

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



**BAZI SALİSİLALDEHİT TÜREVİ İMİN BİLEŞİKLERİNİN
SENTEZİ VE C=N ÇİFT BAĞLARININ İNDİRGENME
REAKSİYONLARININ FT-IR İLE İNCELENMESİ**

YÜKSEK LİSANS TEZİ

HATİCE YAŞAR

BALIKESİR, HAZİRAN-2016

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



BAZI SALİSİLALDEHİT TÜREVİ İMİN BİLEŞİKLERİNİN
SENTEZİ VE C=N ÇİFT BAĞLARININ İNDİRGENME
REAKSİYONLARININ FT-IR İLE İNCELENMESİ

YÜKSEK LİSANS TEZİ

HATİCE YAŞAR

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

Prof. Dr. Hilmi NAMLI

Prof. Dr. Nalan TEKİN

BALIKESİR, HAZİRAN – 2016

KABUL VE ONAY SAYFASI

Hatice YAŞAR tarafından hazırlanan “BAZI SALİSİLALDEHİT TÜREVİ İMİN BİLEŞİKLERİNİN SENTEZİ VE C=N ÇİFT BAĞLARININ İNDİRGENME REAKSİYONLARININ FT-IR İLE İNCELENMESİ” adlı tez çalışmasının savunma sınavı 20.06.2016 tarihinde yapılmış olup aşağıda verilen jüri tarafından oy birliği ile Balıkesir Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü Kimya Anabilim Dalı Yüksek Lisans Tezi olarak kabul edilmiştir.

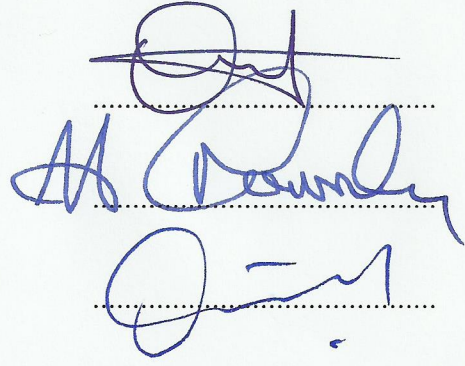
Jüri Üyeleri

İmza

Danışman
Doç. Dr. Onur TURHAN

Üye
Prof. Dr. Hilmi NAMLI

Üye
Prof. Dr. Nalan TEKİN



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

Fen Bilimleri Enstitüsü Müdürü

Doç. Dr. Necati ÖZDEMİR

.....

**Bu tez çalışması Balıkesir Üniversitesi Bilimsel Araştırma Projeleri Birimi
tarafından 2014-201 nolu proje ile desteklenmiştir.**

ÖZET

**BAZI SALİSİLALDEHİT TÜREVİ İMİN BİLEŞİKLERİNİN SENTEZİ VE
C=N ÇİFT BAĞLARININ İNDİRGENME REAKSİYONLARININ FT-IR İLE
İNCELENMESİ
YÜKSEK LİSANS TEZİ
HATİCE YAŞAR
BALIKESİR ÜNİVERSİTESİ FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ
KİMYA ANABİLİM DALI**

(TEZ DANIŞMANI:DOÇ. DR. ONUR TURHAN)

BALIKESİR, HAZİRAN, 2016

Aldehit ve ketonların primer aminlerle uygun koşullar altında reaksiyonu sonucu imin bileşikleri oluşur. Bazı amin bileşikleri de, iminlerin indirgenmesi ile oluşan bileşiklerdir. İminler ve aminler endüstrinin pek çok dalında ve organik sentezlerde ara ürün ya da çıkış maddesi olarak kullanılan önemli bileşiklerdir.

Bu çalışmada bazı imin bileşikleri hazırlanarak *reaksiyon başlangıcı background tanımlama* yöntemi kullanılarak imin bileşiklerindeki C=N çift bağlarının çözelti ortamında indirgenmesi FT-IR ile izlenmiştir. İminlerin NaBH₄ ile indirgenmesi sonucunda sekonder amin bileşikleri elde edilmiştir.

Salisilaldehitin anilin, 4-aminofenol ve 2-aminopiridin ile reaksiyonu sonucu sırasıyla 2-((fenilimino)metil)fenol, 2-(((4-hidroksifenil)imino)metil)fenol ve 2-((piridin-2-ilimino)metil)fenol bileşikleri sentezlenmiştir. Sentezlenen bu imin bileşiklerinin NaBH₄ ile indirgenmesi oda sıcaklığında FT-IR sıvı hücresinde çözelti ortamında incelenmiştir.

Yapı analizi için her bir imin bileşiğinin ve giriş maddelerinin IR spektrumları karşılaştırılmıştır. İminlerin indirgenmesi ile elde edilen 2-((fenilamino)metil)fenol, 2-(((4-hidroksifenil)amino) ve 2-((piridin-2-ilamino)metil)fenol bileşiklerinin ve iminlerin çözelti ortamındaki spektrumları ile indirgenme ortamının (reaksiyon karışımı) IR spektrumları karşılaştırılarak yorumlanmıştır.

Ayrıca saflaştırılmış imin bileşiklerinin ve indirgenme işlemi sonunda elde edilen sekonder amin bileşiklerinin yapıları ¹H-NMR ve ¹³C-NMR analizleri ile aydınlatılmıştır.

ANAHTAR KELİMELER:FT-IR, background tanımlama, imin, amin, çözelti ortamında indirgeme.

ABSTRACT

SYNTHESIS OF SOME SALICYLALDEHYDE DERIVATIVE IMINE COMPOUNDS AND INVESTIGATION OF REDUCTION REACTION OF C=N DOUBLE BOND BY FT-IR

MSC THESIS

HATICE YAŞAR

BALIKESİR UNIVERSITY INSTITUTE OF SCIENCE
CHEMISTRY

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

BALIKESİR, JUNE 2016

Imines can be obtained from the reaction of aldehydes and ketones with primary amines (or ammonia) under appropriate conditions. Some amines are also organic compounds, accoured by the reducing of imines. Imines and amines are important compounds which are used in many branches of industry and intermadiate or as starting materials of organic synthesis.

In this study, some of the imines were sybthesized and, the C=N double bond of imine compounds reduction in solution media monitored by FT-IR using by *background defining of the beginning of the reaction* method. Secondary amine compounds were obtained by reduction of imines with NaBH₄.

By the reaction of salicylaldehyde with aniline, 4-aminophenol and 2-aminopyridine, respectively, 2-((phenilimino)methyl)phenol, 2-(((4-hydroxyphenyl)imino)methyl)phenol and 2-((pyridin-2-ilimino)methyl)phenol compounds have been synthesized. The reduction of the synthesized imine compounds with NaBH₄ were examined in solution media using by the FT-IR liquid cell at room temperature.

IR spectra of each of the imine compounds and the starting materials were compared for structural analysis. IR spectra of 2-((phenylamino)methyl)phenol, 2-(((4-hydroxyphenyl)amino)methyl)phenol and 2-((pyridin-2-ilamino)methyl)phenol compounds which are obtained by reduction of imines and the IR spectra imines reduction media (reaction mixture) in solution were interpreted by comparing.

The structures of purified imine compounds and secondary amine compounds which are obtained at the end of the reduction process, are elucidated by ¹H-NMR and ¹³C-NMR analysis.

KEYWORDS:FT-IR, background defining, imine, amine, reduction in solution media.

İÇİNDEKİLER

Sayfa

ÖZET	i
ABSTRACT	ii
İÇİNDEKİLER	iii
ŞEKİL LİSTESİ	v
SEMBOL LİSTESİ	viii
ÖNSÖZ	ix
1. GİRİŞ	1
1.1 Karbonil Grubu Bileşikleri	1
1.1.1 Aldehit ve Ketonların Yapısı	2
1.1.2 Karbonil Grubuna Katılma	2
1.2 Aminler.....	3
1.2.1 Aminlerin Yapısı	3
1.2.2 Aminlerin Fiziksel Özellikleri	4
1.2.3 Aminlerin Bazlığı ve Nükleofilliği	5
1.3 İminler	5
1.3.1 Benzaldehit ve Anilinin İminleşme Reaksiyonu	6
1.3.2 İminlerin İndirgenmesi ile Amin Oluşumu.....	7
1.4 Karbonil Bileşiklerinin Aminlere Dönüştürülmesi (İndirgeyerek Aminleme) ..	8
1.5 Literatürdeki İndirgeme ile Amin Eldesi Çalışmaları	10
1.6 Kızılötesi (Infrared) Spektroskopisi	17
1.6.1 Titreşim ve Dönme Sırasında Dipol Değişimleri.....	17
1.6.2 Moleküler Titreşim Tipleri	18
1.6.3 İnfrared Bölge Hücreleri	19
1.7 Çalışmanın Önemi ve Amacı	23
2. MATERYAL VE YÖNTEM	24
2.1 FT-IR 'da Spektrum Alma Yöntemi	24
2.2 Reaksiyon Başlangıcını Background Tanımlama Yöntemi	29
2.3 İmin Türevlerinin Sentezi.....	32
2.3.1 Salisilaldehit ve Anilinin İminleşme Reaksiyonu.....	32
2.3.2 Salisilaldehit ve 4-aminofenolün İminleşme Reaksiyonu	32
2.3.3 Salisilaldehit ve 2-aminopiridin İminleşme Reaksiyonu.....	33
2.4 Elde Edilen İmin Bileşiklerinin NaBH ₄ ile Amine İndirgemesi	34
2.4.1 2-((fenilamino)metil)fenol Bileşiğinin Amine İndirgemesi	34
2.4.2 2-(((4-hidroksifenil)amino)fenol Bileşiğinin Amine İndirgemesi.....	35
2.4.3 2-((piridin-2-ilamino)metil)fenol Bileşiğinin Amine İndirgemesi	36
3. BULGULAR	38
3.1 2-((fenilimino)metil)fenol Bileşiğinin Yapısal Analizi.....	38
3.2 2-(((4-hidroksifenil)imino)metil)fenol Bileşiğinin Yapısal Analizi.....	40
3.3 2-((piridin-2-ilimino)metil)fenol Bileşiğinin Yapısal Analizi.....	41
3.4 Pamp Bileşiği Oluşumu Reaksiyonunun FT-IR İle Eşzamanlı İncelenmesi....	43
3.5 Hpamp Bileşiği Oluşumu Reaksiyonunun FT-IR İle Eşzamanlı İncelenmesi .	45
3.6 Pramp Bileşiği Oluşumu Reaksiyonunun FT-IR İle Eşzamanlı İncelenmesi ..	47
3.7 İndirgenme Reaksiyonu Sonucu Oluşan Ürünlerin Yapısal Analiz Sonuçları.	50

3.7.1 Pamp Bileşiminin Yapı Analizi	50
3.8 Hpamp Bileşiminin Yapısal Analiz	52
3.9 Pramp Bileşiminin Yapısal Analizi	54
4. SONUÇ VE TARTIŞMA.....	56
4.1 Çalışmada Kullanılan İmin Bileşiklerinin Sentezi	56
4.2 Reaksiyon Başlangıcı Background Tanımlanarak İncelenen İndirgenme Reaksiyonları	57
5. KAYNAKLAR	61

ŞEKİL LİSTESİ

Sayfa

Şekil 1.1: Karbonil grubunun düzlemsel geometrisi.	1
Şekil 1.2: Aldehit ve ketonlarda karbonil grubunun indüktif ve mezomerik polarlığının rezonans yapıya katkısı.....	2
Şekil 1.3: Karbonil grubunun nükleofil ve elektrofillerle etkileşimi.....	2
Şekil 1.4: Aminlerin sınıflandırılması.	3
Şekil 1.5: Aminlerdeki azot atomunun yaptığı sp^3 hibritleşmesi ve bağ açıları.....	3
Şekil 1.6: Azot atomu üzerinden gerçekleşen devrilme durumu.	4
Şekil 1.7: Amin moleküllerinin kendi aralarında oluşturduğu hidrojen bağı.	4
Şekil 1.8: Tersiyer aminlerin suyla oluşturdukları hidrojen bağı.	5
Şekil 1.9: Aminler suyla verdikleri tepkimelerde baz olarak davranır.....	5
Şekil 1.10: İmin oluşum mekanizması.	6
Şekil 1.11: Benzaldehit ve anilin imin oluşumu reaksiyonu.	6
Şekil 1.12: Benzaldehit ve anilin reaksiyonu sonucu oluşan iminin mekanizma gösterimi.....	7
Şekil 1.13: N-Benzilidenanilin $NaBH_4$ ile indirgenmesi.....	7
Şekil 1.14: N-Benzilidenanilin indirgenme reaksiyonunun mekanizması.....	8
Şekil 1.15: İndirgen aminasyon reaksiyonunun yürüyüşü.....	9
Şekil 1.16: Metil alkol ve $NaBH_4$ kullanılarak yapılan amine indirgeme reaksiyonu.10	
Şekil 1.17: $NaBH_4$ ile çözücü olarak 2,2,2-trifloroetanolün kullanılarak yapıldığı amine indirgeme reaksiyonu.	10
Şekil 1.18: Borik asit ve $NaBH_4$ ile yapılan ve öğütme işlemi yardımıyla gerçekleştirilen amine indirgeme reaksiyonu.....	11
Şekil 1.19: İndirgeme reaktifi olarak $NaBH(OAc)_3$ 'ün kullanıldığı amine indirgeme reaksiyonu.	11
Şekil 1.20: İndirgeme reaktifi olarak $B_{10}H_{14}$ 'ün kullanıldığı amine indirgeme reaksiyonu.	11
Şekil 1.21: Nikel nanopartiküllerin indirgeme reaktifi olarak kullanıldığı amine indirgeme reaksiyonu.	12
Şekil 1.22: İndirgeme reaktifi olarak dimetil imidazol boranın kullanıldığı amine indirgeme reaksiyonu.	12
Şekil 1.23: İridyum klorür kompleksi ve trietilsilanın indirgeyici reaktif olarak kullanılmasıyla yapılan amine indirgeme reaksiyonu.	12
Şekil 1.24: İndirgeyici reaktif olarak α -pikolin-boranın kullanıldığı amine indirgeme reaksiyonu.	13
Şekil 1.25: İndirgeyici reaktif olarak Hantzsch esterinin ve organik bir katalizör kullanılarak yapılan amine indirgeme reaksiyonu.	13
Şekil 1.26: İndirgeyici reaktif olarak formaldehitin kullanıldığı amine indirgeme reaksiyonu.	14
Şekil 1.27: Katalitik hidrojenleme ile amine indirgeme reaksiyonu.	14
Şekil 1.28: İndirgeyici reaktif olarak formaldehit ve formik asit karışımının kullanıldığı amine indirgeme reaksiyonu.	14
Şekil 1.29: İndirgeyici reaktif olarak lityum alüminyum hidrürün kullanıldığı amine indirgeme reaksiyonu.	14

Şekil 1.30: Oksimlerin LiAlH ₄ ile amine indirgeme reaksiyonu.	15
Şekil 1.31: Sinmaldehit ile anilinin amine indirgeme reaksiyonu.	15
Şekil 1.32: NaBH ₄ ile birlikte indirgeyici reaktif olarak aluminanın kullanıldığı amine indirgeme reaksiyonu.	15
Şekil 1.33: İndirgeyici reaktif olarak ıslak kil (montmorilonit K10 kili) ve NaBH ₄ ' ün kullanıldığı ve mikrodalga ışınları ile yapılan amine indirgeme reaksiyonu.	16
Şekil 1.34: NaBH ₄ ile birlikte setil trimetilamonyum bromür (CTAB) ' ün indirgeyici reaktif olarak kullanıldığı amine indirgeme reaksiyonu.	16
Şekil 1.35: NaBH ₄ ile birlikte aktif kömürün indirgeyici reaktif olarak kullanıldığı amine indirgeme reaksiyonu.	16
Şekil 1.36: Moleküllerin yaptığı titreşim hareketleri.	19
Şekil 1.37: Isıtılabilen gaz hücresi ve yol uzunluğu kısa gaz hücresi.	20
Şekil 1.38: FT-IR sıvı hücresinin parçaları.	21
Şekil 1.39: Elmas sıkıştırılmalı hücre ve KBr pellet hazırlama presi.	22
Şekil 1.40: ATR çalışma prensibi.	23
Şekil 2.1: (a) Saf KBr peletinin bg modunda, (b) Aynı KBr peletinin numune modunda kaydedilen IR spektrumları.	25
Şekil 2.2: (a) Saf KBr peletin bg modu, (b) KBr + numune bg modu, (c) KBr bg alındıktan sonra numunenin alınan IR spektrumları.	26
Şekil 2.3: (a) Saf kloroformun (CHCl ₃) bg modu, (b) Kloroformun CCl ₄ içinde hazırlanmış çözeltisinin IR spektrumları.	27
Şekil 2.4: (a) Kloroformun bg modunda, (b) Benzaldehitin kloroform çözeltisinin bg modunda, (c) Benzaldehit çözeltisinin bg olarak kaydedilmesinden sonra aynı çözeltinin alınmış IR spektrumları.	28
Şekil 2.5: (a) Kloroform, (b) Benzaldehit, (c) Anilin, (d) Kör (background olarak okutulmuş reaksiyon karışımının) IR spektrumları.	30
Şekil 2.6: (a) Benzaldehit, (b) Anilin, (c) Reaksiyon karışımının başlangıcının background tanımlanmış modu, (d) Kloroform içinde saflaştırılan ürünün FT – IR spektrumları.	31
Şekil 2.7: Salisilaldehit ve anilinin iminleşme reaksiyonu.	32
Şekil 2.8: Salisilaldehit ve 4-aminofenolün iminleşme reaksiyonu.	32
Şekil 2.9: Salisilaldehit ve 2-aminopiridinin iminleşme reaksiyonu.	33
Şekil 2.10: 2-((fenilimino)metil)fenol bileşiğini amine indirgeme reaksiyonu.	34
Şekil 2.11: 2-(((4-hidroksifenilimino)metil)fenol bileşiğini amine indirgeme reaksiyonu.	35
Şekil 2.12: 2-((piridin-2-ilimino)metil)fenol bileşiğini amine indirgeme reaksiyonu.	36
Şekil 3.1: 2-((fenilimino)metil)fenol bileşiğinin oluşum reaksiyonu.	38
Şekil 3.2: (a) Salisilaldehitin, (b) Anilinin ve (c) 2-((fenilimino)metil)fenol bileşiğinin 4000-600 cm ⁻¹ aralığındaki IR spektrumları.	38
Şekil 3.3: 2-(((4-hidroksifenil)imino)metil)fenol bileşiğinin oluşum reaksiyonu.	40
Şekil 3.4: (a) Salisilaldehitin, (b) 4-aminofenolün ve (c) 2-(((4-hidroksifenil)imino)metil)fenol bileşiğinin 4000-600 cm ⁻¹ aralığındaki IR spektrumları.	40
Şekil 3.5: 2-((piridin-2-ilimino)metil)fenol bileşiğinin oluşum reaksiyonu.	41
Şekil 3.6: (a) Salisilaldehitin, (b) 2-aminopiridinin ve (c) 2-((piridin-2-ilimino)metil)fenol bileşiğinin 4000-600 cm ⁻¹ aralığındaki IR spektrumları.	42
Şekil 3.7: Pmp bileşiğinin NaBH ₄ ile indirgenmesi sonucu pmp bileşiğinin oluşumu reaksiyonu.	43

Şekil 3.8: (a) Pmp bileşiğinin, (b) Reaksiyon başlangıcı bg tanımlanmış belirli miktar NaBH_4 ilavesi ile reaksiyon ortamının ve (c) Pamp bileşiğinin $2000\text{-}1500\text{ cm}^{-1}$ aralığındaki IR spektrumları.	44
Şekil 3.9: Hpmp bileşiğinin NaBH_4 ile indirgenmesi sonucu pamp bileşiğinin oluşumu reaksiyonu.....	45
Şekil 3.10: (a) Hpmp bileşiğinin, (b) Reaksiyon başlangıcı bg tanımlanmış belirli miktar NaBH_4 ilavesi ile reaksiyon ortamının ve (c) Hpamp bileşiğinin $2000\text{-}1500\text{ cm}^{-1}$ aralığındaki IR spektrumları.	46
Şekil 3.11: Prmp bileşiğinin NaBH_4 ile indirgenmesi sonucu pramp bileşiğinin oluşumu reaksiyonu.....	47
Şekil 3.12: (a) Prmp bileşiğinin, (b) Reaksiyon başlangıcı bg tanımlanmış belirli miktar NaBH_4 ilavesi ile reaksiyon ortamının ve (c) Pramp bileşiğinin $2900\text{-}1250\text{ cm}^{-1}$ aralığındaki IR spektrumları.	48
Şekil 3.13: (a) Prmp bileşiğinin çözücü karışımındaki, (b) Reaksiyon başlangıcı bg tanımlanmış $2.\text{NaBH}_4$ ilavesi ile reaksiyon ortamının ve (c) Pramp bileşiğinin $2900\text{-}1250\text{ cm}^{-1}$ aralığındaki IR spektrumları.	49
Şekil 3.14: Pamp bileşiğinin oluşumu reaksiyonu.....	50
Şekil 3.15: (a) Pmp (imin) bileşiğinin ve (b) Pamp bileşiğinin (indirgenmiş ürün) $4000\text{-}600\text{ cm}^{-1}$ aralığındaki IR spektrumları.	51
Şekil 3.16: Hpamp bileşiğinin oluşumu reaksiyonu.	52
Şekil 3.17: (a) Hpmp (imin) bileşiğinin ve (b) Hpamp bileşiğinin (indirgenmiş ürün) $4000\text{-}600\text{ cm}^{-1}$ aralığındaki IR spektrumları.	53
Şekil 3.18: Pramp bileşiğinin oluşumu reaksiyonu.	54
Şekil 3.19: (a) Prmp (imin) bileşiğinin ve (b) Pramp bileşiğinin (indirgenmiş ürün) $4000\text{-}600\text{ cm}^{-1}$ aralığındaki IR spektrumları.	54

SEMBOL LİSTESİ

FT-IR	: Fourier Transform Infrared
UV	: Ultraviyole
NMR	: Nükleer Manyetik Rezonans
KBr	: Potasyum Bromür
% T	: Yüzde Transmittans
NaCl	: Sodyum Klorür
ATR	: Attenuated Total Reflectance
Bg	: Background
CaF₂	: Kalsiyum Florür
MeOH	: Metil Alkol
CHCl₃	: Kloroform
NaBH₄	: Sodyum Borhidrür
NaBH(OAc)₃	: Sodyum Triasetoksiborhidrür
LiAlH₄	: Lityum Alüminyum Hidrür
AcOH	: Asetik asit
THF	: Tetrahidrofur
DCE	: Dikloroetan
DCM	: Diklorometan
H₃BO₃	: Borik asit
Et₃SiH	: Trietilsilan
B₁₀H₁₄	: Dekaboran
iPrOH	: İzopropil Alkol
Al₂O₃	: Alumina
pic-BH₃	: Pikolin Boran
diMe-Imd-BH₃	: dimetil İmidazol Boran
CTAB	: Setil Trimetilamonyum Bromür
[IrCl(cod)₂]	: İridyum Klorür Kompleksi
HCOOH	: Formik Asit
Pmp	: 2-((fenilimino)metil)fenol
Hpmp	: 2-(((4-hidroksifenil)imino)metil)fenol
Prmp	: 2-((piridin-2-ilimino)metil)fenol
Pamp	: 2-((fenilamino)metil)fenol
Hpamp	: 2-(((4-hidroksifenil)amino)metil)fenol
Pramp	: 2-((piridin-2-ilamino)metil)fenol

ÖNSÖZ

Yüksek Lisans Tezi olarak sunduğum bu çalışma Fen Edebiyat Fakültesi Kimya Bölümü Organik Kimya Anabilim Dalı öğretim üyelerinden **Doç.Dr. Onur TURHAN** yönetiminde Fen Edebiyat Fakültesi Organik Kimya Araştırma Laboratuvarı'nda gerçekleştirilmiştir.

Yüksek lisans eğitimim boyunca çalışmalarımın her aşamasında bilgi, öneri ve yardımlarını esirgemeyen sonsuz hoşgörü anlayış ve sevgisi ile destek olan saygıdeğer danışmanım **Doç. Dr. Onur TURHAN**'a sonsuz teşekkürlerimi sunarım.

Akademik ortamda olduğu kadar beşeri ilişkilerde de engin fikirleriyle bizleri aydınlatan, tecrübesi ve bilgisiyle desteğini esirgemeyen saygıdeğer hocam **Prof. Dr. Hilmi NAMLI**'ya sonsuz teşekkürlerimi sunarım.

Çalışmalarım sırasında yardımlarını esirgemeyen saygıdeğer hocam **Doç. Dr. Sedat KARABULUT**'a sonsuz teşekkürlerimi sunarım.

Ayrıca çalışma sırasında oluşan sorunlar nedeniyle çalışmamın devam etmesinde yardımcı olan saygıdeğer hocam **Doç. Dr. Yasemin TURHAN**'a sonsuz teşekkürlerimi sunarım.

Hoşgörü ve güler yüzüyle yanımda olan ve hep böyle hatırlayacağım **İlknur ERCAN**'a ve çalışma arkadaşlarım **A. Ecem AKGÜL, Devran UYSAL, Göktaş KIRIMLIKURT, Şükrü ERİŞ, Yunus ÇELİK, Fadime ERER** ve **Serap AKÇAN**'a yardımları için çok teşekkür ederim.

Bütün hayatım boyunca maddi ve manevi destekleriyle her zaman yanımda olan ve benim için çok kıymetli olan anneme ve babama sonsuz teşekkürlerimi sunarım.

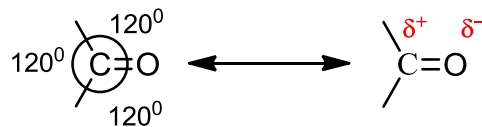
1. GİRİŞ

Aminler, organik sentezlerde çıkış maddesi ya da ara ürün olarak ve endüstride pek çok alanda yararlanılan önemli endüstriyel bileşiklerdir [1]. Aminler; çözücü, reçine, plastik, deterjan ve polimer ham maddesi tekstil endüstrisinde katkı maddesi, boya ve ilaç [2] gibi pek çok alanda yaygın olarak kullanılmaktadır. Özellikle aldehit ve ketonların amonyak, primer ya da sekonder aminlerle bir indirgen reaktif ortamındaki reaksiyonları sonucu elde edilen amin türevleri kimyasal ve biyolojik sistemlerde kullanılmak amacıyla üretilmektedir [3]. İminleri amine indirgeme olarak bilinen bu yöntem, aminlerin farklı türevlerinin sentezinde de en önemli yöntemlerden biridir. İminleri amine indirgeme yönteminin hem etkin hem de diğer indirgeme yöntemlerine göre daha basit olması son yıllarda daha çok tercih edilmesinde en önemli etkidir.

Bu çalışmadaki sekonder amin bileşikleri iminlerin indirgenmesi ile elde edilmiş ve indirgeme ortamı FT-IR sıvı hücresinde background tanımlama metodu ile izlenmiştir. Kullanılan iminler de uygun aldehit ve primer aminlerden çıkılarak sentezlendiğinden ilk olarak imin sentezinde kullanılan aldehitler ve aminler hakkında bilgi verilecek ve literatürdeki bazı çalışmalardan bahsedilecektir.

1.1 Karbonil Grubu Bileşikleri

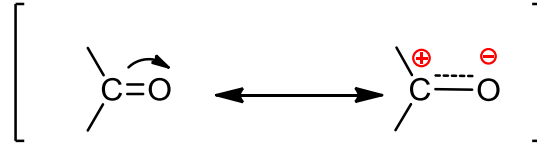
Yapısında karbon-oksijen ikili bağı (C=O) bulduran bileşikler karbonil bileşikler olarak isimlendirilir ve bu karbonil bileşikler bağlı olduğu gruplara göre çeşitlilik gösterir. Karbonil bileşikler aldehit ve ketonlar ya da karboksilik asit türevleri (ester, asit klorürü ve amit gibi) olarak sınıflandırılabilir [4].



Şekil 1.1: Karbonil grubunun düzlemsel geometrisi.

1.1.1 Aldehit ve Ketonların Yapısı

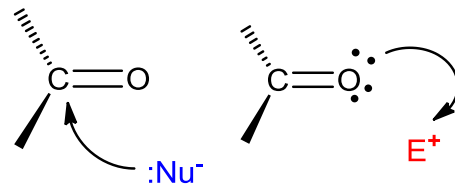
Aldehit ve ketonların karbonil grubu, sp^2 melezleşmesi yapmış bir karbon atomu ile o karbon atomuna bir σ ve bir de π bağı ile bağlı bir oksijen atomundan oluşmuştur. Karbonil karbonunun σ bağları bir düzlem üzerinde bulunur ve bağ açıları yaklaşık 120° dir (Şekil 1.1). Karbon ve oksijeni bağlayan π bağı ve σ bağı düzleminin altında ve üstünde bulunur. Karbonil grubu heteroatom içerdiği için polardır, σ bağı ve özellikle π bağı elektronları elektronegatif oksijene doğru çekilir [5]. Karbonil grubunun oksijeni iki çift ortaklanmamış değerlik elektronuna sahiptir. Bütün bu yapısal özellikler karbonil grubunun özelliklerine ve etkinliğine katkı sağlar [6].



Şekil 1.2: Aldehit ve ketonlarda karbonil grubunun indüktif ve mezomerik polarlığının rezonans yapıya katkısı.

1.1.2 Karbonil Grubuna Katılma

Aldehit ve ketonlarda katılma tepkimeleri π bağı üzerinden yürür. Bir karbonil bileşiğine hem nükleofiller hem de elektrofiller etkiyebilir. $C=O$ bağında oksijenin bağ elektronlarını kendi üzerine çekmesi, karbonu kısmi pozitif yaparken oksijen de fazla elektron yoğunluğundan dolayı kısmi negatif yüklenir. Bu nedenle nükleofil katılması karbon üzerinden gerçekleşirken, elektrofil katılması oksijen üzerinden gerçekleşir [7] (Şekil 1.3).



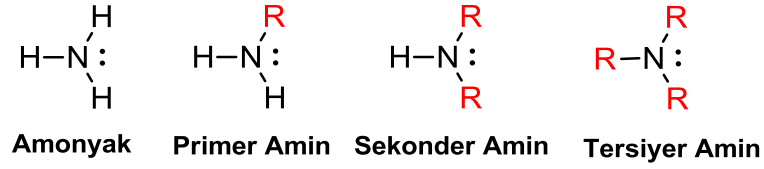
Şekil 1.3: Karbonil grubunun nükleofil ve elektrofillerle etkileşimi.

1.2 Aminler

Aminler, endüstrinin pek çok dalında ve organik sentezlerde ara ürün ya da çıkış maddesi olarak kullanılan önemli bileşiklerdir. Aminlerin çoğu fizyolojik etkinlik gösterdikleri için canlıların yapısında oldukça önemli yerleri vardır. Örneğin insan vücudunun sempatik sinir sisteminin (savaşmak ya da kaçmak gibi) iki doğal uyarısı norepinefrin ve epinefrin (adrenalin) dir [8].

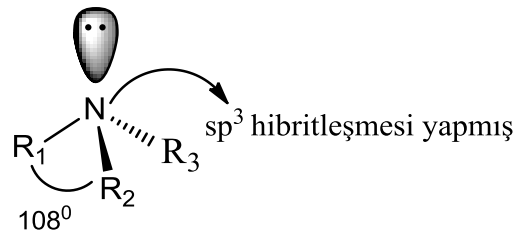
1.2.1 Aminlerin Yapısı

Aminler, amonyağın alkillenmiş (ya da arenlenmiş) türevleridir. Aminler azot atomuna bağlı grupların sayısına göre birincil (1°), ikincil (2°) ve üçüncül (3°) amin olarak sınıflandırılırlar [9].



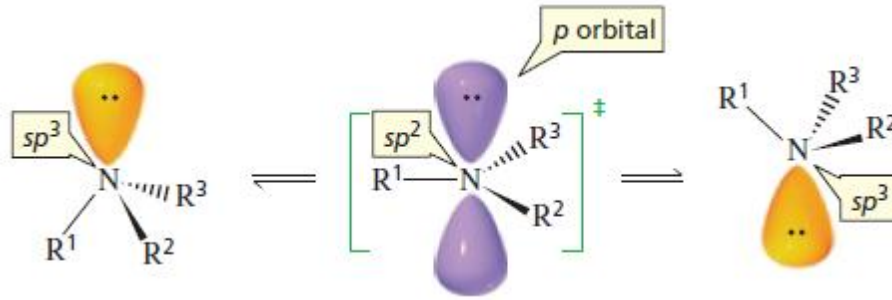
Şekil 1.4: Aminlerin sınıflandırılması.

Amonyak ve aminlerde azot atomuna bağlanan bağların yaptığı açı yaklaşık 108° olduğundan moleküllerdeki N atomu sp^3 hibritleşmesi yapmıştır [10] (Şekil 1.5). Üç alkil grubu (ya da hidrojen atomları) bir düzgün dörtyüzlünün üç köşesine bağlanır, dördüncü sp^3 orbitalinde ortaklaşılmamış bir elektron çifti bulunur. Amin, azota bağlı atomlar ve ortaklaşılmamış elektron çifti dikkate alındığında tetrahedral yapıya sahiptir. Ortaklaşılmamış elektron çiftinin sp^3 hibritleşme düzeninin bir parçası olması ve dışarıya doğru uzanmasından dolayı yüksüz durumda bulduklarında bile bu bileşiklere belirgin bir nükleofilik güç kazandırır.



Şekil 1.5: Aminlerdeki azot atomunun yaptığı sp^3 hibritleşmesi ve bağ açıları.

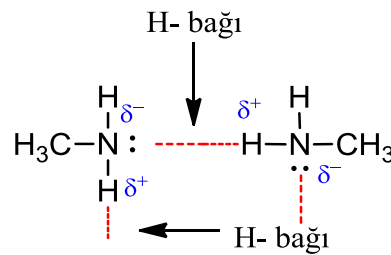
Azota üç farklı grubun bağlı olduğu bir amin molekülü (tersiyer amin) kiraldır. Fakat oda sıcaklığında ayna görüntüleri arasındaki devrilme hızlı olduğu için aminlerin bir çoğunun enantiomerleri izole edilemez. Devrilme, düzlemsel bir geçiş durumu (sp^2 azot) üzerinden yürür. Bu devrilme için yaklaşık 6 kcal/mol 'lük bir enerji gereklidir. [11] (Şekil 1.6).



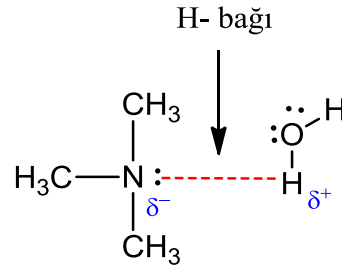
Şekil 1.6: Azot atomu üzerinden gerçekleşen devrilme durumu.

1.2.2 Aminlerin Fiziksel Özellikleri

Amonyak ve aminlerin kaynama noktalarına etkiyen etmen, alkollerde olduğu gibi moleküller arasındaki hidrojen bağıdır. Azotun elektronegatifliği oksijenden daha az olduğundan, komşu moleküllerin hidrojenleri ile oluşturdukları hidrojen bağları oksijeninkinden daha zayıftır ve bunun sonucu olarak amonyağın kaynama noktası sudan aminlerin kaynama noktaları alkollerden daha düşüktür. Üçüncül aminlerde azota bağlı hidrojen atomu bulunmadığından moleküller arası hidrojen bağı yapamazlar ama su ya da diğer hidroksilli çözücülerin molekülleri ile hidrojen bağı yapabilirler (Şekil 1.7-1.8) ve benzer molekül kütleli birincil ve ikincil aminlerden daha düşük sıcaklıklarda kaynar. Küçük molekül kütleli aminlerin hepsi suda çok iyi çözünür.



Şekil 1.7: Amin moleküllerinin kendi aralarında oluşturduğu hidrojen bağı.

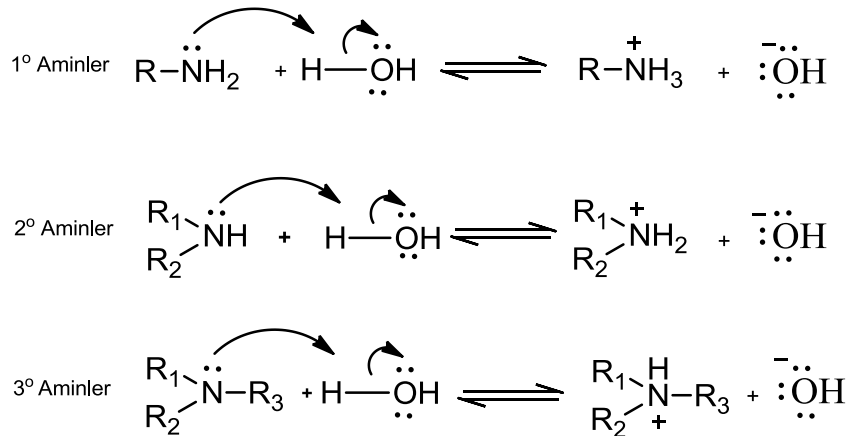


Şekil 1.8: Tersiyer aminlerin suyla oluşturdukları hidrojen bağı.

1.2.3 Aminlerin Bazlığı ve Nükleofilliği

Aminler, azot atomunda bulunan ortaklaşmamış elektron çifti nedeniyle hem baz hem de nükleofil özelliği gösterirler [12]. Bazlık reaktifin bir asit-baz tepkimesinde proton bağlama yeteneğinin, nükleofillik ise yer değiştirme tepkimesi verme yeteneğinin bir ölçüsüdür. Bazlık gücü melezleşme türünden ($sp > sp^2 > sp^3$), elektron çekici gruplardan (bazlığı azaltıcı), elektron verici gruplardan (bazlığı artırıcı) ve konjugasyondan (bazlığı zayıflatıcı) etkilenir [13].

Amonyak ve aminler ortaklaşmamış elektron çiftlerini elektron eksikliği olan atom ya da moleküllere verebilir. Aminler sulu çözeltilerde zayıf bir baz olarak davranır ve tersinir bir asit-baz tepkimesiyle sudan bir proton kopartır. (Şekil 1.9)

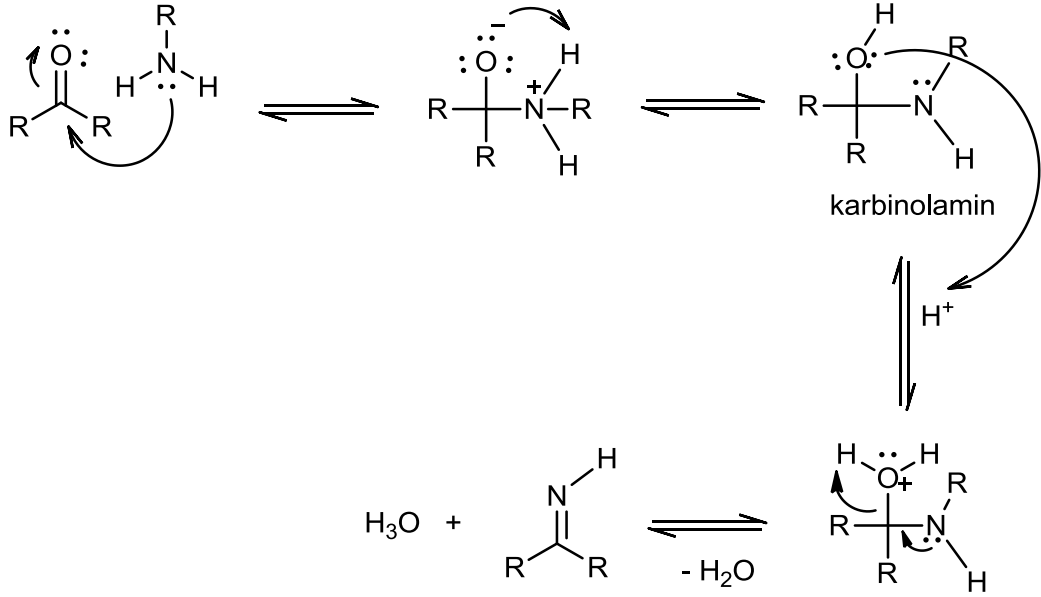


Şekil 1.9: Aminler suyla verdikleri tepkimelerde baz olarak davranır.

1.3 İminler

Aldehit ve ketonların primer aminlerle uygun koşullar altında kondenzasyonu sonucu elde edilen ve C=N çift bağını içeren [14] ürünlere imin denir. Karbonil

bileşiği aldehit ise oluşan bağ azometin ya da aldimin, keton ise oluşan bağ imin ya da ketimin şeklinde isimlendirilir.

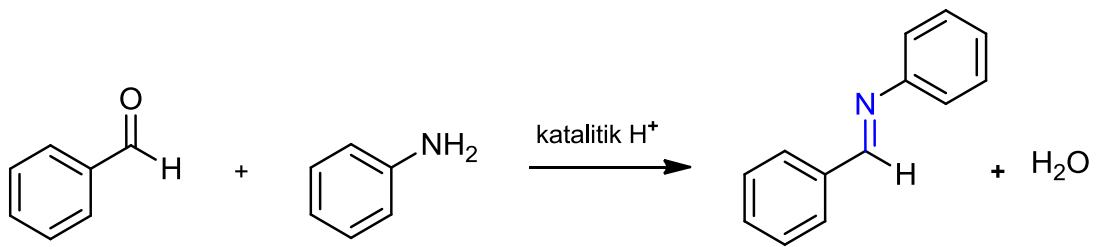


şekil 1.10: İmin oluşum mekanizması.

İmin oluşumu şekilde de (şekil 1.10) gsterildiği gibi iki basamakta gerçekleşen tepkime tırüdür. İlk basamakta amin nşkleofil olarak davranır ve karbonil grubunun π^* larına katılarak π bağının açılmasını sağlar. Böylelikle bir ara rşn olan karbinolamin oluşur.

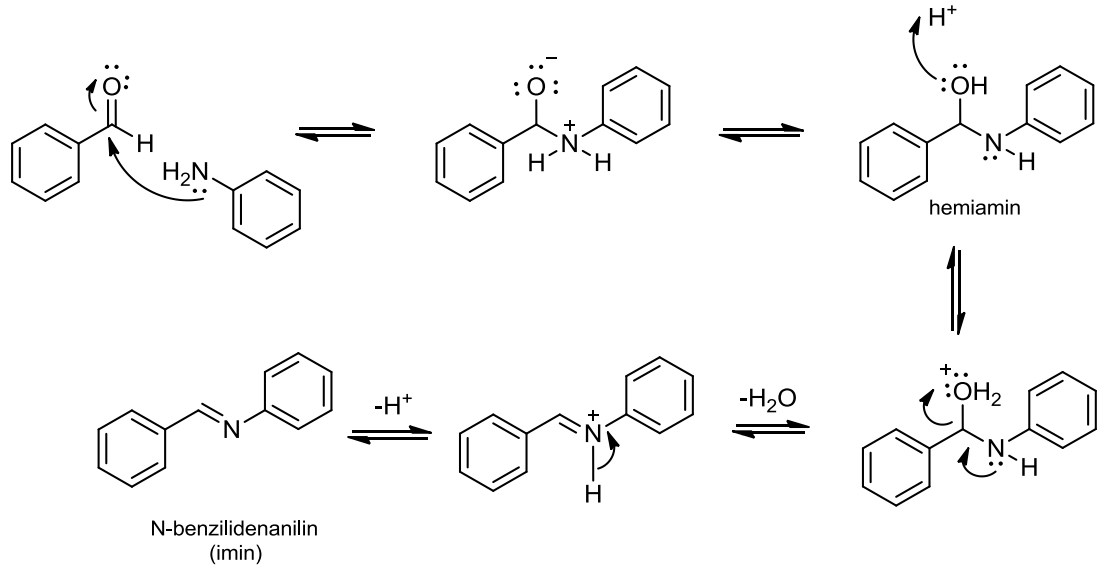
Mekanizmanın ikinci basamağında ise, karbinolamindeki $-\text{OH}$ grubu asit tarafından protonlanarak iyi ayrılan bir grup olan suya ($-\text{OH}_2$) dnşr. Suyun ayrılması ile okteti tamamlanmış kararlı imin oluşumu gerçekleşir.

1.3.1 Benzaldehit ve Anilinın İminleşme Reaksiyonu



şekil 1.11: Benzaldehit ve anilinın imin oluşumu reaksiyonu.

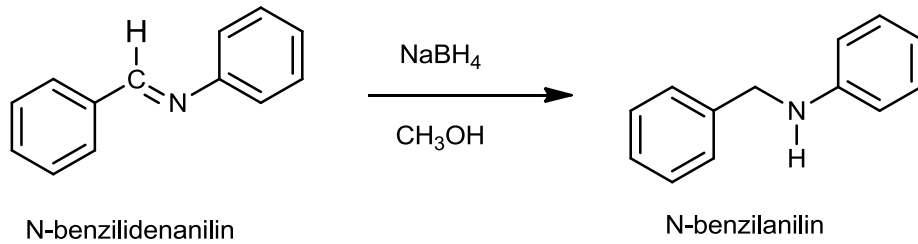
Mekanizmasına bakıldığında (Şekil 1.12): anilin üzerindeki ortaklanmamış elektron çifti benzaldehitin karbonil karbonuna nükleofilik atak yaparak C=O çift bağını açar ve hemiamin ara ürünü oluşturur. Oluşan ara ürün asit katalizörlüğünde protonlanır ve dehidratasyon sonucu imin ürünü oluşur. İmin oluşumu pH'ya bağımlı bir reaksiyondur; (pH=3-5) çok düşük ve çok yüksek pH'da reaksiyon yavaş gerçekleşmektedir.



Şekil 1.12: Benzaldehit ve anilin reaksiyonu sonucu oluşan iminin mekanizma gösterimi.

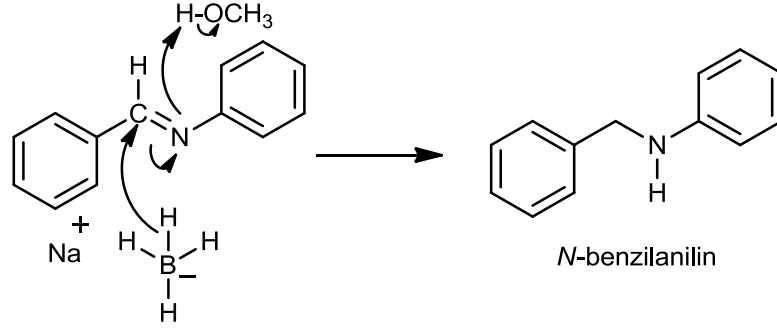
1.3.2 İminlerin İndirgenmesi ile Amin Oluşumu

İndirgen aminasyon reaksiyonları tek ya da iki aşamada gerçekleşen reaksiyonlardır. Bir amin ve karbonil bileşiğinin kondenzasyonu sonucu imin bileşiği ya da iminyum iyonu elde edilir ve daha sonra o imin ya da iminyum iyonu in-situ ortamda indirgeyici reaktif varlığında indirgenerek amin ürününü oluşturur.



Şekil 1.13: N-Benzilidenanilin NaBH₄ ile indirgenmesi

Reaksiyonun mekanizmasında indirgeyici reaktif olarak kullanılan NaBH_4 ' e ait hidrür imin bileşiğinin C atomuna nükleofilik katılmasıyla $\text{C}=\text{N}$ çift bağının elektronları azot atomu üzerine açılır. Azot atomu ortamda bulunan çözücünden bir H atomunu alarak daha kararlı hale geçer ve indirgenme ürünü amin bileşiği oluşur.

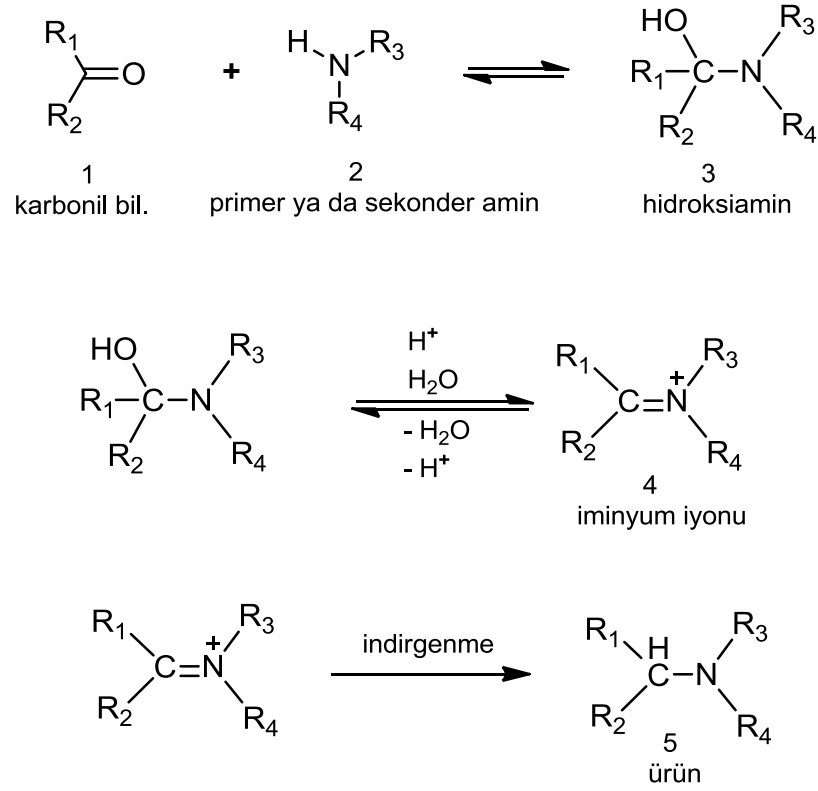


Şekil 1.14: N-Benzilidenanilinin indirgenme reaksiyonunun mekanizması

1.4 Karbonil Bileşiklerinin Aminlere Dönüştürülmesi (İndirgeyerek Aminleme)

Aldehitlerin ve ketonların amonyak ya da amin grupları ile verdiği reaksiyonları sonucu oluşan $\text{C}=\text{N}$ çift bağlı imin gruplarının indirgen varlığında reaksiyonu sonucu çift bağın kırılması ile yeni amin oluşumudur.

İndirgen aminasyon reaksiyonunda ilk basamakta, aldehit ya da keton türevlerinin çeşitli aminlerle verdiği katılma ürününü (3), ikinci basamakta ise, bu katılma ürününden su ayrılması ile (dehidratasyon) son basamaktaki amine (5) indirgenecek olan iminyum iyonunu (veya tuzları) (4) [15] vermektedir (Şekil 1.13).



Şekil 1.15: İndirgen aminasyon reaksiyonunun yürüyüşü.

İndirgeyerek aminleme reaksiyonları, karbonil ve amin bileşiğinin uygun bir indirgeme reaktifi ile karıştırılmasında ara ürün iminyum iyonunun oluşup oluşmamasına göre iki farklı şekilde tanımlanmaktadır. İlk olarak iminyum iyonunu izole etmeden yapılan indirgenme reaksiyonları “direkt (doğrudan) aminasyon reaksiyonları” ve ikinci olarak da ara ürün oluşumunu takiben oluşan bu ara ürünün izole edildikten sonra indirgenmesini içeren reaksiyonlar “basamaklı ya da dolaylı (indirekt) reaksiyonlar” olarak tanımlanmaktadır [16]. En fazla kullanılan yöntem olan direkt indirgen aminasyon yöntemi de kullanılan indirgenin doğası ve yonteme bağlı olarak kendi içinde farklıdır ve ilk doğrudan indirgenme yöntemi olarak katalitik hidrojenleme yöntemi Pt, Pd veya Ni gibi katalizörler kullanılarak gerçekleştirilmektedir [17].

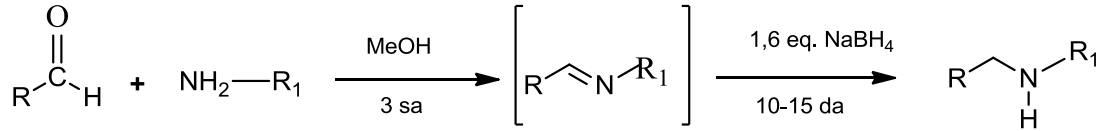
İkinci yöntem olarak ise, hidrürlerin indirgen reaktifi olarak kullanıldığı indirgen aminasyon reaksiyonlarıdır. Özellikle siyanoborhidrürün (NaBH_3CN) kullanıldığı yöntemde aminin karbonile göre fazlaca kullanılması, aromatik ketonlarla ve zayıf bazik aminlerle reaksiyonu yavaş vermesi, reaksiyon ürününün siyanür (reaksiyon sırasında açığa çıkan HCN ve NaCN gibi zehirli yan ürünler) ile kirlenmesi gibi kısıtlamalar olabilmektedir [18]. Bu nedenle indirgen aminasyon

reaksiyonlarında indirgeme reaktifi olarak kullanılacak maddenin ürün ve reaksiyon yürüyüşünü etkileyen en önemli etken olduğu söylenebilir. Reaksiyon koşullarında aldehit ya da ketonu değil seçimli olarak iminleri (veya iminyum iyonlarını) indirgeyebilen indirgen reaktifler tercih edilmelidir.

1.5 Literatürdeki İndirgeme ile Amin Eldesi Çalışmaları

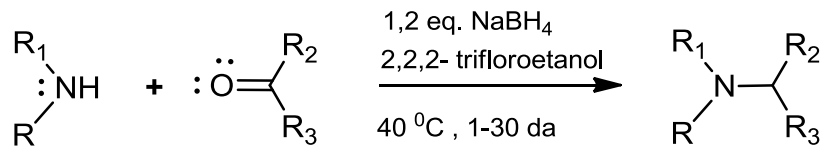
a. NaBH₄ Kullanılarak Yapılan İndirgen Aminasyon

1. MeOH içerisinde imin oluşumunu ve ardından NaBH₄ kullanılarak adım adım bir prosedür geliştirilmiştir [19].



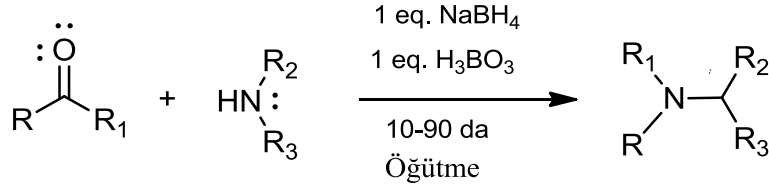
Şekil 1.16: Metil alkol ve NaBH₄ kullanılarak yapılan amine indirgeme reaksiyonu.

2. Basit ve kullanışlı bir yöntem olarak; primer ve sekonder aminler ve amino asitlerin N, N-dimetilasyonu bir katalizör ya da başka bir katkı maddesi kullanılmadan 2,2,2-trifluoroetanol içerisinde NaBH₄ kullanılarak indirgenme gerçekleştirilebilir [20].



Şekil 1.17: NaBH₄ ile çözücü olarak 2,2,2-trifluoroetanolün kullanılarak yapıldığı amine indirgeme reaksiyonu.

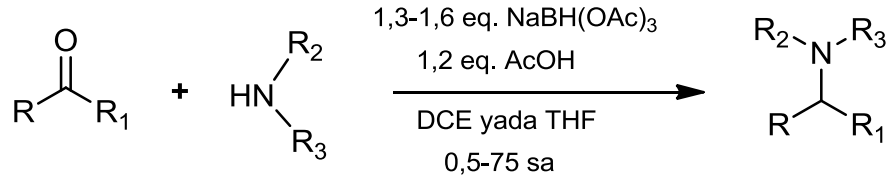
3. Çözücü içermeyen koşullar altında borik asit, p-toluensülfonik asit monohidrat ya da benzoik asitin aktivatör olarak kullanıldığı indirgeyici madde olarak NaBH₄ kullanılarak aldehit ve ketonların amine indirgenmesi yapılabilir [21].



Şekil 1.18: Borik asit ve NaBH₄ ile yapılan ve öğütme işlemi yardımıyla gerçekleştirilen amine indirgeme reaksiyonu.

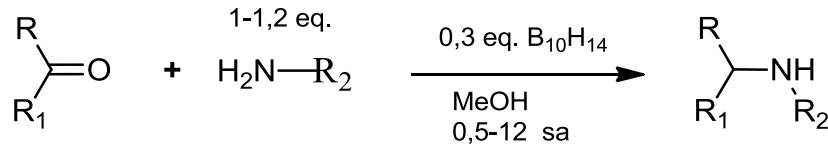
b. Diğer İndirgeyici Reaktifler Kullanılarak Yapılan İndirgeyici Aminasyon

1. Sodyum triasetoksiborhidrür (NaBH(OAc)₃)'ün indirgeyici reaktif olarak ve 1,2-dikloroetan'ın da çözücü olarak tercih edildiği indirgeyici aminasyon reaksiyonunda THF ya da asetonitril (-CH₃CN) de çözücü olarak kullanılabilir [19].



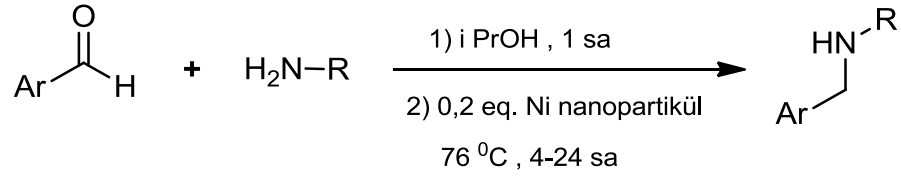
Şekil 1.19: İndirgeme reaktifi olarak NaBH(OAc)₃'ün kullanıldığı amine indirgeme reaksiyonu.

2. Aldehit ve ketonların aminlerle reaksiyonunda MeOH içerisinde azot altında ve oda sıcaklığında indirgeyici reaktif olarak dekaboran'ın (B₁₀H₁₄) kullanılmasıyla indirgenme işlemi yapılabilir [22].



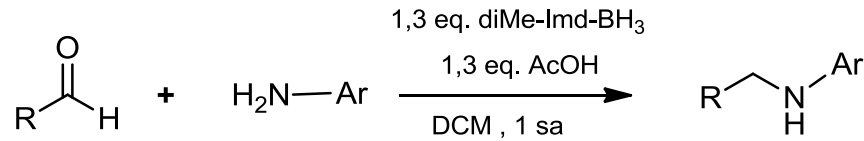
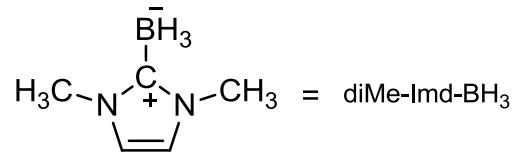
Şekil 1.20: İndirgeme reaktifi olarak B₁₀H₁₄'ün kullanıldığı amine indirgeme reaksiyonu.

3. THF çözücüsü ile hazırlanan nikel nanopartiküllerin indirgeyici reaktif olarak kullanıldığı iki aşamada gerçekleşen indirgeyici aminasyon reaksiyonu. Nikel nanopartiküller 0,2 eq. NiCl₂ ve 0,4 eq. Li ile THF çözücüsü içerisinde oda koşullarında 10 dakikada hazırlanabilir [23].



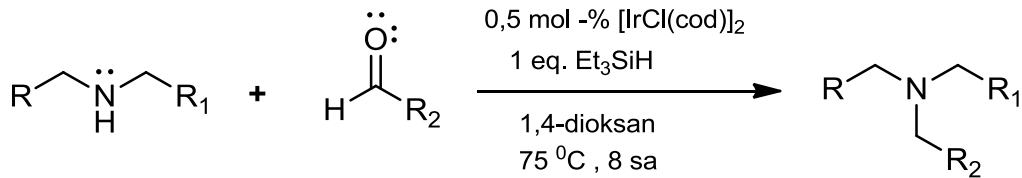
Şekil 1.21: Nikel nanopartiküllerin indirgeme reaktifi olarak kullanıldığı amine indirgeme reaksiyonu.

4. Dimetil imidazol boranın indirgeyici reaktif olarak kullanıldığı reaksiyonda diklorometan çözücü olarak kullanılmaktadır. N-heterosiklik karben boranların (NHC-boranların) nötr hidrür donörlerin en nükleofilik sınıfları arasında bulunmaktadır. Sonuçlar NHC-boranların nötr organik indirgeyici olarak önemli bir potansiyele sahip olduğunu göstermektedir [24].



Şekil 1.22: İndirgeme reaktifi olarak dimetil imidazol boranın kullanıldığı amine indirgeme reaksiyonu.

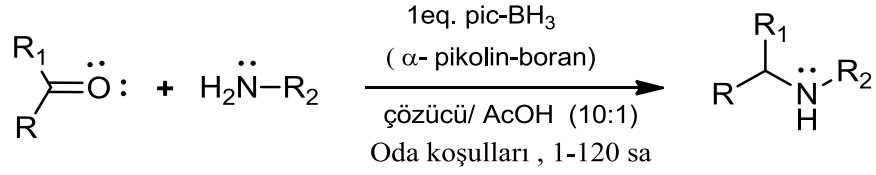
5. İridyum klorür kompleksi $[\text{IrCl}(\text{cod})]_2$ ve trietilsilanın (Et_3SiH) indirgeyici reaktif olarak kullanıldığı indirgeyici aminasyon reaksiyonunda çözücü olarak dioksan kullanılmaktadır. Et_3SiH yerine ucuz ve çevre dostu olan polimetilhidroksiloksanın (PMHS) indirgeyici reaktif olarak kullanılması daha yararlı olur [25].



Şekil 1.23: İridyum klorür kompleksi ve trietilsilanın indirgeyici reaktif olarak kullanılmasıyla yapılan amine indirgeme reaksiyonu.

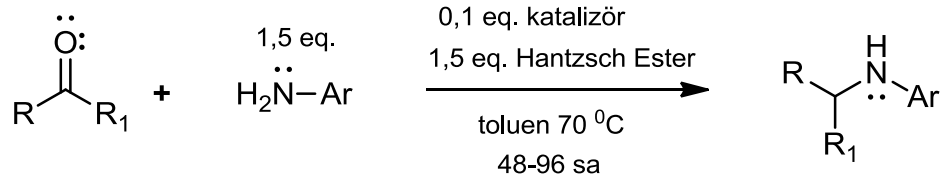
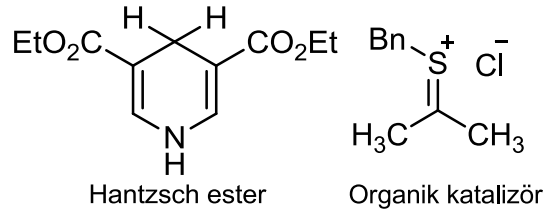
6. α -pikolin boranın (pic-BH_3) indirgeyici reaktif olarak kullanıldığı indirgeyici aminasyon reaksiyonunda çözücü olarak H_2O ya da MeOH

kullanıldığında oda koşullarında reaksiyon şartları sağlanırsa iyi bir verimle amin elde edilebilir. Bu reaksiyon suyun başarılı olduğu ilk indirgeyici aminleşme reaksiyonudur [26].



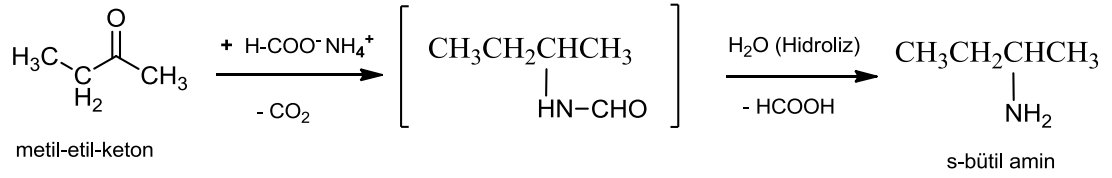
Şekil 1.24: İndirgeyici reaktif olarak α -pikolin-boranın kullanıldığı amine indirgeme reaksiyonu.

7. Organik bir katalizör olan S-benzil izotiyouronyum ve indirgeyici reaktif olarak da Hantzsch Ester'in kullanıldığı indirgeyici aminasyon reaksiyonunda ketonların yanı sıra aril aminlerin de geniş bir yelpazede iyi verimlerle beklenen ürünlere dönüştürülmesi sağlanabilir [27].



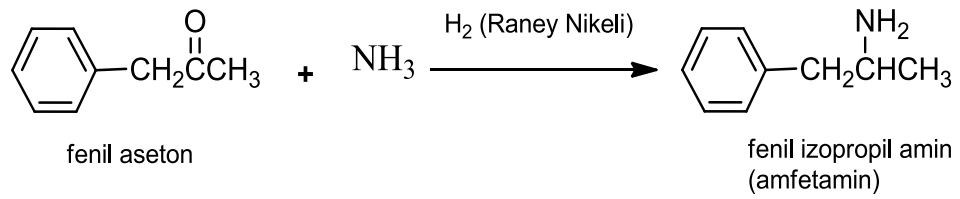
Şekil 1.25: İndirgeyici reaktif olarak Hantzsch esterinin ve organik bir katalizör kullanılarak yapılan amine indirgeme reaksiyonu.

8. Leuckart Reaksiyonu (1885), en eski bir indirgen aminasyon reaksiyonudur. Burada indirgeyici olarak formaldehit kullanılır. Bazı durumlarda aminin formil türevi oluşabilir fakat kolaylıkla hidrolizlenerek amine dönüştürülebilir. Leuckart reaksiyonunun verimi düşük olduğu için daha gelişmiş reaksiyonlar tercih edilir [28].



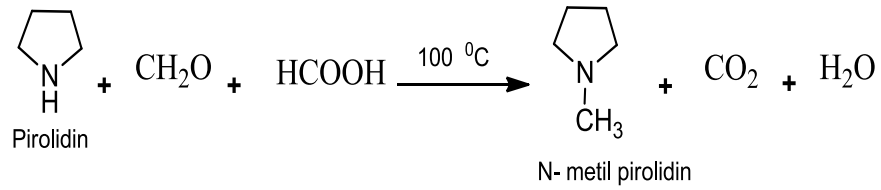
Şekil 1.26: İndirgeyici reaktif olarak formaldehitin kullanıldığı amine indirgeme reaksiyonu.

9. Katalitik hidrojenleme ile indirgen aminasyonda ise, bir karbonil bileşiği amonyak veya aminli ortamda katalitik olarak hidrojenlendiğinde aminler elde edilir [28].



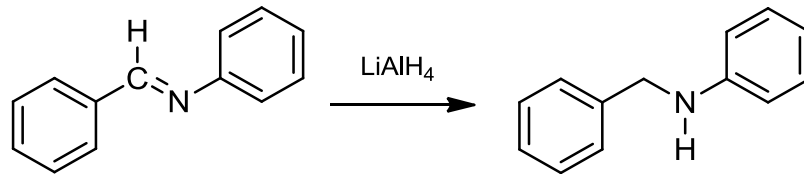
Şekil 1.27: Katalitik hidrojenleme ile amine indirgeme reaksiyonu.

10. Dialkil-metilaminlerin sentezi için formaldehit ve formik asit karışımı kullanılarak indirgen aminasyon yapılabilir. Burada imin ya da iminyum tuzu azaltmak için format anyonu hidrür verici gibi davranır [29].



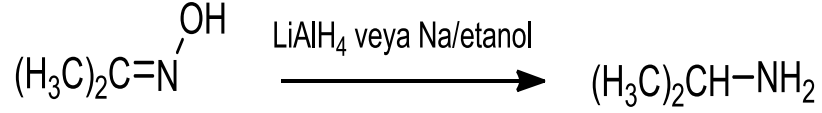
Şekil 1.28: İndirgeyici reaktif olarak formaldehit ve formik asit karışımının kullanıldığı amine indirgeme reaksiyonu.

11. Schiff bazları yani azometin bileşiklerinin LiAlH_4 , Na/EtOH gibi indirgenlerle indirgenmesiyle sekonder aminler meydana gelir [29].



Şekil 1.29: İndirgeyici reaktif olarak lityum alüminyum hidrürün kullanıldığı amine indirgeme reaksiyonu.

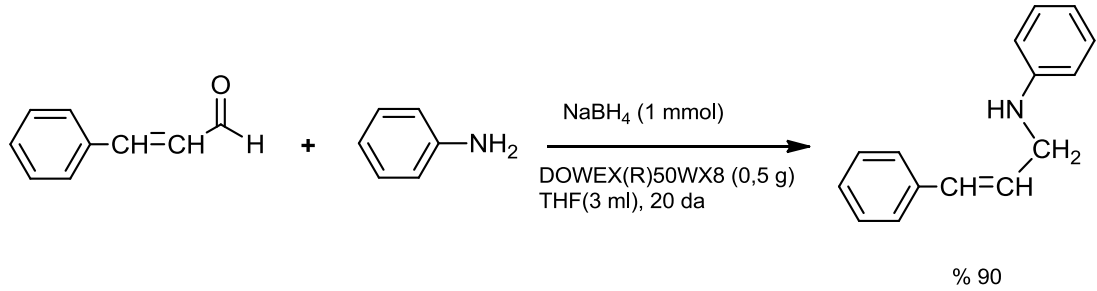
12. Aldoksimler ve ketoksimler katalitik hidrojenleme, LiAlH_4 , Na/EtOH , metal/asit çifti gibi değişik indirgenlerle primer aminlere indirgenebilir. Bu reaksiyon, karbonillerin indirgen aminasyonunun bir alternatifi olabilir [29].



Şekil 1.30: Oksimlerin LiAlH_4 ile amine indirgeme reaksiyonu.

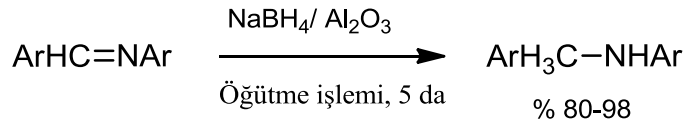
c. NaBH_4 ' ü Destekleyici Reaktifler Kullanılarak Yapılan İndirgen Aminasyon

1. NaBH_4 / Katyon Değişim Reçinesi kullanılarak aldehit ve aminlerin indirgen aminasyon reaksiyonu oda sıcaklığında ve THF çözücüsü içerisinde iyi verimlerle (%85- 93) ikincil aminler verir [30].



Şekil 1.31: Sinmaldehit ile anilinın amine indirgeme reaksiyonu.

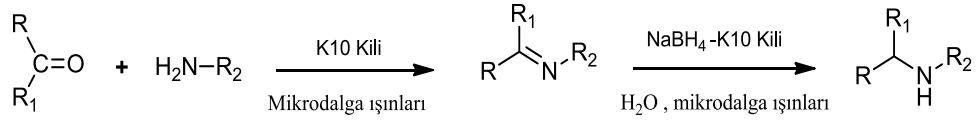
2. Çözücü içermeyen koşullar altında alumina (Al_2O_3) ile desteklenen NaBH_4 kullanılarak öğütme işlemi ile birlikte yapılan basit, pratik ve iyi verimle ikincil amin elde edilebilir [31].



Şekil 1.32: NaBH_4 ile birlikte indirgeyici reaktif olarak aluminanın kullanıldığı amine indirgeme reaksiyonu.

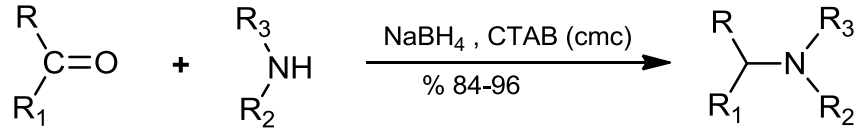
3. Karbonil bileşiklerinin çözücü içermeyen ortamda montmorilonit K10 kili (ıslak kil) ile desteklenen NaBH_4 ve mikrodalga ışınları kullanılarak

indirgen aminasyonu yapılabilir. Mikrodalga ışınları bu reaksiyonun daha hızlı gerçekleşmesini sağlar [32].



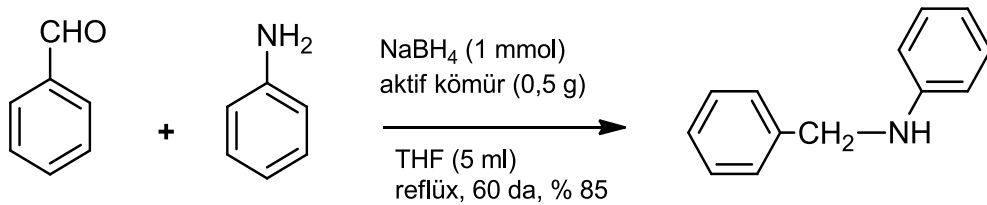
Şekil 1.33: İndirgeyici reaktif olarak ıslak kil (montmorilonit K10 kili) ve NaBH₄' ün kullanıldığı ve mikrodalga ışınları ile yapılan amine indirgeme reaksiyonu.

4. Nötral şartlar altında ve oda sıcaklığında gerçekleştirilen alifatik ve aromatik aldehytlerin veya ketonların aminlerle reaksiyonunda NaBH₄ yanında misel ortam kullanılarak indirgeme işlemi sonucunda karşılık gelen primer ya da seconder aminler elde edilebilir [33].



Şekil 1.34: NaBH₄ ile birlikte setil trimetilamonyum bromür (CTAB)' ün indirgeyici reaktif olarak kullanıldığı amine indirgeme reaksiyonu.

5. Aldehit ve anilinin indirgen aminasyonu için elverişli bir sistem olan NaBH₄/Charcoal sistemi kullanılmıştır. Bu yöntemde NaBH₄ aktif kömürle desteklenmiştir ve reaksiyonda çözücü olarak THF kullanılmış reflux yapılmıştır ve 60-100 dakika arasında reaksiyon % 85-90 verimle gerçekleşmiştir [34].



Şekil 1.35: NaBH₄ ile birlikte aktif kömürün indirgeyici reaktif olarak kullanıldığı amine indirgeme reaksiyonu.

1.6 Kızılötesi (Infrared) Spektroskopisi

Elektromanyetik ışımın madde ile etkileşmesini konu alan bilim dalına spektroskopi denir. Elektromanyetik spektrumun infrared (IR) bölgesi, dalga sayısı 12800-10 cm^{-1} ya da dalga boyu 0.78-1000 μm aralığındaki ışını kapsar. IR spektrumu cihaz ve uygulama bakımından üçe ayrılır [35].

	Dalgaboyu (μm)	Dalga Sayısı (cm^{-1})	Frekans (Hz)
Yakın IR	0.78 -2.5	12500 -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	$6,0 \times 10^{12}$ - $3,0 \times 10^{11}$

Analitik uygulamalarda orta IR bölgesinin 4000-600 cm^{-1} aralığı en çok kullanılan bölgedir.

Orta infrared bölgesi çoğunlukla organik bileşiklerin tanımlanmasında kullanılır. Organik bileşiklerin spektrumlarında çok sayıda maksimum ve minimumların olduğu absorpsiyon bantları bulunur ve bu bantlar maddelerin birbirleriyle kıyaslanmasına olanak verir. Bir organik maddenin spektrumu onun fiziksel özelliklerinden biridir. Teorik olarak optikçe aktif olan maddeler (izomerler) dışında aynı absorpsiyon spektrumu veren iki farklı madde yoktur.

Kızılötesi ışınları UV ve görünür bölge ışması gibi elektronik geçişleri sağlayabilecek kadar yüksek enerjili değildir, fakat moleküldeki titreşim ve dönme düzeyleri arasındaki geçişleri sağlayabilir. Kızılötesi ışınları molekülün titreşim hareketleri tarafından absorblandığı için infrared spektroskopisine aynı zamanda titreşim spektroskopisi de denilmektedir [36].

1.6.1 Titreşim ve Dönme Sırasında Dipol Değişmeleri

Bir molekülün ultraviyole ve görünür bölgede enerji absorblamasıyla elektronik geçişler gerçekleşir.

IR ışınının absorpsiyonu ise çeşitli titreşim ve dönme halleri arasındaki küçük enerji farkları ile sınırlandırılmıştır. İnfrared ışının absorblanması için molekülde titreşim veya dönme hareketlerinin molekülün dipol momentini değiştirmesi (artırması) gerekmektedir. Işını değişen elektrik alanı, yalnız bu şartlar sağlandığında moleküle etki ederek molekül hareketlerinden birini daha fazla kuvvetlendirir.

Asimetrik moleküllerin kütle merkezleri etrafında dönmesiyle periyodik bir dipol dalgalanması oluşur ve meydana gelen alan, ışının elektrik alanı ile etkileşime girer.

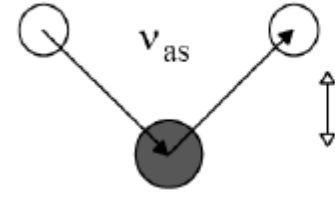
N_2 , O_2 , ya da Cl_2 gibi tek cins atomlu moleküllerin titreşimlerinde ve dönmelerinde molekülün dipol momentini değiştirecek herhangi bir etkileşim olmaz. Bu nedenle böyle maddeler infrared ışını absorplamazlar [37].

1.6.2 Moleküler Titreşim Tipleri

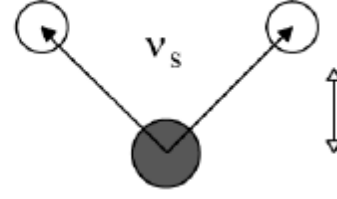
Bir molekülde bulunan atomlardan birinin diğerlerine göre sabit olmadığı ve o atom çok sayıda ve farklı tipteki titreşimler nedeniyle sürekli bir dalgalanma halindedir.

Titreşimleri iki temel sınıfta toplanır:

1. Gerilme (stretching) titreşimleri: Bir gerilme titreşimi iki atom arasındaki uzaklığın, atomların bağ eksenini boyunca sürekli olarak değişmesiyle ilişkilidir.
 - a. Asimetrik gerilme
 - b. Simetrik gerilme
2. Eğilme (bending) titreşimleri: Eğilme titreşimleri iki bağ arasındaki açının değişmesi ile tanımlanır ve dört tiptir.
 - a. Kesilme (scissoring)
 - b. Bükülme (rocking)
 - c. Sallanma (wagging)
 - d. Burulma (twisting)

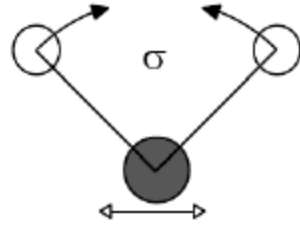


Asimetrik Gerilme

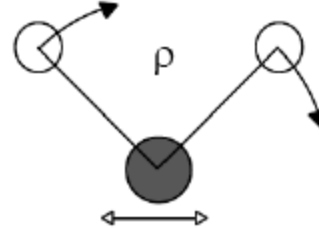


Simetrik Gerilme

(a) Düzlem içi gerilme hareketleri

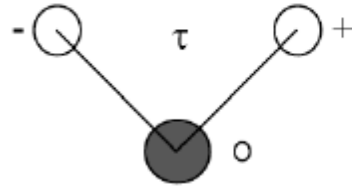


Düzlem içi kesilme (scissoring)

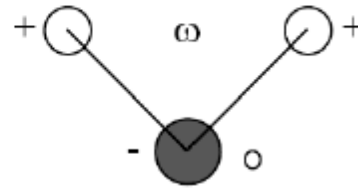


Düzlem içi bükülme (rocking)

(b) Düzlem içi eğilme hareketleri



Düzlem dışı burkulma (twisting)



Düzlem dışı sallanma (wagging)

(c) Düzlem dışı eğilme hareketleri

Şekil 1.36: Moleküllerin yaptığı titreşim hareketleri.

Tüm titreşim tipleri ikiden fazla atomlu moleküllerde bulunur. Tek bir merkez atomun bağları ile ilgili titreşimler birbirleri ile etkileşime girerler ya da birleşebilirler (kapling). Kapling sonucunda titreşimlerin normal haldeki özellikleri değişir.

1.6.3 İnfrared Bölge Hücreleri

Ultraviyole ve görünür bölgede spektrum optimum aralıklardaki absorbans ölçmeleri konsantrasyon ya da hücre uzunluğunun ayarlanmasıyla bulunabilir fakat

bu özellik infrared spektroskopisi için geçerli değildir. Çünkü infrared bölgenin her yerinde geçirgen olan solvent bulmak olanaksızdır. Bu nedenle, molar absorbtivite ölçümünün zor olduğu katı ve sıvı örnekler için özel hazırlanma teknikleri uygulanıp özel hücreler kullanılmalıdır.

a. Gaz örnekler

Kaynama noktası düşük olan bir gaz veya sıvının spektrumu, havası boşaltılmış olan bir hücre içerisinde alınır. Bu amaçla hazırlanmış ışık yolu uzunluğunun birkaç santimetreden birkaç metreye kadar değişen hücreleri bulunmaktadır. Kompakt hücreler daha uzun ışık yolları için kullanılır. Kompakt hücrelerde ise iç yüzeylerde yansıyan ışın defalarca geçtikten sonra hücreyi terk eder.



Şekil 1.37: Isıtılabilen gaz hücresi

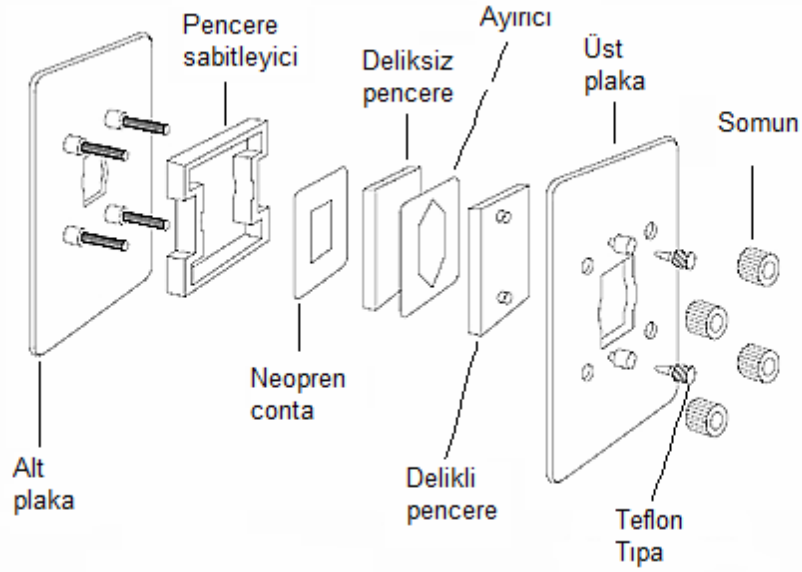


yol uzunluğu kısa gaz hücresi

b. Çözeltiler

Su ve alkoller hem kuvvetli absorblayıcı olmaları hem de hücre pencerelerinin alkali metal halojenlerle (NaCl, KBr) kuvvetli etkileşime girerek malzemeyi bozmaları nedeniyle solvent olarak kullanılmazlar ya da çok nadir kullanılırlar. Kullanılan solventlerin kuru olması hücreleri korumak için dikkat edilmesi gereken en önemli husustur.

IR hücreler, UV ve görünür bölge hücrelerine göre çok daha dardır (0.01-1 mm). Bunun nedeni ise solventlerin absorblama eğilimlerinin olmasıdır. IR bölgede, örnek konsantrasyonu % 0.1-10 aralığındadır. Bazı hücreler için kalınlığı farklı contalar kullanılarak değişik kalınlıkta monte edilebilir. Sabit kalınlıkta olan hücreler şırıngayla doldurulup vakum yoluyla boşaltılıp temizlenir.



Şekil 1.38: FT-IR sıvı hücresinin parçaları.

Sodyum klorür pencereler en çok kullanılan hücre malzemeleridir. Bu pencereler kuvvetli nem çektikleri için çok titiz çalışılsa bile zamanla yüzeylerinin düzgünlüğü ve şeffaflığı bozulur. Bozulan pencereler özel bir toz yardımıyla parlatılarak eski haline getirilebilir.

c. Katı örnekler

IR geçirgenliği olan solventlerde çözünmeyen katı maddeler, absorpsiyon yapmayan bir ortamda dağıtılarak “mull” denilen iki fazlı bir karışım hazırlanır. Dağıtılan katı taneciklerin büyüklükleri IR ışının dalga boyundan küçük olmak zorundadır. Eğer bu koşul sağlanmazsa ışının çoğu saçılma ile kaybolur dolayısı ile yeterli bir spektrum elde edilemez.

Katı örnek hazırlamada iki teknik kullanılır. Birincisinde, tane büyüklüğü $< 2 \mu\text{m}$ olan ince öğütülmüş 2-5 mg örnek bir-iki damla ağır bir hidrokarbon (nujol) içinde tekrar ezilir. Eğer hidrokarbon bandları spektrumu engelliyorsa, Fluorolub gibi halojenli bir polimer kullanılabilir. Elde edilen mull her iki halde de iki pencere arasına konularak ince bir film oluşturulur ve spektrumu çekilir.

Katı örnek hazırlamanın ikinci tekniğinde ise, iyice öğütülmüş katı örnekten bir mg veya daha az bir miktar alınarak 100 mg katı ve toz halde olan potasyum

bromür ile güzelce karıştırılır. Karıştırma işlemi özel üretilen küçük bir bilyalı karıştırıcıda yapıldıktan sonra özel bir kalıba konularak bir preste, 10000-15000 psi basınç altında sıkıştırılarak şeffaf bir disk haline dönüştürülür. Basınç uygulamadan önce kalıp vakuma bağlanarak maddenin bulunduğu haznede sıkışan havanın atılmasıyla daha temiz örnekler elde edilebilir. Basınç kaldırılarak örnek diski alınır ve özel tutucuya konularak spektrumu çekilir. Spektroda absorblanan nem nedeniyle 2.9 μm ve 6.1 μm (3400 cm^{-1} ve 1600 cm^{-1}) de bantlar görülebilir.

Örnek hazırlamak için kullanılan farklı bir yöntem olan elmas hücreleri kullanılarak mineraller kauçuklar plastikler ve polimerik maddeler kolaylıkla hazırlanabilir. Elmas hücre basınçla sıkıştırma hücresi olup, örnek elmas pencereler arasına konular ve ideal geçirgenlik kalınlığına gelinceye kadar vidalar sıkıştırılır.



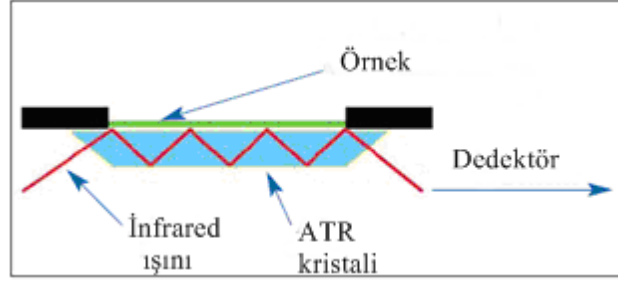
Şekil 1.39: Elmas sıkırtırmalı hücre



KBr pellet hazırlama presi

Örnek kalınlığının önemli olmadığı katı, sıvı ve gaz numuneler için ATR (attenuated total reflectance) tekniği denilen kızılötesi spektroskopisi ile birlikte kullanılan örnekleme tekniği geliştirilmiştir.

ATR tekniğinin temelinde ışının numune tarafından soğurulup yansıtılması yerine ışının örnekten saçılımı ölçülür. Bir prizmaya ışın demeti gönderildiğinde arka yüzeyden kırılıp geri dönecek şekilde geri döner ve enerjinin bir kısmı soğurulurken diğer kısmı bu yüzeyden kaçarak prizmaya geri döner. Kırıcı yüzey üzerine uygun koşullarda konulan bir madde bu enerjiyi soğurabilir [38].



Şekil 1.40: ATR çalışma prensibi

ATR sistemi Şekil 1.38’ de gösterilmektedir. ATR sisteminde örneğe temas ettirilen kızılötesi ışık ışını ATR kristalinin iç yüzeyinden yansır ve bu yansıma örnek boyunca geçici dalga oluşturur. Örnek içindeki nüfuz derinliği, ışığın dalgaboyuna, geliş açısına ve ATR kristali için de ortalama 0,5-2 μm arasındaki kırılma indisine göre değişebilir. Örnekten çıkan ışın bir dedektör tarafından toplanır ve kırmızı ötesi spektrumuna benzer bir spektrum elde edilir.

Modern kızılötesi spektrometrelerinin örnek bölmesine ATR aparatı monte edilerek ATR üzerinden örnekler tanımlanmaktadır [39].

1.7 Çalışmanın Önemi ve Amacı

İminlerin indirgenmesi ile çok çeşitli amin türevlerinin sentezi mümkündür. Aminler ilaç etken maddesi olarak da kullanılabilen biyolojik açıdan ilgi çeken bileşikler olduğu için bu indirgenme reaksiyonu da oldukça önemlidir. İminlerin NaBH_4 ile metanol çözücüsü içindeki indirgenmesi de bu nedenle FT-IR ile izlenmiştir.

Bu zamana kadar yapılan organik reaksiyonların sürekli izlenmesi için çeşitli yöntemler kullanılmıştır. Bu çalışmada aminlerin aldehitlerle reaksiyonu sonucu oluşan iminlerin amine indirgenme reaksiyonu IR spektrofotometresi ile izlenmiştir.

Diğer yöntemlerden farklı olarak reaksiyon başlangıcı background (bg) tanımlanması yapılmıştır. Reaksiyon başlangıcının background (bg) tanımlanması ileriki bölümlerde anlatılacak bazı avantajlara sahiptir. Bu yeni yöntem sayesinde bazı organik reaksiyonların reaksiyon ortamlarında oluşan etkileşimler in-situ olarak incelenmiştir.

2. MATERYAL VE YÖNTEM

Deneylerde Kullanılan Kimyasal Maddeler

Çalışmalarda kullanılan kimyasal maddeler Merck, Fluka, Ridel firmalarından ticari olarak alınmış ve saflaştırılmaksızın kullanılmıştır.

Kullanılan Aletler

IR ölçümleri Perkin-Elmer Model Spektrum 65 cihazı Elmas ATR aparatı ve hücre kalınlığı (ışık yolu uzunluğu) 0,015 mm CaF₂ sıvı hücresinde alınmıştır.

NMR ölçümleri Balıkesir Üniversitesi Temel Bilimler Araştırma Merkezi'nde bulunan Agilent Technologies marka 400 MHz' lik Sıvı NMR Spektrometresi ile alınmıştır.

Elektronik Terazı: SHIMADSU LIBROR AEG-220, tartım kapasitesi 220 g, hassasiyeti 0.1 mg, standart sapma ≤ 0.1 mg

Magnetik Karıştırıcı: IKAMAG RH 2000 devir/ dakika hızlı

Evaporatör: BUCHI Rotavapor R-200

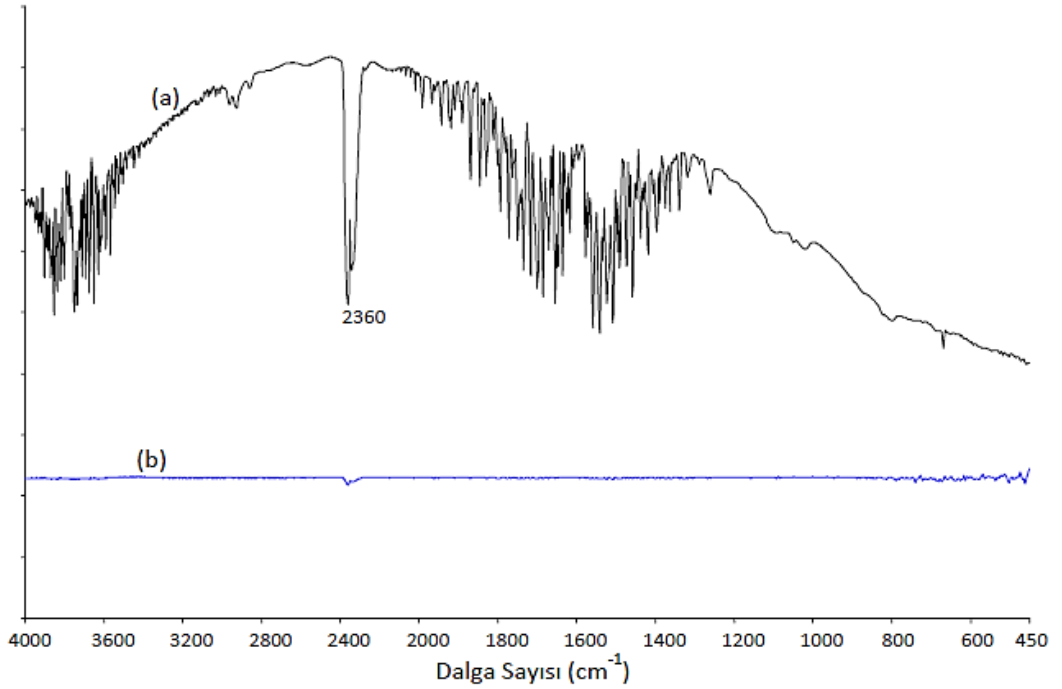
Otomatik Pipet: NICHIRYO Le (1000 μ l)

2.1 FT-IR 'da Spektrum Alma Yöntemi

Çalışmada organik maddenin ATR-IR spektrumları dışında çözelti ortamında IR spektrumları da incelenmiştir. Çalışmada kullanılan yöntem FT-IR'de kör okutma olarak bilinen background tanımlanma temeline dayandığı için ilk olarak background tanımlanmanın mantığı açıklanacaktır.

Ölçümü alınacak maddenin IR spektrumuna bakılmadan önce dışarıdan gelebilecek her türlü etkiyi yok etmek amacıyla kör okutmak yani background tanımlamak gerekir.

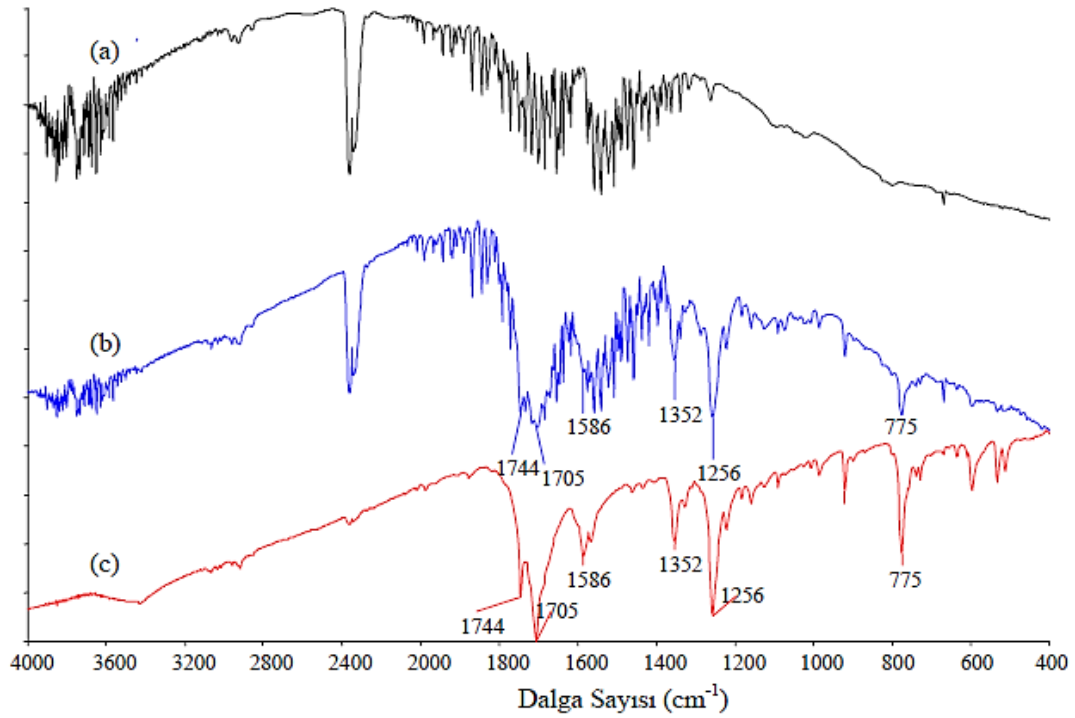
Eski model IR spektrometrelerinde katı maddelerin IR spektrumlarını almak için KBr pelet hazırlanır, ölçüm yapılırken öncelikle hazırlanan saf KBr pelet background okutulur daha sonra numunenin ölçümü yapılır. Böylelikle KBr peletten gelebilecek her pik ortadan kaldırılarak ortamda sadece numuneden kaynaklanan piklere ulaşılmış olur. Şekil 2.1' deki (a) saf KBr peletinin background modunda okutulmasıyla elde edilen spektrumda 2360 cm^{-1} de gözlenen CO_2 titreşiminin yanında ortamda bulunan nem ve safsızlıklardan kaynaklanan titreşimler bulunmaktadır. (b) spektrumunda ise, KBr peleti background (bg) okutulduktan sonra aynı peletin IR cihazında tekrardan numune modunda okutulması ile elde edilen ölçüm sonucu görülmektedir. Oluşan düz çizgi KBr peleti bg okutulduktan sonra o anda ortamda bulunan bütün bileşenlerden gelebilecek bütün titreşimleri sıfırladığını göstermektedir.



Şekil 2.1: (a) Saf KBr peletinin bg modunda, (b) Aynı KBr peletinin numune modunda kaydedilen IR spektrumları.

Şekil 2. 2' de (a) spektrumu saf KBr peletinin bg modunda okutulmasıyla, (b) spektrumu KBr ve numune ile birlikte hazırlanan peletin bg modunda okutulmasıyla,

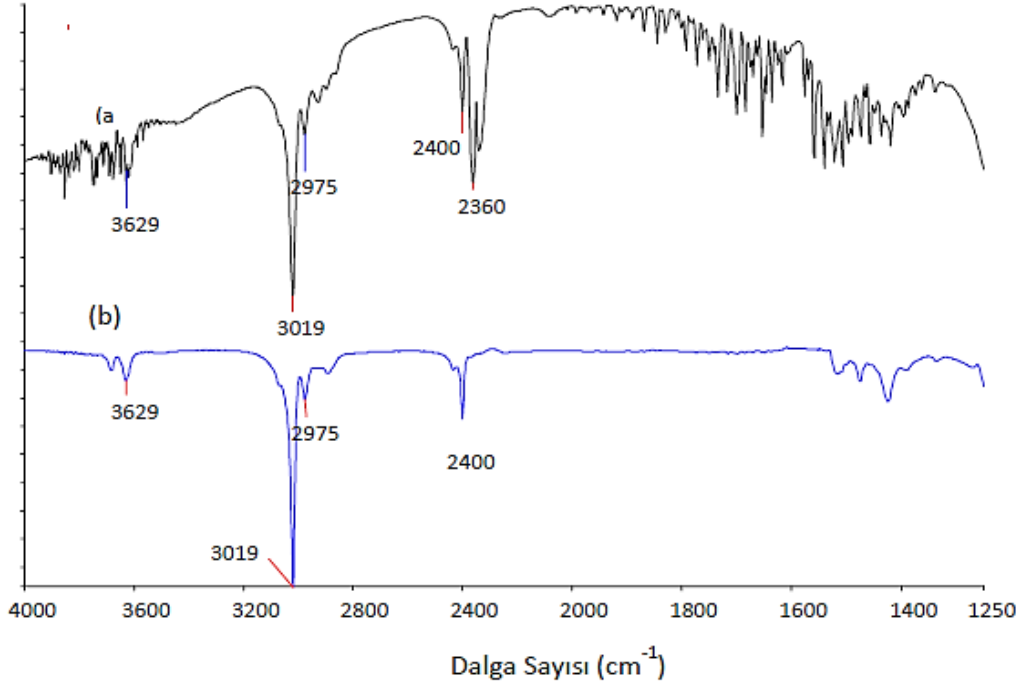
(c) spektrumunda ise, saf KBr peleti bg modunda tanımlandıktan sonra KBr ve numune ile birlikte hazırlanan peletin IR spektrumu görülmektedir. Burada dikkat edilmesi gereken nokta (b) spektrumu ile (c) spektrumunu birbirinden ayıran en önemli özellik (c) spektrumunda KBr peletinin bg tanımlanmasıyla elde edilen spektrumun sadece numuneye ait olmasıdır. (b) spektrumunda ise hem KBr peletten hem de numuneden kaynaklanan pikler bir arada bulunmaktadır ve anlaşılması zor karışık bir görünüme sahiptir.



Şekil 2.2:(a) Saf KBr peletin bg modu, (b) KBr + numune bg modu, (c) KBr bg alındıktan sonra numunenin alınan IR spektrumları.

Katı maddenin IR spektrumuna kıyasla çözeltilerin IR spektrumlarını ölçme işlemi daha çok dikkat gerektiren işlemdir. Çünkü sıvı hücrelerinde ölçüm yapılırken organik çözücüler kullanılır ve organik çözücülerin de kendilerine ait IR titreşimleri vardır. Bu nedenle işlem yapılmadan önce çözücünün background modunda IR spektrumu alınıp kaydedilerek çözücünden gelebilecek absorpsiyonların da yok edilmesi sağlanmalı ve daha sonra çözelti spektrumu alınmalıdır. Bunun dışında çözücü içerisinde maddenin tamamen çözünmüş olmasına yani homojen bir çözelti oluşması dikkat edilmesi gereken diğer bir husustur.

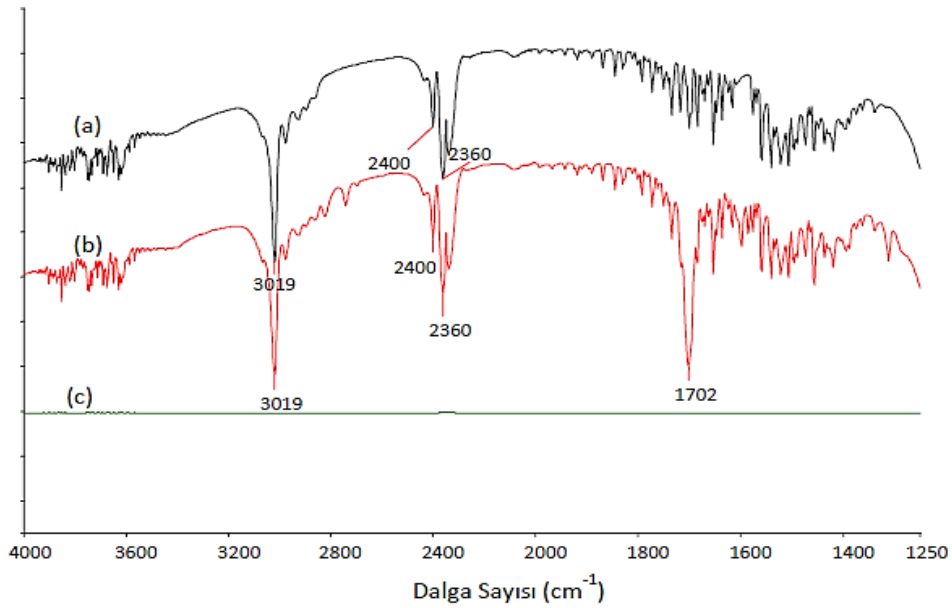
Şekil 2.3 ' de (a) spektrumunda kloroformun bg modunda okutulmasıyla elde edilen spektruma bakıldığında 3629, 3019, 2975 ve 2400 cm^{-1} de kloroformun kendisine ait pikler görülmektedir. Bu piklerin dışında 2360 cm^{-1} de gelen pik ise ortamda bulunan CO_2 ' ye aittir. Kloroformun bg tanımlanmasıyla birlikte gözlenen CO_2 piki de bg olarak tanımlanmıştır.



Şekil 2.3: (a) Saf kloroformun (CHCl_3) bg modu, (b) Kloroformun CCl_4 içinde hazırlanmış çözeltisinin IR spektrumları.

İnfrared spektroskopisinde saf çözücülerin background tanımlanması yapılabildiği gibi çözeltilerde de background tanımlama işleminin yapılabilmektedir. Şekil 2.4'te (b) spektrumuna bakıldığında benzaldehitin kloroformla hazırlanan çözeltisi bg okutulmuştur ve 3019 ve 2400 cm^{-1} de gelen pikler klorofoma ait pikler olup, 2360 cm^{-1} de gelen pik CO_2 ' e aittir. 1702 cm^{-1} ' de gelen pik ise benzaldehide aittir. (b) spektrumunun bg tanımlanmasından sonra kaydedilerek ölçümünün alınmasıyla (c) spektrumu elde edilmektedir. Havadan ve çözelti içerisindeki bütün bileşenlerden kaynaklanan etkiler ortamdaki uzaklaştırıldığı için düz çizgi şeklinde bir spektrum elde edilmiştir. **“Herhangi bir anda background tanımlamak o an ortamda bulunan tüm bileşenlerin piklerini ortadan kaldırmaktadır.”** bilgisi bg tanımlama yönteminin temelini oluşturmaktadır.

Çözelti içerisinde bulunan bir maddenin IR cihazında spektrumunu alabilmek için izlenmesi gereken ilk adım; çözelti hazırlanırken kullanılan “ saf çözücü ” bir şırınga yardımıyla IR sıvı hücresine aktarılır ve sıvı hücresi background modunda okutularak kaydedilir. İkinci adımda ise, sıvı hücresi temizlendikten sonra analizi yapılacak maddeyi içeren “çözelti” sıvı hücresine aktarılır ve IR cihazında örnek olarak okutularak kaydedilir. İkinci adımda IR cihazı ilk adımda background olarak tanımlanan çözücü piklerini ölçümden çıkarır ve fark alır. Fark ise, çözelti ortamında çözünen numunedir. Çözücüler de belirli fonksiyonel gruplara sahip organik bileşikler olduğu için IR spektrumunda çok şiddetli absorpsiyon verdikleri IR bölgeleri vardır. Eğer ölçümü yapılacak numune de çözücüyle aynı dalgasayı aralıklarında absorpsiyon veriyorsa bu absorpsiyonları ölçmek mümkün olmamaktadır. Çözücünün izin verdiği dalgasayı aralığında çözeltinin IR spektrumu analizi yapılabilmektedir. Bu durum her çözücü ile her dalgasayı aralığında çalışamayacağını göstermektedir. Çözelti ortamında IR analizi yapılabilmesi için çözücünün izin verdiği aralık önceden belirlenmelidir [40].



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

2.2 Reaksiyon Başlangıcını Background Tanımlama Yöntemi

Organik reaksiyonların FT-IR cihazında sıvı hücresinde eş zamanlı ve sürekli olarak izlenebilmesi için background tanımlama yöntemi geliştirilmiştir ve bu yöntem sayesinde ortamdaki bütün bileşenlerden kaynaklanan titreşimler cihaz tarafından yok sayılır. Zamanla alınan ortam spektrumları sadece ortamdaki değişimlerden kaynaklanır ve sonuç olarak elde edilen spektrum pikleri sadece ürün piklerini verir.

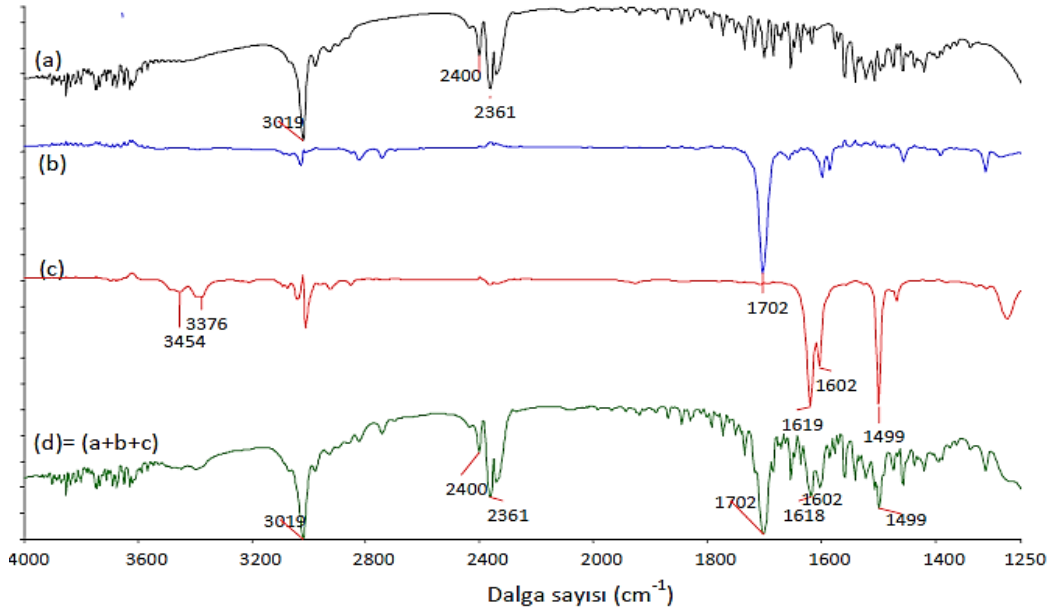
Background tanımlama yöntemi benzaldehit ve anilin yapmış olduğu iminleşme reaksiyonu (Şekil 1.11) üzerinde açıklanacaktır.

- Eşdeğer konsantrasyonlarda alınan anilin ve benzaldehitin kloroform ile çözeltileri hazırlanır ve giriş maddelerinin çözelti ortamındaki FT-IR spektrumları daha sonra karşılaştırma yapılabilmesi için alınır.
- Hazırlanan çözelti iyice karıştırıldıktan sonra IR sıvı hücresine alınır.
- CaF_2 sıvı hücresinde taranan çözelti background (kör) modunda okutulur ve kaydedilir. Böylelikle reaksiyonun başlangıç anında ortamda bulunan bütün bileşenlerin titreşim cihaz tarafından sıfırlanmış olur.
- CaF_2 sıvı hücresinde bulunan reaksiyon karışımının FT-IR spektrumları belirli zaman aralıklarıyla alınır.
- Spektrumda görülen artan ve azalan pikler reaktifler ve ürün ile karşılaştırılır.

Bu çalışmada dikkat edilmesi gereken reaksiyon başlangıcının background tanımlanmasıdır ki, bu sayede reaksiyonun başlangıcında ortamda bulunan ve tüm bileşenlerden (giriş maddesi + çözücü) kaynaklanan titreşimler cihaz tarafından yok kabul edilir ve yapılan ölçümün bize sadece ortamdaki değişimleri verir.

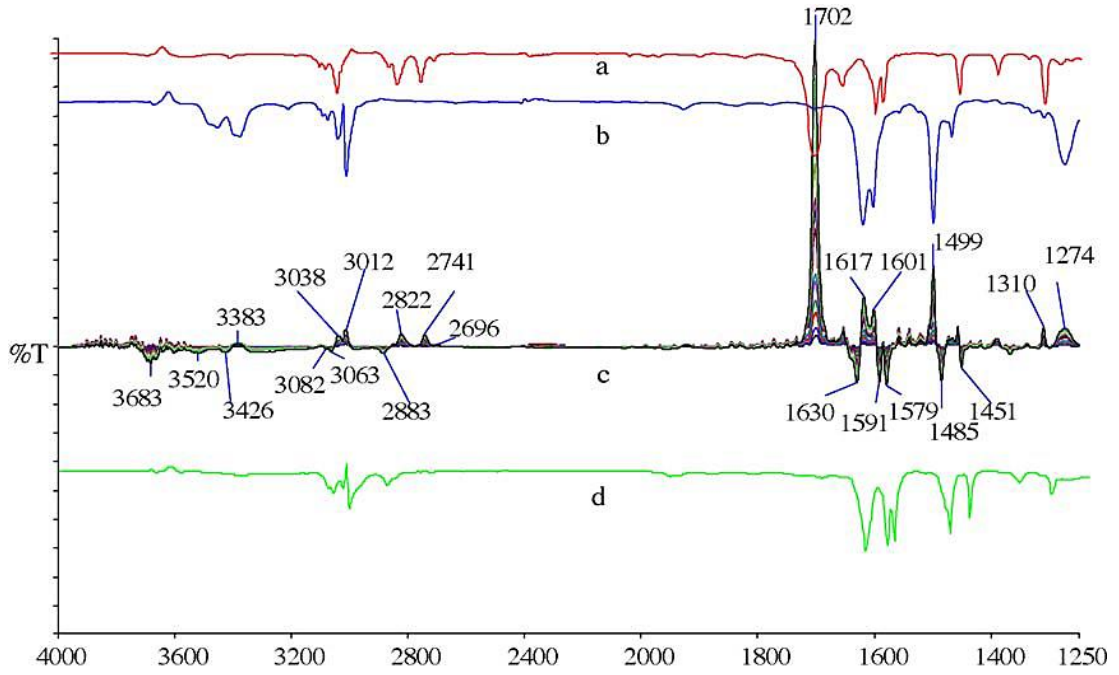
Şekil 2.5'e bakıldığında (a) spektrumu bg modundaki kloroformu, (b) spektrumu benzaldehiti, (c) spektrumu anilini ve (d) spektrumu ise benzaldehit ve anilin reaksiyon karışımının reaksiyon başlangıcında background tanımlanmış halini göstermektedir. Şekil 2.5 (a)'da kloroforma ait 3019 cm^{-1} ' de gelen pik kloroformun C-H titreşimlerini içermektedir. Şekil 2.5 (b)' de benzaldehitin kloroform çözeltisinin IR spektrumu verilmiştir ve dikkat edildiğinde kloroforma ait hiçbir pikin olmadığı

spektrumun sadece benzaldehite ait olduğu görülmektedir. Bunun nedeni ise spektrum alınırken kloroform background tanımlanmasıdır. 1702 cm^{-1} de gelen pik benzaldehite ait C=O titreşimleridir. Şekil 2. 5 (c) spektrumu da anilinin kloroform çözücüsü içerisindeki IR spektrumudur. Bu spektrum incelendiğinde 3454 , 3376 ve 1619 cm^{-1} de gelen pikler dikkat çekmektedir. 3454 cm^{-1} ve 3376 cm^{-1} de gelen pikler $-\text{NH}_2$ ' nin simetrik ve asimetrik gerilme titreşimlerini 1619 cm^{-1} ' de gelen pik ise $-\text{NH}_2$ ' nin düzlemiçi eğilme titreşim piklerini vermektedir. Şekil 2.5 (d) spektrumu ise kloroform içerisinde anilin ve benzaldehitin hazırlanan çözeltisinin background modunda alınmış IR spektrumudur. Spektrum incelendiğinde 3019 cm^{-1} ' de kloroformdan kaynaklı bir pik, 1702 cm^{-1} ' de benzaldehitten kaynaklı bir pik ve 1619 cm^{-1} ' de ise anilinin aromatik titreşimlerinden kaynaklı pikler görülmektedir. (a) ve (d) spektrumlarındaki 2360 cm^{-1} ' deki pik havada bulunan CO_2 ' den kaynaklanmaktadır.



Şekil 2.5: (a) Kloroform, (b) Benzaldehit, (c) Anilin, (d) Kör (background olarak okutulmuş reaksiyon karışımının) IR spektrumları.

Şekil 2.6'daki (a) spektrumu benzaldehite aittir ve 1702 cm^{-1} ' de C=O piki mevcuttur, (b) spektrumunda ise, 1617 cm^{-1} ' de aniline ait $-\text{NH}_2$ eğilme titreşimi görülmektedir. Ürünün spektrumuna bakıldığında 1630 cm^{-1} ' de ve yeni oluşan C=N (imin) bağına ait titreşim görülmektedir.



Şekil 2.6: (a) Benzaldehit, (b) Anilin, (c) Reaksiyon karışımının başlangıcının background tanımlanmış modu, (d) Kloroform içinde saflaştırılan ürünün FT – IR spektrumları.

Şekil 2.6 (c) incelendiğinde reaksiyon ortamındaki madde miktarlarına bağlı olarak bağıl yüzde transmittans atmakta ve azalmakta olduğu için transmittans çizgisinin altında ve üstünde pikler oluşmaktadır.

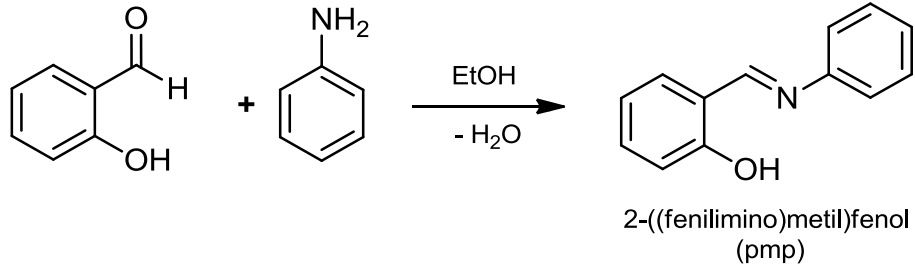
Bu yöntemde reaksiyonun başlangıç anı (giriş maddeleri ve çözücü) background tanımlandığı için reaksiyon başlangıcında ortamdaki bütün titreşimler cihaz tarafından sıfır kabul edilmiştir ve zamanla alınan IR spektrumlarında giriş maddeleri yüzde transmittansın üzerine çıkmış oluşan ürünün titreşimleri transmittans çizgisinin altında çıkmıştır [41].

Bu çalışmada salisilaldehitten elde edilen bazı imin türevlerinin NaBH_4 ile MeOH içindeki indirgenme reaksiyonları reaksiyon başlangıcı background tanımlama metodu kullanılarak FT-IR ile incelenmiştir.

Bu amaçla ilk olarak salisilaldehit ve bazı primer aminler kullanılarak imin türevleri sentezlenmiş sonra elde edilen iminler NaBH_4 ile indirgenerek amine dönüştürülmüştür. Bu indirgenme reaksiyonu da çözelti ortamında FT-IR ile izlenmiştir.

2.3 İmin Türevlerinin Sentezi

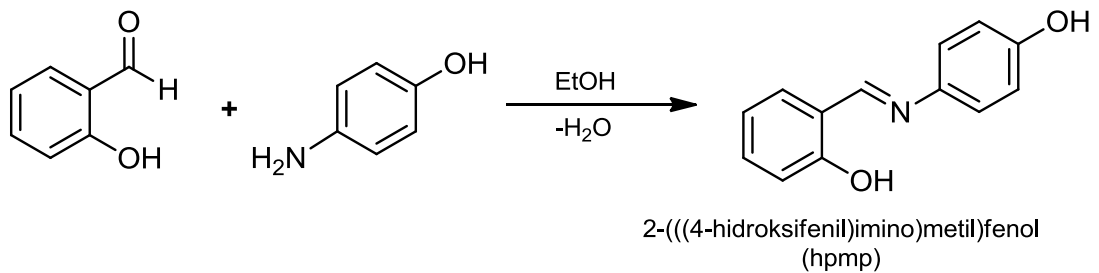
2.3.1 Salisilaldehit ve Anilinın İminleşme Reaksiyonu



Şekil 2.7: Salisilaldehit ve anilinın iminleşme reaksiyonu.

Bir reaksiyon balonunda 20 ml etil alkol ve 0,01 mol (1,043 ml) salisilaldehit ile hazırlanan çözeltiliye içinde 0,01 mol (0,912 ml) anilinın çözülmüş 10 ml anilinçözeltilisi yavaş yavaş ilave edilmiştir. Karışıma 1-2 damla glasiyal asetik asit katalizör olarak eklenmiştir. Reaksiyon karışımı ilk 24 saat oda sıcaklığında karıştırıldıktan sonra sıcaklık 70 °C' ye getirilerek karıştırma işlemine geri soğutucu altında 2 gün daha devam edilmiştir. Reaksiyon sonunda koyu sarı renkte elde edilen çözeltiden etanol evapore edilerek uzaklaştırılmıştır ve oluşan katı etanolden kristallendirilmiştir. Elde edilen (imin) pmp bileşiğinin IR spektrumu giriş maddeleriyle karşılaştırılmak üzere kaydedilmiştir. Ayrıca ürünün ¹H-NMR ve ¹³C-NMR spektrumları da alınmıştır.

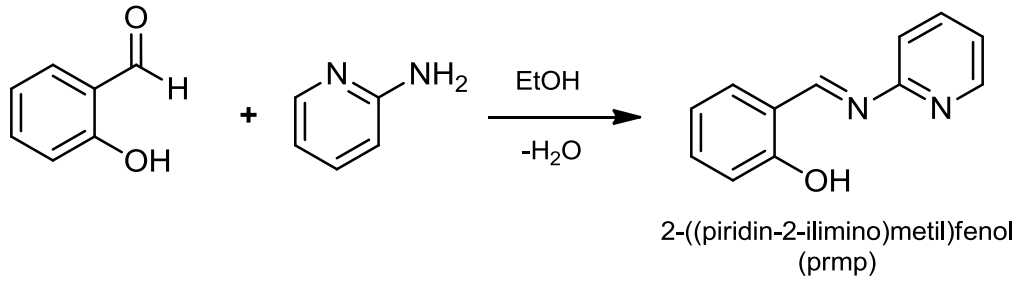
2.3.2 Salisilaldehit ve 4-aminofenolün İminleşme Reaksiyonu



Şekil 2.8: Salisilaldehit ve 4-aminofenolün iminleşme reaksiyonu.

Bir reaksiyon balonunda 20 ml etil alkol ve 0,04 mol (4,171 ml) salisilaldehit ile hazırlanan çözelti üzerine bir beherde 0,04 mol (4,365 g) 4-aminofenolün 20 ml etil alkol ile çözülerek hazırlan çözeltisi yavaş yavaş ilave edilmiştir. Reaksiyon karışımı asit katalizör varlığında (1-2 damla glasiyal asetik asit) sıcaklık 70 °C' ye getirilerek 48 saat geri soğutucu altında karıştırılmıştır. Reaksiyon sonunda kırmızı-kahve renkte elde edilen çözelti evapore edilerek etil alkol uzaklaştırılmıştır. Oluşan katı etanolden kristallendirilmiştir. Elde edilen hpmp bileşiğinin IR spektrumu giriş maddelerinin IR spektrumlarıyla karşılaştırılmak üzere kaydedilmiştir. Ayrıca ürünün ¹H-NMR ve ¹³C-NMR spektrumları da alınmıştır.

2.3.3 Salisilaldehit ve 2-aminopiridinin İminleşme Reaksiyonu

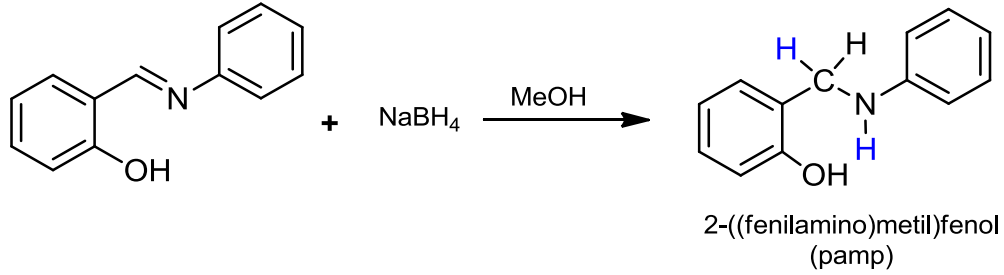


Şekil 2.9: Salisilaldehit ve 2-aminopiridinin iminleşme reaksiyonu.

Bir reaksiyon balonu içerisinde 0,02 mol (2,08 ml) salisilaldehit üzerine 20 ml etil alkol ilave edildikten sonra, ortama 0,02 mol (1,882 g) 2-aminopiridinin 50 ml etil alkol ile bir beher içerisinde hazırlanan çözeltisi yavaş yavaş ilave edilmiştir. Reaksiyon karışımı asit katalizörü (1-2 damla glasiyal asetik asit) varlığında sıcaklığın 70 °C' ye getirilmesiyle zamanla sarı renge dönmüştür. 48 saat kadar karıştırma işlemi geri soğutucu altında devam etmiştir. Reaksiyon karışımı evapore edilerek çözücü uzaklaştırılmıştır. Oluşan koyu sarı renkli katı etil alkolden kristallendirilmiştir. Elde edilen prmp bileşiğinin IR spektrumu giriş maddelerinin IR spektrumlarıyla karşılaştırılmak üzere kaydedilmiştir. Ayrıca ürünün ¹H-NMR ve ¹³C-NMR spektrumları da alınmıştır.

2.4 Elde Edilen İmin Bileşiklerinin NaBH₄ ile Amine İndirgemesi

2.4.1 2-((fenilamino)metil)fenol Bileşiğinin Amine İndirgemesi



Şekil 2.10: 2-((fenilimino)metil fenol bileşiğini amine indirgeme reaksiyonu.

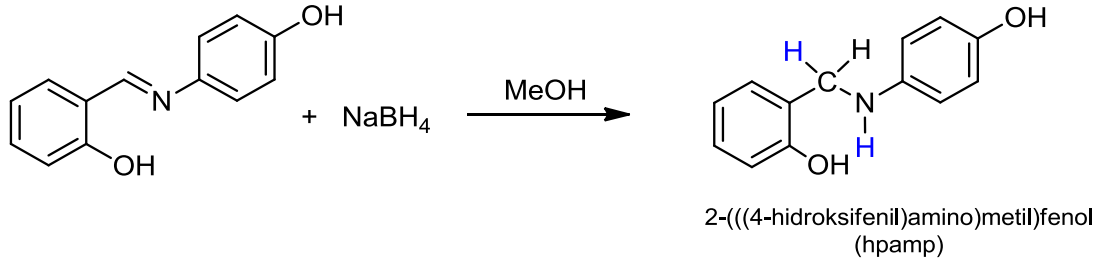
İndirgenme reaksiyonu sıvı hücresinde çözelti ortamında FT-IR ile izlenmiştir. Sentezlenen pmp bileşiğinden 0,01 mol (1,97 g) alınarak 50 mL'lik metanol çözeltisi hazırlanmıştır. Reaksiyonu çözelti ortamında izlemek için reaksiyon başlangıcını bg tanımlama metodu kullanılmıştır. Bu amaçla ilk olarak kullanılan çözücü (MeOH) background tanımlanarak çalışılacak aralık (2000-1500 cm⁻¹) belirlenmiştir. Hazırlanan pmp çözeltisi sıvı hücresine alınıp pmp bileşiğinin IR spektrumu metanol background'na karşı alınmış ve karşılaştırma yapmak için kaydedilmiştir. Aynı çözelti bg modunda okutularak kaydedilmiştir. Bu sayede pmp bileşiğinden kaynaklanan tüm titreşimler reaksiyon başlamadan cihaz tarafından sıfırlanmıştır. Sonra pmp çözeltisi bir erlende oda sıcaklığında karıştırılmaya başlanmıştır. Reaksiyonun izlenebilmesi için NaBH₄ ortama belirli miktarlarda katı olarak ilave edilmiştir. Bu sayede indirgenme reaksiyonu esnasında reaksiyon ortamındaki değişimler daha rahat incelenebilmiştir.

İndirgeme reaksiyonunu basamak basamak izleyebilmek için karıştırma işlemi devam eden çözelti içerisine her defasında 0,0005 mol (0,0189 g) NaBH₄ ilave edilmiştir ve gaz çıkışı işlemi bittikten sonra çözülden bir şırınga yardımıyla bir miktar FT-IR sıvı hücresine aktarılarak IR spektrumu alınmıştır. Çözelti içerisine tekrar tekrar 0,0005 mol NaBH₄ ilavesi pik şiddetlerinde değişim olmayana kadar

devam etmiştir. Pik şiddetlerindeki değişim 8. kez NaBH_4 ilavesi ile son bulmuştur.

Reaksiyon tamamlandıktan sonra oluşan çözelti evapore edilmiştir ve oluşan katı 2-((fenilamino)metil)fenol(pamp) MeOH ve EtOH (1/2) çözücü karışımında kristallendirilerek saflaştırılmıştır. Elde edilen pamp bileşiğinin MeOH içerisinde çözeltisi hazırlanarak $2000\text{-}1500\text{ cm}^{-1}$ aralığında IR spektrumu alınarak karşılaştırma yapmak için kaydedilmiştir. Pamp bileşinin $4000\text{-}600\text{ cm}^{-1}$ aralığındaki IR spektrumu ATR aparatı yardımıyla alınarak kaydedilmiştir.

2.4.2 2-(((4-hidroksifenil)amino)metil)fenol Bileşiğinin Amine İndirgemesi



Şekil 2.11: 2-(((4-hidroksifenilimino)metil)fenol bileşiğini amine indirgeme reaksiyonu.

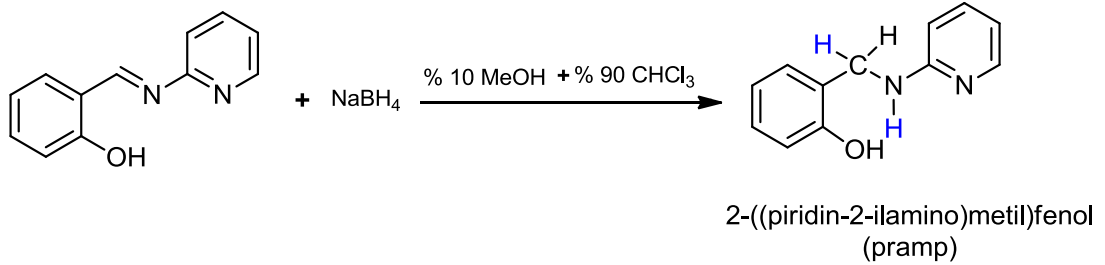
Reaksiyonu çözelti ortamında izlemek için reaksiyon başlangıcını bg tanımlama metodu kullanılmıştır. İndirgenme reaksiyonu sıvı hücresinde çözelti ortamında FT-IR ile izleyebilmek için sentezlenen hpmp bileşiğinden 0,01 mol (2,132 g) alınarak 50 mL' lik metanol çözeltisi hazırlanmıştır. Hazırlanan hpmp çözeltisi sıvı hücresine alınıp hpmp bileşiğinin IR spektrumu metanol background' na karşı alınmış ve karşılaştırma yapmak için kaydedilmiştir. Aynı çözelti bg modunda okularak kaydedilmiştir. Bu sayede hpmp bileşiğinden kaynaklanan tüm titreşimler reaksiyon başlamadan cihaz tarafından sıfırlanmıştır. Sonra hpmp çözeltisi bir erlende oda sıcaklığında karıştırılmaya başlanmıştır. Reaksiyonun izlenebilmesi için NaBH_4 ortama belirli miktarlarda katı olarak ilave edilmiştir.

İndirgeme reaksiyonunu basamak basamak izleyebilmek için karıştırma işlemi devam eden çözelti içerisine her defasında 0,0005 mol (0,0189 g) NaBH_4 ilave edilmiştir ve gaz çıkışı işlemi bittikten sonra çözüldüden bir şırınga yardımıyla bir miktar FT-IR sıvı hücresine aktarılarak IR spektrumu alınmıştır. Çözelti içerisine tekrar tekrar 0,0005 mol NaBH_4 ilavesi pik şiddetlerinde değişim olmayana kadar

devam etmiştir. Pik şiddetlerindeki değişim 11. kez NaBH_4 ilavesi ile son bulmuştur.

Reaksiyon tamamlandıktan sonra oluşan çözelti evapore edilmiştir ve oluşan katı 2-(((4-hidroksifenil)amino)fenol (hpamp) dietiler ve su karışımı ile ekstraksiyon işlemi yapılarak saflaştırılmıştır. Elde edilen hpamp bileşiğinin MeOH içerisinde çözeltisi hazırlanarak $2000\text{-}1500\text{ cm}^{-1}$ aralığında IR spektrumu alınarak karşılaştırma yapmak için kaydedilmiştir. Pamp bileşinin $4000\text{-}600\text{ cm}^{-1}$ aralığındaki IR spektrumu ATR aparatı yardımıyla alınarak kaydedilmiştir.

2.4.3 2-((piridin-2-ilamino)metil)fenol Bileşiğinin Amine İndirgemesi



Şekil 2.12: 2-((piridin-2-ilimino)metil)fenol bileşiğini amine indirgeme reaksiyonu.

Reaksiyonu çözelti ortamında izlemek için reaksiyon başlangıcı bg tanımlanmıştır. Prmp bileşiği sadece metanolde çözünmediği için %10 metanol %90 kloroform çözücü karışımında çözelti hazırlanarak reaksiyon gerçekleştirilmiştir. İndirgenme reaksiyonu sıvı hücresinde çözelti ortamında FT-IR ile izleyebilmek için sentezlenen prmp bileşiğinden 0,0064 mol (1,28 g) alınarak üzerine son hacim 50 ml olacak şekilde çözücü karışımı ilave edilerek prmp çözeltisi hazırlanmıştır. Bu amaçla ilk olarak kullanılan çözücü karışımı (MeOH-CHCl_3 , 1/9) background tanımlanarak çalışılacak aralık $2900\text{-}1250\text{ cm}^{-1}$ olarak belirlenmiştir. Hazırlanan prmp çözeltisi sıvı hücresine alınıp prmp bileşiğinin IR spektrumu çözücü karışımı background'na karşı alınmış ve karşılaştırma yapmak için kaydedilmiştir. Aynı çözelti bg modunda okularak kaydedilmiştir. Bu sayede prmp bileşiğinden kaynaklanan tüm titreşimler reaksiyon başlamadan cihaz tarafından sıfırlanmıştır. Sonra prmp çözeltisi bir erlende oda sıcaklığında karıştırılmaya başlanmıştır. Reaksiyonun izlenebilmesi için NaBH_4 ortama belirli miktarlarda katı olarak ilave

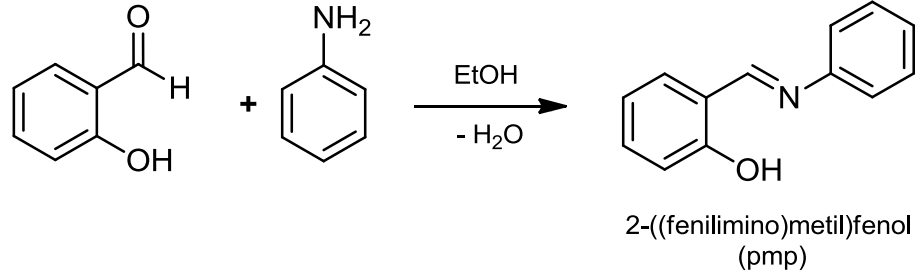
edilmiştir. Böylelikle indirgenme reaksiyonu esnasında reaksiyon ortamındaki değişimler izlenebilmiştir.

İndirgeme reaksiyonunu basamak basamak izleyebilmek için karıştırma işlemi devam eden çözelti içerisine her defasında 0,0003 mol (0,012 g) NaBH_4 ilave edilmiştir ve gaz çıkışı işlemi bittikten sonra çözülden bir şırınga yardımıyla bir miktar FT-IR sıvı hücresine aktarılarak IR spektrumu alınmıştır. Çözelti içerisine tekrar tekrar 0,0003 mol NaBH_4 ilavesi pik şiddetlerinde değişim olmayana kadar devam etmiştir. Pik şiddetindeki değişim 9. kez NaBH_4 ilavesi ile son bulmuştur.

Reaksiyon tamamlandıktan sonra oluşan beyaz renkli çözelti evapore edilmiştir ve oluşan katı 2-((piridin-2-ilamino)metil)fenol (pramp) dietileter ve su karışımı ile ekstraksiyon işlemi yapılarak saflaştırılmıştır. Elde edilen pramp bileşiğinin çözücü karışımı (MeOH-CHCl_3 , 1/9) içerisinde çözeltisi hazırlanarak $2900-1250 \text{ cm}^{-1}$ aralığında IR spektrumu alınarak karşılaştırma yapmak için kaydedilmiştir. Ayrıca katı pramp bileşinin $4000-600 \text{ cm}^{-1}$ aralığındaki IR spektrumu ATR aparatı yardımıyla alınarak kaydedilmiştir.

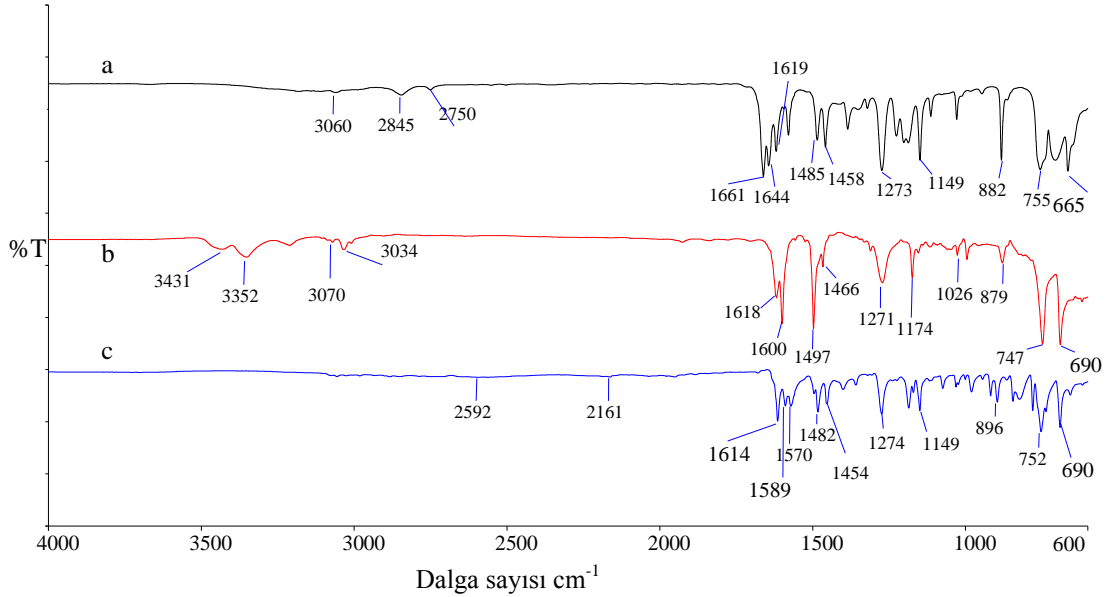
3. BULGULAR

3.1 2-((fenilimino)metil)fenol Bileşiğinin Yapısal Analizi



Şekil 3.1: 2-((fenilimino)metil)fenol bileşiğinin oluşum reaksiyonu.

Salisilaldehit ve anilinin etanol ile reaksiyonu sonucu pmp (imin) bileşiği elde edilmiştir. Şekil 3.2’ de giriş maddeleri ile pmp bileşiğinin IR spektrumları verilmiştir.



Şekil 3.2: (a) Salisilaldehitin, (b) Anilinin ve (c) 2-((fenilimino)metil)fenol bileşiğinin 4000-600 cm⁻¹ aralığındaki IR spektrumları.

Şekil 3.2 (a) salisilaldehitin spektrumunda 3060 cm^{-1} ' deki pik aromatik yapının C-H gerilme titreşiminden, $2845\text{-}2750\text{ cm}^{-1}$ ' de gelen pik aldehit hidrojenininsimetrik ve asimetrik gerilme titreşimlerinden, 1661 cm^{-1} ' de gelen pik ise aldehitin C=O grubuna ait gerilme titreşiminden kaynaklanmaktadır.

Şekil 3.2 (b) anilinin IR spektrum olup 3431 cm^{-1} ve 3352 cm^{-1} ' de çıkan ikili pik -NH_2 grubunun simetrik ve asimetrik gerilme titreşimlerinden, 3070 cm^{-1} ve 3034 cm^{-1} ' de gelen pikler aniline ait aromatik C-H gerilme titreşimlerinden, 1618 cm^{-1} ' deki pik ise -NH_2 grubunun eğilme titreşimlerinden kaynaklanmaktadır.

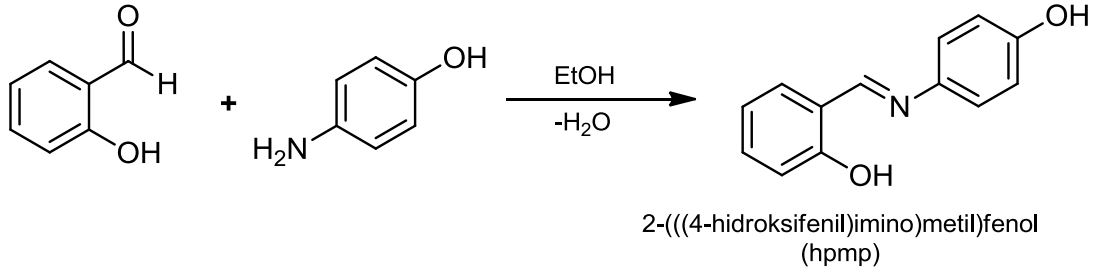
Şekil 3.2 (c)' de ise reaksiyon sonunda elde edilen imin bileşiği pmp' nin spektrumu görülmektedir. Bu spektrumda salisilaldehitten gelen karbonil piki ve anilinden gelen -NH_2 ' ye ait titreşimlerin kaybolduğu ve üründe oluşan C=N çift bağına ait 1614 cm^{-1} ' deki titreşimin ortaya çıktığı görülmektedir.

Pmp bileşiğine ait aşağıda verilen NMR verileri de ürünün yapısını desteklemektedir.

^1H NMR (CDCl_3 , δ , ppm) 6.95 (t, 1H), 7.05 (d, 1H), 7.29 (m, 3H), 7.41 (m, 4H), 8.63 (s, 1H, HC=N)), 13,07 (b, 1H, OH). ^1H NMR sonuçları incelendiğinde imin grubundaki hidrojenin 8.63 ppm'de çıkması, bileşikteki aromatik hidrojenlere ait toplam 9 hidrojenin bulunması ve fenolik -OH grundaki hidrojenin de 13.07 ppm'de çıkması bileşiğin oluştuğunu göstermektedir.

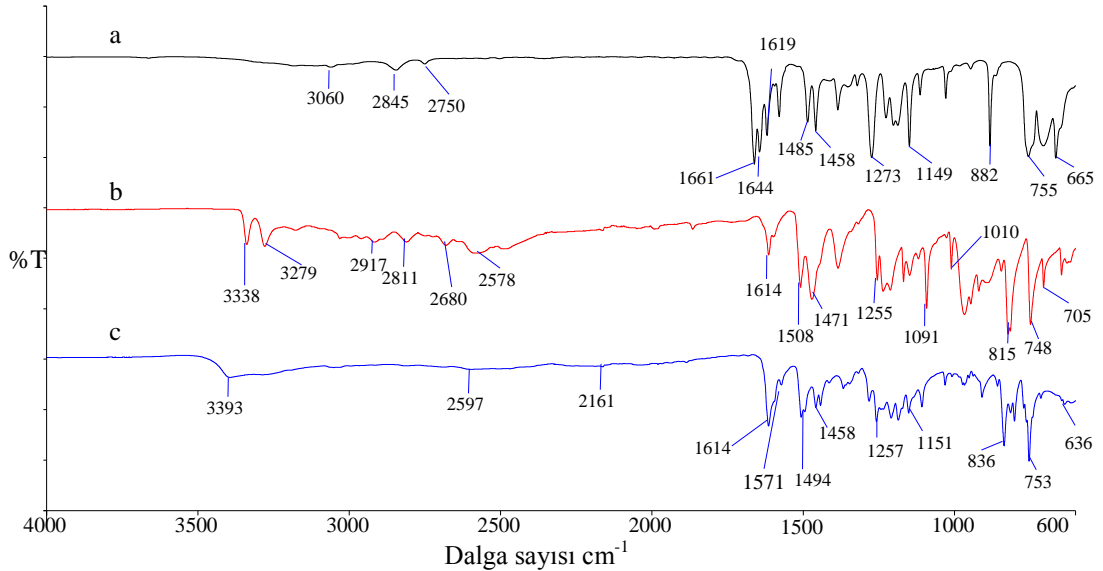
^{13}C NMR (CDCl_3 , δ , ppm) 117.3, 119.0, 119.2, 121.2, 126.8, 129.4, 132.2, 133.1, 148.5, 161.1 (Aromatik yapıdaki karbon atomları), 162.7 (C=N). ^{13}C NMR sonuçları incelendiğinde 162.7 ppm'de imin karbonunun ve aromatik bölgede de 10 farklı C atomunun bulunması molekülün yapısı hakkında bilgi vermektedir.

3.2 2-(((4-hidroksifenil)imino)metil)fenol Bileşiğinin Yapısal Analizi



Şekil 3.3: 2-(((4-hidroksifenil)imino)metil)fenol bileşiğinin oluşum reaksiyonu.

Salisilaldehit ve 4-aminofenolün etanol içindeki reaksiyonu sonucu hpmp (imin) bileşiği elde edilmiştir. Şekil 3.4’ de reaksiyonun giriş maddeleri ile hpmp bileşiğinin IR spektrumları görülmektedir.



Şekil 3.4: (a) Salisilaldehitin, (b) 4-aminofenolün ve (c) 2-(((4-hidroksifenil)imino)metil)fenol bileşiğinin 4000-600 cm^{-1} aralığındaki IR spektrumları.

Şekil 3.4 (a) salisilaldehitin IR spektrumunda 3060 cm^{-1} , deki pik aromatik yapının C-H gerilme titreşiminden, 2845-2750 cm^{-1} , de gelen pik aldehit hidrojeninin simetrik ve asimetrik gerilme titreşimlerinden, 1661 cm^{-1} , de gelen pik ise aldehitin C=O grubuna ait gerilme titreşiminden kaynaklanmaktadır.

Şekil 3.4 (b) 4-aminofenolün IR spektrumu incelendiğinde 3338 cm^{-1} , deki pik yapıda bulunan -NH₂ grubuna ait simetrik gerilme titreşiminden, 3279 cm^{-1} , deki

pik -NH₂ grubuna ait asimetrik gerilme titreşiminden, 1508 cm⁻¹' deki pik -NH₂ grubunun eğilme titreşiminden kaynaklanmaktadır.

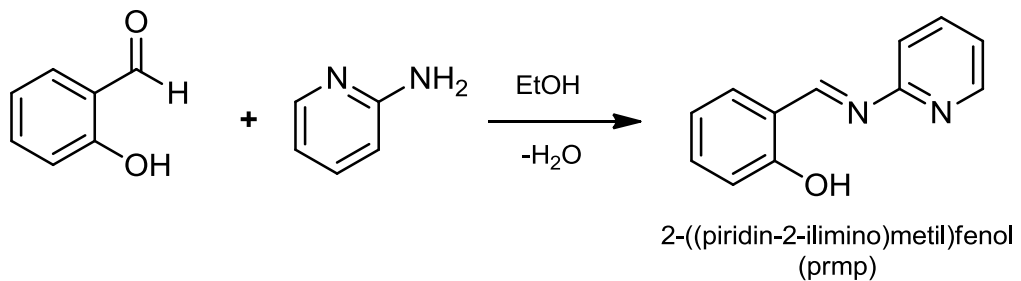
Şekil 3.4 (c)' de ise reaksiyon sonunda elde edilen imin bileşiği hmpmp' nin spektrumu gösterilmektedir. Bu spektrumda salisilaldehitin karbonil titreşiminin ve 4-aminofenoldeki -NH₂' ye ait titreşimlerin kaybolduğu görülmektedir. 3393 cm⁻¹' de gelen pik yapıda bulunan -OH gerilme titreşiminden, 1614 cm⁻¹' de ortaya çıkan pik ise üründe oluşan C=N gerilme titreşiminden kaynaklanmaktadır.

Hmpmp bileşiğine ait aşağıda verilen NMR verileri de ürünün yapısını desteklemektedir.

¹H NMR (CDCl₃, δ, ppm) 5.80 (b, 1H, OH) 6.90 (d, 2H), 6.92 (t, 1H), 7.02 (d, 1H), 7.22 (d, 2H), 7.36 (m, 2H), 8.60 (s, 1H, HC=N)), 13.10 (b, 1H, OH). ¹H NMR sonuçları incelendiğinde imin grubundaki hidrojenin 8.60 ppm'de çıkması, bileşikteki aromatik hidrojenlere ait toplam 8 hidrojenin bulunması fenolik ve -OH için 2 farklı hidrojenin de 13.10 ve 5.80 ppm'de çıkması bileşiğin oluştuğuna işaret eder.

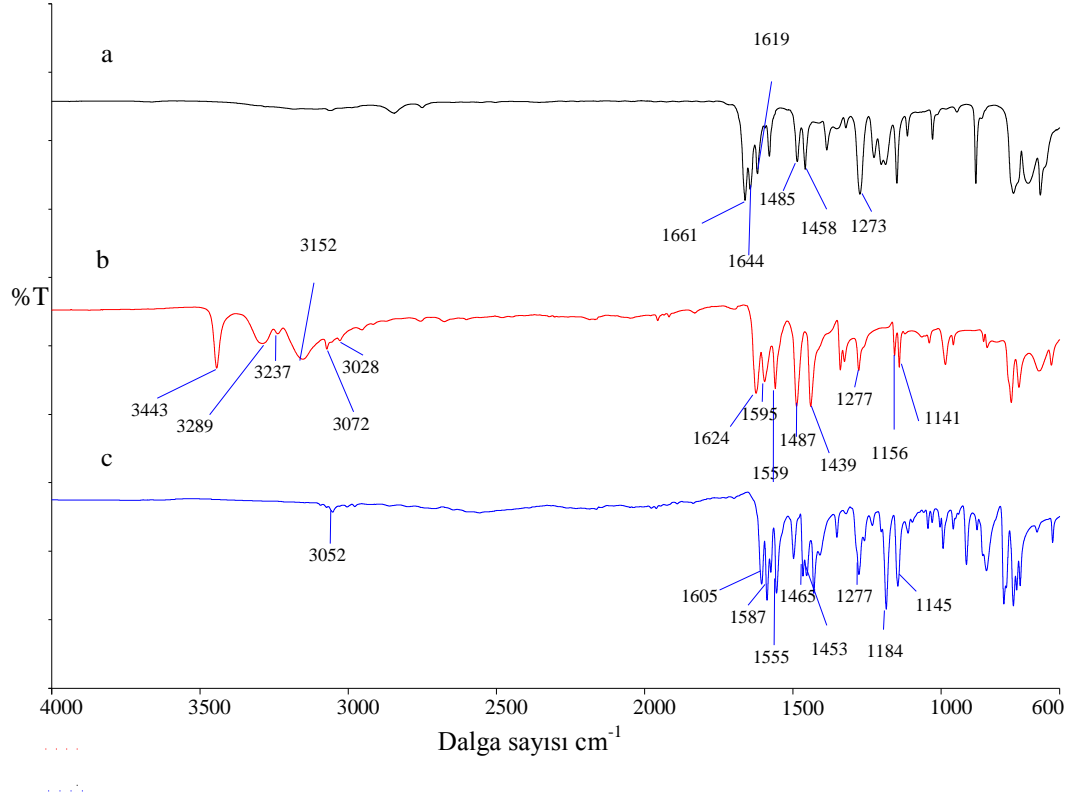
¹³C NMR (CDCl₃, δ, ppm) 116.1, 117.1, 119.1, 119.3, 122.4, 132.0, 132.8, 141.2, 155.0, 160.9 (Aromatik yapıdaki karbon atomları), 160.4 (C=N). ¹³C NMR sonuçları incelendiğinde 160.9 ppm'de imin karbonunun ve aromatik bölgede de 10 farklı C atomu sinyalinin bulunması molekülün yapısını desteklemektedir.

3.3 2-((piridin-2-ilimino)metil)fenol Bileşiğinin Yapısal Analizi



Şekil 3.5: 2-((piridin-2-ilimino)metil)fenol bileşiğinin oluşum reaksiyonu.

Salisilaldehit ve 2-aminopiridinin etanoldeki reaksiyonu sonucu prmp (imin) bileşiği elde edilmiştir. Reaksiyonun giriş maddeleri ile ürün hmpmp bileşiğinin IR spektrumları Şekil 3.6’ da verilmiştir.



Şekil 3.6: (a) Salisilaldehitin, (b) 2-aminopiridin ve (c) 2-((piridin-2-ilimino)metil)fenol bileşiğinin 4000-600 cm⁻¹ aralığındaki IR spektrumları.

Şekil 3.6 (a) salisilaldehitin fonksiyonel gruplarından kaynaklanan titreşimler görülürken şekil 3.6 (b)’ de 2-aminopiridin IR spektrumu yer almaktadır. (b)’ deki spektrum incelendiğinde 3443 cm⁻¹ ve 3289 cm⁻¹, deki pikler yapıda bulunan -NH₂ grubuna ait simetrik ve asimetrik gerilme titreşimleri, 3072 cm⁻¹ ve 3028 cm⁻¹, deki pikler aromatik yapıya ait C-H gerilme titreşimleri, 1595 cm⁻¹, deki pik ise -NH grubunun eğilme titreşimi olarak yorumlanabilir.

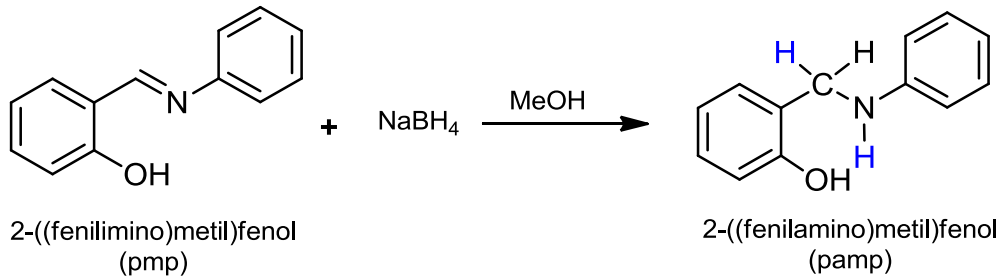
Şekil 3.6 (c)’ de ise reaksiyon sonunda elde edilen imin bileşiği prmp’ in spektrumu gösterilmektedir. Bu spektrumda salisilaldehitten gelen karbonil piki ve 2-aminopiridinden gelen -NH₂’ ye ait titreşimlerin bulunmadığı görülmektedir. 1605 cm⁻¹, deki pik üründe oluşan C=N gerilme titreşiminden kaynaklanmaktadır.

Prpm bileşğine ait aşağıda verilen NMR verileri de ürünün yapısını desteklemektedir.

^1H NMR (CDCl_3 , δ , ppm) 6.95 (t, 1H), 7.03 (d, 1H), 7.22 (t, 1H), 7.32 (d, 1H), 7.40 (t, 1H), 7.50 (d, 1H), 7.78 (d, 1H), 8.51 (d, 1H), 9.44 (s, 1H, HC=N)), 13.45 (b, 1H, OH). ^1H NMR sonuçları incelendiğinde imin grubundaki hidrojenin 9.44 ppm'de çıkmış olması, bileşikteki aromatik hidrojenlere ait toplam 8 hidrojenin bulunması ve fenolik -OH grubundaki hidrojenin de 13.45 ppm'de çıkması bileşiğin yapısını desteklemektedir.

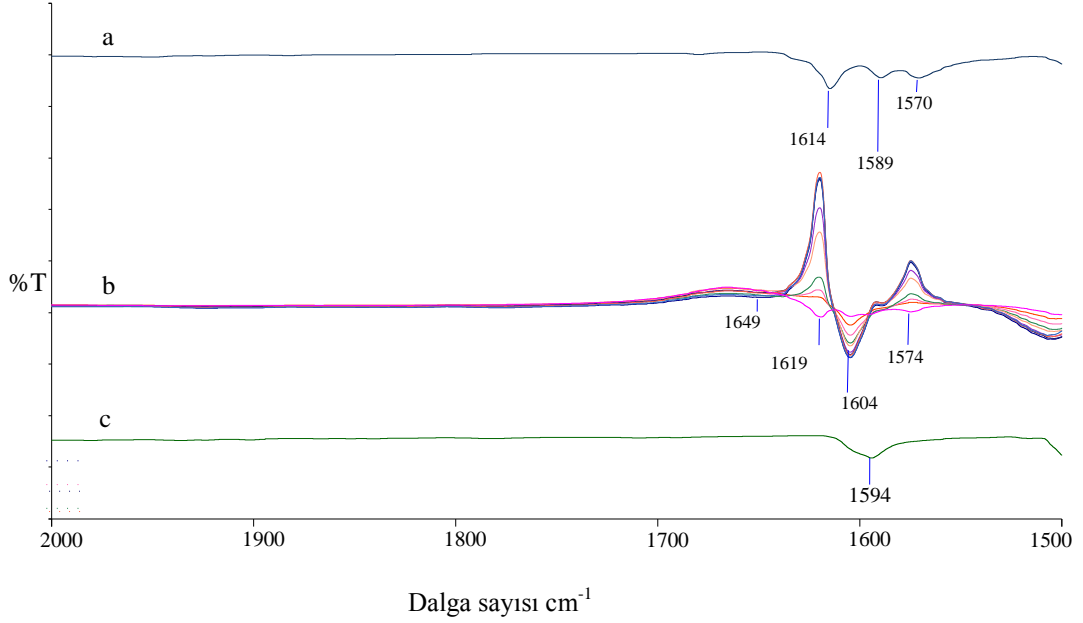
^{13}C NMR (CDCl_3 , δ , ppm) 117.2, 118.9, 119.2, 120.4, 122.6, 133.5, 133.8, 138.5, 148.9, 157.6, 161.8 (Aromatik yapıdaki karbon atomları), 164.8 (C=N). ^{13}C NMR sonuçları incelendiğinde 164.8 ppm'de imin karbonunun ve aromatik bölgede de 11 farklı C atomunun bulunması molekülün yapısını desteklemektedir.

3.4 Pamp Bileşiği Oluşumu Reaksiyonunun FT-IR İle Eşzamanlı İncelenmesi



Şekil 3.7: Pmp bileşiğinin NaBH_4 ile indirgenmesi sonucu pamp bileşiğinin oluşumu reaksiyonu.

Salisilaldehit ve anilinın reaksiyonu sonucu oluşan pmp (imin) bileşiği reaksiyon başlangıcı background tanımlama yöntemi kullanılarak FT-IR sıvı hücresinde MeOH çözücüsü içerisinde indirgeyici reaktif olarak NaBH_4 kullanılması sonucu oluşan pamp (indirgenmiş ürün) bileşiğinin, pmp (imin) bileşiğinin ve belirli miktar NaBH_4 ilavesi ile reaksiyon ortamındaki değişimleri veren IR spektrumları Şekil 3.8' de gösterilmiştir.



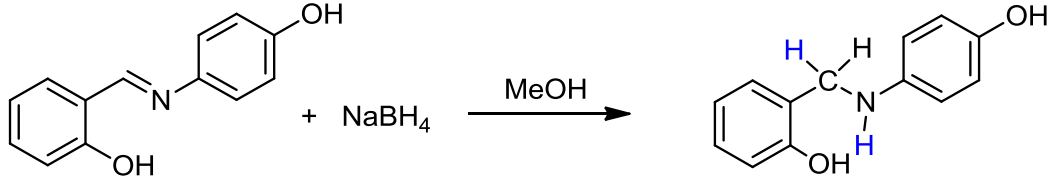
Şekil 3.8: (a) Pmp bileşiğinin, (b) Reaksiyon başlangıcı bg tanımlanmış belirli miktar NaBH_4 ilavesi ile reaksiyon ortamının ve (c) Pamp bileşiğinin 2000-1500 cm^{-1} aralığındaki IR spektrumları.

Şekil 3.8’ de (a) spektrumu pmp bileşiğine (c) spektrumu indirgenmiş ürün (pamp) bileşiğine ait metanol bg’lı IR spektrumlarıdır. (b) spektrumu da pmp bileşiğinin MeOH ile hazırlanan çözeltilisinin background tanımlandıktan sonra her NaBH_4 ilavesiyle indirgenme reaksiyonunun ortamının IR spektrumlarıdır.

Şekil 3.8 (b) spektrumuna bakıldığında reaksiyon başlangıcı background tanımlandığı için IR spektrumlarında transmittans çizgisinin altında ve üzerinde piklerin olduğu görülmektedir. Transmittans çizgisinin üzerinde çıkan titreşimler giriş maddesine (pmp) ait iken transmittans çizgisinin altındakiler ise ürüne (pamp) ait titreşimlerdir. (b) spektrumu incelendiğinde 1614 cm^{-1} ’ de gözlenen C=N çift bağının titreşimleri NaBH_4 ilavesi ile transmittans çizgisi üzerinde artmaktadır. Bu ortamda C=N çift bağlarının azaldığına işaretir. Transmittans çizgisinin altında 1604 cm^{-1} ’ de bir titreşimin artması, 1594 cm^{-1} ’ de çıkan C-N tekli bağdan kaynaklanan titreşimin arttığına işaretir. Ürüne ait transmittans çizgisinin altında çıkan titreşimin tam olarak 1594 cm^{-1} ’ de artmamasının sebebi de giriş maddesinden kaynaklanan 1589 cm^{-1} ’ deki pikin de aynı anda azalıyor olması ve cihazın bu iki titreşimin farkını veriyor olmasından kaynaklanmaktadır.

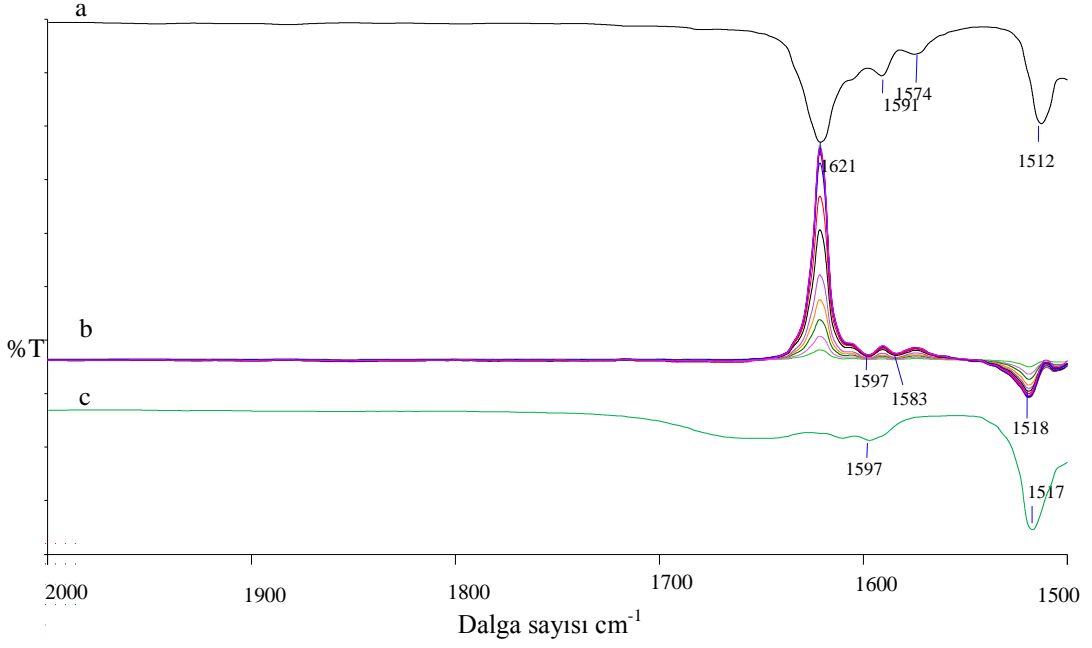
Bu da NaBH₄ ile etkileşime giren pmp bileşiğindeki C=N çift bağı kırılarak pamp bileşiğindeki C-N tekli bağına dönüştüğü şeklinde yorumlanabilir.

3.5 Hpamp Bileşiği Oluşumu Reaksiyonunun FT-IR İle Eşzamanlı İncelenmesi



Şekil 3.9: Hpmp bileşiğinin NaBH₄ ile indirgenmesi sonucu pamp bileşiğinin oluşumu reaksiyonu.

Salisilaldehit ve 4-aminofenolün reaksiyonu sonucu oluşan hpmp (imin) bileşiği reaksiyon başlangıcı background tanımlama yöntemi kullanılarak FT-IR sıvı hücresinde MeOH çözücüsü içerisinde indirgeyici reaktif olarak NaBH₄ kullanılması sonucu oluşan hpamp (indirgenmiş ürün) bileşiğinin, hpmp (imin) bileşiğinin ve belirli miktar NaBH₄ ilavesi ile reaksiyon ortamındaki değişimleri veren IR spektrumları Şekil 3.10' da verilmiştir.



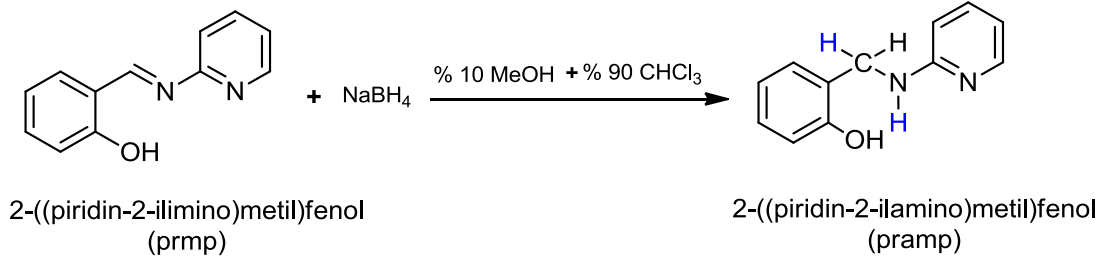
Şekil 3.10: (a) Hpmp bileşiğinin, (b) Reaksiyon başlangıcı bg tanımlanmış belirli miktar NaBH₄ ilavesi ile reaksiyon ortamının ve (c) Hpamp bileşiğinin 2000-1500 cm⁻¹ aralığındaki IR spektrumları.

Şekil 3.10' da (a) spektrumu hpmp bileşiğinin, (c) spektrumu indirgenmiş ürünün (hpamp) metanol bg' lı IR spektrumlarıdır. (b) spektrumu da hpmp bileşiğinin MeOH ile hazırlanan çözeltisinin background tanımlandıktan sonra her NaBH₄ ilavesiyle indirgenme reaksiyon ortamının IR spektrumlarıdır.

Şekil 3.10 (b) spektrumu incelendiğinde reaksiyon başlangıcı background tanımlandığı için IR spektrumlarında transmitans çizgisinin altında ve üzerindeki pikler sırasıyla ürüne (hpamp) ve giriş maddesine (hpmp) aittir. (b) spektrumunda 1621 cm⁻¹' de gözlenen C=N çift bağının titreşimleri NaBH₄ ilavesiyle transmitans çizgisi üzerinde artmaktadır. Bu ortamda C=N bağlarının azaldığını gösterir. Transmitans çizgisinin altında üründen kaynaklanan 1518 cm⁻¹' de N-H eğilme titreşiminin arttığı görülmektedir. Ürüne ait transmitans çizgisinin altında çıkması beklenen C-N bağı titreşiminin tam olarak 1597 cm⁻¹' de artmamasının sebebi de giriş maddesinden kaynaklanan 1591 cm⁻¹' deki pikin de aynı anda azalıyor olması ve cihazın bu iki titreşimin farkını aynı anda veriyor olmasından kaynaklanmaktadır.

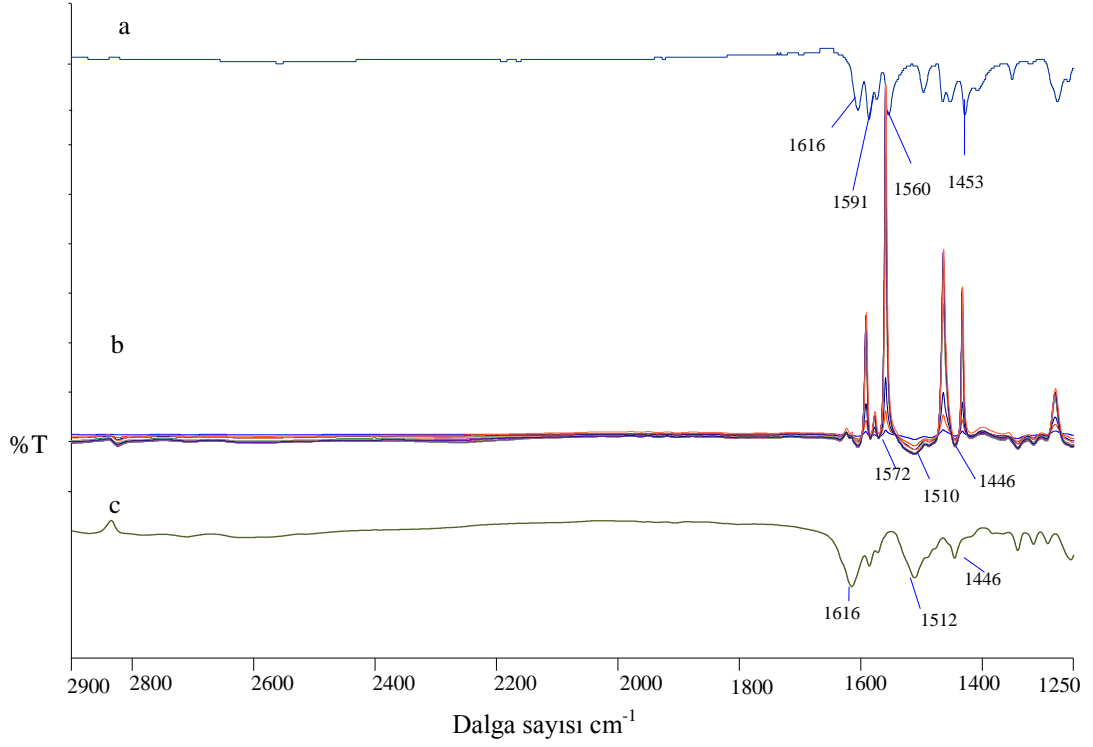
Bu sonuçlardan hpmp bileşiğindeki C=N çift bağı NaBH₄ ile reaksiyona girerek hpamp bileşiğindeki C-N tekli bağına dönüşmüştür.

3.6 Pramp Bileşiği Oluşumu Reaksiyonunun FT-IR İle Eşzamanlı İncelenmesi



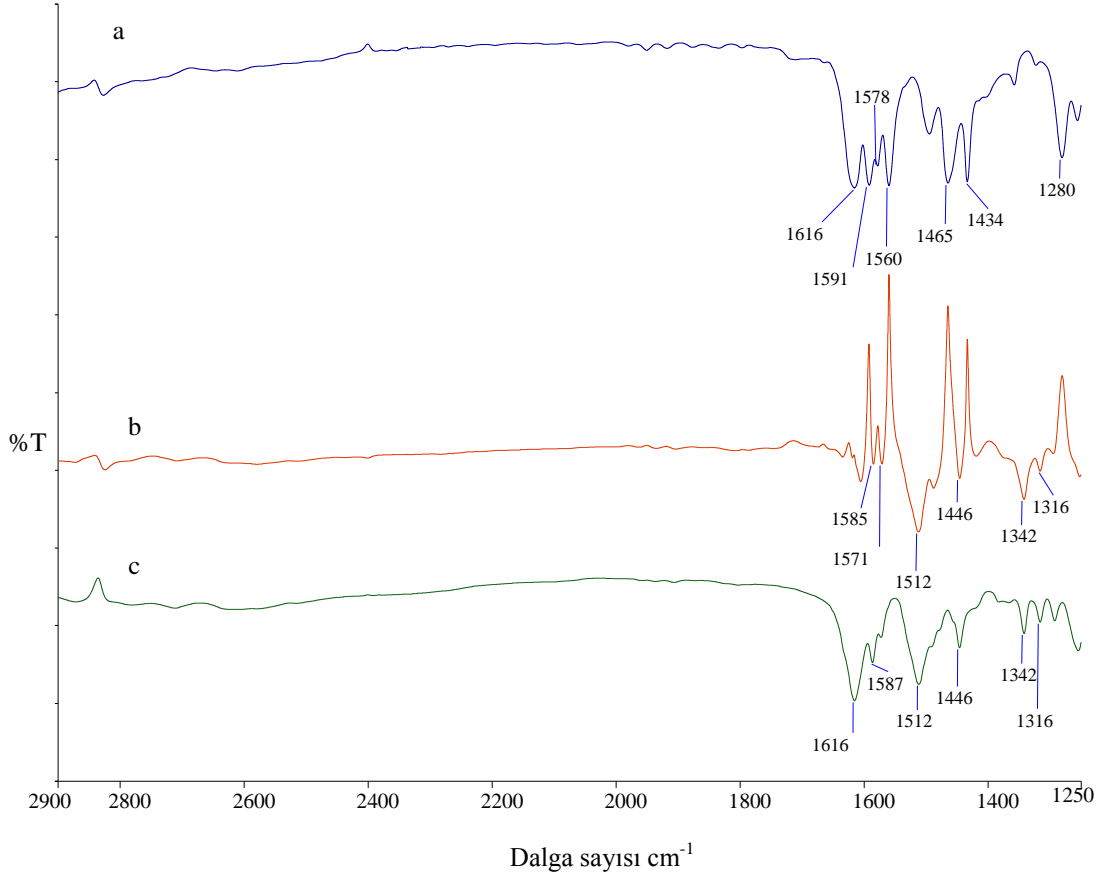
Şekil 3.11: Prmp bileşiğinin NaBH₄ ile indirgenmesi sonucu pramp bileşiğinin oluşumu reaksiyonu.

Salisilaldehit ve 2-aminopiridinin reaksiyonu sonucu oluşan prmp (imin) bileşiği reaksiyon başlangıcı background tanımlama yöntemi kullanılarak FT-IR sıvı hücresinde MeOH-CHCl₃ çözücü karışımı içerisinde indirgeyici reaktif olarak NaBH₄ kullanılması sonucu oluşan pramp (indirgenmiş ürün) bileşiğinin, prmp bileşiğinin ve belirli miktar NaBH₄ ilavesi ile reaksiyon ortamındaki değişimleri veren IR spektrumları Şekil 3.12' de verilmiştir.



Şekil 3.12:(a) Prmp bileşiğinin, (b) Reaksiyon başlangıcı bg tanımlanmış belirli miktar NaBH_4 ilavesi ile reaksiyon ortamının ve (c) Pramp bileşiğinin $2900\text{-}1250\text{ cm}^{-1}$ aralığındaki IR spektrumları.

Şekil 3.12' deki reaksiyon ortamının spektrumlarında özellikle transmitans çizgisinin altındaki titreşimlerin şiddeti az çıktığından yorumlama güçlüğü çekilmiştir. Bunun nedeni giriş maddesi prmp bileşiğinin $2900\text{-}1250\text{ cm}^{-1}$ aralığındaki titreşimlerinin şiddeti ürün (pramp) bileşiğinin aynı aralıktaki titreşimlerine göre çok fazla olmasından kaynaklanmıştır. Reaksiyon ortamının ve giriş maddelerinin IR spektrumlarının karşılaştırılması şekil 3.13' de sadece ortama $2.\text{NaBH}_4$ ilavesi sonrasındaki değişimleri içeren spektrum verilerek daha rahat bir şekilde açıklamıştır.



Şekil 3.13: (a) Prmp bileşiğinin çözücü karışımındaki, (b) Reaksiyon başlangıcı bg tanımlanmış 2.NaBH₄ ilavesi ile reaksiyon ortamının ve (c) Pramp bileşiğinin 2900-1250 cm⁻¹ aralığındaki IR spektrumları.

Şekil 3.13 (a) spektrumu prmp bileşiğinin ve (c) spektrumu indirgenmiş ürün pramp bileşiğinin metanol-kloroform çözücü karışımı bg' lı IR spektrumlarıdır. (b) spektrumu da prmp bileşiğinin çözücü karışımı ile hazırlanan çözeltisinin background tanımlandıktan sonra 2. NaBH₄ ilavesiyle indirgenme reaksiyon ortamının IR spektrumlarıdır.

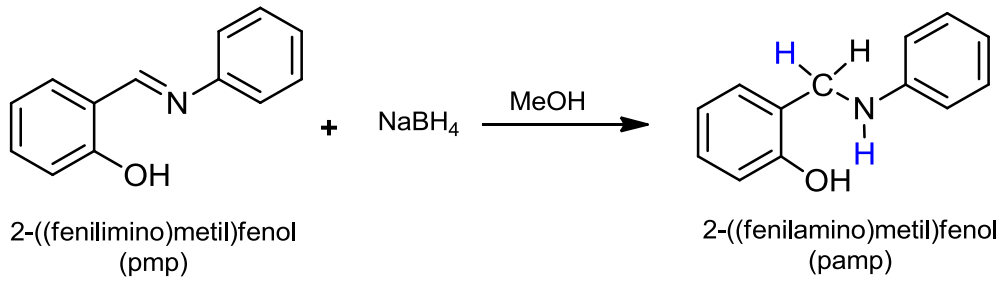
Şekil 3.13 (b) spektrumu incelendiğinde reaksiyon başlangıcı background tanımlandığı için IR spektrumlarında transmittans çizgisinin altında ve üzerinde piklerin sırasıyla ürüne (pramp) ve giriş maddesine (prmp) aittir. (b) spektrumunda 1591 cm⁻¹' de gözlenen C=N çift bağının titreşimleri NaBH₄ ilavesi ile transmittans çizgisi üzerinde artmaktadır. Bu ortamda C=N bağının azaldığını gösterir. Transmittans çizgisi altında üründen kaynaklanan 1512 cm⁻¹'de N-H eğilme titreşiminin arttığı görülmektedir. Ürüne ait transmittans çizgisinin altında çıkması beklenen C-N bağ titreşiminin tam olarak 1587 cm⁻¹' de artmamasının sebebi de giriş maddesinden kaynaklanan 1591 cm⁻¹' deki pikin de aynı anda azalıyor olması ve

cihazın bu iki titreşimin farkını veriyor olmasından kaynaklanmaktadır. Ayrıca üründe ve giriş maddesinde bulunan 1616 cm^{-1} ' deki pikte reaksiyon boyunca değişimin olmaması, bu değişimin hem prmp hem de pramp bileşiğinde bulunan piridin halkasındaki C=N bağından kaynaklanması ile açıklanabilir.

Bu sonuçlardan prmp bileşiğindeki C=N çift bağı NaBH_4 ile reaksiyona girerek pramp bileşiğindeki C-N tekli bağına dönüşmüştür.

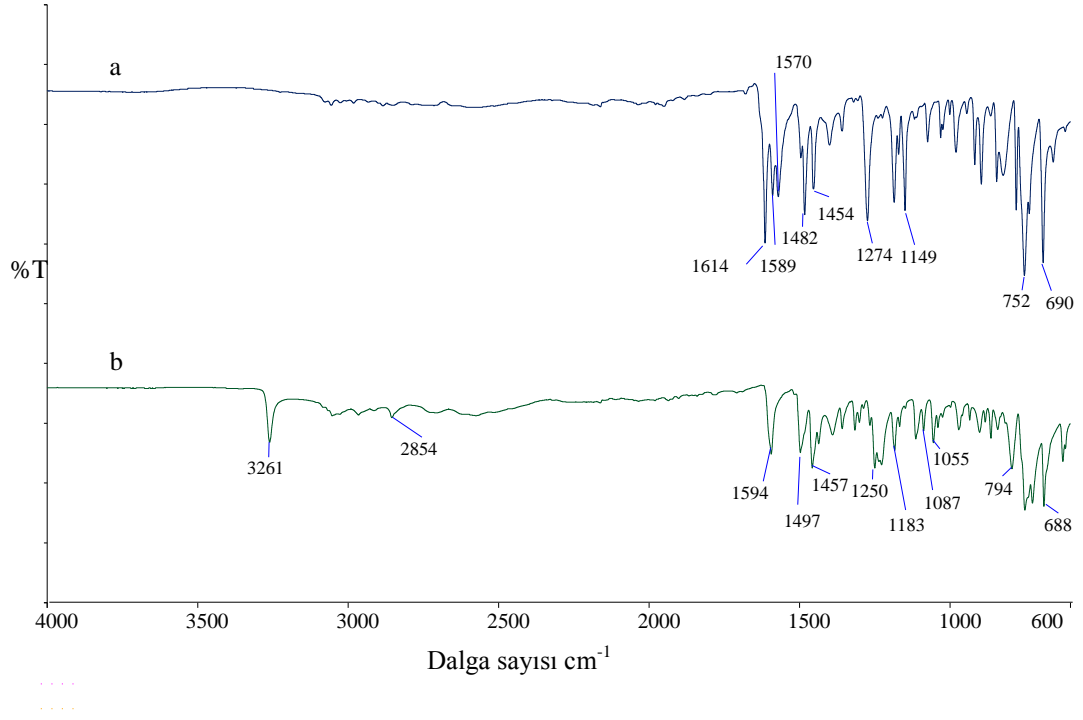
3.7 İndirgenme Reaksiyonu Sonucu Oluşan Ürünlerin Yapısal Analiz Sonuçları

3.7.1 Pamp Bileşiğinin Yapı Analizi



Şekil 3.14: Pamp bileşiğinin oluşumu reaksiyonu.

Şekil 3.15' te pmp bileşiği ve pmp bileşiğinin MeOH çözücüsü içerisinde NaBH_4 ile indirgenmesi sonucu oluşan pamp bileşiğinin spektrumları verilmiştir.



Şekil 3.15:(a) Pmp (imin) bileşiğinin ve (b) Pamp bileşiğinin (indirgenmiş ürün) 4000-600 cm⁻¹ aralığındaki IR spektrumları.

Şekil 3.15 (a)'daki IR spektrumu incelendiğinde pmp bileşiğine ait 1614 cm⁻¹'de gelen C=N çift bağına ait titreşim görülmektedir. Bu C=N çift bağının indirgenme işlemi sonucunda elde edilen pamp bileşiğinde C-N tekli bağa dönüşmüştür ve bağa ait titreşim Şekil 3.15 (b) spektrumunda 1594 cm⁻¹'de görülmektedir.

Aynı zamanda oluşan ürünün bir sekonder amin olması nedeniyle şekil 3.15 (b)'de görülen 3261 cm⁻¹'deki pikin -NH gerilme titreşimi vermiştir. Bu sonuçlar indirgenme işleminin gerçekleştiğini imin bileşiği pmp' nin amin bileşiği pamp' ye dönüştüğünü göstermektedir.

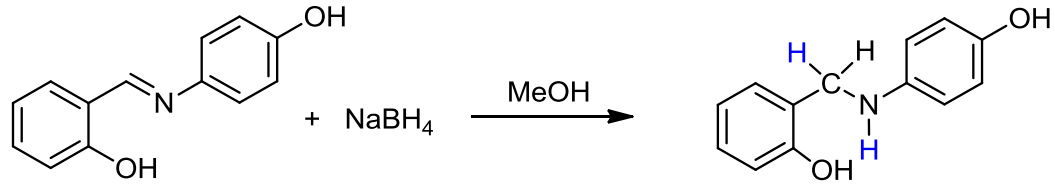
Pamp bileşiğine ait aşağıda verilen NMR verileri de ürünün yapısını desteklemektedir.

¹H NMR (CDCl₃, δ, ppm) 4.42 (s, 2H), 5.30 (b, 1H, OH), 6.86 (d, 2H), 6.93 (m, 3H), 7.18 (d, 1H), 7.26 (m, 3H). ¹H NMR sonuçları incelendiğinde -NH- grubuna komşu -CH₂- 'deki hidrojenlerin 4.42 ppm'de çıkması, bileşikteki aromatik yapıdaki

toplam 9 hidrojenin aromatik bölgede çıkması ve fenolik -OH grubundaki hidrojenin de 5.30 ppm’de çıkması bileşiğin yapısını desteklemektedir.

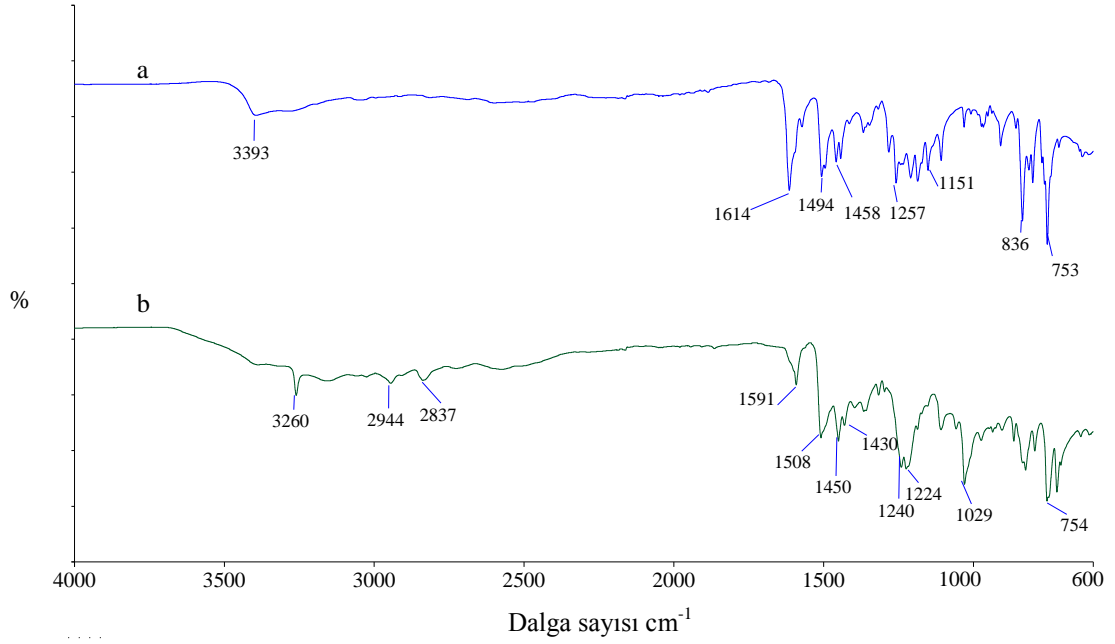
¹³C NMR (CDCl₃, δ, ppm) 48.7 (-CH₂-), 115.9, 116.6, 120.0, 120.8, 122.9, 128.7, 129.2, 129.4, 147.2, 156.7 (Aromatik yapıdaki karbon atomları). ¹³C NMR sonuçları incelendiğinde 48.7 ppm’de amin grubuna komşu alifatik -CH₂- karbonunun ve aromatik bölgede de 10 farklı C atomunun sinyal vermesi molekül yapısını desteklemektedir.

3.8 Hpamp Bileşiğinin Yapısal Analiz



Şekil 3.16: Hpamp bileşiğinin oluşumu reaksiyonu.

Hpmp bileşiğinin ve hpmp bileşiğinin metanol içerisinde NaBH₄ ile indirgenmesi sonucu oluşan hpamp bileşiğinin IR spektrumları Şekil 3.17’ de verilmiştir.



Şekil 3.17: (a) Hpmp (imin) bileşiğinin ve (b) Hpamp bileşiğinin (indirgenmiş ürün) 4000-600 cm^{-1} aralığındaki IR spektrumları.

Şekil 3.17 (a)' ya bakıldığında hpmp bileşiğine ait 1614 cm^{-1} ' de C=N çiftbağına ait pik görülmektedir. Bu C=N çift bağının indirgenme işlemi sonucunda C-N tekli bağa dönüştüğü Şekil 3.17 (b)' de 1591 cm^{-1} ' de görülen C-N tekli bağa dönüşmesinden anlaşılabilir.

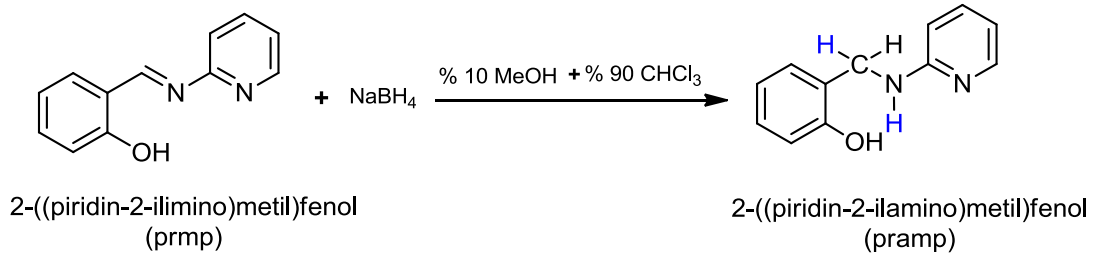
Aynı zamanda şekil 3.17 (b)' de görülen 3260 cm^{-1} ' deki pikin -NH gerilme titreşimine ait pik olduğu söylenebilir. Bu durum da imin bileşiği hpmp' nin indirgenme sonucu sekonder amin bileşiği hpamp' ye dönüştüğünü göstermektedir.

Hpamp bileşiğine ait aşağıda verilen NMR verileri de ürünün yapısını desteklemektedir.

^1H NMR (CDCl_3, δ , ppm) 2,08 (b, 1H, NH), 4,38 (s, 2H), 5,60 (b, 2H, OH) 6,76 (m, 4H), 6,87 (m, 2H), 7,12 (d, 1H), 7,21 (t, 1H). ^1H NMR sonuçları incelendiğinde -NH- grubuna komşu $-\text{CH}_2-$ 'deki hidrojenlerin 4,38 ppm'de ve -NH- grubundaki hidrojenin 2,08 ppm'de çıkması, ayrıca bileşikteki aromatik yapıdaki toplam 9 hidrojenin aromatik bölgede sinyal vermesi ve fenolik -OH grubundaki hidrojenin de 5,60 ppm'de çıkması bileşiğin yapısını desteklemektedir.

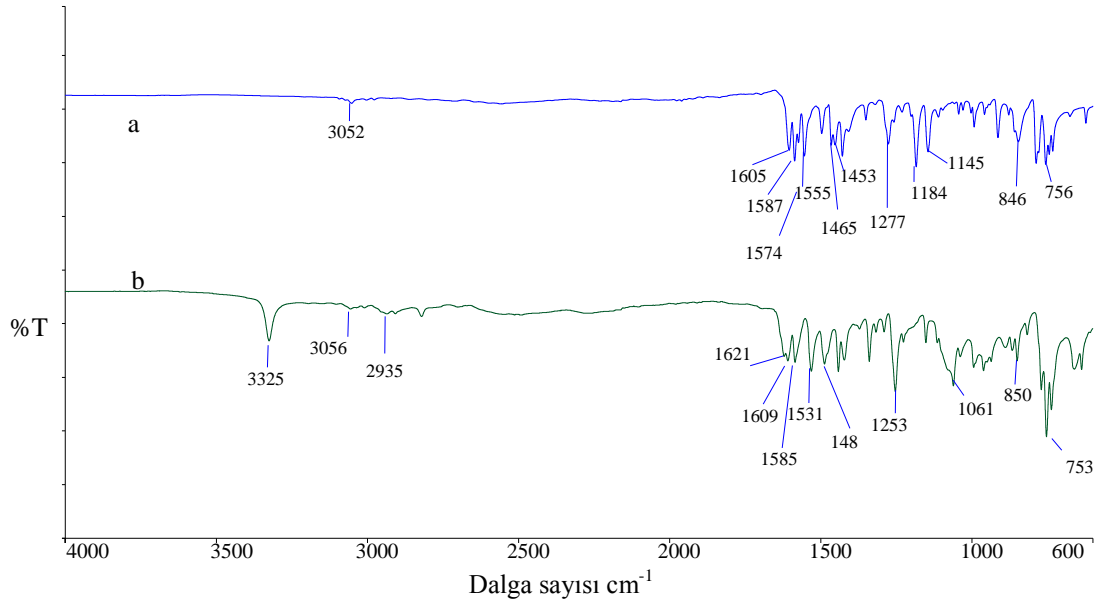
^{13}C NMR (CDCl_3 , δ , ppm) 50.2 ($-\text{CH}_2-$), 116.1, 116.6, 118.0, 119.9, 122.5, 128.5, 129.1, 140.5, 150.3, 157.0 (Aromatik yapıdaki karbon atomları). ^{13}C NMR sonuçları incelendiğinde 50.2 ppm'de amin grubuna komşu alifatik $-\text{CH}_2-$ karbonunun ve aromatik bölgede de 10 farklı C atomunun sinyal vermesi molekül yapısını destekler niteliktedir.

3.9 Pramp Bileşiğinin Yapısal Analizi



Şekil 3.18: Pramp bileşiğinin oluşumu reaksiyonu.

Prmp bileşiği ve prmp bileşiğinin NaBH_4 ile metanol ve kloroform çözücü karışımı içerisinde indirgenmesi sonucu oluşan pramp bileşiğinin IR spektrumları Şekil 3.19' da görülmektedir.



Şekil 3.19: (a) Prmp (imin) bileşiğinin ve (b) Pramp bileşiğinin (indirgenmiş ürün) 4000-600 cm^{-1} aralığındaki IR spektrumları.

Şekil 3.19 (a)' ya bakıldığında prmp bileşiğine ait 1605 cm^{-1} ' de C=N çift bağına ait pik görülmektedir. Oluşan amin ürünündeki C-N tekli bağına ait pik de Şekil 3.19 (b) spektrumunda 1585 cm^{-1} ' de çıkmıştır. Ayrıca üründe 1621 cm^{-1} ' de çıkan pikin de piridin halkasında bulunan C=N titreşimine ait pik olduğu söylenebilir.

Aynı zamanda Şekil 3.19 (b)' de görülen 3325 cm^{-1} ' deki pikin -NH gerilme titreşimine ait pik olduğu açıktır. Bu durum da imin bileşiği prmp' nin indirgenme işlemi sonucu sekonder amin bileşiği pramp' ye dönüştüğünü göstermektedir.

Pramp bileşiğine ait aşağıda verilen NMR verileri de ürünün yapısını desteklemektedir.

^1H NMR (CDCl_3 , δ , ppm) 4.44 (s, 2H, $-\text{CH}_2-$), 5.15 (b, 1H, NH) 6.43 (d, 1H), 6.58 (t, 1H), 6.84 (t, 1H), 6.94 (d, 1H), 7.19 (m, 2H), 7.37 (t, 1H), 8.05 (d, 1H), 12.05 (b, 1H, OH). ^1H NMR sonuçları incelendiğinde -NH- grubuna komşu $-\text{CH}_2-$ 'deki hidrojenlerin 4.44 ppm'de ve -NH- grubundaki hidrojenin 5.15 ppm'de çıkması, ayrıca bileşikteki aromatik yapıdaki toplam 8 hidrojenin aromatik bölgede sinyal vermesi ve fenolik -OH grubundaki hidrojenin de 12.05 ppm'de çıkması bileşiğin yapısını desteklemektedir.

^{13}C NMR (CDCl_3 , δ , ppm) 42.2 ($-\text{CH}_2-$), 110.1, 112.9, 118.4, 119.7, 126.4, 129.5, 130.9, 138.1, 145.7, 156.4, 157.0 (Aromatik yapıdaki karbon atomları). ^{13}C NMR sonuçları incelendiğinde 42.2 ppm'de amin grubuna komşu alifatik $-\text{CH}_2-$ karbonunun ve aromatik bölgede de 11 farklı C atomunun sinyal vermesi molekül yapısını destekler niteliktedir.

4. SONUÇ VE TARTIŞMA

Organik ve anorganik maddelerin yapılarının aydınlatılmasında kullanılan IR spektroskopisi kullanılarak daha önceden geliştirilen yöntem olan reaksiyon başlangıcı background tanımlama yöntemi çalışmada kullanılmıştır. Çalışmada sentezlenen imin bileşiklerindeki C=N çift bağlarının çözeltili ortamında NaBH₄ ile indirgenmesi FT-IR ile in situ olarak izlenerek reaksiyon sonucunda sekonder amin bileşiklerine dönüşümü gerçekleştirilmiştir.

Bu yöntemin esas prensibi ölçümü alınacak maddenin IR spektrumu alınmadan önce dışarıdan gelebilecek her türlü etkiyi yok etmek amacıyla kullanılan kör okutma yani background tanımlama işlemidir. Çalışmada bg tanımlama giriş maddeleri için yapılmış ve o anda ortamdaki bütün maddelerden kaynaklı titreşimler cihaz tarafından sıfırlanmış ve reaksiyon ortamındaki değişimler incelenmiştir. Aynı yöntem kullanılarak daha önce bazı iminleşme [40] ve hidrazon [39] oluşum reaksiyonları FT-IR ile izlenmiştir. Ayrıca yöntemin başka uygulamaları olan çözeltili ortamında bazı liganların kompleks oluşumu reaksiyonları mevcuttur [42], [43].

4.1 Çalışmada Kullanılan İmin Bileşiklerinin Sentezi

Çalışmada sentezlenen imin bileşiklerinin ve giriş maddelerinin IR spektrumları karşılaştırılmış ve iminlerin NMR sonuçları yorumlanmıştır.

Salisilaldehit ve anilinin etil alkol içerisindeki iminleşme reaksiyonunun spektrumu incelendiğinde salisilaldehitin 1661 cm⁻¹' deki C=O piki ve anilinin 3431 cm⁻¹ ve 3352 cm⁻¹' de -NH₂ grubuna ait simetrik ve asimetrik gerilme titreşimleri ve 1618 cm⁻¹' de gelen -NH₂ grubunun eğilme titreşim piklerinin yok olduğu ve yerini 1614 cm⁻¹' de görülen ürüne ait C=N çift bağına ait gerilme titreşimine bıraktığı görülmektedir (Şekil 3.2). Ayrıca oluşan imin ürünü pmp'nin ¹H NMR analizindeki 8.63 ppm deki imin hidrojeni ve ¹³C NMR analizindeki 162.7 ppm deki imin (C=N) karbon atomu yapı hakkında bilgi vermektedir [44].

Salisilaldehit ve 4-aminofenolün etil alkol içerisindeki iminleşme reaksiyonunun sonucu elde edilen hpmp bileşiğinin ve giriş maddelerinin IR spektrumları karşılaştırıldığında, salisilaldehitin 1661 cm^{-1} 'deki C=O piki ve 4-aminofenolün 3338 cm^{-1} ve 3279 cm^{-1} 'de $-\text{NH}_2$ grubunun simetrik ve asimetrik gerilme titreşimleri ve 1508 cm^{-1} 'de gelen $-\text{NH}_2$ eğilme titreşim piklerinin ürünün spektrumunda görülmemiş, 1614 cm^{-1} 'deüründeki C=N çift bağına ait gerilme titreşiminin ortaya çıkmıştır (Şekil 3.4). Ayrıca oluşan imin ürünü hpmp'nin ^1H NMR analizindeki 8.60 ppm deki imin hidrojeni ve ^{13}C NMR analizindeki 160.4 ppm deki imin (C=N) karbon atomu ürünün oluştuğunu kanıtlamaktadır [45].

Salisilaldehit ve 2-aminopiridinin reaksiyonundan oluşan imin bileşiği prmp ile giriş maddelerinin IR spektrumları incelendiğinde salisilaldehitin 1661 cm^{-1} 'deki C=O piki ve 2-aminopiridinin 3443 cm^{-1} ve 3289 cm^{-1} 'de $-\text{NH}_2$ simetrik ve asimetrik gerilme titreşimlerinin yok olmuş ayrıca ürünün C=N çift bağına ait gerilme titreşimi 1605 cm^{-1} 'de çıkmıştır (Şekil 3.6). Oluşan imin ürünü prmp'nin ^1H NMR analizindeki 9.44 ppm deki imin hidrojeni ve ^{13}C NMR analizindeki 164.8 ppm deki imin (C=N) karbon atomu ürünün oluştuğunu ortaya koymaktadır [46].

4.2 Reaksiyon Başlangıcı Background Tanımlanarak İncelenen İndirgenme Reaksiyonları

Reaksiyon başlangıcı background tanımlama yöntemi ile sentezlenen imin bileşikleri FT-IR sıvı hücresinde çözelti ortamında NaBH_4 indirgeyici reaktifi varlığında oda sıcaklığında indirgenme reaksiyonları incelenmiştir.

FT-IR sıvı hücresinde çözelti ortamında incelenen IR spektrumları klasik IR spektrumlarından farklı çıkmıştır. FT-IR spektrumları incelendiğinde giriş maddelerine ait piklerin transmitans çizgisinin üzerinde çıktığı ürüne ait piklerin ise, transmitans çizgisinin altında çıktığı görülmektedir. Transmitans çizgisinin üzerinde çıkan giriş maddelerinin pikleri zamanla bu giriş maddelerinin ortamdaki miktarlarının azaldığını, transmitans çizgisinin altında çıkan pikler ise yeni oluşan bir maddeye (ürün) ait pikleri vermektedir.

Salisilaldehit ve anilinin reaksiyonu sonucu oluşan 2-((fenilimino)metil)fenol (pmp) bileşiğinin NaBH_4 ile indirgenmesi ile 2-((fenilamino)metil)fenol (pamp)

bileşiminin oluşumu reaksiyon başlangıcı background tanımlanması yöntemi kullanılarak FT-IR ile izlenmiştir. Reaksiyon ortamının spektrumları incelendiğinde pmp bileşimine ait 1614 cm^{-1} 'deki C=N titreşim pikinin transmittans çizgisinin üzerinde çıktığı dolayısıyla NaBH_4 ile reaksiyona girerek miktarının azaldığını göstermektedir. 1594 cm^{-1} 'deki pmp bileşimine ait C-N titreşim pikinin transmittans çizgisinin altında çıktığı görülmüştür. Sonuç olarak pmp bileşiminin NaBH_4 indirgeyici reaktifi ile reaksiyona girerek C=N bağının yok olduğu ve ürün pmp bileşimindeki C-N tekli bağının oluştuğu açıkça görülmektedir (Şekil 3.8).

Salisilaldehit ve anilinden sentezlenen pmp bileşiği ile indirgenme reaksiyonu sonucu oluşan pmp bileşiminin IR spektrumları birbirleriyle karşılaştırıldığında pmp bileşiminden kaynaklanan 1614 cm^{-1} 'deki C=N titreşim pikinin yok olduğu, 1594 cm^{-1} 'de gözlenen pmp bileşiminden kaynaklı C-N titreşiminin ve 3261 cm^{-1} 'de gözlenen pmp bileşiminin -NH gerilme titreşiminin oluştuğu görülmektedir (Şekil 3.15). Ayrıca indirgenme sonucunda sekonder amin bileşiminin oluştuğu NMR sonuçları ile de desteklenmiştir. Pmp bileşiminin ^1H NMR sonuçları incelendiğinde -NH- grubuna komşu -CH₂- 'deki hidrojenlerin 4.42 ppm'de çıkması ve ^{13}C NMR analizinde 48.7 ppm'de amin grubuna komşu alifatik -CH₂- karbonunun bulunması bileşimin oluştuğunu göstermektedir.

Salisilaldehit ve 4-aminofenolün reaksiyonu sonucu oluşan 2-(((4-hidroksifenil)imino)metil)fenol (hpmp) bileşiminin NaBH_4 ile indirgenmesi ile 2-(((4-hidroksifenil)amino)metil)fenol (hpamp) bileşiminin oluşumu reaksiyon başlangıcı background tanımlanması yöntemi kullanılarak FT-IR ile izlenmiştir. Reaksiyon ortamının spektrumları incelendiğinde hpmp bileşimine ait 1621 cm^{-1} 'deki C=N titreşim pikinin transmittans çizgisinin üzerinde çıkması, imin grubunun NaBH_4 ile reaksiyona girerek indirgenmiş ve ortamda miktarının azaldığını göstermektedir. 1587 cm^{-1} 'deki hpamp bileşimine ait C-N titreşim pikinin transmittans çizgisinin altında çıktığı görülmüştür. Sonuç olarak hpmp bileşimindeki C=N çift bağının NaBH_4 indirgeyici reaktifi ile reaksiyona girerek yok olduğu ve hpamp bileşimindeki C-N tekli bağının oluştuğu görülmektedir (Şekil 3.10).

Salisilaldehit ve 4-aminofenolden sentezlenen hpmp bileşiği ile indirgenme reaksiyonu sonunda elde edilen hpamp bileşiminin $4000\text{-}600\text{ cm}^{-1}$ aralığındaki IR spektrumları birbirleriyle karşılaştırıldığında hpmp bileşiminden kaynaklanan 1614

cm^{-1} ' deki C=N titreşim pikinin yok olduğu ve 1591 cm^{-1} ' de gözlenen hpamp bileşiğinden kaynaklı C-N titreşiminin ve 3260 cm^{-1} ' de gözlenen hpamp bileşiğinin -NH gerilme titreşiminin olduğu görülmektedir (Şekil 3.17). Ayrıca hpamp bileşiğinin NMR analiz sonuçları da bileşiğin oluştuğunu kanıtlamıştır. ^1H NMR sonuçları incelendiğinde -NH- grubuna komşu $-\text{CH}_2-$ 'deki hidrojenlerin 4.38 ppm 'de çıkması ve ^{13}C NMR analizinde 50.2 ppm 'de amin grubuna komşu alifatik $-\text{CH}_2-$ karbonunun bulunması bileşiğin oluştuğunu göstermektedir. Sonuçlar literatürdeki verilerle uyumlu çıkmıştır [47].

Salisilaldehit ve 2-aminopiridin reaksiyonu sonucu oluşan 2-((piridin-2-ilimino)metil)fenol (prmp) bileşiğinin NaBH_4 ile indirgenmesi ile 2-((piridin-2-ilamino)metil)fenol (pramp) bileşiğinin oluşumu reaksiyon başlangıcı background tanımlanması yöntemi kullanılarak FT-IR izlenmiştir. Şekil 3.12' de reaksiyon ortamı spektrumlarına bakıldığında transmittans çizgisi altındaki titreşimlerin şiddetinin çok iyi çıkmadığı için yorumlama kolaylığı açısından Şekil 3.13' de reaksiyon ortamında sadece 2. NaBH_4 ilavesi ile gerçekleşen reaksiyonun ortamdaki değişimini içeren spektrum verilerek karşılaştırma yapılmıştır. 1591 cm^{-1} ' deki C=N çift bağının titreşimleri NaBH_4 ilavesi ile transmittans çizgisi üzerinde çıkmaktadır. Bu ortamda C=N çift bağının azaldığını gösterir.

Salisilaldehit ve 2-aminopiridinden sentezlenen prmp bileşiği ile indirgenme reaksiyonu sonunda elde edilen pramp bileşiğinin $4000-600 \text{ cm}^{-1}$ aralığındaki IR spektrumları birbirleriyle karşılaştırıldığında prmp bileşiğinden kaynaklanan 1605 cm^{-1} ' deki C=N titreşim pikinin yok olduğu ve 1585 cm^{-1} ' de gözlenen pramp bileşiğinden kaynaklı C-N gerilme titreşiminin ve 3325 cm^{-1} ' de gözlenen pramp bileşiğinin -NH gerilme titreşiminin olduğu görülmektedir (Şekil 3.19). Ayrıca pramp bileşiğinin NMR analiz sonuçları da beklenen şekilde çıkmıştır. ^1H NMR sonuçları incelendiğinde -NH- grubuna komşu $-\text{CH}_2-$ 'deki hidrojenlerin 4.44 ppm 'de çıkması ve ^{13}C NMR analizinde de 42.2 ppm 'de amin grubuna komşu alifatik $-\text{CH}_2-$ karbonunun bulunması bileşiğin oluştuğuna işaretir.

Aldehitlerin veya ketonların amonyak ya da aminlerle oluşturdukları imin bileşiklerini amine indirgeme reaksiyonları literatürde oldukça fazla çalışılmıştır. Fakat daha önce imin oluşum reaksiyonlarının [48], kompleks oluşum reaksiyonlarının [49] ve hidrazon oluşum reaksiyonlarının [50] izlenmesinde

kullanılan reaksiyon başlangıcı background tanımlama yöntemi çalışmada sentezlenen imin bileşiklerinin indirgenmesi reaksiyonunda ilk defa çalışmamız dahilinde kullanılmıştır. Bu reaksiyon izleme yönteminin diğer klasik indirgeme reaksiyonları için kullanılan yöntemlere göre avantajları şöyle sıralanabilir:

- İndirgeme işlemi yapılmadan önce imin bileşiğinin çözücü ile hazırlanan çözeltisi background tanımlanarak çözücünden ve ortamda oluşabilecek her türlü bileşenin titreşim etkileri sıfırlanarak yok edilmiş olur.
- İmin bileşiğinden kaynaklanan titreşim pikleri transmitans çizgisinin üzerinde çıkarken amin (indirgenme ürünü) bileşiğinden kaynaklanan titreşim pikleri ise transmitans çizgisinin altında çıkmaktadır ki bu da reaksiyon sonunda hangi bileşenin miktarının arttığına hangi bileşenin miktarının azaldığına daha kolay anlaşılmasını sağlar.
- Reaksiyon esnasında oluşan ürünler saflaştırma işlemi gereksizdir reaksiyon karışımı ortamında gözlenebilmektedir.
- Reaksiyon sırasında oluşan giriş maddeleri ve ürünlere ait olmayan pikler de ara ürün oluşumu hakkında bilgi vermektedir.
- IR spektrumundaki pik yükseklikleri örnekteki madde miktarı ile orantılı olduğu için pik yüksekliklerine bakılarak hem giriş maddelerinin hem de ürünlerin ortamdaki miktarları hakkında ayrı ayrı bilgi edinilmesi mümkün olabilmektedir [51].

5. KAYNAKLAR

- [1] Buehler, C. A. and Pearson, D. E., *Survey of Organic Synthesis.*, Vol.1., New York: Wiley-Interscience, 413-512, (1970).
- [2] Tajbakhsh, M., Lakouraj, M.,M. And Mahalli, S., Direct Reductive Amination Of Aldehydes and Ketones With 2,4-Ionene-Based Borohydride Exchange Resin as a Novel Polymer-Supported Reducing Agent. *Synthetic Communications*, 38, 1976-1983, (2008).
- [3] Hutchines, R. O., Natale, N.,*Fieser and Fieser's Reagent For Organic Synthesis*, Wiley India Edition, Vol 9, 201, (1979).
- [4] Tüzün, C. *Organik Kimya*. Ankara: Palme Yayın Dağıtım., 159, (1999).
- [5] Solomons, G. and Fryhle, C. B. *Organic Chemistry*. Sevent Edition, USA: John Wiley & Sons, Inc., 530, (1998).
- [6] Fessenden, R. J., Fessenden, J. S., Louge, M. W.,*Organik Kimya*. Uyar, T., 1. Baskı, Ankara: Güneş Kitabevi Ltd. Şti., 544, (2001).
- [7] Fessenden, R. J., Fessenden, J. S. and Louge, M. W., *Organik Kimya*. Uyar, T., 1. Baskı, Ankara: Güneş Kitabevi Ltd. Şti., 553, (2001).
- [8] Fessenden, R. J., Fessenden, J. S. and Louge, M. W., *Organik Kimya*. Uyar, T., 1. Baskı, Ankara: Güneş Kitabevi Ltd. Şti. 789, (2001).
- [9] Hoffman, R. V.,*Organic Chemistry an Intermediate Text*. Second Edition, New Mexico State University John Wiley & Sons, Inc., 202, (2004).
- [10] Morrison, R. T. and Boyd, R. N., *Organic Chemistr* .Sixth Edition, New Delhi: Hall of India Private Limited, 732, (2002).
- [11] Bruice, P. Y., *Organic Chemistry*. Fourth Edition, USA: Prentice Hall Publishing Company, 886, (2004).
- [12] McMurry, J. *Organic Chemistry*. Fiffth Edition, USA: Brooks Cole Publishing Company, 983, (1999).
- [13] Fessenden, R. J., Fessenden, J. S. and Louge, M. W., *Organik Kimya*.Uyar, T., 1. Baskı, Ankara: Güneş Kitabevi Ltd. Şti., 785, (2001).
- [14] Hoffman, R. V., *Organic Chemistry An Intermediate Text*. Second Edition, New Mexico State University, John Wiley & Sons, Inc., 198, (2004).

- [15] Özkaner, T., “Siklikketonlar İle Çeşitli Aminlerin Aynı Reaksiyon Kabındaki İndirgen Aminasyon Reaksiyonların NaBH₄/ Aktifleştirici Sistemi İle İncelenmesi” Yüksek Lisans Tezi, *Ankara Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü*, Kimya Anabilim Dalı, Ankara, (2010).
- [16] Byung, T. C. and Sang, K. K., “Direct and İndirect Reductive Amination of Aldehydes and Ketones With Solid Acid-Activated Sodium Borohydride Under Solvent-Free Conditions” *Tetrahedron*, 61, 5725-5734, (2005) .
- [17] Rylander, P. N., “Hydrogenation Methods ” *Newyork Academic Press*, 126, (1985).
- [18] Pereyre, M., Quintard, J. P. and Rahm, A. “Tin in Organic Synthesis” *Butterwords*, 6, (1987).
- [19] Abdel-Magid, A. F., Carson, K. G., Harris, B. D., Maryanoff C. A. and Shah, R. D. J., *Org. Chem.*, 61, 3849-3862, (1996).
- [20] Taibakhsh, M., Hosseinzadeh, R., Alinezhad, H., Ghahari, S., Heydari A. and Khaksar, S., *Synthesis* 490-496 (2011).
- [21] Cho, B. T. and Kang, S. K., Direct and indirect reductive amination of aldehydes and ketones with solid acid-activated sodium borohydride under solvent-free conditions. *Tetrahedron*, 61, 5725-5734, (2005).
- [22] Bae, J. W., Lee, S. H., Cho, Y. J. and Yoon, C. M., Reductive Amination of Carbonyls with Amines Using Decaborane in Methanol. *J. Chem. Soc., Perkin Trans.1*, 145-146, (2000).
- [23] Alonso, F., Riente, P. and Yus, M., Hydrogen- Transfer Reductive Amination of Aldehydes Catalysed by Nickel Nanoparticles., *Synlett* , 1289-1292, (2008).
- [24] Horn, M., Mayr, H., Lacote, E., Merling, E., Deaner, J., Well, S., et al. N-Heterocyclic Carbene Boranes are Good Hydride Donors., *Org. Lett.* 14, 82-85, (2012).
- [25] Mizuta, T., Sakaguchi, S. and Ishii, Y., Catalytic Reductive Alkylation of Secondary Amine with Aldehyde and Silane by an Iridium Compound., *J. Org. Chem.*, 70, 2195-2199, (2005).
- [26] Sato, S., Sakamoto, T., Miyazawa, E. and Kikugawa, Y., One-pot reductive amination of aldehydes and ketones with α -picoline-borane in methanol, in water, and in neat conditions. *Tetrahedron*, 60, 7899-7906, (2004).
- [27] Nguyen, Q. P. B. and Kim, T. H., S-Benzyl Isothiourenium Chloride as a Recoverable Organocatalyst for the Direct Reductive Amination of Ketones with Hantzsch Ester. *Synthesis*, 44, 1977-1982, (2012).
- [28] Tüzün, C., *Organik Kimya*. Ankara: Palme Yayın Dağıtım., 250, (1999).
- [29] Tüzün, C., *Organik Kimya*. Ankara: Palme Yayın Dağıtım., 251, (1999).

- [30] Setamdideh, D. and Sepehraddin, F., "Convenient Reductive Amination of Aldehydes by NaBH₄/ Cation Exchange Resin" *J. Mex. Chem. Soc.*, 58 (1), 22-26, (2014).
- [31] Kazemi, F., Kiasat, A. R. and Sarvestani, E., "Practical reduction of imines by NaBH₄/ Alumina under solvent-free conditions: An efficient route to secondary amine" *Chinese Chemical Society*, 19, 1167-1170, (2008).
- [32] Varma, R. S. and Dahiya, R., "Sodium Borohydride on Wet Clay: Solvent-free Reductive Amination of Carbonyl Compounds Using Microwaves" *Tetrahedron*, 54, 6293-6298, (1998).
- [33] Alinezhad, H., Tajbakhsh, M. and Salehian, F., "Reductive Amination of Aldehydes and Ketones to Their Corresponding Amines with NaBH₄ in Micellar Media" *Monatshefte für Chemie Chemical Monthly*, 136, 2029-2033, (2005).
- [34] Hasanloie, S. T. and Setamdideh, D., "NaBH₄/C: A Convenient System for Reductive Amination of Aldehydes" *Oriental Journal of Chemistry*, 30 (1), 341-344, (2014).
- [35] Down, R. D. and Lehr, J. H., *Environmental Instrumentation and Analysis Handbook* New Mexico State University, John Wiley & Sons, Inc., 90 (2005).
- [36] Erdik, E. *Organik Kimyada Spektroskopik Yöntemler*, Ankara: Gazi Kitabevi, 82, (1998).
- [37] Down, R. D. and Lehr, J. H., *Environmental Instrumentation and Analysis Handbook* New Mexico State University, John Wiley & Sons, Inc., 88 (2005).
- [38] Erdik, E., *Organik Kimyada Spektroskopik Yöntemler*, Ankara: Gazi Kitabevi, 97, (1998).
- [39] 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).
- [40] Turhan, O., "Bazı Organik Reaksiyonların ve Metal Ligand Etkileşmelerinin FT-IR ile Eşzamanlı İncelenmesi" Doktora Tezi, *Balıkesir Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü*, Kimya Anabilim Dalı, Balıkesir, (2009).
- [41] Namli, H. and Turhan, O., "Background defining during the imine formation reaction in FT-IR liquid cell" *Spectrochimica Acta Part A*, 93-95 (2005).
- [42] Kırımlıkurt, 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).

- [43] Atıcı, S., “Bazı Schiff Bazlarının Sentezi ve Geçiş Metalleri İle Kompleks Oluşumlarının Çözelti Ortamında FT-IR İle İncelenmesi” Yüksek Lisans Tezi, *Balıkesir Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü, Kimya Anabilim Dalı*, Balıkesir, (2013).
- [44] 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).
- [45] Biswas, R., Brahman, D. and Sinha, B., “Spectrophotometric and Conductometric Study of The Complexation of N-salicylidene-2-aminophenol with Cu^{+2} in Methanol + 1,4-dioxane Binary Solutions” *J. Serb. Chem. Soc.*, 79 (10), 1263-1277, (2014).
- [46] 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).
- [47] Ohashi, S., Kilbane, J., Heyl, T., and Ishida, H., “Synthesis and Characterization of Cyanate Ester Benzoxazine and Its Polymer”, *Macromolecules*, 48, 8412-8417, (2015).
- [48] Namli, H. and Turhan, O., “Background defining during the imine formation reaction in FT-IR liquid cell”, *Spectrochimica Acta Part A*, 64, 93-100, (2006).
- [49] Turhan, O., Namli, H. and Kurtaran, R., “In situ IR monitoring of complexation reaction between 2,6-bis(3,5-dimethylpyrazoyl)pyridine and some metal ions” *Vibrational Spectroscopy*, Vol.56, 2, 111-115, (2011).
- [50] Turhan, O. and Tezbasaran, E., “In situ observation of ninhydrin and phenylhydrazine reaction in solution by FT-IR” *Spectrochimica Acta Part A: Molecular and Biomolecular Spectroscopy*, 113, 297-301, (2013).
- [51] Namli, H. and Turhan O., “Simultaneous observation of reagent consumption and product formation with the kinetic of benzaldehyde and aniline reaction in FT-IR liquid cell” *Vibrational Spectroscopy*, 43, 274-283, (2007).