

**T.C.
BALIKESİR ÜNİVERSİTESİ
FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ
KİMYA ANABİLİM DALI**

**AMİNLERLE AÇILKLORÜRLERİN REAKSİYONLARININ
İNCELENMESİ**

YÜKSEK LİSANS TEZİ

Sedat KARABULUT

Balıkesir, Haziran, 2006

T.C.
BALIKESİR ÜNİVERSİTESİ
FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ
KİMYA ANABİLİM DALI

AMİNLERLE AÇILKLORÜRLERİN REAKSİYONLARININ
İNCELENMESİ

YÜKSEK LİSANS TEZİ

Sedat KARABULUT

Tez Danışmanı : Yrd. Doç. Dr. Hilmi NAMLI

Sınav Tarihi : 20 / 07 / 2006

Jüri Üyeleri : Yrd. Doç. Dr. Hilmi NAMLI (Danışman-BAÜ)
Doç. Dr. Raif KURTARAN (BAÜ)
Yrd. Doç. Dr. Erol ASKER (BAÜ)

Balıkesir, Temmuz, 2006

ÖZET

AMİNLERLE AÇILKLORÜRLERİN REAKSİYONLARININ İNCELENMESİ

Sedat KARABULUT

Bahkesir Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü,
Kimya Anabilim Dalı

(Yüksek Lisans Tezi / Tez Danışmanı : Yrd. Doç. Dr. Hilmi NAMLI)
Bahkesir, 2006

Bu çalışmada aminlerin (2,6-diaminopiridin, 2-aminofenol, 3-aminofenol), açilklorürlerle (4-klorbenzoilklorür, 4-metoksibenzoilklorür, asetilklorür) reaksiyonları incelenmiş ve elde edilen ürünler saflaştırılarak karakterize edilmiştir.

Aminler, zayıf bazik ortamda açilklorürlerle amit oluşturmak üzere reaksiyon vermiş ve yeni tür açık uçlu ligandlar sentezlenmiştir. Sentezlenen bu ligantların yapıları IR, H-NMR, C-NMR, MS ve elementel analiz yöntemleriyle aydınlatılmaya çalışılmıştır.

Oluşan maddelerin suda çözünmemesi, çıkış maddelerinin ise iyi çözünmesi reaksiyon ortamından saf ürünleri alırken çok faydalı olmuştur.

Anahtar Sözcükler: Aminler, Açilklorürler, Amitler.

ABSTRACT

INVESTIGATION OF THE REACTION OF AMINES WITH ACYLCHLORIDES

Balıkesir University, Institute of Science, Department of Chemistry

(M.Sc. Thesis / Supervisor : Assist. Prof. Dr. Hilmi NAMLI)

Balıkesir-Türkiye, 2006

In this study, the reaction of amines (2,6-diaminopyridine, 2-aminophenol and 3-aminophenol) with acylchlorides (acetylchloride, 4-chlorobenzoylchloride and 4-metoxybenzoylchloride) was studied and the reaction products were isolated and characterized using IR, H-NMR, C-NMR and MS after purification.

The amines reacted with the acylchlorides to form amides in the weak alkaline media to form a new type of open-ended ligand series.

The insolubility of the products and the solubility of the reactants in water, was very useful to separate products from the reaction media.

Key Words: Amines, Acylchlorides, Amides.

İÇİNDEKİLER

	Sayfa
ONAY SAYFASI	ii
ÖZET, ANAHTAR SÖZCÜKLER	iii
ABSTRACT, KEY WORDS	iv
İÇİNDEKİLER	vi
ŞEKİL LİSTESİ	ix
KISALTMALAR	viii
TABLO LİSTESİ	x
ÖNSÖZ	xi
1. GİRİŞ	1
1.1 Amitler	1
1.2 Amitlerin Elde Edilişi	1
1.2.1 Esterlerin Aminlerle Reaksiyonu	1
1.2.2 Açıl klorürlerin Aminlerle Reaksiyonu	2
1.2.3 Asit anhidritlerin Aminlerle Reaksiyonu	2
1.2.4 Nitrillerin Kontrollü Hidroliziyle Primer Amit Sentezi	3
1.2.5 Karboksilliasitlerin Amonyum Tuzlarının Isıtılmasıyla Primer Amit Eldesi	3
1.3 Amitlerin Özellikleri	3
1.3.1 Amitlerin Fiziksel Özellikleri	3
1.3.2 Amitlerin Bazlığı	4
1.3.3 Amitlerin Kimyasal Özellikleri	5
1.3.4 Üre	6
1.4 Aminler	8
1.4.1 Aril Aminler	8
1.4.2 Heterosiklik Aminler	9
1.4.3 Aminlerin Fiziksel Özellikleri	9
1.4.4 Aminlerin Bazlığı	9
1.4.5 Aminlerin Kimyasal Özellikleri	10
1.5 Açıl klorürler	12
1.5.1 Asit Halojenürlerin Elde Edilişi	12
1.5.2 Asithalojenürlerin Kimyasal Özellikleri	13
1.5.3 Fosgen	17
1.6 Amitler Üzerine Yapılan Bazı Çalışmalar	17

2 MATERYAL YÖNTEM	22
2.1 Deneyde Kullanılan Kimyasal Maddeler	22
2.2 Kullanılan Aletler	22
2.3 Sentezler ve Prosedürler	23
2.3.1 Bis-2,6-(asetilamido)-piridin	23
2.3.2 Bis-2,6-(p-klorbenzamido)-piridin	23
2.3.3 Bis-2,6-(p-metoksibenzamido)-piridin	24
2.3.4 N-o-hidroksifenil-p-metoksibenzamit	24
2.3.5 N-o-hidroksifenil-p-klorbenzamid	25
2.3.6 N-m-hidroksifenil-p-metoksibenzamid	26
2.4 Ürünlerin Spektrofotometrik Analizleri	26
2.4.1 Bis-2,6-(asetilamido)-piridinin IR spektrumu	28
2.4.2 Bis-2,6-(p-klorbenzamido)-piridinin Yapısal Analizleri	29
2.4.3 Bis-2,6-(p-metoksibenzamido)-piridinin Yapısal Analizleri	32
2.4.4 N-o-hidroksifenil-p-metoksibenzamidin Yapısal Analizleri	36
2.4.5 N-o-hidroksifenil-p-klorbenzamidin Yapısal Analizleri	40
2.4.6 N-m-hidroksifenil-p-metoksibenzamidin Yapısal Analizleri	44
3. TARTIŞMA ve SONUÇ	48
KAYNAKÇA	52
EKLER	53
EK-A N-m-hidroksifenil-p-metoksibenzamidin H-NMR sonuçları	
EK-B N-m-hidroksifenil-p-metoksibenzamidin C-NMR sonuçları	
EK-C N-m-hidroksifenil-p-metoksibenzamidin kütle spektrumu sonuçları	

ŞEKİL LİSTESİ

Şekil Numarası	Şeklin Adı	Sayfa
Şekil 1.1	En çok bilinen bazı amitler	1
Şekil 1.2	Esterlerden amit oluşumu reaksiyonu	1
Şekil 1.3	Açıl klorürlerden amit oluşumu reaksiyonu	2
Şekil 1.4	Asit anhidritlerden amit oluşumu reaksiyonu	2
Şekil 1.5	Nitrillerden amit oluşumu reaksiyonu	3
Şekil 1.6	Karboksilliasitlerin amonyum tuzlarından amit eldesi reaksiyonu	3
Şekil 1.7	Amit molekülleri arasındaki hidrojen bağı	4
Şekil 1.8	Bazı amitlerin erime ve kaynama noktaları	4
Şekil 1.9	Amitlerde rezonans kararlılığı	4
Şekil 1.10	Amitlerden karboksilliasit eldesi reaksiyonu	5
Şekil 1.11	Amitlerden nitrillerin eldesi reaksiyonu	5
Şekil 1.12	Amitlerden amin sentezi reaksiyonu	6
Şekil 1.13	Amitlerden keton eldesi reaksiyonu	6
Şekil 1.14	Karbondioksitten üre eldesi	7
Şekil 1.15	Fosfogenden üre eldesi reaksiyonu	7
Şekil 1.16	Karbondioksitten üre eldesi reaksiyonu	7
Şekil 1.17	Siyanamitten üre eldesi reaksiyonu	7
Şekil 1.18	Aminlerin yapısı	8
Şekil 1.19	Bazı arilaminler	8
Şekil 1.20	Bazı heterosiklik aminler	9
Şekil 1.21	Aminlerin bazlığı	9
Şekil 1.22	Bazı aminlerin pK_b değerleri	10
Şekil 1.23	Alkil grubunun elektron salıcılığını açıklayan mekanizma	10
Şekil 1.24	Aminlerle asitlerin genel mekanizmaları	10
Şekil 1.25	Aminlerin su ile verdiği reaksiyonun mekanizması	10
Şekil 1.26	Aminlerin grignard reaktifleriyle verdiği tepkime	11
Şekil 1.27	Aminlerin açilklorürlerle reaksiyonu	11
Şekil 1.28	Aminlerden sülfonamid elde edilmesi reaksiyonu	11
Şekil 1.29	Hidrojenklorür ve karbonmonoksitten açilklorür sentezi reaksiyonu	12
Şekil 1.30	Bazı açilklorürler	12
Şekil 1.31	Karboksilliasit ve tiyonilklorürden açilklorür sentezi reaksiyonu	12
Şekil 1.32	Asithalojenürlerin su ile verdiği reaksiyonun mekanizması	13
Şekil 1.33	Halodiolün rezonans sınır formülleri	13
Şekil 1.34	Asithalojenürlerin alkollerle ester oluşturmak üzere girdikleri reaksiyonun mekanizması	13
Şekil 1.35	Asithalojenürlerin pirimer alkollere indirgenme reaksiyonu	14
Şekil 1.36	Asithalojenürlerden açilhidrazit sentezinin reaksiyonu	14
Şekil 1.37	Asithalojenürlerden amit sentezinin mekanizması	14
Şekil 1.38	Asithalojenürlerin grignard reaktifleriyle alkol oluşturmak üzere verdiği reaksiyon	15
Şekil 1.39	Arnd-Eister sentezi	15
Şekil 1.40	Alkol ve amonyak ile ketenin ester ve amit oluşturma	16

	reaksiyonları	
Şekil 1.41	Klorlu hidrojen gazının diaza metanla etkisiz hale getirilmesi reaksiyonu	16
Şekil 1.42	Klorketonun oluşumu reaksiyonu	16
Şekil 1.43	Fosgenin klor ve karbondioksitten sentezinin reaksiyonu	17
Şekil 1.44	Jack Bernstein vd. nin 1947 de sentezledikleri 2,6-diaminopiridin türevlerinin reaksiyonları	17
Şekil 1.45	Monika Mazik vd. nin 1999 yılında sentezlediği ligandlar	18
Şekil 1.46	Monika Mazik vd. nin 1999 yılında yayınladıkları makalelerindeki sentezin reaksiyonları	19
Şekil 1.47	Ivan V.Korendovych vd. nin 2003 yılında yaptıkları demir kompleksi	19
Şekil 1.48	Amidopiridin demir kompleksi yaparken gerçekleştirdiği rezonans yapısı	19
Şekil 1.49	Ming Lei vd. nin uzatma kolu sentezi için gerçekleştirdikleri reaksiyon	20
Şekil 1.50	Sushanta K.Pal'in gerçekleştirdiği sentezin reaksiyonu	20
Şekil 1.51	Teraftalamidin cis ve trans konformasyonları	20
Şekil 1.52	Amit molekülleri arasındaki H bağı	21
Şekil 2.1	Bis-2,6-(asetilamido)-piridin sentezinin reaksiyonu	23
Şekil 2.2	Bis-2,6-(p-klorbenzamido)-piridin sentezinin reaksiyonu	23
Şekil 2.3	Bis-2,6-(p-metoksibenzamido)-piridin sentezinin reaksiyonu	24
Şekil 2.4	N-o-hidroksifenil-p-metoksibenzamit sentezinin reaksiyonu	24
Şekil 2.5	N-o-hidroksifenil-p-klorbenzamid sentezinin reaksiyonu	25
Şekil 2.6	N-m-hidroksifenil-p-metoksibenzamid sentezinin reaksiyonu	26
Şekil 2.7	Bis-2,6-(asetilamido)-piridin (c) ile çıkış maddeleri, asetilklorür (b) ve 2,6-diaminopiridin (a) infrared spektrumu	28
Şekil 2.8	Bis-2,6-(p-klorbenzamido)-piridin (c) ile çıkış maddeleri 4-klorbenzoilklorür (b) ve 2,6-diaminopiridin (a) infrared spektrumu	29
Şekil 2.9	Bis-2,6-(p-metoksibenzamido)-piridin (c) ile çıkış maddeleri 4-metoksibenzoilklorür (b) ve 2,6-diaminopiridin (a) infrared spektrumu	32
Şekil 2.10	N-o-hidroksifenil-p-metoksibenzamitin (c) ile çıkış maddeleri 4-metoksibenzoilklorür (b) ve 2-aminofenolün (a) infrared spektrumu	36
Şekil 2.11	N-o-hidroksifenil-p-klorbenzamid (c) ile çıkış maddeleri 4-klorbenzoilklorür (b) ve 2-aminofenolün (a) infrared spektrumu	40
Şekil 2.12	N-m-hidroksifenil-p-metoksibenzamitin (c) ile çıkış maddeleri 4-metoksibenzoilklorür (b) ve 3-aminofenolün (a) infrared spektrumu	44
Şekil 3.1	Azotun elektron çiftlerinin açıl karboniline nükleofilik saldırısı	48
Şekil 3.2	Ara üründen amit oluşumu mekanizması	48
Şekil 3.3	Amitlerde rezonans kararlılığı	51

TABLO LİSTESİ

	Tablonun Adı	Sayfa
Tablo 1	Bis-2,6-(p-klorbenzamido)-piridinin H-NMR sonuçları	30
Tablo 2	Bis-2,6-(p-klorbenzamido)-piridinin C-NMR sonuçları	31
Tablo 3	Bis-2,6-(p-klorbenzamido)-piridinin kütle spektroskopisi sonuçları	31
Tablo 4	Bis-2,6-(p-metoksibenzamido)-piridinin H-NMR sonuçları	33
Tablo 5	Bis-2,6-(p-metoksibenzamido)-piridinin C-NMR sonuçları	34
Tablo 6	Bis-2,6-(p-metoksibenzamido)-piridinin kütle spektrumu sonuçları	35
Tablo 7	N-o-hidroksifenil-p-metoksibenzamitin elementel analiz sonuçları	37
Tablo 8	N-o-hidroksifenil-p-metoksibenzamitin H-NMR sonuçları	37
Tablo 9	N-o-hidroksifenil-p-metoksibenzamitin C-NMR sonuçları	38
Tablo 10	N-o-hidroksifenil-p-metoksibenzamitin kütle spektrumu sonuçları	39
Tablo 11	N-o-hidroksifenil-p-klorbenzamitin elementel analiz sonuçları	41
Tablo 12	N-o-hidroksifenil-p-klorbenzamitin H-NMR sonuçları	41
Tablo 13	N-o-hidroksifenil-p-klorbenzamitin C-NMR sonuçları	42
Tablo 14	N-o-hidroksifenil-p-klorbenzamitin kütle spektrumu sonuçları	43
Tablo 15	N-m-hidroksifenil-p-metoksibenzamitin elementel analiz sonuçları	45
Tablo 16	N-m-hidroksifenil-p-metoksibenzamitin H-NMR sonuçları	45
Tablo 17	N-m-hidroksifenil-p-metoksibenzamitin C-NMR sonuçları	46
Tablo 18	N-m-hidroksifenil-p-metoksibenzamitin kütle spektrumu sonuçları	47
Tablo 19	Sentezlenen primer amirlere bağlı gruplar	49

KISALTMALAR

THF	Tetrahidrofuran
e.n	Erime noktası
k.n	Kaynama noktası
H-NMR	Hidrojen Nükleer Magnetik Rezonans
C-NMR	Karbon Nükleer Magnetik Rezonans
IR	İnfra-Red
MS	Kütle Spektrumu

ÖNSÖZ

Yüksek Lisans Tezi olarak sunduğum bu çalışma, Fen-Edebiyat Fakültesi Kimya Bölümü Organik Kimya Anabilim Dalı Öğretim Üyelerinden Yrd. Doç. Dr. Hilmi NAMLI yönetiminde, Fen-Edebiyat Fakültesi Organik Kimya Araştırma Laboratuvarında gerçekleştirilmiştir.

Yüksek lisans ders aşamasında kafamdaki organik kimya ile ilgili soru işaretini ortadan kaldıran ve önerileriyle çalışmalarımı yönlendiren, tezimin hazırlanmasında büyük ilgi ve yardımlarını esirgemeyen tez danışmanım Sayın Yrd. Doç. Dr. Hilmi Namlıya en içten teşekkürlerimi sunarım.

Çalışmam boyunca yardımlarını gördüğüm Doç. Dr. Raif KURTARAN ve Arş.Gör.Onur TURHAN'a , ayrıca tezimin her aşamasında maddi ve manevi desteğini esirgemeyen eşim Armağan Kezban KARABULUT'a, hoşgörü ve sabırlarıyla beni bu güne getiren annem Hülya KARABULUT ve babam İshak KARABULUT'a sonsuz teşekkürler...

Balıkesir-2006

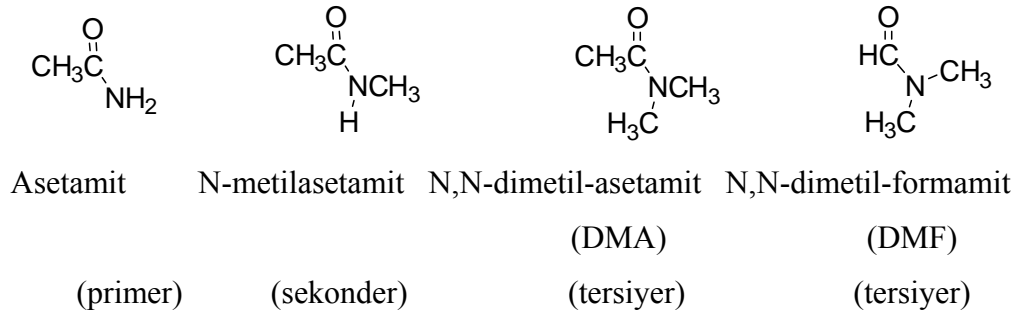
Sedat KARABULUT

1. GİRİŞ

Amitler karbonil fonksiyonel grubu içerisinde önemli bir yer teşkil eder. Amitleri sentezlemenin birçok yolu olmasına rağmen, aminleri ve açılklorürleri kullanarak sentezi gerçekleştirmenin en uygun yol olduğu düşünülmüştür. Çünkü açıl klorürlerin π -karşıt orbitalleri yapılarındaki klor atomunun indüktif etkisiyle diğer karbonil bileşiklerinin π -karşıt orbitallerine göre nükleofilik ataklara daha da açıktır. Bu bölümde reaktifler ve ürün hakkında bilgi verilecektir. Aminler açılklorürler ile amitleri oluşturmak üzere tepkimeye girer.

1.1 Amitler

Amitler bir kez açıllanmış amin türevleri şeklinde tarif edilebilir. Amitler $RCONH_2$, $RCONHR^1$, $RCONR^1R^2$ kapalı formüllerine sahiptirler. En çok bilinen ve sıkça kullanılan bazı amit türevleri aşağıda verilmiştir [1].



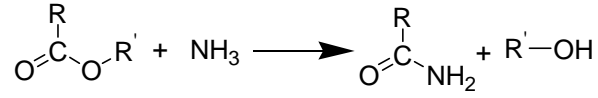
Şekil 1.1 Sıkça kullanılan ve en çok bilinen amit türevleri

1.2 Amitlerin Elde Edilişi

Amitler genellikle aminlerin bazı karbonil türevleri ile tepkimeye girmesi sonucu kolaylıkla elde edilebilirler, bunlardan bazıları aşağıda açıklanmıştır [1].

1.2.1 Esterlerin Aminlerle Reaksiyonu

Reaksiyon sonucu ortama 1 mol alkol verilir .

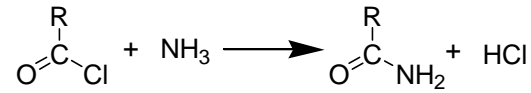


Şekil 1.2 Esterlerden amit oluşumu reaksiyonu

Ester karbonilinin nükleofilik reaksiyonlara açık olduğu bilinmektedir. Bu reaksiyonda primer aminlerden sekonder; sekonder aminlerden ise tersiyer amitler oluşurken, ortama 1 mol alkol bırakılır. Tersiyer aminlerde azot atomuna bağlı hidrojen atomu olmadığından bu reaksiyon gerçekleşmez.

1.2.2 Açıl klorürlerin Aminlerle Reaksiyonu

Reaksiyon sonucu ortama 1 mol HCl verilir.

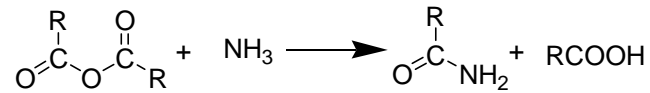


Şekil 1.3 Açıl klorürlerden amit oluşumu reaksiyonu

Genelde anhidritlere benzer reaksiyon veren açıl klorürlerde aminlerle reaksiyon vererek ortama HCl verirler. Tepkime bazın fazlasının kullanılması yada ilave bir bazla nötralleştirilebilir. Bu reaksiyonda primer aminlerden sekonder amitler elde edilebileceği gibi; sekonder aminlerden de tersiyer amitler oluşturulabilir. Tersiyer aminlerde azot atomuna bağlı hidrojen atomu olmadığından bu reaksiyon gerçekleşmez.

1.2.3 Asit Anhidritlerin Aminlerle Reaksiyonu

Reaksiyon sonucu ortama 1 mol karboksilli asit verilir.

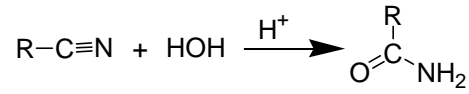


Şekil 1.4 Asit anhidritlerden amit oluşumu reaksiyonu

Asit anhidritleri, ester ve açillere benzer tepkime verir. Yine aminler ile anhidrit karbonili arasındaki tepkimeden amitler kolayca sentezlenebilir. Bu reaksiyonda primer aminlerden sekonder, sekonder aminlerden ise tersiyer amitler oluşur.

1.2.4 Nitrillerin Kontrollü Hidroliziyle Primer Amit Sentezi

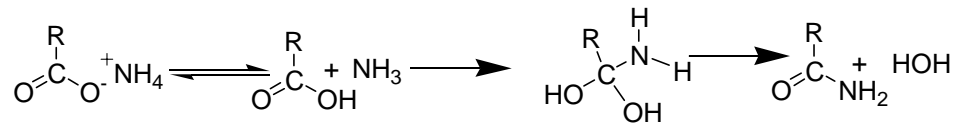
Hidroliz, asit veya baz etkisiyle yapılabilir.



Şekil 1.5 Nitrillerden amit oluşumu reaksiyonu

Nitrillerin bazik hidrolizinde hidroksil iyonlarının pozitif polarlanmış karbon atomuna bağlanmasıyla oluşan anyon ara ürün, sudan bir proton kopararak imin bileşiğine dönüşür. Sonra, bu imin bileşiği tautomeri yoluyla amit bileşiğini oluşturur.

1.2.5 Karboksilliasitlerin Amonyum Tuzlarının Isıtılmasıyla Primer Amit Eldesi



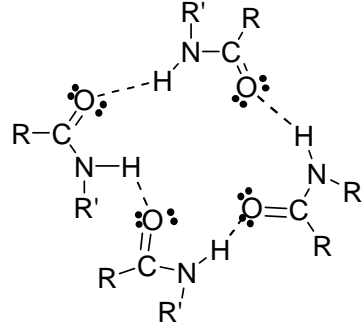
Şekil 1.6 Karboksilli asitlerin amonyum tuzlarından amit elde edilme reaksiyonu.

Bu reaksiyonda primer amin kullanıldığında sekonder amit oluşurken, sekonder amin kullanıldığında ise tersiyer amit oluşur.

1.3 Amitlerin Özellikleri

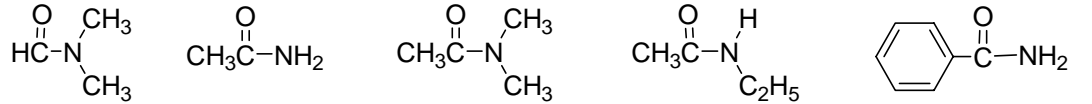
1.3.1 Amitlerin Fiziksel Özellikleri

Azot atomu üzerinde açıl grubu dışında süstitüent taşımayan (primer) veya bir süstitüent taşıyan (sekonder) amitler kuvvetli molekül içi H bağları oluşturabildikleri için yüksek erime ve kaynama noktalarına sahip olurlartirler. Amin grubu üzerinde açıl grubu dışında iki süstitüent taşıyan (tersiyer) amitler bu molekül içi H bağlarını yapamadığından erime ve kaynama noktaları daha düşüktür [2].



Şekil 1.7 Amit molekülleri arasındaki hidrojen bağı

Şekil 1.8 de bazı amit türevleri ile erime ve kaynama noktaları verilmiştir.



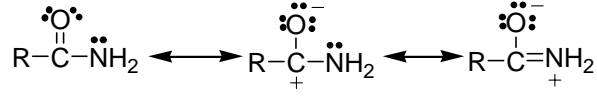
N,N-dimetilformamit (DMF)	Asetamit	N,N-dimetilasetamit (DMA)	N-etilasetamit	Benzamit
k.n: 155 C ⁰	e.n: 82 ⁰ C	e.n: -20 ⁰ C	k.n: 205 ⁰ C	en: 130 ⁰ C
	k.n: 221 ⁰ C	k.n: 166 ⁰ C		k.n: 290 ⁰ C

Şekil 1.8 Bazı amitlerin erime ve kaynama noktaları

1.3.2 Amitlerin Bazlığı

Her ne kadar amitler ilk bakışta aminlere benzese de, bazlıkları aminlerinkinden çok daha düşüktür. Tipik bir amitin K_b si 10^{-14} civarındadır [2].

Amitlerin, aminlere oranla daha düşük bazlığa sahip olmasının sebebi rezonansla açıklanabilir. Amitlerde, azot atomunun bağ yapmayan elektron çiftini de içerisine alan bir rezonans kararlılığı söz konusudur .



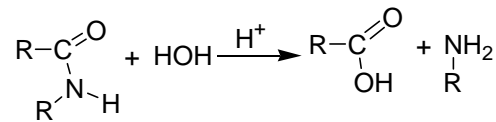
Şekil 1.9 Amitlerde rezonans kararlılığı

Amitler, aminlerden ayrılan bu özellikleri sayesinde ne tam bir karbonil bileşiği nede tam bir amin özelliği gösterirler. Birbirine komşu karbonil ve aminden oluşan bu yapıda baz yada nükleofil olarak davranacak olan amin elektron çiftleri ve karbonilin p- karşıt bağları molekülün aynı yönünde ve etkileşim halindedir. Bu da azot elektron çiftlerinin başka bir molekülde elektrofilik bir kısım aramamasına neden olur [3].

1.3.3 Amitlerin Kimyasal Özellikleri

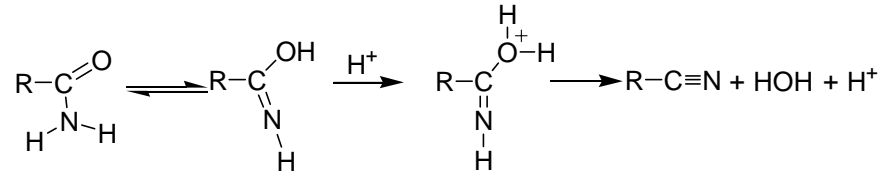
Amitlerin en çok bilinen reaksiyonları aşağıda verilmiştir [1].

a) Amitlerin bazik veya asidik ortamda hidrolizlenmesi sonucunda karboksilli asitler ve aminler oluşur.



Şekil 1.10 Amitlerden hidroliz yoluyla karboksilliasit elde edilme reaksiyonu.

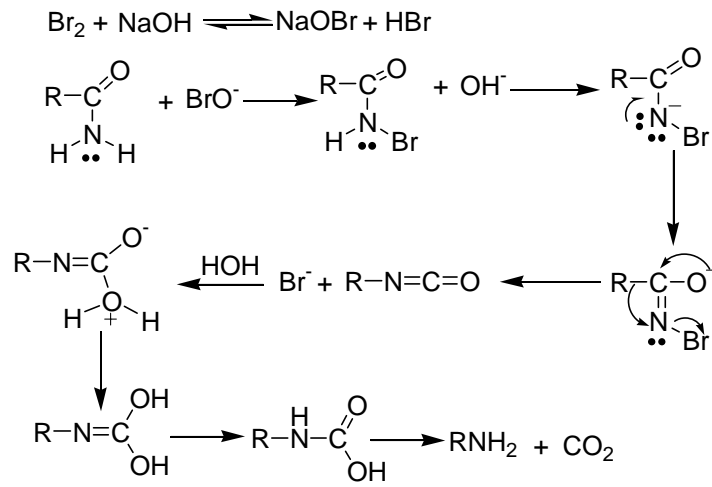
b) Primer amitler kuvvetli asitlerin etkisiyle su kaybederek organik siyanürler olan nitrillere dönüşürler.



Şekil 1.11 Amitlerden nitrillerin elde edilme reaksiyonu

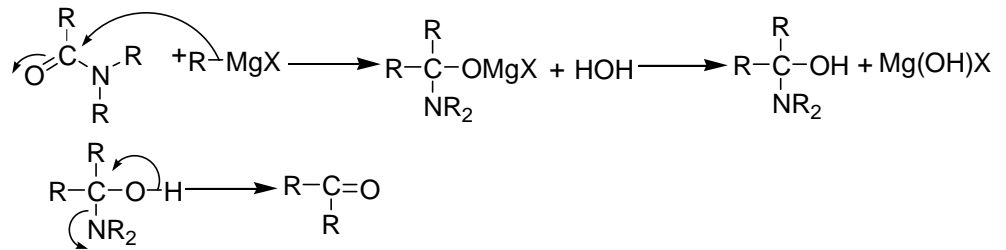
c) Amitlerin bazik ortamda bromla ısıtılması sonucu primer aminler oluşur.

Hoffmann Reaksiyonu:



Şekil 1.12 Amitlerden amin sentezi reaksiyonu

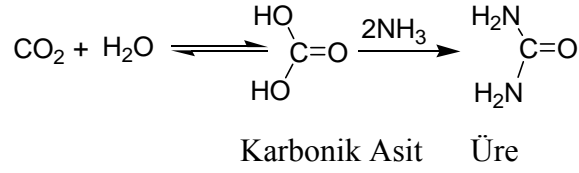
d) N,N-disübstitüe (tersiyer) amitlerin Grignard reaktifleriyle reaksiyona girmesiyle ketonlar oluşur.



Şekil 1.13 Amitlerden keton elde etme reaksiyonu

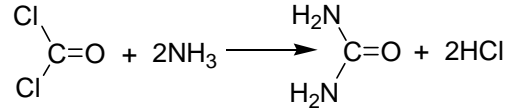
1.3.4 Üre (Diaminometanal)

Üre karbonik asidin diamin bileşiği olarak tanımlanabilir. Bilinen ve sentezlenen ilk organik moleküllerden olan üre karbonil grubuna iki NH₂ grubunun bağlanmasıyla oluşmuştur [1].



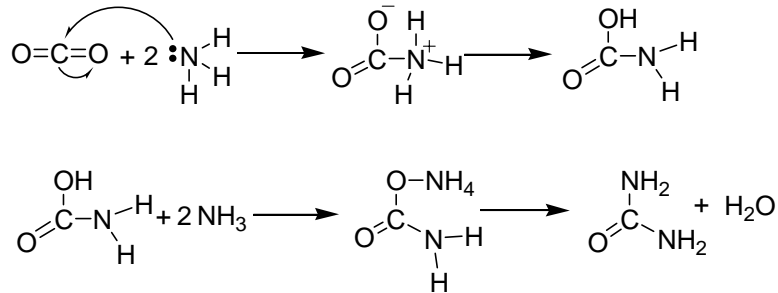
Şekil 1.14 Karbondioksitten üre elde edilmesi

Üre fosgen ve amonyaktan da elde edilebilir [4].

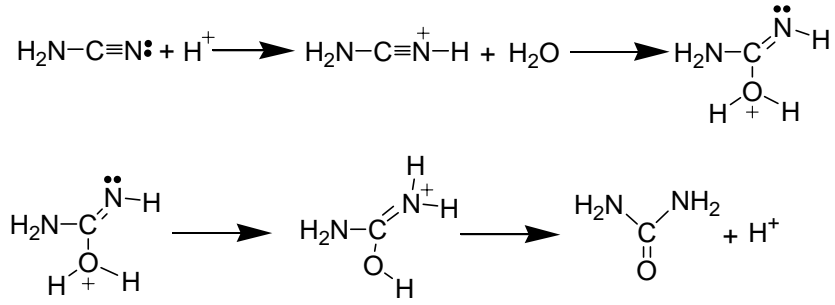


Şekil 1.15 Fosgenden üre elde edilme reaksiyonu

Üre, endüstride karbondioksitle amonyaktan (Şekil 1.16) veya siyanimitin hidrolizlenmesinden elde edilir (Şekil 1.17).



Şekil 1.16 Karbondioksitten üre elde edilme reaksiyonu



Şekil 1.17 Siyanamitten üre elde edilme reaksiyonu.

Üre polimer endüstrisinde ve tarımda azotlu gübre olarak kullanılır.

1.4 Aminler

Aminler, bir anlamda alkillenmiş amonyaktır. Bir kez alkillenmiş amonyağa primer, iki kez alkillenmiş amonyağa sekonder, üç kez alkillenmiş amonyağa tersiyer amin denir [5].

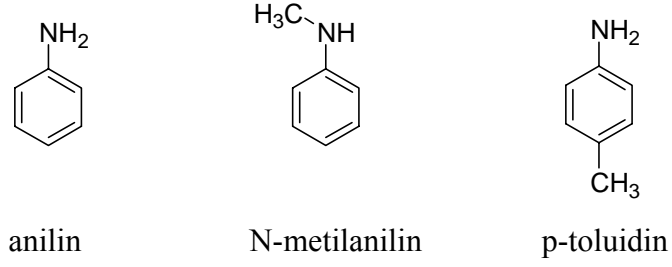


Şekil 1.18 Aminlerin yapısı

Aminler, amonyak veya balık kokusunu andıran özel kokulu bileşiklerdir.

1.4.1 Aril Aminler

Azot atomuna bağlı alkilerin aromatik fenil grubu olması durumundaki amin yapılarına aril aminler denir [2].

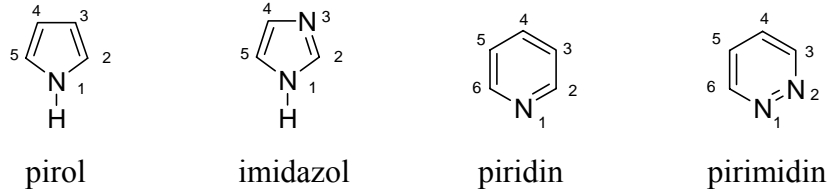


Şekil 1.19 Bazı arilaminler

Aril aminler diğer aminlere göre daha zayıf bazlardır. Bunun nedeni de azot üzerindeki elektron çiftlerinin aromatik yapı ile rezonansa girmeleridir.

1.4.2 Heterosiklik Aminler

Heterosiklik aminler genellikle özel adlarıyla anılır ve birçoğunun isimleri birbirine benzerdir. Bazı heterosiklik aminlerin özel adları aşağıda verilmiştir [2].



Şekil 1.20 Bazı heterosiklik aminlerin özel adları

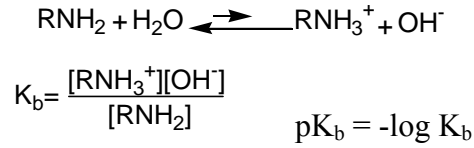
1.4.3 Aminlerin Fiziksel Özellikleri

Aminler kısmen polar maddelerdir. Genellikle alkanlardan daha yüksek ve alkollerden daha düşük kaynama noktalarına sahiptirler. Primer ve sekonder aminler birbirleriyle ve su ile kuvvetli hidrojen bağları oluşturabilirler [6]. Tersiyer aminler ise birbirleriyle değil ama su ile hidrojen bağı oluşturabilirler. Sonuç olarak tersiyer aminler, primer ve sekonder aminlerden daha düşük sıcaklıklarda kaynar [2].

1.4.4 Aminlerin Bazlığı

Aminler nispeten zayıf bazlardır. Sudan daha kuvvetli fakat hidroksit iyonlarından, alkoksit iyonlarından ve karbanyonlardan çok daha zayıf bazlardır [2].

Bir amin suda çözüldüğü zaman aşağıdaki eşitlik söz konusu olur.



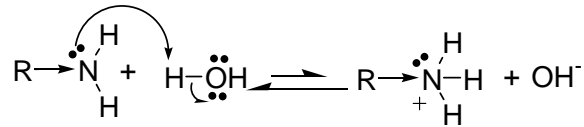
Şekil 1.21 Aminlerin bazlığı

K_b değerinin büyük (ya da $\text{p}K_b$ nin küçük) olması aminin sudan bir proton alabilme eğilimine bağlıdır ve böylece $[\text{RNH}_3^+]$ ve $[\text{OH}^-]$ derişimleri çözültide artacaktır. Bu durumda yüksek K_b değeri kuvvetli baz olan bir amini, düşük K_b değeri de zayıf baz olan bir amini gösterir.

	NH_3	CH_3NH_2	$(\text{CH}_3)_2\text{NH}$	$(\text{CH}_3\text{CH}_2)_3\text{N}$
$\text{p}K_b$	4,74	3,36	3,23	3,12

Şekil 1.22 Bazı aminlerin $\text{p}K_b$ değerleri

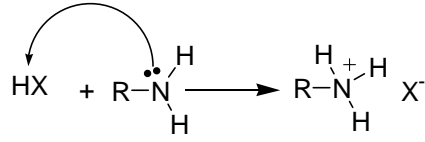
Aminlerin bazlığındaki bu değışikliğı alkil gruplarının elektron salmasıyla açıklayabiliriz.



Şekil 1.23 Alkil grubunun elektron salcılığını açıklayan mekanizma

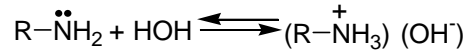
1.4.5 Aminlerin Kimyasal Özellikleri

Aminler, bazik olmaları nedeniyle asitlerle reaksiyona girerek tuz oluştururlar [7].



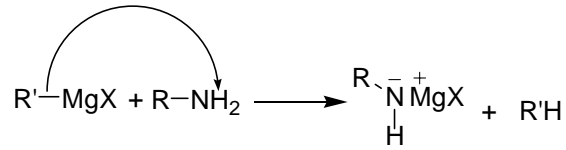
Şekil 1.24 Aminlerle asitlerin genel mekanizmaları

Aminler sulu ortamda amonyum hidroksitlere dönüşür [7].



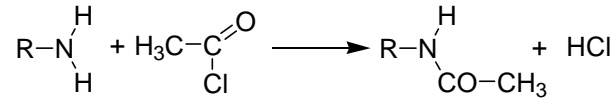
Şekil 1.25 Aminlerin su ile verdiği reaksiyon

Pirimer ve sekonder aminler Grignard bileşikleriyle reaksiyona girerler. Daha güçlü baz olan Grignard bileşikleri azotun üzerindeki hidrojenleri kopararak aminin anyonik bir yapıya gelmesini sağlar .



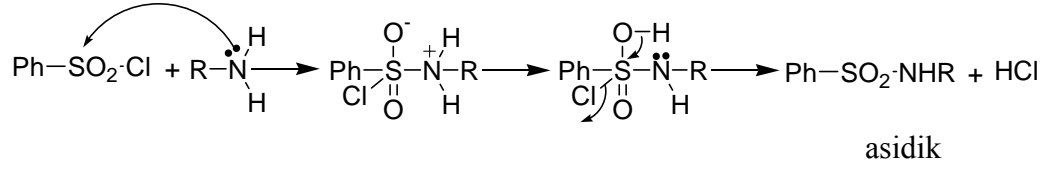
Şekil 1.26 Aminlerin grignard reaktifleriyle verdiği tepkime

Sadece pirimer ve sekonder aminler açıl halojenür veya asit anhidritlerle reaksiyona girerek açilleniir. Tersiyer aminler azot atomuna bağlı hidrojen atomu içermediğinden açillenemez.



Şekil 1.27 Aminlerin açilklorürlerle verdiği reaksiyon

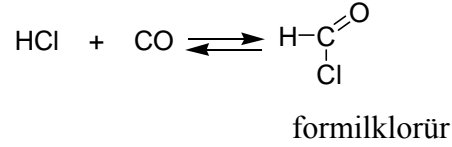
Pirimer ve sekonder aminler benzensülfonil klorürle reaksiyona girerek sülfonamitlere dönüşür [8]. Pirimer aminlerden oluşan sülfonamitler asidik; sekonder aminlerden oluşan sülfonamitler ise nötrdür. Tersiyer aminler azot atomuna bağlı hidrojen atomu içermediğinden reaksiyona giremezler [7].



Şekil 1.28 Aminlerden sülfonamid elde edilmesi reaksiyonu

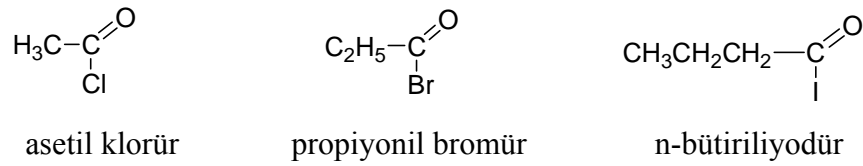
1.5 Açılıklar (Asithalojenürler)

Karboksilliasitlerdeki hidroksil yerine halojen atomu girmesiyle türeyen bileşiklere asithalojenür veya açılhalojenür denir. En basit açılıklar asetilklorürdür. Formik asidin klorürü sadece -190 derece altında dayanıklıdır. Fakat klorlu hidrojen ve karbonmonoksit karışımı, birçok reaksiyonda formilklorür gibi davranır [1].



Şekil 1.29 Hidrojenklorür ve karbonmonoksitten açılıklar sentezi reaksiyonu

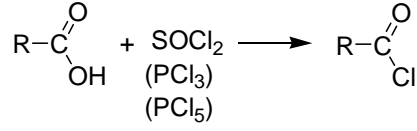
Asithalojenürleri isimlendirmek için moleküllerindeki açıl grubu isminin sonuna halojenür (florür, klorür, bromür veya iyodür) kelimesi eklenir .



Şekil 1.30 Bazı açılıklar

1.5.1 Asithalojenürlerin Eldesi

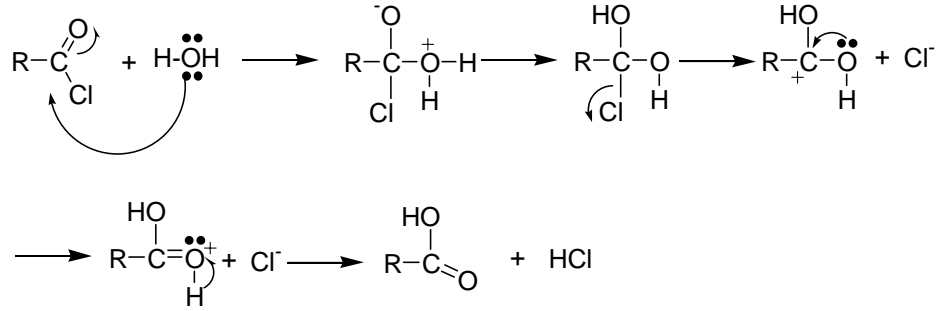
Karboksilli asitler fosfortriklorür (PCl_3), fosforpentaklorür (PCl_5) veya tiyonilklorürle (SOCl_2) ile reaksiyona girerek asitklorürlere dönüşür. Bu reaksiyonlarla ilgili mekanizmalar aynı reaktiflerle alkollerden alkilhalojenür oluşumunda görüldüğü gibidir [1].



Şekil 1.31 Karboksilliasit ve tyoniklorürden açılklorür sentezi reaksiyonu

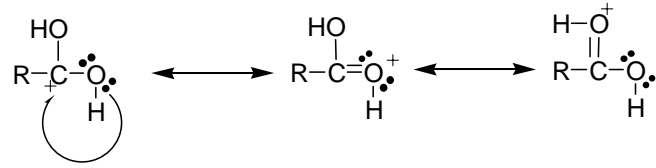
1.5.2 Asithalojenürlerin Kimyasal Özellikleri

Asithalojenürler, özellikle de asetilklorür, su ile eksotermik bir şekilde reaksiyona girerek karboksilli asitlerine dönüşürler [1].



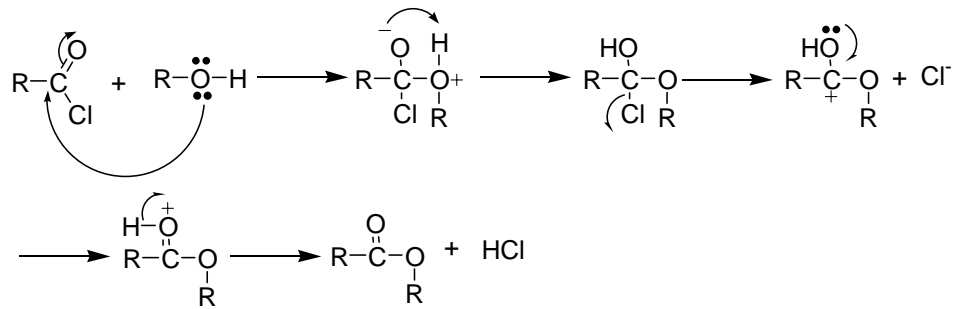
Şekil 1.32 Asithalojenürlerin su ile verdiği reaksiyonun mekanizması

Halodiol çok dayanıksız olduğundan, reaksiyon karışımından izole edilemez. Bu bileşiğin kolaylıkla halojen iyonu kaybetmesinin nedeni, rezonans dolayısıyla dayanıklı bir katyona dönüşebilmesidir.



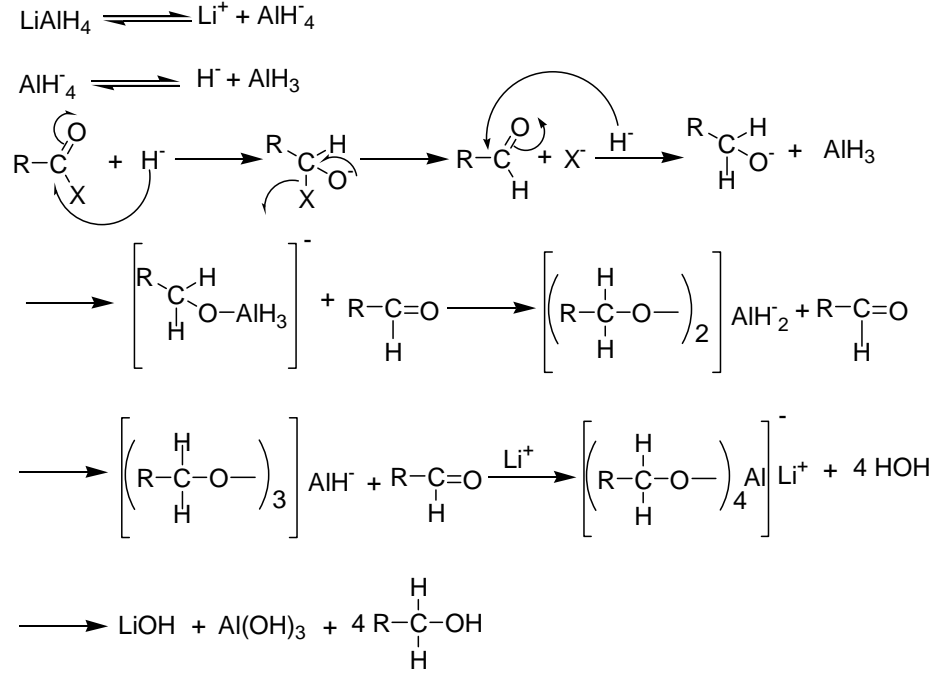
Şekil 1.33 Halodiolün rezonans sınır formülleri

Asithalojenürlerin alkollerle reaksiyona girmesi sonucu esterler oluşur.



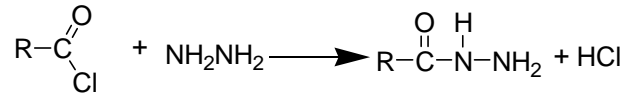
Şekil 1.34 Asithalojenürlerin alkollerle ester oluşum reaksiyonunun mekanizması

Asithalojenürler lityumalüminyumhidrülle (LiAlH₄) reaksiyona girerek primer alkollere indirgenir.



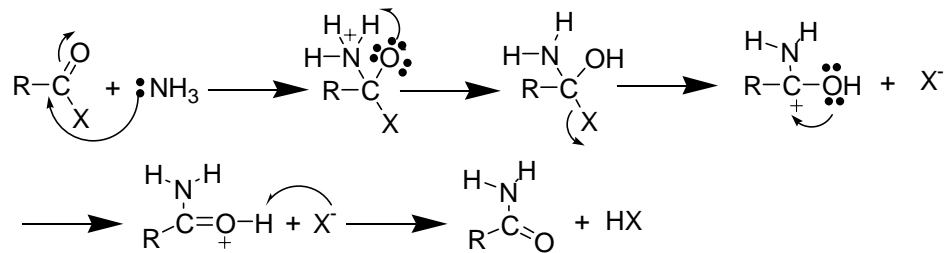
Şekil 1.35 Asithalojenürlerin pirimer alkollere indirgenme reaksiyonu

Asithalojenürlerin hidrazinle reaksiyona girmesi sonucu hidrazonlar oluşur.



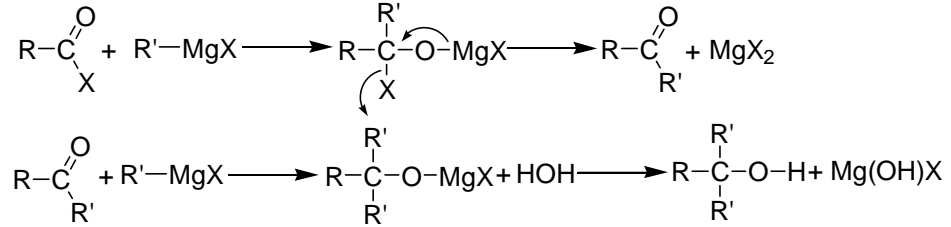
Şekil 1.36 Asithalojenürlerden açilhidrazit sentezinin reaksiyonu

Asithalojenürler amonyakla, primer yada sekonder aminlerle reaksiyona girerek ilgili amitlere dönüşür.



Şekil 1.37 Asithalojenürlerden amit sentezinin mekanizması.

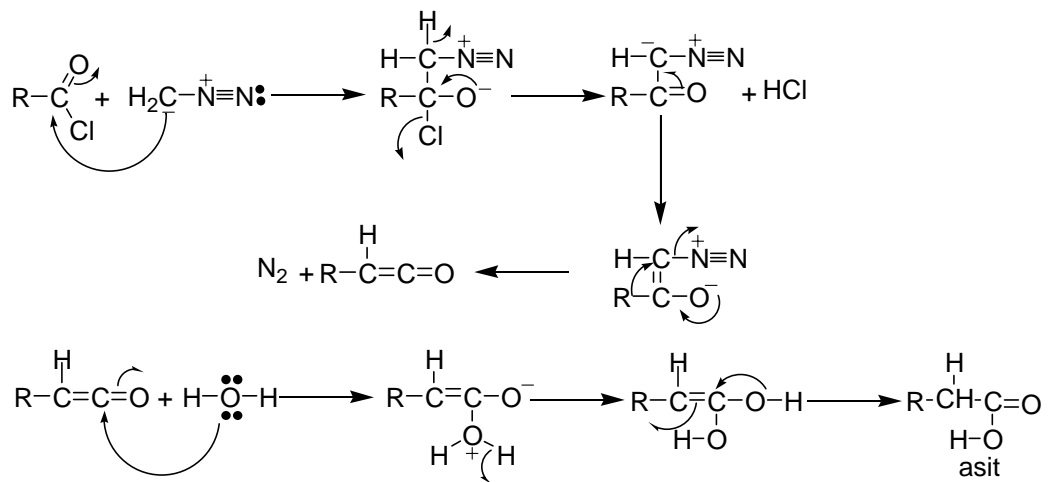
Asit halojenürlerin Grignard bileşikleriyle reaksiyona girmesi sonucu oluşan ürünlere su eklenirse, tersiyer alkoller oluşur.



Şekil 1.38 Asithalojenürlerin grignard reaktifleriyle tersiyer alkol oluşturmak üzere verdiği reaksiyon.

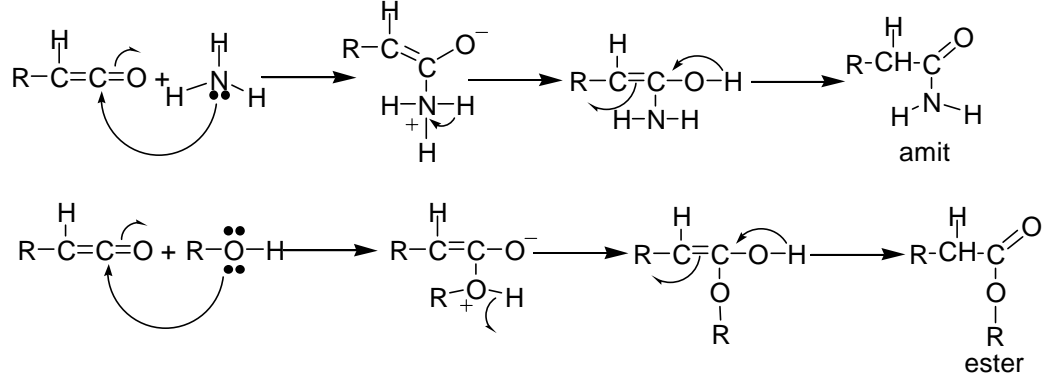
Asithalojenür ve alkilkadmiyum halojenürle yapılan reaksiyonlar keton basamağında durur. Asithalojenürlerin aktifliği florürden bromüre doğru azalır. Asitflorürler çok reaktiftir. Bunun nedeni flor atomunun çok elektronegatif olması ve karbon atomunun karışit π bağının pozitif yüklenmesidir.

Asitklorürlerin diazometanla reaksiyona girmesi sonucu oluşan ürünler gümüş nitratin katalitik etkisiyle parçalanarak ketenlere dönüşür. Böylece oluşan ketenler su ile reaksiyona girerek kendilerinin içerdiği metilen grubundan bir daha fazla metilen grubu içeren asitlere dönüşür (Arnd-Eister reaksiyonu) [7].



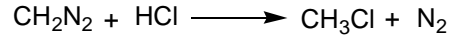
Şekil 1.39 Arnd-Eister sentezi

Aynı reaksiyonda su yerine amonyak veya alkol kullanılabilir. Amonyak kullanıldığı zaman oluşan ürün bir amit; alkol kullanıldığı zaman oluşan ürün ise bir esterdir.



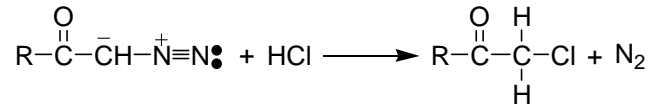
Şekil 1.40 Alkol ve amonyak ile ketenin ester ve amit oluşturma reaksiyonları.

Arnd-Eister reaksiyonunda keten oluşumuna kadar olan reaksiyona Wolff çevrilmesi denir. Reaksiyonda oluşan klorlu hidrojen gazını etkisiz yapmak için, aşırı diazometan kullanılmalıdır.



Şekil 1.41 Klorlu hidrojen gazının diazo metanla etkisiz hale getirilmesi reaksiyonu

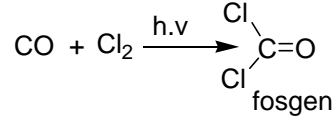
Aksi halde klorketon oluşur.



Şekil 1.42 Klorketonun oluşumu reaksiyonu

1.5.3 Fosgen

Fosgen ışıktan doğmuş demektir. Davy tarafından keşfedilen fosgen gayet zehirli bir gazdır. Fosgen, klor ve karbonmonoksitten elde edilir [1].



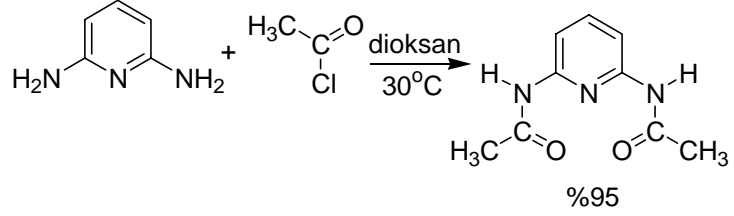
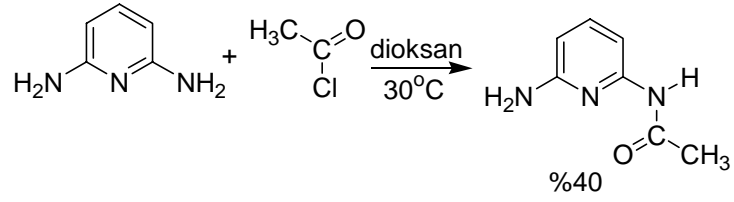
Şekil 1.43 Fosgenin klor ve karbondioksitten sentezinin reaksiyonu

Fosgen karbonik asidin diklorürüdür. Bu nedenle fosgenin kimyasal özellikleri tıpkı öteki asit klorürlerinki gibidir.

1.6 Amitler Üzerine Yapılan Bazı Çalışmalar

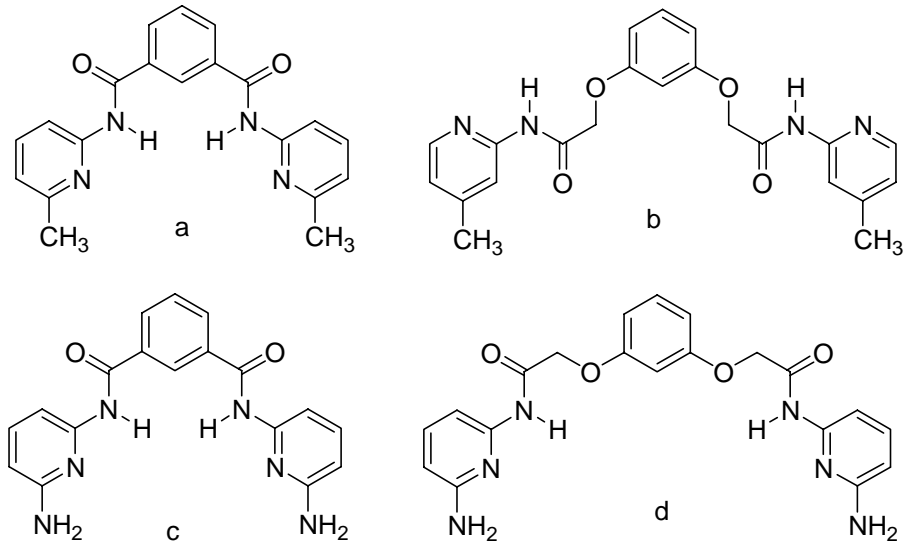
Bu tez çalışması, yapılan bir dizi araştırma sonucunda ortaya çıkmıştır. İncelenen literatürlerde sentezlenmesi düşünülen moleküllerin benzerlerinin daha önceden çalışıldığı ve başarılı sonuçlar elde edildiği görülmüştür.

İlk olarak incelenen çalışma, Jack Bernstein vd.nin (1947) çalışması incelenmiştir. Bu çalışmada 2,6-diaminopiridin bir dizi amit türevleri hazırlanmıştır [9]. Hazırlanan türevlerin anti-parazit aktivitesi ölçülmüştür. Sentezlenen moleküllerden birisinde asetilklorür ve 2,6-diaminopiridin, 1:1 ve 2:1 oranlarında dioksanda 25-30°C de 2,5 saat karıştırılarak 2-amino-6-asetilamidopiridin ve bis-2,6-(asetilamido)-piridin ürünleri sentezlenmiştir.



Şekil 1.44 Jack Bernstein vd.nin 1947 de sentezledikleri 2,6-diaminopiridin türevlerinin reaksiyonları

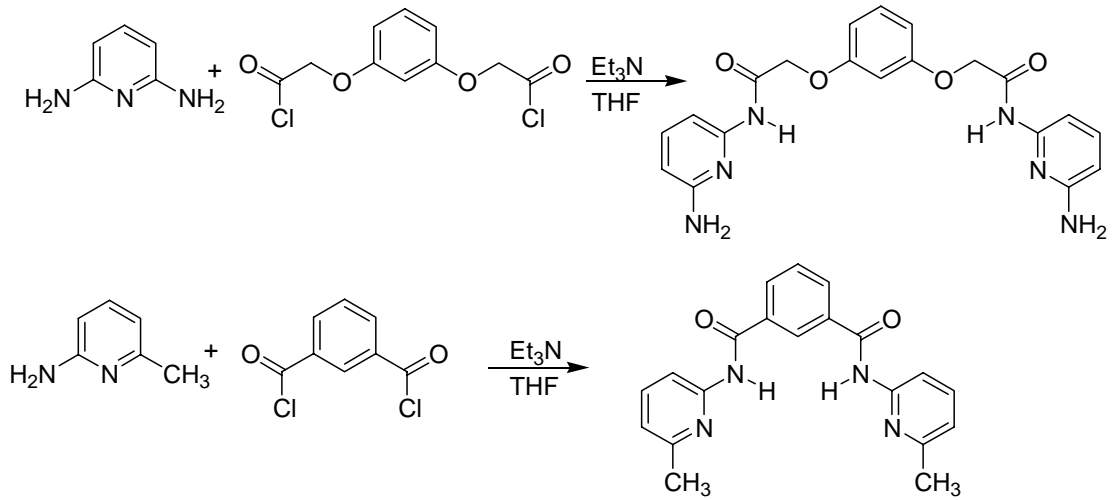
Diğer bir çalışma ise Mazik (1999) vd. tarafından yapılmıştır. Mazik vd. şekil 1.45 de gösterilen ligandların sentezini gerçekleştirmişlerdir [10]. Aminlerle açilklorürlerin reaksiyonları için birçok yöntem önerilmiştir ama adı geçen makalede kullanılan metodun seçilmesi uygun görülmüştür. Çünkü bu metod ürünün su ile çöktürülmesine dayanıyor. Aminler ve açilklorürler de suda çözündükleri için reaksiyona girmeden kalan çıkış maddelerinden ürünü ayırmak bu yöntemle çok kolay olmaktadır.



Şekil 1.45 Mazik vd.nin 1999 yılında sentezlediği ligandlar

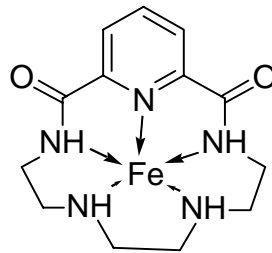
a ile gösterilen ligant, 2-amino-6-metilpiridin'in izoftaloildiklorür ile, d ile gösterilen ligant ise 2,6-diaminopiridin'in m-fenilendioksi-diasetilklorür ile

reaksiyona girmesi sonucu oluşur. Bu yöntemle göre 2-amino-6-metilpiridin veya 2,6-diaminopiridin trietilamin ile birlikte THF de çözülür sonra ayrı bir beherde yine THF de çözülmüş izoftaloildiklorür veya m-fenilendioksi-diasetilklorür ile oda sıcaklığında 15 saat karıştırılır. Çökelek (kuvarterner amonyum tuzu) süzülür ve süzüntüye saf su ilave edilir. Saf su ekleyince ürün çöker ve süzülerek alınır. Sonra uygun çözücüde kristallendirilir.



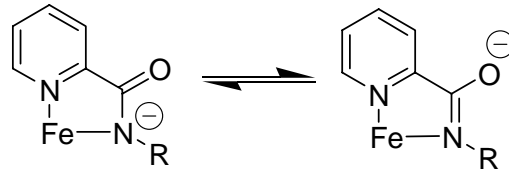
Şekil 1.46 Monika Mazik vd.nin 1999 yılında yayınladıkları makalelerindeki reaksiyonlar

2003 yılında Ivan V.Korendovych vd. tarafından yeni bir pentadent makrosiklik ligand sentezlenmiş ve bu ligandın kararlı bir demir kompleksi hazırlanmıştır [11]. Ligandın ve kompleksin yapısı açık şekilde aydınlatılmıştır.



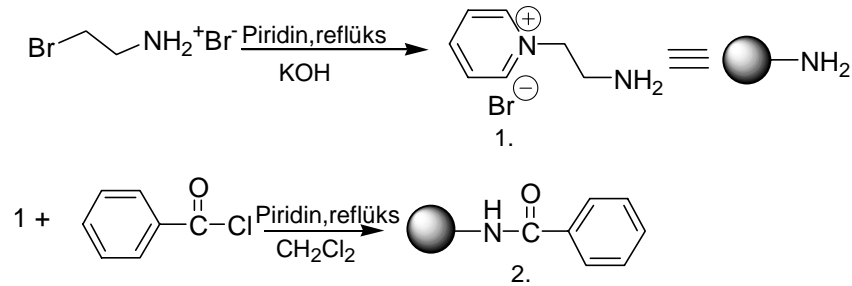
Şekil 1.47 Ivan V.Korendovych vd. nin 2003 yılında yaptıkları demir kompleksi

Söz konusu ligand kompleksi oluştururken bir rezonans hali alır.



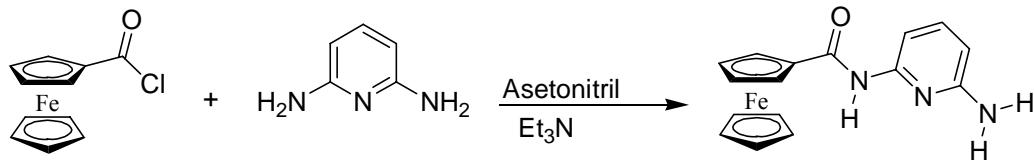
Şekil 1.48 Amidopiridininin demir kompleksi yaparken gerçekleştirdiği rezonans yapısı

Lei vd. (2006) benzer bir reaksiyon gerçekleştirerek kolon uzatma kolu sentezlemişlerdir [12].



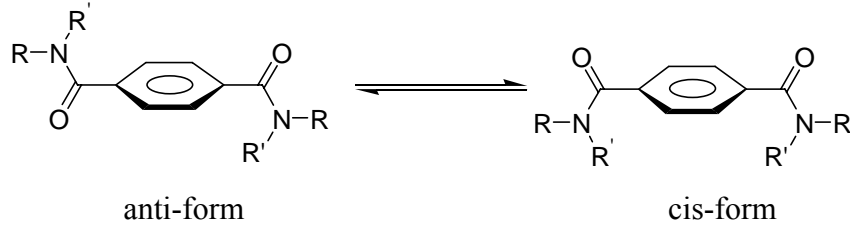
Şekil 1.49 Ming Lei vd. nin uzatma kolu sentezi için gerçekleştirdikleri reaksiyon.

K.Pal vd. nin yayınladığı çalışmada yine aynı sentez farklı çıkış maddeleri ile yapılmıştır [13].



Şekil 1.50 Sushanta K.Pal'in gerçekleştirdiği sentezin reaksiyonu

Amitler birçok çalışmada bilim adamlarına yeni fikirler vermiştir. Bunlardan biriside Ryo Katoono dur. Ryo Katoono vd. 2006 yılında teraftalamidi sentezleyerek konformasyonundaki değişmeyi ve bu değişmenin kompleksleşmeyi nasıl etkilediğini incelemişlerdir. Bu kompleksleşme esnasında yapının cis ve trans konformasyonları arasındaki değişiklik incenmiş ve her iki halinde yapısı aydınlatılmıştır [14].

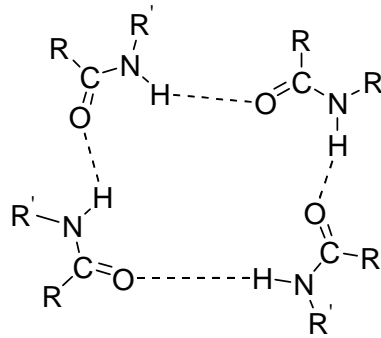


Şekil 1.51 Teraftalamidin sis ve trans konformasyonları

Bir başka sentez çalışması da Ronghui Lin vd. tarafından yapılmıştır. 2005 yılında Ronghui Lin vd. 2,6-diamino-3-açilpiridin molekülünün analoglarını sentezleyerek kinaz enziminin inhibisyonunu çalışmışlardır. Birçok molekül sentezlemişlerdir bunların arasında bu çalışmada sentezlenmesi düşünülen amitlere benzer yapılarda vardır. Sentezlenen bazı halkalı amitlerin çok kuvvetli biyolojik aktivite gösterdiği hatta kanser tedavisinde kullanılabileceği vurgulanmıştır [15].

Yapılan bu literatür taramaları sonucunda, 2,6-diaminopiridin, 2-aminofenol ve 3-aminofenol den çıkarak çeşitli amitlerin sentezlenmesi düşünülmüştür. Ayrıca sentezlenmesi planlanan amitlerin yapılarında azot ve oksijen gibi donör atomların yanı sıra elektronca zengin aromatik gruplar bulunması akla metal kompleksi oluşturabilme ihtimalini getirmiştir. Buda böyle bir çalışma yapılmasının nedenlerinden birisi olmuştur.

Ayrıca sentezi düşünülen amit molekülleri, yapıları itibarı ile birbirleriyle H bağı yaparak kristal yapı oluşturmaya çok uygundur [16]. Bundan dolayı sentezlenmesi düşünülen ligandların kolay metal kompleksleri oluşturabilecekleri düşünülmüştür.



Şekil 1.52 Amit molekülleri arasındaki H bağı

2. MATERYAL VE YÖNTEM

2.1 DeneYlerde Kullanılan Kimyasal Maddeler

Çalışmada kullanılan asetilklorür (Merck), tetrahidrofuran (Carlo-Erba), trietilamin (Carlo-Erba), 2,6-diaminopiridin (Merck), 4-klorbenzoilklorür (Merck), metanol (Carlo-Erba), asetonitril (Carlo-Erba), 4-metoksibenzoilklorür (Merck), 2-aminofenol (Fluka), 3-aminofenol (Fluka), ticari ürünleri analitik saflıkta olup, saflıkları yeterli bulunduğundan sentez reaksiyonlarında oldukları gibi kullanılmıştır.

2.2 Kullanılan Aletler

Elektronik Terazı: SHIMADSU LIBROR AEG-220, tartım kapasitesi 220 g, hassasiyet 0,1 mg, standart sapma $\leq 0,1$ mg

Magnetik Karıştırıcı: IKAMAG RH 2000 devir/dakika hızlı

Evaporatör: BUCHI Rotavapor R-200

IR Spektrofotometresi: PERKIN ELMER, Spektrum BX, FT-IR System

Erime Noktası Tayin Cihazı: Electrothermal IA-9200

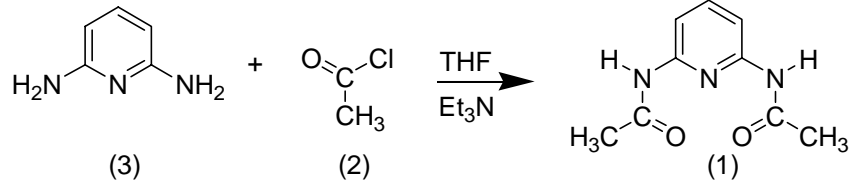
NMR: BRUKER DPX-400, 400 MHz Yüksek Performanslı Dijital FT-NMR Spektrometre

Elementel Analiz: CHNS-932 (LECO) Elementel Analiz Cihazı

Kütle Spektrometresi: LC/MSD Diod-Array

2.3 Sentezler ve Prosedürler

2.3.1 Bis-2,6-(asetilamido)-piridin (1)

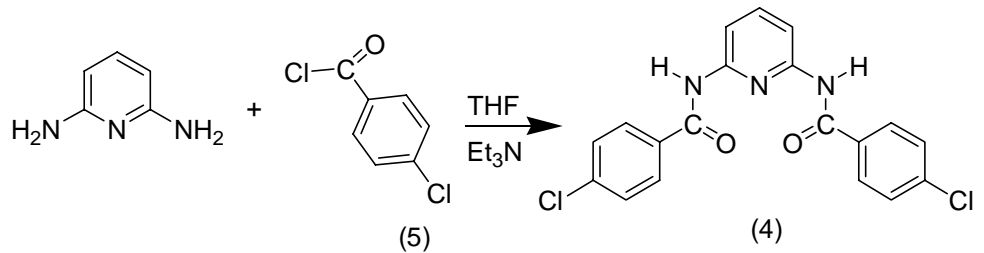


Şekil 2.1 Bis-2,6-(asetilamido)-piridin sentezinin reaksiyonu

Bis-2,6-(asetilamido)-piridin (1) molekülü daha önce literatürde sentezlenmiş ve karakterize edilmiştir [9]. Sentez için literatürden farklı bir yöntem uygulanmıştır. Bu nedenle yöntemin işlerliğini test etmek için önce ilgili maddenin sentezi denenmiştir. Sentez gerçekleştirildiğinde elde edilen ürünün literatür değerleri ile örtüştüğü görülmüştür. Bu madde daha önce karakterize edildiğinden sadece infra-red spektrumu alınmış ve birebir çakışma nedeni ile diğer spektral analizlere ihtiyaç duyulmamıştır.

0,02 mol (1,42 ml) asetil klorür (2) ile 0,01 mol (1,09 g) 2,6-diaminopiridin (3) 150 ml THF içinde 0,02 mol (1,5 ml) trietilamin ile oda sıcaklığında 1 gün karıştırıldı. Oluşan tuz çökelekleri süzüldü ve süzüntüye saf su eklendi. Su eklenince çöken sarı katı madde süzülerek asetonitrilde kristallendi. Çok düzenli gümüşü beyaz kristaller oluştu. Erime Noktası: 202-203 °C, Verim: %89

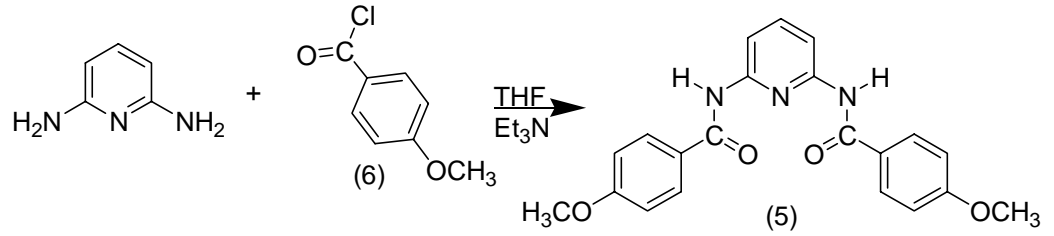
2.3.2 Bis-2,6-(p-klorbenzamido)-piridin (4)



Şekil 2.2 Bis-2,6-(p-klorbenzamido)-piridin (4) sentezinin reaksiyonu

0,02 mol (2,18 g) 2,6-diaminopiridin ile 0,04 mol (5,1 ml) 4-klorobenzoil klorür (5) 250 ml THF içerisinde, 0,04 mol (3 ml) trietilamin ile oda sıcaklığında 15 saat karıştırıldı. Oluşan tuz çökelekleri süzüldü. Süzüntüye 250 ml saf su eklendi. Oluşan çökelek tekrar süzüldü. Koyu sarı çökelek THF-Metanol karışımında (1:1) kristallendirildi (iğnemsiz beyaz kristaller, e.n: 271-272 °C, %78 verim).

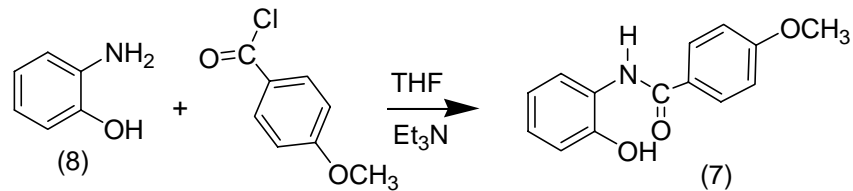
2.3.3 Bis-2,6-(p-metoksibenzamido)-piridin (5)



Şekil 2.3 Bis-2,6-(p-metoksibenzamido)-piridin (5) sentezinin reaksiyonu

0,01 mol (1,09 g) 2,6-diaminopiridin ile 0,02 mol (2,7 ml) 4-metoksi benzoil klorür (6) 0,02 mol (1,5 ml) trietilamin eklenerek 150 ml THF içerisinde oda sıcaklığında 15 saat karıştırıldı. Oluşan tuz çökeleği süzüldü ve süzüntüye 150 ml saf su eklendi. Yeni oluşan çökelek süzüldü ve asetonitrilde kristallendirildi (bal peteği şeklinde gri parlak kristaller, e.n: 177-178 °C, %88 verim).

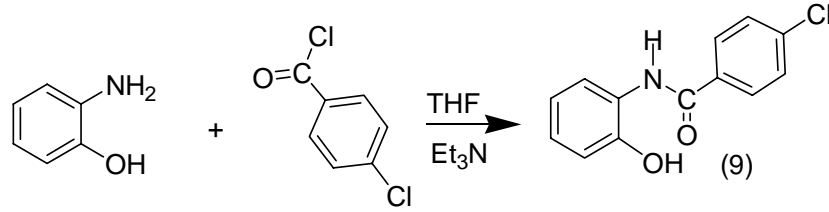
2.3.4 N-(o-hidroksifenil)-p-metoksibenzamit (7)



Şekil 2.4 N-(o-hidroksifenil)-p-metoksibenzamit (7) sentezinin reaksiyonu

0,02 mol (0,22 g) 2-aminofenol (8) ve 0,02 mol (1,5 ml) trietilamin 250 ml THF de çözüldü ve üzerine yine THF de çözülmüş 0,02 mol (2,7 ml) 4-metoksi benzoil klorür yavaşça eklendi ve karışmaya bırakıldı. 15 saat sonra oluşan beyaz tuz çökeleği süzüldü. Süzüntüye 200 ml saf su eklendi. Tekrar çökelek oluştu. Oluşan yeni çökelek de süzülerek asetonitril-benzen (1:1) karışımından kristallendirildi (iğnemsiz beyaz parlak kristaller, e.n: 186-187 °C, %90 verim).

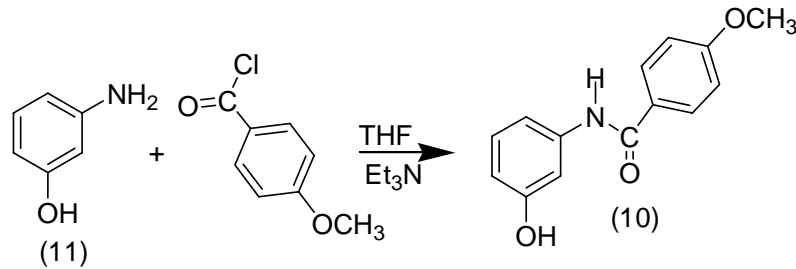
2.3.5 N-o-hidroksifenil-p-klorbenzamid (9)



Şekil 2.5 N-o-hidroksifenil-p-klorbenzamid sentezinin reaksiyonu

0,02 mol (2,55 ml) 4- kloro benzoil klorür 250 ml THF de çözüldü ve üzerine yine THF de çözülmüş 0,02 mol (0,22 g) 2-aminofenol ile 0,02 mol (1,5 ml) trietilamin birlikte yavaşça eklendi. eklendi. 15 saat oda sıcaklığında karıştırıldı. Oluşan beyaz tuz çökeleği süzüldü. Süzüntüye saf su eklendi ve tekrar çökelek oluştu. Oluşan çökelek asetonitrilde kristallendirildi (beyaz küçük taneli kristaller, e.n: 204-205 °C, %70 verim).

2.3.6 N-m-hidroksifenil-p-metoksibenzamid (10)



Şekil 2.6 N-m-hidroksifenil-p-metoksibenzamid sentezinin reaksiyonu

0,02 mol (2,7 ml) 4- metoksibenzoilchlorür THF de çözüldü ve üzerine THF de çözülmüş 0,22 g 3-aminofenol (11) eklendi. Yavaşça 0,02 mol (1,5 ml) trietilamin eklendi. 15 saat oda sıcaklığında karıştırıldı. Oluşan beyaz tuz çökeleği süzüldü. Süzüntüye saf su eklendi ve tekrar çökelek oluştu. Ürün asetonitril-metanol karışımında (5:1) kristallendirildi (beyaz küp şeklinde parlak kristaller, e.n: 233-234 °C, %85 verim).

2.4 ÜRÜNLERİN SPEKTROFOTOMETRİK ANALİZLERİ

Sentezlenen amitler saflaştırıldıktan sonra spektral analizleri yapılmıştır. Bu analizleri yaparken infra-red spektrumları fakültemizin imkanlarıyla alınmıştır. H-NMR, C-NMR, elementel analiz ve kütle spektrumu cihazları fakültemizde bulunmadığı için bu analizler TÜBİTAK Ankara Test ve Analiz Laboratuvarlarında (ATAL) yapılmıştır.

Sentezlenen amitlerin infra-red spektrumlarından öncelikle beklenen, çıkış maddelerinden biri olan açilchlorürün karbonil pikinin kaybolması ve ürünün spektrumunda amit karbonili pikinin oluşmasıdır. Açilchlorürlerin karbonil piki yaklaşık olarak $1775-1810\text{ cm}^{-1}$ de çıkarken amit karbonili 1650 cm^{-1} civarında çıkar [17]. Ayrıca primer aminlerin genellikle $3300-3400\text{ cm}^{-1}$ civarında çıkan çatallı (C-NH₂) pikinin kaybolup yerine amitlerde karakteristik olan (OC-NH) bağına ait olan ve yaklaşık $1420-1475\text{ cm}^{-1}$ civarında çıkan piki oluşması beklenir. Her bir sentezlenen madde de FT-IR spektrumlarından beklenen bu değişiklikler ayrı ayrı gözlenmiştir.

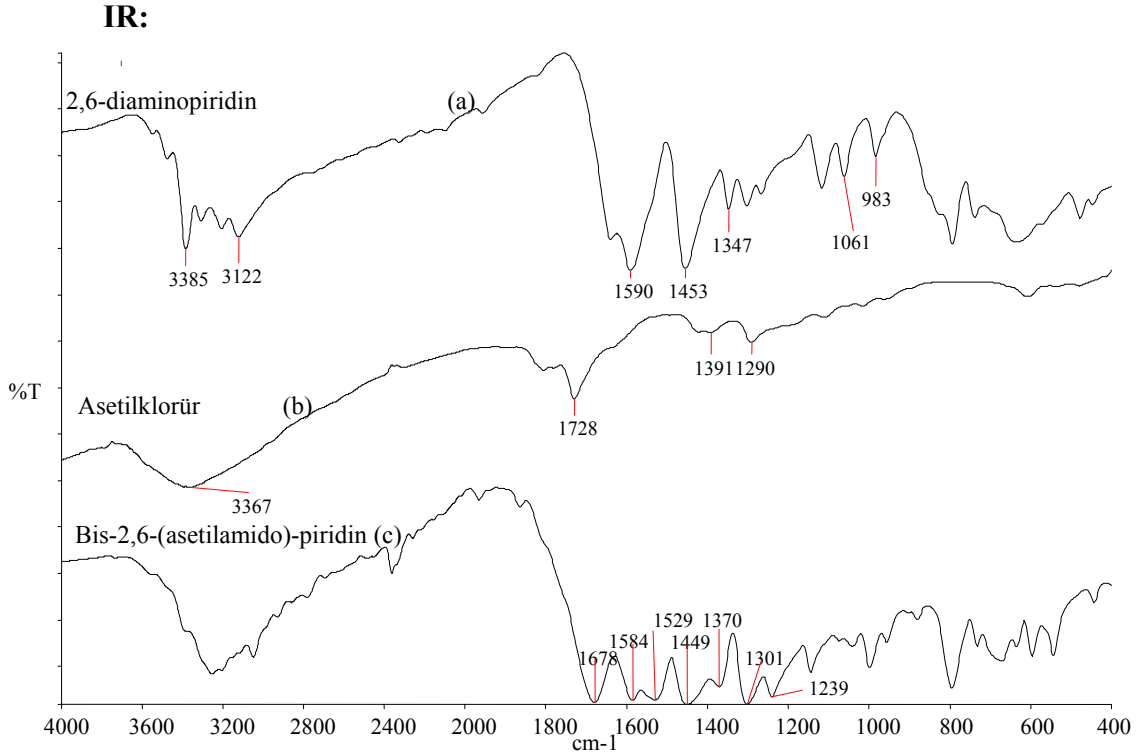
Sentezlenen amitlerden üç tanesinin elementel analizi alınmıştır. Elementel analiz teorik ve deneysel sonuçların nadiren yüksek oranda birbiriyle uyduğu bir analiz yöntemi olmasına rağmen sonuçların beklediğimizin de ötesinde teorik değerlerle uyumlu olduğu görülmüştür.

Ürünlerin H-NMR ve C-NMR sonuçlarında çoğunlukla aromatik yapıda ürünler sentezlendiğinden hidrojen ve karbon atomlarının kimyasal kayma değerleri

genelde aromatik bölgelerde gözlenmiştir. H-NMR'de aromatik hidrojenlerin 7 ppm civarında C-NMR'de aromatik karbonların ise 100-160 ppm civarında çıkması beklenir [17]. Zaten sentezi yapılan amitlerdeki hidrojenler ve karbonlar ağırlıklı olarak aromatik halkaya ait oldukları için bu bölgeler dışında fazla pik gözlenmemiştir. Sadece amit karbonundaki karbon, azota bağlı hidrojen ve bazı ürünlerde benzen halkasına bağlı metoksi grubuna ait karbon ve hidrojenler bu bölgeler dışında kalmıştır. Spektrumların değerlendirmeleri aşağıda ilgili bölümlerde tablolar şeklinde verilmiştir.

Son olarak ürünlerin kütle spektrumları da incelenmiş ve diğer analizler gibi bu analizin sonucu da beklenildiği gibi sonuçlanmıştır [18]. Kütle spektrumları LC-MS cihazında alınmıştır. Yüksek işlevli sıvı kromatografisi, benzer polarlıkta organik bileşiklerin ayrılması için çok iyi bir yöntemdir. 0,15 mm çapındaki çelik kapiler içerisine madde çözelti halinde alınarak termosprey tekniğiyle buradan buharlaştırılır ve bir buhar jeti sayesinde pozitif ve negatif yüklü parçalanma ürünleri buradan taşınır. Çözücü buharı pompalanarak uzaklaştırılır ve jetteki iyonlar uygun gerilimle alınarak spektrofotometrede iyonların ayrılması sağlanır [17]. Bu yöntemle göre ölçülen ürünlerin kütle spektrumları da beklenildiği gibi çıkmıştır.

2.4.1 Bis-2,6-(asetilamido)-piridinin (1) Yapısal Analizleri



Şekil 2.7 Bis-2,6-(asetilamido)-piridin (c) ile çıkış maddeleri, asetilklorür (b) ve 2,6-diaminopiridin (a) infrared spektrumu. (Spektrumlar, daha iyi karşılaştırılabilmeleri için y-transmitans eksenini boyunca isteğe bağlı olarak kaydırılmıştır)

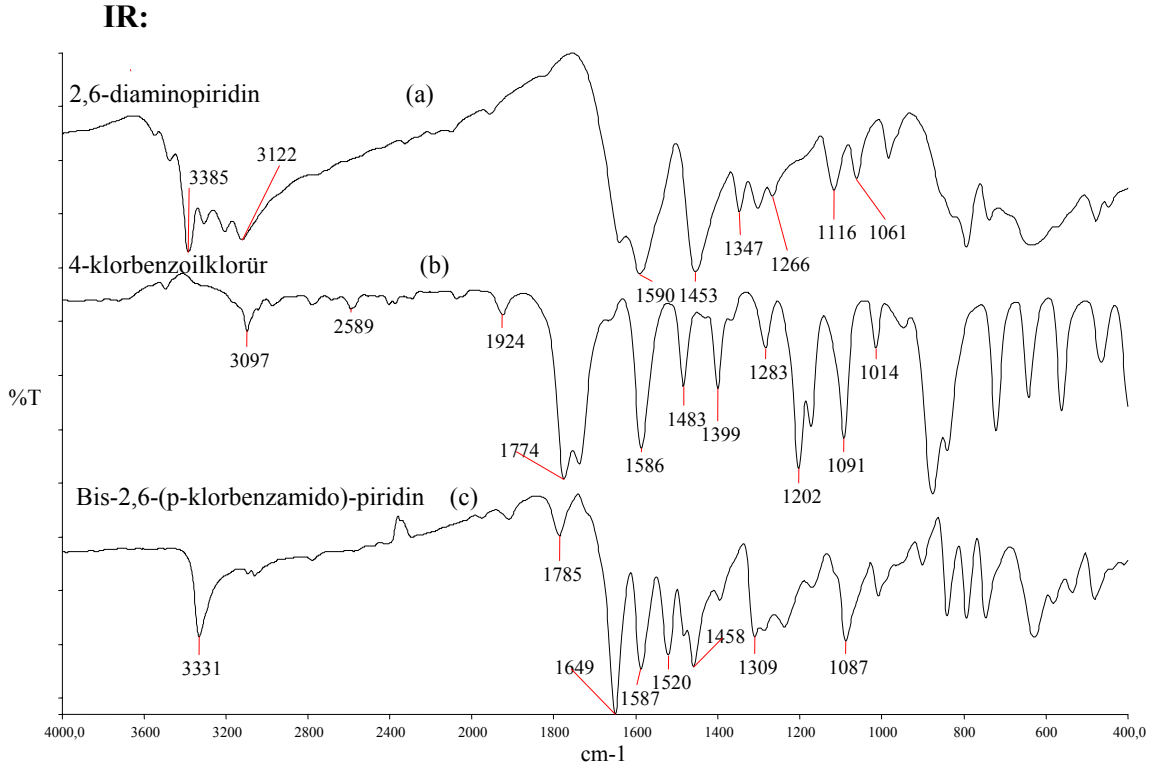
Şekil (2.7.a) ve (2.7.c) karşılaştırıldığında, 3385 cm⁻¹ deki çatallı primer amin (N-H₂) piki kaybolarak yerine sekonder amin (N-H) piki oluşmuştur.

1590 cm⁻¹ deki primer amin (C-NH₂) piki kaybolarak yerine 1529 cm⁻¹ deki sekonder amin (C-NH) piki oluşmuştur.

Şekil (2.7.b) ve (2.7.c) karşılaştırıldığında 1728 cm⁻¹ deki açıl karbonili (Cl-C=O) piki kaybolarak yerine 1678 cm⁻¹ deki amit (NH-C=O) piki oluşmuştur [17].

Şekil (2.7.c) de 1449 cm⁻¹ deki pik amit deki C-N tekli bağının oluştuğunu ifade etmektedir [17].

2.4.2 Bis-2,6-(p-klorbenzamido)-piridinin Yapısal Analizleri



Şekil 2.8 Bis-2,6-(p-klorbenzamido)-piridin (c) ile çıkış maddeleri 4-klorbenzoilklorür (b) ve 2,6-diaminopiridin (a) infrared spektrumu. (Spektrumlar, daha iyi karşılaştırılabilmesi için y-transmitans eksenine göre kaydırılmıştır)

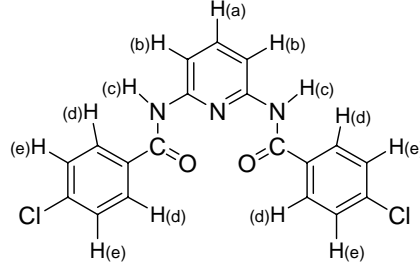
Şekil (2.8.a) ve (2.8.c) karşılaştırıldığında, 3385 cm^{-1} deki çatallı primer amin (N-H_2) piki kaybolarak yerine 3331 cm^{-1} deki sekonder amin (N-H) piki oluşmuştur.

1590 cm^{-1} deki primer amin (C-NH_2) piki kaybolarak yerine 1520 cm^{-1} deki sekonder amin (C-NH) piki oluşmuştur.

Şekil (2.8.b) ve (2.8.c) karşılaştırıldığında 1774 cm^{-1} deki açıl karbonili (Cl-C=O) piki kaybolarak yerine 1649 cm^{-1} deki amit (NH-C=O) piki oluşmuştur.

Şekil (2.8.c) de 1458 cm^{-1} deki pik amit deki C-N tekli bağının oluştuğunu ifade etmektedir [17].

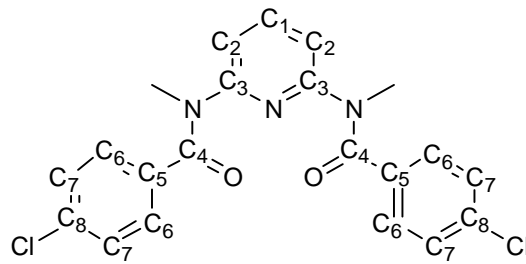
H-NMR: Şekilde de gösterildiği gibi molekülde beş tür hidrojen vardır. Molekül simetrik olduğu için aynı tür hidrojenlerin kimyasal kayma değerleri aynı yerde çıkmalıdır [17]. Azota bağlı olan hidrojen hariç bütün hidrojenler aromatik olduğundan yedi civarında çıktıkları görülmüştür.



Tablo 1 Bis-2,6-(p-klorbenzamido)-piridin H-NMR sonuçları

	Kimyasal Kayma (ppm)	İntegrasyon	Yarılma
H(a)	7,86	0,76	Triplet
H(b)	7,48	0,99	Dublet
H(c)	8,28	1	Exchange
H(d)	8,093	2,04	Dublet
H(e)	7,67	2,02	Dublet

C-NMR: Şekilde de gösterildiği gibi molekülde sekiz tür karbon vardır. Molekül simetrik olduğu için aynı tür karbonların kimyasal kayma değerleri aynı yerde çıkmıştır.

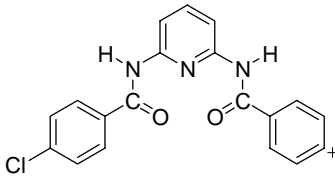
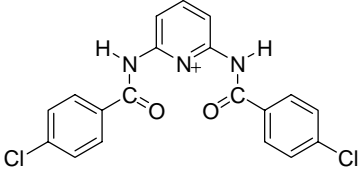
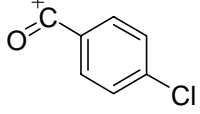
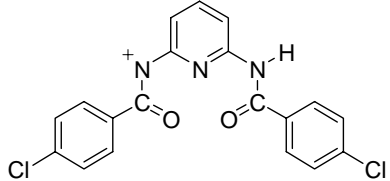


Tablo 2 Bis-2,6-(p-klorbenzamido)-piridin'in C-NMR sonuçları

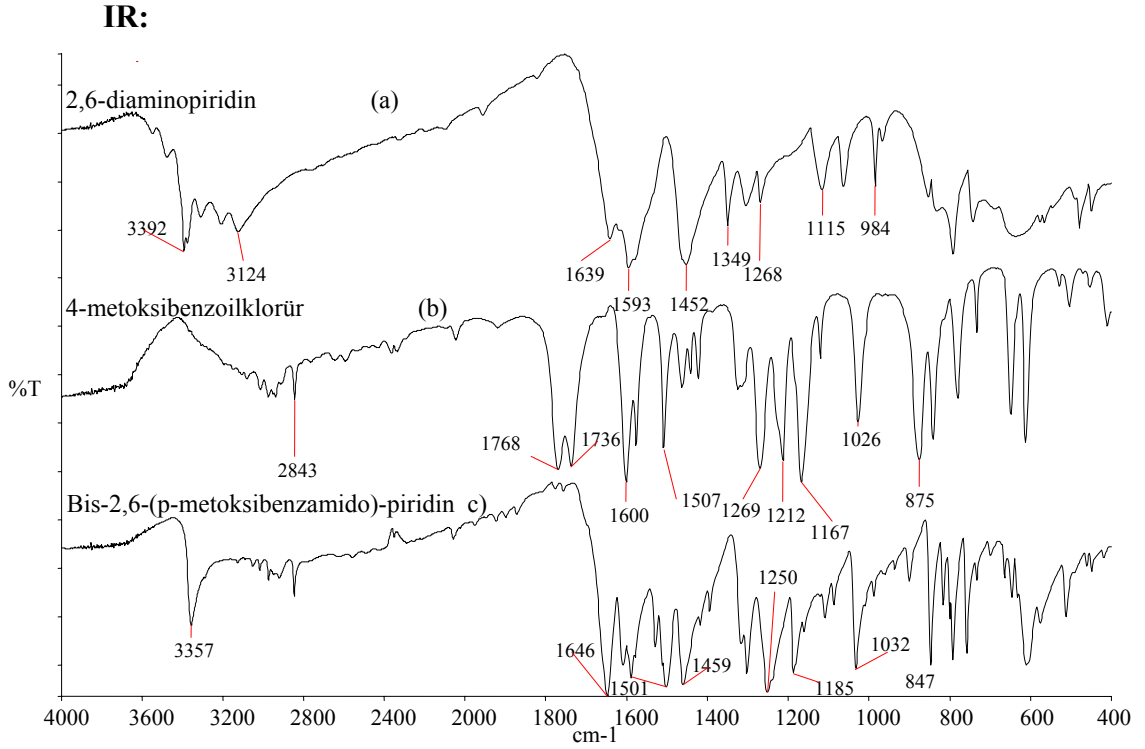
	Kimyasal Kayma (ppm)
C1	124
C2	113
C3	160
C4	167
C5	130
C6	132
C7	129
C8	138

KÜTLE:

Tablo 3 Bis-2,6-(p-klorbenzamido)-piridin'in kütle spektrumu sonuçları

	m/z	Bağlı pik şiddeti
	352	100,0
	386	93,7
	139	66,7
	388	65,1

2.4.3 Bis-2,6-(p-metoksibenzamido)-piridinin Yapısal Analizleri



Şekil 2.9 Bis-2,6-(p-metoksibenzamido)-piridin (c) ile çıkış maddeleri 4-metoksibenzoilklorür (b) ve 2,6-diaminopiridin (a) infrared spektrumu. (Spektrumlar, daha iyi karşılaştırılabilmeleri için y-transmitans eksenini boyuna isteğe bağlı olarak kaydırılmıştır)

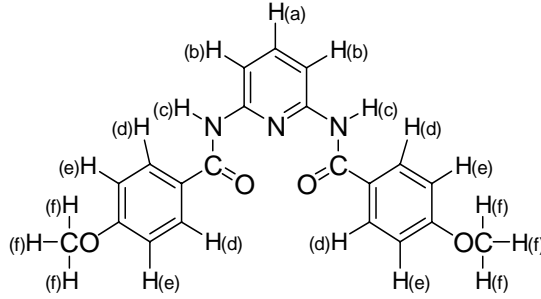
Şekil (2.9.a) ve (2.9.c) karşılaştırıldığında, 3392 cm^{-1} deki çatallı primer amin (N-H_2) piki kaybolarak yerine 3357 cm^{-1} deki sekonder amin (N-H) piki oluşmuştur.

1593 cm^{-1} deki primer amin (C-NH_2) piki kaybolarak yerine 1501 cm^{-1} deki sekonder amin (C-NH) piki oluşmuştur.

Şekil (2.9.b) ve (2.9.c) karşılaştırıldığında 1768 cm^{-1} deki açıl karbonili (-CClC=O) piki kaybolarak yerine 1646 cm^{-1} deki amit (NH-C=O) piki oluşmuştur.

Şekil (2.9.c) de 1459 cm^{-1} deki pik amit deki C-N tekli bağının oluştuğunu ifade etmektedir [17].

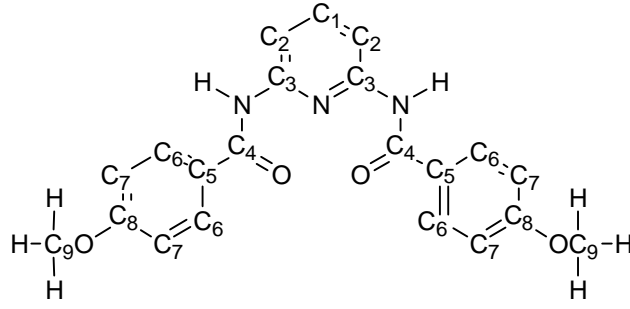
H-NMR: Şekilde de gösterildiği gibi molekülde altı tür hidrojen vardır. Molekül simetrik olduğu için aynı tür hidrojenlerin kimyasal kayma değerleri aynı yerde çıkmıştır. Azota bağlı olan hidrojen ve metoksi grubundaki hidrojen hariç bütün hidrojenler aromatik olduğundan bu hidrojenlere ait kimyasal kayma değerlerinin yedi civarında çıktıkları görülmüştür.



Tablo 4 Bis-2,6-(p-metoksibenzamido)-piridin'in H-NMR sonuçları

	Kimyasal Kayma (ppm)	İntegrasyon	Yarılma
H(a)	7,8	1	Triplet
H(b)	8,1	2	Dublet
H(c)	8,4	2	Değişken
H(d)	7,9	4	Dublet
H(e)	7,0	4	Dublet
H(f)	3,9	6	Singlet

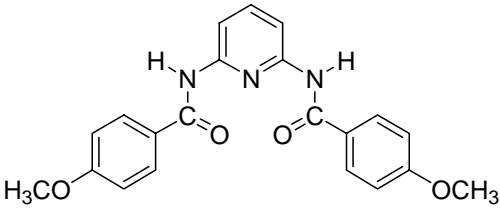
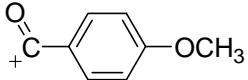
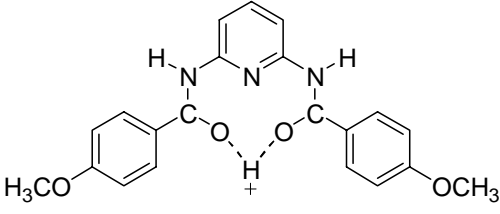
C-NMR: Şekilde de gösterildiği gibi molekülde dokuz tür karbon vardır. Molekül simetrik olduğu için aynı tür karbonların kimyasal kayma değerleri aynı yerde çıkmıştır. Metoksi karbonu oksijenin indüktif etkisinden dolayı 55 ppm de çıkmıştır. Amit karbonu ve aromatik karbonlar 100-165 ppm arasında çıkmıştır.



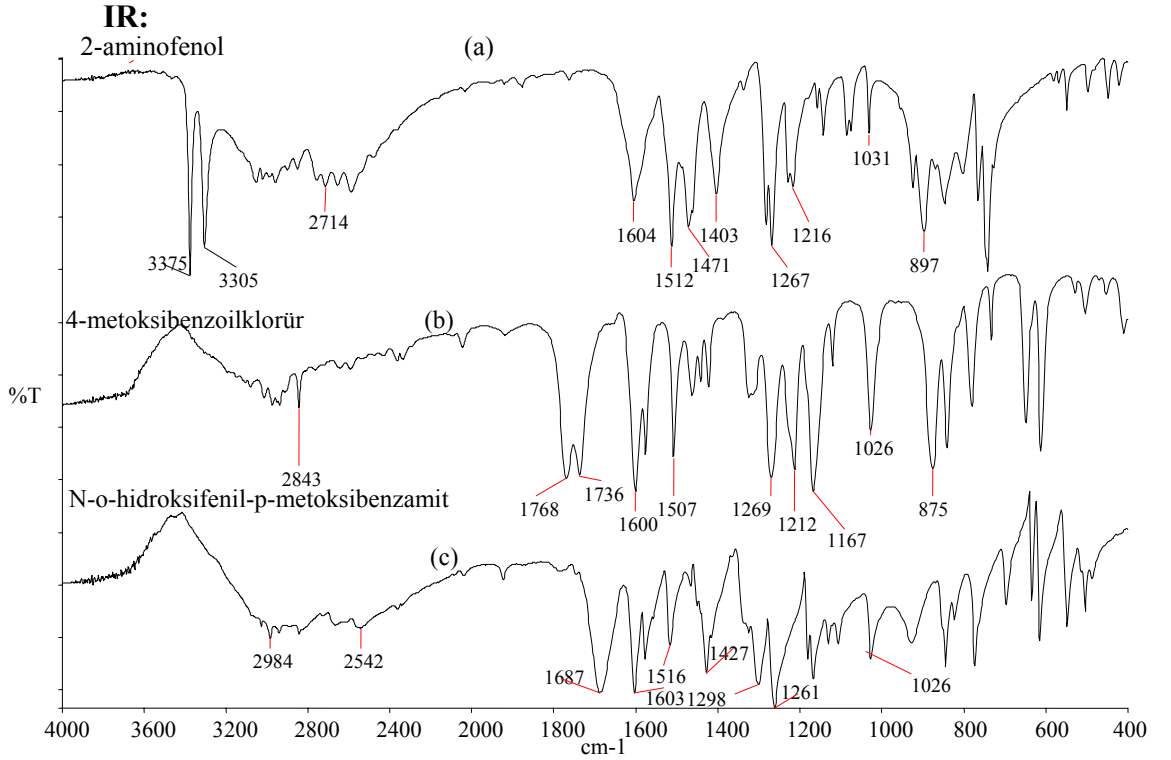
Tablo 5 Bis-2,6-(p-metoksibenzamido)-piridininin C-NM R sonuçları

	Kimyasal Kayma (ppm)
C1	126
C2	114
C3	163
C4	165
C5	140
C6	129
C7	109
C8	151
C9	55

KÜTLE:**Tablo 6** Bis-2,6-(p-metoksibenzamido)-piridin'in kütle spektroskopisi sonuçları

	m/z	Bağlı pik şiddeti
	378	100
	135	85
	379	24

2.4.4 N-o-hidroksifenil-p-metoksibenzamitin Yapısal Analizleri



Şekil 2.10 N-o-hidroksifenil-p-metoksibenzamit (c) ile çıkış maddeleri 4-metoksibenzoilklorür (b) ve 2-aminofenolün (a) infrared spektrumu. (Spektrumlar, daha iyi karşılaştırılabilmeleri için y-transmitans ekseni boyunca isteğe bağlı olarak kaydırılmıştır)

Şekil (2.10.a) da ki 3375 cm^{-1} deki çatallı primer amin (N-H_2) piki şekil (2.10.c) de kaybolmuştur.

Şekil (2.10.a) ve (2.10.c) karşılaştırıldığında, 1604 cm^{-1} deki primer amin (C-NH_2) piki kaybolarak yerine 1516 cm^{-1} deki sekonder amin (C-NH) piki oluşmuştur.

Şekil (2.10.b) de 1768 cm^{-1} deki açıl karbonili ($-\text{CClC}=\text{O}$) piki kaybolarak yerine 1687 cm^{-1} deki amit ($-\text{CNC}=\text{O}$) karbonili piki (çifte band) oluşmuştur.

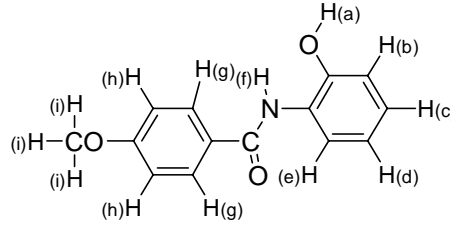
1427 cm^{-1} deki pik amit deki C-N tekli bağının oluştuğunu ifade etmektedir.

ELEMENTEL ANALİZ:

Tablo 7 N-o-hidroksifenil-p-metoksibenzamitin elementel analiz sonuçları

	%C	%H	%N
N-o-hidroksifenil-p-metoksibenzamit (teorik)	69,12	5,39	5,76
N-o-hidroksifenil-p-metoksibenzamit (ölçülen)	63,80	4,94	0,46

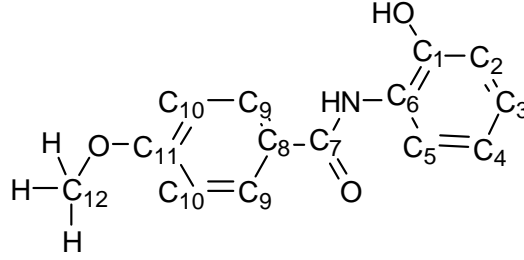
H-NMR: Şekilde de gösterildiği gibi molekülde dokuz tür hidrojen vardır. Bu hidrojen türlerinden altısı aromatik olduklarından 7 ppm civarında çıkmışlardır. İki tanesi değişkendir (N-H ve O-H) ve geriye kalan ise metoksi hidrojenleridir ve 3-4 ppm de çıkmıştır.



Tablo 8 N-o-hidroksifenil-p-metoksibenzamitin H-NMR sonuçları

	Kimyasal Kayma (ppm)	İntegrasyon	Yarılma
H(a)	11,1	1	Singlet
H(b)	7,7	1	Dublet
H(c)	7,2	1	Triplet
H(d)	7,4	1	Triplet
H(e)	6,9	1	Dublet
H(f)	12	1	Değişken
H(g)	7	2	Dublet
H(h)	7,8	2	Dublet
H(i)	3,8	3	Singlet

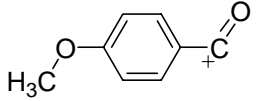
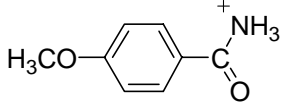
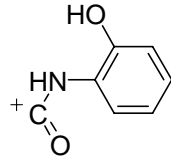
C-NMR: Şekilde de gösterildiği gibi molekülde on iki tür karbon vardır. Molekülün bir kısmı simetrik olduğu için aynı tür karbonların kimyasal kayma değerleri aynı yerde çıkmıştır. Metoksi karbonu oksijenin indüktif etkisinden dolayı 56 ppm de çıkmıştır. Amit karbonu ve aromatik karbonlar 114-167 ppm arasında çıkmıştır.



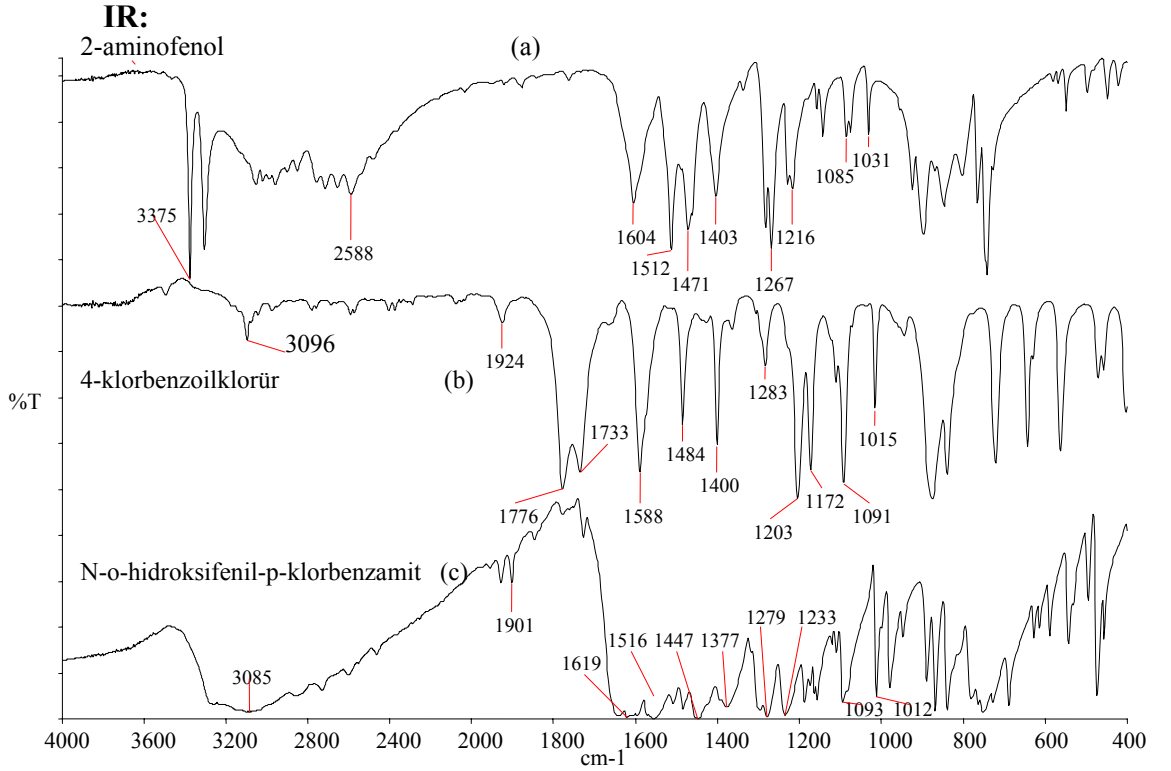
Tablo 9 N-o-hidroksifenil-p-metoksibenzamitin C-NMR sonuçları

	Kimyasal Kayma (ppm)
C1	128
C2	122
C3	117
C4	119
C5	112
C6	123
C7	167
C8	163
C9	130
C10	114
C11	132
C12	56

KÜTLE:**Tablo 10** N-o-hidroksifenil-p-metoksibenzamitin kütle spektrumu sonuçları

	m/z	Bağlı pik şiddeti
	135	100
	152	23,6
	136	8

2.4.5 N-o-hidroksifenil-p-klorbenzaminin Yapısal Analizleri



Şekil 2.11 N-o-hidroksifenil-p-klorbenzamin (c) ile çıkış maddeleri 4-klorbenzoilklorür (b) ve 2-aminofenolün (a) infrared spektrumu. (Spektrumlar, daha iyi karşılaştırılabilmesi için y-transmitans eksenini boyunca isteğe bağlı olarak kaydırılmıştır)

Şekil (2.11.a) da 3375 cm^{-1} deki çatallı primer amin ($-\text{NH}_2$) piki şekil (2.11.c) de kaybolmuştur.

Şekil (2.11.a) da 1604 cm^{-1} deki primer amin (C-NH_2) piki kaybolarak yerine şekil (2.11.c) de 1516 cm^{-1} deki sekonder amin (C-NH) piki oluşmuştur.

Şekil (2.11.b) de 1776 cm^{-1} deki açıl karbonili (H_3CCOCl) piki kaybolarak yerine şekil (2.11.c) de 1619 cm^{-1} deki amit (CNC=O) karbonili piki (çifte band) oluşmuştur.

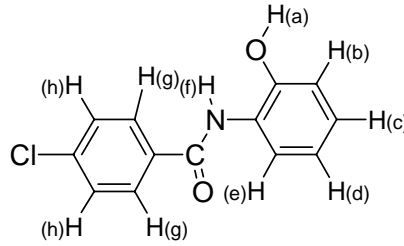
Şekil (2.11.c) de 1447 cm^{-1} deki pik amit deki C-N tekli bağının oluştuğunu ifade etmektedir [17].

ELEMENTEL ANALİZ:

Tablo 11 N-o-hidroksifenil-p-klorbenzaminin elementel analiz sonuçları

	%C	%H	%N
N-o-hidroksifenil-p-klorbenzamin (teorik)	63,04	4,07	5,66
N-o-hidroksifenil-p-klorbenzamin (ölçülen)	63,60	4,15	6,04

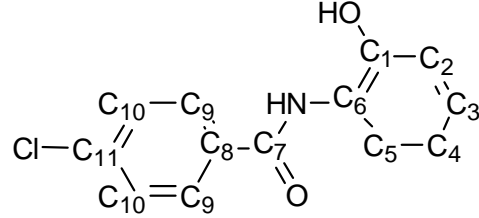
H-NMR: Aşağıdaki şekilde de gösterildiği gibi molekülde sekiz tür hidrojen vardır. Bu hidrojen türlerinden altısı aromatik olduklarından 7 ppm civarında çıkmışlardır. İki tanesi de değişkendir (N-H ve O-H).



Tablo 12 N-o-hidroksifenil-p-klorbenzaminin H-NMR sonuçları

	Kimyasal Kayma (ppm)	İntegrasyon	Yarıлма
H(a)	10,2	1	Değişken
H(b)	7,4	1	Dublet
H(c)	7,1	1	Triplet
H(d)	7,2	1	Triplet
H(e)	6,5	1	Dublet
H(f)	9,5	1	Değişken
H(g)	7,9	2	Dublet
H(h)	7,6	2	Dublet

C-NMR: Şekilde de gösterildiği gibi molekülde onbir tür karbon vardır. Molekülün bir kısmı simetrik olduğu için aynı tür karbonların kimyasal kayma değerleri aynı yerde çıkmıştır. Amit karbonu ve aromatik karbonlar 106-166 ppm arasında çıkmıştır.

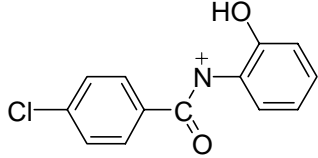
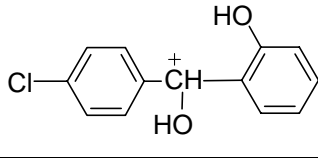
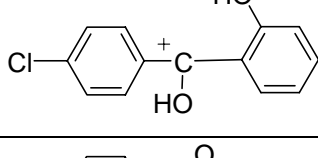
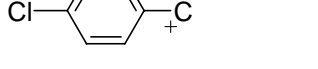


Tablo 13 N-o-hidroksifenil-p-klorbenzamidin C-NMR spektrumu sonuçları

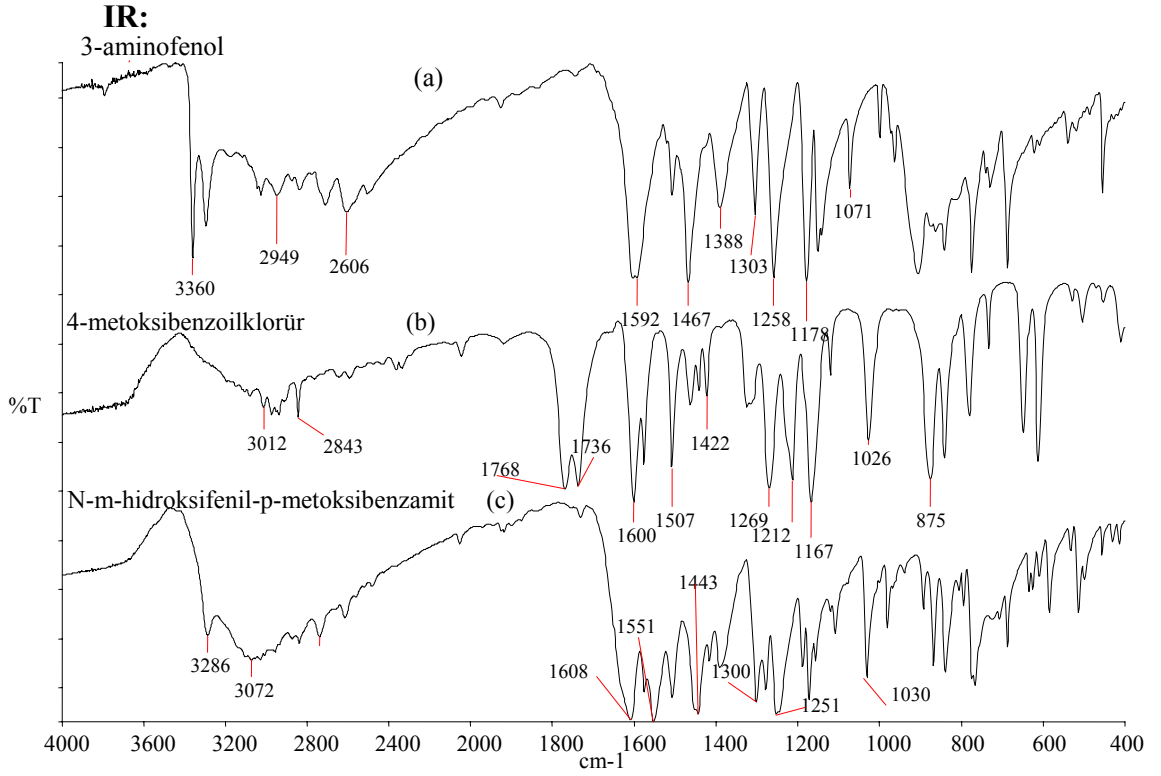
	Kimyasal Kayma (ppm)
C1	130
C2	129
C3	111
C4	106
C5	112
C6	131
C7	166
C8	158
C9	136
C10	134
C11	140

KÜTLE:

Tablo 14 N-o-hidroksifenil-p-klorbenzamidin kütle spektrumu sonuçları

	m/z	Bağlı pik şiddeti
	248	100
	250	33
	249	14.7
	139	8.4

2.4.6 N-m-hidroksifenil-p-metoksibenzamitin Yapısal Analizleri



Şekil 2.12 N-m-hidroksifenil-p-metoksibenzamitin (c) ile çıkış maddeleri 4-metoksibenzoilklorür (b) ve 3-aminofenolün (a) infrared spektrumu. (Spektrumlar, daha iyi karşılaştırılabilmeleri için y-transmitans eksenini boyunca isteğe bağlı olarak kaydırılmıştır)

Şekil 2.12 a' da 3360 cm^{-1} deki çatallı primer amin (N-H_2) piki kaybolmuştur. 1592 cm^{-1} deki primer amin (C-NH_2) piki kaybolarak yerine 1551 cm^{-1} deki sekonder amin (C-NH) piki oluşmuştur.

1768 cm^{-1} deki açıl karbonili (CClC=O) piki kaybolarak yerine 1608 cm^{-1} deki amit (CNC=O) karbonili piki (çifte band) oluşmuştur.

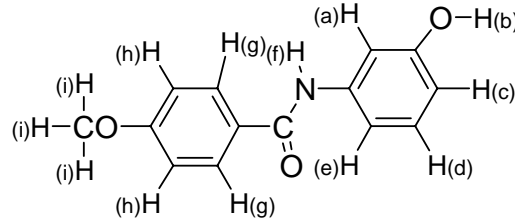
1443 cm^{-1} deki pik amit deki (C-N) tekli bağının oluştuğunu ifade etmektedir.

ELEMENTEL ANALİZ:

Tablo 15 N-m-hidroksifenil-p-metoksibenzamitin elementel analiz sonuçları

	%C	%H	%N
N-m-hidroksifenil-p-metoksibenzamit (teorik)	69,12	5,39	5,76
N-m-hidroksifenil-p-metoksibenzamit (ölçülen)	69,55	5,69	6,13

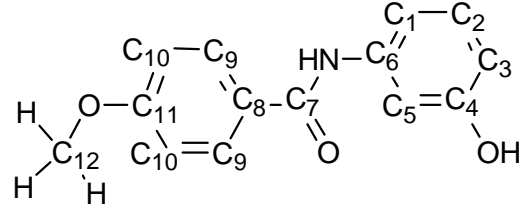
H-NMR: Şekilde de gösterildiği gibi molekülde dokuz tür hidrojen vardır. Bu hidrojen türlerinden altısı aromatik olduklarından 7 ppm civarında çıkmışlardır. İki tanesi değişkendir (N-H ve O-H) ve geriye kalan ise metoksi hidrojenleridir ve 3-4 ppm de çıkmıştır.



Tablo 16 N-m-hidroksifenil-p-metoksibenzamitin H-NMR sonuçları

	Kimyasal Kayma (ppm)	İntegrasyon	Yarılma
H(a)	7,3	1	Singlet
H(b)	9,3	1	Değişken
H(c)	6,5	1	Dublet
H(d)	7,1	1	Triplet
H(e)	7,2	1	Dublet
H(f)	9,9	1	Değişken
H(g)	7,9	2	Dublet
H(h)	6,9	2	Dublet
H(i)	3,8	3	Singlet

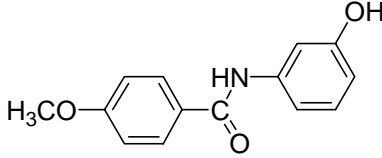
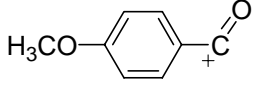
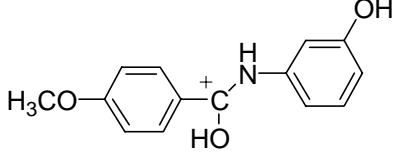
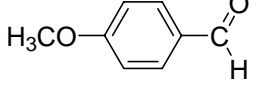
C-NMR: Şekilde de gösterildiği gibi molekülde oniki tür karbon vardır. Molekülün bir kısmı simetrik olduğu için aynı tür karbonların kimyasal kayma değerleri aynı yerde çıkmıştır. Metoksi karbonu oksijenin indüktif etkisinden dolayı 55 ppm de çıkmıştır. Amit karbonu ve aromatik karbonlar 108-165 ppm arasında çıkmıştır.



Tablo 17 N-m-hidroksifenil-p-metoksibenzamitin C-NMR sonuçları

	Kimyasal Kayma (ppm)
C1	111
C2	108
C3	112
C4	132
C5	114
C6	130
C7	165
C8	162
C9	141
C10	128
C11	158
C12	55

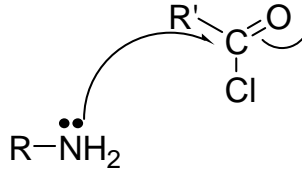
KÜTLE:**Tablo 18** N-m-hidroksifenil-p-metoksibenzamitin kütle spektrumu sonuçları

	m/z	Bağlı pik şiddeti
	244	100
	135	81,8
	245	17,2
	136	9

3. TARTIŞMA VE SONUÇ

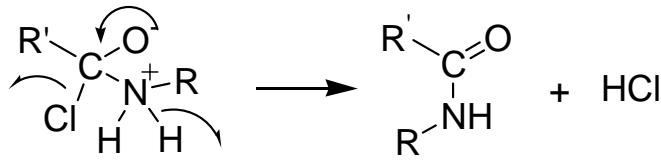
Amitler bir kez açillenmiş amin türevleri şeklinde tarif edilebilirler. Amitler genellikle aminlerin bazı karbonil türevleri ile tepkimeye girmesi sonucu kolaylıkla elde edilebilirler. Bu çalışmada aminlerin açilklorürlerle tepkimesinden faydalanılarak amit sentezleri yapılmıştır.

Sentezlerde amit oluşturmak için açil klorür ve aminler kullanılmıştır. Çünkü açilklorürlerin karbonili klor atomunun indüktif etkisinden dolayı kuvvetli elektrofildir ve aminlerin nükleofilik saldırısına açıktır.



Şekil 3.2 Azotun elektron çiftlerinin açil karboniline nükleofilik saldırısı

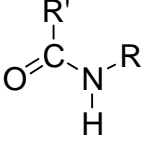
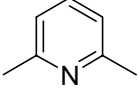
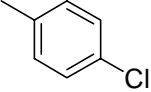
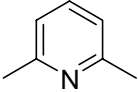
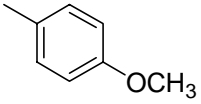
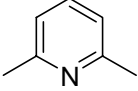
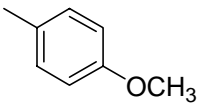
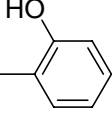
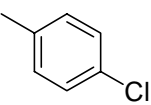
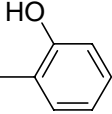
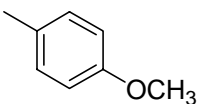
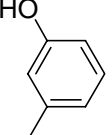
Bu basamaktan sonra oluşan ara üründen klor ve bir hidrojenin ayrılmasıyla amit oluşur.



Şekil 3.3 Ara üründen amit oluşumu mekanizması

Bu reaksiyon kullanılarak açık uçlu ligant şeklinde yeni tür amitler sentezlenmiştir. Sentezler yapılırken seçilen amin ve açilklorürlerin bir listesi aşağıda verilmiştir.

Tablo 19 Sentezlenen pirimer amidlere bağlı gruplar

	R'	R
Bis-2,6-(asetilamido)-piridin (1)	-CH ₃	
Bis-2,6-(p-klorbenzamido)-piridin (4)		
Bis-2,6-(p-metoksibenzamido)-piridin (5)		
N-o-hidroksifenil-p-metoksibenzamit (7)		
N-o-hidroksifenil-p-klorbenzamit (9)		
N-m-hidroksifenil-p-metoksibenzamit (10)		

Bu sentezler yapılırken Monika Mazik vd.nin 1999 yılında yaptığı çalışmanın deneysel kısmından faydalanılmıştır. İlgili yöntemle göre amin ve açılklorürün THF deki çözeltileri karıştırılır. Reaksiyon sunucunda ortama verilecek olan HCl'nin ortamdan alınması için oluşacak olan hidroklorik asitin eşdeğer miktarı kadar, trietilamin eklenir ve onbeş saat oda sıcaklığında karıştırılır. Oluşan kuvarterner amonyum tuzu THF de çözünmediğinden süzülerek ortamdan uzaklaştırılır. Geriye kalan organik kısım (THF çözeltisi) üzerine saf su eklenir. Amitler suda çözünmedikleri için ürün çöker. Çöken ham ürün süzülerek ayrılır ve çeşitli çözücülerde kristallendirilir.

Organik kimyada yapılan sentez çalışmalarında karşılaşılan en büyük problemler, istenilen ürünün ortamdan alınması ve bu ürünün saflaştırılması olarak

sıralanabilir. Reaksiyonun veriminin yüksek olması, ürünlerin ortamdaki kolayca alınabilmesi ve sentezlenen amitlerin saflaştırılmasındaki kolaylık bu yöntemi bizim için cazip kılan özellikler olmuştur.

Ürünler saflaştırıldıktan sonra FT-IR, H-NMR, C-NMR, elementel analiz ve kütle spektrumu analizleri yapılmıştır.

İnfr-red ölçümleri sonucunda açilklorürlerin 1750 cm^{-1} civarında çıkan pikin kaybolması yerine 1650 cm^{-1} civarında çıkan amit pikinin oluştuğu görülmüştür. Primer aminlerin 3350 cm^{-1} civarında çıkan çatallı pikinin kaybolduğu da spektrumlarından gözlemlendi. Örnek olarak N-m-hidroksifenil-p-metoksibenzamit molekülü ve çıkış maddelerinin infrared spektrumunda (Şekil 2.9.b) 1768 cm^{-1} de görülen açilklorürün karbonil piki (Şekil 2.9.c) de kaybolması yerine 1646 cm^{-1} de amit karbonilinin piki oluşmuştur.

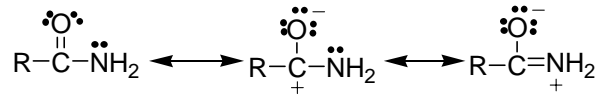
H-NMR ölçümlerinin sonuçları da beklendiği gibi çıkmıştır. Sentezlenen ürünlerdeki hidrojenler genellikle aromatik olduğundan piklerin çoğu 7 ppm civarında çıkmıştır. Bu bölge dışında sadece amit azotuna (N-H) veya oksijene (O-H) bağlı bir hidrojen ve bazı ürünlerde metoksi grubunun hidrojenleri vardır. Azota ve oksijene bağlı hidrojen 8,5-10 ppm civarında değişken olarak çıkarken metoksi hidrojenleri 3-4 ppm civarında çıkmıştır. Normalde daha düşük bir değerde çıkması gereken metil hidrojenleri oksijenin indüktif etkisinden dolayı daha yüksek bir değerde çıkmıştır [17]. Örnek olarak N-m-hidroksifenil-p-metoksibenzamit molekülünün H-NMR spektrumu sonuçlarının verildiği tabloda (Tablo 16) aromatik hidrojenler 6,9-7,9 ppm aralığında çıkarken değişken hidrojenler 9,3 ve 9,9 ppm de çıkmışlardır. Metoksi hidrojenlerinin kimyasal kayma değerleri ise 3,8 ppm olarak belirlenmiştir.

Ürünlerin C-NMR spektrumlarındaki pikler genellikle 100-160 ppm civarında çıkmıştır. Bunun sebebi de yine yapıdaki karbonların ağırlıklı olarak benzen üzerinde olmasıdır. Amit karbonilinin karbonu 165 ppm civarında çıkarken, bazı ürünlerde bulunan metoksi grubuna ait olan karbon 55 ppm civarında çıkmıştır. Metil karbonu normalde C-NMR spektrumunda 20-30 ppm civarında çıkması

gerekirken oksijenin indüktif etkisinden dolayı 55 ppm'e kaymıştır. Bis-2,6-(p-metoksibenzamido)-piridinin (Tablo 5) de C-NM R sonuçları verilmiştir. Bu tabloda da görüldüğü gibi aromatik karbonlar 109 ppm ile 163 ppm arasında çıkarken karbonile ait karbon 165 ppm de metoksi karbonu ise 55 ppm de çıkmıştır.

Sentezlenen ürünlerin üç tanesinin elementel analizi de yapılmıştır. Elementel analiz sonuçlarının, hesaplanan teorik değerlerle yüksek oranda uyduğu görülmüştür. Bu da kullanılan sentez yönteminin, saf ürünler elde etmek için çok uygun olduğunun bir göstergesidir.

Sentezlediğimiz amitlerin kütle spektrumları da alınmış ve sonuçları yorumlanmıştır. Amitler rezonans kabiliyetlerinden dolayı (Şekil 3.3) kararlı moleküllerdir.



Şekil 4.3 Amitlerde rezonans kararlılığı

Bu yüzden kütle spektrumlarında genellikle kararlı yapılar arasında molekülün kendisinin bulunduğu görülmüştür. En çok oluşan parçalanma ürünlerinin ise karbon ile azot atomları arasındaki bağın kırılmasıyla oluştuğu görülmektedir. Örnek olarak bis-2,6-(p-metoksibenzamido)-piridinin kütle spektrumu sonuçlarında (Tablo 6) da 378 de çıkan en şiddetli pik molekülün kendi ağırlığını ifade ederken, en şiddetli ikinci pik olan 135 g/mol daha önce ifade edilen karbonil ile azot arasındaki bağın kırılmasıyla oluşan parçalanma ürünlerinden birisidir. Karbonilin elektron çekici bir grup olmasından ve azotunda elektronegatif bir atom olmasından dolayı moleküldeki en zayıf bağın C-N bağı olduğu ve ilk kırılmanın burada gerçekleşeceği düşünülmüştür.

KAYNAKÇA

- 1 Oskay E. Organik Kimya, 3. Baskı, Hacettepe Üniversitesi Yayınları, Ankara **1983**
- 2 Solomons, G, Fryhle C, Organic Chemistry Seventh Edition John Wiley&Sons.Inc USA, **1998**
- 3 http://dl.clackamos.cc.or.us/ch_106-05/amides.htm
- 4 Perry S. Corbin, Steven C. Zimmerman, *J. Am. Chem. Soc.* **2001**, 123, 10475-10488
- 5 Fessenden R. J., Fessenden J. S.,Louge M. W., Organik Kimya, Uyar T., 1. Baskı Güneş Kitabevi Ltd. Şti. Ankara, **2001**
- 6 Scott D. Kuduk, Christina Ng, Dong-Mei Feng, *J.Med.Chem.*, 47 (**2004**) 6439-6442
- 7 Tüzün C, Organik Reaksiyon Mekanizmaları, Palme Yayın Dağıtım Ankara, **1999**
- 8 F. Böhme, Ch. Kunert, H. Komber, *Macromolecules*, 35 (**2002**) 4233-4237
- 9 J.Bernstein, B.Stearns, E.Shaw, *J.A.C.S.*, 69 (**1947**) 1151
- 10 M.Mazik, D.Blaser, R.Boese, *Tetrahedron*, 55 (**1999**) 12771-12782
- 11 I.V.Korendovych, R,J.Staples, W.M.Reiff, E.V.Rymak-Akimova, *Inorganic Chemistry*, 43 (**2004**) 3930-3941
- 12 M.Lei, X.Tao, Y.Wang, *Helvetica Chimica Acta*, 89 (**2006**) 532
- 13 S.K.Pal, A.krishnan, P.K.Das, A.G.Samuelson, *J.Organometallic Chemistry*, 637 (**2001**) 837
- 14 R.Katoono, H.Kawai, K.Fujiwara, T.Suzuki, *Tetrahedron Letters*, 47 (**2006**) 1513-1518
- 15 Ronghui Lin, Yanhua Lu, Steven K. Wetter, *Bioorganic & Medicinal Chemistry Letters*, 15 (**2005**) 2221-2224
- 16 N. Avarvari, P. Batail, T. Devic, *Chem. Eur. J.*, 10(**2004**) 3697-3707
- 17 Erdik E. Organik Kimyada Spektroskopik Yöntemler, 2. Baskı, Gazi Kitabevi, Ankara, **1998**
- 18 Dudley H. Williams, Ian Fleming, Spectroscopic Methods in Organic Chemistry, 4. Baskı, Mc Graw-Hill Book Company Europe

AC10

Current Data Parameters
NAME 26may06
EXPNO 3
PROCNO 1

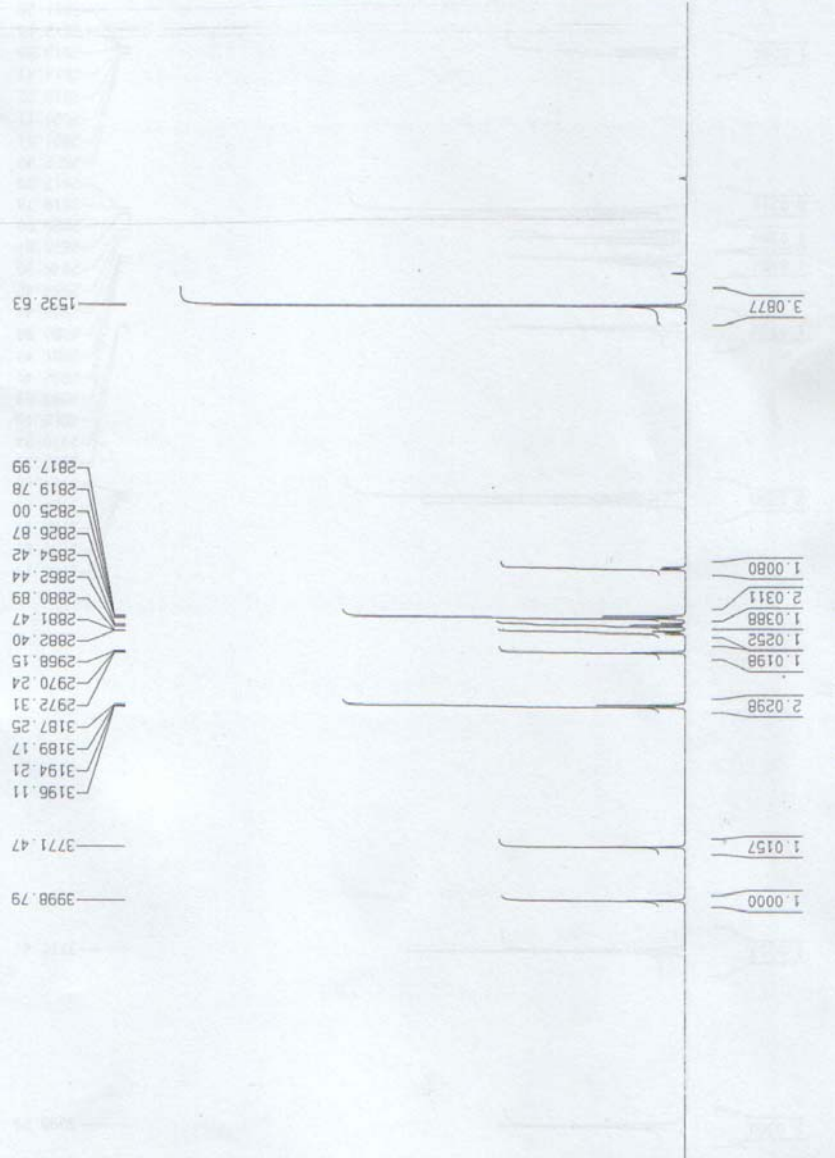
F2 - Acquisition Parameters
Date_ 20060526
Time 10.07

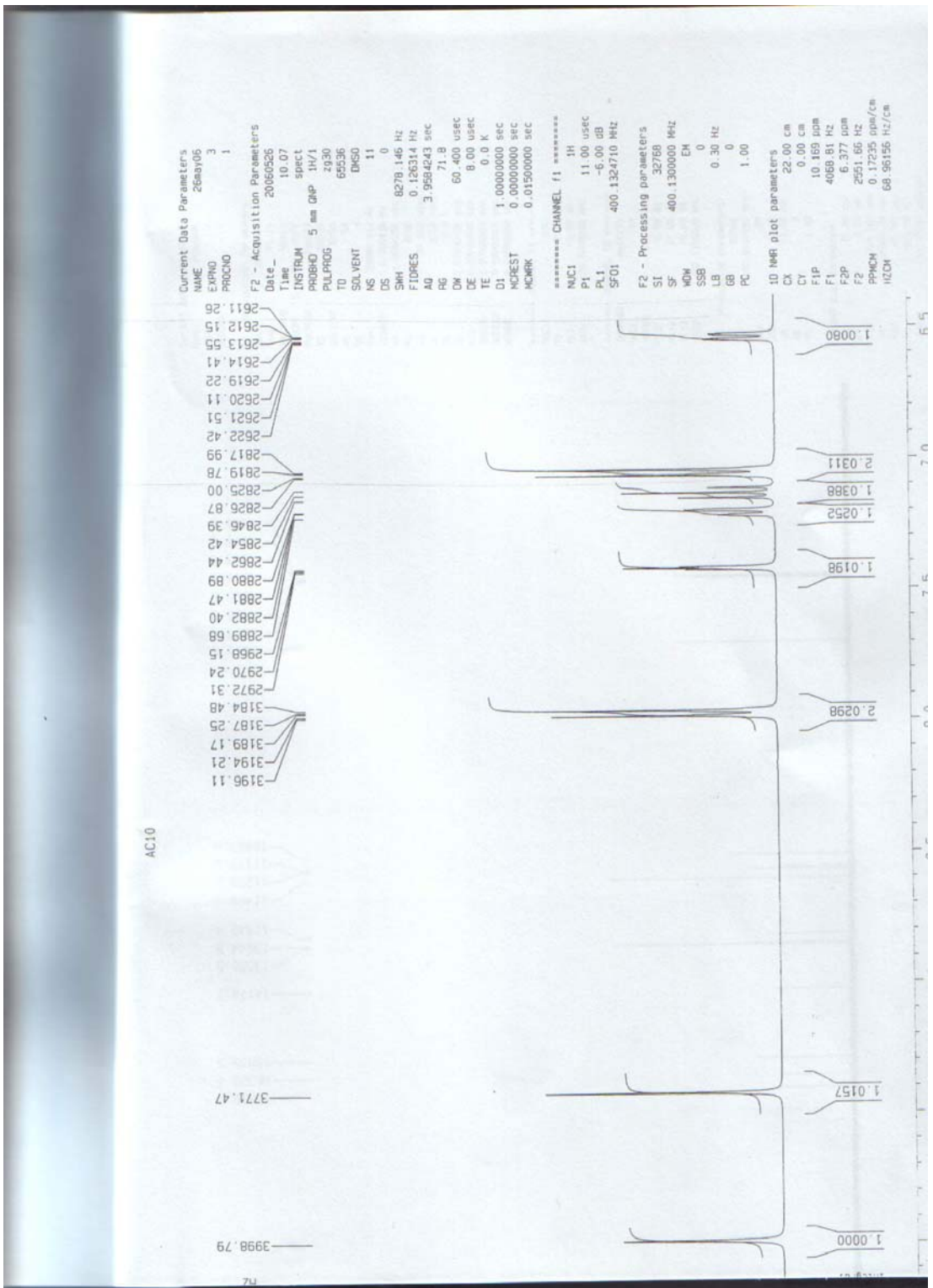
INSTRUM spect
PROBHD 5 mm QNP 1H/1
PULPROG zg30
TD 65536
SOLVENT DMSO
NS 11
DS 0
SWH 8278.146 Hz
FIDRES 0.126314 Hz
AQ 3.9584243 sec
RG 71.8
DM 60.400 usec
DE 8.00 usec
TE 0.0 K
D1 1.0000000 sec
ICREST 0.0000000 sec
MCWK 0.01500000 sec

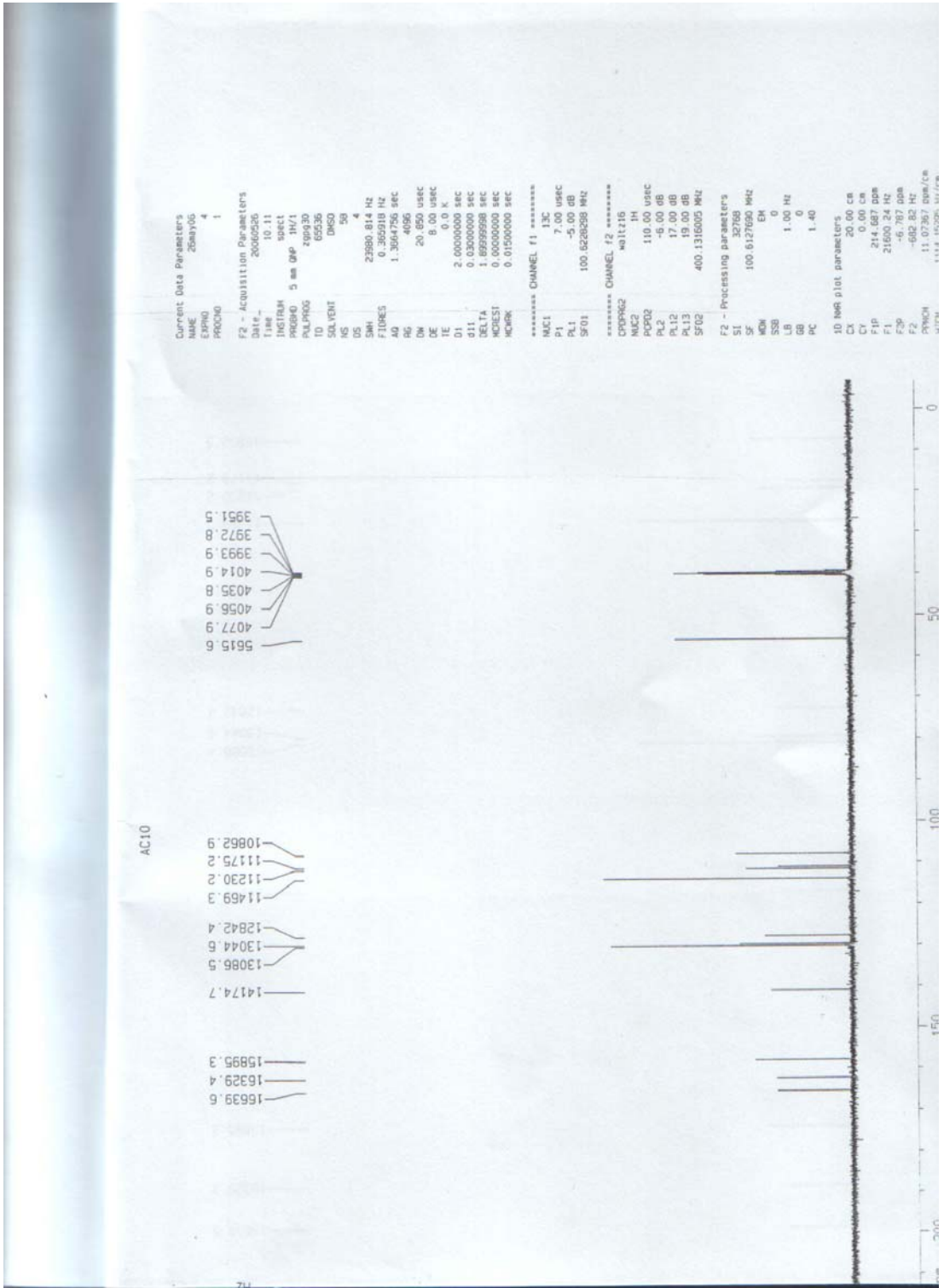
***** CHANNEL f1 *****
NUC1 1H
P1 11.00 usec
PL1 -6.00 dB
SFO1 400.1324710 MHz

F2 - Processing parameters
SI 32768
SF 400.1300000 MHz
EM
KDM 0
SSB 0
LB 0.30 Hz
GB 0
PC 1.00

10 NMR plot parameters
CX 22.00 cm
CY 0.00 cm
F1P 12.881 ppm
F1 5154.04 Hz
F2P 0.693 ppm
F2 273.23 Hz
PPHM 0.55446 ppm/cm
HZCN 221.85497 Hz/cm







AC10

Current Data Parameters
NAME 20040606
EXPNO 4
PROCNO 1

F2 - Acquisition Parameters
Date_ 20060526
Time 10.11
INSTRUM spect
PROBHD 5 mm QNP 1H/1
PULPROG zgpg30
TD 65536
SOLVENT DMSO
NS 50
DS 4
SWH 23990.814 Hz
FIDRES 0.365918 Hz
AQ 1.3664758 sec
RG 4096
DM 20.850 usec
DE 8.00 usec
TE 0.0 K
D1 2.0000000 sec
d11 0.0300000 sec
DELTA 1.8999998 sec
ACQRES 0.0000000 sec
ACQRK 0.0150000 sec

***** CHANNEL f1 *****
NUC1 13C
P1 7.00 usec
PL1 -5.00 dB
SFO1 100.6282638 MHz

***** CHANNEL f2 *****
CPDPRG2 waltz16
NUC2 1H
PCPD2 110.00 usec
PL2 -5.00 dB
PL12 17.00 dB
PL13 19.00 dB
SFO2 400.1316005 MHz

F2 - Processing parameters
SI 32768
SF 100.6127690 MHz
WDW EM
SSB 0
LB 1.00 Hz
GB 0
PC 1.40

ID (MHz) plot parameters
CX 20.00 cm
CY 0.00 cm
FIP 170.098 ppm
F1 57114.05 Hz
F2 103.705 ppm
F3 104.34 00 Hz

