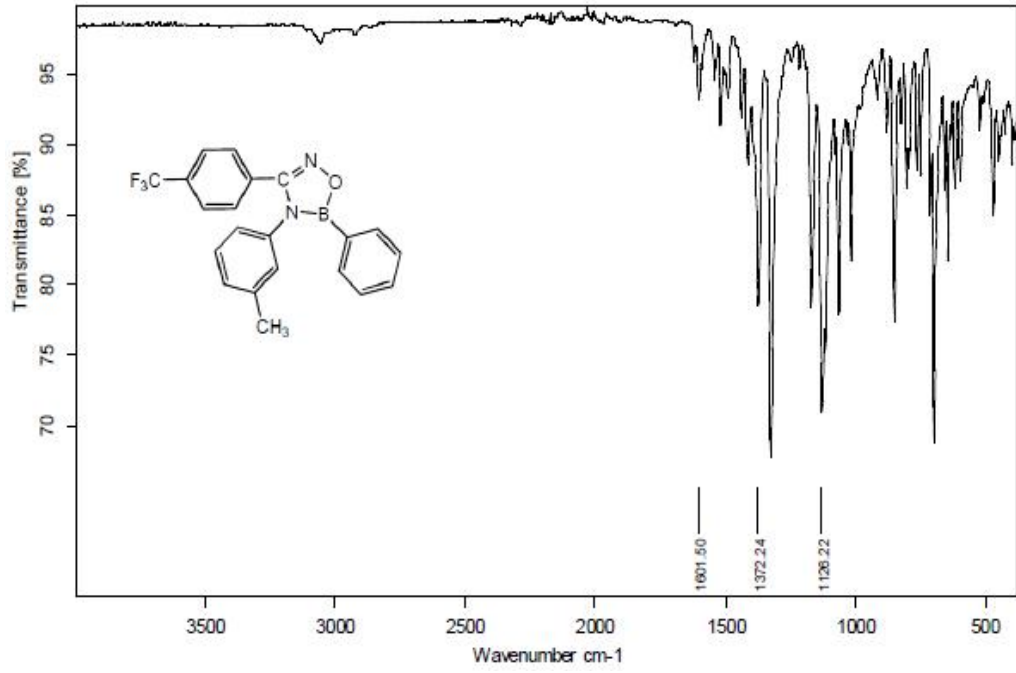
Şekil B69: 3-(m-bromofenil)-4-(m-tolil)-5-fenil-4,5-dihidro-1,2,4,5-oksadiazaborol (3p)' un IR spektrumu



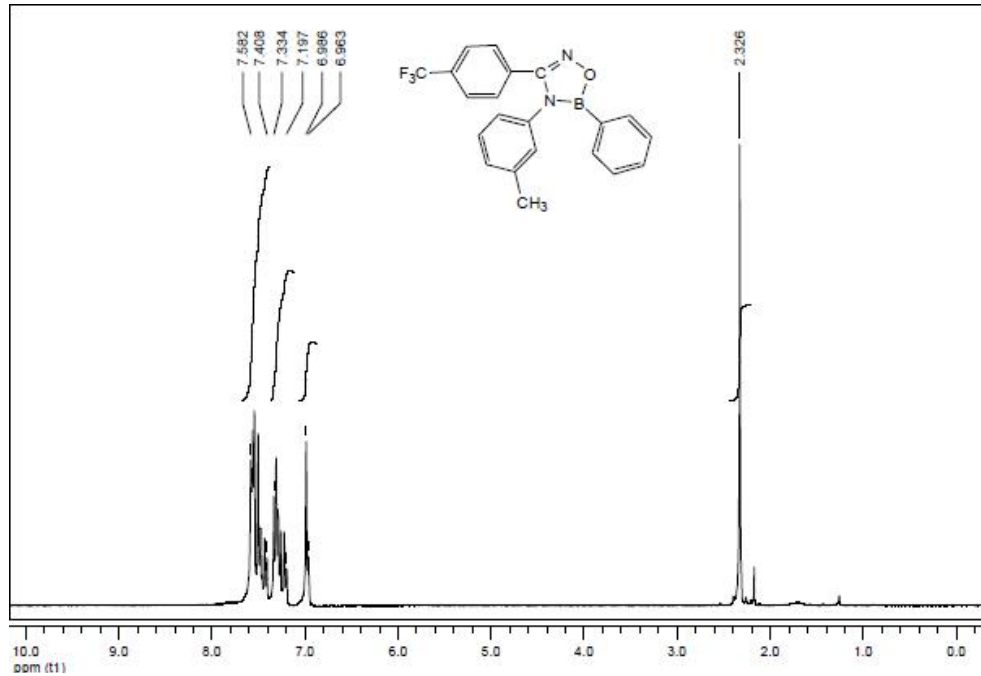
Şekil B70: 3-(m-bromofenil)-4-(m-tolil)-5-fenil-4,5-dihidro-1,2,4,5-oksadiazaborol (3p)' un ¹H NMR spektrumu



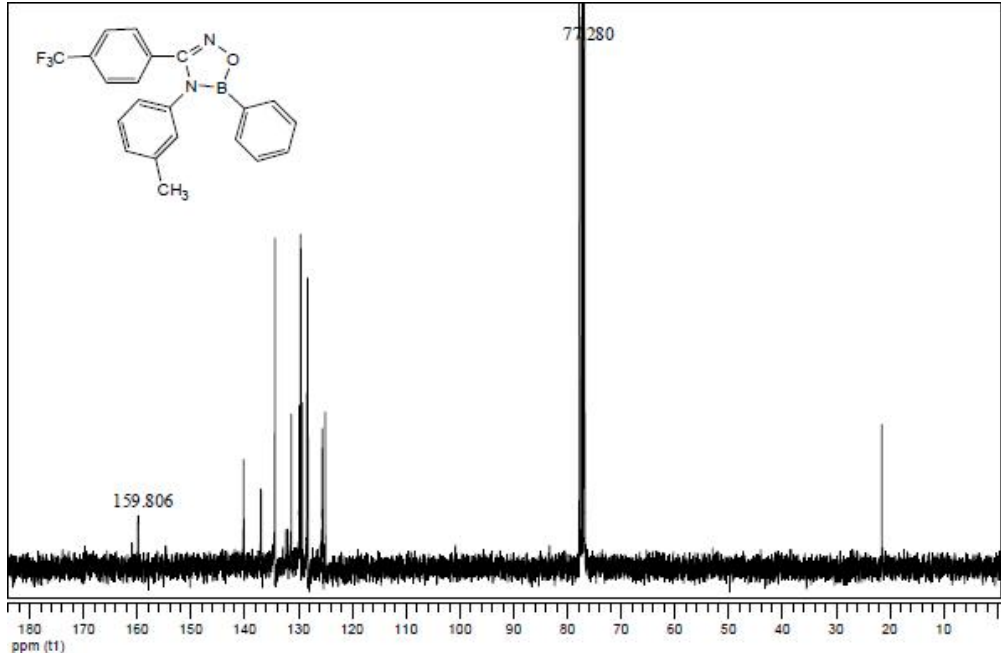
Şekil B71: 3-(m-bromofenil)-4-(m-tolil)-5-fenil-4,5-dihidro-1,2,4,5-oksadiazaborol (3p)' un ¹³C NMR spektrumu



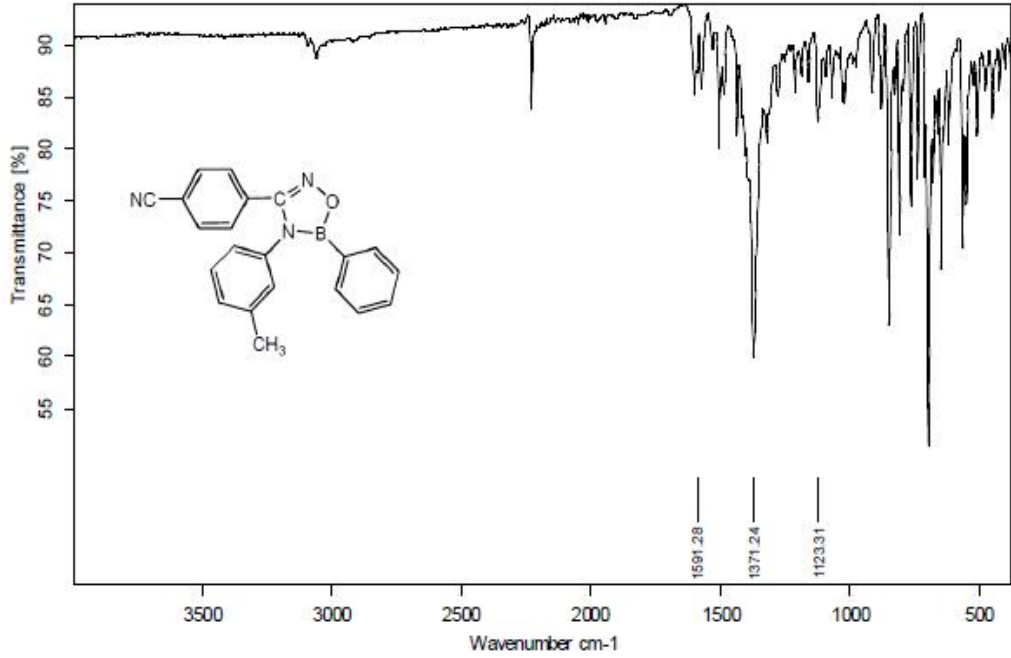
Şekil B72: 3-(p-triflorometilfenil)-4-(m-tolil)-5-fenil-4,5-dihidro-1,2,4,5-oksadiazaborol (3r)' un IR spektrumu



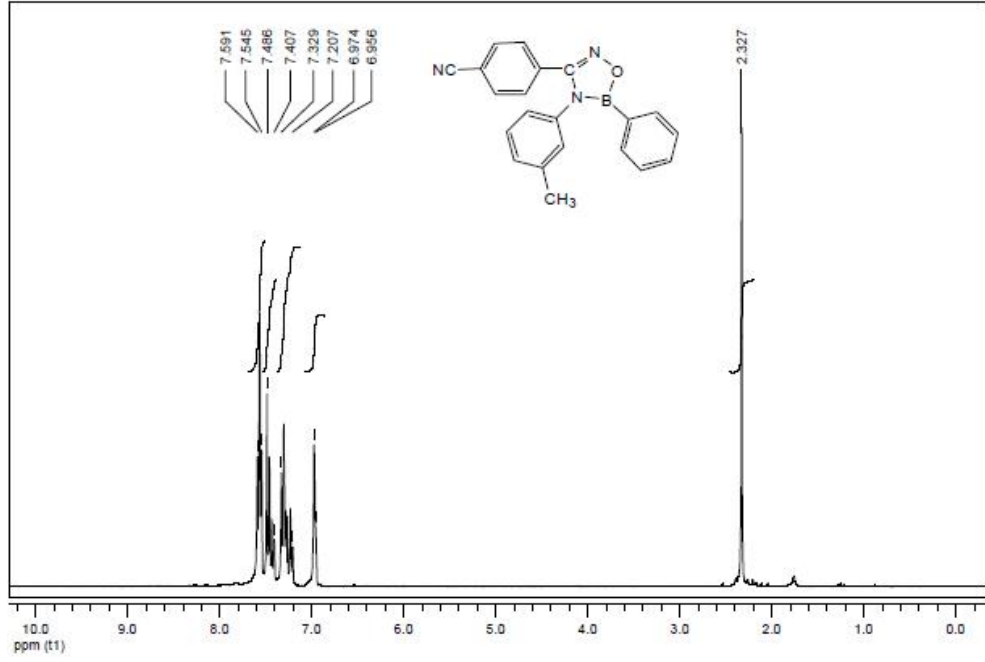
Şekil B73: 3-(p-triflorometilfenil)-4-(m-tolil)-5-fenil-4,5-dihidro-1,2,4,5-oksadiazaborol (3r)' un ¹H NMR spektrumu



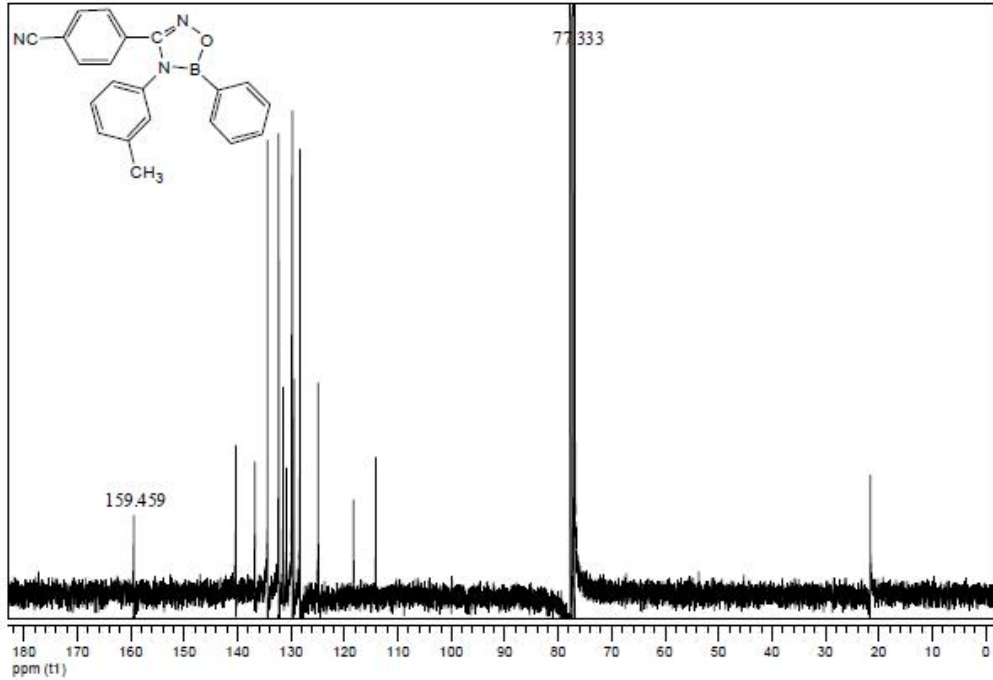
Şekil B74: 3-(p-triflorometilfenil)-4-(m-tolil)-5-fenil-4,5-dihidro-1,2,4,5-oksadiazaborol (3r)' un ^{13}C NMR spektrumu



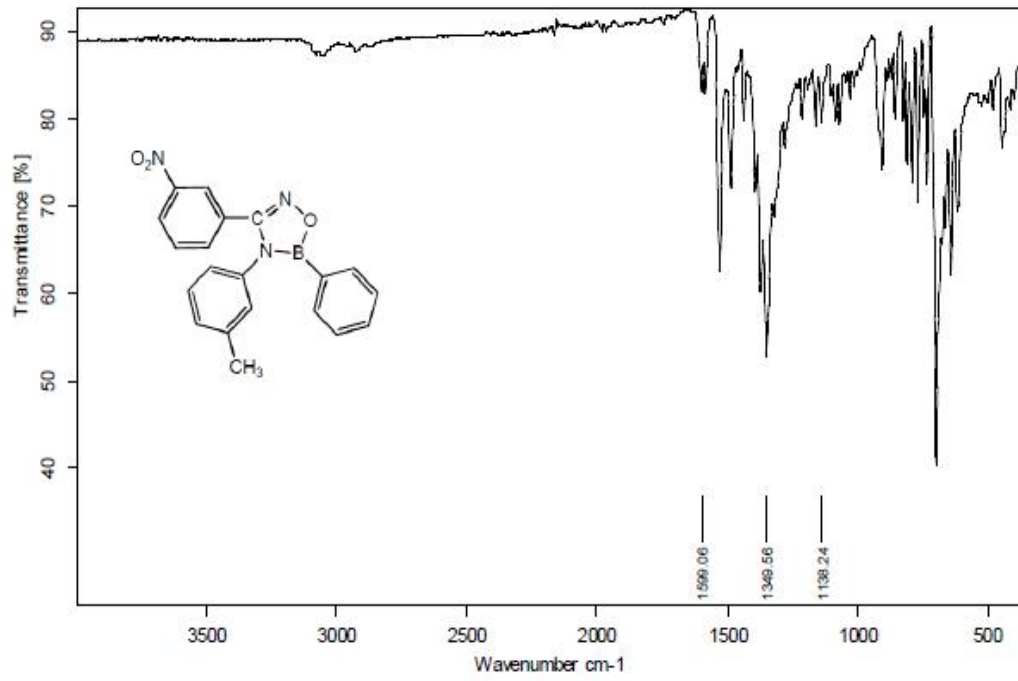
Şekil B75: 3-(p-siyanofenil)-4-(m-tolil)-5-fenil-4,5-dihidro-1,2,4,5-oksadiazaborol (3s)' un IR spektrumu



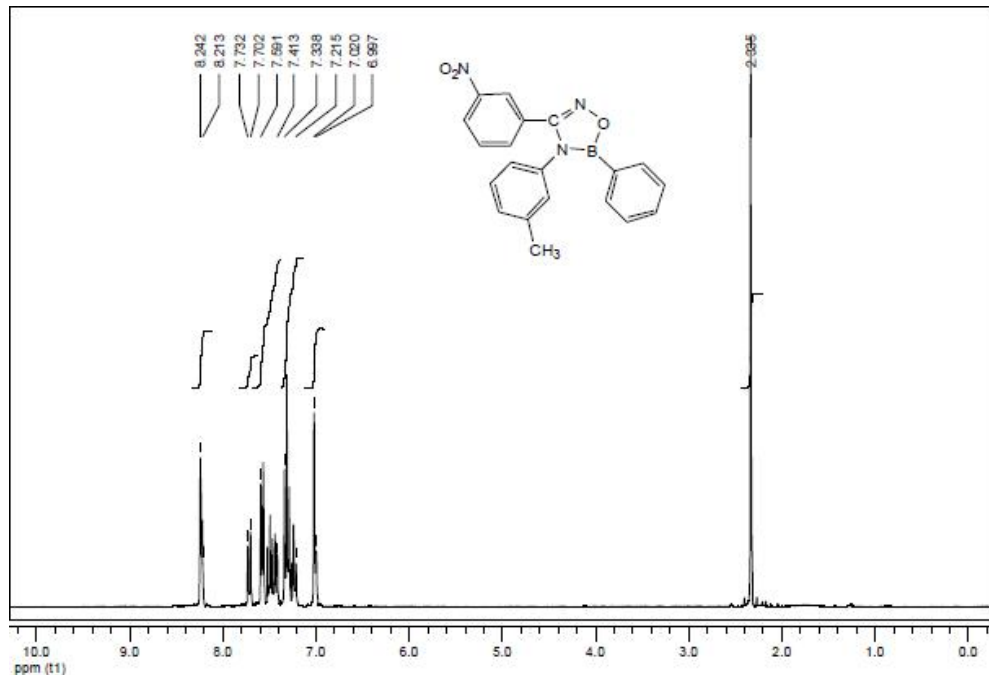
Şekil B76: 3-(p-syanofenil)-4-(m-tolil)-5-fenil-4,5-dihidro-1,2,4,5-oksadiazaborol (3s)' un ¹H NMR spektrumu



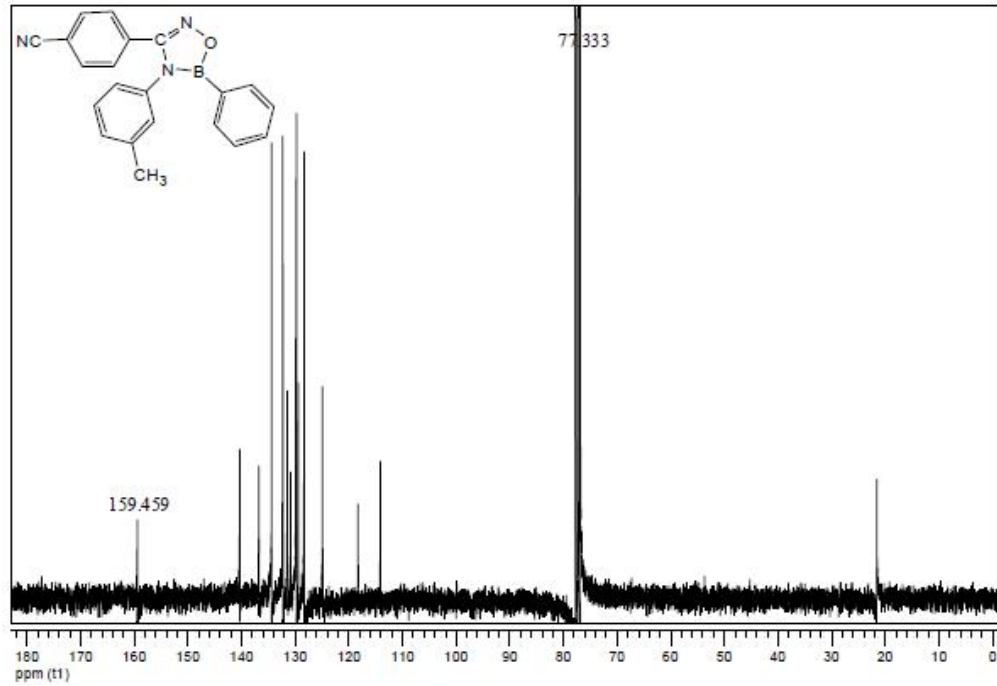
Şekil B77: 3-(p-syanofenil)-4-(m-tolil)-5-fenil-4,5-dihidro-1,2,4,5-oksadiazaborol (3s)' un ¹³C NMR spektrumu



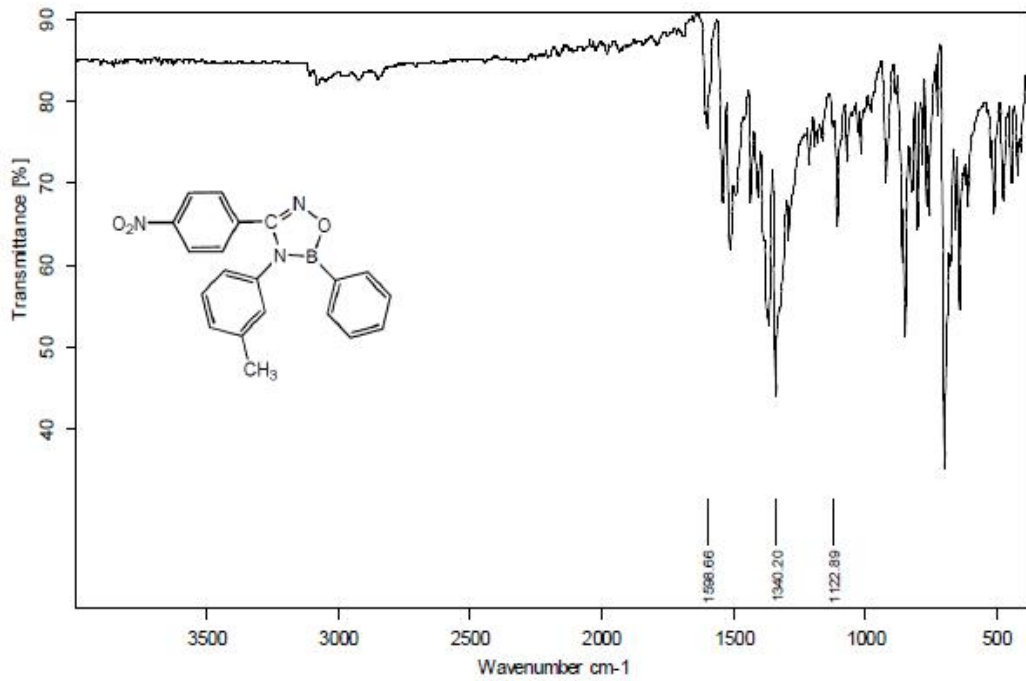
Şekil B78: 3-(m-nitrofenil)-4-(m-tolil)-5-fenil-4,5-dihidro-1,2,4,5-oksadiazaborol (3t)' un IR spektrumu



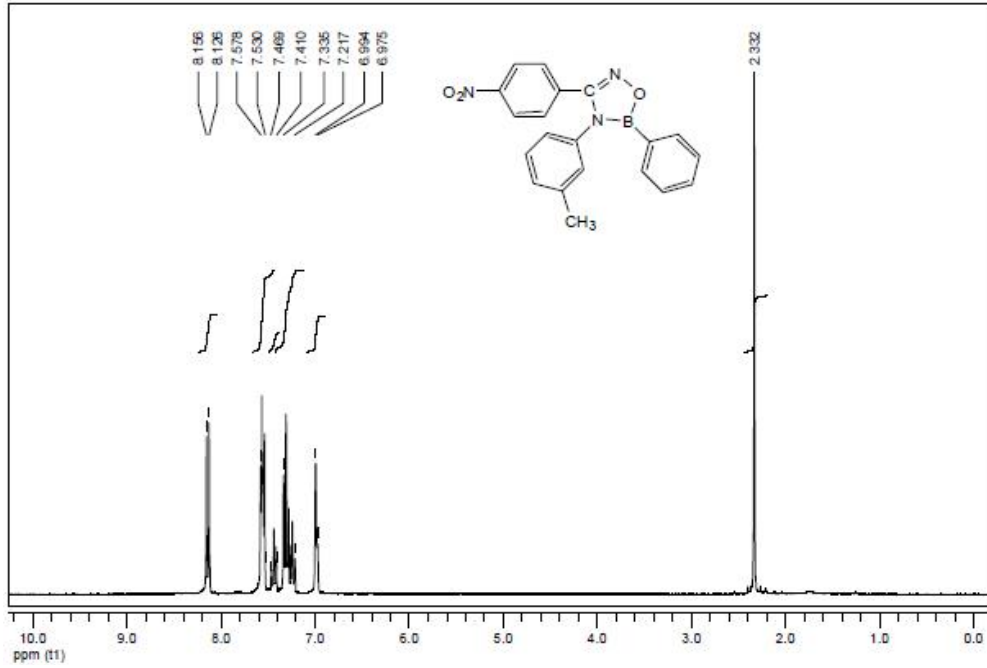
Şekil B79: 3-(m-nitrofenil)-4-(m-tolil)-5-fenil-4,5-dihidro-1,2,4,5-oksadiazaborol (3t)' un ¹H NMR spektrumu



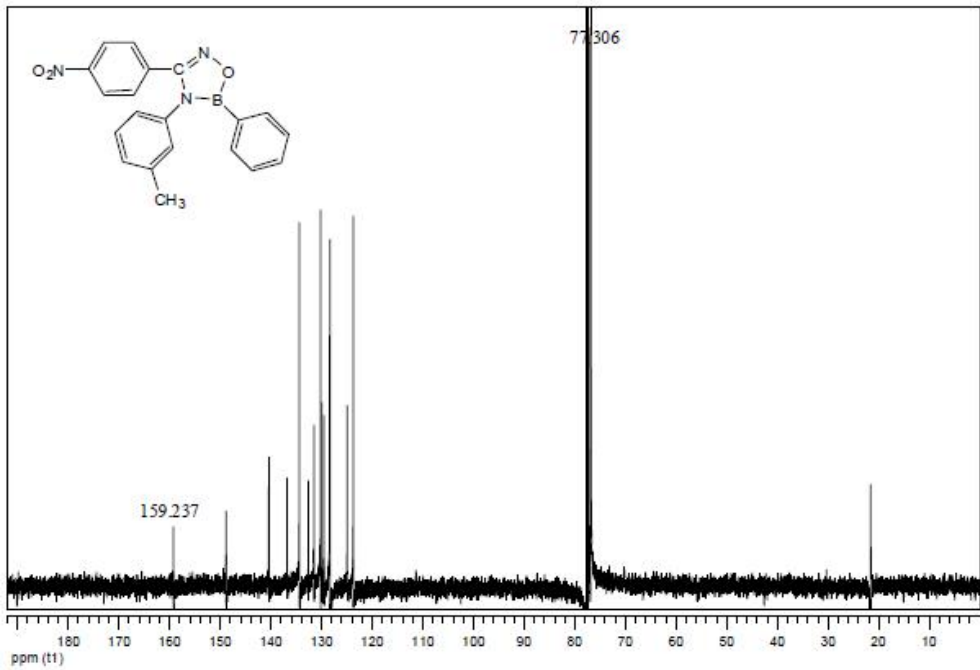
Şekil B80: 3-(m-nitrofenil)-4-(m-tolil)-5-fenil-4,5-dihidro-1,2,4,5-oksadiazaborol (3t)' un ¹³C NMR spektrumu



Şekil B81: 3-(p-nitrofenil)-4-(m-tolil)-5-fenil-4,5-dihidro-1,2,4,5-oksadiazaborol (3u)' un IR spektrumu



Şekil B82: 3-(p-nitrofenil)-4-(m-tolil)-5-fenil-4,5-dihidro-1,2,4,5-oksadiazaborol (3u)' un ¹H NMR spektrumu



Şekil B83: 3-(p-nitrofenil)-4-(m-tolil)-5-fenil-4,5-dihidro-1,2,4,5-oksadiazaborol (3u)' un ¹³C NMR spektrumu

ÖZGEÇMİŞ

03.03.1987 yılında Kocaeli’de doğdu. 2001 yılında Hızır Reis İlköğretim Okulu’nu bitirdikten sonra, lise öğrenimini Kocaeli Atılım (Süper) Lisesi’nde tamamladı. 2005 yılında başladığı Kocaeli Üniversitesi Fen Edebiyat Fakültesi Kimya Bölümü Lisans eğitimini 2009 yılında bölüm ikincisi olarak tamamladı. Aynı yıl Kocaeli Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü Yüksek Lisans (Kimya) Programına başladı.