

FENOLİK SCHIFF BAZLARINDAKİ
HİDROJEN BAĞLARININ I.R. ve U.V.
SPEKTRUMU İLE İNCELENMESİ

Cengiz Yenikaya

Yüksek Lisans Tezi

Kimya Anabilim Dalı

1991

FENOLİK SCHIFF BAZLARINDAKİ
HİDROJEN BAĞLARININ I.R. ve U.V.
SPEKTRUMU İLE İNCELENMESİ

Cengiz Yenikaya

Anadolu Üniversitesi
Fen Bilimleri Enstitüsü
Lisansüstü Yönetmeliği Uyarınca
Kimya Anabilim Dalı
Organik Kimya Bilim Dalında
YÜKSEK LİSANS TEZİ
Olarak Hazırlanmıştır

Danışman : Doç.Dr. Orhan Bilgiç

Şubat-1991

Anadolu Üniversitesi
Merkez Kütüphane

Cengiz Yenikaya'nın YÜKSEK LİSANS tezi olarak hazırladığı "Fenolik Schiff Bazlarındaki Hidrojen Bağlarının I.R. ve U.V. Spektrumu ile İncelenmesi" başlıklı bu çalışma, jürimizce lisansüstü yönetmeliğinin ilgili maddeleri uyarınca değerlendirilerek kabul edilmiştir.

.13./03./1991

Üye : Doç. Dr. Orhan Bilgiç

Üye : Prof. Dr. Cemil Öğretir

Üye : Prof. Dr. Serim Bilgiç

Fen Bilimleri Enstitüsü Yönetim Kurulu'nun

..... gün ve 271-6 sayılı kararıyla onaylanmıştır.

Prof. Dr. Rüstem KAYA

Enstitü Müdürü

ÖZET :

Bu çalışmada, 2-hidroksi-1-naftaldehit (1) ve 2-hidroksi-benzaldehit (8) ile orto-, meta- ve para-süstitüe arilaminlerin reaksiyonu ile schiff bazları sentezlenmiştir.

Sentezlenen schiff bazlarındaki fenolik -OH grubu ile -CH=N- grubu arasındaki intramoleküler hidrojen bağı olasılığı i.r. ve u.v. spektrumları ile incelenmiştir.

Schiff bazlarının i.r. spektrumlarından, hidrojen bağının hidrojeninde köşe sayıldığı konjuge altılı kelat halkası oluşturduğu anlaşılmıştır. Ancak, azot'a orto- konumunda hidroksil grubu (-OH) grubu bulunduğu zaman hidrojen bağının, hidroksil grubu ile elektronca zengin -CH=N- grubu arasında yalancı altılı kelat halka oluşturduğu ve yukarıda açıklanan gerçek hidrojen bağından daha zayıf olduğu belirlenmiştir.

Schiff bazlarının u.v. verilerinin i.r. verileri ile uyum içinde olduğu anlaşılmıştır.

SUMMARY :

In this study, schiff bases have been synthesized from the reaction of 2-hydroxy-1-naphtaldehyde (1) and 2-hydroxy-benzaldehyde (8) with ortho-, meta- and para-substituted arylamines.

In the synthesized schiff bases the possibility of the intramolecular hydrogen bonds between the phenolic -OH groups and the -CH=N- groups has been investigated with the i.r. and u.v. spectra.

From the i.r. spectra of schiff bases it has been understood that the hydrogen bonds were formed via conjugated six membered chelate rings which the hydrogen was the corner of the ring. But when there was an hydroxyl group (-OH) ortho- to the nitrogen, it has been determined that hydrogen bond was formed in between the hydroxyl group and electron rich -CH=N- group through the pseudo six membered chelate ring which was decreated the real hydrogen bond that was explained above.

It has been understood that the data of the u.v. of schiff bases were in accord with the i.r. data.

TEŞEKKÜR

Fenolik Schiff bazlarındaki hidrojen bağlarının i.r. ve u.v. spektrumu ile incelenmesi konusundaki bu deneysel çalışma, Anadolu Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsünde, Doç.Dr. Orhan Bilgiç'in danışmanlığında yürütülmüştür.

Bu çalışmada, değerli vakitlerini ayırıp, yakın ilgi ve yardımlarını esirgemeyen, çalışmalarımı yönlendiren Danışman Hocam Doç.Dr. Orhan Bilgiç'e minnet ve şükranlarımı sunarım.

Ayrıca deneysel ve teorik çalışmalarımda, büyük yardımlarını gördüğüm Değerli Hocam Prof.Dr. Sevim Bilgiç'e teşekkür ederim.

Yine deneysel çalışmalarım sırasında Kimya Bölümü laboratuvar imkanlarından yararlanmamı sağlayan, başta Sayın Dekanımız Prof.Dr. Ersoy Canküyer olmak üzere, Bölüm Başkanımız Prof.Dr. Cemil Öğretir'e ve arkadaşlarıma teşekkürü borç bilirim.

Bu çalışmalarım sırasında, sonsuz anlayışı ve yardımları ile beni destekleyen eşime teşekkürlerimi sunarım.

Cengiz Yenikaya

İÇİNDEKİLER

	<u>Sayfa</u>
ÖZET	iv
SUMMARY	v
ŞEKİLLER DİZİNİ	xi
ÇİZELGELER DİZİNİ	xviii
SİMGELER VE KISALTMALAR DİZİNİ	xx
1.GİRİŞ	1
1.1 Moleküller Arası Kuvvetler	1
1.1.1 London Kuvvetleri (van-der Waals kuvvetleri)	1
1.1.2 Dipol-dipol Etkileşmeleri	2
1.1.3 Hidrojen Bağı	4
2.HİDROJEN BAĞI ÇALIŞMALARI	11
2.1 Yakın I.R. Bölgesi ve Hidrojen Ba- ğı Çalışmaları	11
2.1.1 Alkol ve Fenoller Üzerinde Yapılan Çalışmalar	11
2.2 Uzak I.R. Spektroskopisi ve Hid- rojen Bağı Çalışmaları	18

İÇİNDEKİLER (devamı)

Sayfa

2.3	N.M.R. Yöntemi ve Hidrojen Bağı Çalışmaları	19
2.4	U.V. ve Görünür Bölge Spektroskopisi ve Hidrojen Bağı Çalışmaları....	22
2.4.1	Çözücü Etkisi	23
2.4.2	Süstitüent ve Konjugasyon Etkisi	25
2.4.2.1	Etilenik Kromofor	26
2.4.2.2	Karbonil Kromoforu	28
2.4.2.3	İmin ve Oksim Kromoforları	30
2.4.2.4	Nitriller ve Azo Bileşikleri	30
2.4.2.5	Çök Bağlı Sülfür Grupları	31
2.4.2.6	Benzen Kromoforu	31
2.4.2.7	Heteroaromatik Maddeler	32
3.	ÇALIŞMANIN AMACI	33
4.	DENEL BÖLÜM	34

İÇİNDEKİLER (devamı)

	<u>Sayfa</u>
4.1 Kullanılan Maddeler	34
4.2 Kullanılan Çözücüler	34
4.3 Maddelerin Fiziksel Veri- lerinin Saptanması	34
4.4 Schiff Bazları Serisinde İsimlendirme	35
5.DENEYSEL ÇALIŞMA	36
5.1 2-Hidroksi-1-Naftaldehit (1)'in Sentezi	36
5.2 Schiff Bazlarının Hazır- lanması	37
5.2.1 2-Hidroksi-1-naftaldehit (1) ile anilin ve anilin türevlerinin reaksiyonu	37
5.2.2 2-Hidroksibenzaldehit (8) ile anilin ve anilin tü- revlerinin reaksiyonu	49
6.TARTIŞMA	98
6.1 Reimer-Tiemann Reaksiyonu	98
6.2 Hidrojen Bağı Çalışmaları	99

İÇİNDEKİLER (devamı)

	<u>Sayfa</u>
7.SONUÇLAR	116
KAYNAKLAR DİZİNİ	117

ŞEKİLLER DİZİNİ

<u>Şekil</u>	<u>Sayfa</u>
1.1 London Kuvvetleri	2
1.2 Dipol-dipol Etkileşmeleri	3
1.3 Hidrojen bağları, a, Hetero-intermoleküler; b, Homo-intermoleküler; c, intramoleküler	6
2.1 1) Çok seyreltik metanol çözeltisinin kar- bontetraklorür içinde i.r. spektrumu: 2-5) ortama değişen oranlarda dimetilsülfoksit ilavesinden sonra alınan spektrumlar	12
2.2 Karbontetraklorür içinde, metanolün; a, Lineerdimer; b, lineertrimer; c, siklik trimer türleri	15
2.3 Fenol ve metanol arasında meydana gelen lineerdimer kompleks molekülü	16
2.4 Mol kesrine karşı protonun kimyasal kay- ma alanı; a, fenol; b, anilin; c, tiyofenol ...	21
2.5 Organik bileşiklerin elektronik spektros- kopisini ilgilendiren orbitallerin bağlı enerjileri	23

ŞEKİLLER DİZİNİ (devamı)

<u>Sekil</u>	<u>Sayfa</u>
2.6 a, Çözücü bulunmadığı (I) ve polar çözücü bulunduğu (II) hallerinde $n \rightarrow \pi^*$ geçişlerinin; b, polar olmayan çözücü bulunduğu (I) ve polar çözücü bulunduğu (II) hallerinde $\pi \rightarrow \pi^*$ geçişlerinin durumu	24
2.7 1,3-Bütadien'de konjuge sistemdeki $\pi-\pi$ bağları arasındaki etkileşim ile oluşan yeni enerji seviyeleri	28
5.1 1-(N-Feniliminometil)-2-naftol (2)'nin i.r. spektrumu, a, KBr'de; b, CHCl_3 'da	62
5.2 1-(N-Feniliminometil)-2-naftol (2)'nin u.v. spektrumu, a, n-Hekzan'da; b, CHCl_3 'da	63
5.3 1-(N-Feniliminometil)-2-naftol (2)'nin u.v. spektrumu, a, MeOH'de; b, H_2O 'da	64
5.4 1-(N- <u>orto</u> -Metilfeniliminometil)-2-naftol (3) ün i.r. spektrumu, a, KBr'de; b, CHCl_3 'de	65
5.5 1-(N- <u>orto</u> -Metilfeniliminometil)-2-naftol (3) ün u.v. spektrumu, a, n-Hekzan'da; b, CHCl_3 'da..	66
5.6 1-(N- <u>orto</u> -Metilfeniliminometil)-2-naftol(3) ün u.v. spektrumu, a, MeOH'de; b, H_2O 'da	67

ŞEKİLLER DİZİNİ (devamı)

<u>Sekil</u>	<u>Sayfa</u>
5.7 1-(N- <u>meta</u> -Nitrofeniliminometil)-2-naftol (4)'ün i.r. spektrumu, a, KBr'de; b, CHCl ₃ 'da	68
5.8 1-(N- <u>meta</u> -Nitrofeniliminometil)-2-naftol (4)'ün u.v. spektrumu, a,n-Hekzan'da; b, CHCl ₃ 'da	69
5.9 1-(N- <u>meta</u> -Nitrofeniliminometil)-2-naftol (4)'ün u.v. spektrumu, -a, MeOH'de; b,H ₂ O'da ..	70
5.10 1-(N- <u>para</u> -Bromofeniliminometil)-2-naftol (5)'ün i.r. spektrumu, a, KBr'de; b, CHCl ₃ 'da.	71
5.11 1-(N- <u>para</u> -Bromofeniliminometil)-2-naftol (5)'ün u.v. spektrumu, a, n-Hekzan'da; b, CHCl ₃ 'da	72
5.12 1-(N- <u>para</u> -Bromofeniliminometil)-2-naftol (5)'ün u.v. spektrumu, a, MeOH'de; b, H ₂ O'da .	73
5.13 1-(N- <u>orto</u> -Aminofeniliminometil)-2-naftol (6)'nın i.r. spektrumu, a, KBr'de; b, CHCl ₃ 'da	74
5.14 1-(N- <u>orto</u> -Aminofeniliminometil)-2-naftol (6)'nın u.v. spektrumu, a,n-Hekzan'da; b, CHCl ₃ 'da	75

ŞEKİLLER DİZİNİ (devamı)

<u>Sekil</u>	<u>Sayfa</u>
5.15 1-(N- <u>orto</u> -Aminofeniliminometil)-2-naftol (6)'nin u.v. spektrumu, a, MeOH'de; b, H ₂ O'da	76
5.16 1-(N- <u>orto</u> -Hidroksifeniliminometil)-2- naftol (7)'nin i.r. spektrumu, a, KBr'de; b, CHCl ₃ 'da	77
5.17 1-(N- <u>orto</u> -Hidroksifeniliminometil)-2- naftol (7)'nin u.v. spektrumu, a, n-Hek zan'da; b, CHCl ₃ 'da	78
5.18 1-(N- <u>orto</u> -Hidroksifeniliminometil)-2- naftol (7)'nin u.v. spektrumu, a, MeOH'da; b, H ₂ O'da	79
5.19 2-(N-Feniliminometil)-fenol (9)'un i.r. spektrumu, a, KBr'de; b, CHCl ₃ 'da	80
5.20 2-(N-Feniliminometil)-fenol (9)'un u.v. spektrumu, a, n-Hekzan'da; b, CHCl ₃ 'da	81
5.21 2-(N-Feniliminometil)-fenol (9)'un u.v. spektrumu, a, MeOH'da; b, H ₂ O'da	82
5.22 2-(N- <u>orto</u> -Metilfeniliminometil)-fenol (10)'un i.r. spektrumu, a, KBr'de; b, CHCl ₃ 'da	83

ŞEKİLLER DİZİNİ (devamı)

<u>Şekil</u>	<u>Sayfa</u>
5.23 2-(N- <u>orto</u> -Metilfeniliminometil)-fenol (10)'un u.v. spektrumu, a, n-Hekzan'da; b, CHCl ₃ 'da	84
5.24 2-(N- <u>orto</u> -Metilfeniliminometil)-fenol (10)'un u.v. spektrumu, a, MeOH'de; b, H ₂ O'da	85
5.25 2-(N- <u>para</u> -Metilfeniliminometil)-fenol (11)'in i.r. spektrumu, a, KBr'de; b, CHCl ₃ 'da	86
5.26 2-(N- <u>para</u> -Metilfeniliminometil)-fenol (11)'in u.v. spektrumu, a, n-Hekzan'da; b, CHCl ₃ 'da	87
5.27 2-(N- <u>para</u> -Metilfeniliminometil)-fenol (11)'in u.v. spektrumu, a, MeOH'de; b, H ₂ O'da	88
5.28 2-(N- <u>meta</u> -Nitrofeniliminometil)-fenol (12)'nin i.r. spektrumu, a, KBr'de; b, CHCl ₃ 'da	89
5.29 2-(N- <u>meta</u> -Nitrofeniliminometil)-fenol (12)'nin u.v. spektrumu, a, n-Hekzan'da; b, CHCl ₃ 'da	90

ŞEKİLLER DİZİNİ (devamı)

<u>Şekil</u>	<u>Sayfa</u>
5.30 2-(N- <u>meta</u> -Nitrofeniliminometil)-fenol (12)'nin u.v. spektrumu, a, MeOH'de; b, H ₂ O'da	91
5.31 2-(N- <u>para</u> -Bromofeniliminometil)-fenol (13)'ün i.r. spektrumu, a, KBr'de; b, CHCl ₃ 'da	92
5.32 2-(N- <u>para</u> -Bromofeniliminometil)-fenol (13)'ün u.v. spektrumu, a, n-Hekzan'da; b, CHCl ₃ 'da	93
5.33 2-(N- <u>para</u> -Bromofeniliminometil)-fenol (13)'ün u.v. spektrumu, a, MeOH'da; b, H ₂ O'da	94
5.34 2-(N- <u>orto</u> -Hidroksifeniliminometil)-fenol (14)'ün i.r. spektrumu, a, KBr'de;b, CHCl ₃ 'da	95
5.35 2-(N- <u>orto</u> -Hidroksifeniliminometil)-fenol (14)'ün u.v. spektrumu, a, n-Hekzan'da; b, CHCl ₃ 'da	96
5.36 2-(N- <u>orto</u> -Hidroksifeniliminometil)-fenol (14)'ün u.v. spektrumu, a, MeOH'de; b, H ₂ O'da	97

ŞEKİLLER DİZİNİ (devamı)

<u>Şekil</u>	<u>Sayfa</u>
6.1 Π elektronlarıyla yalancı altılı kelat halkasının meydana gelmesi	99
6.2 Hidrojen bağlı altılı halkalarda esneme titreşimi frekansları; a, iki konjuge çifte bağ içeren hidrojen bağlı halka; b, bir çifte bağ içeren hidrojen bağlı halka	100

ÇİZELGELER DİZİNİ

<u>Çizelge</u>	<u>Sayfa</u>
1.1 Bazı moleküllerde çekme kuvvetlerine ait enerji değerleri	4
1.2 Hidrojen bağları ve kuvvetleri	7
1.3 A—H----B Molekülünde görülen başlıca absorpsiyon titreşimleri	10
2.1 İki alkol ve fenolün O-H titreşim böl- gesinde görülen i.r. absorpsiyon band- larının esneme titreşim frekansları	14
2.2 Çözücü düzeltmeleri	
6.1 Schiff bazlarında süstitüentlerin CH=N absorpsiyon frekansına etkileri	102
6.2 Schiff bazlarındaki CH=N frekansları	104
6.3 Schiff bazlarındaki benzen kromoforu için $\pi \rightarrow \pi^*$ geçişleri ve fenolik -OH grubundaki oksijen üzerindeki ortaklanmamış elektronlar için $n \rightarrow \pi^*$ geçişlerinin absorpsiyon bandları ...	106
6.4 Schiff bazlarındaki azot üzerindeki or- taklanmamış elektron çifti için $n \rightarrow \pi^*$ geçişlerinin absorpsiyon bandları	107

ÇİZELGELER DİZİNİ

ÇizelgeSayfa

6.5 Schiff bazlarında azot üzerindeki elektronların $n \rightarrow \pi^*$ geçişleri için farklı çözücülerdeki λ_{\max} değerlerinde bulunan $\Delta \lambda_{\max}$ 'lar	109
--	-----

SİMGELER VE KISALTMALAR DİZİNİ

<u>Simgeler</u>	<u>Açıklama</u>
cm^{-1}	Dalga sayısı
nm	Nonometre
u.v.	Ultraviyole
I.R.	Infrared
N.M.R.	Nükleer Manyetik Rezonans
Bkz.	Bakınız

1. GİRİŞ :

1.1 Moleküller Arası Kuvvetler

Moleküler yapıdaki bileşiklerin katı ve sıvı hallerde bulunabilmelerinin nedeni, moleküller arasındaki (intermoleküler) çekim kuvvetleridir. Molekül içi etkileşmeler, yani iyon ve kovalent bağlar çok güçlü olduğu halde, moleküller arası etkileşmeler oldukça zayıftır.

Moleküller arasındaki çekim kuvvetlerini üç ana grupta inceleyebiliriz :

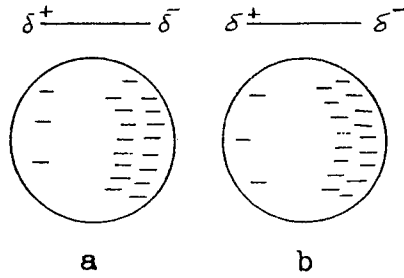
- 1) London kuvvetleri (van der Waals kuvvetleri),
- 2) Dipol-dipol etkileşmeleri,
- 3) Hidrojen bağı.

1.1.1. London Kuvvetleri (van der Waals kuvvetleri) :

J. van der Waals 1873 yılında gaz molekülleri arasında etkileşim kuvvetlerinin bulunduğunu belirtmiş ve F.London 1928 yılında bu kuvvetlerin oluşumunu açıklamıştır.

London kuvvetlerinin, bir atom veya molekülde elektronların serbest hareketleri sonucu ortaya çıktığı düşünülmüştür. Atom içindeki elektron yoğunluğu, ortalama olarak küresel simetrik olduğu halde, herhangi bir anda atomda yük dağılımı değişebilir. Elektron yoğunluğunun, atomun bir tarafında, diğer tarafından daha fazla oluşu sonu-

cu komşu atomdaki yük dağılımı da değişir. Böylece geçici dipoller oluşur. Dipoller arasındaki çekme güçlü olmakla beraber oluşma süreleri kısa olduğundan London kuvvetleri moleküller arası en zayıf etkileşmelerdir. Apolar moleküller arasındaki çekme kuvvetleri, London kuvvetleridir ve polar moleküller arasında da diğer kuvvetlere (dipol-dipol etkileşmesi ve hidrojen bağı) ek olarak bulunurlar (Şekil 1.1).

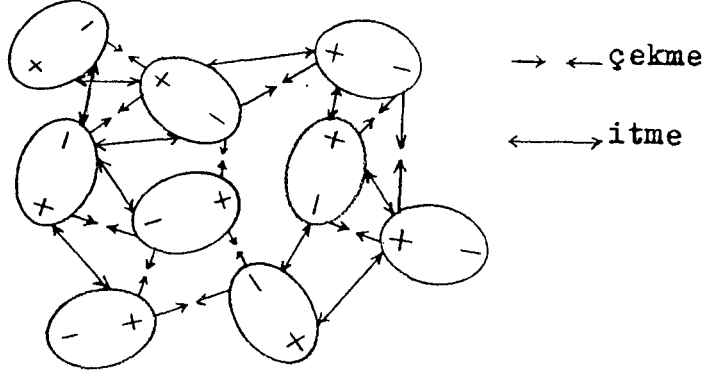


Şekil 1.1. London kuvvetleri, a atomundaki geçici dipol b atomunda da geçici dipol oluşturur.

1.1.2 Dipol-dipol Etkileşmeleri :

Dipol-dipol etkileşmeleri, polar moleküller arasında görülür. Bu moleküller devamlı dipol özelliğindedir ve elektrik alanında yönelirler. İki polar molekül birbirine yanaşırken öyle yönelirler ki, birinin pozitif kutbu, diğerinin negatif kutbuna yanaşır. Bu yolla iki dipol arasında bir elektrostatik çekme oluşur. Fakat bu çekme, zıt yüklü iyonlar arasındaki çekmeden, çok daha zayıftır. Çünkü, (a) Dipollerin ucunda kısmi yükler bulunur.(b) Atomlar ve moleküller aynı zamanda devamlı hareket halindedirler ve çarpışmalar dipollerin düzgün yönelmelerini engellerler.

(c) Dipollerin aynı yüklü uçları arasında da itme kuvvetleri olacaktır (Şekil 1.2).



Şekil 1.2. Dipol-dipol etkileşmeleri

Dipol-dipol etkileşimleri iyon ve kovalent bağların % 1'i kadar güçlüdür. Gaz halinde, normal basınçlarda moleküller birbirinden uzak olduğundan dipol-dipol etkileşmeleri çok zayıftır. Gazın basıncı arttıkça, moleküller birbirine daha çok yaklaşır, eğer gazın sıcaklığı da azalırsa kinetik enerji de azalır. Bu iki etkinin birleşmesiyle dipol-dipol etkileşmeleri artacağından gazın sıvılaşması ve hatta katılaşması olanaklıdır.

Dipol-dipol etkileşmelerinin şiddeti, polar maddelerin erime ve kaynama noktalarını belirler. Eğer molekül şekli ve molekül kütlesi gibi diğer etkenler aynıysa, dipol momenti sıfır olan bir bileşiğin kaynama ve erime noktası, polar bir molekülün erime ve kaynama noktasından daha düşüktür. Apolar N_2 ve O_2 'nin kaynama noktaları, sırasıyla $-196^\circ C$ ve $-183^\circ C$ olduğu halde, biraz polar olan

NO ($\mu=0,070$ D) -151 °C de kaynar.

Çizelge 1.1' de bazı basit moleküller için çekme kuvvetlerine ait enerji değerleri verilmiştir; H_2O ve NH_3 de dipol-dipol etkileşmesi enerjisi aynı zamanda hidrojen bağı enerjisini de içerir.

Çizelge 1.1 Bazı moleküllerde çekme kuvvetlerine ait enerji değerleri

Molekül	Dipol moment D	Çekme kuvvetleri, kcalmol ⁻¹	
		Dipol-dipol	London kuvvetleri
Ar	0	0	2,03
CO	0,12	0,000096	2,09
HI	0,38	0,00598	6,07
HBr	0,78	0,164	5,24
NH_3	1,49	3,18	3,52
H_2O	1,85	8,688	2,15

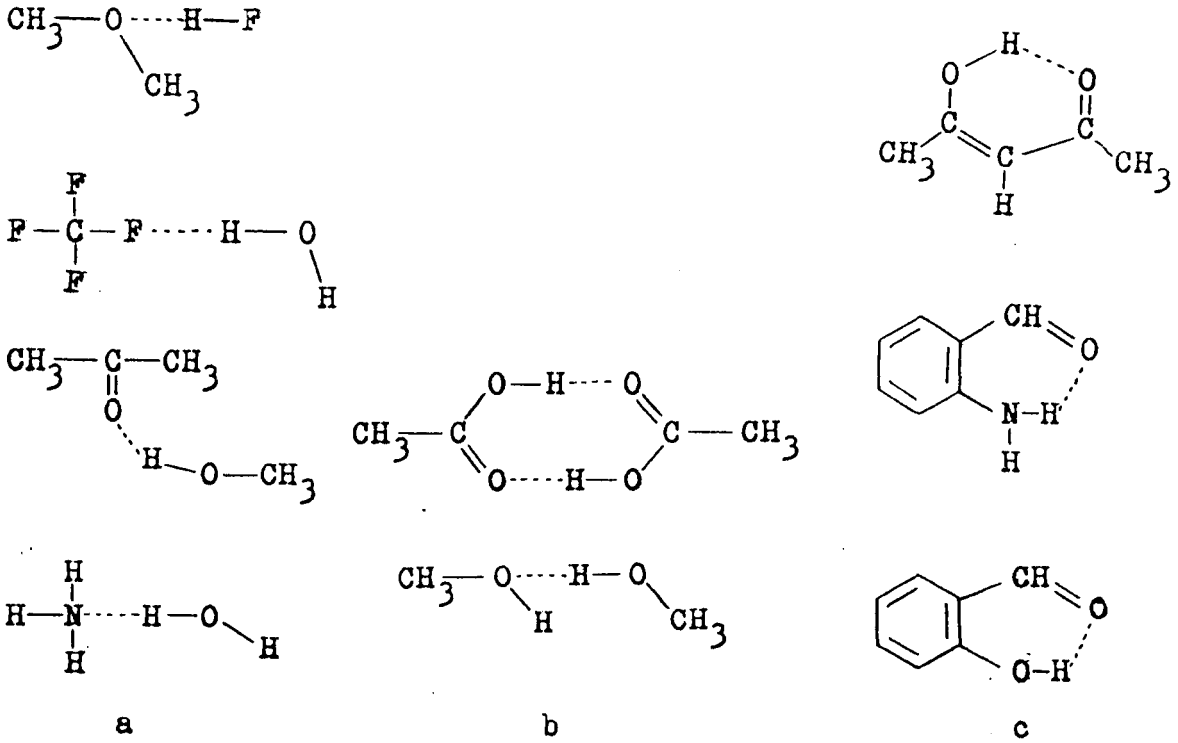
1.1.3 Hidrojen Bağı :

Hidrojen bağı, fonksiyonel grup A—H ve aynı veya farklı moleküldeki bir atom veya B gibi atomlar grubu arasındaki bağıdır (Joesten and Schaad, 1974; Pimentel and McClellan, 1960, 1971; Kollman and Allen, 1972; Huggins, 1971; Rochester, 1971; Hamilton and Ibers, 1968). Hidrojen bağı, A, oksijen, azot, flor olduğu zaman ve B' de, yine oksijen, azot veya flor olduğu zaman oluşur. Oksijen, tek-

li veya çift bağ, azot ise tekli, çift ve üçlü bağ yapmış olabilir.

Hidrojen bağları daha çok organik moleküllerde görüldüğünden ve organik moleküllerde genellikle suda çözünmediğinden bu bağlar susuz ortamda incelenmişlerdir. Hidrojen bağları alkollerde, fenollerde ve karboksilik asitlerde olduğu gibi bazen iki aynı cinsten A—H molekülü arasında, bazende farklı cinsten A—H molekülleri arasında meydana gelebilir. Kısaca A—H, bazen B rolünü oynayabilmektedir. Ancak B, birçok hallerde $C=O$, $HC=N$ gibi bir grubu içeren bir molekülü de temsil edebilmektedir.

Hidrojen bağları meydana gelişlerine göre intramoleküler (molekül içi) ve intermoleküler (moleküller arası) olmak üzere başlıca iki gruba, intermoleküler hidrojen bağları da ayrıca kendi içinde iki kısma ayrılırlar: Homo-intermoleküler ve hetero-intermoleküler hidrojen bağları (Şekil 1.3.a.b.c). Hidrojen bağları şekilde $H \cdots X$ ($X:F, N, O$) şeklinde gösterilmiştir.



Şekil 1.3. Hidrojen bağları, a, Hetero-intermoleküler; b, Homo-intermoleküler (self-asosyasyon); c, İnt-ramoleküler.

Hidrojen bağları katı ve sıvı fazlarda ve çözeltilerde görülür. Hatta gaz fazlarında özellikle kuvvetli hidrojen bağlarına rastlanır. Asetik asitin gaz fazındaki dime-ri buna bir örnektir (Allen and Caldin, 1953). Çözeltide ve sıvı fazda hidrojen bağı çok çabuk oluşur ve kırılır. Amonyak ve su molekülleri arasındaki hidrojen bağının çok çabuk oluştuğu ve kırıldığı bilinmektedir. Amonyak ve su molekülleri arasındaki hidrojen bağının yarı ömrü 2.10^{-12} s dir (Emerson, et. al, 1960).

Hidrojen bağları incelenirken zaman faktörünün dikka-

te alınması gerekir. N.m.r. spektroskopisiyle ancak yaklaşık 10^{-2} - 10^{-3} saniye gibi oldukça uzun zamanda oluşan bir reaksiyon tesbit edilebilir. Daha kısa bir zamanda (10^{-12} saniye gibi) olup biten reaksiyonlar tesbit edilemez. Bir A—H asidiyle bir B bazı arasında



dengesi kurulduktan sonra 10^{-12} saniye gibi çok kısa bir zamanda bir A—H molekülü serbest haldeyken hidrojen bağlı hale, aynı zaman içinde bir hidrojen bağlı A—H da serbest hale geçer. Bu nedenle n.m.r. spektroskopisi bu iki ayrı türe ait A—H absorpsiyon frekansını tesbit edemez ve ortama bir A—H absorpsiyon bandı verir. Buna karşılık i.r. spektroskopisi bu iki hali de tesbit edebilir ve iki absorpsiyon bandı verir.

Hidrojen bağlarını kuvvetlerine göre dört grupta inceleyebiliriz (Çizelge 1.2). Bu tür gruplandırma açığa çıkan hidrojen bağı enerjisi ile yapılabilir.

Çizelge 1.2. Hidrojen bağları ve kuvvetleri (kcal mol^{-1})

Grubu	Örnek	Değeri
Zayıf < 3	Fenol---- benzen	1,2
Orta 3-7	p-Florofenol----tiyoeter	3,6
Kuvvetli 7-10	Fenol---- NH_3	8,8
Çok kuvvetli > 10	$\text{Cl}^- \cdots \cdots \text{HCl}$	12,8

Hidrojen bağıının en yaygın olanı orta kuvvette olan hidrojen bağıdır. $FH\cdots\cdots F^-$ hidrojen bağı, enerjisi yaklaşık 40 kcalmol^{-1} olan en kuvvetli hidrojen bağıdır. Bundan başka $FH\cdots\cdots F$ hidrojen bağı ve bir karboksilli asiti diğerine bağlayan hidrojen bağı da kuvvetli hidrojen bağıdır. $OH\cdots\cdots O$ bağları ve $NH\cdots\cdots N$ bağlarının enerjisi 3 ile 6 kcalmol^{-1} dür. İlk yaklaşımda hidrojen bağıının enerjisi A—H nın asitliği ve B nin bazikliği ile artar (Gordon, 1961). Fakat bu paralellik tam gerçek değerleri yansıtmaz (Arnett and Mitchell, 1971; Arnett, et al., 1974). Hidrojen bağıının kuvveti kantitatif (nicel) olarak ölçülmüştür. Baz kuvvetini ölçen pK_b ye benzer şekilde, O—H referans. asidi ile H—B hidrojen bağıını oluşturan atom ve grupların bağıl kuvvetlerini ölçmek için pK_{HB} parametresi geliştirilmiştir (Taft, et al., 1969; Kamlet, et al., 1972; Kamlet and Taft, 1976; Taft and Kamlet, 1976).

Hidrojen bağı her ne kadar A—H $\cdots\cdots$ B şeklinde gösterilir ve tarif edilirse de esas hidrojen bağı, H $\cdots\cdots$ B bağıdır. Bu bağlar normal bir kovalent bağa ($70-80 \text{ kcalmol}^{-1}$) göre çok daha zayıf olduklarından direkt olarak uzak infrared bölgesinde ve bağıın kuvvetine göre $300-10 \text{ cm}^{-1}$ aralığında incelenirler (Joesten, 1982).

İçinde hidrojen bağı olan bir molekülde ve bağlarında başlıca şu değişmeler meydana gelir (Joesten, 1982).

1) A—H bağıının uzunluğu artar ve esneme titreşimi frekansı azalır (bağ zayıflar).

2) A—H bağıının eğilme titreşimi frekansı artar.

3) A—H bağıının band genişliği ve band şiddeti artar (band şiddetinin artması A—H esneme titreşimi absorplama katsayısının artması anlamına gelir).

4) A—H ve B' nin polarlıkları artar.

5) Hidrojen çekirdeğinin etrafındaki elektron yoğunluğu azalır, çünkü A—H'ya yaklaşan B'nin üzerinde bulunan ortaklanmamış elektron çifti hidrojenle A arasındaki bağıın elektron yoğunluğunu deforme eder ve elektron bulutu büyük ölçüde A'nın üzerine kayar.

6) A ve B grupları birbirlerine van der Waals yarıçapları toplamından daha çok yaklaşır.

Hidrojen bağı incelemelerinde en çok dikkate alınan ve pratik olan özellik A—H bağıının esneme titreşimi frekansının azalmasıdır.

A—H---B gibi bir molekülde yakın ve uzak i.r. bölgelerinde gözlenen başlıca absorpsiyon titreşimleri çizelge 1.3'de verilmiştir.

Çizelge 1.3. A—H----B molekülünde görülen başlıca absorpsiyon titreşimleri (cm^{-1}).

Bölgesi	Sembolü	Şekli
3500-2500	$\overleftarrow{\text{A}}-\overrightarrow{\text{H}}-\overrightarrow{\text{B}}^*$	ν_s A—H esneme
1700-1000	$\begin{array}{c} \uparrow \\ \text{A}-\text{H}-\text{B} \\ \downarrow \end{array}$	ν_b A—H düzlemde eğilme (açılı)
900-300	$\text{A}-\overline{\overline{\text{H}}}-\text{B}$	ν_t A—H kağıt düzleminin alt ve üstünde eğilme (A—H----B düzlemine dik doğrultuda)
250-100	$\text{A}-\text{H}-\overleftrightarrow{\text{B}}$	ν_σ H----B esneme
100 altında	$\begin{array}{c} \uparrow \\ \text{A}-\text{H}-\text{B} \\ \downarrow \end{array}$	$\nu_{\beta,\gamma}$ H----B eğilme (açılı)

* H----B grup halinde A karşısında esner.

2. HİDROJEN BAĞI ÇALIŞMALARI:

Hidrojen bağları spektroskopik ve difraksiyon yöntemleri ile incelenebilir. Spektroskopik yöntemlerin başlıcaları şunlardır:

- 1) I.r. ve yakın i.r. spektroskopisi yöntemi, esneme ve eğilme titreşimleri,
- 2) Uzak i.r. spektroskopisi, esneme ve eğilme titreşimleri,
- 3) N.m.r. yöntemleri,
- 4) U.v.-görünür bölge spektroskopisi, kromofor absorpsiyonlarının kırmızıya veya maviye kayması,
- 5) İyon siklotron rezonans spektroskopisi, gaz halindeki maddeler için.

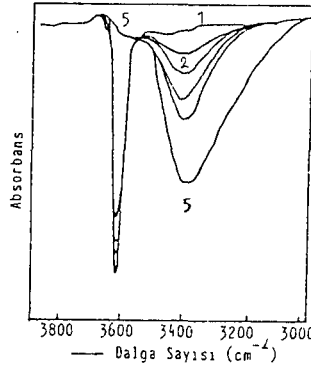
Difraksiyon yöntemleri de başlıca iki gruba ayrılır: x-ışınları yöntemi ve nötron difraksiyon yöntemi.

2.1 Yakın I.R. Bölgesi ve Hidrojen Bağı Çalışmaları:

2.1.1 Alkol ve fenoller üzerinde yapılan çalışmalar:

Yakın i.r. bölgesindeki hidrojen bağı çalışmaları; A—H bağı frekansının, yanında meydana gelen H----B hidrojen bağı frekansına çok hassas olması esasına dayanır. A—H bağı absorpsiyon bandında meydana gelen kaymalar (düşük frekanslara) hidrojen bağı oluşumuyla açıklanabilir.

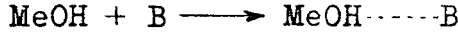
Alkoller üzerinde yapılan hidrojen bağlarının ince-
lenmesinde metanolün oldukça inert bir çözücü olan karbon-
tetraklorürdeki çok seyreltik çözeltisinin spektrumu stan-
dart kabul edilir. Karbontetraklorürdeki çok seyreltik
metanol çözeltisinin metanol monomerlerinden meydana gel-
diği, bu çözeltinin spektrumunda tek absorpsiyon bandı
(pik) görülmesinden kolayca anlaşılabilir (Symons and
Thomas, 1981; Symons, 1983). Bu çözeltiliye değişen oran-
larda dimetil sülfoksit ilave edilip çözeltilerin spektrum-
ları alınır, daha önce görülen monomer bandının şiddeti
azalır ve yanında daha düşük frekansta (frekans kayması)
yeni ve geniş bir absorpsiyon bandı meydana gelir (Şekil
2.1).



Şekil 2.1. 1) Çok seyreltik metanol çözeltisinin karbon-
tetraklorür içinde alınmış i.r. spektrumu.
2-5) Ortama değişen oranlarda dimetilsülfoksit
ilavesinden sonra alınan spektrumlar.

Bu ikinci bandın meydana gelmesi hidrojen bağıyla
açıklanabilir. Çünkü, ortama dimetilsülfoksit gibi hidro-

jen bağı vermeye oldukça yatkın (sudan ve metanolden daha iyi bir hidrojen bağı akseptörüdür) bir molekül ilave edilince,



reaksiyonu meydana gelmiştir.

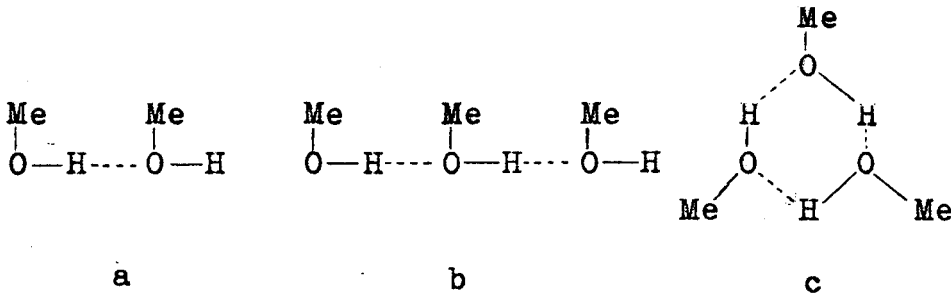
Standart olarak metanol OH'nın absorpsiyon bandı değil de gaz halindeki metanolün OH absorpsiyon bandının alınması düşünülebilir. Ancak, bu pek doğru olmaz. Çünkü, çözücü inert bile olsa, gaz fazından çözelti fazına geçince madde spektrumlarından küçümsenmeyecek kaymalar meydana gelir. Bu nedenle standart bir absorpsiyon bandı seçilirken inert ortamdaki metanol bandının seçilmesi daha uygundur. Burada bir hususun daha açıklanmasında yarar vardır. Karbontetraklorür içindeki metanolün konsantrasyonu artırılırsa ne olur? Hemen akla monomerlerin yanı sıra dimerlerin de teşekkülü gelir. Ancak, durum bu kadar basit değildir. Teşekkül eden dimerler, monomerlerden hem daha asidik, hem de daha bazik olduklarından, bunlar öteki monomerlerle, monomerlerin kendi aralarında olduğundan daha kolay hidrojen bağı vererek oligomerler, oligomerlerden de bir miktar siklik bileşikler meydana gelir. Böylece çözeltide farklı türler oluşur ve çözeltilerin spektrumu, alındığından çeşitli absorpsiyon bandları görülür. Bu bandlar 3600, 3500 ve 3300 cm^{-1} olmak üzere başlıca üç bölgede toplanır. 3600 cm^{-1} bölgesinde genellikle birbirine çok yakın iki absorpsiyon bandı görülür. 3500 cm^{-1} ve 3300 cm^{-1} bölgesinde görülen absorpsiyon bandları tektir. Bu üç bölgede toplanan absorp-

siyon bantlarının esneme titreşim frekansları alkolden alkole az çok değişir (Çizelge 2.1). Anılan bölgelerdeki absorpsiyon bantlarının alkol ve fenollerin hangi hallerine (monomer, dimer, polimer) ait oldukları konusunda bilim adamları arasında görüş ayrılıkları vardır. Bunlar aşağıda özet olarak verilmeye çalışılmıştır.

Çizelge 2.1. İki alkol ve fenolün O—H titreşim bölgesinde görülen infared absorpsiyon bandlarının esneme titreşim frekansları (cm^{-1})

Madde	Monomer	Dimerin	Lineer	Siklik	Siklik
		Serbest OH	Dimer	Dimer	Polimer
MeOH (CCl_4 de)	3642	3637	3534	-	3346
Fenol (CCl_4 de)	3611	3599	3481	-	3352
EtOH (toluen de)	3640	-	-	3490	3340
Fenol (toluen de)	3611	3599	3481	-	3393

Bellamy ve Pace (1966)'e göre çizelge 2.1'de görülen absorpsiyon bantlarından 3642 cm^{-1} de görülen metanolün monomerinden, 3637 cm^{-1} de görülen metanolün linear dimerinin serbest kalan veya terminal O—H grubundan, 3534 cm^{-1} de görülen linear dimer kompleksin donör molekülünün hidrojen bağlı O—H grubundan ve 3346 cm^{-1} de görülen ise siklik polimerdeki hidrojen bağlı O—H gruplarından ileri gelmektedir (Şekil 2.2). Bunlara göre siklik dimer olma ihtimali yok gibidir. Bu görüş Symons tarafından da kabul edilmiştir (Symons, 1975).



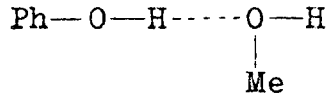
Şekil 2.2. Karbontetraklorür içinde, metanolün; a, Lineer dimer; b, lineer trimer; c, halkalı trimer türleri (assosiyetleri).

Bellamy ve Pace'e göre lineer dimerde hidrojen bağı vermeyen O—H grubu özellik bakımından monomerdeki O—H grubundan çok az farklıdır. Bu nedenle absorpsiyon bandı hemen monomer bandı yanındadır. Yine bu araştırmacılara göre halkalı polimer türü, ancak trimer, tetramer halinde olabilir. Halkanın büyüklüğü ne olursa olsun, halkadaki her oksijen atomu iki hidrojen atomuyla bağ yapar (Şekil 2.2.c). Bundan dolayı da oksijen atomundaki orijinal O—H bağı zayıflar ve bu bağa ait absorpsiyon bandı daha küçük dalga sayılarında görülür. Bir maddedeki orijinal O—H bağının zayıflaması, hidrojen bağı (H---O) ve asitlik özelliğinin kuvvetlenmesi anlamına gelir. Lineer dimerin terminal O—H grubu bile, monomerin O—H grubundan daha asidiktir.

Aynı bilim adamları, karbon tetraklorür içinde metanolle yaptıkları çalışmaya benzer bir çalışma da fenol üzerinde yapmışlar ve 3611, 3599, 3481, 3352 cm^{-1} de birer absorpsiyon bandı elde etmişlerdir (Çizelge 2.1). Bu absorp-

siyon bantlarından 3611 cm^{-1} de görülen fenol monomerlerinden, 3599 ve 3481 cm^{-1} de görülen absorpsiyon bantlarının lineer fenol dimerinin akseptör ve donör moleküllerindeki O—H gruplarından, 3352 cm^{-1} de görülen absorpsiyon bandının da halkalı polimerdeki hidrojen bağlı O—H gruplarından ileri geldiğini iddia etmişlerdir (Bellamy and Pace, 1966).

Bellamy ve Pace bir çalışma da metanol ve fenolün karbontetraklorürdeki çözeltisi (1:1 oranında) üzerine yapmışlar ve bu karışımın spektrumunda 3642 ve 3611 cm^{-1} de gördükleri absorpsiyon piklerinin metanol ve fenolün monomerlerine ait olduklarını ileri sürmüşlerdir. 3393 cm^{-1} de gördükleri absorpsiyon pikinin dimerden ileri geleceğini iddia etmişlerdir. Çünkü 3393 ile 3642 cm^{-1} arasında başka hiç bir absorpsiyon pikine rastlayamamışlardır. Bu dimerde daha asidik olan fenol molekülü donör olarak, daha az asidik olan metanol molekülü de akseptör olarak davranır (Şekil 2.3).



Şekil 2.3. Fenol ve metanol arasında meydana gelen lineer dimer kompleks molekülü.

3393 cm^{-1} de görülen absorpsiyon pikinin hidrojen bağı yapan fenol O—H dan ileri gelmektedir. Serbest kalan ve terminal metanol O—H grubunun absorpsiyon piki de muhtemelen 3611 cm^{-1} de görülen fenol monomerine ait absorpsi-

yon pikinin altında kalmıştır. Dimer halkalı olsaydı 3642 ile 3393 cm^{-1} bölgesinde bir pik daha olması gerekirdi. Çünkü halkalı dimerden iki türlü hidrojen bağı beklenir. Bunlardan birinde fenol O—H, ötekinde ise metanol O—H donör olurdu. Fenol O—H, daha asidik olduğundan, fenol O—H'nin donörlüğü ile oluşan hidrojen bağının, metanol O—H'nin donörlüğü ile oluşan hidrojen bağından daha kuvvetli olması gerekirdi. Daha düşük frekansta görülen absorpsiyon pikinin, fenol O—H'nin donörlüğü sonucu meydana gelen hidrojen bağına ait olduğu düşünülebilir.

Bellamy ve Face dimerin türünü ortaya koymak için bir çalışma daha yapmışlardır. Bu amaçla metanol ve fenol çözeltilerinin önce ayrı ayrı, ondan sonra da aynı çözeltileri karıştırarak karışımın spektrumunu almışlardır. Spektrumdan monomer fenol O—H'na ait pikin şiddetinin beklenenden daha az şiddetli olduğunu tesbit etmişlerdir. Böyle bir tespit, fenol O—H'nin fenol-metanol kompleks dimerinde rol oynadığını açıkça ortaya koymuştur.

Van Ness ve arkadaşları(1967) etil alkolün n-heptandaki çözeltisi üzerinde çalışmışlardır. Hall ve Wood(1967) çeşitli çözücülerde fenol ve türevlerini incelemişlerdir. Murty (1970) çeşitli türden (primer, sekonder ve tersiyer) olmak üzere 24 alkol ve fenol üzerinde çalışmışlardır.

Absorpsiyon bantlarının veya piklerinin yerlerinin incelenmesinde dikkatli olunması gerekir. Örneğin bir po-

limerin terminal O—H nin, monomer O—H gibi yüksek frekanslarda pik vereceği unutulmamalıdır. Bu nedenle, kantitatif çalışmalar söz konusu olduğu zaman monomer piki yerinde görülen bir pikin, sadece monomer olduğundan emin olunmadıkça kantitatif tayinlerde kullanılmamalıdır.

Sonuç olarak, alkoller sterik engelli de olsa pek çoğu dimerler meydana getirirler. Ancak, bir alkolde görülen bir türün bir başka alkolde de görülmesi gerekmez. Zincir uzunlukları ve konfigürasyonları değiştikçe alkollerin dimer ve polimerler verme özellikleri şiddetle değişir. Bunlar arasında dengelerin olması da düşünülebilir.

2.2 Uzak I.R. Spektroskopisi ve Hidrojen Bağı Çalışmaları:

Hidrojen bağları uzak I.R. bölgesinde direkt olarak incelenebilir. Millen ve Zabicky (1962) gaz halindeki metanol ve trimetil amin karışımında (1:1 oranında) infared spektrumunu incelemişler ve O—H bölgesinde 3495, 3350 ve 3200 cm^{-1} de üç absorpsiyon bandı gözlemişlerdir. Bu bilim adamları 3495 ve 3200 cm^{-1} de görülen absorpsiyon bantlarının 3350 cm^{-1} de görülen absorpsiyon bandıyla bu absorpsiyona sebep olan esneme titreşimiyle, bu titreşime konusu olan yaklaşık 145 cm^{-1} şiddetinde bir başka titreşimin kombinasyon bantları olabileceğini düşünmüşler ve bunu doğrulamak amacıyla da uzak I.R. bölgesinde aynı çalışmayı tekrarlamışlardır. Sonunda bu karışımın uzak I.R. bölgesinde 142 cm^{-1} de tek absorpsiyon bantı verdiğini tesbit etmişler-

dir. 3350 cm^{-1} frekansına 142 cm^{-1} frekansına eklenir ve çıkarılırsa 3492 ve 3028 cm^{-1} frekansları elde edilir. Buna göre $\text{O—H} \cdots \text{N}$ hidrojen bağında O—H bağının esneme titreşimi 3350 cm^{-1} , $\text{H} \cdots \text{N}$ bağının (esas hidrojen bağı) esneme titreşimi ise 142 cm^{-1} dir. Bu sonuç iki bağ arasındaki enerji farkını açıkça ortaya koymaktadır. Frekansları çok farklı olmasına rağmen aralarında kombinasyon frekanslarının meydana gelmesinin nedeni bu iki frekans merkezinin birbirine çok yakın olmasıdır.

Ginn ve Wood (1964), uzak I.R. bölgesinde fenol-trimetilamin, fenol-trietilamin ve fenol-piridin karışımları üzerinde çalışmışlar ve bu karışımlara ait sırasıyla 143 , 123 ve 134 cm^{-1} de birer absorpsiyon bandı gözlemişlerdir. Fenol-trietilamin için oldukça düşük değer bulunmasını büyükçe olan etil grubunun sterik etkisine bağlamışlardır.

Hall ve Wood (1968) uzak I.R. bölgesinde çeşitli çözücülerde fenol-piridin arasındaki hidrojen bağını incelemişler ve $\text{H} \cdots \text{N}$ bağının esneme frekansının çözücünün polarlığının artmasıyla arttığını tesbit etmişlerdir. Bu beklentin tersine bir sonuçtur. Çünkü, polarlığın artmasıyla bağ kuvvetinin azalması beklenirdi. Ancak, benzer gözlemler yük aktarma komplekslerinde de tesbit edilmiştir.

2.3 N.M.R.Yöntemi ve Hidrojen Bağı Çalışmaları:

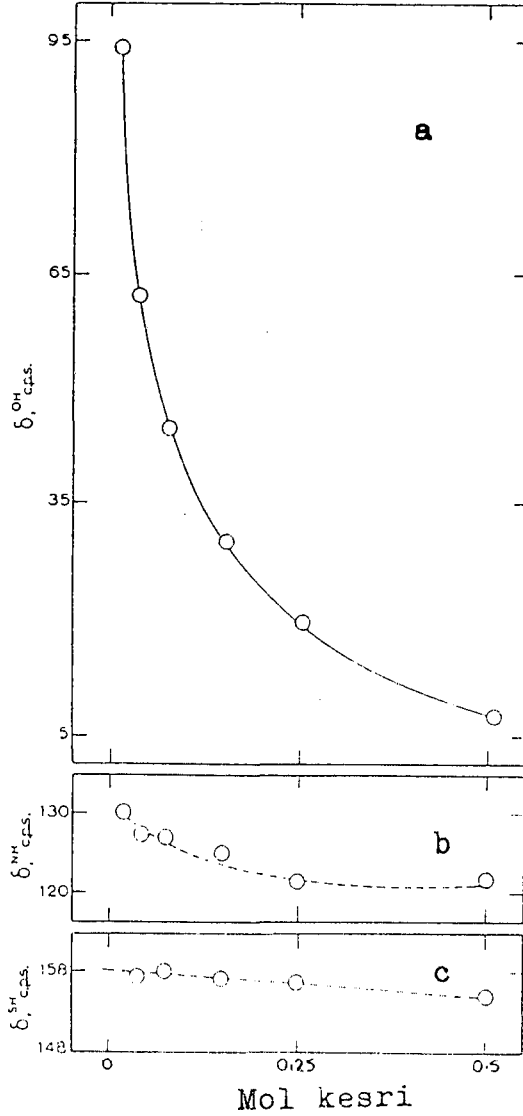
Fenol, anilin ve tiyofenoldaki hidrojen bağı n.m.r.

ile araştırılmıştır (Saunders and Hyne, 1958; Becker, 1959; Davis, et al., 1960). Fenol monomer-dimer-polimer dengesinin var olduğunu gösterirken, tiyofenol yalnızca düşük monomer-dimer dengesi gösterir. Bu üç sistemin monomer-dimer-polimer dengesi sıralandığında fenol, anilin, tiyofenol sırasında azaldığı görülmüştür.

N.m.r. yöntemi ile hidrojen bağı çalışmasında susuz karbon tetraklorür deki fenol, anilin ve tiyofenol çözeltilerinin spektrumları yüksek ayırım güçlü n.m.r. spektroskopisinde alınmıştır. Kimyasal kayma aromatik halkanın para protonu referans alınarak hesaplanmıştır (Pople, et al., 1959).

Fenol, anilin ve tiyofenoldeki $-OH$, $-NH_2$ ve $-SH$ 'ın n.m.r. deki kimyasal kayması konsantrasyonun fonksiyonu olarak gösterilmiştir (Şekil 2.4). Açıkça görülmüştür ki fenolde önemli bir hidrojen bağı vardır ve sonuçları monomer-dimer-polimer dengesi olarak yorumlanabilir (Becker, 1959; Davis, et al., 1960). Anilinde, monomer-dimer-polimer dengesi daha düşük denge sabiti vermiştir. Bu da $N-H\cdots N$ hidrojen bağının $O-H\cdots O$ hidrojen bağından daha az enerjitik olduğunu gösterir. Tiyofenolün konsantrasyonu ile δ^{SH} değişimi doğrusala yakındır ve bu durum muhtemelen zayıf hidrojen bağından dolayıdır. Şekil 2.4.c'deki çizgisellik basit monomer-dimer dengesinden dolayıdır. Fenoldaki monomer-dimer dengesi yalnızca çok düşük konsantrasyonlarda gerçekleştirilebilir (Şekil 2.4.a). Bu sonuçlar

Spurr ve Bayers (1958)'in infrared çalışmaları ile uyum içerisindedir. Sonuç olarak tiyofenolde fenole göre ihmal edilebilen self-assosyasyon vardır, ancak gerçekte tiyofenol fenolden daha kuvvetli asittir.



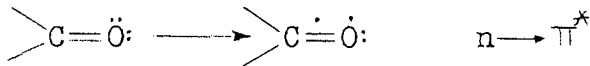
Şekil 2.4. Mol kesrine karşı protonun kimyasal kayma alanı; a, fenol; b, anilin; c, tiyofenol.

2.4 U.V. ve Görünür Bölge Spektroskopisi ve Hidrojen Bağı Çalışmaları:

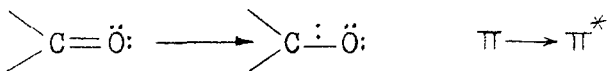
U.v. ve görünür bölge spektroskopisi orbitaller arasında elektron geçişlerini inceleyen spektroskopi dalıdır.

Herhangi bir molekül elektromanyetik radyasyonun etkisi altında bırakılırsa molekülün elektronları daha yüksek bir enerji seviyesine uyarılabilir (elektronik geçiş). Bu uyarılma radyasyonun absorplanması ile meydana gelir. Eğer radyasyon geri verilirse yani yayılırsa molekül yine eski haline dönüşür. Bu olayda alınan verilen enerji 50-150 kcalmol⁻¹ civarındadır. Işın olarak bu enerji u.v.-görünür bölgesine rastlar.

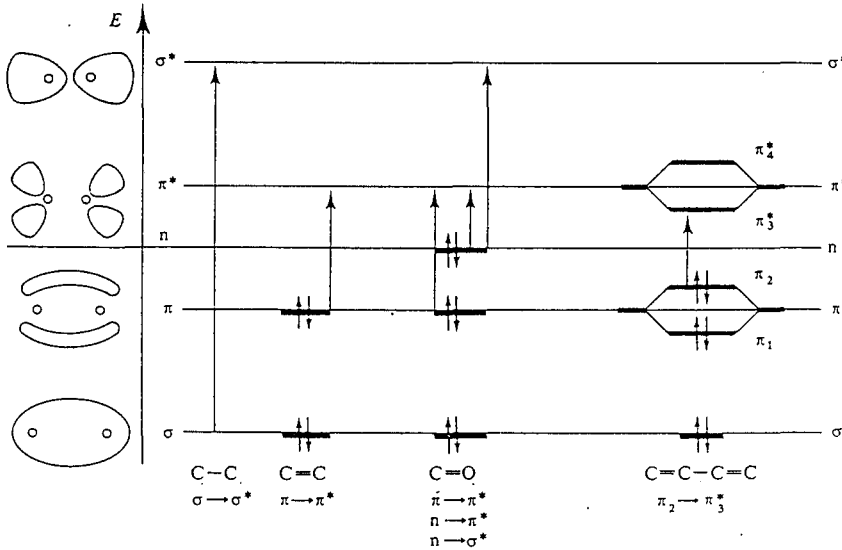
Organik kimyacıları ilgilendiren elektronik geçişler $n \rightarrow \pi^*$ (R bantları) ve $\pi \rightarrow \pi^*$ (K bantları) geçişleridir. Bunlardan birincisinde, bir ortaklanmamış elektron çiftine ilişkin bir elektron bir antibağ π orbitaline geçer. Örneğin:



Diğerinde ise, bir elektron bir stabil π bağ orbitalinden bir antibağ π orbitaline geçer. Örneğin:



Organik bileşiklerin elektronik spektroskopisini ilgilendiren orbitallerin bağıl enerjileri Şekil 2.5' de gösterilmiştir.



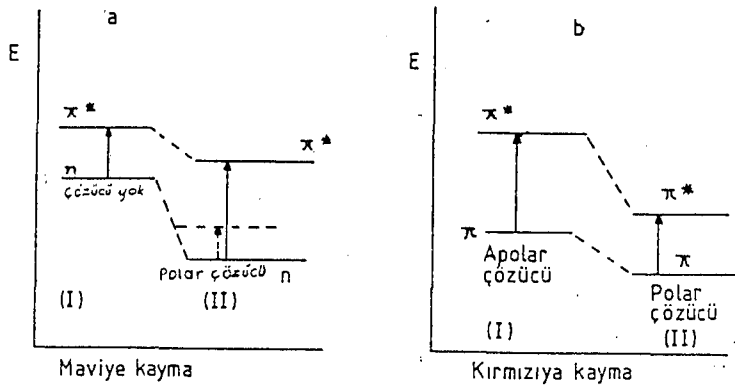
Şekil 2.5. Organik bileşiklerin elektronik spektroskopisini ilgilendiren orbitallerin bağıl enerjileri.

Moleküler orbitallerin bağıl enerjilerini etkileyen birçok faktör vardır. Bunlar arasında, çözücü ve sübstüent etkileri ile konjugasyon etkisi sayılabilir.

2.4.1. Çözücü etkisi:

$n \rightarrow \pi^*$ geçişlerden oluşan pikler, çözücünün polarlığı arttıkça genel olarak daha kısa dalga boyuna kayma gösterirler. Buna maviye kayma ve hipsokromik kayma adı verilir. Ancak her zaman olmamakla birlikte $\pi \rightarrow \pi^*$ geçişleri için ters bir eğilim gözlenir. Yani kırmızıya kayma veya

batokromik kayma adı verilen olay meydana gelir. Maviye kayma bağlanmamış elektron çiftinin solvasyon artışından kaynaklanır. Bunun nedeni de n orbitalinin enerjisinin düşmesidir. Bu maviye kayma olayı daha çok ortaklanmamış elektron çiftleri ile alkol ve su gibi polar maddelerin hidrojen bağı yapmasından ortaya çıkar ve 30 nm ve daha fazla değişmeye neden olur. n elektronlarının enerjisi azalması aşağı yukarı hidrojen bağı enerjisi seviyesinde olmaktadır (Şekil 2.6).



Şekil 2.6. a, Çözücü bulunmadığı (I) ve polar çözücü bulunduğu (II) hallerinde $n \rightarrow \pi^*$ geçişlerinin; b, polar olmayan çözücü bulunduğu (I) ve polar çözücü bulunduğu (II) hallerinde $\pi \rightarrow \pi^*$ geçişlerinin durumu.

Şekil 2.6'da gösterildiği gibi çözücü bulunmadığı durumda a (I) seviyesindeki elektronlar, madde polar bir çözücüde çözüldüğünde a (II) seviyesine inerler. Buradan enerji alan n elektronlarından biri π^* (II) seviyesine yükselir. Hidrojen bağı artık yoktur. Yani bir hidrojen bağına karşılık gelen enerji kadar maviye kayma olur.

İkinci çözücü etkisi ise batokromik kayma veya kırmızıya kayma adıyla bilinen ve genel olarak $\pi \rightarrow \pi^*$ ve $n \rightarrow \pi^*$ geçişlerinde görülen kaymadır. Burada π^* orbitalindeki elektronun orbitalinde olandan daha polar nitelik taşıması düşüncesi ile açıklanmaya çalışılır. Yani antibağ elektronu π^* , bağlayıcı elektrona oranla enerjisini daha fazla düşürür (Şekil 2.6.b). Böylece kırmızıya kayma olur. Ancak bu tür bir kayma 5 nm mertebesinde-dir. Çoğu kez maviye kayma ile birlikte olduğu için bu etkiden ileri gelen enerji azalması diğerinde elimine olmaktadır (Özdemir, 1988).

2.4.2. Sübstitüent ve konjugasyon etkisi:

R.M. Silverstein ve arkadaşları (1963) kromoforları (fonksiyonel gruplar) etilenik, karbonil, azometinler, oksimlerin, nitriller ve azobileşikleri, çok bağlı sülfür grupları, benzen kromoforu ve heteroaromatik bileşikler olarak sınıflandırmışlardır. Sübstitüentlerin etkilerini ele alarak kromoforların maksimum absorpsiyon kaymalarını incelemişlerdir. Bu tür incelemede çözücü düzeltmelerinde eklenmesi gerekir (Çizelge 2.2).

Çizelge 2.2 Çözücü düzeltmeleri:

Çözücü	düzeltilme nm
Etanol	0
Metanol	0
Dioksan	+5
Kloroform	+1
Eter	+7
Su	-8
Hekzan	+11
Sikloheksan	+11

Burada çizelgenin etanole göre düzenlendiği görülmektedir. Örneğin λ_{\max} (siklo heksan) değerini hesap etmek için λ_{\max} (EtOH) değerine 11 nm ilave etmek gerekir.

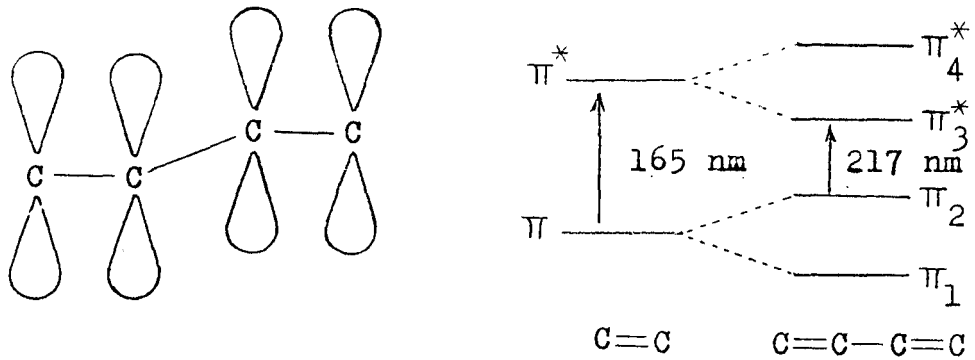
Süstitüent ve çözücü etkisinin kromoforlara göre incelenmesi:

2.4.2.1 Etilenik kromofor:

İzole etilenik kromoforun şiddetli absorpsiyonu hemen hemen her zaman uzak u.v. bölgesindedir. Gaz fazında etilen 165 nm'de (ξ_{\max} : 10000) absorplar. Yaklaşık 200 nm'deki ikinci bant 2π elektronunun π^* geçişlerine aittir. Olefinik absorpsiyonun şiddeti olefinik bağın nonpolar yapısından dolayı çözücüye bağlı değildir. Olefinik bağa al-

kil süstitüsüyonu absorpsiyonu uzun dalga boyuna kaydırır. Alkil grubunun sayısındaki artış batokromik kaymada artışa neden olur. İki halkaya ekzosiklik konumdaki çift bağ yaklaşık 200nm'de absorplar. Etilenik bağa ortaklanmamış elektron çifti içeren hetero-atom bağlandığında uzun dalga boyuna kayar (batokromik etki). S ve N atomları oldukça etkilidir ve absorpsiyonu yakın u.v. bölgesine kaydırır. Tek molekül içinde iki veya daha fazla çift bağ bulunduğunda ve bunlar izole olduğunda molekül sanki tek etilenik kromofor gibi absorpsiyon verir. Absorpsiyonun şiddeti izole çift bağ sayısına bağlıdır. Allenler ($C=C=C$) uzak u.v. bölgesinde yaklaşık 170 nm'de kuvvetli absorpsiyon verirler ve uzun dalga boyundaki omuz yakın u.v.'ye kayar.

Olefinik bağ, bağ yapan ve karşıt bağ yapan olmak üzere iki π -orbitali ile gösterilir. Birisinin enerjisi diğerinden farklıdır. 1,3-bütadien'de düzlemsellik izin verdiğinde konjuge sistemdeki $\pi-\pi$ bağları arasında kuvvetli etkileşim olur. Bu etkileşim 1,3-bütadien'de iki yeni enerjinin oluşumu demektir (Şekil 2.7).



Şekil 2.7. 1,3-Bütadien'de konjuge sistemdeki $\pi-\pi$ bağları arasındaki etkileşimle oluşan yeni enerji seviyeleri

Böylece $\pi_2 \rightarrow \pi_3^*$ geçişi etilendeki $\pi \rightarrow \pi^*$ geçişine göre daha uzun dalga boyuna kaymıştır. Daha fazla konjugasyon ilavesi batokromik etkiye neden olur. Ayrıca absorpsiyon şiddetinde de artış gözlenir.

2.4.2.2 Karbonil kromoforu:

Karbonil kromoforu σ elektronlarına ilaveten π -elektronları ve ayrıca bağ yapmamış iki çift elektron içerir. Doymuş keton ve aldehitlerde üç tane absorpsiyon bandı vardır. İkiisi uzak u.v. de olup, $\pi \rightarrow \pi^*$ geçişi yaklaşık 150 nm' de kuvvetli absorpsiyon, $n \rightarrow \sigma^*$ geçişi 190 nm de vakum u.v. bölgesindedir. Üçüncü band ise yakın u.v. bölgesinde 270-300 nm de gözlenir. Bu bantlar (R bandı) çok zayıftır ($\epsilon_{\max} < 30$) ve çok gevşek olarak π^* orbitallerine geçen n elektronlarının engelli geçişinden dolayıdır. R bandı çözücünün polaritesi arttıkça maviye kayar. Aseton heksanda 279 nm'de suda 264,5 nm'de λ_{\max}

değerleri verir. Su heksandan daha polardır. Maviye kayma n orbitalinin enerjisini azaltan hidrojen bağından kaynaklanır ve hidrojen bağının ölçümlerinde kullanılır.

Karbonil grubuna elektron çifti içeren bir grubun bağlanması $n \rightarrow \pi^*$ geçişini büyük ölçüde etkiler. R bandı kısa dalga boyuna kayar ve şiddette çok az bir etki gözlenir. Bu sonuç indüktif ve rezonans etkilerin kombinasyonundan dolayıdır. Sübstitüsyon hem temel halin hem de uyarılmış halin enerji seviyelerini değiştirir. Ancak önemli olan faktör bu iki seviyenin relatif enerjileridir.

Doymuş karboksilik asitler 220 nm de zayıf absorpsiyon bandı verirler. Bu bant engelli $n \rightarrow \pi^*$ geçişinden dolayıdır. Zincir uzaması ile band çok az batokromik kayma gösterir. α, β -Doymamış asitler konjuge sistemlerin karakteristiği olan kuvvetli K bandını verirler. Bu yapıya alkil sübstitüsyonu K bandında batokromik kaymaya neden olur. Konjugasyonun artması batokromik kaymayı artırır, ayrıca bandın şiddetinde de artma olur. α -Karbonuna elektronegatif grubun bağlanması da batokromik kaymaya neden olur.

Esterler ve karboksilik asidin sodyum tuzları aynı dalga boyunda absorpsiyon verirler ve şiddetleri asitleri ile karşılaştırılabilir. Basit doymamış laktonların uç absorpsiyonları 200-240 nm'dedir. Konjugasyonun artması

$\pi \rightarrow \pi^*$ geçişlerinde batokromik kaymaya neden olur.

α, β -Doymamış amidler ve laktamlar 200-220 nm'de absorpsiyon verirler, ϵ_{\max} genelde 1000 den küçüktür. α , β -Doymamış laktamlar 250 nm de ($\epsilon_{\max} : 1000$) ikinci bir band daha verirler.

2.4.2.3 İmin ve oksim kromoforları:

İminler ve oksimlerde konjugasyon olmadıkça yakın U.V. de zayıf band verirler. Konjuge imin ve oksimler 220-230 nm'de ($\epsilon_{\max} > 10000$) $\pi \rightarrow \pi^*$ geçişinden dolayı K bandı verirler. İminlerin pozitif yüklü olması absorpsiyon bandını 270-290 nm'ye kaydırır.

2.4.2.4 Nitriller ve azo bileşikleri:

α, β -Doymamış nitriller, yakın u.v. de 213 nm'de ($\epsilon_{\max} : 10000$) absorpsiyon verirler, Azo grubu vakum u.v. de $\pi \rightarrow \pi^*$ geçişi verir, $n \rightarrow \pi^*$ geçişi ise 350 nm de düşük şiddettedir ($\epsilon_{\max} < 30$). Trans-azobenzen 320 nm de ($\epsilon_{\max} : 20000$) absorpsiyon verir.

Oksijene bağlı azot içeren dört grup, nitro, nitroso, nitrat ve nitrit grupları yakın u.v. bölgesinde $n \rightarrow \pi^*$ geçişlerinden dolayı zayıf absorpsiyon verirler. Nitro grubuna konjugasyon şiddeti artırır. Aslında kuvvetli $\pi \rightarrow \pi^*$ geçişi, zayıf $n \rightarrow \pi^*$ geçişini kapatır.

2.4.2.5 Çok bağlı sülfür grupları:

Alifatik sülfonlar yakın u.v. de geçirgendirler. Sülfonlarda kükürt'ün ortaklanmamış elektronları yoktur. α, β -Doymamış sülfonlarda S—O bağının etilenik bağ ile rezonansında 210 nm de absorpsiyon gözlenir. Doymuş sülfoksitler 1500 şiddetinde 220 nm de absorpsiyon verirler. S=O gruplarının $n \rightarrow \pi^*$ geçişlerinden dolayı absorpsiyonları vardır ve çözücü polaritesinin artması hipsokromik etkiye neden olur. Aromatik sülfoksitler şiddetli K bandı verirler. O=S—X grubu içeren maddelerde $n \rightarrow \pi^*$ bandının pozisyonu X'in elektronegativitesine bağlıdır. Elektronegativite ne kadar büyükse dalga boyu da o kadar kısadır.

2.4.2.6 Benzen kromoforu:

Benzen üç tane band verir, bu bandlar:

λ_{\max} :184 nm (ϵ_{\max} :60000)	E_1 bandı
λ_{\max} :204 nm (ϵ_{\max} :7900)	E_2 ve K bandı
λ_{\max} :256 nm (ϵ_{\max} :200)	B bandı' dır.

Bu bandların nedeni $\pi \rightarrow \pi^*$ geçiştir, 184 nm'deki bant izinlidir. Diğer iki zayıf band da oldukça simetrik benzen molekülünün engelli geçişlerinden dolayıdır. Benzen halkasına bağlı alkil süstitüenti B bandında batokromik kaymaya neden olur. E' bandındaki kayma tam olarak açıklanmamıştır. Batokromik kayma alkil—CH bağının sigma elektronunun hiperkonjugasyonundan kaynaklanır. Moleküle

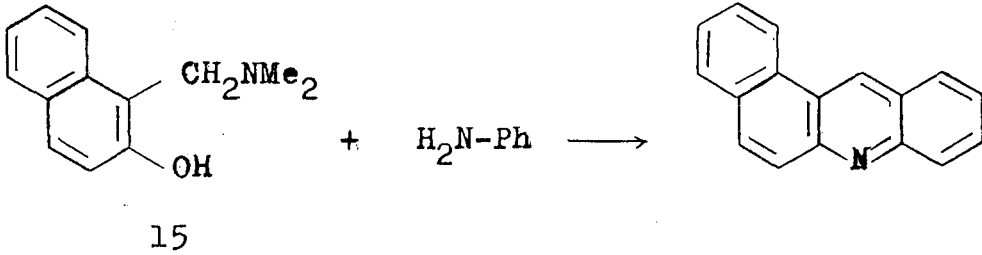
ikinci bir alkil süstitüsüyonu kırmızıya kaymada daha etkilidir. İkinci süstitüent para konumunda ise daha etkilidir. para-İzomeri en uzun dalga boyunda absorpsiyonlar verir. orto-İzomeri genelde en kısa dalga boyunda gelir. Benzen halkasına $-\ddot{O}H$, $-\ddot{N}H_2$ gibi okzokromik grup süstitüsüyonu E ve B bandında şiddetli artışa neden olur. Bunun nedeni $n-\pi$ konjugasyonundan dolayıdır. Benzen halkasına doymamış grubun doğrudan bağlanması B bandında batokromik kaymaya neden olur. K bandında da aynı şekilde kayma gözlenir.

2.4.2.7 Heteroaromatik maddeler:

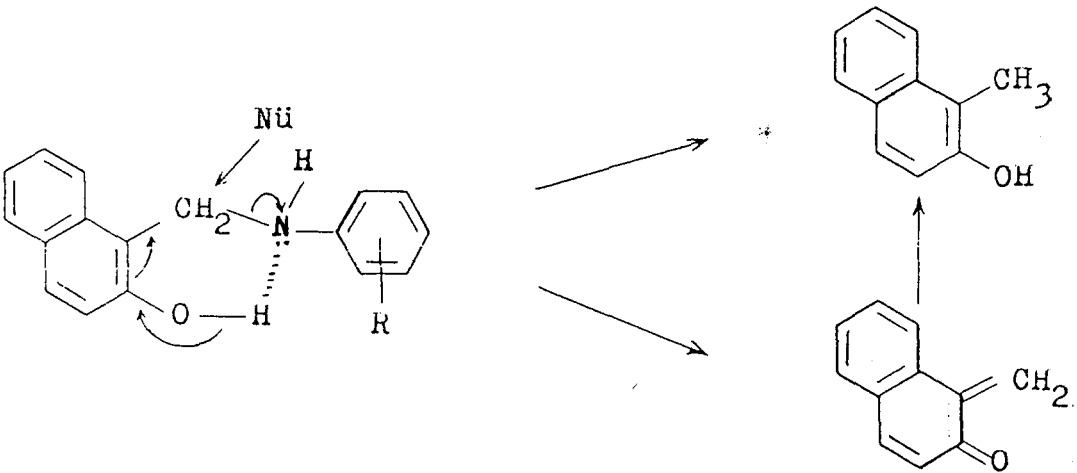
Doymuş 5 ve 6 üyeli heteroaromatik maddeler 200 nm ye kadar geçirgendirler, absorpsiyon yoktur. Sadece doymamış heterosiklik maddeler yakın u.v. de absorpsiyon verirler. Okzokromik veya kromik süstitüsyon 5 üyeli halkaların u.v. spektrumları batokromik kaymaya neden olur.

3. ÇALIŞMANIN AMACI:

1-N, N-Dimetilaminometil-2-naftol (15)'ün anilin ile pirolizinde, ilk basamak olarak molekül içi hidrojen bağının oluşumundan dolayı kinon-metid ara ürünü oluşması beklenir. Oluşan naftalen kinon-metid (16)'e anilin'in 1,4. katılma reaksiyonu ile katıldığı bilinmektedir (Bilgiç, 1990).



Naftalen kinon-metid (16)'in altılı kelat ara ürünü üzerinden oluştuğu düşünülmüştür. Bu nedenle fenolik aldehytlerden schiff bazları hazırlanarak molekül içi hidrojen bağı olasılığı i.r. , u.v. ve n.m.r. ile incelenmek istenmiştir.



4. DENEL BÖLÜM

4.1. Kullanılan Maddeler :

2-Naftol, NaOH, 2-hidroksibenzaldehit, 4-bromoanilin, 2-metilanilin, 4-metilanilin, 3-nitroanilin, 2-aminofenol, 1,2-fenilendiamin.

4.2. Kullanılan Çözücüler :

Metanol ve etanol, önce kalsiyum oksit, sonra magnezyum ve iyot ile geri soğutucu altında refluks edilmiş, sonra damıtılmıştır.

Kloroform önce su ile özütlenmiş, sonra susuz kalsiyumklorür'de bir gece bekletilip damıtılmıştır.

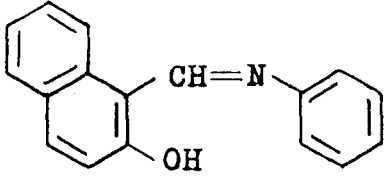
n-Hekzan önce metalik sodyum ile bir hafta bekletilip, sonra damıtılmıştır.

4.3. Maddelerin Fiziksel Verilerinin Saptanması :

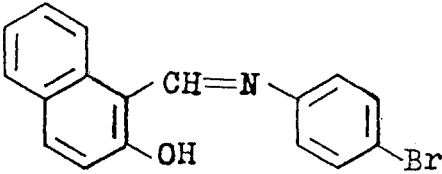
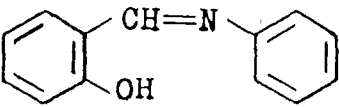
U.V. Spektrumları :150-20 Hitachi spektrofotometer (Anadolu Üniversitesi Fen Ed. Fak.) ile alınmıştır.

I.R. Spektrumları : 270-30 Hitachi spektrofotometer (Anadolu Üniversitesi Fen Ed. Fak.) ile alınmıştır.

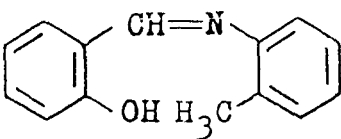
4.4. Schiff Bazları Serisinde İsimlendirme :



1-(N-feniliminometil)-2-naftol

1-(N-para-bromofeniliminometil)-2-naftol

2-(N-feniliminometil)-fenol

2-(N-orto-metilfeniliminometil)-fenol

5. DENEYSEL ÇALIŞMA

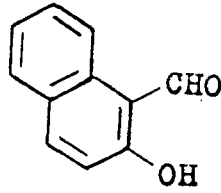
5.1. 2-Hidroksi-1-naftaldehit (1)'in Sentezi :

2-Hidroksi-1-naftaldehit (1) Reimer Tiemann (1946) ve Shoesmith ve Holdane (1924) yöntemine göre hazırlanmıştır,

2-Naftol (50g, 0,347 mol) litrelik bir cam balondaki 100 ml alkol içinde çözüldü. Su banyosunda mekanik karıştırıcı ile karıştırarak 70-80° C ye kadar ısıtıldı. Daha sonra 210 ml su içinde çözülmüş 100 g NaOH buna ilave edildi. Oluşan çözelti 1-2 saat mekanik karıştırıcı ile karıştırılarak su banyosunda ısıtılmaya devam edildi. İçine 40 ml (62 g) kloroform ayırma hunisiyle damla damla ilave edildi. Yeşil renk oluşuncaya kadar su banyosunda ısıtıldı. Reaksiyon sonunda sodyum tuzu ve fenolik aldehit ayrıldı. 1 saat daha karıştırmaya devam edildi. Fazla kloroform damıtıldı. Geri kalan maddeye asidik olunca kadar konsantre HCl ilave edildi ve 2-hidroksi-1-naftilaldehit (1) özütleme ile eter fazına alındı. 20mmHg de vakum distilasyonu ile eter uçuruldu. Sarı renkli kristaller etanolde çözülüp tekrar kristallendirildi.

Verim : % 47

Erime noktası : 80° C (Kaynak : 80 C) (Merck İndeks).



1

5.2. Schiff Bazlarının Hazırlanması :

5.2.1. 2-Hidroksi-1-naftaldehit (1) ile anilin ve anilin türevlerinin reaksiyonu :

1) 1-(N-Feniliminometil)-2-naftol (2)'nin sentezi :

Bu sentez Sawich ve çalışma arkadaşlarının (1956) yönetimine göre yapılmıştır.

Buz banyosundaki 2-hidroksi-1-naftaldehit (1) (1,72 g, 0,01 mol) etanoldeki (20 ml) çözeltisine anilin'in (0,93 g, 0,01 mol) etanoldeki (10 ml) çözeltisi bir saatte yavaş yavaş ilave edildi. Sarı renkli kristaller elde edilinceye kadar otuz dakika daha karıştırıldı. Sarı renkli kristaller etanolde çözülüp tekrar kristallendirildi.

Verim : 2.10 g (% 85)

Erime noktası : 105-107^o C (Kaynak : 92^oC), (Sawich, et al., 1956).

I.R. (KBr), ν_{\max} : 1622 cm⁻¹ (-CH=N- piki), 1582, 1544, 1466 cm⁻¹ (Aromatik halkaya ait pikler), (Şekil 5.1.a).

I.R. (CHCl₃), ν_{\max} : 1632 cm⁻¹ (-CH=N- piki), 1520, 1474, 1426 cm⁻¹ (Aromatik halkaya ait pikler) (Şekil 5.1.b).

U.V. (n-Hekzan), λ_{\max} : 369,6 (0,150), 316,8 (0,170), 224,4

(0,547), 194,8 nm (0,396 abs).

OH^- , λ_{max} : 369,6 (0,139), 316,8 (0,169), 223,6 (0,634), 197,2 nm (1,579 abs).

H^+ , λ_{max} : 434,0 (0,085), 368,0 (0,125), 260,4 (0,706), 221,6 (1,304), 197,2 nm (1,707 abs) (Şekil 5.2.a).

U.V. (CHCl_3), λ_{max} : 438,8 (0,130), 366,0 (0,179) 318,8 (0,228), 240,8 nm (0,457 abs).

OH^- , λ_{max} : 438,8 (0,126), 366,0 (0,173), 318,8 (0,221) 240,8 nm (0,433 abs).

H^+ , λ_{max} : 434,0 (0,210), 371,2 (0,177), 317,6 (0,164) 240,4 (0,307), 220,8 (0,026), 217,2 nm (0,019 abs) (Şekil 5.2.b).

U.V. (MeOH), λ_{max} : 433,2 (0,235), 406,0 (0,241), 314,4 (0,245), 234,8 nm (0,798 abs).

OH^- , λ_{max} : 399,6 (0,185), 311,2 (0,165), 257,6 (0,449), 234,8 nm (0,583 abs).

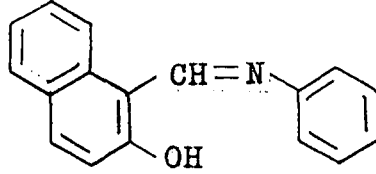
H^- , λ_{max} : 437,2 (0,113), 357,6 (0,148), 316,0 (0,172) 232,4 nm (0,417) (Şekil 5.3.a).

U.V. (H_2O), λ_{max} : 431,2 (0,089) 314,8 (0,113), 219 2 nm (0,774 abs).

H^- , λ_{max} : 356,0 (0,201), 320,4 (0,252), 219,2 nm (0,155 abs) (Şekil 5.3.b).

Bazik u.v. ile nötral u.v. spektrumun aynı olmasına karşın asidik u.v. spektrumunun farklı olduğu gözlemlendi.

Bu veriler 1- (N-feniliminometil) -2-naftol (2) nin yapısı ile uyum içindedir.



2

2) 1-(N-orto-Metilfeniliminometil) -2-naftol (3)'ün sentezi :

1- (N-orto-Metilfeniliminometil) -2-naftol (3), Sawich ve çalışma arkadaşlarının (1956) yöntemine göre, 2-hidroksi-1-naftaldehit (1) ile 2-metilanilin'in reaksiyonundan elde edildi, (Bkz. sayfa 37)

Verim : % 80

Erime noktası : 116°C

I.R. (KBr), ν_{\max} : 1622 cm^{-1} (-CH=N- piki), 1606, 1588, 1460, 750 cm^{-1} (Aromatik halkaya ait pikler), (Şekil 5.4.a).

I.R. (CHCl_3), ν_{\max} : 1624 cm^{-1} (-CH=N- piki , 1518, 1478, 1426, 750 cm^{-1} (Aromatik halkaya ait pikler) (Şekil 5.4.b).

U.V. (n-Hekzan), λ_{\max} : 376,4 (x,120), 318,0 (0,122), 231,2 (0,335), 195,2 nm (0,376 abs).

OH^- , λ_{max} : 375,6 (0,111), 318,0 (0,124), 230,4 (0,402), 196,4 nm (1,467 abs).

H^+ , λ_{max} : 262,0 (0,722), 216,8 (1,074), 196,8 nm (1,724 abs)

(Şekil 5.5.a)

U.V. (CHCl_3) λ_{max} : 440,8 (0,168), 371,2 (0,162), 320,4 (0,201), 241,2 nm (0,456 abs)

OH^- , λ_{max} : 440,8 (0,159), 370,4 (0,153), 320,0 (0,191), 241,2 nm (0,429 abs)

H^+ , λ_{max} = 436,8 (0,279), 376,0 (0,182), 303,6 (0,121), 254,8 (0,235), 240,4 nm (0,256abs) (Şekil 5.5.b).

U.V. (MeOH), λ_{max} = 437,6 (0,365), 352,8 (0,198), 340,4 (0,197), 316,4 (0,267), 235,2 nm (0,782 abs).

OH^- , λ_{max} = 438,0 (0,373), 348,4 (0,194), 316,0 (0,251) 236,4 nm (0,634 abs).

H^+ , λ_{max} = 438,4 (0,386), 349,6 (0,200), 316,8 (0,256) 235,2 nm (0,690 abs) (Şekil 5.6.a).

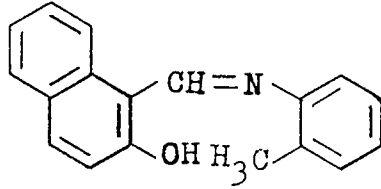
U.V. (H_2O), λ_{max} = 433,6 (0,092), 336,4 (0,105), 325,2 (0,106), 253,2 nm (0,182 abs).

OH^- , λ_{max} = 390,0 (0,084), 324,4 nm (0,100 abs)

H^+ , $\lambda_{max} = 334,8 (0,103), 316,4 (0,109), 313,2 (0,110) 307,6 (0,109), 262,4 (0,184), 255,2 \text{ nm } (0,184 \text{ abs})$ Şekil 5.6.b).

Bazik u.v. ile nötral u.v. spektrumunun aynı olmasına karşın asidik u.v. spektrumunun farklı olduğu gözlemlendi.

Bu veriler 1- (N-orto-metilfeniliminometil) -2- naftol (3)' ün yapısı ile uyum içerisindedir.



3

3) 1- (N-meta-Nitrofeniliminometil)-2- naftol (4)'ün sentezi :

1- (N-meta-Nitrofeniliminometil) -2- naftol (4), Sawich ve çalışma arkadaşlarının (1956) yöntemine göre 2-hidroksi-1-naftaldehit (1) ile 3-nitroanilin'in reaksiyonundan elde edildi. (Bkz. sayfa 37)

Verim= % 75

Erime noktası = 150-151°C

I.R. (KBr), $\nu_{max} = 1624 \text{ cm}^{-1}$ (-CH=N- piki), 1524 cm^{-1} (NO_2 piki), $1580, 1550, 1470, 760, 690 \text{ cm}^{-1}$ (Aromatik halkaya ait pikler), (Şekil 5.7.a).

I.R. (CHCl_3), $\nu_{max} = 1634 \text{ cm}^{-1}$ (-CH=N- piki), 1530 cm^{-1} (NO_2)

piki), 1580, 1555, 1478, 760, 690 cm^{-1} (Aromatik halkaya ait pikler) (Şekil 5.7.b).

U.V. (n-Hekzan), λ_{max} : 376,0 (0,071), 317,6 (0,085) 224,0 (0,258), 194,0 nm (0,189 abs).

OH^- , λ_{max} = 375,6 (0,068), 316,4 (0,096), 310,0 (0,096), 220,0 (0,394), 196,8 nm (1,465 abs).

H^+ , λ_{max} = 260,8 (0,793), 221,2 (1,364), 198,8 nm (1,817 abs), (Şekil 5.8.a).

U.V. (CHCl_3), λ_{max} = 380,8 (0,249), 330,8 (0,229), 240,0 nm (0,554 abs).

OH^- , λ_{max} = 380,4 (0,238), 331,2 (0,220), 240,0 (0,534) 219,6 nm (-0,007 abs).

H^+ , λ_{max} = 360,4 (0,134), 320,4 (0,181) 240,8 nm (0,420 abs) (Şekil 5.8.b).

U.V. (MeOH), λ_{max} = 411,6 (0,296), 315,2 (0,259), 258,4 (0,583), 236,0 nm (0,693 abs).

OH^- , λ_{max} : 395,6 (0,183), 244,0 nm (0,634 abs).

H^+ , λ_{max} = 358,4 (0,142), 318,0 (0,144), 233,2 nm (0,517 abs) (Şekil 5.9.a).

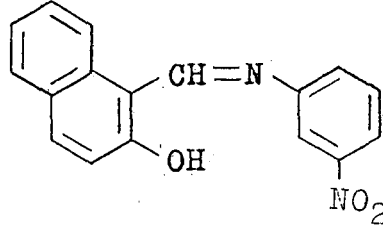
U.V. (H_2O), λ_{max} : 389,6 (0,105), 265,6 nm (0,191 abs)

OH^- , $\lambda_{\text{max}} = 393,2$ (0,117), 246.4 nm (0,243 abs).

H^+ , $\lambda_{\text{max}} = 319,2$ nm (0,133 abs) (Şekil 5.9.b).

Bazik u.v. ile nötral u.v. ppektrumunun hemen hemen aynı olmasına karşın asidik u.v. spektrumunun farklı olduğu gözlemlendi.

Bu veriler 1- (N-meta-nitrofeniliminometil)-2-naftol (4)'ün yapısı ile uyum içerisindedir.



4

4) 1-(N-para-Bromofeniliminometil)-2-naftol (5)'in sentezi:

1-(N-para-Bromofeniliminometil)-2- naftol (5), Sawich ve çalışma arkadaşlarının (1956) yöntemine göre 2-hidroksi-1-naftaldehit (1) ile 4-bromoanilin'in reaksiyonundan elde edildi (Bkz: sayfa 37).

Verim= % 80

Erime noktası: 54-55°C

I.R. (KBr), $\nu_{\text{max}} = 1618 \text{ cm}^{-1}$ (-CH=N- piki), 1594, 1570, 1496, 760 cm^{-1} (Aromatik halkaya ait pikler) (Şekil 5.10.a).

I.R. (CHCl_3), ν_{max} : 1624 (-CH= N- piki), 1556, 1486, 1420, 760 cm^{-1} (Aromatik halkaya ait pikler)

U.V. (n-Hekzan), $\lambda_{\max} = 351,6 (0,368), 318,0 (0,433), 268,0 (0,350), 255,2 (0,341), 222,8 (1,649), 193,2 \text{ nm } (0,987 \text{ abs}).$

OH^- , $\lambda_{\max} = 350,8 (0,317), 318,0 (0,388), 266,8 (0,397), 256,0 (0,394), 222,8 (1,611), 196,4 \text{ nm } (1,850 \text{ abs}).$

H^+ , $\lambda_{\max} = 350,4 (0,289), 342,4 (0,287), 317,2 (0,433), 256,8 (0,773), 222,4 (2,187), 196,8 \text{ nm } (1,999 \text{ abs})$ (Şekil 5.11.a).

U.V. (CHCl_3), $\lambda_{\max} = 349,2 (0,767), 321,6 (0,926) 241,2 \text{ nm } (1,301 \text{ abs}).$

OH^- , $\lambda_{\max} = 349,2 (0,736), 321,6 (0,890), 241,2 \text{ nm } (1,252 \text{ abs})$

H^+ , $\lambda_{\max} = 322,8 (0,773), 241,2 \text{ nm } (1,019 \text{ abs})$ (Şekil 5.11.b).

U.V. (MeOH), $\lambda_{\max} : 384,4 (0,254), 338,8 (0,137), 301,6 (0,238), 266,0 (0,382), 258,0 (0,419), 234,8 \text{ nm } (0,716 \text{ abs}).$

OH^- , $\lambda_{\max} : 384,8 (0,211), 338,8 (0,112), 304,4 (0,171), 257,6 (0,407), 236,8 \text{ nm } (0,499 \text{ abs}).$

H^+ , $\lambda_{\max} = 338,4 (0,206), 318,0 (0,238), 233,2 \text{ nm } (0,350 \text{ abs})$
(şekil 5.12.a).

U.V. (H_2O), $\lambda_{\max} = 357,2 (0,272), 319,6 (0,349) 219,6 \text{ nm } (2,223 \text{ abs}).$

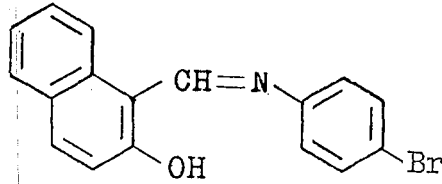
OH^- , $\lambda_{\max} = 392,8 (0,518), 314,8 (0,349), 248,0 (1,428), 229,2 \text{ nm } (1,531 \text{ abs}).$

H^+ , $\lambda_{max} = 356,8$ (0,433), 320,4 (0,563), 219,6 nm (3,219abs)

(Şekil 5.12.b).

Bazık u.v. ile nötral u.v. spektrumunun hemen hemen aynı olmasına karşın asidik u.v. spektrumunun farklı olduğu gözlemlendi.

Bu veriler 1-(N-para-bromofeniliminometil) -2- naftol (5) in yapısı ile uyum içerisindedir.



5

5) 1-(N-orto-Aminofeniliminometil) -2- naftol (6)'nin sentezi:

1- (N-orto-Aminofeniliminometil) -2-~~naftol~~ (6), Sawich ve çalışma arkadaşlarının (1956) yöntemine göre 2-hidroksi-1-naftaldehit (1) ile 1,2-fenilendiamin'in reaksiyonundan elde edildi (Bkz. sayfa 37).

Verim: % 80

Erime noktası: 145°C

I.R. (KBr), ν_{max} : 1620 cm^{-1} (-CH=N- piki), 1564, 1494, 1470, 750 cm^{-1} (Aromatik halkaya ait pikler) (Şekil 5.13.a).

I.R. (CHCl₃), ν_{max} : 1624 cm^{-1} (-CH=N- piki), 1520, 1478, 1424. 750 cm^{-1} (Aromatik halkaya ait pikler) (Şekil 5.12.b).

U.V. (n-Hekzan), $\lambda_{\max} = 368,4 (0,080), 358,4 (0,079), 317,6$

$(0,098), 223,2 (0,368), 194,8 \text{ nm } (0,239 \text{ abs}).$

$\text{OH}^-, \lambda_{\max} = 390,4 (0,064), 368,4 (0,078), 358,4 (0,078), 317,2$

$(0,105) 304,4 (0,103), 222,0 (0,464), 194,4 \text{ nm } (1,010 \text{ abs}).$

$\text{H}^+, \lambda_{\max} = 350,4 (0,116), 261,6 (0,697), 222,4 (1,489), 197,2 \text{ nm}$

$(2,010 \text{ abs})$ (Şekil 5.14.a).

U.V. (CHCl_3) $\lambda_{\max} = 380,8 (0,265), 320,8 (0,271), 240,8 \text{ nm}$

$(0,693 \text{ abs})$

$\text{OH}^-, \lambda_{\max} = 388,8 (0,258), 379,6 (0,258), 320,8 (0,265), 240,8$

$(0,677) 221,2 \text{ nm } (0,019 \text{ abs})$

$\text{H}^+, \lambda_{\max} = 18,4 (0,181), 366,0 (0,222), 240,4 \text{ nm } (0,435 \text{ abs})$

$(\text{Şekil } 5.14.b).$

U.V. (MeOH), $\lambda_{\max} : 406,4 (0,380), 322,0 (0,263), 244,0 \text{ nm}$

$(0,881 \text{ abs}).$

$\text{OH}^-, \lambda_{\max} : 403,6 (0,334), 316,4 (0,260), 242,4 \text{ nm } (0,797 \text{ abs}).$

$\text{H}^+, \lambda_{\max} : 370,0 (0,263), 338,4 (0,239), 317,6 (0,268), 234,0 \text{ nm}$

$(0,835 \text{ abs})$ (Şekil 5.15.a).

U.V. (H_2O), $\lambda_{\max} = 350,8 (0,114), 318,4 \text{ nm } (0,132 \text{ abs})$

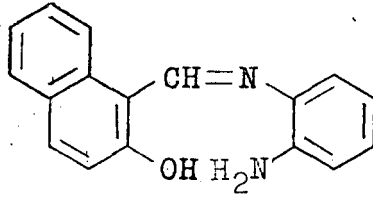
$\text{OH}^-, \lambda_{\max} = 394,0 (0,231), 314,4 (0,182), 248,0 \text{ nm } (0,595 \text{ abs}).$

$\text{H}^+, \lambda_{\max} = 356,4 (0,180), 320,4 (0,223), 219,2 \text{ nm } (1,355 \text{ abs})$

$(\text{Şekil } 5.15.b).$

Bazik u.v. ile nötral u.v. spektrumunun hemen hemen aynı olmasına karşın asidik u.v. spektrumunun farklı olduğu gözlemlendi.

Bu veriler 1-(N-orto-aminofeniliminometil) -2- naftol (6)'nin yapısı ile uyum içerisindedir.



6

6) 1-(N-orto-Hidroksifeniliminometil) -2-naftol(7)'nin sentezi:

1-(N-orto-Hidroksifeniliminometil)-2-naftol (7) Sawich ve çalışma arkadaşlarının (1956) yöntemine göre 2-hidroksi-1-naftaldehit (1) ile 2-hidroksianilin'in reaksiyonundan elde edildi. (Bkz. sayfa 37).

Verim: % 80

Erime noktası: 227-228°C

I.R. (KBr), ν_{\max} = 1629 cm⁻¹ (-CH=N- piki), 1590, 1545, 1488, 750 cm⁻¹ (Aromatik halkaya ait pikler) 3100, 2400 cm⁻¹ (Yayvan O-H piki) (Şekil 5.16.a).

I.R. (CHCl₃), ν_{\max} : 1624 cm⁻¹ (-CH=N- piki), 1602, 1522, 1476, 750 cm⁻¹ (Aromatik halkaya ait pikler) (Şekil 5.16.b).

U.V. (n-Hekzan), λ_{\max} : 376,0 (0,123), 321,6 (0,121), 228,0 (0,646), 194,4 nm (0,594 abs).

OH^- , λ_{max} : 377,6 (0,110), 227,6 (0,731), 196,4 nm (1,617 abs).

H^+ , λ_{max} : 262,4 (0,811), 226,8 (1,591), 198,4 nm (2,192 abs)

(Şekil 5.17.a).

U.V. (CHCl_3), λ_{max} : 389,2 (0,114), 326,4 (0,108), 242,8 nm
(0,212 abs).

OH^- , $\lambda_{\text{max}} = 448,0$ (0,124), 395,6 (0,119), 325,2 (0,130), 242,4 nm
(0,265 abs).

H^+ , $\lambda_{\text{max}} = 450,8$ (0,167), 374,8 (0,094), 338,8 (0,074), 276,8
(0,101), 242,4 (0,156), 230,0 nm (-0,074 abs) (Şekil 5.17 b).

U.V. (MeOH), λ_{max} : 427,6 (0,541), 320,8 (0,220), 260,0 (0,866),
240,0 nm (0,891 nm).

OH^- , λ_{max} 433,6 (0,323), 314,8 (0,194), 258,0 (0,669), 237,2 nm
(0,683 abs).

H^+ , $\lambda_{\text{max}} = 445,2$ (0,532), 355,2 (0,241), 319,6 (0,224), 234,0 nm
(0,656 abs) (Şekil 5.18.a).

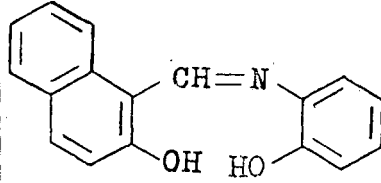
U.V. (H_2O), $\lambda_{\text{max}} = 436,8$ (0,115), 389,6 (0,113), 268,4 nm (0,188
abs).

OH^- , λ_{max} : 458,0 (0,455), 314,8 nm (0,270 abs).

H^+ , λ_{max} : 355,2 (0,211), 320,4 (0,263), 219,2 nm (1,721 abs)
(Şekil 5.18.b).

Bazik u.v. ile nötral u.v. spektrumunun hemen hemen aynı olmasına karşın asidik u.v. spektrumunun farklı olduğu gözlemlendi.

Bu veriler 1-(N-orto-hidroksifeniliminometil) -2- naftol (7)'nin yapısı ile uyum içerisinde.



7

5.2.2. 2-Hidroksibenzaldehit (8) ile anilin ve anilin türevlerinin reaksiyonu :

1) 2-(N-Feniliminometil)-fenol (9)'un sentezi :

2-(N-Feniliminometil)-fenol (9), Sawich ve çalışma arkadaşlarının (1956) yöntemine göre 2-hidroksibenzaldehit (8) ile anilin'in reaksiyonundan elde edildi. (Bkz. sayfa 37).

Verim: % 75

Erime noktası: 48°C

I.R. (KBr), ν_{\max} : 1616 cm^{-1} (-CH=N- piki), 1588, 1972, 1484 cm^{-1} (Aromatik halkaya ait pikler) (Şekil 5.19.a).

I.R. (CHCl_3), ν_{\max} : 1620 cm^{-1} (-CH=N- piki), 1594, 1528, 1484 cm^{-1} (Aromatik halkaya ait pikler) (Şekil 5.19.b).

U.V. (n-Hekzan), λ_{\max} : 338,8 (0,310), 317,2 (0,274), 301,2 (0,259), 268,4 (0,360), 226,8 (0,543), 192,8 nm (0,761 abs).

OH^- , λ_{\max} : 338,8 (0,292), 317,2 (0,266), 300,4 (0,264), 268,0 (0,384), 221,2 (0,623), 196,0 nm (1,683 abs).

H^+ , λ_{\max} : 399,2 (0,226), 258,4 (0,555), 195,2 nm (1,644 abs)

(Şekil 5.20.a).

U.V. (CHCl_3) λ_{max} : 330,4 (0,392), 318,4 (0,366), (0,339), 270,0
(0,425), 240,0 nm (0,407 abs).

OH^- , λ_{max} : 338,8 (0,372), 318,4 (0,347), 302,8 (0,322), 270,0
(0,403), 240,0 (0,383), 220,4 nm (0,064 abs).

H^+ , λ_{max} : 398,8 (0,326), 328,8 (0,485), 260,4 (0,188), 248,4
(0,207), 241,6 nm (0,219abs) (Şekil 5.20.b).

U.V. (MeOH), λ_{max} : 362,0 (0,332), 272,4 (0,429), 234,8 (0,678),
217,6 nm (0,023 abs).

OH^- , λ_{max} : 376,0 (0,199), 265,6 (0,271), 236,0 nm (0,593 abs).

H^+ , λ_{max} : 334,4 (0,149), 256,0 (0,339), 222,4 (-0,004), 214,0
(-0,012), 206,0 nm (0,000 abs) (Şekil 5.21.a).

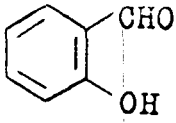
U.V. (H_2O), λ_{max} : 255,2 nm (0,086 abs).

OH^- , λ_{max} : 267,6 nm (0,077 abs).

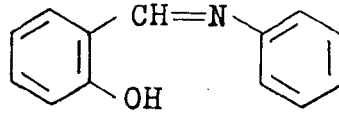
H^+ , λ_{max} : 256,8 (0,083), 192,8 nm (2,633 abs) (Şekil 5.22.b)

Bazik u.v. ile nötral u.v. spektrumunun hemen hemen aynı olmasına karşın asidik u.v. spektrumunun farklı olduğu göz-
lendi.

Bu veriler 2- (N-feniliminometil)- fenol (9)'ün yapısı ile uyum içerisindedir.



8



9

2) 2- (N-orto-Metilfeniliminometil)- fenol (10)'un sentezi:

2- (N-orto-Metilfeniliminometil)- fenol (10), Sawich ve çalışma arkadaşlarının (1956) yöntemine göre, 2-hidroksiben-
zaldehit (8) ile 2-metilanilin'in reaksiyonundan elde edildi.
(Bkz. sayfa 37).

Verim: % 80

Erime noktası : 140-142 °C

I.R. (KBr), ν_{\max} : 1616 cm^{-1} (-CH=N- piki), 1564, 1486, 1454,

750 cm^{-1} (Aromatik halkaya ait pikler) (Şekil 5.22.a).

I.R. (CHCl_3), ν_{\max} : 1620 cm^{-1} (-CH=N- piki), 1576, 1556, 1482,

750 cm^{-1} (Aromatik halkaya ait pikler) (Şekil 5.22.b).

U.V. (n-Hekzan), λ_{\max} : 367,6 (0,146), 277,2 (0,153) 208,4 nm

(0,325 abs).

OH^- , λ_{\max} : 368,8 (0,188), 276,4 (0,204), 194,8 nm (1,114 abs).

H^+ , λ_{\max} : 433,6 (0,188), 260,4 (0,428), 219,2 (0,717), 194,8 nm

(1,310 abs) (Şekil 5.23.a)

U.V. (CHCl_3) λ_{max} : 370,0 (0,784), 276,4 (0,473), 241,2 (0,568),
219 nm (0,105 abs).

OH^- , λ_{max} : 370,0 (0,759), 276,4 (0,460), 241,2 nm (0,551 abs).

H^+ , λ_{max} : 424,0 (0,649), 292,4 (0,361), 243,6 (0,377), 216,8 nm
(0,065 abs) (Şekil 5.23.b).

U.V. (MeOH), λ_{max} : 371,6 (0,277), 279,2 (0,355), 234,8 (0,273),
215,6 nm (0,056 abs).

OH^- , λ_{max} : 375,2 (0,145), 279,6 (0,437), 271,6 (0,430), 238,8
(0,230), 223,6 (0,060), 216,0 nm (0,057 abs).

H^+ , λ_{max} : 336,0 (0,079), 254,0 (0,418), 212,0 nm (-0,010 abs)
(Şekil 5.24a).

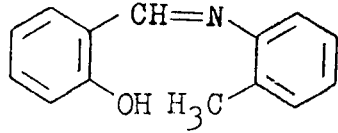
U.V. (H_2O), λ_{max} : 392,0 (0,058), 278,8 (0,418), 206,0 nm
(1,036 abs).

OH^- , λ_{max} : 390,0 (0,060), 280,4 nm (0,431 abs).

H^+ , λ_{max} : 250,0 (0,401), 192,4 nm (2,868 abs) (Şekil 5.24.b).

Bazik u.v. ile nötral u.v. spektrumunun hemen hemen aynı olmasına karşın asidik u.v. spektrumunun farklı olduğu gözlemlendi.

Bu veriler 2-(N-orto-metilfeniliminometil)-fenol (10)'un yapısı ile uyum içerisindedir.



10

3) 2-(N-para-Metilfeniliminometil)-fenol (11)'in sentezi:

2- (N-para-Metiliminometil)-fenol (11), Sawich ve çalışma arkadaşlarının (1956) yöntemine göre 2-hidroksibenzaldehit (8) ile 4-metilanilin'in reaksiyonundan elde edildi (Bkz. sayfa 37).

Verim: % 80

Erime noktası: 75°C

I.R. (KBr), ν_{\max} : 1620 cm^{-1} (-CH=N- piki), 1598, 1510, 1458,

760 cm^{-1} (Aromatik halkaya ait pikler) (5.25.a)

I.R. (CHCl_3), ν_{\max} : 1622 cm^{-1} (-CH=N- piki), 1602, 1522, 1478,

760 cm^{-1} (Aromatik halkaya ait pikler) (Şekil 5.25.b).

U.V. (n-Hekzan), λ_{\max} : 343,6 (0,164), 339,2 (0,165), 320,8

(0,151), 304,4 (0,135), 268,8 (0,165), 224,0 (0,258), 193,6 nm

(0,618 abs).

OH^- , λ_{\max} : 343,2 (0,162), 338,8 (0,163), 319,2 (0,151), 302,8

(0,142), 268,4 (0,187), 194,4 nm (1,108 abs).

H^+ λ_{\max} = 264,0 (0,467), 196,0 nm (1,647 abs) (Şekil 5.26.a).

U.V. (CHCl_3), λ_{max} : 343,6 (0,258), 322,0 (0,239), 270,4 (0,233),
240,4 (0,274), 217,2 (0,029), 212,8 nm (0,029 abs).

OH^- , λ_{max} : 343,2 (0,245), 322,0 (0,229), 270,4 (0,226), 240,4
nm (0, 264 abs).

H^+ , λ_{max} = 402,8 (0,263), 338,8 (0,301), 276,4 (0,139), 254,4
(0,136) 240,4 nm (0,161 abs) (Şekil 5.26.b).

U.V. (MeOH), λ_{max} : 351,6 (0,389), 317,2 (0,158), 302,4 (0,349),
272,8 (0,427), 234,4 (0,679), 216,0 nm (0,089 abs).

OH^- , λ_{max} = 351,6 (0,314), 318,0 (0,280), 302,8 (0,269), 267,2
(0,364), 236,0 (0,540), 221,2 (0,034), 215,2 nm (0,034 abs).

H^+ , λ_{max} = 438,8 (0,041), 339,6 (0,432), 320,0 (0,401), 267,6
(0,363), 233,2 (0,485), 213,6 nm (0,061 abs) (Şekil 5.27.a)

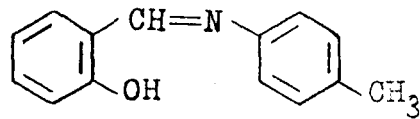
U.V. (H_2O), λ_{max} = 255,2 nm (0,080 abs).

OH^- , λ_{max} = 271,6 nm (0,078).

H^+ , λ_{max} = 318,4 (0,057), 256,0 nm (0,109 abs) (Şekil 5.27.b).

Bazik u.v. ile nötral u.v. spektrumunun hemen hemen aynı olmasına karşın asidik u.v. spektrumun farklı olduğu gözlemlendi.

Bu veriler 2-(N-para-metilfeniliminometil)-fenol (11)'in yapısı ile uyum içerisindedir.



11

4) 2-(N-meta-Nitrofeniliminometil)-fenol (12)' in sentezi :

2-(N-meta-Nitrofeniliminometil)-fenol (12), Sawich ve çalışma arkadaşlarının (1956), yöntemine göre 2-hidroksibenzaldehit (8) ile 3-nitroanilin'in reaksiyonundan elde edildi (Bkz. sayfa 37).

Verim : % 80

Erime Noktası : 105°C

I.R. (KBr), ν_{\max} = 1622 cm^{-1} (-CH=N- piki), 1524 cm^{-1} (NO_2 piki), 1600, 1572, 1458, 760, 690 cm^{-1} (Aromatik halkaya ait pikler), (Şekil 5.28.a).

I.R. (CHCl_3), ν_{\max} = 1620 cm^{-1} (-CH=N- piki), 1530 cm^{-1} (NO_2 piki), 1580, 1476, 1426, 760, 690, (Aromatik halkaya ait pikler) (Şekil 5.28.b).

U.V. (n-Hekzan), λ_{\max} : 346,4 (0,207), 270,0 (0,365), 224,8 (0,530), 192,4 nm (0,591 abs).

OH^- , λ_{\max} : 346,4 (0,194), 269,2 (0,385), 222,8 (0,600), 197,2 nm (1,865 abs).

H^+ , $\lambda_{max} = 258,4$ (0,859), 197,2 nm (1,979 abs) (Şekil 5.29.a)

U.V. ($CHCl_3$), $\lambda_{max} = 338,8$ (0,128), 273,2 (0,224), 242,0 (0,180), 209,6 nm (0,039 abs).

OH^- , $\lambda_{max} = 338,8$ (0,122), 270,2, (0,214), 243,2 (0,164), 220,0 nm (0,018 abs).

H^+ , $\lambda_{max} = 327,2$ (0,074), 257,2 nm (0,226 abs) (Şekil 5.29.b).

U.V. (MeOH), $\lambda_{max} = 338,0$ (0,182), 276,0 (0,288) 236,0 nm (0,449 abs).

OH^- , $\lambda_{max} = 382,0$ (0,166), 238,4 nm (0,388 abs).

H^+ , $\lambda_{max} = 340,4$ (0,151), 258,0 (0,319), 234,8 nm (0,277 abs) (Şekil 5.30.a).

U.V. (H_2O), $\lambda_{max} = 358,0$ (0,101), 278,8 (0,235) 223,6 nm (0,624 abs).

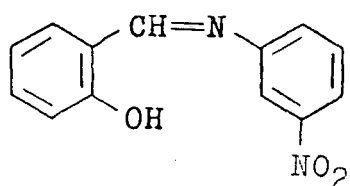
OH^- , $\lambda_{max} = 370,0$ (0,134), 276,8 (0,286), 220,4 (0,745) 194,0 nm (3,078 abs).

H^+ , $\lambda_{max} = 390,0$ (0,057), 254,8 (0,478), 192,4 nm (2,856 abs) (Şekil 5.30.b).

Bazik u.v. ile nötral u.v. spektrumunun hemen hemen aynı olmasına karşın asidik u.v. spektrumunun farklı olduğu gözlemlendi.

Bu veriler 2-(N-meta-nitrofeniliminometil)-fenol (12)'nin

yapısı ile uyum içerisindedir.



12

5) 2-(N-para-Bromofeniliminometil)-fenol (13)'ün sentezi:

2-(N-para-Bromofeniliminometil)-fenol (13), Sawich ve çalışma arkadaşlarının (1956) yöntemine göre 2-hidroksibenzaldehyd (8) ile 4-bromoanilin'in reaksiyonundan elde edildi (Bkz. sayfa 37).

Verim : % 80

Erime noktası : 108-109°C

I.R. (KBr), ν_{\max} : 1618 cm^{-1} (-CH=N- piki), 1568, 1496, 1454, 760 cm^{-1} (Aromatik halkaya ait pikler) (Şekil 5.31.a).

I.R. (CHCl_3), ν_{\max} : 1620 cm^{-1} (-CH=N- piki) 1574, 1496, 1454, 760 cm^{-1} (Aromatik halkaya ait pikler) (Şekil 5.31.b).

U.V. (n-Hekzan), λ_{\max} = 345,6 (0,214), 321,6 (0,203), 308,0 (0,191), 270,4 (0,244), 228,8 (0,352), 221,6 (0,351), 194,0 nm (0,679 abs).

OH^- , λ_{\max} = 344,4 (0,201), 320,8 (0,199), 270,0 (0,287), 198,8 nm (1,949 abs).

H^+ , λ_{\max} = 259,2 (0,727), 197,2 nm (0,2040 abs) (Şekil 5.32.a).

U.V. (CHCl_3), $\lambda_{\text{max}} = 344,0 (0,445), 322,0 (0,428), 272,0 (0,442)$

240,0 nm (0,448 abs).

OH^- , $\lambda_{\text{max}} = 343,2 (0,423), 322,4 (0,404), 271,6 (0,418), 240,4$

(0,424) 220,0 nm (0,069 abs).

H^+ , $\lambda_{\text{max}} = 405,2 (0,253), 338,4 (0,360), 280,0 (0,160), 256,0$

(0,304), 221,6 nm (0,021 abs) (Şekil 5.32.b).

U.V. (MeOH), $\lambda_{\text{max}} = 380,0 (0,514), 279,2 (0,601), 236,0$ nm

(0,899 abs).

OH^- , $\lambda_{\text{max}} = 376,0 (0,283), 298,0 (0,147), 238,0$ nm (1,046 abs)

H^+ , $\lambda_{\text{max}} = 322,0 (0,210), 252,8$ nm (0,630 abs) (Şekil 5.33.a).

U.V. (H_2O), $\lambda_{\text{max}} = 270,0$ nm (0,080 abs).

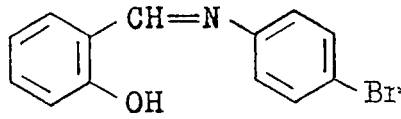
OH^- , $\lambda_{\text{max}} = 270,0 (0,080), 198,0$ nm (2,992 abs).

H^+ , $\lambda_{\text{max}} = 392,8 (0,043), 256,8 (0,097), 193,2$ nm (2,711 abs).

(Şekil 5.33.b).

Bazik u.v. ile nötral u.v. spektrumunun hemen hemen aynı olmasına karşın asidik u.v. spektrumunun farklı olduğu gözlemlendi.

Bu veriler 2-(N-para-bromofeniliminometil)-fenol (13)'ün yapısı ile uyum içerisindedir.



13

6) 2-(N-orto-Hidroksifeniliminometil)-fenol (14)'ün sentezi :

2-(N-orto-Hidroksifeniliminometil)-fenol (14), Sawich ve çalışma arkadaşlarının (1956) yöntemine göre 2-hidroksibenzaldehit (8) ile 2-hidroksianilin'in reaksiyonundan elde edildi (Bkz. sayfa 37).

Verim : % 80

Erime noktası : 144-145°C

I.R. (KBr), ν_{\max} : 1616 cm^{-1} (-CH=N- piki), 1592, 1514, 1486,

750 cm^{-1} (Aromatik halkaya ait pikler) 3100, 2400 cm^{-1} (Yayvan O-H piki) (Şekil 5.34.a).

I.R. (CHCl_3), ν_{\max} : 1620 cm^{-1} (-CH=N- piki), 1602, 1486, 1426,

750 cm^{-1} (Aromatik halkaya ait pikler) (Şekil 5.34.b).

U.V. (n-Hekzan), λ_{\max} : 358,4 (0,228), 269,2 (0,231), 193,6 nm (0,598).

OH^- , λ_{\max} = 358,4 (0,229), 268,4 (0,277), 198,0 nm (1,961 abs).

H^+ , λ_{\max} : 408,8 (0,202), 260,8 (0,541), 195,2 nm (1.661 abs)

(Şekil 5.35.a).

U.V. (CHCl_3), $\lambda_{\text{max}} = 355,2$ (0,182), 270,0 (0,198), 240,8 (0,206),
220,8 nm (0,026 abs).

OH^- , $\lambda_{\text{max}} = 353,6$ (0,180), 269,6 (0,201), 240,8 (0,208), 218,0
nm (0,010 abs).

H^+ , $\lambda_{\text{max}} : 418,4$ (0,188), 321,6 (0,144), 272,8 (0,104), 243,2
(0,155) 216,8 nm (-0,010 abs)(Şekil 5.35.b).

U.V. (MeOH), $\lambda_{\text{max}} : 402,0$ (0,290), 282,4 (0,189), 237,6 nm
(0,436 abs).

OH^- , $\lambda_{\text{max}} = 380,8$ (0,130), 288,8 (0,130), 239,2 (0,245), 217,2
nm (-0,061 abs).

H^+ , $\lambda_{\text{max}} = 398,0$ (0,119), 342,0 (0,103), 258,4 (0,146), 218,8 nm
(-0,073 abs) (Şekil 5. 36.a).

U.V. (H_2O) $\lambda_{\text{max}} : 429,2$ (0,075), 321,6 (0,100), 315,2 (0,101),
309,6 (0,101), 255,6 nm (0,177 abs).

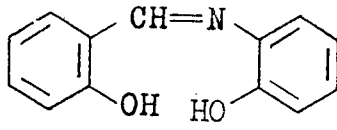
OH^- , $\lambda_{\text{max}} = 380,4$ (0,534), 293,6 (0,495), 203,2 nm (3,160 abs).

H^+ , $\lambda_{\text{max}} = 324,4$ (0,283), 255,6 (0,980), 210,0 nm (1,790 abs)

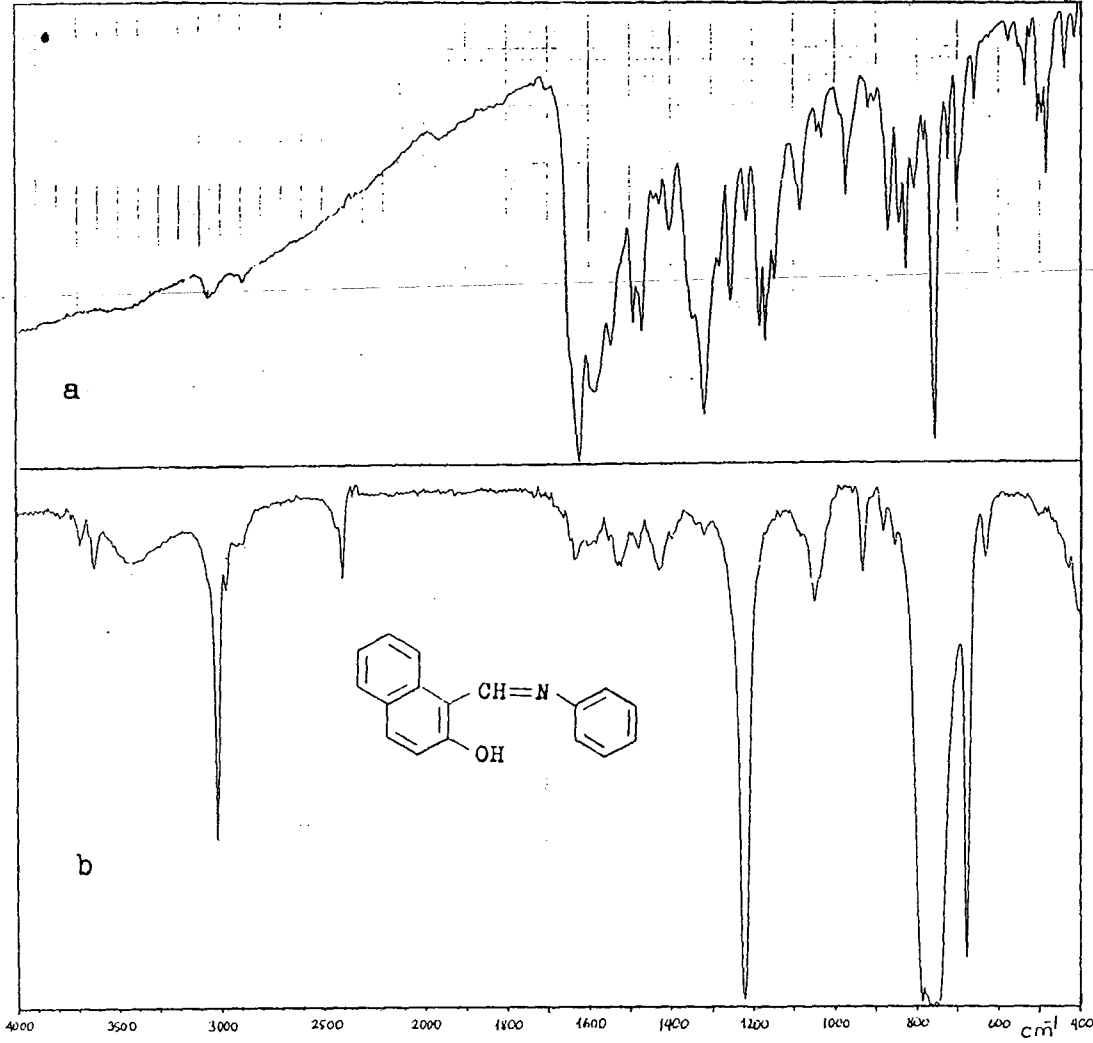
(Şekil 5.36.b).

Bazik u.v. ile nötral u.v. spektrumunun hemen hemen aynı olmasına karşın asidik u.v. spektrumunun farklı olduğu göz-
lendi.

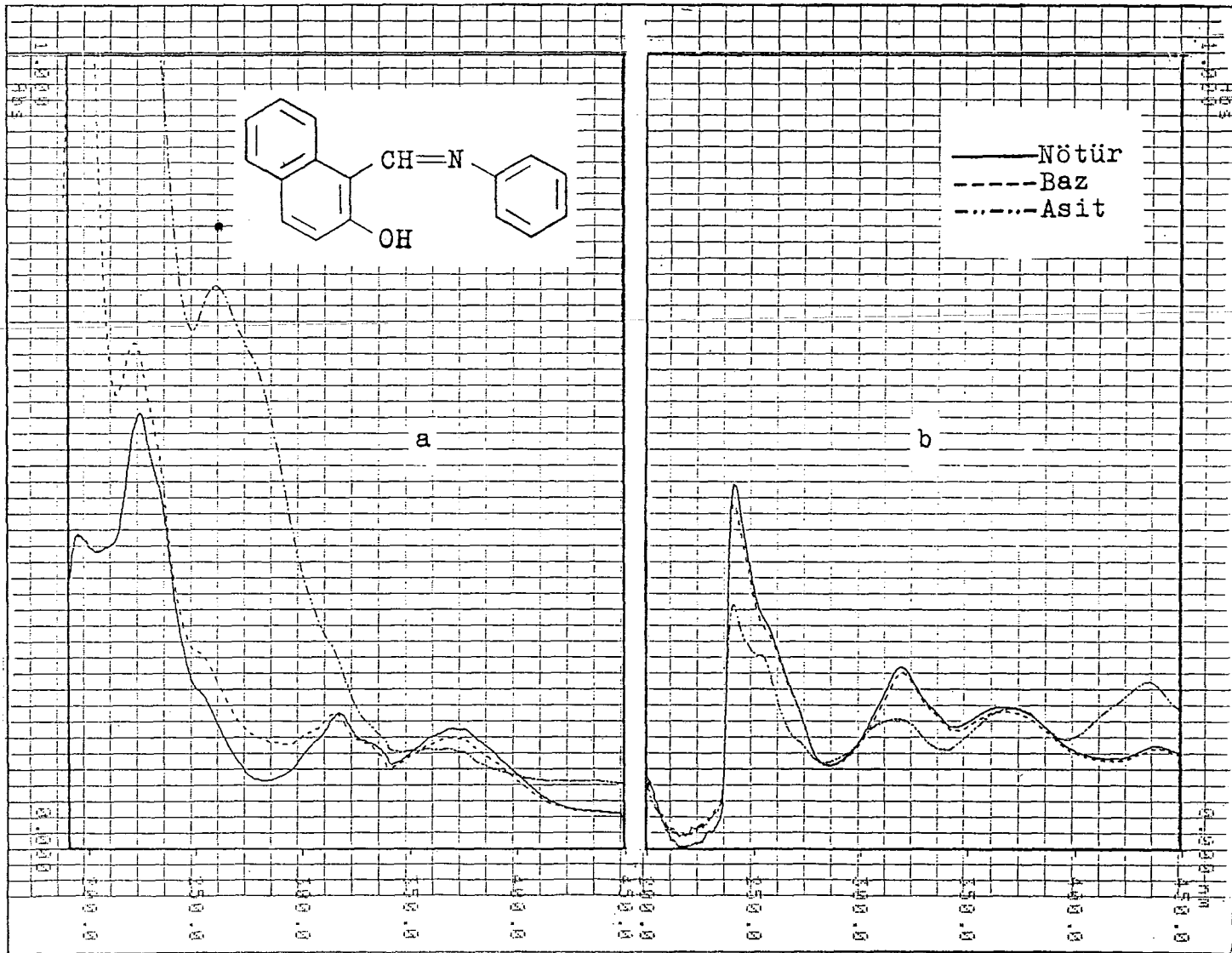
Bu veriler 2-(N-orto-hidroksifeniliminometil)-fenol (14)'
ün yapısı ile uyum içerisindedir.



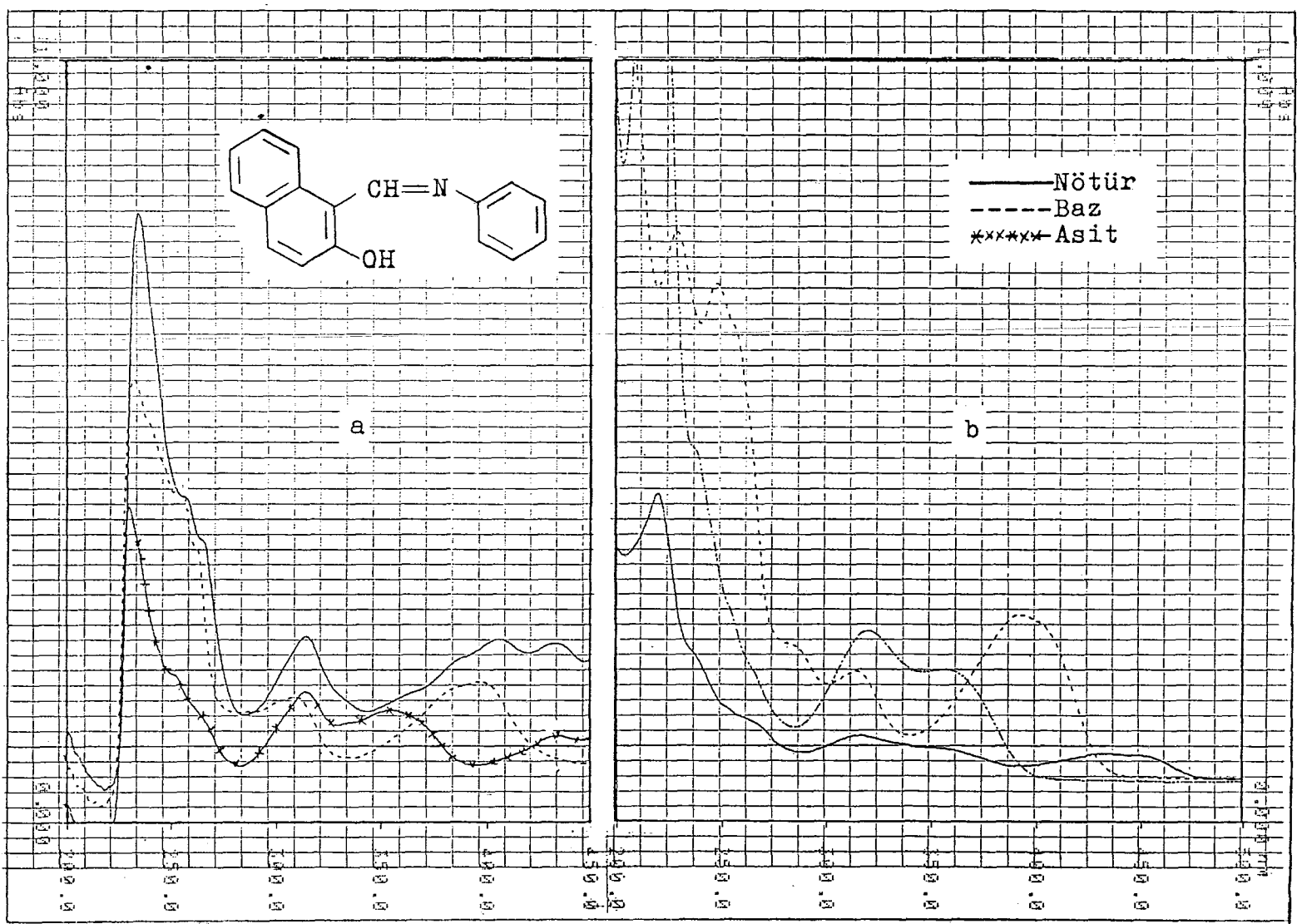
14



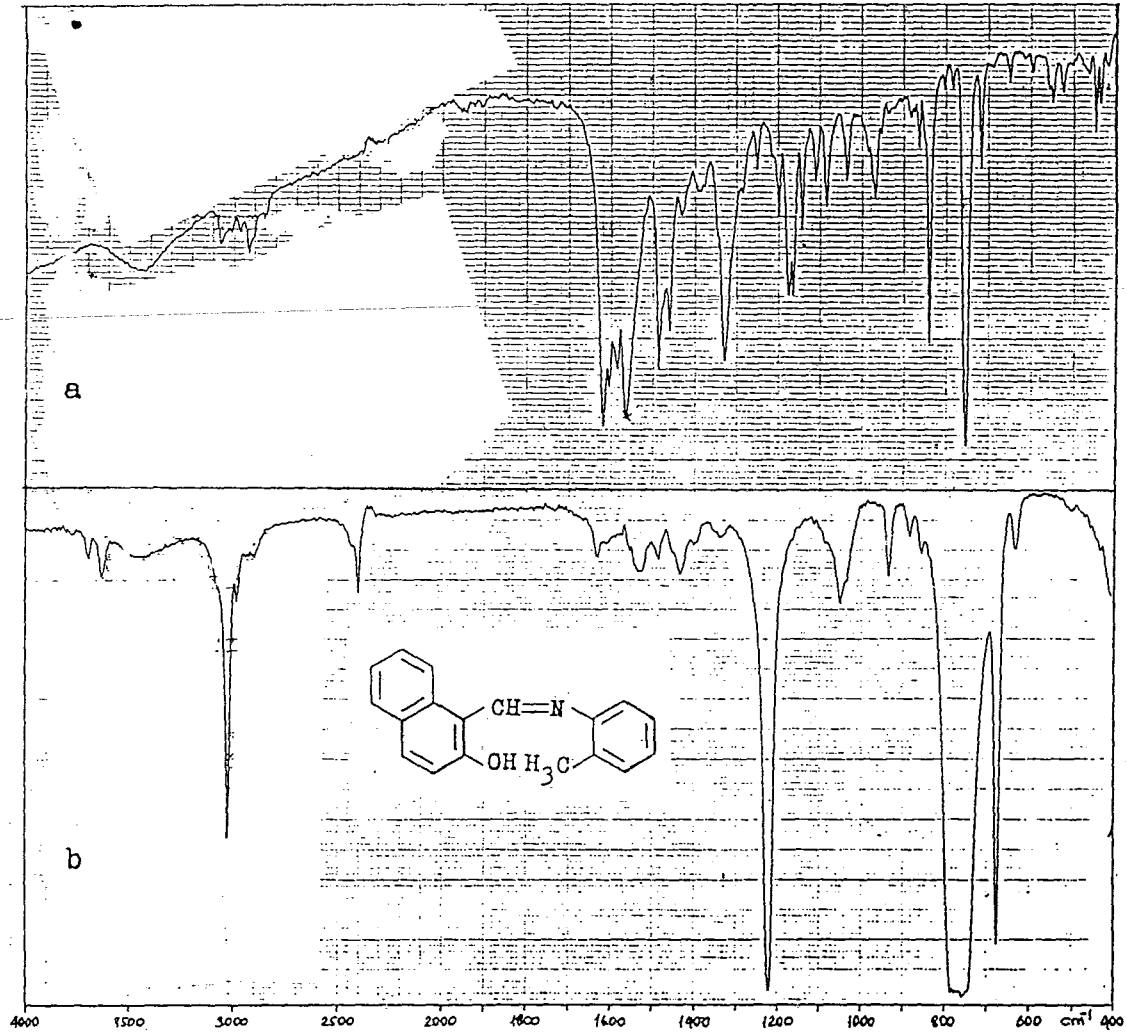
Şekil 5.1. 1-(N-feniliminometil)-2 naftol (2)'nin i.r. spektrumu, a, KBr'de ; b, CHCl₃'da.



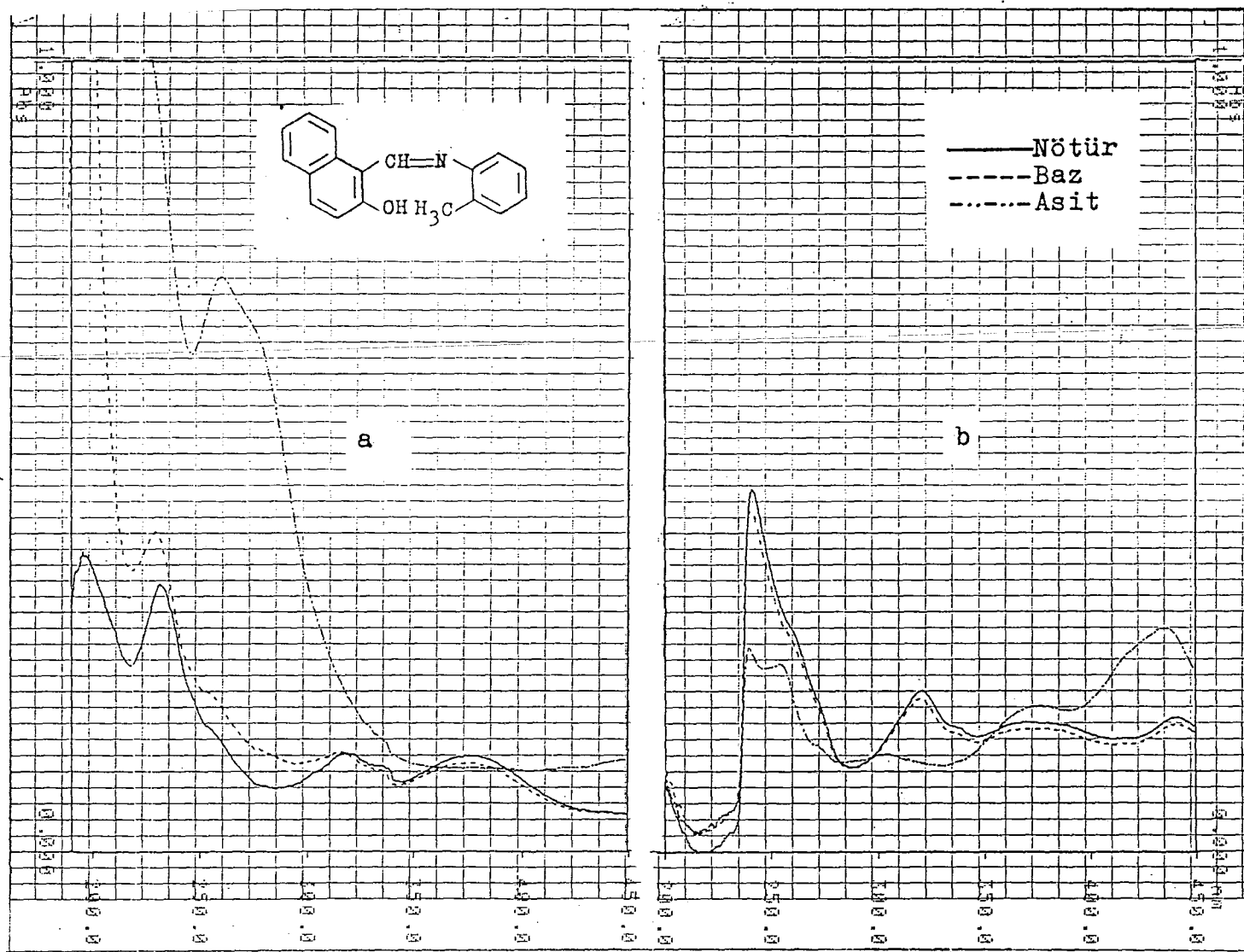
Şekil 5.2. 1-(N-feniliminometil)-2-naftol (2)'nin u.v. spektrumu, a, n-Hekzanda ; b, CHCl_3 'da.



Şekil 5.3. 1-(N-feniliminometil)-2-naftol (2)'nin u.v. spektrumu, a, MeOH 'de ; b, H₂O'da.

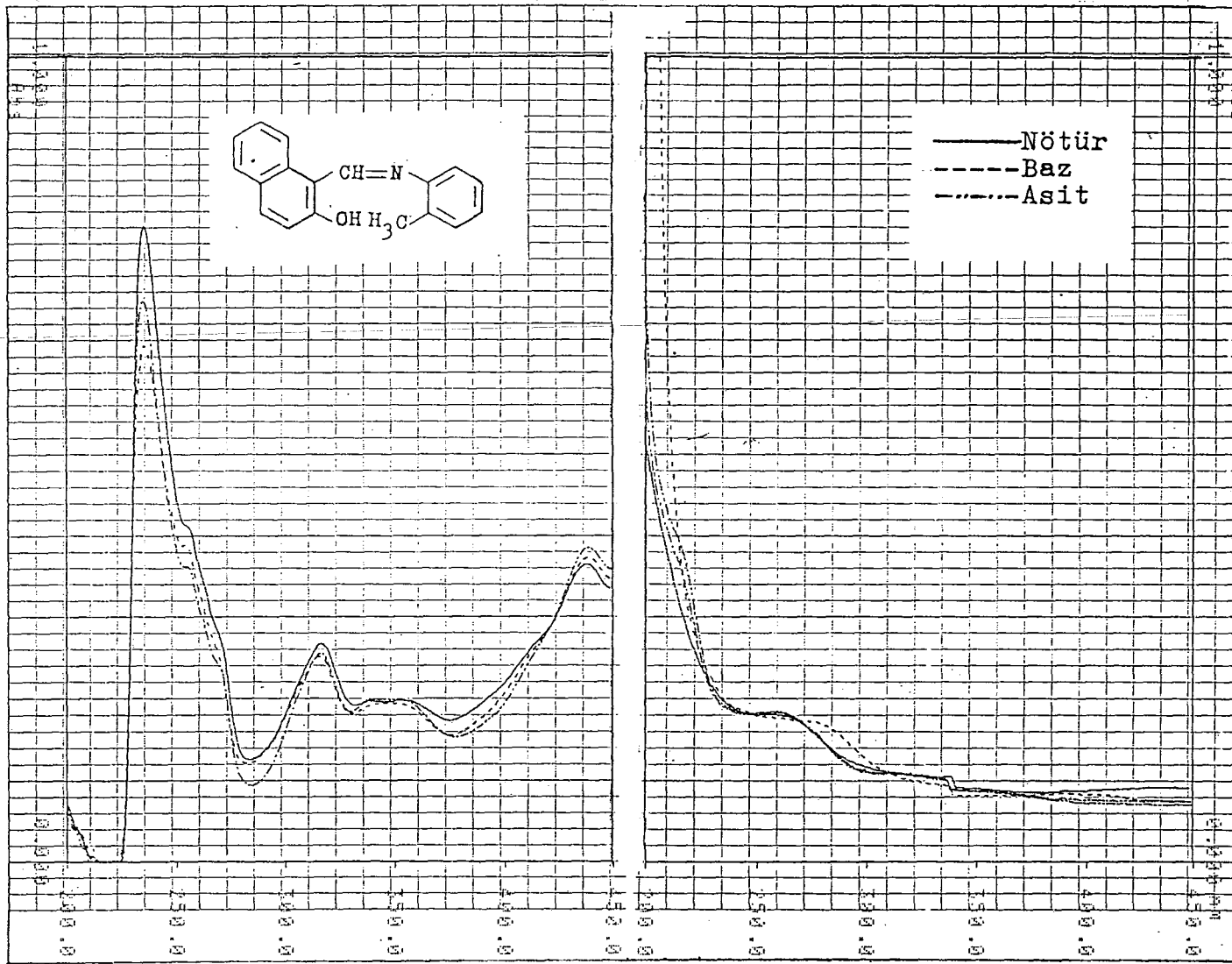


Şekil 5.4. 1-(N-orto-metilfeniliminometil)-2-naftol (3)
ün i.r. spektrumu, a, KBr'de ; b, CHCl₃'de.



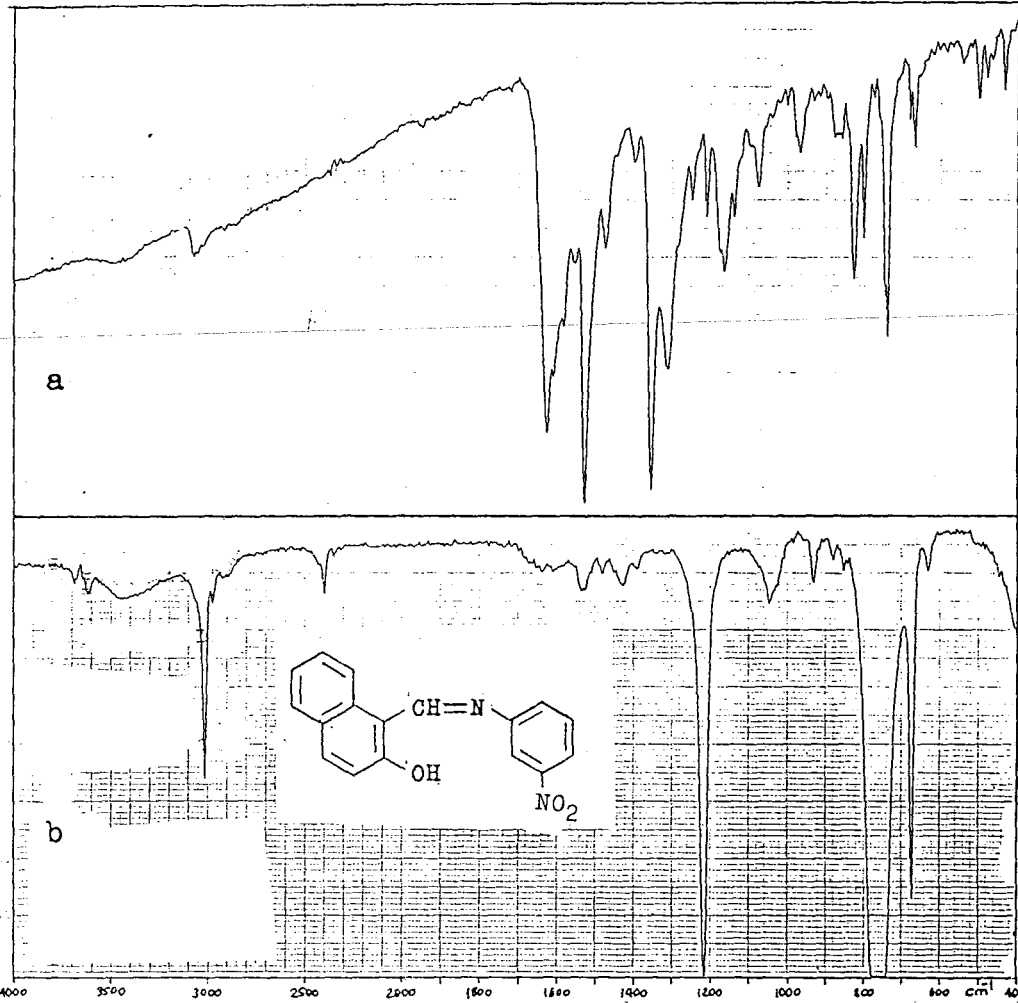
Şekil 5.5. 1-(N-orto-metilfeniliminometil)-2-naftol (3)

ün u.v. spektrumu, a, n-Hekzan'da ; b, CHCl₃da.

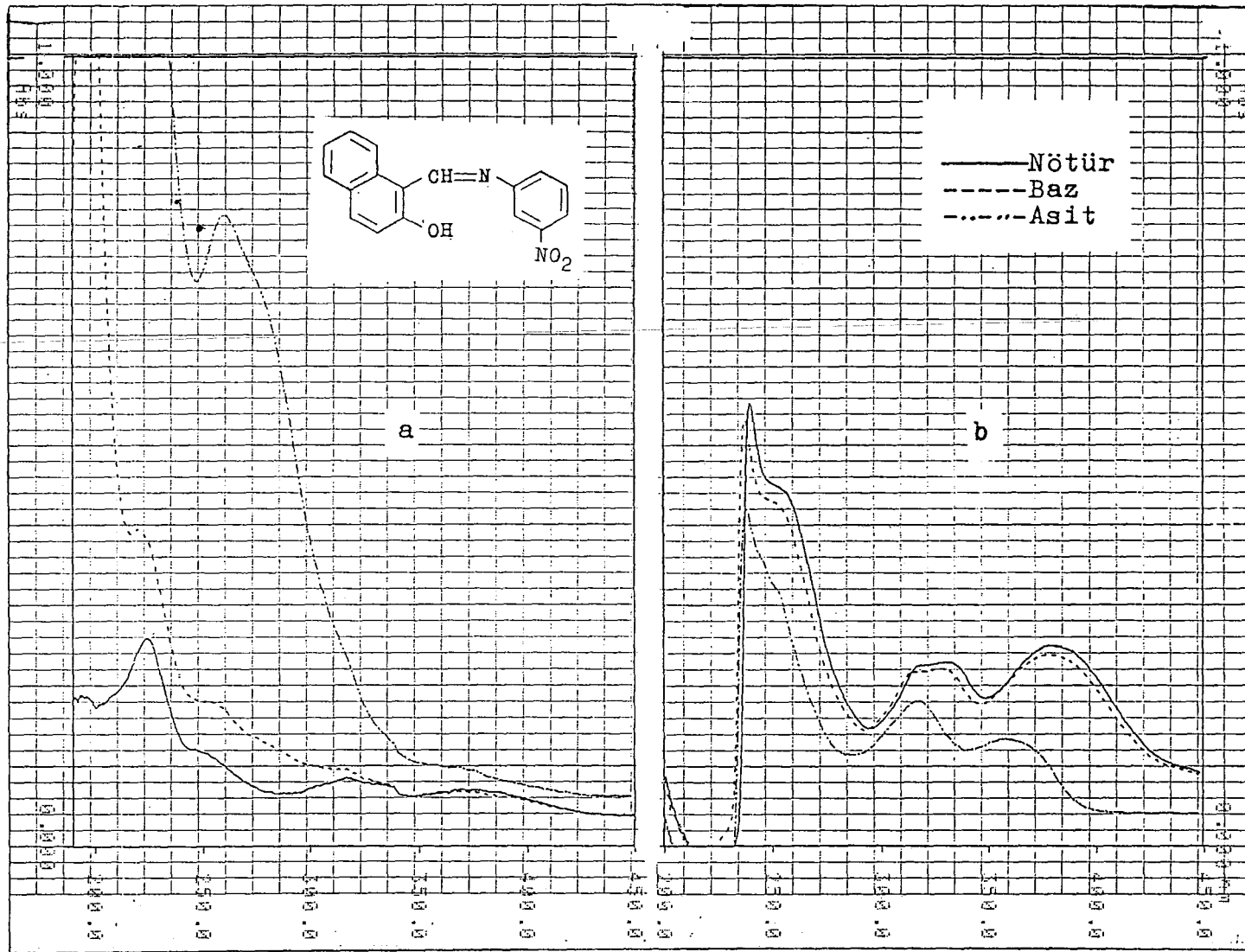


Şekil 5.6. 1-(N-orto-metilfeniliminometil)-2-naftol (3)

ün u.v. spektrumu, a, MeOH'de ; b, H₂O'da.

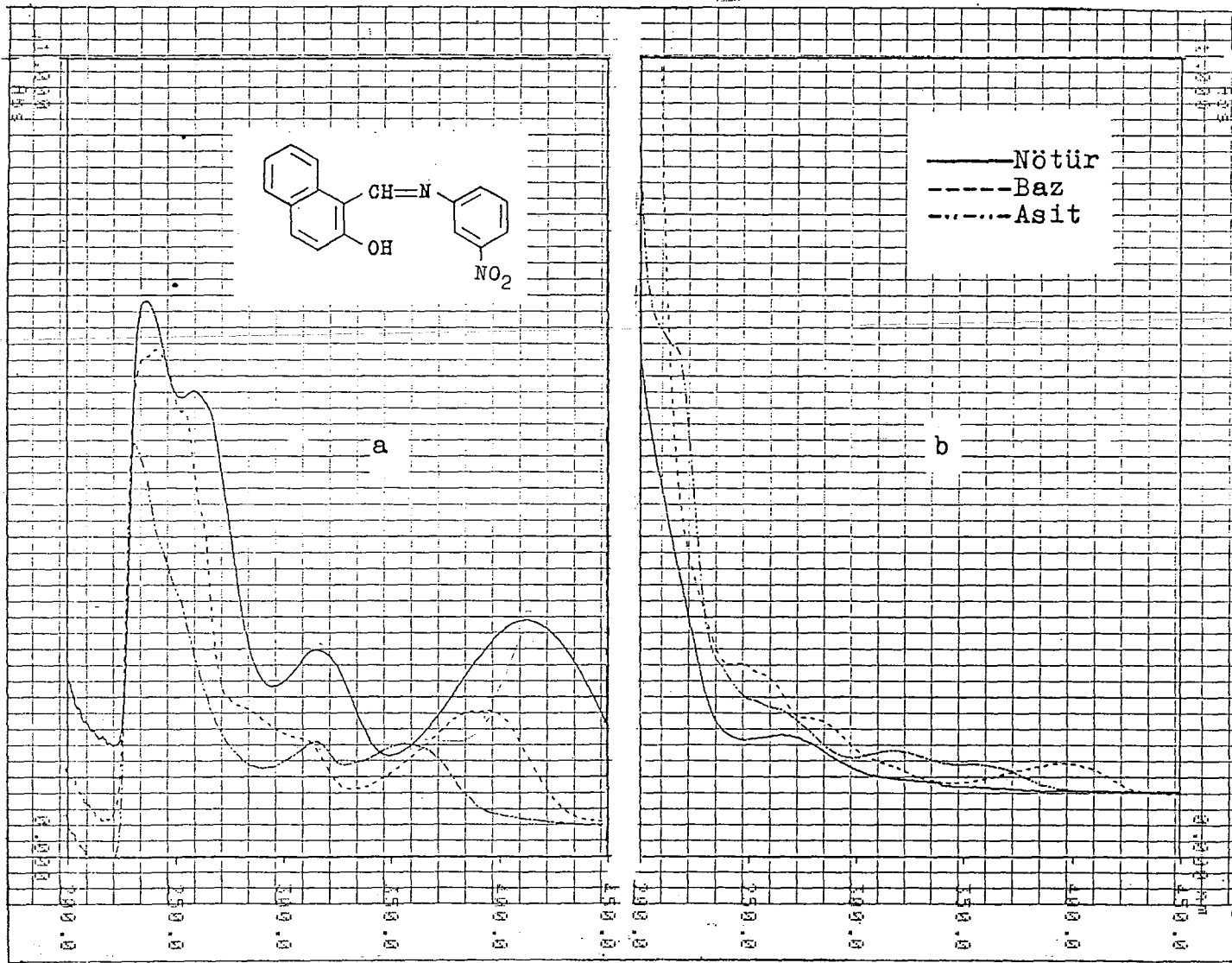


Şekil 5.7. 1-(N-meta-nitrofeniliminometil)-2-naftol (4)
ün i.r. spektrumu, a, KBr'de ; b, CHCl₃'da.



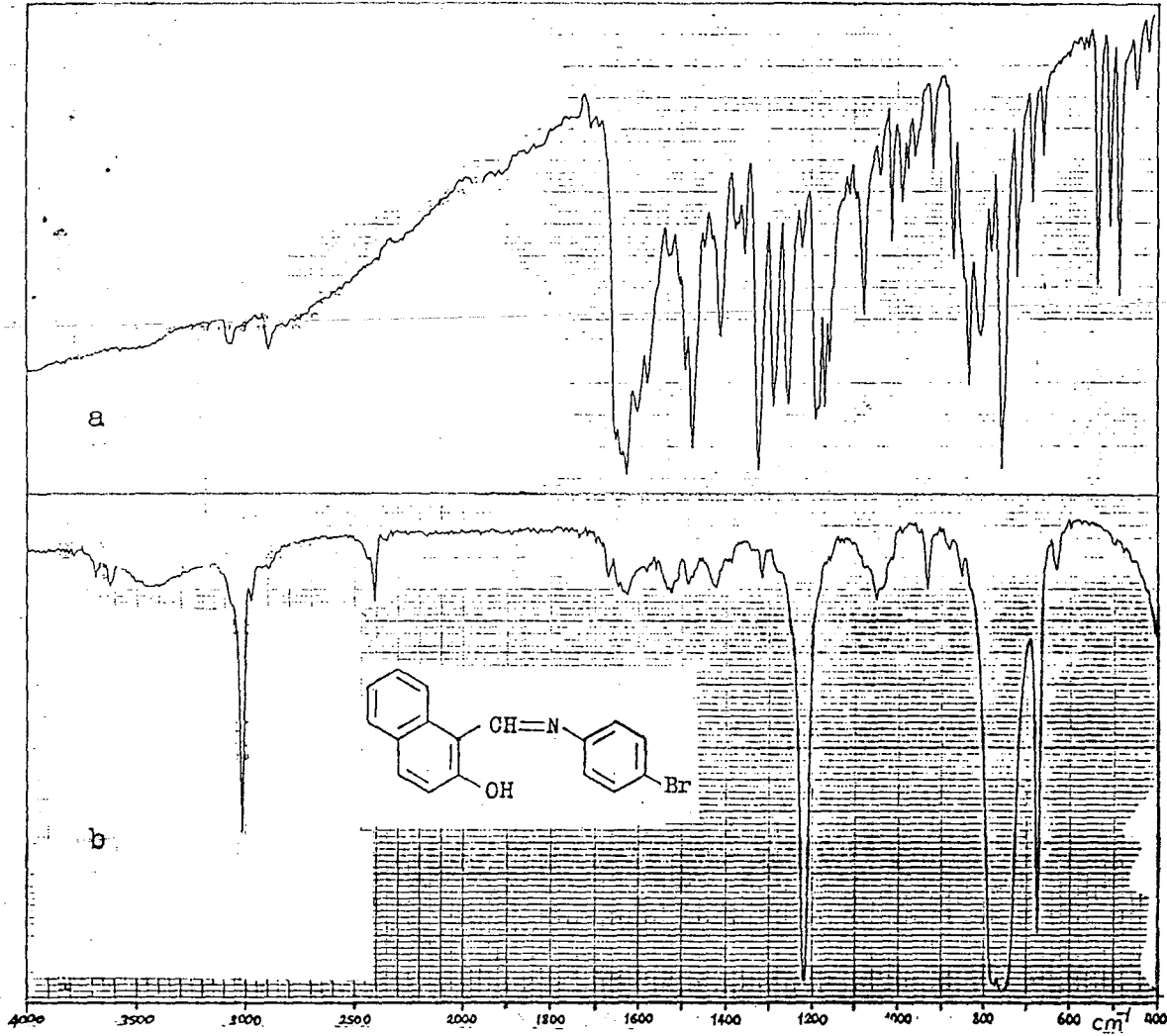
Şekil 5.8. 1-(N-meta-nitrofeniliminometil)-2-naftol (4)

ün u.v. spektrumu, a, n-Hekzan'da ; b, CHCl₃da

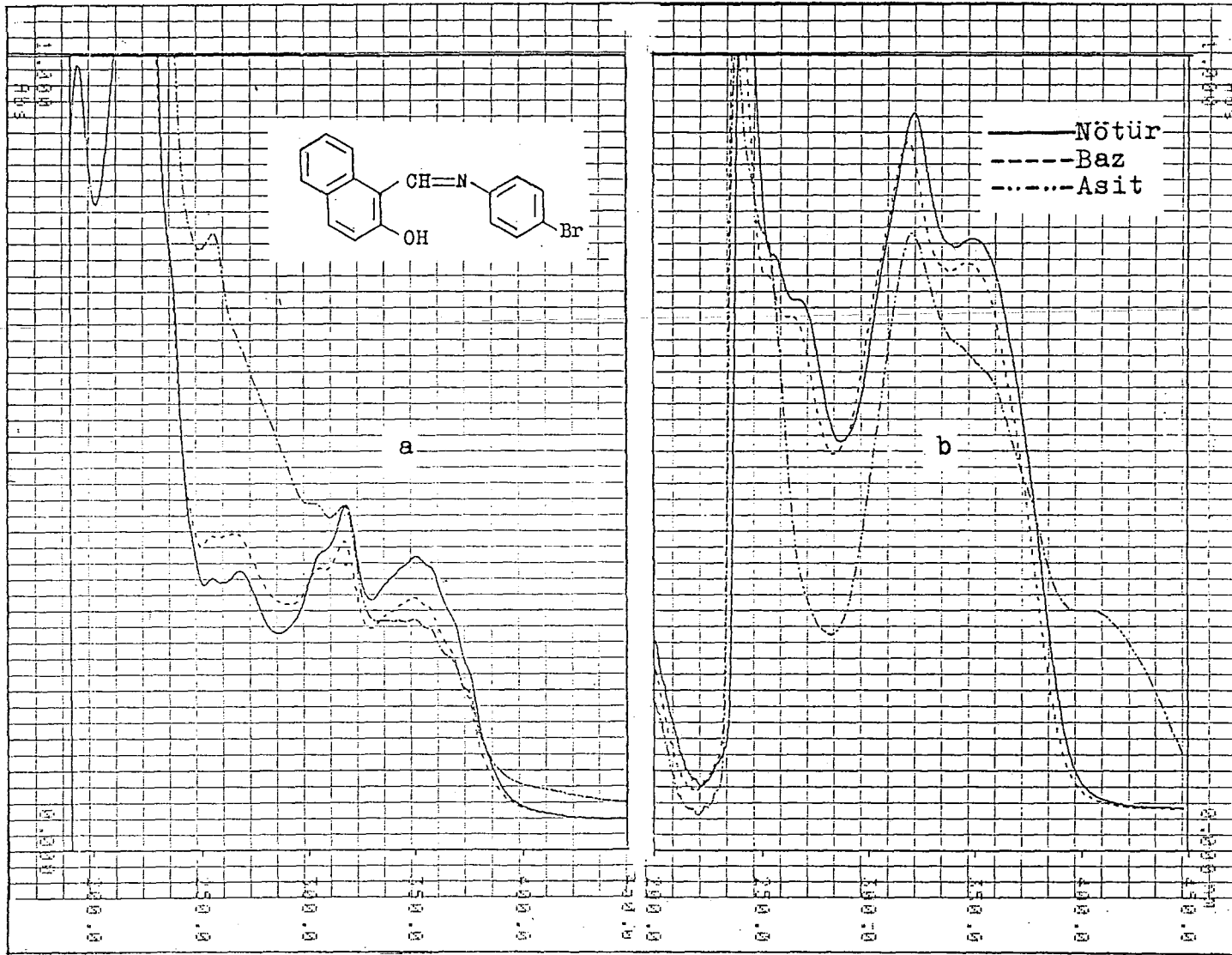


Şekil 5.9. 1-(N-meta-nitrofeniliminometil)-2-naftol (4)

ün u.v. spektrumu, a, MeOH'de ; b, H₂O'da.

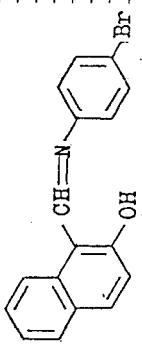
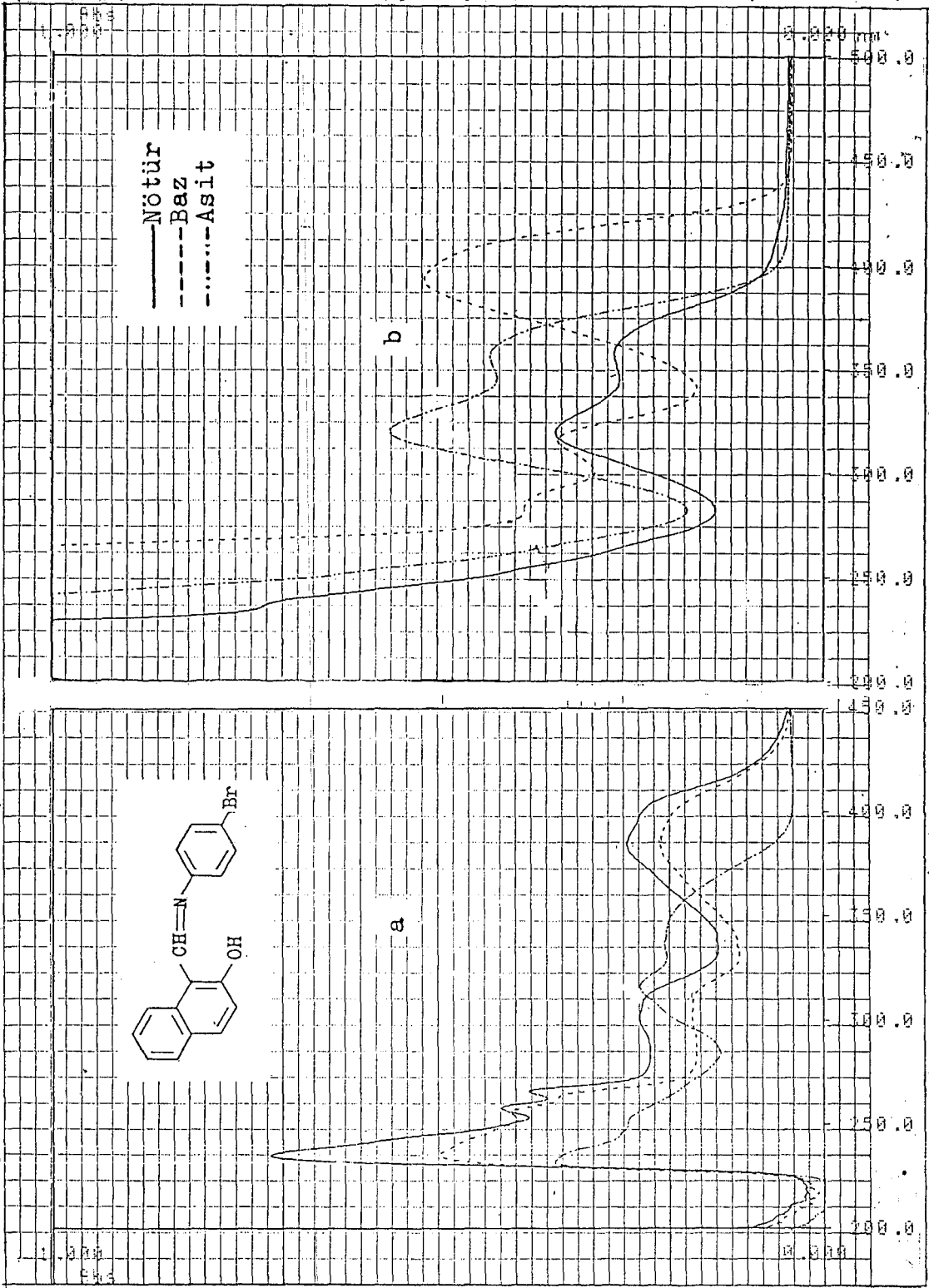


Şekil 5.10. 1-(N-para-bromofeniliminometil)-2-naftol (5)
in i.r. spektrumu, a, KBr'de ; b, CHCl₃'da.



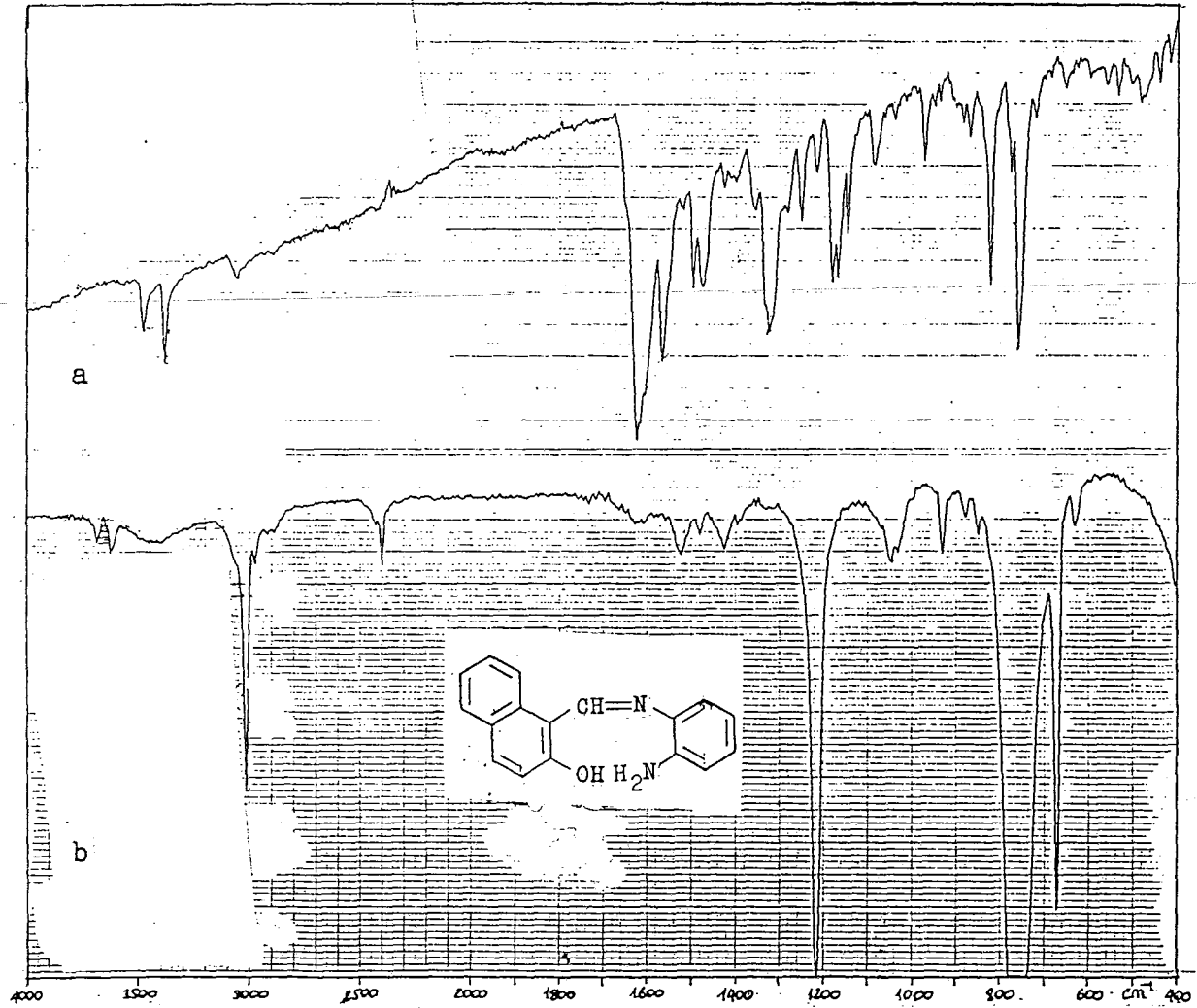
Şekil 5.11. 1-(N-para-bromofeniliminometil)-2-naftol (5)

in u.v. spektrumu, a, n-Hekzan'da ; b, CHCl₃da.

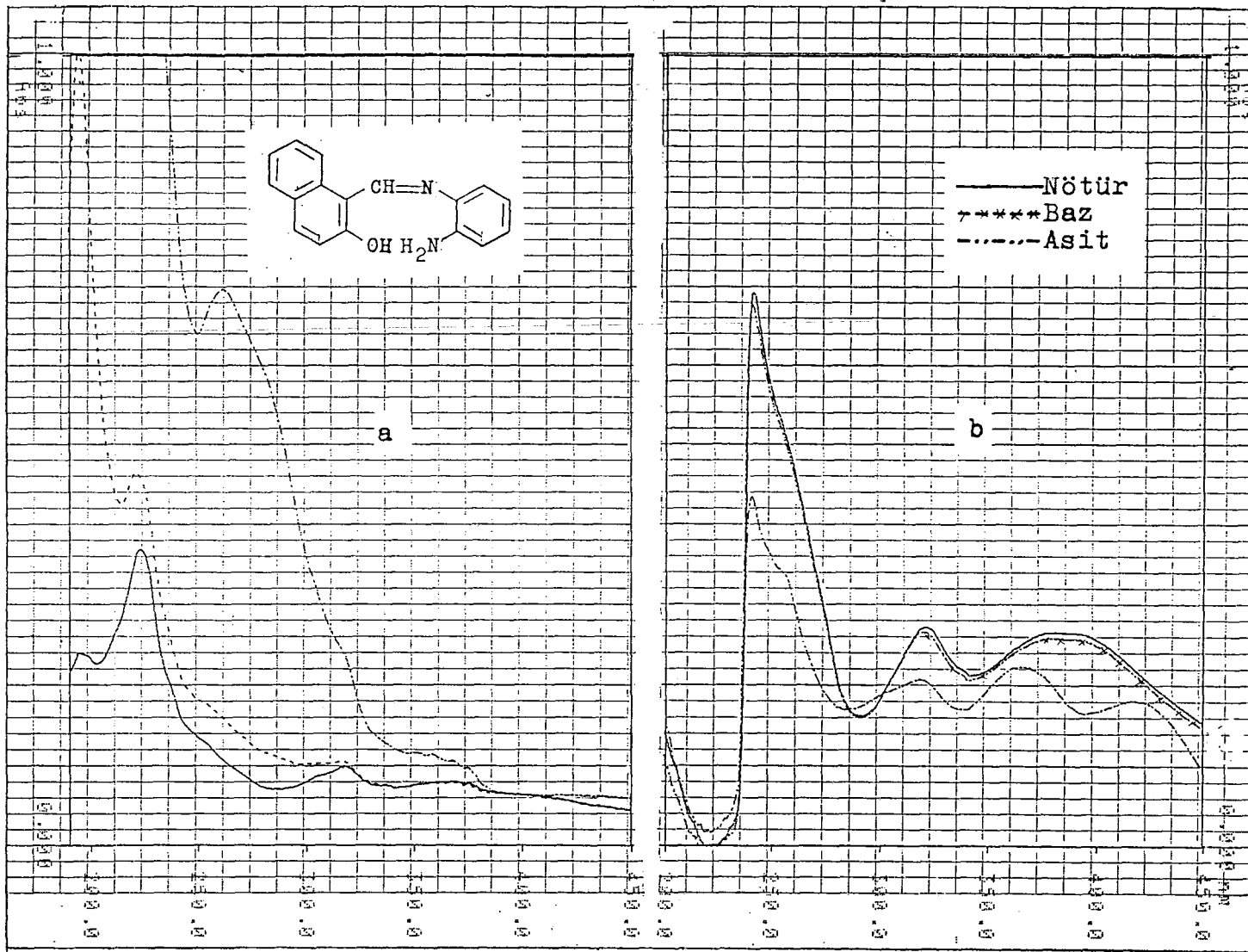


Şekil 5.12. 1-(N-para-bromofeniliminometil)-2-naftol (5)

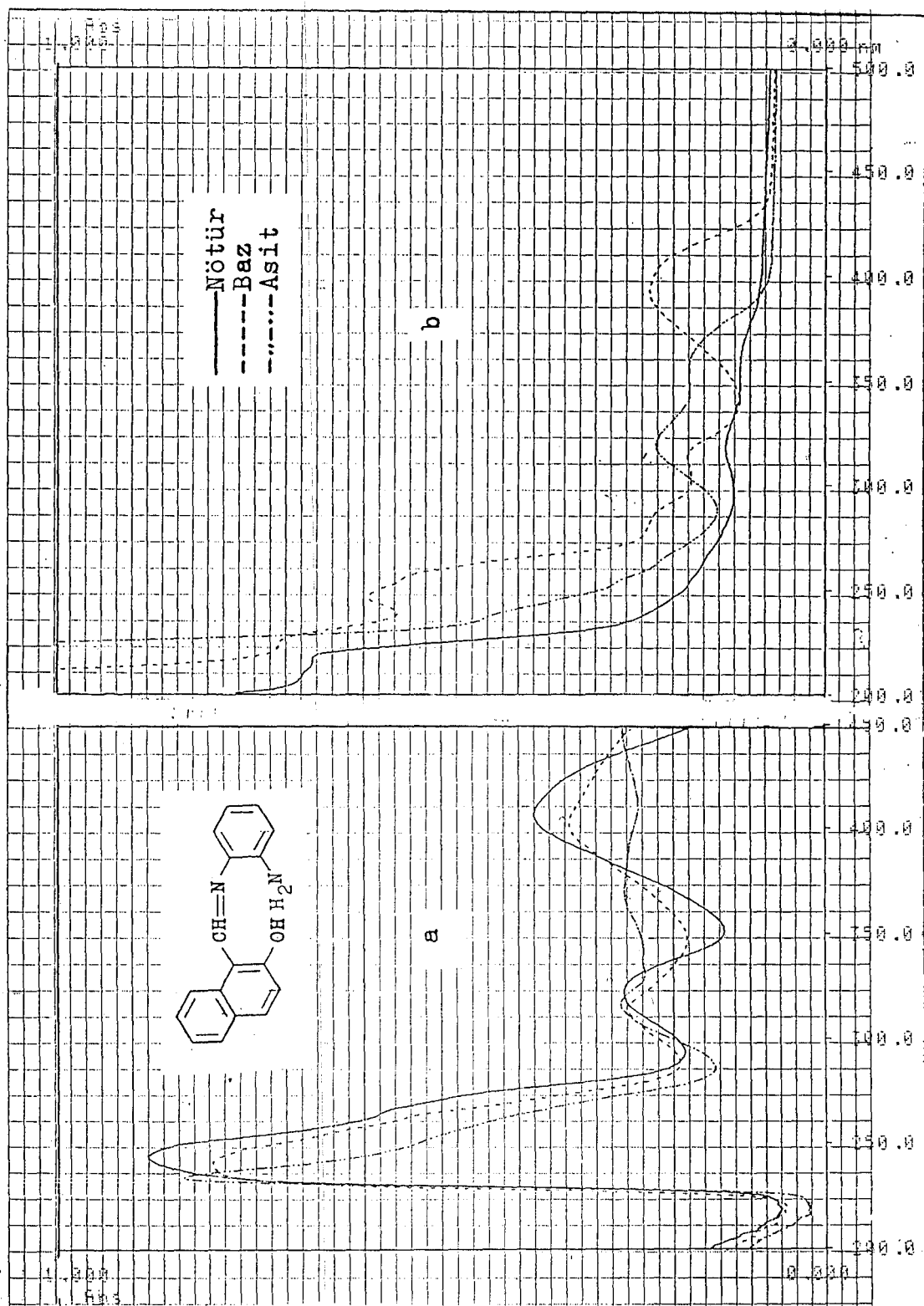
in u.v. spektrumu, a, MeOH'de ; b, H₂O'da.



Şekil 5.13. 1-(N-orto-aminofeniliminometil)-2-naftol (6)
nın i.r. spektrumu, a, KBr'de ; b, CHCl₃'da.

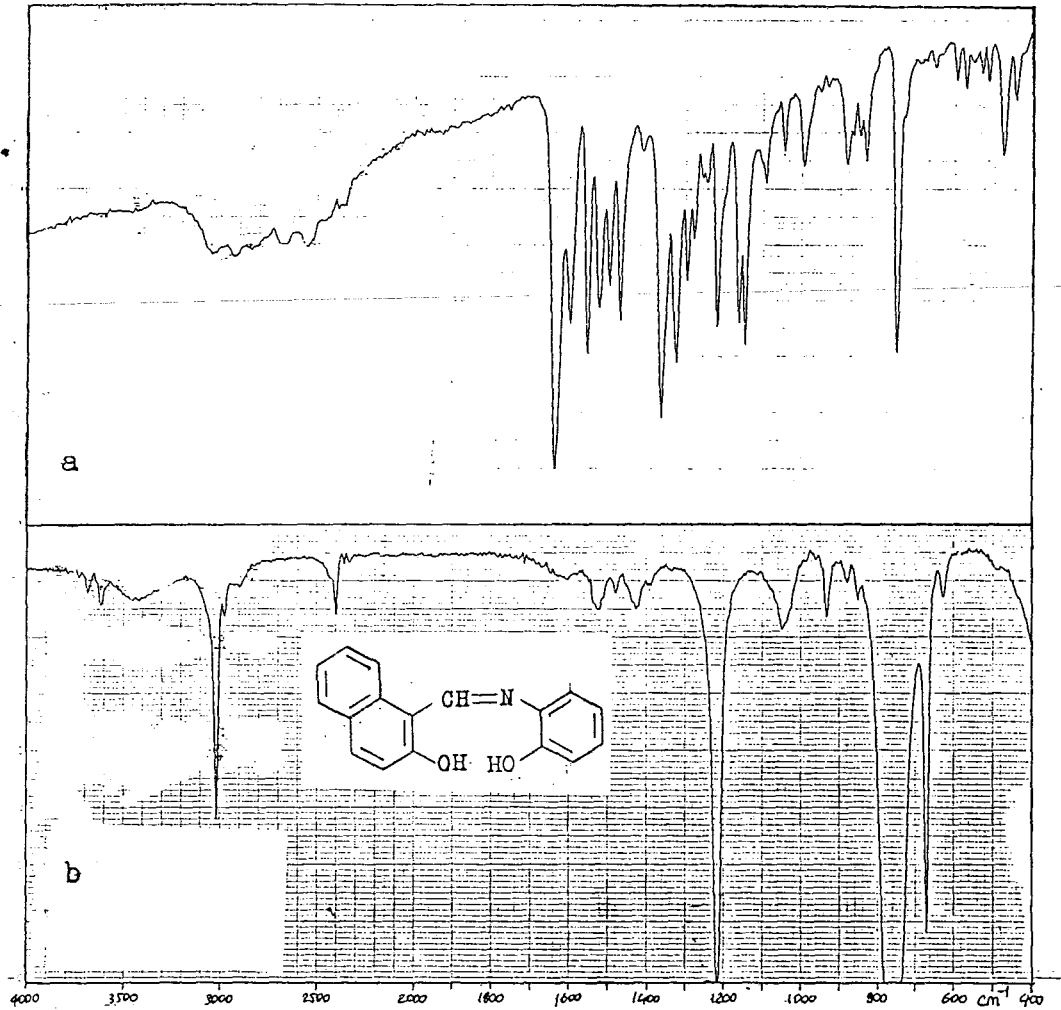


Şekil 5.14. 1-(N-orto-aminofeniliminometil)-2-naftol (6)
nın u.v. spektrumu, a, n-Hekzan'da ; b, CHCl₃da.

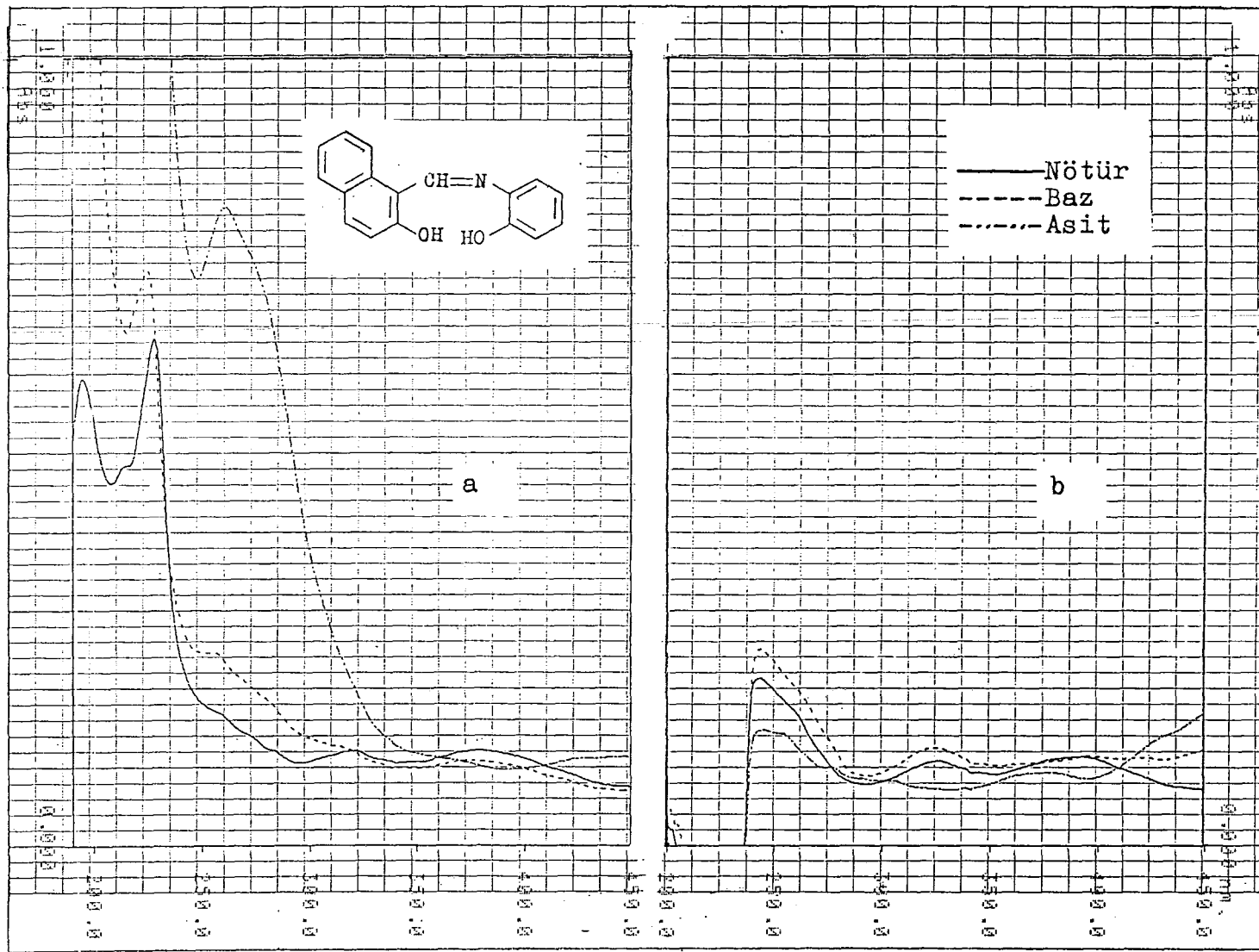


Şekil 5.15. 1-(N-orto-aminofeniliminometil)-2-naftol (6)

nın u.v. spektrumu, a, MeOH'de ; b, H₂O'da.

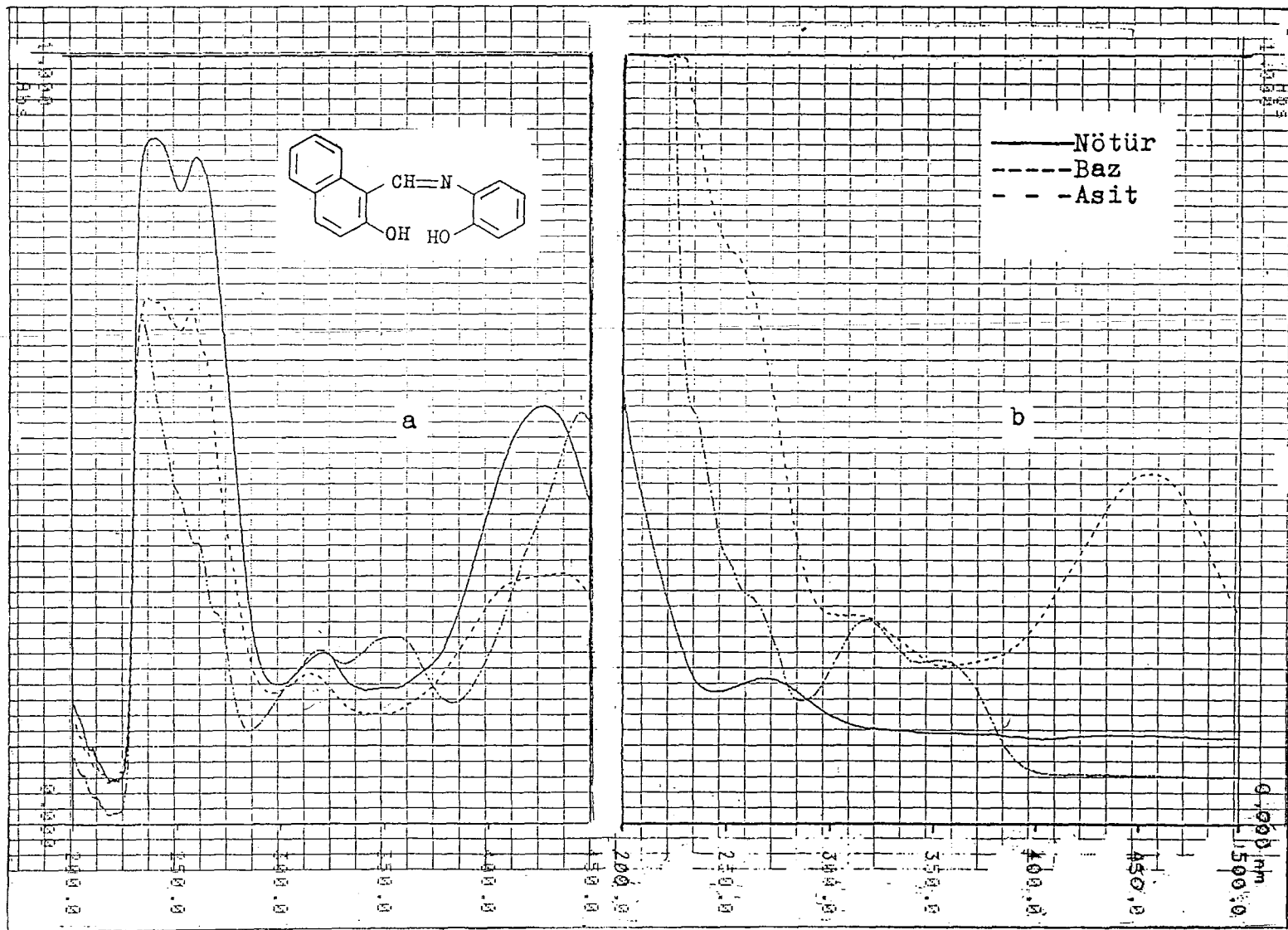


Şekil 5.16. 1-(N-orto-hidroksifeniliminometil)-2-naftol
(7)'nin i.r. spektrumu, a, KBr'de : b, CHCl₃'da.



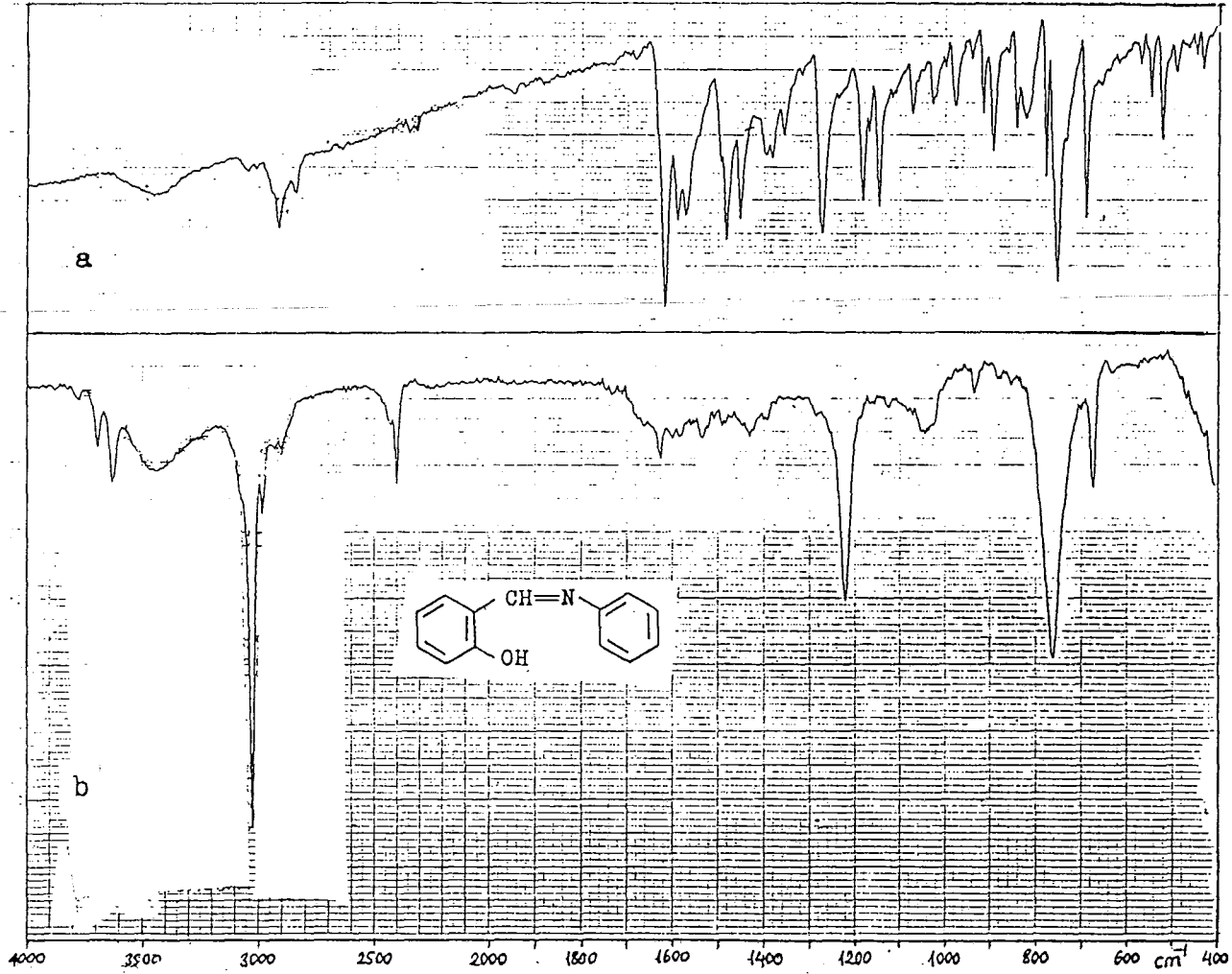
Şekil 5.17. 1-(N-orto-hidroksifeniliminometil)-2-naftol

(7)'nin u.v. spektrumu, a, n-Hekzan'da : b, CHCl₃'da.

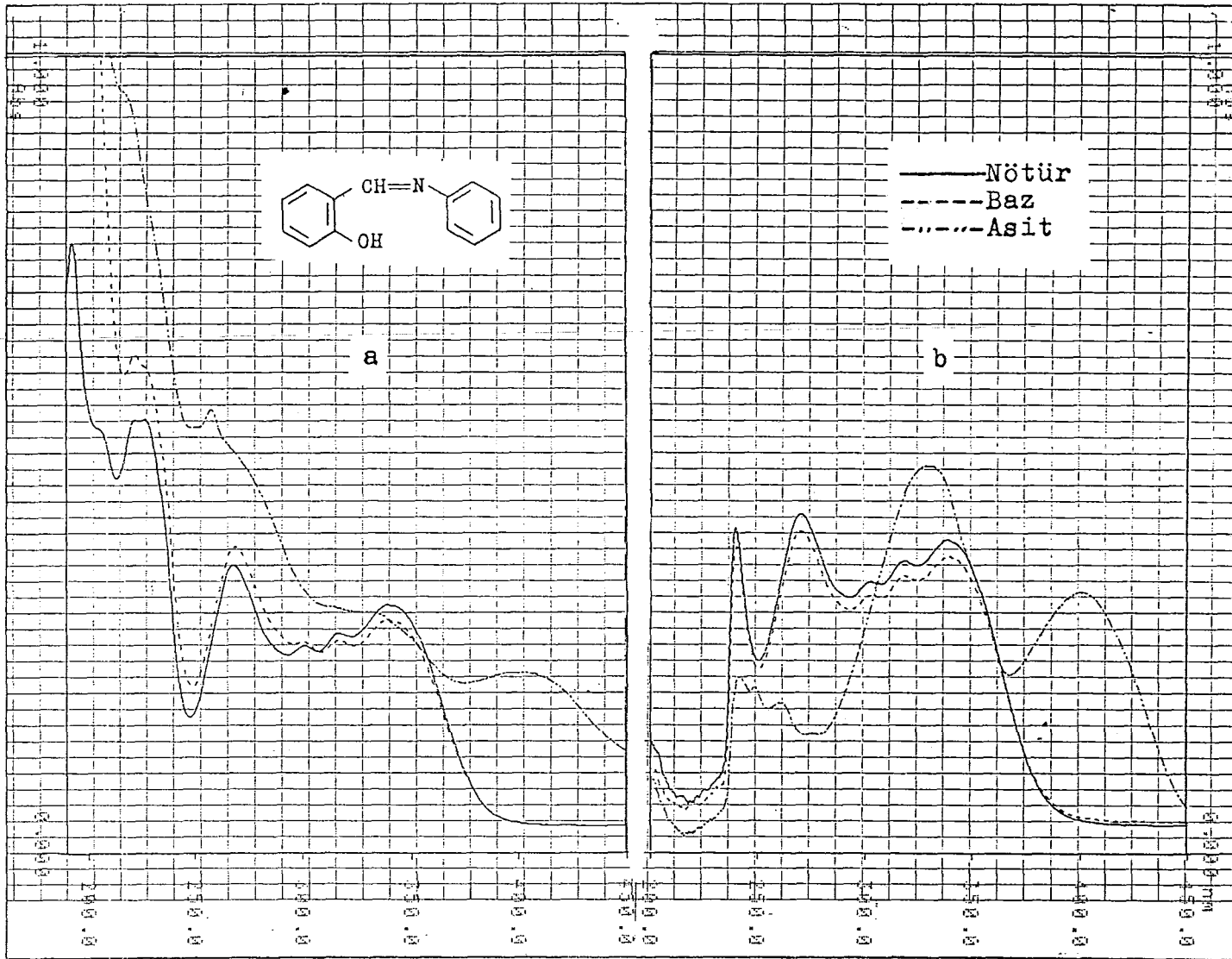


Şekil 5.18. 1-(N-orto-hidroksifeniliminometil)-2-naftol

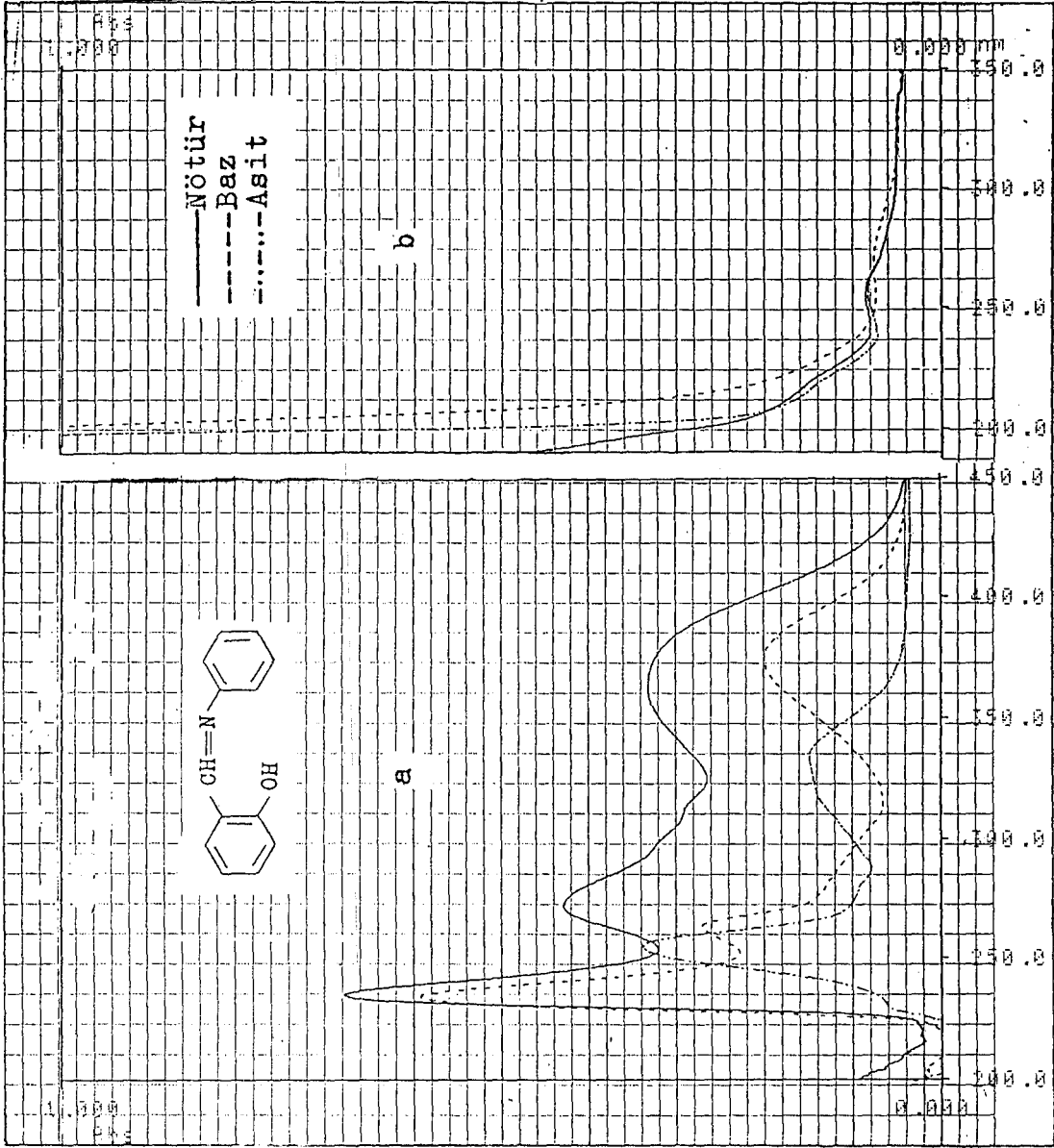
(7)'nin u.v. spektrumu, a, MeOH'de : b, H₂O'da



Şekil 5.19. 2-(N-feniliminometil)-fenol (9)'un i.r. spek-
trumu, a, KBr'de : b, CHCl₃'de.

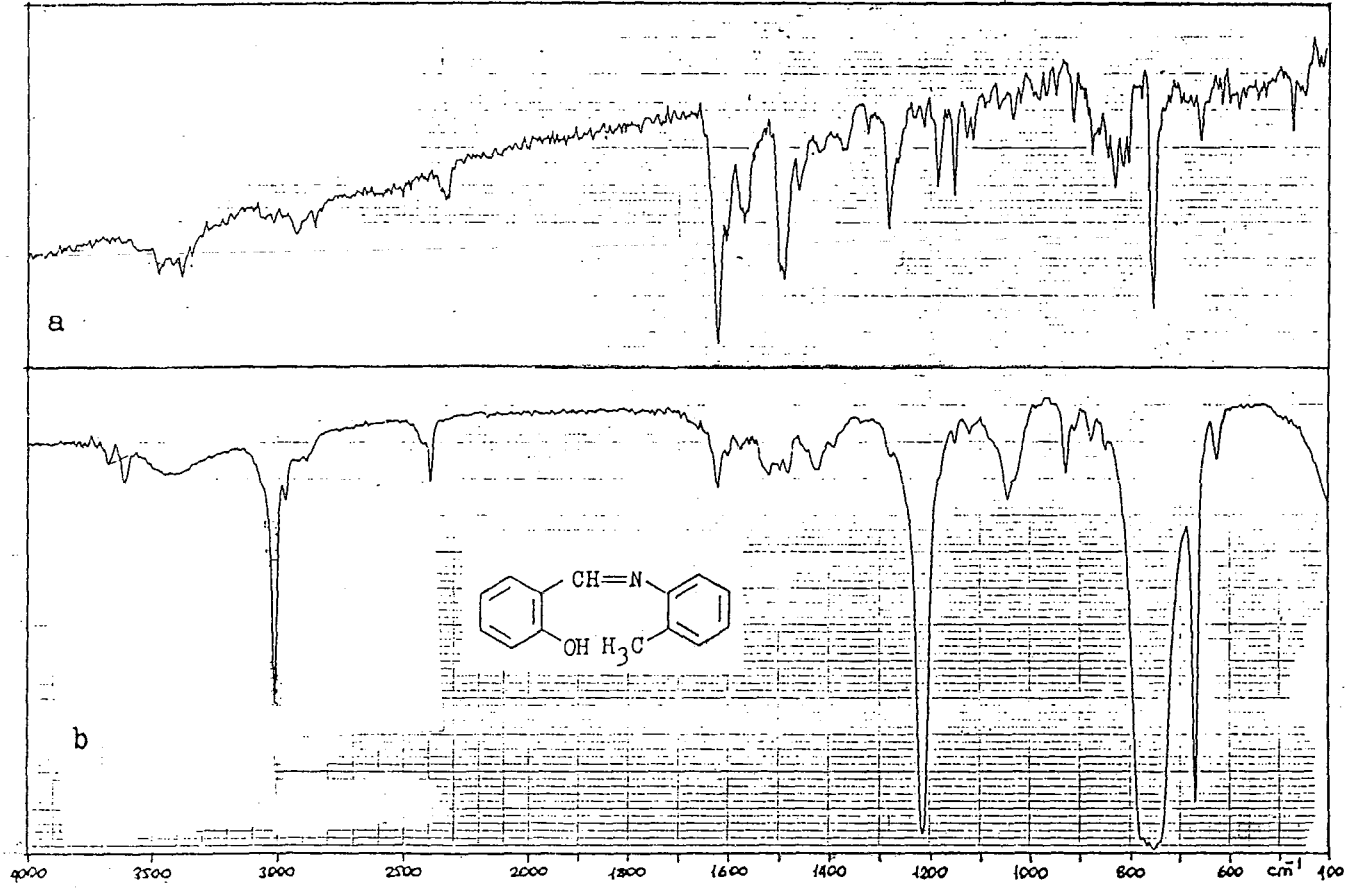


Şekil 5.20. 2-(N-feniliminometil)-fenol (9)'un u.v. spek-
trumu, a, n-Hekzan'da : b, CHCl₃'da.

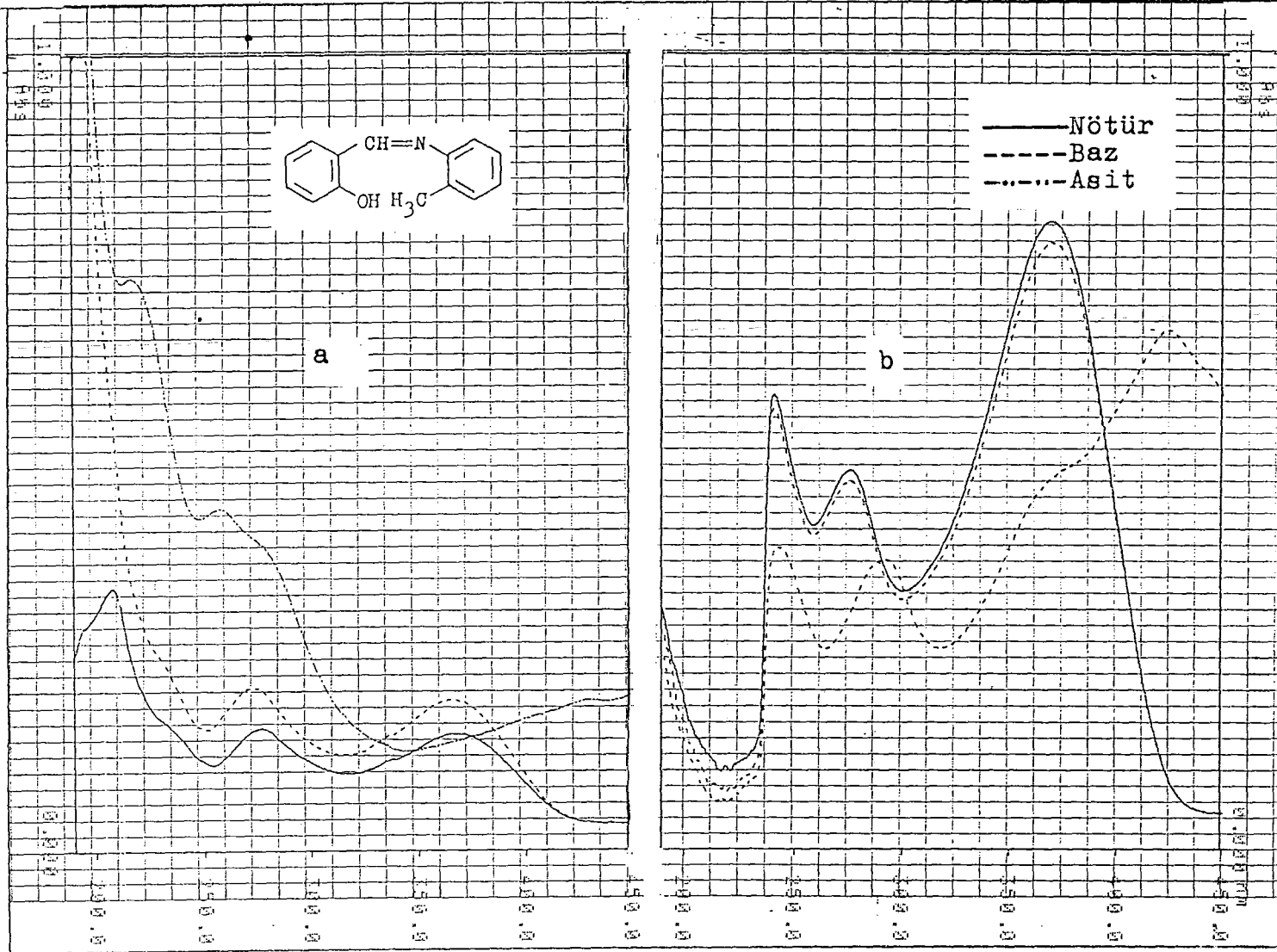


Şekil 5.21. 2-(N-feniliminometil)-fenol (9)'un u.v. spek-

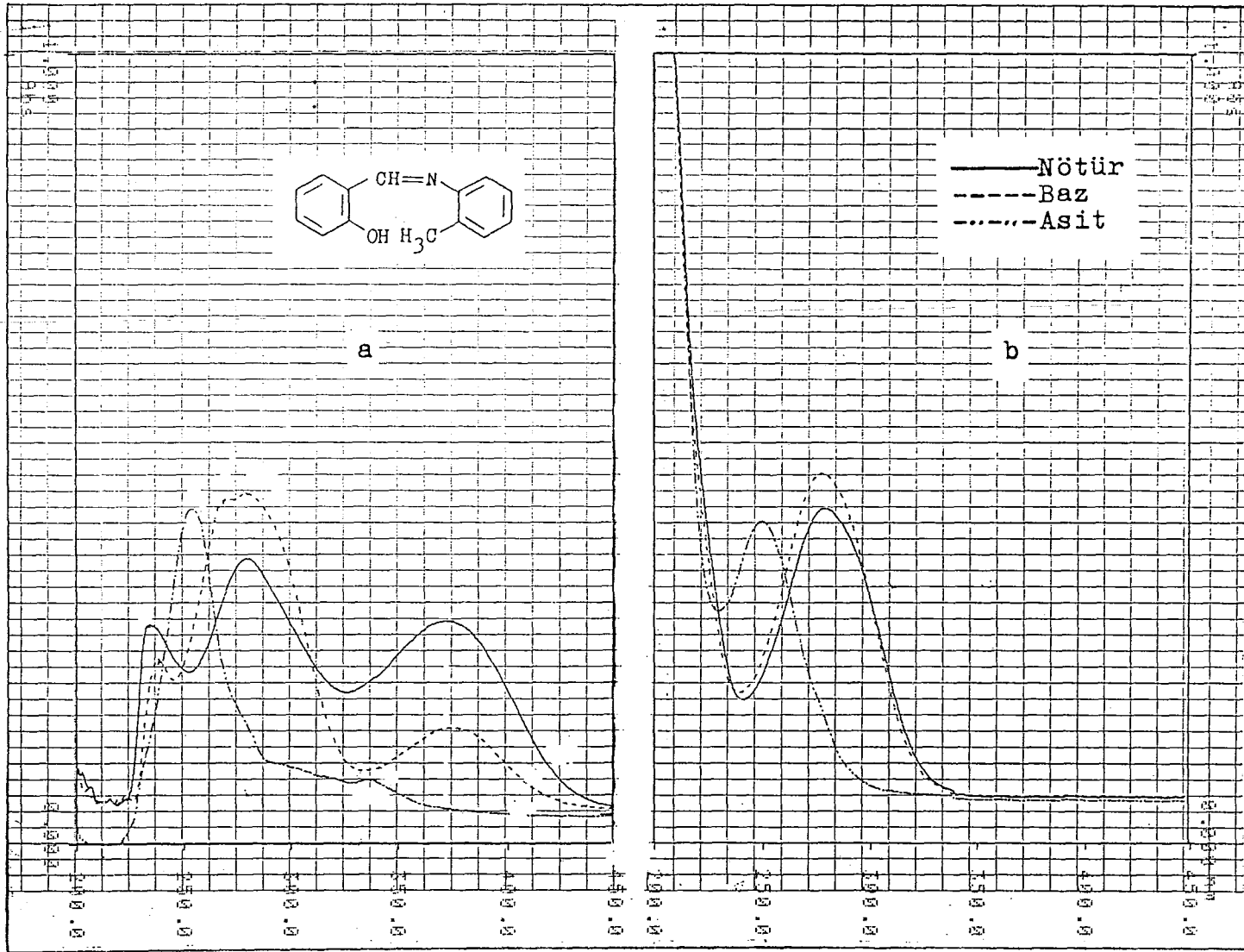
trumu, a, MeOH'de : b, H₂O'da.



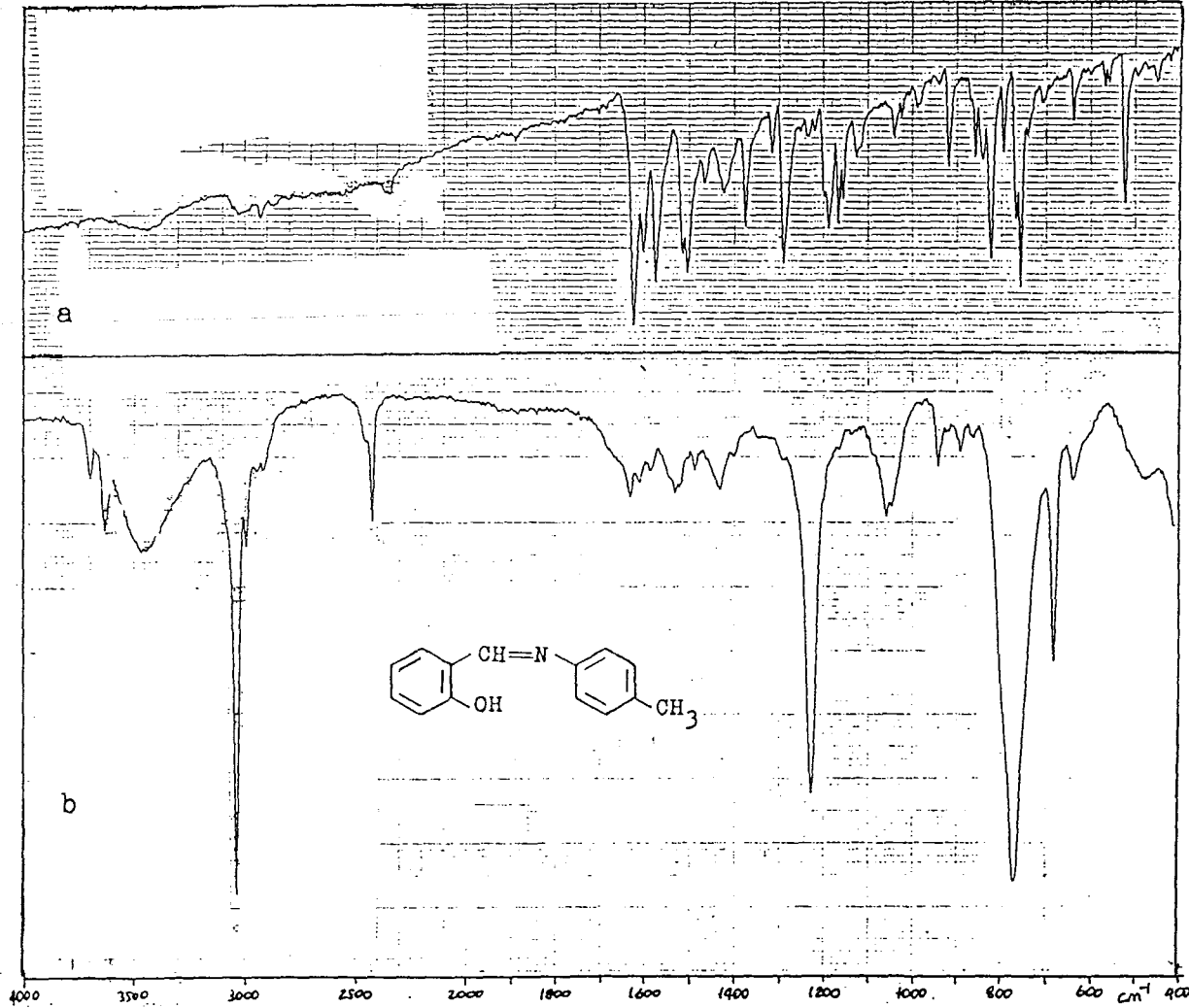
Şekil 5.22 2-(N-orto-metilfeniliminometil)-fenol (10)'un
i.r. spektrumu, a, KBr'de : b, CHCl₃'da.



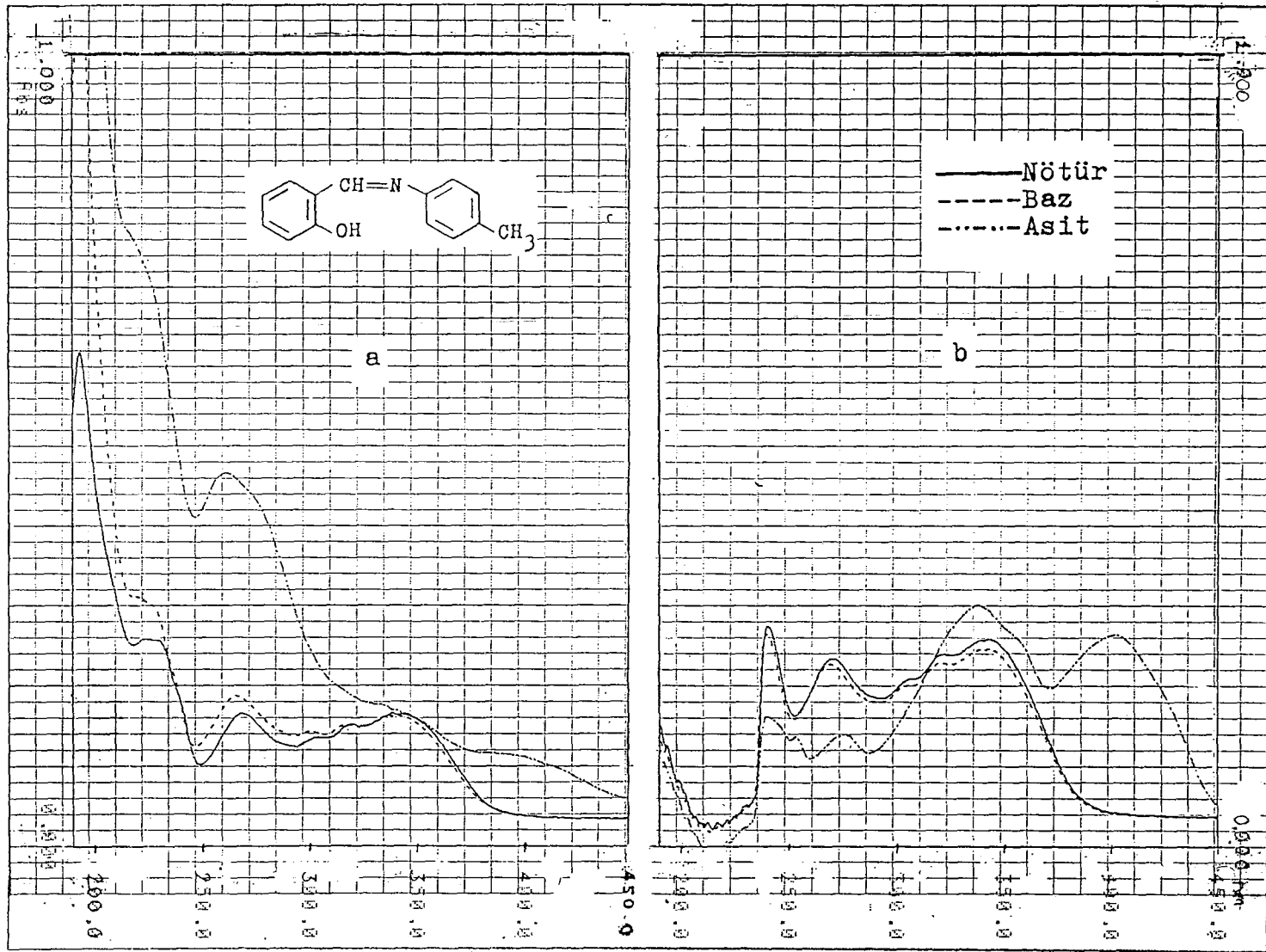
Şekil 5.23. 2-(N-orto-metilfeniliminometil)-fenol (10)'un u.v. spektrumu, a, n-Hekzan'da ; b, CHCl₃'da.



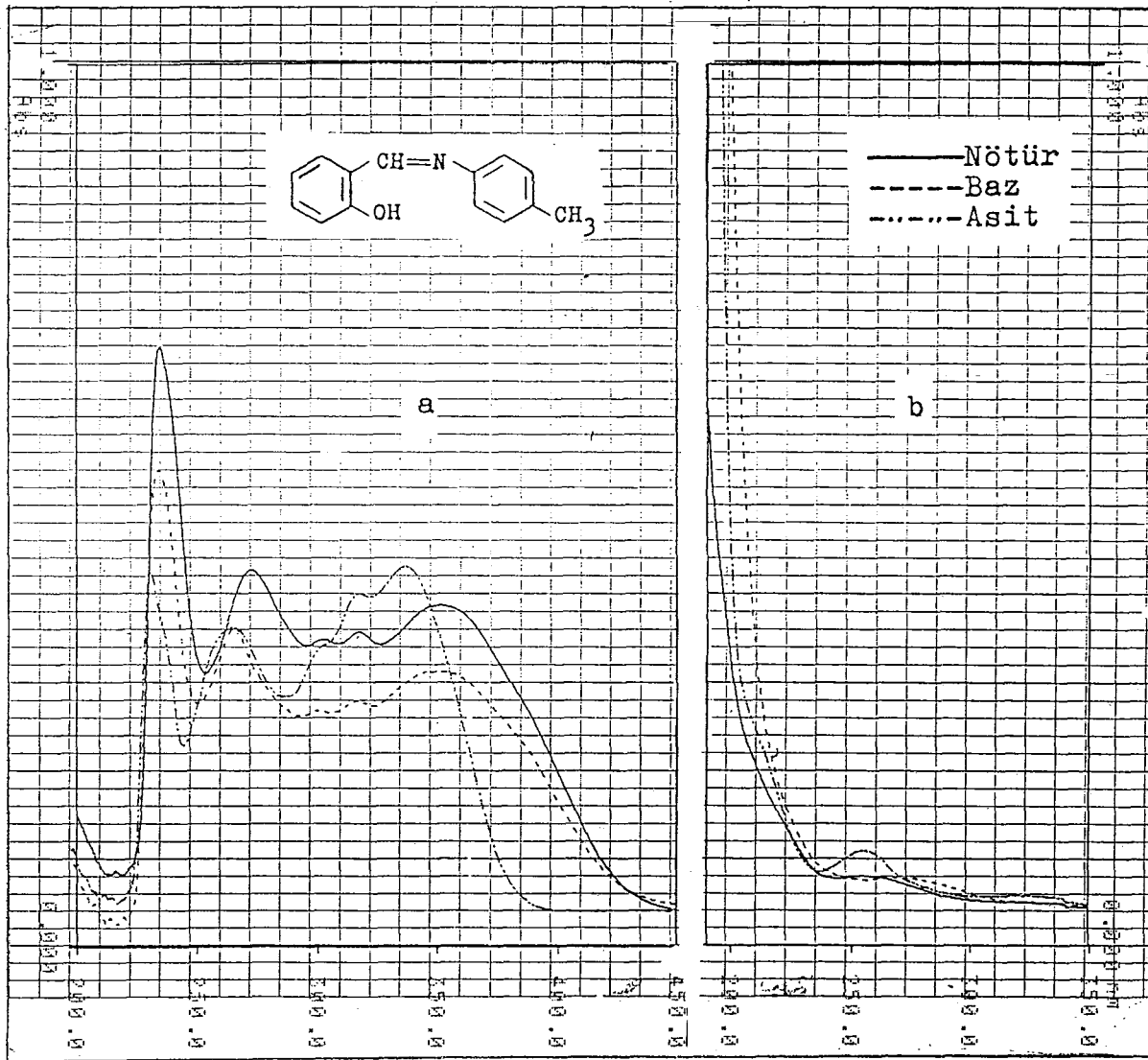
Şekil 5.24. 2-(N-orto-metilfeniliminometil)-fenol (10)'un u.v. spektrumu, a, MeOH'de : b, H₂O'da.



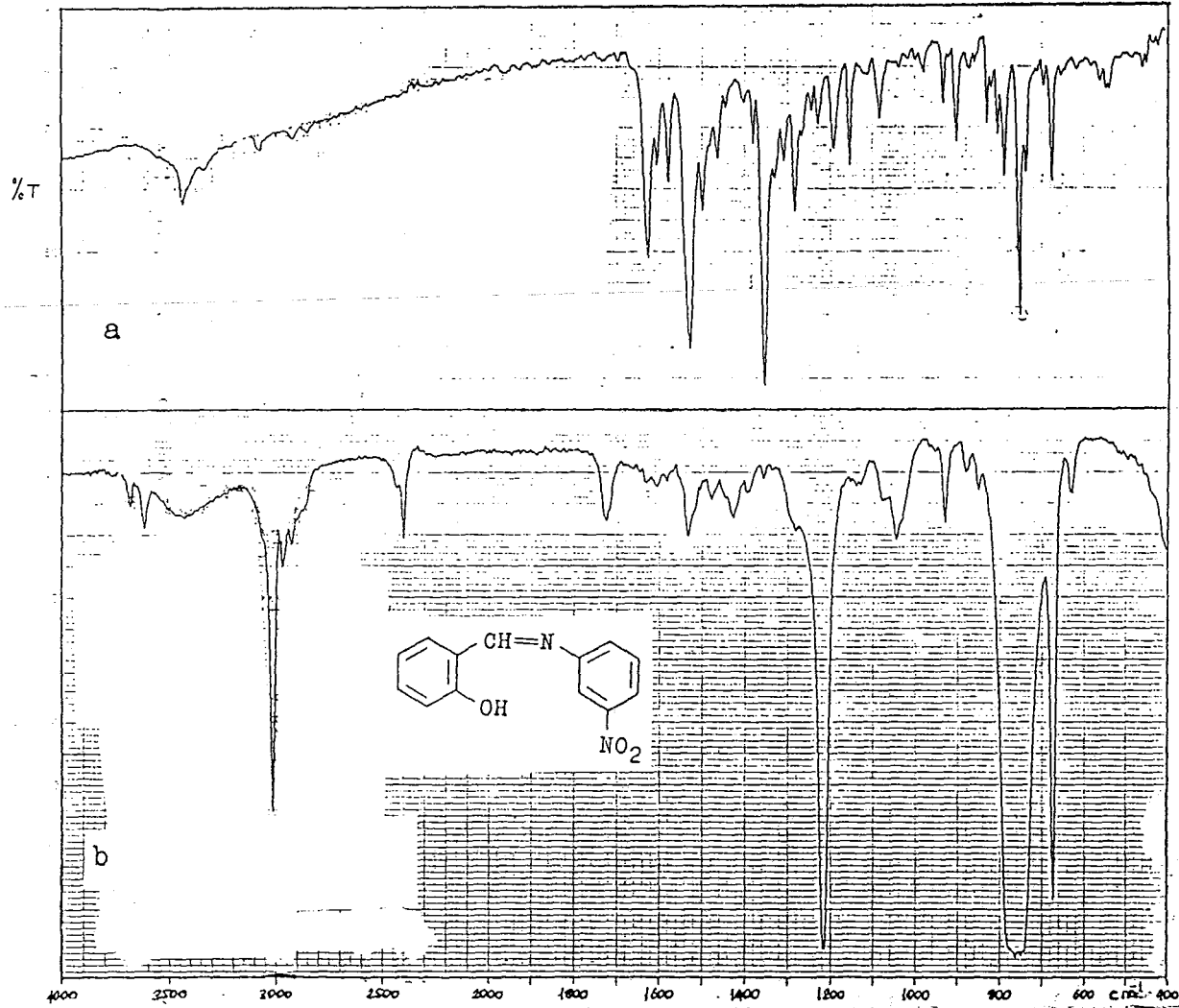
Şekil 5.25. 2-(N-para-metilfeniliminometil)-fenol (11)'in i.r. spektrumu, a, KBr'de : b, CHCl_3 'da.



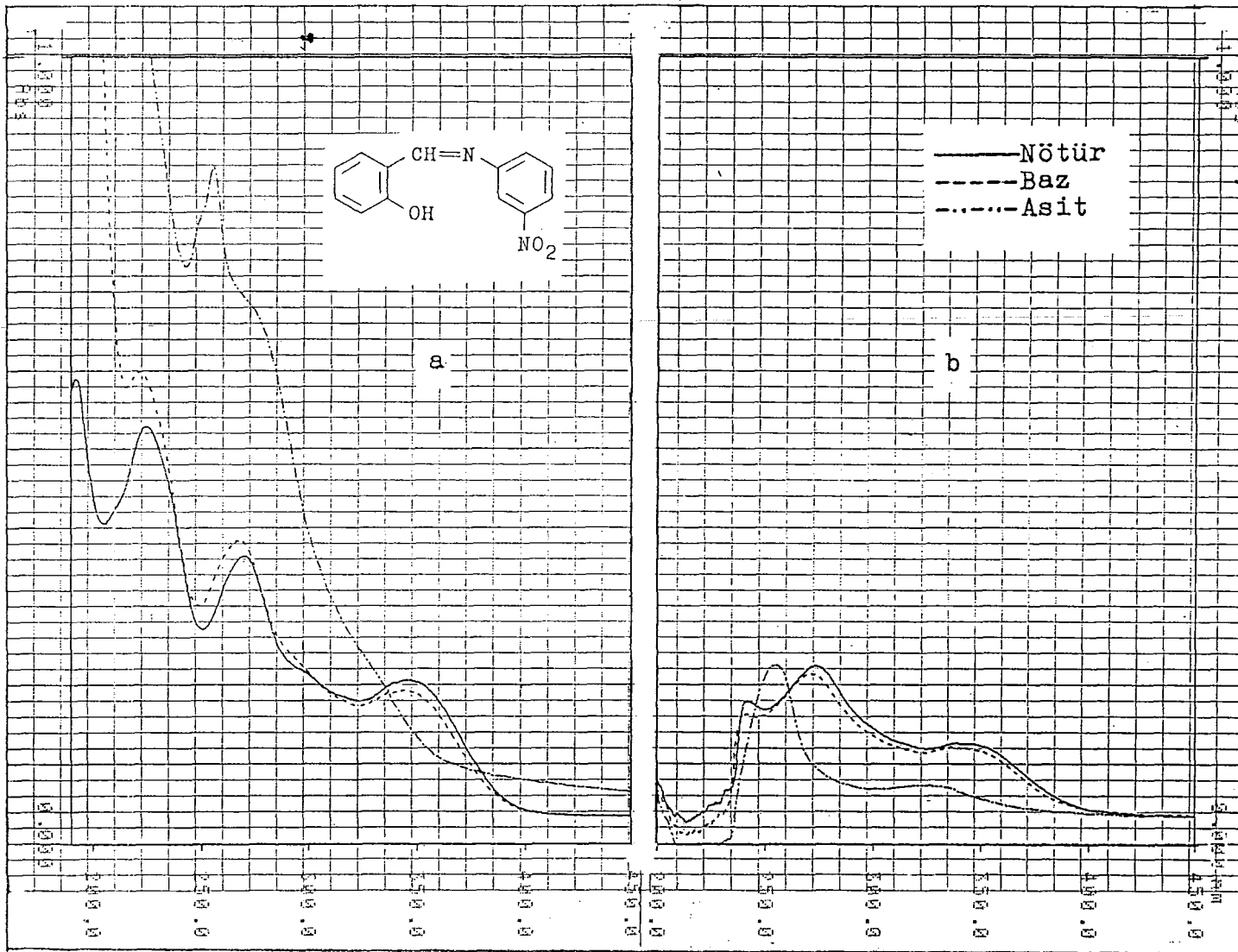
Şekil 5.26. 2-(N-para-metilfeniliminometil)-fenol (II)'in u.v. spektrumu, a, n-Hekzan'da ; b, CHCl₃'da.



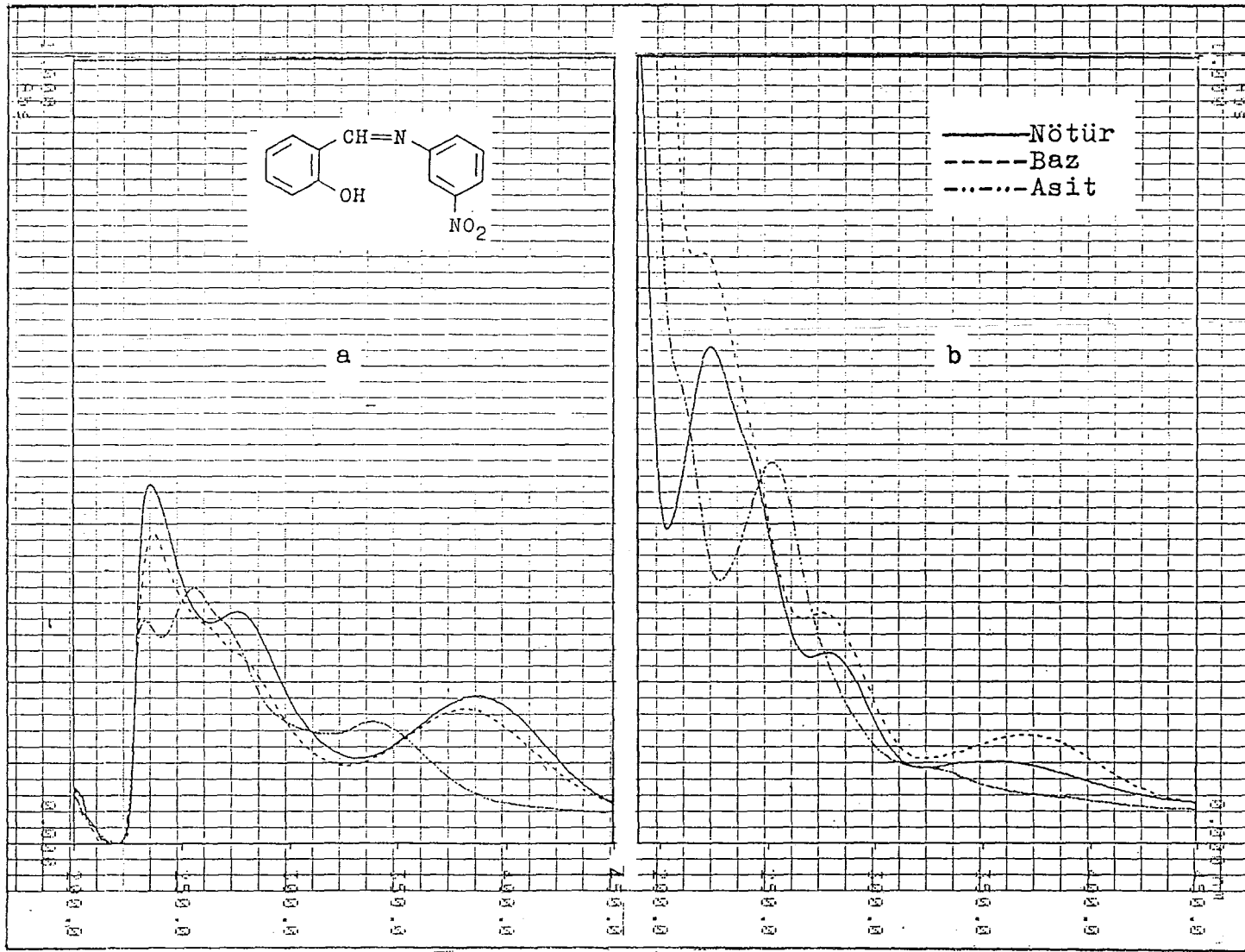
Şekil 5.27. 2-(N-para-metilfeniliminometil)-fenol (II)'in u.v. spektrumu, a, MeOH'de : b, H₂O'da.



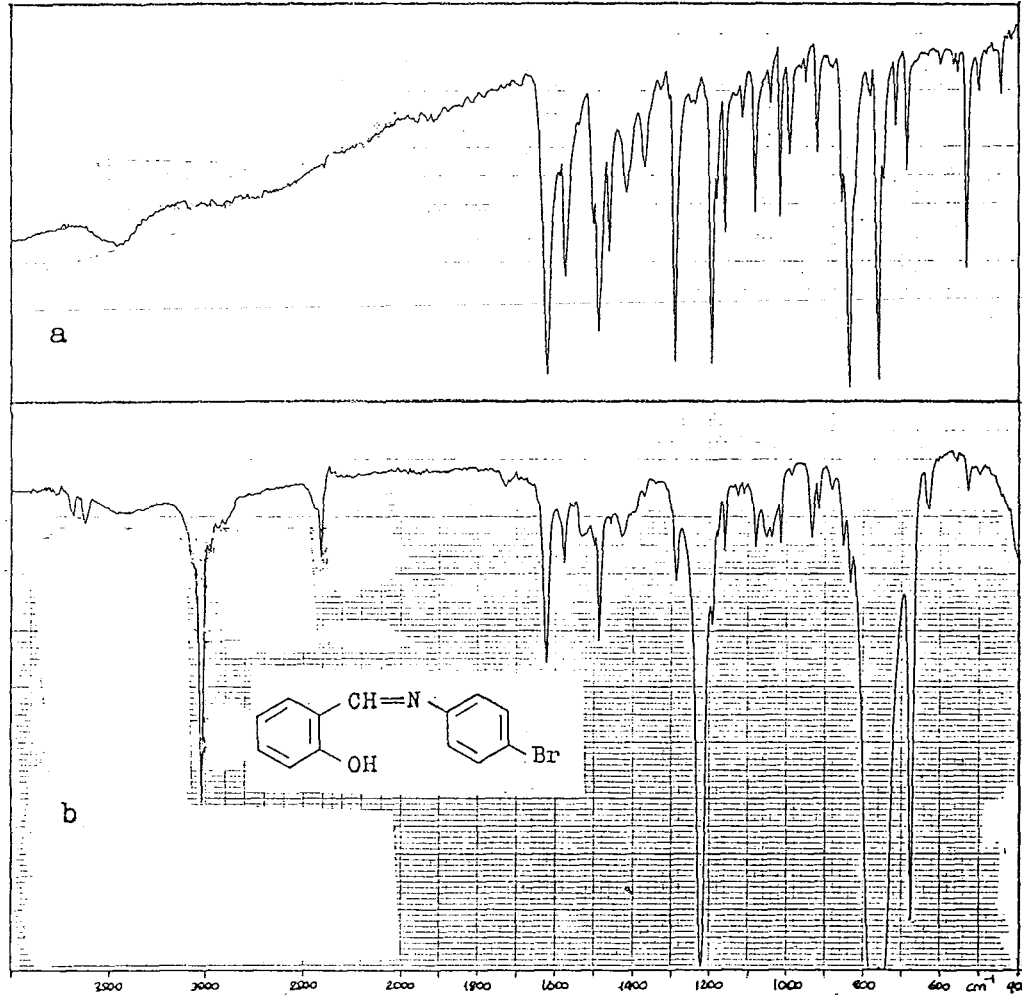
Şekil 5.28. 2-(N-meta-nitrofeniliminometil)-fenol (12)'nin i.r. spektrumu, a, KBr'de : b, CHCl₃'da.



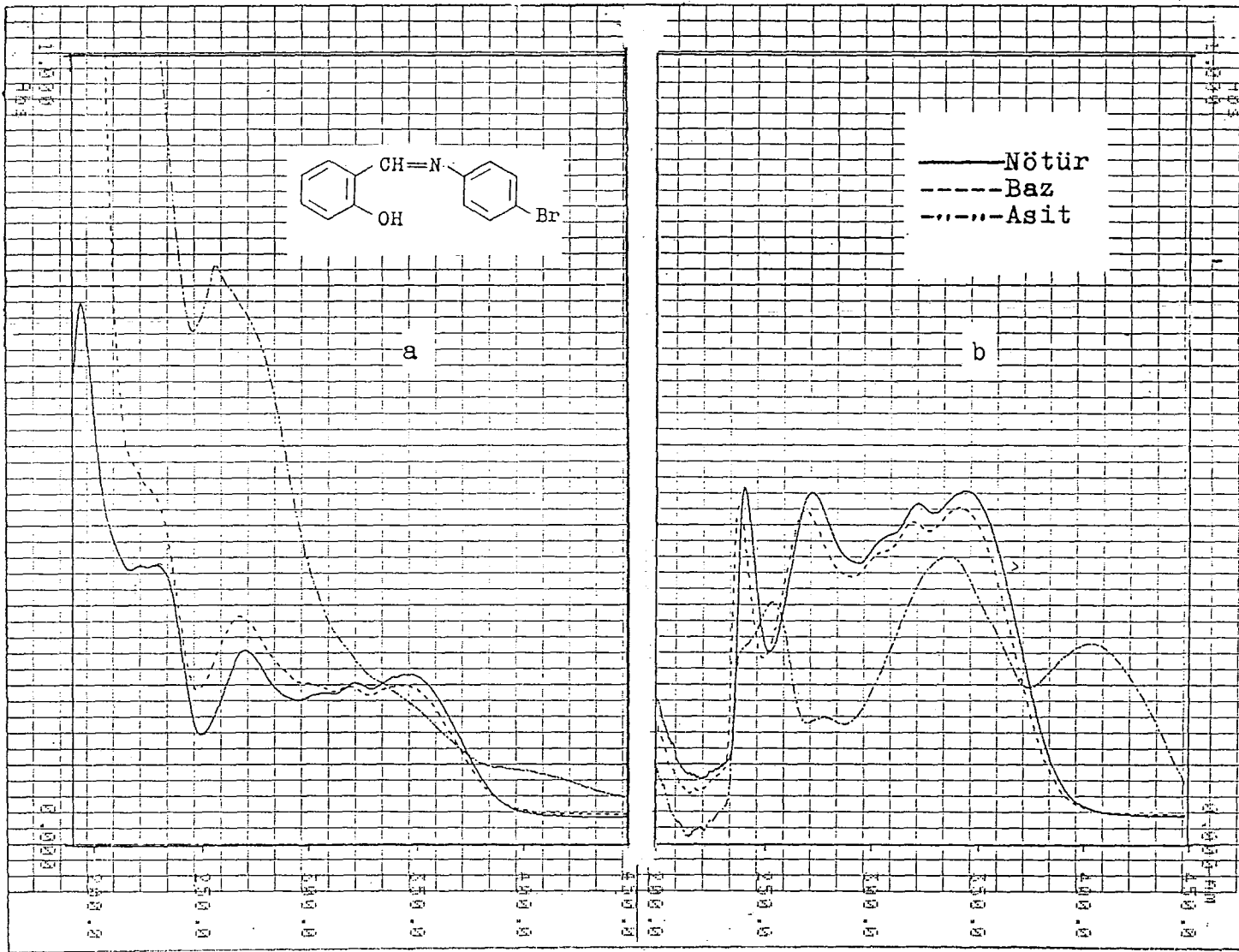
Şekil 5.29. 2-(N-meta-nitrofeniliminometil)-fenol (12)'nin u.v. spektrumu, a, n-Hekzan'da : b, CHCl₃'da.



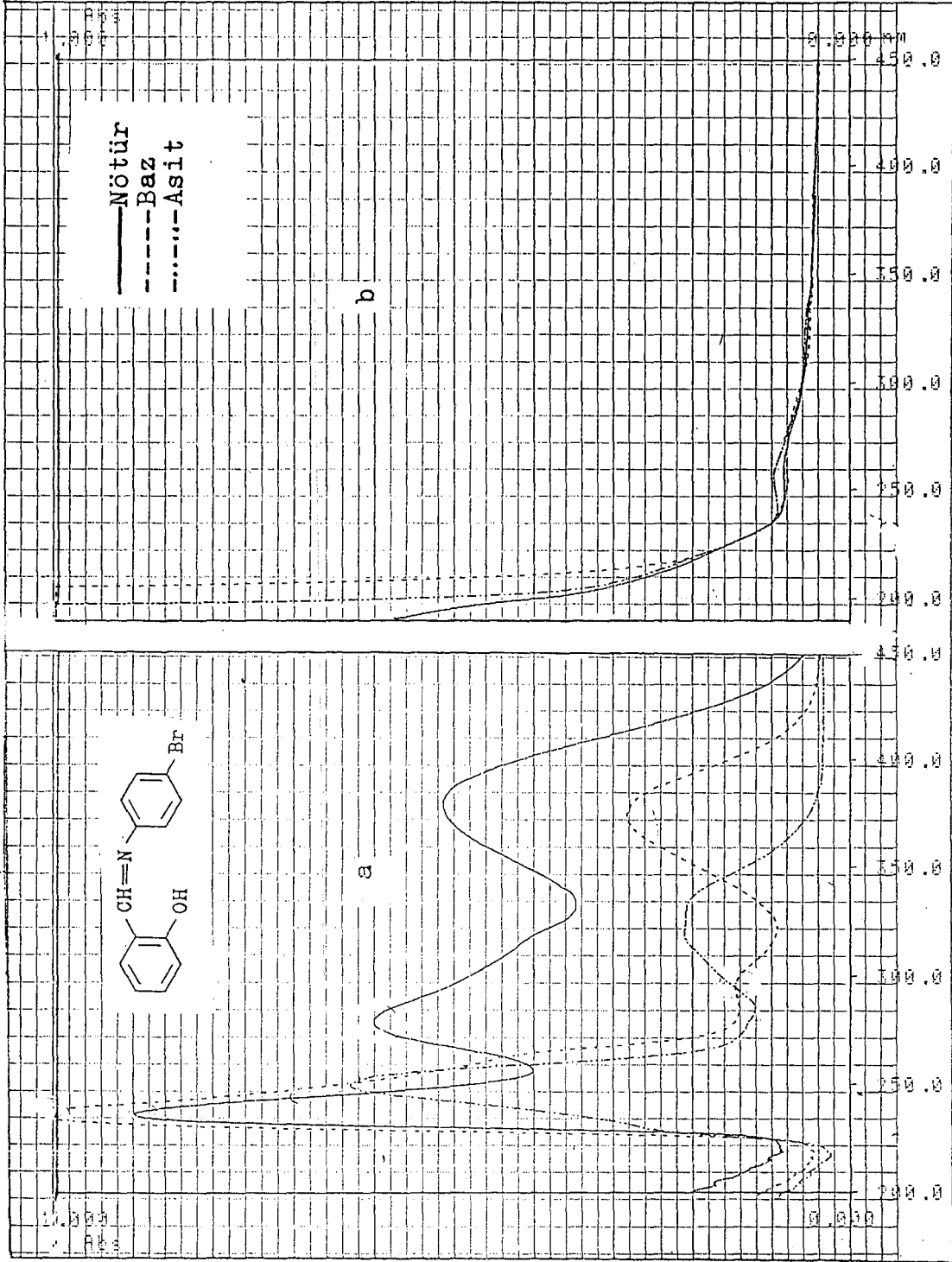
Şekil 5.30. 2-(N-meta-nitrofeniliminometil)-fenol (12)'nin u.v. spektrumu, a, MeOH'de : b, H₂O'da.



Şekil 5.31. 2-(N-para-bromofeniliminometil)-fenol (13)'ün
i.r. spektrumu, a, KBr'de : b, CHCl₃'da.

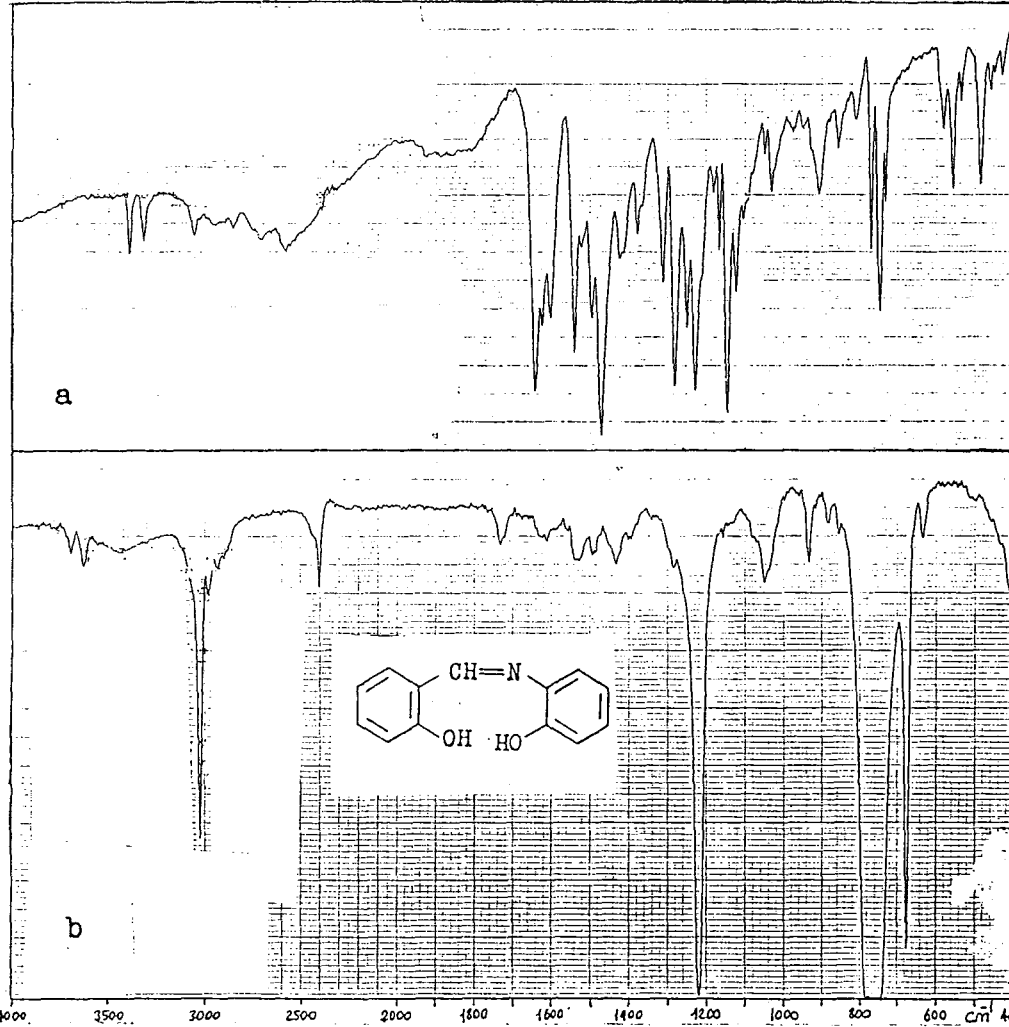


Şekil 5.32. 2-(N-para-bromofeniliminometil)-fenol (13)'ün u.v. spektrumu, a, n-Hekzan'da : b, CHCl₃'da.

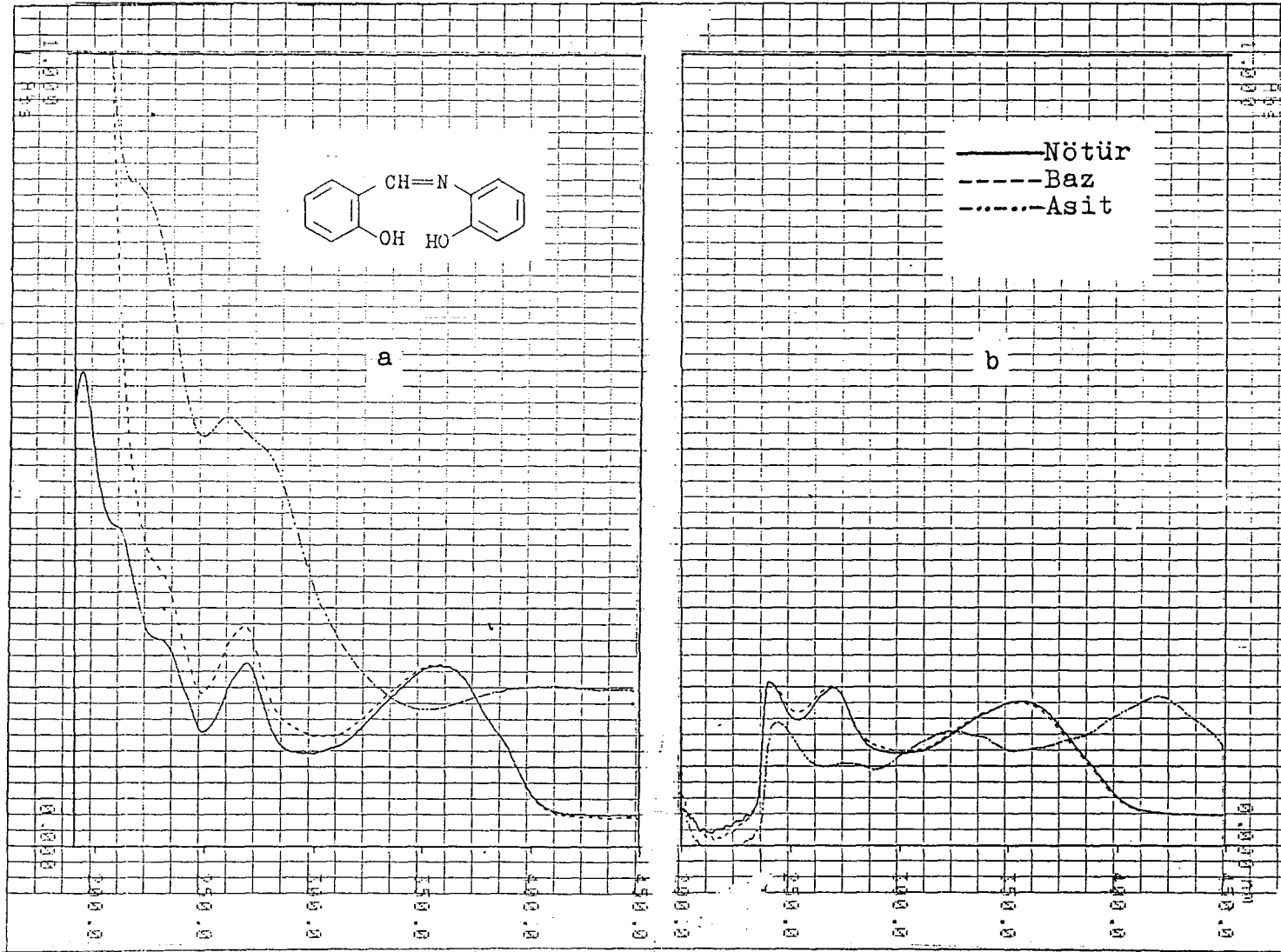


Şekil 5.33. 2-(N-para-bromofeniliminometil)-fenol (13)'ün

u.v. spektrumu, a, MeOH'de ; b, H₂O'da.

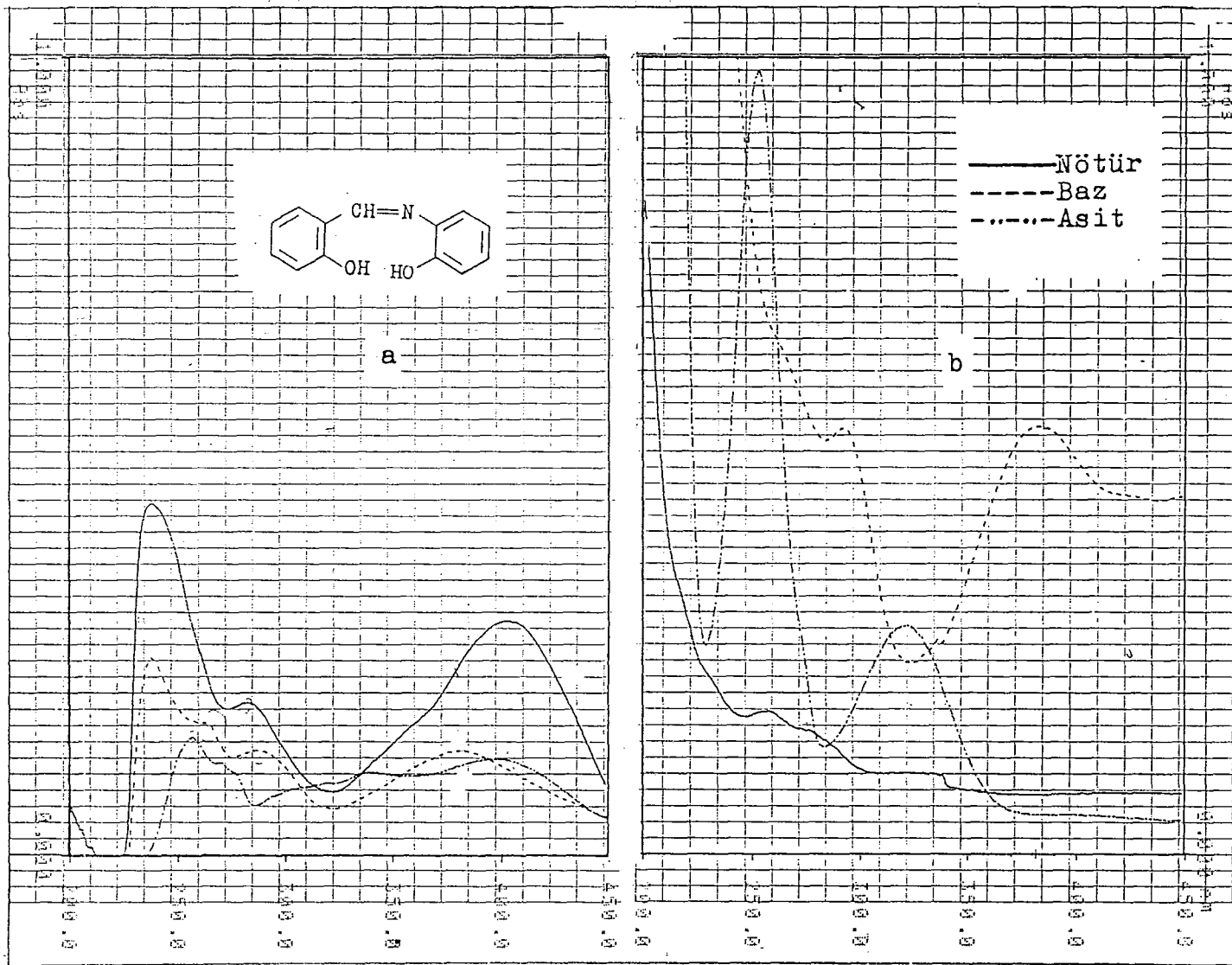


Şekil 5.34. 2-(N-orto-hidroksifeniliminometil)-fenol (14)
ün i.r. spektrumu, a, KBr'de : b, CHCl₃'da.



Şekil 5.35. 22-(N-orto-hidroksifeniliminometil)-fenol (14)

ün u.v. spektrumu, a, n-Hekzan'da : b, CHCl₃'da.



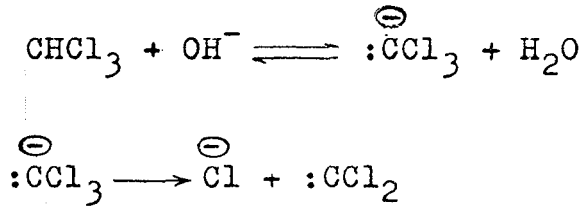
Şekil 5.36. 2-(N-orto-hidroksifeniliminometil)-fenol (14)

ün u.v. spektrumu, a, MeOH'de : b, H₂O'da.

6. TARTIŞMA

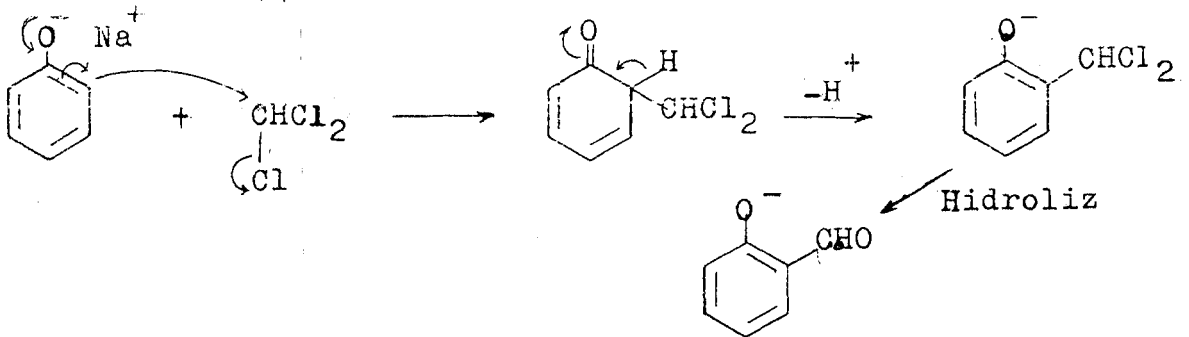
6.1. Reimer-Tiemann Reaksiyonu :

Reimer-Tiemann Reaksiyonu (1946) elektrofilik aromatik süstitüsyon ile bağlar. Elektrofil diklorkarben'dir. Karbon atomunun 6 elektron içermesi ve dolayısıyla okteti- ni tamamlamak istemesi diklorkarbeni elektrofily yapar. Diklorkarben kuvvetli bazın kloroforma etkimesiyle oluşur.



diklorkarben

Diğer yandan bazık ortamda fenol, fenolat anyonuna dönüşür ve böylece halkaya elektrofilyin bağlanmasını kolaylaştırıcı yönde etki eder. Elektrofilyin aromatik süstitüsyonu ile oluşan ara ürün orto-konumunda $-\text{CHCl}_2$ grubu içeren bir aromatik bileşiktir. Bu nedenle bazık ortamda hemen hidrolize uğrar ve aldehite dönüşür.

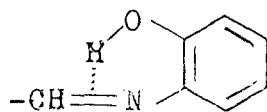


6.2. Hidrojen Bağı Çalışmaları: :

OH----O, OH----N ve NH----N tipindeki hidrojen bağı çalışmaları kaynaklarda oldukça sık rastlanmaktadır. Ancak, OH----N=CH tipindeki hidrojen bağlarına ait örneklerin oldukça sınırlı olduğu bilinmektedir (Ledbetter, 1968, 1977 ; Freedman, 1961).

Gündüz ve çalışma arkadaşları (1988) tarafından yapılan çalışmalarda yapısı OH----N=CH tipindeki altılı ve beşli intramoleküler hidrojen bağı yapmaya elverişli Schiff bazları hazırlanmıştır. Bunların karbontetraklorürde alınan i.r. spektrumlarından çıkarılan sonuçlar aşağıdaki gibi özetlenmişlerdir.

1) Bu maddelerde Freedman ve diğerlerinin de ileri sürdükleri gibi sadece OH----N=CH tipinde intramoleküler hidrojen bağları değil, OH N=CH tipinde de π elektronları üzerinden intramoleküler hidrojen bağları meydana gelebilmektedir (Şekil 6.1).



Şekil 6.1 π elektronlarıyla yalancı altılı kelat halkasının meydana gelmesi.

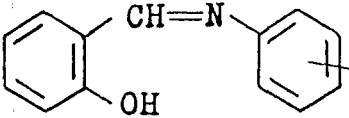
2) OH----N=CH hidrojen bağı, hidrojenin de köşe sa-

tiyle OH arasında değil azometin grubunun elektronca zengin π bağı elektronlarıyla OH grubu arasında olmakta ve yaklaşık 3480 cm^{-1} de bir absorpsiyon piki vermektedir (Şekil 6.1). Böylece 150 cm^{-1} lik bir frekans kayması meydana gelmektedir.

5) Schiff bazlarında hidrojen bağının $\text{C}=\text{N}$ frekansı üzerine etkisi (artı veya eksi) pratikçe yok denecek kadar az olmaktadır. Bu açıklanması oldukça güç bir gözlemdir.

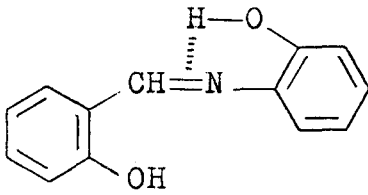
6) Orto, meta, ve para süstitüe anilinlerle salisilaldehitten türeyen Schiff bazlarında $\text{C}=\text{N}$ titreşim frekansının süstitüente bağımlı olmadığı gözlenmiştir (Çizelge 6.1).

Çizelge 6.1 Schiff bazlarında süstitüentlerin CH=N ab-
sorpsiyon frekansına etkileri.

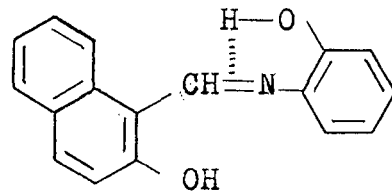
							
R	orto		meta		para		
	C=N	O—H	C=N	O—H	C=N	O—H	
H	1620(1619)	2760					
Cl	1620	2760	1620	2760	1620	2760	
Br	1620	2760	1620	2760	1618	2760	
I	1620-25(iki)	2760	1618	2760	1620	2760	
NO ₂	—	—	1625	2760	1620	2760	
OH	1625	2760-3550	1625	2760-3610	1620	2760-3610	
CH ₃	1620	2760	1620	2760	1620	2760	

Bizim çalışmamızda; schiff bazlarının KBr'de ve CHCl₃'da alınan i.r. spektrumlarında O—H piki gözlenmemiştir. Bu da bize schiff bazlarındaki intramoleküler hidrojen bağının çok kuvvetli olduğunu gösterir. Yani hidrojenin de köşe sayıldığı altılı konjuge kelat halkası oluşmuştur ve bu kelat halkası hidrojen bağının çok kuvvetli olmasından dolayı bozulmamaktadır. Dolayısıyla O—H piki gözlenmemektedir. Ancak 1-(N-orto-hidroksifeniliminometil)-2-naftol (7) ve 2-(N-orto-hidroksifeniliminometil)-fenol (14)'ün KBr'de alınan i.r. spektrumlarında 3100 ile 2400 cm⁻¹ arasında yayvan O—H piki gözlenmiştir. Bu pikin azota orto- konumdaki O—H grubu ile CH=N grubunun π elektronları arasında oluşan hidrojen bağından kaynaklan-

dığı düşünölmüştür. Yaklaşık olarak 3480 cm^{-1} de absorpsiyon piki vermesi beklenen bu hidrojen bağıının 3100 ile 2400 cm^{-1} arasında gelmesi, spektrumun katı fazda alınmış olmasından kaynaklanabilir.



14



7

Schiff bazlarındaki süstitüentlerin $-\text{CH}=\text{N}-$ frekansı üzerine etkisinin çok az olduğu gözlenmiştir (Çizelge 6.2). Bu durum kaynak verileri ile uyum içindedir (Gündüz, vd., 1988).

Çizelge 6.2 Schiff bazlarındaki-CH=N-frekansları

Madde	$\nu_{\max} \text{ CH=N, cm}^{-1}$	
	KBr	CHCl ₃
1-(N-feniliminometil)-2-naftol (2)	1622	1632
1-(N-orto-metilfeniliminometil)-2-naftol (3)	1622	1624
1-(N-meta-nitrofeniliminometil)-2-naftol (4)	1624	1634
1-(N-para-bromofeniliminometil)-2-naftol (5)	1618	1624
1-(N-orto-aminofeniliminometil)-2-naftol (6)	1620	1624
1-(N-orto-hidroksifeniliminometil)-2-naftol (7)	1629	1624
2-(N-feniliminometil)-fenol (9)	1616	1620
2-(N-orto-metilfeniliminometil)-fenol (10)	1616	1620
2-(N-para-metilfeniliminometil)-fenol (11)	1620	1622
2-(N-meta-nitrofeniliminometil)-fenol (12)	1622	1620
2-(N-para-bromofeniliminometil)-fenol (13)	1618	1620
2-(N-orto-hidroksifeniliminometil)-fenol (14)	1616	1620

Infrared çalışmaları sonunda schiff bazlarında kuvvetli bir intramoleküler hidrojen bağı olduğu anlaşılmıştır. Schiff bazlarındaki intramoleküler hidrojen bağının, hidrojeninde köşe sayıldığı altılı kelat halka oluşumu ile meydana geldiği anlaşılmıştır (Şekil 6.2.a). Ancak azot'a orto-konumda -OH grubu içeren schiff bazlarında, -OH grubunun hidrojeni ile CH=N grubunun π elektronları arasında yalancı altılı kelat halkasının oluştuğu da düşünülmüştür (Şekil 6.1). Bu çalışmaları desteklemek için schiff bazlarınının değişik çözücülerde u.v. spektrumları alınarak incelenmiştir.

Ultraviyole çalışmalarında; schiff bazlarındaki benzen kromoforunun $\pi \rightarrow \pi^*$ geçişlerinden oluşan bandların ve fenolik O—H grubundaki oksijen üzerindeki ortaklanmış elektronların $n \rightarrow \pi^*$ geçişlerinden oluşan bandların hemen hemen aynı olduğu gözlenmiştir. 2-Hidroksi-1-naftaldehit (1)'den sentezlenen schiff bazlarında 2-hidroksibenzenaldehit (8)'den sentezlenen schiff bazlarına göre bir fazla benzen kromoforu vardır. Bundan dolayı, 2-hidroksi-1-naftaldehit (1)'den sentezlenen schiff bazlarındaki fenolik O—H dan kaynaklanan $n \rightarrow \pi^*$ geçişleri, 2-hidroksibenzenaldehit (8)'den sentezlenen schiff bazlarına göre daha uzun dalga boyunda absorpsiyon bandı verdikleri gözlenmiştir (Çizelge 6.3).

Çizelge 6.3 Schiff bazlarındaki benzen kromoforu için $\pi \rightarrow \pi^*$ geçişleri ve fenolik O—H grubundaki oksijen üzerindeki ortaklanmamış elektronlar için $n \rightarrow \pi^*$ geçişlerinin absorpsiyon bandları (nm).

Madde	λ_{\max} (n-Hekzan)		λ_{\max} (Kloroform)		λ_{\max} (MeOH)		λ_{\max} (Su)	
	$\pi \rightarrow \pi^*$	$n \rightarrow \pi^*$	$\pi \rightarrow \pi^*$	$n \rightarrow \pi^*$	$\pi \rightarrow \pi^*$	$n \rightarrow \pi^*$	$\pi \rightarrow \pi^*$	$n \rightarrow \pi^*$
	224,4	316,8	240,8	318,8	234,8	314,4	219,2	314,8
	231,2	318,0	241,2	320,4	235,2	316,4	253,2	325,2
	224,0	317,6	240,0	330,8	236,0	315,2	265,6	-
	222,8	318,0	241,2	321,6	234,8	301,6	219,6	319,6
	223,2	317,6	240,8	320,8	244,0	322,0	-	318,4
	228,0	321,6	242,8	326,4	240,0	320,8	268,4	-
	226,8	268,4	240,0	270,0	234,8	272,4	255,2	-
	-	277,2	241,2	276,4	234,8	279,2	-	278,8
	224,0	268,8	240,4	270,4	234,4	272,8	255,2	-
	224,8	270,0	242,2	273,2	236,0	276,0	223,6	278,8
	228,8	270,4	240,0	272,0	236,0	279,2	-	270,0
	-	269,2	240,8	270,0	237,6	282,4	255,6	-

Schiff bazlarındaki azot üzerindeki ortaklanmamış elektron çiftinin $n \rightarrow \pi^*$ geçişleri için absorpsiyon bandları nötral ortamda ve asidik ortamda alınan u.v. spektrumlarının farklılıkları incelenerek tespit edilmiştir (Çizelge 6.4).

Çizelge 6.4 Schiff bazlarındaki azot üzerindeki ortaklanmamış elektron çifti için $n \rightarrow \pi^*$ geçişlerinin absorpsiyon bandları (nm).

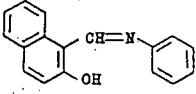
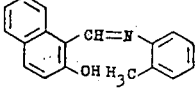
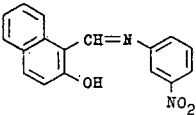
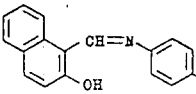
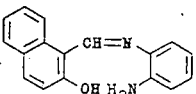
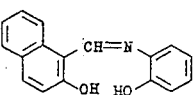
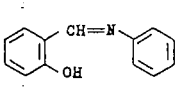
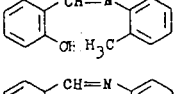
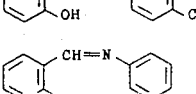
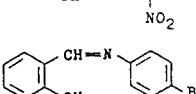
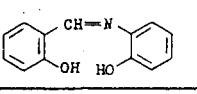

Madde	Çözücü			
	n-Hekzan	Kloroform	Metanol	Su
	369,6	366,0	406,0	431,0
	376,4	371,2	352,8	336,4
	376,0	380,8	411,6	389,6
	351,6	349,2	384,4	357,2
	368,4	380,8	406,4	350,8
	376,0	389,2	427,6	436,8
	338,4	338,4	362,0	-
	367,6	370,0	371,6	392,0
	343,6	343,2	351,6	-
	346,4	338,8	388,0	358,0
	345,6	344,0	380,0	-
	358,4	355,2	402,0	-

Çizelge 6.4. incelendiğinde 2-hidroksi-1-naftaldehit (1)'den sentezlenen schiff bazları için non-polar çözücü olan n-hekzan'da alınan u.v. spektrumlarında $n \rightarrow \pi^*$ geçiş-

leri yaklaşık 370 nm'de 2-hidroksibenzaldenit (8)'den türetilen schiff bazları için ise yaklaşık 345 nm'de absorpsiyon pikleri gözlenmiştir. Bu maviye kayma konjugasyon azalmasından kaynaklanabilir.

Non-polar çözücü olan n-hekzan'da alınan u.v. spektrumları esas alınarak, polar çözücülerde alınan spektrumlar karşılaştırılmış ve kaymalar tespit edilmiştir (Çizelge 6.5).

Çizelge 6.5 Schiff bazlarında azot üzerindeki elektronların $n \rightarrow \pi^*$ geçişleri için farklı çözücülerdeki λ_{\max} değerlerinden bulunan $\Delta\lambda_{\max}$ ' lar.

Madde	$\Delta\lambda_{\max}$		
	CHCl ₃ 'da	MeOH'da	Su'da
	3,6	36,4	61,4
	5,2	61,2	57,2
	4,8	35,6	13,6
	2,4	32,8	5,6
	12,4	38,0	7,6
	13,2	51,6	60,8
	0,4	23,2	-
	2,4	4	24,4
	0,4	8	-
	7,6	41,6	11,6
	1,6	34,4	-
	3,2	43,6	70,8

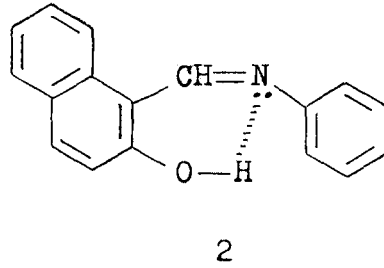
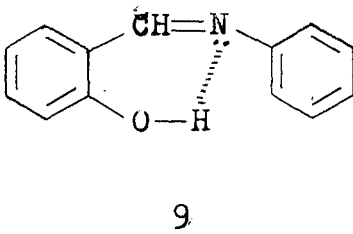
Ultraviyole spektrumları seyreltik çözeltilerde alınmıştır. Schiff bazlarındaki intramoleküler hidrojen bağları çözücünün polaritesinden dolayı kırılmış ve azot üzerindeki hidrojen bağı yapmış elektronlar tekrar ortaklanmamış elektron çifti durumuna dönmüştür. Altılı konjuge ketat halkasındaki $O-H \cdots N=CH$ tipindeki hidrojen bağının kırılma ve oluşma dengesi konjuge kararlılıktan dolayı hidrojen bağı oluşumu yönünde olduğu düşünülerek aşağıdaki açıklamalar yapılmıştır. Azot'ta bir çift ortaklanmamış elektron bulunması molekülde kromofor fazlalığına neden olmuş ve $n \rightarrow \pi^*$ absorpsiyon bandı uzun dalga boyuna kaymıştır.

Kloroform'da alınan u.v. spektrumlarında tüm maddeler için $\Delta \lambda_{max}$ değerleri küçük olarak hesaplanmıştır. Bu değerlerden kloroformun schiff bazlarındaki intramoleküler hidrojen bağını etkilemediği, ancak bu maddelerle dipol-dipol etkileşmesi yaptığı anlaşılmıştır.

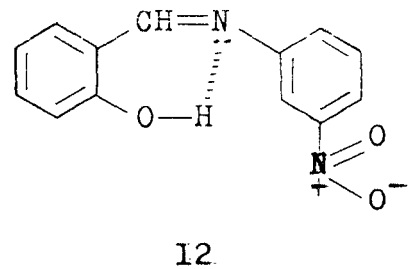
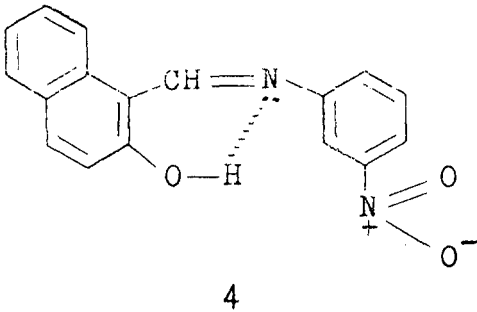
Metanol'ün dipol momentı kloroform'a göre büyüktür (sırasıyla 1,70 ve 1,01 D). Bundan dolayı metanol schiff bazlarındaki intramoleküler hidrojen bağlarını kırmıştır ve molekülde oluşan kromofor fazlalığından dolayı kırmızıya kaymalar olmuştur. Çizelge 6.5'deki metanolde oluşan $\Delta \lambda_{max}$ lara bakarak şu sonuçların çıkartılması mümkündür.

1) 2-hidroksibenzaldehit (8) ile 2-metilanilin'den ve

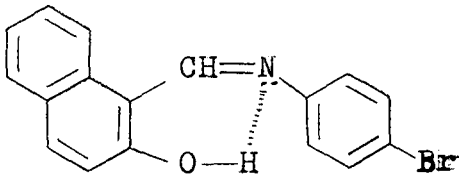
2) Anilin ile 2-hidroksi-1-naftaldehit (1) ve 2-hidroksibenzaldehit (8)'den türetilen schiff bazları, 1-(N-feniliminometil)-2-naftol (2)'de oluşan hidrojen bağı 2-(N-feniliminometil)-fenol (9)'da oluşan hidrojen bağına göre daha zayıftır ($\Delta\lambda_{\max}$ lar sırasıyla 36,4 ve 23,2 dir). Bunun nedeni 1-(N-feniliminometil)-2-naftol (2)'de bir fazla benzen kromoforunun bulunması olabilir.



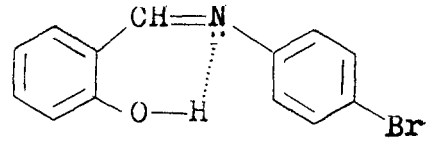
3) 2-Nitroanilin ile 2-hidroksi-1-naftaldehit (1) ve 2-hidroksibenzaldehit (8)'den sentezlenen schiff bazları, 1-(N-meta-nitroiminometil)-2-naftol (4)'de oluşan intramoleküler hidrojen bağı, 2-(N-meta-nitroiminometil)-fenol (12)'den oluşan hidrojen bağından çok az güçlüdür ($\Delta\lambda_{\max}$ lar sırasıyla 35,6 ve 41,6 dir). Bunun nedeni olarak madde 12'deki $-\text{NO}_2$ grubunun çözücü ile yaptığı hidrojen bağınının madde 4'deki $-\text{NO}_2$ grubunun çözücü ile yaptığı hidrojen bağından daha az güçlü olması gösterilebilir.



4) 4-Bromoanilin ile 2-hidroksi -1-naftaldehit (1) ve 2-hidroksibenzaldehyt (8)'den sentezlenen schiff bazları, 1-(N-para-bromofeniliminometil)-2-naftol (5)'de oluşan intramoleküler hidrojen bağı, 2-(N-para-bromofeniliminometil)-fenol (13)'de oluşan hidrojen bağından biraz daha güçlü olduğu gözlenmiştir ($\Delta \lambda_{\max}$ lar sırasıyla 32,8 ve 34,4 dır). Bunun nedeni, madde 13'de para-konumundaki bromun çözücü ile hidrojen bağı yapması olasılığının 5 maddesine göre daha az olmasındandır.

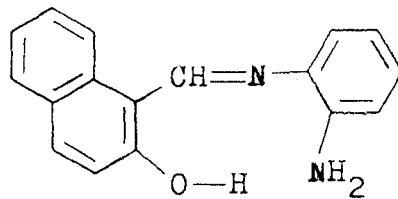


5



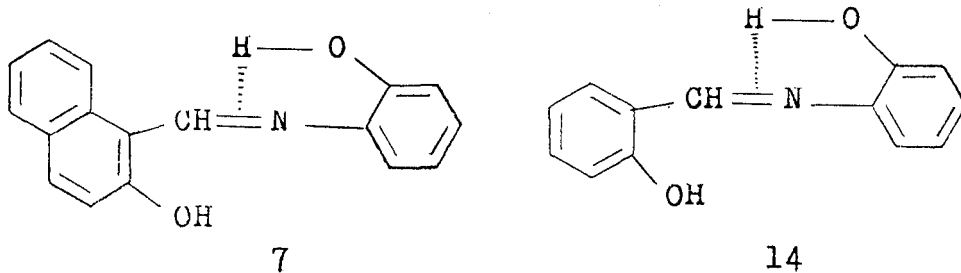
13

5) 1,2-Fenilendiamin ile 2-hidroksi-1-naftaldehit (1)'den sentezlenen schiff bazı, 1-(N-orto-aminoiminometil)-2-naftol (6)'de oluşan intramoleküler hidrojen bağı uzun dalga boyuna 38 nm lik absorpsiyon kaymasına neden olmuştur. NH_2 grubunun halkaya elektron vermesinden dolayı daha küçük bir absorpsiyon kayması olmalı idi, ancak orto- NH_2 grubunun sterik engellemesi ve molekülde konjugasyon büyüklüğünün fazla olması nedeniyle 38 nm lik kayma olduğu düşünülmüştür.



6

6) 2-Hidroksianilin ile 2-hidroksi-1-naftaldehit (1) ve 2-hidroksibenzaldehit'den sentezlenen schiff bazları, 1-(N-orto-hidroksiiminometil)-2-naftol (7) ve 2-(N-orto-hidroksiiminometil)-fenol (14)'de oluşan hidrojen bağları diğerlerine göre daha zayıftır. Bunun nedeni hidrojen bağının yalancı altılı kelat halkası oluşturacak şekilde bağlanmış olmasından olabilir. Madde 7'nin kırmızıya kayma değeri, madde (14)'ün kırmızıya kayma değerinden daha fazladır. Buda madde 7 de oluşan hidrojen bağının madde 14'de oluşan hidrojen bağına göre daha zayıf olduğunu gösterir ($\Delta \lambda_{\max}$ lar sırasıyla 51,6 ve 43,6). Bunun nedeni madde 7'de madde 14'e göre bir fazla benzen kromoforunun bulunması olabilir.



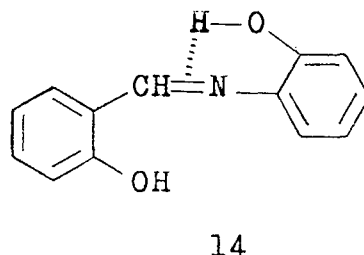
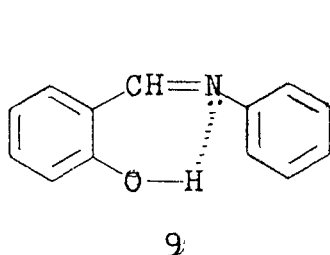
Ultraviyole çalışmalarında kloroform'da alınan spektrumlarından çıkarılan sonuç ve metanol'de alınan spektrumlarından çıkarılan sonuçların infrared çalışmaları ile uyum içinde olduğu anlaşılmıştır.

Schiff bazları suda çok az çözüldüğü için su'da alınan u.v. spektrumlarından sağlıklı sonuçlar alınamamıştır. Spektrum alınabilecek kadar çözünen maddelerde ise yaklaşık 60 nm kadar uzun dalga boyuna kayma gözlen-

miştir. Metanol'den daha fazla kayma gözlenmesinin nedeninin suyun dipol momentinin metanolün dipol momentinden daha büyük olmasından (sırasıyla 1,85 ve 1,70) olabileceği düşünülmüştür.

7. SONUÇLAR :

Schiff bazlarının potasyum bromür ve kloroform'da alınan i.r. spektrumlarından hidrojenin de köşe sayıldığı konjuge altılı kelat halka şeklinde güçlü bir intramoleküler hidrojen bağının olduğu anlaşılmıştır. Ancak azot'a orto-konumunda -OH grubu içeren schiff bazlarında (14) azot'a orto konumdaki -OH ile -CH=N- grubunun elektronca zengin π elektronları arasında yalancı altılı kelat halka oluşturacak şekilde hidrojen bağı olduğu sanılmaktadır (Gündüz, vd., 1988).



Bizim çalışmamızda da bu sonucu destekleyen i.r. verileri elde edilmiştir.

Infrared sonuçlarını desteklemek için yapılan u.v. çalışmalarından da şu sonuçların çıkarılması mümkündür :

1) Kloroform'da alınan u.v. spektrumunda ,kloroform ve schiff bazlarının dipol-dipol etkileşmesi yaptıkları, bundan dolayı da schiff bazlarında kuvvetli intramoleküler hidrojen bağının olduğu düşünülmektedir.

2) Metanol'de alınan u.v. spektrumlarında kırmızıya kaymalar gözlenmiştir. Bunun nedeni olarak, metanol'ün schiff bazlarındaki intramoleküler hidrojen bağı kırması gösterilmiştir. Buna göre azotun bağlı olduğu halkaya elektron veren ve hidrojen bağı oluşumuna sterik engelleme yapmayan süstitüent içeren schiff bazlarının diğer schiff bazlarına göre biraz daha güçlü hidrojen bağı yaptığı, ancak elektron çeken süstitüent içeren schiff bazlarının ise diğer schiff bazlarına göre biraz daha zayıf hidrojen bağı yaptığı sanılmaktadır. Azot'a orto konumunda -OH grubu içeren schiff bazlarında yalancı altılı kelat halka oluşturacak şekilde hidrojen bağından dolayı, diğer schiff bazlarına göre, bu tip hidrojen bağının daha zayıf olduğu düşünülmüştür.

3) Schiff bazlarında konjugasyonun artması ile intramoleküler hidrojen bağının gücünün azaldığı sanılmaktadır.

4) Ultraviyole çalışmalarında kullanılan çözücülerin polaritesi arttıkça, schiff bazlarındaki intramoleküler hidrojen bağı daha çok etkiledikleri gözlenmiştir.

Çalışmanın amacında da belirtildiği gibi intramoleküler hidrojen bağı n.m.r. ile de incelenmek istenmiştir. Ancak n.m.r. aleti bozuk olduğu için gerçekleştirilememiştir. N.m.r. ile sonuçların desteklenmesi için çalışma devam edecektir.

KAYNAKLAR DİZİNİ

- Allen, L.C., and Calden E.F., 1953, Q. Rev., Chem. Soc., 7, 255-278 p.
- Arnett, E.M., and Mitchell, E.J., 1971, J.A.C.S., 93, 4052 p.
- Arnett, E.M., Mitchell, E.J., Murty, T.S.S.R., 1974, J.A.C.S., 96, 3875 p.
- Bellamy, L.J., and Pace, R.J., 1966, Spectrachim., Acta., 22, 525 p.
- Becker, E.A., 1959, I. Chem. Phys., 31, 269 p.
- Bilgiç, S., and Bilgiç, O., 1990, Doğa, Tr. J. of Chemistry, 14, 22-29 p.
- Davis, Jr, J.C., Pitzer, K.S., and Rao, C.N.R., 1960, J. Phys. Chem., 64, 1744 p.
- Emerson, M.T., Grunwald, E., Kromhout, R.A., 1960, J.A.C.S., 82, 6307 p.
- Freedman, H.H., 1961, J.A.C.S., 83, 2900 p.
- Gündüz, T., Kılıç, E., ve Atakol, O., Eylül 1988, V. Kimya Simpozyumu, Hacettepe Üniversitesi, Ankara.
- Gordon, G.E., 1961, J. Org. Chem., 26, 738 p.
- Ginn. S.G.W., and Wood, J.L., 1964, Proc. Chem. Soc.,

(London), 370 p.

Huggins, M.I., 1971, *Angew. Chem., Int Ed. Engl.*, 10, 147 p.

Huggins, M.I., 1971, *Angew. Chem.*, 83, 163 p.

Hall, A., and Wood, J.L., 1967, *Spectchim. Acta, Part A.*, 23, 2657 p.

Hall, A., and Wood, J.L., 1968, *Spectchim. Acta, Part A.*, 24, 1109 p.

Hamilton, W.C., and Ibers, J.A., 1968, "Hydrogen Bonding in Solids," W.A. Benjamin, Inc. New York.

İkizler, A.A., 1988, *Moleküler Spektroskopisi Semineri*, Trabzon.

Joesten, M.D., 1982, *J. Chem. Educ.*, 59, 362 p.

Joesten, M.D., and Schaad, L., 1974, "Hydrogen Bonding", Marcel Dekker, Inc., New York.

Kollman, P.A., and Allen, L.C., 1972, *Chem. Rev.*, 72, 283 p.

Kamlet, M.J., and Minesinger, R.R., 1972, *J.A.C.S.*, 94, 4744 p.

Kamlet, M.J., and Taft, R.W., 1976, *J.A.C.S.*, 98, 377 p.

Ledbetter, Jr. J.W., 1968, *J. Phys. Chem.*, 72, 4111 p.

Ledbetter, Jr. J.W., 1977., 1977, *J. Phys., Chem.*, 81, 54 p.

- Murty, T.S.S.R., 1970, *Can. J. Chem.*, 48, 184 p.
- Millen, D.J., and Zabicky, J., 1962, *Nature*, (London), 196, 889 p.
- Özdemir, M., 1988, *Moleküler Spektroskopi Semineri*, Trabzon.
- Pimentel, G.C., and McClellan, A.L., 1960, "The Hydrogen Bonding" W.H. Freeman and Company, Santransisco, 1960.
- Pimentel, G.C., and McClellan, A.L., 1971, *Annu. Rew. Phys. Chem.*, 22, 347 p.
- Pople, J.A., Scheneider, W.G., and Bernstein, H.J., 1959, *High Resoluation Nuclear Magnetic Resonance*, Mc Graw Hill, New York.
- Rochester, J.W., in Patai, "The Chemistry of Hydroxyl Group" pt. 1, pp. 327-292, Interscience Publishers, Inc., New York.
- Reimer, K., and Tiemann, F., 1946, *Vogel* 691-705 p.
- Symons, M.C.R., 1975, *Philos. Trans. R. Soc.*, (London), Ser. B., 13, 272 p.
- Symons, M.C.R., and Thomas, V.K., 1981, *J. Chem. Soc., Faraday Trans.*, 77, 1891 p.
- Symons, M.C.R., 1983, *Chem. Soc. Rev.*, 12, 1 p.
- Saunders, M., and Hyne, J.B., 1958, *J. Chem. Phys.*, 29, 1319 p.

- Spurr, R.A., and Byers, H.F., 1958, J. Phys. Chem., 62, 425 p.
- Silverstein, R.M., Bassler, G.C., Morrill, T.C., 1963, Spectro-
metric. Identification of Organic Compounds, California.
- Shoesmith, J.B., and Holdane, J., 1924, J., Chem. Soc., 2405 p.
- Sawich, A., Zetentsow, u.v., and Spitsyn, I., 1956, Astron, Fiz,
Khim., No. 1, 233 p.
- Taft, R.W., Gurka, D., Joris, L., Schleyer, P. von R., and
Rakshys, J.W., 1969, J.A.C.S., 91, 4801 p.
- Taft, R.W., and Kamlet, M.J., 1976, J.A.C.S., 98, 2886 p.
- Van Ness, H.C., Van Winkle, J., Richtol, H.H., and Hollinger,
H.B., 1967, J. Phys. Chem., 71, 1483 p.