

KARBOKSİLİK ASİTLERDEN ESTER SENTEZİ ve  
SENTEZLENEN MADDELERİN INFRARED,  
ULTRAVİYOLE ve NMR SPEKTROSKOPİLERİ  
YARDIMI İLE ÖZELLİKLERİNİN DENEYSEL ve  
TEORİK OLARAK İNCELENMESİ

İbrahim ÖZGÜR

DANIŞMAN  
Prof. Dr. Hüseyin ENGİNAR

KİMYA ANABİLİM DALI

Temmuz 2014

**AFYON KOCATEPE ÜNİVERSİTESİ**

**FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ**

**YÜKSEK LİSANS TEZİ**

**KARBOKSİLİK ASİTLERDEN ESTER SENTEZİ ve SENTEZLENEN  
MADDELERİN INFRARED, ULTRAVİYOLE ve NMR SPEKTROSKOPİLERİ  
YARDIMI İLE ÖZELLİKLERİNİN DENEYSEL ve TEORİK OLARAK  
İNCELENMESİ**

**İbrahim ÖZGÜR**

**DANIŞMAN**

**Prof. Dr. Hüseyin ENGİNAR**

**KİMYA ANABİLİM DALI**

**Temmuz 2014**

## TEZ ONAY SAYFASI

İbrahim ÖZGÜR tarafından hazırlanan “KARBOKSİLİK ASİTLERDEN ESTER SENTEZİ VE SENTEZLENEN MADDELERİN INFRARED, ULTRAVİYOLE VE NMR SPEKTROSKOPİLERİ YARDIMI İLE ÖZELLİKLERİNİN DENEYSEL VE TEORİK OLARAK İNCELENMESİ” adlı tez çalışması lisansüstü eğitim ve öğretim yönetmeliğinin ilgili maddeleri uyarınca 15/07/2014 tarihinde aşağıdaki jüri tarafından oybirliği ile Afyon Kocatepe Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü **Kimya Anabilim Dalında YÜKSEK LİSANS TEZİ** olarak kabul edilmiştir.

**Danışman** : Prof. Dr. Hüseyin ENGİNAR

**Başkan** : Yrd. Doç. Dr. Cemal ÇİFCİ  
Afyon Kocatepe Üniversitesi Fen-Edebiyat Fakültesi

**Üye** : Prof. Dr. Hüseyin ENGİNAR  
Afyon Kocatepe Üniversitesi Fen-Edebiyat Fakültesi

**Üye** : Doç. Dr. İbrahim Hakkı CİĞERCİ  
Afyon Kocatepe Üniversitesi Fen-Edebiyat Fakültesi

Afyon Kocatepe Üniversitesi

Fen Bilimleri Enstitüsü Yönetin Kurulu'nun

...../...../..... tarih ve

..... sayılı kararıyla onaylanmıştır.

.....  
Prof. Dr. Yılmaz YALÇIN

Enstitü Müdürü

**BİLİMSEL ETİK BİLDİRİM SAYFASI**  
**Afyon Kocatepe Üniversitesi**

**Fen Bilimleri Enstitüsü, tez yazım kurallarına uygun olarak hazırladığım bu tez çalışmada;**

- Tez içindeki bütün bilgi ve belgeleri akademik kurallar çerçevesinde elde ettiğimi,
- Görsel, işitsel ve yazılı tüm bilgi ve sonuçları bilimsel ahlak kurallarına uygun olarak sunduğumu,
- Başkalarının eserlerinden yararlanılması durumunda ilgili eserlere bilimsel normlara uygun olarak atıfta bulunduğumu,
- Atıfta bulunduğum eserlerin tümünü kaynak olarak gösterdiğimi,
- Kullanılan verilerde herhangi bir tahrifat yapmadığımı,
- Ve bu tezin herhangi bir bölümünü bu üniversite veya başka bir üniversitede başka bir tez çalışması olarak sunmadığımı

**beyan ederim.**

**01.07.2014**

**İbrahim ÖZGÜR**

## ÖZET

Yüksek Lisans Tezi

### KARBOKSİLİK ASİTLERDEN ESTER SENTEZİ VE SENTEZLENEN MADDELERİN INFRARED, ULTRAVİYOLE VE NMR SPEKTROSKOPİLERİ YARDIMI İLE ÖZELLİKLERİNİN DENEYSEL VE TEORİK OLARAK İNCELENMESİ

İbrahim ÖZGÜR

Afyon Kocatepe Üniversitesi  
Fen Bilimleri Enstitüsü  
Kimya Anabilim Dalı

**Danışman:** Prof. Dr. Hüseyin ENGİNAR

Yapılan bu çalışmada, 2-amino-5-bromo benzoil klorid, 4-etilfenil 2-amino-5-bromo benzoat, 3-amino-2-pirazin karboksil klorid, 4-etilfenil 3-amino-2-pirazin karboksilat, piridin-2-karbonil klorid ve 4-etilfenil piridin-2-karboksilat bileşikleri sentezlendi. Sentezi yapılan bileşiklerin karakterizasyonunda UV, IR ve NMR spektroskopisi kullanıldı. Ayrıca bu bileşikler Gaussian 03W paket programında Hartree-Fock (HF) ve DFT/B3LYP fonksiyonellerinin 6-31 G(d,p) temel seti ile geometrik optimizasyonu yapılarak, yapısal parametreleri, infrared titreşim frekans değerleri ve NMR kimyasal kaymaları teorik olarak elde edildi. Teorik olarak elde edilen değerlerle deneysel olarak elde edilen değerler karşılaştırıldı. Titreşim frekanslarından elde edilen sonuçlara göre, DFT metodu HF metoduna göre IR deneysel sonuçlara daha yakın çıkarken, kimyasal kayma değerlerine göre ise HF metodu DFT metoduna göre deneysel NMR kimyasal kayma değerlerine daha yakın çıkmıştır.

**2014, xiii + 81 Sayfa**

**Anahtar Kelimeler:** Gaussian-03W, IR, NMR, UV, Hartree-Fock, DFT

## ABSTRACT

M.Sc Thesis

### SYNTHESIS OF ESTER FROM CARBOXYLIC ACIDS AND INVESTIGATION OF THEIR EXPERIMENTAL AND THEORETICAL PROPERTIES BY USING INFRARED, UV AND NMR SPECTROSCOPY

İbrahim ÖZGÜR

Afyon Kocatepe University  
Graduate School of Natural and Applied Sciences  
Department of Chemistry,

Supervisor: Prof. Dr. Hüseyin ENGİNAR

In this study, 2-amino-5-bromobenzoyl chloride, 4-ethylphenyl-2-amino-5-bromobenzoate, 3-amino-2-pyrazine carboxylic chloride, 4-ethylphenyl-3-amino-2-pyrazine carboxylate, pyridin-2-carbonyl chloride and 4-ethyl phenyl pyridin-2-carboxylate were synthesized. Characterizations of synthesized substances were made by UV, IR and NMR spectroscopy. Also, geometrical optimization of synthesized substances, chemical shift values of NMR, vibrational frequencies value of IR, structural parameters were calculated theoretically by using HF and DFT/ B3LYP functional and 6-31 G(d,p) basis sets of Gaussian 03W. Theoretically obtained values were compared with the experimental values. According to obtaining results from the vibration frequency in the IR, the DFT method' results is closer to the experimental results than HF method, while the chemical shift values in the NMR, HF values came closer to experimental chemical values than DFT method.

**2014, xiii + 81 Pages**

**Key Words:** Gaussian-03W, IR, NMR, UV, Hartree-Fock, DFT

## TEŞEKKÜR

Çalıőmalarım boyunca değerli yardım ve katkılarıyla beni yönlendiren, her konuda ilgi ve desteğini eksik etmeyen değerli danışman hocam Prof. Dr. Hüseyin ENGİNAR'a, laboratuvar őartlarında her türlü desteği sağlayan Kimya Bölüm Başkanı Prof. Dr. İbrahim EROL'a, Gaussian programı konusundaki bilgi ve tecrübelerini esirgemeyen Ahi Evran Üniversitesi Öğretim Üyesi Yrd. Doç. Dr. Tuncay KARAKURT'a teőekkürü bir borç bilirim.

Bugünlere gelmemde karőılıęını ödeyemeyeceğim emekleri olan ve hayatım boyunca benden maddi, manevi desteklerini esirgemeyen anneme ve babama, onlara ayırmam gereken zamanlarda sabırla bekleyerek çalıőmama destek olan sevgili eőime ve çocuklarıma teşekkür ederim.

İbrahim ÖZGÜR  
AFYONKARAHİSAR, 2014

# İÇİNDEKİLER

	<u>Sayfa</u>
ÖZET.....	i
ABSTRACT .....	ii
TEŞEKKÜR .....	iii
İÇİNDEKİLER.....	iv
SİMGELER VE KISALTMALAR DİZİNİ .....	vii
ŞEKİLLER DİZİNİ .....	ix
ÇİZELGELER DİZİNİ.....	xiii
1. GİRİŞ.....	1
2. LİTERATÜR BİLGİLERİ.....	3
2.1 Ultraviyole ve Görünür Bölge Moleküler Absorpsiyon Spektroskopisi.....	3
2.1.1 Ultraviyole/Görünür Bölge Absorpsiyon Spektrofotometreleri.....	4
2.1.2 Işık Kaynakları.....	4
2.2 Infrared Spektroskopisi.....	5
2.3 NMR Spektroskopisi.....	8
2.4 Karboksilli Asitler.....	9
2.4.1 Karboksilli Asitlerin Elde Ediliş Yöntemleri.....	10
2.4.1.1 Karboksilli Asit Türevlerinin Hidrolizi.....	10
2.4.1.2 Grignard Tepkimeleri.....	11
2.4.1.3 Yükseltgenme ile Karboksilik Asit Eldesi.....	11
2.4.2 Karboksilli Asitlerin Kimyasal Özellikleri.....	12
2.5 Esterler.....	14
2.5.1 Esterlerin Elde Ediliş Yöntemleri.....	15
2.5.1.1 Esterleşme.....	15



2.5.1.2 Karboksilik Asitlerin Klorür Türevlerinden Ester Sentezi.....	15
2.5.1.3 Karboksilik Asit Anhidritlerinden Ester Sentezi.....	16
2.6 Gaussian 03 Programı.....	16
2.6.1 Elektronik Yapı Metodları.....	17
2.6.1.1 Yarı Deneysel (Semi Ampirik) Metodlar.....	17
2.6.1.2 Ab Initio Metodlar.....	18
2.6.2 Temel Setler.....	18
2.6.3 Gauss View 5.0.....	18
3. MATERYAL ve METOT.....	19
3.1 Kullanılan Kimyasallar Maddeler ve Cihazlar.....	19
3.2 Sentez reaksiyonlar.....	19
3.2.1 2-Amino-5-Bromo Benzoil Klorürün Sentezi.....	19
3.2.2 4-Etilfenil 2-Amino-5-Bromo Benzoat Sentezi.....	20
3.2.3 3-Aminopirazin-2-Karboksil Klorür Sentezi.....	21
3.2.4 4-Etilfenil 3-Amino-2-Pirazin Karboksilat Sentezi.....	21
3.2.5 Piridin-2-Karbonil Klorür Sentezi.....	22
3.2.6 4-Etilfenil Piridin-2-Karboksilat Sentezi.....	22
4-BULGULAR.....	24
4.1 Moleküler Elektrostatik Potansiyel Harita ve Elektrostatik Yük Dağılımı.....	24
4.1.1 2-Amino-5-Bromo Benzoil Klorür Molekülünün MEP Haritası.....	24
4.1.2 4-Etilfenil 2-Amino-5-Bromo Benzoat Molekülünün MEP Haritası.....	25
4.1.3 3-Aminopirazin-2-Karboksil Klorür Molekülünün MEP Haritası.....	26
4.1.4 4-Etilfenil 3-Amino-2-Pirazin Karboksilat Molekülünün MEP Haritası.....	27
4.1.5 Piridin-2-Karbonil Klorür Molekülünün MEP Haritası.....	27
4.1.6 4-Etilfenil Piridin-2-Karboksilat Molekülünün MEP Haritası.....	28
4.2 Infrared Ölçümleri .....	29

4.2.1 2-Amino-5-Bromo Benzoil Klorür Molekülü İçin Infrared Çalışması.....	29
4.2.2 4-Etilfenil 2-Amino-5-Bromo Benzoat Molekülü İçin Infrared Çalışması ...	32
4.2.3 3-Aminopirazin-2-Karboksil Klorür Molekülü İçin Infrared Çalışması.....	37
4.2.4 4-Etilfenil 3-Amino-2-Pirazin Karboksilat Molekülü İçin Infrared Çalışması.	40
4.2.5 Piridin-2-Karbonil Klorür Molekülü İçin Infrared Çalışması.....	46
4.2.6 4 Etilfenil Piridin-2-Karboksilat Molekülü İçin Infrared Çalışması .....	49
4.3 NMR Ölçümleri.....	54
4.3.1 2-Amino-5-Bromo Benzoil Klorür Molekülü İçin NMR Çalışması.....	54
4.3.2 4-Etilfenil 2-Amino-5-Bromo Benzoat Molekülü İçin NMR Çalışması .....	56
4.3.3 3-Aminopirazin-2-Karboksil Klorür Molekülü İçin NMR Çalışması.....	58
4.3.4 4-Etilfenil 3-Amino-2-Pirazin Karboksilat Molekülü İçin NMR Çalışması...	59
4.3.5 Piridin-2-Karbonil Klorür Molekülü İçin NMR Çalışması.....	61
4.3.6 4 Etilfenil Piridin-2-Karboksilat Molekülü İçin NMR Çalışması .....	62
4.4 UV Ölçümleri ve Sınır Orbitalleri.....	64
4.4.1 2-Amino-5-Bromo Benzoil Klorür Molekülü için UV Ölçümü ve Sınır Orbitalleri.....	64
4.4.2 4-Etilfenil 2-Amino-5-Bromo Benzoat Molekülü için UV Ölçümü ve Sınır Orbitalleri.....	66
4.4.3 3-Aminopirazin-2-Karboksil Klorür Molekülü için UV Ölçümü ve Sınır Orbitalleri.....	67
4.4.4 4-Etilfenil 3-Amino-2-Pirazin Karboksilat Molekülü için UV Ölçümü ve Sınır Orbitalleri.....	69
4.4.5 Piridin-2-Karbonil Klorür Molekülü için UV Ölçümü ve Sınır Orbitalleri.....	70
4.4.6 4-Etilfenil Piridin-2-Karboksilat Molekülü için UV Ölçümü ve Sınır Orbitalleri.....	72
5.TARTIŞMA ve SONUÇ .....	74
6.KAYNAKLAR.....	77
ÖZGEÇMİŞ.....	81

## SİMGELER VE KISALTMALAR DİZİNİ

<u>Simgeler</u>	<u>Açıklama</u>
A	Absorbans
I	Spin Kuantum Sayısı
T	Geçirgenlik
$\delta$	Açı bükülme titreşimi
s $\delta$	Makaslama titreşimi
r $\rho$	Sallanma titreşimi
$\gamma$	Düzlem dışı açı bükülme titreşimi
v	Simetrik gerilme titreşimi
$\tilde{\nu}$	Titreşim dalga sayısı
$\mu$	İndirgenmiş kütle
k	Titreşim kuvvet sabiti
$\delta$	Bağlı Kimyasal Kayma, Açı Bükülme Titreşimi
$\gamma$	Düzlem Dışı Açı Bükülmesi
$\rho_w$	sallanma

<u>Kısaltmalar</u>	<u>Açıklama</u>
B3LYP	Lee-Yang-Parr korelasyon enerjili 3 parametrelili Becke karma metodu
DFT	Yoğunluk fonksiyon teorisi
DMSO	Dimetil Sülfoksit
FT-IR	Fourier Transform Infrared
HF	Hartree-Fock
IR	Infrared
MEP	Moleküler Elektrostatik Potansiyel
MP2	2. derece Moller-Plesset Pertürbasyon Teorisi
MP4	4. derece Moller-Plesset Pertürbasyon Teorisi
NMR	Nükleer Manyetik Rezonans
UV/GB	Ultraviyole Görünür Bölge
TMS	Tetrametilsilan
QCISD(T)	2. derece Konfigürasyon Etkileşmesi (tekli, ikili, üçlü)
THF	Tetrahidro Furan
HOMO	(Highest Occupied Molecular Orbital) En yüksek enerjili dolu moleküler orbital
LUMO	(Lowest Unoccupied Molecular Orbital) En düşük enerjili boş moleküler orbital

## ŞEKİLLER DİZİNİ

	<b>Sayfa</b>
<b>Şekil 2.1</b>	Bir moleküldeki elektron geçişler..... 4
<b>Şekil 2.2</b>	Moleküler titreşim türleri..... 6
<b>Şekil 2.3</b>	Karboksilli asit türevlerinin hidrolizi ile karboksilli asit eldesi..... 10
<b>Şekil 2.4</b>	Grignard tepkimesi ile karboksilli asit eldesi..... 11
<b>Şekil 2.5</b>	Etanol yükseltgenmesi ile karboksilli asit eldesi..... 11
<b>Şekil 2.6</b>	Alken yükseltgenmesi ile karboksilli asit eldesi..... 11
<b>Şekil 2.7</b>	Yükseltgenme ile trinitrobenzoik asit eldesi..... 12
<b>Şekil 2.8</b>	Karboksilli asit iyonlaşması..... 12
<b>Şekil 2.9</b>	Karboksilli asitlerin aktif metallere tuz oluşumu reaksiyonu..... 12
<b>Şekil 2.10</b>	Karboksilli asitlerin bazlarla tuz ve su oluşumu reaksiyonu..... 13
<b>Şekil 2.11</b>	Karboksilli asitlerin esterleşme tepkimeleri..... 13
<b>Şekil 2.12</b>	Karboksilli asitlerden asit klorür eldesi..... 13
<b>Şekil 2.13</b>	Asit anhidrit eldesi..... 13
<b>Şekil 2.14</b>	Karboksilli asitlerde yer değiştirme tepkimeleri..... 14
<b>Şekil 2.15</b>	Karboksilli asitlerden alkol eldesi..... 14
<b>Şekil 2.16</b>	Karboksilli asitlerin esterleşme tepkimeleri..... 15
<b>Şekil 2.17</b>	Asit halojenürlerden ester eldesi..... 16
<b>Şekil 2.18</b>	Ftalik anhidritten ester eldesi..... 16
<b>Şekil 3.1</b>	2-amino-5-bromo benzoil klorürün sentez reaksiyonu..... 19
<b>Şekil 3.2</b>	4-etilfenil 2-amino-5-bromobenzoatın sentez reaksiyonu..... 20
<b>Şekil 3.3</b>	3-amino-2-pirazin karboksil klorürün sentez reaksiyonu..... 21
<b>Şekil 3.4</b>	4-etilfenil 3-amino-2-pirazin karboksilatın sentez reaksiyonu..... 21

<b>Şekil 3.5</b>	Piridin-2-karbonil klorürün sentez reaksiyonu.....	22
<b>Şekil 3.6</b>	4- etilfenil piridin-2-karboksilatın sentez reaksiyonu.....	22
<b>Şekil 4.1</b>	2-amino-5-bromo benzoil klorür molekülüne ait moleküler elektrostatik harita.....	24
<b>Şekil 4.2</b>	4-etilfenil 2-amino-5-bromo benzoat molekülüne ait moleküler elektrostatik harita.....	25
<b>Şekil 4.3</b>	3-aminopirazin-2-karboksil klorür molekülüne ait moleküler elektrostatik harita.....	26
<b>Şekil 4.4</b>	4-etilfenil 3-amino-2-pirazin molekülüne ait moleküler elektrostatik harita.....	27
<b>Şekil 4.5</b>	Piridin-2-karbonil klorür molekülüne ait moleküler elektrostatik harita	28
<b>Şekil 4.6</b>	4-etilfenil piridin-2-karboksilat molekülüne ait moleküler elektrostatik harita.....	29
<b>Şekil 4.7</b>	2-amino-5-bromo-benzoil klorür molekülünün IR titreşimleri için deneysel ve hesaplanan değerler arasındaki korelasyon grafikleri.....	32
<b>Şekil 4.8</b>	2-amino-5-bromo-benzoil klorür molekülünün IR diyagramı.....	32
<b>Şekil 4.9</b>	4-etilfenil 2-amino-5-bromo benzoat molekülünün IR titreşimleri için deneysel ve hesaplanan değerler arasındaki korelasyon grafikleri.....	36
<b>Şekil 4.10</b>	4-etilfenil 2-amino-5-bromo benzoat molekülünün IR diyagramı.....	37
<b>Şekil 4.11</b>	4-etilfenil 2-amino-5-bromo benzoat molekülünün IR titreşimleri için deneysel ve hesaplanan değerler arasındaki korelasyon grafikleri.....	39
<b>Şekil 4.12</b>	4-etilfenil 2-amino-5-bromo benzoat molekülünün IR diyagramı.....	40
<b>Şekil 4.13</b>	4-etilfenil 3-amino-2-pirazin molekülünün IR titreşimleri için deneysel ve hesaplanan değerler arasındaki korelasyon grafikleri.....	45
<b>Şekil 4.14</b>	4-etilfenil 3-amino-2-pirazin molekülünün IR diyagramı.....	45

<b>Şekil 4.15</b>	Piridin-2-karbonil klorür molekülünün IR titreşimleri için deneysel ve hesaplanan değerler arasındaki korelasyon grafikleri.....	48
<b>Şekil 4.16</b>	Piridin-2-karbonil klorür molekülünün IR diyagramı.....	48
<b>Şekil 4.17</b>	4-etilfenil piridin-2-karboksilat molekülünün IR titreşimleri için deneysel ve hesaplanan değerler arasındaki korelasyon grafikleri.....	53
<b>Şekil 4.18</b>	4-etilfenil piridin-2-karboksilat molekülünün IR diyagramı.....	54
<b>Şekil 4.19</b>	2-amino-5-bromo-benzoil klorür molekülünün deneysel ve hesaplanan NMR spektrum değerleri arasındaki korelasyon grafikleri.....	55
<b>Şekil 4.20</b>	4-etilfenil 2-amino-5-bromo benzoat molekülünün deneysel ve hesaplanan NMR spektrum değerleri arasındaki korelasyon grafikleri..	57
<b>Şekil 4.21</b>	3-aminopirazin-2-karboksil klorür molekülünün deneysel ve hesaplanan NMR spektrum değerleri arasındaki korelasyon grafikleri..	59
<b>Şekil 4.22</b>	4-etilfenil 3-amino-2-pirazin molekülünün deneysel ve hesaplanan NMR spektrum değerleri arasındaki korelasyon grafikleri.....	59
<b>Şekil 4.23</b>	Piridin-2-karbonil klorür molekülünün deneysel ve hesaplanan NMR spektrum değerleri arasındaki korelasyon grafikleri.....	62
<b>Şekil 4.24</b>	4-etilfenil piridin-2-karboksilat molekülünün deneysel ve hesaplanan NMR spektrum değerleri arasındaki korelasyon grafikleri.....	62
<b>Şekil 4.25</b>	2-amino-5-bromo benzoil klorür molekülünün UV diyagramı.....	65
<b>Şekil 4.26</b>	2-amino-5-bromo benzoil klorür molekülünün HOMO ve LUMO orbitalleri.....	65
<b>Şekil 4.27</b>	4-etilfenil 2-amino-5-bromo benzoat molekülünün UV diyagramı.....	66
<b>Şekil 4.28</b>	4-etilfenil 2-amino-5-bromo benzoat molekülünün HOMO ve LUMO orbitalleri.....	67
<b>Şekil 4.29</b>	3-aminopirazin-2-karboksil klorür molekülünün UV diyagramı.....	68

<b>Şekil 4.30</b>	3-aminopirazin-2-karboksil klorür molekülünün HOMO ve LUMO orbitalleri.....	68
<b>Şekil 4.31</b>	4-etilfenil 3-amino-2-pirazin karboksilat molekülünün UV diyagramı	69
<b>Şekil 4.32</b>	4-etilfenil 3-amino-2-pirazin karboksilat molekülünün HOMO ve LUMO orbitalleri.....	70
<b>Şekil 4.33</b>	Piridin-2-karbonil klorür molekülünün UV diyagramı.....	71
<b>Şekil 4.34</b>	Piridin-2-karbonil klorür molekülünün HOMO ve LUMO orbitalleri...	71
<b>Şekil 4.35</b>	4-etilfenil piridin-2-karboksilat molekülünün UV diyagramı.....	72
<b>Şekil 4.36</b>	4-etilfenil piridin-2-karboksilat molekülünün HOMO ve LUMO orbitalleri.....	73



## ÇİZELGELER DİZİNİ

	<b>Sayfa</b>
<b>Çizelge 2.1</b>	Grup frekansları..... 7
<b>Çizelge 2.2</b>	Gaussian programı hesaplama metodları ve kısaltmaları..... 17
<b>Çizelge 4.1</b>	2-amino-5-bromo benzoil klorür molekülünün deneysel ve teoriksel IR spektrumu değerleri..... 30
<b>Çizelge 4.2</b>	4-etilfenil 2-amino-5-bromo benzoat molekülünün deneysel ve teoriksel IR spektrumu değerleri..... 33
<b>Çizelge 4.3</b>	3-aminopirazin-2-karboksil klorür molekülünün deneysel ve teoriksel IR spektrumu değerleri..... 37
<b>Çizelge 4.4</b>	4-etilfenil 3-amino-2-pirazin karboksilat molekülünün deneysel ve teoriksel IR spektrumu değerleri..... 40
<b>Çizelge 4.5</b>	Piridin-2-karbonil klorür molekülünün deneysel ve teoriksel IR spektrumu değerleri..... 46
<b>Çizelge 4.6</b>	4-etilfenil piridin-2-karboksilat molekülünün deneysel ve teoriksel IR spektrumu değerleri..... 49
<b>Çizelge 4.7</b>	2-amino-5-bromo-benzoil klorür molekülünün deneysel ve hesaplanan NMR spektrum değerleri..... 55
<b>Çizelge 4.8</b>	4-etilfenil 2-amino-5-bromo benzoat molekülünün deneysel ve hesaplanan NMR spektrum değerleri..... 56
<b>Çizelge 4.9</b>	3-aminopirazin-2-karboksil klorür molekülünün deneysel ve hesaplanan NMR spektrum değerleri..... 58
<b>Çizelge 4.10</b>	4-etilfenil 3-amino-2-pirazin molekülünün deneysel ve hesaplanan NMR spektrum değerleri..... 60
<b>Çizelge 4.11</b>	Piridin-2-karbonil klorür molekülünün deneysel ve hesaplanan NMR spektrum değerleri..... 61
<b>Çizelge 4.12</b>	4-etilfenil piridin-2-karboksilat molekülünün deneysel ve hesaplanan NMR spektrum değerleri..... 63

## 1. GİRİŞ

Bir molekülün yapısında bulunan atomlar ve bağlar o molekülün fiziksel ve kimyasal özelliklerini belirler. Moleküller de yapısını oluşturduğu maddenin özelliklerini belirler. Bu nedenle bir molekülün yapısının aydınlatılması o molekülün oluşturduğu maddenin özellikleri hakkında önemli bilgiler verirken molekülün de kimyasal reaksiyon kabiliyetini tanımamıza olanak sağlar.

Maddeleri oluşturan atomlar ve moleküller sürekli hareket halindedirler. Titreşim, dönme ve ötelenme hareketi olarak tanımlanan bu hareketler, atomlar ve moleküllerden oluşan maddelerin özelliklerini belirler. Atomlar ve moleküllerde gerçekleşen bu hareketlerin, IR spektroskopisi yoluyla incelenmesi sonucunda molekül yapısı hakkında bilgi elde edilir.

Bir molekülde bulunan fonksiyonel gruplar ile bu grupların birbirleriyle nasıl bağlandığını ve molekül geometrisini belirleyebilmek için NMR spektroskopisi yöntemi kullanılır. Nükleer magnetik rezonans (NMR) spektroskopisi dönme hareketi (spin) olan bir çekirdeğin manyetik alana maruz bırakılmasıyla uygun frekanstaki bir radyo dalgası fotonu ile rezonansa girmesi ilkesine dayanır.

Ultraviyole görünür bölge moleküler absorpsiyon spektroskopisi yöntemi, 160-780 nm dalga boyları arasındaki ışığın bir çözeltilen geçirilmesi suretiyle çözeltinin geçirgenliğinin veya absorpsiyonunun ölçülmesi şeklinde gerçekleştirilir. Ultraviyole/görünür bölge (UV/GB) moleküler absorpsiyon spektroskopisi ile bir moleküldeki fonksiyonel gruplar tanımlanabilir ve ayrıca fonksiyonel grupları içeren bileşiklerin de nicel analizi yapılabilir. UV/GB moleküler absorpsiyon spektroskopisinde daha çok moleküllerdeki bağ elektronlarının uyarılması sonucu veriler elde edilir.

Bir molekülün yapısını aydınlatan bu deneysel yöntemlerle elde edebileceğimiz verileri kuantum mekaniksel yöntemleri kullanarak teorik olarak da elde edebiliriz. Kuantum mekaniksel yöntemlerle yapılan teorik olarak yapı aydınlatma deneysel yöntemlere göre

birçok yönden daha avantajlıdır. Sentezlenmek istenen bir madde (ilaç vb.) bilgisayar programları kullanılarak yapısı belirlenir ve sentezleme işlemi o yönde yapılarak malzeme, zaman israfının önüne geçilebilir. Deneysel yöntemlerle bir maddeyi saf olarak elde etmek mümkün olmayabilir. Bu durumda kuantum mekaniksel yöntemlerini baz alan bilgisayar programları kullanılarak saf olarak elde edilemeyen maddenin yapısı aydınlatılabilir. Bazı durumlarda bir sentezi gerçekleştirmek uzun zaman ve maliyet gerektirebilir. Teorik olarak bunu gerçekleştirmek ise çok kısa zamanda ve daha düşük maliyet ile yapılabilir. Bazen reaksiyonlarda fiziki olarak elde edilemeyen ara maddelerin yapısı teorik olarak elde edilerek reaksiyonunun sistematığı açığa çıkarılabilir. Moleküler modelleme programları sayesinde moleküllerin UV, NMR, IR spektrumları çizilebilir, enerjileri hesaplanabilir, geometrik ve izometrik yapıları elde edilebilir.

Bu çalışmada, Gaussian 03W ve GaussView 5 paket programlarının HF ve DFT/B3LYP fonksiyonellerinin 6-31G(d,p) temel seti ile 2-amino-5-bromo benzoil klorür, 4-etilfenil 2-amino-5-bromo benzoat, 3-aminopirazin-2-karboksil klorür, 4-etilfenil 3-amino-2-pirazin karboksilat, piridin-2-karbonil klorür, 4-etilfenil piridin-2-karboksilat moleküllerinin geometrik optimizasyonu yapılarak, yapısal parametreleri, IR titreşim frekans değerleri ve NMR kimyasal kaymaları teorik olarak elde edildi. Bu moleküllerin moleküler elektrostatik haritaları çıkarılarak yorumlaması yapıldı. Elde edilen teorik değerler, deneysel verilerle karşılaştırıldı.

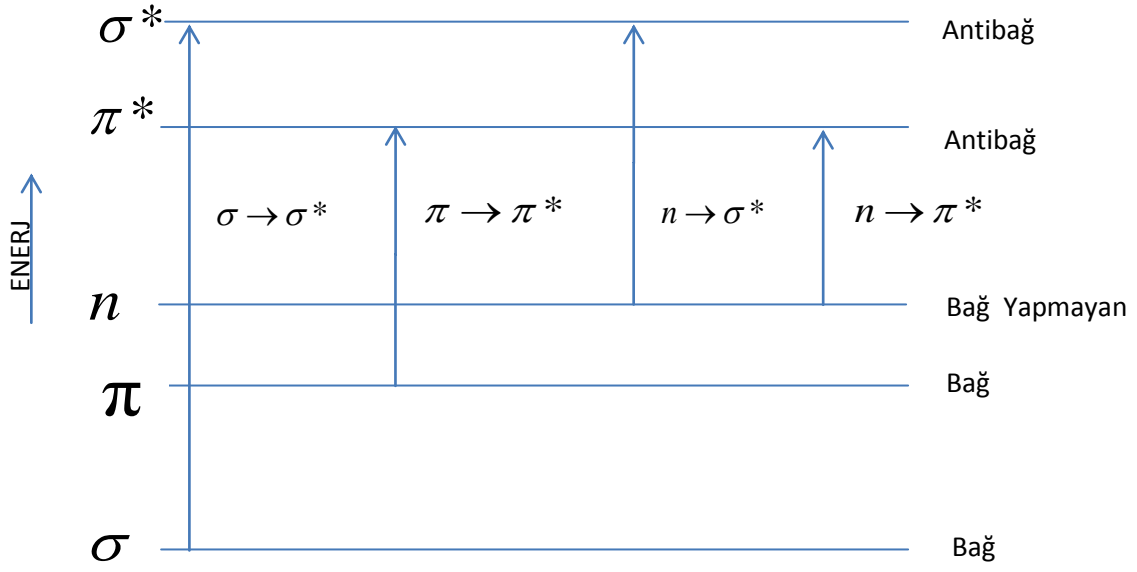
## 2. LİTERATÜR BİLGİLERİ

### 2.1 Ultraviyole ve Görünür Bölge Moleküler Absorbsiyon Spektroskopisi

Bir çözeltiliden 160-780 nm dalga boyu aralığındaki ışığın geçirilmesi ile çözeltiliye ait geçirgenlik(T) veya absorpsiyon (A) değerlerinin ölçülmesi yöntemine moleküler absorpsiyon spektroskopisi denir. Moleküler absorpsiyon spektroskopisinin temeli daha çok moleküllerdeki bağ elektronlarının uyarılmasına dayanır. Moleküldeki fonksiyonel grupların tanımlanmasında ve bu fonksiyonel grupları taşıyan bileşiklerin nicel tayininde moleküler absorpsiyon spektroskopisi kullanılır (Atkins and Francis 2009).

Atomların birbirine yeterince yaklaşması sonucu moleküller oluşurken, enerjileri birbirine eşit veya yakın olan benzer atomik orbitallerin örtüşmesi sonucu moleküler orbitaller ortaya çıkar. Moleküldeki elektronlar da bu moleküler orbitallere Hund kuralına göre yerleşir (Hazer, 2012). Diatomik bir molekülde, her bir atoma ait bir çift orbitalden bir çift moleküler orbital oluşur. Bunlardan birisi enerjisi atom orbitallerinin enerjisinden daha az olan, dolayısıyla molekülü oluşturduğu atomlardan daha kararlı kılan moleküler bağ orbitali, diğeri ise, enerjisi atomik orbitallerden daha fazla olan moleküler karşı bağ orbitalidir (Alpaydın ve Şimşek 2012). Moleküler orbitaller  $\sigma$  ve  $\pi$  sembolleri ile gösterilir. Karşı bağ orbitallerini belirtirken ise sembollerin üzerine bir yıldız konulur.  $\sigma$  orbitalinin başka bir  $\sigma$  orbitali ile örtüşmesinden  $\sigma$  ve  $\sigma^*$  orbitali oluşur. İki  $p_x$  orbitalinin örtüşmesi ile de başka bir çift  $\sigma$  ve  $\sigma^*$  orbitali oluşurken,  $p_y$  ve  $p_z$  orbitallerinin kendi türleri ile örtüşmesi sonucu  $\pi$  ve  $\pi^*$  sembolleri ile gösterilen moleküler orbitaller ortaya çıkar. Moleküllerde ayrıca bağlanmaya katılmayan serbest elektronların yerleştiği orbitallere n orbitali denir. n orbitali bağ orbitali olmadığı için, enerjisi bağ orbitallerinin enerjisinden büyüktür ve buna ait bir karşı bağ orbitali yoktur (Mortimer and Robert 2004).

Organik moleküller için dört çeşit elektronik geçiş söz konusudur. Bunlar  $\sigma \rightarrow \sigma^*$ ,  $n \rightarrow \sigma^*$ ,  $n \rightarrow \pi^*$  ve  $\pi \rightarrow \pi^*$  geçişleridir.



**Şekil 2.1** Bir moleküldeki elektron geçişler

### 2.1.1 Ultraviyole/Görünür Bölge Absorpsiyon Spektrofotometreleri

Absorpsiyon spektrofotometresi, ışığın madde tarafından absorplanmasını incelemekte kullanılan düzeneğdir. Spektrofotometreler dedektör, dalga boyu seçici, ışık kaynağı gibi birimlerden oluşur. Optik sinyalin, elektrik sinyaline çevrilerek kaydedilmesi dedektörde gerçekleşir. Spektrofotometrelerde ana bileşenlerin yanı sıra aynalar, mercekler, ışık bölücüler, giriş çıkış aralıkları gibi bileşenler de bulunmaktadır. Işık yoluna yerleştirilen numuneler ölçüm yapılacak dalga boyu aralığında ışığı absorblamadan geçiren numune kaplarına konulur.

### 2.1.2 Işık Kaynakları

Döteryum,  $H_2$ , Xe, civa buhar ve tungsten(W) lambası gibi sürekli ışık veren kaynaklar UV ve görünür bölge spektrofotometrelerinde kullanılır. Tungsten elektrik akımı ile ısıtıldığında siyah cisim ışıması yapar. Bu ışımaya 320 nm ile 3000 nm arasındaki bölgeyi kapsar. Bu aralık görünür bölge ve yakın IR bölgeye karşılık gelir.  $H_2$  ve  $D_2$  (döteryum)

gazı içeren lambalara 40 voltluk doğrusal akım uygulandığında elektriksel boşalım elde edilir. UV bölgede en çok kullanılan hidrojen ve döteryum elektriksel boşaltım lambaları 180 nm ile 300 nm arasında ışık yayarlar. UV ve görünür bölgenin tümünde (150 nm-700 nm) Xe ark lambası kullanılabilir. Her iki bölgede ışımaya yapabildiği ışık kaynağı olarak civa buharı lambası kullanılabilir (Yıldız *et al.* 1997).

UV ve görünür bölge spektrofotometrelerinde örnek kaplarının duvarları, dedektörün giriş penceresi, mercekler, lambaların pencerelemeleri 200-320 nm arasında çalışabilmek için kuartzla kaplanmış olmalıdır. Çünkü kuartz 200-320 nm arasında ultraviyole ışığı geçirir. 320-700 nm arasında ise bu kısımların camdan yapılmış olması yeterlidir (Yıldız *et al.* 1997).

## 2.2 Infrared Spektroskopisi

Moleküllerin, 0,78  $\mu\text{m}$  – 1000  $\mu\text{m}$  dalga boyu veya 12800  $\text{cm}^{-1}$  – 10  $\text{cm}^{-1}$  dalga sayısı aralığındaki IR ışığını absorpsiyonuyla titreşim ve dönme enerji seviyelerine uyarılmalarının ölçümünü esas alır.

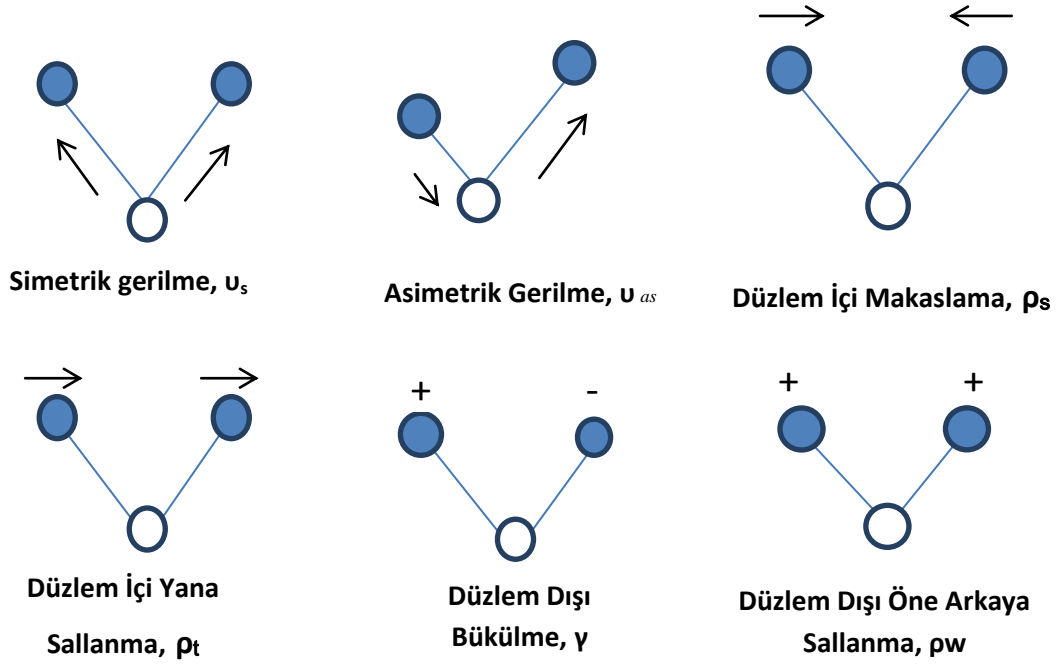
Moleküllerin yapısında bulunan atomlar sürekli hareket halindedirler. Molekülün uzaydaki konumu üç tür hareketle düzenlenir.

- Molekülün yaptığı öteleme hareketleri,
- Molekülün yaptığı bir eksen etrafında dönme hareketleri,
- Moleküldeki kimyasal bağların yaptığı, bağ uzunluklarının periyodik olarak azalıp çoğalmasına veya moleküldeki açıların periyodik olarak değişmesine neden olan titreşim hareketleri.

n tane atom bulunan bir molekülün 3n tane hareket türü vardır. Bunların üçü öteleme, üçü x,y,z eksenleri etrafında periyodik dönme ve  $3n-(3+3)=3n-6$  (doğrusal moleküllerde  $3n-5$ ) tanesi de titreşim hareketidir (Skoog *et al.* 2007).

Moleküllerin yapmış olduğu titreşim hareketleri gerilme ve eğilme hareketlerini oluşturur. Bir molekülde gerilme (simetrik ve asimetrik), düzlem içi eğilme (makaslama

ve yana sallanma), düzlem dışı eğilme (bükülme ve öne arkaya sallanma) hareketleri şöyle gösterilebilir.



**Şekil 2.2** Moleküler titreşim türleri

Bir molekül ancak yaptığı titreşim ve dönme hareketleri neticesinde dipol momentinde bir değişiklik olursa, maruz kaldığı infrared ışınını absorblayabilir. HCl molekülünü inceleyecek olursak; Cl elektronegatif bir element olduğu için H-Cl bağındaki elektron dağılımı Cl tarafında daha yoğun olacaktır. HCl molekülündeki elektron dağılımı simetrik olmayacağı için molekül polardır ve dipol momentinde değişiklik meydana gelir. Ancak  $N_2$ ,  $O_2$ ,  $Br_2$  gibi moleküllerde elektron dağılımı eşit olduğu için moleküller apolardır ve dipol momentlerinde net bir değişim yoktur. Dolayısıyla bu tür apolar moleküller infrared aktif değildirler (Atkins and Francis, 2009).

Bu tip birkaç bileşik hariç, diğer bütün moleküler türler infrared ışınını absorblarlar. Her bir tür titreşim hareketinin kendine özgü bir frekansı vardır ve bu frekans,

$$\nu = \frac{1}{2\pi} \sqrt{\frac{k}{\mu}} \quad (2.1)$$

eşitliği ile verilir. Burada k titreşimin din/cm cinsinden kuvvet sabiti,  $\mu$  ise bağın iki ucundaki atom veya atom gruplarının kütleleri ( $m_1$  ve  $m_2$ ) ile ilişki içinde bulunan ve indirgenmiş kütle adı verilen bir niceliktir.

$$\frac{1}{\mu} = \frac{1}{m_1} + \frac{1}{m_2} \quad (2.2)$$

Titreşim hareketlerinin periyodikliği, frekans yerine çoğu kez birimi  $\text{cm}^{-1}$  olan dalga sayısı ( $\tilde{\nu}$ ) ile belirlenir.

$$\tilde{\nu} = \frac{1}{\lambda} = \frac{1}{2\pi c} \sqrt{\frac{k}{\mu}} \quad (2.3)$$

Moleküllerdeki tekli bağların gerilme titreşimlerine ait kuvvet sabiti yaklaşık  $5 \times 10^5$  din/cm olup, ikili ve üçlü bağların gerilme titreşimlerine ait kuvvet sabitleri bunun yaklaşık iki ve üç katı değerlere sahiptir (Yıldız *et al.* 1997).

**Çizelge 2.1** Grup frekansları [Kurt, 2003]

Grup	Gösterim	Titreşim Dalga Sayısı Aralığı ( $\text{cm}^{-1}$ )
-N-H gerilme	$\nu(\text{NH})$	3500-3380
-C-H gerilme(aromatik halkalarda)	$\nu(\text{CH})$	3100-3000
-C-H gerilme	$\nu(\text{CH})$	3000-2900
-CH <sub>3</sub> gerilme	$\nu(\text{CH}_3)$	2962±10 - 2872±10
-CH <sub>2</sub> gerilme	$\nu(\text{CH}_2)$	2926±10 - 2853±10
-NH <sub>2</sub> bükülme	$\delta(\text{NH}_2)$	1600-1540
-CH <sub>2</sub> bükülme	$\delta(\text{CH}_2)$	1465-1450
-CH <sub>3</sub> bükülme	$\delta(\text{CH}_3)$	1450-1375
C-CH <sub>3</sub> bükülme	$\rho_\gamma(\text{CH}_3)$	1150-850
-C-H düzlem dışı açılı bükülme	$\gamma(\text{CH})$	800-650



IR bölgesi 2500 nm – 15000 nm ( $4000\text{ cm}^{-1} - 650\text{ cm}^{-1}$ ) aralıdır. IR bölgesinin  $4000 - 1300\text{ cm}^{-1}$  arasındaki bölgede karşılaşılan bantlar moleküldeki çeşitli fonksiyonel gruplara ait belirgin bantlardır.  $1300\text{ cm}^{-1} - 650\text{ cm}^{-1}$  frekans aralığı tamamen molekül yapısından etkilendiği ve moleküle özgü olduğu için bu frekans aralığına parmak izi bölgesi denir. Halojen veya ağır metal atomları ağır atomlar olduklarından uzak IR bölgede gözlenirler (Atkins and Francis 2009).

### 2.3 NMR Spektroskopisi

Atom çekirdeklerinin, 4 – 900 MHz ( $75\text{ m} - 0,33\text{ m}$ ) radyo frekansı aralığındaki elektromanyetik ışınların absorpsiyonu ile uyarılması ve uyarıldıkları bu seviyeden temel hale dönmesi esnasında oluşan enerji farkının ölçümüne dayanır.

NMR ile tüm element atomlarının analizi mümkün değildir. Spin kuantum sayısı (I) sıfırdan büyük olan çekirdekler ( $I>0$ ) NMR aktif çekirdeklerdir ve NMR ile analizleri mümkündür. Atom çekirdeğinde bulunan proton ve nötron sayıları çift sayılı ise bu çekirdeklerin net spini yoktur ( $I=0$ ). Dolayısıyla bu tür çekirdekler NMR aktif değildirler. Bunlara örnek olarak  $^4\text{He}$ ,  $^{12}\text{C}$ ,  $^{16}\text{O}$  çekirdekleri verilebilir. Atom çekirdeğinde proton ve nötron sayılarının ikisi de tek sayılı ise proton ve nötron sayıları toplamı çift sayılı olur ve çekirdeğe ait net spin tam sayılı olur. Bu tür çekirdeklerde  $I>0$  olduğu için NMR aktiftirler. Bunlara örnek olarak  $^2\text{H}$ ,  $^6\text{Li}$ ,  $^{14}\text{N}$  verilebilir. Atom çekirdeğinde bulunan nötron ve proton sayılarından biri tek sayılı diğeri çift sayılı ise spini yarımlı değer alır.  $I>0$  olduğu için bu tür çekirdeklerde NMR aktif çekirdeklerdir. Bunlara örnek  $^1\text{H}$ ,  $^{13}\text{C}$ ,  $^{15}\text{N}$ ,  $^{19}\text{F}$ ,  $^{31}\text{P}$ ,  $^{57}\text{Fe}$  verilebilir (Skoog *et al.* 2007).

NMR spektroskopisiyle bir molekülde bulunan fonksiyonel gruplar ve bu grupların birbirleriyle nasıl bağlandığı belirlenebilir. Ayrıca dinamik bir denge ve molekül geometrisi de (konformasyon, cis-trans izomer vb.) de NMR ile aydınlatılabilir.

Çekirdeklerin manyetik alanda gösterdikleri tepkide, çekirdek etrafında bulunan elektron bulutunun da payı vardır. Dışarıdan manyetik alan uygulanması durumunda çekirdeği saran elektron bulutunda bir manyetik alan oluşur ve bu alan dış manyetik

alana ters yönde olup dıştan uygulanan alanın etkisini azaltır. Elektronların bu etkisine perdeleme etkisi denir. Farklı kimyasal çevreye sahip aynı çekirdeklerin farklı manyetik alanlarda rezonansa girmesi durumuna ise kimyasal kayma denir. Çekirdeklerin kimyasal kayma değerlerinin sayılar ile ifade edilebilmesi için ppm skalası geliştirilmiştir. NMR aktif çekirdeklerin kimyasal kayma değerleri ppm skalasında sinyal veren bir standardın sinyaline olan uzaklık ile ifade edilir ve  $\delta$  sembolü ile gösterilir.  $^{13}\text{C}$  ve  $^1\text{H}$  (proton) NMR'da en sık kullanılan standart madde tetrametilsilan (TMS) bileşiğidir. TMS birbiriyle aynı dört karbon ve oniki proton içerdiğinden çok az miktarı bile sinyal verir. Organik bileşiklerin büyük kısmından daha yüksek alanda rezonans olduğundan incelenen bileşiğin sinyali ile TMS'nin sinyali birbiri ile çakışmaz. TMS'nin dışında  $^{10}\text{B}$  ve  $^{11}\text{B}$  analizlerinde bortriflorürdietetilat,  $^{14}\text{N}$  ve  $^{15}\text{N}$  analizlerinde nitrometan,  $^{31}\text{P}$  çekirdeklerinin analizlerinde fosforik asit standart madde olarak kullanılır (Yıldız *et al.* 1997).

## 2.4 Karboksilli Asitler

Yapılarında karboksil grubu ( $-\text{CO}_2\text{H}$ ) bulunan organik bileşiklerdir. Karboksil grubunun bağlı olduğu yapı alkil ise (R) alifatik karboksilik asit, aril ise (Ar) aromatik karboksilik asit olarak ifade edilir (Genç *et al.* 2007).

Karboksilik asitler polardırlar ve aralarında hidrojen bağları vardır. Kendi aralarındaki hidrojen bağlarından dolayı erime ve kaynama noktaları yaklaşık aynı kütleye sahip diğer hidrokarbonlara göre daha yüksektir (Atkins and Francis 2009).

Karboksilli asitlerin sudaki çözünürlükleri yapılarında bulunan karbon sayıları ile ters orantılıdır. Karbon sayısı arttıkça sudaki çözünürlükleri azalır. Karboksilik asitler eter, etanol, benzen, toluen gibi bir çok çözücüde çözünürler.

Küçük moleküllü karboksilli asitlerin kendilerine özgü kokular içerirler. Asetik asit ve formik asidin keskin ve yakıcı bir kokusu, propiyonik asit ve butirik asitin kokmuş tereyağı ve kaproik asitin ise keçiye özgü olan bir kokusu vardır. Köpekler, insanları terlerinde bulunan karboksilik asitlerin farklı oranlarda olmasından faydalanarak ayırt edebilirler (Fessenden 1992).

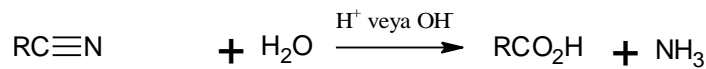
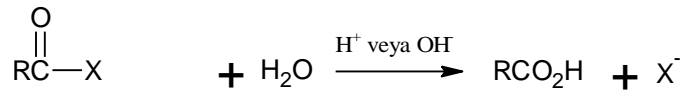
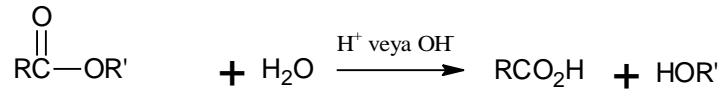
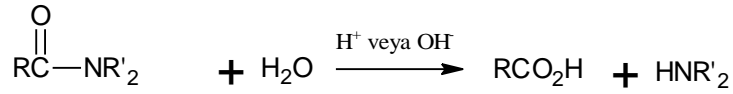
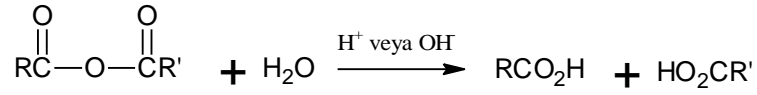
## 2.4.1 Karboksilli Asitlerin Elde Ediliş Yöntemleri

Karboksilli asitlerin elde ediliş yöntemleri üç ana başlıkta toplanabilir.

1. Karboksilli asit türevlerinin hidrolizi
2. Grignard tepkimeleri
3. Yükseltgeme tepkimeleri

### 2.4.1.1 Karboksilli Asit Türevlerinin Hidrolizi

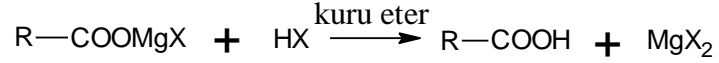
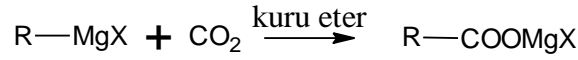
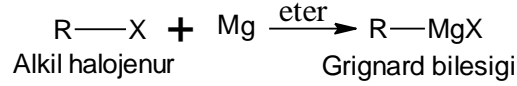
Karboksilli asit türevi olan ester, amit, asit anhidrit, asit halojenür, nitril gibi grupların su yada OH<sup>-</sup> iyonu ile olan reaksiyonundan karboksilli asit elde edilir.



Şekil 2.3 Karboksilli asit türevlerinin hidrolizi ile karboksilli asit eldesi

### 2.4.1.2 Grignard Tepkimeleri

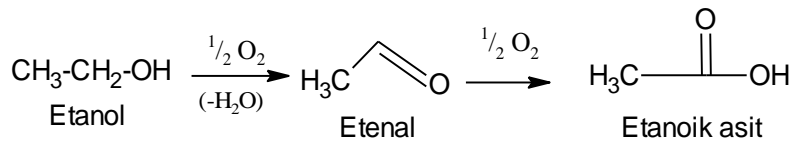
Alkil veya aril halojenürlerin eterli ortamda magnezyumla tepkimesinden Grignard bileşiği elde edilir. Aromatik veya alifatik Grignard bileşiklerinin karbondioksit ile reaksiyonu ile de karboksilik asit elde edilir.



Şekil 2.4 Grignard tepkimesi ile karboksilli asit eldesi

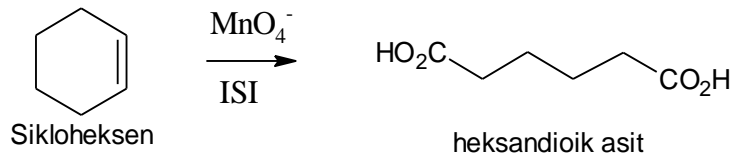
### 2.4.1.3 Yükseltgenme ile Karboksilik Asit Eldesi

Primer alkoller ve aldehitler derişik H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>'lü ortamda kuvvetli yükseltgen maddeler (KMnO<sub>4</sub>, K<sub>2</sub>Cr<sub>2</sub>O<sub>7</sub>) ile yükseltgenirse karboksilli asitler elde edilir.



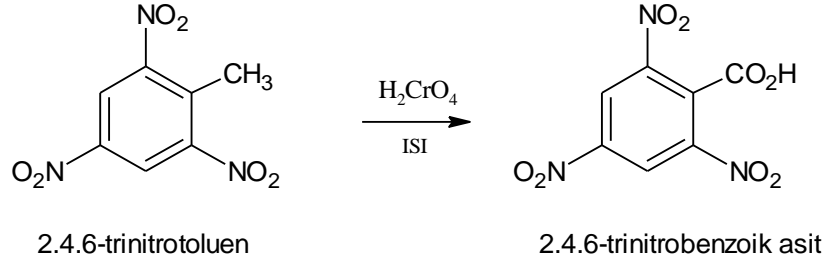
Şekil 2.5 Etanol yükseltgenmesi ile karboksilli asit eldesi

Bunların yanı sıra alkenlerin güçlü yükseltgenler ile yükseltgenmesi ile de karboksilli asitler elde edilir.



Şekil 2.6 Alken yükseltgenmesi ile karboksilli asit eldesi

Süstitüe alkilbenzenlerin yükseltgenmesi ile de o- ve p- süstitüe benzoik asitler elde edilebilir.



Şekil 2.7 Yükseltgenme ile trinitrobenzoik asit eldesi

## 2.4.2 Karboksilli Asitlerin Kimyasal Özellikleri

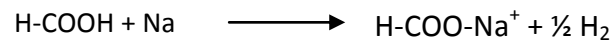
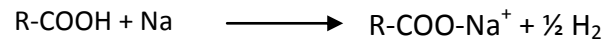
Karboksilli asitlerin kimyasal özellikleri dört ana grupta incelenebilir.

- Hidrojen iyonu vererek meydana getirdikleri tepkimeler
- Asitlik özelliği: Karboksilli asitler zayıf asit oldukları için ayrışmaları yüzde üçten azdır.



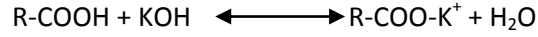
Şekil 2.8 Karboksilli asit iyonlaşması

Metallerle tuz oluşumu: Na, Zn, Mg gibi aktif metallerle metal karboksilat tuzu yaparlar. Bu esnada hidrojen gazı açığa çıkar.



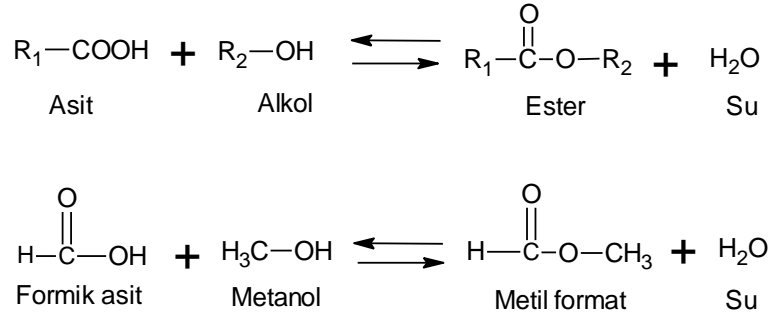
Şekil 2.9 Karboksilli asitlerin aktif metallerle tuz oluşumu reaksiyonu

Nötrleşme tepkimeleri: Bazlarla su ve tuz oluştururlar.



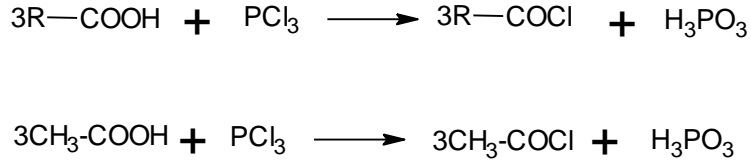
Şekil 2.10 Karboksilli asitlerin bazlarla tuz ve su oluşumu reaksiyonu

- Hidroksil (-OH) grubunun ayrılmasıyla meydana gelen tepkimeler Esterleşme tepkimeleri:



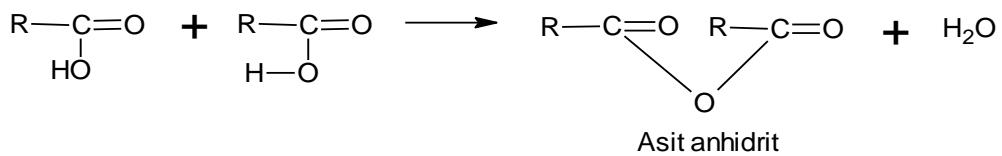
Şekil 2.11 Karboksilli asitlerin esterleşme tepkimeleri

Asit klorürlerini meydana getiren tepkimeler:



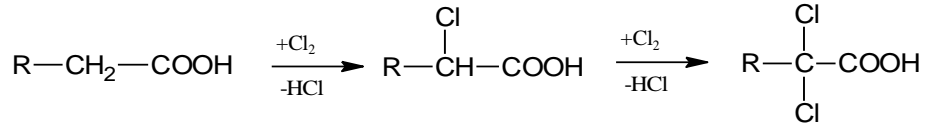
Şekil 2.12 Karboksilli asitlerden asit klorür eldesi

Anhidrit oluşumu: İki mol asitten bir mol su çıkarılarak birleştirilirse anhidrit meydana gelir.



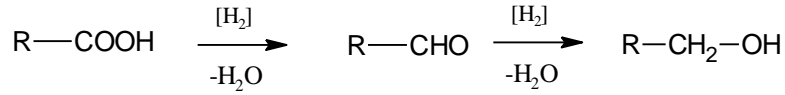
Şekil 2.13 Asit anhidrit eldesi

Alkil grubundaki hidrojenler ile halojenlerin yer değiştirme tepkimeleri



şekil 2.14 Karboksilli asitlerde yer değiştirme tepkimeleri

Karboksilli asitlerin indirgenme tepkimeleri: Karboksilli asitler kuvvetli indirgen maddeler ( $\text{LiAlH}_4$ ,  $\text{B}_2\text{H}_6$ ) ile indirgenirse önce aldehit sonra da primer alkoller meydana gelir.



şekil 2.15 Karboksilli asitlerden alkol eldesi

## 2.5 Esterler

Esterler bir molekül karboksilli asit ile bir molekül alkolün reaksiyonundan oluşan bileşiklerdir. Esterlerin elde edildiği ve bir molekül suyun açığa çıktığı bu reaksiyona esterleşme reaksiyonu adı verilir. Esterler genel olarak hoş kokulu bileşikler olmasına karşın bazı esterler kokusuz, bazı esterler de kötü kokuludur. Esterler hidrojen bağı yapamadıkları için kaynama noktaları alkol ve asitlere göre daha düşüktür. Küçük molekül kütlelerine sahip esterler suda çözünürken molekül kütleleri büyüdükçe suda çözünürlük azalır.

Alkil grubundaki karbon sayısı düşük olan esterler doğal olarak meyvelerde bulunur. Bu tür esterler meyvelere hoş kokularını veren bileşiklerdir. Bu özelliklerinden dolayı suni meyve kokusu ve tadı elde etmek için sentetik esterler kullanılır. Alkil grubunda daha yüksek sayıda karbon bulunan esterler kokusuzdurlar.

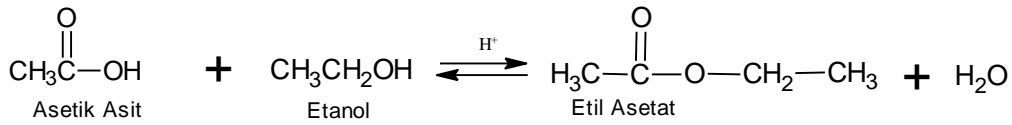
Esterler boya, plastik ve tekstil sanayi kollarında kullanılan bileşiklerdir. Plastik reçinelere yumuşaklık veya sertlik özellik kazandırabilmek için büyük molekülü

esterler kullanılır. Yağlı boya, vernik ve bunların çözücülerinin yapımında da esterler kullanılır. Yağlar da bir tür esterdir. Uzun zincirli yağ asitlerinin gliserinle meydana getirdikleri reaksiyon sonucu yağlar oluşur. Yağların NaOH, KOH gibi alkalilerle reaksiyonundan ise sabun elde edilir. Patlayıcı özelliği olan ve dinamit olarak bilinen trinitrogliserin (TNG) de bir tür esterdir.

## 2.5.1 Esterlerin Elde Ediliş Yöntemleri

### 2.5.1.1 Esterleşme

Bir karboksilli asit ile bir alkolün tepkimesinden ester elde edilir. Esterleşme tepkimesi asit katalizlidir ve tersinirdir. Bu tepkime sonucunda ester ve su oluşur. Tepkime tersinir olduğu için verimini artırabilmek için giren karboksilik asit veya alkolden herhangi birinin fazlasını kullanmak gerekir. Bir diğer verimi artırma yöntemi ise yan ürün olan suyun ortamdan uzaklaştırılmasıdır.

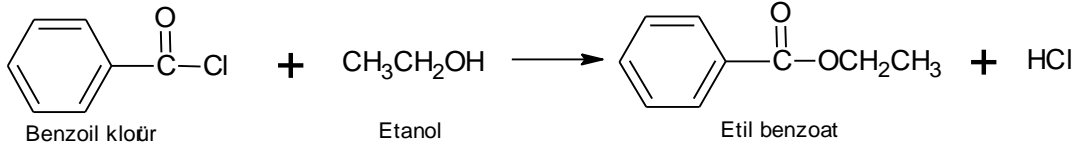


Şekil 2.16 Karboksilli asitlerin esterleşme tepkimeleri

### 2.5.1.2 Karboksilik Asitlerin Klorür Türevlerinden Ester Sentezi

Esterleşme tepkimeleri tersinir olduğu için tepkime ilerledikçe verim azalır. Bu nedenle karmaşık yapıya sahip bir ester sentezlenmek istendiğinde esterleşme yönü girenler yönüne olacağı için tepkime verimi düşük kalabilir. Bu tür bir ester sentezlenmek istendiğinde karboksilik asit yerine asit anhidrit veya asit klorür türü bileşiklerin kullanılması daha uygun olacaktır. Üstelik daha aktif olan bu bileşiklerle olan tepkime tersinir değildir. Bu tür ester sentezinde esterleşme tepkimesinde olduğu gibi asit katalizöre ihtiyaç yoktur. Genellikle tepkime ortamına piridin ilave edilerek oluşan HCl ile tuz oluşturması sağlanır (Solomons 2000).

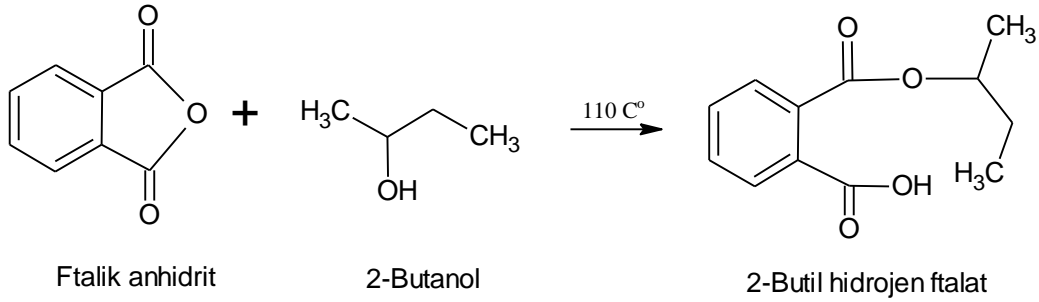




Şekil 2.17 Asit halojenürlerden ester eldesi

### 2.5.1.3 Karboksilik Asit Anhidritlerinden Ester Sentezi

Karboksilik asit anhidritleri de asit klorürleri gibi asit katalizöre ihtiyaç duymaksızın alkoller ile tepkimeye girerek esterleri oluşturabilirler. Bu tür ester sentezi de asit klorürlerinde olduğu gibi tersinir olmadığı için yüksek verime sahiptir.



Şekil 2.18 Ftalik anhidritten ester eldesi

## 2.6 Gaussian 03 Programı

Bu çalışmada gaussian 03 programı kullanılmıştır. Bu program ile atom ve moleküllerin bağ ve tepkime enerjileri, termokimyasal özellikleri, IR ve Raman spektrumları, molekül orbitalleri, atom yükleri, çok kutuplu momentleri, NMR ve manyetik duyarlılık titreşimsel şiddetleri, elektron ilgisi ve iyonlaşma enerjileri, kutuplanabilirlik ve hiper kutuplanma özellikleri, elektrostatik potansiyel ve elektron yoğunluğu gibi pek çok özelliği hesaplanabilir. Programda, ab-initio metodlar ve yarı ampirik metodlar kullanılarak hesaplamalar yapılmaktadır. Program moleküllerin özelliklerini hesaplama metodlarını temel setleri kullanarak yapar. Bu hesaplama metodlarının kısaltmaları şöyledir (Frisch *et al.* 2003);

**Çizelge 2.2** Gaussian programı hesaplama metodları ve kısaltmaları

<b>Kısaltma</b>	<b>Metod</b>
HF	Hartree-Fock (Öz Uyumlu Alan Teorisi)
B3LYP	Becke tipi 3-parametrelili Yoğunluk Fonksiyon Teorisi (Lee-Yang-Parr korelasyon modelini kullanır)
MP2	2. derece Moller-Plesset Pertürbasyon Teorisi
MP4	4. derece Moller-Plesset Pertürbasyon Teorisi
QCISD(T)	2. derece Konfigürasyon Etkileşmesi (tekli, ikili, üçlü)

### **2.6.1 Elektronik Yapı Metodları**

Schrödinger denklemi kullanılarak bir sisteme ait fizikokimyasal özellikler belirlenebilir (Pauling and Wilson 1985). Ancak sadece hidrojen atomunun fizikokimyasal özellikleri Schrödinger denklemi ile belirlenebilir. Karmaşık yapılar için ise farklı yaklaşım metodları kullanılmalıdır. Elektronik yapı metodları olarak adlandırılan bu metodlar yarı ampirik metodlar ve ab initio metodları olmak üzere ikiye ayrılır (Jensen 1999).

#### **2.6.1.1 Yarı Deneysel (Semi Ampirik) Metodlar**

Yarı ampirik metod hesaplamalarında yöntem olarak kuantum mekaniği yöntemleri kullanılır. En çok kullanılan yarı ampirik metodları sıralayacak olursak AM1, INDO, CNDO, MINDO/3, NDDO 'dır. Bu metodları içeren bazı paket programlar AMPAC, MOPAC, HYPERCHEM vs.dir. Yarı ampirik metodlar Schrödinger denklemini deneysel verilerin kullanıldığı parametrelerin bulunduğu bir şekle dönüştürerek çözer. Yarı ampirik metodlar özellikle büyük biyolojik moleküllerin hesaplamalarında oldukça hızlı oldukları için avantajlıdır. Hesaplama süresi olarak ab initio metodlara göre oldukça kısadır.

### 2.6.1.2 Ab İnitio Metodlar

Ab initio terimi Latince başlangıçtan itibaren anlamına gelir. Ab initio metodların da yarı deneysel metodlar gibi kuantum mekaniğini kullanılır. Ancak farklı olarak temel fiziksel sabitler olan elektron kütlesi, ışık hızı, Planck sabiti gibi değerlerin dışında deneysel veri kullanılmaz (Jensen 1999). İncelenen molekülün elektron sayısı ile hesaplama süresi doğru orantılıdır. Ab initio metodların hesaplama süreleri yarı deneysel metodlara göre oldukça fazladır ve bu metodları içeren programlar, bilgisayarda hafızasında büyük miktarda yer kaplar. Ancak bu dezavantajlarına karşılık ab initio metodlarda deneysel sonuçlara ihtiyaç duyulmadığı için moleküllerin bozulmuş, uyarılmış hallerinin de hesaplamaları yapılabilir. İncelenen molekül küçüldükçe ab initio metodların doğruluk oranı artar. Hartree-Fock (HF), Yoğunluk Fonksiyon Teorisi (DFT), Möller-Pleset Teorisi (MP2) gibi yöntemler, ab initio metodlar içinde sayılabilecek yöntemlerdir (Pople 1979, Pulay 1987).

### 2.6.2 Temel Setler

Hesaplama metodunun belirlenmesinden sonraki adım bir temel set kümesi belirlemektir. Elektronların bulunma ihtimallerinin olduğu yerleri matematiksel olarak hesaplamaya yarayan sayılar tablosuna temel setler denir (Foresman and Frisch, 1993). Hesaplama kullanılan temel setlerden bazıları 3-21, 6-31G(d, p) , 6-311 (2d,2p) , cc-pVTZ , vb.dir.

### 2.6.3 Gauss View 5.0

Bir grafik ara yüzü olan gauss view programı hesaplamalarını yapacağımız atom ve moleküllerin üç boyutlu tasarımlarını oluşturur. Görsel hale gelen atom ve molekülleri istediğimiz gibi hareket ettirebilir, moleküllerde değişiklik yapabiliriz. Gauss view ara yüzü tasarımı oluşturulan molekülü gaussian 03 programına göndererek istediğimiz hesaplamaları yapmamıza olanak sağlar. Ayrıca gaussian programında çalışılmış bir molekülün sonuçlarını grafiksel olarak incelememize imkan verir. Bir çok molekülün Gaussian programı ile yapılmış teorik çalışmaları bulunmaktadır (Karabacak *et al.* 2011 , Kurt ve Yurdakul 2005 , Merrick *et al.* 2007 , Morzyk-ociğpa 2009 , Nagabalasubramanian 2010 , Sortur *et al.* 2006).

### 3. MATERYAL ve METOT

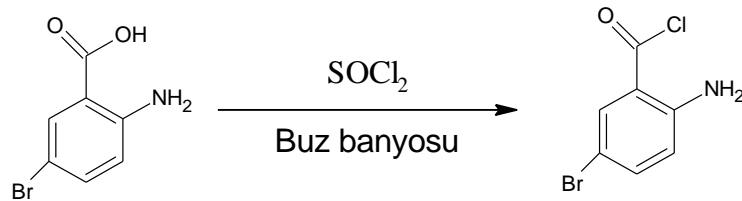
#### 3.1 Kullanılan Kimyasallar Maddeler ve Cihazlar

Çalışmamızda aşağıda isimleri verilen kimyasallar ve cihazlar/laboratuvar malzemelerinden yararlanılmıştır.

- Aseton (Merck)
- Hekzan (Riedel)
- Tiyonil klorür ( $\text{SOCl}_2$ )(Aldrich)
- Dimetil sülfoksit (DMSO)(Merck)
- 4-Etil fenol(Fluka)
- 2-Amino-5-bromo benzoik asit(Fluka)
- 3-Amino-2-pirazin karboksilik asit(Fluka)
- Piridin-2-karboksilik asit(Fluka)
- UV Spektrometresi (Afyon Kocatepe Üniversitesi, Fen Edebiyat Fakültesi, Kimya Bölümü)
- IR Spektrometresi (Afyon Kocatepe Üniversitesi, Fen Edebiyat Fakültesi, Kimya Bölümü)
- NMR Spektrometresi (Tokat Osmangazi Üniversitesi, Fen Edebiyat Fakültesi, Kimya Bölümü)

#### 3.2 Sentez reaksiyonlar

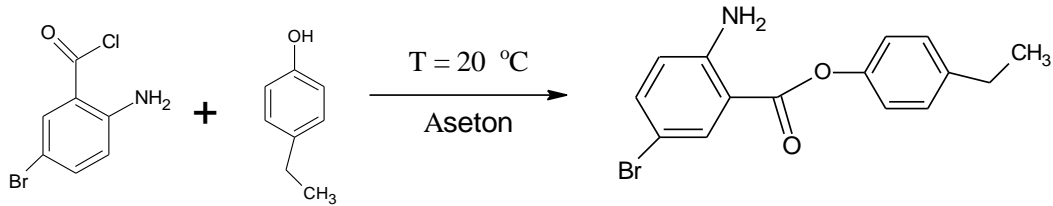
##### 3.2.1 2-Amino-5-Bromo Benzoil Klorürün Sentezi



Şekil 3.1 2-amino-5-bromo benzoil klorürün sentez reaksiyonu

0,5 gram ( $2,31 \times 10^{-3}$  mol) 2-amino-5-bromobenzoik asit 20 mL asetonda çözülerek damlatma hunisine dolduruldu. Reaksiyon kabına 20 mL hekzan ve 0,170 mL ( $2,31 \times 10^{-3}$  mol)  $\text{SOCl}_2$  (tiyonil klorür) konuldu. İçinde hekzan ve tiyonil klorür karışımı olan reaksiyon kabı içi buz dolu bir behere yerleştirildi. Damlatma hunisi reaksiyon kabına monte edilerek soğuk ortamda asetonda çözülmüş olan 2-amino-5-bromobenzoik asit, hekzan-tiyonil klorür karışımına manyetik karıştırıcı ile sürekli karıştırmak suretiyle damla damla verilerek 40 dakikada reaksiyon gerçekleştirildi. Elde edilen beyaz renkli karışım geri soğutucuda 3 saat işleme tabi tutularak kükürt dioksit ortamdan uzaklaştırıldı. Karışımın çözücüsü uçurularak 2-amino-5-bromobenzoil klorür elde edildi. Elde edilen son madde 20 mL hekzanla 3 defa yıkandı.

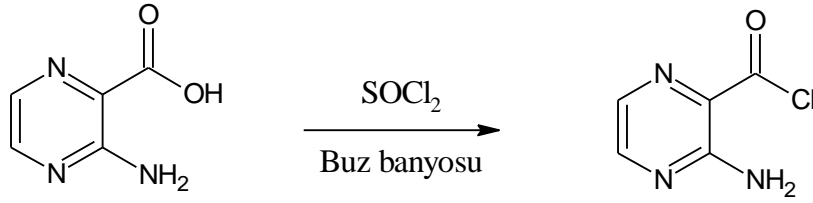
### 3.2.2 4-Etilfenil 2-Amino-5-Bromo Benzoat Sentezi



**Şekil 3.2** 4-etilfenil 2-amino-5-bromobenzoatın sentez reaksiyonu

0,1025 g 2-amino-5-bromobenzoil klorür ( $0,437 \times 10^{-3}$  mol) bir beher içinde 4 mL DMSO'da çözüldü ve reaksiyon kabına alındı. 0,0534 g 4-etil fenol ( $0,437 \times 10^{-3}$  mol) 8 mL asetonda çözüldü ve damlatma hunisine konuldu. Damlatma hunisindeki 4-etil fenol oda sıcaklığında reaksiyon kabında bulunan ve manyetik karıştırıcı ile karıştırılmakta olan 2-amino-5-bromobenzoil klorür üzerine damlatılarak reaksiyon gerçekleştirildi. Karışım geri soğutucuda üç saat bekletildikten sonra behere alındı ve sıcaklığı  $25 \text{ }^\circ\text{C}$ 'ı geçmeyen sıcak su banyosunda bekletilerek çözücü uçurularak 4-etilfenil 2-amino-5-bromobenzoat elde edildi. Elde edilen son madde 20 mL hekzanla 3 defa yıkandı.

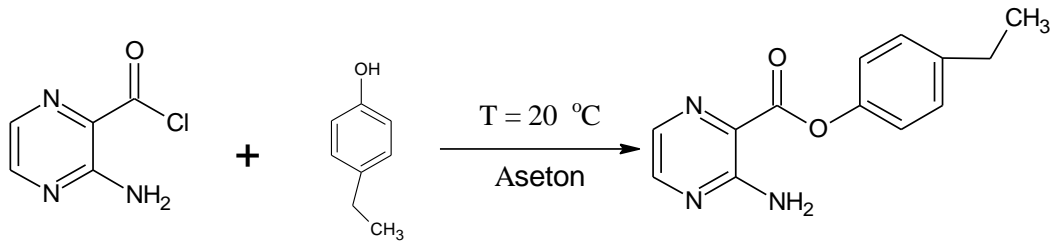
### 3.2.3 3-Aminopirazin-2-Karboksil Klorür Sentezi



Şekil 3.3 3-amino-2-pirazin karboksil klorürün sentez reaksiyonu

0,5 gram ( $3,59 \times 10^{-3}$  mol) 3-amino-2-pirazin karboksilik asit 55 mL THF’de çözülerek damlatma hunisine dolduruldu. Reaksiyon kabına 20 mL hekzan ve 0,265 mL ( $3,59 \times 10^{-3}$  mol)  $\text{SOCl}_2$  (tanyonil klorür) konuldu. İçinde hekzan ve tanyonil klorür karışımı olan reaksiyon kabı içi buz dolu bir behere yerleştirildi. Damlatma hunisi reaksiyon kabına monte edilerek soğuk ortamda THF’de çözülmüş olan 3-amino-2-pirazin karboksilik asit, hekzan-tiyonil klorür karışımına manyetik karıştırıcı ile sürekli karıştırmak suretiyle damla damla verilerek 35 dakikada reaksiyon gerçekleştirildi. Elde edilen beyaz renkli karışım geri soğutucuda 3 saat işleme tabi tutularak kükürt dioksit uzaklaştırıldı. Karışımın çözücüsü uçurularak 3-amino-2-pirazin karboksil klorür elde edildi. Oluşan kristal madde 15 mL hekzanla 3 deha yıkandı.

### 3.2.4 4-Etilfenil 3-Amino-2-Pirazin Karboksilat Sentezi

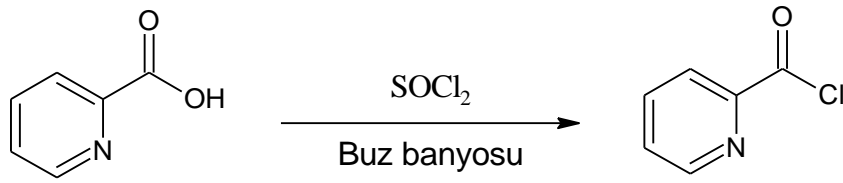


Şekil 3.4 4-etilfenil 3-amino-2-pirazin karboksilatın sentez reaksiyonu

0,0899 g 3-amino-2-pirazin karboksil klorür ( $0,570 \times 10^{-3}$  mol) bir beher içinde 7 mL DMF’de çözüldü ve reaksiyon kabına alındı. 0,0697 g 4-etil fenol ( $0,570 \times 10^{-3}$  mol) 8 mL asetonda çözüldü ve damlatma hunisine konuldu. Damlatma hunisindeki 4-etil fenol

oda sıcaklığında reaksiyon kabında bulunan ve manyetik karıştırıcı ile karıştırılmakta olan 3-amino-2-pirazin karboksil klorür üzerine damlatılarak reaksiyon gerçekleştirildi. Karışım geri soğutucuda üç saat bekletildikten sonra behere alındı ve sıcaklığı 25 °C'ı geçmeyen sıcak su banyosunda bekletilerek çözücü uçuruldu ve 4 etilfenil 3-amino-2-pirazin karboksilat elde edildi. Elde edilen son madde 20 mL hekzanla 3 defa yıkandı.

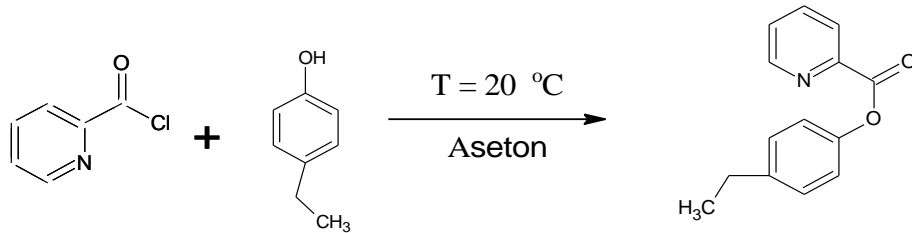
### 3.2.5 Piridin-2-Karbonil Klorür Sentezi



Şekil 3.5 Piridin-2-karbonil klorürün sentez reaksiyonu

0,5 gram ( $4,06 \times 10^{-3}$  mol) piridin-2-karboksilik asit 20 mL asetonda çözülerek damlatma hunisine dolduruldu. Reaksiyon kabına 20 mL hekzan ve 0,300 mL ( $4,06 \times 10^{-3}$  mol)  $\text{SOCl}_2$  (tiyonil klorür) konuldu. İçinde hekzan ve tiyonil klorür karışımı olan reaksiyon kabı içi buz dolu bir behere yerleştirildi. Damlatma hunisi reaksiyon kabına monte edilerek soğuk ortamda asetonda çözülmüş olan piridin-2-karboksilik asit, hekzan-tiyonil klorür karışımına manyetik karıştırıcı ile sürekli karıştırmak suretiyle damla damla verilerek 30 dakikada reaksiyon gerçekleştirildi. Elde edilen beyaz renkli karışım geri soğutucuda 3 saat işleme tabi tutularak kükürt dioksit uzaklaştırdı. Karışımın çözücüsü uçurularak piridin-2-karbonil klorür elde edildi. Kristallendirilmiş olan son bileşik hekzanla yıkandı.

### 3.2.6 4-Etilfenil Piridin-2-Karboksilat Sentezi



Şekil 3.6 4-etilfenil piridin-2-karboksilatın sentez reaksiyonu

0,2088 g piridin-2-karbonil klorür ( $1,475 \times 10^{-3}$  mol) bir beher içinde 5 mL DMSO'da çözüldü ve reaksiyon kabına alındı. 0,1802 g 4-etil fenol ( $1,475 \times 10^{-3}$  mol) 10 mL asetonda çözüldü ve damlatma hunisine konuldu. Damlatma hunisindeki 4-etil fenol oda sıcaklığında reaksiyon kabında bulunan ve manyetik karıştırıcı ile karıştırılmakta olan piridin-2-karbonil klorür üzerine damlatılarak reaksiyon gerçekleştirildi. Karışım geri soğutucuda üç saat bekletildi. Daha sonra behere alınan karışım sıcaklığı  $25\text{ }^{\circ}\text{C}$ 'ı geçmeyen sıcak su banyosunda bekletilerek çözücü uçuruldu ve 4 etilfenil Piridin-2-karboksilat elde edildi. Son bileşik 20 mL hekzanla birkaç defa yıkandı.

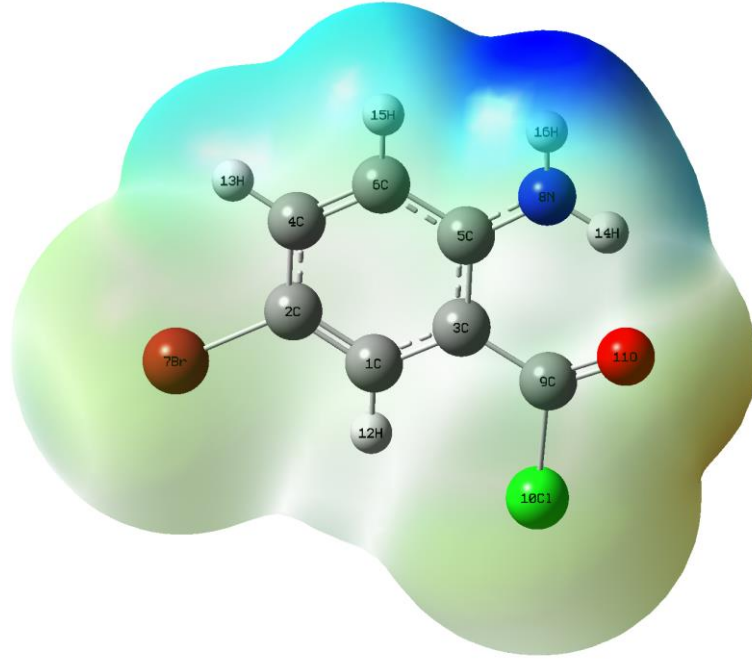


## 4. BULGULAR

### 4.1 Moleküler Elektrostatik Potansiyel Harita ve Elektrostatik Yük Dağılımı

Moleküllere ait moleküler elektrostatik potansiyel (MEP) haritaları gaussian 03 programının DFT/B3LYP/6.31G(d,p) yönteminden elde edilen optimize geometri kullanılarak elde edildi. Bu haritalarda kırmızı ve sarı ile belirtilen bölgeler elektrostatik potansiyele ait negatif bölgeyi temsil ederken aynı zamanda molekülün tamamı üzerinden çekirdeğe göre elektron yoğunluğunun fazla olduğu bölgeyi de temsil eder. Potansiyel yüzeyi üzerindeki mavi bölgeler ise kısmi pozitif yüklerin bulunduğu bölgelerdir.

#### 4.1.1 2-Amino-5-Bromo Benzoil Klorür Molekülünün MEP Haritası

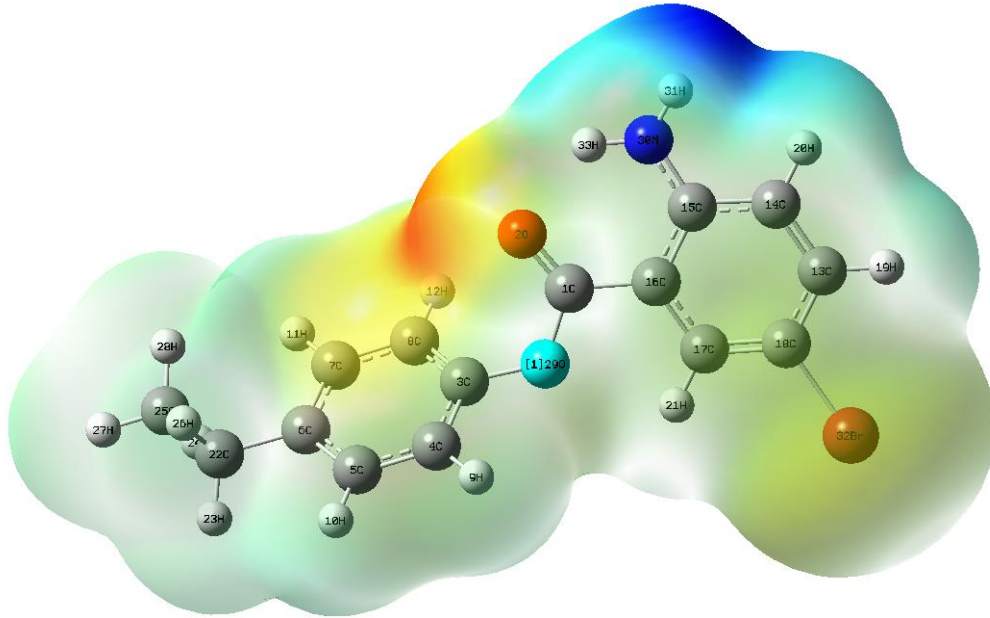


Şekil 4.1 2-amino-5-bromo benzoil klorür molekülüne ait moleküler elektrostatik harita

Şekil 4.1’de verilen 2-amino-5-bromo benzoil klorür molekülüne ait MEP haritası incelendiğinde O11, Cl10 ve Br32 atomları üzerinde negatif bölgeler (kırmızı ve sarı

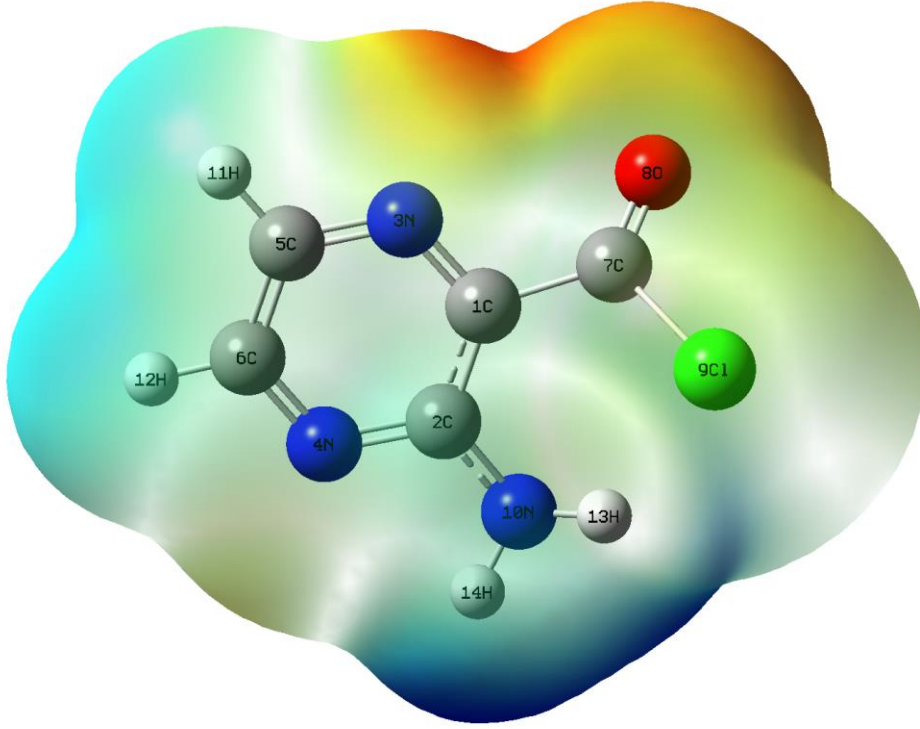
bölgeler) görülür iken pozitif bölgeler (mavi bölgeler) hidrojen atomları üzerinde bulunmaktadır. O11 atomu üzerindeki MEP değeri -0.042 ab. olan bölge MEP haritası üzerindeki en negatif bölgedir. Bu atomdan sonra elektronegatif olarak C110 ve Br32 atomları gelmektedir ve değerleri sırasıyla -0,021 ab ve -0,015 ab'dir. Pozitif bölgelerin daha çok hidrojen atomlarının bulunduğu kısımlarda yoğunlaştığı görülmekle beraber maksimum pozitif bölgenin -NH<sub>2</sub> grubunu oluşturan N8 ve bu atoma bağlı hidrojen atomlarının buldukları kısımda olduğu görülmektedir. Bu bölgedeki maksimum MEP değeri ise +0.066 a.b. 'dir.

#### 4.1.2 4-Etilfenil 2-Amino-5-Bromo Benzoat Molekülünün MEP Haritası



hidrojen,  $-NH_2$  ve 29 nolu oksijen atomunun bulunduğu yerde görülmektedir. Bu bölgedeki maksimum MEP değeri ise  $+0.057$  a.b.'dir.

#### 4.1.3 3-Aminopirazin-2-Karboksil Klorür Molekülünün MEP Haritası

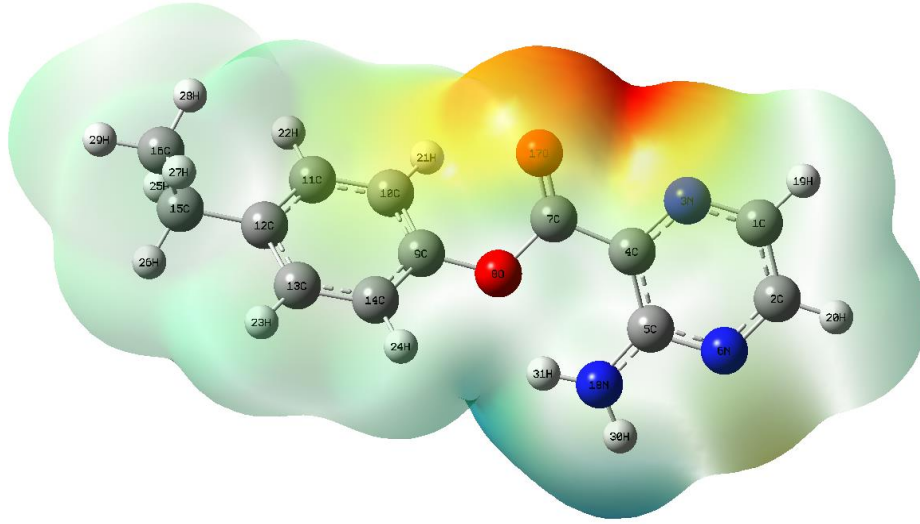


Şekil 4.3 3-aminopirazin-2-karboksil klorür molekülüne ait moleküler elektrostatik harita

Şekil 4.3'de verilen 3-aminopirazin-2-karboksil klorür molekülüne ait MEP haritası incelendiğinde N4, N3, O8 ve Cl9 atomları üzerinde negatif bölgeler (kırmızı ve sarı bölgeler) görülür iken pozitif bölgeler (mavi bölgeler) hidrojen atomları üzerinde bulunmaktadır. O8 atomu üzerindeki MEP değeri  $-0.051$  ab. olan bölge MEP haritası üzerindeki en negatif bölgedir. Pirazin halkasında bulunan N3 atomu ise O8'den sonraki ikinci negatif elektrostatik potansiyel değere sahip atomdur ve değeri  $-0,045$  ab.'dir. N4 ve Cl9 atomlarının buldukları bölgelerin elektrostatik potansiyel değerleride sırasıyla  $-0,024$  ve  $-0,025$  ab.'dir. Pozitif bölgelerin hidrojenlerin ve  $-NH_2$  bağlı hidrojenlerin

bulunduğu yerlerde olduğu görülmüştür. Bu bölgedeki maksimum MEP değeri ise +0.053 a.b. 'dir.

#### 4.1.4 4-Etilfenil 3-Amino-2-Pirazin Karboksilat Molekülünün MEP Haritası



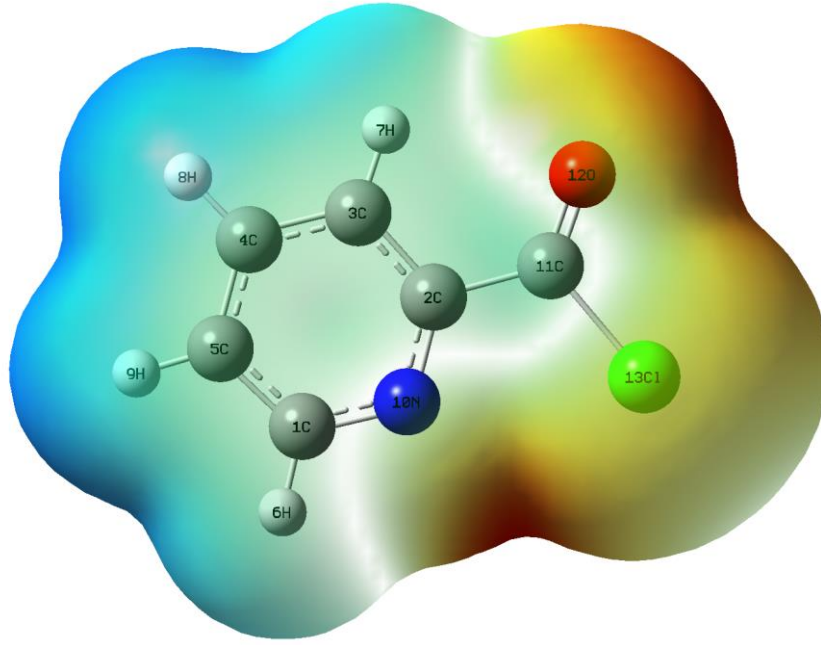
Şekil 4.4 4-etilfenil 3-amino-2-pirazin karboksilat molekülüne ait moleküler elektrostatik harita

Yukarıda verilen şekildeki (Şekil 4.4) molekülün MEP haritasına göre N3, N6 ve O17 atomları üzerinde negatif bölgeler (kırmızı ve sarı bölgeler) görülür iken pozitif bölgeler (mavi bölgeler) hidrojen atomları üzerinde bulunmaktadır. O17 atomu üzerindeki MEP değeri -0.079 ab. Pirazin halkasında bulunan N6 atomu ise O17'den sonraki ikinci negatif elektrostatik potansiyel değere sahip atomdur ve değeri -0,032 ab.'dir. Pozitif bölgelerin en kuvvetli olduğu bölge N18 atomuna bağlı hidrojenlerin bulunduğu yer olarak görülmektedir. Bu bölgenin maksimum değeri +0.046 a.b.' dir.

#### 4.1.5 Piridin-2-Karbonil Klorür Molekülünün MEP Haritası

Şekil 4.5 incelendiğinde, negatif bölgelerin koyu kırmızı (N10, O12 ve C113 atomları bulunduğu yerler) ile görüldüğü buna karşın pozitif bölgelerin ise mavi renkle (C1, C4 ve C5 atomunun olduğu taraf) görüldüğü göze çarpmaktadır. MEP haritasından alınan

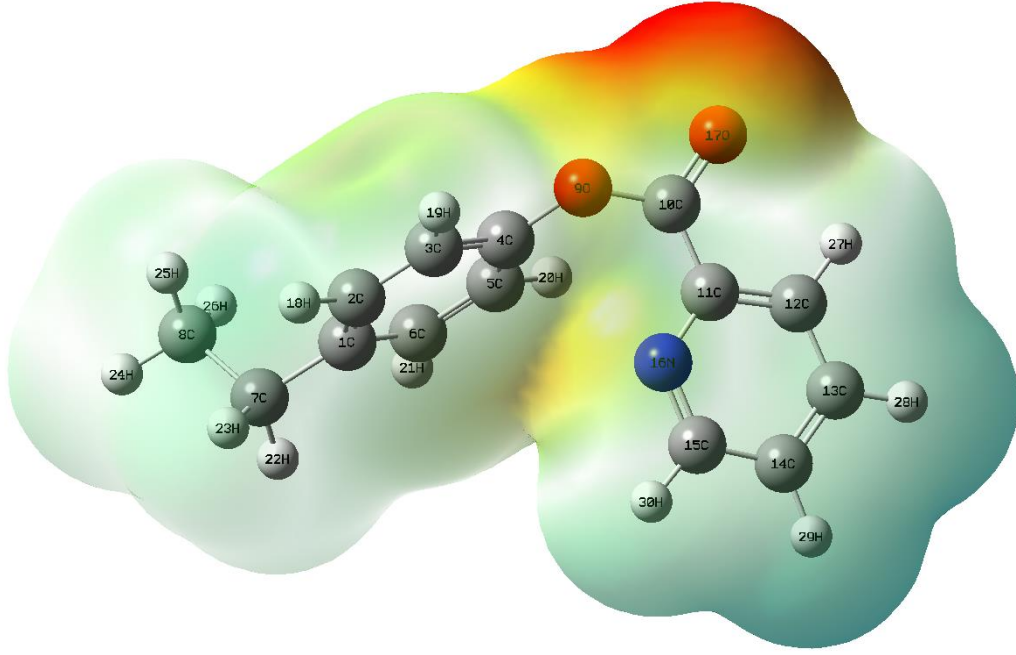
maksimum negatif değer -0.047 a.b. çıkarken maksimum pozitif değer +0.038 a.b. olduğu görülmüştür.



Şekil 4.5 Piridin-2-karbonil klorür molekülüne ait moleküler elektrostatik harita

#### 4.1.6 4-Etilfenil Piridin-2-Karboksilat Molekülünün MEP Haritası

Şekil 4.6'da görülen ve MEP alınan değerlere göre ester bağının bulunduğu bölge etrafı (N16, O9 ve O17 atomların etrafı) negatif bölgeler (kırmızı ve sarı bölgeler) görülür iken hidrojen atomlarının bulunduğu diğer taraflar ise pozitif bölgeler (mavi bölgeler) olarak görülmüştür. Negatif değerlerin en yüksek olduğu değerler sırasıyla -0.062 ab. (O17 atomu) -0.053 a.b. (O9 atomu) ve -0.041 a.b. (16N atomu) çıktığı yerlerdir. Pozitif değerlerin en yüksek olduğu yerler ise aromatik halkanın bulunduğu taraf olup maksimum MEP değeri ise +0.032 a.b. olduğu görülmektedir.



Şekil 4.6 4-etilfenil piridin-2-karboksilat molekülüne ait moleküler elektrostatik harita

## 4.2 Infrared Ölçümleri

Bu tez çalışmasında incelenen moleküllerin teorik IR hesaplamalarında Gaussian 03 programının Hartree-Fock (HF) ve Yoğunluk Fonksiyoneli Teorisi (DFT) yöntemleri kullanılmıştır. Hesaplamaların başlangıcı için 6-31G(d,p) baz seti kullanılmıştır. Teorik ve deneysel olarak elde edilen IR sonuçlar çizelge 4.1-çizelge 4.6 arasında, deneysel ve hesaplanan değerler arasındaki korelasyon grafikleri Şekil 4.7, Şekil 4.9, Şekil 4.11, Şekil 4.13, Şekil 4.15 ve Şekil 4.17’de ve Deneysel IR spektrumları, Şekil 4.8, Şekil 4.10, Şekil 4.12, Şekil 4.14, Şekil 4.16 ve Şekil 4.18’de verilmiştir.

### 4.2.1 2-Amino-5-Bromo Benzoil Klorür Molekülü İçin Infrared Çalışması

Molekülün ölçülen IR spektrumu Şekil-4.8’de ve bu değerlerin teorik olarak hesaplanan IR titreşim frekans değerleri Çizelge-4.1’de verilmiştir. Molekülün toplam 42 tane normal titreşim modu vardır. Deneysel olarak  $3422\text{ cm}^{-1}$ ’de gözlenen pik N-H gerilme titreşimi,  $3026$  ve  $2833\text{ cm}^{-1}$ ’de bulunan pikler ise C-H gerilme titreşimleri,  $1695\text{ cm}^{-1}$ ’de görülen C=O gerilme ve  $1304\text{ cm}^{-1}$ ’de görülen C-N gerilme pikleridir.

**Çizelge 4.1** 2-amino-5-bromo benzoil klorür molekülünün deneysel ve teoriksel IR spektrumu değerleri [Frekans (cm<sup>-1</sup>)]

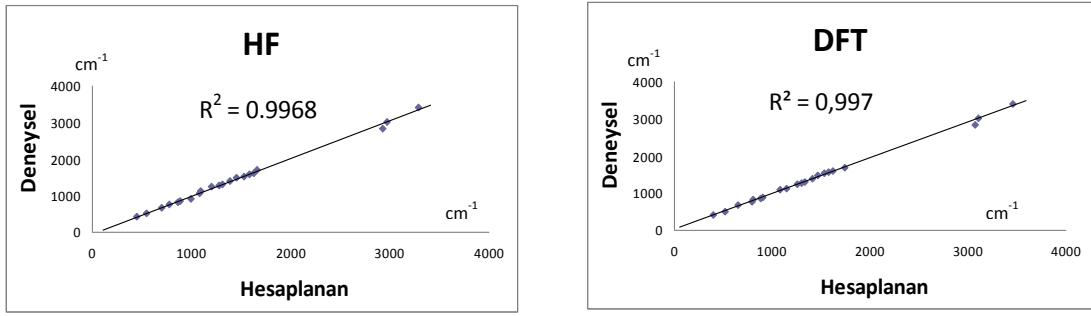
Yaklaşık İşaretlemeler	6-31G(d,p)		Deneysel
	HF Frekans <sup>(1)</sup>	B3LYP Frekans <sup>(2)</sup>	IR Değerleri
1 d.d. Halka bükülme	108,89	52,39	
2 d.i. Halka bükülme	124,36	97,17	
3 d.d. Halka bükülme	127,33	115,85	
4 d.d. Halka bükülme	173,91	122,98	
5 d.i. Halka bükülme	262,93	209,84	
6 d.i. CC-CCl makaslama	272,64	260,88	
7 d.i. CC-CCl makaslama	306,72	267,04	
8 d.d. Halka bükülme	323,26	301,90	
9 d.i. CC gerilme + CC-CC makaslama	398,62	302,48	
10 d.d. NH Öne arkaya sallanma + d.d. Halka bükülme	442,77	393,00	414
11 d.d. NH Öne arkaya sallanma + d.d. Halka bükülme	454,82	423,91	
12 d.İ. Halka bozulma + CC-CCl makaslama	474,69	463,11	
13 d.i. CC-CN makaslama	490,24	482,75	
14 d.d. Halka bozulma	550,40	514,53	516
15 d.İ. Halka bozulma + CCC makaslama	608,85	565,96	
16 d.d. HNH düzlem dışı bükülme	675,66	615,36	
17 d.i. CCC makaslama + OCC makaslama	692,74	645,02	680
18 d.d. Halka bükülme + HNH bükülme + CCC bükülme	696,79	697,89	
19 d.d. Halka bükülme + HNH bükülme + CCC bükülme	768,73	728,61	
20 CCC makaslama + CCC simetrik gerilme + CN gerilme	778,44	788,02	764
21 d.d. CH sallanma	863,41	802,28	834
22 CCC makaslama + CCN asimetric gerilme + halka bozulma+CCl gerilme	884,45	880,86	860

**Çizelge 4.1 (Devam)** 2-amino-5-bromo benzoil klorür molekülünün deneysel ve teoriksel IR spektrumu değerleri [Frekans (cm<sup>-1</sup>)]

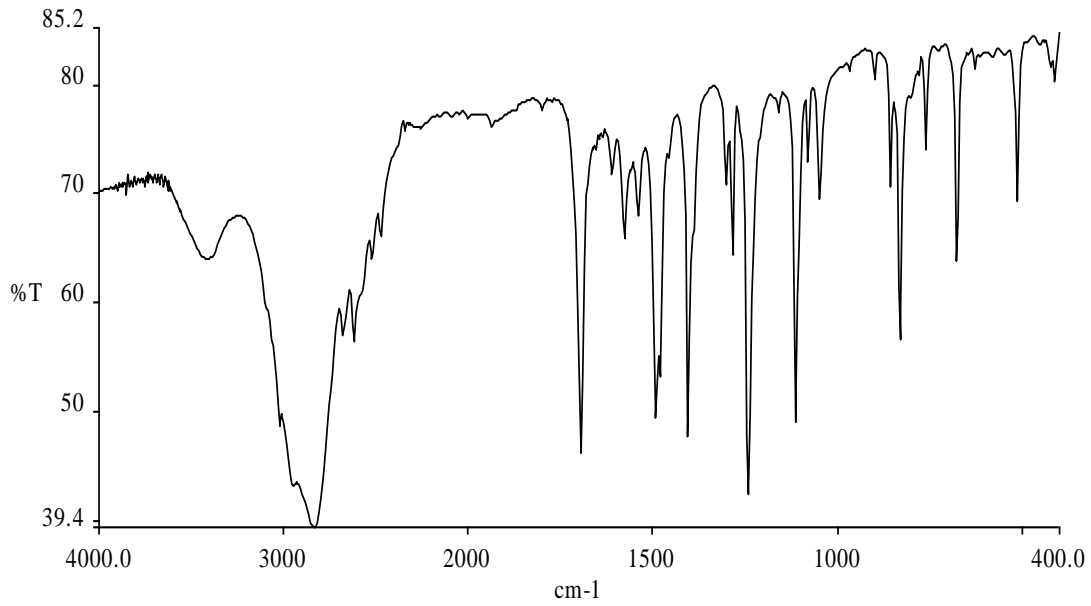
Yaklaşık İşaretlemeler	6-31G(d,p)		Deneysel
	HF Frekans <sup>(1)</sup>	B3LYP Frekans <sup>(2)</sup>	IR Değerleri
23 d.d. CH sallanma	991,64	906,28	902
24 d.i. CCC asimetrik gerilme + halka bozulma	1022,03	945,76	
25 d.d. Halka bükülme	1031,20	1013,46	
26 CCC simetrik gerilme + HNH d.i. Yana sallanma	1074,27	1074,03	1082
27 CCC asimetrik gerilme + CN gerilme + CC gerilme	1093,61	1146,93	1116
28 CCC simetrik gerilme + HNH d.i. Yana sallanma	1166,44	1167,35	
29 CCC asimetrik gerilme	1197,46	1251,32	1245
30 CC gerilme+ CN gerilme + NH yana sallanma	1272,55	1295,72	1286
31 d.i. CN gerilme	1303,93	1334,33	1304
32 CCC simetrik gerilme + HNH makaslama	1378,83	1403,09	1407
33 CCN asimetrik gerilme + CH d.i. Yana sallanma	1454,28	1456,73	1482
34 CCC asimetrik gerilme	1523,15	1526,93	1541
35 d.i. CCC asimetrik gerilme+ HNH makaslama	1580,79	1568,25	1579
36 d.i. CCC asimetrik gerilme+ HNH makaslama	1621,80	1610,23	1612
37 d.i. CO gerilme	1654,53	1734,07	1695
38 CH gerilme	2925,01	3068,89	2833
39 CH gerilme	2959,63	3101,92	3026
40 CH gerilme	2992,18	3133,99	
41 d.i. NH simetrik gerilme	3279,11	3448,12	3422
42 d.i. NH asimetrik gerilme	3414,71	3598,63	

Ölçeklendirme katsayıları; <sup>(1)</sup> 0.8929, <sup>(2)</sup> 0.963





Şekil 4.7 2-amino-5-bromo-benzoil klorür molekülünün IR titreşimleri için deneysel ve hesaplanan değerler arasındaki korelasyon grafikleri



Şekil 4.8 2-amino-5-bromo-benzoil klorür molekülünün IR spektrumu

#### 4.2.2 4-Etilfenil 2-Amino-5-Bromo Benzoat Molekülü İçin Infrared Çalışması

2-amino-5-bromo benzoat molekülünün IR spektrumu Şekil-4.10'da, teorik olarak hesaplanan IR titreşim frekans değerleri Çizelge-4.2'de ve deneysel ve hesaplanan değerler arasındaki korelasyon grafikleri Şekil 4.9'da verilmiştir. Molekülün toplam 93 tane normal titreşim modu vardır. Deneysel olarak  $3419 \text{ cm}^{-1}$  ve  $3494 \text{ cm}^{-1}$  'de gözlenen iki adet pik N-H gerilme titreşimleri,  $3100\text{-}3000 \text{ cm}^{-1}$  aralığında görülmesi beklenen C-H aromatik gerilme piki,  $3000\text{-}2800 \text{ cm}^{-1}$  aralığında görülmesi beklenen C-H alifatik gerilme pikleridir. Deneysel olarak  $1707 \text{ cm}^{-1}$  'de görülen C=O gerilme piki,  $1228 \text{ cm}^{-1}$  ve  $1084 \text{ cm}^{-1}$  'de görülen C-O gerilme pikleri ile  $1291 \text{ cm}^{-1}$  'de görülen C-N gerilme piklerine aittir.

**Çizelge 4.2** 4-etilfenil 2-amino-5-bromo benzoat molekülünün deneysel ve teoriksel IR spektrumu değerleri [Frekans (cm<sup>-1</sup>)]

Yaklaşık İşaretlemeler	6-31G(d,p)		Deneysel
	HF	B3LYP	IR
	Frekans <sup>(1)</sup>	Frekans <sup>(2)</sup>	Değerleri
1 d.d. Halka bükülme	8,15	16,93	
2 d.i. Halka bükülme	29,63	27,50	
3 d.d. Halka bükülme	33,79	38,80	
4 d.d. Halka bükülme+CC bükülme	40,55	41,18	
5 d.i. Halka bükülme+CO bükülme	53,52	68,08	
6 d.i. Halka bükülme	78,75	83,27	
7 d.d. Halka bozulma+NH bükülme	109,81	103,93	
8 d.d. Halka bozulma	140,67	131,06	
9 d.i. CO-OC makaslama+halka bükülme	148,13	148,61	
10 d.i. CC-CC makaslama+halka bükülme	204,66	202,13	
11 d.i. CC bükülme+CH bükülme	209,78	206,68	
12 d.d. NH öne arkaya sallanma + CC-CC makaslama	241,36	231,45	
13 d.d. NH öne arkaya sallanma + CC-CC makaslama	249,02	241,90	
14 d.i. CC-CC makaslama	272,39	269,16	
15 d.d. CC bükülme+CH bükülme+ Halka bozulma	306,93	297,22	
16 d.i. CC bükülme+CH bükülme+ CC-CC makaslama	320,14	309,13	
17 d.i. CC bükülme+CH bükülme+ CC-CC makaslama	322,48	333,58	
18 d.i. CC-CC makaslama+CC-CN makaslama	398,25	394,10	
19 d.i. CC-CC makaslama+halka bükülme	412,46	401,90	408
20 d.d. Halka bükülme+CC bükülme	414,43	407,81	
21 d.d. Halka bükülme+CC bükülme	419,26	417,64	424
22 d.d. Halka bükülme+CC öne arkaya sallanma	446,80	435,61	444
23 d.i. Halka bükülme+CC-CC makaslama	448,85	446,29	
24 d.d. Halka bükülme+NH bükülme	506,97	505,42	
25 d.d. Halka bükülme+NH bükülme	520,49	520,23	515
26 d.d. Halka bükülme+NH bükülme	540,41	556,41	554
27 d.d. Halka bükülme+CC-CC makaslama	567,00	589,24	
28 d.i. Halka bükülme+CC-CC makaslama	616,01	613,58	

**Çizelge 4.2 (Devam)** 4-etilfenil 2-amino-5-bromo benzoat molekülünün deneysel ve teoriksel IR spektrumu değerleri [Frekans (cm<sup>-1</sup>)]

Yaklaşık İşaretlemeler	6-31G(d,p)		Deneysel
	HF Frekans <sup>(1)</sup>	B3LYP Frekans <sup>(2)</sup>	IR Değerleri
29 d.i. Halka bükülme+CC-CC yana sallanma	631,64	627,30	630
30 d.i. Halka bükülme+CC-CC makaslama	688,03	679,93	674
31 d.d. Halka bükülme+CC öne arkaya sallanma	701,68	687,43	689
32 d.d. Halka bükülme+CC öne arkaya sallanma	707,49	695,02	
33 d.d. Halka bükülme+CC öne arkaya sallanma	738,32	729,58	
34 d.i. CH yana sallanma	763,07	747,51	763
35 d.d. Halka bükülme+CC öne arkaya sallanma	789,73	763,84	
36 d.i. Halka bükülme+CC-CC makaslama	799,43	792,54	792
37 d.d. Halka bükülme+CC öne arkaya sallanma+CH öne arkaya sallanma	817,09	798,74	
38 d.d. Halka bükülme+CH öne arkaya sallanma	830,25	805,67	813
39 d.d. Halka bükülme+CH öne arkaya sallanma	843,48	806,77	834
40 d.i. Halka bükülme+CH öne arkaya sallanma+CC-CC makaslama	851,37	839,00	858
41 d.i. Halka bükülme+CH öne arkaya sallanma+CO-CC makaslama	900,99	865,28	
42 d.i. Halka bükülme+CC gerilme	933,09	905,34	904
43 d.d. Halka bükülme+CH öne arkaya sallanma	968,28	921,23	949
44 d.d. Halka bükülme+CH bükülme	970,23	926,37	
45 d.d. Halka bükülme+CH bükülme	983,11	938,31	
46 d.d. Halka bükülme+CH bükülme	1001,23	939,54	
47 d.i. Halka bükülme+CC-CC makaslama	1002,14	998,29	
48 d.i. Halka bükülme+CC-CC asimetric gerilme	1021,92	1022,20	1014
49 d.i. Halka bükülme+CC-CC asimetric gerilme+CC gerilme	1030,39	1032,31	
50 d.i. Halka bükülme+CC gerilme+CO gerilme	1059,40	1041,41	1047
51 d.i. Halka bükülme+CC gerilme	1063,12	1046,86	
52 d.i. Halka bükülme+CC gerilme+CO gerilme	1064,40	1077,13	
53 d.i. Halka bükülme+CO gerilme	1089,35	1098,47	1084

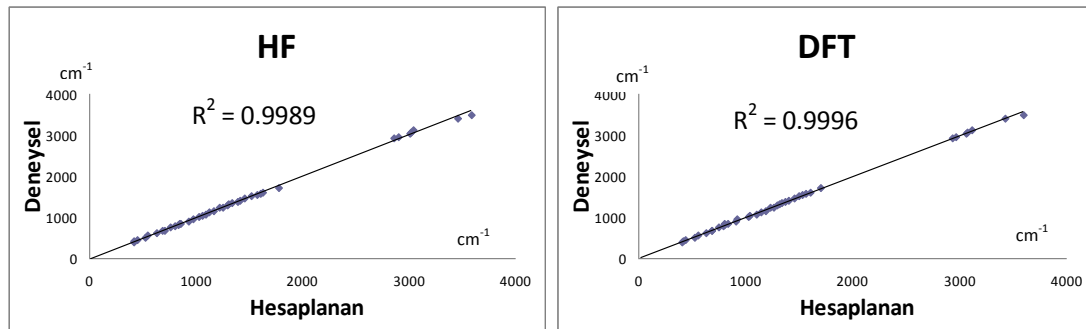
**Çizelge 4.2 (Devam)** 4-etilfenil 2-amino-5-bromo benzoat molekülünün deneysel ve teoriksel IR spektrumu değerleri [Frekans (cm<sup>-1</sup>)]

Yaklaşık İşaretlemeler	6-31G(d,p)		Deneysel
	HF Frekans <sup>(1)</sup>	B3LYP Frekans <sup>(2)</sup>	IR Değerleri
54 d.i. Halka bükülme+CC gerilme	1121,59	1145,63	1127
55 d.i. CH yana sallanma	1154,64	1151,69	
56 d.i. Halka bükülme+CC-CC asimetric gerilme	1169,66	1182,22	1160
57 d.i. Halka bükülme+CC-CC asimetric gerilme+CH yana sallanma+NH yana sallanma	1179,82	1197,25	
58 d.i. Halka bükülme+CC gerilme	1185,39	1221,48	
59 d.i. Halka bükülme+CO gerilme	1223,98	1230,51	1228
60 d.d. CH bükülme+CH yana sallanma	1252,23	1264,52	1240
61 d.i. Halka bükülme+CN gerilme+CH yana sallanma	1280,96	1286,90	
62 d.i. Halka bükülme+CN gerilme	1295,41	1298,86	1291
63 d.i. Halka bükülme+CN gerilme+CH yana sallanma	1300,91	1311,24	
64 d.i. CH yana sallanma	1305,55	1311,99	1320
65 d.d. CH öne arkaya sallanma	1336,71	1332,05	1348
66 d.d. CH öne arkaya sallanma	1390,34	1369,67	1387
67 d.i. Halka bükülme+CC gerilme	1403,40	1400,00	
68 d.i. Halka bükülme+CC gerilme	1414,98	1404,77	1406
69 d.i. CH-CH makaslama	1455,63	1445,97	
70 d.i. CH-CH makaslama+ CH yana sallanma	1459,73	1453,98	1458
71 d.i. CH-CH makaslama	1472,39	1461,59	
72 d.i. Halka bükülme+CN gerilme+CC-CC simetric gerilme	1477,13	1465,72	
73 d.i. Halka bükülme+CC-CC simetric gerilme+CH yana sallanma	1517,55	1494,60	1515
74 d.i. Halka bükülme+CC-CC asimetric gerilme+NH yana sallanma	1567,43	1533,30	1547
75 d.i. Halka bükülme+CC-CC asimetric gerilme	1605,95	1565,41	1584
76 d.i. Halka bükülme+CC gerilme+NH-NH makaslama	1606,97	1580,37	
77 d.i. Halka bükülme+NH gerilme+CC-CC asimetric gerilme	1630,13	1603,20	1612
78 d.i. Halka bükülme+CC-CC asimetric gerilme+NH-NH makaslama	1635,95	1606,51	
79 d.i. Halka bükülme+CO gerilme	1772,62	1702,17	1707

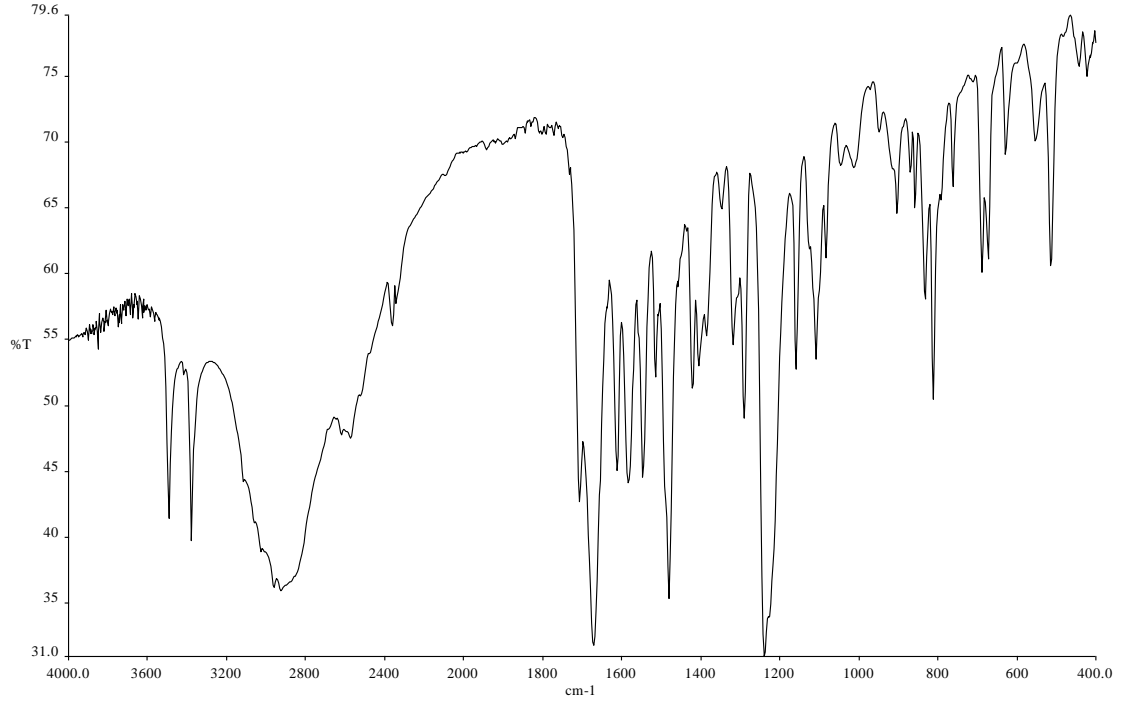
**Çizelge 4.2 (Devam)** 4-etilfenil 2-amino-5-bromo benzoat molekülünün deneysel ve teoriksel IR spektrumu değerleri [Frekans ( $\text{cm}^{-1}$ )]

Yaklaşık İşaretlemeler	6-31G(d,p)		Deneysel IR Değerleri
	HF Frekans <sup>(1)</sup>	B3LYP Frekans <sup>(2)</sup>	
80 CH-CH simetrik gerilme	2860,67	2928,50	2927
81 CH-CH simetrik gerilme	2870,90	2931,19	
82 CH-CH asimetrik gerilme	2899,93	2964,12	2962
83 CH-CH asimetrik gerilme	2922,73	3001,83	
84 CH-CH asimetrik gerilme	2930,68	3006,19	
85 CH gerilme(aromatik)	3005,40	3061,26	3029
86 CH gerilme(aromatik)	3005,69	3062,13	
87 CH gerilme(aromatik)	3011,92	3065,40	3062
88 CH gerilme(aromatik)	3033,62	3093,78	
89 CH gerilme(aromatik)	3034,96	3100,01	
90 CH gerilme(aromatik)	3041,63	3112,55	3114
91 CH gerilme(aromatik)	3077,46	3131,30	
92 NH-NH simetrik gerilme	3455,80	3423,67	3419
93 NH-NH asimetrik gerilme	3581,91	3588,79	3494

Ölçeklendirme katsayıları; <sup>(1)</sup> 0.8929, <sup>(2)</sup> 0.963



**Şekil 4.9** 4-etilfenil 2-amino-5-bromo benzoat molekülünün IR titreşimleri için deneysel ve hesaplanan değerler arasındaki korelasyon grafikleri



Şekil 4.10 4-etilfenil 2-amino-5-bromo benzoat molekülünün IR spektrumu

### 4.2.3 3-Aminopirazin-2-Karboksil Klorür Molekülü İçin Infrared Çalışması

Çizelge 4.3 3-aminopirazin-2-karboksil klorür molekülünün deneysel ve teoriksel IR spektrumu değerleri [Frekans (cm<sup>-1</sup>)]

Yaklaşık İşaretlemeler	6-31G(d,p)		Deneysel
	HF	B3LYP	IR
	Frekans <sup>(1)</sup>	Frekans <sup>(2)</sup>	Değerleri
1 d.d. Halka bükülme	38,94	27,29	
2 d.d. Halka makaslama	103,05	88,10	
3 d.d. Halka makaslama	189,28	204,04	
4 d.d. Halka bükülme	214,01	223,72	
5 d.d. Halka bükülme	302,67	282,50	
6 d.d. HNH bükülme	357,25	352,19	
7 d.d. NH bükülme + halka bükülme	359,05	361,73	
8 d.d. Halka bükülme + HNH sallanma	428,65	407,94	402
9 d.d. HNH bükülme	449,60	425,06	431

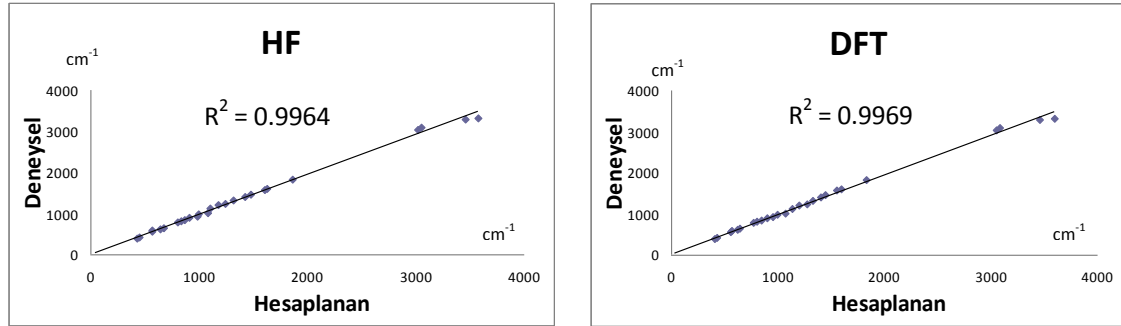
**Çizelge 4.3 (Devam)** 3-aminopirazin-2-karboksil klorür molekülünün deneysel ve teoriksel IR spektrumu değerleri [Frekans (cm<sup>-1</sup>)]

Yaklaşık İşaretlemeler	6-31G(d,p)		Deneysel
	HF	B3LYP	IR
	Frekans <sup>(1)</sup>	Frekans <sup>(2)</sup>	Değerleri
10 d.d. HNH bükülme halka bükülme	463,18	509,65	
11 d.d. Halka bozulma	538,89	522,83	
12 d.d. Halka bozulma	568,83	557,09	554
13 d.d. Halka bozulma	570,99	567,13	582
14 d.i. Halka bozulma	641,40	624,70	621
15 d.d. CC bükülme	677,25	643,39	648
16 d.d. Halka bozulma	803,85	773,27	795
17 d.i. CCN makaslama + CN gerilme	829,05	804,56	807
18 d.d. CH sallanma	869,55	841,88	854
19 d.i. Halka bükülme + NCC makaslama	910,72	900,25	900
20 d.i. Halka asimetric gerilme	979,33	946,97	927
21 d.i. CH bükülme	999,17	991,21	998
22 d.i. HNH yana sallanma + CCN asimetric gerilme	1078,35	1064,67	1016
23 d.i. CNC asimetric gerilme	1106,27	1136,95	1118
24 d.i. CCC asimetric gerilme + HCH yana sallanma + CCN simetric gerilme	1178,84	1202,06	1203
25 d.i. CNC simetric gerilme + HCN makaslama	1241,89	1268,69	1215
26 d.i. HCN makaslama + halka bozulma	1319,03	1321,65	1313
27 d.i. CCN asimetric gerilme + halka bozulma	1423,40	1399,54	1406
28 d.i. CNC simetric gerilme + halka bozulma	1471,70	1445,45	1463
29 d.i. CCN asimetric gerilme + halka bozulma	1589,50	1518,57	
30 d.i. CCN asimetric gerilme + halka bozulma	1601,02	1555,85	1588
31 d.i. HNH makaslama	1628,11	1594,89	1611

**Çizelge 4.3 (Devam)** 3-aminopirazin-2-karboksil klorür molekülünün deneysel ve teoriksel IR spektrumu değerleri [Frekans ( $\text{cm}^{-1}$ )]

Yaklaşık İşaretlemeler	6-31G(d,p)		Deneysel
	HF Frekans <sup>(1)</sup>	B3LYP Frekans <sup>(2)</sup>	IR Değerleri
32 d.i.C=O gerilme	1865,49	1827,41	1844
33 d.i. CH gerilme(aromatik)	3020,55	3052,37	3048
34 d.i. CH gerilme(aromatik)	3048,58	3080,23	3112
35 d.i. HNH simetrik gerilme	3456,91	3456,83	3285
36 d.i. HNH asimetrik gerilme	3576,76	3589,56	3338

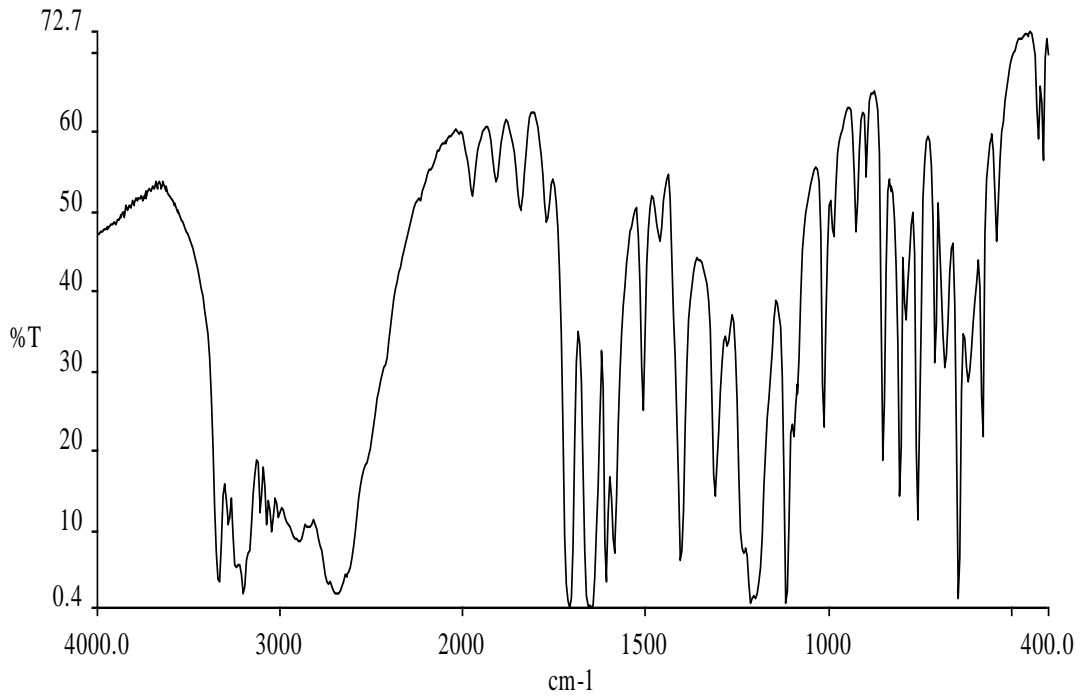
Ölçeklendirme katsayıları; <sup>(1)</sup> 0.8929, <sup>(2)</sup> 0.963



**Şekil 4.11** 3-aminopirazin-2-karboksil klorür molekülünün IR titreşimleri için deneysel ve hesaplanan değerler arasındaki korelasyon grafikleri

Şekil-4.11, Şekil-4.12 ve Çizelge 4.2’de 3-aminopirazin-2-karboksil klorür molekülünün IR spektrumuna ait deneysel ve teorik bilgiler verilmektedir. Molekül de toplam 36 adet titreşim görülmüştür. Bunların başlıcaları  $3338 \text{ cm}^{-1}$  ve  $3285 \text{ cm}^{-1}$  (N-H gerilme),  $3112\text{-}3048 \text{ cm}^{-1}$  (C-H (aromatik) gerilme),  $1844 \text{ cm}^{-1}$  (C=O gerilme),  $1611 \text{ cm}^{-1}$  (N-H eğilme),  $1611 \text{ cm}^{-1}$ ,  $1588 \text{ cm}^{-1}$  (C=N (aromatik) gerilme) ve  $1250\text{-}1020 \text{ cm}^{-1}$  (C-N gerilme) titreşim frekansları görülmüştür.





**Şekil 4.12** 3-aminopirazin-2-karboksil klorür molekülünün IR spektrumu

#### 4.2.4 4-Etilfenil 3-Amino-2-Pirazin Karboksilat Molekülü İçin Infrared Çalışması

**Çizelge 4.4** 4-etilfenil 3-amino-2-pirazin karboksilat molekülünün deneysel ve teoriksel IR spektrumu değerleri [Frekans (cm<sup>-1</sup>)]

Yaklaşık İşaretlemeler	6-31G(d,p)		Deneysel
	HF	B3LYP	IR
	Frekans <sup>(1)</sup>	Frekans <sup>(2)</sup>	Değerleri
1 d.d. Halka bükülme	8,85	15,41	
2 d.d. Halka bükülme	24,16	23,93	
3 d.d. Halka bükülme	30,79	33,08	
4 d.i. Halka bükülme+CO bükülme	41,97	43,17	
5 d.i. Halka bükülme+CC bükülme	45,52	66,39	
6 d.i. Halka bükülme	110,16	82,49	
7 d.d. Halka bozulma	121,47	105,64	
8 d.i. Halka bozulma+CO-CC makaslama	155,59	182,40	
9 d.i. CH yana sallanma	209,17	191,71	

**Çizelge 4.4 (Devam)** 4-etilfenil 3-amino-2-pirazin karboksilat molekülünün deneysel ve teoriksel IR spektrumu değerleri [Frekans (cm<sup>-1</sup>)]

Yaklaşık İşaretlemeler	6-31G(d,p)		Deneysel
	HF	B3LYP	IR
	Frekans <sup>(1)</sup>	Frekans <sup>(2)</sup>	Değerleri
10 d.d. halka bükülme+CH yana sallanma	250,86	214,69	
11 d.i. CC-CC makaslama	259,36	220,14	
12 d.d. NH öne arkaya sallanma + CC-CC makaslama	295,68	247,46	
13 d.d. NH öne arkaya sallanma + CH-CH bükülme	317,32	299,74	
14 d.d. NH öne arkaya sallanma + CH yana sallanma	332,78	324,03	
15 d.i. CC-CO makaslama+NH bükülme+ Halka bozulma	371,10	370,63	
16 d.d. Halka bükülme+ CC-CN makaslama	387,37	396,05	
17 d.d. Halka bükülme	417,44	404,40	
18 d.d. Halka bükülme + CC-CC makaslama	419,35	409,19	414
19 d.d. Halka bükülme + NH bükülme	461,04	443,86	484
20 d.d. Halka bükülme+CC-CN makaslama	482,10	461,51	
21 d.d. Halka bükülme+CH-CH bükülme	497,16	513,77	
22 d.d. Halka bükülme+CC-CN makaslama+CC-CC makaslama	518,96	539,01	531
23 d.d. Halka bükülme+CC-CC makaslama	551,38	548,82	
24 d.d. Halka bükülme+NH bükülme	571,01	570,54	
25 d.i. Halka bükülme+NH-NH makaslama	574,55	579,81	
26 d.d. Halka bükülme+CC-CC makaslama	631,50	626,95	
27 d.d. Halka bükülme+CN-CC makaslama	645,22	642,84	670
28 d.d. Halka bükülme+CC-CC makaslama	722,20	694,99	713
29 d.d. Halka bükülme+CC-CC makaslama	723,49	699,48	
30 d.d. Halka bükülme+CC bükülme	737,48	731,10	

**Çizelge 4.4 (Devam)** 4-etilfenil 3-amino-2-pirazin karboksilat molekülünün deneysel ve teoriksel IR spektrumu değerleri [Frekans (cm<sup>-1</sup>)]

Yaklaşık İşaretlemeler	6-31G(d,p)		Deneysel
	HF	B3LYP	IR
	Frekans <sup>(1)</sup>	Frekans <sup>(2)</sup>	Değerleri
31 d.i. CH yana sallanma	762,90	765,79	
32 CO-CO makaslama + NH öne arkaya sallanma	807,30	775,94	778
33 d.d. Halka bükülme	813,43	787,95	
34 d.i. Halka bükülme + CC-CC makaslama	823,12	806,34	806
35 d.d. CH öne arkaya sallanma	843,58	818,49	
36 d.d. CH öne arkaya sallanma	870,00	840,18	849
37 d.i. Halka bükülme+CC-CN makaslama+CH öne arkaya sallanma	878,93	843,96	
38 d.i. Halka bükülme+CC-CN makaslama+CO-CO makaslama +CH öne arkaya sallanma	906,52	887,86	885
39 d.i. Halka bükülme+CC gerilme	933,14	921,11	
40 d.d. CH bükülme + halka bükülme	971,06	926,79	
41 d.i. Halka bükülme+CC-CN asimetric gerilme	976,77	939,79	
42 d.d. CH bükülme + halka bükülme	983,57	942,58	
43 d.d. CH bükülme	998,11	985,70	
44 d.i. Halka bükülme+CC-CC makaslama	1002,56	998,87	
45 d.i. Halka bükülme+CC-CC asimetric gerilme+CH bükülme	1030,66	1033,91	1024
46 d.d. Öne arkaya sallanma + CC-CC makaslama	1059,90	1044,63	
47 d.i. Halka bükülme+CC gerilme	1063,38	1052,23	
48 d.i. Halka bükülme+CC-CN asimetric gerilme+CH yana sallanma	1070,86	1071,53	
49 d.i. Halka bükülme+CO gerilme	1083,61	1099,64	1100

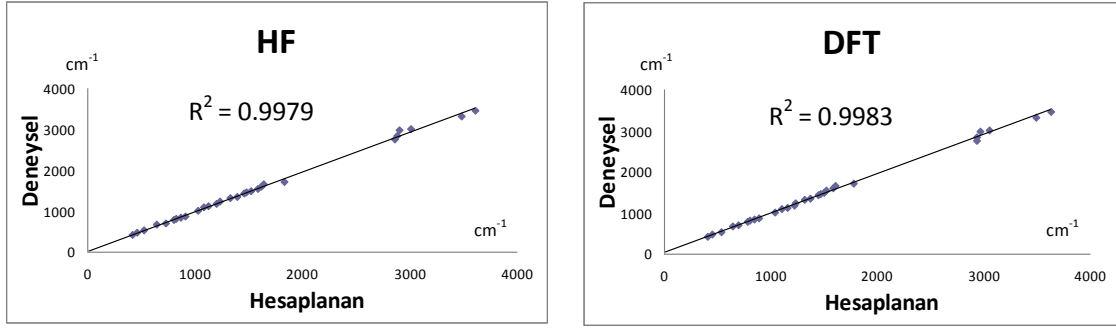
**Çizelge 4.4 (Devam)** 4-etilfenil 3-amino-2-pirazin karboksilat molekülünün deneysel ve teoriksel IR spektrumu değerleri [Frekans (cm<sup>-1</sup>)]

Yaklaşık İşaretlemeler	6-31G(d,p)		Deneysel
	HF	B3LYP	IR
	Frekans <sup>(1)</sup>	Frekans <sup>(2)</sup>	Değerleri
50 d.i. Halka bükülme+CO gerilme	1126,19	1150,06	1134
51 d.i. CH yana sallanma	1154,85	1155,67	
52 d.i. Halka bükülme+CC-CC asimetric gerilme+CH yana sallanma	1170,01	1181,00	
53 d.i. Halka bükülme+CC gerilme	1184,21	1188,77	
54 d.i. Halka bükülme+CO gerilme	1194,95	1223,50	1193
55 d.i. Halka bükülme+CO gerilme	1228,68	1230,90	1251
56 CH bükülme + CH öne arkaya sallanma + CH yana sallanma	1252,27	1270,72	
57 d.i. Halka bükülme+CC-CC simetric gerilme+CH yana sallanma +CC gerilme+CN gerilme	1270,49	1288,07	
58 d.d.CH bükülme + CH yana sallanma	1305,79	1310,78	
59 d.i. Halka bükülme+CN gerilme+CH yana sallanma	1330,59	1312,22	1318
60 d.d. CH öne arkaya sallanma	1336,90	1320,72	
61 d.d. CH öne arkaya sallanma	1389,96	1370,33	1356
62 d.i. Halka bükülme+CC gerilme+CH yana sallanma	1415,06	1405,91	
63 d.i. Halka bükülme+CN gerilme+CH yana sallanma	1423,02	1410,15	
64 d.i. CH makaslama	1455,78	1447,23	1448
65 d.d. Cbükülme	1459,95	1448,78	
66 d.i. CH makaslama	1472,43	1454,96	
67 d.i. Halka bükülme+NC-NC simetric gerilme+NC-NH makaslama	1477,33	1467,16	1478
68 d.i. Halka bükülme+CC-CC asimetric gerilme	1517,40	1494,25	1498

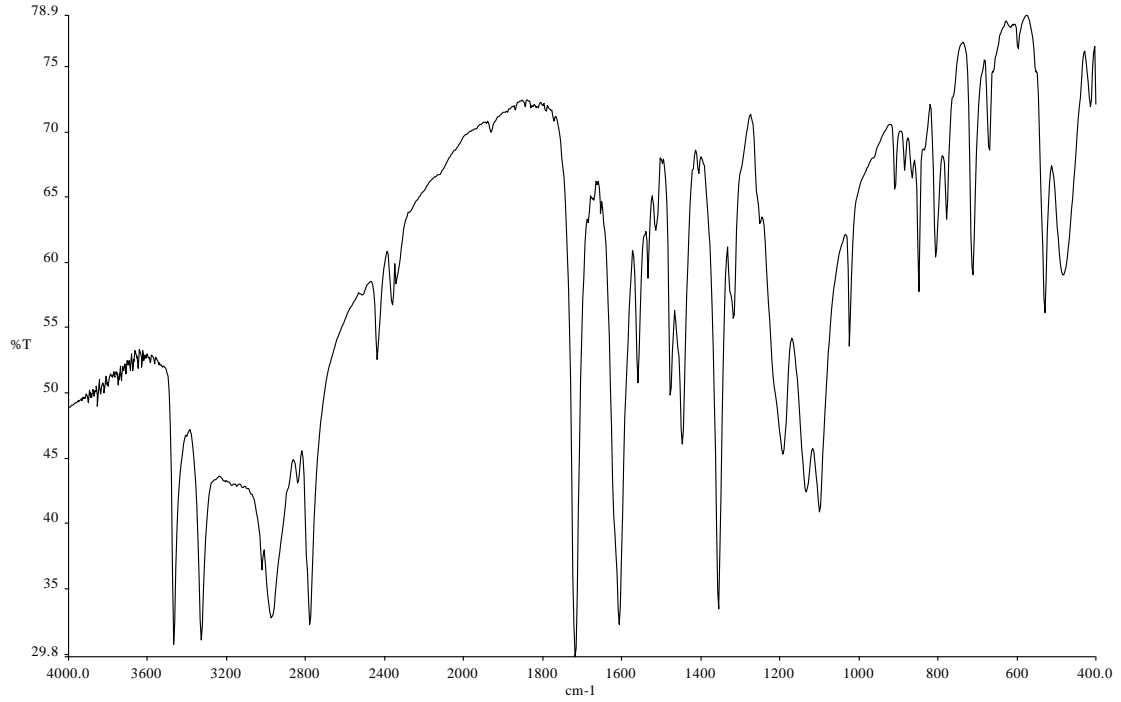
**Çizelge 4.4 (Devam)** 4-etilfenil 3-amino-2-pirazin karboksilat molekülünün deneysel ve teoriksel IR spektrumu değerleri [Frekans (cm<sup>-1</sup>)]

Yaklaşık İşaretlemeler	6-31G(d,p)		Deneysel
	HF	B3LYP	IR
	Frekans <sup>(1)</sup>	Frekans <sup>(2)</sup>	Değerleri
69 d.i. Halka bükülme + CN-CC makaslama	1584,95	1522,36	1560
70 d.i. NH-NH makaslama+ halka bükülme	1595,52	1548,29	
71 d.i. CC-CC asimetric gerilme + halka bükülme	1606,19	1581,04	
72 d.i. NH-NH makaslama + halka bükülme	1620,13	1586,48	1607
73 d.i. Halka bükülme+CC-CC simetric gerilme+CH yana sallanma	1635,58	1603,19	1654
74 C=O gerilme	1833,01	1770,54	1724
75 CH-CH simetric gerilme	2860,41	2929,47	2771
76 CH-CH simetric gerilme	2872,63	2931,94	2841
77 CH-CH asimetric gerilme	2901,48	2965,32	2976
78 CH-CH asimetric gerilme + CH-CH simetric gerilme	2922,86	3003,05	
79 CH-CH asimetric gerilme	2929,54	3007,46	
80 CH gerilme(aromatik)	3006,38	3046,79	3024
81 CH gerilme(aromatik)	3006,63	3061,35	
82 CH gerilme(aromatik)	3012,86	3063,42	
83 CH gerilme(aromatik)	3033,24	3074,51	
84 CH gerilme(aromatik)	3035,11	3089,10	
85 CH gerilme(aromatik)	3041,44	3115,03	
86 NH-NH simetric gerilme	3472,65	3482,65	3330
87 NH-NH asimetric gerilme	3604,14	3624,29	3469

Ölçeklendirme katsayıları; <sup>(1)</sup> 0.8929, <sup>(2)</sup> 0.963



**Şekil 4.13** 4-etilfenil 3-amino-2-pirazin karboksilat molekülünün IR titreşimleri için deneysel ve hesaplanan değerler arasındaki korelasyon grafikleri



**Şekil 4.14** 4-etilfenil 3-amino-2-pirazin karboksilat molekülünün IR spektrumu

4-etilfenil 3-amino-2-pirazin karboksilat molekülünün ölçülen IR spektrumu Şekil-4.14'de ve bu değerlerin teorik olarak hesaplanan IR titreşim frekans değerleri Çizelge-4.4'de verilmiştir. Molekülde toplam 87 adet titreşim mevcuttur.  $3469 \text{ cm}^{-1}$  ve  $3330 \text{ cm}^{-1}$ 'de görülen pikler N-H bağının asimetrik ve simetrik gerilme titreşimlerine aittir.  $3024 \text{ cm}^{-1}$  CH gerilme(aromatik),  $2976 \text{ cm}^{-1}$ ,  $2841 \text{ cm}^{-1}$ , CH-CH asimetrik ve simetrik gerilmesine,  $1724 \text{ cm}^{-1}$  C=O gerilmesine,  $1251 \text{ cm}^{-1}$  -  $1193 \text{ cm}^{-1}$  'de görülen çift bant pik

ile 1134 cm<sup>-1</sup> – 1100 cm<sup>-1</sup> de görülen çift bant pik C-O gerilmesine, 1607-1560 cm<sup>-1</sup> C=N (aromatik) gerilme ve 1318 cm<sup>-1</sup> C-N gerilme titreşim frekanslarına aittir.

#### 4.2.5 Piridin-2-Karbonil Klorür Molekülü İçin Infrared Çalışması

**Çizelge 4.5** Piridin-2-karbonil klorür molekülünün deneysel ve teoriksel IR spektrumu değerleri [Frekans (cm<sup>-1</sup>)]

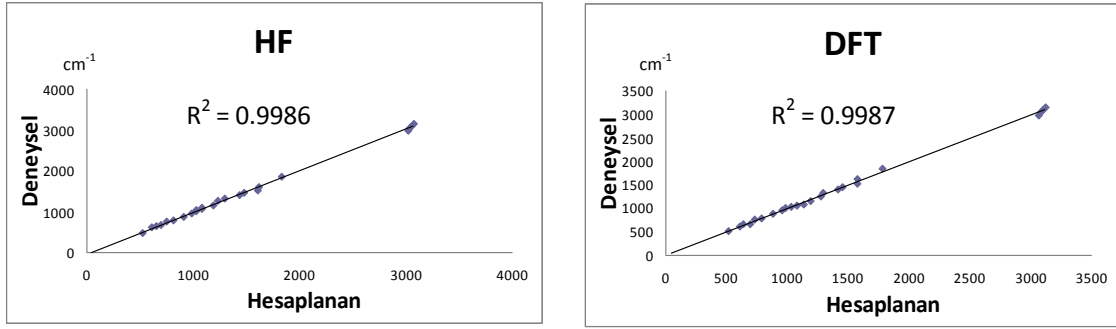
Yaklaşık İşaretlemeler	6-31G(d,p)		Deneysel IR Değerleri
	HF Frekans <sup>(1)</sup>	B3LYP Frekans <sup>(2)</sup>	
1 d.d. halka sallanma	40,93	47,08	
2 d.d. Halka bükülme	154,30	147,24	
3 d.i. CN-CC makaslama	173,69	172,03	
4 d.i. CC-CC makaslama	315,21	310,76	
5 d.i. Halka bozulma	412,62	394,74	
6 d.i. CCl-CC asimetric gerilme	435,28	413,27	
7 d.d. Halka bozulma	435,40	421,25	
8 d.i. CCN makaslama+Halka bozulma	522,21	511,30	470
9 d.i. CC-CC makaslama + NC-NC makaslama+halka bozulma	607,58	604,95	626
10 d.d. Halka bükülme	653,93	636,50	660
11 d.i. CC-CC makaslama + CN-CC makaslama+C-Cl gerilme	700,41	689,11	668
12 d.d. Öne arkaya sallanma	748,57	728,44	755
13 d.d. Öne arkaya sallanma	807,82	785,36	798
14 d.i. CC-CC makaslama + CN-CC makaslama	904,61	878,54	882
15 d.d. Öne arkaya sallanma	926,02	895,23	
16 d.d. Öne arkaya sallanma	986,96	954,31	955
17 d.i. CC-CC makaslama +NC-NC makaslama + halka bozunma	997,68	975,01	
18 d.d. Öne arkaya sallanma	1028,37	984,32	1010

**Çizelge 4.5 (Devam)** Piridin-2-karbonil klorür molekülünün deneysel ve teoriksel IR spektrumu değerleri [Frekans (cm<sup>-1</sup>)]

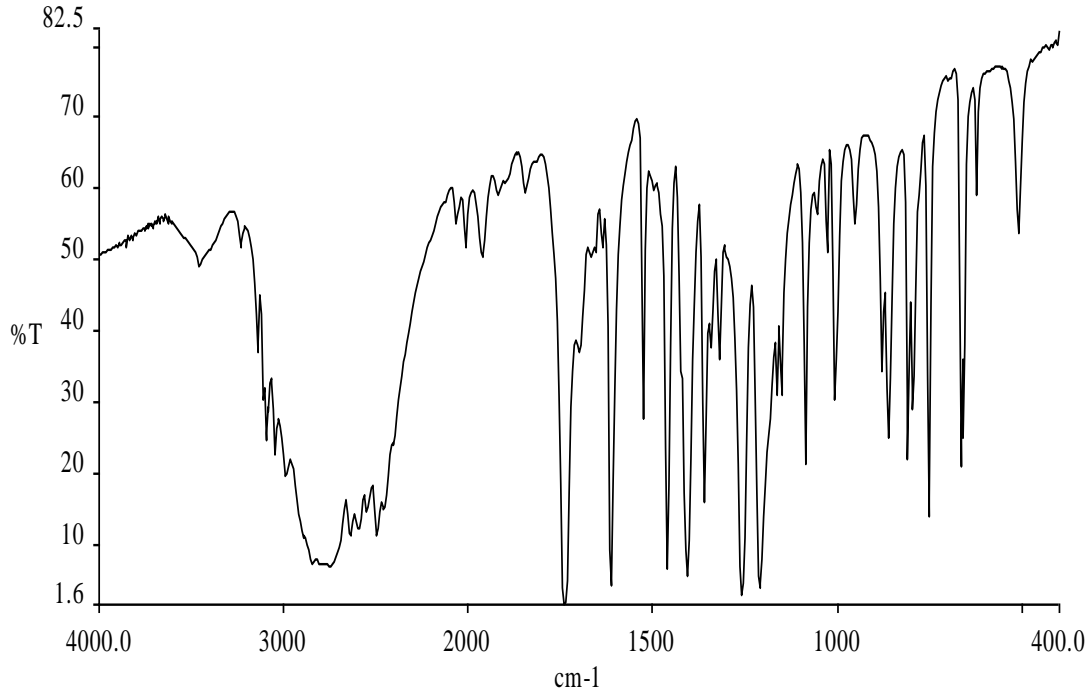
Yaklaşık İşaretlemeler	6-31G(d,p)		Deneysel
	HF	B3LYP	IR
	Frekans <sup>(1)</sup>	Frekans <sup>(2)</sup>	Değerleri
19 d.i. CC-CC simetrik gerilme + halka bozunma	1029,79	1031,75	1031
20 d.i. CC gerilme	1077,13	1079,60	1058
21 d.i. CC gerilme	1084,80	1135,52	1089
22 d.i. CC gerilme + halka bozulma	1187,87	1191,20	1165
23 d.i. CN makaslama + halka bozulma	1226,90	1276,50	1261
24 d.i. CC-CN asimetric gerilme +CC-CC asimetric gerilme +halka bozulma	1290,92	1289,60	1322
25 d.i. CC gerilme + CC-CN simetrik gerilme	1436,98	1415,05	1408
26 d.i. CC + CN gerilme	1480,56	1451,53	1462
27 d.i. CC-CN asimetric gerilme + halka bozulma	1607,92	1567,92	1527
28 d.i. CN-NC asimetric gerilme +CC-CC asimetric gerilme + halka bozulma	1609,89	1571,41	1615
29 d.i. CO gerilme	1826,39	1782,48	1846
30 d.i. CH gerilme(aromatik)	3017,85	3060,46	2991
31 d.i. CH gerilme(aromatik)	3027,29	3081,99	3050
32 d.i. CH gerilme(aromatik)	3044,07	3097,52	3098
33 d.i. CH gerilme(aromatik)	3067,21	3116,02	3144

Ölçeklendirme katsayıları; <sup>(1)</sup> 0.8929, <sup>(2)</sup> 0.963





Şekil 4.15 Piridin-2-karbonil klorür molekülünün IR titreşimleri için deneysel ve hesaplanan değerler arasındaki korelasyon grafikleri



Şekil 4.16 Piridin-2-karbonil klorür molekülünün IR spektrumu

Piridin-2-karbonil klorür molekülünün deneysel ve teorik titreşim değerleri çizelge 4.5’ de deneysel IR spektrumu şekil 4.16’da ve deneysel ve hesaplanan değerler arasındaki korelasyon grafikleri ise şekil 4.15’de görülmektedir. Bu maddenin fonksiyonel gruplarının bulunduğu titreşim değerlerinin yerleri  $3144 \text{ cm}^{-1} - 2991 \text{ cm}^{-1}$  aralığında aromatik C-H gerilme titreşimleri, C=O gerilme, C=N (aromatik) gerilme titreşim frekansları deneysel olarak sırasıyla  $1846, 1527 \text{ cm}^{-1}$  değerlerinde gözlenmiştir.

#### 4.2.6 4 Etilfenil Piridin-2-Karboksilat Molekülü İçin Infrared Çalışması

**Çizelge 4.6** 4-etilfenil piridin-2-karboksilat molekülünün deneysel ve teoriksel IR spektrumu değerleri [Frekans (cm<sup>-1</sup>)]

Yaklaşık İşaretlemeler	6-31G(d,p)		Deneysel
	HF	B3LYP	IR
	Frekans <sup>(1)</sup>	Frekans <sup>(2)</sup>	Değerleri
1 d.d. Halka bükülme	25,00	31,84	
2 d.d. Halka bükülme	28,39	33,63	
3 d.d. Halka bükülme	34,68	39,69	
4 d.d. Halka bükülme+CC bükülme	51,31	49,28	
5 d.d. Halka bükülme+CC bükülme	70,70	78,20	
6 d.i. Halka bükülme+CC bükülme	95,99	95,78	
7 d.i. Halka bükülme+CC bükülme	153,66	148,23	
8 d.d. Halka bükülme	186,11	184,05	
9 d.i. CH yana sallanma	208,79	211,27	
10 d.i. CC-CC makaslama+halka bükülme	250,80	248,32	
11 d.i. CH yana sallanma	296,01	295,16	
12 CH yana sallanma + halka bükülme	348,97	343,52	
13 d.d. Halka bükülme + CC-CC makaslama	356,99	352,61	
14 d.d. Halka bükülme + CO-CO makaslama	399,77	391,10	
15 d.d. CC bükülme + Halka bükülme	412,68	401,66	404
16 d.d. CC-CC bükülme + Halka bükülme	417,27	408,80	
17 d.d. CC-CN bükülme + Halka bükülme	426,80	415,53	422
18 d.d.Halka bükülme + CC-CC makaslama	490,85	480,94	
19 d.d. halka bükülme	517,90	510,27	501
20 d.d. Halka bükülme+CO bükülme	570,83	563,89	546
21 d.d. Halka bükülme + CC-CC makaslama + CN-CC makaslama	603,99	598,90	
22 d.d. Halka bükülme + CC-CC makaslama + CN-CC makaslama	612,67	609,95	616

**Çizelge 4.6(Devam)** 4-etilfenil piridin-2-karboksilat molekülünün deneysel ve teoriksel IR spektrumu değerleri [Frekans (cm<sup>-1</sup>)]

Yaklaşık İşaretlemeler	6-31G(d,p)		Deneysel
	HF	B3LYP	IR
	Frekans <sup>(1)</sup>	Frekans <sup>(2)</sup>	Değerleri
23 d.i. Halka bükülme+CC-CC makaslama	634,59	631,38	631
24 d.d. Halka bükülme+CC-CC makaslama	691,88	675,25	678
25 d.d. Halka bükülme+CC-CC öne arkaya sallanma	721,24	708,22	704
26 d.d. Halka bükülme+NC-NC öne arkaya sallanma	730,49	718,39	
27 d.d. Halka bükülme+CH gerilme	758,87	734,17	752
28 CH yana sallanma + CH bükülme	762,58	764,73	765
29 d.i. Halka bükülme+CC-CC makaslama	769,54	766,44	
30 d.d. Halka bükülme + CC gerilme + CH gerilme	831,83	798,36	
31 d.d. Halka bükülme+CH gerilme	839,93	802,67	802
32 d.d. Halka bükülme+CH gerilme	851,56	819,98	836
33 d.d. Halka bükülme+CO gerilme+CO-CO makaslama	882,91	870,59	898
34 d.d. Halka bükülme+CH gerilme+NC-NC öne arkaya sallanma	922,80	891,83	
35 d.i. Halka bükülme+CC gerilme	932,81	913,47	
36 d.d. Halka bükülme+CH gerilme	960,49	927,00	965
37 d.d. Halka bükülme+CH gerilme	982,74	939,51	
38 d.i. Halka bükülme+CN-CC makaslama+CC-CC makaslama	986,71	950,18	
39 d.d. Halka bükülme+CH gerilme	995,32	976,40	995
40 d.i. Halka bükülme+CC-CC makaslama	1002,40	979,40	
41 d.d. Halka bükülme+CH gerilme	1024,29	997,57	1009
42 d.i. Halka bükülme + CC-CC simetrik gerilme	1028,83	1028,28	

**Çizelge 4.6(Devam)** 4-etilfenil piridin-2-karboksilat molekülünün deneysel ve teoriksel IR spektrumu değerleri [Frekans (cm<sup>-1</sup>)]

Yaklaşık İşaretlemeler	6-31G(d,p)		Deneysel	
	HF	B3LYP	IR	
	Frekans <sup>(1)</sup>	Frekans <sup>(2)</sup>	Değerleri	
43	d.i. Halka bükülme + CH-CH bükülme + CC gerilme	1029,47	1031,80	
44	CC gerilme + CH-CH öne arkaya sallanma	1060,44	1046,44	1046
45	d.i. Halka bükülme+CC gerilme	1065,75	1074,91	
46	d.i. Halka bükülme+CN-CC asimetric gerilme + CC-CC asimetric gerilme	1070,17	1078,47	
47	d.i. Halka bükülme+CC-CC simetric gerilme	1083,91	1097,69	1086
48	d.i. Halka bükülme+CO gerilme	1101,99	1134,14	1109
49	d.i. CH makaslama	1157,72	1152,17	1159
50	d.i. Halka bükülme+CC-CC asimetric gerilme+CH yana sallanma	1167,58	1184,31	1168
51	d.i. Halka bükülme+CC gerilme+ CH-CH öne arkaya sallanma	1185,79	1207,03	
52	d.i. Halka bükülme+CC-CC asimetric gerilme+CH gerilme	1187,46	1231,63	
53	d.i. Halka bükülme+CO gerilme	1233,50	1238,53	1221
54	d.i. Halka bükülme+CH gerilme+CH-CH bükülme	1252,91	1275,32	1251
55	d.i. Halka bükülme+CH yana sallanma	1288,57	1283,52	
56	d.i. Halka bükülme+CC-CO asimetric gerilme	1298,06	1287,10	1294
57	d.i. Halka bükülme+CH yana sallanma+CH-CH bükülme	1310,20	1309,39	1306
58	CH-CH öne arkaya sallanma	1336,85	1313,33	1346
59	CH öne arkaya sallanma + CC gerilme	1390,06	1371,44	
60	d.i. Halka bükülme + CH bükülme+CH yana sallanma	1417,09	1406,21	

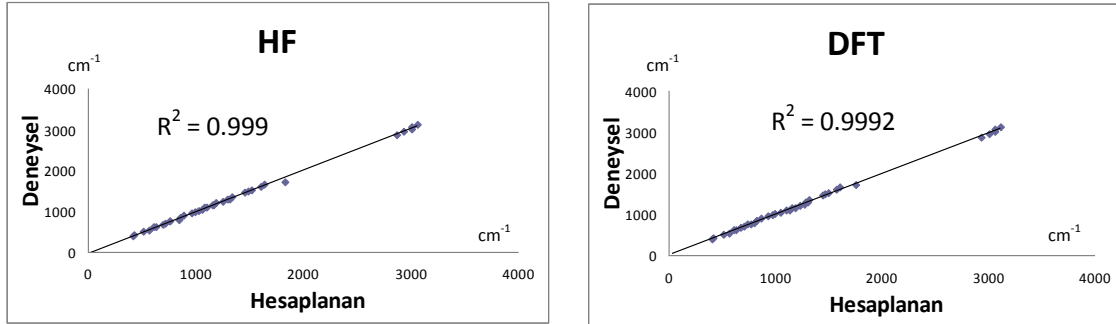
**Çizelge 4.6(Devam)** 4-etilfenil piridin-2-karboksilat molekülünün deneysel ve teoriksel IR spektrumu değerleri [Frekans (cm<sup>-1</sup>)]

Yaklaşık İşaretlemeler	6-31G(d,p)		Deneysel	
	HF	B3LYP	IR	
	Frekans <sup>(1)</sup>	Frekans <sup>(2)</sup>	Değerleri	
61	d.i. Halka bükülme+CN gerilme+CH yana sallanma	1439,92	1417,66	
62	CH-CH makaslama	1455,45	1445,46	1455
63	CH-CH bükülme	1459,77	1453,99	
64	CH-CH makaslama	1472,05	1455,26	
65	d.i. Halka bükülme + CN-CC asimetric gerilme + CH yana sallanma	1484,66	1465,85	1485
66	d.i. Halka bükülme + CC-CC simetric gerilme + CH yana sallanma	1516,75	1492,59	1515
67	d.i. Halka bükülme + CC-CC asimetric gerilme+ CH yana sallanma	1603,35	1568,48	
68	d.i. Halka bükülme + CN-CC asimetric gerilme	1606,71	1576,37	1610
69	d.i. Halka bükülme + CC-CC asimetric gerilme + CN-CC asimetric gerilme + CH yana sallanma	1616,65	1578,50	
70	d.i. Halka bükülme + CC-CC simetric gerilme + CH yana sallanma	1635,45	1602,62	1655
71	CO gerilme	1823,69	1754,92	1712
72	CH-CH simetric gerilme	2859,90	2927,09	
73	CH-CH simetric gerilme	2869,13	2930,55	2871
74	CH-CH asimetric gerilme	2897,93	2962,37	
75	CH-CH asimetric gerilme	2921,65	3001,10	
76	CH-CH asimetric gerilme + CH-CH simetric gerilme	2929,67	3005,56	2963
77	d.i. CH gerilme(aromatik)	3002,03	3055,69	3014

**Çizelge 4.6(Devam)** 4-etilfenil piridin-2-karboksilat molekülünün deneysel ve teoriksel IR spektrumu değerleri [Frekans ( $\text{cm}^{-1}$ )]

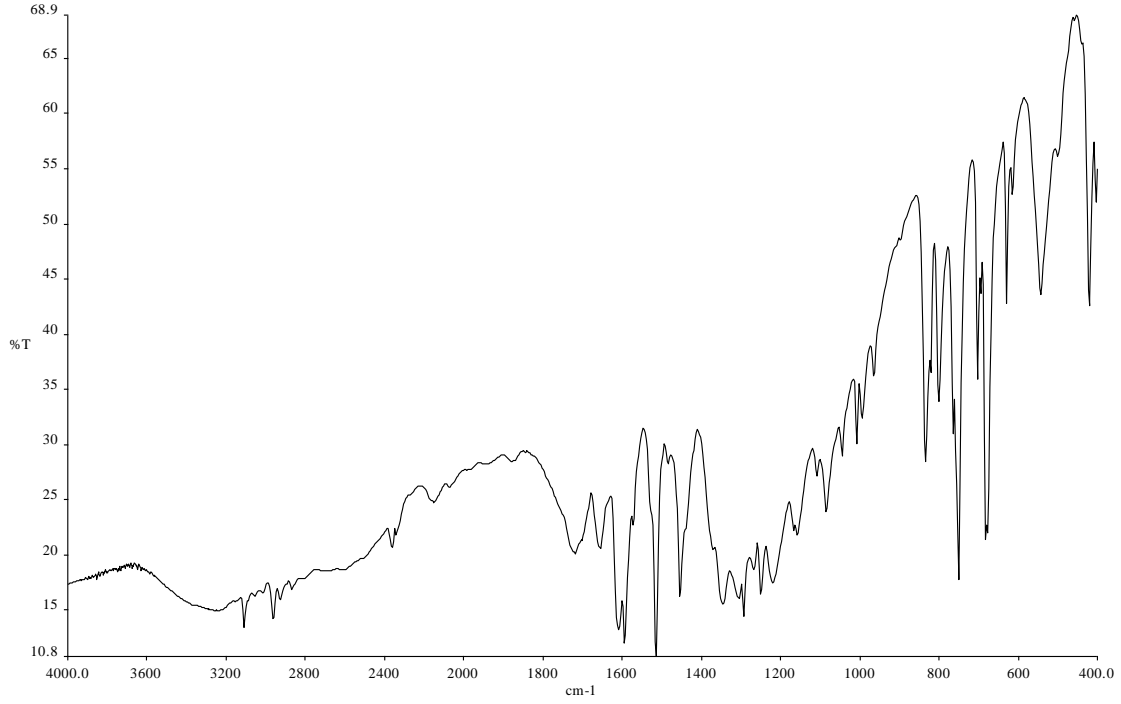
Yaklaşık İşaretlemeler	6-31G(d,p)		Deneysel
	HF	B3LYP	IR
	Frekans <sup>(1)</sup>	Frekans <sup>(2)</sup>	Değerleri
78 d.i. CH gerilme(aromatik)	3003,47	3057,56	3058
79 d.i. CH gerilme(aromatik)	3013,90	3060,19	
80 d.i. CH gerilme(aromatik)	3022,99	3077,91	
81 d.i. CH gerilme(aromatik)	3023,73	3083,83	
82 d.i. CH gerilme(aromatik)	3041,83	3094,59	
83 d.i. CH gerilme(aromatik)	3044,30	3099,68	
84 d.i. CH gerilme(aromatik)	3063,80	3114,02	3113

Ölçeklendirme katsayıları; <sup>(1)</sup> 0.8929, <sup>(2)</sup> 0.963



**Şekil 4.17** 4-etilfenil piridin-2-karboksilat molekülünün IR titreşimleri için deneysel ve hesaplanan değerler arasındaki korelasyon grafikleri

4-etilfenil piridin-2-karboksilat molekülünün IR pikleri şekil 4.18’de ve bu değerlerin teorik olarak hesaplanan IR titreşim frekans değerleri Çizelge 4.6’da verilmiştir. Halka gruplarına bağlı C-H (aromatik) titreşim frekansları  $3014\text{-}3058\text{-}3113\text{ cm}^{-1}$ ’de, C-H (alifatik) titreşim frekansları  $2871\text{ cm}^{-1}$  ve  $2963\text{ cm}^{-1}$ , C=O gerilme, C=N (aromatik) gerilme titreşim frekansları sırasıyla  $1712\text{ cm}^{-1}$  ve  $1610\text{ cm}^{-1}$ , ve C-O ait gerilme titreşimleri  $1221\text{ cm}^{-1}$  ve  $1109\text{ cm}^{-1}$  aralığında bulunmuştur.



**Şekil 4.18** 4-etilfenil piridin-2-karboksilat molekülünün IR spektrumu

### 4.3 NMR Ölçümleri

Sentezi yapılan 6 molekülle ilgili çalışmada incelenen yapıların teorik NMR kimyasal kayma değerlerinin hesaplanmasında Gaussian 03 programının, Hartree-Fock (HF) ve Yoğunluk Fonksiyoneli Teorisi (DFT) yöntemleri kullanılmıştır. Hesaplamaların başlangıcı için 6-31G(d,p) baz seti kullanılmıştır. Deneysel ve teorik olarak incelenen sonuçlar çizelge 4.7-çizelge 4.12 arasında, deneysel ve hesaplanan değerler arasındaki korelasyon grafikleri Şekil 4.19-şekil 4.24 arasında verilmiştir.

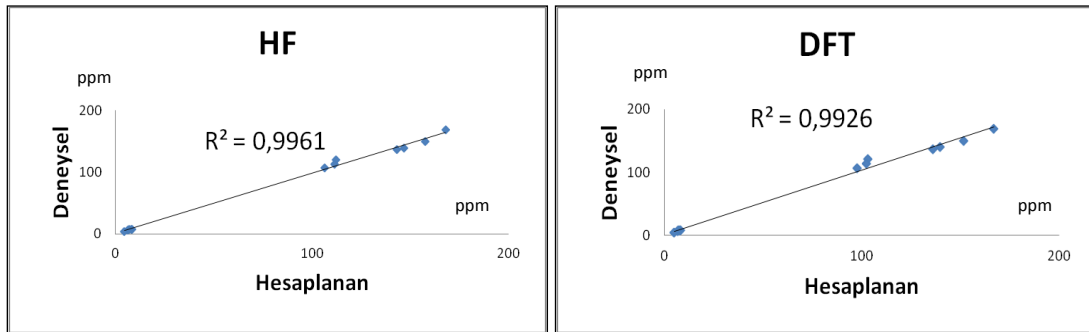
#### 4.3.1 2-Amino-5-Bromo Benzoil Klorür Molekülü İçin NMR Çalışması

Çizelge 4.7 incelendiğinde 2-Amino-5-bromo benzoil klorür'ün <sup>13</sup>C-NMR spektrumunda C9 168,5 ppm , C5 149,38 ppm , C4 139,21 ppm , C1 136,61 ppm , C2 119, 95 ppm , C6 112,91 ppm ve C3 106,48 ppm olarak çıktığı görülmüştür. Aynı bileşiğin <sup>1</sup>H-NMR spektrumunda alınan değerler ise 3,47 ppm ile 7,76 ppm arasında değiştiği, buradaki en büyük değer H12 (C1) ve en küçük değer ise H16 (N8) atomuna ait olduğu bulunmuştur. Şekil 4.19 ise aynı maddenin deneysel verileri ile

teorik olarak Gaussain programından elde edilen değerlerin korelasyonunu göstermektedir.

**Çizelge 4.7** 2-amino-5-bromo-benzoil klorür molekülünün deneysel ve hesaplanan NMR spektrum değerleri

Atom	DMSO- (DMSO-d6)	HF/6-31G(d,p)	B3LYP/6-31G(d,p)
	Deneysel	GIAO	GIAO
H12 (C1)	7,76	8,51	8,33
H13 (C4)	7,69	8,08	7,90
H14 (C6)	7,37	7,03	7,23
H15 (N8)	6,81	6,42	6,78
H16 (N8)	3,47	4,80	5,02
C9	168,51	167,89	166,92
C5	149,38	157,74	151,50
C4	139,21	146,66	139,73
C1	136,61	143,07	135,93
C2	119,95	112,27	103,00
C6	112,91	111,52	102,44
C3	106,48	106,62	97,67



**Şekil 4.19** 2-amino-5-bromo-benzoil klorür molekülünün deneysel ve hesaplanan NMR spektrum değerleri arasındaki korelasyon grafikleri



### 4.3.2 4-Etilfenil 2-Amino-5-Bromo Benzoat Molekülü İçin NMR Çalışması

Çizelge 4.8’de yer alan  $^{13}\text{C}$ -NMR spektrumu verileri incelendiğinde, en yüksek kimyasal kayma değeri C1 (168,67 ppm) atomuna aittir. Azot atomuna bağlı olan C15 atomu ve O29 atomuna bağlı olan C3 atomunun değerleri ise sırasıyla 155,67 ppm ve 150,17 ppm olarak çıkmıştır. En düşük kimyasal kayma değeri etil grubuna ait C22 (27,78 ppm) ve C25(16,50 ppm) atomlarında görülmüştür.

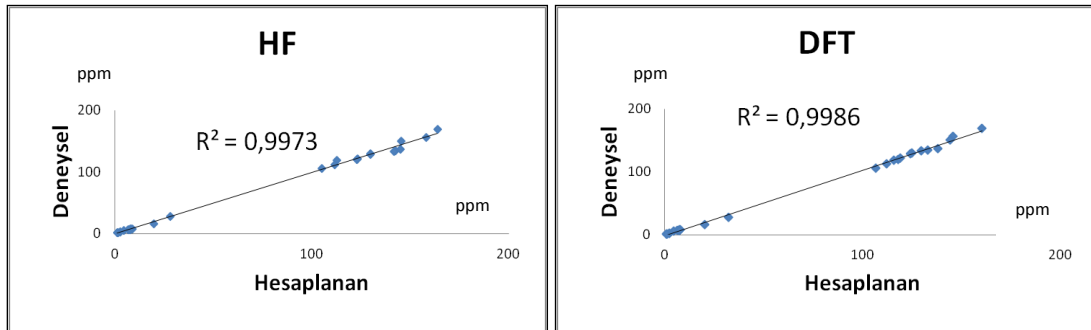
4-Etilfenil 2-Amino-5-bromo benzoat molekülünün  $^1\text{H}$ -NMR spektrumu değerleri incelendiğinde benzen halkalarında bulunan protonlar daha az perdeleme etkisine maruz kalarak kimyasal kayma değerleri 6,79 ppm ile 8,09 ppm değerleri arasında ölçülmüştür. Elektronegatif olan azot atomuna bağlı olan H31 ve H33 protonlarının kimyasal kayma değerleri ise benzen halkası protonlarına göre daha fazla perdeleme etkisine maruz kaldıkları için daha düşük değerlerde ortaya çıkmıştır.

**Çizelge 4.8** 4-etilfenil 2-amino-5-bromo benzoat molekülünün deneysel ve hesaplanan NMR spektrum değerleri

Atom	DMSO- (DMSO-d6)	HF/6-31G(d,p)	B3LYP/6-31G(d,p)
	Deneysel	GIAO	GIAO
H21(C17)	8,09	8,82	8,15
H19(C13)		8,10	7,41
H11(C7)	7,77	7,91	7,60
H10(C5)	7,38	7,90	7,62
H12(C8)	7,36	7,73	7,57
H9(C4)	6,97	7,71	7,36
H20(C14)	6,95	7,08	6,81
H33(N)	6,79	6,64	7,83
H31(N)	5,58	4,45	4,74
H24(C22)	2,55	2,55	2,67
H23(C22)	2,51	2,55	2,67
H27(C25)	1,21	1,34	1,37

**Çizelge 4.8(Devam)** 4-etilfenil 2-amino-5-bromo benzoat molekülünün deneysel ve hesaplanan NMR spektrum değerleri

Atom	DMSO- (DMSO-d6)	HF/6-31G(d,p)	B3LYP/6-31G(d,p)
	Deneysel	GIAO	GIAO
H28(C25)	1,10	1,14	1,12
H26(C25)	1,08	1,13	1,10
C1	168,67	163,71	160,85
C15	155,67	158,02	146,17
C3	150,17	145,45	144,51
C6	136,59	144,81	138,32
C13	134,22	142,47	133,47
C17	133,33	141,82	130,14
C5	129,71	129,71	125,14
C7	128,93	129,70	124,42
C18	121,34	123,22	119,37
C8	119,56	122,97	118,42
C4	118,45	112,47	116,15
C14	112,29	111,64	112,69
C16	105,78	104,89	106,89
C22	27,78	27,97	32,45
C25	16,50	19,73	20,38



**Şekil 4.20** 4-etilfenil 2-amino-5-bromo benzoat molekülünün deneysel ve hesaplanan NMR spektrum değerleri arasındaki korelasyon grafikleri

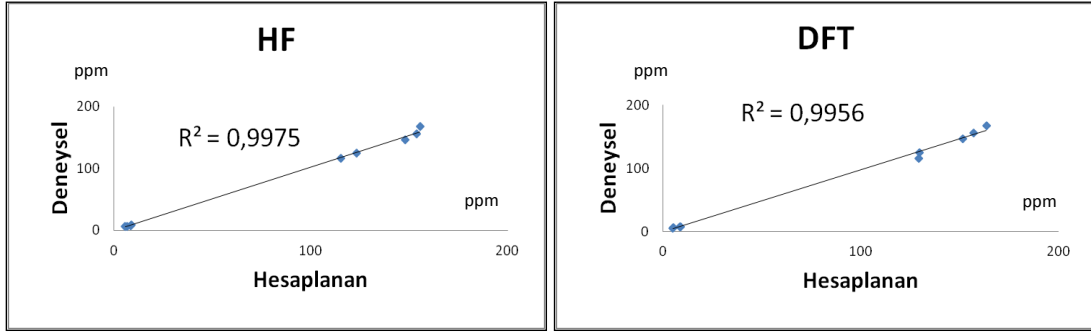
### 4.3.3 3-Aminopirazin-2-Karboksil Klorür Molekülü İçin NMR Çalışması

**Çizelge 4.9** 3-aminopirazin-2-karboksil klorür molekülünün deneysel ve hesaplanan NMR spektrum değerleri

Atom	DMSO- (DMSO-d <sub>6</sub> )	HF/6-31G(d,p)	B3LYP/6-31G(d,p)
	DeneySEL	GIAO	GIAO
H12 (C6)	8,26	8,87	8,97
H11 (C5)	7,91	8,41	8,54
H13 (N)	6,55	6,42	5,04
H14 (N)	6,12	5,65	4,99
C7	167,94	155,53	163,74
C2	155,75	153,80	156,97
C6	146,62	147,94	151,68
C5	125,10	123,24	129,57
C1	116,08	115,29	129,39

3-aminopirazin-2-karboksil klorür molekülünün <sup>13</sup>C-NMR spektrumu incelendiğinde en yüksek kimyasal kayma değerinin 167,94 ppm değeriyle C7 atomuna ait olduğu görülür. Pirazin halkasına ait karbon atomları ise sırasıyla C2 155,75 ppm, C6 146,62 ppm, C5 125,10 ppm ve C1 116,08 ppm değerlerinde oldukları bulunmuştur.

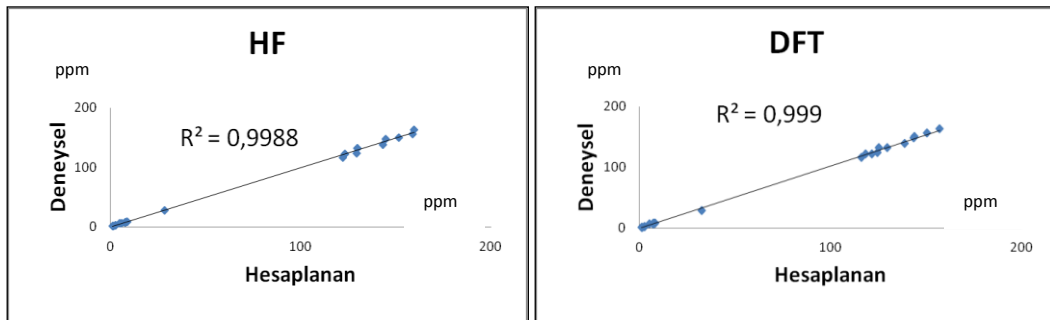
Yukarıdaki molekülün <sup>1</sup>H-NMR spektrumu incelendiğinde molekülde bulunan dört adet hidrojen atomundan en yüksek kimyasal kayma değerlerine pirazin halkası karbonlarına bağlı olan H12(8,26 ppm) ve H11(7,91 ppm) atomlarının sahip olduğu, azot atomuna bağlı olan H13 ve H14 atomlarının ise daha düşük kimyasal kayma değerleri olan 6,55 ppm ve 6,12 ppm değerlerinde oldukları görülür. 3-aminopirazin-2-karboksil klorür molekülüne ait NMR kimyasal kayma değerleri çizelge 4.9'da, deneysel değerler ile Gaussian programından elde edilen teorik değerler arasındaki korelasyon tabloları şekil 4.21'de verilmiştir.



**Şekil 4.21** 3-aminopirazin-2-karboksil klorür molekülünün deneysel ve hesaplanan NMR spektrum değerleri arasındaki korelasyon grafikleri

#### 4.3.4 4-Etilfenil 3-Amino-2-Pirazin Karboksilat Molekülü İçin NMR Çalışması

4-Etilfenil 3-amino-2-pirazin karboksilat molekülünün  $^{13}\text{C}$ -NMR spektrumu incelendiğinde oksijen atomlarına komşu olan C7 atomu 163,31 ppm ile en yüksek kimyasal kayma değerine sahip iken etil grubu karbonları olan C15 ve C16 atomlarının kimyasal kayma değerlerinin ise  $^{13}\text{C}$ -NMR spektrumunun en düşük kimyasal kayma değerlerinde oldukları görülür. Molekülün  $^1\text{H}$ -NMR spektrumuna göre ise pirazin halkasında bulunan H19 ve H20 atomlarının 8,30 ppm ve 8,25 ppm değerleriyle en yüksek kimyasal kayma değerlerine sahip oldukları görülür. Pirazin grubu hidrojenlerinden sonra kimyasal kayma değeri olarak sırasıyla benzen grubu hidrojenleri (H21, H22, H23, H24), amin grubu hidrojenleri (H30, H31) ve etil grubu hidrojenleri (H25, H26, H27, H28, H29) gelmektedir. 4-Etilfenil 3-amino-2-pirazin karboksilat molekülünün deneysel ve teorik kayma değerleri çizelge 4.10'da, deneysel ve teorik kayma değerleri arasındaki korelasyon grafikleri ise şekil 4.22'de verilmiştir.



**Şekil 4.22** 4-etilfenil 3-amino-2-pirazin karboksilat molekülünün deneysel ve hesaplanan NMR spektrum değerleri arasındaki korelasyon grafikleri

**Çizelge 4.10** 4-etilfenil 3-amino-2-pirazin karboksilat molekülünün deneysel ve hesaplanan NMR spektrum değerleri

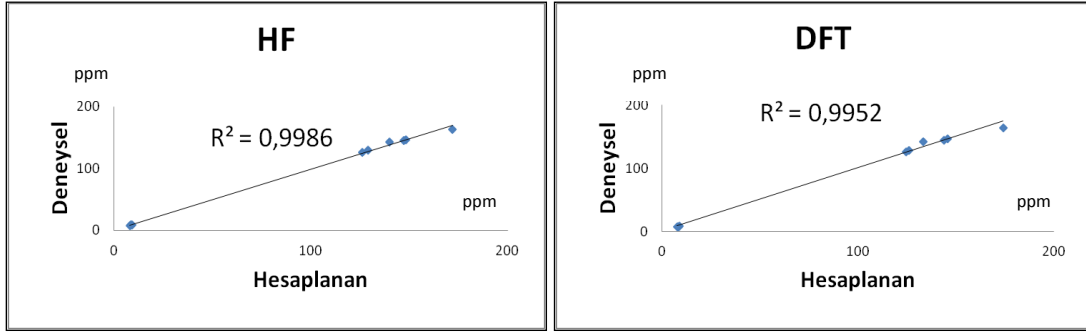
Atom	DMSO- (DMSO-d6)	HF/6-31G(d,p)	B3LYP/6-31G(d,p)
	Deneysel	GIAO	GIAO
H20 (C2)	8,30	8,77	8,26
H19 (C1)	8,25	8,48	8,14
H23 (C13)	7,94	7,81	7,52
H21 (C10)	7,89	7,80	7,51
H22 (C11)	7,40	7,67	7,49
H24 (C14)	7,40	7,60	7,27
H31 (N18)	6,85	6,04	6,89
H30 (N18)	6,56	4,69	5,14
H25 (C15)	2,53	2,56	2,67
H26 (C15)	2,45	2,56	2,65
H29 (C16)	1,20	1,37	1,39
H28 (C16)	1,17	1,14	1,14
H27 (C16)	1,17	1,13	1,12
C7	163,31	159,60	157,23
C5	156,52	158,76	150,57
C9	150,19	151,60	143,99
C2	148,14	144,68	143,46
C12	138,46	143,09	138,94
C1	132,32	129,84	129,75
C13	132,51	129,80	125,31
C11	124,17	129,41	124,57
C4	122,32	123,30	121,78
C10	121,98	123,06	118,52
C14	116,10	121,96	116,23
C15	28,31	28,24	32,70
C16		19,60	20,33

### 4.3.5 Piridin-2-Karbonil Klorür Molekülü İçin NMR Çalışması

Piridin-2-karbonil klorür molekülüne ait deneysel ve hesaplanan kimyasal kayma değerleri çizelge 4.11’de, deneysel ve hesaplanan kimyasal kayma değerleri ile oluşturulan korelasyon tabloları ise şekil 4.23’de verilmiştir. Klor ve oksijen atomlarına bağlı olan C11 atomu 163,81 ppm olan kimyasal kayma değeri ile en yüksek kimyasal kayma değeri olan karbon atomudur. Piridin halkasında bulunan diğer karbon atomları ise sırasıyla C1(146,91 ppm), C2(145,08 ppm), C4(142,96 ppm), C5(129,18 ppm) ve C3(126,47 ppm) değerlerindedirler. Piridin-2-karbonil klorür molekülünün <sup>1</sup>H-NMR spektrumu incelendiğinde piridin halkasına bağlı olan dört adet hidrojen atomunun birbirine yakın kimyasal kayma değerler olan, 8,82-7,97 ppm aralığında pik verdikleri görülür.

**Çizelge 4.11** Piridin-2-karbonil klorür molekülünün deneysel ve hesaplanan NMR spektrum değerleri

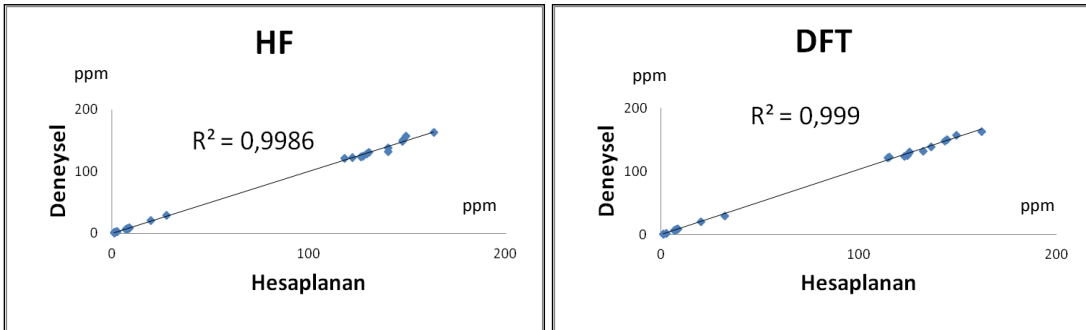
Atom	DMSO- (DMSO-d6)	HF/6-31G(d,p)	B3LYP/6-31G(d,p)
	Deneysel	GIAO	GIAO
H6(C1)	8,82	9,15	8,99
H7(C3)	8,39	8,65	8,33
H8(C4)	8,27	8,55	8,12
H9(C5)	7,97	8,09	7,82
C11	163,81	171,88	174,09
C1	146,91	148,35	145,79
C2	145,08	147,02	143,76
C4	142,96	140,02	133,22
C5	129,18	129,06	126,10
C3	126,47	126,03	124,52



Şekil 4.23 Piridin-2-karbonil klorür molekülünün deneysel ve hesaplanan NMR spektrum değerleri arasındaki korelasyon grafikleri

#### 4.3.6 4-Etilfenil Piridin-2-Karboksilat Molekülü İçin NMR Çalışması

4-Etilfenil piridin-2-karboksilat molekülünün  $^{13}\text{C}$ -NMR spektrumu incelendiğinde molekülün oksijen ve azot atomlarına komşu olan C10, C4, C11 ve C15 atomlarına ait kimyasal kayma değerleri, sırasıyla 163,32 ppm, 157,30 ppm, 150,88 ppm, 148,68 ppm değerleriyle spektrumun en yüksek kimyasal kayma değerleridir. Piridin ve benzen halkalarına ait karbon atomlarının kimyasal kayma değerleri birbirine yakın değerlerde gözlenirken etil grubu karbon atomları olan C7 ve C8 atomları, 29,36 ppm ve 20,25 ppm değerleriyle  $^{13}\text{C}$ -NMR spektrumunun en düşük kimyasal kayma değerine sahip atomlarıdır. Molekülün  $^1\text{H}$ -NMR spektrumu incelendiğinde en yüksek kimyasal kayma değeri piridin halkasında bulunan hidrojen atomlarında gözlenirken, bunları benzen halkası hidrojen atomları ve daha sonra etil grubu hidrojen atomları takip etmektedir. Molekülün karbon ve hidrojen atomlarına ait kimyasal kayma değerlerini gösterir tablo çizelge 4.12’de, deneysel ve hesaplanan kimyasal kayma değerleri arasındaki korelasyon tablosunu gösterir grafikler şekil 4.24’de verilmiştir.



Şekil 4.24 4-etilfenil piridin-2-karboksilat molekülünün deneysel ve hesaplanan NMR spektrum değerleri arasındaki korelasyon grafikleri

**Çizelge 4.12** 4-etilfenil piridin-2-karboksilat molekülünün deneysel ve hesaplanan NMR spektrum değerleri

Atom	DMSO- (DMSO-d <sub>6</sub> )	HF/6-31G(d,p)	B3LYP/6-31G(d,p)
	Deneysel	GIAO	GIAO
H30 (C15)	8,71	8,82	8,57
H27 (C12)	8,67	8,79	8,54
H28 (C13)	8,65	8,63	8,20
H29 (C14)	8,04	8,02	7,68
H18 (C2)	7,97	7,96	7,62
H19 (C3)	7,95	7,94	7,54
H21 (C6)	7,62	7,53	7,24
H20 (C5)	6,94	7,05	6,68
H23 (C7)	2,54	2,47	2,62
H22 (C7)	2,38	2,36	2,52
H24 (C8)	1,10	1,26	1,29
H25 (C8)	1,08	1,07	1,05
H26 (C8)	1,03	1,00	0,99
C10	163,32	163,39	162,13
C4	157,30	149,33	149,58
C11	150,88	147,88	144,57
C15	148,68	147,47	143,58
C1	138,50	140,07	136,77
C13	132,67	140,07	132,69
C12	130,47	130,54	125,79
C2	128,88	129,21	125,40
C6	124,69	127,65	124,68
C14	124,32	126,42	123,01
C3	122,88	121,94	115,61
C5	121,69	118,15	114,80
C7	29,36	27,66	32,18
C8	20,25	19,70	20,31

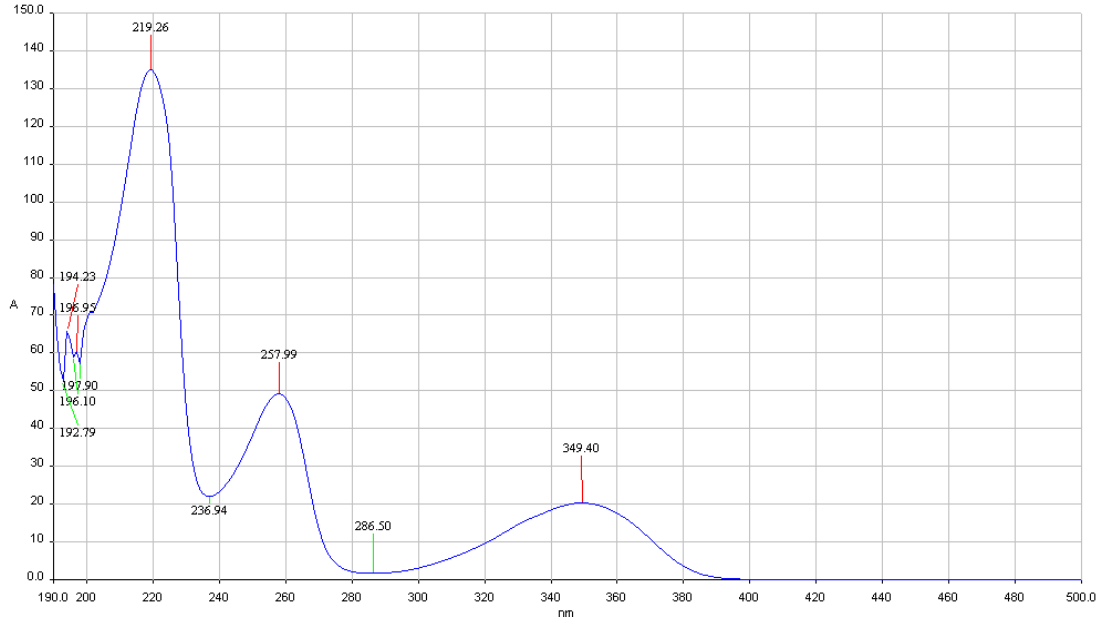


#### 4.4 UV Ölçümleri ve Sınır Orbitalleri

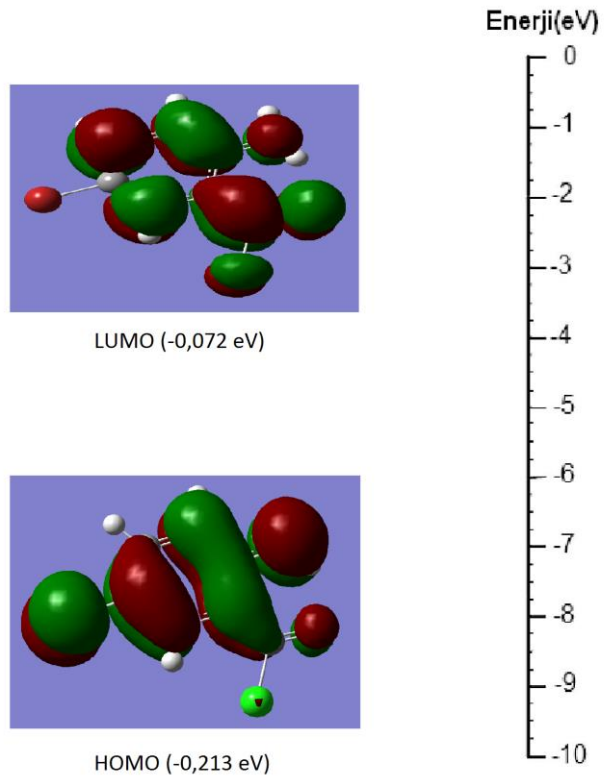
Sentezlenen moleküllerin deneysel olarak elde edilen UV-VIS elektronik geçiş değerleri şekil 4.25, 4.27, 4.29, 4.31, 4.33 ve 4.35’de verilmiştir. Bu bileşiklerin teorik olarak Gaussian 03W programının DFT/B3LYP metodundan 6.31 G(d,p) baz seti kullanılarak elde edilmiş olan HOMO (Highest Occupied Molecular Orbital) ve LUMO (Lowest Unoccupied Molecular Orbital) moleküler orbitallerinin şekilleri ise şekil 4.26, 4.28, 4.30, 4.32, 4.34 ve 4.36 verilmiştir ve moleküllerin elektron alışverişindeki olası durumları teorik olarak tespit edilmiştir.

##### 4.4.1 2-Amino-5-Bromo Benzoil Klorür Molekülü için UV Ölçümü ve Sınır Orbitalleri

Bu çalışmada 2-amino-5-bromo benzoil klorür molekülünün UV-VIS spektrumları su içerisinde kaydedilerek, C=C ve C=O gruplarına ait  $\pi \rightarrow \pi^*$  ve  $n \rightarrow \pi^*$  geçişleri belirlendi. Molekülün deneysel UV-VIS spektrumunda maksimum dalga boylu elektronik geçiş 219,26 nm ve 257,99 nm de gözlenmiştir. Bu değerler sırasıyla  $\pi \rightarrow \pi^*$  ve  $n \rightarrow \pi^*$  geçişlerine karşılık gelmektedir. Bu molekülün 6.31G(d,p) baz seti kullanılarak DFT/B3LYP yöntemine göre elde edilmiş olan elektronik geçişleri 261,88 nm ve 362,26 nm iken HF metodu ile elde edilmiş olan elektronik geçişleri 205,29 nm ve 253,95 nm olarak bulunmuştur.



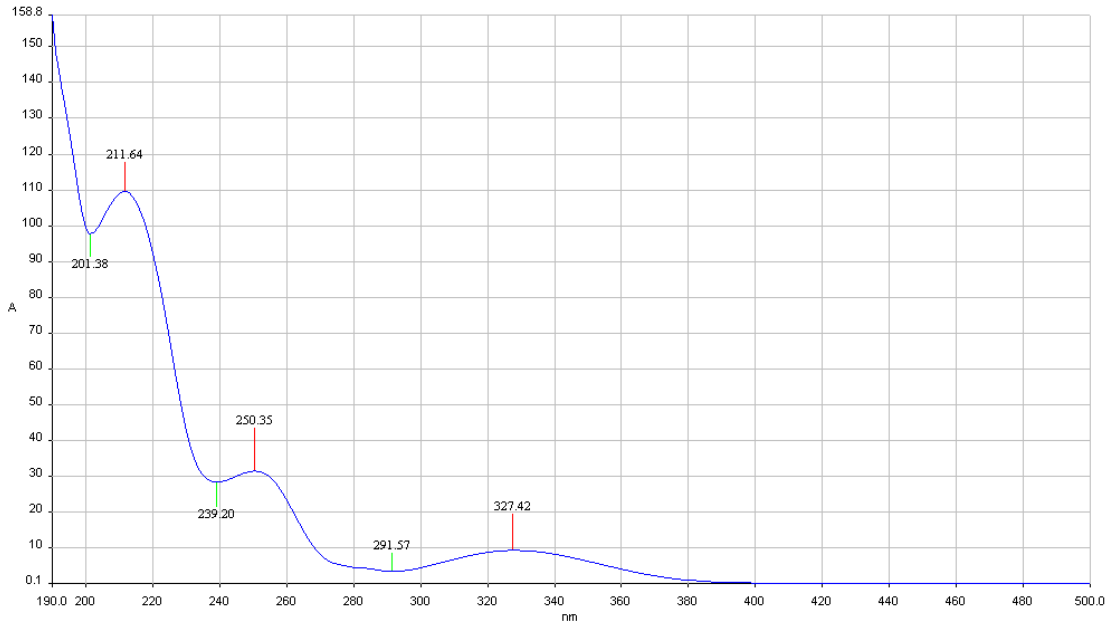
Şekil 4.25 2-amino-5-bromo benzoil klorür molekülünün UV spektrumu



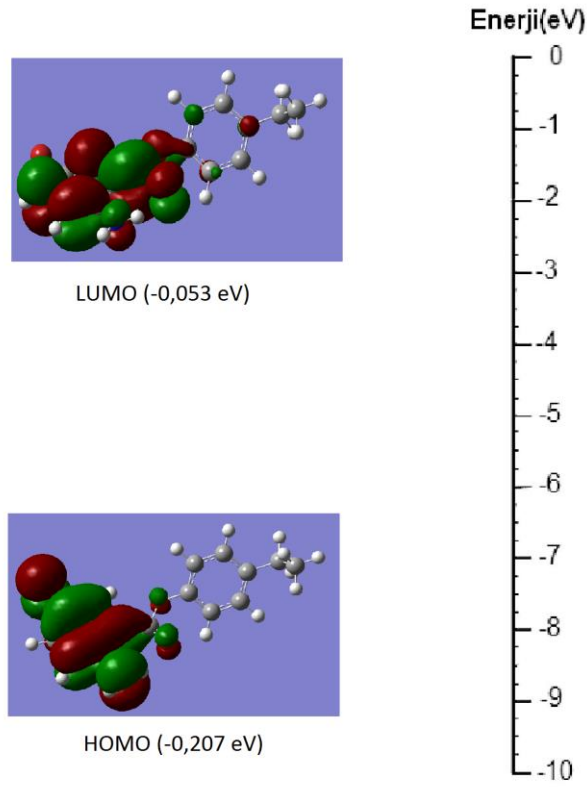
Şekil 4.26 2-amino-5-bromo benzoil klorür molekülünün HOMO ve LUMO orbitalleri

#### 4.4.2 4-Etilfenil 2-Amino-5-Bromo Benzoat Molekülü için UV Ölçümü ve Sınır Orbitalleri

4-Etilfenil 2-amino-5-bromo benzoat molekülünün UV-VIS spektrumları alınırken çözelti olarak su kullanıldı.  $\pi \rightarrow \pi^*$  ve  $n \rightarrow \pi^*$  geçişlerinin belirlendiği çalışmada Molekülün deneysel UV-VIS spektrumunda  $\pi \rightarrow \pi^*$  geçişi 211,64 nm olarak elde edilmiştir.  $n \rightarrow \pi^*$  geçişi ise 250,35 nm de gözlenmiştir. Molekülün teoriksel UV-VIS hesaplamalarından DFT yöntemi, B3LYP hibrit fonksiyoneli ve 6-31G(d,p) baz seti kullanılarak elde edilen elektronik geçişler sırasıyla 283,71 nm ve 340,64 nm iken HF metodu 6-31G(d,p) baz seti ile elde edilen elektronik geçiş değerleri 213,35 nm ve 248,52 nm olarak kaydedilmiştir.



Şekil 4.27 4-etilfenil 2-amino-5-bromo benzoat molekülünün UV spektrumu

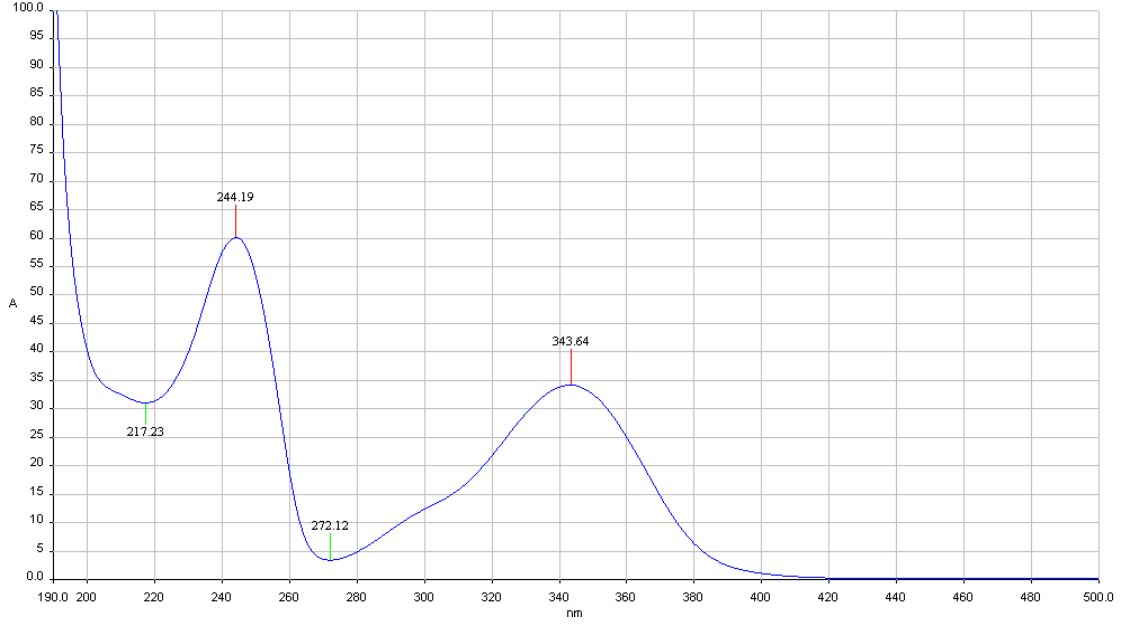


Şekil 4.28 4-etilfenil 2-amino-5-bromo benzoat molekülünün HOMO ve LUMO orbitalleri

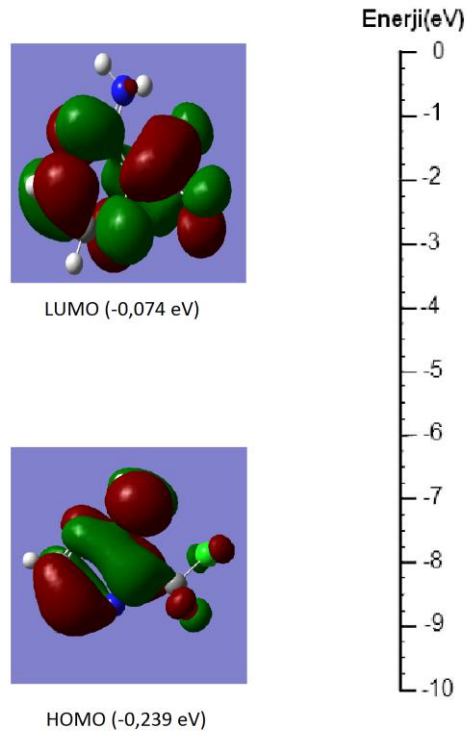
#### 4.4.3 3-Aminopirazin-2-Karboksil Klorür Molekülü için UV Ölçümü ve Sınır Orbitalleri

C=C, C=O ve C=N gruplarına ait  $\pi \rightarrow \pi^*$  ve  $n \rightarrow \pi^*$  geçişlerinin belirlendiği çalışmada 3-aminopirazin-2-karboksil klorür molekülünün UV-VIS spektrumları su içerisinde kaydedildi. Molekülün deneysel UV-VIS spektrumunda maksimum absorbansa sahip olan elektronik geçiş 244,19 nm olarak elde edilmiştir. Bu elektronik geçiş  $\pi \rightarrow \pi^*$  geçişine karşılık gelmektedir. UV-VIS spektrumundan elde edilen ikinci absorbansa sahip olan geçiş 343,64 nm de gözlenmiştir. Bu geçiş ise  $n \rightarrow \pi^*$  geçişine karşılık gelmektedir. Molekülün teoriksel UV-VIS hesaplamaları ise DFT yöntemi, B3LYP hibrit fonksiyonelinde 6-31G(d,p) baz seti kullanılarak ve HF yönteminde 6-31G(d,p) baz seti kullanılarak elde edilmiştir. DFT yöntemine göre elde edilen geçişler 314,50

nm ve 326 nm olarak hesaplanırken HF yöntemine göre ise 214,56 nm ve 237,58 nm olarak elde edilmiştir.



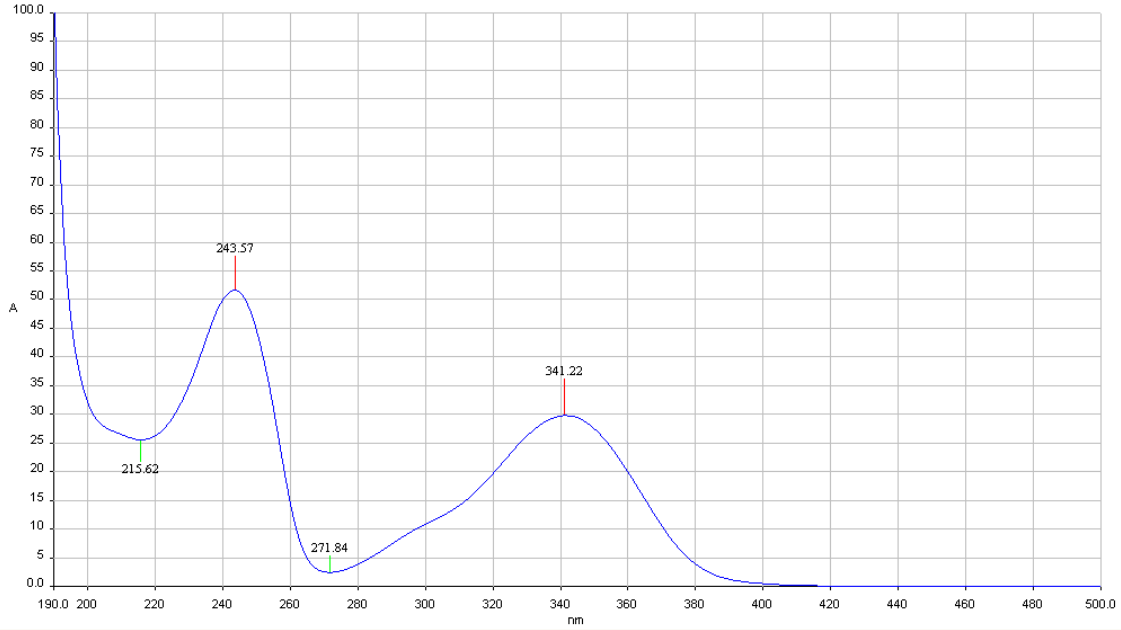
Şekil 4.29 3-aminopirazin-2-karboksil klorür molekülünün UV spektrumu



Şekil 4.30 3-aminopirazin-2-karboksil klorür molekülünün HOMO ve LUMO orbitalleri

#### 4.4.4 4-Etilfenil 3-Amino-2-Pirazin Karboksilat Molekülü için UV Ölçümü ve Sınır Orbitaleri

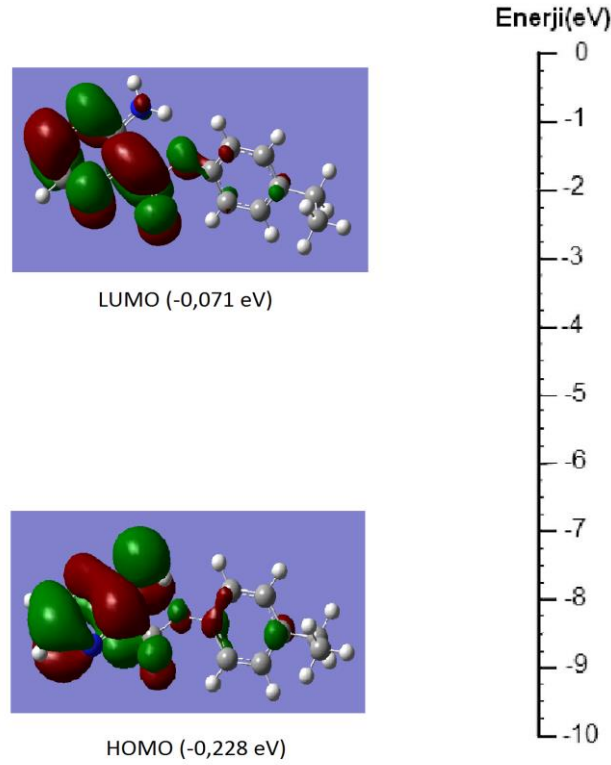
4-Etilfenil 3-amino-2-pirazin karboksilat molekülünün çözücü olarak su kullanılarak UV-VIS spektrumlarının kaydedildiği bu çalışmada molekülün, C=C, C=O ve C=N gruplarına ait  $\pi \rightarrow \pi^*$  ve  $n \rightarrow \pi^*$  geçişleri belirlendi. Molekülün deneysel UV-VIS spektrumunda en fazla absorbansa sahip olan elektronik geçiş 243,57 nm ile  $\pi \rightarrow \pi^*$  geçiştir. 341,22 nm dalga boyunda tespit edilen elektronik geçiş ise  $n \rightarrow \pi^*$  geçişine karşılık gelmektedir. DFT/B3LYP metodu 6-31G(d,p) baz seti kullanılarak elde edilen teorik elektronik geçişler sırasıyla 321,66 nm ve 332,71 nm’de hesaplanmıştır. Aynı baz seti kullanılarak HF metodu ile yapılan hesaplamalarda 243,09 nm ve 254,21 nm değerleri elde edilmiştir.



Şekil 4.31 4-etilfenil 3-amino-2-pirazin karboksilat molekülünün UV spektrumu

Bu çalışmada piridin-2-karbonil klorür molekülünün UV-VIS spektrumları su içerisinde kaydedilerek, C=C, C=O ve C=N gruplarına ait  $\pi \rightarrow \pi^*$  ve  $n \rightarrow \pi^*$  geçişleri belirlendi. Molekülün deneysel UV-VIS spektrumunda maksimum dalga boyu elektronik geçiş 264,71 nm olarak elde edilmiştir. İkinci maksimum geçiş 210,88 nm de gözlenmiştir. Bu değerler sırasıyla  $n \rightarrow \pi^*$  ve  $\pi \rightarrow \pi^*$  geçişlerine karşılık gelmektedir. Teoriksel olarak yapılan UV-VIS hesaplamalarında DFT yöntemi, B3LYP hibrit

fonksiyoneli ve 6-31G(d,p) baz seti kullanılarak 347,70 nm ve 276,43 nm değerleri elde edilmiştir.

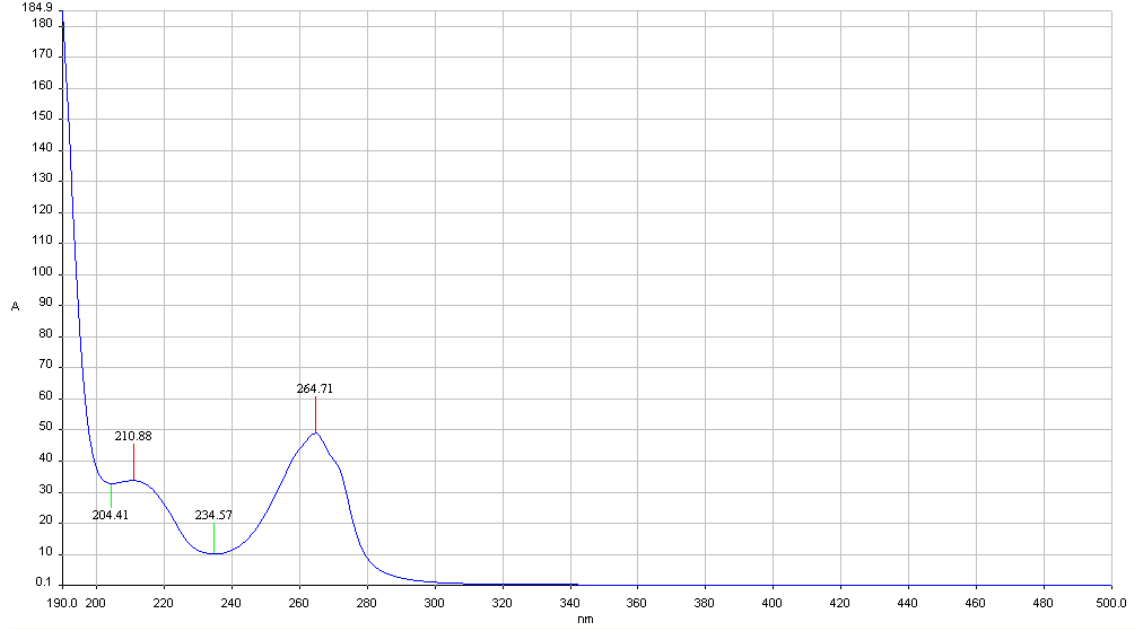


**Şekil 4.32** 4-etilfenil 3-amino-2-pirazin karboksilat molekülünün HOMO ve LUMO orbitalleri

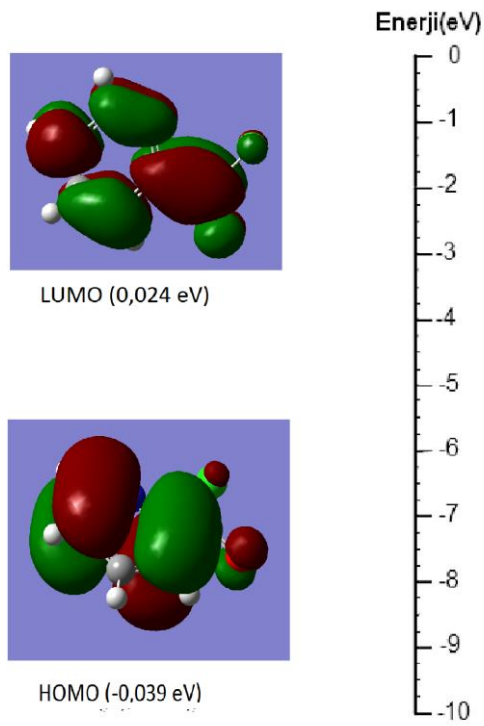
#### 4.4.5 Piridin-2-Karbonil Klorür Molekülü için UV Ölçümü ve Sınır Orbitalleri

Bu çalışmada piridin-2-karbonil klorür molekülünün UV-VIS spektrumları su içerisinde kaydedilerek, C=C, C=O ve C=N gruplarına ait  $\pi \rightarrow \pi^*$  ve  $n \rightarrow \pi^*$  geçişleri belirlendi. Molekülün deneysel UV-VIS spektrumunda maksimum dalga boylu elektronik geçiş 264,71 nm olarak elde edilmiştir. İkinci maksimum geçiş 210,88 nm de gözlenmiştir. Bu değerler sırasıyla  $n \rightarrow \pi^*$  ve  $\pi \rightarrow \pi^*$  geçişlerine karşılık gelmektedir. Teoriksel olarak yapılan UV-VIS hesaplamalarında DFT yöntemi, B3LYP hibrit fonksiyoneli ve 6-31G(d,p) baz seti kullanılarak 347,70 nm ve 276,43 nm değerleri elde edilirken HF

metodu 6-31G(d,p) baz seti kullanılarak elde edilen değerler 228,90 nm ve 218,71 nm değerleridir.



Şekil 4.33 Piridin-2-karbonil klorür molekülünün UV spektrumu

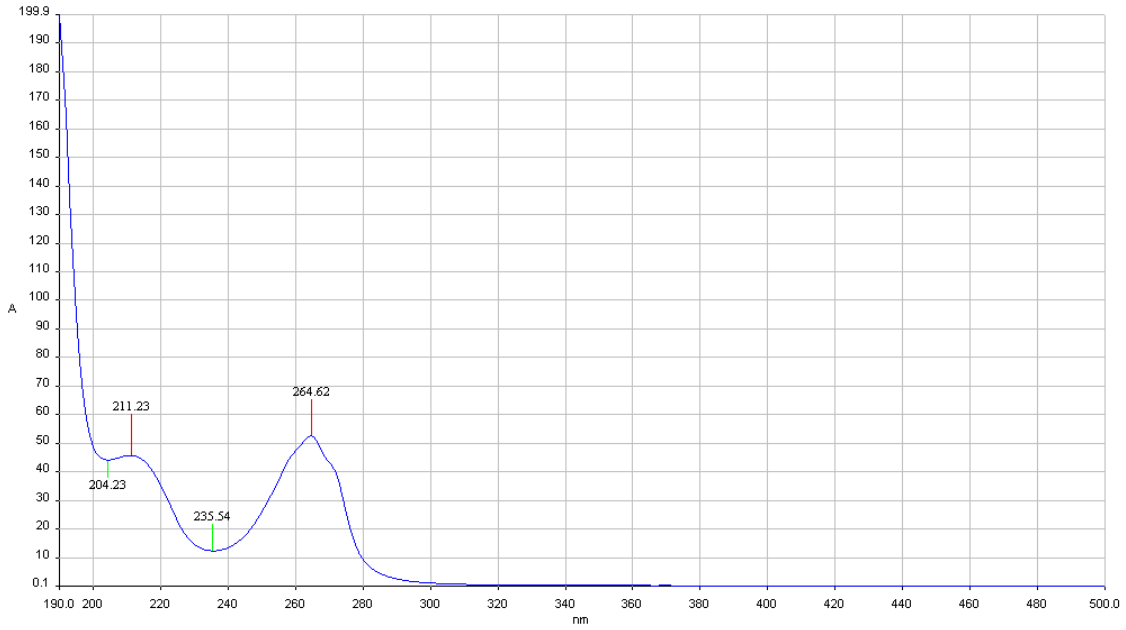


Şekil 4.34 Piridin-2-karbonil klorür molekülünün HOMO ve LUMO orbitalleri

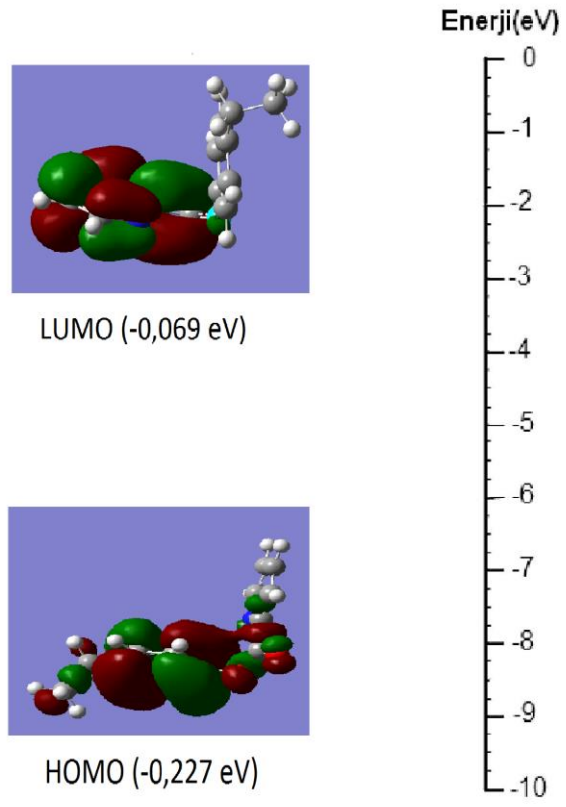


#### 4.4.6 4-Etilfenil Piridin-2-Karboksilat Molekülü için UV Ölçümü ve Sınır Orbitalleri

4-Etilfenil piridin-2-karboksilat molekülünün çözücü olarak su kullanılarak kaydedilen UV-VIS spektrumundan yararlanılarak, molekülün C=C, C=O ve C=N gruplarına ait  $\pi \rightarrow \pi^*$  ve  $n \rightarrow \pi^*$  geçişleri belirlendi. Deneysel UV-VIS spektrumundan elde edilen en büyük dalga boylu elektronik geçiş 264,62 nm olarak kaydedilmiştir ve bu geçiş  $n \rightarrow \pi^*$  geçişine karşılık gelmektedir. Spektrumdan elde edilen ikinci büyük pik 211,23 nm de gözlenmiştir. Bu geçiş ise  $\pi \rightarrow \pi^*$  geçişine karşılık gelmektedir. DFT yöntemi B3LYP hibrit fonksiyoneli ile 6-31G(d,p) baz seti kullanılarak elde edilen teoriksel UV-VIS elektronik geçiş değerleri 302,43 nm ve 359,59 nm iken HF yöntemi 6-31G(d,p) baz seti kullanılarak 210,66 nm ve 217,48 nm elektronik geçiş değerleri elde edilmiştir.



Şekil 4.35 4-etilfenil piridin-2-karboksilat molekülünün UV spektrumu



**Şekil 4.36** 4-etilfenil piridin-2-karboksilat molekülünün HOMO ve LUMO orbitalleri

## 5-TARTIŞMA ve SONUÇ

2-amino-5-bromobenzoik asit, 3-amino-2-pirazin karboksilik asit ve piridin-2-karboksilik asitleri tiyonül klorürle reaksiyona sokularak 2-amino-5-bromo benzoil klorür, 3-amino-2-pirazin karboksil klorür ve piridin-2-karbonil klorür sentezlendi. Sentezi yapılan bileşiklerle 4-etil fenol reaksiyona sokularak 4-etilfenil 2-amino-5-bromobenzoat, 4-etilfenil 3-amino-2-pirazin karboksilat ve 4-etilfenil piridin-2-karboksilatın sentezi gerçekleştirildi.

Sentezi yapılan 2-amino-5-bromo benzoil klorür, 4-etilfenil 2-amino-5-bromo benzoat, 3-aminopirazin-2-karboksil klorür, 4-etilfenil 3-amino-2-pirazin karboksilat, piridin-2-karbonil klorür, 4-etilfenil piridin-2-karboksilat moleküllerinin IR, NMR, UV testleri yapılarak deneysel veriler elde edilmiştir. Ayrıca Gaussian 03 programı ve Gauss View 05 ara yüzü kullanılarak bu moleküllerin teorik hesaplamaları yapılmış ve deneysel verilerle teorik hesaplamalardan elde edilen sonuçlar karşılaştırılmıştır. Yapılan teorik hesaplamalarda Gaussian 03 programının HF (Hartree ve Fock ) metodu ve DFT (Density Functional Theory) metodunun bir türü olan B3LYP (Lee-Yang-Parr korelasyon enerjili 3 parametrelili Becke karma metodu) metodu kullanılmıştır. Bu metodlar 6-31 G(d,p) temel setinde çalışılmıştır (Frisch *et al.* 2003). Gaussian 03 programında moleküllerin geometrik ve enerji optimizasyonları yapılarak MEP (moleküler elektrostatik potansiyel) haritaları çıkarılmış, IR, NMR, UV teoriksel hesaplamaları yapılmış, en yüksek enerjili dolu moleküler orbital olarak tanımlanan HOMO (Highest Occupied Molecular Orbital) ve en düşük enerjili boş moleküler orbital olarak tanımlanan LUMO (Lowest Unoccupied Molecular Orbital) orbitallerinin enerji değerleri hesaplanmıştır (Karaboğa *et al.* 2012). Sentezi yapılan bileşiklerin deneysel değerleri ile teorik olarak HF ve DFT'den hesaplanan R<sup>2</sup> değerlerinin 0,99 üzerinde çıktığı gözlemlenmiştir.

Bileşiklerin MEP haritası incelendiğinde oksijen, klor, azot ve brom atomları üzerinde MEB değeri negatif olan bölgeler oluşurken pozitif bölgeler hidrojen atomlarının veya -NH<sub>2</sub>'nin bulunduğu bölgelerde oluşmuştur. Bu sonuçlara göre bu molekülde

elektrofilik reaksiyon için en uygun bölge, en yüksek negatif değere sahip bu üç atomun bulunduğu bölgedir.

Moleküllerin FT-IR spektrumları KBr disklerle alınarak moleküllerin spektrumları alınmıştır. 3400  $\text{cm}^{-1}$ 'de gözlenen pik N-H gerilme titreşimine aittir. Bu değer literatür değeri olan 3500-3400  $\text{cm}^{-1}$  (Wang *et al.* 2011, Yıldız *et al.* 1997) ile uyum içindedir. Yapılan değişik çalışmalarda C-H gerilme titreşimlerine ait pikleri 3200-2800  $\text{cm}^{-1}$  bulmuşlar (Coates 2000, Lin-vien *et al.* 1991) bizim çalışmamızda bu değerler 3026-2820  $\text{cm}^{-1}$  arasında çıkmıştır. 1700-1600  $\text{cm}^{-1}$ 'de görülen C=O gerilme ve 1304-1084  $\text{cm}^{-1}$ 'de görülen C-N gerilme pikleri de literatür değerleriyle uyum içindedir (Lambert *et al.* 1987, Yıldız *et al.* 1997). N-H eğilme ve C=N (aromatik) gerilme titreşim frekansları deneysel olarak sırasıyla 1630, 1580  $\text{cm}^{-1}$  değerlerinde gözlenmiştir. Bu yapıların literatür değerleri sırasıyla 1620-1590  $\text{cm}^{-1}$  olarak bulunmuştur (Zhang *et al.* 2011, Yıldız *et al.* 1997). Money ve arkadaşlarının yaptığı bir çalışmada C-X (X=F,Cl,Br) titreşim frekans aralığını 1129-480  $\text{cm}^{-1}$  olarak bulmuşlar (Money 1963) ve C-Br titreşim frekansını ise 240-480  $\text{cm}^{-1}$  aralığında olduğunu bulmuşlardır (Varsanyi 1974). Bizim yaptığımız çalışmada 2-amino-5-bromo benzoil klorür molekülünde bulunan C-Br bağının titreşim frekans değerinin DFT metodunda 301,9  $\text{cm}^{-1}$  ve HF metodunda ise 326, 3  $\text{cm}^{-1}$  olduğu görülmüştür.

Sentezlenen bileşiklerin  $^1\text{H}$  ve  $^{13}\text{C}$ NMR spektrumları DMSO- $d_6$  ortamında, oda sıcaklığında TMS uluslararası standart kullanılarak ve teorik olarak ise HF/6-31G(d,p) ve B3LYP/6-31G(d,p) setleri kullanılarak yapılmış ve elde edilen sonuçlar Çizelge 4.7-Çizelge 4.12 arasında gösterilmiştir. Aromatik benzen halkasına bağlanan hidrojenlerin kayma değerleri genellikle 6,47-8,47 değerleri arasında görülür(Hemamalini *et al.* 2014).  $\text{NH}_2$  grubu hidrojenlerine ait pikler ise 7,0-7,74 ppm aralığında yer alırlar. 2-amino-5-bromo benzoil klorür bileşiğindeki azota bağlı hidrojenin piki ise 7,76 ppm de bulunmuştur. Benzen halkasındaki karbon atomlarının  $^{13}\text{C}$  NMR verileri 106-142 ppm arasında bulunmaktadır (Ha *et al.* 2008). 159-163 ppm arasındaki piklerin (=C-N-) karbona ait olduğu,  $\delta = 119.90-120.16$  ppm değerlerinde görülen piklerin (=C-H) olduğu ve (C=O) ait rezonans piklerinin ise  $\delta = 162,0-165,0$  ppm arasında olduğu gösterilmiştir

(Hemamalini *et al.* 2014). Bizim çalışmamızda (C=O) ait rezonans pik değerleri ise  $\delta=163,31-168,51$  ppm ve (=C-N-) pikleri ise  $149,39-155,67$  ppm olarak bulunmuştur.

Kimyasal bir reaksiyonun anlaşılabilmesi için moleküllerdeki elektron geçişlerinin iyi bilinmesi gerekmektedir. Çift bağ içeren moleküller elektron verdikleri zaman elektron HOMO'dan verilerek LUMO'ya yerleşir (Arivazhagan and Anitha 2011). Sentezi yapılan bileşiklerde C=C ve C=O gruplarına ait  $\pi \rightarrow \pi^*$  ve  $n \rightarrow \pi^*$  geçişleri belirlendi. 2-amino-5-bromo benzoil klorür, enerji dağılımı aromatik halka ve C=O üzerinde görülmüştür. 4-etilfenil 2-amino-5-bromo benzoat (Şekil 4.28) olası elektron geçişlerinin benzoat grubu tarafındaki benzen halkası üzerinde yoğunlaştığı bulunmuştur. Diğer dört bileşikte (3-aminopirazin-2-karboksil klorür, 4-etilfenil 3-amino-2-pirazin karboksilat, piridin-2-karbonil klorür, 4-etilfenil piridin-2-karboksilat) yukarıdaki açıklamalar doğrultusunda olmuştur. Bu geçişler arasındaki (HOMO dan LUMO'ya)  $\Delta E(\text{HOMO-LUMO})$  değerleri sırası ile -0,141, -0,154, -0,165, -0, 157, -0,063 ve -0,158 eV tur. Elde edilen bu sonuçlara göre yapıya aynı grup madde (4-etil fenol) ilavesiyle karboksilat grupların  $\Delta E$  değerleri biri birine çok yakın çıkmıştır.

Elde edilen MEP haritalarından moleküllerin pozitif ve negatif yüklü bölgeleri tespit edilmiştir. Teorik olarak titreşim frekans değerleri elde edilmiş ve Gauss View 5.0 programı kullanılarak titreşimlerin hangi tür titreşimler olduğu görsel olarak incelenerek deneysel verilerle eşleştirilmiştir. Yine aynı şekilde teorik NMR kayma değerleri elde edilmiş ve deneysel verilerle karşılaştırılmıştır. Moleküllerin elde edilen HOMO ve LUMO şekilleri incelenerek reaksiyon durumunda elektron alışverişi tutumları teorik olarak tespit edilmiştir.

Yapılan çalışmaların sonuçlarına göre IR ve NMR değerleriyle teoriksel IR ve NMR değerleri arasındaki korelasyon grafikleri incelendiğinde DFT metodunda IR deneysel değerlerine daha yakın sonuçlar elde edilmiş fakat buna karşılık HF metodunun da NMR deneysel değerleri ile daha iyi uyum gösterdiği görülmüştür.

## 5. KAYNAKLAR

- Alpaydın, S. ve Şimşek, A. (2012). Genel Kimya. Nobel yayın dağıtım, Ankara.
- Arivazhagan, M. and Anitha D. (2011). Vibrational Spectral Analysis and First Hyperpolarizability Studies Of 1-Bromonaphthalene Based On Ab Initio And DFT Methods. *Spectrochim Acta A Mol Biomol Spectrosc.* **83(1)**: 553-560.
- Atkins, F.C. and Francis, A.C. (2009). Organic Chemistry. McGraw-Hill, New York, USA.
- Coates, J. (2000). Interpretation Of Infrared Spectra, A Practical Approach, R.A. Meyers (Ed.). John Wiley and Sons Ltd., Chichester, UK.
- Fessenden, R.J. and Fessenden, J.S. (1992). Organic Chemistry, 4th. Edition, Willard Grant Press, Boston, USA.
- Foreseman, J.B. and Frisch, E.A. (1996). Exploring Chemistry With Electronic Structure Methods: A Guide to Using Gaussian. Pittsburgh, USA.
- Frisch, M.J., Trucks, G.W., Schlegel, H.B., Scuseria, G.E., Robb, M.A., Cheeseman J.R., Montgomery, J.A.Jr., Vreven, T., Kudin, K.N., Burant, J.C., Millam, J.M., Iyengar, S.S., Tomasi, J., Barone, V., Mennucci, B., Cossi, M., Scalmani, G., Rega, N., Petersson, G.A., Nakatsuji, H., Hada, M., Ehara, M., Toyota, K., Fukuda, R., Hasegawa, J., Ishida, M., Nakajima, T., Honda, Y., Kitao, O., Nakai, H., Klene, M., Li, X., Knox, J.E., Hratchian, H.P., Cross, J.B., Adamo, C., Jaramillo, J., Gomperts, R., Stratmann, R.E., Yazyev, O., Austin, A.J., Cammi, R., Pomelli, C., Ochterski, J.W., Ayala, P.Y., Morokuma, K., Voth, G.A., Salvador, P., Dannenberg, J.J., Zakrzewski, V.G., Dapprich, S., Daniels, A.D, Strain, M.C., Farkas, O., Malick, D.K., Rabuck, A.D., Raghavachari, K., Foresman, J.B., Ortiz, J.V., Cui, Q., Baboul, A.G., Clifford, S., Cioslowski, J., Stefanov, B.B., Liu, G., Liashenko, A., Piskorz, P., Komaromi, I., Martin, R.L., Fox, D.J., Keith, T., Al-Laham, M.A., Peng, C.Y., Nanayakkara, A., Challacombe, M., Gill, P. M.W., Johnson, B., Chen, W., Wong, M.W., Gonzalez, C., and Pople J.A., (2003). Gaussian 03W (Revision D.01). Gaussian, Inc., Pittsburgh, USA.

- Genç, A.E., Meriç, Saraçoğlu, H.G. Sürücü, Topal, M.A. Toy, G. M. ve Yılmaz, H. (2007). Genel Kimya 4 Organik Kimya. (Edt: Giray Topal, Hüseyin Bağ). Pegem A Yayıncılık, Ankara.
- Ha, S.T., Ong, L.K., Win, Y.K., Koh, T.M., Yeap, G.Y. (2008). Synthesis of New Schiff Base: 4-[(Pyridin-3-ylmethylene)-amino]phenyldodecanoate. *Molbank*, 2008(3): M582.
- Hazer, B. (2012). Genel Kimya.Türkmen kitabevi, İstanbul.
- Hemamalini, M. Loh, W. Quah, C. and Fun, H. (2014). Investigation of Supramolecular Synthons And Structural Characterisation of Aminopyridine-Carboxylic Acid Derivatives. *Chemistry Central Journal*, **8(31)**: 1-9.
- Jensen, F. (1999). Introduction to Computational Chemistry, John Wiley & Sons Ltd, London, UK.
- Karabacak, M., Cinar, Z. and Cinar, M. (2011). Structural And Spectroscopic Characterization Of 2,3-Difluorobenzoic Acid and 2,4-Difluorobenzoic Acid With Experimental Techniques and Quantum Chemical Calculations. *Spectrochimica Acta Part A: Molecular and Biomolecular Spectroscopy*, **79**: 1511-1519.
- Karaboğa, F., Yıldırım, G., Terzioğlu, C. and Koca, M. (2012). Theoretical Study On the Characterization of 1,3-Dibenzoylimidazolidine-2-Thione by Quantum Mechanical Methods. *Dumlupınar Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü Dergisi*, **28**: 17-18.
- Kurt, M. (2003). Bazı Metal (II) Benzimidazol Bileşiklerinin Yapılarının Kırmızı Altı Spektroskopisi Yöntemiyle Araştırılması ve 1,2-Bis (4-pyridyl) Ethane Molekülünün Titreşim Spektrumunun Teorik Olarak İncelenmesi. Doktora tezi, Gazi Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü, Ankara.
- Lambert, J.B., Shurvell, H.F., Lightner, D.A. and Cooks, R.G. (1987). Introduction to Organic Spectroscopy. Macmillan Publishing Company, New York, USA.
- Lee, C., Yang, W. and Parr, R.G. (1988). Development of the Colle-Salvetti Correlationenergy Formula Into a Functional of the Electron Density. *Physics Revive B*, **37(2)**: 785-789.

- Lin-vien, D., Cothup, N.B., Fateley, W.G. and Graselli, J.G. (1991). *The Handbook of Infrared and Raman Characteristic Frequencies of Organic Molecules*. Academic Press, Boston, USA.
- Kurt, M. and Yurdakul Ş. (2005). Molecular Structure and Vibrational Spectra Of Lepidine and 2-Chlorolepidine By Density Functional Theory and Ab Initio Hartree–Fock. *Calculation Molecular Structure: Theochem*, **730**: 59–67.
- Merrick, J.P., Moran, D. and Radom, L. (2007). An Evaluation of Harmonic Vibrational Frequency Scale Factors. *Journal Physical Chemistry A*, **111**: 11683-11700.
- Mooney, E.F (1963). The Infrared Spectra Of Chloro- and Bromobenzene Derivatives—I: Anisoles And Phenetoles. *Spectrochim Acta*, **19**: 877-887.
- Mortimer, C. and Robert G. (2004). *Physical Chemistry*. Elsevier Academic Press, London, UK.
- Morzyk-Ociepa, B. (2009). Vibrational Spectroscopic Studies of Indolecarboxylic Acids and Their Metal Complexes: Part Viii. 5-Methoxyindole-2-Carboxylic Acid and Its Zn(II) Complex. *Spectrochimica Acta Part A: Molecular And Biomolecular Spectroscopy*. **72 (2)**: 236-243.
- Nagabalasubramanian, P.B. and Periandy S. (2010). FTIR And FT Raman, Molecular Geometry, Vibrational Assignments, Ab Initio and Density Functional Theory Calculations For 1,5-Methylnaphthalene. *Spectrochimica Acta Part A*, **77**: 1099–1107.
- Pauling, L. and Wilson, E.B. (1985). *Introduction To Quantum Mechanics*, McGraw-Hill, Dover, USA.
- Pople, J.A. Krishnan. R. Schlegel. H.B. and Binkley. J.S. (1979). Derivative Studies in Hartree-Fock and Moller-Plesset Theories, *International Journal Quantum Chemistry Symposium*, **13**: 225.
- Pulay, P. and Lawley, K.P. (1987). Analytical Derivative Methods In Quantum Chemistry., *Advances In Chemical Physics: Ab Initio Methods In Quantum Chemistry Part 2*, **69**: 118-143.



- Skoog D.A., Holler J.F. and Nieman T.A. (2007). Principles of Instrumental Analysis. Saunders College Publisher, Philadelphia, USA.
- Solomons, T.W.G. Fryhle, C.B., Snyder, S.A. (2012). Organic Chemistry. John Wiley and Sons Inc., London, UK,
- Sortur, V., Yenagi, J., Tonannavar, J., Jadhav, V.B. and Kulkarni, M.V. (2006). Fourier Transform-Infrared and Raman Spectra, Ab Initio Calculations and Assignments For 6-Methyl-4-Bromomethylcoumarin. *Spectrochimica Acta Part A: Molecular Spectroscopy*, **64(2)**: 301-307.
- Wang, S., He, Q., Wang, J. and Qu, Y. (2012). Molecular Structural, IR and NMR Spectroscopic Studies on the Four Isomers of Thiotriazinone by DFT and HF Calculations. *Spectrochimica Acta Part A: Molecular and Biomolecular Spectroscopy*, **87**: 179–189.
- Varsanyi, G. (1974) Assignments of Vibrational Spectra of FOD Benzene Derivatives, Wiley, New York, USA.
- Yıldız, A., Genç, Ö. ve Bektaş, S. (1997). Enstrümantal Analiz Yöntemleri. Hacettepe Üniversitesi Yayınları, Ankara.
- Zhang, Y., Zhou, H., Jiang, Z. and Li, R. (2011). Experimental And DFT Studies On The Vibrational and Electronic Spectra Of 4,5-Dihydro-6-Methyl-4-[(E)-(3-Pyridinylmethylene)Amino]-1,2,4-Triazin-3(2H)-One. *Spectrochimica Acta Part A*, **83**: 112-111.

## ÖZGEÇMİŞ

Adı Soyadı : İbrahim ÖZGÜR

Doğum Yeri ve Tarihi : UŞAK / 23.10.1978

Yabancı Dili : İngilizce

### Eğitim Durumu (Kurum ve Yıl)

Lise : Uşak İzzettin Çalışlar Lisesi / 1996

Lisans : Süleyman Demirel Üniversitesi Fen-Ed. Fak.,  
Kimya Bölümü / 2001

### Çalıştığı Kurumlar ve Yıl

2003-2005 yılları arasında Uşak Ağaoğlu Tekstil fabrikasında kimyagerlik,

2005 yılından bugüne halen Toprak Mahsulleri Ofisi'nde kimyager olarak çalışmaktadır.