

**T.C.
SAKARYA ÜNİVERSİTESİ
FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ**

**N-ALKİLLEME VE YÜK TRANSFER
KOMPLEKS ÇALIŞMALARI**

YÜKSEK LİSANS TEZİ

Kimyager FADİME BİLGEHAN ATAK

**Enstitü Anabilim Dalı : KİMYA
Tez Danışmanı : Doç. Dr. Mustafa ARSLAN**

Haziran 2006

T.C.
SAKARYA ÜNİVERSİTESİ
FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ

**N-ALKİLLEME VE YÜK TRANSFER
KOMPLEKS ÇALIŞMALARI**

YÜKSEK LİSANS TEZİ

Kimyager FADİME BİLGEHAN ATAK

Enstitü Anabilim Dalı : KİMYA

Bu tez 22 / 06 /2006 tarihinde aşağıdaki jüri tarafından Oybirliği ile kabul edilmiştir.

**Doç. Dr. Mustafa
ARSLAN
Jüri Başkanı**

**Doç. Dr. Mustafa
KÜÇÜKİSLAMOĞLU
Üye**

**Yrd. Doç. Dr. Yusuf
ATALAY
Üye**

TEŞEKKÜR

Bu çalışmada danıőmanlıęını yapan ve çalıőmam boyunca bilgi ve tecrübelerini benden esirgemeyen sayın hocam Doç. Dr. Mustafa ARSLAN'a teőekkürlerimi sunarım.

Ayrıca bu çalıőma sırasında büyük emeği geçen Doç. Dr. Mustafa KÜÜKİSLAMOğLU'na , Öğr. Gör. Mustafa Zengin'e , Yrd. Doç. Dr. Mustafa İMAMOğLU'na , Yrd. Doç. Dr. Mehmet NEBİOğLU'na, Arő. Gör. Hülya DUYMUŞ'a teşekkür ederim.

Maddi ve manevi desteklerini benden esirgemeyen aileme ve dostlarıma teşekkür ederim.

HAZİRAN, 2006

Fadime Bilgehan ATAK

İÇİNDEKİLER

TEŞEKKÜR.....	ii
İÇİNDEKİLER.....	iii
SİMGELER VE KISALTMALAR LİSTESİ.....	vii
ŞEKİLLER LİSTESİ.....	viii
TABLOLAR LİSTESİ.....	x
ÖZET.....	xi
SUMMARY.....	xii
BÖLÜM 1.	
GİRİŞ.....	1
BÖLÜM 2.	
AMİNLER.....	3
2.1. Aminlerin Eldeleri.....	4
2.1.1. Aminler ile alkil halojenürlerin tepkimesi.....	4
2.1.2. NaN_3 'ün alkillenmesi ve $\text{H}_2/\text{Pd-C}$ ile indirgenme tepkimesi	5
2.1.3. Gabriel sentezi	6
2.1.4. Aromatik nitro bileşiklerinin indirgenmesi	7
2.1.5. Aldehit ve ketonların indirgenmesi.....	8
2.1.6. Nitril, oksim ve amitlerin indirgenmesi ile eldesi	10
2.1.7. Hoffman ve Curtius çevrilmeleri ile eldesi.....	11
2.2. N-Alkilleme Yöntemleri.....	14
2.2.1. Mikrodalga ortamında Ftalimitin N-Alkilleenmesi.....	14
2.2.2. Mikrodalga ortamında KI katalizörlüğünde anilinin N-Alkilleenmesi	15
2.2.3. CsOH ile aminlerin N-Alkilleenmesi	15
2.2.4. İyonik sıvı ile indolün N-Alkilleenmesi	16

BÖLÜM 3.

YÜK TRANSFER KOMPLEKSLERİ.....	17
3.1. Elektron Donor ve Akseptörleri	18
3.2. Ultraviyole ve Görünür Alan Spektroskopisi.....	18
3.3. Yük Transfer Komplekslerinin Absorbsiyon Spektrumları	19
3.4. Kompleks Dengesine Etki Eden Faktörler	20
3.4.1. Çözücünün etkisi	20
3.4.2. Elektron vericilerin yapısının etkisi	20
3.4.3. Elektron alıcıların yapısının etkisi	20
3.5. Kompleks Stokiometrisinin Belirlenmesi	21
3.5.1. Mol oranı yöntemi	21
3.5.2. Eğim yöntemi	21
3.5.3. Job yöntemi	22
3.6. Kompleksin Denge Sabitinin Belirlenmesi	22
3.7. Komplekslerin Termodinamik Değerleri.....	23

BÖLÜM 4.

MATERYAL VE METOD	24
4.1. Kullanılan Bileşikler ve Cihazlar	24
4.2. Deneylede Kullanılan Bileşiklerin Spektrumlarının Belirlenmesi ...	24
4.3. Kompleks Oluşumlarının Belirlenmesi	25
4.4. Komplekslerin Stokiometrilerinin Belirlenmesi	25
4.5. Komplekslerin Denge Sabitlerinin Belirlenmesi	25
4.6. Komplekslerin Termodinamik Sabitlerinin Belirlenmesi.....	26

BÖLÜM 5.

DENEYLER VE BULGULAR	27
5.1. Sentezlenen Bileşikler	27
5.1.1. 1-Klorometilnaftalen sentezi	27
5.1.2. N,N',N''- Tri(1-naftilmetil) melamin sentezi.....	27
5.1.3. 9-Bromometilantrasen sentezi	28
5.1.4. N-(9-antrilmetil)iminodibenzil sentezi	28
5.1.5. N-(1-naftilmetil)iminodibenzil sentezi	29

5.1.6. N-(benzil)indol sentezi	29
5.1.7. N-(benzil)fenotiyazin sentezi	29
5.1.8. N-(1-naftilmetil)fenotiyazin sentezi	30
5.1.9. 9,10-Diklorometilantrasen sentezi	30
5.1.10. N-N'-(antrasen-9,10-diil bis(metilen))dibenzenamin sentezi	31
5.2. Kompleks Oluşumları	31
5.2.1. Deneyde kullanılan bileşiklerin spektrumları	31
5.2.2. Kompleks oluşum spektrumları	33
5.2.3. Komplekslerin stokiometrilere	34
5.2.3.1. N,N',N'' - Tri(1-naftilmetil)melamin – DDQ kompleksinin stokiometrisi	34
5.2.3.2. N,N',N'' - Tri(1-naftilmetil)melamin – TCNE kompleksinin stokiometrisi	34
5.2.4. Komplekslerin denge sabitlerinin belirlenmesi	35
5.2.4.1. N,N',N'' - Tri(1-naftilmetil)melamin – DDQ kompleksinin denge sabiti.....	35
5.2.4.2. N,N',N'' - Tri(1-naftilmetil)melamin – TCNE kompleksinin denge sabiti	36
5.2.5. Komplekslerin termodinamik sabitlerinin belirlenmesi	37
5.2.5.1. N,N',N'' - Tri(1-naftilmetil)melamin – DDQ kompleksinin termodinamik sabiti.....	37
5.2.5.2. N,N',N'' - Tri(1-naftilmetil)melamin – TCNE kompleksinin termodinamik sabiti	38
 BÖLÜM 6.	
SONUÇLAR VE ÖNERİLER.....	40
6.1. Komplekslerin Maksimum Absorpsiyon Verdikleri Dalga Boyları	40
6.2. Komplekslerin Stokiometrilere	41
6.3. Komplekslerin Denge Sabitleri	42
6.4. Komplekslerin Termodinamik Sabitleri	43
6.5. Öneriler.....	43
 KAYNAKLAR	 45

EKLER.....	48
Ek 1. Deneylerde Sentezlenen Bileşiklerin NMR Spektrumları	48
Ek 2. Deneylerde Kullanılan Donor ve Akseptörlerin Molekül Şekilleri	53
ÖZGEÇMİŞ.....	54

SİMGELER VE KISALTMALAR LİSTESİ

DMSO	: Dimetilsülfoksit
THF	: Tetrahidrofuran
NBS	: N-Bromsüksinimit
TBAB	: Tetrabütülamonyum bromür
CaCl ₂	: Kalsiyumklorür
λ	: Dalga boyu (nm)
ΔH	: Reaksiyon entalpisi
ΔS	: Reaksiyon entropisi
ΔG°	: Serbest entalpi
ϵ	: Molar absorplama katsayısı
K_{CT}	: Yük transfer kompleksinin denge sabiti
ABS	: Absorbans
[A]	: Akseptör konsantrasyonu mol/L
[D]	: Donor konsantrasyonu mol/L
TCNE	: Tetrasianoetilen
DDQ	: 2,3-diklor -5,6-disiyanobenzokinon
EDA	: Eloktron donör akseptör
TCNQ	: 7,7,8,8-Tetrasiyanoquinodimetan
NMR	: Nükleer Magnetik Rezonans
NM	: N,N',N''-Tri(1-naftilmetil)melamin

ŞEKİLLER LİSTESİ

Şekil 3.1. Çeşitli akseptör gruplarının kompleks kararlılığı üzerine etkisinin karşılaştırılması ...	20
Şekil 5.1. 10^{-3} M N,N',N'' -Tri(1-naftilmetil)melamin'in metilen klorürdeki spektrumu	32
Şekil 5.2. 10^{-3} M DDQ'nun metilen klorürdeki spektrumu.....	32
Şekil 5.3. 10^{-2} M TCNE'nin metilen klorürdeki spektrumu	33
Şekil 5.4. N,N',N'' -Tri(1-naftilmetil)melamin-DDQ kompleksinin metilen klorürdeki spektrumu	33
Şekil 5.5. N,N',N'' -Tri(1-naftilmetil)melamin-TCNE kompleksinin metilen klorürdeki spektrumu	34
Şekil 5.6. N,N',N'' -Tri(1-naftilmetil)melamin-DDQ kompleksinin 573 nm'de $22^{\circ}\text{C} (\pm 1)$ de Benesi-Hildebrand grafiği ile denge sabitinin belirlenmesi	36
Şekil 5.7. N,N',N'' -Tri(1-naftilmetil)melamin-TCNE kompleksinin 576 nm de $22^{\circ}\text{C} (\pm 1)$ de Benesi-Hildebrand grafiği ile denge sabitinin belirlenmesi.....	37
Şekil 5.8. N,N',N'' -Tri(1-naftilmetil)melamin-DDQ kompleksinin 573 nm'de Van't Hoff grafiği ile termodinamik sabitinin belirlenmesi....	38
Şekil 5.9. N,N',N'' -Tri(1-naftilmetil)melamin-TCNE kompleksinin 576 nm'de Van't Hoff grafiği ile termodinamik sabitinin belirlenmesi...	39
Şekil 6.1. N,N',N'' -Tri(1-naftilmetil)melamin-DDQ kompleksinin oluşumu...	40
Şekil 6.2. N,N',N'' -Tri(1-naftilmetil)melamin-DDQ kompleksinin 573 nm'de $21^{\circ}\text{C} (\pm 1)$ de Job Metodu ile stokiometrisinin belirlenmesi...	41
Şekil 6.3. N,N',N'' -Tri(1-naftilmetil)melamin-TCNE kompleksinin 576 nm'de $21^{\circ}\text{C} (\pm 1)$ de Job Metodu ile stokiometrisinin belirlenmesi...	42
Şekil A.1. N,N',N'' -Tri(1-naftilmetil)melamin'in ^1H NMR spektrumu.....	48
Şekil A.2. 9-Bromometilantresen'in ^1H NMR spektrumu	49
Şekil A.3. N-(1-naftilmetil)iminodibenzil'in ^1H NMR spektrumu.....	50

Şekil A.5. N-(naftil)fenotiazin'in ^1H NMR spektrumu	51
Şekil A.6. N,N',N''-Tri(1-naftilmetil)melamin'in ^{13}C NMR spektrumu	52
Şekil B.1. N,N',N''-Tri(1-naftilmetil)melamin'in molekül şekli	53
Şekil B.2. Diklorodisiyanobenzokinon'un (DDQ) molekül şekli.....	53
Şekil B.2. Tetrasiyanoetilen'in (TCNE) molekül şekli.....	53

TABLULAR LİSTESİ

Tablo 5.1.	10^{-3} M N,N',N''-Tri(1-naftilmetil)melamin- 10^{-3} M DDQ kompleksi Job grafiği için deneysel veriler.....	34
Tablo 5.2.	10^{-2} M N,N',N''-Tri(1-naftilmetil)melamin- 10^{-2} M TCNE kompleksi Job grafiği için deneysel veriler.....	35
Tablo 5.3.	N,N',N''-Tri(1-naftilmetil)melamin- DDQ kompleksinin denge sabitinin belirlenmesi için deneysel veriler.....	35
Tablo 5.4.	N,N',N''-Tri(1-naftilmetil)melamin-TCNE kompleksinin denge sabitinin belirlenmesi için deneysel veriler.....	36
Tablo 5.5.	N,N',N''-Tri(1-naftilmetil)melamin-DDQ kompleksinin termodinamik sabitinin belirlenmesi için deneysel veriler.....	37
Tablo 5.6.	N,N',N''-Tri(1-naftilmetil)melamin-TCNE kompleksinin termodinamik sabitinin belirlenmesi için deneysel veriler.....	38
Tablo 6.1.	Komplekslerin denge sabitleri.....	42
Tablo 6.2.	Komplekslerin termodinamik sabitleri.....	43
Tablo 6.3.	Benesi-Hildebrand grafiği deneysel toplu sonuçları.....	44
Tablo 6.4.	Van't Hoff grafiği deneysel toplu sonuçları	44

ÖZET

Anahtar Kelimeler : N-alkilleme, *N,N',N''-Tri(1-naftilmetil)melamin*, elektron donör akseptör kompleksleri, DDQ ve TCNE

Organik kökenli hetero atom ihtiva eden amin, amit ve türevleri; gübre, ilaç, deterjan, insektisit gibi bir çok alanda kullanım sahalarına sahiptir. Bu çalışmada hetero atom ihtiva eden ve yüksek delokalizasyona sahip olan aminlerin N-alkillenme reaksiyonları incelenmiştir.

Denemler sonucunda *N,N',N''-Tri(1-naftilmetil)melamin*, N-(9-antrilmetil) iminodibenzil, N-(1-naftilmetil) iminodibenzil, N-(benzil)indol, N-(benzil)fenotiazin ve N-(1-naftilmetil)fenotiazin bileşikleri sentezlendi ve yapıları NMR spektroskopisi ile aydınlatıldı.

Sentezlenen bileşiklerden *N,N',N''-Tri(1-naftilmetil)melamin* ile DDQ ve TCNE arasında elektron donör akseptör komplekslerinin oluşumu spektrofotometrik olarak incelendi. Kompleks stokiometrilere Job Metodu, komplekslerin denge sabitleri Benes-Hildebrand denklemi ve termodinamik sabitleri Van't Hoff denklemi ile hesaplandı.

N,N',N''-Tri(1-naftilmetil)melamin – DDQ kompleksi 573 nm de maksimum absorpsiyon verdi. Kompleksin denge sabiti $31,99 \text{ L mol}^{-1}$, termodinamik sabitleri $\Delta H: -1493 \text{ cal mol}^{-1}$, $\Delta S: -8,58 \text{ cal mol}^{-1}$ ve $\Delta G^\circ: -4007,83 \text{ cal mol}^{-1}$ dir. *N,N',N''-Tri(1-naftilmetil)melamin* – TCNE kompleksi 576 nm de maksimum absorpsiyon verdi. Kompleksin denge sabiti $7,89 \text{ L mol}^{-1}$, termodinamik sabitleri $\Delta H: -1987 \text{ cal mol}^{-1}$, $\Delta S: -11,97 \text{ cal mol}^{-1}$ ve $\Delta G^\circ: -1206,51 \text{ cal mol}^{-1}$ dir.

N-ALKYLATION AND CHARGE TRANSFER COMPLEXES

SUMMARY

Keywords: N-alkylation, *N,N',N''-Tri(1-naphthylmethyl)melamine*, electron donor acceptor complexes, DDQ and TCNE.

Organic based amine, amide and its derivatives which contains heteroatom, can be used in many areas, like fertilization, medicine, detergent and insecticide. In this study, N-alkylation reactions of amines which have high delocalization and contains heteroatom were investigated.

N,N',N''-Tri(1-naphthylmethyl)melamine, *N-(9-antrylmethyl)iminodibenzyl*, *N-(1-naphthylmethyl)iminodibenzyl*, *N-(benzyl)indole*, *N-(benzyl)phenothazine* and *N-(1-naphthylmethyl)phenothazine* were synthesized and their structures were analyzed by NMR spectrophotometer.

Electron donor acceptor (EDA) complexes of *N,N',N''-Tri(1-naphthylmethyl)melamine* as electron donors with DDQ and TCNE as electron acceptors have been examined spectrophotometrically. Stoichiometries of the complexes were determined by Job's Method. Equilibrium constants of the complexes were calculated by Benes-Hildebrand equation. Thermodynamic constants of the complexes were calculated by Van't Hoff equation.

EDA complexes of *N,N',N''-Tri(1-naphthylmethyl)melamine* – DDQ gave a maximum absorption at 573 nm. Equilibrium constant of the complex is 31,99 L mole⁻¹, thermodynamic constants of the complex ΔH :-1493 cal mole⁻¹, ΔS :-8,58 cal mole⁻¹ and ΔG° : -4007,83 cal mole⁻¹. EDA complexes of *N,N',N''-Tri(1-naftilmetil)melamin* – TCNE gave a maximum absorption at 576 nm. Equilibrium constant of the complex is 7,89 L mole⁻¹, thermodynamic constants of the complex ΔH :-1987 cal mole⁻¹, ΔS :-11,97 cal mole⁻¹ and ΔG° : -1206,51 cal mole⁻¹ dir.

BÖLÜM 1. GİRİŞ

Dünyada mevcut kimya sanayiinde organik komponentlerin, petrol türevleri dışındaki bileşiklerin büyük bir kısmı hetero atom ihtiva eden bileşiklerdir. Kimyasalreaksiyonlarda oldukça inaktif olan hidrokarbon türevlerine hetero atom katılmasıyla bileşik aktif hale gelmektedir.

Melamin (2,4,6-triamino-1,3,5-triazin) endüstride geniş kullanım alanına sahiptir. Fazla sayıda azot içeren bileşikler oksidatif ve yüksek sıcaklık uygulamaları için termal olarak kararlı malzemeler olduğundan dolayı yoğun ilgi çekmektedir. Bu maddeler elektronik, biyolojik aktivite ve inhibitör olarak geniş kullanım alanına sahiptir. Triazin grubu içeren moleküllerin nükleer reseptörler olarak kullanımı yaygındır. Etkinleştirici bağ yapan inhibitörler olan nükleer reseptörler daha çok steroid hormonlarının ve çeşitli diğer biyoaktif ligandların tutulmasında kullanılmaktadır.

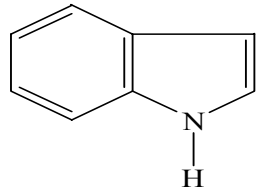
Organik Kimyadaki bir çok reaksiyon elektronca zengin ve elektronca fakir bileşikler arasında gerçekleşmektedir. Bu bileşikler arasındaki etkileşim reaksiyona giren bileşiklerin yapısıyla doğrudan bağlantılıdır. Bu bileşiklerin yapısının reaksiyon üstündeki etkilerinin bilinmesi reaksiyon sonucunun tahmini açısından büyük kolaylık sağlar.

Elektron Donör Akseptör (EDA) kompleksleri birçok organik reaksiyon içerisinde ara basamak olarak kabul edilir. Bazı reaksiyonlarda ise asıl kompleks ürününü teşkil eder. Kompleks oluşumu reaksiyon esnasında beliren kısa süreli renklenmelerden anlaşılır. Elektron geçişleri ile alakalı enerjinin görünür bölgeye rastlaması halinde bileşikler renkli olarak görünür.

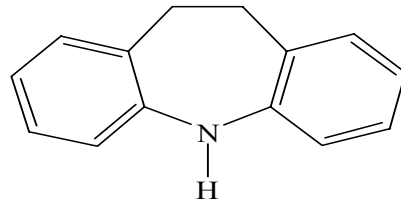
Yük transfer komplekslerinin oluşturulması ve yapılarının aydınlatılması birçok organik reaksiyonlarda, makromoleküler bileşiklerde ve elektriksel iletkenliklerde son derece önemlidir. EDA kompleksleri iletken özellik gösteren fotoiletken polimerlerin özelliğidir. Fotoiletken polimerler solar enerji değiştirmeye uygun foto voltaik piller, hafif ışık bataryaları için depo aracı olarak ve fotopillerde kullanılır.

BÖLÜM 2 AMİNLER

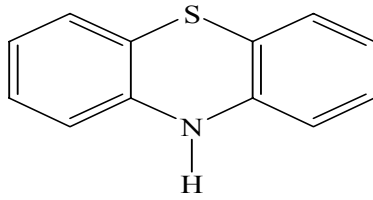
İndol, iminodibenzil, fenotiazin ve sübstütiye melamin gibi aşağıda verilen çoğu bileşiklerin tıbbi ve biyolojik önemi bulunmaktadır.



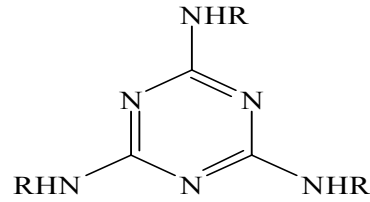
İndol



Iminodibenzil



Fenotiazin



Melamin

Aromatik aminler antibiyotikler, analjezikler, ve adrenerjik engelleyiciler gibi biyolojik faaliyetleri gösteren geniş bir yelpazeye sahiptir. Aromatik aminlere ek olarak diazolama ve nükleofilik yapı reaksiyonları aracılığıyla aromatik bileşiklerin çeşitliliğinin sentezi için anahtar araçlardır[1].

Şizofreni bir çok davranış ve düşünce bozukluğuna, beyin yapısı fizyolojisi ve kimyasında önemli değişikliklere neden olan çok sistemli psikiyatrik sorunlardan biridir. Fenotiazin ve indol türevleri ise şizofreni tedavisinde kullanılan nöroleptik ilaç aktif maddeleridir[2].

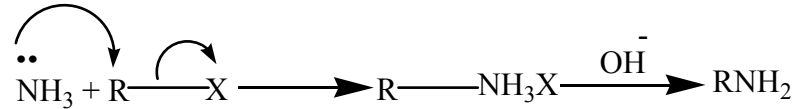
Melamin (2,4,6-triamino-1,3,5-triazin) polyester sanayisinden sentetik tutkal yapımına, polietilen tereftalat (PET) eldesinden kanser ilaçları sentezine kadar endüstride birçok alanda kullanılmaktadır. Yapısında bulundurduğu amin grupları

sayesinde kolaylıkla reaksiyona girebilmektedir[3]. Fazla sayıda azot içeren bileşikler oksidatif ve yüksek sıcaklık uygulamaları için termal olarak kararlı malzemeler olduğundan dolayı yoğun ilgi çekmektedir. Bu maddeler elektronik, biyolojik aktivite ve inhibitör olarak geniş kullanım alanına sahiptir[4,5]. Triazin grubu içeren moleküllerin nükleer reseptörler olarak kullanımı yaygındır. Etkinleştirici bağ yapan inhibitörler olan nükleer reseptörler daha çok steroid hormonlarının ve çeşitli diğer biyoaktif ligandların tutulmasında kullanılmaktadır[6].

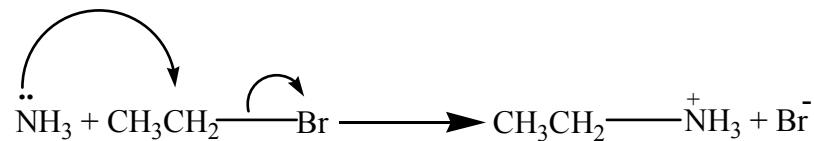
2.1. Aminlerin Eldeleri

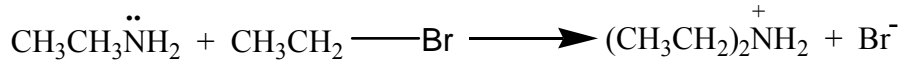
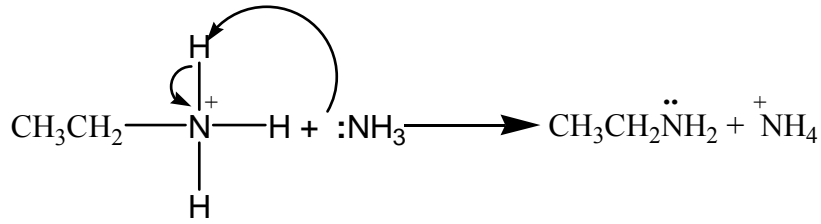
2.1.1. Aminler ile alkil halojenürlerin tepkimesi

Amonyak yada bir amin ortaklanmamış elektron çifti taşır ve bir alkil halojenürle verdiği yerdeğiştirme tepkimesinde bir nükleofil gibi davranır. Azot nükleoflinin tepkimesi, diğer bir nükleofilin RX ile tepkimesine benzer. amonyakla veya bir aminle tepkime ürünü bir amin tuzudur. Serbest amin, bu amin tuzunun NaOH gibi bir bazla muamelesinden elde edilebilir[7].



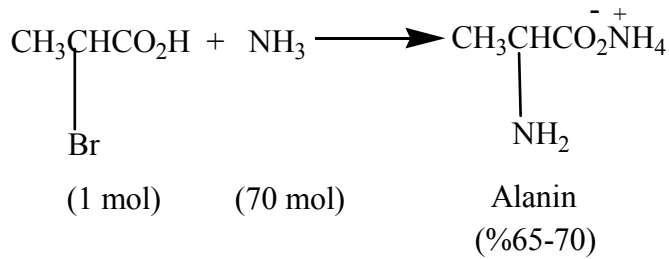
Bu yöntem, aminlerin çoklu alkillenmeleri nedeniyle, sentezlerde sınırlı bir uygulamaya sahiptir. Örneğin, etil bromür ve amonyaktan oluşan etilaminyum bromür, ortamdaki amonyakta tepkimeye girerek başlangıçta etilamin verir. Etilamin tıpkı amonyak gibi bir nükleofildir ve etil bromürle tepkiyerek dietilaminyum bromür oluşturur. Eğer ortamda aşırı alkil halojenür varsa, bu alkillenme ve proton aktarımının tekrarlanmasıyla bir miktar üçüncül amin ve hatta biraz da kuaterner amonyum tuzu meydana gelir.





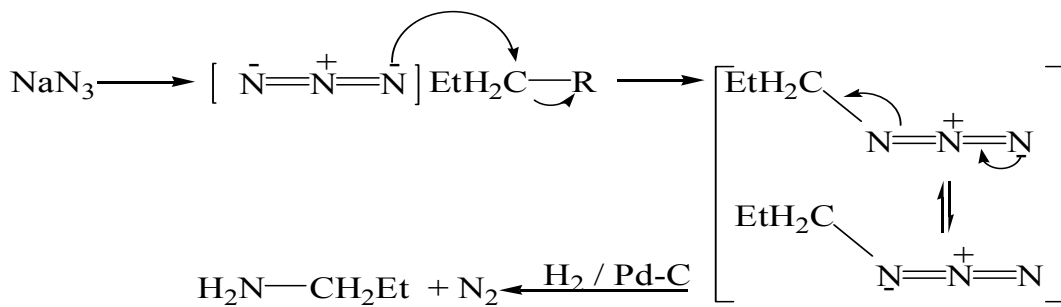
NH₃'ün Alkillemesi

Çoklu alkilleme, ortama aşırı amonyak ilave edilerek en aza indirilebilir. 2-bromopropanoik asitten alanin sentezi bu tekniğe bir örnektir[8].



2.1.2. NaN₃'ün alkillemesi ve H₂/Pd-C ile indirgenme tepkimesi

Alkil halojenürler sodyum azür ile nükleofilik yer değiştirme tepkimesine sokulup alkil azürler (R – N₃) elde edilir. Sonra bu alkil azürler, katalitik hidrojenasyonla birincil aminlere indirgenir. Bu yöntemle birincil aminler yüksek bir yüksek bir verimle elde edilir[9].

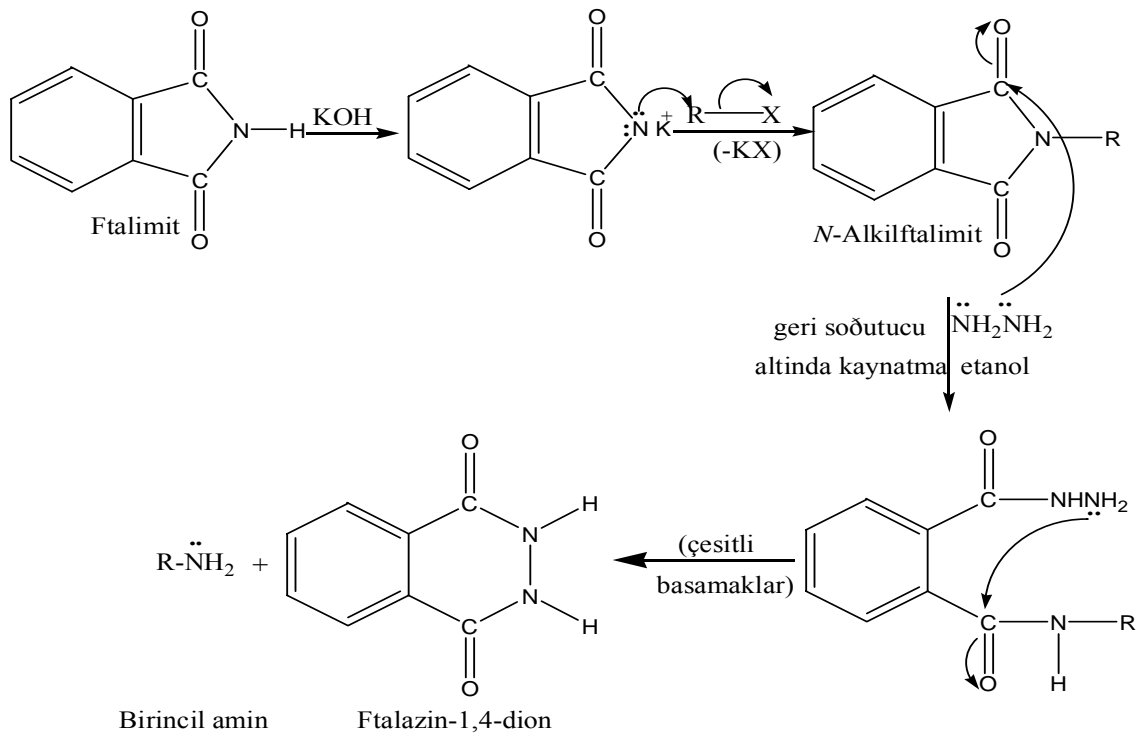


Ancak alkil azürler patlayıcıdır. Küçük molekül kütleli alkil azürler izole edilmemeli, çözelti içinde tutulmamalıdır[8].

2.1.3. Gabriel sentezi

Birincil aminler potasyum ftalimitten (aşağıdaki tepkimeye bakınız) çıkılarak Gabriel Sentezi denen bir yöntemle de sentezlenebilirler. Bu yöntemde, alkil halojenür ile amonyak arasında meydana gelen çoklu alkillenme karmaşası görülmez, tek bir birincil amin elde edilir.

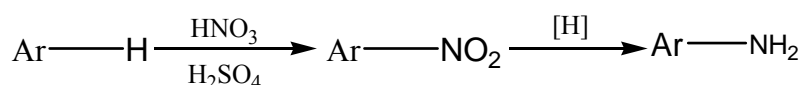
Ftalimit oldukça asidiktir ($pK_a = 9$). Potasyum hidroksitle tepkimeye girer ve potasyum ftalimite dönüşür (1. basamak). Ftalimit anyonu güçlü bir nükleofil olduğundan bir alkil halojenür ile S_N2 mekanizmasına göre etkileşir ve *N*-alkilftalimit verir (2.basamak). Bu noktada *N*-alkilftalimit sulu asit ya da bazla hidroliz edilebilirse de hidroliz bu koşullarda zordur. Bu nedenle, *N*-ftalimitin etanol içerisinde hidrazin (NH_2NH_2) ile geri soğutucu altında kaynatılması sık sık başvurulan bir yöntemdir (3.basamak). Buradan bir birincil amin ve ftalazin-1,4-dion elde edilir.



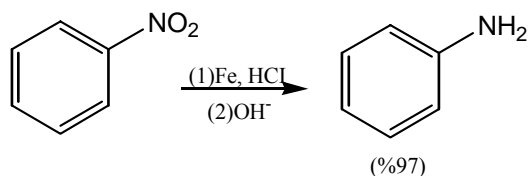
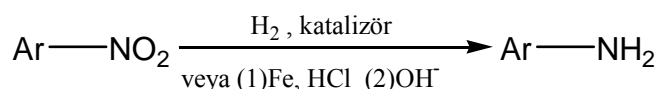
Gabriel sentezi ile amin eldesi, beklediğimiz gibi, metil, birincil ve ikincil alkil halojenürlerin kullanılmasıyla sınırlıdır. Çünkü üçüncül alkil halojenürler 2.basamakta yer değiştirme değil, hemen tümüyle ayrılma tepkimesi verirler [10].

2.1.4. Aromatik nitro bileşiklerinin indirgenmesi

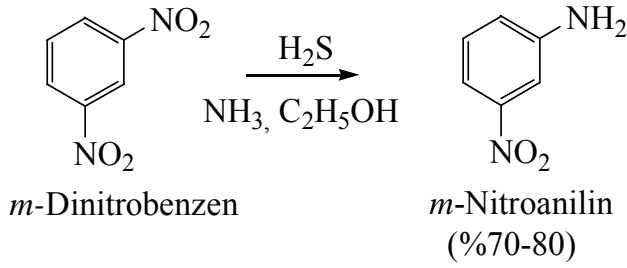
Aromatik aminlerin eldesinde en çok uygulanan yöntem, aromatik bileşiklerin nitrolanması ve sonra nitro grubunun amino grubuna indirgenmesidir.



Aromatik halkalar nitrolanır ve bu işlem pek çok halkaya uygulanabilir. Nitro gruplarının aminlere indirgenmesi çeşitli yollarla yapılabilir. En sık uygulanan yöntem, katalitik hidrojenleme ya da nitro bileşiğinin bir asit ve demir tozu ile tepkimeye sokulmasıdır. Asit yanında çinko, kalay ya da SnCl_2 gibi bir metal tuzu da kullanılabilir. Nitro grubu amino grubuna indirgenirken $6e^-$ alır.

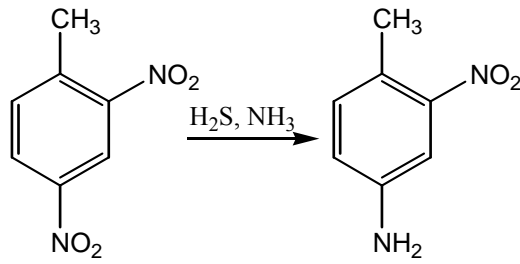


İki nitro grubundan birinin seçimli indirgenmesi çoğu kez sulu amonyak (ya da alkol) içerisinde hidrojen sülfür ile gerçekleştirilir.

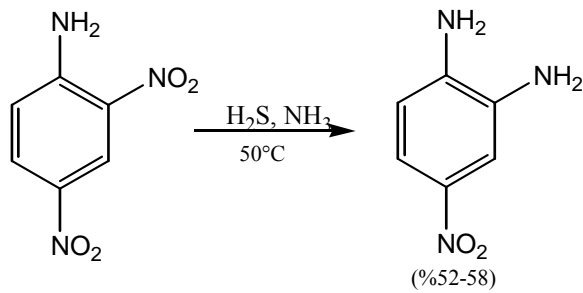


Bu yöntem uygulanırken hidrojen sülfür miktarı dikkatle ayarlanmalıdır. Çünkü hidrojen sülfürün aşırısı birden çok nitro grubunu indirgeyebilir.

Hangi nitro grubunun indirgeneceğini önceden belirlemek çoğu kez mümkün değildir, ama 2,4-dinitrotoluen hidrojen sülfür ve amonyak ile etkileştirildiğinde 4-nitro grubu indirgenir[8].

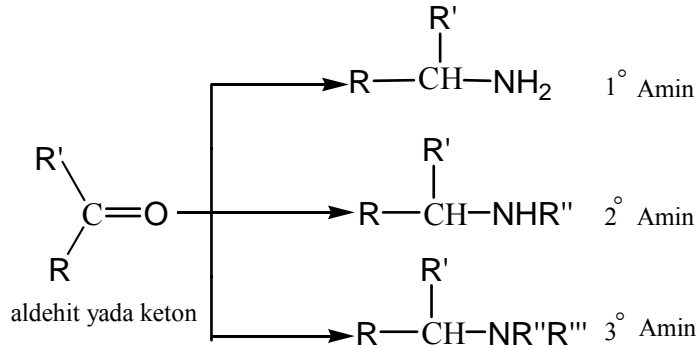


Buna karşılık, 2,4-dinitroanilin'in 2-nitro grubu indirgenir.

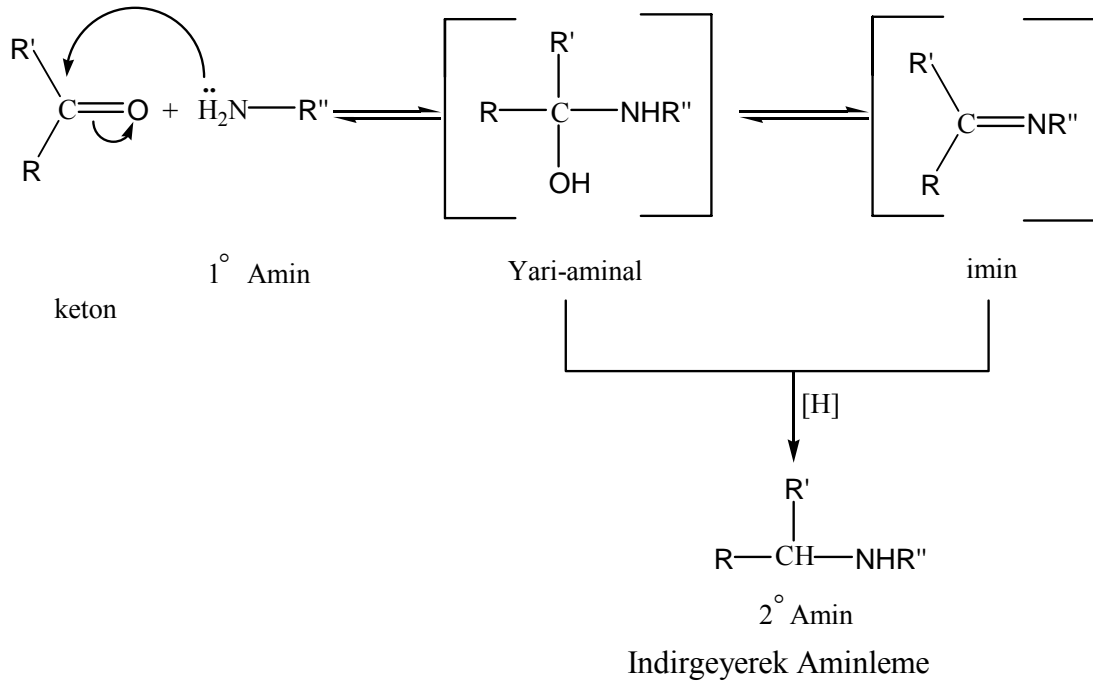


2.1.5. Aldehit ve ketonların indirgenmesi

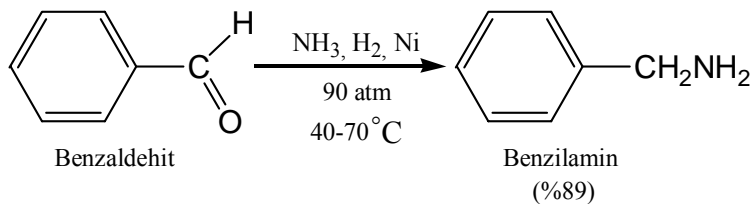
Aldehit ve ketonların amonyak ya da bir amin varlığında katalitik olarak ya da kimyasal indirgenmesi aminleri verir. Birincil, ikincil ve üçüncül aminler aşağıdaki gibi sentezlenebilirler.

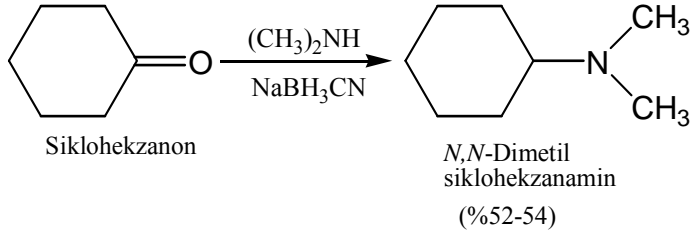
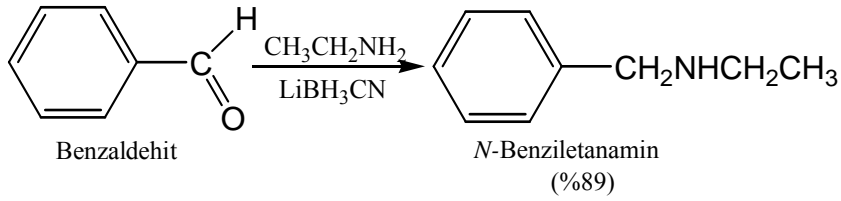


Aldehit ve ketonların indirgenerek aminlenmesi, aşağıda bir 1° amin için verilen genel mekanizma üzerinden yürümektedir.



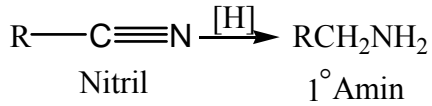
Kullanılan indirgen, hidrojen ve bir katalizör (Ni gibi) ya da NaBH_3CN veya LiBH_3CN 'dir. (sodyum veya lityum siyanoborhidrür). Son iki indirgen NaBH_4 'e benzer ve indirgeyerek aminlemede oldukça etkindir. Aşağıda bu tip tepkimelere üç örnek verilmiştir[8].



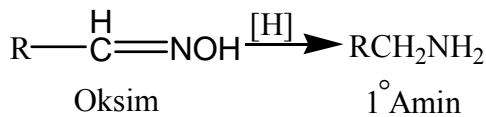


2.1.6. Nitril, oksim ve amitlerin indirgenmesi ile eldesi

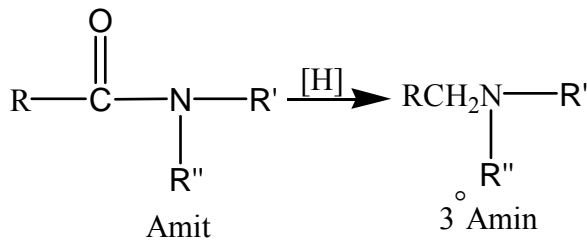
Nitriller, oksimler ve amitler aminlere indirgenebilirler. Nitril ve oksimlerin indirgenmesi birincil aminleri, amitlerin indirgenmesi, amitin yapısına göre birincil, ikincil veya üçüncül aminleri verebilir.



Nitriller, alkil halojenürler ve CN'lerden , aldehit ve ketonlardan siyanohidrinler kullanılarak elde edilebilirler.

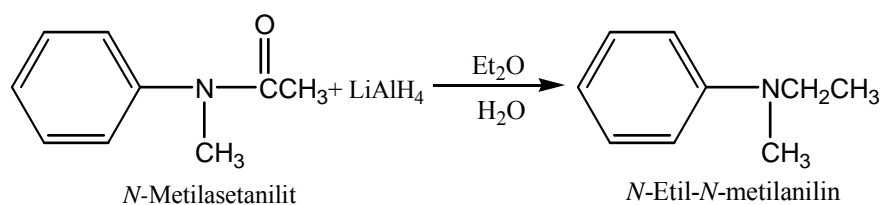
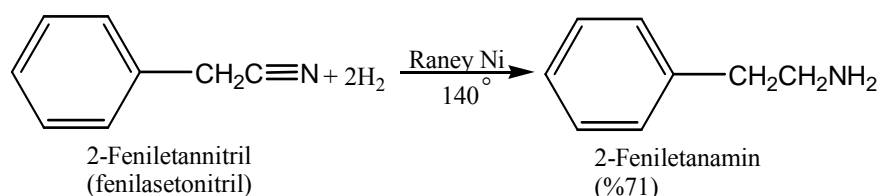
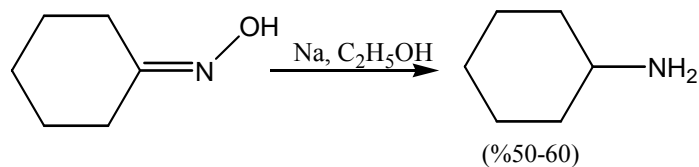


Oksimler, aldehit ve keonlardan elde edilebilirler.

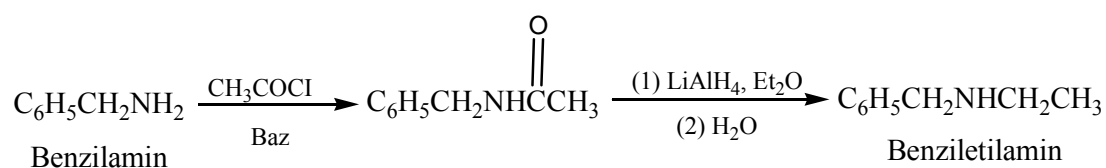


Amitler, asit klorürler, asit anhidritler ve esterlerden elde edilebilir

Bütün bu indirgemeler hidrojen ve bir katalizörle ya da LiAlH_4 ile yapılabilir. Oksimler alkol içerisinde sodyumla da elverişli şekilde indirgenirler. Bazı örnekler şunlardır:



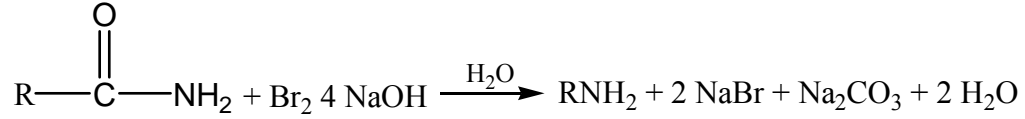
Bir amitin indirgenmesi, bir aminin monoalkillenmesinde son adımdır. İşlem gerçekte, bir aminin bir açıl klorür ya da asit asit anhidrit ile açılmesi ile başlar, elde edilen amit sonra lityum alüminyumhidrür ile indirgenir[8]. Örneğin :



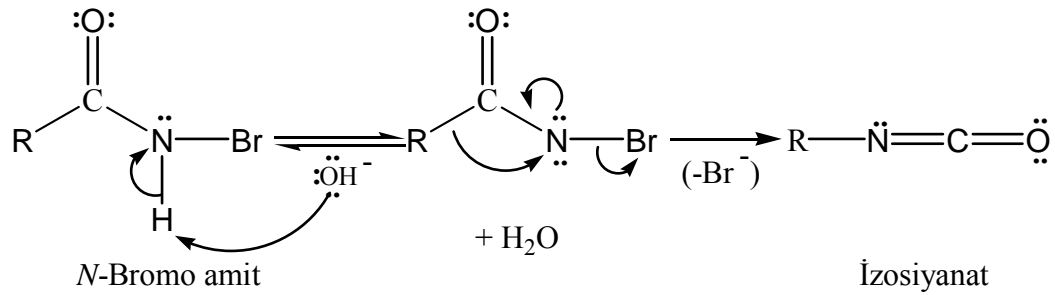
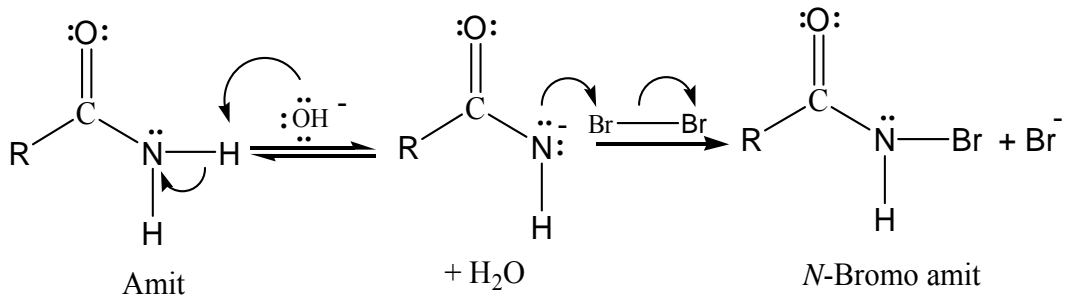
2.1.7. Hoffman ve Curtius çevrilmeleri ile eldesi

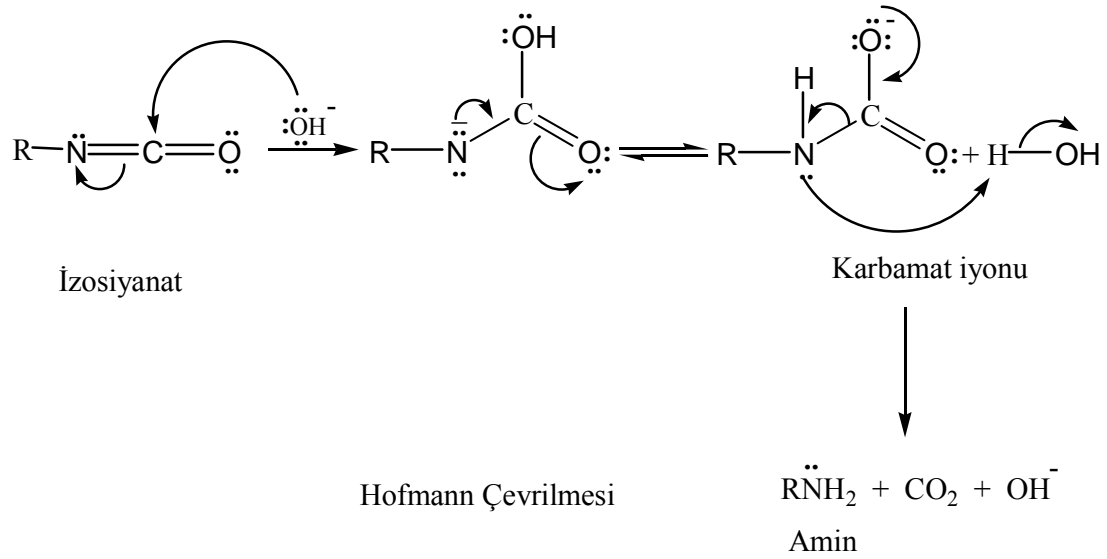
Azot üzerinde süstitüent taşımayan amitler, sodyum hidroksit çözeltisi içerisinde klor ya da bromla tepkimeye girerek, Hofmann çevrilmesi ya da Hofmann küçültmesi olarak bilinen bir tepkime üzerinden aminleri verilir. Bu tepkimeyi incelediğimizde, amidin karbonil karbon atomunu (CO₃⁻² olarak) yitirdiğini yine

amidin R grubunun amin azotuna bağlandığını görürüz. Bu yol ile elde edilen birincil aminler 2^0 ve 3^0 amin safsızlıklarını içermezler.



Bu ilginç tepkimenin mekanizması aşağıda görülmektedir. Amit, ilk iki basamakla, baz etkisiyle, ketonların bazik halojenlemesine benzer şekilde bromlanır. [Amidin elektron çekici açıl grubu, amit hidrojenlerini amininkilerine göre çok daha asidik yapar.] Sonra , N-bromo amit, hidroksit iyonu ile tepkimeye girer ve bir anyon oluşturur. Bu anyon da bir bromür iyonu kaybederek bir izosiyanata çevrilir. Bu çevrilmede, R-grubunun elektronları ile birlikte açıl karbonundan azot atomuna göçmesi ile bromür iyonunun ayrılması eş zamanlıdır. Tepkime karışımında oluşan izosiyonat, sulu baz çözeltisi tarafından hemen karbamat iyonuna hidroliz edilir. Karbamat iyonu da kendiliğinden karbondioksit kaybeder ve amini verir.



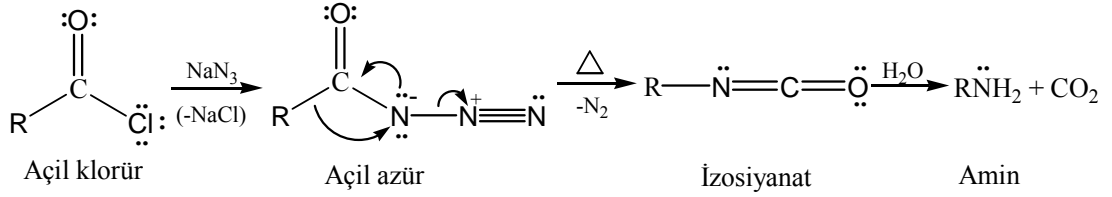


Amidin baz destekli *N*-bromlanması meydana gelir. Baz azottan bir proton koparır ve bir bromo amit anyonu oluşur. Bromür iyonu ayrılırken R- grubu azot üzerine geçer. Bu izosiyanatı oluşturur. İzosiyanat hidroliz olur ve korbondioksit kaybederek amini verir.

Bu mekanizmanın ilk iki basamağını incerseniz, tepkimenin gerçekleşmesi için başlangıçta amidin azot üzerinde iki hidrojen taşıması gerektiğini görürsünüz. Sonuç olarak, Hofmann çevrilmesini ancak RCONH₂ yapısındaki amitler verir.

Stereo merkezi karbonil grubuna doğrudan bağlı optikçe aktif amitlerin Hofmann çevrilmesinin incelenmesi, bu tepkimede konfigürasyonun korunduğunu göstermiştir. Buna göre R grubu azota, elektronları ile birlikte, fakat devrilme olmaksızın geçer[11].

Curtius çevrilmesi, açıl azürlerin verdiği bir çevrilmedir. Hofmann çevrilmesinde olduğu gibi, Curtius çevrilmesinde de R – grubunun açıl karbonundan azota geçmesiyle, ayrılan grubun ayrılması eş zamanlıdır. Ancak, burada ayrılan grup N₂'dir. (N₂ oldukça kararlı olması, gerçekten bazik olmayan ve gaz halindeki kendiliğinden uzaklaşması nedeniyle bütün ayrılan grupların en iyisidir.) Açıl azürler, açıl klorürlerin sodyum azür ile tepkimesinden kolayca elde edilebilirler. Açıl azürün ısıtılmasıyla çevrilme gerçekleşir ve izosiyanat oluşur. Ortama suyun ilave edilmesi izosiyanatın hidroliz olmasına ve dekarboksilasyonuna yol açar[12].

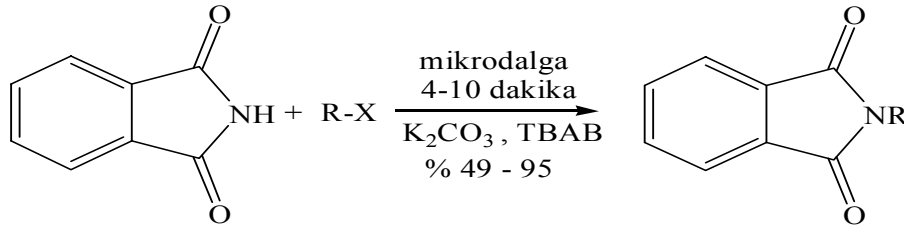


2.2. N-Alkilleme Yöntemleri

2.2.1. Mikrodalga ortamında Ftalimitin N-Alkillemesi

N-alkilftalimitlerin sentezinin yeni bir metodu, ftalimitin alkillemesi aracılığıyla solventsiz ortamda mikrodalga ışınımı altında ortaya konulmuştur. Bu reaksiyonlar potasyum karbonat tarafından emilen alkilhalojenürün ftalimit ile olan basit karışımıyla yüksek verimlilikte (% 49-95) gerçekleştirilmektedir. Bir ev mikrodalga fırınındaki karışımların ışınımı, istenilen N-alkilftalimitlere gözle görünür kısa bir zamanda ulaştırır (4-10 dk). Mikrodalga ışınımındaki reaksiyon sürelerinde dikkate değer düşüşler gözlenmektedir ve daha temiz ürünler elde edilmektedir.

Sentezler ftalimitin bir alkil halojenür ve katalitik tetrabutilamonyum bromürün (TBAB) %25 aşırılılığıyla basit bir biçimde karıştırılarak yapılmıştır. Karışımlar açık cam kap içinde potasyum karbonatta emdirilip bir ev mikro dalga fırınında 4-10 dakika ışınımına maruz bırakılır.

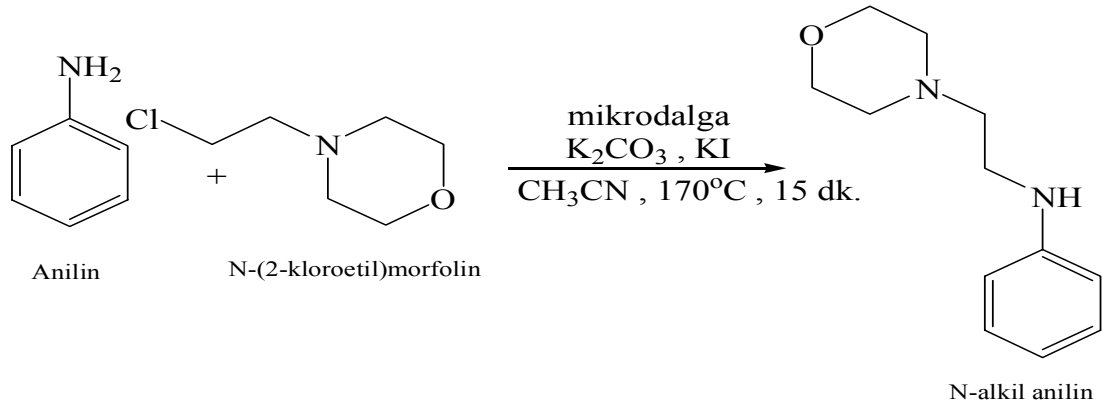


Reaksiyon sonunda uygun çözücüler (THF veya CH₂Cl₂) kullanılarak kristallendirme ile başlangıç maddelerinden ayrılabilir[13].

2.2.2. Mikrodalga ortamında KI katalizörlüğünde anilinın N-Alkillemeesi

Anilin türevlerinin N-alkillemeesi organik sentezler içerisinde önemli bir reaksiyon dur. Flüoresans numunelerinin, tarım kimyasallarının ve ilaçların sentezinde ara basamak olarak kullanılmaktadır.

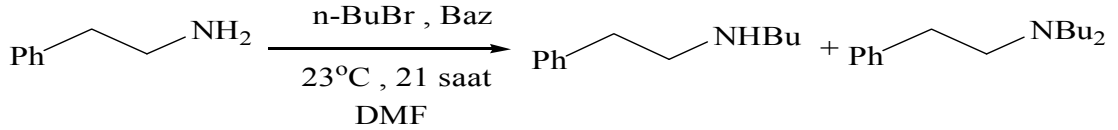
Genel olarak alkilleme birim olarak alkil bromür veya alkil klorür kullanıldığında reaksiyon süreci yavaş olur ve ürünler tarafından halojenleştirilen birkaç polialkilleşme açığa çıkar. Aşağıda anilinın N-alkilasyonu için mikrodalga ışınları altında hızlı, verimli ve serbest metal bir yöntem gösterilmektedir.



Anilin (3 mol) ile N-(2-kloroetil)morfolin (1 mol), potasyum karbonat (1 mol) ve potasyum iyodür (1 mol) asetonitril çözücülüğünde 170°C'de 15 dakika mikrodalga ışığına maruz bırakılır. Yapılan saflaştırmalar sonunda %89 verimle N-alkil anilin elde edilir[14].

2.2.3. CsOH ile aminlerin N-Alkillemeesi

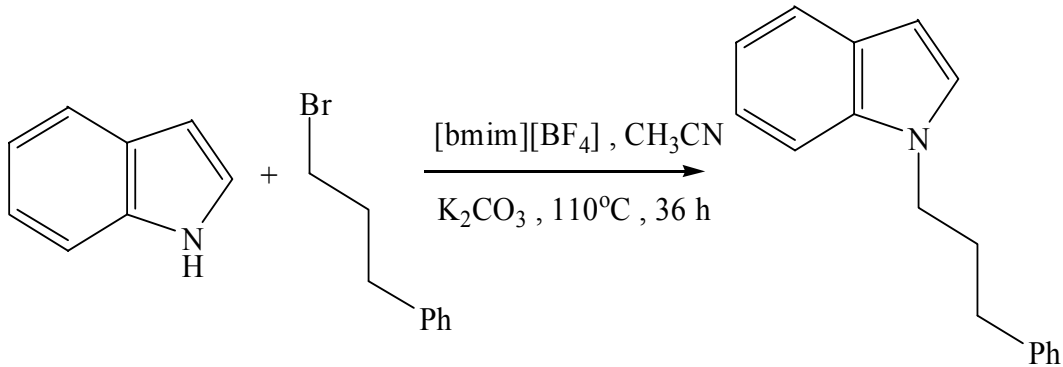
Birincil amin ve alkil halojenürlerin nükleofilik yer değiştirme tepkimeleriyle amin tuzları elde edilir. Amin tuzlarını bir baz ile etkileştirilmesi de ikincil aminleri verir. Bu yöntem aminlerin çoklu alkillemeleri nedeniyle, sentezlerde sınırlı bir uygulamaya sahiptir.



Yukarıdaki reaksiyonda LiOH, NaOH, KOH gibi bazlar kullanıldığında ikincil amin oluşumu %60'ın üstüne çıkmamaktadır. Baz olarak CsOH kullanıldığında ise ikincil amin %89 verimle elde edilmektedir. Buda sezyum hidroksitinin yüksek kimyasal seçicilik özelliğine sahip olduğunu göstermektedir[15].

2.2.4. İyonik sıvı ile indolün N-alkillenmesi

İlaç kimyasında indol ve pirol gibi heterosiklik bileşiklerin N-alkillenmesi büyük önem taşımaktadır. Ancak oluşan yan ürün ve kolay uzaklaştırılmayan organik solventlerden dolayı yüksek verim elde etmek zordur.



Yukarıdaki reaksiyonda [bmim][BF₄] kullanılmadığında 48 saatte %14 verim elde edilirken, [bmim][BF₄]'in varlığında 36 saatte %82 verime ulaşılmaktadır. Ayrıca CH₃CN kaynama noktası düşük bir solvent olduğundan ortamdan kolayca uzaklaştırılabilir[16].

BÖLÜM 3. YÜK TRANSFER KOMPLEKSLERİ

Kompleksler elektron akseptörleri ile elektron donörlerinin zayıf olarak uyarılması vasıtasıyla oluşturulur [17,18]. Bir kompleksin yük aktarma spektrumu verebilmesi için kompleksi meydana getiren bileşenlerden birinin elektron vermesi, ötekisinde bu elektronu alması gerekir. Elektron veren bileşene donör, elektron alan bileşene akseptör denir [19]. Elektron donörleri elektron akseptörleri ile karıştırıldığı zaman optik absorpsiyon gözlemlerinden elektron donör akseptör komplekslerinin oluşumu görülebilir. Çözeltideki renkler bileşenler arasındaki elektronik geçişlerin ve kompleks oluşumunun sonucu olarak çözeltide renklenmeler meydana gelir [20]. Elektron donörleri ile akseptörleri arasındaki elektronik geçişler sırasında meydana gelen enerjinin ışık spektrumunun görünür bölgesine rastlaması halinde bileşikler renkli olarak görünür [21].

Yük transfer komplekslerinin gelişimleri Mulliken tarafından geliştirilen C_t modeli ile izah edilebilir. Donordan akseptöre bir elektron transferinin vardır. Mulliken teorisine göre yük transfer kompleksleri donörün en yüksek var olmuş molekül orbitalinden (HOMO) akseptörün en düşük var olmamış molekül orbitaline (LUMO) bir elektronun göçü ile sonuçlandırılır. Bir C_t sürecinde, C_t geçiş enerjisi düşük olan donörün iyonizasyon potansiyelinin yanında enerjisi yüksek olan akseptörün elektron afinitesinin bir fonksiyonu olacaktır [17,22,23].

Elektron donör akseptör kompleksleri reaksiyonların çoğunluğunda ara basamak olarak kabul edilmektedir. Fakat çoğunun oluşum biçimlerini değerlendirmek zordur. Örneğin Diels-Alder reaksiyonundaki kısa süreli renk oluşumu yük transfer kompleksi olarak tarif edilmektedir [24]. Bu komplekslerin yapıları ve bağ türleri tam olarak anlaşılammıştır. Fakat bazı teoriler ortaya atılmıştır. Örneğin; antrasenle tetrasiyanoetilen (TCNE) karışımından yeşil renkli bir kompleks meydana gelir. Bu kompleksin meydana gelişi şöyle açıklanabilir; TCNE'de dört siyano grubu karbon-

karbon çifte bağındaki pi elektronlarını kendilerine çekerler ve bunun sonucu karbonlar elektron bakımından fakirleşirler ve böylece kısmi bir pozitif yük kazanırlar. Öte yandan antrasen çifte bağındaki π elektronları oldukça gevşektir. Kompleks antrasen elektronlarının TCNE molekülüne akması sonucu meydana gelir. Bundan dolayı böyle bileşiklere yük transfer kompleksleri veya pi (π) kompleksleri denmektedir [19].

3.1. Elektron Donor ve Akseptörleri

Kompleks bileşenleri elektron donörleri ve elektron akseptörleri olarak tanımlanmıştır. Bu tanım Lewis'in görüşü üzerine; elektron yakalayıcı ve elektron verici bileşenlere uygulandığı için Lewis asidi ve Lewis bazı tanımı tercih edilir [17,19].

Çözeltilerde bir elektron verici ve bir elektron alıcı molekül beraber bulunuyorsa, böyle bir sistemin ışığı absorblaması sonucu elektron vericiden alıcıya aktarılır. Bu tür absorpsiyon bandına yük transfer bandı denir [25].

3.2. Ultraviyole ve Görünür Alan Spektroskopisi

Elektronik geçiş bir absorpsiyondur. Bir molekül tarafından mor ötesi ışımının soğrulması, elektronik uyarıya yol açar ve bir elektron düşük enerjili bir elektronik düzeyden daha yüksek enerjili bir düzeye geçer. En olası uyarı, yani temel düzeyden uyarılmış düzeye geçiş, basitçe en düşük enerjili boş molekül yörüngesinden (LUMO), en yüksek enerjili dolu bir molekül yörüngesine (HOMO) geçişe karşılık gelir. Fakat her bir elektronik düzeye titreşme düzeyleri ve her bir titreşme düzeyine dönme düzeyleri karşılık geldiğinden, elektronik uyarı titreşme ve dönme uyarımasında yol açar. Sonuçta ince bir mor ötesi soğurma piki yerine, geniş bir soğurma bandı elde edilir. Mor ötesi spektrumunu, moleküldeki pek çok elektronik geçişe karşılık gelen ve çoğu kez biri diğerinin bir bölümüyle veya tümüyle altında kalmış soğurma bantlarından oluşur. Soğurma bandının yeri, özellikle soğurmanın en yüksek değerine gelen daga boyu, soğurmanın şiddeti ve soğurmaya yol açan elektronik geçişin türü hakkında bilgi verir [19,26,27].

Soğurulan enerji, elektronların türüne göre çeşitli geçişlere yol açar, yani elektronların türüne göre temel ve uyarılmış düzeyler arasındaki geçişlerin enerjileri farklıdır. Atom gruplarında soğurma yapan değerlik elektronları üç türdür: bağ yapmış δ (sigma), π (pi) ve bağ yapmamış n elektronları. Bazı π orbitalleri δ orbitallerinden daha sağlamdır. Bir orbitalin sağlam olması; elektronları kuvvetle tutması ve enerjisinin düşük olmasıdır [19].

Temel halde, bir molekülde δ , π ve n orbitalleri varsa bunlar dolu olacağından, geçişler karşı bağ orbitallerine olur ve bu geçişler ($\delta \rightarrow \delta^*$), ($\pi \rightarrow \delta^*$), ($n \rightarrow \delta^*$), ($\delta \rightarrow \pi^*$), ($\pi \rightarrow \pi^*$) ve ($n \rightarrow \pi^*$)'dir. Bu altı geçişten en çok rastlanılanları ve tayinlerde kullanılanları ($\pi \rightarrow \pi^*$) ve ($n \rightarrow \pi^*$) geçişleridir. Çünkü bunlar düşük enerjili geçişlerdir [19,27].

3.3. Yük Transfer Komplekslerinin Absorbsiyon Spektrumları

Genel olarak bir donör ve akseptör arasında oluşturulan kompleks; bir bütün olarak kompleksin bir yada daha fazla karakteristik absorpsiyon bantları ile birlikte daha büyük yada daha küçük olan akseptör ve donora ait absorpsiyon bantlarını da muhafaza eder [17,28].

Ayrılmış birleşenlerdeki absorpsiyon bantlarına tekabül eden akseptör ve donordaki “bölgesel uyarma” dan dolayı bunların absorpsiyon bantlarını ölçmek zor olabilir. Donör ve akseptör arasındaki karşılıklı etkileşim güçlü olduğu zaman bir bütün olarak kompleksin ekstra absorpsiyon karakteristiği bölgesel uyardan ileri gelenlerden daha kolay elde edilir. Böyle durumlarda, genellikle geçiş bileşen moleküllerinin absorpsiyonlarından daha uzun dalga boyunda ayrı bir band ortaya çıkar [17,29].

Kompleks spekturumunda bileşenlerin absorpsiyonuna ek olarak ortaya çıkan bandın asıl nedeni, Mulliken tarafından tanımlandığı gibi band temel durumundan (N) uyarılmış duruma (E) molekül içi yük transfer geçişinin olmasıdır [30].

3.4 Kompleks Dengesine Etki Eden Faktörler

3.4.1. Çözücü etkisi

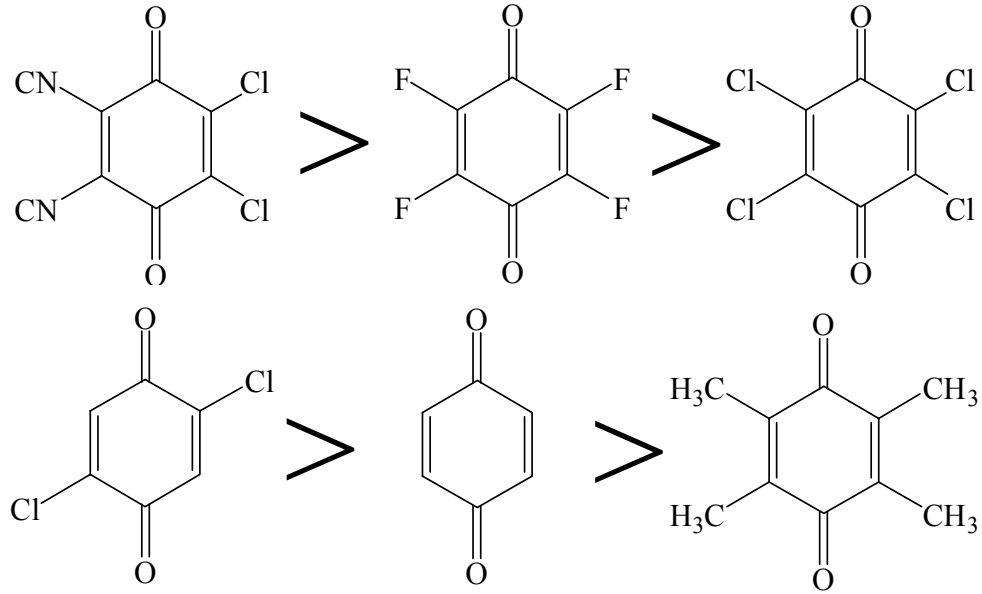
Yapılan çalışmalardan, kompleks dengenin büyük ölçüde çözücünün yapısına bağlı olduğu ortaya çıkar. Seçilen çözücü maddemizi iyi bir şekilde çözmeli ve maddenin absorplama yaptığı alanda absorplama yapmamalı, polar olmalı ve çözdüğü madde ile reaksiyona girmemelidir [17,21,31].

3.4.2. Elektron vericilerin yapısının etkisi

Elektron donör akseptör komplekslerinin denge sabitleri donör ve akseptörün yapısıyla yakından ilgilidir. İyot gibi δ -akseptörleri ile n-donorları arasındaki molekül içi etkileşimleri oldukça büyük olan kompleksler için 10^4 1 mol^{-1} den daha büyük denge sabiti değerlerine sahip olanlar daha az düzenlidir. Bazı örneklerde n-donorlar ve π -donorlar, π -akseptörleri ile karşılaştırılmalı δ -akseptörleri ile oluşturduğu denge sabiti değerlerindeki büyük farklılıklar ile zıtlık gösterir. Örneğin metildisülfitin π -akseptörü tetrasiyanoetilen ile kompleksi, δ -akseptör iyot ile kompleksinden daha zayıftır. Bununla beraber π -donör hegzametilbenzenin uygun kompleksleri karşılaştırıldığı zaman tetrasiyanoetilenin kompleksi iyot kompleksinden daha güçlüdür [17].

3.4.3. Elektron alıcıların yapısının etkisi

Bir donör serisinin oluşturduğu komplekslerin denge sabitlerinin göreceli değerleri belirli bir akseptöre bağlıdır. Yaygın bir donör türü ile komplekslerin kararlılığı akseptör grupları arasında mantıksal bir ilişki içinde umulan sırada olduğu ortaya çıkar. Örneğin;



Şekil 3.1. Çeşitli akseptör gruplarının kompleks kararlılığı üzerine etkisinin karşılaştırılması

Denge sabitini etkileyen ilk faktör donör molekülünün yaklaşmasına engel olan sterik etkidir. İkinci faktör ise polar olmayan akseptör molekülünde akseptörün Lewis asitliğinin azalmasıyla delokalizasyonda olacak azalmadır [17,32].

3.5. Kompleks Stokiometrisinin Belirlenmesi

Kompleks stokiometrisini bulmak için başlıca üç yöntem uygulanır.

- 1- Mol oranı yöntemi
- 2- Eğim yöntemi
- 3- Job yöntemi

3.5.1. Mol Oranı Yöntemi

Mol oranı yönteminde stokiometrisi bilinmeyen kompleksin donörünün uygun konsantrasyonlarda bir çözeltisi yapıp spektrumu alınır. Bu yöntemle bir donordan birden fazla kompleks meydana gelip gelmeyeceği de bulunabilir. Yalnız bunun için teşekkül eden komplekslerin absorblama katsayıları birbirinden oldukça farklı olmalıdır.

3.5.2. Eğim Yöntemi

Eğim oranı yöntemi, teşekkül eden kompleks zayıf ve bir tane olduğu zaman uygulanır. Mol oranı yönteminde olduğu gibi kompleksin bir spektrumu alınır ve en çok absorpsiyon yaptığı dalga boyu tespit edilir. Kompleks stokiometrisini bulmak için donör konsantrasyonu yüksek ve sabit tutulup, akseptör konsantrasyonu yavaş yavaş artırılır.

3.5.3. Job Yöntemi

Donör ve akseptörden meydana gelen bileşik için iyi bir çözücü ve iyi bir absorpsiyon maksimumu bulunabilirse böyle bir maddenin kaçar donör ve akseptörden meydana geldikleri bulunabilir. Bunun için donör ve akseptörden meydana gelen maddenin bir spektrumu alınır ve bu spektrumun en şiddetli absorpsiyonunun dalga boyu tespit edilir. Cihaz bu dalga boyuna ayarlanır. Donör ve akseptörün aynı konsantrasyonlarda birer çözeltisi hazırlanır ve farklı oranlarda karıştırılarak absorpsiyonları ölçülür. Ölçülen absorpsiyon değerleri akseptörün ml değerine karşı grafiğe geçirilirse kompleksin hangi oranlarda olduğu belirlenebilir. Eğriler her zaman düzgün olmayabilir. Eğrinin tepe noktasının yuvarlaklığı kompleksin dissosiyasyonunu, sivri olmasıysa kompleksin dayanıklılığını gösterir. İdeal halde bir eğri üçgendir [19].

3.6. Kompleksin Denge Sabitinin Belirlenmesi

Organik yük transfer komplekslerinin denge sabitlerinin belirlenmesi için çeşitli yöntemler uygulanmaktadır. NMR kimyasal kayma değerlerinden oluşan denge sabitleriyle farklı konsantrasyonlarda π -donör ve π -akseptörleri içeren pek çok sistemin spektroskopik verilerinden denge sabiti değerleri elde edilir [17,33].

Kompleks oluşumu sırasında termoleküler komplekslerin ve izomerik komplekslerin varolabileceği ihtimalinden dolayı meydana gelen optik absorpsiyonun deneysel belirlenmesi bileşen moleküllerin absorpsiyonu yüzünden zorlaştırılmış olabilir. Bu, özellikle komponentin sadece küçük bir kısmının kompleksleştiği zayıf komplekslerde görülür. Bilhassa zayıf olmayan etkileşimler için bile mukayese

edilebilir konsantrasyon çözeltilerinde optik ölçümlerden elde edilmiş denge sabitlerinin bazıları farklılık arzeder [17].

İyot ve n-donorları arasındaki çeşitli komplekslerin yük transfer bantlarının absorbands ölçümlerinden elde edilen denge sabitleri değerleri ile aynı komplekslerdeki kayan iyot geçişinin absorbands ölçümlerinden elde edilen denge sabiti değerleri arasındaki uyuşma güvenin derecesinin denge sabiti değerlerine bağlandırılabilceğini gösterir [17,31].

Denge sabitinin belirlenmesinde çoğunlukla seyreltik çözelti kullanılır. Genel olarak D ve A gibi birbirlerini etkileyen türleri taşıyan çözeltiler sadece D ve A'nın absorpsiyonlarını göstermezler. Bazen bir bütün olarak kompleksin intermoleküler yük transfer komplekslerine ait yeni bantlar gösterebilirler. Genellikle ölçümler bileşen türlerinin sadece zayıf absorblama yaptığı bölgede yapılır. Bir 1:1 EDA kompleksinin oluştuğu ideal bir sistemde kompleksin denge sabiti Benesi-Hildebrand denkleminde hesaplanır [17,33].

$$\frac{[\text{Donor}]}{\text{Abs}} = \frac{1}{K\varepsilon [\text{Akseptör}]} + \frac{1}{\varepsilon} \quad \text{veya} \quad \frac{[\text{Donor}]}{\text{Abs}} = \frac{1}{K\varepsilon [\text{Akseptör}]} + \frac{1}{\varepsilon}$$

3.7. Komplekslerin Termodinamik Sabitinin Belirlenmesi

Yük transfer komplekslerinin termodinamik sabitleri (ΔH , ΔS), komplekslerin oluşumlarının farklı sıcaklıklarda (7, 14, 21, 28, 35 °C) incelenmesiyle bulunabilir. Komplekslerin termodinamik sabitlerinin hesaplanmasında Van't Hoff ve Beer's Lambert denkleminde yararlanılır. Van't Hoff denklemi aşağıda verilmiştir.

$$\frac{\ln \text{ABS}}{\varepsilon} = \frac{-\Delta H}{RT} + \frac{\Delta S}{R} \quad \ln \frac{D_0 - \text{Abs}}{\varepsilon} = \frac{A_0 - \text{Abs}}{\varepsilon}$$

In ABS'ye karşı T^{-1} (K) grafiğinin eğiminden ΔH , doğrunun kesim noktasından ise ΔS değerleri hesaplanır. ΔG değeri ise “ $-RT\ln K$ ” formülünden bulunur [17,32,34].

BÖLÜM 4. MATERYAL VE METOD

4.1. Kullanılan Bileşikler ve Cihazlar

Sentez reaksiyonlarında naftalen (Merck), 9-metilantrasen (Lancaster) fenotiazin (Merck), indol (Merck), iminodibenzil (Merck), benzilchlorür (Merck), melamin bileşikleri ile THF (Merck), DMSO (Merck), eter (Merck), hegzan (Merck), kloroform (Merck), metilenklorür (Merck), aseton (Merck), çözücüleri kullanılmıştır. Ayrıca kurutucu olarak kalsiyumklorür (Riedel) ve katalizör olarak TBAB (Fluka) kullanılmıştır. Çözücüler BÜCHI Rotavapor R-114 marka evaporatör kullanılarak uzaklaştırıldı. Sentezlenen bileşiklerin spektrumları OXFORD Varian NMR Spectrometer 300MHz marka NMR cihazı kullanılarak alındı.

Deneylede kullanılan akseptörler DDQ ve TCNE Merck markadır. Donor olarak kullanılan *N,N',N''-Tri(1-naftilmetil)melamin* ise sentezlenmiştir. Merck marka metilen klorür çözücü olarak kullanıldı. Deneysel çalışmalarda bileşiklerin ve komplekslerin spektrumları Shimadzu UV-2401 marka morötesi spektrofotometre kullanılarak alındı. Shimadzu P/N-200-34442 UV okuma kuvvetleri kullanıldı. Tartımlar Qhaus marka hassas terazi ile yapıldı.

4.2. Deneylede Kullanılan Bileşiklerin Spektrumlarının Belirlenmesi

Oda sıcaklığında çözücü olarak metilen klorür kullanılarak belirli molaritelerde *N,N',N''-Tri(1-naftilmetil)melamin*, DDQ ve TCNE çözeltileri hazırlandı. Spektrum okunmasında kör olarak metilen klorür kullanıldı. Spektrofotometrede 200-800 nm dalga boyları arasında bileşikler tarandı ve spektrumları alındı. Bileşiklerin absorpsiyon verdikleri dalga boylarında molar absorblanma katsayıları Lambert-Beer denklemi yardımıyla hesaplandı. Lambert-Beer denklemi aşağıda verilmiştir.

$$A = \varepsilon \cdot L \cdot C$$

Burada A : Maksimum absorpsiyon, L : Işığın aldığı yol, C : Çözeltinin konsantrasyonu

4.3. Kompleks Oluşumlarının Belirlenmesi

N,N',N''-Tri(1-naftilmetil)melamin, DDQ ve TCNE'nin metilen klorür kullanılarak belirli molaritelerde çözeltileri hazırlandı. Her bir çözeltiden 1 ml alınarak *N,N',N''-Tri(1-naftilmetil)melamin-DDQ* ve *N,N',N''-Tri(1-naftilmetil)melamin-TCNE* donör akseptör çiftleri şeklinde 3 ml'lik UV küvetlerine toplam hacim 2 ml olacak şekilde dolduruldu. Kompleks oluşumu için belirli süre beklendi. Daha sonra karışımların spektrumları alındı ve maksimum absorpsiyon verdikleri dalga boyu belirlendi.

4.4. Komplekslerin Stokiyometrisinin Belirlenmesi

N,N',N''-Tri(1-naftilmetil)melaminin DDQ ve TCNE ile oluşturduğu komplekslerin stokiyometrisi Job Yöntemi kullanılarak belirlendi. Yöntemin prensibi; aynı konsantrasyonlardaki donör ve akseptörleri toplam hacim iki ml olacak şekilde 3 ml'lik UV küvetlerinde farklı yüzdelik dilimlerde karıştırmak ve komplekslerin maksimum absorpsiyon verdikleri dalga boylarındaki absorpsiyon değerlerini akseptörün hacmi oranına karşı grafiğe geçirmektir. Elde edilen grafikte maksimum absorpsiyon değerine karşılık gelen akseptörün mol oranı kompleksin stokiyometrisini verir.

4.5. Komplekslerin Denge Sabitlerinin Belirlenmesi

Komplekslerin denge sabitlerinin belirlenmesinde çözeltiler hazırlanırken D/A veya A/D oranını yaklaşık 100/3 civarında olmasına dikkat edildi. *N,N',N''-Tri(1-naftilmetil)melaminin* — DDQ için 10 ml $5 \cdot 10^{-4}$ M DDQ çözeltisi hazırlandı. Çözücü olarak metilen klorür kullanıldı. Küvete ise $1,65 \cdot 10^{-2}$ M *N,N',N''-Tri(1-naftilmetil)melaminin* tartıldı. Hazırlanan çözeltiden iki ml alınarak

küvette bulunan *N,N',N''-Tri(1-naftilmetil)melaminin* üzerine ilave edildi ve kompleksin oluşumu için bir süre beklendi. Maksimum absorpsiyon yaptığı dalga boylarında absorbans değeri kaydedildi. Daha sonra her defasında 0,2 ml'lik porsiyonlar halinde DDQ çözeltisinden küvete ilave edilerek aynı işlemler tekrarlandı. Oluşan EDA kompleksinin denge sabiti aşağıda verilen Benesi-Hildebrand denklemi ile hesaplandı.

$$\frac{[\text{Akseptör}]}{\text{Abs}} = \frac{1}{K\varepsilon [\text{Donor}]} + \frac{1}{\varepsilon}$$

Bu dekleme göre [A] / Abs değerlerinin 1 / [D] değerlerine karşı çizilen grafiğin eğiminden $K\varepsilon$ değerleri hesaplandı. Denkleme verdiği gibi [A] konsantrasyonu sabit tutularak [D] konsantrasyonundaki değişikliklere karşılık gelen absorbans değerleri kaydedildi. Denkleme göre kompleksin denge sabiti hesaplandı. Diğer kompleksin denge sabitide aynı yöntemle belirlendi.

4.6. Komplekslerin Termodinamik Sabitlerinin Belirlenmesi

Komplekslerin termodinamik sabitlerinin belirlenmesinde Van't Hoff ve Beer's Lambert eşitlikleri kullanıldı. Eşit molaritelerde donör ve akseptör çözeltileri hazırlandı. Ölçümler 7, 14, 21, 28 ve 35°C de yapıldı. Deney sırasında sıcaklık su banyosunda kontrollü şekilde ayarlandı. UV okumalarında kör olarak metilen klorür kullanıldı. Komplekslerin maksimum absorpsiyon verdikleri dalga boylarındaki absorbans değerleri kaydedildi ve Van't Hoff denklemi gereğince $\ln[\text{Abs} \times (\text{d}g\text{f})^2]$ ye karşı $1 / T$ (°K) grafiği çizildi. Burada $\text{d}g\text{f}$; ölçüm yapılan sıcaklıktaki doğrultma faktörüdür. Elde edilen grafiğin eğimi $-\Delta H / R$, kesim noktası ise $\Delta S / R$ değerine karşılık gelir. Burada R ; 1,987 cal mol⁻¹ olarak alındı. Elde edilen doğru eğimlerinden ve kesim noktalarından komplekslerin ΔH ve ΔS değerleri hesaplandı. ΔG değerleri ise $\Delta G = -RT \ln K$ formülü kullanılarak hesaplandı.

BÖLÜM 5. DENEYLER VE BULGULAR

5.1. Sentezlenen Bileşikler

5.1.1. 1-Klorometilnaftalen sentezi

1-klorometilnaftalen literatürdeki yöntemine göre aşağıdaki şekilde sentezlendi[35]. 250 ml'lik çift boyunlu dibi yuvarlak balona 25,6 gr naftalen (0,2 mol), 12 gr para formaldehit 26 ml glacial asetik asit, 16,5 ml %85'lik fosforik asit ve 36,2 ml derişik hidroklorik asit ilave edildi. Bu karışım reflux düzeneği hazırlanarak 80-85°C'de su banyosunda 6 saat karıştırılarak ısıtıldı.

Sonra 15-20°C'ye soğutulan karışım ayırma hunisinde soğuk su (5-10°C) ile iki kere yıkandı. Daha sonra 100 ml kadar soğuk %10'luk K₂CO₃ çözeltisiyle yıkandı. Tekrar soğuk suyla yıkandı. Oluşan ürün 25 ml eterde çözöldü ve 1 gr K₂CO₃ ilave edilerek kurutuldu. Evaporatörde eter uzaklaştırıldı. Oluşan ürün vakumda bek alevi kullanılarak destilasyonla saflaştırıldı. (KN:291°C) Yaklaşık %62 verimle 21,8 gr 1-klorometilnaftalen elde edildi.

5.1.2. N,N',N''-Tri(1-naftilmetil)melamin sentezi

100 ml'lik çift boyunlu dibi yuvarlak balona 0,739 gr havanda dövölmüş potasyum hidroksit ve 20 ml dimetil sülfoksit (DMSO) ilave edildi. Oda sıcaklığında (25°C) manyetik karıştırıcıyla 15 dakika karıştırıldı. Üzerine 0,277 gr (0,0022 mol) melamin ilave edildi. Oda sıcaklığında 1 saat daha karıştırıldı. 1,17 gr (0,0066 mol) klorometilnaftalen 10 ml DMSO'da çözölererek damlatma hunisiyle yavaş yavaş ilave edildi. 25°C'de 1 saat daha karıştırıldı. Geri soğutucu takıldı ve reaksiyon sıcaklığı yağ banyosunda 80°C sabitlendi. 14 saat 80°C'de ısıtıldı. Karışım bol su (600 ml) ile yıkandı. Oluşan sarı-krem renkli katı süzölererek kurutuldu. 0,86 gr ham ürün

elde edildi. Ham ürün, hegzan-diklormetan kullanılarak kolon kromatografisi ile saflaştırıldı. %80 hegzan -%20 diklormetan karışımından %30 verimle 0,35gr saf madde elde edildi.

H^1 NMR (300 MHz, $CDCl_3$): δ = 5,2 (6H, N- CH_2), δ = 6,9-8,2 (21H, Ar-H)

C^{13} NMR (300 MHz, $CDCl_3$): δ = 47 (N- CH_2), δ = 122-135 (Ar-H) δ = 168 (N=C-)

5.1.3. 9-Bromometilantrasen sentezi

100 ml'lik çift boyunlu dibi yuvarlak balonada 0,96 gr metilantrasen (0,005 mol) 10 ml karbontetraklorür ile çözüldü. Üzerine 0,88 gr NBS (0,005 mol) ve 15 ml daha karbontetraklorür ilave edildi. Yağ banyosunda 80°C'de 15 saat refluks edildi. Reaksiyon sırasında çözeltilinin rengi sarıdan yeşile döndü. Reaksiyon sonunda 20 ml karbontetraklorür ilave edilip katı olan süksinimid süzülerek ayrıldı. Karbontetraklorür evaporatörde uzaklaştırıldı ve madde hegzan-kloroform ile kristallendirilerek %86 verimle 1,17 gr saf sarı renkli kristaller elde edildi.

H^1 NMR (300 MHz, $CDCl_3$): δ = 5,5 (2H, s, C- CH_2), δ = 7,4-8,5 (9H, Ar-H)

5.1.4. N-(9-antrilmetil)iminodibenzil sentezi

100 ml'lik çift boyunlu dibi yuvarlak balona 0,185 gr (3,3mmol) havanda dövülmüş potasyum hidroksit ve 20 ml tetrahidrofuran (THF) ilave edildi. Oda sıcaklığında (25°C) manyetik karıştırıcıyla 15 dakika karıştırıldı. Üzerine 5 ml THF'de çözülen 0,108 gr (0,55mmol) iminodibenzil ilave edildi. Oda sıcaklığında 1 saat daha karıştırıldı. 0,15 gr (0,55mmol) bromometilantrasen 10 ml THF'de çözümlenerek damlatma hunisiyle yavaş yavaş ilave edildi. Geri soğutucu altında 16 saat ısıtıldı. Reaksiyon sonunda THF evaporatörde uzaklaştırıldı. Metilen klorürle çözüldü ve bol su ile yıkandı. $CaCl_2$ ile kurutulup metilen klorür evaporatörde uzaklaştırıldı. Yeşil renkli katı elde edildi. Hegzan-diklormetan kolonundan geçirildi. %80 hegzan-%20 diklormetan karışımından %57 verimle 0,12 gr madde elde edildi.

5.1.5. N-(1-naftilmetil)iminodibenzil sentezi

100 ml'lik çift boyunlu dibi yuvarlak balona 0,672 gr (0,012 mol) havanda dövülmüş potasyum hidroksit ve 10 ml tetrahidrofuran (THF) ilave edildi. Oda sıcaklığında (25°C) manyetik karıştırıcıyla 15 dakika karıştırıldı. Üzerine 5 ml THF'de çözülen 0,39 gr (0,0022 mol) iminodibenzil ilave edildi. Oda sıcaklığında 1 saat daha karıştırıldı. 0,352 gr (0,002 mol) 1-klorometilnaftalen 10 ml THF'de çözülerek damlatma hunisiyle yavaş yavaş ilave edildi. Geri soğutucu altında 16 saat ısıtıldı. Reaksiyon sonunda THF evaporatörde uzaklaştırıldı. Kloroformla çözüldü ve bol su ile yıkandı. CaCl₂ ile kurutulup kloroform evaporatörde uzaklaştırıldı. %55 verimle 0,37 gr saf madde elde edildi.

¹H NMR (300 MHz, CDCl₃): δ= 3,3 (4H, s, C-CH₂-CH₂-C), δ= 5,2 (2H, s, N-CH₂), δ= 6,9-8,4 (15H, Ar-H)

5.1.6. N-(benzil)indol sentezi

100 ml'lik çift boyunlu dibi yuvarlak balona 0,6 gr %85'lik potasyum hidroksit ve 5 ml dimetil sülfoksit (DMSO) ilave edildi. Oda sıcaklığında (25°C) manyetik karıştırıcıyla 15 dakika karıştırıldı. Üzerine 0,43 gr (0,0036 mol) indol ilave edildi. Oda sıcaklığında 1 saat daha karıştırıldı. 0,5 gr (0,0039 mol) benzilchlorür 5 ml DMSO'da çözülerek damlatma hunisiyle yavaş yavaş ilave edildi. 25°C'de 1 saat daha karıştırıldı. Reaksiyon sonunda karışım bol su (30 ml) ile yıkandı. Eter (2x30ml) ile ekstrakte edilip, CaCl₂ ile kurutuldu. Eter evaporatörde uzaklaştırıldı. %53 verimle 0,43 gr madde elde edildi.

5.1.7. N-(benzil)fenotiazin sentezi

100 ml'lik çift boyunlu dibi yuvarlak balona 0,28 gr havanda dövülmüş potasyum hidroksit, 0,04 gr TBAB ve 10 ml THF ilave edildi. Oda sıcaklığında (25°C) manyetik karıştırıcıyla 15 dakika karıştırıldı. Üzerine 0,5 gr (0,0025 mol) fenotiazin ilave edildi. Oda sıcaklığında 1 saat daha karıştırıldı. 0,31 gr (0,0025 mol) benzilchlorür 10 ml THF'de çözülerek damlatma hunisiyle yavaş yavaş ilave edildi.

Geri soğutucu altında 16 saat ısıtıldı. Reaksiyon sonunda THF evaporatörde uzaklaştırıldı. Kloroformla çözüldü ve bol su ile yıkandı. CaCl₂ ile kurutulup kloroform evaporatörde uzaklaştırıldı. Hegzan-diklormetan kolonundan geçirildi. %90 hegzan-%10 diklormetan karışımından sarı yağimsı bir madde elde edildi. Bu madde asetonda kristallendirilerek saflaştırıldı ve beyaz kristaller elde edildi. %71 verimle 0,5 gr saf madde elde edildi.

¹H NMR (300 MHz, CDCl₃): δ= 5,1 (2H, s, N-CH₂), δ= 6,6-7,4 (13H, Ar-H)

5.1.8. N-(1-naftilmetil)fenotiazin sentezi

100 ml'lik çift boyunlu dibi yuvarlak balona 0,28 gr (0,005 mol) havanda dövülmüş potasyum hidroksit, 0,04 gr (0,00125 mol) TBAB ve 10 ml THF ilave edildi. Oda sıcaklığında (25°C) manyetik karıştırıcıyla 15 dakika karıştırıldı. Üzerine 0,5 gr (0,0025 mol) fenotiazin ilave edildi. Oda sıcaklığında 1 saat daha karıştırıldı. 0,44 gr (0,0025 mol) naftilklorür 10 ml THF'de çözülerek damlatma hunisiyle yavaş yavaş ilave edildi. Geri soğutucu altında 40 saat ısıtıldı. Reaksiyon sonunda THF evaporatörde uzaklaştırıldı. Kloroformla çözüldü ve bol su ile yıkandı. CaCl₂ ile kurutulup kloroform evaporatörde uzaklaştırıldı. Hegzan-kloroform kolonundan geçirildi. %90 hegzan-%10 kloroform karışımından beyaz katı elde edildi. Bu madde asetonda kristallendirilerek saflaştırıldı ve beyaz kristaller elde edildi. %69 verimle 0,59 gr saf madde elde edildi.

¹H NMR (300 MHz, CDCl₃): δ= 5,4 (2H, s, N-CH₂), δ= 6,5-8,0 (15H, Ar-H)

5.1.9. 9,10-Diklorometilantrasen sentezi

100 ml'lik çift boyunlu dibi yuvarlak balona 5 gr antrasen (0,028 mol), 3 gr para formaldehit, 5 ml glacial asetik asit, 4 ml %85'lik fosforik asit ve 6 ml derişik hidroklorik asit ilave edildi. Bu karışım reflux düzeneği hazırlanarak 80-85°C'de su banyosunda 6 saat karıştırılarak ısıtıldı.

Sonra 15-20°C'ye soğutulan karışım ayırma hunisinde soğuk su (5-10°C) ile iki kere yıkandı. Daha sonra 100 ml kadar soğuk %10'luk K₂CO₃ çözeltisiyle yıkandı. Tekrar

soğuk suyla yıkandı. Oluşan katı süzüldü ve kurutuldu. %85 verimle 6,6 gr saf sarı renkli katı elde edildi

5.1.2. N,N'-(antrasen-9,10-diil bis(metilen))dibenzenamin sentezi

100 ml'lik çift boyunlu dibi yuvarlak balona 0,739 gr havanda dövülmüş potasyum hidroksit, 2,46 ml anilin ve 0,35 ml su konulup oda sıcaklığında (25°C) manyetik karıştırıcıyla 15 dakika karıştırıldı. Sonra yağ banyosunda sıcaklık 90°C'ye sabitlendi ve 0,91 gr (0,0033 mol) 9,10-diklorometilantrasen 50 ml DMSO'da çözülerek damlatma hunisiyle yavaş yavaş ilave edildi. 90°C'de 4 saat ısıtıldı.

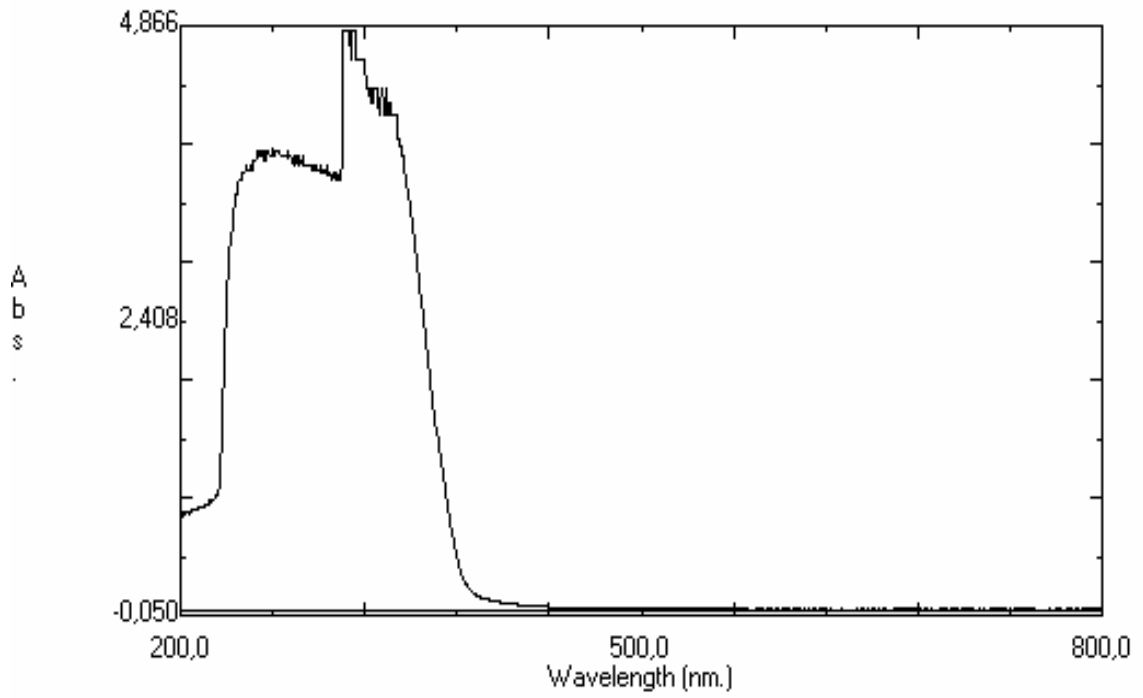
Sonra oda sıcaklığına getirilen karışım bol su (600 ml) ile yıkandı. Oluşan sarı renkli katı süzülerek ayrıldı ve kurutuldu. 0,67 gr ham ürün elde edildi. Ham ürün, hegzan-diklormetan kullanılarak kolon kromatografisi ile saflaştırıldı. %90 hegzan - %10 diklormetan karışımından %46 verimle 0,59 gr saf madde elde edildi

5.2. Kompleks Oluşumları

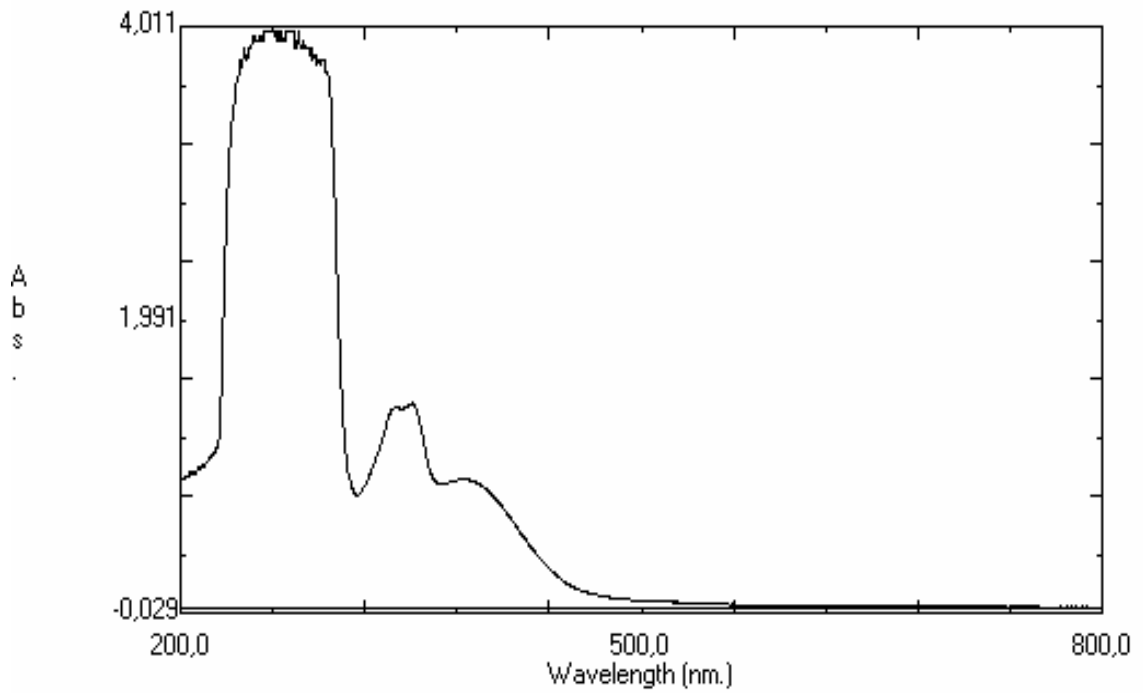
5.2.1. Deneyde kullanılan bileşiklerin spektrumları

Deneyde donör olarak kullanılan *N,N',N''-Tri(1-naftilmetil)melamin* ve akseptör olarak kullanılan TCNE, DDQ bileşiklerinin metilen klorürdeki spektrumları aşağıdaki şekillerde verilmektedir.

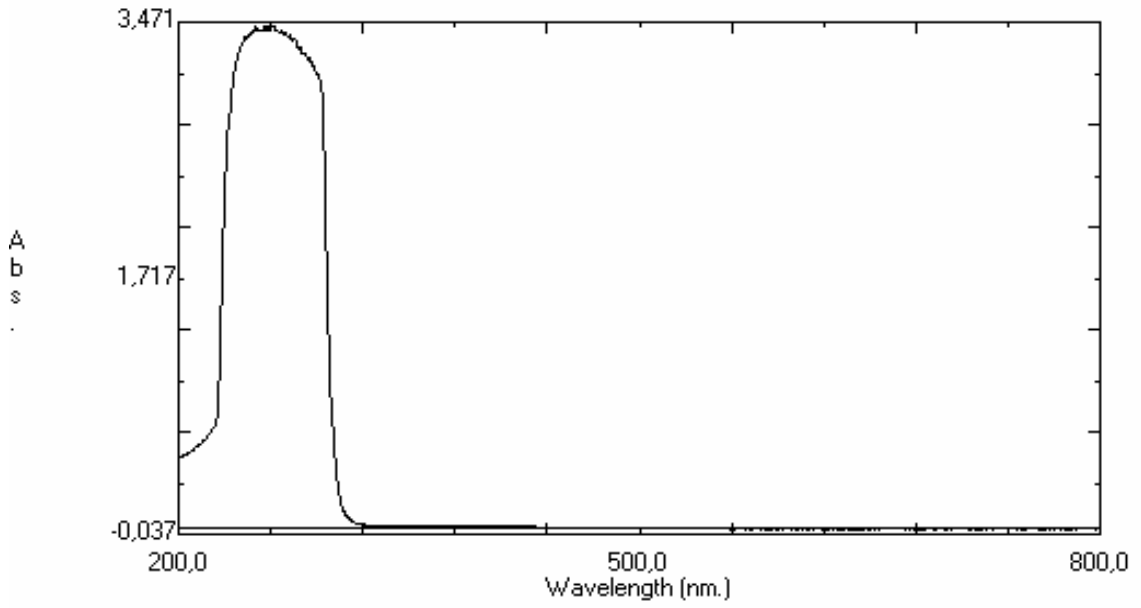
N,N',N''-Tri(1-naftilmetil)melamin'in metilen klorürdeki spektrumları Şekil 5.1'de, TCNE ve DDQ'nun metilen klorürdeki spektrumları Şekil 5.2 ve 5.3'de verilmiştir.



Şekil 5.1 10^{-3} M N,N',N'' -Tri(1-naftilmetil)melamin'in metilen klorürdeki spektrumu



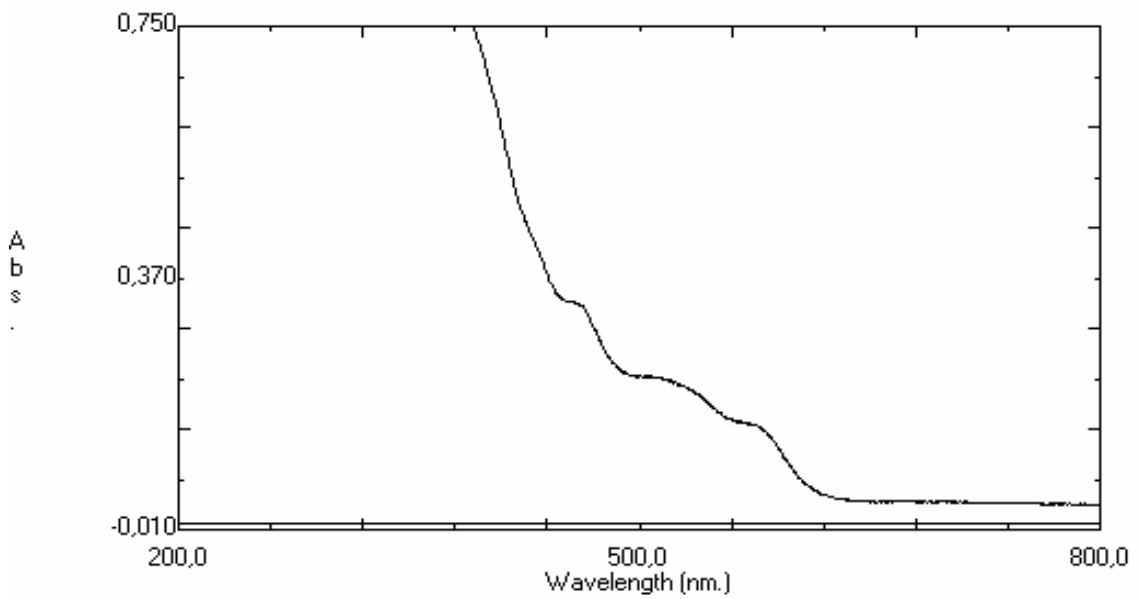
Şekil 5.2 10^{-3} M DDQ'nun metilen klorürdeki spektrumu



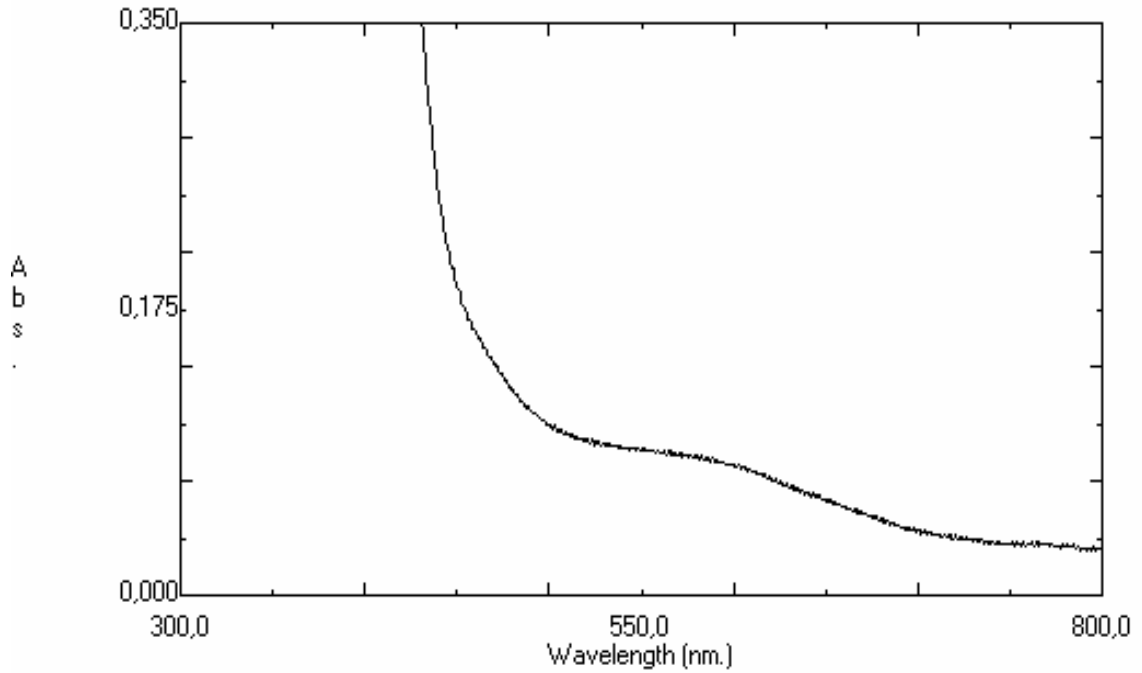
Şekil 5.3 10^{-2} M TCNE'nin metilen klorürdeki spektrumu

5.2.2. Kompleks oluşum spektrumları

Donor ve akseptör çözeltilerinin belirli oranlarda etkileşmeleri ile oluşan EDA komplekslerinin spektrumları aşağıda verilmiştir. *N,N',N''-Tri(1-naftilmetil)melamin*'in DDQ ve TCNE ile oluşturduğu komplekslerin 25°C'de metilen klorürdeki spektrumları sırasıyla Şekil 5.4 ve 5.5'da verilmiştir.



Şekil 5.4 *N,N',N''-Tri(1-naftilmetil)melamin* — DDQ kompleksinin metilen klorürdeki spektrumu



Şekil 5.5 *N,N',N''-Tri(1-naftilmetil)melamin — TCNE* kompleksinin metilen klorürdeki spektrumu

5.2.3. Komplekslerin stokiometrilere

5.2.3.1. *N,N',N''-Tri(1-naftilmetil)melamin — DDQ* kompleksinin stokiometrisi

N,N',N''-Tri(1-naftilmetil)melamin — DDQ kompleksinin stokiometrisini belirlemek için deneysel veriler Tablo 5.1 de verilmektedir.

Tablo 5.1 10^{-3} M *N,N',N''-Tri(1-naftilmetil)melamin* - 10^{-3} M DDQ kompleksi Job grafiği için deneysel veriler

%DDQ	0	10	20	40	50	60	80	90	100
%NM	100	90	80	60	50	40	20	10	0
ABS	0	0,0476	0,1010	0,1298	0,1428	0,1335	0,0908	0,0500	0

5.2.3.2. *N,N',N''-Tri(1-naftilmetil)melamin — TCNE* kompleksinin stokiometrisi

N,N',N''-Tri(1-naftilmetil)melamin — TCNE kompleksinin stokiometrisini belirlemek için deneysel veriler Tablo 5.2 de verilmektedir.

Tablo 5.2 10^{-2} M *N,N',N''*-Tri(1-naftilmetil)melamin - 10^{-2} M TCNE kompleksi Job grafiği için deneysel veriler

%TCNE	0	10	20	40	50	60	80	90	100
%NM	100	90	80	60	50	40	20	10	0
ABS	0	0,0284	0,0288	0,0357	0,0511	0,0374	0,0273	0,0260	0

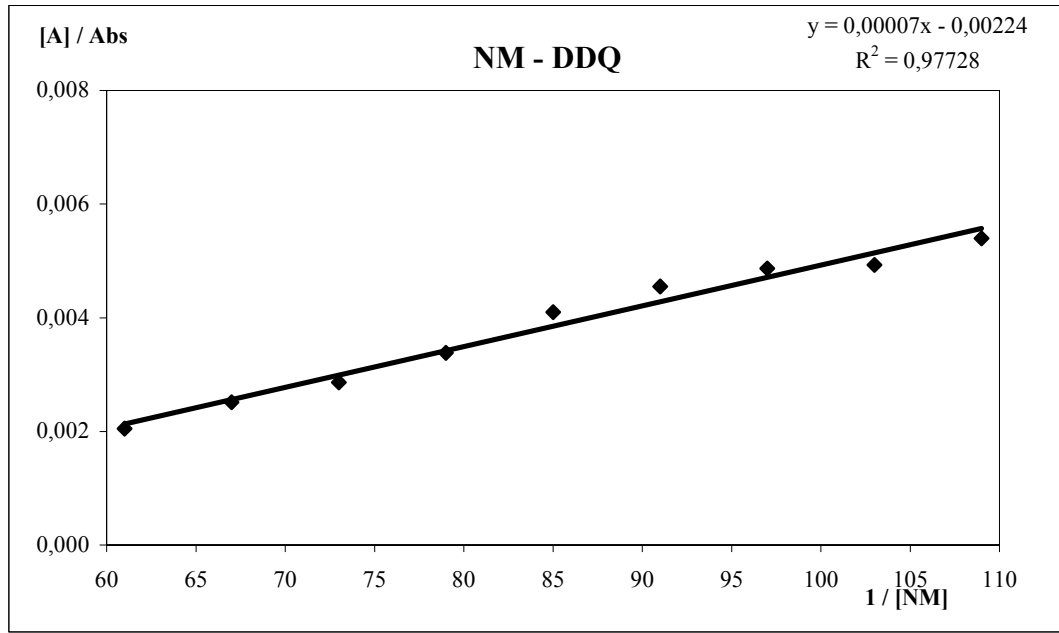
5.2.4. Komplekslerin denge sabitlerinin belirlenmesi

5.2.4.1. *N,N',N''*-Tri(1-naftilmetil)melamin — DDQ kompleksinin denge sabiti

N,N',N''-Tri(1-naftilmetil)melamin — DDQ kompleksinin denge sabitini belirlemek için deneysel veriler Tablo 5.3 de, Benesi-Hildebrand grafiği Şekil 5.6 de verilmiştir.

Tablo 5.3. *N,N',N''*-Tri(1-naftilmetil)melamin - DDQ kompleksinin denge sabitinin belirlenmesi için deneysel veriler.

NM	Küvet Hacmi	ABS	[DDQ] / ABS	1 / [NM]
1,65.10 ⁻²	2,0	0,2437	0,00205	61
1,50.10 ⁻²	2,2	0,1990	0,00251	67
1,38.10 ⁻²	2,4	0,1745	0,00287	73
1,27.10 ⁻²	2,6	0,1479	0,00338	79
1,18.10 ⁻²	2,8	0,1219	0,00410	85
1,10.10 ⁻²	3,0	0,1098	0,00455	91
1,03.10 ⁻²	3,2	0,1028	0,00486	97
0,97.10 ⁻²	3,4	0,1014	0,00493	103
0,92.10 ⁻²	3,6	0,0926	0,00540	109



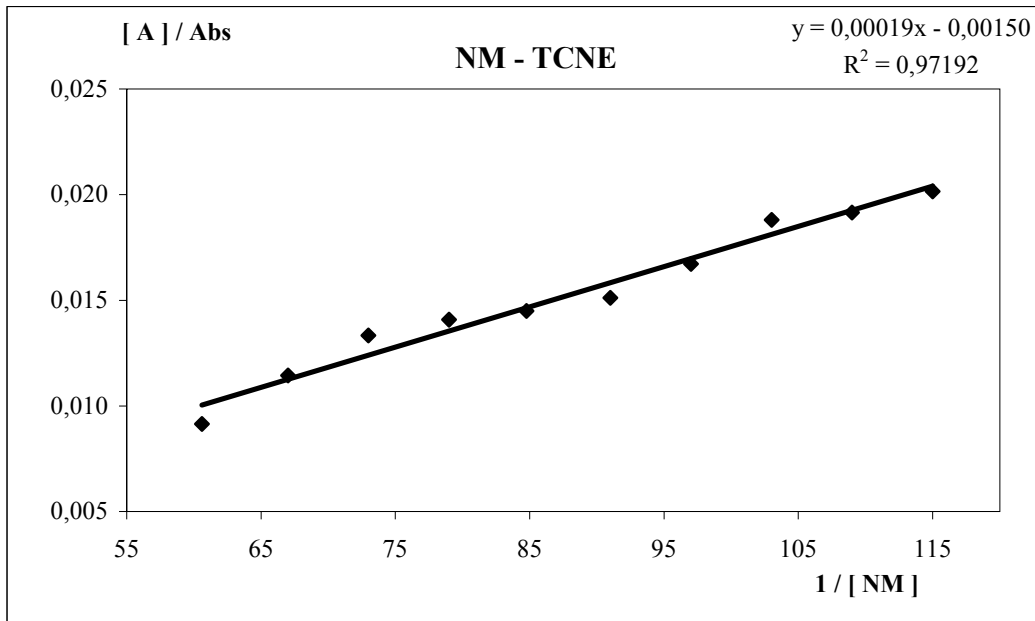
Şekil 5.6. *N,N',N''-Tri(1-naftilmetil)melamin - DDQ* kompleksinin 573 nm'de 22°C (± 1) de Benesi-Hildebrand Grafiği ile denge sabitinin belirlenmesi.

5.2.4.2. *N,N',N''-Tri(1-naftilmetil)melamin — TCNE kompleksinin denge sabiti*

N,N',N''-Tri(1-naftilmetil)melamin — TCNE kompleksinin denge sabitini belirlemek için deneysel veriler Tablo 5.4 de, Benesi-Hildebrand grafiği Şekil 5.8 de verilmiştir.

Tablo 5.4. *N,N',N''-Tri(1-naftilmetil)melamin - DDQ* kompleksinin denge sabitinin belirlenmesi için deneysel veriler.

NM	Küvet Hacmi	ABS	[TCNE] / ABS	1 / [NM]
1,65.10-2	2,0	0,0547	0,00914	61
1,50.10-2	2,2	0,0437	0,01144	67
1,38.10-2	2,4	0,0375	0,01333	73
1,27.10-2	2,6	0,0355	0,01408	79
1,18.10-2	2,8	0,0345	0,01449	85
1,10.10-2	3,0	0,0331	0,01511	91
1,03.10-2	3,2	0,0299	0,01672	97
0,97.10-2	3,4	0,0266	0,01880	103
0,92.10-2	3,6	0,0261	0,01916	109
0,87.10-2	3,8	0,0248	0,02016	115



Şekil 5.7. *N,N',N''-Tri(1-naftilmetil)melamin - TCNE* kompleksinin 576 nm'de 22°C (±1) de Benesi-Hildebrand Grafiği ile denge sabitinin belirlenmesi.

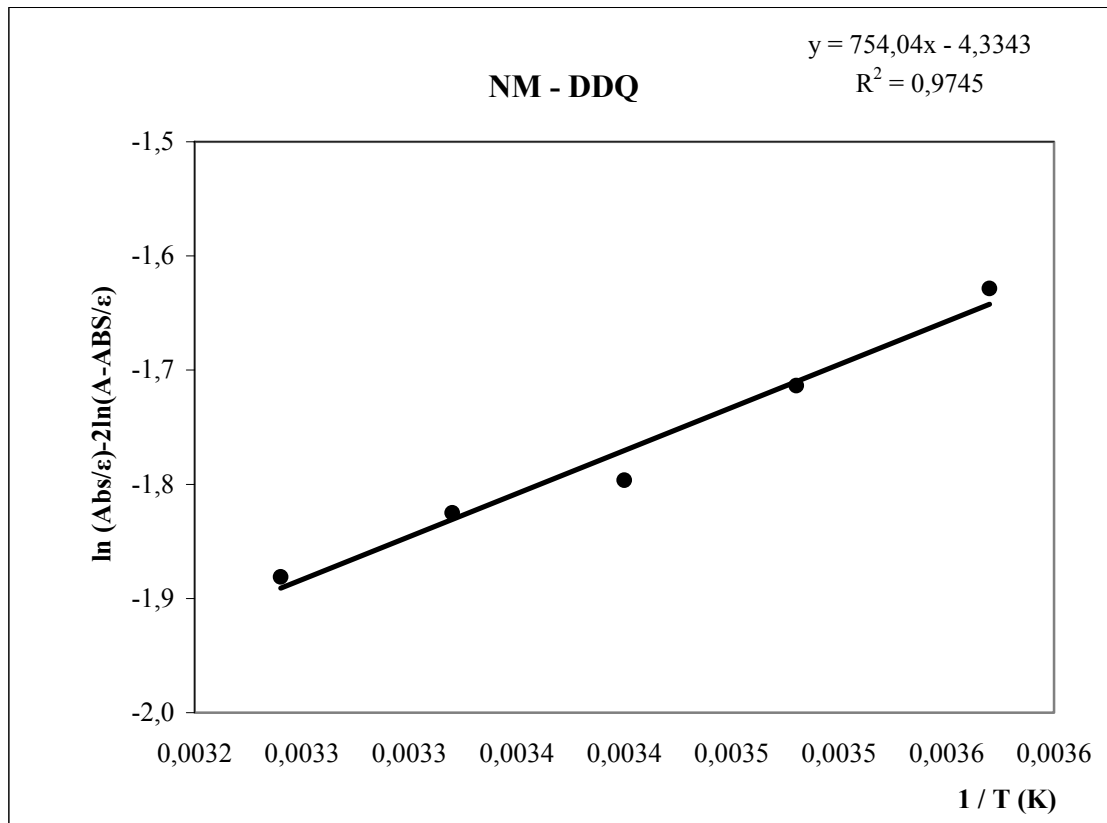
5.2.5. Komplekslerin termodinamik sabitlerinin belirlenmesi

5.2.5.1. *N,N',N''-Tri(1-naftilmetil)melamin — DDQ* kompleksinin termodinamik sabitleri

N,N',N''-Tri(1-naftilmetil)melamin — DDQ kompleksinin termodinamik sabitlerini hesaplamak için deneysel veriler Tablo 5.5 de verilmiştir. Kompleksin Van't Hoff grafiği Şekil 5.8 da verilmiştir.

Tablo 5.5. *N,N',N''-Tri(1-naftilmetil)melamin - DDQ* kompleksinin termodinamik sabitinin belirlenmesi için deneysel veriler.

T (°C)	T (K)	1 / T (K)	ABS	ln(ABS)
7	280	0,00357	0,1962	-1,6286
14	287	0,00348	0,1802	-1,7137
21	294	0,00340	0,1659	-1,7964
28	301	0,00332	0,1612	-1,8251
35	308	0,00324	0,1524	-1,8812



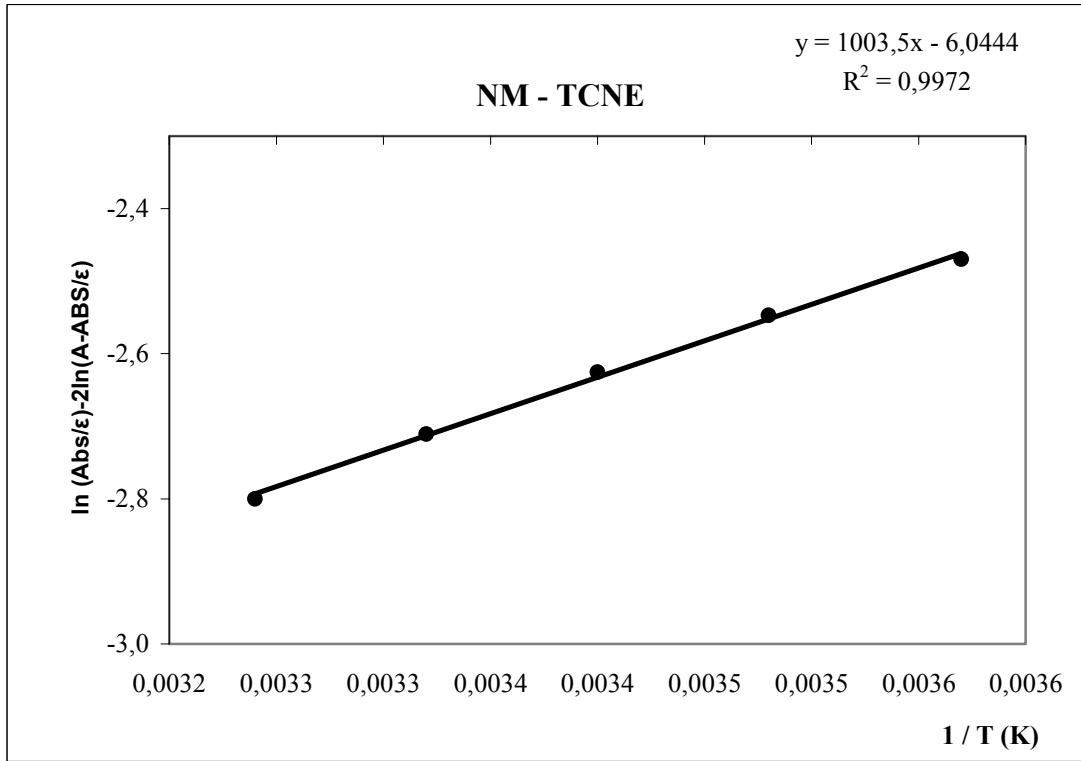
Şekil 5.8. *N,N',N''-Tri(1-naftilmetil)melamin - DDQ* kompleksinin 573 nm'de Van't Hoff Grafiği ile termodinamik sabitlerinin belirlenmesi.

5.2.5.2. *N,N',N''-Tri(1-naftilmetil)melamin — TCNE* kompleksinin termodinamik sabitleri

N,N',N''-Tri(1-naftilmetil)melamin — TCNE kompleksinin termodinamik sabitlerini hesaplamak için deneysel veriler Tablo 5.6 de verilmiştir. Kompleksin Van't Hoff grafiği Şekil 5.10 da verilmiştir.

Tablo 5.6. *N,N',N''-Tri(1-naftilmetil)melamin - TCNE* kompleksinin termodinamik sabitinin belirlenmesi için deneysel veriler.

T (°C)	T (K)	1 / T (K)	ABS	ln(ABS)
7	280	0,00357	0,0846	-2,4698
14	287	0,00348	0,0738	-2,5472
21	294	0,00340	0,0724	-2,6255
28	301	0,00332	0,0665	-2,7106
35	308	0,00324	0,0610	-2,8000

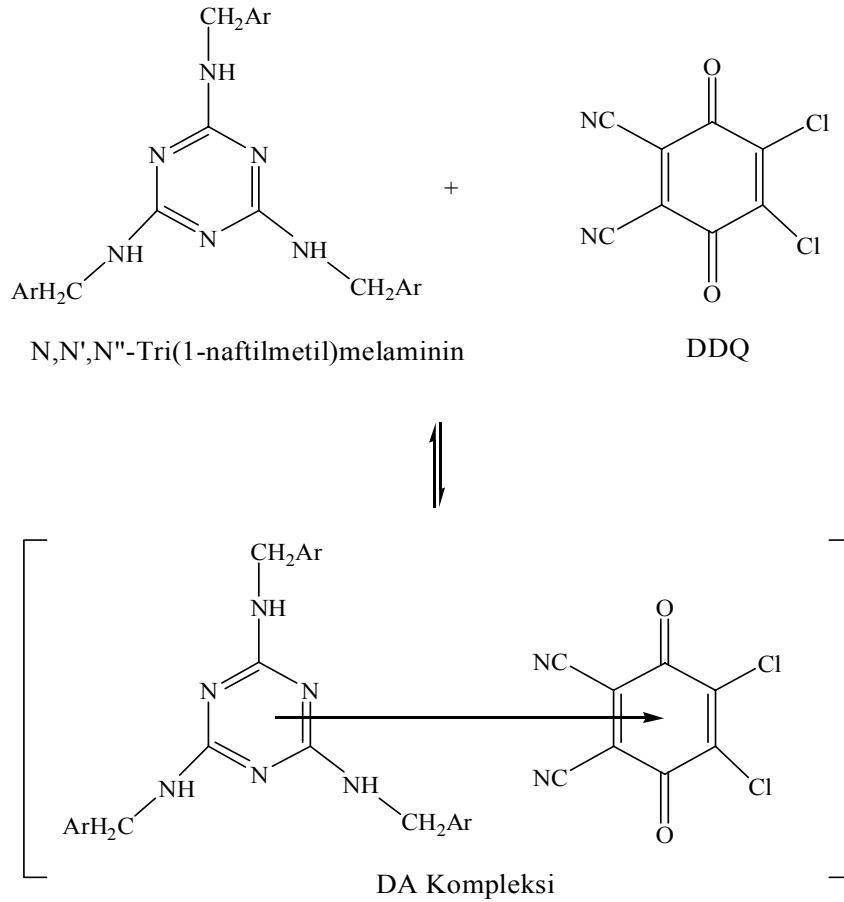


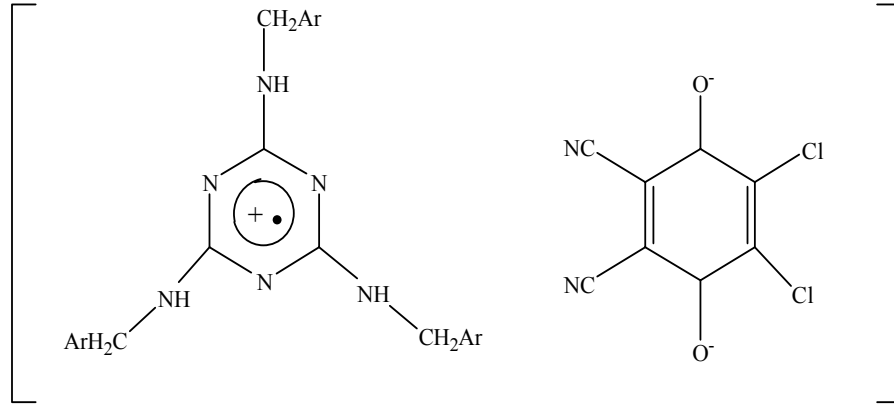
Şekil 5.9. *N,N',N''-Tri(1-naftilmetil)melamin - TCNE* kompleksinin 576 nm'de Van't Hoff Grafiği ile termodinamik sabitlerinin belirlenmesi.

BÖLÜM 6. SONUÇ VE ÖNERİLER

6.1. Komplekslerin Maksimum Absorpsiyon Verdikleri Dalga Boyları

N,N',N''-Tri(1-naftilmetil)melamin – DDQ kompleksinin maksimum absorpsiyon verdiği dalga boyu 573 nm, *N,N',N''-Tri(1-naftilmetil)melamin* – TCNE kompleksinin maksimum absorpsiyon verdiği dalga boyu 576 nm olarak belirlendi. *N,N',N''-Tri(1-naftilmetil)melamin* elektronca zengin, DDQ ve TCNE elektronca fakirdir. Elektronca zengin olan madde ile elektronca fakir olan madde etkileştiği zaman EDA kompleksi olarak bilinen zayıf kovalent olmayan etkileşme görülür. Şekil 6.1 de *N,N',N''-Tri(1-naftilmetil)melamin* – DDQ kompleksinin oluşumu ve yük transfer geçişi gösterilmektedir.

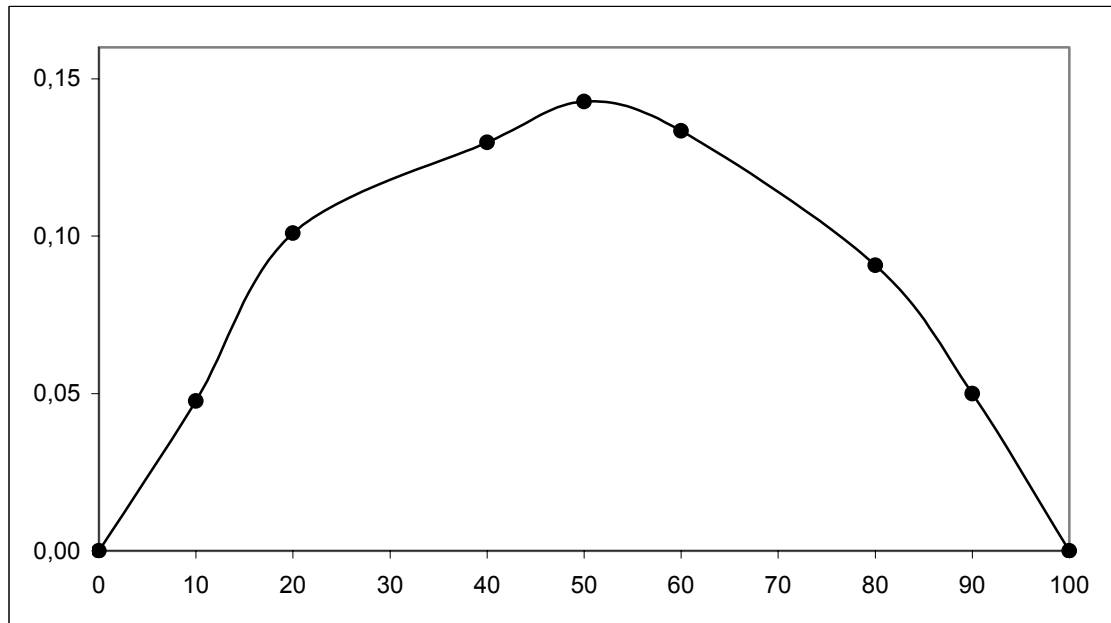




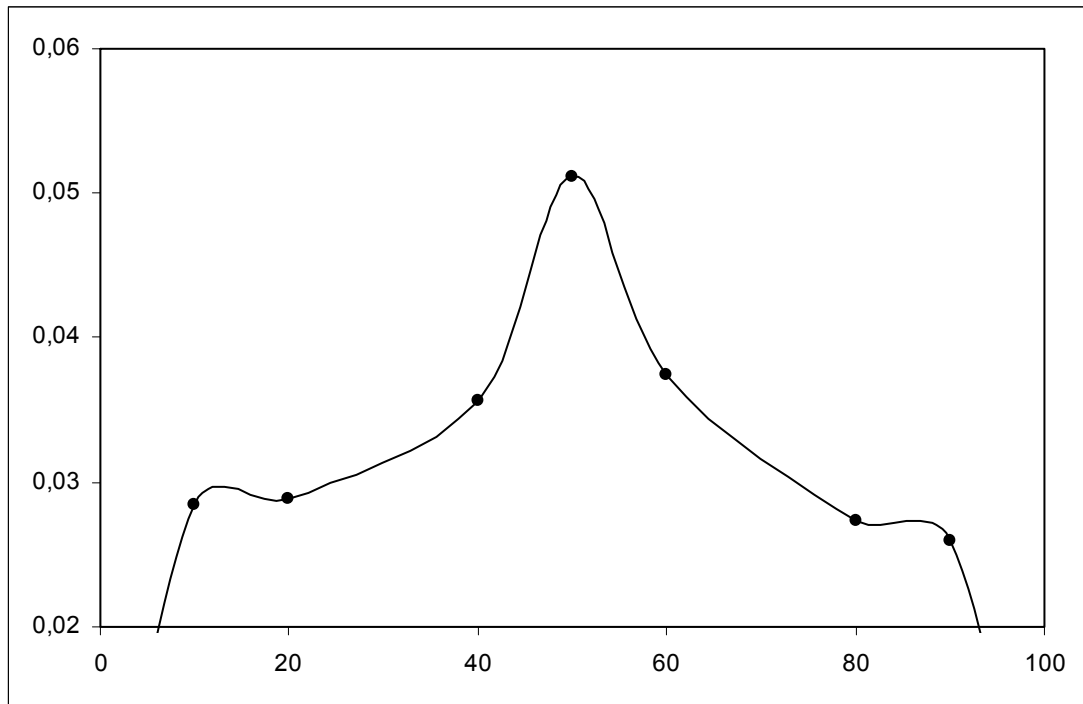
Şekil 6.1 *N,N',N''-Tri(1-naftilmetil)melamin – DDQ* kompleksinin oluşumu (Ar : Naftil)

6.2. Komplekslerin Stokiyometrilere

Komplekslerin stokiyometrilere Job metoduyla belirlendi. Job metoduyla elde edilen veriler grafiğe geçirildiğinde *N,N',N''-Tri(1-naftilmetil)melamin – DDQ* ve *N,N',N''-Tri(1-naftilmetil)melamin – TCNE* arasında oluşan EDA komplekslerinin stokiyometrilere 1 : 1 oranında olduğu bulundu. Ayrıca mol oranına göre donör ve akseptörler arasında 1 : 1 kompleks oluştuğu belirlendi. Bu da donör olarak kullandığımız *N,N',N''-Tri(1-naftilmetil)melamin*in sadece tek yönden elektron sağladığını gösterir. Kompleks stokiyometrilere belirlenmesinde kullanılan grafikler aşağıda verilmiştir.



Şekil 6.2 *N,N',N''-Tri(1-naftilmetil)melamin – DDQ* kompleksinin 573 nm de 21°C (±) de Job Metodu ile stokiyometrisinin belirlenmesi



TCNE mol fraksiyonu

Şekil 6.3 *N,N',N''-Tri(1-naftilmetil)melamin* – TCNE kompleksinin 576 nm de 21°C (±) de Job Metodu ile stokiometrisinin belirlenmesi

6.3. Komplekslerin Denge Sabitleri

Komplekslerin denge sabitleri Benesi – Hildebrand formülü ile hesaplandı. Komplekslerin denge sabitleri Tablo 6.1 de, deneysel toplu sonuçlar Tablo 6. 3 de verilmiştir.

Tablo 6. 1 Kompleksin denge sabiti değerleri

Kompleksler	Denge Sabiti K_{CT} Değerleri (L mol ⁻¹)
<i>N,N',N''-Tri(1-naftilmetil)melamin</i> – DDQ	31,99
<i>N,N',N''-Tri(1-naftilmetil)melamin</i> – TCNE	7,89

Yük transfer komplekslerinin denge sabitini etkileyen faktörler; çözücü, donör, akseptör, sıcaklık ve gaz fazında meydana gelen kompleksler için basınçtır. Denge sabiti değerlerine baktığımız zaman en kararlı kompleksin DDQ ile oluştuğunu görmekteyiz. Bunun nedeni DDQ molekülünün TCNE'ye göre elektron çekme kapasitesinin daha fazla olmasından kaynaklanmaktadır[17].

6.4. Komplekslerin Termodinamik Sabitleri

Komplekslerin termodinamik sabitleri Van't Hoff denklemi ile hesaplandı. Komplekslerin termodinamik sabitleri Tablo 6.2 de, deneysel toplu sonuçlar Tablo 6. 4 de verilmiştir.

Tablo 6. 2 Kompleksin termodinamik değerleri

Kompleksler	ΔH (calmol-1)	ΔS (calmol-1)	ΔG° (calmol-1)
<i>N,N',N''-Tri(1-naftilmetil)melamin – DDQ</i>	-1493	-8,58	-4007,83
<i>N,N',N''-Tri(1-naftilmetil)melamin – TCNE</i>	-1987	-11,97	-1206,51

Termodinamik sabitlerinin negatif olması oluşan komplekslerin egzotermik olduğunu gösteriyor.

6.5. Öneriler

N-alkilleme reaksiyonlarında daha yüksek verimle ürünler elde etmek için katalizör olarak TBAB kullanılmalıdır. Bu maddelerin farklı akseptörler ile kompleks çalışmaları yapılabilir ve tetra nitrometan ile fotokimyasal tepkimeleri incelenebilir. Yük transfer kompleks çalışmaları sonucunda bulunan değerler (stokiometri, K_{CT} , ΔH , ΔS ve ΔG) literatür ile uyum içindedir[36]. *N,N',N''-Tri(1-naftilmetil)melamin – DDQ* kompleksinin ince filmin optik özellikleri incelenmiş ve optical material dergisinde yayınlanmıştır[37].

Tablo 6. 3 Benesi-Hildebrand grafiği deneysel toplu sonuçları

Kompleksler	<i>N,N',N''-Tri(1-naftilmetil) melamin DDQ</i>	<i>N,N',N''-Tri(1-naftilmetil) melamin TCNE</i>
Max. Absorbsiyon verdikleri dalga boyu λ_{max} (nm)	573	576
Stokiometri	1 : 1	1 : 1
Eğim	0,00007	0,00019
Kesim Noktası	- 0,00224	-0,0015
r^2	98	97
ϵ (L.mol ⁻¹ cm ⁻¹)	446,43	666,67
K ϵ	14285,71	5263,16
Denge Sabiti K _{CT} (L.mol ⁻¹)	32	7,9

Tablo 6. 4 Van't Hoff grafiği deneysel toplu sonuçları

Kompleksler	<i>N,N',N''-Tri(1-naftilmetil) melamin DDQ</i>	<i>N,N',N''-Tri(1-naftilmetil) melamin TCNE</i>
Max. Absorbsiyon verdikleri dalga boyu λ_{max} (nm)	573	576
Eğim	754,04	1003,5
Kesim Noktası	-4,3343	-6.0444
r^2	97	99
ΔH (cal.mol ⁻¹)	-1493	-1987
ΔS (cal.mol ⁻¹)	-8,58	-11,97
ΔG (cal.mol ⁻¹)	-4007,83	-1206,51

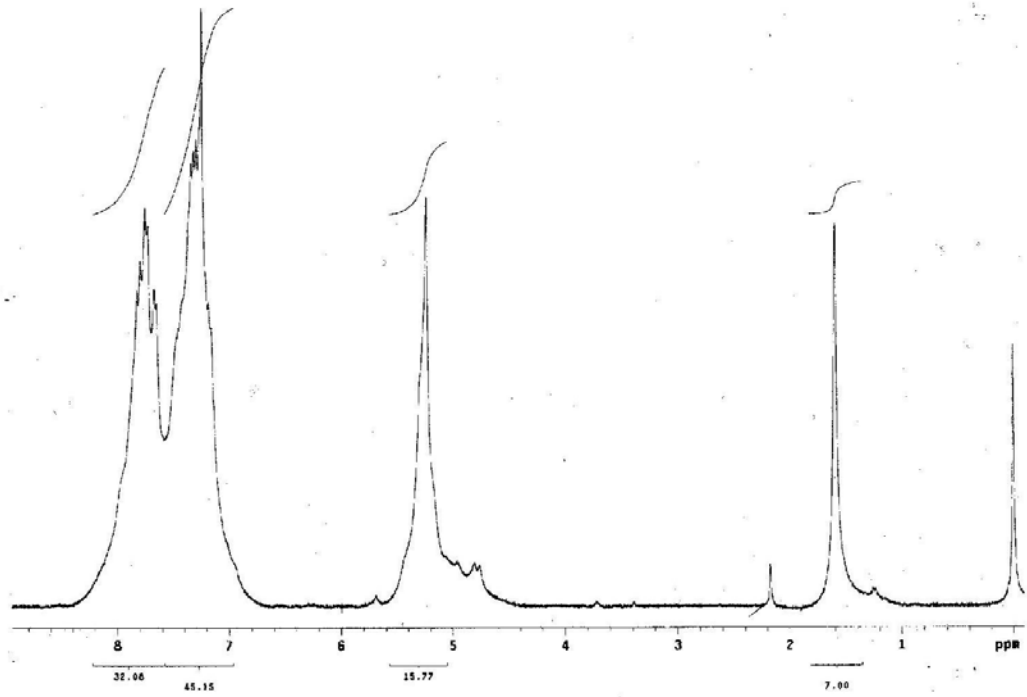
KAYNAKLAR

- [1] YADAV J. S., SUBBA REDDY B. V., MAHESH KUMAR G., MANDAN C., "InCl₃-SiO₂ Catalyzed Electrophilic Amination of Arens: A Facile and Rapid Synthesis of Aryl Hyrazides", *Synlett*, 11, 1781-1783, 2001.
- [2] AKGÜN H., BALKAN A., BİLGİN A., ÇALIŞ Ü., DALKARA S., ERDOĞAN H., EROL D., ERTAN M., ÖZKANLI F., "Farmasötik Kimya", 279-299, Ankara, 2000.
- [3] BAKİ N., "Melamin", Lisans Tezi, Sakarya Üniversitesi, 6-16, Sakarya, 2004.
- [4] SUBARYAN R. P., RASMUSSEN P. G., *Tetrahedron*, 55, 353-358, 1999.
- [5] KATZENELLENBOGEN J. A., RODRIGUEZ A. L., TAMARAZİ A., COLLİNS M. L., *J. Med. Chem.*, 47, 600-611, 2004.
- [6] BORTCHAGOUSKY E. G., KAZANTSEVA Z. F., KOSHETS I. A., NESPUREK S., JATRABİK L., *Thin Solid Film*, 460, 269-273, 2004.
- [7] FESSENDEN, R.J, FESSENDEN and J.S., LOGUE,M.N.V., *Organik Kimya (Çeviri)*, UYAR, T., Güneş Kitabevi, 767-784, Ankara, 2001.
- [8] SOLOMONS, G., and FRYHLE, C., *Organik Kimya (7. Basımdan Çeviri)*, Literatür Yayıncılık, 942-987, İstanbul, 2002.
- [9] BAİLEY, P.D. and MORGAN, K.M., *Organonitrogen Chemistry*, Oxford University Pres, 25-31, New York, 1996.
- [10] FIESER L. F., FIESER M., *Advanced Organic Chemistry*, 503, New York, 1961.
- [11] SHİOİRİ T., Review, *Comp. Org. Syn.*, 6, 800-806, 1991.
- [12] SCRIVEN E. F., TURNBULL K., Review, *Chem.Rev.*, 88, 297-368, 1988.
- [13] BOGDAL D., PİELİCHOWSKİ J., BORON A., "Remarkable Fast Microwave-assisted N-Alkylation of Phthalimide in Dry Media", *Synlett*, 873-874, 1996.
- [14] ROMERA J. L., CID J. M., TRABANCO A. A., "Potassium Iodide Catalysed Monoalkylation of Anilines Under Microwave Irradiation", *Tetrahedron Letters*, 45, 8797-8800, 2004.

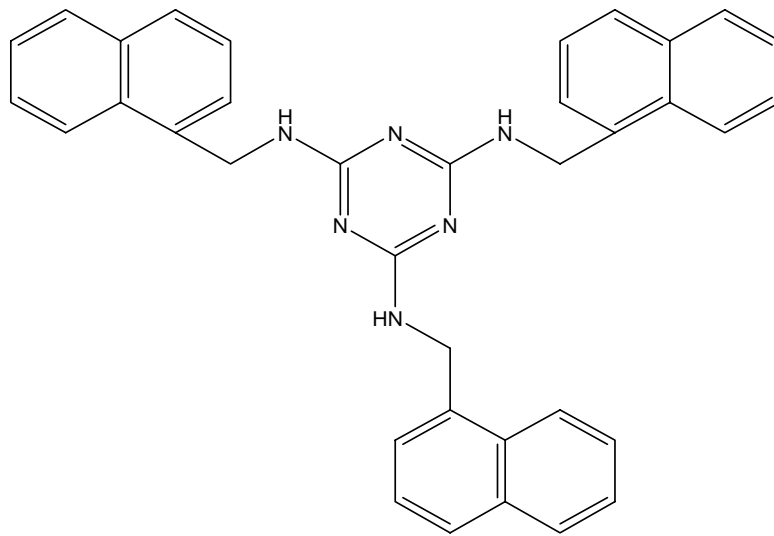
- [15] SALVATORE N. R., NAGLE A. S., JUNG K. W., “Cesium Effect: High Chemosselectivity in Direct N-Alkylation of Amines”, *J. Org. Chem.*, 67, 674-683, 2002.
- [16] JORAPUR, Y. R., JEONG, J. M., CHİ, D. Y., “Potassium carbonate as a bas efor the N-alkylation of indole and pyrrole in ionic liquids”, *Tetrahedron Letters*, 47, 2435-2438, 2006.
- [17] FOSTER, R. “Organic Charge Transfer Complexes”, Academic Pres, 1-100, Network, 1969.
- [18] GREBENYUK, S.A., PEREPICHKA, I. F., and. POPOV, A. F. “Evaluation of the parameters of 1:1 charge transfer complexes from spectrophotometric data by non-linear numerical method”, *spectrochimica Acta Part a*, 58, 2913-2923, 2002.
- [19] GÜNDÜZ, T. “İnstrümental Analiz”, Bilge Yayıncılık, 59-88, Ankara, 1997.
- [20] FRITZ, R., RETTING, W., NISHIYAMA, K., OKADA, T., MULLER, W., MULLER, K. “Excitonic and Charge Transfer States in Oligomeric 9,10-Anthrylene Chain, *J. Phys. Chem. Part A*, 101, 2796-2802, 1997.
- [21] HASSAN, F.A. “Spectrophotometric study of the charge transfer complexes of some pharmaceutical butyrophenones”, *Talanta*, 44,1749-1755, 1997.
- [22] HILINSKI. E.F., MASNAVİ, J.M., KOCHI, J.K., RENTZEPIS. “Role of ion pairs in the photochemistry of electron donor-acceptor complexes.Picosecond spectroscopic studies of arenetetracyanoethylene system”, *Journal of the American Society*, 44, 8071-8077, 1984.
- [23] DOZAL, A., KEYZER, H., KIM, H.K., WANG, W.W. “Charge Transfer Complexes of K Vitamins With Several Classes of Antimicrobials”, *Int. Journal of Antimicrobial Agent*, 14, 261-265, 2000.
- [24] LOTFİ, M., ROBERTS, R.G. “Correlation of thermodynamic stabilities of charge transfer complexes of anthracene and chloranil with those of tetracyanoethylene”, *Tetrahedron*, 35 (18), 2123-2129, 1979.
- [25] YILDIZ, A., GENÇ, Ö., “Enstrümental Analiz”, Hacettepe Üniversitesi Yayınları, 28-29.
- [26] TUNALI, N.K., ÖZKAR, S. “Anorganik Kimya”, Gazi Üniversitesi Fen-Edebiyat Fakültesi Yayınları, Yayın 59, Ankara, 1997.
- [27] ERDİK, E. “Organik Kimyada Spektroskopik Yöntemler”, Gazi Kitabevi, 10-28, Ankara, 1998.
- [28] KHASHABA, P.Y., EL-SHABOURİ, S.R., EMARA, K.M., MOHAMED, A.M. “Analysis of some antifungal drugs by spectrophotometric and spectrofluorimetric methods in different pharmaceutical dosage forms”, *journal*

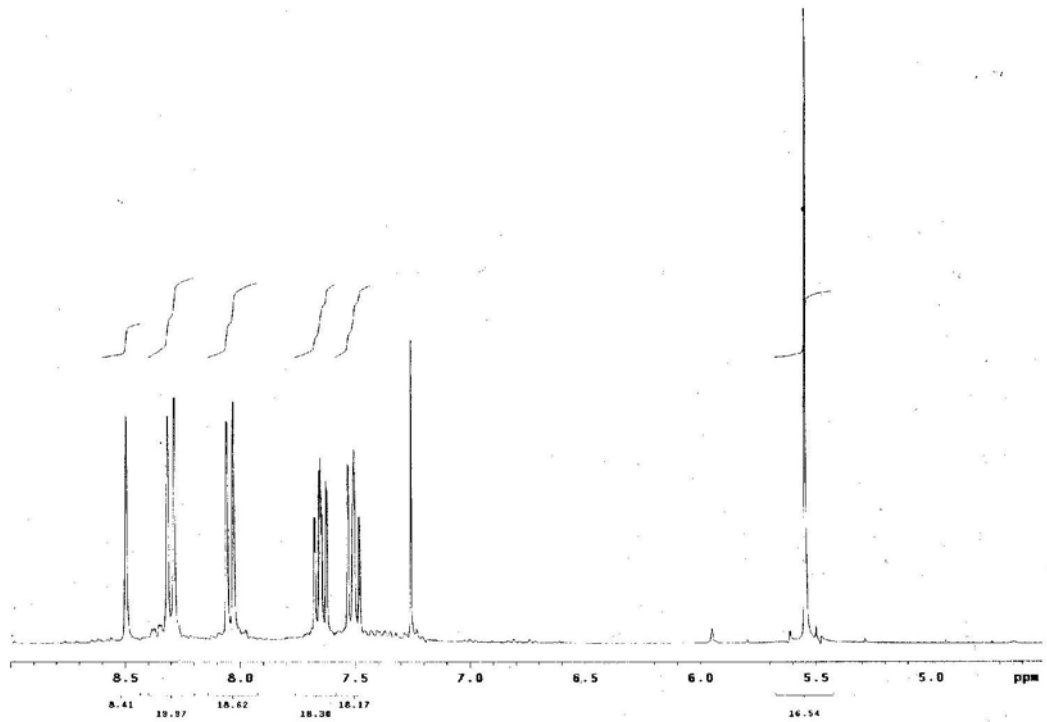
of Pharmaceutical and Biomedical Analysis, 22(2), 363-376, 2000.

- [29] ONAH, J.O., ODEIANI, J.E., "Physico-chemical studies on the charge-transfer complex formed between sulfadoxine and pyrimethamine with choloranilic acid" Journal of Pharmaceutical and Biomedical Analysis, 29, (4), 639-647, 2002.
- [30] AYAD, M.M., EL-HEFNAWY, G.W. "Charge transfer complexes of methylnaphthalene derivatives with TCNE in CCl₄" Spectrochimica Acta Part A- Molecular and Biomolecular Spectroscopy 58 (1), 161-166, 2002.
- [31] EL-MOSSALAMY, E.H., AMİN, A.S. and KHALİL, A.A. "Charge transfer complexes of some oxazolones with iodine", Spectrochimica Acta Part A, 58, 67-72, 2002.
- [32] LIAO, S.C., CHAN, R.K., "Thermodynamic Constants of TCNE Complexes with Methylated Benzenes", Canadian Journal of Chemistry, 49, 2700-2705, 1971.
- [33] TELEB, S.M., REFAT, M.S. "Spectroscopic studies on charge-transfer complexes formed in the reaction of ferric (III) acetylacetonate with σ - and π -acceptors", spectrochimica Acta Part A: Molecular and Biomolecular spectroscopy, In Pres, 1579-1586, 2004.
- [34] BHATTACHARYA, S., BANERJEE, M., AND MUKHERJEE, A.K., "Spectrophotometric and thermodynamic studies of [60]fullerene/methylbenzene charge transfer complexes", Spectrochimica Acta Part A: Molecular and Biomolecular Spectroscopy, 59 (13), 3147-3158, 2003.
- [35] GRUMMİTT, O., BUCK, A., "1-Chloromethylnaphthalene", Organic Syntheses, CV 3, 195, 1955.
- [36] DUYMUŞ, H., ARSLAN, M., KÜÇÜKİSLAMOĞLU, M., ZENGİN, M., "Charge transfer complex studies between some non-steroidal anti-inflammatory drugs and π -electron acceptors", Spectrochimica Acta, in press, 2006.
- [37] ARSLAN, M., ATAK, F.B., YAKUPHANOĞLU, F., "Synthesis and refractive index dispersion properties of the *N,N',N''*-trinaphthylmethyl melamine-DDQ complex thin film", Optical Materials, in press, 2006.

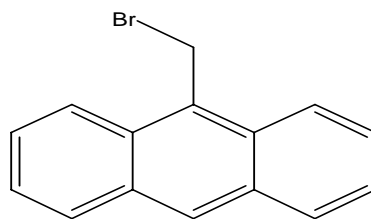
EKLER**Ek 1. Sentezlenen Bileşikler ve NMR Spektrumları**

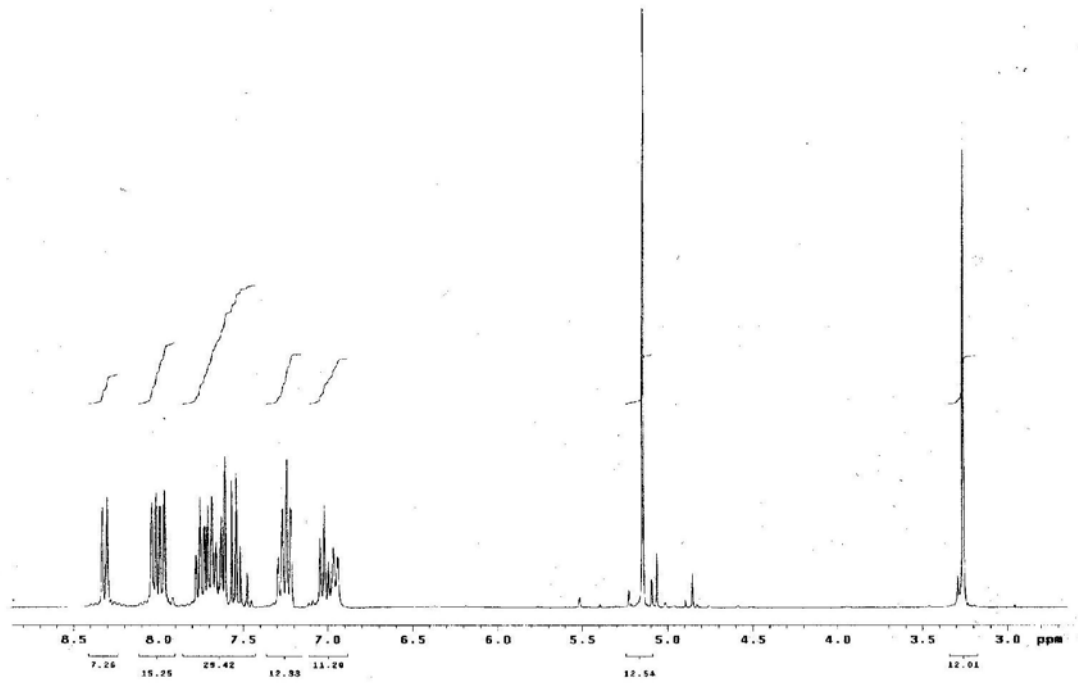
Şekil A.1. N,N',N''-Tri(1-naftilmetil)melamin'in 300 MHz ^1H NMR spektrumu



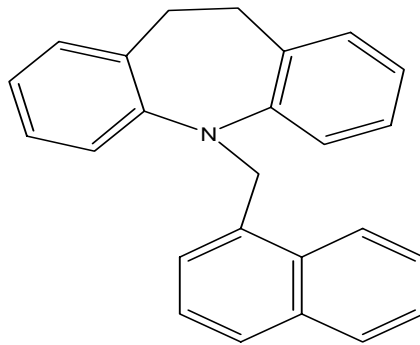


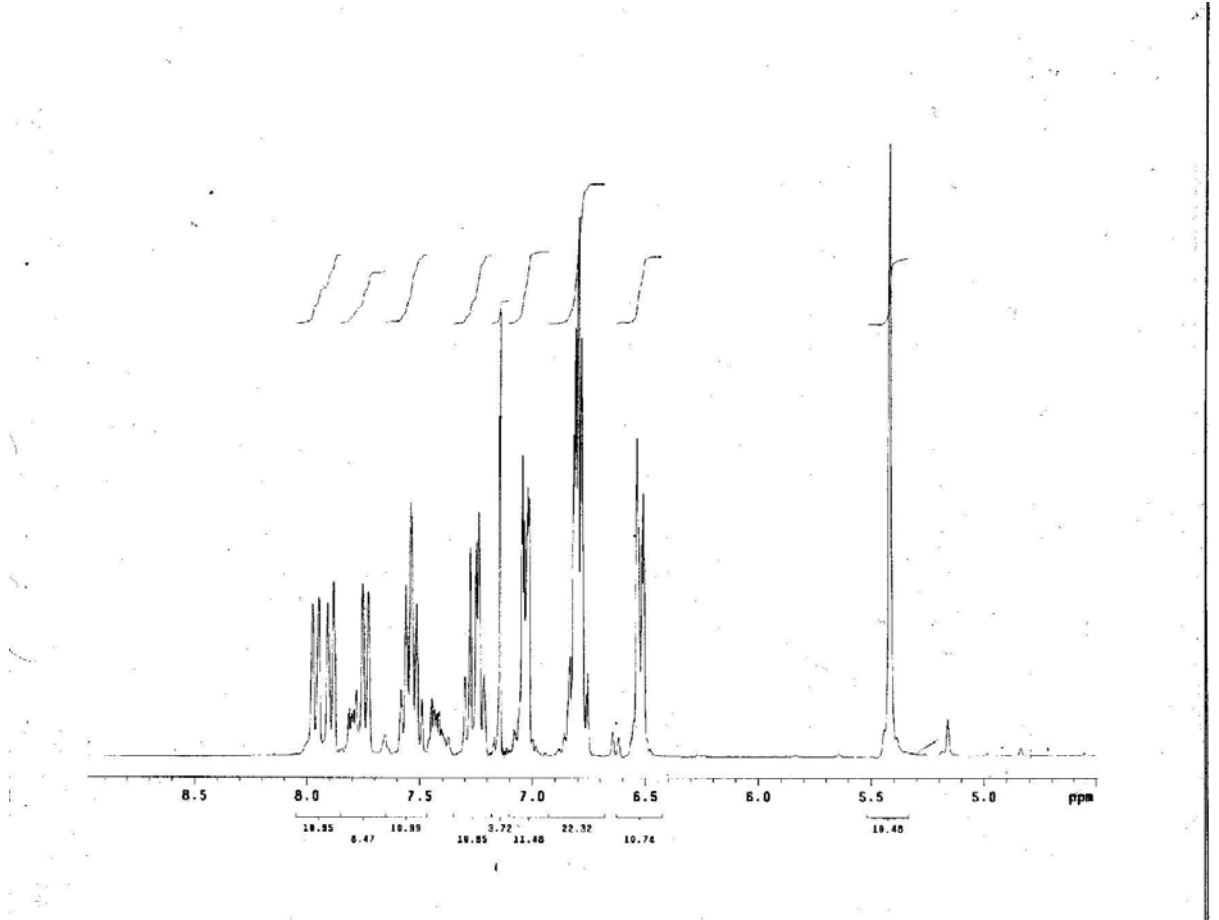
Şekil A.2. 9-Bromometilantrasen'in 300 MHz ^1H NMR spektrumu



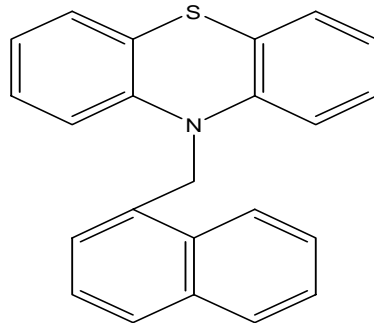


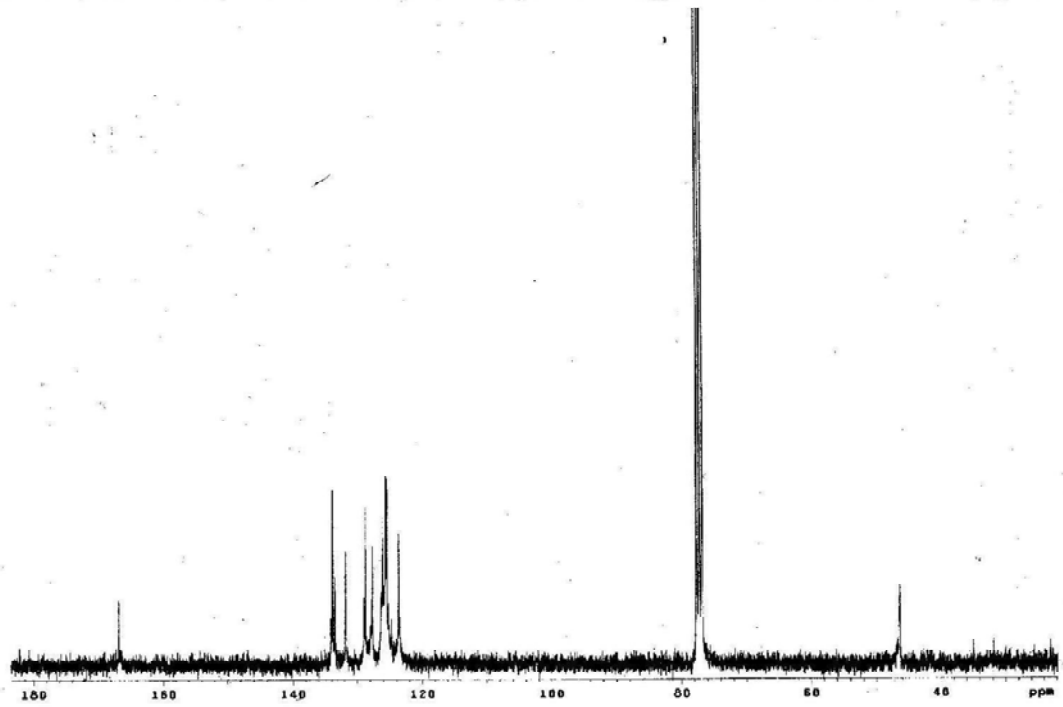
Şekil A.3. N-(1-naftilmetil)iminodibenzil'in 300 MHz ^1H NMR spektrumu



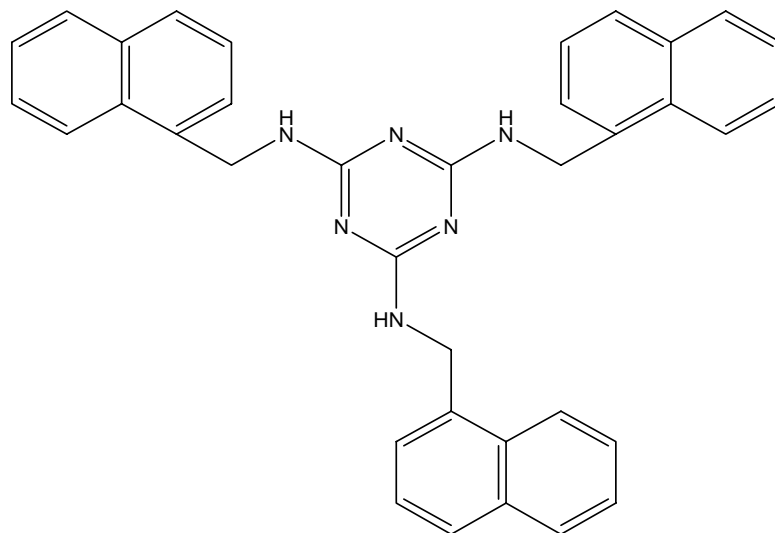


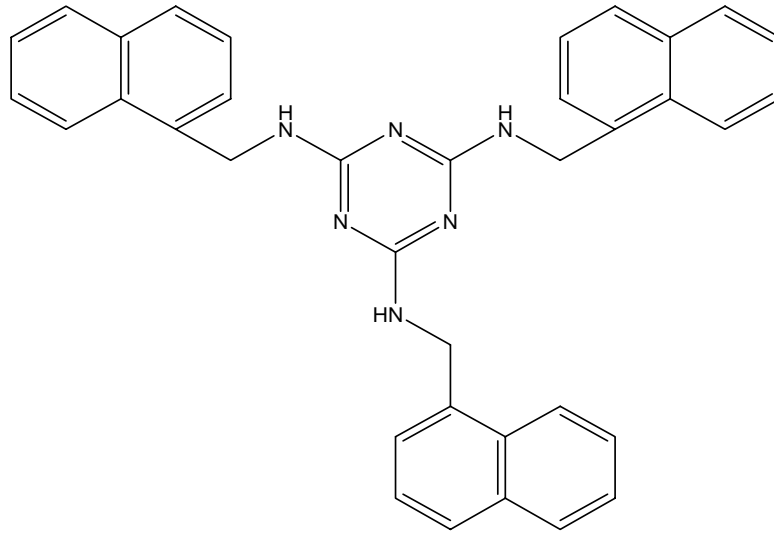
Şekil A.4. N-(naftil)fenotiazin'in 300 MHz ^1H NMR spektrumu



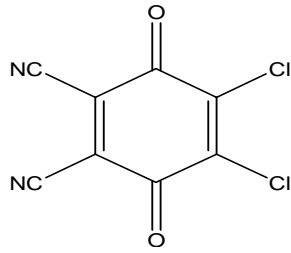


Şekil A.5. N,N',N''-Tri(1-naftilmetil)melamin'in 300 MHz ^{13}C NMR spektrumu

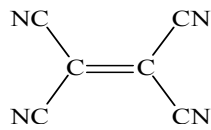


Ek 2. Deneyleerde Kullanılan Donor Akseptörlerin Molekül Şekilleri

Şekil B.1. N,N',N''-Tri(1-naftilmetil)melamin'in molekül şekli



Şekil B.2. Diklorodisiyanobenzokinin'un (DDQ) molekül şekli



Şekil B.3. Tetrasiyanoetilen'in (TCNE) molekül şekli

ÖZGEÇMİŞ

1983 Yılında Sakarya'nın Karasu ilçesinde doğdu. İlk ve orta öğrenimi İstanbul'da tamamladı. 2000 Yılında Sakarya Üniversitesi Fen-Edebiyat Fakültesi Kimya Bölümünü kazandı. 2004 Yılında aynı fakültenin kimya bölümünü bitirdi. 2004-2006 döneminde Sakarya Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü Kimya Anabilim Dalında yüksek lisans eğitimini tamamladı.