

**ÇUKUROVA ÜNİVERSİTESİ
FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ**

YÜKSEK LİSANS TEZİ

Mehmet Burak KOCA

ÇEŞİTLİ İMİN VE HİDRAZONLARIN ETKİN VE TEMİZ SENTEZİ

KİMYA ANABİLİM DALI

ADANA, 2014

**ÇUKUROVA ÜNİVERSİTESİ
FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ**

ÇEŞİTLİ İMİN VE HİDRAZONLARIN ETKİN VE TEMZİ SENTEZİ

Mehmet Burak KOCA

YÜKSEK LİSANS TEZİ

KİMYA ANABİLİM DALI

Bu Tez 05/08/2014 Tarihinde Aşağıdaki Jüri Üyeleri Tarafından Oybirliği/Oyçokluğu ile Kabul Edilmiştir.

.....
Prof. Dr. E. Sultan GİRAY
DANIŞMAN

.....
Doç. Dr. Arif HASANOĞLU
ÜYE

.....
Prof. Dr. Ramazan ESEN
ÜYE

Bu Tez Enstitümüz Kimya Anabilim Dalında hazırlanmıştır.

Kod No:

**Prof. Dr. Mustafa GÖK
Enstitü Müdürü**

**Bu Çalışma Ç. Ü. Araştırma Projeleri Birimi Tarafından Desteklenmiştir.
Proje No: FEF2011YL30**

Not: Bu tezde kullanılan özgün ve başka kaynaktan yapılan bildirişlerin, çizelge ve fotoğrafların kaynak gösterilmeden kullanımı, 5846 sayılı Fikir ve Sanat Eserleri Kanunundaki hükümlere tabidir.

Canımdan çok sevdiğim aileme...

ÖZ

YÜKSEK LİSANS TEZİ

ÇEŞİTLİ İMİN VE HİDRAZONLARIN ETKİN VE TEMİZ SENTEZİ

Mehmet Burak KOCA

**ÇUKUROVA ÜNİVERSİTESİ
FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ
KİMYA ANABİLİM DALI**

Danışman : Prof. Dr. E. Sultan GİRAY

Yıl: 2014, Sayfa: 84

Jüri : Prof. Dr. E. Sultan GİRAY

: Doç. Dr. Arif HASANOĞLU

: Prof. Dr. Ramazan ESEN

Biyolojik olarak önemli bileşiklerin pek çoğunda azot atomu bulunmaktadır. İmin ve türevleri heterosiklik bileşiklerin sentezlenmesinde kullanılan önemli ara bileşiklerdir ve hem endüstriyel hem de laboratuvar ortamında etkin kullanıma sahiptir. Hidrazonlar da iminler gibi biyolojik aktivite gösteren bileşiklerdir ve organik sentezde, metal karbonillerinde bir fonksiyonel grup olarak veya hidrazon Schiff bazı olarak kullanılan önemli ara ürün bileşiklerdir. İmin ve hidrazonların sentezi için literatürde pek çok yöntem mevcuttur. Ancak bu yöntemler, pahalı katalizörler kullanımı, uzun reaksiyon süreleri ve fazla miktarda çözücü tüketilmesi gibi dezavantajlara sahiptir. Daha temiz ve çevre ile uyumlu yöntemlerin geliştirilmesi son yıllarda organik kimyacıları “yeşil kimya” konseptine uygun çalışmalar yapmaya yöneltmektedir. Bu alternatif yöntemlerle kaynakları korumanın yanı sıra maliyeti düşürmek hedefler arasındadır. Bu tez çalışmasında “etkin ve yeşil” bir işlemle çeşitli benzaldehit ve asetofenon türevlerinin anilin ve hidrazinlerle çözücü ve katalizör kullanmadan oda sıcaklığında tepkimeleri ile imin ve hidrazonlar sentezlenmiştir. Reaksiyon süreleri 1 dk-5 gün aralığında değişirken sentezlenen ürünlerin verim %20-96 olarak gerçekleşmiştir.

Anahtar Kelimeler: İmin Schiff Bazı, Hidrazon, Katalizörsüz Sentez, Çözücüsüz Sentez, Yeşil Kimya

ABSTRACT

PhD THESIS

CLEAN AND EFFECTIVELY SYNTHESIS OF IMINES AND HYDRAZONE DERIVATIVES
--

Mehmet Burak KOCA

**ÇUKUROVA UNIVERSITY
INSTITUTE OF NATURAL AND APPLIED SCIENCES
DEPARTMENT OF CHEMISTRY**

Supervisor : Prof. Dr. E. Sultan GİRAY

Year: 2014, Pages:84

Jury : Prof. Dr. E. Sultan GİRAY

: Assoc. Prof. Dr. Arif HASANOĞLU

: Prof. Dr. Ramazan ESEN

Many biologically important compounds include nitrogen atom. Imines and their derivatives are important intermediates used in the synthesis of heterocyclic compounds. They have effective usage in both industrial and laboratory environments. Hydrazone compounds show biological activity like imines. They are used as functional group in metal carbonyl compounds or schiff bases in inorganic synthesis. There are several methods in literature for the synthesis of imines and hydrazones. However, these methods suffer from usage of organic solvents, expensive catalysts and long reaction time. In recent years, need of the development of cleaner and more environmentally benign methods have lead organic chemists conducting the appropriate studies to “green chemistry” concept. With these alternative methods conservation of resources as well as the cost reduction are targeted. The use of alternative solvents such as water, supercritical fluid and organic synthesis in solvent-free conditions are among these alternative methods. In this study, various benzaldehyde and acetophenone derivatives were reacted with primary, aromatic and aliphatic amines and hydrazine derivatives without using solvent and catalyst at room temperature. The reaction time was changed from 1 min to 5 days and the product yields were in %20-96.

Keywords: Imine Schiff Bases, Hydrazone, Catalyst-Free Synthesis, Solvent-Free Synthesis, Green Chemistry.

TEŞEKKÜR

Yüksek lisans çalışmalarına başlarken ve devam ederken bana her konuda yardımcı olan bilgi ve deneyimi ile her şekilde gösteren, desteklerini hiçbir zaman benden esirgemeyen ve iyi bir kimyager olmam yolunda beni destekleyen danışman hocam Sayın Prof. Dr. E. Sultan GİRAY' a yaptığı her şey için teşekkür ederim.

Deneysel çalışmalarım sırasında desteklerini ve bilgilerini esirgemeyen değerli hocalarım Arş. Gör. Dilek AKBAŞLAR, Dr. Onur DEMİRKOL, Arş. Gör. Mehmet ERŞATIR ve Kimya Bölüm Uzmanı Serkan KARACA' ya teşekkür ederim. Ayrıca tüm organik kimya grubuna da teşekkür ederim.

Tez çalışmam boyunca bana destek olan arkadaşlarım Asım EĞİTMEN, Burcu DARENDELİ, Derya AKIN, Semih ERDİNÇ, Ender FAKI, Uğur KİMİNSU, İ. Soner ZORBAKIR, Berk KAZANCI ve Mehmet OĞLAKÇI' ya teşekkür ederim.

Hayatım boyunca yaşadığım tüm zorluklarda maddi manevi desteklerini hiçbir zaman esirgemeyen değerli arkadaşlarım Serkan KÖFTECİ, Yusuf Onur GÜL ve Gizem GÜMÜŞGÖZ' e teşekkürü bir borç bilirim.

Benim bu dünyaya gelmemi sağlayan, vatanıma ve milletime yararlı bir birey olarak yetiştiren, ilk adımlarımdan şimdiye kadar maddi ve manevi desteklerini esirgemeyen annem Hatice KOCA, babam Şahin KOCA ve abim Murat KOCA' ya asla tükenmeyecek saygılarımı ve teşekkürlerimi sunarım.

İÇİNDEKİLER

SAYFA

ÖZ	II
ABSTRACT	III
TEŞEKKÜR	IV
İÇİNDEKİLER	V
ÇİZELGELER DİZİNİ	VII
ŞEKİLLER DİZİNİ	IX
SİMGELER VE KISALTMALAR	XI
1. GİRİŞ	1
1.1. İminler	4
1.1.1. İminlerin Yapısı ve Genel Özellikleri	4
1.1.2. İminlerin Sentezi	6
1.1.3. İminlerin Biyolojik Önemi	10
1.1.4. İminlerin Sınıflandırılması	11
1.2. Hidrazonlar	13
2. ÖNCEKİ ÇALIŞMALAR	15
3. MATERYAL VE METOT	23
3.1. Materyal	21
3.1.1. Kullanılan Kimyasallar	21
3.1.2. Kullanılan Araç ve Gereçler	21
3.2. Metot	22
3.2.1. N-benziliden anilin (3a)	23
3.2.2. (E)-2-((Fenilimino)metil)fenol (3b)	23
3.2.3. (E)-N-(4metoksibenziliden) anilin (3c)	24
3.2.4. (E)-N-(4-klorobenziliden) anilin (3d)	24
3.2.5. (E)-((p-tolilimino)metil)fenol (3e)	25
3.2.6. N,N,N-tri(E)-2-(etilimino)metil)fenol (3f)	25
3.2.7. 2,2'((1E,1'E)-etan-1,2-diylbis(azanililiden))bis(metanililiden)) difenol (3g)	26
3.2.8. (1E,1'E)-N,N'-(etan-1,2-diyl)bis(1-feniletan-1-imin (3h)	26

3.2.9. (1E,1'E)-N,N'(etan-1,2-diyl)bis(1-(4-klorofenil)etan-1-imin (3i)).....	27
3.2.10. (E)-1-benziliden-2-fenilhidrazin (3j)	27
3.2.11. (E)-1-(4-klorobenziliden)2-fenilhidrazin (3k)	27
3.2.12. (E)-2-((fenilhidrazono)metil)fenol (3l)	28
3.2.13. (E)-1-(4-metoksbenziliden)-2-fenilhidrazin (3m).....	28
3.2.14. (1E,2E)-1,2-dibenzilidenhidrazin (3n).....	29
3.2.15. 2,2'-((1E,1'E)-hidrazin-1,2-diylidenbis(metanililiden))difenol (3o). 29	
3.2.16. (1E,2E)-1,2-bis(1-feniletiden)hidrazin (3p).....	30
3.2.17. 1,2-bis((E)-4klorobenziliden)hidrazin (3r)	30
3.2.18. 1,2-bis((E)-4metoksibenziliden)hidrazin (3s).....	31
4. BULGULAR VE TARTIŞMA	33
4.1. İmin sentezi.....	44
4.2. Hidrazon sentezi	44
5. SONUÇLAR VE ÖNERİLER	47
KAYNAKLAR	49
ÖZGEÇMİŞ	53
EKLER.....	54

ÇİZELGELER DİZİNİ

SAYFA

Çizelge 1.1.	Çeşitli aminlerden türeyen iminlerin bazıları.....	11
Çizelge 2.1.	Çeşitli katalizör ve reaksiyon şartları denemeleri	15
Çizelge 2.2.	Çalışmada kullanılan 2 yöntemde elde edilen verimler	17
Çizelge 2.3.	Çalışmada yapılan çeşitli ortam ve çözücü demeleri	17
Çizelge 2.4.	Çeşitli katalizörler ile yapılan denemeler	18
Çizelge 2.5.	Çeşitli çözücüler ile yapılan denemeler.....	19
Çizelge 2.6.	TCT, sıcaklık ve süre ile yapılan denemeler	19
Çizelge 2.7.	Çalışmada yapılan baz, reaktif oranı ve süre denemeleri.....	20
Çizelge 4.1.	Çeşitli aldehit ve amin bileşikleri ile oluşan ürünlerin verimleri	36

ŞEKİLLER DİZİNİ

SAYFA

Şekil 1.1.	İmin oluşumunun genel mekanizması	6
Şekil 1.2.	İmin oluşumunun mekanizması	7
Şekil 1.3.	Asit içinde amonyum iyonu oluşumu	8
Şekil 1.4.	Siklik trimer bileşiklerinin genel sentez yöntemi	9
Şekil 1.5.	Epoksit ara kademesi üzerinden, α -hidroksiiminlerin genel sentez reaksiyonunun gösterimi	9
Şekil 1.6.	Hidrazon sentezinin genel reaksiyonu	12
Şekil 2.1.	Abid ve Ark. yaptığı çalışmada optimum reaksiyon şartlarında yapılan imin sentezlerinin genel mekanizması	15
Şekil 2.2.	Amézquita ve Ark. yaptığı çalışmada optimum reaksiyon şartlarında yapılan imin sentezlerinin genel reaksiyonu	16
Şekil 2.3.	Suresh ve Ark. yaptığı çalışmada uçucu kül:H ₂ SO ₄ ve mikrodalga ışık altında yaptıkları çalışmanın genel reaksiyonu	16
Şekil 2.4.	Uçucu kül:H ₂ SO ₄ ve mikrodalga ışık altında oluşan reaksiyonun mekanizması	16
Şekil 2.5.	Hossenini-Sarvani ve Ark. yaptığı çalışmada optimum şartlar altında gerçekleştirilen genel reaksiyon	18
Şekil 2.6.	Ali ve Ark. yaptığı çalışmada optimum şartlar altında yapılan sentezlerin genel reaksiyonu	18
Şekil 2.7.	Wu ve Ark. yaptığı çalışmada optimum şartlarda gerçekleştirilen sentezlerin genel reaksiyonu	19
Şekil 2.8.	Radulovic ve Ark. yaptığı çalışmada yapılan sentezlerin genel reaksiyonu	20
Şekil 3.1.	Genel Tepkime Denklemi	22
Şekil 4.1.	İmin oluşumunun genel reaksiyonu	34
Şekil 4.2.	Hidrazon sentezinin genel reaksiyonları	34
Şekil 4.3.	İmin veya Hidrazon Oluşum Mekanizması	35
Şekil 4.4.	(<i>E</i>)-2-((fenilimino)metil)fenol (3b) bileşiğine ait FT-IR spektrumu	41

Şekil 4.5. (*E*)-2-((fenilimino)metil)fenol (3b) bileşiğine ait ¹H-NMR spektrumu..... 42

SIMGELER VE KISALTMALAR

Ar	: Aromatik grup
CHCl ₃	: Kloroform
DCE	: Dikloroetan
DCM	: Diklorometan
DMSO ₄	: Dimetilsülfoksit
E.N.	: Erime noktası
FT-IR	: İnfrared
GC	: Gaz kromatografisi
NMR	: Nükleer Manyetik Rezonans
MeCN	: Asetonitril
MS	: Kütle spektorkopisi
Mw	: Mikro dalga ışın
Rt	: Oda sıcaklığı
TCT	: Siyanürik klorür
THF	: Tetrahidro Furan
TLC	: Thin Layer Chromatography (İnce Tabaka Kromatografisi)
TMS	: Tetrametilsilan
W	: Watt

1.GİRİŞ

Hem dünyada yaşamın oluşması hem de evrende yaşam olasılığı açısından bakıldığında organik moleküller yaşamın kalbidir. Bir canlının, doğduğu andan ölümüne ve hatta doğada var olan gerekli bileşenlerin bir araya gelmesi ile oluşmuş bedeninin öldükten sonra tekrar doğaya dönmesine kadar geçen süreç bir organik tepkimeler dizisidir. Saç, cilt ve kasları meydana getiren RNA ve DNA organik moleküllerden oluşmuştur. Tüm bu nedenlerden dolayı organik kimyanın önemi ve evrendeki kapsama alanı her geçen gün katlanarak artmaktadır.

Biz sadece, başlıca organik moleküllerden oluşmuş, onlardan türemiş ve yaşamını onlarla sürdüren insanlar olmakla kalmıyoruz, aynı zamanda organik kimya çağında yaşıyoruz. Organik kimya; polimerler, yakıtlar, tarım kimyasalları, boyarmaddeler, sabunlar, parfümler, ilaçlar ve daha saymakla bitmeyecek olan birçok maddenin yapımında çok önemli bir yere sahiptir. Başka bir deyişle, organik moleküller beslenmemize, giyinmemize, sağlıklı kalmamıza, hastalıkta iyileşmemize yani yaşamımız süresince karşılaştığımız ve gördüğümüz her şeyin içerisinde bulunan önemli bileşenlerdir. Kısacası organik kimyanın geçmiş, şimdiki ve gelecekteki faydaları şüphesiz olarak sonsuz olmaktadır.

Organik kimya, insan beyninin hayal gücü ve yaratıcılığının doğanın sunduğu imkanlar ile birleşerek ve bunu takiben araştırmacıların bilgi birikimleri ve kabiliyetlerinin artması sonucunda kimya literatürüne yeni ve insan hayatında önemli yere sahip birçok madde kazandırmaktadır. Örneğin; bugüne kadar bilinen kimyasal madde sayısı 12 milyonun üzerinde olup her hafta yaklaşık 6.000 yeni kimyasal keşfedilmekte ve bu listeye katılmaktadır. Bu listeden günlük hayatımızda kullanımda olan madde sayısı sadece 70.000 dolayındadır.

Yapılan tüm bilimsel araştırmalara ve bu araştırmaların meyvelerine rağmen, bilim aslında çeşitli sınırlarla çevrilidir. Maliyet ve zaman bu sınırları belirleyen iki önemli parametre olarak bilim adamlarının karşısına çıkmaktadır. İşte bu sınırlamalar organik kimyacıları yeni sentez tekniklerini keşfetmeye yöneltmektedir. Bu yöntemleri keşfederken ne yazık ki çevre kirliliğine karşı istenilen duyarlılıkta olmayan bazı sonuçlar çıkmaktadır. Bu sonuçlar ise Yeşil Kimya akımının ilk kez

karşımıza çıkmasına neden olmuştur. Yeşil Kimya bir düzine prensip üzerine oturtulmuş, mevcut kirlilik sorunlarını ortadan kaldıracak çözümleri içine alan, yeni bir akımdır. Yeşil kimya doğrultusunda ilk adımlar 1986 yılında “küresel iklim değişikliğine” duyulan hassasiyet ve kimyasal bileşiklerin üretiminden ve kullanımından ortaya çıkan atık ürünlerin zararlarından dolayı kurulan “*Toxics Release Inventory (TRI)*” ile atılmıştır. *TRI*, endüstri tarafından çevreye salınan kimyasalları sınıflandırarak kayıt altına almaktadır.

Bu akım doğrultusunda alınan önlemler, 90’lı yıllarda endüstriyi sonradan temizlemek yerine kirliliği kaynağında azaltmaya ya da yok etmeye çağıran kirlilik engelleme hareketi ile devam etmiştir. U.S. Environmental Protection Agency (EPA) tarafından alınan evrensel kirliliği önleme yaklaşımları, envanter kontrolü, proses kontrolü, proses içinde geri dönüşüm, evsel değişiklikler ve yeşil kimya olarak belirlenmiştir (Pollution Prevention Act of 1990).

Büyük bir hızla gelişen bilim ve teknolojiyle birlikte, modern kimya ve sanayii alanında önemli gelişmeler kaydedilmiştir. Bu gelişmeler tıbbi ve zirai ilaç endüstrileri gibi birçok sektörde etkisini olumlu şekilde göstermiştir. Bu endüstrilerde kullanılan kimyasalların büyük bir bölümünün sentezi organik çözücüler içerisinde gerçekleştirilmektedir. Kullanılan bu çözücülerin sentez ürünlerinden uzaklaştırılmasında karşılaşılan zorlukların yanı sıra bu çözücülerin kullanılmasına bağlı olarak artan çevresel kirlilikler yeşil kimyaya ve dolayısıyla çevre ve insan sağlığına önemli tehditler oluşturmaktadır.

Anastas ve Warner, topluma ve çevreye daha duyarlı, daha az zararlı kimyasal maddelerin ve yöntemlerin kullanılmasında, bu konuda bir kaniya sahip olunmasında rehber olacak yeşil kimyanın konusunu açıklayan 12 prensip geliştirmişlerdir. Bu prensipler şöyle sıralanabilir:

1. Atık önleme: Atık oluşumunu önleyecek, atık oluşturmayacak veya atık temizleme işlemleri gerektirmeyen kimyasal sentez tasarlamak.
2. Daha güvenli kimyasallar ve ürünler tasarlamak: Etkin ancak toksik olmayan kimyasallar sentezlemek.

3. Daha az zararlı kimyasallar sentezlemeyi tasarlamak: İnsanlık ve çevre için zararlı olmayan maddelerin kullanılacağı ve üretileceği sentezler tasarlamak.
4. Yenilenebilir hammaddeler kullanmak: Tarımsal ürünlerden veya diğer işlemlerin atıklarından yararlanmak.
5. Stokiyometrik reaktifler yerine katalizör kullanmak: Defalarca kullanmaya uygun katalizörler saptamak.
6. Kimyasal türevlerden sakınmak: Bloke eden veya koruyucu grupların kullanılması, fazladan reaktif kullanmak demektir ve atık oluşturur; bunlardan kaçınmak.
7. Maksimum ekonomi: Başlangıç maddelerinin tamamının ürüne dönüşmesini sağlayacak şekilde sentez tasarlamak.
8. Güvenilir çözücü ve reaksiyon koşulları kullanmak: Çözücü, ayırma reaktifleri ve diğer kimyasalları kullanmaktan kaçınmak. Eğer bu kimyasalları kullanmak zorunluysa en zararsızlarını kullanmak.
9. Enerjiyi etkin kullanmak: Tepkimeleri, mümkün olduğunca oda koşullarında gerçekleştirmek.
10. Kullandıktan sonra kimyasalları parçalamak: Çevrede birikmelerini önleyecek şekilde, reaktiflerin parçalanabileceği işlemler tasarlamak.
11. Kirliliği önlemek için gerçekçi bir analiz süreci: Tehlikeli maddelerin oluşumundan önce üretim sürecinin sürekli izlenmesine ve kontrol edilmesine olanak sağlayacak ileri analitik yöntemlerinin geliştirilmesine çalışmak.
12. Kazaları önlemeye çalışmak: Patlama, yangın gibi kazaların önüne geçebilmek için ürünleri ve onların formlarını (katı, sıvı, gaz) tasarlamak.

Çevre ile ilgili artan kaygılar ve küresel ısınmanın neden olduğu endişeler, organik kimya ile ilgilenen bilim adamlarının da çalışma koşullarını gözden geçirmeye yöneltmiştir. Bu amaçla farklı tepkime koşullarında çalışmalar yapılmaya başlanmıştır. Bu farklı çalışma ortamlarından birisi de çözücüsüz ortamda gerçekleştirilen çalışmalardır.

Bu çalışma hem organik senteze yeşil kimya çerçevesinde yeni bir metot geliştirilmesine katkıda bulunmak hem de organik ve inorganik kimyada yüksek öneme sahip imin (Schiff bazı) bileşiklerinin sentezine daha kolay ve daha temiz bir metot geliştirmek amacıyla yapılmıştır. Bu metot, imin (Schiff bazı) bileşiklerinin sentezlenmesi için çevreye zararlı, katalizör kullanımlı, yüksek sıcaklık ve çözücü ile yapılan klasik sentezin dışına çıkılıp daha temiz, oda şartlarında, çözücsüz ve katalizörsüz senteze yönelmiştir.

1.1. İminler (Schiff Bazları)

1.1.1. İminlerin Yapısı ve Genel Özellikleri

“Schiff Bazları” olarak bilinen iminler, kimyada çok büyük bir kullanım alanına sahip olan ve C=N grubu içeren bileşiklerdir ve ilk defa 1864 yılında Hugo Schiff tarafından sentezlenmiştir. Schiff bazları $RCH=NR'$ genel formülüyle gösterilebilir. Bu formülde R ve R' aril veya alkil sübtütientleridir. Schiff bazları aminotiyoller, o-amino fenoller, α -amino asitler ve aminoalkoller gibi tüm amin fonksiyonel grubu içeren bileşikler ile β -dikarbonil ve diğer karbonil fonksiyonel grubu içeren bileşiklerden türetilebilir.

Schiff bazları iyi bir azot donör ligandı ($>C=N-$) olarak bilinmektedir. Bu ligandlar koordinasyon bileşiğinin oluşumu sırasında metal iyonuna bir veya daha çok elektron çifti vererek Lewis asidi görevi görmektedir. Schiff bazlarının oldukça kararlı 4, 5 veya 6 halkalı kompleksler oluşturabilmesi için azometin grubuna ($-C=N-$) mümkün olduğu kadar yakın ve yer değiştirebilir hidrojen atomuna sahip ikinci bir fonksiyonel grubun bulunması gereklidir. Bu grup tercihen hidroksil grubudur. (Patai, 1970)

Primer aminlerin aldehitlerle reaksiyona girmesiyle oluşan N-sübtitüe iminler genellikle kararsızdır. Ancak Schiff bazları denilen ve aromatik aldehitlerden oluşan N-sübtitüe iminlerde ikili bağ içeren karbon atomu üzerine bir veya iki aril grubu bulunduğundan, bu bileşikler rezonans nedeniyle kararlıdır. Azot atomu

üzerinde alkil grubu yerine aril grubu içeren azometinler daha kararlıdır. (Oksay, 1990)

Primer aminlerle karbonil bileşiklerinin reaksiyonundan elde edilen Schiff bazlarının iki basamaktan oluştuğu bilinmektedir. Birinci basamakta, primer aminle karbonil grubun kondensasyonundan bir karbinol amin ara bileşiği meydana gelir. İkinci basamakta ise bu karbinol amin ara bileşiğinin dehidratasyonu ile yapıdan su ayrılması sonucunda Schiff bazı oluşur. Bu mekanizma hidrazonların, semikarbazonların ve oksimlerin oluşum mekanizmalarının benzeridir.

Karbonil bileşikleri ile primer aminlerin kondensasyonundan oluşan N-alkil veya aril süstitüe imin yapısındaki Schiff bazlarının kondensasyonunda reaksiyon dengesi sulu çözeltilerde büyük ölçüde hidrolize kaymaya yatkındır. Kondensasyonlar genellikle suyun azeotrop oluşumu ile destilasyon yoluyla ortamdaki uzaklaştırılabilirdiği çözücülerde yapılır. α -Pozisyonunda bir süstitüent taşımayan aldehitler çoğu zaman aminlerle başarılı kondenzasyon yapamazlar. Çünkü, bu durumlarda başlangıçta oluşmuş olan iminler daha sonra dimerizasyon veya polimerizasyon reaksiyonlarına meyledebilirler. Tersiyer alkil gruplarına sahip aminlerle alifatik aldehitler başarılı kondensasyon tepkimesi verirler.

α -Pozisyonunda dallanmış süstitüent bulunan alifatik aldehitler aminlerle iyi bir verimle kondense olurlar. Tersiyer alifatik aldehitler oda sıcaklığında hemen hemen kantitatif miktarlarda imin verirler. Aromatik aldehitler, reaksiyonda oluşan suyun çoğu kez uzaklaştırılması gerekmeksizin bile çok kolay kondensasyon yapabilirler.

İmin oluşturmada ketonlar aldehitlerden daha az reaktiftirler. Asit katalizi kullanarak yüksek reaksiyon sıcaklığında ve çok uzun reaksiyon süresinde oluşan suyun uzaklaştırılmasıyla, iyi verimle Schiff bazları elde edilebilir. Ketonların daha az reaktif oluşları hem elektronik hem de sterik açıdan açıklanabilir. Alkil gruplar H'e kıyasla indüktif etki ile e^- sağlayıcı oldukları için karbonil grubunun elektrofilik özelliğini azaltırlar.

İminlerin hidroliz ve kondensasyon hızlarına asitin etkisinden, mekanizma hakkında çok sayıda ipucu çıkarılmıştır. Genel olarak kondensasyon, hidroliz ve aldol kondensasyonundan sakınmak için orta bazik çözeltilerde (katalizsiz) pH'dan

bağımsız bir reaksiyon gösterir. Nötral ve hafif asidik çözeltilerde ise asit katalizli bir reaksiyon gösterir. Orta derecede asidik çözeltilerde hem hidroliz hem de kondensasyon hızı asiditenin artmasıyla artar. İminlerin teşekkülünde kuvvetli asitlerden kaçınılmalıdır, zayıf asitlerde iyi sonuçlar alınabilir.

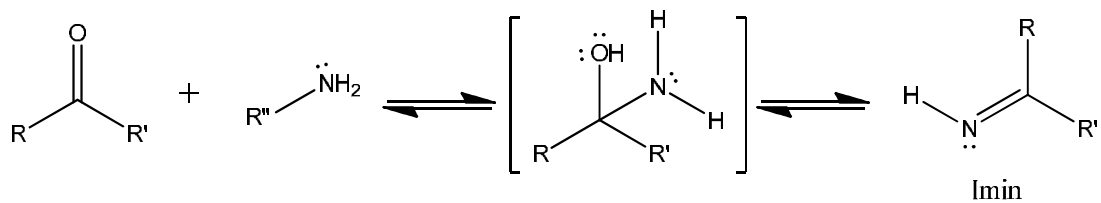
Aromatik aminlerin para pozisyonunda elektron çekici sübstitüentler taşıması aromatik aldehitlerle reaksiyon hızını düşürür. Aynı şey aromatik aldehitlerle olursa reaksiyon hızı yükselir. Aromatik aldehitler ve ketonlar oldukça kararlı azometin bağı oluşturabilirler. Azometinler sin ve anti izomerleri halinde oluşur. Ancak bu izomerler arasındaki enerji farklarının çok düşük olması, bunların izolasyonunu hemen hemen imkansız kılar. (Şener, 1999)

Schiff bazlarının ve metal komplekslerinin kullanım alanı oldukça geniştir. Yapılan çalışmalarda bazı bakterilere karşı antimikrobiyal aktivitelerinin olduğu tespit edilmiştir. (Şener, 1999)

Jack-Bean üreaz enzimi ve bazı hidrojenaz enzimleri içerisinde çok az miktarda Schiff bazı Ni(II) komplekslerine rastlanmıştır (Costmagna, 1992). Aromatik aminlerin Schiff bazları kemoterapi alanında, bazı kimyasal tepkimelerde oksijen taşıyıcı olarak, polimer teknolojisinde antistatik madde olarak ve yapılarındaki bazı grupların özellikleri nedeniyle boyarmadde endüstrisinde kullanılmaktadır (Serin ve ark., 1988).

1.1.2. İminlerin Sentezi

Amonyak, aldehit ve ketonlara etkiyerek bir katılma-ayrılma tepkimesi verebilen bir nükleofildir. Tepkime asitle katalizlenir. Ürün, C=N grubu içeren bir bileşik olan imindir. Şekil 1.1 de imin oluşumuna ait genel mekanizma verilmiştir.

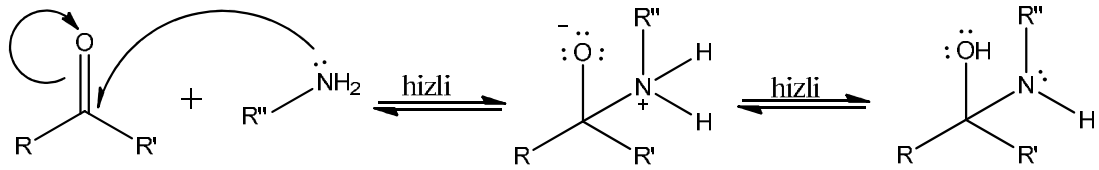


Şekil 1.1. İmin oluşumunun genel mekanizması.

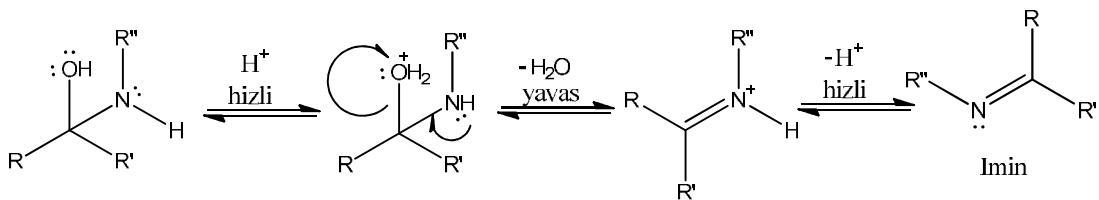
NH_3 ile tepkimeden elde edilen iminler, dayanıklı değildir ve bekletildiğinde polimerleşirler. Ancak amonyak yerine birincil aminler kullanıldığında, daha dayanıklı olan süstitüe iminler (Schiff bazı) meydana gelir. Aromatik aldehytler (benzaldehyt gibi) ya da aril aminler (anilin gibi) daha dayanıklı iminleri oluştururlar, fakat diğer aldehyt, keton ve birincil aminler de kullanılabilirler.

İmin oluşumunun mekanizması, iki basamaklı bir işlemdir (Şekil 1.2). İlk basamak, nükleofilik aminin kısmi pozitif yük taşıyan karbonil karbonuna katılması, sonra azotun bir proton kaybetmesi ve oksijene bir proton bağlanmasıdır. İkinci basamakta ise, protonlanmış olan OH grubu su olarak ayrılır.

Basamak 1; Katılma

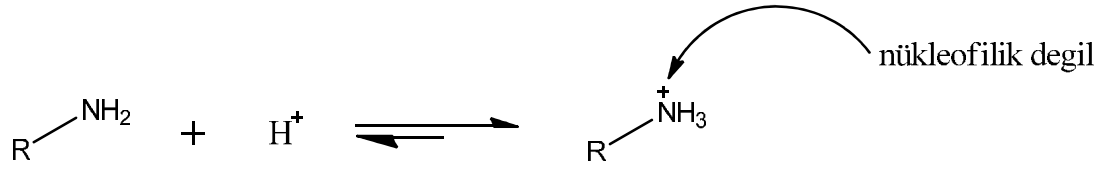


Basamak 2; Ayrılma



Şekil 1.2. İmin oluşum mekanizması.

İmin oluşumu pH'a bağımlı bir tepkimedir. İlk basamak, protonlanmamış serbest aminin karbonil grubuna katılmasıdır. Şayet çözelti çok asidik olursa, amin derişimi ihmal edilecek kadar azalır. Böyle olduğunda, normalde hızlı olan katılma basamağı yavaşlar ve tepkime dizisinde hız belirleyen basamak haline gelir. Şekil 1.3' te asit içinde amonyum iyonu oluşumu verilmiştir.



Şekil 1.3. Asit içinde amonyum iyonu oluşumu.

Tepkimedeki ikinci basamak, protonlanmış OH grubunun su olarak ayrılmasıdır. İlk basamağın (amin katılması) aksine, asit derişiminin artması ikinci basamağın hızını arttırır. (OH kuvvetli bir baz ve zor ayrılabilen bir grup iken, $-\text{OH}_2^+$ zayıf baz ve iyi ayrılabilir grup olup, H_2O şeklinde kolayca ayrılabilir.).

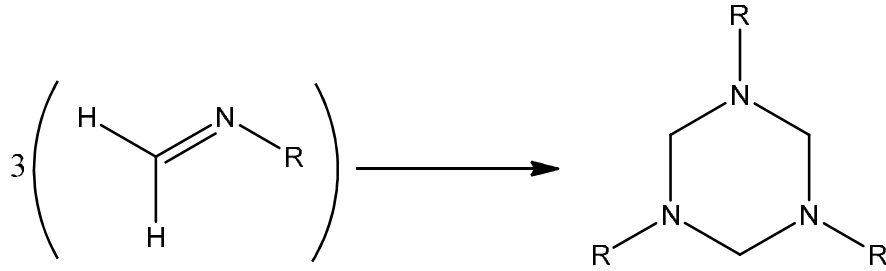
Asitliğin yüksek olması, 2. basamağın daha hızlı, fakat 1. basamağın daha yavaş yürümesine neden olur. Buna karşılık asitliğin azalmasıyla, 1. basamak daha hızlı, 2. basamak ise daha yavaş yürür. En uygun pH, bu iki aşırı ucun arasındaki pH'tır (pH=3-4 dolayı). Uygun pH'ta tepkimenin toplam hızı en yüksek olur. Bu pH'ta aminin bir kısmı protonlanmış, ancak nükleofilik katılma tepkimesini başlatabilmek için yeterli miktarda serbest amin de bulunmaktadır. (Fessenden ve ark., 2001).

İmin oluşumunda en çok kullanılan karbonil bileşikleri; salisilaldehit, β -diketonlar, fenonlar, pridoksal, o-hidroksi naftaldehit, piridin-2-aldehit, diasetil piridin, diformil fenol ve piruvik asittir. Kullanılan amin bileşikler ise daiminler, aminoprinler, alkil aminler ve amino asitlerdir[72].(Forman,S.E., Synthesis of Oximes, J. Org. Chem ., 29(11), 3323-3327 (1964))

Schiff bazları hidrolize yatkın olmaları nedeniyle, sentez reaksiyonları sırasında susuz ortamda çalışılmalıdır. Reaksiyon sırasında meydana gelen su ise, azeotrop bir karışım oluşturabileceği bir çözücü ile uzaklaştırılmalıdır. Diaril ve alkil-aril ketonlardan imin elde edilirken reaksiyon sırasında oluşan suyun uzaklaştırılması gerekli değildir. Yani diaril ve alkil ketiminler hidrolize karşı adliminler ve dialkil ketiminlere göre daha dayanıklıdır[73]. (Bıçak, N., Doktora Tezi, İ.T.Ü. Kimya Fak. (1980))

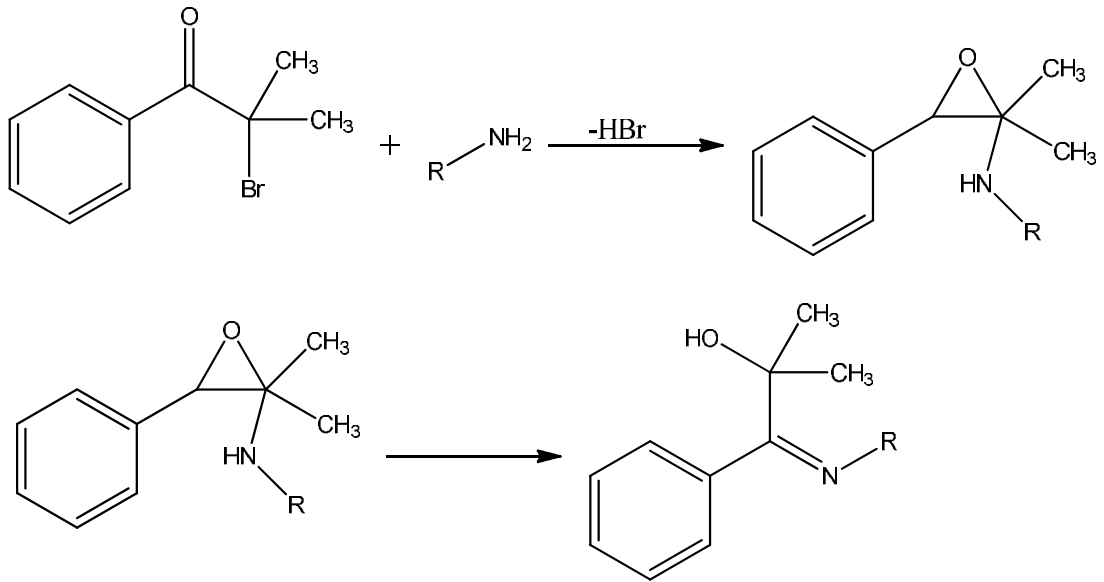
Ketonlardan, özellikle aromatik ketonlardan Schiff bazları elde edebilmek için yüksek sıcaklık, uzun reaksiyon süresi ve katalizör gereklidir. Katalizör olarak, asidik katalizörler kullanılır.

Şekil 1.4 te gösterildiği gibi küçük molekülü aldehitlerden meydana gelen Schiff bazları doymamış karakterli olduklarından polimerizasyona uğrar ve siklik trimer bileşiklerini meydana getirirler[74]. (Mahmoud, R.M.,El-Hayt, T.M., J. Inorg. Nucl. Chem ., 42, 349 (1980))



Şekil 1.4. Siklik trimer bileşiklerinin genel sentez yöntemi.

α -Bromoketonlar alkil aminlerle epoksit ara kademesi üzerinden yürüyen bir reaksiyonla α -hidroksiiminleri verirler. (Şekil 1.5)



Şekil 1.5. Epoksit ara kademesi üzerinden, α -hidroksiiminlerin genel sentez reaksiyonunun gösterimi.

1.1.3. İminlerin Biyolojik Önemi

İminler kimyasal yönden olduğu kadar biyolojik yönden de oldukça önemlidir. Bunu daha net görmek için koenzimlere bakmak yeterlidir. Birer vitamin olan koenzimler, enzimlerin işleyişi için gereklidir. Örneğin B6 vitamini koenzim olarak davrandığında, yapısındaki aldehit grubunu kullanarak enzimin yapısındaki amino grubu ile imin bağı oluşturur. Bu şekilde enzime bağlanan koenzim, transiminasyon reaksiyonları için gereklidir. Transiminasyon reaksiyonları amino grubunun bir aminoasitten diğerine transfer edildiği, metabolizma ve aminoasitlerin biyosentezi için önemli olan reaksiyondur. A vitamininin aldehit grubu ile göz retinasındaki opsin proteininin amino grubu arasında imin bağı oluşumu da görme yeteneğinin kimyasında önemli rol oynar (Ege, 1999).

Koordinasyon bileşikleri de canlı yapılarda hayati öneme sahiptirler, hayatın devamı için gerekli olan hemoglobindeki Hem'in prostatik grubu bu bileşiklere örnektir. Bu yapıda demir porfirin sistemine bağlanarak kompleks oluşturmuştur. Yine bitkilerde fotosentez olayını kataliz eden, hayati öneme sahip olan yeşil pigment klorofil maddesi de bir Mg porfirin kompleksidir. Metal iyonların biyolojik bünyede pirol sistemiyle meydana getirdikleri kompleksler biyolojik katalizörlerdir. B12 vitamini, canlı sistemdeki koordinasyon bileşiklerine verilecek örneklerden biridir. (Miessler, 2007)

1.1.4. İminlerin Sınıflandırılması

Schiff bazlarının sınıflandırılması türetildikleri amin bileşiğine göre yapılabilir. Çizelge 1.1 de bir kısım amin bileşiklerinden türeyen iminlere örnekler verilmiştir:

Çizelge 1.1. Çeşitli aminlerden türeyen iminlerin bazıları.

	Karbonil Bileşiği	Amin Bileşiği	İmin Bileşiği
Primer Bir Aminlerden Meydana Gelen Schiff Bazları		H_2N-R''	
Anilinden Meydana Gelen Schiff Bazları (Aniler)			
Hidrazinden Meydana Gelen Schiff Bazları (Hidrazon ve Azinler)		H_2N-NH_2 	
Hidroksil Aminlerden Meydana Gelen Schiff Bazları (Oksi-iminler)		H_2N-OH	
Aminoasitlerden Meydana Gelen Schiff Bazları			
Süstitüe Aromatik Aminlerden Meydana Gelen Schiff Bazları			
Diaminlerden Meydana Gelen Schiff Bazları		H_2N-NH_2	

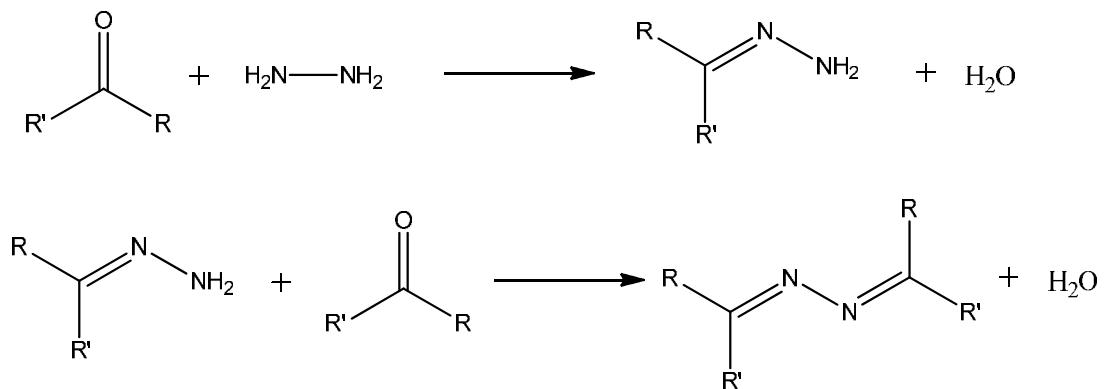
α -aminoasitlerden türeyen Schiff bazları yeteri kadar kararlı olmadıklarından izole edilemezler. Ancak α -aminoasitlerin salisilaldehit veya benzer aldehitlerle verdikleri Schiff bazları, şelat bağları nedeniyle kararlılık kazandıklarından izole

edilebilirler [75].(Yazıcı, A. ve Karabağ, E.T., Aminoasitlerden Türeyen Schiff Bazlarının Metal Komplekslerinin Araştırılması. İ.Ü. Müh. Fak. Bitirme Tezi (1988))

Schiff bazları oluşumunda reaksiyon şartlarının etkisi kadar, kullanılan aldehit miktarlarının da önemli olduğu anlaşılmıştır. Örneğin; o-nitroanilin aşırı benzaldehit ile ısıtılırsa Schiff bazı meydana gelir. Aynı reaksiyon o-nitroanilin'in aşırısı ile yapıldığında Schiff bazı oluşmamaktadır.

1.2. Hidrazonlar

Organik moleküllerin önemli sınıflarından biri olan hidrazonlar, yapısında –C=N-N- grubu içeren azometinler olarak karakterize edilirler ve yapısında birbirine bağlı iki azot atomunun bulunmasıyla, sınıfındaki imin, oksim gibi diğer moleküllerden ayrılırlar. Sentetik ve analitik kimyada pek çok uygulama alanına sahip olan hidrazonlar; özellikle analitik kimyada, karbonil grubu içeren bileşiklerin tayininde ve ayrılmasında, hidrazonların oluşumundan yararlanılmaktadır. Aldehit ve ketonların fotomerik yöntemlerle tayini, bu bileşiklerin, ilgili hidrazonu verecek şekilde 2,4-dinitrofenilhidrazinle reaksiyonlarına dayanmaktadır. Bunun yanında, polimerler için plastikleştirici, stabilizör, antioksidan ve polimerleşme başlatıcıları olarak da kullanılırlar. Spektrofotometrik, florimetrik, gravimetrik ve potansiyometrik uygulamaların yanında, indikatör ve spot testi reaktifi olarak da kullanılmaktadır (Singh 1982). Hidrazonların sentezine dair genel reaksiyonlar Şekil 1.6 da verilmiştir.



Şekil 1.6 Hidrazon sentezinin genel reaksiyonu

Hidrazonlarla ilgili çalışmaların bu denli yaygın olmasının en büyük nedeni, fizyolojik aktif moleküller olmalarıdır. Bugüne kadar, zararlı bitkileri, böcek ve kemirgenleri öldüren ve bitkilerin gelişimini düzenleyen ilaçların yapımında ve çeşitli hastalıkların tedavisinde yaygın bir şekilde kullanıldıkları bilinmektedir (Singh 1982, Goyal 1992). Örneğin; tüberküloz, cüzam, lösemi, zihinsel rahatsızlıklar, kötü huylu tümörler gibi çeşitli hastalıkların teşhis ve tedavisinde kullanılmalarıyla ilgili çalışmalara literatürde rastlanmaktadır (Buu-Hoi et al. 1953, Ma and Tien 1953, Kitaev et al. 1970).

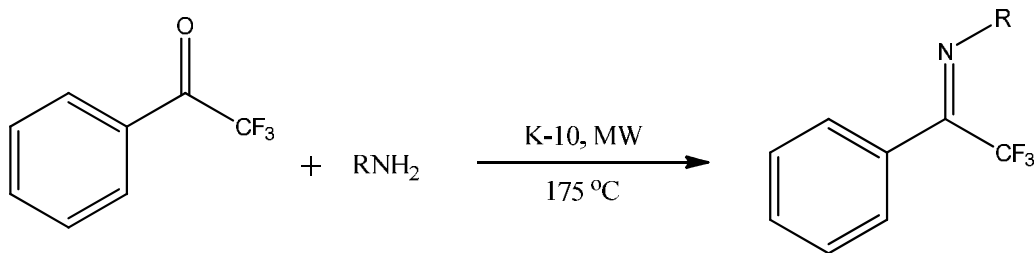
2. ÖNCEKİ ÇALIŞMALAR

Abid ve Ark. (2007) trifloro asetofenon ve amin türevlerinden imin sentezinde çeşitli katalizör ve reaksiyon şartları denemişlerdir. Bu çalışma kapsamında p-toluensülfonik asit (PTSA), K-10 ve Nafion-H katalizörleri ile çeşitli ortamlarda denemeler yapılmış (Çizelge 2.1) ve bu sonuçlar ışığında en iyi performans gösteren K-10 katalizörü ile mikrodalga ışık altında 175 °C de sentezler gerçekleştirilmiştir (Şekil 2.1).

Çizelge 2.1. Çeşitli katalizör ve reaksiyon şartları denemeleri.

Katalizör	Sıcaklık Yöntemi	Reaksiyon Süresi (h)	Diğer	Verim (%)
PTSA	Reflux (110 °C)	168	Toluen	75
PTSA	175 °C	24	Basınç, toluen	24
NAFİON-H	175 °C	48	Basınç, toluen	80
NAFİON-H	Mikrodalga 175 °C	0.5	A/K oranı ^a = 1	50
K-10	Mikrodalga 175 °C	1.5	Soğuk, A/K oranı = 1	50
K-10	Mikrodalga 175 °C	0.33	Ar gazı A/K oranı = 1	5
K-10	Mikrodalga 175 °C	0.45	A/K oranı = 1	95
-	175 °C	24	Çözücüsüz, basınç	17
-	Mikrodalga 175 °C	0.45	A/K oranı = 1.5	8
PTSA	A/K oranı = 1.5	0.45	A/K oranı = 1.5	22

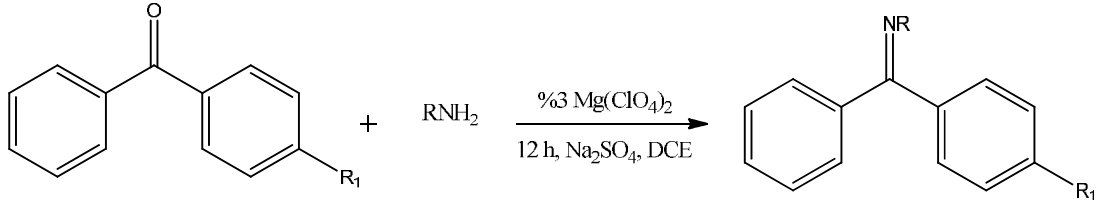
a.A/K oranı = Amin/Keton oranı



Şekil 2.1. Abid ve Ark. yaptığı çalışmada optimum reaksiyon şartlarında yapılan imin sentezlerinin genel mekanizması.

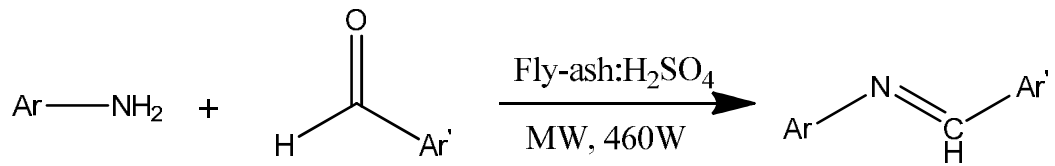
Amézquita ve Ark. (2013) çalışmalarında Lewis asidi olarak magnezyum perklorat, çözücü olarak THF, etanol, DCM, DCE, MeCN ve kurutucu ajan olarak Na₂SO₄ ve Mg₂SO₄ denemişlerdir. Bu denemeler sonucunda optimum şartlar

belirlenmiş ve verimi % 4-85 arasında olan 45 adet imin sentezi gerçekleştirilmiştir(Şekil 2.2).

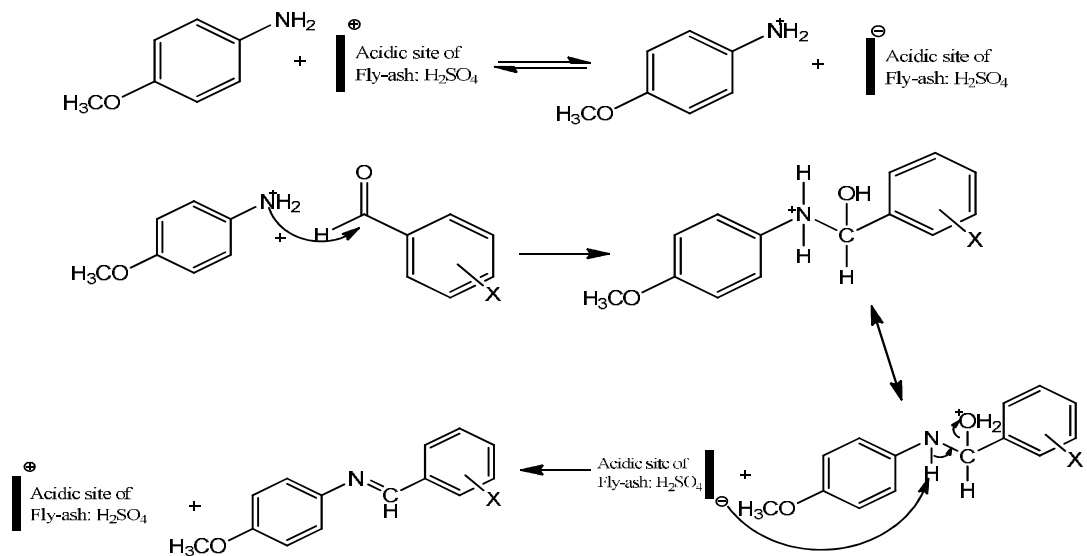


Şekil 2.2. Amézquita ve Ark. yaptığı çalışmada optimum reaksiyon şartlarında yapılan imin sentezlerinin genel reaksiyonu.

Suresh ve Ark. (2013) uçucu kül:H₂SO₄ ve mikrodalga ışık altında yaptıkları çalışmada çeşitli benzaldehit ve amin türevleri ile 70 i aşkın imini %96 ya ulaşan verimlerde sentezleyip bunların antimikrobiyal özelliklerini incelemişlerdir (Şekil 1.3). Bu reaksiyonun mekanizması Şekil 1.4 te verilmiştir.



Şekil 2.3. Suresh ve Ark. yaptığı çalışmada uçucu kül:H₂SO₄ ve mikrodalga ışık altında yaptıkları çalışmanın genel reaksiyonu.



Şekil 2.4. Uçucu kül:H₂SO₄ ve mikrodalga ışık altında oluşan reaksiyonun mekanizması.

Coelho ve Ark. (2013) çeşitli pirol karbaldehit türevleri ve anilin ya da amino naftalin türevleri ile imin sentezlemiştir. Bu sentezlerde yöntem olarak etanollü ortamda sıcaklık uygulaması yapılmıştır. 4-24 saatlik reaksiyon süreleri sonunda 21-86 % verimle sentezler gerçekleştirilmiştir. Çalışmada sentezledikleri yedi farklı iminin fotokimyasal izomerizasyonlarını incelemiştir.

Raisanen ve Ark (2007) yaptıkları çalışmada iki ayrı yöntemle Ar gazı altında 18 adet ketimin sentezi yapmışlardır. Bu yöntemlerden ilkinde normal Schlenk düzeneği yardımıyla etanol, Na₂SO₄ ve HCOOH lı ortamda 24 saat reflux yapmışlar. Diğer yöntemde ise autoclave reaktör içerisinde metanol, Na₂SO₄ ve HCOOH lı ortamda 200 °C de 24 saatte reaksiyonlar tamamlanmıştır. Yöntemlerde elde edilen verimler Çizelge 2.2 de verilmiştir.

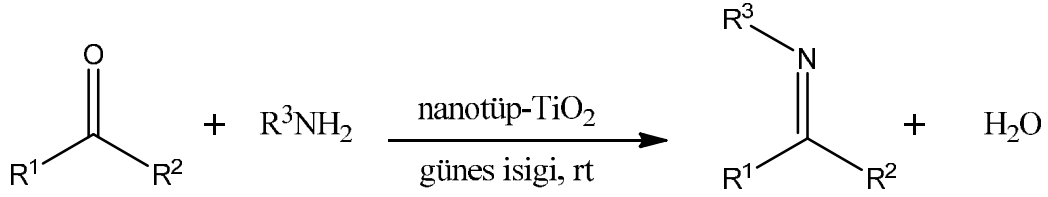
Çizelge 2.2. Çalışmada kullanılan 2 yöntemde elde edilen verimler.

	Schlenk düzeneği ile	Autoclave reaktör ile
Verim	0-32 %	1-48 %

Hosseini-Sarvari ve Ark (2011) katalizör olarak nanotüp-TiO₂ kullandığı çalışmada çeşitli ortam ve çözücü denemeleri yapmışlardır (Çizelge 2.3). Ardından en iyi performans gösteren güneş ışığı altında (Şekil 2.5), oda sıcaklığında 28 adet imin sentezi yapmışlardır.

Çizelge 2.3. Çalışmada yapılan çeşitli ortam ve çözücü denemeleri.

Katalizör/Ortam şartları	Süre	Verim (%)
Nanotüp-TiO ₂ (10 mol%) güneşışı/şusuz	8 saat	98
Nanotüp-TiO ₂ (10 mol%) güneşışı/CH ₂ Cl ₂	1 hafta	Eser miktar
Nanotüp-TiO ₂ (10 mol%) güneşışı/PhMe	1 hafta	Eser miktar
Nanotüp-TiO ₂ (10 mol%) /THF	1 hafta	Eser miktar
Nanotüp-TiO ₂ (10 mol%) karanlık/şusuz	1 hafta	0
Katalizörsüz/güneşışı/şusuz	1 hafta	0
Ticari TiO ₂ (10 mol%) güneşışı /şusuz	50 saat	85



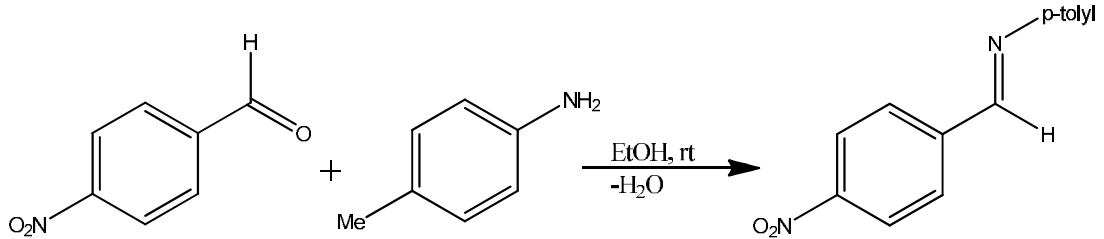
Şekil 2.5. Hossenini-Sarvani ve Ark. yaptığı çalışmada optimum şartlar altında gerçekleştirilen genel reaksiyon.

Ali ve Ark. (2013) yaptıkları çalışmada çeşitli katalizör, sıcaklık ve çözücü ile reaksiyon denemeleri yapıp Şekil 2.6 da gösterilen optimum şartlar altında yaklaşık 20 adet imin molekülü sentezlenmiştir.

Katalizör denemeleri için p-nitrobenzaldehit, p-toluidin reaktifleri ile oda şartlarında etanol ortamında gerçekleştirilmiştir (Çizelge 2.4).

Çözücü denemesinde ise MCM-41-SO₃H katalizörü ve p-nitrobenzaldehit, p-toluidin reaktifleri çeşitli çözücülerde denenmiştir (Çizelge 2.5).

Tüm bu denemeler sonucunda MCM-41-SO₃H, EtOH ortamında ve oda sıcaklığında 20 adet imin molekülü sentezlenmiştir.



Şekil 2.6. Ali ve Ark. yaptığı çalışmada optimum şartlar altında yapılan sentezlerin genel reaksiyonu.

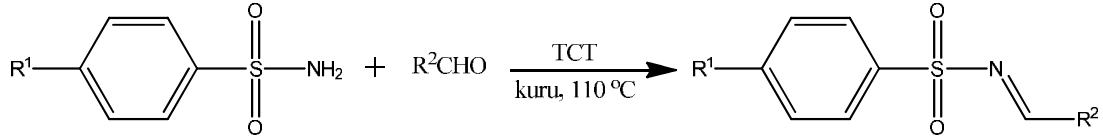
Çizelge 2.4. Çeşitli katalizörler ile yapılan denemeler.

Katalizör	Katalizör miktarı (g)	Süre (dk)	Verim (%)
Al-MCM-41	0,01	20	59
B-MCM-41	0,01	60	61
Zn-MCM-41	0,01	120	52
Fe-MCM-41	0,01	30	64
MCM-41-SO ₃ H	0,005	1	70
MCM-41-SO ₃ H	0,01	1	86
MCM-41-SO ₃ H	0,02	1	77
MCM-41-SO ₃ H	0,1	1	53

Çizelge 2.5. Çeşitli çözücüler ile yapılan denemeler.

Çözücü	Sıcaklık (°C)	Süre (dk)	Verim (%)
n-Hekzan	r.t.	15	66
CH ₂ Cl ₂	r.t.	30	78
Et ₃ O	r.t.	20	75
EtOAc	r.t.	30	65
EtOH	r.t.	1	86
EtOH	Reflux	1	87

Wu ve Ark. (2010), siyanürik klorür (TCT) katalizörü eşliğinde çeşitli imin türevleri sentezlenmiştir. Bu çalışma eşliğinde öncelikle Çizelge 2.6 da verilen katalizör miktarı, sıcaklık ve süre denemeleri yapıp optimum şartlar (Şekil 2.7) belirlenmiş ve ardından bu şartlar altında 20 adet N-sülfonil imin türevi sentezlenmiştir.



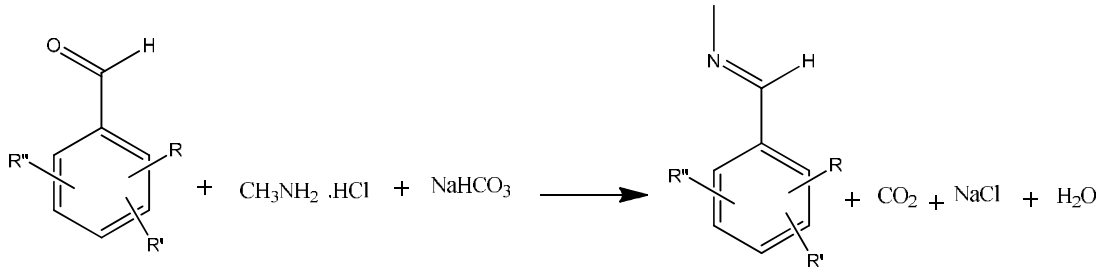
Şekil 2.7. Wu ve Ark. yaptığı çalışmada optimum şartlarda gerçekleştirilen sentezlerin genel reaksiyonu.

Çizelge 2.6. TCT, sıcaklık ve süre ile yapılan denemeler.

TCT (mol%)	Sıcaklık(°C)	Süre (saat)	Verim (%)
0	110	6	12
5	110	3	61
10	100	3	74
10	110	3	79
15	rt	6	49
15	50	6	62
15	90	4	71
15	100	2	89
15	110	2	93
15	120	2	92
15	130	2	90
20	100	2	88
20	110	2	90
25	110	2	87

Bu denemeler sonrasında 1:1:0,15 (sülfonamid:aldehit:TCT) oranında 110 °C de kuru bir ortamda verimleri %75-92 arasında değişen 20 adet N-sülfonil imin türevi sentezlenmiştir.

Radulovic ve Ark. (2013), çalışmalarında çözücüsüz ortamda tek kap reaksiyon ile aromatik aldehitlerden N-metil imin çeşitleri sentezlemişlerdir. Yapılan sentezin genel reaksiyonu Şekil 2.8 de verilmiştir.



Şekil 2.8. Radulovic ve Ark. yaptığı çalışmada yapılan sentezlerin genel reaksiyonu.

Çeşitli reaksiyon şartlarının denendiği ve optimum şartların belirlendiği (Çizelge 2.7) çalışmada bu optimum şartlarda 60 adet N-metil imin türevi sentezlenmiştir. Bu denemelerde baz olarak NaHCO₃, Et₃N, NaOH, K₂CO₃ çeşitli aldehit:amin:baz oranında, çeşitli sürelerde denemeler yapılmıştır.

Çizelge 2.7. Çalışmada yapılan baz, reaktif oranı ve süre denemeleri.

Baz	Reaktif oranı (aldehit:CH ₃ NH ₂ Cl:baz)	Süre (saat)	Verim (%)
NaHCO ₃	1:1:1	0,5	56
NaHCO ₃	1:1:1	1	66
NaHCO ₃	1:1:1	2	69
NaHCO ₃	1:2:2	0,5	68
NaHCO ₃	1:5:5	0,5	66
NaHCO ₃	1:2:2	1	90
Baz kullanılmamış	1:5:0	2	0
Baz kullanılmamış	1:5:0	Gece boyunca	0
Et ₃ N	1:2:2	1	40
NaOH	1:2:2	1	77
K ₂ CO ₃	1:2:2	1	91

3. MATERYAL VE METOT

3.1. Materyal

3.1.1. Kullanılan Kimyasallar

Deneylerde kullanılan tüm kimyasallar Merck ve Sigma-Aldrich firmalarından temin edilmiştir. Bu kimyasallar deneylerde herhangi bir saflaştırma işlemi uygulanmadan kullanılmıştır.

3.1.2. Kullanılan Araç ve Gereçler

Erime Noktası Tayini: Elde edilen bileşiklerin erime noktalarının saptanması, toz haline getirilmiş maddenin bir ucu açık kapiler borulara $\frac{1}{2}$ cm kadar doldurularak Elektrotermal 9100 erime noktası cihazında yapılmış ve bulunan değerler düzeltilmemiştir.

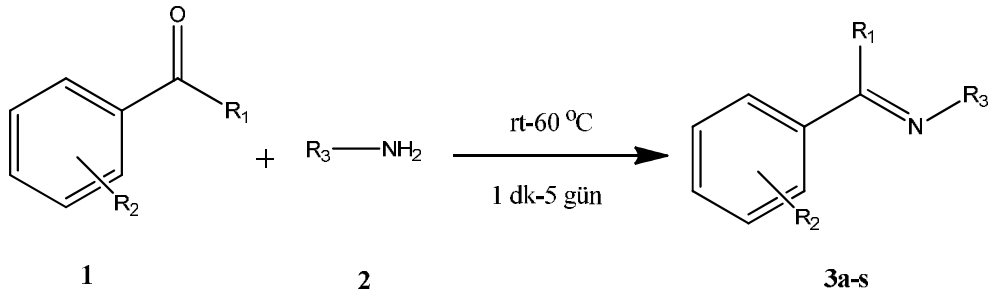
IR Spektroskopi ile Analiz: Elde edilen bileşiklerin IR spektrumları, KBr içinde madde miktarının yaklaşık % 1 oranında olduğu karışımla hazırlanan tabletler kullanılarak bir Perkin Elmer 55148 Spektrofotometre’de alınmıştır.

^1H ve ^{13}C NMR: NMR spektrumları İnönü Üniversitesi Bilimsel ve Teknolojik Araştırma Merkezinde bulunan Bruker 600 Mhz Ultrashield marka NMR cihazında (^1H 600 Mhz, ^{13}C 150 Mhz) alınmıştır. NMR analizlerinde çözücü olarak Acetone- d_6 (çözücü pikleri; δ ppm H 2.05; δ C 206.68, 29.92) veya DMSO $_4$ - d_6 (çözücü pikleri; δ ppm H 2.50; δ C 39.51) kullanılmıştır.

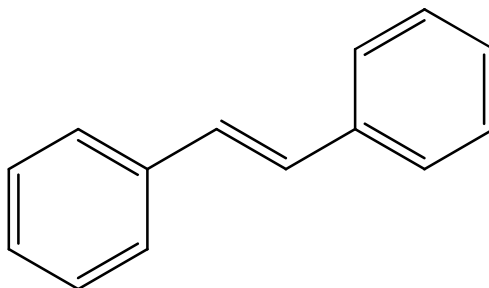
GC-MS: Elde edilen örneklerin GC-MS analizleri Thermo-Finnigan Trace-Mass kütle spektroskopisi kullanılarak yapılmıştır. Moleküllerin iyonlaştırılması elektron çarpma (EI) yöntemi kullanılarak sağlanmıştır (70 eV). Analizler 60m x 0.25mm x 0.25 μ m, %5 fenil polisiloksan (TR-X 5MS) kolonda gerçekleştirilmiştir. Kullanılan GC-MS sıcaklık metodu: Başlangıç sıcaklığı 50 °C olup bu sıcaklıkta hiç beklemeden dakikada 8 °C’ lik artışlarla 280 °C ye ulaşır. Burada 20 dk beklenir. Enjeksiyon split modunda yapılmış ve oranı 50 olarak seçilmiştir.

3.2. Metot

Deneyler 10 mL'lik tek boyunlu, 14.5/23 şilifli bir balonda oda sıcaklığında (25-28 °C) ya da düşük sıcaklıklarda (60 °C) gerçekleştirilmiştir. Bu balonun içine benzaldehit veya türevi (10 mmol), ve amin bileşiği (10 mmol) eklenerek manyetik ısıtıcıda 1 dk-5gün'lük süreler boyunca karıştırılmıştır. Reaksiyon tamamlandığında balon içerisinde viskozlaşma veya katılaşma gözlenmiştir. Tepkimenin tamamlanıp tamamlanmadığı İTK ile takip edilmiştir. İTK da ürünün yanısıra bir miktar tepkimeye girmemiş başlangıç reaktifi ile iminin varlığı da tespit edilmiştir. Tepkimenin tamamlandığından emin olunduktan sonra reaksiyon karışımı EtOH-su karışımında çözülerek kristallenmeye bırakılmıştır. Bir gece sonunda kristallenen imin süzülerek ayrılmıştır. Ayrılan imin kristalleri, İTK da tek pik gözlenene kadar su ile yıkanmıştır. Ürün tartılarak verim hesabı yapılmıştır. Verim hesabı yapılırken, elde edilen ürün tartılıp teorik olarak sentezlenmesi beklenen miktara oranlanarak verim hesabı yapılmıştır. Sentezlenen bileşiklerin yapıları GC-MS, FT-IR, erime noktası cihazı ve NMR spektroskopisi ile aydınlatılmıştır. Şekil 3.1'de genel tepkime denklemi verilmiştir.



Şekil 3.1. Genel Tepkime Denklemi.

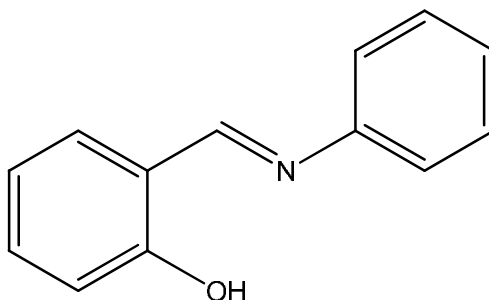
3.2.1. N-benziliden anilin (3a)

Sarı katı; E.N. 51-53 °C; verim 83%;

ν_{\max} (KBr)/ cm^{-1} : 3057, 3027, 1625, 1590, 1576, 1366, 1293, 1191

^1H NMR (300 MHz, CDCl_3) δ ppm 8.51 (s, 1H), 7.98-7.95 (m, 2H), 7.54-7.51 (m, 3H), 7.48-7.42 (m, 2H), 7.31-7.27 (m, 3H)

^{13}C NMR (75 MHz, CDCl_3) δ ppm: 160.54, 152.10, 136.23, 131.46, 129.22, 128.88, 128.84, 126.02, 120.95

3.2.2. (E)-2-((Fenilimino)metil)fenol (3b)

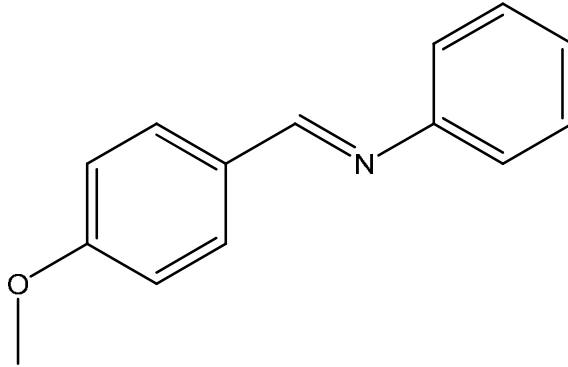
Sarı katı; E.N. 50,1-50,2 °C; verim 83%;

ν_{\max} (KBr)/ cm^{-1} : 3691,9 (k, -OH), 1255,1087 (k, C-O), 1570 (k, C=N), 2883,62 (k, Ar),

^1H NMR (600 MHz, DMSO_4-d_6) δ ppm: 13.128 (s, 1 H), 8.966 (s, 1H), 7.673 (d, $J=6.6$, 1H), 7.476 (t, $J=15.6$, 2H), 7.446-7.417 (m, 3H), 7.326 (t, $J=14.4$, 1H), 6.995 (t, $J=14.4$, 2H)

^{13}C NMR (150 MHz, DMSO_4-d_6) δ ppm: 163.988, 160.785, 148.562, 133.743, 133.052, 129.919, 127.406, 121.830, 119.770, 119.590, 117.071.

3.2.3. (E)-N-(4-metoksibenziliden)anilin (3c)



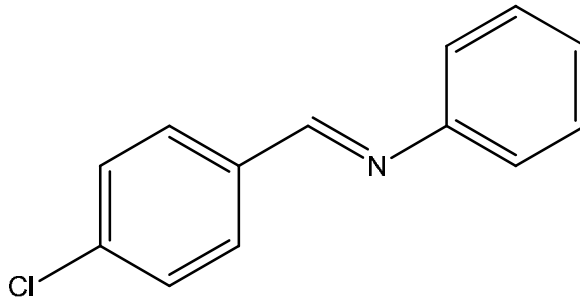
Beyaz katı; E.N. 55.8-56.0 °C; verim 94%;

ν_{max} (KBr)/ cm^{-1} : 1621 (k, C=N), 3063 (k, Ar), 1247 (k, -O-Me)

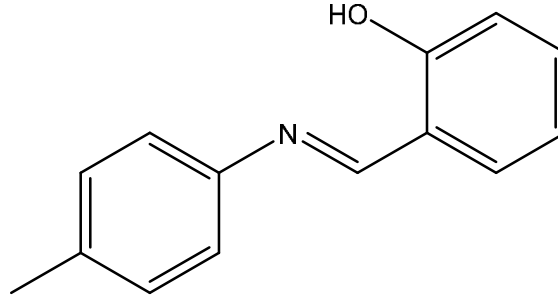
^1H NMR (600 MHz, Acetone- d_6) δ ppm: 8.49 (s, 1H), 7.927 (d, $J=8.4$ Hz, 2H), 7.40 (t, 2H), 7.23 (m, 3H), 7.06 (d, $J=9$ Hz, 2H), 3.87 (s, 3H).

^{13}C NMR (150 MHz, Acetone- d_6) δ ppm: 206.069, 162.440, 159.573, 152.402, 130.535, 129.126, 125.504, 120.893, 114.172, 55.007, 29.082.

3.2.4. (E)-N-(4-klorobenziliden)anilin (3d)



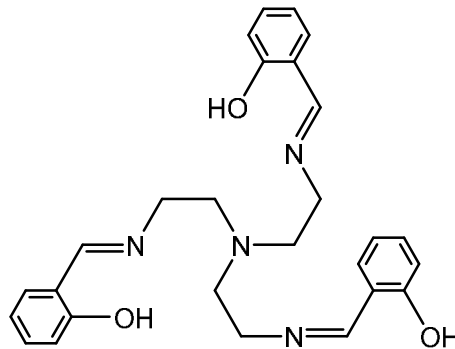
Beyaz katı; E.N. 63,7-64,6 °C; verim 84%;

3.2.5. (E)-2-((p-tolilimino)metil)fenol (3e)

Sarı katı; E.N. 94,6-95,0 °C; verim 70%;

^1H NMR (600 MHz, DMSO_4-d_6) δ ppm: 13.275 (s, 1H), 8.943 (s, 1H), 7.649-7.633 (m, 1H), 7.428-7.399 (m, 1H), 7.329(d, $J= 7.8$ Hz, 2H), 7.262 (d, $J= 7.8$ Hz, 2H), 6.995-6.972 (m, 2H), 2.335 (s, 3H)

^{13}C NMR (150 MHz, DMSO_4-d_6) δ ppm: 167.974, 160.801, 145.841, 136.955, 133.487, 132.949, 130.388, 121.667, 121.635, 119.788, 119.507, 117.025, 40.007, 21.067.

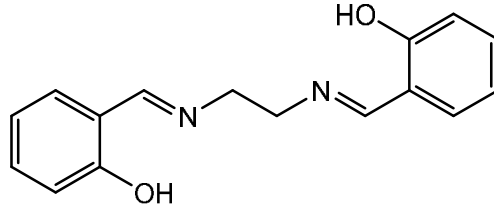
3.2.6. N,N,N-tri(E)-2-((etilimino)metil)fenol (3f)

Sarı katı; E.N. 91,9-92,6°C; verim 20%;

^1H NMR (600 MHz, DMSO_4-d_6) δ ppm: 13.644 (s, 3H), 8.214 (s, 3H), 7.314-7.286 (m, 3H), 6.882-6.863 (m, 6H), 6.750 (t, $J=15$, 3H), 3.568 (s, 6H), 2.815 (s, 6H).

^{13}C NMR (150 MHz, DMSO_4-d_6) δ ppm: 166.599, 161.341, 132.557, 131.978, 118.904, 118.750, 116.964, 57.445, 55.372.

3.2.7. 2,2'-((1E,1'E)-(etan-1,2-diy)bis(azanililiden))bis(metanililiden)) difenol (3g)

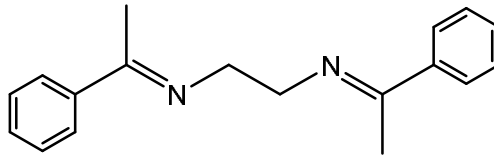


Sarı katı; E.N. 125.8-126,3 °C; verim 85%;

^1H NMR (600 MHz, DMSO_4-d_6) δ ppm: 13.395 (s, 2H), 8.588 (s, 2H), 7.426 (d, $J=7.8$ Hz, 2H), 7.338-7.312 (m, 2H), 6.902-9.870 (m, 4H), 3.921 (s, 2H),

^{13}C NMR (150 MHz, DMSO_4-d_6) δ ppm: 167.384, 161.038, 132,816, 132.124, 119.051, 119.020, 116.936, 59,233.

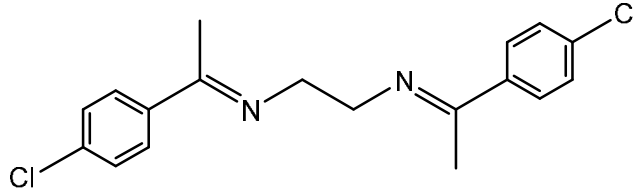
3.2.8. (1E,1'E)-N,N'-(etan-1,2-diy)bis(1-feniletan-1-imin) (3h)



Beyaz katı; E.N. 187.6-188.8 °C; verim 20%;

^1H NMR (600 MHz, DMSO_4-d_6) δ ppm: 7.820-7.804 (m, 4H), 7.388 (t, $J=5.4$, 6H), 3.818 (s, 4H), 2.247 (s, 6H)

^{13}C NMR (150 MHz, DMSO_4-d_6) δ ppm: 165.150, 141.066, 129.818, 128.524, 126.896, 53.294, 15.725.

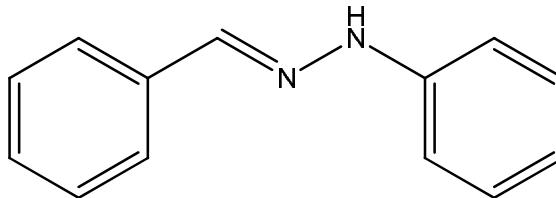
3.2.9. (1E,1'E)-N,N'-(etan-1,2-diyil)bis(1-(4-klorofenil)etan-1-imin) (3i)

Beyaz katı; E.N. 178,3-179,2°C; verim 55%;

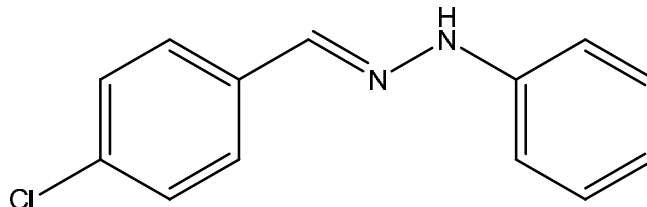
ν_{\max} (KBr)/ cm^{-1} : 1637 (k, C=N), 1270 (k, C-N), 2890 (k, -CH₃), 781 (k, -Cl)

¹H NMR (600 MHz, DMSO₄-d₆) δ ppm: 7.822 (d, *J*=8.4, 4H), 7.444 (d, *J*=7.8, 4H), 3.805 (s, 4H), 2.239 (s, 6H).

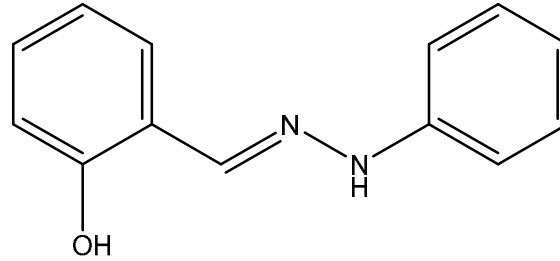
¹³C NMR (150 MHz, DMSO₄-d₆) δ ppm: 164.292, 139.701, 134.682, 128.971, 128.589, 53.241, 15,674.

3.2.10. (E)-1-benziliden-2-fenilhidrazin (3j)

Beyaz katı; E.N. 153,8-155,5 °C; verim 91%;

3.2.11. (E)-1-(4-klorobenziliden)-2-fenilhidrazin (3k)

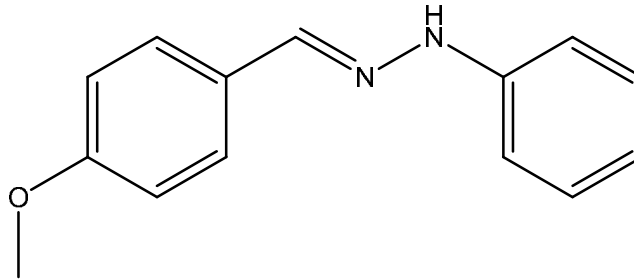
Beyaz katı; E.N. 127,0-127,8 °C; verim 24%;

3.2.12. (E)-2-((2-fenilhidrazono)metil)fenol (3l)

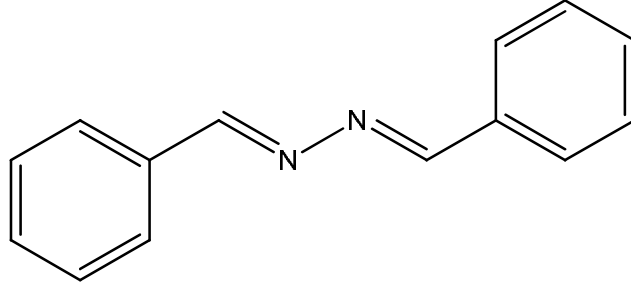
Sarı katı; E.N. 135.9-136.6 °C; verim 51%;

¹H NMR (600 MHz, Acetone-*d*₆) δ ppm: 11.053 (s, 1H), 9.064 (s, 1H), 8.037 (s, 1H), 7.291 (m, 3H), 7.230 (m, 1H), 6.956 (d, *J* = 7.8 Hz, 1H) 6.889 (m, 2H).

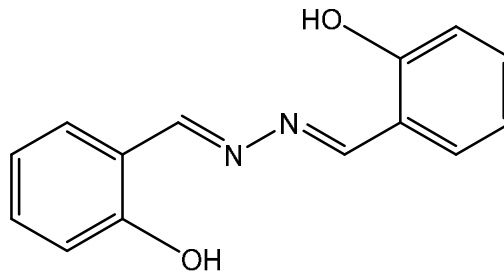
¹³C NMR (150 MHz, Acetone-*d*₆) δ ppm: 205.626, 157.081, 144.464, 141.023, 129.407, 119.895, 119.321, 116.152, 112.071, 114.172, 29.135.

3.2.13. (E)-1-(4-metoksibenziliden)-2-fenilhidrazin (3m)

Beyaz katı; E.N. 120,8-122,6 °C; verim 71%;

3.2.14. (1E,2E)-1,2-dibenzilidenhidrazin (3n)

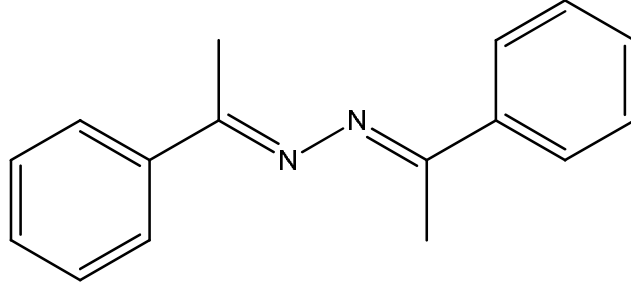
Sarı katı; E.N. 92,5-93,6 °C; verim 72%;

3.2.15. 2,2'-((1E,1'E)-hidrazin-1,2-diylidenbis(metanililiden))difenol (3o)

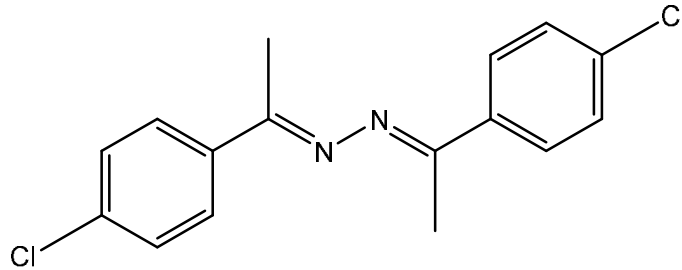
Sarı katı; E.N. 219.3-219.8 °C; verim 82%;

^1H NMR (600 MHz, DMSO_4-d_6) δ ppm: 11.151 (s, 2H), 9.009 (s, 2H), 7.697 (m, 2H), 7.420-7.391 (m, 2H), 6.996-6.961 (m, 2H),

^{13}C NMR(150 MHz, DMSO_4-d_6) δ ppm: 163.346, 159.162, 133.641, 131.357, 120.001, 118.611, 116.957.

3.5.16. (1E,2E)-1,2-bis(1-feniletiliden)hidrazin (3p)

Sarı katı; E.N. 122,3-123,8 °C; verim 75%;

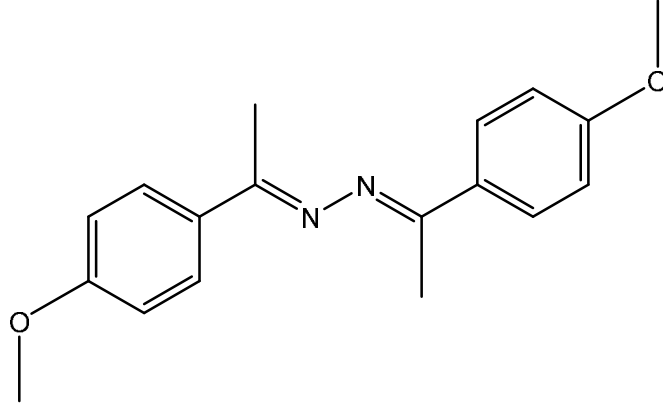
3.2.17. 1,2-bis((E)-4-klorobenziliden)hidrazin (3r)

Beyaz katı; E.N.152.6-153.1 °C; verim 40%;

ν_{\max} (KBr)/ cm^{-1} : 2967 (k, Ar), 1606 (k, C=N), 765 (k, -Cl)

^1H NMR (600 MHz, Acetone- d_6) δ ppm: 7.999 (d, $J=8.4$, 4H), 7.497 (d, $J=8.4$, 4H), 2.905 (s, 6H),

^{13}C NMR (150 MHz, Acetone- d_6) δ ppm: 205.396, 156.983, 137.124, 135.135, 128.425, 128.259, 29.955, 13.959.

3.2.18. 1,2-bis((E)-4-metoksibenziliden)hidrazin (3s)

Sarı katı; E.N. 97,0-97,5 °C; verim 30%;

ν_{\max} (KBr)/ cm^{-1} : 3021 (k, Ar), 2935 (k, -CH₃), 1357 (k, -O-Me)

¹H NMR (600 MHz, Acetone-*d*₆) δ ppm: 7.561-7.517 (m, 4H), 7.377 (t, *J* =16.2 Hz, 2H), 7.031 (m, 2H), 3.871 (s, 6H), 2.319 (s, 6H)

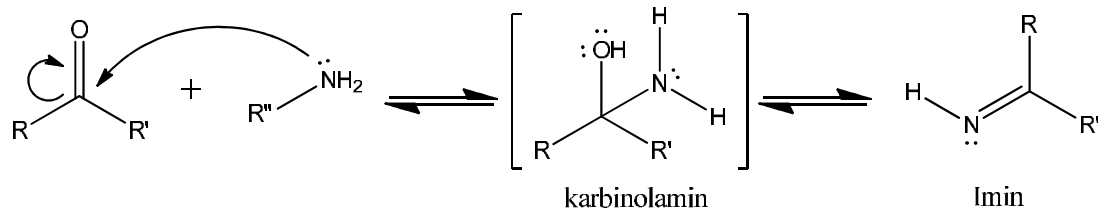
¹³C NMR (150 MHz, Acetone-*d*₆) δ ppm: 159.816, 139.926, 129.301, 119.053, 115.278, 54.699, 14.177.

4. BULGULAR VE TARTIŞMA

Modern organik ve inorganik kimyada önemli gelişmeler kaydedilmiş ve bu gelişmeler tıbbi ve zirai ilaç endüstrileri gibi birçok sektörde etkisini olumlu şekilde göstermiştir. Bu endüstrilerde kullanılan kimyasalların büyük bir bölümünün sentezi organik çözücüler içerisinde gerçekleştirilmektedir. Kullanılan bu çözücülerin, sentez ürünlerinden uzaklaştırılmasında büyük zorluklarla karşılaşılması bir yana, bu çözücülerin kullanılmasına bağlı olarak artan çevre kirliliğinin insan sağlığı üzerinde oldukça ciddi tehditler oluşturması söz konusudur.(Hatakeda ve ark,1997; Steeper ve ark,1996; Ryan ve ark.1996). Son yıllarda bu tehditleri en aza indirmek amacıyla çevre dostu yeni yöntemlerin geliştirilmesi oldukça ilgi görmektedir. Bu yöntemlerin geliştirilmesi ve uygulanması “yeşil kimya” adı verilen yeni bir anlayışın kapsamı içinde yer almaktadır. Yeşil kimya, çevreyi koruyucu yöntemlerin geliştirilmesi, zararlı maddelerin kullanımının ve üretiminin tamamen engellenmesi ya da en aza indirilmesi ve enerji kaynaklarının etkin bir şekilde kullanımını hedeflemektedir (Anastas ve Warner, 2000). Çözücü, ayırma reaktifi ve diğer kimyasalları kullanmaktan kaçınmanın yanı sıra çözücü olarak kullanılacak kimyasalların çevre şartları açısından en zararsızlarının seçilmesi ile güvenilir reaksiyon koşullarının sağlanması yeşil kimyanın temel prensiplerindedir. Bu nedenle son yıllarda yapılan birçok çalışmada yeşil kimyanın geliştirilmesi ve geliştirilen bu yöntemlerin yaygınlaştırılması amaçlanmaktadır. Bu kapsamda, çözücü ve katalizör kullanımını azaltmak veya ortamın sıcaklığıyla ilgili parametreleri en aza indirmek yoğun bir ilgi odağı oluşturmaktadır. Böylece uçucu ve toksik özellik gösteren organik çözücülerin (özellikle klorlanmış hidrokarbonların) kullanımı engellenmiş ve çevreye olumsuz etkilerinin azaltılması amaçlanmıştır. Katalizör kullanımı veya yüksek sıcaklıklar olmaksızın yapılan sentezler ile yeşil kimya prensiplerine uygun, daha temiz çalışmalar yapma fırsatı sağlanmıştır.

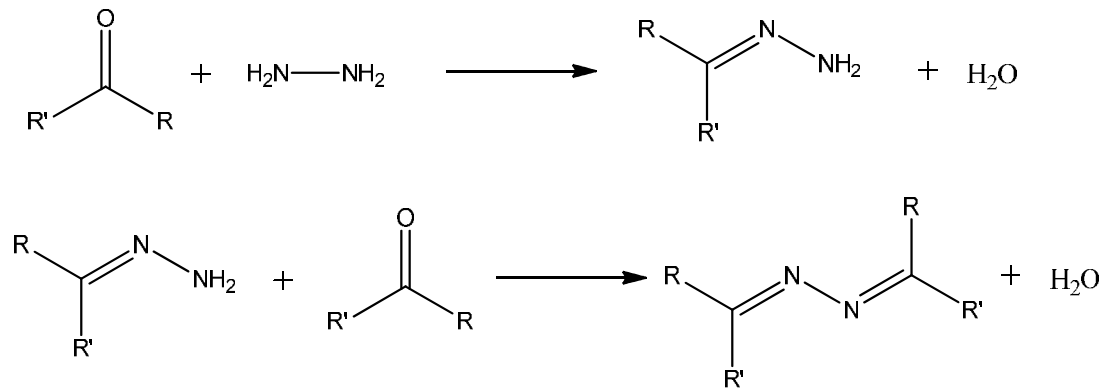
“Schiff Bazları” olarak da bilinen iminler, kimyada çok büyük bir kullanım alanına sahip olan ve C=N grubu içeren bileşiklerdir. Schiff bazları iyi bir azot donör ligandı ($>C=N-$) olarak bilinmektedir. Bu ligandlar koordinasyon bileşiğinin oluşumu sırasında metal iyonuna bir veya daha çok elektron çifti vererek Lewis asidi

görevi görmektedir. (Patai, 1970) Primer aminlerin aldehitlerle reaksiyona girmesiyle oluşan N-süstitüe iminler genellikle kararsızdır. Ancak Schiff bazları denilen ve aromatik aldehitlerden oluşan N-substitüe iminler de ikili bağ içeren karbon atomu üzerine bir veya iki aril grubu bulunduğundan, bu bileşikler rezonans nedeniyle kararlıdır. (Oksay, 1990) İmin oluşumunun genel reaksiyonu Şekil 4.1 de gösterilmiştir.



Şekil 4.1. İmin oluşumunun genel reaksiyonu.

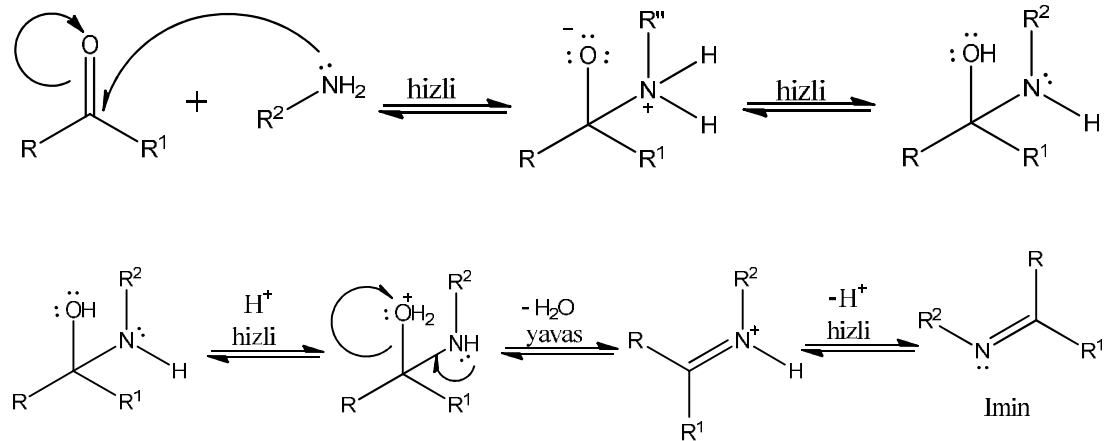
İminlerin yanı sıra organik moleküllerin önemli sınıflarından biri olan hidrazonlar, yapısında $-C=N-NH-$ grubu içeren azometinler olarak karakterize edilirler ve yapısında birbirine bağlı iki azot atomunun bulunmasıyla, sınıfındaki imin, oksim gibi diğer moleküllerden ayrılırlar. Sentetik ve analitik kimyada pek çok uygulama alanına sahip olan hidrazinlar; özellikle analitik kimyada, karbonil grubu içeren bileşiklerin tayininde ve ayrılmasında, hidrazonların oluşumundan yararlanılmaktadır (Singh 1982). Hidrazonların sentezine dair genel reaksiyonlar Şekil 4.2 de verilmiştir.



Şekil 4.2. Hidrazon sentezinin genel reaksiyonları.

Tüm bu bilgiler ışığında bu tez kapsamında laboratuvar çalışmaları başlatılmıştır. Araştırmalarda ilk olarak, çözücü ve katalizör olmadan gerçekleştirilecek tepkimelerde kullanılacak karbonil bileşiklerinin özellikleri incelenmiştir. Kullanılacak karbonil bileşiklerinde elektron sağlayan veya elektron sağlayan substitüentlerin hedef ürünlerin sentezindeki etkilerin incelenmesinin yararlı olacağı düşünülmüştür. Bunun yanı sıra hedef ürünün elde edilmesi sırasında gerçekleştirilecek tepkimelerin mekanizması hakkında ayrıntılı bilgiler elde edilmiştir.

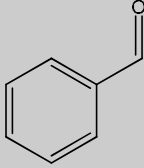
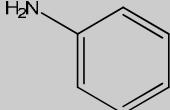
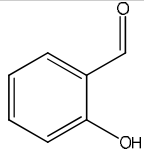
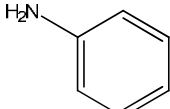
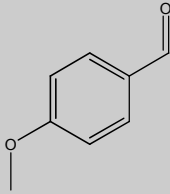
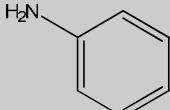
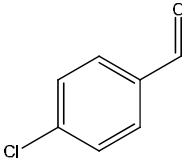
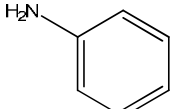
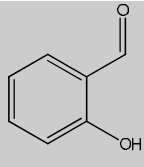
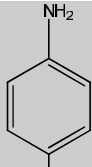
Başlangıç maddesi olarak; benzaldehit veya benzaldehit türevleriyle, primer amin veya hidrazin türevleri kullanılmıştır. Bu tez çalışmasında sentezlenen imin ve hidrazon türevlerinin oluşum mekanizması Şekil 4.3' te gösterilmiştir.

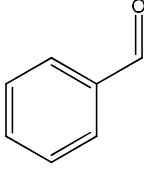
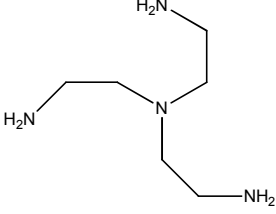
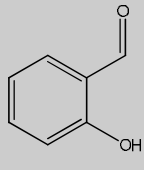
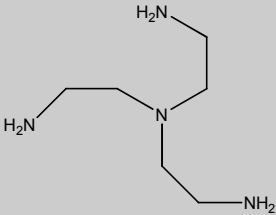
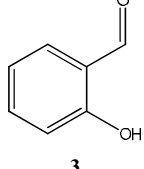
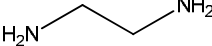
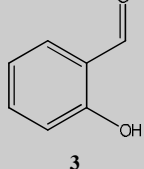
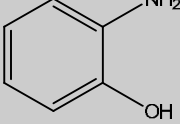
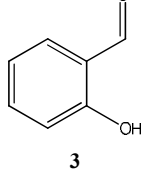
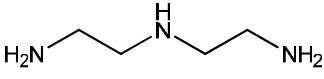
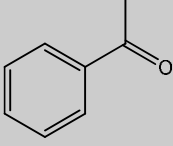
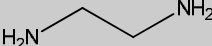
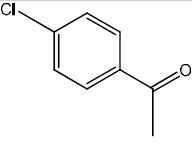
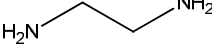
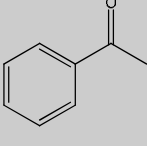
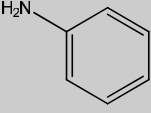


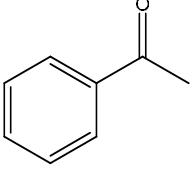
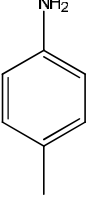
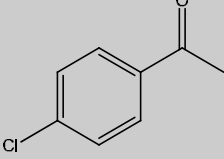
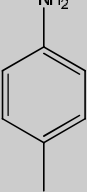
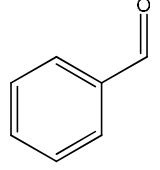
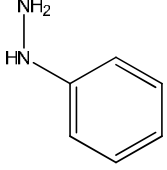
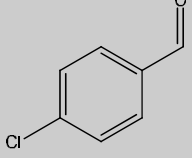
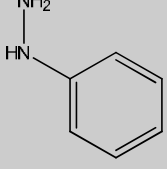
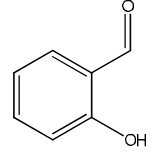
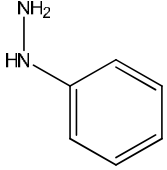
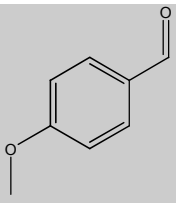
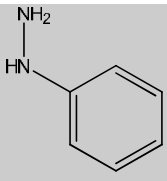
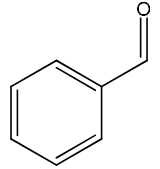
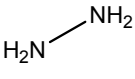
Literatürde yer alan pek çok imin sentezi çalışmaları incelendiğinde, bunların en önemli dezavantajlarının uzun reaksiyon süreleri ve katalizör kullanılması olduğu görülmüştür. Ayrıca çeşitli organik çözücü ortamlarında gerçekleştirilmişlerdir. Abid (2007), çeşitli katalizör, çözücü ve sıcaklıklarda yaptığı çalışmada imin sentezinin 0.5-168 saat arasında değişen sürelerde %5-95 verimler arasında gerçekleştirilmiştir. Hosseini-Sarvari (2011) katalizör olarak nanotüp-TiO₂ kullandığı çalışmasında ise çözücü ortamlarında denemeler yapmıştır ve bu denemeler sonucunda 8 saat ile 1 hafta arasında değişen reaksiyon sürelerinde %0-98 verimle ürün elde etmiştir. Özetle literatürde yer alan birçok çalışma sonuçlarını bizim çalışmamızla

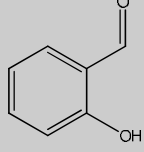
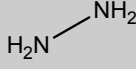
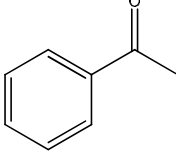
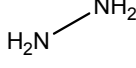
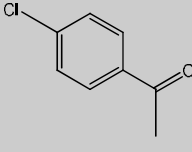
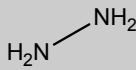
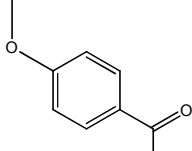
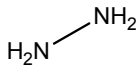
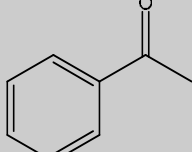
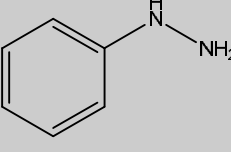
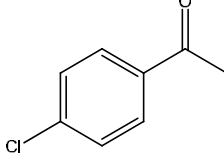
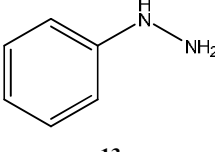
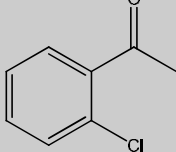
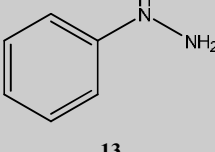
kıyasladığımızda; kısa reaksiyon süresinde herhangi bir katalizör ve çözücü kullanmadan %20-96 arasında değişen verimle çeşitli imin ve hidrazon türevlerinin sentezlenmiş olmasının önemli bir avantaj olduğu açıkça görülmektedir (Çizelge 4.1).

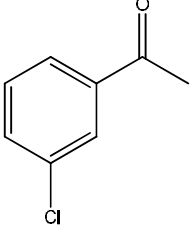
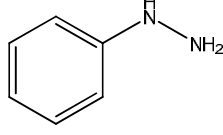
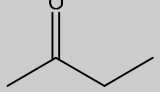
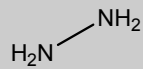
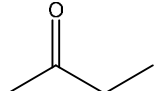
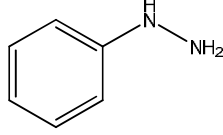
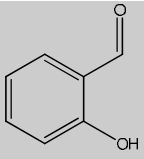
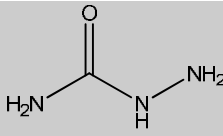
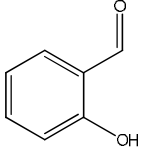
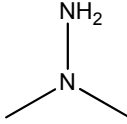
Çizelge 4.1. Çeşitli aldehit ve amin bileşikleriyle oluşan ürünlerin verimleri.

Deney No	Karbonil Bileşiği	Amin Bileşiği	Süre (dk)	Sıcaklık	Ürün	Verim (%)
1			180	Oda sıcaklığı	3a	83
2			60	Oda sıcaklığı	3b	83
3			30	Oda sıcaklığı	3c	94
4			5	Oda sıcaklığı	3d	84
5			1	Oda sıcaklığı	3e	70

6			270	Oda sıcaklığı	-	-
7			30	Oda sıcaklığı	3f	20
8			1	Oda sıcaklığı	3g	85
9			300	Oda Sıcaklığı	-	-
10			1 gün	Oda Sıcaklığı	-	-
11			120	60 °C	3h	20
12			180	60 °C	3i	55
13			300	Oda Sıcaklığı	-	-

14			300	Oda Sıcaklığı	-	-
15			300	Oda Sıcaklığı	-	-
16			1	Oda sıcaklığı	3j	91
17			1	Oda sıcaklığı	3k	24
18			1	Oda sıcaklığı	3l	51
19			1	Oda sıcaklığı	3m	71
20			1	Oda sıcaklığı	3n	72

21			120	Oda sıcaklığı	3o	82
22			5 gün	Oda sıcaklığı	3p	75
23			1	Oda sıcaklığı	3r	40
24			120	Oda sıcaklığı	3s	30
25			360	Oda Sıcaklığı	-	-
26			360	Oda Sıcaklığı	-	-
27			360	Oda Sıcaklığı	-	-

28			360	Oda Sıcaklığı	-	-
29			1 gün	Oda sıcaklığı	-	-
30			1 gün	Oda sıcaklığı	-	-
31			1 gün	Oda sıcaklığı	-	-
32			1 gün	Oda sıcaklığı	-	-

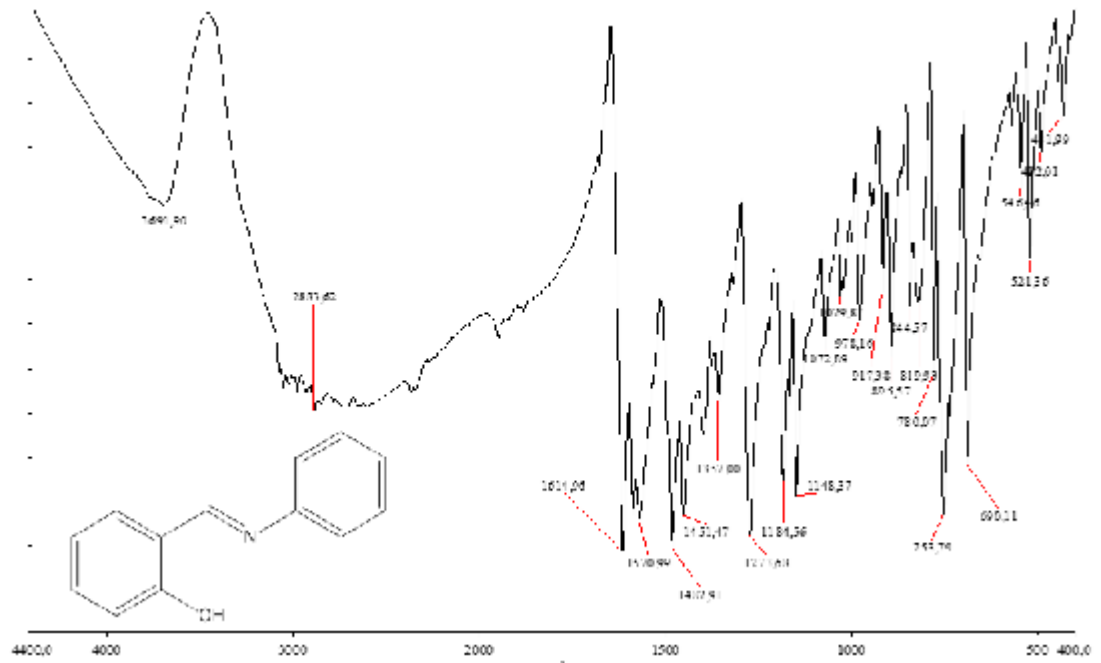
Reaksiyon koşulları: aldehit (10 mmol), amin (10 mmol)

Deneyler; oda şartlarında, katalizör ve çözücü kullanılmaksızın 1 dakika ile 5 gün arasındaki süreler sonunda reaksiyon ortamında katılaşma meydana gelmesiyle sonlandırılmıştır. Reaksiyon ortamından EtOH ile alınan katı maddelerden, kristallendirme işlemi sonucunda %20-94 verimle ürünler elde edilmiştir.

Elde edilen ürünlerin öncelikle kromatografik çalışmalarla saflığı kontrol edilmiştir. Ardından saf olduğu gözlenen yapıların FT-IR, ¹H-NMR, ¹³C-NMR verileri ile yapıları aydınlatılmıştır.

Elde edilen imin bileşiklerinin FT-IR spektrumları incelendiğinde; aromatik sp² C-H gerilimi, alifatik sp³ C-H gerilimi, aromatik C=C gerilimi, alifatik C-O gerilme ve bükülmeleri ile C=N gerilim titreşimleri kendileri için belirgin olan bölgelerde gözlenmiştir. Örneğin, (*E*)-2-((fenilimino)metil)fenol (**3b**) bileşiğinin

FT-IR spektrumu şekil 4.4’ te görülmektedir. Şekil 4.4 incelendiğinde substitüe imin grubunun (-C=N-) 1614 cm^{-1} de görülmektedir. Aromatik sp^2 C-H gerilimleri ise 3023 cm^{-1} de yer almaktadır. Aromatik halkaya ait C=C gerilimleri 1570 cm^{-1} de görülürken O-H gerilmesi 3600 cm^{-1} civarlarında görülmektedir. Salisilaldehit ve anilin gruplarından kaynaklanan aromatik halkaya ait C=C gerilimleri 1570 cm^{-1} de görülürken C-O gerilimleri ve bükülmeleri de 1273 cm^{-1} de yer almaktadır. C-N gerilimleri de 1357 cm^{-1} de görülmektedir.

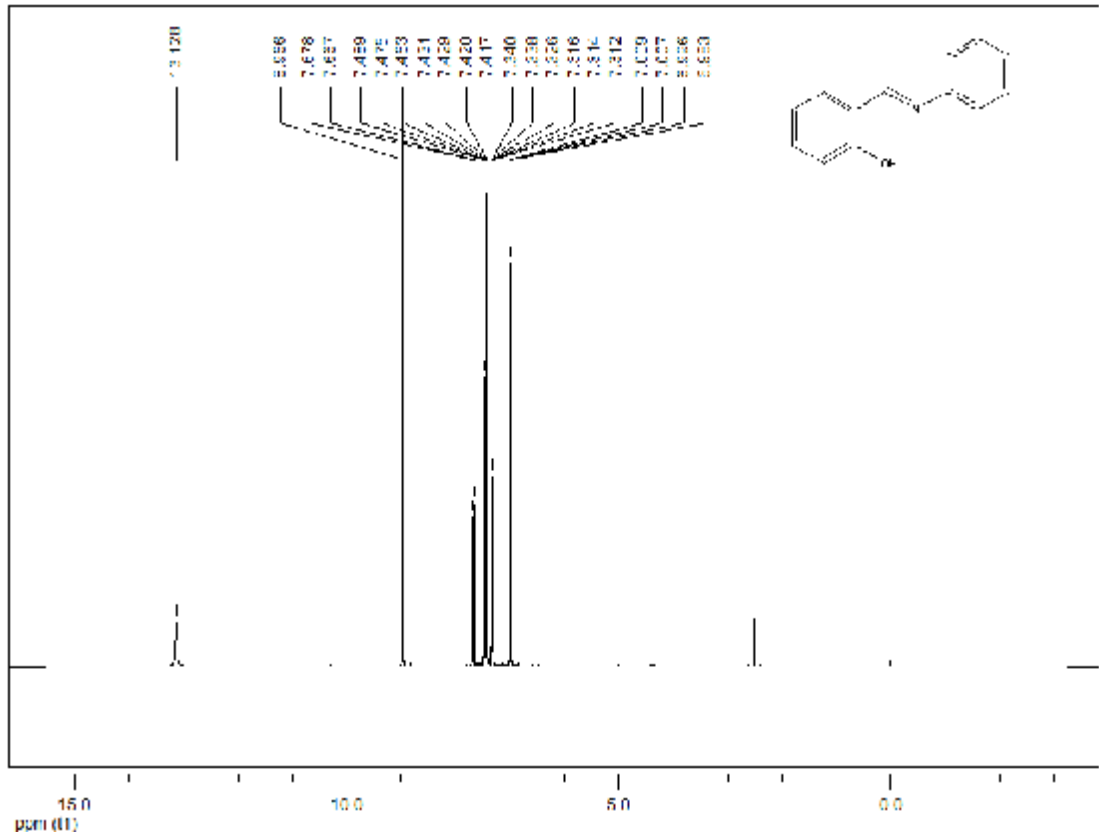


Şekil 4.4. (E)-2-((fenilimino)metil)fenol (3b) bileşiğine ait FT-IR spektrumu.

Ürünlerin yapılarının aydınlatılmasının ikinci aşamasında, bileşiklerin $^1\text{H-NMR}$ spektrumları Aseton- d_6 ’de veya DMSO_4-d_6 de çözülerek TMS standardına göre alınmıştır.

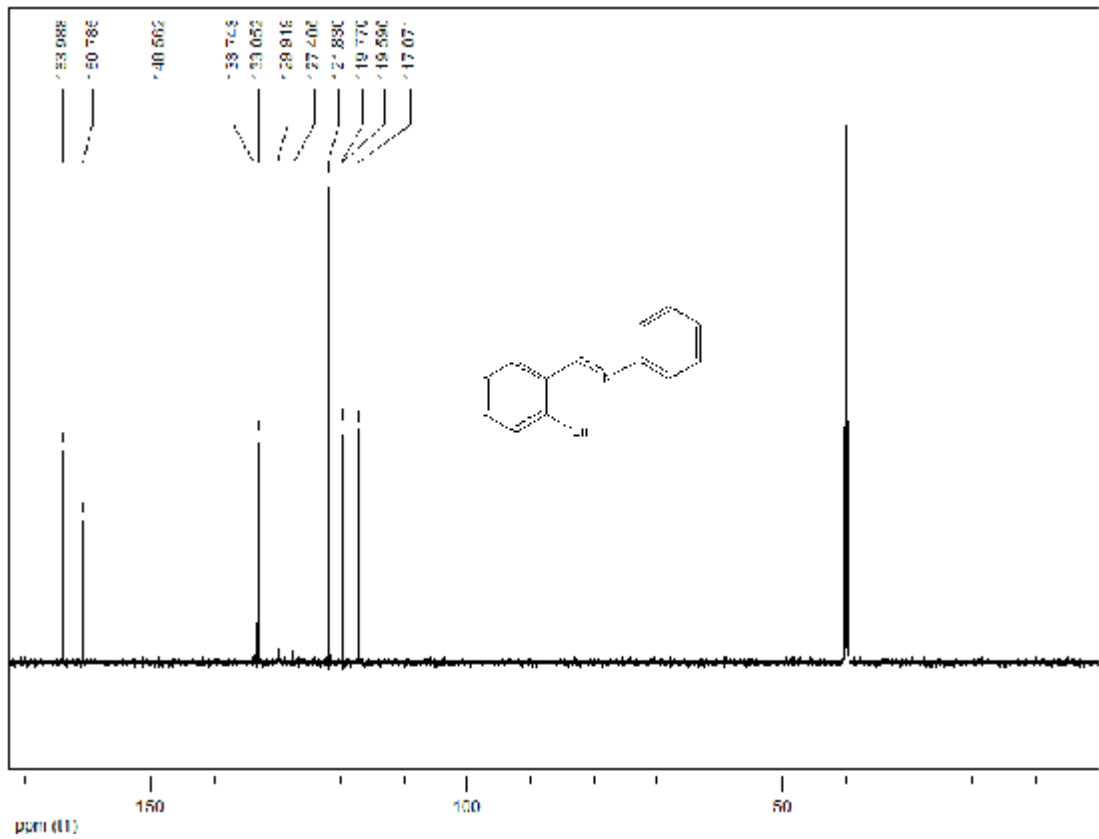
Şekil 4.5’ te verilen (E)-2-((fenilimino)metil)fenol (3b) bileşiğinin $^1\text{H-NMR}$ spektrumu incelendiğinde; başlangıç reaktifi olarak kullanılan salisilaldehit ve anilin bileşiklerinin aromatik kısımlarını oluşturan protonlara ait pikler; $^1\text{H-NMR}$ spektrumunda salisilaldehit için aromatik bölgede 6.96-7.72 ppm arasında dört aromatik hidrojeni gösteren, 10.36 ppm de aldehit grubunun bir hidrojenini göstermektedir. 13.12 ppm’ de ise OH grubunun bir hidrojeni görülmektedir. Anilin

için ise aromatik yapıdaki hidrojenlerin özdeşliğinden kaynaklı 6.63 ppm (2H), 6.81 ppm (1H), 7.20 ppm (2H) olacak şekilde üç pik görülmektedir. Primer amin olan -NH₂ grubunun hidrojeni ise 6.27 ppm civarında görülmektedir. (*E*)-2-((fenilimino)metil)fenol (**3b**) bileşiğinin imin grubu hidrojeni hiçbir visinal etkiye maruz kalmadığından dolayı 8.96 ppm’de singlet olarak görülmektedir. Spektrumda yine hiçbir visinal etkiye uğramayan –OH grubu 13.12 ppm’de singlet olarak görülmektedir. Yapıdaki imin karbonuna bağlı olan aromatik hidrojenlerden imin karbonuna α pozisyonunda bulunan hidrojen 7.673 ppm de dublet vermiştir. 7.446-7.417 ppm arasında bulunan multipler piklerin ise iki adet imin karbonuna bağlı aromatik β -H’lerini ve azot grubuna bağlı aromatik γ -H’nin pikleri olduğu görülmektedir. 7.326 ppm’deki triplet, imin karbonununa bağlı γ -H’ine ait olduğu görülmektedir. 7.476 ppm’deki triplet, imin azotuna bağlı β -H’lerinin visinal etkileşimleri doğrultusunda oluştuğu görülmektedir. 6.99 ppm’deki triplet ise imin azotuna bağlı aromatik özdeş α -H’lerinin verdiği görülmektedir.



Şekil 4.5. (*E*)-2-((fenilimino)metil)fenol (**3b**) bileşiğine ait ¹H-NMR spektrumu.

Ürünlerin yapılarının aydınlatılmasının üçüncü aşamasında ise, bileşiklerin ^{13}C -NMR spektrumları Aseton- d_6 ' da veya DMSO_4-d_6 da çözülerek TMS standardına göre alınmıştır. Şekil 4.6' da verilen (*E*)-2-((fenilimino)metil)fenol (**3b**) bileşiğinin ^{13}C -NMR spektrumu incelendiğinde; 160.785 ppm' de imin karbonuna ait pik görülmektedir. 163.988 ppm' de imin karbonuna α konumunda bulunan –OH substitüentine sahip quaterner karbona ait pik görülürken, 148.562 ppm' de imin azotuna bağlı aromatik karbonun piki görülmektedir. Diğer aromatik karbonlar 133.743 ppm ile 117.071 ppm arasında görülmektedir.



Şekil 4.6. (*E*)-2-((fenilimino)metil)fenol (**3b**) bileşiğine ait ^{13}C -NMR spektrumu.

Bu örnek açıklamalarından ayrı sentezlenen diğer bileşiklere ait FT-IR, ^1H -NMR, ^{13}C -NMR spektrumları ve GC-MS kromatogramları Ekler kısmında verilmiştir.

4.1. İmin Sentezi

Benzaldehit (**1**) ve anilin (**2**) arasında gerçekleştirilen ilk denemede oda sıcaklığında 180 dakika sonunda %83 verimle **3a** bileşiği sentezlenmiştir. Bunun üzerine benzaldehitte elektron sağlayan ve elektron sağlayan grupların bulunduğu türevlerle deneyler yapılmış ve -OH, -OMe gibi elektron sağlayan grupların varlığında reaksiyon sürelerinin sırasıyla 60 ve 30 dakika olarak gerçekleştirildiği **3b** ve **3c** ürünleri %83 ve %94 verimle elde edilmişlerdir (Deney No: 2 ve 3). 4-kloro benzaldehit (**5**) ile anilin (**2**) arasında gerçekleştirilen tepkime ise oda sıcaklığında 5 dakika %84 verimle **3d** ürünün oluşumuyla tamamlanmıştır (Deney No: 6). Öte yandan 4-metil anilinin (**6**), salisilaldehit (**3**) ile tepkimesinin oda sıcaklığında 1 dakika sonunda katılaşmasının gözlenmesiyle sonlandırılması sonucu 3e ürünü %70 verimle elde edilmiştir. Bu sonuç 2 nolu deneyle kıyaslandığında anilin üzerindeki substituentin reaksiyonu yavaşlattığı söylenebilir. Salisilaldehit'in (**3**) sterik engeli olan (N¹,N¹-bis(2-aminoetil) etan-1,2-diamin (**7**) ile olan tepkimesi ise daha düşük verimle gerçekleştiği (%20, **3f**) gözlenmiştir. Ancak etilendiamin (**8**) ile salisilaldehit (**3**) arasında gerçekleştirilen tepkimenin ise 1 dakika içinde %85 verimle **3g** bileşiğinin oluştuğu gözlenmiştir. İmin oluşturma denemeleri benzaldehit türevlerinin yanı sıra aromatik ketonlarla da gerçekleştirilmiştir. Asetofenon'un (**11**), etilendiamin (**8**) ile tepkimesi beklenildiği gibi 120 dakika sonunda **3h** ürünü sadece %20 verimle gerçekleşirken 4-kloro asetofenonun (**12**), etilendiamin (**8**) ile tepkimesi 60 °C'de 180 dakikada %55 verimle **3i** bileşiğini oluşturmuştur. Ayrıca asetofenonun anilin ve türevleriyle tepkimeleri oda sıcaklığında, katalizör ve çözücüsüz ortamda başarısız olmuştur. Benzaldehit ve türevlerinin 2-aminofenol, semikarbazid, dietilaminoamin ve dimetil hidrazinle olan tepkimeleri de bu tezde kullanılan koşullarda başarısız olmuştur.

4.2 Hidrazon Sentezi

Benzaldehit (**1**) ile fenilhidrazin (**13**) arasında gerçekleştirilen ilk denemede reaksiyon oda sıcaklığında ve 1 dakika reaksiyon süresinde %91 verimle **3j** bileşiği

oluşmuştur. İmin tepkimelerinin aksine hidrazin sentezlerinde benzaldehitte bulunan elektron sağlayan substituentlerin reaksiyon verimi üzerine olumsuz etkileri gözlenmiştir. (**3k** %24; **3l** %51; **3m** %71). Öte yandan benzaldehitin (**1**) hidrazinle (**14**) olan tepkimesinde oda şartlarında katalizör ve çözücü kullanmadan fenilhidrazinle (**13**) olana kıyasla daha yavaş yürüdüğü belirlenmiştir (**3n** %72). Ancak benzaldehitin elektron sağlayan substituent türevi olan salisilaldehit (**3**) hidrazinle (**14**) oda sıcaklığında daha yüksek verimle hidrazonları oluşturmuştur (**3o** %82). Aldehitlere kıyasla daha az reaktif olan ketonlar, hidrazon sentezlerinde de benzeri davranışları göstermiştir. Asetofenon (**11**) ile hidrazin (**14**) reaksiyonu 5 gün sonunda %75 verimle **3p**'yi oluşturmuştur. Öte yandan –Cl ve –OMe gibi elektron sağlayan substituentler reaksiyon verimini düşürmüştür (**3r** %40; **3s** %30). Asetofenon ve türevlerinin fenilhidrazinle oda sıcaklığında katalizör ve çözücüsüz ortamdaki tepkimeleri ise başarısız olmuştur (Deney No: 25- 28).

5. SONUÇLAR VE ÖNERİLER

Teknolojideki gelişmelerin çevre sorunlarını beraberinde getirmesiyle birlikte, çevre dostu yöntemlerin organik sentezde uygulamasının önemi giderek artmaktadır. Bu amaçla farklı reaksiyon koşullarında farklı çalışmalar yapılmaya başlanmıştır. Bu farklı çalışma ortamlarından birisi de çözücü ve katalizör kullanmadan düşük sıcaklıkta yapılan çalışmalardır.

Bu araştırmaların ışığında bu tez çalışmasında benzaldehit veya benzaldehit türevleri ile farklı primer aminler ya da hidrazinlerle çözücü ve katalizör kullanmaksızın oda şartlarında hedeflenen ürünler başarılı bir şekilde elde edilmiştir.

Çözücüsüz ortamda aynı başlangıç reaktifleri ile ilave bir katalizör kullanmadan gerçekleştirilen bir çalışmaya literatürde rastlanmadığı için hem organik senteze yeşil kimya çerçevesinde yeni bir metot geliştirilmesiyle katkıda bulunulmuştur.

Aynı metot kullanılarak farklı aldehit türevleri ve amin türeleriyle yeni imin veya hidrazon bileşikleri sentezlenebilir. Bu metot geliştirilerek organik sentezde kullanılan yöntemler sonucunda daha az atık ile çevreye negatif etkilerinin azaltılacağı düşünülmektedir.

KAYNAKLAR

- ABID, M., SAVOLAINEN, M., LANDGE, S., HU, J., PRAKASH, G.K.S., OLAH, G.A., TÖRÖK, B. 2007. Synthesis of trifluoromethyl-imines by solid acid/superacid catalyzed microwave assisted approach. *Journal of Fluorine Chemistry*. 128: 587-594
- ALI, E., JAMAL, M.R.N., DEKAMIN, M.G. 2013. Highly Efficient and Rapid Synthesis of Imines in the Presence of Nano-Ordered MCM-41-SO₃H Heterogeneous Catalyst. *Scientia Iranica*. 20: 592-597
- ANASTAS, P. T., WARNER, J. C. 1998. *Green Chemistry: Theory and Practise*. Oxford University, New York.
- BIÇAK, N., Doktora Tezi, İ.T.Ü. Kimya Fak. (1980)
- BUU-HOÏ, NG.PH., XUONG, NG.D., NAM, NG.N., BÏNON, F. AND ROYER, R. 1953. Tuberculostatic hydrazides and their derivatives. *J.Chem. Soc.*, 1358-1364.
- COELHO, P.J., CASTRO, M.C.R., RAPOSO, M.M.M. 2013. Reversible trans-cis photomerization of new pyrrolidene heterocyclic imines. *Journal of Photochemistry and Photobiology A: Chamistry*. 259: 59-65
- COSTMAGNA, J., VARGAS, J., LATORRE, A., and MENA, G. 1992. *Coordination Chemistry Reviews*. 119,67-88.
- EGE, S. N., “*Organic Chemistry Structure and Reactivity, 4. Edition*”, Houghton
- FESSENDEN, R.J., FESSENDEN, J.S. and LOGUE, M.W. *Organic Chemistry*, 1. Baskı, Öncü Basımevi, 563-564 p.
- FORMAN, S.E., Synthesis of Oximes, *J. Org. Chem.*, 29(11), 3323-3327 (1964)
- GOYAL, R.N. 1992. Electrochemistry of hydrazones: A review. *J. Scientific and Industrial Research*, 51; 948–963.
- KİTAEV, YU.P., TROEPOL'SKAYA, T.V., ERMOLAEVA, L.V. AND MUNİN, E.N., 1985. Special features of the electrochemical reduction of aryl- and acylhydrazones of aromatic aldehydes in dimethylformamide. *Russian Chemical Bulletin*, 34(8); 1588–1591.
- MA, T.S. AND TIEN, T.M. 1953. *Antibiot. Chemother.* (Washington), 3; 491.

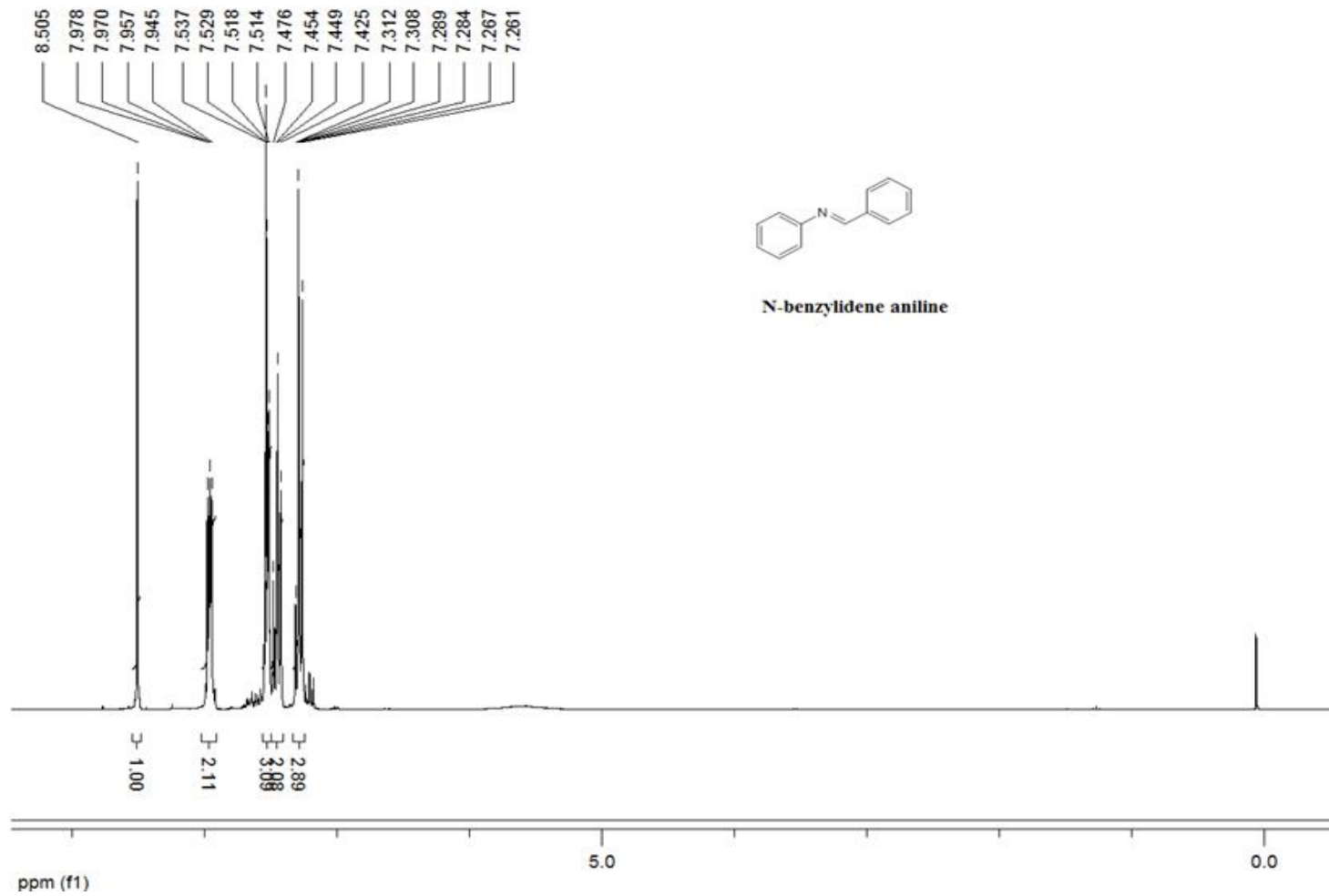
- MAHMOUD, R.M., EL-HAYT, T.M., *J. Inorg. Nucl. Chem.*, 42, 349 (1980)
- MIESSLER, G.L., 2002, *İnorganik Kimya, Palme Yayıncılık*
- ORGEL, L. E. 1960. *An Introduction to The Transition-Metal Chemistry Ligand Field*. 300s.
- OSKAY, E. 1975. *Organik Kimya*. Hacettepe Üniv. Yayınları, Ankara. 420s
- PATAI, S. 1975. *The Chemistry of The Hydrazo, Azo and Azoxy Groups*. Part I and II, Jhon Willey & Sons, London.
- PFEIFFER, P., BREITH, E., LÜBBE, E. AND TSUMAKI, T., *LIEBIGS ANN.*, 503, 84 (1933).
- RADULOVIĆ, N.S., MILTOJEVIC, A.B., VUKICEVIC, R.D. 2013. Simple and Efficient One-Pot Solvent-Free Synthesis of N-Methyl Imines of Aromatic Aldehydes. *Comptes Rendus Chimie*. 16:257-270
- RAISANEN, M.T., ELO, P., KETUNEN, M., KLINGA, M., LESKELA, M., REPO, T. 2007. Practical Method for 2-Hydroxyphenylketimine Synthesis. *Synthetic Communications: An International Journal for Rapid Communication of Synthetic Organic Chemistry*. 37: 1765-1777
- RYAN, E. T., XIANG, T., JOHNSTON, K. P., FOX, M. A., 1996. *J. Phys. Chem.* 100, 9365.
- SARVARI, M.H. 2011. Nano-tube TiO₂ as A New Catalyst for Eco-Friendly Synthesis of Imines in Sunlight. *Chinese Chemical Letters*. 22: 547-550
- SERİN S., GÖK Y., 1988. Hidroksi Schiff Bazı Metal Komplekslerinin Tekstil Boyamacılığında Kullanabilirliğinin İncelenmesi, *T.Kimya D.C.* 12(3), 325-331.
- SINGH, R.B. 1982. Hydrazones as analytical reagents: A review. *Talanta*, 29; 77-84.
- STEEPER R. R., RICE S. F., KENNEDY I. M., AIKEN J. D., 1996. *J. Phys. Chem.*, 100:184.
- SURESH, R., KAMALAKKANNAN, D., RANGANATHAN, K., ARULKUMARAN, R., SUNDARARAJAN, R., SAKTHINATHAN, SP., VIJAYAKUMAR, S., SATHIYAMOORTI, K., MALA, V., VANANGAMUDI, G., THIRUMURTHY, K., MAYAVEL, P.,

- THIRUNARAYANAN, G. 2013. Solvent-Free Synthesis, Spectral Correlations and Antimicrobial Activities of Some Aryl Imines. *Spectrochimica Acta Part A: Molecular and Biomolecular Spectroscopy*. 101: 239-248
- ŞENER M.K., Bazı Tridentat Schiff Bazları ve Geçiş Metal Şelat Komplekslerinin Sentezi, Karakterizasyonu ve Antimikrobiyal Özelliklerinin İncelenmesi. *Yüksek Lisans Tezi, K.S.Ü. Fen – Edebiyat Fakültesi, Ocak – 1999*
- VALENCIA, M.A., ORTIZ, G.A.S., CABRERA, A., 2013. Synthesis of Prochiral Imines from Aromatic Ketones Using Magnesium Perchlorate as Catalytic Promotor. *Synthetic Communications: An International Journal for Rapid Communication of Synthetic Organic Chemistry*. 43:1947-1954
- WU, L., YANG, X., WANG, X., YAN, F. 2010. Cyanuric Chloride-Catalyzed Synthesis of N-Sulfonyl Imines. *Journal of Sulfur Chemistry*. 31: 509-513
- YAZICI, A. VE KARABAG, E.T., Aminoasitlerden Türeyen Schiff Bazlarının Metal Komplekslerinin Araştırılması. İ.Ü. Müh. Fak. Bitirme Tezi (1988)
- ZUHAL, G. 2012. Kimya'nın Yeni Rengi: Yeşil Kimya. *Journal of Higher Education and Science* 2(1): 50-53.

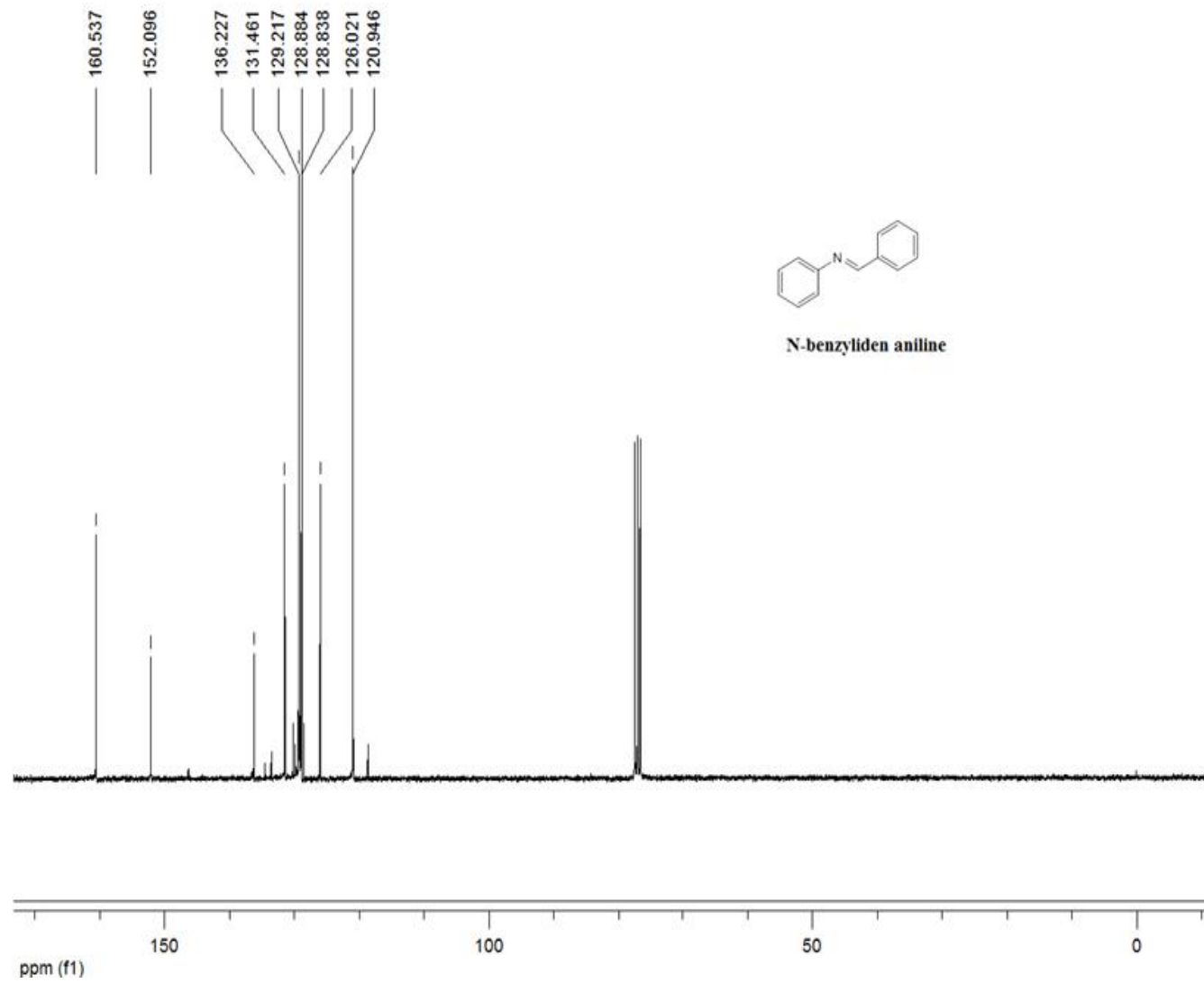
ÖZGEÇMİŞ

1987 yılında Adana'da doğdu. İlk, orta ve lise öğrenimini Adana'da tamamladı. 2005 yılında başladığı Çukurova Üniversitesi, Fen-Edebiyat Fakültesi, Kimya Bölümü'nden 2009 yılında mezun oldu. 2011 yılı Şubat ayında Çukurova Üniversitesi Fen-Edebiyat Fakültesi Organik Kimya Bölümünde yüksek lisans eğitimine başladı.

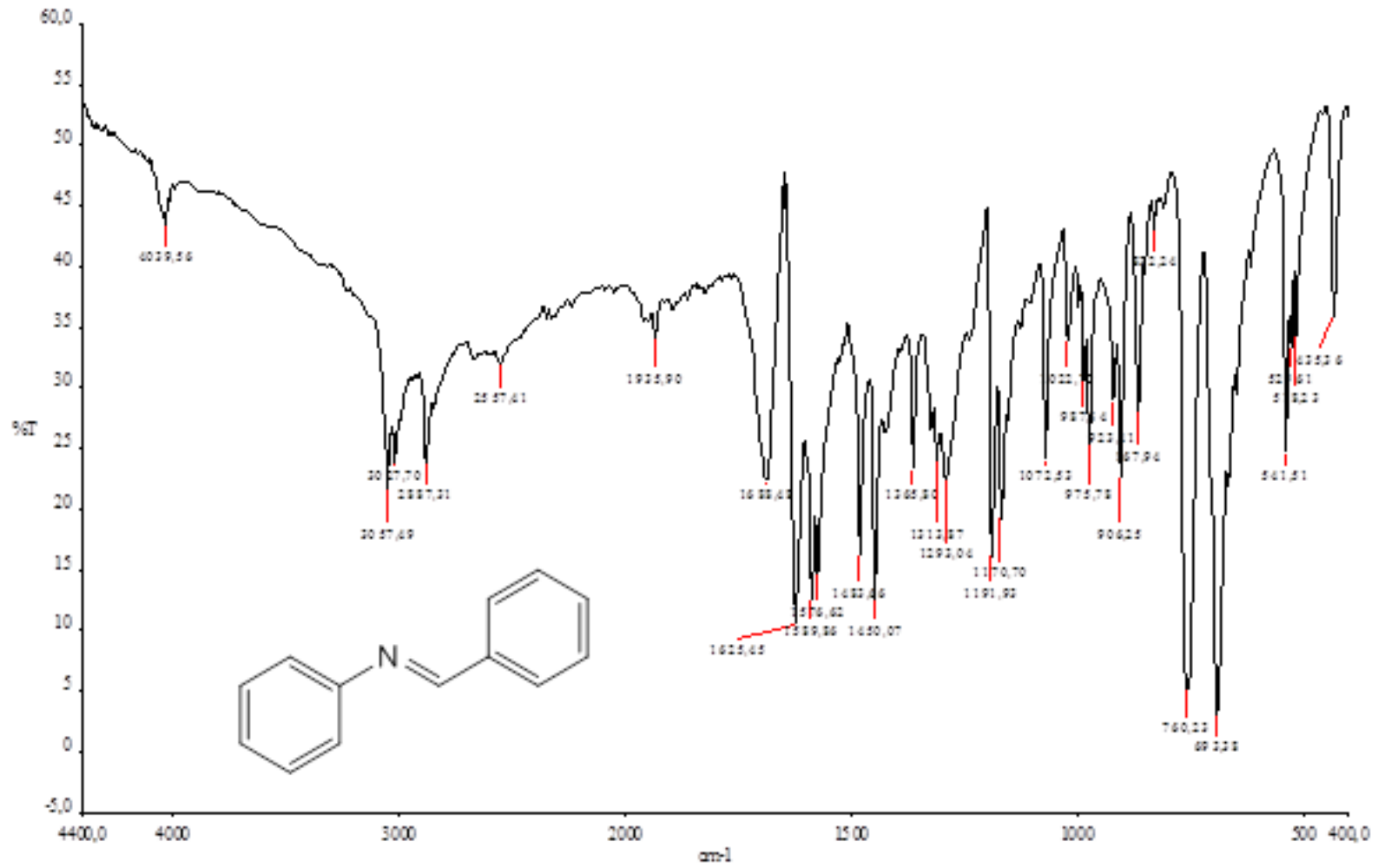
EKLER



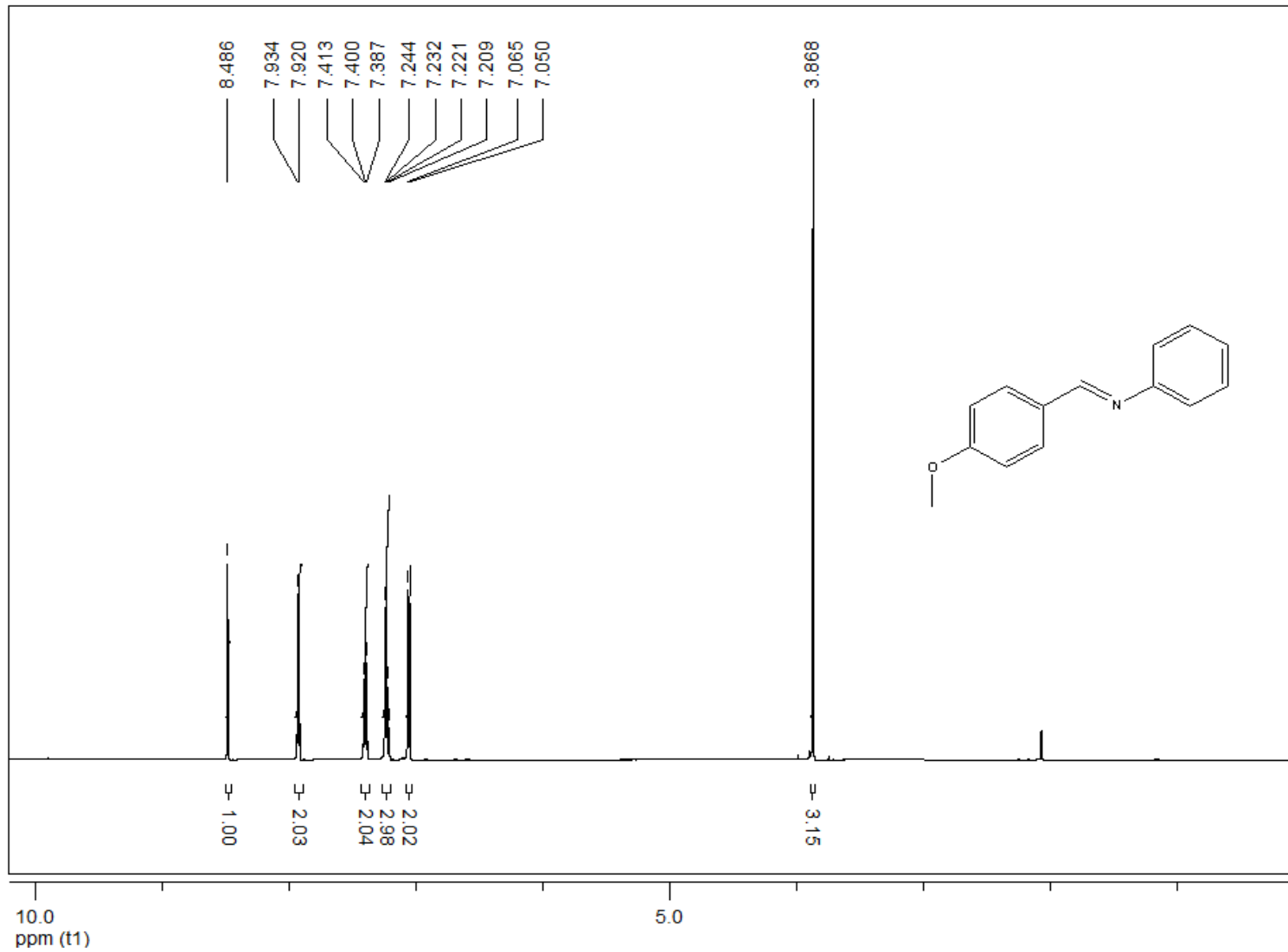
N-benziliden anilin (3a) molekülüne ait ^1H NMR Spekturumu



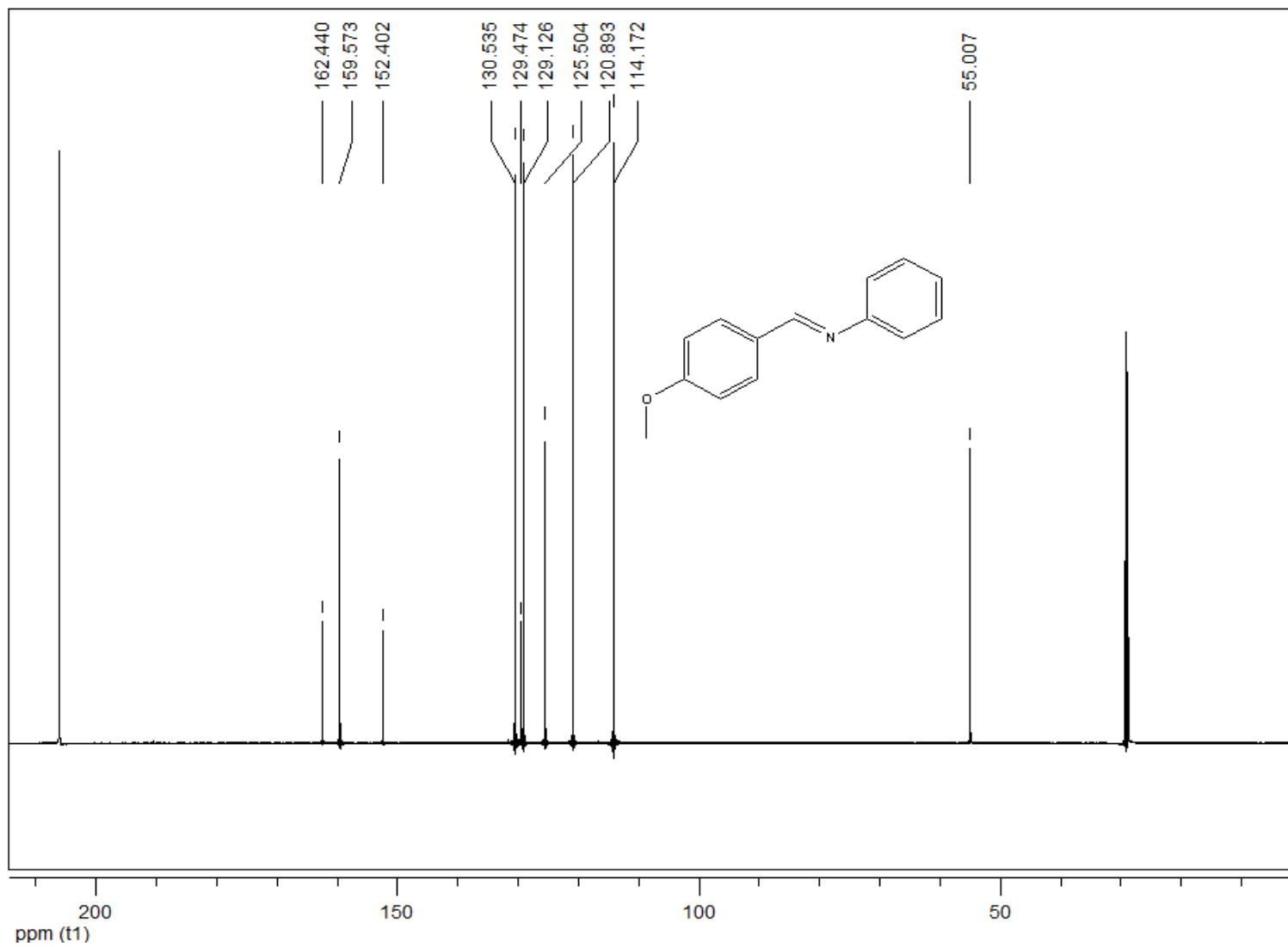
N-benziliden anilin (3a) molekülüne ait ^{13}C NMR Spekturumu



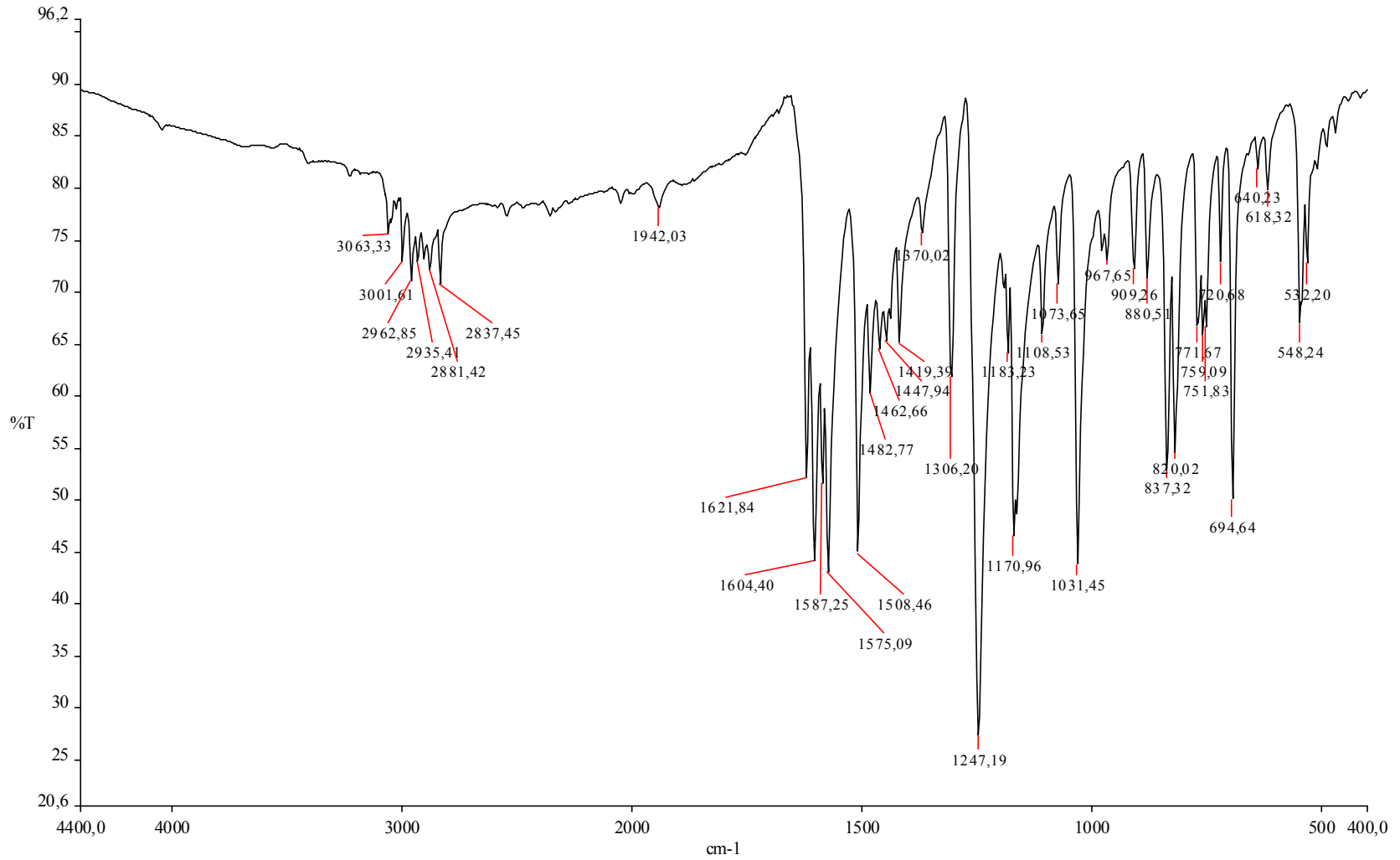
N-benziliden anilin (3a) bileşğine ait FT-IR Spekturumu



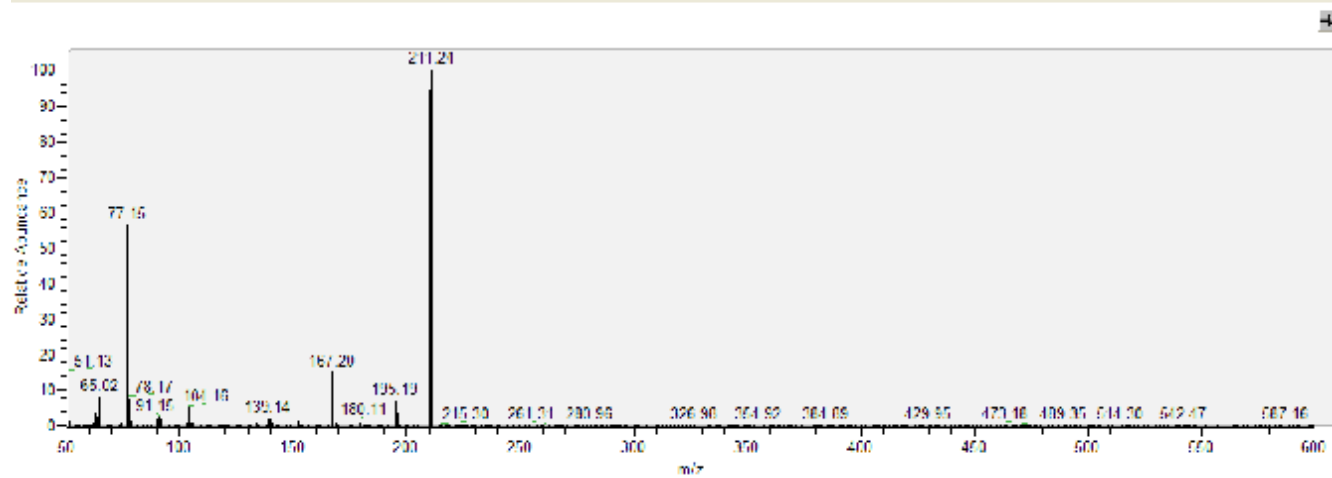
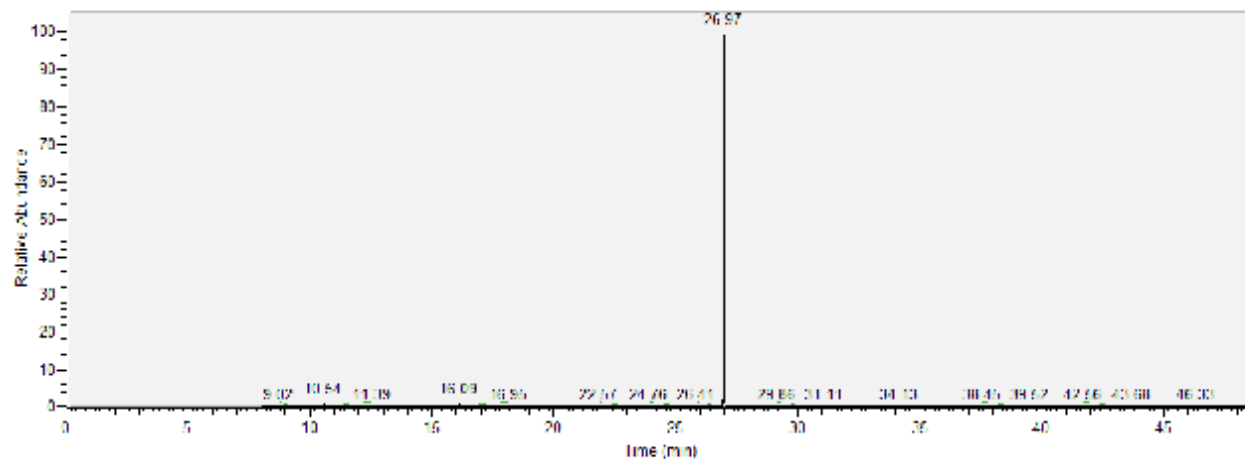
(E)-N-(4-metoksibenziliden)anilin (3c) molekülüne ait ¹H-NMR spektrumu



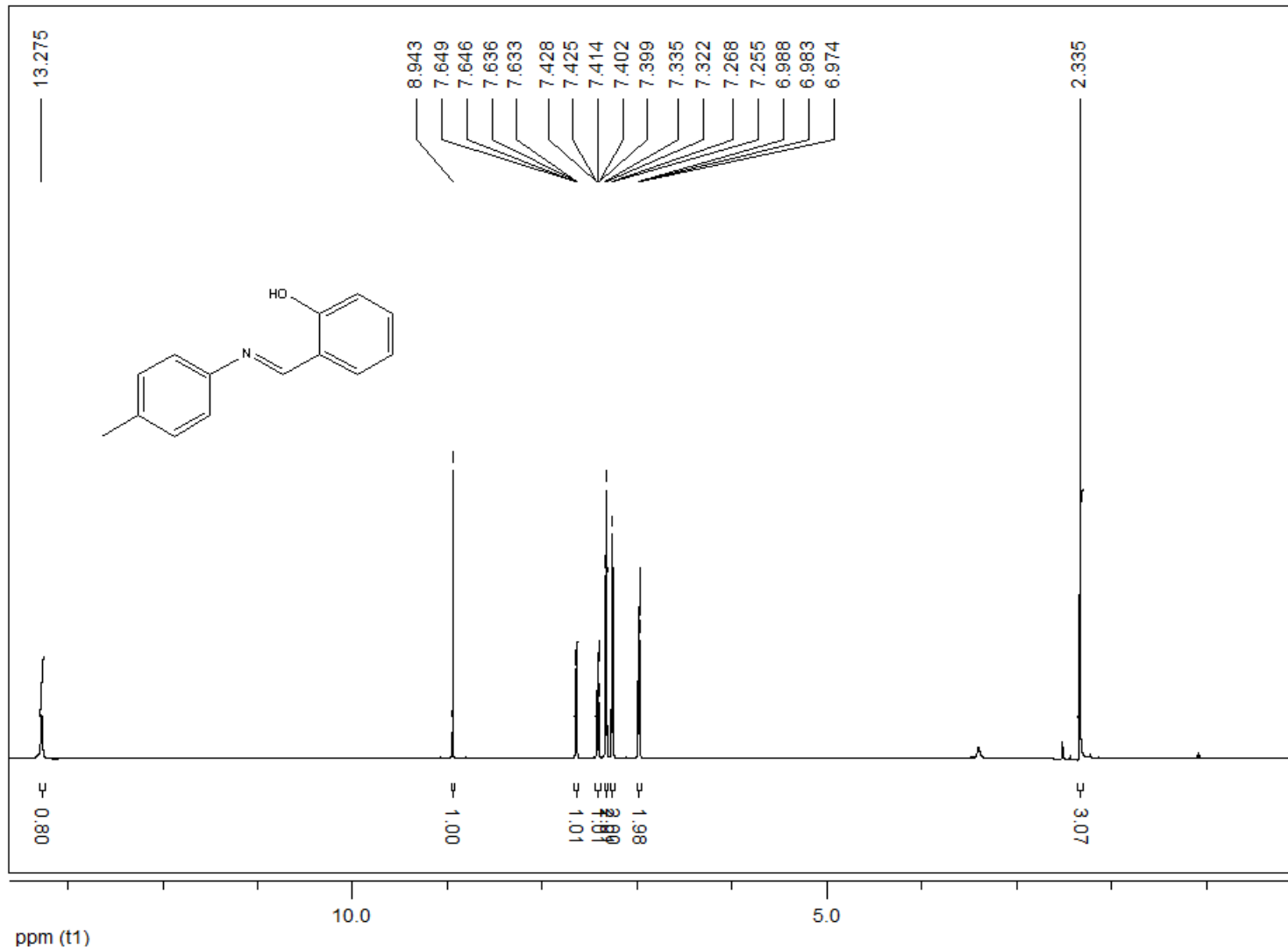
(E)-N-(4-metoksibenziliden)anilin (3c) molekülüne ait ^{13}C -NMR spektrumu



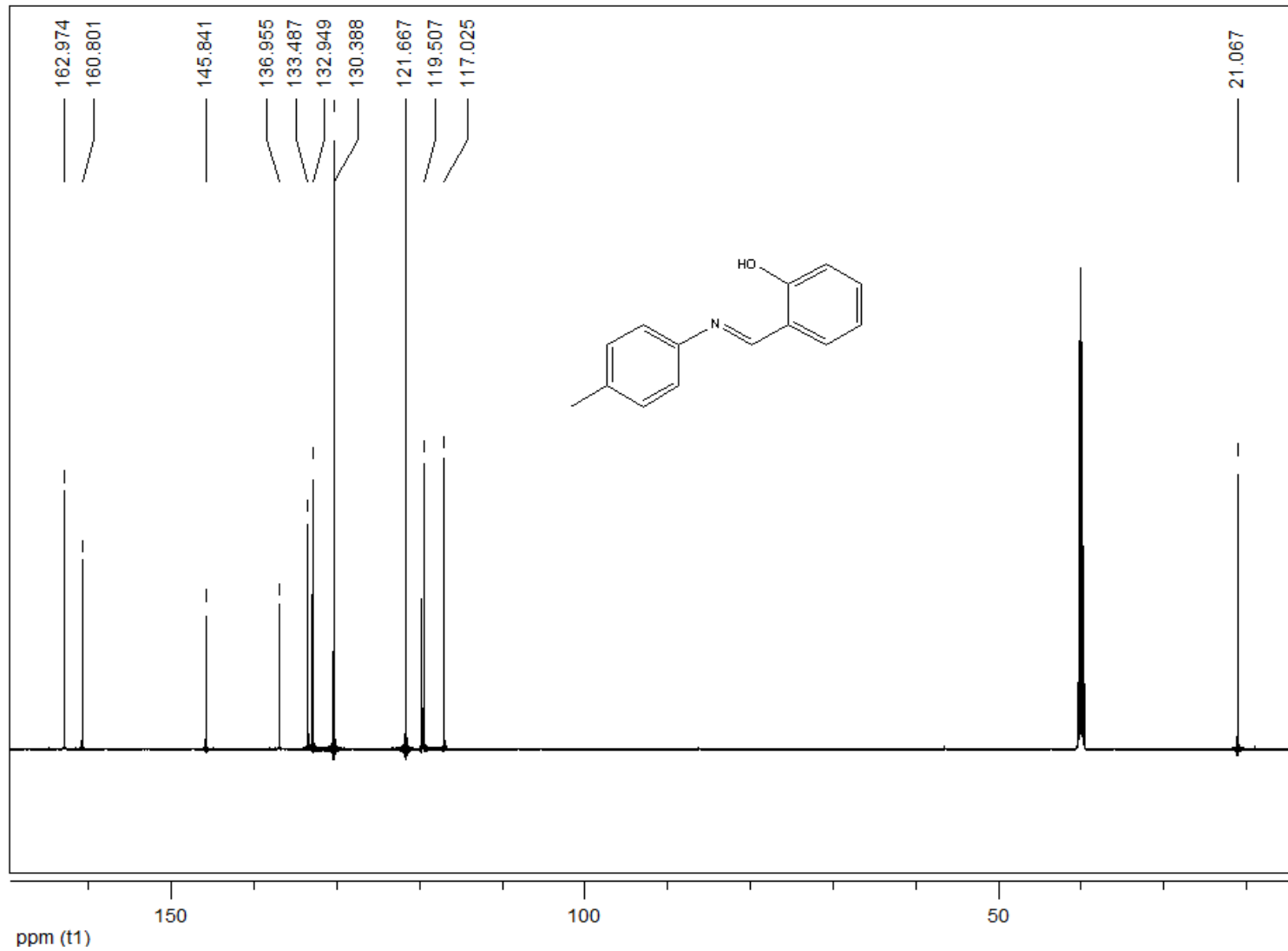
(E)-N-(4-metoksibenziliden)anilin (3c) molekülüne ait FT-IR spektrumu



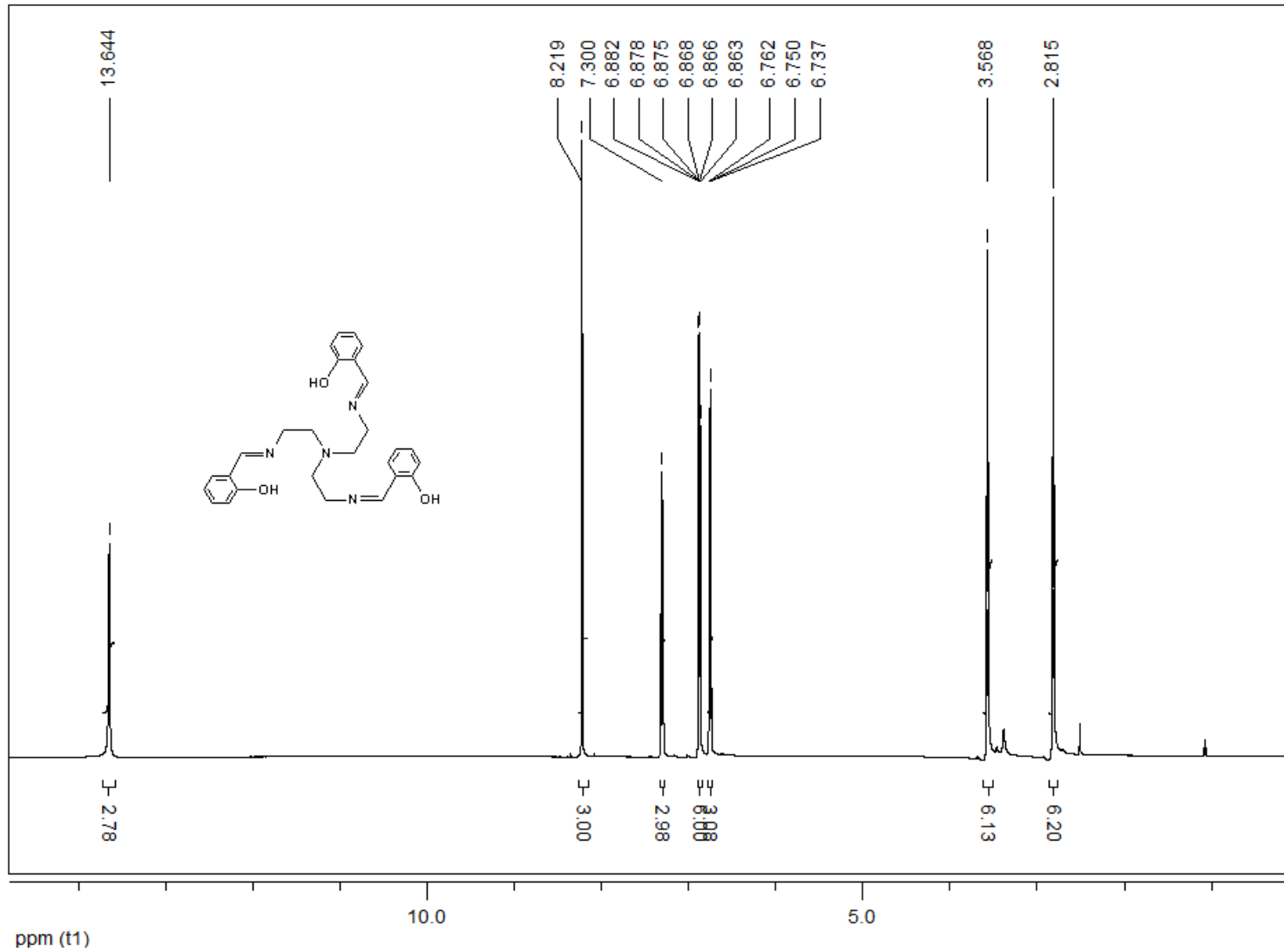
(E)-N-(4-metoksibenziliden)anilin (3c) molekülüne ait GC-MS kromatogramı



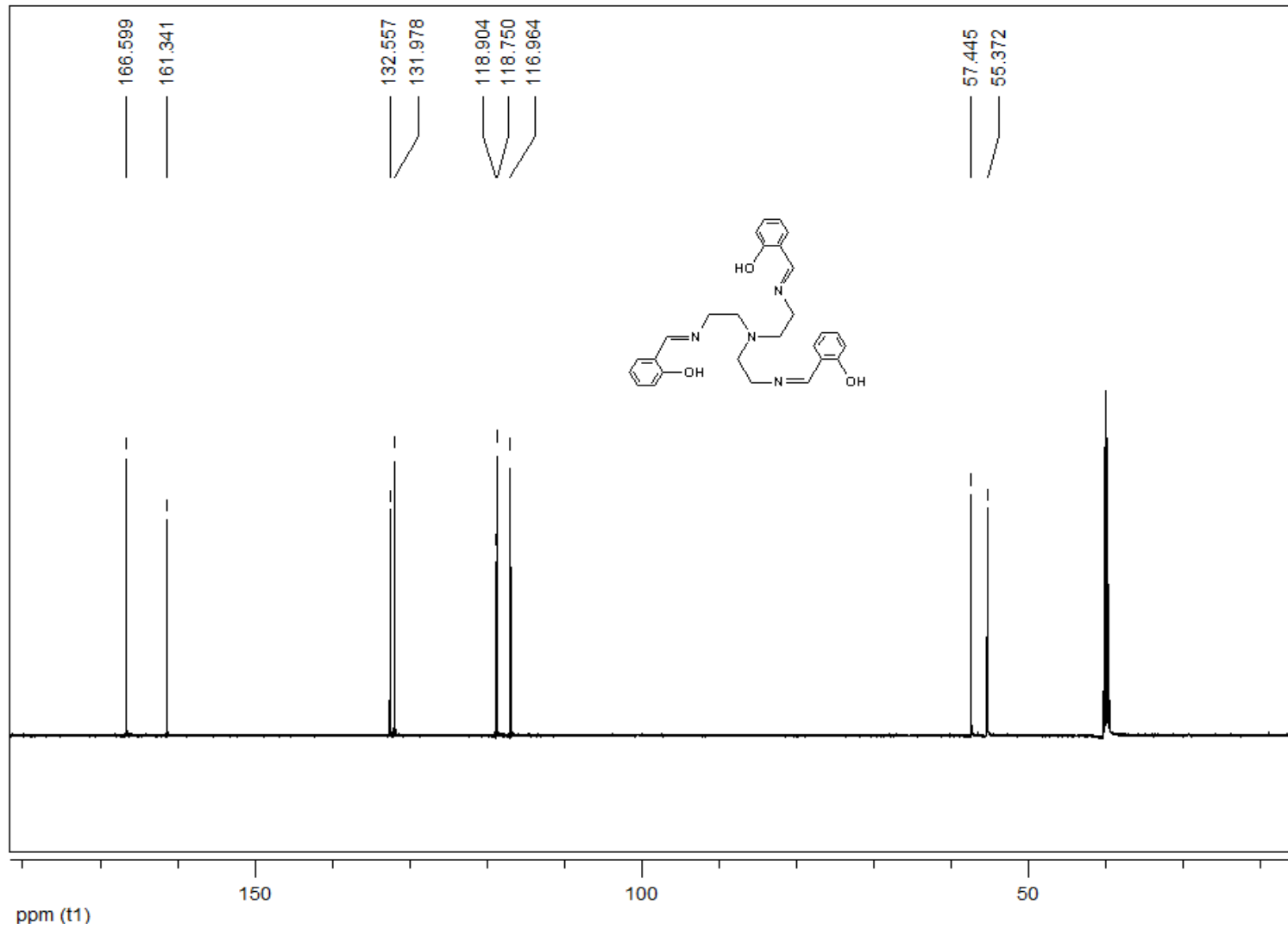
(E)-2-((p-tolylimino)metil)fenol (3e) molekülüne ait $^1\text{H-NMR}$ spektrumu



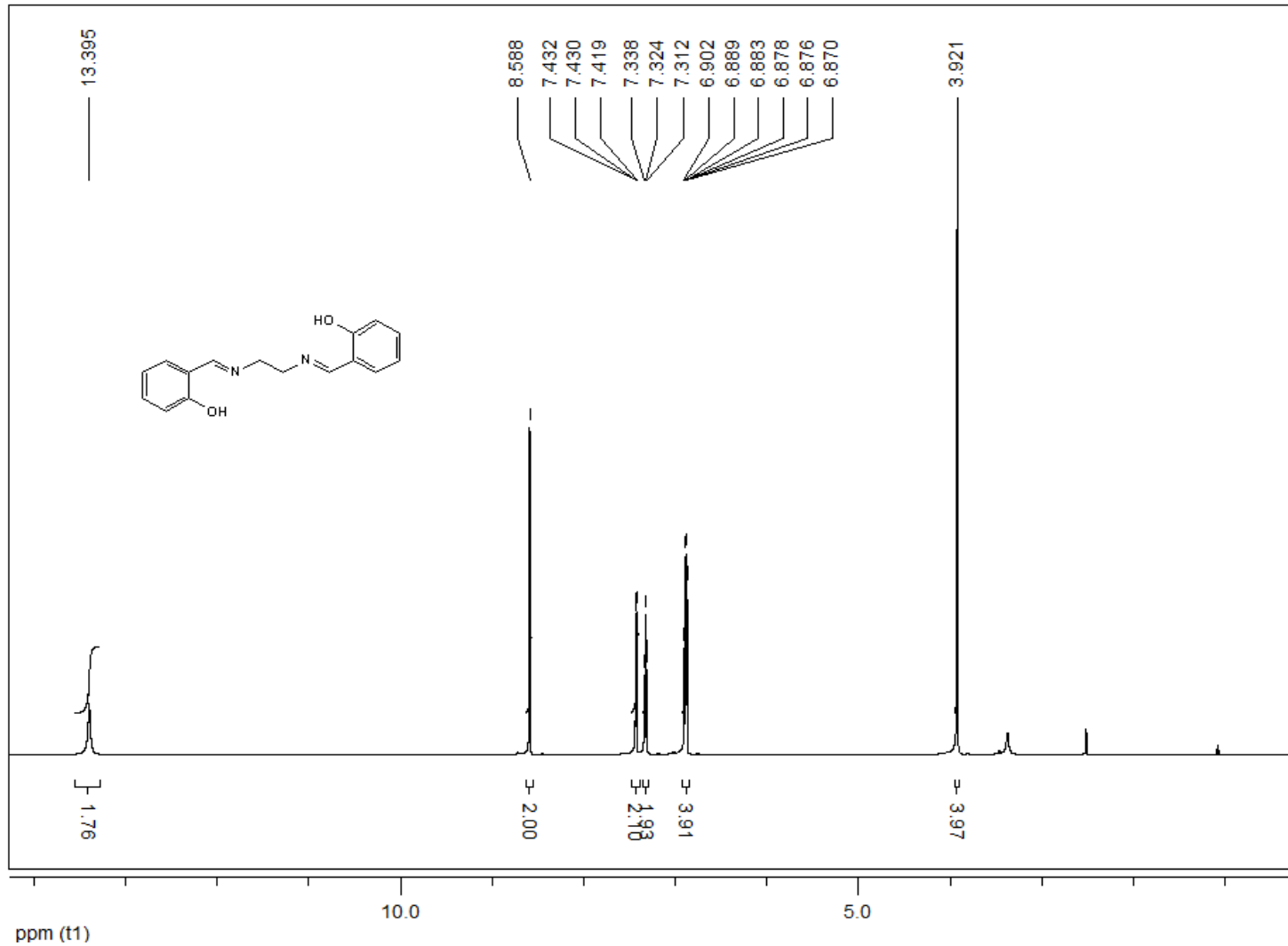
(E)-2-((p-tolilimino)metil)fenol (3e) molekülüne ait ¹³C-NMR spektrumu



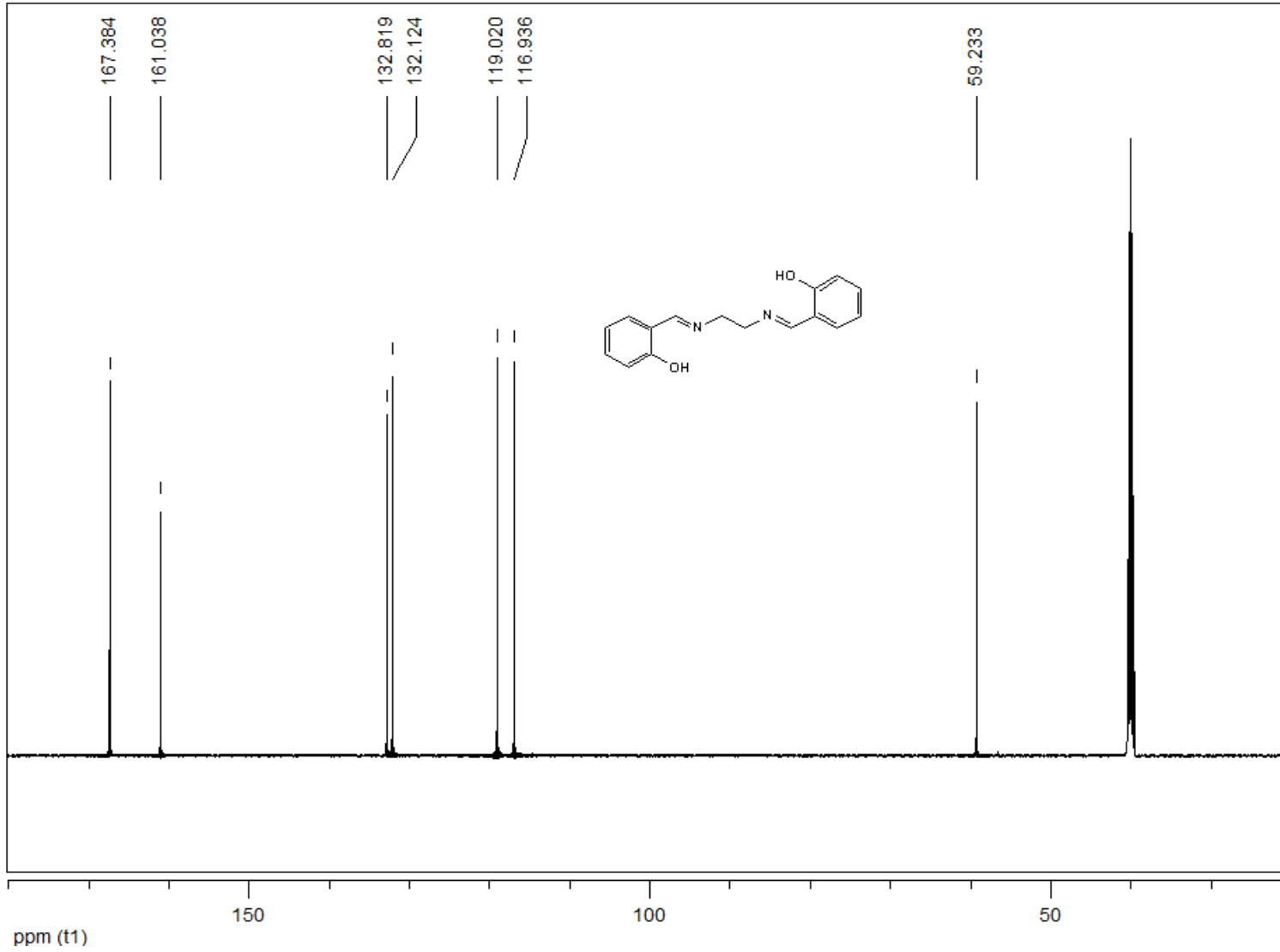
N,N,N-tri(*E*)-2-((etilimino)metil)fenol (3f) molekülüne ait ¹H-NMR spektrumu



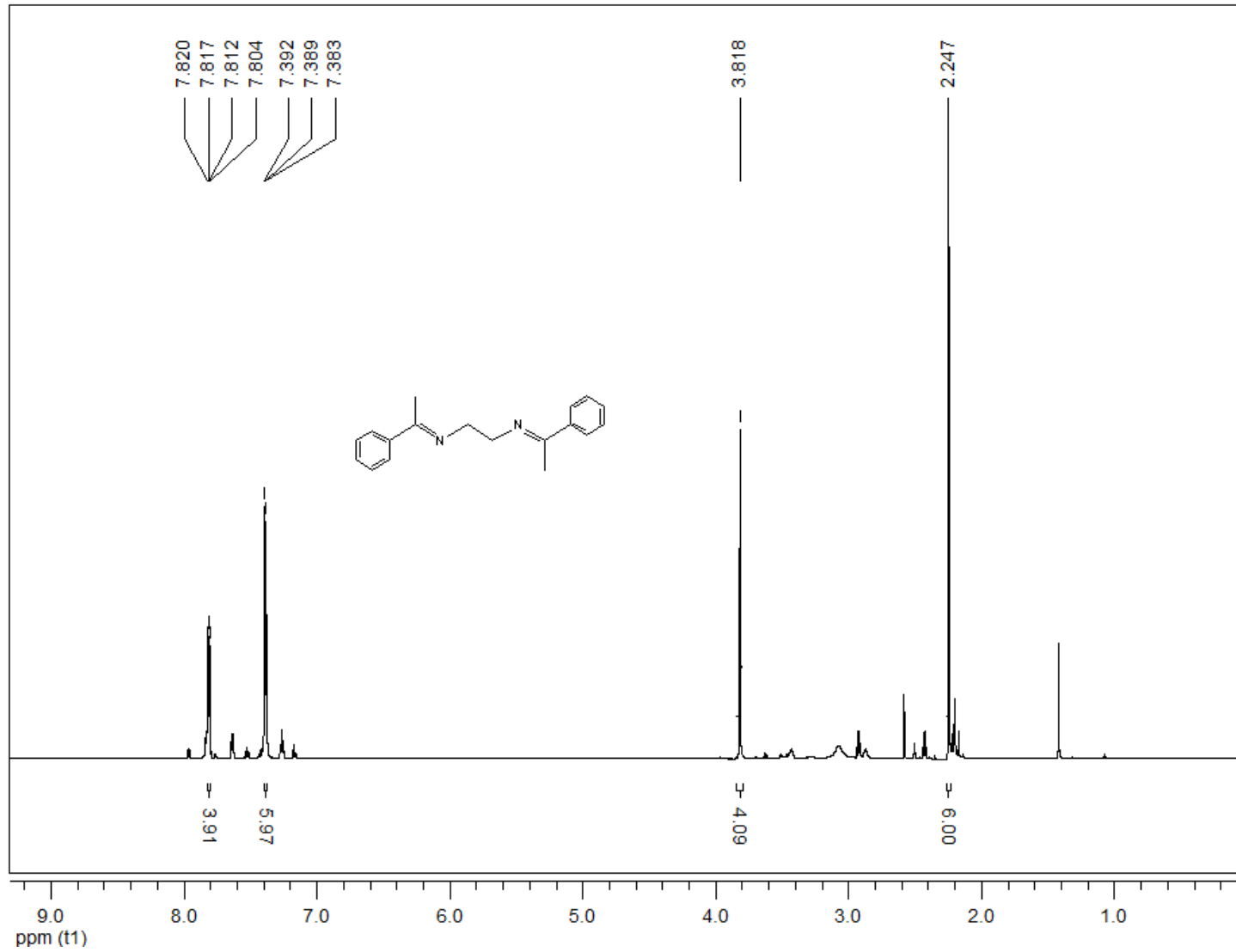
***N,N,N*-tri(*E*)-2-((etilimino)metil)fenol (3f) molekülüne ait ^{13}C -NMR spektrumu**



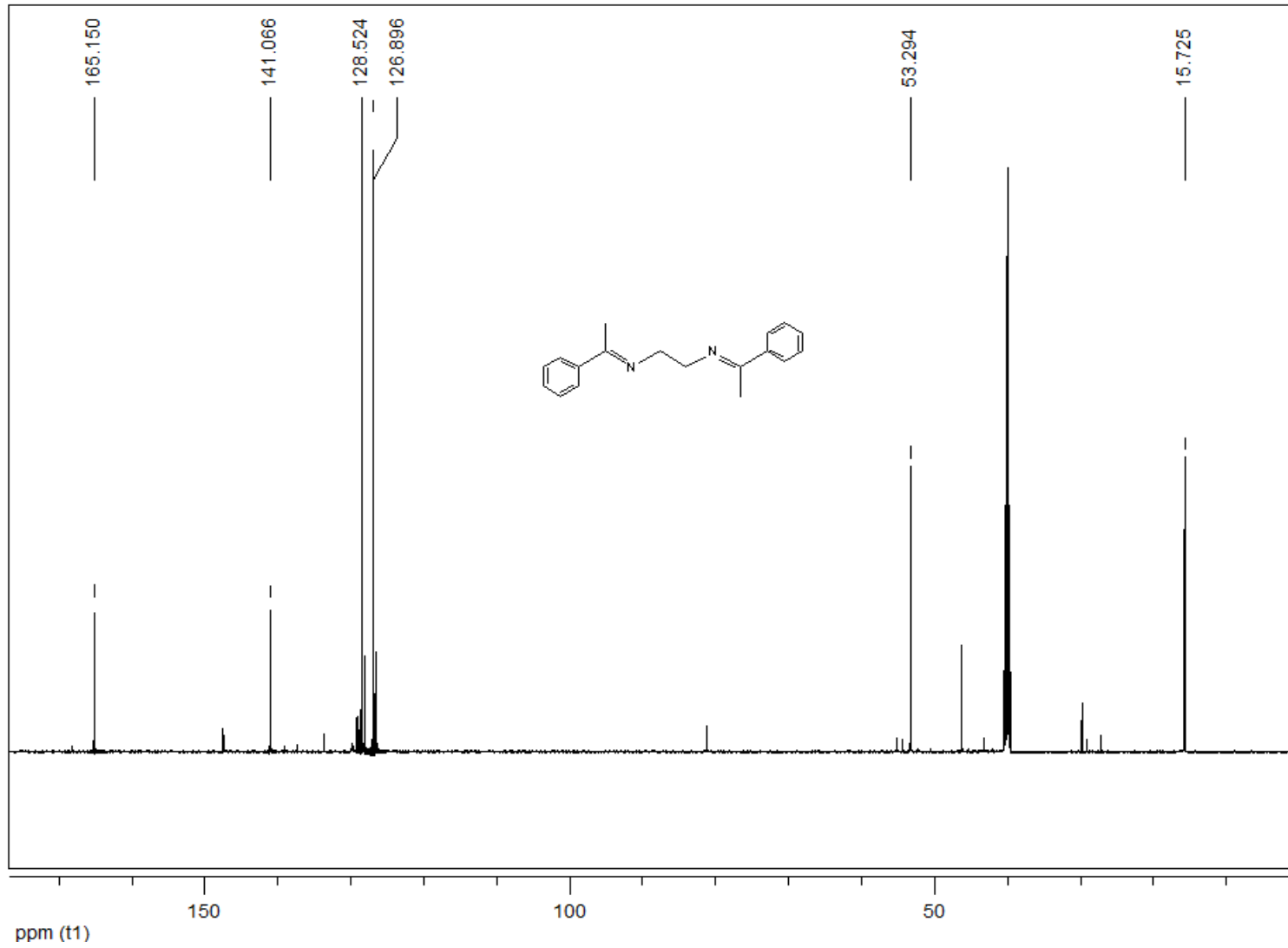
2,2'-((1E,1'E)-(etan-1,2-diybis(azanililiden))bis(metanililiden)) difenol (3g) molekülüne ait ¹H-NMR spektrumu



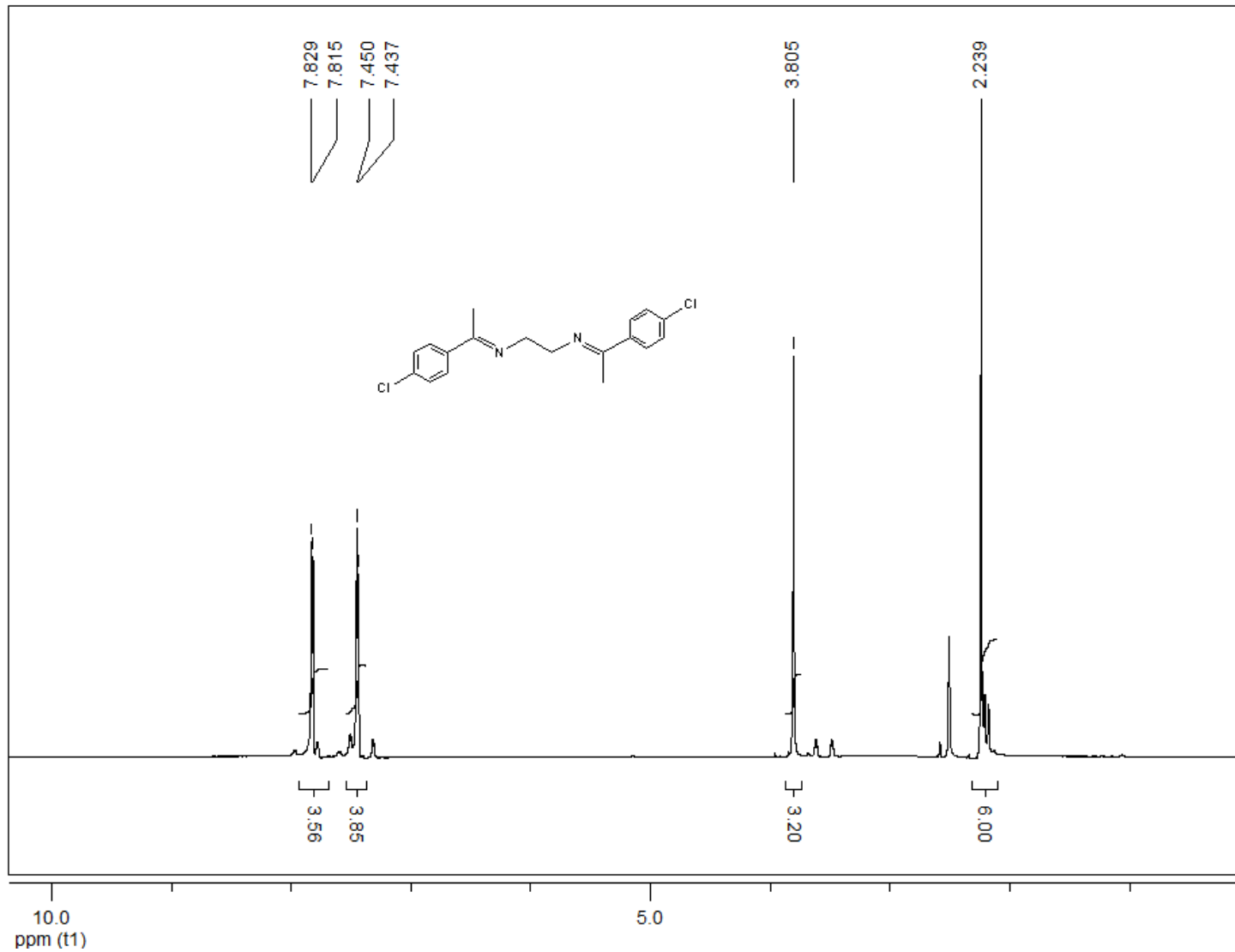
2,2'-((1E,1'E)-(etan-1,2-diylbis(azanililiden))bis(metanililiden)) difenol (3g) molekülüne ait ^{13}C -NMR spektrumu



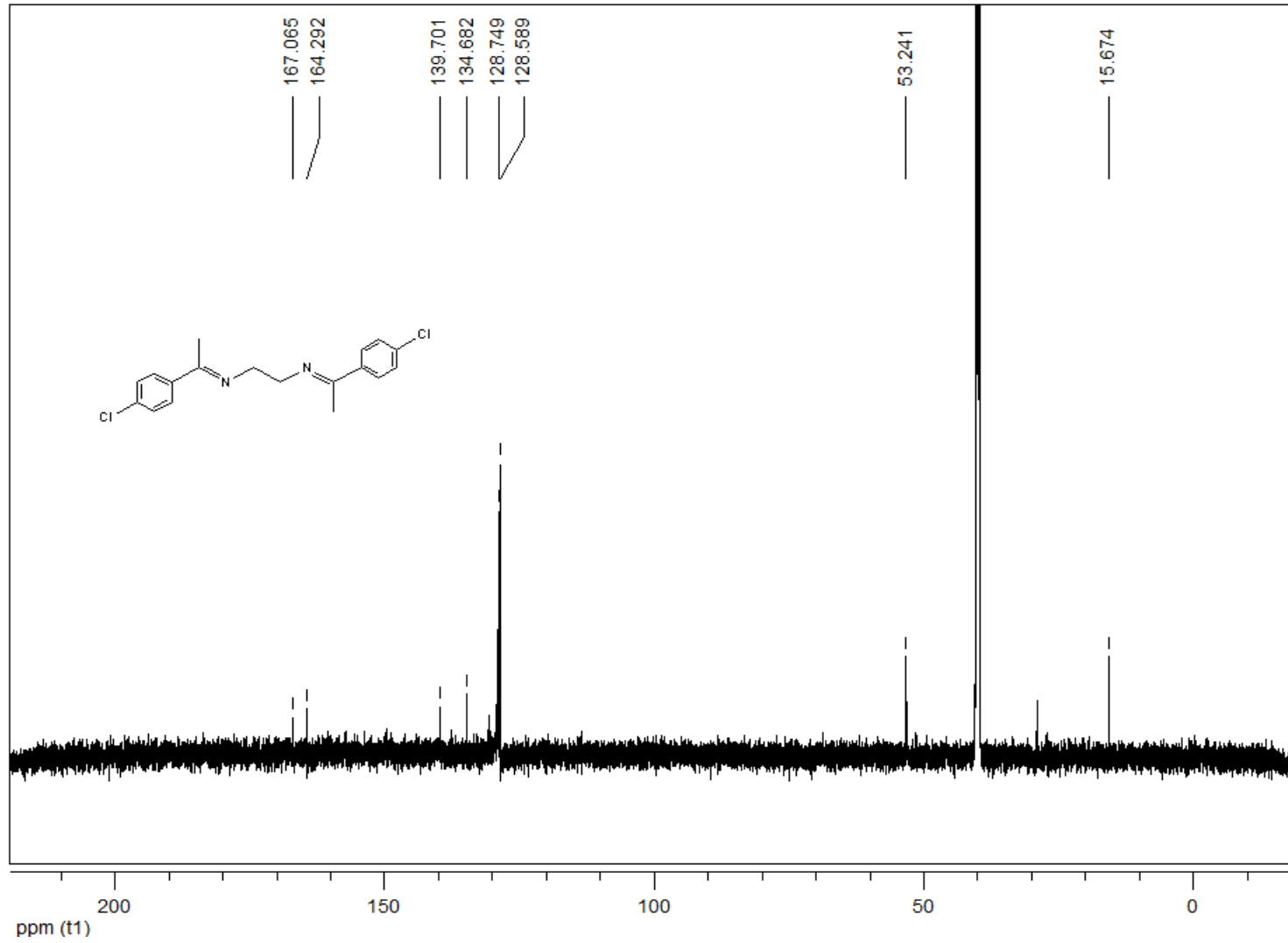
(1E,1'E)-N,N'-(etan-1,2-diyl)bis(1-feniletan-1-imin) (3h) molekülüne ait ¹H-NMR spektrumu



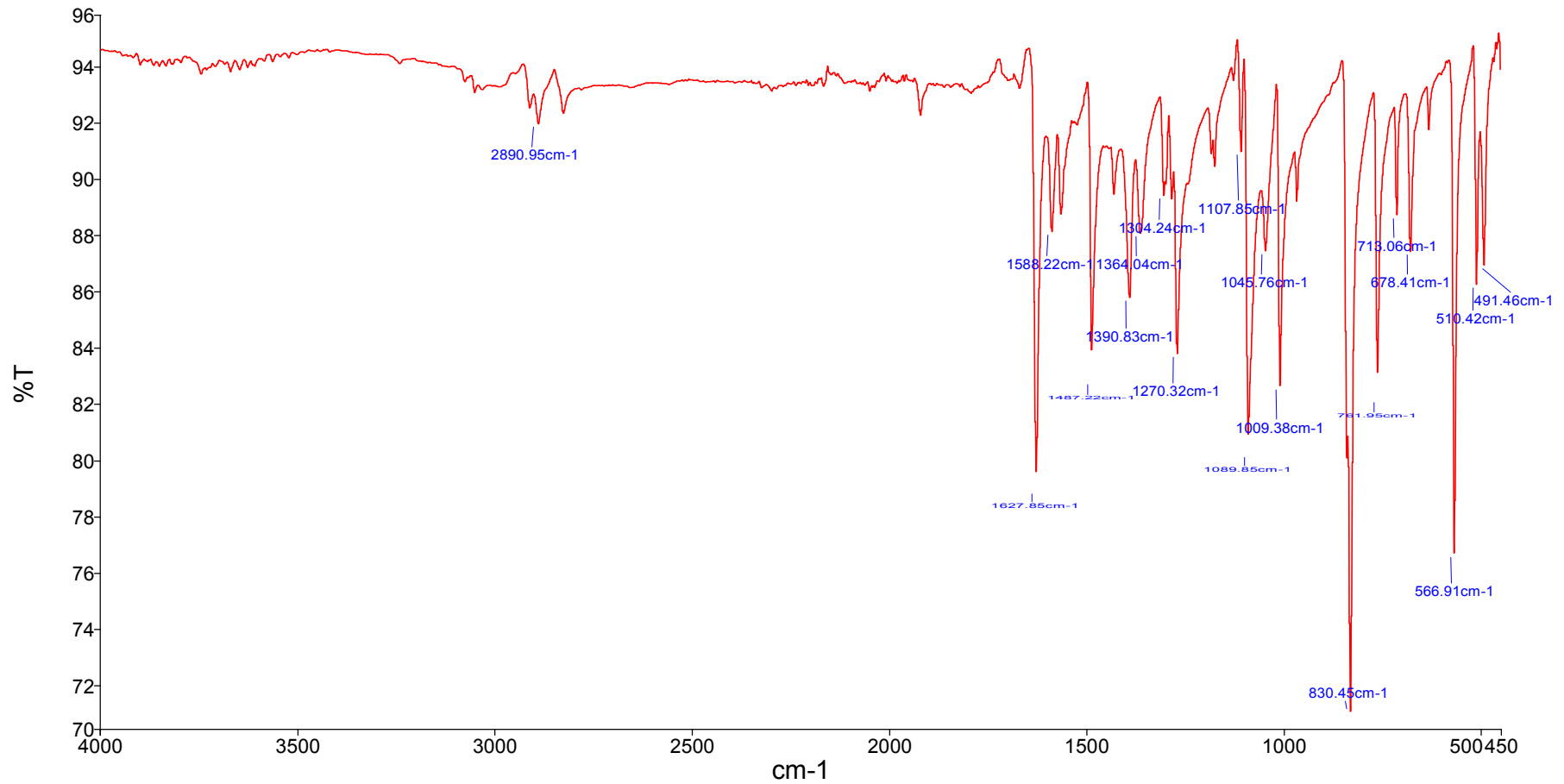
(1E,1'E)-N,N'-(etan-1,2-diyl)bis(1-pheniletan-1-imin) (3h) molekülüne ait ¹³C-NMR spektrumu



(1E,1'E)-N,N'-(etan-1,2-diyl)bis(1-(4-klorofenil)etan-1-imine) (3i) molekülüne ait ^1H -NMR spektrumu

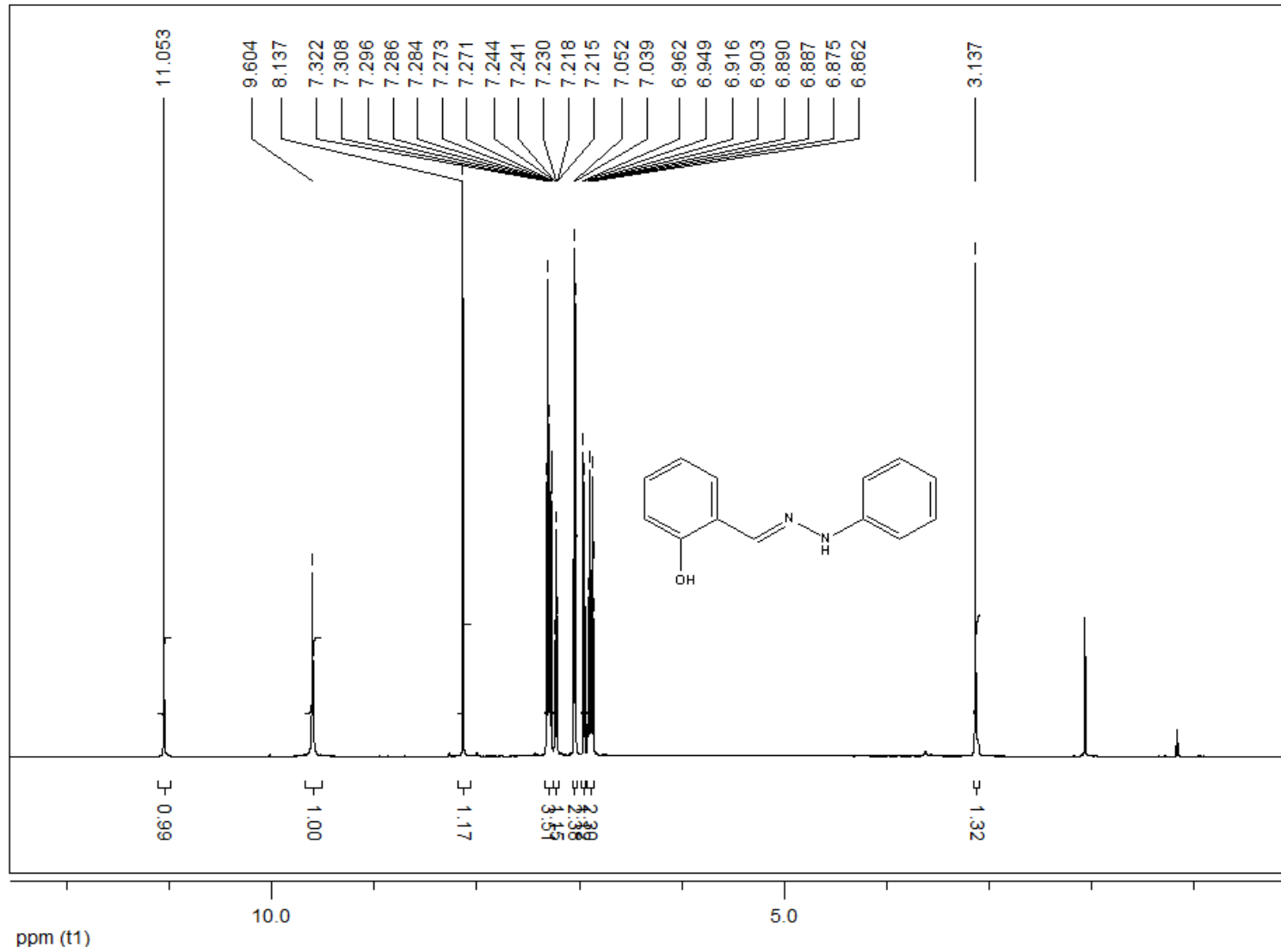


(1E,1'E)-N,N'-(etan-1,2-diyl)bis(1-(4-klorofenil)etan-1-imine) (3i) molekülüne ait ¹³C-NMR spektrumu

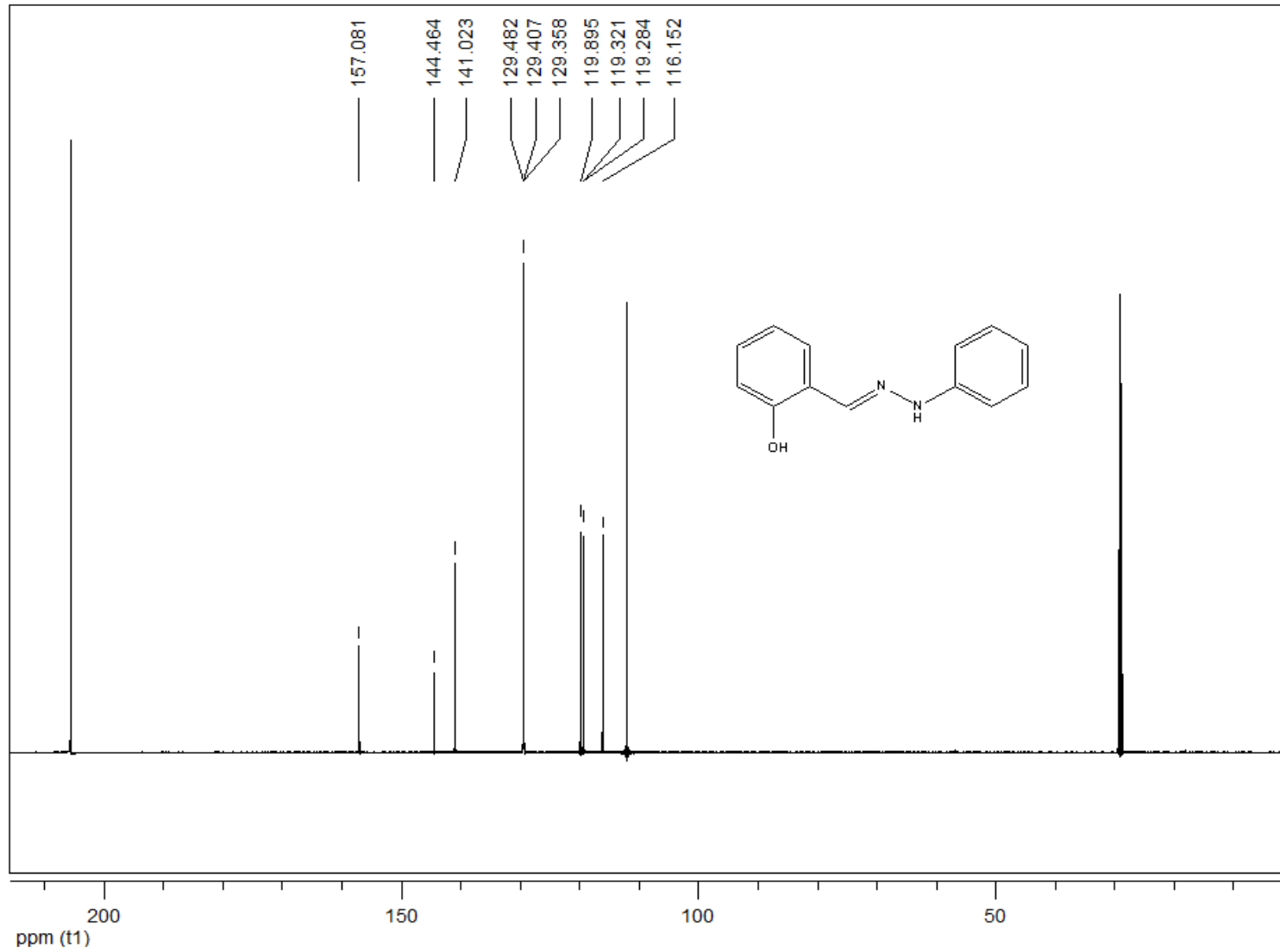


Name: bk-62
 Description: Sample 220 By Administrator Date Saturday, June 28 2014

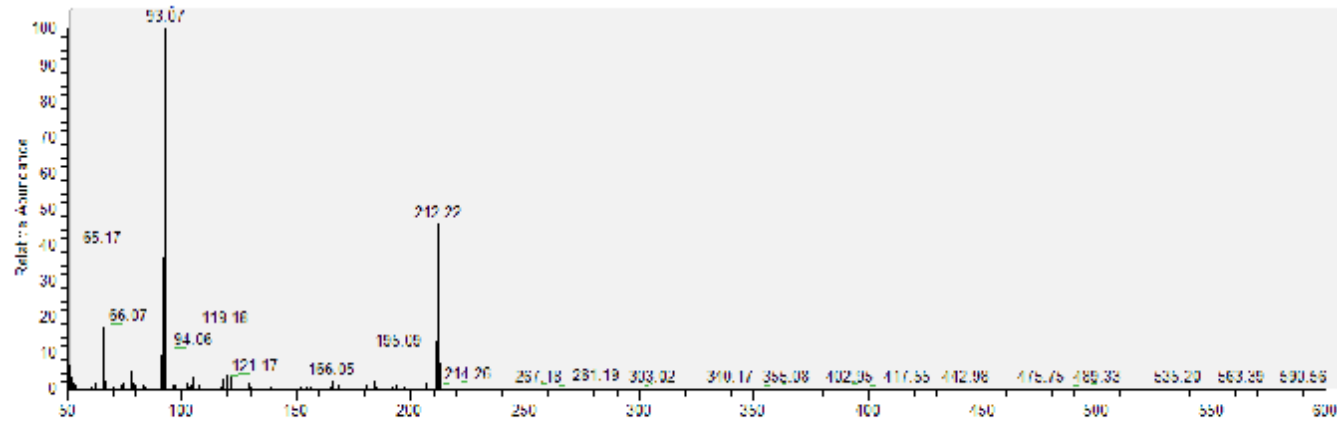
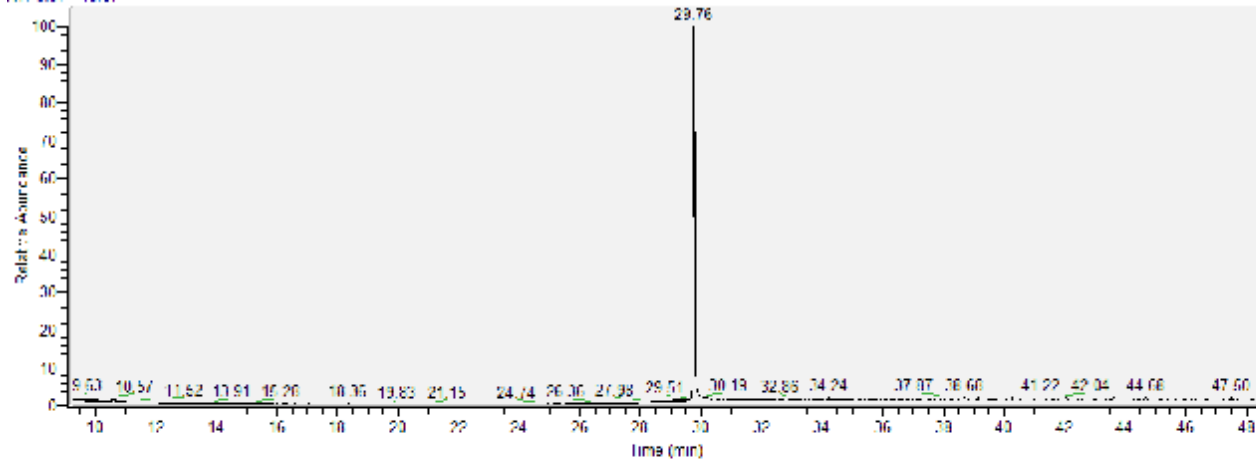
(1E,1'E)-N,N'-(etan-1,2-diyi)bis(1-(4-klorofenil)etan-1-imine) (3i) molekülüne ait FT-IR spektrumu



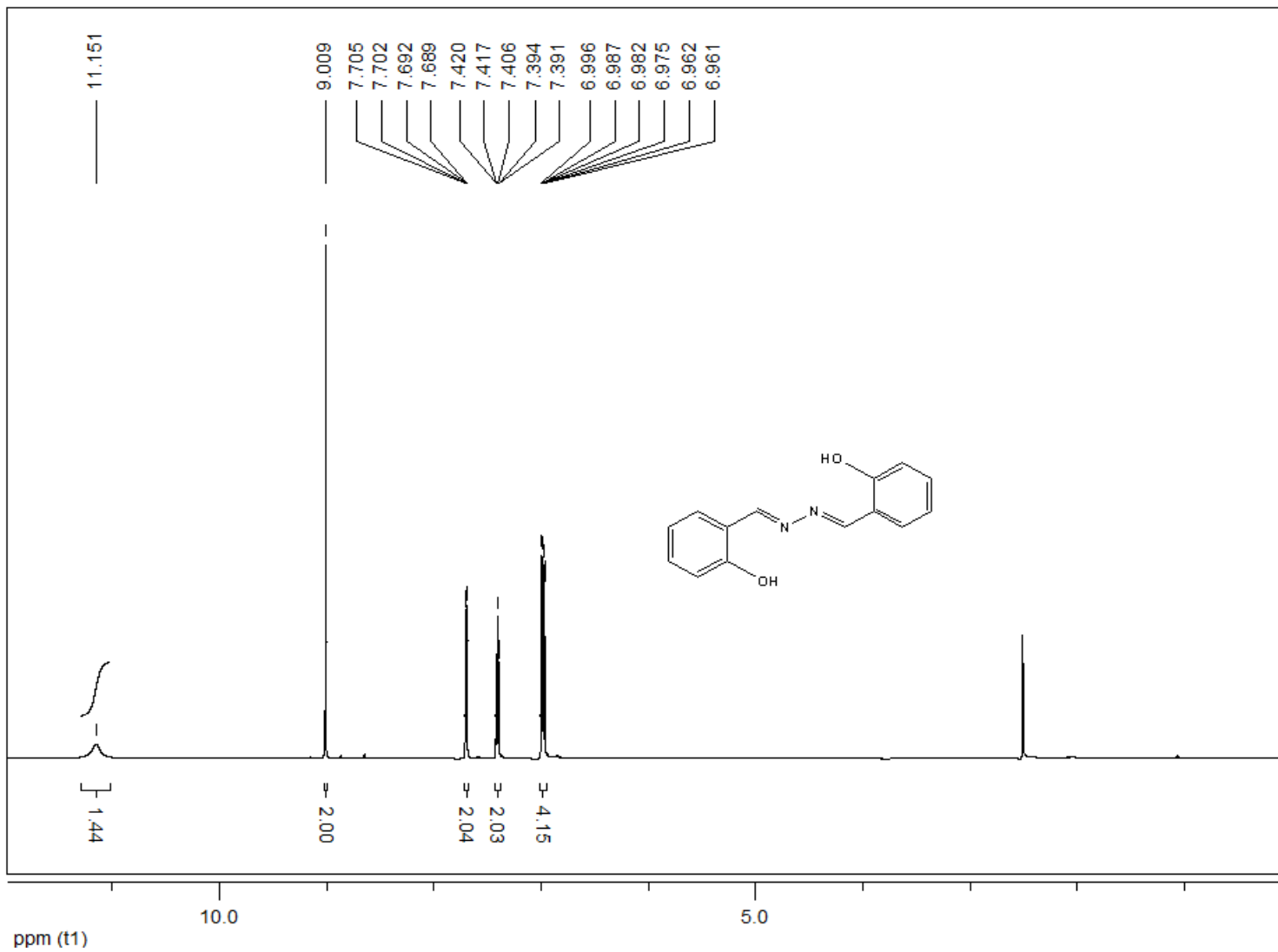
(E)-2-((2-fenilhidrazono)metil)fenol (31) molekülüne ait ^1H -NMR spektrumu



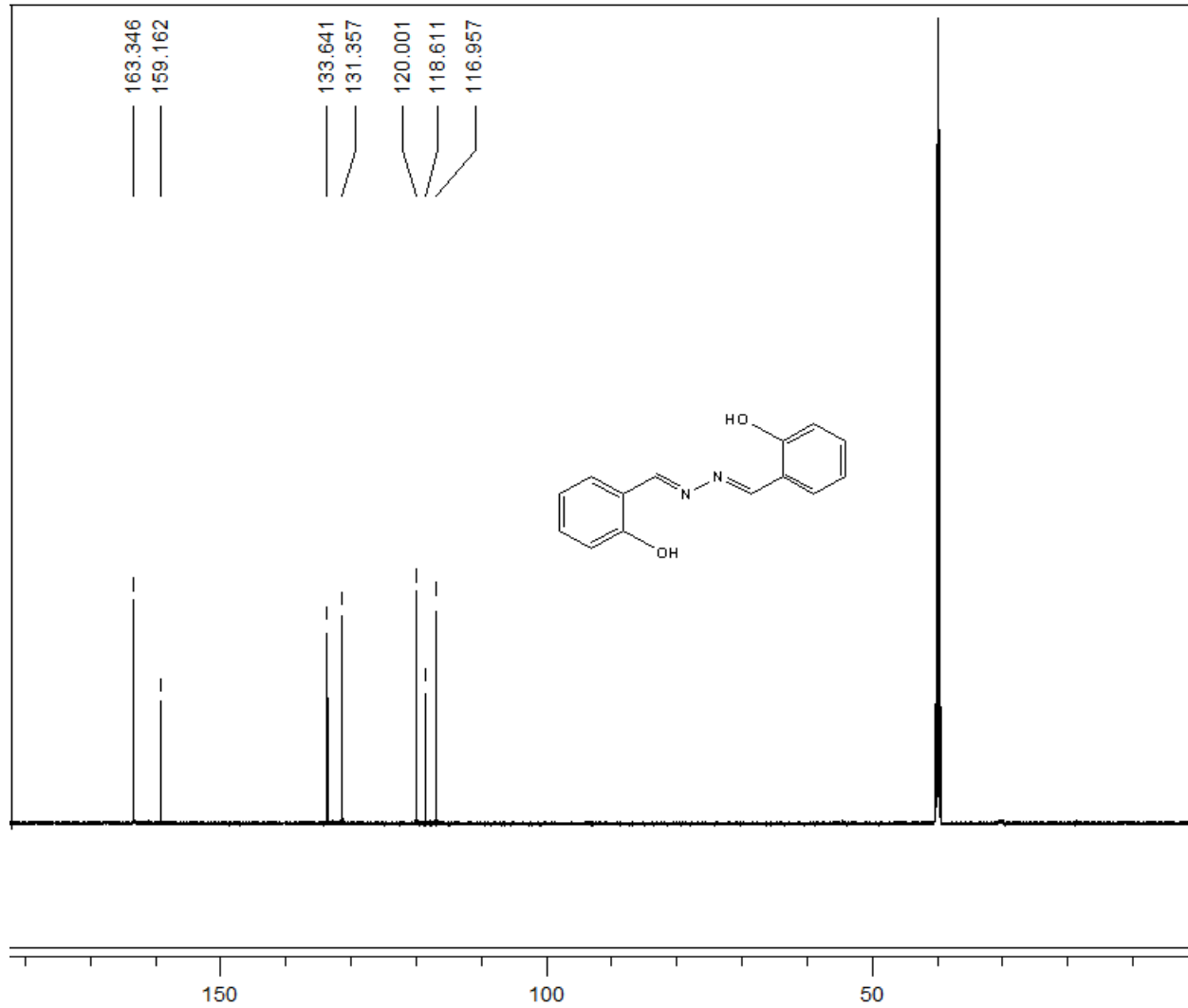
(E)-2-((2-phenilhidrazono)metil)fenol (3I) molekülüne ait ^{13}C -NMR spektrumu



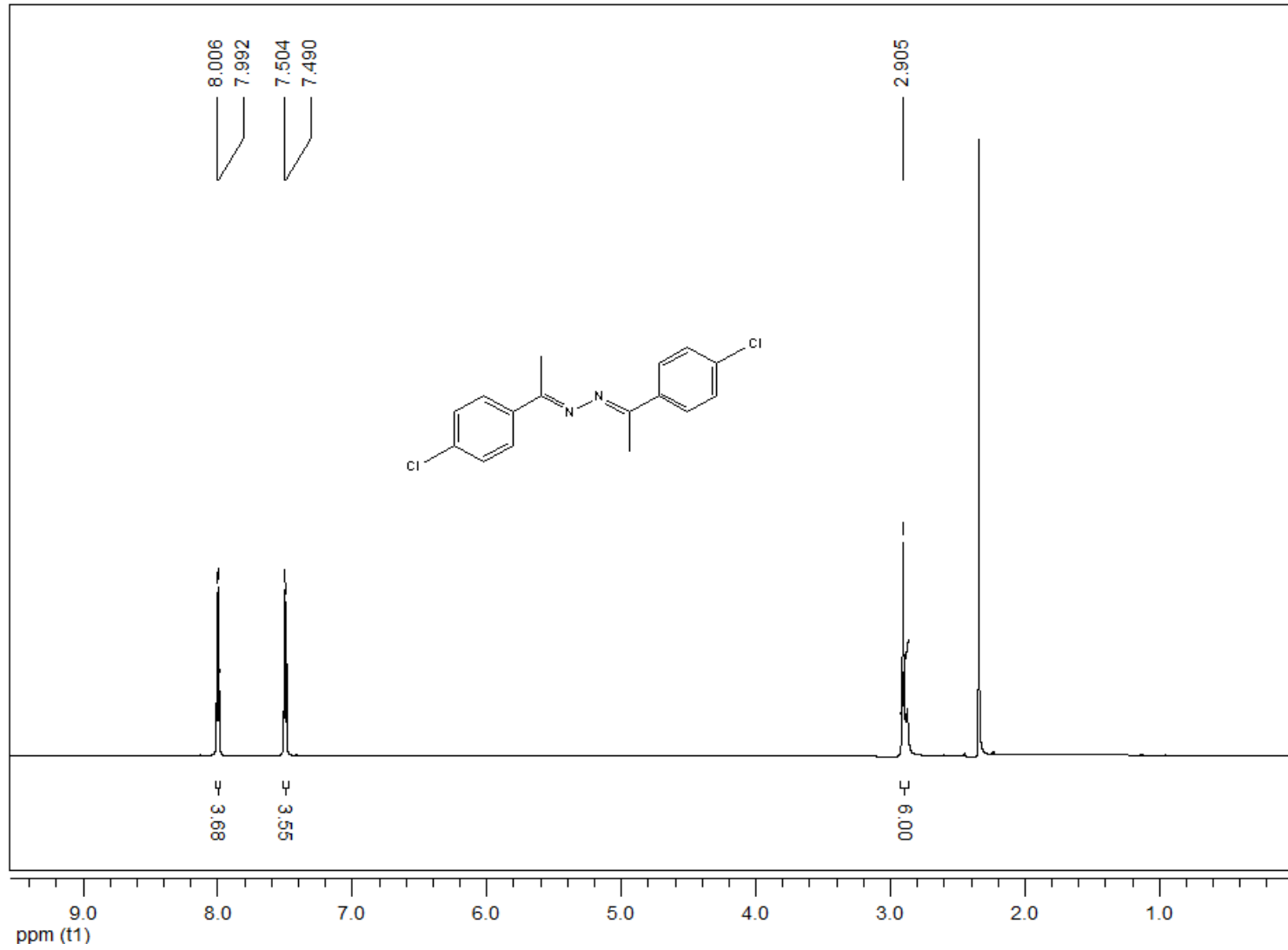
(E)-2-((2-fenilhidrazono)metil)fenol (3I) molekülüne ait GC-MS kromotogramı



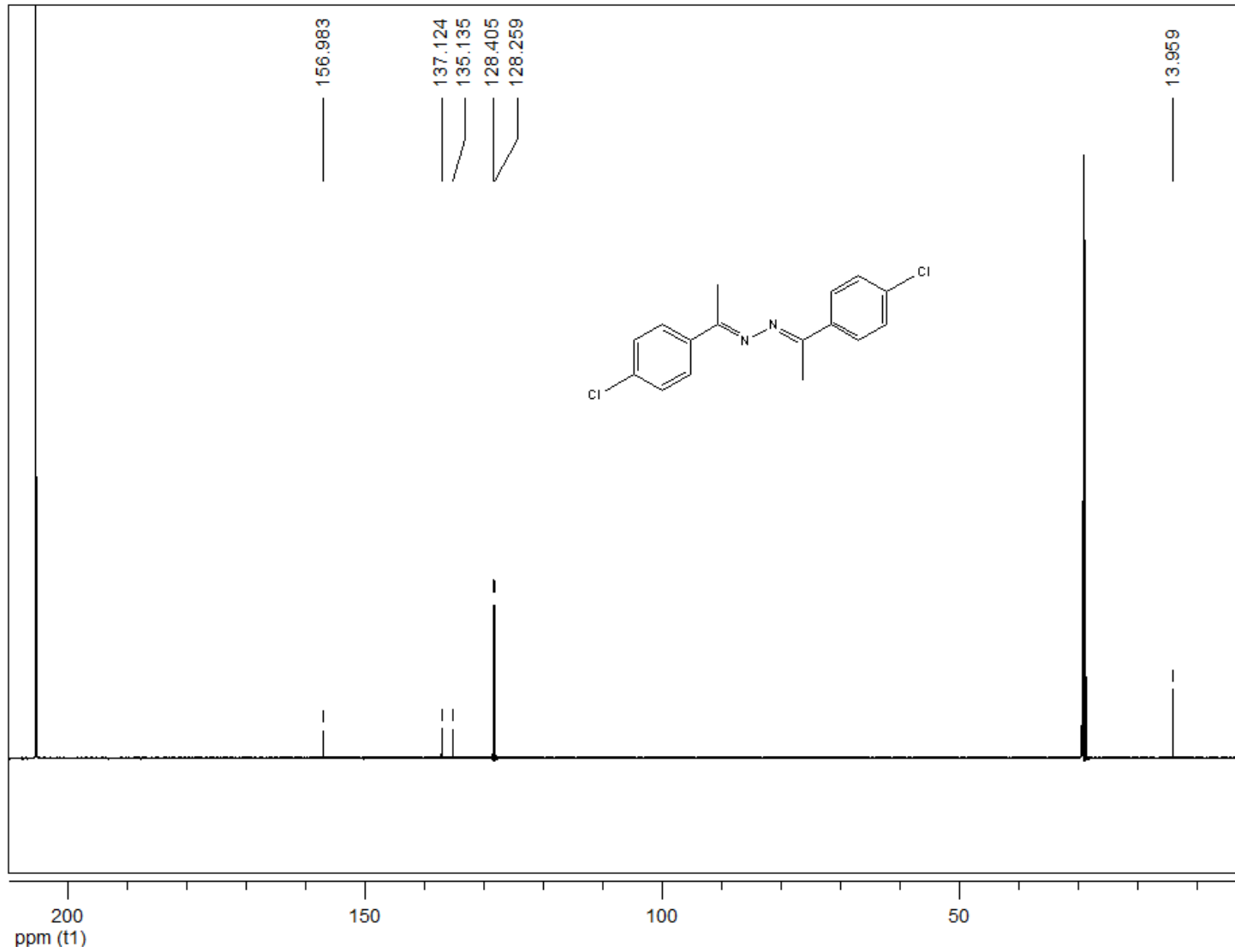
2,2'-((1E,1'E)-hidrazin-1,2-diylidenbis(methaniliden))difenol (3o) molekülüne ait ¹H-NMR spektrumu



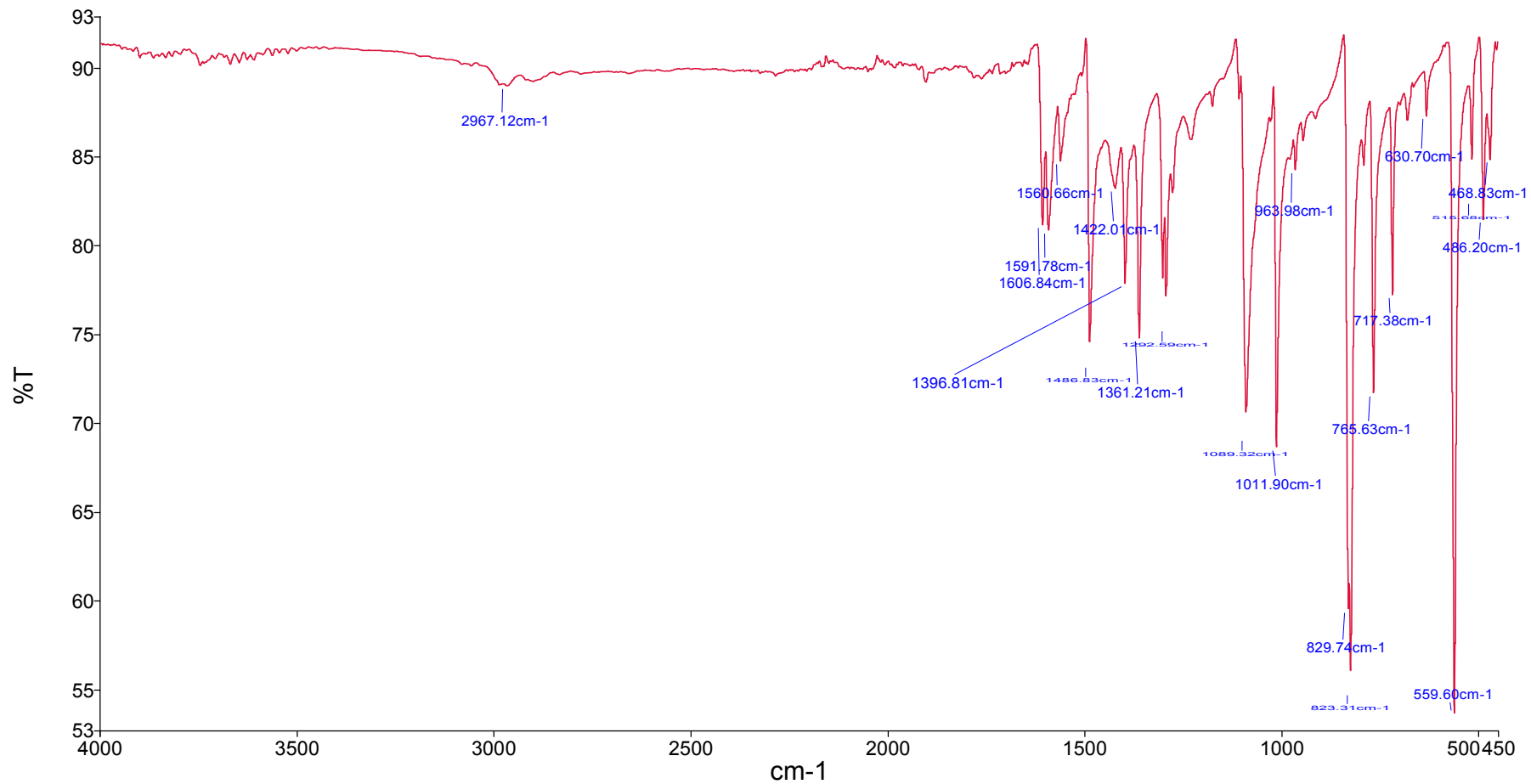
2,2'-((1E,1'E)-hidrazin-1,2-diylidenbis(methanililiden))difenol (3o) molekülüne ait ¹³C-NMR spektrumu



1,2-bis((E)-4-klorobenziliden)hidrazin (3r) molekülüne ait ¹H-NMR spektrumu

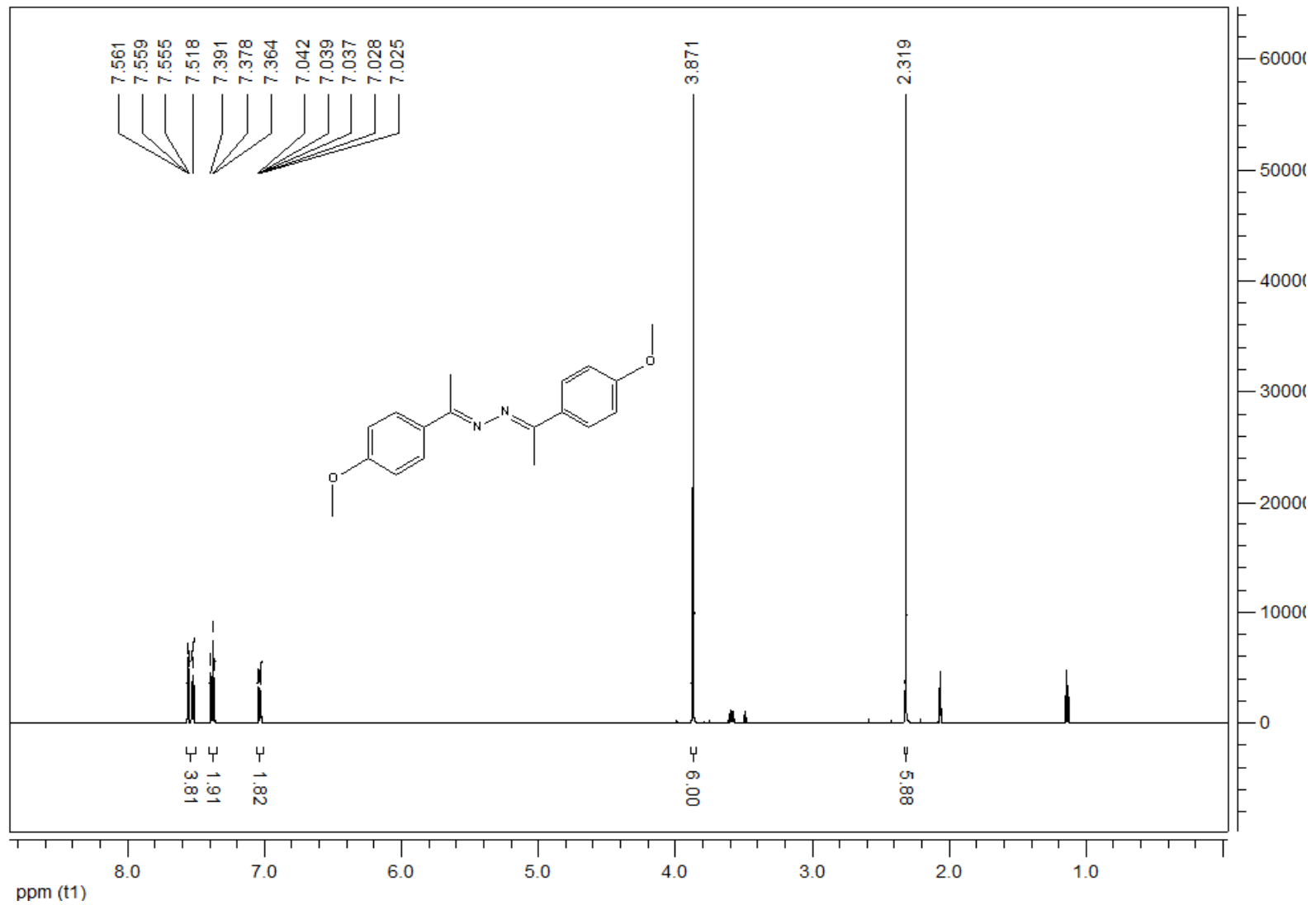


1,2-bis((E)-4-klorobenziliden)hidrazin (3r) molekülüne ait ^{13}C -NMR spektrumu

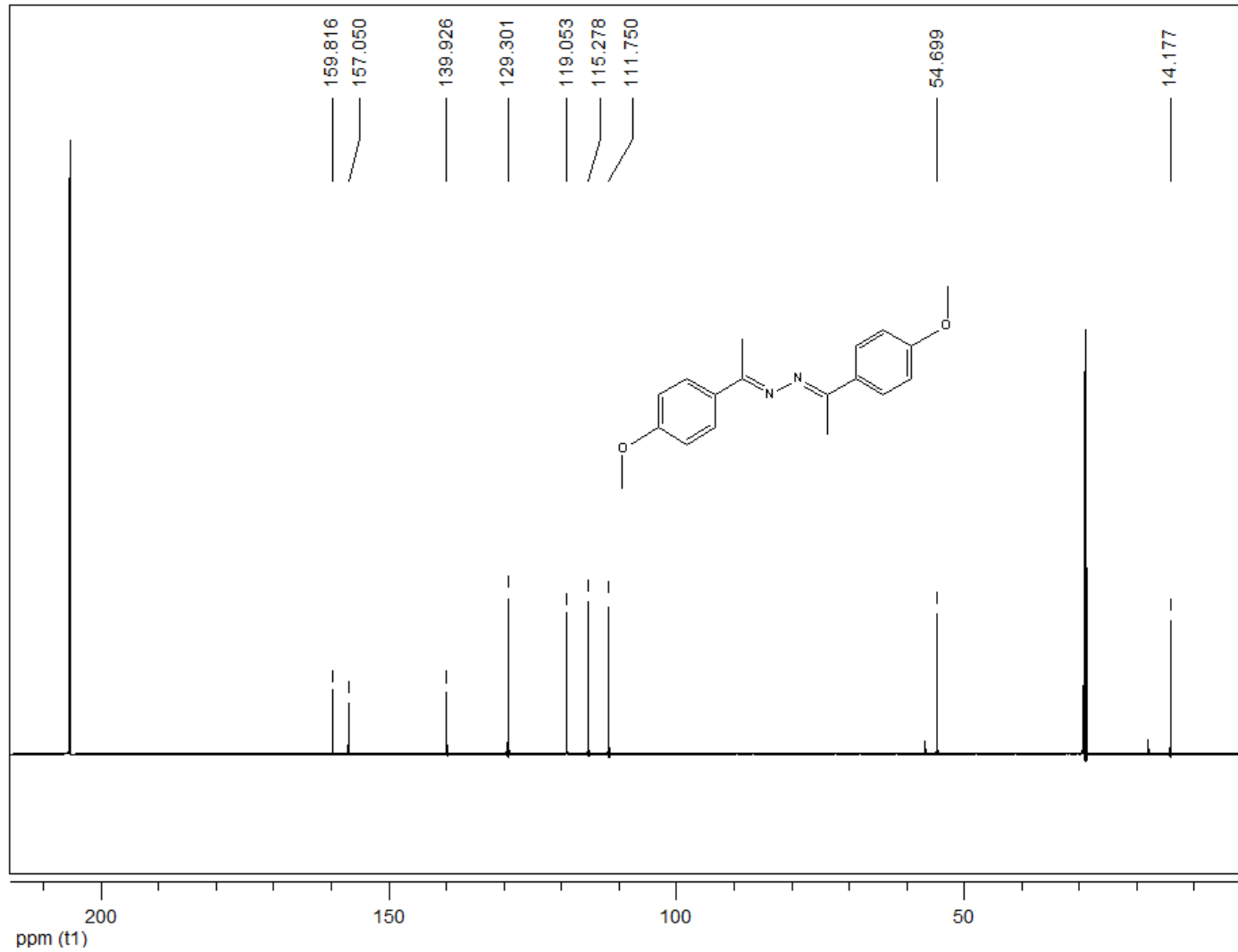


Name: BK-49
 Description: Sample 227 By Administrator Date Saturday, June 28 2014

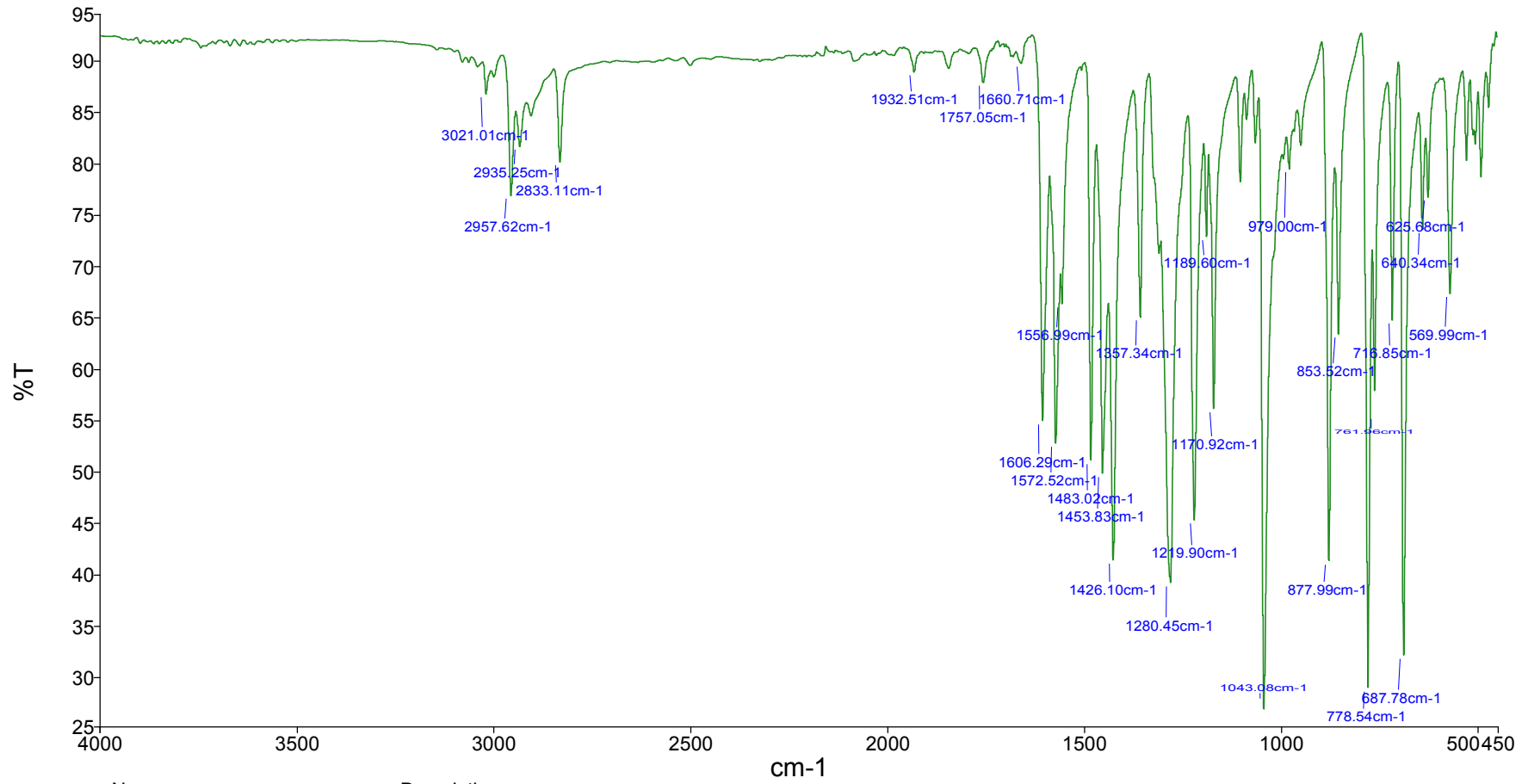
1,2-bis((E)-4-klorobenziliden)hidrazin (3r) molekülüne ait ¹³C-NMR spektrumu



1,2-bis((E)-4-metoksibenziliden)hidrazin (3s) molekülüne ait ¹H-NMR spektrumu



1,2-bis((E)-4-metoksibenziliden)hidrazin (3s) molekülüne ait ¹³C-NMR spektrumu



Name: BK-52
 Description: Sample 221 By Administrator Date Saturday, June 28 2014

1,2-bis((E)-4-metoksibenziliden)hidrazin (3s) molekülüne ait FT-IR spektrumu