

CELAL BAYAR ÜNİVERSİTESİ * FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ

DİALDOFURANOL TÜREVLERİNDEN ÇEŞİTLİ SCHIFF BAZ OLUŞUMLARI

YÜKSEK LİSANS TEZİ

Sedef YÜCEL

Anabilim Dalı :Kimya

Programı :Organik Kimya

Manisa 2007

CELAL BAYAR ÜNİVERSİTESİ * FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ

DİALDOFURANAZ TÜREVLERİNDEN ÇEŞİTLİ SCHIFF BAZ OLUŞUMLARI

YÜKSEK LİSANS TEZİ

Sedef YÜCEL

Tezin Enstitüye Verildiği Tarih : 4 Temmuz 2007

Tezin Savunulduğu Tarih : 8 Ağustos 2007

Tez Danışmanı : Yrd. Doç. Dr. Nilgün YENİL

**Diğer Jüri Üyeleri : Prof. Dr. Hüseyin ANIL (E. Ü)
Doç. Dr. Özgen ÇALIŞKAN (E. Ü)**

Manisa 2007

İÇİNDEKİLER

	<u>Sayfa No</u>
İçindekiler	I
Şekil Listesi	IV
Çizelge Liste	VI
Kısaltmalar	VII
Teşekkür	VIII
Özet	IX
Absract	X
1. GİRİŞ	1
1.1. Schiff Bazları (İminler)	1
2. GENEL BİLGİLER	2
2.1. Schiff Bazı Reaksiyonlarının Mekanizması	2
2.2. İmin Kondensasyonunda Asitlerin ve Bazların Katalitik Etkisi	4
2.2.1. Asitlerin etkisi	4
2.2.2. Bazların Etkisi	5
2.3. Literatürdeki Schiff Bazı ve Komplekslerinin Örnekleri	9
2.4. İnfrared Spektroskopisi	14
2.4.1. Aldiminler	14
3.GEREÇ VE YÖNTEM	18
3.1. Gereçler	18
3.1.1. Kullanılan Aletler.	18
3.1.2. Kullanılan Kimyasallar	18
3.2. Yöntem	19
3.2.1. Kullanılan Şekerler, Aminler ve Hidrazin.	19
3.3. Deneyler	20
3.3.1. 1,2- <i>O</i> -(<i>S</i>)-trikloroetiliden- α - D - <i>ksilo</i> -1,4-furanodialdoz Sentezi.	20
3.3.2. 1,2- <i>O</i> -(<i>S</i>)-trikloroetiliden- α - D - <i>ksilo</i> -1,4-furanodialdoz-4-amino-fenilimin (1) Sentezi Yöntem 1.	20
3.3.3. 1,2- <i>O</i> -(<i>S</i>)-trikloroetiliden- α - D - <i>ksilo</i> -1,4-furanodialdoz-4-amino-fenilimin (1) Sentezi Yöntem 2.	21
3.3.4. 1,2- <i>O</i> -(<i>S</i>)-trikloroetiliden- α - D - <i>ksilo</i> -1,4-furanodialdoz-4-amino-fenilimin (1) Sentezi Yöntem 3.	21
3.3.5. 1,2- <i>O</i> -(<i>S</i>)-trikloroetiliden- α - D - <i>ksilo</i> -1,4-furanodialdoz-4-	

	<u>Sayfa No</u>
amino-fenilimin (1) Sentezi Yöntem 4.	22
3.3.6. 1,2- <i>O</i> -(<i>S</i>)-trikloroetiliden- α - D - <i>ksilo</i> -1,4-furanodialdoz-2,6-dikloro-4-nitro-fenilimin (2) Sentezi.	22
3.3.7. 1,2- <i>O</i> -(<i>S</i>)-trikloroetiliden- α - D - <i>ksilo</i> -1,4-furanodialdoz-4-nitro-fenilimin (3) Sentezi Yöntem 1.	23
3.3.8. 1,2- <i>O</i> -(<i>S</i>)-trikloroetiliden- α - D - <i>ksilo</i> -1,4-furanodialdoz-4-nitro-fenilimin (3) Sentezi Yöntem 2.	23
3.3.9. 1,2- <i>O</i> -(<i>S</i>)-trikloroetiliden- α - D - <i>ksilo</i> -1,4-furanodialdoz-fenilimin (4) Sentezi Yöntem 1.	24
3.3.10. 1,2- <i>O</i> -(<i>S</i>)-trikloroetiliden- α - D - <i>ksilo</i> -1,4-furanodialdoz-fenilimin (4) Sentezi Yöntem 2.	24
3.3.11. 1,2- <i>O</i> -(<i>S</i>)-trikloroetiliden- α - D - <i>ksilo</i> -1,4-furanodialdoz-fenilimin (4) Sentezi Yöntem 3.	25
3.3.12. 1,2- <i>O</i> -(<i>S</i>)-trikloroetiliden- α - D - <i>ksilo</i> -1,4-furanodialdoz-fenilimin (4) Sentezi Yöntem 4.	25
3.3.13. 1,2- <i>O</i> -(<i>S</i>)-trikloroetiliden- α - D - <i>ksilo</i> -1,4-furanodialdoz-fenilimin (4) Sentezi Yöntem 5.	26
3.3.14. 1,2- <i>O</i> -(<i>R</i>)-trikloroetiliden- α - D - <i>ksilo</i> -1,4-furanodialdoz Sentezi.	26
3.3.15. 1,2- <i>O</i> -(<i>R</i>)-trikloroetiliden- α - D - <i>ksilo</i> -1,4-furanodialdoz-4-amino-fenilimin (5) Sentezi Yöntem 1.	27
3.3.16. 1,2- <i>O</i> -(<i>R</i>)-trikloroetiliden- α - D - <i>ksilo</i> -1,4-furanodialdoz-4-amino-fenilimin (5) Sentezi Yöntem 2.	27
3.3.17. 1,2- <i>O</i> -(<i>R</i>)-trikloroetiliden- α - D - <i>ksilo</i> -1,4-furanodialdoz-fenilimin (6) Sentezi Yöntem 1.	28
3.3.18. 1,2- <i>O</i> -(<i>R</i>)-trikloroetiliden- α - D - <i>ksilo</i> -1,4-furanodialdoz-fenilimin (6) Sentezi Yöntem 2.	28
3.3.19. 1,2- <i>O</i> -(<i>R</i>)-trikloroetiliden- α - D - <i>ksilo</i> -1,4-furanodialdoz-fenilimin (6) Sentezi Yöntem 3.	29
3.3.20. 3- <i>O</i> -Tosil-1,2- <i>O</i> -(<i>R</i>)-trikloroetiliden- α - D - <i>ksilo</i> -1,4-furanodialdoz (7) Sentezi.	29
3.3.21. 3- <i>O</i> -Asetil-1,2- <i>O</i> -(<i>R</i>)-trikloroetiliden- α - D - <i>ksilo</i> -1,4-furanodialdoz (8) Sentezi.	30
3.3.22. 3- <i>O</i> -Asetil-1,2- <i>O</i> -(<i>R</i>)-trikloroetiliden- α - D - <i>ksilo</i> -1,4-furanodialdoz-fenilimin (9) Sentezi.	30

	<u>Sayfa No</u>
3.3.23. 1,2- <i>O</i> -(<i>S</i>)-trikloroetiliden- α - D - <i>ksilo</i> -1,4-furanodialdoz-2,4-dinitrofenilhidrazon (10) Sentezi.	31
3.3.24. 5,6- <i>O</i> -İzopropiliden-1,2- <i>O</i> -(<i>S</i>)-trikloroetiliden- α - D -gulukofuranoz (11) Sentezi.	31
3.3.25. 5,6- <i>O</i> -İzopropiliden-3- <i>O</i> -metil-1,2-(<i>S</i>)-trikloroetiliden- α - D -gulukofuranoz (12) Sentezi.	32
3.3.26. 3- <i>O</i> -Metil-1,2- <i>O</i> -(<i>S</i>)-trikloroetiliden- α - D -gulukotofuranoz (13) Sentezi.	32
3.3.27. 3- <i>O</i> -Metil-1,2- <i>O</i> -(<i>S</i>)-trikloroetiliden- α - D - <i>ksilo</i> -1,4-furanodialdoz (14) Sentezi.	33
3.3.28. 3- <i>O</i> -Metil-1,2- <i>O</i> -(<i>S</i>)-trikloroetiliden- α - D - <i>ksilo</i> -1,4-furanodialdoz-2,4-dinitrofenilhidrazon (15) Sentezi.	33
3.3.29. 3- <i>O</i> -Metil-1,2- <i>O</i> -(<i>S</i>)-trikloroetiliden- α - D - <i>ksilo</i> -1,4-furanodialdoz-benzilimin (16) Sentezi.	34
3.3.30. 5,6- <i>O</i> -İzopropiliden-1,2- <i>O</i> -(<i>R</i>)-trikloroetiliden- α - D -gulukofuranoz (17) Sentezi.	34
3.3.31. 5,6- <i>O</i> -İzopropiliden-3- <i>O</i> -metil-1,2-(<i>R</i>)-trikloroetiliden- α - D -gulukofuranoz (18) Sentezi.	35
3.3.32. 3- <i>O</i> -Metil-1,2- <i>O</i> -(<i>R</i>)-trikloroetiliden- α - D -gulukofuranoz (19) Sentezi.	35
3.3.33. 3- <i>O</i> -Metil-1,2- <i>O</i> -(<i>R</i>)-trikloroetiliden- α - D - <i>ksilo</i> -1,4-furanodialdoz (20) Sentezi.	36
3.3.34. 3- <i>O</i> -Metil-1,2- <i>O</i> -izopropiliden-1,2- <i>O</i> -(<i>R</i>)-trikloroetiliden- α - D - <i>ksilo</i> -1,4-furanodialdoz-2,4-dinitrofenilhidrazon (21) Sentezi.	36
3. BULGULAR	37
4. TARTIŞMA	62
5. SONUÇ VE ÖNERİLER	66
6. KAYNAKLAR	67

ŞEKİL LİSTESİ

	<u>Sayfa No</u>
Şekil 1. Schiff bazı reaksiyonu.	1
Şekil 2.1. Schiff bazı mekanizmasının ilk kısmı.	2
Şekil 2.2. Schiff bazı mekanizmasının son kısmı.	3
Şekil 2.3. Amonyak türevlerinin karbonil grubu ile kondensasyon hızının pH ile değişimi	3
Şekil 2.4. Asitlerin substrat üzerine etkisi.	4
Şekil 2.5. Asitlerin reaktif üzerine etkisi.	4
Şekil 2.6. Asitlerin ara ürün üzerine etkisi.	4
Şekil 2.7. Bazların substrat üzerine etkisi.	5
Şekil 2.8. Bazların reaktif üzerine etkisi.	5
Şekil 2.9. Bazların ara ürün üzerine etkisi.	5
Şekil 2.10. Bir schiff bazı.	6
Şekil 2.11. Salisilaldehit' den yola çıkılarak elde edilen iki farklı Schiff Bazı.	6
Şekil 2.12. Schiff bazı, oksim, hidrazon örnekleri.	7
Şekil 2.13. Salisilaldehit'ten yola çıkılarak elde edilen iki farklı Schiff bazı	7
Şekil 2.14. Çeşitli yapıdaki ligandlara örnekler.	8
Şekil 2.15. Oligofenoller ve türevlerine süstitüe olmuş Schiff bazı oluşumu.	9
Şekil 2.16. 2-[(4-fluorfenil)iminometilen]fenol'ün Schiff baz oligomer-metal kompleksi.	9
Şekil 2.17. Oligo-2-[(4-klorofenil)iminometilen] fenol'ün Schiff bazı oluşumu.	10
Şekil 2.18. Schiff bazı metal kompleksi oluşumu.	10
Şekil 2.19. Schiff bazı metal kompleks oluşumu.	11
Şekil 2.20. 4-(4-aminofenil)-morfolin'in Schiff bazlarının oluşumu.	11
Şekil 2.21. Schiff baz ligantları diaminle, salisilikaldehit türevlerinin reaksiyonu.	12
Şekil 2.22. Schiff bazı ligantlarının bakır(II) ve nikel(II) ile oluşumu.	13
Şekil 2.23. Schiff bazı.	14
Şekil 2.24. Ar' si süstitüe olmayan bir fenil grubu olan Schiff bazı.	14
Şekil 3.1. Kullanılan şeker, amin ve hidrazin molekül şekilleri.	19
Şekil 3.2. 3-O-Asetil-1,2-O-(R)-trikloroetiliden- α -D-ksilo-1,4-furanodialdoz' un IR Spektrumu.	37
Şekil 3.3. 1,2-O-(R)-Trikloroetiliden- α -D-ksilo-1,4-furanodialdoz' un IR Spektrumu.	38
Şekil 3.4. 1,2-O-(R)-Trikloroetiliden- α -D-ksilo-1,4-furanodialdoz-fenilimin Sentezi (6)' nın IR Spektrumu.	39
Şekil 3.5. 1,2-O-(R)-Trikloroetiliden- α -D-ksilo-1,4-furanodialdoz-fenilimin (6) için yapılan reaksiyon sonucu kristallendirilen katının IR Spektrumu.	40

Şekil 3.6. 1,2- <i>O</i> -(<i>S</i>)-Trikloroetiliden- α - D - <i>ksilo</i> -1,4-furanodialdoz-2,4-dinitrofenilhidrazon (10)' un IR Spektrumu.	41
Şekil 3.7. 1,2- <i>O</i> -(<i>S</i>)-Trikloroetiliden- α - D - <i>ksilo</i> -1,4-furanodialdoz-2,4-dinitrofenilhidrazon (10)' un ¹ H NMR spektrumu.	43
Şekil 3.8. 1,2- <i>O</i> -(<i>S</i>)-Trikloroetiliden- α - D - <i>ksilo</i> -1,4-furanodialdoz-2,4-dinitrofenilhidrazon (10)' un 11.5 - 7 ppm arası ¹ H NMR spektrumu.	44
Şekil 3.9. 1,2- <i>O</i> -(<i>S</i>)-Trikloroetiliden- α - D - <i>ksilo</i> -1,4-furanodialdoz-2,4-dinitrofenilhidrazon (10)' un 6-1 ppm arası ¹ H NMR spektrumu.	45
Şekil 3.10. 3- <i>O</i> -Metil-1,2- <i>O</i> -(<i>S</i>)-trikloroetiliden- α - D - <i>ksilo</i> -1,4-furanodialdoz (14)' ün IR spektrumu.	46
Şekil 3.11. 3- <i>O</i> -Metil-1,2- <i>O</i> -(<i>S</i>)-trikloroetiliden- α - D - <i>ksilo</i> -1,4-furanodialdoz-2,4-dinitrofenilhidrazon (15)' in IR spektrumu.	47
Şekil 3.12. 3- <i>O</i> -Metil-1,2- <i>O</i> -(<i>S</i>)-trikloroetiliden- α - D - <i>ksilo</i> -1,4-furanodialdoz-2,4-dinitrofenilhidrazon (15)' in ¹ H NMR spektrumu.	49
Şekil 3.13. 3- <i>O</i> -Metil-1,2- <i>O</i> -(<i>S</i>)-trikloroetiliden- α - D - <i>ksilo</i> -1,4-furanodialdoz-2,4-dinitrofenilhidrazon (15)' in 12-7 ppm arası ¹ H NMR spektrumu.	50
Şekil 3.14. 3- <i>O</i> -Metil-1,2- <i>O</i> -(<i>S</i>)-trikloroetiliden- α - D - <i>ksilo</i> -1,4-furanodialdoz-2,4-dinitrofenilhidrazon (15)' in 6.5-3 ppm arası ¹ H NMR spektrumu.	51
Şekil 3.15. 3- <i>O</i> -Metil-1,2- <i>O</i> -(<i>S</i>)-trikloroetiliden- α - D - <i>ksilo</i> -1,4-furanodialdoz-benzilimin (16)' nin IR spektrumu.	52
Şekil 3.16. 3- <i>O</i> -Metil-1,2- <i>O</i> -(<i>S</i>)-trikloroetiliden- α - D - <i>ksilo</i> -1,4-furanodialdoz-benzilimin (16)' nin ¹ H NMR spektrumu.	54
Şekil 3.17. 3- <i>O</i> -Metil-1,2- <i>O</i> -(<i>S</i>)-trikloroetiliden- α - D - <i>ksilo</i> -1,4-furanodialdoz-benzilimin (16)' nin 8-6 ppm arası ¹ H NMR spektrumu.	55
Şekil 3.18. 3- <i>O</i> -Metil-1,2- <i>O</i> -(<i>S</i>)-trikloroetiliden- α - D - <i>ksilo</i> -1,4-furanodialdoz-benzilimin (16)' nin 5.8-3 ppm arası ¹ H NMR spektrumu.	56
Şekil 3.19. 3- <i>O</i> -Metil-1,2- <i>O</i> -(<i>R</i>)-trikloroetiliden- α - D - <i>ksilo</i> -1,4-furanodialdoz-2,4-dinitrofenilhidrazon (21)' in IR spektrumu.	57
Şekil 3.20. 3- <i>O</i> -Metil-1,2- <i>O</i> -(<i>R</i>)-trikloroetiliden- α - D - <i>ksilo</i> -1,4-furanodialdoz-2,4-dinitrofenilhidrazon (21)' in ¹ H NMR spektrumu.	59
Şekil 3.21. 3- <i>O</i> -Metil-1,2- <i>O</i> -(<i>R</i>)-trikloroetiliden- α - D - <i>ksilo</i> -1,4-furanodialdoz-2,4-dinitrofenilhidrazon (21)' in 12-7 ppm arası ¹ H NMR spektrumu.	60
Şekil 3.22. 3- <i>O</i> -Metil-1,2- <i>O</i> -(<i>R</i>)-trikloroetiliden- α - D - <i>ksilo</i> -1,4-furanodialdoz-2,4-dinitrofenilhidrazon (21)' in 7-4 ppm arası ¹ H NMR spektrumu.	61

ÇİZELGE LİSTESİ

	<u>Sayfa No</u>
Çizelge 2.1. C=N Aromatik Schiff bazlarında girilme frekansı.	15
Çizelge 2.2. C=N gerilmesi için absorpsiyon frekansının tekrarlanabilirliği.	16
Çizelge 2.3. C=O Gerilme Frekansları.	17
Çizelge 3.1. 1,2- <i>O</i> -(<i>S</i>)-Trikloroetiliden- α - <i>D</i> - <i>ksilo</i> -1,4-furanodialdoz-2,4-dinitrofenilhidrazon (10)' un ^1H NMR spektrumu incelemesi.	42
Çizelge 3.2. 3- <i>O</i> -Metil-1,2- <i>O</i> -(<i>S</i>)-trikoroetiliden- α - <i>D</i> - <i>ksilo</i> -1,4-furanodialdoz-2,4-dinitrofenilhidrazon (15)' in ^1H NMR spektrum incelemesi.	48
Çizelge 3.3. 3- <i>O</i> -Metil-1,2- <i>O</i> -(<i>S</i>)-trikloroetiliden- α - <i>D</i> - <i>ksilo</i> -1,4-furanodialdoz-benzilimin (16)' nın ^1H NMR spektrumu incelemesi.	53
Çizelge 3.4. 3- <i>O</i> -Metil-1,2- <i>O</i> -(<i>R</i>)-trikoroetiliden- α - <i>D</i> - <i>ksilo</i> -1,4-furanodialdo-2,4-dinitrofenilhidrazon (21)' in ^1H NMR spektrumu.	58

KISALTMALAR

Ag₂O: Gümüş oksit

Ar: Aril

CH₂Cl₂: Diklorometan

DMF: Dimetilformamid

¹H NMR: Proton Nükleer Manyetik Rezonans

IR: İnfrared

KBr: Potasyum bromür

MeI: Metil iyodür

MeOH: Metanol

Mg₂SO₄: Magnezyum sülfat

NaHCO₃: Sodyum bikarbonat

NaIO₄: Sodyum periyodat

Na₂SO₄: Sodyum sülfat

pTsOH: p-Toluensülfonik Asit

R: Alkil

TLC: İnce Tabaka Kromatografi

THF: Tetrahidrofuran

TsCl: 4-Toluensülfoniklorit

TEŞEKKÜR

Çalıőmam süresince bana destek olan ve yol gösteren danıőman hocam Yrd. Doç. Dr. Nilgün YENİL' e, değerli yardımlarından dolayı Dr. Kadir AY' a, manevi desteğinden dolayı sevgili arkadaşım Emriye AY' a, her zaman yanımda desteğini hissettiğim Mustafa TEKOĐLU' na ve maddi manevi bana güç veren değerli aileme çok teşekkür ederim.

Sedef YÜCEL

ÖZET

Bu çalışmada, α -kloraloz ve β -kloralozun önce ilgili dialdofuranoz yapılarına dönüştürülmesi gerçekleştirilmiştir. Daha sonra bu dialdofuranoz türevlerinin 1,4-fenilendiamin, 2,6-dikloro-4-nitroanilin, *p*-nitroanilin ve anilin gibi aminler ve 2,4-dinitrofenilhidrazin gibi bir hidrazinle reaksiyonları denenmiş ve şeker molekülünün iskelet yapısı üzerinde Schiff bazı ve hidrazon türevlerinin oluşumunu sağlayan sentezler üzerinde çalışılmıştır.

Aminlerle denenmiş Schiff bazı oluşum çalışmalarında istenen sonuçlar elde edilememiştir. Bunun sonucunda 2,6-dinitrofenilhidrazin ile bir çalışma yapılmış, 1,2-*O*-(*S*)-trikloroetiliden- α -*D*-*ksilo*-1,4-furanodialdoz-2,4-dinitrofenilhidrazon ürünü elde edilmiştir.

Farklı bir çalışma olarak, β -kloralozdan 3-*O*-metil-1,2-*O*-(*S*)-trikloroetiliden- β -*D*-gulukofuranoz (13) sentezlendikten sonra bu yapı ilgili dialdofuranoz türevine dönüştürülmüştür. Bu bileşik, 2,4-dinitrofenilhidrazin gibi bir hidrazinle ve benzilamin gibi bir aminle reaksiyona sokulmuş ve 3-*O*-Metil-1,2-*O*-(*S*)-trikloroetiliden- α -*D*-*ksilo*-1,4-furanodialdoz-2,4-dinitrofenilhidrazon (15) ile 3-*O*-Metil-1,2-*O*-(*S*)-trikloroetiliden- α -*D*-*ksilo*-1,4-furanodialdoz benzilimin (16) bileşikleri sentezlenmiştir.

Aynı işlemler α -kloraloz için de gerçekleştirilmiştir. Öncelikle, α -kloralozun 5 ve 6-OH guruplarının korunması ve daha sonra 3-OH gurubunun metillenmesi ile 3-*O*-Metil-1,2-*O*-(*R*)-trikloroetiliden- α -*D*-gulukofuranoz (19) türevi sentezlenmiş ve ilgili dialdofuranoz yapısı elde edilmiştir. Sentezlenen bileşik 19 ile 2,4-dinitrofenilhidrazinin reaksiyonu üzerinde çalışılmış, 3-*O*-Metil-1,2-*O*-(*R*)-trikloroetiliden- α -*D*-*ksilo*-1,4-furanodialdoz-2,4-dinitrofenilhidrazon (21) bileşiği sentezlenmiştir.

Anahtar sözcükler: Hidrazon, İminler, Schiff bazları.

ABSTRACT

In this work, firstly dialdofuranose derivatives were synthesized by the oxidation of α -chloralose and β -chloralose. Then, the condensation reaction of these dialdofuranose derivatives were examined with amines as 1,4-phenylenediamine, amine, 2,6-dichloro-nitroaniline and aniline and hydrazin as 2,4-dinitrophenylhydrazine and it has been worked that the synthesis of Schiff bases and hydrazone derivatives on skeleton of sugar molecules.

Schiff bases couldn't be achieved by condensation of amines with dialdofuranose derivatives. Therefore, synthesis of dialdofuranose derivative of β -chloralose with 2,4-dinitrophenylhydrazine was studied and 1,2-*O*-(*S*)-trichloroethylidene- α -**D**-xylo-1,4-furanodialdose-2,4-dinitrophenylhydrazone was synthesized.

At the different study, 3-*O*-methyl-1,2-*O*-(*S*)-trichloroethylidene- α -**D**-glucofuranose (13) was synthesized from β -chloralose and then this formation was converted to the dialdofuranose derivative. This compound was treated with 2,4- dinitrophenylhydrazine and benzylamine and the compound of 3-*O*-Methyl-1,2-*O*-(*S*)-trichloroethylidene- α -**D**-xylo-1,4-furanodialdose-2,4-dinitrophenyldrazone (15) and the compound of 3-*O*-Methyl-1,2-*O*-(*S*)-trichloroethylidene- α -**D**-xylo-1,4-furanodialdose-benzylimine (16) were synthesized.

Same studies were performed for α -chloralose. Firstly, 5 and 6-OH groups of α -chloralose were protected and then, 3-*O*-methyl-1,2-*O*-(*R*)-trichloroethylidene- α -**D**-gulukofuranose (19) derivative with methylation of 3-OH group was synthesized in order to obtain the related dialdofuranose derivative. The reaction of the synthesized compound (19) with 2,4-dinitrophenylhydrazine was studied and the compound of 3-*O*-methyl-1,2-*O*-(*R*)-trichloroethylidene- α -**D**-xylo-1,4-furanodialdose-2,4-dinitrophenylhydrazone (21) was synthesized.

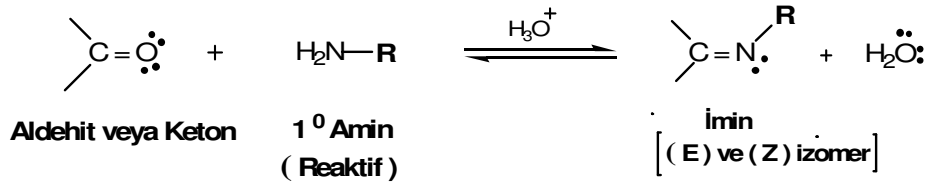
Key words: Hydrazone, Imines, Schiff bases.

1.GİRİŞ

1.1. SCHIFF BAZLARI (İMINLER)

Schiff bazları, karbonil bileşikleri olan aldehit veya ketonların bir amonyak türevleri olan primer aminlere katılma-ayrılma şeklinde yürüyen kondensasyon reaksiyonlarından elde edilir [1,2].

İminler (RCH=NR veya R₂C=NR) olarak adlandırılan Schiff bazları, karbon-azot ikili bağına sahip bileşiklerdir. Tepkime asit ile katalizlenir ve ürün (E) ve (Z) izomerlerinin bir karışımı olarak oluşabilir [3].



Şekil 1. Schiff bazı reaksiyonu.

Kimyadaki en eski reaksiyonlardan biri olan Schiff bazı eldesi ilk kez 1864 yılında Schiff tarafından rapor edilmiştir [2,4].

Schiff baz türevlerinin gösterdikleri reaktivitelerden dolayı schiff baz oluşumlarının karbohidrat moleküllerinin iskelet yapısı üzerinde var olduğu yeni moleküllerin sentezlenmesi amaçlanmıştır.

2. GENEL BİLGİLER

2.1. SCHİFF BAZI REAKSİYONLARININ MEKANİZMASI

Kondensasyon ürün veren denklemde reaktif olarak gösterilen H_2N-R bir amonyak türevidir. Amonyak aldehit ve küçük molekülü ketonlarla kararsız olan katılma bileşikler verirler ve bunlardan su ayrılmasıyla bir dengeye kadar imin bileşikler meydana gelir; fakat bu bileşikler kararsızdır. Azot atomu üzerinde indüktif yada rezonans yoluyla elektron çekici bir R grubu varsa böyle imin bileşikler daha kararlı olur. Tepkime Şema (2.1) ve (2.2)'de gösterildiği gibi iki basamaklıdır.

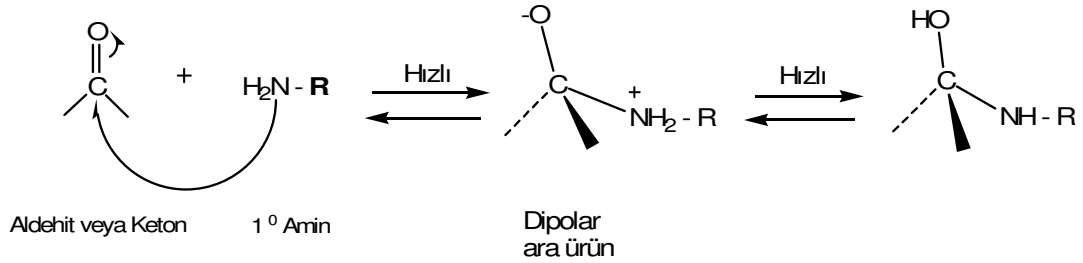
Birinci basamakta; Nükleofil amin kısmi pozitif yük taşıyan karbonil karbonuna katılır, sonra azot bir proton kaybeder ve oksijene bir proton bağlanarak karbonilamin (aminoalkol) olarak bilinen bir tür verir.

İkinci basamakta; Karbonilamin meydana gelir gelmez dehidrasyona uğrayarak tepkime ürünü olan *N*-alkil veya *N*-aril-sübstitüe imini verir.

İmin oluşumu çok düşük ve çok yüksek pH'da yavaşır ve genel olarak pH 4 ve 5 arasında en hızlı gerçekleşir.

Schiff bazı oluşumlarında belirlenen mekanizmanın şema (2.1) ve (2.2)'de gösterildiği gibi olduğu tespit edilmiştir;

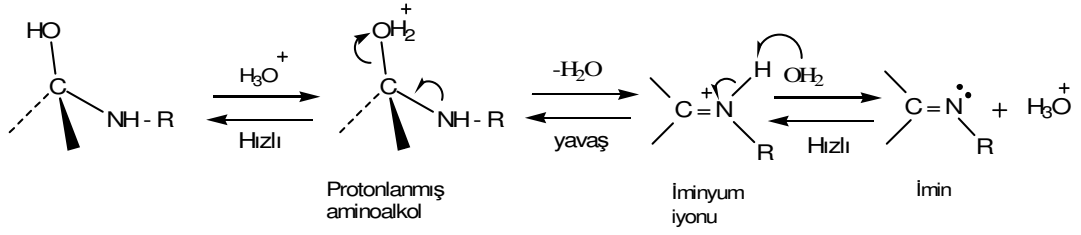
Tepkimede önemli basamak, protonlanmış alkolün bir su molekülü kaybederek iminyum iyonu haline geldiği basamaktır. Asit, alkol grubunu protonlayarak, zayıf bir ayrılan grubu (-OH grubu) iyi bir ayrılan gruba ($-OH_2^+$ grubu) çevirir.



Amin karbonil grubuna katılarak bir dipolar düzgün dört yüzlü ara ürün oluşturur.

Azottan oksijene molekül içi proton aktarımı amino alkolü oluşturur.

Şekil 2.1. Schiff bazı mekanizmasının ilk kısmı.



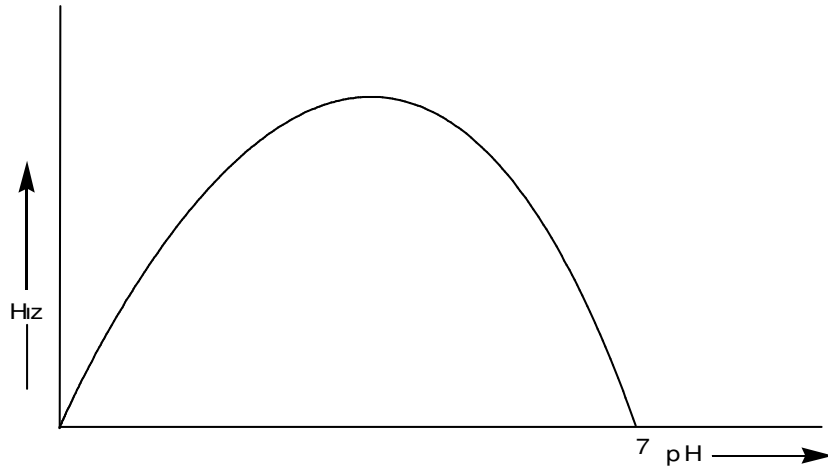
Oksijenin protonlanması
iyi ayrılan bir grup oluşturur.
Bir su molekülünün kaybı
İminyum iyonunu verir.

Bir protonun suya aktarılması
imini oluşturur ve katalitik
iyonu yeniden ortaya çıkar.

Şekil 2.2. Schiff bazı mekanizmasının son kısmı.

Eğer hidronyum iyonu derişimi çok yüksekse tepkime daha yavaş ilerler, çünkü, aminin kendisi önemli oranda protonlanır ve bu da ilk basamakta gerekli nükleofil derişimini azaltacak bir etkendir. Hidronyum iyon derişimi çok az ise, tepkime yine yavaşlar çünkü, protonlanmış aminoalkol derişimi azalır. pH 4 ve pH 5 arasındaki bir pH en uygun olanıdır ^[3].

pH' a karşı çok duyarlı olan amonyak ve türevlerinin karbonil bileşikleri ile verdikleri tepkime hızının pH ile derişimi Şekil 1.'de görülmektedir. Ancak, hızın en büyük olduğu pH R grubuna bağlıdır.

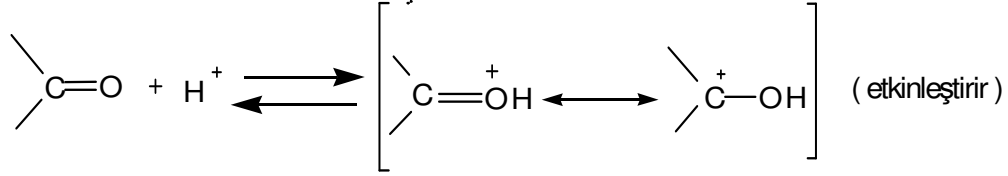


Şekil 2.3. Amonyak türevlerinin karbonil grubu ile kondensasyon hızının pH ile derişimi

Amonyak türevlerinin karbonil grubu ile kondensasyonunun pH' a karşı çok duyarlı olmasının nedeni; çıkış maddelerinin asit ile verecekleri tepkimelere bakılarak açıklanabilir ^[1, 5].

2.2. İMİN KONDENSASYONUNDA ASİTLERİN VE BAZLARIN KATALİTİK ETKİSİ

2.2.1. Asitlerin Etkisi : Asitler bu reaksiyonlarda substrat olarak etkiyen aldehit veya ketonların oksijen atomuna proton vererek onu aktifleştirirler yani merkezi karbon atomunun pozitifliği bu şekilde artmış olur.



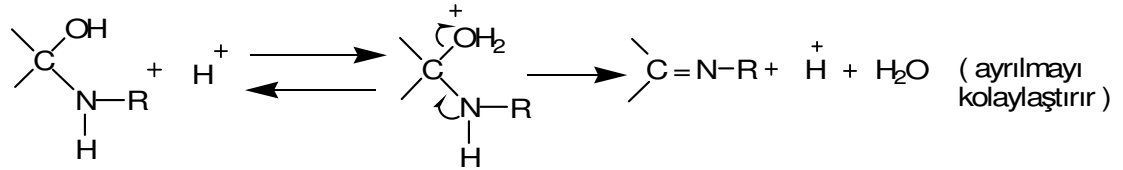
Şekil 2.4. Asitlerin substrat üzerine etkisi.

Asitler, reaktif yani, amonyak türevleri üzerinde, etkinliği azaltıcı olarak etkiler, çünkü hidrojen iyonu azot üzerine bağlanarak bir amonyum katyonu verir, bu da onun nükleofilik gücünün az olmasına neden olur.



Şekil 2.5. Asitlerin reaktif üzerine etkisi.

Asitler, ara ürün üzerine reaksiyonu kolaylaştırıcı yönde etkiler. Burada hidrojen iyonu hidroksil grubunun oksijeni üzerine bağlanarak bağı daha çok polarlaştırır ve su halinde ayrılmasını kolaylaştırır.



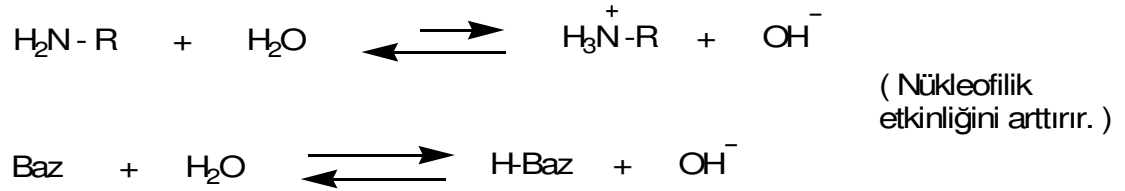
Şekil 2.6. Asitlerin ara ürün üzerine etkisi.

2.2.2. Bazların Etkisi : Bazların substrat etkinliği üzerinde fazla bir değişiklik yaratmaz.



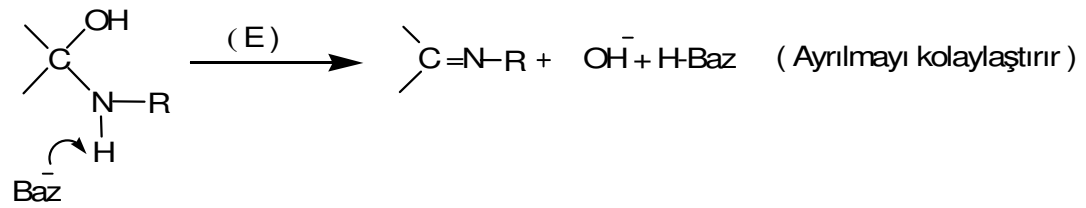
şekil 2.7. Bazların substrat üzerine etkisi.

Bazların reaktif üzerine olan etkisi onun nükleofilik gücünü artırma yolundadır. Amonyak türevi olan reaktif sulu çözeltide bir dengeye girerek amonyum katyonu ve hidroksil iyonlarını verir. Baz ise su ile hidroliz olarak hidroksil iyonları verir ki bu da reaktifin su ile verdiği dengenin reaktif yönüne kaymasına neden olur.



şekil 2.8. Bazların reaktif üzerine etkisi.

Bazların ara ürün üzerine, ayrılmayı kolaylaştırıcı bir etkisi vardır. Bu, azot üzerindeki protonu alarak meydana gelen anyonun merkezi üzerine bastırması ve hidroksil grubunu oradan kolaylıkla uzaklaştırması şeklinde olur.

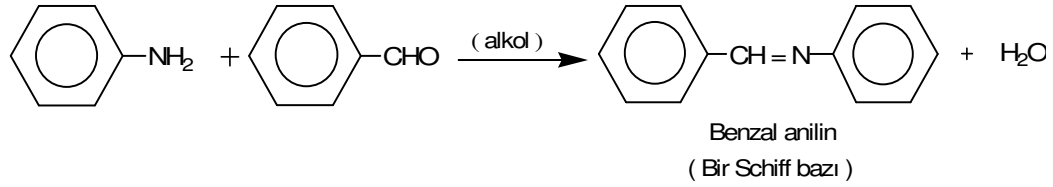


şekil 2.9. Bazların ara ürün üzerine etkisi.

Bu hususlar göz önüne alındığında řu sonuca varılır: Çok kuvvetli asitli ya da çok kuvvetli bazlı ortamlar bu reaksiyonların yürüyüşü için elverişli değildir. Her reaktifin bazlık gücüne göre optimum bir hidrojen iyonları konsantrasyonunda bu reaksiyonlar en iyi şekilde yürür ^[5].

Örneğin; anilinin bazlık gücü diğer amonyak türevleri arasında en çok olanlardandır. Bu bakımdan anilinin verdiği kondensasyon reaksiyonu zayıf bazlı ortamda yürür. Ayrıca bazik bir

katalizör kullanmaya gerek yoktur. Anilin, bir aldehit molekülüyle karıştırılarak alkollü çözeltilerde ısıtılırsa reaksiyon meydana gelir. Meydana gelen ürünler Azometin bileşikleridir yani bir Schiff bazıdır [2].

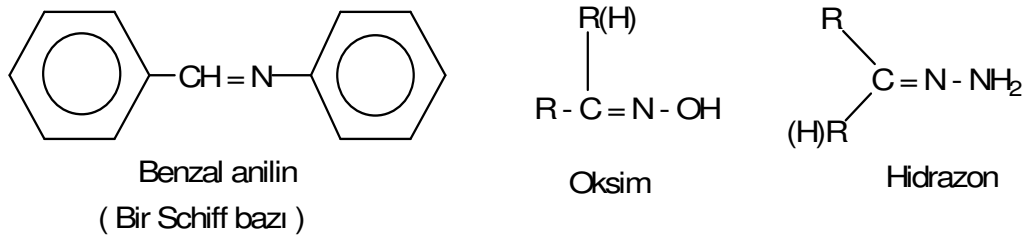


Şekil 2.10. Bir schiff bazı.

Aldehit ve ketonların anilin gibi reaktiflerle verdiği kondensasyon ürünleri genellikle suda çözünmediği için reaksiyon karışımından kolay ayrılabilir ve alkolden kolaylıkla kristallendirilebilir ve ayrıca kesin erime noktaları olduğundan aldehit ve ketonları teşhis etmek için kullanılır [1].

Kararlı bir gruba sahip olmayan basit iminler polimerleşmeye ya da başka bir yolla C–N tek bağı taşıyan bileşiklere dönüşme eğilimi taşırlar. Bu eğilim kararlı gruplar taşıyan iminlerde oldukça azdır.

Bu gibi bileşiklerde imin katlı bağı ile aromatik grup konjüge durumdadır. Konjügasyon nedeniyle C=N bağı kararlı duruma gelmiştir. İki aromatik halka, ortaklanmamış elektron çifti taşıyan oksijen ya da azot atomu ile konjügasyon C=N çift bağının çok kararlı duruma gelmesini sağlar. Bu yüzden, benzalanilin, oksim ve hidrazon oldukça kararlı bileşiklerdir [6].



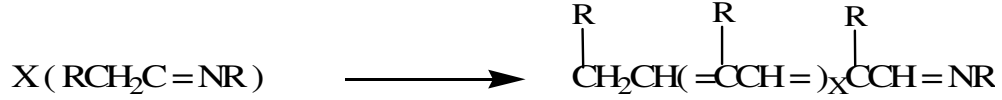
Şekil 2.11. Schiff bazı, oksim, hidrazon örnekleri.

Amin üzerinde para pozisyonda olan elektron çekici sübstitüentler aromatik aminlerin aromatik aldehitlerle kondensasyon reaksiyonlarının hızını azaltmaktadır. Aldehit üzerinde para pozisyondaki elektron çekici sübstitüentler reaksiyon hızını arttırmaktadır.

Aromatik aldehitlerle, aromatik veya alifatik ketonların, aminlerle gerçekleşen reaksiyonları sonunda oluşan ürünler tamamen kararlı olan azometinlerdir. Buna rağmen primer aldehitlerden

elde edilen ve $-\text{CH}_2\text{CH}=\text{N}-$ grubu içeren azometin bileşikleri kolaylıkla polimerize olurlar. Polimerizasyon dimer veya trimer derecesinde sona erer.

Birincil alifatik aldehitler genellikle aminlerle polimerik maddeler verirler. Bu da gösteriyor ki iminler ilk oluşumlarından sonra aldol kondensasyonuna uğrayarak yollarını izlerler. Örneğin;

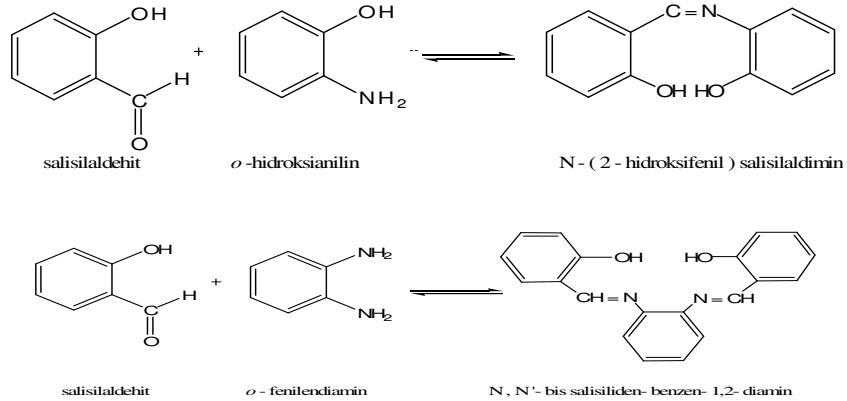


Şekil 2.12. Aldol kondensasyonuna uğrayan imin.

İkincil alifatik aldehitler aminlerle kolaylıkla iminleri meydana getirirler. Aslında sadece bir α -hidrojene sahip olan bu aldehitler polimerleşmeyle meydana gelen α, β -doymamış imini veren aminden ayrılan güçsüz iminleri oluşturur.

Üçüncül alifatik ve aromatik aldehitler aminlerle reaksiyona girerek oda koşullarında karşılıklı iminler verirler. Aromatik aldehitlerle reaksiyon boyunca oluşan suyun uzaklaştırılmasına gerek kalmadan iminler oluşturulabildiğinden çok reaktif olduğu kanıtlanmıştır [7].

Schiff bazları, reaksiyona giren karbonil bileşiğinin aldehit veya keton olmasına bağlı olarak aldimin veya ketimin olarak isimlendirilebilir. Bununla birlikte amin ve karbonil bileşiklerinin yapılarına ve molar oranlarına bağlı olarak birbirinden farklı yapıda çok çeşitli Schiff bazları elde edebilmek mümkündür. Örneğin salisilaldehitin, *o*-hidroksianilin ile 1:1 molar oranda reaksiyona girmesi sonucu oluşan Schiff bazı ile salisilaldehitin, *o*-fenilendiamin ile 2:1 molar oranda reaksiyona girmesi sonucu oluşan Schiff Bazı birbirinden çok farklı yapıda iki ayrı ligand özelliği göstermektedir (Şekil 2.13). Dolayısıyla bu iki ayrı ligandan elde edilen kompleksler farklı şekilde biçimlenmekte ve uzayda farklı geometrik yapıda bulunmaktadır.

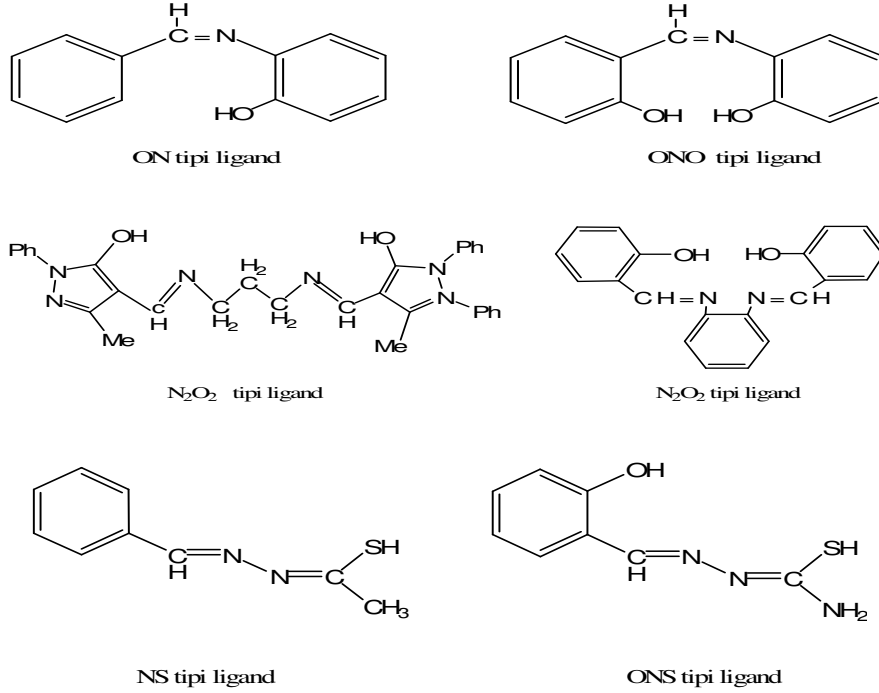


Şekil 2.13. Salisilaldehit' den yola çıkılarak elde edilen iki farklı Schiff bazı.

Organizmada gerçekleşen biyokimyasal reaksiyonlar ve bu reaksiyonların ara basamakları incelendiğinde zaman zaman Schiff bazı yapılarının oluştuğu görülmektedir.

Vücut içersinde de pek çok metal-ligand kompleksinin varlığı bilinmektedir. Ayrıca biyokimyasal reaksiyonların ara basamaklarında da metal-ligand komplekslerinin oluştuğu bilinmektedir. Bu yüzden biyokimyasal reaksiyonların açıklanmasında N,S,O donör atomları içeren ligandların çeşitli metallere verdiği kompleksler model olarak seçilmekte, bunların koordinasyon geometrileri, metal-donor atom bağ uzunlukları ve kararlılıkları incelenmektedir.

Schiff bazları, üzerlerinde bulunan N,S,O donör atomları vasıtasıyla rahatlıkla kompleks yapısı oluşturabilmektedir. Sözü edilen donör atomlarının türü ve sayısının kompleks yapısı ve çeşitliliği üzerine etkisi büyüktür fakat oluşan kompleks yapısı sadece donör atomlarına bağlı olarak şekillenmez. Ligandın reaksiyona girdiği metal tuzu, reaksiyona giren ligand ve metal tuzunun molar oranı gibi etkenler de kompleksin yapısı üzerine etki edebilmektedir. Buldukları donör atomlarının türüne ve sayısına bağlı olarak Schiff bazları NO, N₂O₂, ONO, ONS, NS tipi ligand olarak tanımlanabilir.



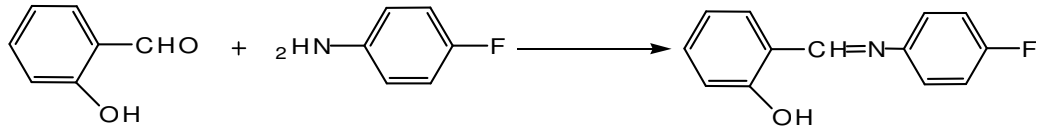
Şekil 2.14. Çeşitli yapıdaki ligandlara örnekler.

Bu ligandlar, tanımlandıkları türe adını veren donör atomları üzerinden metal atomlarıyla koordinasyon bağı yaparak kompleks yapısı oluştururlar ^[1].

2.3. LİTERATÜRLERDEKİ SCHİFF BAZI VE KOMPLEKSLERİNİN ÖRNEKLERİ

Karbonil bileşiklerle çeşitli aminlerin reaksiyonu sonucunda oluşan Schiff bazlarının ve Schiff bazlarının metallerle oluşturduğu metal komplekslerinin yer aldığı bazı çalışmalar aşağıda yer almaktadır.

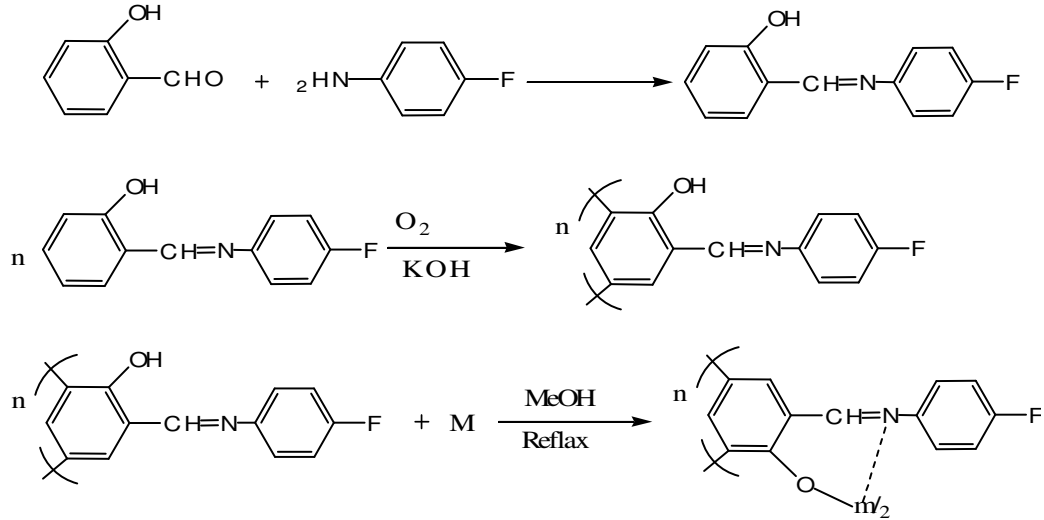
Aktif hidroksil gruplar ve konjüge bağ içeren oligofenoller ve türevlerine sübtitüe olmuş Schiff bazları çok önemli alanlarda kullanılmıştır. Paramagnetizm, semi-kondüktiflik, elektro kimyasal özellikler ve yüksek enerjiye direnç gibi özelliklere sahiptir [7].



Şekil 2.15. Oligofenoller ve türevlerine sübtitüe olmuş Schiff bazı oluşumu.

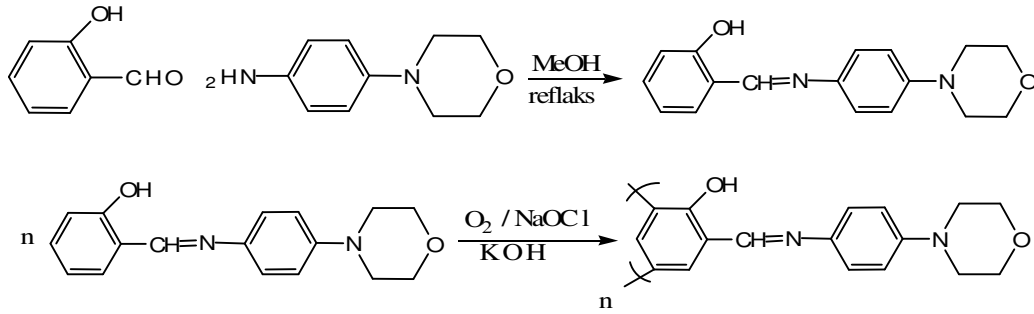
2-[(4-fluorofenil)iminometilen]fenol' ün Schiff baz oligomeri alkali ortamda oksidatif polikondensasyon reaksiyonuyla sentezlenmiştir. Oligomer-metal kompleks bileşikler Co^{+2} , Ni^{+2} ve Cu^{+2} iyonları ile oligo-2-[(4-fluorofenil)iminometilen]fenol' ün reaksiyonundan sentezlenmiştir.

Sentezlenen Schiff bazı oligomerleri ve onun metal komplekslerinin elektriksel, elektrokimyasal ve optikal özellikleri incelenmiştir [8].



Şekil 2.16. 2-[(4-fluorofenil)iminometilen]fenol' ün Schiff baz oligomer-metal kompleksi.

Aktif hidroksil ve azometin içeren poliazometin, çeşitli önemli alanlarda kullanılmıştır. Paramanetizm, elektro kimyasal hücre ve yüksek enerjili maddelere direnç gibi özellikleri bulunmaktadır. Oligo-2-(4-klorofenil)iminometilen]fenol Co(II), Ni(II) ve Cu(II)' nin bağ boşlukları ve iletkenlikleri ve onların oligomer-metal kompleksleri incelenmiştir [9].

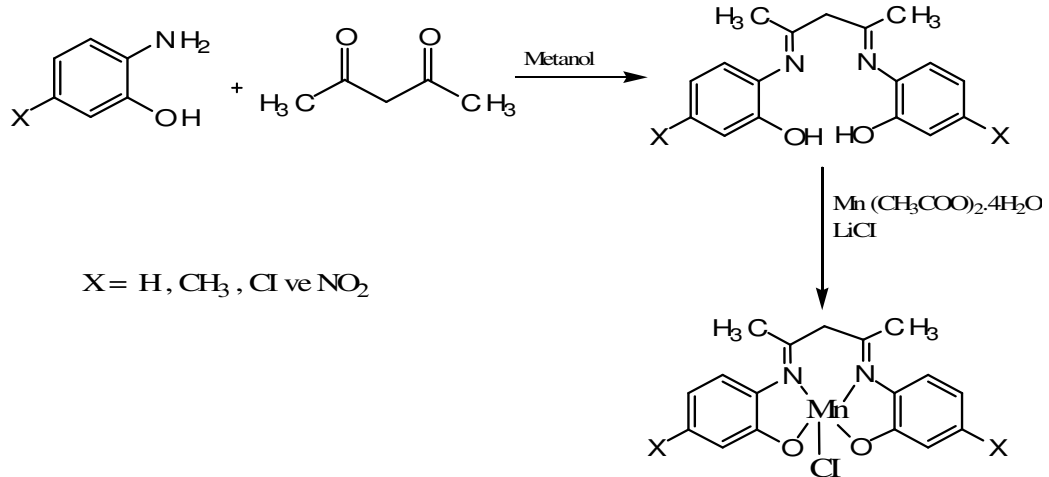


Şekil 2.17. Oligo-2-[(4-klorofenil)iminometilen]fenol' ün Schiff bazı oluşumu.

Sitokrom P450, bir monogenazdır. Kimyasal sentezlerin genel metodlarında elde edilenlere göre farklı bir reaksiyondur. Alkol işlevselliği için C-H bağlarının oksidasyon seçimli katalizlerinde ve en çok tüm yaşam oluşumları içinde bulunmuştur.

Sitokrom P450' den doğan dikkate değer aktivitenin sebebi, içinde yer alan metal kompleks değişiminin bulunmasından doğan yüksek aktifliktir.

Schiff bazlarının genellikle monooksijenaz enzimleri gibi davrandığı incelenmiştir [10].



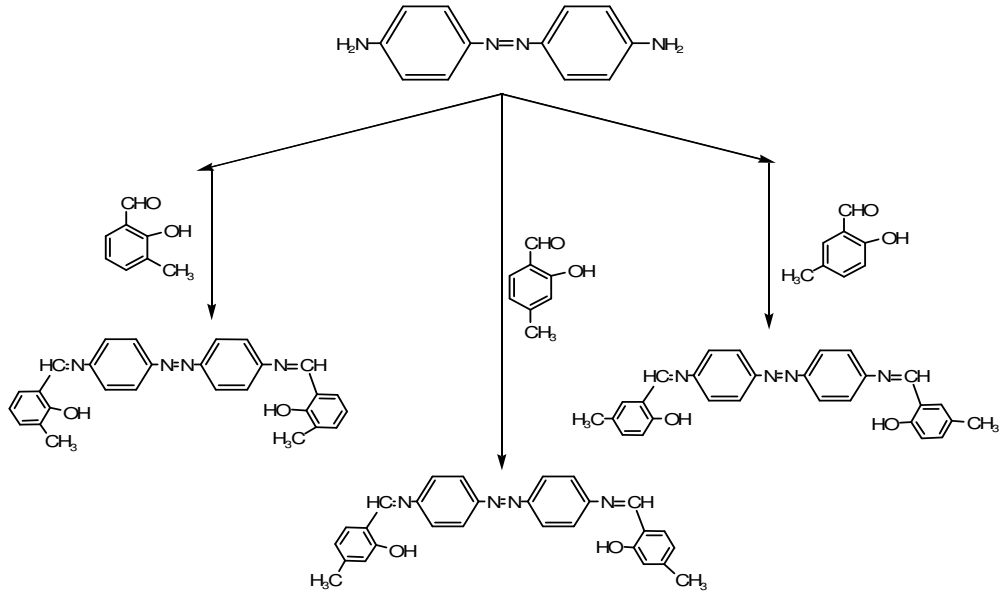
Şekil 2.18. Schiff bazı metal kompleksi oluşumu.

Schiff baz ligantları kimyada önemli bir yere sahiptir, özellikle de Schiff bazı komplekslerinin ortaya çıkmasında, çünkü schiff baz ligatları metal iyonları ile sabit kompleks oluşumlarında oldukça yeteneklidir .

Ayrıca Schiff baz ligantları epoksitlerin halka açılmasında bölge seçiciliği ve enantioselektifliğinde, alkenlerin enantioselektif epoksidasyonu ve metil fenil sülfidin asimetrik oksidasyonunda oldukça yararlıdır.

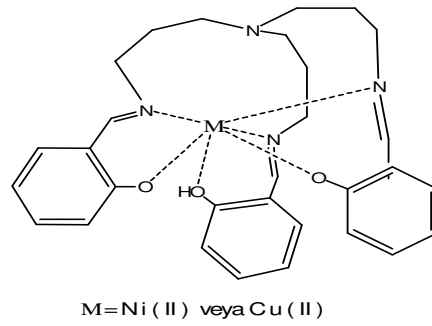
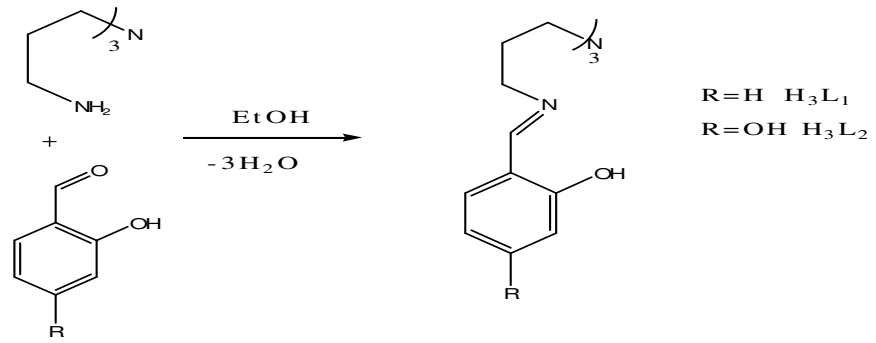
4,4-Diaminoazobenzen renkli diaminlerin kimyasının çalışılması için, özellikle de renkli diizosiyanatların hazırlanmasında bir model bileşik olarak yararlı olmuştur.

Bu çalışmada Schiff baz ligantları diaminle, salisilikaldehit türevlerinin reaksiyonuyla hazırlanmıştır ^[13].



Şekil 2.21. Schiff baz ligantları diaminle, salisilikaldehit türevlerinin reaksiyonu.

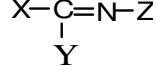
Potansiyel yedi dişli (N₄O₃) Schiff baz ligantlar tris (2-Aminoetil) amin (tren) ile çeşitli halka sübstitüentli salisilaldehitleri' nin kondensasyonundan türetilmiştir ve onların koordinasyon kimyası ile metal iyonlarının numarası incelenmiştir. Schiff baz ligantları H₃L₁ ve H₃L₂ , H₃L₁' in Bakır(II) kompleksi ve Nikel(II)' in senteziyle birlikte verilmiştir ^[14].



Şekil 2.22. Schiff bazı ligantlarının bakır(II) ve nikel(II) ile oluşumu.

2.4. İNFRARED SPEKTROSKOPİSİ

X, Y ve Z' si hidrojen, alkil veya aril olan Şekil 2.23' deki bileşikteki C=N gerilme titreşimi için bütün frekanslar 1680-1603 cm⁻¹ bölgesinde meydana gelmiştir.



Şekil 2.23. Schiff bazı.

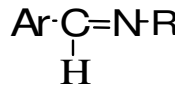
Bu bağ içinde C=N gerilimi ile absorpsiyonunun durumunu etkileyen faktörler; hidrojen bağı ve karbon veya azot veya her ikisiyle konjügasyonu, süstitüent grupların niteliği ve bileşiğin fiziksel halidir. Bu bölge, C=N grubu içeren bütün bileşikler için tanımlanan 1689-1471 cm⁻¹ bölgesinden oldukça dardır. Fabian, Legrand ve Poiner tarafından ilk kez 1956 yılında karbon-azot ikili bağının Raman ve IR spektroskopisi ile tayinini gerçekleştirmiş ve C=N bağına ilişkin spektrum değerleri tayin edilmiştir. Azometinler hakkında C=N çift bağının IR spektral sonuçları o yıllardan bu günlere kadar olan çalışmaları kapsamaktadır.

Aldiminler

Fabian' ın Raman çalışmalarından alınan sonuçlara dayanılarak bir çok ispatla birlikte, doymuş alifatik aldimin türevlerinin azometin guruplarının IR spektrumunda 1674-1665 cm⁻¹ bölgesinde soğurulduğu bulunmuştur. Bu çalışmada; Steele tarafından, azot ve karbon üzerindeki alkil gruplu bileşikler için 1680-1666 cm⁻¹ aralığı tespit edilmiş ve Suydam tarafından 1672-1664 cm⁻¹ aralığı bildirilip, yirmi beş farklı bileşiğin IR spektrumunun incelenmesi gerçekleştirilmiştir. Suydam' ın çalışması, azot veya karbona katılan grupların, zincir dallanması ve zincir uzunluğunun, absorpsiyon frekansında bir etkisinin olmadığını göstermiştir.

Ayrıca frekans, kloroform çözgeninde olduğu gibi saf sıvılarda da aynı şekilde kaydedilmiştir. Fabian ve Legrand yaptıkları incelemelerde, N-(n-propiliden)-n-propilamin molekülünün CCl₄ çözgeninde 1673 cm⁻¹ de, CHCl₃ çözgeninde ise 1671 cm⁻¹ de absorplandığını bulmuşlardır. Bu denemeler sonucunda absorpsiyon frekansında, çözgen etkisinin önemsenmeyecek kadar az olduğu görülmüştür.

Fabian, yaptığı incelemelerde aril grubu, süstitüe olmayan bir fenil grubu olan Schiff bazları için, 1664-1658 cm⁻¹ lik bir frekans aralığını bulmuştur.



Şekil 2.24. Ar' si süstitüe olmayan, bir fenil grubu olan Schiff bazı.

Fakat Suydam, 1650-1645 cm^{-1} ' den daha küçük bir aralık bildirmiştir. Steele, karbon veya azot atomuna bağlı fenil grubu varlığında, 1650 cm^{-1} ' den daha düşük bir frekans tespit etmiştir. Fenil halkasında bulunan nitro veya halojen süstitüsüyonu, 1656-1631 cm^{-1} ' e kadar uzanan bir aralık genişlemesine neden olmuştur.

Clougherty, Sousa ve Wyman on yedi anilini incelemiş ve Çizelge 2.1.' de de gösterildiği gibi değişik schiff bazlar için 1631-1613 cm^{-1} ' den oluşan bir frekans aralığı bulmuştur.

Çizelge 2.1. C=N Aromatik Schiff bazlarında gerilme frekansı.

Bileşik	Frekans ^a (cm^{-1})
<i>N</i> -Benzilidenanilin ^b	1631
<i>N</i> -(2-hidroksi)benzilidenanilin ^b	1622
<i>N</i> -(4-hidroksi)benzilidenanilin	1629 ^c
<i>N</i> -(4-metoksi)benzilidenanilin ^b	1630
<i>N</i> -(2-nitro)benzilidenanilin	1621 ^c
<i>N</i> -(4-asetilamino)benzilidenanilin	1629 ^c
<i>N</i> -(4-metilamino)benzilidenanilin ^b	1626
<i>N</i> -Benziliden-2-aminofenol	1629
<i>N</i> -Benziliden-2-anisidin	1631 ^d
<i>N</i> -(4-metoksi)benziliden-2-anisidin	1627 ^d
<i>N</i> -Benziliden-4-anisidin ^b	1629
<i>N</i> -(4-metoksi)benziliden-4-anisidin	1626 ^c
<i>N</i> -Benziliden-4-toluidin	1628 ^d
<i>N</i> -Benziliden- <i>N'</i> -dimetil-4-fenilendiamin ^b	1627
<i>N</i> -(2-hidroksi)benziliden-2-aminofenol	1624 ^c
<i>N</i> -(4-dimetilamino)benziliden-2-aminofenol	1623
<i>N,N</i> -Dibenziliden-4-fenilendiamin	1628

^a CCl_4 çözügeninde

^b NaBH_4 kullanılarak üretilen bileşikler

^c CHCl_3 çözügeninde

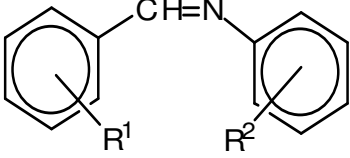
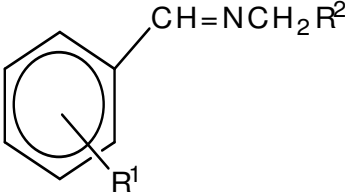
^d KBr peletlerindeki

Çizelge 2.2. C=N gerilmesi için absorpsiyon frekansının tekrarlanabilirliği.

Frekans (cm^{-1})	Solvent
1631	<i>N</i> -Benzilidenanilin CCl_4
1630	CCl_4
1630	CHCl_3
1628	CHCl_3
	<i>N</i> -(2-hidroksi)benzilidenanilin
1622	CHCl_3
1622	CCl_4
1619	CCl_4
1622	mineral yağı

Çizelge 2.3.' de de gösterildiği gibi hidroksi, benziliden fenil halkasının 2 pozisyonuna yerleştiğinde hemen hemen -8 cm^{-1} lik bir frekans kayması meydana gelmiştir. Bir referans olarak *N*-benzilidenanilin kullanıldığında sübstitüent bileşiklerin (birincil hidroksi sübstitüent) sayısı için frekans içindeki kayma, Çizelge 2.3.' de gösterilmiştir.

Çizelge 2.3. C=O Gerilme Frekansları ^a.

R ¹	R ²	Sistem	$\nu_{C=N}$ ^b (cm ⁻¹)	Δ_y
H	H		1630(s)	
<i>p</i> -OH	H		1629(vw)	-1
<i>o</i> -OH	H		1622(s)	-8
H	<i>p</i> -OH		1630(s)	0
H	<i>o</i> -OH		1626(s)	-4
<i>o</i> -OH	<i>o</i> -OH	1621(s)	-9	
H	<i>o</i> -HOC ₆ H ₄		1657(s)	+27
<i>o</i> -OH	<i>o</i> -HOC ₆ H ₄		1634(s)	-4
H	-CH ₂ N=CHC ₆ H ₅		1646(s)	+16
<i>o</i> -OH	-CH ₂ N=CHC ₆ H ₄ - <i>o</i> -OH	1634(s)	+4	

^a Kloroform içindeki seyreltik çözeltiler 1.0 mm hücre

^b s = güçlü , vw = çok zayıf.

Daha zayıf intramoleküler hidrojen bağı, -4 cm⁻¹ lik bir kayma ile belirtilen *N*-benziliden-2-aminofenol içinde 5-membranlı konjüğe olmayan halka tarafından üretilmiştir ^[2].

3.GEREÇ VE YÖNTEM

3.1. GEREÇLER

3.1.1. Kullanılan Aletler.

NMR: Varion AS 400 Instrument.

IR: Perkin Elmer FT-IR system spectrum BX.

U.V Lambası: Multiband UV-254/366 NM.

Erime noktası: Elektrothermal.

3.1.2. Kullanılan Kimyasallar.

α -kloraloz: Applichem.

β -kloraloz: Aldrich.

Asetik Anhidrit: Merck

NaHCO₃: Merck

NaIO₄: Merck

2,4-Dinitrofenilhidrazin: Fluka

p-TsOH: Merck

TsCl: Merck

Na₂SO₄: Merck

Molecular Sieve 4A⁰, 3A⁰: Fluka

p-Nitroanilin: Sigma

Diklorometan: Carlo Erba

2,6-Dikloro-4-Nitroanilin: Aldrich

Mg₂SO₄: Merck

Benzilamin: Fluka

Ag₂O: Merck

Piridin: Carlo Erba

2,2-Dimetoksiopropan: Merck

H₂SO₄: Carlo Erba

HCl: Carlo Erba

Etanol: Merck

DMF: Carlo Erba

Metanol: Merck

Petrol Eteri: Merck

Kloroform: Merck

THF: Carlo Erba

Toluen: Carlo Erba

1,4-Fenilendiamin:Merck

Anilin: Merck

Na₂CO₃: Iron Kimya

Metil iyodür: Merck

3.2. YÖNTEM

İnce tabaka kromatografisi için silikajel (Merck 5554), kolon kromatografisi için silikajel 60 (Merck 7734) kullanıldı. Tabakalara %20'lik H₂SO₄ çözeltisi püskürtülüp, 120 °C civarında ısıtılarak t.l.c noktaları belirlendi.

UV lambası ile t.l.c noktaları kontrol edildi.

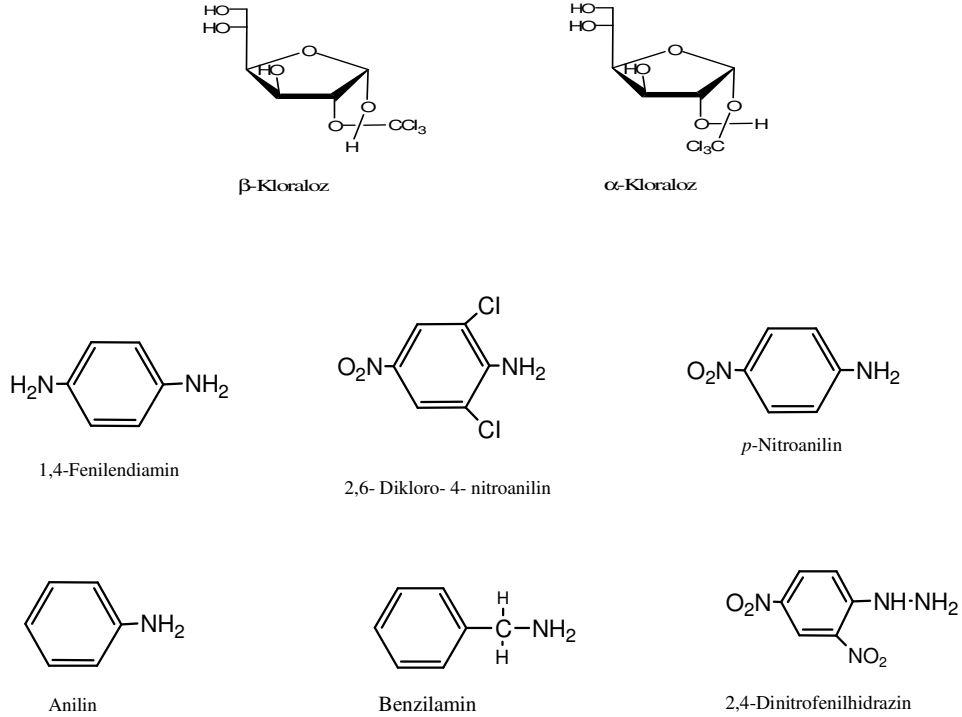
Kuru ortam gerektiren reaksiyonlar azot atmosferi altında gerçekleştirildi.

Çözgenler moleküler sieve (4A⁰) ile kurutuldu. Reaksiyon ortamında çıkabilecek ve istenmeyen su molekülü de yine moleküler sieve (3-4 A⁰) ile kurutuldu.

Bütün çözgen buharlaştırmaları döner buharlaştırıcı (Heidolph Laborota 4001-efficient) ile vakum pompası kullanılarak yapıldı.

T.l.c ve kolon kromatografisi için genellikle toluen:metanol (9:1 veya 8:2), diklorometan:metanol (9:1 veya 8:2), kloroform:hekzan (7:3) çözgen sistemleri kullanıldı ve her reaksiyon için kullanılan sistemler ayrıca deneysel bölümde belirtildi.

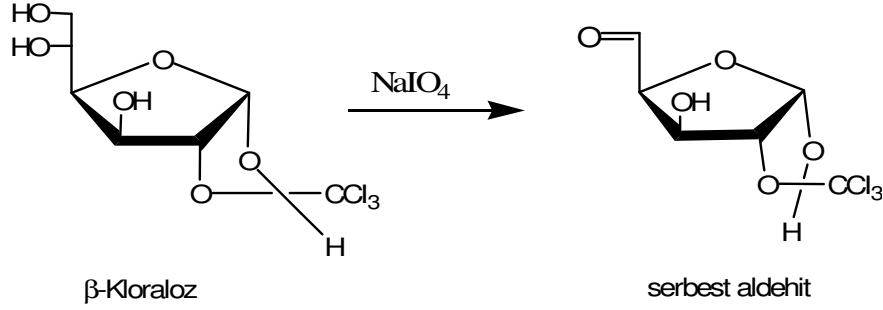
3.2.1 Kullanılan Şekerler, Aminler ve Hidrazin.



Şekil 3.1 Kullanılan şeker, amin ve hidrazin molekül şekilleri.

3.3. DENEYLER

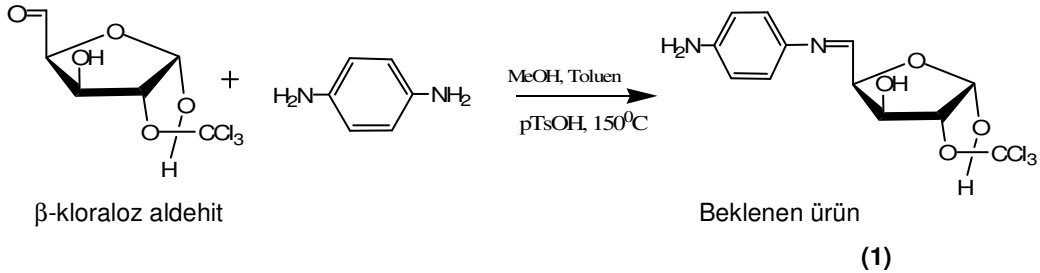
3.3.1. 1,2-*O*-(*S*)-Trikloroetiliden- α -D-ksilo-1,4-furanodialdoz Sentezi.



β -kloraloz 4gr (0.0144 mol), 120 ml MeOH içinde çözüldü. Yarım saat sonra 100 ml saf suda çözülen 3,2 gr NaIO_4 eklendi. Isıtılıp karıştırıldı. (8:2 Toluen:MeOH) çözgen sisteminde TLC' ye bakılıp reaksiyonun tamamlandı görüldü. Çözelti süzülüp, süzüntüsü ayırma hunisine aktarıldı. CH_2Cl_2 ile ekstrakte edildi. Alt faz behere ayrılıp Na_2SO_4 ile kurutuldu. Daha sonra evapore edildi. Elde edilen katının verimi % 76,74'di. Literatür verimi %96'dir ^[15].

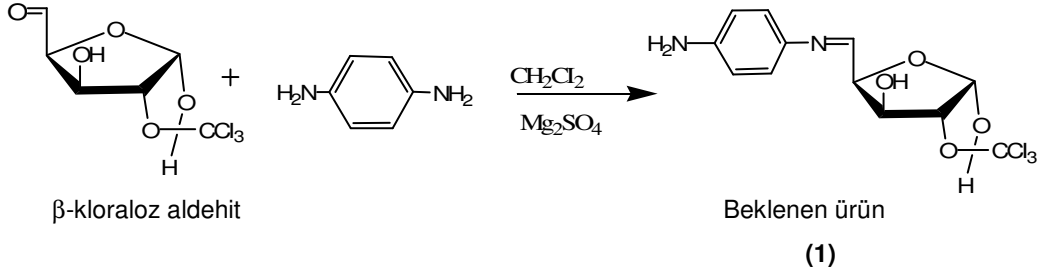
3.3.2. 1,2-*O*-(*S*)-Trikloroetiliden- α -D-ksilo-1,4-furanodialdoz-4-amino-fenilimin (1) Sentezi

Yöntem 1.



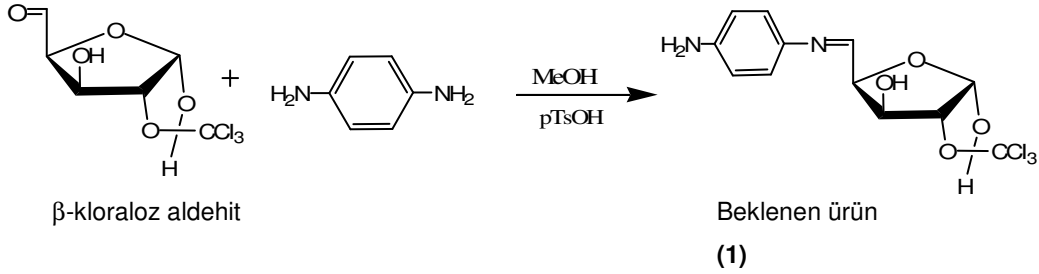
β -kloraloz aldehit 0.1gr (0.36×10^{-3} mol), 10ml MeOH ve 10ml Toluen karışımı içinde çözüldü. Daha sonra 10ml MeOH' de çözülen 1.12gr (0.01036 mol) 1,4-fenilendiamin eklenerek oda koşullarında karıştırıldı. 1 saat sonra hiçbir reaksiyon gerçekleşmediği tespit edilip, 150°C de geri soğutucu altında biraz *p*-TsOH eklenip karıştırılarak reaksiyona devam edildi. Her yarım saatte (8:2 Toluen:MeOH) çözgen sisteminde reaksiyon kontrol edildi. Bir gün sonunda 1,4-fenilendiaminin tamamen bozulduğu ve bunun sonucunda reaksiyonun gerçekleşmediği kaydedildi.

3.3.3. 1,2-*O*-(*S*)-Trikloroetiliden- α -D-ksilo-1,4-furanodialdoz-4-amino-fenilimin (1) Sentezi Yöntem 2.



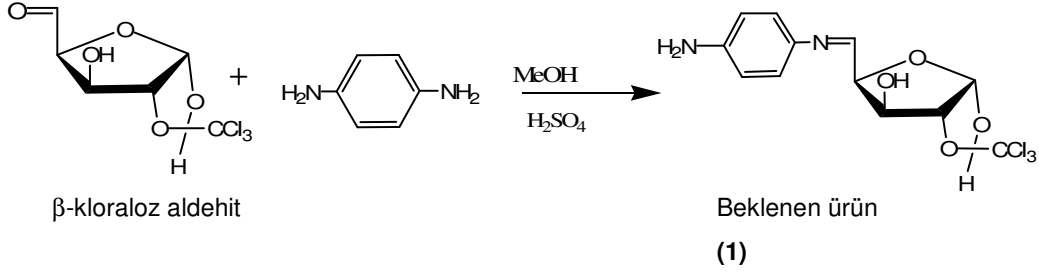
β -kloraloz aldehyd 0,1gr (0.36×10^{-3} mol), 15 ml CH_2Cl_2 içinde çözüldü. Daha sonra 5 ml CH_2Cl_2 içinde çözülen 1.12gr (0.01036 mol) 1,4-fenilendiamin ve Mg_2SO_4 eklenerek oda koşullarında karıştırıldı. Reaksiyon (8:2 Toluen:MeOH) çözgen sisteminde takip edildi. 2 saat sonra referans ve amin dışında başka bir noktada imin görüldüğü düşünülür ve bu farklı noktalar kolon sisteminde ayırmaya çalışıldı. Kolon sonunda elde edilmesi beklenen ürünün aldehyd olduğu belirlendi.

3.3.4. 1,2-*O*-(*S*)-Trikloroetiliden- α -D-ksilo-1,4-furanodialdoz-4-amino-fenilimin (1) Sentezi Yöntem 3.



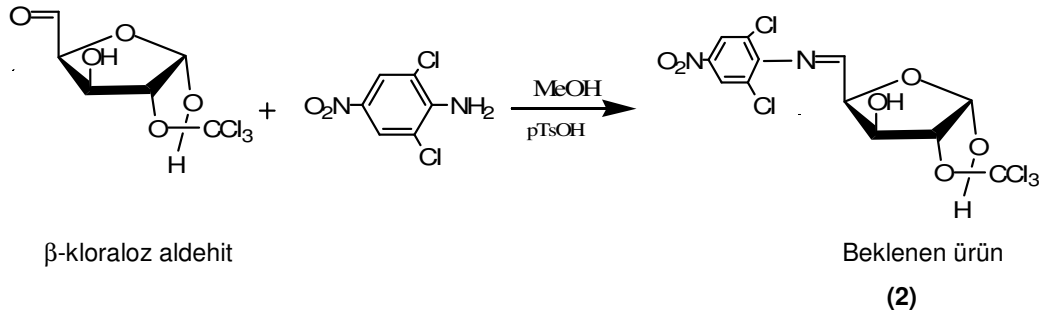
β -kloraloz aldehyd 0.14gr (0.504×10^{-3} mol), 25 ml MeOH içinde çözüldü. Daha sonra üzerine 5 ml MeOH içinde çözülen 1.2gr (0.0105 mol) 1,4-fenilendiamin ve biraz *p*-TsOH eklenip oda koşullarında N_2 gazı altında karıştırıldı. Reaksiyon (8:2 Toluen:MeOH) sisteminde kontrol edildi. 6 saat sonra reaksiyonun tam olarak gerçekleşmeden oluşan karışımın bozulduğu görüldü.

3.3.5. 1,2-*O*-(*S*)-Trikloroetiliden- α -D-ksilo-1,4-furanodialdoz-4-amino-fenilimin (1) Sentezi Yöntem 4.



β -kloraloz aldehyd 0,13gr (0.468×10^{-3} mol), 20 ml MeOH' de çözüldü. Daha sonra üzerine 10 ml MeOH içinde çözülmüş 1.195gr (0.0105 mol) 1,4-fenilendiamin ve pastör pipetiyle 1 damla der. H_2SO_4 ilave edip oda koşullarında karıştırıldı. Asit eklenmeden önceki çözelti rengi kahve rengiyken, asit ekleme sonucunda çözeltinin gri renge dönüştüğü görüldü. Reaksiyon (8:2 Toluen:MeOH) sisteminde kontrol edildi. 1 saat sonra oluşan çökeleklerin beklenen ürün olup olmadığını tespiti için, çökelekler MeOH ve eter ile yıkandı ve elde edilen ürünün NMR' ı alınarak tuz olduğu tespit edildi

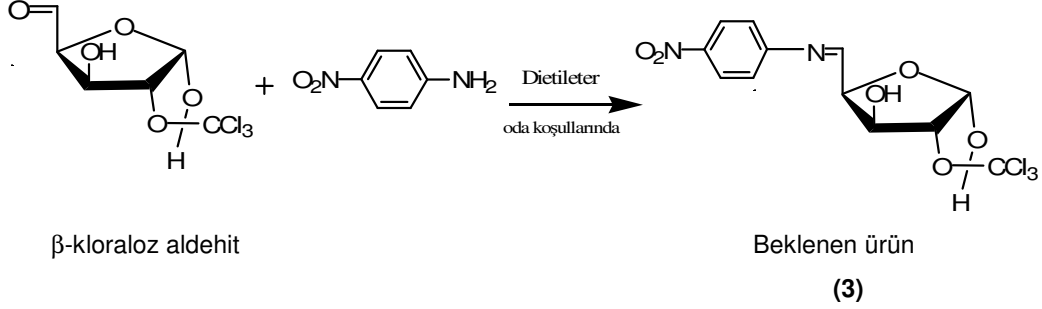
1,2-*O*-(*S*)-Trikloroetiliden- α -D-ksilo-1,4-furanodialdoz-2,6-dikloro-4-nitro-fenilimin (2) Sentezi.



β -kloraloz aldehyd 0,1gr ($0,36 \times 10^{-3}$ mol), 20 ml MeOH içinde çözüldü. Üzerine 5 ml MeOH içinde çözülen 2,6-dikloro-4-nitroanilin 0.084gr (1.03×10^{-2} mol) eklendi ve oda koşullarında karıştırıldı. Reaksiyon karışımı t.l.c (8:2 Toluen:MeOH) çözgen sisteminde kontrol edildi. 2 saat sonunda reaksiyonun gerçekleşmediği görülüp, reaksiyona geri soğutucu altında 10 ml toluen eklenip 70°C de karıştırılarak devam edildi. 4 saat sonra ürünün bozulduğu kaydedildi.

3.3.7. 1,2-*O*-(*S*)-Trikloroetiliden- α -D-ksilo-1,4-furanodialdoz-4-nitro-fenilimin (3) Sentezi

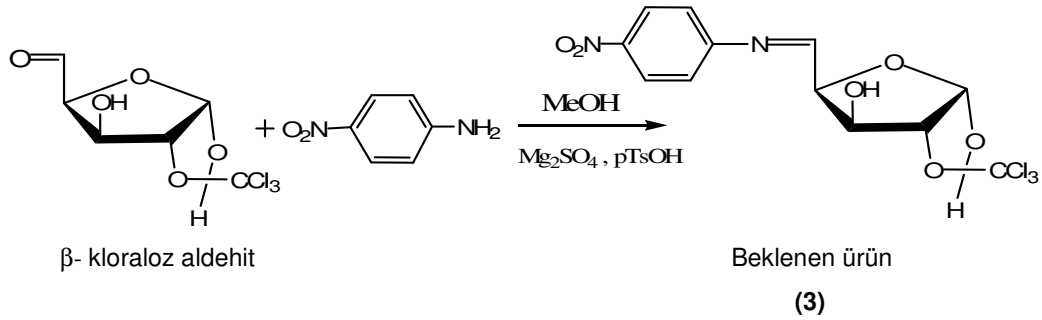
Yöntem 1.



β -kloraloz aldehyd 0,15 gr ($0,054 \times 10^{-2}$ mol), 20 ml MeOH içinde çözüldü. Üzerine 5 ml MeOH içinde çözülen *p*-nitroanilin 0.045 gr ($1,054 \times 10^{-2}$ mol) ve birkaç tane moleküler elek (4 \AA^0) ezilerek eklendi. Reaksiyon karışımı t.l.c (8:2 Toluen:MeOH) çözgen sisteminde kontrol edildi. 4 saat sonunda oda koşullarında karıştırılan reaksiyonun gerçekleşmediği görülüp, reaksiyona geri soğutucu altında devam edildi. 10 saat sonra reaksiyon gerçekleşmediği için karıştırma işlemi sonlandırıldı.

3.3.8. 1,2-*O*-(*S*)-Trikloroetiliden- α -D-ksilo-1,4-furanodialdoz-4-nitro-fenilimin (3) Sentezi

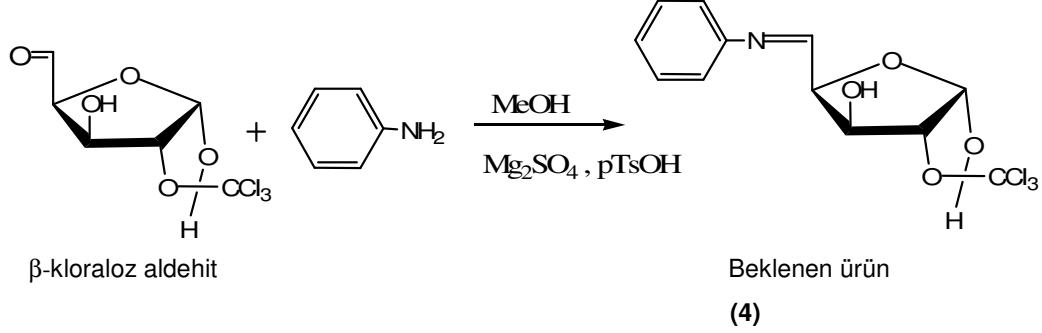
Yöntem 2.



β -kloraloz aldehyd 1.5 gr (0.54054×10^{-2} mol), 30 ml CH_2Cl_2 içinde ısıtılarak çözüldü. Daha sonra 10 ml CH_2Cl_2 içinde çözülen *p*-nitroanilin 0.078 gr (1.54×10^{-2} mol) ve 0.1 gr Mg_2SO_4 eklenip, geri soğutucu altına 2 gün boyunca karıştırıldı. Reaksiyon karışımı t.l.c (8:2 Toluen:MeOH) çözgen sisteminde kontrol edildi. 2 gün sonunda aldehyd ve aminin tamamının reaksiyona girmediği ve oluşan ürünün bozulduğu görüldü.

3.3.9. 1,2-*O*-(*S*)-Trikloroetiliden- α -D-ksilo-1,4-furanodialdoz-fenilimin (4) Sentezi

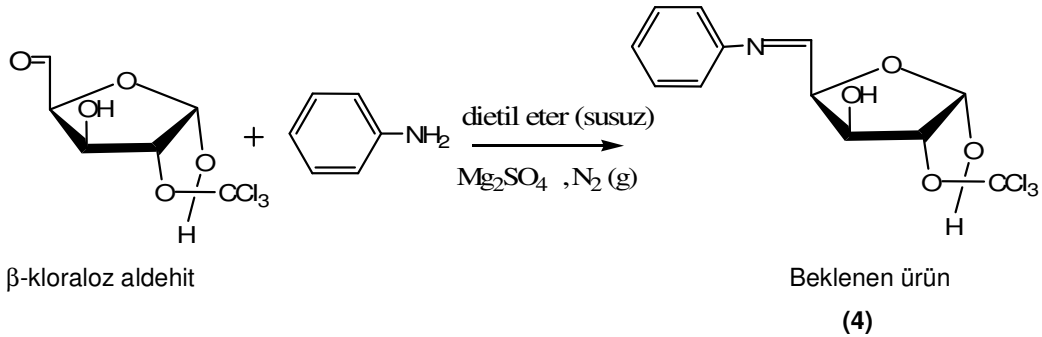
Yöntem 1.



β -kloraloz aldehit 0.15gr (0.54054×10^{-3} mol), 15 ml MeOH içinde karıştırılarak çözüldü. Daha sonra 0.1gr Mg_2SO_4 ve anilin 0.05ml (0.5529×10^{-3} mol) ilave edilip oda koşullarında karıştırılmaya devam edildi. Reaksiyon karışımı t.l.c (8:2 Toluen:MeOH) çözgen sisteminde kontrol edildi. 24 saat sonunda reaksiyon gerçekleşmediği tespit edilip, geri soğutucu altında 10mg *p*-TsOH eklenerek karıştırılmaya devam edildi. 24 saat geri soğutucu altında gerçekleştirilen reaksiyon sonucunda istenilen ürünün oluşmadığı ve bozulma olduğu görüldü.

3.3.10. 1,2-*O*-(*S*)-Trikloroetiliden- α -D-ksilo-1,4-furanodialdoz-fenilimin (4) Sentezi

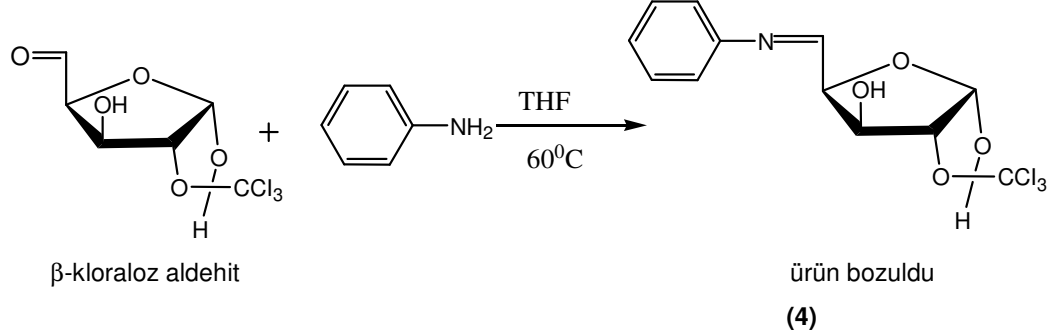
Yöntem 2.



β -kloraloz aldehit 1.5 gr (0.54054×10^{-2} mol), 25 ml susuz dietil eter içinde çözüldü. Üzerine 0.1gr Mg_2SO_4 ve anilin 0.5ml (0.5529×10^{-2} mol) eklenip, $\text{N}_2(\text{g})$ altında oda koşullarında 6 gün boyunca karıştırıldı. Reaksiyon karışımı t.l.c (8:2 Toluen:MeOH) çözgen sisteminde kontrol edildi. Reaksiyon karışımında görülen ve ürün olduğu düşünülen kısım, kolon sistemiyle (8:2 Toluen:MeOH) ayrılmak istendi fakat; beklenen ürün elde edilemedi.

3.3.11. 1,2-*O*-(*S*)-Trikloroetiliden- α -D-ksilo-1,4-furanodialdoz-fenilimin (4) Sentezi

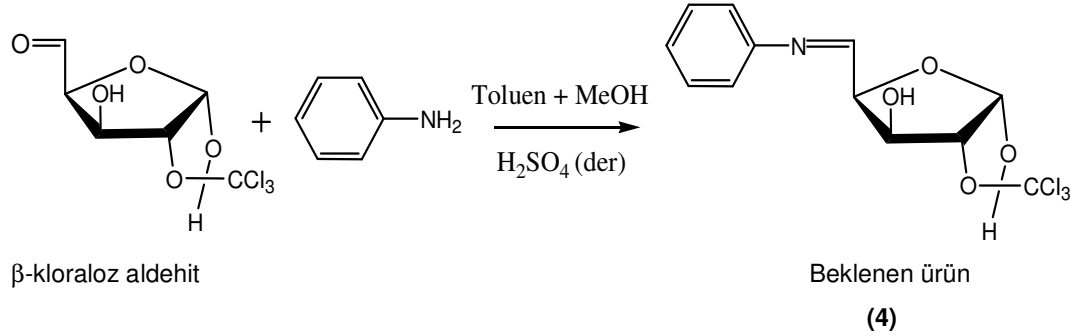
Yöntem 3.



β -kloraloz aldehiti 0,1gr ($0,36 \times 10^{-3}$ mol) 20 ml THF içinde çözüldü. Üzerine anilin 0.05 ml ($0,55 \times 10^{-3}$ mol) eklendi. 60°C de 3 gün geri soğutucu altında karıştırıldı. Reaksiyon karışımı t.l.c (9:1 Toluen:MeOH) çözgen sisteminde kontrol edildi. 3 gün sonunda referans aldehitin ve aminin tamamen reaksiyona girmediği ve oluşan ürünün bozulduğu tespit edildi.

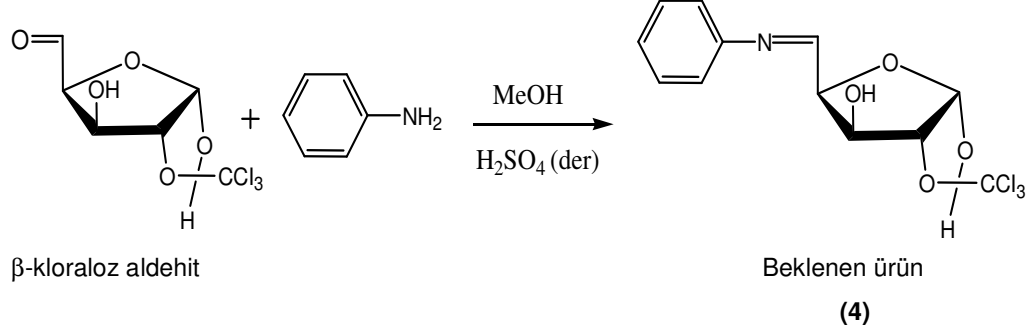
3.3.12. 1,2-*O*-(*S*)-Trikloroetiliden- α -D-ksilo-1,4-furanodialdoz-fenilimin (4) Sentezi

Yöntem 4.



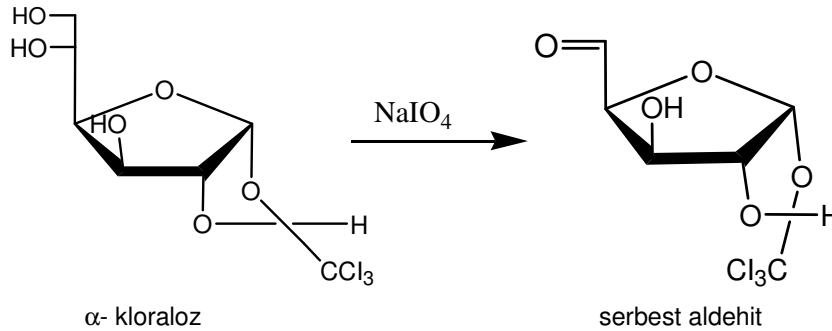
β -kloraloz aldehiti 0.09gr ($0,324 \times 10^{-3}$ mol) 10 ml Toluen ve 10 ml MeOH' den oluşan çözgen karışımında çözüldü. Daha sonra anilin 0.00032ml ($0,324 \times 10^{-3}$ mol) ve pipetle 3 damla (der.) H_2SO_4 eklendi. Reaksiyon karışımına asit eklendiğinde beyaz çökelek oluştuğu gözlemlendi. Reaksiyon karışımı t.l.c (8:2 Toluen:MeOH) çözgen sisteminde kontrol edilerek 2. gün sonunda sonlandırdı. Çözelti süzülüp çökeleği ayrıldı. Süzüntünün çözgeni uçurulup IR' si alındı ve oluşan çökeleğin IR' si alındı fakat; elde edilmesi düşünülen ürünün oluşmadığı anlaşıldı.

3.3.13. 1,2-*O*-(*S*)-Trikloroetiliden- α -D-ksilo-1,4-furanodialdoz-fenilimin (4) Sentezi Yöntem 5.



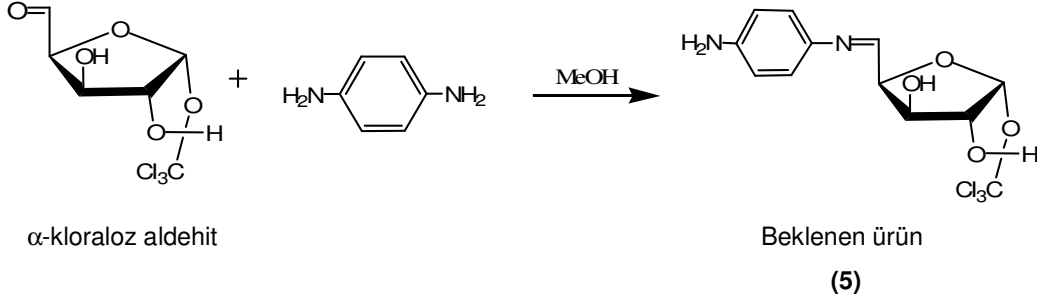
β -kloraloz aldehyd 0.14gr (0.5045×10^{-3} mol), 15 ml MeOH içinde karıştırılarak çözüldü. Daha sonra anilin 0.00032 ml (0.5045×10^{-3} mol) eklenip, yarım saat sonra pipetle 1 damla derişik H_2SO_4 eklendi. Çözeltinin ilk önce sarı renk olduğu, asit eklendiğinde ise renginin krem renge dönüştüğü ve çökelek oluştuğu görüldü. Reaksiyon karışımı t.l.c (8:2 Toluen:MeOH) çözgen sisteminde kontrol edilerek 6 saat sonunda sonlandırıldı. Oluşan çökelek MeOH ve eterle yıkanıp, kurutuldu. IR' si ve NMR' ı alındı. Alınan sonuçlardan beklenen ürünün elde edilemediği ve oluşan çökeleğin tuz olduğu belirlendi.

3.3.14. 1,2-*O*-(*R*)-Trikloroetiliden- α -D-ksilo-1,4-furanodialdoz Sentezi.



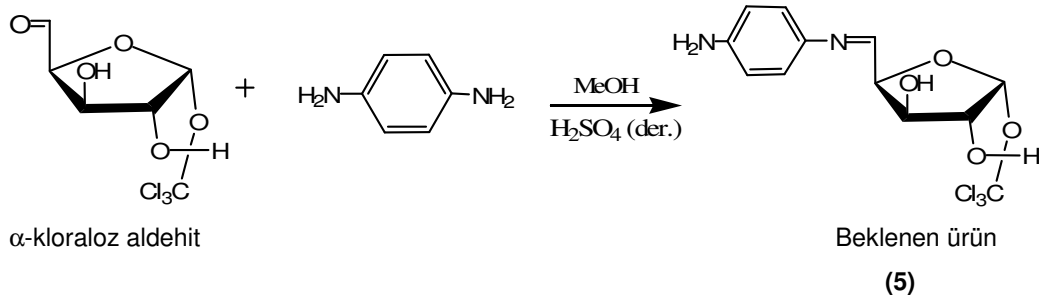
α -kloraloz 4gr (0.0144 mol), 100ml MeOH içinde oda koşullarında çözüldü. 15 dakika sonra 100ml saf suda çözünen NaIO_4 eklendi. Reaksiyon karışımı t.l.c (8:2 Toluen:MeOH) çözgen sisteminde kontrol edilip reaksiyonun bittiği anlaşıldıktan sonra çözelti süzülüp süzüntüsü CH_2Cl_2 ile ekstrakte edildi. Alt faz Na_2SO_4 ile kurutulup, süzüntü evapore edildi. Kristaller tartıldı. Verim: %80. Literatürdeki verimi %98^[15].

3.3.15. 1,2-*O*-(*R*)-Trikloroetiliden- α -D-ksilo-1,4-furanodialdoz-4-amino-fenilimin (5) Sentezi Yöntem 1.



α -kloraloz aldehit 0.1 gr (0.36×10^{-3} mol), 10 ml MeOH içinde çözüldü. Daha sonra 5 ml MeOH içinde çözülen 1,4-fenilendiamin 0.0393 gr (1.036×10^{-2} mol), eklenerek oda koşullarında karıştırıldı. Reaksiyon karışımı t.l.c (8:2 Toluen:MeOH) çözgen sisteminde kontrol edilip reaksiyon sonlandırıldı. Çökeleksiz çözelti evapore edildi ve kalan jelimsi kalıntının aynı çözgen sisteminde t.l.c' si bakıldı. Evapore işlemi sırasında ürünün bozulduğu tespit edildi. Çözgenin uçurulduğu sırada açığa çıkan suyla reaksiyonun tersine dönüp tekrar aldehit oluşumu gerçekleştireceği düşünüldü. Bu sonuçtan yola çıkarak aynı şartlarda reaksiyona başlanıp su tutması için 0.1gr Mg_2SO_4 eklendi. Reaksiyon karışımı t.l.c (8:2 Toluen:MeOH) çözgen sisteminde kontrol edilip reaksiyon 2. gün sonunda bitirildi. Elde edilen ürün kolonda saflandırıldı ve IR' si alındı fakat; beklenen ürünün elde edilmediği görüldü.

3.3.16. 1,2-*O*-(*R*)-Trikloroetiliden- α -D-ksilo-1,4-furanodialdoz-4-amino-fenilimin (5) Sentezi.

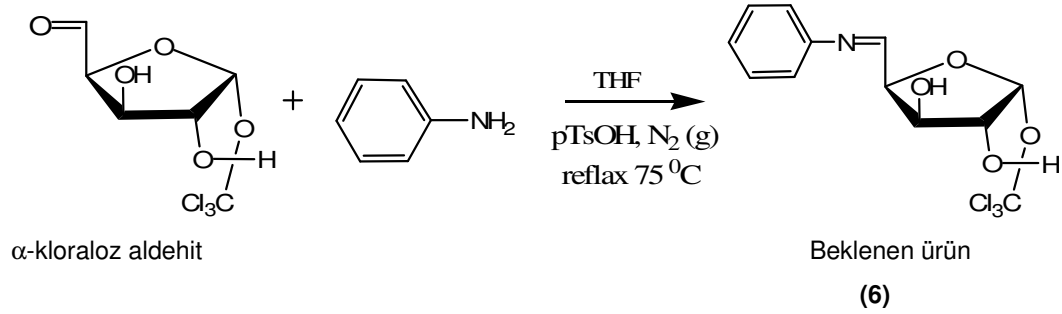


α -kloraloz aldehit 0.2gr (0.72×10^{-3} mol), 20 ml MeOH içinde çözüldü. Daha sonra 10 ml MeOH içinde çözülen 1,4-fenilendiamin 0.05gr (1.07×10^{-2} mol) eklenip, oda koşullarında karıştırıldı. Üzerine pipetle 3 damla (der.) H_2SO_4 eklendiğinde kahve renkli çözeltinin pembe

renge dönüştüğü ve çökeleğin oluştuğu gözlemlendi. Reaksiyon sonucunda oluşan çökeleğin ve süzütünün IR' si alındı ve istenilen ürünün elde edilemediği belirlendi.

3.3.17. 1,2-*O*-(*R*)-Trikloroetiliden- α -D-ksilo-1,4-furanodialdoz-fenilimin (6) Sentezi

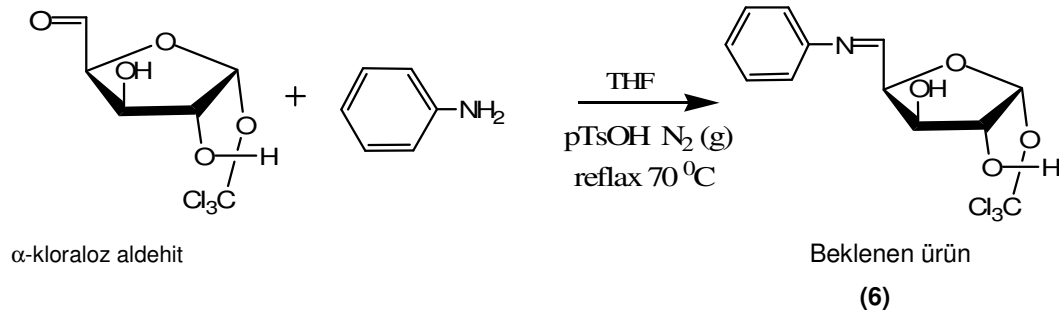
Yöntem 1.



α -kloraloz aldehit 0.1gr (0.36×10^{-3} mol), 15 ml THF içinde çözüldü. Daha sonra anilin 0.03ml (1.036×10^{-2} mol) ve 10mg *p*-TsOH eklenip, N₂ (g) da geri soğutucu altında 75 °C de karıştırıldı. Reaksiyon karışımı t.l.c (7:3 Kloroform:Hekzan) çözgen sisteminde kontrol edilip reaksiyon 4. günün sonunda bitirildi. Ürün olarak düşünülen süzöntü (7:3 Kloroform:Hekzan) kolon sisteminde saflaştırıldı fakat; IR sonucunda beklenen ürünün elde edilemediği görüldü.

3.3.18. 1,2-*O*-(*R*)-Trikloroetiliden- α -D-ksilo-1,4-furanodialdoz-fenilimin (6) Sentezi

Yöntem 2.

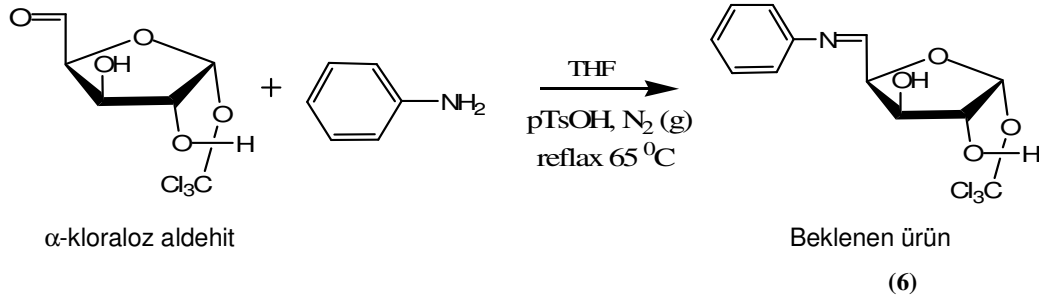


α -kloraloz aldehit 1gr (0.36×10^{-2} mol), 30 ml THF içinde çözüldü. Daha sonra anilin 0.33 ml (1.36×10^{-2} mol), 10 mg *p*-TsOH ve 10 tane moleküler elek (4A⁰) eklenip, geri soğutucu altında N₂ (g) da 70 °C de karıştırıldı. Reaksiyon karışımı t.l.c (7:3 Kloroform:Hekzan) çözgen sisteminde kontrol edildi. 14 saat karıştırılan çözeltilde aldehit ve amin dışında oluştuğu görülen

ürün (7:3 Kloroform:Hekzan) sistemindeki kolonda saflaştırıldı fakat; elde edilen ürünün beklenen ürün olmadığı belirlendi.

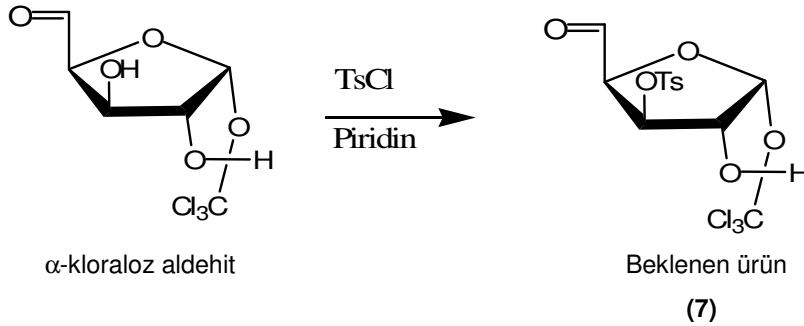
3.3.19. 1,2-*O*-(*R*)-Trikloroetiliden- α -D-ksilo-1,4-furanodialdoz-fenilimin (6) Sentezi

Yöntem 3.



α -kloraloz aldehyd 0.7gr (0.252×10^{-2} mol), 30 ml THF içinde çözüldü. Daha sonra anilin 0.24ml (1.25×10^{-2} mol), 10 mg *p*-TsOH ve 10 tane moleküler elek (4Å^0) eklenip, geri soğutucu altında $\text{N}_2(\text{g})$ da 65°C de karıştırıldı. Reaksiyon karışımı t.l.c (7:3 Kloroform:Hekzan) çözgen sisteminde kontrol edildi. Çözelti 120 saat boyunca, referans tamamen bitene kadar karıştırıldı. Elde edilen çözelti (7:3 Kloroform:Hekzan) kolon sisteminde saflaştırıldı. Elde edilen kristaller eter ile yıkandı. IR' si alındı ve NMR sonucunda elde edilen kristallerin beklenen ürün olmadığı, tuz olabileceği düşünüldü.

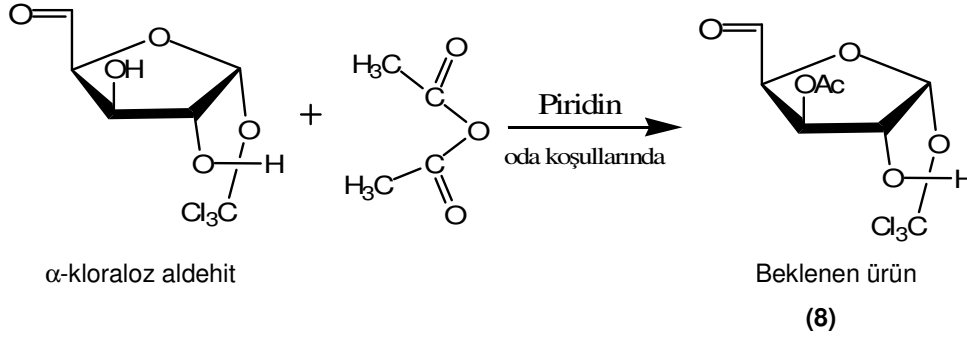
3.3.20. 3-*O*-Tosil-1,2-*O*-(*R*)-trikloroetiliden- α -D-ksilo-1,4-furanodialdoz (7) Sentezi.



α -kloraloz aldehyd 1gr (0.36×10^{-2} mol), 20 ml kuru piridin içinde çözüldü. Daha sonra 3gr TsCl 3ml kuru piridin içinde çözülüp ilave edildi. Oda koşullarında karışan reaksiyon karışımı (9:1, CH_2Cl_2 :MeOH) çözgen sisteminde kontrol edilip 24 saat sonunda oluşan üründe bozulmalar olduğu tespit edildi. Bozulmadan kalan kısmın ayrılması için çözelti Na_2SO_4 ile

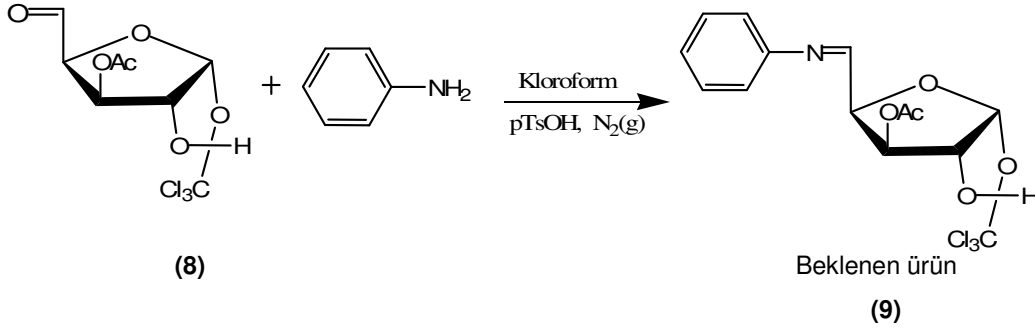
kurutulup, kolonda aynı sistemde saflaştırılma yapıldı. Elde edilen ürünün veriminin düşük olduğu, büyük bir kısmının ise bozulduğu tespit edildi. Bu işlem iki kez denendi ve düşük verimde ürün oluştuğu tespit edildi.

3.3.21. 3-O-Asetil-1,2-O-(R)-trikloroetiliden- α -D-ksilofuranodialdoz (8) Sentezi.



α -kloraloz aldehyd 1gr (0.36×10^{-2} mol), 3 ml piridin içinde çözüldü. Daha sonra 1ml asetil aldehyd ilave edilip 18 saat karıştırıldı. Reaksiyon karışımı t.l.c (8:2 Toluen:MeOH) çözgen sisteminde kontrol edilip reaksiyonun oluştuğu görüldü. Çözeltinin çözgeni evapore edilip 0.97 gr kristal % 67 verimle elde edildi.

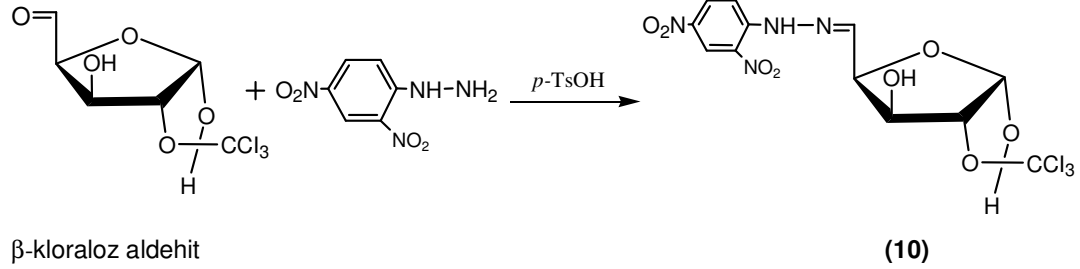
3.3.22. 3-O-Asetil-1,2-O-(R)-trikloroetiliden- α -D-ksilofuranodialdoz-fenilimin (9) Sentezi.



Asetillenmiş α -kloraloz aldehyd 0.97gr (0.303×10^{-2} mol), 15 ml içinde çözüldü. Daha sonra anilin 0.35ml (0.387×10^{-2} mol), 10 gr p-TsOH ve 10 tane moleküler elek (4A^0) eklenip N_2 gazında 70°C de geri soğutucu altında ısıtarak karıştırıldı. Reaksiyon karışımı t.l.c (7:3 Kloroform:Hekzan) çözgen sisteminde kontrol edildi. 2 gün boyunca reaksiyon karışımında bir değişme olmadığı ve istenilen ürünün elde edilemediği tespit edildi.

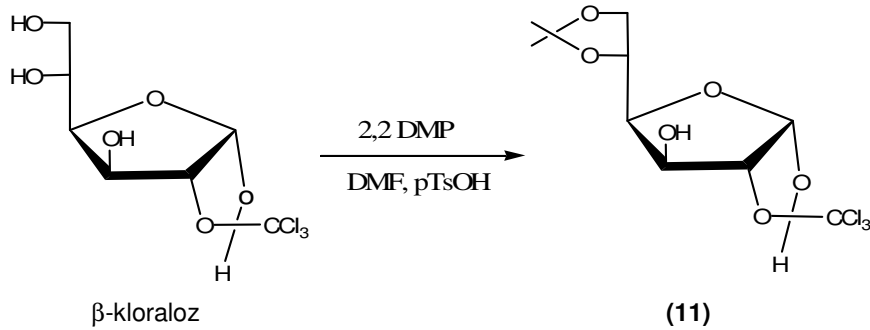
3.3.23. 1,2-*O*-(*S*)-Trikloroetiliden- α -D-ksilo-1,4-furanodialdoz-2,4-dinitrofenilhidrazon (10)

Sentezi.



β -kloraloz aldehyd 0.25 gr (0.9×10^{-3} mol), 10 ml EtOH' de çözüldü. Üzerine 12.5 ml EtOH' de çözülen 0.18 gr (0.9×10^{-3} mol) 2,4-dinitrofenilhidrazin eklendi. 0.1 mg *p*-TsOH ilave edilerek geri soğutucu altında 70°C de kaynatıldı. Reaksiyon (9:1 Toluen:MeOH) çözen sistemdeki t.l.c de kontrol edildi. 6 saat sonunda reaksiyonun bittiği görülüp işleme son verildi. Reaksiyondan alınan ürünün oda koşullarında bırakıldığında kendiliğinden kristallendiği gözlemlendi ve bu kristaller EtOH' de yıkanıp (9:1 Toluen:MeOH) çözen sistemdeki t.l.c de kontrol edilerek saflaştırıldı. Ürün 0.55 gr, %72 verim ile elde edildi. IR ve NMR' ı bakılarak belenen ürünün oluştuğu tespit edildi.

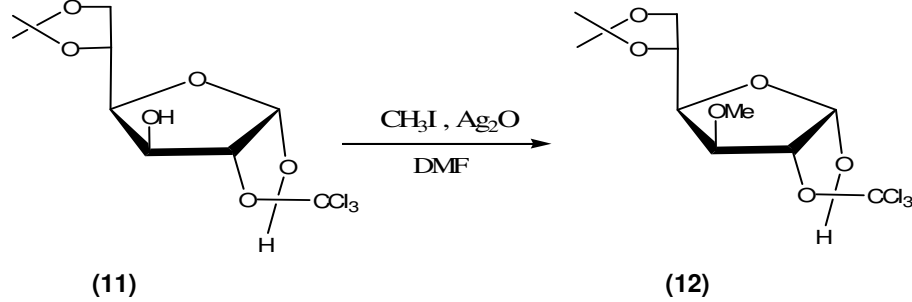
3.3.24. 5,6-*O*-izopropiliden-1,2-*O*-(*S*)-trikloroetiliden- α -D-gulukofuranoz (11) Sentezi.



β -kloraloz 2.5 gr (0.0081 mol), DMF (12.5 mL) içinde 2,2-DMP (2.5 mL) ve *p*-toluensülfonik asit (10 mg) ilave edilerek 24 saat oda koşullarında karıştırıldı. Reaksiyon (Toluen:Metanol, 9:1) çözen sistemdeki t.l.c.' de kontrol edilerek sonlandırıldı. Reaksiyon ortamı sodyum bikarbonat çözeltisiyle nötrleştirildi. Çözgen uçurulup jelimsi kalıntı, metanolde 0°C ' de kristallendirildi. Saf beyaz renkli kristal ürün 3.2 gr elde edildi. Verim % 70. E.n: $172-173^\circ\text{C}$.

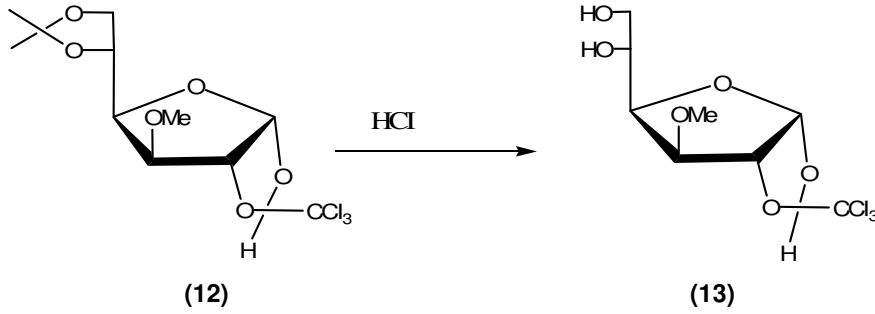
3.3.25. 3-O-Metil-5,6-O-izopropiliden-1,2-O-(S)-trikloroetiliden- α -D-gulukofuranoz (12)

Sentezi.



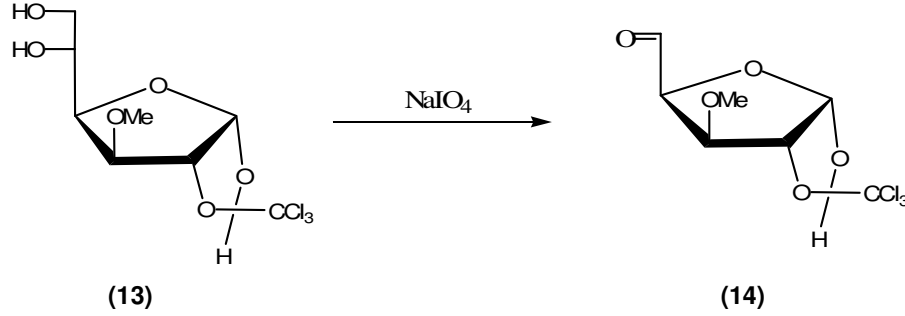
Bileşik **11** 2.4 gr (0.0068 mol), DMF (25 mL) içinde Ag_2O (2.4 gr) ve MeI (7.5 mL) de ilave edilerek oda koşullarında karıştırıldı. Reaksiyon 24 saat oda koşullarında karıştırılıp t.l.c. ile takip edilerek sonlandırıldı. Çözgen uçurulup kalıntı önce diklorometanla (3 x 20 mL) sonra renk gidermek için sodyum tiyosülfat çözeltisiyle ekstrakte edildi. Organik faz sodyum sülfat ile kurutulup süzüldü ve diklorometan çözeltisi evaporatörde uçurularak beyaz renkli kristal ürün 1.97 gr elde edildi. Verim % 79. E.n: 115°C.

3.3.26. 3-O-Metil-1,2-O-(S)-trikloroetiliden- α -D-gulukofuranoz (13) Sentezi.



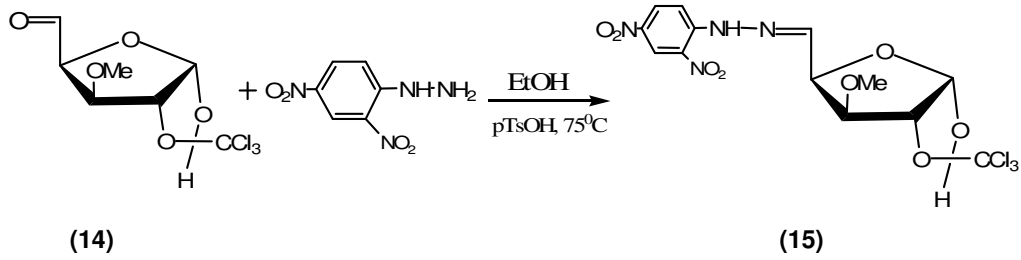
Bileşik **12** (1.6g, 0.00438 mol) etanolde çözüldü üzerine HCl (0.1 N, 30 mL) ilave edilerek oda koşullarında karıştırıldı. T.l.c. ile kontrol edilerek hidrolizin gerçekleşmesi tamamen bittiğinde karıştırma işlemine son verilip reaksiyonun bulunduğu karışım NaHCO_3 ile nötrleştirildi. Çözgen uçurulup saf bileşik şurup olarak 1.19 gr elde edildi. Verim % 83.6. E.n:122-123°C.

3.3.27. 3-O-Metil-1,2-O-(S)-trikloroetiliden- α -D-ksilo-1,4-furanodialdoz (14) Sentezi



Bileşik **13** (5 gr, 0.0153) metanol (150 mL) içinde karıştırıldı. Yarım saat sonra su içinde çözülen sodyum metaperiyodat (50 mL), karışım üzerine eklenerek oda koşullarında 1 saat kadar karıştırıldı ve t.l.c. ile kontrol edilerek reaksiyonun tamamlandığı belirlendi. Çözgen yarı hacme kadar uçurulup diklorometanla (4 x 20 mL) ekstrakte edildi. Organik faz kurutulup uçuruldu ve saf bileşik şurup halde 3.6 gr elde edildi. Verim % 79. E.n.: 108-109⁰C.

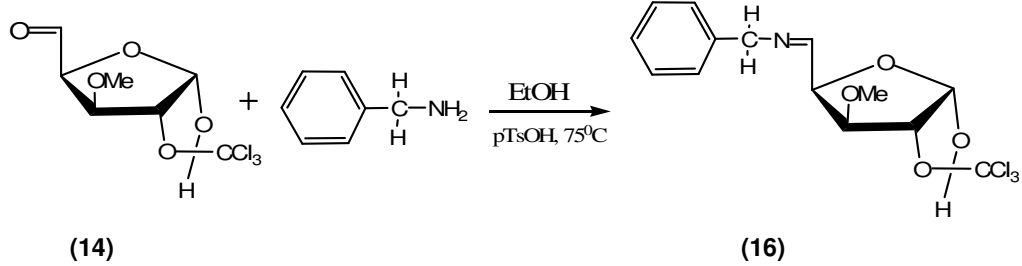
3.3.28. 3-O-Metil-1,2-O-(S)-trikloroetiliden- α -D-ksilo-1,4-furanodialdoz-2,4-dinitrofenilhidrazon (15) Sentezi.



Bileşik **14** (0.32 g, 0.0011 mol) etanol (25 mL) içinde çözülüp üzerine 2,4-dinitrofenilhidrazin (0.226 g, 0.0013 mol) ve *p*-toluensülfonik asit (10 mg) ilave edilip 75 ⁰C'de geri soğutucu altında karıştırıldı. T.l.c ile kontrol edilen reaksiyonun 25 dakika sonra bittiği görüldü. Çözgen uçuruldu ve kalıntı 50-60 ⁰C'de etanolden kristallendirildi. Saf sarı renkli kristaller 0.40 g olarak elde edildi. Verim: % 77. E.n: 148-149 ⁰C.

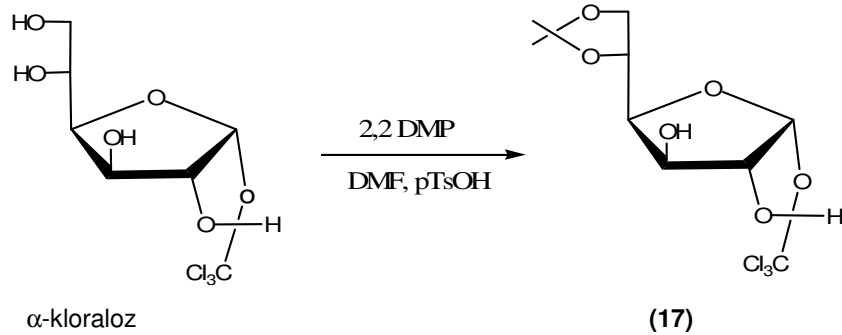
3.3.29. 3-O-Metil-1,2-O-(S)-trikloroetiliden- α -D-ksilofuranodialdoz-benzilimin (16)

Sentezi.



Bileşik **14** (0.32 g, 0.0011 mol) etanol (25 mL) içinde çözülüp üzerine benzilamin (0.12 mL, 0.0011 mol) ve *p*-toluensülfonik asit (10 mg) ilave edilip 75 °C' de geri soğutucu altında karıştırıldı. T.l.c ile kontrol edilen reaksiyonun yarım saat sonra tamamlandığı görüldü. Çözgen evaporatörde uçurulduktan sonra kalan katı diklorometanda çözüldü ve önce sodyum karbonat çözeltisiyle (4 x 20 mL) ve sonra suyla yıkandı (4 x 20 mL). Organik faz sodyum sülfatla kurutulup çözgeni uçuruldu. Jelimsi kalıntı etanol-petrol eteri karışımından 0°C de kristallendirildi. Beyaz renkli kristal ürün 0.22 gr elde edildi. Verim% 54. E.n: 74-76°C.

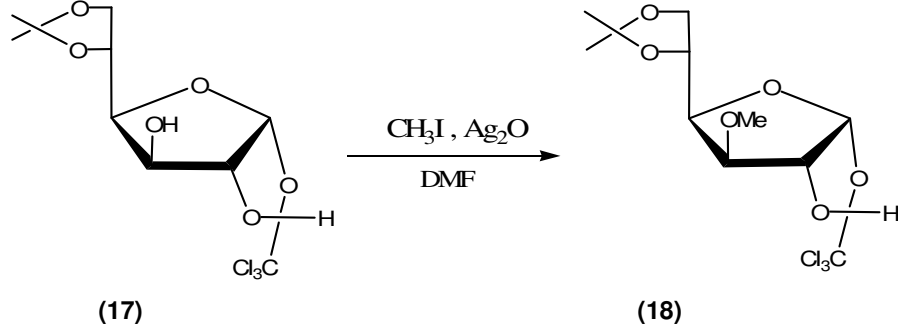
3.3.30. 5,6-O-İzopropiliden-1,2-O-(R)-trikloroetiliden- α -D-gulukofuranoz (17) Sentezi.



α -kloraloz (2.5 gr, 0.0081 mol), DMF (12 mL) içinde 2,2-DMP (3 mL) ve *p*-toluensülfonik asit (10 mg) ilave edilerek 24 saat oda koşullarında karıştırıldı. Reaksiyon (Toluen: Metanol, 9:1) çözgen sistemindeki t.l.c. de kontrol edilerek sonlandırıldı. pH' ı yaklaşık 3-4 aralığında bulunan reaksiyon ortamı pH 7 olana kadar sodyum bikarbonat çözeltisiyle nötrleştirildi. Reaksiyon çözgeni avaporatörde uçularak jelimsi kalıntı elde edildi. Katı haldeki madde metanolden 0°C de kristallendirildi. 3.65 gr beyaz renkli kristal ürün elde edildi. Verim % 80. E.n: 102-104°C,

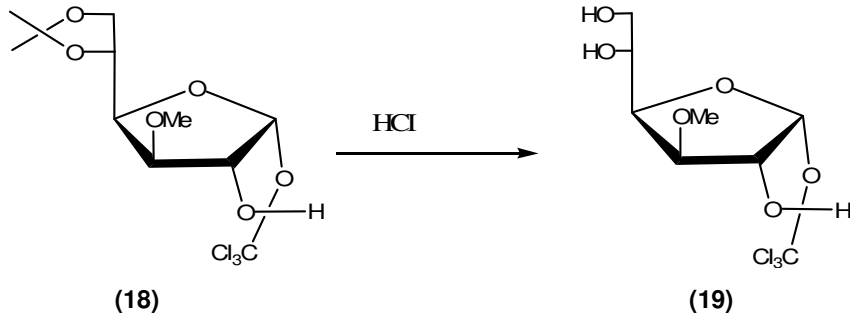
3.3.31. 3-O-Metil-5,6-O-izopropiliden-1,2-(*R*)-trikloroetiliden- α -D-gulukofuranoz (18)

Sentezi.



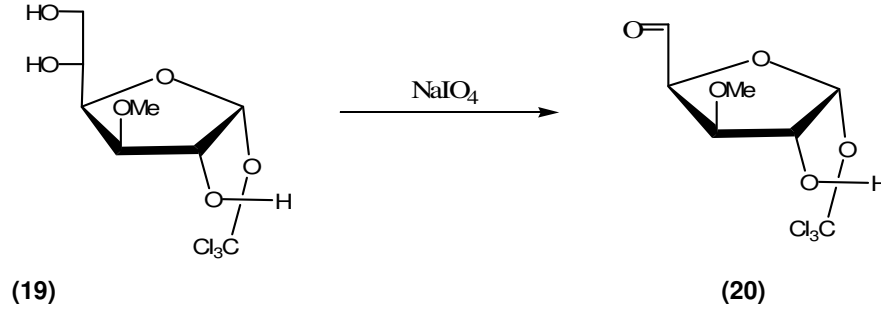
Bileşik **17** 2.4 gr (0.0068 mol), DMF (25 mL) içinde Ag_2O (2.4 gr) ve MeI (7.5 mL) de ilave edilerek oda koşullarında karıştırıldı. Reaksiyon 24 saat oda koşullarında karıştırılıp t.l.c. ile takip edilerek sonlandırıldı. Çözgen uçurulup kalıntı önce diklorometanla (3 x 20 mL) sonra renk gidermek için sodyum tiyosulfat çözeltisiyle ekstrakte edildi. Diklorometan çözeltisi kurutulduktan sonra çözgen evaporatörde uçuruldu ve beyaz renkli kristal ürün 1.98 gr elde edildi. Verim: % 81. E.n: 115-116⁰C.

3.3.32. 3-O-Metil-1,2-O-(*R*)-trikloroetiliden- α -D-gulukofuranoz (19) Sentezi.



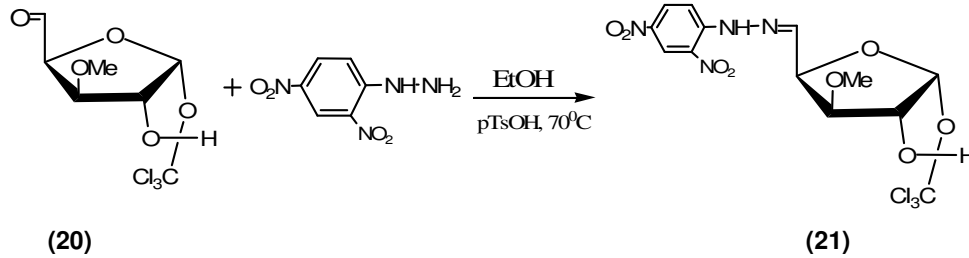
Bileşik **18** (1,6g, 0.00438 mol), etanolde (20 mL) çözüldü üzerine HCl (0.1 N 10 mL) ilave edilerek oda koşullarında karıştırıldı. T.l.c. ile kontrol edilerek hidrolizin gerçekleşmesi tamamen bittiğinde karıştırma işlemine son verilip üzerine 20 mL daha su ilave edilip CHCl_3 ile (20mLx 4) ekstrakte edildi. Organik faz Na_2CO_3 ile nötrleştirildi. Su ile (20mLx 3) yıkandıktan sonra Na_2SO_4 ile kurutuldu. Organik faz uçurulup sarımsı katı haldeki saf bileşik 1.1 g elde edildi. Verim % 78. E.n: 123-124⁰C.

3.3.33. 3-O-Metil-1,2-O-(R)-trikloroetiliden- α -D-ksilo-1,4-furanodialdoz (20) Sentezi.

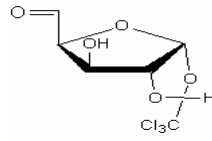


Bileşik **19** (0.5 gr, 0.00153) metanol (15 mL) içinde karıştırıldı. Bu karışım üzerine yarım saat sonra su içinde çözülen sodyum metaperiyodat (5 mL) çözeltisi eklenerek oda koşullarında 1 saat kadar karıştırıldı ve t.l.c. ile kontrol edilerek reaksiyonun tamamlandığı belirlendi. Çözgen yarı hacime kadar uçurulup diklorometanla (4 x 20 mL) ekstrakte edildi. Organik faz sodyum sülfat ile kurutulup çözgen avaporatörde uçuruldu ve 3.55 gr sarımsı renkli katı madde elde edildi. Verim % 79. E.n: 113 °C.

3.3.34. 3-O-Metil-1,2-O-(R)-trikloroetiliden- α -D-ksilo-1,4-furanodialdoz-2,4-dinitrofenilhidrazon (21) Sentezi.

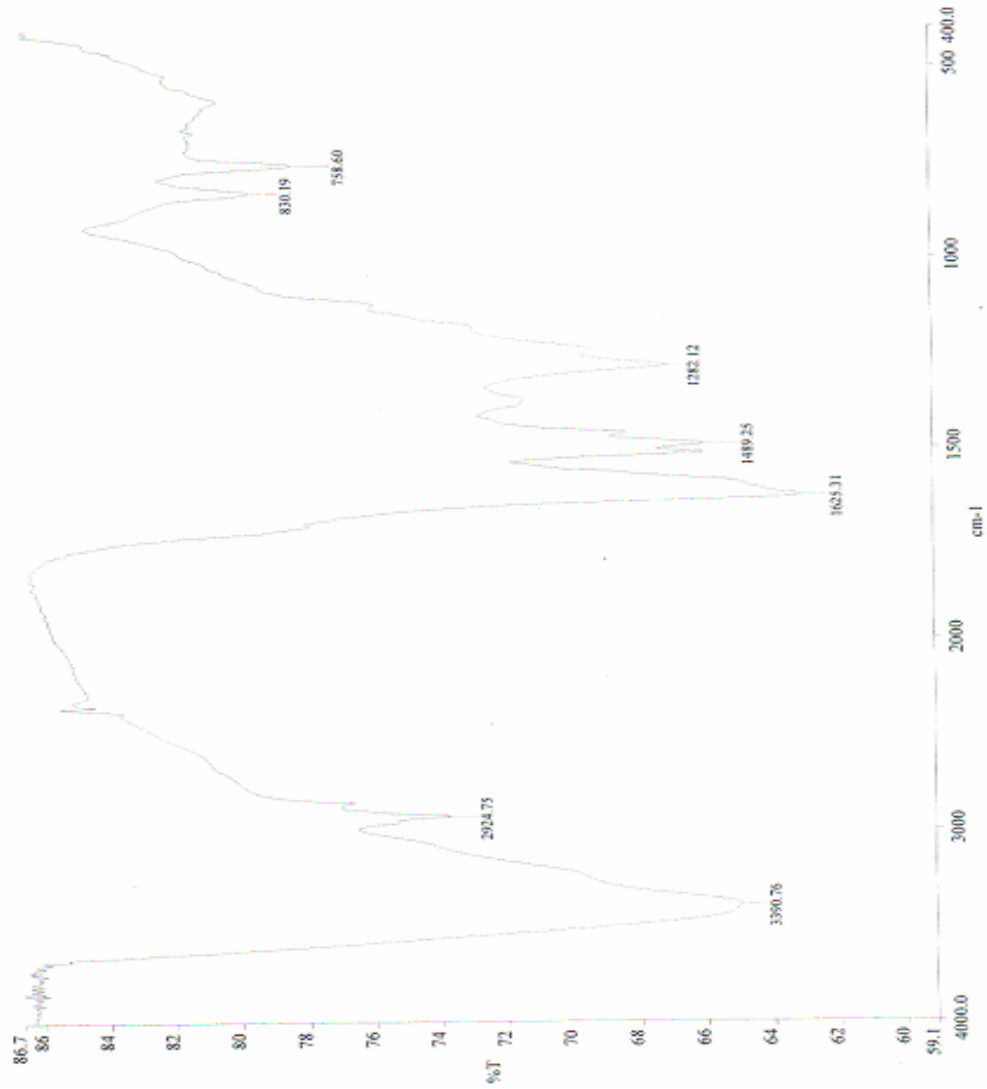


Bileşik **20** (0.327 g, 0.00112 mol) etanol (20 mL) içinde çözümlü üzerine 2,4-dinitrofenilhidrazin (0.226 g, 0.0013 mol) ve *p*-toluensülfonik asit (10 mg) ilave edilip 70°C de geri soğutucu altında karıştırıldı. 25 dakika sonra t.l.c ile kontrol edilen reaksiyonun bittiği görüldü. Çözgen evaporatörde uçuruldu. Elde edilen kalıntı 50-60°C 'de etanolden kristallendirildi. 0.2254 gr sarı renkli kristal bileşik elde edildi. Verim % 60. E.n: 174-175°C.

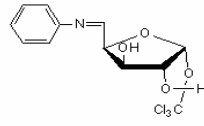


IR Sonuçları (KBr disk) (Şekil 3.3.):

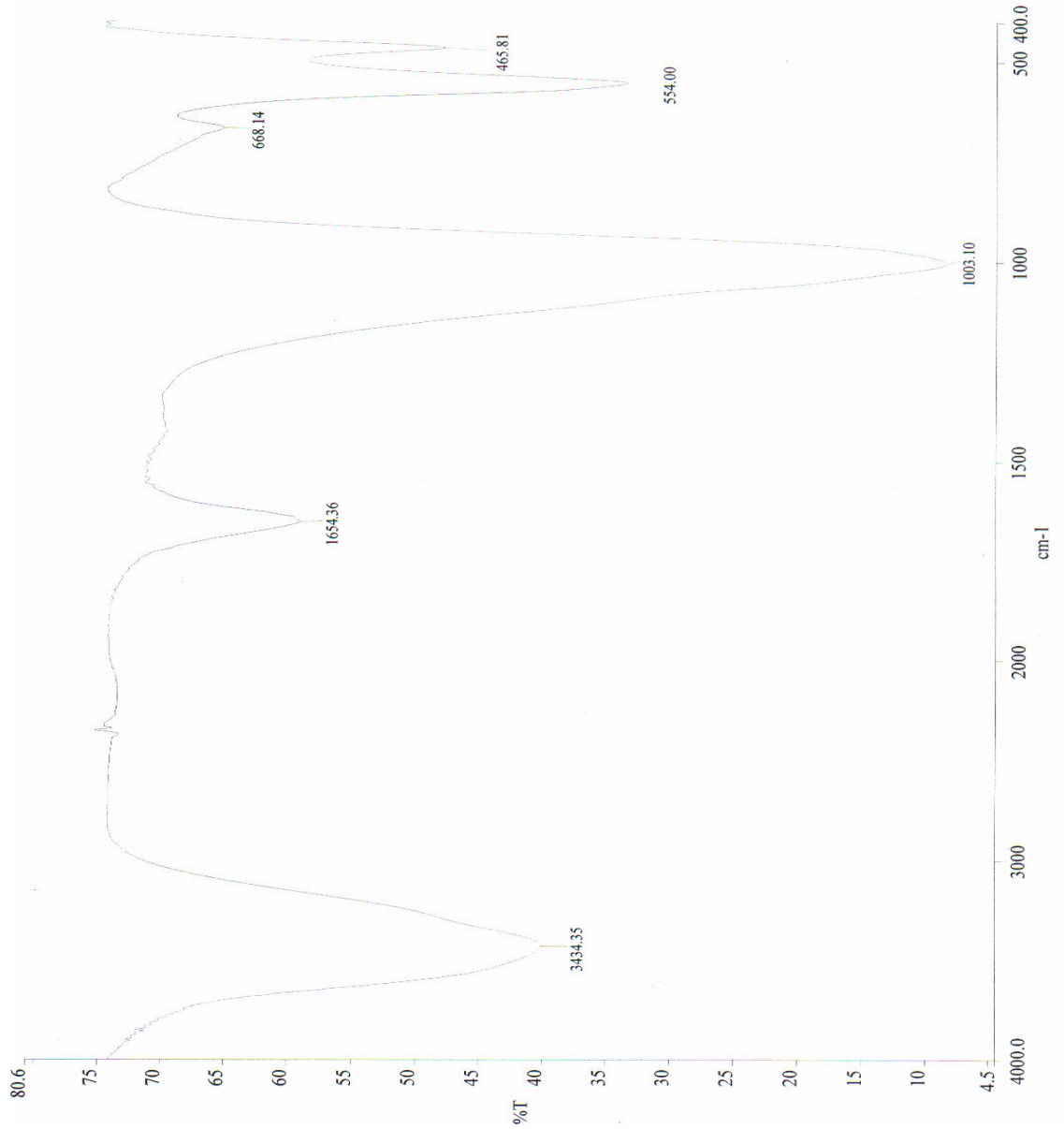
-CH	2939 cm^{-1}	-C=O	1625 cm^{-1}
-C-Cl	830 cm^{-1}	-C-O	758 cm^{-1}



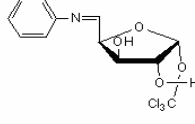
Şekil 3.3. 1,2-O-(R)-Trikloroetiliden- α -D-ksilofuranodialdoz' un IR Spektrumu .
Beklenen ürün imin olması gerekirken IR' si ve NMR' ı alındığında tuz olabileceği düşünüldü.



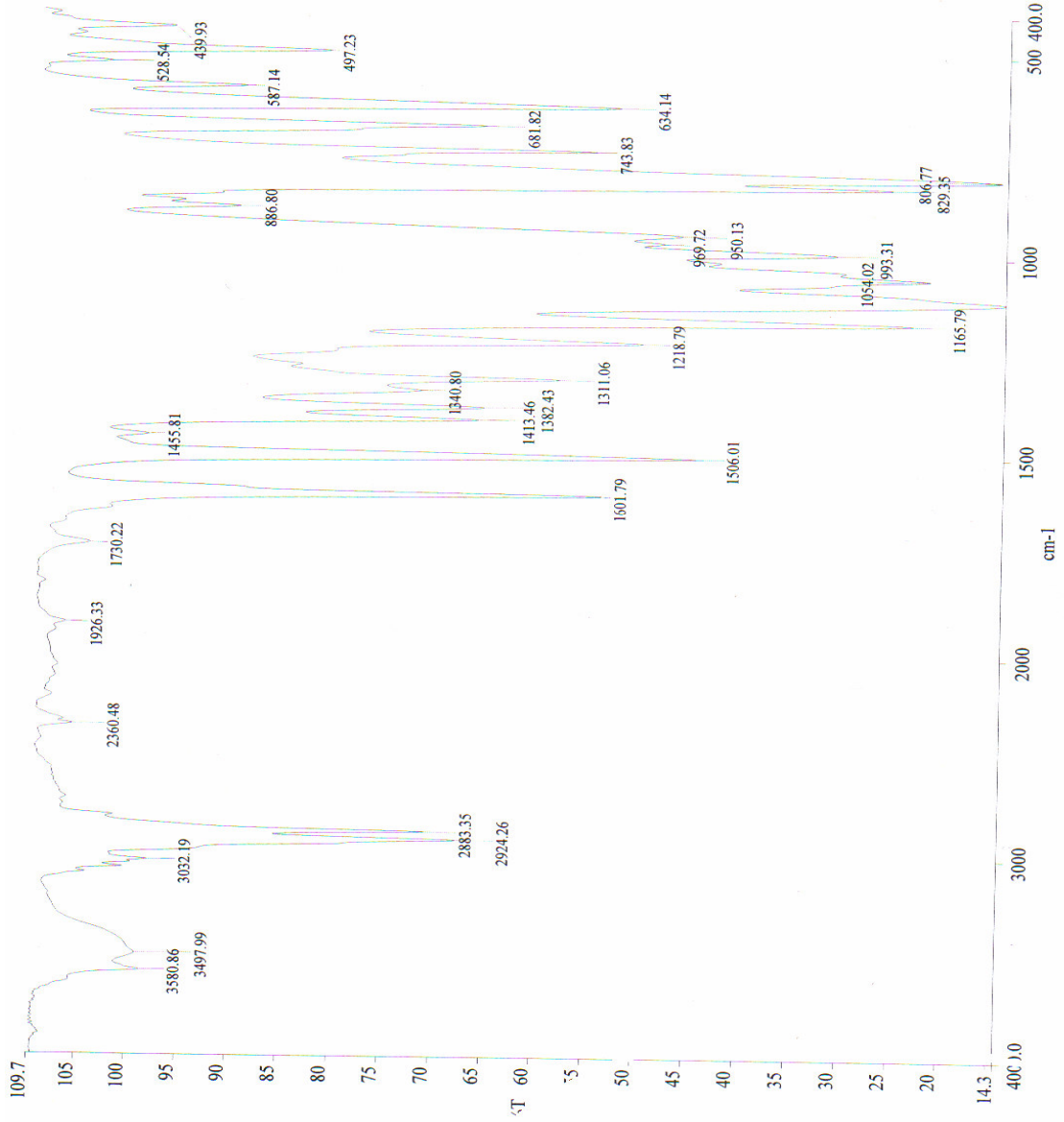
(6)



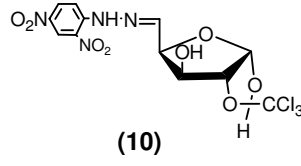
Şekil 3.4. 1,2-*O*-(*R*)-Trikloroetiliden- α -*D*-ksilo-1,4-furanodialdoz-fenilimin Sentezi (6)' nın IR Spektrumu.



(6)

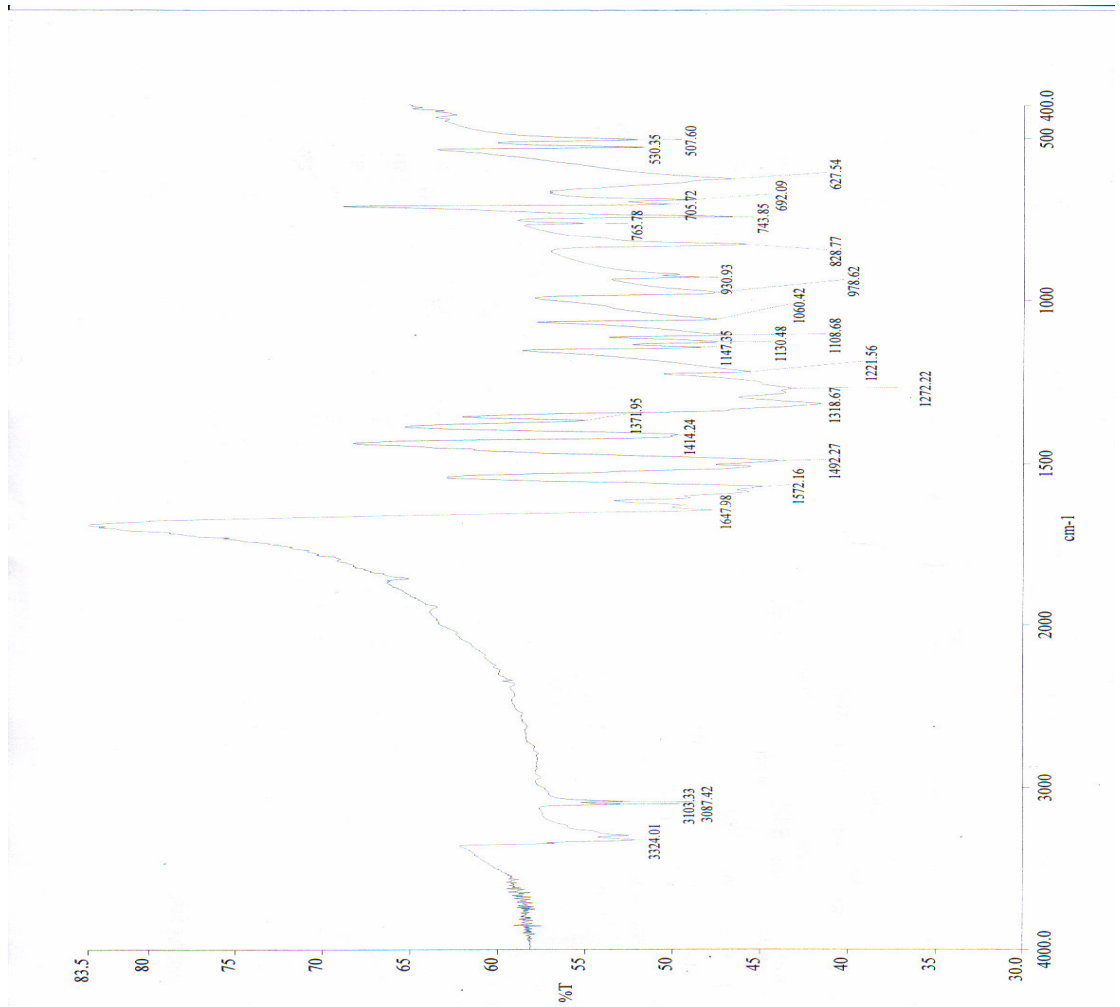


Şekil 3.5. 1,2-*O*-(*R*)-Trikloroetiliden- α -*D*-ksilo-1,4-furanodialdoz-fenilimin (6) için yapılan reaksiyon sonucu kristallendirilen katının IR Spektrumu.

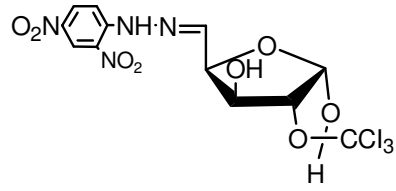


IR Sonuçları (KBr disk) (Şekil 3.6.):

-NH	3324 cm ⁻¹	-CH	2939 cm ⁻¹
-C=N-	1648 cm ⁻¹	-NO ₂	1512 cm ⁻¹
-C-Cl	828 cm ⁻¹	-C-O	758 cm ⁻¹



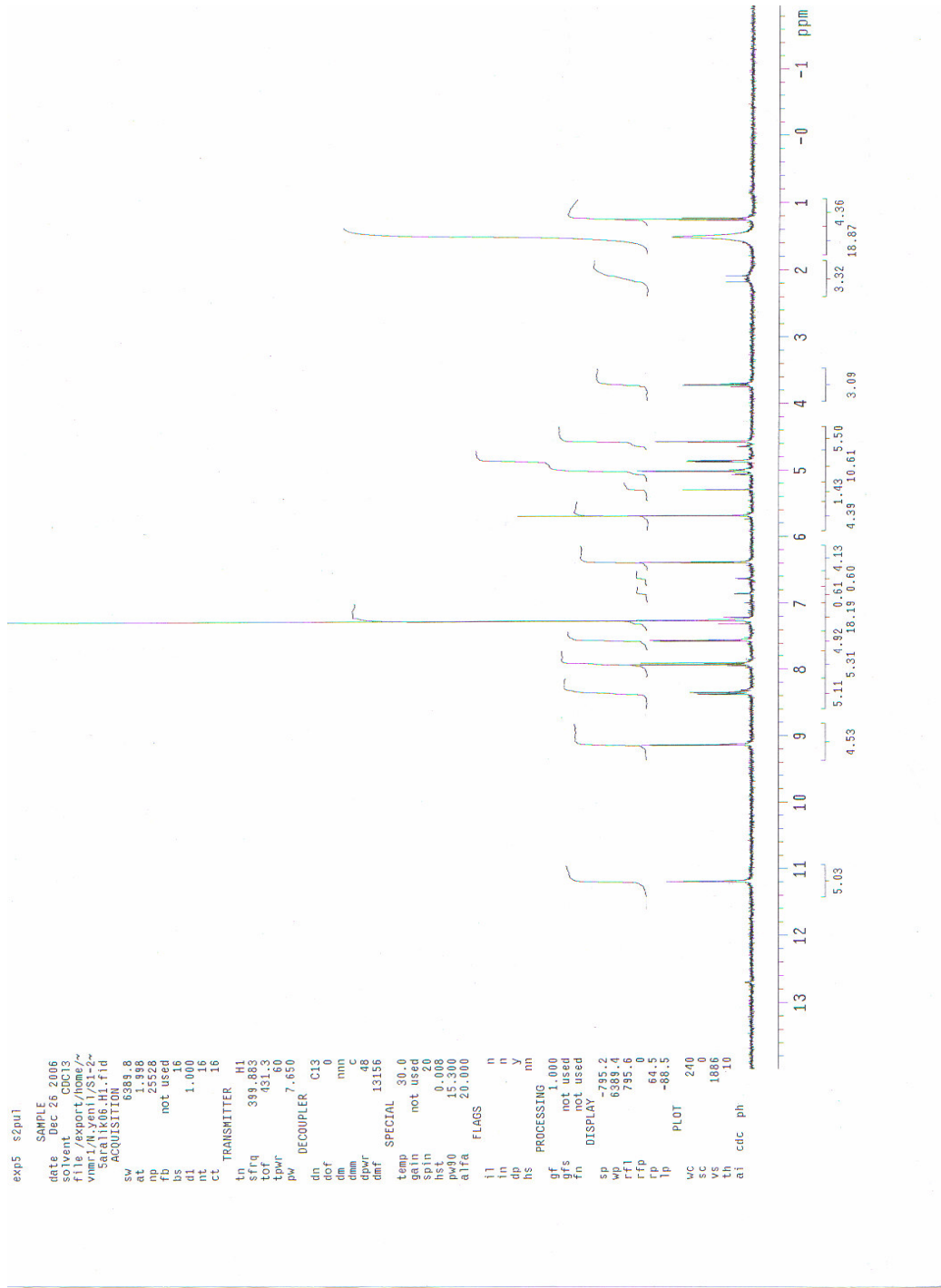
Şekil 3.6. 1,2-O-(S)-Trikloroetiliden- α -D-ksilo-1,4-furanodialdoz-2,4-dinitrofenilhidrazon (10)' un IR Spektrumu.



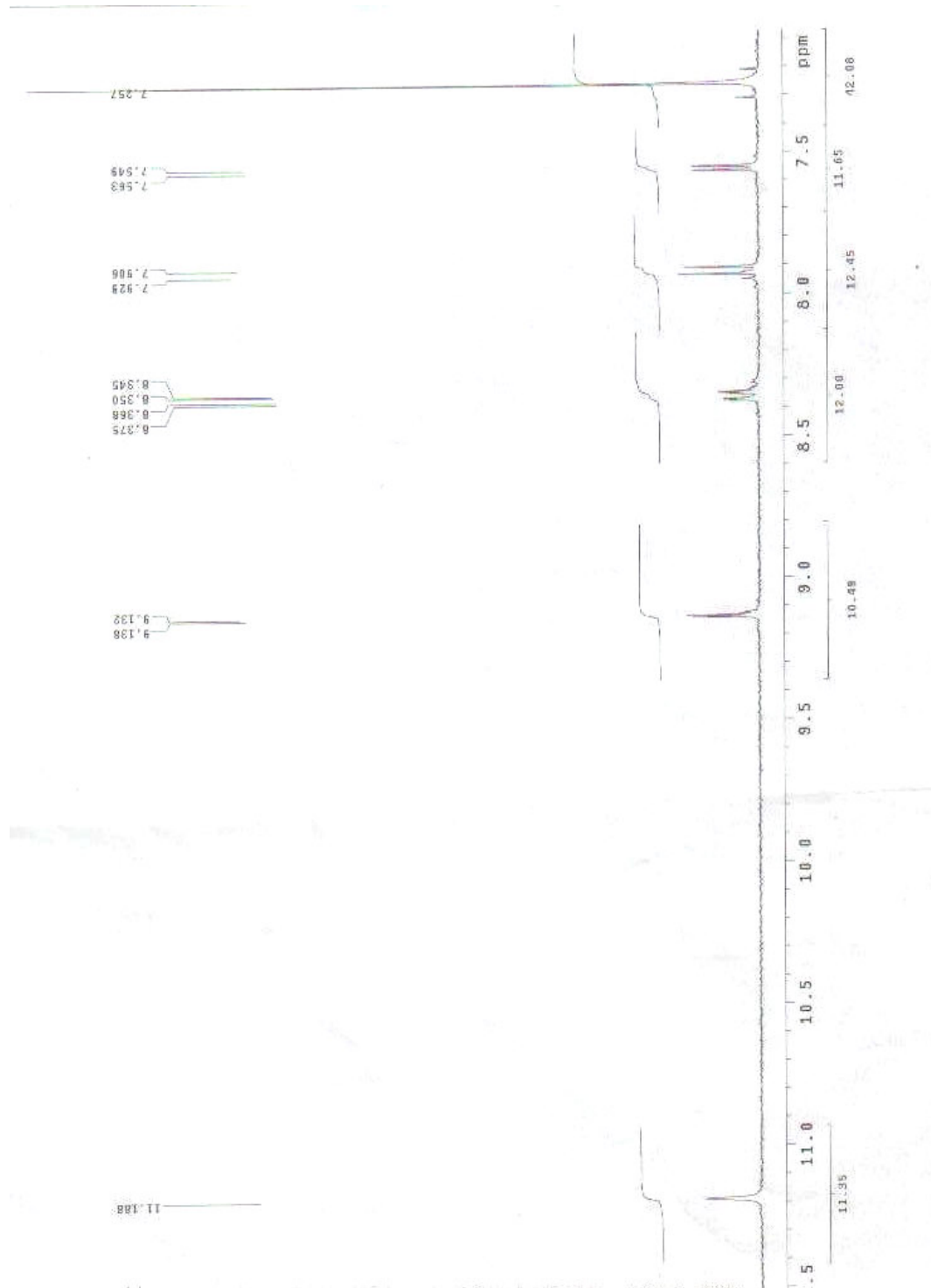
(10)

Çizelge 3.1. 1,2-*O*-(*S*)-Trikloroetiliden- α -*D*-*ksilo*-1,4-furanodialdoz-2,4-dinitrofenilhidrazon (10)' un ^1H NMR spektrumu incelemesi.

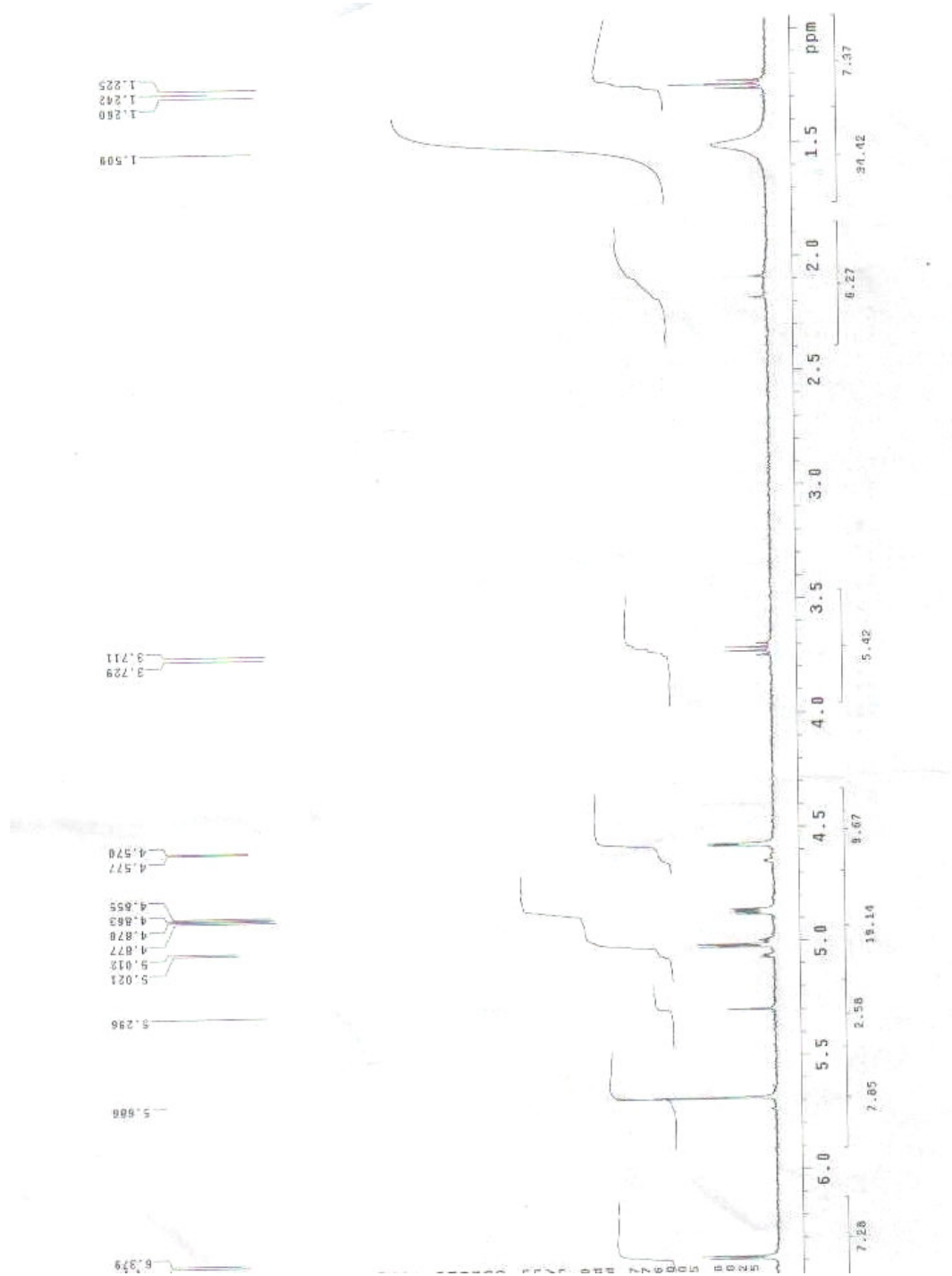
δ 11,188 ppm	s	1H	,	NH
δ 9,135 ppm	d	1H	,	J_{meta} : 2,4 Hz , Ph
δ 8,359 ppm	dd	1H	,	J_{orto} : 9.2 Hz , Ph
δ 7,917 ppm	d	1H	,	Ph
δ 7,556 ppm	d	1H	,	$J_{4,5}$: 5,6 Hz , H_5
δ 6,383 ppm	d	1H	,	$J_{1,2}$: 3,6 Hz , H_1
δ 5,686 ppm	s	1H	,	HCCCl_3
δ 5,006 ppm	d	1H	,	$J_{2,3}$: 3,6 Hz , H_2
δ 4,866 ppm	dd	1H	,	H_4
δ 4,573 ppm	d	1H	,	$J_{3,4}$: 2,8 Hz , H_3
δ 1,504 ppm	s	1H	,	OH



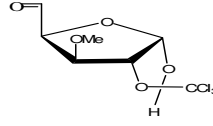
Şekil 3.7. 1,2-O-(S)-Trikloroetiliden- α -D-ksilo-1,4-furanodialdoz-2,4-dinitrofenilhidrazon (10)¹ un ¹H NMR spektrumu.



Şekil 3.8. 1,2-O-(S)-Trikloroetiliden- α -D-ksilo-1,4-furanodialdoz-2,4-dinitrofenilhidrazon (10)' un 11.5 - 7 ppm arası ¹H NMR spektrumu.



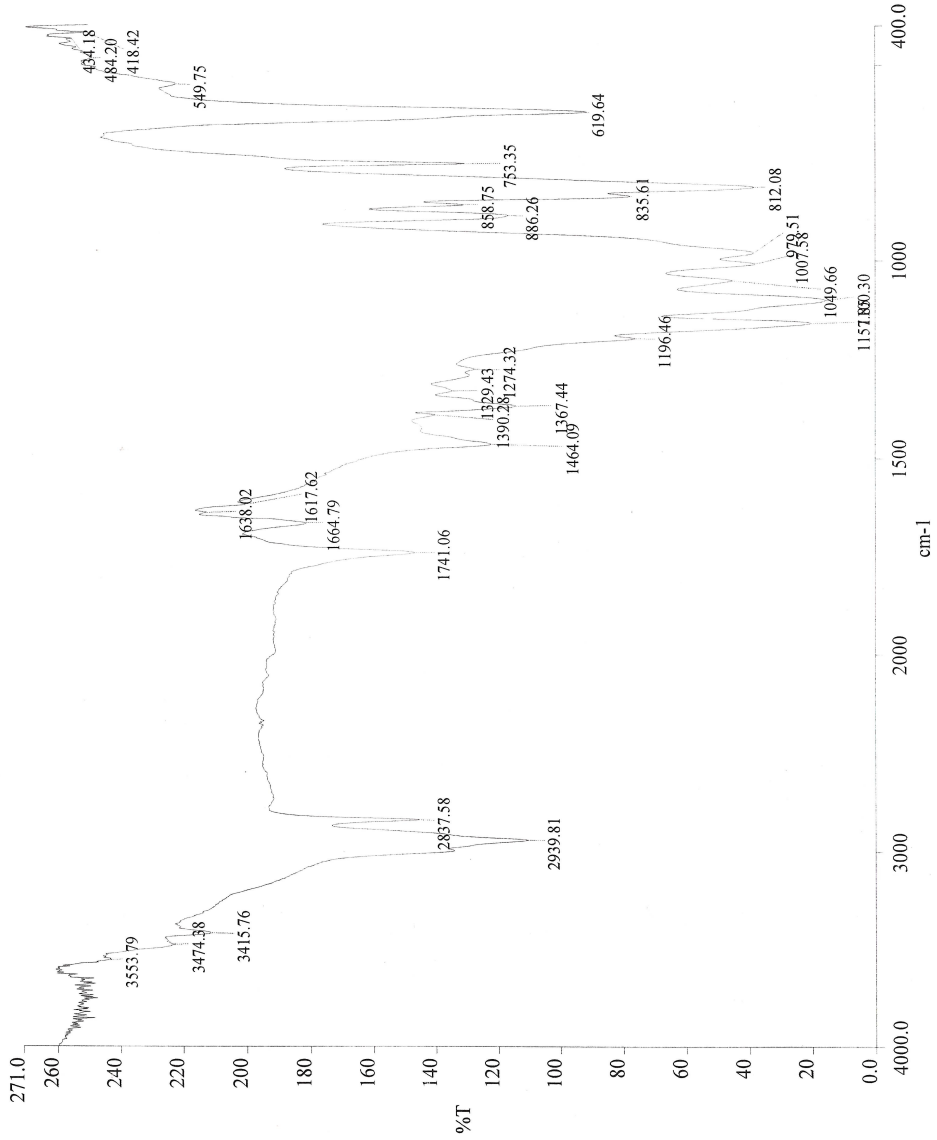
Şekil 3.9. 1,2-*O*-(*S*)-Trikloroetiliden- α -*D*-ksilo-1,4-furanodialdoz-2,4-dinitrofenilhidrazon (10)' un 6-1 ppm arası ¹H NMR spektrumu.



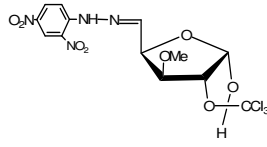
(14)

IR Sonuçları (KBr disk) (Şekil 3.10.):

-C=O	1741 cm ⁻¹	-C-Cl	836 cm ⁻¹
-CH	2939 cm ⁻¹	-C-O	754 cm ⁻¹



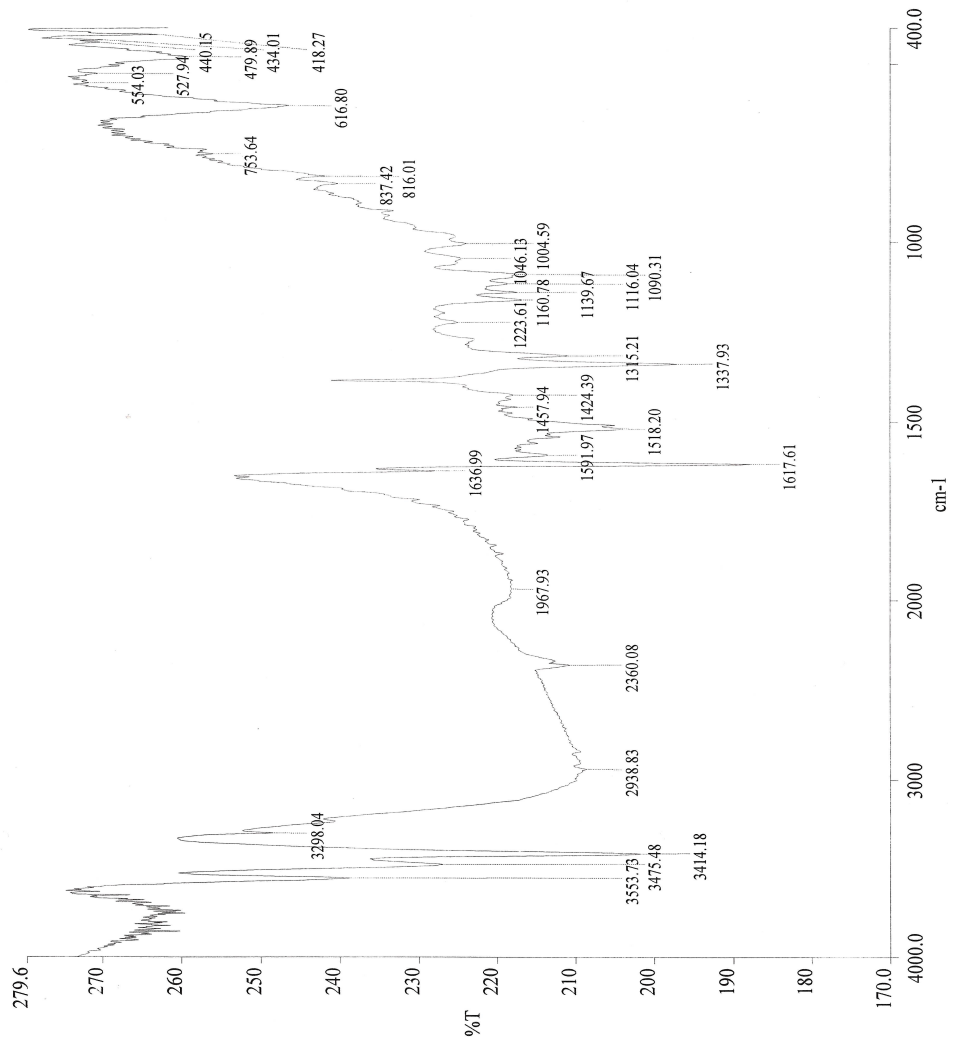
Şekil 3.10. 3-O-Metil-1,2-O-(S)-trikloroetiliden- α -D-ksilo-1,4-furanodialdoz (14)' ün IR spektrumu.



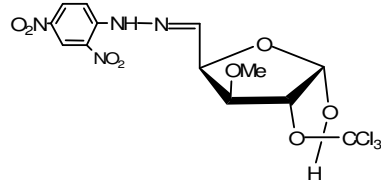
(15)

IR Sonuçları (KBr disk) (Şekil 3.11.):

-NH	3298 cm ⁻¹	-CH	2938 cm ⁻¹
-C=N-	1617 cm ⁻¹	-NO ₂	1518 cm ⁻¹
-C-O	1046 cm ⁻¹	-C-Cl	837 cm ⁻¹



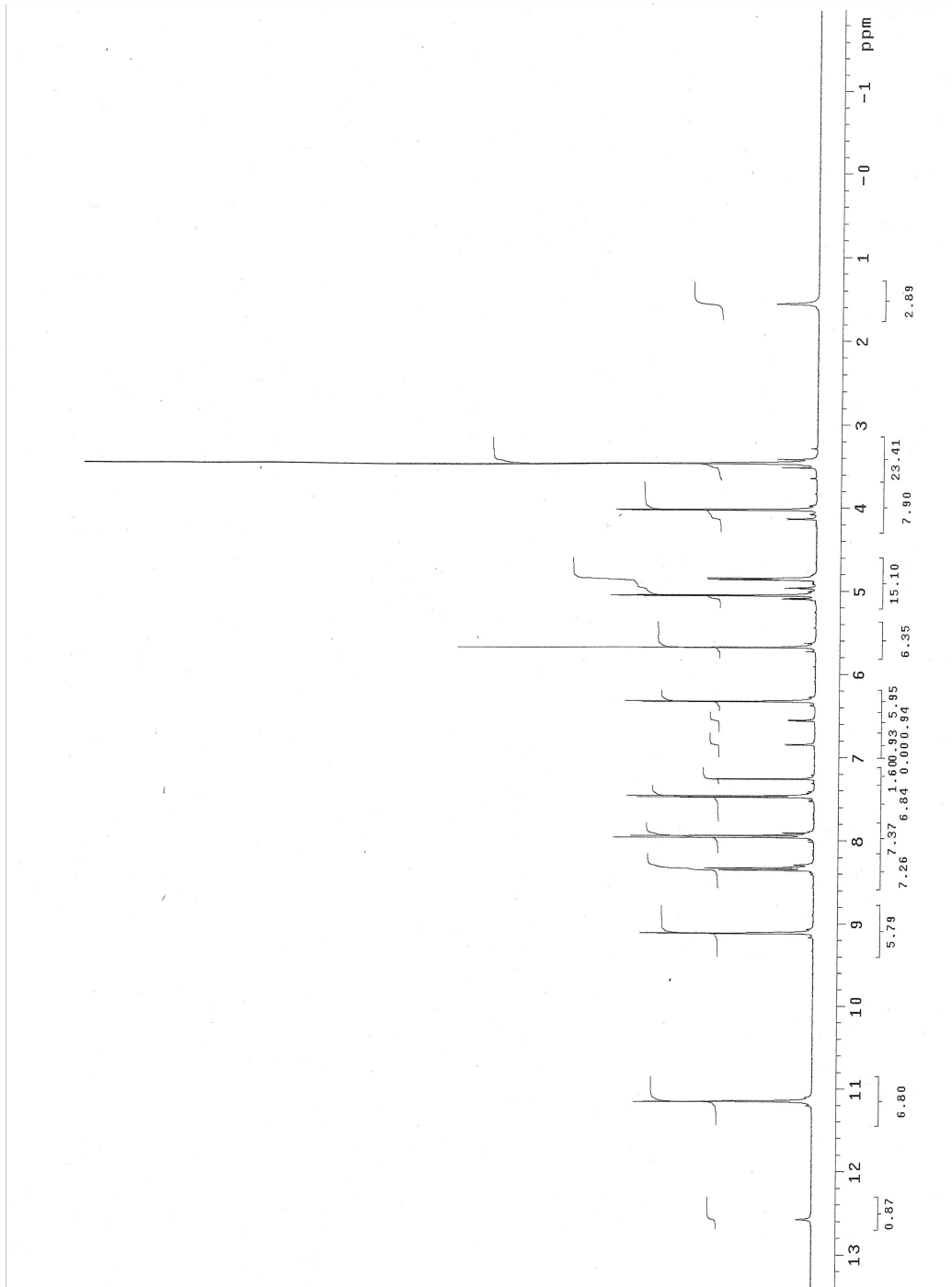
Şekil 3.11. 3-O-Metil-1,2-O-(S)-trikloroetiliden- α -D-ksilo-1,4-furanodialdoz-2,4-dinitrofenilhidrazon (15)' in IR spektrumu.



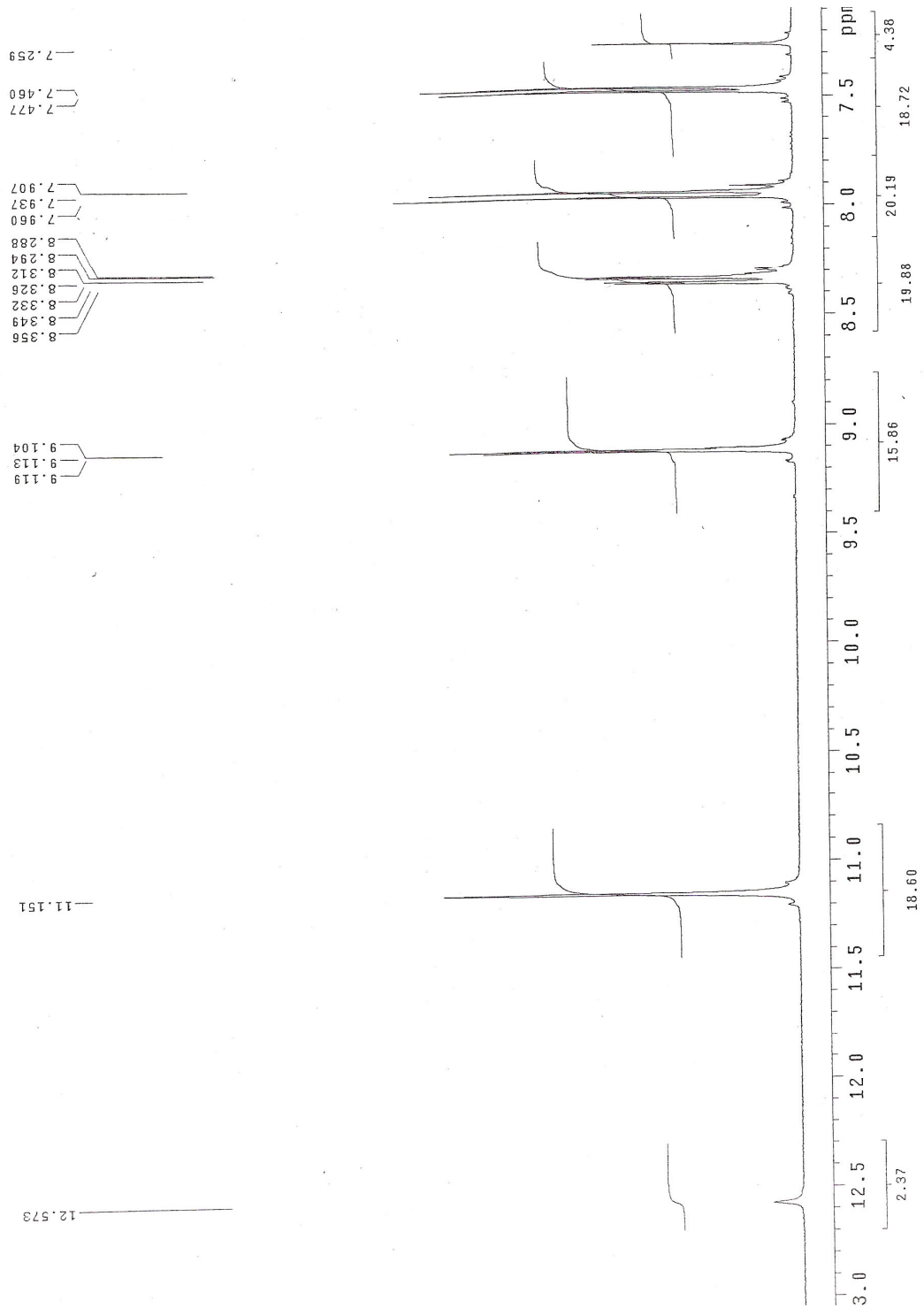
(15)

Çizelge 3.2. 3-O-Metil-1,2-O-(S)-trikoroetiliden- α -D-ksilo-1,4-furanodialdoz-2,4-dinitrofenilhidrazon (15)' in ^1H NMR spektrum incelemesi.

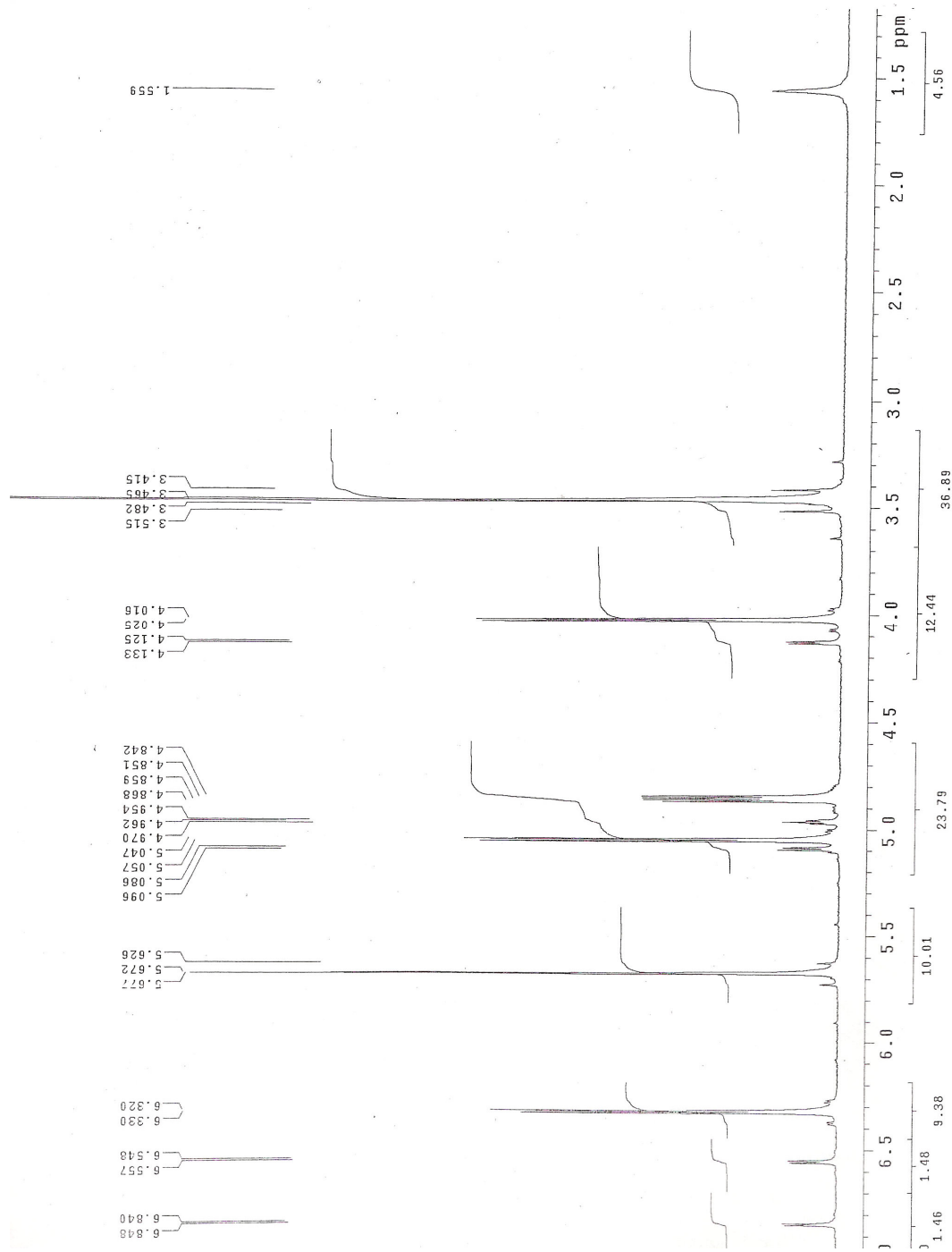
δ 11,15 ppm	s	1H	,	NH
δ 9,11 ppm	d	1H	,	J_{meta} : 2,4 Hz , Ph
δ 8,33 ppm	dd	1H	,	J_{orto} : 9.4 Hz , Ph
δ 7,93 ppm	d	1H	,	Ph
δ 7,47 ppm	d	1H	,	$J_{4,5}$: 6.8 Hz , H_5
δ 6,33 ppm	d	1H	,	$J_{1,2}$: 4 Hz , H_1
δ 5,67 ppm	s	1H	,	HCCCl_3
δ 5,07 ppm	d	1H	,	$J_{2,3}$: 4 Hz , H_2
δ 4,89 ppm	dd	1H	,	H_4
δ 4,07 ppm	d	1H	,	$J_{3,4}$: 3.6 Hz , H_3
δ 3.48 ppm	s	3H	,	OCH_3



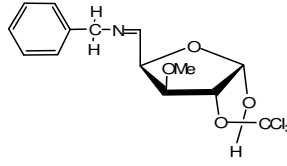
Şekil 3.12. 3-O-Metil-1,2-O-(S)-trikoroetiliden- α -D-ksilo-1,4-furanodialdoz-2,4-dinitrofenilhidrazon (15)' in ¹H NMR spektrumu.



Şekil 3.13. 3-O-Metil-1,2-O-(S)-trikoroetiliden- α -D-ksilo-1,4-furanodialdoz-2,4-dinitrofenilhidrazon (15)' in 12-7 ppm arası ^1H NMR spektrumu.



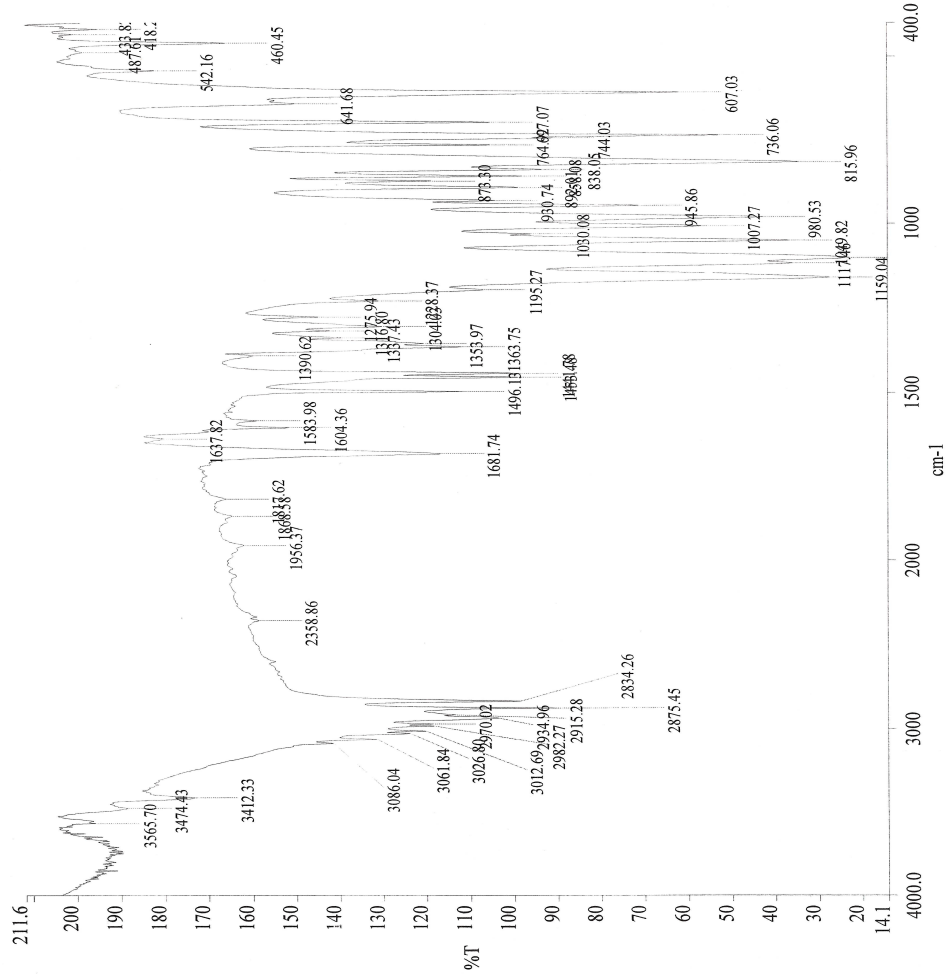
Şekil 3.14. 3-O-Metil-1,2-O-(S)-trikoroetiliden- α -D-ksilo-1,4-furanodialdoz-2,4-dinitrofenilhidrazon (15)' in 6.5-3 ppm arası ¹H NMR spektrumu.



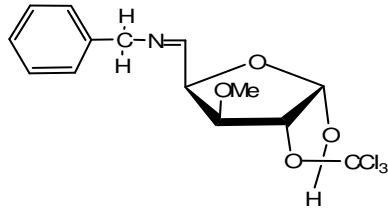
(16)

IR Sonuçları (KBr disk) (Şekil 3.15):

-NH	3412 cm ⁻¹	-CH	3012 cm ⁻¹
-CH ₂	2934 cm ⁻¹	-C=N-	1681 cm ⁻¹
-NO ₂	1583 cm ⁻¹	-C-O	1049 cm ⁻¹
-C-Cl	838 cm ⁻¹		



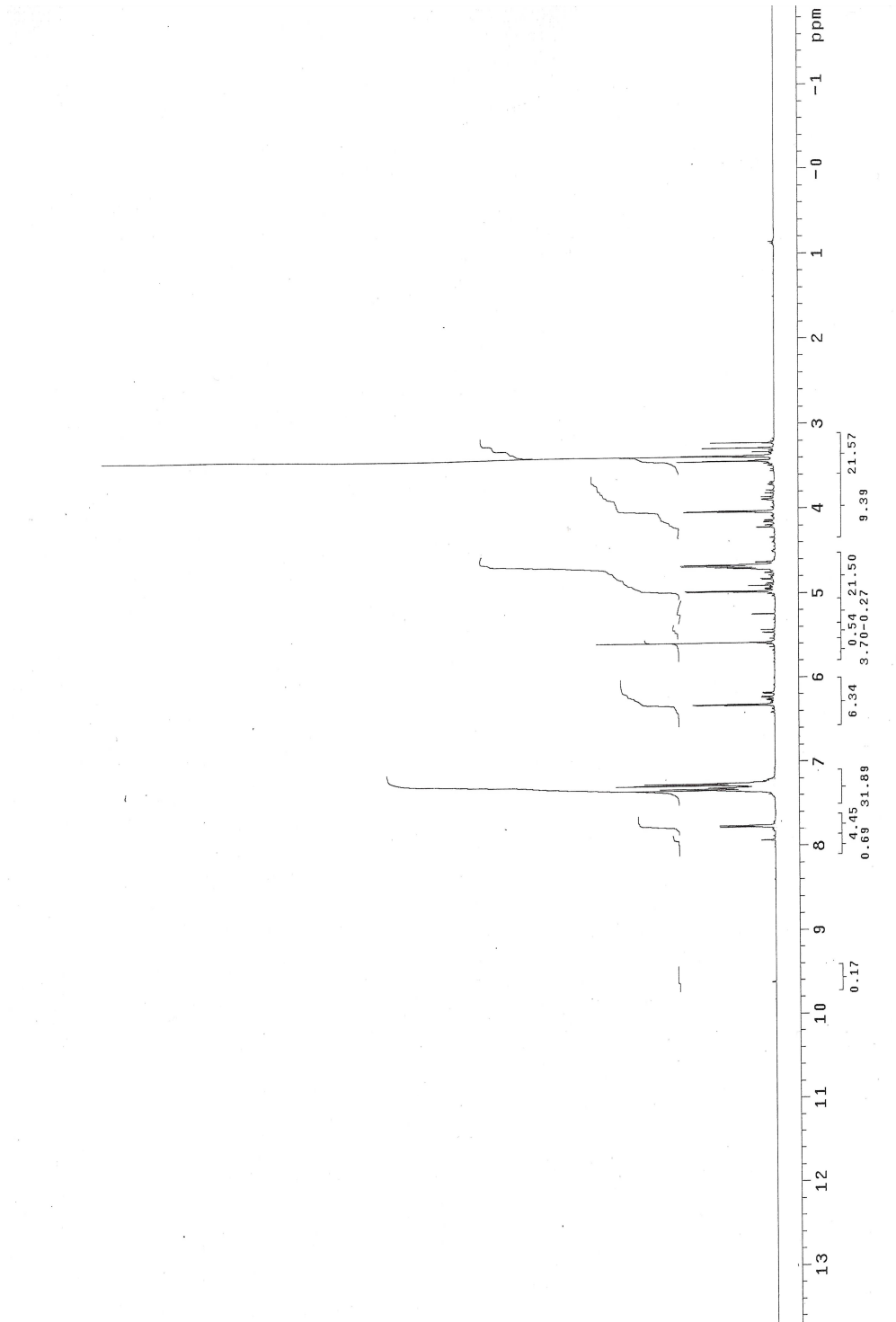
Şekil 3.15. 3-O-Metil-1,2-O-(S)-trikloroetiliden- α -D-ksilo-1,4-furanodialdoz-benzilimin (16)' nın IR spektrumu.



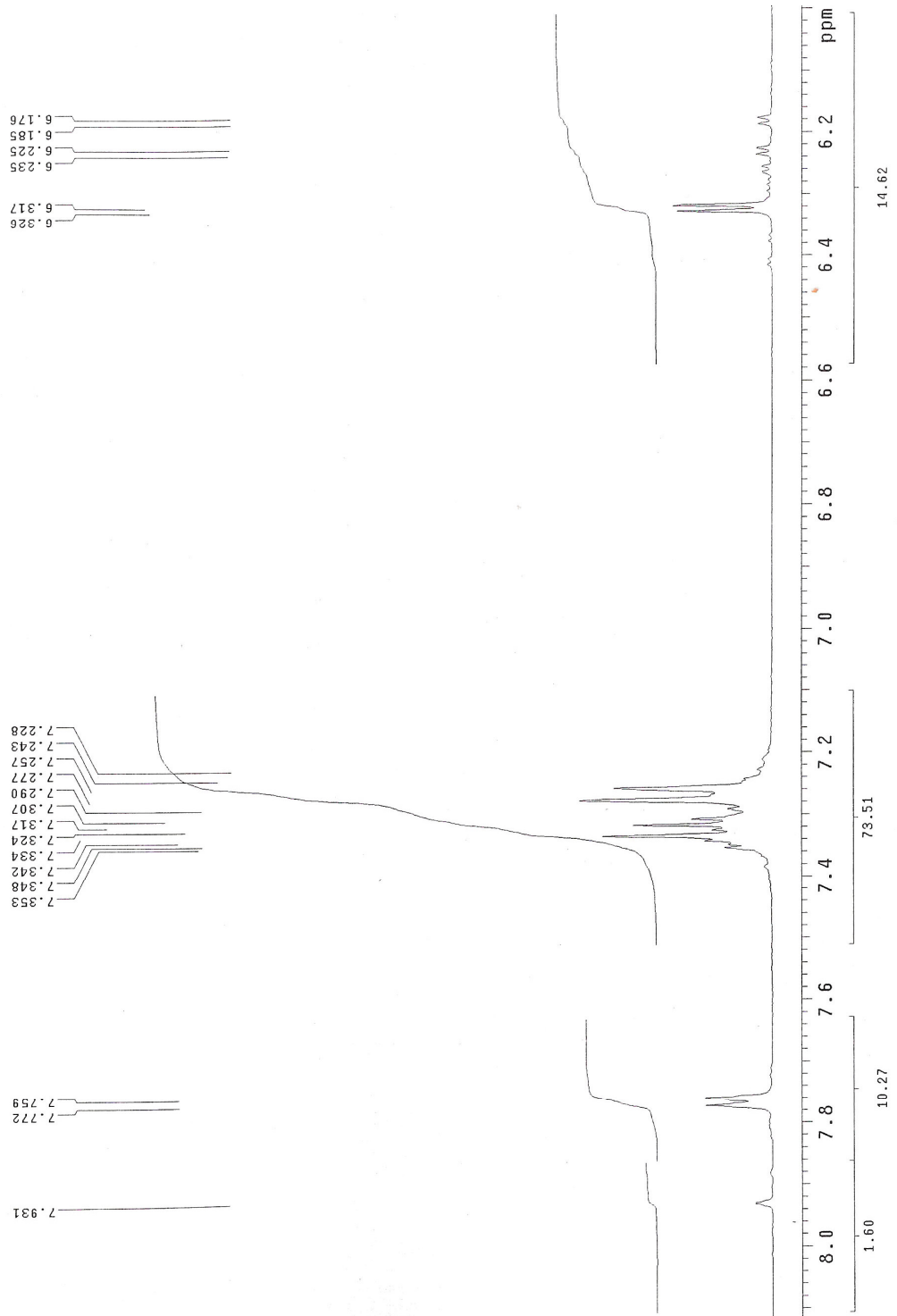
(16)

Çizelge 3.3. 3-O-Metil-1,2-O-(S)-trikloroetiliden- α -D-ksilo-1,4-furanodialdoz-benzilimin (16)' nin ^1H NMR spektrumu incelemesi.

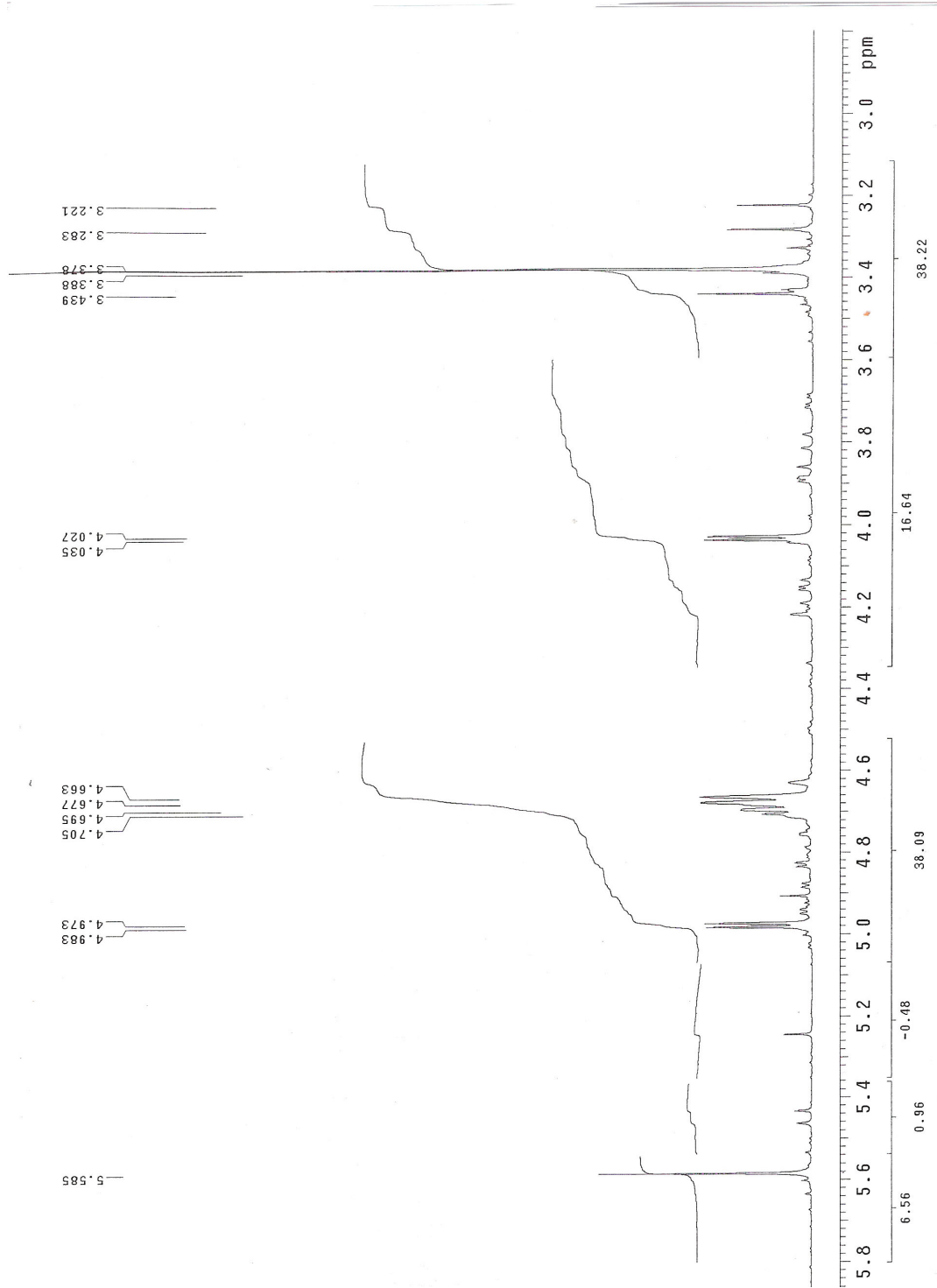
δ 7,77 ppm	d	1H	,	$J_{4,5}$: 5.2 Hz , H_5
δ 7,29 ppm	m	7H		
δ 6.32 ppm	d	1H	,	$J_{1,2}$: 3.6 Hz , H_1
δ 5,59 ppm	s	1H	,	HCCCl_3
δ 4.98 ppm	d	1H	,	$J_{2,3}$: 4 Hz , H_2
δ 4,68 ppm	dd	1H	,	H_4
δ 4,03 ppm	d	1H	,	$J_{3,4}$: 4 Hz , H_3
δ 3.37 ppm	s	3H	,	OCH_3



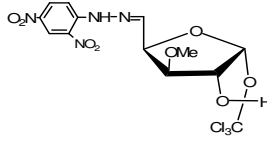
Şekil 3.16. 3-O-Metil-1,2-O-(S)-trikloroetiliden- α -D-ksilo-1,4-furanodialdoz-benzilimin (16)' nin ¹H NMR spektrumu.



Şekil 3.17. 3-O-Metil-1,2-O-(S)-trikloroetiliden- α -D-ksilo-1,4-furanodialdoz-benzilimin (16)' nin 8-6 ppm arası ¹H NMR spektrumu.



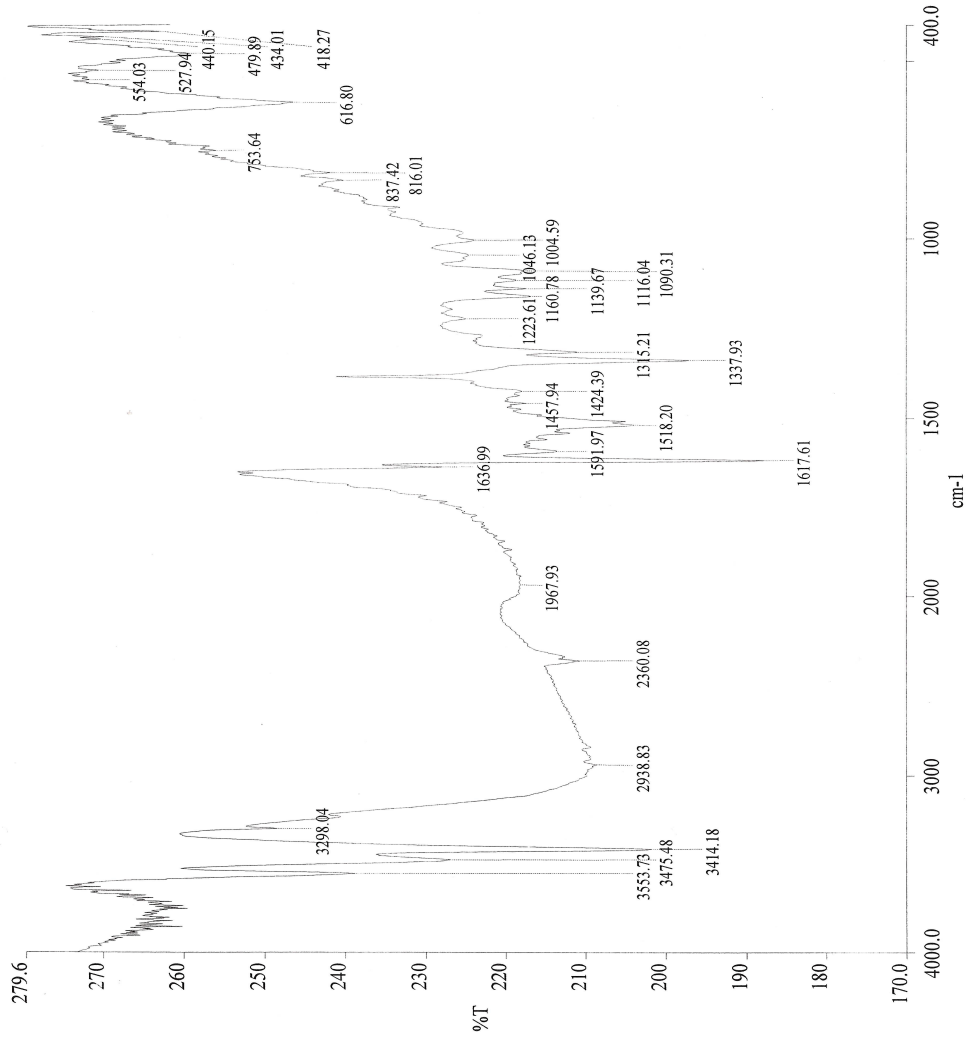
Şekil 3.18. 3-O-Metil-1,2-O-(S)-trikloroetiliden- α -D-ksilo-1,4-furanodialdoz-benzilimin (16)' nin 5.8-3 ppm arası ^1H NMR spektrumu.



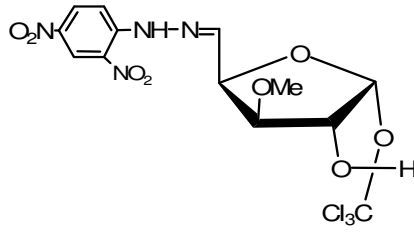
(21)

IR Sonuçları (KBr disk) (Şekil 3.19):

-NH	3300 cm ⁻¹	-CH	3021 cm ⁻¹
-C=N-	1617 cm ⁻¹	-NO ₂	1519 cm ⁻¹
-C-O	1051 cm ⁻¹	-C-Cl	843 cm ⁻¹



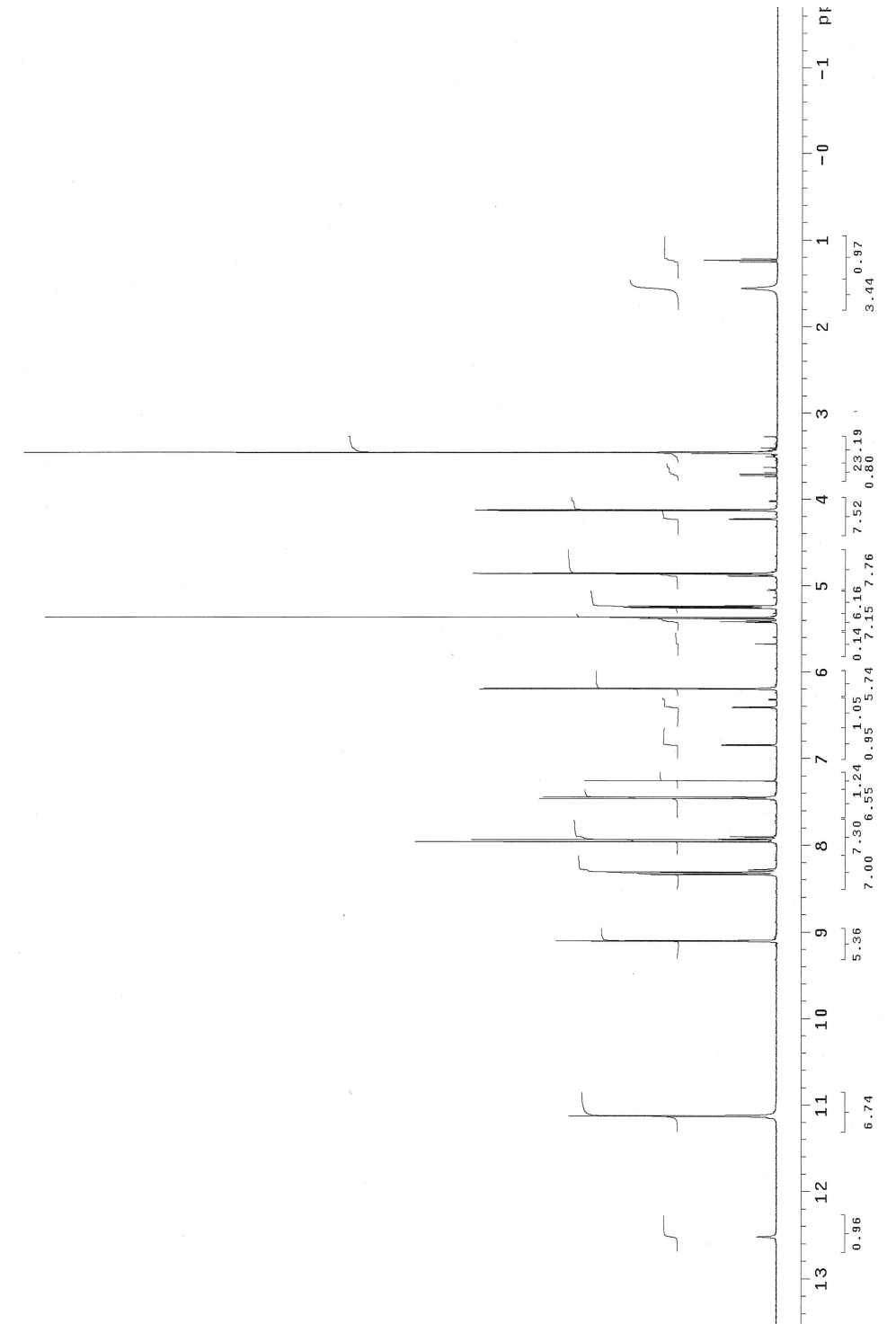
Şekil 3.19. 3-O-Metil-1,2-O-(R)-trikoroetiliden- α -D-ksilo-1,4-furanodialdoz-2,4-dinitrofenilhidrazon (21)' in IR spektrumu.



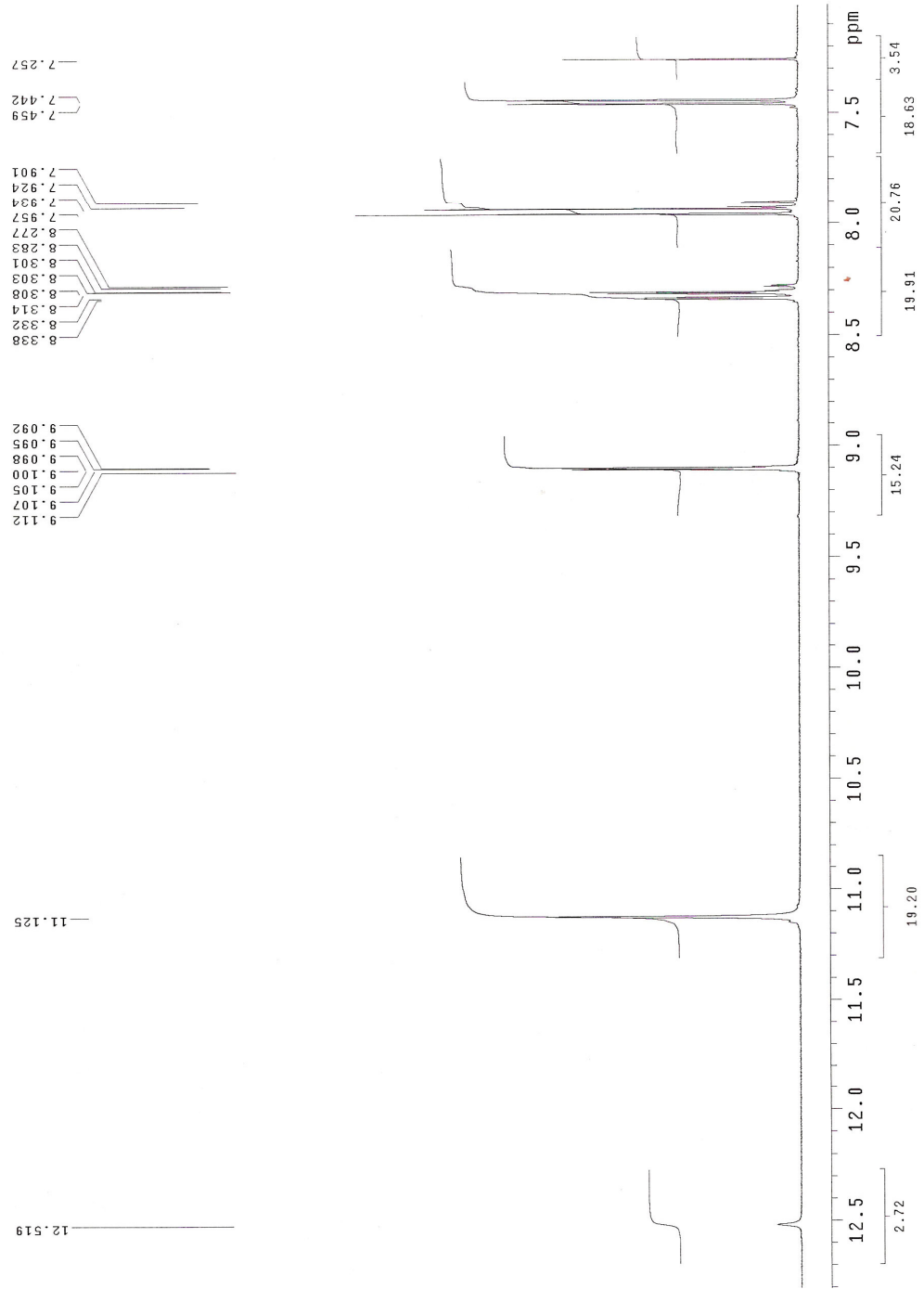
(21)

Çizelge 3.4. 3-O-Metil-1,2-O-(*R*)-trikoroetiliden- α -D-ksilo-1,4-furanodialdo-2,4-dinitrofenilhidrazon (21)' in ^1H NMR spektrum incelemesi.

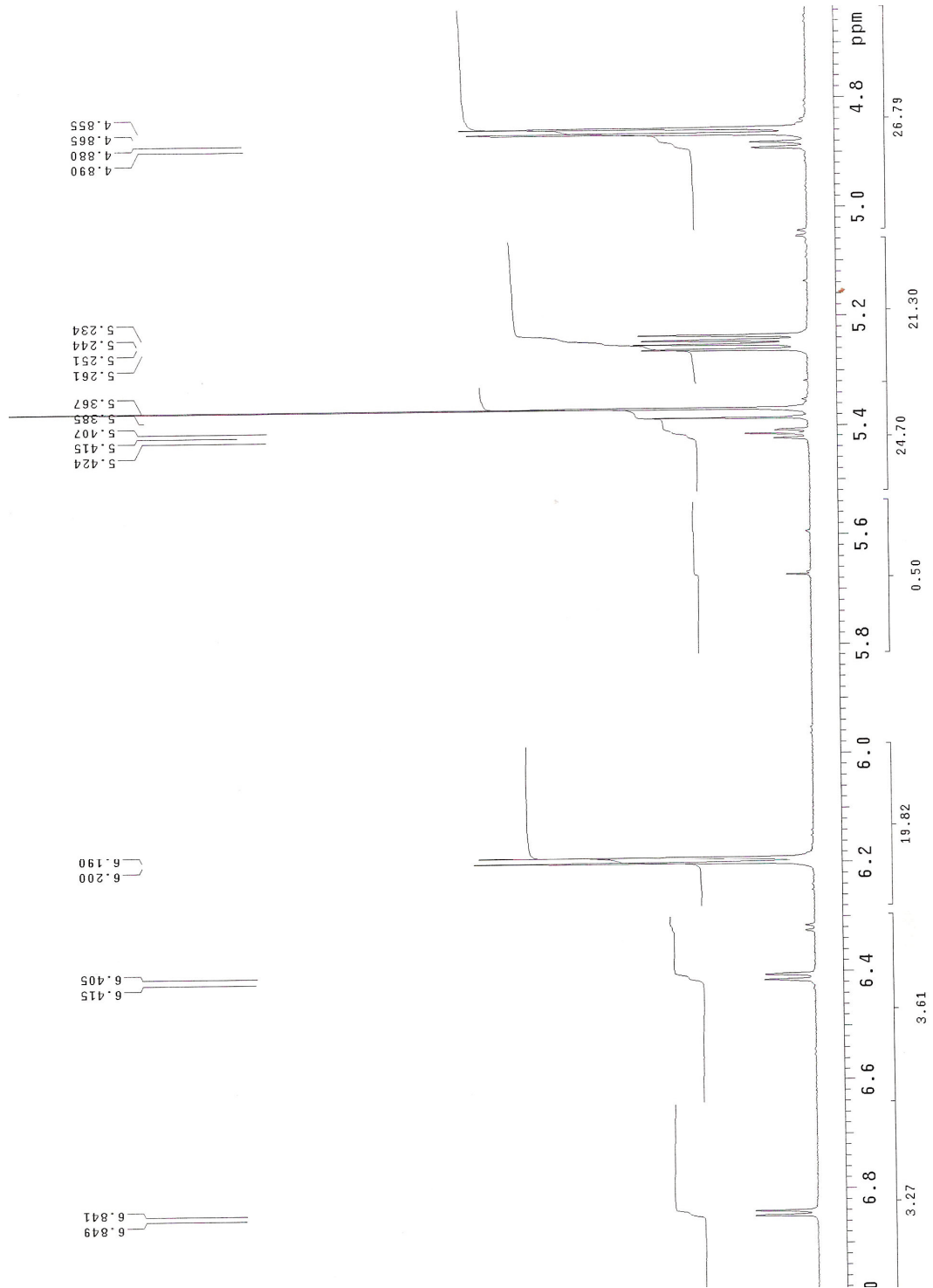
δ 11,13 ppm	s	,	1H	,	NH
δ 9,10 ppm	d	,	1H	,	J_{meta} : 2,8 Hz , Ph
δ 8,31 ppm	dd	,	1H	,	J_{orto} : 9.6 Hz , Ph
δ 7,94 ppm	d	,	1H	,	Ph
δ 7,45 ppm	d	,	1H	,	$J_{4,5}$: 6.8 Hz , H_5
δ 6,20 ppm	d	,	1H	,	$J_{1,2}$: 4 Hz , H_1
δ 5,38 ppm	s	,	1H	,	HCCCl_3
δ 5,26 ppm	d	,	1H	,	$J_{2,3}$: 4 Hz , H_2
δ 4,87 ppm	dd	,	1H	,	H_4
δ 4,12 ppm	d	,	1H	,	$J_{3,4}$: 3.6 Hz , H_3
δ 3,45 ppm	s	,	3H	,	OCH_3



Şekil 3.20. 3-O-Metil-1,2-O-(*R*)-trikoroetiliden- α -D-ksilo-1,4-furanodialdoz-2,4-dinitro fenilhidrazon (21)' in ¹H NMR spektrumu.



Şekil 3.21. 3-O-Metil-1,2-O-(*R*)-trikoroetiliden- α -D-ksilo-1,4-furanodialdoz-2,4-dinitro fenilhidrazon (21)' in 12-7 ppm arası ^1H NMR spektrumu.

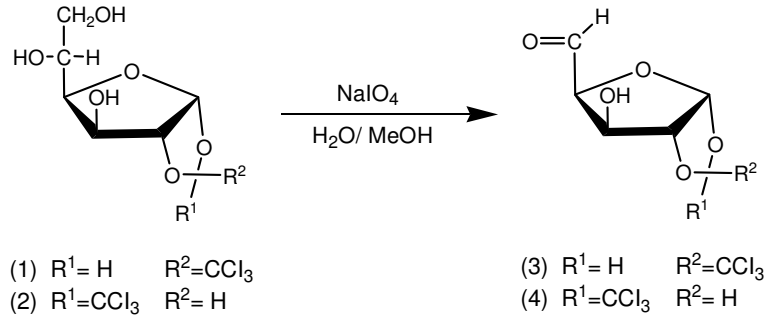


Şekil 3.22. 3-O-Metil-1,2-O-(*R*)-trikoroetiliden- α -D-ksilo-1,4-furanodialdoz-2,4-dinitro fenilhidrazon (21)' in 7-4 ppm arası ^1H NMR spektrumu.

5.TARTIŞMA

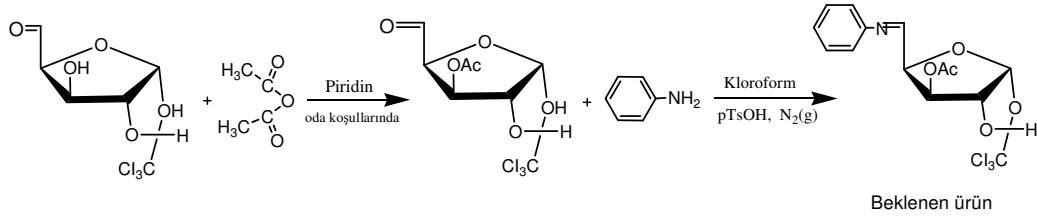
Karbohidratlar ve karbohidrat türevleri doğada bolca bulunan ve yaşayan organizmada oldukça geniş fonksiyonları olan biyo-moleküllerdir. Karbohidrat yapılı bu moleküllerin anti inflamatuvar, antikanser, antidiabetik, antibiyotik ve antiviral etkilere sahip oldukları bilinmektedir ^[17]. Schiff baz türevleri ve bunların metal kompleksleri de gösterdikleri reaktivitelerden dolayı yaklaşık son on yıldır araştırmacıların ilgi alanı olmuştur ^[18] ve bazı schiff baz türevleri ile bu türevlerin metal komplekslerinin de antifungal, antikanser, antimikrobiyal aktivitelere sahip olduğu ve *Escherichia coli*, *Staphylococcus aureus*, *Pseudomonas aeruginosa* ve *Klebsiella pneumoniae* türü bakterilere karşı reaktif olduğu ayrıca bu reaktivitenin schiff bazın metal kompleksleri oluşturması ile belirgin biçimde artış gösterdiği bilinmektedir ^[19]. Bu sebeple, konuya ilişkin araştırma çalışmasında schiff baz oluşumlarının karbohidrat moleküllerinin iskelet yapısı üzerinde var olduğu yeni moleküllerin sentezlenmesi hedeflenmiştir.

Proje kapsamındaki çalışmalar, α -kloraloz ve β -kloraloz basit şekerlerinin kullanımı ile gerçekleştirilmiştir. Galakto kloraloz ve 1,2-O-izopropiliden gluko furanoz şeker molekülleri proje çalışmaları devam ederken temin edilemediği için bu basit şeker molekülleri ile benzer denemeler üzerinde çalışılmamıştır. Galakto kloraloz'un β -kloraloz ile relatif konfigürasyon tayini daha önceki çalışma sonuçlarımız ile tayin edilmiştir ^[20]. β -Kloraloz dan elde edilen ilgili aldehit türevinin galakto kloralozdan elde edilen aldehit yapısı ile özdeş olacağını kesindir ve bu sebeplerle β -kloraloz şeker molekülü ile yapılan çalışmalar yeterli görülmüştür. Öncelikle, aşağıda gösterilen 3 ve 4 numaralı aldehido türevleri, literatürde belirtilen yöntemle β -kloraloz ve α -kloraloz basit şeker birimlerinden % 77 ve % 80 verimlerle sırası ile sentezlenmiştir ^[20].

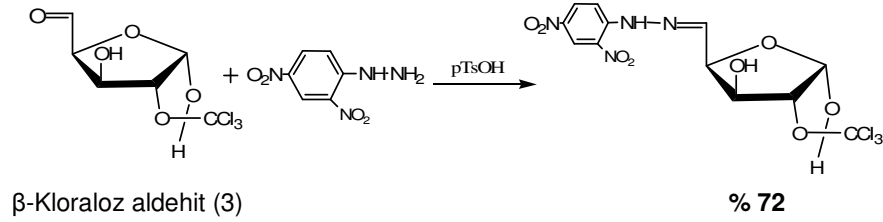


Daha sonra hazırlanan bu türevler çeşitli amin gurupları ile reaksiyona tabi tutulmuştur. Deneysel çalışmaların hepsi çeşitli kereler farklı tepkime koşullarında farklı amin türevleri (anilin, 1,4-Fenilendiamin, *p*-Nitroanilin ve 2,6-Dikloro-4-nitroanilin gibi) için denenmiş olup elde edilen sonuçlar beklenen imin türevlerinin iyi verimlerle oluşmadığını göstermiştir. Denemeler sürekli olarak kontrol altında tutulmuş ve takip edilmiş ancak başlangıçta reaksiyonlarda renk değişimi

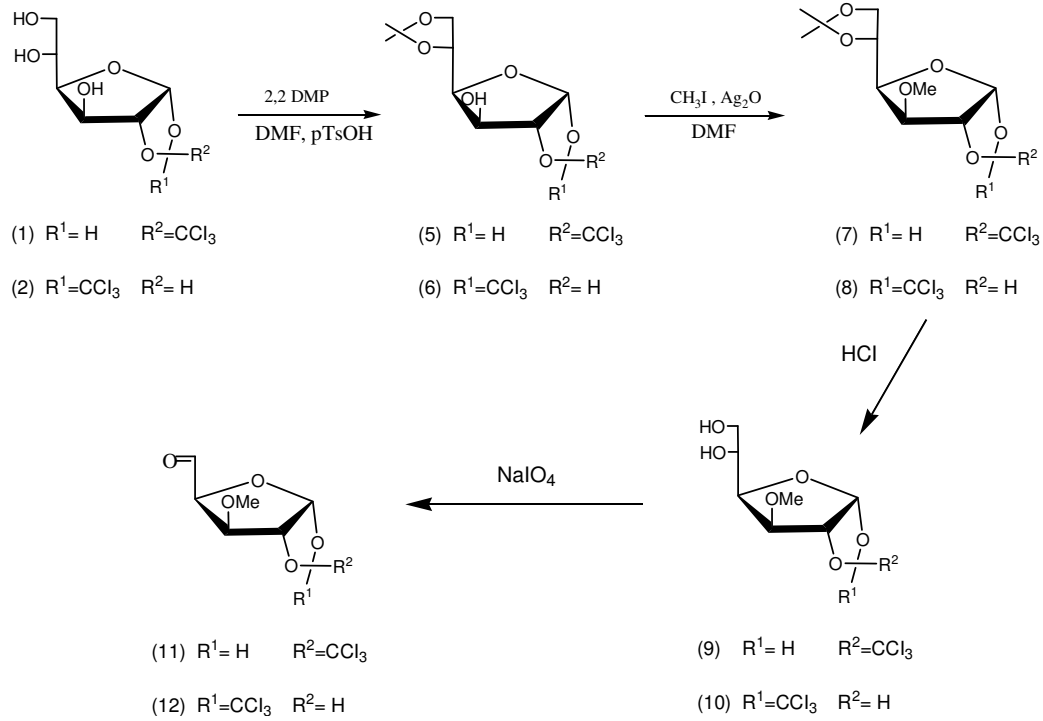
olarak tespit edilen klasik fiziksel değişimlerin oluşu ve t.l.c ile yapılan kontroller, istenilen ürünün oluştuğu yönünde ipuçlarını vermiş olsa da izole edilen her reaksiyon sonunda ya başlangıç şeker biriminin ya inorganik olduğu düşünülen tuz yapılarının ya da bozunma ürünlerinin oluştuğu ve eğer varsa çok düşük verimlerde olduğu sanılan imin yapılarının oluşabileceği alınan spektral sonuçlardan gözlemlenmiştir. Bunun üzerine reaksiyonlarda aktivite gösterebilecek olan 3-OH grubunun reaksiyonlarda beklenen ürün oluşumunu zorlaştırdığı düşüncesi ile tosilenmesi veya asetillenmesi işlemleri gerçekleştirilmiştir. Asetilleme ile elde edilen asetillenmiş aldehido türevi en basit yapıya olan anilin ile reaksiyona tabi tutulmuş ancak beklenen imin yapı biriminin sentezlenmesi mümkün olmamış ve 2 gün boyunca devam eden reaksiyon sonunda başlangıç maddesinin varlığı gözlemlenmiştir.



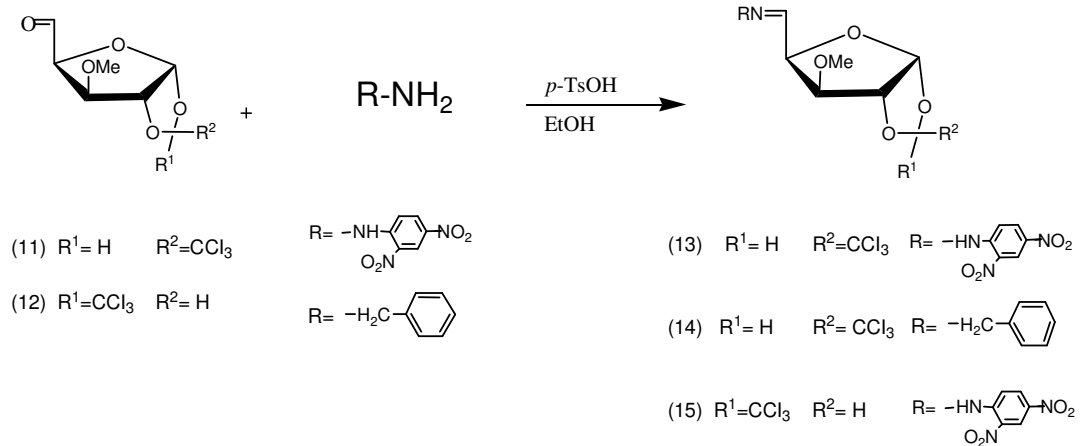
Daha sonra β -kloraloz aldehido molekülünün (3) 2,4-dinitrofenil hidrazin ile olan reaksiyonundan beklenen ürün iyi verimlerle sentezlenmiştir.



Bu sonuçtan yola çıkılarak β -kloralozun 5 ve 6.OH' lerinin 2,2-dimetoksiopropan ile korunması gerçekleştirilerek 5,6-*O*-izopropiliden-1,2-*O*-(*S*)-trikloroetiliden- α -*D*-gulukofuranoz (5) bileşiği sentezlenmiştir. Bileşik (5)' in metillenmesi sonucunda 3-*O*-metil-5,6-*O*-izopropiliden-1,2-*O*-(*S*)-trikloroetiliden- α -*D*-gulukofuranoz (7) türevi elde edilmiştir. Bileşik (7)' nin hidroliziyle izopropiliden gruplarının uzaklaştırılması sağlanmış ve 3-*O*-metil-1,2-*O*-(*S*)-trikloroetiliden- α -*D*-gulukofuranoz (9) bileşiği elde edilmiştir. Bileşik (9)' ün NaIO_4 ile oksidasyonu sonucunda 3-*O*-metil-1,2-*O*-(*S*)-trikloroetiliden- α -*D*-ksilo-1,4-furanodialdoz (11) bileşiği sentezlenmiştir.



Bileşik (11)' ün 2,4-dinitrofenilhidrazon ile reaksiyonu 3-O-metil-1,2-O-(S)-trikloroetiliden- α -D-ksilo-1,4-furanodialdoz-2,4-dinitrofenilhidrazon (13) bileşiğini vermiştir. Ayrıca bileşik (11) benzilamin ile reaksiyona sokulmuş ve 3-O-metil-1,2-O-(S)-trikloroetiliden- α -D-ksilo-1,4-furanodialdoz-benzilimin (14) bileşiği sentezlenmiştir.



İlave olarak, α -kloralozun basit şekeri ile 5 ve 6.OH' lerinin 2,2-dimetoksiopropan ile korunması gerçekleştirilerek 5,6-O-izopropiliden-1,2-O-(R)-trikloroetiliden- α -D-gulukofuranoz (6) bileşiği sentezlenmiştir. Bileşik (6)' nın metillenmesi sonucunda 3-O-metil-5,6-O-izopropiliden-

1,2-*O*-(*R*)-trikloroetiliden- α -*D*-gulukofuranoz (8) türevi elde edilmiştir. Bileşik (8)' in hidroliziyle izopropiliden gruplarının uzaklaştırılması sağlanmış ve 3-*O*-metil-1,2-*O*-(*R*)-trikloroetiliden- α -*D*-gulukofuranoz (10) bileşiği elde edilmiştir. Bileşik (10)' un NaO₄ ile oksidasyonu sonucunda ise 3-*O*-metil-1,2-*O*-(*R*)-trikloroetiliden- α -*D*-ksilo-1,4-furanodialdoz (12) bileşiği sentezlenmiştir. Bileşik (12) ile 2,4-dinitrofenilhidrazin tepkimeye sokularak 3-*O*-metil-1,2-*O*-(*R*)-trikloroetiliden- α -*D*-ksilo-1,4-furanodialdoz-2,4-dinitrofenilhidrazon (15) bileşiği sentezlenmiştir.

Elde edilen bileşiklerin IR spektrumlarından gözlenen β -kloralozun hidrazon türevlerinde 1617cm⁻¹, α -kloralozun hidrazon türevinde 1618 cm⁻¹ gözlenirken β -kloralozun imin türevinde ise ilgili C=N pik değeri yaklaşık 1681 cm⁻¹ de gözlenmiştir. IR spektrum sonuçları literatür bilgileri ile uyum içersindedir [21]. Nmr spektrum sonuçlarında ise β -kloralozun imin türevinde ilgili C=N pik değeri δ =7.77 ppm kimyasal kayma değerinde gözlenmiş ve $J_{4,5}$ = 5.2 Hz olarak ölçülmüştür. Hidrazon türevlerinde ise β -kloralozun ve α -kloralozun hidrazon türevlerine ilişkin C=N pik değerleri δ =7.47 ppm $J_{4,5}$ = 6.8 Hz ve δ =7.45 ppm ve $J_{4,5}$ = 6.8 Hz olarak ölçülmüş ve bu değerlerin literatür bilgileri ile uyum içersinde olduğu gözlenmiştir [22-24]. β -kloralozun 3-OH grubunun serbest kaldığı hidrazon türevinde ise kimyasal kayma değeri 7.56 ppm e kaymış ve $J_{4,5}$ = 5.6 Hz değerinde ölçülmüştür.

6.SONUÇ VE ÖNERİLER

Aminler orta polarlıkta bileşiklerdir. Kaynama noktaları molekül kütlesi benzer olan alkanlara oranla daha yüksek, alkollere oranla daha düşüktür. Primer ve sekonder yapıli aminler birbirleri ile (tersiyer olanlar sadece su yada hidroksilli çözücüler ile güçlü hidrojen bağı yaparlar) ve su ile hidrojen bağı oluşturabilirler buda reaksiyonlarda kolaylık sağlar. Aminler azot atomu üzerinde ortaklanmamış elektron çifti içerirler ve karbonil karbonuna karşı oldukça nükleofilik özellik gösterirler. Primer bir aminin aldehit yada keton yapısındaki karbonil karbonuna katılması sonucu oluşan ara ürün yarı asetale benzer olan düzgün dörtyüzlü katılma ürünü olup kararsız yapıya sahiptir. Bu sebeple süratle bünyesinden bir mol su kaybederek kararlı yapı olan ve Schiff baz olarak da bilinen imin formuna dönüşmeyi tercih eder.

Bu çalışmada da, iskelet yapısı şeker birimi olan aldehit türevleri ve primer amin türevleri reaksiyona sokulmuş ve ilgili Schiff bazların sentezlenmesi hedeflenmiştir. Ancak yapılan denemeler sonucunda aldehit olarak kullanılan şeker yapı biriminin bünyesinde kuvvetli elektron çekici klor guruplarının varlığı karbonil karbonunun bu reaksiyonlardaki etkinliğini azaltmış olabilir. Ayrıca reaksiyonlarda farklı koşulların ayrı ayrı denenmesine rağmen beklenen verimin alınamaması, kullanılan amin türevlerinde azot atomu üzerinde bulunan ortaklanmamış elektron çiftinin yeterince nükleofilik özellik taşıyamamasından kaynaklanmış olmalıdır. Mesela anilin türevinde, azot atomu kendisine nükleofilik özellik kazandıran ortaklanmamış elektron çifti taşımaktadır ancak bu elektron çifti benzen halkasında gerçekleşen elektron delokalizasyonu sonucu oluşan rezonans formlarında yapıya iştirak etmekte ve mevcut nükleofilik özelliğini beklenen oranda gösterememektedir. Aldehit ve amin birimlerinin bu sebepler ile reaksiyonlarda istenilen ürünü iyi verimler ile vermediği söylenebilir.

Gerçekleştirilen son denemede kullanılan amin bir hidrazin türevi olup uç azot atomu benzendeki bahsi geçen rezonans yapıya katılmamakta ve yeterince nükleofilik özellik göstererek beklenen ürünü iyi bir verim ile sağlamaktadır. Ayrıca şeker moleküllerinde 3-OH in metil ile korunması sonucu beklenen imin ve hidrazon türevlerinin iyi verimler ile sentezlenmesi gerçekleştirilebilmiştir.

7. KAYNAKLAR

- 1-) Çelebier Mustafa 2004, yüksek lisans, Ankara üniv.; 90, 2004.
- 2-) Patai S. 1970, The Chemistry Of The Carbon-Nitrogen Double Bond, Reactions Of Carbonyl Groups With Amino Groups And Related Reactions, Interscience Publisher, London; 64-65, London, 1970.
- 3-) Solomons G. and Fryhle C. Organik kimya 7.baskı. 2002.
- 4-) Sheikhshoaie I. and Sharif M.A., Organic paper, 2,2'- [Hexane-1,6-diylbis(nitriomethylidyne)] diphenol, Acta Crystallographica, Section 2, 2006.
- 5-) Tüzün C., Organik Kimya, Palme Yayın Dağıtım, 7. baskı, Ankara; 183-184, 1996.
- 6-) Uyar T.; Organik Tepkimeler, Okan Yayıncılık, Ankara; 319-320, 1988.
- 7-) Kaya Hale, 2005, Master of science thesis, Ege üniv.; 104, 2005.
- 8-) Kaya İ. et al., European Polymer Journal 2006; 42: 3140-3144.
- 9-) Kaya İ. et al., Synthetic Metals 2006; 156: 1123-1132.
- 10-) Salavati M.- Niasari, Microporous and Mesoporous Materials, 2006; 95: 248-256.
- 11-) Mao J. et al., J. Molecular Catalysis A. Chem. 2006; 258: 178-184.
- 12-) Pannerselvam P. et al, European Journal of Medicinal Chemistry, 2005; 40: 225-229.
- 13-) Naimi H. et al, Dyes and Pigments 2007; 73: 251-253.
- 14-) Keypour H. et al., Molecules 2002; 7: 140-144.
- 15-) Pehlivanoğulları H. C., 1999, Master of science thesis, Ege üniv.; 44, 1999.
- 16-) Z.J. Witczak and K. A. Nieforth, "Carbohydrates in Drug Design", Edit. Marcel Dekker, New York, 1997.
- 17-) Aoyama Y. et al., J. Am. Chem. Soc., 1986; 108,943.
- 18-) Raman N. et al., Polish J. Chem., 2002; 76: 1085-1094.
- 19-) Tapashi G. R. et al., Metal-Based Drugs., 1999; 6: 345-354.
- 20-) Yenil N. and Yüceer L., Carbohydrate Research, 2003; 19: 2013-2016.
- 21-) Bellamy L. J. et al., The Infra-red Spectra of Complex Molecules. Third edition. 1975.
- 22-) Silverstein. et al. Spectrometric Identification of Organic Compounds. Fourth edition. 1981.
- 23-) Yüceer Levent, et al., Carbohydrate Research, 1977; 87-91.
- 24-) Anıl Hüseyin, Yüceer Levent and Yüceer Tamara, Carbohydrate Research, 1983; 153-156.

ÖZGEÇMİŞ

Adı Soyadı : Sedef YÜCEL

Doğum Tarihi : 05.02.1981

Doğum Yeri : İZMİR

Lisans : Celal Bayar Üniversitesi Fen-Edebiyat Fakültesi Kimya Bölümü.

Tezsiz Yüksek Lisans : Celal Bayar Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü Ortaöğretim Alan Öğretmenliği Fen ve Matematik Alanlar Eğitimi/ Kimya Öğretmenliği Tezsiz Yüksek Lisans Programı (2005-2006)

Üye olduğu dernek ve görevi : Kimyagerler Derneği, İZMİR. Kimyagerler Derneği Celal Bayar Üniversite temsilciliği.

Ulusal Kuruluşlarca Desteklenen Projesi : “Dialdofuranoz Türevlerinden Çeşitli Schiff Baz Oluşumları”, Celal Bayar Üniversitesi Bilimsel Araştırma Projesi, FEF 2005/054 no' lu proje, Yrd. Doç. Dr. Nilgün YENİL, Sedef YÜCEL (2005-2007).