

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



**KLOR VE METOKSİ SÜBSTİTÜE BENZALDEHİT  
BİLEŞİKLERİNİN PRİMER AMİNLERLE VERDİĞİ  
ÜRÜNLERİN SENTEZİ VE KARAKTERİZASYONU**

**YÜKSEK LİSANS TEZİ**

**SERAP AKÇAN**

**BALIKESİR, MART - 2018**

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



**KLOR VE METOKSİ SÜBSTİTÜE BENZALDEHİT  
BİLEŞİKLERİNİN PRİMER AMİNLERLE VERDİĞİ  
ÜRÜNLERİN SENTEZİ VE KARAKTERİZASYONU**

**YÜKSEK LİSANS TEZİ**

**SERAP AKÇAN**

**Jüri Üyeleri : Doç. Dr. Onur TURHAN (Tez Danışmanı)**

**Prof. Dr. Hilmi NAMLI**

**Yrd. Doç. Dr. Aydın TÜRKİYILMAZ**

**BALIKESİR, MART - 2018**

## KABUL VE ONAY SAYFASI

SERAP AKÇAN tarafından hazırlanan “KLOR VE METOKSİ SÜBSTİTÜE BENZALDEHİT BİLEŞİKLERİNİN PRİMER AMİNLERLE VERDİĞİ ÜRÜNLERİN SENTEZİ VE KARAKTERİZASYONU” adlı tez çalışmasının savunma sınavı 05.03.2018 tarihinde yapılmış olup aşağıda verilen jüri tarafından oy birliği ile Balıkesir Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü Kimya Anabilim Dalı Yüksek Lisans Tezi olarak kabul edilmiştir

Jüri Üyeleri

İmza

Danışman  
Doç. Dr. Onur TURHAN

Üye  
Prof. Dr. Hilmi NAMLI

Üye  
Yrd. Doç. Dr. Aydın TÜRKİYILMAZ

  
.....  
  
.....  
  
.....

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

Fen Bilimleri Enstitüsü Müdürü

Prof. Dr. Necati ÖZDEMİR

.....

**Bu tez alışması Balıkesir Üniversitesi Bilimsel Araştırma Projeleri  
Koordinasyon Birimi tarafından 2015-64 nolu proje ile desteklenmiştir.**

## ÖZET

**KLOR VE METOKSİ SÜBSTİTÜE BENZALDEHİT BİLEŞİKLERİNİN  
PRİMER AMİNLERLE VERDİĞİ ÜRÜNLERİN SENTEZİ VE  
KARAKTERİZASYONU  
YÜKSEK LİSANS TEZİ  
SERAP AKÇAN  
BALIKESİR ÜNİVERSİTESİ FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ  
KİMYA ANABİLİM DALI**

**(TEZ DANIŞMANI:DOÇ. DR. ONUR TURHAN)**

**BALIKESİR, MART - 2018**

Primer aminler uygun koşullarda aldehit veya ketonlarla reaksiyona girerek iminleri oluştururlar. Amin ve karbonil grubunun kondenzasyonundan elde edilen azometin grubu içeren ligandlara schiff bazı (imin) denir. İminler boya endüstrisi, elektrokimya, analitik kimya, optik sanayisi, sıvı kristal teknolojisi (LCT), farmakoloji gibi birçok alanda kullanılmaktadır.

Bu çalışmada, klor ve metoksi sübstitüe benzaldehit ile bazı aromatik primer aminlerden çıkılarak schiff bazıları sentezlenmiştir. 3-Klorobenzaldehit ile 2-aminofenol, 4-aminofenol ile p-toluidin, 3-metoksibenzaldehit ile 4-aminofenol, 2,3-Dimetoksibenzaldehit ile p-toluidin, ve 2-hidroksi-3-metoksibenzaldehit ile o-toluidin iminleşme reaksiyonu etanol çözücüsü içerisinde uygun koşullarda gerçekleştirilmiştir. Reaksiyonlar sonucunda sırasıyla; 2-((3-Klorobenziliden)amino)fenol, 4-((3-Klorobenziliden)amino)fenol, 3-(Klorobenziliden)-4-metilanilin, 4-((3-Metoksibenziliden)amino)fenol, (2,3-metoksibenziliden)-4-metilanilin ve 2-Metoksi-6-(o-tolilimino)metal)fenol bileşikleri sentezlenmiştir.

Sentezlenen iminlerin yapı tayinleri için, giriş maddelerinin(aminler ve aldehitler) ve ürünlerin FT-IR spektrumları alınmış ve karşılaştırılması gerçekleştirilmiştir. Ayrıca ürünlerin (imin)  $^{13}\text{C}$ -NMR ve  $^1\text{H}$ -NMR analiz sonuçlarının değerlendirilmesi yapılmıştır.

**ANAHTAR KELİMELER:**Schiff bazı (imin), FT-IR, iminleşme reaksiyonu.

## **ABSTRACT**

**SYNTHESIS AND CHARACTERIZATION OF CHLORINE AND  
METHOXY SUBSTITUTED BENZALDEHYDE COMPOUNDS WITH  
PRIMER AMINES  
MSC THESIS  
SERAP AKÇAN  
BALIKESİR UNIVERSITY INSTITUTE OF SCIENCE  
CHEMISTRY**

**(SUPERVISOR:ASSOC. PROF. DR. ONUR TURHAN)**

**BALIKESİR, MARCH 2018**

Primer amines react with aldehydes or ketones under suitable conditions to form imines. The ligands containing the azomethine group obtained from the condensation of the amine and carbonyl group are called schiff base (imine). Imines are used in many fields such as paint industry, electrochemistry, analytical chemistry, optical industry, liquid crystal technology (LCT) and pharmacology.

In this study, schiff bases were synthesized from the reaction of some aromatic primary amines with chlorine and methoxy substituted benzaldehyde. The imination reaction of 3-chlorobenzaldehyde with 2-aminophenol, 4-aminophenol with p-toluidine and 3-methoxybenzaldehyde with 4-Aminophenol, 2,3-dimethoxybenzaldehyde with p-toluidine, 2-hydroxy-3-methoxybenzaldehyde with o-toluidine were carried out under suitable conditions in ethanol solution. As a result of the reactions; 2-((3-chlorobenzylidene)amino)phenol, 4-((3-chlorobenzylidene)amino)phenol, 3-(chlorobenzylidene)-4-methylaniline, 4-((3-methoxybenzylidene)amino)phenol, (2,3-methoxybenzylidene)-4-methylaniline and 2-methoxy-6-(o-tolylimino)methylphenol compounds were synthesized.

For the structural determinations of the synthesized imines, the FT-IR spectra of the starting materials (amines and aldehydes) and products were taken and compared. In addition,  $^{13}\text{C}$ -NMR and  $^1\text{H}$ -NMR analysis of the products (imine) were evaluated.

**KEYWORDS:**Schiff base (imine), FT-IR, Imination reaction.

# İÇİNDEKİLER

Sayfa

<b>ÖZET</b> .....	<b>i</b>
<b>ABSTRACT</b> .....	<b>ii</b>
<b>İÇİNDEKİLER</b> .....	<b>iii</b>
<b>ŞEKİL LİSTESİ</b> .....	<b>v</b>
<b>TABLO LİSTESİ</b> .....	<b>vii</b>
<b>SEMBOLE LİSTESİ</b> .....	<b>viii</b>
<b>ÖNSÖZ</b> .....	<b>ix</b>
<b>1. GİRİŞ</b> .....	<b>1</b>
1.1 Çalışmadaki Fonksiyonel Gruplar ve Kimyasal Reaksiyonlar.....	1
1.1.1 Karbonil Grubunun Yapısı.....	1
1.1.2 Aldehit ve Ketonlar.....	2
1.1.3 Karbonil Grubu Yapısına Katılma.....	3
1.1.4 Aminler.....	4
1.1.4.1 Aminlerin Fiziksel Özellikleri.....	4
1.1.4.2 Aminlerin Yapısı.....	4
1.1.5 İminler.....	5
1.1.5.1 Schiff Bazı Sentezi.....	8
1.2 Çalışmada Yapı Analizi İçin Kullanılan Spektroskopik Metotlar.....	10
1.2.1 Kızıl ötesi (IR) Spektroskopisi.....	10
1.2.1.1 Kızılötesi (IR) Spektrumu Alma Yöntemi.....	13
1.2.2 NMR (Nükleer Manyetik Rezonans).....	15
1.3 Schiff Bazı ile İlgili Literatürdeki Bazı Çalışmalar.....	16
<b>2. MATERYAL</b> .....	<b>23</b>
2.1 Kullanılan Kimyasal Maddeler.....	23
2.1.1 Aldehitler.....	23
2.1.2 Primer Aminler.....	23
2.1.3 Asit ve Çözücüler.....	23
2.2 Kullanılan Aletler.....	24
<b>3. YÖNTEM</b> .....	<b>28</b>
3.1 İmin Türevlerinin Sentezi.....	28
3.1.1 3-Klorobenzaldehit ve 2-Aminofenolün İminleşme Reaksiyonu.....	28
3.1.2 3-Klorobenzaldehit ve 4-Aminofenolün İminleşme Reaksiyonu.....	29
3.1.3 3-Klorobenzaldehit ve p-Toluidinin İminleşme Reaksiyonu.....	31
3.1.4 3-Metoksibenzaldehit ve 4-Aminofenolün İminleşme Reaksiyonu.....	32
3.1.5 2,3-Dimetoksibenzaldehit ve p-Toluidin İminleşme Reaksiyonu.....	33
3.1.6 2-Hidroksi-3-metoksibenzaldehit ve o-Toluidin İminleşme Reaksiyonu.....	35
<b>4. BULGULAR</b> .....	<b>37</b>
4.1 2-((3-Klorobenziliden)amino)fenol Bileşiğinin Yapı Analizi.....	37
4.2 4-((3-Klorobenziliden)amino)fenolün Bileşiğinin Yapı Analizi.....	40
4.3 (3-Klorobenziliden)-4-metilanilin Bileşiğinin Yapı Analizi.....	43
4.4 4-((3-Metoksibenziliden)amino)fenol Bileşiğinin Yapı Analizi.....	46
4.5 (2,3-Metoksibenziliden)-4-metilanilin Bileşiğinin Yapı Analizi.....	49
4.6 2-Metoksi-6-(o-tolilimino)metil)fenol Bileşiğinin Yapı Analizi.....	51
<b>5. SONUÇLAR VE TARTIŞMALAR</b> .....	<b>53</b>
5.1 2-((3-Klorobenziliden)amino)fenol Yapısının Sonuç Ve Yorumları.....	53

5.2	4-((3-Klorobenziliden)amino)fenol Yapısının Sonuç Ve Yorumları .....	54
5.3	(3-Klorobenziliden)-4-metilanilin Yapısının Sonuç ve Yorumları .....	54
5.4	4-((3-Metoksibenziliden)amino)fenol Yapısının Sonuç ve Yorumları ...	55
5.5	(2,3-Metoksibenziliden)-4-metilanilin Yapısının Sonuç ve Yorumları ..	56
5.6	2-Metosi-6-(o-tolilimino)metal)fenol Yapısının Sonuç ve Yorumları....	56
<b>6.</b>	<b>KAYNAKLAR.....</b>	<b>58</b>

# ŞEKİL LİSTESİ

## Sayfa

Şekil 1.1: Karbonil grubunun bağ açısı. ....	2
Şekil 1.2: Karbonil grubun rezonans yapıları. ....	2
Şekil 1.3: Aldehit ve ketonların genel yapısı. ....	2
Şekil 1.4: Karbonil gruplarına olan nükleofilik katılma tepkimelerinin hız değişimi. ....	3
Şekil 1.5: Elektrofilik ve nükleofilik katılma gösterimi. ....	3
Şekil 1.6: Aminlerin yapısı. ....	4
Şekil 1.7: Aminlerdeki azot atomunun bağ açıları. ....	5
Şekil 1.8: Schiff bazı genel oluşum reaksiyonu. ....	5
Şekil 1.9: Aldimin ve ketimin yapısı. ....	6
Şekil 1.10: Aşırı benzaldehit ile o-nitro, aşırı o-nitro ile benzaldehit reaksiyonların gösterimi. ....	10
Şekil 2.1: İnfrared (IR) ölçümleri, Perkin-Elmer model spektrum 65 cihazı. ....	24
Şekil 2.2: Agilent technologies marka 400 MHz'lik sıvı NMR spektroskopisi. ....	25
Şekil 2.3: Radwag wagi elektroniczne, AS 220/C/2 min.: 10 mg Max.: 220 mg d: 0.1 mg e: 1 mg T: -220 g. ....	25
Şekil 2.4: Hot stirrer-ms300hs. ....	26
Şekil 2.5: Buchi rotavapor R-200. ....	26
Şekil 2.6: Electrothermal Ia-9200. ....	26
Şekil 2.7: Uvgl-58 handheld. ....	27
Şekil 2.8: Bel photonics cs stm pro. ....	27
Şekil 3.1: 3-Klorobenzaldehit ve 2-aminofenolün iminleşme reaksiyonu. ....	28
Şekil 3.2: 2-((3-Klorobenziliden)amino)fenol (2-kbaf) bileşiğinin mikroskop fotoğraf görüntüsü. ....	28
Şekil 3.3: 3-Klorobenzaldehit ve 4-aminofenolün iminleşme reaksiyonu. ....	29
Şekil 3.4: 4-((3-Klorobenziliden)amino)fenol (4-kbaf) bileşiğinin mikroskop fotoğraf görüntüsü. ....	30
Şekil 3.5: 3-Klorobenzaldehit ve p-toluidinin iminleşme reaksiyonu. ....	31
Şekil 3.6: (3-Klorobenziliden)-4-metilnilin (kbma) bileşiğinin mikroskop fotoğraf görüntüsü. ....	31
Şekil 3.7: 3-Metoksibenzaldehit ve 4-aminofenolün iminleşme reaksiyonu. ....	32
Şekil 3.8: 4-((3-Metoksibenziliden)amino)fenol (mbaf) bileşiğinin mikroskop fotoğraf görüntüsü. ....	32
Şekil 3.9: 2,3-Dimetoksibenzaldehit ve p-toluidin iminleşme reaksiyonu. ....	33
Şekil 3.10: (2,3-Metoksibenziliden)-4-metilnilin (mbma) bileşiğinin mikroskop fotoğraf görüntüsü. ....	34
Şekil 3.11: 2-Hidroksi-3-metoksibenzaldehit ve o-toluidin iminleşme reaksiyonu. ....	35
Şekil 3.12: 2-Metoksi-6-(o-tolilimino)metil)fenol (mtmf) bileşiğinin mikroskop fotoğraf görüntüsü. ....	35
Şekil 4.1: 2-((3-Klorobenziliden)amino)fenol (2-kbaf) bileşiğinin oluşum reaksiyonu. ....	37
Şekil 4.2: (a) 3-klorobenzaldehit (b) 2-aminofenol (c) 2-((3-klorobenziliden)amino)fenol (2kbaf) bileşiklerinin FT-IR spektrumları. ....	38

<b>Şekil 4.3:</b> 4-((3-Klorobenziliden)amino)fenol (4-kbaf) bileşiğinin oluşum reaksiyonu. ....	40
<b>Şekil 4.4:</b> (a) 3-klorobenzaldehit (b) 4-aminofenol (c) 4-((3-Klorobenziliden)amino)fenol (4-kbaf) bileşiklerin FT-IR spektrumları. ....	41
<b>Şekil 4.5:</b> (3-Klorobenziliden)-4-metilanilin (kbma) bileşiğinin oluşumu. ....	43
<b>Şekil 4.6:</b> (a) 3-klorobenzaldehit (b) p-toluidin (c) (3-klorobenziliden)-4-metilanilin (kbma) bileşiklerin IR spektrumları. ....	44
<b>Şekil 4.7:</b> 4-((3-Metoksibenziliden)amino)fenol (mbaf) bileşiğinin oluşum mekanizması. ....	46
<b>Şekil 4.8:</b> (a) 3-metoksibenzaldehit (b) 4-aminofenol (c) 4-((3-metoksibenziliden)amino)fenol (mbaf) bileşiklerin IR spektrumları. ...	47
<b>Şekil 4.9:</b> (2,3-Metoksibenziliden)-4-metilanilin (mbma) bileşiğinin oluşum mekanizması. ....	49
<b>Şekil 4.10:</b> (a) 2,3-dimetoksibenzaldehit (b) p-toluidin (c) (2,3-metoksibenziliden)-4-metilanilin (mbma) bileşiklerin IR spektrumu. ....	50
<b>Şekil 4.11:</b> 2-Metoksi-6-(o-tolilimino)metil)fenol (mtmf) bileşiğinin oluşum mekanizması. ....	51
<b>Şekil 4.12:</b> (a) 2-hidroksi-3-metoksibenzaldehit (b) o-toluidin (c) 2-metoksi-6-(o-tolilimino)metil)fenol (mtmf) bileşiklerin IR spektrumu. ....	51
<b>Şekil 5.1:</b> 2-((3-Klorobenziliden)amino)fenol (2kbaf) yapısı. ....	53
<b>Şekil 5.2:</b> 4-((3-Klorobenziliden)amino)fenol (4-kbaf) yapısı. ....	54
<b>Şekil 5.3:</b> (3-Klorobenziliden)-4-metilanilin (kbma) yapısı. ....	54
<b>Şekil 5.4:</b> 4-((3-Metoksibenziliden)amino)fenol (mbaf) yapısı. ....	55
<b>Şekil 5.5:</b> (2,3-Metoksibenziliden)-4-metilanilin (mbma) yapısı. ....	56
<b>Şekil 5.6:</b> 2-Metoksi-6-(o-tolilimino)metil)fenol (mtmf) yapısı. ....	56

## TABLO LİSTESİ

	<u>Sayfa</u>
<b>Tablo 1.1:</b> İnfrared (kızılötesi) spektral bölge.....	11
<b>Tablo 4.2:</b> 2-((3-Klorobenziliden)amino)fenol bileşiğinin <sup>13</sup> C-NMR ve <sup>1</sup> H-NMR değerleri.....	39
<b>Tablo 4.3:</b> 4-((3-Klorobenziliden)amino)fenol bileşiğinin <sup>13</sup> C-NMR ve <sup>1</sup> H-NMR değerleri.....	42
<b>Tablo 4.4:</b> (3-Klorobenziliden)-4-metilanilin bileşiğinin <sup>13</sup> C-NMR ve <sup>1</sup> H-NMR değerleri.....	45
<b>Tablo 4.5:</b> 4-((3-Metoksibenziliden)amino)fenol bileşiğinin <sup>13</sup> C-NMR ve <sup>1</sup> H-NMR değerleri.....	48

## SEMBOL LİSTESİ

<b>TLC</b>	:	İnce Tabaka Kromatografisi (Thin Layer Chromatography)
<b>NMR</b>	:	Nükleer Manyetik Rezonans (Nuclear Magnetic Resonance)
<b>FT-IR</b>	:	Fourier Transform Infrared
<b>g</b>	:	Gram
<b>ppm</b>	:	Milyonda bir(Parts Per Million)
<b>E.N.</b>	:	Erime Noktası
<b>K.N.</b>	:	Kaynama Noktası
<b>°C</b>	:	Derece santigrad
<b>Nu<sup>-</sup></b>	:	Nükleofil
<b>E<sup>+</sup></b>	:	Elektrofil
<b>o</b>	:	Orto
<b>p</b>	:	Para
<b>σ</b>	:	Sigma Bağı
<b>π</b>	:	Pi Bağı
<b>m-</b>	:	Multiplet
<b>s-</b>	:	Singlet
<b>d-</b>	:	Doublet
<b>t-</b>	:	Triplet

## ÖNSÖZ

Yüksek lisans tezi olarak sunduğum çalışmam Fen Edebiyat Fakültesi Kimya Anabilim Dalı Öğretim Üyelerinden Doç.Dr.Onur TURHAN yönetiminde Fen Edebiyat Fakültesi Organik Kimya Araştırma Laboratuvarında gerçekleştirilmiştir.

Yüksek lisans çalışmalarımda, benden umudunu kesmeden doğruyu öğreten Doç.Dr.Onur TURHAN hocama teşekkür ediyorum.

Hayatımda yön pusulam olan Prof.Dr.Hilmi NAMLI hocama bana kattığı bilgilerden dolayı teşekkür ediyorum.

Yüksek lisans çalışmalarımda, desteğini eksik etmeyen laboratuvar çalışma arkadaşlarıma ve dostlarıma teşekkür ediyorum. Destek olan arkadaş ve dostlarımla isimlerini tek tek saymak isterdim. Ancak tek endişem ismini unutabileceğim bir dostumun gönül koymasındır. Emeği geçen ve bundan sonra da geçecek tüm dostlarıma teşekkürü borç bilirim.

Bugüne kadar verdiğim kararlara saygı duyan ve destekleyen anneme ve babama, hayatımın her anında yanımda destekçi olan değerli ablama, ailemize katılan kıymetli enişteme maddi manevi bana katkı ve desteklerinden dolayı teşekkür ediyorum.

# 1. GİRİŞ

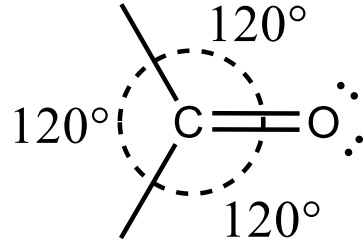
Bilim insanları, uzun yıllardır kimyasal reaksiyonların nasıl gerçekleştiğini merak etmişler ve gerek doğal gerçekleşen reaksiyonlar, gerek laboratuvar koşullarında gerçekleştirilen reaksiyonlar ile ilgili çalışmalar gerçekleştirmişlerdir.

Bu çalışmada, klor ve metoksi gruplarının bulunduğu benzaldehit türevleri ile bazı primer aminlerin reaksiyonları gerçekleştirilmiştir. Oluşan ürünlerin (iminlerin) saflaştırılması ve saflaştırma işlemi sonrasında, yapı tayinleri (IR) infrared spektroskopisi ile yapılmıştır. Bu bölümde, çalışmada kullanılan maddelerin fonksiyonel grupları, gerçekleştirilen kimyasal reaksiyonlar ve konu ile ilgili literatürdeki bazı çalışmalar hakkında bilgiler verilecektir.

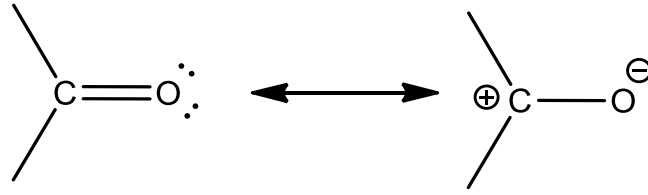
## 1.1 Çalışmadaki Fonksiyonel Gruplar ve Kimyasal Reaksiyonlar

### 1.1.1 Karbonil Grubunun Yapısı

Karbonil grubu, içeriğindeki (C=O) karbon-oksijen çift bağı ile karakterize edilmektedir. Karbonil grubundaki karbon atomu bir tane oksijen atomuna çift bağla bağlanmıştır. Karbonil grubunda; 3 tane ( $\sigma$ ) sigma, 1 tane ( $\pi$ ) pi bağı vardır ve karbon atomu  $sp^2$  hibritleşmesi yapmıştır [1]. Karbon atomu  $sp^2$  melezleşmesi sonucu olarak, karbonil grubu düzlemseldir ve bağ açısı  $120^\circ$ 'dir (Şekil 1.1) [2]. Karbon ile oksijen arasında çift bağ polarize bağıdır. Karbon atomu elektronegatif olan oksijen atomun bağlı olması sonucunda hem ( $\sigma$ ) sigma hem de ( $\pi$ ) pi bağındaki elektronları çekerek karbon atomunun polarlanmasına sebep olur. Bunun sonucunda da oksijen atomu kısmi negatif, karbon atomu da kısmi pozitif yükle yüklenmiş olur [3]. Karbonil grubunun yapısı polardır ve dipol momente sahiptir. Karbonil grubunun kararlılığı rezonansla gösterilebilir (Şekil 1.2) [4].



Şekil 1.1: Karbonil grubunun bağ açısı.

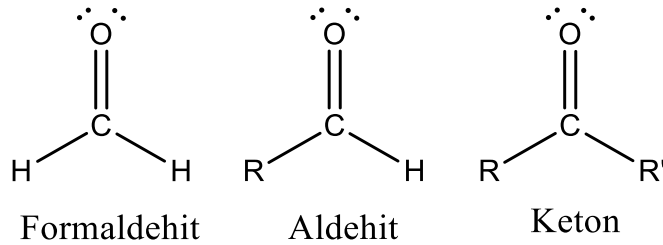


Şekil 1.2: Karbonil grubun rezonans yapıları.

Karbonil grubu bulandıran bileşikler, aldehit ve ketonlar ile karboksilik asit ve türevleri olarak iki sınıfa ayırabiliriz [5].

### 1.1.2 Aldehit ve Ketonlar

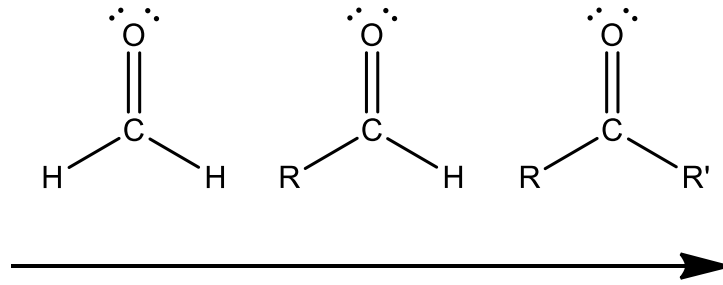
Karbonil grubuna bir alkil veya aril grubu ve bir hidrojen bağılı olması ile aldehit yapısı oluşur. Karbonil grubuna iki hidrojenin bağılı olması ile en basit formaldehit yapısı oluşur. Ketonlar karbonil grubuna iki alkil grubunun bağılı olması ile keton oluşur (Şekil 1.3) [6].



Şekil 1.3: Aldehit ve ketonların genel yapısı.

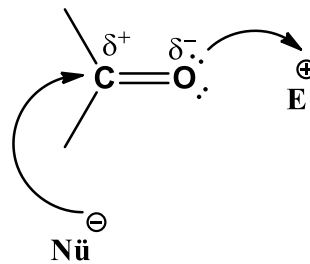
### 1.1.3 Karbonil Grubu Yapısına Katılma

Katılmayı başlatan (katılmada etkin olan) türün nükleofil olduğu katılma tepkimelerine nükleofilik katılma denir. Nükleofilin kuvvetli olması, nükleofilin katılacağı atomun elektropozitifliğinin yüksek olması ve karbonil grubu etrafında ne kadar az hacimli grup varsa, katılma o kadar hızlı gerçekleşir [7]. Aldehit, keton ve keton çeşitlerinin nükleofilik katılma hızları farklıdır (Şekil 1.4). Şekil 1.4’de karbonil gruplarına olan nükleofilik katılma tepkimelerinin hızları ok yönünde azalır.



Şekil 1.4: Karbonil gruplarına olan nükleofilik katılma tepkimelerinin hız değişimi.

Karbonil grubunda polarize olan çift bağın bulunmasından dolayı, karbonil grubu elektrofilik ve nükleofilik katılma yapabilmektedir. Karbonil grubundaki karbon atomu kısmi pozitif, oksijen atomu ise kısmi negatif yüklüdür. Nükleofilin karbon atomuna katılması sonucunda nükleofilik katılma, oksijenin elektrofile atak yapması sonucunda elektrofilik katılma gerçekleşmiş olur (Şekil1.5) [8].



Şekil 1.5: Elektrofilik ve nükleofilik katılma gösterimi.

### 1.1.4 Aminler

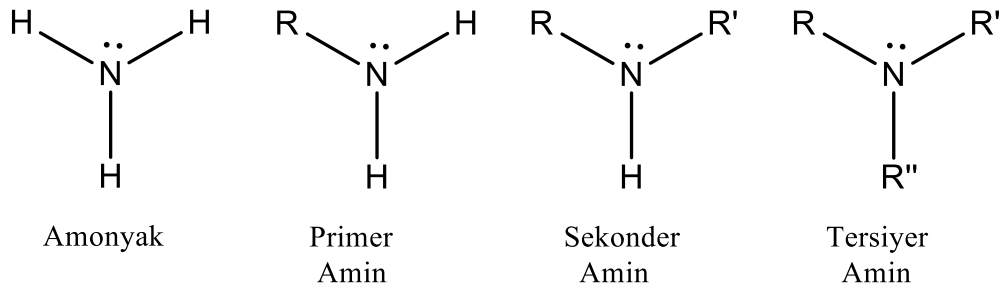
Aminlerde, yapıya bazik ve nükleofilik özellik katan serbest elektron çifti içeren bir azot atomu bulunmaktadır. Amonyakın organik türevi olarak da bilinmektedir. Aminler, endüstrinin birçok alanında ve organik sentezlerde kullanılmaktadır [9].

#### 1.1.4.1 Aminlerin Fiziksel Özellikleri

Aminler kısmen polar yapıda olduklarından, küçük molekül yapıya sahip bütün aminler suda iyi çözünürler. Aminler, benzer molekül yapıya sahip alkenlerden yüksek, alkollerden düşük kaynama noktasına sahiptirler. Primer ve sekonder aminler kendi içinde ve su ile hidrojen bağı oluştururken, tersiyer aminler sadece su ile hidrojen bağı oluşturur. Bunun sonucunda tersiyer aminlerin, primer ve sekonder aminlere göre kaynama sıcaklığı daha düşük olur [10].

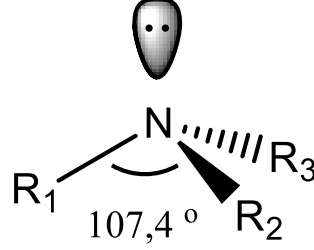
#### 1.1.4.2 Aminlerin Yapısı

Aminler amonyaktaki azot atomuna alkil grubunun bağı olması ile oluşurlar. Amonyaka bir tane alkil grubu bağlanırsa primer amin, iki tane alkil grubu bağlanırsa sekonder amin, üç tane alkil grubu bağlanırsa tersiyer amin denir (Şekil 1.6).



Şekil 1.6:Aminlerin yapısı.

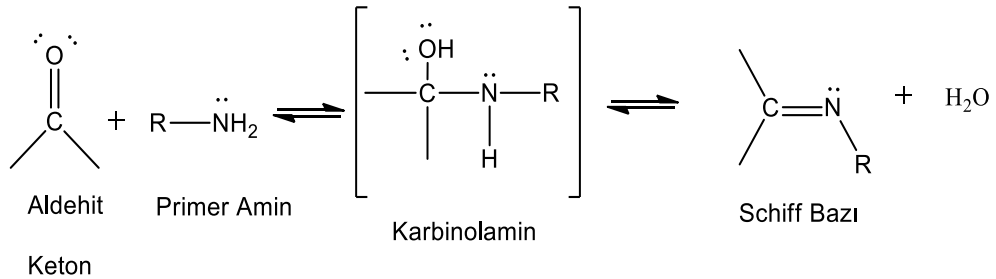
Aminlerdeki azot atomu  $sp^3$  hibritleşmesi yapmış, bozuk tetrahedral konumdadır. C-N-C bağ açısı  $109,5^\circ$  beklenirken  $107,4^\circ$ 'dir [11]. C-N bağının uzunluğu  $1,47 \text{ \AA}$ 'dur [12] (Şekil 1.7).



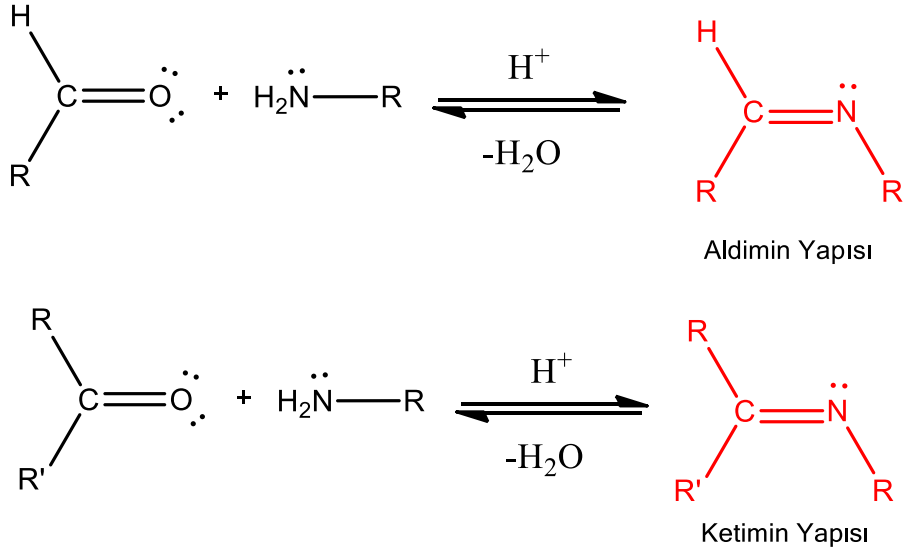
Şekil 1.7: Aminlerdeki azot atomunun bağ açıları.

### 1.1.5 İminler

Schiff bazları; imin ( $C=N$ ) bileşikleridir azot donör ligandı olarak da bilinmektedir. İlk kez 1864'te Alman kimyacı Hugo Schiff tarafından, primer amin ve bir aktif karbonil grubunun kondenzasyonundan elde edilen ve azometin grubu içeren ligandlara "Schiff Bazı (İmin)" da denilmektedir (Şekil 1.8). İlk defa 1864 yılında ise Pfeiffer tarafından ligand olarak kullanılmıştır [13]. İçerisinde ( $C=N$ ) azometin grubu bulunduran bileşiklerdir. Aldehit ile primer amin reaksiyonu sonucunda aldimin yapısı oluşur. Keton ile primer amin reaksiyonu sonucunda ketimin yapısı meydana gelir [14] (Şekil 1.9).



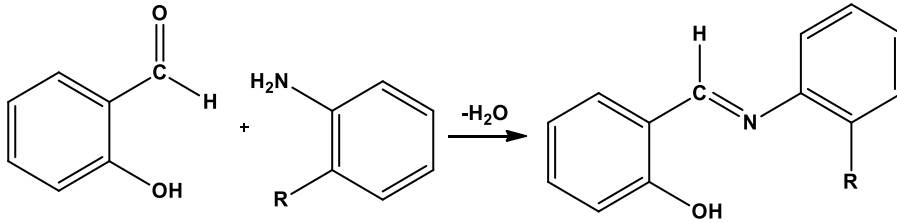
Şekil 1.8: Schiff bazı genel oluşum reaksiyonu.



Şekil 1.9: Aldimin ve ketimin yapısı.

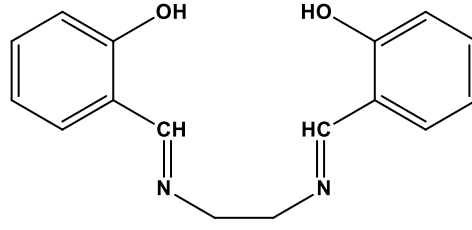
İmin bileşikleri reaksiyona giren amin bileşiklerinin türüne göre çeşitlilik göstermektedir. Primer amin, süstitüe aromatik amin, diamin ve aminoasit gibi amin türlerinden imin oluşturulabilir. Bunun yanı sıra, anilinden oluşturulanlara aniller, hidroksil aminden elde edilenlere oksimler ve hidrazinden oluşanlara hidrazon ve azin adı verilir [15].

### *Süstitüe Aromatik Aminden Elde Edilenler*

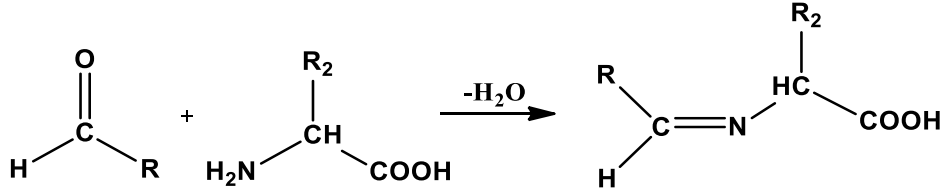


### *Diamindenlerden Elde Edilenler*

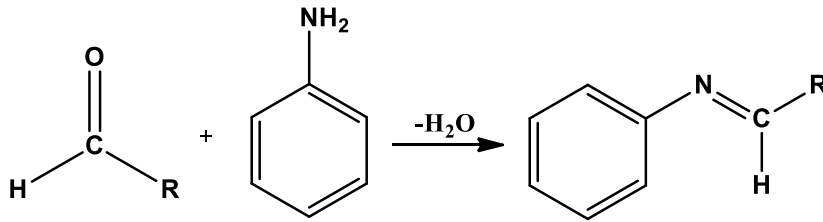
Etilendiaminden elde edilen N.N-etilenbis-salisiledendiimin (salen) bileşiğinin alifatik poliaminlerden elde edilen birçok homolog bileşiği sentezlenmiştir [16].



*Aminoasitlerden Elde Edilen İminler*

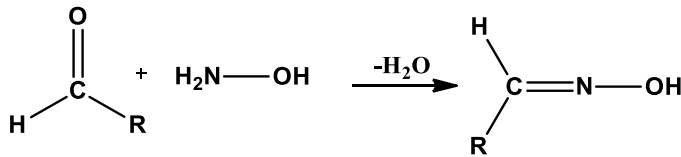


*Anilinden Elde Edilen Aniller*

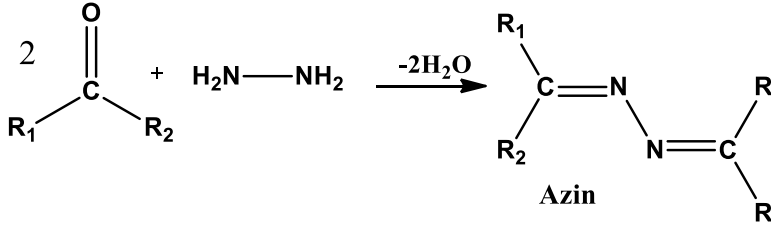
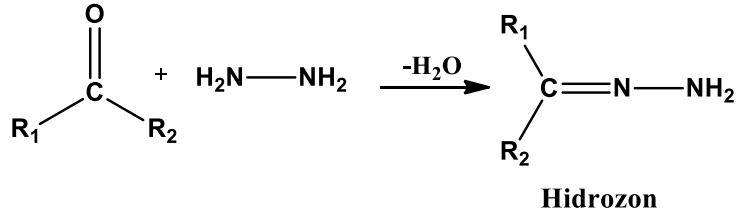


*Hidroksilaminden Elde Edilen Oksi-iminler*

Aldehitten elde edilen oksimlere aldoksim, ketondan elde edilen oksimlere ketoksim denir [17].



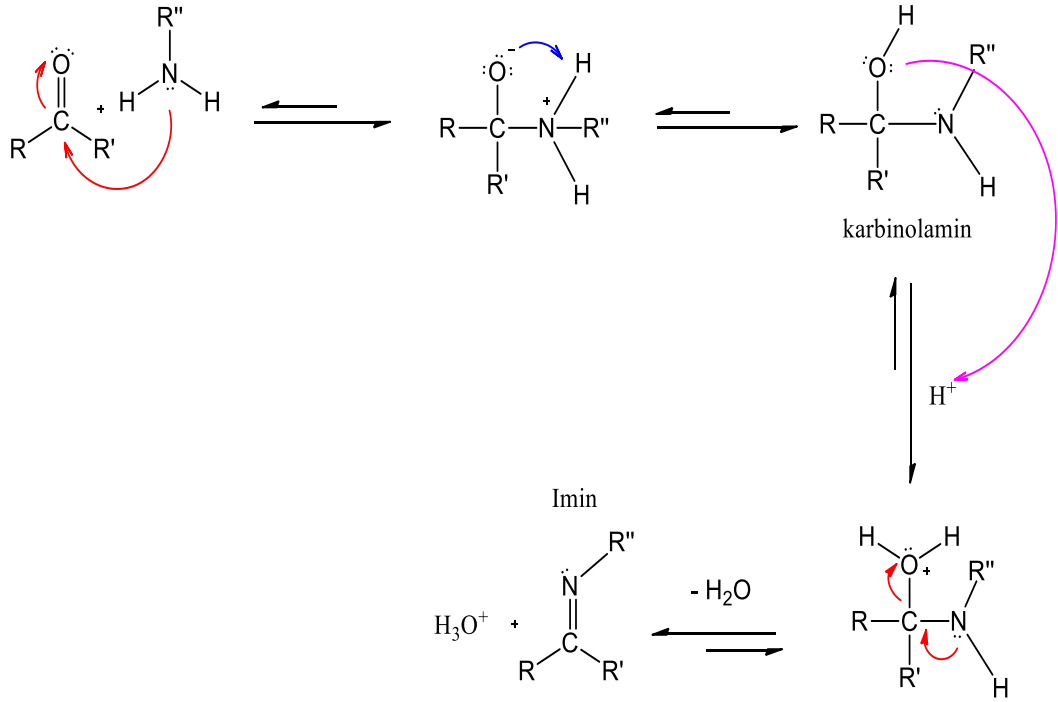
*Hidrazinden Elde Edilen Hidrazon ve Azinler*



### 1.1.5.1 Schiff Bazı Sentezi

Primer amin ve aktif karbonil grubunun kondenzasyonu sonucunda elde edilen ürünlere “schiff bazı” (imin) denir.

Schiff bazı asit katalizörlüğünde gerçekleşir. Schiff bazı oluşumu için en uygun pH aralığı 4-5 arasındır. Reaksiyon genellikle, pH 4-5 arasında yüksek hızla gerçekleşir. pH değerinin daha düşük ve daha yüksek olduğu durumda imin oluşumu yavaşlar (Şekil 1.10). İmin oluşumunda, pH değerinin düşük olması, ortamın asidik olması dehidrasyon basamağının hızlı gerçekleşmesini sağlarken, amin katılma kademesini yavaşlatmaktadır. İmin oluşumunda, pH değerinin yüksek olması belirtilen durumun tersinin oluşmasına neden olur. İmin oluşumunda reaksiyon ortamının pH değerinin uygun aralıkla olmasına dikkat edilmelidir [18].

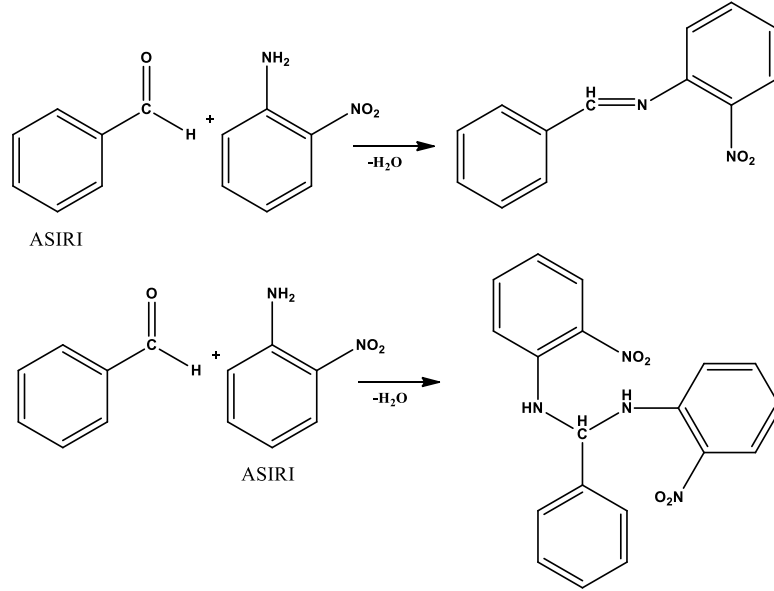


Şekil 1.10: Schiff bazı oluşum mekanizması.

Primer amin ve aktif karbonil grubunun kondenzasyonu sonucunda elde edilen schiff bazları iki basamakta gerçekleşir. Birinci basamakta, nükleofilik amin molekülü elektronca yoksun karbonil grubunun karbonuna nükleofilik atak yapar. Oksijen azot üzerindeki protonu koparır ve karbonilamin ara ürünü oluşur. Mekanizmanın ikinci basamağındaki (-OH) grubu asit tarafından protonlanarak zayıf ayrılan hidroksil (-OH) grubu iyi ayrılan su (-OH<sub>2</sub>) yapısına dönüşür. Suyun (-OH<sub>2</sub>) ayrılması ve N üzerinde elektron çiftinin kapanması ile oktedini tamamlanmış kararlı imin yapısı oluşur [19].

İki farklı imin yapısı mevcuttur. Bunlar, aldehitler ile primer amin reaksiyonu sonucunda oluşan aldimin yapısı, ketonlar ile primer amin reaksiyonu sonucunda oluşan ketimin yapısıdır. İmin çeşidi olan; hidrazon, semikarbazon ve oksim oluşumu imin oluşum mekanizmasına benzerdir. Hidrazon, semikarbazon ve oksim bileşiklerine göre imin bileşikleri hidrolize yatkın bileşiklerdir. İmin mekanizmalarında pH etkili bir etkendir [20]. İmin oluşum reaksiyonunda uygun koşullara uyulması önemlidir. Giriş maddelerinin; amin ve aldehit oranları önemlidir.

Mesela; aşırı benzaldehit ile o-nitroanilin'in reaksiyon sonucunda schiff bazı elde edilir. Aşırı o-nitroanilin ile benzaldehit reaksiyon sonucunda schiff bazı elde edilemez [21].



Şekil 1.10: Aşırı benzaldehit ile o-nitro, aşırı o-nitro ile benzaldehit reaksiyonların gösterimi.

## 1.2 Çalışmada Yapı Analizi İçin Kullanılan Spektroskopik Metotlar

Aldehit ve aminlerden yola çıkarak etanol ortamında imin sentezlenmiştir. Sentezlenen schiff bazları saflaştırılmış ve TLC ile tek madde elde edilip edilmediği kontrol edilmiştir. FT-IR ile yapının oluşup oluşmadığı bakıldıktan sonra <sup>13</sup>C-NMR ile <sup>1</sup>H-NMR spektroskopisi ile yapı ispatları gerçekleştirilmiştir. FT-IR ve NMR teknikler hakkında genel bilgiler aşağıda verilmiştir.

### 1.2.1 Kızıl ötesi (IR) Spektroskopisi

İnfrared (kızıl ötesi) spektrumu; organik bileşiklerin [22] , inorganik bileşiklerin [23] ve biyolojik örneklerin [24,25] yapısında bulunan fonksiyonel gruplar hakkında bilgi verir ve iki farklı organik bileşiğin karşılaştırılması ile aynı mı değil mi anlamamızı sağlar. Yapı analizi için en çok tercih edilen önemli

tekniklerden birisidir [26]. Ölçümü alınan numunede farklı fonksiyonel grup olup olmadığını belirlemede kullanılan, çok tercih edilen, basit ve hızlı ölçüm alınan aletli bir tekniktir. Numunenin absorbladığı ışının ölçülmesi ile sonuç alınmaktadır. İnfrared ölçümleri iki şekilde yapılmaktadır. Transmittans ya da reflektans olarak ölçüm yapılmaktadır. Transmittans olarak gerçekleştirilen ölçümler daha yaygın kullanılmaktadır [27]. Genel olarak infrared bölgesi, 0.78-1000  $\mu\text{m}$  ( $12800-10\text{ cm}^{-1}$ ) dalga boyu aralığındadır. İnfrared ışığının dalgaboyu; yakın aralık, orta aralık ve uzak aralık olarak üç bölgede incelenmektedir [28] (Tablo 1).

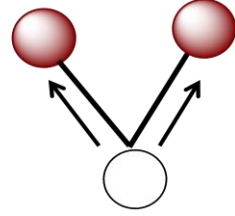
**Tablo 1.1:** İnfrared (kızılötesi) spektral bölge

<b>BÖLGE</b>	<b>Dalga Boyu (<math>\lambda</math>) Aralığı, <math>\mu\text{m}</math></b>	<b>Dalga Sayısı (<math>\nu</math>) Aralığı, <math>\text{cm}^{-1}</math></b>	<b>Frekans (<math>\nu</math>) Aralığı, <math>\text{Hz (s}^{-1}\text{)}</math></b>
Yakın IR	0.78-2.5	12800-4000	$3.8 \times 10^{14}$ - $1.2 \times 10^{14}$
Orta IR	2.5-50	4000-200	$1.2 \times 10^{14}$ - $6.0 \times 10^{12}$
Uzak IR	50-1000	200-10	$6.0 \times 10^{12}$ - $3.0 \times 10^{11}$

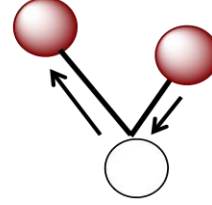
Her maddenin kendine özgü ışın absorblama enerjisi bulunmaktadır. Molekülde bulunan atomların birbirlerine olan uzaklıkları, bağ enerjileri sonucunda iki atom arasında elektromanyetik alan oluşmaktadır. Elektriksel alanda oluşan titreşim ile atomlar arasında oluşan titreşim birbirlerine uyum sağladığında ışın absorblaması gözlenir. Işın absorblanması sonucunda molekülün elektriksel yük dağılımında gözlenen simetrik durumun artması ve dipol moment değerlerinin artması gözlenir [29]. Buna karşılık, homonükleer ( $\text{N}_2$ ,  $\text{O}_2$ ,  $\text{Cl}_2$  vb.) moleküllerde dipol moment değerlerinin değişmemesi sonucunda IR ışınlarının absorblanmadığı gözlenir ve homonükleer moleküller dışında tüm moleküllerde infrared ışınları absorblanır ve infrared spektrum sonuçları alınır [30].

Bir moleküldeki atomların birbiriyle etkileşimi farklı olması farklı titreşimlere sebep olmaktadır. Gerilme (stretching) ve eğilme (bending) titreşimleri olarak ikiye ayrılır.

İki atom arasındaki mesafenin sürekli değişim göstermesiyle ve bağ uzunluklarının değişmesiyle gerilme titreşimleri oluşmaktadır. Simetrik gerilme ve asimetrik gerilme olarak iki çeşidi vardır (Şekil 1.11) [31].



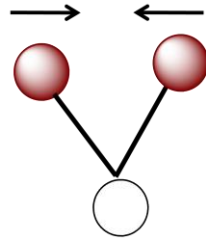
Simetrik Gerilme



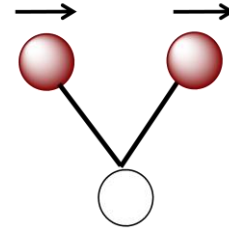
Asimetrik Gerilme

Şekil 1.11: Gerilme titreşim hareketleri.

İki bağ arasında bulunan açının değişkenlik göstermesi ile eğilme titreşimleri oluşmaktadır. Düzlem içi (makaslama-salınma) eğilme (Şekil 1.12) ile düzlem dışı (sallanma-burkulma) eğilme (Şekil 1.13) olarak dört çeşidi vardır [31].

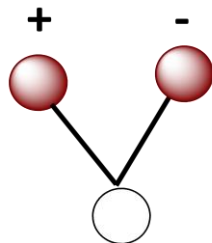


Düzlem İçi Makaslama

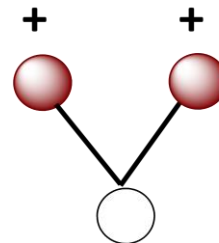


Düzlem İçi Yana Salınma

Şekil 1.12: Düzlem içi titreşim hareketleri.



Düzlem Dışı Burkulma



Düzlem Dışı Sallanma

Şekil 1.13: Düzlem dışı titreşim hareketleri.

İnfrared absorpsiyonun şiddeti, moleküldeki atomların titreşim esnasında ortaya çıkan dipol moment değişim esnasındaki hızının karesine eşittir. Molekülde bulunan atomların titreşim esnasında moleküldeki atomlar arasındaki mesafenin artıp azalması ile elektriksel alan ortaya çıkmaktadır. Elektriksel alanın oluşması sonucunda elektriksel alandaki titreşim ile infrared ışının uyum sağlaması absorpsiyon kuralına uyum sağlamış olur. İnfrared ışının absorblanması sonucunda moleküldeki atomların titreşim frekansları artar ve yük dağılımı asimetrik hale dönüşür. Bu kurala uyan maddelere de “İnfrared aktif madde” denir [32].

Bağlı atomlara ait kütleler ve bağın bağ sertliği bu iki etken infrared spektrumunda gerilme titreşim frekansına bağlı iki etkendir. Üçlü bağlar çok serttir ve yüksek frekans değerinde titreşirler daha sonra ikili bağlar gelir sonra ise, tekli bağlar gelir. Tekli bağların sertliği diğer bağların sertliğine göre azdır ve frekans titreşim değeri düşüktür [32].

IR spektroskopisinde gerçekleştirilen ilk çalışmalar W.Coblents tarafından 1905 yılında gerçekleştirilmiştir [33]. Zamanla gerçekleştirilen farklı çalışmalar sayesinde infrared spektroskopisi geliştirilmiştir [34,35]. Farklı iki bileşiğin aynı IR spektrum değeri verme olasılığı oldukça düşüktür. Bir bileşiğe parmak izi diye ifade edilmesinin sebebi budur. Aynı bileşikler ise, aynı infrared spektrum değeri verirler [36].

### **1.2.1.1 Kızılötesi (IR) Spektrumu Alma Yöntemi**

Bileşiklerin IR spektrum ölçümleri için, farklı yöntemler geliştirilmiştir. Bileşiğin fiziksel durumuna göre yöntemler çeşitlilik göstermektedir. Maddenin; katı, sıvı, gaz ve çözelti durumlarında spektrum alma yöntemi de farklılık göstermektedir. Bu yüzden spektrum yöntemi, hangi spektrum yöntemiyle (çözelti,saf sıvı, KBr peleti veya gaz) gerçekleştirildiyse belirtilmelidir. Gaz fazında molekül arası etkileşim az olduğu için, spektral analiz gerçekleştirilmek istenirse uygulamada problem yaşanabilme durumu yüksek olacağından kondense fazda çalışma gerçekleştirilir. Molekül arası etkileşim; apolar çözelti, polar çözelti, saf sıvı ve katı sıralamasına göre artar.

Gaz fazdaki bileşikler için spektrum ölçümleri, gaz hücresine alınır ve örneğin ışına yoluna yerleştirilir. Gaz hücresinin uzunluğu yaklaşık 10 cm'dir ve ışına yol üzerinde bulunan pencereler kızılötesi geçirgen NaCl'den yapılmıştır. Birçok organik bileşiğin buhar basıncının düşük olmasından dolayı bahsedilen bu yöntem pek yararlı değildir. Bu yöntem yararlı olmadığından duyarlılığı arttırabilmek için, gaz hücresinde iç aynalar kullanılır. İç aynalar, ışına demetinin gaz hücresinden birçok kez yansıtılmasını sağlar.

Sıvı fazdaki bileşikler için spektrum ölçümleri, tuz diskin üzerine birkaç damla sıvı damlatılarak ve diğer diski damlatılan sıvı üzerine bastırarak ince sıvı film oluşturulur. Oluşturulan film, disk taşıyıcı içine yerleştirilerek cihazın örnek konulma bölümüne yerleştirilir. İyi bir spektrum sonucu almak için, film kalınlığı önemlidir. Film kalınlığı 0.1-0.3 mm olmalı. Spektrum incelenecek bölgede soğurganlık az ise, veya madde uçucu ise, disk aralarına teflon ayırıcı yerleştirilerek, film arasındaki hacmi artırma işlemi gerçekleştirmek mümkündür. Maddelerin çeşit ve özelliklerine göre; CaF<sub>2</sub>, KBr, NaCl, AgCl, CsBr'den yapılmış diskler kullanılmaktadır. Tuz diskleri için, genelde NaCl tuzu kullanılmaktadır [37].

Katı fazdaki bileşikler için spektrum ölçümleri, katı örnekler, uçucu çözücü ile çözeltisi hazırlanıp KBr diski üzerine buharlaşmaya bırakılarak hazırlanması sağlanabilir. Birçok yağimsı maddeler ve polimerler bu yöntemle daha kaliteli spektrum sonucu alınabilir [38].

Katı ve sıvı maddelerin kaliteli IR spektrumu alınabilmesi için, çözelti halinde IR spektrumları alınır. Çözeltilerin spektrum ölçümleri için, çözelti hücre özellikleri; 0.1-1 mm kalınlığına sahip geçirgen pencerelerle kapatılmış ve kurşun ya da politetrafluoroetilenle elde edilmiş olmalıdır. Çözelti hücresine %0.05-10'luk çözelti ile doldurulur. Çözelti hücresi örnek bölmesinde bulunan yerine yerleştirilir. Örneği çözebilen ve spektrum bölgesinde soğurgan olmayan çözücü seçilmelidir. Seçilen çözücü çözünen ile etkileşime girmemeli, spektroskopik saflıkta çözücü kullanılmalıdır. Genellikle, karbontetraklorür kullanılır, madde eğer çözünmüyorsa kloroform kullanılmaktadır [39].

### 1.2.2 NMR (Nükleer Manyetik Rezonans)

NMR; manyetik alanda spin içeren çekirdeğin uygun frekansta radyo dalgası fotonuyla rezonansa girme ilkesine dayanmaktadır. Fiziksel, kimyasal ve yapı analizi için kullanılan önemli bir tekniktir. 0.5 mL çözücü içerisinde 20-50 mg örnek çözülerek 15 cm'lik tüpte manyetik alan bölgesine yerleştirilerek NMR spektrumları elde edilir ve yapı analizi gerçekleştirilir. Saf bileşiklerin nitel analiz yöntemlerinde kullanılmaktadır, nicel analiz yönteminde kullanımı çok azdır. Nicel analiz yöntemi için duyarlılığı az gelmektedir [40].

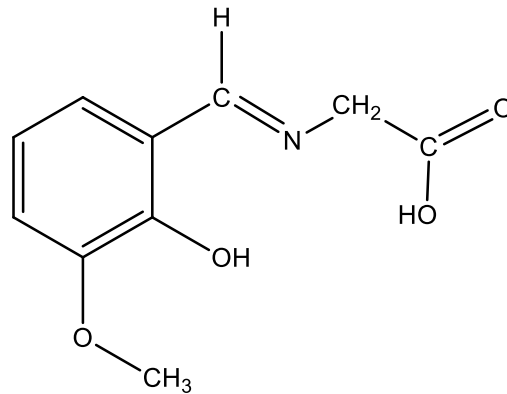
Kütle numarası ve/veya atom numarası tek sayı içeren tüm atomlar spin hareketi yaparak elektriksel ve manyetik alan meydana getirirler. Örnek hazırlanarak manyetik alana yerleştirilir. Radyo frekansı ile ölçüm gerçekleştirilir. Ölçüm esnasında manyetik alan sabit tutulmalıdır. Protonların elektron farklarından dolayı birbirinden farklı davranmaktadırlar. Organik moleküllerde proton rezonans değerleri genellikle 0-12 ppm arasında çıkmaktadır. NMR sinyal değerleri manyetik alan ile radyo frekanslarına bağlı olarak değişiklik göstermektedirler. Standart eklenerek bu problem önlenmeye çalışılmaktadır. Hidrojen atomu içermeyen ve manyetik alanda etki göstermeyen çözücü kullanılması tercih edilmektedir. Genellikle; döterolanmış kloroform, etil alkol, su ve dimetilsülfoksit çözücüleri tercih edilmektedir.

NMR spektrum sonuçlarında çözeltide bulunan maddenin konsantrasyonu sinyal gücünü belirlemektedir. Seyreltik bir çözelti zayıf sinyal verirken, derişik çözeltinin şiddetli sinyal değeri vermektedir. Moleküldeki hidrojenin eşdeğer olması kimyasal kayma sonucunun aynı ve ppm değerinin de aynı olması beklenir. <sup>13</sup>C çekirdeklerinin uyarılmaya karşı duyarlılığı <sup>1</sup>H çekirdeğin uyarılmaya karşı duyarlılığından 400 defa daha azdır. <sup>1</sup>H NMR'da kimyasal kayma değeri 0-12 ppm arasında gözlenirken, <sup>13</sup>C NMR'da kimyasal kayma değeri 0-200 ppm aralığında gözlenmektedir. <sup>1</sup>H NMR karbon atomlarına bağlı hidrojenlerin birbirine göre konum ve etkileşmesi temeline dayanır [41].

### 1.3 Schiff Bazı ile İlgili Literatürdeki Bazı Çalışmalar

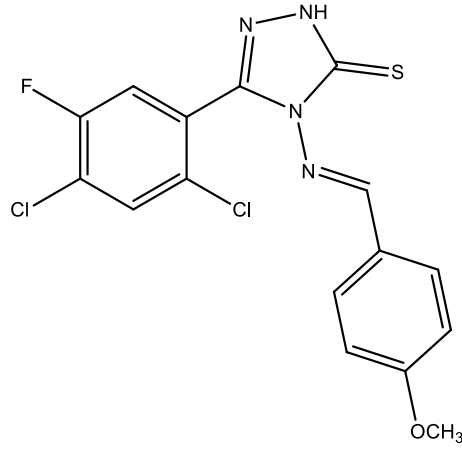
Bu zamana kadar, farklı primer amin ile farklı aldehit/ketonların reaksiyonları sonucunda çeşitli iminler sentezlenmiştir [42,43]. İmin bileşikleri ve türevleri birçok alanda kullanılmaktadır. Yemek ve boya endüstrisi, elektrokimyada, analitik kimyada, organik katalizör görevinde, optik sanayisi, sıvı kristal teknolojisi (LCT), farmakoloji gibi birçok alanda imin bileşiklerinin kullanılmaktadır [44,45]. Biyolojik aktiviteye sahip C=N grubu içermesinden dolayı ilaç sektöründe de yaygın olarak görülmektedir [46,47].

Bu çalışmalara benzer bir çalışmada, Glisin ile o-vanilinin birebir oranında kullanarak, alkol ortamında reaksiyonu gerçekleştirilmiş ve [N-(3-metoksisisiliden)glisin] bileşiği elde edilmiştir [48]. Tek kristal yöntemi X-ışını ile aydınlatılmış olan yapı, azot atomu üzerindeki ortaklaşmamış elektronları, fenolat oksijen atomu ile karboksil oksijen atomu üzerinden bağlanması ile üçlü ligant etkisi göstermektedir (Şekil 1.14).



Şekil 1.14: [N-(3-metoksisisiliden)glisin] bileşiği.

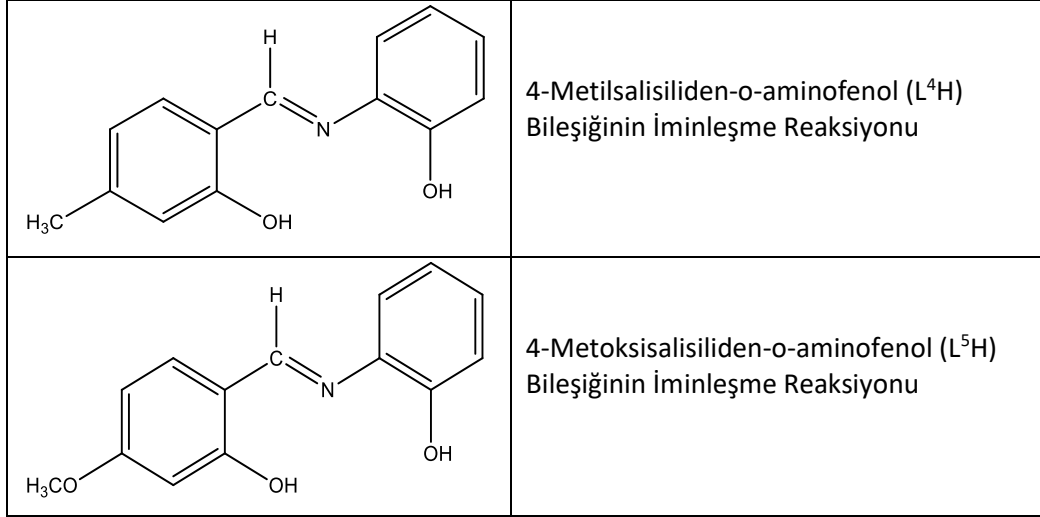
Aşağıda belirtilen schiff bazı *Penicillium marneffe*, *Trichophyton mentagrophytes*, *Aspergillus fumigatus*, *Aspergillus flavus* gibi mantarlara etki etmektedir [49] (Şekil 1.15).



**Şekil 1.15:** Antifungal etki gösteren imin bileşiği.

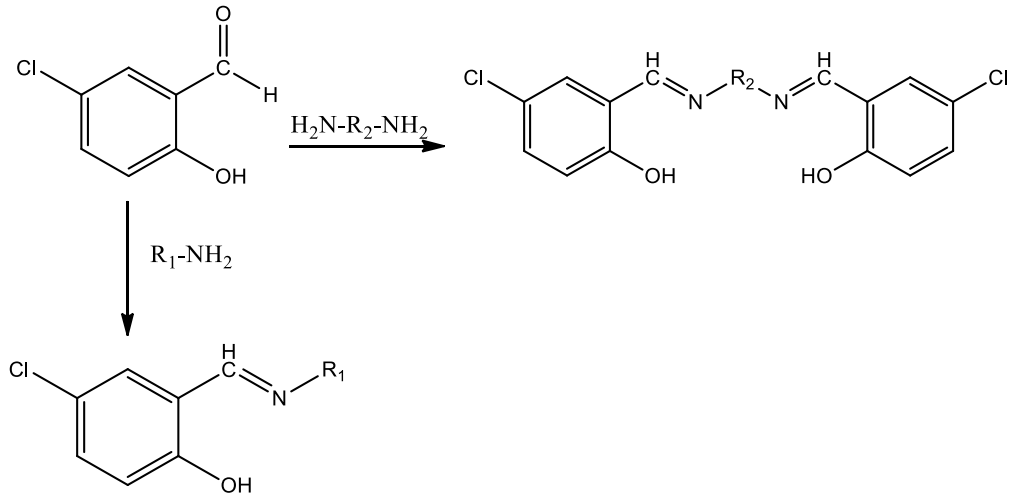
Literatürde bazı aromatik aldehytlerin 2-aminofenol ile reaksiyonu gerçekleştirilmiş ve ürünlerin  $\text{Ca}^{+2}$ ,  $\text{Ni}^{+2}$ ,  $\text{Cu}^{+2}$  ve  $\text{Zn}^{+2}$  asetatları ile reaksiyonu gerçekleştirilmiştir. IR, UV-Vis,  $^1\text{H-NMR}$ ,  $^{13}\text{C-NMR}$ , manyetik süseptibilite ve termogravimetrik analiz yöntemleri ile yapı analizleri gerçekleştirilmiştir [50] (Şekil 1.16).

	<p>N-Salisiliden-o-aminofenol (<math>\text{L}^1\text{H}</math>) Bileşiğinin İminleşme Reaksiyonu</p>
	<p>3-Etoksisalisiliden-o-aminofenol (<math>\text{L}^2\text{H}</math>) Bileşiğinin İminleşme Reaksiyonu</p>
	<p>4-Bromsalisiliden-o-aminofenol (<math>\text{L}^3\text{H}</math>) Bileşiğinin İminleşme Reaksiyonu</p>



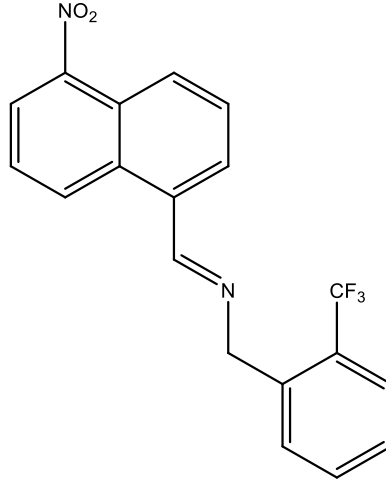
**Şekil 1.16:** Bazı aromatik aldehitlerin 2-aminofenol ile iminleşme reaksiyonu.

Salisilaldehit türevlerinden elde edilen imin bileşiklerinin, aromatik halkada halojen grubunun fazla olması biyolojik aktivitesinin arttırdığı gözlenmiştir. 5-klorosalisilaldehitten elde edilen imin bileşiklerinin antimikrobiyel özellikleri gözlenmiştir [51] (Şekil 1.17).



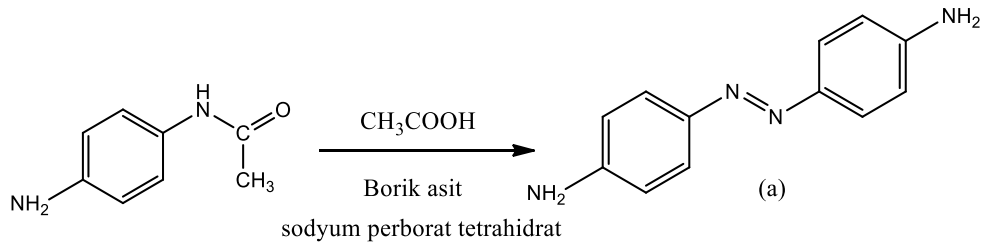
**Şekil 1.17:** 5-Klorosalisilaldehitten elde edilen iminler.

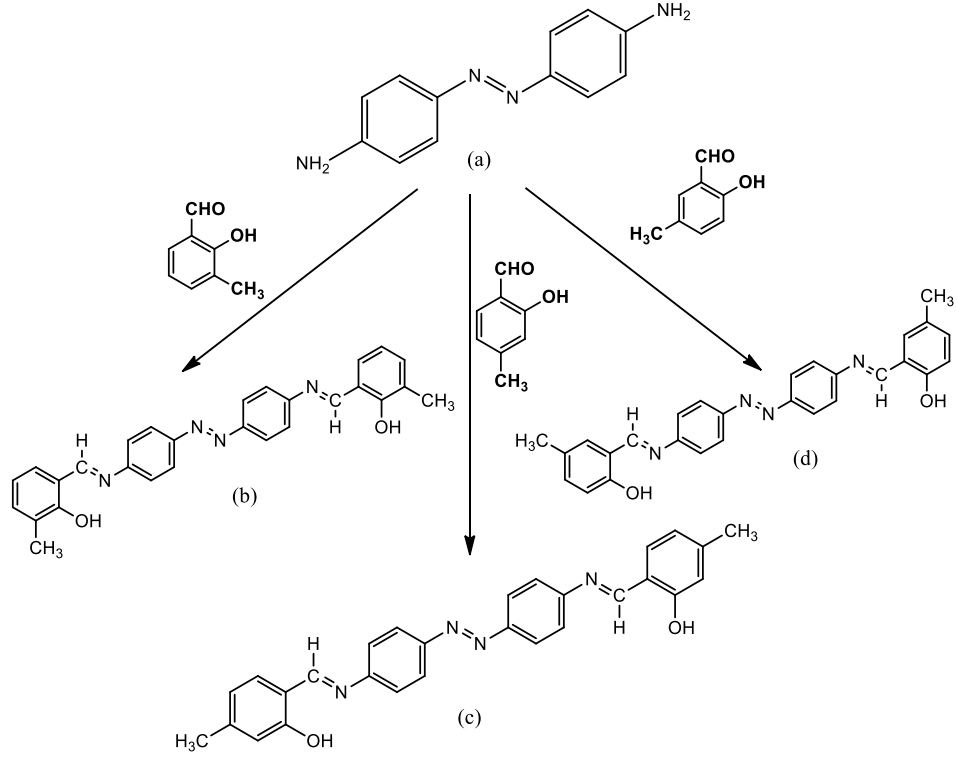
5-nitroisoquinolin imin bileşiği, anti-malariyal aktivite etkileri in vitro ortamında araştırılmıştır. Azo metin bağı içeren 5-nitroisoquinolin bileşiğin anti-malariyal aktivite etkisini en fazla gösteren tür olduğu gözlenmiştir [52] (şekil 1.18).



**şekil 1.18:** (E)-N-((5-nitronaftalin-1-il)metilen)-1-(2-(triflorometil)fenil)metanaminalışmada en fazla anti-sıtma aktivite etkisi gösteren imin bileşiği.

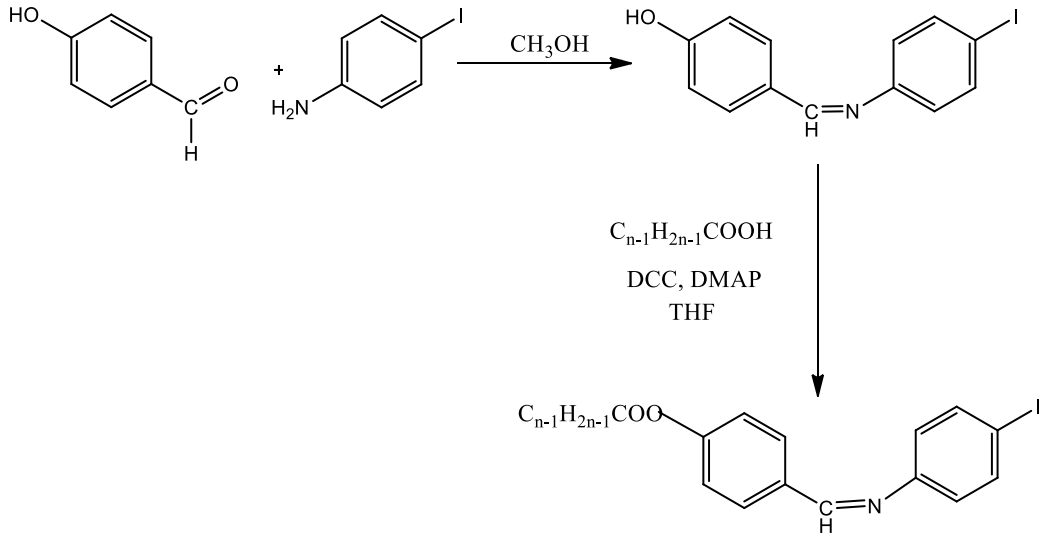
4,4-Diaminoazobenzen ile 3-metilsalisaldehit, 4-metilsalisaldehit ve 5-metilsalisaldehit iminleşme reaksiyonu gerçekleştirilmiş. 2006 yılında gerçekleştirilen bu reaksiyonlar sonucunda oluşan ürünler boyar madde kimya sektöründe kullanılmaktadır [53] (şekil 1.19).





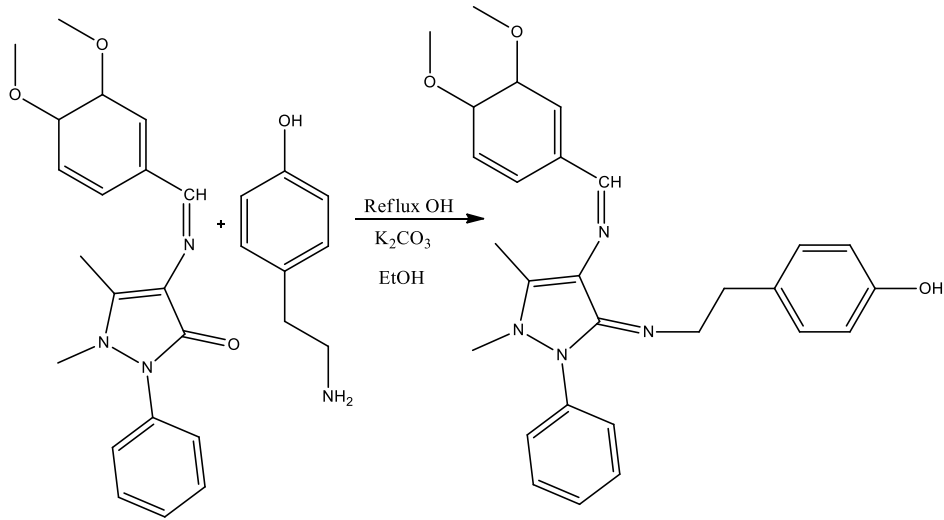
Şekil 1.19: Sentezlenen iminlerin yapıları.

Yapılan son çalışmalarda sıvı kristal teknoloji alanında kullanılan ya da kullanılacak schiff bazları sentezlenmiştir [54] (Şekil 1.20).

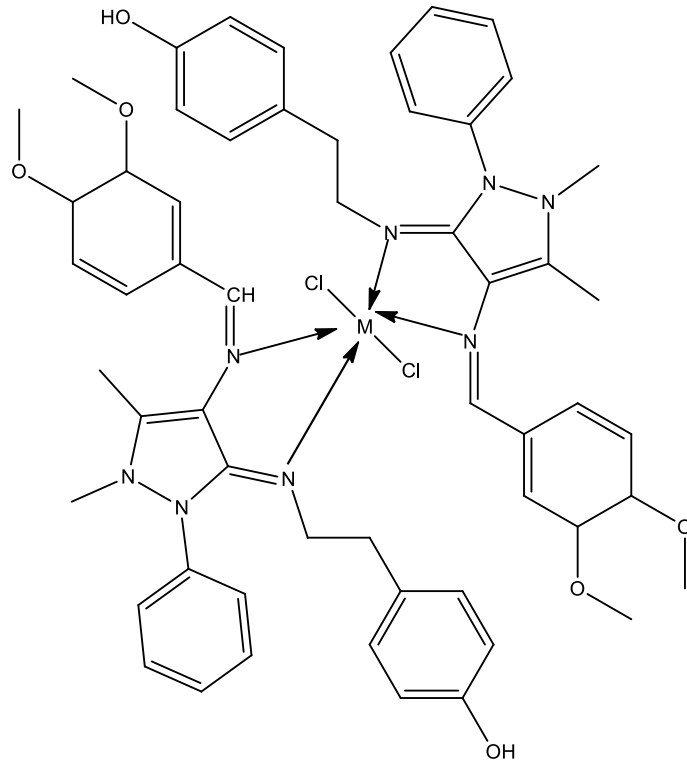


Şekil 1.20: Sıvı kristal teknoloji alanında kullanılan imin.

N.Raman 2011 yılında arkadaşları ile tiramin türevli imin bileşiği olan 3,4-dimetoksibenziliden-4-aminoantiprini-4-aminoetilfenol bileşiğini sentezlemişler ve bu bileşiğin  $ML_2Cl_2$  türü ile Ni(II), M=Cu(II), Co(II), Zn(II) geçiş metal kompleksleri sentezlemiş ve yapı analizlerini IR,  $^1H$ -NMR, kütle spektrumu, molar iletkenlik, elementel analiz ve molar süsseptibilite ile aydınlatılmıştır. Sonuç olarak, metal kompleksleri DNA ile etkileşim göstererek kompleksin tamamı liganda oranla daha fazla antibakteriyel ve antifungal etki göstermiş olduğunu ispatlamıştır [55] (Şekil 1.21) (Şekil 1.22).



Şekil 1.21: İminleşme Reaksiyonu.



Şekil 1.22: Metal kompleks etkisi ( Ni(II),Co(II),M=Cu(II),Zn(II) ).

## **2. MATERYAL**

### **2.1 Kullanılan Kimyasal Maddeler**

Tez kapsamındaki moleküllerin sentezi ve karakterizasyonu işlemlerinde kullanılan kimyasal maddeler Fluka, Aldrich ve Merck firmalarından ticari olarak alınmış ve saflaştırma işlemi uygulanmadan kullanılmıştır.

#### **2.1.1 Aldehitler**

Giriş maddesi olarak; 3-klorobenzaldehit ( $C_7H_5ClO$ ) ( $m_A:140.57$  g/mol), 3-metoksibenzaldehit ( $C_8H_8O_2$ ) ( $m_A:136.15$  g/mol), 2,3-dimetoksibenzaldehit ( $C_9H_{10}O_3$ ) ( $m_A:166.18$  g/mol), 2-hidroksi-3-metoksibenzaldehit ( $C_8H_8O_3$ ) ( $m_A:152.15$  g/mol) aldehitleri kullanılmıştır. Merck firmasından temin edilmiştir.

#### **2.1.2 Primer Aminler**

Giriş maddesi olarak; 2-aminofenol ( $C_6H_7NO$ ) ( $m_A:109.13$  g/mol), 4-aminofenol ( $C_6H_7NO$ ) ( $m_A:109.13$  g/mol), p-toluidin ( $C_7H_9N$ ) ( $m_A:107.18$  g/mol), o-toluidin ( $C_7H_9N$ ) ( $m_A:120.15$  g/mol) primer aminler kullanılmıştır. Merck firmasından temin edilmiştir.

#### **2.1.3 Asit ve Çözücüler**

Asit ve çözücü olarak; Asetik asit ( $C_2H_4O_2$ ) ( $m_A:60.05$  g/mol), Etanol (46 g/mol), Heksan (86,18 g/mol), Benzen (78,11 g/mol), Etilasetat (88,105 g/mol) kullanılmıştır.

## 2.2 Kullanılan Aletler

Çalışmada kullanılan; infrared (IR), nükleer manyetik rezonans (NMR), elektronik terazi, manyetik karıştırıcı, evaporatör, erime noktası tayini cihazı, uv lamba ve mikroskop cihaz bilgileri aşağıda verilmiştir.

Çalışmada kullanılan giriş maddelerin ve ürünün infrared (IR) ölçümleri Şekil 2.1'de bilgileri verilen cihaz ile gerçekleştirilmiştir.



Şekil 2.1: İnfrared (IR) ölçümleri,Perkin-Elmer model spektrum 65 cihazı.

Elde edilen; 2-((3-Klorobenziliden)amino)fenol, 4-((3-Klorobenziliden)amino)fenol, (3-Klorobenziliden)-4-metilanilin ve 4-((3-Metoksibenziliden)amino)fenol bileşiklerin yapı analiz ispatı Şekil 2.2'de bilgileri verilen nükleer manyetik rezonans (NMR) cihazı ile gerçekleştirilmiştir.



**Şekil 2.2:**Agilent technologies marka 400 MHz'lik sıvı NMR spektroskopisi.

Tartım işlemi Şekil 2.3'de bilgileri verilen elektronik terazi ile gerçekleştirilmiştir.



**Şekil 2.3:** Radwag wagi elektroniczne, AS 220/C/2 min.: 10 mg Max.: 220 mg d: 0.1 mg e: 1 mg T: - 220 g.



**Şekil 2.4:** Hot stirrer-ms300hs.



**Şekil 2.5:** Buchı rotavapor R-200.

Ürünlerin erime noktası tayini Şekil 2.6'da bilgileri verilen cihaz ile tespit edilmiştir.



**Şekil 2.6:** Electrothermal Ia-9200.

TLC işlemi gerçekleştirilmesi esnasında TLC kağıtların incelenmesi Şekil 2.7'deki cihaz ile gerçekleştirilmiştir.



Şekil 2.7: Uvgl-58 handheld.

Tezde yöntem bölümünde sunulan ürün mikroskop görüntüsü fotoğrafları Şekil 2.8'de bilgileri verilen cihaz ile gözlenmiştir.



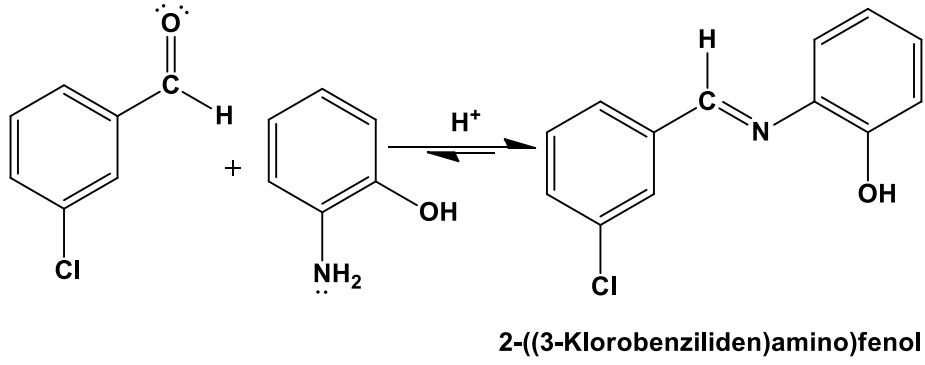
Şekil 2.8: Bel photonics cs stm pro.

### 3. YÖNTEM

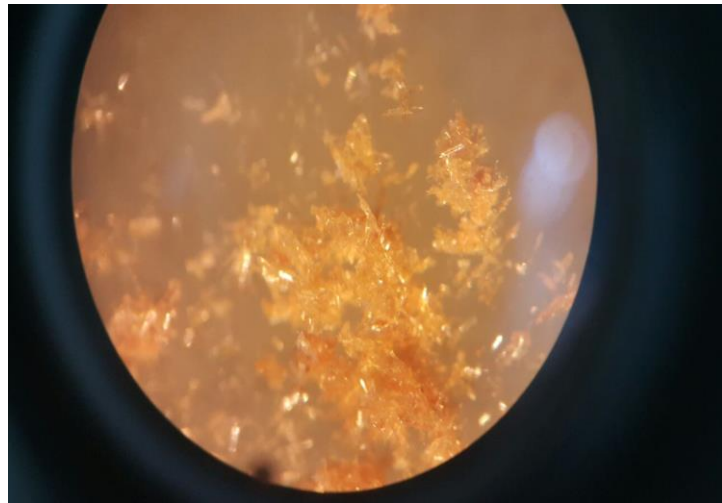
#### 3.1 İmin Türevlerinin Sentezi

İminler, klor ve metoksi sübtitüe benzaldehit bileşikler ile primer aminlerin etanol içerisindeki asit katalizli reaksiyonlarıyla elde edilmişlerdir.

##### 3.1.1 3-Klorobenzaldehit ve 2-Aminofenolün İminleşme Reaksiyonu



Şekil 3.1: 3-Klorobenzaldehit ve 2-aminofenolün iminleşme reaksiyonu.

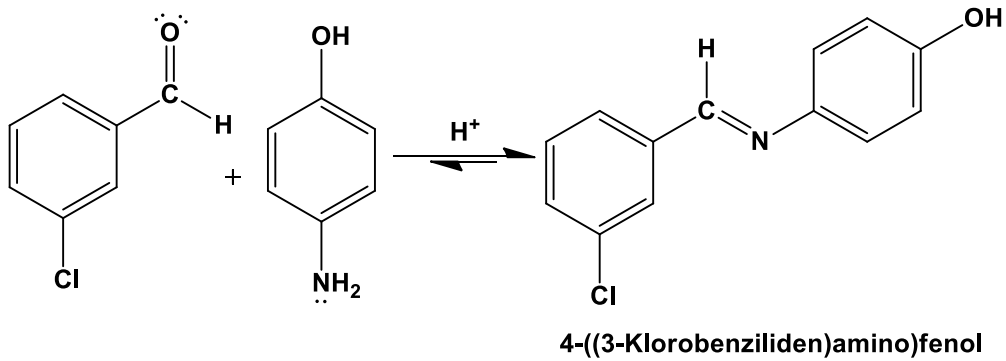


Şekil 3.2: 2-((3-Klorobenziliden)amino)fenol (2-kbaf) bileşiğinin mikroskop fotoğraf görüntüsü.

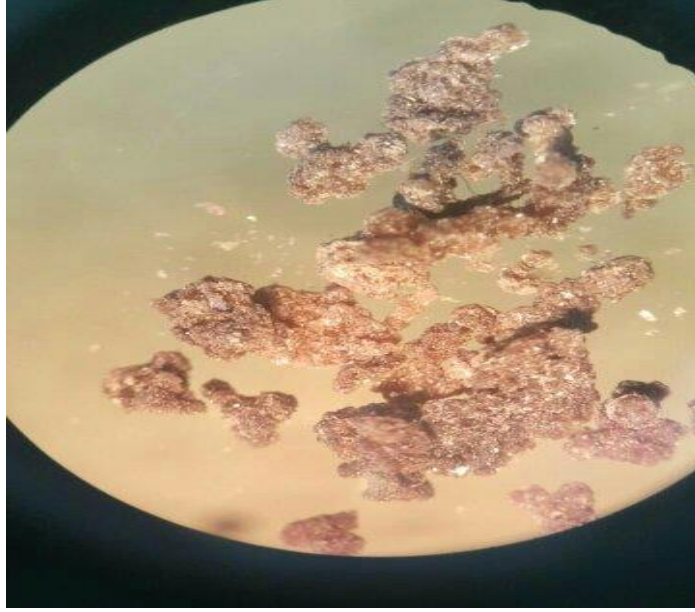
250 mL'lik reaksiyon balonunda 20 mL etanol ile (0.01 mol) 1,14 mL 3-klorobenzaldehit karıştırılarak aldehit çözeltisi hazırlanmıştır. Renksiz çözelti olduğu gözlemlenmiştir. 100 mL'lik beherde 20 mL etanol ile (0.01 mol) 1,1 g 2-aminofenol karıştırılarak amin çözeltisi hazırlanmıştır. Açık sarı çözelti geri soğutucu düzeneğindeki aldehit çözeltisine damla damla eklenmiştir. Karışıma katalizör olarak 1-2 damla glasiyal asetik asit eklenmiştir. Reaksiyon karışımı reflüks düzeneğinde 24 saat 70-80 °C arasında karıştırılmıştır. Çözelti renginin turuncu kırmızı olduğu gözlemlenmiştir. Evaporasyon işlemi ile ortamdaki etanol uzaklaştırılmıştır. Açık gri renkli katı elde edilmiştir. Elde edilen ham ürün etanolden kristallendirilmiştir. Saflaştırılan imin bileşiği, etanol (5 damla) ve hegzan (1 mL) çözücü karışımında TLC tabakasında yürütülmüş ve tek nokta gözlemlenmiştir. Electrothermal IA-9200 cihazı ile erime noktası tayini gerçekleştirilmiş ve erime noktası 86,7 °C olarak bulunmuştur.

Sentezlenen imin bileşiğinin FT-IR spektrumu giriş maddelerinin spektrumları ile karşılaştırılmıştır (Şekil 4.2). Ayrıca yapı analizi için,  $^1\text{H-NMR}$  ve  $^{13}\text{C-NMR}$  ölçümleri de yapılmıştır.

### 3.1.2 3-Klorobenzaldehit ve 4-Aminofenolün İminleşme Reaksiyonu



Şekil 3.3:3-Klorobenzaldehit ve 4-aminofenolün iminleşme reaksiyonu.

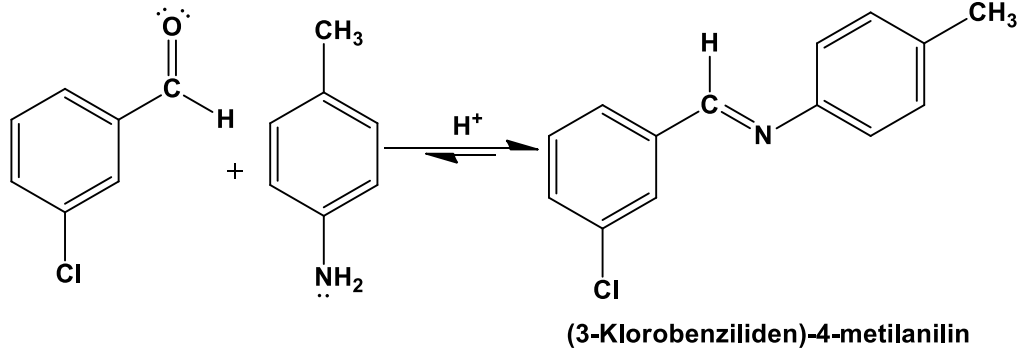


**Şekil 3.4:** 4-((3-Klorobenziliden)amino)fenol (4-kbaf) bileşiğinin mikroskop fotoğraf görüntüsü.

250 mL'lik reaksiyon balonunda 20 mL etanol ile (0.01 mol) 1,14 mL 3-klorobenzaldehyt karıştırılarak aldehit çözeltisi hazırlanmıştır. 100 mL'lik beherde 20 mL etanol ile (0.01 mol) 1,1 g 4-aminofenol karıştırılarak amin çözeltisi hazırlanmıştır. Koyu kahverengi amin çözeltisi geri soğutucu düzeneğindeki aldehit çözeltisine yavaş bir şekilde eklenmiştir. Karışıma katalizör olarak 1-2 damla glasiyal asetik asit eklenmiştir. Reaksiyon karışımı reflüks düzeneğinde 24 saat 70-80 °C arasında karıştırılmıştır. Çözelti renginin koyu kahve-siyahımsı olduğu gözlemlenmiştir. Evaporasyon işlemi ile ortamdaki etanol uzaklaştırılmıştır. Koyu kahve renkli katı elde edilmiştir. Elde edilen ham ürün etanolden kristallendirilmiştir. Saflaştırılan imin bileşiği, etanol (0.5 mL) ve hegzan (2.5 mL) çözücü karışımında TLC tabakasında yürütülmüş ve tek nokta gözlemlenmiştir. Erime noktasının 146,0-146,7 °C arasında olduğu bulunmuştur.

Sentezlenen imin bileşiğinin FT-IR spektrumu giriş maddelerinin FT-IR spektrumları ile karşılaştırılmıştır (Şekil 4.4). Yapı tayini için; <sup>1</sup>H-NMR ve <sup>13</sup>C-NMR analizleri yapılmıştır.

### 3.1.3 3-Klorobenzaldehyt ve p-Toluidinin İminleşme Reaksiyonu



Şekil 3.5: 3-Klorobenzaldehyt ve p-toluidinin iminleşme reaksiyonu.



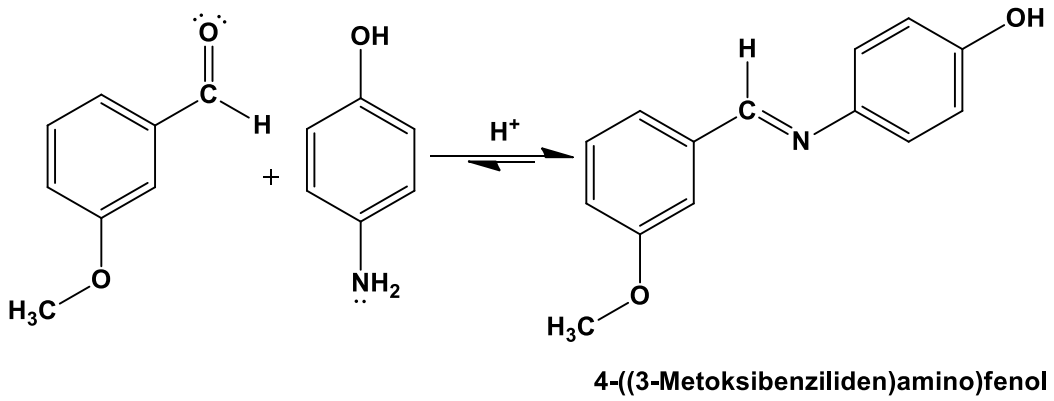
Şekil 3.6: (3-Klorobenziliden)-4-metilanilin (kbma) bileşiğinin mikroskop fotoğraf görüntüsü.

250 mL'lik reaksiyon balonunda 20 mL etanol ile (0.01 mol) 1,14 mL 3-klorobenzaldehyt karıştırılarak aldehit çözeltisi hazırlanmıştır. 100 mL'lik beherde 20 mL etanol ile (0.01 mol) 1,072 g p-toluidin karıştırılarak amin çözeltisi hazırlanmıştır. Geri soğutucu düzeneğindeki renksiz aldehit çözeltisine hazırlanan amin çözeltisi damla damla eklenmiştir. Katalizör olarak glasiyal asetik asit ortama 1-2 damla ilave edilmiştir. Reaksiyon karışımı reflüks düzeneğinde 24 saat 70-80 °C arasında karıştırılmıştır. Çözelti renginin yeşilimsi-sarı olduğu gözlemlenmiştir. Evaporasyon işlemi ile ortamdaki etanol uzaklaştırılmıştır. Sıvı haldeki ham imin bileşiği buzdolabında biraz bekletme sonucunda açık yeşil renkli katı haline dönüşmüştür. Ham ürün etanolden rekristale edilmiştir. Saflaştırılan imin bileşiği,

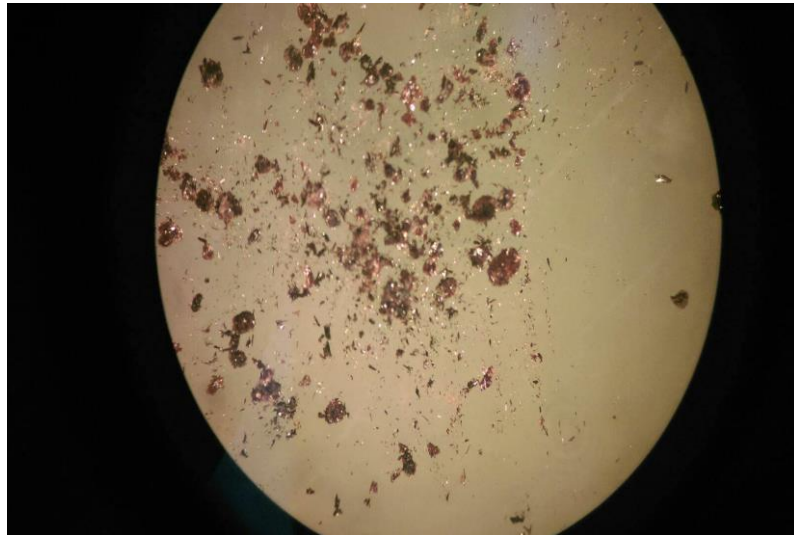
benzen (0.5 mL) ve hegzan (1 mL) çözücü karışımında TLC tankında yürütülmüş ve tek nokta gözlemlenmiştir. Erime noktası tayini sonucunda erime noktası, 50,3-51,2 °C arasında olduğu tespit edilmiştir.

Sentezlenen imin bileşiğinin FT-IR spektrumu giriş maddelerinin spektrumu ile karşılaştırılmıştır (Şekil 4.6). Ayrıca yapı analizi için, <sup>1</sup>H-NMR ve <sup>13</sup>C-NMR ölçümleri de yapılmıştır.

### 3.1.4 3-Metoksibenzaldehit ve 4-Aminofenolün İminleşme Reaksiyonu



Şekil 3.7: 3-Metoksibenzaldehit ve 4-aminofenolün iminleşme reaksiyonu.

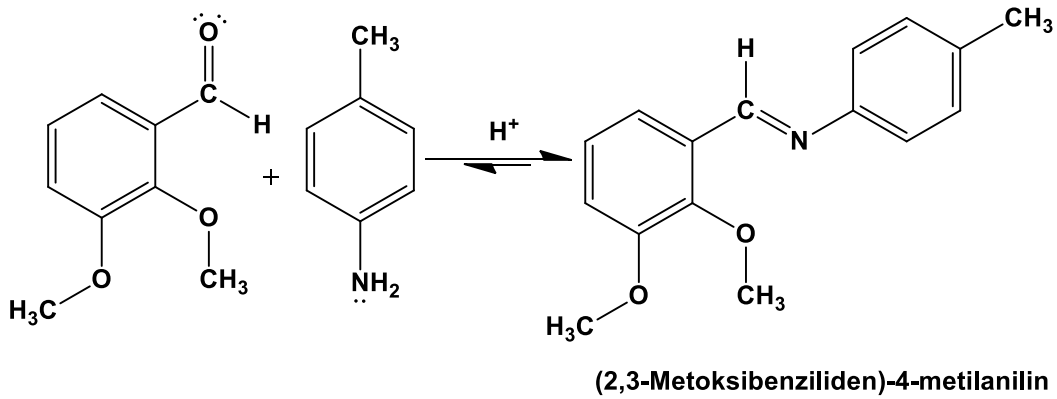


Şekil 3.8: 4-((3-Metoksibenziliden)amino)fenol (mbaf) bileşiğinin mikroskop fotoğraf görüntüsü.

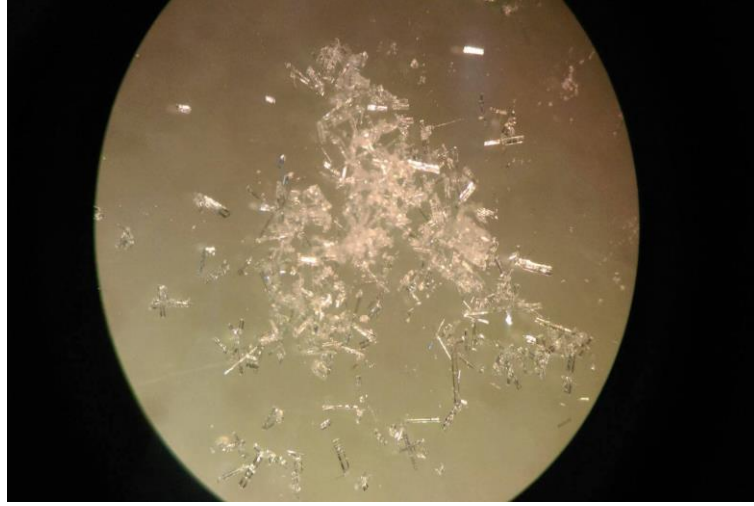
250 mL'lik reaksiyon balonunda 20 mL etanol ile (0.01 mol) 1,22 mL 3-metoksibenzaldehit karıştırılarak aldehit çözeltisi hazırlanmıştır. 100 mL'lik beherde 20 mL etanol ile (0.01 mol) 1,1 g 4-aminofenol karıştırılarak amin çözeltisi hazırlanmıştır. Koyu kahverengi çözelti geri soğutucu düzeneğindeki aldehit çözeltisine yavaş bir şekilde renkli amin çözeltisi ilave edilmiştir. Katalizör olarak 1-2 damla glasiyal asetik asit karışıma eklenmiştir. Reaksiyon karışımı reflüks düzeneğinde 20 saat 70-80 °C arasında karıştırılmıştır. Siyahımsı reaksiyon karışımı evapore edilerek ortamdaki etanol uzaklaştırılmıştır. Grimsi katı ham ürün etanolden rekristale edilmiştir. Saflaştırılan imin bileşiği, etanol (0.5 mL) ve hegzan (2.5 mL) çözücü karışımında TLC tabakasında yürütülmüş ve tek nokta gözlemlenmiştir. Erime noktası tayini sonucunda erime noktası, 166,6-167,8 °C arasında olduğu bulunmuştur.

Sentezlenen saflaştırılan imin bileşiğinin, FT-IR spektrumu giriş maddelerinin spektrumları ile karşılaştırılmıştır (Şekil 4.8).

### 3.1.5 2,3-Dimetoksibenzaldehit ve p-Toluidin İminleşme Reaksiyonu



Şekil 3.9: 2,3-Dimetoksibenzaldehit ve p-toluidin iminleşme reaksiyonu.

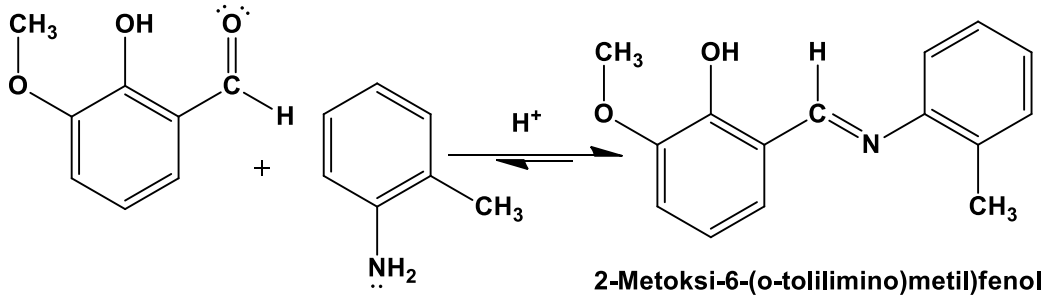


**Şekil 3.10:** (2,3-Metoksibenziliden)-4-metilanil (mbma) bileşiğinin mikroskop fotoğraf görüntüsü.

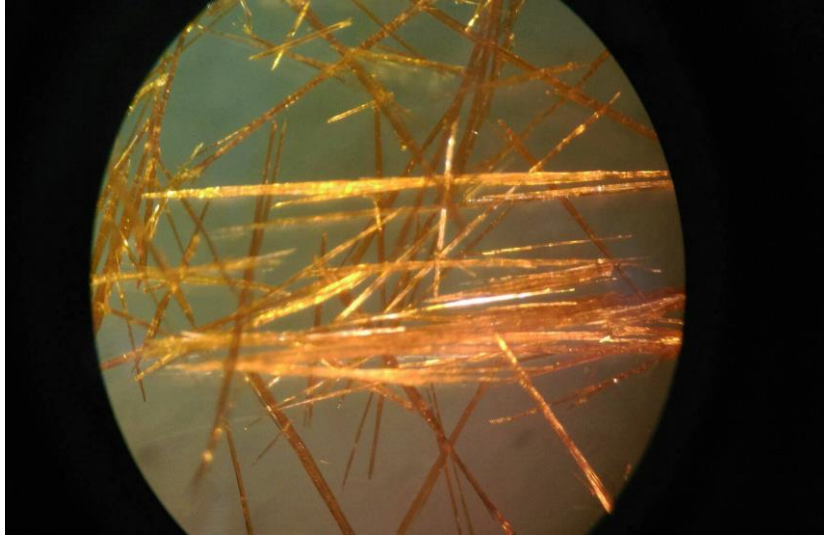
250 mL'lik reaksiyon balonunda 20 mL etanol ile (0.01 mol) 1,66 g 2,3-dimetoksibenzaldehit karıştırılarak aldehit çözeltisi hazırlanmıştır. 100 mL'lik beherde 20 mL etanol ile (0.01 mol) 1,07 g p-toluidin karıştırılarak amin çözeltisi hazırlanmıştır. Açık yeşil renkli amin çözelti geri soğutucu düzeneğindeki aldehit çözeltisine damla damla yaklaşık 20 dakikada eklenmiştir. Karışıma katalizör olarak 1-2 damla glasiyal asetik asit ilave edilmiş ve reaksiyon karışımı reflüks düzeneğinde yaklaşık 20 saat 70-80 °C arasında ısıtılmıştır. Çözelti renginin koyu yeşil olduğu gözlemlenmiştir. Evaporasyon işlemi ile ortamdaki çözücü etanol uzaklaştırılmıştır. Koyu yeşil renkli katı elde edilmiştir. Sentezlenen imin bileşiği sıcak etanol ile çözülmüş oda sıcaklığında sarı kristal elde edilmiştir. Saflaştırılan imin bileşiği, etilasetat (2.5 mL) ve hegzan (0.5 mL) çözücü karışımında TLC tabakasında yürütülmüş ve tek nokta gözlemlenmiştir. Erime noktası tayini sonucunda, 93,8-94,0 °C arasında olduğu gözlemlenmiştir.

Elde edilen ve saflaştırılan(imin) ürünün yapı analizi, ürünün FT-IR spektrumunun giriş maddelerinin IR spektrumları ile karşılaştırılarak yapılmıştır (Şekil 4.10).

### 3.1.6 2-Hidroksi-3-metoksibenzaldehit ve o-Toluidin İminleşme Reaksiyonu



Şekil 3.11: 2-Hidroksi-3-metoksibenzaldehit ve o-toluidin iminleşme reaksiyonu.



Şekil 3.12: 2-Metoksi-6-(o-tolilimino)metilfenol (mtmf) bileşiğinin mikroskop fotoğraf görüntüsü.

250 mL'lik reaksiyon balonunda 20 mL etanol ile (0.01 mol) 1,52 g 2-hidroksi-3-metoksibenzaldehit karıştırılarak aldehit çözeltisi hazırlanmıştır. 100 mL'lik beherde 20 mL etanol ile (0.01 mol) 1,07 mL o-toluidin karıştırılarak amin çözeltisi hazırlanmıştır. Açık kırmızı renkli amin çözeltisi geri soğutucu düzeneğindeki aldehit çözeltisine hazırlanan damla damla yaklaşık 20 dakikada eklenmiştir. Karışıma katalizör görevinde 1-2 damla glasiyal asetik asit eklenmiştir. Reaksiyon karışımı reflüks düzeneğinde yaklaşık 21 saat 70-80 °C arasında ısıtılmıştır. Çözelti renginin koyu kırmızı olduğu gözlemlenmiştir. Evaporasyon işlemi ile ortamdaki çözücü etanol uzaklaştırılmıştır. Bordo renkli katı elde edilmiştir. Bordo renkli ham ürün etanol ile sıcak ortamda çözülmüş ve oda

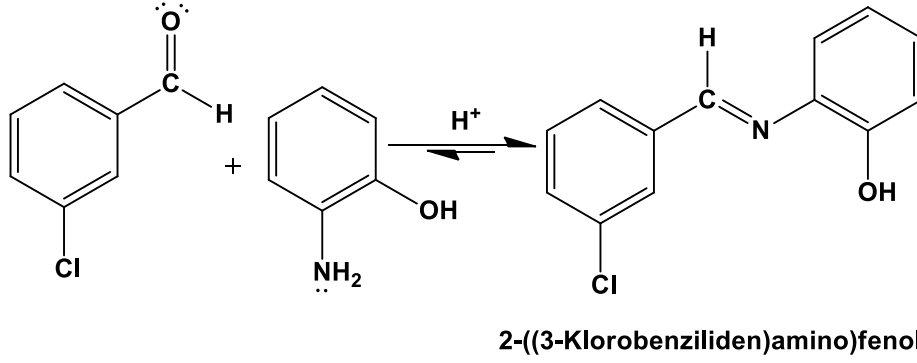
sıcaklığında bekletilmiştir. Turuncu kristal elde edilmiştir. Saflaştırılan imin bileşiği, etilasetat (8 damla) ve hegzan (1 mL) çözücü karışımında TLC tabakasında yürütölmüş tek nokta gözlemlenmiştir. Erime noktası tayini sonucunda, 63,4 °C olduğu gözlemlenmiştir.

Saflaştırılan imin bileşiği ile giriş maddelerin, FT-IR spektrumları karşılaştırılarak yapı analizi yapılmıştır (Şekil 4.12).

## 4. BULGULAR

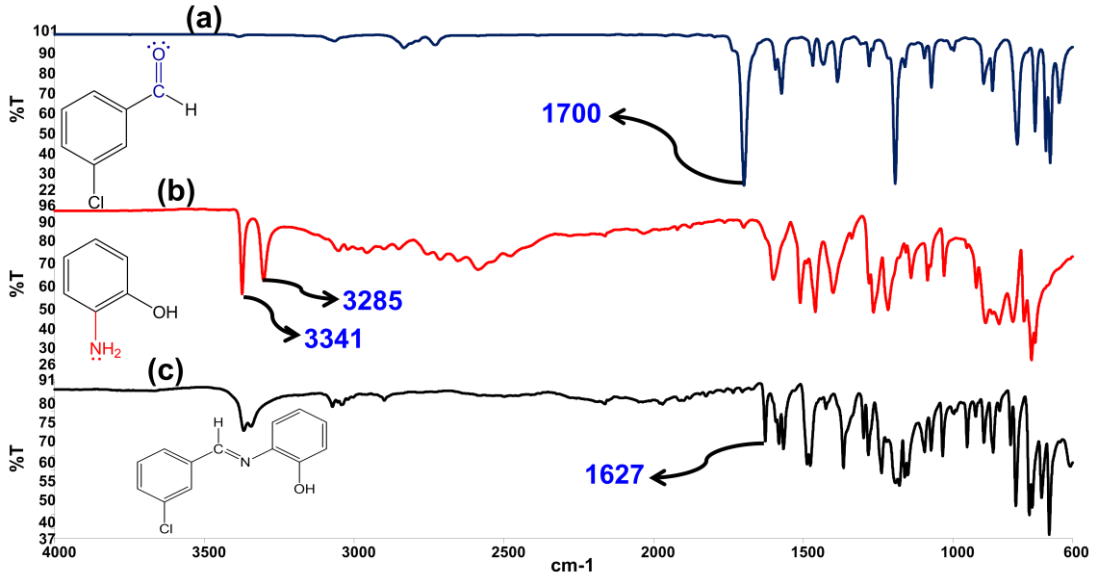
Çalışma dahilinde sentezlenen; 2-((3-Klorobenziliden)amino)fenol (**2-kbaf**), 4-((3-Klorobenziliden)amino)fenol (**4-kbaf**), (3-Klorobenziliden)-4-metilanilin (**kbma**), 4-((3-Metoksibenziliden)amino)fenol (**mbaf**), (2,3-Metoksibenziliden)-4-Metilanilin (**mbma**), 2-Metoksi-6-(o-tolilimino)metilfenol (**mtmf**) bileşiklerinin yapısal analiz sonuçları aşağıda verilmiştir.

### 4.1 2-((3-Klorobenziliden)amino)fenol Bileşiğinin Yapı Analizi



Şekil 4.1: 2-((3-Klorobenziliden)amino)fenol (2-kbaf) bileşiğinin oluşum reaksiyonu.

3-klorobenzaldehit ve 2-aminofenolün etanoldeki reaksiyonu sonucu imin elde edilmiştir. Giriş maddeleri ile reaksiyon sonucu elde edilen 2-kbaf bileşiğinin IR spektrumları karşılaştırılması şekil 4.2’de verilmiştir.



**Şekil 4.2:** (a) 3-klorobenzaldehit (b) 2-aminofenol (c) 2-((3-klorobenziliden)amino)fenol (2kbaf) bileşiklerinin FT-IR spektrumları.

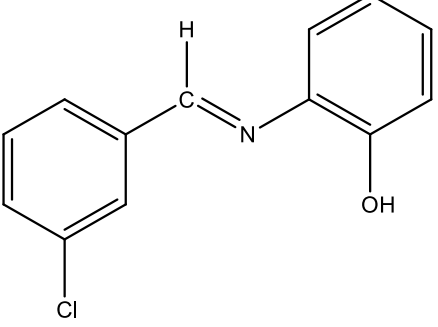
Şekil 4.2 (a) 3-klorobenzaldehitin spektrumundan,  $1700\text{ cm}^{-1}$ 'den gelen titreşim, aldehitin karbonil grubuna ( $\text{C}=\text{O}$ ) ait gerilme titreşimlerinden kaynaklanmaktadır.

Şekil 4.2 (b) 2-aminofenol IR spektrumunda,  $3285\text{ cm}^{-1}$  ve  $3341\text{ cm}^{-1}$ 'de çıkan ikili titreşim  $-\text{NH}_2$  grubunun simetrik ve asimetrik gerilme titreşimlerinden kaynaklanmaktadır.

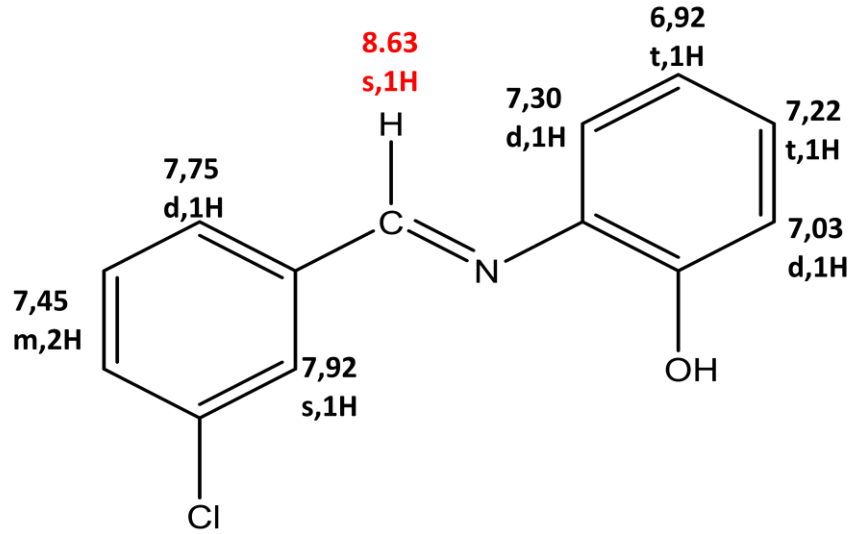
Şekil 4.2 (c)'de ise; reaksiyon sonunda elde edilen 2-kbaf bileşiğindeki,  $\text{C}=\text{N}$  çift bağına ait,  $1627\text{ cm}^{-1}$ 'de titreşim ortaya çıktığı gözlenmektedir. 3-klorobenzaldehitin karbonil titreşimi ile 2-aminofenolden gelen amin titreşiminin kaybolması ve  $1627\text{ cm}^{-1}$ 'de oluşan iminin  $\text{C}=\text{N}$  titreşimi vermesi ürünün oluştuğunu göstermektedir.

2-((3-Klorobenziliden)amino)fenol bileşiğinin NMR sonuçları aşağıda verilmiştir. NMR sonuçları imin bileşiğin yapısını desteklemektedir.

**Tablo 4.2:** 2-((3-Klorobenziliden)amino)fenol (2-kbaf) bileşiminin <sup>13</sup>C-NMR ve <sup>1</sup>H-NMR değerleri

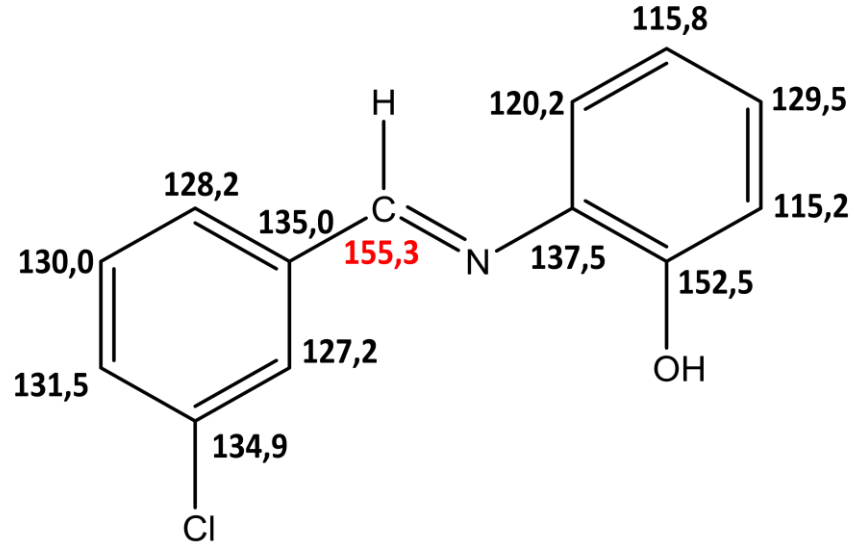
MOLEKÜL YAPISI	<sup>13</sup> C-NMR DEĞERLERİ	<sup>1</sup> H-NMR DEĞERLERİ
	155.3 (C=N) 152.5 137.5 135.0 134.9 131.5 130.1 129.5 128.2 127.2 120.2 115.8 115.2	8.63 (s, 1H) 7.92 (s, 1H) 7.75 (d, 1H) 7.45 (m, 2H) 7.30 (d, 1H) 7.22 (t, 1H) 7.03 (d, 1H) 6.92 (t, 1H)

<sup>1</sup>H-NMR; 8.63 (s, 1H), 7.92 (s, 1H), 7.75 (d, 1H), 7.45 (m, 2H), 7.30 (d, 1H), 7.22 (t, 1H), 7.03 (d, 1H), 6.92 (t, 1H)



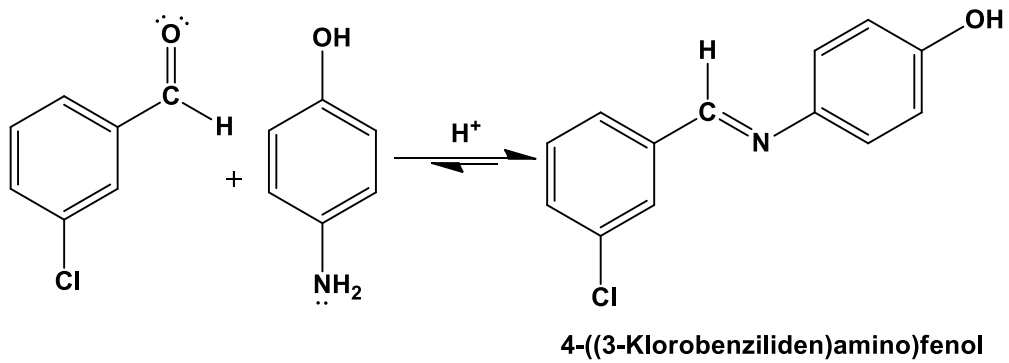
<sup>1</sup>H-NMR spektrumuna baktığımızda oluşan üründe; 8.63 ppm'de singlet olarak imin (C=N) grubundaki hidrojen atomu sinyali gözlemlenmiştir. Aromatik halkalardaki hidrojenler ise, 6.92 ppm ile 7.92 ppm arasında 7 farklı hidrojen atomu sinyali olarak gözlemlenmiştir. NMR sonuçlarındaki yarılmalar ve kimyasal kayma değerleri bileşiğin oluştuğunu göstermektedir.

$^{13}\text{C-NMR}$ ; 155.3 (C=N), 152.5, 137.5, 135.0, 134.9, 131.5, 130.1, 129.5, 128.2,127.2,120.2, 115.8,115.2



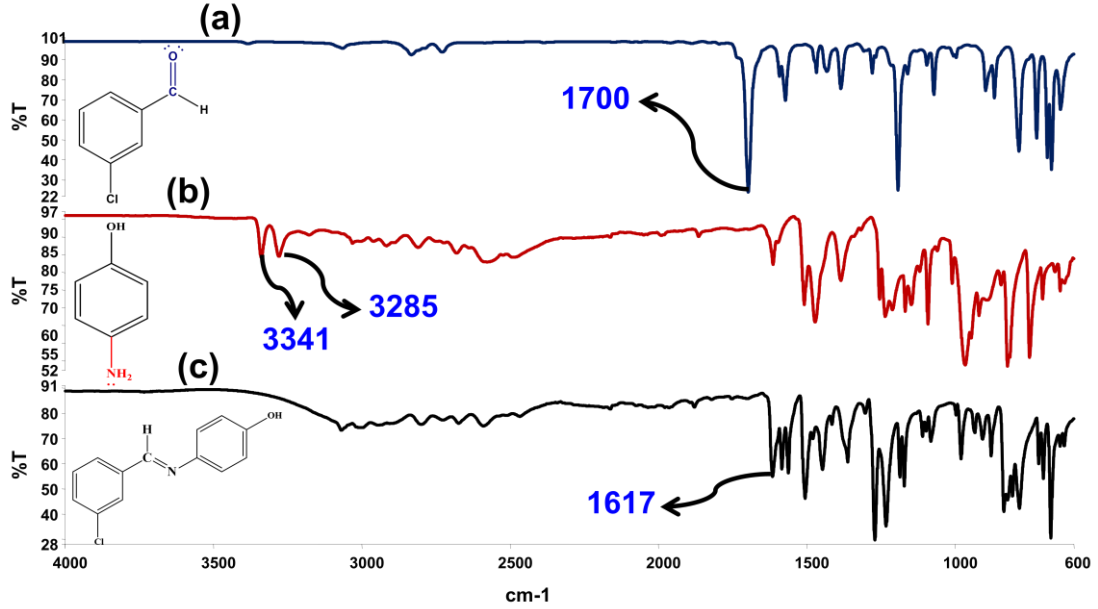
$^{13}\text{C-NMR}$  sinyallerine baktığımızda oluşan ürünümde, 115.2 ppm ile 152.5 ppm arasında aromatik yapıdaki 12 farklı karbon sinyali gözlemlenmiştir. 155.3 ppm'de imin (C=N) grubundaki karbon sinyali gözlemlenmiştir. Sinyallerin yerleri ve sayısı ürünün yapısını desteklemektedir.

#### 4.2 4-((3-Klorobenziliden)amino)fenolün Bileşiğinin Yapı Analizi



Şekil 4.3: 4-((3-Klorobenziliden)amino)fenol (4-kbaf) bileşiğinin oluşum reaksiyonu.

3-klorobenzaldehit ve 4-aminofenolün etanoldeki reaksiyonu sonucu imin elde edilmiştir. Giriş maddeleri ile reaksiyon sonucu elde edilen 4-kbaf bileşiğinin IR spektrumları karşılaştırılması şekil 4.4’de verilmiştir.



Şekil 4.4: (a) 3-klorobenzaldehit (b) 4-aminofenol (c) 4-((3-Klorobenziliden)amino)fenol (4-kbaf) bileşiklerin FT-IR spektrumları.

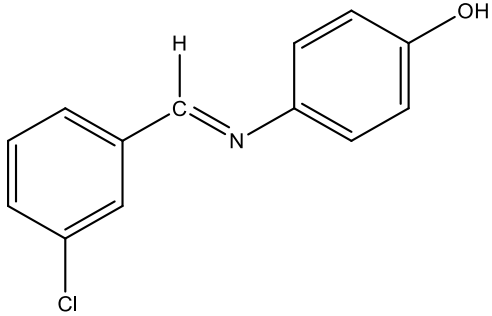
Şekil 4.4 (a) 3-klorobenzaldehit spektrumundan,  $1700\text{ cm}^{-1}$ ’de çıkan titreşim aldehitin karbonil grubuna ( $\text{C}=\text{O}$ ) ait gerilme titreşimlerinden kaynaklanmaktadır.

Şekil 4.4 (b) 4-aminofenol IR spektrumuna baktığımızda,  $3285\text{ cm}^{-1}$  ve  $3341\text{ cm}^{-1}$ ’de ikili titreşim gözlemlenmektedir. Bu titreşimler,  $-\text{NH}_2$  grubunun simetrik ve asimetrik gerilme titreşimlerinden kaynaklanmaktadır.

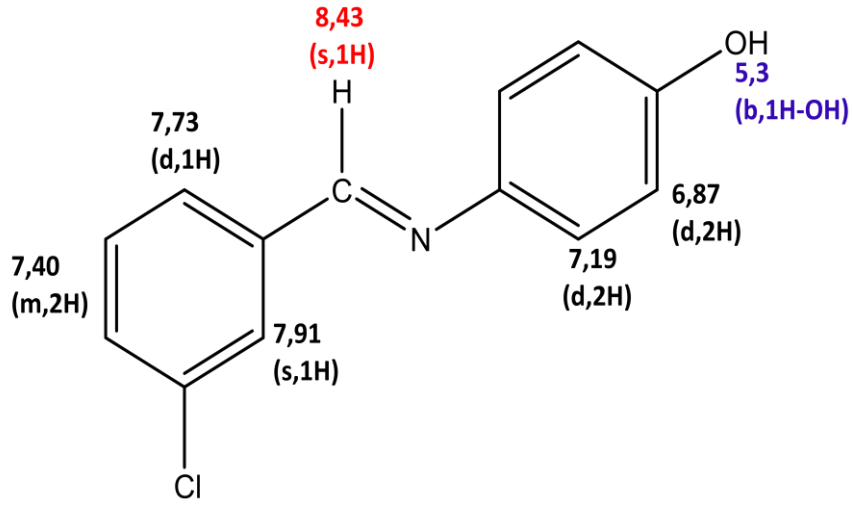
Şekil 4.4 (c)’de ise; reaksiyon sonunda elde ettiğimiz 4-kbaf bileşiğinin spektrumu görülmektedir. 3-klorobenzaldehit’in  $1700\text{ cm}^{-1}$ ’deki karbonil titreşimi ile 4-aminofenol’ün  $3285\text{ cm}^{-1}$  ve  $3341\text{ cm}^{-1}$  ikili titreşimin kaybolduğu, üründeki  $1617\text{ cm}^{-1}$ ’deki titreşim ( $\text{C}=\text{N}$ ) imin bağının oluştuğu göstermektedir.

4-((3-Klorobenziliden)amino)fenol bileşiğinin IR spektrumu incelediğimizde imin ürünün oluştuğu anlaşılmaktadır. Yapı ispatı için, NMR sonuçları incelenmiştir. NMR sonuçları imin bileşiğin oluştuğunu desteklemektedir.

**Tablo 4.3:** 4-((3-Klorobenziliden)amino)fenol (4kbaf) bileşiğinin <sup>13</sup>C-NMR ve <sup>1</sup>H-NMR değerleri

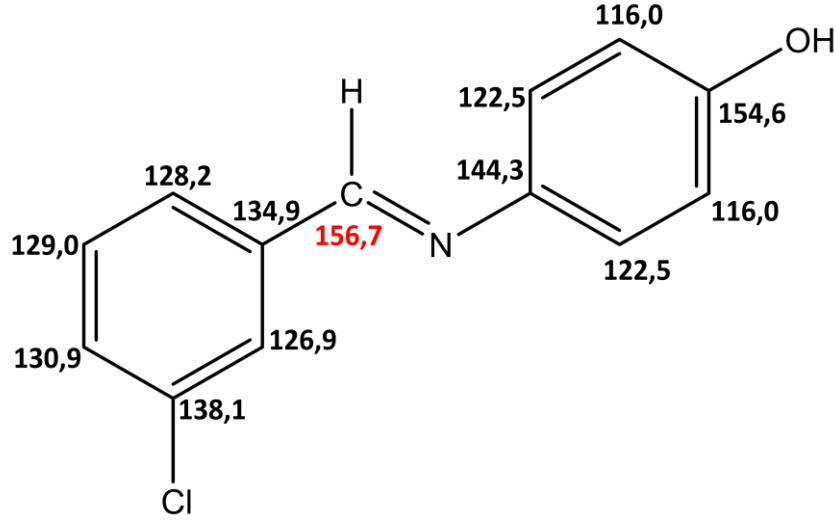
MOLEKÜL YAPISI	<sup>13</sup> C-NMR DEĞERLERİ	<sup>1</sup> H-NMR DEĞERLERİ
	156.7 (C=N) 154.6 144.3 138.1 134.9 130.9 129.0 128.2 126.9 122.5 116.0	8.43 (s, 1H) 5.30 (b, 1H-OH) 7.91 (s, 1H) 7.73 (d, 1H) 7.40 (m, 2H) 7.19 (d, 2H) 6.87 (d, 2H)

<sup>1</sup>H-NMR; 8.43 (s, 1H), 5.30 (b, 1H-OH), 7.91 (s, 1H), 7.73 (d, 1H), 7.40 (m, 2H), 7.19 (d, 2H), 6.87 (d, 2H)



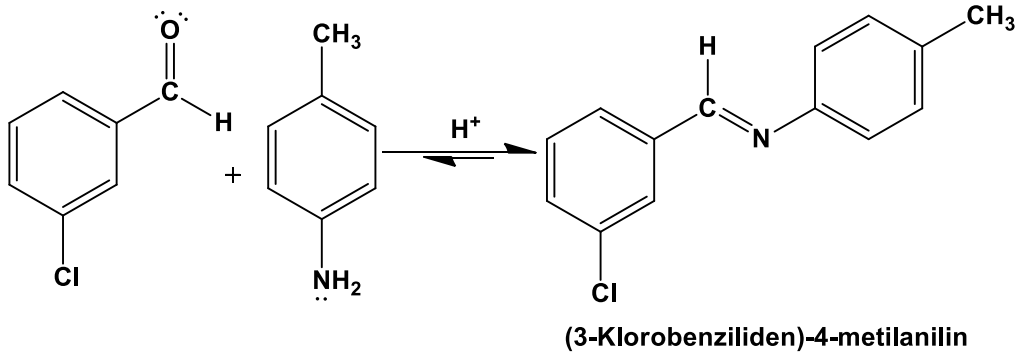
<sup>1</sup>H-NMR spektrumları incelendiğinde; imin grubundaki hidrojenin 8.43 ppm'de singlet olarak sinyal vermesi, bileşikteki aromatik hidrojenlere ait toplam 7 hidrojenin sinyalinin gözlenmesi ve bu sinyallerin yarılmalarında beklendiği gibi çıkması bileşiğin oluştuğunu göstermektedir.

$^{13}\text{C-NMR}$ ; 156.7 (C=N), 154.6, 144.3, 138.1, 134.9, 130.9, 129.0, 128.2, 126.9, 122.5, 116.0



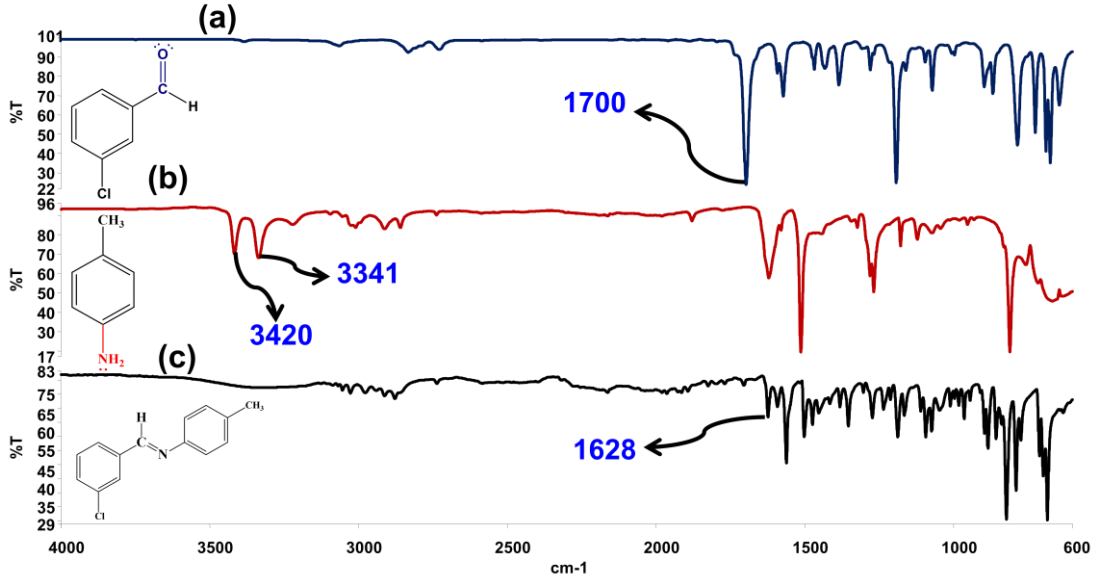
$^{13}\text{C-NMR}$  sinyal değerleri incelendiğinde, (C=N) imin karbonunun 156.7 ppm'de sinyal verdiği gözlenmiştir. Yapıda, 13 karbon bulunmasına rağmen 11 karbon sinyalinin gözlenmesi sebebi, yapıda özdeş karbon atomlarının bulunmasıdır. 116.0 ppm ile 154.6 ppm arasında 11 karbon atomu sinyali elde edilmiştir. Molekül yapısının oluştuğu ispatlanmıştır.

### 4.3 (3-Klorobenziliden)-4-metilanilin Bileşiinin Yapı Analizi



şekil 4.5: (3-Klorobenziliden)-4-metilanilin (kbma) bileşiinin oluşumu.

3-klorobenzaldehit ve p-toluidin etanoldeki reaksiyonu sonucu imin bileşiği elde edilmiştir. Giriş maddeleri ile reaksiyon sonucu elde edilen kbma bileşiğinin IR spektrumları karşılaştırılması şekil 4.6'da verilmiştir.



Şekil 4.6: (a) 3-klorobenzaldehit (b) p-toluidin (c) (3-klorobenziliden)-4-metilanilin (kbma) bileşiklerin IR spektrumları.

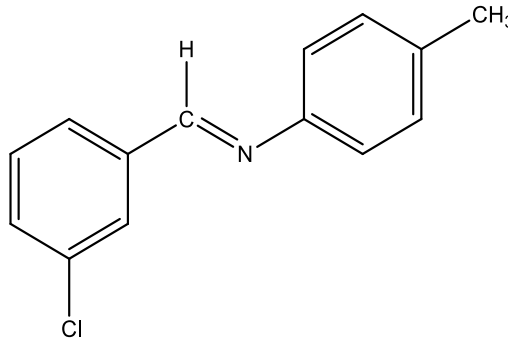
Şekil 4.6 (a) 3-klorobenzaldehit IR spektrumunda, 1700 cm<sup>-1</sup>'den çıkan titreşim aldehitin karbonil grubuna (C=O) ait gerilme titreşimidir.

Şekil 4.6 (b) p-toluidin IR spektrumunda, 3341 cm<sup>-1</sup> ve 3420 cm<sup>-1</sup>'de çıkan iki titreşim -NH<sub>2</sub> grubunun simetrik ve asimetrik gerilme titreşimleridir.

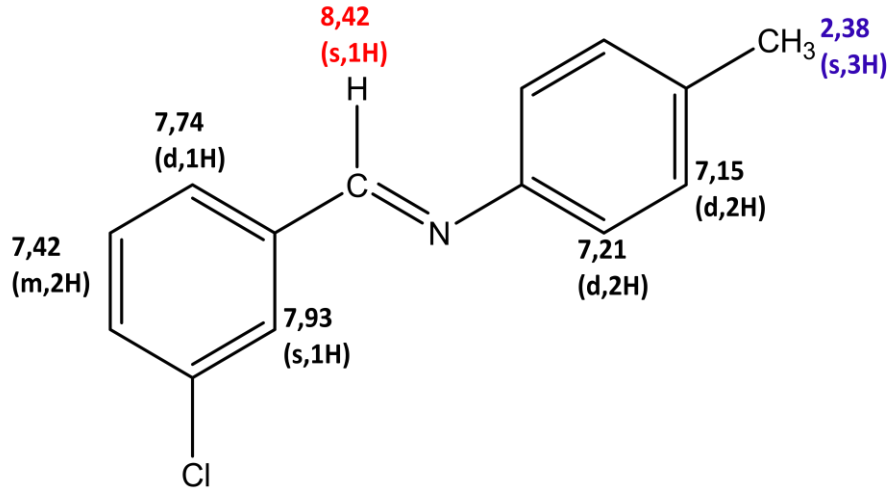
Şekil 4.6 (c)'de ise; reaksiyon sonucunda elde edilen kbma (imin) bileşiğinin IR titreşim değerleri görülmektedir. 3-Klorobenzaldehitden gelen karbonil titreşimi ile p-toluidinden gelen amin titreşim değerlerinin kaybolduğu ve üründe 1628 cm<sup>-1</sup>'de (C=N) imin titreşimi olduğu görülmektedir.

(3-Klorobenziliden)-4-metilanilin bileşiğinin IR spektrumu incelendiğinde ürün elde edildiği sonucuna varılmıştır. NMR sonuçları ile elde edilen imin bileşiğin yapı ispatı gerçekleştirilmiştir.

**Tablo 4.4:** (3-Klorobenziliden)-4-metilnilin (kbma) bileşiminin  $^{13}\text{C}$ -NMR ve  $^1\text{H}$ -NMR değerleri

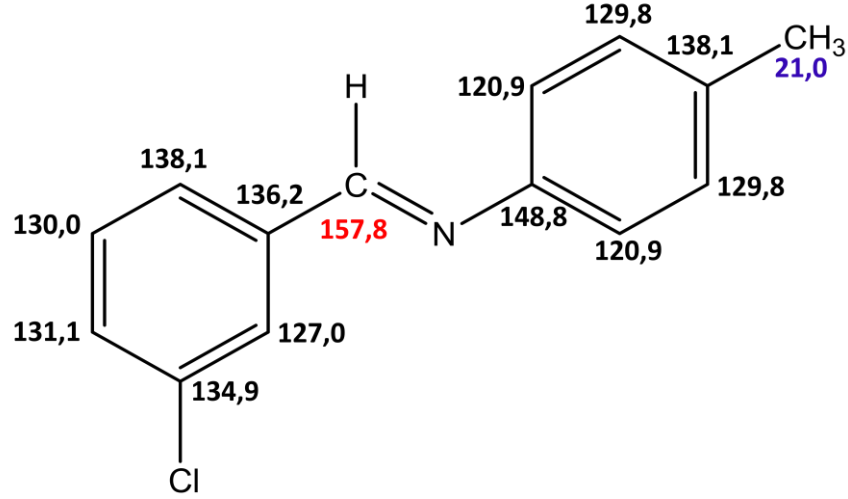
MOLEKÜL YAPISI	$^{13}\text{C}$ -NMR DEĞERLERİ	$^1\text{H}$ -NMR DEĞERLERİ
	157.8 (C=N) 148.8 138.1 136.2 134.9 131.1 130.0 129.8 128.2 127.0 120.9 21.0 (CH <sub>3</sub> )	8.42 (s, 1H) 7.93 (s, 1H) 7.74 (d, 1H) 7.42 (m, 2H) 7.21 (d, 2H) 7.15 (d, 2H) 2.38 (s, 3H)

$^1\text{H}$ -NMR; 8.42 (s, 1H), 7.93 (s, 1H), 7.74 (d, 1H), 7.42 (m, 2H), 7.21 (d, 2H), 7.15 (d, 2H), 2.38 (s, 3H)



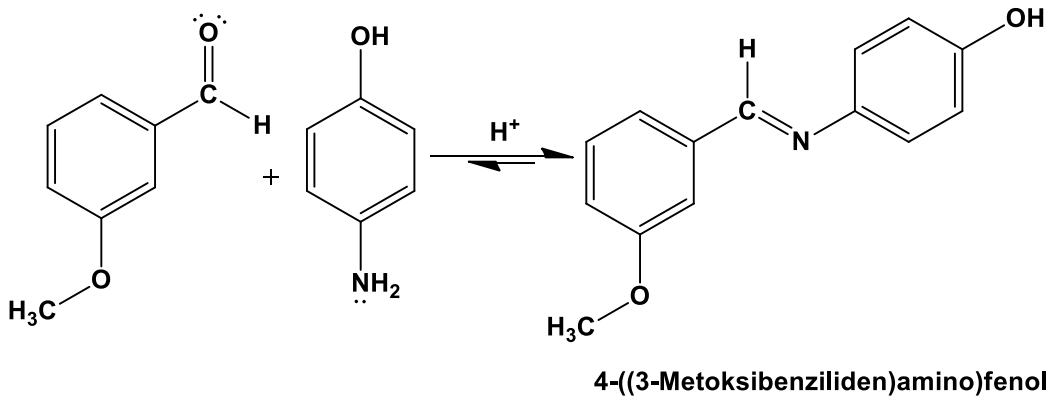
$^1\text{H}$ -NMR sonuçları kontrol edildiğinde, imin grubundaki hidrojenin 8.42 ppm'de tekli çıkması, bileşikteki aromatik hidrojenlere ait toplam 7 hidrojenin bulunması metil protonlarının 2.38 ppm'de singlet olarak çıkması ve  $^1\text{H}$ -NMR yarılmaları, kimyasal kayma değerleri bileşiğin oluştuğunu göstermektedir.

$^{13}\text{C-NMR}$ ; 157.8 (C=N), 148.8, 138.1, 136.2, 134.9, 131.1, 130.0, 129.8, 128.2, 127.0, 120.9, 21.0 (CH<sub>3</sub>)



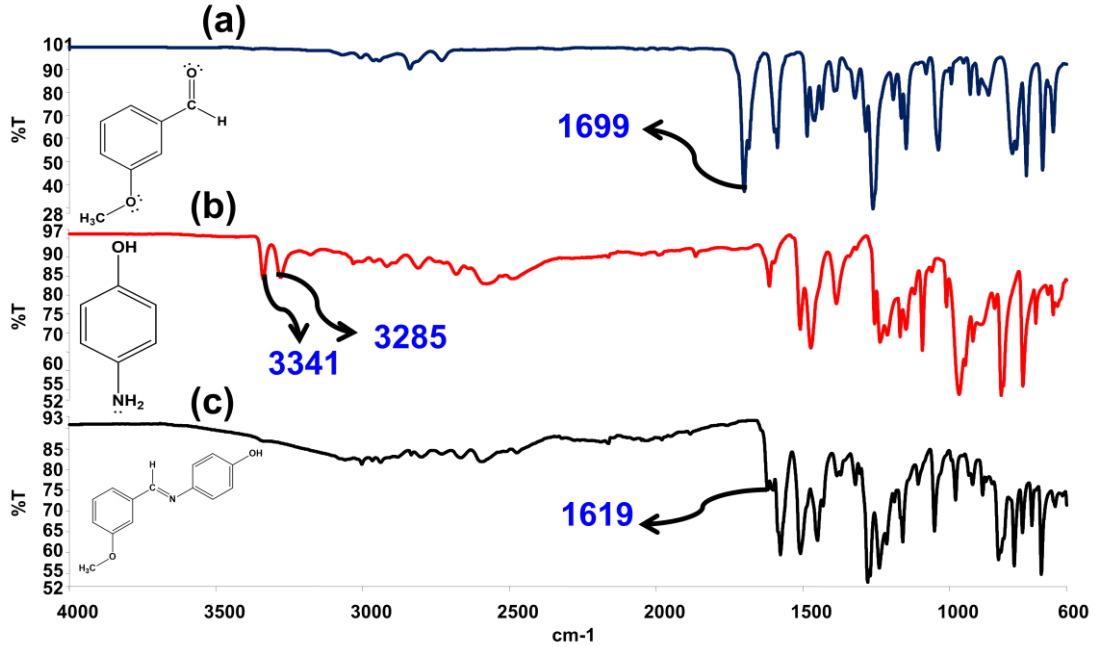
$^{13}\text{C-NMR}$  sonuçları incelendiğinde; molekülde 14 karbon var fakat, 12 karbonuna kimyasal kayma değerleri beklenir. Çünkü; ikişer karbon özdeş karbonlardır. 157.8 ppm'de imin karbonunun sinyali gözlenmektedir. Aromatik halkadaki karbonların 120.9 ppm ile 148.8 ppm arasında 10 farklı karbon atomunun bulunması ve metil karbonunun 21. ppm'de sinyal vermesi molekülün yapısı hakkında bilgi vermektedir.

#### 4.4 4-((3-Metoksibenziliden)amino)fenol Bileşiğinin Yapı Analizi



Şekil 4.7: 4-((3-Metoksibenziliden)amino)fenol (mbaf) bileşiğinin oluşum mekanizması.

3-metoksibenzaldehit ve 4-aminofenolün etanoldeki reaksiyonu sonucu imin elde edilmiştir. Giriş maddeleri ile reaksiyon sonucu elde edilen mbaf bileşiğinin IR spektrum karşılaştırılması şekil 4.8’de verilmiştir.



Şekil 4.8: (a) 3-metoksibenzaldehit (b) 4-aminofenol (c) 4-((3-metokbenziliden)amino)fenol (mbaf) bileşiklerin IR spektrumları.

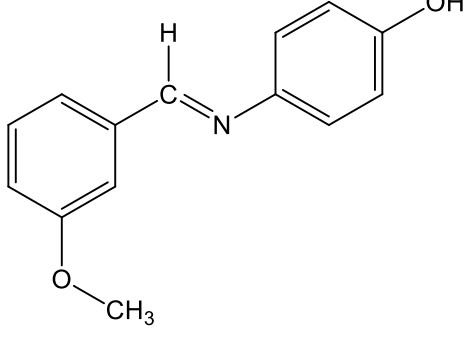
Şekil 4.8 (a) 3-metoksibenzaldehit 12 spektrumundan 1699 cm<sup>-1</sup>'den gelen titreşim aldehitin (C=O) grubuna ait gerilme titreşimidir.

Şekil 4.8 (b) 4-aminofenolün spektrumunda, 3285 cm<sup>-1</sup> ve 3341 cm<sup>-1</sup>'de çıkan ikili titreşim -NH<sub>2</sub> grubunun simetrik ve asimetrik gerilme titreşimlerinden kaynaklanmaktadır.

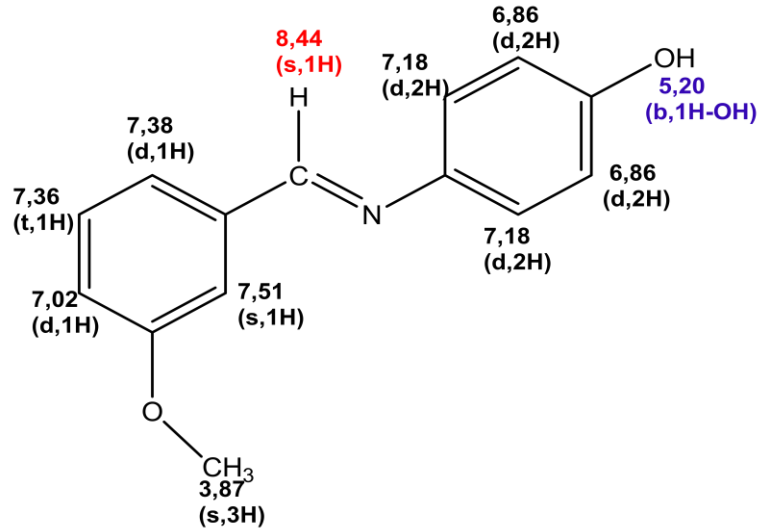
Şekil 4.8 (c)'de ise; reaksiyon sonunda elde edilen mbaf bileşiğinin spektrumu görülmektedir. Bu spektrumda, 3-metoksibenzaldehitten gelen karbonil titreşimi ve 4-aminofenolden gelen amin titreşiminin kaybolduğu ve üründe oluşan (C=N) çift bağına 1619 cm<sup>-1</sup>'de titreşim ortaya çıktığı görülmektedir.

IR spektrumu incelenen 4-((3-metokbenziliden)amino)fenol bileşiğinin oluştuğu gözlenmiştir. Yapı ispatı için, imin bileşiğin NMR analizleri yapılmıştır.

**Tablo 4.5:** 4-((3-Metoksibenziliden)amino)fenol (mbaf) bileşğinin <sup>13</sup>C-NMR ve <sup>1</sup>H-NMR değerleri

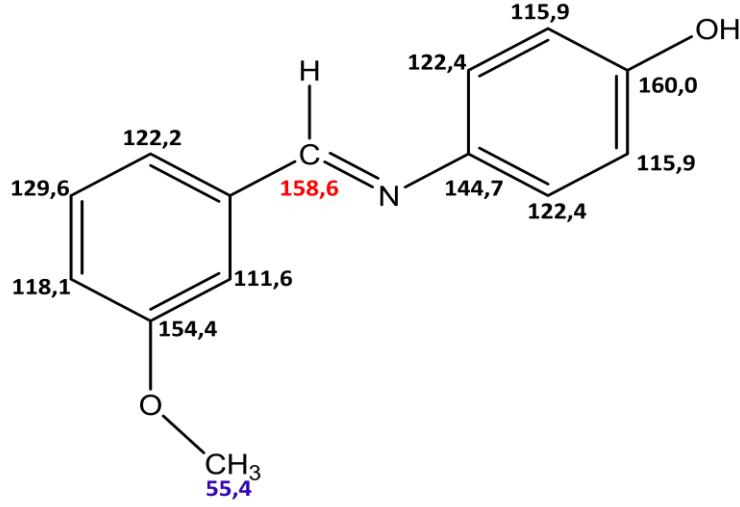
MOLEKÜL YAPISI	<sup>13</sup> C-NMR DEğERLERİ	<sup>1</sup> H-NMR DEğERLERİ
	160 (Aromatik) 158.6 (C=N) 154.4 144.7 137.7 129.6 122.4 122.2 118.1 115.9 111.6 55.4 (O-CH <sub>3</sub> )	8.44 (s, 1H, HC=N) 7.51 (s, 1H) 7.38 (d, 1H) 7.36 (t, 1H) 7.18 (d, 2H) 7.02 (d, 1H) 6.86 (d, 2H) 5.20 (b, 1H, OH) 3.87 (s, 3H)

<sup>1</sup>H-NMR; 8.44 (s, 1H, HC=N), 7.51 (s, 1H), 7.38 (d, 1H), 7.36 (t, 1H), 7.18 (d, 2H), 7.02 (d, 1H), 6.86 (d, 2H). 5.20 (b, 1H), 3.87 (s, 3H)



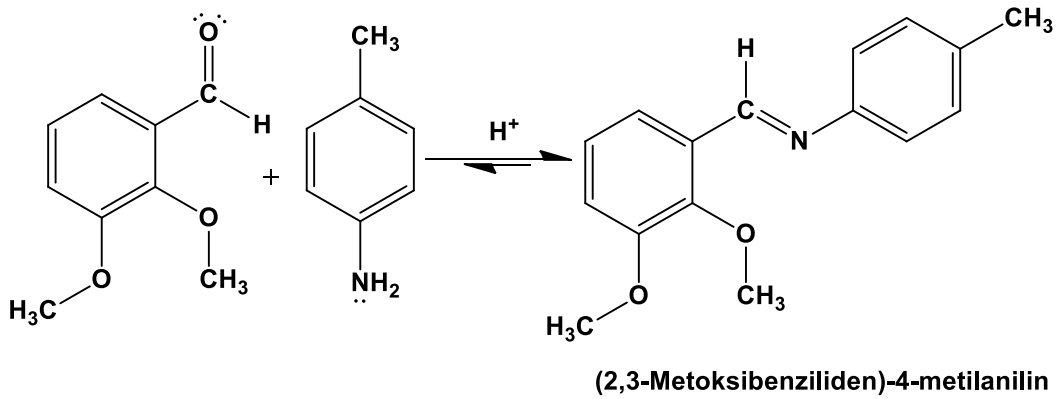
<sup>1</sup>H-NMR sonuçları kontrol edildiğinde; imin grubundaki hidrojenin 8.44 ppm'de çıkması, bileşikteki aromatik hidrojenlere ait toplam 6 çeşit hidrojenin bulunması, metoksi grubundaki metilin 3.87 ppm'de singlet sinyal vermesi gözlenen yarılmalar ve kimyasal kayma değerleri bileşğın yapısı ile uyum içerisindedir.

$^{13}\text{C-NMR}$ ; 158.6 (C=N), 160.0, 154.4, 144.7, 137.7, 129.6, 122.4, 122.2, 118.1, 115.9, 111.6, 55.4 (O-CH<sub>3</sub>)



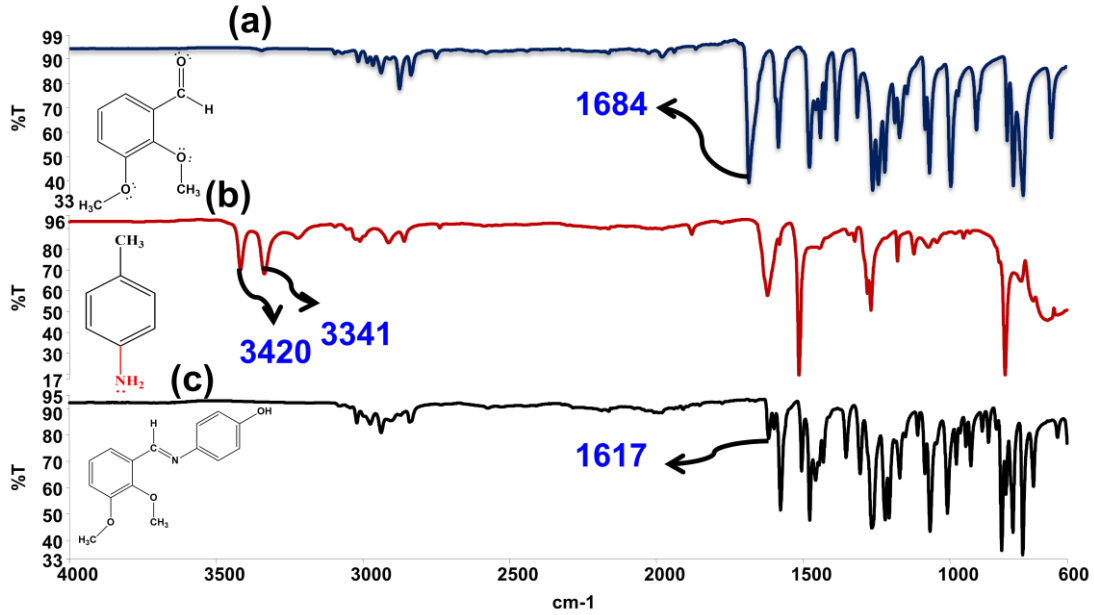
$^{13}\text{C-NMR}$  sonuçları incelendiğinde; molekülde 14 karbon bulunmasına rağmen 12 karbon sinyali beklenmektedir. Çünkü, ikişer karbon özdeş karbonlardır. 158.6 ppm'de imin karbonunun sinyali gözlenmiştir. Aromatik halkadaki karbonların 160.0 ppm ile 111.6 ppm arasında 10 farklı tür karbon atomunun bulunması molekülün yapısı hakkında bilgi vermektedir. Ayrıca metoksideki C atomu 55.4 ppm'de sinyal vermiştir. Gözlenen, sinyal yeri ve sayısı ürünün yapısını desteklemektedir.

#### 4.5 (2,3-Metoksibenziliden)-4-metilanilin Bileşiğinin Yapı Analizi



Şekil 4.9: (2,3-Metoksibenziliden)-4-metilanilin (mbma) bileşiğinin oluşum mekanizması.

Reaksiyonun giriş maddelerinde, 2,3-dimetoksibenzaldehit ve p-toluidin bulunmaktadır. Reaksiyon etanol ortamında gerçekleşmiştir ve mbma imin bileşiği elde edilmiştir. Giriş maddeleri ve ürünün IR spektrumları şekil 4.10'da incelenmiştir.



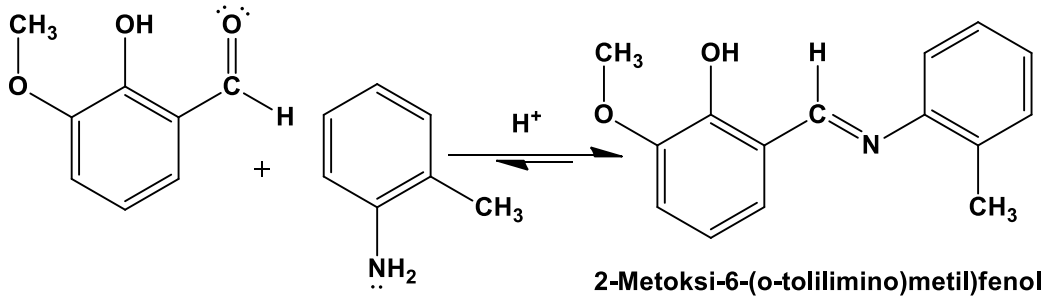
Şekil 4.10: (a) 2,3-dimetoksibenzaldehit (b) p-toluidin (c) (2,3-dimetoksibenziliden)-4-metilanilin (mbma) bileşiklerin IR spektrumu.

Şekil 4.10 (a) 2,3-dimetoksibenzaldehit spektrumunda, 1684 cm<sup>-1</sup>'de aldehitte bulunan karbonil grubuna (C=O) ait gerilme titreşimleri gözlenmektedir.

Şekil 4.10 (b) p-toluidin spektrumunda, 3341 cm<sup>-1</sup> ve 3420 cm<sup>-1</sup>'de çıkan ikili titreşim -NH<sub>2</sub> grubunun simetrik ve asimetrik gerilmesinden kaynaklanmaktadır.

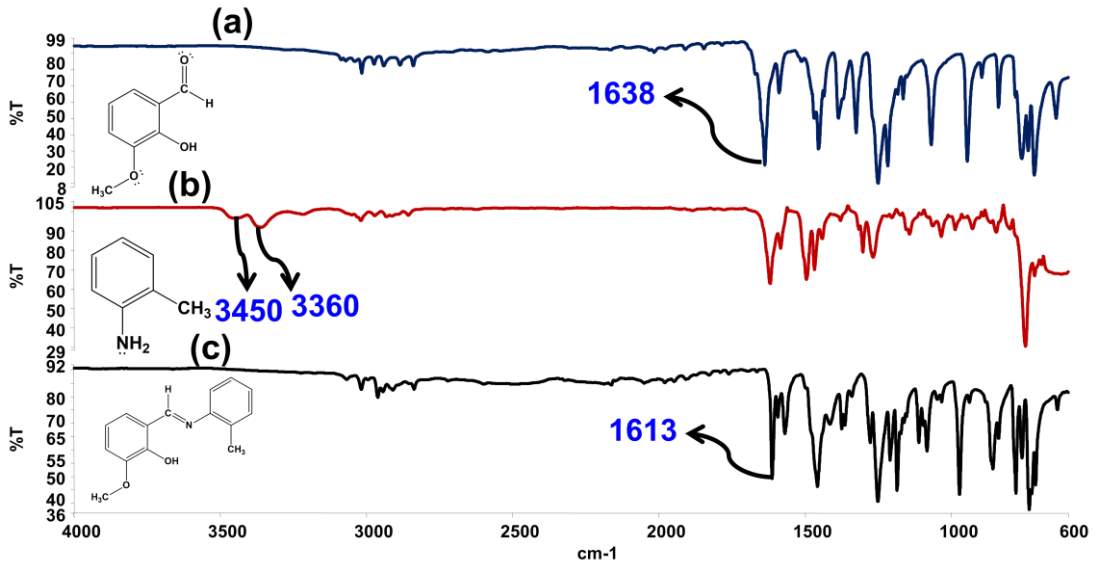
Şekil 4.10 (c)'de ise; elde edilen mbma bileşiğinin spektrumu görülmektedir. Reaksiyonun giriş maddeleri ve ürün IR spektrumları karşılaştırıldığında ürünün oluştuğu sonucuna varılmıştır. Giriş maddelerinde, 2,3-dimetoksibenzaldehitteki karbonil grubuna (C=O) ait 1684 cm<sup>-1</sup>'de çıkan gerilme titreşimleri ile p-toluidindeki 3341 cm<sup>-1</sup> ve 3420 cm<sup>-1</sup>'de çıkan ikili titreşim (-NH<sub>2</sub>) grubunun simetrik ve asimetrik gerilme titreşimlerinin ürünün spektrumunda bulunmaması ve üründe 1617 cm<sup>-1</sup>'de (C=N) imin titreşiminin gözlenmesi sonucunda, imin bileşiğinin oluştuğu anlaşılmıştır.

#### 4.6 2-Metoksi-6-(o-tolilimino)metil)fenol Bileşiminin Yapı Analizi



Şekil 4.11: 2-Metoksi-6-(o-tolilimino)metil)fenol (mtmf) bileşiminin oluşum mekanizması.

Etanolde gerçekleştirilen reaksiyonun, giriş maddeleri; 2-hidroksi-3-metoksibenzaldehit ile o-toluidindir. Giriş maddeleri ile uygun koşullarda elde edilen reaksiyon sonucunda mtmf imin bileşiği elde edilmiştir. Elde edilen ürün ile giriş maddelerin IR spektrum karşılaştırılması şekil 4.12’de gerçekleştirilmiştir.



Şekil 4.12: (a) 2-hidroksi-3-metoksibenzaldehit (b) o-toluidin (c) 2-metoksi-6-(o-tolilimino)metil)fenol (mtmf) bileşiklerin IR spektrumu.

Şekil 4.12 (a) 2-hidroksi-3-metoksibenzaldehit bileşiğinin spektrumuna bakıldığında  $1638\text{ cm}^{-1}$ 'de karbonil grubuna (C=O) ait gerilme titreşimleri gözlenmektedir.

Şekil 4.12 (b) o-toluidin bileşiğinin spektrumu incelendiğinde  $3360\text{ cm}^{-1}$  ve  $3450\text{ cm}^{-1}$ 'de çıkan amin (-NH<sub>2</sub>) grubuna ait ikili simetrik ve asimetik gerilme titreşimlerine rastlanmaktadır.

Şekil 4.12 (c)'de ise; reaksiyon sonunda elde edilen mtmf bileşiğinin IR spektrumu verilmiştir. 2-hidroksi-3-metoksibenzaldehite ait karbonil piki (C=O) ve o-toluidine ait amin (-NH<sub>2</sub>) titreşimin kaybolduğu üründe  $1613\text{ cm}^{-1}$ 'de imin (C=N) titreşimi olduğu gözlenmektedir.

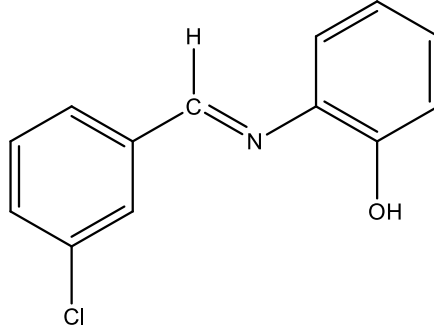
Etanol ile gerçekleştirilen reaksiyonun giriş maddeleri ile ürünün IR spektrumunu incelediğimizde, giriş maddelerindeki fonksiyonel grup titreşimlerinin kaybolup imin titreşimi vermesi reaksiyonun gerçekleştiğini göstermektedir.

## 5. SONUÇLAR VE TARTIŞMALAR

Klor ve metoksi sübstitüe benzaldehit bileşiklerin, aromatik primer aminlerle verdiği, iminlerin sentezi, literatürde yer alan yöntemler kullanılarak gerçekleştirilmiştir. Sentezlenen altı adet imin bileşiğinin saflıkları TLC, erime noktası tayini ile yapı tayinleri de FT-IR, <sup>1</sup>H-NMR ve <sup>13</sup>C-NMR spektroskopik analiz yöntemleri ile yapılmıştır. Giriş maddelerinin infrared spektrumları ile iminlerin infrared spektrum karşılaştırılması gerçekleştirilmiştir.

Sonuç ve tartışma bölümünde yer verilen tüm sonuçlar literatür bilgilerine dikkat edilerek sentezlenen imin bileşikleri için yapı formülleri önerilmiştir.

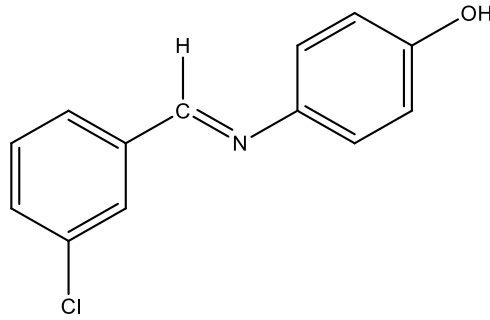
### 5.1 2-((3-Klorobenziliden)amino)fenol Yapısının Sonuç Ve Yorumları



Şekil 5.1: 2-((3-Klorobenziliden)amino)fenol (2kbaf) yapısı.

İmin ürünün ve giriş maddelerin IR spektrumları incelendiğinde; 3-klorobenzaldehitten gelen  $1700\text{ cm}^{-1}$ 'deki karbonil piki ve 2-aminofenolden gelen  $3285\text{ cm}^{-1}$  ve  $3341\text{ cm}^{-1}$ 'den gelen amin grubuna ait simetrik asimetrik gerilme titreşimlerinin yok olduğu, üründe  $1627\text{ cm}^{-1}$ 'de (C=N) imin titreşimi gözlenmektedir. Ayrıca <sup>1</sup>H-NMR ve <sup>13</sup>C-NMR sonuçları incelendiğinde; <sup>1</sup>H-NMR'da (C=N) imin hidrojenin  $8.63\text{ ppm}$ 'de kimyasal kayma değeri vermesi, <sup>13</sup>C-NMR'da ise,  $155.3\text{ ppm}$ 'de imin (C=N) grubuna ait karbon sinyalinin görülmesi ürün yapısının oluştuğunu ispatlamaktadır [56]. Elde edilen sonuçlar literatürle uyumludur.

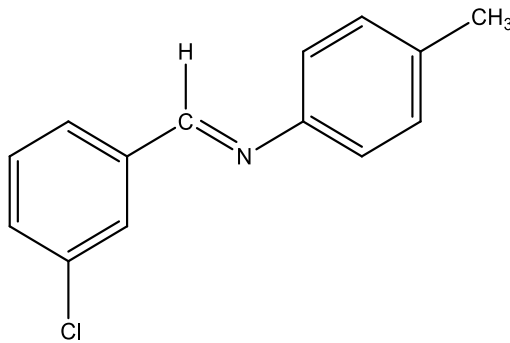
## 5.2 4-((3-Klorobenziliden)amino)fenol Yapısının Sonuç Ve Yorumları



Şekil 5.2: 4-((3-Klorobenziliden)amino)fenol (4-kbaf) yapısı.

3-klorobenzaldehit ve 4-aminofenolün etanol ile iminleşme reaksiyonu sonucunda 4-((3-klorobenziliden)amino)fenol bileşiği elde edilmiş. Ürün ve giriş maddelerimin IR'leri incelendiğinde;  $1700\text{ cm}^{-1}$ 'de 3-klorobenzaldehitten gelen karbonil piki,  $3285\text{ cm}^{-1}$  ve  $3341\text{ cm}^{-1}$  4-aminofenol grubundan gelen piklerin kaybolduğu, üründe  $1617\text{ cm}^{-1}$ 'de (C=N) imin pikini oluşturduğu gözlenmektedir. Ayrıca  $^1\text{H-NMR}$  ve  $^{13}\text{C-NMR}$  sonuçları incelendiğinde;  $^1\text{H-NMR}$ 'da (C=N) imin hidrojeni kimyasal kayma değeri  $8.43\text{ ppm}$ 'de sinyal verirken,  $^{13}\text{C-NMR}$  spektrumunda  $156.7\text{ ppm}$ 'de imin (C=N) grubuna ait karbon sinyal vermektedir. Bu sonuçlar ürünün yukarıda verilen yapısını desteklemektedir [57].

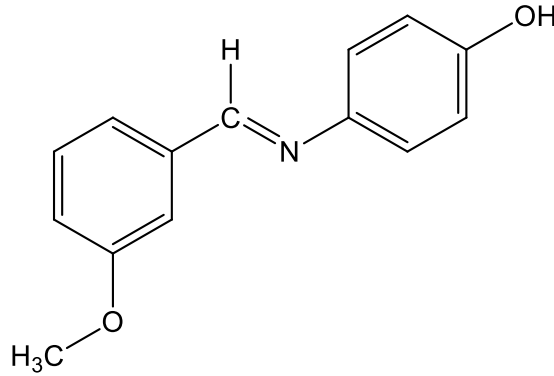
## 5.3 (3-Klorobenziliden)-4-metilanilin Yapısının Sonuç ve Yorumları



Şekil 5.3: (3-Klorobenziliden)-4-metilanilin (kbma) yapısı.

3-klorobenzaldehit ve p-toluidin etanoldeki reaksiyon sonucunda elde edilen (3-klorobenziliden)-4-metilanilin ve giriş maddelerinin IR spektrumları incelendiğinde; 3-klorobenzaldehitten gelen karbonil grubuna ait  $1700\text{ cm}^{-1}$ 'de karbonil piki ve p-toluidinden gelen  $3341\text{ cm}^{-1}$  ve  $3420\text{ cm}^{-1}$ 'den gelen amin grubuna ait simetrik asimetrik gerilme titreşimlerinin kaybolduğu, üründe  $1628\text{ cm}^{-1}$ 'de (C=N) imin titreşimi olduğu gözlenmektedir. Ayrıca  $^1\text{H-NMR}$  analiz sonucu  $8.42\text{ ppm}$ 'de imin hidrojeni çıkarken,  $^{13}\text{C-NMR}$  analiz sonucu  $157.8\text{ ppm}$ 'de imin karbon sinyali gözlenmiştir. İstenilen ürünün elde edildiği gözlemlenmiştir [58].

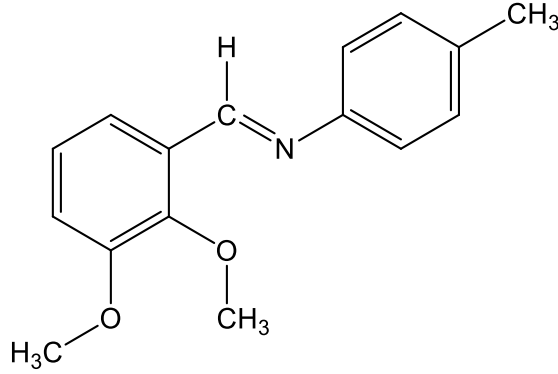
#### 5.4 4-((3-Metoksibenziliden)amino)fenol Yapısının Sonuç ve Yorumları



Şekil 5.4: 4-((3-Metoksibenziliden)amino)fenol (mbaf) yapısı.

3-metoksibenzaldehit ve 4-aminofenolün etil alkoldeki reaksiyon sonucunda elde edilen 4-((3-metoksibenziliden)amino)fenol bileşiğinin ve giriş maddelerinin IR spektrumları ile karşılaştırıldığında 3-metoksibenzaldehitteki  $1699\text{ cm}^{-1}$ 'de karbonil piki ve 4-aminofenoldeki  $3285\text{ cm}^{-1}$  ve  $3341\text{ cm}^{-1}$ 'deki aminin simetrik asimetrik gerilme titreşim değerlerinin kaybolduğu, yerine  $1619\text{ cm}^{-1}$ 'de (C=N) imin gerilme titreşimi çıkmıştır. Ürünün  $^1\text{H-NMR}$  analiz sonucunda  $8.44\text{ ppm}$  imin hidrojen sinyali,  $^{13}\text{C-NMR}$  analiz sonucunda  $158.6\text{ ppm}$  imin karbon sinyali çıkması bileşiğin elde edildiği sonucunu vermektedir.

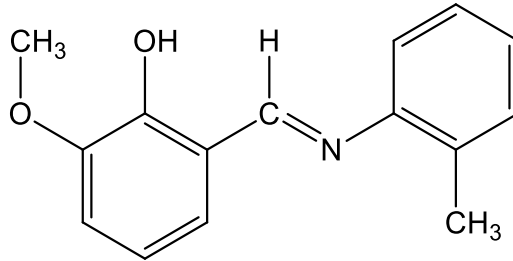
## 5.5 (2,3-Metoksibenziliden)-4-metilanilin Yapısının Sonuç ve Yorumları



Şekil 5.5: (2,3-Metoksibenziliden)-4-metilanilin (mbma) yapısı.

2,3-dimetoksibenzaldehyt ve p-toluidin etil alkol içerisinde iminleşme reaksiyonu sonucunda elde edilen ürünün yapısı IR spektroskopisi ile aydınlatılmıştır. İnfrared spektrumlarına baktığımızda, 2,3-dimetoksibenzaldehyitten gelen  $1684\text{ cm}^{-1}$  karbonilden kaynaklanan titreşim değeri ve p-toluidinden  $3341\text{ cm}^{-1}$  ve  $3420\text{ cm}^{-1}$  amin grubunun eğilme titreşimin etkisinden ikili pik gözlenmektedir. Zamanla azalan giriş maddeleri ürünün infrared spektrumunda yok olduğu gözlenmekte  $1617\text{ cm}^{-1}$ 'de yeni ürünün (C=N) imin pik değerinde, ürünün oluştuğu açıkça anlaşılmaktadır [59].

## 5.6 2-Metosi-6-(o-tolilimino)metil)fenol Yapısının Sonuç ve Yorumları



Şekil 5.6: 2-Metosi-6-(o-tolilimino)metil)fenol (mtmf) yapısı.

Giriş maddeleri 2-hidroksi-3-metoksibenzaldehit ve o-toluidin ile 2-Metosi-6-(o-tolilimino)metil)fenolün IR spektrumları karşılaştırılmıştır. İnfrared spektrum verileri incelendiğinde 2-hidroksi-3-metoksibenzaldehite ait 1638  $\text{cm}^{-1}$ 'de karbonil piki ve o-toluidine ait 3360  $\text{cm}^{-1}$ ve 3450  $\text{cm}^{-1}$ 'de ikili pik gözlenmiştir ve üründe (C=N) imin bağından kaynaklanan 1613  $\text{cm}^{-1}$ 'de titreşim verileri gözlenmiştir. Zamanla giriş maddelerin spektrum verilerin şiddetinin azaldığı ve üründeki (C=N) imin bağından kaynaklanan titreşim değerlerinin arttığı gözlenmektedir. Giriş maddelerin reaksiyona girmesi ile yeni ürün oluşması infrared spektrum değerlerinden ürünün oluştuğu açıkça anlaşılmaktadır.

İminler; boya endüstrisi, ilaç endüstrisi, yemek endüstrisi, elektrokimya, analitik kimya, biyokimya, organik katalizör görevi, optik sanayisi, sıvı kristal teknolojisi (LCT) [60] gibi alanlarda sıklıkla kullanılan bileşiklerdir. Sentezlenen ve yapıları aydınlatılan imin bileşiklerin bazı biyolojik aktivitelerinin incelenmesi planlanmaktadır.

## 6. KAYNAKLAR

- [1] Carey, F. A., *Organic Chemistry*, Fourth Edition, USA: The McGraw-Hill Companies Inc., 654-658, (2001).
- [2] Solomons, G. and Fryhle, C., *Organic Chemistry*, Seventh Edition, USA: John Wiley & Sons Inc., 530, (1998).
- [3] Carey, F. A., *Organic Chemistry*, Fourth Edition, USA: The McGraw-Hill Companies Inc., 654-658, (2001).
- [4] Turhan, O., "Bazı Organik Reaksiyonların ve Metal Ligant Etkileşmelerinin FT-IR İle Eşzamanlı İncelenmesi", Doktora Tezi, *Balıkesir Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü*, Kimya Anabilim Dalı , Balıkesir, (2008).
- [5] McMurry, J., *Organic Chemistry*, USA: Brooks Cole Publishing Company, 706, (1996).
- [6] Kırmılıkurt, G., "Piridin Halkası İçeren İmin Türevlerinin Sentezi ve Çözelti Ortamında Kompleks Oluşumlarının FT-IR İle İncelenmesi", Yüksek Lisans Tezi, *Balıkesir Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü*, Kimya Anabilim Dalı, Balıkesir, (2015).
- [7] Yıldırım, Y., *Organik Kimya Yaşamın Kalbi*, Gazi Üniversitesi Ankara: Bilim yayıncılık, 654. (2011).
- [8] Atıcı, S., "Bazı Schiff Bazlarının Sentezi ve Geçiş Metalleri ile Kompleks Oluşumlarının Çözelti Ortamında FT-IR ile incelenmesi", Yüksek Lisans Tezi, *Balıkesir Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü*, Kimya Anabilim Dalı, Balıkesir, (2013).
- [9] Fessenden, R. J., Fessenden, J. S. and Louge, M. W., *Organik KimyaUyar*, 1. Baskı, Ankara: Güneş Kitabevi Ltd. Şti., 789, (2001).
- [10] Solomons, G. and Fryhle, C., *Organic Chemistry*, Seventh Edition, USA: John Wiley & Sons Inc., 945, (1998).
- [11] Solomons, G. and Fryhle, C., *Organic Chemistry*, Seventh Edition, USA: John Wiley & Sons Inc., 945-946, (1998).
- [12] Tezbaşaran, E., "Ninhidrinin Bazı Aromatik Aminlerle Olan Reaksiyonlarının FT-IR Sıvı Hücrelerinde İncelenmesi", Yüksek Lisans Tezi, *Balıkesir Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü*, Kimya Anabilim Dalı, Balıkesir, (2011).

- [13] Taşkın O. K., Öztürk Ö.F. ve Canpolat E., "Yeni Bir Schiff Bazı ve Geçiş Metalleri ile Oluşturdukları Komplekslerin Sentezi ve Karakterizasyonu", *BEÜ Fen Bilimleri Dergisi*, 1(1), 34-39, (2012).
- [14] Kırmılıkurt, G., "Piridin Halkası İçeren İmin Türevlerinin Sentezi ve Çözelti Ortamında Kompleks Oluşumlarının FT-IR İle İncelenmesi", Yüksek Lisans Tezi, *Balıkesir Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü*, Kimya Anabilim Dalı, Balıkesir, (2015).
- [15] Tokatlı, Ş., "2-Amino-5-Merkapto-1,3,4-Tiyadiazol'un Yeni İmin Bileşiklerinin Sentezi Ve Bazı Metal Komplekslerinin İncelenmesi", Yüksek Lisans Tezi, *İstanbul Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü*, Kimya Anabilim Dalı, İstanbul, (Kasım 2006).
- [16] Canpolat, E., "İmin ve Oksim İçeren Ligandların Sentezi, Karakterizasyonu Ve Bu Ligandların Bazı Metal Komplekslerinin İncelenmesi", Doktora Tezi, *Fırat Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü*, Kimya Anabilim Dalı, Elazığ, (2003).
- [17] Forman, S. E., *Synthesis of Oximes*, j. Organic Chemistry, 29(11), 3323-3327, (1964).
- [18] Tokatlı, Ş., "2-Amino-5-Merkapto-1,3,4-Tiyadiazol'un Yeni İmin Bileşiklerinin Sentezi Ve Bazı Metal Komplekslerinin İncelenmesi", Yüksek Lisans Tezi, *İstanbul Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü*, Kimya Anabilim Dalı, İstanbul, (Kasım 2006).
- [19] Erdoğan, D., "Bazı Biyolojik Aktif İmin Bileşiklerinin Sentezi ve Yapılarının Aydınlatılması", Yüksek Lisans Tezi, *İstanbul Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü*, Kimya Anabilim Dalı, İstanbul. (Nisan 2014).
- [20] Tokatlı, Ş., "2-Amino-5-Merkapto-1,3,4-Tiyadiazol'un Yeni İmin Bileşiklerinin Sentezi Ve Bazı Metal Komplekslerinin İncelenmesi", Yüksek Lisans Tezi, *İstanbul Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü*, Kimya Anabilim Dalı, İstanbul, (Kasım 2006).
- [21] Öztürk, N. S., "Değişik Pridin Aldehitler İle Çeşitli Anilinlerden Türeyen Schiff Bazı Bazlarının Sentezi Ve Bazı Geçiş Komplekslerinin Hazırlanması", Doktora Tezi, *İstanbul Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü*, Kimya Anabilim Dalı, İstanbul, (1998).
- [22] Puviarasan N., Arjunan V., Mohan S., *Turk. J.Chem.*, 26, 323, (2002).
- [23] Nakamoto K. *Infrared and Raman Spectra of Inorganic and Coordination Compounds*, Fifth Edition, A Wiley-Interscience Publication, New York, (1997).
- [24] Gremlich H. U., Yan B., *Infrared and Raman Spectroscopy of Biological Materials*, Marcel Dekker, New York, (2001).

- [25] Rockley M. G., Davis D. M., Richardson H. H., *Science*, 210,21, 918, (1980).
- [26] Erdik, E., *Organik Kimyada Spektroskopik Yöntemler*, Ankara: Gazi Kitabevi, 83, (1998).
- [27] Stuart B., *Infrared Spectroscopy: Fundamentals and Applications*, John Wiley & Sons, Ltd, 33, (2004).
- [28] Civan, M., “Bazı Organik Moleküller İle Üretilen Langmuir-Blodgett Filmlerin Moleküler Yapılarının Fourier Transform Kırmızı-Altı Spektrometresi Kullanılarak İncelenmesi”, Yüksek Lisans Tezi, *Hacettepe Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü*, Ankara, (2007).
- [29] Akpolat, Ş. S., “Alifatik Diaminlerden Elde Edilen Schiff Bazı Komplekslerinin Sentezi Ve Karakterizasyonu”, Yüksek Lisans Tezi, *Fırat Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü*, Elazığ, (2008).
- [30] Down, R. D. and Lehr, J. H., *Environmental Instrumentation and Analysis Handbook* New Mexico State University, John Wiley & Sons, Inc., 88(2005).
- [31] Ay, M., *Nitel ve Nicel Organik Analiz*, Ankara: Gazi Kitabevi, 175, (2003).
- [32] Turhan, O., “Bazı Organik Reaksiyonların ve Metal Ligant Etkileşmelerinin FT-IR İle Eşzamanlı İncelenmesi”, Doktora Tezi, *Balıkesir Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü*, Kimya Anabilim Dalı, Balıkesir, (2008).
- [33] Coblenz W., Supplementary Investigations of Infrared Spectra (The Carnegie Institution), *Washington*, Publication No.97, 16, (1908).
- [34] Turhan, O., “Bazı Organik Reaksiyonların ve Metal Ligant Etkileşmelerinin FT-IR İle Eşzamanlı İncelenmesi”, Doktora Tezi, *Balıkesir Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü*, Kimya Anabilim Dalı, Balıkesir, (2008).
- [35] Pimentel G. C., *Journal of Chemical Education*, 37,12, 651, (1960).
- [36] Solomons G., Fryhle C, *Organik Kimya*, Okay G., Yıldırım Y., *Yedinci Basımdan Çeviri*, Literatür yayıncılık, İstanbul, Türkiye, 76, (2002).
- [37] Erdik, E., *Organik Kimyada Spektroskopik Yöntemler*, Ankara: Gazi Kitabevi, 91, (1998).
- [38] Tezbaşaran, E., “Ninhidrinin Bazı Aromatik Aminlerle Olan Reaksiyonlarının FT-IR Sıvı Hücrelerinde İncelenmesi”, Yüksek Lisans Tezi, *Balıkesir Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü*, Kimya Anabilim Dalı, Balıkesir, (2011).
- [39] Erdik, E., *Organik Kimyada Spektroskopik Yöntemler*, Ankara: Gazi Kitabevi, 93, (1998).

- [40] Tuna, S., “Aromatik Amin İçeren Schiff Bazı Ligandlarının Sentezi, Karakterizasyonu Ve Bazı Geçiş Metal Komplekslerinin İncelenmesi”, Doktora Tezi, *Fırat Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü*, Kimya Anabilim Dalı, Elazığ, (Ocak 2010).
- [41] Namlı, H., “Nükleer Manyetik Rezonans Spektroskopisi”, <http://w3.balikesir.edu.tr/~hnamli/>, (15 Ekim 2017).
- [42] Da Silva, C. M., Da Silva, L. V., Alves, R. B., de Resende, M. A., Martins, C. V. B. and Fatima, A. D., “Schiff bases; Ashort review of their antimicrobial activites”, *J.Advanced Res.*, 2, 1-8, (2011).
- [43] Mohammed, I.A. and Subrahmanyam, E. V. S., “Synthesis, characterization and antimicrobial activity of some subsituted N2-arylidene-2-(quinolin-8-yloxy) aceto hydrazides”, *Acta Phar.Sci.*, 51, 163-168, (2009).
- [44] Keypour, H., Rezaevala, M., Valencia, L., Perez-Lourido, P. and Raza Khavasi, H., “Synthesis and characterization of some Co(II) and Cd(II) macroacyclic Schiff base complexes containing piperazine moiety”, *Polyhedron*, 28, 3755-3758, (2009).
- [45] Ando, R., Mori, S., Hayashi, M., Yagyu, T., and Maeda, M., “Structural characterization of pentadentate salen-type Schiff-base complexes of oxovanadium(IV) and their use in sulfide oxidation”, *Inorg. Chim. Acta*, 357, 1177-11884, (2004).
- [46] Yasser, M. S. A., Al-Kahraman, Hassan, M. F., Madkour, Dildar, A. and Yasinzai, M., “Antileishmanial, Antimicrobial and Antifungal Activities of Some New Aryl Azomethines”, *Molecules*, 15, 660-671, (2010).
- [47] Anand, P., Patil, V. M., Sharma, V. K., Khosa, R. L. and Masand, N., “Schiff bases: A Review on Biological Insights”, *Int. J. Drug Design and Disc.*, 3(3), 851-868, (2012).
- [48] Xu, T., Li, L. Z., Zhou, S. F., Guo, G. Q. and Niu, M.J., “Synthesis, Characterization and Crystal Structure of Oxovanadium (IV) Complex with Tridentate o-van-gly and Bidentate Phenanthroline”, *Jornal of Chemical Crystallography*, Vol.35, 4., (2005).
- [49] Kurt, B., “Yeni Ligand Komplekslerin Sentezi Karakterizasyonu Polimerizasyonu DNA Etkileşimi ve Optik Özellikleri”, Yüksek Lisans Tezi, *Dicle Üniversitesi Fen Bilimleri Üniversitesi*, Kimya Anabilim Dalı, Diyarbakır, (Eylül 2011).
- [50] Tuna, S., “Aromatik Amin İçeren Schiff Bazı Ligandlarının Sentezi, Karakterizasyonu Ve Bazı Geçiş Metal Komplekslerinin İncelenmesi”, Doktora Tezi, *Fırat Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü*, Kimya Anabilim Dalı, Elazığ, (Ocak 2010).

- [51] Tuna, S., “Aromatik Amin İçeren Schiff Bazı Ligandlarının Sentezi, Karakterizasyonu Ve Bazı Geçiş Metal Komplekslerinin İncelenmesi”, Doktora Tezi, *Fırat Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü*, Kimya Anabilim Dalı, Elazığ, (Ocak 2010).
- [52] Kurt, B., “Yeni Ligand Komplekslerin Sentezi Karakterizasyonu Polimerizasyonu DNA Etkileşimi ve Optik Özellikleri”, Yüksek Lisans Tezi, *Dicle Üniversitesi Fen Bilimleri Üniversitesi*, Kimya Anabilim Dalı, Diyarbakır, (Eylül 2011).
- [53] Naeimi, H., Rabiei, K. ve Salimi, F., “Rapid, Efficient and Facile Synthesis and Characterization of Novel Schiff Bases and Their Complexes with Transition Metal Ions”, *Dyes and Pigments*, 75, 294-297, (2007).
- [54] Marım, N., “İmin Bileşiklerinin Eldesi, Yapılarının Aydınlatılması ve Biyolojik Aktivitelerinin İncelenmesi”, Yüksek Lisans Tezi, *Hitit Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü*, Kimya Anabilim Dalı, Çorum, (Temmuz 2014).
- [55] Kurt, B., “Yeni Ligand Komplekslerin Sentezi Karakterizasyonu Polimerizasyonu DNA Etkileşimi ve Optik Özellikleri”, Yüksek Lisans Tezi, *Dicle Üniversitesi Fen Bilimleri Üniversitesi*, Kimya Anabilim Dalı, Diyarbakır, (Eylül 2011).
- [56] Turbeville, W. and Prabir, K., D., “Spectroscopic Studies of The Photochromic Molecule N-(2-Hydroxybenzylidene)aniline and Its Photoproduct”, *The Journal of Physical Chemistry*, 94 (10), 4060-4067, (1990).
- [57] Dueke-Eze, C. U., Fasina, T. M., Idika, N., “Synthesis, Electronic Spectra and inhibitory Study of Some Salicylaldehyde Schiff Bases of 2-aminopyridine”, *African Journal of Pure and Applied Chemistry*, 5(2), 13-18, (2011).
- [58] Biswas, R., Brahman, D. and Sinha, B., “Spectrophotometric and Conductometric Study of The Complexation of N-salicylidene-2-aminophenol with Cu<sup>2+</sup> in Methanol + 1,4-dioxane Binary Solutions”, *J. Serb. Chem. Soc.*, 79 (10), 1263-1277, (2014).
- [59] Tezbaşaran, E., “Ninhidrinin Bazı Aromatik Aminlerle Olan Reaksiyonlarının FT-IR Sıvı Hücresinde İncelenmesi”, Yüksek Lisans Tezi, *Balıkesir Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü*, Kimya Anabilim Dalı, Balıkesir, (2011).
- [60] Tekin, T., “Bazı Amino Asitlerden Kiral Schiff Bazlarının Sentezi ve Yapılarının Aydınlatılması”, Yüksek Lisans Tezi, *Kafkas Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü*, Kimya Anabilim Dalı, Kars, (Eylül 2012).