

**BAZI DİFENOLİK SCHIFF BAZLARININ SENTEZİ
VE YAPILARININ AYDINLATILMASI**

Gülşen TÜRKOĞLU
Yüksek Lisans Tezi

Kimya Anabilim Dalı
Temmuz-2007

JÜRİ ve ENSTİTÜ ONAYI

Gülşen TÜRKOĞLU'nun “**Bazı Difenolik Schiff Bazlarının Sentezi Ve Yapılarının Aydınlatılması**” başlıklı **Kimya** Anabilim Dalındaki, Yüksek Lisans Tezi tarihinde, aşağıdaki jüri tarafından Anadolu Üniversitesi Lisansüstü Eğitim-Öğretim ve Sınav Yönetmeliğinin ilgili maddeleri uyarınca değerlendirilerek kabul edilmiştir.

Adı Soyadı	İmza
Üye (Tez Danışmanı) : Yard. Doç. Dr. Halil BERBER	
Üye (2. Danışman) : Yard. Doç. Dr. Hakan DAL	
Üye : Prof.Dr. Alaattin GÜVEN	
Üye : Doç. Dr. Nevin KANIŞKAN	
Üye : Doç. Dr. Aysel YURT	

Anadolu Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü Yönetim Kurulu'nun
.....tarih vesayılı kararıyla onaylanmıştır.

Enstitü Müdürü

ÖZET

Yüksek Lisans Tezi

BAZI DİFENOLİK SCHIFF BAZLARININ SENTEZİ VE YAPILARININ AYDINLATILMASI

Gülşen TÜRKOĞLU

**Anadolu Üniversitesi
Fen Bilimleri Enstitüsü
Kimya Anabilim Dalı**

**Danışman: Yard. Doç. Dr. Halil BERBER
İkinci Danışman: Yard. Doç. Dr. Hakan DAL
2007, 183 sayfa**

Çalışmanın ilk aşamasında dietilenglikol ditosilat ve trietilenglikol ditosilat bileşikleri sentezlendi. Dietilenglikol ditosilat ve trietilenglikol ditosilat, etilen bromür, 1,3-dibromopropan ve 1,4-dibromabütan bileşikleriyle *o*-nitrofenol bileşiği kullanılarak beş adet *o*-nitrofenil eter bileşikleri elde edildi. Sentezlenen bu bileşikler indirgenerek *o*-aminofenil eter bileşikleri elde edildi.

İkinci aşamada ise elde edilen beş adet *o*-amino fenil eter bileşikleri, salisilaldehit, 5-klorosalisilaldehit ve 5-bromosalisilaldehit ile reaksiyonu sonucunda on iki adet Schiff bazı bileşiklerinin sentezi gerçekleştirildi.

Sentezlenen tüm bileşiklerin yapıları elementel analiz, IR, ¹³C-NMR ve ¹H-NMR spektroskopik yöntemleri ile aydınlatıldı.

Anahtar Kelimeler: Schiff bazı, *o*-Nitrofenil eter, *o*-Aminofenil eter, İndirgeme, Ditosilat

ABSTRACT**Master of Science Thesis****SYNTHESIS OF SOME DIPHENOLIC SCHIFF BASE COMPOUNDS
AND THEIR STRUCTURAL CHARACTERIZATION****Gülşen TÜRKOĞLU****Anadolu University
Graduate School of Sciences
Chemistry Program****Supervisor : Assist. Prof. Dr. Halil BERBER****Second Supervisor : Assist. Prof. Dr. Hakan DAL****2007, 183 pages**

In the first stage of the study synthesized diethyleneglycol ditosilate ve triethyleneglycol ditosilate. Five *o*-nitrophenyl ether compounds were synthesized by using diethyleneglycol ditosilate ve triethyleneglycol ditosilate, ethylene bromide, 1,3-dibromopropane and 1,4-dibromobuthane with *o*-nitrophenol. This compounds were reduced to *o*-aminophenyl ethers.

In the second stage twelve Schiff bases were synthesized by using salicylaldehyde, 5-chlorosalicylaldehyde and 5-bromosalicylaldehyde with *o*-aminophenyl ethers.

The structures of all the synthesized compounds were characterized by using elementary analyses, FT-IR, ¹³C-NMR and ¹H-NMR Spectroscopy techniques.

Keywords: Schiff base, *o*-Nitrophenyl ether, *o*-Aminophenyl ether, Reduction, Ditosilate

TEŞEKKÜR

Bu tez çalışmasında beni yönlendiren, her türlü yardımda bulunan, bana karşı her zaman anlayışlı davranan ve manevi olarak bana güç veren danışman Hocam Sayın Yard. Doç. Dr. Halil BERBER'e, çalışmanın tamamlanabilmesi için bana yol gösteren ve her konuda yardımcı olan danışman hocam Sayın Yard. Doç. Dr. Hakan DAL'a teşekkürlerimi sunarım.

Bana inanan ve destek olan, deneysel çalışmalarım süresince bölüm olanaklarından yararlanmamı sağlayan çok değerli Hocam Kimya Bölüm Başkanı Sayın Prof. Dr. Lale ZOR'a ve tezimin değerlendirilmesinde jüri üyesi olarak yer alan Sayın Prof.Dr. Alaettin GÜVEN'e, Doç.Dr. Nevin KANIŞKAN' a ve Doç.Dr. Aysel YURT' a teşekkür ederim.

En önemlisi benim çalışmamın ana nedeni olan, bana karşı her zaman anlayışlı davranan, sonsuz destek veren ve sevgileri ile her zaman yanımda olan aileme çok teşekkür ederim.

Ayrıca bu çalışma esnasında bana destek olan arkadaşlarıma, bana yardımcı olan hocalarım Arş. Gör. Yasemin SÜZEN ve Arş. Gör. Emel ERMİŞ'e ve tüm Kimya Bölümü asistanlarına teşekkür ederim.

Sentezlenen bileşiklerin spektrumlarının kaydedilmesini sağlayan Anadolu Üniversitesi BİBAM'a teşekkür ederim.

Gülşen TÜRKOĞLU

Temmuz-2007

İÇİNDEKİLER

	<u>Sayfa</u>
ÖZET.....	i
ABSTRACT.....	ii
TEŞEKKÜR.....	iii
İÇİNDEKİLER.....	iv
ŞEKİLLER DİZİNİ.....	vii
ÇİZELGELER DİZİNİ.....	x
SİMGELER VE KISALTMALAR DİZİNİ.....	xi
EKLER DİZİNİ.....	xii
 1. GİRİŞ.....	 1
 2. SCHIFF BAZLARI.....	 4
2.1. Schiff Bazların Özellikleri.....	4
2.2. Schiff Bazlarının Oluşum Mekanizması.....	6
2.3. Schiff Bazlarının Reaksiyonları.....	8
2.4. Schiff Bazlarında Gözlenen Bazı Özellikler.....	10
2.4.1. Tautomerleşme.....	10
2.4.2. UV-Visible Spektroskopisi ile Tautomerizmin İncelenmesi.....	15
2.4.3 Fotokromik ve Termokromik Özellikleri.....	17
2.4.4. Hidrojen Bağı.....	21
2.5. Schiff Bazlarının Metal Kompleksleri	25
2.6. Schiff Bazlarının Polimerizasyonu.....	29
2.7. Schiff Bazlarının Biyolojik Önemi.....	33
2.8. Schiff Bazlarının Kullanım Alanları.....	36
 3. DENEYSEL ÇALIŞMALAR.....	 40
3.1. Materyal.....	40
3.1.1. Kimyasal Maddeler ve Reaktifler.....	40
3.1.2. Aletler ve Analizler.....	40

3.2. Sentezlenen Bileşikler.....	41
3.3. Yöntem.....	46
3.3.1. Ditosilatların Sentezi.....	46
3.3.1.1. Dietilenglikol Ditosilat (1).....	46
3.3.1.2. Trietilenglikol Ditosilat (2).....	46
3.3.2. <i>Orto</i> -nitrofenil Eterlerin Sentezi.....	47
3.3.2.1. 1,2-Bis (<i>o</i> -nitrofenoksi)-2-oksoetan (3).....	47
3.3.2.2. 1,3-Bis (<i>o</i> -nitrofenoksi)-3-oksopropan (4).....	48
3.3.2.3. 1,4-Bis (<i>o</i> -nitrofenoksi)-4-oksobütan (5).....	48
3.3.2.4. 1,5-Bis (<i>o</i> -nitrofenoksi)-3-oksopentan (6).....	48
3.3.2.5. 1,8-Bis (<i>o</i> -nitrofenoksi)-3,6-dioksooktan (7).....	48
3.3.3. <i>Orto</i> -nitrofenil Eterlerin İndirgenmesi.....	49
3.3.3.1. 1,2-Bis (<i>o</i> -aminofenoksi)-2-oksoetan (8).....	49
3.3.3.2. 1,3-Bis (<i>o</i> -aminofenoksi)-3-oksopropan (9).....	49
3.3.3.3. 1,4-Bis(<i>o</i> -aminofenoksi)-4-oksobütan (10).....	50
3.3.3.4. 1,5-Bis(<i>o</i> -aminofenoksi)-3-oksopentan (11).....	50
3.3.3.5. 1,8-Bis(<i>o</i> -aminofenoksi)-3,6-dioksooktan (12).....	50
3.3.4. Schiff Bazı Bileşiklerinin Sentezi.....	51
3.3.4.1. 1,2-Bis[2-(2-hidroksibenzilidenamino)fenoksi] etan (13).....	51
3.3.4.2. 1,3-Bis[2-(2-hidroksibenzilidenamino)fenoksi]- propan (14).....	51
3.3.4.3. 1,3-Bis[2-(5-kloro-2-hidroksibenzilidenamino)fenoksi]- propan (15).....	52
3.3.4.4. 1,3-Bis[2-(5-bromo-2-hidroksibenzilidenamino)fenoksi]- propan (16).....	52
3.3.4.5. 1,4-Bis[2-(2-hidroksibenzilidenamino)fenoksi] bütan (17)	52
3.3.4.6. 1,4-Bis[2-(5-kloro-2-hidroksibenzilidenamino)fenoksi] bütan (18).....	52
3.3.4.7. 1,5-Bis[2-(2-hidroksibenzilidenamino)fenoksi]-3- oksopentan (19).....	53

3.3.4.8. 1,5-Bis[2-(5-kloro-2-hidroksibenzilidenamino)fenoksi]-oksopentan (20).....	53
3.3.4.9. 1,5-Bis[2-(5-bromo-2-hidroksibenzilidenamino)fenoksi]-3-oksopentan (21).....	53
3.3.4.10. 1,8-Bis[2-(2-hidroksibenzilidenamino)fenoksi]-3,6-dioksooktan (22).....	54
3.3.4.11. 1,8-Bis[2-(5-kloro-2-hidroksibenzilidenamino)fenoksi]-3,6-dioksooktan (23).....	54
3.3.4.12. 1,8-Bis[2-(5-bromo-2-hidroksibenzilidenamino)fenoksi]-3,6-dioksooktan (24).....	54
4. SONUÇLAR VE TARTIŞMA.....	55
4.1. Elementel Analiz Sonuçları.....	55
4.2. Infrared (IR) Spektrumları İle İlgili Yorumlar	57
4.2.1. Ditosilatlar.....	57
4.2.2. <i>Orto</i> -Nitrofenil Eter Bileşikleri.....	57
4.2.3. <i>Orto</i> -Aminofenil Eter Bileşikleri.....	58
4.2.4. Schiff Bazı Bileşikleri.....	60
4.3. ¹ H-NMR Spektrum Yorumları.....	63
4.3.1. Ditosilatlar.....	63
4.3.2. <i>Orto</i> -Nitrofenil Eter Bileşikleri.....	64
4.3.3. <i>Orto</i> -Aminofenil Eter Bileşikleri.....	65
4.3.4. Schiff Bazı Bileşikleri.....	68
4.4. ¹³ C-NMR Spektrum Yorumları.....	80
4.4.1. Ditosilatlar.....	81
4.4.2. <i>Orto</i> -Nitrofenil Eter Bileşikleri.....	82
4.4.3. <i>Orto</i> -Aminofenil Eter Bileşikleri.....	83
4.4.4. Schiff Bazı Bileşikleri.....	84
4.5. Schiff Bazı Bileşiklerinin COSY, HETCOR ve HMBC Yorumları.....	88
KAYNAKLAR.....	89
EKLER.....	103

ŞEKİLLER DİZİNİ

2.1. Schiff baz oluşumuna ait genel reaksiyon.....	4
2.2. Schiff bazı oluşumuna ait genel reaksiyon.....	6
2.3. İmin oluşum mekanizması.....	7
2.4. Schiff baz türevlerinin asimetrik alkilasyona ait genel reaksiyon.....	9
2.5. Farklı çözücüler ile CPTC katalizör varlığında (1)'in asimetrik alkilasyonu.....	10
2.6. <i>o</i> -Hidroksi grup içeren Schiff bazlarından görülen tautomerik yapılar.....	11
2.7. İmin-enamin tautomerizmi.....	11
2.8. Tautomerik ve PT-formunun rezonans formları.....	13
2.9. Enol-imin ve keto-amin tautomerik dengesi.....	13
2.10. NPIMP-2 Schiff bazının tautomerik formlar.....	14
2.11. Enol-imin keto-amin tautomerik denge yapıları.....	15
2.12. Keto-form ile zwitter iyonik-form arasındaki rezonans yapı.....	16
2.13. Schiff bazı keto-enol tautomerizmi.....	16
2.14. Anilinlerin fotokromizm ve termokromizm de üç özel moleküler yapıları.....	17
2.15. BSC'nin fotokromizmi.....	18
2.16. <i>trans</i> -enol form ve <i>cis</i> -keto form arasındaki tautomerik denge yapıları.....	19
2.17. Sentezlenen bileşiklerin yapıları.....	19
2.18. HNAN ve HNAQ'nun keto-enol tautomer yapıları.....	20
2.19. Hidrojen bağı yapmış enol-imin ve keto-amin tautomer yapıları.....	22
2.20. İki -OH grubu içeren Schiff bazlarda 5- ve 6-üyel pseudo (yalancı) halka oluşturan molekül içi H-bağı.....	23
2.21. Schiff bazlarda hidrojen bağı ve tautomerik denge yapısı.....	23
2.22. Sentezlenen Schiff bazlarının H-bağı ve tautomerik yapıları.....	24
2.23. Sentezlenen Schiff bazı ligandın (LH) yapısı.....	27
2.24. Sentezlenen Schiff bazların yapıları.....	28
2.25. Schiff baz ligandı ve kompleksin sentez reaksiyonu.....	28

2.26. Sentezlenmiş polimer yapılar.....	30
2.27. Sentezlenen Schiff bazı-TPNA ve MTNA yapıları.....	31
2.28. Donör-akseptör monomerlerinin ve P3Th polimerinin yapısı.....	32
2.29. Sentezlenmiş polimerlerin yapısal diyagramları.....	32
2.30. Sentezlenmiş Schiff bazı yapıları.....	35
2.31. Schiff bazlarının sentezi	35
2.32. Sentezlenmiş Schiff bazlarının yapıları.....	37
2.33. Schiff bazın sentezi.....	38
2.34. <i>N</i> -(4-dimetilaminofenil)-3,5- <i>t</i> -butil salisilaldimin (DBS) boyanın şematik yapısı.....	38
2.35. Schiff bazı (HPED) ve polimer destekli Schiff bazı (P-HPED-M) kompleksinin yapı.....	39
4.1. Bileşik (1)'in ¹ H-NMR spektrumlarında değerlendirilen proton yerleri.	64
4.2. Bileşik (7)'nin ¹ H-NMR spektrumlarında değerlendirilen proton yerleri.....	65
4.3. Bileşik (12)'nin ¹ H-NMR spektrumlarında değerlendirilen proton yerleri.....	66
4.4. Bileşik (15)'in olası hidrojen bağı ve tautomerik formları.....	69
4.5. Bileşik (13)'ün ¹ H-NMR spektrumlarında değerlendirilen proton yerleri	70
4.6. Bileşik (14), (15) ve (16)'nın ¹ H-NMR spektrumlarında değerlendirilen proton yerleri.....	71
4.7. Bileşik (17) ve (18)'in ¹ H-NMR spektrumlarında değerlendirilen proton yerleri.....	72
4.8. Bileşik (19), (20) ve (21)'in ¹ H-NMR spektrumlarında değerlendirilen proton yerleri.....	73
4.9. Bileşik (22)'nin ¹ H-NMR spektrumlarında değerlendirilen proton yerleri.....	75
4.10. Bileşik (23) ve (24)'in ¹ H-NMR spektrumlarında değerlendirilen proton yerleri.....	76
4.11. Bileşik (2)'nin ¹³ C-NMR spektrumlarında değerlendirilen	

karbon numaralar.....	81
4.12. Bileşik (7)'nin ^{13}C -NMR spektrumlarında değerlendirilen	
karbon numaraları.....	82
4.13. Bileşik (12)'nin ^{13}C -NMR spektrumlarında değerlendirilen	
karbon numaraları.....	83
4.14. Bileşik (19) ve (23),'ün ^{13}C -NMR spektrumlarında değerlendirilen	
karbon numaraları.....	84

ÇİZELGELER DİZİNİ

3.1. Sentezlenen bileşiklerin formülleri ve adlandırılması	41
3.1. (Devam) Sentezlenen bileşiklerin formülleri ve adlandırılması.....	42
3.1. (Devam) Sentezlenen bileşiklerin formülleri ve adlandırılması.....	43
3.1. (Devam) Sentezlenen bileşiklerin formülleri ve adlandırılması.....	44
3.1. (Devam) Sentezlenen bileşiklerin formülleri ve adlandırılması.....	45
4.1. Sentezlenen maddelerinin element analiz sonuçları.....	56
4.1. (Devam) Sentezlenen maddelerinin element analiz sonuçları.....	57
4.2. Sentezlenen maddelerin IR spektrum verileri (KBr disk, ν cm ⁻¹).....	60
4.3. Sentezlenen Schiff bazı bileşiklerinin IR spektrum verileri (KBr disk, ν cm ⁻¹).....	63
4.4. Sentezlenen bileşiklerin ¹ H-NMR spektrum verileri.....	68
4.5. Sentezlenen Schiff bazı bileşiklerin ¹ H-NMR spektrum verileri.....	78
4.6. (Devam) Sentezlenen Schiff bazı bileşiklerin ¹ H-NMR spektrum veriler.....	79
4.7. Sentezlenen bileşiklerin ¹³ C-NMR spektrum verileri.....	80
4.8. Sentezlenen Schiff bazı bileşiklerin ¹³ C-NMR spektrum verileri.....	87

SİMGELER VE KISALTMALAR DİZİNİ

NLO	: Non-Lineer Optikçe Aktif
UV-vis	: Ultraviyole Görünür Spektroskopisi
FT-IR	: Frountier Infrared Spektroskopisi
NMR	: Nükleer Magnetik Rezonas
CPTC	: Kiral Faz Transfer Katalizör
PT	: Proton Transfer
GC/MS	: Gaz Kromatografisi/Kütle Spektroskopisi
DFT	: Density Function Theory
LSER	: Lineer Solvasyon Enerji Bağlantısı
ESIPT	: Uyarılmış Halde Molekülüçi Proton Transferi
MHA	: 5,5'-metilenbis(2-hidroksiasetofrnon)
MHn	: 6,6'-metilenbis(2-hidroksinaftaldehit)
TPNA	: Tiyofenilidin-8-naftilamin
MTNA	: 1-(Metiltiyofenilidin)-8-naftilamin
PLP	: Pridoksal Fosfat
COSY	: Homonükleer Korrelasyon Spektroskopisi
HETCOR	: Heteronükleer Korrelasyon Spektroskopi
HMBC	: Uzun Mesafe Proton ve Karbon Etkileşmelerinin Korrelasyonu

EKLER DİZİNİ

1. Bileşik (1)'in IR spektrumu.....	104
2. Bileşik (1)'in ^1H -NMR spektrumu.....	105
3. Bileşik (1)'in ^{13}C -NMR spektrumu.....	106
4. Bileşik (2)'nin IR spektrumu.....	107
5. Bileşik (2)'nin ^1H -NMR spektrumu.....	108
6. Bileşik (2)'nin ^{13}C -NMR spektrumu.....	109
7. Bileşik (3)'ün IR spektrumu.....	110
8. Bileşik (3)'ün ^1H -NMR spektrumu.....	111
9. Bileşik (3)'ün ^{13}C -NMR spektrumu.....	112
10. Bileşik (4)'ün IR spektrumu.....	113
11. Bileşik (4)'ün ^1H -NMR spektrumu.....	114
12. Bileşik (4)'ün ^{13}C -NMR spektrumu.....	115
13. Bileşik (5)'in IR spektrumu.....	116
14. Bileşik (5)'in ^1H -NMR spektrumu.....	117
15. Bileşik (5)'in ^{13}C -NMR spektrumu.....	118
16. Bileşik (6)'nın IR spektrumu.....	119
17. Bileşik (6)'nın ^1H -NMR spektrumu.....	120
18. Bileşik (6)'nın ^{13}C -NMR spektrumu.....	121
19. Bileşik (7)'in IR spektrumu.....	122
20. Bileşik (7)'nin ^1H -NMR spektrumu.....	123
21. Bileşik (7)'nin ^{13}C -NMR spektrumu.....	124
22. Bileşik (8)'in IR spektrumu.....	125
23. Bileşik (8)'in ^1H -NMR spektrum.....	126
24. Bileşik (8)'in ^{13}C -NMR spektrumu.....	127
25. Bileşik (9)'un IR spektrumu.....	128
26. Bileşik (9)'un ^1H -NMR spektrumu.....	129
27. Bileşik (9)'un ^{13}C -NMR spektrumu.....	130
28. Bileşik (10)'un IR spektrumu.....	131
29. Bileşik (10)'nun ^1H -NMR spektrum.....	132
30. Bileşik (10)'nun ^{13}C -NMR spektrumu.....	133

31. Bileşik (11)'in IR spektrumu.....	134
32. Bileşik (11)'in ^1H -NMR spektrumu.....	135
33. Bileşik (11)'in ^{13}C -NMR spektrumu.....	136
34. Bileşik (12)'nin IR spektrumu.....	137
35. Bileşik (12)'nin ^1H -NMR spektrumu.....	138
36. Bileşik (12)'nin ^{13}C -NMR spektrumu.....	139
37. Bileşik (13)'ün IR spektrumu.....	140
38. Bileşik (13)'ün ^1H -NMR spektrumu.....	141
39. Bileşik (13)'ün ^{13}C -NMR spektrumu.....	142
40. Bileşik (14)'ün IR spektrumu.....	143
41. Bileşik (14)'ün ^1H -NMR spektrumu.....	144
42. Bileşik (14)'ün ^{13}C -NMR spektrumu.....	145
43. Bileşik (15)'in IR spektrumu.....	146
44. Bileşik (15)'in ^1H -NMR spektrumu.....	147
45. Bileşik (15)'in ^{13}C -NMR spektrumu.....	148
46. Bileşik (15)'in COSY spektrumu.....	149
47. Bileşik (15)'in HETCOR spektrumu.....	150
48. Bileşik (15)'in HMBC spektrumu.....	151
49. Bileşik (16)'nin IR spektrumu.....	152
50. Bileşik (16)'nin ^1H -NMR spektrumu.....	153
51. Bileşik (16)'nin ^{13}C -NMR spektrumu.....	154
52. Bileşik (17)'nin IR spektrumu.....	155
53. Bileşik (17)'nin ^1H -NMR spektrumu.....	156
54. Bileşik (17)'nin ^{13}C -NMR spektrumu.....	157
55. Bileşik (18)'in IR spektrumu.....	158
56. Bileşik (18)'in ^1H -NMR spektrumu.....	159
57. Bileşik (19)'un IR spektrumu.....	160
58. Bileşik (19)'un ^1H -NMR spektrumu.....	161
59. Bileşik (19)'un ^{13}C -NMR spektrumu.....	162
60. Bileşik (20)'nin IR spektrumu.....	163
61. Bileşik (20)'nin ^1H -NMR spektrumu.....	164
62. Bileşik (20)'nin ^{13}C -NMR spektrumu.....	165

63. Bileşik (21)'in IR spektrumu.....	166
64. Bileşik (21)'in ^1H -NMR spektrumu.....	167
65. Bileşik (21)'in ^{13}C -NMR spektrumu.....	168
66. Bileşik (21)'in COSY spektrumu.....	169
67. Bileşik (21)'in HETCOR spektrumu.....	170
68. Bileşik (21)'in HMBC spektrumu.....	171
69. Bileşik (22)'nin IR spektrumu.....	172
70. Bileşik (22)'nin ^1H -NMR spektrumu.....	173
71. Bileşik (22)'nin ^{13}C -NMR spektrumu.....	174
72. Bileşik (23)'ün IR spektrumu.....	175
73. Bileşik (23)'ün ^1H -NMR spektrumu.....	176
74. Bileşik (23)'ün ^{13}C -NMR spektrumu.....	177
75. Bileşik (24)'ün IR spektrumu.....	178
76. Bileşik (24)'ün ^1H -NMR spektrumu.....	179
77. Bileşik (24)'nin ^{13}C -NMR spektrumu.....	180
78. Bileşik (24)'ün COSY spektrumu.....	181
79. Bileşik (24)'ün HETCOR spektrumu.....	182
80. Bileşik (24)'ün HMBC spektrumu.....	183

1. GİRİŞ

İlk organik imin, Laurent ve Gerhard tarafından anilin ve benzaldehitin kondenzasyonu sonucu sentezlenmiştir (Laurent ve Gerhard 1850). Schiff bazları olarak da bilinen bu tür bileşiklerle ilgili birçok araştırma yapılmıştır (Schiff 1864; Haas 1997). Schiff bazları koordinasyon kimyası alanına 1932 yılında ilk defa girmiştir (Pfeiffer 1932). Schiff bazı bileşikleri koordinasyon kimyası ve madde bilimleri alanında birçok ilginç özelliklerinden dolayı gelişme kaydetmiştir (Vance ve ark. 1998; Ziessel 2001).

Bu tür bileşikler farklı alanda geniş uygulamaları olan ve koordinasyon kimyasında önemli sınıf ligandlardır. Örneğin, koordinasyon kimyasında salen- ve benzilidin- tipi ligandlar geçiş ve temel grup metaller ile kompleks oluşturmada yaygın olarak kullanılan ligandların en eski sınıfındadır (Dubay 1993; Mohand 1995; Camphell 2001). Schiff bazları genellikle geçiş metalleri ile çok kararlı kompleks oluşturma kabiliyetine sahip olan bi- ya da tri-dentate ligand olarak davranırlar (Bukhari 2002). Elde edilen komplekslerinin tersinir olarak oksijen bağlamaları (Lu ve ark. 2003), olefinlerin hidrojenlenmesindeki katalitik aktivite göstermeleri (Olie ve Olive 1984), bazı toksin metallerle kompleks oluşturmaları, elektrokimyasal elektron transferi (Rahaman ve ark. 2005) ve fotokromik özellikleri (Kunkely ve Vogler 2001) bulunması nedeniyle pek çok alanda çalışmalar yapılmaktadır.

Diaminler ile aldehitlerden türetilmiş Schiff bazları, asimetric katalizde sentetik ligand özelliklerinden dolayı çok önemli bir araştırma alanı oluşturmaktadır. Ayrıca bu tür bileşikler epoksitlerin asimetric halka açma ve hidroksilleme, olefinlerin epoksidasyonu, laktit polimerizasyonu dahil geçiş-metal katalizli reaksiyonların geniş bir alanın da aktif katalizörler olarak kullanılmaktadır (Habibi ve ark. 2006; Katsuki 2004).

Aromatik karbonil bileşiklerinden türetilmiş Schiff bazları elektronik ve sterik özelliklerin den dolayı asimetric kataliz ve metaloprotein modelleri ile ilgili yaygın olarak çalışılmaktadır. Schiff bazlarının ve biyolojik olarak aktif komplekslerinin dioksijen taşıyıcı, katalizör, biyolojik makromoleküllerde model sistemler, kanser önleyici radyofarmasötik etkilerinde ve koordinasyon

kimyasında şelat ligandlar olarak kullanıldığı bilinmektedir (Unaleroglu 2001; Blower 1998). Schiff bazları ile oluşan Cu (II) ve Zn (II) metal kompleksleri özellikle mononükleer ve dinükleer komplekslerinin böceklerde SOD (Superoxide Dismutase) enziminin aktif alanında kullanıldığı bilinmektedir (Vanco ve ark. 2004; Li ve ark. 2006).

Bu bileşikler biyolojik aktivite, antibakteriyel, antifungal ve antikanser aktiflik göstermelerinden dolayıda biyolojik, klinik, farmokolojik ve analitik bakımdan çok önemlidir (Ismail 1997; Garnovskii ve ark. 1993; Costamagna ve ark. 1992; Yıldız ve ark. 1998; Desai ve ark. 2001; Al-Allaf 2003; Temel 2004; Mashaly 2004). Organizma için hayati önem taşıyan transaminasyon, dekarboksilasyon, rasemizasyon gibi reaksiyonlarda ara ürün olarak oluşmaktadır (Metzler ve Philipp 1985). 4-Aminoantipiridinin komplekslerinin kullanıldığı bazı ilaç aktif maddelerinin serbest organik bileşiklere nazaran bakteri ve mantarlarda daha yüksek bir aktivite gösterdiği bulunmuştur (Ismail 1997). Ayrıca furfurilamin ve vanilin türevli Schiff bazı bileşikleri önemli biyokimyasal özelliklere sahip olduğundan dolayı bu tür bileşiklerin biyolojik aktiviteleri araştırılmaktadır (Higasio ve Shoji 2001; Kumar ve Ramesh 2004; Juhasz ve ark. 2000).

Schiff bazı bileşiklerinin, biyolojik aktivitelerinden başka, fotokromik, termokromik, optikal sensör, moleküler hafıza saklama özellikleri, görüntü sistemleri ve optik bilgisayarlarda radyasyon yoğunluğunun ölçülmesi ve kontrolü gibi çeşitli alanlarda uygulanmaları önemli karakteristik özellikleridir (Hadjoudis ve ark. 1987; Elmalı ve ark. 1999; Hoshino ve ark. 1988).

Schiff bazları iletken polimerler ve optik maddeleri elde etmede kullanılabilir. Böylece, bu tür bileşikler ile yeni optik ve iletken maddeler sentezlenebilmektedir (Palys 1997; Aly 2004). İmino grup içeren bileşikler optik iletişim ve optik aletler, elektronik, opto-elektronik ve fotonikler alanındaki çeşitli uygulamalarından dolayı araştırılan önemli bir çalışma alanıdır ve gelecekte kimyasal gelişmeler için uygun maddeler olduğu görünmektedir (Yakuphanoglu 2005; Iwan ve ark. 2007). Polimerik filmlerde amphiphile (hidrofobik ve hidrofilik her iki özelliğe de sahip olan kimyasal bileşikler) içeren Schiff bazları ilginç optik ve elektronik özelliklerine sahip olduğu gösterilmiştir (Yakuphanoglu

2004; Kathimathi ve Dhathathreyan 2003). Aromatik aminlerin bir çeşidi ile oligosalisilaldehitin kondenzasyonunda oluşan polimerik Schiff bazları endüstriyel atık sularda bulunan metal iyonları taşıyıcı olarak kullanılmıştır (Kaya ve ark. 2001).

Ayrıca Schiff bazları ve kompleks bileşikler kalitatif ve kantitatif analizlerde, boya, ilaç ve plastik sanayi gibi pek çok sanayi dalında çeşitli amaçlar da kullanılmaktadır (Mark 1980). Schiff bazlarının fenil türevleri korozyon inhibitörleri olarak kullanılmıştır (Habibi ve ark. 2006). Son yıllarda sıvı kristal teknolojisinde kullanılabilircek birçok Schiff bazı bulunmuştur (Binnemans ve ark. 2006). Bu bileşikler süpermoleküler bileşiklerin eldesinde son derece önemlidir (Zeng 2002; Yıldız 2001; Havyalı ve ark. 2003; Havyalı ve ark. 2004; Prabhakar ve ark. 2005; Gianneschi ve ark. 2006). Schiff bazları yaygın olarak organik sentezlerde amino grubunu koruyucu grup olarak da kullanıldığı bildirilmiştir (Huang ve ark. 2001). UV-Vis (solvakromiklik) spekturuma bağlı çözücülere sahip olan Schiff bazlarının uygun NLO (Non-Linear Optikçe aktif) maddeler olduğu bildirilmiştir (Alemi 2000). Schiff bazları olarak bilinen azometinler, semi iletkenlik özellikleri ile termal olarak kararlı maddelerin önemli bir sınıfı olarak bilinmektedir (Iwan ve ark. 2007).

Sentezlenen Schiff bazlarının yapılarının aydınlatılması ilk defa 1940'lı yıllarda başlamış ve bu amaçla günümüze kadar UV-vis., IR, NMR gibi spektroskopik yöntemler kullanılmıştır.

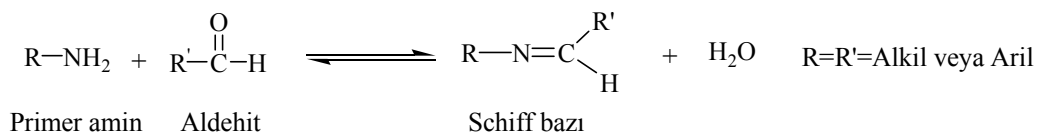
Schiff bazlarının sentezi ve yapılarının aydınlatılması ile ilgili literatürde çok sayıda yayın yapılmıştır. Bizim bu çalışmamızdaki amacımız kimya alanında ve birçok biyolojik aktivitelerde önemli görevleri olan yeni Schiff bazı bileşiklerini sentezlemek ve yapılarını çeşitli spektroskopik yöntemlerle aydınlatmaktır.

2. SCHIFF BAZLARI

2.1. Schiff Bazların Özellikleri

Azometin (-CH=N-) grubu içeren bileşikler Schiff bazları olarak bilinir. Schiff bazları ilk defa 1860'da Alman kimyager Huge Schiff tarafından sentezlenmiş ve 1932 yılında Pfeiffer tarafından koordinasyon kimyasında ligand olarak kullanılmıştır (Schiff 1860; Pfeiffer 1932).

Schiff bazları genellikle, karbonil bileşikleri ile primer aminlerin kondenzasyonu ile oluşmaktadır (Şekil 2.1). Schiff bazlarının oluşumunda reaksiyon şartlarının etkisi kadar kullanılan aldehit miktarının da önemli olduğu bulunmuştur. Schiff bazı oluşumunda en fazla kullanılan karbonil bileşikleri, salisilaldehit, β diketonlar, fenoller, pridoksal, *o*-hidroksi naftaldehit, piridin-2-aldehit, diasetil piridin, 4-propanoil, prazolen, diformil fenol ve pürüvik asittir. Kullanılan amin bileşikleri ise diaminler, alkil aminler, aminoasitlerdir.



Şekil 2.1. Schiff baz oluşumuna ait genel reaksiyon

R' ve R grubu bir aromatik ya da alifatik grup olabilir. Etkin konjuge sisteme sahip olan aromatik aldehitlerden oluşan Schiff bazları daha kararlı ve hidrolize karşı dirençli iken, alifatik aldehitlerden oluşan Schiff bazları hızlı bir şekilde polimerleşebilir ve kararsızdır (Bukhari 2002). Schiff bazları alkalilere karşı kararlı oldukları halde, asitlerin etkisi ile hemen hidroliz olurlar. Keto-amin halindeki *o*- ve *p*- süstitüe ketiminlerin hidroliz hızının yavaş olması, keto halinin hidrolize dayanıklı olmasından kaynaklanmaktadır. *Orto* ve *para* metoksi süstitüentli diaril ketiminler de rezonans yapılarından dolayı oldukça yavaş hidrolizlenir.

Schiff bazları kolayca hidroliz olabildiklerinden, sentezleri sırasında susuz ortamda çalışılmalıdır. Reaksiyonda meydana gelen su ise azeotrop bir karışım oluşturabileceği bir çözücü ile uzaklaştırılmalıdır.

Aromatik aldehitler düşük sıcaklıklarda bile uygun bir çözücü ortamında aminlerle kolaylıkla reaksiyona girebilirler. Aromatik aldehitlerin aromatik aminlerle kondenzasyon reaksiyonlarında aldehitte *para* pozisyonunda elektron çekici bir sübstitüentin bulunması reaksiyon hızını arttırırken, amin gibi elektron verici sübstitüenlerin bulunması reaksiyon hızını azalttığı anlaşılmıştır.

Aldehitler çok kolay bir şekilde primer aminlerle reaksiyon verip, Schiff bazlarını oluştururken bu işlem ketonlarda o kadar kolay değildir. Ketonlardan Schiff bazları elde etmek için yüksek sıcaklık, uygun pH aralığı, uzun reaksiyon süresi, katalizör seçimi ve ortamda oluşan su ile azeotrop karışım oluşturabilecek uygun bir çözücünün seçilmesi gerekmektedir. Katalizör olarak asidik katalizör kullanılır. Aldolize olmayan aldehit ve ketonlar ancak asidik ortamda aminlerle kondenzasyon yapabilirler. Ultraviyole ışınlarının aldehitlerden Schiff bazı eldesin de katalizör görevi gördüğü anlaşılmıştır. Ultraviyole ışığının eser miktardaki aldehiti karboksilli asite yükseltgediği bulunmuştur.

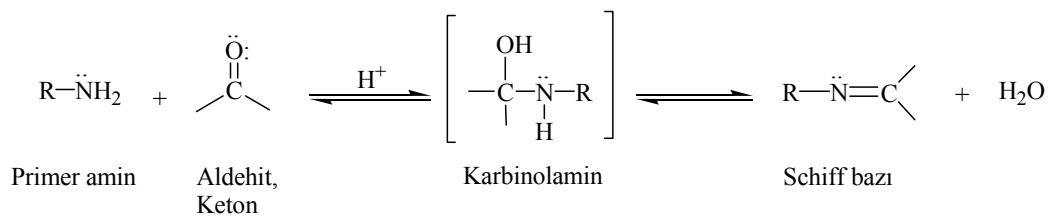
Azometin ve imin bağları oldukça ilginç bağlardır, maddenin geometrik izomeri ve spektral özelliklerini çok fazla etkilerler. $-CH=N-$ grup içeren bu tür bileşikler, ‘dikey’ bir form karbon-azot çift bağ etrafında dış düzeyde dönüşüm ile fotokimyasal olarak ve ‘doğrusal’ bir geçiş hali boyunca iç düzeyde azot ters çevirme ile termal olarak; iki farklı yolla *syn-anti* izomerizasyona uğrayabilir (Lehn 2006). Kiral imin tipi bileşiklerde, $-CH=N-$ fonksiyonunun en yakınındaki asimetric bir merkez de, uyarılmış foto dönüşüme karşı bir yönelme beklenilebilir. Bu nedenle, fotoizomerizasyon, tek yönlü moleküler hareket oluşturan kiral imin bileşiklerde termal izomerizasyonu takip eder. Genellikle, imin-tipi bileşikler mekaniksel hareketi ışık enerjisine dönüştüren tek yönlü moleküler fotomotor özellik göstermektedir. Bu tür bileşiklerin oluşumunda amin ve karbonil grubu karşılıklı olarak bir değişime uğradıkları için yapısal dinamiklik kazanırlar. Bu nedenle imin tipi bileşikler çift dinamik, yapısal ve hareketsetel aletlerdir (Lehn 2006).

Iwan ve arkadaşları -CH=N- ve fenilen bağına sahip olan yeni azometinler ve ketiminler sentezlemişlerdir. Bu bileşiklerde, iminler zinciri, iletken polimer olan poli(fenilenvinilin) benzer bir yapıya sahip olduğu için elektronik fonksiyona ve termokararlılıkta olan aromatik bileşiklerdir. Yeni sentezlenen azometinler ve ketiminler yalnızca termostabil maddeler olarak kullanılmazlar. Bu tür bileşiklerde bulunan bazik merkezden dolayı katalizör destek madde olarak kullanımını sağlayan Brönsted ya da Lewis asitlere kolayca bağlanabilmektedirler (Iwan ve ark. 2007).

2.2. Schiff Bazlarının Oluşum Mekanizması

Aldehitler ve ketonlar primer aminler ile (RNH₂) tepkime vererek iminler (RCH=NR veya R₂C=NR) diye adlandırılan karbon-azot ikili bağına sahip bazik bileşikler oluştururlar (Şekil 2.2) (Wade 1999). Asit katalizörlüğünde gerçekleşen bu reaksiyon sonucunda (E) ve (Z) izomerlerinin bir karışımı olan ürün oluşabilir.

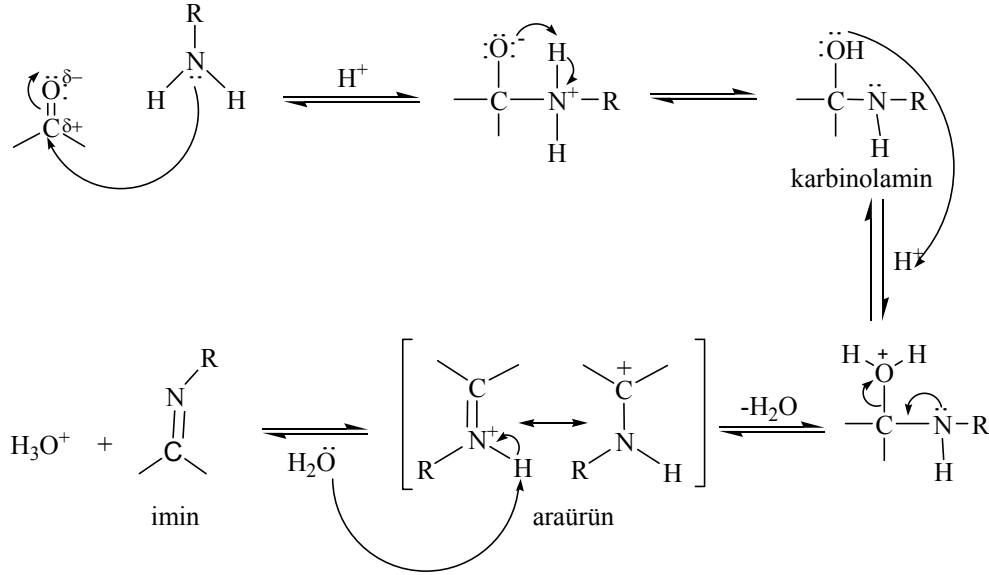
Schiff bazlarının oluşum mekanizmaları aldol reaksiyonlarına çok benzer. İmin oluşumu, küçük molekül veya suyun ayrılması ile iki veya daha fazla organik bileşikler birleştiren kondenzasyon reaksiyonlarına örnektir (Wade 1999). Yapıda bulunan R grupları ne kadar çok elektron çekici ve rezonans özelliği gösterirse imin bileşiği de o kadar kararlı olur.



Şekil 2.2. Schiff bazı oluşumuna ait genel reaksiyon

İmin oluşumu, pH'a bağımlı bir reaksiyondur; çok düşük ve çok yüksek pH'da reaksiyon yavaş gerçekleşmektedir. Şekil 2.3'de gösterildiği gibi, önerilen mekanizma bir karbinolamin ara ürünü varlığında gerçekleşmektedir. İmin oluşmasının mekanizması iki basamaklı bir işlemdir. İlk basamakta, nükleofilik

amin kısmi elektronca yoksun karbonil karbonuna katılır, oksijen azot üzerindeki protonu koparır ve karbinolamin ara ürünü oluşur.



Şekil 2.3. İmin oluşum mekanizması

Mekanizmanın ikinci basamağında, karbinolamindeki, -OH grubu asit tarafından protonlanarak, zayıf bir ayrılan grubu (-OH grubu) iyi bir ayrılan gruba ($\text{-}^+\text{OH}_2$ grubu) çevirir. Suyun ayrılması ile azotta pozitif yük ve okteti tamamlanmış kararlı rezonans yapıda imin oluşmaktadır (Wade 1999).

Reaksiyonda hidronyum iyonu derişimi çok yüksek ise reaksiyon daha yavaş ilerler, çünkü amin önemli oranda protonlanır ve bu da ilk basamakta gerekli nükleofil derişimini azaltacak bir etkidir. Asitliğin yüksek olması, ikinci basamağın daha hızlı fakat birinci basamağın daha yavaş yürütmesine neden olur. Buna karşılık asitliğin azalmasıyla birinci basamak daha hızlı, ikinci basamak daha yavaş yürür, çünkü hidronyum iyonu derişimi azalması ile protonlanmış aminoalkol derişimi azalmaktadır (Solomon 2002). Uygun pH'da ($\text{pH}=3\text{-}5$) aminin bir kısmı protonlanmıştır, ancak nükleofilik katılma tepkimesini başlatabilmek için yeterli miktarda serbest amin ve su ayrılması gerçekleşmesi için gerekli asit de vardır.

Pesek ve Frost, sulu çözeltide aminoasit veya amin bileşikleri ile basit aldehitlerden Schiff bazlarının oluşum sabitini aşağıda verilen Eşitlik [1.1] göre:

$$K_{app} = \frac{K_a + [H^+]}{K_a} K_f \quad [1.1]$$

K_f = iminin gerçek oluşum sabiti,

K_a = protonlanmış aminin iyonlaşma sabiti

K_{app} = belli pH da görünen oluşum sabiti,

olarak tanımlanmışlardır. Gerçek K_f değerleri (10-100), aminoasit veya aminler ile aromatik aldehitlerden oluşan iminler için bildirilmiştir. Eşitlik [1.1]'e göre aminler den oluşan Schiff bazlarının net yükü olmayacağı ve suda sınırlı çözünürlüğe sahip olduğu tahmin edilmektedir. Schiff bazlarının sınırlı çözünürlüklerini NMR çalışmalarında gözlemlemişler ve spektrum elde etmek için bu tür bileşikler $CDCl_3$ içinde ekstrakte etmenin gerekli olduğunu bulmuşlardır (Pesek ve Frost, 1974).

İminlerin sentezi için kullanılan bazı metotlar birkaç avantaja sahiptir. Sulu çözeltide en iyi şartlar altında dengenin yönü genellikle amin ve karbonil yönüne kayabilmektedir. Bu nedenle, iminler bazı uygun susuz çözücülerde ya da sıvı aldehit ve aminlerin direkt reaksiyonu ile hazırlanmaktadır. Bu yöntemle sulu çözeltide gerçekleşen reaksiyonlarda oluşan suyu uzaklaştırmak için aletlere ya da herhangi bir kurutucu maddenin kullanımına gerek kalmamaktadır (Pesek ve Frost 1974).

İmin oluşumu, birçok biyokimyasal reaksiyonda da meydana gelmektedir, çünkü enzimler genellikle bir aldehit veya keton ile olan reaksiyonlarında $-NH_2$ gruplarını kullanırlar. Bir imin bağının oluşumu, biyokimyasal bir reaksiyon olan görme süreci sırasında ara ürün olarak oluştuğundan dolayı önemlidir (Solomon, 2002).

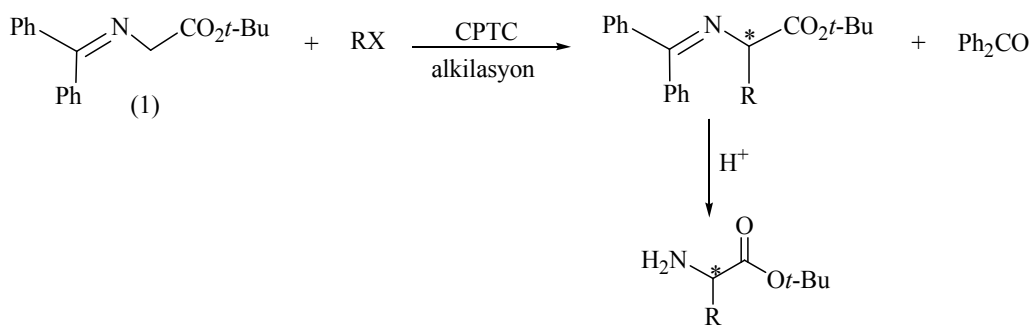
2.3. Schiff Bazlarının Reaksiyonları

Doymamış karakterli olduklarından, küçük moleküllü aldehitlerin Schiff bazları polimerizasyona uğrar ve siklik trimer bileşiklerini meydana getirirler. Schiff bazları yani azometin bileşikler kararlı iminlerdir. Bunlar $LiAlH_4$ ile etanol ortamında indirgendiklerinde sekonder aminler meydana getirirler. α,β -

Doymamış ketonlar ise aminler veya amonyakla azometin bileşikleri vermezler. Fakat çift bağa katılma sonucu β -amino ketonları verirler. α -Bromoketonlar alkil aminlerle α -hidroksiiminleri verirler. Burada reaksiyon epoksit ara basamağı üzerinden gider. α -Aminoasitler den oluşan Schiff bazları yeteri kadar kararlı olmadıklarından dolayı izole edilemezler. Ancak α -aminoasitlerin salisilaldehit veya benzer aldehitlerle oluşturdıkları Schiff bazları, şelat bağları nedeniyle kararlı olduklarından dolayı izole edilebilmektedirler.

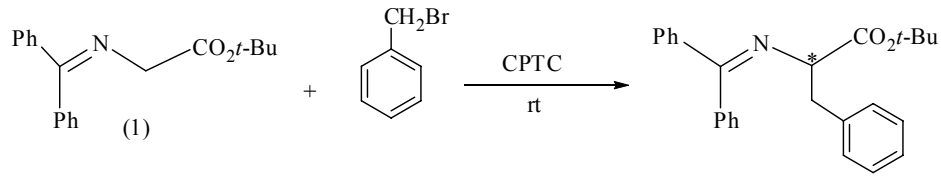
İlk defa Jencks tarafından Schiff bazlarının hidrolizi incelenmiştir (Jencks 1959; Anderson 1960). 365 nm UV ışığında Schiff bazlarının ilk hidrolizi rapor edilmiştir. Reaksiyonda kullanılan çözücüye bağlı olarak hidroliz derecesi önemli derecede değişmektedir (Huang ve ark. 2001). Hidroliz bazik ya da asidik şartlarda ve katalitik hidrojenasyon ile gerçekleşebilmektedir (Lucas ve ark. 1960). Buna rağmen, bu metotlar ile çok fonksiyonlu Schiff bazı bileşiklerin hidrolizi yapıldığında ise yan reaksiyonlar olduğu görülmüştür. Bu nedenle Schiff bazlarının uygun hidrolizi için yeni metotların geliştirilmesi önemli araştırma konularındandır (Huang ve ark. 2001).

tert-Butil benzofenon Schiff bazı türevlerinin (1), Şekil 2.4'de gösterildiği gibi, asimetrik alkilasyonu doğal veya yapay aminoasitlerin enantiyoseçici olarak sentezinde başarılı bir şekilde kullanıldığı için önemlidir.(Lygo 2003; Tayama 2003).



Şekil 2.4. Schiff baz türevlerinin asimetrik alkilasyona ait genel reaksiyon

Wang ve arkadaşları sulu ortamda CPTC (kiral faz transfer katalizör) katalizörlüğünde *tert*-butil benzofenon Schiff bazı türevlerinin asimetrik alkilasyonunu bildirmişlerdir (Şekil 2.5) (Wang ve ark. 2007).



Şekil 2.5. Farklı çözücüler ile CPTC katalizör varlığında (1) in asimetrik alkilasyonu

2.4. Schiff Bazlarında Gözlenen Bazı Özellikler

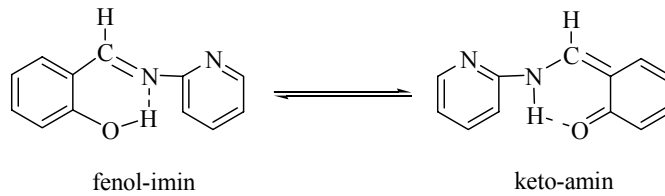
Literatürde aromatik Schiff bazlarının uygulamaları en iyi bilenen ve çok rastlanan çalışmalardandır. Schiff bazlarının yapılarını tautomerik transformasyonlar ve farklı tiplerde oluşan hidrojen bağları belirlemektedir. Tautomerik proton transferinin mekanizma araştırmaları kadar tautomerik dengeyi belirleyen faktörlerin teorik ve deneysel çalışmaları üzerine önemli araştırmalar yapılmaktadır. Ayrıca Schiff bazı bileşiklerinin fotokromik ve termokromik özellikleri, geçiş metalleri ile kompleksleri ve polimerleşme gibi özellikleri önemli çalışma konularıdır.

2.4.1. Tautomerleşme

Tautomerizm, atomların farklı bir düzende yerleşmiş olmalarına rağmen, birbirlerine hızlı bir şekilde dönüşebilen ve dengede olan izomerlere denir (Solomon 2002). Tautomerik dönüşüm, kimyasal bağların oluşumu ve/veya ayrılmasını içeren ve biçimsel olarak tek moleküler sistemde dinamik bir yöntemdir. Schiff bazların tautomerizm özellikleri termokromik ve fotokromik karakteristiklerini ayırt etmekte önemli bir rol oynarlar (Hökelek ve ark. 2004).

Schiff bazlarının bazıları keto-enol tautomerizm gibi proton transferinin söz konusu olduğu tautomerik özellik göstermektedir. Genellikle *orto* hidroksi grup içeren aldehytlerden oluşan bu tür bileşiklerde fenol-imin, keto-amin olmak üzere iki tip tautomerik form mevcuttur (Salman 1990). Schiff bazlarda enol-imin ve keto-amin tautomerizmi, bileşiklerin biyolojik aktiflik göstermeleri ve biyolojik sistemlerde önemli rol oynamalarına sebep olur (Razakantonina ve ark. 2000;

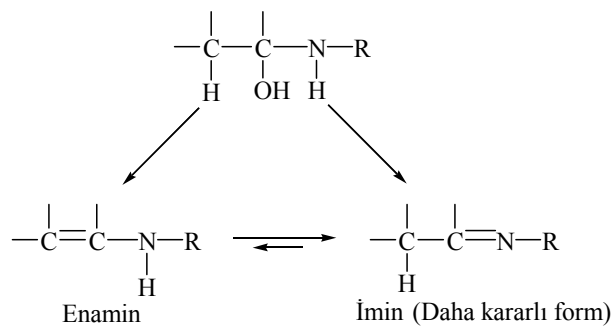
Baumgrass ve ark. 2001). Bu tür bileşiklerin tautomerik formlarına örnek Şekil 2.6'da gösterilmektedir (Nazır ve ark. 2004).



Şekil 2.6. *o*-Hidroksi grup içeren Schiff bazlarından görülen tautomerik yapılar

Ayrıca, 3- ve/veya 5-pozisyonlarında elektron çekici substitüentlerin varlığında ve keton *o*-hidroksiasetofenon tipi bileşikler olduğunda tautomerleşme görülmektedir (Rozwadowski, 1999; Hansen 1998).

Schiff bazı olarak bilinen bazı imin bileşikleri Şekil 2.7'de gösterildiği gibi, imin-enamin tautomer dengesine sahiptirler. Karbonil bileşikleri α -hidrojeni taşıyorsa primer aminlerle reaksiyonunda ilk katılma ürünü bir imin olan, karbon-azot çift bağı içeren bileşik oluşturmak için dehidrasyona uğrarlar. Tercih edilen ürün enaminden ziyade imindir (Morrison ve Boyd 1992).



Şekil 2.7. İmin-enamin tautomerizmi

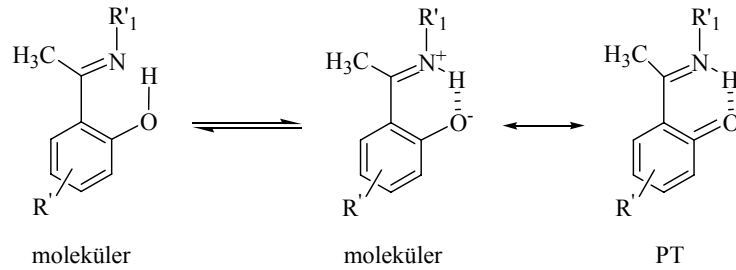
Enamin, yalnızca azot atomunda hidrojen olmadığı zaman karardır (R₂C=CR-NR₂). Aksi takdirde, imin formu daha baskındır. Enamin başlangıçta oluşsa bile, hızlı bir şekilde daha kararlı imin formuna dönüşerek tautomerleşirler (Morrison ve Boyd 1992).

Orto konumunda -OH grubu bulunan Schiff bazları çözeltide molekül içi hidrojen bağı oluşumuna bağlı olan polar ve apolar çözücülerde, keto-amin ($O\cdots H-N$) ve enol-imin ($O-H\cdots N$) arasında tautomerik dengenin varlığı görülmüştür (Costamagna 1992). Katı halde, NMR çalışmalarına dayanan, keto-amin ve enol-imin her iki formda kristal halde gösterilmelerine rağmen (Pizzala 2000), çözücü polaritelerine bağlı olan naftalidimin türevlerde keto-amin formu baskın iken, salisilalidimin türevlerde enol-imin formunun baskın olduğu bulunmuştur (Salman 1993). Bu tür bileşiklerde imino grubun imin azotu ve *orto* pozisyonunda -OH grubu arasında kısa hidrojen bağları bulunması ile açıklanmaktadır (Yıldız 2004). Aynı zamanda bu bağlar kristal halde X-ray analiz yöntem ile de belirlenmiştir. Bazı örneklerde fenol grubunda ki hidrojen, imin azotuna tamamıyla transfer edilmiştir. Diğer bir deyişle, enol-imin $\rightleftharpoons$ keto-amin dengesinde üstün taraf keto-amin halidir (Nazır 2000). Bu tautomerik formların oluşumu Schiff bazlarının hidrojen bağı oluşturma yeteneklerine ve çözücü polaritesine çok bağlıdır (Havyalı ve ark. 2003).

Bazı Schiff bazlarında, salisiladiminler için, kristal halde OH-tautomerik formu baskın olması nedeniyle NH-form kararsız kılar. Ogawa tarafından ilk defa salisilalidimin bileşiklerinin NH-form yapısı belirlenmiştir (Ogawa ve ark. 2000). Daha sonraki NMR çalışmalarında salisilidenanilin Schiff bazları molekül içi hidrojen bağı oluşturarak düşük sıcaklıkta (15 K) NH-formunun kararlı olduğunu bulmuşlardır. Schiff bazlarında çözücü polaritesi ve pH'a bağlı olan tautomerik denge değişimi, salisiliden Schiff bazlardan ziyade naftaliden Schiff bazlarında incelenmiştir (Nazır 2000). Büyük benzen halkası içeren 2-hidroksi-naftalidin türevleri keto-amin ve enol-imin dengesi her iki tautomerik formda bulunan salisilaldehit Schiff bazları ile karşılaştırılmıştır. Aromatik yapının rezonans ve delokalizasyon enerjisinden dolayı naftalidimin Schiff bazlarının NH-formu popülasyonunun, salisilalidimin türevlerinden daha büyük olduğu beklenilmektedir (Matijevic-Sosa ve ark. 2006).

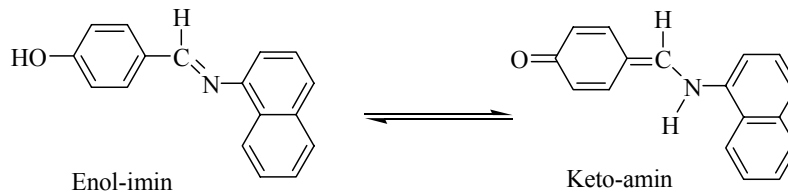
Hansen ve Filarowski çalışmalarında, *o*-hidroksi açılaromatik Schiff bazlarının PT-formlarını NMR ve DFT hesaplamaları ile tanımlamışlardır. Sentezlenen bileşiklerin tautomer yapıları ^{13}C -NMR yöntemiyle döteryum izotop etkileri kullanılarak belirlenmiştir (Bolvig ve Hansen 2000). Şekil 2.8'de

gösterildiği gibi, elektronik faktörler kadar sterik faktörleride değişken olan bu tür bileşiklerin proton transfer ölçüsü değerlendirilmiştir. (Hansen ve Filarowski 2004).



Şekil 2.8. Tautomerik ve PT-formunun rezonans formları

Yıldız ve arkadaşları bir seri antimikrobiyal aktiviteleri gösteren Schiff bazlarını sentezlemişler daha sonra da bu bileşiklerin çözelti ve katı halde tautomerik dengelerini ve hidrojen bağı özelliklerini IR, ^1H -, ^{13}C -NMR, UV-Vis ve X-ray kristalografik teknikler kullanarak incelemişlerdir (Şekil 2.9) (Yıldız ve ark. 2005).

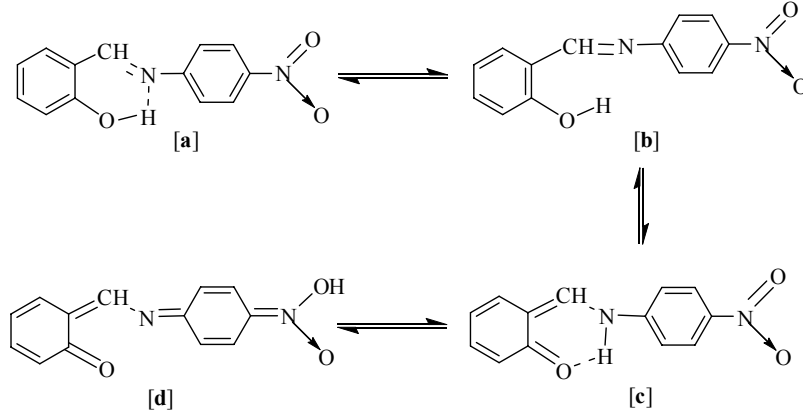


Şekil 2.9. Enol-imin ve keto-amin tautomerik dengesi

Schiff bazlarında tautomer yapıları belirlemede kütle spektrometre yöntemi de kullanılmaktadır. Nedeltcheva ve arkadaşları bazı aromatik Schiff bazlarını GC/MS yöntemi ile gaz fazında keto-amin ve enol-imin tautomerik denge yapılarını araştırmışlardır (Nedeltcheva ve ark. 2005).

Upadhyay ve arkadaşları Schiff bazı, 2-[(4-Nitro-fenilimino)-metil]-fenol (NPIMP-2) *o*-hidroksi benzaldehyt ile nitroanilinin kondenzasyonu ile sentezlemişlerdir. Bu bileşiğin çeşitli sıcaklıkta ^1H -NMR yöntemi ile Şekil 2.10'da gösterilen tautomerik formlarda bulunduğu belirlenmiştir. Ayrıca, Density

Function Theory (DFT) hesaplamaları ile NPIMP-2 nin çeşitli tautomerik formlarının bağıl kararlılığı hakkında bazı önemli bilgileri desteklemektedir.

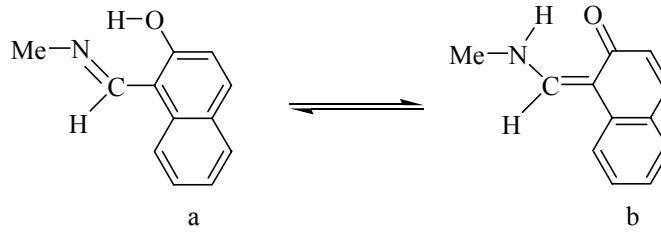


Şekil 2.10. NPIMP-2 Schiff bazının tautomerik formları

Oda sıcaklığında NPIMP-2 [a] tautomerik formda bulunmaktadır (Şekil 2.10). Sıcaklık arttığında, molekül içi H-bağı kırılmaya başlar ve NPIMP-2, [b] sırasıyla [c] ve [d] tautomerik formları (Şekil 2.10) oluşur (Upadhyay ve ark. 2007).

Son yıllarda substitüe Schiff bazı bileşiklerinin değişik sıcaklık ve çözücülerde tautomerik oranları yoğun olarak çalışılmıştır. Bazı çalışmalarda apolar çözücülerde sıcaklığın yükselmesi ile dengenin enol-imin formuna doğru kaymasına neden olduğu gösterilmiş ve bununla ilgili termodinamik parametreler bildirilmiştir (Joshi ve ark. 2001; Joshi ve ark. 2002).

Tautomerizmin az sayıda LSER (Lineer Solvasyon Enerji Bağlantısı) çalışmaları, ilk defa Beak ve arkadaşları tarafından pridonlar ve β -diketonlar ile sentezlenen Schiff bazı çalışmaları öncülüğünde yayınlanmıştır (Mills ve Beak 1985; Beak ve Covington 1978). Antonov ve arkadaşları Şekil 2.11’de gösterildiği gibi, aromatik Schiff bazının LSER çalışmaları ile tautomerik yapılarını incelemişlerdir (Antonov ve ark. 2005)



Şekil 2.11. Enol-imin keto-amin tautomerik denge yapıları

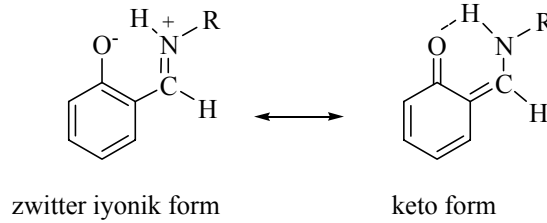
^{15}N -CPMAS NMR ölçümleri, OH- ve NH- tautomer yapılarında azot atomunun kimyasal kayma değeri büyük bir farklılık gösterdiğinden dolayı, bileşiklerin tautomerizm incelemeleri için özellikle kullanışlı bir yöntemdir. Kütle spektrometre yöntemi ile tautomer formları tanımlama ile ilgili de literatürde birçok çalışma bulunmaktadır (Alegretti 2002; Nedeltcheva ve ark. 2005).

2.4.2. UV-Visible Spektroskopisi ile Tautomerizmin İncelenmesi

Bazı 2-hidroksi Schiff bazlarının tautomerik özellikleri çözelti halde UV-Visible spektroskopi yöntemiyle polar ve apolar çözücülerde çalışılmıştır. Spektrumlarda görülen absorpsiyon bandlarına göre molekülün keto-amin veya enol-imin hangi tautomer yapıda bulunduğu belirlenmektedir. Bu tür bileşiklerin spektrumlarında görülen 400 nm den daha büyük yeni bir band bazı çözücülerde asidik ortamda ve polar çözücülerde elde edilmiştir, ama bu band bazı apolar çözücülerde elde edilememiştir. 2-hidroksibenzaldehitin anilin ve türevlerinden elde edilen bileşiklerin, polar ve apolar çözücülerde UV-Vis. spektrumları alındığında 400 nm üstünde hiçbir zaman bir band gözlenmemektedir. Ancak asidik ortamda 400 nm üstünde bir band gözlenebilmiş ve gözlenen bu bandın enol-imin $\rightleftharpoons$ keto-amin tautomerizm dengesinden kaynaklandığı bildirilmiştir (Yıldız 1998; Salman 1990; Ünver 2001).

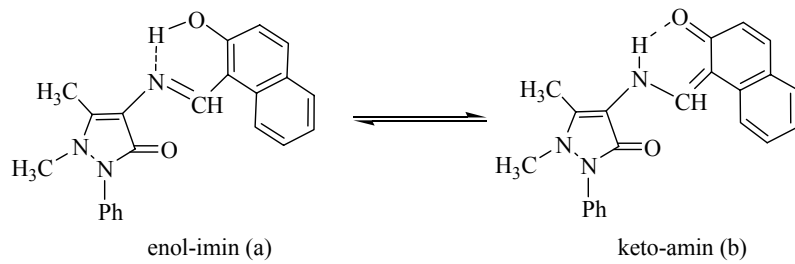
Koll çalışmasında, keto yapıda Schiff bazlarının zwitter iyonik yapıdan daha az olduğunu göstermiştir. Schiff bazlarda çözücü polaritesinin artması ile UV-Vis spektrumunda bazı değişiklikler elde edilmiştir. Proton transfer formları uzun dalga absorpsiyon bandlarını ortaya çıkartmaktadır (Koll 2003). Bu durumda güçlü asit ve baz çözeltilerinde uzun dalga absorpsiyonu görülmektedir. Ayrıca

değişen pH aralığında sulu çözeltilerde Schiff bazlarının uzun-dalga absorpsiyonu gösterdiği görülmüştür (Bruynel ve ark. 1966). Bu durum Şekil 2.12’de gösterildiği gibi, keto valens ve zwitter iyonik yapılar arasında gerçekleşen rezonans yapı ile açıklanmaktadır (Koll 2003).



Şekil 2.12. Keto-form ile zwitter iyonik-form arasındaki rezonans yapı

Heterosiklik Schiff bazlar etkin biyolojik aktivitelere sahip olmasına rağmen bu bileşiklerin spektroskopik çalışmaları oldukça azdır. Issa ve arkadaşları naftaldehit ve benzaldehit türevleri ile 4-aminoantipiridin’den (Şekil 2.13) sentezledikleri bir seri Schiff bazlarının tautomerik özelliklerini UV-Vis., IR, ^1H -NMR ve flüresans spektroskopi yöntemleri ile incelemişlerdir. UV-Vis. absorpsiyon bandları karşılıklı elektronik geçişleri belirlerken, IR bandları ve ^1H -NMR ise tanısal verileri göstermektedir (Issa ve ark. 2005).



Şekil 2.13. Schiff bazı keto-enol tautomerizmi

Keto-form (b) (Şekil 2.13b) de uzun-dalga boyu absorpsiyonu, enol-form (a) (Şekil 2.13a) da ise kısa-dalga boyu absorpsiyonu olarak belirlenmiştir (Bruyneel ve ark. 1966).

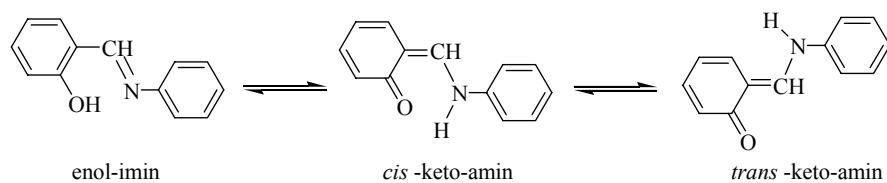
2.4.3. Fotokromik ve Termokromik Özellikleri

Proton tautomerizmi, Schiff bazlarının elektronik yapılarına bağlı olarak ilginç fotokromik ve termokromik özellikler göstermelerine neden olmaktadır. Bu özellikler kristal halde aromatik Schiff bazları için yaygın bir şekilde çalışılmış (Dürr ve Bouas-Laurent 1990; Kawato ve ark. 1999) ve özellikle π -elektron dağılımı olmak üzere molekülde önemli yapısal değişikliklere neden olduğu bildirilmiştir (Exelby ve Grinter 1965; Inabe ve ark. 1994).

Fotokromik davranış, bileşiklerin farklı moleküler ya da elektronik konfigürasyonlara sahip iki farklı durumda bulunabilme yeteneklerinden kaynaklanır. Fotokromik bileşikler, uygun dalga boyunda elektromanyetik ışımaya maruz kaldıklarında renklerinde ya da genel olarak absorpsiyon spektrumlarında değişim gösterebilirler ve tersinir olarak karanlıkta bulunduklarında ya da farklı dalga boyunda ışımaya maruz kaldıklarında ise orjinal renklerini yeniden kazanırlar (Pieroni 1998).

Termokromizm ise, ısı değişiminin neden olduğu maddenin renginde meydana gelen tersinir değişimdir. Sıvı kristaller ve loko boyalar termokromiklerin iki tipidir. En ünlü termokromik kullanım alanı 1970’li yıllardaki sıvı kristaller olmuştur (Brown 1971). Genel olarak termokromik moleküller düzlemsel sistemler iken, fotokromik moleküller ise düzlemsel olmayan sistemlerdir (Hoshino 1988; Gündüz 1993).

Termokromik bileşiklerde renk değişimi (Şekil 2.14) -CH=N- bağına bağlı *cis* ya da *trans* olabilen keto-amin ve enol-imin tautomer yapıda molekül içi proton transferi ile oluşan -OH ve -NH formları arasında tautomerik bir dengeyin olmasından dolayıdır. Bu tür maddeler UV ışığı ile ışınlama yaparak *cis-trans* izomerizasyonu sonucu fotokromizme sebep olabilirler (Feringa ve ark. 1993; Rontoyianni ve ark. 1994).

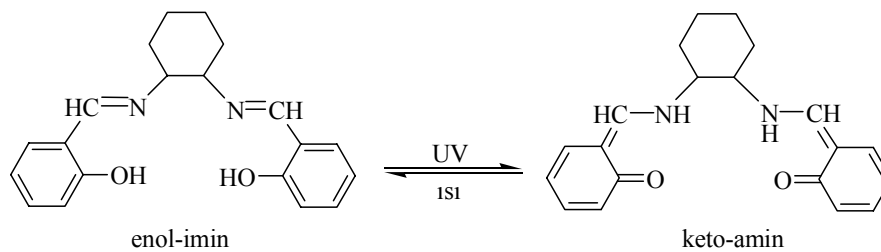


Şekil 2.14. Anilinlerin fotokromizm ve termokromizmde üç özel moleküler yapıları

orto-Hidroksi substitüentli aromatik Schiff bazları ısı (termokromizm) ya da ışınlama (fotokromizm) ile dönüşümlü renk değişimlerine neden olan çok ilginç karakteristik özelliklere sahip maddelerdir (Ogawa ve ark. 2001).

Salisilidenanilin Schiff bazlarının molekül içi proton transfer özelliği göstermesi foto- ve termokromizm özelliklerinin yüksek olmasını sağlamaktadır. Salisilidenanilinlerin bu özelliklerinin, sterik etki ve iki yarışmalı konjuge π - π ve n - π sistemleri tarafından belirlenen moleküllerin konformasyonuna bağlı olduğu bilinmektedir. Fotokromik salisiliden-anilinler kadar *N*-benzilidin-anilinlerinde, komşu aromatik halkada ortaklanmamış elektron çifti içeren azot ile n - π etkileşimine girmesi ile non-planar konformasyona ulaşarak fotokromik özellik gösterdiği bulunmuştur. Termokromik özellik gösteren π - π konjugasyon ile kararlı planar moleküllerde ise, N atomunun ortaklanmamış elektron çifti komşu aromatik halka ile birleşmez. Bu nedenle hidrojen bağı daha güçlü olur ve proton transferi oda sıcaklığında ya da daha yüksek sıcaklıklarda temel halde mümkün olmaktadır (Koll ve ark. 2000).

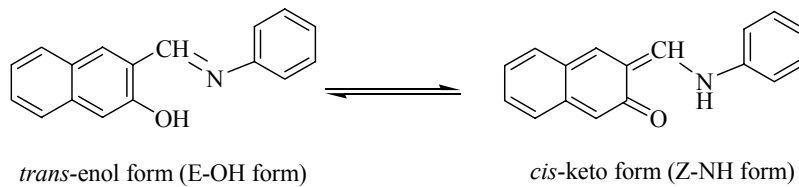
Oohashi ve arkadaşları *N*-3,5-di-*tert*-butilsalisilidin-3-nitroanilin bileşiğinin *trans*-keto formunu elde etmişler ve kristal halde foto ışınlamaya bağlı yapısal değişimlerini çalışmışlardır (Oohashi ve ark. 1999). Ogawa ve Fujiwara *N*-(5-kloro-2-hidroksibenzilidin)-4-hidroksianilin bileşiğinde sıcaklığın azalması ile *cis*-keto formu artarken, enol formunun azaldığını bulmuşlardır (Ogawa ve Fujiwara 1999). Zhao ve arkadaşları *N,N'*-bis(salisiliden)-1,2-sikloheksadiamin (BSC) bileşiğinin (Şekil 2.15) fotokromik özelliklerini incelemişlerdir (Zhao ve ark. 2000).



Şekil 2.15. BSC'nin fotokromizmi

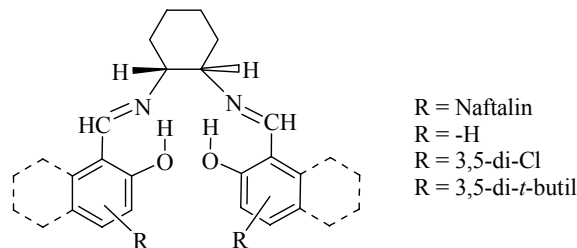
UV-Vis spektrum analizi ile iki protonun transfer edildiği ve cis-keto formunun foto-ürün olduğu anlaşılmıştır.

Salisildenanilin (SA) ve türevi bileşiklerin katı halde fotokimyasal davranışları incelenmiştir (Hoshino ve ark. 1988; Hadjoudis ve ark. 1999; Filarowski ve ark. 2002; Ogawa ve ark. 2003). Ohshima ve arkadaşları salisildenanilinler ve salisilidenbenzilaminlerin ışık, sıcaklık ve çözücü kadar substitüente bağlı kromik davranışlar gösterdiğini bildirmişlerdir. Bileşikler arasında, salisilidenanilin türevleri uyarılmış üç halde fotokromik davranış göstermektedir. Şekil 2.16'da gösterildiği gibi, bu tür bileşiklerde uyarılmış üç halde hidrojen transferinin meydana gelmesi fosforesans spektrumu ile elde edilmiştir (Ohshima ve ark. 2004)



Şekil 2.16. *trans*-enol form ve *cis*-keto form arasındaki tautomerik denge yapıları

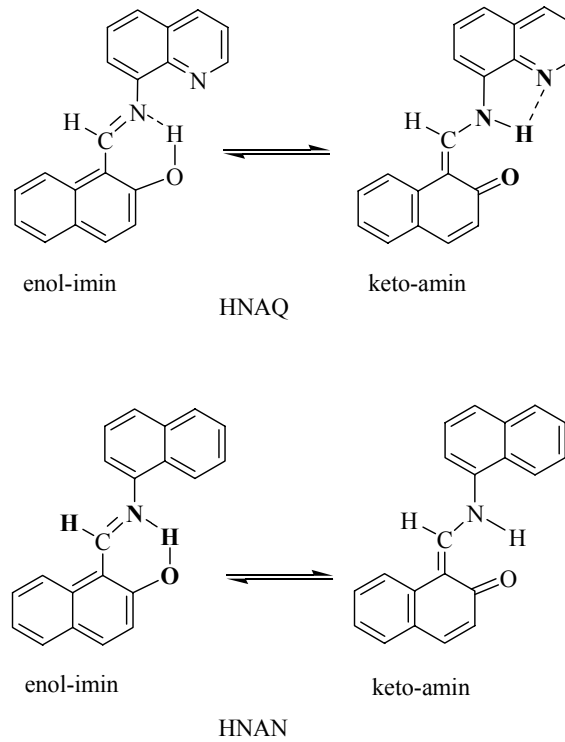
Hajoudis ve arkadaşları Şekil 2.17'de gösterildiği gibi, 2-hidroksinaftalidin ve salisilidin türevli Schiff bazlarını sentezlemişler ve bu bileşiklerin kristal halde termokromik ve fotokromik özelliklerini çeşitli sıcaklıklarda flüoresans ve UV-Vis spektroskopi yöntemi ile incelemişlerdir. Termokromik özelliği aril halka ile π, π -ve n, π -konjugasyona uğramadığından dolayı azot atomunun bazikliğinin artmasına, fotokromik özelliği ise uyarılmış halde *cis* ve *trans* izomerizasyon içeren fotoürün yapının oluşmasına neden olmaktadır (Hajoudis ve ark. 2004).



Şekil 2.17. Sentezlenen bileşiklerin yapıları

Bazı aromatik Schiff bazları son yıllarda yapılan araştırmalara göre fotokromik bileşikler olarak bilinmektedir. Bu sınıfın en iyi çalışılmış molekülü salisilidenanilin üzerinde yapılan araştırmalarda fotokromizm özelliği molekül içi hidrojen bağı oluşmasına neden olan uyarılmış halde molekül içi proton transfer (ESIPT) reaksiyonuna bağlı olduğu bulunmuştur (Fita ve ark. 2005).

Fita ve arkadaşları 2-hidroksinaftalidin-1-naftalaminin (HNAN) temel halde inert çözücülerde enol tautomer formunda kararlı iken, 2-hidroksinaftalidin-(8-aminokinolin) (HNAQ) ise aynı şartlarda keto tautomer yapısında kararlı olduğunu bildirmişlerdir (Şekil 2.18). Bu iki bileşik tipik olarak enol-keto tautomer yapıdan ESIPT reaksiyona uğrayan heteroaromatik moleküllerin *o*-hidroksi türevlerine örneklerdir. Uyarılmış keto yapılar, proton transfer (PT) dönüşümü ile fotokromik davranış gösteren *cis-trans* izomerizasyona neden olan flurosans ile temel hale dönüşür. Bu özelliklerinden dolayı fotokromik bileşikler olarak bilinmektedir (Fita ve ark. 2005).



Şekil 2.18. HNAN ve HNAQ'nun keto-enol tautomer yapıları.

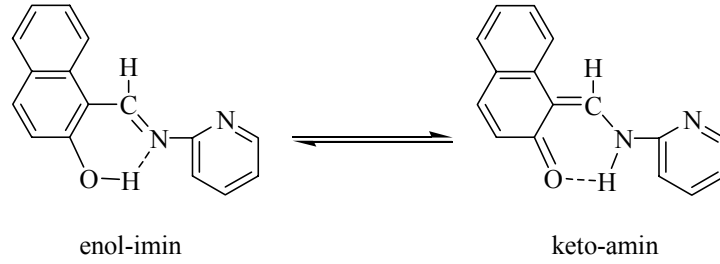
Bu çalışmada HNAQ molekülü oda sıcaklığında temel halde enol-formunda bulunan çözücülerde bile keto-formunda baskın iken, HNAN molekülü ise enol-formda karardır. Bu olağanüstü davranışın nedeni, proton donör, NH grup, karbonil oksijeni ve kinolin azot atomu ile etkileşen ikiye ayrılmış H-bağıdır (Abbas ve ark. 1996).

Termokromik, fotokromik ve solvatokromik özellikler gösteren Schiff bazlarının moleküler elektroniklerde geleceği parlak maddeler olduğu görülmektedir (Schilf ve ark. 2004). Termokromik bileşikler bugün likit kristaller akvaryum ve vücut termometrelerinde, stres kontrol cihazlarında ve diğer alanlarda kullanılmaktadır. Fotokromik bileşiklerde ise özellikle son yıllarda, radyasyon şiddetinin ölçümü ve kontrolü, optik bilgisayarlar ve görüntü sistemlerinin elde edilmesinde lenslerde faydalanılmaktadır.

2.4.4. Hidrojen Bağı

Schiff bazlarının ilginç fiziksel ve biyolojik özelliklere sahip olması proton transfer denge ve molekül içi hidrojen bağı göstermelerine bağlıdır. Molekül içi hidrojen bağının çok spesifik sistemlerde kullanılmasının avantajı termodinamik kararlılığı ve gelişmiş yapılar olmasıdır (Koll ve ark. 2000). Hidrojen bağı çeşitleri molekülün stereokimyasına ve imino (N) atomunda substitüente bağlı değildir, kullanılan aldehitin türüne bağlıdır. Aromatik halkadaki substitüentler konformasyon ve hidrojen bağ enerjisini etkiler (Gavranic 1996). Schiff bazlarının çoğunun yapıları katı halde bilinirken, çözeltide fiziksel ve kimyasal özelliklerini anlamak için araştırmalar devam etmektedir (Koll ve ark. 2000).

Orto konumunda -OH grubu içeren aromatik aldehitlerden sentezlenen Schiff bazlarında iki tip molekül içi hidrojen bağı (O-H...N veya O...H-N) oluşmaktadır. X-ray kristallografisi yöntemi ile 2-hidroksi-1-naftaldehit'ten oluşan Schiff bazlarında yapılan çalışmalarda çok kuvvetli O...H-N şeklinde hidrojen bağının olduğu bulunmuştur (Şekil 2.19). Bu tür hidrojen bağının sonucu olarakda bileşik keto-amin formuna kaymaktadır (Ünver ve ark. 2005).

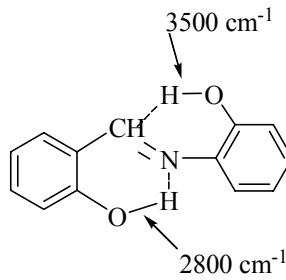


Şekil 2.19. Hidrojen bağı yapmış enol-imin ve keto-amin tautomer yapıları

Enol-imin formunda C-O bağının uzunluğu 1,262 Å iken keto-amin formunda C=O bağının uzunluğu 1,222 Å olarak bulunmuştur (Gavranic 1996). Ayrıca, bu etkiden dolayı oksijenin bağlı olduğu karbona komşu C=C bağının da kısaldığı gözlenmiştir. Hidrojen bağının varlığı IR, ^{13}C -, ^1H -NMR spektroskopi yöntemleri ile bulunmuştur. IR spektrumlarında hidrojen bağı yapmamış bileşiklerde 3600 cm^{-1} de görülen OH gerilme titreşimi, hidrojen bağı oluşturmuş bileşiklerde $2300\text{-}3300\text{ cm}^{-1}$ arasında geniş bir bölgeye yayılmış olarak gözlenmiştir (Freedman 1961).

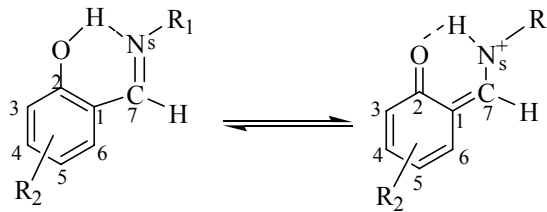
Schiff bazlarındaki O-H...N hidrojen bağının varlığı, *orto* substitüe OH grubu bulundurmayan bir seri Schiff bazı ligandlarının potansiyometrik titrasyonu ile baziklikleri karşılaştırılarak bulunmuştur. Bu seride, *orto*-hidroksi aromatik aldehit, *orto*-hidroksi aminlerden hazırlanan Schiff bazlarında hidrojen bağının iki OH grubu arasında OH...O şeklinde olduğu ve OH grubu bulundurmayan Schiff bazları ile aynı veya yakın bazik özelliğe sahip olduğu görülmüştür. OH...N hidrojen bağı oluşturan tek OH grubuna sahip Schiff bazlarında ise, yarı nötralizasyon potansiyel değerinin büyüdüğü yani iki OH grubunu bulunduran ve hiç bulundurmayan Schiff bazlarına göre bazlık kuvvetlerinin azaldığı görülmüştür (Salman 1991).

Yapısında OH grubu bulunan Schiff bazlarında Şekil 2.20’de görüldüğü gibi, molekül içi hidrojen bağı oluşması ile beşli ya da altılı yalancı (Pseudo) halka oluşturabilecek yapılar gözlenmiştir. Altılı halkanın, beşli olana göre daha kuvvetli olduğu sonucu spektroskopik yöntemlerle bulunmuştur (Garnovskii ve ark. 1993). Bu tür bileşiklerin IR spektrumlarında iki ayrı O-H gerilme titreşimi görülür. Proton verici OH grubu 2800 cm^{-1} ’de, proton alıcı OH ise 3500 cm^{-1} ’de absorpsiyon yaptığı bildirilmiştir (Köseoğlu 1991).



Şekil 2.20. İki -OH grubu içeren Schiff bazlar da 5- ve 6-üyel pseudo (yalancı) halka oluşturan molekül içi H-bağı

Schiff ve arkadaşları Schiff bazlar da tautomerik denge ve hidrojen bağı yapılarını belirlemek için ^{13}C -NMR yöntemini kullanmışlardır (Şekil 2.21). Bu yöntemde önemli parametreler $^1J_{\text{N-H}}$, çiftleşme sabiti ve C2 atomunun, (N_s) imin grubu azot atomunun kimyasal kayma değerleridir.



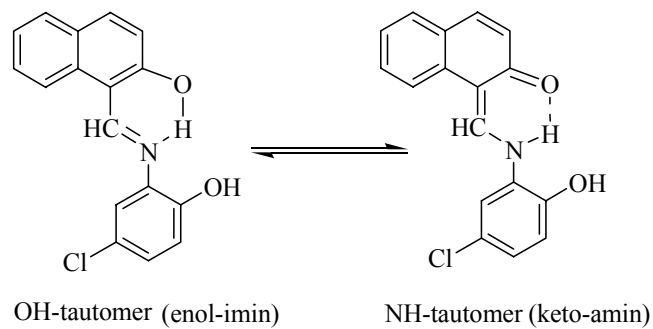
Şekil 2.21. Schiff bazlarda hidrojen bağı ve tautomerik denge yapısı

^{13}C -NMR yöntemine göre Schiff bazlarının yapıları incelendiğinde molekül içi hidrojen bağı yapmayan bileşikler için imin azot atomu ortaklanmamış elektron çiftine sahiptir ve kimyasal kayması nitrometana uyan -60 ppm'e yaklaşılmaktadır. Bağ yaptıklarında ise, bu sinyal yaklaşık -90 ppm yukarı alana kaymaktadır. Oksijenden azot atomuna proton transferi olduğunda, hidrojen bağı oluşması ve elektron çiftinin bağ oluşumuna katıldığı için azot atomu sinyali -240 ppm yukarı alana kaymaktadır. Böylece -OH yapıdan -NH yapıya dönüşen parametrede -180 ppm kadar azot atomunun kimyasal kayma değerini değiştirdiği görülmektedir. İkinci diagnostic spektral parametre, C2 atomunun kimyasal kayma değeridir ve daha az hassastır. OH yapıda bulunduğu C2 için, δ_{C2} yaklaşık 150 ppm dir, proton transferi olduğunda ise, bu sinyal yaklaşık 170

ppm aşağı alana kaymaktadır. Bu durum C2 atomunun kimyasal kayma değerinin azot kimyasal kayma değerinden birkaç kat daha düşük olduğunu göstermektedir ve sonuç olarak bu parametre yalnızca tautomerik dengenin kalitatif varlığını incelemek için kullanılabilir. Molekül içi hidrojen bağı varlığında, bir çiftleşme sabiti söz kosudur ve NH formunun eşit katılımına rağmen saf OH form için bu çiftleşme sabiti sıfırdır ve saf NH form kararlıdır (Schilf ve ark. 2004).

Hökelek ve arkadaşları X-ray analiz yöntemi ile katı halde Schiff bazının molekül içi hidrojen bağı özellikleri ve yapılarını incelemişlerdir. Yapılan çalışmalar sonucunda bileşiğin enol-imin formda olduğunu belirleyen kısa molekül içi O-H...N hidrojen bağları içerdiğini bulmuşlardır (Hökelek ve ark. 2006).

Matijevic-Sosa ve arkadaşları Şekil 2.22’de gösterildiği gibi, yapılarında mono- ve disubstitüe hidroksi ve kloro anilinler içeren 2-hidroksi- α -naftalidin Schiff bazlarını sentezlemişler, bu bileşiklerin katı ve çözelti halde tautomerizm ve hidrojen bağı özelliklerini çeşitli spektroskopik yöntemler kullanarak incelemişlerdir. Sentezlenen bileşiklerin çözeltide NMR verilerine göre NH-tautomer form da bulunduğu bildirilmiştir. Ayrıca bu bileşiklerin termokromik ve fotokromik özellikleri de araştırılmıştır. (Matijevic-Sosa ve ark. 2006).



Şekil 2.22. Sentezlenen Schiff bazlarının H-bağı ve tautomerik yapıları

Bazı *o*-hidroksi Schiff bazlarda, örneğin N-salisilidinaminlerde molekül içi hidrojen bağı özellikleri literatürde IR, X-ray ve çeşitli NMR spektrometrik yöntemler ile yaygın olarak çalışılmıştır (Sitkowski ve ark. 1996; Krygowski ve ark. 1997; Ogawa ve ark. 1998; Filarowski ve ark.1999; Pizzala ve ark. 2000;

Kamien'ski ve ark. 2000; Elmali ve ark. 2001; Schilf ve ark. 2002; Dominiak ve ark. 2003; Dziembowska ve ark 2003; Wojciechowski ve ark. 2003).

2.5. Schiff Bazlarının Metal Kompleksleri

Schiff bazı bileşikler potansiyel olarak metal iyonları ile kararlı kompleks oluşturma yeteneklerine sahip ligandlar olarak kullanılması özellikle koordinasyon kimyasında büyük bir öneme sahiptir (Johnson 1996; Alizadeh 1999).

Ligandlar merkez atoma elektron çifti verebilen Lewis bazlarıdır. İmin bağındaki azot atomu, çiftleşmemiş elektrona sahip olduğu için elektron verici olup, bazik karakterdedir. Azot atomunun bir çift bağ ile bağlanmış olduğu “azometin” sistemi π orbitalleri sayesinde geri bağlanmaya uygun “d” metal iyonları için öncelikli koordinasyon bölgesi olabilir. Sonuçta N atomunun da bulunduğu bu grup, hem σ donör hem de π donör-akseptör olarak davranırlar, buda Schiff bazlarının oluşturduğu metal komplekslerinin yüksek kararlılıklarının bir nedenidir.

İmino grubunun azot atomunda elektron çiftinin varlığı metal katyonların koordinasyonunu kolaylaştırmaktadır (Douce 1999). Azometin grubunun ligand olarak kararlı kompleksler oluşturabilmesinde ikinci önemli faktör; molekülde hidrojen atomunu kolayca uzaklaştırabilen azometin bağına yakın bir fonksiyonel grup (tercihen fenolik -OH) bulunmasıdır. Böylece meydana gelen beşli ve altılı halkalar ortaya çıkar ki bu kompleksler metalin kantitatif bağlandığı yapılardır.

Schiff bazları yapılarında bulunan donör atomlarının sayısına bağlı olarak çok dişli ligand olarak davranabilirler. Pfeiffer'den bugüne kadar dört dişli Schiff bazlarının metal şelatlarına olan ilgi bu komplekslerin değişik uygulama alanları bulmalarından dolayı artmıştır. Ayrıca oksijen ve azot donör Schiff bazları ile geçiş metal kompleksleri, moleküler çevrelere duyarlılık (Goku ve ark. 2005) yapısal olarak kararlı ve olağanüstü konfigürasyona sahip olduklarından dolayı önemli bileşiklerdir (You ve Zhu 2004).

Schiff bazları ile çeşitli koordinasyon halinde bulunan farklı merkezlere sahip metallerle değişik stereokimyada homo ve hetero metalik kompleksleri

başarılı bir şekilde sentezlenmektedir (Choudhury 2002). Bu tür kompleks bileşikler iyon seçici elektrotların hazırlanması, polimerleşme, metal iyonlarının katı faz ekstraksiyonu, organik dönüşümlere destekli Lewis asit olarak, asimetrik epoksidasyon reaksiyonlarında bazı önemli katalitik uygulamalara sahiptirler (Naeimi ve ark. 2007).

Lineer olarak yerleşmiş çoklu donör alanlara sahip Schiff bazları, metal koordinasyon polimerik ağ yapıyı uzatmak için kullanılan koordinasyon polimerleri oluşturabilirler (Moulton ve Zaworotko 2001). Koordinasyon polimerlerinin geçirgen yapıları iyon değiştiriciler (Dongve ark. 2003; Kawakami ve ark. 1992), katalizörler (Andrieux ve ark. 1986), adsorbentler (Pan ve ark. 2003; Seki veMori 2002) olarak potansiyel uygulamalara sahiptirler.

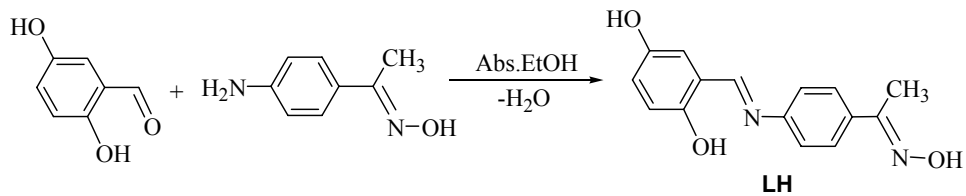
Schiff bazı geçiş metal kompleksleri ucuz, kolayca sentezlenmesi, kimyasal ve termal kararlılıklarından dolayı organik maddeler için ilginç oksidasyon katalizör ailesidir. Asiklik ve makrosiklik Schiff bazı geçiş metal kompleksleri çok sayıda hazırlanmış ve yaygın bir şekilde çalışılmıştır. Bu komplekslerin aktif alanları metalin merkezi olduğu için kimyasal reaksiyonları başarılı bir şekilde katalizlemektedirler. Bu tür bileşikler sentetik ve ticari olarak basit organik maddeleri fonksiyonlu türevlerine dönüştürmek için katalizör olarak kullanılmıştır (Yamada ve ark. 1990; Grasselli 1999; Sheldon ve ark. 1998). Ayrıca yaygın olarak polimerizasyon inhibitörleri, antioksidantlar, fotoğraf kimyasalları olarak, ilaçlar, tatlandırıcı ayıraçlar ve pestisitler de kullanılır (Abbo ve ark. 2004).

Schiff bazı kompleksleri sentetik ve doğal oksijen taşıyıcılara bağlanan metal kompleksleri tasarlamada önemlidir (Thangadurai 2002). Elektron çekici grup içeren ligandların metal komplekslerinin biyolojik aktivitelerinin fazla olduğu, bütün bakır komplekslerinin antibakteriyel aktivite gösterdiği, özellikle hidroksi substitue Schiff bazı ve komplekslerinin daha fazla etkin olduğu bulunmuştur. Bazı ilaçlarda Schiff bazlarının serbest ligandlardan daha çok metal kompleksleri olarak yüksek etkinliğe sahip olduğu bilinmektedir (Ramesh ve Sivagamasundari 2003). Ayrıca bazı Schiff bazı kompleksleri değişik uygulama alanları bulmaktadır. Örneğin, Cu^{+2} ve Gd^{+2} komplekslerinin pozitron-emisyon tomografisi ve görüntülemeye kullanıldığı (Blower 1998), platin komplekslerinin anti-tümör aktivite gösterdiği, kobalt komplekslerinin oksijen ayrılması-taşınması

reaksiyonları için, oksijen taşıyıcı model olarak kullanıldığı, Mn ve Ru komplekslerinin suyun fotolizini katalizlediği (Salman 1991), demir komplekslerinin oksijenin elektrokimyasal indirgenmesinde katalizör olarak kullanıldığı bilinmektedir.

Schiff bazlarının, karedüzlem ve oktahedral yapıda, aynı veya değişik metallere ile binükleer ve trinükleer kompleksleri elde edilmiştir. Winslow ve Matreyek polimerik Schiff bazları ile Cu(II), Ni(II), Co(II), Fe(III), Al(III) ve Cr(III) komplekslerinin termal kararlılıkları hakkındaki araştırmalarında Fe(III), Al(III) ve Cr(III) yapılarının 4 ve 6 dişli Schiff bazlarla yaptığı komplekslerde daha az kararlı olduklarını ve diğer metal komplekslerinin ise daha kararlı olduğunu bildirmişlerdir (Uçan 2000).

Canpolat ve Kaya çalışmalarında 5-hidroksisalisiliden-p-aminoasetofenonoksim ligandını (**LH**) sentezlemişler ve Co^{+2} , Ni^{+2} , Cu^{+2} ve Zn^{+2} iyonları ile mononükleer metal komplekslerini hazırlamışlardır. Şekil 2.23’de gösterilen sentezlenmiş Schiff bazı ligandı: (i) fenolik oksijen, (ii) azometin azot, (iii) oksim oksijen, (iv) oksim azot olmak üzere 4 potansiyel donör alanları içermektedir.

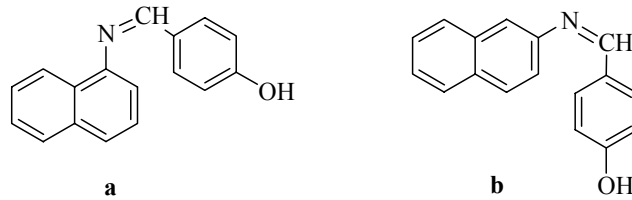


Şekil 2.23. Sentezlenen Schiff bazı ligandın (LH) yapısı

Sentezlenen kompleks bileşiklerde Zn^{+2} diamagnetik iken, Co^{+2} , Ni^{+2} ve Cu^{+2} komplekslerinin paramagnetik özellik gösterdiklerini bildirmişlerdir (Canpolat ve Kaya 2005).

Abbo ve arkadaşları Şekil 2.24’de gösterildiği gibi, iki yeni Schiff bazları, 4-(naftalen-1-iliminometil)-fenol (**a**) ve 4-(naftalen-2-iliminometil)-fenol (**b**) ile demir(III) komplekslerini sentezlemişlerdir. Bu yeni polimerik komplekslerin, H_2O_2 ile fenolün oksidasyonunda katalitik etkinliklerini incelemişler, katalizörün

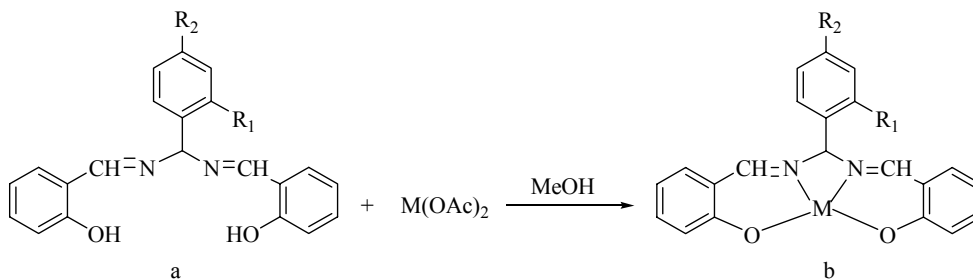
verimli ve yüksek derecede seçicilik gösterdiğini bildirmişlerdir (Abbo ve ark. 2005).



Şekil 2.24. Sentezlenen Schiff bazların yapıları

Drozdak ve arkadaşları çeşitli Schiff bazları ile mononükleer ve binükleer rutenyum komplekslerini sentezlemişler ve katalitik aktivitelerini incelemişlerdir. Bu kompleksler atom radikal polimerizasyon (ATRP), halka-açma metahezis polimerizasyonu (ROMP), enol ester sentezi, Kharasch katılma, alken dimerizasyonu, halka-kapama metahezis (RCM) gibi çeşitli katalitik reaksiyonlarda yüksek aktivite gösterdiklerini bildirmişlerdir (Drozdak ve ark. 2005).

Naeimi ve arkadaşları Şekil 2.25’de gösterildiği gibi, salisilaldehit ve çeşitli aromatik aminler ile bazı yeni Schiff bazı ligandları (Şekil 2.25a) sentezlemişler ve bu ligandlar ile oda sıcaklığında riflaks yapmadan UO_2^{+2} , Co^{+2} , Cu^{+2} gibi geçiş metal iyonlarının Schiff bazı geçiş metal komplekslerini (Şekil 2.25b) verimli ve kolay yöntemlerle sentezlerini gerçekleştirmişlerdir (Naeimi ve ark. 2007).



Şekil 2.25. Schiff baz ligandı ve kompleksin sentez reaksiyonu

Zhou ve arkadaşları yeni Schiff bazı ligandlar ile metiltrioksorenyum(VII) (MTO) komplekslerini sentezleyerek, olefinlerin epoksidasyon reaksiyonunda katalizör olarak kullanmışlardır. Mono- ya da -diaminler ve salisilaldehitten türevli Schiff bazı ligandlar ile renyum kompleksleri nükleer ilaç ve katalizör olarak kullanıldıklarından dolayı önemlidir (Zhou ve ark. 2007).

Literatürde yer alan birçok çalışmada, değişik özelliklere sahip Schiff bazları ve geçiş metal kompleksleri sentezlenmiş, bu moleküllerin yapıları ve kullanım alanları incelenmiştir (Chang 1997; Uçan 1998; Harold ve ark. 1961; Chohan ve Praveen 2001; Sallam ve Ayad 2003; Sepac ve ark. 2003; Ando ve ark. 2004; Luo ve ark. 2004; Raman ve ark. 2004; Bilge ve ark. 2004; Zhou ve ark. 2006; Öter 2006; Silva 2006; Guo 2006; Grivani ve ark. 2007).

2.6. Schiff Bazlarının Polimerizasyonu

Schiff bazı polimerleri, çeşitli dikarbonil bileşikler ile diaminlerin kondenzasyon polimerizasyonu ile sentezlenmektedir. Schiff bazı polimerler temel zincirde konjuge $-CH=N-$ ve $-C=C-$ bağlarına sahip oldukları için bu özelliklerinden dolayı bazı konularda önemli maddeler olarak araştırmacıların dikkatini çekmiştir (Khuhawar ve ark. 2004).

Tüm aromatik poli Schiff bazlarında çok sayıda aromatik halkanın bulunması yüksek termal kararlılığına, yüksek iletkenlik özellikleri ile polimerleri oluşturan başlangıç moleküllerinde elektronik konjugasyonun büyüklüğüne neden olduğu bildirilmiştir (Catanescu ve ark. 2001). Bu nedenle organik çözücülerde zayıf çözünürlüğünden dolayı çeşitli alanlarda pratiksel uygulamaları sınırlıdır. Bu tür polimerlerin çözünürlüğünü artırmak ve sıcaklık geçişini düşürmek için birkaç yöntem kullanılmıştır. Bunlar:

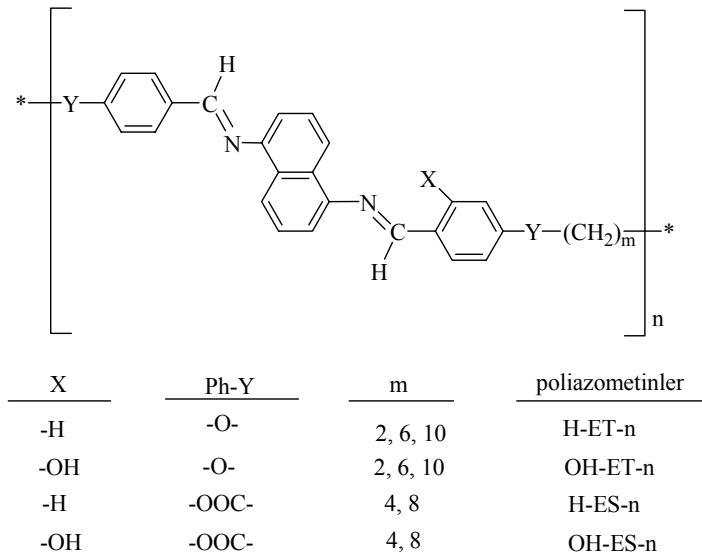
- 1) Aromatik halkanın orto-pozisyonunda alkoksi ya da alkil grupların bulunması (Thomas 1998),
- 2) Temel zincir aromatik halkalar arasında alifatik bükülebilir alanların katılması,
- 3) Polikondenzasyon reaksiyonunda çözücü karışımlarının kullanılmasıdır. Bu önerilen yöntemler uygulanarak çözünürlüğü yüksek poliazometinler sentezlenmiş

ve mekaniksel, elektrik iletkenlikleri, yapıları ve fiziksel özellikleri incelenmiştir (Catanescu ve ark. 2001).

Aromatik poliazometinler ya da Schiff bazı polimerler, özellikle fotonik ve optoelektronik uygulamalar ile geleceği parlak maddeler olarak, iplik oluşum, sıvı kristal, nonlinear optik, çevresel direnç, mekaniksel güç ve mükemmel termal kararlılığından dolayı bilenen konjuge polimerler arasındadır (Niu ve ark. 2004).

Literatürde çok sayıda yeni Schiff bazı polimerleri sentezlenmiş ve spektroskopik teknikler ile karakterize edilmiştir (Zhou ve ark. 2000; Chan ve ark. 1998; Catanescu ve ark. 2001). Bu tür bileşikler poliamidlere benzer termal kararlılığa sahiptir ve gaz kromatografisi için katı sabit faz olarak kullanılmaktadır (Grunes ve Sawondy 1985). Koordinasyon polimerik Schiff bazların yaygın bir şekilde çalışılan katenasyon (atomların zincir yapıları) ligand olarak kullanışlı olduğu bildirilmiştir (Patel ve Patil 1982; Wang ve ark. 1998).

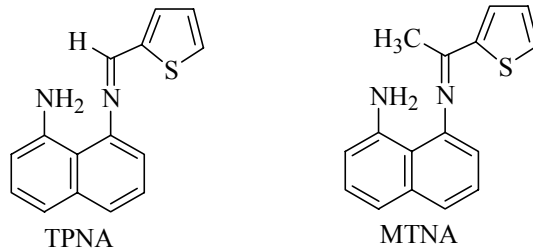
Cerrada ve arkadaşları Şekil 2.26'da gösterildiği gibi, mezomerik çekirdekler olarak Schiff bazlar ile semiflexible (yarıbükülebilir) sıvı kristalin polimerleri sentezlemişlerdir. Azometin grup içeren polimerlerin mezomerik ve termal özellikleri bükülebilir ara halkada ve bükülmez çekirdek arasında bağlayıcı grup ve mezomerik çekirdekde *orto*-hidroksil grupların etkilerini analiz etmişlerdir (Cerrada 1996).



Şekil 2.26. Sentezlenmiş polimer yapılar

Ogiri ve arkadaşları Schiff bazı yapısına sahip olan vinil monomerler sentezlemişler ve bu moleküllerin farklı fazlar içinde termal ve fotopolimerizasyonlarını araştırmışlardır. Fotopolimerizasyonla polimer sentezinin, termal polimerizasyonla polimer sentezinden daha üstün olduğunu bildirmişlerdir (Ogiri ve ark. 1999).

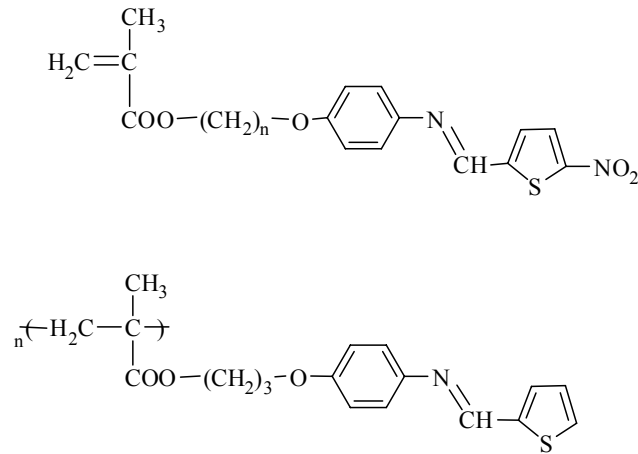
Hathoot-Diab ve arkadaşları Şekil 2.27’de gösterildiği gibi, Schiff bazı TPNA ve MTNA bileşikler 3-tiyofen ve 3-asetiltiyofen ile 1,8-diaminonaftalinin kondenzasyonu ile sentezlemişlerdir.



Şekil 2.27. Sentezlenen Schiff bazı-TPNA ve MTNA yapıları

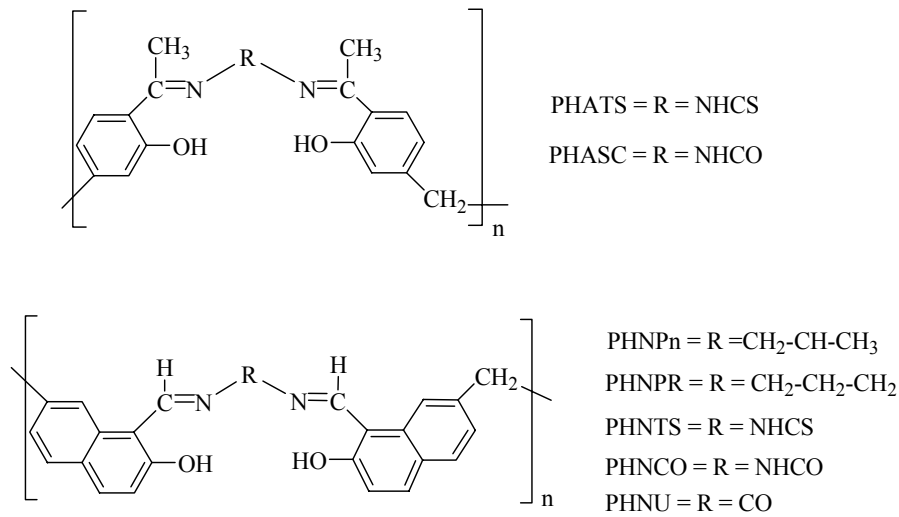
Schiff bazının elektropolimerizasyonu tetrabutylamonyum tetrafloroborat içeren asetonitrilde tamamlanmaktadır. Asetonitrilde TPNA’nın oksidatif polimerizasyonu ile sulu ve susuz fazda aktif olan polianilin filmleri gibi davranan zayıf polimer filmler elde edilmiştir (Diab ve ark. 2000). Poli-MTNA filmin katehol ve hidrokinonun oksidasyonu için elektrokatalizör olarak davrandığı bulunmuştur (Hathoot ve ark. 2000).

Elektron donör ve akseptör gruplar içeren sıvı kristalin polimerler nonlineer optikler ve bilgi saklama olarak çeşitli alanlarda büyük bir potansiyele sahiptirler (İmrie ve ark. 1994; Craig ve Imrie 1995; Kosaka ve Uryu. 1995). Bagheri ve Entezami, nonlineer optikler için yan zincirde donör-akseptör Schiff bazı içeren polimerler sentezlemişlerdir (Şekil 2.28). Bu bileşikler hem oksofenil grup (donör) hem de nitrotienil grup (akseptör) içermektedir (Bagheri ve Entezami 2002).



Şekil 2.28. Donör-akseptör monomerlerinin ve polimerinin yapısı

Khuhawar ve arkadaşları (Şekil 2.29) farklı diaminler ile MHN dialdehit ve diketonik bileşikler MHA'nın reaksiyonu ile farklı yeni Schiff bazı polimerler sentezlemişlerdir. Bu çalışmada elde edilen polimerlerin seyreltik çözeltilerinin yapışkan akışkanlığını incelemişlerdir (Khuhawar ve ark. 2004).



Şekil 2.29. Sentezlenmiş polimerlerin yapısal diyagramları

Barbarini ve arkadaşları optikçe aktif amino alkoller ve salisilaldehitlerden kiral Schiff bazı destekli polimerler sentezlemişlerdir. Bu heterojen ligandlar VO(acac)₂ ile kompleksleşerek çevreye uygun oksidant olarak, hidrojen peroksit

ile sülfoksitleri veren sülfidlerin enantiyoseçici oksidasyonunda katalizör olarak kullanılmaktadır (Barbarini ve ark. 2004).

Niu ve arkadaşları iletken maddeler olarak faydalanılabilen fotoiletken özelliklere sahip çözülebilir Schiff bazı polimerler sentezlemişlerdir (Niu ve ark. 2004).

Son yıllarda literatür de Schiff bazı geçiş metal kompleksleri ile polimerik maddelerin sentezlenmesi ile ilgili çok sayıda araştırma yapılmıştır (Diab 1999; Luo 2002; Abbo ve ark. 2005; Wang ve ark. 2007; Gupta ve Sutar 2007)

2.7. Schiff Bazlarının Biyolojik Önemi

Schiff bazları biyolojik yönden bazı önemli özelliklerinden dolayı çok fazla araştırılmaktadır. Literatür de bazı Schiff bazların, ateş düşürücü, anti-alevlendirici, antitümör, antibakteriyel ve antifungal gibi biyolojik aktiflik gösterdiği bildirilmiştir (Pandeya ve ark. 1999; More ve ark. 2001; Kuzmin ve ark. 2005).

Schiff bazı oluşumu ve özelliklerinin çalışmaları, bazı biyolojik aktif bileşiklerin, cefaloporfirin, penisilin ya da azotlu bileşiklerin ve poliazosikliklerin sentezinde önemli biyolojik ve kimyasal yöntemlerde kullanımlarından dolayı büyük bir öneme sahiptir (Iwan ve ark. 2007).

Schiff bazları bazı metabolik yöntemlerde içermektedir. Bu nedenle bu tür bileşiklerin fizikokimyasal çalışmaları biyolojik sistemlerin daha iyi anlaşılmasına katkıda bulunabilir. Salisiliden- ve 2-hidroksinaftalidinaminler ve komplekslerinin bazıları doğal ve biyolojik aktiviteler de gösterdiği bildirilmiştir (Costamagna ve ark. 1992; Yıldız ve ark. 1998; Temel ve ark. 2004).

Schiff bazlarının bir amino ya da karbonil grup substratı ile bir enzimin etkileşimini içeren enzimatik reaksiyonlarının bir çoğunda önemli ara ürünler olarak oluştuğu bildirilmiştir. Rodopsin, bakteriyorodopsin ve halorodopsinde retinal molekül, lizinin NH₂ ucuna peptid bağı vasıtasıyla bağlanırken, ara ürün olarak Schiff bazını oluşturmaktadır. Aynı zamanda Schiff bazları triptofan, transaminaz, transketolaz gibi birçok enzimde de gözlenmiştir (Bukhari 2002; Wojciechowski ve ark. 2003). Schiff bazları aracılığıyla en önemli enzimatik

reaksiyonlardan biri pridoksal fosfat (PLP) ile aminoasitlerin transaminasyonudur. Ayrıca çeşitli enzimatik reaksiyonlarda önemli bir role sahip olan Schiff bazları göz-görüş biyokimyası ve bağlayıcı dokular oluşumunda ara ürünlerdir (Matijevic-Sosa ve ark. 2006).

Metal iyonları Schiff bazları reaksiyonlarında katalitik bir rol oynar. Bakır, kollejenasyon ve transaminasyona katılırken, diğer bazı metaller doğal biyolojik sistemlere katılırlar (Costamagna ve ark.1992). Aminoasitlerden türevli Schiff bazların metal kompleksleri daha komplike PLP-aminoasit Schiff bazı modelleri için bazik bileşikler olarak biyolojik sistemlerde çok önemli ligandlardır (Salam ve Ayad 2003). Bu gibi ligandların geçiş metal kompleksleri önemli enzim modelleridir (Bukhari 2002). Ayrıca bu bileşikler enzimler tarafından katalizlenen C-C bağının kırılması, raseminasyon ve dekarboksilasyon gibi aminoasitler içeren çeşitli metabolik reaksiyonlarda anahtar ara ürünlerdir (Olivard 1952; Holm 1973).

Glisin porfirinin biyosentezi, bir enzimin lizin kalıntısının ϵ -amino grup ile δ -aminolevunilik asidin bir molekülünün keto grubu arasında Schiff bazı ara ürün oluşumunu içeren önemli bir metabolik reaksiyondur (Bukhari 2002).

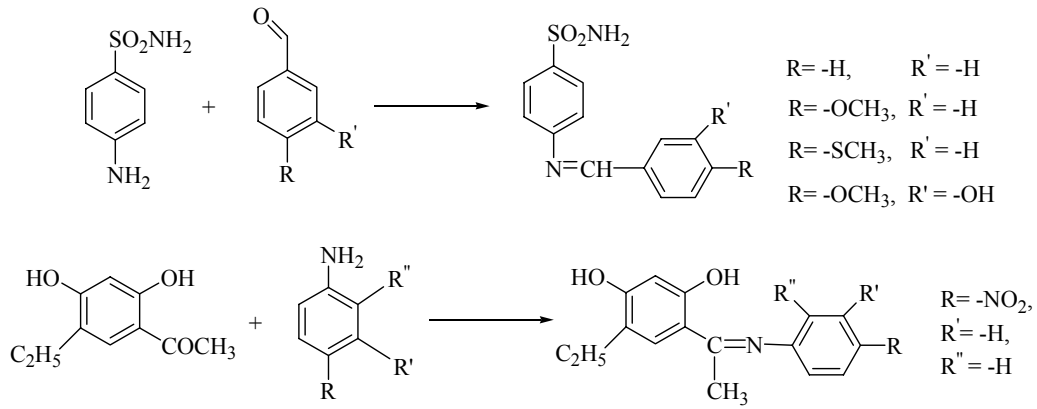
Bazı polimerik Schiff bazların anti-tümör aktifliğine sahip olduğu bildirilmiştir. Schiff bazları pH=5’de en yüksek hidroliz derecesine sahiptir ve sudaki çözünürlüğü en yüksektir. Asidik tümörlere karşı Schiff bazların anti-tümör aktifliği sudaki çözünürlüğünün artması ile oldukça artmaktadır (Bukhari 2002).

Tiyosemikarbazonların Schiff bazları ve geçiş metal kompleksleri antikanser, antibakteriyel, antimalarial ve antifungal, antitümör, antioksidant, anti-HIV kimyasal özellikleri nedeniyle biyolojik olarak ilginç bileşikler olarak bilinir. Ayrıca sitotoksik aktiviteye sahip olduklarından tıbbi özellikleri de araştırma konusu olmuştur (Bal ve ark. 2007).

Schiff bazları non-enzimatik glikolizasyon reaksiyonlarında ara ürünler olarak bağlanmaktadır. Non-enzimatik glikolizasyon sayısız oksidatif düzenlemeler ile doku hasarlarına neden olan, nükleik asit, aminofosfolipidler ve proteinlerin amino gruplarında lipid peroksidasyon parçaları ya da şeker karbonillerinin saldırısı ile başlar. Bu reaksiyonlar yaşlanma sırasında normal iken, damar tıkanıklığı (ateroskleroz), Alzheimer’s hastalığı ve diyabet gibi

hastalıklarda ya da fazla metal iyonlarının strese neden olan patojenezlerde önemli derecede hızlanmaktadır. Bunun sonuçlarından biri lens proteinlerinde katarakt oluşmasıdır (Matijevic-Sosa ve ark. 2006).

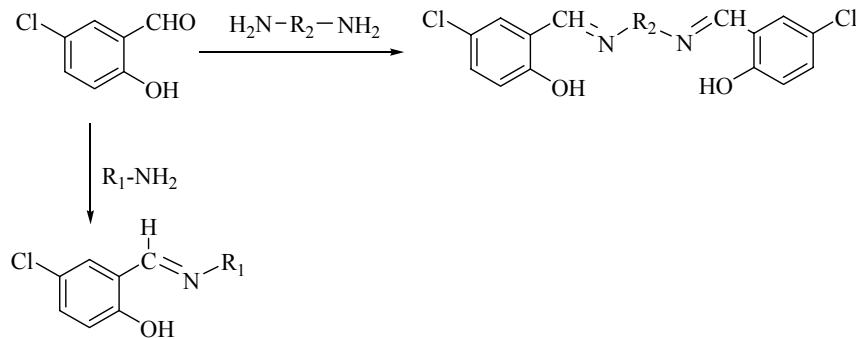
Baluja ve arkadaşları resasetofenon ve sülfonamitten bir seri Schiff bazı sentezlemişler (Şekil 2.30) ve Cu, Ni, Co ve Fe komplekslerinin antimikrobiyal ve antibakteriyel aktifliklerini incelemişlerdir (Baluja ve ark. 2006).



Şekil 2.30. Sentezlenmiş Schiff bazı yapıları

Aromatik halkada bir veya daha fazla halojen atomları olan salisilaldehit türevlerinin Schiff bazları antifungal ve antibakteriyel aktiflikler gibi çeşitli biyolojik aktivite gösterdikleri bildirilmiştir (Shi ve ark. 2006).

Shi ve arkadaşları Şekil 2.31’de gösterildiği gibi, 5-klorosalisilaldehitten bir seri Schiff bazları sentezlemişler ve antimikrobiyal özelliklerini incelemişlerdir.



Şekil 2.31. 5-Klorosalisilaldehitten Schiff bazlarının sentezi

Bu incelemeler sonucunda 5-kloro-salisilaldehitten türevli Schiff bazlarının potansiyel antimikrobiyal özelliklere sahip olduğunu bildirmişlerdir. Genellikle Schiff bazı türevlerinin antimikrobiyal aktifliğinin artması yapıda bulunan hidrofilik ve aromatikliğe bağlı olduğu görülmüştür. Hetero atomlar bileşiklerin aktifliklerinin artmasında önemli bir role sahiptir (Shi ve ark. 2006).

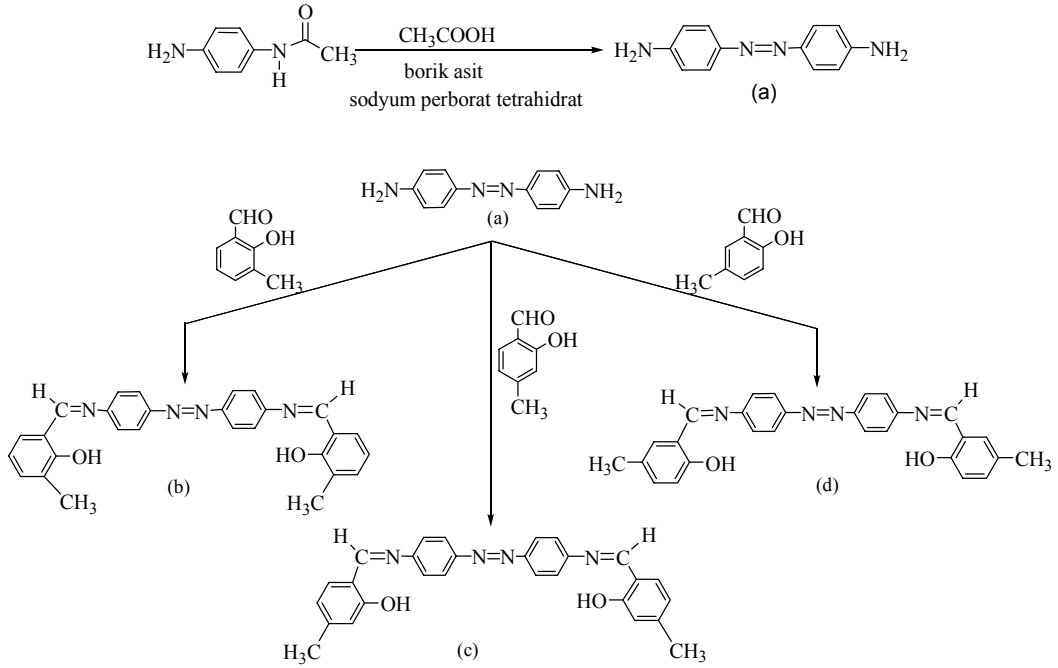
Sashidhara ve arkadaşları keto-enamin formunda bulunan coumarin çekirdek de rejioseçici Schiff bazı bileşikleri sentezlemişlerdir. Bu coumarin türevleri yüksek floresans özelliğine sahip oldukları için, potansiyel olarak eş zamanlı tümör anjiyogenez belirleme ve inhibe etme özelliklerinden dolayı önemli bileşiklerdir (Sashidhara ve ark. 2007).

2.8. Schiff Bazlarının Kullanım Alanları

Schiff bazları, metilfenil sülfite asimetrik oksidasyonu (Sasaki 1991), alkenlerin enantiyoseçici epoksidasyonu (Kenet ve ark. 1992), enantiyoseçici (Jacobsen ve ark. 1991; Kim ve ark. 1999) ve rejioseçici (Shargi ve ark. 1999) epoksitlerin halka açmada, bazıları güçlü aşındırıcı inhibitörler (Agarwala 1992) ve kompleksleşme ayıraçları olarak kullanılmıştır (Oshima ve ark. 2002; Sawodny ve ark. 1978).

Bazı Schiff bazı ligandların analitik örneklerde anyonların belirlenmesi için iyon seçici elektrotların sentezinde (Buhlman ve ark. 1998, Alizadeh ve ark. 1999; Bakker ve ark. 1997; Shamsipur ve ark. 2000) ve katı-faz ekstraksiyonunda kullanışlı maddeler olduğu bildirilmiştir (Shamsipur ve ark. 2000).

Naeimi ve arkadaşları Şekil 2.32’de gösterildiği gibi, sırasıyla 4,4’-diamino azobenzen (a) ile 3-metil (b), 4-metil (c) ve 5-metil (d) salisilaldehitin kondenzasyonu ile Schiff bazı ligandları sentezlemişlerdir. Bu ürünler FT-IR, ¹H- ve ¹³C-NMR spektrum ile karakterize edilmiştir. Bu tür bileşikler boyar madde kimyasında kullanılmaktadır (Naeimi ve ark. 2007).



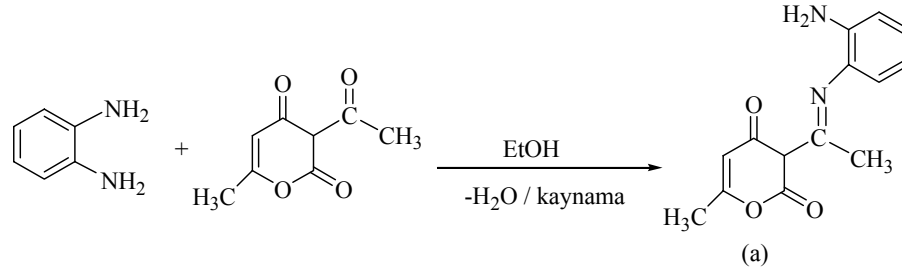
Şekil 2.32. Sentezlenmiş Schiff bazlarının yapıları

Bazı Schiff bazları asidik ortamda bakırın halojenür korozyonu (Quan 2002), alüminyum (Gomma 1995), alüminyum alaşımlarının (Aytaç ve ark. 2005; Hahner ve ark. 1993) ve çelikler için (Emregül ve ark. 2003) etkin kimyasal korozyon inhibitörleri olarak kullanılmıştır. Molekülde elektronegatif azot, sülfür ve/veya oksijen $-\text{CH}=\text{N}-$ gurubunun varlığından dolayı Schiff bazları iyi korozyon inhibitörleri olmalıdır (Yurt ve ark. 2006). Bu maddelerin başlıca dezavantajı çözünürlüğünün ve termal kararlılığının zayıf olmasıdır (Atta ve ark.2006).

Atta ve arkadaşları Schiff bazı bileşiklerin termal kararlılıklarını geliştirmek için Schiff bazı epoksi reçineler sentezlemişlerdir. Termal karakteristikleri ve ekzoterm özelliklere sahip ayıraçlar olarak Schiff bazı türevleri çelik için koruyucu grup olarak kaplama sistemlerde kullanmışlardır. Kimyasal dirençlere sahip olan bu epoksi reçinelerin petrol donanımlarını kaplama için kullanımı da incelenmiştir (Atta ve ark. 2006).

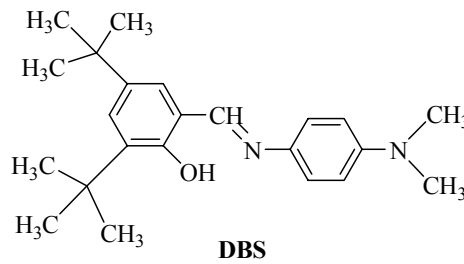
Yousef çalışmasında 1.0 M H_2SO_4 içeren asidik sulu çözeltide Schiff bazı (a) nın elektrooksidasyonu ile platin elektrotta bir polimer film oluştuğunu bildirmiştir. Son yıllarda değiştirilebilir elektrotları hazırlamak için amino ve

Schiff bazı bileşikleri monomerler olarak kullanılmaktadır (Abdel 1998; Yousef 1999). Şekil 2.33’de gösterildiği gibi, sentezlenmiş olan Schiff bazı (a) kontrollü potansiyel elektroliz ve hızlı potansiyel elektroliz yöntemi ile astetonitril çözeltide platin elektrot da elektropolimerleşmiştir (Yousef 2000).



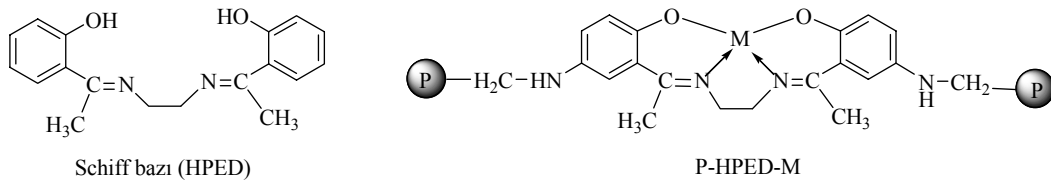
Şekil 2.33. Schiff bazın sentezi

Öter ve arkadaşları PVC (Polivinil klorür) ve farklı çözücülerde yeni sentezlenmiş floresens *N*-(4-dimetilaminofenil)-3,5-*t*-butil salisilaldimin (DBS) boyası (Şekil 2.34) karakterize edilmiş ve PVC matriks de sensör hazırlamak için kullanılmıştır. Bu bileşiğin tipik olarak sensör karakteristiklerini ve Fe^{+3} ün optik algılamada kullanımını incelemişlerdir (Öter ve ark. 2006).



Şekil 2.34. *N*-(4-dimetilaminofenil)-3,5-*t*-butil salisilaldimin (DBS) boyanın şematik yapısı

Gupta ve Sutar çalışmalarında Şekil 2.35’de gösterildiği gibi, fenolün seçici oksidasyonu için katalizör olarak Fe^{+2} , Co^{+2} ve Ni^{+2} iyonları ile *N,N'*-bis(*o*-hidroksi asetofenon)etilendiamin (HPED) polimer destekli Schiff bazı kompleksi (P-HPED-M) sentezlemişler, destekli ve desteksiz HPED Schiff bazı ve metal kompleksleri farklı deneysel şartlarda karşılaştırılarak fenolün oksidasyonun da katalitik etkinliklerini incelemişlerdir (Gupta ve Sutar 2007).



Şekil 2.35. Schiff bazı (HPED) ve polimer destekli Schiff bazı (P-HPED-M) kompleksinin yapısı

Schiff bazı koordinasyon kompleksleri sadece kolay sentezlenmeleri değil aynı zaman da biyolojik uygulamaları, kataliz, materyal kimyasi ve moleküler ferro magnetlerin tasarlamlarından dolayı son yıllarda oldukça çok çalışılmaktadır (Kotha 2003; Das ve ark. 2006). 4-Aminoantipiridin Schiff bazları ve metal kompleksleri sentezlenmiş, farmakolojik, klinik, biyolojik, analitik ve materyal uygulamalarından dolayı yaygın olarak incelenmiştir (Zheng ve ark. 2002; Wang ve ark. 2007).

3. DENEYSEL ÇALIŞMALAR

3.1. Materyal

3.1.1. Kimyasal Maddeler ve Reaktifler

Bu çalışmada bileşiklerin sentezlenmesinde kullanılan analitik saflıktaki maddeler yeniden saflaştırılmadı. Fakat çözücülerin tamamı yeniden saflaştırıldıktan sonra kullanıldı

3.1.2. Aletler ve Analizler

Sentezlenen bileşiklerin ilk analizleri kimya bölümünde bulunan cihazlarla yapıldı. Bileşiklerin erime noktaları Sonya Gallenkamp cihazı ile belirlendi. FT-IR (Infrared) analizleri KBr’de, Perkin Elmer Spektrum 100 spektrometre cihazı ile yapıldı. Element analizleri VarioEL III CHNS Elemental Analyser cihazı ile yapıldı.

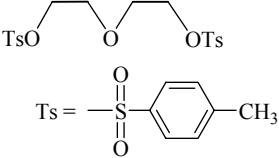
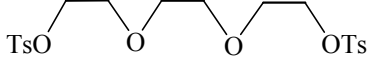
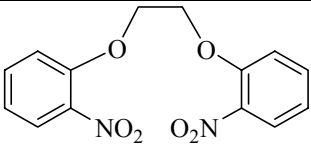
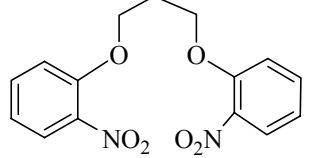
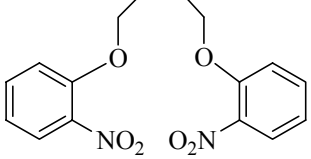
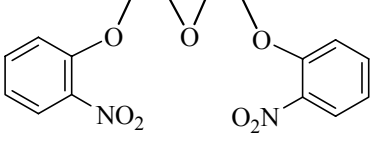
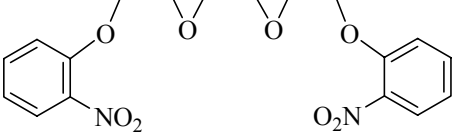
Sentezlenen bileşiklerin ^1H -NMR, ^{13}C -NMR, COSY, HETCOR ve HMBC analizleri Anadolu Üniversitesi BİBAM’da Bruker 500 MHz Ultrashield Spectrometre cihazı ile yapıldı.

Maddelerin sentezi sırasında Anadolu Üniversitesi kimya bölümü laboratuvarlarında bulunan kuş yuvası, ısıtıcı-karıştırıcı, terazi, etüv v.b. gibi donanım ile çeşitli cam malzemeler kullanıldı.

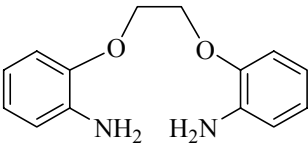
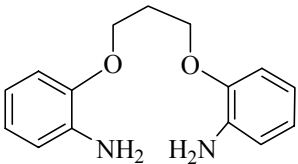
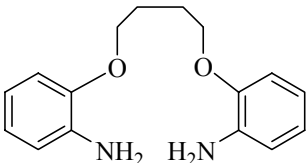
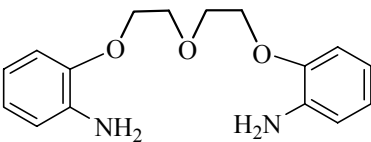
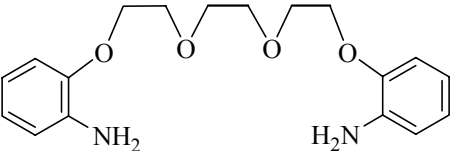
3.2. Sentezlenen Bileşikler

Sentezlenen tüm bileşiklerin yapıları ve isimleri Çizelge 3.1’de verilmiştir. Sentezlenen bileşiklerde (15), (16), (17), (18), (20), (21), (23) ve (24) literatür de rastlanmadı ve tarafımızda ilk kez sentezlenmiş orjinal maddelerdir.

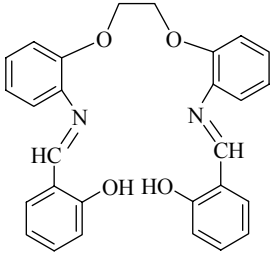
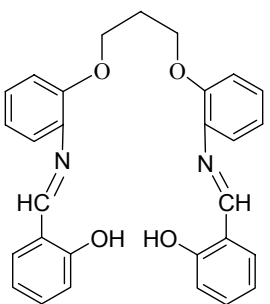
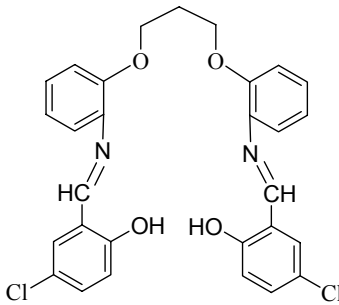
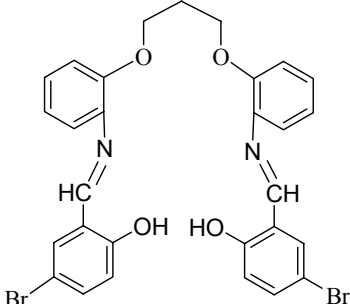
Çizelge 3.1. Sentezlenen bileşiklerin formülleri ve adlandırılması

Bileşik No	Sentezlenen Bileşiklerin formülleri	Sentezlenen Bileşiklerin Adları
(1)		Dietilenglikol ditosilat
(2)		Trietilenglikol ditosilat
(3)		1,2-Bis(<i>o</i> -nitrofenoksi)-2-oksoetan
(4)		1,3-Bis(<i>o</i> -nitrofenoksi)-2-oksopropan
(5)		1,4-Bis(<i>o</i> -nitrofenoksi)-4-oksobütan
(6)		1,5-Bis(<i>o</i> -nitrofenoksi)-3-oksopentan
(7)		1,8-Bis(<i>o</i> -nitrofenoksi)-3,6-dioksooktan

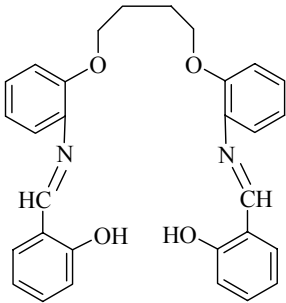
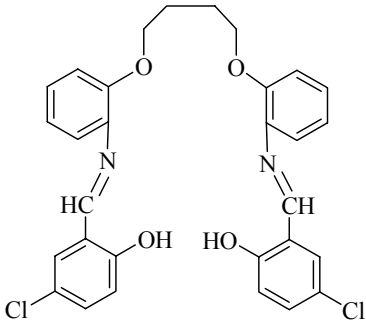
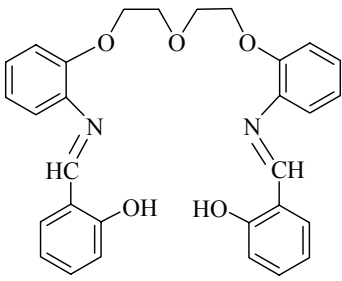
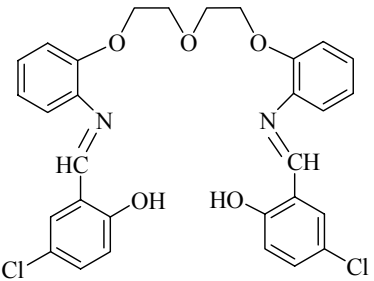
Çizelge 3.1. (Devam) Sentezlenen bileşiklerin formülleri ve adlandırılması

(8)		1,2-Bis(<i>o</i> -aminofenoksi)-2-oksoetan
(9)		1,3-Bis(<i>o</i> -aminofenoksi)-3-oksopropan
(10)		1,4-Bis(<i>o</i> -aminofenoksi)-4-oksobütan
(11)		1,5-Bis(<i>o</i> -aminofenoksi)-3-oksopentan
(12)		1,8-Bis(<i>o</i> -aminofenoksi)-3,6-dioksooktan

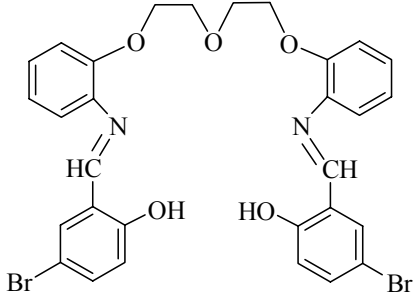
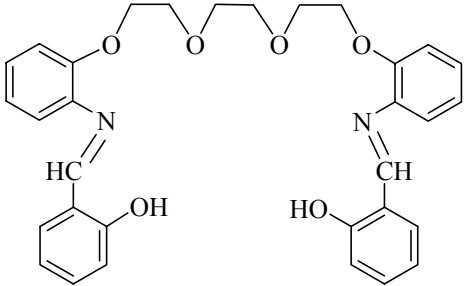
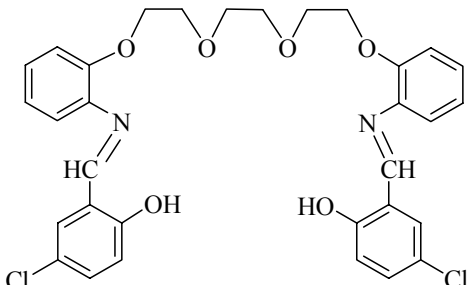
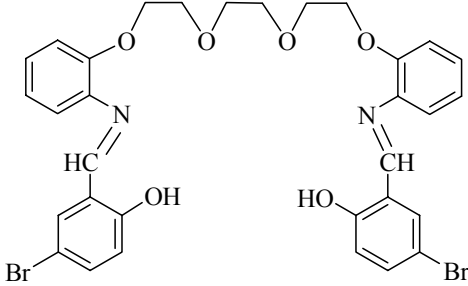
Çizelge 3.1. (Devam) Sentezlenen bileşiklerin formülleri ve adlandırılması

(13)		1,2-Bis[2-(2-hidroksibenzilidenamino)fenoksi]etan
(14)		1,3-Bis[2-(2-hidroksibenzilidenamino)fenoksi]propan
(15)		1,3-Bis[2-(5-kloro-2-hidroksibenzilidenamino)fenoksi]propan
(16)		1,3-Bis[2-(5-bromo-2-hidroksibenzilidenamino)fenoksi]propan

Çizelge 3.1. (Devam) Sentezlenen bileşiklerin formülleri ve adlandırılması

(17)		1,4-Bis[2-(2-hidroksibenzilidenamino)fenoksi]bütan
(18)		1,4-Bis[2-(5-kloro-2-hidroksibenzilidenamino)fenoksi]bütan
(19)		1,5-Bis[2-(2-hidroksibenzilidenamino)fenoksi]-3-oksopentan
(20)		1,5-Bis[2-(5-kloro-2-hidroksibenzilidenamino)fenoksi]-3-oksopentan

Çizelge 3.1. (Devam) Sentezlenen bileşiklerin formülleri ve adlandırılması

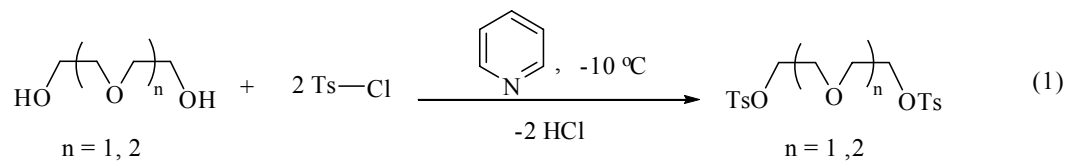
(21)		1,5-Bis[2-(5-bromo-2-hidroksibenzilidenamino)fenoksi]-3-oksopentan
(22)		1,8-Bis[2-(2-hidroksibenzilidenamino)fenoksi]-3,6-dioksooktan
(23)		1,8-Bis[2-(5-kloro-2-hidroksibenzilidenamino)fenoksi]-3,6-dioksooktan
(24)		1,8-Bis[2-(5-bromo-2-hidroksibenzilidenamino)fenoksi]-3,6-dioksooktan

3.3. Yöntem

3.3.1. Ditosilatların Sentezi

Genel yöntem

Ditosilatlar (Dale 1972) genel esterleşme reaksiyonu ile dietilenglikol ve trietilenglikol *p*-toluensulfoniklorür ile piridin kullanılarak -10°C 'de, aşağıdaki reaksiyona göre sentezlendi (Denklem 1).



3.3.1.1. Dietilenglikol Ditosilat (1)

250 ml'lik iki boyunlu bir balona 10,6 g (0,10 mol) yeni damıtılmış dietilenglikol ve 80 mL piridin ilave edildi. Magnetik karıştırıcı ile karıştırılarak reaksiyon -10°C 'ye kadar soğutuldu. Ortama 38,2 g (0,20 mol) *p*-toluensulfoniklorür azar-azar iki saat içinde ilave edildi. Reaksiyon bu şartlarda 3 saat karıştırıldıktan sonra 3 saat de 0°C 'de karıştırmaya devam edildi. Balon bir gece buzdolabında bekletildi. Sonra içine buz-seyreltik HCl ilave edildi, beyaz katı ürün çöktürüldü. Çöken ürün süzüldü. Beyaz çökelek önce buzlu su, sonra buzlu su-metanol karışımı ile yıkandı, kurutuldu. Ham ürün etenolden parlak beyaz yapraklar halinde kristallendirildi. $R_f = 0,67$ (THF:n-hekzan (1:2)); e.n 90°C ; verim: 25,04 g (% 61).

3.3.1.2. Trietilenglikol Ditosilat (2)

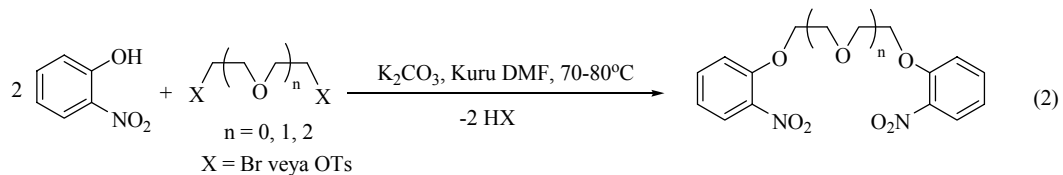
Trietilen ditosilat (2) bileşik (1)'deki yöntemle elde edildi. Reaksiyon da 15,0 g (0,10 mol) yeni damıtılmış trietilenglikol, 100 mL piridin ve 38,2 g (0,20 mol) *p*-toluensulfoniklorür kullanıldı. Etil alkolde parlak beyaz yapraklar halinde

kristalleri elde edildi. $R_f = 0,60$ (THF:n-hekzan (1:2)); e.n 82 °C; verim: 20,76 g (% 45).

3.3.2. *Orto*-nitrofenil Eterlerin Sentezi

Genel Yöntem

Williamson eter sentezi yöntemi olarak bilinen bir nükleofilik yer değiştirme tepkimesi ile bazı *o*-nitrofenil eterler sentezlendi (Denklem 2).



(3), (4) ve (5) bileşikleri *o*-nitrofenil ve etilenbromür, 1,3-dibromopropan ve 1,4-dibromobütan ($n=0$, $X=\text{Br}$) reaksiyonu ile elde edildi. Diğer bileşikler (6) ve (7) ise *o*-nitrofenol ve ditosilatlar ($n = 1,2$; $X = \text{OTs}$) kullanılarak sentezlendi. Ditosilatlar ($n = 1, 2$ $X = -\text{OTs}$) kullanıldığında verimin daha da arttığı gözlemlendi.

3.3.2.1. 1,2-Bis (*o*-nitrofenoksi)-2-oksoetan (3)

250 ml'lik üç boyunlu bir balona geri soğutucu ve termometre takılıp yeni damıtılmış 30 mL DMF ve 3,29 g (2,40 mmol) *o*-nitrofenol ilave edilip yağ banyosunda magnetik karıştırıcı ile karıştırıldı. Çözeltinin sıcaklığı 70-80°C'ye kadar yükseltildi. Çözelti sıcaklığının 80 °C'yi geçmemesine dikkat edildi. Bu çözeltiye 200 °C'de kurutulmuş 1.63 g (1,20 mmol) K_2CO_3 azar azar ilave edildi. Bir damlatma hunisi ile 2,22 g (1,2 mmol) etilen bromür 50 mL DMF deki çözeltisi, 30 dk. içinde karışıma damla damla katıldı. 5 saat karıştırıldıktan sonra bir eğik soğutucu takılarak yaklaşık 60 mL DMF damıtıldı. Kalan kısım % 4'lük NaOH ile çöktürüldü. Açık sarı renkli çökelek süzülerek ayrıldı. Çökelek önce % 4'lük NaOH, sonra saf su ile birkaç kez yıkanıp kurutuldu. Ham ürün asetik

asitten, parlak krem renginde toz halinde kristallendirildi. $R_f = 0,69$ (THF:n-hekzan (1:1)); e.n. 170-171 °C; verim: 1,75 g (% 49).

3.3.2.2. 1,3-Bis (*o*-nitrofenoksi)-3-oksopropan (4)

Bileşik (3)'ün elde edilmesinde kullanılan yöntemle göre hazırlandı. Bu reaksiyonda 6,85 g (4,90 mmol) *o*-nitrofenol, 3,40 g (24,60 mmol) K_2CO_3 ve 4,97 g (24,60 mmol, 2,5 mL) 1,3-dibromopropan kullanıldı. Ham ürün sarı renklidir. Etanolden parlak sarı renkli iğne şeklinde kristallendirildi. $R_f = 0,35$ (THF:n-hekzan (1:2)); e.n. 112-113 °C; verim: 5,45 g (% 70).

3.3.2.3. 1,4-Bis (*o*-nitrofenoksi)-4-oksobütan (5)

Bileşik (3)'ün elde edilmesinde kullanılan yöntemle göre hazırlandı. Bu reaksiyonda 5,63 g (40,00 mmol) *o*-nitrofenol, 2,80 g (20,00 mmol) K_2CO_3 ve 4,35 g (20,00 mmol, 2,41 mL) 1,4-dibromobütan kullanıldı. Ham ürün sarı renklidir. Etil alkolden parlak sarı renkli iğne şeklinde kristaller elde edildi. $R_f=0,76$ (THF-n-hekzan (1:1)); e.n. 125-126 °C; verim: 4,89 g (% 73).

3.3.2.4. 1,5-Bis (*o*-nitrofenoksi)-3-oksopentan (6)

Bileşik (3)'ün elde edilmesinde kullanılan yöntemle göre hazırlandı. Bu reaksiyonda 2,80gr (0,02 mol) *o*-nitrofenol, 1,38 g (10,00 mmol) K_2CO_3 ve 4,14 g (10,00 mmol) dietilenglikol ditosilat (1) kullanıldı. Ham ürün sarı renklidir. Etil alkolden parlak açık sarı renkli kristaller elde edildi. $R_f=0,30$ (THF:n-hekzan (1:2)); e.n. 69-71 °C; verim: 2,85 g (% 81,4).

3.3.2.5. 1,8-Bis (*o*-nitrofenoksi)-3,6-dioksooktan (7)

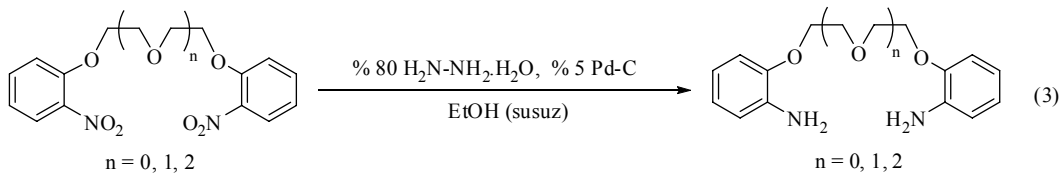
Bileşik (3)'ün elde edilmesinde kullanılan yöntemle göre hazırlandı. Bu reaksiyonda 2,01 g (14,50 mmol) *o*-nitrofenol, 0,998 g (7,20 mmol) K_2CO_3 ve 3,32 g (7,20 mmol) trietilenglikol ditosilat (2) kullanıldı. Ham ürün sarı renklidir.

Etilalkolden parlak açık sarı yapraklar halinde kristaller elde edildi. $R_f = 0,70$ (THF:n-hekzan(1:1)); e.n. 67-68 °C; verim: 2,45 g (% 87).

3.3.3. *Orto*-nitrofenil Eterlerin İndirgenmesi

Genel Yöntem

Hazırlanan dinitro bileşikler aşağıdaki reaksiyona göre, diaminlerine indirgendi (Denklem 3).



3.3.3.1. 1,2-Bis (*o*-aminofenoksi)-2-oksoetan (8)

İki boyunlu balona 0,59 g (1,94 mmol) 1,2-bis (*o*-nitrofenoksi)-2-oksoetan (3) ve çözebilecek kadar susuz etanol ilave edilip magnetik karıştırıcı ile karıştırıldı. Üzerine yaklaşık 0,1 g %5 Pd-C katalizörü eklendi. Çözelti kaynatıldı. 0,456 g (9,10 mmol, $d=1,032 \text{ g/mL}$, 0,44 mL) %80 $\text{NH}_2\text{NH}_2\cdot\text{H}_2\text{O}$ yarım saat içinde çözeltiye damlatıldı. Reaksiyon süresi 8 saattir. Reaksiyon tamamlandıktan sonra, katalizörden ayırmak için sıcak çözelti süzülüp kristallenmeye bırakıldı. Beyaz yapraklar halinde kristallendi. $R_f = 0,68$ (THF:n-hekzan (1:1)); e.n. 133-134 °C; verim: 0,40 g (% 85).

3.3.3.2. 1,3-Bis (*o*-aminofenoksi)-3-oksopropan (9)

Bileşik (8)'in elde edilmesinde kullanılan yöntemle göre hazırlandı. 1,93 g (6,06 mmol) 1,3-bis(*o*-nitrofenoksi)-3-oksopropan (4), 35 mL susuz etanol, 0,1 g %5 Pd-C katalizörü ve 1,43 g (28,57 mmol, $d=1,032 \text{ g/mL}$, 1,38 mL) %80 $\text{NH}_2\text{NH}_2\cdot\text{H}_2\text{O}$ kullanıldı. Ürün yağimsı oluştu, daha sonra soğukta yaklaşık iki

hafta bekletildiğinde beyaz kristaller oluştu. $R_f = 0,70$ (THF:n-hekzan (1:1)); e.n.55-58 °C; verim: 1,5 g (% 95,5).

3.3.3.3. 1,4-Bis(*o*-aminofenoksi)-4-oksobütan (10)

Bileşik (8)'in elde edilmesinde kullanılan yöntemle göre hazırlandı. Bu reaksiyonda, 1,13 g (3,40 mmol) 1,4-Bis(*o*-nitrofenoksi)-4-oksobütan (5), 30 mL susuz etanol, 0,1 g %5 Pd-C katalizörü ve 0,80 g (16,00 mmol, $d=1,032$ g/mL, 0,77 mL) %80 $NH_2NH_2.H_2O$ kullanıldı. Etil alkolden beyaz renkli kristaller elde edildi. $R_f = 0,72$ (THF:n-hekzan (1:1)) ;e.n. 111-114 °C; verim: 0,60 g (% 65).

3.3.3.4. 1,5-Bis(*o*-aminofenoksi)-3-oksopentan (11)

Bileşik (8)'in elde edilmesinde kullanılan yöntemle göre hazırlandı. Bu reaksiyonda, 1,5 g (4,30 mmol) 1,5-Bis(*o*-nitrofenoksi)-3-oksopentan (6), 35 mL susuz etanol, 1,01 g (20,20 mmol, $d=1,032$ g/mL, 0,98 mL) %80 $NH_2NH_2.H_2O$, %5 Pd-C 0,1 gr kullanıldı. Ürün parlak beyaz yapraklar halinde kristallendi. $R_f = 0,57$ (THF:n-hekzan (1:1)); e.n. 62-63 °C; verim: 0,90 g (% 73).

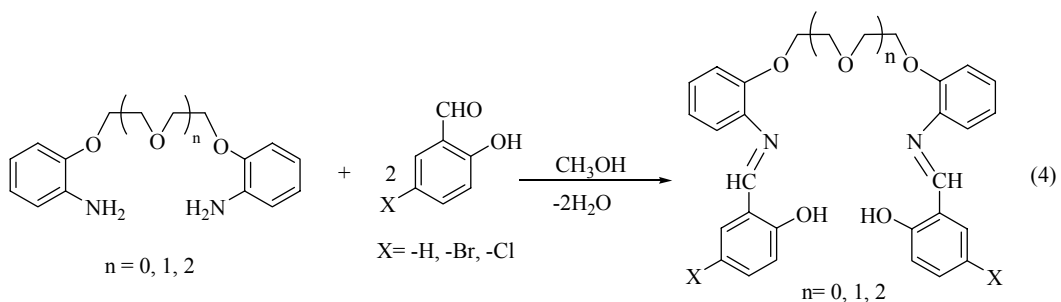
3.3.3.5. 1,8-Bis(*o*-aminofenoksi)-3,6-dioksoktan (12)

Bileşik (8)'in elde edilmesinde kullanılan yöntemle göre hazırlandı. Bu reaksiyonda, 1,0 g (2,55 mmol) 1,8-bis(*o*-nitrofenoksi)-3,6-dioksoktan (7), 50 mL susuz etanol, 0,1 g %5 Pd-C katalizörü ve 0,60 g ($d=1,032$ g/mL, 12,00 mmol, 0,58 mL) %80 $NH_2NH_2.H_2O$ kullanıldı. Ürün parlak beyaz yapraklar halinde kristallendi. $R_f = 0,37$ (THF:n-hekzan (1:1)); e.n. 58-60 °C; verim: 0,68 g (% 80).

3.3.4. Schiff Bazı Bileşiklerinin Sentezi

Genel Yöntem

Schiff bazları, ekivalent miktarda hazırlanan amin ve iki ekivalent substitüentli salisilaldehit bileşiklerinin metanol içerisinde karıştırılmasıyla aşağıdaki reaksiyona göre sentezlendi (Denklem 4).



3.3.4.1. 1,2-Bis[2-(2-hidroksibenzilidenamino)fenoksi]etan (13)

1,2-Bis (*o*-aminofenoksi)-2-oksoetan (**8**) 0,40 g (1,64 mmol) 25 ml MeOH de hafifçe ısıtılarak maddenin tamamen çözünmesi sağlandı. Bu çözelti üzerine ısıtılan 25 ml MeOH de 0,40g salisilaldehit (3,28 mmol, 0,34 mL, 1,17 g/mL) çözeltisi yavaş yavaş karıştırılarak eklendi. Parlak sarı-turuncu renkli madde oluştu ve süzülerek vakumlu desikatörde kurutuldu. THF:n-hekzan (1:2) $R_f = 0,62$ (THF:n-hekzan (1:2)); e.n. 180-183 °C; verim: 0,64g (% 86,5).

3.3.4.2 1,3-Bis[2-(2-hidroksibenzilidenamino)fenoksi]propan (14)

Bileşik (**13**)'ün elde edilmesinde kullanılan yöntemle göre hazırlandı. Bu reaksiyonda, 0,50 g (1,9 mmol) 1,3-Bis (*o*-aminofenoksi)-3-oksopropan (**9**), 0,47 g (3,8 mmol, 0,40 mL, 1,17 g/mL) salisilaldehit ve toplam 50 mL MeOH kullanıldı. Oluşan ham ürün metanol-THF karışımında parlak koyu kırmızı iğne şeklinde kristaller elde edildi. $R_f = 0,76$ (THF:n-hekzan (1:2)); e.n. 142 °C; verim:0,83 g (% 92).

3.3.4.3. 1,3-Bis[2-(5-kloro-2-hidroksibenzilidenamino)fenoksi]propan (15)

Bileşik (13)'ün elde edilmesinde kullanılan yöntemle göre hazırlandı. Bu reaksiyonda, 0,50 g (1,9 mmol) 1,3-Bis (*o*-aminofenoksi)-3-oksopropan (9), 0,606 g (3,8 mmol) 5-kloro-salisilaldehit ve toplam 50 mL metanol kullanıldı. Oluşan ham ürün metanol ile hafifçe ısıtılarak yıkandı. Metanol-THF karışımında kristallendirildi. Ürün açık turuncu renkli kristallendi. $R_f = 0,72$ (THF:n-hekzan (1:2)); e.n. 158-160 °C; verim: 1,02 g (% 98).

3.3.4.4. 1,3-Bis[2-(5-bromo-2-hidroksibenzilidenamino)fenoksi]propan (16)

Bileşik (13)'ün elde edilmesinde kullanılan yöntemle göre hazırlandı. Bu reaksiyonda, 0,50 g (1,9 mmol) 1,3-Bis (*o*-aminofenoksi)-3-oksopropan (9), 0,778 g (3,8 mmol) 5-bromosalisilaldehit ve toplam 50 mL metanol kullanıldı. Oluşan ham ürün metanol ile yıkandı. Metanol-THF karışımında kristallendirildi. Ürün açık turuncu renkli kristallendi. $R_f = 0,74$ (THF:n-hekzan (1:2)); e.n. 178 °C; verim: 1,15 g (% 95).

3.3.4.5. 1,4-Bis[2-(2-hidroksibenzilidenamino)fenoksi]bütan (17)

Bileşik (13)'ün elde edilmesinde kullanılan yöntemle göre hazırlandı. Bu reaksiyonda, 0,206 g (0,756 mmol) 1,4-Bis(*o*-aminofenoksi)-4-oksobütan (10), 0,185 g (1,5 mmol, 0,16 mL, 1,17 g/mL) salisilaldehit ve toplam 50 mL metanol kullanıldı. Parlak sarı-turuncu renkli madde elde edildi. $R_f = 0,58$ (THF:n-hekzan (1:2)); e.n. 162-164 °C; verim: 0,35 g (% 97).

3.3.4.6. 1,4-Bis[2-(5-kloro-2-hidroksibenzilidenamino)fenoksi]bütan (18)

Bileşik (13)'ün elde edilmesinde kullanılan yöntemle göre hazırlandı. Bu reaksiyonda, 0,025 g (0,159 mmol) 1,4-Bis(*o*-aminofenoksi)-4-oksobütan (10), 0,0217 g (0,319 mmol) 5-klorosalisilaldehit ve toplam 50 mL metanol kullanıldı. Parlak açık turuncu renkli madde elde edildi. $R_f = 0,69$ (THF:n-hekzan (1:2)); e.n. 227-229 °C; verim: 0,03 g (% 60).

3.3.4.7. 1,5-Bis[2-(2-hidroksibenzilidenamino)fenoksi]-3-oksopentan (19)

Bileşik (13)'ün elde edilmesinde kullanılan yöntemle göre hazırlandı. Bu reaksiyonda, 0,335 g (1,16 mmol) 1,5-Bis(*o*-aminofenoksi)-3-oksopentan (11), 0,284 g (2,32 mmol, 0,24 mL, 1,17 g/mL) salisilaldehit ve toplam 50 mL metanol kullanıldı. Oluşan ham ürün metanol de parlak sarı renkli kristaller elde edildi. $R_f = 0,59$ (THF:n-hekzan (1:2)); e.n. 87 °C; verim: 0,50 g (% 86).

3.3.4.8. 1,5-Bis[2-(5-kloro-2-hidroksibenzilidenamino)fenoksi]-3-oksopentan (20)

Bileşik (13)'ün elde edilmesinde kullanılan yöntemle göre hazırlandı. Bu reaksiyonda, 0,40 g (1,38 mmol) 1,5-Bis(*o*-aminofenoksi)-3-oksopentan (11), 0,434 g (2,77 mmol) 5-klorosalisilaldehit ve toplam 50 mL metanol kullanıldı. Oluşan ham ürün metanol ile yıkandı. Metanol-THF karışımında parlak koyu turuncu renkli kristaller elde edildi. $R_f = 0,62$ (THF:n-hekzan (1:2)); e.n. 150-152 °C; verim: 0,53 g (% 68).

3.3.4.9. 1,5-Bis[2-(5-bromo-2-hidroksibenzilidenamino)fenoksi]-3-oksopentan (21)

Bileşik (13)'ün elde edilmesinde kullanılan yöntemle göre hazırlandı. Bu reaksiyonda, 0,41 g (1,42 mmol) 1,5-Bis(*o*-aminofenoksi)-3-oksopentan (11), 0,57 g (2,84 mmol) 5-bromosalisilaldehit ve toplam 50 mL metanol kullanıldı. Oluşan ham ürün metanol ile yıkandı. Metanol-THF karışımında parlak yapraklar halinde koyu turuncu renkli kristaller elde edildi. $R_f = 0,52$ (THF:n-hekzan (1:2)); e.n. 142 °C; verim: 0,67 g (% 72).

3.3.4.10. 1,8-Bis[2-(2-hidroksibenzilidenamino)fenoksi]-3,6-dioksooktan (22)

Bileşik (13)'ün elde edilmesinde kullanılan yöntemle göre hazırlandı. Bu reaksiyonda, 0,50 g (1,5 mmol) 1,8-Bis(*o*-aminofenoksi)-3,6-dioksooktan (12), 0,367 g (3,0 mmol, 0,314 mL, 1,17 g/mL) salisilaldehit ve toplam 50 mL metanol kullanıldı. Yağimsı madde oluştu. $R_f = 0,24$ (THF:n-hekzan (1:2)).

3.3.4.11. 1,8-Bis[2-(5-kloro-2-hidroksibenzilidenamino)fenoksi]-3,6-dioksooktan (23)

Bileşik (13)'ün elde edilmesinde kullanılan yöntemle göre hazırlandı. Bu reaksiyonda, 0,50 g (1,5 mmol) 1,8-Bis(*o*-aminofenoksi)-3,6-dioksooktan (12), 0,471 g (3,0 mmol) 5-klorosalisilaldehit ve toplam 50 mL metanol kullanıldı. Oluşan ham ürün metanol ile yıkandı. Metanol-THF çözücü karışımında turuncu renkli kristaller elde edildi. $R_f = 0,63$ (THF:n-hekzan (1:2)); e.n. 129 °C; verim: 0,77g (% 84).

3.3.4.12. 1,8-Bis[2-(5-bromo-2-hidroksibenzilidenamino)fenoksi]-3,6-dioksooktan (24)

Bileşik (13)'ün elde edilmesinde kullanılan yöntemle göre hazırlandı. Bu reaksiyonda, 0,50 g (1,5 mmol) 1,8-Bis(*o*-aminofenoksi)-3,6-dioksooktan (12), 0,605 g (3,0 mmol) 5-bromosalisilaldehit ve toplam 50 mL metanol kullanıldı. Oluşan ham ürün metanol ile yıkandı. Metanol-THF çözücü karışımında parlak turuncu renkli kristaller elde edildi. $R_f = 0,61$ (THF:n-hekzan (1:2)); e.n. 116 °C; verim: 0,88 g (% 84).

4. SONUÇLAR VE TARTIŞMA

Sentezlenen bileşiklerin yapıları element analizi, IR, ^1H -, ^{13}C -NMR, COSY, HETCOR ve HMBC spektroskopik yöntemlerden yararlanılarak aydınlatıldı.

4.1. Element Analiz Sonuçları

Sentezlenen bileşiklerin element analiz sonuçları Çizelge 4.1’de verildi. Bileşiklerin element analiz sonuçları ile hesaplananlar karşılaştırıldığında hata payı sınırları içinde, bileşikler için önerilen yapıları doğruladığı görülmektedir (Çizelge 3.1).

Çizelge 4.1. Sentezlenen maddelerinin element analiz sonuçları

Bileşik No	Kapalı Formülü	Mol Kütlesi (g/mol)	Bulunan (Hesaplanan)		
			% C	% H	% N
(1)	$\text{C}_{18}\text{H}_{22}\text{O}_7\text{S}_2$	414,49	52,09 (52,16)	5,43 (5,35)	-
(2)	$\text{C}_{20}\text{H}_{26}\text{O}_8\text{S}_2$	458,54	52,23 (52,39)	6,04 (5,72)	-
(3)	$\text{C}_{14}\text{H}_{12}\text{N}_2\text{O}_6$	304,25	55,08 (55,27)	3,76 (3,98)	9,17 (9,11)
(4)	$\text{C}_{15}\text{H}_{14}\text{N}_2\text{O}_6$	318,28	56,35 (56,60)	4,59 (4,43)	8,78 (8,80)
(5)	$\text{C}_{16}\text{H}_{16}\text{N}_2\text{O}_6$	332,31	57,82 (57,83)	5,13 (4,85)	8,36 (8,43)
(6)	$\text{C}_{16}\text{H}_{16}\text{N}_2\text{O}_6$	348,31	55,06 (55,17)	4,50 (4,63)	8,06 (8,04)
(7)	$\text{C}_{18}\text{H}_{20}\text{N}_2\text{O}_8$	392,36	55,27 (55,10)	4,72 (5,14)	7,18 (7,14)
(8)	$\text{C}_{14}\text{H}_{16}\text{N}_2\text{O}_2$	244,29	68,77 (68,83)	5,99 (6,60)	11,5 (11,47)
(9)	$\text{C}_{15}\text{H}_{18}\text{N}_2\text{O}_2$	258,32	68,76 (69,74)	7,51 (7,02)	11,16 (10,84)
(10)	$\text{C}_{16}\text{H}_{20}\text{N}_2\text{O}_2$	272,34	69,91 (70,56)	8,44 (7,40)	10,44 (10,29)
(11)	$\text{C}_{16}\text{H}_{20}\text{N}_2\text{O}_3$	288,34	67,09 (66,65)	7,26 (6,99)	9,99 (9,72)
(12)	$\text{C}_{18}\text{H}_{24}\text{N}_2\text{O}_4$	332,39	64,79 (65,04)	7,68 (7,28)	8,42 (8,43)

Çizelge 4.1. (Devam) Sentezlenen maddelerinin element analiz sonuçları.

Bileşik No	Kapalı Formülü	Mol Kütlesi (g/mol)	Bulunan (Hesaplanan)		
			% C	% H	% N
(13)	$C_{28}H_{24}N_2O_4$	452,5	73,56 (74,32)	5,22 (5,35)	6,28 (6,19)
(14)	$C_{29}H_{26}N_2O_4$	466,53	74,65 (74,66)	5,76 (5,62)	5,99 (6,00)
(15)	$C_{29}H_{24}Cl_2N_2O_4$	535,42	65,76 (65,05)	4,60 (4,52)	5,00 (5,23)
(16)	$C_{29}H_{24}Br_2N_2O_4$	624,32	56,57 (55,79)	3,63 (3,87)	4,63 (4,49)
(17)	$C_{30}H_{28}N_2O_4$	480,55	74,50 (74,98)	5,30 (5,87)	6,00 (5,83)
(18)	$C_{30}H_{26}Cl_2N_2O_4$	549,44	66,46 (65,58)	4,25 (4,77)	5,40 (5,10)
(19)	$C_{30}H_{28}N_2O_5$	496,55	72,18 (72,56)	5,26 (5,68)	5,88 (5,64)
(20)	$C_{30}H_{26}Cl_2N_2O_5$	565,44	64,32 (63,72)	4,55 (4,63)	5,53 (4,95)
(21)	$C_{30}H_{26}Br_2N_2O_5$	654,35	55,67 (55,07)	3,68 (4,00)	4,40 (4,28)
(22)	$C_{32}H_{32}N_2O_6$	540,61	- (71,09)	-(5,97)	-(5,18)
(23)	$C_{32}H_{30}Cl_2N_2O_6$	609,50	63,63 (63,06)	5,00 (4,96)	4,86 (4,60)
(24)	$C_{32}H_{30}Br_2N_2O_6$	698,40	56,28 (55,03)	4,03 (4,33)	4,22 (4,01)

4.2. Infrared (IR) Spektrumları İle İlgili Yorumlar

Sentezlenen tüm bileşiklerin IR spektrum verileri 400-4000 cm^{-1} bölgede KBr disk ile alındı. Sentezlenen tüm bileşiklerin IR spektrumları EK 1, 4, 7, 10, 13, 16, 19, 22, 25, 28, 31, 34, 37, 40, 43, 49, 52, 55, 57, 60, 63, 69, 72 ve 75 de, karakteristik IR pikleri ise Çizelge 4.2. ve 4.3’de topluca verildi.

4.2.1. Ditosilatlar

Sentezlenen (1) ve (2)’nolu bileşiklerin IR spektrum verileri EK. 1 ve 4’de IR spektrumlarında gözlenen karakteristik pikleri ise Çizelge 4.2’de verildi.

Ditosilat bileşikler için -C-O-C-, aromatik C-H ve C=C gerilme titreşimleri karakteristiktir. Bileşik (1) için C-O-C- gerime titreşimleri 1169-1022 cm^{-1} , C-H gerilme titreşimleri 3040 cm^{-1} , aromatik C=C gerilme titreşimleri 2961-2858 cm^{-1} , de görüldü. Bileşik (2) için aromatik ve alifatik C-H, C=C, C-O-C gerilme titreşim pikleri bileşik (1)’e uyumlu, beklenen frekanslarda olduğu gözlemlendi.

4.2.2. Orto-Nitrofenil Eter Bileşikleri

Sentezlenen (3), (4), (5), (6) ve (7) bileşiklerin IR spektrum verileri sırasıyla EK. 7, 10, 13, 16 ve 19 da verildi. Bu bileşiklerin IR spektrumlarında gözlenen karakteristik pikleri Çizelge 4.2’de listelendi.

Sentezlenen tüm *orto*-nitrofenil eter bileşiklerin için NO₂ gerilme ve eğilme titreşimleri, aromatik ve alifatik -C-O-C-, C-H ve aromatik C=C gerilme titreşim pikleri karakteristiktir. Bileşik (3), (4) ve (5) için aril eter C-O-C gerilme titreşim pikleri 1280-1253 cm^{-1} arasında değişen bölgede görüldü. NO₂ gerilme titreşim pikleri keskin 1525-1520 cm^{-1} , eğilme titreşimleri ise 1365-1353 cm^{-1} arasında gözlemlendi. 3109-3037 cm^{-1} arasında değişen orta şiddetli bandlar ise aromatik C-H piklerini gösterir. Aromatik C=C gerilme titreşim pikleri beklenildiği gibi keskin 1608-1580 cm^{-1} arasında görüldü. Alifatik C-H gerilme titreşim pikleri 2961-2872 cm^{-1} arasında değişen bölgede gözlemlendi. Bileşik (6) ve (7) için alifatik C-O-C gerilme titreşim pikleri keskin 1134-1088 cm^{-1} arasında değişir. Diğer

karakteristik pikler ise NO₂ gerilme ve eğilme titreşimleri, aromatik -C-O-C-, aromatik C-H ve C=C gerilme titreşimleri (3), (4), ve (5)'e uyumlu olarak beklenen frekanslarda gözlemlendi. IR spektrumlarında elde edilen verilere göre sentezlenen bileşiklerin Çizelge 3.1'de önerilen yapılarda olduğunu kanıtlamaktadır.

4.2.3. *Orto*-Aminofenil Eter Bileşikleri

Sentezlenen *orto*-aminofenil eter (8), (9), (10), (11) ve (12) nolu bileşiklerin IR spektrum verileri sırasıyla EK. 22, 25, 28, 31 ve 34 de verildi. Bu bileşiklerin IR spektrumlarında gözlenen karakteristik pikleri Çizelge 4.2'de listelendi.

Sentezlenen tüm *orto*-nitrofenil eter (3), (4), (5), (6) ve (7) nolu bileşiklerin indirgenmesi sonucu elde edilen (8), (9), (10), (11) ve (12) nolu bileşiklerde IR spektrumlarında NO₂ pikinin kaybolup amin pikinin ortaya çıkması bileşiklerin yapısını belirlemede önemli rol oynamaktadır. Tüm sentezlenen bileşiklerde -NH₂ gerilme titreşim pikleri karakteristiktir ve -NH₂ gerilme titreşim pikleri 3476-3305 cm⁻¹ arasında değişen iki keskin temel primer amin piki gözlemlendi. Bu bileşikler için aromatik ve alifatik -C-O-C-, aromatik C-H ve C=C gerilme titreşim pikleri karakteristiktir. Sadece bileşik (11) ve (12)'de alifatik C-O-C eter gerilme titreşim pikleri keskin 1140-1056 cm⁻¹ arasında değişen bölgede görüldü. Tüm bileşiklerde aril eter gerilme titreşim pikleri 1284-1216 cm⁻¹ arasında değişir. Alifatik C-H gerilme titreşim pikleri 2976-2829 cm⁻¹ arasında değişen temel alifatik C-H bölgesinde görüldü. Aromatik C-H gerilme titreşim pikleri sırası ile 3086-3030 cm⁻¹ arasında değişen bölgede gözlemlendi. 1631-1506 cm⁻¹'deki C=C gerilme titreşim bandları fenil halkalarının varlığını gösteren temel piklerdir. (Bkz. Çizelge 4.2.). IR spektrumlarında elde edilen verilere göre sentezlenen bileşiklerin Çizelge 3.1'de önerilen yapılarda olduğunu kanıtlamaktadır.

Çizelge 4.2. Sentezlenen maddelerin IR spektrum verileri (KBr disk, v cm^{-1})

Bileşik No	$\text{V}_{\text{C-H}}(\text{aromatik})$	$\text{V}_{\text{C-H}}(\text{alifatik})$	$\text{V}_{\text{C}=\text{C}}(\text{aromatik})$	$\text{V}_{\text{C-O-C}}(\text{aromatik})$	$\text{V}_{\text{C-O-C}}(\text{alifatik})$	$\text{V}_{\text{N-H}}$	V_{NO_2}
(1)	3040	2961-2858	1597-1470	-	1169-1022	-	-
(2)	3092-3037	2976-2887	1596-1458	-	1180-1016	-	-
(3)	3087	2959-2875	1608-1584	1280-1253	-	-	1524-1365
(4)	3079-3052	2954-2887	1606-1581	1275-1256	-	-	1520-1354
(5)	3109-3050	2961-2872	1608-1580	1279-1260	-	-	1525-1353
(6)	3082-3054	2948-2878	1607-1583	1275-1257	1134-1085	-	1525-1362
(7)	3086	2935-2878	1611-1582	1280-1258	1130-1088	-	1525-1356
(8)	3061	2956-2880	1610-1506	1275-1216	-	3443-3362	-
(9)	3063-3030	2976-2871	1622-1507	1274-1224	-	3447-3356	-
(10)	3053	2949-2873	1610-1506	1277-1222	-	3476-3372	-
(11)	3038	2934-2874	1625-1506	1276-1217	1137-1056	3442-3386	-
(12)	3061-3035	2927-2829	1631-1514	1284-1230	1140-1093	3398-3305	-

4.2.4. Schiff Bazı Bileşikleri

Sentezlenen (13), (14), (15), (16), (17), (18), (19), (20), (21), (22), (23) ve (24) nolu Schiff bazı bileşiklerin IR spektrumları sırasıyla EK. 37, 40, 43, 49, 52, 55, 57, 60, 63, 69, 72 ve 75 de verildi. Bu bileşiklerin IR spektrumlarında gözlenen karakteristik pikleri Çizelge 4.3’de listelendi.

Substituentli aril Schiff bazı bileşikleri için $1592\text{-}1640\text{ cm}^{-1}$ arasında değişen bölgede görülen -CH=N- gerilme titreşim pikleri karakteristiktir. Azometin gruba elektron verici grubun uzaklığı azometin ile bu grup arasında H-bağı oluşabilmesinden dolayı -CH=N- absorpsiyonu için önemli bir faktördür (Freedman 1961; Gavranic 1996). Bileşiklerin O-H gerilme titreşim frekansları $3300\text{-}3800\text{ cm}^{-1}$ ’de beklenilmektedir. *o*-Hidroksi Schiff bazı bileşiklerde IR spektrumunda görülen $2700\text{-}2840\text{ cm}^{-1}$ bölgede zayıf band imin grubu azot atomu ile O-H grubu arasında güçlü bir hidrojen bağı ($\text{O-H}\cdots\text{N=C}$) varlığını göstermektedir (Freedman 1961; Yıldız ve ark. 2005). Bu tür Schiff bazı bileşikleri molekül içi hidrojen bağı oluşumunu destekleyen atomların uygun molekül için uzaklığı ile göreceli olarak planar yapıdadırlar (Freedman 1961). Fenolik halkada elektron verici grupların bulunması ile daha güçlü H-O bağı oluşturan hidroksil oksijen atomu üzerinde elektron yoğunluğu artar, bu nedenle genellikle IR spektrumda O-H yayvan band olarak görülür ve düşük frekansa kaymaktadır.

Sentezlenen tüm bileşiklerde -NH_2 gerilme titreşim piklerinin kaybolup, -CH=N- gerilme titreşim piklerinin görülmesi yapıların aydınlatılmasında önemli rol oynamaktadır. Bileşik (13) için -CH=N- gerilme titreşim piki 1618 cm^{-1} bölgesinde keskin pik olarak görülmüştür. Aromatik C=C gerilme titreşim pikleri fenil grubunda bulunan substitüente bağlı olarak keskin $1587\text{-}1489\text{ cm}^{-1}$ bölgesinde çıkmıştır. Aril eter C-O-C gerilme titreşim pikleri keskin $1286\text{-}1254\text{ cm}^{-1}$ de gözlenmiştir. Aromatik C-H gerilme titreşim piklerine ait olduğu düşünülen band orta $3061\text{-}3032\text{ cm}^{-1}$ de gelmiştir. 3463 cm^{-1} de görülen yayvan band -OH grubunun varlığını göstermektedir. Yayvan bir band görülmesi -OH grubunun molekül içi hidrojen bağı yaptığını göstermektedir. 2736 cm^{-1} ’de görülen zayıf gerilme titreşim frekansı literatürde (Freedman 1961) bildirilen

değerlere uygun olarak imin azotu ile O-H...N=CH- molekül içi hidrojen bağının varlığını kanıtlamaktadır. Alifatik C-H gerilme titreşim pikleri orta şiddetli 2951-2884 cm^{-1} de gözlemlendi.

5-Klorosalisilaldehitten sentezlenen (15), (18), (20) ve (23) nolu bileşiklerde C-Cl gerilme titreşim piki karakteristiktir ve temel değerlere uyumlu sırası ile 748, 753, 743 ve 750 cm^{-1} de keskin band görüldü. 5-Bromo salisilaldehitten türevli (16), (21) ve (24) nolu bileşiklerde ise C-Br gerilme titreşim piki karakteristiktir ve temel değerlere uygun olarak sırası ile 821, 815 ve 816 cm^{-1} keskin band görülmüştür. Sadece (19), (20), (21), (22), (23) ve (24) nolu Schiff bazı bileşiklerde alifatik C-O-C gerilme titreşim pikleri keskin 1183-1049 cm^{-1} de literatür (Yıldız ve ark. 2005) de verilen değerlere uygun olarak gözlenmiştir. Bu bileşiklerin diğer karakteristik gerilme titreşim pikleri bileşik (13) ile uyumlu ve literatür değerlerine uygun olarak görüldü (Bkz. Çizelge 4.3).

IR spektrumlarında elde edilen değerlere göre sentezlenen tüm bileşiklerin Çizelge 3.1’de önerilen yapılarda olduğunu göstermektedir.

Çizelge 4.3. Sentezlenen Schiff bazı bileşiklerinin IR spektrum verileri (KBr disk, v cm^{-1})

Bileşik No	$\text{V}_{\text{C-H}}$ (aromatik)	$\text{V}_{\text{C-H}}$ (alifatik)	$\text{V}_{\text{C}=\text{C}}$ (aromatik)	$\text{V}_{\text{C-O-C}}$ (aromatik)	$\text{V}_{\text{C-O-C}}$ (alifatik)	$\text{V}_{\text{O-H}}$	$\text{V}_{\text{C}=\text{N}}$
(13)	3061-3032	2951-2884	1587-1489	1286-1254	-	3463-2736	1618
(14)	3054	2954-2879	1590-1490	1282-1247	-	3433-2743	1616
(15)	3064	2963-2884	1590-1478	1282-1252	-	3436-2746	1619
(16)	3061	2964-2884	1590-1474	1281-1252	-	3435-2747	1617
(17)	3057	2954-2875	1589-1491	1282-1255	-	3436-2757	1614
(18)	3065	2952-2875	1589-1478	1279-1252	-	3441-2740	1614
(19)	3060	2963-2867	1588-1490	1285-1247	1115-1053	3437-2723	1615
(20)	3079-3032	2953-2874	1592-1480	1297-1254	1145-1091	3438-2739	1620
(21)	3073-3028	2927-2874	1590-1474	1285-1253	1177-1116	3434-2732	1618
(22)	3060	2926-2874	1590-1488	1281-1251	1183-1051	3460-2747	1617
(23)	3060-3027	2915-2873	1590-1481	1283-1257	1179-1091	3435-2743	1619
(24)	3061	2902-2873	1589-1475	1281-1254	1179-1049	3436-2738	1616

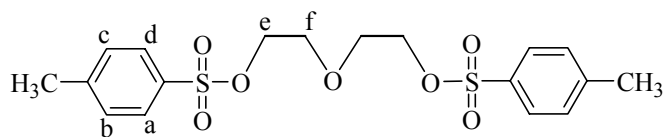
4.3. ^1H -NMR Spektrum Yorumları

Sentezlenen tüm bileşiklerin ^1H -NMR spektrumları çözelti ortamında alındı. Bu moleküller simetrik oldukları için spektrum değerlendirilmelerinde molekül yapısı dikkate alınarak yapıldı. Ayrıca molekülün yarı parçasındaki proton sayılarının ^1H -NMR spektrumdaki integrasyon toplamı ile uyum halinde olduğu görüldü.

Sentezlenen tüm bileşiklerin ^1H -NMR spektrumları EK 2, 5, 8, 11, 14, 17, 20, 23, 26, 29, 32, 35, 38, 41, 44, 50, 53, 56, 58, 61, 64, 70, 73 ve 76'da, ^1H -NMR'ına ait kimyasal kayma değerleri ise Çizelge 4.4 ve 4.5'de topluca verildi.

4.3.1. Ditosilatlar

Sentezlenen (1) ve (2) nolu ditosilat bileşiklerin ^1H -NMR spektrumları Ek. 2 ve 5 de verilmiştir. Kimyasal kayma değerleri Çizelge 4.4'de karşılaştırılmıştır.



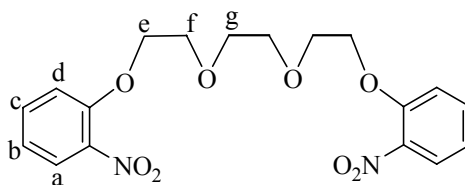
Şekil 4.1. Bileşik (1)'in ^1H -NMR spektrumlarında değerlendirilen proton yerleri

CDCl_3 içinde alınan ^1H -NMR spektrumunda 2,45-4,10 ppm de alifatik protonlara ve 7,80-7,36 ppm de aromatik protonlara ait pikler görülmektedir. CH_3 protonları 2.45 ppm de tekli pik halinde görülmüştür. Aromatik halkada elektronegatif atom kükürt ve elektropozitif grup alkil grubun bulunması aromatik protonların kimyasal kayma değerlerini düşük alanda rezonansa gelmesine neden olmaktadır. Elektronegatif atom olan kükürt H_a ve H_d protonlarının kimyasal kayma değerleri H_b ve H_c protonlarına göre daha düşük alanda görülmektedir. H_a ve H_d protonlarının eşleşme sabitleri farklı olduğu için magnetik eş değer protonlar değildir ve 7,80 ppm de ikili pik verirler. H_b ve H_c protonları komşu protonlarla etkileşmesi ile 7,36 ppm de ikili pik verirler. Aynı değerlendirme

bileşik (2) içinde yapıldı ve aynı şekilde piklerde çok küçük kaymalar tespit edilmiştir.

4.3.2. *Orto*-Nitrofenil Eter Bileşikleri

Sentezlenen (3), (4), (5), (6) ve (7) nolu *orto*-nitrofenil eter bileşiklerin ^1H -NMR spektrumlarında (3) ve (5) nolu bileşikler DMSO, diğer bileşikler ise CDCl_3 içinde alındı ve ^1H -NMR spektrumları sırasıyla EK 8, 11, 14, 17 ve 20 de verilmiştir. Kimyasal kayma değerleri Çizelge 4.4’de karşılaştırılmıştır.



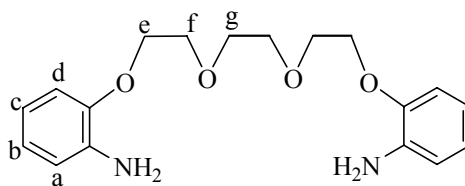
Şekil 4.2. Bileşik (7)’nin ^1H -NMR spektrumlarında değerlendirilen proton yerleri

Sentezlenen bileşiklerde aromatik halkada elektron çekici grup olan nitro grubunun olmasından dolayı aromatik protonların kimyasal kayma değerleri beklenilenden daha düşük alana kaymıştır. Şekil 4.2’de gösterilen bileşik (7)’nin ^1H -NMR spektrumunu incelendiğinde, alifatik H_e elektronegatif aromatik oksijen atomuna komşu olduğu için beklenilen değerden daha düşük alana kaymış 4,28 ppm de, H_f protonu alifatik oksijen atomuna komşu olduğu için H_e protonuna göre daha yüksek alanda 3,94 ppm de görüldü. Birbirlerine komşu olan H_e ve H_f protonları visinal etkileşim sonucu $^3J_{\text{H}_e-\text{H}_f} = 4,75$ Hz üçlü pik olarak çıkmıştır. H_g protonu ise tekli pik olarak 3.78 ppm de gözlemlendi. Aromatik proton H_d protonu fenil halkada bulunan oksijen atomuna göre *orto* konumunda olduğu için 7,13 ppm de gelmiştir. H_d protonu üç bağ öteden H_c protonu ile etkileşerek $^3J_{\text{H}_d-\text{H}_c} = 8,46$ Hz, dört bağ öteden H_b protonu ile etkileşerek $^4J_{\text{H}_d-\text{H}_b} = 0,79$ Hz yarılarak, ikilinin ikilisi şeklinde pik görülmüştür. H_c protonu nitro grubuna göre *para* konumunda olduğundan dolayı düşük alanda 7,52 ppm’e kaymıştır. H_c protonu H_b ve H_d iki tane protona komşu olduğu için visinal etkileşim sonucu $^3J_{\text{H}_c-\text{H}_b,\text{d}} = 8,79$ Hz üçe, dört bağ öteden H_a protonu ile etkileşmesi sonucu $^4J_{\text{H}_c-\text{H}_a} = 1,71$ Hz ikiye

yarılarak, üçlünün ikilisi pik olarak gözlemlendi. H_b protonu ise fenil halkada oksijen atomuna göre *para* konumunda bulunmasından dolayı diğer protonlara göre daha yukarı alanda 7,04 ppm de görülmüştür. H_b protonu komşu H_a ve H_c protonu ile üç bağ öteden etkileşerek $^3J_{Hb-Hc,a} = 8,28$ Hz üçe, dört bağ öteden H_d protonu ile etkileşerek $^4J_{Hb-Hd} = 1,07$ Hz ikiye yarılarak beklenildiği gibi üçlünün ikili piki şeklinde rezonans olmuştur. H_a protonu elektron çekici nitro grubuna göre *orto* konumunda olduğu için beklenilenden daha düşük alanda 7,83 ppm de çıktı. Bu proton H_b ile visinal etkileşerek $^3J_{Ha-Hb} = 8,10$ Hz ikiye yarılmış, dört bağ öteden H_c protonu ile etkileşmesi sonucunda $^4J_{Ha-Hc} = 1,66$ Hz ikiye yarılarak ikilinin ikilisi şeklinde pik görüldü. Aynı yorumlar bileşik (3-6) içinde yapılmış, eşleşme sabitleri hesaplandı ve piklerde çok küçük kimyasal kaymalar tespit edildi. Spektrum verilerinden yapıların doğruluğu kanıtlandı (Çizelge 3.1).

4.3.3. *Orto*-Aminofenil Eter Bileşikleri

Sentezlenen (3-7) nolu *orto*-nitrofenil eter bileşiklerin indirgenmesi sonucu elde edilen (8-12) nolu bileşiklerin spektrumları $CDCl_3$ içinde alındı, 1H -NMR spektrumları Ek. 23, 26, 29, 32 ve 35 de verildi. Kimyasal kayma değerleri Çizelge 4.4’de karşılaştırılmıştır.



Şekil 4.3. Bileşik (12)’nin 1H -NMR spektrumlarında değerlendirilen proton yerleri

Sentezlenen tüm *o*-aminofenil eter bileşiklerde 1H -NMR spektrumlarında 3,53-3,82 ppm arasında değişen alanda tekli yayvan $-NH_2$ piki görülmesi sentezlenen bileşiklerin yapılarını belirlemede önemli bir faktördür. Şekil 4.3.3.1’de gösterilen bileşik (12)’nin 1H -NMR spektrumunu incelediğimizde, $-NH_2$ 3,72 ppm de temel değerlere uygun yayvan tekli pik olarak görülmüştür. Yapıda iki tane elektronegatif atom oksijen ve azot atomu bulunmaktadır. Fenil

halkasında bulunan bütün protonların kimyasal kayma değerleri her iki atomdan da etkilenmektedir. Oksijen atomunun elektronegatifliği azot atomuna göre daha büyük ve elektron çekici grup olduğu için bağlı olduğu karbon atomu çevresinde elektron yoğunluğunu azaltır. Bu nedenle oksijen atomuna göre fenil halkada *orto* ve *para* konumundaki H_b ve H_d protonların kimyasal kayma değerleri daha aşağı alana kaymaktadır. Azot üzerindeki ortaklanmamış elektronlar delokalizasyona neden olurlar. Bundan dolayı azot atomu fenil halkada elektron yoğunluğunu arttırarak komşu protonların daha yukarı alanda rezonans olmasına neden olmaktadır. Bu nedenle azot atomuna göre *orto* ve *para* konumunda bulunan H_a ve H_c protonların daha yüksek alanda rezonans olduğu görülmektedir. H_b ve H_d protonların kimyasal kayma değerleri yaklaşık olarak aynı olduğundan dolayı 6,87 ppm de çoklu pik olarak görüldü. H_a ve H_c protonları ise biraz daha yukarı alanda 6,75 ppm de çoklu pik olarak gözlemlendi. Alifatik H_e protonu aromatik C-O bağına komşu olduğu için aşağı alanda 4,18 ppm de rezonansa geldi. Alifatik H_f protonu ise daha yukarı alanda 3,88 ppm de görüldü. Birbirlerine komşu olan H_e ve H_f protonları visinal etkileşim sonucu $^3J_{H_e-H_f} = 4,67$ Hz birbirlerini üçlü pike yarmışlardır. H_g protonu ise simetrik yapıdan dolayı beklenildiği gibi 3,77 ppm de tekli pik olarak görüldü. Sadece (9) nolu bileşikte H_f protonu 2,36 ppm de iki tane komşu proton atomu ile üç bağ öteden etkileşerek çoklu pike yarıldığı gözlemlendi. Aynı değerlendirmeler (8-11) nolu bileşikler içinde yapıldı onlarda da aynı şekilde piklerde çok küçük kimyasal kaymalar tespit edildi. Sentezlenen bileşiklerin Çizelge 3.1’de verilen yapılarda olduğu kanıtlandı.

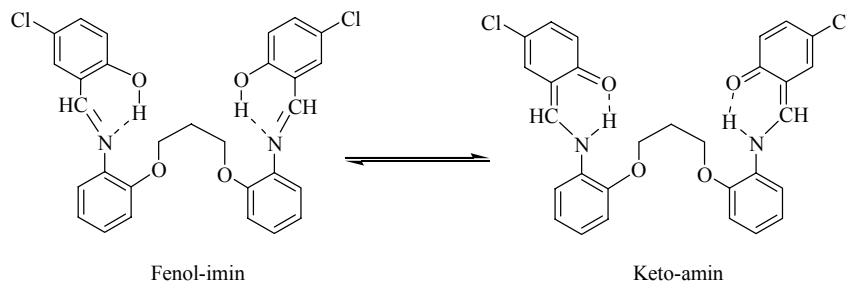
Çizelge 4.4. Sentezlenen bileşiklerin ¹H-NMR spektrum veriler

Bileşik No	Kimyasal Kayma Değerleri (δ ppm) (Eşleşme sabitleri (Hz))								
	H _a	H _b	H _c	H _d	H _e	H _f	H _g	-NH ₂	-CH ₃
(1)	7,36 (d, 1H) [³ J _{Ha-Hb} = 8,10]	7,80 (d, 1H) [³ J _{Hb-Ha} = 8,30]	7,80 (d, 1H) [³ J _{Hc-Hd} = 8,30]	7,36 (d, 1H) [³ J _{Hd-Hc} = 8,10]	4,10(t, 2H) [³ J _{He-Hf} = 4,34]	3,62 (t, 2H) [³ J _{Hf-He} = 4,54]	-	-	2,45 (s,3H)
(2)	7,56 (d, 1H) [³ J _{Ha-Hb} = 8,08]	7,81 (d, 1H) [³ J _{Hb-Ha} = 8,29]	7,81 (d, 1H) [³ J _{Hc-Hd} = 8,29]	7,56 (d, 1H) [³ J _{Hd-Hc} = 8,08]	4,16 (t, 2H) [³ J _{He-Hf} = 4,77]	3,68 (t, 2H) [³ J _{Hf-He} = 4,77]	3,54 (s, 2H)	-	2,46 (s, 3H)
(3)	7,86 (d,d, 1H) [³ J _{Ha-Hb} = 8,03] [⁴ J _{Ha-Hc} = 1,56]	7,10 (t, 1H) [³ J _{Hb-Ha,c} = 7,70]	7,67 (t,d, 1H) [³ J _{Hc-Hb,d} = 8,29] [⁴ J _{Hc-Ha} = 1,58]	7,44 (d, 1H) [³ J _{Hd-Hc} = 8,36]	4,53 (s, 2H)	-	-	-	-
(4)	7,84 (d,d, 1H) [³ J _{Ha-Hb} = 8,09] [⁴ J _{Ha-Hc} = 1,64]	7,03 (t,d, 1H) [³ J _{Hb-Ha,c} = 8,17] [⁴ J _{Hb-Hd} = 0,81]	7,55 (t,d, 1H) [³ J _{Hc-Hb,d} = 8,77] [⁴ J _{Hc-Ha} = 1,65]	8,28 (d, 1H) [³ J _{Hd-Hc} = 8,28]	4,39 (t, 2H) [³ J _{He-Hf} = 5,73]	2,38 (m, 2H) [³ J _{Hf-He} = 5,73]	-	-	-
(5)	7,86 (d, 1H) [³ J _{Ha-Hb} = 8,02]	7,11 (t,1H) [³ J _{Hb-Hc,a} = 7,73]	7,64 (t,1H) [³ J _{Hc-Hb,d} = 7,95]	7,37 (d, 1H) [³ J _{Hd-Hc} = 8,49]	4,23 (t, 2H) [³ J _{He-Hf} = 19,82]	1,90 (t,2H) [³ J _{Hf-He} = 19,83]	-	-	-
(6)	7,84 (d, 1H) [³ J _{Ha-Hb} = 8,08]	7,04 (t, 1H) [³ J _{Hb-Hc,a} = 7,73]	7,53 (t,1H) [³ J _{Hc-Hb,d} = 7,81]	7,13 (d, 1H) [³ J _{Hd-Hc} = 8,43]	4,30 (t, 2H) [³ J _{He-Hf} = 4,45]	4,03 (t, 2H) [³ J _{Hf-He} = 4,46]	-	-	-
(7)	7,83 (d,d, 1H) [³ J _{Ha-Hb} = 8,10] [⁴ J _{Ha-Hc} = 1,66]	7,04 (t,d, 1H) [³ J _{Hb-Hc,a} = 8,28] [⁴ J _{Hb-Hd} = 1,07]	7,52 (t,d, 1H) [³ J _{Hc-Hb,d} = 8,79] [⁴ J _{Hc-Ha} = 1,71]	7,13 (d,d, 1H) [³ J _{Hd-Hc} = 8,46] [⁴ J _{Hd-Hb} = 0,79]	4,28 (t, 2H) [³ J _{He-Hf} = 4,75]	3,94 (t, 2H) [³ J _{Hf-He} = 4,74]	3,78 (s, 2H)	-	-
(8)	6,75 (m, 1H)	6,87 (m, 1H)	6,75 (m, 1H)	6,87 (m, 1H)	4,40 (s, 2H)	-	-	3,53 (m, 2H)	-
(9)	6,75 (m, 1H)	6,84 (m, 1H)	6,75 (m, 1H)	6,84 (m, 1H)	4,24 (t, 2H) [³ J _{He-Hf} = 6,12]	2,36 (p, 2H) [³ J _{Hf-He,Hg} = 6,12]	-	3,82 (s, 2H)	-
(10)	6,75 (m, 1H)	6,82 (m, 1H)	6,75 (m, 1H)	6,82 (m, 1H)	4,11 (t, 2H) [³ J _{He-Hf,g} = 5,31]	2,06 (t,t, 2H) [³ J _{Hf-He,g} = 5,41]	-	3,60 (s, 2H)	-
(11)	6,74 (m, 1H)	6,85 (m, 1H)	6,74 (m, 1H)	6,85 (m, 1H)	4,21 (t, 2H) [³ J _{He-Hf} = 4,69]	3,94 (t, 2H) [³ J _{Hf-He} = 4,69]	-	3,78 (s, 2H)	-
(12)	6,73 (m, 1H)	6,83 (m, 1H)	6,73 (m, 1H)	6,83 (m, 1H)	4,18 (t, 2H) [³ J _{He-Hf} = 4,58]	3,88 (t, 2H) [³ J _{Hf-He} = 4,76]	3,77 (s, 2H)	3,72 (s, 2H)	-

4.3.4. Schiff Bazı Bileşikleri

Sentezlenen (13), (17) ve (18) bileşikler DMSO-d₆ içinde, (14), (15), (16), (19), (20), (21), (22), (23) ve (24) nolu Schiff bazı bileşikleri ise CDCl₃'de içinde spektrumları alındı. ¹H-NMR spektrumları EK 38, 41, 44, 50, 53, 56, 58, 61, 64, 70, 73 ve 76 da verildi. ¹H-NMR kimyasal kayma değerleri ve hesaplanan eşleşme sabitleri Çizelge 4.5 de karşılaştırıldı.

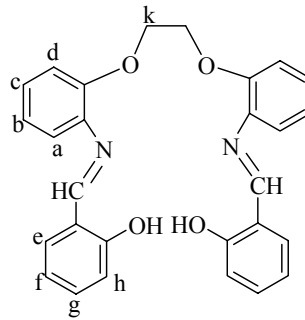
Sentezlenen tüm *o*-hidroksi Schiff bazı bileşiklerde imin grubunun azot atomu ve Ar-OH grubun hidrojen atomu arasında molekül için hidrojen bağı beklenmektedir. Aşağıda elde edilen tüm Schiff bazı bileşiklerine örnek olarak bileşik (15)'in olası hidrojen bağı ve tautomerik formları gösterilmiştir.



Şekil.4.4. Bileşik (15)'in olası hidrojen bağı ve tautomerik formları

Çözeltide Schiff bazı bileşiklerin molekül içi hidrojen bağı O-H...N varlığı ¹H-NMR spektroskopisi ile kanıtlanmıştır. Elde edilen tüm bileşikler için ¹H-NMR verileri CH=N protonu için 9,00-8,60 ppm arasında düşük alanda tekli pik ve -OH grubu protonu 14,10-13,70 ppm arasında görülen tekli pik bu bileşiklerin CDCl₃ ve DMSO-d₆ çözücü içinde fenol-imin (CH=N...O-H) tautomerik dengede olduğunu göstermektedir. Bu veriler literatürde benzer bileşiklerde bildirilen değerlerle uyumludur (Freedman 1961; Yıldız 1998; Salman 1993; Yıldız 2005).

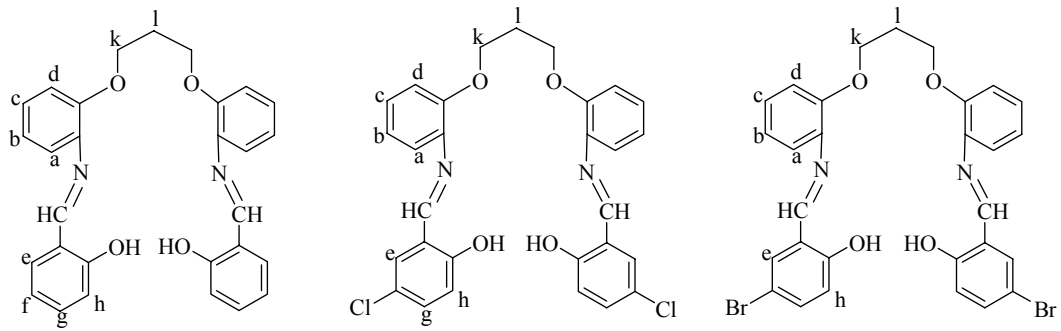
Bileşik (13)'ün ¹H-NMR spektrumunda alifatik H_k protonu aşağı alanda 2H'a karşılık 4,44 ppm de tekli pik olarak çıkarken, aromatik protonlar 7,47-6,88 ppm arasında rezonans olduğu gözlenmiştir.



Şekil 4.5. Bileşik (13)'ün ^1H -NMR spektrumlarında değerlendirilen proton yerleri

Aromatik H_e protonu konjuge imin grubuna göre *orto* konumunda olduğundan dolayı 7,47 ppm aşağı alanda gözlenmiştir. H_e protonu üç bağ öteden H_f ($^3J_{\text{H}_e\text{-H}_f} = 7,67$ Hz) ve dört bağ öteden H_g ($^4J_{\text{H}_e\text{-H}_g} = 1,60$ Hz) tarafından ikilinin ikili piki şeklinde yarılmıştır. İmin grubuna göre *para* konumunda olan H_g protonu 7,35 ppm de, komşu iki proton tarafından üç bağ öteden $^3J_{\text{H}_g\text{-H}_f,\text{h}} = 8,66$ Hz üçe yarılmış, H_e protonu ise dört bağ öteden $^4J_{\text{H}_g\text{-H}_e} = 1,66$ Hz ikiye yararak üçlünün ikili piki olarak düşük alanda rezonans olduğu gözlemlendi. H_e ile H_g protonlarının J_{eg} (meta) etkileşim değerinin yaklaşık aynı olması bize bu protonların komşu protonlar olduğunu kanıtlamaktadır. Fenoksi oksijen atomu elektron verici *orto* ve *para* konumunda olan H_d ve H_b protonların kimyasal kayma değerleri 7,23 ppm de çoklu pik olarak gözlenmiştir. Elektron verici $-\text{OH}$ grubuna göre *orto* ve *para* konumunda bulunan H_h ve H_f protonları beklenildiği gibi 6,88 ppm de çoklu pik olarak yüksek alanda görülmüştür. 7,04 ppm de görülen üçlünün ikilisi şeklinde pik imin grubu elektronegatif azot atomuna göre *para* konumunda olan H_c protonu olduğu belirlenmiştir. H_c protonu H_b ve H_d ile visinal etkileşim ile $^3J_{\text{H}_c\text{-H}_b,\text{d}} = 8,08$ Hz üçe yarılmış, H_a protonu *meta* etkileşim ile $^4J_{\text{H}_c\text{-H}_a} = 1,90$ Hz ikiye yarılmış üçlünün ikilisi şeklinde pik çıkmıştır. H_a protonu imin grubu azot atomuna göre *orto* konumunda olduğundan dolayı 7,41 ppm de daha düşük alanda, komşu proton H_b ile visinal etkileşim sonucu $^3J_{\text{H}_a\text{-H}_b} = 7,63$ Hz ikiye yarılmış, dört bağ öteden H_c protonu ise $^4J_{\text{H}_a\text{-H}_c} = 1,30$ Hz ikiye yarılmış, ikilinin ikili piki olarak rezonans olmuştur. Yapılan bu değerlendirmeler sonucunda Şekil 4.5'de gösterilen yapının doğruluğu kanıtlandı.

Sentezlenen (14) Schiff bazı bileşiğinin EK. 41'deki $^1\text{H-NMR}$ spektrumunda alifatik gruplar kolayca belirlendi. Fenoksi elektronegatif oksijen atomuna komşu H_k protonu 4,34 ppm düşük alanda çıkmıştır. Alifatik H_l protonu üç bağ öteden H_k protonunu $^3J_{\text{H}_k-\text{H}_l} = 5,90 \text{ Hz}$ üçe yarmıştır. H_l protonu ise herhangi bir elektronegatif gruba bağlı olmadığından dolayı beklenildiği gibi 2,40 ppm yüksek alanda görülmüştür.

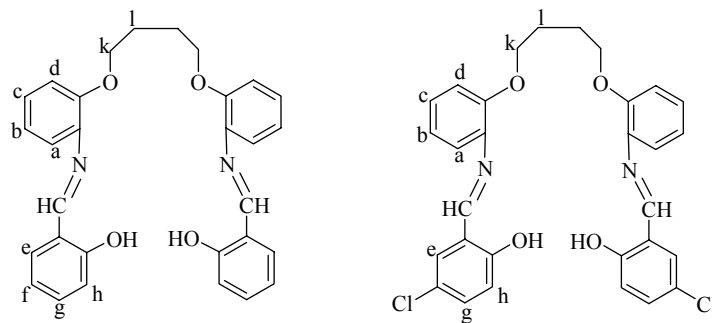


Şekil 4.6. Bileşik (14), (15) ve (16)'nın $^1\text{H-NMR}$ spektrumlarında değerlendirilen proton yerleri

Aromatik protonlar ise substitüent grupların etkisi ile 7,39-6,94 ppm de rezonans olmuşlardır. Spektruma baktığımızda konjuge imin grubuna göre *orto* ve *para* konumunda olan H_e ve H_g protonların kimyasal kayma değerleri yaklaşık aynı olduğundan dolayı 7,39 ppm düşük alanda çoklu pik olarak görüldü. İmin grubu elektronegatif azot atomuna göre *orto* ve *para* konumunda olan H_a ve H_c protonları ise 7,22 ppm de daha yukarı alanda çoklu pik olarak gözlemlendi. Azot atomuna göre daha elektronegatif atom olan fenoksi oksijene komşu H_d protonu ile elektron verici grup olan $-\text{OH}$ fenolik gruba komşu H_h protonu aynı kimyasal kayma değeri 7,06 ppm yüksek alanda örtüşerek çoklu pik gözlemlendi. Oksijen atomuna göre *para* konumunda olan H_b protonu, oksijen atomunun mezomerik elektron verici etkisinden dolayı 6,94 ppm yüksek alanda, komşu protonların uzak ve yakın etkileşimi sonucunda üçlünün ikilisi şeklinde pik olarak rezonansa geldi. H_f protonu ise 7,00 ppm de fenolik grubun elektron verici etkisinden dolayı yüksek alanda üçlünün ikilisi pik görüldü. Literatür değerlerine uyumlu (Hökelek 2004) değerlendirmeler sonucunda ve Şekil 4.6'da önerilen yapının doğru olduğu kanıtlandı.

Sentezlenen (**15** ve **16**) Schiff bazı bileşiklerinin $^1\text{H-NMR}$ spektrumlarında beklenildiği gibi aromatik bölgede 7 adet protona ait pikler çıkmıştır. Bileşik (**15**)'in elektronegatif Cl atoma komşu H_e protonu ile H_g protonun kimyasal kayma değeri yaklaşık aynı olduğundan dolayı 7,32 ppm çoklu pik olarak düşük alana kaymıştır. İmin grubuna komşu diğer aromatik halkada bulunan H_a ve H_c protonları 7,23 ppm de çoklu pik olarak görülmüştür. Fenoksi oksijen atomuna komşu H_d protonu 7,06 ppm de, H_c protonu ile üç bağ öteden etkileşimi sonucunda $^3J_{\text{Hd-Hc}} = 8,54$ Hz ikiye yarılmış ikili pik şeklinde çıkmıştır. H_b protonu 7,01 ppm de komşu H_a ve H_c protonların etkisi ile üçlü pike yarılmıştır. H_h protonu $-\text{OH}$ grubunun elektron verici özelliğinden dolayı 6,98 ppm yüksek alanda ikili pik olarak rezonansa geldiği gözlenmiştir.

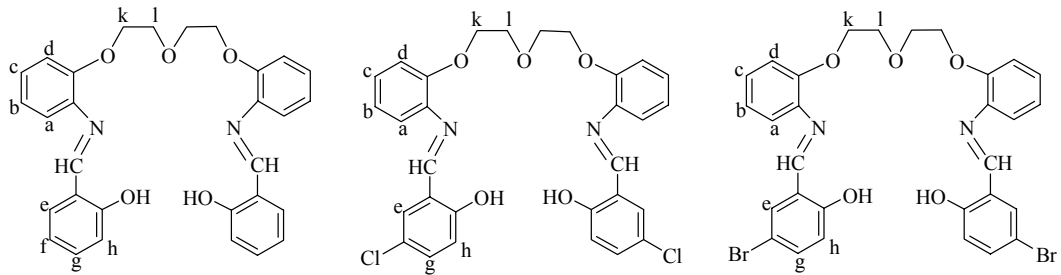
Bileşik (**16**) içinde aromatik protonlar yaklaşık aynı kimyasal kaymalar göstermiştir. Spektrumunda görüldüğü gibi bu bileşikte görülen proton pikleri daha keskin ve iyi ayrılmıştır. Elektronegatif Br atoma komşu H_e ve H_g protonları ikilinin ikilisi şeklinde sırası ile 7,48 ve 7,44 ppm'de rezonansa gelirken, bu protonlar birbirlerini dört bağ öteden yaklaşık olarak $^4J_{\text{He-Hg}} = 2,44$ Hz olarak yarımlardır. H_a ve H_c protonları 7,24 ppm de çoklu pik olarak, H_d ve H_b protonları ise 7,06 ve 7,00 ppm de beklenildiği gibi sırası ile ikili ve üçlünün ikilisi pik şeklinde çıkmıştır. H_h protonu diğer protonlara göre yüksek alanda 6,92 ppm de rezonansa gelmiştir. H_g protonu H_h protonunu üç bağ öteden $^3J_{\text{Hh-Hg}} = 8,74$ Hz ikiye yarımıştır (Çizelge 4.5.)



Şekil 4.7. Bileşik (**17**) ve (**18**)'in $^1\text{H-NMR}$ spektrumlarında değerlendirilen proton yerleri

Şekil 4.7’de gösterildiği gibi, bileşik (17)’de fenolik –OH grubuna göre *orto* ve *para* konumunda bulunan H_h ve H_f protonları 6,94 ppm de çoklu pik olarak görülmüştür. H_e protonu 7,59 ppmde ikilinin ikilisi, H_g protonu ise 7,39 ppm de iki tane komşu protonun etkisi ile üçlünün ikilisi şeklinde yarılmış olarak çıkmıştır. Beklenildiği gibi H_d protonu fenoksi grubunun etkisi ile 7,11 ppm de ikili pik, H_b protonu ise 7,01 ppm de üçlü pik olarak, H_a ve H_c protonları sırasıyla 7.39 ve 7.45 ppm’de rezonansa geldiği görülmüştür.

Bileşik (18)’de Cl atomuna komşu H_e protonu imin grubunun da etkisi ile düşük alanda 7,68 ppm de, H_g protonu ise 7,40 ppmde gözlenmiştir. H_e ve H_g komşu protonlar birbirlerini dört bağ öteden $^4J_{H_e-H_g} = 2,69$ Hz aynı eşleşme sabiti ile ikiye yarımlardır. H_h protonu diğer protonlara göre yüksek alanda ikili pik olarak 6,94 ppm de çıkmıştır. H_a ve H_c protonları 7,25 ve 7,40 ppm de birbirlerini dört bağ öteden $^4J_{H-H} = 1,38$ Hz eşleşme sabiti ile ikiye yarımlardır. H_d protonu 7,13 ppm de ikili pik, H_b protonu ise 7,03 ppm de üçlünün ikilisi pik olarak görüldü. Bu bileşiklerin alifatik grup protonları aynı kimyasal kayma değerlerine sahiptir. ArO- bağlı H_k protonu bu grubun elektron çekici özelliğinden dolayı her iki bileşikte 4,15 ppm de üçlü pik olarak düşük alanda çıkmıştır. H_l protonu ise herhangi bir elektronegatif atoma bağlı olmadığından dolayı beklenildiği gibi 2,00-1,98 ppm de yüksek alanda görülmüştür.



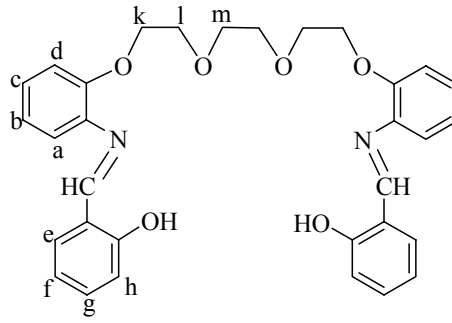
Şekil 4.8. Bileşik (19), (20) ve (21)’ in ^1H -NMR spektrumlarında değerlendirilen proton yerleri

Şekil 4.8’de gösterilen bileşik (19)’un ^1H -NMR spektrumunu incelediğimizde, konjuge imin grubuna *orto* H_e ve *para* H_g protonları bu grubun elektron çekici etkisinden dolayı 7,36 ppm de çoklu pik olarak, diğer aromatik halkada bulunan imin grubuna göre *orto* H_a ile *para* H_c protonları ise 7,21 ppmde

çoklu pik olarak görülmüştür. Fenolik elektron verici –OH grubuna komşu proton H_h ile fenoksi grubuna göre *orto* konumunda H_d ve *para* H_b protonları 7,00 ppm de çoklu pik şeklinde rezonans olmuşlardır. H_f protonu yüksek alanda 6,90 ppm de komşu iki protonun etkisi ile üçlü, H_h protonu dört bağ öteden H_f protonu tarafından $^4J_{Hf-Hh} = 1,07$ Hz ikiye yarılmış, üçlünün ikilisi pik şeklinde çıkmıştır. Alifatik protonlar H_k ve H_l elektronegatif oksijen atomuna komşu olduklarından dolayı 4,23 ve 4,02 ppm düşük alanda rezonans olmuşlardır. Her iki proton birbirlerini üç bağ öteden $^3J_{Hk-Hl}=4,79$ Hz üçe yarımlardır.

5-kloro-salisilaldehit'ten sentezlenen bileşik (20) elektronegatif Cl atomunun elektron çekici etkisinden dolayı aromatik protonların kimyasal kayma değerleri bu seride sentezlenen bileşiklere göre daha güzel çıkmıştır. Elektronegatif Cl atomu ve imin grubunun etkisi ile komşu H_e protonu düşük alanda 7,30 ppm de ikili pik olarak gözlenmiştir. H_g ve H_e protonu birbirlerini dört bağ öteden yaklaşık aynı $^4J_{He-Hg} = 2,57-2,63$ Hz ikiye yarımlardır. İmin grubuna göre *para* konumda olan H_g protonu 7,25 ppm de ikilinin ikilisi şeklinde, diğer moleküllerde olduğu gibi imin grubuna göre *orto* ve *para* konumunda bulunan komşu H_a ve H_c protonları ise 7,22 ppm de çoklu pik şeklinde rezonansa gelmiştir. Fenoksi grubuna göre *orto* ve *para* konumunda bulunan komşu H_d ve H_b protonları da aynı şekilde 7,01 ppm de çoklu pik olarak çıkmıştır. Fenolik elektron verici –OH grubuna komşu H_h protonu ise H_g protonu ile üç bağ öteden etkileşerek 6,89 ppm de ikili pike yarılmıştır. Alifatik H_k ve H_l protonları ise bileşik (19) ile yaklaşık aynı kimyasal kayma değerlerine sahip ve üçlü pik olarak görülmüştür.

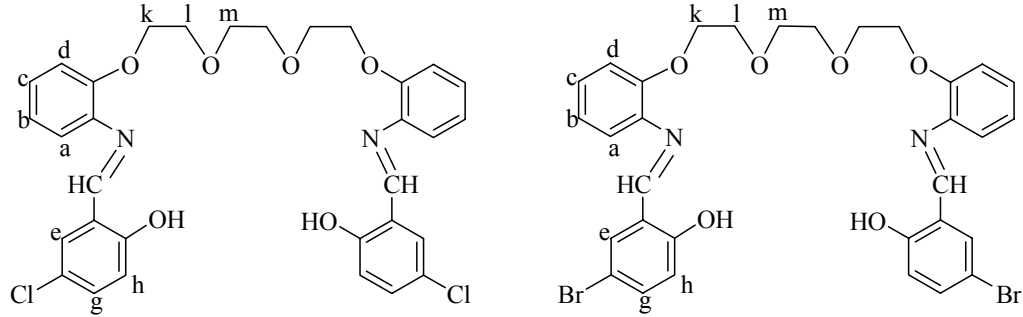
Bileşik (21)'de ise Cl atomuna göre daha düşük elektronegatif atom olan Br atomu bağlıdır. Bu molekül bileşik (20) ile karşılaştırılarak yapılan değerlendirmeler sonucunda aromatik protonlar yaklaşık aynı kimyasal kayma değerinde rezonans olmuşlar ve aynı pik yarılmaları görülmüştür. Alifatik H_k ve H_l protonları da aynı kimyasal kayma değerinde bileşik (19)'daki değerlerle uyumludur. Bu verilere göre Şekil 4.8'de gösterilen (19), (20) ve (21) Schiff bazı bileşiklerin yapıları kanıtlandı.



Şekil 4.9. Bileşik (22)'nin ^1H -NMR spektrumlarında değerlendirilen proton yerleri

Sentezlenen (22) Schiff bazı bileşiği için önerilen molekül yapısı Şekil 4.9'da verilmiştir. EK 70'deki verilen ^1H -NMR spektrumuna baktığımızda aromatik protonların bazılarının çoklu pik olarak rezonansa geldiği görülmüştür. İmin grubuna komşu H_e protonu 7,38 ppm de diğer aromatik protonlara göre düşük alanda rezonans olurken, H_f protonu tarafından $^3J_{\text{He-Hf}} = 7,73$ Hz ikiye, H_g protonu tarafından $^4J_{\text{He-Hg}} = 1,49$ Hz ikiye yarılarak ikilinin ikilisi şeklinde pik görülmüştür. H_g protonu 7,35 ppm de, komşu protonlar H_f ve H_h protonların üç bağ öteden $^3J_{\text{Hg-Hf,e}} = 8,49$ Hz üçe yarılmış, dört bağ öteden H_e protonu ile etkileşerek $^4J_{\text{Hg-He}} = 1,56$ Hz ikiye yarılarak, üçlünün ikilisi şeklinde, konjuge imin grubuna göre *orto* ve *para* konumunda bulunan H_a ve H_c protonları ise komşu olduğundan dolayı yaklaşık aynı kimyasal kayma değerinde 7,23 ppm düşük alanda çoklu pik olarak gözlemlendi. Fenoksi grup mezomerik elektron verici oksijen atomuna *orto* ve *para* konumunda olan komşu H_d ve H_b protonları ise diğer protonlara göre yüksek alanda 7,02 ppm de çoklu pik olarak çıkmıştır. Fenolik elektron verici $-\text{OH}$ grubuna göre *orto* konumunda bulunan H_h protonu ise 6,98 ppm de H_g ile etkileşerek ikili pike yarılmıştır. H_f protonu ise $-\text{OH}$ grubuna göre *para* konumunda olduğundan dolayı yüksek alanda 6,92 ppm de üçlü pik olarak rezonans olmuştur. Alifatik H_k protonu Ar-O- mezomerik elektron verici gruba komşu proton olduğundan dolayı 4,18 ppm de, iki bağ üzerinde geminal eşleşme ile $^2J_{\text{Hk'-Hk}} = 26,28$ Hz üçe, visinal eşleşme ile H_l tarafından $^3J_{\text{Hk-Hl}} = 4,80$ Hz üçe yarılarak, üçlünün üçlüsü şeklinde pik olarak çıkmıştır. Aynı şekilde H_l protonu H_k protonuna göre 3,90 ppm daha yukarı alanda üçlünün üçlüsü şeklinde rezonans

olmuştur. H_m protonu ise beklenildiği gibi simetrik yapıdan dolayı 3,77 ppm yüksek alanda tekli pik olarak gözlemlendi.



Şekil 4.10. Bileşik (23) ve (24)'in ^1H -NMR spektrumlarında değerlendirilen proton yerleri

Sentezlenen (23 ve 24) Schiff bazı bileşiklerde Şekil 4.10'da görüldüğü gibi elektronegatif Cl ve Br atomları bulunmaktadır. Bu bileşiklerin spektrumlarına baktığımızda yapıda elektronegatif substitüentler olduğundan dolayı aromatik pikler daha belirgin çıkmıştır. Bileşik (23) ve (24)'ün alifatik protonları bileşik (22) ile uyumludur. Aromatik H_e protonu konjuge imin grubuna göre *orto* konumunda ve elektronegatif atoma komşu olduğundan dolayı iki elektron çekici grubun etkisi ile düşük alanda 7,34 ppm de, H_g protonu ile dört bağ öteden etkileşerek $^4J_{H_e-H_g} = 2,58$ Hz ikiye yarılmıştır. H_g protonu ise imin grubuna göre *para* konumunda ve Cl atomu ile komsu olduğundan H_e protonuna göre yüksek alanda 7,26 ppm de rezonans olmuştur. H_h protonu üç bağ öteden H_g protonunu $^3J_{H_g-H_h} = 8,81$ Hz ikiye, H_e protonu ise dört bağ öteden $^4J_{H_g-H_e} = 2,56$ Hz ikiye yararak, ikilinin ikilisi şeklinde pik görüldü. Fenolik elektron verici $-\text{OH}$ grubuna komşu H_h protonu ise 6,92 ppm yüksek alanda, H_g protonu ile üç bağ öteden etkileşerek $^3J_{H_h-H_g} = 8,81$ Hz ikiye yarılmıştır. Her iki protonun eşleşme sabitlerinin eşit olması bu protonların komşu olduğunu göstermektedir. H_a ve H_c protonları imin grubuna göre *orto* ve *para* konumunda olan komşu protonlar olduğundan dolayı 7,23 ppm düşük alanda çoklu pik olarak görülmüştür. Fenoksi oksijenin mezomerik elektron verici özelliğinden dolayı *para* konumunda H_b protonu diğer protonlara göre yüksek alanda 7,01 ppm de, H_c ve H_a protonları ile üç bağ öteden $^3J_{H_b-H_c,a} = 7,74$ Hz üçe, H_d protonu tarafından ise dört bağ öteden

$^4J_{Hb-Hd} = 0,97$ Hz ikiye yarılmıştır. Elektron verici fenoksi grubuna *orto* konumundan dolayı H_d protonu 6,96 ppm diğer protonlara göre yüksek alanda rezonans olmuştur.

Bileşik (24) de ise Cl atomu yerine Br atomu bağlıdır. Spektrumda keskin pikler çıkmıştır. Elektronegatif Br atomunun indüktif etkisinden dolayı komşu H_e protonu 7,48 ppm düşük alana kaydırmıştır. H_g protonu H_e protonunu dört bağ öteden $^4J_{He-Hg} = 2,44$ Hz ikiye yarmıştır. Br atomuna komşu ve imin grubuna göre *para* konumunda olan H_g protonu 7,38 ppm de rezonans olmuştur. H_g protonu H_h protonu tarafından üç bağ öteden $^3J_{Hg-Hh} = 8,77$ Hz ikiye, H_e protonu tarafından dört bağ öteden $^4J_{Hg-He} = 2,55$ Hz ikiye yarılarak, ikilinin ikilisi piki şeklinde görülmüştür. H_a ve H_c protonu 7,23 ppm de çoklu pik şeklinde çıkarken, 6,87 ppm de H_h protonu H_g protonu ile üç bağ öteden etkileşerek $^3J_{Hh-Hg} = 8,80$ Hz ikiye yarılmış olarak görüldü. H_b protonu beklenen değerde 7,01 ppm de üçlü pik ve H_d protonu 6,95 ppm de ikili pik olarak rezonans olmuştur. Sentezlenen tüm moleküller için 1H -NMR spektrum verilerine göre yapılan değerlendirmeler sonucunda Çizelge 3.1’de önerilen yapıların doğru olduğu kanıtlandı.

Çizelge 4.5. Sentezlenen Schiff bazı bileşiklerin ^1H -NMR spektrum verileri.

	Bileşikler					
	(13)	(14)	(15)	(16)	(17)	(18)
H _a	7,41 (d,d, 1H) [$^3J_{\text{Ha-Hb}} = 7,63$] [$^4J_{\text{Ha-Hc}} = 1,30$]	7,22 (m, 1H)	7,23 (m, 1H)	7,24 (m, 1H)	7,45 (d,d, 1H) [$^3J_{\text{Ha-Hb}} = 7,85$] [$^4J_{\text{Ha-Hc}} = 1,45$]	7,45 (d,d, 1H) [$^3J_{\text{Ha-Hb}} = 7,87$] [$^4J_{\text{Ha-Hc}} = 1,38$]
H _b	7,23 (m, 2H)	7,00 (t,d, 1H) [$^3J_{\text{Hb-Hc,a}} = 8,17$] [$^4J_{\text{Hb-Hd}} = 1,16$]	7,01 (t, 1H) [$^3J_{\text{Hb-Hc,a}} = 7,64$]	7,00 (t,d, 1H) [$^3J_{\text{Hb-Hc,a}} = 7,73$] [$^4J_{\text{Hb-Hd}} = 1,09$]	7,01 (t,d, 1H) [$^3J_{\text{Hb-Hc,a}} = 7,46$] [$^4J_{\text{Hb-Hd}} = 1,05$]	7,03 (t, 1H) [$^3J_{\text{Hb-Hc,a}} = 7,49$]
H _c	7,04 (t,d, 1H) [$^3J_{\text{Hc-Hb,d}} = 8,08$] [$^4J_{\text{Hc-Ha}} = 1,90$]	7,22 (m, 1H)	7,23 (m, 1H)	7,24 (m, 1H)	7,20 (t,d, 1H) [$^3J_{\text{Hc-Hb,d}} = 6,84$] [$^4J_{\text{Hc-Ha}} = 1,46$]	7,25 (t,d, 1H) [$^3J_{\text{Hc-Hb,d}} = 8,46$] [$^4J_{\text{Hc-Ha}} = 1,38$]
H _d	7,23 (m, 2H)	7,06 (m, 1H)	7,06 (d, 1H) [$^3J_{\text{Hd-Hc}} = 8,54$]	7,06 (d, 1H) [$^3J_{\text{Hd-Hc}} = 7,69$]	7,11 (d, 1H) [$^3J_{\text{Hd-Hc}} = 7,50$]	7,13 (d, 1H) [$^3J_{\text{Hd-Hc}} = 7,66$]
H _e	7,47 (d,d, 1H) [$^3J_{\text{He-Hf}} = 7,67$] [$^4J_{\text{He-Hg}} = 1,60$]	7,39 (m, 1H)	7,32 (m, 1H)	7,48 (d, 1H) [$^3J_{\text{He-Hg}} = 2,41$]	7,59 (d,d, 1H) [$^3J_{\text{He-Hf}} = 7,57$] [$^4J_{\text{He-Hg}} = 1,63$]	7,68 (d, 1H) [$^3J_{\text{He-Hg}} = 2,69$]
H _f	6,88 (m, 2H)	6,94 (t,d, 1H) [$^3J_{\text{Hf-He,g}} = 7,97$] [$^4J_{\text{Hf-Hh}} = 1,95$]	-	-	6,94 (m, 2H)	-
H _g	7,35 (t,d, 1H) [$^3J_{\text{Hg-Hh,f}} = 8,66$] [$^4J_{\text{Hg-He}} = 1,66$]	7,39 (m, 1H)	7,32 (m, 1H)	7,44(d,d, 1H) [$^3J_{\text{Hg-Hh}} = 8,77$] [$^4J_{\text{Hg-He}} = 2,46$]	7,39 (t,d, 1H) [$^3J_{\text{Hg-Hf,h}} = 7,61$] [$^4J_{\text{Hg-He}} = 1,46$]	7,40 (d,d, 1H) [$^3J_{\text{Hg-Hh}} = 8,83$] [$^4J_{\text{Hg-He}} = 2,69$]
H _h	6,88 (m, 2H)	7,06 (m, 1H)	6,98 (d, 1H) [$^3J_{\text{Hh-Hg}} = 8,58$]	6,92 (d, 1H) [$^3J_{\text{Hh-Hg}} = 8,74$]	6,94 (m, 2H)	6,94 (d, 1H) [$^3J_{\text{Hh-Hg}} = 8,85$]
H _k	4,44 (s, 2H)	4,34 (t, 2H) [$^3J_{\text{Hk-Hl}} = 5,90$]	4,33 (t, 2H) [$^3J_{\text{Hk-Hl}} = 5,87$]	4,30 (t, 2H) [$^3J_{\text{Hk-Hl}} = 5,88$]	4,15 (t, 2H) [$^3J_{\text{Hk-Hl}} = 19,82$]	4,15 (s, 2H)
H _l	-	2,40 (mp, 2H) [$^3J_{\text{Hl-Hk}} = 5,90$]	2,39 (mp, 2H) [$^3J_{\text{Hl-Hk}} = 5,82$]	2,40 (mp, 2H) [$^3J_{\text{Hl-Hk}} = 5,88$]	2,00 (t, 2H) [$^3J_{\text{Hl-Hk}} = 19,84$]	1,98 (m, 2H)
H _m	-	-	-	-	-	-
-CH	8,90 (s, 1H)	8,70 (s, 1H)	8,62 (s, 1H)	8,62 (s, 1H)	9,00 (s, 1H)	9,00 (s, 1H)
-OH	13,70 (s, 1H)	14,00 (s, 1H)	14,00 (s, 1H)	14,10 (s, 1H)	14,00 (s, 1H)	14,10 (s, 1H)

Çizelge 4.5. (Devam) Sentezlenen Schiff bazı bileşiklerin ¹H-NMR spektrum verileri.

	Bileşikler					
	(19)	(20)	(21)	(22)	(23)	(24)
H _a	7,21 (m, 2H)	7,21 (m, 2H)	7,22 (m, 2H)	7,23 (m, 2H)	7,23 (m, 2H)	7,23 (m, 2H)
H _b	7,00 (m, 3H)	7,01 (m, 2H)	7,01 (m, 2)	7,02 (m, 2H)	7,01 (t,d, 1H) [³ J _{Hb-Hc,a} = 7,74] [⁴ J _{Hb-Hd} = 0,97]	7,01 (t, 1H) [³ J _{Hb-Hc,a} = 7,62]
H _c	7,21 (m, 2H)	7,21 (m, 2H)	7,22 (m, 2H)	7,23 (m, 2H)	7,23 (m, 2H)	7,23 (m, 2H)
H _d	7,00 (m, 3H)	7,01 (m, 2H)	7,01 (m, 2H)	7,02 (m, 2H)	6,96 (d,d, 1H) [³ J _{Hd-Hc} = 8,30] [⁴ J _{Hd-Hb} = 0,78]	6,95 (d, 1H) [³ J _{Hd-Hc} = 7,94]
H _e	7,36 (m, 2H)	7,30 (d, 1H) [³ J _{He-Hg} = 2,57]	7,44 (d, 1H) [³ J _{He-Hg} = 2,46]	7,38 (d, 1H) [³ J _{He-Hf} = 7,73] [⁴ J _{He-Hg} = 1,49]	7,34 (d, 1H) [³ J _{He-Hg} = 2,58]	7,48 (d, 1H) [³ J _{He-Hg} = 2,44]
H _f	6,90 (t,d, 1H) [³ J _{Hf-He,g} = 7,51] [⁴ J _{Hf-Hh} = 1,07]	-	-	6,92 (t, 1H) [³ J _{Hf-He,g} = 7,13]	-	-
H _g	7,36 (m, 2H)	7,25 (d,d, 1H) [³ J _{Hg-Hh} = 8,83] [⁴ J _{Hg-Hc} = 2,67]	7,38 (d,d, 1H) [³ J _{Hg-Hh} = 8,80] [⁴ J _{Hg-Hc} = 2,48]	7,35 (t,d, 1H) [³ J _{Hg-Hf,e} = 8,49] [⁴ J _{Hg-Hc} = 1,56]	7,26 (d, 1H) [³ J _{Hg-Hh} = 8,81] [⁴ J _{Hg-Hc} = 2,56]	7,38(d, 1H) [³ J _{Hg-Hh} = 8,77] [⁴ J _{Hg-Hc} = 2,55]
H _h	7,00 (m, 3H)	6,89 (d, 1H) [³ J _{Hh-Hg} = 8,81]	6,83 (d, 1H) [³ J _{Hh-Hg} = 8,79]	6,98 (d, 1H) [³ J _{Hh-Hg} = 8,11]	6,92 (d, 1H) [³ J _{Hh-Hg} = 8,81]	6,87 (d, 1H) [³ J _{Hh-Hg} = 8,80]
H _k	4,23 (t, 2H) [³ J _{Hk-Hl} = 4,79]	4,24 (t, 2H) [³ J _{Hk-Hl} = 4,74]	4,24 (t, 2H) [³ J _{Hk-Hl} = 4,72]	4,18 (t,t 2H) [³ J _{Hk-Hl} = 4,80] [² J _{Hk-Hk',l} = 26,28]	4,18 (t,t 2H) [³ J _{Hk-Hl} = 4,68] [² J _{Hk-Hl,k'} = 25,29]	4,18 (t,t 2H) [³ J _{Hk-Hl} = 4,71] [² J _{Hk-Hl,k'} = 24,96]
H _l	4,02 (t,2H) [³ J _{Hl-Hk} = 4,79]	4,02 (t,2H) [³ J _{Hl-Hk} = 4,74]	4,02 (t, 2H) [³ J _{Hl-Hk} = 4,72]	3,90 (t,t 2H) [³ J _{Hl-Hk} = 4,82] [² J _{Hl-Hk,l'} = 25,12]	3,91 (t,t 2H) [³ J _{Hl-Hk} = 4,86] [² J _{Hl-Hk,l'} = 24,14]	3,91 (t,t 2H) [³ J _{Hl-Hk} = 4,81] [² J _{Hl-Hk,l'} = 23,80]
H _m	-	-	-	3,77 (s, 2H)	3,78 (s, 2H)	3,78 (s, 2H)
-CH	8,70 (s, 1H)	8,60 (s, 1H)	8,70 (s, 1H)	8,80 (s, 1H)	8,70 (s, 1H)	8,68 (s, 1H)
-OH	13,80 (s, 1H)	13,80 (s, 1H)	13,90 (s, 1H)	13,80 (s, 1H)	13,80 (s,1H)	13,90 (s, 1H)

4.4. ^{13}C -NMR Spektrum Yorumları

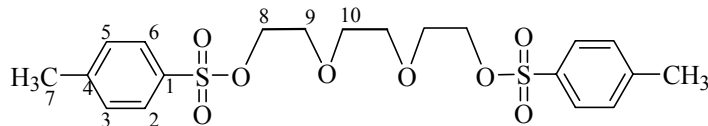
Sentezlenen (3), (5), (13), (17) ve (18) nolu bileşikler DMSO- d_6 içinde, diğer bileşikler ise CDCl_3 'de içinde ^{13}C -NMR spektrumları alındı ve EK 3, 6, 9, 12, 15, 18, 21, 24, 27, 30, 33, 36, 39, 42, 45, 51, 54, 59, 62, 65, 71, 74 ve 77 de verildi. Bu bileşiklerin ^{13}C -NMR verileri Çizelge 4.6 ve Çizelge 4.7'de sunuldu. Sentezlenen bütün bileşiklerin ^{13}C -NMR spektrumlarına bakıldığında yapıda mevcut olan karbon sayısının yarısı kadar piki elde edildiği görülür. Buda yapıların simetrik olduğunu kanıtlar.

Çizelge 4.6. Sentezlenen bileşiklerin ^{13}C -NMR spektrum verileri

Bileşik No	Kimyasal Kayma Değerleri (δ ppm)									
	C1	C2	C3	C4	C5	C6	C7	C8	C9	C10
(1)	132,84	127,94	130,12	144,99	129,92	127,67	21,65	68,73	69,04	-
(2)	132,99	127,97	129,86	144,87	129,86	127,97	21,65	68,75	69,21	70,70
(3)	151,39	140,25	121,49	125,34	134,82	116,05	68,53	-	-	-
(4)	152,24	139,72	120,59	125,61	134,37	114,57	65,24	28,82	-	-
(5)	151,73	139,95	120,86	125,36	134,9	115,45	69,14	25,46	-	-
(6)	152,28	140,10	120,64	125,57	134,18	115,08	69,76	-	-	-
(7)	152,32	140,14	120,53	125,54	134,14	115,00	69,29	69,57	71,11	-
(8)	146,25	136,82	115,37	121,92	118,40	112,54	67,48	-	-	-
(9)	146,39	136,35	115,2	121,36	118,50	111,69	65,07	29,53	-	-
(10)	146,56	146,56	115,15	121,16	118,50	111,51	67,73	26,24	-	-
(11)	146,31	137,08	115,39	121,97	118,36	113,14	68,48	69,93	-	-
(12)	146,34	137,05	115,37	121,89	118,35	113,09	68,43	69,88	70,80	-

4.4.1. Ditosilatlar

CDCl_3 içinde alınan bileşik (1) ve (2)'nin ^{13}C -NMR spektrumları sırasıyla EK 3 ve 6 da verildi. Çizelge 4.11'de bu bileşiklerin ^{13}C -NMR spektrum kimyasal kayma değerleri bir arada sunuldu.

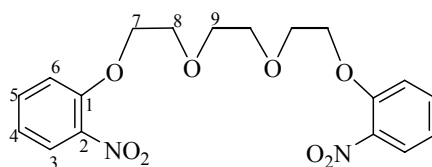


Şekil 4.11. Bileşik (2)'nin ^{13}C -NMR spektrumlarındaki karbon atomlarının numaralandırılması

Karbon kimyasal kayma değerlerinde en etkili etki mezomerik etki ve indüktif etkidir. Bileşik (2)'de 3 ve 5 nolu C'lar alkil grubun olduğu karbona komşu karbonlar olduğundan dolayı düşük alana kaymıştır. Çünkü H atomu karbon atomundan daha elektropozitifdir bu nedenle hidrojen yerine alkil grubunun geçmesi ipso karbonu ve komşu karbonların soğurmasını düşük alan şiddetine kaydırır. 2, 6 ve 3, 5 nolu karbonların kimyasal çevresi aynı olduğundan dolayı kimyasal kayma değerleri sırasıyla 127,97 ve 129,86 ppm de çıkmıştır. CH_3 karbonu alifatik bölgede 21,65 ppm de görüldü. Aromatik S-O-C bağı C8 karbonun kimyasal kayma değeri elektronegatif atomlara bağlı olduğundan dolayı C9 karbonuna göre daha yukarı alanda 68,73 ppm de rezonans olmuştur. C9 karbonu ise 69,21 ppm de C10 karbonu 70,7 ppm de görüldü. Elektronegatif kükürt atomuna bağlı 1'nolu ipso karbonun üzerinde proton olmadığından dolayı şiddeti düşük ve 132,84 ppm de çıkmıştır. Alkil grubun bağlı olduğu 4'nolu karbon atomu alkil grubunun indüktif etkisinden dolayı şiddeti düşük ve 144, 87 ppm de düşük alanda rezonans olduğu gözlemlendi. Bileşik (1) içinde aynı değerlendirmeler yapıldı bileşik (2)'ye göre piklerde çok küçük farklı kimyasal kaymalar tespit edildi temel değerlerle uyum içinde olduğu görüldü.

4.4.2. *Orto*-Nitrofenil Eter Bileşikleri

(3 ve 5) DMSO- d_6 , (4, 6 ve 7)'nolu bileşikler ise $CDCl_3$ içinde ^{13}C -NMR spektrumları alındı ve spektrumları sırasıyla EK 9, 12, 15, 18 ve 21 de verildi. Çizelge 4.6'da bu bileşiklerin ^{13}C -NMR spektrum kimyasal kayma değerleri birarada sunuldu.



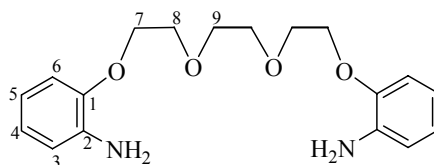
Şekil 4.12. Bileşik (7)'nin ^{13}C -NMR spektrumlarındaki karbon atomlarının numaralandırılması

Şekil 4.12'de görüldüğü gibi, bileşik (7) için, fenil halkasında elektron çekici nitro grubun olması komşu karbon atomların kimyasal kayma değerlerini aşağı alan şiddetine kaydırır. Fakat elektriksel alan etkisinden dolayı *orto* karbonunu yukarı alana kaydırırken, *meta* karbonunun kimyasal kayma değerini fazla etkilemez. Bu nedenle spektrumda nitro grubuna bağlı olan 2 nolu ipso-C aşağı alanda 140,14 ppm de düşük şiddette, nitro grubuna *orto* konumunda olan 3 nolu karbon atomu nitro grubunun indüktif etkisinden dolayı beklenildiği gibi yukarı alanda 120,53 ppm de şiddetli tek pik görüldü. 5 nolu karbon atomu nitro grubuna göre *para* konumunda olduğundan dolayı aşağı alanda 134,14 ppm de şiddetli tek pik olarak gözlenmiştir. Fenil halkada bulunan oksijen atomuna bağlı 1 nolu ipso-C aşağı alanda şiddeti düşük 152,32 ppm de rezonans olmuştur. Elektronegatif oksijen atomuna göre *orto* konumunda olan 6 nolu karbonun kimyasal kayma değeri yukarı alanda 115,00 ppm de gözlemlendi. Nitro grubuna göre *meta* konumunda, oksijen atomuna göre *para* konumunda olan 4 nolu karbon iki atomunda indüktif etkisinden dolayı beklenilenden daha düşük 125,54 ppm de görüldü. Çünkü elektron çekici nitro grubuna göre *meta* konumunda bulunan karbon atomunun kimyasal kayma değerini fazla etkilemez, ama oksijen atomuna göre *para* konumunda olan karbon atomu olduğundan dolayı kimyasal kayma değeri yukarı alana kaymaktadır. 7 nolu karbon fenil halkasına komşu ve

elektronegatif atoma bağlı olduğundan dolayı 8 ve 9 nolu C atomlarına göre yukarı alanda 69,29 ppm de rezonans olmuştur. 8 ve 9 nolu C atomları ise sırası ile 69,57 ve 71,11 ppm de görüldü. Sadece (4 ve 5) nolu bileşiklerde 8 nolu karbon atomu sp^3 hibritleşmiş C atomu olduğundan dolayı yukarı alanda sırası ile 28,82 ve 25,46 ppm de rezonans olmuştur. Bileşik (3-6) içinde aynı değerlendirmeler yapıldı onlarda da aynı şekilde piklerde çok küçük kimyasal kaymalar tespit edildi ve beklenen temel değerler çıkmıştır. Elde edilen bu sonuçlara göre Çizelge 3.1’de gösterilen yapılarda olduğu kanıtlandı.

4.4.3. *Orto*-Aminofenil Eter Bileşikleri

Sentezlenen (8), (9), (10), (11) ve (12) nolu bileşikler $CDCl_3$ içinde ^{13}C -NMR spektrumları alındı ve spektrumlar EK. 24, 27, 30, 33 ve 36 da verildi. Kimyasal kayma değerleri Çizelge 4.6’da sunuldu.



Şekil 4.13. Bileşik (12)’nin ^{13}C -NMR spektrumlarındaki karbon atomlarının numaralandırılması

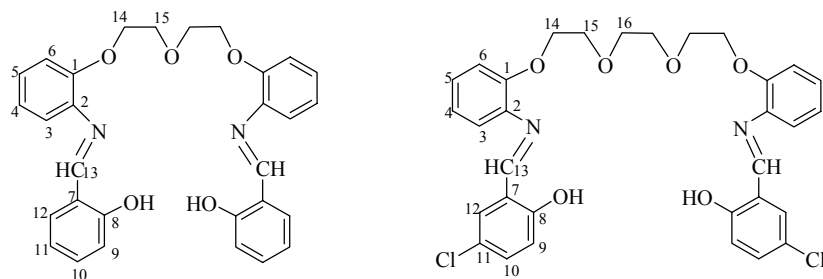
o-Nitrofenil eter bileşiklerin indirgenmesi sonucu elde edilen, Şekil 4.13’de gösterildiği gibi, *o*-aminofenil eter bileşiklerde $-NH_2$ grubu elektron verici bir gruptur ve bu nedenle komşu karbonların kimyasal kayma değerlerini yukarı alana kaydırır. Oksijen ve azot atomları elektronegatiftir ve *orto* ve *para* konumunda bulunan karbon atomlarının kimyasal kayma değerlerini etkileyerek yukarı alanda rezonansa gelmesine neden olurlar. Bu durumda *meta* konumunda olan karbon atomları fazla etkilenmez ve daha aşağı alanda rezonans olurlar. Azot atomuna bağlı 2 nolu ipso karbonu şiddeti düşük 137,05 ppm de düşük alanda görülmüştür. Oksijen atomu azot atomundan daha elektronegatif atom olduğundan dolayı 1 nolu karbonun kimyasal kayma değeri 2 nolu karbona göre 146,34 ppm de daha aşağı alanda rezonans olmuştur. Amino grubuna göre *meta* konumunda olan 4

nolu karbon oksijen atomundan da etkilenecek 121,89 ppm de görüldü. Oksijen atomuna komşu *orto* konumunda olan 6 nolu karbon beklenen değerden daha yukarı alanda 113,09, *meta* konumunda olan 5 nolu karbon ise 118,35 ppm de gözlemlendi. Azot atomuna komşu 3 nolu karbon beklenen değerden daha yukarı alanda 115,37 ppm’de rezonans geldiği belirlendi. 7 nolu karbon fenil halkasına bağlı elektronegatif oksijen atomunun indüktif etkisinden dolayı 68,43 ppm’de rezonans olmuştur. 8 ve 9 nolu C atomları ise oksijen atomuna bağlı olduğundan dolayı daha aşağı alanda sırası ile 69,88 ve 70,8 ppm de görüldü. Sadece (9 ve 10) nolu bileşiklerde sp^3 hibritleşmesi yapmış 8 nolu karbon atomu herhangi bir elektronegatif atoma bağlı olmadığından dolayı beklenen değerde yukarı alanda sırası ile 29,53 ve 26,24 ppm de rezonans gelmiştir. Bileşik (8-11) içinde aynı değerlendirmeler yapıldı, onlarda da aynı şekilde piklerde çok küçük kimyasal kaymalar tespit edildi ve beklenen temel değerlerle örtüştüğü görüldü. Elde edilen bu sonuçlara göre Çizelge 3.1’de gösterilen yapılarda olduğu kanıtlandı.

4.4.4. Schiff Bazı Bileşikleri

Sentezlenen (13) ve (17) nolu bileşikler DMSO- d_6 içinde, (14), (15), (16), (19), (20), (21), (22), (23) ve (24) nolu Schiff bazı bileşikleri ise $CDCl_3$ ’de içinde ^{13}C -NMR spektrumları alındı ve EK 39, 42, 45, 51, 54, 59, 62, 65, 71, 74 ve 77 de verildi. Kimyasal kayma değerleri Çizelge 4.7’de sunuldu.

Yapıda bulunan tüm substitüentler aromatik karbonların kimyasal kayma değerlerini etkilemektedir.



Şekil 4.14. Bileşik (19 ve 23)’ün ^{13}C -NMR spektrumlarındaki karbon atomlarının numaralandırılması

Şekil 4.14’de molekül yapısı verilen bileşik (19)’un EK 59’daki ^{13}C -NMR spektrumunu incelendiğinde imin grubu karbonunun konjugasyona katılmasıyla oluşan ve mezomerik etkiden dolayı daha aşağı alanda rezonans geldiği görülmüştür. Bu nedenle C13 imin grup karbonu substitüentler den etkilenmeden 162,34 ppm de aşağı alanda rezonans olmuştur. İmin grubuna bağlı olan C7 karbonu 119,57 ppm de gözlemlendi. Bu karbon, üzerinde proton olmadığından dolayı şiddeti düşük ve substitüent gruplardan en az etkilenen karbondur. Fenolik grubun oksijenine bağlı olan C8 karbonu 161,54 ppm de şiddeti düşük pik olarak oldukça aşağı alanda çıkmıştır. –OH grubuna göre *orto* konumunda olan C9 karbonu 117,31 ppm de, *para* konumunda olan C11 karbonu ise 118,67 ppm de rezonans olduğu görüldü. İmin grubunun elektron çekici özelliğinden dolayı bu gruba göre *orto* ve *para* konumunda bulunan karbonların kimyasal kayma değerleri aşağı alanda görülür. İmin grubuna göre *orto* konumunda olan C12 karbon 131,98 ppm de, *para* konumunda olan C10 karbonu şiddeti C12 karbon atomuna göre daha düşük 132,78 ppm aşağı alanda gözlemlendi. Bu durum imin grubunun mezomerik etkisi ile açıklanabilir. C2 karbonu elektronegatif azot atomunun ipso-C’nu olduğu için aşağı alanda 137,41 ppm de şiddeti düşük tek pik olarak görüldü. Oksijen atomuna bağlı C1 karbonu ipso-karbonu 152,22 ppm aşağı alanda rezonansa geldiği görüldü. Fenil halkaya bağlı O-CH₂- grubuna bağlı olan 6 nolu karbon atomu beklenildiği gibi yukarı alanda 113,58 ppm çıkmıştır. Buna göre *para* konumunda olan 4 nolu karbon ise hem oksijen atomundan hem de imin grubu azot atomunun indüktif etkisi ile 121,30 ppm de 3 nolu karbon atomuna göre daha aşağı alanda görüldü. 5 nolu karbon atomu imin grubuna göre *para* konumunda olduğundan 127,80 ppm aşağı alanda rezonansa geldiği gözlemlenmiştir. C14 karbonu elektron verici fenoksi gruba bağlı olduğundan 68,70 ppm de tek pik, alifatik C15 karbonu 70,05 ppm 14 nolu karbona göre daha aşağı alanda rezonans olmuştur. Sadece (14 ve 17) nolu bileşiklerde C15 nolu karbon atomu herhangi bir substitüente bağlı olmadığından dolayı beklenildiği gibi 29,48 ve 29,37 ppm yukarı alanda tek pik olarak çıkmıştır. (22, 23 ve 24) nolu bileşiklerin spektrumlarında görülen 16 nolu karbon atomu ise elektronegatif oksijen atomuna bağlı olduğundan dolayı sırası ile 71,10, 71,03 ve 71,03 ppm de 14 ve 15 nolu karbon atomlarına göre aşağı alanda görüldü. 5-klorosalisilaldetitten

sentezlenen (**15**, **20** ve **23**) nolu bileşiklerde elektronegatif atom olan Cl atomunun indüktif etkisi ile 11 nolu karbon atomun kimyasal kayma değerini 123,23-123,17 ppm arasında aşağı alana kaydırmıştır. 5-Bromo-salisilaldehitten sentezlenen (**16**, **21** ve **24**) nolu bileşiklerde ise elektronegatif brom atomu bağlı olduğu ipso-karbonu yukarı alana rezonansa geldiği görülmüştür. Bu bileşiklerde Cl atomuna göre elektronegatifliği düşük olan Br atomu, bağlı olduğu 11 nolu ipso-karbonu 110,08-110,02 ppm arasında yukarı alanda çıkmıştır. Cl ve Br elektronegatif atomlar komşu karbonların kimyasal kayma değerlerini aşağı alana kaydırırlar. Schiff bazı bileşikleri (**13**), (**14**), (**15**), (**16**), (**17**), (**20**), (**21**), (**22**), (**23**) ve (**24**)'ün karbon kimyasal kayma değerleri için aynı değerlendirmeler yapıldı, onlarda da çok küçük piklerde kaymalar görülmüştür. Tüm bu değerlendirmeler sonucunda Çizelge 3.1 de verilen Schiff bazı bileşiklerin yapılarının doğru olduğu kanıtlandı. Bileşik (**18**)'in DMSO-d₆ da çözünürlüğü düşük olduğundan dolayı ¹³C-NMR spektrumu alınamadı.

Çizelge 4.7. Sentezlenen Schiff bazı bileşiklerin ^{13}C -NMR spektrum verileri.

	Bileşik No											
	(13)	(14)	(15)	(16)	(17)	(18)	(19)	(20)	(21)	(22)	(23)	(24)
C1	152,32	152,36	152,40	152,40	152,59	-	152,22	152,29	152,29	152,22	152,26	152,26
C2	137,16	137,03	136,34	136,30	136,50	-	137,41	136,58	136,53	137,42	136,45	136,37
C3	120,33	119,03	120,25	119,39	121,30	-	119,94	119,92	119,94	120,10	120,31	120,00
C4	121,95	121,00	121,11	121,11	119,87	-	121,30	121,32	121,32	121,40	121,27	121,27
C5	128,57	128,07	128,57	128,60	128,70	-	127,80	128,33	128,34	127,78	128,29	128,31
C6	114,52	113,30	113,33	113,34	116,64	-	113,58	113,46	113,47	113,48	113,32	113,31
C7	119,81	119,56	118,94	120,90	113,67	-	119,57	120,28	120,93	119,81	118,85	120,96
C8	161,19	161,67	159,97	159,85	161,39	-	161,54	160,10	160,58	161,55	160,13	160,61
C9	117,11	117,38	119,04	119,03	117,24	-	117,31	118,85	119,21	117,32	120,31	119,30
C10	133,42	132, 83	132,58	135,36	133,44	-	132,78	132,47	135,25	132,84	132,50	135,27
C11	119,27	118,71	123,23	110,08	119,45	-	118,67	123,16	110,02	119,57	123,17	110,04
C12	133,53	131,94	130,83	133,83	132,87	-	131,98	130,89	133,89	132,04	130,95	133,96
C13	163,33	161,51	160,25	160,73	162,60	-	162,34	160,73	160,63	162,45	160,94	160,81
C14	68,21	64,99	64,96	64,95	68,24	-	68,70	68,60	68,61	68,72	68,40	68,39
C15	-	29,48	29,37	29,36	25,94	-	70,05	70,02	70,02	69,79	69,63	69,63
C16	-	-	-	-	-	-	-	-	-	71,10	71,03	71,03

4.5. Schiff Bazı Bileşiklerinin COSY, HETCOR ve HMBC Yorumları

Sentezlenen (15), (21) ve (24) Schiff bazı bileşiklerinin CDCl_3 içinde alınan COSY, HETCOR ve HMBC spektrumları EK 46, 47, 48, 66, 67, 68, 78, 79 ve 80 de verildi.

Homonükleer korelasyon spektroskopisi kısaca COSY spektrumu ^1H - ^1H eşleşmeleri kolayca bulunabilmektedir. Bileşik (15)'in EK 46'da verilen spektrumu incelediğimizde köşegen üzerinde ^1H -NMR spektrumu gözlenir ve çapraz pikler, birbirleri ile eşleşen protonları göstermektedir. Köşegenden spektrum eksenine paralel çizdiğimizde çapraz H_k ile H_l protonların birbirleri ile eşleştiği görülmektedir. COSY spektrumlarında çapraz pikler, eşleşme sabiti değerlerini verdikleri halde pik çokluğunu göstermiyebilirler. Aromatik proton bölgesinde iyi yarılmış konturlar olmadığı için tam olarak eşleşen protonlar belirlenemedi.

Heteronükleer korelasyon spektroskopisi (HETCOR) spektrumlarında ise ^{13}C ve ^1H kimyasal kaymaları farklı eksenlerden kaydedilerek hangi protonun hangi karbonla eşleştiği belirlenmektedir. HETCOR spektrumlarında kuarterner karbon atomu hiçbir leke yani kontur vermezler. ^1H -NMR spektrumunda değerlendirilen H atomları yerleştirildiğinde HETCOR spektrumdan protonlarla eşleşen karbon atomlarının yerleri belirlenmektedir. Bileşik (15)'in HETCOR spektrumunda hiç kontur olmayan $\delta = 152,40, 136,30, 159,97, 118,94$ ve $123,23$ ppmde kuarterner karbon olan C1, C2, C8, C7 ve C11 karbon atomları olduğu belirlendi. C11 elektronegatif Cl atomuna bağlı olduğundan dolayı yukarı alanda rezonans olmuştur. Konturlar bulunan $\delta = 160,2, 132,5, 130,8, 128,5, 121,11, 120,25, 119,04, 113,33, 64,96$ ve $29,37$ ppm de üzerinde proton bulunduran C13, C10, C12, C5, C4, C3, C9, C6, C14 ve C15 karbon atomları olduğu eşleşmiş proton atomlarına göre belirlendi.

Bileşik (21) ve (24)'ün COSY ve HETCOR spektrumları içinde aynı değerlendirmeler yapıldı, karbon ve protonların eşleşme sabitleri belirlendi.

Bu bileşiklerin HMBC spektrumları da alındı. HMBC spektrumunda ^{13}C ve ^1H eşleşme yerleri belirlenerek bileşiklerin olası konformasyon yapıları belirlenmektedir.

KAYNAKLAR

- Abbas, K.A., Salman, S.R., Kanan, S.M. ve Fataftah, Z.A. (1996), *Can. J. Appl. Spectrosc.*, **41**, 119.
- Abbo, H.S., Titinchi, S.J.J., Prasad, R. ve Chand, S. (2005), "Synthesis, characterization and study of polymeric iron(III) complexes with bidentate p-hydroxy Schiff bases as heterogeneous catalysts," *J. Mol. Catalys A: Chem.*, **225**, 225-232.
- Abdel, A.M., Yousef, U.S., Limosin, D. ve PierreG. (1998), *Eur. Polym. J.*, **34**(5-6), 819.
- Agarwala *et al.* (1992), "Synthetic Lubricating Oil Greases Containing Metal Chelates of Schiff Bases," *United States Patent* 5147567.
- Alemi, A.A. ve Shaabani, B. (2000), *Acta. Chim. Slov.*, **47**, 363-369.
- Allegretti, P.E., Milazo, C.B., Castro, E.A. ve Furlong, J.J.P. (2002), *J. Mol. Struct.*, **161**, 589-590.
- Al-Allaf, T.A.K., Rashan, W.J., Stelzner, A. ve Powel, D.R. (2003), *Appl. Organomet. Chem.*, **17**, 891-897.
- Alizadeh, N., Ershad, S., Naeimi, H., Shargi, H. ve Shamsipur, M. Fresenius (1999), *J. Anal. Chem.*, **365**, 511-515.
- Alizadeh, N., Ershad, S., Naeimi, H., Shargi, H. ve Shamsipur, M. (1999), *Pol. J. Chem.*, **73**, 915.
- Aly, A.A. ve El-Shaieb, K.M. (2004), *Tetrahedron*, **60**, 3797-3802.
- Amanda, J.G., Michael, Y., Marc, S., Charles, S.Y. ve Mark, J.M. (2005), *Org. Lett.*, **7**, 4827-4830.
- Anderson, B.M. ve Jencks, W.P. (1960), *J. Am. Chem. Soc.*, **82**, 1773.
- Ando, R., Yagyu, T. ve Maeda, M. (2004), *Inorg. Chim. Acta*, **357**, 2237-2244.
- Andrieux, C.P., Haas, O. ve Saveant, J.M. (1986), *J. Am. Chem. Soc.*, **108**, 8175.
- Antonov, L., Fabian, W.M.F. ve Taylor, P.J. (2005), "Tautomerism in some aromatic Schiff bases and related azo compounds: an LSER study," *J. Phys. Org. Chem.*, **18**, 1169-1175.
- Armstrong, L.G. ve Lindoy, L.F. (1975), *Inorg. Chem.*, **14**, 1323.

- Atta, A.M., Shaker, N.O., Abdou, M.I. ve Abdelfatah, M. (2006), *Prog. Org. Coatings*, **56**, 91-99.
- Aytac, A., Ozmen, U., Kabasakaloglu, M. (2005), *Mater. Chem. Phys.*, **89**, 176.
- Bagheri, M. ve Entezami, A. (2002), "Synthesis of polymers containing donor-acceptor Schiff base in side chain for nonlinear optics," *Eur. Polym. J.*, **38**, 317-326.
- Bal, T., Atasever, B. Solakoğlu, Z., Kuruca, S.E. ve Ülküseven, B. (2007), *Eur. J. Med. Chem.*, **42**, 161-167.
- Baluja, S., Solanki, A. ve Kachhadia, N. (2006), "Evaluation of biological activities of some Schiff bases and metal complexes," *J. Iranian Chem. Soc.*, **3** (4), 312-317.
- Bakker, E., Buhlman, P. ve Prestsch, E.. (1997), *Chem. Rev.*, **97**, 3083.
- Barbarini, A., Maggi, R., Muratori, M., Sartori, G. ve Sartorio, R. (2004), *Tetrahedron: Asymm.*, **15**, 2467-2473.
- Baumgrass, R., Weiwad, M. ve Edmann, F. (2001), *J. Biol. Chem.*, **276**, 47914.
- Beak, P. ve Covington, J.B. 1978, *J. Am. Chem.*, **100**, 3961-3963.
- Bilge, S., Kılıç, Z. Hökelek, T. ve Erdoğan, B. (2004), *J. Mol. Struct.*, **691**, 85-96.
- Binnemans, K., Lodewyckx, K., Cardinaels, T., Parac-Vogt, T.N., Bourgogne, C., Guillon, D. ve Donnio, B. (2006), *Eur. J. Inorg. Chem.*, **150**.
- Bolvig, S.ve Hansen, P.E. (2000), *Curr. Org. Chem.* **4**, 19.
- Blower, P.J. (1998), *Transition Met. Chem.* **23**, 109–116.
- Brand, E. ve Berg, S. M.. (1943), *Org. Synth. Coll.*, **2**, 49.
- Brown, G.H. (1971), "Photochromism," *John Wiley& Sons Inc.*
- Bruyneel, W., Charette, J.J. ve Hoffman, E.D. (1966), *J. Am. Chem. Soc.*, **88**, 3808.
- Buhlman, P., Prestsch, E. ve Bakker, E. (1998), *Chem. Rev.*, **98**, 1593.
- Bukhari, I.H., (2002), "*Preparation, Characterization and biological evaluation of Schiff-base metal complexes of some drug substances*," Doktora tezi, Bahauddin Zakeriya Üniv., Pakistan.
- Campbell, E.J. ve Nguyen, S.T. (2001), *Tetrahedron Lett.* **42**, 1221.
- Canpolat, E. ve Kaya, M. (2005), *Turk. J. Chem.*, **29**, 409-415.

- Catanescu, O., Grigoras, M., Colotin, G., Dobreanu, A., Hurduc, N. ve Simionescu, I.C. (2001), "Synthesis and characterization of some aliphatic-aromatic poly(Schiff base)s," *Eur. Polym. J.*, **37**, 2213-2216.
- Cerrada, P., Oriol, L., Pinol, M. ve Serrano, J.L. (1996), *J. Polym. Sci., Part A: Polym. Chem.*, **34**, 2603-2611.
- Chan, H.S.O., Ng, S.C., Wong, P.M.L., Tan, K.L. ve Tamb, B.T.G. (1998), "Noval heteroarylene polyazomethines: their synthesis and charaterizations," *Polymers*, **39**(20), 4968-4968.
- Chandra, S., Saneetika, X. (2004), *Spectrochim Acta A* **60**, 147.
- Chohan, Z.H. ve Praveen, M. (2001), *Appl. Organometal. Chem.*, **15**, 617-625.
- Choudhury, C.R., Mondal, S.K., Mitrra, S., Mahalli, S.D.G. ve Malik, K.M.A. (2002), *J. Chem. Crystallogr.*, **31**, 57.
- Costamagna, J., Vargas, J., Latorre, R., Alvarado, A. ve Mena, G. (1992), *Coord. Chem. Rev.*, **119**, 67.
- Craig, A.A. ve Imrie, C.T. (1995), *Macromolecules*, **28**, 3617.
- Dale, J.A. ve Kristiansen, P.O. (1972), *Acta Chem. Scand.*, **26**, 1471.
- Dane, E., Dress, F., Konard, P. ve Docker, T. (1962), *Agnew Chem.*, **74**, 873.
- Das, S., Nag, A., Goswami, D. ve Bharadwaj, P.K. (2006), *J. Am. Chem. Soc.*, **128**, 402.
- Desai, S.B., Desai, P.B. ve Desai, K.R. (2001), *Heterocycl. Commun.*, **7**, 83-90.
- Diab, A.S., Hathoot, A.A., Abdel-Azzem, M. ve Merz, A. (2000), "Preparation of a novel conducting polymer by electropolymerization of thiophenylidine 8-naphthylamine Schiff-base," *Eur. Polym. J.*, **36**, 1959-1965.
- Dominiak, P.M., Grech, E., Barr, G., Teat, S. Mallinson, P. ve Woz'niak, K.W. (2003), *Chem. Eur. J.*, **9** (4), 963.
- Dong, W., Zhu, L.-N., Sun, Y.-Q., Liang, M., Liu, Z.-Q., Liao, D.-Z., Jiang, Z.-H., Yan, S.-P. ve Cheng, P. (2003), *Chem. Commun.*, 2544.
- Douce, L., EL-Ghayoury, A., Skoulios, A. ve Ziessel, R. (1999), *Chem. Commun.*, 2033.
- Drozdak, R., Allaert, B., Ledoux, N., Dragutan, I., Dragutan, V. ve Verpoort, F. (2005), *Coord. Chem. Rev.*, **249**, 3055-3074.

- Dubay, S.D., Singh, K. ve Tandon, J.P. (1993), *Synth. React. Inorg. Met. Org. Chem.*, **23**, 1251.
- Durr, H. ve Bouas-Laurent, H. (1990), "Photochromism: Molecules and Systems," ed., *Elsevier*, Amsterdam.
- Dziembowska, T., Ambroziak, K., Rozwadowski, Z., Schilf, W. ve Kamiński, B. (2003), *Magn. Reson. Chem.*, **41**, 135.
- Elmali, A., Elerman, Y. ve Svoboda, I. (2001), *Acta Crystallogr. C* **57**, 485.
- Emregul, K.C., Kurtaran, R. ve Atakol, O. (2003), *Corros. Sci.* **45**, 2803.
- Exelby, R. ve Grinter, R. (1965), *Chem. Rev.*, **65**(2), 247.
- Feringa, B.J., Jager, W.F. ve deLange, B. (1993), *Tetrahedron*, **49**, 8267-8310.
- Filarowski, A., Koll, A. ve Głowiak, T. (1999), *Monatsh Chem.*, **130**, 1097.
- Filarowski, A., Koll, A. ve Głowiak, T. (2002), "Proton transfer equilibrium in the intramolecular hydrogen bridge in sterically hindered Schiff bases," *J. Mol. Struct.*, **615**, 97-108.
- Fita, P., Luzina, E., Dziembowska, T., Kopeć, D., Piatkowski, P., Radzewicz and Cz. ve Grabowska, A. (2005), "Keto-enol tautomerism of two structurally related Schiff bases: Direct and indirect way of creation of the excited keto tautomer," *Chem. Phys. Lett.*, **416**, 305-310.
- Flack, M.R., Pyle, R.G., Mullen, N.M., Lorenzo, B., Wu, Y.W., R.A., Nusule, B.C. ve Reidenberg, M.M. (1993), *J. Clin. Endocrinol. Metab.*, **76**, 1019.
- Freedman, H.H. (1961), *J. Am. Chem. Soc.*, **83**, 2900-2905.
- Garnovskii, A.D., Nivorozhkin, A.L. ve Minkin, V.I. (1993), *Coord. Chem. Rev.*, **126**, 1-69.
- Gavranic, M., Kaitner, B. ve Mestrovic, E. (1996), *J. Chem. Crystallogr.*, **26**, 23.
- Georgiev, G. (1981), *Dokl. Bulg. Akad. Nauk.*, **34** (2), 189.
- Gianneschi, N.C., Masar III, M.S. ve Mirkin, C.A. (2006), *Acc. Chem. Res.*, **38**, 825.
- Goku, A., Tumer, M., Demirelli, H., Wheatley, R.A. (2005), *Inorg. Chim. Acta*, **358**, 1785.
- Gomma, G.K. ve Wahdan, M.H. (1995), *Mater. Chem. Phys.* **39**, 209.
- Grasselli, R.K. (1999), *Catal. Today*, **49**, 141.
- Grivani, G., Tangestaninejad, S. ve Halili, A. (2007), *Inorg. Chem. Commun.*

- Grunes, R. ve Sawondy, W. (1985), *J. Chromatogr.*, **122**, 63-69.
- Guo, L., Wu, S., Zeng, F. ve Zhao, J. (2006), *European Polymer Journal*, **42**, 1670-1675.
- Gupta, K.C. ve Sutar, A.K. (2007), "Polymer anchored Schiff base complexes of transition metal ions and their catalytic activities in oxidation of phenol," *J. Mol. Catal. A: Chemical*, *In Press*, *Corrected Prof.*
- Gündüz, T., Kılıç, E. Köseoğlu, F. ve Canel, E. (1993), *Anal. Chim. Acta*, **282**, 489.
- Haas, A., Lieb, M. ve Schelvis, M.(1997), *J. Fluor. Chem.* **83**, 133–143.
- Habibi, M.H., Montazerzohori, M., Lalegani, A., Harrington, R.W. ve Clegg, W. (2006), *J. Fluorine Chem.*, **127**(6), 769-773.
- Hadjoudis, E., Vitterakis, M. ve Moustakali-Mavridis, I. (1987), *Tetrahedron*, **43**, 1345.
- Hadjoudis, E., Dziembowska, T. ve Rozadowski, Z. (1999), *J. Photochem. Photobiol. A: Chem.*, **128**, 97-99.
- Hadjoudis, E., Rontoyianni, A., Ambroziak, K., Dziembowska, T. ve Mavridis, I.M. (2004), *J. Photochem. Photobiol. A: Chem.*, **86**, 241.
- Hahner, G., Woll, Ch., Buck, M. ve Grunze, M. (1993), *Langmuir*, **9** (1), 955.
- Hansen, P.E. ve Filarowski, A. (2004), "Characterisation of the PT-form of o-hydroxy acylaromatic Schiff bases by NMR spectroscopy and DFT calculations," *J. Mol. Struct.*, **707**, 69-75.
- Hansen, P.E., Sitkowski, J., Stefaniak, L., Rozwadowski, Z. ve Dziembowska, T. (1998), *Ber. Bunsen-Ges. Phys. Chem.* **102**, 410.
- Harada, J., Uekusa, H. ve Ooshashi, Y. (1999), *J. Am. Chem. Soc.*, **121**, 5809.
- Hathoot, A.A. (2000), "Electro-oxidative polymerization of Schiff-base of 1,8-diaminonaphthalene and 3-acetylthiophene. I. Preparation and study the redox behavior of the resulting polymer," *Eur. Polym. J.*, **36**, 1063-1071.
- Havyalı, Z., Havyalı, M., Kılıç, Z., Hökelek, T. ve Weber, E. (2003), *J. Inclusion Phenom. Macrocyclic Chem.*, **45**, 285-294.
- Hayvalı, Z., Hayvalı, M. and Dal, H. (2004). "Synthesis, and spectroscopic characterization of new Schiff bases containing the benzo-15-crown-5 moiety", *Molecules*, **9**, 860-866.

- Higasio, Ya S. ve Shoji, T. (2001), *Applied Catalysis A: General*, **221**, 1-2(30), 197-207.
- Holm, R.H.ve Eichhorn, G.L.(ed.), (1973), *Inorg. Biochem.*, Elsevier, New York p. 1137.
- Horald, A.G. ve John, C.B.JR. (1961), "Coordination compound derived from polymeric Schiff's bases" *J. Am. Chem. Soc.*, **83**, 2467.
- Hoshino, N., Inabe, T., Mitani, T. ve Maruyama, Y. (1988), *Bull. Chem. Soc. Jpn.*, **61**, 4207-4214
- Huang, Z., Wan, D. ve Huang, J. (2001), "Hydrolysis of Schiff bases promoted by UV light," *Chem. Soc. Lett. Jpn.*, CL-010319.
- Hökelek, T., Bilge, S. ve Kılıç, Z. (2006), *Jpn. Soc. Analy. Chem.*, **22**, 115-116.
- Hökelek, T., Bilge, S., Demiriz, Ş., Özgüç, B. ve Kılıç, Z. (2004), *Acta Ctyst.*, C **60**, 803.
- Imrie, C.T., Karasz, F.E. ve Attard G.S. (1994), *Macromolecules*, **27**, 1578.
- Inabe, T., Luneau, I., Mitani, T., Maruyama, Y. ve Takeda, S. (1994), *Bull. Chem. Soc.*, Jpn., **67**, 612.
- Ismail, Z.K., El-Dissouky, A. and Shehada, A.Z. (1997), "Spectroscopic and magnetic studies on some Copper (II) complexes of antipyrine schiff base derivatives" *Polyhedron*, **16**(17), 2909-2916.
- Issa, R.M., Khedr, A.M. ve Rizk, H.F. (2005), "UV-vis, IR and ¹H-NMR spectroscopic studies of some Schiff bases derivates of 4-aminoantipyrine," *Spectrochimica Acta Part A*, **62**, 621-629.
- Iwan, A., Kaczmarczyk, B., Janeczek, H., Sek, D. ve Ostrowski, S. (2007), "Similarities and differences between azomethines and ketimines: Synthesis, materials characterization and structure of novel imines compounds," *Spectrochim. Acta Part A: Mol. Biomol. Spectrosc.*, **66**, 1030-1041.
- Jacobsen, E.J., Zhang W. ve Guler, M.L. (1991), *J. Am. Chem. Soc.*, **113**, 6703-6704
- Jencks, W.P. (1959), *J. Am. Chem. Soc.*, **81**, 475.
- Johnson, C.P., Atwood, J.L., Steed, J.W., Bauer, C.B. ve Rogers, R.D. (1996), *Inorg. Chem.*, **35**, 2602.

- Joshi, H., Kamounah, F.S., van der Zwan, G., Gooijer, C. ve Antonov, L. (2001), *JCS Perkin Trans.*, **2**, 2303.
- Joshi, H., Kamounah, F.S., van der Zwan, G., Gooijer, C. ve Antonov, L. (2002), *J. Photochem. Photobiol.*, **152 A**, 183.
- Juhász, L., Dinya, Z., Antus, S. ve Gunda, T.E. (2000), *Tetrahedron Lett.*, **41**(14), 2491-2494.
- Kamien'ski, B., Schilf, W., Dziembowska, T., Rozwadowski, Z., ve Szady-Chelmieniecka, A. (2000), *Solid State NMR*, **16**, 285.
- Kanthimathi, M. ve Dhathathreyan, A. (2003), *Chem. Phys. Lett.* **367**, 193–198.
- Katsuki, T. (2004), *Chem. Soc. Rev.* **33**, 437.
- Kaya, I., Vilayetoğlu, A.R. ve Mart, H. (2001), *Polymer*, **42**, 4859.
- Kawakami, F., Yoshida, K., Sato, M. ve Takeda, K. (1992), *J. Ion Exch.*, **3**, 69.
- Kawato, T., Kanatomi, H., Aminoto, K., Koyama, H. ve Shigemitsu, H. (1999), *Chem. Lett.*, 47.
- Kenet, J.O., Shiow J.W. ve Cynthia, J.B. (1992), "Aklene aziridination and epoxidation catalyzed by chiral metal salen complexes," *Tetrahedron Lett.* **33**, 1001-1004.
- Kenney, C.N. (1960), "Coordination polymers: a review," *Chem. Ind.*, 880-884.
- Kuhawar, M.Y., Mughal, M.A. ve Channar, A.H. (2004), "Synthesis and characterization of some new Schiff base polymers," *Eur. Polym. J.*, **40**, 805-809.
- Kim, G.J., Shin, J.H. (1999), *Catal. Lett.*, **63**, 83-89.
- Koll, A., Rospenk, M., Jagodzinska E. ve Dziembowska. T. (2000), "Dipole moments and conformation of Schiff bases with intramolecular hydrogen bonds," *J. Mol. Struct.*, **552**, 193-204.
- Koll, A. (2003), "Specific features of intramolecular proton transfer reaction in Schiff bases," *Int. J. Mol. Sci.*, **4**, 434-444.
- Kolodziej, A.F. (1994), *Prog. Inorg. Chem.*, **41**, 493.
- Kotha, S. (2003), *Acc. Chem. Res.*, **37**, 506.
- Kosaka, Y. ve Uryu, T. (1995), *Macromolecules*, **28**, 870.
- Kownacki, K., Mordzinnski, A., Wilbrandt, R. ve Grabowska, A. (1994), *Chem. Phys. Lett.*, **227**, 270.

- Köseoğlu, F., Gündüz, T., Kılıç, E. ve Atakol, O. (1991), *Anal. Chim. Acta*, **249**, 427-431.
- Krygowski, T., Wozniak, K., Anulewicz, R., Pawlak, D., Kołodziejcki, W., Grech, E. ve Szady, A. (1997), *J. Phys. Chem. A*, **101**, 9399.
- Kumar, K.N.ve Ramesh, R. (2004), *Spectrochimica Acta Part A: Molecular and Biomolecular Spectroscopy*, **60**(12), 2913-2918.
- Kunkely, H. ve Vogler, A. (2001), *J. Photochem. Photobiol. A: Chem.*, **138**, 51-54.
- Kuzmin, V.E., Artemenko, A.G., Lozytska, R.N., Fedtchouk, A.S., Lozitsky, V.P., Muratov, E.N. ve Mescheriakov, A.K. (2005), *SAR & QSAR Environ. Res.*, **16**, 219.
- Laurent, ve Gerhard, C.R. (1850), *Trav. Chim.*, 117-114.
- Lehn, J.-M. (2006), “Conjecture: Imines as unidirectional photodriven molecular motors-motinal and constitutional dynamic devices,” *Chem. Eur. J.*, **12**, 5910-5915.
- Li, Y., Yang, Z. ve Wang, B. (2006), *Transition Met. Chem.*, **31**, 598.
- Lu, X., Qin, S.Y., Zhou, Z.Y. ve Yam, V.W.W. (2003), *Inorganica Chimica Acta*, **346**(25), 49-56.
- Lucas, R.A., Dickel, D.F., Dziemian, M.J.,Hensle, B.L. ve MacPhillamy, H.B. (1960), *J. Am. Chem. Soc.*, **82**, 5688.
- Lygo, B., Andrews, B.I., Slack, D. (2003), *Tetrahedron Lett.*, **44**, 9039-9041.
- Mark, H.F. (1980), *Kirk-Othmer Encyclopedia of Chemical Technology*.
- Mashaly, M., Abd-ElWahab, Z.H. ve Faheim, A.A. (2004), *Syn. React. Inorg. Met.*, **34**, 233-268.
- Matijevic-Sosa, J., Vinkovic, M. ve Vikic-Topic, D. (2006), *Croatica Chemica Acta*, **79**, 489-495.
- Mederos, A., Domínguez, S., Hernández-Molina, R., Sanchiz J. ve Brito, F. (1999), “Coordinating Ability of Ligands Derived From Phenylenediamines,” *Coord. Chem. Rev.*, **193-195**, 857-911.
- Metzler, D.E. ve Philipp, C. (1985), *Transaminases*, 56-102.
- Mills, S.G. ve Beak, P. 1985, *J. Org. Chem.*, **50**, 1216-1224.
- Mohand, S.A., Levina, A. ve Muzart, J. (1995), *J. Chem. Res.* **25**, 2051.
- More, P.G., Bhalvankar, R.B. ve Patter, S.C. (2001), *J. Ind. Chem. Soc.*, **78**, 474

- Morrison, R.T. ve Boyd, R. N. (1992), *Organic Chemistry*, 6th ed.
- Moulton, B. ve Zaworotko, M.J. (2001), *Chem. Rev.*, **101**, 1629.
- Naeimi, H., Safari, J. ve Heidarneszhad, A. (2007), "Synthesis of Schiff base ligands derived from condensation of salicylaldehyde derivatives and synthetic diamine," *Dyes and Pigments*, **73**, 251-253.
- Naeimi, H., Rabiei, K. Ve Salimi, F. (2007), "Rapid, efficient and facile synthesis and characterization of novel Schiff bases and their complexes with transition metal ions," *Dyes and Pigments*, **75**, 294-297.
- Nazır, H., Yıldız, M., Yılmaz, H., Tahir, M.N. ve Ülkü, D. (2000), *J. Mol. Struct.*, **524**, 241.
- Nedeltcheva, D., Damyanova, B. ve Popov, S. (2005), "Gas phase tautomerism of tautomeric azo naphthols and related Schiff bases studied by mass spectrometry," *J. Mol. Struct.*, **749**, 36-44.
- Niu, H.-J., Huang, Y.-D., Bai, X.D. ve Li, X. (2004), *Mater. Lett.*, **58**, 2979-2983.
- Ogawa, K. ve Harada, J. (2003) "Aggregation controlled proton tautomerization in salicylideneanilines," *J. Mol. Struct.*, **647**, 211-216.
- Ogawa, K. ve Fujiwara, T. (1999), "Tautomerism of a nitro derivative of *N*-salicylideneaniline in crystals," *Chem. Lett.* 657-658.
- Ogawa, K., Kasahara, Y., Ohtani, Y. ve Harada, J. (1998), *J. Am. Chem. Soc.*, **120**, 7107.
- Ogawa, K., Harada, J., Tamura, I. ve Noda, Y. (2000), *Chem. Lett.* 528-529.
- Ogawa, H., Harada, J., Fujiwara, T. ve Yoshida, S. (2001), *J. Phys. Chem., A* **150**, 3425-3427.
- Ogiri, S., Ikeda, M., Kanazawa, A., Shino, T. ve Ikeda, T. (1999), "Polymerization of liquid-crystalline monomers having a Schiff-base structure," *Polymer*, **40**, 2145-2150.
- Ohshima, A., Momotake, A. ve Arai, T. (2004), "Photochromism, thermochromism, and solvatochromism of naphthalene-based analogues of salicylideneaniline in solution," *J. Photochem. Photobiol. A: Chem.*, **162**, 473-479.
- Oshima, S., Hirayama, N., Kubono, K., Kokusen, H. ve Honjo, T. (2002), *Anal. Sci.*, **18**, 1351.

- Olie, G.H. ve Olive, S., (1984), "The chemistry of the catalyzes hydrogenation of carbon monoxide," *Springer*, Berlin, 152.
- Olivard, J., Metzler, D.E. ve Snell, E.E. (1952), *J. Biol. Chem.*, **199**, 279.
- Oohashi, Y., Harada, J. ve Uekusa, H. (1999), *J. Am. Chem. Soc.*, **121**, 5809.
- Otto, P., Ladik, J., Laki, K. ve Szent-Gyorgyi, A. (1978), *Proc. Natl. Acad. Sci., USA*, **75** (8), 3548.
- Öter, Ö., Ertekin, K., Kılınçarslan, R., Ulusoy, M. ve Çetinkaya, B. (2007), *Dyes and Pigments*, **74**, 730-735.
- Palys, B.J., Bukowska, J. ve Jackowska, K. (1997), *J. Electroanal. Chem.*, **428**, 19.
- Pan, L., Adams, K.M., Hernandez, H.B., Wang, X., Zheng, C., Hattori, Y. ve Kaneko, K. (2003), *J. Am. Chem. Soc.*, **125**, 3062.
- Pandeya, S.N., Sriram, D., Nath, G. ve Clercq, E. De. (1999), *Eur. J. Pharma. Soc.*, **9**, 25.
- Parasher, R.K., Sharma, R.C., Kumar, A., Mohan, G. (1988), *Inorg. Chim. Acta*, **151**, 201.
- Patel, M.N. ve Patil, S.H. (1982), "Physicochemical properties of polyazomethine polymers," *J. Macromol. Sci. Chem. A*, **18**(4), 521-533.
- Pesek, J.J. ve Frost, J.H. (1974), "Synthesis of imines from aromatic aldehydes and aliphatic amines in aqueous solution," *Synth. Commun.*, **4**(6), 367-372.
- Pfeiffer, et. al., (1932), "Tricyclische orthokondensierte Nebenvalenzringe," *Ann. Chem.*, **492**, 81-127.
- Pieroni, O., Fissi, A. ve Popova, G. (1998), "Photochromic polypeptides," *Prog. Polymer. Sci.*, **23**, 81-123.
- Pizzala, H., Carles, M., Stone, W.E.E. ve Thevand, A. (2000), *J. Chem. Soc., Perkin Trans.*, **2**, 935.
- Prabhakar, M., Zacharias, P.S. ve Das, S.K. (2005), *Inorg. Chem.*, **44**, 2585.
- Quan, Z., Chen, S.H., Li, Y. ve Cui, X. (2002), *Corros. Sci.*, **44**, 703.
- Radecka-Paryzek, W., Pospieszna-Markiewicz, I. ve Kubicki, M (2007), *Inorg. Chim. Acta*, **360**, 488-496.
- Rahaman, S.H., Choowdhury, H., Bose, D., Ghosh, R., Chen-Hsing, G., Barindra Kumar Ghosh, H. (2005), "Synthesis, Structure and properties of mononuclear Cobalt (II) and Cobalt (III) pseudohalide complexes containing

- n-donor schiff bases: synthetic control of metal oxidation levels” *Polyhedron*, **24**, 1755-1763.
- Ramesh, R. ve Sivagamasundari, M. (2003), *Synth. React. Inorg. Met.-Org. Chem.*, **33**, 899.
- Raman, N., Ravichandran, S. ve Thangaraja, C. (2004), *J. Chem. Sci.*, **116**, 215-219.
- Razakantoanina, V., Phung, N.K.P. ve Jaureguiberry, G. (2000), *Parasitol Res.*, **86**, 665.
- Rontoyianni, A., Hadjoudis, E. ve Mavridis, I.M. (1994), *Mol. Cryst. Liq. Cryst.*, **242**, 221-226.
- Rozwadowski, Z., Majewski, E., Dziembowska, T. ve Hansen, P.E. (1999), *J. Chem. Soc., Perkin Trans. 2*, 2809.
- Salam, Sh. A. ve Ayad, M.I. (2003), “Spectral and thermal properties of some complexes of some Schiff-bases derived from glycylglycine,” *J. Korean Chem. Soc.*, **47**(3), 199-205.
- Salman, S.R., Lindon, J.C., Farrant, R.D.ve Carpenter, T.A. (1993), *Mag. Res. Chem.*, **31**, 991.
- Salman, S.R., Shawkat, S.H. ve Al-Obaidi, G.M. (1990), *Can. J. Anal. Sci. Spectrosc.*, **35** (2), 25.
- Salman, S.R., Forront, R.D. ve Lindon, J.C. (1991), *Spektrosc. Lett.*, **24**(9), 1071-1078.
- Sasaki, C., Nakajima, K.ve Kojima, M. (1991), *Bull. Chem. Soc., Jpn*, **64**, 1318-1324.
- Sashidhara, K.V., Rosaiah, J.N. ve Narender, T. (2007), *Tetrahedron*, **48**, 1699-1702.
- Schiff, H. (1864), *Ann. Chem. Pharm. Suppl.*, **3**, 343-370.
- Schilf, W., Kamien’ski, B. ve Dziembowska, T. (2002), *J. Mol. Struct.*, **41**, 602–603.
- Schilf, W., Kamienski, B., Szady-Chelmieniecka, A. ve Grech, E.(2004), “The ^{15}N and ^{13}C solid state NMR study of intramolecular hydrogen bond in some Schiff bases,” *J. Mol. Struct.*, **700**, 105-108.
- Schmidt, G.M.J., Leiserowitz, L. ve Bregman, J. (1999), *J. Mol. Struct.*, **510**, 207.

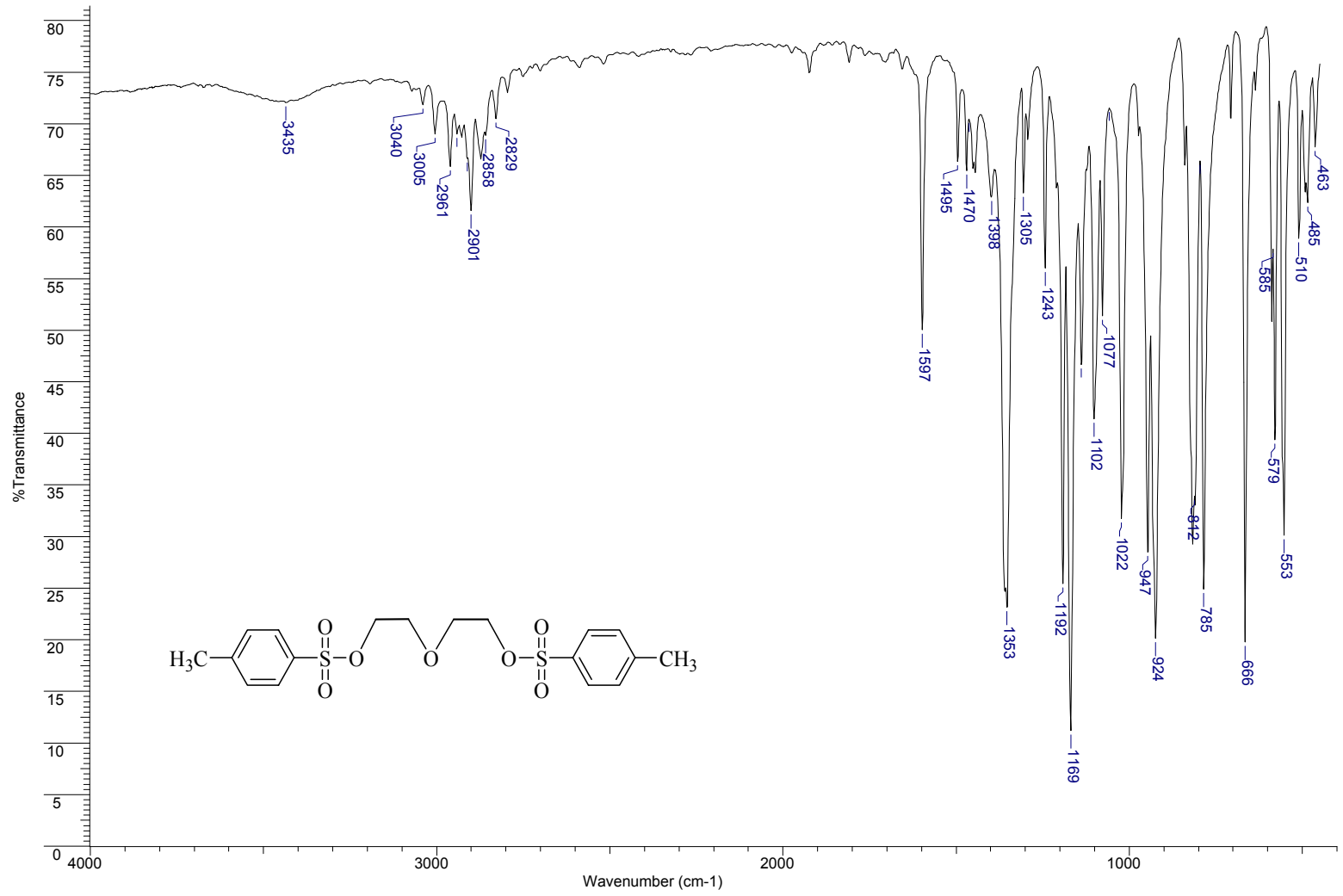
- Schmidt, G.M.J. (1967), "Reactivity of the photoexcited organic molecule," *Interscience*, London, p. 227.
- Seki, K. ve Mori, W. (2002), *J. Phys. Chem., B* **106**, 1380.
- Sepac, D., Roje, M., Hamersak, Z. ve Sunjic, V. (2003), *Croatica Chemica Acta*, **76** (3), 235-239.
- Shamsipur, M., Ghiasvand, A.R., Shargi, H. ve Naeimi, H. (2000), *Anal. Chim. Acta.*, **408**, 271.
- Shamsipur, M., Sadeghi, S., Naeimi, H. ve Sharghi, H. (2000), *Pol. J. Chem.*, **74**, 231-238.
- Shargi, H. ve Naeimi, H. (1999), *Bull. Chem. Soc., Jpn*, **72**, 1525.
- Sheehan, J. C. ve Grenda, V. J.(1962), *J. Am. Chem. Soc.*, **84**, 2417.
- Sheldon, R.A., Arends, I.W.C.E. ve Lempers, H.E.B. (1998), *Catal. Today*, **41**, 387.
- Shi, L., Ge, H.-M., Tan, S.-H., Li, H.-Q., Song, Y.-C., Zhu, H.-L. ve Tan, R.-X. (2006), *Eur. J. Med. Chem.*, 1-7.
- Silva, M., Freire, C., de Castro, B. ve Figueiredo, J.L. (2006), "Styrene oxidation by manganese Schiff base complexes in zeolite structures," *J. Mol. Catal. A: Chem.*, **258**, 327-333.
- Sitkowski, J., Stefaniak, L., Wawer, I., Kaczmarek, L. ve Webb, G.A. (1996), *Solid State NMR*, **7**, 83.
- Solomons, T.W. ve Fryhle, C.B. (2002), *Organik Kimya*, Literatür Yayıncılık, İstanbul.
- Szady-Chelmieniecka, A., Grech, E., Rozwadowski, Z., Dziembowska, T., Schilf, W. ve Kamien'ski, B. (2001), *J. Mol. Struct.*, **125**, 556-566.
- Tayama, E., Ooi, T. ve Maruoka, K. (2003), *Angew. Chem., Int. Ed.*, **42**, 579-582.
- Temel, H., Taşkın, T. ve Şekerci, M. (2004), *Russ. J. Inorg. Chem.*, **49**, 347-351.
- Thangadurai, T.D., Gowri, M. ve Natarajan, K. (2002), *Synth. React. Inorg. Met.-Org. Chem.*, **33**, 329.
- Thomas, O., Inganäs, O. ve Andersson, M.R. (1998), *Macromolecules*, **31**, 2676.
- Uçan, H.İ. (2000), "The synthesis of fourdentate Schiff bases and their complexes with Cu(II) and Ni(II)," *S.Ü. Fen-Edeb. Fak. Fen Dergisi*, **17**, 23-28.
- Upadhyay, K.K., Kumar, A., Upadhyay, S. ve Mishra, P.C. (2007), *J. Mol. Struct.*

- Ünaleroglu, C., Temelli, B. ve Hokelek, T. (2001), *J. Mol. Struct.*, **570**, 91–95.
- Ünver, H. (2001), “Synthesis and spectroscopic studies in some new Schiff bases,” *Spectrosc. Lett.*, **36** (6), 783-791.
- Ünver, H., Yıldız, M., Zengin, D.M., Özbey, S. ve Kendi, E. (2001), *J. Chem. Crystallogr.*, **31** (4), 211.
- Ünver, H., Yıldız, M., Dülger, B., Özgen, Ö., Kendi, E.ve Durlu, T.N. (2005), *J. Mol. Struct.*, **737**, 159-164.
- Vance, A.L., Alcock, N.W., Heppert, J.A. ve Busch, D.H. (1998), *Inorg. Chem.*, **37**, 6912.
- Vanco, J., Svajlenova, O., Racanska, E., Muselik, J. ve Valentova, J. (2004), *J. Trace Elem. Med. Biol.*, **18**, 155.
- Yamada, M., Araki, K. ve Shiraishi, S. (1990), *J. Chem. Soc., Perkin Trans.*, **1**, 2687.
- Yakuphanoglu, F. Cukurovali, A. ve Yilmaz, I. (2004), *Physica B* **351**, 53.
- Yakuphanoglu, F.ve Sekerci, M. (2005), *J. Mol. Struct.* **751**, 200–203.
- Yıldız, M., Ünver, H., Dülger, B., Erdener, D., Ocak, N., Erdönmez, A. ve Durlu, T.N. (2005), *J. Mol. Struct.*, **738**, 253-260.
- Yıldız, M., Kılıç, Z. ve Hökelek, T. (1998), *J. Mol. Struct.*, **441**, 1.
- Yıldız, M., *Spectrosc. Lett.* (2004), **37** (4), 367.
- Yıldız, M., Hayvalı, Z. ve Kılıç, Z. (2001), “Synthesis and characterization of some novel Bis(crown ether) ligands of Schiff base type,” *Gazi Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü Dergisi*, **14** (3), 869-876.
- You, Z.L. ve Zhu, H.L., (2004), *Z Anorg. Allg. Chem.*, **630**, 2754.
- Yousef, U.S. (2000), ” *Eur. Polym. J.*, **36**, 1629-1644.
- Yousef, U.S. (1999), *Eur. Polym. J.*, **35**, 133-143.
- Yurt, A., Ulutas, S. ve Dal, H. (2006), “Electrochemical and theoretical investigation on the corrosion of aluminium in acidic solution containing some Schiff bases,” *Applied Surface Science*, **253**, 919-925.
- Zeng, W., Mao, Z., Wei, X., Li, J., Hong, Z. ve Qin, S. (2002), *J. Supramolecular Chem.*, **2**(6), 501-507.
- Zhao, J., Zhao, B., Liu, J., Ren, A. ve Feng, J. (2000), *Chemical Soc. Jpn. Chem. Lett.* 268-269.

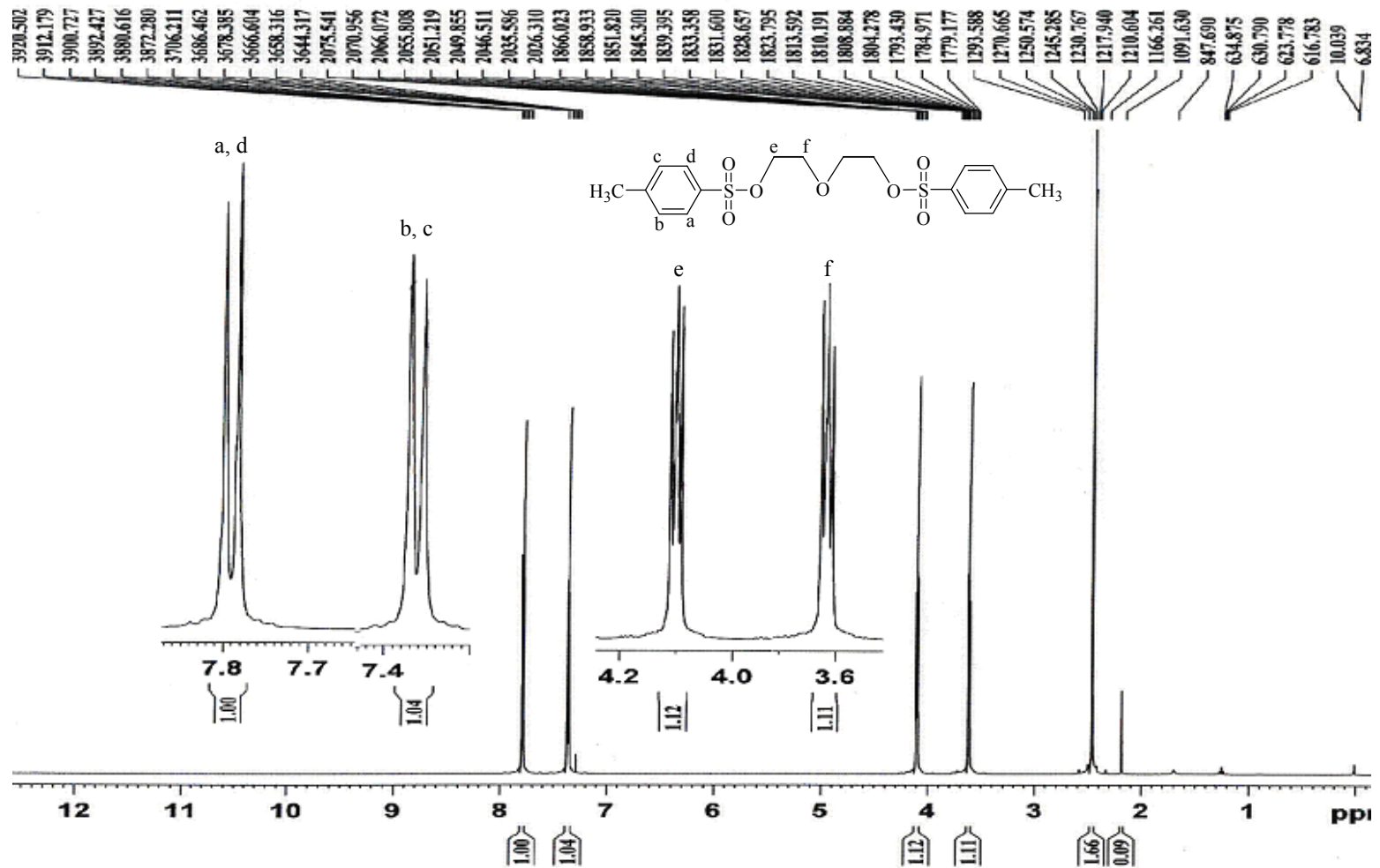
- Zheng, Y., Lin, J., Liang, Y., Lin, Q., Yu, Y., Guo, C., Wang, S. ve Zhang, H. (2002), *Mater. Lett.*, **54**, 424.
- Zhou, S., Zhou, G., Liu, S., Zheng, Y. (2000), "Synthesis and characterization of a new sulfonated dialdehyde and its thiosemi-carbazones," *Huaxue Shiji*, **22**, 168-169.
- Zhou, X.H., Wu, T. ve Li, D. (2006), "Structural variations and spectroscopic properties of copper(I) complexes with bis(Schiff base) ligands," *Inorg. Chim. Acta.*, **359**, 1442-1448.
- Zhou, M.-D., Zhao, J., Li, J., Yue, S., Bao, C.-N., Mink, J., Znag, S.-L. Ve Kühn, F.E. (2007), *Chem. Eur. J.*, **13**, 158-166.
- Wade, L.G. (1999), *Organic Chemistry*, 4th edi., p. 818-819.
- Walsh, C.T. ve Orme-Johnson, W.H. (1987), *Biochemistry*, **26**, 4901.
- Wang, X., Yin, L., Yang, T. ve Wang, Y. (2007), *Tetrahedron: Asymmetry*, **18**, 108-114.
- Wang, R., Wang, Y. ve Li, S. (1998), *Gaofenzi Tonghaa*, **1**, 33-40.
- Wright, D.W. (2000), *Inorg. Chem.* **39**, 373.
- Wojciechowski, G., Przybylski, P., Schilf, W., Kamiński, B. ve Brzezinski, B.J. (2003), *J. Mol. Struct.*, **649**, 197-205.

EKLER (SPEKTRUMLAR)

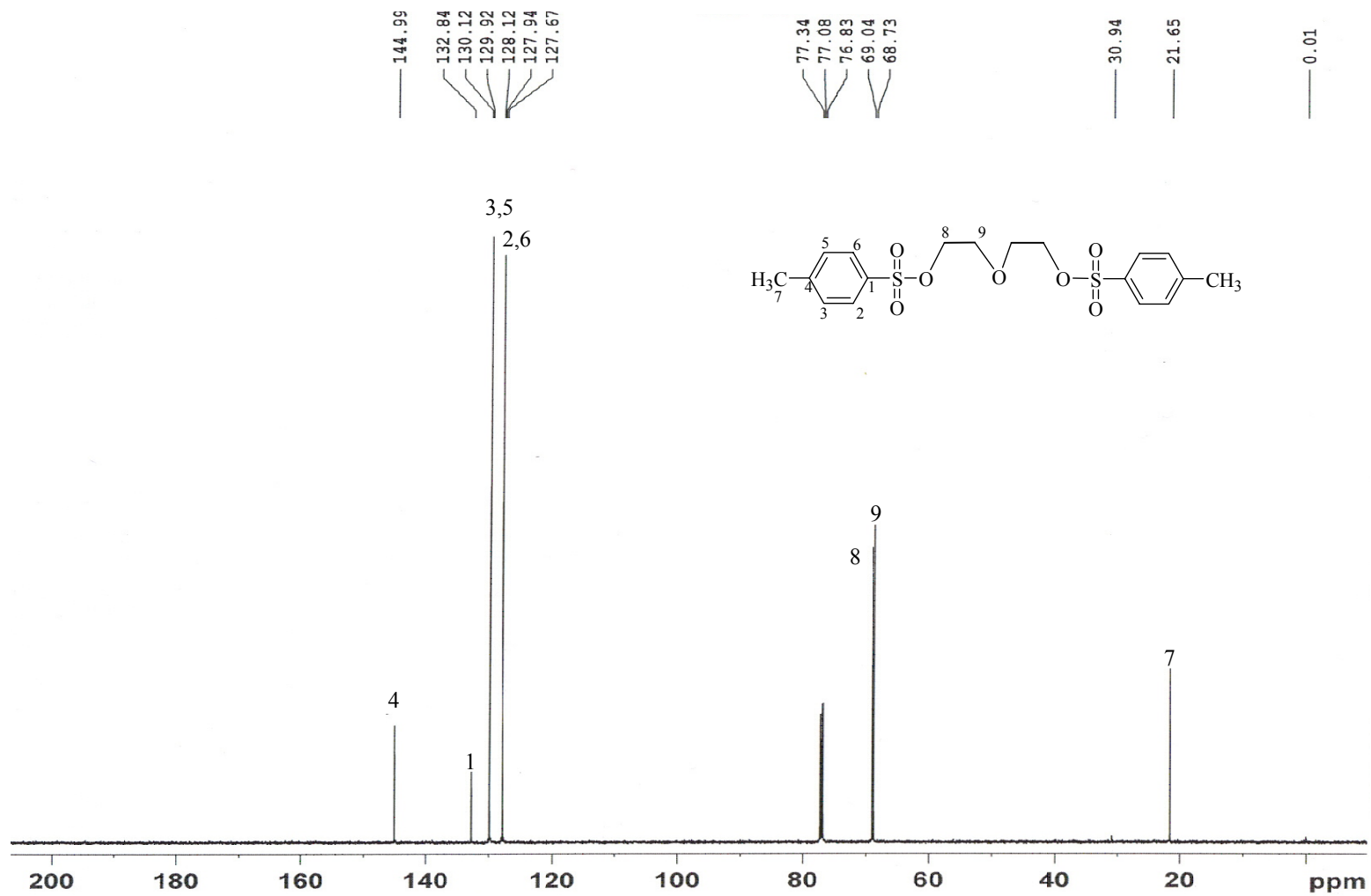
EK 1. Bileşik (1)'in IR spektrumu



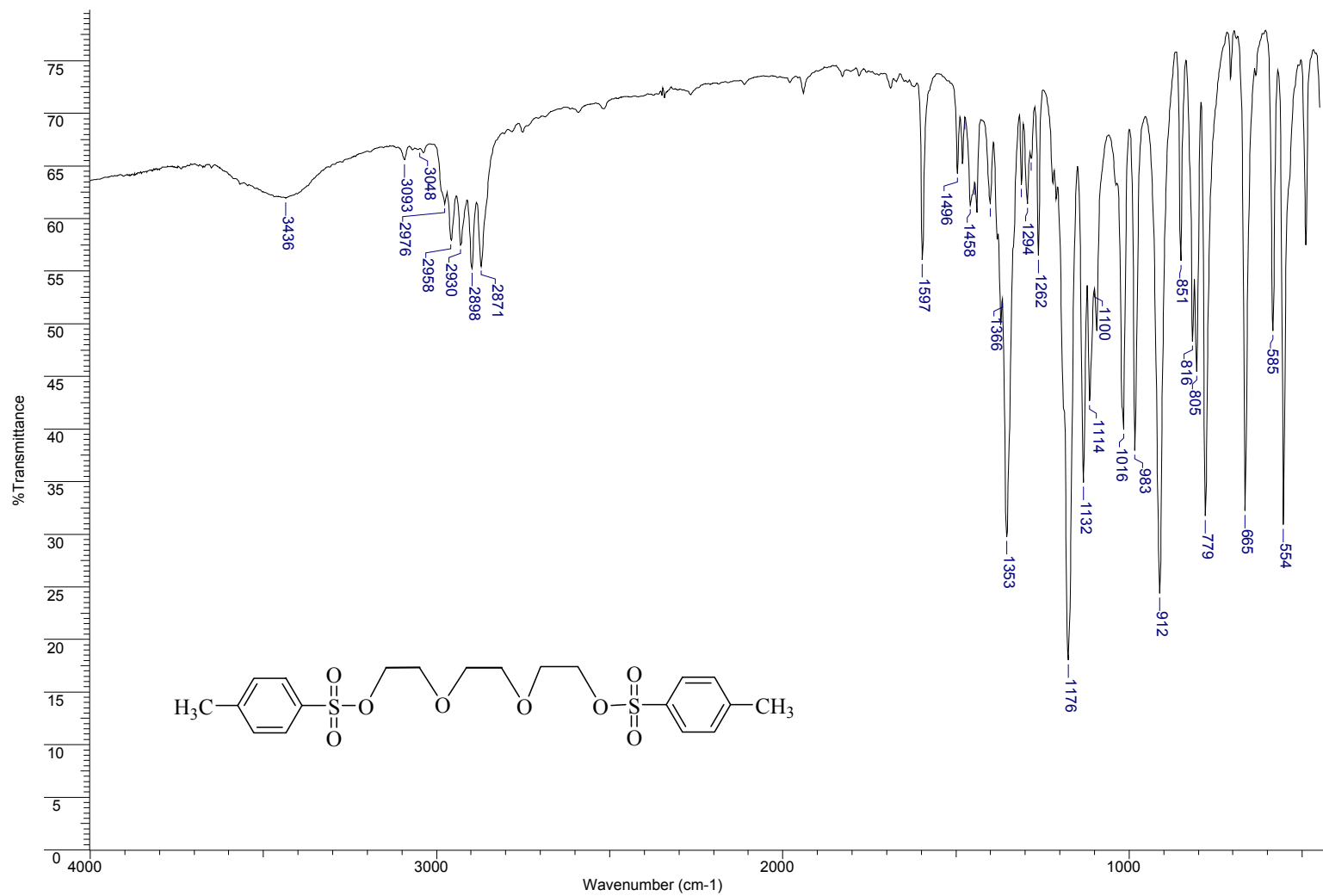
EK 2. Bileşik (1)'in ^1H -NMR spektrumu



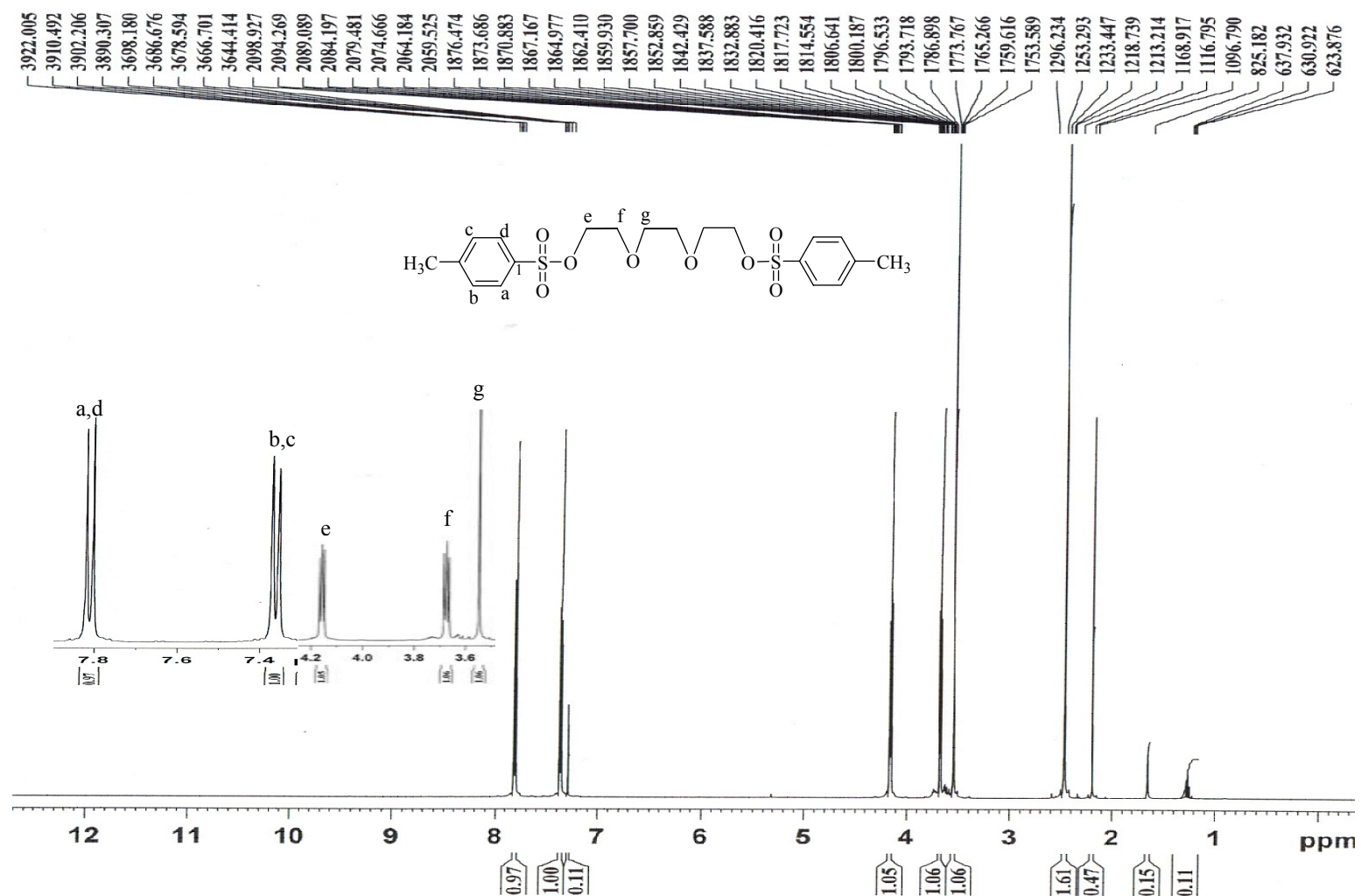
EK 3. Bileşik (1)'in ^{13}C -NMR spektrumu



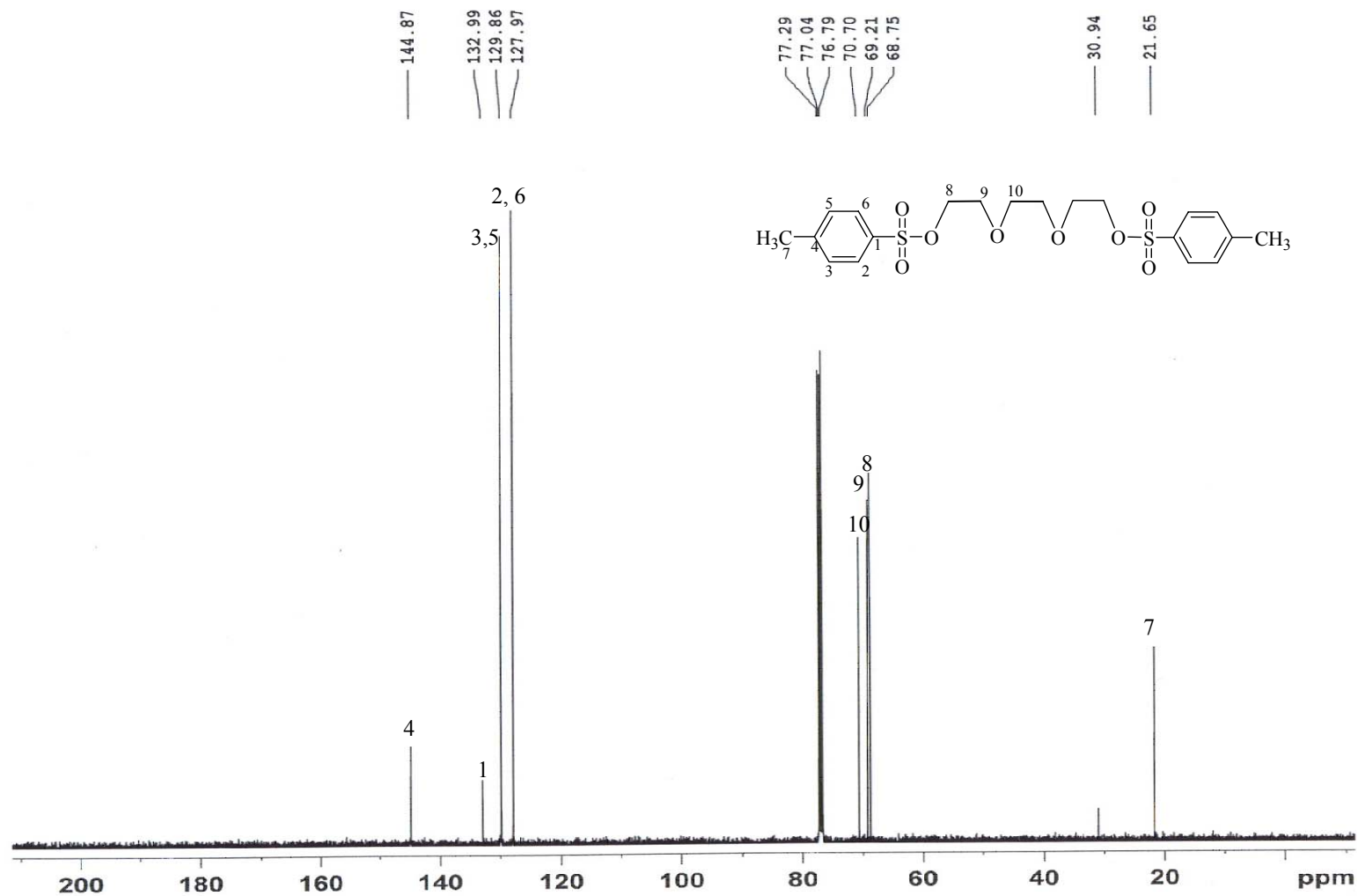
EK 4. Bileşik (2)'nin IR spektrumu



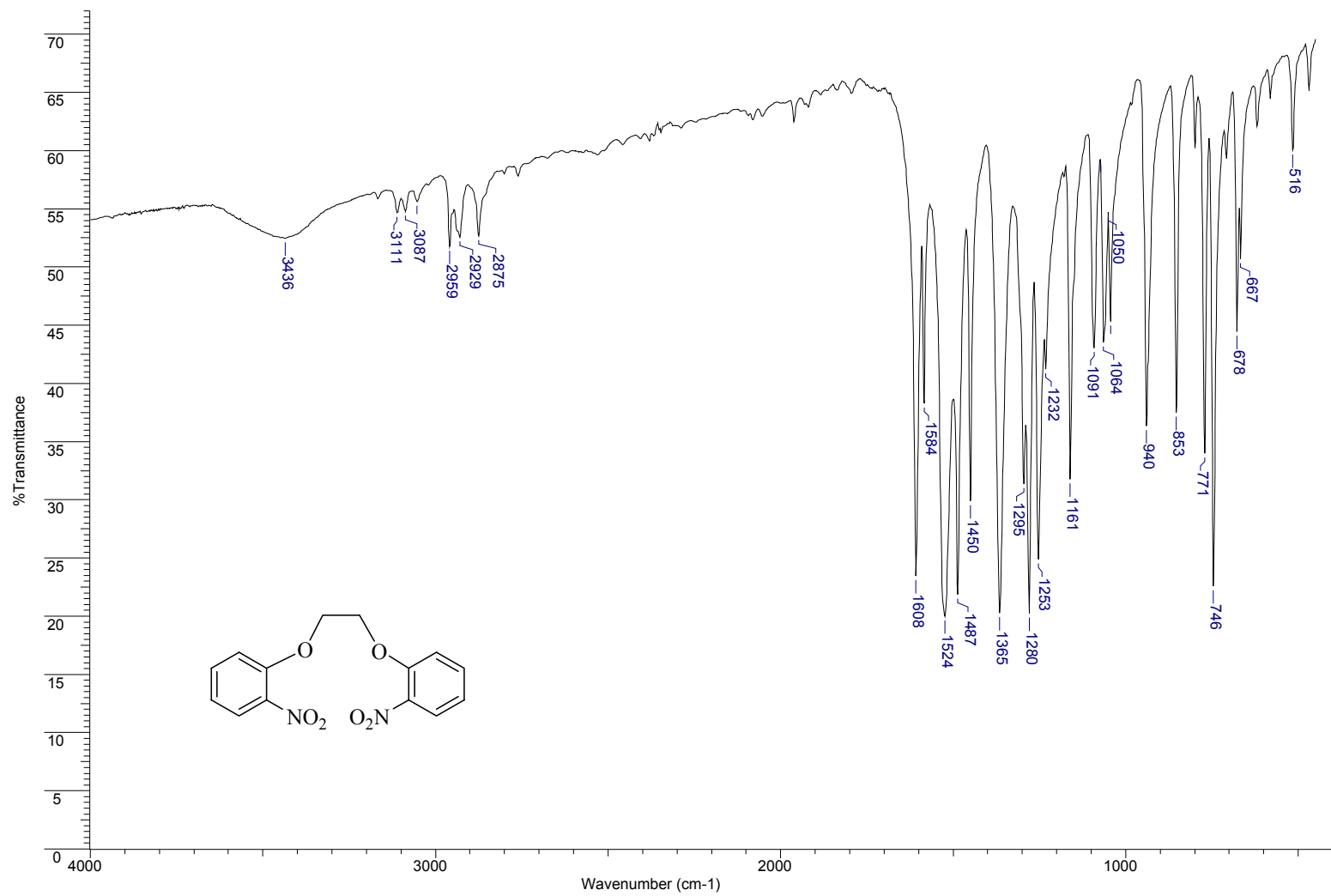
EK 5. Bileşik (2)'nin ^1H -NMR spektrumu



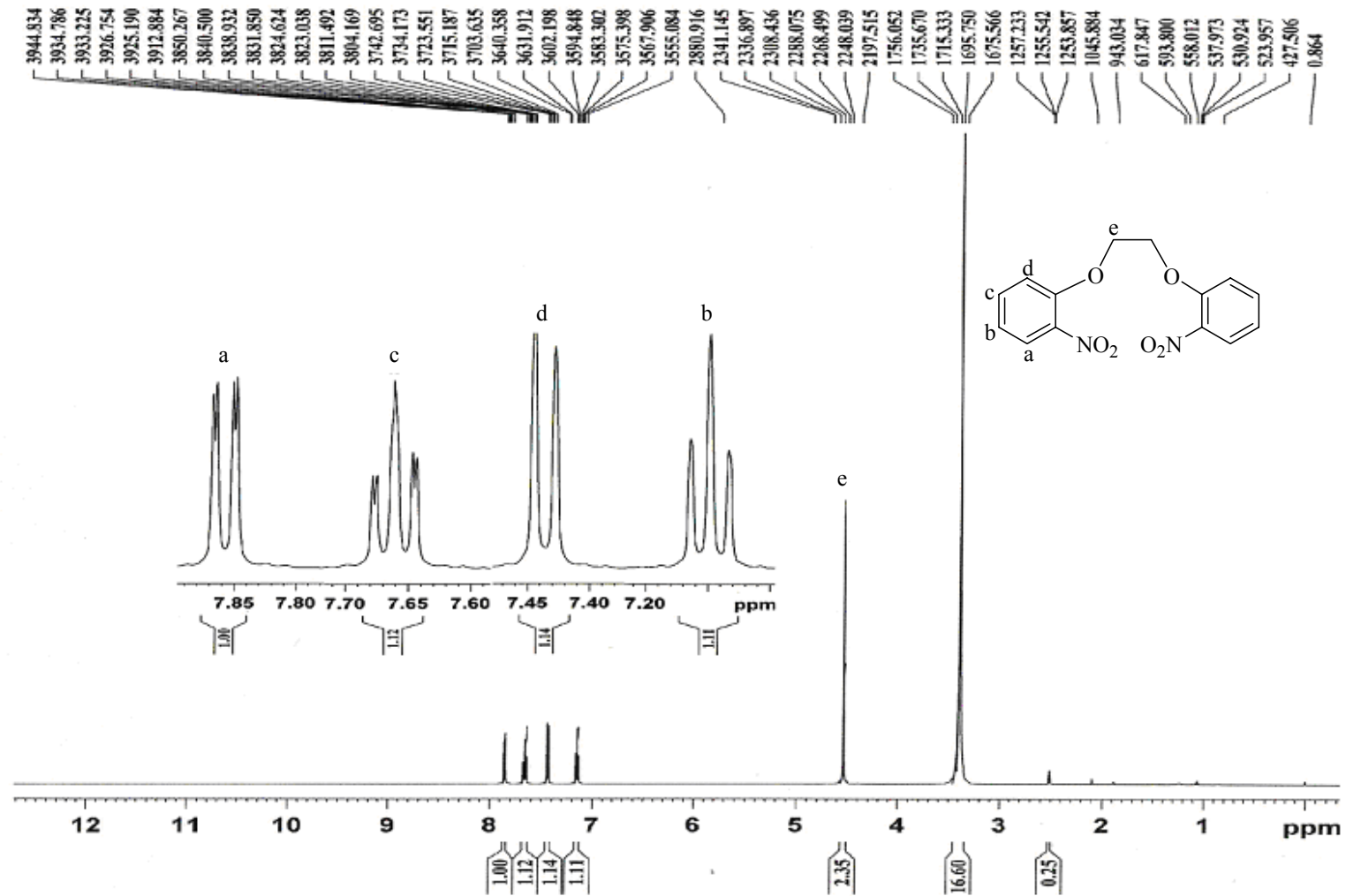
EK 6. Bileşik (2)'nin ^{13}C -NMR spektrumu



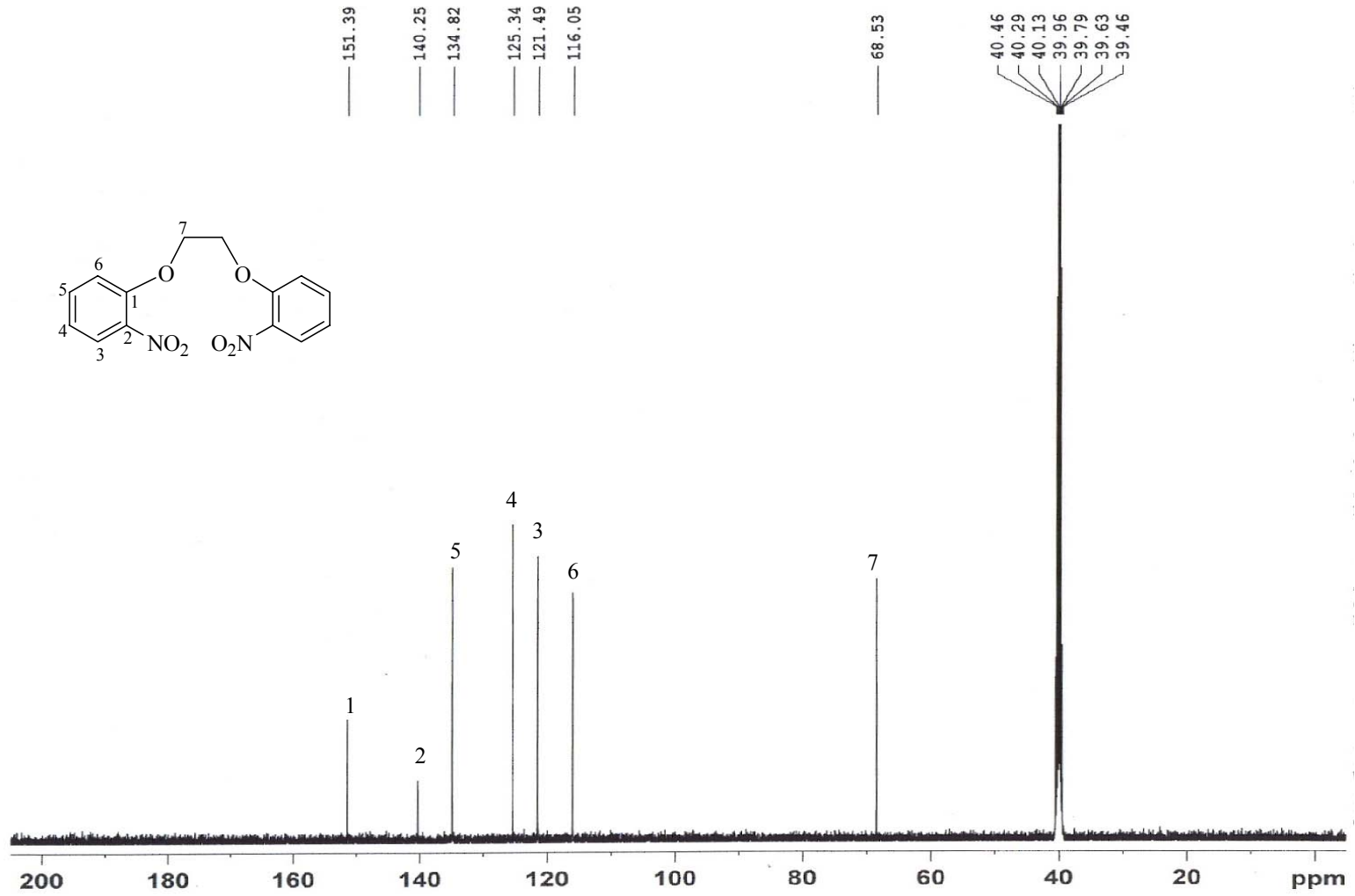
EK 7. Bileşik (3)'ün IR spektrumu



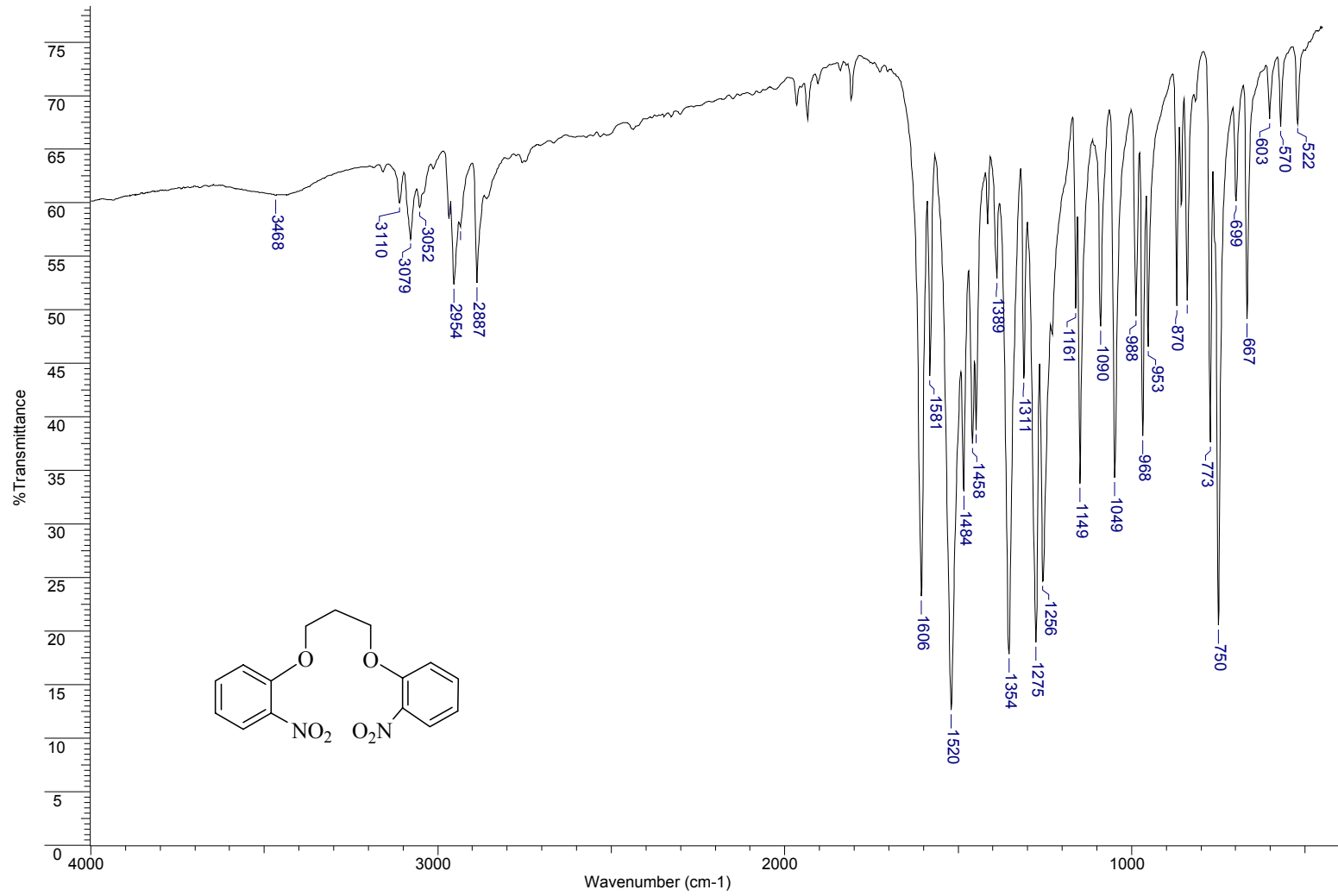
EK 8. Bileşik (3)'ün ^1H -NMR spektrumu



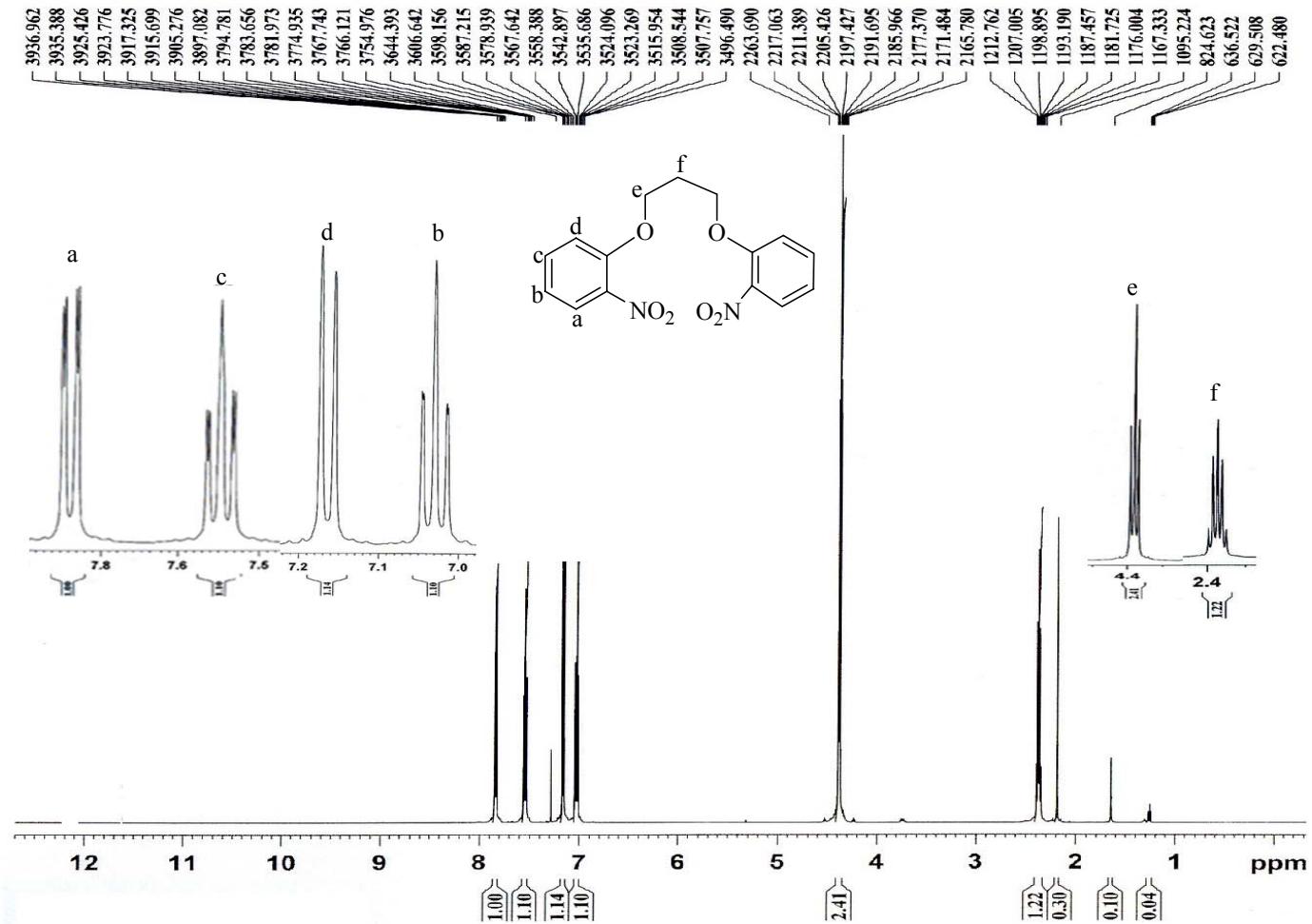
EK 9. Bileşik (3)'ün ^{13}C -NMR spektrumu



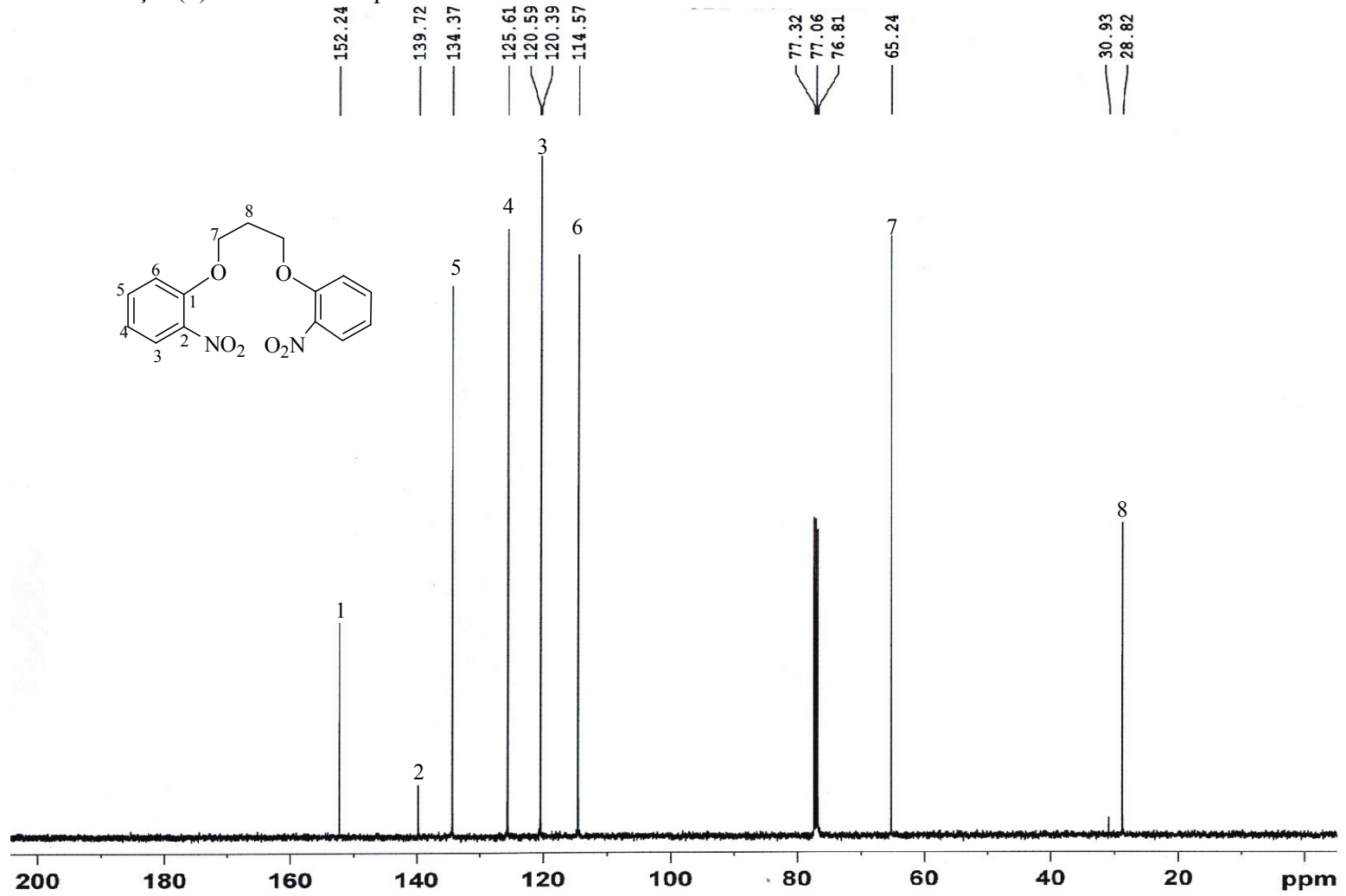
EK 10. Bileşik (4)'ün IR spektrumu



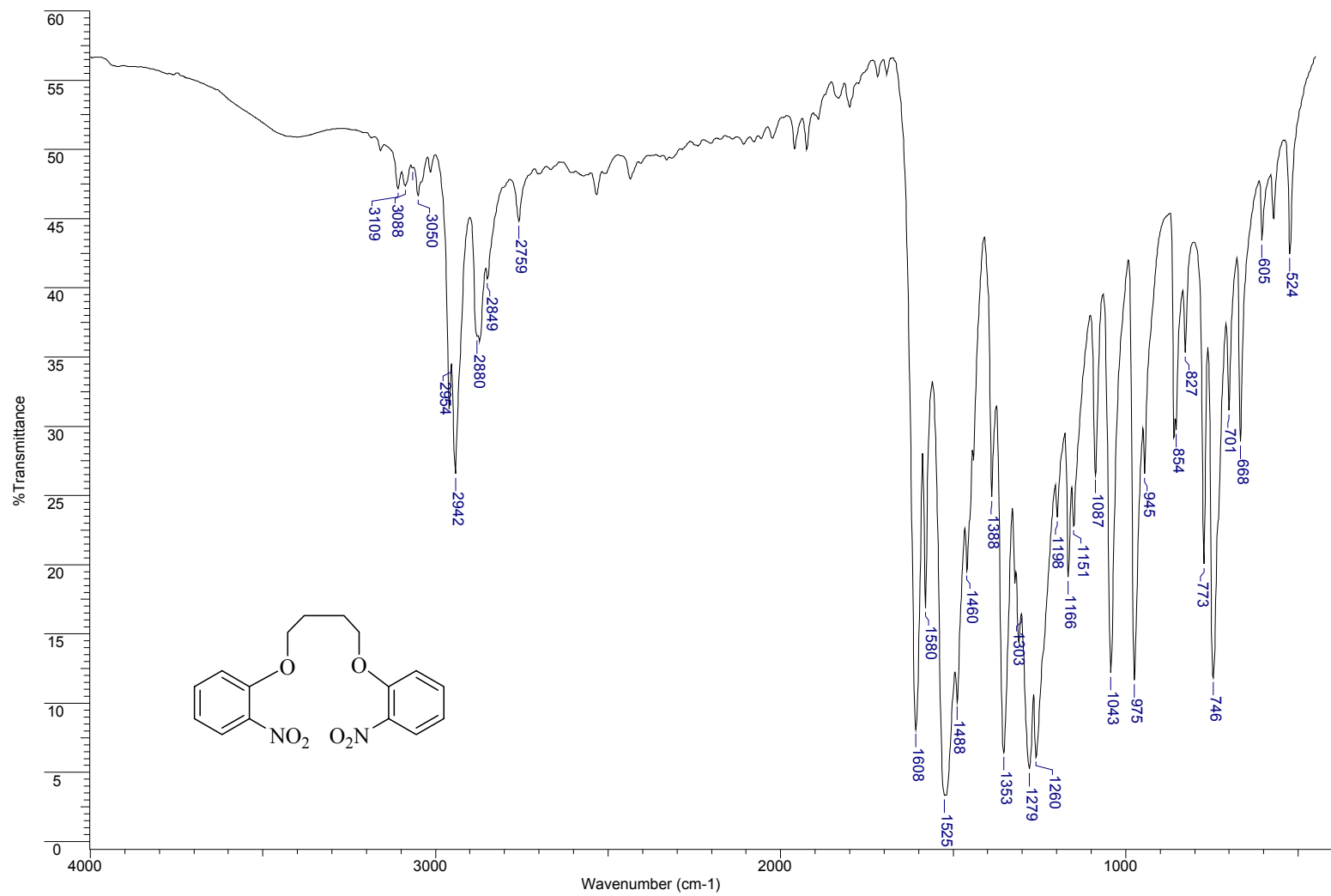
EK 11. Bileşik (4)'ün ^1H -NMR spektrumu



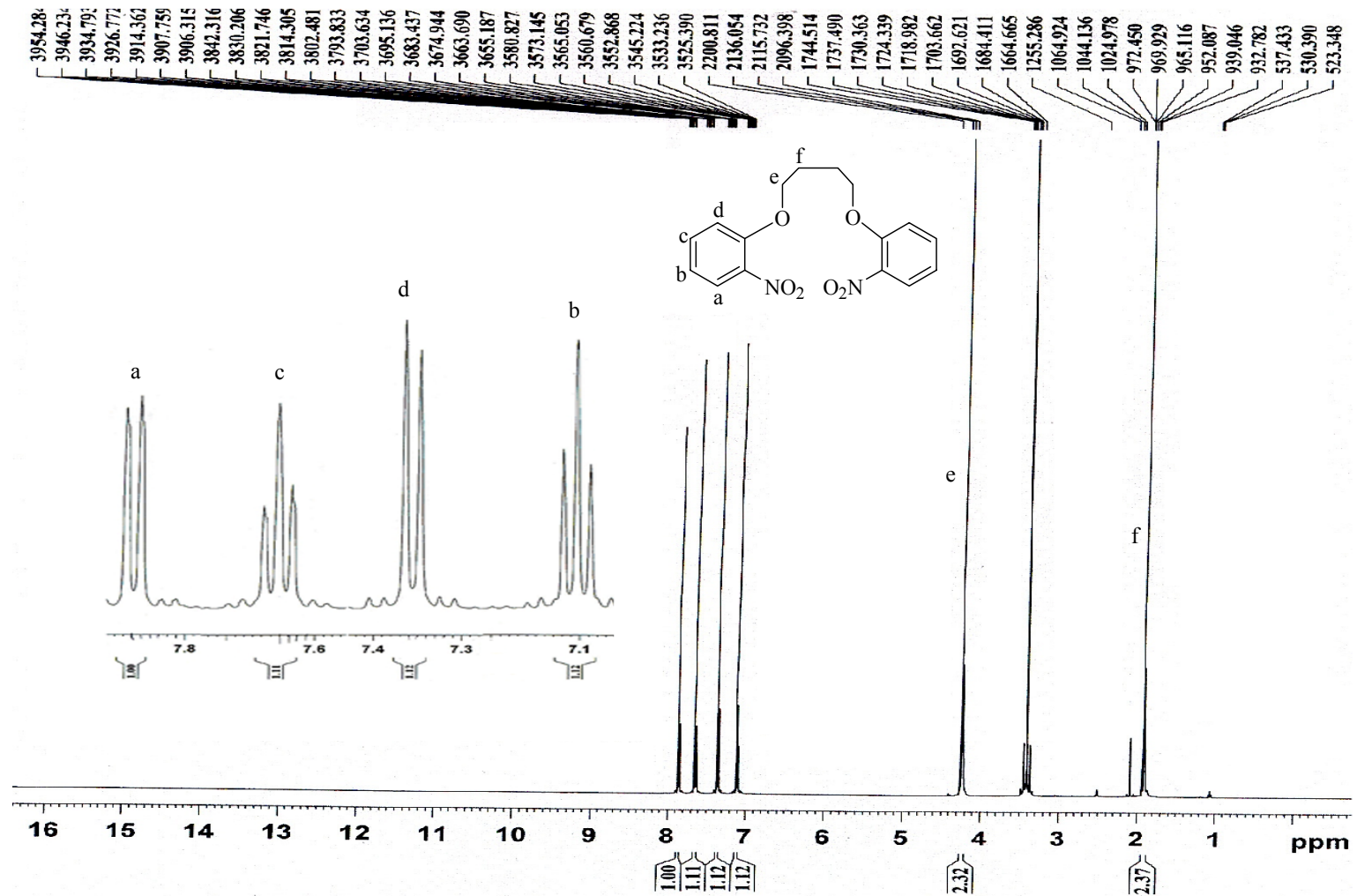
EK 12. Bileşik (4)'ün ^{13}C -NMR spektrumu



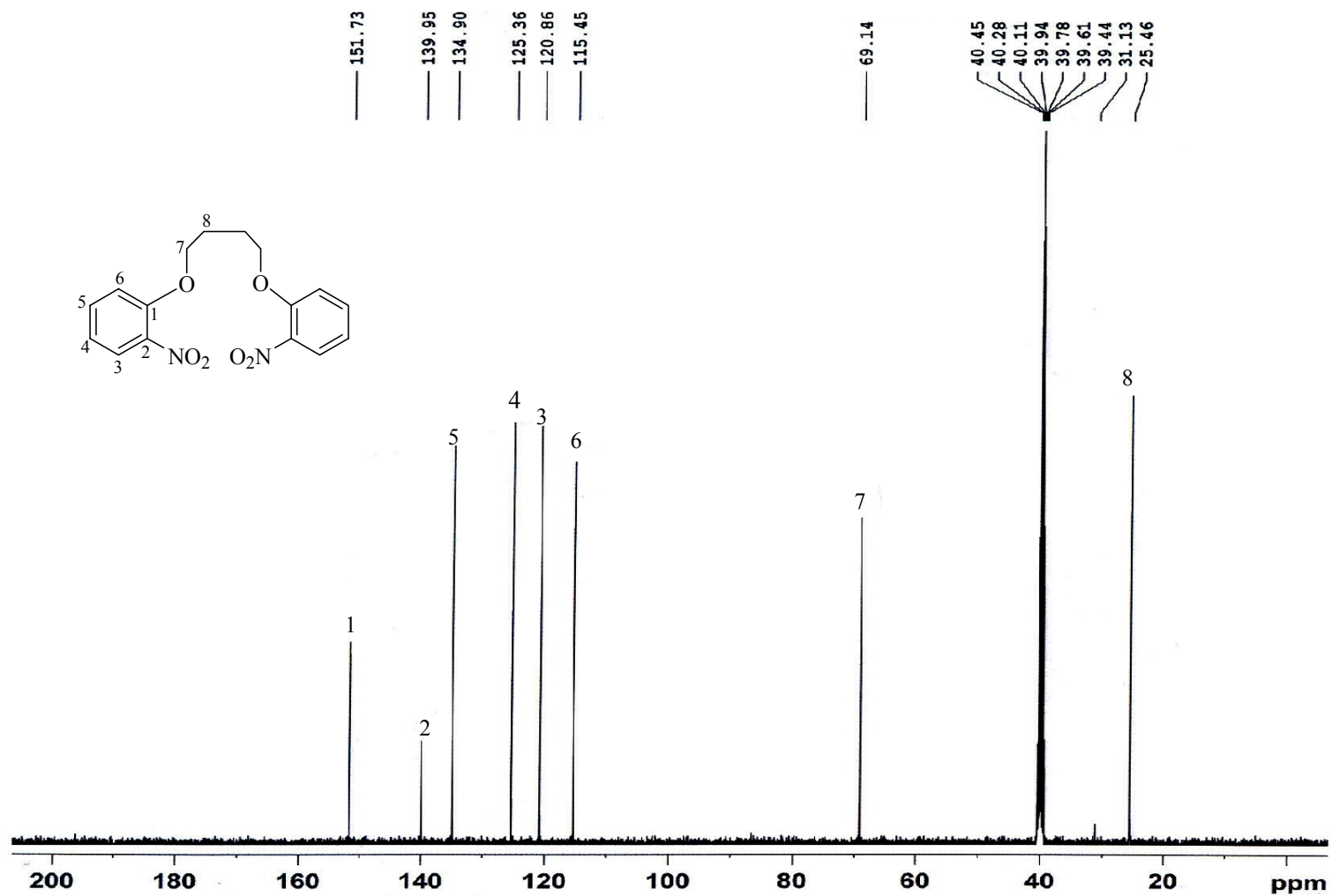
EK 13. Bileşik (5)'in IR spektrumu



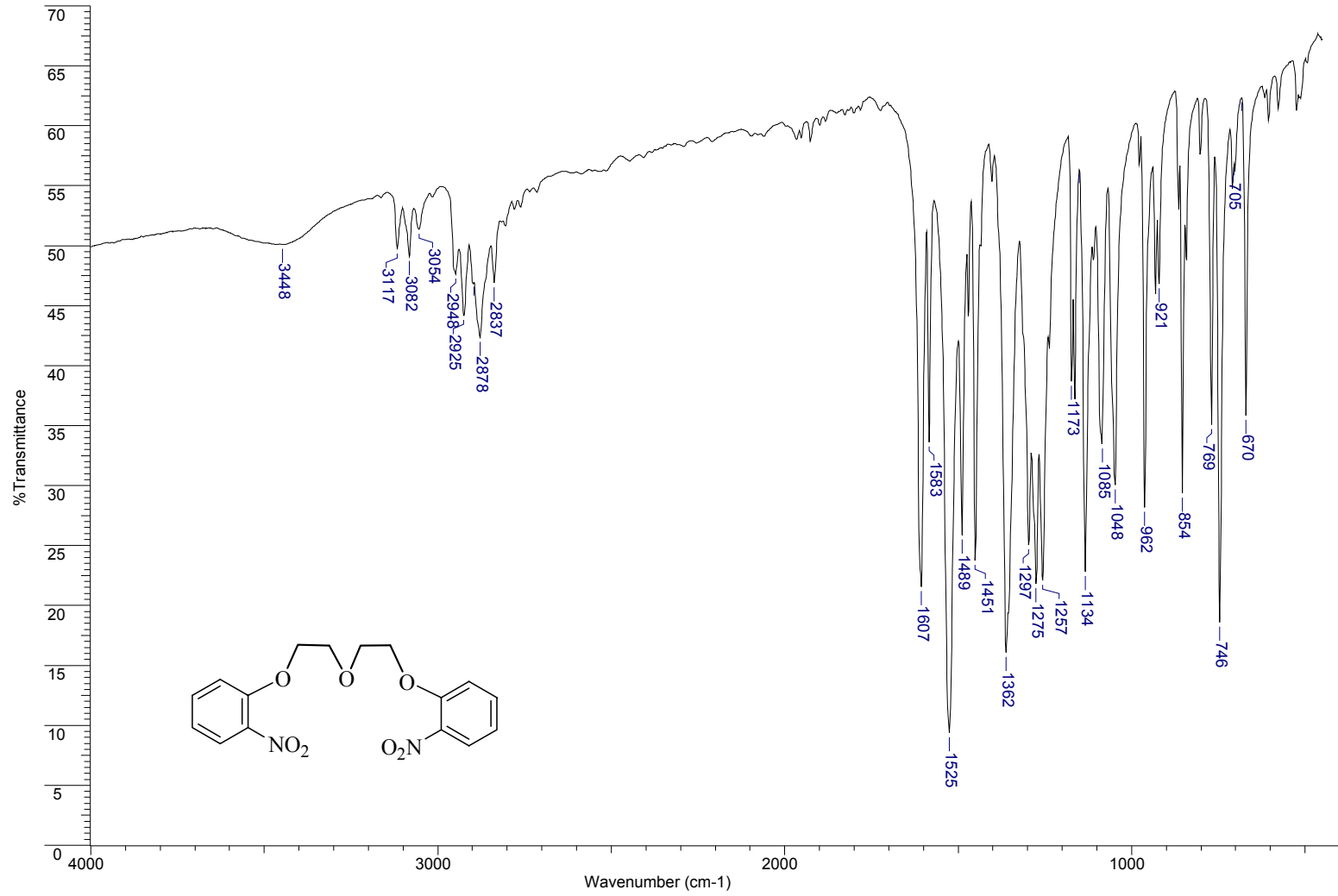
EK 14. Bileşik (5)'in ^1H -NMR spektrumu



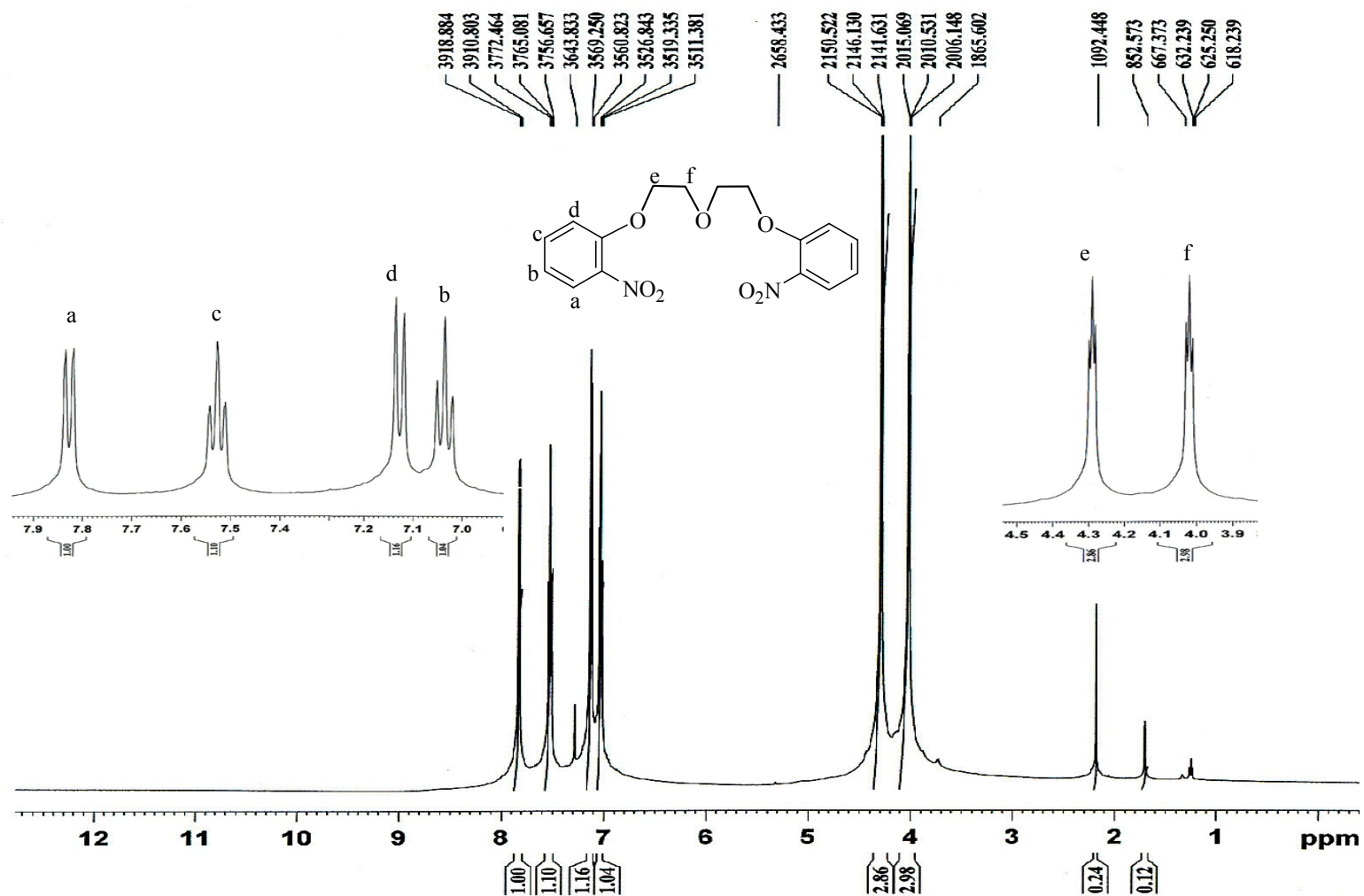
EK 15. Bileşik (5)'in ^{13}C -NMR spektrumu



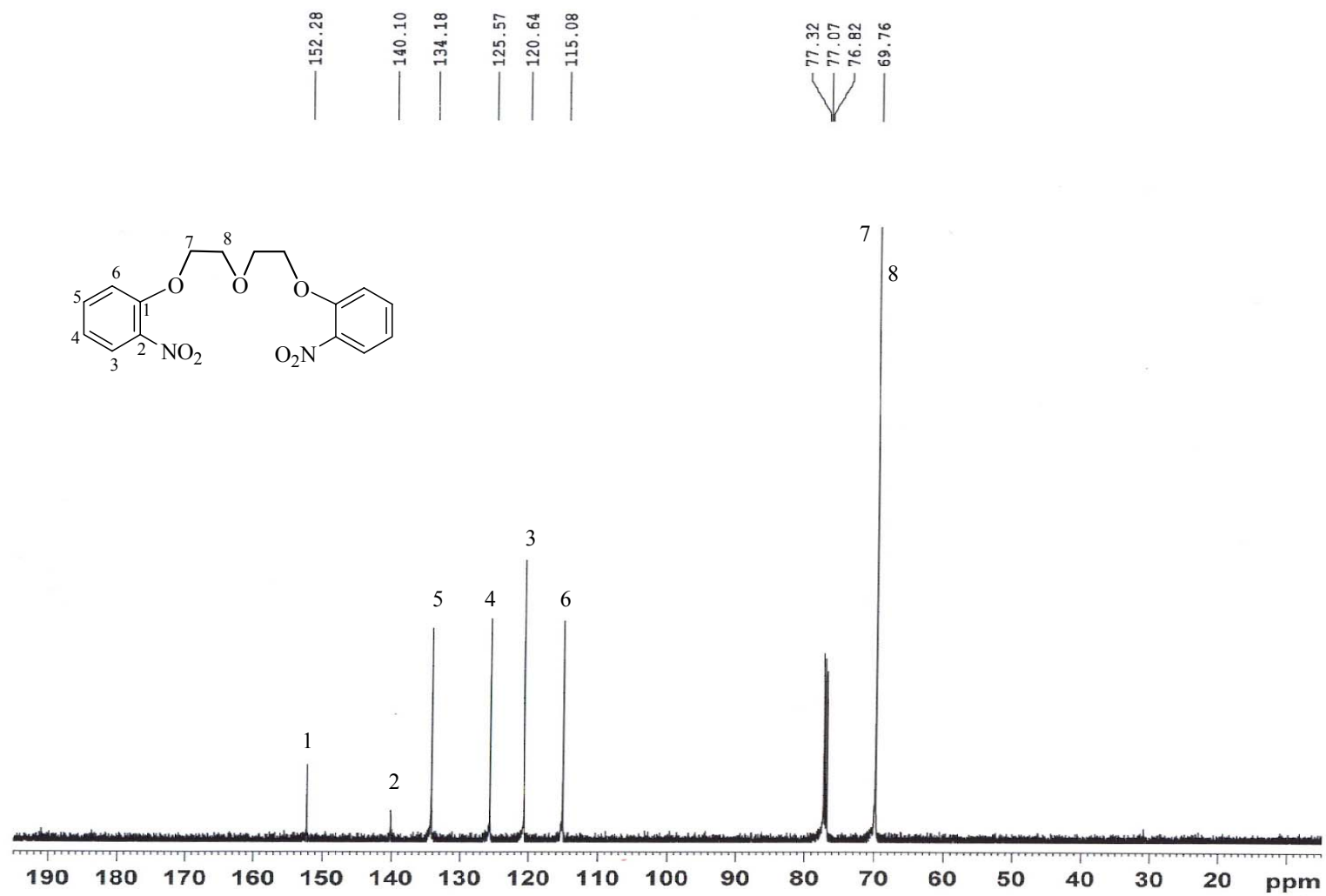
EK 16. Bileşik (6)'nın IR spektrumu



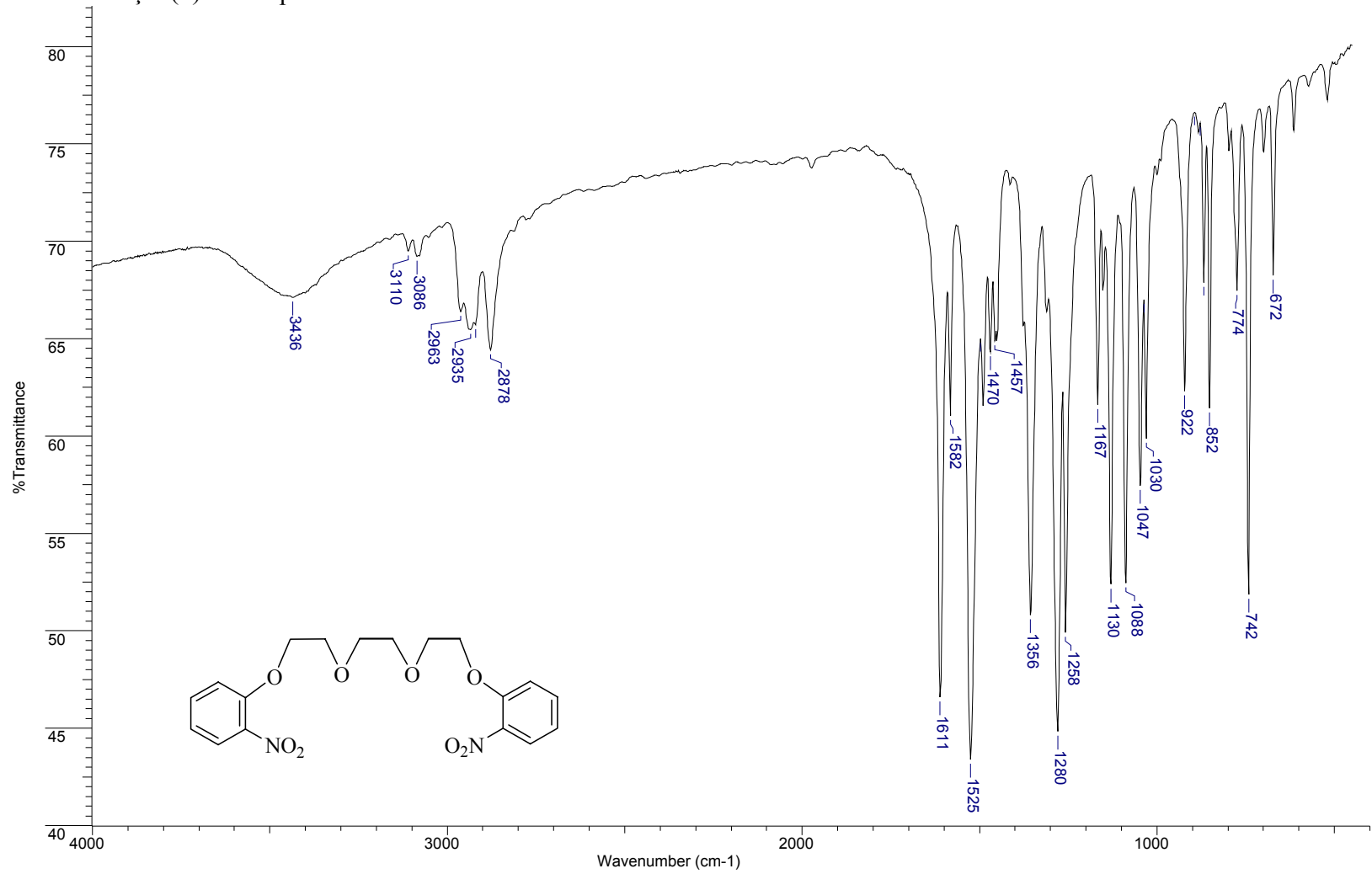
EK 17. Bileşik (6)'nın ^1H -NMR spektrumu



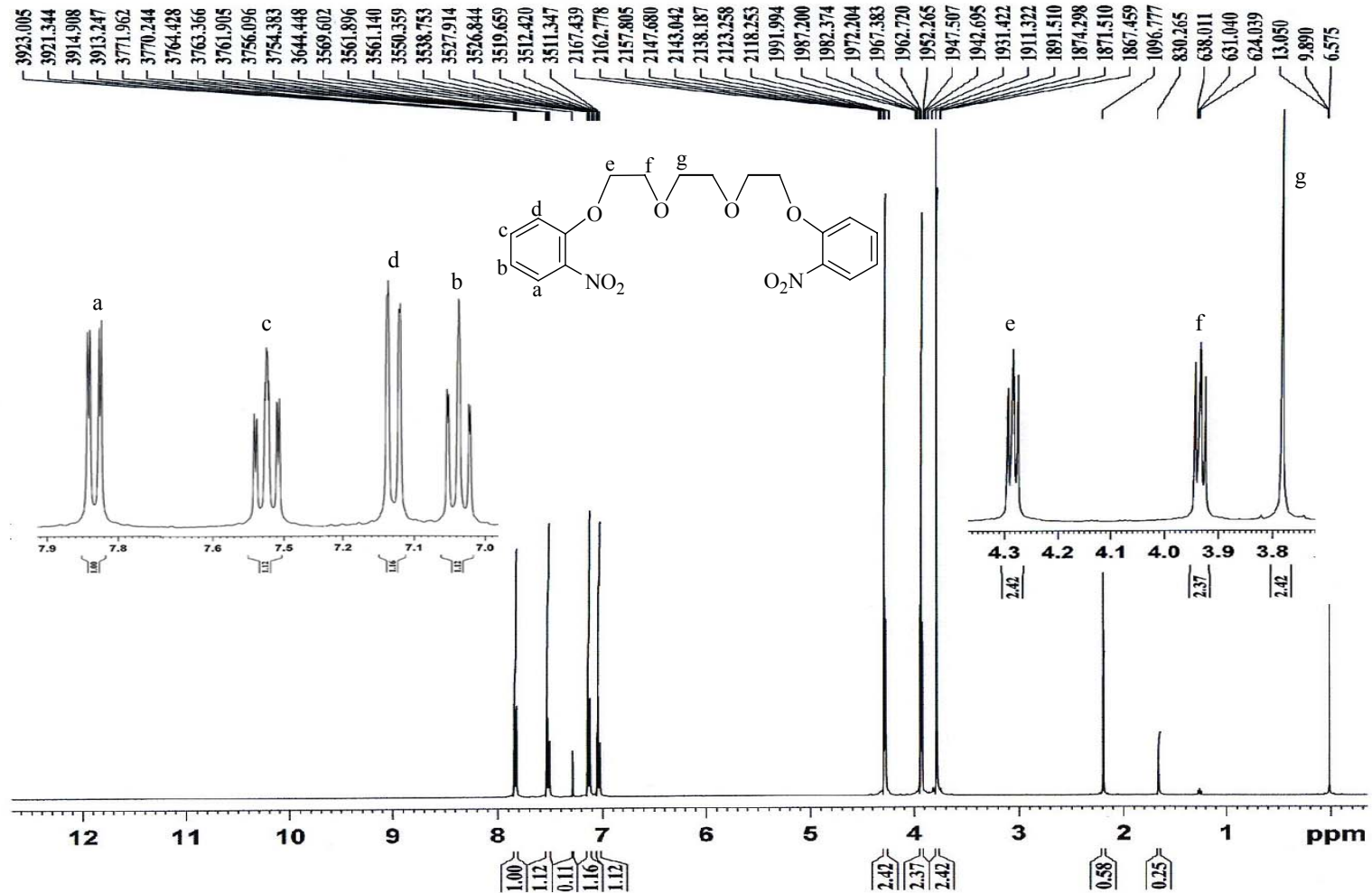
EK 18. Bileşik (6)'nın ^{13}C -NMR spektrumu



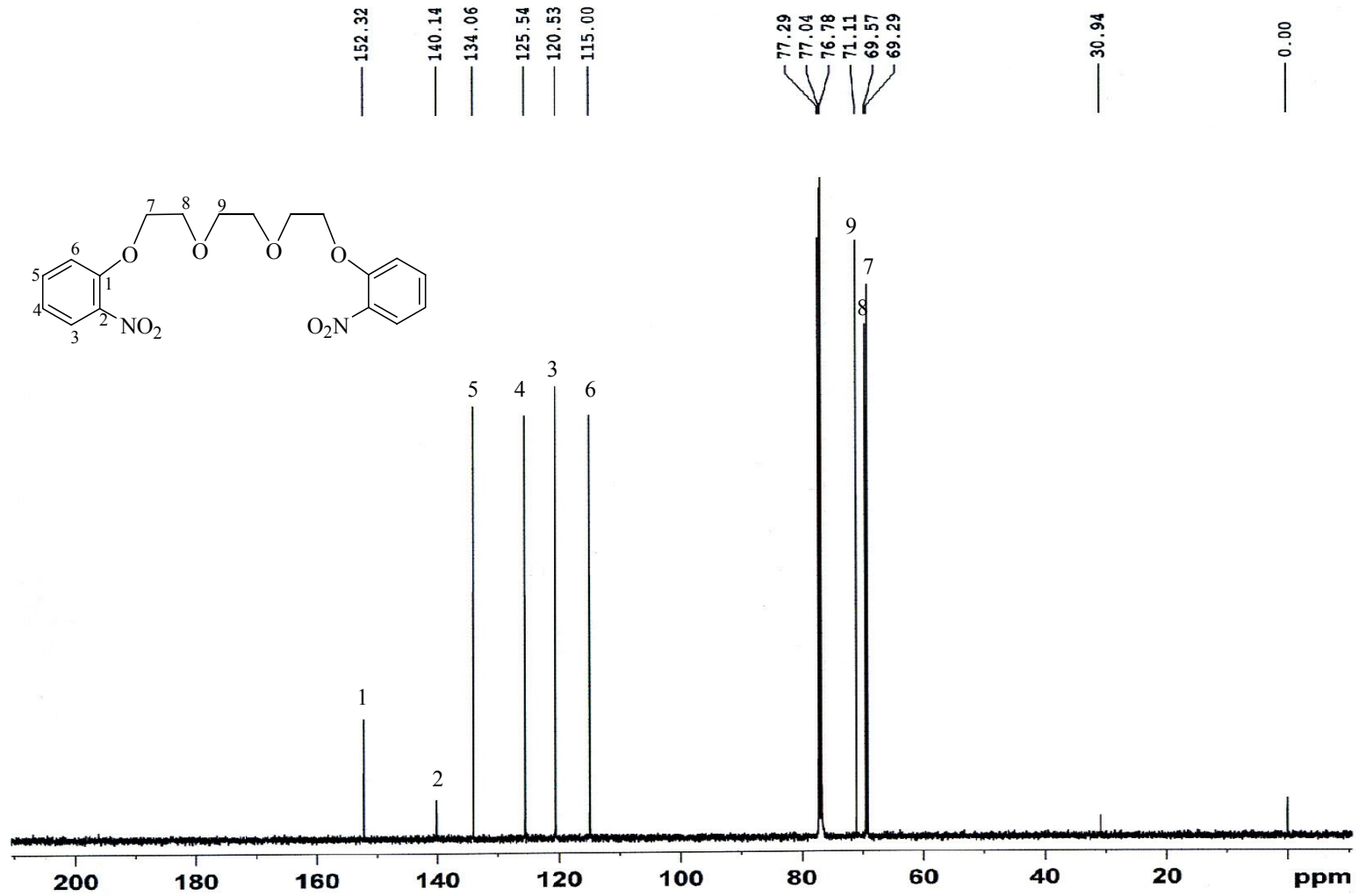
EK 19. Bileşik (7)'in IR spektrumu



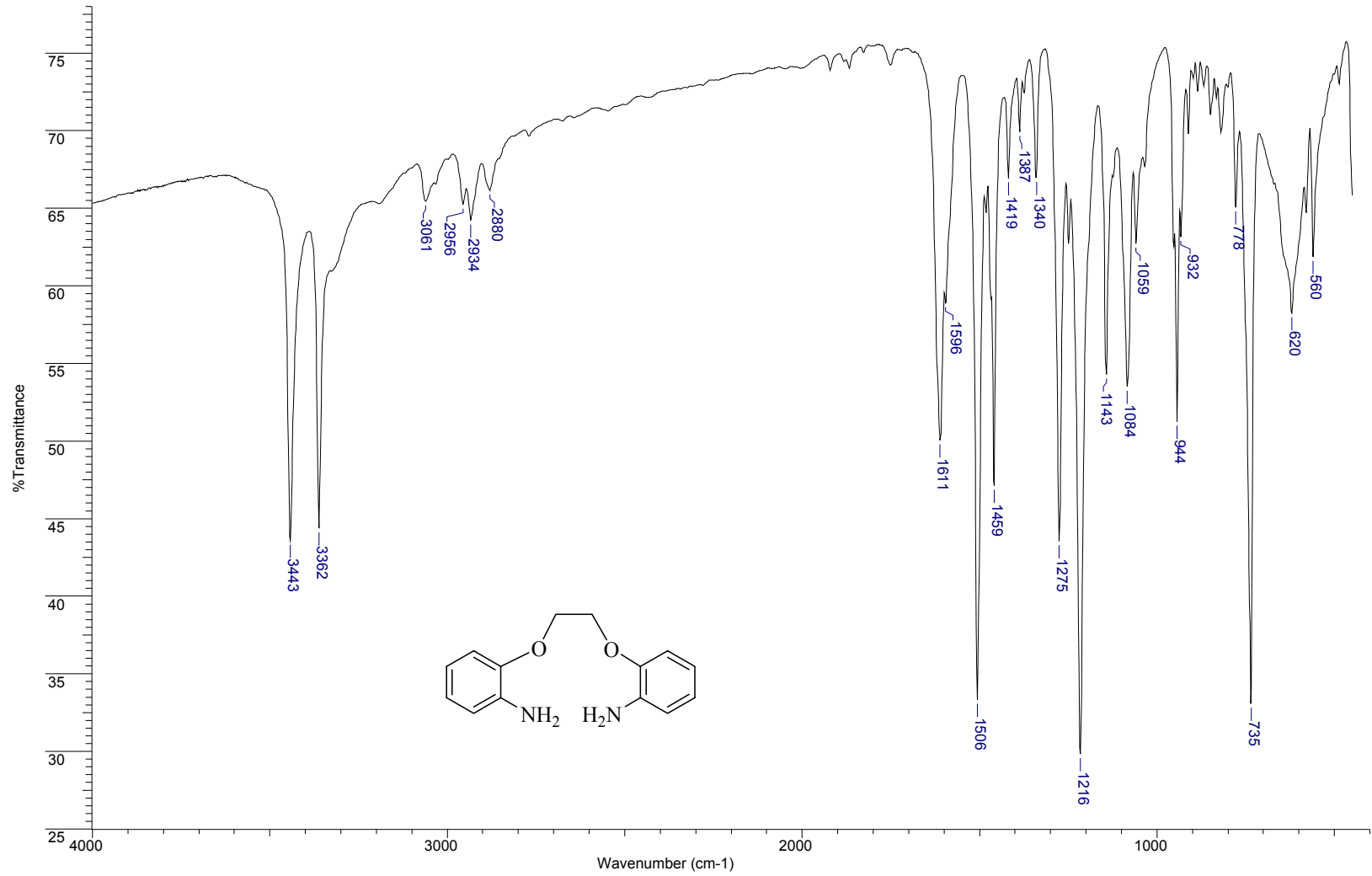
EK 20. Bileşik (7)'nin ^1H -NMR spektrumu



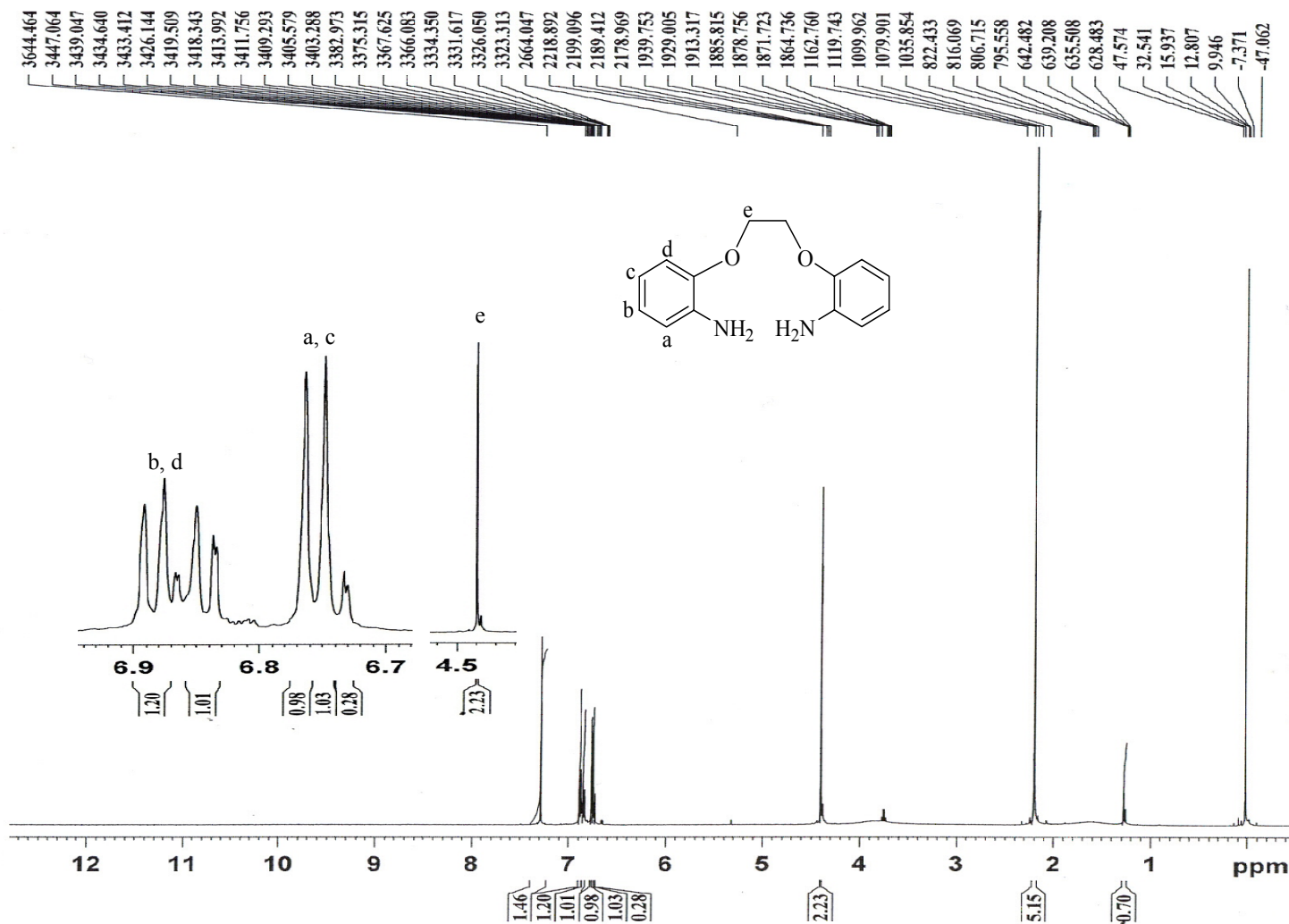
EK 21. Bileşik (7)'nin ^{13}C -NMR spektrumu



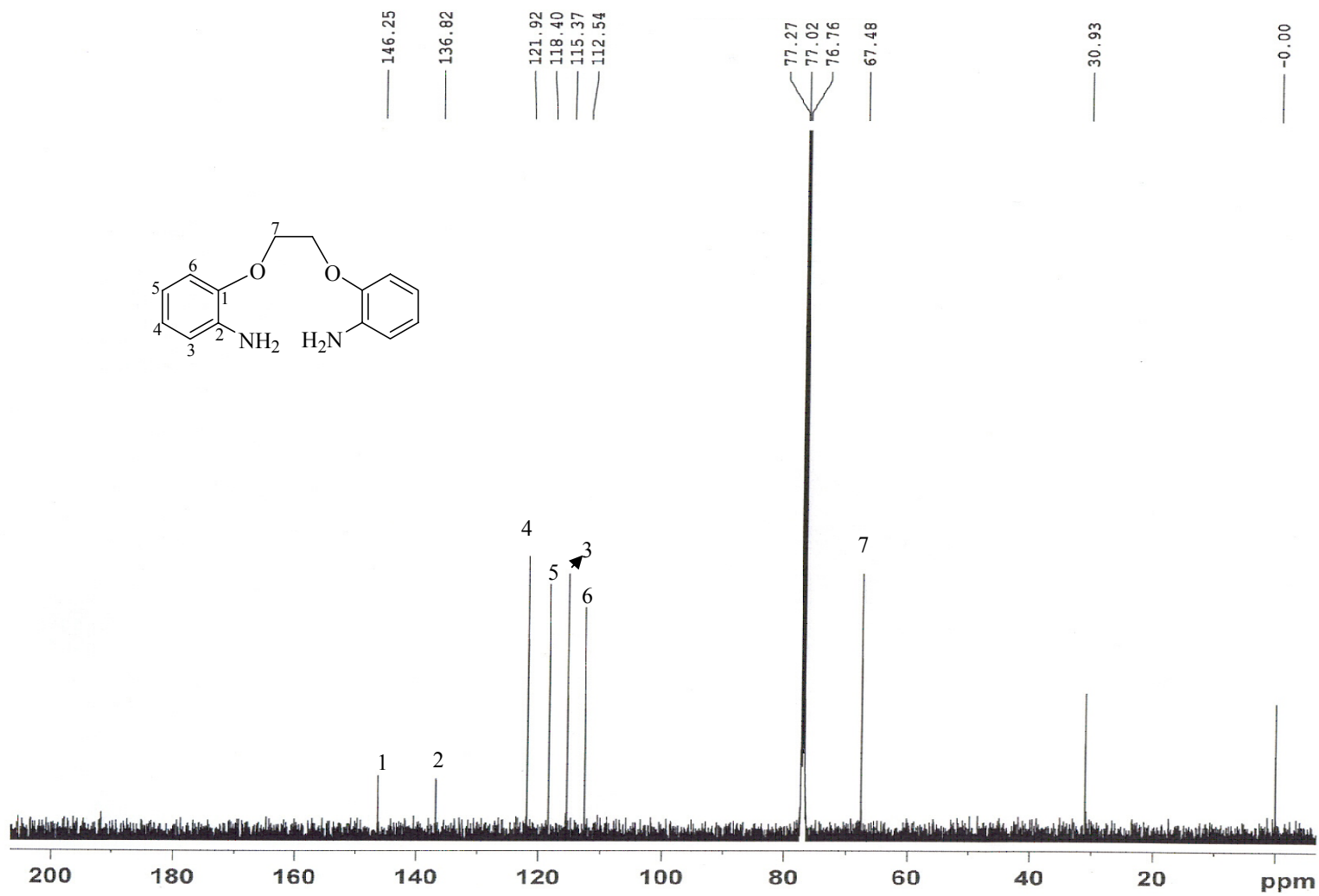
EK 22. Bileşik (8)'in IR spektrumu



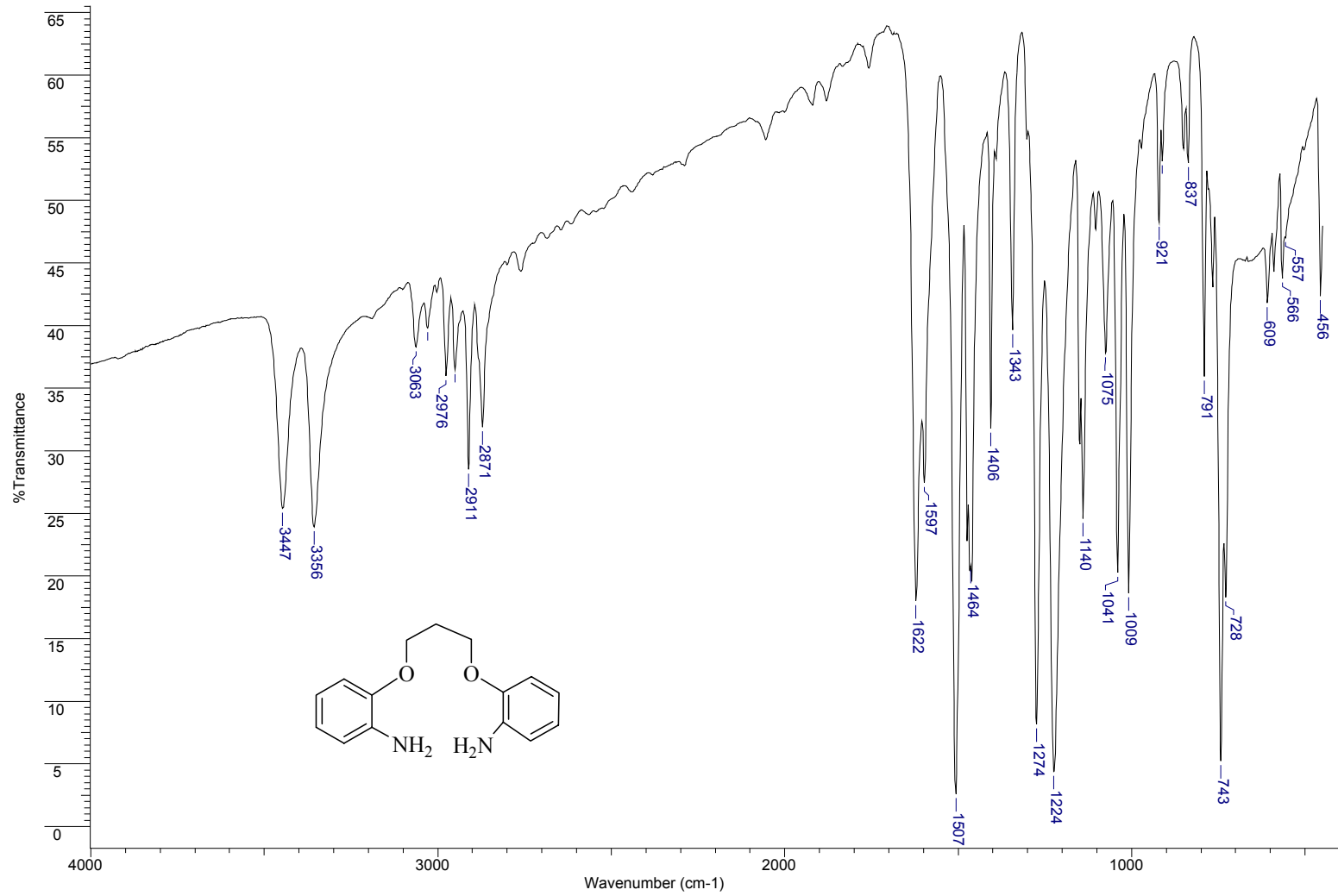
EK 23. Bileşik (8)'in ^1H -NMR spektrum



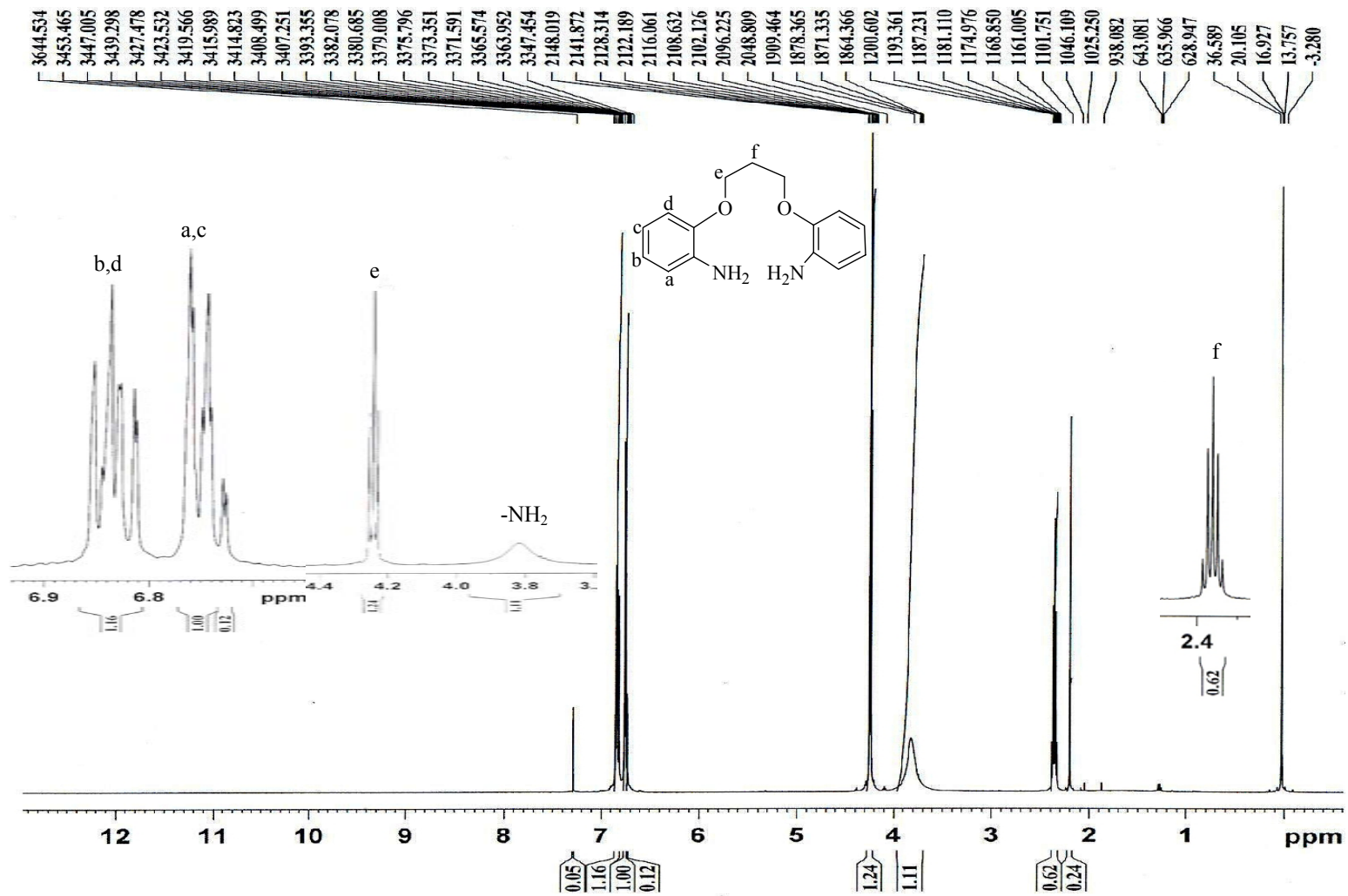
EK 24. Bileşik (8)'in ^{13}C -NMR spektrumu



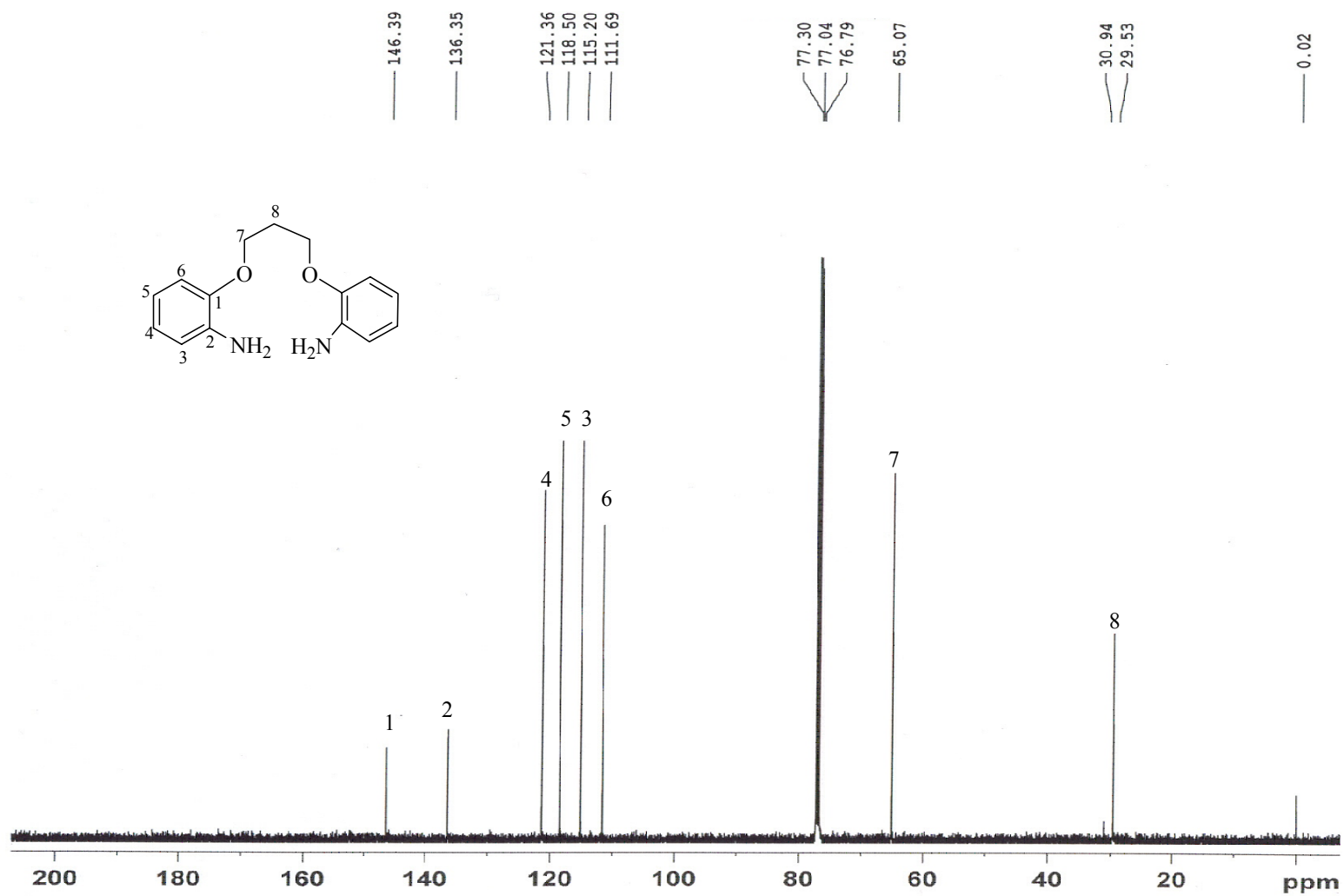
EK 25. Bileşik (9)'un IR spektrumu



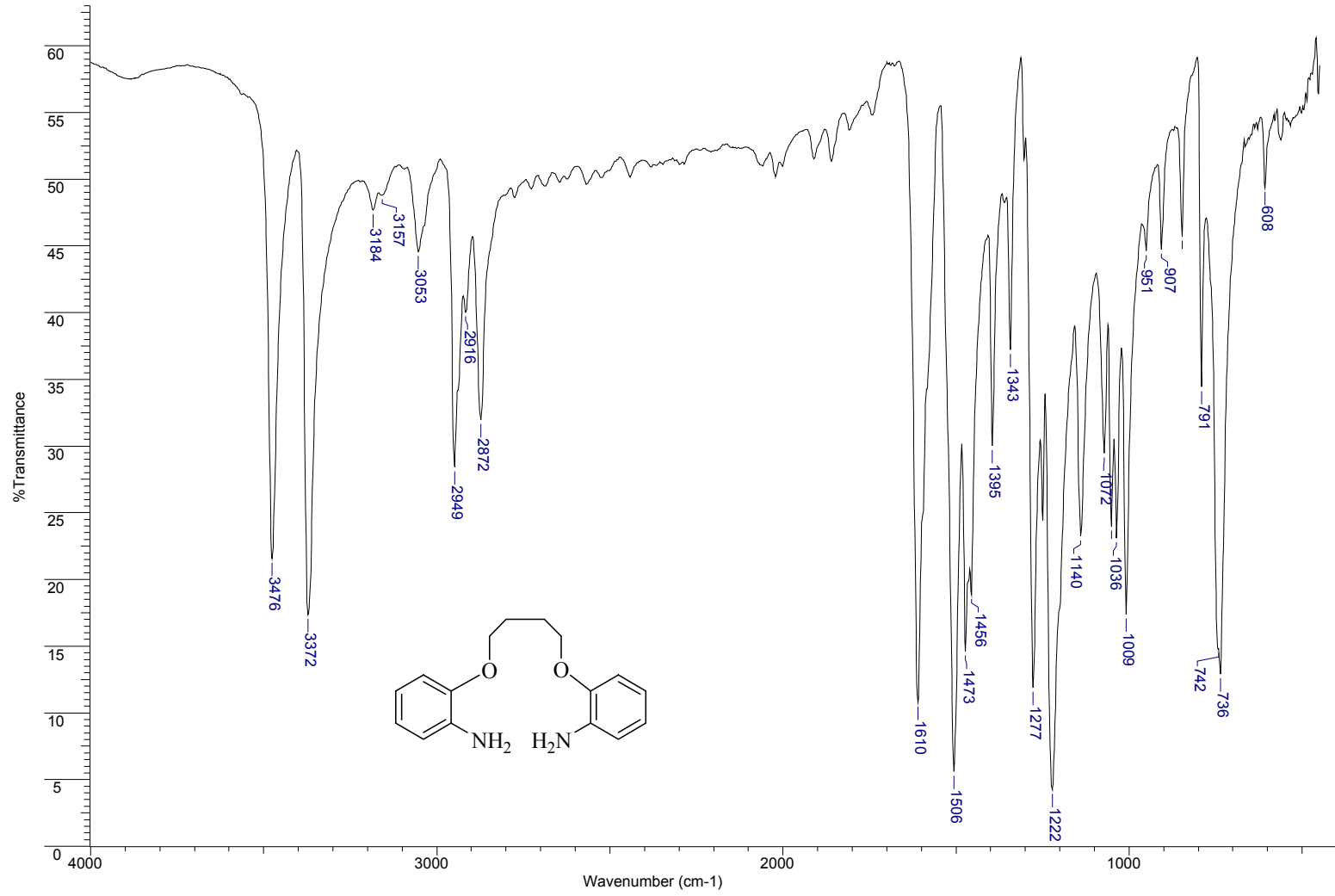
EK 26. Bileşik (9)'un ^1H -NMR spektrumu



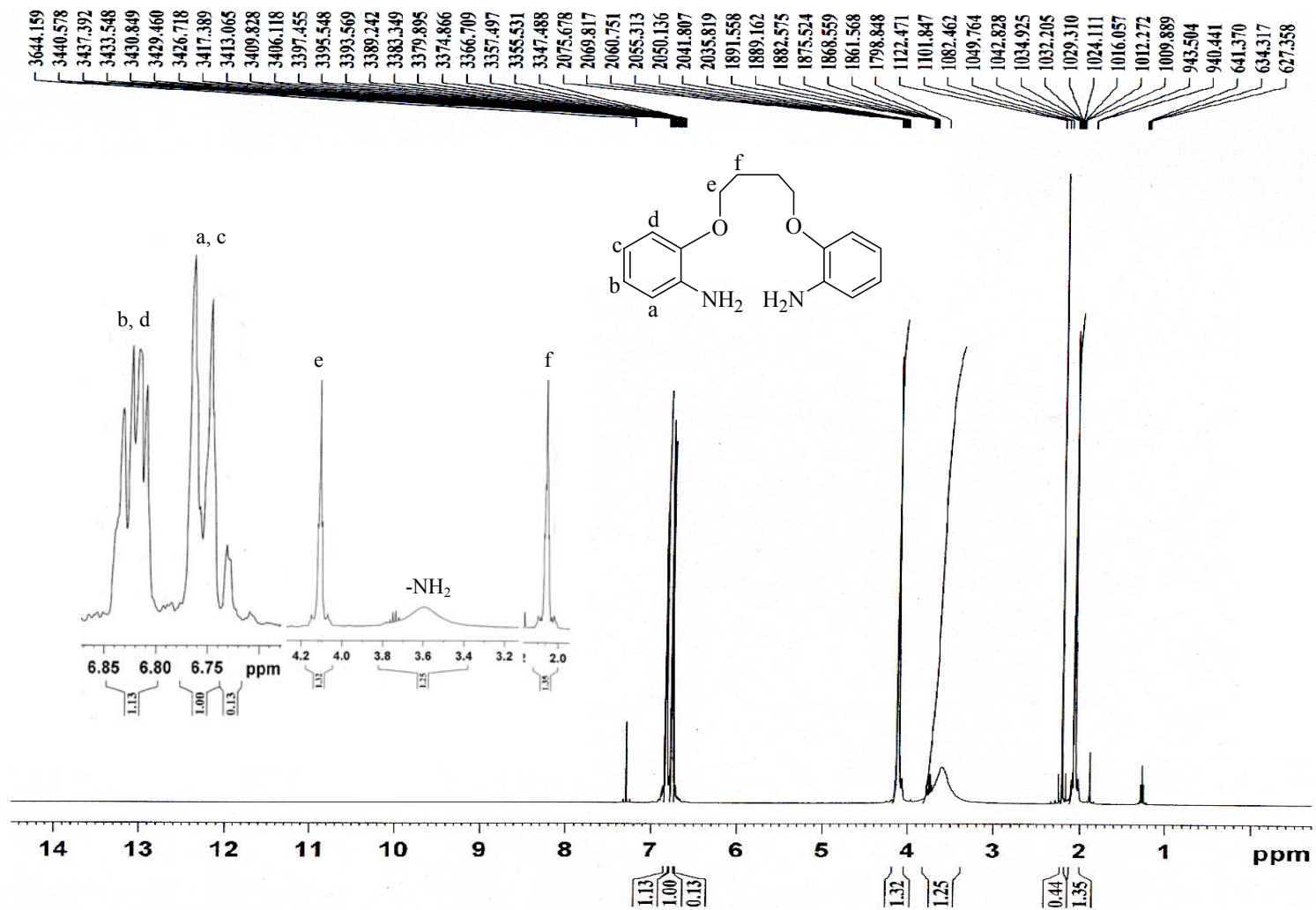
EK 27. Bileşik (9)'un ^{13}C -NMR spektrumu



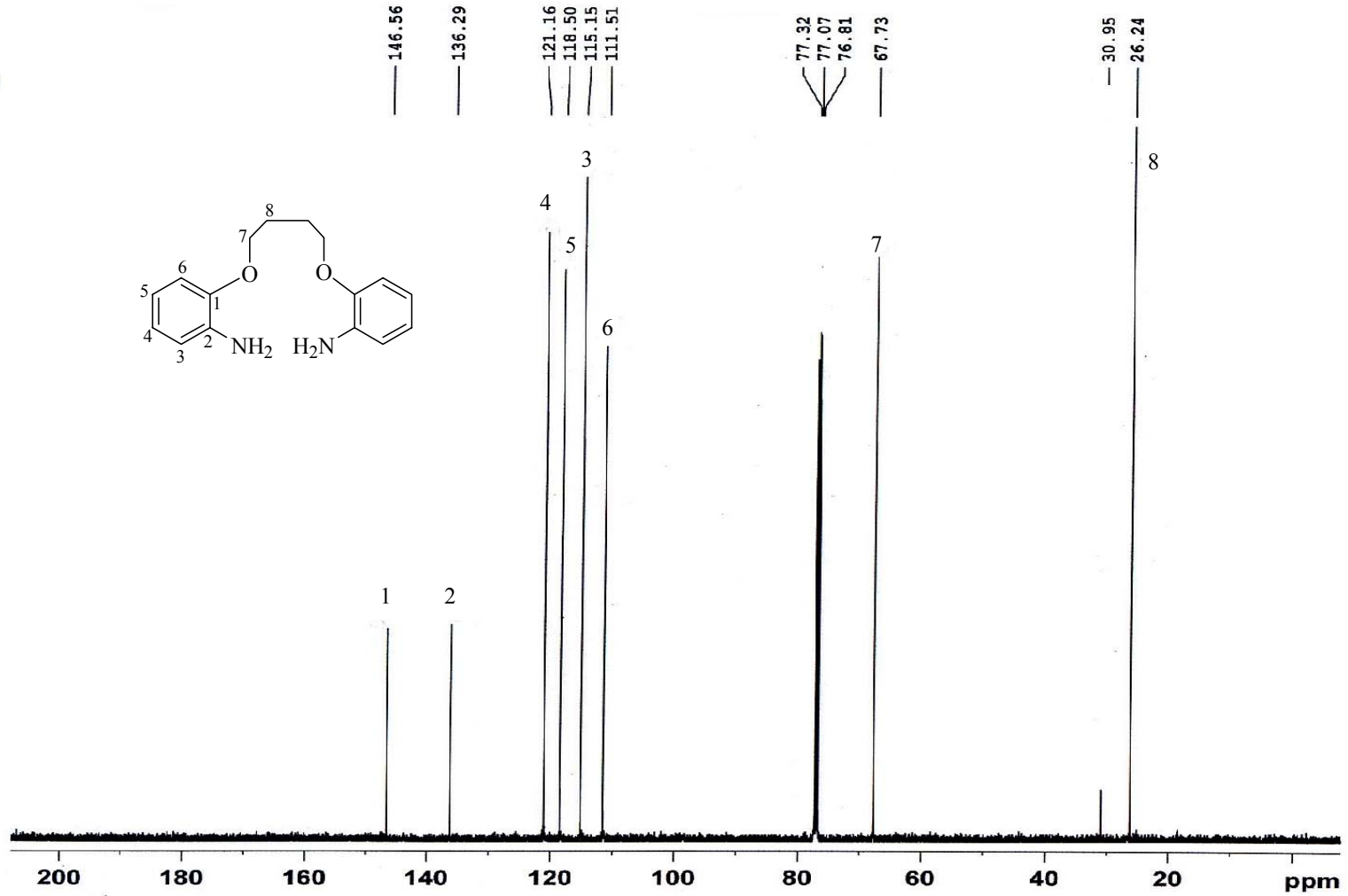
EK 28. Bileşik (10)'un IR spektrumu



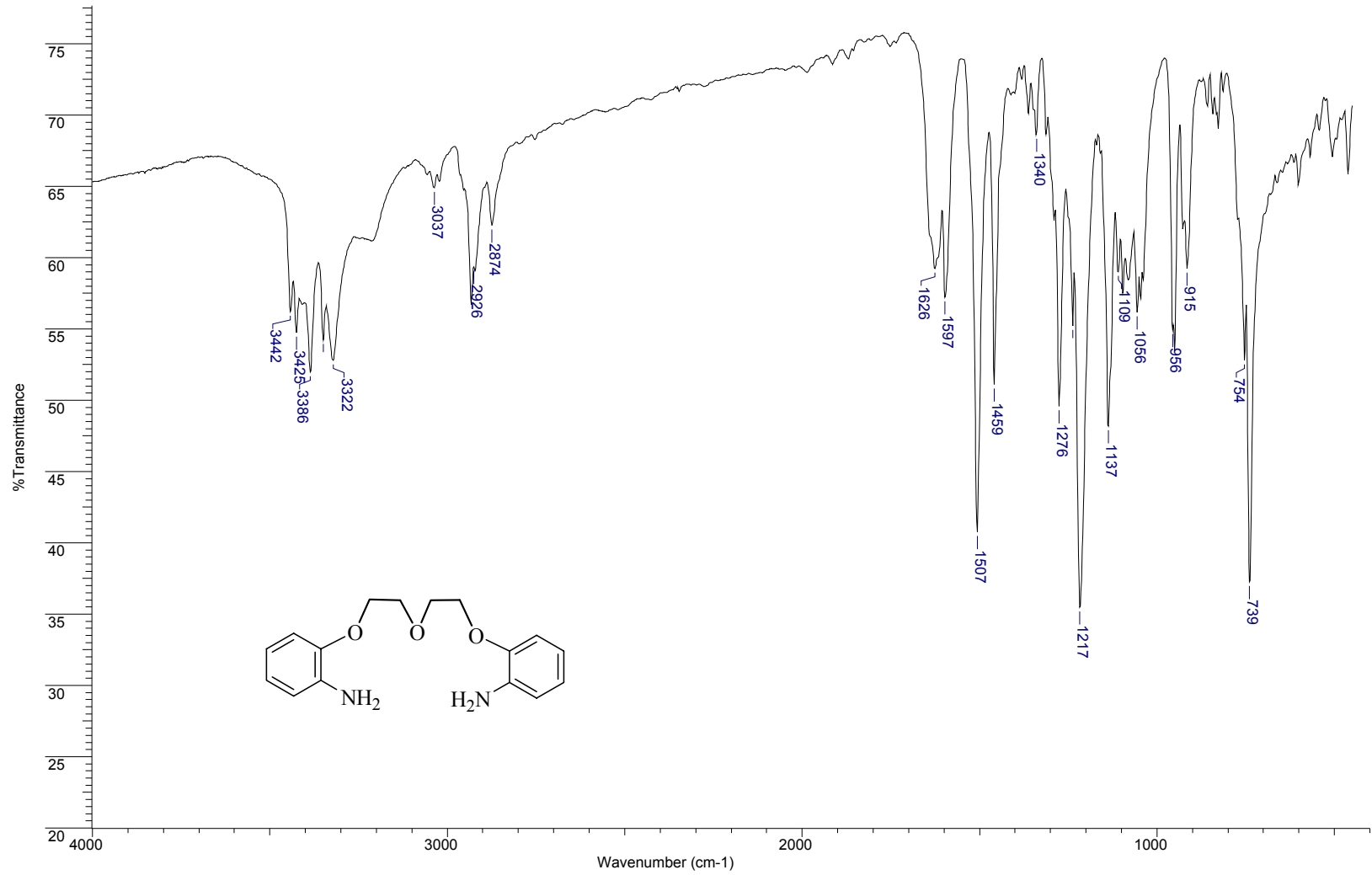
EK 29. Bileşik (**10**)'nun ¹H-NMR spektrum



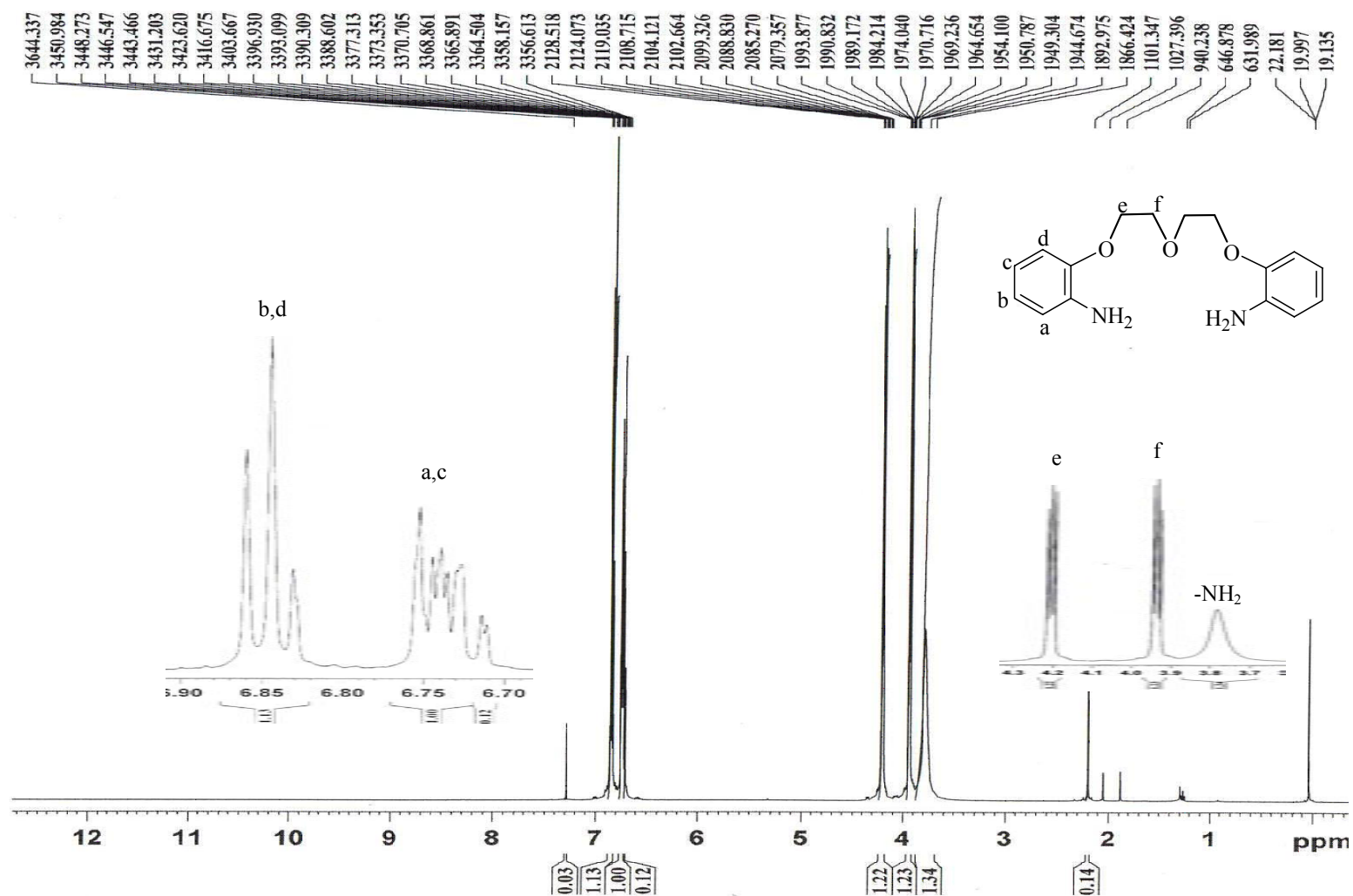
EK 30. Bileşik (10)'nın ^{13}C -NMR spektrumu



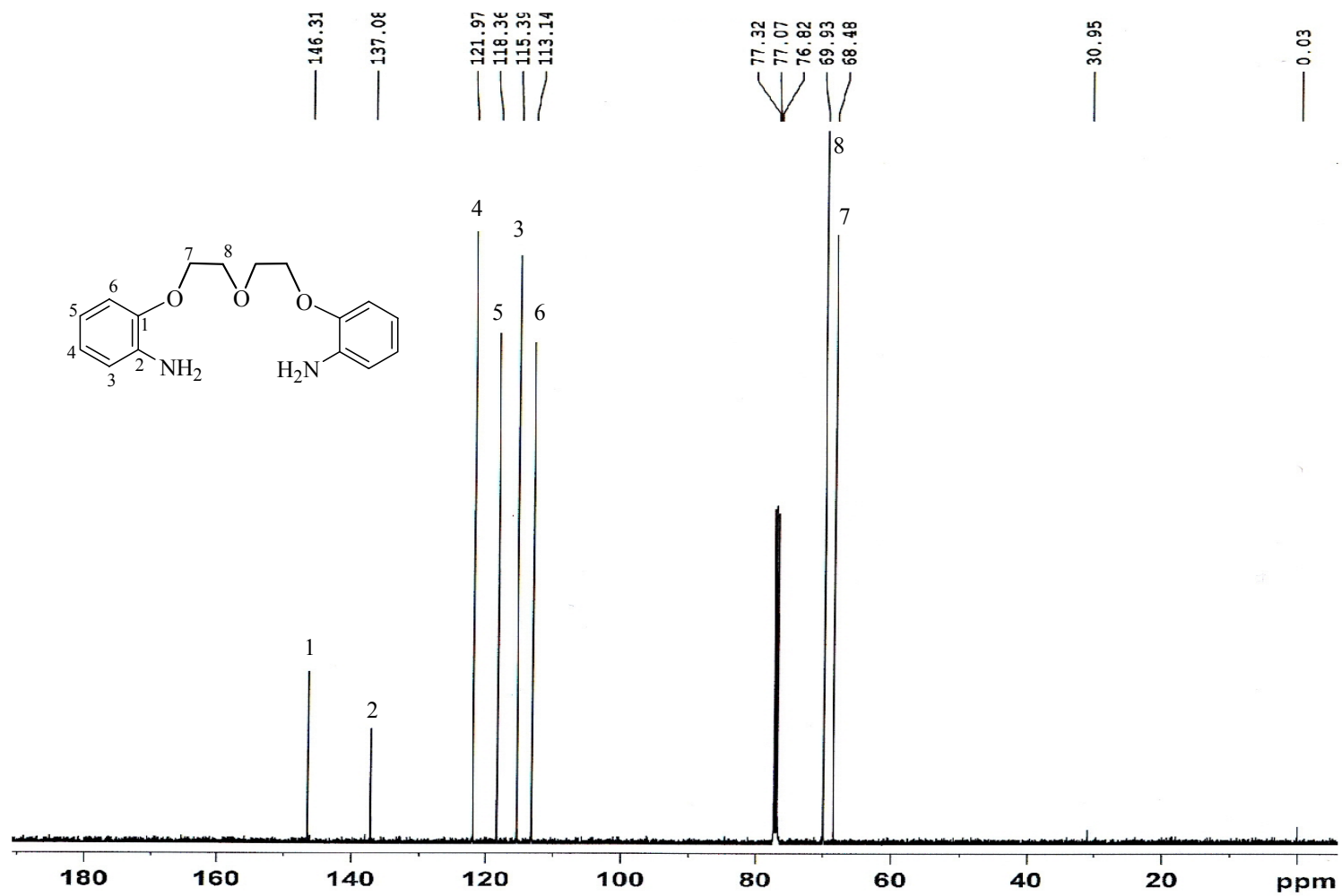
EK 31. Bileşik (11)'in IR spektrumu



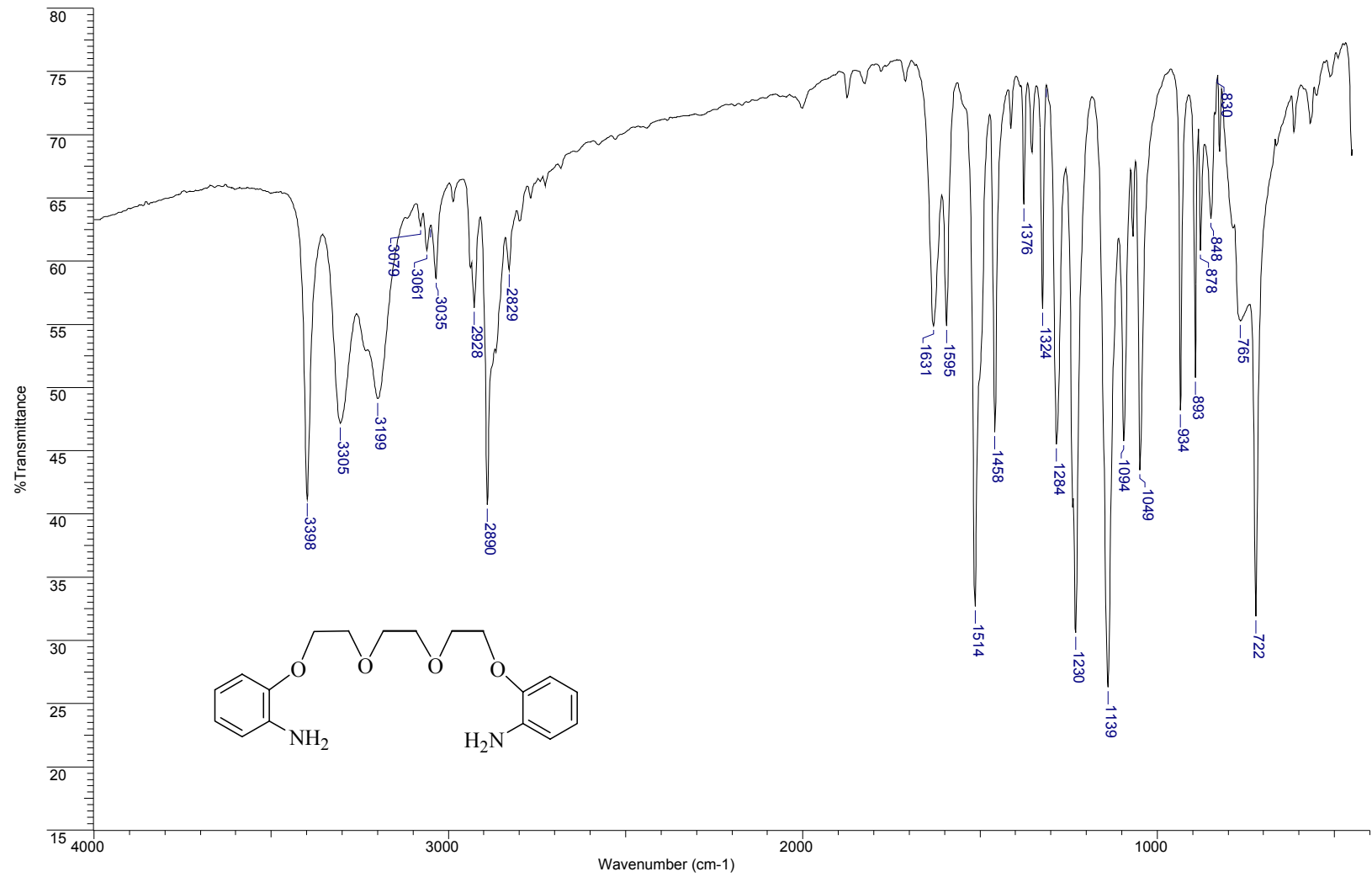
EK 32. Bileşik (11)'in ^1H -NMR spektrumu



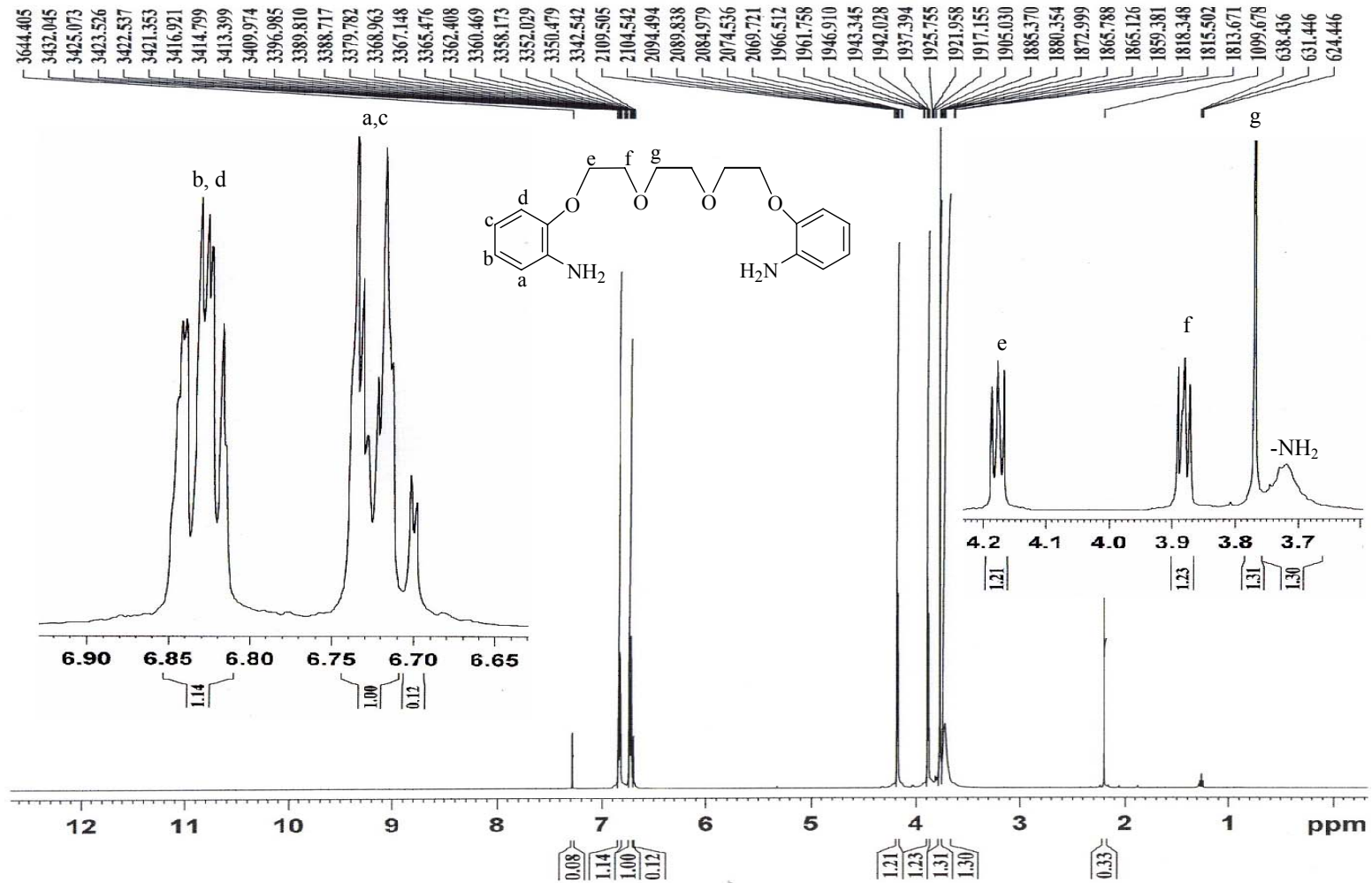
EK 33. Bileşik (11)'in ^{13}C -NMR spektrumu



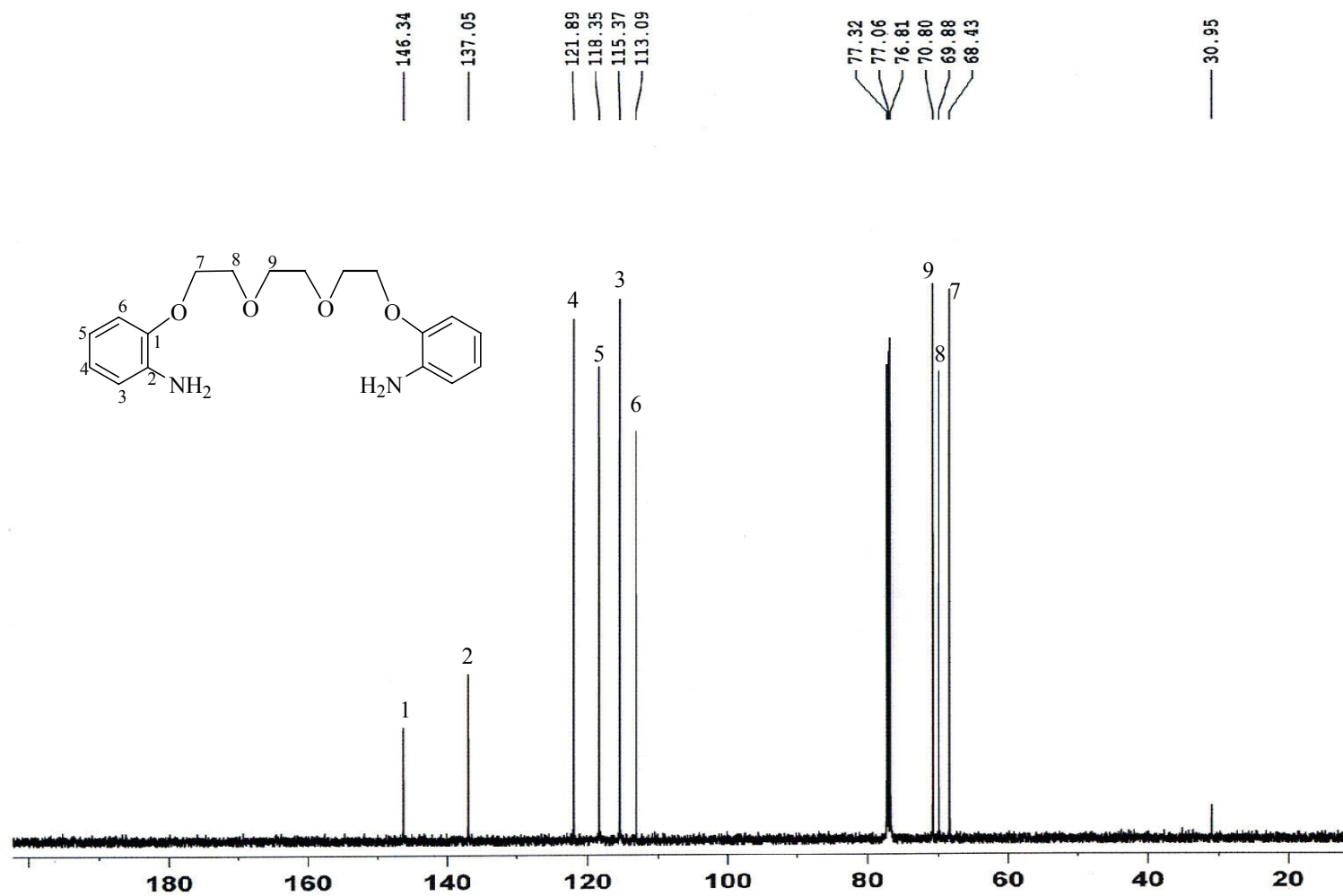
EK 34. Bileşik (12)'nin IR spektrumu



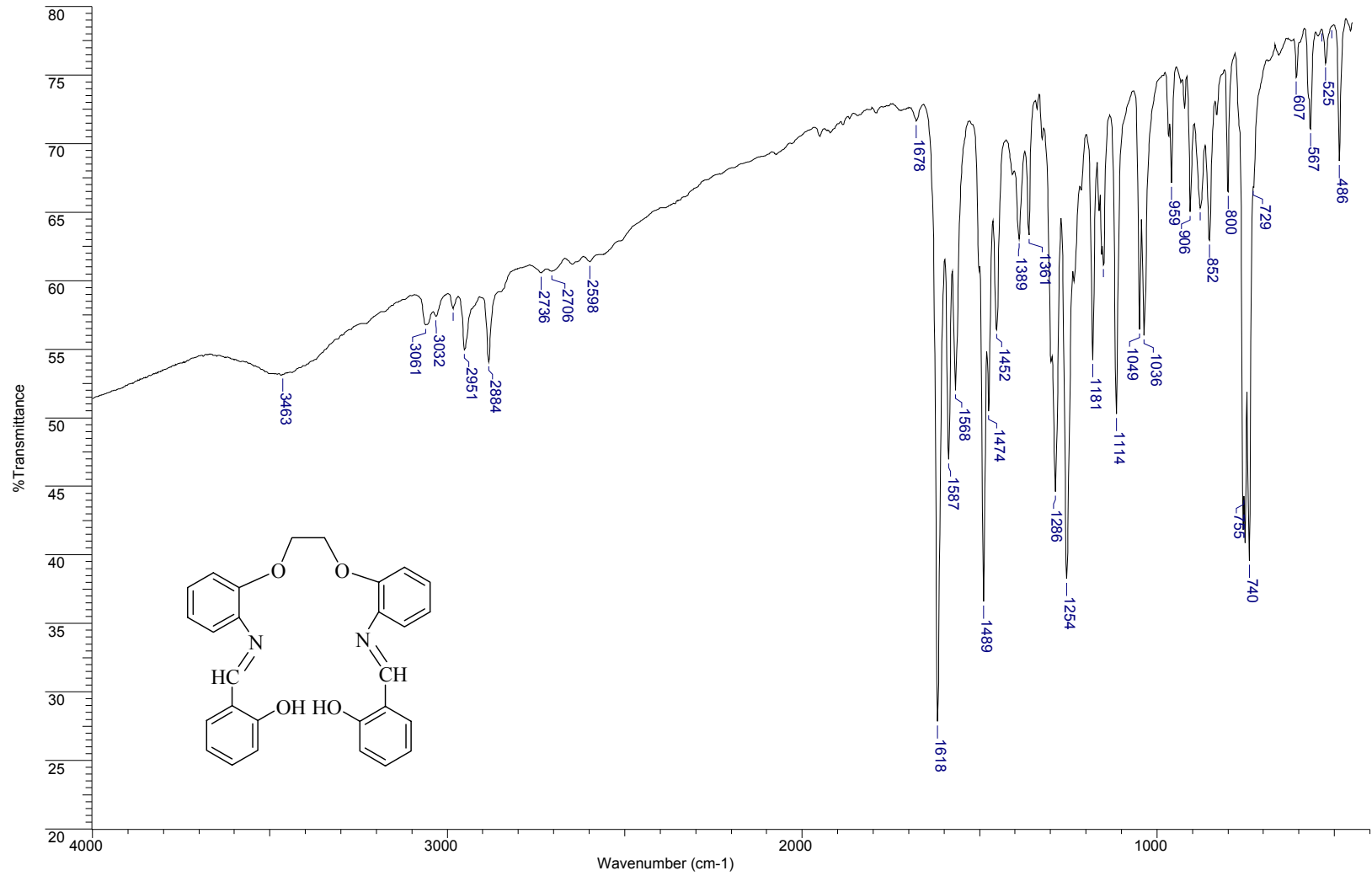
EK 35. Bileşik (12)'nin ^1H -NMR spektrumu



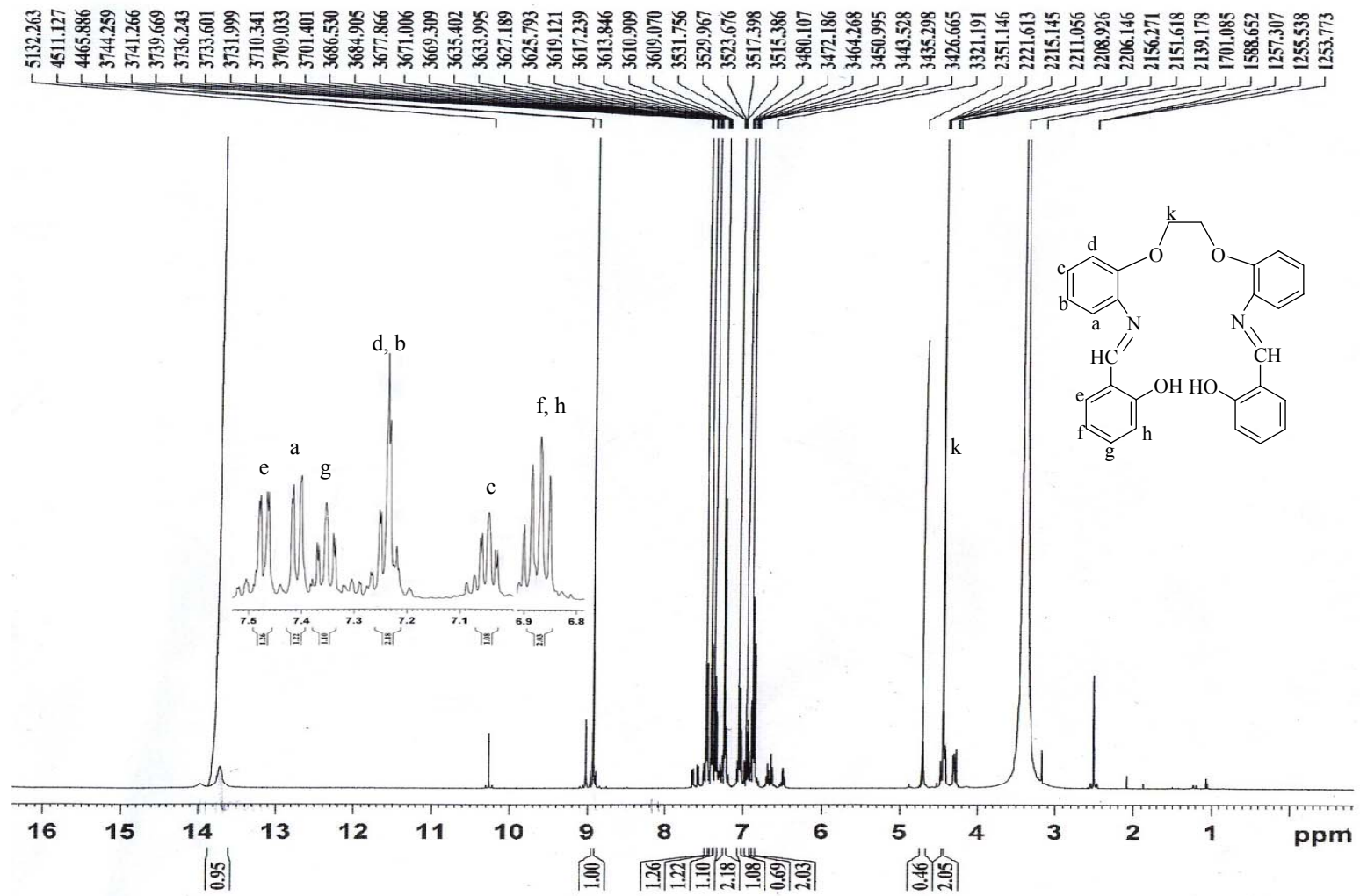
EK 36. Bileşik (12)'nin ^{13}C -NMR spektrumu



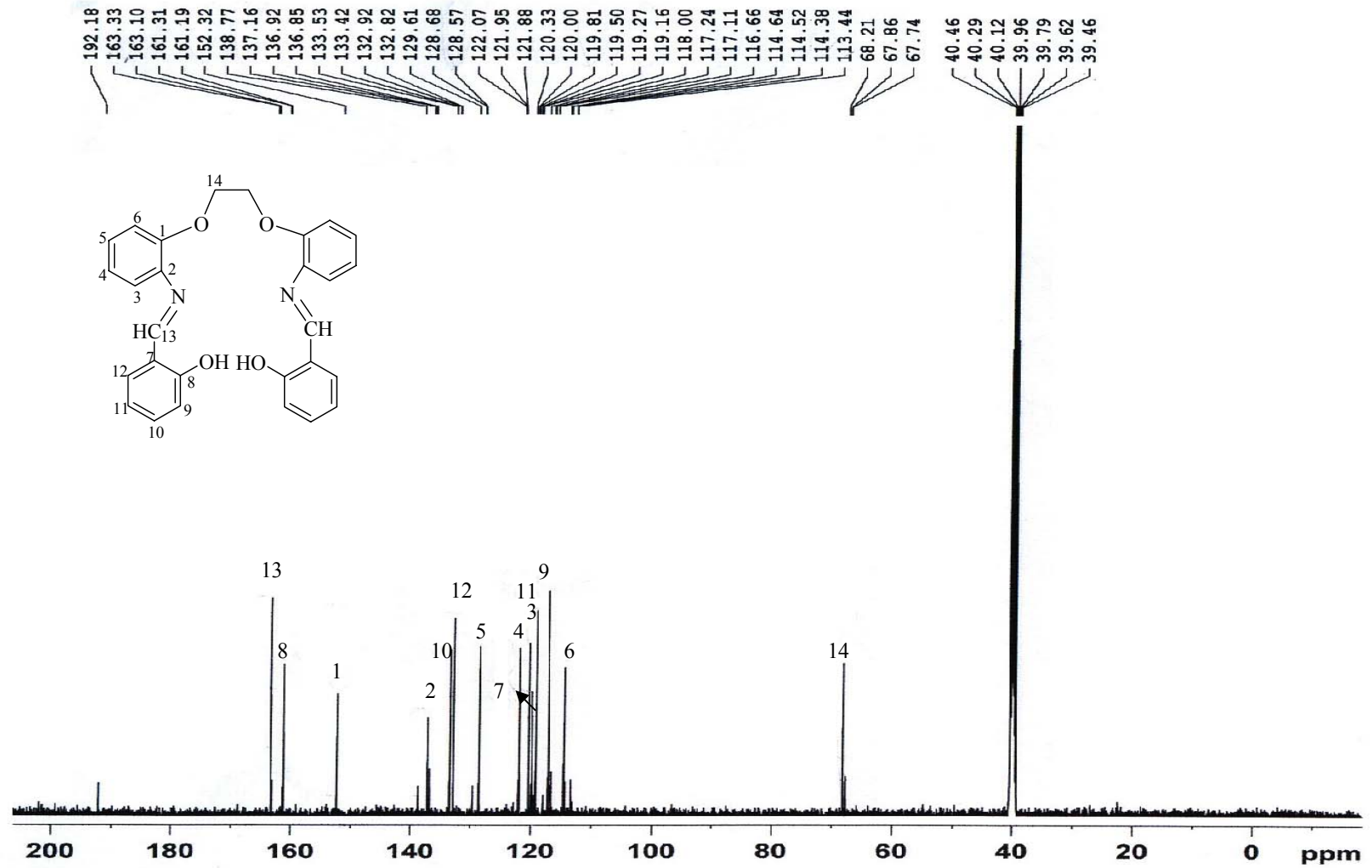
EK 37. Bileşik (13)'ün IR spektrumu



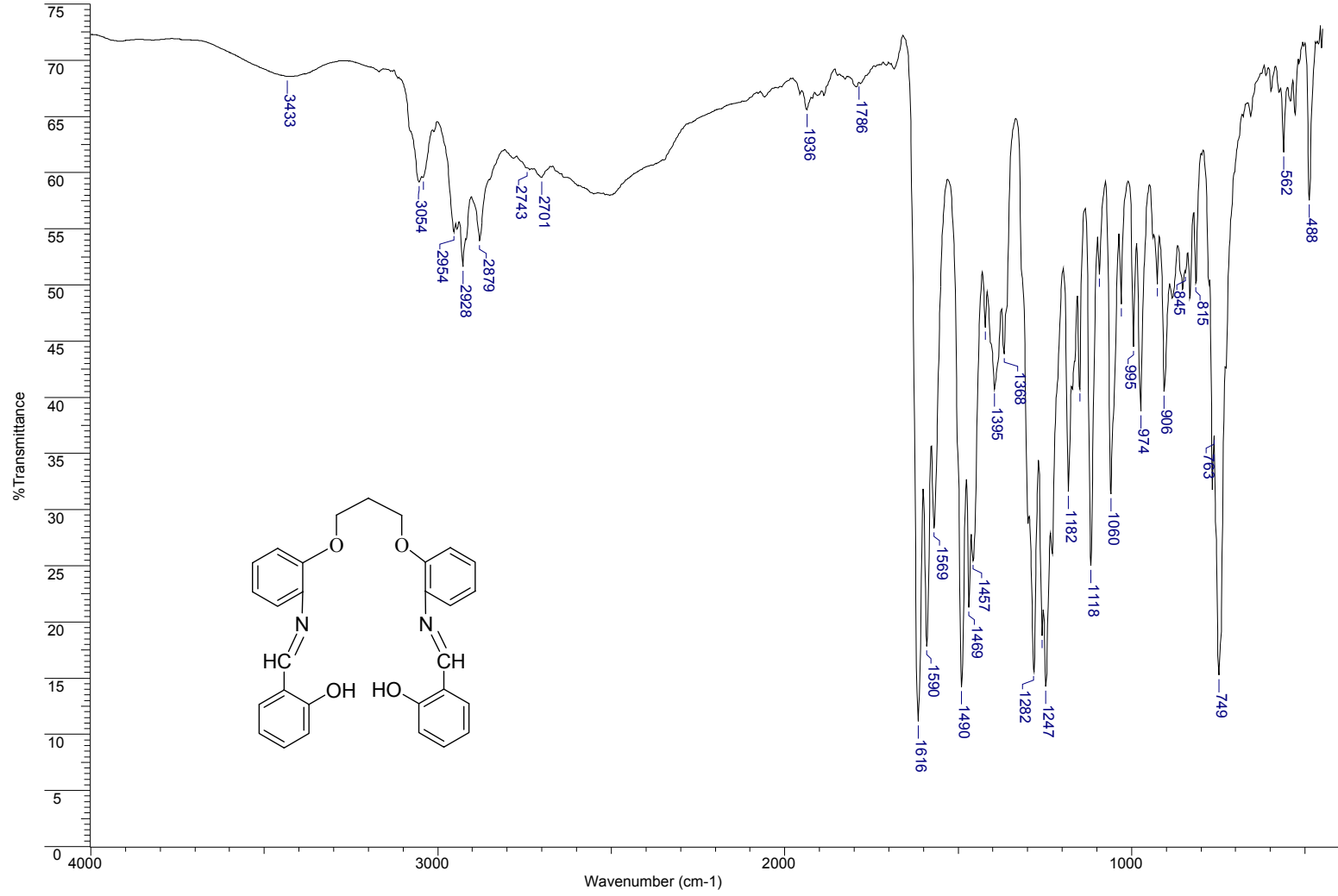
EK 38. Bileşik (13)'ün ^1H -NMR spektrumu



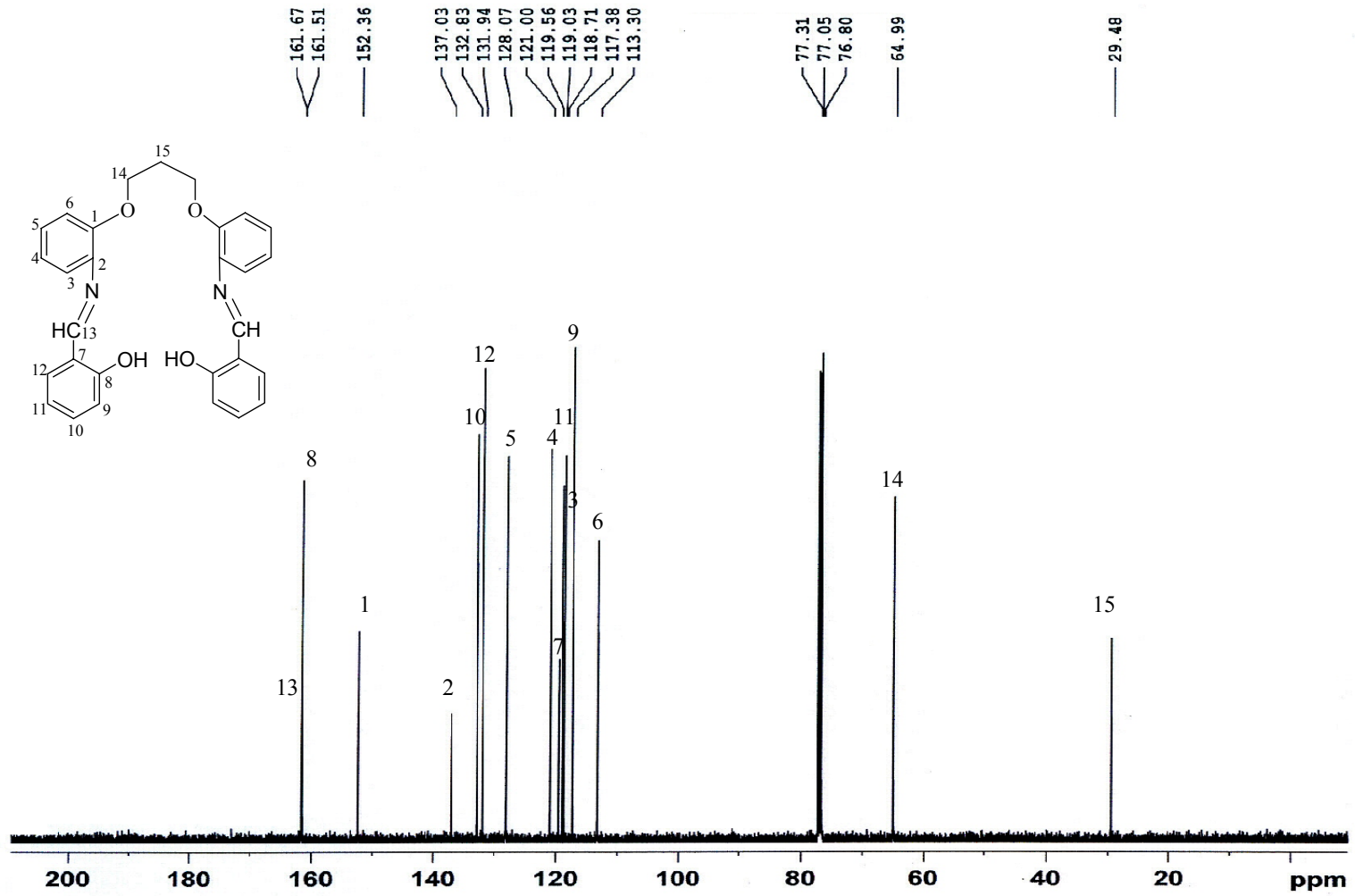
EK 39. Bileşik (13)'ün ^{13}C -NMR spektrumu



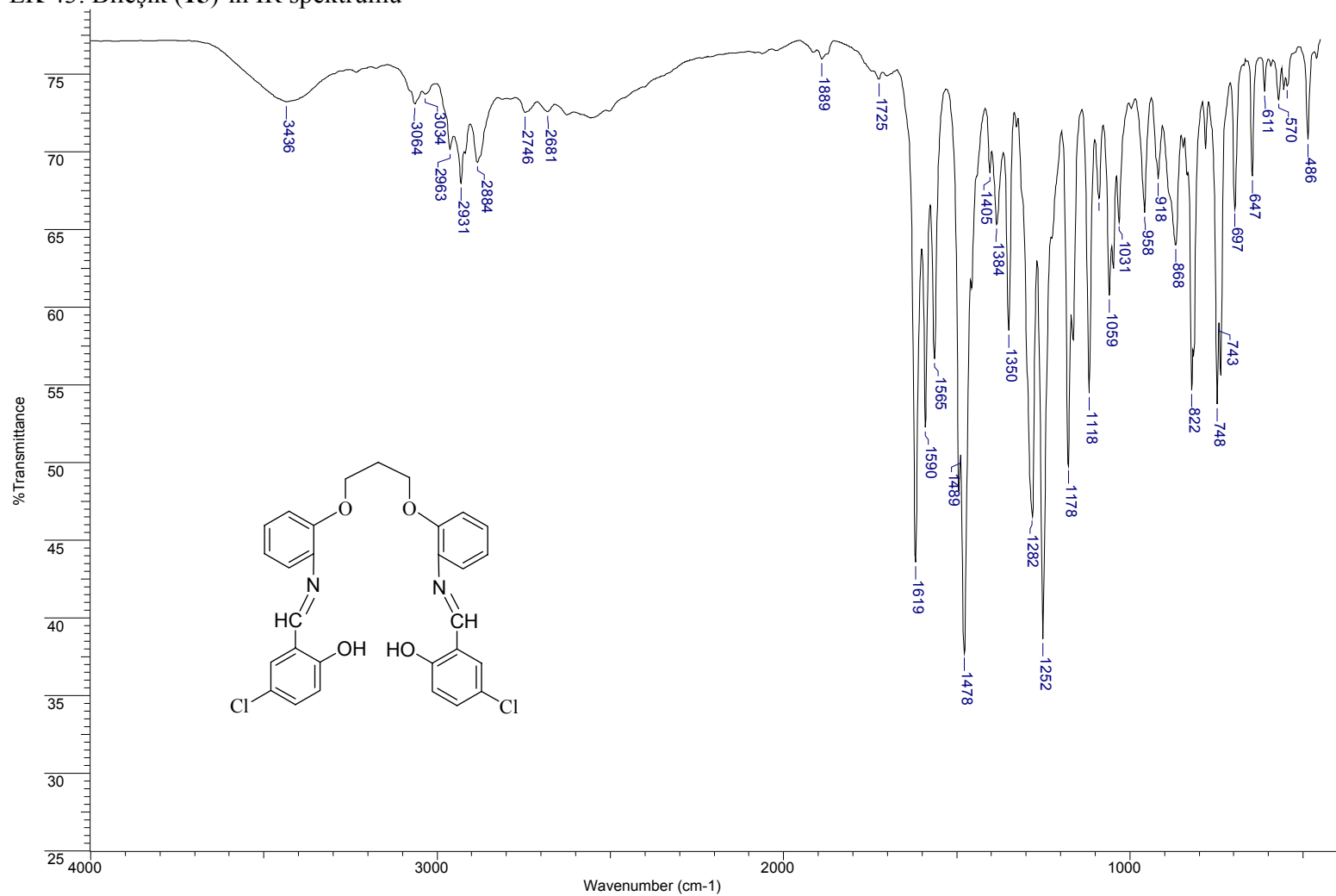
EK 40. Bileşik (14)'ün IR spektrumu



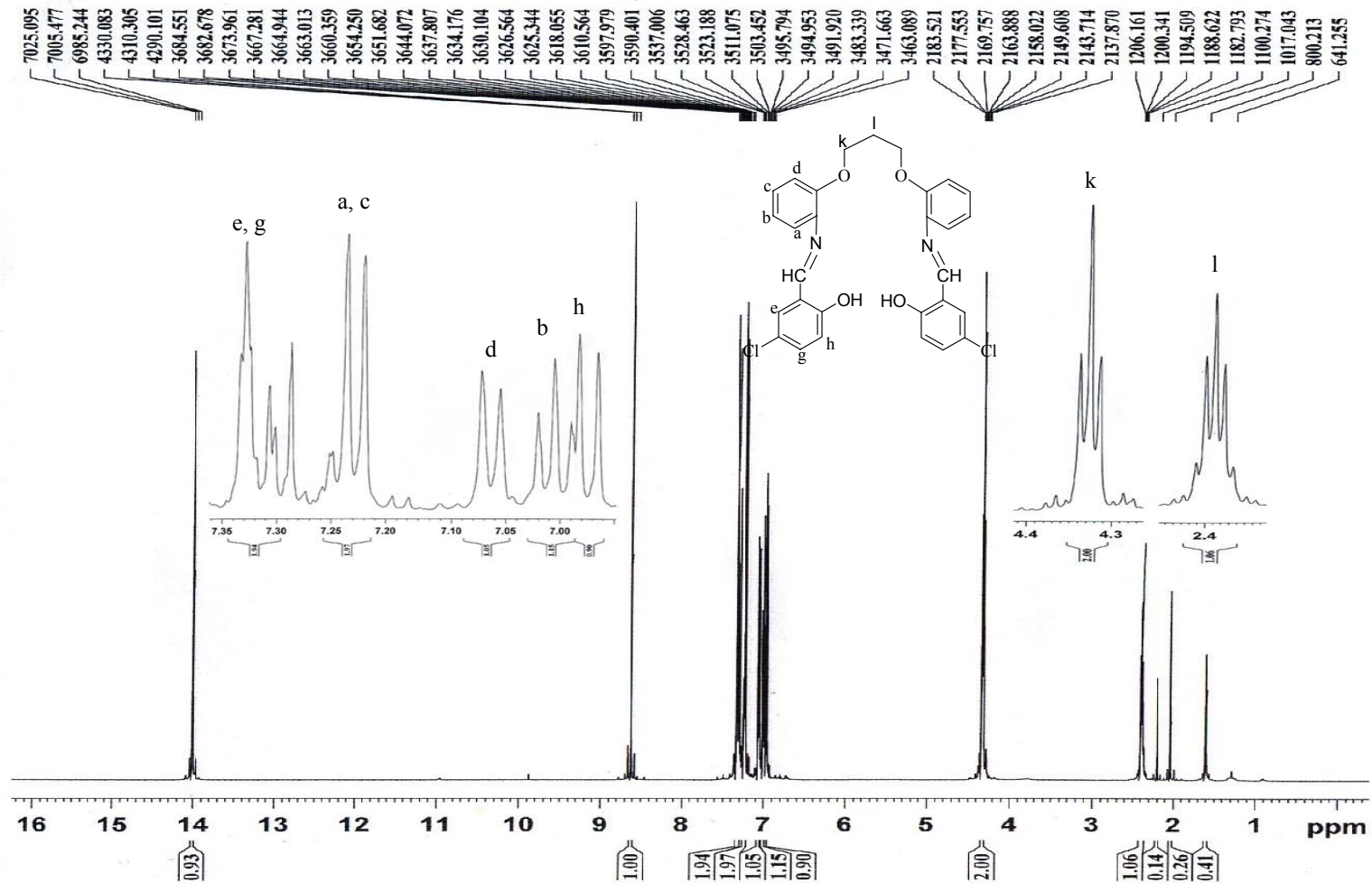
EK 42. Bileşik (14)'ün ^{13}C -NMR spektrumu



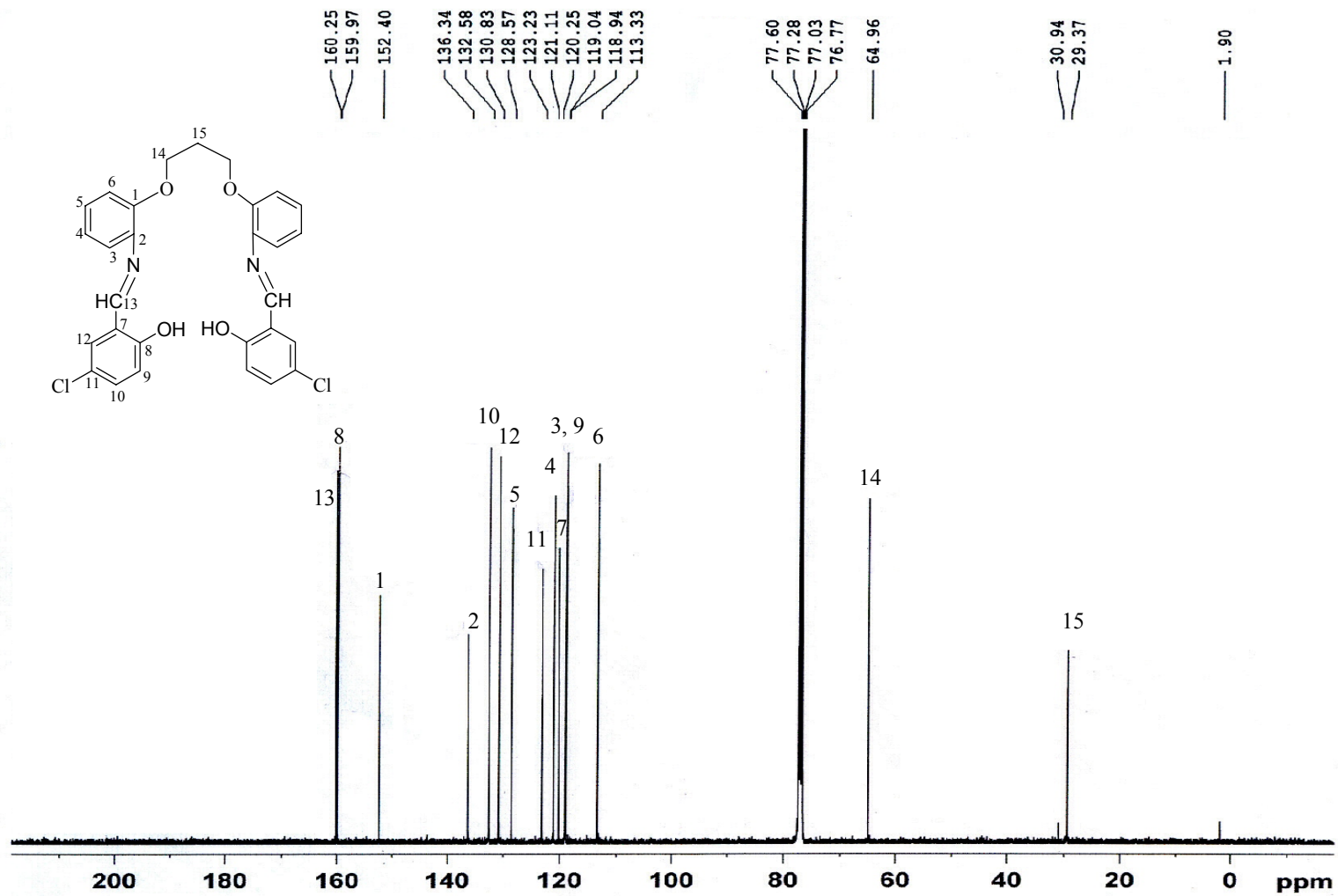
EK 43. Bileşik (15)'in IR spektrumu



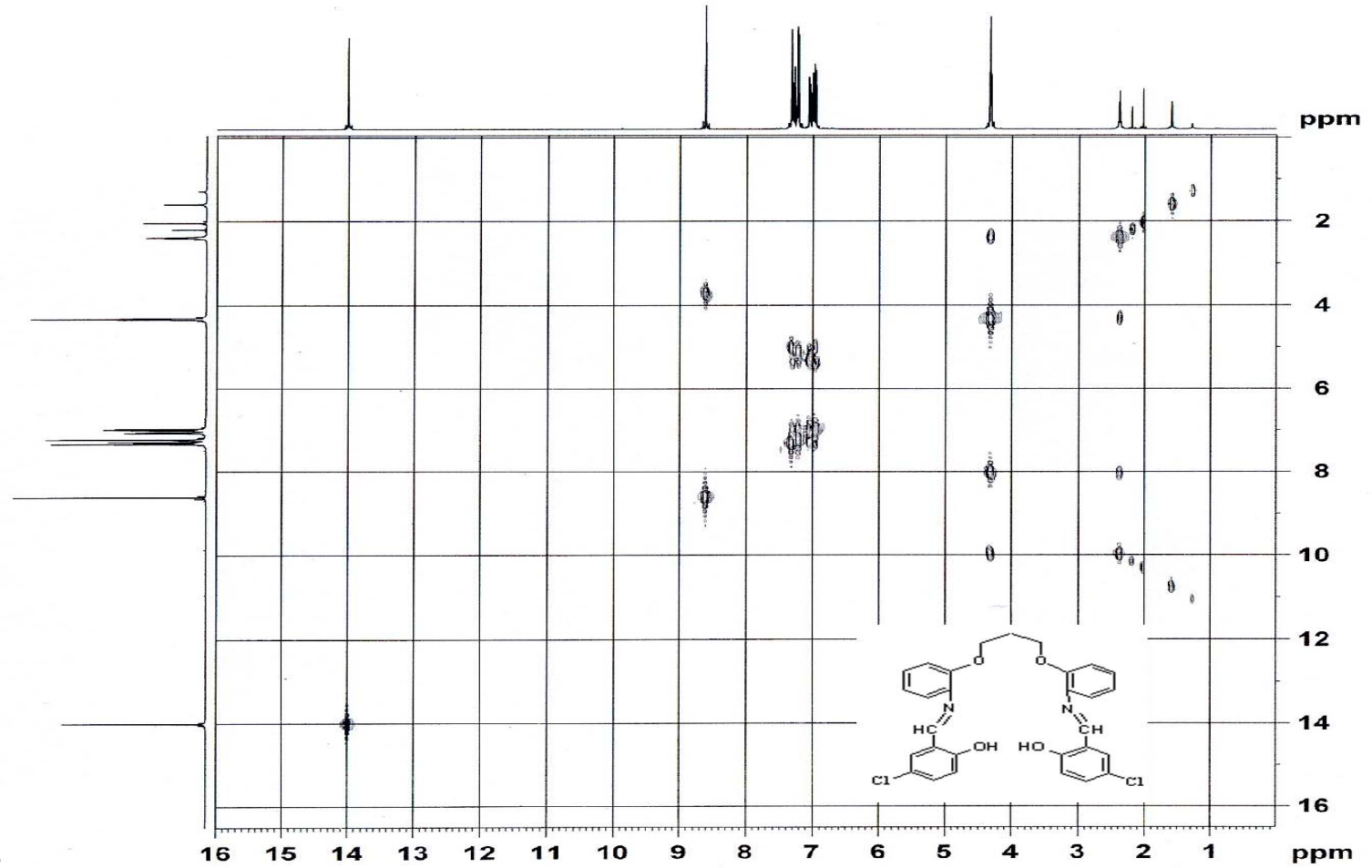
EK 44. Bileşik (15)'in ^1H -NMR spektrumu



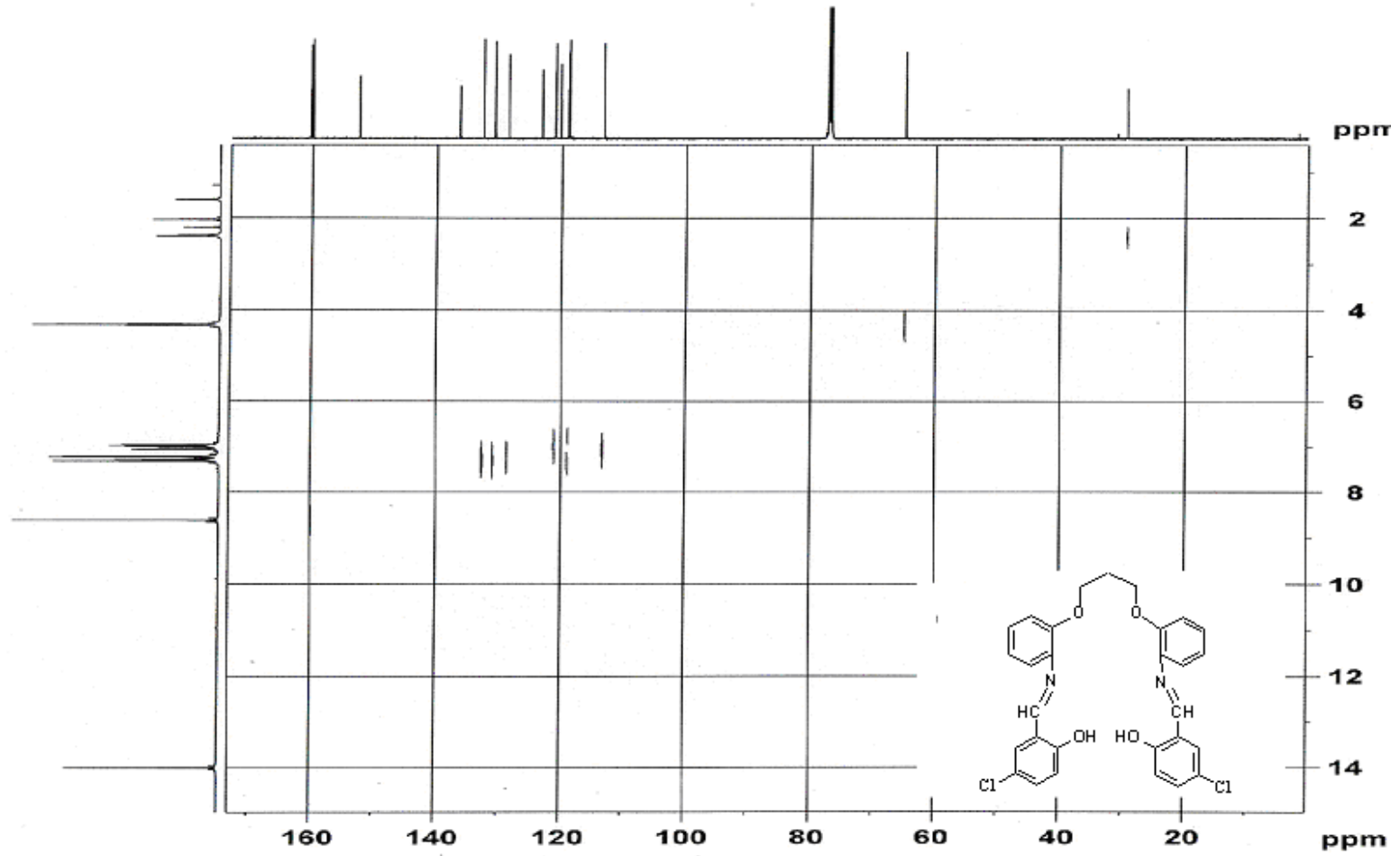
EK 45. Bileşik (15)'in ^{13}C -NMR spektrumu



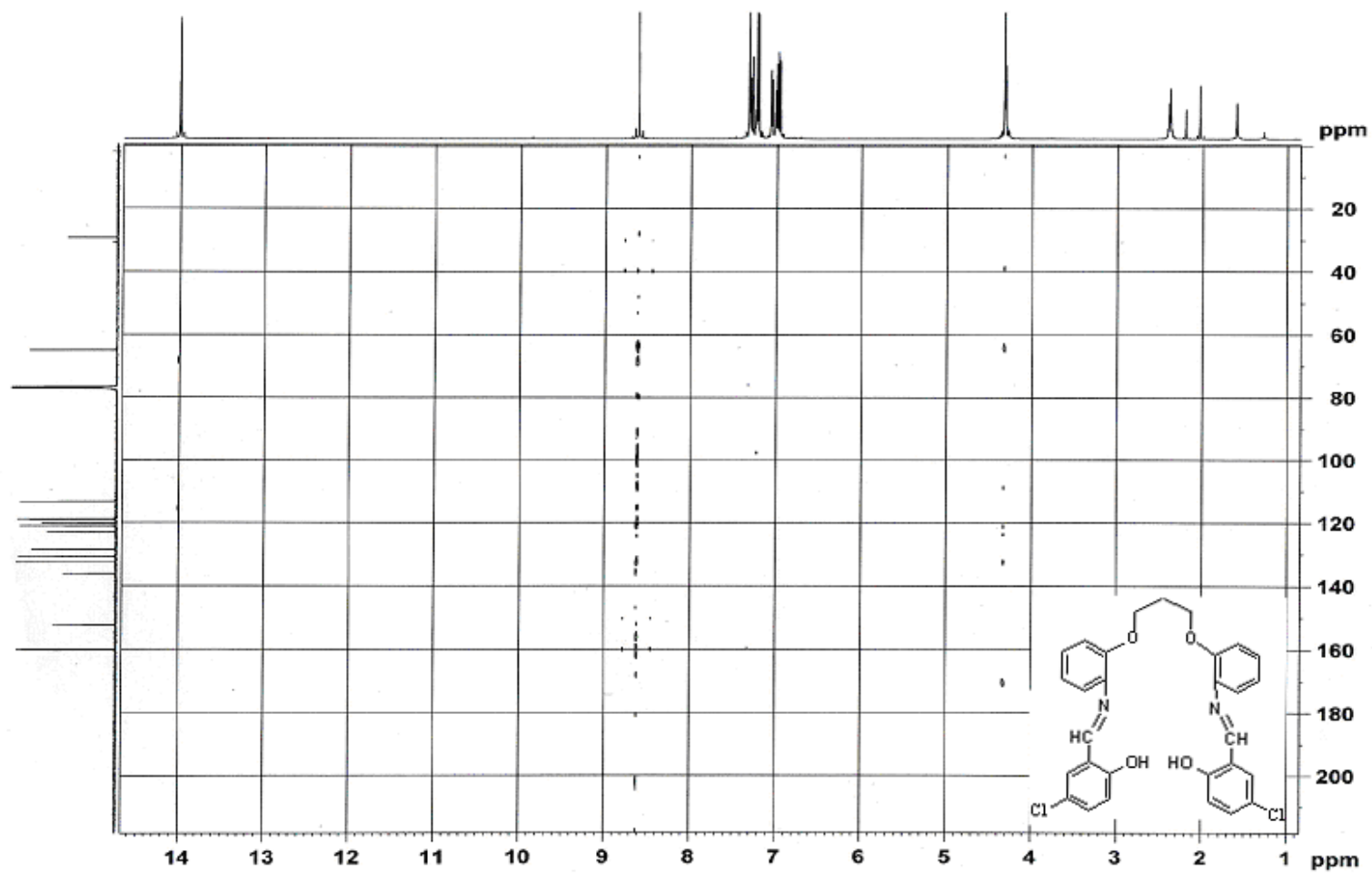
EK 46. Bileşik (15)'in COSY spektrumu



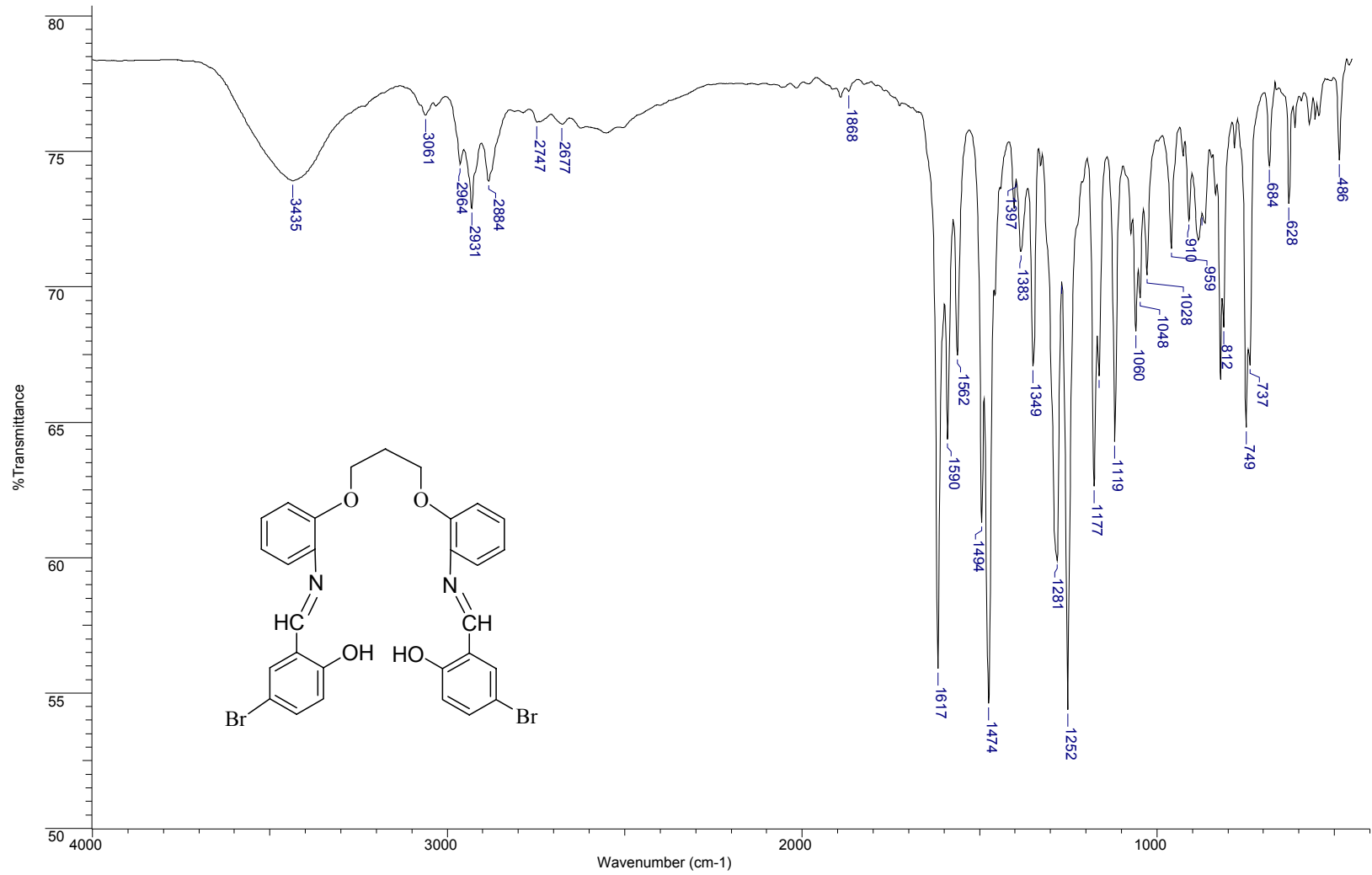
EK 47. Bileşik (15)'in HETCOR spektrumu



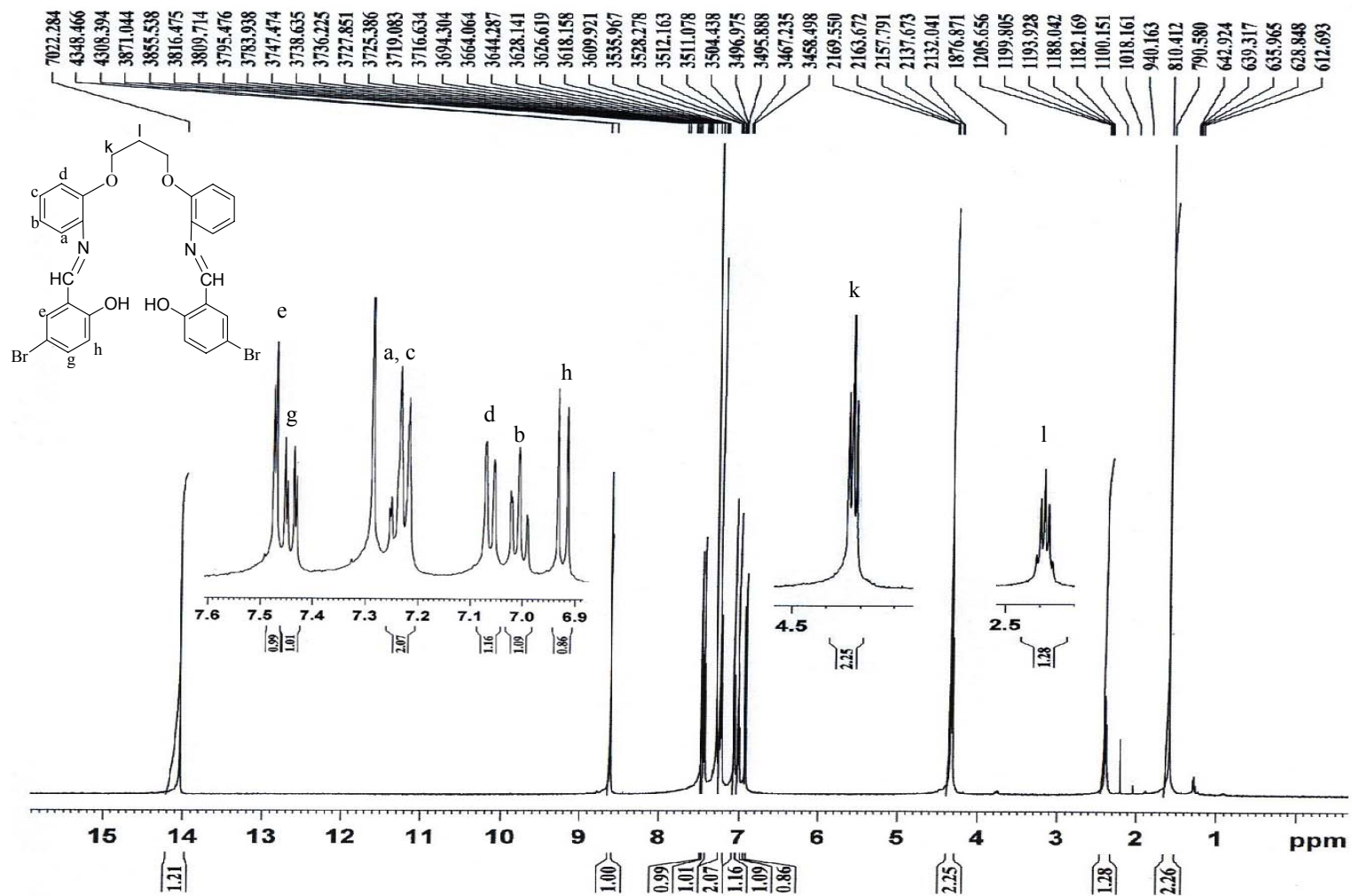
EK 48. Bileşik (15)'in HMBC spektrumu



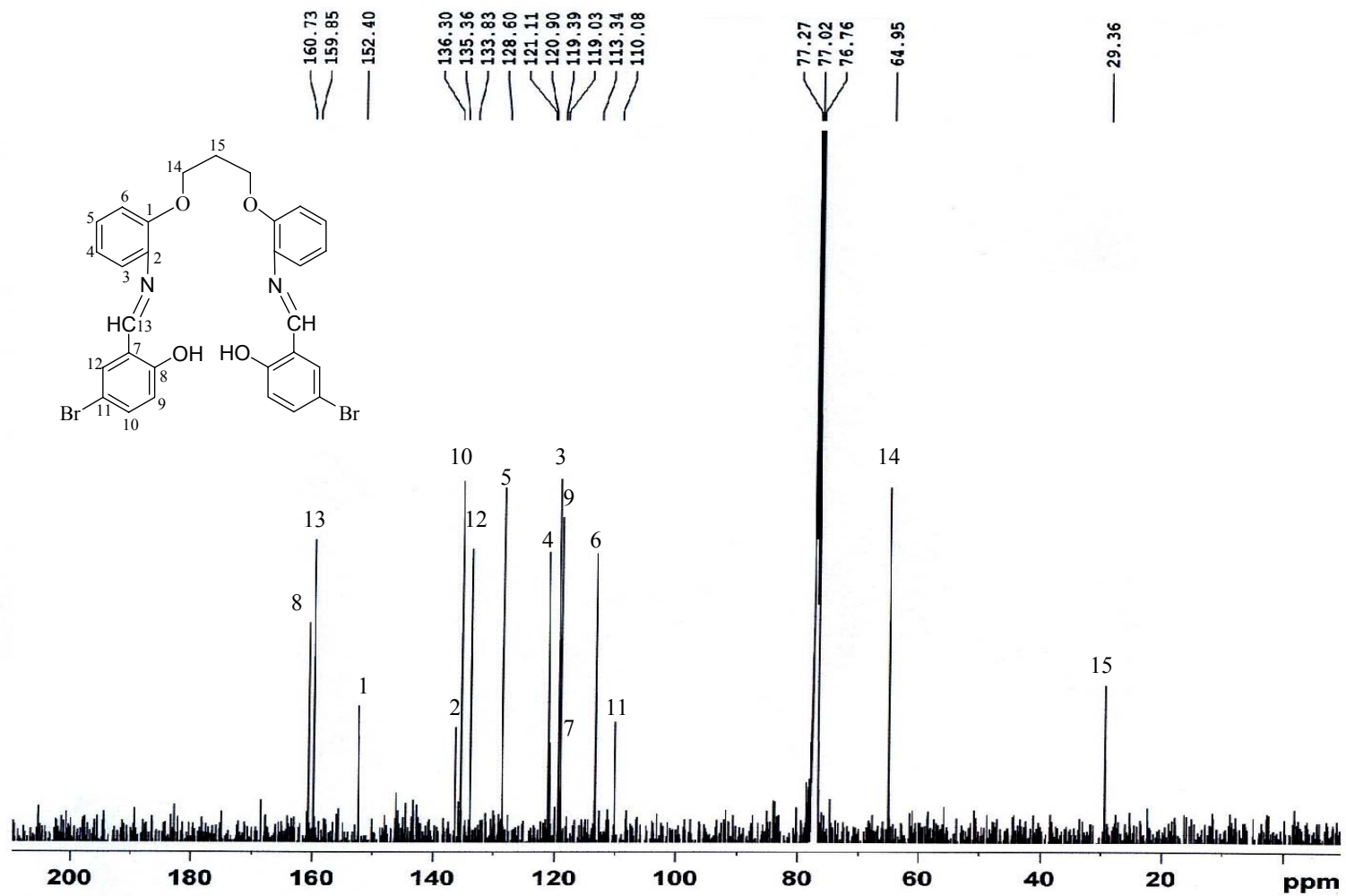
EK 49. Bileşik (16)'nın IR spektrumu



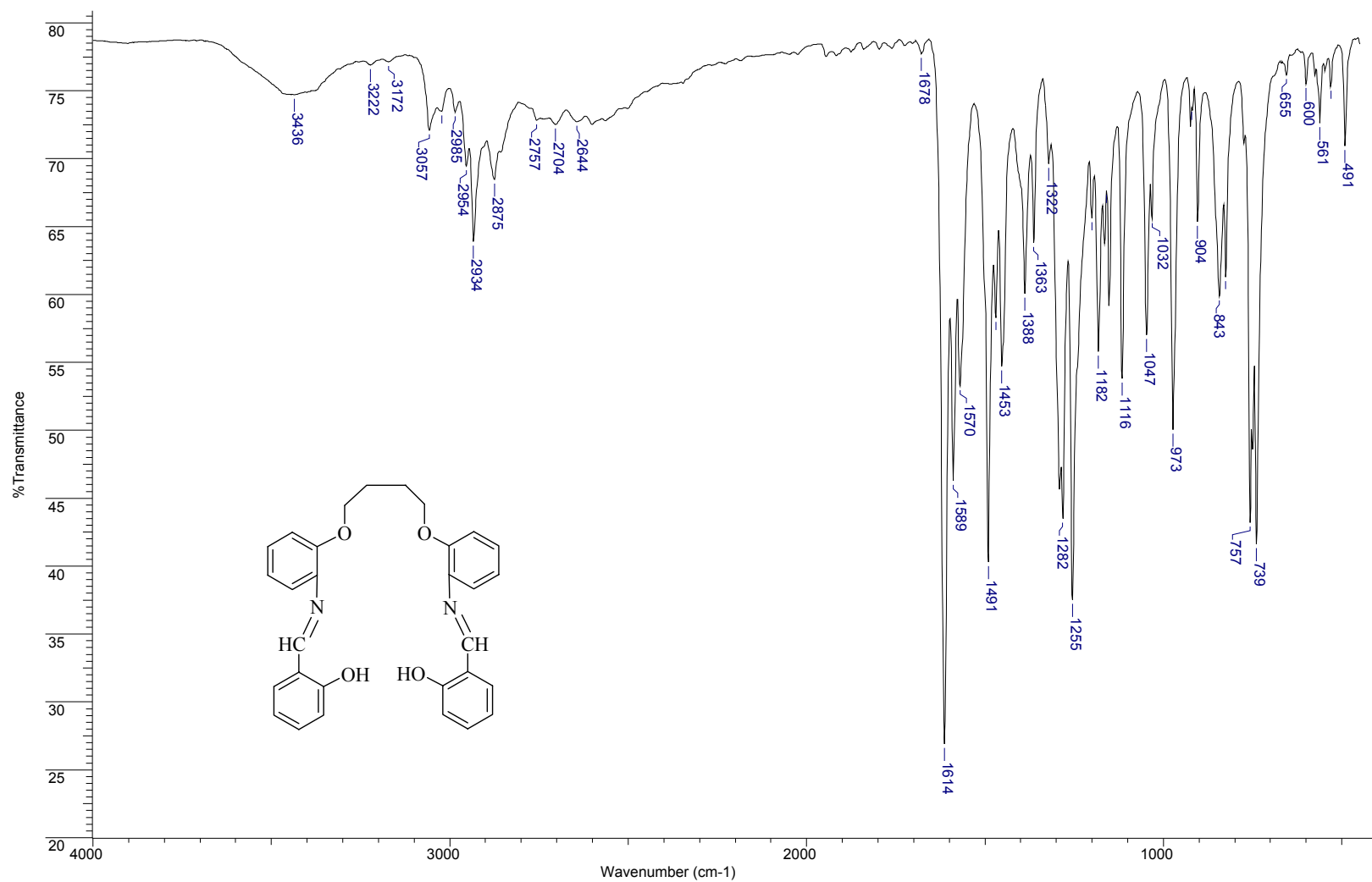
EK 50. Bileşik (16)'nın ^1H -NMR spektrumu



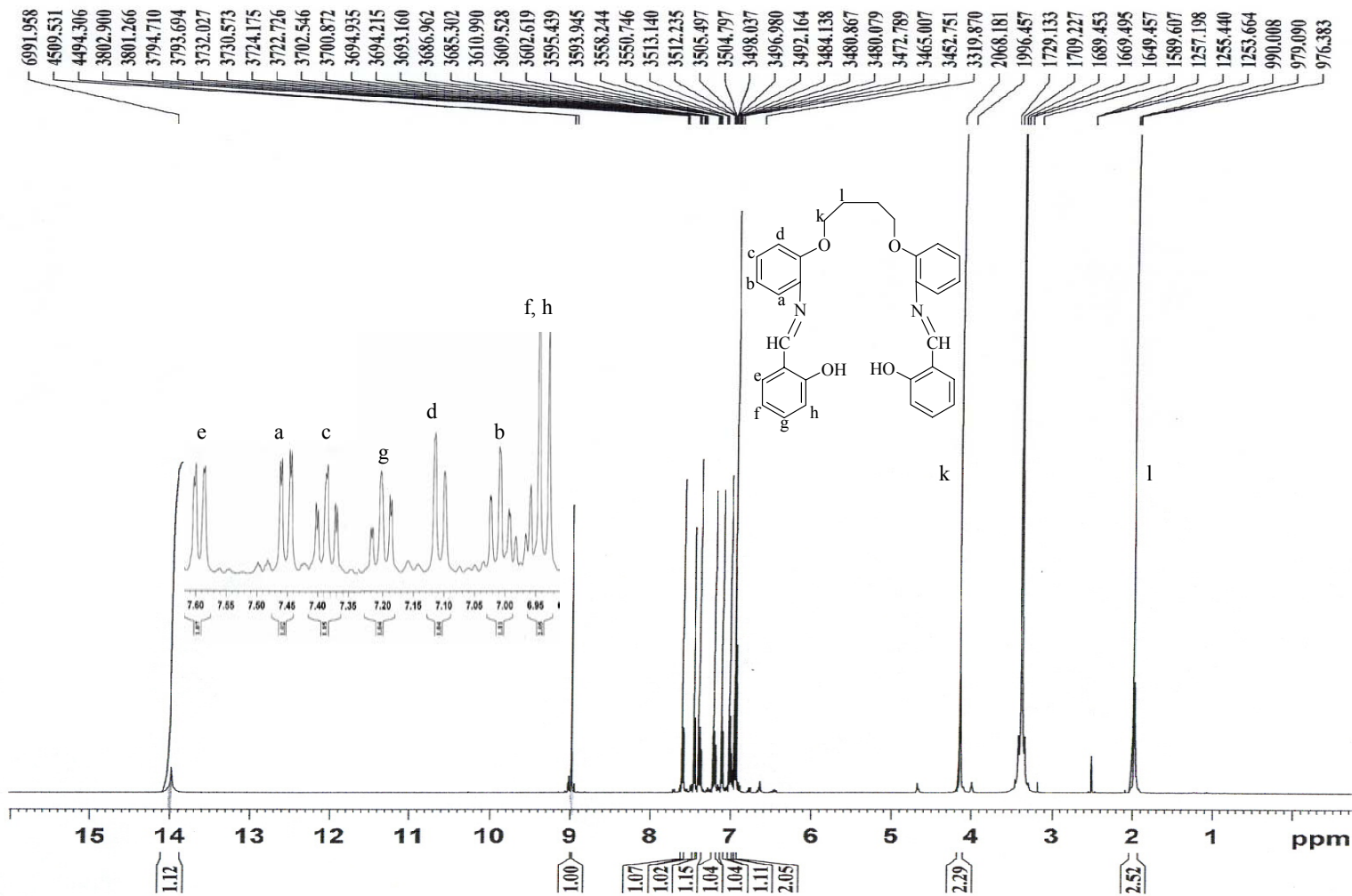
EK 51. Bileşik (16)'nın ^{13}C -NMR spektrumu



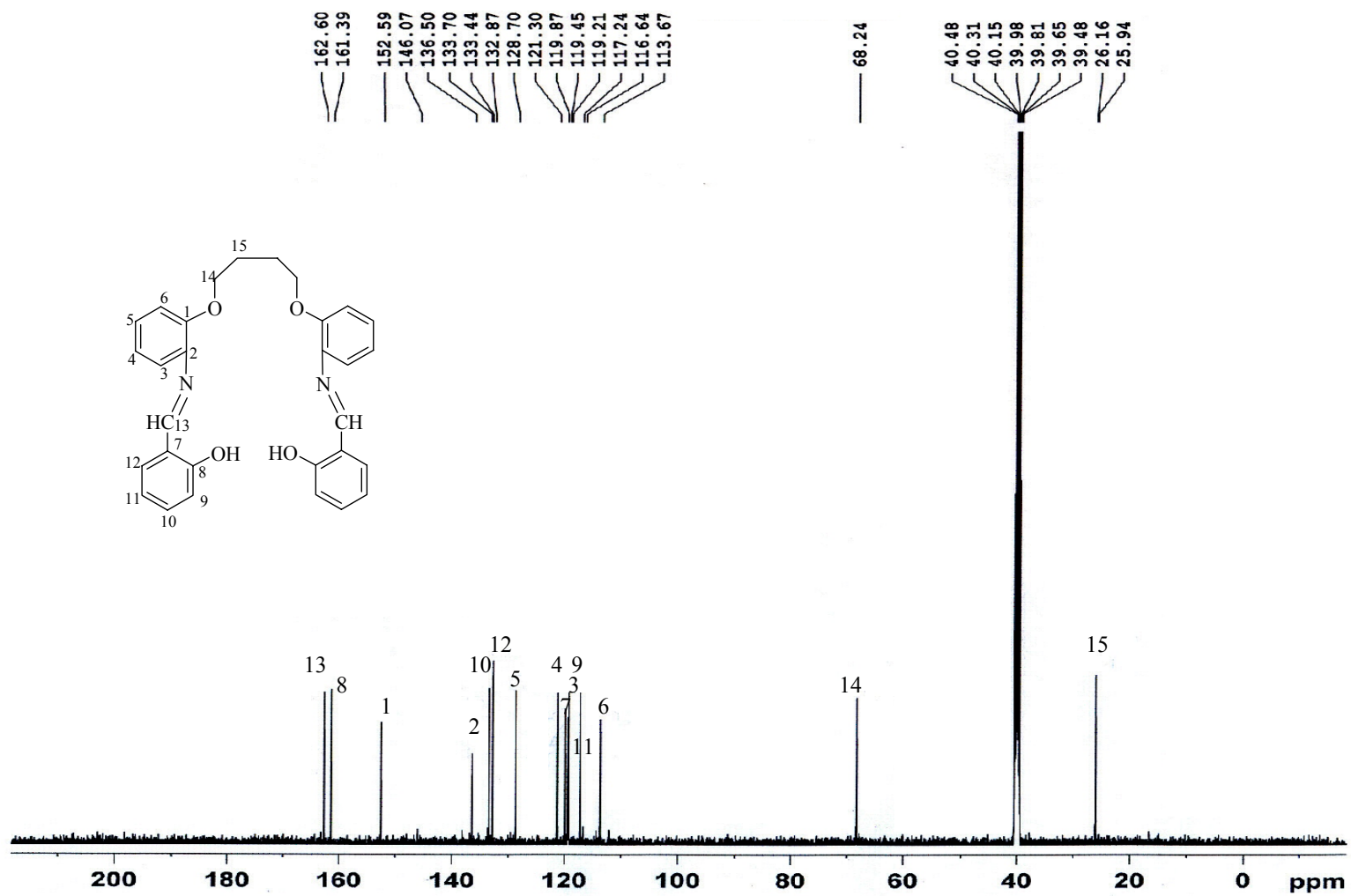
EK 52. Bileşik (17)'nin IR spektrumu



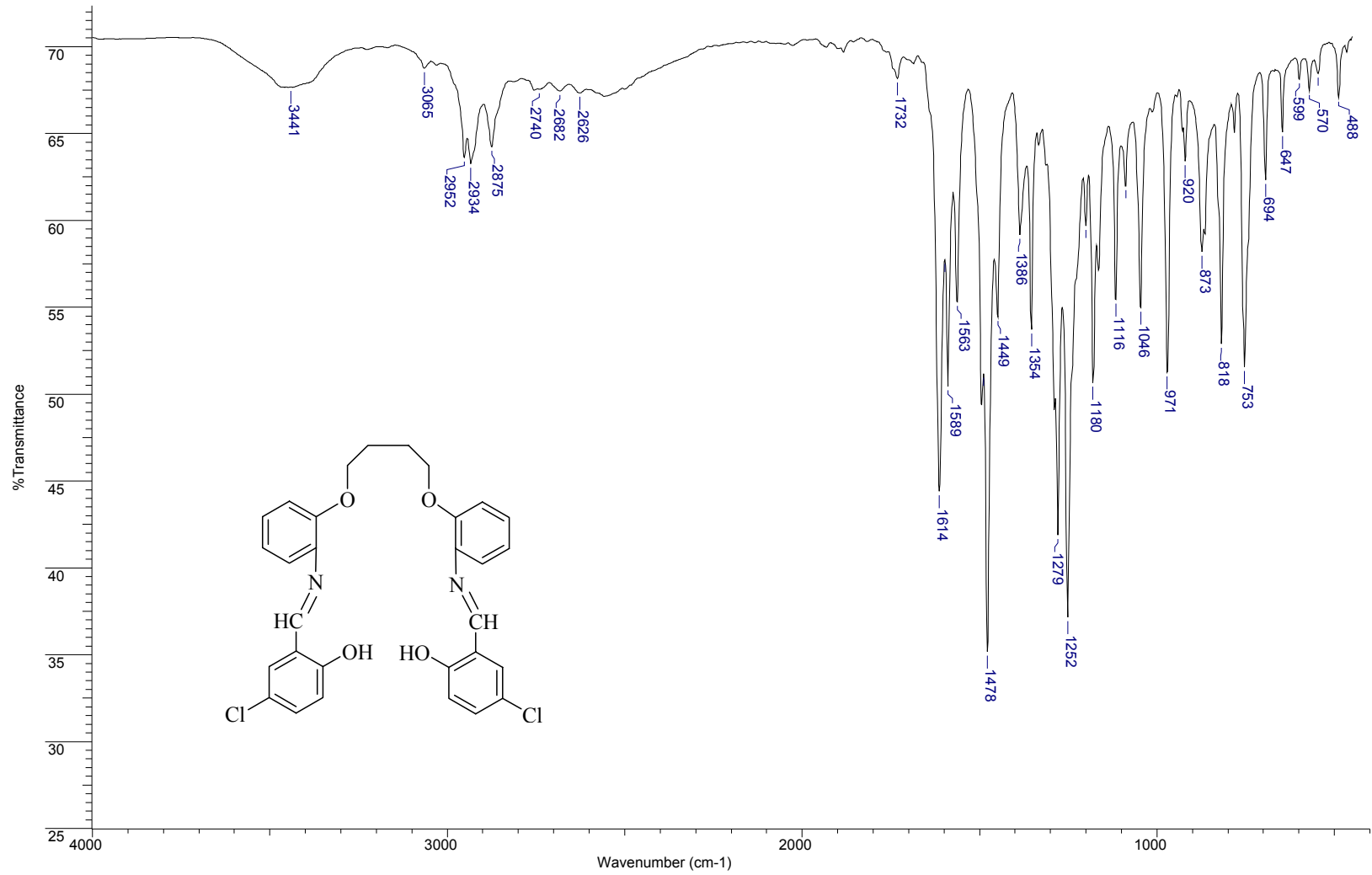
EK 53. Bileşik (17)'nin ¹H-NMR spektrumu



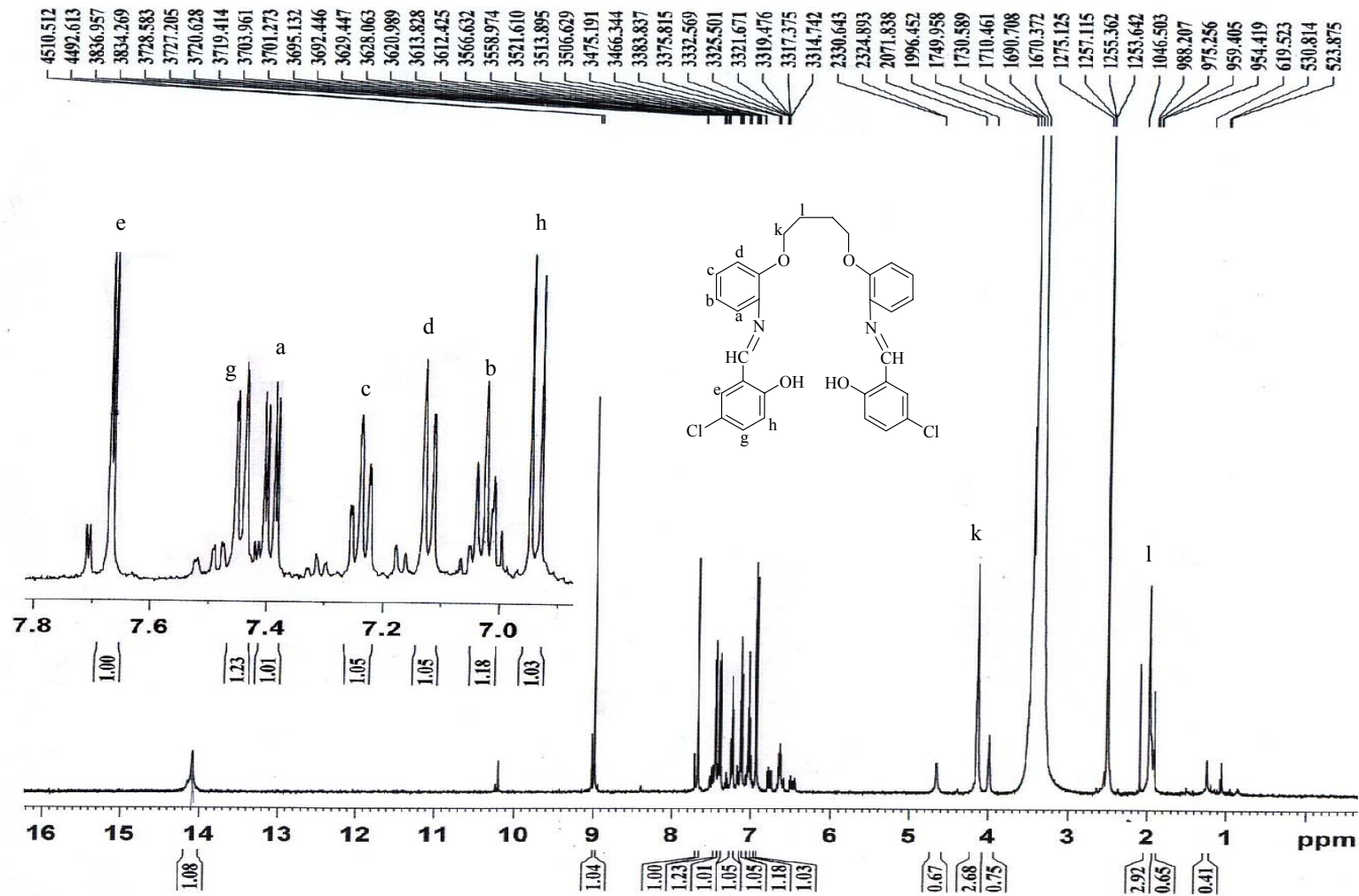
EK 54. Bileşik (17)'nin ^{13}C -NMR spektrumu



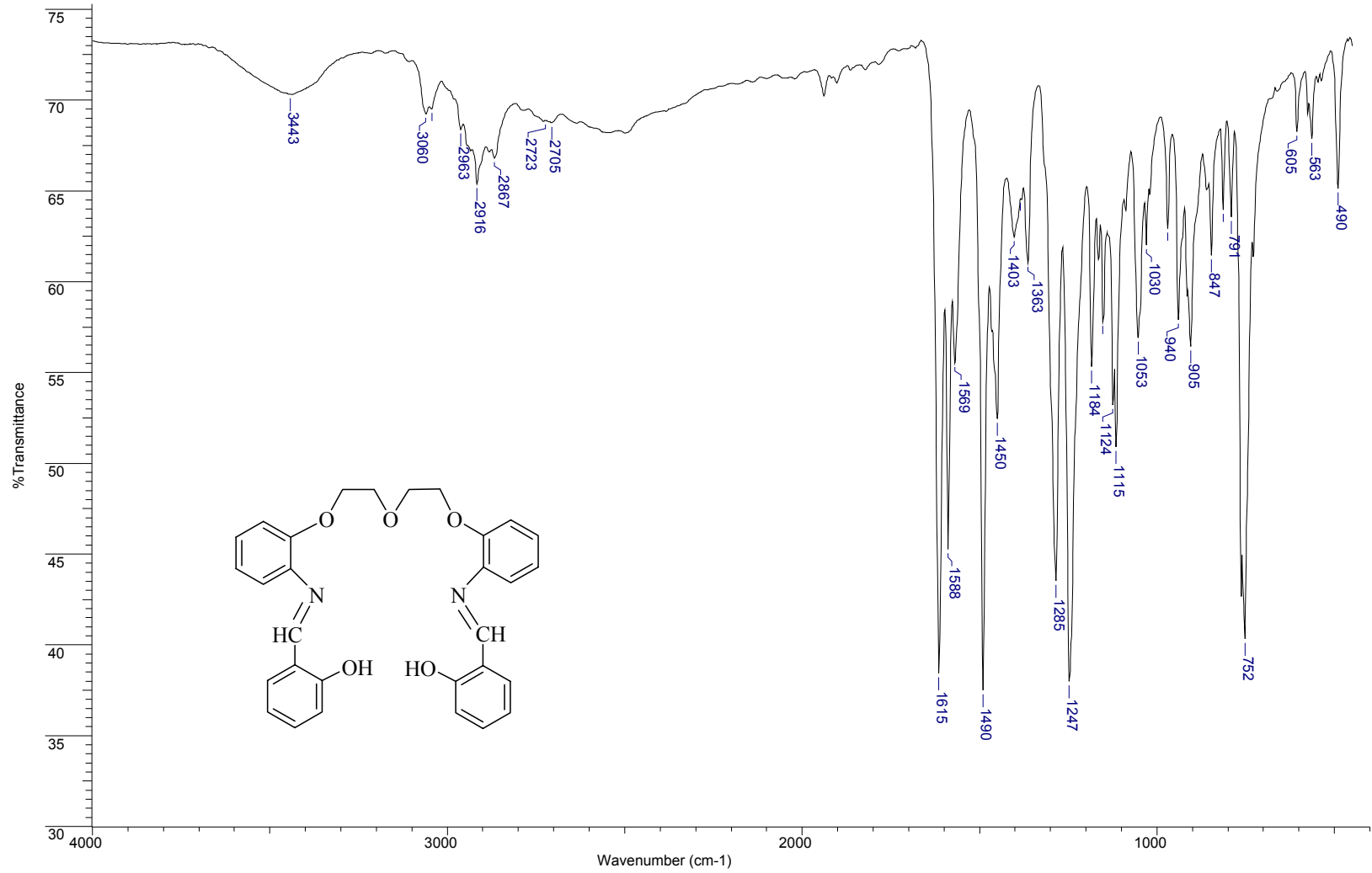
EK 55. Bileşik (18)'in IR spektrumu



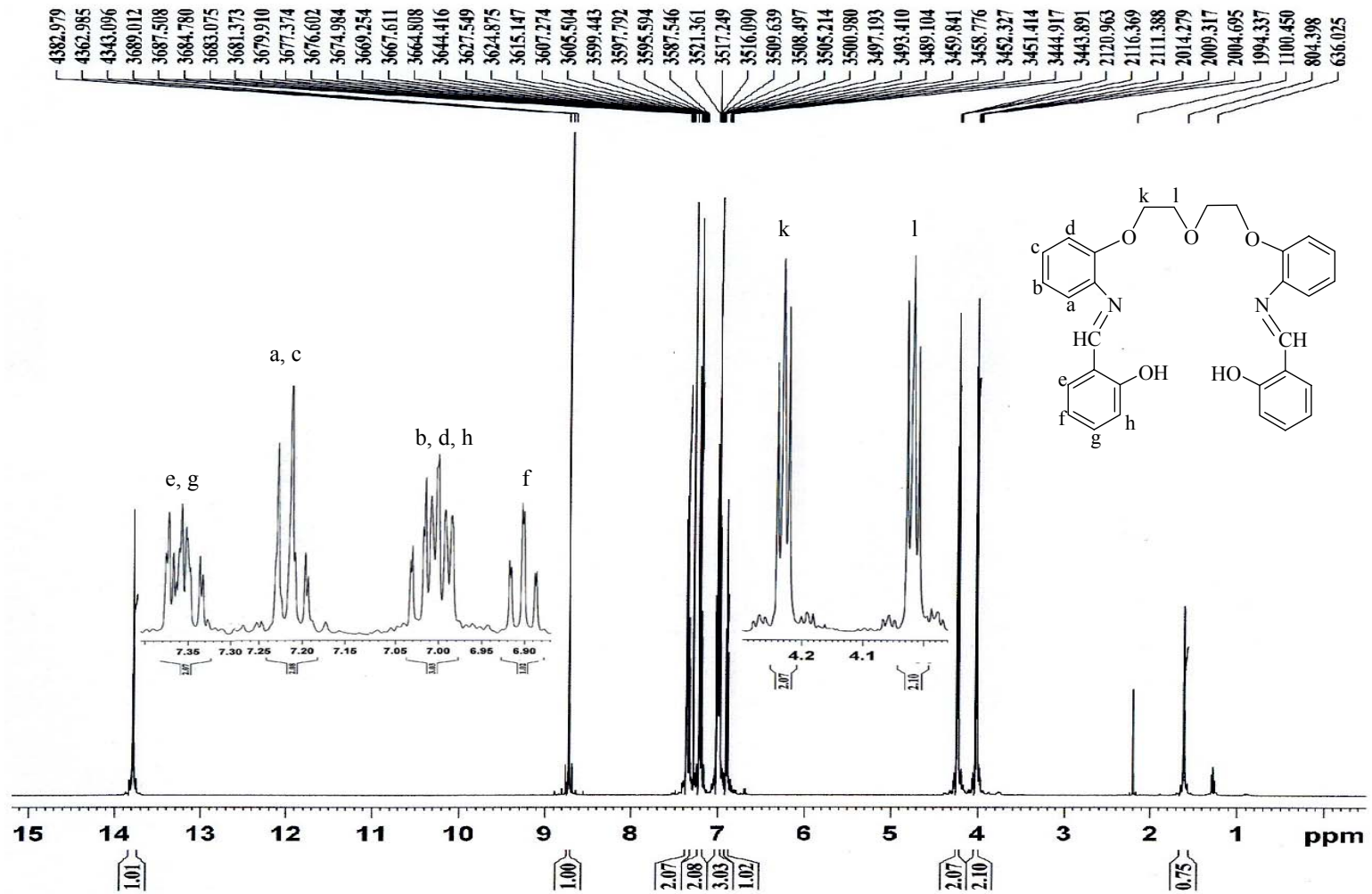
EK 56. Bileşik (18)'in ^1H -NMR spektrumu



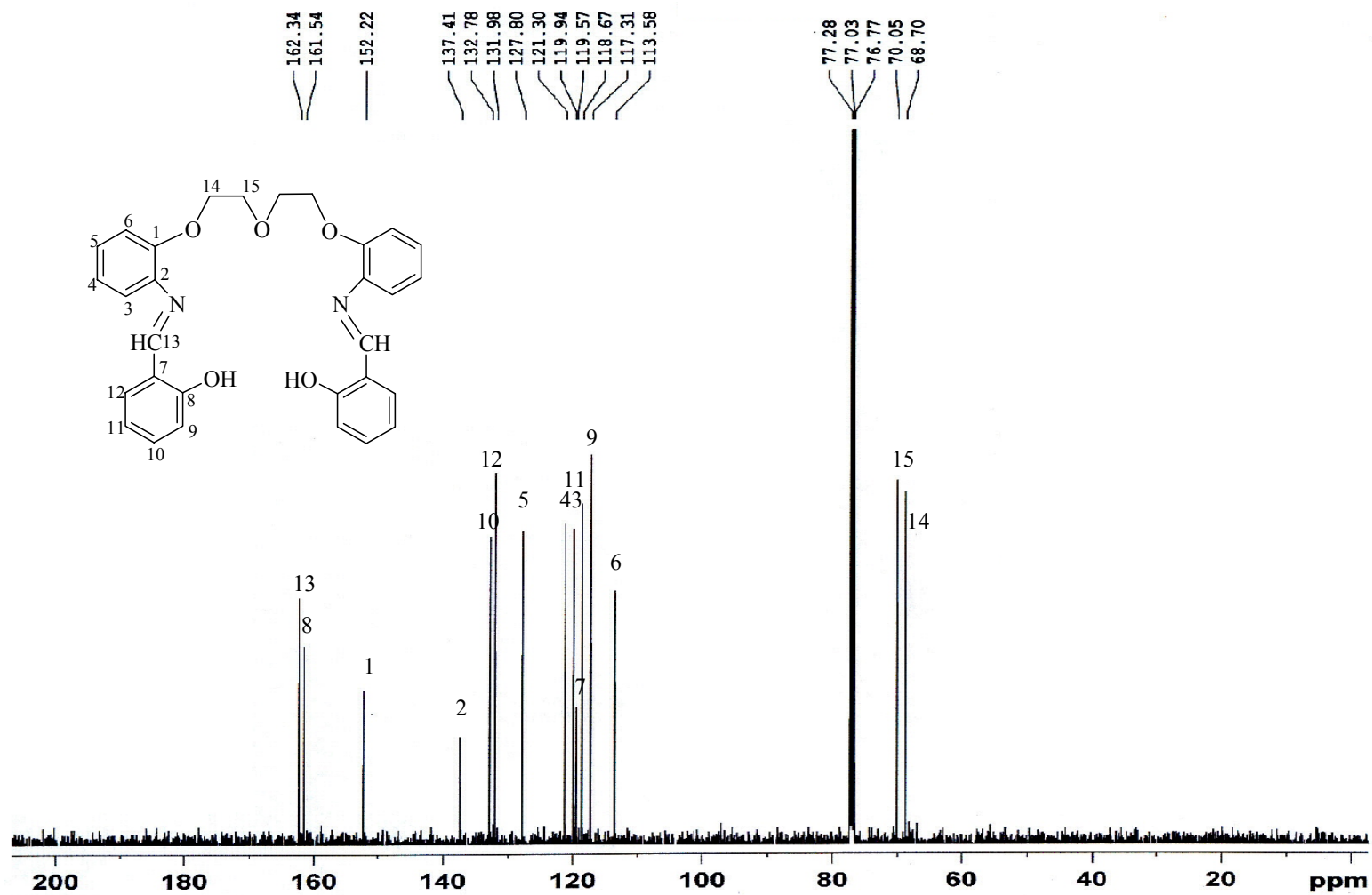
EK 57. Bileşik (19)'un IR spektrumu



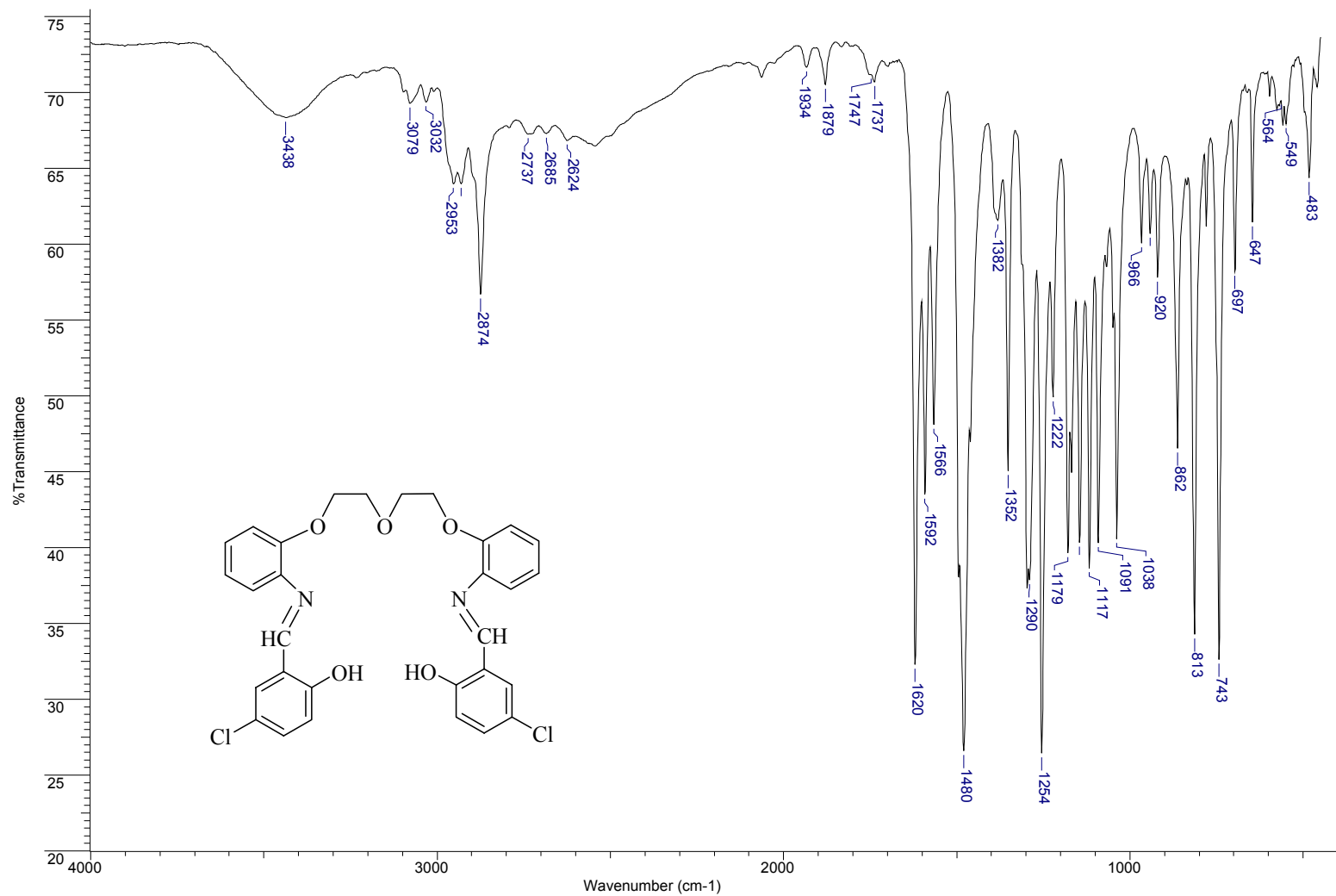
EK 58. Bileşik (19)'un ^1H -NMR spektrumu



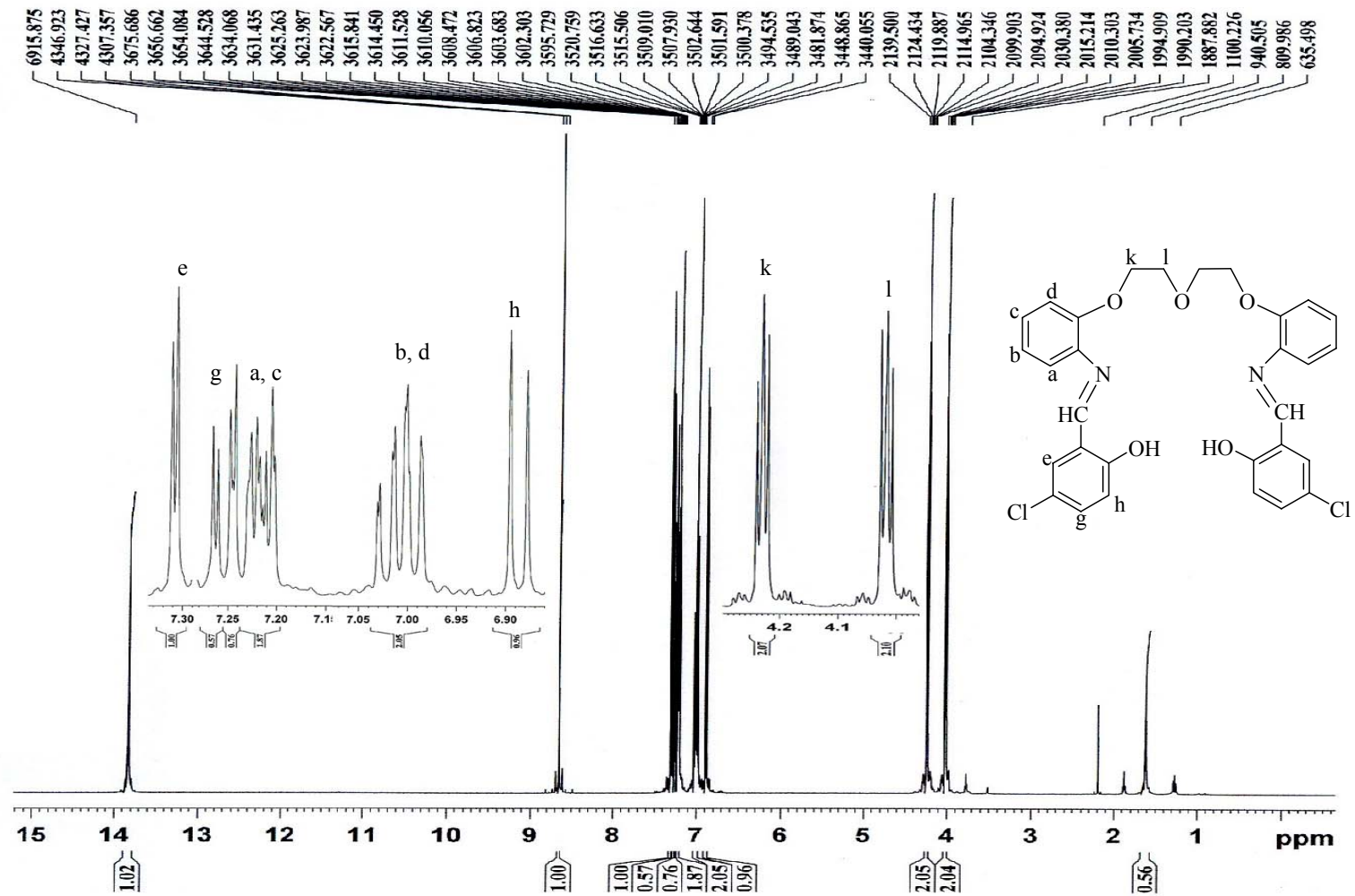
EK 59. Bileşik (19)'un ^{13}C -NMR spektrumu



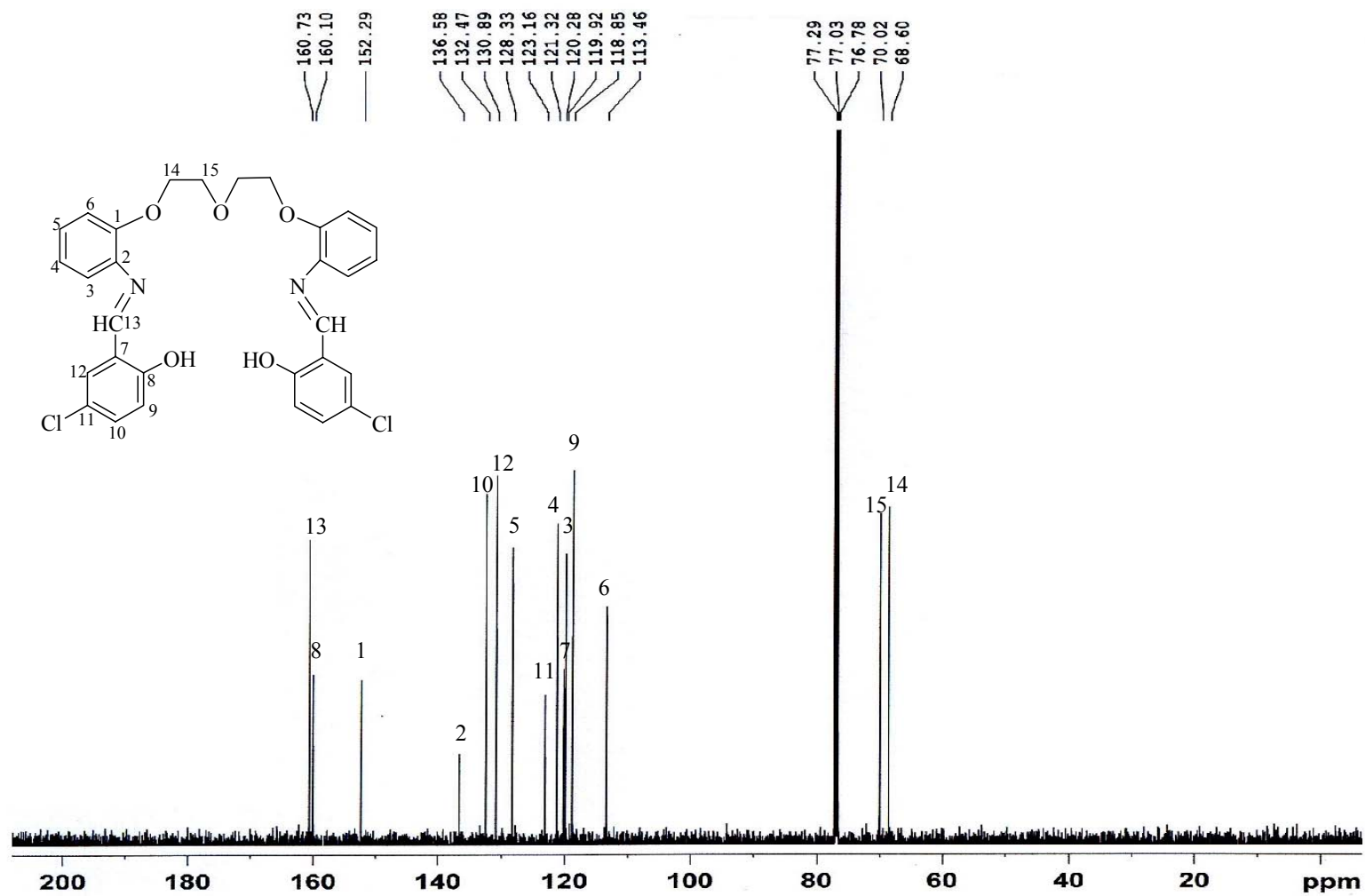
EK 60. Bileşik (20)'nin IR spektrumu



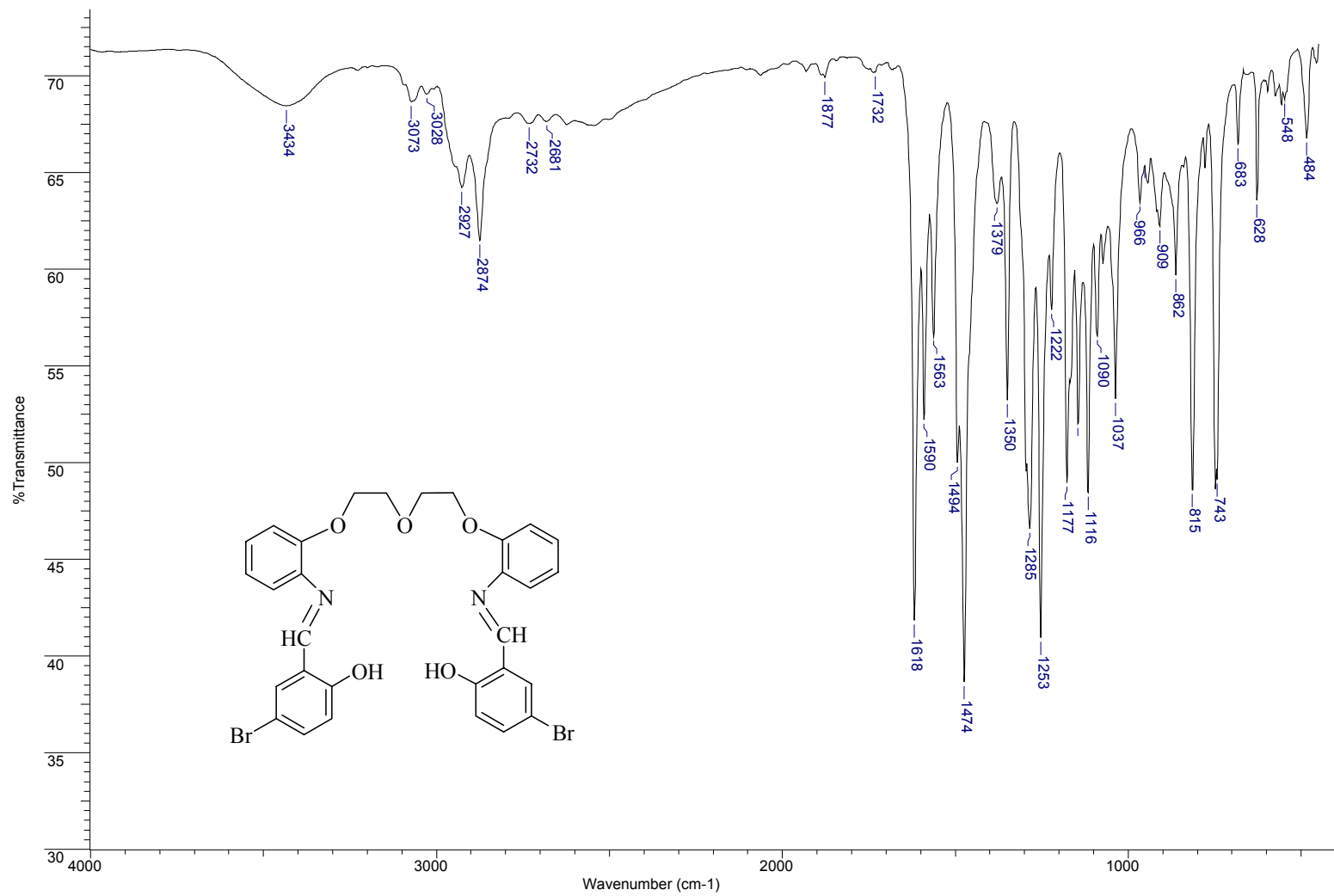
EK 61. Bileşik (20)'nin ^1H -NMR spektrumu



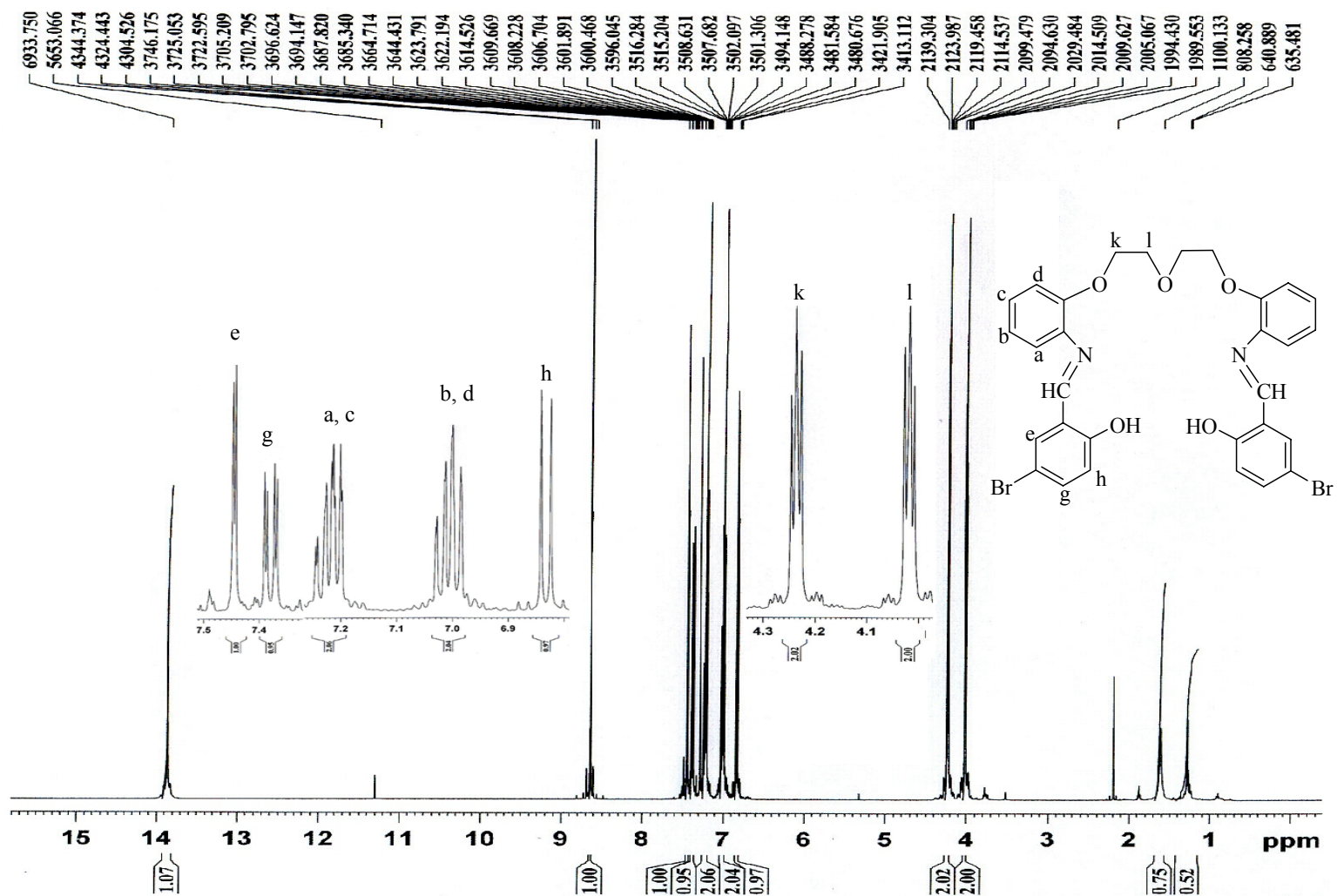
EK 62. Bileşik (20)'nin ^{13}C -NMR spektrumu



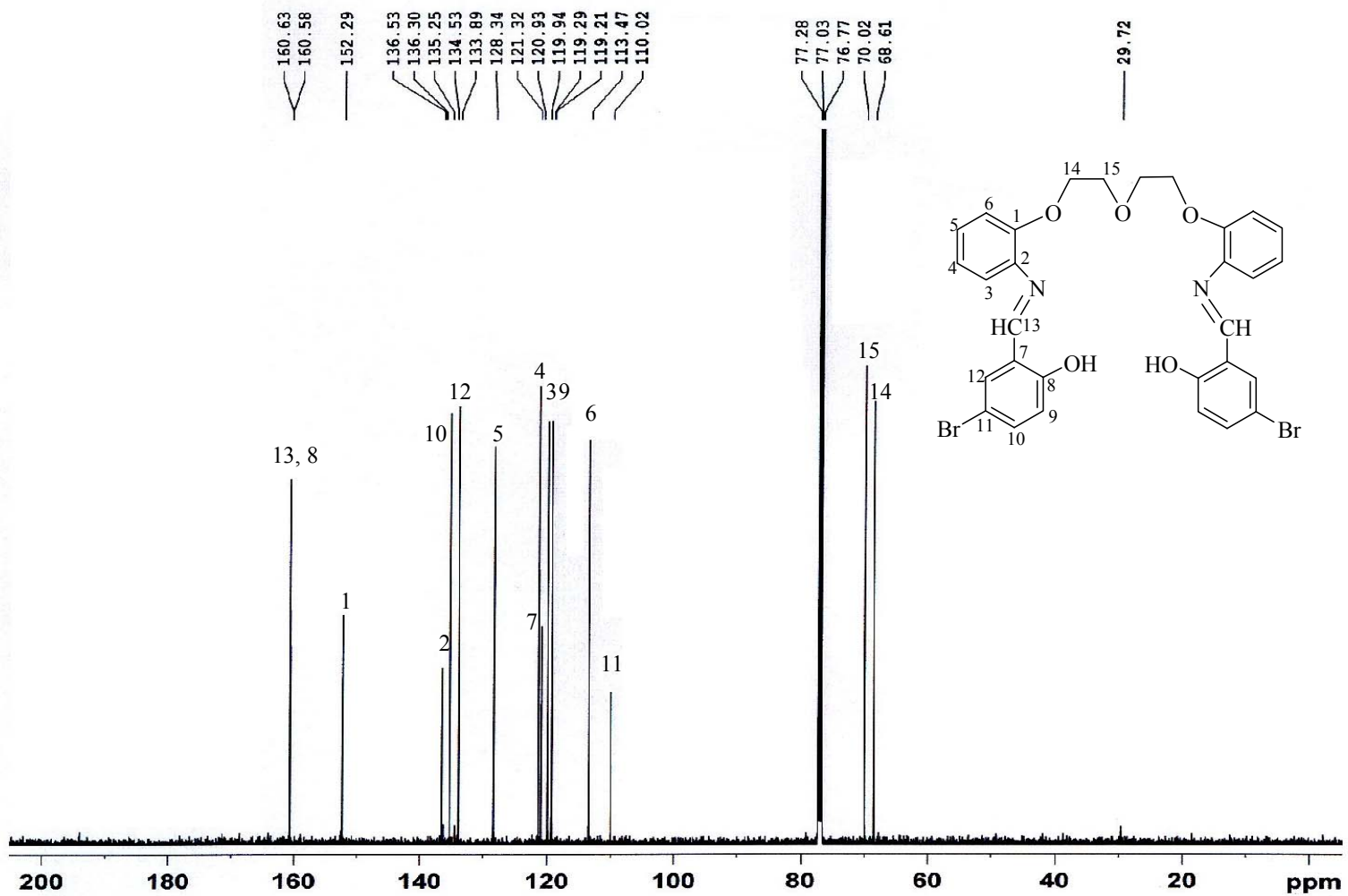
EK 63. Bileşik (21)'in IR spektrumu



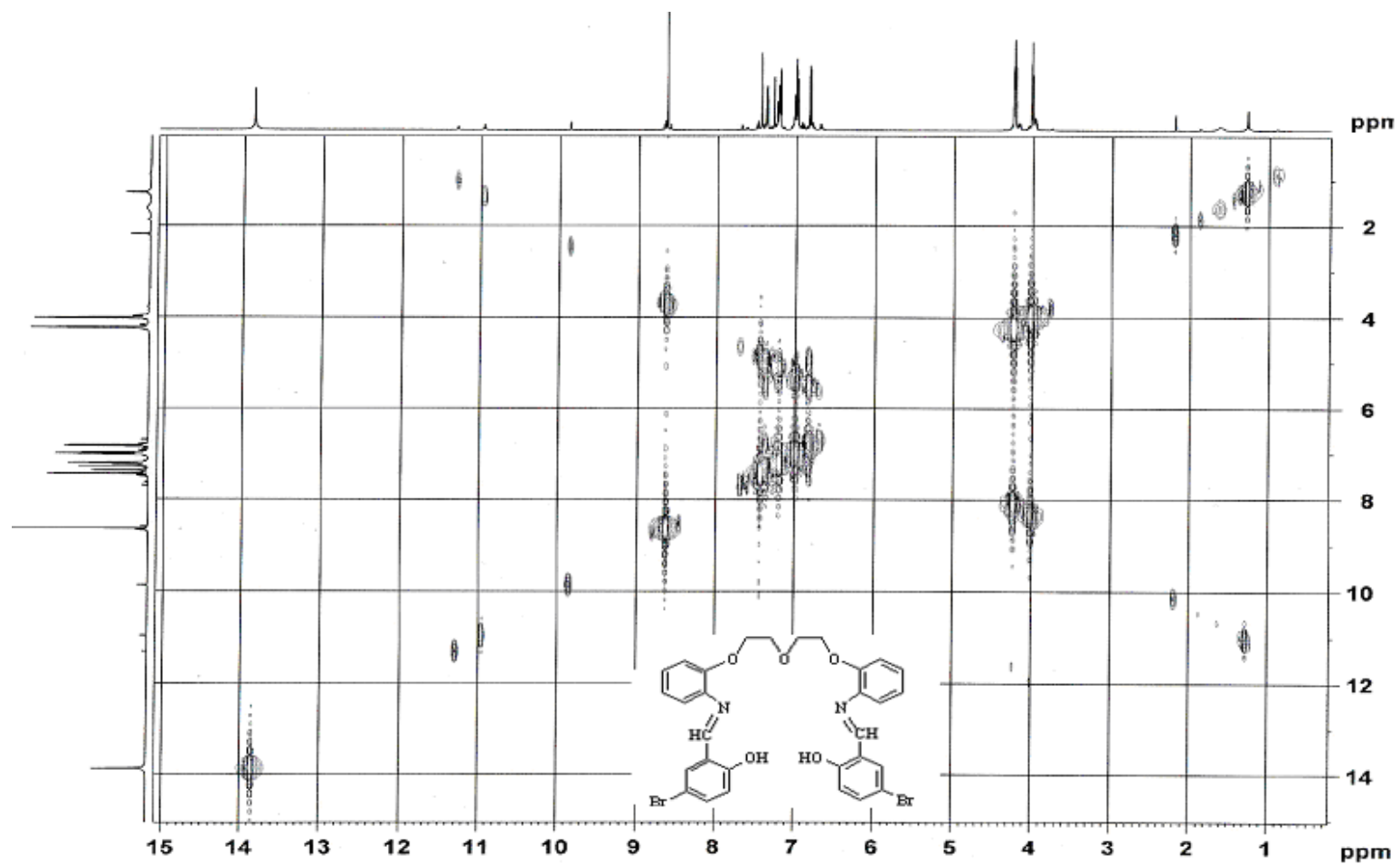
EK 64. Bileşik (21)'in ^1H -NMR spektrumu



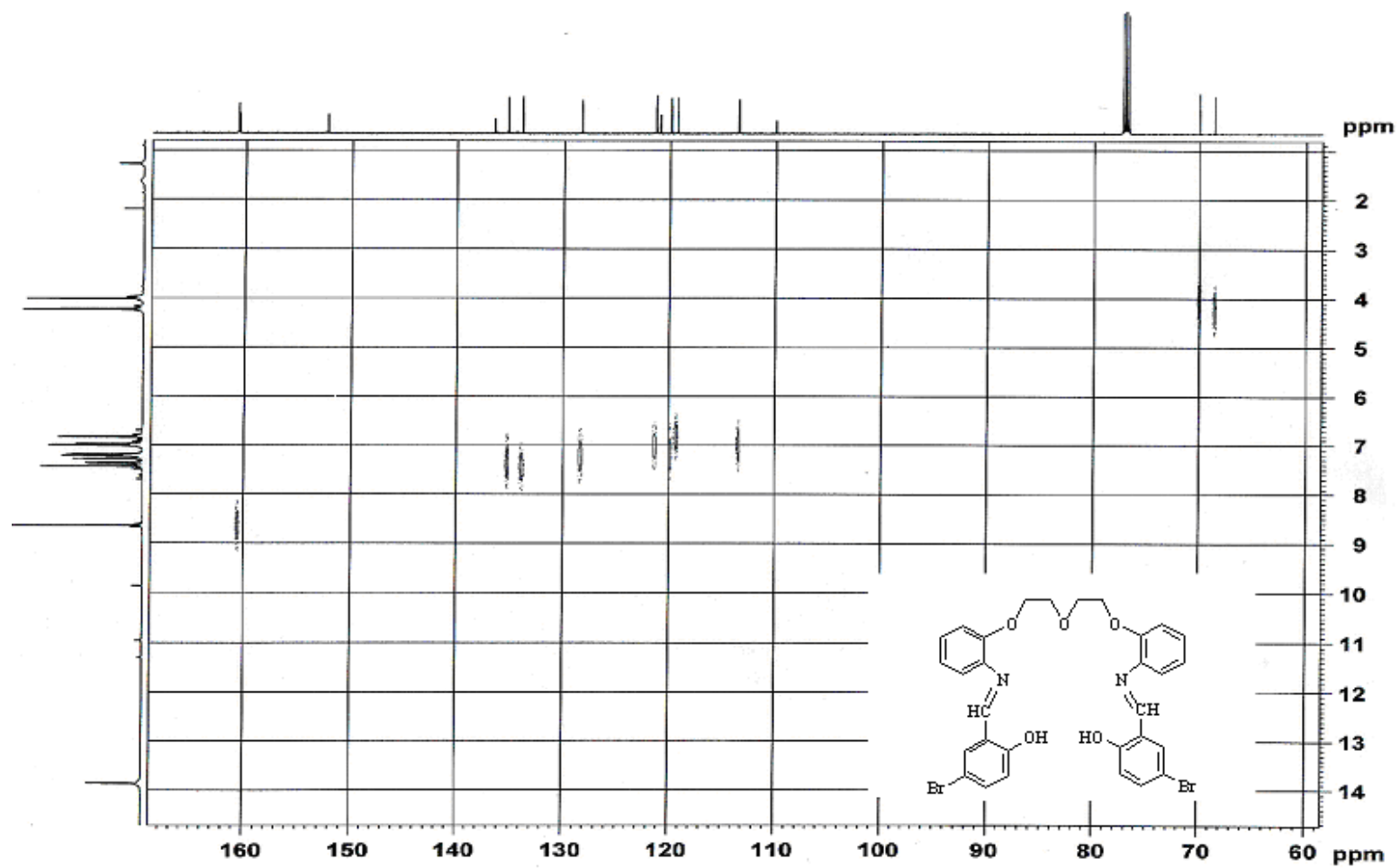
EK 65. Bileşik (21)'in ^{13}C -NMR spektrumu



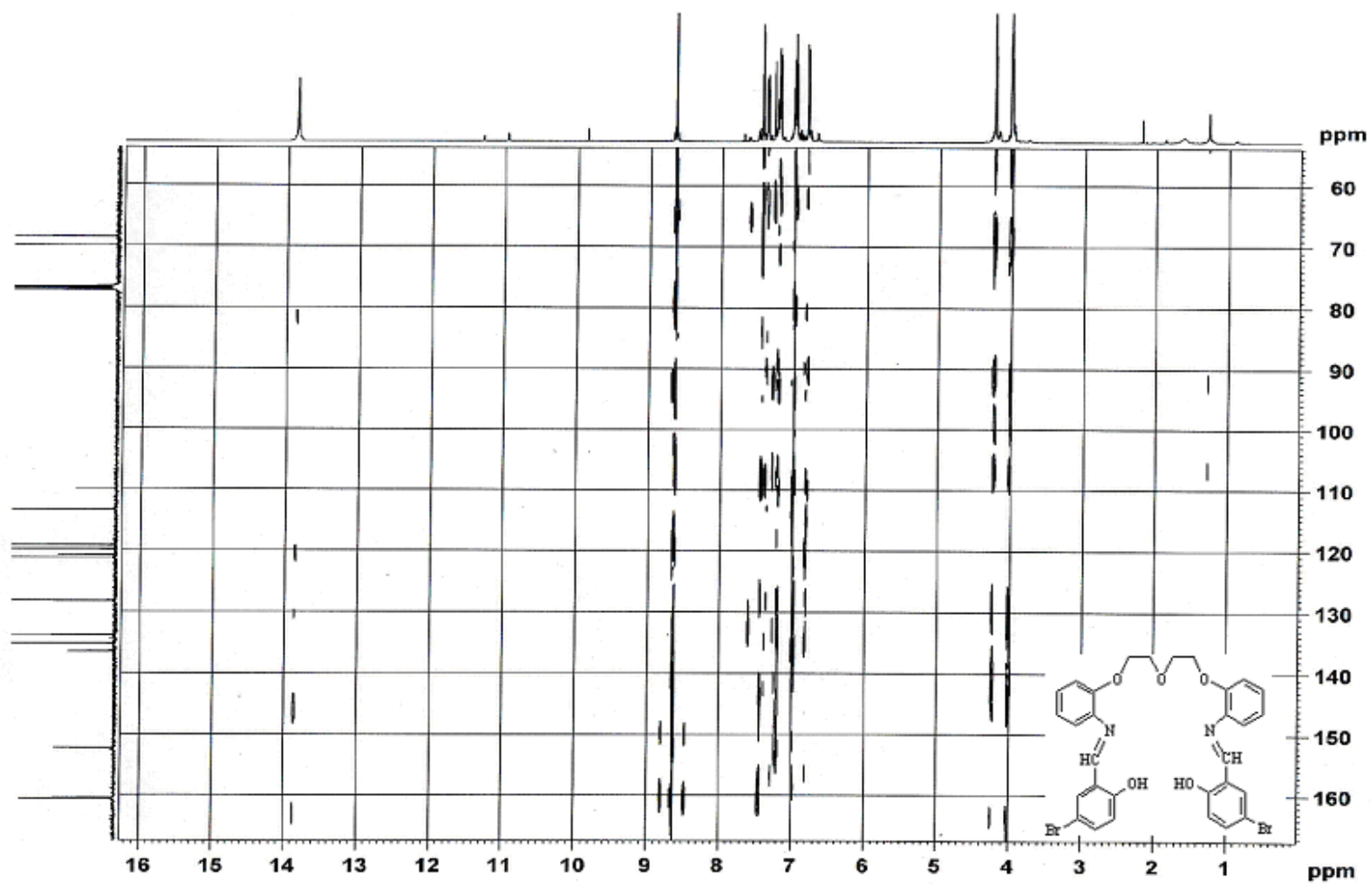
EK 66. Bileşik (21)'in COSY spektrumu



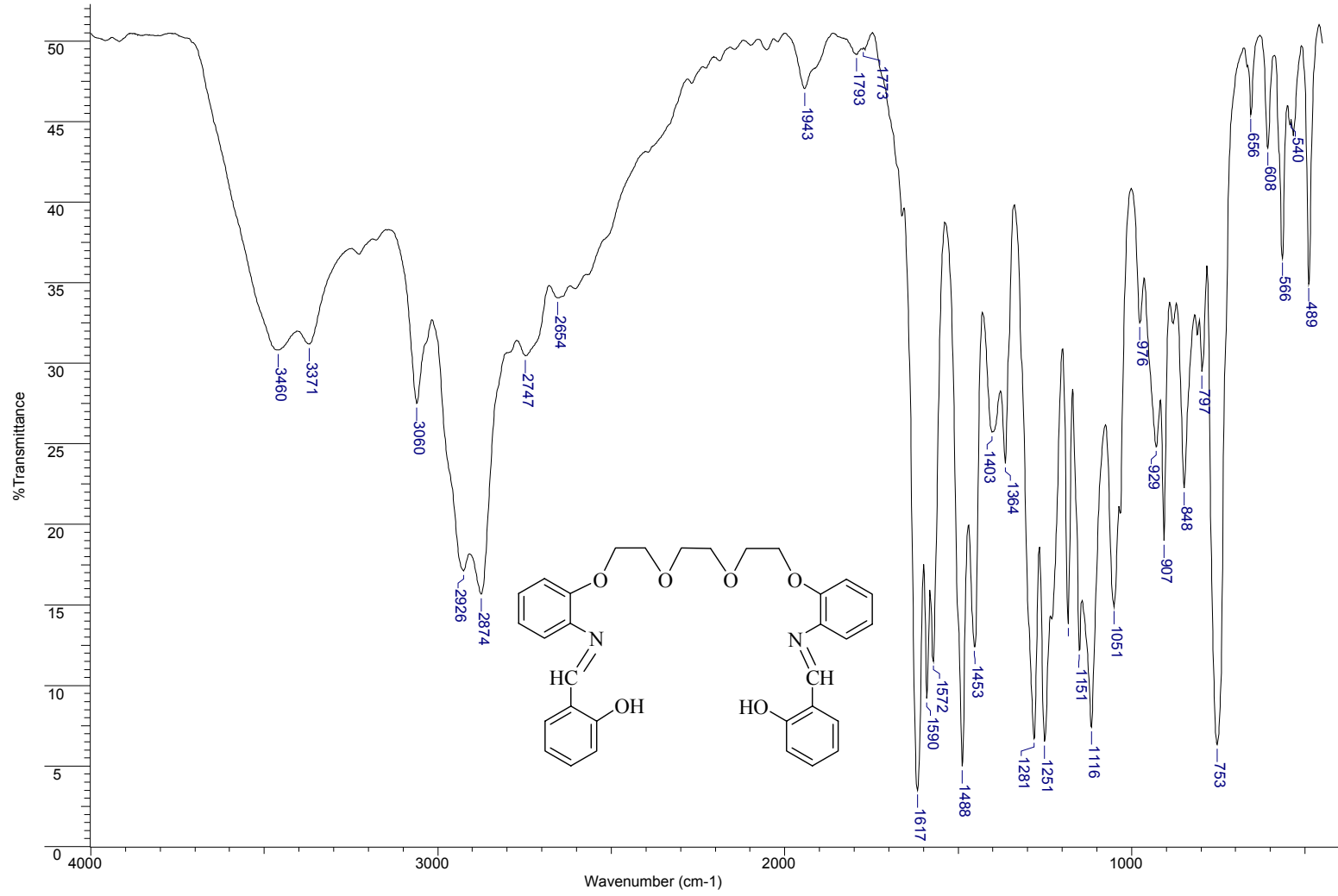
EK 67. Bileşik (21)'in HETCOR spektrumu



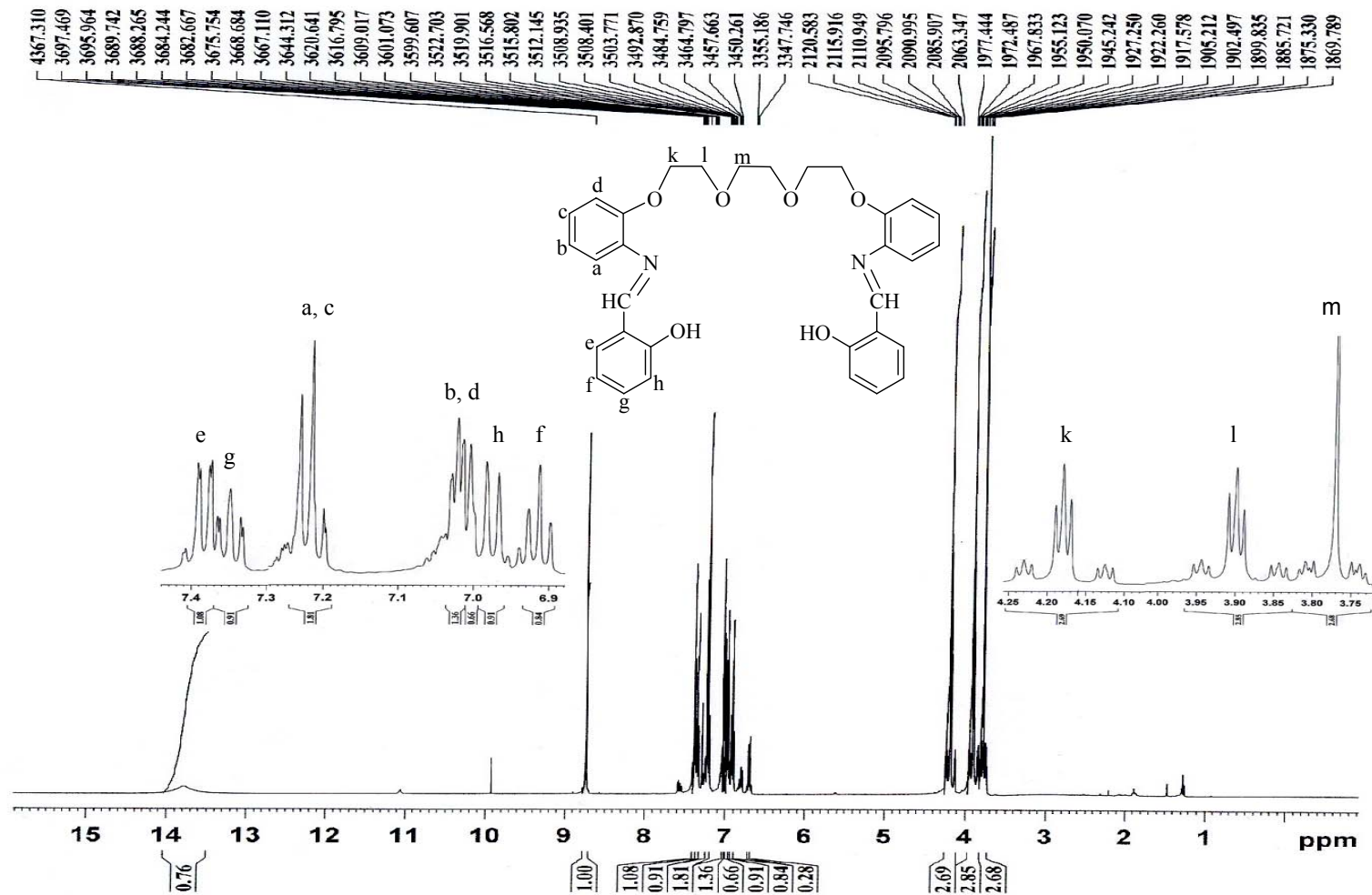
EK 68. Bileşik (21)'in HMBC spektrumu



EK 69. Bileşik (22)'nin IR spektrumu



EK 70. Bileşik (22)'nin ^1H -NMR spektrumu



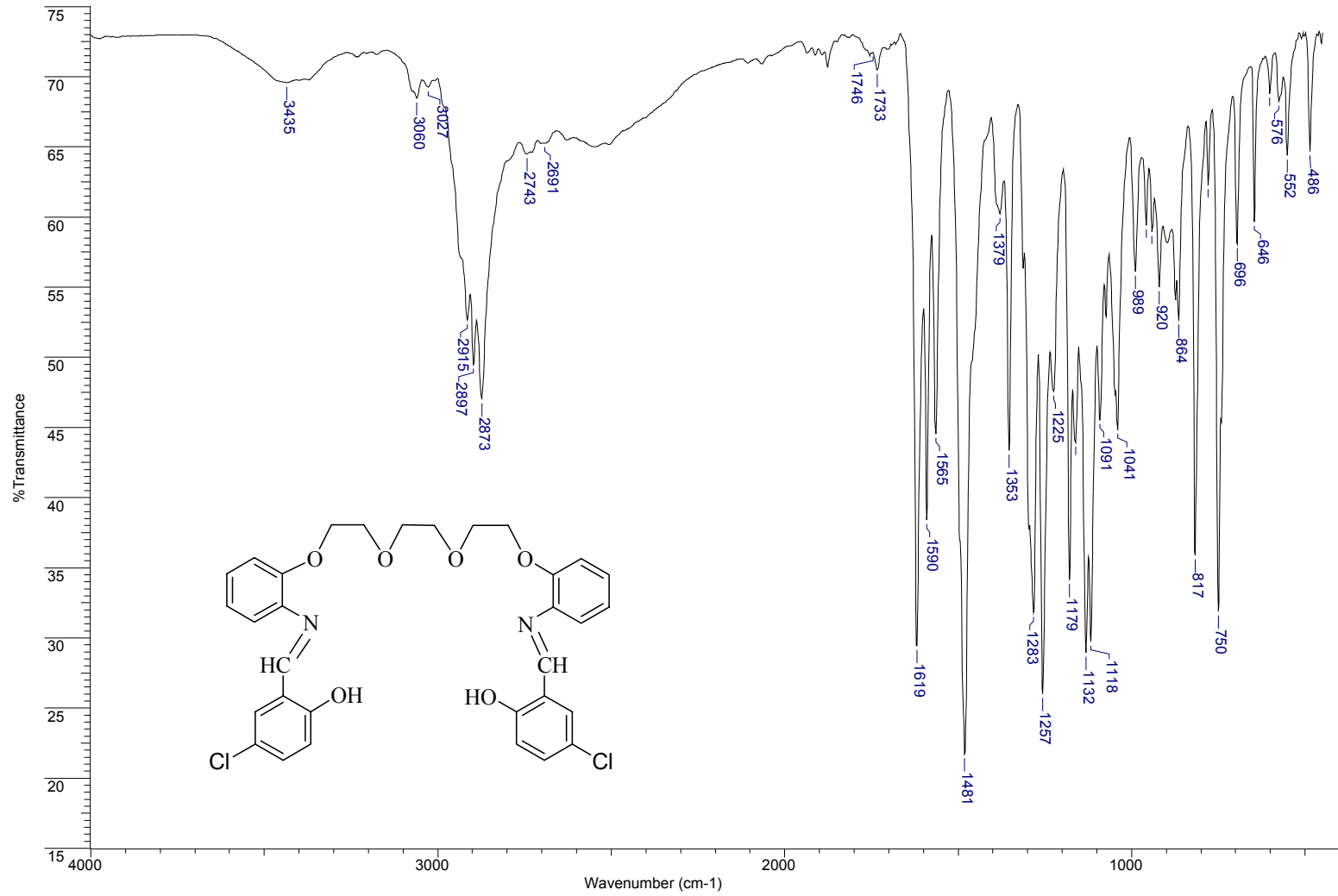
The figure displays the ^{13}C NMR spectrum of compound 16. The x-axis represents the chemical shift in ppm, ranging from 0 to 200. The spectrum shows several distinct peaks, which are assigned to specific carbon atoms in the molecule, as indicated by the numbers 1 through 16. The chemical structure of compound 16 is shown in the upper right corner, with the corresponding carbon atoms numbered. The structure consists of a central benzene ring substituted with a hydroxyl group (OH) and a phenyl group. The phenyl group is further substituted with a hydroxyl group (OH) and a phenyl group. The central benzene ring is also substituted with a hydroxyl group (OH) and a phenyl group. The chemical structure is shown with the following numbering: 1 (central benzene ring), 2 (central benzene ring), 3 (central benzene ring), 4 (central benzene ring), 5 (central benzene ring), 6 (central benzene ring), 7 (central benzene ring), 8 (central benzene ring), 9 (central benzene ring), 10 (central benzene ring), 11 (central benzene ring), 12 (central benzene ring), 13 (central benzene ring), 14 (central benzene ring), 15 (central benzene ring), 16 (central benzene ring).

Chemical structure of compound 16 is shown, featuring a central benzene ring substituted with a hydroxyl group (OH) and a phenyl group. The phenyl group is further substituted with a hydroxyl group (OH) and a phenyl group. The central benzene ring is also substituted with a hydroxyl group (OH) and a phenyl group. The chemical structure is shown with the following numbering: 1 (central benzene ring), 2 (central benzene ring), 3 (central benzene ring), 4 (central benzene ring), 5 (central benzene ring), 6 (central benzene ring), 7 (central benzene ring), 8 (central benzene ring), 9 (central benzene ring), 10 (central benzene ring), 11 (central benzene ring), 12 (central benzene ring), 13 (central benzene ring), 14 (central benzene ring), 15 (central benzene ring), 16 (central benzene ring).

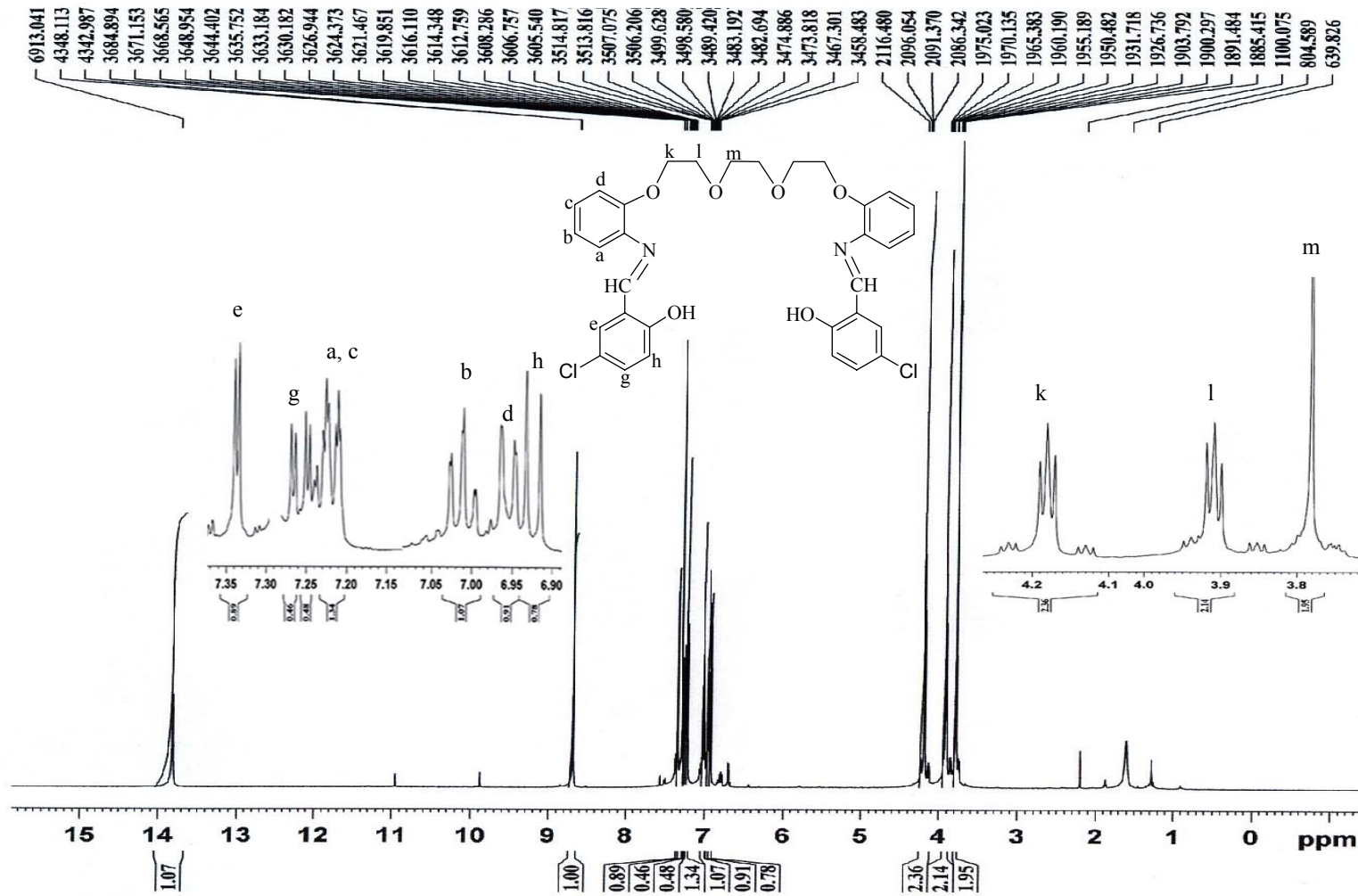
Peak assignments (ppm):

- 196.62, 162.45, 162.29, 161.55, 152.22, 152.19, 146.35, 137.47, 137.36, 137.07, 137.01, 133.75, 132.90, 132.84, 132.04, 127.87, 127.78, 121.90, 121.76, 121.40, 121.30, 120.70, 120.10, 119.87, 119.81, 119.57, 118.75, 118.70, 118.31, 118.26, 117.64, 117.32, 115.34, 115.24, 113.48, 113.09, 112.97, 77.31, 77.06, 76.80, 71.10, 71.05, 70.82, 69.89, 69.79, 69.76, 69.66, 68.72, 68.53, 68.44, 68.34, 67.99, 67.68, 58.47, 29.15, 23.93, 18.46.

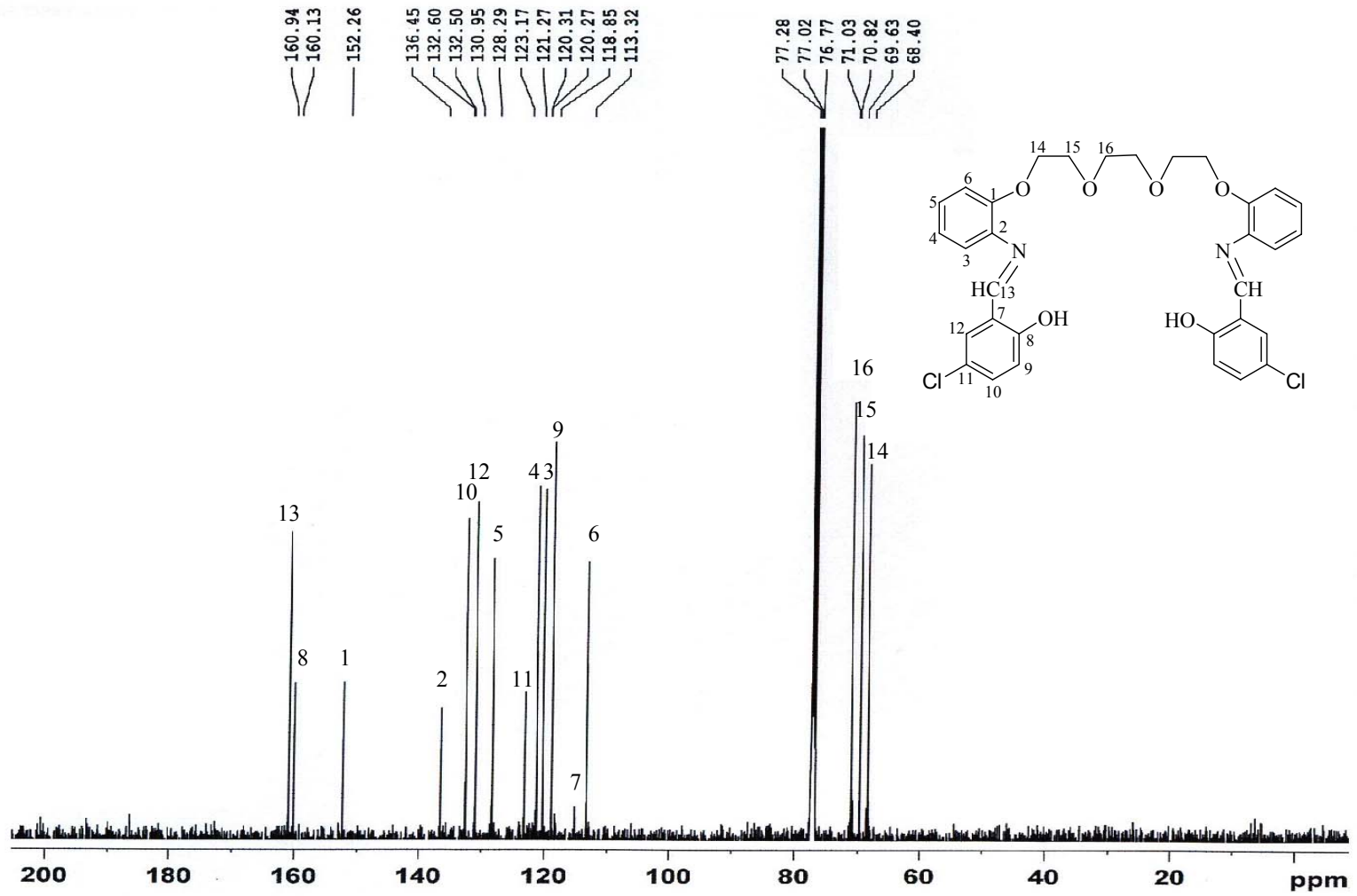
EK 72. Bileşik (23)'ün IR spektrumu



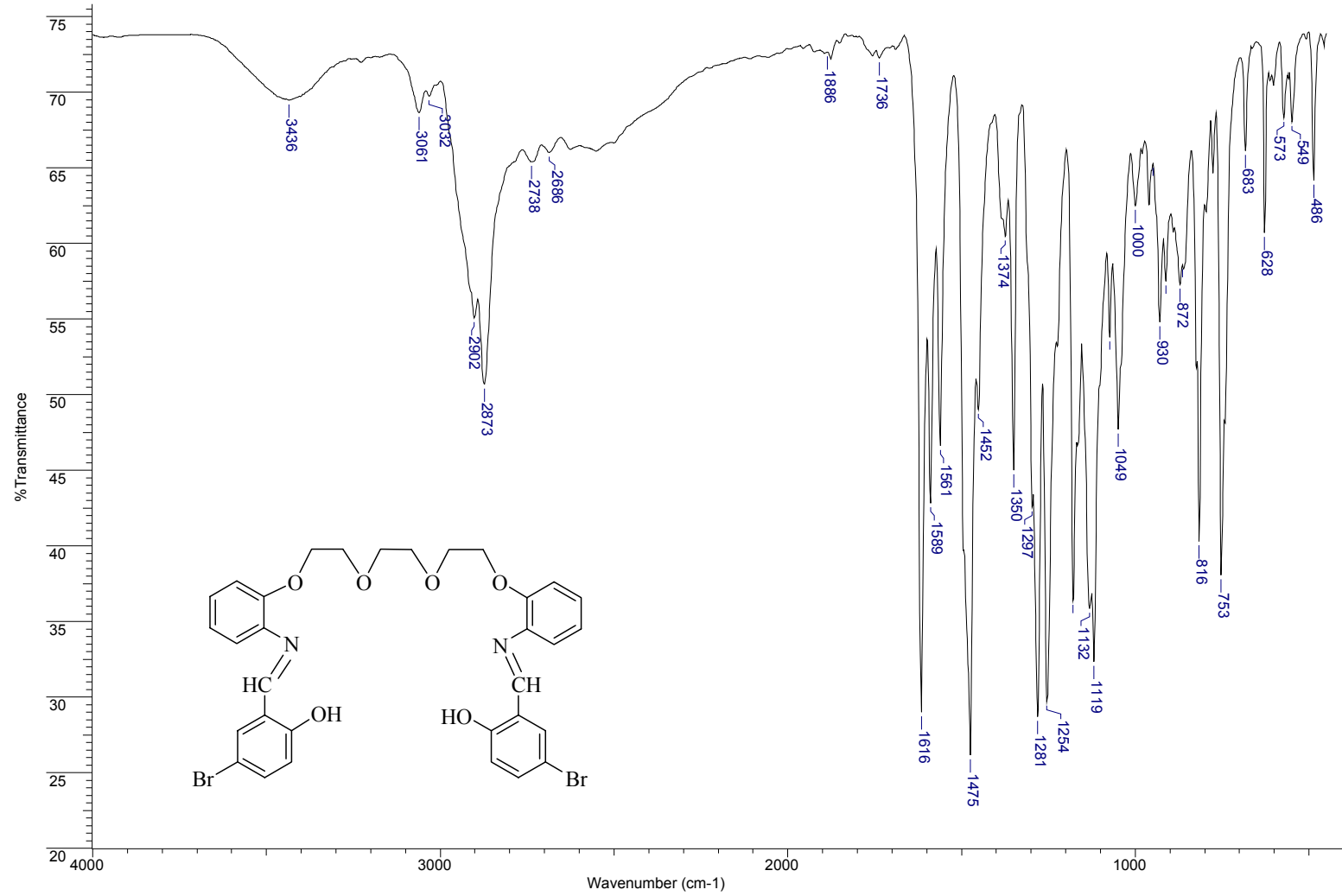
EK 73. Bileşik (23)'ün ^1H -NMR spektrumu



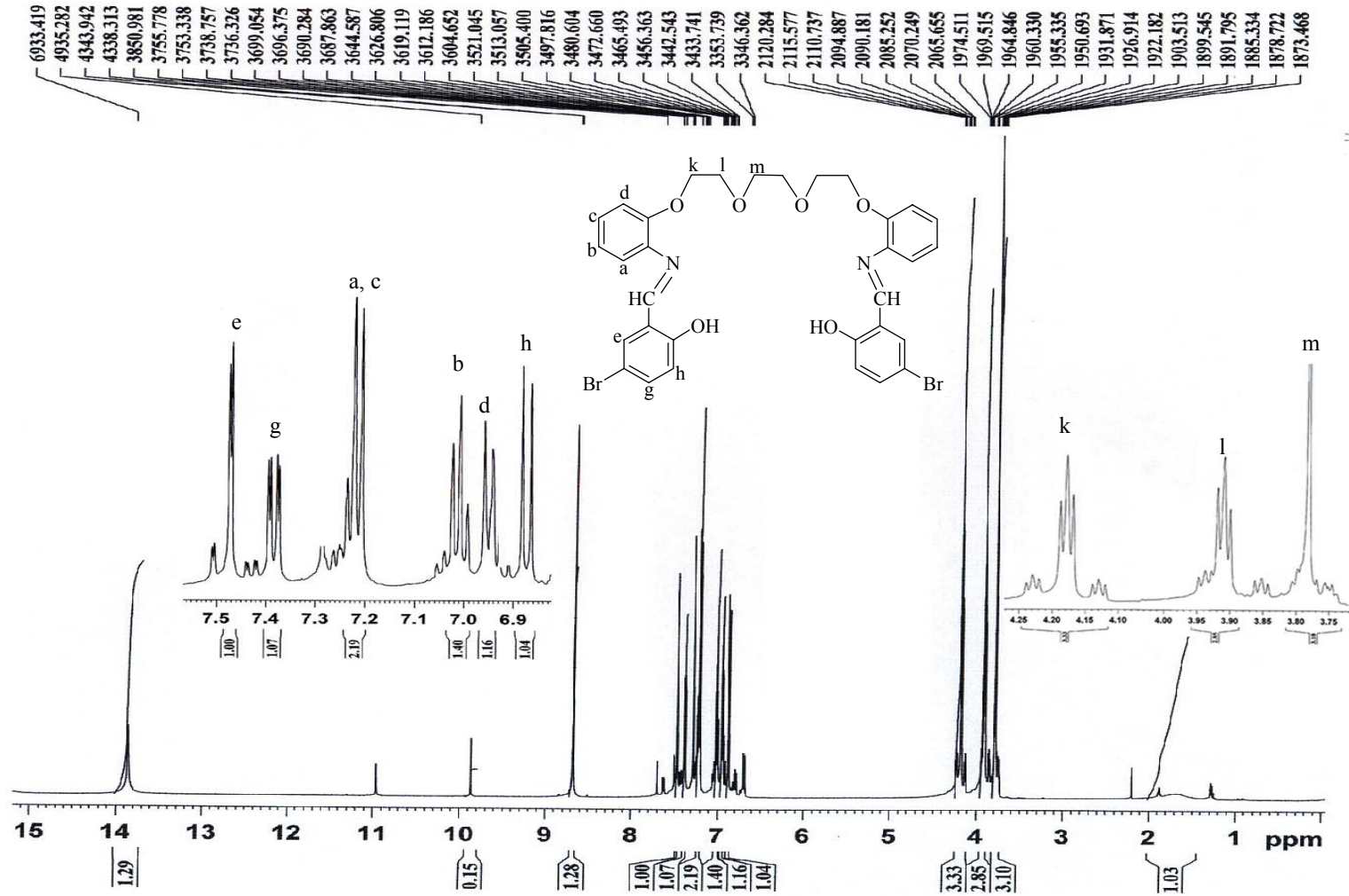
EK 74. Bileşik (23)'ün ^{13}C -NMR spektrumu



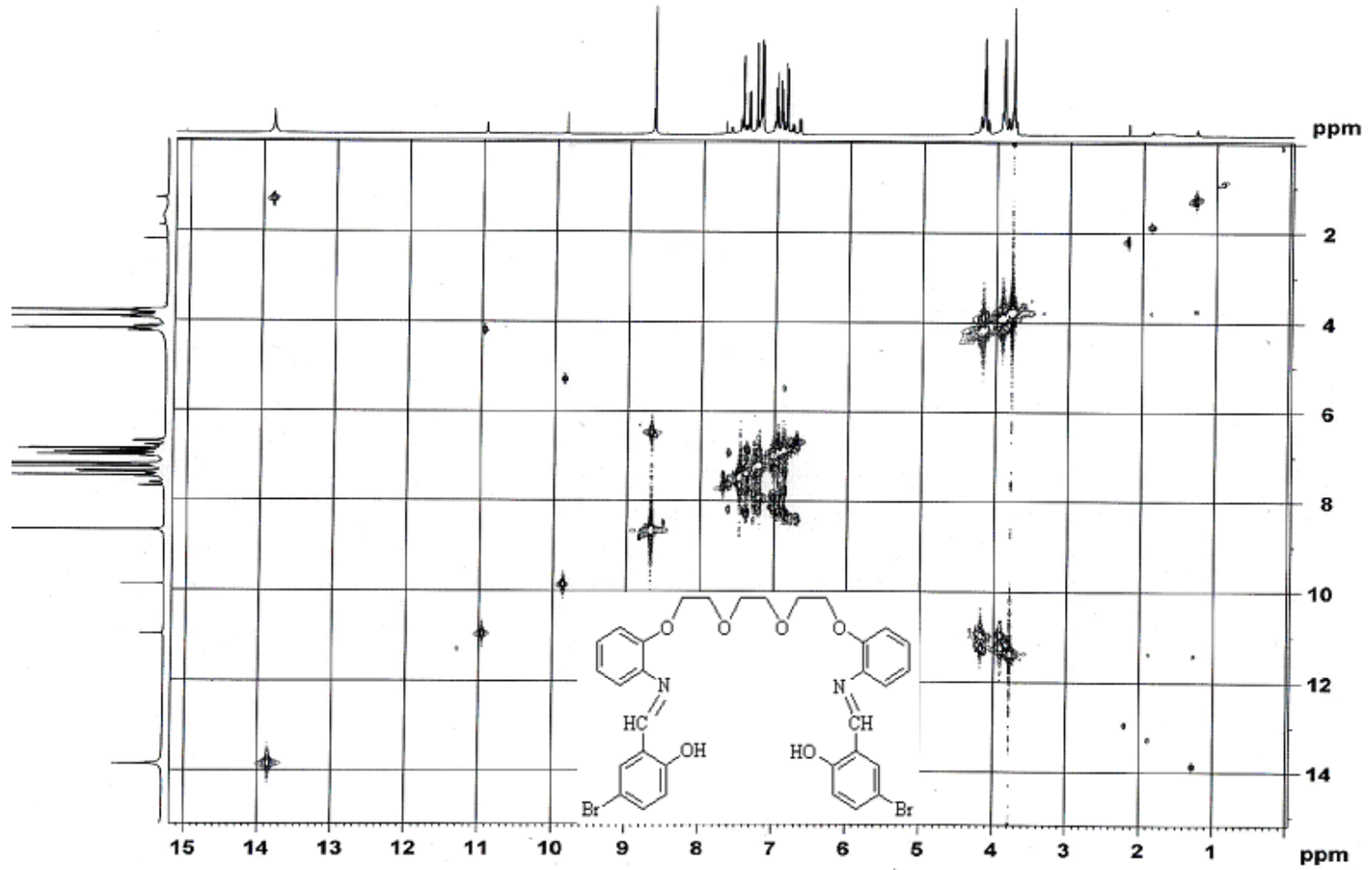
EK 75. Bileşik (24)ün IR spektrumu



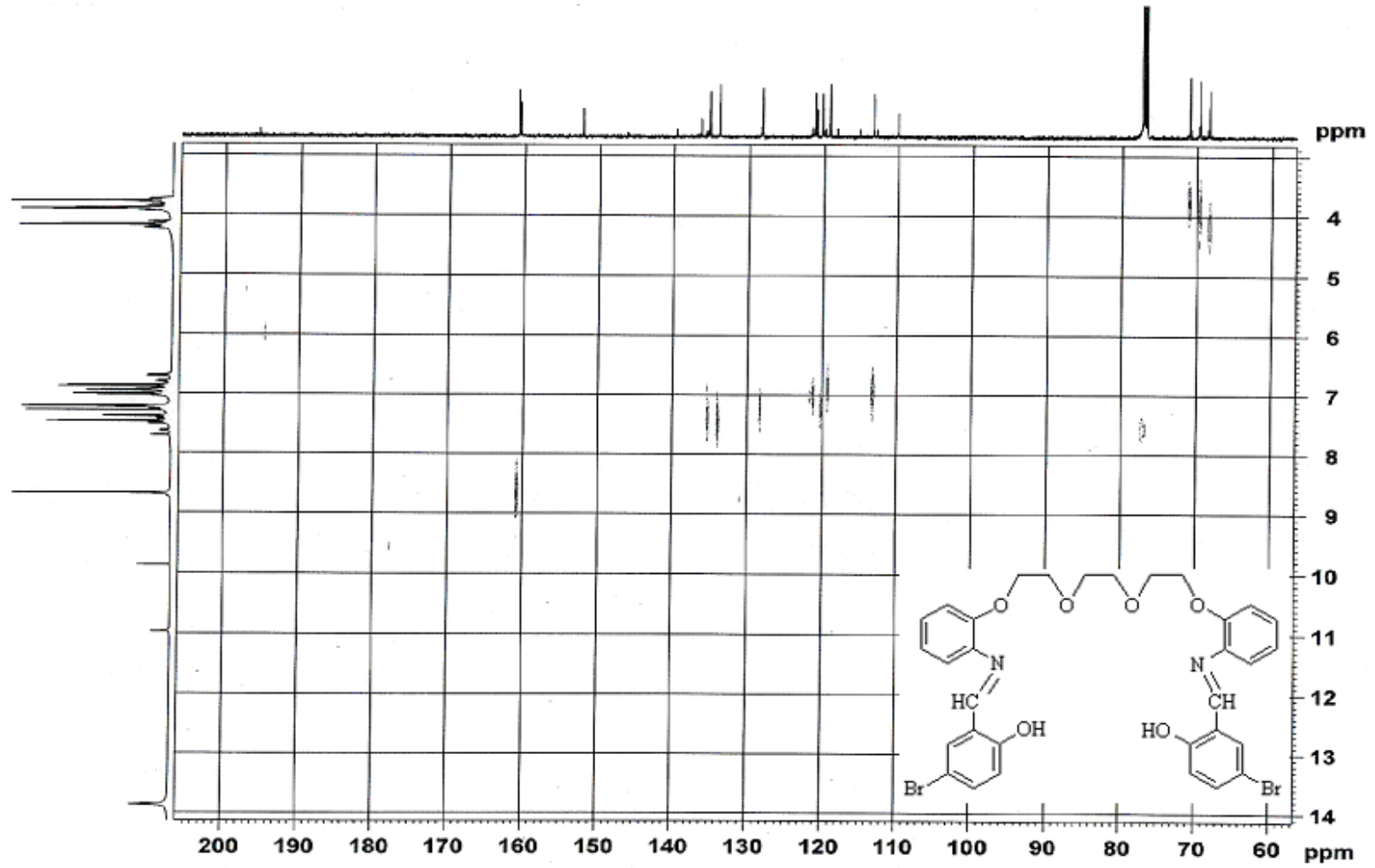
EK 76. Bileşik (24)'ün ^1H -NMR spektrumu



EK 78. Bileşik (24)'ün COSY spektrumu



EK 79. Bileşik (24)'ün HETCOR spektrumu



EK 80. Bileşik (24)'ün HMBC spektrumu

