

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



**NİNHİDRİNİN BAZI AROMATİK AMİNLERLE OLAN
REAKSİYONLARININ FT-IR SIVI HÜCRESİNDE
İNCELENMESİ**

YÜKSEK LİSANS TEZİ

ELİF TEZBAŞARAN

BALIKESİR, ARALIK - 2011

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



**NİNHİDRİNİN BAZI AROMATİK AMİNLERLE OLAN
REAKSİYONLARININ FT-IR SIVI HÜCRESİNDE
İNCELENMESİ**

YÜKSEK LİSANS TEZİ

ELİF TEZBAŞARAN

BALIKESİR, ARALIK - 2011

KABUL VE ONAY SAYFASI

Elif TEZBAŞARAN tarafından hazırlanan “NİNHİDRİNİN BAZI AROMATİK AMİNLERLE OLAN REAKSİYONLARININ FT-IR SIVI HÜCRESİNDE İNCELENMESİ” adlı tez çalışmasının savunma sınavı 26.12.2011 tarihinde yapılmış olup aşağıda verilen jüri tarafından oy birliği / oy çokluğu ile Balıkesir Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü Kimya Anabilim Dalı Yüksek Lisans Tezi olarak kabul edilmiştir.

Jüri Üyeleri

İmza

Danışman
Yrd. Doç. Dr. Onur TURHAN

Üye
Doç. Dr. Hilmi NAMLI

Üye
Yrd. Doç. Dr. Erol ASKER


.....

.....

.....

Jüri üyeleri tarafından kabul edilmiş olan bu tez BAÜ Fen Bilimleri Enstitüsü Yönetim Kurulunca onanmıştır.

Fen Bilimleri Enstitüsü Müdürü

Doç. Dr. Hilmi NAMLI

.....

Bu tez alışması Balıkesir Üniversitesi Bilimsel Araştırma Projeleri Birimi tarafından 2010-25 nolu proje ile desteklenmiştir.

ÖZET

**NİNHİDRİNİN BAZI AROMATİK AMİNLERLE OLAN
REAKSİYONLARININ FT-IR SIVI HÜCRESİNDE İNCELENMESİ
YÜKSEK LİSANS TEZİ
ELİF TEZBAŞARAN
BALIKESİR ÜNİVERSİTESİ FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ
KİMYA ANABİLİM DALI
(TEZ DANIŞMANI: YRD. DOÇ. DR. ONUR TURHAN)**

BALIKESİR, ARALIK - 2011

Bu çalışmada amino asit belirteci olarak sıklıkla kullanılan ninhidrinin bazı aromatik aminlerle olan reaksiyonları in-situ FT-IR yöntemi kullanılarak incelenmiştir. Çalışmada kullanılan yöntem “reaksiyon başlangıcı background tanımlaması” yöntemidir. Yöntem reaksiyonun başlangıç anındaki tüm bileşenlerinin titreşimlerinin FT-IR cihazı tarafından yok sayılması mantığına dayanmaktadır. Bu yöntem kullanılarak izlenen tüm reaksiyonlar çözelti ortamında gerçekleştirilmiştir.

Çalışma dahilinde ninhidrin ile anilin etanol içerisinde oda sıcaklığındaki reaksiyonu, ninhidrin ile fenilhidrazinin kloroform içerisinde oda sıcaklığında hidrazon oluşturma reaksiyonu, ninhidrin ile o-fenilendiaminin kloroform içerisinde oda sıcaklığındaki reaksiyonu, ninhidrin ile m-hidroksianilin THF içerisinde oda sıcaklığındaki ve ninhidrin ile o-hidroksianilin THF içerisinde oda sıcaklığındaki reaksiyonu reaksiyon başlangıcı background tanımlama yöntemi kullanılarak incelenmiştir. Reaksiyon ortamlarının in-situ olarak alınan FT-IR spektrumları giriş maddelerinden ve oluşan ürününden kaynaklanan titreşimleri bir spektrum üzerinde transmittans çizgisinin ayrı taraflarında olacak şekilde gösterilmiştir.

Ayrıca çalışmada FT-IR ile izlenen yukarıda adı geçen reaksiyonlar, deneysel olarak gerçekleştirilip oluşan ürünler saflaştırılarak giriş maddelerinin FT-IR spektrumları ile karşılaştırılmıştır.

ANAHTAR KELİMELEER:FT-IR, background tanımlama, in-situ reaksiyon gözlenmesi, ninhidrin, amin

ABSTRACT

OBSERVATION OF REACTIONS OF NINHYDRIN WITH SOME AROMATIC AMINES IN FT-IR LIQUID CELL

MSC THESIS

ELİF TEZBAŞARAN

BALIKESİR UNIVERSITY INSTITUTE OF SCIENCE

CHEMISTRY

(SUPERVISOR:ASSIST. PROF. DR. ONUR TURHAN)

BALIKESİR, DECEMBER 2011

In this study, the reactions of ninhydrin, which is commonly used as a marker for amino acid, with some aromatic amines were investigated by using in-situ FT-IR method. The method used in this study, is “background defining of the beginning of the reaction”. This method is based on ignoring FT-IR vibrations of all initial reaction components. All observed reactions by this method are carried out in solution media.

The study includes, reaction of aniline with ninhydrin in ethanol, hydrazone formation reaction of ninhydrin with phenylhydrazine in chloroform, reaction of ninhydrin with o-phenylenediamine in chloroform, reaction of ninhydrin with m-hydroxyaniline in THF, imine formation reaction of ninhydrin with o-hydroxyaniline in THF by using background defining method at room temperature. The in-situ measured FT-IR spectra of reaction media shows vibrations caused by the product and starting materials on the different sides of transmittance line of the spectrum.

For the comparison of the decrease in starting materials and formation of product all of the aforementioned reactions were also carried out in normal laboratory conditions.

KEYWORDS: FT-IR, background defining, in-situ reaction observation, ninhydrin, amine

İÇİNDEKİLER

Sayfa

ÖZET	i
ABSTRACT	ii
İÇİNDEKİLER	iii
ŞEKİL LİSTESİ	v
SEMBOL LİSTESİ	vii
ÖNSÖZ	viii
1. GİRİŞ	1
1.1 Karbonil Bileşiklerinin Kimyası	1
1.1.1 Karbonil Grubunun Yapısı:	2
1.1.2 Karbonil Gruplarının Reaktivitesinin Moleküler Orbitallerle Açıklanması	2
1.2 Aminler.....	3
1.2.1 Aminlerde Yapı ve Bağlanma.....	3
1.2.2 Aminlerin Fiziksel Özellikleri:	4
1.2.3 Aminlerin Bazlığı	5
1.3 İminler	5
1.4 Aldehit ve Ketonlara Oksijen Nükleofilinin Katılması	7
1.5 Ninhidrin (2,2-dihidroksi-1,3-indandion)	8
1.5.1 Ninhidrinin Yapısı	9
1.5.2 Ninhidrinin Genel Özellikleri	10
1.5.2.1 Fiziksel Özellikleri	10
1.5.2.2 Kimyasal Özellikleri	10
1.5.2.3 Ruhemann Morunun Kimyası	11
1.5.3 Ninhidrin Sentezi	13
1.5.4 Ninhidrinin Kullanım Alanları ve Literatürde Sentezlenen Bazı Ninhidrin Türevleri.....	14
1.6 Kırmızı Ötesi (İnfrared) Spektroskopisi	22
1.6.1 Moleküler Titreşmeler	23
1.6.2 İnfrared Spektrofotometresi	23
1.6.3 Fourier Transformu Kırmızı Ötesi Spektroskopisi (FT-IR)	25
1.6.4 Kırmızı Ötesi Spektrum Alma Tekniği.....	26
1.7 Çalışmanın İçeriği	28
2. YÖNTEM	30
2.1 FT-IR Spektrum Alma Yöntemi.....	30
2.2 Reaksiyon Başlangıcını Background Tanımlama Yöntemi	35
2.3 Ninhidrinin Bazı Amin Türevleri ile Olan Reaksiyonları	39
2.3.1 Ninhidrinin Anilinle Olan Reaksiyonu	39
2.3.2 Ninhidrinin Fenilhidrazin ile Olan Reaksiyonları	40
2.3.2.1 Ninhidrinin (1 mol) Fenilhidrazinle (1 mol) Kloroformdaki Reaksiyonu	40
2.3.2.2 Ninhidrinin (1 mol) Fenilhidrazinle (3 mol) Kloroformdaki Reaksiyonu	41
2.3.3 Ninhidrinin o-Fenilendiamin ile Olan Reaksiyonu.....	42
2.3.4 Ninhidrinin m-hidroksianilin ile Olan Reaksiyonu	43
2.3.5 Ninhidrinin o-hidroksianilin ile Olan Reaksiyonu.....	43

3. BULGULAR	45
3.1 Ninhidrin ve Anilinin Etanol İçerisindeki Reaksiyonu	45
3.2 Ninhidrin ve Fenilhidrazinin Kloroform İçerisindeki Reaksiyonu	48
3.2.1 Ninhidrin (1 mol) ve Fenilhidrazinin (1 mol) Kloroform İçerisindeki Reaksiyonu	48
3.2.2 Ninhidrin (1 mol) ve Fenilhidrazinin (3 mol) Kloroform İçerisindeki Reaksiyonu	50
3.3 Ninhidrin ve o-Fenilendiaminin Kloroform İçerisindeki İminleşme Reaksiyonu	52
3.4 Ninhidrin ve m-Hidroksianilinin THF İçerisindeki Reaksiyonu.....	55
3.5 Ninhidrin ve o-Hidroksianilinin THF İçerisindeki İminleşme Reaksiyonu	57
4. SONUÇ VE ÖNERİLER	60
5. KAYNAKLAR	64

ŞEKİL LİSTESİ

Sayfa

Şekil 1.1: Ninhidrinin yapısı.....	1
Şekil 1.2: Formaldehitdeki σ ve π bağlarının oluşumu	2
Şekil 1.3: Karbonil grubunun nükleofiller ile olan reaksiyonunun moleküler orbitallerle gösterimi	3
Şekil 1.4: Aminlerdeki azot atomunun sp^3 hibriti	4
Şekil 1.5: Aminlerdeki hidrojen bağlarının gösterimi	4
Şekil 1.6: Dietilamin ve pentanın kaynama noktaları.....	4
Şekil 1.7: Aminlerdeki asit-baz dengesi	5
Şekil 1.8: Aminin asit-baz reaksiyonu	5
Şekil 1.9: Benzaldehitin anilin ile iminleşme reaksiyonu	5
Şekil 1.10: İminleşme reaksiyonunun mekanizması	6
Şekil 1.11: Çeşitli imin türevlerinin oluşumu.....	7
Şekil 1.12: Oksimin rezonans yapıları.....	7
Şekil 1.13: Karbonile oksijen nükleofilinin katılma reaksiyonu	7
Şekil 1.14: Formaldehitin sudaki dengesi.....	8
Şekil 1.15: Asetonun sudaki dengesi	8
Şekil 1.16: Ninhidrin oluşumunun reaksiyonu	9
Şekil 1.17: Ninhidrinin çeşitli formları.....	10
Şekil 1.18: Bazı ninhidrin türevleri	11
Şekil 1.19: o-karboksifenilglioksilikaldehit bileşinin yapısı	11
Şekil 1.20: Ruhemann morunun oluşum mekanizması	12
Şekil 1.21: Ninhidrin sentez yollarının özeti	14
Şekil 1.22: Literatürde sentezlenmiş bazı ninhidrin analogları	15
Şekil 1.23: Ninhidrinin primer alifatik aminlerle olan reaksiyonu.....	16
Şekil 1.24: Ninhidrinin piperidinle olan reaksiyonunun mekanizması	17
Şekil 1.25: Ninhidrinin morfolin ile reaksiyonu sonucunda elde edilen ürünler	17
Şekil 1.26: Ninhidrinin pirol ile reaksiyonu sonucunda oluşan ürünler	18
Şekil 1.27: Ninhidrinin amin tuzları ile olan reaksiyonu.....	18
Şekil 1.28: Ninhidrin ile bazı aromatik aminlerin reaksiyonları	19
Şekil 1.29: Ninhidrin ile o-aminofenol ve p- amino fenol reaksiyonu sonucu oluşan ürünler	20
Şekil 1.30: Ninhidrinin p-aminofenol ve o-aminofenol ile olan reaksiyonu	20
Şekil 1.31: Ninhidrin ile o-fenilendiaminin reaksiyonu	20
Şekil 1.32: Ninhidrinin elektron sağlayıcı grup bulunduran aromatik aminlerle olan reaksiyonu sonucu oluşan ürün	21
Şekil 1.33: Ninhidrinin üreyle olan reaksiyonu sonucu oluşan ürün.....	21
Şekil 1.34: Ninhidrinin guanidinle olan reaksiyonu	22
Şekil 1.35: Moleküllerin yaptığı bazı titreşimler.....	23
Şekil 1.36: Taramalı IR spektrometresi	25
Şekil 1.37: ATR (Yalıtım kabinli toplam yansıma) sistemi	28
Şekil 2.1: (a) Saf KBr peletinin bg modunda, (b) Saf KBr peletinin bg olarak kaydedilerek aynı peletin alınan IR spektumları.....	31
Şekil 2.2: (a) Saf KBr, (b) KBr+numune, (c) Numunenin IR spektrumları	32

Şekil 2.3: (a) Saf kloroformun bg modunda, (b) Kloroformun CCl ₄ içinde hazırlanmış çözeltisinin IR spektrumları.....	33
Şekil 2.4: (a) Kloroformun bg modunda, (b) Benzaldehitin kloroform çözeltisinin bg modunda, (c) Benzaldehit çözeltisinin bg modunda okutulup kaydedilmesinden sonra aynı çözeltinin alınmış IR spektrumları.....	34
Şekil 2.5: (a) Kloroform, (b) Benzaldehit, (c) Anilin, (d) Kır (background olarak okutulmuş reaksiyon karışımının IR spektrumu).....	36
Şekil 2.6: (a) Benzaldehit, (b) Anilin, (c) Reaksiyon başlangıcı background tanımlanmış reaksiyon karışımının zamanla, (d) Saf ürünün IR spektrumu.....	37
Şekil 2.7: Ninhidrinin ile anilinin etanoldeki reaksiyonu.....	39
Şekil 2.8: Ninhidrinin ile fenilhidrazin kloroformdaki reaksiyonu.....	40
Şekil 2.9: Ninhidrin ile fenilhidrazinin reaksiyonu.....	41
Şekil 2.10: Ninhidrin ile o-fenilendiaminin reaksiyonu.....	42
Şekil 2.11: Ninhidrin ile m-hidroksianilinin reaksiyonu.....	43
Şekil 2.12: Ninhidrin ile o-hidroksianilinin reaksiyonu.....	43
Şekil 3.1: Ninhidrin ile anilinin reaksiyonu.....	45
Şekil 3.2: (a) Ninhidrin, (b) Anilin, (c) Saf ürünün KBr' de alınmış IR spektrumu.....	46
Şekil 3.3: (a) Ninhidrin, (b) Anilin, (c) Reaksiyon başlangıcı background tanımlanmış reaksiyon karışımının IR spektrumu.....	47
Şekil 3.4: Ninhidrin ile fenilhidrazinin reaksiyonu.....	48
Şekil 3.5: (a) Ninhidrin, (b) Fenilhidrazin, (c) Saf ürünün KBr' de alınmış IR spektrumu.....	49
Şekil 3.6: (a) Ninhidrin, (b) Fenilhidrazin, (c) Reaksiyon başlangıcı bg tanımlanmış reaksiyon karışımı, (d) Saf ürünün IR spektrumu.....	50
Şekil 3.7: Ninhidrin ile fenilhidrazinin reaksiyonu.....	50
Şekil 3.8: (a) Ninhidrin, (b) Fenilhidrazin, (c) Saf ürünün KBr' de alınmış IR spektrumu.....	51
Şekil 3.9: (a) Ninhidrin, (b) Fenilhidrazin, (c) Reaksiyon başlangıcı bg tanımlanmış reaksiyon karışımı, (d) Saf ürünün IR spektrumu.....	52
Şekil 3.10: Ninhidrin ile fenilendiaminin reaksiyonu.....	52
Şekil 3.11: (a) Ninhidrin, (b)o-Fenilendiamin, (c) Saflaştırılmış ürünün KBr' de alınmış IR spektrumu.....	53
Şekil 3.12: (a) Ninhidrin, (b)o-Fenilendiamin, (c) Reaksiyon başlangıcı bg tanımlanmış reaksiyon karışımı, (d) Saf ürünün IR spektrumu.....	54
Şekil 3.13: Ninhidrin ile m-hidroksianilinin reaksiyonu.....	55
Şekil 3.14: (a) Ninhidrin, (b) m-hidroksianilin, (c) Saflaştırılmış ürünün ATR' de alınmış IR spektrumu.....	56
Şekil 3.15: (a) Ninhidrin, (b) m-hidroksianilin, (c) Reaksiyon başlangıcı bg tanımlanmış reaksiyon karışımı, (d) Saf ürünün IR spektrumu.....	57
Şekil 3.16: Ninhidrin ile o-hidroksianilinin reaksiyonu.....	57
Şekil 3.17: (a) Ninhidrin, (b) o-hidroksianilin, (c) Saflaştırılmış ürünün ATR' de alınmış IR spektrumu.....	58
Şekil 3.18: (a) Ninhidrin, (b) o-hidroksianilin, (c) Reaksiyon başlangıcı bg tanımlanmış reaksiyon karışımı, (d) Saf ürünün IR spektrumu.....	59

SEMBOL LİSTESİ

TLC	:Thin Layer Cromatography (İnce tabaka kromatografisi)
THF	:Tetrahidrofuran
Bg	: Background
%T	: Yüzde Transmittans
ATR	: Attenuated Total Reflectance (Yalıtım Kabinli Toplam Yansıma)
KBr	: Potasyumbromür
CHCl₃	: Kloroform
FT-IR	: Fourier Transform İnfrared
NMR	: Nuclear magnetic resonance (Nükleer Manyetik Rezonans)
IR	: İnfrared (Kızıl Ötesi)
Ma	: Molekül Ağırlığı
K.N	: Kaynama Noktası
HOMO	:Highest Occupied Molecular Orbital (En Yüksek Enerjili Dolu Moleküler Orbital)
LUMO	:Lowest Unoccupied Molecular Orbital (En Düşük Enerjili Boş Moleküler Orbital)

ÖNSÖZ

Yüksek lisans tezi olarak sunduğum bu çalışma, Fen Edebiyat Fakültesi Kimya Bölümü Organik Kimya Ana Bilim Dalı öğretim üyelerinden Yrd. Doç. Dr. Onur TURHAN yönetiminde, Fen Edebiyat Fakültesi Organik Kimya Laboratuvarında gerçekleştirilmiştir.

Yüksek lisans eğitimim boyunca bilgisini, deneyimini ve desteğini hiçbir zaman esirgemeyen, tecrübelerinden yararlanırken göstermiş olduğu hoşgörü ve sabırdan dolayı tez danışmanım Yrd. Doç. Dr. Onur TURHAN'a sonsuz teşekkürlerimi sunarım.

Çalışmalarım esnasında ve yüksek lisans eğitimim süresince bilgisinden ve deneyimlerinden yararlandığım ve desteğini hiçbir zaman esirgemeyen Doç. Dr. Hilmi NAMLI hocama çok teşekkür ederim.

Çalışmam süresince yardım ve desteklerinden dolayı Araş. Gör. Dr. Sedat KARABULUT hocama teşekkür ederim.

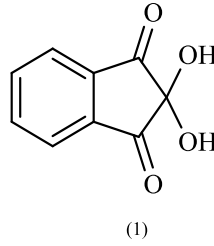
Ayrıca laboratuvar çalışma arkadaşlarım İlknur ERCAN ve Sıtkı ATICI'ya teşekkürlerimi sunarım.

Yüksek lisans eğitimim süresince desteğini her an hissettiğim Yrd. Doç. Dr. Yasemin ÖZDEMİR TURHAN hocama teşekkürler.

Ayrıca benim bugünlere gelmemde en büyük payı bulunan ve desteklerini hayatımın her anında hissettiğim biricik aileme, dostlarıma sonsuz teşekkürler.

1. GİRİŞ

Bu çalışmada ninhidrin (1) ve bazı aminlerin reaksiyonları FT-IR cihazı yardımıyla çözelti ortamında in-situ olarak incelenmiştir. Organik reaksiyonlardaki en önemli sorunların başında oluşan ürünlerin saflaştırılması ve ürünün yapısının tayin edilmesi gelmektedir.



Şekil 1.1: Ninhidrinin yapısı

Bu bölümde çalışmada kullanılan kimyasal maddelerdeki başlıca fonksiyonel gruplar ve üzerinde çalışılan reaksiyonların mekanizmaları hakkında bilgi verilecektir. Ayrıca çalışmanın temeli olan infrared (IR) spektroskopisi ve daha önce ninhidrin ile yapılmış literatürdeki çalışmalar hakkında da bilgi verilecektir.

Ninhidrinde karbonil fonksiyonel grubu içerdiği için ilk olarak karbonil bileşikleri hakkında genel bir bilgi verilecektir.

1.1 Karbonil Bileşiklerinin Kimyası

Karbonil grubu içeren çok sayıda bileşik mevcuttur. Bu bileşikler karbonil gruplarının bağlı olduğu gruplara göre çeşitlilik gösterir. Karbonil bileşiklerini iki kategoriye ayırmak mümkündür. Birinci kategoride aldehit ve ketonlar diğer kategoride ise karboksilik asitler ve türevleri yer alır [1].

1.1.1 Karbonil Grubunun Yapısı:

Karbonil grubundaki C=O çift bağı alkenlerdeki karbon-karbon çift bağına benzer şekilde bir σ ve bir π bağı içerir. σ bağı sp^2 hibritleşmesi yapmış karbon ve oksijen atomları arasında bulunur. Karbonun diğer sp^2 hibrit orbitalleri sübsitüentler ve karbonil karbonu arasındaki σ bağlarını oluştururken oksijenin diğer sp^2 hibrit orbitalleri ise ortaklaşmamış elektron çiftleri tarafından doldurulmuştur. Karbonil grubundaki karbon ve oksijen sp^2 hibritleşmesi yaptığı için karbonil düzlemseldir ve sübsitüentler arası açı yaklaşık 120° 'dir. Tüm bunlar aşağıda en basit karbonil bileşiği olan formaldehit üzerinde gösterilmiştir. π Bağı ise p orbitallerinin örtüşmesiyle oluşmuştur (Şekil 1.2) [2].



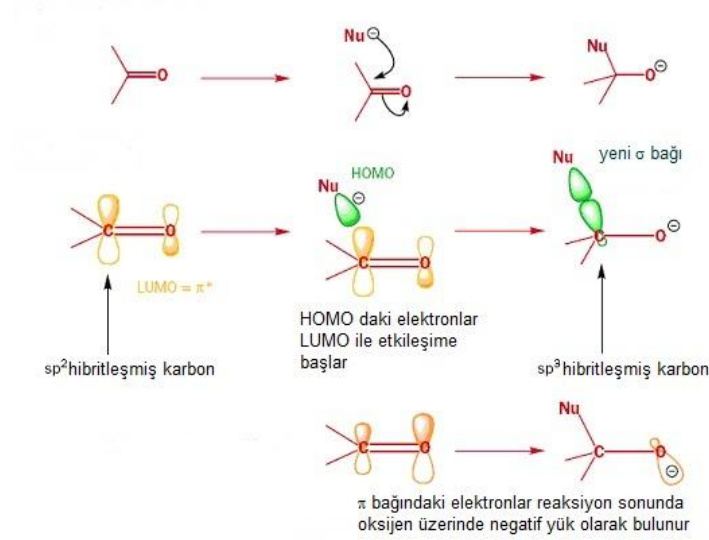
Şekil 1.2: Formaldehitteki σ ve π bağlarının oluşumu

İki tip karbon oksijen bağı bulunmaktadır biri karbon oksijen tekli bağı diğeri ise karbon oksijen ikili bağıdır. Karbon oksijen ikili bağı karbon oksijen tekli bağına göre daha kısa ve neredeyse iki katı kadar güçlüdür bu bağı tekli bağına göre daha reaktif olmasının sebebi polarlanmadır. Polarlanmış C=O çift bağı karbon atomunun pozitif yüklenmesine sebep olur ve negatif yüklü nükleofilleri kendisine çekerek reaksiyonu teşvik eder.

1.1.2 Karbonil Gruplarının Reaktivitesinin Moleküler Orbitallerle Açıklanması

Nükleofil karbon atomuna yaklaştığında HOMO'sunda (dolu olan en yüksek enerjili moleküler orbital) bulunan elektron çiftleri karbonil bileşiğinin LUMO'su (en düşük enerjili boş moleküler orbital) olan π^* orbitalleri ile etkileşimde bulunarak yeni σ bağı oluşturur. Anti bağ orbitallerine elektron aktarılması ile bağ kırılır ve

elektronların karbonilin anti bağına girmesiyle π bağı kırılır ve elektronlar oksijen atomu üzerine açılır (Şekil 1.3).



Şekil 1.3: Karbonil grubunun nükleofiller ile olan reaksiyonunun moleküler orbitallerle gösterimi

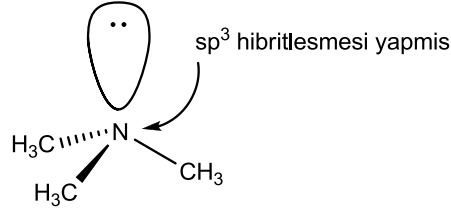
Başlangıçta düzlem üçgen şeklindeki sp² hibritleşmesi yapmış karbonilin karbon atomu üründe sp³ hibriti yapmış tetrahedral karbon atomuna dönüşmektedir [3].

1.2 Aminler

Alkoller ve eterler suyun organik türevi oldukları gibi aminlerde amonyağın organik türevleridir. Aminlerde amonyak gibi serbest elektron çiftleri ile bir azot atomu içerirler. Bu elektron çifti aminleri hem bazik hem de nükleofilik yapar.

1.2.1 Aminlerde Yapı ve Bağlanma

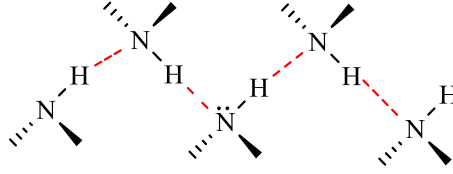
Aminlerdeki bağlar amonyaktaki bağlara benzer. Azot atomu sp³ hibriti yapmıştır. Tetrahedral yapının üç köşesinde süstitüent ve dördüncü köşesinde ortaklaşmamış elektron çifti bulunur. C-N-C bağı açısı yaklaşık 109°'ye yakın olması beklenir C-N-C bağı açısı 108°'dir ve C-N bağı uzunluğu 1,47 Å'dur (Şekil 1.4) [4].



Şekil 1.4: Aminlerdeki azot atomunun sp^3 hibriti

1.2.2 Aminlerin Fiziksel Özellikleri:

Alkollere benzer şekilde beş karbon atomundan daha az atoma sahip aminler genellikle suda çözünürler. Alkoller gibi primer ve sekonder aminler hidrojen bağı oluştururlar (Şekil 1.5).



Şekil 1.5: Aminlerdeki hidrojen bağlarının gösterimi

Bunun sonucunda aminler aynı moleküler ağırlığa sahip olan alkanlardan daha yüksek kaynama noktasına sahiptir. Örneğin dietilamin $56,3^{\circ}\text{C}$ 'de kaynarken pentan $36,1^{\circ}\text{C}$ 'de kaynar (Şekil 1.6).

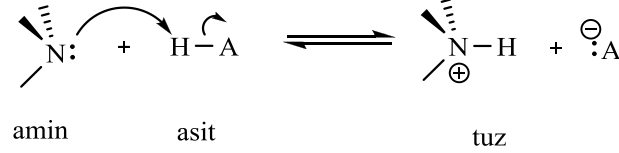


Şekil 1.6: Dietilamin ve pentanın kaynama noktaları ve molekül ağırlıkları

Aminlerin diğer karakteristik özelliği kokularıdır. Düşük molekül ağırlıklı aminlerden trimetilaminin balık kokusuna benzeyen dikkat çekici bir kokusu vardır.

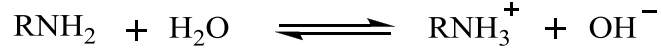
1.2.3 Aminlerin Bazlığı

Aminler sahip olduğu ortaklaşmamış elektron çiftlerinden dolayı hem bazik hem de nükleofilik özellik gösterir. Aminlerin asitlerle reaksiyonu sonucu azot tuzları oluşur ve çoğu polar reaksiyonlarda elektrofillerle tepkime verirler (Şekil 1.7).



Şekil 1.7: Aminlerdeki asit-baz dengesi

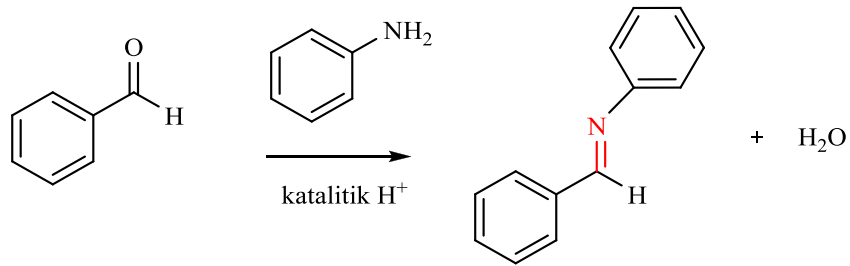
Aminler alkollerden, eterlerden ve sudan daha baziktir. Amin suda çözüldüğünde suyun protik asit gibi davrandığı ve amine proton transfer ettiği bir denge elde edilir (Şekil 1.8) [5].



Şekil 1.8: Aminin asit-baz reaksiyonu

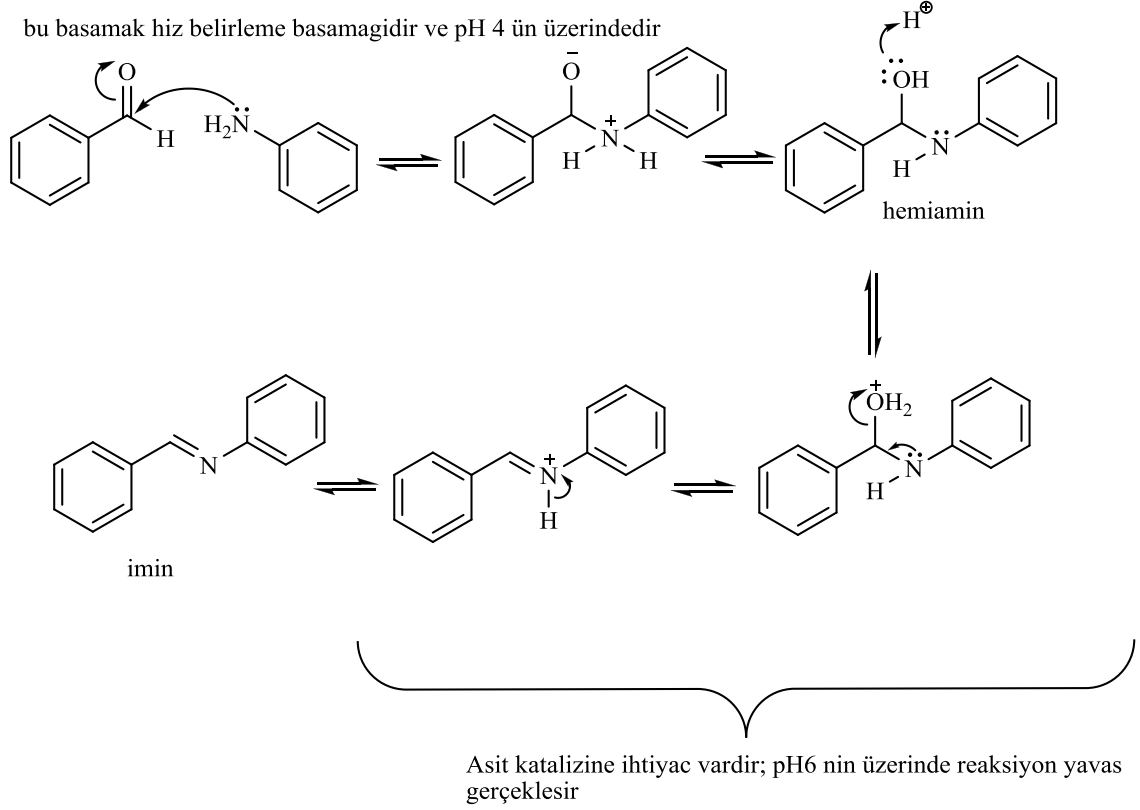
1.3 İminler

İminler herhangi bir primer aminin aldehit ya da ketonla elverişli koşullar altında reaksiyonu sonucu oluşur. İmin oluşum reaksiyonu anilin ve benzaldehit üzerinde Şekil 1.9'da gösterilmiştir.



Şekil 1.9: Benzaldehitin anilin ile iminleşme reaksiyonu

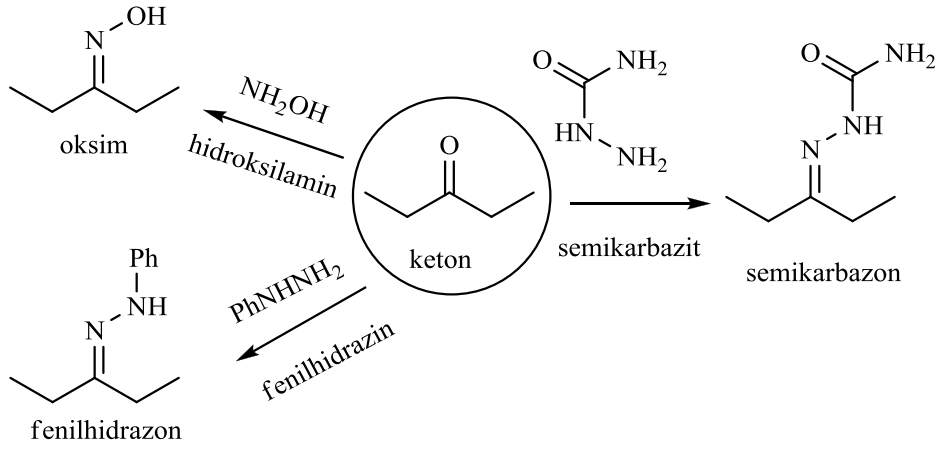
Bu reaksiyonun mekanizmasına baktığımızda (Şekil 1.10): Aminin üzerinde bulunan elektron çiftleri aldehitin karboniline nükleofilik atakta bulunur ve hemiamin ara ürünü oluşur. Son olarak da bu ara ürünün asidik ortamda dehidrasyonu sonucunda imin oluşumu gerçekleşir.



Şekil 1.10: İminleşme reaksiyonunun mekanizması

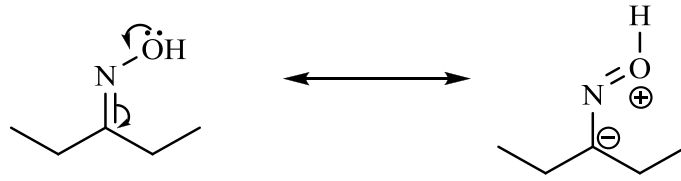
Asit katalizi olmadığında reaksiyon oldukça yavaştır. Mekanizmada dikkat edilmesi gereken önemli kısım katılma aşamasında asit katalizine gerek olmadığıdır fakat reaksiyonda suyun eliminasyonu için aside ihtiyaç vardır. İmin oluşumu yaklaşık olarak pH 4-6 arasında hızlıdır ve çok fazla amin protonlandığı için reaksiyonun ilk basamağının hızı yavaştır. Bu pH'ın üzerinde dehidrasyon basamağında ayrılacak olan -OH grubunun protonlanabilmesi için proton konsantrasyonu oldukça azdır [6].

İminler aldehitler ya da ketonlar ile primer aminlerden elde edilirler. Eğer imin çifte bağındaki karbon ya da azot atomu aromatik sübtitüent içeriyorsa izole edilebilirler. İminlerden azot atomu üzerinde elektronegatif grup taşıyanlar kararlıdır. Örneğin; oksimler, hidrazonlar ve semi karbazonlar (Şekil 1.11).



Şekil 1.11: Çeşitli imin türevlerinin oluşumu

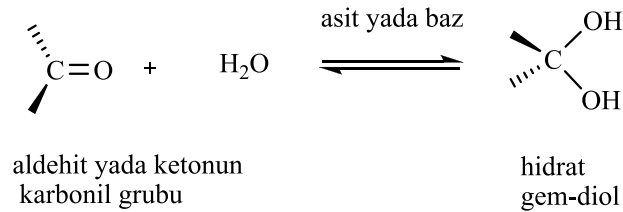
Bu bileşikler iminlerden daha karardır çünkü elektronegatif süstitütent imin C=N çift bağının delokalizasyonuna katkıda bulunur. Delokalizasyon imin çifte bağındaki karbon atomunun pozitif yükünü azaltır ve LUMO'nun enerjisini arttırır. Böylece nükleofilik ataklara daha az duyarlı olur (Şekil 1.12).



Şekil 1.12: Oksimin rezonans yapıları

1.4 Aldehit ve Ketonlara Oksijen Nükleofilinin Katılması

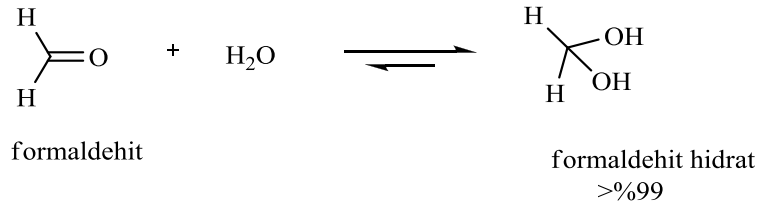
Aldehit ya da ketonların karbonil gruplarına su katılması geminal diollerin oluşmasına sebep olur (Şekil 1.13).



Şekil 1.13: Karbonile oksijen nükleofilinin katılma reaksiyonu

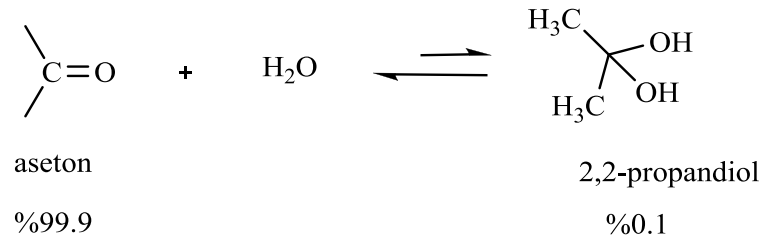
Geminal diol yaygın olarak uygun aldehit ya da ketonun hidratı olarak ifade edilir. Bu bileşikler kararsızdırlar ve nadiren izole edilebilirler. Bu reaksiyon asit ya da bazla katalizlenir.

Aldehit ya da ketonların hidrasyonu geri dönüşümlüdür ve su tekrar aldehit ya da ketonu oluşturarak ayrılır. Çoğu durumda da denge baskın olarak karbonili tercih eder. Ancak formaldehit 20 C^o'de suda çözündüğünde %99'dan daha fazla oranda hidratlanmış yapıyı bulundurur (Şekil 1.14).



Şekil 1.14: Formaldehitin sudaki dengesi

Formaldehitin %37'lik sulu çözeltisi formalin olarak adlandırılır ve biyolojik türlerin muhafaza edilmesinde kullanılır.

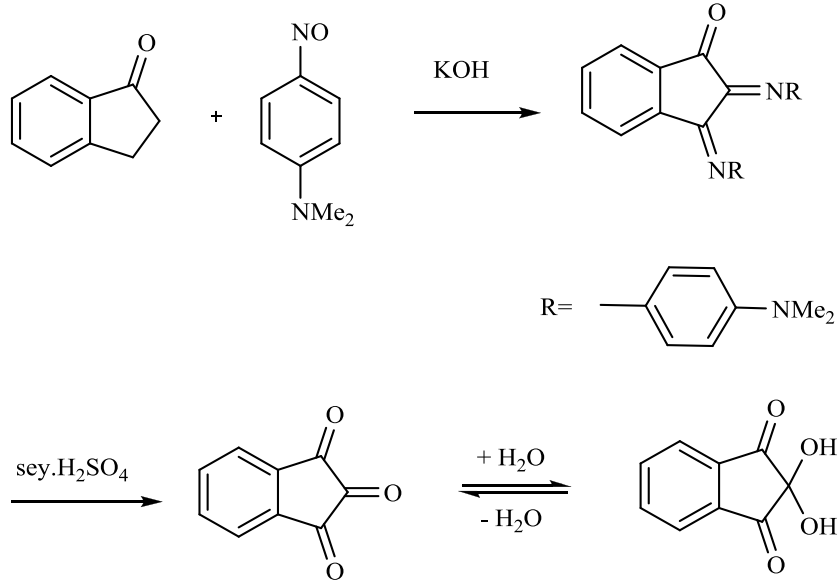


Şekil 1.15: Asetonun sudaki dengesi

Formaldehitdeki durumun aksine asetonun sudaki çözeltisi dengede % 0.1 hidrat bulundurur (Şekil 1.15) [7].

1.5 Ninhidirin (2,2-dihidroksi-1,3-indandion)

Ninhidrin amonyak ya da primer aminlerin tespitinde kullanılan kimyasaldır. Serbest aminler ile reaksiyonu sonucunda koyu mavi ya da mor renkte Ruhemann moru olarak bilinen ürün oluşur. Aminoasitlerin miktar tayininde ve belirlenmesinde kullanılmaktadır [8].



Şekil 1.16: Ninhidrin oluşumunun reaksiyonu

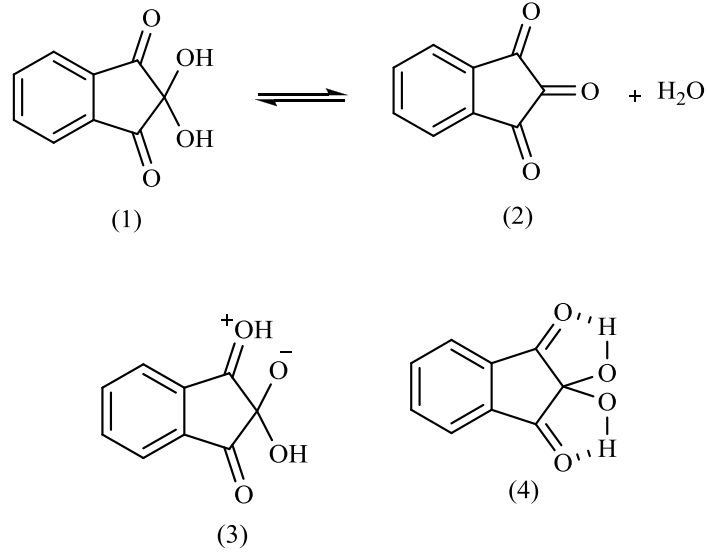
Ninhidrin ilk defa 1910'da Ruhemann tarafından sentezlenmiştir. Ruhemann 1-indanon ile p-nitrozometilanilinin reaksiyonu ile dikarbonil bileşikleri sentezleme çalışmalarında istediği 1,2-indandion bileşiği yerine 1,2,3-indantirionu (ninhidrin) izole etmiştir (Şekil 1.16). Ninhidrin sulu ortamda hidrat halinde karardır, trikarbonil hali ise susuz koşullarda daha çok bulunur [9].

Ninhidrinin aminoasitlerle reaksiyonunun keşfedilmesinden sonra aminoasitlerin belirlenmesinde ve miktar tayininde kullanımı yaygınlaşmıştır [10].

1.5.1 Ninhidrinin Yapısı

Ruhemann 2,2-dihidroksi-1,3-indandion yapısını (1) ninhidrin yapısı olarak önermiştir [11].

Ninhidrinin sudaki çözünürlüğü ve termal kararlılığı Schönberg ve Moubasherin önerdiği iç tuz ya da zwitter iyon formülü ile (1), (2) ve (3) nolu yapılar arasındaki rezonans ile açıklanmıştır (Şekil 1.17) [12].



Şekil 1.17: Ninhidrinin çeşitli formları

(4) Numaralı yapı hidrojen bağı ile kararludur çünkü ninhidrinin keto kısmının oksijeni ile hidroksil kısmının oksijeni arasındaki mesafe 3.18 Å'dur ve diğer bilinen beş halkalı hidrojen bağı sistemlerinde normal O-H-O uzaklığı 2.70 Å'dur [13].

1.5.2 Ninhidrinin Genel Özellikleri

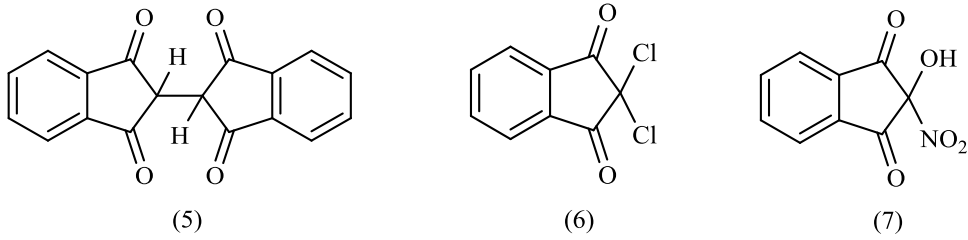
1.5.2.1 Fiziksel Özellikleri

Ninhidrinin etanolden kristallendirilmesiyle sarı renkli prizma şeklinde kristaller elde edilir. Sulu çözeltisi sarı renklidir. 125–130 °C'de katı halde ısıtıldığında pembe, kırmızı, kahverengiye dönüşür ve 241 °C'de bozunarak erir [14]. Bu bileşik gün ışığında kırmızı renge dönüşür, bu yüzden serin karanlık yerlerde saklanmalıdır. Ninhidrin ve türevlerinin UV ve görünür bölge spektrumları birçok araştırmacı tarafından daha önce rapor edilmiştir [15-18].

1.5.2.2 Kimyasal Özellikleri

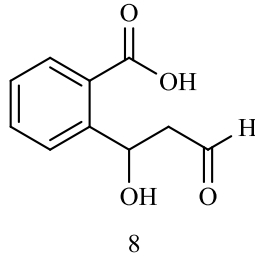
Ninhidrin tiyonil klorür ile muamele edildiğinde ya da vakum altında ısıtıldığında koyu kırmızı iğneler halinde 1,2,3-indantrion (2) bileşiği elde edilir.

Trionun benzendeki mavi-yeşil çözeltisi suyla çalkalandığında iki konumundaki karbonil grubu hidratlanır, benzen tabakasındaki renk kaybolur ve ninhidrin elde edilir. Trion yapısı derişik sülfürik asit çözeltisi ile elde edilir fakat sıcaklık yükselirse bisindandion (hidrindantin) (5) yapısı elde edilebilir. Ninhidrin hava varlığında ısıtıldığında ftalik anhidrit elde edilir. Ninhidrinin fosfor pentaklorür ile reaksiyonu sonucu 2,2-diklor-1,3-indandion (6) elde edilir ve hidrojen siyanür ile 2-sübsitüe siyanohidrin elde edilir. 2-nitro bileşigi (7) nitrikasitin ninhidrin ile muamelesi sonucu oluşur (Şekil 1.18) [19].



Şekil 1.18: Bazı ninhidrin türevleri

Ninhidrin ketonik özellik gösterir fakat hem fehling çözeltisini hemde amonyaklı gümüş nitrati indirger. Bunun sebebi Ruhemann tarafından beş üyeli halkanın açılıp o-karboksifenilglioksilikaldehit (8) elde edilmesiyle açıklanmıştır (Şekil1.19).

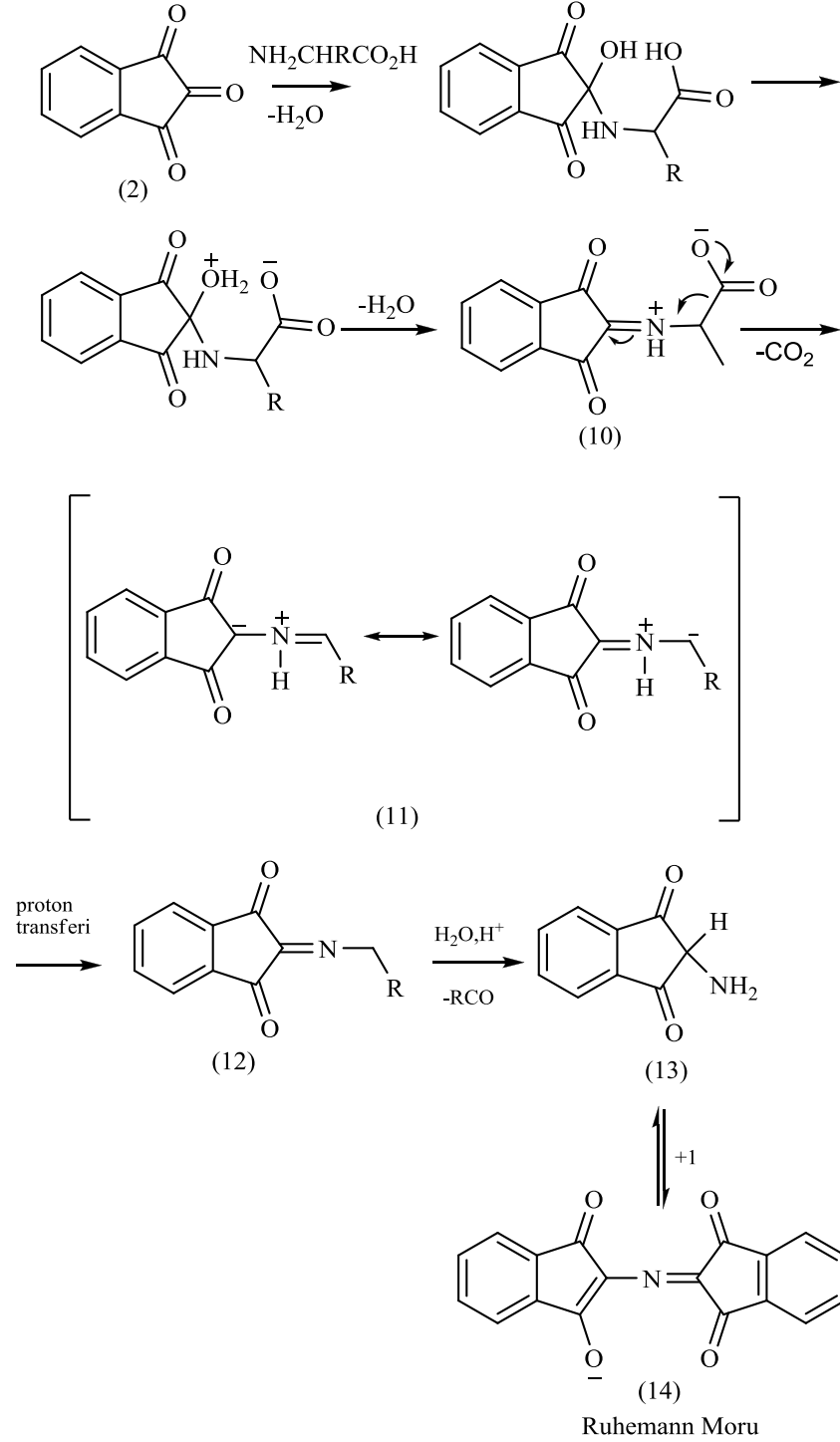


Şekil 1.19: o-karboksifenilglioksilikaldehit bileşiginin yapısı

1.5.2.3 Ruhemann Morunun Kimyası

Ruhemann morunun yapısı 1911'de Ruhemann tarafından yayınlanmıştır. Fakat oluşumunun mekanizması 90 yıl boyunca birçok grup tarafından araştırılmıştır. Ruhemann morunun oluşumunun mekanistik değerlendirilmesi geniş olarak önceki çalışmalarda yer almaktadır [20]. Ruhemann morunun kabul edilen mekanizması ilk

olarak Friedmann ve Williams tarafından önerilmiştir [21]. Mekanizma basit görünmesine karşın ortam koşullarına özellikle de çözeltinin pH'ına bağlıdır, reaksiyon gösterildiğinden daha zor gerçekleşebilir. Hidrindantin (bisindandion) (5) gibi farklı ürünler elde edilebilir. Ninhidrin çok sayıda farklı türle reaksiyona girerek farklı kromojenik ürünler oluşturur [22].



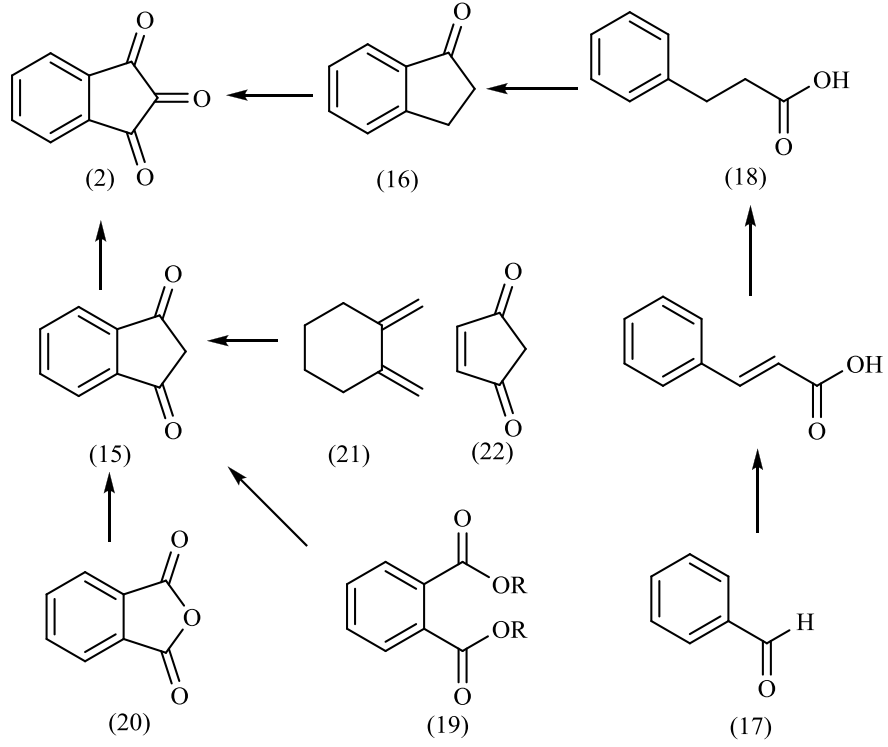
Şekil 1.20: Ruhemann morunun oluşum mekanizması

Reaksiyon ilk olarak aminin ninhidrinin hidratlanmış formu (1) ile denge halinde olan susuz keto formunun (2) merkez karboniline atağını içeren schiff bazı kondensasyonu ile başlar. Oluşan schiff bazı (10) dekarboksilasyona uğrar rezonans kararlı 1,3-dipolar türler (11) elde edilir. 1,3-dipolar türlerin varlığı Grigg tarafından kanıtlanmıştır. Grigg bunu n-fenil maleimid olarak yakalamıştır. Bu bileşik proton transferi ile ara ürün aldimin (12) oluşturur. Aldimin aldehite ve daha sonra başka bir molekül ninhidrinle kondense olup ruhemann morunu oluşturacak olan 2-amino ara ürününe (13) hidrolizlenir (Şekil 1.20) [23]. Grigg ve çalışma arkadaşları tarafından yapılan x ışınları çalışmaları ile ruhemann moru (14) ürününün yapısı kabul edilmiştir [24].

1.5.3 Ninhidrin Sentezi

Ninhidrin sentezlerinin çoğu 1,3-indandion (15) ya da 1-indanonun (16) 1,2,3-indantriona (2) oksidasyonunu temel alan benzer reaksiyonlardır. Uygun bir aromatik aldehitten çıkılarak (17) 3-fenilpropionikasit (18) sentezlenir. Elde edilen 3-fenilpropionikasitin Friedel-Crafts halkalaşmasıyla 1-indanon (16) elde edilir, 1-indanon (16) da uygun reaktiflerle 1,2,3-indantriona (2) yükseltgenir.

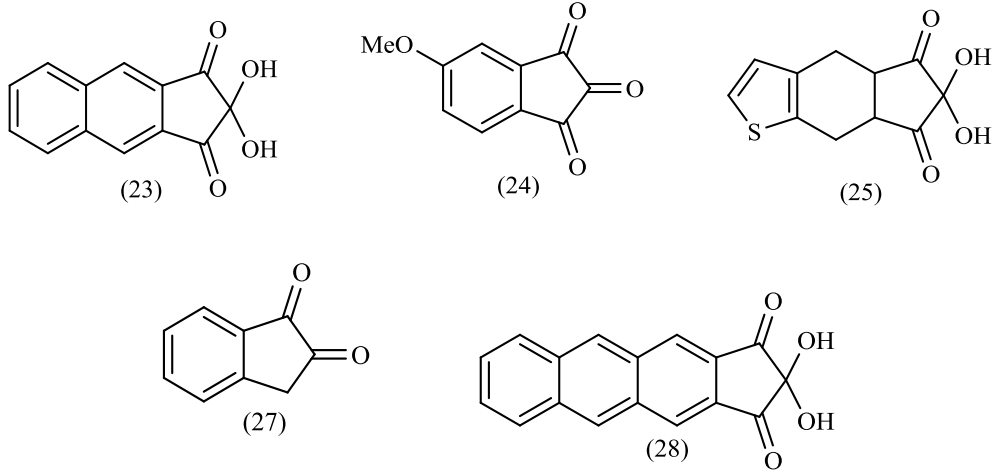
Diğer bir sentez yaklaşımı da çoğunlukla uygun ortodiesterlerden (19) veya ftalikanhidritten (20) elde edilen 1,3-indandion'un (15) ya da o-ksilen (21) ve 4-siklopenten-1,3-dionun (22) Diels Alder reaksiyonuyla elde edilen 1,3-indandionun (15) uygun reaktiflerle 1,2,3-indantriona (2) yükseltgenmesini içerir (Şekil 1.21) [25].



Şekil 1.21: Ninhidrin sentez yollarının özeti

1.5.4 Ninhidrinin Kullanım Alanları ve Literatürde Sentezlenen Bazı Ninhidrin Türevleri

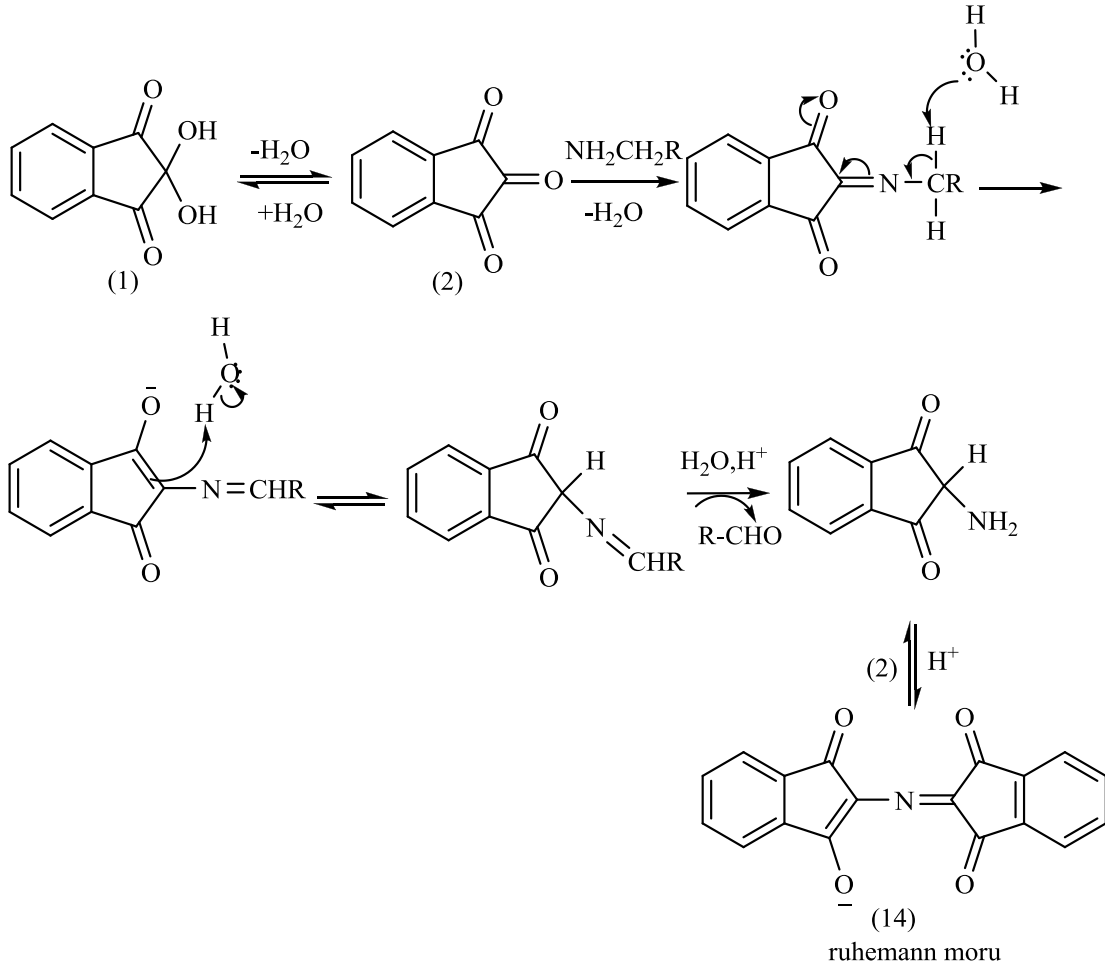
Seigfried Ruhemann'ın 1910'da ninhidrini keşfinden sonra ninhidrin aminoasit belirteci olarak kullanılan pratik analitik bir araç haline gelmiştir. 1954'de ninhidrinin poröz yüzeylerde parmak izlerinin belirlenmesinde önemli bir reaktif olduğu bulunmuştur. Adli kimyada kullanılmasından itibaren reaktifin geliştirilmesi üzerine yapılan birçok çalışma dikkat çekmiştir. Bunun için çeşitli ninhidrin analogları sentezlenmiştir. Benzo(f)ninhidrin (23), 5-metoksininhidrin (24), tiyeno(f)ninhidrin (25), nafto(f)ninhidrin (26), 1,2-indandion (27) bu analoglardan bazılarıdır (Şekil 1.22) [26].



Şekil 1.22: Literatürde sentezlenmiş bazı ninhidrin analogları

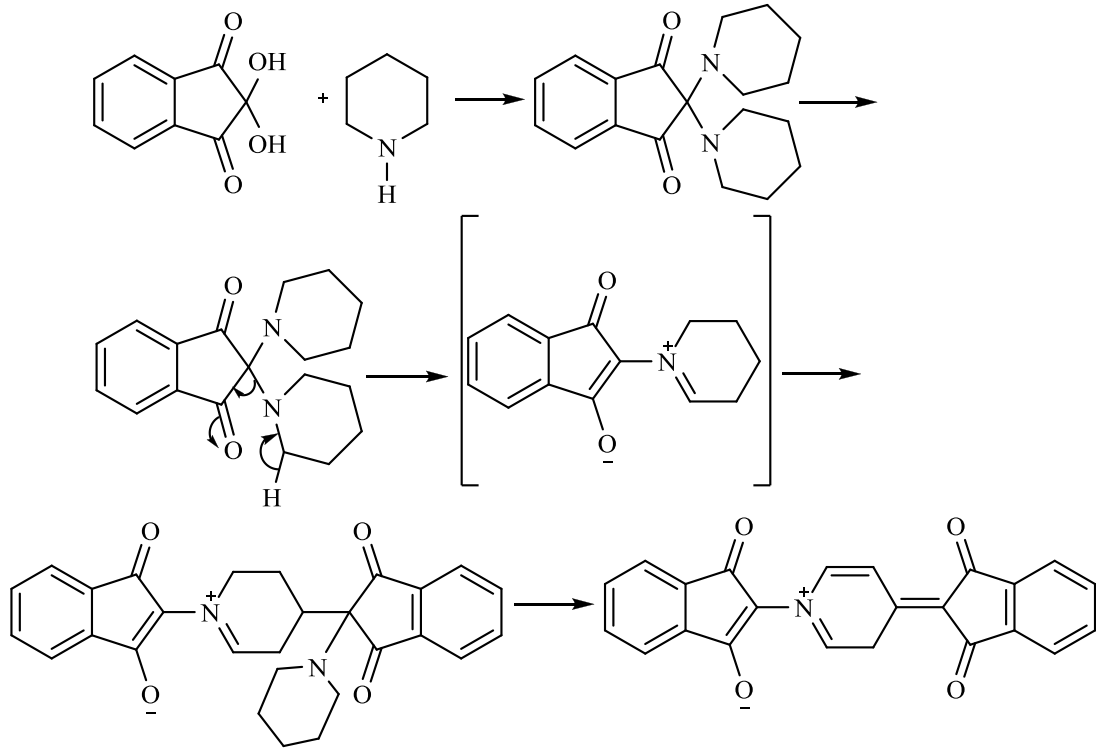
Adli bilimde fiziksel bir kanıt olarak önemini sürdüren belirtisiz parmak izi tespiti için reaktiflerin geliştirilmesi gerekmektedir. Bu analoglar ile parmak izi tespiti için reaktiflerin özelliklerinin geliştirilmesi gerekliliği gösterilmiştir. Ninhidrin analogları gelişmiş özellikler gösterse de belirtisiz parmak izi tespitinde standart reaktif olan ninhidrin ile yer değiştirmeye yeterli değildir [27].

Neuberg ninhidrinin primer aminlerle ruhemann moru oluşturduğunu belirtmiştir [28]. Amino asitlerle olan reaksiyonunun mekanizması primer aminlere de uyarlanabilir. Genel mekanizma aşağıdaki Şekil 1.23’de gösterilmiştir. Reaksiyon aldimin oluşumu üzerinden yürümektedir. Daha sonra ise ara ürün amine hidrolizlenir. Son olarak normal şekilde ruhemann moru oluşumuyla reaksiyon sonlanır [29].



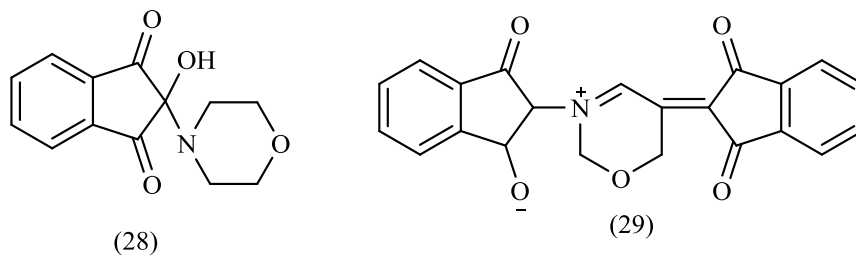
Şekil 1.23: Ninhidrinin primer alifatik aminlerle olan reaksiyonu

Ninhidrinin halkalı sekonder aminlerle reaksiyonları ilk olarak Grossmann ve Arnim tarafından araştırılmıştır [30]. Pirolidin ve piperidinden elde edilen mor kırmızı pigmentin pirolin ve pipekolik asit ile benzer olduğu gözlenmiş ve renksiz ara ürünler izole edilebilmiştir. Bu izole edilen ara ürünlerin ısı etkisiyle ya da asetik asit ilavesiyle mor-kırmızı renkli bileşiklere dönüştürüldüğü gözlenmiştir. Bu ara ürünlerin 2,2-diamino-1,3-indandion olduğu varsayılmıştır. Daha sonrada α -imino asit ile ninhidrinin reaksiyonunda da aynı yorum yapılmıştır. Yapılan araştırmalarda bu reaksiyonların temeli 2,2-diamino-1,3-indandionun pigmente dönüştürülmesine dayandırılmış ve piperidin örnek olarak gösterilmiştir. Bu reaksiyon genel ninhidrin reaksiyonuyla uyumludur, piperidinin ninhidrinin α konumuyla reaksiyon vermediği gözlenmiştir [31].



Şekil 1.24: Ninhidrinin piperidinle olan reaksiyonunun mekanizması

Farklı sekonder aminlerle çeşitli ara ürünler elde edilebilir. Örneğin morfolin ile (28) nolu ara ürün elde edilir, bu bileşik mor-kırmızı renkli pigment olan (29) nolu bileşiğe dönüştürülebilir [32].

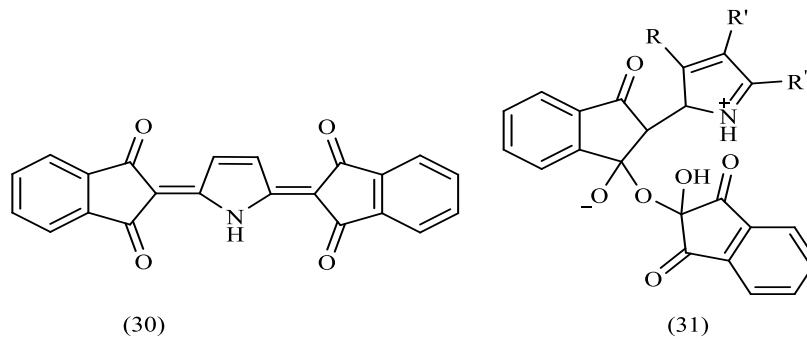


Şekil 1.25: Ninhidrinin morfolin ile reaksiyonu sonucunda elde edilen ürünler

2,6-dimetilpiperidin, hegzametenimin, tetrahidrokinolinin ve bazı belirli sekonder aminlerin yukarıda anlatılanlarla benzer ürünler oluşturmadığı belirtilmiştir. Çünkü düzenlenmenin daha kalabalık gruplu bileşikleri daha çok tercih ettiği düşünülmektedir.

Ninhidrinin sarcosine, efedrin, adrenalin ve diğer N-metilaminler ile olan reaksiyonları sonucu formaldehit oluştuğu varsayılmaktadır. Bu yüzden reaksiyonun metilamin oluşumu üzerinden yürüdüğü düşünülebilir. Farklı koşullar altında yapılan diğer çalışmalarda da örneğin N-metilbenzilaminin reaksiyonuyla formaldehit değil de benzaldehit elde edildiği Yamagashi ve Yoshida tarafından rapor edilmiştir.

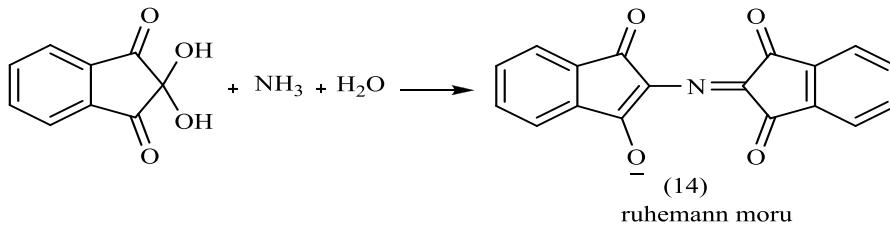
Treibs, Herrmann ve Meissner bu reaksiyonları araştırdıklarında pirol ile ninhidrinin reaksiyonu sonucunda iki pigmentin oluştuğunu belirttiler. Bu iki bileşiğin UV spektrumları aynıdır fakat yapılan analizler sonucunda ise yapılarının (30) ve (31) numaraları ile gösterildiği şekilde olduğu belirlenmiştir.



Şekil 1.26: Ninhidrinin pirol ile reaksiyonu sonucunda oluşan ürünler

(31) nolu bileşikteki eter bağının oluşumu sebebiyle bu bileşik ninhidrin kimyasında bulunan tek bileşiktir ve asidik ortamda bu tür reaksiyonlar alışılmamış değildir.

Çözeltinin yeterince konsantre olması koşuluyla tüm amonyum tuzları ile ninhidrinin reaksiyonu sonucu mor renkli ürünler oluşur. Gözlenen renk aminoasitlerle aynıdır ve % 0.008 amonyak içeren suyla reaksiyonun doğru bir şekilde gerçekleştiği kabul edilir. Harding ve Warenford bu reaksiyon için bir mekanizma önermişlerdir ve Macfadyen ve Fowler'da bu çalışmayı desteklemiştir [33].



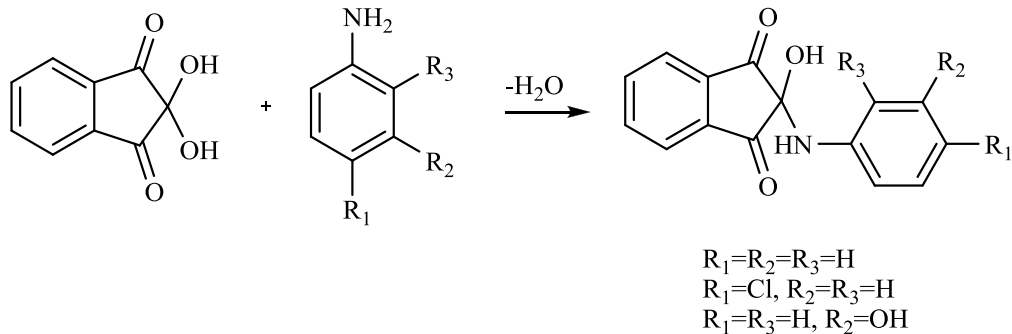
Şekil 1.27: Ninhidrinin amin tuzları ile olan reaksiyonu

Ninhidrin meta konumunda aktive edici grup içeren aromatik aminlerle kondanze olur. Reaksiyon halkalaşmayla sonuçlanır. Bu ürün kararlıdır, yapılan analizler sonucunda elde edilen bu ürünlerin NMR (Nükleer manyetik rezonans) spektrumlarında uygun aromatik hidrojenler ve kütle spektrumlarında ise temel pikleri yer almaktadır. Daha az aktive aromatik aminler sadece ninhidrinin merkez karbonilinde reaksiyon meydana getirir. Ninhidrin üre ve 1,3-dimetilüre ile halkalaşma meydana getirir, 1,1-dimetilüre ile ise reaksiyon vermez [34].

Ninhidrinin primer aromatik aminlerle olan reaksiyonu ninhidrin ile eşit molariteki p-kloroanilin, 2-aminopiridin, o-, m-, p-aminofenol ve o-, p-fenilendiaminin sulu çözeltileri ile muamele edilerek gözlemlenmiştir.

Ninhidrin aromatik amin içeren nükleofilik reaktiflerle kondensasyon ürünleri oluşturur. Bu çalışmalar sonucunda ninhidrinin amino grubu içeren aromatik aminler ile nükleofilik yer değiştirme ürünü oluşturduğu gözlenmiştir. Bu elde edilen ürünler anilin, p-kloroanilin, 2-aminopiridin ve m-aminofenolün ninhidrinle reaksiyonu sonucu elde edilmiştir. Benzer reaksiyonlar o- ve p-aminofenol ve p-fenilendiaminin ninhidrinle olan reaksiyonlarında da gözlenmiştir. Bu reaksiyonlarda meydana gelen dehidrasyonun yürütücü kuvveti fenolik ve primer aminin üzerindeki elektron çiftlerinin rezonans etkilerinden kaynaklanan üründe karşılaşılan kararlılıkla açıklanabilir.

Ninhidrinin anilinle olan reaksiyonu sonucunda 2-hidroksi-2-fenil-amino-1,3-indandion elde edilir ve benzer analoglarında p-kloroanilin, 2-aminopiridin, m-aminofenol ile elde edildiği gözlenmiştir (Şekil 1.28).

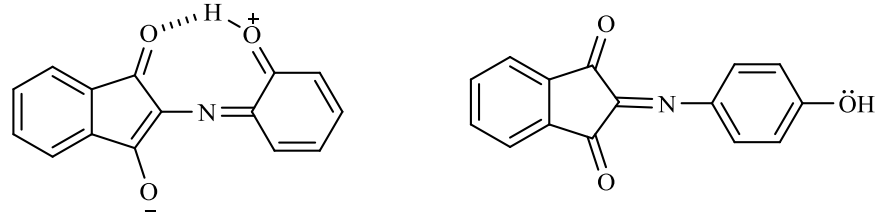


Şekil 1.28: Ninhidrin ile bazı aromatik aminlerin reaksiyonları

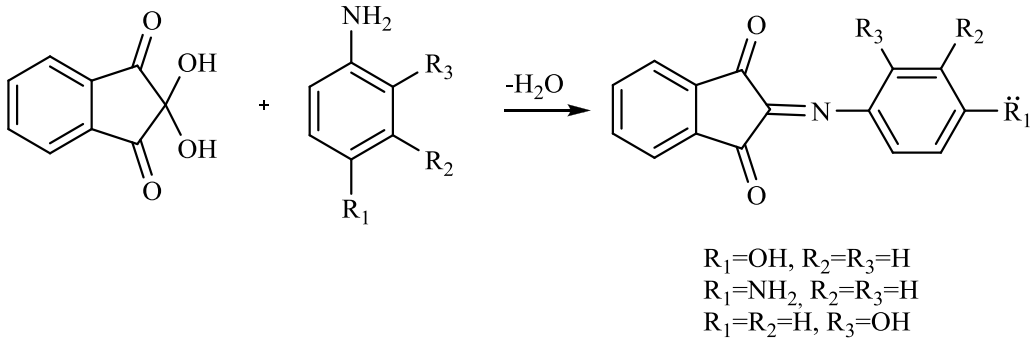
Ninhidrinin p-aminofenol ve p-fenilendiamin ile oluşan ürünlerinin 400-600 nm arasında güçlü absorpsiyona sahip oldukları gözlenmiştir (Şekil 1.30). Buna

rağmen p-ve o-aminofenol yapısal izomer olmalarına rağmen biri görünür bölgede güçlü bir absorpsiyon gösterirken diğer üründe bu gözlenmez. Bu iki nedenle açıklanabilir;

1. Rezonans kararlılığını sağlayan elektron geçişleri farklı yolları izler.
2. Fenolik grup olan orto izomerin molekül içi hidrojen bağı yaptığı gözlenir (Şekil 1.29).

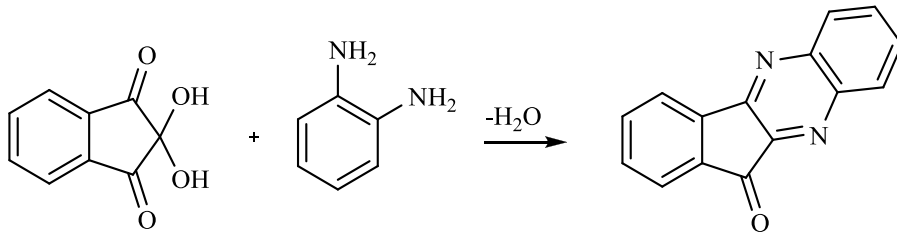


Şekil 1.29: Ninhidrin ile o-aminofenol ve p- amino fenol reaksiyonu oluşan ürünler



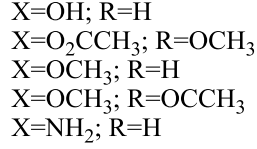
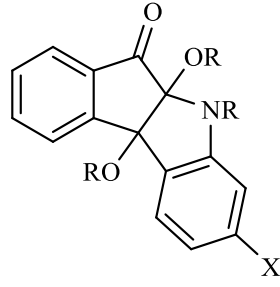
Şekil 1.30: Ninhidrinin p-aminofenol, p-fenilendiamin ve o-aminofenol ile olan reaksiyonu

Ninhidrin ile o-fenilendiaminin reaksiyonu sonucu diğer m- ve p-fenilendiamin analoglarından ziyade bir kinolin türevi elde edilir. Bu bileşik ultraviyole bölgede şiddetli absorpsiyon gösterir (Şekil 1.31) [35].



Şekil 1.31:Ninhidrin ile o-fenilendiaminin reaksiyonu

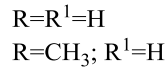
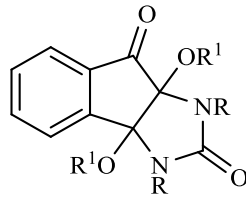
Meta konumunda elektron sağlayıcı grupların (hidroksi, metoksi yada amino) bulunduğu aromatik aminlerin ninhidrin ile reaksiyonu sonucunda indeno(2,1-b)indol türevleri oluşturduğu gözlenmiştir (Şekil 1.32).



Şekil 1.32: Ninhidrinin elektron sağlayıcı grup bulunduran aromatik aminlerle olan reaksiyonu sonucu oluşan ürün

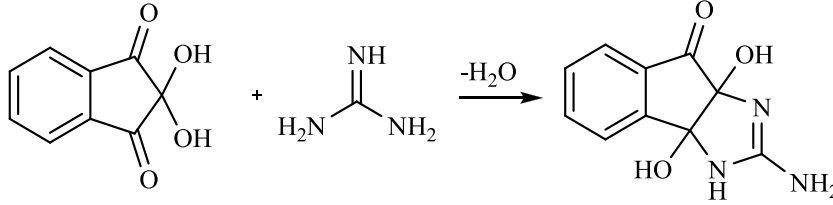
Aktive edici grup bulunmadığında ise ninhidrinin merkez karboniline katılma gerçekleşmektedir. Bu basit katılma sonucunda oluşan ürünler diğer halkalı ürünlere göre daha kararsızdırlar, TLC’de (ince tabaka kromatografisi) giriş maddelerine dönüşürler ve kütle spektrumlarında hiç bir moleküler iyon gözlenmez.

Ninhidrinin üre ve 1,3-dimetilüre ile olan reaksiyonlarının da halkalaşma ile sonuçlandığı gözlenmiştir (Şekil 1.33). Ninhidrin ile 1,1-dimetilüre’nin reaksiyonu çeşitli koşullar altında incelenmiş fakat bir reaksiyon oluşumu gözlenmemiştir, sadece TLC tabakasında değişmemiş ninhidrin gözlenmiş ve reaksiyon karışımından da değişmemiş 1,1-dimetil elde edilmiştir. Üre ninhidrin ürünü TLC üzerinde belirgin bir spot olarak görülmekte ve NMR spektrumlarında dört farklı -NH ve -OH absorpsiyonları vardır [36].



Şekil 1.33: Ninhidrinin üreyle olan reaksiyonu sonucu oluşan ürün

Guanidin ile ninhidrinin reaksiyonuyla elde edilen ürünün çoğu nötral çözücüde çözünmediği ve TLC’de de düzgün yürümediği gözlenmiştir (Şekil 1.34). NMR spektrumlarında elde edilen verilerle aşağıdaki önerilen yapı ile uyumlu olduğu gösterilmiştir [37].



Şekil 1.34: Ninhidrinin guanidinle olan reaksiyonu

1.6 Kırmızı Ötesi (İnfrared) Spektroskopisi

Kırmızı ötesi ışınması elektromagnetik spektrumda görünür bölge ve mikro dalga bölgesi arasında bulunur ve dalga boyu $\lambda=0.8-500 \mu\text{m}$ (dalga sayısı $12500-20 \text{ cm}^{-1}$) olan ışımadır. $\lambda=0.8-2,5 \mu\text{m}$ ($12500-4000 \text{ cm}^{-1}$) bölgesine yakın kırmızı ötesi, $\lambda=2.5-25 \mu\text{m}$ ($4000-400 \text{ cm}^{-1}$) bölgesine kırmızı ötesi ve $\lambda=25-500 \mu\text{m}$ ($400-20 \text{ cm}^{-1}$) bölgesine uzak kırmızı ötesi denir. Yakın kırmızı ötesi ve uzak kırmızı ötesi bölgeleri organik yapı analizinde pek yararlı değildir.

Molekülde gözlenebilecek uyarılmalar, elektronik geçişlerden daha az enerjilidir ve bir titreşme ya da dönme seviyesinden diğer bir titreşme ya da dönme seviyesine geçişlerden oluşur [38].

Kırmızı ötesi spektrumu iki tür bilgi verir:

- 1- Organik bileşiğin yapısındaki hangi fonksiyonlu gruplar bulunur.
- 2- İki organik bileşiğin aynı olup olmadığı anlaşılır.

Kırmızı ötesi spektroskopisi, organik yapı analizinde en önemli yöntemlerden birisidir [39].

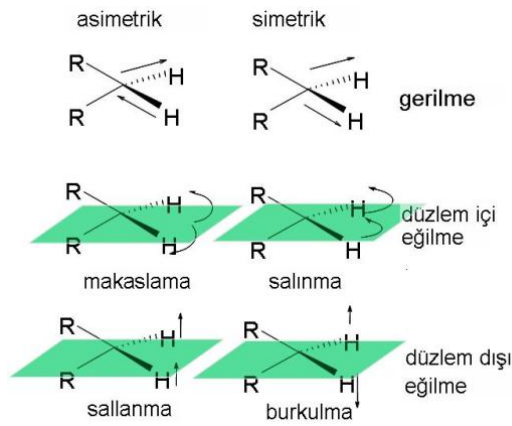
1.6.1 Moleküler Titreşmeler

Kırmızı ötesi soğurmasının enerjisi, atomların kütlelerine, bağların gücüne ve molekül geometrilerine bağlı olarak bağların titreşme genliklerini arttırarak molekülde bağların ve atom gruplarının dipol momentlerinde değişmeye yol açan titreşmelere yeterlidir. İki tür titreşme hareketi vardır:

- Gerilme, esneme titreşmesi
- Eğilme titreşmesi

Gerilme titreşmesinde bağ eksenini doğrultusunda ritmik hareketleri söz konusuysen, eğilme titreşmesinde aynı bir atoma olan bağlar arasındaki açının değişmesi ve atom grubunun molekül içindeki hareketi etkilidir.

Gerilme titreşimleri simetrik ve asimetric olarak ikiye ayrılır; bağlar arası açılar değişmezken bağ uzunlukları devamlı olarak değişir. Eğilme titreşmeleri, düzlem içi (makaslama ve salınma) ve düzlem dışı (sallanma ve burkulma) olarak ikiye ayrılır; bağlar arası açılar devamlı olarak değişir (Şekil 1.35) [40].



Şekil 1.35: Moleküllerin yaptığı bazı titreşimler

1.6.2 İnfrared Spektrofotometresi

Bir kızıl ötesi spektrometrenin temel parçaları, ışınma kaynağı, monokromatör ve dedektördür (Şekil 1.36).

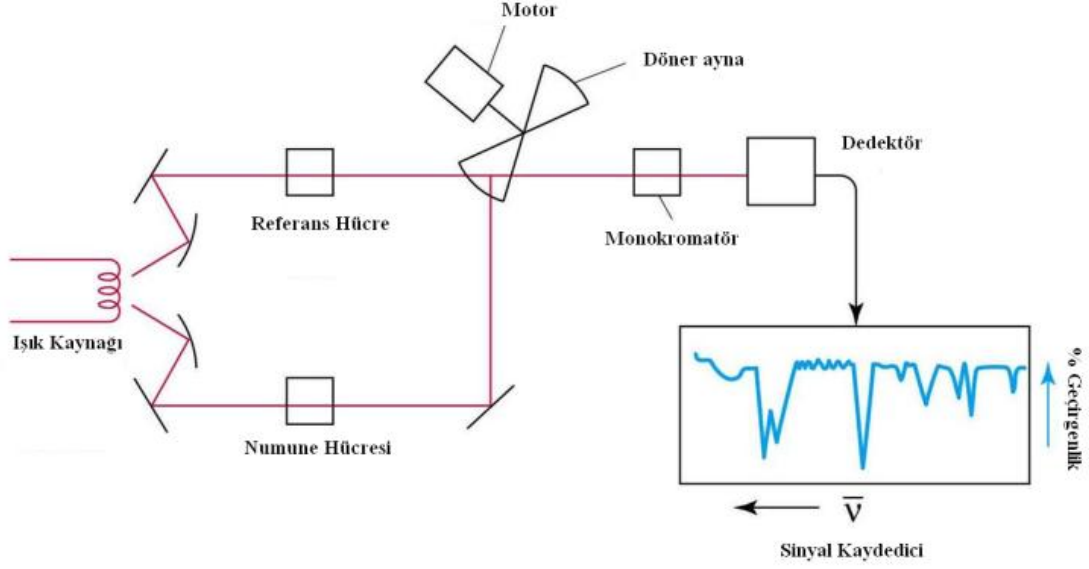
Işık kaynağı olarak, elektrik akımı yardımı ile ısıtıldıklarında siyah cisim ışınması yapan ve yüksek sıcaklıklarda bozunmayan katılar kullanılır. Bunlardan nerst

glower adını alan kaynak en yaygın olarak kullanılan olup, 2 mm çapında ve 20 mm uzunluğunda olan ve 1800 K'e kadar ısıtılabilen nadir toprak metali (Zr, Y, Er) oksitlerinin karışımından yapılmıştır. Globar adı verilen başka bir kaynak ise, 1600 K sıcaklığına ısıtılmış 5 mm çapında 50 mm uzunluğunda bir silisyum karbür çubuktur. Elektrik akımıyla ısıtılan Nikrom teli de infrared bölgesinde ışık kaynağı olarak kullanılabilir. Bir nikel-krom alaşımı nikrom telinin yaydığı infrared ışınlarının şiddeti, globar ve nernst glower kaynaklarına göre daha az olmakla beraber, daha uzun süre kullanılabilmesi ötekilere oranla önemli bir üstünlüktür. Ayrıca, akkor tel ışın kaynağı, civa arkı, tungsten telli lamba, karbon dioksit lazer ışın kaynağı da ışık kaynağı olarak kullanılır.

İnfrared ışınlarının şiddetinin ölçülmesi, foton dedektörleri veya ısısal dedektörler ile yapılır. Foton dedektörleri, infrared ışınları ile etkileştikleri zaman iletken olan ve devrede elektrik akımının geçmesini sağlayan PbS, PbSe, PbTe, InAs, InSb, gibi yarı iletken maddelerden yapılmıştır. Bu dedektörlere foto iletken dedektör adı verilir. Fotoiletken dedektörler ısısal dedektörlere göre daha hızlı ve daha duyarlı olmakla beraber sadece 10000 cm^{-1} ile 2000 cm^{-1} arasındaki yakın infrared bölgesinde kullanılabilirler. Isısal dedektörler, infrared fotonlarının absorpsiyonu sonucu ısınarak elektriksel direnç gibi bazı fiziksel özelliklerini değiştiren maddelerden yapılır. Bu tür dedektörlerin en yaygın kullanılanı termo çiftlerdir. Galay dedektörü adı verilen bir başka infrared dedektörü, belli bir hacim içine konmuş bir asal gazın infrared ışınları ile etkileştiğinde ısınarak basıncını arttırması ilkesine dayanarak çalışır.

İnfrared bölgesinde kullanılan ve sinyal oluşturma süresi en kısa olan ısısal dedektör, piroelektrik dedektörlerdir. Bu dedektörler, bir kristal eksenine boyunca bir iç elektriksel polarlanma özelliği gösteren trigilisin sülfat, baryum titanat, kurşun zirkonat veya lityum tantalat kristallerinin infrared ışımasını absorplaması sonucu bu özelliklerini değiştirmeleri ilkesi ile çalışırlar.

İnfrared spektrofotometrelerinde dalga boyu seçimi yani monokromatör görevini yapmak üzere optik ağlar veya prizmalar kullanılır. Normal infrared bölgesinin tümünde iyi bir ayırım yapmak için iki optik ağ birden kullanılmalıdır[41].



Şekil 1.36: Taramalı IR spektrometresi

1.6.3 Fourier Transformu Kırmızı Ötesi Spektroskopisi (FT-IR)

Günümüzde, kırmızı ötesi spektrumunun kaydı için yeni bir yöntem de uygulanmaktadır. Kırmızı ötesi ışınması, iki demete ayrılmakta ve demetin biri veya ikisi örnekten geçirilmekte, fakat bir demetin diğerinden daha uzun bir yol izlemesi sağlanmaktadır. İki demetin birleştirilmesi, demetteki her dalga boyu tarafından oluşturulan girişim ağlarının toplamı olan bir girişim ağı verir. İki demet arasındaki fark sistematik olarak değiştirilirse girişim ağları da değişerek ışınma yolları farkına bağlı olarak değişen ve dedektörde kaydedilen bir sinyal oluştururlar. Bu amaçla Michelson interferometresi kullanılır ve elde edilen sinyallerin kaydı interferogram olarak adlandırılır; bu nedenle yöntem interferometrik kırmızı ötesi spektrometresi olarak ta bilinir. İnterferogramın fourier transformasyona dönüşümü spektrometreye bağlanmış bir bilgisayarda yapılır ve kırmızı ötesi spektruma benzer şekilde dalga boyuna karşı soğurma kaydedilir. FT kırmızı ötesinin FT olmayana karşı pek çok üstünlükleri vardır. Her dalga boyunu tek tek taramak gerekmediği için spektrum birkaç saniyede kaydedilir ve yarık veya prizma kullanılmadığı için duyarlık değişmeden yüksek ayrılmalı bir spektrum elde edilir; yani özetle hız ve duyarlık açısından FT kırmızı ötesinin belirgin bir üstünlüğü olduğunu belirtmek gerekir. Birkaç tane örneğin analizi yapılabilir, bu nedenle bir kromatograf çıkışında rahatça kullanılabilir yani örneğin önce toplanması gibi uzun süren bir işleme gerek yoktur.

Diğer taraftan spektrum dijital şekilde de kaydedildiğinden bir karışımın analizinde bileşenlerden birinin spektrum verileri karışımın spektrum verilerinden çıkarılarak diğer bileşenlerin spektrum verileri elde edilebilir [42].

1.6.4 Kırmızı Ötesi Spektrum Alma Tekniği

Bileşiklerin kırmızı ötesi spektrumlarının alınması için çeşitli yöntemler geliştirilmiştir. Bu yöntemler bileşiğin gaz, sıvı, katı veya çözeltisi halinde oluşuna göre değişir. Fakat bileşiğin fiziksel durumuna göre moleküller arası etkileşmeler değişeceğinden gaz, saf sıvı, çözelti veya katı fazda alınan spektrumlarda frekans kaymaları ve farklı bantlar ortaya çıkar. Bu nedenle spektrumun hangi yöntemle alındığı mutlaka belirtilmelidir. İdeal olarak moleküller arası etkileşmelerin en az olduğu gaz fazında spektral analiz yapılmak istenirse de uygulama zor olduğundan kondense fazda çalışılır ve moleküller arası etkileşme, apolar çözelti, polar çözelti, saf sıvı ve katı sırasıyla artar.

Gazlar: Gaz örneği yaklaşık 10 cm uzunluğunda bir gaz hücresine alınarak örneğin ışımaya yolu üzerine yerleştirilir. Hücrenin ışımaya yolu üzerindeki pencereler kırmızı ötesi geçirgen olan NaCl'den yapılmıştır. Organik bileşiklerin pek çoğunun buhar basıncı düşük olduğundan bu yöntem pek yararlı değildir.

Sıvılar: Sıvı örneklerin spektrumu almanın en basit yolu bir tuz diski üzerine bir iki damla sıvı damlatmak, diğer bir diski bunun üzerine bastırarak ince bir sıvı filmi oluşturmak ve bir disk taşıyıcı içine koyarak cihazın örnek bölmesine yerleştirmektir. Filmin kalınlığı diskleri sıkıştırmak için uygulanan basınca bağlıdır ve 0.1-0,3 mm kadardır. Örnek uçucuysa veya spektrumu incelenecek bölgede soğurganlığı azsa iki disk arasına bir teflon ayırıcı yerleştirmek ve böylece tuz filminin hacmini arttırmak olanağı da vardır. NaCl diskleri çok kullanılır, fakat hücre pencereleri olarak da adlandırabileceğimiz bu diskler aynı zamanda CaF₂, KBr, AgCl, CsBr den de yapılır [43].

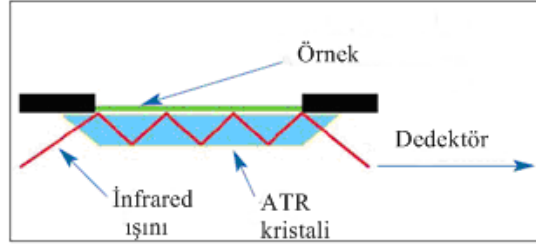
Katılar: katı örneklerin spektrumunu almak için kullanılan üç yöntem, KBr tableti hazırlanması ve NaCl disk üzerinde katı filmi oluşturulmasıdır. Katı örneğin en güvenilir spektrumunu elde etmek için 0,5-1 mg madde, 100-200 mg iyice kurutulmuş KBr ile karıştırılır ve bir agat havanda dövülerek veya bir elektrikli

çalkalayıcı ile toz haline getirilir. Karışım paslanmaz çelikten bir cihaz içinde iki disk arasına konularak bir vakum pompası ile havası boşaltılır ve bir hidrolik preste 4500 kg cm⁻²'lik bir basınçla birkaç dakika basılır. Basınç sonucu yaklaşık 13 mm çapında ve 0.3 mm kalınlığında ve örneğin KBr içinde yaklaşık %0.1-2'lik çözeltisinden ibaret bir KBr tableti hazırlanır. Tablet örnek bölmesine yerleştirilir. KBr tableti hazırlama işlemi güç olduğu gibi düzgün ve geçirgen bir tablet elde etmek zordur ve presten örnek bölmesine nakledilirken kolayca kırılabilir. Üçüncü yöntem ise 2-5 mg katıyı bir agat havanda toz ederek 1-2 damla bir mineral yağ ile, örneğin nujol (sıvı parafin) pasta haline getirmektir. Nujol 2900 cm⁻¹ ve 1400 cm⁻¹ civarındaki bölgeler dışında geçirendir. Fakat 2900 cm⁻¹ bölgesinde bütün organik bileşikler soğurma yaptığı için, bu bölge önemli olmayabilir. Çeşitli pasta yapıcı sıvılar kullanılarak alınan spektrumlarla bütün kırmızı ötesi bölgesinin analizi yapılabilir.

Yalıtım kabinli toplam yansıma (ATR-Attenuated Total Reflectance) daha fazla hazırlık yapmadan katı, sıvı veya gaz numuneleri doğrudan incelenme sağlayan kızıl ötesi spektroskopisi ile birlikte kullanılan bir örnekleme tekniğidir.

ATR bir geçici dalga ile sonuçlanan toplam iç yansıma özelliğini kullanır. Kızıl ötesi bir ışık ışını en az bir kez numune ile temas ettiğinde iç yüzeyine yansıyarak ATR kristalinden geçirilir. Bu yansıma örnek boyunca geçici dalga oluşturur. Örnek içindeki nüfuz derinliği, tam değer ışık dalga boyuna, geliş açısına ve ATR kristali için kırılma endeksine göre değişebilir tipik olarak 0.5 ve 2 mikrometre arasındadır. Yansıma sayısı geçiş açısını çeşitlendirerek değiştirilebilir. Işın kristalden çıktıktan sonra bir dedektör tarafında toplanır (Şekil 1.37).

Modern kızıl ötesi spektrometrelerinin örnek bölmesine ATR aksesuarı monte edilerek ATR üzerinden örnekler tanımlanabilir. Eğer kristal çalışılan maddeden daha fazla bir kırılma indisine sahip optik maddeden yapılmışsa geçici etki çalışır. Aksi halde ışık örnekte kaybolur.



Şekil 1.37: ATR (Yalıtım kabinli toplam yansıma) sistemi

Katı filmler, katının uçucu bir çözücüdeki çözeltisini NaCl diski üzerinde buharlaşma bırakmakla hazırlanabilir. Polimerlerin ve çeşitli yağimsı maddelerin bu yolla kaliteli spektrumlar alınabilir, fakat diğer durumlarda film kristal yapıda olacağından geçirgenliğini kaybeder.

Çözeltiler: katıların ve sıvıların en kaliteli kırmızı ötesi spektrumları çözeltileri halinde alınır. Çözeltilerin spektrumu için 0.1-1mm kalınlığında geçirgen pencereler ile kapatılmış ve kurşun veya politetrafluoroetilenle yapılmış çözelti hücreleri kullanılır. Bir çözelti hücresi, şırıngaya alınmış % 0.05-10'luk çözelti ile doldurulur ve örnek bölmesindeki yerine yerleştirilir. Bunun için örneği çözen ve spektrum alınacak bölgede soğurgan olmayan bir çözücü seçmek gerekir. Fakat kırmızı ötesi bölgesinin tümünde soğurgan olmayan bir çözücü yoktur. Kırmızı ötesi bölgesinin tümünde spektrum kaydı için değişik çözeltiler kullanılmalıdır. Apolar çözücü kullanmanın çözücü-çözünen etkileşmelerini azaltmasının yanında öte bir yararı da az sayıda soğurma bandı vermeleridir. Pratikte en çok karbontetraklorür, eğer örnek çözünmüyorsa kloroform kullanılır. Diğer taraftan çözücü seçiminde çözünen ve çözücü arasında bir etkileşme olmamasına dikkat etmek ve spektroskopik saflıkta çözücü kullanmak gerekir [44].

1.7 Çalışmanın İçeriği

Organik reaksiyonların sürekli izlenmesi için çeşitli yöntemler kullanılmaktadır. Bu çalışmada her organik kimyacı tarafından sıklıkla kullanılan infrared spektrofotometresi yardımıyla organik reaksiyonların sürekli izlenmesini çalışılmıştır. Reaksiyonların IR ile izlenmesi yeni bir durum değildir. Burada farklı olan durum reaksiyon başlangıcını background tanımlanmasıdır. Reaksiyon

başlangıcının bg (background) tanımlanması ileriki bölümlerde anlatılacak bazı avantajlara sahiptir. Bu fikirden yola çıkılarak bazı organik reaksiyonların reaksiyon ortamlarında oluşan etkileşimler in-situ olarak incelenmiştir.

Çalışmada aminoasit belirteci olarak sıklıkla kullanılan bir reaktif olan ninhidrin ile bazı aromatik amin türevlerinin reaksiyonları reaksiyon başlangıcını bg tanımlama yöntemi kullanılarak incelenmiştir.

2. YÖNTEM

Deneylerde Kullanılan Kimyasal Maddeler

Çalışmalarda kullanılan kimyasal malzemeler Merck, Fluka, Riedel firmalarından ticari olarak alınmış saflaştırılmaksızın kullanılmıştır.

Kullanılan Aletler

Yapılan IR ölçümleri Perkin-Elmer Model BX 1600 cihazında hücre kalınlığı (ışık yolu uzunluğu) 0.015 mm CaF₂ sıvı hücresinde alınmıştır.

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

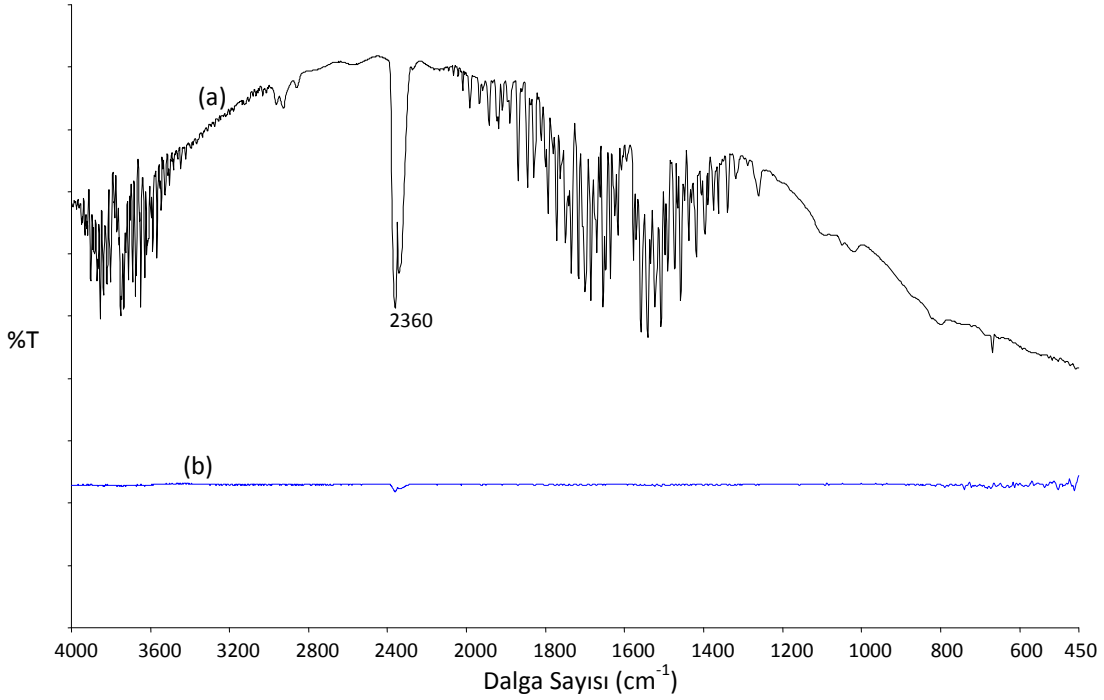
Otomatik Pipet: NICHIRYO Le (1000 μ l)

2.1 FT-IR Spektrum Alma Yöntemi

FT-IR cihazında ölçüm yapabilmek için cihaz dışında girişim yapabilecek tüm bileşenlerin etkisini yok etmek gerekir. Bunun için ölçüm almadan önce background tanımlamak (kör okutmak) gerekmektedir.

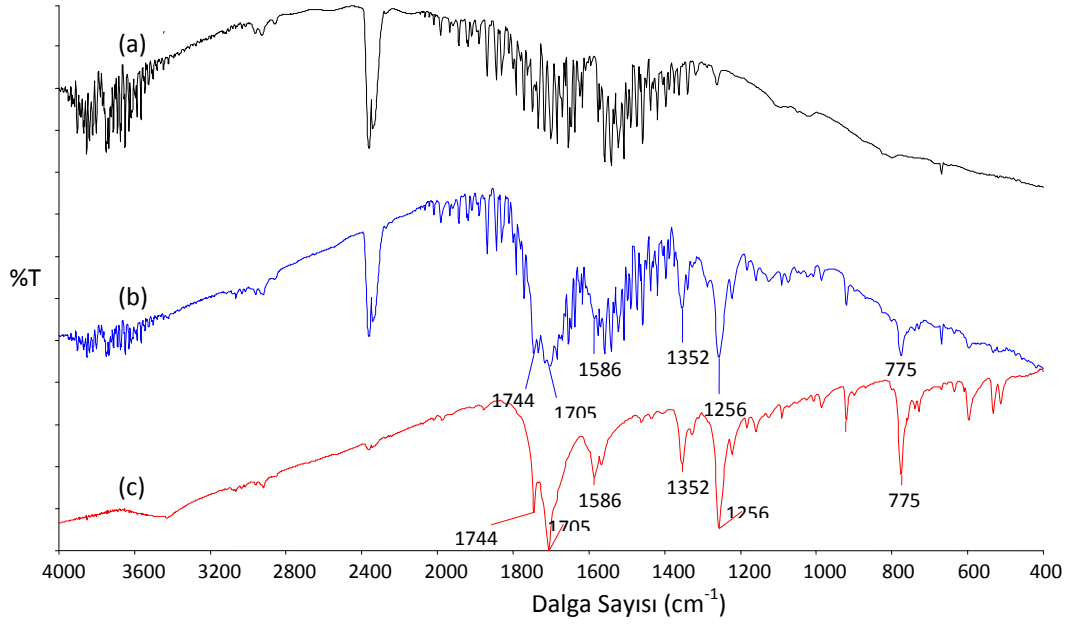
Katı maddelerin IR spektrumları alınırken KBr pelet hazırlandığı için boş KBr peleti background okutulduktan sonra numunenin ölçümü yapılır. Cihaz hazırlanan numunenin KBr peletinin spektrumundan daha önce hazırlanan saf KBr peletinin spektrumunu çıkarır geriye sadece numuneden kaynaklanan pikler kalır. Bu pikler daha açık ve anlaşılırdır. Şekil 2.1 (a) spektrumu saf KBr'den hazırlanmış peletin bg modunda okutulmasıyla elde edilmiştir. Bu spektrumda 2360 cm⁻¹'deki CO₂ piki ve o anda ortamda bulunan girişim yapabilecek bileşenlerden (IR cihazının ışık yolunda bulunan havadan kaynaklanan nem yada safsızlıklar) kaynaklanan pikler mevcuttur. Şekil 2.1 (b) spektrumunda ise saf KBr peletinin bg modunda okutulup

kaydedilmesinden sonra aynı peletin IR cihazında tekrar okutulmasıyla elde edilen spektrumdur. Bu spektrumda görüldüğü gibi bg tanımlandıktan sonra o anda ortamda bulunan bütün bileşenlerden gelen pikler sıfırlanmıştır. Düz çizgi halinde bir spektrum elde edilmiştir.



Şekil 2.1: (a) Saf KBr peletinin bg modunda, (b) Saf KBr peletinin bg olarak kaydedilerek aynı peletin alınan IR spektumları

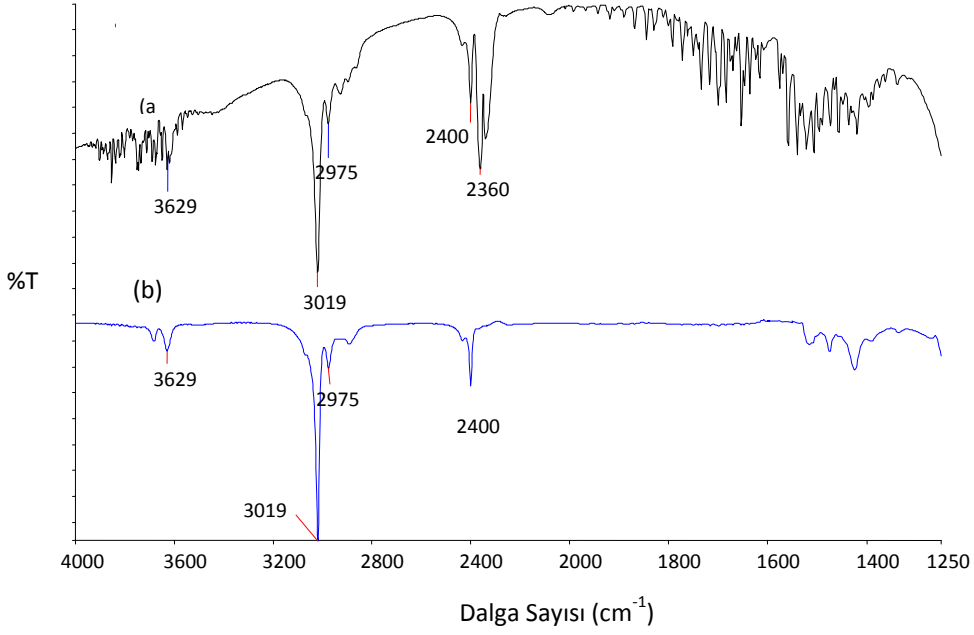
Şekil 2.2’de ise (a) saf KBr peletinin bg modunda okutulmasıyla elde edilen spektrum, (b) de ise numunenin KBr ile hazırlanmış peletinin bg modunda okutulması ile elde edilen spektrum gösterilmiştir, bu spektrumda KBr den kaynaklanan pikler ihmal edilmediği görülmektedir. (c) ise saf KBr peletinin bg tanımlandıktan sonra numunenin KBr ile hazırlanmış peletinin okutulması ile elde edilen spektrumdur. Eğer saf KBr peleti bg kaydedilmemiş olursa aldığımız bir numunenin spektrumu (b) deki gibi karışık olur. Bg tanımlandıktan sonra alınan (c) spektrumundaki pikler anlaşılırdır, spektrumdaki pikler sadece numuneye ait olan piklerdir.



Şekil 2.2: (a) Saf KBr, (b) KBr+numune, (c) Numunenin IR spektrumları

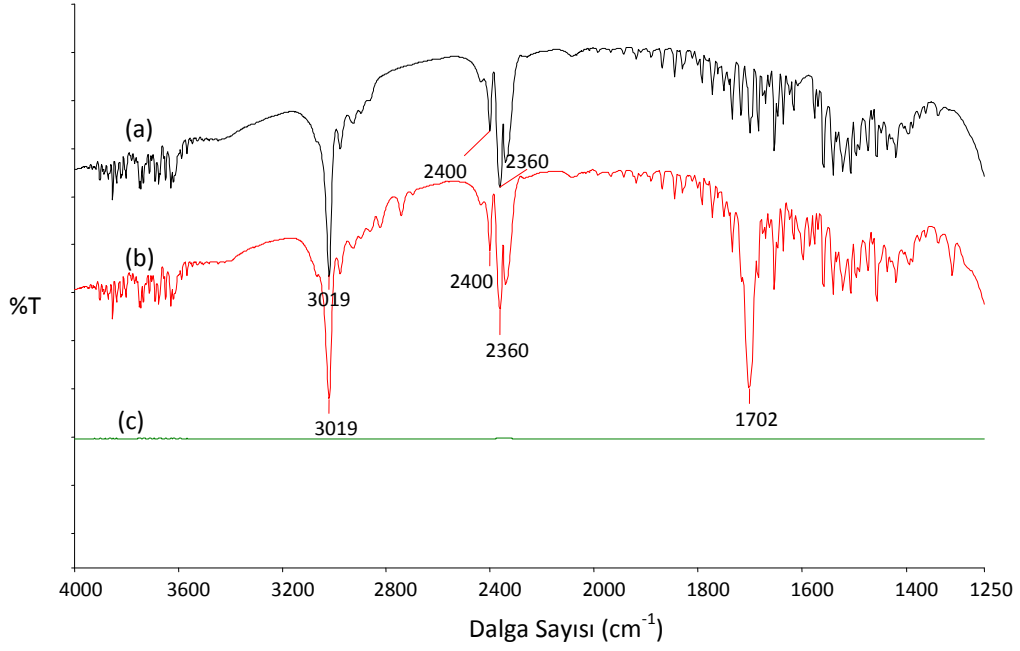
Çözücü içerisinde IR spektrumu almak katı numunenin IR spektrumunu almaya göre daha zordur. Sıvı hücresinde yapılan ölçümlerde kullanılan çözücüde organik bir madde olduğu için çözücünün de bir IR spektrumu vardır. Bu yüzden çözücünden gelen absorpsiyonların da yok edilmesi gerekir. Bunun için bir maddenin çözelti içerisinde IR spektrumunu alabilmek için saf çözücüğü önceden bg okutarak kaydetmek gerekir.

Şekil 2.3 (a) spektrumunda kloroformun bg modunda okutulmasıyla elde edilen spektrumda 3629, 3019, 2975 ve 2400 cm^{-1} 'deki kloroformdan kaynaklanan pikler görülmektedir. Ayrıca ortamda bulunan CO_2 'ye ait 2360 cm^{-1} 'de bir pik görülmektedir. Kloroform çözücüsü bg tanımlandığında ortamda bulunan CO_2 'de bg tanımlanmış olmaktadır.



Şekil 2.3: (a) Saf kloroformun bg modunda, (b) Kloroformun CCl₄ içinde hazırlanmış çözeltisinin IR spektrumları

Şekil 2.4 (c) spektrumu saf çözücülerin bg modunda okutularak kaydedilebildiği gibi çözeltilerinde bg modunda okutularak kaydedilebileceğini göstermektedir. Şekil 2.4 (b) spektrumunda benzaldehitin kloroform çözeltisinin bg modunda kaydedilmiş spektrumu görülmektedir. Bu spektrumda 2360 cm⁻¹ deki CO₂ piki, 1702 cm⁻¹ deki benzaldehit piki ve 3019 ve 2400 cm⁻¹ deki kloroform pikleri net bir şekilde görülmektedir. (b) spektrumu bg modunda kaydedilerek ölçüm alındığında (c) spektrumu elde edilmiştir. Böylece çözelti içerisindeki bütün bileşenlerden kaynaklanan ve havadan kaynaklanan etkiler sıfırlanmıştır. “Herhangi bir anda bg tanımlamak o an ortamda bulunan tüm bileşenlerin piklerini ortadan kaldırmaktadır.” Bu bilgi bg tanımlama yöntemin temelini oluşturmaktadır.



Şekil 2.4: (a) Kloroformun bg modunda, (b) Benzaldehitin kloroform çözeltisinin bg modunda, (c) Benzaldehit çözeltisinin bg modunda okutulup kaydedildikten sonra aynı çözeltinin alınmış IR spektrumları

IR cihazında çözelti içindeki bir maddenin spektrumunu alabilmek için ilk olarak çözeltinin hazırlandığı “saf çözücü” temiz bir şırınga yardımıyla IR sıvı hücreğine aktarılır. Sıvı hücresi cihazda background modunda okutulur ve kaydedilir. Sıvı hücresi temizlendikten sonra analizi yapılacak maddeyi içeren “çözelti” sıvı hücreğine aktarılır ve IR cihazında örnek olarak okutulur ve kaydedilir. Cihaz otomatik olarak önceden background tanımlanan pikleri sonraki taramadan çıkarır ve fark alır. Fark ise sonradan ortama eklenen numunedir. Çözelti içerisinde IR spektrumu alma işleminde bazı kısıtlamalar mevcuttur. Bilindiği gibi çözücüler organik bileşikler olduğu için çözücülerinde şiddetli absorpsiyonları olduğu dalga sayısı aralıkları vardır. Eğer ölçümü yapılacak numunede çözücüyle aynı dalga sayısı aralıklarında absorpsiyon yapıyorsa bu absorpsiyonları ölçmek mümkün değildir. Bu yüzden çözeltide IR spektrumu analizi çözücünün izin verdiği dalga sayısı aralığında yapılabilmektedir. Bu aralık ise çözücü moleküllerinin içerdiği fonksiyonel gruplarla ilişkilidir. Bu nedenle her çözücü ile her dalga sayısında ölçüm almak mümkün değildir. Çözelti ortamında IR analizi yapılacaksa çalışılacak çözücünün izin verdiği aralık önceden araştırılmalıdır.

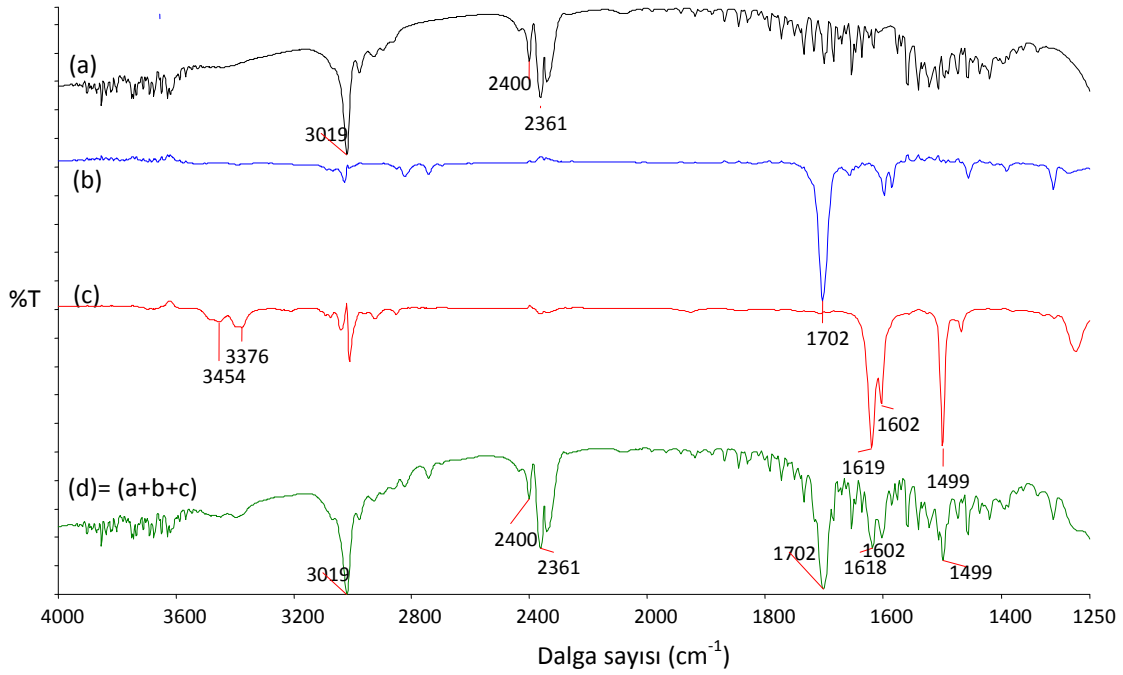
2.2 Reaksiyon Başlangıcını Background Tanımlama Yöntemi

FT-IR cihazında bir ölçüm alabilmek için numune dışında girişim yapacak tüm bileşenlerin etkisini yok etmek gereklidir. Bu da ölçüm yapılmadan önce background tanımlama yapılarak gerçekleştirilir. Background katılar için KBr disk ya da sıvı hücresi için saf çözücü olabilir. Bu yöntemde tanımlanan background hem reaktif hem de çözücüyü içerir böylece reaktif ve çözücünün absorbanları yok sayılmış olur. Spektrumda elde edilen FT-IR pikleri ara ürün ve ürünün FT-IR pikleridir.

Bazı organik reaksiyonları **eş zamanlı** olarak ve **sürekli** FT-IR cihazı ile sıvı hücresinde izleyebilmek için geliştirilen bg tanımlama yöntem anilin ve benzaldehitin iminleşme reaksiyonu üzerinde açıklanacaktır. Bu çalışmadaki en önemli nokta reaksiyon başlangıcının **background** tanımlanmasıdır. Bu sayede reaksiyon başlangıcında ortamdaki her bir bileşenden kaynaklanan pikler cihaz tarafından yok kabul edilecektir. Zamanla reaksiyon ortamında alınan spektrumlar ise sadece ortamda meydana gelen değişimlerden kaynaklanacaktır [45].

Bg tanımlama metodunun uygulanması:

1. Aldehit ve anilinin kloroformdaki eşdeğer konsantrasyondaki çözeltileri hazırlanır. Daha sonra karşılaştırma yapabilmek için bu giriş maddelerinin FT-IR spektrumları alınır.
2. Benzaldehit ve anilinin eşit miktardaki çözeltileri karıştırıldıktan sonra CaF_2 hücresinde background (kör) modunda okutulur ve kaydedilir. Bu sayede reaksiyonun başlangıç anında ortamda bulunan tüm bileşenlerin titreşimleri sıfırlanmış olur.
3. CaF_2 hücresindeki reaksiyon karışımının belirli zaman aralıklarında FT-IR spektrumları alınır.
4. Artan ve azalan pikler giriş maddeleri ve ürünle karşılaştırılır.
5. Spektrumda görülen ekstra piklerin (ürün ve giriş maddelerine ait olmayan pikler) etkileşimler ya da ara ürün olma ihtimali vardır.



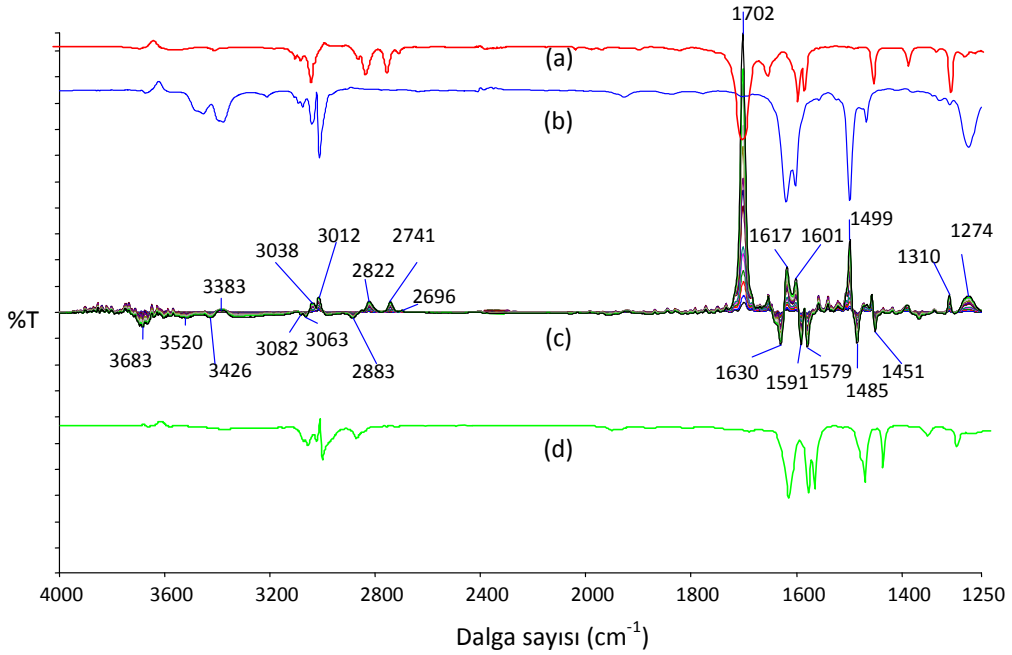
Şekil 2.5: (a) Kloroform, (b) Benzaldehit, (c) Anilin, (d) Kır (background olarak okutulmuş reaksiyon karışımının IR spektrumu)

Şekil 2.5’de kloroform, benzaldehit, anilin ve reaksiyon başlangıcında background tanımlanan benzaldehit ve anilin karışımının IR spektrumları görülmektedir. Şekil 2.5 (a)’da gösterilen spektrum ise saf kloroformun bg modunda alınmış IR spektrumudur ve 3019 cm^{-1} ’de kloroformun C-H titreşimlerini içermektedir. Şekil 2.5 (b)’de görülen spektrum benzaldehitin kloroform çözücüsü içerisinde alınan IR spektrumudur. Bu spektrum alınmadan önce kloroform bg tanımlanmıştır. Kloroformdan kaynaklanan hiçbir pik bu spektrumda bulunmamaktadır. Benzaldehitin C=O titreşiminden kaynaklanan pik 1702 cm^{-1} ’de ve COH hidrojeninden kaynaklanan pik 2741 ve 2822 cm^{-1} ’de görülmüştür. Şekil 2.5 (c) anilinin kloroform çözücüsü içerisinde alınan IR spektrumudur. Bu spektrum incelendiğinde 3376 ve 3454 cm^{-1} ’deki $-\text{NH}_2$ ’nin simetrik ve asimetrik gerilme titreşimleri ve 1619 cm^{-1} ’deki $-\text{NH}_2$ düzlemi eğilmesinden kaynaklanan pikler açıkça görülmektedir. Şekil 2.5 (d)’de görülen spektrum ise anilin ve benzaldehitin kloroform içinde karıştırılması ile elde edilen çözeltinin bg modunda alınmış IR spektrumudur. Şekil 2.5 (d) spektrumu incelendiğinde çözelti karışımında bulunan anilin, benzaldehit ve kloroformun karakteristik pikleri kolayca ayırt edilebilmektedir. Bu spektrumda kloroformdan kaynaklanan 3019 cm^{-1} ’deki pik, anilinin aromatik titreşimlerinden kaynaklanan 1619 cm^{-1} ’deki pik ve benzaldehitin

1702 cm^{-1} 'deki C=O piki görülmektedir. Bg modunda alınan (a) ve (b) spektrumlarında 2360 cm^{-1} 'deki pik havanın karbondioksitinden kaynaklanmaktadır.

İlk kaydedilen spektrum bg olarak kaydedildiğinde reaksiyon başlangıcında ortamda olan tüm bileşenlerden gelen pikler cihaz tarafından yok sayılmış olacaktır. Bg tanımlandıktan sonra belirli zaman aralıklarında spektrumlar alınarak reaksiyon ortamı izlenebilmektedir. Reaksiyon karışımı içerisinde zamanla anilin ve benzaldehitin reaksiyona girmesiyle benzaldehit ve anilin miktarı azalacak yeni ürün oluşumu gözlenecektir.

Reaksiyonunun belirli zaman aralıklarında alınan IR spektrumları klasik FT-IR spektrumundan farklıdır. Alınan bu spektrumlarda iki durum fark edilir: Çözeltideki madde yoğunluğuna bağlı olarak bağıl yüzde transmittans artmakta ve azalmaktadır. Sonuç olarak transmittans çizgisinin altında ve üstünde pikler görülmektedir [46].



Şekil 2.6: (a) Benzaldehit, (b) Anilin, (c) Reaksiyon başlangıcı background tanımlanmış reaksiyon karışımının zamanla, (d) Saf ürünün IR spektrumu

Şekil 2.6 incelendiğinde reaksiyon ortamının zamanla alınan FT-IR ve önceden hazırlanan reaksiyona giren ve reaksiyon sonucunda oluşan ürünün spektrumları karşılaştırıldığında transmittans çizgisinin üzerinde elde edilen piklerin reaksiyona giren maddelere transmittans çizgisinin altında çıkan piklerin ise ürünlere ait olduğu tespit edilmiştir. Bu yöntemde reaksiyon başlangıcı bg tanımlandığı için

başlangıçta ortamda bulunan maddeler cihaz tarafından yok kabul edilmiştir. Başlangıçtaki giriş maddelerinin başlangıçtaki miktarlarının bg tanımlanarak ışık geçirgenliği sıfır kabul edilmiştir. Reaksiyon ilerledikçe ortamda azalan giriş maddeleri ışık geçirgenliğinin %100'ün üzerine çıkmasına sebep olmuştur. Reaksiyon sonucunda oluşan ürünün belli dalga boylarında absorbans vermesi beklenir. Böylece oluşan ürünün pikleri transmitans çizgisinin altındadır.

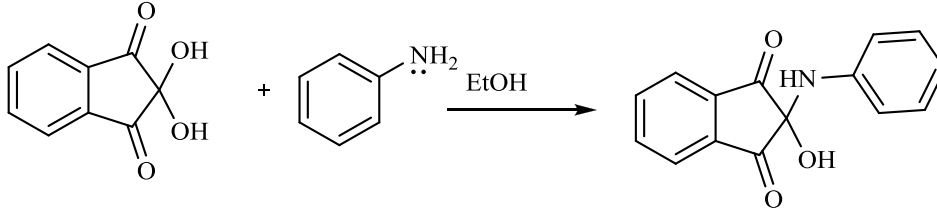
Şekildeki FT-IR spektrumunu inceleyecek olursak; benzaldehitin 1702 cm^{-1} 'deki C=O piki ve anilinin 1617 cm^{-1} 'deki $-\text{NH}_2$ eğilme titreşimi transmitans çizgisinin üzerinde zamanla artmaktadır. Ürünün yeni oluşan C=N bağından kaynaklanan 1630 cm^{-1} 'deki pik de transmitans çizgisinin altında zamanla artmaktadır.

Şekil 2.6 (c) spektrumunda reaksiyona giren maddelerin piklerinin transmitans çizgisi üzerinde çıktığı ve ürünün piklerinin ise transmitans çizgisinin altında çıktığı net bir şekilde görülmektedir. Benzaldehit ve anilinin iminleşme reaksiyonu incelendiğinde bu yöntemle reaksiyon başlangıcı bg tanımlanarak belirli zaman aralıklarında FT-IR spektrumları alınarak giriş maddelerindeki azalmalar ve ürün oluşması yani reaksiyon ortamındaki değişmelerin incelenebildiği görülmektedir.

Benzaldehit ve anilinin kloroform içindeki iminleşme reaksiyonu üzerinde açıklanan reaksiyon başlangıcını bg tanımlama yöntemi çalışma dahilinde ninhidrin ile bazı amin türevlerinin reaksiyonlarını izlemekte kullanılmıştır.

2.3 Ninhidrinin Bazı Amin Türevleri ile Olan Reaksiyonları

2.3.1 Ninhidrinin Anilinle Olan Reaksiyonu



Şekil 2.7: Ninhidrinin ile anilinin etanoldeki reaksiyonu

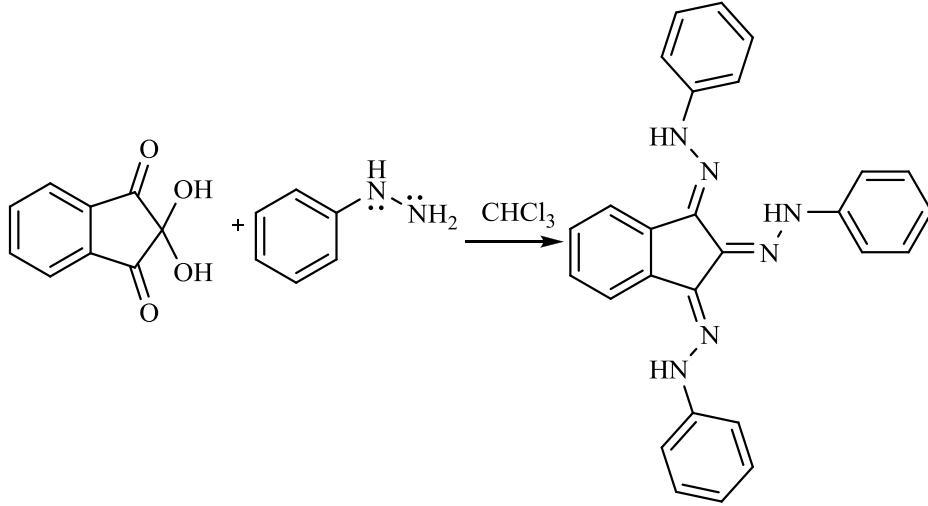
0.002 mol (0.356 g) ninhidrin 5 ml etanolde çözülür. 7.5 ml etanolde çözülmüş 0.002 mol (0.183 ml) anilin balon içerisindeki ninhidrin çözeltisi üzerine damla damla ilave edilir. Reaksiyon karışımı oda sıcaklığında 24 saat boyunca karıştırılmaya bırakılır. Elde edilen koyu kırmızı renkte çözelti evapore edilir elde edilen kırmızı madde etanolden kristallendirilir. Karşılaştırma yapılabilmesi için KBr peleti hazırlanarak ve etanol içerisinde FT-IR spektrumları alınır.

Reaksiyon başlangıcı background tanımlama yöntemi kullanılarak ninhidrin ve anilinin etanol içerisindeki reaksiyonu etanol içerisinde FT-IR sıvı hücresinde incelenmiştir.

Reaksiyonun FT-IR ile izlenebilmesi için ninhidrinin ve anilinin etanol içerisinde 0.5 M'lık çözeltileri hazırlanır. Her iki çözeltiden eşit miktarlarda (0.5'er ml) alınarak deney tüpünde karıştırılır. Bu karışım bir şırınga yardımıyla hızlı bir şekilde FT-IR sıvı hücresine aktarılır ve bu karışım bg modunda okutularak elde edilen spektrum kaydedilir böylece reaksiyon başlangıcı background olarak kaydedilmiş olur. (Reaksiyon başlangıcındaki bütün bileşenlerden kaynaklanan titreşimler cihaz tarafından yok kabul edilir.) Daha sonra belirli zaman aralıklarıyla FT-IR spektrumu alınarak reaksiyon ortamındaki değişimler izlenir. Elde edilen spektrumlar Şekil 3.3'de verilmiştir.

2.3.2 Ninhidrinin Fenilhidrazin ile Olan Reaksiyonları

2.3.2.1 Ninhidrinin (1 mol) Fenilhidrazinle (1 mol) Kloroformdaki Reaksiyonu



Şekil 2.8: Ninhidrinin ile fenilhidrazin kloroformdaki reaksiyonu

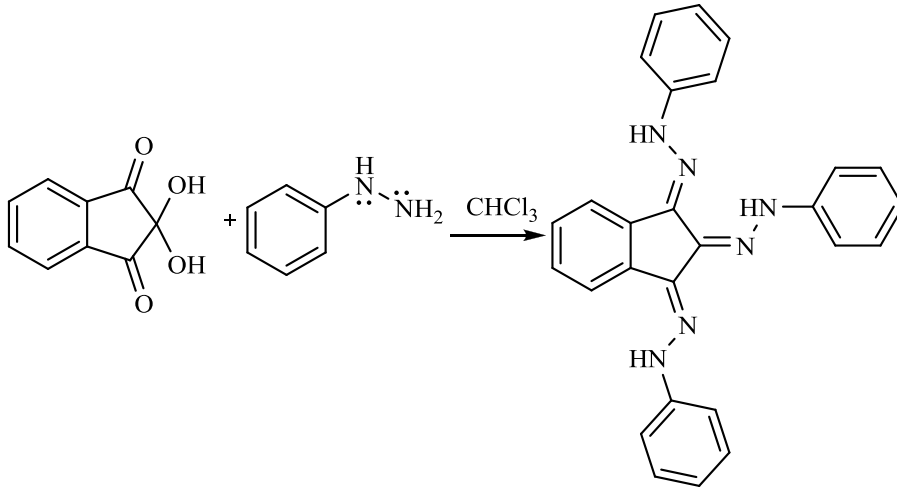
0.002 mol (0.356 g) ninhidrin 5 ml kloroformda çözülür. İçerisinde 7.5 ml kloroformda çözünmüş 0.002 mol (0.196 ml) fenilhidrazin balon içerisindeki ninhidrin çözeltisi üzerine damla damla ilave edilir. Karışım 24 saat oda sıcaklığında karıştırılır. Elde edilen kırmızı renkli çökelek süzülür. TLC’de giriş maddeleri ile birlikte yürütülür içerisinde hala reaksiyona girmeyen ninhidrin ve yan ürünlerin olduğu görülür. Kloroform ve asetonitril karışımından kristallendirilir. Kırmızı renkli iğne kristaller süzülerek ayrılır. Daha sonra karşılaştırma yapılabilmesi için KBr peleti hazırlanarak ve kloroform içerisinde FT-IR spektrumu alınır.

Reaksiyon başlangıcı background tanımlama yöntemi kullanılarak ninhidrin ve fenilhidrazinin kloroform içerisindeki reaksiyonu kloroform içerisinde FT-IR sıvı hücresinde incelenmiştir.

Bu amaçla ninhidrinin ve fenilhidrazinin kloroform içerisinde 0,05 M’lık çözeltileri hazırlanmıştır. Her iki çözeltiden eşit miktarlarda deney tüpüne alınarak karıştırılmıştır. Bu karışım bir şırınga yardımıyla hızlı bir şekilde FT-IR sıvı hücresine aktarılır ve bu karışım bg modunda okutularak elde edilen spektrum

kaydedilir böylece reaksiyon başlangıcı background olarak kaydedilmiş olur. Daha sonra her üç dakikada bir FT-IR spektrumu alınarak reaksiyon ortamı izlenmiştir. Elde edilen spektrumlar Şekil 3.6'da yer almaktadır.

2.3.2.2 Ninhidrinin (1 mol) Fenilhidrazinle (3 mol) Kloroformdaki Reaksiyonu



Şekil 2.9: Ninhidrin ile fenilhidrazinin reaksiyonu

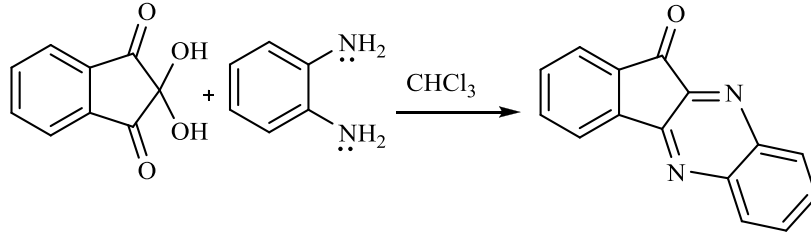
0.002 mol (0.356 g) ninhidrin 5 ml kloroformda çözülür. 0.006 mol (0.588 ml) fenilhidrazin 7.5 ml kloroform balon içerisindeki ninhidrin çözeltisi üzerine damla damla ilave edilir. Karışım oda sıcaklığında 24 saat karıştırılır. Elde edilen kırmızı renkli çökelek süzülür. Ham ürünün kloroform ve asetonitril karışımından kristallenmesiyle kırmızı renkli iğne kristaller elde edilir. Bu kristaller süzülerek kurumaya bırakılır. Ürünün ve reaktiflerin KBr peleti hazırlanarak alınan IR spektrumları Şekil 3.8'de karşılaştırılmıştır. Ayrıca ürünün daha sonra reaksiyon ortamı bg tanımlama sonucu elde edilen spektrumlarla karşılaştırma yapılabilmesi için kloroform içerisinde FT-IR spektrumu alınır.

Reaksiyon başlangıcını background tanımlama yöntemi kullanılarak ninhidrin ve fenilhidrazinin kloroform içerisindeki reaksiyonu bir de farklı konsantrasyonlarda alınarak kloroform içerisinde FT-IR sıvı hücresinde incelenmiştir.

Bu amaçla ninhidrinin 0.05 M ve fenilhidrazinin 0.15 M'lık kloroform içerisinde çözeltileri hazırlanır. Her iki çözeltiden eşit miktarlarda deney tüpüne

alınarak karıştırılır. Bu karışım bir şırınga yardımıyla hızlı bir şekilde FT-IR sıvı hücresine aktarılır ve bu karışım bg modunda okutularak elde edilen spektrum kaydedilir böylece reaksiyon başlangıcı background olarak kaydedilir. Daha sonra her üç dakikada bir FT-IR spektrumu alınarak reaksiyon ortamı izlenir. Elde edilen spektrumlar Şekil 3.9’da verilmiştir.

2.3.3 Ninhidrinin o-Fenilendiamin ile Olan Reaksiyonu



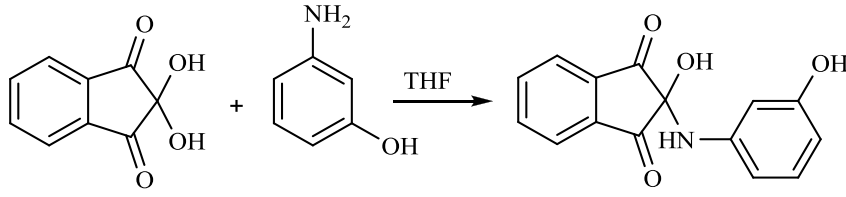
Şekil 2.10: Ninhidrin ile p-fenilendiaminin reaksiyonu

0.002 mol (0.356 g) ninhidrin 5 ml kloroformda çözülür. 0.002 mol (0.216g) o-fenilendiamin 7.5 ml kloroform çözülür balon içerisindeki ninhidrin çözeltisi üzerine damla damla ilave edilir. Reaksiyon karışımı 24 saat boyunca oda sıcaklığında karıştırılır. Bir gün sonra sarı renkli çözelti elde edilir. Bu çözeltinin çözücüsü evapore edildikten sonra elde edilen katı madde asetonitril ve kloroform karışımından kristallendirilir. Oluşan sarı renkte iğne şeklinde kristaller süzülür. Elde edilen madde TLC tabakasında yürütüldüğünde tek nokta gözlenmiştir. Daha sonra karşılaştırma yapılabilmesi için bu ürünün kloroform içerisinde FT-IR spektrumu alınır.

Reaksiyon başlangıcı background tanımlama yöntemi kullanılarak ninhidrin ve o-fenilendiaminin reaksiyonu kloroform içerisinde FT-IR sıvı hücresinde incelenmiştir.

Bu amaçla ninhidrinin ve o-fenilendiaminin kloroform içerisinde 0.05 M’lık çözeltileri hazırlanmıştır. Her iki çözeltiden eşit miktarlarda deney tüpüne alınarak karıştırılmıştır. Bu karışım bir şırınga yardımıyla hızlı bir şekilde FT-IR sıvı hücresine aktarılır ve bu karışım IR cihazında bg modunda okutularak elde edilen spektrum da bg olarak kaydedilir. Daha sonra her üç dakikada bir FT-IR spektrumu alınarak reaksiyon ortamı izlenir. Elde edilen spektrumlar Şekil 3.12’de verilmiştir.

2.3.4 Ninhidrinin m-hidroksianilin ile Olan Reaksiyonu



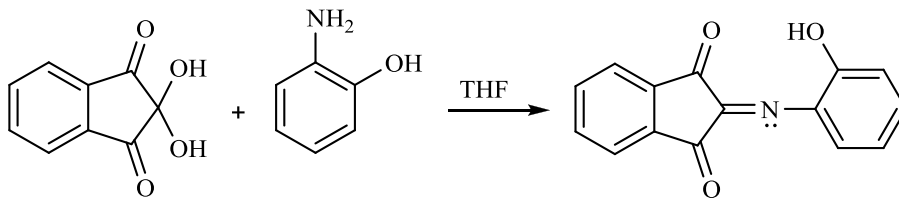
Şekil 2.11: Ninhidrin ile m-hidroksianilin reaksiyonu

0.003 mol (0.534 g) katı ninhidrin 0.003 mol (0.327g) 30 ml THF (tetrahidrofuran) içinde çözülmüş m-hidroksianilin içerisine ilave edilir. Reaksiyon karışımı balon içerisinde 24 saat boyunca oda sıcaklığında karıştırılır. Bir gün sonra sarı renkli çökelek elde edilir. Süzülen çökelek etanolden kristallendirilir ve sarımsı beyaz kristaller elde edilir. Ürünün spektrumu katı fazda ve çözelti ortamında alınarak giriş maddeleri ile karşılaştırılır (Şekil 3.14).

Reaksiyon başlangıcı background tanımlama yöntemi kullanılarak THF içerisinde ninhidrin ve m-hidroksianilin reaksiyonu FT-IR sıvı hücresinde incelenmiştir.

Bu amaçla ninhidrinin ve m-hidroksianilin THF içerisinde 0.05 M'lık çözeltileri hazırlanmıştır. Her iki çözeltiden eşit miktarlarda deney tüpüne alınarak karıştırılmıştır. Bu karışım bir şırınga yardımıyla hızlı bir şekilde FT-IR sıvı hücresine aktarılır ve bu karışım IR cihazında bg modunda okutulmuş elde edilen spektrum da bg olarak kaydedilmiştir. Daha sonra her üç dakikada bir FT-IR spektrumu alınarak reaksiyon ortamı izlenir. Elde edilen spektrumlar Şekil 3.15'de verilmiştir.

2.3.5 Ninhidrinin o-hidroksianilin ile Olan Reaksiyonu



Şekil 2.12: Ninhidrin ile o-hidroksianilin reaksiyonu

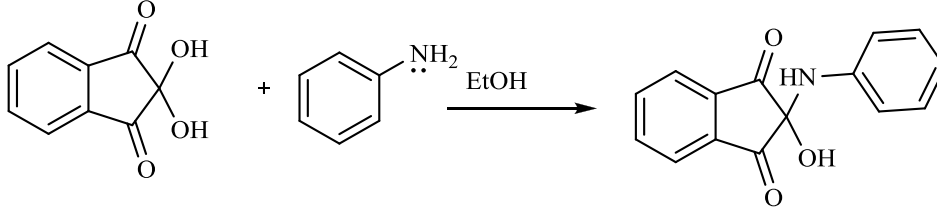
0.002 mol (0.356 g) katı ninhidrin 0.002 mol (0.218g) 50 ml THF’de çözülmüş o-hidroksianilin içerisine ilave edilir. Reaksiyon karışımı balon içerisinde 24 saat boyunca oda sıcaklığında karıştırılır. Bir gün sonra açık kahverengi çökelek elde edilir. Süzülen çökelek etanolden kristallendirilir ve turuncu renkli kristaller elde edilir. Ürünün spektrumu alınarak giriş maddeleri ile karşılaştırılır (Şekil 3.17).

Reaksiyon başlangıcı background tanımlama yöntemi kullanılarak THF içerisinde ninhidrin ve o-hidroksianilin reaksiyonu FT-IR sıvı hücresinde incelenmiştir.

Bu amaçla ninhidrinin ve o-hidroksianilin THF içerisinde 0.1 M’lık çözeltileri hazırlanmıştır. Her iki çözeltiden eşit miktarlarda deney tüpüne alınarak karıştırılmıştır. Bu karışım bir şırınga yardımıyla hızlı bir şekilde FT-IR sıvı hücresine aktararak bu karışım IR cihazında bg modunda okutulur elde edilen spektrum da bg olarak kaydedilir. Daha sonra belirli zaman aralıklarında FT-IR spektrumları alınarak reaksiyon ortamı izlenir. Elde edilen spektrumlar Şekil 3.18’de verilmiştir.

3. BULGULAR.

3.1 Ninhidrin ve Anilinin Etanol İçerisindeki Reaksiyonu

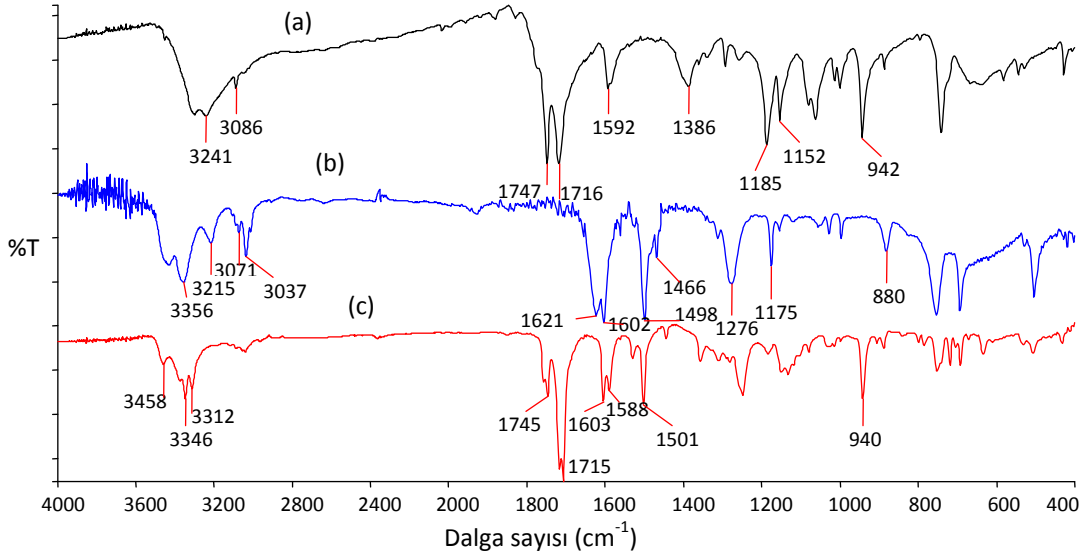


Şekil 3.1: Ninhidrin ile anilinin reaksiyonu

Reaksiyon başlangıcı background tanımlama yöntemi bu reaksiyona uygulanmadan önce zamanla alınan spektrumlar ile karşılaştırmak için ninhidrin ve anilinin etanoldeki reaksiyonu ile oluşan ürün izole edilir, bu ürünün ve reaktiflerin KBr’ de alınmış FT-IR spektrumları Şekil 3.2’de yer almaktadır. Bu spektrumlar incelenecek olunursa Şekil 3.2’deki (a) spektrumu ninhidrinin KBr’de alınmış FT-IR spektrumudur. 3241 cm^{-1} ’de O-H gerilmesi, 3086 cm^{-1} ’de aromatik C-H gerilmesi, 1747 ve 1715 cm^{-1} ’deki karbonillerin simetrik ve asimetrik gerilmesinden kaynaklanan pikler yer almaktadır.

Şekil 3.2’deki (b) spektrumunda ise boş KBr peleti üzerine anilinin damlatılmasıyla alınan FT-IR spektrumudur. Bu spektrum incelendiğinde 3215 cm^{-1} ’de N-H simetrik gerilmesi, 3356 cm^{-1} ’de N-H asimetrik gerilmesi, 1621 cm^{-1} -NH (düzlem içi) eğilmesi, 1498 cm^{-1} ’de aromatik C=C titreşiminden kaynaklanan pikler yer almaktadır. Ayrıca 3071 ve 3037 cm^{-1} ’deki pikler anilinin aromatik hidrojenlerinden kaynaklanır.

Şekil 3.2’deki (c) spektrumu ise ninhidrin ve anilinin etanoldeki reaksiyonu sonucu izole edilen ürünün KBr’de alınmış FT-IR spektrumudur. Bu spektrum incelendiğinde; 3458 cm^{-1} OH gerilmesi, 3346 cm^{-1} ve 3315 cm^{-1} ’de NH gerilmesi 1745 cm^{-1} ve 1720 cm^{-1} ürünün karbonillerinin simetrik ve asimetrik gerilme titreşimlerinden kaynaklanan pikler yer almaktadır. Literatürdeki çalışmalarla uyumlu sonuçlar elde edilmiştir [35, 36].



Şekil 3.2: (a) Ninhidrin, (b) Anilin, (c) Saf ürünün KBr' de alınmış IR spektrumu

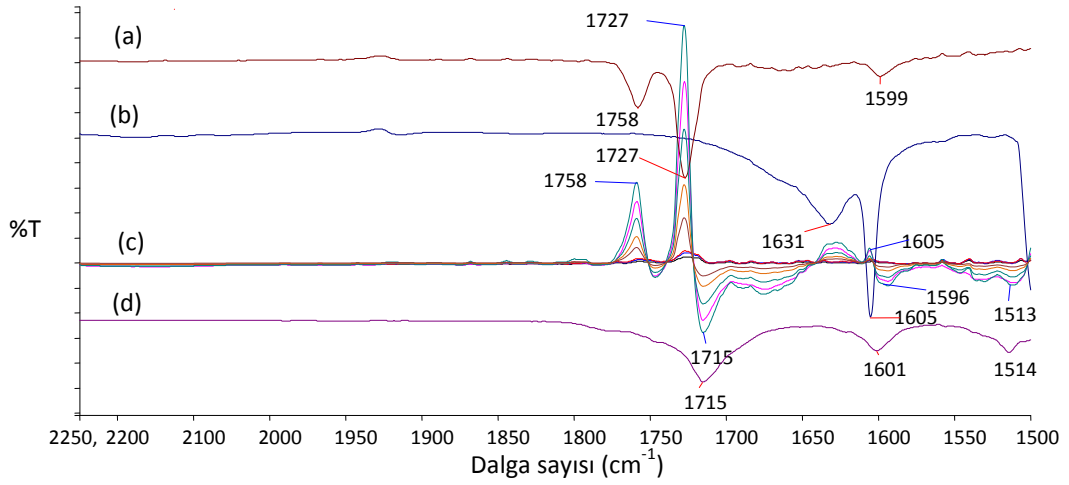
Ninhidrin ve anilinin reaksiyonunu FT-IR ile izleyebilmek için öncelikle giriş maddelerinin IR spektrumları incelenmelidir.

Şekil 3.3 (a)'daki IR spektrumu incelendiğinde 1727 ve 1758 cm^{-1} 'deki karbonillerden kaynaklanan, 1599 cm^{-1} 'de ninhidrinin aromatik halkasından kaynaklanan pikler görülmektedir.

Şekil 3.3 (b)'deki IR spektrumu incelendiğinde 1631 cm^{-1} 'deki pikin anilinin NH_2 grubunun eğilme titreşiminden kaynaklanmaktadır. 1605 cm^{-1} 'deki pik ise anilinin aromatik halkasından kaynaklanan piktir.

Ninhidrin ve anilinin etanoldeki reaksiyonu reaksiyon başlangıcı bg tanımlama yöntemi ile zamanla reaksiyon ortamında meydana gelen değişmeler incelenmiştir ve Şekil 3.3 (c)'deki spektrumlar elde edilmiştir. Spektrumlar incelendiğinde transmitans çizgisinin altında ve üstünde pikler görülmektedir. Bu spektrumlar alışlagelmiş IR spektrumlarından farklıdır. Reaksiyon ortamının zamanla alınan pikleri incelendiğinde transmitans çizgisi üzerinde çıkan piklerin giriş maddelerine ait olduğu görülür. Transmitans çizgisi altındaki pikler de ürüne ait olan piklerdir. Reaksiyonun başlangıç anında reaktantlar sıfır kabul edilse de bu reaktantlarında belli konsantrasyonları vardır. Bu reaktantlar tepkimeye girdikçe konsantrasyonları azalmaktadır ve fark alındığında negatif absorptions olarak gözlenmektedir. Böylece aynı ortamda bulunan farklı maddelerin spektrumlarının farklı eksenlerde ayrı ayrı inceleme olanağına sahip olunmaktadır.

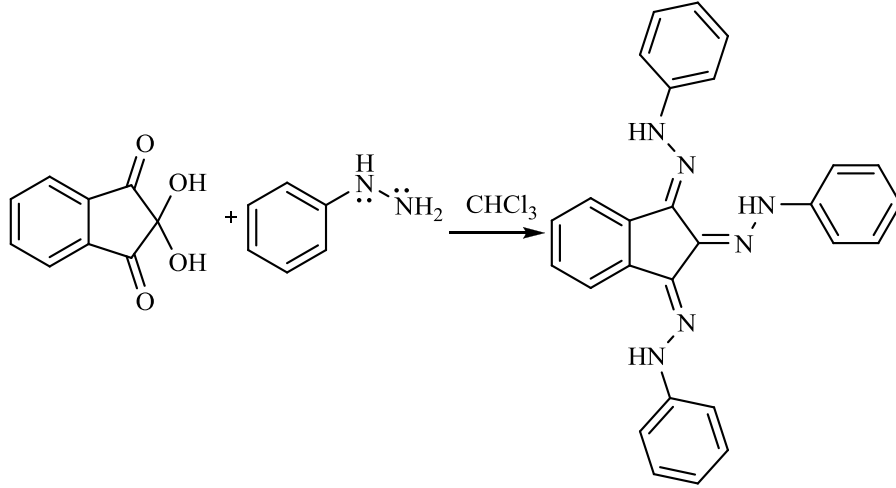
Şekil 3.3'deki (c) spektrum incelendiğinde ninhidrinin 1722 ve 1755 cm^{-1} 'deki karbonil piki ve anilinın 1631 cm^{-1} 'deki NH_2 grubunun eğilmesinden kaynaklanan titreşimler zamanla transmittans çizgisi üzerinde artmaktadır. Ürünün karboniline ait olan 1715 cm^{-1} 'deki pik zamanla transmittans çizgisi altında artmaktadır. Şekil 3.3 (d)'de yer alan ürünün etanolde alınmış IR spektrumu ile reaksiyon başlangıcı background tanımlanmış reaksiyon karışımının belirli aralıklarla alınmış IR spektrumlarının transmittans çizgisi altında artan piklerinin aynı olduğu gözlenmektedir.



Şekil 3.3: (a) Ninhidrin, (b) Anilin, (c) Reaksiyon başlangıcı background tanımlanmış reaksiyon karışımının IR spektrumu, (d) Saf ürünün IR (a, b, d spektrumları karşılaştırma işlemi için daha görsel hale getirmek için transmittans ekseninde aşağı yada yukarı hareket ettirilmiştir.)

3.2 Ninhidrin ve Fenilhidrazinin Kloroform İçerisindeki Reaksiyonu

3.2.1 Ninhidrin (1 mol) ve Fenilhidrazinin (1 mol) Kloroform İçerisindeki Reaksiyonu



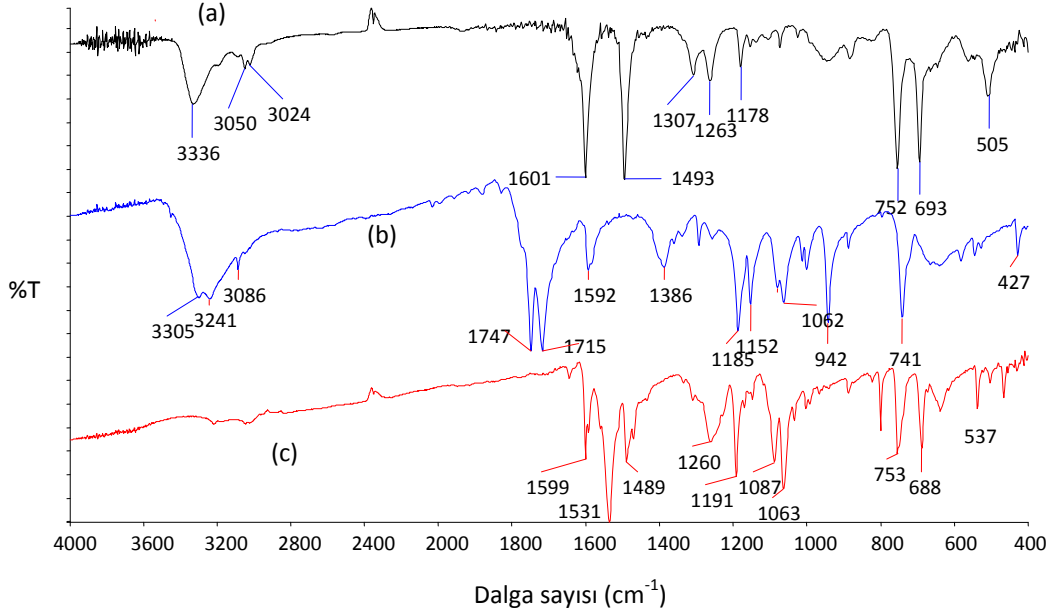
Şekil 3.4: Ninhidrin ile fenilhidrazinin reaksiyonu

Reaksiyon başlangıcı background tanımlama yöntemi bu reaksiyona uygulanmadan önce belirli zaman aralıklarıyla alınan spektrumlar ile karşılaştırmak için ninhidrin ile fenilhidrazinin kloroformdaki reaksiyonuyla oluşan ürün izole edilir, bu ürünün ve reaktiflerin KBr’de alınmış FT-IR spektrumları Şekil 3.5’de yer almaktadır. Şekil 3.5’deki (a) spektrumu fenilhidrazinin KBr üzerine damlatılarak alınan FT-IR spektrumudur. Bu spektrum incelendiğinde 1493 cm^{-1} ’de -NH eğilme titreşimi, 1601 cm^{-1} ’de aromatik C-C gerilme titreşimi, 1276 cm^{-1} ’de C-NH₂ gerilmesinden (C-N) kaynaklanan pikler görülmektedir.

Şekil 3.5’deki (b) spektrumu ise ninhidrinin KBr’de alınmış FT-IR spektrumudur. 3241 cm^{-1} ’de O-H gerilmesi, 3086 cm^{-1} ’de aromatik C-H gerilmesi, 1747 ve 1715 cm^{-1} ’deki karbonillerin simetrik ve asimetrik gerilmesinden kaynaklanan pikler yer almaktadır.

Şekil 3.5’deki (c) spektrumunda ninhidrin ve fenilhidrazinin kloroformdaki reaksiyonu sonucu izole edilen ürünün FT-IR spektrumu incelendiğinde; 1599 cm^{-1} ’de C=N gerilme titreşimi, 1498 cm^{-1} ’de NH eğilme titreşimlerinden kaynaklanan pikler görülmektedir. Bu spektrum dikkatli incelendiğinde karbonil bölgesinde

karbonile ait hiçbir pik görülmektedir. Bu yüzden ninhidrinde bulunan üç karbonile fenilhidrazinin reaksiyona girerek hidrazon oluşumunun gerçekleştiği söylenebilir.



Şekil 3.5: (a) Ninhidrin, (b) Fenilhidrazin, (c) Saf ürünün KBr’de alınmış IR spektrumu

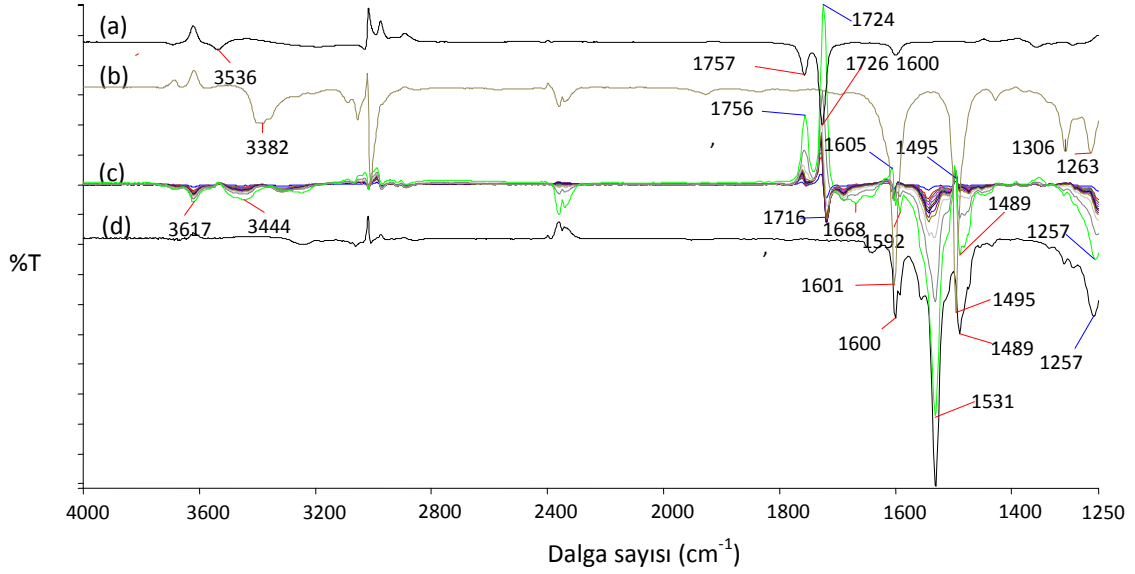
Ninhidrin ve fenilhidrazinin reaksiyonunu FT-IR ile izleyebilmek için öncelikle giriş maddelerinin IR spektrumları incelenmelidir.

Şekil 3.6’daki (a) spektrumu ninhidrinin kloroform içerisinde hazırlanan çözeltisinin IR spektrumudur. Bu spektrum incelendiğinde 1722 ve 1755 cm^{-1} ’deki karbonillerden kaynaklanan, 1598 cm^{-1} ’de ninhidrinin aromatik halkasından kaynaklanan pikler görülmektedir.

Şekil 3.6’daki (b) spektrumu fenilhidrazinin kloroform içerisinde hazırlanan çözeltisinin IR spektrumudur. Bu spektrum incelendiğinde 1600 cm^{-1} ’deki pik aromatik C-C gerilmesi 1495 cm^{-1} ’deki pik ise NH eğilme titreşiminden kaynaklanmaktadır.

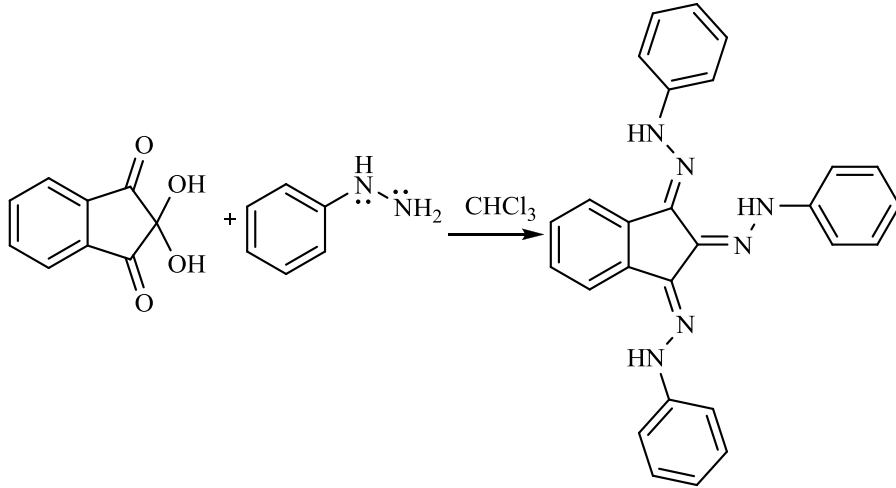
Ninhidrin ve fenilhidrazinin kloroformdaki reaksiyonunda meydana gelen değişimler reaksiyon başlangıcı bg tanımlama yöntemi ile incelenmiştir ve şekil 3.5’teki (c) spektrum grubu elde edilmiştir. Ninhidrinin 1724 ve 1757 cm^{-1} ’deki karbonil piki ve fenilhidrazininde 1605 ve 1495 cm^{-1} ’deki pikleri zamanla transmittans çizgisi üzerinde artmaktadır. Zamanla transmittans çizgisi altında artan

piklerden 1600, 1530 ve 1495 cm^{-1} 'deki piklerin şekil 3.5 (d)'de yer alan ürünün kloroformda alınan IR spektrumunda olan pikler olduğu gözlenmektedir.



Şekil 3.6: (a) Ninhidrin, (b) Fenilhidrazin, (c) Reaksiyon başlangıcı bg tanımlanmış reaksiyon karışımı, (d) Saf ürünün IR spektrumu (a, b, d spektrumları karşılaştırma işlemi daha görsel hale getirmek için transmittans ekseninde aşağı yada yukarı hareket ettirilmiştir.)

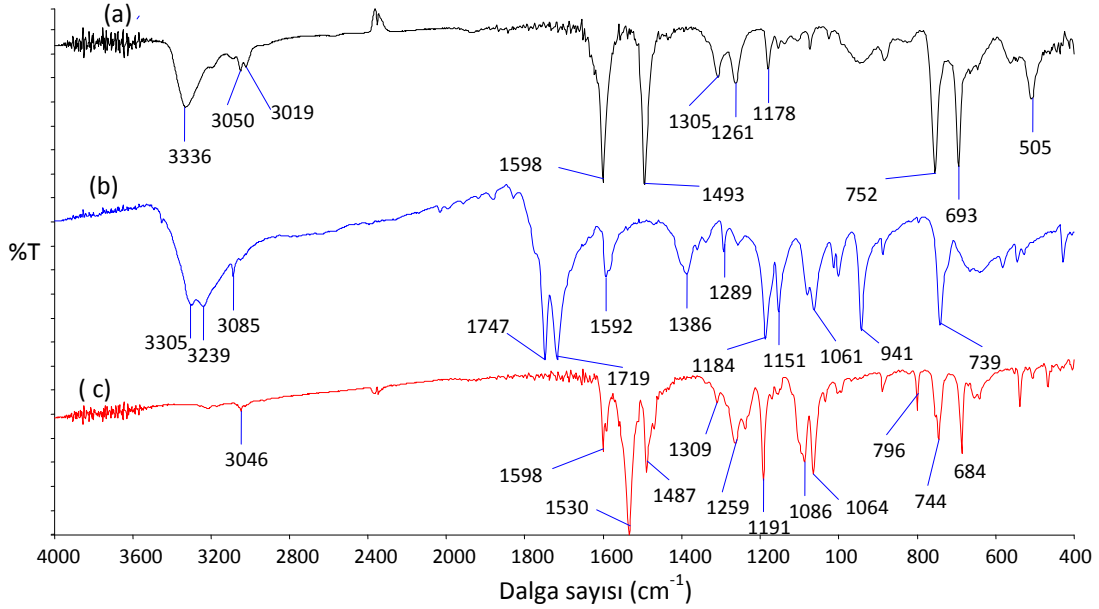
3.2.2 Ninhidrin (1 mol) ve Fenilhidrazinin (3 mol) Kloroform İçerisindeki Reaksiyonu



Şekil 3.7: Ninhidrin ile fenilhidrazinin reaksiyonu

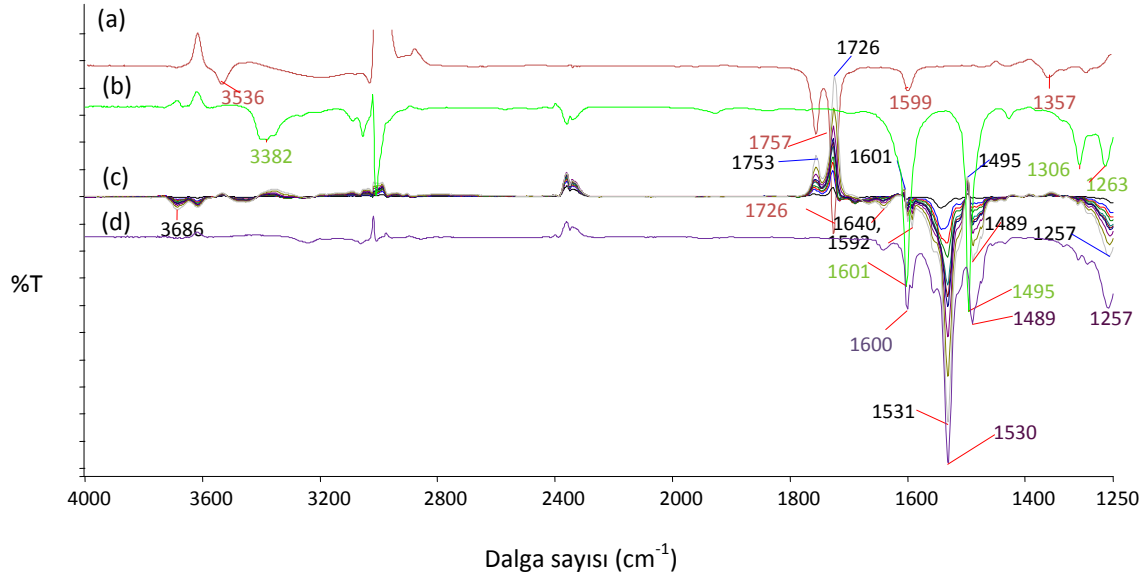
Ninhidrin ve fenilhidrazinin reaksiyonu 1 mol ninhidrin ve 3 mol fenilhidrazin kullanılarak reaksiyon başlangıcı background tanımlama yöntemi uygulanmıştır. Bu yöntem uygulanmadan önce ninhidrin (1 mol) ve fenilhidrazinin

(3 mol) reaksiyonu sonucu izole edilen ürünün KBr’de alınan spektrumları Şekil 3.8’de yer almaktadır. Şekil 3.8’deki (c) spektrumunda ninhidrin ve fenilhidrazinin kloroformdaki reaksiyonu sonucu izole edilen ürünün FT-IR spektrumu yer almaktadır; 1598 cm^{-1} ’de aromatik C-C gerilmesi, 1487 cm^{-1} ’de NH eğilme titreşimi, 1530 cm^{-1} ’de C=N gerilme titreşimlerinden kaynaklanan pikler görülmektedir. Bu spektrum dikkatli incelendiğinde karbonil bölgesinde karbonile ait hiçbir pik görülmemektedir. Bu yüzden ninhidrinde bulunan üç karbonille fenilhidrazinin reaksiyona girerek imin oluşumunun gerçekleştiği söylenebilir. Ninhidrin (1 mol) ve fenilhidrazinin (1 mol) reaksiyonu sonucu elde edilen ürünle aynı olduğu görülmektedir.



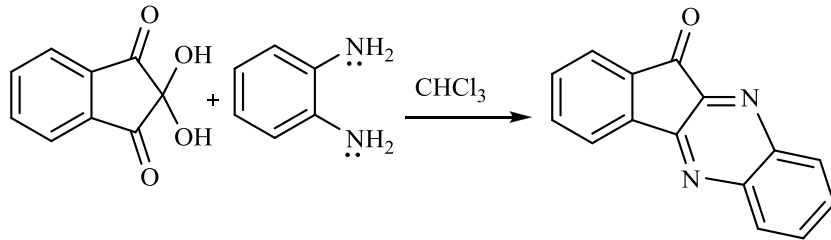
Şekil 3.8: (a) Ninhidrin, (b) Fenilhidrazin, (c) Saf ürünün KBr’ de alınmış IR spektrumu

Ninhidrin ve fenilhidrazinin kloroformdaki reaksiyonunda meydana gelen değişimler reaksiyon başlangıcı bg tanımlama yöntemi ile incelenmiştir ve Şekil 3.8’teki (c) spektrum grubu elde edilmiştir. Ninhidrinin 1726 ve 1757 cm^{-1} ’deki karbonil piki ve fenilhidrazininde 1601 ve 1495 cm^{-1} ’deki pikleri zamanla transmittans çizgisi üzerinde artmaktadır. Zamanla transmittans çizgisi altında artan piklerden 1600 , 1530 ve 1495 cm^{-1} ’deki piklerin Şekil 3.8 (d)’de yer alan ürünün kloroformda alınan IR spektrumunda olan pikler olduğu gözlenmektedir.



Şekil 3.9: (a) Ninhidrin, (b) Fenilhidrazin, (c) Reaksiyon başlangıcı bg tanımlanmış reaksiyon karışımı, (d) Saf ürünün IR spektrumu (a, b, d spektrumları karşılaştırma işlemi daha görsel hale getirmek için transmittans ekseninde aşağı yada yukarı hareket ettirilmiştir.)

3.3 Ninhidrin ve o-Fenilendiaminin Kloroform İçerisindeki İminleşme Reaksiyonu

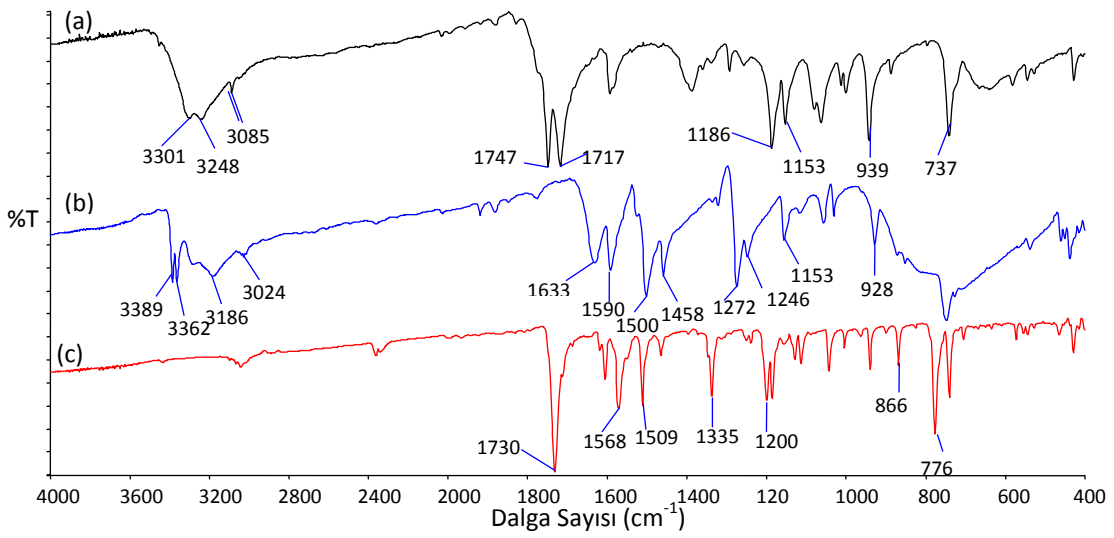


Şekil 3.10: Ninhidrin ile o-fenilendiaminin reaksiyonu

Reaksiyon başlangıcı background tanımlama yöntemi bu reaksiyona uygulanmadan önce zamanla alınan spektrumlar ile karşılaştırmak için ninhidrin ve fenilendiaminin kloroformdaki reaksiyonuyla oluşan ürün izole edilir, bu ürünün ve reaktiflerin KBr’de alınmış FT-IR spektrumları Şekil 3.11’de yer almaktadır. Bu spektrumlar incelenecek olunursa Şekil 3.11’deki (a) spektrumu ninhidrinin KBr’de alınmış FT-IR spektrumudur. 3248 cm^{-1} ’de O-H gerilmesi, 3086 cm^{-1} ’de aromatik C-H gerilmesi, 1747 ve 1717 cm^{-1} ’deki karbonillerin simetrik ve asimetric gerilmesinden kaynaklanan pikler yer almaktadır.

Şekil 3.11'deki (b) spektrumunda ise o-fenilendiaminin KBr' de alınan FT-IR spektrumudur. Bu spektrum incelendiğinde 3362 cm^{-1} 'de N-H simetrik gerilmesi, 3389 cm^{-1} 'de N-H asimetrik gerilmesi, 1633 cm^{-1} -NH (düzlem içi) eğilmesi, 1500 cm^{-1} 'de aromatik C=C titreşiminden kaynaklanan pikler yer almaktadır.

Şekil 3.11'deki (c) spektrumunda ninhidrin ve fenilendiaminin kloroformdaki reaksiyonu sonucu izole edilen maddenin FT-IR spektrumu incelendiğinde; 1730 cm^{-1} 'de tek karbonilinden kaynaklanan pik yer almaktadır. Literatürle uyumlu sonuçlar elde edilmiştir [37].



Şekil 3.11: (a) Ninhidrin, (b) o-Fenilendiamin, (c) Saflaştırılmış ürünün KBr' de alınmış IR spektrumu

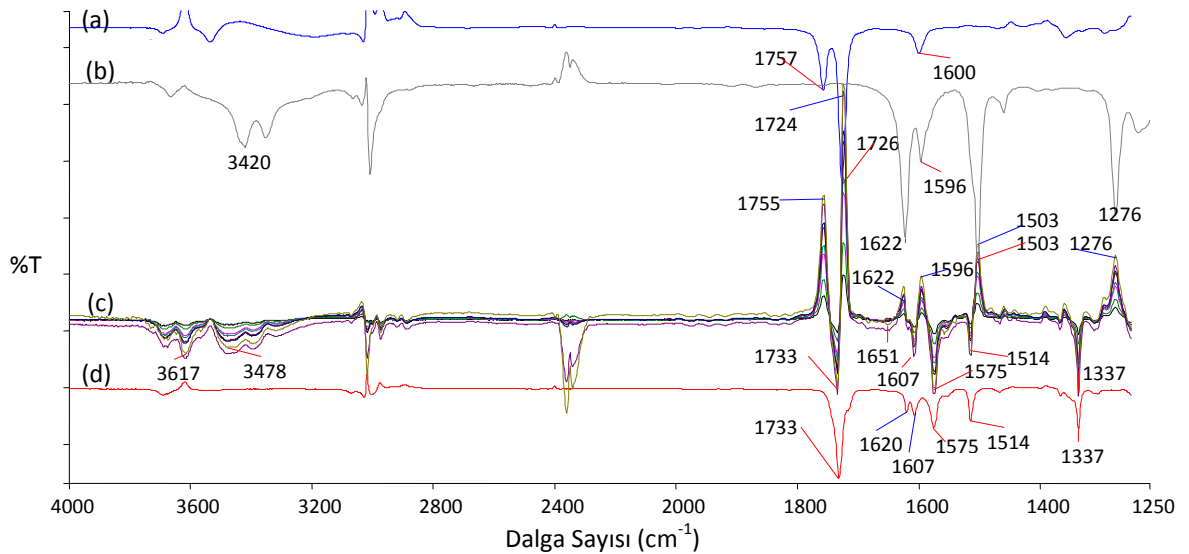
Ninhidrin ve fenilendiaminin iminleşme reaksiyonunu FT-IR ile izleyebilmek için öncelikle giriş maddelerinin IR spektrumları incelenmelidir.

Şekil 3.12' deki (a) spektrumu ninhidrinin kloroformda çözeltisi hazırlanarak alınmış IR spektrumudur. Bu spektrum incelendiğinde 1722 ve 1755 cm^{-1} 'deki karbonillerden kaynaklanan, 1598 cm^{-1} 'de ninhidrinin aromatik halkasından kaynaklanan pikler görülmektedir.

Şekil 3.12' deki (b) spektrumu o-fenilendiaminin kloroformda çözeltisi hazırlanarak alınmış IR spektrumudur. Bu spektrum incelendiğinde 1622 cm^{-1} 'deki pikin fenilendiaminin -NH₂ grubunun eğilme titreşiminden kaynaklanmaktadır. 1595 cm^{-1} 'deki pik ise o-fenilendiaminin aromatik halkasından kaynaklanan piktir.

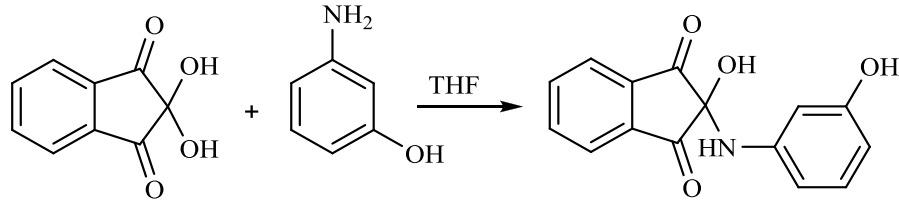
Şekil 3.12'deki (d) spektrumu ise bu reaksiyon sonucu saflaştırılmış ürünün spektrumudur. Bu reaksiyon sonucu IR spektrumlarında beklenen değişimler bu reaksiyonun iminleşme reaksiyonu olmasından dolayı karbonil ve amin gruplarının titreşimlerinde meydana gelecektir. Bu reaksiyonu sonucunda ninhidrinin karbonil ve o-fenilendiaminin $-NH_2$ titreşiminin azalması ürünün $C=N$ titreşiminin artması beklenmektedir.

Ninhidrin ve o-fenilendiaminin kloroformdaki reaksiyonu reaksiyon başlangıcı bg tanımlama yöntemi ile zamanla reaksiyon ortamında meydana gelen değişimler incelenmiştir ve Şekil 3.12'deki (c) spektrumları elde edilmiştir. Bu spektrumlar incelendiğinde ninhidrinin 1724 ve 1757 cm^{-1} 'deki karbonil piki ve fenilendiaminin 1622 cm^{-1} 'deki $-NH_2$ grubunun eğilmesinden kaynaklanan titreşimler zamanla transmittans çizgisi üzerinde artmaktadır. Ürünün spektrumuna bakıldığında ise ürünün $C=N$ bağından kaynaklanan 1619 cm^{-1} 'deki ve üründe bulunan tek karbonilden kaynaklanan 1733 cm^{-1} 'deki pik reaksiyon ortamının incelendiği spektrumlarda zamanla transmittans çizgisinin altında artmaktadır.



Şekil 3.12: (a) Ninhidrin, (b) o-Fenilendiamin, (c) Reaksiyon başlangıcı bg tanımlanmış reaksiyon karışımı, (d) Saf ürünün IR spektrumu (a, b, d spektrumları karşılaştırma işlemi daha görsel hale getirmek için transmittans ekseninde aşağıya yada yukarı hareket ettirilmiştir.)

3.4 Ninhidrin ve m-Hidroksianilin THF İçerisindeki Reaksiyonu

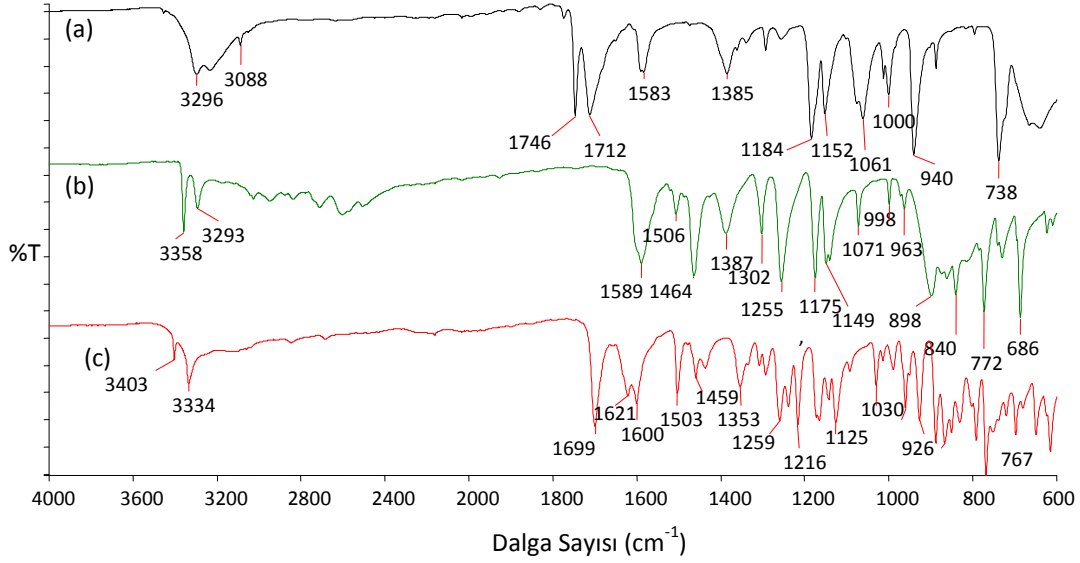


Şekil 3.13: Ninhidrin ile m-hidroksianilin THF içerisindeki reaksiyonu

Ninhidrin ve m-hidroksianilin reaksiyonu reaksiyon başlangıcı background tanımlama yöntemiyle izlenmeden önce karşılaştırmayapabilmek için ninhidrin ve m-hidroksianilin THF’deki reaksiyonu sonucu oluşan ürün izole edilir, bu ürünün ve reaktiflerin ATR’de alınmış FT-IR spektrumları Şekil 3.14’de yer almaktadır. Bu spektrumlar incelenecek olunursa Şekil 3.14’deki (a) spektrumu ninhidrinin ATR’de alınmış FT-IR spektrumudur. 3296 cm^{-1} ’de O-H gerilmesi, 3088 cm^{-1} ’de aromatik C-H gerilmesi, 1746 ve 1712 cm^{-1} ’deki karbonillerin simetrik ve asimetrik gerilmesinden kaynaklanan pikler yer almaktadır.

Şekil 3.14’deki (b) spektrumunda ise m-hidroksianilin ATR’de alınmış FT-IR spektrumudur. Bu spektrum incelendiğinde 3358 cm^{-1} ’de N-H simetrik gerilmesi, 3400 cm^{-1} ’de N-H asimetrik gerilmesi, 1506 cm^{-1} ’de aromatik C=C titreşiminden kaynaklanan pikler yer almaktadır.

Şekil 3.14’deki (c) spektrumunda ninhidrin ve m-hidroksianilin THF’deki reaksiyonu sonucu izole edilen maddenin FT-IR spektrumu incelendiğinde; 3403 cm^{-1} ’de -OH, 3334 cm^{-1} ’de -NH, 1700 cm^{-1} ’de C=O gerilmesinden kaynaklanan pikler yer almaktadır. Literatürde yer alan sonuçlarla uyumluluk göstermektedir [37].



Şekil 3.14: (a) Ninhidrin, (b) m-hidroksianilin, (c) Saflaştırılmış ürünün ATR' de alınmış IR spektrumu

Ninhidrin ve m-hidroksianilinin THF'deki reaksiyonunu FT-IR ile izleyebilmek için öncelikle giriş maddelerinin IR spektrumları incelenmelidir.

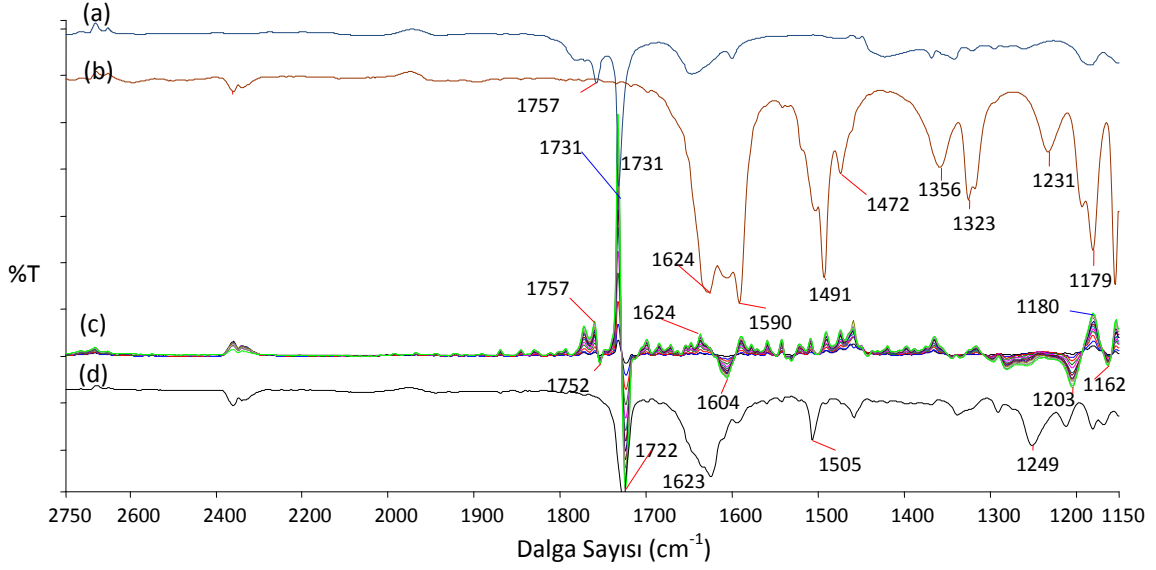
Şekil 3.15'deki (a) spektrumu ninhidrinin THF'de çözeltisi hazırlanarak alınmış IR spektrumudur. Bu spektrum incelendiğinde 1729 ve 1757 cm^{-1} 'deki karbonillerinden kaynaklanan pikler görülmektedir.

Şekil 3.15'deki (b) spektrumu m-hidroksianilinin THF'de çözeltisi hazırlanarak alınmış IR spektrumudur. Bu spektrum incelendiğinde 1624 cm^{-1} 'deki pikin m-hidroksianilinin $-\text{NH}_2$ grubunun eğilme titreşiminden kaynaklanmaktadır. 1590 cm^{-1} 'deki pik ise m-hidroksianilinin aromatik halkasından kaynaklanan piktir.

Şekil 3.15'deki (d) spektrumu ise bu reaksiyon sonucu saflaştırılmış ürünün THF'de hazırlanan çözeltisinin FT-IR spektrumudur. 1722 cm^{-1} 'de C=O titreşimi gözlenmektedir.

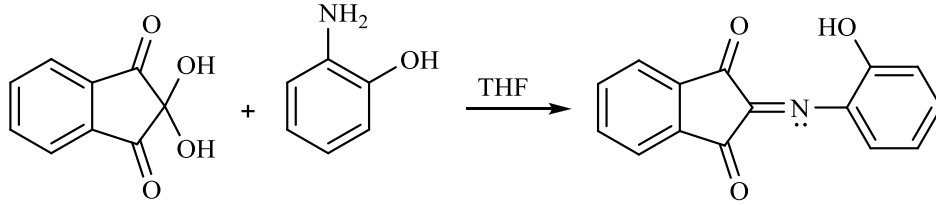
Ninhidrin ve m-hidroksianilinin THF'deki reaksiyonu reaksiyon başlangıcı bg tanımlama yöntemi ile zamanla reaksiyon ortamında meydana gelen değişimler incelenmiştir ve Şekil 3.15'deki (c) spektrumları elde edilmiştir. Bu spektrumlar incelendiğinde ninhidrinin 1731 ve 1757 cm^{-1} 'deki karbonil piki ve m-hidroksianilinin 1624 cm^{-1} 'deki NH_2 grubunun eğilmesinden kaynaklanan titreşimler zamanla transmittans çizgisi üzerinde artmaktadır. Ürünün spektrumuna bakıldığında

ise ürünün C=O bağından kaynaklanan 1722 cm^{-1} 'deki pik reaksiyon ortamının incelendiği spektrumlarda zamanla transmittans çizgisinin altında artmaktadır.



Şekil 3.15: (a) Ninhidrin, (b) m-hidroksianilin, (c) Reaksiyon başlangıcı bg tanımlanmış reaksiyon karışımı, (d) Saf ürünün IR spektrumu (a, b, d spektrumları karşılaştırma işlemi daha görsel hale getirmek için transmittans ekseninde aşağı yada yukarı hareket ettirilmiştir.)

3.5 Ninhidrin ve o-Hidroksianilinin THF İçerisindeki İminleşme Reaksiyonu

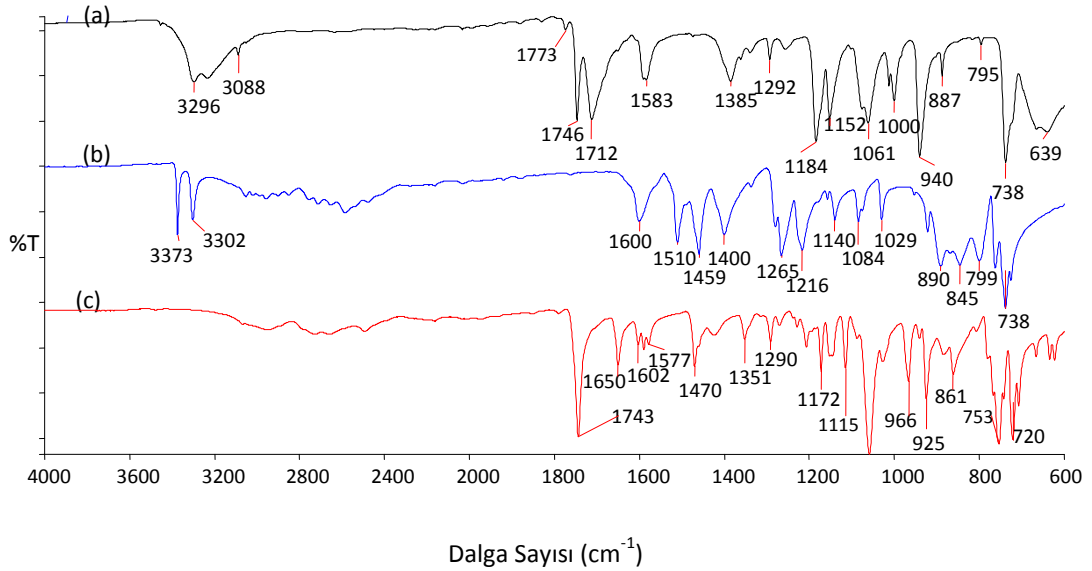


Şekil 3.16: Ninhidrin ile o-hidroksianilinin reaksiyonu

Ninhidrin ve o-hidroksianilinin reaksiyonu reaksiyon başlangıcı background tanımlama yöntemiyle izlenmeden önce karşılaştırma yapabilmek için ninhidrin ve o-hidroksianilinin THF'deki reaksiyonu sonucu oluşan ürün izole edilir, bu ürünün ve reaktiflerin ATR'de alınmış FT-IR spektrumları Şekil 3.17'de yer almaktadır. Bu spektrumlar incelenecek olunursa Şekil 3.14'deki (a) spektrumu ninhidrinin ATR'de alınmış FT-IR spektrumudur. 3296 cm^{-1} 'de O-H gerilmesi, 3088 cm^{-1} 'de aromatik C-H gerilmesi, 1746 ve 1712 cm^{-1} 'deki karbonillerin simetrik ve asimetrik gerilmesinden kaynaklanan pikler yer almaktadır.

Şekil 3.17'deki (b) spektrumu ise o-hidroksianilin'in ATR'de alınmış FT-IR spektrumudur. Bu spektrum incelendiğinde 3302 cm^{-1} 'de N-H simetrik gerilmesi, 3373 cm^{-1} 'de N-H asimetrik gerilmesi, 1510 cm^{-1} 'de aromatik C=C titreşiminden kaynaklanan pikler yer almaktadır.

Şekil 3.17'deki (c) spektrumunda ninhidrin ve o-hidroksianilin'in THF'deki reaksiyonu sonucu izole edilen maddenin FT-IR spektrumu incelendiğinde; 1743 cm^{-1} 'de C=O gerilmesi, 1650 cm^{-1} 'de C=N gerilmesinden kaynaklanan pikler yer almaktadır. Daha önceki çalışmalar incelendiğinde sonuçların uyumlu olduğu görülmektedir [37].



Şekil 3.17: (a) Ninhidrin, (b) o-hidroksianilin, (c) Safılaştırılmış ürünün ATR' de alınmış IR spektrumu

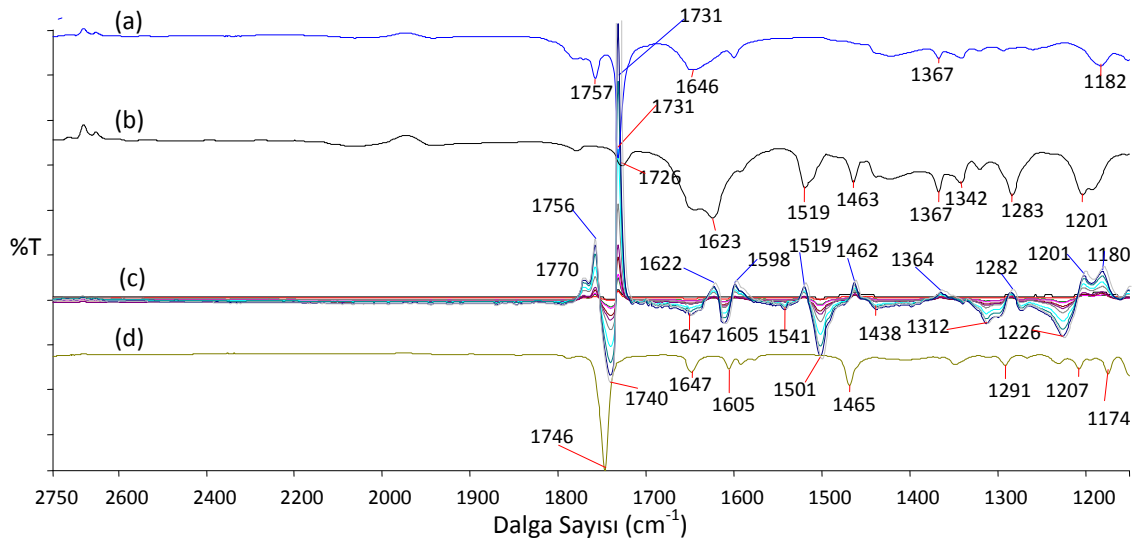
Ninhidrin ve o-hidroksianilin'in THF'deki reaksiyonunu FT-IR ile izleyebilmek için öncelikle giriş maddelerinin IR spektrumları incelenmelidir.

Şekil 3.18'deki (a) spektrumu ninhidrin'in THF'de çözeltisi hazırlanarak alınmış IR spektrumudur. Bu spektrum incelendiğinde 1731 ve 1757 cm^{-1} 'deki karbonillerinden kaynaklanan pikler görülmektedir.

Şekil 3.18'deki (b) spektrumu o-hidroksianilin'in THF'de çözeltisi hazırlanarak alınmış IR spektrumudur. Bu spektrum incelendiğinde 1623 cm^{-1} 'deki pik o-hidroksianilin'in -NH₂ grubunun eğilme titreşiminden kaynaklanmaktadır. 1519 cm^{-1} 'deki pik ise o-hidroksianilin'in aromatik halkasından kaynaklanan piktir.

Şekil 3.18' deki (d) spektrumu ise bu reaksiyon sonucu saflaştırılmış ürünün THF'de hazırlanan çözeltisinin FT-IR spektrumudur. 1746 cm^{-1} 'de C=O titreşimi, 1647 cm^{-1} 'de C=N titreşimi gözlenmektedir.

Ninhidrin ve o-hidroksianilin THF'deki reaksiyonu reaksiyon başlangıcı bg tanımlama yöntemi ile zamanla reaksiyon ortamında meydana gelen değişmeler incelenmiştir ve Şekil 3.18'deki (c) spektrumları elde edilmiştir. Bu spektrumlar incelendiğinde ninhidrinin 1731 ve 1756 cm^{-1} 'deki karbonil piki ve o-hidroksianilin 1623 cm^{-1} 'deki $-\text{NH}_2$ grubunun eğilmesinden kaynaklanan titreşimlerin piki zamanla transmittans çizgisi üzerinde artmaktadır. Ürünün spektrumuna bakıldığında ise ürünün C=O bağından kaynaklanan 1746 cm^{-1} 'deki pik ve 1647 cm^{-1} 'deki C=N bağından kaynaklanan pik reaksiyon ortamının incelendiği spektrumlarda zamanla transmittans çizgisinin altında artmaktadır.



Şekil 3.18: (a) Ninhidrin, (b) o-hidroksianilin, (c) Reaksiyon başlangıcı bg tanımlanmış reaksiyon karışımı, (d) Saf ürünün IR spektrumu (a, b, d spektrumları karşılaştırma işlemi daha görsel hale getirmek için transmittans ekseninde aşağı yada yukarı hareket ettirilmiştir.)

4. SONUÇ VE ÖNERİLER

Yapı analizi amacıyla kullanılan IR spektroskopisinde reaksiyon ortamının sürekli ve eş zamanlı incelenebilmesi için daha önce geliştirilen yöntem kullanılarak ninhidrin ile bazı aromatik aminlerin reaksiyonları sıvı hücrelerinde çözelti ortamında FT-IR cihazı yardımıyla eşzamanlı incelenmiştir.

Bu yöntemin temelini background tanımlama prensibi oluşturmaktadır. Background tanımlama ile ölçümü yapılmak istenen madde dışındaki tüm bileşenlerden kaynaklanan pikler cihaz tarafından yok sayılarak işlemler yapılmıştır. Kullanılan yöntemde reaksiyona giren maddeler background olarak tanımlanarak reaksiyon ortamında meydana gelen değişimler incelenmiştir. Reaksiyon başlangıcı background tanımlanarak reaksiyon başlangıcında reaksiyon ortamında bulunan tüm bileşenlerden kaynaklanan pikler sıfır kabul edilmiştir. Ayrıca elde edilen spektrumlardaki her bir pikin pik yükseklikleri ortamdaki madde miktarı ile orantılı olduğu için, bu yöntemle reaksiyon kinetiği hakkında da bilgi edinmek mümkündür [45].

4.1 Reaksiyon Başlangıcı Background Tanımlanarak İncelenen Reaksiyonlar

Reaksiyon başlangıcı background tanımlama yöntemiyle ninhidrinin aminlerle olan reaksiyonları oda sıcaklığında incelenmiştir. Çeşitli çözücüler kullanılarak bu yöntem uygulanmıştır.

Reaksiyon ortamının zamanla alınan IR spektrumları incelendiğinde klasik IR spektrumundan farklı spektrumlar olduğu gözlenmiştir. Spektrumlar incelendiğinde giriş maddelerinin pikleri transmittans çizgisinin üzerinde ürünlerin pikleri ise transmittans çizgisinin altında zamanla artmaktadır.

Ninhidrinin ile anilinin etanol içerisindeki iminleşme reaksiyonu reaksiyon başlangıcı background tanımlama yöntemi ile incelenmiştir. Reaksiyon ortamının belirli zaman aralıklarında alınan IR spektrumları (Şekil 3.3) incelendiğinde ninhidrinin karbonillerinden kaynaklanan 1727 cm^{-1} ve 1758 cm^{-1} 'deki piklerin zamanla transmittans çizgisi üzerinde artmaktadır. Anilinin NH_2 grubunun eğilme titreşiminden kaynaklanan 1631 cm^{-1} 'deki pik zamanla transmittans çizgisi üzerinde

artmaktadır. Giriş maddelerinin zamanla transmittans çizgisi üzerinde artan pikler vermesi bu maddelerin miktarlarındaki azalmadan kaynaklanmaktadır. Transmittans çizgisi altındaki 1715 cm^{-1} 'deki pik de ürünün ortamda zamanla arttığını göstermektedir. Giriş maddelerinin zamanla reaksiyona girerek yeni ürün oluşturduğu açıkça anlaşılmaktadır.

Ninhidrin ile fenilhidrazin ile kloroform içerisindeki hidrazon oluşturma reaksiyonuna reaksiyon başlangıcı background tanımlama yöntemi uygulanmıştır. Farklı konsantrasyonda hazırlanan çözeltiler ile yöntem bu reaksiyona iki kez uygulanmıştır. İlk olarak giriş maddelerinin 0,05 M'lık çözeltileri hazırlanarak uygulanmıştır. İkinci olarak 0,05 M'lık ninhidrin ve 0,15 M'lık fenilhidrazin çözeltileri ile reaksiyon başlangıcı background tanımlama yöntemiyle bu reaksiyon incelenmiştir. İki uygulamada da 1722 ve 1755 cm^{-1} 'de ninhidrinin karbonillerinden kaynaklanan pikler ve fenilhidrazinin 1600 ve 1495 cm^{-1} 'deki pikleri transmittans çizgisi üzerinde zamanla artmaktadır (Şekil 3.6 ve 3.9). Transmittans çizgisi altında yer alan piklerin iki uygulamada da izole edilen ürünle aynı olduğu gözlenmiştir. Fakat 1-1 oranındaki reaksiyon ortamı izlenmesinde zamanla alınan IR spektrumlarında 1-3 oranındaki reaksiyon ortamı izlenmesinde zamanla alınan IR spektrumlarından farklı olarak ekstra pikler görülmektedir. 1-1 oranındaki reaksiyonda ekstradan 1716 cm^{-1} 'de bir pik görülmektedir. İzole edilen üründe karbonil olmadığı için bu pikin çıkması beklenemez. Bu farklı pik 1-1 reaksiyon ortamında, 1-3 reaksiyondan farklı olarak bazı mono ve di hidrazon ürünleri oluşmasından kaynaklanıyor olabilir.

Ninhidrin ile o-fenilendiaminin kloroform içerisindeki iminleşme reaksiyonu oda sıcaklığında reaksiyon başlangıcı background tanımlama yöntemi uygulanarak incelenmiştir. Reaksiyon ortamının belirli zaman aralıklarıyla alınan spektrum grubu incelendiğinde ninhidrinin karbonillerinden kaynaklanan 1722 ve 1755 cm^{-1} 'deki piklerin ve o-fenilendiaminin $-\text{NH}_2$ grubunun 1623 cm^{-1} 'deki pikin zamanla transmittans çizgisi üzerinde arttığı gözlenmiştir (Şekil. 3.12). Giriş maddelerin ortamda zamanla azaldığı görülmektedir. Reaksiyon ortamının zamanla alınan spektrumlarının transmittans çizgisinin altında kalan kısmı incelendiğinde 1620 cm^{-1} 'deki pikin ürünün $\text{C}=\text{N}$ bağından ve 1733 cm^{-1} 'deki ikinci pikin üründe bulunan tek karbonilden kaynaklandığı anlaşılmaktadır. Sonuç olarak ürün miktarı ortamda zamanla artarken giriş maddeleri zamanla azalmaktadır.

Ninhidrin ve m-hidroksianilinin THF'deki reaksiyonu reaksiyon başlangıcı bg tanımlama yöntemi ile belirli zaman aralıklarında reaksiyon ortamında meydana gelen değişimler incelenmiştir. Şekil 3.15'deki spektrumlar incelendiğinde ninhidrinin 1729 ve 1757 cm^{-1} 'deki karbonil piki ve m-hidroksianilinin 1624 cm^{-1} 'deki $-\text{NH}_2$ grubunun eğilmesinden kaynaklanan titreşimler zamanla transmittans çizgisi üzerinde artmaktadır. Ürünün spektrumuna bakıldığında ise ürünün C=O bağından kaynaklanan 1722 cm^{-1} 'deki pik reaksiyon ortamının incelendiği spektrumlarda zamanla transmittans çizgisinin altında artmaktadır. Reaksiyon ortamında zamanla giriş maddelerinin azaldığı ve ürünün de arttığı anlaşılmaktadır.

Ninhidrin ve o-hidroksianilinin THF'deki reaksiyonu reaksiyon başlangıcı bg tanımlama yöntemi ile zamanla reaksiyon ortamında meydana gelen değişimler incelenmiştir. Belirli zaman aralıklarıyla reaksiyon ortamının alınan spektrumları incelendiğinde ninhidrinin 1731 ve 1756 cm^{-1} 'deki karbonil piki ve o-hidroksianilinin 1623 cm^{-1} 'deki $-\text{NH}_2$ grubunun eğilmesinden kaynaklanan titreşimler zamanla transmittans çizgisi üzerinde artmaktadır (Şekil 3.18) (Reaksiyon ortamında reaktif miktarı azalmaktadır). Ürünün spektrumuna bakıldığında ise ürünün C=O bağından kaynaklanan 1746 cm^{-1} 'deki pik ve 1647 cm^{-1} 'deki C=N bağından kaynaklanan pik reaksiyon ortamının incelendiği spektrumlarda zamanla transmittans çizgisinin altında artmaktadır.

Reaksiyon başlangıcı background tanımlama yöntemi ile incelenen reaksiyon basit ve oda sıcaklığında gerçekleşen reaksiyonlardır. Burada önemli olan nokta kullanılan yöntemdir. Bu yöntemde reaksiyonların başlangıcı background tanımlanarak o anda ortamda bulunan tüm bileşenlerden kaynaklanan titreşimler sıfırlanmıştır. Zamanla reaksiyon ortamındaki değişimler belirli aralıklarla alınan IR spektrumları ile incelenmiştir. Bu yöntemin avantajları aşağıda yer almaktadır;

1. Ortamın alınan spektrumlarında sadece ortamda gerçekleşen değişimler izlenmektedir. Çünkü bg tanımlandığı anda ortamdaki tüm bileşenlerden kaynaklanan titreşimler sıfırlanmış olacaktır.
2. Reaksiyona giren maddelerin titreşimlerinden kaynaklanan pikler transmittans çizgisi üzerinde yer alırken üründen kaynaklanan pikler ise transmittans çizgisi altında yer almaktadır. Bu da reaksiyon ortamının alınan IR

spektrumlarındaki piklerin ürünlere mi yoksa giriş maddelerine mi ait olduğu karmaşasına son vermektedir.

3. Reaksiyon esnasında oluşan ürünler saflaştırmaya gerek kalmadan reaksiyon karışımı ortamında gözlenebilmektedir.
4. Giriş maddelerine ve ürünlere ait olmayan bazı piklerde reaksiyonların ara ürünleri hakkında fikir vermektedir.
5. IR spektrumundaki pik yükseklikleri örnekteki madde miktarı ile orantılı olduğu için pik yüksekliklerine bakılarak hem giriş maddelerinin hem de ürünlerin ortamdaki miktarları hakkında ayrı ayrı bilgi vermektedir [47].

5. KAYNAKLAR

- [1] McMurry, J., *Organic Chemistry*, USA: Brooks Cole Publishing Company, 706, (1996).
- [2] Clayden, J., *Organic Chemistry*, Oxford: University Press, 136, (2001).
- [3] Clayden, J., *Organic Chemistry*, Oxford: University Press, 137, (2001).
- [4] McMurry, J., *Organic Chemistry*, USA: Brooks Cole Publishing Company, 938, (1996).
- [5] McMurry, J., *Organic Chemistry*, USA: Brooks Cole Publishing Company, 941, (1996).
- [6] Clayden, J., *Organic Chemistry*, Oxford: University Press, 350, (2001).
- [7] Brown, W. H., Foote C. S. and Iverson, B. L., *Organic Chemistry*, USA: Brooks Cole Publishing, 120, (2008).
- [8] Friedman, M., “Applications of the ninhydrin reaction for analysis of aminoacids, peptides, and proteins to agricultural and biomedical sciences”, *J. Agric. Food Chem.*, 52, 385, (2004).
- [9] Ruhemann, S., “Triketohydrinedene hydrate part III its relation to alloxan”, *J. Chem. Soc.*, 99, 792, (1911).
- [10] McCaldin, D. J., “The chemistry of ninhydrin”, *Chem. Rev.*, 39, (1959).
- [11] Ruhemann, S., “Cyclic di- and tri-ketones”, *J. Chem. Soc.*, 1438, 97, (1910).
- [12] Schönberg, A. and Moubasher, R., “Studies on indene derivatives part II triketohydrindene”, *J. Chem. Soc.*, 71, (1943).
- [13] Dewar, M. J., “Structure of stipitatic acid”, *S. Nature* 155, 50, 479, (1945).

- [14] Hamilton, P. B. and Orhitz, P. J., “ Proline and hydroxyproline: determination of the sum of their α -nitrogen”, *Anal. Chem.*, 22, 948, (1950).
- [15] Macfadyen, D. A., “Spectradiometry of ninhydrin and some of its derivatives”, *Federation Proc.* 6, 273, (1947).
- [16] Macfadyen, D. A., “On the mechanism of the reaction of ninhydrin with alpha amino acids”, *J. Biol. Chem.*, 186, 1-12, (1950).
- [17] Purvis, J., E., “The absorption spectra of triketohydrindene hydrate and certain derivatives ”, *J. Chem. Soc.*, 1911, (1953).
- [18] Schönberg, A. and Azam, R. C., “Reactive methylene groups and nitroso-compounds. Abnormal action of acids on 1, 2 , 3-triketones”, *J. Chem Soc.*, 1428, (1939).
- [19] McCaldin, D. J., “The chemistry of ninhydrin ”, *Chem. Rev.*, 40, (1959).
- [20] Joullie, M. M., Thompson, T. R., “Ninhydrin and ninhydrin analogs syntheses and applications”, *Tetrahedron*, 47, 8791-8830, (1991).
- [21] Friedman, M. and Williams, L. D., “Stoichiometry of formation of Ruhemann’s purple in the ninhydrin reaction ”, *Bioorg. Chem.*, 3, 267–280, (1974).
- [22] Friedman, M., “Applications of the Ninhydrin Reaction for Analysis of Amino Acids, Peptides, and Proteins to Agricultural and Biomedical Sciences”, *J. Agric. Food Chem.*, 52, 386, (2004)
- [23] Hansen, D. B. and Madeleine, M. J., “The development of novel ninhydrin analogues”, *Chem. Soc. Rev.*, 34, 408, (2005).
- [24] Hansen, D. B., and Madeleine, M. J., “The development of novel ninhydrin analogues” *Chem. Soc. Rev.*, 34, 409, (2005).

- [25] Hansen, D. B. and Madeleine, M. J., “The development of novel ninhydrin analogues” *Chem. Soc. Rev.*, 34, 411, (2005).
- [26] Hansen, D. B. and Madeleine, M. J., “The development of novel ninhydrin analogues” *Chem. Soc. Rev.*, 34, 410, (2005).
- [27] Hansen, D. B. and Madeleine, M. J., “The development of novel ninhydrin analogues” *Chem. Soc. Rev.*, 34, 414, (2005).
- [28] Harding, V. J. and Maclean, R., M., “The ninhydrin reaction with amines and amides”, *The journal of biological chemistry*, 25, 337, (1916).
- [29] Bottom, C. B., Hanna, S. S. and Sier, D. J., “Mechanism of the Ninhydrin Reaction”, *Biochemical Education*, 6, 4, (1978).
- [30] McCaldin, D. J., “The chemistry of ninhydrin ”, *Chem. Rev.*, 46, (1959).
- [31] McCaldin, D. J., “The chemistry of ninhydrin ”, *Chem. Rev.*, 48, (1959).
- [32] Johnson, W. and McCaldin, D. J., “The reaction of ninhydrin with cyclic α -imino-acids ”, *J. Chem. Soc.*, 158, 817, (1958).
- [33] McCaldin, D. J., “The chemistry of ninhydrin ”, *Chem. Rev.*, 49, (1959).
- [34] Shapiro, R. and Nithiananda, C., “Cyclization reaction of Ninhydrin with Aromatic Amines and Ureas”, *The Journal of Organic Chemistry*, 35, 447, (1969).
- [35] Friedmann, M., “Preparation and spectral properties of reaction products from primary aromatic amines and ninhydrin hidrat”, *Canadian Journal of Chemistry*, 45, 2271, (1967).

- [36] Shapiro, R. and Nithiananda, C., “Cyclization reaction of ninhydrin with aromatic amines and ureas”, *The Journal of Organic Chemistry*, 35, 448, (1969).
- [37] Shapiro, R. and Nithiananda, C., “Cyclization reaction of ninhydrin with aromatic amines and ureas”, *The Journal of Organic Chemistry*, 35, 449, (1969).
- [38] Ay, M., *Nitel ve Nicel Organik Analiz*, Ankara: Gazi Kitabevi, 174, (2003).
- [39] Erdik, E., *Organik Kimyada Spektroskopik Yöntemler*, Ankara: Gazi Kitabevi, 83, (1998).
- [40] Ay, M., *Nitel ve Nicel Organik Analiz*, Ankara: Gazi Kitabevi, 175, (2003).
- [41] Yıldız, A. ve Genç, Ö., *Enstrümantal Analiz*, Ankara: Hacettepe Üniversitesi Yayınları, 187, (1997).
- [42] Erdik, E., *Organik Kimyada Spektroskopik Yöntemler*, Ankara: Gazi Kitabevi, 166, (1998).
- [43] Erdik, E., *Organik Kimyada Spektroskopik Yöntemler*, Ankara: Gazi Kitabevi, 91, (1998).
- [44] Erdik, E., *Organik Kimyada Spektroskopik Yöntemler*, Ankara: Gazi Kitabevi, 93, (1998).
- [45] Turhan, O., “Bazı Organik Reaksiyonların ve Metal Ligant Etkileşmelerinin FT-IR ile Eşzamanlı İncelenmesi”, Doktora Tezi, *Balıkesir Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü*, Kimya Anabilim Dalı, Balıkesir, (2008).
- [46] Namli, H. and Turhan, O., “Background defining during the imine formation reaction in FT-IR liquid cell”, *Spectrochimica Acta Part A*, 93-95, (2006).

- [47] Namli, H. and Turhan, O., “Simultaneous observation of reagent consumption and product formation with the kinetics of benzaldehyde and aniline reaction in FTIR liquid cell”, *Vibrational Spectroscopy*, 274-283, (2007).