

T.C.
ÇANAKKALE ONSEKİZ MART ÜNİVERSİTESİ
FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ
YÜKSEK LİSANS TEZİ

YENİ AMİT VE N-AROİL-N'-ALKİL/ARİLTİYOÜRELERİN
SENTEZİ VE ÇEŞİTLİ ANYONLARLA HİDROJEN
ETKİLEŞİMLERİNİN İNCELENMESİ

Erdoğan DAĞCI

Kimya Anabilim Dalı

Tezin Sunulduğu Tarih: **11.07.2011**

Tez Danışmanı:

Yrd. Doç. Dr. Fatma AYDIN

ÇANAKKALE

YÜKSEK LİSANS TEZİ SINAV SONUÇ FORMU

ERDOĞAN DAĞCI tarafından YRD. DOÇ. DR. FATMA AYDIN yönetiminde hazırlanan “YENİ AMİT VE N-AROİL-N'-ALKİL/ARİLTİYOÜRELERİN SENTEZİ VE ÇEŞİTLİ ANYONLARLA HİDROJEN ETKİLEŞİMLERİNİN İNCELENMESİ” başlıklı tez tarafımızdan okunmuş, kapsamı ve niteliği açısından bir Yüksek Lisans tezi olarak kabul edilmiştir.

Yrd. Doç. Dr. Fatma AYDIN

Danışman

Yrd. Doç. Dr. Şirin GÜLTEN

Jüri Üyesi

Yrd. Doç. Dr. Kıvanç SEL

Jüri Üyesi

Sıra No :

Tez Savunma Tarihi: 11/07/2011

Prof. Dr. İsmet KAYA

Müdür

Fen Bilimleri Enstitüsü

Hazırlanan bu Yüksek Lisans Tezi Çanakkale Onsekiz Mart Üniversitesi Bilimsel Araştırma Projeleri Komisyonu (BAP) tarafından 2009-119 no'lu projeden desteklenmiştir.

İNTİHAL (AŞIRMA) BEYAN SAYFASI

Bu tezde görsel, işitsel ve yazılı biçimde sunulan tüm bilgi ve sonuçların akademik ve etik kurallara uyularak tarafımdan elde edildiğini, tez içinde yer alan ancak bu çalışmaya özgü olmayan tüm sonuç ve bilgileri tezde kaynak göstererek belirttiğimi beyan ederim.

Erdoğan DAĞCI

TEŞEKKÜR

Bu konuyu yüksek lisans tezi olarak öneren ve tezin gerçekleştirilmesinde, çalışmam boyunca benden bir an olsun yardımlarını esirgemeyen saygı değer danışman hocam Organik Kimya Anabilim Dalı Öğretim Üyesi Sayın Yrd. Doç. Dr. Fatma AYDIN'a teőekkürlerimi sunarım.

Eğitimim ve çalışmalarımın yürütölmesi sırasındaki her türlü yardımlarından dolayı Çanakkale Onsekiz Mart Üniversitesi Fen-Edebiyat Faköltesi Kimya Bölümü Öğretim Elemanlarına teşekkür ederim.

Bütün öğrenim hayatım boyunca benden maddi ve manevi desteğini esirgemeyen başta değerli babam Feyzi DAĞCI ve değerli annem Mercan DAĞCI olmak üzere sevgili kardeşlerime teşekkür ederim. Ayrıca tez yazım aşamasındaki yardımlarından dolayı Özge BEYİ, Ahmet TOPRAK ve Bircan TOPRAK'a teşekkür ederim.

Erdoğan DAĞCI

SİMGELER VE KISALTMALAR LİSTESİ

<u>Kısaltma</u>	<u>Açıklama</u>
FT-IR	Fourier Transform Infrared
UV-vis	Ultraviyole-Görünür Bölge
NMR	Nükleer Manyetik Rezonans
MS	Kütle Spektroskopisi
DCM	Diklorometan
DMSO	Dimetilsülfoksit
THF	Tetrahidrofur
AcO ⁻	Asetat iyonu
KSCN	Potasyumizotiyosiyanat
TLC	Thin Layer Chromatography
δ (ppm)	Kimyasal kayma değerleri
ν (cm ⁻¹)	Bir santimetredeki dalga sayısı
eğ	Eğilme
g	Gram
nm	Nanometre
d	Doublet (ikili)
s	Singlet (tekli)
t	Triplet (üçlü)
A	Absorbans
λ_{\max}	Dalga boyunun maksimum olduğu değer
TBAF	Tetrabütülamonyum florür

ÖZET

YENİ AMİT VE N-AROİL-N'-ALKİL/ARİLTİYOÜRELERİN SENTEZİ VE ÇEŞİTLİ ANYONLARLA HİDROJEN ETKİLEŞİMLERİNİN İNCELENMESİ

Erdoğan DAĞCI

Çanakkale Onsekiz Mart Üniversitesi

Fen Bilimleri Enstitüsü

Kimya Anabilim Dalı Yüksek Lisans Tezi

Danışman: Yrd. Doç. Dr. Fatma AYDIN

Tarih: 11.07.2011, Sayfa Sayısı: 64

Bu çalışmada p-nitrobenzoil klorür ve o-ftaloildiklorürün 5-bromopridin-2-amin, 5-kloropridin-2-amin, 4-amino-1,2-dihidro-1,3-dimetil-2-fenilpirazol-5-on (4-aminoantiprin) ve 4-nitroanilin ile reaksiyonlarından tiyoüre (A-D) ve amit (E-H) bileşikleri sentezlendi. Sentezlenen bileşiklerin yapıları spektroskopik yöntemlerle (FT-IR, ¹H-NMR, ¹³C-NMR ve MS) aydınlatıldı. Tiyoürelerin ve amitlerin dimetil sülfoksit (DMSO) çözücüsü içerisindeki UV-vis spektrumları alındı. Tiyoürelerin aynı ortamda tetrabutilamonyum tuzlarının iyonları (Cl⁻, Br⁻, F⁻, I⁻, OH⁻, H₂PO₄⁻, AcO⁻ ve CN⁻) ile etkileşimleri, UV-vis spektroskopisi yöntemi ile incelendi. Ek olarak pratik açıdan kullanışlı olan ve çıplak gözle görülebilen renk değişimleri fotoğraflandı. Spektrofotometrik titrasyon sonuçlarından tiyoürelerin aktif hidrojenlerinin tetrabutilamonyum florür ile hidrojen-florür etkileşim sabitleri (logK) hesaplandı.

Anahtar sözcükler: Tiyoüre, Amit, Hidrojen-İyon Etkileşim Sabiti, UV-vis, İyon Sensörü, UV-vis Titrasyonu.

ABSTRACT

THE SYNTHESIS OF NEW AMIDES AND N- AROYL-N'-(ALKYL/ARYL) THIOUREAS AND INVESTIGATION OF THEIR HYDROGEN INTERACTION WITH DIVERS ANIONS

Erdoğan DAĞCI

Çanakkale Onsekiz Mart University

Graduate School

Chair for Chemistry Thesis of Master of Science

Advisor: Assist. Prof. Dr. Fatma AYDIN

Thesis Submitted to Date: 11.07.2011, Page Number: 64

In this study, new thioureas (A-D) and amides (E-H) were synthesized using p-nitrobenzoylchloride and o-phthaloyldichloride with 5-chloropyridin-2-amine, 5-bromopyridin-2-amine, 4-amino-2,5-dimethyl-1-phenyl-1*H*-pyrazol-3(2*H*)-one and 4-nitroaniline. The structure of the new compounds were confirmed by FT-IR, ¹H-NMR, ¹³C-NMR and MS spectrum data. Interactions of these thioureas with anions (Cl⁻, Br⁻, F⁻, I⁻, OH⁻, H₂PO₄⁻, AcO⁻ and CN⁻) were investigated by UV-vis spectrophotometric method. Color changes observed were photographed. UV-vis spectrophotometric titration was also carried out by adding a standart solution of tetrabutylammonium fluoride in DMSO to a solution thioureas and hydrogen-fluoride binding constants (logK) were calculated from the titration profile.

Keywords: Thiourea, Amide, Hydrogen-Ion Interaction Constant, Ion Sensor, UV-vis Titration.

İÇERİK

	Sayfa
TEZ SINAVI SONUÇ BELGESİ.....	ii
İNTİHAL (AŞIRMA) BEYAN SAYFASI.....	iii
TEŞEKKÜR.....	iv
SİMGELER VE KISALTMALAR LİSTESİ.....	v
ÖZET.....	vi
ABSTRACT.....	vii
BÖLÜM 1- GİRİŞ.....	1
BÖLÜM 2-ÖNCEKİ ÇALIŞMALAR.....	3
2.1. Konu ile İlgili Genel Bilgi.....	3
2.1.1 Spektrofotometrik Metot ile Kararlılık Sabiti Hesaplama.....	7
2.1.2. Sübstitüetiyörelerin Genel Sentezi.....	12
2.1.3. Sübstitüeamitlerin Genel Sentezi.....	12
2.2. Konu ile İlgili Yapılan Çalışmalar.....	13
2.2.1. Üre fonksiyoneli kullanılarak yapılan çalışmalar.....	13
2.2.2. Tiyöre fonksiyoneli kullanılarak yapılan çalışmalar.....	14
2.2.3. Amid fonksiyoneli kullanılarak yapılan çalışmalar.....	15
2.2.4. Süfonamid fonksiyoneli kullanılarak yapılan çalışmalar.....	16
2.2.5. Karbamat fonksiyoneli kullanılarak yapılan çalışmalar.....	16
2.2.6. Aktif hidrojeni bulunan diğer bileşikleri kullanılarak yapılan çalışmalar.....	17
BÖLÜM 3-MATERYAL VE YÖNTEM.....	20
3.1. Materyal.....	20
3.1.1. Kimyasal Maddeler ve Cihazlar.....	20
3.2. Yöntem.....	22
3.2.1. Deneysel Çalışmalar.....	22
3.2.1.1. N-aroil-N'-(alkil/aril)tiyörelerin Genel Sentezi	22
3.2.1.1.1. N-(4-Nitrobenzoil)-N'-(5-bromopiridin-2-il)tiyöre sentezi (A).....	23
3.2.1.1.2. N-(4-Nitrobenzoil)-N'-(5-kloropiridin-2-il)tiyöre sentezi (B).....	23
3.2.1.1.3. N,N'-Bis(1,2-dihidro-1,3-dimetil-2-fenilpirazol-5-on-4-il)ftaloilditiyöre sentezi (C).....	24

3.2.1.1.4. N,N'-Bis(4-nitrofenil)ftaloiltiyöüre sentezi (D).....	25
3.2.1.2. N-(alkil/aril)amitlerin Genel Sentezi:.....	25
3.2.1.2.1. N-(5-Bromopiridin-2-il)-4-nitrobenzamid sentezi (E).....	25
3.2.1.2.2. N-(5-Kloropiridin-2-il)-4-nitrobenzamid sentezi (F).....	26
3.2.1.2.3. N-Bis(1,2-dihidro-1,3-dimetil-2-fenilpirazol-5-on- 4- il)ftaldiamit sentezi (G).....	26
3.2.1.2.4. N-Bis(4-nitrofenil)ftaldiamit sentezi (H).....	27
3.3. UV-Vis Spektrofotometrik Titrasyonlar.....	29
3.3.1 Tiyöürlerin Anyon Etkileşimi.....	29
3.3.1.1 Sentezlenen Tiyöürlerin Çeşitli Anyonlarla Etkileşimleri.....	29
3.3.1.2 Sentezlenen Tiyöürlerin F ⁻ İyonu ile UV-Vis Spektrofotometresi Titrasyonu ve Hidrojen Etkileşim Sabitinin Hesaplaması.....	29
BÖLÜM 4-ARAŞTIRMA BULGULARI VE TARTIŞMA.....	31
4.1. N-(4-Nitrobenzoil)-N'-(5-bromopiridin-2-il)tiyöüre (A).....	31
4.1.1. N-(4-Nitrobenzoil)-N'-(5-bromopiridin-2-il)tiyöüre (A) Bileşiğinin Spektral Verilerinin Değerlendirilmesi.....	33
4.2. N-(4-Nitrobenzoil)-N'-(5-kloropiridin-2-il)tiyöüre (B).....	35
4.2.1. N-(4-Nitrobenzoil)-N'-(5-kloropiridin-2-il)tiyöüre (B) Bileşiğinin Spektral Verilerinin Değerlendirilmesi.....	38
4.3. N,N'-Bis(1,2-dihidro-1,3-dimetil-2-fenilpirazol-5-on-4il)ftaloilditiyöüre (C)	40
4.3.1. N,N'-Bis(1,2-dihidro-1,3-dimetil-2-fenilpirazol-5-on-4-il) ftaloilditiyöüre (C) Bileşiğinin Spektral Verilerinin Değerlendirilmesi.....	42
4.4. N,N'-Bis(4-nitrofenil)ftaloilditiyöüre (D).....	45
4.4.1. N,N'-Bis(4-nitrofenil)ftaloilditiyöüre (D) Bileşiğinin Spektral Verilerinin Değerlendirilmesi.....	47
4.5. N-(5-Bromopiridin-2-il)-4-nitrobenzamid (E).....	49
4.5.1. N-(5-Bromopiridin-2-il)-4-nitrobenzamid (E) Bileşiğinin Spektral Verilerinin Değerlendirilmesi.....	51
4.6. N-(5-Kloropiridin-2-il)-4-nitrobenzamid (F).....	52
4.6.1. N-(5-Kloropiridin-2-il)-4-nitrobenzamid (F) Bileşiğinin Spektral Verilerinin Değerlendirilmesi.....	54
4.7. N-Bis(1,2-dihidro-1,3-dimetil-2-fenilpirazol-5-on-4-il)ftaldiamit (G).....	55

4.7.1. N-Bis(1,2-dihidro-1,3-dimetil-2-fenilpirazol-5-on-4-il)ftaldiamit (G) Bileşğinin Spektral Verilerinin Değerlendirilmesi.....	56
4.8. N-Bis(4-nitrofenil)ftaldiamit (H).....	58
4.8.1. N-Bis(4-nitrofenil)ftaldiamit (H) Bileşğinin Spektral Verilerinin Değerlendirilmesi.....	59
BÖLÜM 5- SONUÇLAR VE ÖNERİLER.....	62
5.1. Sonuçlar.....	62
5.1.1. 1-(4-Nitrobenzoil)-3-(5-bromopiridin-2-il)tiyoüre (A).....	62
5.1.2. 1-(4-Nitrobenzoil)-3-(5-kloropiridin-2-il)tiyoüre (B).....	63
5.1.3. N,N'-Bis(1,2-dihidro-1,3-dimetil-2-fenilpirazol-5-on-4-il)ftaloilditiyoüre (C)	63
5.1.4. N,N'-Bis(4-nitrofenil)ftaloilditiyoüre (D).....	63
5.1.5. N-(5-Bromopiridin-2-il)-4-nitrobenzamid (E).....	64
5.1.6. N-(5-Kloropiridin-2-il)-4-nitrobenzamid (F).....	64
5.1.7. N-Bis(1,2-dihidro-1,3-dimetil-2-fenilpirazol-5-on-4-il)ftaldiamit (G).....	64
5.1.8. N-Bis(4-nitrofenil)ftaldiamit (H).....	65
5.2. Öneriler.....	65
KAYNAKLAR.....	66
EKLER.....	I
ÇİZELGE LİSTESİ.....	XXVI
ŞEKİL LİSTESİ.....	XXIX
ÖZGEÇMİŞ.....	XXX

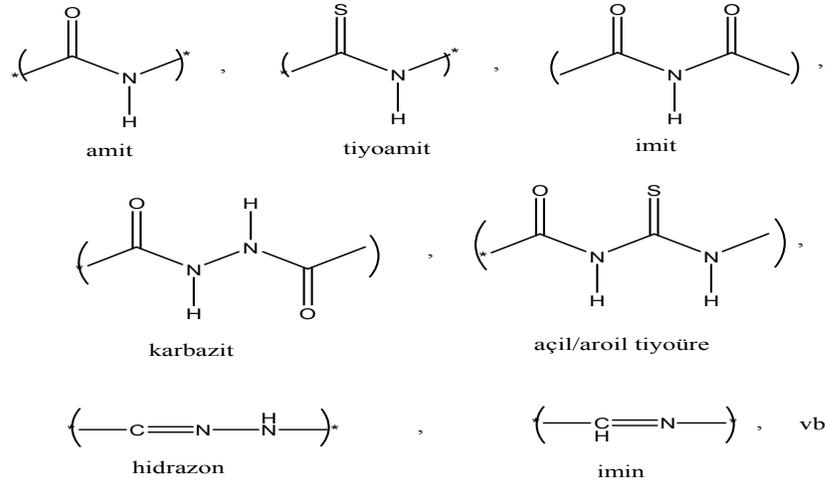
BÖLÜM 1**GİRİŞ**

Koordinasyon bileşikleri, yapısında bir etkileşim merkezi bulunduran ve bu merkezle etkileşebilen değişik sayıda yüklü ve yüksüz gruplardan meydana gelen bileşiklerdir. Bu gruplar anyonik veya katyonik olmalarına göre anyon koordinasyon veya katyon koordinasyon bileşikleri şeklinde gruplandırılabilir.

Anyonların kimyasal, biyolojik, fizyolojik ve çevresel işlemlerde önemli rol oynadığı bilinmektedir. Örneğin fosfat anyonu proteinlerin yapısına girerek işlevlerini kontrol etmektedir. Enzimlerin yapısına katılarak onları aktive veya deaktive etmektedir. Gübre olarak kullanılan nitrat ve fosfat iyonlarının fazlalığı ötrifikasyona yol açar. Bazı gıdalardaki nitrit ve nitrat miktarı önemlidir. Siyanür anyonu çevresel atık sorununa yol açmaktadır. Bu nedenle bu iyonların nitel ve nicel analizleri sınırlı derişimler için de bile belirlenmelidir (Sun ve ark., 2009).

Bu kavramla anyonların tanınmasında, anyonla etkileşebilen reaktiflerin dizaynı ve sentezi önemli bir çalışma alanı haline gelmiştir. Ayrıca herhangi bir spektroskopik cihaz kullanmaksızın anyonların çıplak gözle (naked-eye) tanımlanabilirliği de araştırmalarda ayrıca önem kazanmıştır (Niu ve ark., 2008).

Reseptör (anyon belirleyici) olarak tanımlanan bu tip moleküller pratik açıdan kolaylıkla tanımlanabilmesi ve hatta hidrojen etkileşiminin soğurumunun çıplak gözle bile gözlenebilmesi, moleküllere kromojenik veya florojenik grupların takılmasıyla sağlanmaktadır. Bu gruplar amid, üre, tiyöüre, imit, hidrazon, Schiff bazı, karbazit, kaliks[4]piroller, quanidin vb. fonksiyonel gruplardır (Şekil 1.1). Bu fonksiyonel grupları içeren bileşikler **anyon sensörü** olarak kullanılabilmekte ve F^- , Cl^- , Br^- , I^- , $H_2PO_4^-$, NO_3^- , CN^- , NO_2^- , OH^- , SCN^- gibi yaygın inorganik kökenli anyonların yanı sıra asetat, benzoat, okzalot, ftalat gibi organik anyonların tanımlanmasını sağlamaktadır (Yen ve Ho, 2006).



Şekil 1.1. Aktif hidrojen içeren çeşitli fonksiyonel gruplar.

Tez çalışması kapsamında 4-nitrobenzoil klorürden çıkılarak *1-(4-Nitrobenzoil)-3-(5-bromopiridin-2-il)tiyoüre*, *1-(4-Nitrobenzoil)-3-(5-kloropiridin-2-il)tiyoüre*, *N-(5-Bromopiridin-2-il)-4-nitrobenzamid*, *N-(5-Kloropiridin-2-il)-4-nitrobenzamid* ve o-ftaloildiklorürden çıkılarak *N,N'-Bis(1,2-dihidro-2,5-dimetil-1-fenilpirazol-3-on-4-il)ftaloilditiyoüre*, *N,N'-Bis(4-nitrofenil)ftaloilditiyoüre*, *N-Bis(1,2-dihidro-1,3-dimetil-2-fenilpirazol-5-on-4-il)ftaldiamit*, *N-Bis(4-nitrofenil)ftaldiamit* bileşikleri sentezlendi ve yapıları spektroskopik yöntemlerle aydınlatıldı. Bunlardan tiyoüre olan bileşikler F^- , Cl^- , Br^- , I^- , H_2PO_4^- , OH^- , CN^- ve AcO^- anyonları ile DMSO çözücülü ortamda hidrojen etkileşimleri UV-vis spektrofotometrik yöntemle incelendi. Ayrıca elde edilen tiyoüre bileşikleri ile F^- iyonu arasındaki hidrojen etkileşim sabitinin belirlenmesi için UV-vis spektrofotometrik yöntemle titrasyonları yapılarak absorpsiyon verilerinden matematiksel yöntem kullanılıp etkileşim sabitleri hesaplandı.

BÖLÜM 2

ÖNCEKİ ÇALIŞMALAR

2.1. Konu ile İlgili Genel Bilgi

Anyonlar biyolojik ve çevresel oluşumlarda çok önemli roller üstlenerek doğal yaşamın her alanında bulunurlar. Genetik bilgi taşıyıcı olan DNA yapısında polianyon şeklinde bulunurlar. Enzim substratları ve kofaktörlerin çoğunluğu anyonik yapıdadır (Shang, 2009). Hücre plazmasından iyot alımını yapan aktif taşıma sistemini inhibe eden ilaçlar perklorat (ClO_4^-), tiyosiyanat (SCN^-), nitrat (NO_3^-) gibi anyonik yapıdadırlar (Beer ve ark., 2001). Maden işletimi esnasında kullanılan siyanür (CN^-) iyonu önemli bir atık problemidir (Sun ve ark., 2009). Tarımda kullanılan nitrat (NO_3^-) ve fosfat (PO_4^{3-}) fazlalığı nehirlerde ötrifikasyona yol açar (Seo ve ark., 2008). Nükleer atıkların yeniden işlenmesi sırasında oluşup denizlere ve okyanuslara karışan TcO_4^- (perteknetat) önemli bir atık iyondur (Gale ve Quesada, 2001). Bu kapsamda çevre kirliliğinin önlenmesi, gübre teknolojisinin, ilaç ve katalizör kimyasının gelişmesi alanında anyonlar önemli yere sahiptir.

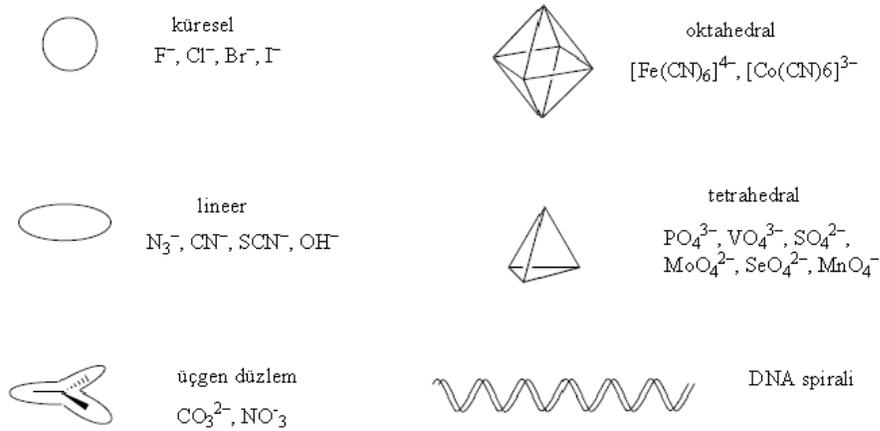
Anyonların çevresel ve biyolojik alanda bu kadar önemli olmaları bilimsel çalışmaları kalitatif ve kantitatif anyon analizine yöneltmiştir. Anyon-algılayıcı (reseptör) arasındaki etkileşim pek çok parametreye bağlı olduğu için spesifik bir anyon algılayıcısının yapılandırılması (dizaynı) önemlidir (Starnes ve ark., 2002).

Hedef bileşiğin yapısında bulunan elektronegatif atom veya gruplar, oluşturacağı bağ polarlığı nedeniyle bileşiğin yük yönlenmesini etkiler. Molekül üzerinde oluşan bu polarlaşmadaki kısmi pozitif (δ^+) merkez çeşitli anyonlarla etkileşebilir. Bu etkileşimden doğan fiziksel parametre farklılığı (ışık soğurum dalga boyu farkı yani çözeltideki renk farklılığı, iletkenlik vb.) ölçülebilir bir boyutta olması durumunda bu moleküller anyon belirteci olarak kullanılabilmesini mümkün kılar. Bir bileşiğin sensör olarak kullanılabilmesi için, molekülde kısmi pozitif yüklenmiş bir kısım, bu kısım ile etkileşebilecek anyonun parametresi (çap, yük, elektronegativite, vb) önemlidir (Linn ve ark., 2007). Ayrıca bu etkileşim sonucu molekülde oluşacak elektronik geçişlerin değişimi izlenebilir aralıkta olması gerekmektedir. Bunların yanı sıra moleküldeki aktif hidrojenin bulunduğu merkeze bağlı rezonans sınır genişliği önemli bir parametredir. Anyon-reseptör arasındaki etkileşim sonucu moleküldeki elektronik geçişlerin değişimi elektronik geçişlerindeki enerji değişimi anlamına geldiği için soğurulan ışığın enerjisine bağlı olarak dalga boyu değişir. Bu soğurumun enerjisi görünür bölge ışık enerjisi aralığında ise etkileşim sonucu oluşan kompleks renkli gözlenir. Bu tip organik bileşiklerin anyonlarla

etkileşim ürünleri belirli renkler göstermesinden dolayı **anyon sensörü** olarak da kullanılabilmesi önerilmektedir. Bu konudaki çalışmalar **anyon koordinasyonu (anyon etkileşimi)** olarak tanımlanmaktadır. Ayrıca çıplak gözle belirli bir renk değişiminin gözlenmesi işlemi pratik hale de getirmektedir.

Anyonların duyarlılığı ortamın pH değerine bağlıdır. Düşük pH'da anyonlar protonlanarak yükünü kaybederler. Bu nedenle anyonlar ancak belirli pH aralığında etkin davrandığı için analiz edilebilirler. Dolayısıyla tasarlanan reseptörün de anyonun kararlı bulunduğu pH aralığında etkileşmemesi gerekmektedir (Snowden ve Anslyn, 1999).

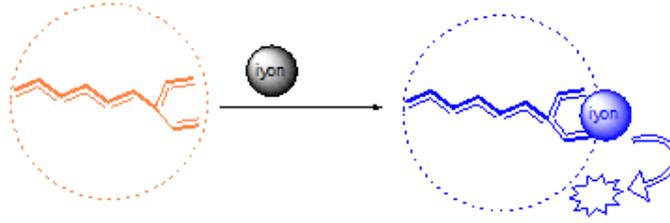
Asetat (AcO^-), hidrojen fosfat (HPO_4^{2-}) gibi çok atomlu anyonların farklı geometride bulunmaları nedeniyle hacimsel boyuta bağlı olarak anyon ile algılayıcı (reseptör) arası etkileşim seçicilik gösterir (Amendola ve ark., 2008; Li ve ark., 2008). Dolayısıyla anyonların iyon çapları etkileşim merkez biriminin boyutuna bağlı olarak da değişeceğinden anyon-reseptör seçiciliği ortaya çıkacaktır. Anyonlar çekirdek yükleri ve hibritleşme türlerine göre çeşitli geometrik şekillerde bulunabilirler (Şekil 2.1) (Anzenbacher ve ark., 2004).



Şekil 2.1. Çeşitli iyonların olası geometrik şekilleri.

Anyon seçiminde ve anyon-reseptör arası etkileşimde çözücü etkisi çok önemli bir yer tutmaktadır. Analiz sırasında seçilecek çözücü hem anyonu hem de reseptörü çözecek özelliklere sahip olmalıdır. Eğer analiz doğal ortamda yapılacaksa reseptör çözücüye göre tercih edilmelidir (Shao ve ark., 2008).

Tüm bu özelliklere ek olarak anyon ile reseptör arasındaki tamamlayıcılık da seçiciliği belirlemede önemlidir (Şekil 2.2).



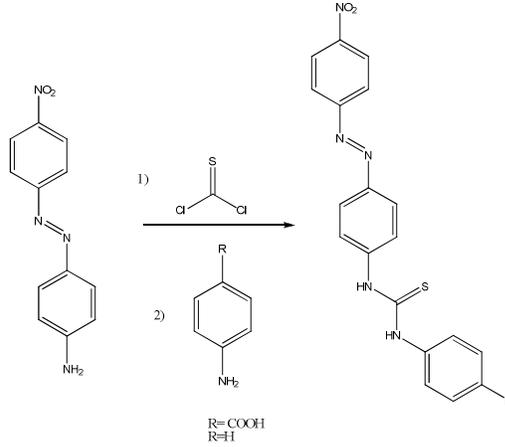
Şekil 2.2. Anyon-reseptör etkileşim modeli.

Anyon reseptörü geliştirilirken en çok kullanılan özellik reseptördeki aktif hidrojenle anyon arasında oluşan hidrojen bağı etkileşimidir. Ancak hidrojen bağı etkileşimi ile anyon reseptörü geliştirilmesinde reseptör polar protik çözücülerde çalışmaz. Anyon reseptör etkileşimi konusunda yapılan deneysel çalışmalarda çözücü olarak genellikle DMSO (dimetilsülfoksit) kullanılır (Lu ve ark., 2009). DMSO kullanılmasının üç nedeni vardır;

- Organik reseptör ile aynı bölgede soğurum yapmaz.
- Yapısında bulunan oksijen sayesinde reseptör ile hidrojen bağı yapabilir.
- Yüksek polaritesi sayesinde reseptörün $\pi-\pi^*$ geçişini kırmızıya kaydırır.
- Kısmi eksi (δ^-) yük polarlığı nedeniyle katyonu koordine ederek anyonun serbestliğini artırır.

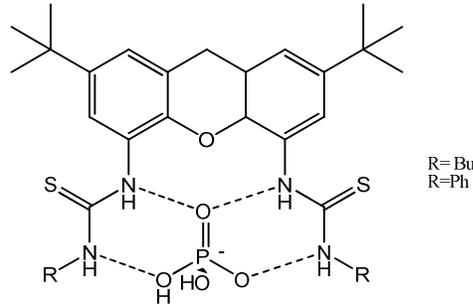
Bu kapsamda asetonitril (CH_3CN) de kullanılmaktadır. Ayrıca bu çözücülerin çeşitli oranlarda su içerikleri ile değişimler konusunda Zhang ve ark. (2006) çalışmışlardır.

Üre ve tiyoüre bileşiklerinin yapısında bulunan karbonil ve tiyokarbonil fonksiyonel grupları keto-imin veya tiyoketo-imin tautomerisi göstermektedir. Bu tautomeriyle konjugasyona katkıda bulunan gruplara bağlı olarak üre ve tiyoüre türevi bileşikler genellikle sarı ve tonları renklindedir. Bu bileşiklere renk şiddetlerini arttırmak için genellikle konjugasyon arttırıcı gruplar (azo türevli bileşikler ve aromatik kromoforlar vb) eklenebilir. Molekülün yapısındaki konjugasyonun artması molekülün renkli gözükmesini sağlayacaktır. Bu moleküllerin anyonlarla etkileşimi olması sonucu renk değişiminin çıplak gözle bile görülebilmesine olanak sağlamaktadır. Gimeno ve ark. (2008) hem p-nitrofenil hem de azo grubu ($-\text{N}=\text{N}-$) bulunan tiyoüreler sentezleyerek bu bileşiklerin F^- , Cl^- , Br^- , AcO^- , H_2PO_4^- ve HSO_4^- anyonlarıyla etkileşimini incelemiştir.



Şekil 2.3. Azo grubu içeren çeşitli tioürelerin sentezi.

Üre ve tiyoüre bileşikleri geometrik yapıları gereği karboksilat gibi V şeklindeki geometriye sahip anyonlar için uygun reseptörlerdir. Çok basit üre türevi bileşikler bile yüklü veya basit iki dişli anyonlar ile çok kararlı kompleksler oluşturabilmektedir. (Leung ve ark., 2008)



Şekil 2.4. Çeşitli tiyoüre bileşiklerinin $H_2PO_4^-$ iyonu ile etkileşim modeli.

Bir anyon ve anyonu belirlemek için geliştirilmiş molekül (sensör) arasında meydana gelen etkileşimin çeşitli amaçlarla etkin bir şekilde kullanılabilmesi için molekül ile anyon arasında oluşan etkileşimin **kararlılık sabiti** belirlenmelidir.

Kararlılık sabit tayininde yöntem seçimi önemlidir ve ölçülen büyüklüğün kompleks oluşumuna kantitatif olarak etki edip etmediği göz önünde bulundurularak yapılmalıdır. Bunlar arasında klasik yöntemler olarak isimlendirilen potansiyometrik yöntemin yanı sıra UV-vis, floresans, 1H -NMR spektrofotometik yöntemlerde yaygın olarak kullanılmaktadır (Athikomrattanakul ve ark., 2009).

Tez kapsamında yapılan çalışmalarda sentezlenen moleküller ile belirlenen anyonlar (F^- , Cl^- , Br^- , I^- , OH^- , $H_2PO_4^-$, AcO^- ve CN^-) arasındaki etkileşimin belirlenmesi için UV-vis spektrofotometrik metottan yararlanılmıştır. Bu nedenle sadece spektrofotometrik yöntemle kararlılık sabiti belirleme yöntemi anlatılacaktır.

2.1.1 Spektrofotometrik Metot ile Kararlılık Sabiti Hesaplama

Bu yönteme UV-vis spektrofotometrik titrasyon da denilmektedir. Pratik açıdan kolay olması nedeniyle UV-vis spektrofotometrik yöntem yaygın bir şekilde kullanılmaktadır. Ayrıca hem organik hem de inorganik iyonların analizinde kullanılabilmesi, 10^{-4} - 10^{-5} M derişimlere uygulanabildiği, bazı yapılarda 10^{-6} - 10^{-7} M gibi çok seyreltik derişimlerde bile veri alınabilmesi nedeniyle yaygın bir şekilde kullanılmaktadır (Bonizzoni ve ark., 2006). Kompleks stokiyometrisini ve kararlılık sabitini bulmak için başlıca üç spektrofotometrik yöntem uygulanmaktadır. Bunlar;

- Mol oranı yöntemi
- Eğim yöntemi
- Job (devamlı değişmeler) yöntemidir.

Bu üç metot arasından Job (devamlı değişmeler) yöntemi kararlılık sabiti tayininde çok sık kullanılan bir yöntemdir (Demirelli, 2001). Ancak son zamanlarda yapılan çalışmalarda anyon komplekslerinin kararlılık sabitlerini belirlemek için farklı yöntemler geliştirilmektedir. Bilgisayar programları (LETAGROP, BEST, SPECFIT,...vb) ve grafiksel yöntemler bunlara örnekler gösterilebilir (Ana M. Costero ve ark., 2006).

Tez kapsamında yapılan çalışmalarda kararlılık sabitlerini belirlemek için grafiksel yöntem kullanılmıştır. Bu yönteme göre geliştirilen anyon reseptörünün DMSO çözücü ortamında oda sıcaklığında derişimi 1×10^{-5} molar olan çözeltilisinin UV-vis soğurum spektrumu alınmaktadır. Daha sonra anyon-reseptör arası etkileşim sabiti hesaplanmak istenen anyonun tetrabütülamonyum tuzu kullanılarak hazırlanan 1×10^{-5} molar çözeltilisinden artan equivalent oranları ayarlanarak reseptör çözeltilisine damlatılıp soğurum spektrumu alınır. Bu işlemde limit değişim değerine ulaşına kadar iyon ilavesine devam edilir. Pik şiddetinin limit değişim değerine ulaşması reseptör ile ortama eklenen anyon arasındaki etkileşimin dengeye ulaştığını tanımlamaktadır. Yani bu değişim aralığında anyon ve reseptör etkileşime girmiş ve oluşan kompleks ile denge değerine ulaşmıştır. Denge denklemleri sembolize edilerek çözümlenebilir (Bourson ve ark., 1993).



G= Guest (misafir, konak, anyon)

H= Host (ev sahibi, reseptör) şeklinde tanımlanabilir.

Tepkimenin denge sabiti hidrojen etkileşim sabiti olarak tanımlanmakta ve

$$K_d = \frac{[GH]_d}{[G]_d[H]_d} \quad (2.1.1.1)$$

şeklinde formüle edilmektedir. Bu denge değeri ise,

$$K_d[H]_d = \frac{[GH]_d}{[G]_d} \quad (2.1.1.2)$$

şeklinde yazılabilir. Ortama eklenen anyonun ve reseptörün toplam derişimi ise,

$$[G]_d = C_G - [GH]_d \quad (2.1.1.3)$$

$$[H]_d = C_H - [GH]_d \quad (2.1.1.4)$$

C_G = Anyonun başlangıç derişimi

C_H = Reseptörün başlangıç derişimi

GH = Dengedeki reseptör-anyon kompleksinin derişimidir.

Lambert-Beer yasası ($A=εbc$) gereği derişim ile soğurum arasındaki bağıntıdan denge sabitini çözümlenmiş soğurum cinsinden de yazabiliriz.

$$K_d[H]_d = \frac{[GH]_d}{C_G - [GH]_d} = \frac{A_0 - A}{A - A_{lim}} \quad (2.1.1.5)$$

Burada A_0 ; başlangıçtaki reseptörün soğurumu, A_{lim} ; dengedeki soğurum, A ise dengeye ulaşmadan önceki herhangi bir derişimdeki soğurumdur. (2.1.1.5) no'lu eşitlikte içler dışlar çarpımı yapılırsa,

$$(A_0 - A)(C_G - [GH]_d) = (A - A_{lim})[GH]_d \quad (2.1.1.6)$$

ve gerekli matematiksel işlemler yapılırsa,

$$A_0 C_G - A_0 [GH]_d - A C_G + A [GH]_d = A [GH]_d - A_{lim} [GH]_d \quad (2.1.1.7)$$

eşitliği elde edilir. Bu eşitlikten matematiksel düzenlemeler yapılarak gerekli işlemler yapılırsa,

$$A_0 C_G - A_0 [GH]_d + A_{lim} [GH]_d - A C_G = 0 \quad (2.1.1.8)$$

eşitliğine ulaşılır. Bu ifadede ortak paranteze alma işlemi yapılırsa,

$$A_0 C_G - (A_0 - A_{lim}) [GH]_d = A C_G \quad (2.1.1.9)$$

tanımlanabilir ve eşitlikte A ifadenin başına getirilirse,

$$A = A_0 + \frac{A_{lim} - A_0}{C_G} [GH]_d \quad (2.1.1.10)$$

denklemi elde edilir. Bu denklemde $[GH]_d$ ifadesi (2.1.1.1) no'lu eşitlik ile (2.1.1.3) ve (2.1.1.4) no'lu eşitliklerin birleştirilmesiyle bulunabilir. Böylece

$$K_d = \frac{[GH]_d}{(C_G - [GH]_d)(C_H - [GH]_d)} \quad (2.1.1.11)$$

ifadesi elde edilir. Gerekli matematiksel işlemler yapılması durumunda,

$$K_d = \frac{[GH]_d}{C_G C_H - C_G [GH]_d - C_H [GH]_d + [GH]_d^2} \quad (2.1.1.12)$$

ve (2.1.1.12) no'lu eşitlikte içler dışlar çarpımı yapılırsa,

$$[GH]_d = K_d C_G C_H - K_d C_G [GH]_d - K_d C_H [GH]_d + K_d [GH]_d^2 \quad (2.1.1.13)$$

elde edilir. Bu eşitlikten matematiksel düzenlemeler yapılırsa,

$$K_d [GH]_d^2 - (1 + C_G K_d + C_H K_d) [GH]_d + K_d C_G C_H = 0 \quad (2.1.1.14)$$

(2.1.1.14) nolu bu denklem $ax^2 + bx + c = 0$ gibi bir doğru denklemdir. Burada ;

$$a = K_d$$

$$b = -(1 + C_G K_d + C_H K_d)$$

$$c = K_d C_G C_H$$

Bu tür denklemler diskriminant yöntemine göre çözülebilir, diskriminant yönteminde delta (Δ)

$$\Delta = b^2 - 4ac \quad (2.1.1.15)$$

Eşitliğine göre, denklemin kökleri ise

$$x_{1,2} = \frac{-b \pm \sqrt{\Delta}}{2a} \quad (2.1.1.16)$$

formülü ile hesaplanır. Gerekli değerler yerine konursa,

$$[GH]_d = \frac{(C_G K_d + C_H K_d + 1) \pm \sqrt{(1 + C_G K_d + C_H K_d)^2 - 4K_d^2 C_G C_H}}{2K_d} \quad (2.1.1.17)$$

(2.1.1.17) no'lu denklemde gerekli işlemler yapılırsa,

$$[GH]_d = \frac{(C_G K_d + C_H K_d + 1)K_d}{2K_d} \pm \frac{\sqrt{(1 + C_G K_d + C_H K_d)^2 - 4K_d^2 C_G C_H}}{2K_d} \quad (2.1.1.18)$$

Bu eşitlikten matematiksel düzenlemeler yapılırsa,

$$[GH]_d = \frac{1}{2} \left((C_G + C_H + \frac{1}{K_d}) \pm \frac{\sqrt{(1 + C_G K_d + C_H K_d)^2 - 4K_d^2 C_G C_H}}{K_d} \right) \quad (2.1.1.19)$$

ifadesi elde edilir. Gerekli matematiksel işlemler yapılması durumunda,

$$[GH]_d = \frac{1}{2} \left(\left(C_G + C_H + \frac{1}{K_d} \right) \pm \sqrt{\frac{K_d^2 C_G^2 + 2K_d C_G + 2K_d C_H + K_d^2 C_H^2 - 2K_d^2 C_G C_H + 1}{K_d}} \right) \quad (2.1.1.20)$$

eşitliği elde edilir. Gerekli işlemler yapılırsa,

$$[GH]_d = \frac{1}{2} \left(\left(C_G + C_H + \frac{1}{K_d} \right) \pm \sqrt{C_G^2 + 2C_G/K_d + 2C_H/K_d + C_H^2 - 2C_G C_H + 1/K_d^2} \right) \quad (2.1.1.21)$$

ifadesinde ortak paranteze alma işlemi yapılırsa,

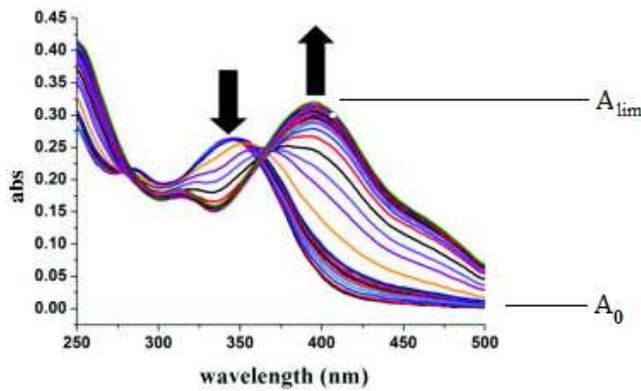
$$[GH]_d = \frac{1}{2} \left(\left(C_G + C_H + \frac{1}{K_d} \right) \pm \sqrt{\left(C_G + C_H + 1/K_d \right)^2 - 4C_G C_H} \right) \quad (2.1.1.22)$$

(2.1.1.22) no'lu eşitlik (2.1.1.10) no'lu eşitlik ile birleştirilirse,

$$A = A_0 + \frac{A_{lim} - A_0}{C_G} \left(\left(C_G + C_H + \frac{1}{K_d} \right) \pm \sqrt{\left(C_G + C_H + \frac{1}{K_d} \right)^2 - 4C_G C_H} \right) \quad (2.1.1.23)$$

denklemini elde edilir.

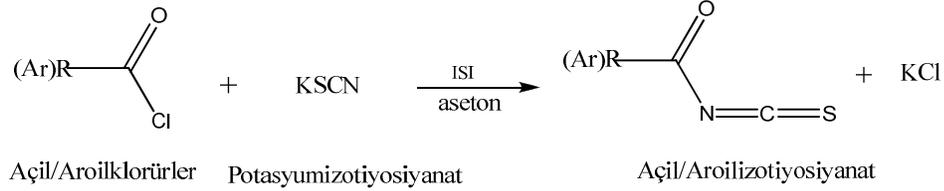
Çalışmaların sonunda UV-vis soğurum spektrumları titrasyon değerleri incelenir. Soğurum limit değerine ulaştığında elde edilen grafikten gereken veriler belirlenerek (2.1.1.23) no'lu eşitliğinde yerine konur ve çalışılan anyon-reseptör arasında oluşan hidrojen etkileşimi kararlılık sabiti gerekli matematiksel işlemler yapılarak hesaplanır.



Şekil 2.5. UV-vis spektrofotometrik titrasyon soğurum eğrisi.

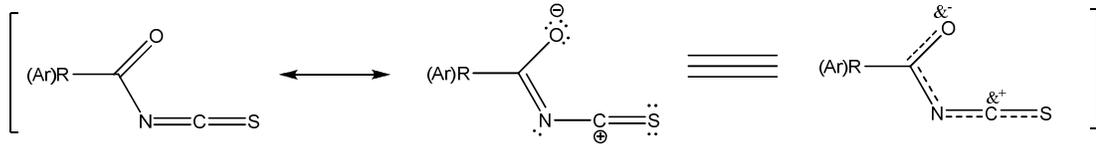
2.1.2. Sübtütüetiyoürlerin Genel Sentezi

Aroilizotiyosiyanatlar (ArCONCS) ve açilizotiyosiyanatlar (RCONCS) kararsız ürünler olup, asit halojenürlerin bir izotiyosiyanat tuzu ile aprotik çözücülü ortamdaki tepkimesi sonucu oluşmaktadır.



Şekil 2.6. Açil/Aroilizotiyosiyanatların genel sentezi.

Oluşan açilizotiyosiyanat ve aroilizotiyosiyanat yapılarında bulunan izotiyosiyanat kısmı karbon atomu kısmi pozitif yük ($-\text{N}=\text{C}^{\delta+}=\text{S}$) özelliğine sahiptir. Dolayısıyla ortama eklenen çeşitli alkil/aril aminlerle bu merkezden tepkime vererek N-açil/aril-N'-alkil/ariltiyöüre sentezlenebilir (Douglass ve Daws, 1934).

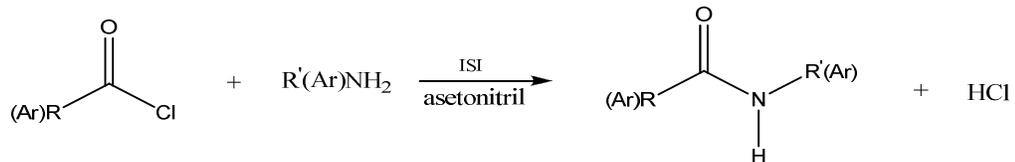


Şekil 2.7. Alkil/Aroilizotiyosiyanatların rezonans sınır formülü.

Ancak simetrik diaminlerin veya simetrik yapılı asit halojenürlerin kullanılması durumunda ise Bis-tiyöüreler sentezlenebilmektedirler (Aykaç 2009; Uğur ve ark. 2006).

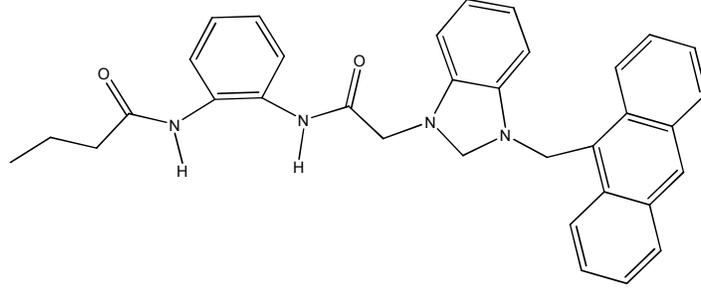
2.1.3. Sübtütüeamitlerin Genel Sentezi

Karboksilli asitlerin bir türevi olan amitler karboksilli asit halojenürlerin aprotik çözücülü ortamda çeşitli aminlerle tepkimesi sonucu elde edilir.



Şekil 2.8. Sübtütüeamitlerin genel sentezi.

Bir sekonder amit fonksiyoneli yapısında aktif hidrojen bulundurması durumunda çeşitli anyonlarla kolaylıkla etkileşebilmektedir. Molekülün yapısında birden fazla aktif amit hidrojeni varsa bu tip moleküller anyon koordinasyon bileşikleri oluşturmakta ve reseptör olarak tanımlanabilmektedir (Ghosh ve Saha 2008).

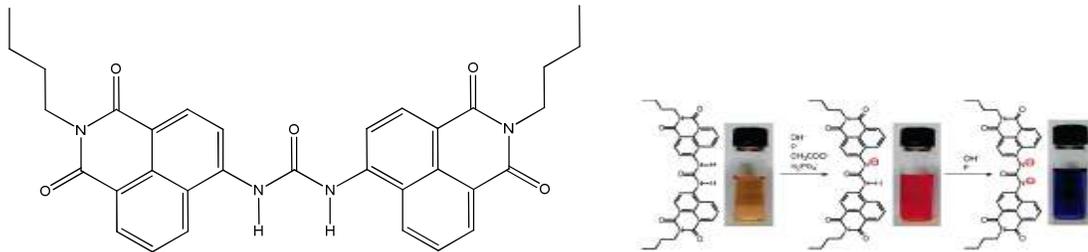


Şekil 2.9. Yapısında birden fazla aktif hidrojen bulunduran bir amit molekülü.

2.2. Konu ile İlgili Yapılan Çalışmalar

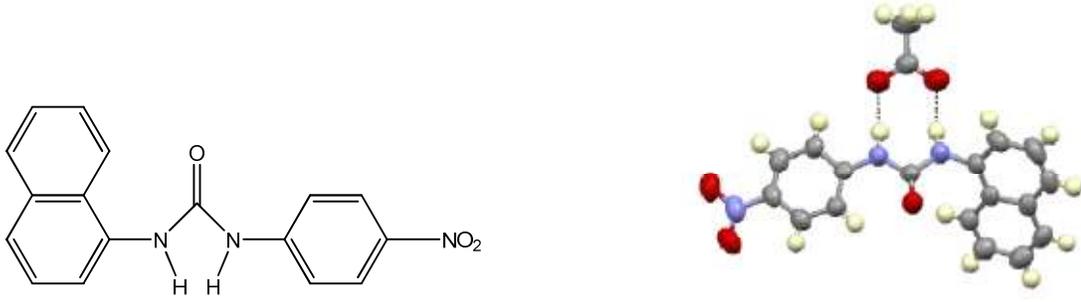
2.2.1. Üre fonksiyoneli kullanılarak yapılan çalışmalar

Esteban D. ve ark., (2005), *N,N'*-(Bis-*N*-butil-1,8-naftalenimit)üre bileşiğini sentezleyerek tetrabutilamonyum tuzlarının iyonları olan OH^- , F^- , CH_3COO^- , H_2PO_4^- iyonları ile etkileşimlerini incelemiştir. OH^- , F^- , CH_3COO^- , H_2PO_4^- iyonlarından 1 equiv kullanımında sentezlenen sensör üzerinde mono anyon oluşumunu gözlemlemişlerdir. Ayrıca 2 equiv F^- veya OH^- iyonu kullanılması durumunda etkileşimle dianyon oluşturabildiklerini hem renk değişimleri ile hem de spektroskopik yöntemlerle belirlemişlerdir.



Şekil 2.10. *N,N'*-(Bis-*N*-butil-1,8-naftalenimit)üre bileşiğinin yapısı ve çeşitli anyonlarla etkileşiminin fotoğrafı.

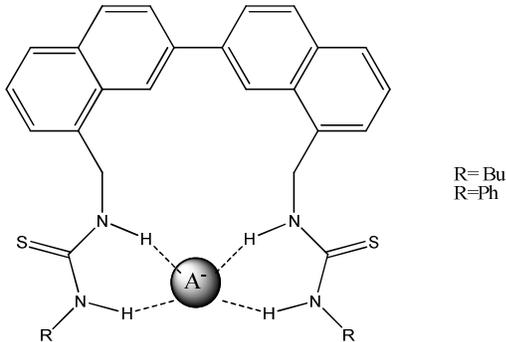
Jose D. A. ve ark., (2007), ise 1-aminonaftalinden çıkarak 1-(1-naftil)-3-(2-nitrofenil)üre, ve 2-, 3-, 4- süstitüe nitrofenil üre bileşiklerini sentezlemiş ve bunların yapılarını X-ışınları tek kristal yöntemi ile aydınlatmışlardır. Ayrıca molekülün F^- , AcO^- , H_2PO_4^- iyonları ile etkileşimlerini incelemişlerdir. Üç molekülünde F^- iyonuna karşı duyarlı olduğunu belirlemişlerdir.



Şekil 2.11. 1-(1-naftil)-3-(4-nitro-fenil)üre bileşiğinin yapısı ve AcO^- ile etkileşim modeli.

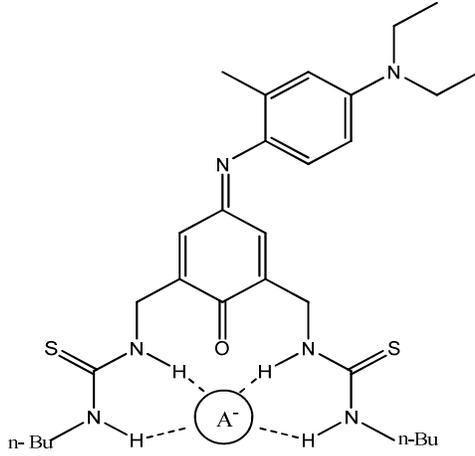
2.2.2. Tiyöre fonksiyoneli kullanılarak yapılan çalışmalar

Kondo S. ve ark., (2006), yaptıkları çalışmada 2,2'-binaftalenden başlayarak 8,8'-Bis(3-bütilyüredometil)-2,2'-binaftalen, 8,8'-Bis(3-fenilyüredometil)-2,2'-binaftalen bileşiklerini sentezleyip yapılarını spektroskopik yöntemlerle aydınlatıktan sonra sentezlenen bileşiklerin AcO^- , H_2PO_4^- , HSO_4^- , NO_3^- , F^- , Cl^- , Br^- , I^- ve CN^- gibi çeşitli anyonlarla etkileşimlerinin incelemiştir. Bu anyonlardan AcO^- ve F^- iyonlarına karşı molekülün seçici davrandığını belirlemiştir.

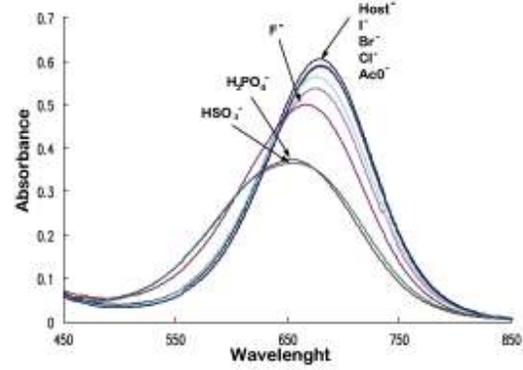


Şekil 2.12. 8,8'-Bis(3-(bütil/fenil)tiyüredometil)-2,2'-binaftalen bileşiklerinin iyon etkileşim modeli.

Lee D. H. ve ark., (2002), yaptıkları çalışmada büyük hacimli yeni bir tiyöre bileşiğini sentezlemiştir. Bu bileşiğin analitik çalışmasında birçok anyon ile etkileşimlerini incelemiştir.

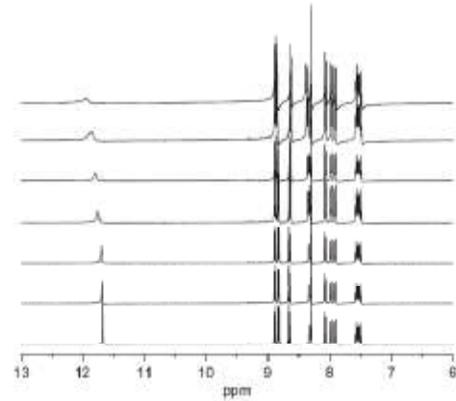
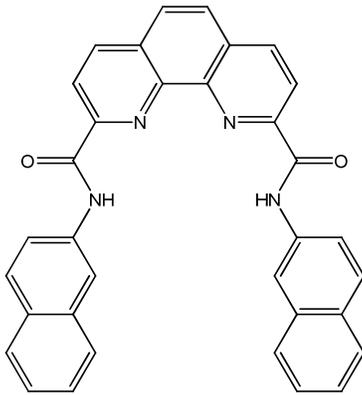


Şekil 2.13. Büyük hacimli yeni bir tiyüre bileşiğinin iyon etkileşim modeli ve çeşitli iyonlarla etkileşiminin spektrumu.



2.2.3. Amid fonksiyoneli kullanılarak yapılan çalışmalar

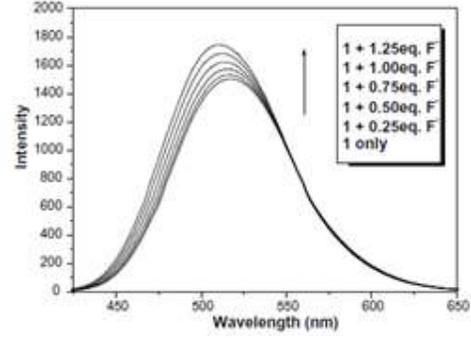
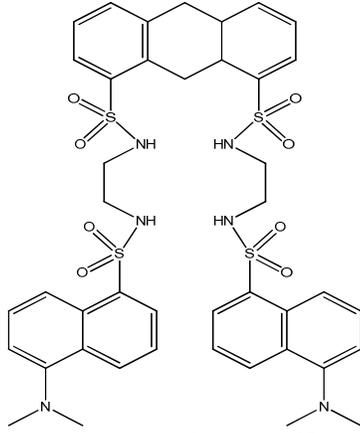
Shao J. ve ark., (2008), tarafından N,N'-di-β-naftil-1,10-fenantrolin-2,9-diamit bileşiğini sentezlenmiştir. Sentezlenen bileşiğin yapısındaki amid hidrojenlerinin tetrabutylamonyum tuzlarının florür (F⁻), klorür (Cl⁻), bromür (Br⁻), dihidrojenfosfat (H₂PO₄⁻) ve asetat (AcO⁻) iyonlarının dimetilsülfoksit (DMSO) çözeltilerindeki etkileşimleri incelenmiştir. Amid hidrojenleri ile iyonların etkileşimleri ¹H-NMR spektrumdaki NH piklerinin değişimleri ile incelenmiştir.



Şekil 2.14. N,N'-di-β-naftil-1,10-fenantrolin-2,9-diamit bileşiğinin yapısı ve F⁻ iyonu ile ¹H-NMR titrasyon verisi.

2.2.4. Süfonamid fonksiyoneli kullanılarak yapılan çalışmalar

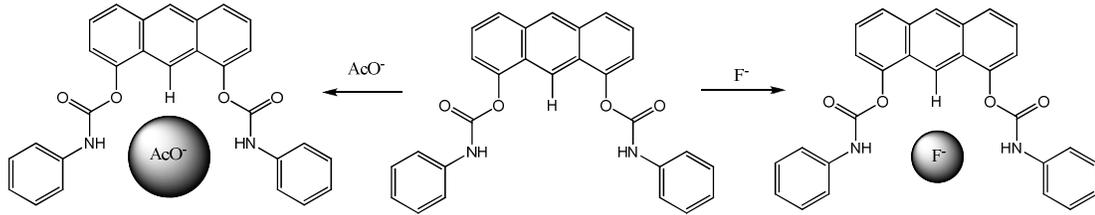
Chen Q. Y. ve Chen C. F., (2004), tarafından yapılan çalışmada ise bir tetra-sülfonamid bileşiği sentezlenmiştir. Molekül yapısındaki azot hidrojenlerinin halojenür iyonları (F⁻, Cl⁻, Br⁻ ve I⁻) ile olan etkileşimleri araştırılmıştır. Çalışmada floresans spektrofotometrik yöntem ile florür iyonu titrasyonu incelenmiştir. Florür iyonu ile oluşan kompleksin renk şiddetinin arttığı gözlenmiştir.



Şekil 2.15. Bir tetra-sülfonamid bileşiğinin yapısı ve F^- iyonu ile titrasyon spektrumu.

2.2.5. Karbamat fonksiyoneli kullanılarak yapılan çalışmalar

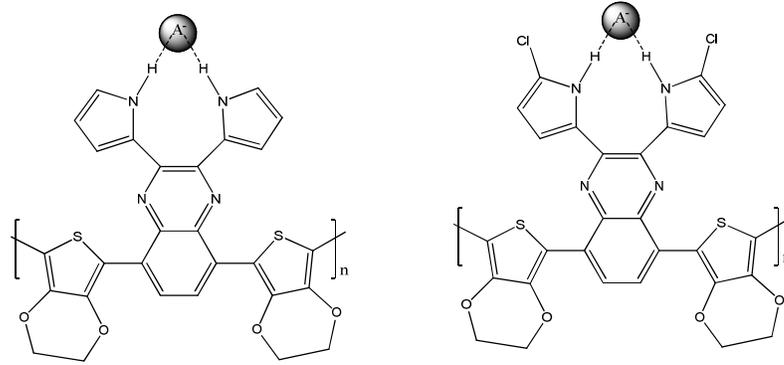
Chen Q. Y. ve Chen C. F., (2004), yaptıkları çalışmada ise 1,8-antradiol Bis(N-fenilkarbamat) bileşiğini sentezlemişlerdir. Sentezlenen bileşiğin yapısındaki azot hidrojenlerinin, tetrabutilamonyum florür ve asetat iyonları ile DMSO ortamında etkileşimleri araştırılmıştır. Anyonların aktif hidrojenlerle etkileşimleri 1H -NMR spektroskopik yöntem kullanılmıştır. Ayrıca UV-vis ve floresans spektrofotometrik yöntemleri ile de soğurum değerlerindeki değişim incelenmiş ve anyon-hidrojen bağlanma özellikleri açıklanmıştır.



Şekil 2.16. 1,8-Antradiol Bis(N-fenilkarbamat) bileşiğinin yapısı ve F^- ve AcO^- iyonları ile etkileşim modeli.

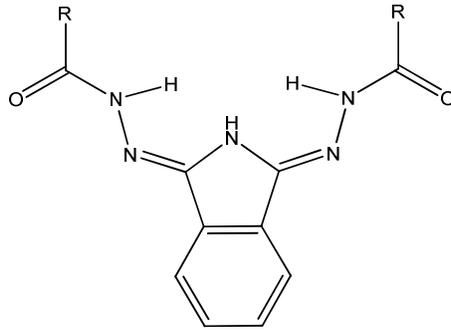
2.2.6. Aktif hidrojeni bulunan diğer bileşikler kullanılarak yapılan çalışmalar

Anzenbacher P. ve ark., (2004), yaptıkları çalışmada ise pirol hidrojeni içeren çeşitli bileşikler sentezlemişlerdir. Sentezlenen bileşiklerden iki tanesi polimerdir. Polimerlerin aktif merkezlerinin çeşitli iyonlarla etkileşimleri floresans ve UV-vis spektrumları alınarak incelenmiştir.



Şekil 2.17. Pirol hidrojeni içeren çeşitli bileşiklerin anyon etkileşim modeli

Dydio P. ve ark., (2009), tarafından çeşitli 1,3-Bis(alkil/aril-hidrazo)izoindol bileşikleri sentezlenmişlerdir. Molekül yapısına bağlı olarak çeşitli hidrojen bağı varlığı X-ışınları tek kristal yöntemi ile aydınlatılmıştır. Yapısında değişken R grubunda n-pentil ve 2-pirol bulunan bileşiklerin florür iyonuna karşı daha spesifik davrandıkları belirlenmiştir.

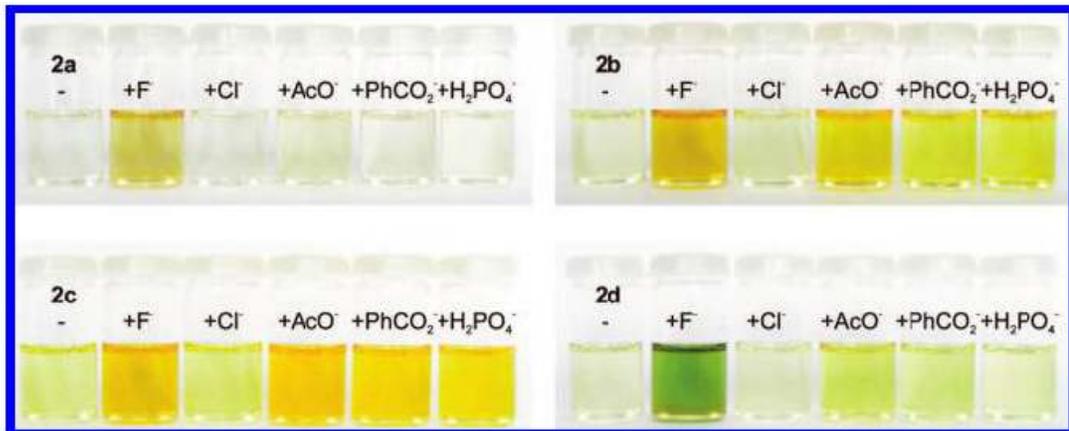


a: R=C₅H₁₁

b: R=Ph

c: R=2-piridin

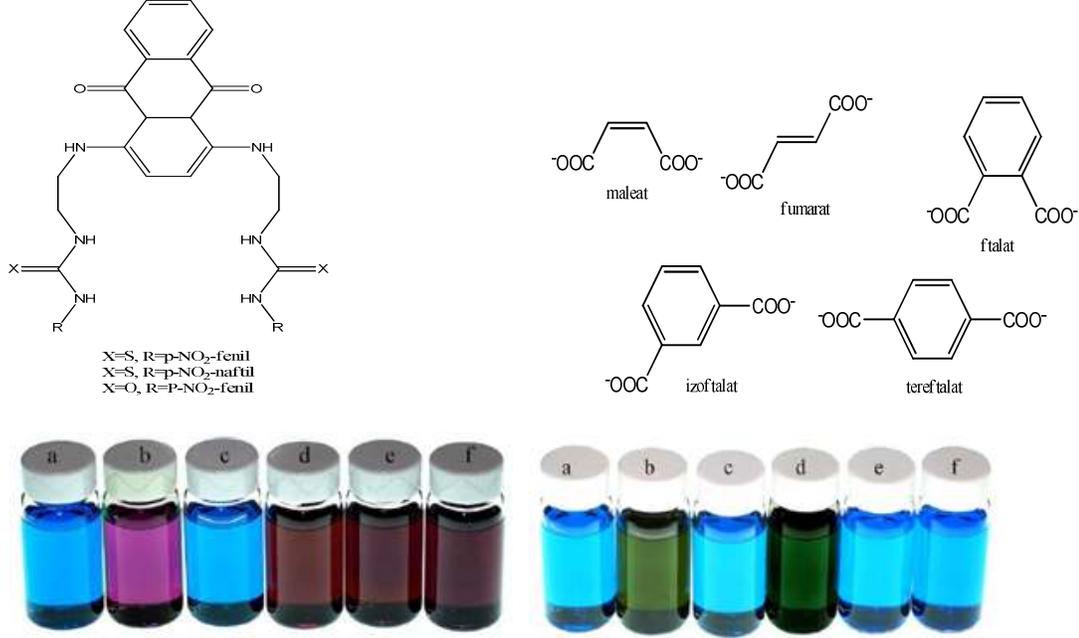
d: R=2-pirol



Şekil 2.18. 1,3-Bis(alkil/aril-hidrazo)izoindol bileşiklerinin yapısı ve çeşitli iyonlarla etkileşiminin fotoğrafı.

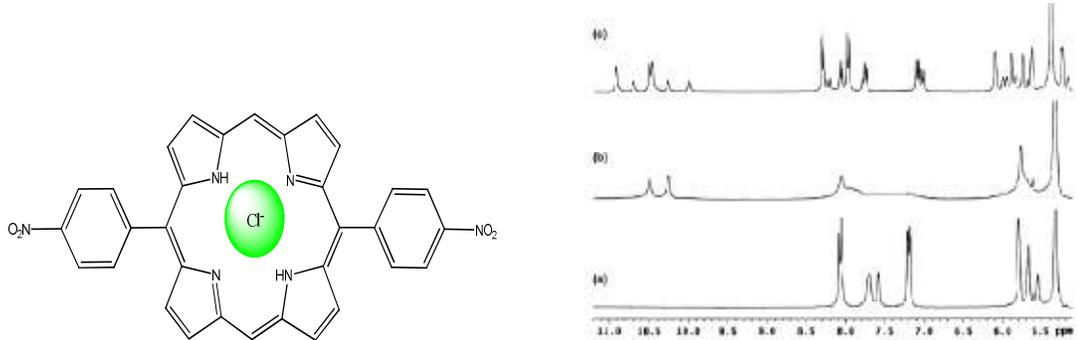
Yen Y. ve Ho K. W., (2006), yapmış oldukları çalışmalarında antrakinon bileşiğinden çıkarak önce yapıya etilendiamin sonrada etilendiamin ucundan izotiyosiyanat

ve izosiyanat eklenerek tiyüere ve üre türevi bileşikler sentezlemiştir. Sentezlenen bileşiklerin organik yapıları olan izomerik dikarboksilat iyonları ile etkileşimleri incelenmiştir. Bu etkileşimlerin oluşumu çıplak gözle de görülebildiğini fotoğraflarla göstermişlerdir.



Şekil 2.19. Antrokinon grubu içeren çeşitli tiyüereler ve çeşitli organik anyonlarla etkileşiminin fotoğrafı.

Bruno G. ve ark., (2007), yaptıkları çalışmalarda ise mezo-oktametilikaliks[4]pirol ve mezo-dodekametilikalix[6]pirol bileşiklerini sentezlemiştir. Bileşiklerin yapıları X-ışınları tek kristal yöntemi ile aydınlatılmıştır. Anyonlar ile etkileşimleri ¹H-NMR spektroskopik yöntemden elde edilen spektrumdaki veri değişimleri ile incelenmiştir. Anyonun halkalı bir yapı tarafından koordine edildiği gözlenmiştir.



Şekil 2.20. Oktametilkaliks[4]pirol bileşiğinin anyon etkileşim modeli ve Cl⁻ iyonu ile titrasyon NMR spektrumu.

**BÖLÜM 3
MATERYAL VE YÖNTEM****3.1. Materyal****3.1.1. Kimyasal Maddeler ve Cihazlar****Kullanılan Kimyasal Maddeler:**

Bu çalışmada kullanılan kimyasallar ve kullanım amaçları;

- 4-Nitrobenzoilklorür ($O_2NC_6H_5COCl$) (Fluka): Nitrobenzoilizotiyosiyanat bileşiğinin sentezi ve amit sentezinde kullanılmıştır.
- Potasyumizotiyosiyanat ($KSCN$) (Merck): 4-Nitrobenzoilizotiyosiyanat bileşiğinin sentezinde kullanılmıştır.
- Ftaloildiklorür ($C_8H_4Cl_2O_2$) (Merck): Ftaloildiizotiyosiyanat bileşiğinin sentezinde ve amitlerin sentezinde kullanılmıştır.
- 5-Bromo-2-aminopiridin ($C_5H_5BrN_2$) (Fluka): Tiyöüre ve amit sentezinde kullanılmıştır.
- 5-Kloro-2-aminopiridin ($C_5H_5ClN_2$) (Fluka): Tiyöüre ve amit sentezinde kullanılmıştır.
- 4-Nitroanilin ($p-NO_2C_6H_4CONCS$) (Merck): Tiyöüre ve amit sentezinde kullanılmıştır.
- 4-Amino-1,2-dihidro-1,3-dimetil-2-fenilprazol-5-on (4-aminoantiprin) ($C_{11}H_{13}N_3O$) (Acros Organics): Tiyöüre ve amit sentezinde kullanılmıştır.
- Aseton (CH_3COCH_3) (Merck): Çözücü olarak kullanılmıştır.
- Tetrahidrofuran (C_4H_8O)(Merck): Çözücü olarak kullanılmıştır.
- Etanol (C_2H_5OH)(Merck): Çözücü olarak kullanılmıştır.
- Metanol (CH_3OH)(Merck): Çözücü olarak kullanılmıştır.
- Dimetilsülfoksit(CH_3SOCH_3) (Merck): Çözücü olarak kullanılmıştır
- İnce Tabaka Kromatografisi (TLC. Merck, 0,2 mm silika jel) 60 F₂₅₄ Analitik Alüminyum Plaka: Tepkimenin ilerleyişinde ve saflık derecesi belirlemede kullanılmıştır.
- Tetrabütilamonyum florür (TBAF:(C_4H_9)₄NF) (Acros Organics): Sentezlenen tiyöürelerin florür iyonu ile etkileşimini incelemek ve aralarında oluşan etkileşimin kararlılık sabitinin belirlenmesinde kullanılmıştır.
- Tetrabütilamonyum klorür (TBACl:(C_4H_9)₄NCl) (Acros Organics): Sentezlenen tiyöürelerin klorür iyonu ile etkileşimini incelemek için kullanılmıştır.
- Tetrabütilamonyum bromür (TBABr:(C_4H_9)₄NBr) (Fluka): Sentezlenen tiyöürelerin bromür iyonu ile etkileşimini incelemek için kullanılmıştır.
- Tetrabütilamonyum iyodür (TBAI:(C_4H_9)₄NI) (Acros Organics): Sentezlenen tiyöürelerin iyodür iyonu ile etkileşimini incelemek için kullanılmıştır.

- Tetrabütilamonyum asetat ($TBA(CH_3COO):(C_4H_9)_4N(CH_3COO)$) (Sigma Aldrich): Sentezlenen tiyoürelerin asetat iyonu ile etkileşimini incelemek için kullanılmıştır.
- Tetrabütilamonyum hidrojen difosfat ($TBAH_2PO_4:(C_4H_9)_4N H_2PO_4$) (Acros Organics): Sentezlenen tiyoürelerin hidrojen difosfat iyonu ile etkileşimini incelemek için kullanılmıştır.
- Tetrabütilamonyum siyanür ($TBACN:(C_4H_9)_4NCN$) (Sigma Aldrich): Sentezlenen tiyoürelerin siyanür iyonu ile etkileşimini incelemek için kullanılmıştır.
- Tetrabütilamonyum hidroksit ($TBAOH:(C_4H_9)_4NOH$) (Acros Organics): Sentezlenen tiyoürelerin hidroksit iyonu ile etkileşimini incelemek için kullanılmıştır.

Kullanılan Cihazlar:

Bu çalışmada kullanılan cihazlar ve kullanım amaçları :

- Erime noktası tayin cihazı (Elektrotermal IA 9100): Sentezlenen bileşiklerin erime noktalarının belirlenmesinde kullanılmıştır.
- FT-IR (Perkin Elmer spectrum 100) spektrometresi: Sentezlenen bileşiklerin fonksiyonel gruplarının belirlenmesi için kullanılmış ve analizler Kimya Bölümü Araştırma Laboratuvarında bulunan cihaz ile yapılmıştır.
- 1H -NMR (Bruker DPX 400MHz): Sentezlenen bileşiklerin yapısal analizlerinin belirlenmesi için kullanılmıştır ve analizler TÜBİTAK (ATAL) da yaptırılmıştır.
- ^{13}C -NMR (Bruker DPX 100MHz): Sentezlenen bileşiklerin yapısal analizlerinin belirlenmesi için kullanılmıştır. Analizler Hacettepe Üniversitesi NMR Araştırma Laboratuvarı ve TÜBİTAK (ATAL) merkezinde yaptırılmıştır.
- Ultraviyole (mor ötesi) görünür bölge spektrofotometresi (UV-vis Perkin Elmer lambda 35): Sentezlenen bileşiklerin DMSO çözücüsü içerisinde soğurum spektrum değerleri için kullanılmıştır. Ayrıca sentezlenen tiyoürelerin çeşitli anyonlarla etkileşimleri ve kararlılık sabitlerinin belirlenmesinde kullanılmış ve veriler Kimya Bölümü Araştırma Laboratuvarında bulunan cihaz ile elde edilmiştir.
- Kütle spektrometresi (Agilent 7700 MSD marka LC-MS), sentezlenen bileşiklerin molekül ağırlığının belirlenmesi için kullanılmış ve analizler TÜBİTAK (MAM) da yaptırılmıştır.
- Manyetik karıştırıcı (Velp Scientifica): Tepkime ortamının sıcaklığının kontrol edilmesinde ve homojen ortam için karıştırmayı sağlamada kullanılmıştır.

- Finepix S 5500: Sentezlenen bileşiklerin anyonlarla etkileşimlerinin sonucu renk değişimlerinin gözle görülebilir düzeyde olduğunu görüntülemek amacıyla fotoğraflamada kullanılmıştır.

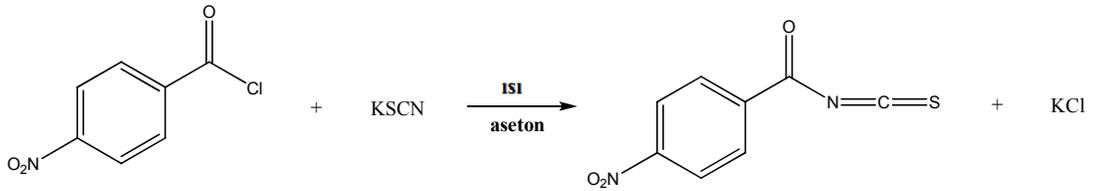
3.2. Yöntem

3.2.1. Deneysel Çalışmalar

3.2.1.1 N-aroil-N'-(alkil/aril)tiyoürelerin Genel Sentezi

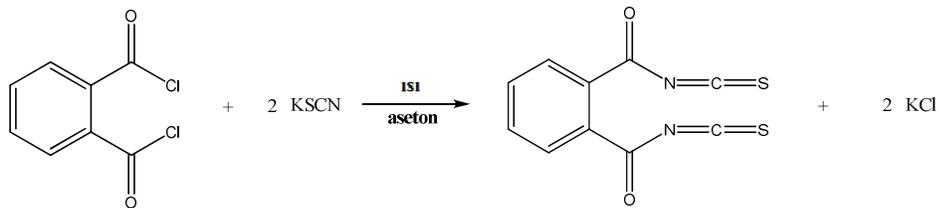
N-aroil-N'-(alkil/aril) tiyoüreler iki aşamada sentezlenmektedir. İlk aşamada asit halojenürdeki klorür ile izotiyosiyanat reaktifinin nükleofilik yerdeğiştirme tepkimesi sonucu aroilizotiyosiyanat reaktif bileşiğinin sentezlenmesidir.

Tepkimede aseton çözücü olarak kullanılmıştır. Potasyumizotiyosiyanatın (KSCN) ve aroilklorürün eşit mol oranında aseton içerisinde çözeltileri hazırlanır. Claisen balonuna ilk olarak asit halojenürün asetondaki çözeltisi alınıp daha sonra üzerine KSCN'in asetondaki çözeltisi damla damla ilave edilerek ısıtılır. Tepkimenin ilerleyişi Thin Layer Chromatography (TLC) ile kontrol edilir. Yaklaşık bir saat tepkime süresi sonucu sarı renkli aroilizotiyosiyanat elde edilir.



Şekil 3.1. 4-Nitrobenzoylizotiyosiyanatın sentezi.

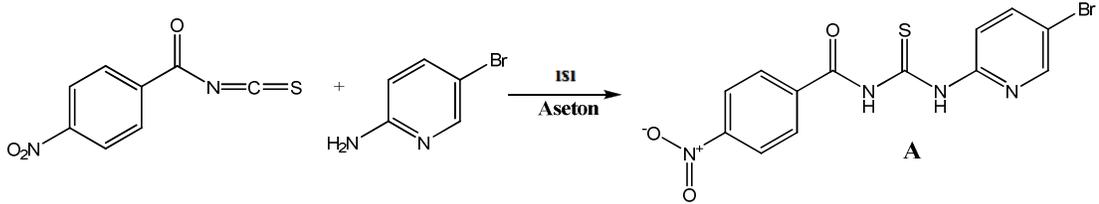
Sentezdeki ikinci aşamada ise, 4-nitrobenzoylizotiyosiyanat reaktif ürünündeki ($\text{NO}_2\text{-Ar-CON}^{\delta-}=\text{C}^{\delta+}=\text{S}$) izotiyosiyanat karbonuna ortama ilave edilen amin bileşiğinin katılması şeklindedir. Eğer asit halojenür olarak aroildiklorür kullanılırsa, iki katı mol oranında KSCN kullanılarak aroildiizotiyosiyanat elde edilir.



Şekil 3.2. Ftaloildiizotiyosiyanatın sentezi.

3.2.1.1.1 N-(4-Nitrobenzoil)-N'-(5-bromopiridin-2-il)tiyoüre sentezi (A)

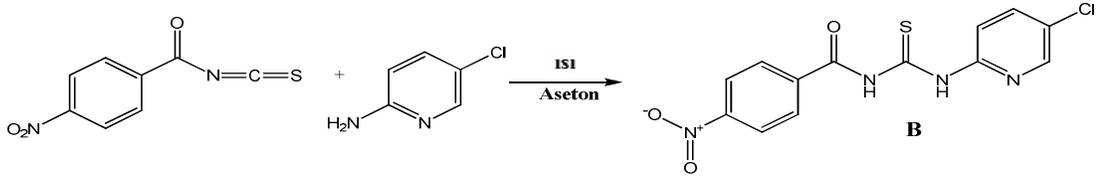
250 mL'lik iki boyunlu bir tepkime kabına 1,85 g (10 mmol) 4-nitrobenzoilchlorür alınarak 50 mL aseton içerisinde çözüldü. Üzerine 0,97 g (10 mmol) KSCN eklenerek oda sıcaklığında yaklaşık 1 saat karıştırıldı. 4-Nitrobenzoilizotiyosiyanat oluşumu TLC yöntemi ile kontrol edildi. Tepkime sonucu oluşan 4-nitrobenzoilizotiyosiyanat ve potasyumchlorür (KCl) karışımı ayrılmaksızın üzerine damla damla 1,72 g (10 mmol) 5-bromopiridin-2-aminin aseton içerisindeki çözeltisi eklendi ve geri soğutucu altında kaynatılmaya devam edildi. Tepkimenin ilerleyişi TLC yöntemi ile izlendi. Tepkimenin yaklaşık 3 saat sonra tamamlandığı gözlemlendi. Karışım, içerisinde 100 mL soğuk su bulunan bir behere döküldü. Tepkime sonucu oluşan KCl suda çözüldü ve ham ürün süzülerek desikatörde kurutuldu. Elde edilen ham ürün aseton/tetrahidrofuran(1/1) çözücü karışımında kristallendirildi.



Şekil 3.3. N-(4-Nitrobenzoil)-N'-(5-bromopiridin-2-il)tiyoüre (A) bileşiğinin sentezi.

3.2.1.1.2 N-(4-Nitrobenzoil)-N'-(5-kloropiridin-2-il)tiyoüre sentezi (B)

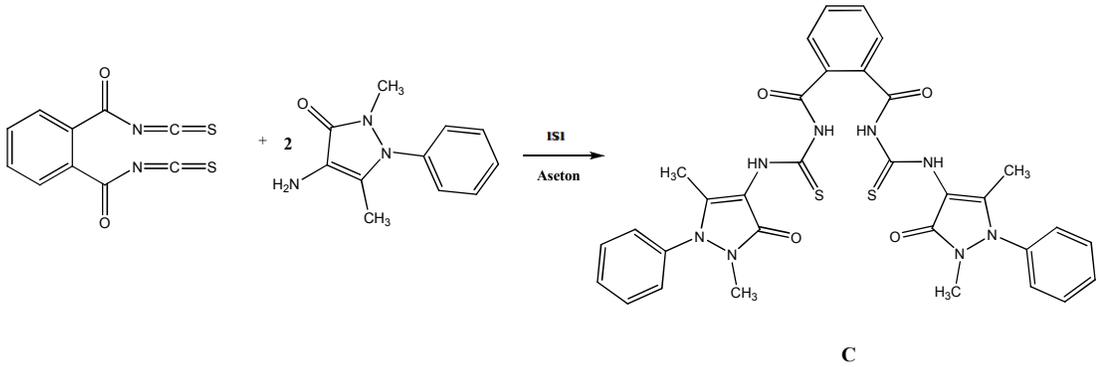
İki boyunlu bir tepkime kabına ilk olarak 1,85 g (10 mmol) 4-nitrobenzoilchlorür alınarak 50 mL aseton içerisinde çözüldü. Daha sonra üzerine 0,97 g (10 mmol) KSCN eklenerek oda sıcaklığında yaklaşık 1 saat karıştırıldı. Tepkimenin ilerleyişi TLC yöntemi ile kontrol edilerek 4-nitrobenzoilizotiyosiyanat oluşumu tamamlandığı zaman karışım ayrılmaksızın üzerine damla damla 1,28 g (10 mmol) 5-kloropiridin-2-aminin aseton içerisindeki çözeltisi eklendi ve karıştırılmaya devam edildi. Tepkimenin yaklaşık 3 saat sonra tamamlandığı gözlemlendi. Karışım, içerisinde 100 mL soğuk su bulunan bir behere döküldü. Tepkime sonucu oluşan KCl suda çözüldü. Oluşan katı ham organik ürün süzüldü ve desikatörde kurutuldu. Elde edilen ham ürün aseton: tetrahidrofuran (1:1) çözücü karışımında kristallendirilerek saflaştırıldı.



Şekil 3.4. N-(4-Nitrobenzoil)-N'-(5-kloropiridin-2-il)tiyoüre (B) bileşiğinin sentezi.

3.2.1.1.3. N,N'-Bis(1,2-dihidro-1,3-dimetil-2-fenilpirazol-5-on-4-il)ftaloilditiyoüre sentezi (C)

250 mL'lik iki boyunlu bir tepkime kabına 1,01 g (5 mmol) ftaloildiklorür alınarak 50 mL aseton içerisinde çözüldü. Üzerine 0,97 g (10 mmol) KSCN eklenerek oda sıcaklığında yaklaşık 2 saat karıştırıldı. Ftaloildiizotiyosiyanat oluşumu TLC yöntemi ile kontrol edildi. Tepkime sonucu oluşan turuncu renkli ftaloildiizotiyosiyanat ve KCl karışımı ayrılmaksızın üzerine damla damla 2,03 g (10 mmol) 4-amino-1,2-dihidro-2,5-dimetil-1-fenilpirazol-3-on bileşiğinin aseton içerisindeki çözeltisi eklendi ve karıştırılmaya devam edildi. Tepkime yaklaşık 5 saat sonra tamamlandı. Karışım, içerisinde 100 mL soğuk su bulunan bir behere döküldü. Tepkime sonucu oluşan KCl suda çözüldü. Oluşan katı ham organik ürün süzüldü ve desikatörde kurutuldu. Elde edilen katı ham ürün aseton: tetrahidrofuran (1:1) çözücü karışımında kristallendirildi.

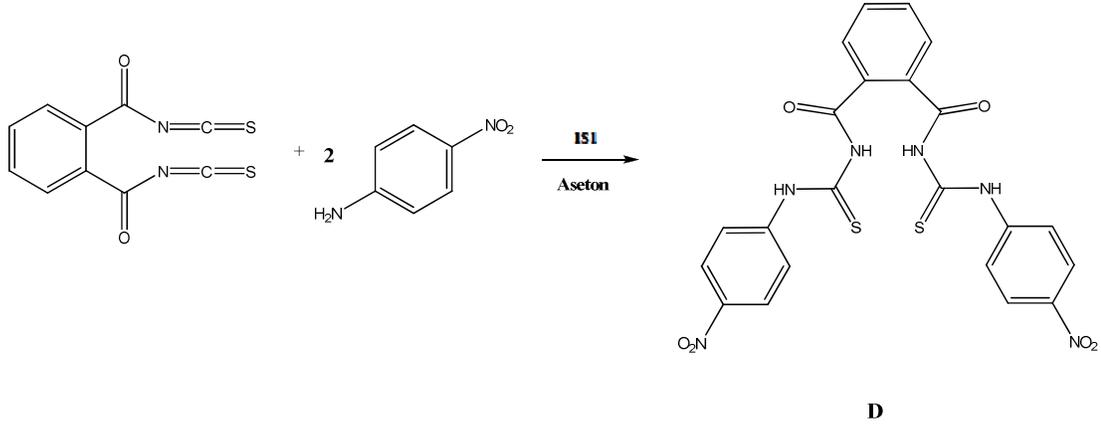


Şekil 3.5. N,N'-Bis(1,2-dihidro-1,3-dimetil-2-fenilpirazol-5-on-4-il)ftaloilditiyoüre (C) bileşiğinin sentezi.

3.2.1.1.4. N,N'-Bis(4-nitrofenil)ftaloiltiyoüre sentezi (D)

250 mL'lik iki boyunlu bir tepkime kabına 1,01 g (5 mmol) ftaloildiklorür alınarak 50 mL aseton içerisinde çözüldü. Üzerine 0,97 g (10 mmol) KSCN eklenerek oda sıcaklığında yaklaşık 2 saat karıştırıldı. Ftaloildiizotiyosiyanat oluşumu TLC yöntemi ile

kontrol edildi. Tepkime sonucu oluşan ftaloildiizotiyosiyanat ve KCl karışımı ayrılmaksızın üzerine damla damla 1,38 g (10 mmol) 4-nitro anilin bileşiğinin aseton içerisindeki çözeltisi eklendi ve karıştırılmaya devam edildi. Tepkimenin ilerleyişi TLC yöntemi ile izlendi. Tepkime yaklaşık 5 saat sonra tamamlandı. Karışım, içerisinde 100 mL soğuk su bulunan bir behere döküldü. Tepkime sonucu oluşan KCl suda çözüldü. Oluşan katı ham organik ürün süzüldü ve desikatörde kurutuldu. Elde edilen sarı renkli katı ham ürün aseton: tetrahidrofuran (1:1) çözücü karışımında kristallendirildi.



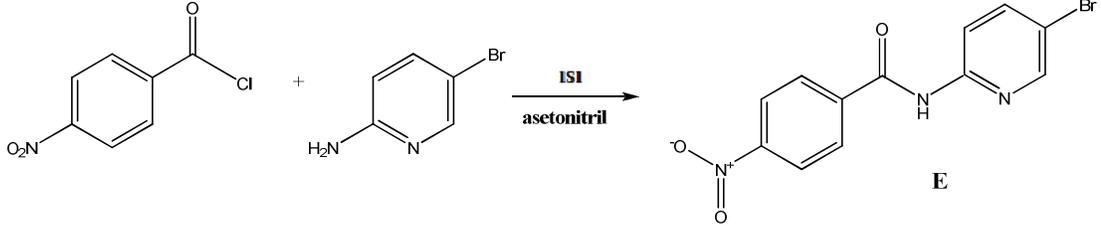
Şekil 3.6. N,N'-Bis(4-nitrofenil)ftaloiltiyüre (D) bileşiğinin sentezi.

3.2.1.2 N-(alkil/aril)amitlerin Genel Sentezi:

Karboksilli asit türevi olan amit, bir karboksilli asit halojenürü ve bir aminin yaklaşık iki saatlik tepkimesi sonucu elde edilmektedir. Tepkimede karboksilli asit halojenürü çeşitli aminlerin kullanılmasıyla N-(alkil/aril)amit bileşikleri elde edilir. Eğer asit halojenür olarak aroidiklorür kullanılırsa, iki katı mol oranında amin bileşiği kullanılarak aroidiamit elde edilir.

3.2.1.2.1. N-(5-bromopiridin-2-il)-4-nitrobenzamid sentezi (E)

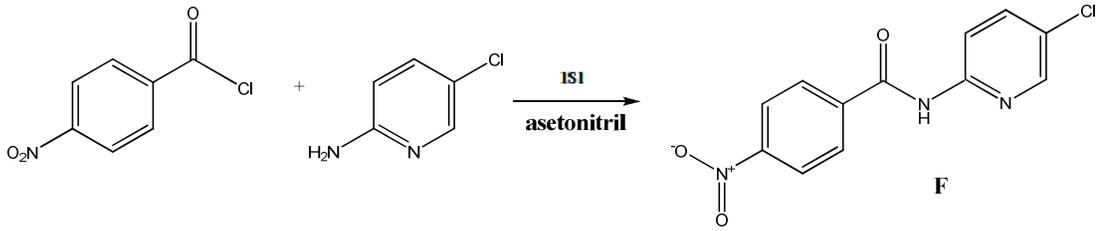
250 mL'lik iki boyunlu bir tepkime kabında 1,85 g (10 mmol) nitrobenzoilchlorür alınarak 50 mL asetonitril içerisinde çözüldü. Üzerine 1,72 g (10 mmol) 5-bromopiridin-2-amin 50 mL asetonitrilde hazırlanmış çözeltisi damla damla eklenerek yaklaşık 2 saat karıştırıldı. Tepkimenin ilerleyişi TLC yöntemi ile izlendi. Oluşan katı ham organik ürün süzüldü ve desikatörde kurutuldu. Elde edilen beyaz renkli katı ham ürün tetrahidrofuran: aseton (3:1) çözücü karışımında kristallendirildi.



Şekil 3.7. N-(5-bromopiridin-2-il)-4-nitrobenzamid (E) bileşiğinin sentezi.

3.2.1.2.2. N-(5-kloropiridin-2-il)-4-nitrobenzamid sentezi (F)

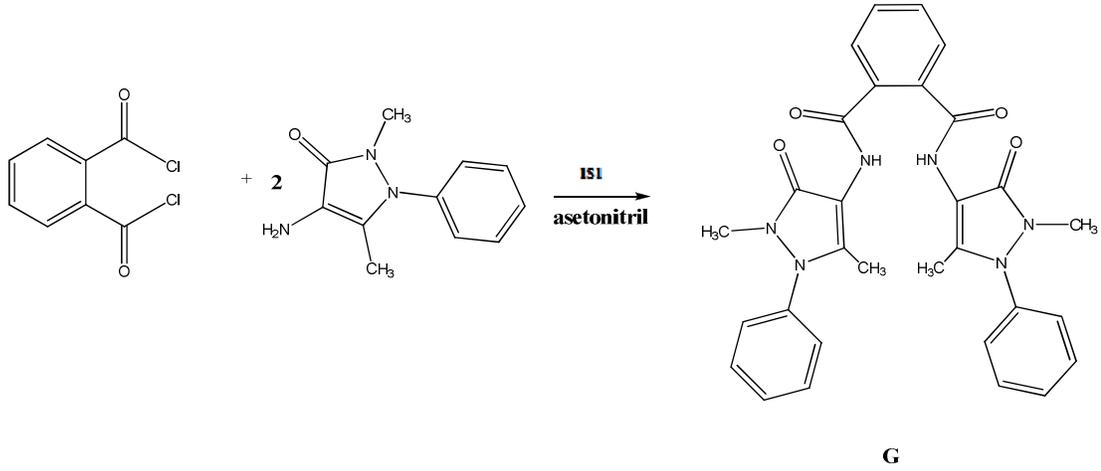
250 mL'lik iki boyunlu bir tepkime kabına 1,85 g (10 mmol) nitrobenzoilklorür alınarak 50 mL asetonitril içerisinde çözüldü. Üzerine 1,28 g (10 mmol) 5-kloropiridin-2-aminin 50 mL asetonitril de hazırlanmış çözeltisi damla damla eklenerek yaklaşık 2 saat karıştırıldı. Tepkimenin ilerleyişi TLC yöntemi ile izlendi. Oluşan katı ham organik ürün süzüldü ve desikatörde kurutuldu. Elde edilen beyaz renkli katı ham ürün tetrahidrofuran: aseton (3:1) çözücü karışımında kristallendirilerek saf katı analiz edildi.



Şekil 3.8. N-(5-kloropiridin-2-il)-4-nitrobenzamid (F) bileşiğinin sentezi.

3.2.1.2.3. N-Bis(1,2-dihidro-1,3-dimetil-2-fenilpirazol-5-on-4-il)ftaldiamit sentezi (G)

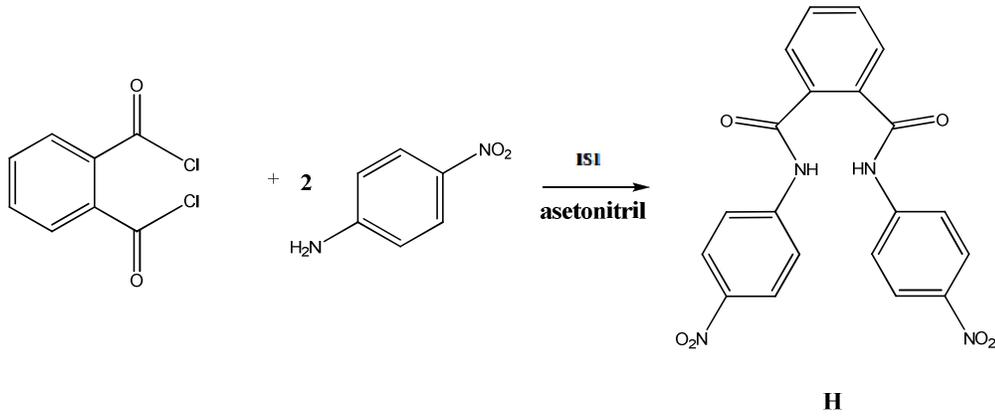
250 mL'lik iki boyunlu bir tepkime kabına 1,01 g (5 mmol) ftaloildiklorür alınarak 50 mL asetonitril içerisinde çözüldü. Üzerine 2,03 g (10 mmol) 4-aminoantiprinin (4-amino-1,2-dihidro-2,5-dimetil-1-fenilpirazol-3-on) asetonitrilde hazırlanmış çözeltisi damla damla eklenerek yaklaşık 3 saat karıştırıldı. Tepkimenin ilerleyişi TLC yöntemi ile izlendi. Oluşan katı ham organik ürün süzüldü ve desikatörde kurutuldu. Elde edilen beyaz renkli katı ham ürün tetrahidrofuran: aseton (3:1) çözücü karışımında kristallendirildi.



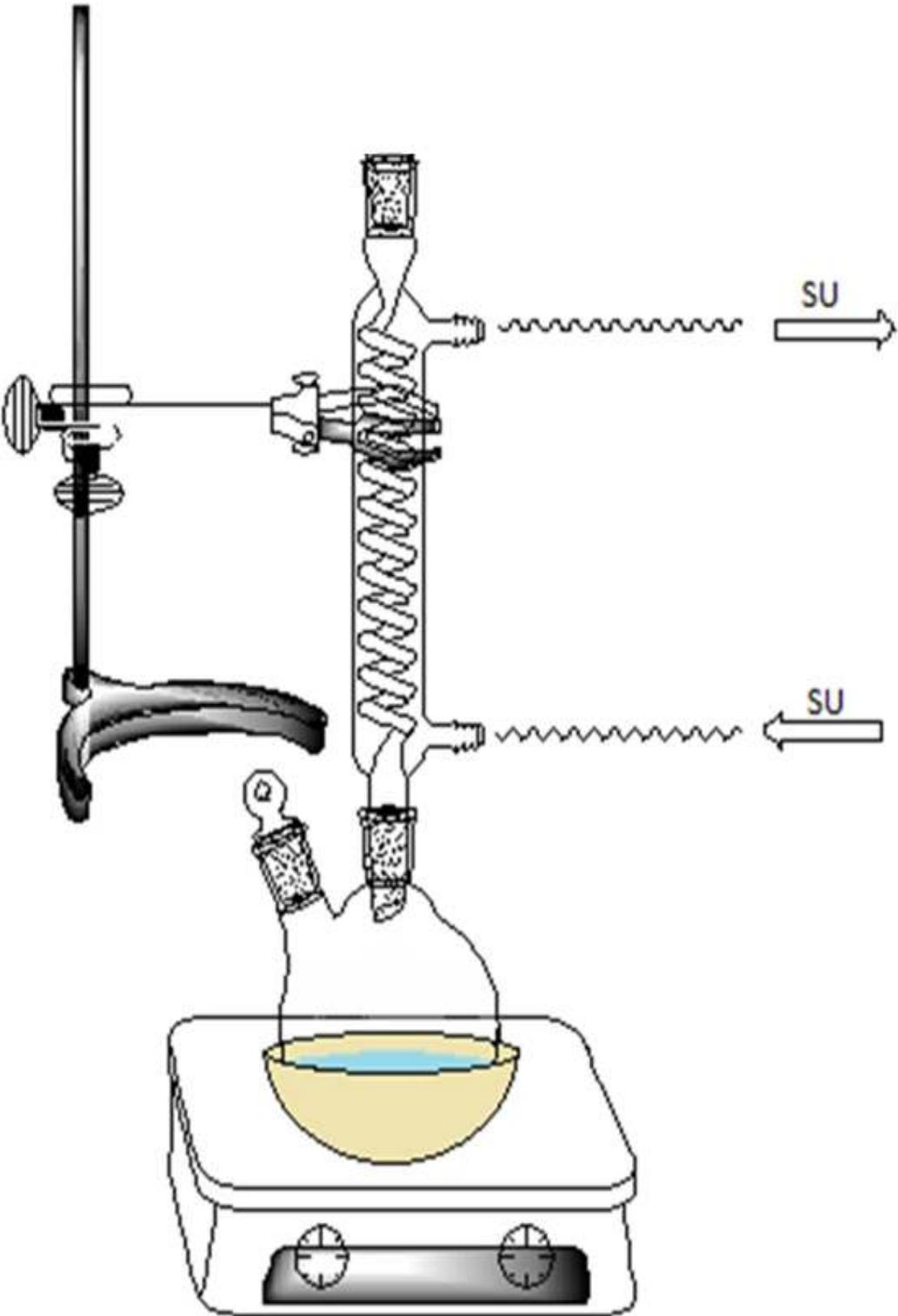
Şekil 3.9. N-Bis(1,2-dihidro-1,3-dimetil-2-fenilpirazol-5-on-4-il)ftaldiamit (G) bileşiğinin sentezi.

3.2.1.2.4. N-Bis(4-nitrofenil)ftaldiamit sentezi (H)

250 mL'lik iki boyunlu bir tepkime kabına alınarak 1,01 g (5 mmol) ftaloildiklorür 50 mL asetonitril içerisinde çözüldü. Üzerine 1,38 g (10 mmol) 4-nitro anilinın asetonitrilde hazırlanmış çözeltisi damla damla eklenerek yaklaşık 3 saat karıştırıldı. Tepkimenin ilerleyişi TLC yöntemi ile izlendi. Oluşan katı ham organik ürün süzöldü ve desikatörde kurutuldu. Elde edilen beyaz renkli katı ham ürün tetrahidrofuran: aseton (3:1) çözücü karışımında kristallendirildi.



Şekil 3.10. N-Bis(4-nitrofenil)ftaldiamit (H) bileşiğinin sentezi.



Şekil 3.11. Sentez Deney Düzenegi.

3.3. UV-vis Spektrofotometrik Titrasyonlar**3.3.1 Tiyoürelerin Anyon Etkileşimi****3.3.1.1 Sentezlenen Tiyoürelerin Çeşitli Anyonlarla Etkileşimleri**

Sentezlenen tiyoüre bileşiklerinin N-(4-Nitrobenzoil)-N'-(5-(kloro/bromo)piridin-2-il)tiyoürelerin, N,N'-Bis(1,2-dihidro-1,3-dimetil-2-fenilprazol-5-on-4-il)ftaloiltiyoürenin ve N,N'-Bis-4-nitrofenilftaloiltiyoürenin aktif (NH) hidrojenleri ile çeşitli tetrabütil amonyum anyonları arasındaki etkileşim incelenerek sentezlenen her bir tiyoürenin hidrojen-anyon etkileşim sabitleri belirlenmeye çalışıldı. Bu amaçla DMSO kullanılarak tetrabütilamonyum iyonlarının 50 mL, 1×10^{-5} M çözeltileri hazırlandı.

Tiyoüre çözeltilerinin herbirinin 250-500 nm dalga boyu aralığında soğurum spektrumları alınarak maksimum soğurum dalga boyları belirlendi. Bu çözeltilerin herbirinin üzerine eşmolar anyon çözeltilerinden ilave edilerek etkileşim sonrası soğurum spektrumları alınıp maksimum soğurum dalga boyları yeniden belirlendi. Elde edilen verilerden her bir bileşik ve etkileşen bütün iyonlar için soğurum (A) dalgaboyu (λ) spektrumları alınıp örtüştürülerek veri değişimleri gözlemlendi. (Ek-1.4, Ek-2.5, Ek-3.4, Ek-4.4). Ayrıca pratik açıdan yararlı olabilmesi için her bir misafir (anyon) – konak (bileşik) etkileşim çözeltilerinin çıplak gözle gözlenimi fotoğraflandı (Ek-1.6, Ek-2.7, Ek-3.6, Ek-4.6).

3.3.1.2 Sentezlenen Tiyoürelerin F⁻ İyonu ile UV-vis Spektrofotometresi Titrasyonu ve Hidrojen Etkileşim Sabitinin Hesaplaması

N-(4-Nitrobenzoil)-N'-(5-(kloro/bromo)piridin-2-il)tiyoürelerin, N,N'-Bis(1,2-dihidro-1,3 - dimetil - 2 - fenilprazol-5-on - 4 - il) ftaloiltiyoürenin ve N,N'-Bis - 4 - nitrofenilftaloil tiyoürenin UV-vis spektrofotometrik titrasyonu için ilk olarak titrasyonu yapılacak olan tiyoüre ve anyon belirlendi. Hidrojen etkileşim sabiti belirlenecek tiyoürenin 1×10^{-5} M derişiminde DMSO içerisinde 10 mL çözeltileri hazırlandı. Deneysel çalışmalarda tetrabütilamonyum florür kullanıldı. Titrasyon için belirlenen tetrabütilamonyum florür DMSO içerisinde 1×10^{-5} M derişiminde 10 mL çözeltileri hazırlandı. Spektrofotometre kalibre edildikten sonra 10 mL çözeltileri hazırlanan tiyoüreden alınan örneğin UV-vis soğurum spektrumu alındı ve kayıt edildi. Spektrumu alınan tiyoüre çözeltileri üzerine anyon çözeltilerinden eşdeğer miktarda (equivalent) değerinde eklenerek tekrar soğurum spektrumu alınıp kayıt edildi. Bu işlem alınan soğurum spektrumlarında pik şiddetinde bir değişme olmayana kadar her defasında eşdeğer miktar anyon ekleyerek

devam edildi. Son olarak elde edilen tüm spektrumlar cihazın yazılımı kullanılarak aynı spektrumda üstüste çakıştırıldı (Şekil 2.5).

Elde edilen spektrumdan dalga boyu değişiminin limit değerindeki soğurum değerleri belirlenerek ve çalışılan derişime bağı olarak anyon-reseptör arası etkileşimin kararlılık sabiti gerekli matematiksel işlemler yapılarak hesaplandı (Eşitlik 2.1.1.23).

$$A = A_0 + \frac{A_{lim} - A_0}{C_G} \left((C_G + C_H + \frac{1}{K_d}) \pm \sqrt{(C_G + C_H + \frac{1}{K_d})^2 - 4C_G C_H} \right)$$

BÖLÜM 4

ARAŞTIRMA BULGULARI VE TARTIŞMA

Araştırma Bulguları

4.1. N-(4-Nitrobenzoil)-N'-(5-bromopiridin-2-il)tiyoüre (A)

Elde edilen N-(4-Nitrobenzoil)-N'-(5-bromopiridin-2-il)tiyoüre bileşiği açık sarı renkli kristaller halindedir. E.N: 216-218 °C ve verim 2,86 g (%75) olarak belirlendi. N-(4-Nitrobenzoil)-N'-(5-bromopiridin-2-il)tiyoüre bileşiğinin çözünürlüğü belirlenerek yapısının aydınlatılması için spektroskopik verilerden yararlanıldı.

N-(4-Nitrobenzoil)-N'-(5-bromopiridin-2-il)tiyoüre ve tetrabutülamonyum iyonlarının (F⁻, Cl⁻, Br⁻, I⁻, AcO⁻, H₂PO₄⁻, OH⁻, CN⁻) DMSO içerisinde 1x10⁻⁵ M çözeltileri hazırlanarak bu iyonların bileşikle etkileşimleri UV-vis soğurum spektrumları alınarak değerlendirildi. Ayrıca renk değişimleri çıplak gözle görülebilmesi açısından fotoğraflandı. Bileşiğin TBAF çözeltilisinin UV-vis soğurum spektroskopisi yöntemi ile titrasyonu yapılarak elde edilen verilerden hidrojen etkileşim sabiti logK_d = 7,26 olarak belirlendi.

Çizelge 4.1.1 A Bileşiğinin çözünürlük testi

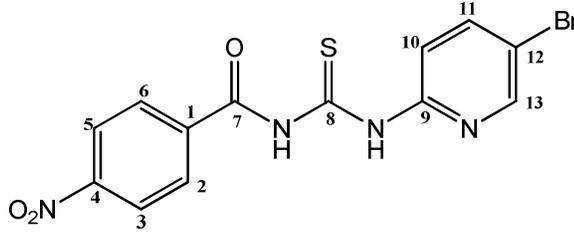
Çözünürlük (A) (0,1g/100mL)	Diklorometan	Etanol	Aseton	Asetonitril	Tetrahidrofur
Oda Sıcaklığı	-	+	+	+	+
Çözücünün Kaynama Noktası	-	+	+	+	+

Çizelge 4.1.2. A Bileşiğinin FT-IR spektrum verileri (Ek-1.1)

A	N-H	Ar-H	C=O	C=S	N-CO	C=O(eğ)	SC-N	C=S(eğ)
$\nu(\text{cm}^{-1})$	3354,43 3244,42	3076,17 2946,06	1697,30	1233,45	1515,19	1199,89	1317,22	830,37

Çizelge 4.1.3. A Bileşiğinin ¹H-NMR spektrum verileri (Ek-1.2)

A	C ₇ -NH	C ₈ -NH	N-C ₁₃ -H	C _{5,3} -H	C _{6,2} -H	C ₁₁ -H	C ₁₀ -H
δ _{ppm}	13,04 (s)	12,68 (s)	8,62(s)	8,37(d) J=4,2 Hz	8,20(d) J=2,4 Hz	8,18(d) J=3,2 Hz	8,16(d) J=2,4 Hz

Çizelge 4.1.4. A Bileşiğinin ¹³C-NMR spektrum verileri (Ek-1.3)

A δ _{ppm}	C ₁ = 130,20	C ₂ = 123,94	C ₃ =130,05	C ₄ =140,75	C ₅ = 123,94
A δ _{ppm}	C ₆ = 130,05	C ₇ = 150,08	C ₈ =177,68	C ₉ =149,82	C ₁₀ = 116,89
A δ _{ppm}	C ₁₁ =138,13	C ₁₂ = 123,46	C ₁₃ =149,08		

Çizelge 4.1.5. A Bileşiğinin DMSO içerisindeki çeşitli iyonlarla etkileşim UV-vis soğurum spektrumu λ_{max} verileri (Ek-1.4)

A	örnek	F ⁻	Cl ⁻	Br ⁻	I ⁻	AcO ⁻	OH ⁻	H ₂ PO ₄ ⁻	CN ⁻
λ _{max1} (nm)	284,68	275,78	282,94	285,47	286,31	274,52	276,20	274,52	275,36
λ _{max2} (nm)	-----	316,64	-----	-----	-----	317,06	365,51	315,38	315,38

Çizelge 4.1.6. A Bileşiğinin DMSO içerisindeki çeşitli iyonlarla etkileşim UV-vis soğurum spektrumu λ_{max} dalga boyundaki soğurum (A) verileri (Ek-1.4)

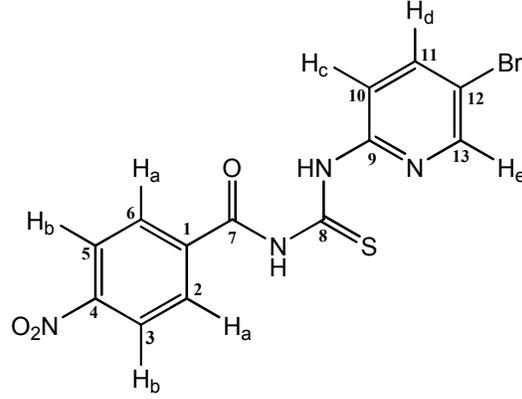
A	örnek	F ⁻	Cl ⁻	Br ⁻	I ⁻	AcO ⁻	OH ⁻	H ₂ PO ₄ ⁻	CN ⁻
A ₁	0,69	0,76	0,64	0,64	0,63	0,64	0,74	0,62	0,68
A ₂	-----	0,52	-----	-----	-----	0,48	0,41	0,48	0,50

4.1.1. N-(4-Nitrobenzoil)-N'-(5-bromopiridin-2-il)tiyoüre (A) Bileşiğinin Spektral Verilerinin Değerlendirilmesi

Sentezlenen A bileşiğinin yapısındaki fonksiyonel grupların belirlenmesi için FT-IR spektroskopik verilerinden yararlanılmıştır (Çizelge 4.1.2, Ek-1.1).

Tepkime sonucu sentezlenen yapıda karbonil (C=O) ve tiyokarbonil (C=S) fonksiyonel grupları ve bunlara bağlı iki farklı tip N-H yapısı bulunmaktadır. Bu kapsamda elde edilen verilere göre FT-IR spektrumunda gözlenen 3354,43 ve 3244,42 cm^{-1} pikleri N-H gruplarını tanımlamaktadır. 1697,30 ve 1233,45 cm^{-1} karbonil (C=O) ve tiyokarbonil (C=S) fonksiyonel gruplarını doğrulamakta, 830,37 cm^{-1} de gözlenen pik ise tiyokarbonil (C=S) fonksiyonel grubunun eğilme pikini tanımlamaktadır. 3076,17 cm^{-1} ve 2946,06 cm^{-1} 'deki pikler bileşikteki aromatik iki farklı halkadaki C-H bağlarını tanımlamaktadır ve 1515,19 cm^{-1} 'deki esneme piki karbonil karbonuna bağlı azot bağı (N-CO) tanımlamaktadır. Ayrıca 1317,22 cm^{-1} 'deki pik tiyoüre yapısını tanımlayan SC-N fonksiyonel grubunu doğrulamaktadır.

Sentezlenen bileşiklerin yapılarının aydınlatılması için $^1\text{H-NMR}$, $^{13}\text{C-NMR}$ spektrumlarının da değerlendirilmesi gerekmektedir. Bunun için $^1\text{H-NMR}$ spektrum verisi DMSO- d_6 çözücüsünde kaydedilmiştir (Çizelge 4.1.3, Ek-1.2). Molekülde tiyoüre yapısını tanımlayan iki tip N-H ve p-nitrobenzoil kısmı tanımlayan aromatik C-H hidrojenleri vardır. Spektral verilere göre 13,04(s) ppm'de (-CO-NH-CS-) 1,00 alan birimli ve 12,68 (s) (-CS-NH-C₉=) ppm'de 0,88 alan birimli pikler tiyoüre azot hidrojenlerini (N-H) tanımlamaktadır. Spektrumda H_c=8,16 ppm'de (J=2,4 Hz) ikili (d), H_d=8,18 ppm'de (J=3,2 Hz) ikili (d) ve 1,52 alan birimli H_e=8,62 (s) ppm'de tekli yarılmalari gözlenen piridin halkasının aromatik hidrojenleri tanımlamaktadır. Ayrıca 4-nitrobenzoil halkasın da bulunan H_a= 8,20 ppm 'de (J=2,4 Hz) ikili (d) ve H_b=8,37 ppm'de (J=4,2 Hz) ikili (d) hidrojenleri tanımlamaktadır. Bileşiğin sentezi sırasında herhangi bir alifatik yapı içeren bir reaktif kullanılmadığı için spektrumda alifatik hidrojen bulunmamaktadır. Aromatik hidrojen pik alan birimleri yapıdaki hidrojen sayısını doğrulamaktadır.



Bileşiğin yapısal olarak aydınlatılması için ^{13}C -NMR spektrumunun da değerlendirilmesi gerekmektedir (Çizelge 4.1.4, Ek-1.3). Bileşikte karbonil karbonu ($\text{C}=\text{O}$) tiyokarbonil karbonu ($\text{C}=\text{S}$), aromatik 4-nitrofenil karbonları ve 5-bromopiridin halkasında bulunan karbonları vardır. Molekülde elektronik çevresi farklı olan onbir farklı karbon bulunmaktadır. Bunlardan dört tanesi $\text{C}_1=130,20$, $\text{C}_2=123,94$, $\text{C}_3=130,05$ ve $\text{C}_4=140,75$ karbon atomları 4-nitrofenil halkasında bulunmaktadır. $177,68$ ppm'de gözlenen pik tiyüre karbonunu (C_8 , $\text{C}=\text{S}$), $150,08$ ppm'de gözlenen pik aroil yapısı olan karbonil karbonunu (C_7 , $\text{C}=\text{O}$) tanımlamaktadır. Bileşiğin 5-bromopiridin halkasının karbonlarının pikleri ise spektrumda $\text{C}_9=149,82$ ppm, $\text{C}_{10}=116,89$ ppm, $\text{C}_{11}=138,13$ ppm, $\text{C}_{12}=123,46$ ppm ve $\text{C}_{13}=149,08$ ppm değerleri ile verilmektedir.

Tiyürelerin yapısında bulunan karbonil ve tiyüre grupları konjugasyonun kırılmasına sebep olduğu için genel olarak tiyüreler sarı ve tonları rengindedirler. Bundan dolayı anyonlarla etkileşimlerinin sonucu soğurumları yüksek dalga boylarına kaymaz. Çizelge 4.1.5 ve çizelge 4.1.6 UV-vis spektrumu verileri incelendiğinde maddenin soğurum yaptığı dalga boyu $284,68$ nm ve soğurumu $0,69$ iken derişimi 10 ppm olan tetrabütülamonyum iyonları halinde olan CN^- , H_2PO_4^- , OH^- , AcO^- ve F^- ile etkileşimi sonucu soğurumun daha yüksek dalga boylarına da kaydığı ve soğurum değerinin de değiştiği gözlenmektedir. $365,51$ nm de oluşan ve soğurumu $0,41$ olan geçiş F^- iyonuna göre daha az elektronegatif olan hidroksit iyonu ile maddenin etkileşmesi sonucu oluşmuştur. Elektronegativitesi düşük olması nedeniyle Cl^- , Br^- ve I^- iyonları ile olan etkileşimleri sonucu moleküldeki bir değişim olmadığını ve dolayısıyla soğurumun yüksek dalga boylarında herhangi bir değişim olmadığından anlaşılmaktadır (Ek-1.4).

Çizelge 4.1.7. A Bileşiği ile F⁻ anyonunun hidrojen etkileşim sabitinin hesaplanmasında kullanılan parametreler

Bileşik (A)	A		A ₀	A _{lim}	C _G	C _H	logK _d
	0,52	0,59	0,51	0,65	1x10 ⁻⁵	1x10 ⁻⁵	7,26
	0,53	0,61					
	0,55	0,63					
	0,57	0,64					

Çizelge 4.3.1 de C_G: anyonun (misafir) başlangıç derişimini, C_H: reseptörün (konuk) başlangıç derişimi, A₀: başlangıçtaki reseptörün soğurumu, A_{lim}: denge değerinde soğurumu ifade eder. A ise dengenin kurulduğu soğurum değerine en yakın olan soğurumdur.

$$A = A_0 + \frac{A_{lim} - A_0}{C_G} \left((C_G + C_H + \frac{1}{K_d}) \pm \sqrt{(C_G + C_H + \frac{1}{K_d})^2 - 4C_G C_H} \right)$$

Çizelgedeki veriler eşitlik (2.1.1.23) de yerlerine konarak;

$$0,64 = 0,51 + \frac{0,65 - 0,51}{2 \times 10^{-5}} \left((1 \times 10^{-5} + 1 \times 10^{-5} + 1/K_d) \pm \sqrt{(1 \times 10^{-5} + 1 \times 10^{-5} + 1/K_d)^2 - 4 \times 10^{-5} \times 1 \times 10^{-5}} \right)$$

Gerekli işlemler yapılarak A bileşiği ve F⁻ anyonunun hidrojen etkileşim sabiti logK_d=7,26 olarak bulundu.

4.2. N-(4-Nitrobenzoil)-N'-(5-kloropiridin-2-il)tiyoüre (B)

Elde edilen N-(4-Nitrobenzoil)-N'-(5-kloropiridin-2-il)tiyoüre bileşiği sarı renkli iğne yapılı kristaller halindedir. E.N: 209-211 °C ve verim 2,91 g (%86) olarak belirlendi N-(4-Nitrobenzoil)-N'-(5-kloropiridin-2-il)tiyoüre bileşiğinin çözünürlüğü belirlenerek yapısının aydınlatılması için spektroskopik verilerden yararlanıldı.

N-(4-Nitrobenzoil)-N'-(5-kloropiridin-2-il)tiyoüre ve tetrabütilyamonyum tuzlarının (F⁻, Cl⁻, Br⁻, I⁻, AcO⁻, H₂PO₄⁻, OH⁻, CN⁻) DMSO içerisinde 1x10⁻⁵ M çözeltileri hazırlanarak bu iyonların bileşiklerle etkileşimlerinin incelenmesinde UV-vis soğurum spektrumları alındı. Ayrıca renk değişimleri çıplak gözle görülebilmesi açısından fotoğraflandı. Bileşiğin TBAF çözeltisinin UV-vis soğurum spektroskopisi yöntemi ile

titrasyonu yapılarak elde edilen verilerden hidrojen etkileşim sabiti $\log K_d = 6,95$ olarak belirlendi.

Çizelge 4.2.1. B Bileşiğinin çözünürlük testi

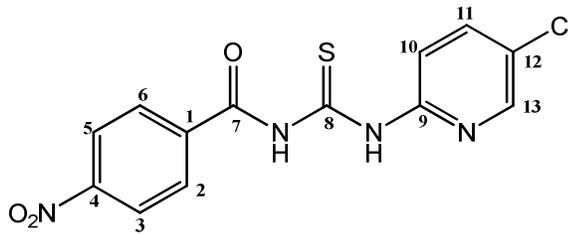
Çözünürlük (B) (0,1g/100mL)	Diklorometan	Etanol	Aseton	Asetonitril	Tetrahidrofuran
Oda Sıcaklığı	-	+	+	+	+
Çözücünün Kaynama Noktası	-	+	+	+	+

Çizelge 4.2.2. B Bileşiğinin FT-IR spektrum verileri (Ek-2.1)

B	N-H	Ar-H	C=O	C=S	N-OC	C=O _(eğ)	SC-N	C=S _(eğ)
$\nu(\text{cm}^{-1})$	3246,15 3121,29	3085,43 2946,07	1698,16	1235,49	1518,44	1201,33	1317,85	832,58

Çizelge 4.2.3. B Bileşiğinin ¹H-NMR spektrum verileri (Ek-2.2)

B	C ₇ -NH	C ₈ -NH	N-C ₁₃ -H	C ₁₁ -H	C _{5,3} -H	C _{6,2} -H	C ₁₀ -H
δ_{ppm}	13,08 (s)	12,41 (s)	8,79(s)	8,55(d) J=1,2 Hz	8,38(d) J=3,8 Hz	8,18(d) J=4,4 Hz	8,09(d) J=5,8 Hz



Çizelge 4.2.4. B Bileşiğinin ¹³C-NMR spektrum verileri (Ek-2.3)

B δ_{ppm}	C ₁ = 138,59	C ₂ =123,95	C ₃ = 130,70	C ₄ = 150,32	C ₅ = 130,70
B δ_{ppm}	C ₆ = 123,95	C ₇ = 178,23	C ₈ = 207,04	C ₉ = 150,32	C ₁₀ = 116,80
B δ_{ppm}	C ₁₁ = 127,64	C ₁₂ = 117,03	C ₁₃ = 150,32		

Çizelge 4.2.5. B Bileşiğinin kütle spektrumu (MS) verileri (Ek-2.5)

B	M ⁺	M ₁ ⁺	M ₂ ⁺	M ₃ ⁺
70 eV(m/z)	336,1(%100)	319,4(%26)	258,1(%23)	232,4(%23)

Çizelge 4.2.6. B Bileşiğinin DMSO içerisindeki çeşitli iyonlarla etkileşim UV-vis soğurum spektrumu λ_{\max} verileri (Ek-2.5)

B	örnek	F ⁻	Cl ⁻	Br ⁻	I ⁻	AcO ⁻	OH ⁻	H ₂ PO ₄ ⁻	CN ⁻
$\lambda_{\max 1}$ (nm)	282,10	274,52	279,15	285,47	284,63	274,10	275,36	274,10	273,67
$\lambda_{\max 2}$ (nm)	-----	315,38	-----	-----	-----	315,38	316,22	316,64	316,33

Çizelge 4.2.7. B Bileşiğinin DMSO içerisindeki çeşitli iyonlarla etkileşim UV-vis soğurum spektrumu λ_{\max} dalga boyundaki soğurum (A) verileri (Ek-2.5)

B	örnek	F ⁻	Cl ⁻	Br ⁻	I ⁻	AcO ⁻	OH ⁻	H ₂ PO ₄ ⁻	CN ⁻
A ₁	0,72	0,77	0,67	0,67	0,69	0,66	0,72	0,63	0,67
A ₂	-----	0,54	----	-----	-----	0,51	0,52	0,49	0,49

4.2.1 N-(4-Nitrobenzoil)-N'-(5-kloropiridin-2-il)tiyoüre (B) Bileşiğinin Spektral Verilerinin Değerlendirilmesi

B bileşiğinin yapısındaki fonksiyonel grupların belirlenmesi için FT-IR spektroskopik verilerinden faydalanıldı (Çizelge 4.2.2, Ek-2.1).

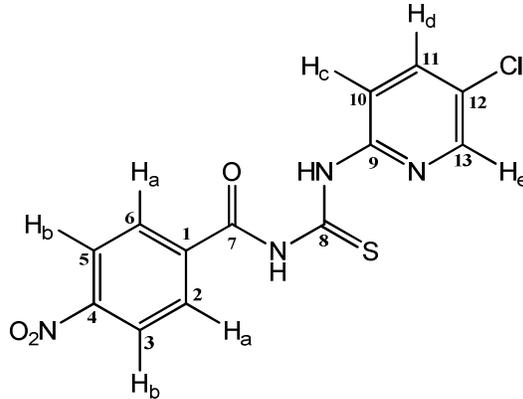
Sentezlenen bileşiğin yapısında karbonil (C=O) ve tiyo karbonil (C=S) fonksiyonel grupları ve bunlara bağlı iki farklı tip N-H bulunmaktadır. Spektrumda yapının belirlenmesi için FT-IR spektrumu değerlendirilmesi ile elde edilen verilere göre 3246,15 cm⁻¹ ve 3121,29 cm⁻¹'deki pikleri iki farklı N-H gruplarını tanımlamaktadır. 1698,16 ve 1235,49 cm⁻¹ de karbonil (C=O) ve tiyokarbonil (C=S) fonksiyonel gruplarını doğrulamakta, 1201,33 cm⁻¹ ve 832,58 cm⁻¹'de gözlenen pikler ise karbonil ve tiyokarbonil fonksiyonel grubunun eğilme pikini tanımlamaktadır. Bileşikteki iki farklı aromatik yapıya ait hidrojenlerin esneme piklerinin varlığını ise 3085,43 ve 2946 cm⁻¹'deki pikler tanımlanmaktadır. Yapıdaki alifatik karbon bulunmadığı için alifatik karbonlara ait esneme

pikleride bulunmamaktadır. 1518,44 cm⁻¹'de gözlenen esneme piki, karbonil karbonuna bağlı azot bağının (N-CO), yine 1317,85 cm⁻¹'deki pik tiyokarbonil (C=S) grubuna bağlı azot bağının (SC-N) esneme piki olarak tanımlanabilmektedir.

B bileşiğinin yapısında bulunan hidrojen ve karbon atomlarının kimyasal çevrelerinin daha ayrıntılı belirlenmesi için ¹H-NMR, ¹³C-NMR spektrumlarının da değerlendirilmesi gerekmektedir. Bunun için ¹H-NMR spektrum verisi DMSO-d₆ çözücüsünde kaydedilmiştir (Çizelge 4.2.3, Ek-2.2).

Verilere göre molekülde tiyoüre yapısını tanımlayan iki tip N-H, farklı aromatik kısımları tanımlayan C-H hidrojenleri bulunmaktadır.

Spektral verilere göre 13,08 ppm'de gözlenen 1,00 alan birimli tekli (s) pik benzoil gruplarına bağlı tiyoüre biriminin azot hidrojenini (N-H) tanımlamaktadır. 12,41 ppm'de gözlenen 0,92 alan birimli (s) pik piridin halkasına bağlı tiyoüre biriminin azot hidrojenini (N-H) tanımlamaktadır. Spektrumda 4-nitrofenil halkasında bulunan H_a=8,18 ppm'de (J=4,4 Hz) ikili yarımla (d) ve H_b=8,38 ppm'de (J=3,8 Hz) ikili yarımla (d) C-H pikleri aromatik hidrojenleri bulunmaktadır. Piridin halkasında bulunan H_c=8,09 ppm'de (J=5,8 Hz) ikili yarımla (d), H_d=8,55 ppm'de (J=1,2 Hz) ikili yarımla (d) ve H_e=8,79 ppm'de tekli yarımla (s) gözlenen pikler aromatik hidrojenleri tanımlamaktadır.



B bileşiğinin ¹³C-NMR spektrumu değerlendirildiğinde (Çizelge 4.2.4, Ek-2.3); bileşikte karbonil karbonu (C=O), tiyokarbonil karbonu (C=S), aromatik 4-nitrofenil ve 5-kloropiridin karbonları bulunmaktadır. 207,04 ppm'de gözlenen pik tiyoüre karbonunu (C₈, C=S), 178,23 ppm'de gözlenen pik karbonil karbonunu (C₇, C=O) tanımlamaktadır. Yapıdaki aromatik yapıya ait karbon atomlarını ise inceleyecek olursak 4-nitrofenil halkasında bulunan 138,59 ppm (C₁), 123,95 ppm (C₂), 130,70 ppm (C₃) ve 150,32 ppm (C₄)'deki pikler tanımlamaktadır. Aromatik karbonlar 5-kloropiridin halkasında da bulunmaktadır. 150,32 ppm (C₉), 116,80 ppm (C₁₀), 127,64 ppm (C₁₁), 117,03 ppm (C₁₂)

ve 150,32 ppm (C₁₃) ppm'deki pikler piridin halkasında bulunan aromatik karbonları tanımlamaktadır.

Sentezlenen tiyoüre molekülünün kütle spektrumu alınarak moleküller iyon piki ve parça iyon piki değerleri incelenmiş ve M⁺ piki değeri olan 336,1 akb. verisi, N-(4-Nitrobenzoil)-N'-(5-kloropiridin-2-il)tiyoüre bileşiğinin yapısını doğrulamaktadır (Çizelge 4.2.5).

B bileşiğinin UV-vis spektrumu verileri Çizelge 4.2.5 ve çizelge 4.2.6 UV-vis spektrumu verileri incelendiğinde maddenin soğurum yaptığı dalga boyu 282,10 nm ve soğurumu 0,72, iken derişimi 10 ppm olan tetrabütülamonyum iyonları halinde olan CN⁻, H₂PO₄⁻, OH⁻, AcO⁻ ve F⁻ ile etkileşimi sonucu sırasıyla dalga boyu 316,33 nm ve soğurumu 0,49, dalga boyu 316,64 nm ve soğurumu 0,49, dalga boyu 316,22 nm ve soğurumu 0,52, dalga boyu 315,38 nm ve soğurumu 0,51, dalga boyu 315,38 nm ve soğurumu 0,54 olan farklı soğurum daha ortaya çıkmıştır. Genel olarak da ilk soğurumun değerinde düşme gözlenmektedir. Daha az elektronegatif olan Cl⁻, Br⁻ ve I⁻ ile soğurumda herhangi bir değişimin olmadığı belirlenmiştir. Ayrıca etkileşim değerlerinin renksizden açık sarı renge kaymasıda fotoğrafta doğrulanmaktadır (Ek-2.5).

Çizelge 4.2.8. B Bileşiği ile F⁻ anyonunun hidrojen etkileşim sabitinin hesaplanmasında kullanılan parametreler

Bileşik (B)	A		A ₀	A _{lim}	C _G	C _H	logK _d
	0,32	0,38	0,31	0,41	1x10 ⁻⁵	1x10 ⁻⁵	6,95
	0,33	0,39					
	0,34	0,40					
	0,37						

Çizelgedeki veriler eşitlik (2.1.1.23) de yerlerine konarak;

$$0,40 = 0,31 + \frac{0,41 - 0,31}{2 \times 1.10^{-5}} \left((1 \times 10^{-5} + 1 \times 10^{-5} + 1/K_d) \pm \sqrt{(1 \times 10^{-5} + 1 \times 10^{-5} + 1/K_d)^2 - 4 \times 1.10^{-5} \times 1.10^{-5}} \right)$$

Gerekli işlemler yapılarak B bileşiği ve F⁻ anyonunun hidrojen etkileşim sabiti logK_d=6,95 olarak bulundu.

4.3. N,N'-Bis(1,2-dihidro-1,3-dimetil-2-fenilpirazol-5-on-4-il)ftaloilditiyoüre (C)

Elde edilen N,N'-Bis(1,2-dihidro-1,3-dimetil-2-fenilpirazol-5-on-4-il)ftaloilditiyoüre bileşiği açık gri renkli kristaller halindedir. E.N: 239-241 °C ve verim 2,69 g (%88) olarak belirlendi. N,N'- Bis (1,2-dihidro-1,3- dimetil- 2 -fenilpirazol - 5 - on - 4 - il)ftaloilditiyoüre

bileşiğinin çözünürlüğü belirlenerek yapısının aydınlatılması için spektroskopik verilerden yararlanıldı.

N,N'-Bis(1,2-dihidro-1,3-dimetil-2-fenilpirazol-5-on-4-il)ftaloilditiyüre ve tetrabütül amonyum iyonlarının (F⁻, Cl⁻, Br⁻, I⁻, AcO⁻, H₂PO₄⁻, OH⁻, CN⁻) DMSO içerisinde 1x10⁻⁵ M çözeltileri hazırlanarak bu iyonların bileşik ile etkileşimlerinin incelenmesinde UV-vis soğurum spektrumları kullanıldı. Ayrıca renk değişimleri çıplak gözle görülebilmesi açısından fotoğraflandı. Bileşiğin TBAF çözeltisinin UV-vis soğurum spektroskopisi yöntemi ile titrasyonu yapılarak elde edilen verilerden hidrojen etkileşim sabiti logK_d = 7,43 olarak belirlendi.

Çizelge 4.3.1 C bileşiğinin çözünürlük testi

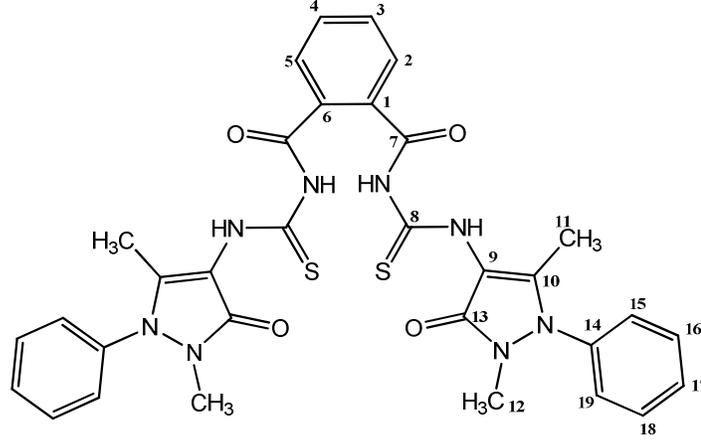
Çözünürlük (C) (0,1g/100mL)	Diklorometan	Etanol	Aseton	Asetonitril	Tetrahidrofur
Oda Sıcaklığı	-	+	+	+	+
Çözücünün Kaynama Noktası	-	+	+	+	+

Çizelge 4.3.2. C Bileşiğinin FT-IR spektrum verileri (Ek-3.1)

C	N-H	Ar-H	C-H	C=O	N-CO	C=O _(eg)	SC-N	C=S _(eg)
<i>v</i> (cm ⁻¹)	3273,80 3214,70	3036,51	2948,41	1703,17 1665,83	1523,20	1129,29	1413,89	753,79

Çizelge 4.3.3. C Bileşiğinin ¹H-NMR spektrum verileri (Ek-3.2)

C	C ₇ -NH	C ₈ -NH	C _{3,4} -H	C _{5,2} -H	C _{18,16} -H
δ _{ppm}	12,06 (s)	11,36 (s)	7,95 (t) J=4,0 Hz	7,74 (d) J=3,5 Hz	7,67 (t) J=5,4 Hz
C	C ₁₇ -H	C _{15,19} -H	C-CH ₃	N-CH ₃	
δ _{ppm}	7,51 (t) J=4,1 Hz	7,36 (d) J=3,1 Hz	2,10(s)	3,91(s)	

Çizelge 4.3.4. C Bileşiğinin ^{13}C -NMR spektrum verileri (Ek-3.3)

C δ_{ppm}	C ₁ =137,58	C ₂ =131,77	C ₃ =133,73	C ₄ =133,73	C ₅ =131,77
C δ_{ppm}	C ₆ =137,58	C ₇ =171,89	C ₈ =183,44	C ₉ =162,58	C ₁₀ =109,37
C δ_{ppm}	C ₁₁ =12,10	C ₁₂ =36,39	C ₁₃ =167,27	C ₁₄ =154,54	C ₁₅ =125,05
C δ_{ppm}	C ₁₆ =129,40	C ₁₇ =127,73	C ₁₈ =129,40	C ₁₉ =125,05	

Çizelge 4.3.5. C Bileşiğinin DMSO içerisindeki çeşitli iyonlarla etkileşim UV-vis soğurum spektrumu λ_{max} verileri (Ek-3.4)

C	örnek	F ⁻	Cl ⁻	Br ⁻	I ⁻	AcO ⁻	OH ⁻	H ₂ PO ₄ ⁻	CN ⁻
$\lambda_{\text{max}1}(\text{nm})$	283,78	288,84	282,94	283,36	283,65	283,36	266,09	260,61	283,78
$\lambda_{\text{max}2}(\text{nm})$	-----	301,48	-----	-----	-----	300,18	309,48	305,69	305,27

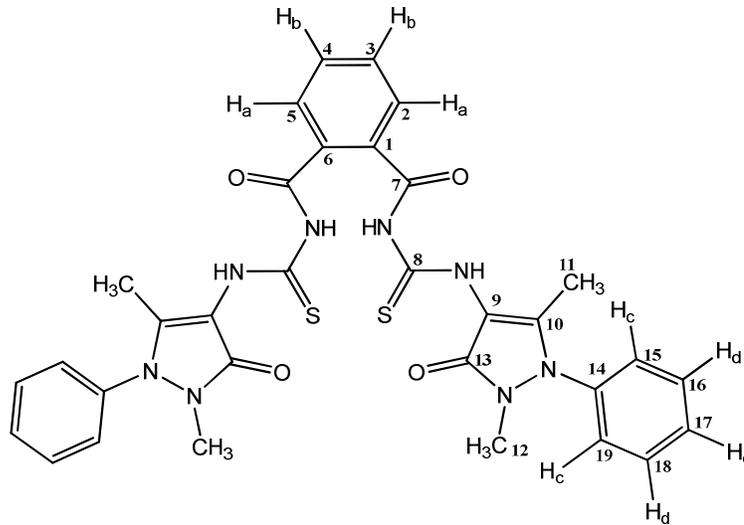
Çizelge 4.3.6. C Bileşiğinin DMSO içerisindeki çeşitli iyonlarla etkileşim UV-vis soğurum spektrumu λ_{max} dalga boyundaki soğurum (A) verileri (Ek-3.4)

C	örnek	F ⁻	Cl ⁻	Br ⁻	I ⁻	AcO ⁻	OH ⁻	H ₂ PO ₄ ⁻	CN ⁻
A ₁	0,90	0,62	0,85	0,83	0,85	0,68	0,92	0,89	0,67
A ₂	-----	0,58	-----	-----	-----	0,58	0,41	0,47	0,59

4.3.1. N,N'-Bis(1,2-dihidro-1,3-dimetil-2-fenilpirazol-5-on-4-il)ftaloilditiyoüre (C) Bileşiğinin Spektral Verilerinin Değerlendirilmesi

Yapıdaki fonksiyonel grupların belirlenmesi için FT-IR spektroskopik verilerinden yararlanılmaktadır (Çizelge 4.3.2, Ek-3.1). Elde edilen verilere göre; 3273,80 cm^{-1} ve 3214,70 cm^{-1} 'deki pikler tiyoüre (N-H) grubunu, 3036,51 cm^{-1} aromatik C-H ve 2948,41 cm^{-1} 'deki pikler alifatik C-H, 1703,17 ve 1665,83 cm^{-1} 'deki pikler iki farklı karbonil grubunu C=O, 1300,01 cm^{-1} 'deki pik C=S grubunu, 1413,89 cm^{-1} 'deki pik SC-N, 1523,20 cm^{-1} 'deki pik N-CO, 1129,29 cm^{-1} 'deki pik C=O_(eğ) molekül yapısındaki fonksiyonel grupları tanımlamaktadır.

¹H-NMR spektrum verileri DMSO-d₆ çözücüsünde kaydedilmektedir (Çizelge 4.3.3, Ek-3.2). Molekülün spektrum verileri incelendiğinde yapıdaki tiyoüre hidrojeni (C₇ -N-H) 12,06 ppm'de tekli (s) pik olarak ve (C₈ -N-H) tiyoüre hidrojeni 11,36 ppm'de tekli (s) pik olarak gözlenmektedir. Spektrumda ftaloil halkasının protonları H_a =7,74 ppm'de (J=3,5 Hz) ikili (d), H_b =7,95 ppm'de (J=4,0 Hz) üçlü (t) değerlerinde gösterilmektedir. Fenil halkasında orto konumunda bulunan H_c= 7,36 ppm'de (J=3,1 Hz) ikili (d) , meta konumunda bulunan H_d= 7,67 ppm'de (J=5,4 Hz) üçlü (t) ve para konumunda bulunan H_e =7,51 ppm'de (J=4,1 Hz) üçlü (t) pikler aromatik yapıdaki hidrojenleri tanımlamaktadır. Ayrıca molekülün pirazol halkasında bulunan azota bağlı metil grubu (N-CH₃) piki 3,91 ppm'de tekli (s) ve C₁₀ karbonuna bağlı metil grubu (C-CH₃) piki 2,10 ppm'de tekli (s) pikler alifatik yapıdaki hidrojenleri tanımlamaktadır.



Bileşiğin (C) DMSO-d₆ çözücüsünde elde edilen ¹³C-NMR spektrum verileri yapıda bulunan elektronik çevresi aynı ve değişik olan karbonları tanımlar (Çizelge 4.3.4, Ek-3.3).

Verilere göre 183,44 ppm'deki pikin tiyoüre olarak adlandırılan kükürde bağlı (C_8 , $C=S$) sp^2 hibritli karbona ait olduğu gözlenmektedir. 171,89 ppm'de gözlenen pik ise ftaloil yapısına bağlı sp^2 hibritli karbonil (C_7 , $C=O$) fonksiyonel grubunun karbonunu tanımlamaktadır. 167,27 ppm'de gözlenen pik, pirazol halkasındaki karbonil grubunun bağlı olduğu karbonu (C_{13}) ve 162,58 ppm'deki pik, tiyoüre azotu ile bağlı olan pirazol halkasındaki karbonunu (C_9) ve 109,37 ppm'deki pik metil grubu bağlı olan pirazol halkasındaki karbonu tanımlamaktadır. 154,54 ppm'de gözlenen pik pirazol halkasına bağlı olan fenil karbonunu (C_{14}) tanımlamaktadır. Ftaloil yapısındaki karbonil grubunun bağlı olduğu C_1 karbonunu 137,58 ppm'de gözlenen pik tanımlamakta, ftaloil yapısındaki aromatik (C_3, C_4) karbonlarını 133,73 ppm'de gözlenen pik ve aromatik (C_2, C_5) karbonlarını 131,77 ppm'de gözlenen pik tanımlamaktadır. 125,05 ppm'de gözlenen pik yapıdaki pirazol halkasına bağlı olan fenil halkasının orto konumunda bulunan (C_{15}, C_{19}) karbonlarını, 129,40 ppm'de gözlenen pik meta konumunda bulunan (C_{16}, C_{18}) karbonları ve 127,73 ppm'de gözlenen pik para konumunda bulunan C_{17} karbonunu tanımlamaktadır. Spektrumdaki alifatik piklerden 36,39 ppm'de gözlenen pik azota bağlı metil grubu karbonunu ve 12,10 ppm'de gözlenen pik pirazol halkasında karbona bağlı metil grubunu tanımlamaktadır.

C bileşiğinin (çizelge 4.3.5 ve çizelge 4.3.6) UV-vis spektrumu verileri incelendiğinde maddenin soğurum yaptığı dalga boyu 283,78 nm ve soğurumu 0,90 olarak gözlenmiştir. Örnek çözeltisi üzerine derişimi 10 ppm tetrabütül amonyum iyonları halinde olan Cl^- , Br^- ve I^- ile etkileşimi sonucu sadece λ_{max} değerlerinin değişmediği belirlenmiştir. Bileşiğin derişimi 10 ppm tetrabütül amonyum iyonları halinde olan CN^- , $H_2PO_4^-$, OH^- , AcO^- ve F^- iyonları ile etkileşimi sonucu bileşiğin soğurumu değişerek sırasıyla dalga boyu 305,27 nm ve soğurumu 0,59, dalga boyu 305,69 nm ve soğurumu 0,47, dalga boyu 309,48 nm ve soğurumu 0,41, dalga boyu 300,18 nm ve soğurumu 0,58, dalga boyu 301,48 nm ve soğurumu 0,58 olan farklı soğurmanın ortaya çıktığı belirlenmiştir. Bu etkileşimin çıplak gözle de görülebilmesi için fotoğrafla doğrulanmaktadır (Ek-3.4).

Çizelge 4.3.7. C Bileşiği ile F^- anyonunun hidrojen etkileşim sabitinin hesaplanmasında kullanılan parametreler

Bileşik (C)	A		A_0	A_{lim}	C_G	C_H	$\log K_d$
	0,41	0,49	0,40	0,57	1×10^{-5}	1×10^{-5}	7,43
	0,43	0,51					
	0,44	0,53					
	0,47	0,56					

Çizelgedeki veriler eşitlik (2.1.1.23) de yerlerine konarak;

$$0,56 = 0,40 + \frac{0,57 - 0,40}{2 \times 1 \cdot 10^{-5}} \left(\left(1 \times 10^{-5} + 1 \times 10^{-5} + 1/K_d \right) \pm \sqrt{\left(1 \times 10^{-5} + 1 \times 10^{-5} + 1/K_d \right)^2 - 4 \times 1 \cdot 10^{-5} \times 1 \cdot 10^{-5}} \right)$$

Gerekli işlemler yapılarak B bileşiği ve F⁻ anyonunun hidrojen etkileşim sabiti logK_d=7,43 olarak bulundu.

4.4. N,N'-Bis(4-nitrofenil)ftaloiltiyöre (D)

Elde edilen N,N'-Bis(4-nitrofenil)ftaloiltiyöre bileşiği sarı renkli kristaller halindedir. E.N: 225-227 °C ve verim 2,41 g (%71) olarak belirlendi. N,N'-Bis(4-nitrofenil)ftaloiltiyöre bileşiğinin çözünürlüğü belirlenerek yapısının aydınlatılması için spektroskopik verilerden yararlanıldı.

N,N'-Bis(4-nitrofenil)ftaloiltiyöre ve tetrabütülamonyum iyonlarının (F⁻, Cl⁻, Br⁻, I⁻, AcO⁻, H₂PO₄⁻, OH⁻, CN⁻) DMSO içerisinde 1x10⁻⁵ M çözeltileri hazırlanarak bu iyonların bileşikle etkileşimlerinin incelenmesinde UV-vis soğurum spektrumları alınarak değerlendirildi. Ayrıca renk değişimleri çıplak gözle görülebilmesi açısından fotoğraflandı. Bileşiğin TBAF çözeltisinin UV-vis soğurum spektroskopisi yöntemi ile titrasyonu yapılarak elde edilen verilerden hidrojen etkileşim sabiti logK_d= 8,12 olarak belirlendi.

Çizelge 4.4.1 D Bileşiğinin çözünürlük testi

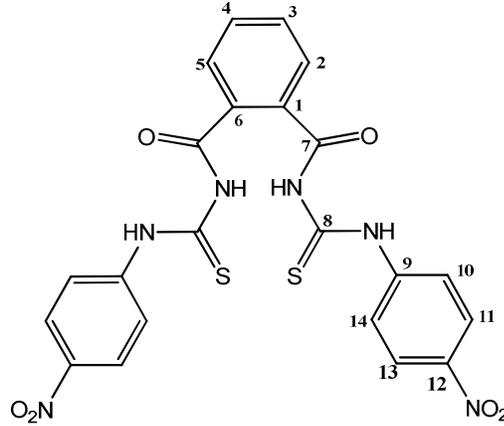
Çözünürlük (D) (0,1g/100mL)	Diklorometan	Etanol	Aseton	Asetonitril	Tetrahidrofuran
Oda Sıcaklığı	-	+	+	+	+
Çözücünün Kaynama Noktası	-	+	+	+	+

Çizelge 4.4.2. D Bileşiğinin FT-IR spektrum verileri (Ek-4.1)

D	N-H	Ar-H	C=O	C=S	N-CO	C=O _(eg)	SC-N	C=S _(eg)
<i>v</i> (cm ⁻¹)	3392,75 3247,39	3023,98	1669,88	1317,43	1542,84	1109,21	1498,96	750,22

Çizelge 4.4.3. D Bileşiğinin ¹H-NMR spektrum verileri (Ek-4.2)

D	C ₇ -NH	C ₈ -NH	C _{11,13} -H	C _{10,14} -H	C _{3,4} -H	C _{2,5} -H
δ _{ppm}	11,12 (s)	10,30 (s)	8,42 (d) J=6,9 Hz	8,20 (d) J=6,2 Hz	8,01 (t) J=6,0 Hz	7,87 (d) J=5,9 Hz

Çizelge 4.4.4. D Bileşiğinin ¹³C-NMR spektrum verileri (Ek-4.3)

D δ _{ppm}	C ₁ =142,90	C ₂ =128,54	C ₃ =131,96	C ₄ =131,96	C ₅ =128,54
D δ _{ppm}	C ₆ =142,90	C ₇ =167,77	C ₈ =181,74	C ₉ =146,63	C ₁₀ =136,48
D δ _{ppm}	C ₁₁ =138,29	C ₁₂ =156,17	C ₁₃ =138,29	C ₁₄ =136,48	

Çizelge 4.4.5. D Bileşiğinin DMSO içerisindeki çeşitli iyonlarla etkileşim UV-vis soğurum spektrumu λ_{max} verileri (Ek-4.4)

D	örnek	F ⁻	Cl ⁻	Br ⁻	I ⁻	AcO ⁻	OH ⁻	H ₂ PO ₄ ⁻	CN ⁻
λ _{max1} (nm)	335,18	354,87	350,69	361,89	358,65	353,34	359,24	367,49	374,86
λ _{max2} (nm)	-----	470,70	-----	-----	-----	-----	472,58	-----	479,76

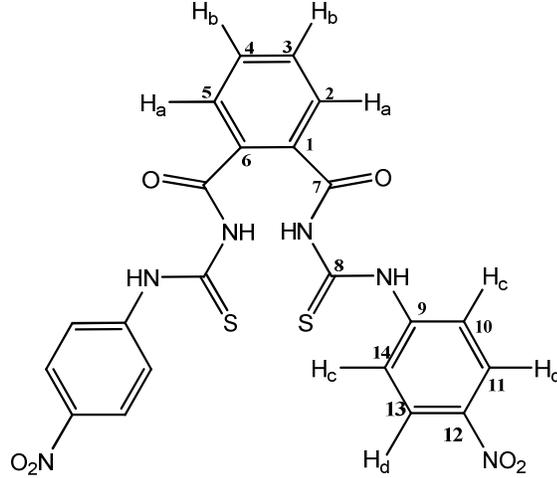
Çizelge 4.4.6. D Bileşiğinin DMSO içerisindeki çeşitli iyonlarla etkileşim UV-vis soğurum spektrumu λ_{\max} dalga boyundaki soğurum (A) verileri (Ek-4.4)

D	örnek	F ⁻	Cl ⁻	Br ⁻	I ⁻	AcO ⁻	OH ⁻	H ₂ PO ₄ ⁻	CN ⁻
A ₁	0,52	0,42	0,35	0,30	0,30	0,32	0,15	0,30	0,21
A ₂	-----	0,51	----	-----	-----	-----	1,05	-----	0,25

4.4.1. N,N'-Bis(4-nitrofenil)ftaloilditiyoüre (D) Bileşiğinin Spektral Verilerinin Değerlendirilmesi

N,N'-Bis(4-nitrofenil)ftaloiltiyöüre bileşiğinin fonksiyonel gruplarının belirlenmesi için FT-IR spektroskopik verilerinden yararlanılmaktadır (Çizelge 4.4.2, Ek-4.1). Elde edilen verilere göre; 3392,75 cm⁻¹ ve 3247,39 cm⁻¹'deki pikler tiyöüre (N-H) grubunu, 3023,98 cm⁻¹'deki pik aromatik C-H, 1669,88cm⁻¹'deki pik C=O, 1317,43 cm⁻¹'deki pik C=S grubunu, 1498,96 cm⁻¹'deki pik SC-N, 1542,84 cm⁻¹'deki pik N-CO, 1109,21 cm⁻¹'deki pik C=O_(eğ) ve 750,22 cm⁻¹'deki pik C=S_(eğ) molekül yapısındaki fonksiyonel grupları tanımlamaktadır.

¹H-NMR spektrum verileri DMSO-d₆ çözücüsünde kaydedilmektedir (Çizelge 4.4.3, Ek-4.2). Molekülün spektrum verileri incelendiğinde yapıda altı farklı hidrojen olduğu belirlenmiştir fakat molekülde dört farklı hidrojen olduğu düşünülmektedir. Spektrumda fazla olan pikler ftaloil halkasının pikleri ile çok yakın kimyasal kayma değerlerinde ve yarılmalari da aynen H_a ve H_b protonlarının yarılmalari benzemektedir. Bu benzerliğin sebebi molekülün Bis yapısında olması nedeniyle molekülün uzaysal dağılımında sterik engel nedeniyle 1 ve 6 numaralı karbonlara bağlı grupların farklı yönlere yönelerek molekülün C₂ simetrisinin bozulmasına yol açmıştır. Böylece ftaloil halkasında bulunan benzen halkasının düzlemselliğinde kısmi bozulmalar meydana gelmiştir bunun sonucu olarak da birbirine yakın değerlerde ikişer adet H_a ve H_b protonları pikleri meydana gelmiştir. Molekülde H_b = 8,01 ppm'de (J=6,0 Hz) üçlü (t) değerinde gösterilirken, H_a' = 7,87 ppm'de (J=5,9 Hz) ikili (d) değerindedir. Yapıdaki N-H hidrojeni (C₇) 11,12 ppm'de tekli (s) ve N-H tiyöüre hidrojeni (C₈) 10,30 ppm'de tekli (s) pik gözlenmektedir. 4-nitrofenil halkasında bulunan H_c= 8,20 ppm'de (J=6,2 Hz) ikili (d) ve H_d= 8,42 ppm'de (J=6,9 Hz) üçlü (t) pikler aromatik yapıdaki hidrojenleri tanımlamaktadır.



Bileşiğin (D) DMSO- d_6 çözücüsünde elde edilen ^{13}C -NMR spektrum verileri yapıda bulunan çeşitli hibritli karbonları ve simetrik karbon yapılarını tanımlar (Çizelge 4.4.4, Ek-4.3).

Verilere göre 181,74 ppm'deki pikin tiyoüre olarak adlandırılan kükürde bağlı (C_8 , $\text{C}=\text{S}$) sp^2 hibritli karbona ait olduğu gözlenmektedir. 167,77 ppm'de gözlenen pik ise ftaloil yapısına bağlı sp^2 hibritli karbonil (C_7 , $\text{C}=\text{O}$) fonksiyonel grubunun karbonunu tanımlamaktadır. 156,17 ppm'de gözlenen pik, 4-nitrofenil halkasında bulunan nitro grubunun bağlı olduğu karbonu tanımlamaktadır. 146,63 ppm'de gözlenen pik, azotun bağlı olduğu fenil halkasındaki bağlandığı karbonu göstermektedir. Ftaloil halkasındaki karbonil grubunun bağlı olduğu karbonunu ($\text{C}_{1,6}$) 142,90 ppm'de gözlenen pik göstermektedir. 128,54 ppm'de ve 131,96 ppm'de gözlenen pikler, ftaloil halkasındaki sırasıyla (C_2) ve (C_3) karbonlarını tanımlamaktadır. Geriye kalan 136,48 ppm'de gözlenen pik fenil halkasında bulunan (C_{10}) karbonunu ve 138,29 ppm'de gözlenen pik ise fenil halkasında bulunan (C_{11}) karbonlarını tanımlamaktadır.

D bileşiğinin çizelge 4.4.5 ve çizelge 4.4.6 UV-vis spektrumu verileri incelendiğinde maddenin soğurum yaptığı dalga boyu 335,18 nm ve soğurumu 0,52 olarak belirlenmiştir. Derişimi 10 ppm şeklinde hazırlanan tetrabutilamonyum iyonlarının (Cl^- , Br^- , I^- , AcO^- ve H_2PO_4^-) çözeltileri ile C etkileşimi sonucu sadece λ_{max} değerlerinin ve soğurumlarının düştüğü yeni bir geçişe ait soğurumun ortaya çıkmadığı belirlenmiştir. Bileşiğin CN^- , OH^- ve D bileşiği ile etkileşimi sonucu yeni piklerin ortaya çıktığı gözlemlenmiştir. Bileşiğin hidroksit iyonu ile etkileşimi sonucu dalga boyu 472,58 nm ve soğurumu 1,05 olan yeni bir pik meydana gelmiştir. Meydana gelen bu yeni pik molekül ile OH^- iyonu arasında etkileşimin diğer iyonlardan daha fazla olduğunu gösterir. Ayrıca molekülün F^- ve CN^-

iyonları ile etkileşimi sonucu dalga boyları 470,70 nm ve 479,76 nm soğurumları 0,51 ve 0,25 olan iki yeni pikin ortaya çıktığı gözlemlenmiştir. Bu spektrum verileri Cl⁻, Br⁻, I⁻ gibi elektronegativitesi düşük anyonlarla etkileşimin olmadığını AcO⁻ ve H₂PO₄⁻ iyonlarının geometrik şeklinde D bileşiğinin etkileşim yapısına uymadığı söylenebilir (Ek-4.4).

Çizelge 4.4.7. D Bileşiği ile F⁻ anyonunun hidrojen etkileşim sabitinin hesaplanmasında kullanılan parametreler

Bileşik (D)	A		A ₀	A _{lim}	C _G	C _H	logK _d
	0,04	0,25	0,03	0,40	1x10 ⁻⁵	1x10 ⁻⁵	8,12
	0,07	0,30					
	0,11	0,33					
	0,16	0,37					
	0,21	0,39					

Çizelgedeki veriler eşitlik (2.1.1.23) de yerlerine konarak;

$$0,39 = 0,03 + \frac{0,40 - 0,03}{2 \times 1 \cdot 10^{-5}} \left(\left(1 \times 10^{-5} + 1 \times 10^{-5} + 1/K_d \right) \pm \sqrt{\left(1 \times 10^{-5} + 1 \times 10^{-5} + 1/K_d \right)^2 - 4 \times 1 \cdot 10^{-5} \times 1 \cdot 10^{-5}} \right)$$

Gerekli işlemler yapılarak D bileşiği ve F⁻ anyonunun hidrojen etkileşim sabiti logK_d =8,12 olarak bulundu.

4.5. N-(5-Bromopiridin-2-il)-4-nitrobenzamid (E)

Elde edilen N-(5-Bromopiridin-2-il)-4-nitrobenzamid bileşiği beyaz renkli kristaller halindedir. E.N: 247-249 °C ve verim 2,94 g (%91) olarak belirlendi. Elde edilen N-(5-bromopiridin-2-il)-4-nitrobenzamid bileşiğinin çözünürlüğü belirlenerek yapısının aydınlatılması için spektroskopik verilerden yararlandı.

Çizelge 4.5.1 E Bileşiğinin çözünürlük testi

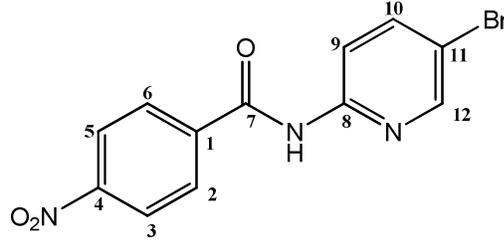
Çözünürlük (E) (0,1g/100mL)	Diklorometan	Etanol	Aseton	Asetonitril	Tetrahidrofur
Oda Sıcaklığı	-	-	+	+	+
Çözücünün Kaynama Noktası	-	+	+	+	+

Çizelge 4.5.2 E Bileşiğinin FT-IR spektrum verileri (Ek-5.1)

E	N-H	Ar-H	C=O	N-CO	C=O _(eg)
$\nu(\text{cm}^{-1})$	3371,97	3070,58	1682,87	1515,42	1215,47

Çizelge 4.5.3. E Bileşiğinin ¹H-NMR spektrum verileri (Ek-5.2)

E	C ₇ -NH	N-C ₁₂ -H	C _{5,3} -H	C _{6,2} -H	C ₁₀ -H	C ₉ -H
δ_{ppm}	11,45 (s)	8,62(s)	8,41(d) J=4,4 Hz	8,29(d) J=4,6 Hz	8,24(d) J=4,8 Hz	8,19(d) J=5,8 Hz

Çizelge 4.5.4. E Bileşiğinin ¹³C-NMR spektrum verileri (Ek-5.3)

E δ_{ppm}	C ₁ = 140,07	C ₂ = 123,90	C ₃ = 130,13	C ₄ =149,12	C ₅ = 130,13	C ₆ = 123,90
E δ_{ppm}	C ₇ = 165,21	C ₈ = 151,30	C ₉ = 114,96	C ₁₀ = 141,24	C ₁₁ = 116,86	C ₁₂ =149,84

Çizelge 4.5.5. E Bileşiğinin kütle spektrumu (MS) verileri (Ek-5.4)

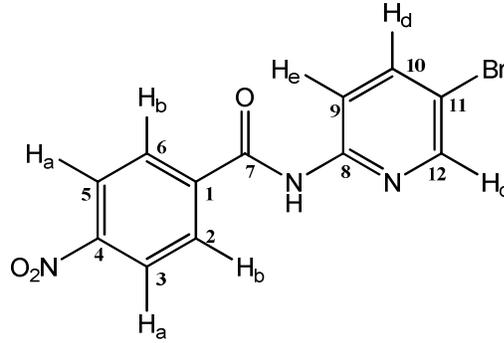
E	M ⁺	M ₁ ⁺	M ₂ ⁺	M ₃ ⁺
70 eV(m/z)	321,1(%43)	288,9(%28)	263(%100)	251(%21)

4.5.1. N-(5-Bromopiridin-2-il)-4-nitrobenzamid (E) Bileşiğinin Spektral Verilerinin Değerlendirilmesi

Sentezlenen bileşiğin yapısındaki fonksiyonel grupların belirlenmesi amacıyla FT-IR spektroskopik verilerinden yararlanılmaktadır (Çizelge 4.5.2, Ek-5.1). Spektrumdan elde edilen verilere göre; 3371,97 cm⁻¹'deki pik N-H fonksiyonel grubunu belirlemekte, aromatik kısma ait C-H piki ise 3070,58 cm⁻¹'de gözükmemektedir. Bileşikteki karbonil

(C=O) esneme piki $1682,87\text{cm}^{-1}$ ve karbonil (C=O) eğilme piki $1215,47\text{cm}^{-1}$ 'de gözlenen piklerle tanımlanmaktadır. $1515,42\text{cm}^{-1}$ 'deki pik ise karbonil karbonuna bağlı azotun yanıtı amit bağı (CO-N) esneme pikini tanımlamaktadır.

$^1\text{H-NMR}$ spektrum verileri DMSO- d_6 çözücüsünde kaydedilmiştir (Çizelge 4.5.3, Ek-5.2). Molekül bir amit molekülü olup N-H hidrojenini $11,45\text{ppm}$ 'de tekli (s) pik tanımlanmaktadır. 5-bromopiridin halkasında bulunan (N-C₁₂-H) protonu (H_c) $8,62\text{ppm}$ 'de tekli (s) pik ile tanımlanmaktadır. 4-nitrobenzoil grubunun meta konumunda bulunan C₅ ve C₃ karbonlarına bağlı protonlar (H_a) $8,41\text{ppm}$ 'de ($J=4,4\text{Hz}$) ikili (d) pik ile orto konumunda bulunan C₆ ve C₂ karbonlarına bağlı protonlar (H_b) $8,29\text{ppm}$ 'de ($J=4,6\text{Hz}$) ikili (d) pik ile tanımlanmaktadır. Molekülde bulunan 5-bromopiridin yapısındaki C₁₀ karbonuna bağlı hidrojen (H_d) $8,24\text{ppm}$ 'de ($J=4,8\text{Hz}$) ikili (d) pik ile C₉ karbonuna bağlı hidrojen (H_e) $8,19\text{ppm}$ 'de ($J=5,8\text{Hz}$) ikili (d) pik ile tanımlanmaktadır. Moleküldeki hidrojen sayıları ile pik alan değerleri yapıyı doğrulamaktadır.



Bileşiğin (E) DMSO- d_6 çözücü karışımında elde edilen $^{13}\text{C-NMR}$ spektrum verileri yapıya ait daha detaylı bilgi ve çeşitli hibritteki karbon atomları belirlemede kullanılmaktadır (Çizelge 4.5.4, Ek-5.3). Verilere göre $165,21\text{ppm}$ 'de gözlenen pik amit (C₇, C=O) karbonunu tanımlamaktadır. Spektrumda $151,30\text{ppm}$ 'de gözlenen pik ise 5-bromopiridin halkasının amit azotu ile bağlı olan karbonunu (C₈) göstermektedir. Piridin halkasında bulunan C₁₂ karbonu $149,84\text{ppm}$ 'deki pik ile ve bromun bağlı olduğu C₁₁ karbonunu $116,86\text{ppm}$ 'deki pik ile tanımlanmaktadır. Ayrıca $141,24\text{ppm}$ 'deki pik ile tanımlanan C₁₀ karbonu ve $114,96\text{ppm}$ 'deki pik ile tanımlanan C₉ karbonu molekülün piridin iskeletinde bulunmaktadır. Molekülde 4-nitrofenil kısmı bulunmaktadır. Spektrumdaki $140,07\text{ppm}$ 'de gözlenen pik karbonil grubunun bağlı olduğu karbonu (C₁) tanımlamaktadır. $123,90\text{ppm}$ 'deki pik 4-nitrofenil yapısının orto konumunda bulunan karbonları (C_{2,6}), $130,13\text{ppm}$ 'deki pik fenil yapısının meta konumunda bulunan karbonları

(C_{3,5}) tanımlamaktadır. 149,12 ppm'deki pik ise nitro grubunun bağlı olduğu karbonu (C₄) tanımlamaktadır.

Molekülünün kütle spektrumu incelenmiş ve görülmüştür ki, M⁺ piki değeri olan 321,1 akb. verisi, N-(5-Bromopiridin-2-il)-4-nitrobenzamid bileşiğinin yapısını doğrulamaktadır (Çizelge 4.5.5). E bileşiğinin DMSO çözücüsü içerisindeki UV-vis soğurum spektrumu alınmış ve 300,57 nm dalgaboyunda maksimum soğurum gözlenmiştir (Ek-5.5).

4.6. N-(5-Kloropiridin-2-il)-4-nitrobenzamid (F)

Elde edilen N-(5-kloropiridin-2-il)-4-nitrobenzamid bileşiği beyaz renkli pamuk halindedir. E.N: 237-239 °C ve verim 2,30 g (%83) olarak belirlendi. Elde edilen N-(5-kloropiridin-2-il)-4-nitrobenzamid bileşiğinin çözünürlüğü belirlenerek yapısının aydınlatılması için spektroskopik verilerden yararlandı.

Çizelge 4.6.1 F Bileşiğinin çözünürlük testi

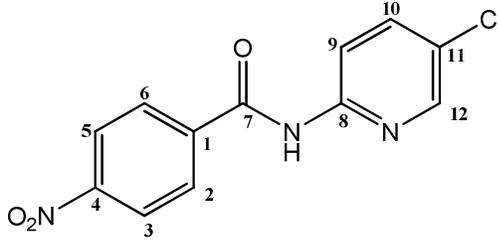
Çözünürlük (F) (0,1g/100mL)	Diklorometan	Etanol	Aseton	Asetonitril	Tetrahidrofur
Oda Sıcaklığı	-	-	+	+	+
Çözücünün Kaynama Noktası	-	+	+	+	+

Çizelge 4.6.2. F Bileşiğinin FT-IR spektrum verileri (Ek-6.1)

F	N-H	Ar-H	C=O	N-CO	C=O _(eg)
$\nu(\text{cm}^{-1})$	3386,44	3061,86	1685,16	1515,35	1217,23

Çizelge 4.6.3. F Bileşiğinin ¹H-NMR spektrum verileri (Ek-6.2)

F	C ₇ -NH	N-C ₁₂ -H	C _{5,3} -H	C _{6,2} -H	C ₁₀ -H	C ₉ -H
δ_{ppm}	11,39 (s)	8,48(s)	8,48(d) J=6,0 Hz	8,25(d) J=4,4 Hz	8,21(d) J=4,4 Hz	8,02(d) J=5,8 Hz

Çizelge 4.6.4. F Bileşiğinin ^{13}C -NMR spektrum verileri (Ek-6.3)

F δ_{ppm}	$\text{C}_1= 138,68$	$\text{C}_2= 124,44$	$\text{C}_3= 130,69$	$\text{C}_4= 149,44$	$\text{C}_5= 130,69$	$\text{C}_6= 124,44$
F δ_{ppm}	$\text{C}_7= 165,19$	$\text{C}_8= 150,61$	$\text{C}_9= 117,41$	$\text{C}_{10}= 141,21$	$\text{C}_{11}= 123,96$	$\text{C}_{12}=150,53$

Çizelge 4.6.5. F Bileşiğinin kütle spektrumu (MS) verileri

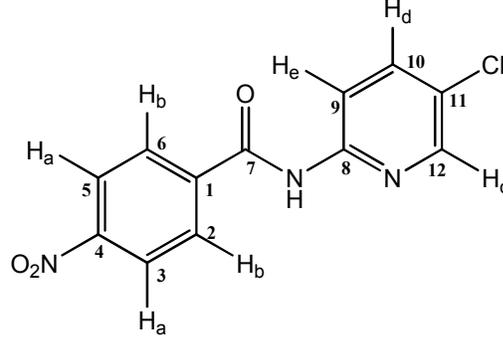
D	M⁺	M₁⁺	M₂⁺	M₃⁺
70 eV(m/z)	277,1(%59)	231(%13)	189,1(%04)	173(%100)

4.6.1. N-(5-Kloropiridin-2-il)-4-nitrobenzamid (F) Bileşiğinin Spektral Verilerinin Değerlendirilmesi

Bileşikteki fonksiyonel gruplar FT-IR spektroskopik verilerinden yararlanılarak belirlenmektedir (Çizelge 4.6.2, Ek-6.1). Elde edilen verilere göre; $3386,44\text{ cm}^{-1}$ 'deki pik amit N-H fonksiyonel grubunu tanımlamaktadır, $3061,86\text{ cm}^{-1}$ gözlenen pik aromatik hidrojenlerin (C-H) esneme piklerini göstermektedir. Amid karbonili (C=O) için ise $1685,16\text{ cm}^{-1}$ pik gözlenmektedir. $1515,35\text{ cm}^{-1}$ 'deki pik amit fonksiyonel grubunu oluşturan karbonile bağlı azot atomunun (OC-N) esneme pikini doğrulamaktadır. $1216,93\text{ cm}^{-1}$ 'deki pik (C=O) eğilme pikini tanımlamaktadır.

^1H -NMR spektrum verileri DMSO- d_6 çözücüsünde kaydedilmiştir (Çizelge 4.6.3, Ek-6.2). Molekül bir amit molekülü olup bir adet N-H piki gözlenmesi gerekir. Molekülün amit kısmını oluşturan N-H hidrojeni, $11,39\text{ ppm}$ 'de tekli (s) pik ile tanımlanmaktadır. 4-nitrofenil grubunun tanımlanmasında 4 farklı kimyasal çevreli karbon atomu vardır. Bunlardan karbonil karbonunun bağlı olduğu ve fenil halkasının orto konumunda bulunan C_2 ve C_6 karbonlarına bağlı olan protonlar (H_b) $8,25\text{ ppm}$ 'de ($J=4,4\text{ Hz}$) ikili (d) pik ile meta konumunda bulunan C_3 ve C_5 karbonlarına bağlı olan protonlar (H_a) $8,48\text{ ppm}$ 'de ($J=6,0\text{ Hz}$) ikili (d) pik ile tanımlanmaktadır. Piridin halkasında bulunan C_9 karbonuna bağlı proton (H_c) olan $8,02\text{ ppm}$ 'de ($J=5,8\text{ Hz}$) ikili (d) pik ile ve C_{10} karbonuna bağlı olan proton

(H_d) 8,21 ppm'de (J=4,4 Hz) ikili (d) pik ile tanımlanmaktadır. C₁₂ karbonuna bağlı olan proton (H_c) 8,48 ppm'de tekli (s) pik ile tanımlanmaktadır.



N-(5-kloropiridin-2-il)-4-nitrobenzamid DMSO-d₆ çözücüsünden elde edilen ¹³C-NMR spektrum verileri, yapıda bulunan çeşitli hibritli karbon atomlarını tanımlamaktadır (Çizelge 4.6.4, Ek-6.3). Verilere göre 165,19 ppm'de gözlenen pik amit karbonunu (C₇, C=O) tanımlamaktadır. Bileşikte iki farklı grupta aromatik karbonlar bulunmaktadır. Birinci kısımdaki karbonil fonksiyonel grubuna bağlı bulunan 4-nitrofenil halkasındaki aromatik karbonlar: 138,68 ppm'de karbonil grubuna bağlı karbon (C₁), orto konumundaki karbonlar (C₂, C₆) 124,44 ppm'de, meta konumundaki karbonlar (C₃, C₅) 130,69 ppm'de ve para konumundaki nitro grubunun bağlı olduğu karbon (C₄) 149,44 ppm'de gözlenmektedir. Moleküldeki diğer aromatik karbonlar ise 5-kloropiridin halkasında bulunmaktadır. 150,61 ppm'de gözlenen pik amit azotunun bağlı olduğu karbonu, 117,41 ppm'de gözlenen pik C₉ karbonunu, 141,21 ppm'de gözlenen pik C₁₀ karbonunu, 150,53 ppm'de gözlenen pik C₁₂ karbonunu tanımlamaktadır. Klor atomunun bağlı olduğu karbonu ise 123,96 ppm'de gözlenen pik ile tanımlanmaktadır. F bileşiğinin çözücüsü içerisindeki UV-vis soğurum spektrumu alınmış ve 298,92 nm dalgaboyunda maksimum soğurum gözlenmiştir (Ek-6.5).

Moleküller iyon piki (M⁺) olan 277,1 akb. verisi sentezlenen N-(5-Kloropiridin-2-il)-4-nitrobenzamid bileşiğinin yapısını doğrulamaktadır (Çizelge 4.6.5).

4.7. N-Bis(1,2-dihidro-1,3-dimetil-2-fenilpirazol-5-on-4-il)ftaldiamit (G)

Elde edilen N-Bis(1,2-dihidro-1,3-dimetil-2-fenilpirazol-5-on-4-il)ftaldiamit bileşiği beyaz renkli kristaller halindedir. E.N: 204-206 °C ve verim 2,68 g (%88) olarak belirlendi. N-Bis(1,2-dihidro-1,3-dimetil-2-fenilpirazol-5-on-4-il)ftaldiamit bileşiğinin çözünürlüğü belirlenerek yapısının aydınlatılması için spektroskopik verilerden yararlanıldı.

Çizelge 4.7.1 G Bileşiğinin çözünürlük testi

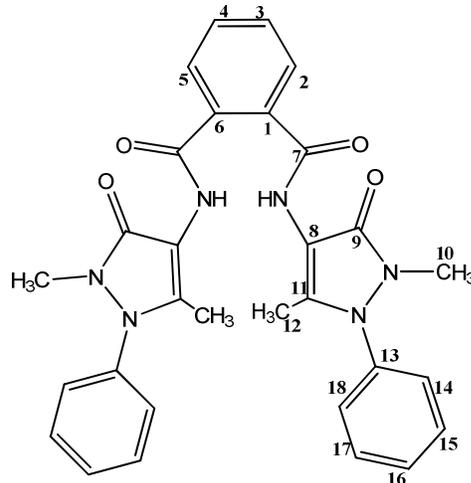
Çözünürlük (G) (0,1g/100mL)	Diklorometan	Etanol	Aseton	Asetonitril	Tetrahidrofur
Oda Sıcaklığı	-	+	+	+	+
Çözücünün Kaynama Noktası	-	+	+	+	+

Çizelge 4.7.2. G Bileşiğinin FT-IR spektrum verileri (Ek-7.1)

G	N-H	Ar-H	C-H	C=O	N-CO	C=O _(eğ)
$\nu(\text{cm}^{-1})$	3496,06	3030,38	2986,64	1714,25	1490,88	1208,89

Çizelge 4.7.3. G Bileşiğinin ¹H-NMR spektrum verileri (Ek-7.2)

G	C ₇ -NH	C _{4,3} -H	C _{5,2} -H	C _{15,17} -H	C ₁₆ -H
δ_{ppm}	3,43 (s)	8,01 (t) J=4,3 Hz	7,95 (d) J=3,8 Hz	7,92 (t) J=5,1 Hz	7,54 (t) J=3,5 Hz
G	C _{14,18} -H	C-CH ₃	N-CH ₃		
δ_{ppm}	7,39 (d) J=3,2 Hz	2,08(s)	3,43(s)		



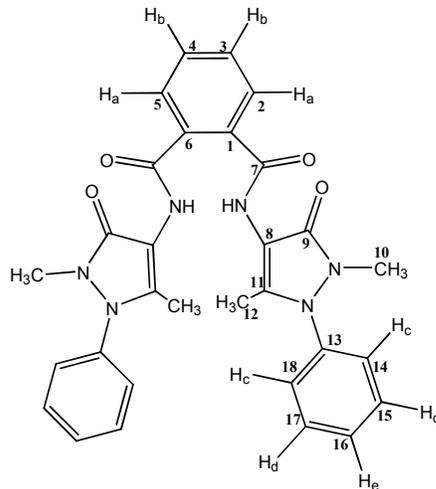
Çizelge 4.7.4. G Bileşiğinin ^{13}C -NMR spektrum verileri (Ek-7.3)

$\text{G } \delta_{\text{ppm}}$	$\text{C}_1= 135,33$	$\text{C}_2= 130,59$	$\text{C}_3= 132,81$	$\text{C}_4= 132,81$	$\text{C}_5= 130,59$	$\text{C}_6= 135,33$
$\text{G } \delta_{\text{ppm}}$	$\text{C}_7= 168,29$	$\text{C}_8= 154,90$	$\text{C}_9= 161,49$	$\text{C}_{10}= 35,83$	$\text{C}_{11}= 100,50$	$\text{C}_{12}=10,87$
$\text{G } \delta_{\text{ppm}}$	$\text{C}_{13}=136,21$	$\text{C}_{14}=124,83$	$\text{C}_{15}=128,69$	$\text{C}_{16}=126,12$	$\text{C}_{17}=128,69$	$\text{C}_{18}=124,83$

4.7.1 N-Bis(1,2-dihidro-1,3-dimetil-2-fenilpirazol-5-on-4-il)ftaldiamit (G) Bileşiğinin Spektral Verilerinin Değerlendirilmesi

Molekülün fonksiyonel grupların belirlenmesi için FT-IR spektroskopik verilerinden yararlanılmaktadır (Çizelge 4.7.2, Ek-7.1). Elde edilen verilere göre; $3496,06 \text{ cm}^{-1}$ 'deki pik amit (N-H) grubunu, $3030,38 \text{ cm}^{-1}$ pik aromatik C-H ve $2986,64 \text{ cm}^{-1}$ 'deki pikler alifatik C-H, $1714,25 \text{ cm}^{-1}$ 'deki pik amit karbonili C=O, $1490,88 \text{ cm}^{-1}$ 'deki pik amit bağı N-CO, $1208,89 \text{ cm}^{-1}$ 'deki pik $\text{C}=\text{O}_{(\text{eg})}$ molekül yapısındaki fonksiyonel grupları tanımlamaktadır.

^1H -NMR spektrum verileri DMSO- d_6 çözücüsünde kaydedilmektedir (Çizelge 4.7.3, Ek-7.2). Molekülün spektrum verileri incelendiğinde yapıdaki amit N-H hidrojeni (C_7 -NH) $3,43 \text{ ppm}$ 'de tekli (s) ve yayvan bir pik olarak gözlenmektedir. Spektrumda ftaloil halkasının protonları $\text{H}_b = 8,01 \text{ ppm}$ 'de ($J=4,3 \text{ Hz}$) üçlü (t), $\text{H}_a = 7,95 \text{ ppm}$ 'de ($J=3,8 \text{ Hz}$) ikili (d) değerlerinde gösterilmektedir. Sibstitüe pirazol kısmın fenil halkasında orto konumunda bulunan $\text{H}_c = 7,39 \text{ ppm}$ 'de ($J=3,2 \text{ Hz}$) ikili (d) , meta konumunda bulunan $\text{H}_d = 7,92 \text{ ppm}$ 'de ($J=5,1 \text{ Hz}$) üçlü (t) ve para konumunda bulunan $\text{H}_e = 7,54 \text{ ppm}$ 'de ($J=3,5 \text{ Hz}$) üçlü (t) pikler aromatik yapıdaki hidrojenleri tanımlamaktadır. Ayrıca molekülün pirazol halkasında bulunan azota bağlı metil grubu (N- CH_3) piki $3,43 \text{ ppm}$ 'de tekli (s) ve C_{10} karbonuna bağlı metil grubu (C- CH_3) piki $2,08 \text{ ppm}$ 'de tekli (s) pikler alifatik yapıdaki hidrojenleri tanımlamaktadır.



Bileşiğin (G) DMSO-d₆ çözücüsünde elde edilen ¹³C-NMR spektrum verileri yapıda bulunan elektronik çevresi aynı ve değişik olan karbonları tanımlar (Çizelge 4.7.4, Ek-7.3).

Verilere göre 168,29 ppm'de gözlenen pik ise ftaloil yapısına bağlı sp² hibritli karbonil (C₇, C=O) fonksiyonel grubunun karbonunu tanımlamaktadır. 161,49 ppm'de gözlenen pik, pirazol halkasındaki karbonil grubunun bağlı olduğu karbonu, 136,21 ppm'de gözlenen pik pirazol halkasına bağlı olan fenil karbonunu (C₁₃) tanımlamaktadır. Metil grubu bağlı olan pirazol halkasındaki karbonu (C₁₁) 100,50 ppm'de gözlenen pik ile tanımlanmaktadır. 135,33 ppm'de gözlenen pik ise ftaloil yapısındaki karbonil grubunun bağlı olduğu C₁ karbonunu, 132,81 ppm'de gözlenen pik aromatik (C₃,C₄) karbonlarını ve 130,59 ppm'de gözlenen pik ise aromatik (C₂,C₅) karbonlarını tanımlamaktadır. 124,83 ppm'de gözlenen pik yapıdaki pirazol halkasına bağlı olan fenil halkasının orto konumunda bulunan (C₁₄, C₁₈) karbonlarını, 128,69 ppm'de gözlenen pik meta konumunda bulunan (C₁₅, C₁₇) karbonları ve 126,12 ppm'de gözlenen pik para konumunda bulunan C₁₆ karbonunu tanımlamaktadır. Molekülde alifatik karbon atomu da bulunmaktadır ve 35,83 ppm'de gözlenen pik azota bağlı metil grubu karbonunu ve 10,87 ppm'de gözlenen pik pirazol halkasında karbona bağlı metil grubunu tanımlamaktadır. G bileşiğinin çözücüsü içerisindeki UV-vis soğurum spektrumu alınmış ve 281,56 nm dalgaboyunda maksimum soğurum gözlenmiştir(Ek-7.4).

4.8. N-Bis(4-nitrofenil)ftaldiamit (H)

Elde edilen N-Bis(4-nitrofenil)ftaldiamit bileşiği beyaz iğne kristaller halindedir. E.N: 260-262 °C ve verim 1,98 g (%82) olarak belirlendi. N-Bis(4-nitrofenil)ftaldiamit bileşiğinin çözünürlüğü belirlenerek yapısının aydınlatılması için spektroskopik verilerden yararlanıldı.

Çizelge 4.8.1 H Bileşiğinin çözünürlük testi

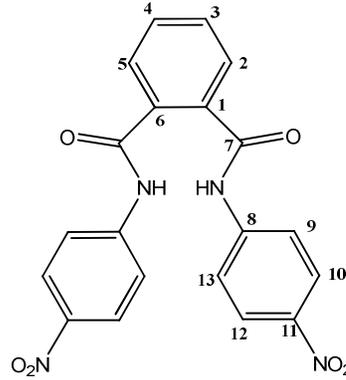
Çözünürlük (H) (0,1g/100mL)	Diklorometan	Etanol	Aseton	Asetonitril	Tetrahidrofur
Oda Sıcaklığı	-	+	+	+	+
Çözücünün Kaynama Noktası	-	+	+	+	+

Çizelge 4.8.2. H Bileşiğinin FT-IR spektrum verileri (Ek-8.1)

H	N-H	Ar-H	C=O	N-CO	C=O _(eg)
$\nu(\text{cm}^{-1})$	3472,20	3120,00	1727,16	1494,58	1223,43

Çizelge 4.8.3. H Bileşiğinin ¹H-NMR spektrum verileri (Ek-8.2)

H	C ₇ -NH	C _{12,10} -H	C _{9,13} -H	C _{3,4} -H	C _{5,2} -H
δ_{ppm}	8,43 (s)	8,40 (d) J=2,4 Hz	8,01 (d) J=4,4 Hz	7,95 (t) J=4,6 Hz	7,82 (d) J=5,0 Hz

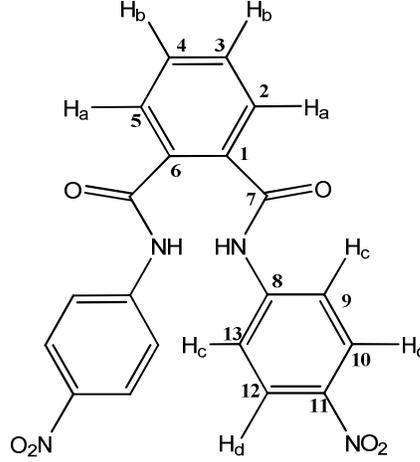
Çizelge 4.8.4. H Bileşiğinin ¹³C-NMR spektrum verileri (Ek-8.3)

H δ_{ppm}	C ₁ = 136,28	C ₂ = 124,91	C ₃ = 125,40	C ₄ = 125,40	C ₅ = 124,91	C ₆ = 136,28
H δ_{ppm}	C ₇ = 168,29	C ₈ = 139,12	C ₉ = 128,96	C ₁₀ = 132,75	C ₁₁ = 147,52	C ₁₂ =132,75
H δ_{ppm}	C ₁₃ =128,96					

4.8.1 N-Bis(4-nitrofenil)ftaldiamit (H) Bileşiğinin Spektral Verilerinin Değerlendirilmesi

N-Bis(4-nitrofenil)ftaldiamit bileşiğinin fonksiyonel gruplarının belirlenmesi için FT-IR spektroskopik verilerinden yararlanılmaktadır (Çizelge 4.8.2, Ek-8.1). Elde edilen spektrum verilerine göre; 3472,20 cm⁻¹'deki pikler amit (N-H) grubunu, 3120,00 cm⁻¹ deki pik aromatik C-H, 1727,16 cm⁻¹ 'deki pik C=O, 1494,58 cm⁻¹'deki pik N-CO ve 1223,43 cm⁻¹'deki pik C=O_(eg) molekül yapısındaki fonksiyonel grupları tanımlamaktadır.

$^1\text{H-NMR}$ spektrum verileri DMSO-d_6 çözücüsünde kaydedilmektedir (Çizelge 4.8.3, Ek-8.2). Molekülün spektrum verileri incelendiğinde yapıdaki amit N-H hidrojeni ($\text{C}_7\text{-N-H}$) 8,43 ppm'de tekli (s) pik olarak gözlenmektedir. Spektrumda ftaloil halkasının protonları $\text{H}_a = 7,82$ ppm'de ($J=5,0$ Hz) ikili (d), $\text{H}_b = 7,95$ ppm'de ($J=4,6$ Hz) üçlü (t) değerlerinde gösterilmektedir. 4-nitrofenil halkasında bulunan $\text{H}_c = 8,01$ ppm'de ($J=4,4$ Hz) ikili (d) ve $\text{H}_d = 8,40$ ppm'de ($J=2,4$ Hz) ikili (d) pikler aromatik yapıdaki hidrojenleri tanımlamaktadır.



Bileşiğin (H) DMSO-d_6 çözücüsünde elde edilen $^{13}\text{C-NMR}$ spektrum verileri yapıda bulunan çeşitli hibritli karbonları ve simetrik karbon yapılarını tanımlar (Çizelge 4.8.4, Ek-8.3).

Verilere göre 168,29 ppm'de gözlenen pik ise ftaloil yapısı olarak tanımlanan bağlı sp^2 hibritli karbonil (C_7 , C=O) fonksiyonel grubunun karbonuna aittir. 147,52 ppm'de gözlenen pik, 4-nitrofenil halkasında bulunan nitro grubunun bağlı olduğu karbonu göstermektedir. 139,12 ppm'de gözlenen pik, azotun bağlı olduğu fenil halkasındaki bağlandığı karbonu tanımlar. 136,28 ppm'de gözlenen pik ftaloil halkasındaki karbonil grubunun bağlı olduğu karbonu ($\text{C}_{1,6}$) tanımlar. 125,40 ppm'de ve 124,91 ppm'de gözlenen pikler, ftaloil halkasındaki sırasıyla ($\text{C}_{3,4}$) ve ($\text{C}_{2,5}$) karbonlarını göstermektedir. Geriye kalan 132,75 ppm'de gözlenen pik 4-nitrofenil halkasında bulunan ($\text{C}_{10,12}$) karbonunu ve 128,96 ppm'de gözlenen pik ise fenil halkasında bulunan ($\text{C}_{9,13}$) karbonlarını göstermektedir. H bileşiğinin çözücüsü içerisindeki UV-vis soğurum spektrumu alınmış ve 284,44 nm dalgaboyunda maksimum soğurum gözlenmiştir (Ek-8.4).

**BÖLÜM 5
SONUÇLAR VE ÖNERİLER****5.1.Sonuçlar**

Nitrobenzoilklorür ve potasyumizotiyosiyanat bileşiklerinin tepkimesi sonucu oluşan benzoilizotiyosiyanat reaktif ara ürünü ile 5-bromopiridin-2-amin ve 5-kloropiridin-2-aminden bir tiyoüre bileşiği olan **A** ve **B** bileşikleri, nitrobenzoilklorür ile 5-bromopiridin-2-amin ve 5-kloropiridin-2-aminden bir amit bileşiği olan **E** ve **F** bileşikleri elde edildi. Ftaloildiklorür ve potasyumizotiyosiyanat bileşiklerinin tepkimeleri ile oluşan ftaloil diizotiyosiyanat reaktif ara ürünü ile 4-amino-1,2-dihidro-1,3-dimetil-2-fenilpirazol-5-on ve 4-nitroanilinden bir Bis-tiyoüre bileşiği olan **C** ve **D** bileşikleri, ftaloildiklorür ile 4-amino-1,2-dihidro-1,3-dimetil-2-fenilpirazol-5-on ve 4-nitroanilinden bir Bis-amit bileşiği olan **G** ve **H** bileşikleri elde edildi.

Sentezlenen bileşiklerin yapıları FT-IR, ¹H-NMR ve ¹³C-NMR spektroskopik yöntemlerden yararlanılarak aydınlatıldı. **B**, **E** ve **F** bileşiklerinin ise MS spektrumları alınarak yapılarının doğruluğu tespit edildi.

5.1.1 N-(4-Nitrobenzoil)-N'-(5-bromopiridin-2-il)tiyoüre (A)

Bir mol p-nitrobenzoilizotiyosiyanat ile bir mol 5-bromopiridin-2-amin tepkimesi sonucu 1-(4-nitrobenzoil)-3-(5-bromopiridin-2-il)tiyoüre bileşiği sentezlenmiştir. Sentezlenen bu bileşiğin yapısı FT-IR, ¹H-NMR ve ¹³C-NMR spektroskopik verileri kullanılarak doğrulanmıştır. Bileşiğin çeşitli anyonlarla etkileşiminin UV-vis spektrofotometrik verileri incelendiği zaman başlangıçta sadece 284,68 nm de soğurum piki varken F⁻ ve OH⁻ iyonlarının molekül ile etkileşimi sonucu sırasıyla dalga boyları 316,64 nm ve 365,51 nm olan daha yüksek dalga boylarında pikler meydana gelmiştir. Cl⁻, Br⁻, I⁻ gibi iyonlarla etkileşiminin ihmal edilebilir düzeyde olduğu gözlenmiştir. Bu yeni meydana gelen soğurum pikleri molekül ve anyonlar arasında etkileşimin olduğunu doğrulamaktadır. DMSO çözücüsü içerisindeki molekülün F⁻ iyonu ile titrasyonu yapıldığında titrasyonda elde edilen soğurum verileri kullanılarak F⁻ iyonu ile bu bileşik arasında oluşan etkileşim kompleksinin kararlılık sabiti logK_d=7,26 olarak belirlendi.

5.1.2. N-(4-Nitrobenzoil)-N'-(5-kloropiridin-2-il)tiyoüre (B)

Stokiyometrik olarak iki mol p-nitrobenzoilizotiyosiyanat ile bir mol 5-bromopiridin-2-aminin reaksiyonu ürünü olan 1-(4-nitrobenzoil)-3-(5-kloropiridin-2-il)tiyoüre bileşiği

sentezlenmiş, sentezlenen bu bileşiğin yapısı FT-IR, ¹H-NMR ve ¹³C-NMR spektroskopik verileri kullanılarak doğrulanmıştır. Bu bileşiğin kuramsal molekül kütlesinin değerinin kütle spektrumunda gözlenen molekül iyon piki değeri ile uyuşumu ($M^+=336,3$ akb) molekül yapısını desteklemektedir. Spektroskopik olarak UV-vis soğurum verileri incelenen bileşiğin zayıf elektronegatif özelliğe sahip Cl⁻, Br⁻ ve I⁻ iyonları ile molekülün etkileşim oluşturmadığı, F⁻, H₂PO₄⁻, CN⁻ ve OH⁻ iyonları ile etkileşim olduğu belirlenmiştir. DMSO çözeltisi içerisindeki molekülün F⁻ iyonu ile titrasyonu yapıldığında elde edilen soğurum verileri kullanılarak F⁻ iyonu ile molekül arasında oluşan kompleksin etkileşimin kararlılık sabiti logK_d=6,95 olarak belirlendi.

5.1.3. N,N'-Bis(1,2-dihidro-1,3-dimetil-2-fenilpirazol-5-on-4-il)ftaloilditiyoüre (C)

1 mol ftaloildiklorürden çıkılarak ftaloildiizotiyosiyanat üzerinden iki katı oranında 4-aminoantiprinin(4-amino-1,2-dihidro-2,5-dimetil-1-fenilpirazol-3-on) katılma tepkimesi sonucu N,N'-Bis(1,2-dihidro-1,3-dimetil-2-fenilpirazol-5-on-4-il)ftaloilditiyoüre bileşiği sentezlenmiştir. Sentezlenen bu bileşiğin yapısı FT-IR, ¹H-NMR ve ¹³C-NMR spektroskopik verilerinden yararlanılarak aydınlatılmıştır.

DMSO çözeltisi içerisinde F⁻, H₂PO₄⁻, CN⁻ ve OH⁻ iyonları ile C bileşiğinin etkileşimi sonucu yeni soğurum pikleri meydana gelmiştir. Bu yeni meydana gelen soğurum pikleri molekül ve anyonlar arasında etkileşimin olduğunu doğrulamaktadır. DMSO içerisindeki molekülün F⁻ ile titrasyonu yapılmış ve soğurum verileri kullanılarak F⁻ iyonu ile molekül arasında oluşan etkileşimin kompleksinin kararlılık sabiti logK_d=7,43 olarak belirlenmiştir.

5.1.4. N,N'-Bis(4-nitrofenil)ftaloilditiyoüre (D)

Simetrik yapılu ftaloil diklorürden çıkılarak ftaloildiizotiyosiyanat üzerinden iki katı oranında 4-nitroanilin katılma tepkimesi sonucu N,N'-Bis(4-nitrofenil)ftaloilditiyoüre bileşiği sentezlenmiştir. Sentezlenen bu bileşiğin yapısı FT-IR, ¹H-NMR ve ¹³C-NMR spektroskopik verileri kullanılarak doğrulanmıştır.

OH⁻ iyonunun D molekülü ile etkileşimi sonucu dalga boyu 472,58 nm ve soğurumu 1,05 olan yeni bir soğurum piki meydana geldiği belirlenmiştir. DMSO çözücüsü içerisindeki molekülün F⁻ ile titrasyonu yapılmış ve soğurum verileri değerlendirilerek F⁻ iyonu ile molekül arasında oluşan etkileşim kompleksinin kararlılık sabiti logK_d=8,12 olarak belirlendi. Bu spektrum verileri Cl⁻, Br⁻, I⁻ gibi elektronegativitesi

düşük anyonlarla etkileşimin olmadığını AcO^- ve H_2PO_4^- iyonlarının geometrik şeklinde D bileşiğinin etkileşim yapısına uymadığı söylenebilir.

5.1.5. N-(5-Bromopiridin-2-il)-4-nitrobenzamid (E)

5-bromopiridin-2-amin kullanılarak sentezlenen N-(5-bromopiridin-2-il)-4-nitrobenzamid yapısının (E bileşiğinin) doğrulanması için FT-IR, $^1\text{H-NMR}$ ve $^{13}\text{C-NMR}$ spektroskopik verilerden yararlanılmıştır. Kütle spektrumunda gözlenen molekül iyon piki değeri ($M^+=336,3$ akb) bileşiğin kuramsal molekül kütlesi ile uyuşması molekül yapısını desteklemektedir. Sonuç olarak N-(5-bromopiridin-2-il)-4-nitrobenzamid bileşiği sentezlenmiştir. E bileşiğinin DMSO çözücüsü içerisindeki UV-vis soğurum spektrumu alınmış ve 300,57 nm dalgaboyunda maksimum soğurum gözlenmiştir (Ek-5.5).

5.1.6. N-(5-Kloropiridin-2-il)-4-nitrobenzamid (F)

N-(5-kloropiridin-2-il)-4-nitrobenzamid bileşiği sentezlenmiş; FT-IR, $^1\text{H-NMR}$ ve $^{13}\text{C-NMR}$ verilerinden yararlanılarak elde edilen bileşiğin yapısı aydınlatılmıştır. Bileşiğin kuramsal molekül kütlesi ile ölçülen molekül iyon piki değeri ($M^+=336,3$ akb) uyuşması molekül yapısını desteklemektedir. Sonuç olarak N-(5-kloropiridin-2-il)-4-nitrobenzamid bileşiği sentezlenmiştir. F bileşiğinin DMSO çözücüsü içerisindeki UV-vis soğurum spektrumu alınmış ve 298,92 nm dalgaboyunda maksimum soğurum gözlenmiştir (Ek-6.5).

5.1.7. N-Bis(1,2-dihidro-1,3-dimetil-2-fenilpirazol-5-on-4-il)ftaldiamit (G)

4-aminoantiprin(4-amino-1,2-dihidro-1,3-dimetil-2-fenilpirazol-5-on) ve ftaloildiklorür kullanılarak sentezlenen N-Bis(1,2-dihidro-1,3-dimetil-2-fenilpirazol-5-on-4-il)ftaldiamit yapısının (G bileşiğinin) doğrulanması için FT-IR, $^1\text{H-NMR}$ ve $^{13}\text{C-NMR}$ spektroskopik verilerden kullanılmıştır. G bileşiğinin DMSO çözücüsü içerisindeki UV-vis soğurum spektrumu alınmış ve 281,56 nm dalgaboyunda maksimum soğurum gözlenmiştir (Ek-7.4).

5.1.8. N-Bis(4-nitrofenil)ftaldiamit (H)

Sentezlenen bu bileşiğin yapısı FT-IR, $^1\text{H-NMR}$ ve $^{13}\text{C-NMR}$ spektroskopik verileri kullanılarak doğrulanmıştır. Bileşiğinin DMSO çözücüsü içerisindeki UV-vis soğurum spektrumu alınmış ve 284,44 nm dalgaboyunda maksimum soğurum gözlenmiştir (Ek-8.4).

5.2. Öneriler

Aroil tiyoürelere ve amitler asit halojenürlerden çıkılarak kolaylıkla sentezlenebilmektedir. Tiyoüre ve amit fonksiyoneli içeren bileşiklerden anyon sensörü geliştirilmesinde, sterik engel, elektonegativite, anyon çapı, ortamın pH'ı, çözücü seçimi gibi pek çok parametreye dikkat edilmelidir. İyon etkileşim kompleksinin renkli olması ise kompleks yapısında bulunan kromoforlara bağlıdır. Bu nedenle sensör olarak kullanılmak istenen tiyoüre ve amit bileşiklerinde genellikle aromatik, süstitüe aromatik (özellikle batokromik etki oluşturan kromofor içeren) kromoforlar kullanılır. Süstitüe aromatik yapılarda genellikle mezomeri etki ile aromatik halkanın elektron yoğunluğunu arttıran gruplar seçilir. Eğer iyon-sensör kompleksi renkli değilse ve çıplak gözle algılanmak isteniyorsa molekül, konjugasyon attırıcı kromofor gruplar eklenmesiyle renklendirilebilir.

İyon, organik sensör ile etkileştiği zaman sensörün aktif protonunu koparabilir. Molekül, elektronegatif atoma bağlı protonun kopması sonucu bağ elektronlarını üzerine alır. Molekülün bağ yapmamış değerlik elektronları yoğunluğunu arttığı için molekülde rezonans sınır formülleri değişeceğinden rengi kırmızı bölgeye (batokromik bölge) doğru kayar.

Sensör olarak tasarlanan bileşiklerin anyonla etkileşimi genellikle hidrojen bağı üzerinden kurulur. Tiyoürelere yapısında iki, amitlerin yapısında ise bir aktif hidrojen bulunur. Anyon bileşikteki aktif hidrojenlerle etkileşime girer ve molekülün elektronik yapısını değiştirerek renk değişimine neden olur. Bu nedenle seçilen tiyoüre ve amit bileşiklerinde hem aktif hidrojen sayısının fazla olması hem de oksokrom grupların etkin olması tercih edilmesi gereken bir özelliktir.

Bu nedenle tez çalışmasındaki tiyoürelere amidlere göre anyonlarla etkileşimi ölçülebilir değerlerde gözlenmiştir.

KAYNAKLAR

- Ghosh K. ve Saha I., 2008. Anthracene-based ortho-phenylenediamine clefts for sensing carboxylates. *Tetrahedron Letters*, 49: 4591-4595.
- Leung A. N., Degenhardt D. A. ve Bühlmann P., 2008. Effect of spacer geometry on oxoanion binding by Bis- and tetrakis-thiourea hosts. *Tetrahedron*, 64: 2530-2636.
- Athikomrattanakul U., Promptmas C. ve Katterle M., 2009. Synthetic receptors for neutral nitro derivatives. *Tetrahedron Letters*, 50: 359-362.
- Gimeno N., Li X., Durrant J. R. ve Vilar R., 2008. Cyanide Sensing with Organic Dyes: Studies in Solution and on Nanostructured Al₂O₃ Surfaces. *Chem. Eur. J.*, 14: 3006-3012.
- Shao J., Lin H. ve Lin H., 2009. A novel chromo-and fluorogenic dual responding H₂PO₄⁻ receptor based on an azo derivative. *Dyes and Pigments*, 80: 259-263.
- Yen Y. ve Ho K. W., 2006. Development of colorimetric receptor for selective, discrimination between isomeric dicarboxylate anions. *Tetrahedron Letters*, 47: 7357-7361.
- Dydo P., Zielinski T. ve Jurczak J., 2009. Bishydrazide derivatives of isoindoline as simple anion receptors. *J. Org. Chem.*, 74: 1525-1530.
- Esteban G. D., Fabbrizzi L., ve Licchelli M., 2005. Why, on Interaction of Urea-Based Receptors with Fluoride, Beautiful Colors Develop. *J. Org. Chem.*, 70: 5717-5720.
- Beer P. D. ve Gale P. A., 2001. Anion Recognition and Sensing: The State of the Art and Future Perspectives. *Angew. Chem. Int., Ed.* 40: 486-516.
- Anzenbacher P., Jursikova K., Aldakov D., Manuel Marquez M. ve Radek Pohl R., 2004. Materials chemistry approach to anion-sensor design. *Tetrahedron*, 60: 11163-11168.
- Chen C. F. ve Chen Q. Y., 2004. A tetra-sulfonamide derivative bearing two dansyl groups designed as a new fluoride selective fluorescent chemosensor. *Tetrahedron Letters*, 45: 3957-3960.
- Bruno G., Cafeo G., Kohnke F. H. ve Nicolo F., 2007. Tuning the anion binding properties of calixpyrroles by means of p-nitrophenyl substituents at their meso-positions. *Tetrahedron*, 63: 10003-10007.

- Shao J., Qiao Y. H., Lin H. ve Lin H. K., 2008. A turn-on fluorescent anion receptor based on N,N'-di- β -naphthyl-1,10-phenanthroline-2,9-diamide. *Journal of Luminescence*, 128: 1985-1988.
- Chen Q. Y. ve Chen C. F., 2004. A new fluorescent as well as chromogenic chemosensor for anions based on an anthracene carbamate derivative. *Tetrahedron Letters*, 45: 6493-6496.
- Lee D. H., Ho Y. L. ve Hong J. I., 2002. Anion sensor based on the indoaniline– thiourea system. *Tetrahedron Letters*, 43: 7273-7276.
- Kondo S. ve Sato M., 2006. UV–vis and fluorescence spectroscopic detection of anions by the conformational restriction of 2,2'-binaphthalene derivatives bearing thiourea groups through a methylene spacer. *Tetrahedron*, 62: 4844-4850.
- Li Z., Liu Z., Liao Q., Wei Z., Long L. ve Jiang Y., 2008. N,N'-Bis(benzamido)thioureas as anion receptors. *C. R. Chimie*, 11: 67-72.
- Aydın F., Ünver H., Aykaç D. ve Iskeleli N., 2010. Spectroscopic Studies and Structure of 4-(3-Benzoylthioureido)benzoic Acid. *J Chem Crystallogr*, 40:1082-1086.
- Zhang Y., Qin J., Lin Q. ve Wei T., 2006. Convenient synthesis and anion recognition properties of N-fluorobenzoyl-N'-phenylthioureas in water-containing media. *Journal of Fluorine Chemistry*, 127: 1222-1227.
- Jose D. A., Kumar D. K., Kar P., Verma S., Ghosh A., Ganguly B., Ghosh H. N. ve Das A., 2007. Role of positional isomers on receptor–anion binding and evidence for resonance energy transfer. *Tetrahedron*, 63: 12007-12014.
- Costero A. M., Gavin P., Rodriguez G. M. ve Gil S., 2006. N-Biphenyl thioureas as carboxylate receptors. Effect of the ligand substituents on the geometry of the complexes. *Tetrahedron*, 62: 8571-8577.
- Amendola V., Boiocchi M., Fabbrizzi L., ve Mosca L., 2008. Metal-Controlled Anion-Binding Tendencies of the Thiourea Unit of Thiosemicarbazones. *Chem. Eur. J.* 14: 9683-9696.
- Douglas B. I. ve Daws F. B., 1934. Some Derivatives of Benzoyl and Furoyl Isothiocyanates and their Use in Synthesizing Heterocyclic Compounds. *Contribution from the chemistry laboratoroyf the University of Gnsas.*, 719p.
- Ugur, D.; Arslan, H.; Kulcu, N., 2006. Synthesis, characterization and thermal behavior of 1,1-dialkyl-3-(4-(3,3-dialkylthioureidocarbonyl)benzoyl)thiourea and its Cu(II), Ni(II), and Co(II) complexes. *Russ. J. Coord. Chem.*, 32: 669-675.

- Shao J., Lin H. ve Lin H. K., 2008 A simple and efficient colorimetric anion sensor based on a thiourea group in DMSO and DMSO–water and its real-life application. *Talanta*, 75: 1015-1020.
- Beer P. D. ve Gale P. A., 2001. Anion Recognition and Sensing: The State of the Art and Future Perspectives. *Angew. Chem. Int. Ed*, 40: 486 -516.
- Gale P. A. ve Quesada R., 2006. Anion coordination and anion-templated assembly: Highlights from 2002 to 2004. *Coordination Chemistry Reviews*, 250: 3219-3244.
- Starnes S. D., Arungundram S. ve Saunders C. H., 2002. Anion sensors based on β,β' -disubstituted porphyrin derivatives. *Tetrahedron Letters*, 43: 7785-7788.
- Shang X. F., 2009. The anion recognition properties of Schiff base or its reductive system based on 2,2'-bipyridine derivatives *Spectrochimica Acta Part A*, 72: 1117-1121.
- Anzenbacher P., Jr., Jursikova K., Aldakov D., Marquez M. ve Pohl R., 2004. Materials chemistry approach to anion-sensor design. *Tetrahedron*, 60: 11163-11168.
- Bourson J., Pouget J. ve Valeur B., 1993. Ion-Responsive Fluorescent Compounds. 4. Effect of Cation Binding on the Photophysical Properties of a Coumarin Linked to Monoaza- and Diaza-Crown Ethers. *J. Phys. Chem.*, 97: 4552-4557.
- Snowden T. S. ve Anslyn E. V., 1999. Anion recognition: synthetic receptors for anions and their application in sensors. *Current Opinion in Chemical Biology*, 3: 740-746.
- Linn M. M., Poncio D. C. ve Machado V. G., 2007. An anionic chromogenic sensor based on the competition between the anion and a merocyanine solvatochromic dye for calix[4]pyrrole as a receptor site. *Tetrahedron Letters*, 48: 4547-4551.
- Demirelli H., 2001. Kararlılık Sabitlerinin Tayini ve Hesaplama Yöntemleri. *G.Ü. Gazi Eğitim Fakültesi Dergisi* Cilt 21, Sayı 1: 121-138.
- Bonizzoni M., Fabbrizzi L., Taglietti A. ve Tiengo F., 2006. (Benzylideneamino)thioureas-Chromogenic Interactions with Anions and N–H Deprotonation. *Eur. J. Org. Chem* 3567-3574.
- Sun Y., Wang G. ve Guo W., 2009. Colorimetric detection of cyanide with N-nitrophenyl benzamide derivatives. *Tetrahedron*, 65: 3480-3485.
- Niu H. T., Jiang X., He J. ve Cheng J.P., 2008. A highly selective and synthetically facile aqueous-phase cyanide probe. *Tetrahedron Letters* 49: 6521–6524.

- Lu Q.S., Dong L., Zhang J., Li J., Jiang L., Huang Y., Qin S., Hu C. W., ve Yu X. Q., 2009. Imidazolium-Functionalized BINOL as a Multifunctional Receptor for Chromogenic and Chiral Anion Recognition. *Org. Lett.*, 11: 669-672.
- Aykaç D., 2009. Yeni 3,3'-Dibenzoil-1,1'-(alkil/aril)ditiyoörelerin Sentezi ve Yapılarının Spektroskopik Yöntemlerle Aydınlatılması (Yüksek Lisans Tezi). Çanakkale Onsekiz Mart Üniversitesi, Çanakkale, Türkiye.

EKLER

Ekin Adı

Ek-1. Bileşik **A**'nın Spektrumları

Ek-1.1. Bileşik **A**'nın FT-IR Spektrumu

Ek-1.2. Bileşik **A**'nın ^1H -NMR Spektrumu

Ek-1.3. Bileşik **A**'nın ^{13}C -NMR Spektrumu

Ek-1.4. Bileşik **A**'nın DMSO Çözeltisindeki Çeşitli Anyonlarla Etkileşiminin

UV-vis Soğurum Spektrumu

Ek-1.5. Bileşik **A** ve Tetrabutilamonyum Florürün DMSO çözeltisindeki

Etkileşiminin UV-vis Soğurum Spektrumu

Ek-1.6. Bileşik **A**'nın Çeşitli Anyon Etkileşiminin Fotoğrafi

Ek-2. Bileşik **B**'nin Spektrumları

Ek-2.1. Bileşik **B**'nin FT-IR Spektrumu

Ek-2.2. Bileşik **B**'nin ^1H -NMR Spektrumu

Ek-2.3. Bileşik **B**'nin ^{13}C -NMR Spektrumu

Ek-2.4. Bileşik **B**'nin Kütle Spektrumu (MS)

Ek-2.5. Bileşik **B**'nin DMSO Çözeltisindeki Çeşitli Anyonlarla Etkileşiminin

UV-vis Soğurum Spektrumu

Ek-2.6. Bileşik **B** ve Tetrabutilamonyum Florürün DMSO çözeltisindeki

Etkileşiminin UV-vis Soğurum Spektrumu

Ek-2.7. Bileşik **B**'nin Çeşitli Anyon Etkileşiminin Fotoğrafi

Ek-3. Bileşik **C**'nin Spektrumları

Ek-3.1. Bileşik **C**'nin FT-IR Spektrumu

Ek-3.2. Bileşik **C**'nin ^1H -NMR Spektrumu

Ek-3.3. Bileşik **C**'nin ^{13}C -NMR Spektrumu

Ek-3.4. Bileşik **C**'nin DMSO Çözeltisindeki Çeşitli Anyonlarla Etkileşiminin

UV-vis Soğurum Spektrumu

Ek-3.5. Bileşik **C** ve Tetrabütülamonyum Florürün DMSO çözeltisindeki

Etkileşiminin UV-vis Soğurum Spektrumu

Ek-3.6. Bileşik **C**'nin Çeşitli Anyon Etkileşiminin Fotoğrafi

Ek-4. Bileşik **D**'nin Spektrumları

Ek-4.1. Bileşik **D**'nin FT-IR Spektrumu

Ek-4.2. Bileşik **D**'nin ^1H -NMR Spektrumu

Ek-4.3. Bileşik **D**'nin ^{13}C -NMR Spektrumu

Ek-4.4. Bileşik **D**'nin DMSO Çözeltisindeki Çeşitli Anyonlarla Etkileşiminin

UV-vis Soğurum Spektrumu

Ek-4.5. Bileşik **D** ve Tetrabütülamonyum Florürün DMSO çözeltisindeki

Etkileşiminin UV-vis Soğurum Spektrumu

Ek-4.6. Bileşik **D**'nin Çeşitli Anyon Etkileşiminin Fotoğrafi

Ek-5. Bileşik **E**'nin Spektrumları

Ek-5.1. Bileşik **E**'nin FT-IR Spektrumu

Ek-5.2. Bileşik **E**'nin ^1H -NMR Spektrumu

Ek-5.3. Bileşik **E**'nin ^{13}C -NMR Spektrumu

Ek-5.4. Bileşik **E**'nin Kütle Spektrumu (MS)

Ek-5.5. Bileşik **E**'nin UV-vis Soğurum Spektrumu

Ek-6. Bileşik **F**'nin Spektrumları

Ek-6.1. Bileşik **F**'nin FT-IR Spektrumu

Ek-6.2. Bileşik **F**'nin ^1H -NMR Spektrumu

Ek-6.3. Bileşik **F**'nin ^{13}C -NMR Spektrumu

Ek-6.4. Bileşik **F**'nin Kütlev Spektrumu (MS)

Ek-6.5. Bileşik **F**'nin UV-vis Soğurum Spektrumu

Ek-7. Bileşik **G**'nin Spektrumları

Ek-7.1. Bileşik **G**'nin FT-IR Spektrumu

Ek-7.2. Bileşik **G**'nin ^1H -NMR Spektrumu

Ek-7.3. Bileşik **G**'nin ^{13}C -NMR Spektrumu

Ek-7.4. Bileşik **G**'nin UV-vis Soğurum Spektrumu

Ek-8. Bileşik **H**'nin Spektrumları

Ek-8.1. Bileşik **H**'nin FT-IR Spektrumu

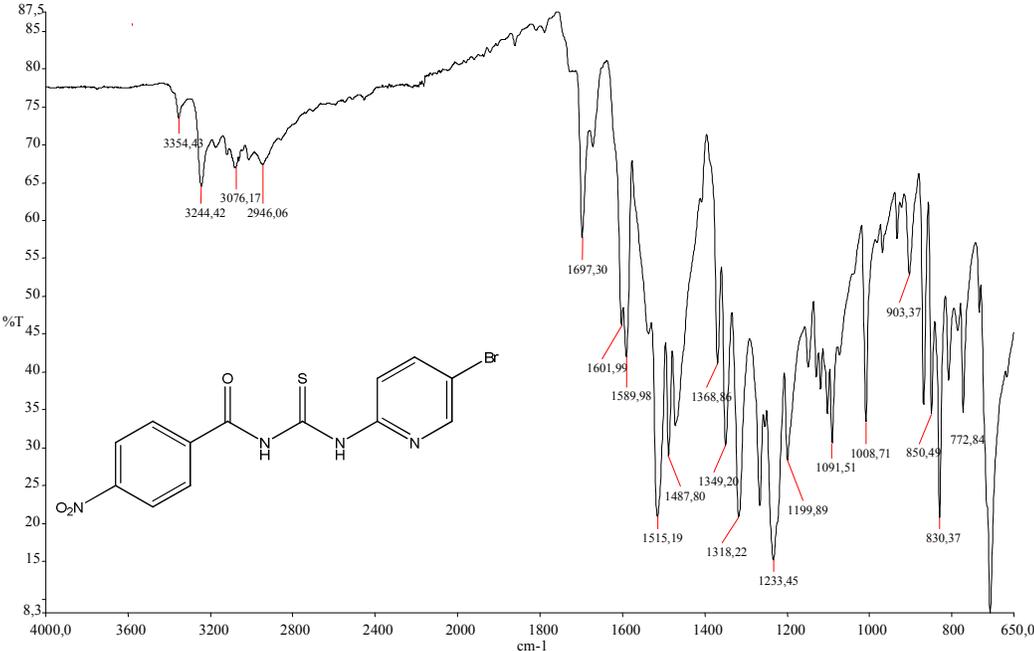
Ek-8.2. Bileşik **H**'nin ^1H -NMR Spektrumu

Ek-8.3. Bileşik **H**'nin ^{13}C -NMR Spektrumu

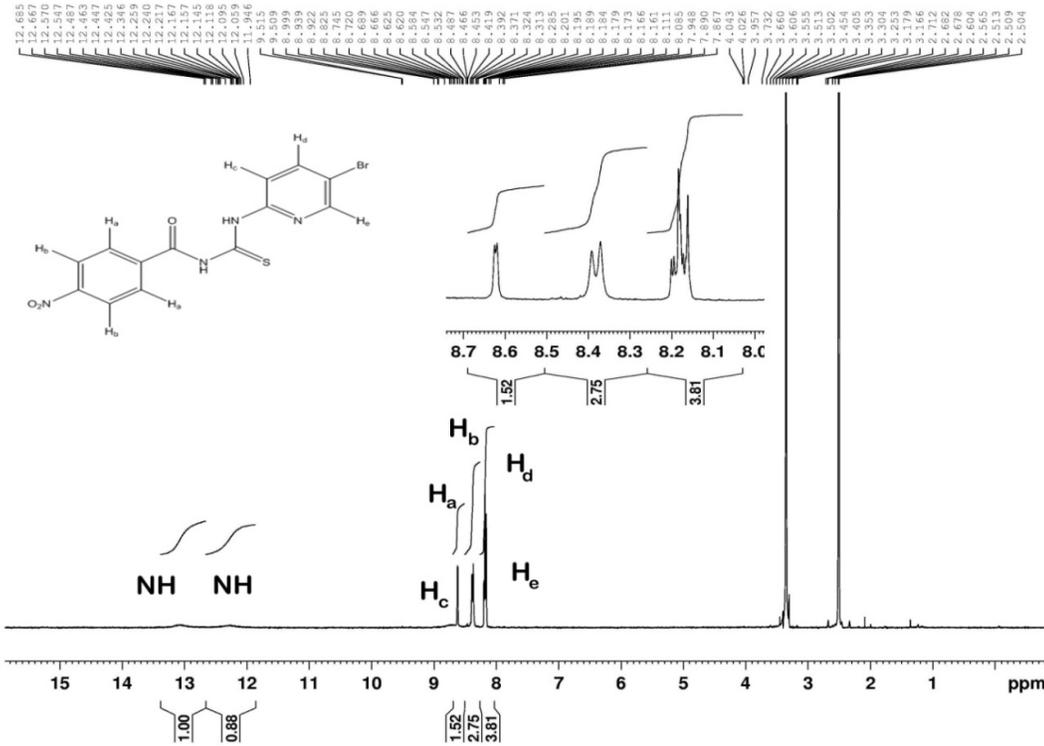
Ek-8.4. Bileşik **H**'nin UV-vis Soğurum Spektrumu

Ek-1. Bileşik A'nın Spektrumları

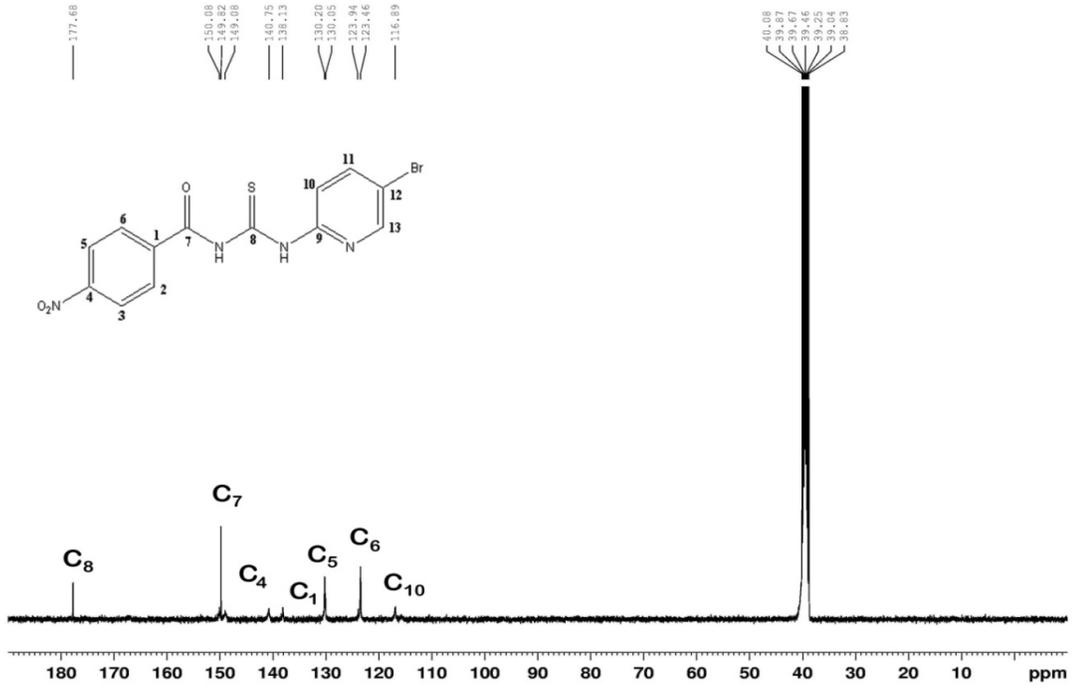
Ek-1.1. Bileşik A'nın FT-IR Spektrumu



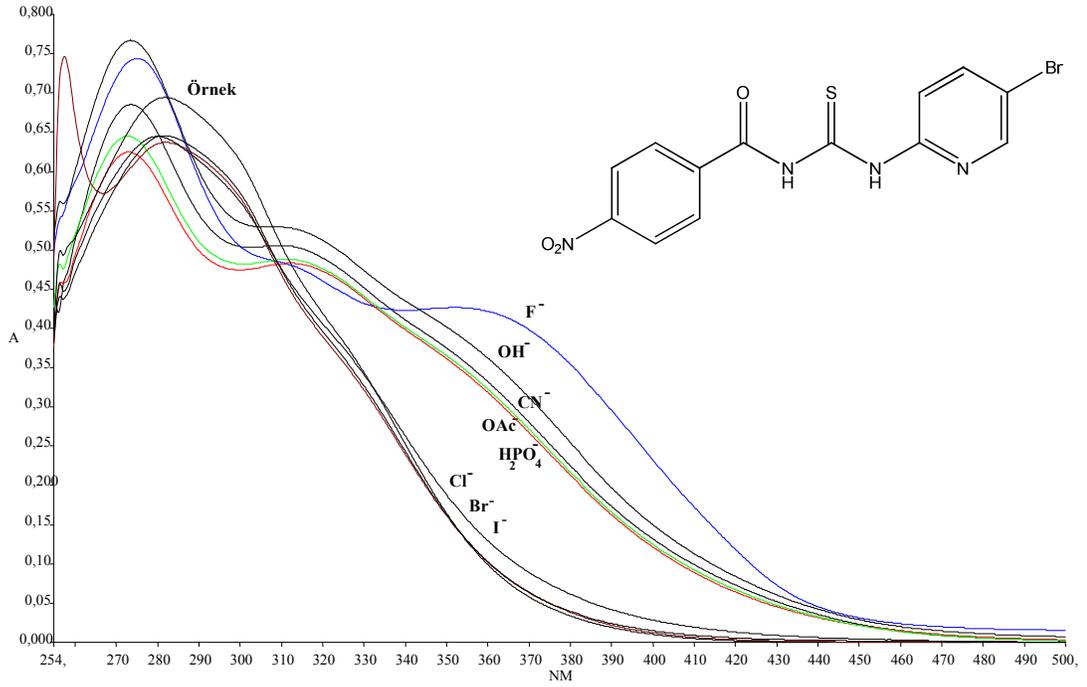
Ek-1.2. Bileşik A'nın ¹H-NMR Spektrumu



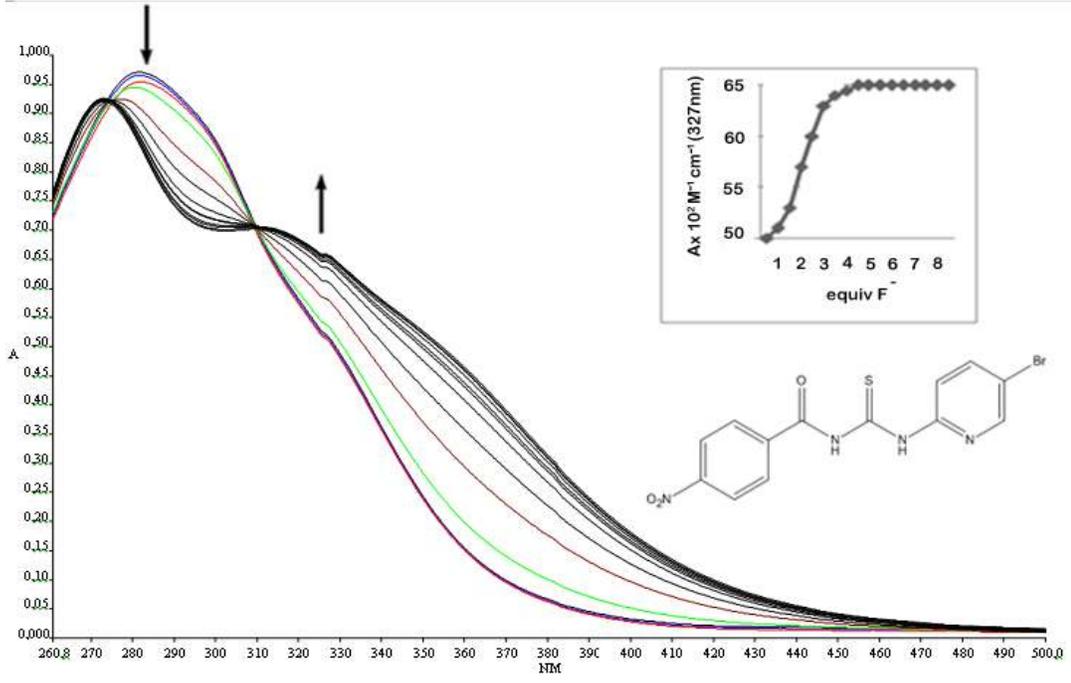
Ek-1.3. Bileşik A'nın ^{13}C -NMR Spektrumu



Ek-1.4. Bileşik A'nın DMSO Çözeltisindeki Çeşitli Anyonlarla Etkileşiminin UV-vis Soğurum Spektrumu



Ek-1.5. Bileşik A ve Tetrabutilamonyum Florürün DMSO çözeltisindeki Etkileşiminin UV-vis Soğurum Spektrumu

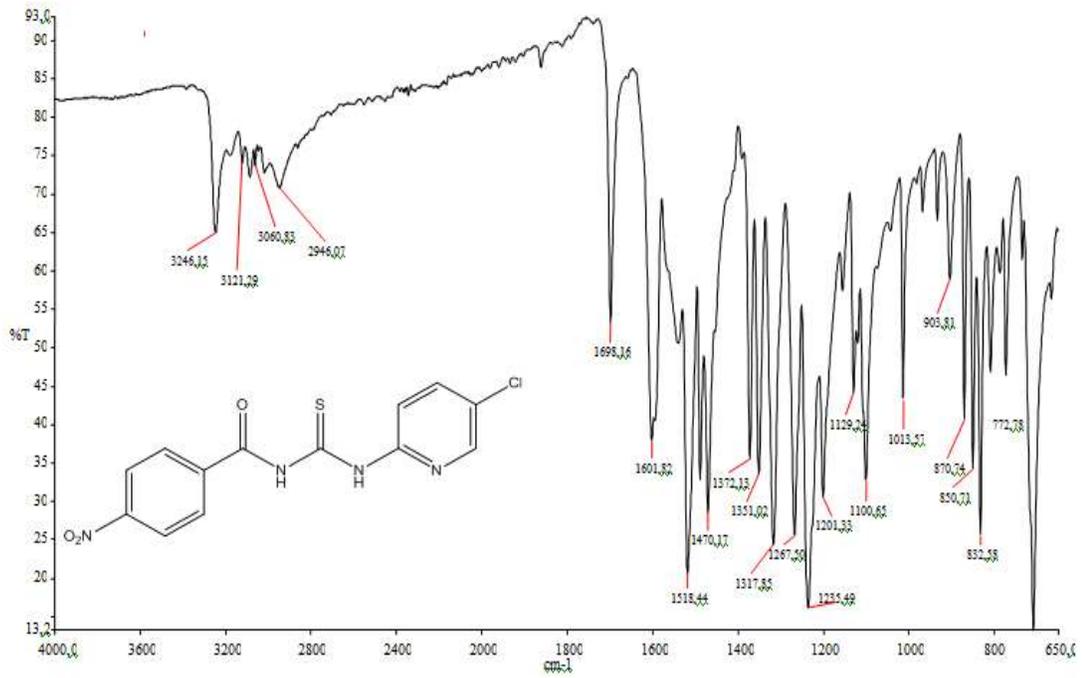


Ek-1.6. Bileşik A'nın Çeşitli Anyonlarla Etkileşiminin Fotoğrafı

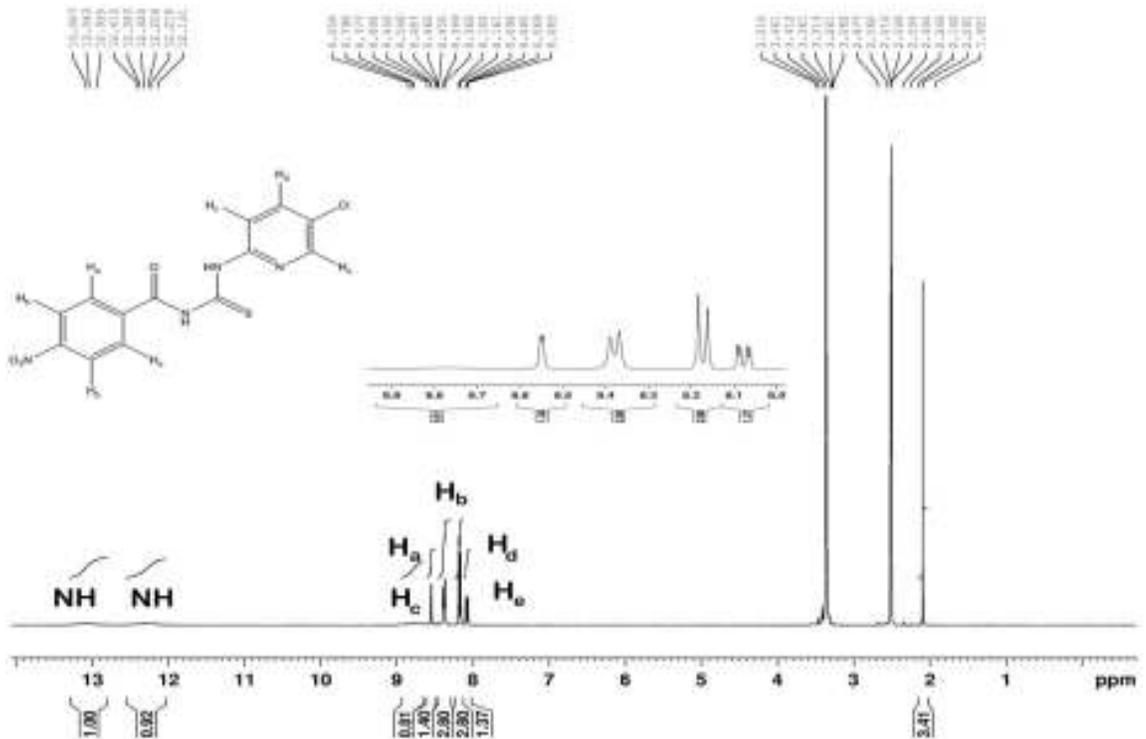


Ek-2. Bileşik B' nin Spektrumları

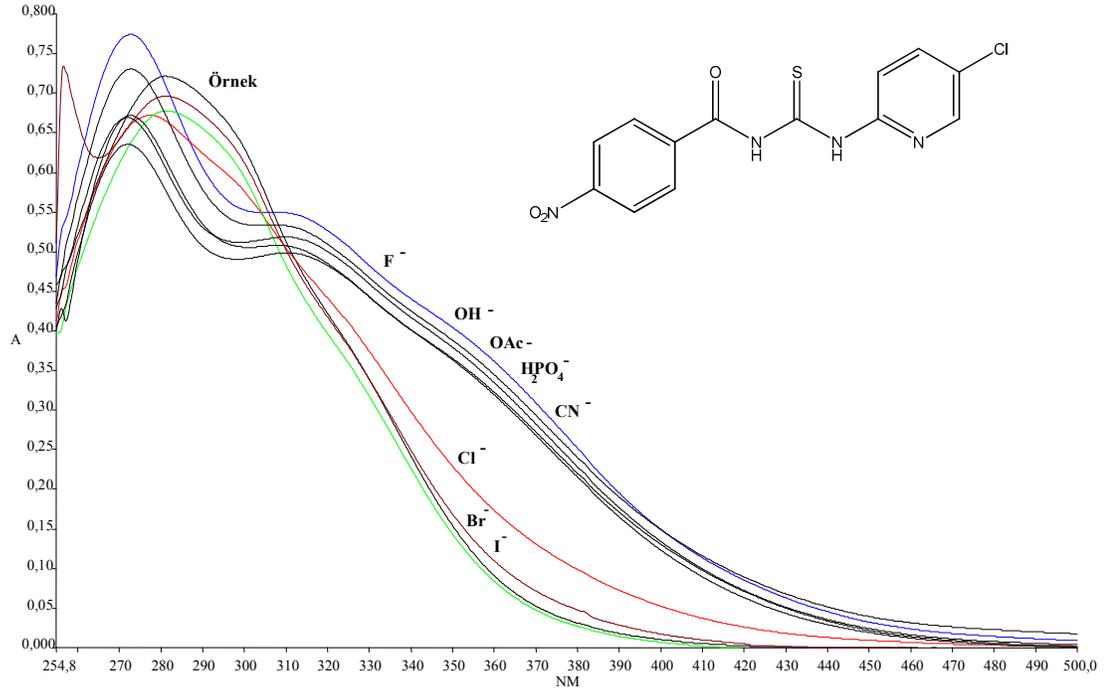
Ek-2.1. Bileşik B'nin FT-IR Spektrumu



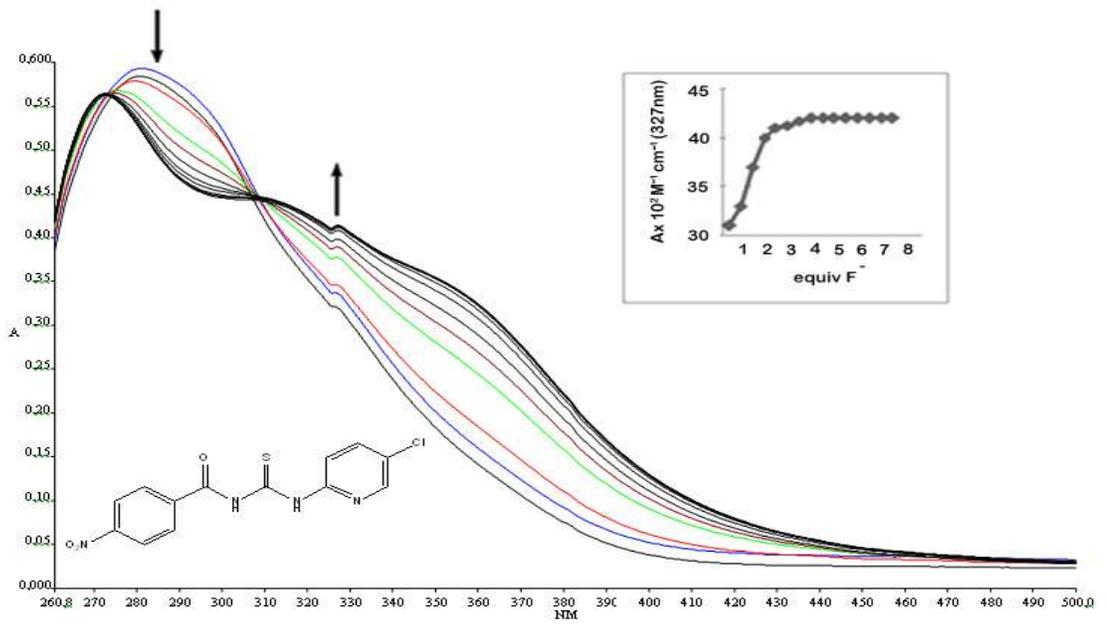
Ek-2.2. Bileşik B'nin ¹H-NMR Spektrumu



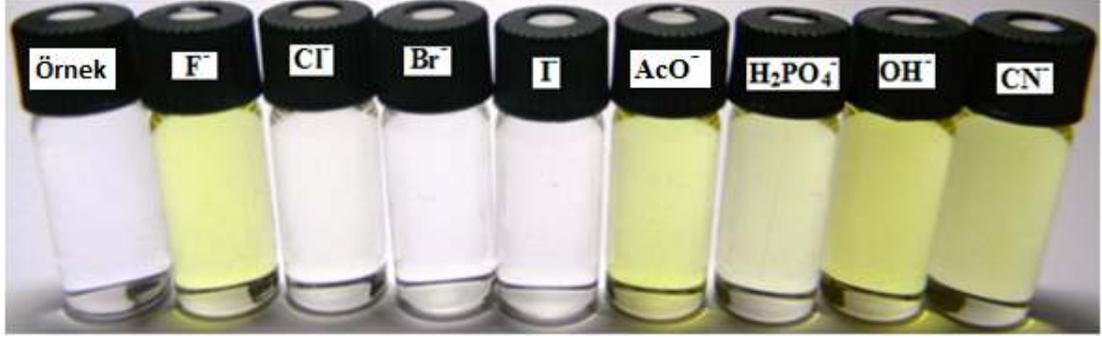
Ek-2.5. Bileşik B'nin DMSO Çözeltisindeki Çeşitli Anyonlarla Etkileşiminin UV-vis Soğurum Spektrumu



Ek-2.6. Bileşik B ve Tetrabutylamonyum Florürün DMSO çözeltisindeki Etkileşiminin UV-vis Soğurum Spektrumu

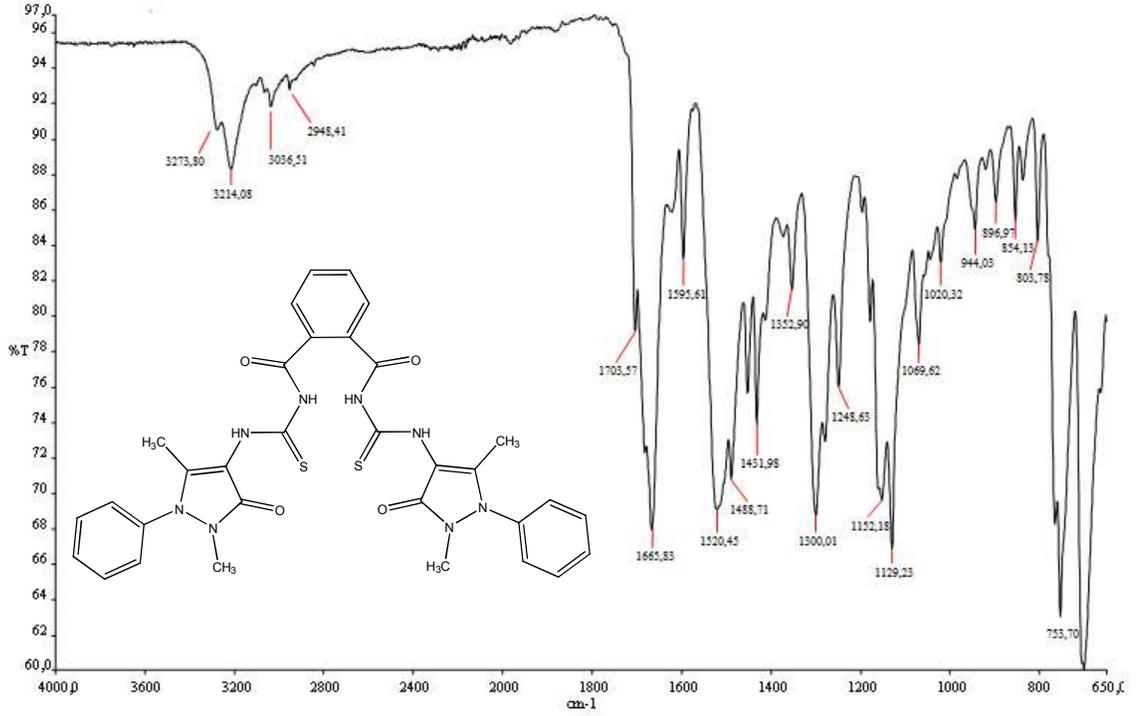


Ek-2.7. Bileşik B'nin Çeşitli Anyonlarla Etkileşiminin Fotoğrafi

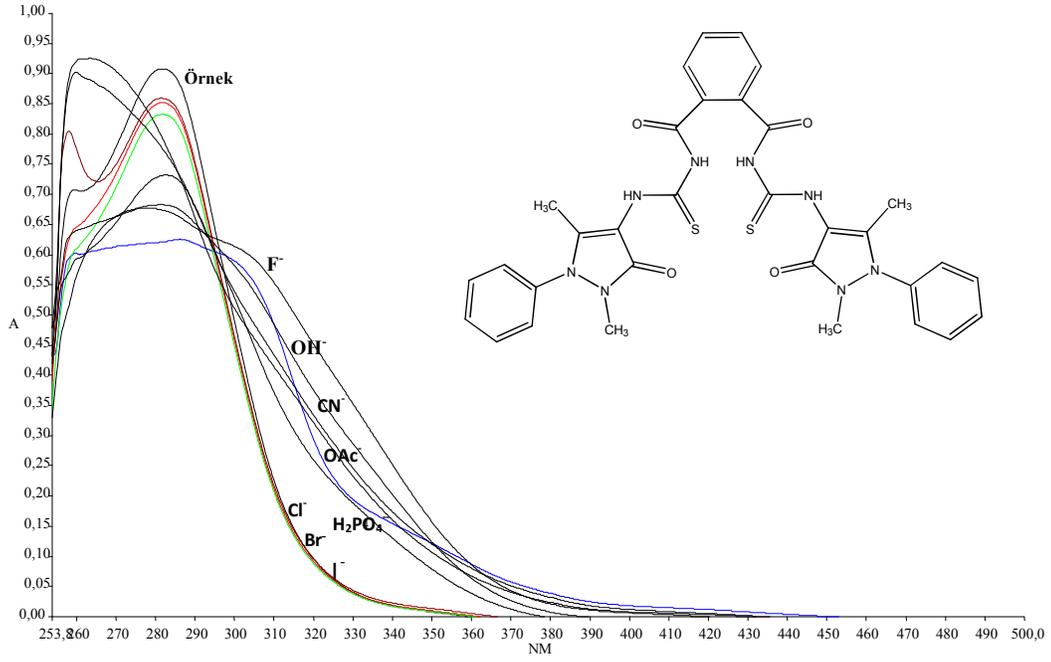


Ek-3. Bileşik C'nin Spektrumları

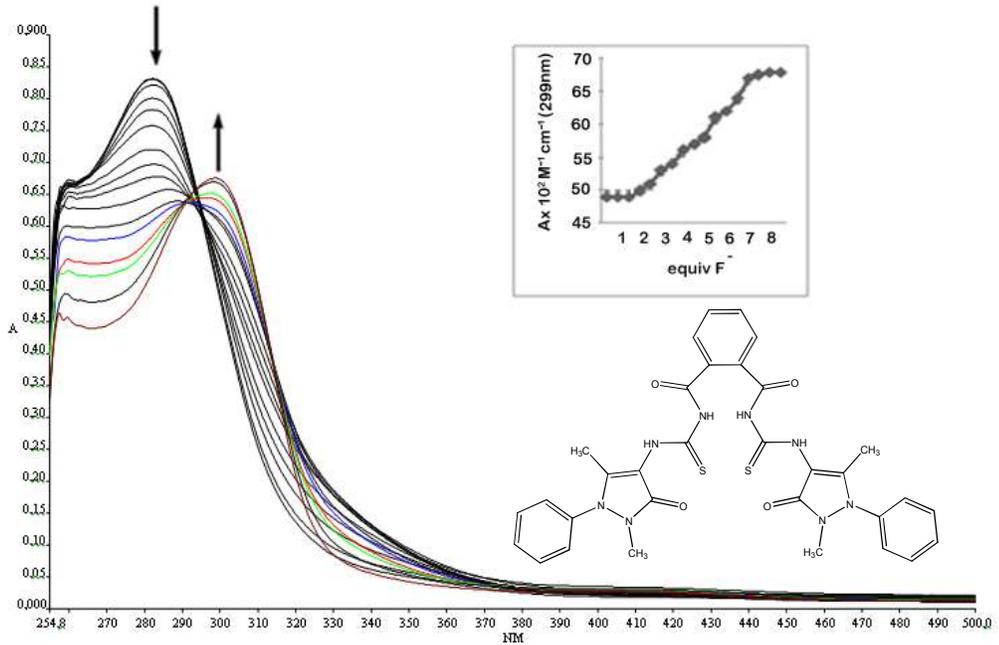
Ek-3.1. Bileşik C'nin FT-IR Spektrumu



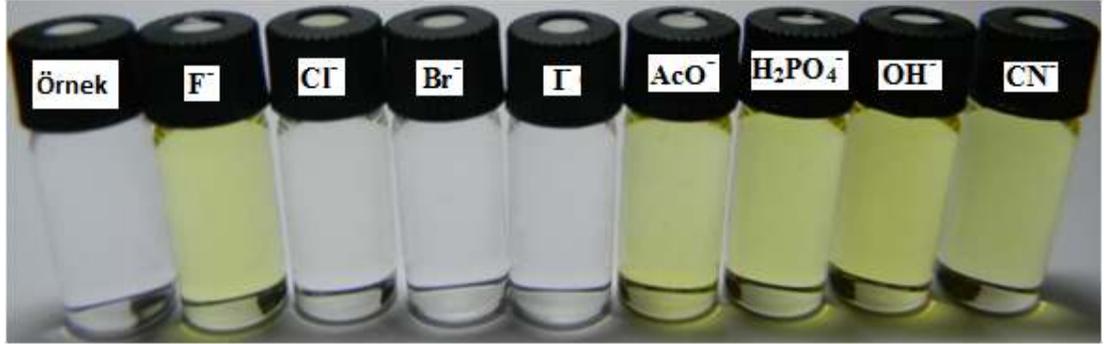
Ek-3.4. Bileşik C'nin DMSO Çözeltisindeki Çeşitli Anyonlarla Etkileşiminin UV-vis Soğurum Spektrumu



Ek-3.5. Bileşik C ve Tetrabutilamonyum Florürün DMSO çözeltisindeki Etkileşiminin UV-vis Soğurum Spektrumu

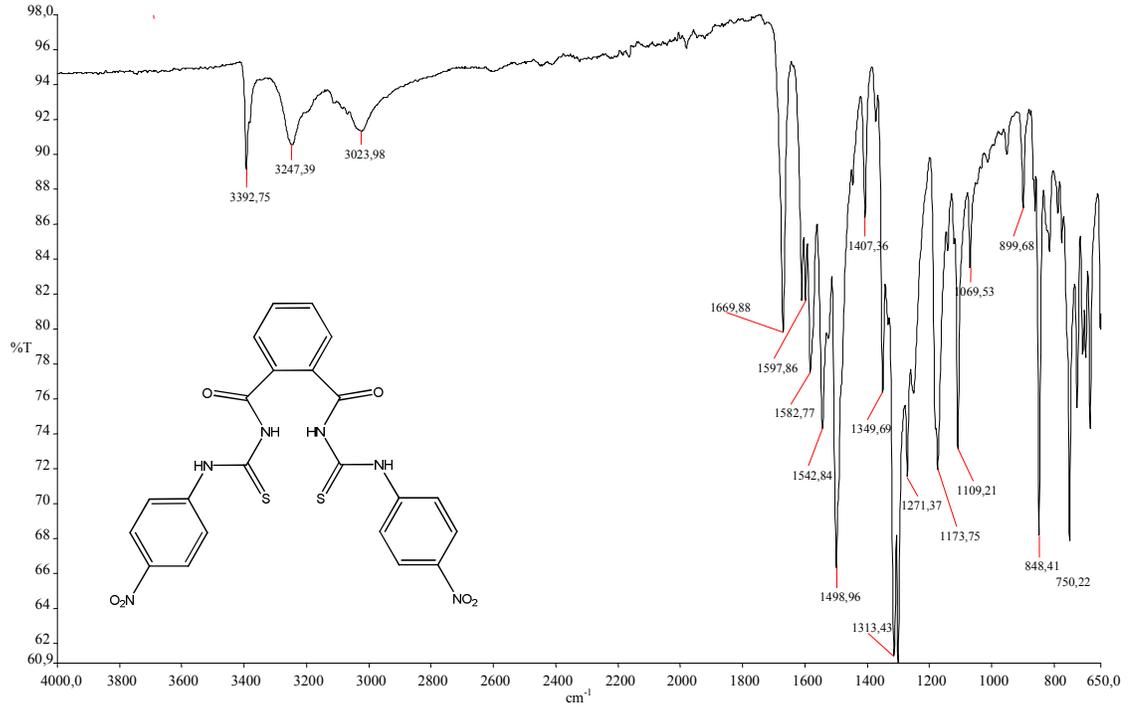


Ek-3.6. Bileşik C'nin Çeşitli Anyonlarla Etkileşiminin Fotoğrafı

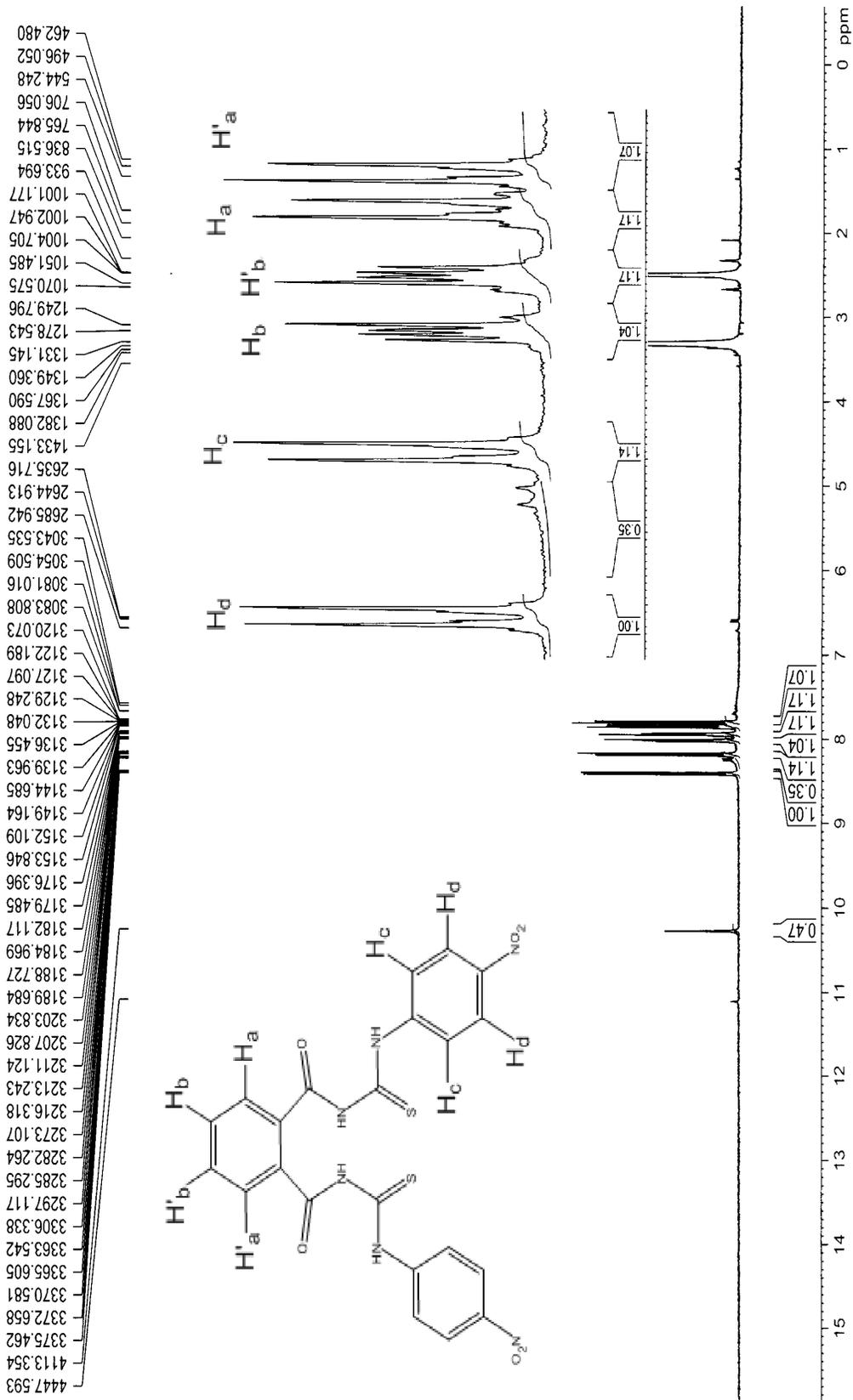


Ek-4. Bileşik D'nin Spektrumları

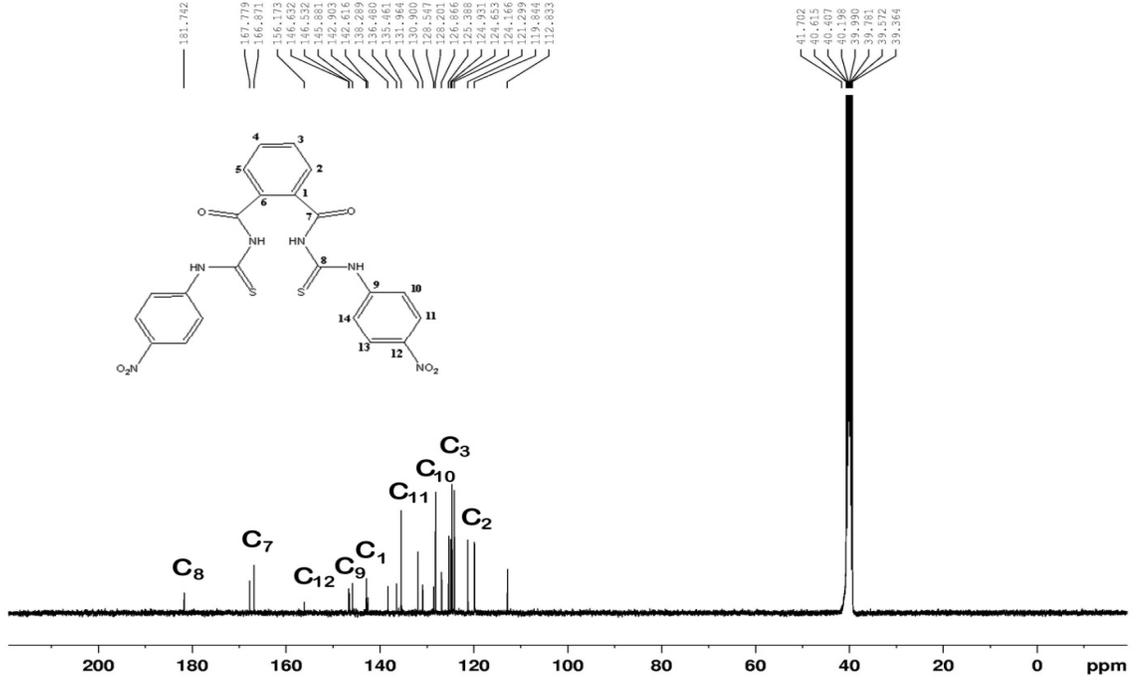
Ek-4.1. Bileşik D'nin FT-IR Spektrumu



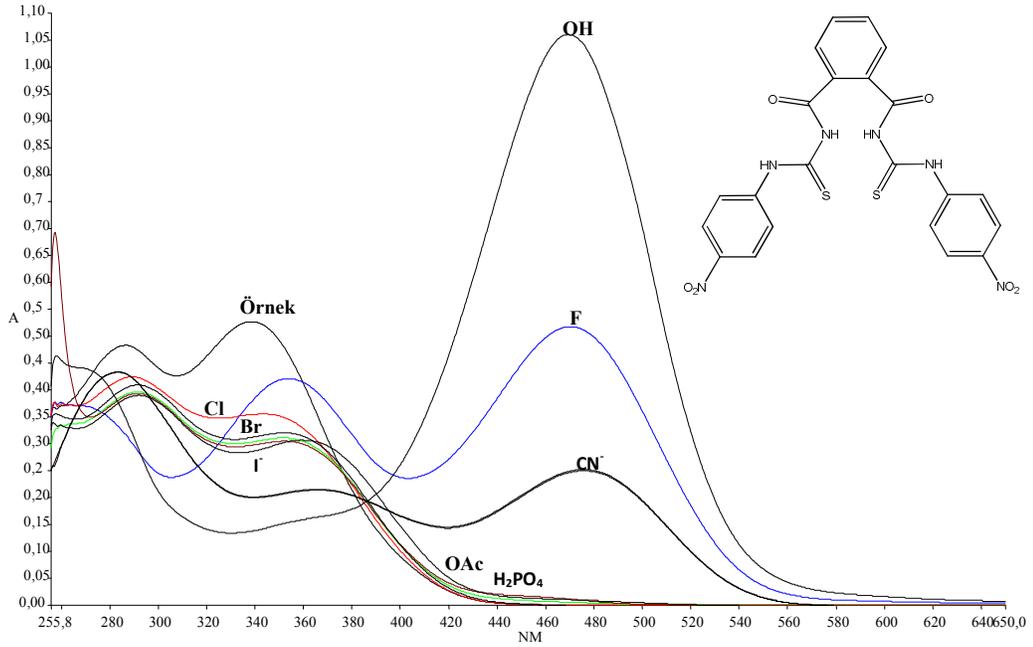
Ek-4.2. Bileşik D'nin ¹H-NMR Spektrumu



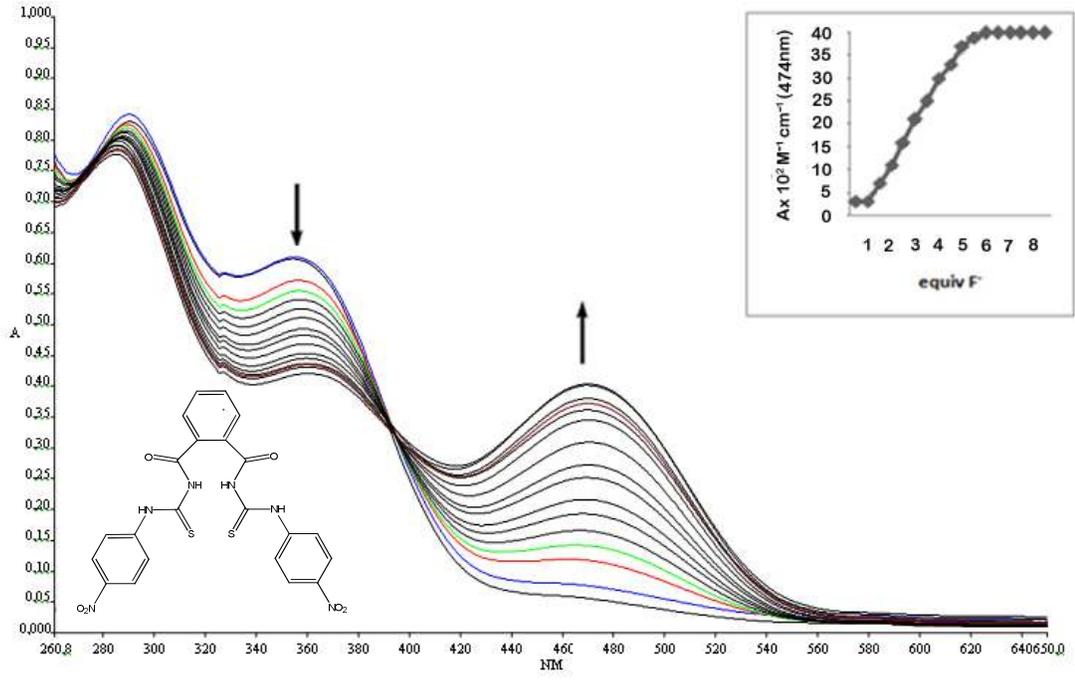
Ek-4.3. Bileşik D'nin ^{13}C -NMR Spektrumu



Ek-4.4. Bileşik D'nin DMSO Çözeltisindeki Çeşitli Anyonlarla Etkileşiminin UV-vis Soğurum Spektrumu



Ek-4.5. Bileşik D ve Tetrabutilamonyum Florürün DMSO çözeltisindeki Etkileşiminin UV-vis Soğurum Spektrumu

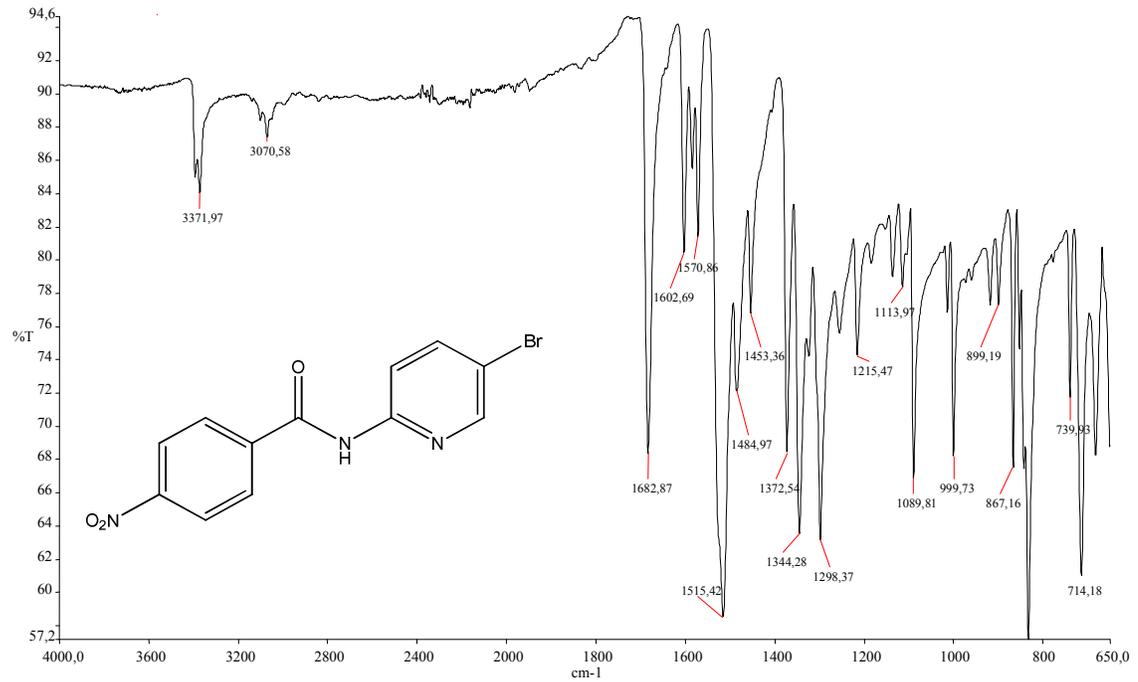


Ek-4.6. Bileşik D'nin Çeşitli Anyonlarla Etkileşiminin Fotoğrafı

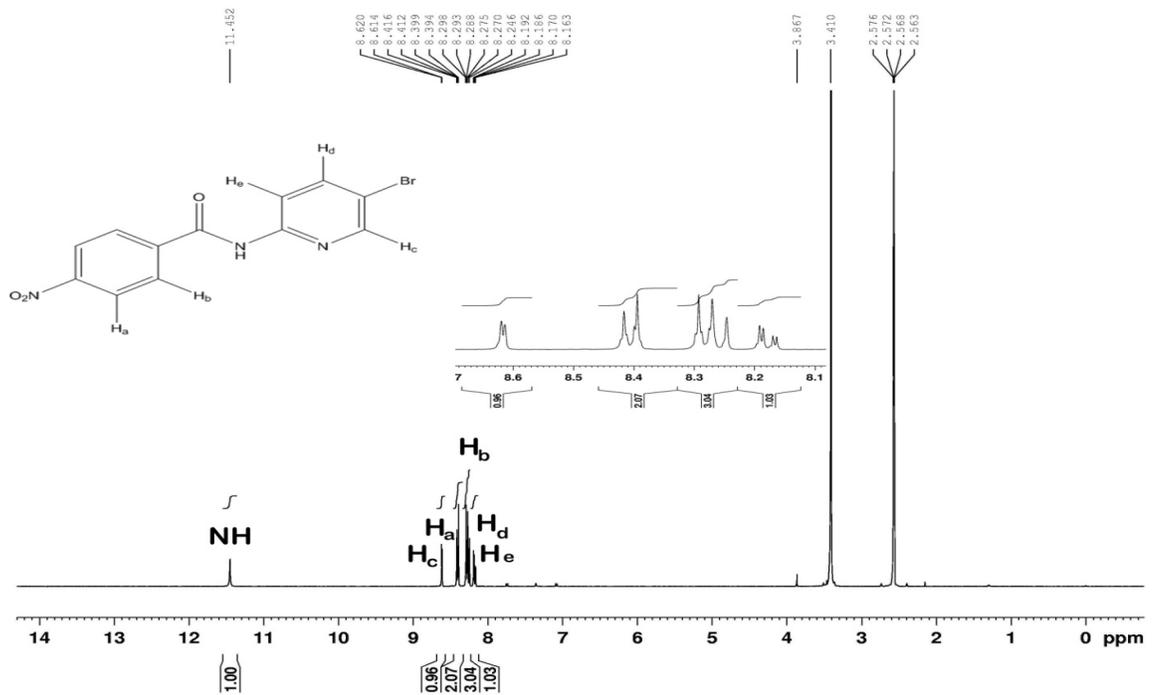


Ek-5. Bileşik E' nin Spektrumları

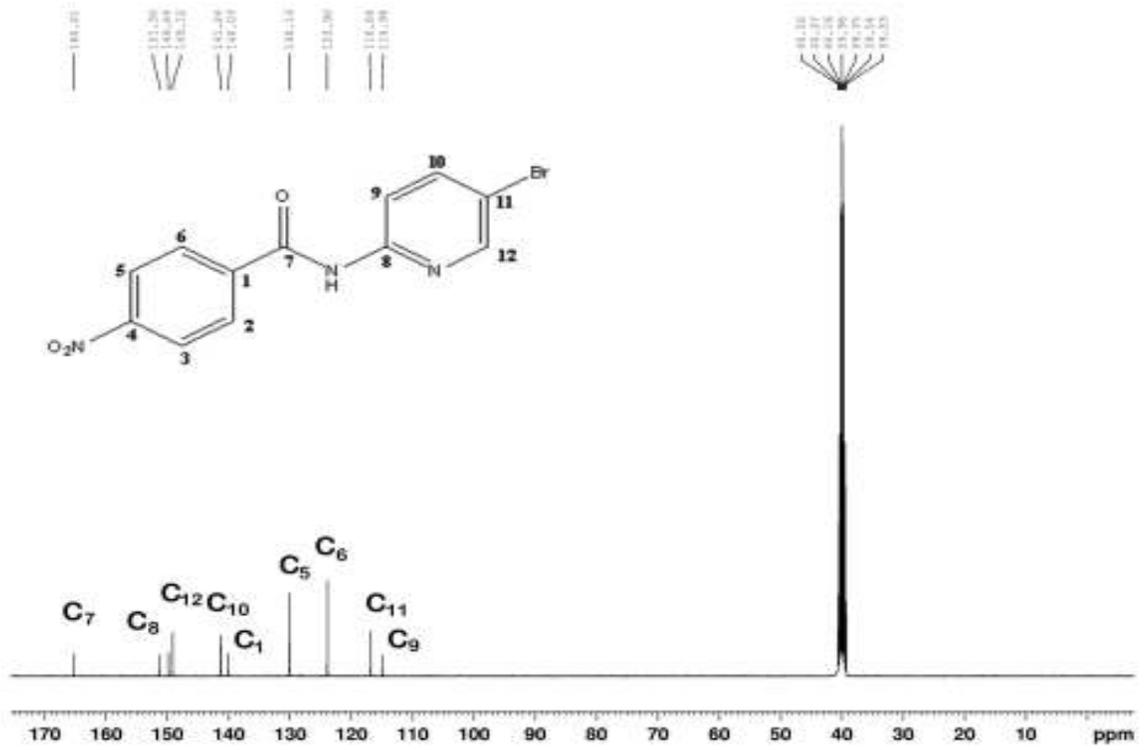
Ek-5.1. Bileşik E' nin FT-IR Spektrumu



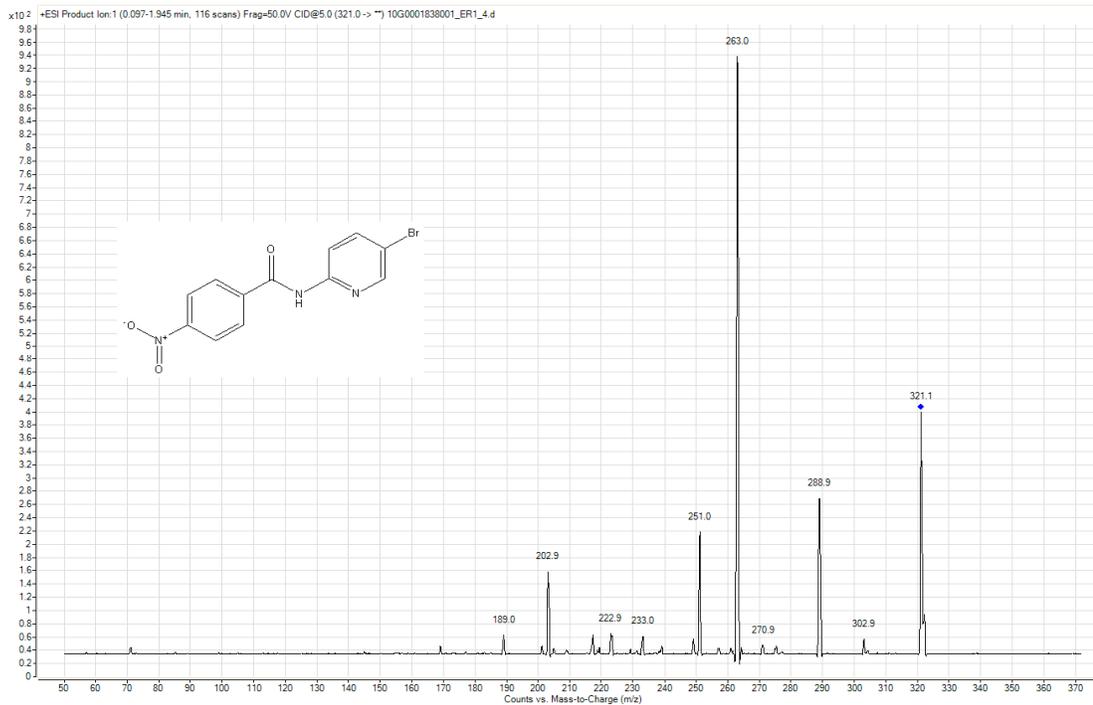
Ek-5.2. Bileşik E' nin ¹H-NMR Spektrumu



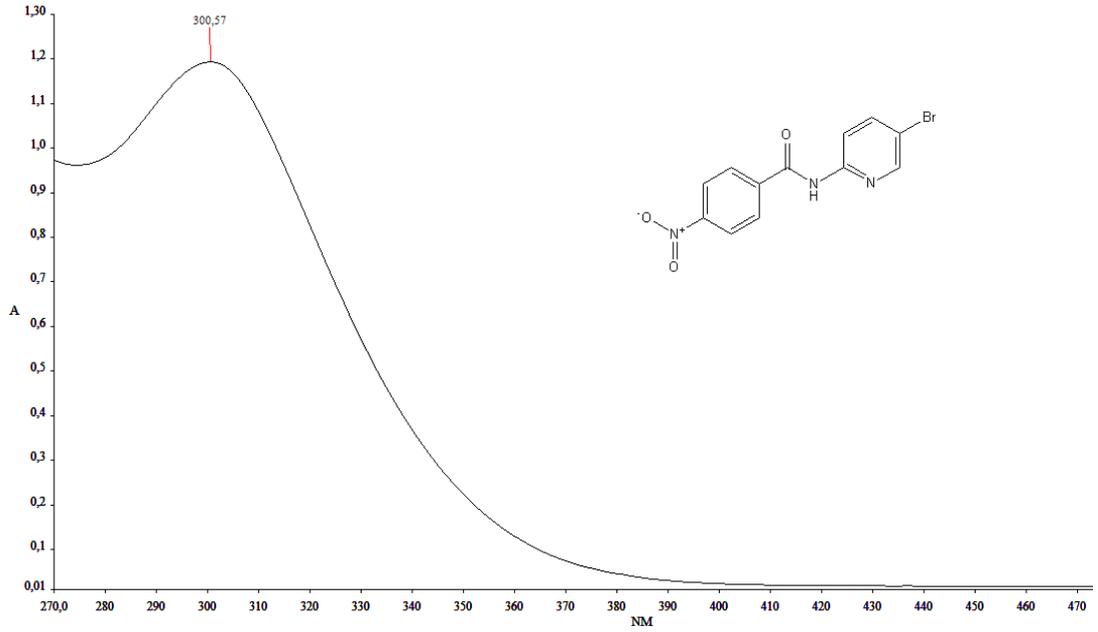
Ek-5.3. Bileşik E'nin ^{13}C -NMR Spektrumu



Ek-5.4. Bileşik E'nin Kütle Spektrumu (MS)

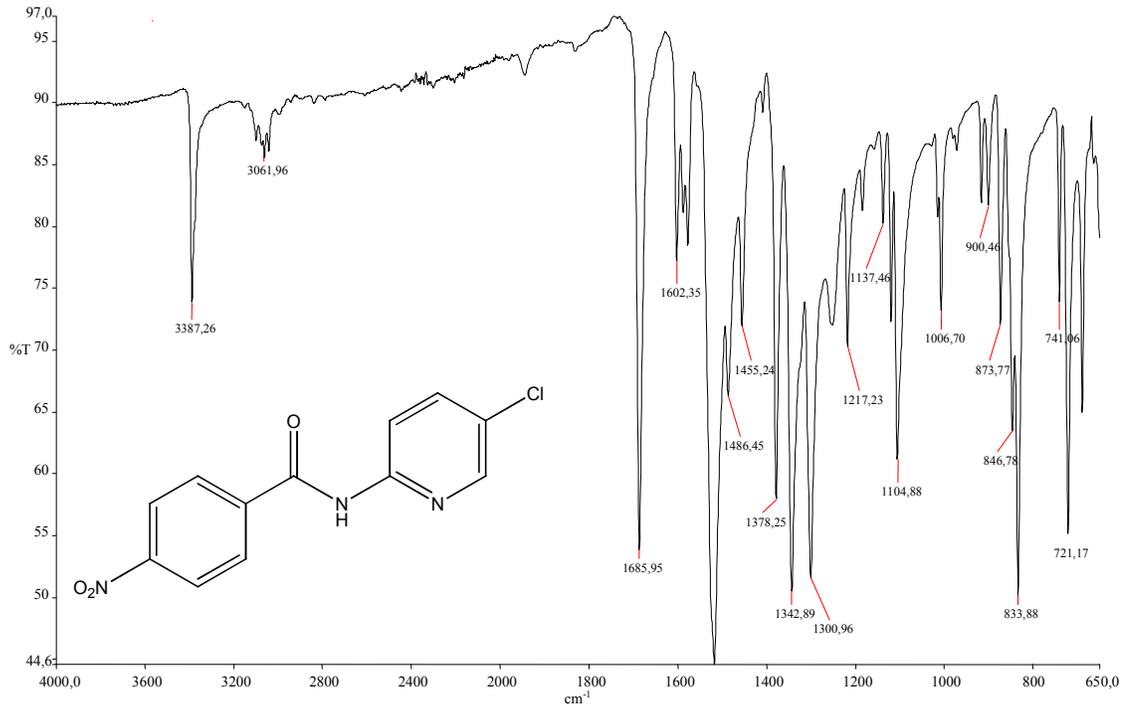


Ek-5.5. Bileşik E'nin UV-vis Soğurum Spektrumu

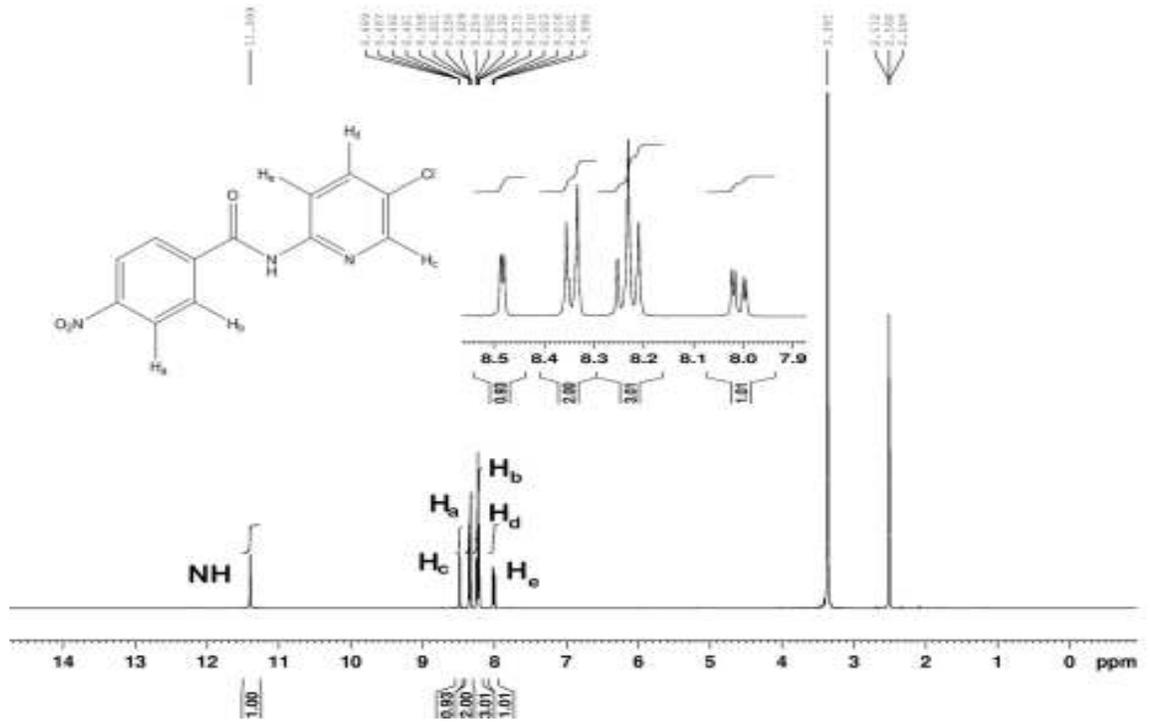


Ek-6. Bileşik F'nin Spektrumları

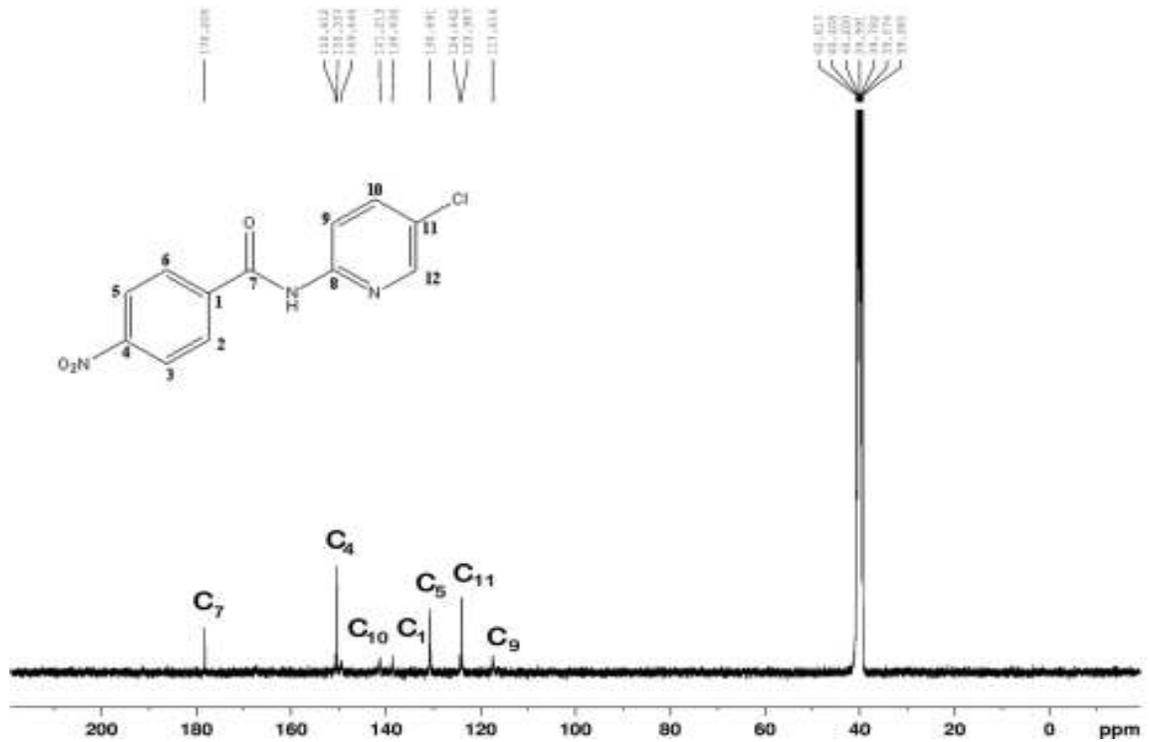
Ek-6.1. Bileşik F'nin FT-IR Spektrumu



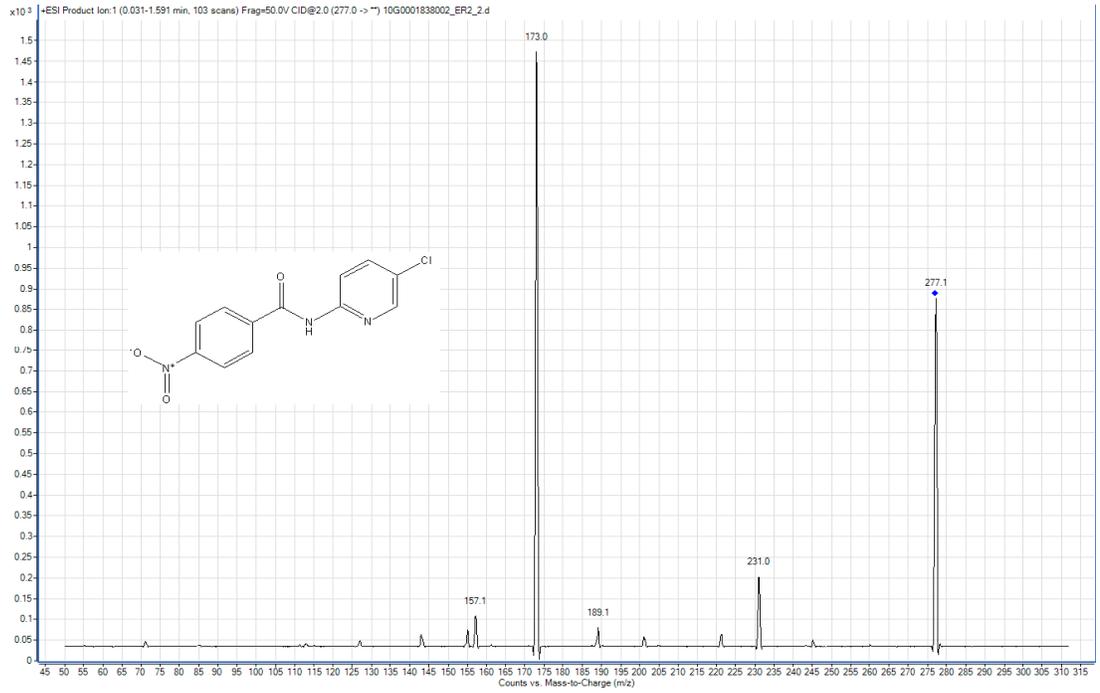
Ek-6.2. Bileşik F'nin ¹H-NMR Spektrumu



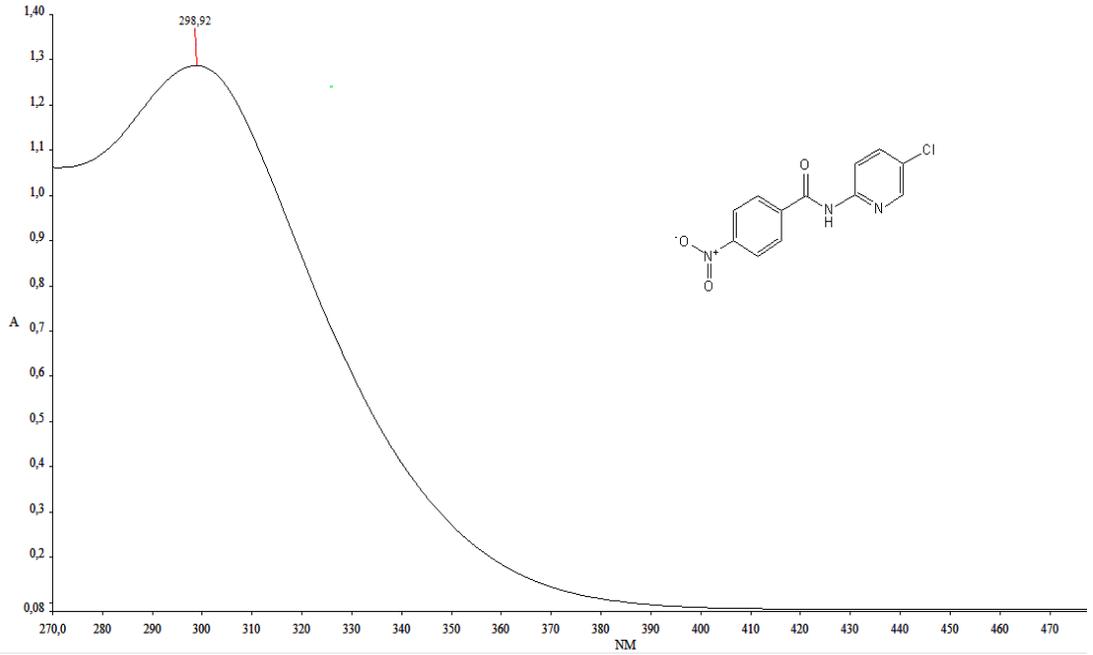
Ek-6.3. Bileşik F'nin ¹³C-NMR Spektrumu



Ek-6.4. Bileşik F'nin Kütle Spektrumu (MS)

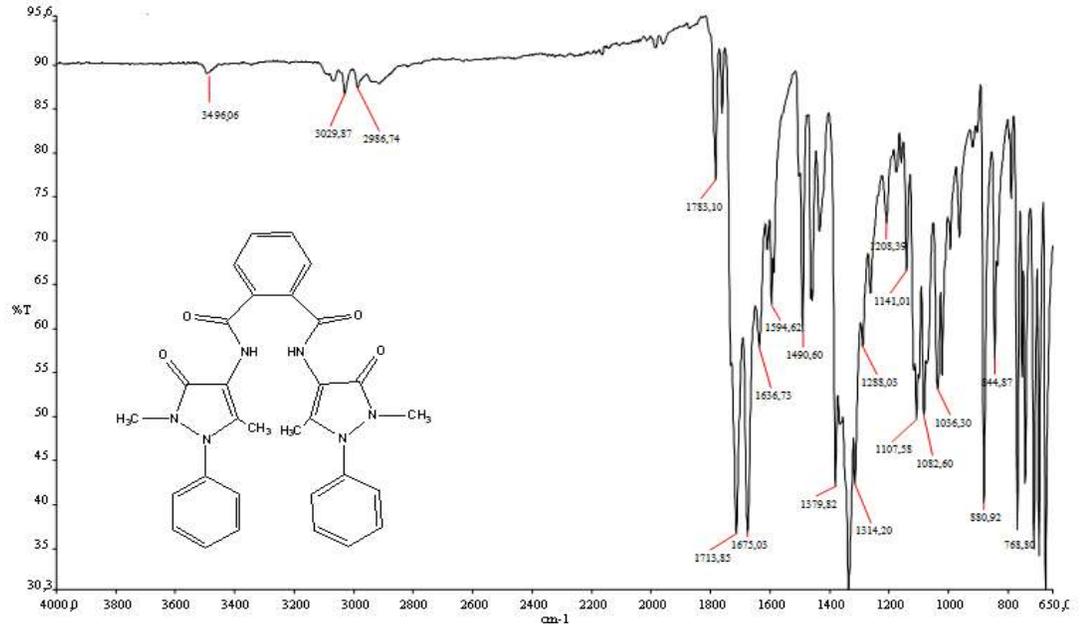


Ek-6.5. Bileşik F'nin UV-vis Soğurum Spektrumu

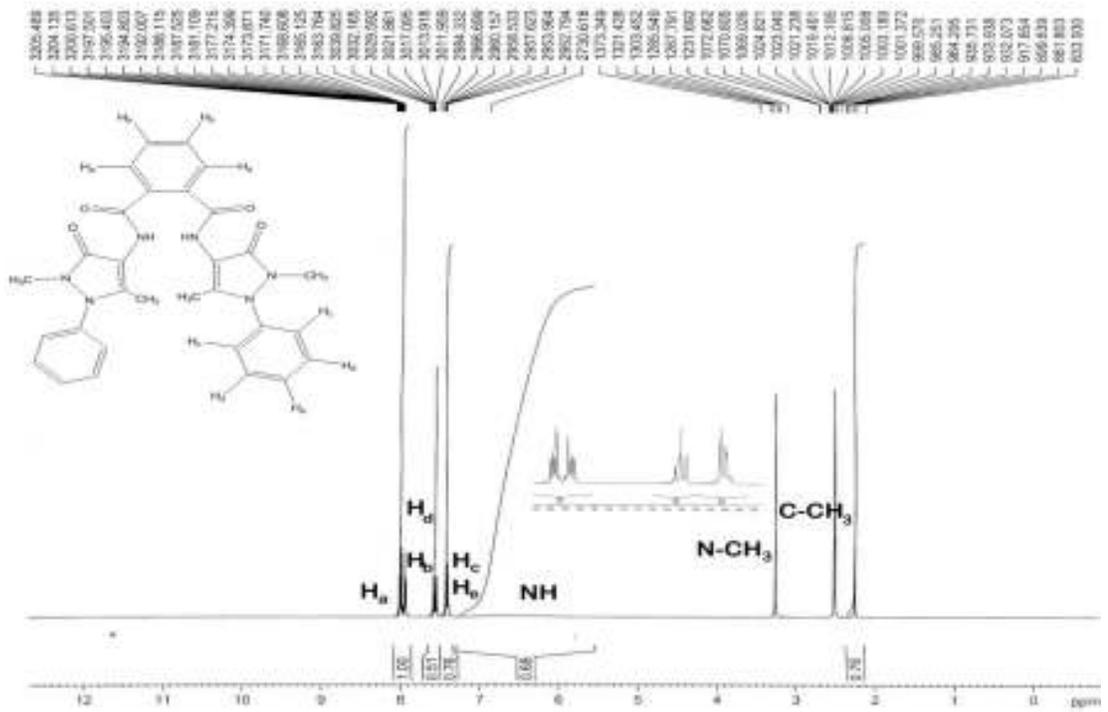


Ek-7. Bileşik G' nin Spektrumları

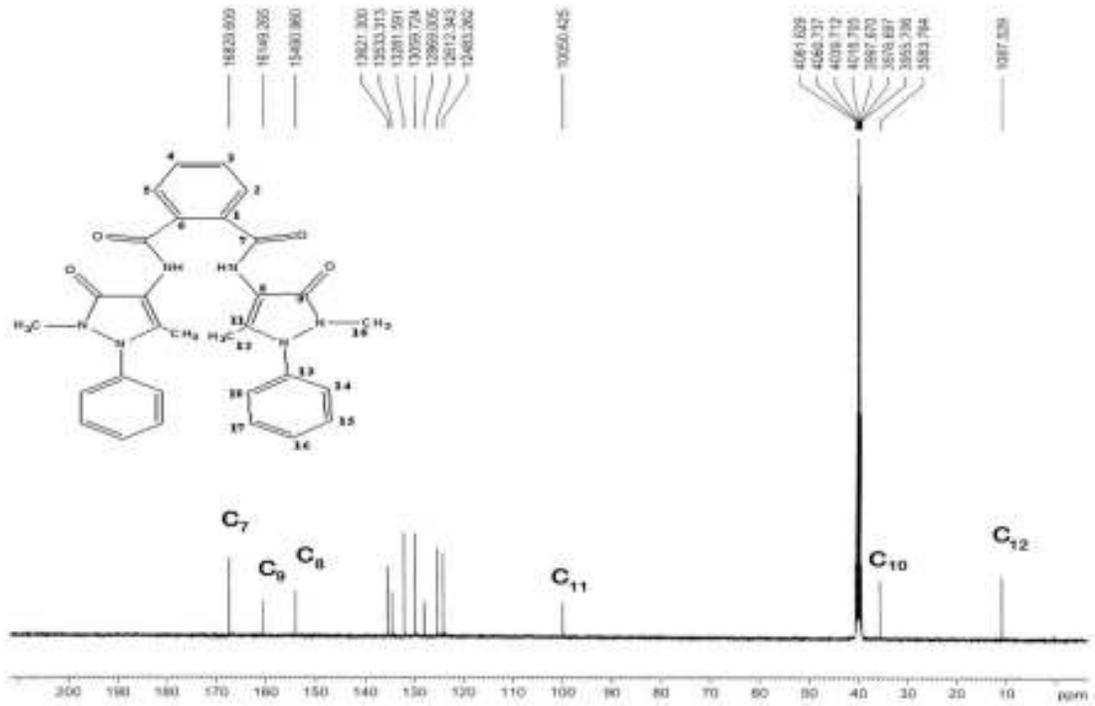
Ek-7.1. Bileşik G'nin FT-IR Spektrumu



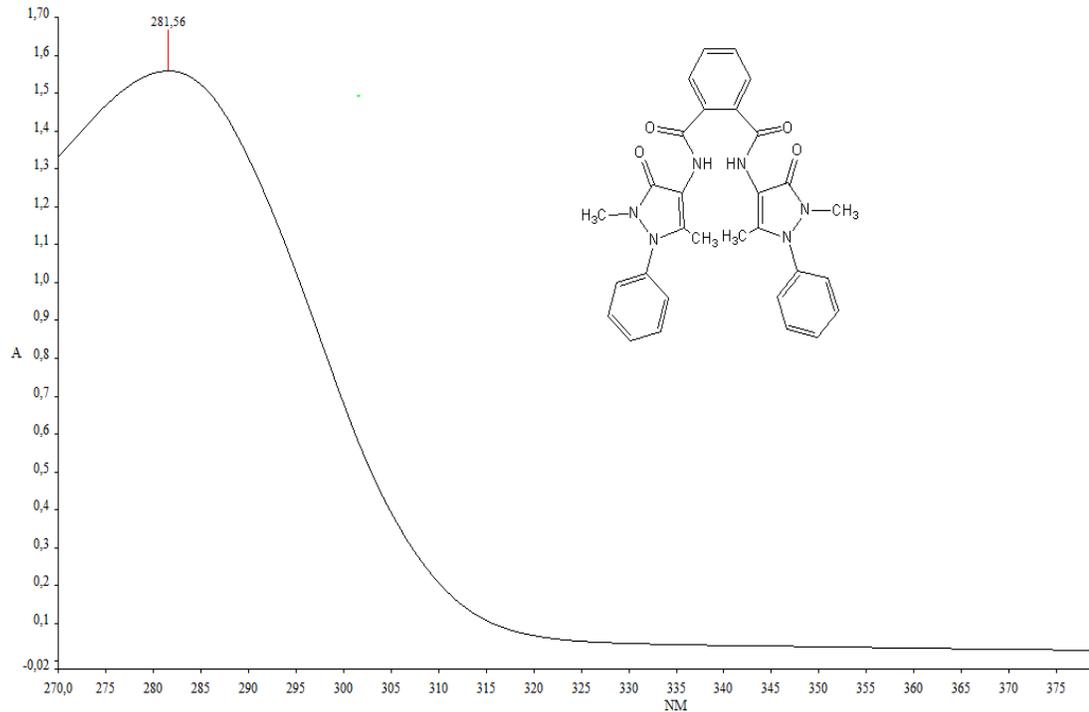
Ek-7.2. Bileşik G'nin ¹H-NMR Spektrumu



Ek-7.3. Bileşik G'nin ^{13}C -NMR Spektrumu

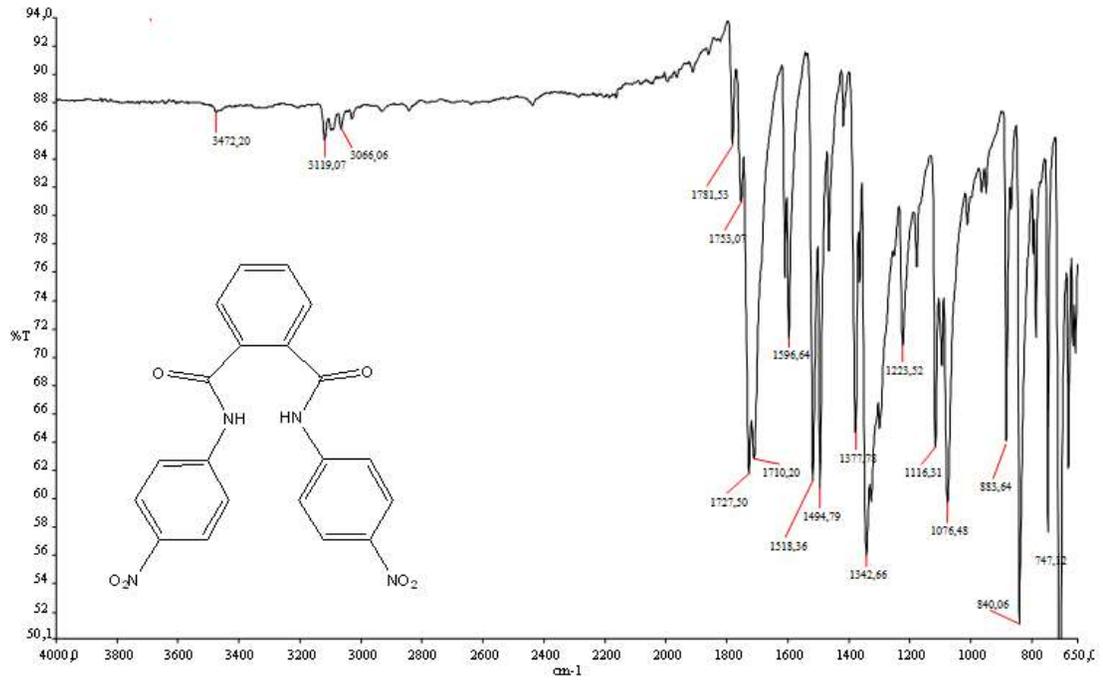


Ek-7.4. Bileşik G'nin UV-vis Soğurum Spektrumu

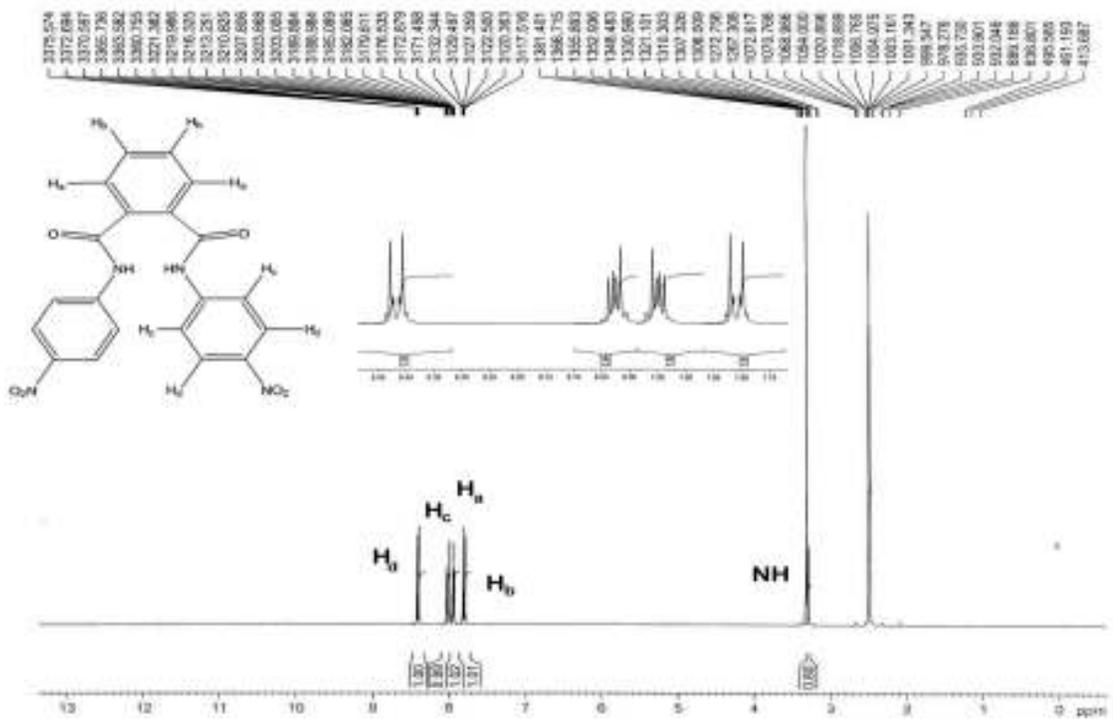


Ek-8. Bileşik H'nin Spektrumları

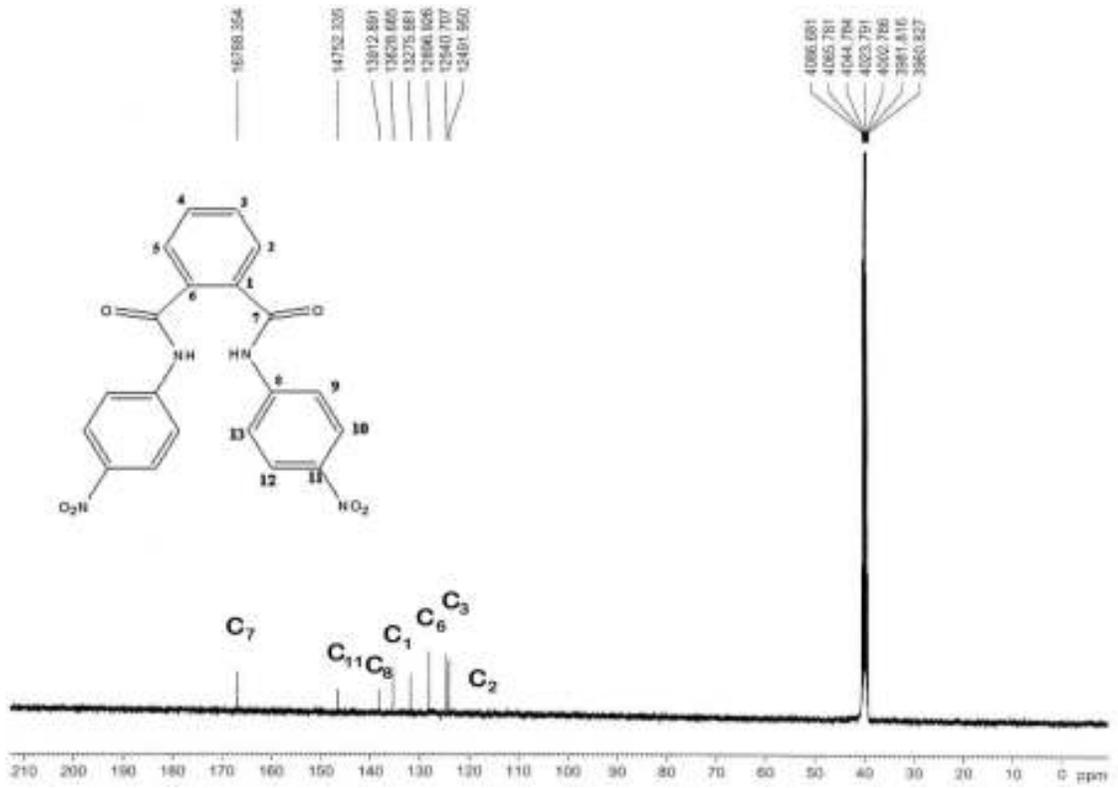
Ek-8.1. Bileşik H'nin FT-IR Spektrumu



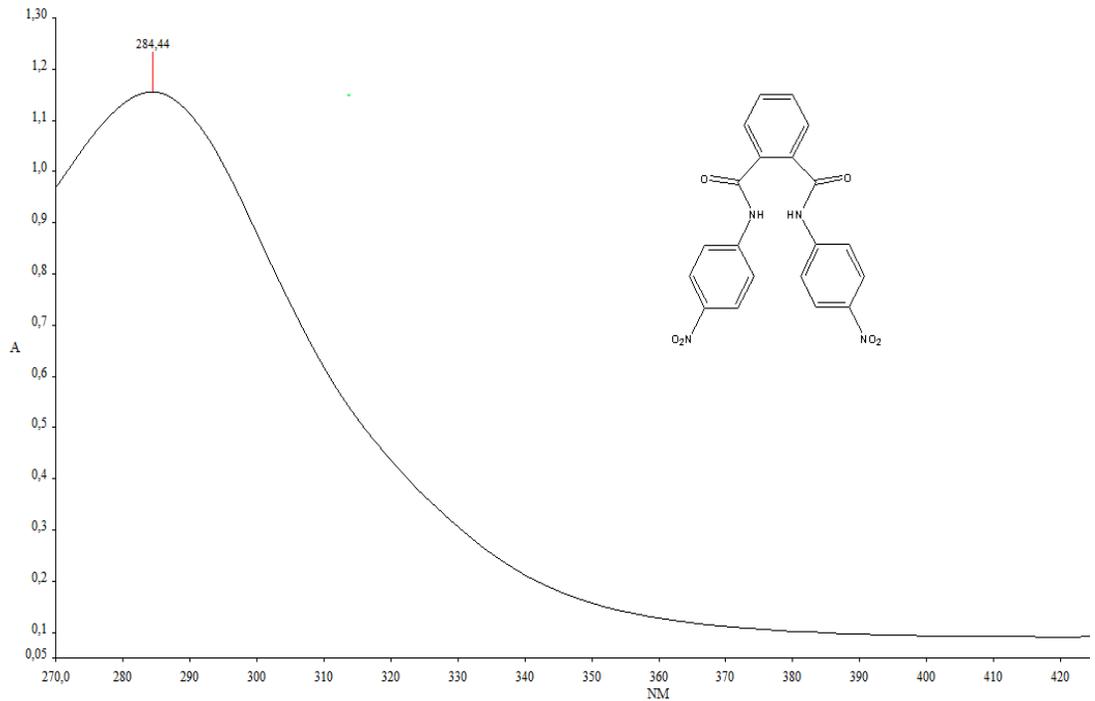
Ek-8.2. Bileşik H'nin ¹H-NMR Spektrumu



Ek-8.3. Bileşik H'nin ^{13}C -NMR Spektrumu



Ek-8.4. Bileşik H'nin UV-vis Soğurum Spektrumu



ÇİZELGE LİSTESİ

Çizelge No	Sayfa No
Çizelge 4.1.1.	A Bileşiğinin çözünürlük testi30
Çizelge 4.1.2.	A Bileşiği için FT-IR spektrum verileri.....30
Çizelge 4.1.3.	A Bileşiği için ¹ H-NMR spektrum verileri.....30
Çizelge 4.1.4.	A Bileşiğinin ¹³ C-NMR spektrum verileri.....31
Çizelge 4.1.5.	A Bileşiğinin DMSO içerisindeki çeşitli iyonlarla etkileşim UV-Vis soğurum spektrumu λ_{\max} verileri.....31
Çizelge 4.1.6.	A Bileşiğinin DMSO içerisindeki çeşitli iyonlarla etkileşim UV-Vis soğurum spektrumu λ_{\max} dalga boyundaki absorbans verileri.....31
Çizelge 4.3.7.	A Bileşiği ile F ⁻ anyonunun hidrojen etkileşim sabitinin hesaplanmasında kullanılan parametreler.....33
Çizelge 4.2.1.	B bileşiğinin çözünürlük testi34
Çizelge 4.2.2.	B Bileşiği için FT-IR spektrum verileri.....34
Çizelge 4.2.3.	B Bileşiği için ¹ H-NMR spektrum verileri.....35
Çizelge 4.2.4.	B Bileşiğinin ¹³ C-NMR spektrum verileri.....35
Çizelge 4.2.5.	B bileşiğinin kütle spektrum (MS) verileri.....35
Çizelge 4.2.6.	B Bileşiğinin DMSO içerisindeki çeşitli iyonlarla etkileşim UV-Vis soğurum spektrumu λ_{\max} verileri.....35
Çizelge 4.2.7.	B Bileşiğinin DMSO içerisindeki çeşitli iyonlarla etkileşim UV-Vis soğurum spektrumu λ_{\max} dalga boyundaki absorbans verileri.....36
Çizelge 4.2.8.	B Bileşiği ile F ⁻ anyonunun hidrojen etkileşim sabitinin hesaplanmasında kullanılan parametreler.....38
Çizelge 4.3.1.	C Bileşiğinin çözünürlük testi.....39
Çizelge 4.3.2.	C Bileşiği için FT-IR spektrum verileri.....39

Çizelge 4.3.3.	C Bileşiği için ¹ H-NMR spektrum verileri.....	39
Çizelge 4.3.4.	C Bileşiğinin ¹³ C-NMR spektrum verileri.....	40
Çizelge 4.3.5.	C Bileşiğinin DMSO içerisindeki çeşitli iyonlarla etkileşim UV-Vis soğurum spektrumu λ_{max} verileri.....	40
Çizelge 4.3.6.	C Bileşiğinin DMSO içerisindeki çeşitli iyonlarla etkileşim UV-Vis soğurum spektrumu λ_{max} dalga boyundaki absorbans verileri.....	40
Çizelge 4.3.7.	C Bileşiği ile F ⁻ anyonunun hidrojen etkileşim sabitinin hesaplanmasında kullanılan parametreler.....	42
Çizelge 4.4.1.	D Bileşiğinin özünürlük testi.....	43
Çizelge 4.4.2.	D Bileşiği için FT-IR spektrum verileri.....	43
Çizelge 4.4.3.	D Bileşiği için ¹ H-NMR spektrum verileri.....	43
Çizelge 4.4.4.	D Bileşiğinin ¹³ C-NMR spektrum verileri.....	44
Çizelge 4.4.5.	D Bileşiğinin DMSO içerisindeki çeşitli iyonlarla etkileşim UV-Vis soğurum spektrumu λ_{max} verileri.....	44
Çizelge 4.4.6.	D Bileşiğinin DMSO içerisindeki çeşitli iyonlarla etkileşim UV-Vis soğurum spektrumu λ_{max} dalga boyundaki absorbans verileri.....	44
Çizelge 4.3.4.	D Bileşiği ile F ⁻ anyonunun hidrojen etkileşim sabitinin hesaplanmasında kullanılan parametreler.....	46
Çizelge 4.5.1.	E bileşiğinin çözünürlük testi.....	47
Çizelge 4.5.2.	E Bileşiği için FT-IR spektrum verileri.....	47
Çizelge 4.5.3.	E Bileşiği için ¹ H-NMR spektrum verileri.....	47
Çizelge 4.5.4.	E Bileşiğinin ¹³ C-NMR spektrum verileri.....	48
Çizelge 4.5.5.	E Bileşiğinin kütle spektrumu (MS) verileri.....	48
Çizelge 4.6.1.	F bileşiğinin çözünürlük testi.....	50
Çizelge 4.6.2.	F Bileşiği için FT-IR spektrum verileri	50
Çizelge 4.6.3.	F Bileşiği için ¹ H-NMR spektrum verileri.....	50

Çizelge 4.6.4.	F Bileşiğinin ^{13}C -NMR spektrum verileri.....	50
Çizelge 4.6.5.	F Bileşiğinin kütle spektrumu (MS) verileri.....	50
Çizelge 4.7.1.	G bileşiğinin çözünürlük testi.....	52
Çizelge 4.7.2.	G Bileşiği için FT-IR spektrum verileri.....	52
Çizelge 4.7.3.	G Bileşiği için ^1H -NMR spektrum verileri.....	53
Çizelge 4.7.4.	G Bileşiğinin ^{13}C -NMR spektrum verileri.....	53
Çizelge 4.8.1.	H bileşiğinin çözünürlük testi.....	55
Çizelge 4.8.2.	H Bileşiği için FT-IR spektrum verileri.....	55
Çizelge 4.8.3.	H Bileşiği için ^1H -NMR spektrum verileri.....	55
Çizelge 4.8.4.	H Bileşiğinin ^{13}C -NMR spektrum verileri.....	56

ŞEKİL LİSTESİ

<u>Sekil No</u>	<u>Sayfa No</u>
Şekil 1.1. Aktif hidrojen içeren çeşitli fonksiyonel gruplar.....	2
Şekil 2.1. Çeşitli iyonların olası geometrik şekilleri	4
Şekil 2.2. Anyon-reseptör etkileşim modeli	5
Şekil 2.3. Azo grubu içeren çeşitli tiyoürelere sentezi.....	6
Şekil 2.4. Çeşitli tiyoüre bileşiklerinin $H_2PO_4^-$ iyonu ile etkileşim modeli.....	6
Şekil 2.5. UV-vis spektroskopik titrasyon soğurum eğrisi.....	11
Şekil 2.6. Açıl/Aroilizotiyosiyanatların genel sentezi.....	12
Şekil 2.7. Alkil/Aroilizotiyosiyanatların rezonans sınır formülü.....	12
Şekil 2.8. Sübstitüe amitlerin genel sentezi.....	12
Şekil 2.9. Yapısında birden fazla aktif hidrojen bulunduran bir amit molekülü.....	13
Şekil 2.10. N,N'-(Bis-N-butil-1,8-naftalenimit)üre bileşiğinin yapısı ve çeşitli anyonlarla etkileşiminin fotoğrafı.....	13
Şekil 2.11. 1-(1-naftil)-3-(2-nitro-fenil)üre bileşiğinin yapısı ve DMSO ile etkileşim modeli.....	14
Şekil 2.12. 8,8'-Bis(3-(bütil/fenil)tiyoüredometil)-2,2'-binaftalen bileşiklerinin iyon etkileşim modeli.....	14
Şekil 2.13. Büyük hacimli yeni bir tiyoüre bileşiğinin iyon etkileşim modeli ve çeşitli iyonlarla etkileşiminin spektrumu.....	15
Şekil 2.14. N,N'-di- β -naftil-1,10-fenantrolin-2,9-diamit bileşiğinin yapısı ve 1H NMR titrasyon verisi.....	15
Şekil 2.15. Bir tetrasülfonamit bileşiğinin yapısı ve F^- iyonu ile titrasyon spektrumu.....	16
Şekil 2.16. 1,8-antradiol Bis(N-fenilkarbamat) bileşiğinin yapısı ve F^- ve AcO^- iyonları ile etkileşim modeli.....	16
Şekil 2.17. Pirel hidrojeni içeren çeşitli bileşiklerin anyon etkileşim modeli.....	17

Şekil 2.18. 1,3-Bis(alkil/aril-hidrazo)izoindol bileşiklerinin yapısı ve çeşitli iyonlarla etkileşiminin fotoğrafı.....	18
Şekil 2.19. Antrokinon grubu içeren çeşitli tiyoüreler ve çeşitli organik anyonlarla etkileşiminin fotoğrafı.....	18
Şekil 2.20. Oktametilkaliks[4]pirol bileşiğinin anyon etkileşim modeli ve Cl ⁻ iyonu ile titrasyon NMR spektrumu.....	19
Şekil 3.1. 4-Nitrobenzoilzotiyosiyanatın sentezi.....	22
Şekil 3.2. Ftaloildiizotiyosiyanatın sentezi.....	23
Şekil 3.3. N-(4-Nitrobenzoil)-N'-(5-bromopiridin-2-il)tiyoüre (A) bileşiğinin sentezi.....	23
Şekil 3.4. N-(4-Nitrobenzoil)-N'-(5-kloropiridin-2-il)tiyoüre (B) bileşiğinin sentezi.....	24
Şekil 3.5. N,N'-Bis(1,2-dihidro-1,3-dimetil-2-fenilpirazol-5-on-4-il)ftaloilditiyoüre (C) bileşiğinin sentezi.....	24
Şekil 3.6. N,N'-Bis(4-nitrofenil)ftaloiltiyoüre (D) bileşiğinin sentezi.....	25
Şekil 3.7. N-(5-Bromopiridin-2-il)-4-nitrobenzamid (E) bileşiğinin sentezi.....	26
Şekil 3.8. N-(5-Kloropiridin-2-il)-4-nitrobenzamid (F) bileşiğinin sentezi.....	26
Şekil 3.9. N-Bis(1,2-dihidro-1,3-dimetil-2-fenilpirazol-5-on-4-il)ftaldiamit (G) bileşiğinin sentezi.....	27
Şekil 3.10. N-Bis(4-nitrofenil)ftaldiamit (H) bileşiğinin sentezi.....	27
Şekil 3.11. Sentez Deney Düzenegi.....	28

ÖZGEÇMİŞ

KİŞİSEL BİLGİLER

Adı Soyadı : Erdoğan DAĞCI

Doğum Yeri : Akkuş – ORDU

Doğum Tarihi : 14.11.1985

EĞİTİM DURUMU

Lisans Öğrenimi : 2004-2008 Çanakkale Onsekiz Mart Üniversitesi

Yüksek Lisans Öğrenimi : 2008-2011 Çanakkale Onsekiz Mart Üniversitesi

Bildiği Yabancı Diller: İngilizce

BİLİMSEL FAALİYETLERİ

a) Yayınlar :

- 1) Fatma Aydın, Doğan Aykaç and **Erdoğan Dağcı**, “Synthesis of New N-Benzoyl-S-alkyl/aryl-dithiocarbamates” *Asian Journal of chemistry*, Vol. 22, No. 5 (2010), 3881-3884
- 2) Fatma Aydın and **Erdoğan Dağcı** “N-[(2,5-Dimethyl-3-oxo-1-phenyl-2,3-dihydro-1H-pyrazol-4-yl)carbamothioyl] isonicotinamide” *Molbank* **2010**, M682

b) Bildiriler :

- 1) Fatma Aydın, Doğan Aykaç, **Erdoğan Dağcı**, “Yeni N-Benzoil-S-Alkil/Aril Ditiyokarbamat Sentezi ve Spektroskopik Olarak Yapılarının Aydınlatılması”, XXIII. Ulusal Kimya Kongresi, Cumhuriyet Üniversitesi, 16-20 Haziran-2009, SİVAS, (OP-017)

İŞ DENEYİMİ

1. Çanakkale Yücel Dersanesi Kimya Öğretmenliği 8 ay-2009-Eylül
2. Çanakkale POLY Deterjan Fabrikası gönüllü çalışma 3 ay -2008 Haziran
3. Çanakkale POLY Deterjan Fabrikası zorunlu staj 30 iş günü-2007 Haziran

İLETİŞİM

E-posta Adresi: erdoganda@gmail.com