

**BAZI TIYOÜRE VE AMİT TÜREVLERİNİN SENTEZİ VE  
ÇEŞİTLİ ANYONLARLA HİDROJEN ETKİLEŞİMLERİNİN  
İNCELENMESİ**

**SYNTHESIS OF SOME THIOUREA AND AMIDE  
DERIVATIVES AND INVESTIGATION OF HYDROGEN  
BINDING PROPERTIES WITH VARIOUS ANIONS**

**AYTAÇ ALP ÜNAL**

Hacettepe Üniversitesi  
Lisansüstü Eğitim-Öğretim ve Sınav Yönetmeliğinin  
KİMYA Anabilim Dalı İçin Öngördüğü  
YÜKSEK LİSANS TEZİ  
olarak hazırlanmıştır.

2012

Fen Bilimleri Enstitüsü Müdürlüğü'ne,

Bu çalışma jürimiz tarafından **KİMYA BÖLÜMÜ ANABİLİM DALI** 'nda **YÜKSEK LİSANS TEZİ** olarak kabul edilmiştir.

Başkan :.....  
Prof. Dr. Tahir DAŞKAPAN

Üye (Danışman) :.....  
Prof. Dr. Nazan TUNOĞLU

Üye :.....  
Doç. Dr. Hülya ŞENÖZ

Üye :.....  
Yrd. Doç. Dr. Fatma AYDIN

Üye :.....  
Yrd. Doç. Dr. Barış TEMELLİ

ONAY

Bu tez Hacettepe Üniversitesi Lisansüstü Eğitim-Öğretim ve Sınav Yönetmeliği'nin ilgili maddeleri uyarınca yukarıdaki jüri üyeleri tarafından ...../...../..... tarihinde uygun görülmüş ve Enstitü Yönetim Kurulunca ...../...../..... tarihinde kabul edilmiştir.

Prof.Dr. Fatma Sevin DÜZ  
Fen Bilimleri Enstitüsü Müdürü

***Aileme***  
***(Ekim, 2012, Ankara)***

# BAZI TIYOÜRE VE AMİT TÜREVLERİNİN SENTEZİ VE ÇEŞİTLİ ANYONLARLA HİDROJEN ETKİLEŞİMLERİNİN İNCELENMESİ

Aytaç Alp ÜNAL

## ÖZET

Organik bileşikler kovalent bağlı bileşiklerdir ve genelde bağ polar kovalent bağ şeklindedir. Bağlı oluşturan atomların farklılığı durumunda, elektronegatiflik farkı nedeniyle, indüktif etki olarak tanımlanan yük dağılımı pozitif veya negatif yönde etkilenmektedir. Bu kapsamda tiyoüre, pirol, porfirin, guanidin, konjuge amit kısmı bazı moleküllerin N-H grubu ile  $F^-$ ,  $Cl^-$ ,  $Br^-$ ,  $I^-$ ,  $AcO^-$ ,  $HSO_4^-$ ,  $CN^-$  gibi çeşitli anyonların hidrojen bağı yapması ve elektrostatik etkileşimi anyon koordinasyonu olarak tanımlanır. Biyomedikal araştırmalar için  $F^-$ ,  $AcO^-$ ,  $H_2PO_4^-$  veya çevre duyarlı  $CN^-$ ,  $NO_2^-$  gibi iyonlar ile etkileşim özellikleri sadece  $^1H$  NMR spektrumu değişimi verileri ile değil çıplak gözle gözlenebilecek kadar belirgin renk değişimleri göstermeleri nedeniyle de bu tip özelliğe sahip bileşiklerin sentezleri yapılmaktadır.

Bu çalışmada açıl klorür ve aminlerin tepkimesi sonucu, tiyoüre ve amit türevleri sentezi yapılması amaçlanmıştır. Çalışmanın ilk bölümünde, benzoil klorürden oluşturulan benzoil izotiyosiyanat ile diaminlerin tepkimeleri sonucu ditiyoüre ve diamit türevleri elde edilmiş, ürünlerin yapıları  $^1H$  NMR,  $^{13}C$  NMR, MS ve FT-IR teknikleri kullanılarak karakterize edilmiştir. Çalışmanın ikinci bölümünde ise, elde edilen ürünlerin yapısındaki elektronegatif atoma bağlı hidrojenlerin tetraalkilamonyum tuzlarının anyon kısımları ile hidrojen etkileşimleri  $^1H$  NMR titrasyonu tekniğiyle incelenmiştir. Ayrıca etkileşim fiziksel olarak renk değişimleri ile gözlemlenmiştir.

**Anahtar kelimeler:** tiyoüre, anyon koordinasyonu, hidrojen etkileşimi,  $^1H$  NMR titrasyonu

Danışman: Prof. Dr. Nazan TUNOĞLU, Hacettepe Üniversitesi, Kimya Bölümü, Organik Kimya Anabilim Dalı

# SYNTHESIS OF SOME THIOUREA AND AMIDE DERIVATIVES AND INVESTIGATION OF HYDROGEN BINDING PROPERTIES WITH VARIOUS ANIONS

Aytaç Alp ÜNAL

## ABSTRACT

Organic compounds are bonded covalently, and these bonds are usually polar covalent bonds. If the bond is formed between two different atoms, the charge distribution (known as the inductive effect) is affected because of the electronegativity difference between two atoms. N-H groups of thioureas, pyrroles, porphyrins, guanidines and conjugated amides can bind anions such as  $F^-$ ,  $Cl^-$ ,  $Br^-$ ,  $I^-$ ,  $AcO^-$ ,  $H_2PO_4^-$ ,  $CN^-$  via hydrogen bonding or electrostatic interactions. This phenomenon is defined as anion coordination. The synthesis of this type of compounds are important because the interactions of these compounds with  $F^-$ ,  $AcO^-$ ,  $H_2PO_4^-$  for biomedical researches or interactions with environment sensitive ions such as  $CN^-$  and  $NO_2^-$  were not only observed by  $^1H$  NMR spectral changes but their striking color changes can also be observed by naked eye.

The aim of this study was to synthesize thiourea and amide derivatives by the reactions of acyl chlorides and amines. In the first part of the study, dithiourea and diamide derivatives were obtained from the reactions of benzoyl chloride and oxalyl chloride with mono and diamines. Synthesized products were characterized using by  $^1H$  NMR,  $^{13}C$  NMR, MS and FT-IR techniques. In the second part of the study, the interactions between hydrogens of electronegative atom and anions of tetraalkylammonium salts were investigated by using  $^1H$  NMR titration technique. Furthermore, the color changes of anion solutions were observed by naked eye.

**Keywords** : thiourea, anion coordination, hydrogen binding,  $^1H$  NMR titration

Advisors: Prof. Dr. Nazan TUNOĞLU, Hacettepe University, Department of Chemistry, Organic Chemistry Section

## TEŞEKKÜR

Yüksek lisans eğitimim süresince tavsiye ve yardımlarıyla beni yönlendiren danışman hocam Prof. Dr. Nazan TUNOĞLU'na ,

Tez çalışmalarına katkılarından dolayı hocam Yrd. Doç. Dr. Fatma AYDIN'a

Laboratuvar çalışmalarım sırasında verdiği destek ve dostluk için Deniz TÖZENDEMİR'e

En zor anlarımda manevi desteğini ve engin bilgilerini benden esirgemeyen Yelda ZENCİR'e

Okul dışındaki hayatımı paylaştığım, maddi ve manevi desteklerinden dolayı tüm iş arkadaşlarıma,

Çalışmalarım süresince yardımları için Kimya Bölümü çalışanlarına,

Ayrıca, bugün burada olmamı sağlayan aileme sonsuz teşekkürlerimi bildirmek isterim.

## İÇİNDEKİLER DİZİNİ

Sayfa

ÖZET.....	i
ABSTRACT.....	ii
TEŞEKKÜR.....	iii
İÇİNDEKİLER DİZİNİ.....	iv
ŞEMALAR DİZİNİ.....	v
ŞEKİLLER DİZİNİ.....	vii
1. GİRİŞ.....	1
2. GENEL BİLGİ.....	2
3. ÇALIŞMANIN AMACI.....	12
4. DENEYSEL KISIM.....	13
4.1 Genel Yöntem.....	13
4.2 Deneyler.....	14
5. DENEYSEL SONUÇLAR VE TARTIŞMALAR.....	17
6. SONUÇLAR.....	42
KAYNAKLAR.....	43
ÖZGEÇMİŞ.....	46

## ŞEMALAR DİZİNİ

### Sayfa

Şema 2.1 Tiyöüre yapısı.....	2
Şema 2.2 Polimerik tiyöüre bileşikleri sentezi.....	3
Şema 2.3 Tiyosiyanat ara ürünü üzerinden tiyöüre sentezi.....	3
Şema 2.4 Çeşitli tiyöüre sentez yöntemleri.....	4
Şema 2.5 4,5-dimetil-1,2-fenilendiamin ve 4-nitrofenil izotiyosiyanat kullanılarak tiyöüre sentezi.....	4
Şema 2.6 Benzaldehit ve 4-feniltiyosemikarbazit kullanarak tiyöüre sentezi.....	5
Şema 2.7 Simetrik ve asimetric substitue tiyöüre türevleri sentezi.....	5
Şema 2.8 Ditiyöüre sentezi.....	5
Şema 2.9 Anyon sensörü olarak kullanılan dipirolilkuinokzalin türevi maddelerin sentezi.....	6
Şema 2.10 Anyon sensörü olarak kullanılan dipirolil türevi maddelerin sentezi.....	6
Şema 2.11 Sülfonamit türevi anyon sensörü sentezi.....	7
Şema 2.12 Antrasen türevi anyon sensörü sentezi.....	7
Şema 2.13 Flor, klor, fosfat ve karboksilat anyonları için üre ve tiyöüre bazlı sensör sentezi.....	8
Şema 2.14 Amidoftalimit türevi.....	8
Şema 2.15 Amidoftalimit türevi maddenin flor iyonu ile etkileşimi.....	8
Şema 2.16 Anyon sensörü olarak kullanılan fenilhidrazin türevi maddelerin sentezi.....	9
Şema 2.17 Anyon sensörü olarak kullanılan indol fenilhidrazon türevi maddelerin sentezi.....	9



Şema 2.18 Anyon sensörü olarak kullanılan kumarin bazlı bileşiklerin sentezi.....	10
Şema 2.19 Anyon sensörü olarak kullanılan kumarin bazlı bileşiklerin flor iyonu ile etkileşimi.....	10
Şema 2.20 Aroil ditiyoüre bileşiklerinin sentezi.....	11
Şema 4.1 Bis-(N-benzoil)-N'-[2,4-(6-fenil-1,3,5-triazin)]ditiyoüre ( <b>65</b> ) sentezi.....	14
Şema 4.2 Bis-(N-benzoil)-N'-[1,2-(4-nitrofenil)]ditiyoüre ( <b>67</b> ) sentezi.....	15
Şema 4.3 Okzalik asit bis(1,4-benzodiokzan-6-amit) ( <b>70</b> ) sentezi.....	15
Şema 5.1 Bileşik <b>65</b> 'in kütle spektrumundaki parçalanma ürünleri.....	18
Şema 5.2 Bileşik <b>67</b> 'nin kütle spektrumundaki parçalanma ürünleri.....	19
Şema 5.3 Bileşik <b>70</b> 'in kütle spektrumundaki parçalanma ürünleri.....	20

## ŞEKİLLER DİZİNİ

### Sayfa

Şekil 5.1 Bileşik <b>65</b> 'in F <sup>-</sup> iyonu ile etkileşimi sonucu <sup>1</sup> H NMR titrasyon spektrumları.....	21
Şekil 5.2 Bileşik <b>67</b> 'nin F <sup>-</sup> iyonu ile etkileşimi sonucu <sup>1</sup> H NMR titrasyon spektrumları(30 sn sonra).....	22
Şekil 5.3 Bileşik <b>67</b> 'nin F <sup>-</sup> iyonu ile etkileşimi sonucu <sup>1</sup> H NMR titrasyon spektrumları(15 dk sonra).....	22
Şekil 5.4 Bileşik <b>67</b> 'nin 3D konformasyonu.....	23
Şekil 5.5 Bileşik <b>65</b> 'in 3D konformasyonu.....	24
Şekil 5.6 Bileşik <b>70</b> 'in 3D konformasyonu.....	24
Şekil 5.7 Bileşik <b>70</b> 'in OAc <sup>-</sup> iyonu ile etkileşimi sonucu <sup>1</sup> H NMR titrasyon spektrumları.....	25
Şekil 5.8 Bileşik <b>67</b> 'nin anyon etkileşimi sonucu renk değişimi (30 sn sonra).....	26
Şekil 5.9 Bileşik <b>67</b> 'nin anyon etkileşimi sonucu renk değişimi (15 dk sonra).....	26
Şekil 5.10 Bileşik <b>70</b> 'in anyon etkileşimi sonucu renk değişimi .....	27
Şekil 5.11 Bileşik <b>65</b> 'in <sup>1</sup> H NMR spektrumu.....	28
Şekil 5.12 Bileşik <b>65</b> 'in <sup>13</sup> C NMR spektrumu.....	28
Şekil 5.13 Bileşik <b>65</b> 'in MS spektrumu.....	29
Şekil 5.14 Bileşik <b>65</b> 'in FT-IR spektrumu.....	29
Şekil 5.15 Bileşik <b>67</b> 'nin <sup>1</sup> H NMR spektrumu.....	30
Şekil 5.16 Bileşik <b>67</b> 'nin <sup>13</sup> C NMR spektrumu.....	30
Şekil 5.17 Bileşik <b>67</b> 'nin MS spektrumu.....	31
Şekil 5.18 Bileşik <b>67</b> 'nin FT-IR spektrumu.....	31

Şekil 5.19 Bileşik <b>70</b> 'in $^1\text{H}$ NMR spektrumu.....	32
Şekil 5.20 Bileşik <b>70</b> 'in $^{13}\text{C}$ NMR spektrumu.....	32
Şekil 5.21 Bileşik <b>70</b> 'in MS spektrumu.....	33
Şekil 5.22 Bileşik <b>70</b> 'in FT-IR spektrumu.....	33
Şekil 5.23 Bileşik <b>65</b> 'in $\text{OAc}^-$ iyonu ile etkileşimi sonucu $^1\text{H}$ NMR titrasyon spektrumları.....	34
Şekil 5.24 Bileşik <b>65</b> 'in $\text{CN}^-$ iyonu ile etkileşimi sonucu $^1\text{H}$ NMR titrasyon spektrumları.....	34
Şekil 5.25 Bileşik <b>65</b> 'in $\text{OH}^-$ iyonu ile etkileşimi sonucu $^1\text{H}$ NMR titrasyon spektrumları.....	35
Şekil 5.26 Bileşik <b>65</b> 'in $\text{I}^-$ iyonu ile etkileşimi sonucu $^1\text{H}$ NMR titrasyon spektrumları.....	35
Şekil 5.27 Bileşik <b>65</b> 'in $\text{HSO}_4^-$ iyonu ile etkileşimi sonucu $^1\text{H}$ NMR titrasyon spektrumları.....	36
Şekil 5.28 Bileşik <b>67</b> 'nin $\text{OAc}^-$ iyonu ile etkileşimi sonucu $^1\text{H}$ NMR titrasyon spektrumları(30 sn sonra).....	37
Şekil 5.29 Bileşik <b>67</b> 'nin $\text{OAc}^-$ iyonu ile etkileşimi sonucu $^1\text{H}$ NMR titrasyon spektrumları(15 dk sonra).....	37
Şekil 5.30 Bileşik <b>67</b> 'nin $\text{CN}^-$ iyonu ile etkileşimi sonucu $^1\text{H}$ NMR titrasyon spektrumları(30 sn sonra).....	38
Şekil 5.31 Bileşik <b>67</b> 'nin $\text{CN}^-$ iyonu ile etkileşimi sonucu $^1\text{H}$ NMR titrasyon spektrumları(15 dk sonra).....	38
Şekil 5.32 Bileşik <b>67</b> 'nin $\text{I}^-$ iyonu ile etkileşimi sonucu $^1\text{H}$ NMR titrasyon spektrumları(30 sn sonra).....	39
Şekil 5.33 Bileşik <b>67</b> 'nin $\text{HSO}_4^-$ iyonu ile etkileşimi sonucu $^1\text{H}$ NMR titrasyon spektrumları(30 sn sonra).....	39

Şekil 5.34 Bileşik <b>67</b> 'nin Br <sup>-</sup> iyonu ile etkileşimi sonucu <sup>1</sup> H NMR titrasyon spektrumları(30 sn sonra).....	40
Şekil 5.35 Bileşik <b>70</b> 'in F <sup>-</sup> iyonu ile etkileşimi sonucu <sup>1</sup> H NMR titrasyon spektrumları.....	40
Şekil 5.36 Bileşik <b>70</b> 'in Br <sup>-</sup> iyonu ile etkileşimi sonucu <sup>1</sup> H NMR titrasyon spektrumları.....	41
Şekil 5.37 Bileşik <b>70</b> 'in CN <sup>-</sup> iyonu ile etkileşimi sonucu <sup>1</sup> H NMR titrasyon spektrumları.....	41

## 1. GİRİŞ

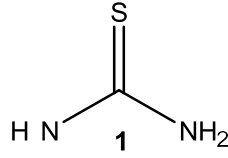
Son yıllarda anorganik ve biyotik anyonların tanımlanması ve belirlenmesi supramoleküler kimyanın en önemli araştırma alanlarından birisi olmuştur (Jie Shao, 2008). Optik moleküler ve polimerik sistemlerin gelişmesi çeşitli biyolojik ve/veya çevresel olarak önemli anyonların belirlenmesini olanaklı kılmıştır (Vijax Luxami, 2007). Anyon bağlanma kimyası olarak bilinen bu alanda florür, asetat, dihidrojen fosfat ve siyanür gibi biyolojik açıdan önemli anyonlar incelenmiştir (F. Aydın, 2012, Asian J. of Chem.). Bunlardan özellikle florür anyonu diş bakımı ve osteoporoz tedavisi gibi biyolojik konularda ve kimyasal proseslerde oynadığı rol bakımından önemlidir (Vijax Luxami, 2007). Siyanür anyonu ise endüstride organik kimyasalların ve polimerlerin üretiminde ham madde olarak kullanılmaktadır (Pavel, 2002).

Anyon sensörlerinin geliştirilmesi; anyonların biyolojik ve kimyasal süreçlerde önemli bir yere sahip olmalarından dolayı, çok moleküllü sistemlerde oldukça önemlidir (Yin, 2009, Jianwei, 2009). Anyon sensörü olarak önerilebilecek maddelerin hidrojen bağlama özellikleri  $^1\text{H}$  NMR titrasyonları ile belirlenir. Saf halde sensör olarak kullanılabilecek maddenin  $^1\text{H}$  NMR spektrumlarındaki elektronegatif atoma bağlı proton piklerinde, anyon ile etkileştirildikten sonra kayma ve anyon konsantrasyonu arttıkça şiddetlerinde azalma meydana gelir (Jianwei, 2009, Yeong-Joon, 2006, Jie, 2008). Kolorimetrik anyon sensörlerinin geliştirilmesinin en önemli avantajlarından birisi; herhangi bir spektroskopik alet kullanmadan çıplak gözle, iyon ile hidrojen arasındaki etkileşimden dolayı meydana gelen renk değişiminin gözlenmesidir (Yin, 2009, Bonizzoni, 2006, Esteban, 2005).

## 2. GENEL BİLGİ

Anyonların kimyasal ve biyolojik proseslerde oynadığı rolden dolayı, anyon varlığını belirlemek için kemosensör tasarımı konusunda önemli çalışmalar yapılmaktadır (Eun Jin Jun, 2006). Anyonlar için kullanılan sentetik reseptörlerden bazıları üre ve tiyoüre türevleridir (Wang, 2008).

Tiyoüreler, geniş bir alanda önemli uygulamaları olan organik bileşiklerdir. Üre yapısındaki oksijen yerine kükürt gelmiştir. Kükürt ve oksijen arasındaki elektronegatiflik farkından dolayı üre ve tiyoürenin özellikleri arasında çeşitli farklılıklar vardır (C. Alkan, 2010).



### Şema 2.1 Tiyoüre

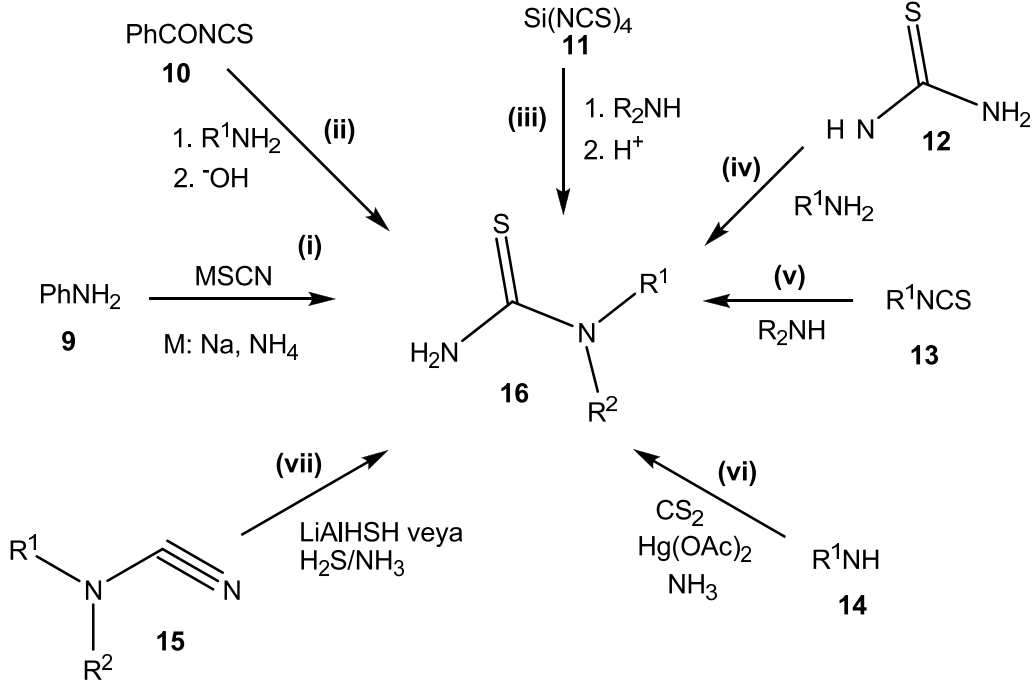
Ayrıca tiyoüreler yapılarındaki kükürt ve azot atomlarından dolayı hidrojen bağı yapma yeteneğine sahiptir (Zhoua, 2004).

Örneğin N-aril-N-benzoil tiyoüre bileşiklerinin, tarımda; böcek öldürücü, herbisidal ve pestisidal aktivitelerde, tıpta; antibakteriyel ve antimikrobiyal çalışmalardaki etkisinden dolayı önemi her geçen gün artmaktadır. Pek çok açil tiyoüre bileşikleri biyoaktivitelerinden dolayı bitki büyümesini teşvik edici etkiye sahiptir (F. Aydın, 2012, Turk J. Chem.).

Tiyoüre türevlerinin antitümör biyoaktiviteleri ve virüslere karşı inhibitör etkileri mevcuttur. Ayrıca platin grubu metallerinin birbirlerinden ayrılması işleminde kullanılmaktadır (Mansuroğlu, D. 2009).

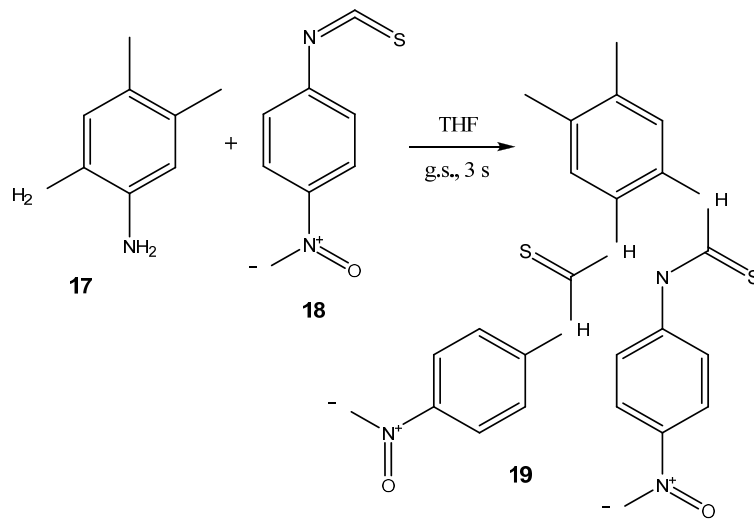


7- Disübstitüe siyanamitlerin (**15**) HCl ve LiAlHSH ya da amonyaklı ortamda H<sub>2</sub>S ile tepkimesi sonucu; (Alan R. Katrizsky, 2004) tiyoüreler sentezlenmiştir (**16**) (Şema 2.4).



Şema 2.4: Çeşitli tiyoüre sentez yöntemleri

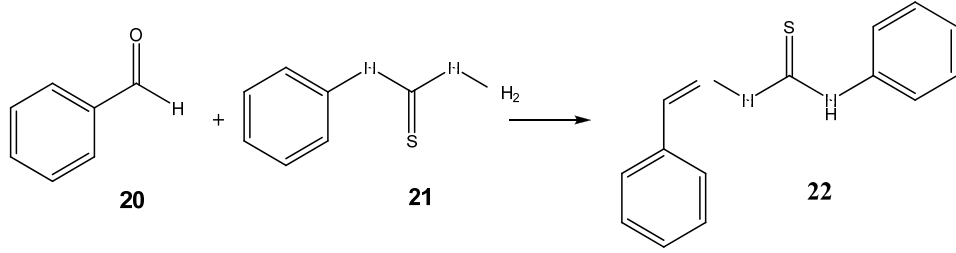
- 4,5-dimetil-1,2-fenilendiamin (**17**) ve 4-nitrofenil izotiyosiyanat (**18**) kullanılarak da tiyoüre türevleri (**19**) sentezlenmiştir (Yeong-Joon, 2006) (Şema 2.5).



Şema 2.5: 4,5-dimetil-1,2-fenilendiamin ve 4-nitrofenil izotiyosiyanat kullanılarak tiyoüre sentezi

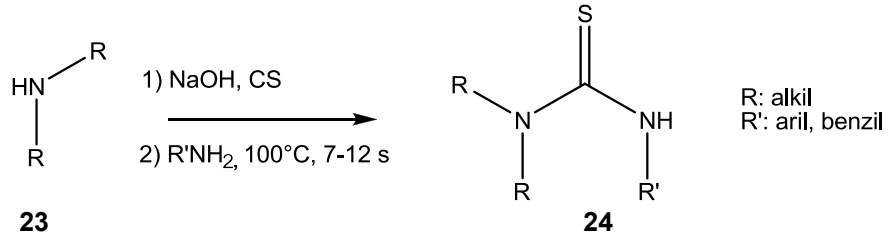


- Tiyöre sentezine bir başka örnek; benzaldehit (**20**), 4-feniltiyosemikarbazit (**21**) kullanılarak gerçekleştirilen tepkimedir (Bonizzoni, 2006) (Şema 2.6).



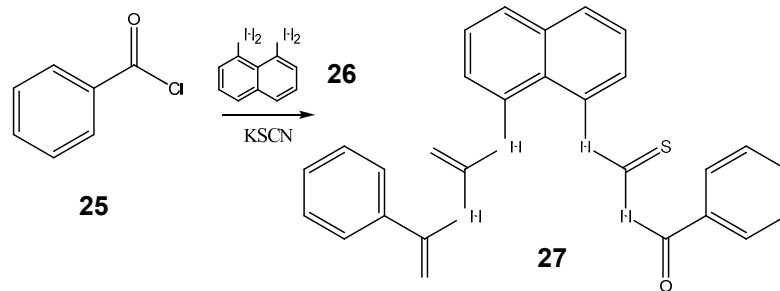
Şema 2.6: Benzaldehit ve 4-feniltiyosemikarbazit kullanarak tiyöre sentezi

- Simetrik ve asimetric süstitüe tiyöre türevleri (**24**) ise aminlerin (**23**) ve karbon disülfürün sulu ortamda tepkimesi sonucu sentezlenmiştir.(M. R. Maddani, 2010) (Şema 2.7)



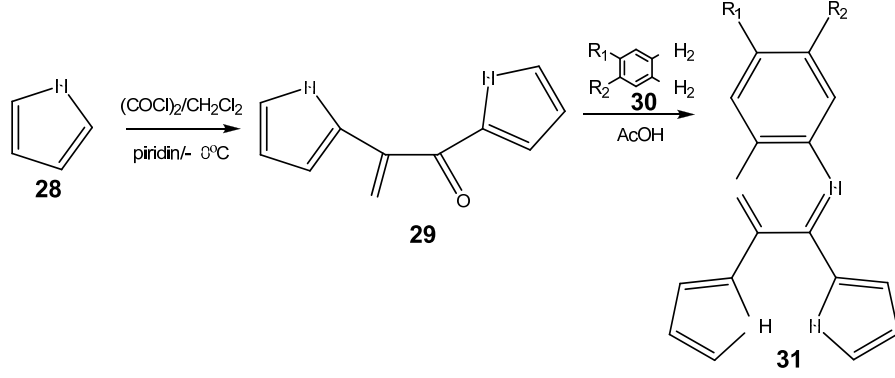
Şema 2.7: Simetrik ve asimetric substitue tiyöre türevleri sentezi

- Ditiyöre (**27**) sentezi için benzoil klorür (**25**) ve diamin (**26**) kullanılmıştır (F. Aydın, 2012, Turk J. Chem.) (Şema 2.8).



Şema 2.8: Ditiyöre sentezi

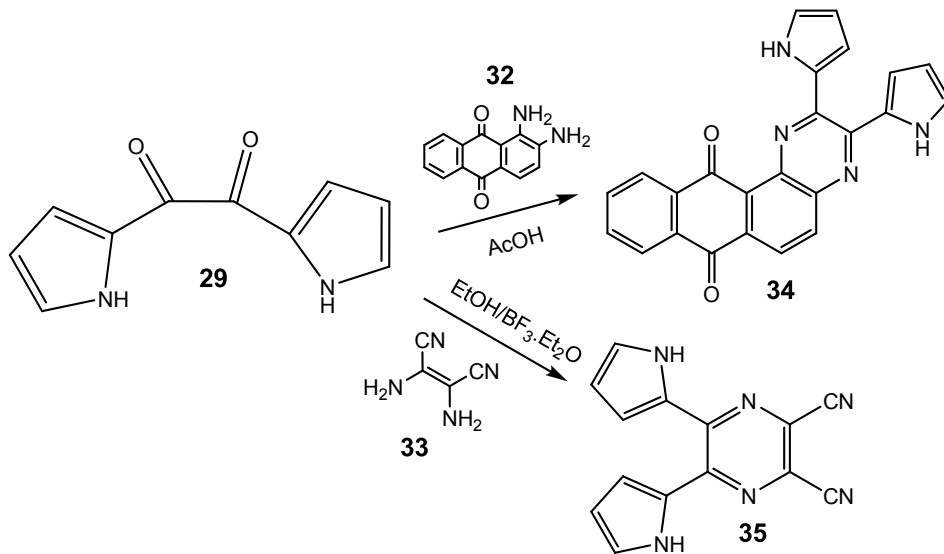
C. Black ve arkadaşları (1999) pirol (**28**) ve okzalil klorürden çıkararak dipirolilkuinokzalin türevi (**31**) maddeler sentezlemiş (Şema 2.9) ve anyon sensörü olarak kullanmışlardır.



Şema 2.9: Anyon sensörü olarak kullanılan dipirolilkuinokzalin türevi maddelerin sentezi

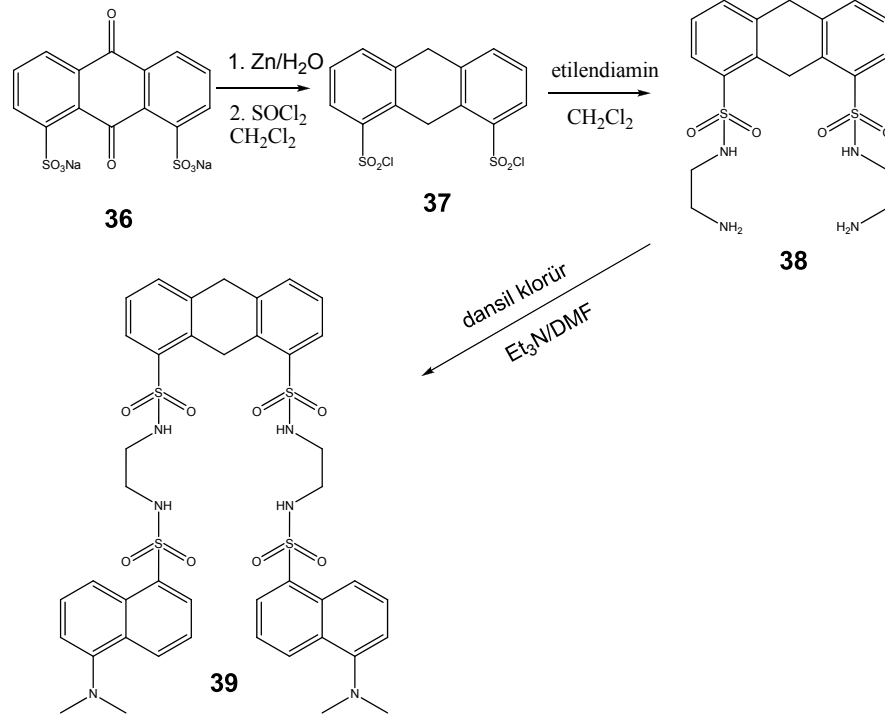
Sentezlenen bileşiklerin flor anyonuna karşı davranışı çıplak gözle de izlenmiştir ve kemosensör olarak kullanılmıştır.

Tamal Ghosh ve arkadaşları (2004) dipirolil türevleri sentezleyerek (Şema 2.10) florür anyonu için belirteç olarak kullanmışlardır. Spektroskopik yöntemlerdeki veri değişiminin yanısıra, sentezlenen molekül florür anyonu varlığında çıplak gözle görülecek kadar keskin renk değişimi vermektedir.



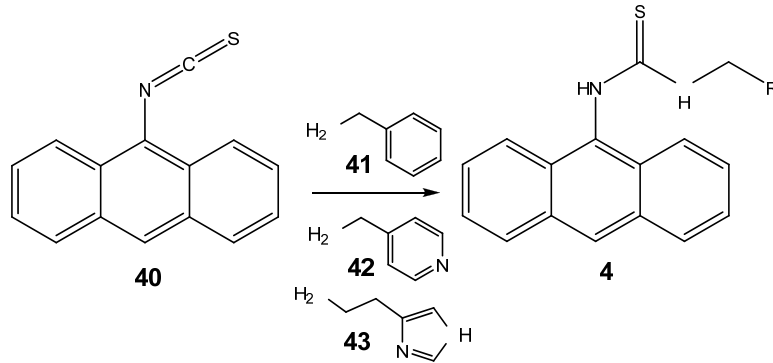
Şema 2.10: Anyon sensörü olarak kullanılan dipirolil türevi maddelerin sentezi

Chuan-Feng Chen ve Qi-Yin Chen (2004), antrakinon-1,8-disülfonik asit disodyum tuzunu (**36**) başlangıç maddesi olarak kullanıp, %50 verimle didansil sübstitue sülfonamit bileşiği sentezlemiş (**39**) ve F<sup>-</sup> iyonu ile etkileştirmişlerdir. Amit, pirol ve üre bazlı bileşiklerden farklı olarak, ilk defa sülfonamit türevi (Şema 2.11) bir madde anyon kemosensörü olarak kullanılmıştır.



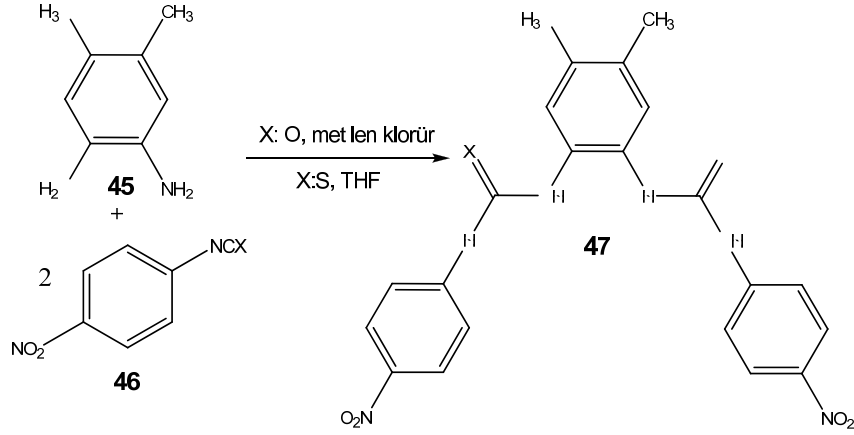
Şema 2.11: Sülfonamit türevi anyon sensörü sentezi

Eun Jin Jun ve arkadaşları (2006) değişik antrasen türevleri sentezlemiş (Şema 2.12) ve bu bileşikleri florür anyonu ile etkileştirerek kolorimetrik kemosensör olarak kullanılabileceğini göstermişlerdir.



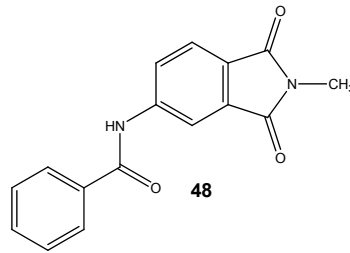
Şema 2.12: Antrasen türevi anyon sensörü sentezi

Yeong-Joon Kim ve arkadaşları (2006) üre ve tiyüre bazlı bileşikler sentezleyip (Şema 2.13) biyolojik önemi olan flor, klor, fosfat ve karboksilat anyonları için kolorimetrik kemosensör olarak kullanmışlardır.

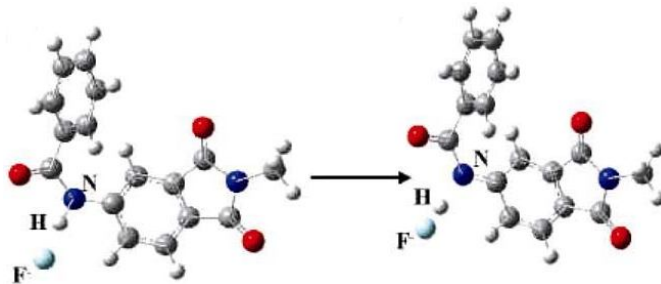


Şema 2.13: Flor, klor, fosfat ve karboksilat anyonları için üre ve tiyüre bazlı sensör sentezi

Moloy Sarkar ve arkadaşları (2007) amidoftalimit türevleri sentezleyerek (Şema 2.14) maddenin  $^1\text{H-NMR}$  titrasyonları ile flor anyonu etkileşimleri incelenmiştir. Ayrıca çıplak gözle de anyon varlığında renk değişimleri gözlenmiştir.

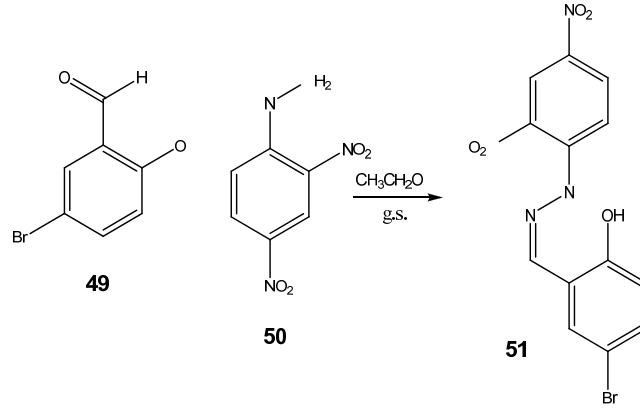


Şema 2.14: Amidoftalimit türevi



Şema 2.15: Amidoftalimit türevi maddenin florür iyonu ile etkileşimi

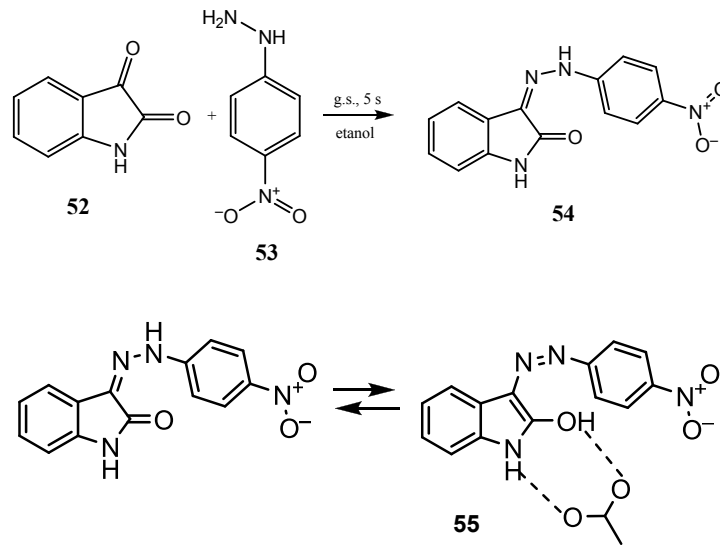
Jie Shao ve arkadaşları (2008) 5-bromosalisilaldehit (**49**) ve 2,4-dinitrofenil hidrazin (**50**) kullanarak fenilhidrazin türevi (**51**) (Şema 2.16) yeni bir kolorimetrik sensör sentezleyerek biyolojik önemi olan asetat, dihidrojen fosfat ve florür anyonu ile sensörün etkileşimlerini incelemişlerdir.



Şema 2.16: Anyon sensörü olarak kullanılan fenilhidrazin türevi maddelerin sentezi

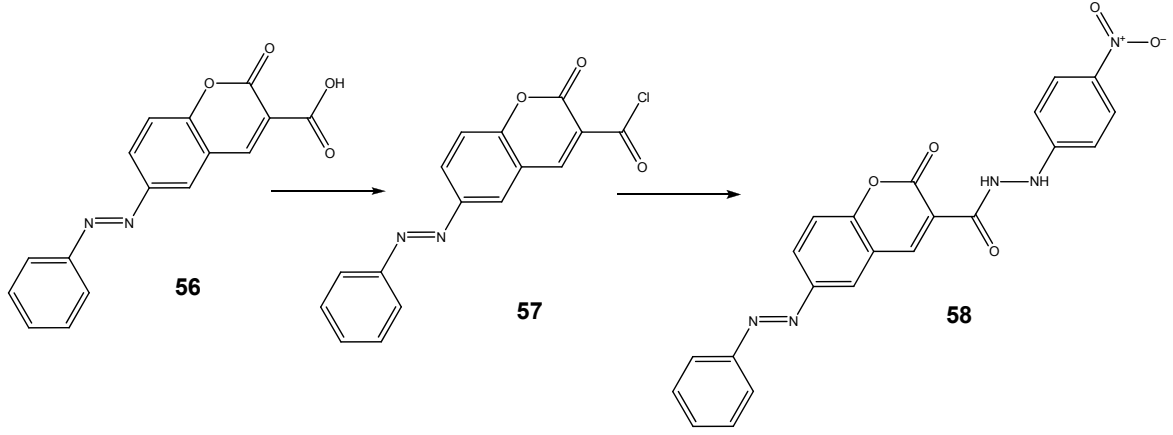
Sentezledikleri ürünün en duyarlı olduğu anyon asetat iken,  $\text{F}^-$  ve  $\text{H}_2\text{PO}_4^-$  iyonlarına karşı da duyarlıdır. Bununla birlikte  $\text{Cl}^-$ ,  $\text{Br}^-$  ve  $\text{I}^-$  iyonlarına karşı duyarlı olmadığı gözlemlenmiştir.

Yine Jie Shao ve arkadaşları (2008) indol fenilhidrazon türevlerini de sentezlemişler (Şema 2.17) ve bu bileşikleri asetat anyonu için kemosensör olarak kullanmışlardır.

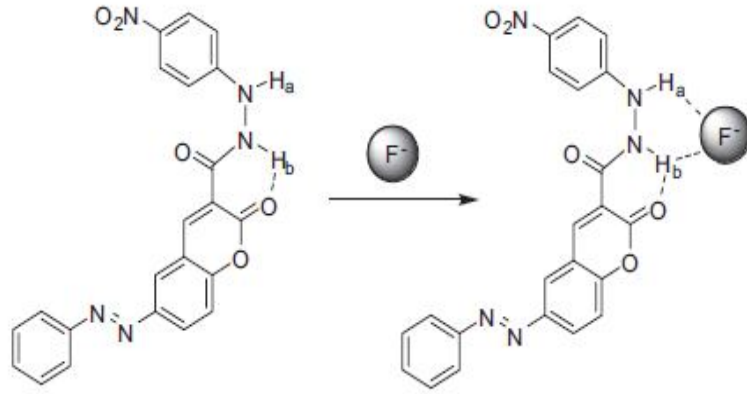


Şema 2.17: Anyon sensörü olarak kullanılan indol fenilhidrazon türevi maddelerin sentezi

Jianwei Li ve arkadaşları (2008) azo ve kumarin bazlı bileşikler sentezlemişler (Şema 2.18) ve flor anyonu için kolorimetrik sensör olarak kullanmışlardır.

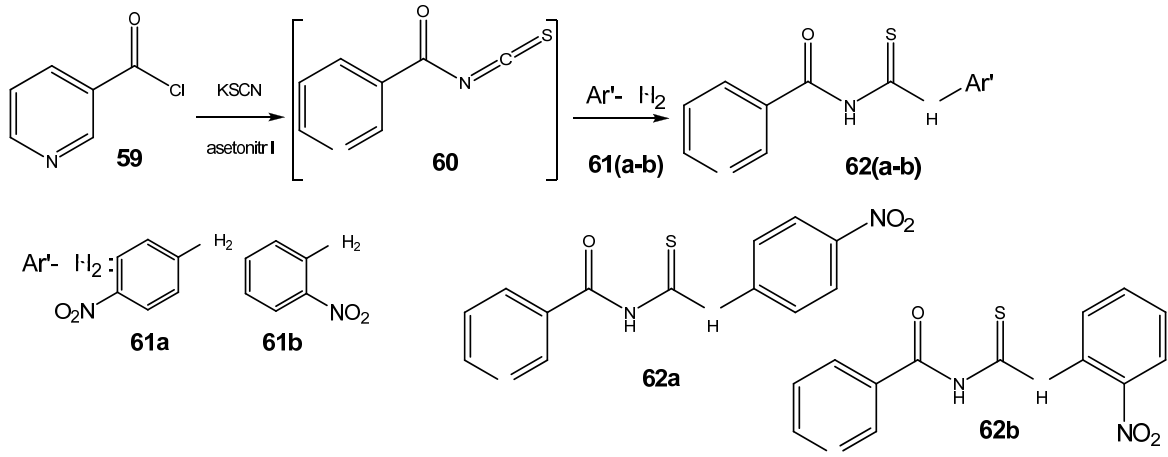


Şema 2.18: Anyon sensörü olarak kullanılan kumarin bazlı bileşiklerin sentezi



Şema 2.19: Anyon sensörü olarak kullanılan kumarin bazlı bileşiklerin flor iyonu ile etkileşimi

Fatma Aydın ve arkadaşları tarafından (2012, Asian J. of Chem.) bazı aroil tiyöüre bileşikleri sentezlemiş (Şema 2.20) ve anyon sensörü olarak kullanılmıştır.



Şema 2.20: Aroil ditiyöüre bileşiklerinin sentezi

### 3. ÇALIŞMANIN AMACI

Biyolojik, kimyasal ve medikal proseslerde anyonlar önemli rol oynamaktadır. Günümüzde, özellikle florür, siyanür ve fosfat gibi iyonların belirlenmesi için bir çok araştırma yapılmakta ve bu amaçla kemosensör görevi görecektir birçok bileşik sentezlenmektedir.

Çalışmalarımızda amaç, literatüre yeni tiyoüre ve amit bazlı bileşikler kazandırıp, bu bileşiklerin anyon sensörü olarak kullanılabilmesi için gerekli çalışmaları yapmaktır. Bunun için, açil klorür ve aminler kullanılarak ditiyoüre ve amit sentezleri gerçekleştirilmiştir. Elde edilen ürünlerin florür, siyanür, asetat, bromür ve iyodür gibi anyonlar ile hidrojen etkileşimleri  $^1\text{H}$  NMR tekniği ile belirlenmiş ve ayrıca pratik açıdan kullanışlı olan ve çıplak gözle de görülebilen renk değişimleri incelenmiştir.



## 4. DENEYSEL KISIM

### 4.1 Genel Yöntem

Tüm sentezlerde kullanılan kimyasallar Merck, Sigma Aldrich ve Acros Organics ürünleridir. Teknik saflıktaki çözücüler destile edilerek saflaştırılıp kullanılmıştır. Reaksiyon sonrasında çözücüler döner buharlaştırıcı kullanılarak düşük basınçta uzaklaştırılmıştır. Reaksiyonların gidişi, ince tabaka kromatografisi ( Silica gel 60, F<sub>254</sub>, Merck) ile UV-ışığı altında izlenmiştir. Reaksiyon ürünleri kolon kromatografisi ile ayrılıp saflaştırılmıştır (Silika jel 0.063-0.200 mm, 7-230 mesh ASTM, Merck).

<sup>1</sup>H NMR ve <sup>13</sup>C NMR spektrumları iç standart olarak tetrametilsilan (TMS) ve çözücü olarak DMSO-D<sub>6</sub> kullanılarak Bruker, ultrashield, 400 MHz FT-NMR spektrometresi ile alınmıştır.

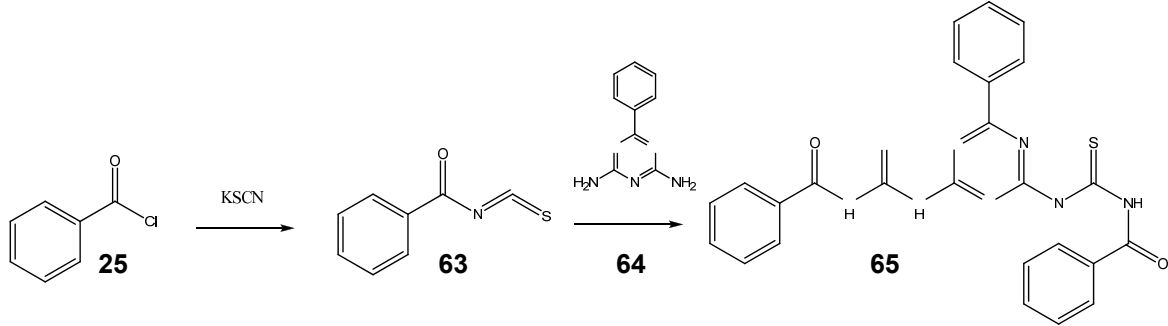
İnfrared spektrumları için Thermo Scientific, Nicolet IS10 FT-IR spektrofotometresi kullanılmıştır.

Erime noktaları, Optimelt dijital erime noktası tayin cihazı ile belirlenmiştir.

Kütle spektrumları, MS (Agilent 5973, HP, USA) cihazı ile alınmıştır.

## 4.2 Deneyler

### Bis-(N-benzoil)-N'-[2,4-(6-fenil-1,3,5-triazin)]ditiyoüre (65)

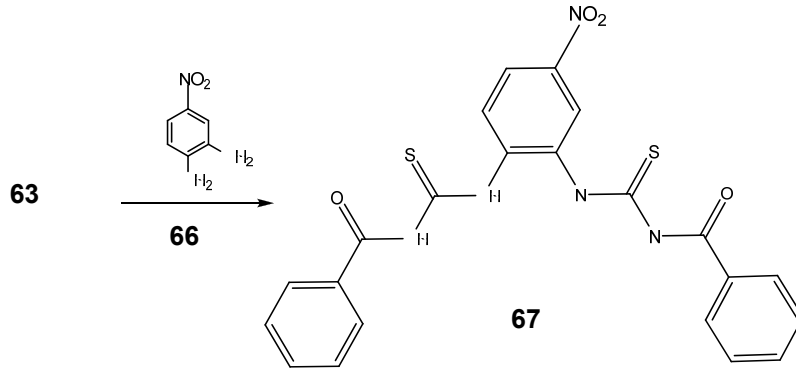


Şema 4.1: Bis-(N-benzoil)-N'-[2,4-(6-fenil-1,3,5-triazin)]ditiyoüre (65) sentezi

250 mL'lik iki boyunlu bir balon içerisinde 5 mmol (0,49 g) potasyum izotiyosiyanat 30 mL asetonitrilde çözüldü. Çözelti üzerine 5 mmol (0,58 mL) benzoil klorür oda sıcaklığında eklenerek yaklaşık 1 saat boyunca geri soğutucu altında 90°C'de karıştırılarak ısıtıldı. Oluşan benzoilizotiyosiyanat (63) oda sıcaklığına getirilerek üzerine damla damla 2,4-diamino-6-fenil-1,3,5-triazinin asetonitrildeki çözeltisi (2,5 mmol, 0,47 g) eklendi ve karışım 90°C'de 4 saat boyunca geri soğutucu altında ısıtıldı. Karışım, içerisinde 250 mL su bulunan bir behere yavaş yavaş ve karıştırılarak döküldü. Çöken ham organik ürün süzülerek alındı ve kurutuldu. Elde edilen ham ürün kolon kromatografisi [etil asetat : n-hekzan (1:1)] ile saflaştırıldı.

Ürün: Açık sarı renkli katı, verim; %38,2 (0,49 g), E.N. 222-223°C; IR(cm<sup>-1</sup>): 3469, 3322 (N-H), 3121, 3069 (C<sub>Ar-H</sub>), 1654 (C=O), 1580 (C=C)<sub>(konjüğe)</sub>, 1392, 1121 (C-N)<sub>(gerilme)</sub>, 1065 (C=S); <sup>1</sup>H-NMR (DMSO): δ ppm: 13.44 (s, 2H, 2N-H), 11.74 (s, 2H, 2N-H), 8.10-7.35 (15H, Ar-H); <sup>13</sup>C-NMR (DMSO): δ ppm: 178.6 (C=S), 170.7 (C=O), 166.9, 166.1, 163.2 (C-N), 135.2, 133.5, 133.0, 132.2, 128.8, 128.4, 128.3, 128.1 (C<sub>Ar</sub>); MS: (m/z): 392, 350, 246, 229, 187, 171, 105, 77, 43, 28

### Bis-(N-benzoil)-N'-[1,2-(4-nitrofenil)]ditiyoüre (67)

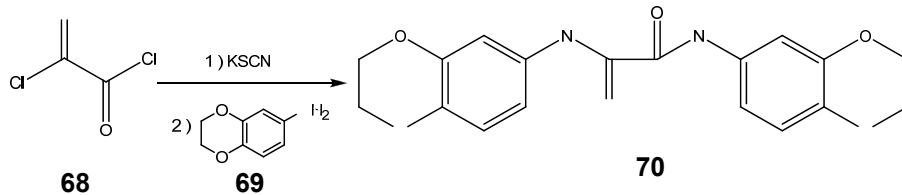


### Şema 4.2: Bis-(N-benzoil)-N'-[1,2-(4-nitrofenil)]ditiyoüre (67) sentezi

Çözücü olarak asetonitril yerine aseton ve amin olarak 2,5 mmol (0,38 g) 4-nitro-*o*-fenilendiamin kullanılarak 65 ile benzer deney koşullarında bileşik 67 sentezlendi.

Ürün: Koyu sarı renkli katı, verim; %81 (0,97 g), E.N. 197-198°C; IR(cm<sup>-1</sup>): 3251,3107 (N-H), 2930 (C<sub>Ar-H</sub>), 1675 (C=O), 1598 (C=C)<sub>(konjüğe)</sub>, 1509 (Ar-NO<sub>2</sub>), 1151 (C-N)<sub>(gerilme)</sub>, 1083 (C=S); <sup>1</sup>H-NMR (DMSO): δ ppm: 12.92 (s, 1H, N-H), 12.66 (s, 1H, N-H), 11.98 (s, 2H, 2N-H), 8.89-7.50 (13H, Ar-H); <sup>13</sup>C-NMR (DMSO): δ ppm: 181.0, 180.1 (C=S), 168.5 (C=O), 144.6, 139.7, 133.7, 131.9, 131.8, 128.7, 128.6, 126.0, 122.0 (C<sub>Ar</sub>); MS: (m/z): 401, 355, 281, 221, 28

### Okzalik asit bis(1,4-benzodioksan-6-amit) (70)



### Şema 4.3: Okzalik asit bis(1,4-benzodioksan-6-amit) (70) sentezi

250 mL'lik iki boyunlu bir balon içerisinde 10 mmol (0,98 g) potasyum izotiyosiyanat 50 mL asetonitrilde çözüldü. Çözelti üzerine 5 mmol (0,42 mL) okzalil klorür oda sıcaklığında eklenerek yaklaşık 1 saat boyunca geri soğutucu altında 90°C'de karıştırılarak ısıtıldı. Daha sonra damla damla 1,4-benzodioksan-

6-aminin asetonitrildeki çözeltisi (10 mmol, 1,51 g) eklendi ve karışım 90°C'de 4 saat boyunca geri soğutucu altında ısıtıldı. Karışım, içerisinde 250 mL su bulunan bir behere yavaş yavaş ve karıştırılarak döküldü. Çöken ham organik ürün süzülerek alındı ve kurutuldu. Elde edilen ham ürün kolon kromatografisi [etil asetat:n-hekzan (1:1)] ile saflaştırıldı.

Ürün: Kahverenkli katı, verim; % 86,5 (1,02 g), E.N. 168-169°C; IR(cm<sup>-1</sup>): 3296 (N-H), 2986, 2932, 2875 (C-H), 1668 (C=O), 1597 (C=C), 1503 (C-O)<sub>(gerilme)</sub>, 1165 (C-N)<sub>(gerilme)</sub>; <sup>1</sup>H-NMR (DMSO): δ ppm: 10.74 (s, 2H, 2N-H), 7.53-6.90 (6H, Ar-H), 4.29 (s, 8H, CH<sub>2</sub>); <sup>13</sup>C-NMR (DMSO): δ ppm: 158.1 (C=O), 142.8, 140.3, 131.3, 116.8, 113.6, 109.3 (C<sub>Ar.</sub>), 64.1 63.9 (CH<sub>2</sub>); MS: (m/z): 356, 222, 177, 163, 151

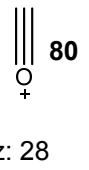
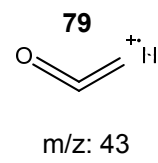
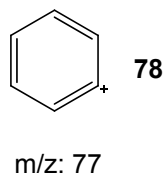
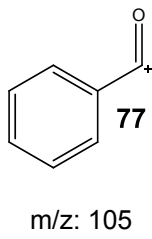
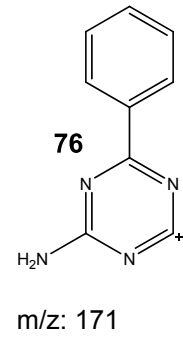
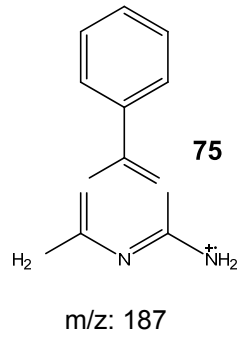
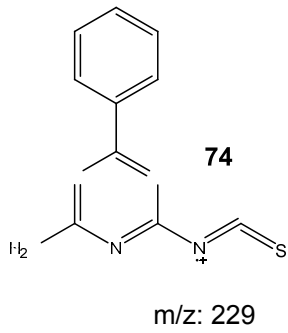
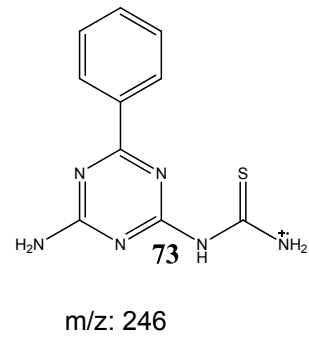
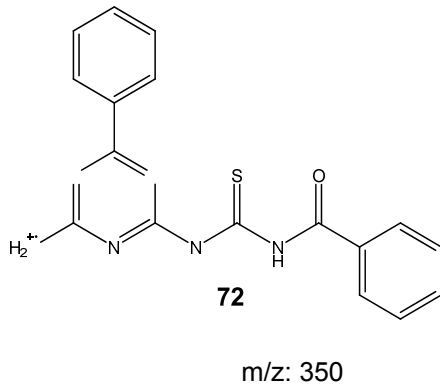
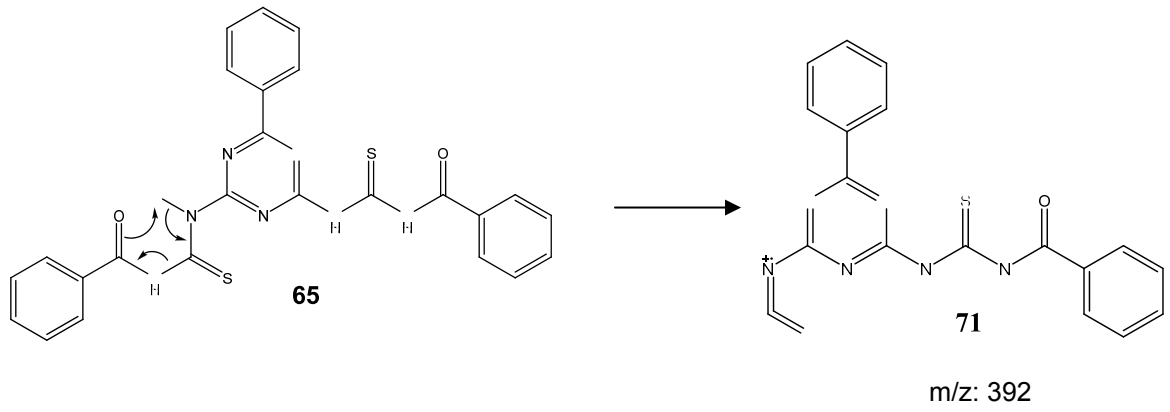
### **Anyon Çalışmaları:**

Sentezlenen bis-(N-benzoil)-N'-[2,4-(6-fenil)-1,3,5-triazin]ditiyoüre (**65**), bis-(N-benzoil)-N'-[1,2-(4-nitrofenil)]ditiyoüre (**67**) ve okzalik asit bis-(1,4-benzodioksan-6-amit) (**70**) çeşitli anyonlarla etkileşime sokulup hidrojen bağlama kapasiteleri incelenmiştir. Bunun için tetrabutilamonyum asetat, tetrabutilamonyum siyanür, tetrametilamonyum hidroksit, tetrabutilamonyum bromür, tetrabutilamonyum iyodür, tetrabutilamonyum hidrojen sülfat ve tetrametilamonyum florür tuzları kullanılmıştır. Bileşiklerin (**65**, **67**, **70**) bahsedilen anyon tuzlarıyla yapılan <sup>1</sup>H NMR titrasyon spektrumları ekler kısmında (Şekil 5.23-5.37) verilmiştir. <sup>1</sup>H NMR titrasyonları; 20 mg madde 0,5 ml çözücü içerisinde çözünerek yapıldı. Bileşik **65** için 20 mg madde (0,039 mmol) ile tetraalkilamonyum tuzlarından sırasıyla 9,75x10<sup>-3</sup>, 0.020 ve 0.039 mmol kullanılarak, bileşik **67** için 20 mg madde (0,042 mmol) ile 10,5 x 10<sup>-3</sup>, 0.021 ve 0,042 mmol tetraalkilamonyum tuzları kullanılarak , bileşik **70** için ise 20 mg madde (0,056 mmol) ile tetraalkilamonyum tuzlarından 0,014, 0,028 ve 0,056 mmol kullanılarak <sup>1</sup>H NMR titrasyonları gerçekleştirilmiştir.

## 5. DENEYSEL SONUÇLAR ve TARTIŞMALAR

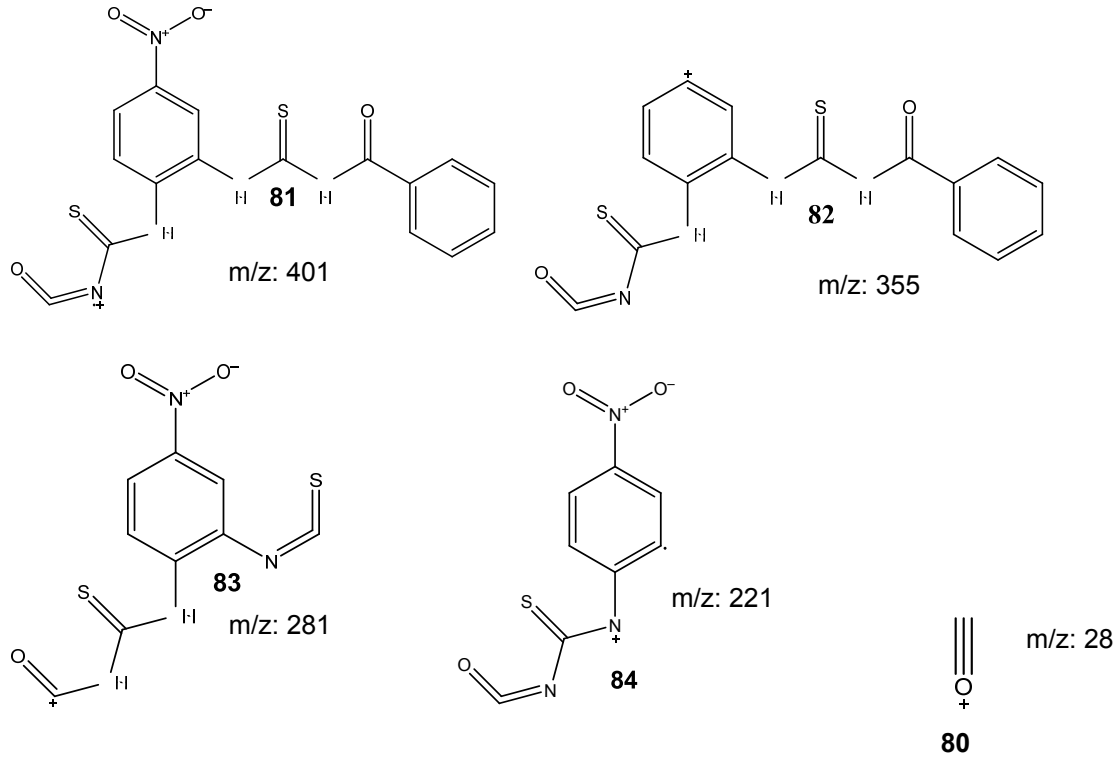
Bu çalışmada benzoil klorürün 2,4-diamino-6-fenil-1,3,5-triazin (**64**) ve 4-nitro-o-fenilendiamin (**66**) ile reaksiyonlarından sırasıyla bis-(N-benzoil)-N'-[2,4-(6-fenil)-1,3,5-triazin)]ditiyoüre (**65**) ve bis-(N-benzoil)-N'-[1,2-(4-nitrofenil)]ditiyoüre (**67**); okzalil klorürün 1,4-benzodioksan-6-amin (**69**) ile tepkimesinden ise okzalik asit bis-(1,4-benzodioksan-6-amit) (**70**) elde edilmiştir. Sentezlenen yeni ürünlerin karakterizasyonu; <sup>1</sup>H NMR, <sup>13</sup>C NMR, FT-IR ve MS analizleri ile saptanmış, anyon etkileşimleri ise <sup>1</sup>H NMR titrasyon yöntemi ile belirlenmiştir.

Bis-(N-benzoil)-N'-[2,4-(6-fenil)-1,3,5-triazin)]ditiyoüre (**65**)'nin FT-IR spektrumunda 3469 cm<sup>-1</sup> ve 3322 cm<sup>-1</sup>'deki pikler yapıdaki N-H grupları varlığını belirtmektedir. 3121 cm<sup>-1</sup> ve 3069 cm<sup>-1</sup>'deki pikler aromatik C-H gerilmelerini göstermektedir. 1654 cm<sup>-1</sup>'deki pik karbonil grubunu (C=O) tanımlamaktadır. 1710 cm<sup>-1</sup>'de gözlenmesi beklenen karbonil piki, karbonil grubunun fenil halkası ile konjuge olması ve N-H grubu ile molekül içi hidrojen bağı yapması nedeniyle daha düşük frekansta gözlenmiştir. (F. Aydın, 2012). 1065 cm<sup>-1</sup>'deki pik ise tiyokarbonil grubunu (C=S) göstermektedir. 1580 cm<sup>-1</sup>'deki pik konjüge yapılar için karbon-karbon çift bağı (C=C) gösterirken 1392 cm<sup>-1</sup> ve 1121 cm<sup>-1</sup>'deki pikler karbon-azot (C-N) gerilmesini belirtmektedir. <sup>1</sup>H NMR spektrumunda δ: 13,44 ve 11,74 ppm.'de sırasıyla karbonil grubuna ve triazin halkasına bağlı iki farklı N-H protonu gözlenmektedir. δ: 8,12-7,39 ppm. aralığındaki pikler yapıdaki aromatik protonları tanımlamaktadır. <sup>13</sup>C NMR spektrumunda δ: 178,6 ppm.'de gözlenen pik tiyoüre (C=S), 170,7 ppm.'de gözlenen pik ise karbonil (C=O) varlığını kanıtlamaktadır. Karbonil grubuna ait pikin daha yüksek alanda gözlenme sebebi, fenil grubunun karbonil karbonu üzerindeki yükü delokalize ederek pozitifliğini azaltmasından dolayıdır (E. Erdik, 2008). Triazin halkasındaki karbonlar, δ: 166,9, 166,1 ve 163,2 ppm.'de gözlenmiştir. Bunlardan fenil grubunun bağlı olduğu karbon atomunu 163,2 ppm.'deki, diğer iki karbon atomunu ise 166,9 ve 166,1 ppm.'deki pikler tanımlamaktadır. δ: 135-128 ppm aralığındaki pikler üç adet fenil halkalarının karbonlarına aittir. Kütle spektrumunda moleküler iyon piki gözlenememiştir ama parçalanma pikleri net olarak açıklanmıştır (Şema 5.1).



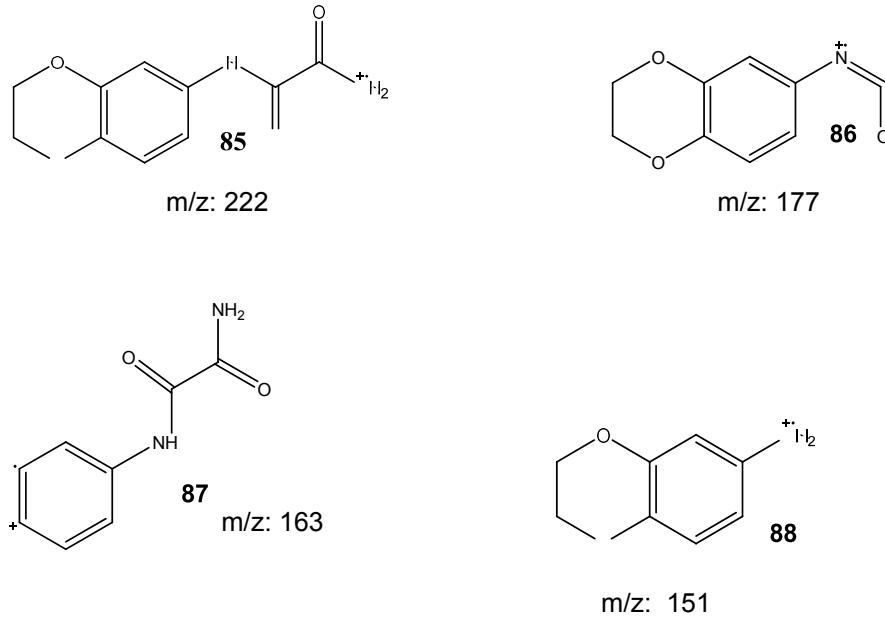
Şema 5.1 Bileşik **65**'in kütle spektrumundaki parçalanma ürünleri

Bis-(N-benzoil)-N'-[1,2-(4-nitrofenil)]ditiyoüre (**67**)'nin FT-IR spektrumunda  $3251\text{cm}^{-1}$  ve  $3107\text{cm}^{-1}$ 'deki pikler yapıdaki N-H grupları varlığını belirtmektedir.  $2930\text{cm}^{-1}$ 'deki pik, aromatik C-H gerilmelerini göstermektedir.  $1675\text{cm}^{-1}$ 'deki pik karbonil grubunu (C=O),  $1083\text{cm}^{-1}$ 'deki pik ise tiyokarbonil grubunu (C=S) tanımlamaktadır.  $1598\text{cm}^{-1}$ 'deki pik konjüge yapılar için karbon-karbon çift bağı (C=C) tanımlamaktadır. Ayrıca  $1509\text{cm}^{-1}$ 'deki pik Ar-NO<sub>2</sub> yapısı için azot-oksijen (N-O) asimetrik gerilmesini gösterirken  $1151\text{cm}^{-1}$ 'deki pik karbon-azot (C-N) gerilmesini belirtmektedir. Yapıda üç farklı N-H protonu vardır. Bunlardan tiyoamit protonları, aromatik halkadaki nitro grubuna farklı uzaklıklarda buldukları için, <sup>1</sup>H NMR spektrumunda  $\delta$ : 12,92 ppm. ve 12,66 ppm.'de olmak üzere iki farklı alanda gözlenmiştir. Karbonil gruplarına bağlı eş değer N-H protonları ise  $\delta$ : 11,98 ppm.'de iki alan birimli olarak gözlenmektedir.  $\delta$ : 8,89-7,50 ppm. aralığındaki pikler yapıdaki aromatik protonları tanımlamaktadır. <sup>13</sup>C NMR spektrumunda  $\delta$ : 181,0 ve 180,1 ppm.'de gözlenen pikler tiyoüre (C=S), 168,5 ppm.'de gözlenen pik ise karbonil (C=O) varlığını kanıtlamaktadır.  $\delta$ : 144-122 ppm. aralığındaki pikler ise aromatik grupların karbonlarına aittir. Kütle spektrumunda moleküler iyon piki gözlenememiştir fakat parçalanma pikleri net olarak açıklanmıştır. (Şema 5.2)



Şema 5.2 Bileşik **67**'nin kütle spektrumundaki parçalanma ürünleri

Benzoil klorür ve diaminler kullanılarak ditiyoürelere sentezi (bileşik **65** ve **67**) başarıyla gerçekleştirilirken, benzoil klorür yerine okzalil klorür kullanıldığında tiyoüre veya ditiyoüre türevleri yerine amit veya diamitlerin elde edildiği gözlenmiştir. Bunun üzerine okzalil klorürle 1,4-benzodiyoksolan-6-amin tepkimeye sokulmuş ve simetrik diamit olan okzalik asit bis(1,4-benzodiyoksolan-6-amit) (**70**) elde edilmiştir. **70**'in FT-IR spektrumunda 3296 cm<sup>-1</sup>'deki pik, yapıdaki N-H grubunun varlığını belirtmektedir. 2986 cm<sup>-1</sup>, 2932 cm<sup>-1</sup> ve 2875 cm<sup>-1</sup>'deki pikler C-H gerilmelerini göstermektedir. 1668 cm<sup>-1</sup>'deki pik karbonil grubunu (C=O) tanımlamaktadır. 1597 cm<sup>-1</sup>'deki pik karbon-karbon çift bağını gösterirken, 1503 cm<sup>-1</sup>'deki pik karbon-oksijen (C-O) gerilmesini tanımlamaktadır. Ayrıca 1165 cm<sup>-1</sup> deki pik karbon-azot (C-N) gerilmesini belirtmektedir. <sup>1</sup>H NMR spektrumunda δ:10,74 ppm.'de karbonil grubuna bağlı N-H protonu gözlenmektedir. δ: 7,53-6,90 ppm aralığındaki pikler yapıdaki aromatik protonları tanımlamaktadır. Ayrıca δ:4,29 ppm.'deki 4,4 alan birimli pik dioksolan halkasındaki metilen protonlarını göstermektedir. <sup>13</sup>C NMR spektrumunda, δ: 158,1 ppm.'de gözlenen pik (C=O) varlığını kanıtlamaktadır. δ: 142-109 ppm. aralığındaki pikler aromatik grupların karbonlarına aittir. δ: 64,1 ve 63,9 ppm.'de gözlenen pikler dioksolan halkasındaki karbonları tanımlamaktadır. Kütle spektrumunda moleküler iyon piki gözlenmiş ve parçalanma pikleri net olarak açıklanmıştır (Şema 5.3).

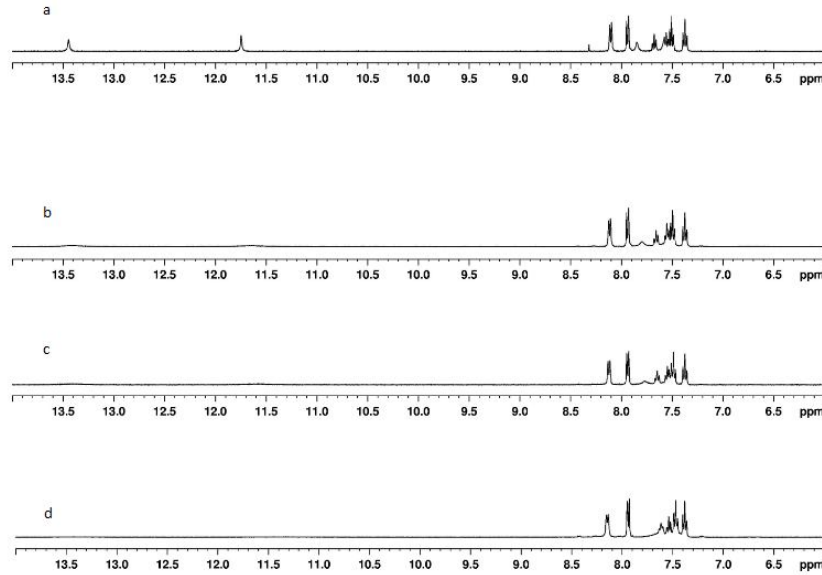


Şema 5.3 Bileşik **70**'in kütle spektrumundaki parçalanma ürünleri



Sentezlenen yeni bileşikler (**65**, **67**, **70**) çeşitli anyonların tuzlarıyla, farklı derişimlerde etkileşime sokulup anyon bağlama kapasiteleri  $^1\text{H-NMR}$  spektrumlarıyla takip edilmiştir, ayrıca fiziksel olarak renk değişimleri de incelenmiştir. Böylece kolorimetrik sensör olarak önerilmeleri için uygun anyonlar belirlenmeye çalışılmıştır.

Bis-(N-benzoil)-N'-[2,4-(6-fenil)-1,3,5-triazin]ditiyoüre (**65**) ile  $\text{F}^-$ ,  $\text{CN}^-$ ,  $\text{AcO}^-$ ,  $\text{OH}^-$ ,  $\text{I}^-$  ve  $\text{HSO}_4^-$  iyonları etkileştirilmiş ve en iyi anyon bağlama kapasitesi florür iyonu ile elde edilmiştir. Şekil 5.1'de bileşik **65**'in ve bileşiğin farklı derişimlerde florür anyonu ile etkileşimi sonucu elde edilen  $^1\text{H-NMR}$  titrasyon spektrumları görülmektedir.

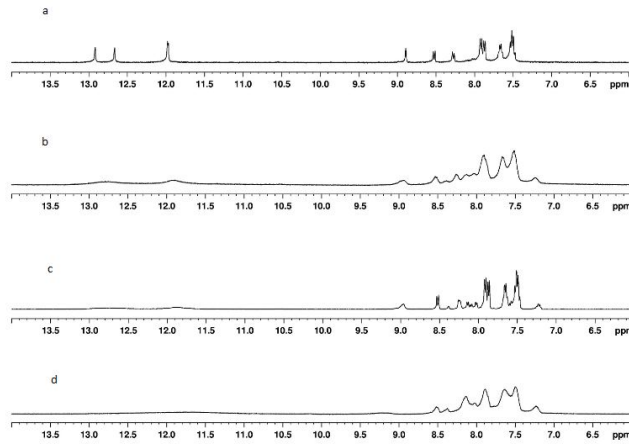


Şekil 5.1: Bis-(N-benzoil)-N'-[2,4-(6-fenil)-1,3,5-triazin]ditiyoüre (**65**)'in  $^1\text{H-NMR}$  titrasyon spektrumları; a) **65**, b) **65**+0,25eşd.  $\text{F}^-$ , c) **65**+0,5eşd.  $\text{F}^-$ , d) **65**+1,0eşd.  $\text{F}^-$

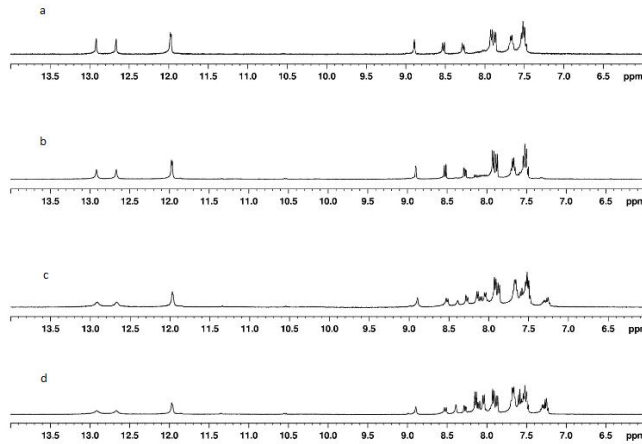
Bileşik **65**'in N-H pikleri, flor anyonunun 0,25 eşdeğer molü ile etkileştirildiğinde tamamen kaybolurken,  $\text{AcO}^-$ ,  $\text{CN}^-$  ve  $\text{OH}^-$  iyonlarında ise 0,50 eşdeğer mol anyon ile bu piklerde kaybolma meydana gelmiştir.  $\text{I}^-$  ve  $\text{HSO}_4^-$  iyonlarında ise 1,0 eşdeğer mol anyonla etkileştirildiğinde dahi N-H piklerinde herhangi bir değişim meydana gelmemiştir. Böylelikle bileşik **65**'nin en duyarlı olduğu anyon  $\text{F}^-$  iyonudur.  $\text{AcO}^-$ ,  $\text{CN}^-$  ve  $\text{OH}^-$  iyonlarına da duyarlıdır fakat  $\text{I}^-$  ve  $\text{HSO}_4^-$  iyonlarına karşı tepkisizdir.

Sentezlenen bileşik **67** de aynı anyonlarla etkileşime sokulmuştur. Bileşik **65**'te olduğu gibi, bu bileşikte de  $\text{F}^-$  iyonu, bileşiğin en duyarlı olduğu anyondur. Duyarlı

olduğu diğer anyonlar ise  $\text{AcO}^-$  ve  $\text{CN}^-$  iyonlarıdır.  $\text{I}^-$ ,  $\text{HSO}_4^-$  ve  $\text{Br}^-$  iyonlarına karşı ise tepkisizdir. Bileşik **67**'nin titrasyonlarında **65**'in titrasyonlarından farklı olarak, anyon eklendikten sonra hızla değişen renk (sarıdan kırmızıya), bir süre sonra anyon eklenmeden önceki rengine dönmektedir. Bunun için anyon eklendikten 30 sn ve 15 dk sonra  $^1\text{H}$  NMR spektrumları alınmış ve incelenmiştir. 30 sn sonra alınan spektrumda N-H pikleri kaybolurken, 15 dk sonra alınan spektrumda N-H piklerinin yeniden ortaya çıktığı gözlenmiştir. **67**'nin farklı anyon derişimleriyle yapılan titrasyonları sonucu 30 sn ve 15 dk sonra alınan  $^1\text{H}$  NMR spektrumları şekil 5.2 ve 5.3'de verilmiştir.

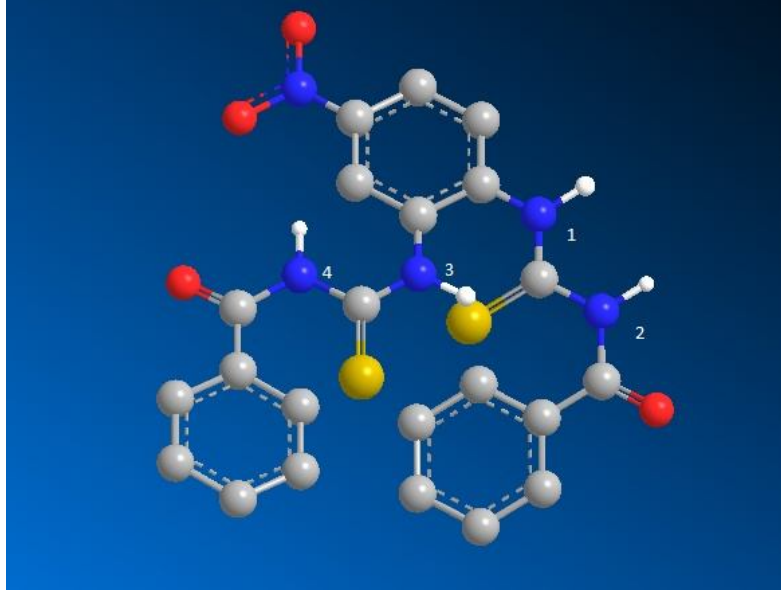


şekil 5.2: Bis-(N-benzoil)-N'-[1,2-(4-nitrofenil)]ditiyoüre (**67**)'nin  $^1\text{H}$  NMR titrasyon spektrumları (30 sn sonra); a) **67**, b) **67**+0,25eşd.  $\text{F}^-$ , c) **67**+0,5eşd.  $\text{F}^-$ , d) **67**+1,0eşd.  $\text{F}^-$



şekil 5.3: Bis-(N-benzoil)-N'-[1,2-(4-nitrofenil)]ditiyoüre (**67**)'nin  $^1\text{H}$ -NMR titrasyon spektrumları(15 dk sonra); a) **67**, b) **67**+0,25eşd.  $\text{F}^-$ , c) **67**+0,5eşd.  $\text{F}^-$ , d) **67**+1,0eşd.  $\text{F}^-$

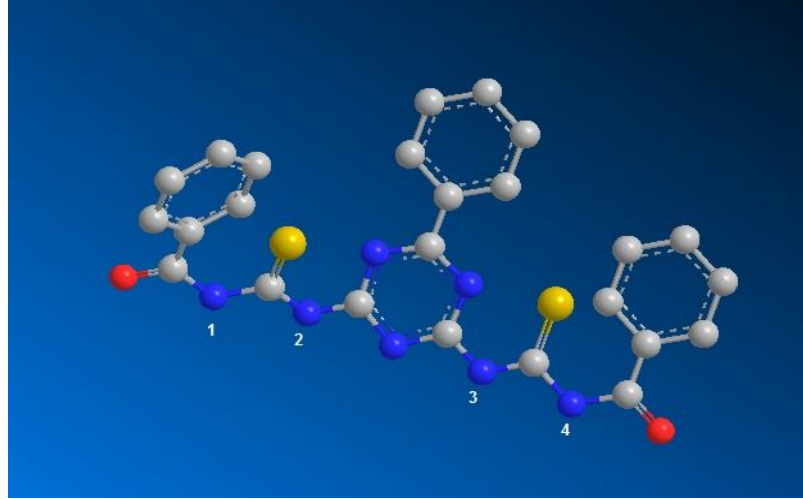
Bu durum molekülün 3D konformasyonu incelenerek açıklanabilir. Şekil 5.4 ve 5.5’de sırasıyla bileşik **67** ve **65**’in 3D konformasyonları görülmektedir.



Şekil 5.4: Bileşik (**67**)’nin 3D konformasyonu

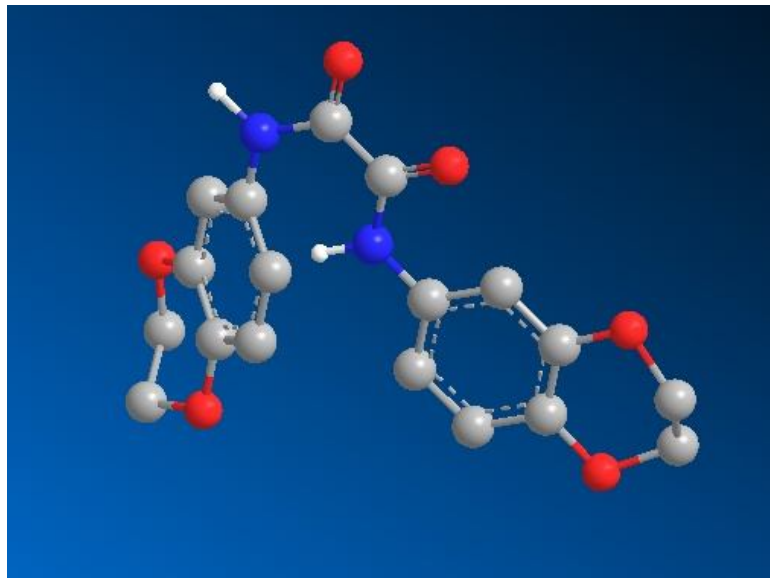
Şekil 5.4’de görüldüğü gibi bileşik **67**, dört tane N-H grubuna sahiptir. Bunlardan 1 ve 2 numaralı azotlara bağlı hidrojenler  $F^-$  iyonu tarafından rahat bir şekilde yakalanırken, farklı yönlere bakan 3 ve 4 numaralı azotların hidrojenlerinin diğer  $F^-$  iyonuna bağlanabilmesi için, molekül konformasyonunu değiştirmek isteyecek ve muhtemelen gergin bir yapı oluşturacaktır. Gergin yapının oluşması, titrasyon çözeltisinin renginin ilk 30 sn’de sarıdan kırmızıya dönüşmesi ve 30 sn sonra çekilen  $^1H$ -NMR spektrumunda üç farklı N-H pikinin tamamen kaybolması ile anlaşılmaktadır. Titrasyon çözeltisinin rengi 15 dk içerisinde kırmızıdan koyu sarıya dönüşmekte ve N-H pikleri  $^1H$ -NMR spektrumlarında tekrar ortaya çıkmaktadır. Bu da ilk anda molekülün iki tane  $F^-$  iyonunu bağlamasıyla gergin yapının oluştuğu ve daha sonra molekülün gerginlik oluşturan iyonları bırakarak kararlı hale dönüştüğünün göstergesidir.

Şekil 5.5'de verilen bileşik **65**'in 3D yapısına bakıldığında ise azot hidrojenlerinin  $F^-$  iyonu ile etkileşime girmek için oldukça uygun pozisyonda olduğu gözlenmektedir, bu nedenle bileşiğin ikişer tane N-H üzerinden iki tane anyona bağlanması yapıda gerginlik oluşturmamaktadır. Bileşik **65**'in titrasyonları ile kararlı bir yapı oluştuğu için anyonun yapıdan ayrılması söz konusu olmamıştır.



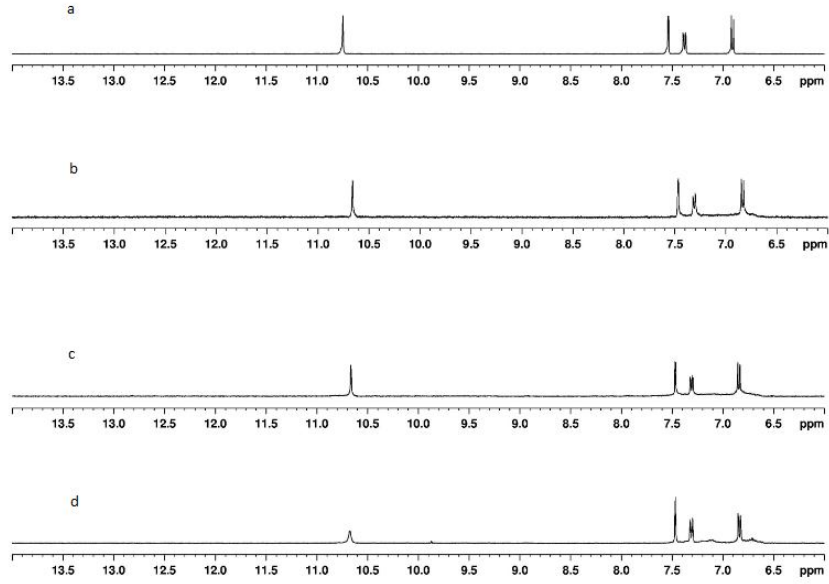
Şekil 5.5: Bileşik (**65**)'in 3D konformasyonu

Sentezlenen bileşik **70**'in yapısında sadece iki N-H grubu bulunmaktadır ve molekülün ditiyoüre türevleri gibi anyon bağlama kapasitesi yüksek değildir. Bileşik **70**'in 3D yapısı ve anyonla etkileşen protonları şekil 5.6'da gösterilmektedir.



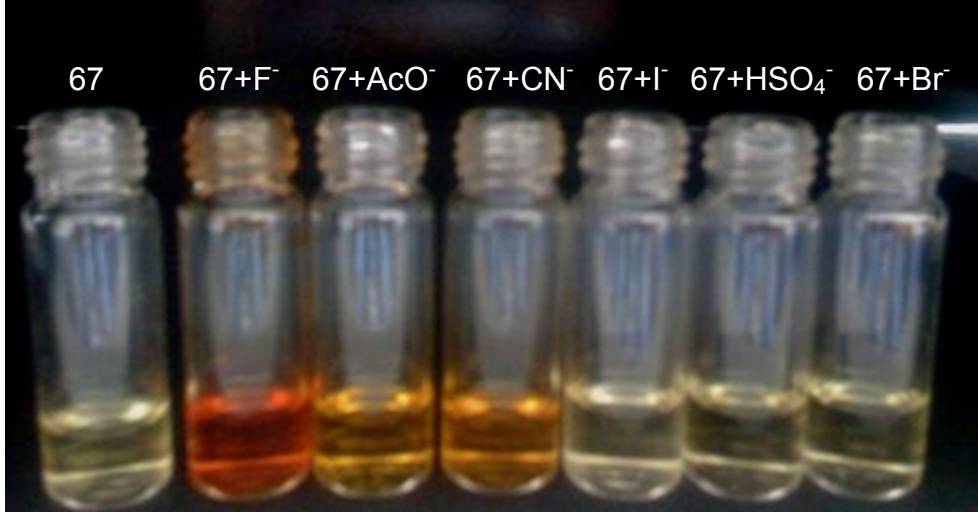
Şekil 5.6: Bileşik (**70**)'in 3D konformasyonu

Yapıdaki N-H gruplarının birbirlerine olan uzaklığında, anyon etkileşimlerini zorlaştırmaktadır, bu yüzden  $F^-$ ,  $Br^-$  ve  $CN^-$  anyonları ile etkileşimi sonucu incelenen  $^1H$  NMR spektrumlarına bakıldığında N-H pikinde herhangi bir değişiklik meydana gelmediği görülmektedir.  $AcO^-$  anyonu ile etkileşimi sonucu 0,25 ve 0,50 eşdeğer mol anyon çözeltisi ile değişim gözlenmezken, anyon derişimi 1,0 eşdeğer mole çıkartıldığında bu pik kaybolmasa da şiddetinde azalma gözlenmiştir (Şekil 5.7).



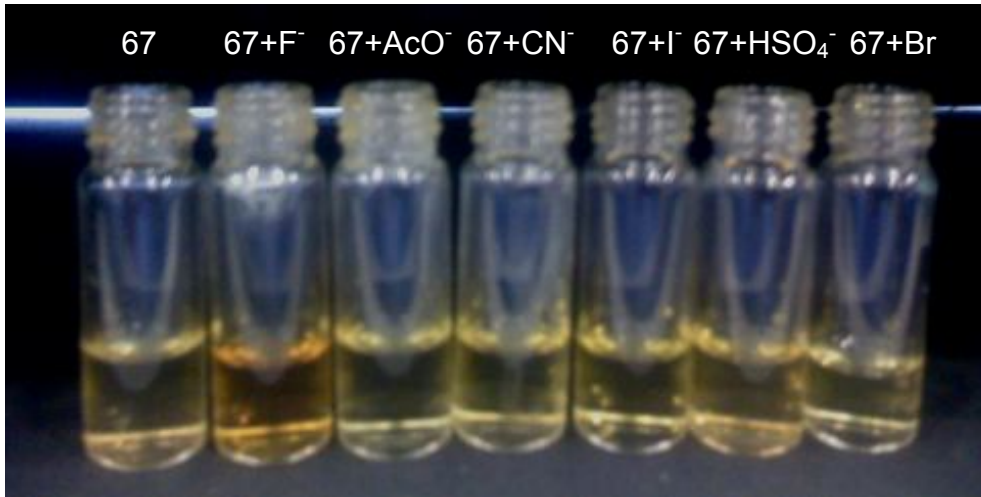
Şekil 5.7: Okzalik asit bis(1,4-benzodioxan-6-amit) (**70**)'in  $^1H$  NMR spektrumları; a) **70**, b) **70**+0,25eşd.  $AcO^-$ , c) **70**+0,5eşd.  $AcO^-$ , d) **70**+1,0eşd.  $AcO^-$

Şekil 5.8'de bileşik **67**'nin çözeltisine anyon eklendikten 30 sn sonra meydana gelen renk değişimleri görülmektedir. Buradan da anlaşılacağı üzere;  $F^-$  iyonu, **67**'nin en duyarlı olduğu anyondur.



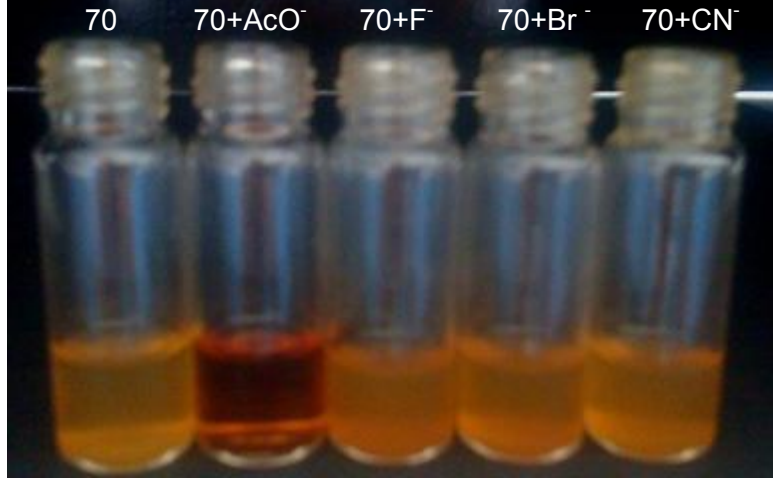
Şekil 5.8 Bileşik **67**'nin anyon etkileşimi sonucu renk değişimi (30 sn sonra)

Şekil 5.9'da bileşik **67**'nin çözeltisine anyon eklendikten 15 dakika sonra meydana gelen renk değişimleri görülmektedir.  $F^-$  iyonu ile 30 saniyede kırmızıya dönen renk 15 dakikada koyu sarı olmuştur, bunun nedeni bileşik **67**'nin anyonu serbest bırakmasıdır.

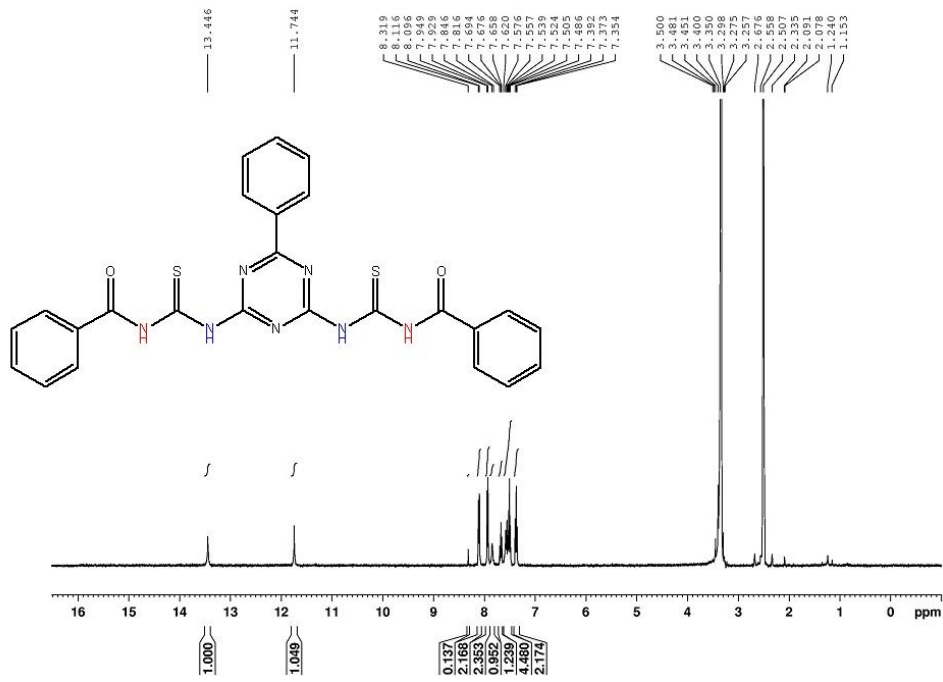


Şekil 5.9 Bileşik **67**'nin anyon etkileşimi sonucu renk değişimi (15 dk sonra)

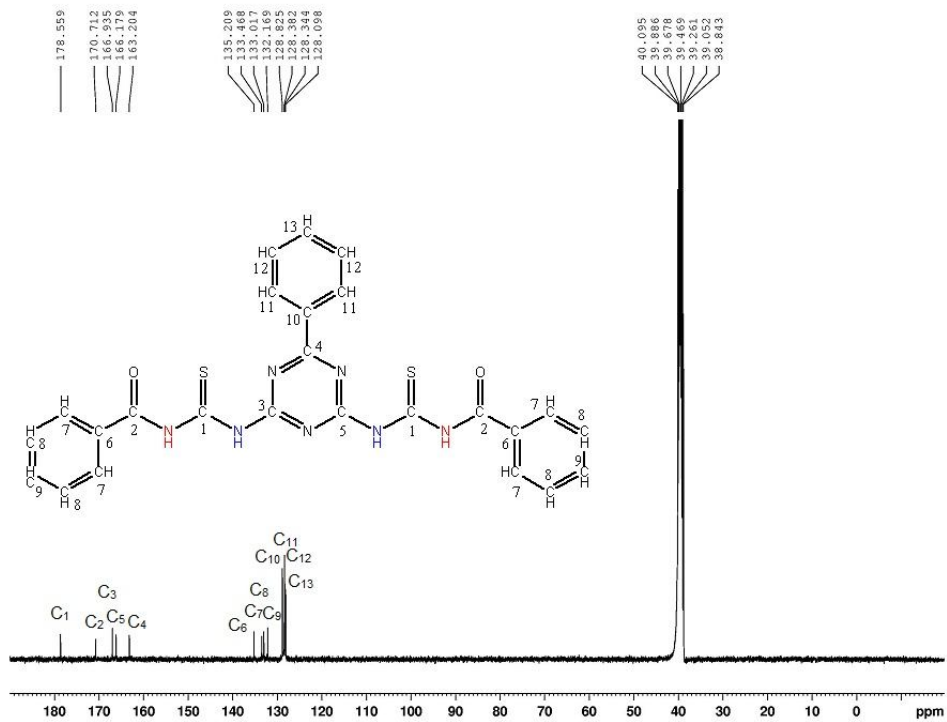
Şekil 5.10'da bileşik **70**'in anyonlarla etkileşimi sonucu renk değişimleri görülmektedir. Buna göre bileşik **70**'nin duyarlı olduğu anyon sadece  $\text{AcO}^-$  iyonudur.



Şekil 5.10 Bileşik **70**'in anyon etkileşimi sonucu renk değişimi

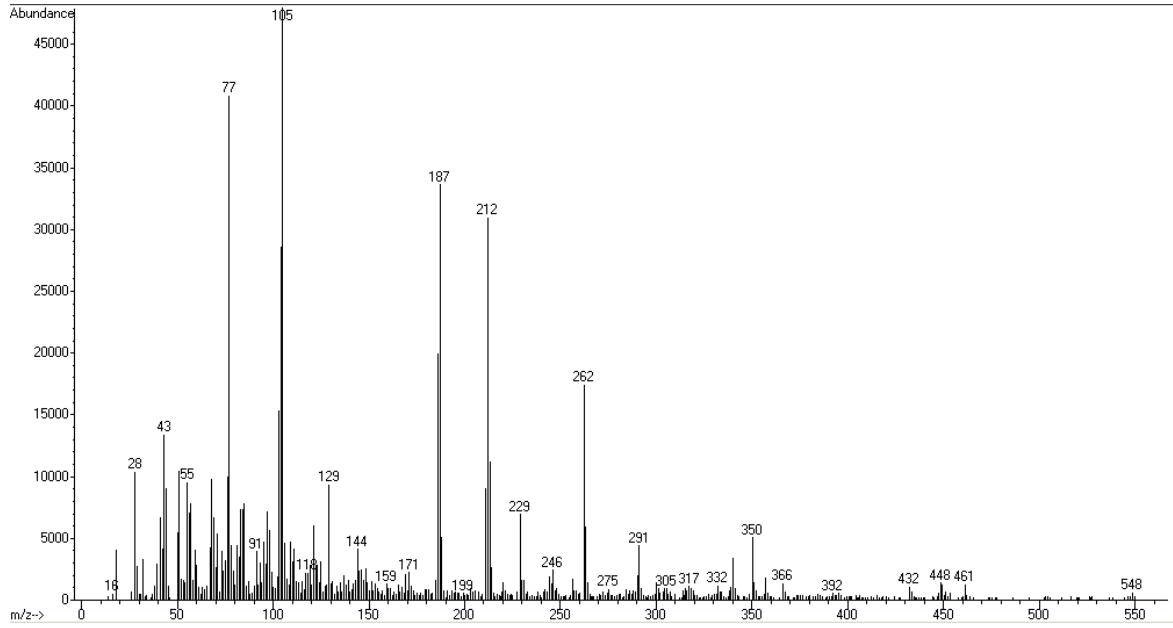


Şekil 5.11 Bileşik 65'in <sup>1</sup>H NMR spektrumu (Çözücü: DMSO)

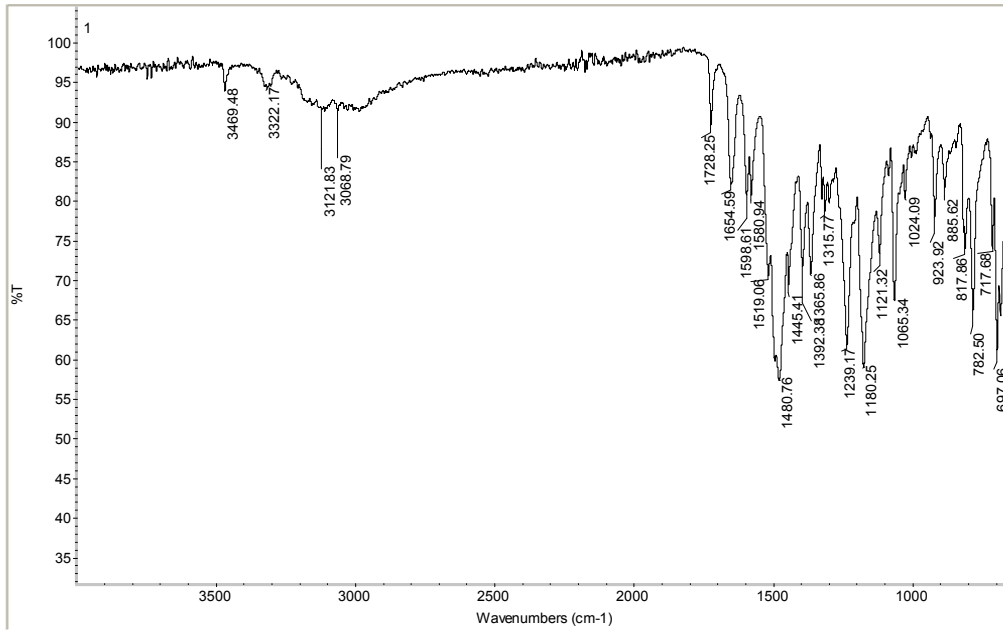


Şekil 5.12 Bileşik 65'in <sup>13</sup>C NMR spektrumu (Çözücü: DMSO)

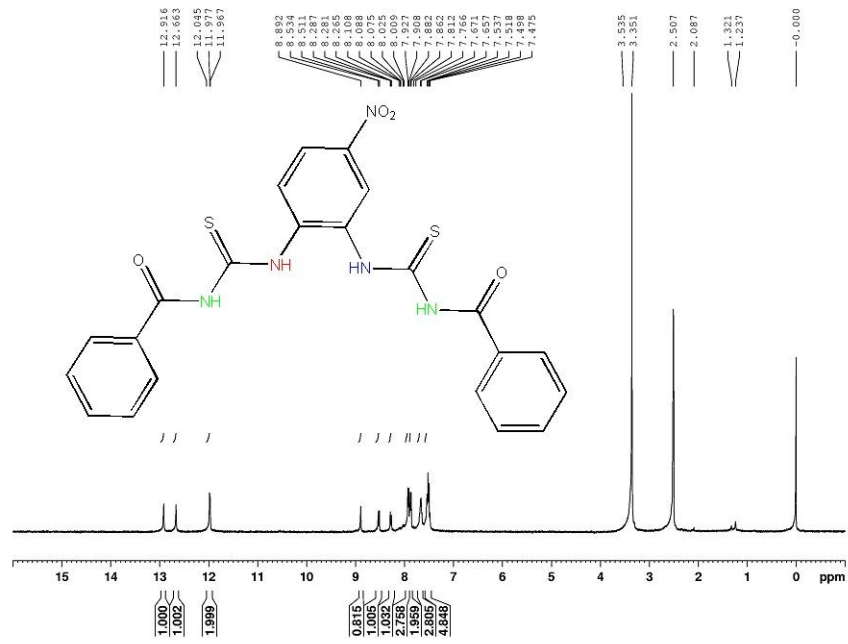




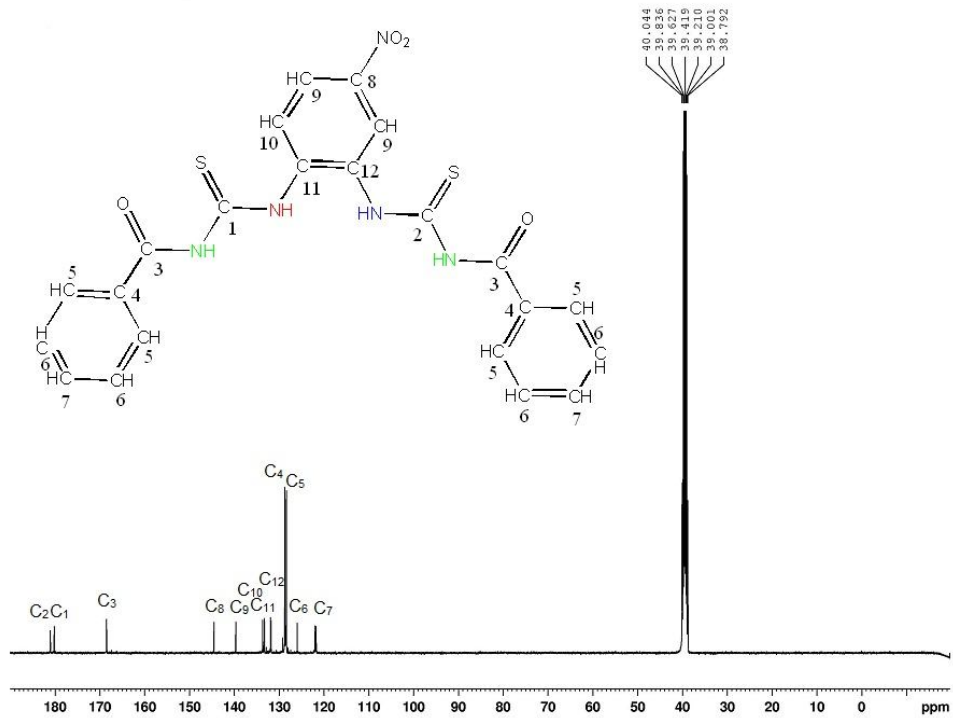
Şekil 5.13 Bileşik 65'in MS spektrumu



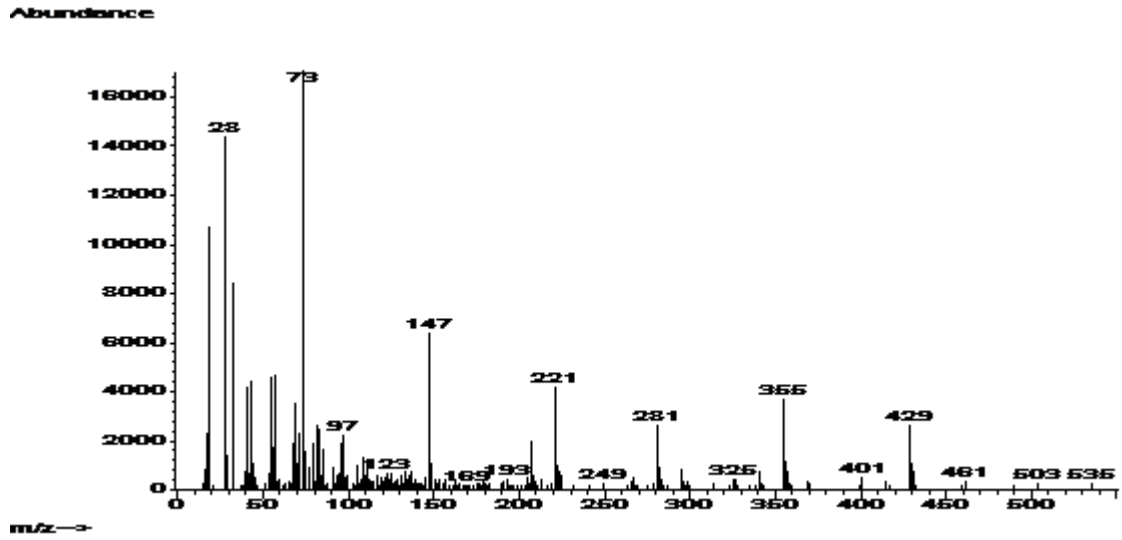
Şekil 5.14 Bileşik 65'in FT-IR spektrumu



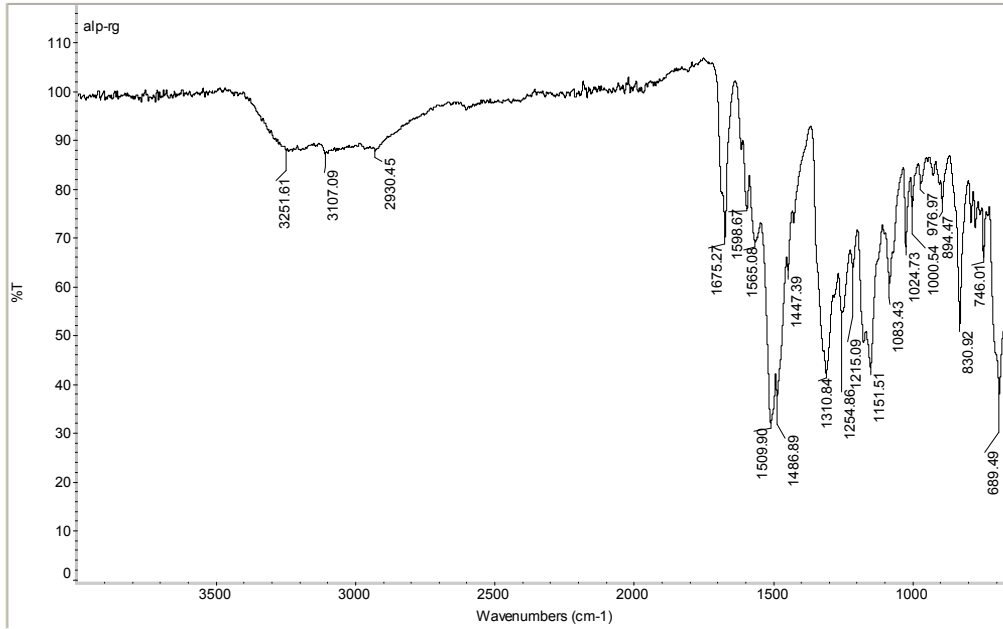
Şekil 5.15 Bileşik 67'nin <sup>1</sup>H NMR spektrumu (Çözücü: DMSO)



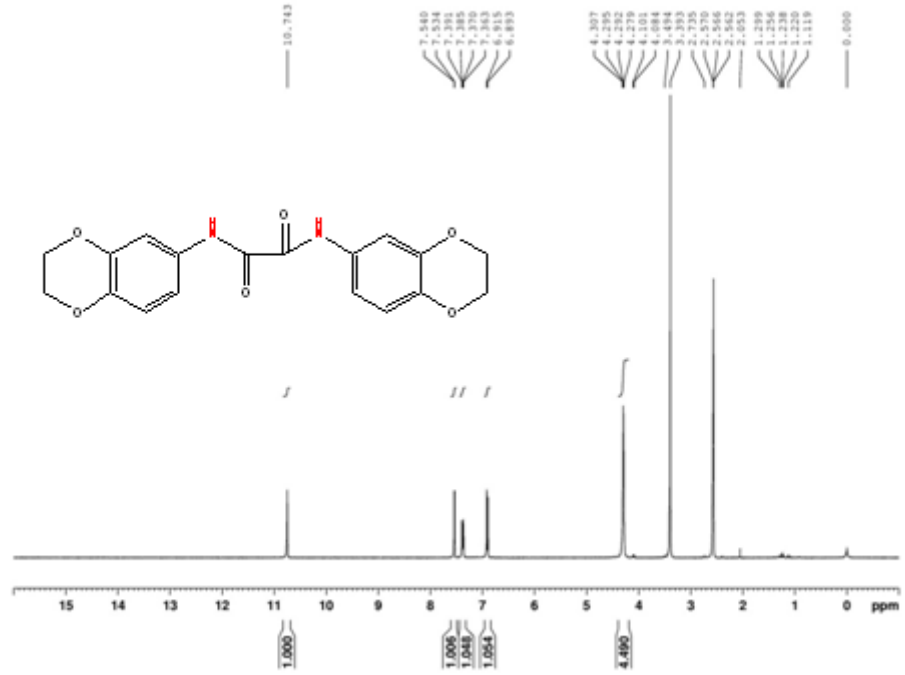
Şekil 5.16 Bileşik 67'nin <sup>13</sup>C NMR spektrumu (Çözücü: DMSO)



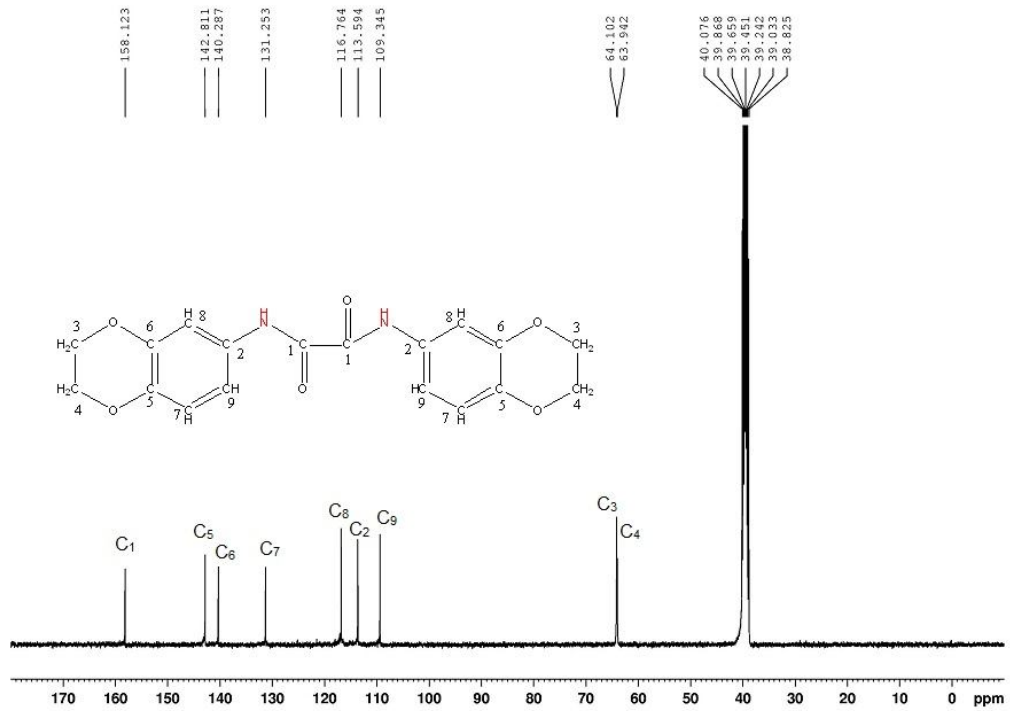
Şekil 5.17 Bileşik 67'nin MS spektrumu



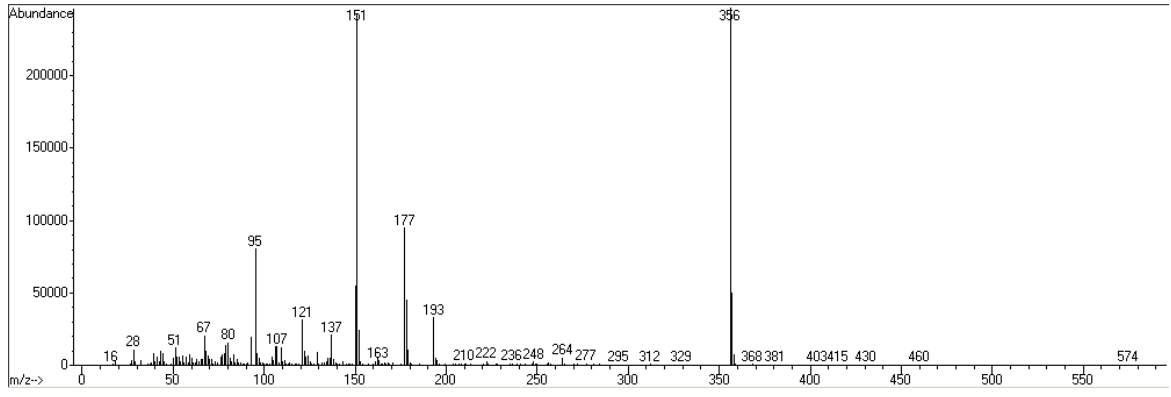
Şekil 5.18 Bileşik 67'nin FT-IR spektrumu



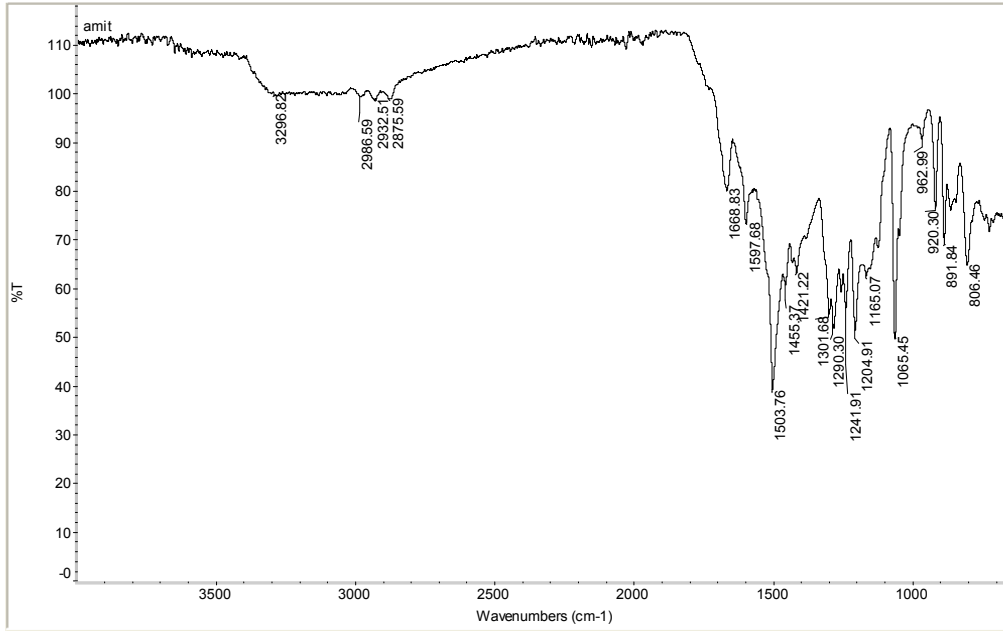
Şekil 5.19 Bileşik 70'in  $^1\text{H NMR}$  spektrumu (Çözücü: DMSO)



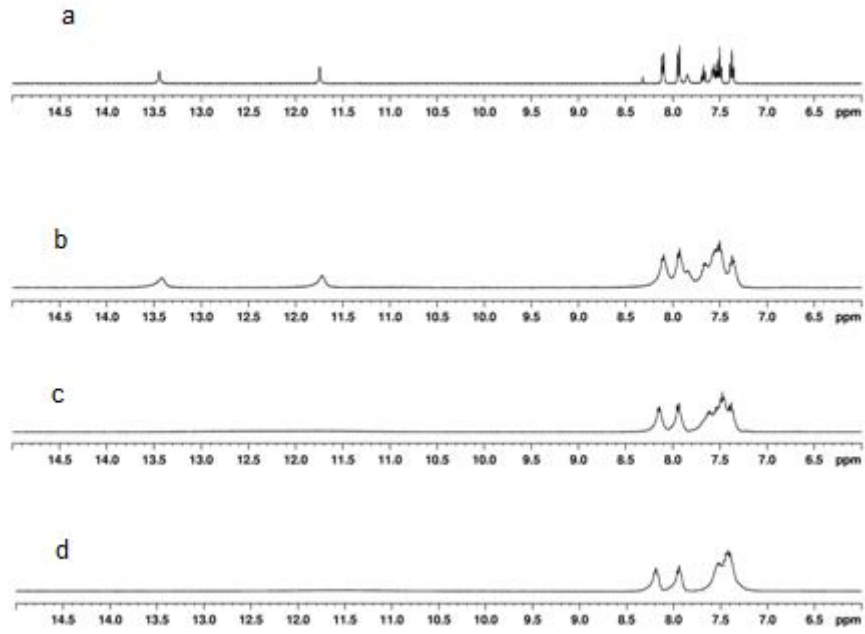
Şekil 5.20 Bileşik 70'in  $^{13}\text{C NMR}$  spektrumu (Çözücü: DMSO)



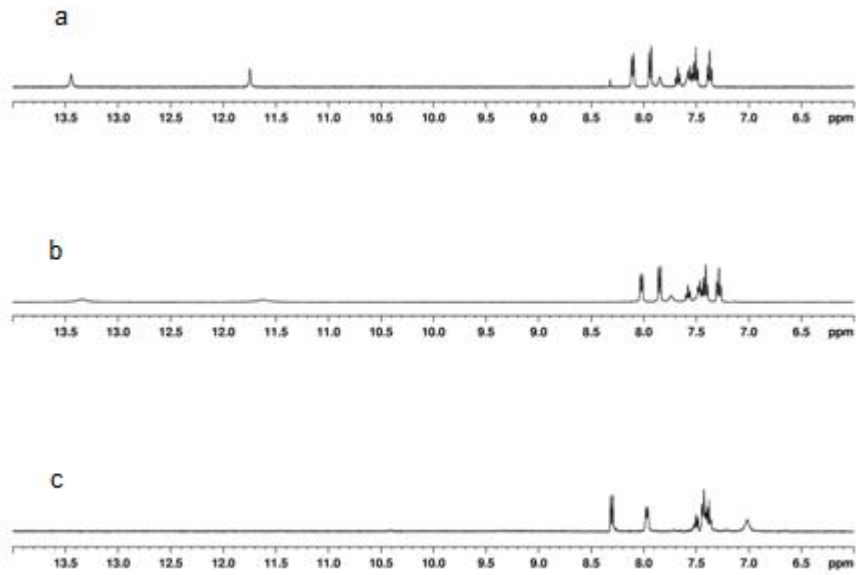
Şekil 5.21 Bileşik 70'in MS spektrumu



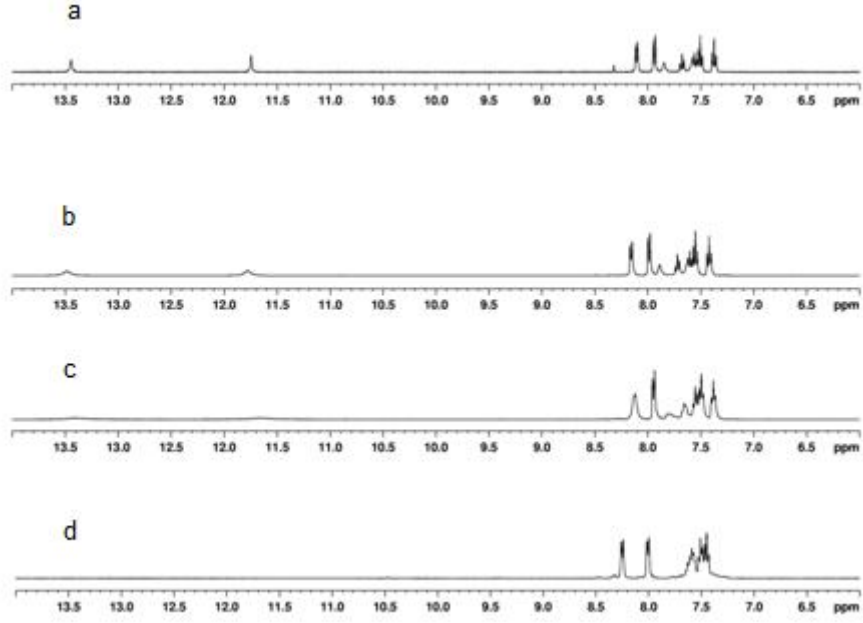
Şekil 5.22 Bileşik 70'in FT-IR spektrumu



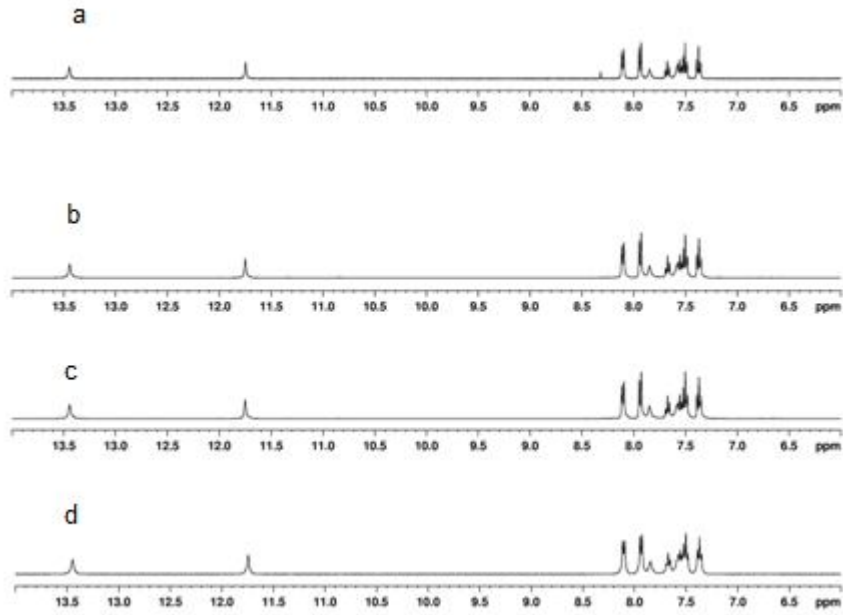
Şekil 5.23: Bis-(N-benzoil)-N'-[2,4-(6-fenil)-1,3,5-triazin]ditiyoüre (**65**)'in  $^1\text{H}$  NMR titrasyon spektrumları; a) **65**, b) **65**+0,25eşd.  $\text{AcO}^-$ , c) **65**+0,5eşd.  $\text{AcO}^-$ , d) **65**+1,0eşd.  $\text{AcO}^-$



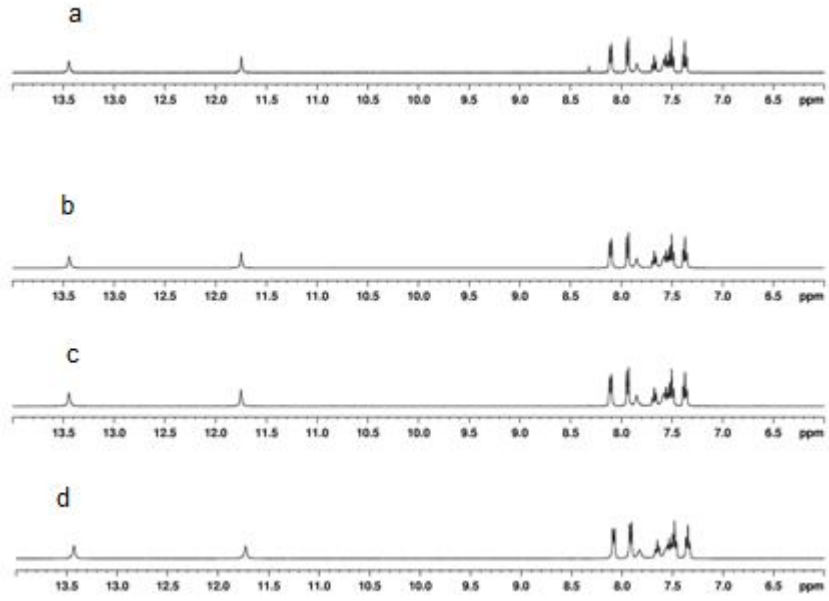
Şekil 5.24: Bis-(N-benzoil)-N'-[2,4-(6-fenil)-1,3,5-triazin]ditiyoüre (**65**)'in  $^1\text{H}$  NMR titrasyon spektrumları; a) **65**, b) **65**+0,25eşd.  $\text{CN}^-$ , c) **65**+1,0eşd.  $\text{CN}^-$



Şekil 5.25: Bis-(N-benzoil)-N'-[2,4-(6-fenil)-1,3,5-triazin]ditiyoüre (**65**)'in  $^1\text{H}$  NMR titrasyon spektrumları; a) **65**, b) **65**+0,25eşd.  $\text{OH}^-$ , c) **65**+0,5eşd.  $\text{OH}^-$ , d) **65**+1,0eşd.  $\text{OH}^-$

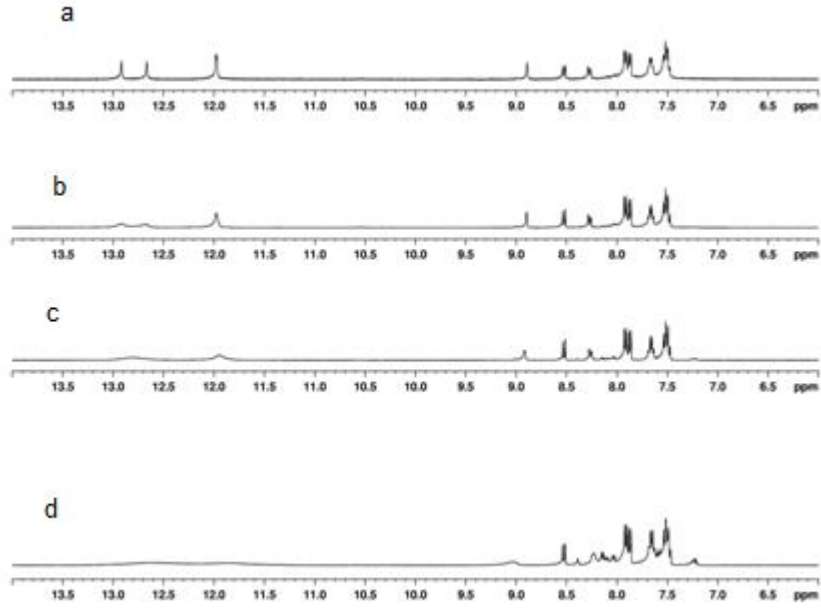


Şekil 5.26: Bis-(N-benzoil)-N'-[2,4-(6-fenil)-1,3,5-triazin]ditiyoüre (**65**)'in  $^1\text{H}$  NMR titrasyon spektrumları; a) **65**, b) **65**+0,25eşd.  $\text{I}^-$ , c) **65**+0,5eşd.  $\text{I}^-$ , d) **65**+1,0eşd.  $\text{I}^-$

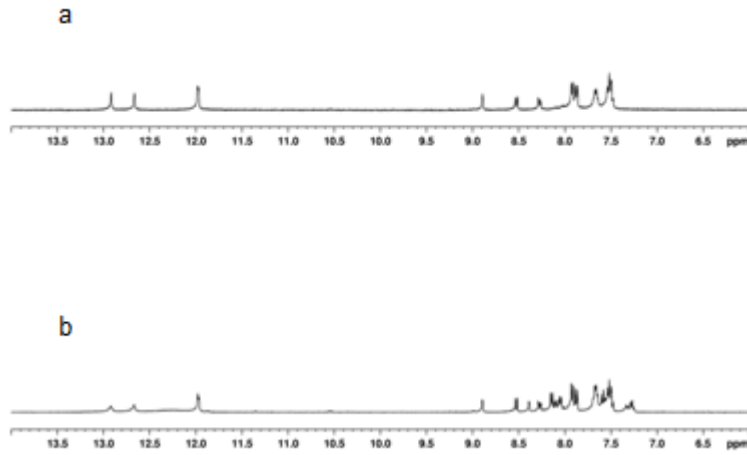


Şekil 5.27: Bis-(N-benzoil)-N'-[2,4-(6-fenil)-1,3,5-triazin]ditiyoüre (**65**)'in <sup>1</sup>H NMR titrasyon spektrumları; a) **65**, b) **65**+0,25eşd. HSO<sub>4</sub><sup>-</sup>, c) **65**+0,5eşd. HSO<sub>4</sub><sup>-</sup>, d) **65**+1,0eşd. HSO<sub>4</sub><sup>-</sup>

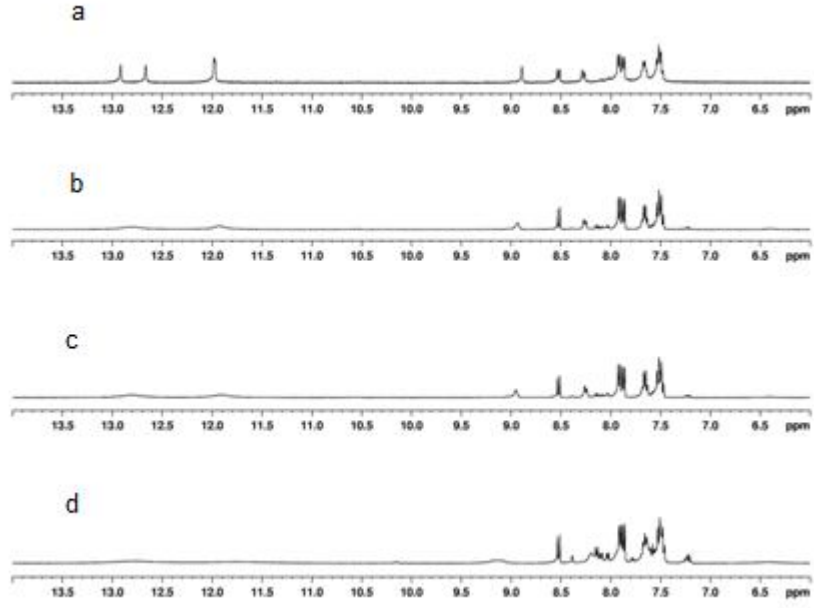




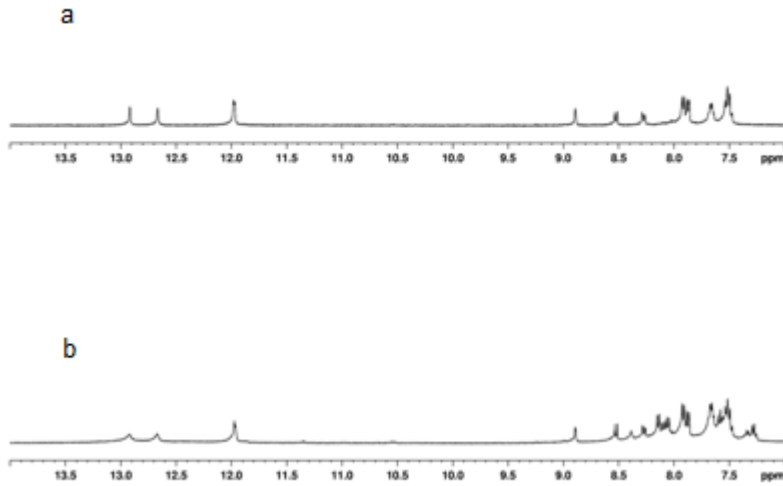
Şekil 5.28: Bis-(N-benzoil)-N'-[1,2-(4-nitrofenil)]ditiyoüre (**67**)'nin  $^1\text{H}$  NMR titrasyon spektrumları (30 sn sonra); a) **67**, b) **67**+0,25eşd.  $\text{AcO}^-$ , c) **67**+0,5eşd.  $\text{AcO}^-$ , d) **67**+1,0eşd.  $\text{AcO}^-$



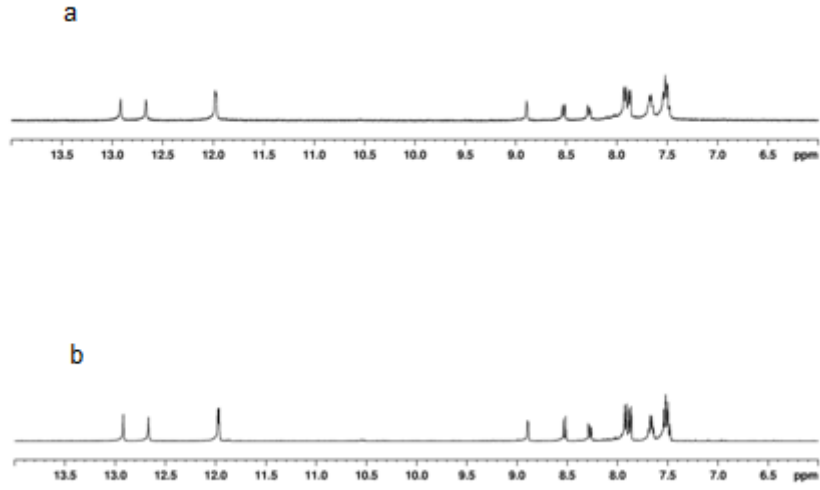
Şekil 5.29: Bis-(N-benzoil)-N'-[1,2-(4-nitrofenil)]ditiyoüre (**67**)'nin  $^1\text{H}$  NMR titrasyon spektrumları (15 dk sonra); a) **67**, b) **67**+1,0eşd.  $\text{AcO}^-$



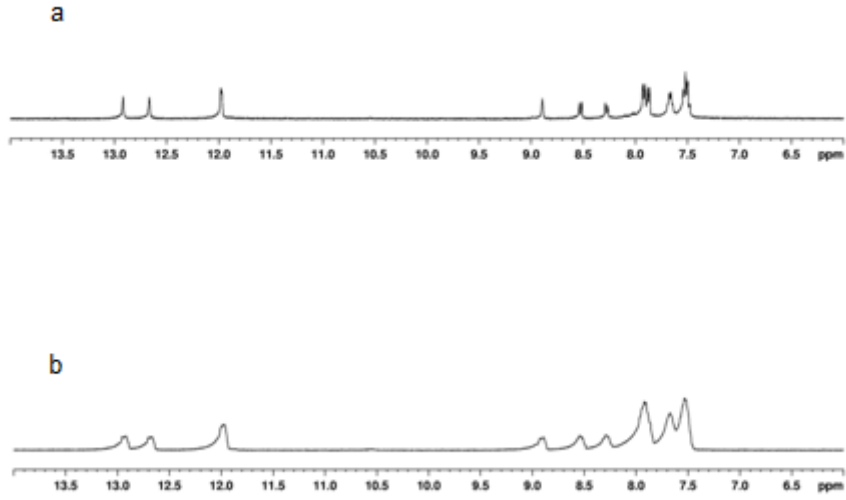
Şekil 5.30: Bis-(N-benzoil)-N'-[1,2-(4-nitrofenil)]ditiyoüre (**67**)'nin  $^1\text{H}$  NMR titrasyon spektrumları(30 sn sonra); a) **67**, b) **67**+0,25eşd.  $\text{CN}^-$ , c) **67**+0,5eşd.  $\text{CN}^-$ , d) **67**+1,0eşd.  $\text{CN}^-$



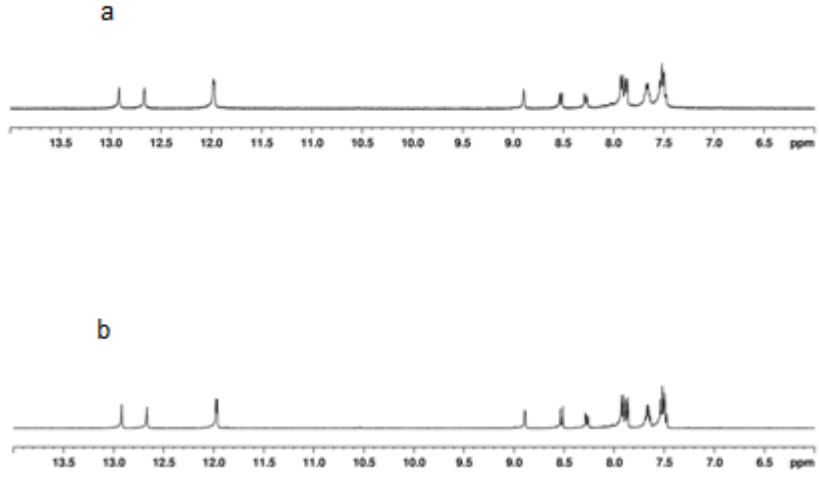
Şekil 5.31: Bis-(N-benzoil)-N'-[1,2-(4-nitrofenil)]ditiyoüre (**67**)'nin  $^1\text{H}$  NMR titrasyon spektrumları(15 dk sonra); a) **67**, b) **67**+1,0eşd.  $\text{CN}^-$



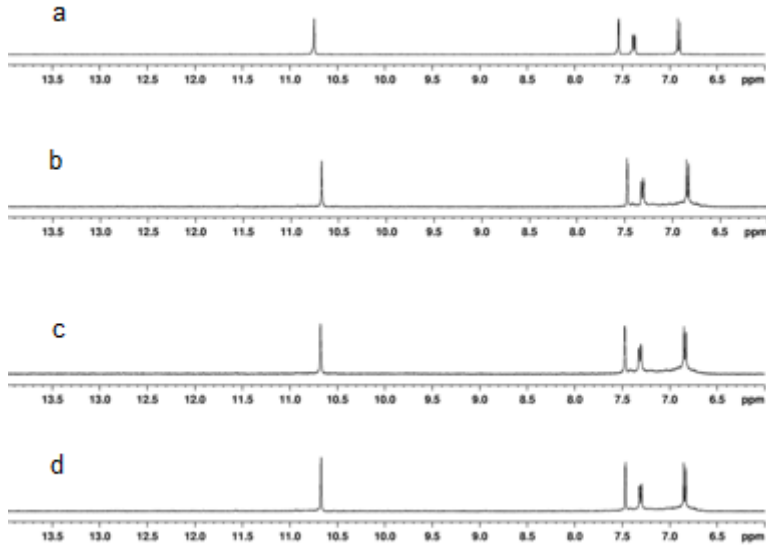
Şekil 5.32: Bis-(N-benzoil)-N'-[1,2-(4-nitrofenil)]ditiyoüre (**67**)'nin <sup>1</sup>H NMR titrasyon spektrumları(30 sn sonra); a) **67**, b) **67**+1,0eşd. I<sup>-</sup>



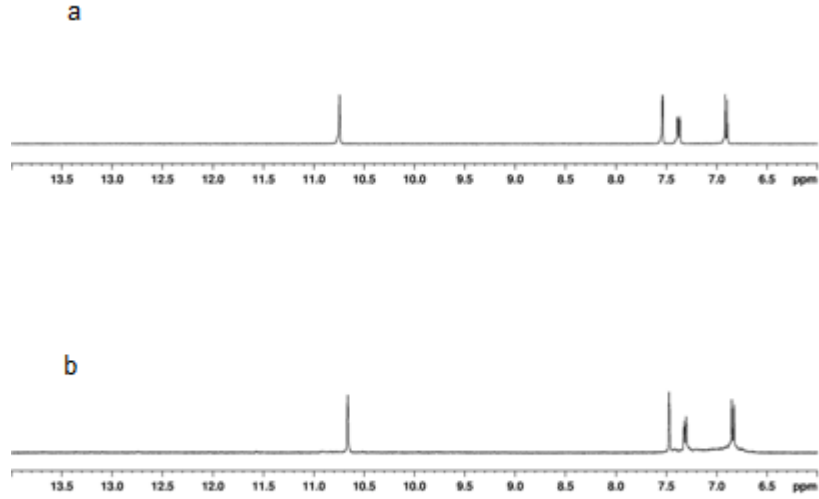
Şekil 5.33: Bis-(N-benzoil)-N'-[1,2-(4-nitrofenil)]ditiyoüre (**67**)'nin <sup>1</sup>H NMR titrasyon spektrumları(30 sn sonra); a) **67**, b) **67**+1,0eşd. HSO<sub>4</sub><sup>-</sup>



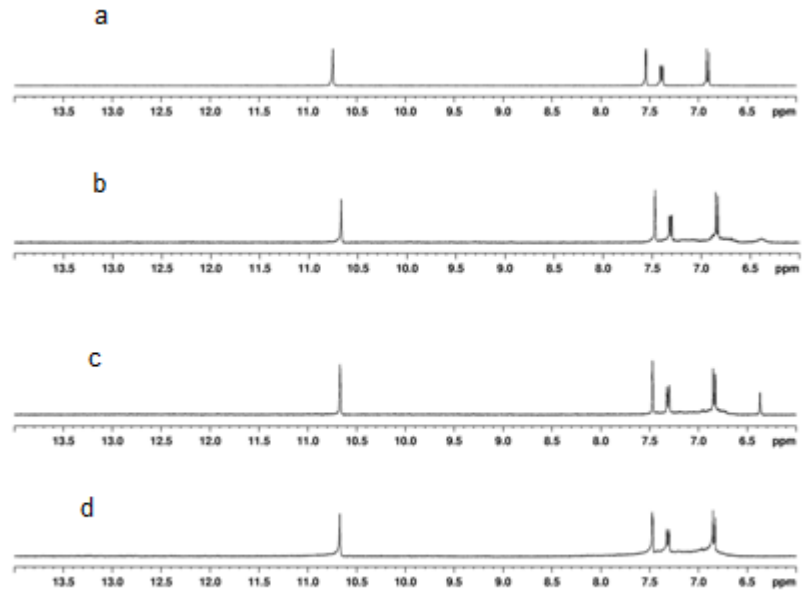
Şekil 5.34: Bis-(N-benzoil)-N'-[1,2-(4-nitrofenil)]ditiyoüre (**67**)'nin  $^1\text{H}$  NMR titrasyon spektrumları(30 sn sonra); a) **67**, b) **67**+1,0eşd.  $\text{Br}^-$



Şekil 5.35: Okzalik asit bis(1,4-benzodiyoksan-6-amit) (**70**)'in  $^1\text{H}$  NMR spektrumları; a) **70**, b) **70**+0,25eşd.  $\text{F}^-$ , c) **70**+0,5eşd.  $\text{F}^-$ , d) **70**+1,0eşd.  $\text{F}^-$



Şekil 5.36: Okzalik asit bis(1,4-benzodioxan-6-amit) (**70**)'in <sup>1</sup>H NMR spektrumları; a) **70**, b) **70**+1,0eşd. Br<sup>-</sup>



Şekil 5.37: .Okzalik asit bis(1,4-benzodioxan-6-amit) (**70**)'in <sup>1</sup>H NMR spektrumları; a) **70**, b) **70**+0,25eşd. CN<sup>-</sup>, c) **70**+0,5eşd. CN<sup>-</sup>, d) **70**+1,0eşd. CN<sup>-</sup>

## 6. SONUÇLAR

Açıl klorürler ve aminler kullanılarak ditiyoüre ve diamit sentezlenmiş ve ürünler kolon kromatografisiyle saflaştırılmıştır. Elde edilen ürünlerin yapıları, spektroskopik yöntemler kullanılarak aydınlatılmıştır. Sentezlenen ürünler;

- Bis-(N-benzoil)-N'-[2,4-(6-fenil)-1,3,5-triazin]]ditiyoüre **(65)** : %38 verim
- Bis-(N-benzoil)-N'-[1,2-(4-nitrofenil)]ditiyoüre **(67)** : %81 verim
- Okzalik asit bis(1,4-benzodioksan-6-amit) **(70)** : %87 verim

Sentezlenen ürünlerin **(65, 67, 70)** <sup>1</sup>H NMR titrasyonu tekniğiyle anyon etkileşimleri incelenmiş ve kemosensör olarak uygunluğu belirlenmiştir.

- ✓ Bis-(N-benzoil)-N'-[2,4-(6-fenil)-1,3,5-triazin]]ditiyoüre **(65)** bileşiğinin en duyarlı olduğu anyon florür iyonudur.
- ✓ Bis-(N-benzoil)-N'-[1,2-(4-nitrofenil)]ditiyoüre **(67)** bileşiğinin en duyarlı olduğu anyon florür iyonudur.
- ✓ Okzalik asit bis(1,4-benzodioksan-6-amit) **(70)** bileşiğinin en duyarlı olduğu anyon asetat iyonudur.

## KAYNAKLAR

Alkan, C., Tek, Y., Kahraman, D., 2011, Preparation and characterization of a series of thiourea derivatives as phase change materials for thermal energy storage, Turk J. Chem., 35, 769-777

Aydın, F., Tunoğlu, N., Aykaç, D., 2012, Synthesis of Two Novel Aroyl Thioureas and Their Use as Anion-Binding Receptors, Asian Journal of Chemistry, (kabul edildi)

Aydın, F., Tunoğlu, N., Aykaç, D., Arslan, N. B., Kazak, C., 2012, Synthesis and structural X-ray analysis of 1,1'-(naphthalene-1,8-diyl)-3,3'-dibenzoyl-bisthiourea and its use as anion-binding receptor, Turk J. Chemistry, (kabul edildi)

Black, C. B., Andrioletti, B., Try, A. C., Ruiperez, C., Sessler, J. L., 1999, Dipyrrolylquinoxalines: Efficient Sensors for Fluoride Anion in Organic Solution, J. Am. Chem. Soc., 121, 10438-10439

Bonizzoni, M., Fabbrizzi, L., Taglietti, A., Tiengo, F., 2006, (Benzylideneamino)thioureas – Chromogenic Interactions with Anions and N–H Deprotonation, Eur. J. Org. Chem., 3567-3574

Chen, C. F., Chen, Q. Y., 2004, A tetra-sulfonamide derivative bearing two dansyl groups designed as a new fluoride selective fluorescent chemosensor, Tetrahedron Letters, 45, 3957-3960

Erdik, E., 2008, Organik Kimyada Spektroskopik Yöntemler, 5. Baskı, 342

Esteban-Gomez, D., Fabbrizzi, L., Licchelli, M., 2005, Why, on Interaction of Urea-Based Receptors with Fluoride, Beautiful Colors Develop, J. Org. Chem., 70, 5717-5720

Ghosh, T., Maiya, B. G., 2004, Fluoride Ion Receptors Based on Dipyrrolyl Derivatives Bearing Electron-Withdrawing Fluoride Ion Receptors Based on

Dipyrrolyl Derivatives Bearing Electron-Withdrawing, *J. Phys. Chem.*, 108, 11249-11259

Iranpoor, N., Firouzabadi, H., Akhlaghinia, B., Azadi, R., 2004, Conversion of Alcohols, Thiols, Carboxylic Acids, Trimethylsilyl Ethers, and Carboxylates to Thiocyanates with Triphenylphosphine/Diethylazodicarboxylate/NH<sub>4</sub>SCN, *Synthesis*, 92-96

Jianwei, L., Hai, L., Zunsheng, C., Huakuan, L., 2008, A novel coumarin-based switching-on fluorescent and colorimetric sensor for F<sup>-</sup>, *Journal of Luminescence*, 129, 501–505

Jun, E. J., Swamy, K. M. K., Bang, E., Sim, S. J., Yoon, J., 2006, Anthracene derivatives bearing thiourea group as fluoride selective fluorescent and colorimetric chemosensors, *Tetrahedron Letters*, 47, 3103-3106

Katritzky, A. R., Kirichenko, N., Rogovoy, B. V., Kister, J., Tao, H., 2004, Synthesis of Mono- and N,N-Disubstituted Thioureas and N-Acylthioureas, *Journal of Synthetic Organic Chemistry*, 11, 1799- 1805

Kim, Y. J., Kwak, H., Lee, S. J., Lee, J. S., Kwon, H. J., Nam, S. H., Lee, K., Kim, C., 2006, Urea/thiourea-based colorimetric chemosensors for the biologically important ions: efficient and simple sensors, *Tetrahedron*, 62, 9635-9640

Li, J., Lin, H., Cai, Z., Lin, H., 2009, A novel coumarin-based switching-on fluorescent and colorimetric sensor for F<sup>-</sup>, *Journal of Luminescence*, 129, 501-505

Luxami, V., Kumar, S., 2007, Colorimetric and ratiometric fluorescence sensing of fluoride ions based on competitive intra- and intermolecular proton transfer, *Tetrahedron Letters*, 48, 3083-3087

Maddani, M. R., Kandikere, R. P., 2010, A Concise Synthesis of Substituted Thiourea Derivatives in Aqueous Medium, *J. Org. Chem.*, 75, 2327-2332



Mansuroğlu, D. S., Arslan, H., VanDerveer, D., Binzet, G., 2009, Synthesis and Characterization of N-(2,2-Diphenylacetyl)-N -Substituted Thiourea Derivatives: The Crystal Structure of N-(2,2-Diphenylacetyl)-N -(4-chlorophenyl)-thiourea, Phosphorus, Sulfur, and Silicon, 184, 3221-3230

Mullins, J. M., 2000, Pharmaceutical Formulations Comprising Polythiourea and Methods of Use Thereof., United State Patent Office, 6, 086-864

Sarkar, M., Yellampalli, R., Bhattacharya, B., Kanaparthi, R. K., Samanta, A., 2007, Ratiometric fluorescence signalling of fluoride ions by an amidophthalimide derivative, J. Chem. Sci., 119, 91-97

Shao, J., Lin, H., Yu, M., Cai, Z., Lin, H., 2008, Study on acetate ion recognition and sensing in aqueous media using a novel and simple colorimetric sensor and its analytical application, Talanta, 75, 551-555

Shao, J., Wang, Y., Lin, H., Li, J., Lin, H., 2008, A novel indole phenylhydrazone receptor: Synthesis and recognition for acetate anion, Sensors and Actuators B, 134, 849-853

Wang, Y., Lin, H., Shao, J., Cai, Z. S., Lin, H. K., 2008, A phenylhydrazone-based indole receptor for sensing acetate, Talanta, 74, 1122-1125

Zhenming, Y., Shangyuan, L., 2009, Selective Colorimetric Fluoride Sensor: A Heteroditopic Receptor Combining Pyrrolic Amide with Urea, Chinese Journal of Chemistry, 27, 43-48

Zhoua, W., Lua, J., Zhanga, Z., Zhanga, Y., Caoa, Y., Lub, L., Yang, X., 2004, Structure and Vibration Spectra of N-4-chlorobenzoyl-N0-4-methoxyphenylhiourea, Vibrational Spectroscopy, 34, 199-204

## **ÖZGEÇMİŞ**

Ad, Soyad : Aytaç Alp ÜNAL

Doğum Yeri : Ankara

Doğum Tarihi : 1985

Medeni Hali : Bekar

## **Eğitim**

Lise : 2003, Polatlı Anadolu Lisesi, Ankara, TÜRKİYE

Lisans : 2009, Hacettepe Üniversitesi, Fen Fakültesi, Kimya Bölümü,  
Ankara, TÜRKİYE

Yüksek Lisans : 2012, Hacettepe Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü, Kimya  
Anabilim Dalı, Ankara, TÜRKİYE

Yabancı Dil : İngilizce

## **Deneyimler**

Staj : 2008, Türkiye Petrolleri A. O.