

**T.C.
ONDOKUZ MAYIS ÜNİVERSİTESİ
FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ**

YÜKSEK LİSANS TEZİ

**BAZI ASİMETRİK SCHIFF BAZLARININ MİKRODALGA YARDIMIYLA SENTEZİ
VE SPEKTROSKOPİK ÖZELLİKLERİ**

FATMA YALINYİĞİT

KİMYA ANABİLİM DALI

**SAMSUN
2019**

Her hakkı saklıdır.

TEZ ONAYI

Fatma YALINYİĞİT tarafından hazırlanan “Bazı Asimetrik Schiff Bazlarının Mikrodalga Yardımıyla Sentezi ve Spektroskopik Özellikleri” adlı tez çalışması 29/07/2019 tarihinde aşağıdaki jüri tarafından Ondokuz Mayıs Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü Kimya Anabilim Dalı’nda **Yüksek Lisans Tezi** olarak kabul edilmiştir.

Danışman Prof. Dr. Halil KÜTÜK
Kimya Anabilim Dalı

Jüri Üyeleri

Başkan Prof. Dr. Halil KÜTÜK
Ondokuz Mayıs Üniversitesi
Kimya Anabilim Dalı

Üye Prof. Dr. Erbil AĞAR
Ondokuz Mayıs Üniversitesi
Kimya Anabilim Dalı

Üye Dr. Öğr. Üyesi Aliye GEDİZ ERTÜRK
Ordu Üniversitesi
Kimya Anabilim Dalı

Yukarıdaki sonucu onaylarım. .../.../2019

Prof. Dr. Bahtiyar ÖZTÜRK
Enstitü Müdürü

ETİK BEYAN

Ondokuz Mayıs Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü tez yazım kurallarına uygun olarak hazırladığım bu tez içindeki bütün bilgilerin doğru ve tam olduğunu, bilgilerin üretilmesi aşamasında bilimsel etiğe uygun davrandığımı, yararlandığım bütün kaynakları atıf yaparak belirttiğimi beyan ederim.

29/07/2019

Fatma YALINYİĞİT



ÖZET

Yüksek Lisans Tezi

BAZI ASİMETRİK SCHIFF BAZLARININ MİKRODALGA YARDIMIYLA SENTEZİ VE SPEKTROSKOPİK ÖZELLİKLERİ

Fatma Yalınıyğit

Ondokuz Mayıs Üniversitesi
Fen Bilimleri Enstitüsü
Kimya Anabilim Dalı

Danışman: Prof. Dr. Halil Kütük

Bu çalışmada, 2-aminobenzilamin; salisilaldehit, 2-hidroksi-5-bromobenzaldehit, 2-hidroksi-5-metoksibenzaldehit, 2-hidroksi-5-metilbenzaldehit ve 2-hidroksi-5-nitrobenzaldehit ile reaksiyona sokularak karşılık gelen imin (azometin) bileşikleri mikrodalga yardımı ile elde edildi. Ayrıca sentezlenen bu beş azometin bileşiğinden literatürde yer almayan ve başlangıç maddeleri; 2-hidroksi-5-metilbenzaldehit ve 2-hidroksi-5-nitrobenzaldehit olan Schiff bazlarının klasik yöntemle de ilk defa eldesi sağlandı. Sentezlenen bu azometin bileşiklerinin yapıları elementel analiz, IR, ¹H-NMR, ¹³C-NMR teknikleri kullanılarak aydınlatıldı.

Temmuz 2019, 73 sayfa

Anahtar kelimeler: Mikrodalga, Schiff bazları, imin, azometin, *keto-enol* tautomerisi, IR, NMR.

ABSTRACT

Master's Thesis

MICROWAVE ASSISTED SYNTHESIS OF SOME ASYMMETRIC SCHIFF BASES AND THEIR SPECTROSCOPIC PROPERTIES

Fatma Yalınığıt

Ondokuz Mayıs University
Graduate School of Sciences
Department of Chemistry

Supervisor: Prof. Dr. Halil Kütük

In this study, salicylaldehyde, 2-hydroxy-5-bromo-benzaldehyde, 2-hydroxy-5-methoxybenzaldehyde, 2-hydroxy-5-methylbenzaldehyde, and 2-hydroxy-5-nitrobenzaldehyde react with 2-aminobenzylamine to give corresponding imines under microwave irradiation.

However, Schiff bases prepared from 2-hydroxy-5-methylbenzaldehyde and 2-hydroxy-5-nitrobenzaldehyde have been not in literature yet and synthesized under classical heating. In this study, microwave-assisted synthesis method was compared with the classical method.

All the products were confirmed with IR, ¹H NMR, ¹³C NMR spectroscopic and elemental analysis methods.

July 2019, 73 pages

Key Words: Microwave, Schiff bases, imine, azomethine, keto–enol tautomerism, IR, NMR.

ÖNSÖZ VE TEŞEKKÜR

Yüksek lisans tez çalışmam süresince, her aşamasında bilgi ve tecrübesiyle beni yönlendiren, çalışma azmi veren, her konuda yardımcı olan, öğrencisi olmaktan onur duyduğum kıymetli danışman hocam Sayın Prof. Dr. Halil KÜTÜK'e teşekkürü bir borç bilirim.

Çalışmalarım boyunca her türlü laboratuvar tecrübesini ve bilgisini benimle paylaşan, hoşgörü ve yardımlarını esirgemeyen değerli hocam Dr. Öğr. Üyesi Hasan YAKAN'a,

Değerli jüri üyelerim, Prof.Dr. Erbil AĞAR ve Dr. Öğr. Üyesi Aliye GEDİZ ERTÜRK'e

Çalışmalarıma ait IR Spektrumlarının alınmasında yardımını esirgemeyen yüksek lisans arkadaşım Hatice YİĞİT'e,

Lisans ve yüksek lisans eğitimimi tamamladığım Ondokuz Mayıs Üniversitesi Kimya bölümünde görev yapan ve eğitimim boyunca maddi manevi desteklerini esirgemeyen, kardeşlerimden ayırmadığım Öğr. Gör. Seher MERAL ve Arş. Gör. Songül ŞAHİN'e,

Yüksek lisans öğrenciliğim süresince zamanımızın çoğunu birlikte geçirdiğimiz, değerli ve candan arkadaşlarım Seda Nur AYGÜN, Fatih KAVRAZ, İbrahim Hakkı SANCAK, Yasemin PİŞKİN, Hande ESERCİ, Hilal ÇİM, Arş. Gör. Taşkın BASILI, Arş. Gör. Nihal ERMİŞ'e

Tüm eğitimlerim süresince değerli bilgi ve tecrübeleriyle yetişmemde pay sahibi olan bütün hocalarıma, kimya bölümü teknisyeni Öğr. Gör. Kazım CANBULAT'a, Öğr. Gör. Seyhan ÖZTÜRK'e ve yine çalışmalarım sürecinde fazlasıyla yardımını aldığım yüksek lisans arkadaşım Onur Erman DOĞAN'a, teşekkürü bir borç bilirim.

Öğrenim hayatım boyunca maddi manevi hiçbir desteğini esirgemeyen annem Nuriye YALINYİĞİT, babam Hasan YALINYİĞİT ve kardeşim Asiye YALINYİĞİT'e destekleri ve sevgileri için çok teşekkür ederim.

Ayrıca yüksek lisans eğitimimin son yılında hayatıma giren, maddi manevi hiçbir desteğini ve sevgisini esirgemeyen değerli nişanlım Oktay GÜLBOY'a teşekkür ederim.

Bu tez çalışması, PYO.FEN.1904.16.019 nolu proje olarak Ondokuz Mayıs Üniversitesi tarafından desteklenmiştir.

Temmuz 2019, Samsun

Fatma Yalinyiğit

İÇİNDEKİLER DİZİNİ

ÖZET.....	i
ABSTRACT.....	ii
ÖNSÖZ VE TEŞEKKÜR.....	iii
İÇİNDEKİLER DİZİNİ.....	iv
SİMGELER VE KISALTMALAR.....	vi
ŞEKİLLER DİZİNİ.....	vii
ÇİZELGELER DİZİNİ.....	ix
1. GİRİŞ.....	1
2. TEMEL BİLGİLER.....	2
2.1. Schiff Bazlarının Adlandırılması.....	2
2.2. Schiff Bazlarının Bazı Özellikleri.....	3
2.2.1. Schiff bazlarında hidrojen bağı.....	3
2.2.2. Schiff bazlarında enol-imin, keto-amin tautomerisi.....	4
2.2.3. pH'ın Schiff bazlarına etkisi.....	6
2.2.4. Sulu ortamın Schiff bazlarına etkisi.....	6
2.2.5. Schiff bazlarının termokromik ve fotokromik etkileri.....	7
2.2.6. Aromatik yapıda bulunan grupların Schiff bazları oluşumuna etkisi.....	8
2.2.7. Schiff bazlarının biyolojik aktivitesi.....	8
2.2.8. Schiff bazlarının kullanım alanları.....	10
2.3. Schiff Bazlarının Genel Sentez Yöntemi.....	12
2.3.1. Genel Schiff bazı oluşum reaksiyonu.....	12
2.3.2. Schiff Bazlarının asit katalizliğinde oluşum mekanizması.....	12
2.4. Mikrodalga Kimyası.....	14
2.5. Mikrodalga Teorisi.....	14
2.5.1. Elektromanyetik ışın veya elektromanyetik radyasyon.....	14
2.5.2. Mikrodalga ışınmanın özellikleri.....	15
2.5.3. Mikrodalga dielektrik ısıtma.....	16
2.5.4. Mikrodalga destekli sentez.....	18
2.5.5. Mikrodalga madde etkileşimi.....	19
2.5.6. Mikrodalganın madde üzerindeki ısıtma etkisi.....	20
2.5.7. Mikrodalga destekli sentezin avantajları.....	22
2.5.8. Schiff bazlarının sentez yöntemleri.....	22
3. MATERYAL VE YÖNTEM.....	26
3.1. Kullanılan Kimyasal Maddeler.....	26
3.2. Kullanılan Aletler.....	26
3.3. Bazı asimetric Schiff bazlarının mikrodalga yöntemi ile sentezi.....	26
3.3.1. 2-(((2-Aminobenzil)imino)metil)fenol sentezi.....	28
3.3.2. 2-(((2-Aminobenzil)imino)metil)-4-bromofenol sentezi.....	31
3.3.3. 2-(((2-Aminobenzil)imino)metil)-4-metoksifenol sentezi.....	34
3.3.4. 2-(((2-Aminobenzil)imino)metil)-4-metilfenol sentezi.....	37
3.3.5. 2-(((2-Aminobenzil)imino)metil)-4-nitrofenol sentezi.....	39
3.4. Bazı asimetric Schiff bazlarının klasik yöntemi ile sentezi.....	40
3.4.1. 2-(((2-Aminobenzil)imino)metil)-4-metilfenol sentezi.....	40
3.4.2. 2-(((2-Aminobenzil)imino)metil)-4-nitrofenol sentezi.....	43
4. BULGULAR VE TARTIŞMA.....	47
4.1. Azometin Bileşiklerin Spektroskopik Yöntemlerine Ait Çizelgeler.....	47
4.2. Schiff Bazı Sentezinde Klasik ve Mikrodalga Yöntemlerinin Kıyaslanması..	52

5. SONUÇ VE ÖNERİLER	54
KAYNAKLAR	56
ÖZGEÇMİŞ	60



SİMGELER VE KISALTMALAR

SİMGELER

Å	Angstrom
ν	Frekans
I	Nokta ışık kaynağından yayılan elektromanyetik radyasyonların enerjileri
d	Uzaklık
GHz	Gigahertz
ppm	Milyonda bir
mL	Milimetre
mmol	Milimol
g	Gram
<i>o</i> -	Orto
α -	Alfa
λ	Dalga Boyu

KISALTMALAR

PVC	Polivinil Klorür
MD	Mikrodalga
FTIR	Fourier Dönüşümlü Kızılötesi Spektroskopisi
¹ H-NMR	Proton Nükleer Manyetik Rezonans Spektroskopisi
¹³ C-NMR	Karbon 13 Nükleer Manyetik Rezonans Spektroskopisi
İTK	İnce Tabaka Kromatografisi
E.n.	Erime Noktası

ŞEKİLLER DİZİNİ

Şekil 2.1.	Schiff bazının genel yapısı	2
Şekil 2.2.	Schiff bazlarının enolimin-ketoamin tautomerleri	4
Şekil 2.3.	Azometin bileşiklerinde oluşan rezonans yapılar.....	5
Şekil 2.4.	Salisilaldehitten türetilen Schiff bazlarının kristal formları	7
Şekil 2.5.	Aromatikliğin Schiff bazlarına etkisi	8
Şekil 2.6.	N-Alkil Salisilaldehitin Schiff bazı reaksiyonu	8
Şekil 2.7.	Pridoksal (B ₆ vitamini).....	9
Şekil 2.8.	Transaminasyon tepkime mekanizmasında Schiff bazı ürün oluşumu .	10
Şekil 2.9.	Genel Schiff bazı oluşum reaksiyonu.....	12
Şekil 2.10.	Schiff bazlarının iki basamaklı oluşum mekanizması.....	13
Şekil 2.11.	Mikrodalga ışının elektrik ve manyetik alan bileşenleri (Hayes, 2002).	16
Şekil 2.12.	(a) Dipol kutuplanma ve (b) iyonik iletim mekanizması (Kappe vd, 2012; Singha vd, 2019)	18
Şekil 2.13.	Mikrodalga ışınlarının farklı maddeler ile etkileşimi (Kappe vd, 2012; Singha vd, 2019)	20
Şekil 2.14.	Konvansiyonel (a) ve MW ısıtmanın (b) karşılaştırılması (Kappe vd, 2012; Singha vd, 2019)	21
Şekil 2.15.	<i>o</i> -Nitroanilin'in aşırı miktarda benzaldehit ile tepkimesi.....	24
Şekil 2.16.	Aşırı miktarda <i>o</i> -nitroanilin'in benzaldehit ile tepkimesi.....	24
Şekil 2.17.	Karbonil bileşileri ve primer aminlerden azometin sentez reaksiyonu .	25
Şekil 3.1.	Kullanılan aldehitler	27
Şekil 3.2.	Sentez çalışmalarında kullanılan mikrodalga reaktörü	27
Şekil 3.3.	Mikrodalga reaktöre ait hava kompresörü	28
Şekil 3.4.	2-(((2-Aminobenzil)imino)metil)fenol sentez tepkimesi	29
Şekil 3.5.	2-(((2-Aminobenzil)imino)metil)fenol için IR spektrumu.....	29
Şekil 3.6.	2-(((2-Aminobenzil)imino)metil)fenol için ¹ H-NMR spektrumu (CDCl ₃)	30
Şekil 3.7.	2-(((2-Aminobenzil)imino)metil)fenol için ¹³ C-NMR spektrumu (CDCl ₃).....	31
Şekil 3.8.	2-(((2-Aminobenzil)imino)metil)-4-bromofenol sentez tepkimesi.....	32
Şekil 3.9.	2-(((2-Aminobenzil)imino)metil)-4-bromofenol için IR spektrumu.....	33
Şekil 3.10.	2-(((2-Aminobenzil)imino)metil)-4-bromofenol için ¹ H-NMR spektrumu (CDCl ₃).....	33
Şekil 3.11.	2-(((2-Aminobenzil)imino)metil)-4-bromofenol için ¹³ C-NMR spektrumu (CDCl ₃).....	34

Şekil 3.12.	2-(((2-Aminobenzil)imino)metil)-4-metoksifenol sentez tepkimesi.....	35
Şekil 3.13.	2-(((2-Aminobenzil)imino)metil)-4-metoksifenol için IR spektrumu ..	36
Şekil 3.14.	2-(((2-Aminobenzil)imino)metil)-4-metoksifenol için ¹ H-NMR spektrumu (CDCl ₃).....	36
Şekil 3.15.	2-(((2-Aminobenzil)imino)metil)-4-metoksifenol için ¹³ C-NMR spektrumu (CDCl ₃).....	37
Şekil 3.16.	2-(((2-Aminobenzil)imino)metil)-4-metilfenol sentez tepkimesi	38
Şekil 3.17.	2-(((2-Aminobenzil)imino)metil)-4-metilfenol için IR spektrumu.....	38
Şekil 3.18.	2-(((2-Aminobenzil)imino)metil)-4-nitrofenol sentez tepkimesi	39
Şekil 3.19.	2-(((2-Aminobenzil)imino)metil)-4-nitrofenol için IR spektrumu.....	40
Şekil 3.20.	2-(((2-Aminobenzil)imino)metil)-4-metilfenol sentez tepkimesi	41
Şekil 3.21.	2-(((2-Aminobenzil)imino)metil)-4-metilfenol için ¹ H-NMR spektrumu (CDCl ₃).....	42
Şekil 3.22.	2-(((2-Aminobenzil)imino)metil)-4-metilfenol için ¹³ C-NMR spektrumu (CDCl ₃).....	43
Şekil 3.23.	2-(((2-Aminobenzil)imino)metil)-4-nitrofenol sentez tepkimesi.....	44
Şekil 3.24.	2-(((2-Aminobenzil)imino)metil)-4-nitrofenol için ¹ H-NMR spektrumu (CDCl ₃).....	45
Şekil 3.25.	2-(((2-Aminobenzil)imino)metil)-4-nitrofenol için ¹³ C-NMR spektrumu (CDCl ₃).....	46
Şekil 4.1.	Bazı Schiff bazlarının mikrodalgada elde edilen reaksiyon % verimlerinin klasik ısıtma verileriyle karşılaştırılması.....	52
Şekil 4.2.	Bazı Schiff bazlarının mikrodalgada elde edilen reaksiyon sürelerinin klasik ısıtma verileriyle karşılaştırılması.....	53

ÇİZELGELER DİZİNİ

Çizelge 2.1. Farklı çözücülerin kayıp tanjant ($\tan \delta$) değerleri	17
Çizelge 4.1. Elde edilen azometin bileşikleri için karakteristik IR titreşim değerleri (cm^{-1})	47
Çizelge 4.2. Elde edilen azometin bileşiklerine ait ^1H -NMR kimyasal kayma (δ) değerleri(ppm)	48
Çizelge 4.3. Elde edilen azometin bileşiklerine ait ^{13}C -NMR kimyasal kayma (δ) değerleri(ppm)	49
Çizelge 4.4. Sentezlenen azometin bileşiklerinin klasik ve mikrodalga yöntemlerinin karşılaştırılması ve erime noktaları	50
Çizelge 4.5. Sentezlenen azometin bileşiklerinin elementel analiz sonuçları.....	51



1. GİRİŞ

Schiff bazı, imin ya da azometin olarak bilinen, koordinasyon kimyasında ligand olarak kullanılan, (C=N) grubu içeren bileşikler olup, ilk defa 1864 yılında Alman kimyacı Hugo SCHIFF tarafından sentezlenmiştir. Bu nedenle de “Schiff Bazları” olarak bilinmektedir. Schiff bazları $RCH=NR'$ genel formülüne sahip, R grubu alkil, aril, heteroaril ya da hidrojen olabilir. R' grubu ise alkil, aril, heteroaril, hidrojen ya da metal (Al, Si...) olabilen bileşiklerdir.

Schiff bazları; aminotiyoller, o-amino fenoller, aminoalkoller, α -amino asitler gibi bileşiklere asetonun ya da salisilaldehitin katılmasından türetilebilir (Taşkın vd, 2012).

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

Schiff bazı, C=N bağına organometalik ya da hidrür bileşiklerinin eklenmesi, Diels-Alder tepkimelerinde azotlu halka oluşumu, beta-laktam vb. biyolojik öneme sahip bileşiklerin sentezi, kiral ve kiral olmayan salen metal komplekslerinin oluşumu gibi pek çok tepkimede ara ürün olarak meydana gelmektedir. Schiff bazları yaşamın temel tepkimelerinden biri olan transaminasyon basamağı için de önemli bir ara üründür. Diğer önemli bir nokta ise albuminin glikolizinde meydana çıkmasıdır ki bu ürün alzheimer ve kardiyovasküler rahatsızlıkların belirtisi olan Amadori bileşenlerinin ara ürünüdür (Qin vd, 2013).

oldugu bileşiklere ise **aldiminler** denir. Eger iminler anilinden türüyorlarsa **anilinler** olarak adlandırılırlar.

Azometin bileşikleri genellikle türetildikleri aldehit ya da ketonun ismine –imin kelimesi eklenerek veya –aldimin ve -ketimin son ekleri eklenerek ifade edilirler. Örneğin; $\text{CH}_3\text{CH}=\text{NCH}_3$ asetaldehit metilimin ya da N-metilasetaldimin, $\text{CH}_3\text{N}=\text{C}(\text{CHMe}_2)_2$ ise N-metildiizopropil ketimin olarak adlandırılır (Layer, 1962; Smith, 1965; Schiff. 1869).

2.2. Schiff Bazlarının Bazı Özellikleri

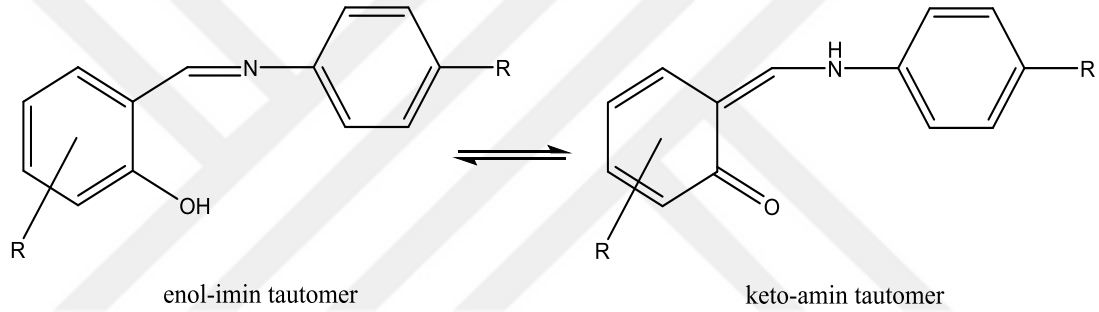
2.2.1. Schiff bazlarında hidrojen bağı

Orto pozisyonunda hidroksil (-OH) grubu içeren aromatik aldehitlerden hazırlanan Schiff bazlarında iki tip molekül içi hidrojen bağı (O-H...N veya O...H-N) oluşmaktadır. Hidrojen bağının tipi molekülün stereokimyasına ve azot atomu üzerindeki substitüe gruba bağlı değildir. Yalnızca kullanılan aldehitin türüne bağlıdır (Gavranic vd, 1996). Yapılan araştırmalara göre imin grubu üzerinde bulunan aril veya alkil gruplarının sterik etki oluşturarak birbirlerini itmeleri moleküldeki hidrojen bağının kuvvetlenmesini sağlamaktadır. Bu durum, daha uygun konumda hidrojen bağı oluşmasına imkan vermektedir. Uygun konumda hidrojen bağı sterik itme sonucu moleküldeki şelat halkasının düzlemselliğinin artmasının bir sonucudur (Filarowski vd, 1999).

Salisilaldimin komplekslerinin X-ışınları kristalografisi ile yapılarının aydınlatılması konusunda pek çok çalışma yapılmasına rağmen, serbest ligantları oldukça az çalışılmıştır. Benzer bileşik olan 2-hidroksi-1-naftaldimin bileşiklerinde yapılan çalışmalarda (Gavranic vd, 1996; Kaitner ve Pavlovic, 1996; Hokelek vd, 1995) çok kuvvetli O-H...N şeklinde (Bağ uzunluğu 1,936 Å) hidrojen bağının olduğu bulunmuştur. Bu tür hidrojen bağının sonucu olarak bileşik keto formuna kaymaktadır. Enol-imin formunda C-O bağının uzunluğu 1.362 Å iken keto-amin formunda C=O bağının uzunluğu 1.222 Å bulunmuştur. Ayrıca bu etkiden dolayı oksijenin bağlı olduğu karbona komşu C=C bağının da kısaldığı görülmüştür (Gavranic vd, 1996).

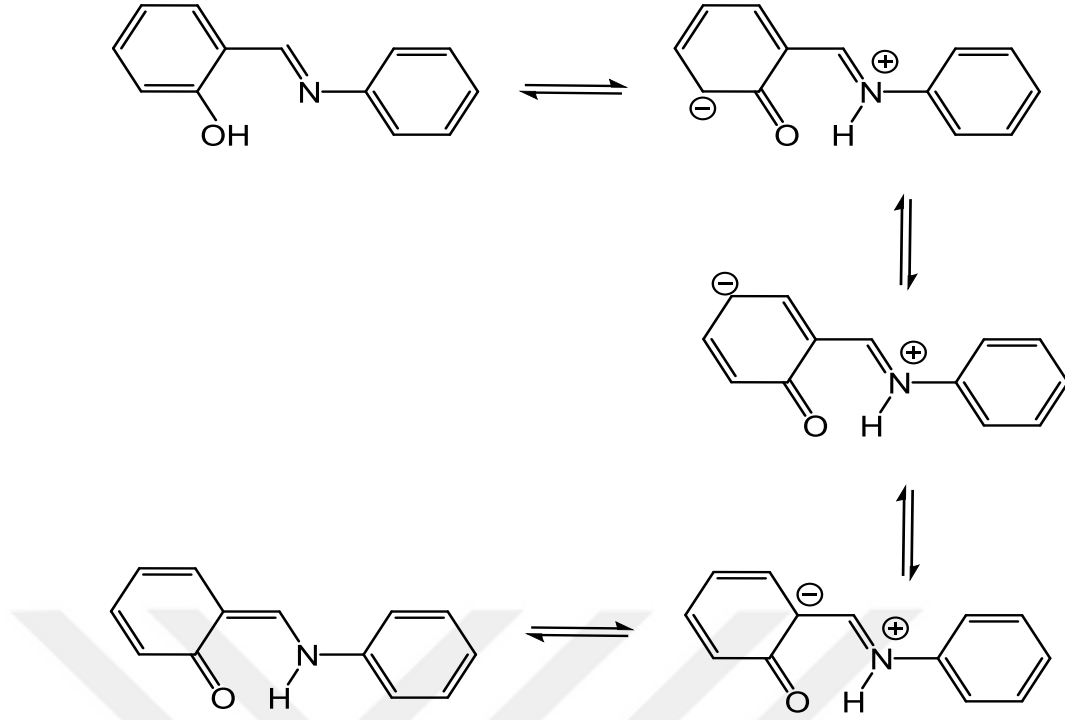
2.2.2. Schiff bazlarında enol-imin, keto-amin tautomerisi

Schiff bazlarının bazıları keto-enol tautomerizm gibi proton transferinin söz konusu olduğu tautomerik özellik göstermektedir. Genellikle *orto* hidroksi grup içeren aldehitlerden oluşan bu tür bileşiklerde enol-imin, keto-amin olmak üzere iki tip tautomerik form mevcuttur (Arduengo vd, 1992). Schiff bazlarda enol-imin ve keto-amin tautomerizmi, Pridoksal bileşiği ile α -aminoasitler arasında gerçekleşen transaminasyon olayı ile aynı olduğundan bu tür bileşiklerin biyolojik aktiflik göstermekte ve biyolojik sistemlerde önemli rol oynamaktadır (Miyaura ve Suzuki, 1995). Bu tür bileşiklerin tautomerik formlarına örnek Şekil 2.2’de gösterilmektedir (Herrmann vd, 1998). Basit aldehit ve ketonlardan oluşan Schiff bazı bileşiklerinin çoğu keto formunu tercih etmektedir.



Şekil 2.2. Schiff bazlarının enolimin-ketoamin tautomerleri

Ayrıca, 3- ve/veya 5- pozisyonlarındaki elektron çekici substitüentlerin varlığında ve seçilen keton *o*-hidroksiasetofenon tipi bileşikler olduğunda tautomerleşme görülmektedir (Zhang vd, 1999; Leadbeater, 2005). Bunun yanı sıra *orto* pozisyonunda hidroksil (–OH) grubu içeren Schiff bazlarının fenol halkasında yer alan substitüentler de hem tautomeri dengesinin değişmesine sebep olmakta hem de oluşan hidrojen bağının kuvvetine etki etmektedirler. Eğer hidroksil (–OH) grubuna göre *o*- ve *p*- pozisyonunda yer alan elektron çekici gruplar varsa, asitliğin artmasını sağlarken, keto yapısını da rezonans ve indüktif etkiyle kararlı halde tutabilir ki bu da hidrojenin azot atomuna geçmesine sebep olur. Bu şekilde keto tautomer oranı artmaktadır.(Wozniak vd, 1995; Filarowski vd, 1999; Filarowski vd, 2002).



Şekil 2.3. Azometin bileşiklerinde oluşan rezonans yapılar

Schiff bazı olarak bilinen bazı imin bileşikleri imin-enamin tautomer dengesine sahiptir. α -Hidrojeni taşıyan karbonil bileşikleri primer aminlerle reaksiyona girdiğinde, karbon-azot (C=N) çift bağı içeren bileşik oluşturmak için dehidrasyona uğrar. Dehidrasyon sonucu oluşan ilk ara ürün bir imindir. Burada tercih edilen ürün de enaminden ziyade imindir (Uozumi vd, 1999). Enamin, yalnızca azot atomunda hidrojen olmadığı zaman karardır ($R_2C=CR-NR_2$). Aksi takdirde, imin formu daha baskındır. Enamin başlangıçta oluşsa bile, hızlı bir şekilde daha kararlı imin formuna dönüşerek tautomerleşir (Uozumi vd, 1999). Bu tautomerik formların oluşumu Schiff bazlarının hidrojen bağı oluşturma yeteneklerine ve çözücü polaritesine çok bağlıdır (Sakurai vd, 2002).

Tautomerleşme ilk olarak 1961 yılında Dudek ve Holm tarafından 1-hidroksinaftaldimin bileşiklerinde yapılan çalışmalar ile gösterilmiş, sonrasında 2-hidroksi-1-naftaldehit bileşiği ile bazı alifatik ve aromatik aminlerle sentezlenen azometin bileşiklerinde çalışmalar devam ettirilmiştir. Bu çalışmalar neticesinde, polar çözücülerde keto tautomerizminin, apolar çözücülerde ise enol tautomerizminin baskın olduğu 1H -NMR, UV-Vis gibi spektroskopik yöntemlerle ortaya konulmuştur (Dudek, 1965; Dudek ve Bloom, 1971).

2.2.3. pH'm Schiff bazlarına etkisi

İmin oluşumu çok düşük ve çok yüksek pH'da yavaştır ve genel olarak pH 4-5 arasında en hızlı gerçekleşir. Önemli basamak, protonlanmış alkolün bir su molekülü kaybederek iminyum iyonu haline geldiği basamaktır. Asit; alkol grubunu protonlayarak zayıf ayrılan bir grubu (-OH), iyi ayrılan bir gruba (OH_2^+) çevirir. Eğer hidronyum iyonu derişimi çok yüksekse tepkime daha yavaş ilerler. Çünkü aminin kendisi önemli oranda protonlanır ve bu da ilk basamakta gerekli nükleofil derişimini azaltacak bir etkidir. Hidronyum iyon derişimi çok az ise, tepkime yine yavaşlar, çünkü protonlanmış aminoalkol derişimi azalır. pH= 4-5 aralığı Schiff bazı sentezi için en uygun ortamı sağlar (Gavranic vd, 1996; Solomons ve Fryhle, 2002).

2.2.4. Sulu ortamın Schiff bazlarına etkisi

Karbonil bileşikleri ile primer aminlerin kondenzasyonundan oluşan *N*-alkil ve aril süstitüe imin yapısındaki Schiff bazlarının kondenzasyon dengesi sulu veya kısmen sulu çözeltilerde büyük ölçüde ters yöne kaymaya yatkındır. Kondenzasyonlar, genellikle suyun azeotrop teşkili sonucu destilasyon yoluyla ortamdan uzaklaştırılabildiği çözeltilerde yapılır. α - Pozisyonunda süstitüent taşımayan formaldehit çoğu zaman aminlerle başarılı kondenzasyon yapamaz. Çünkü başlangıçta teşekkül etmiş olan iminler daha sonra dimerik veya polimerik kondenzasyona kadar giderler. α - Pozisyonunda dallanmış süstitüe gruplar bulunan alifatik aldehitler aminlerle iyi bir verimle kondense olurlar. Örneğin; tersiyer alifatik aldehitler oda sıcaklığında hemen hemen kantitatif miktarlarda imin verirler. Aromatik aldehitler ise reaksiyonda meydana gelen suyun çoğu kez uzaklaştırılması gerekmeden çok kolay kondenzasyona uğrarlar. İmin vermek hususunda ketonlar aldehitlerden daha az reaktiftirler. Asidik katalizörler kullanarak yüksek reaksiyon sıcaklığına ve çok uzun reaksiyon süresinde teşekkül eden suyun uzaklaştırılmasıyla iyi verimle Schiff bazları elde edilebilir. Ketonlardaki sterik engel etkisi, bu yapıyı oldukça inaktif kılar. Tersiyer alkil gruplarına sahip aminlerle alifatik aldehitler de başarılı kondenzasyonlar verir (Greenwod ve Earnshaw, 1997).

2.2.5. Schiff bazlarının termokromik ve fotokromik etkileri

Katı hal çalışmalarında azometin bileşiklerinin aldehit tarafında *orto* konumunda hidroksil (-OH) grubunun bulunması hem termokromik (ısıyla renk değiştirme) hem de fotokromik (ışıkla renk değiştirme) etkilerin temel şartı olarak kabul edilebilir. *o*-Hidroksi Schiff bazlarının büyük bölümü ısı ve ışık etkisiyle proton transferi meydana getirirler. Bu özellikleri onların fotokromizm ve termokromizm göstermesine neden olmaktadır. Schiff bazlarının fotokromizm ve termokromizm göstermesinin diğer bir nedeni de kristal ve moleküler yapılarıdır. Termokromizm gösteren Schiff bazları düzlemsel bir yapıya sahip ve sıkı istiflenmiş haldeyken, fotokromizm gösteren bileşikler düzlemsel olmayıp daha gevşek bir şekilde istiflenmişlerdir (Hadjoudis vd, 1987).

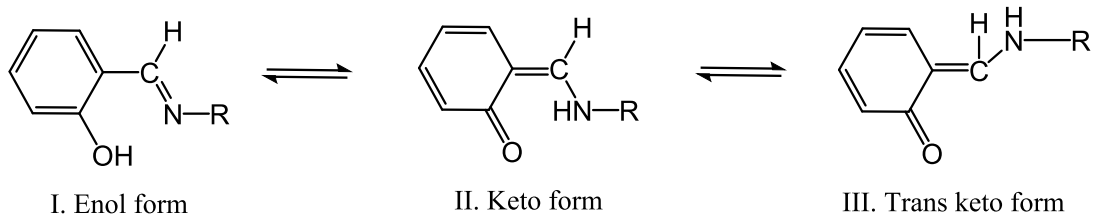
Termokromik türler cis-keto form ile oluşurken, fotokromik türler trans-keto form ile meydana gelmektedir. Termokromik moleküllerin düzlemsel yapısından dolayı cis-trans dönüşümü mümkün değilken, fotokromik moleküllerde bu dönüşüm kolaylıkla gerçekleşmektedir. Bir Schiff bazının fotokromizm gösterebilmesi için moleküler dönme sağlayan iki molekül arasındaki uzaklığın, en az 3.5 Å olması gerektiği bildirilmiştir. Bu değer 3.5 Å'dan daha düşük olması durumunda moleküler dönme engelleneceğinden Schiff bazı molekülün fotokromizm göstermesi mümkün olmayacaktır (Hadjoudis vd, 1987).

Kristal formda aşağıda önerilen model, düzlemsel moleküllerde sıcaklığa duyarlı bir denge olarak termokromizmi sergiler;

I: Enol formu; düşük sıcaklarda kararlı,

II: Keto formu; yüksek sıcaklıklarda kararlı,

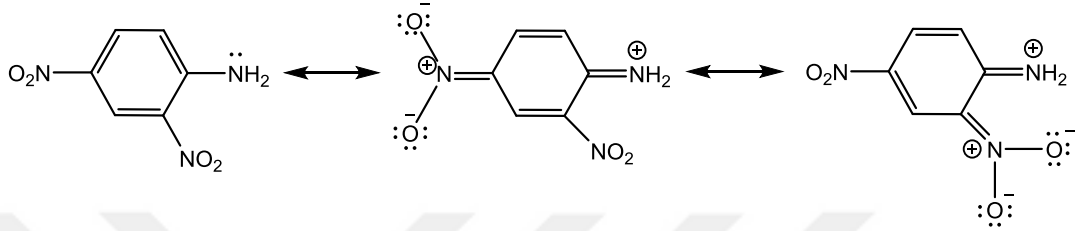
III: Trans keto formu; düzlemsel olmayan yapı, yüksek enerjiye dayalı proton transferi oluşturan yapı (Hadjoudis vd, 1978).



Şekil 2.4. Salisilaldehitten türetilen Schiff bazlarının kristal formları

2.2.6. Aromatik yapıda bulunan grupların Schiff bazları oluşumuna etkisi

Aromatik aminlerin *p*- pozisyonunda elektron çekici sübstitüentler (NO₂ gibi) taşınması aromatik aldehitlerle reaksiyon hızını düşürür (Şekil 2.5). Çünkü azot üzerindeki ortaklanmamış elektron halkaya dağılır. Aromatik aminlerde halkaya elektron veren gruplar olduğunda (-OH gibi) reaksiyon hızı yükselir (Greenwod ve Earnshaw, 1997).

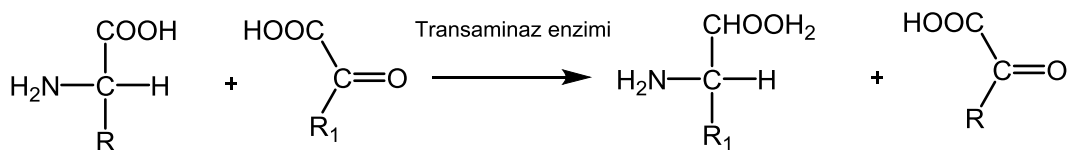


Şekil 2.5. Aromatikliğin Schiff bazlarına etkisi

Aynı durum aromatik aldehitlerle olursa reaksiyon hızı yükselir. Aromatik aldehitler ve ketonlar oldukça kararlı azometin bağı teşkil edebilirler (Greenwod ve Earnshaw, 1997). Aromatik aminlerde halkaya elektron veren gruplar olduğunda (-OH gibi) reaksiyon hızı yükselir.

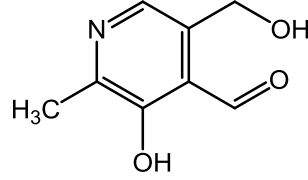
2.2.7. Schiff bazlarının biyolojik aktivitesi

Günümüzde Schiff bazlarının biyolojik sistemlerdeki önemi zaman içerisinde artış göstermektedir. Schiff bazlarının en önemli biyolojik aktivitesi aminoasit biyosentezinde üstlendikleri roldür. Schiff bazları α -aminoasitlerin, RCH(NH₂)COOH, biyosentezinde oluşan önemli ara bileşiklerdir. α -aminoasitler organizmada proteinlerin sentezinde kullanılan bileşiklerdir. Yiyeceklerin, vücuda alınması zorunlu olan aminoasitleri yeterli miktarda içermemesi durumunda organizma ihtiyaç fazlası bir aminoasiti transaminasyon tepkimesiyle gereksinim duyulan aminoasite dönüştürür. İhtiyaç fazlası olan aminoasitin amino grubu, bir dizi imin ara ürünü üzerinden bir keto-aside taşınır (Fessenden vd, 1992).



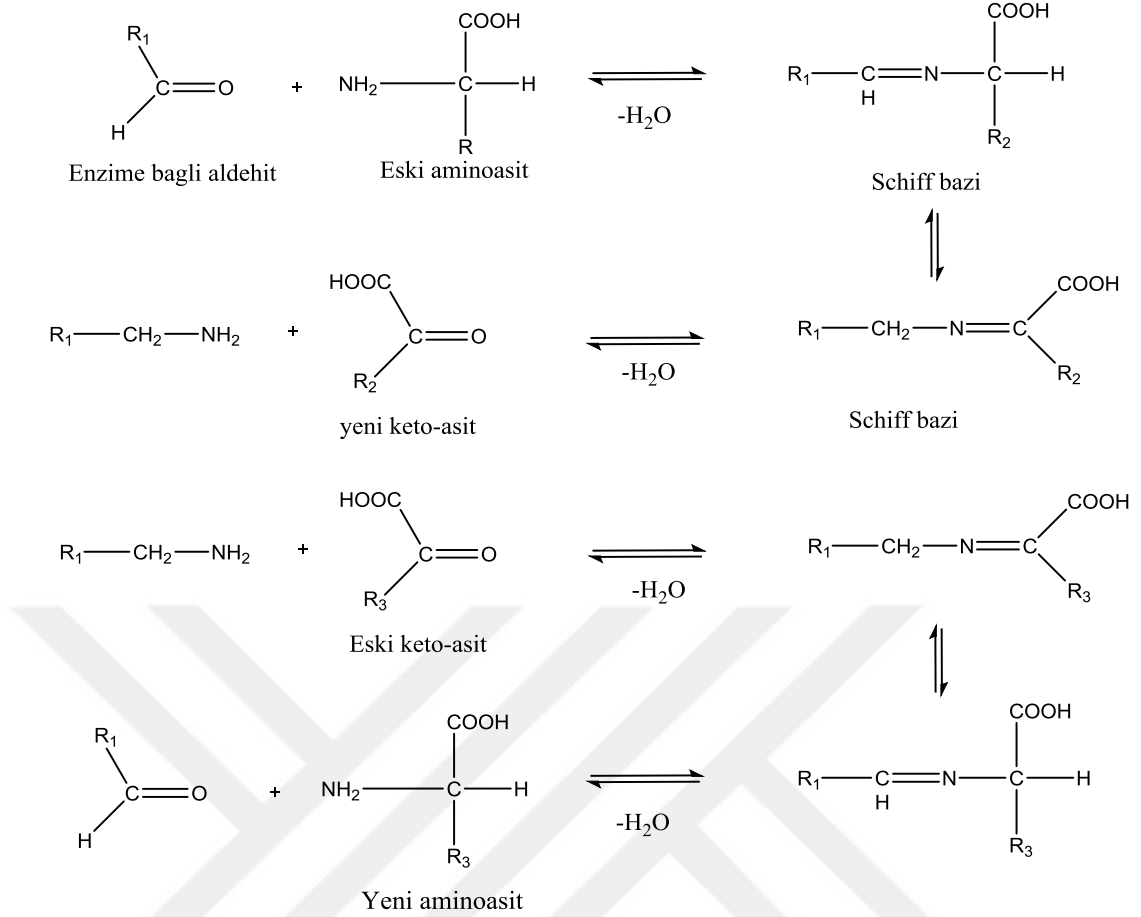
Şekil 2.6. N-Alkil Salisilaldehitin Schiff bazı reaksiyonu

Ayrıca Schiff bazı verebilen N-alkil-Salisilaldehit yapısı pridoksal (Şekil 2.4) için önemli özellikleri olan temel moleküllere ışık tutmuştur.



Şekil 2.7. Pridoksal (B₆ vitamini)

Pridoksal, fosfat ile birleşerek pridoksal fosfatı oluşturur. Oluşan Pridoksal fosfat yapısındaki aldehit grubu ile enzim içindeki aminoasit, Schiff bazı meydana getirir. Ayrıca fosfat grubu da enzimin başka bir yerine bağlanır, böylece enzim sistemine bir aminoasit etki ederek Schiff bazı bağı açar ve kendisi bağlanır, sonuç olarak yeni bir Schiff bazı oluşur. Oluşan Schiff bazı hidroliz olarak pridoksamini oluşturur (Daniel vd., 2008).



Şekil 2.8. Transaminasyon tepkime mekanizmasında Schiff bazı ürün oluşumu

Schiff bazları, enzimlerin karbonil ve azot gruplu substratlarla etkileşimini içeren çeşitli enzimatik reaksiyonlarda da önemli ara maddelerdir (Yazıcı ve Karadağ, 1988).

2.2.8. Schiff bazlarının kullanım alanları

Schiff bazları genelde renkli ve saydam katılardır. Bu özelliklerinden yararlanılarak boya endüstrisinde kullanılabilir (fenilin mavisi ve naftol mavisi gibi). Ayrıca Schiff bazları ve metal kompleksleri ilaç, plastik sanayisinde, radyoaktif maddelerin zenginleştirilmesinde, koordinasyon kimyasında, organik ve analitik kimyada son derece önemlidir. Schiff bazları koordinasyon kimyasında, organik ve analitik kimyada çok kullanılan ligandlar olduğu kadar gıda, tekstil ve ilaç endüstrisinde, çeşitli endüstriyel alanlarda ve özellikle biyokimyada önemli rol oynayan bileşiklerdir (Atkins vd, 1985).

Koordinasyon kimyasında sık karşılaşılan ligandlardan birisi olan Schiff bazları Lewis bazı gibi davranır ve imin bağındaki azot atomu ortaklaşmamış elektron bulundurduğu için elektron verici olup bazik karakterdedir. Azometin azotu olarak da tanımlanabilen bu atom bir Schiff bazı için öncelikli koordinasyon noktasıdır (Karahana vd, 2013). Katalitik etkileri nedeniyle polimerizasyon tepkimelerinde, tekstil ve boya sanayisinde boyar madde olarak kullanılmaktadır (Bradshaw, 1992). Bu bileşiklerin sentetik oksijen taşıyıcı, enzimatik tepkimelerde ürün oluşturucu gibi özelliklerinin yanında bazı metal iyonlarına karşı seçici ve spesifik tepkime vermesi ile spektrofotometrik bileşen olarak analitik kimyada kullanımları da önem taşımaktadır (Bradshaw, 1992). Schiff bazları günümüzde terapötik ve biyolojik uygulamalarda; potansiyel ilaç maddesi, hastalık teşhis aracı olarak kullanılmaktadır (Sakurai vd, 2002). Schiff bazları yüksek termal kararlılık, kompleks oluşturma yetenekleri, yarı iletken karakterleri, optik ve iyileştirici özellikleri ile yaygın olarak kullanılmaktadır (Zabulica vd, 2013). Bunun dışında elektronik gösteri sistemleri içinde potansiyel sıvı kristal özelliklerinden yararlanılmakta, vulkanizasyon işleminde kauçuk hızlandırıcı olarak da kullanılabilir (Yazıcı ve Karadağ, 1988). Antioksidan ve dezenfektan olarak ilaç sanayinde, kozmetik sektörlerinde kullanılmaktadır. Heterosiklik gruplarla hem yanal hem de dik eksenlerde dipol momentler değiştirilerek optik sinyal üretimi, optik bilgi depolama, organik ince film transistörler, ferroelektrik sıvılar, floresans yapabilen problemlerin üretiminde kullanılmaktadır (Zabulica vd, 2013). Schiff bazları metal yüzeylere adsorblanarak asidik çevrelerde metalleri korozyona karşı koruyabilen kondenzasyon ürünleridir (Zabulica vd, 2013). Schiff bazları keskin erime noktalarına sahip oldukları için karbonil bileşiklerinin tanınmasında ve metallerle kompleks verebilme özelliklerine sahip olmaları nedeniyle metal miktarlarının tayininde kullanılmaktadırlar. Ayrıca Schiff bazları fungusit ve böcek öldürücü ilaçların bileşiminde de bulunabilmektedir (Yazıcı ve Karadağ, 1988). Salisilaldehitin etilendiamin ve propilendiamin gibi alkilen diaminlerle kondensasyonu sonucu meydana gelen Schiff bazları metal deaktivatörü olarak kullanılır (Yazıcı ve Karadağ, 1988). Polisiloksan ve PVC'nin kararlılığı için disalisilidenpropilendiamin kullanılmaktadır ve aynı zamanda bu Schiff bazının nikel şelatının, termoplastik reçineler için ışık stabilizatörü olarak kullanılmasının uygun olduğu rapor edilmiştir (Yazıcı ve Karadağ, 1988). Ayrıca salisilaldehit ile alkil ve

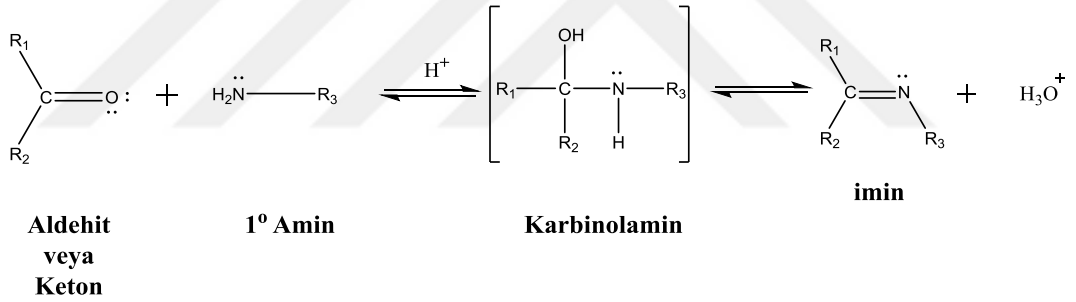
aril aminlerin kondensasyonundan oluşan N-R ve N-Ar salisilidenaminler çok karışık bir sistem olan pridoksal ve B₁ vitaminlerinin yapısının anlaşılması için uygun ve faydalı bir modeldir (Yazıcı ve Karadağ, 1988).

2.3. Schiff Bazlarının Genel Sentez Yöntemi

Bir aldehit ya da ketonun birincil aminle tepkimesi sonucu Schiff bazı ve su meydana gelmektedir. Asit katalizi ile hızlandırılan tepkime genellikle geri soğutucu altında gerçekleştirilmektedir. Tepkime sırasında ortamdan suyun uzaklaştırılması, oluşan aminal yapısının imine dönüşmesinde oldukça önemlidir. Bu amaçla tepkime ortamında sodyum sülfat ya da moleküler elek ya da çözücü olarak su tutucu tetrametil ortosilikat veya trimetil ortoformat kullanılabilmektedir (Qin vd, 2013).

2.3.1. Genel Schiff bazı oluşum reaksiyonu

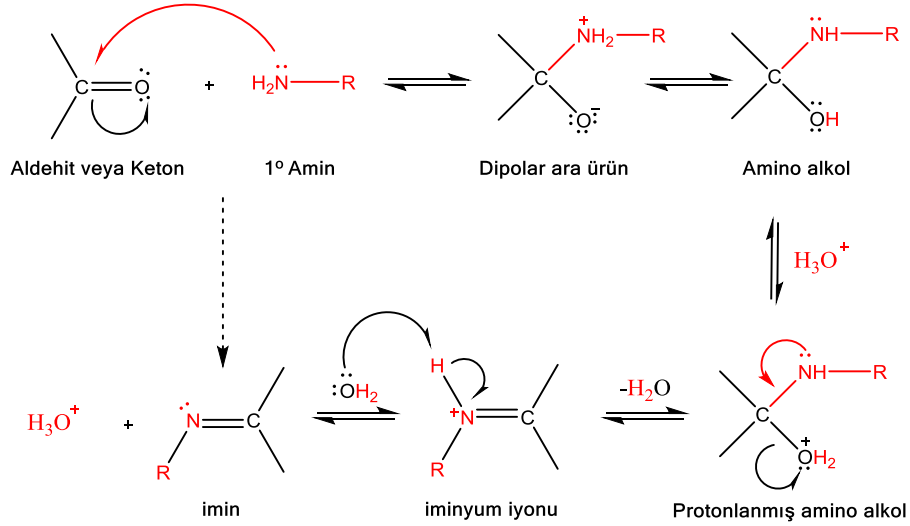
Şekil 2.9'da Schiff bazı oluşumuna ait tepkime verilmiştir.



Şekil 2.9. Genel Schiff bazı oluşum reaksiyonu

2.3.2. Schiff Bazlarının asit katalizliğinde oluşum mekanizması

Karbonil bileşikleriyle primer aminlerin reaksiyonundan elde edilen Schiff bazlarının oluşum mekanizması iki basamaklıdır ve Şekil 2.10'da gösterilmiştir (Bogert vd, 1910).



Şekil 2.10. Schiff bazlarının iki basamaklı oluşum mekanizması

Birinci basamak katılma; birincil amin, azot üzerindeki ortaklanmamış elektron çifti nedeniyle bir nükleofil olarak davranır ve nükleofilik katılma reaksiyonu gerçekleşir. Tepkimenin birinci basamağı, karbonil karbonuna nükleofilik hücum sonucu C=O çift bağının ayrılmasıdır. Bu tepkime sonucunda asidik bir amonyum grubuyla bazik alkoksit anyonu içeren kararsız bir ara ürün oluşur. Bu ara üründe, azottan oksijene hızlı bir elektron geçişi meydana gelir. Oluşan karbinolamin (amino alkol) orta derecede kararlı bir ara üründür.

İkinci basamak ayrılma; İkinci basamak ise azotun bir proton kaybetmesi ve suyun oksijenine bir proton bağlanmasıdır. Karbinolamin ara ürününün azot ve oksijen atomu hafifçe baziktir. Oksijenin protonlanması ile bir konjuge asit oluşturulur. Protonlanmış karbinolamin iyi bir ayrılan grup olan suyu içerir. Bu nedenle yapıdan su ayrılır. Aynı anda azottaki ortaklanmamış elektronlar kullanılarak bir karbon-azot çift bağı oluşturulur. Bunun sonucunda oluşan iminyum iyonunun da hızla bir proton kaybetmesi neticesinde tepkime ürünü olarak Schiff bazı meydana gelir.

Tepkimedeki önemli basamak, protonlanmış alkolün bir su molekülü kaybederek iminyum iyonu haline geldiği basamaktır. Asit, alkol grubunu protonlayarak, zayıf bir ayrılan grubu (-OH grubu) iyi bir ayrılan gruba (-OH₂⁺ grubu) çevirir.

2.4. Mikrodalga Kimyası

Mikrodalga, ilk olarak kontrollü bir biçimde II. Dünya Savaşı sırasında radar sistemlerinde kullanılmıştır. 1946 yılında ise, mikrodalga'nın maddeleri ısıtma etkisi ortaya çıkarılmıştır. Yani son elli yıldır mikrodalga ısıtma, ısıtma amaçlı kullanılmaktadır. 1946 yılında mikrodalga teknolojisinin ortaya çıkması, Dr. Percy Le Baron Spencer'in magnetron denen yeni bir vakum tüpü için yaptığı iletken laboratuvar testleri sırasında, kazayla cebindeki şekerlemenin mikrodalga ışımına maruz kalarak ısındığını fark etmesi ile keşfedilmiştir. Dr. Spencer bu düşüncüyü geliştirmiş ve mikrodalga'nın bir ısıtma yöntemi olarak kullanılabilceğini kanıtlamıştır. Sonrasında, ev kullanımına uygun ilk mikrodalga fırını 1947 yılında tasarlanmıştır. O zamandan beri de ısıtma kaynağı olarak mikrodalga ışımının gelişimi her geçen gün artış göstermektedir (Hayes, 2002). Hem hızlı hem de kolay yöntem ve teknikler, bilim insanlarının ısı kaybını en aza indirerek kısa sürede daha verimli deneyler yapmaları için çok önemlidir. Mikrodalga (M.D.) destekli sentez yöntemi de, alternatif bir enerji kaynağı olarak hızlı, kolay, uygun maliyetli bir teknik olma özelliği ve malzemelerin iç ve hacimsel ısıtılmasında kontrol sağlaması nedeniyle günümüzde yaygın olarak kullanılmaktadır (Agranovich vd, 2017; Iwaguch vd, 2002; Singha vd, 2019).

2.5. Mikrodalga Teorisi

2.5.1. Elektromanyetik ışın veya elektromanyetik radyasyon

İçinde X ve γ ışınlarının ve görünür bölge ışığının da bulunduğu ışınlar, dalga boyları ve frekanslarına göre dizildiği elektromanyetik spektrumu oluştururlar. Bu spektrumun bir ucunda dalga boyları en büyük, enerjileri ve frekansları ise en küçük olan radyo dalgaları bulunur. Diğer ucunda ise; dalga boyları çok küçük, fakat enerji ve frekansları büyük olan X ve γ ışınları bulunur.

Işığın parçacık teoremine göre, elektromanyetik ışımının da en küçük birimi fotondur. Fotonların durgun kütesinin sıfır olduğu ve boşlukta ışık hızında enerji paketleri şeklinde yayıldığı kabul edilir. Görünür ışık için geçerli olan bütün fizik kuralları, tüm elektromanyetik ışınlar için de geçerlidir. Elektromanyetik ışınların ortak özellikleri şunlardır:

- I. Boşlukta düz bir doğrultuda yayılırlar.
- II. Hızları ışık hızına (yaklaşık 300.000 km/sn) eşittir.
- III. Geçtikleri ortama; frekanslarıyla doğru orantılı, dalga boylarıyla ters orantılı olmak üzere enerji aktarırlar.
- IV. Enerjileri maddeyi geçerken, absorpsiyon ve saçılma nedeniyle azalır, boşlukta ise uzaklığın karesiyle ters orantılı olarak azalır.
- V. Elektromanyetik radyasyonlar, sinüsoidal yayılım yaparlar. Elektromanyetik dalgaların elektriksel ve manyetik güçleri birbirine dik ve eş zamanlı olarak salınım yaparlar.
- VI. Sinüsoidal yayılımdaki hız, frekans ve dalga boyu parametreleri fotonun yayılımını açıklamaktadır. Dalga yüksekliğinin (genlik veya amplitüd) diğer parametrelerle bir ilişkisi yoktur. Hız (c); dalga boyu (λ) ile frekansın (ν) çarpımına eşittir ($c = \lambda \cdot \nu$). Elektromanyetik radyasyonların hızları, ışık hızına eşittir.
- VII. Nokta ışık kaynağından yayılan elektromanyetik radyasyonların enerjileri (I), uzaklığın (d) karesi ile azalır.

2.5.2. Mikrodalga ışımanın özellikleri

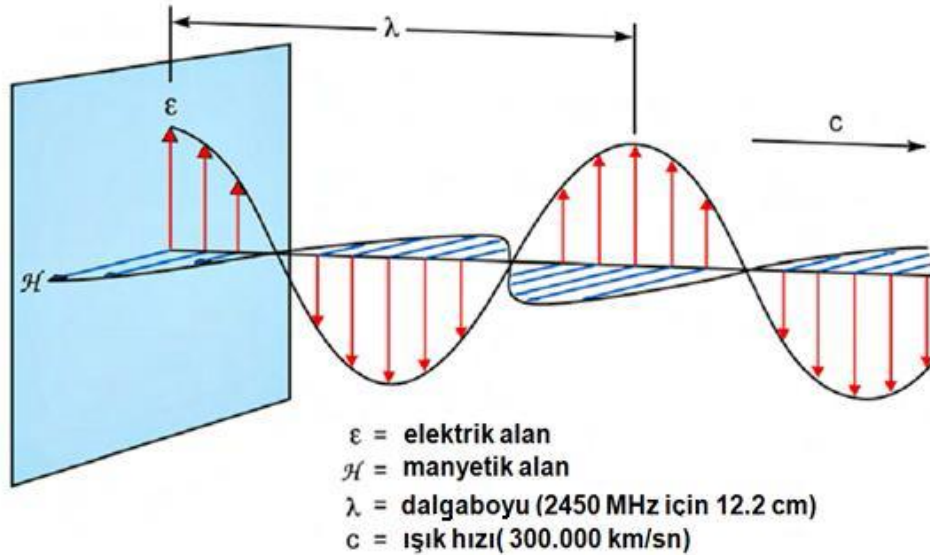
Mikrodalga teknolojisinin kilit kullanımı, telekomünikasyon veya elektromanyetik dalga ile enerji iletimi alanındadır. Mikrodalgalar elektromanyetik radyasyondur ve dalga boyları 1 mm (300 GHz) ile 1 m (0,3 GHz) arasında değişen kızılötesi radyasyon ve radyo frekansları arasında yer alır. Hızlı ısıtma amacıyla kullanılan ışınlama tekniği, maddenin elektromanyetik enerjiyi emerek ısıya dönüştürmesi ilkesine dayanır. Mikrodalgalarla ışınlanmış maddeye elektromanyetik enerji transferinin rezonans yoluyla gerçekleştiği benimsenmektedir. Mikrodalga ısıtma amacı için yalnızca 0,915 GHz ve 2,54 GHz merkezli dar bir frekans aralığı uygundur. Tüketici / ev tipi mikrodalga fırınları 2,45 GHz ($\lambda = 12,2$ cm) elektromanyetik radyasyon kullanırlar. Buna karşın büyük endüstriyel / ticari amaçla kullanılan mikrodalga fırınları 0,915 GHz ($\lambda = 32,8$ cm) kullanır. Mikrodalga bandında seçilen düşük frekanslar iki nedenden dolayı tercih edilir:

1. Bu frekanslar iletişim dışı amaçlar için ayrılır (endüstriyel, bilimsel ve tıbbi radyo bantları)

2. Seçilen bu düşük frekanslardaki ışınların madde içine emilimi daha yüksektir, homojen ve hızlı ısıtma için gereklidir.

2.5.3. Mikrodalga dielektrik ısıtma

Mikrodalga dielektrik ısıtma, bir maddenin (örneğin, bir çözücü ya da reaktif) mikrodalga enerjisini absorblamasına ve ısıya dönüştürmesine bağlıdır. Mikrodalgalar, Şekil 2.11’de gösterildiği gibi, bir elektrik ve bir manyetik alan bileşeninden meydana gelen elektromanyetik dalgalardır. Çoğunlukla mikrodalga ile sentez, elektromanyetik alanın elektriksel bileşeni ile ilgilidir, buna rağmen bazı durumlarda manyetik bileşen etkileşimleri (örneğin; geçiş metal oksitleri) de etkili olabilir (Dudek ve Holm, 1961).



Şekil 2.11. Mikrodalga ışının elektrik ve manyetik alan bileşenleri (Hayes, 2002).

Mikrodalga ışıma altında belirli bir maddenin (örn, bir çözücü) ısınma özelliği, maddenin dielektrik özelliğine bağlıdır. Bir maddenin, bir frekans ve sıcaklık verilerek elektromanyetik enerjiyi ısıya çevirme kabiliyeti kayıp tanjant olarak adlandırılır ve $\tan \delta$ ile gösterilir. Burada dielektrik kayıp (ϵ_{11}), elektromanyetik ışının ısıya çevrilmesinin etkinliğini gösterirken, dielektrik sabiti (ϵ_1) elektrik alanda moleküllerin polarizlenebilme kabiliyetleri olarak tanımlanır. Etkin absorpsiyon ve bunun neticesinde hızlı ısıtma için, yüksek bir $\tan \delta$ değerine sahip bir reaksiyon ortamı gereklidir. Su (25°C 'de $\epsilon_1 = 80,4$) gibi yüksek dielektrik sabitine sahip moleküllerin aynı zamanda yüksek bir $\tan \delta$ değerine sahip olması gerekmeyebilir.

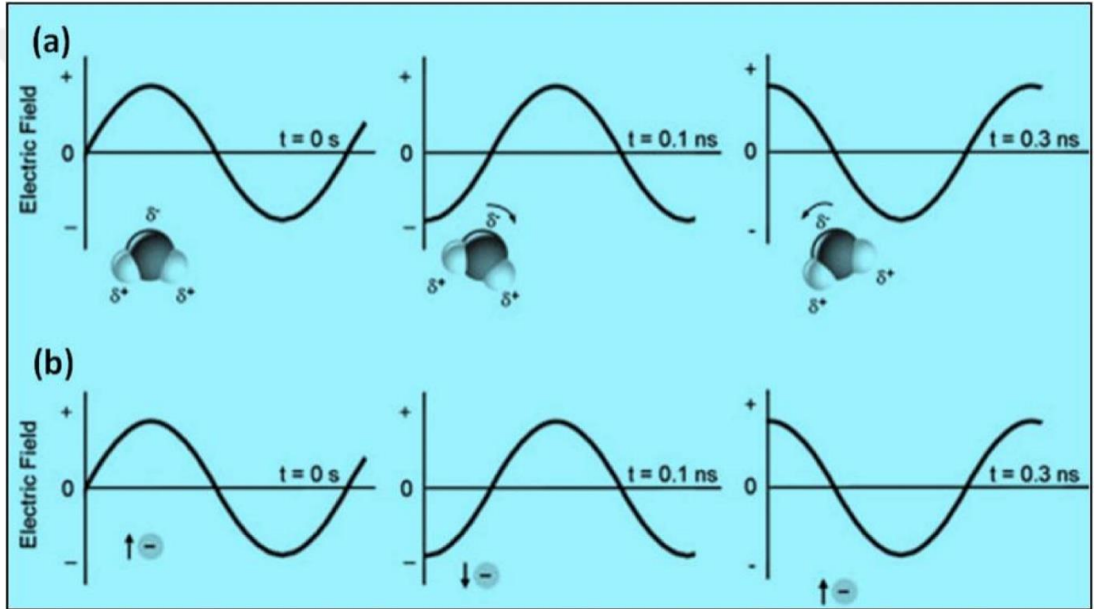
Esasen, etanol daha düşük bir dielektrik sabitine (25°C’de $\epsilon_r= 24,3$) sahiptir fakat, daha yüksek bir kayıp tanjant (etanol; $\tan \delta= 0,941$, su; $\tan \delta= 0,123$) değerine sahip olduğu için sudan daha hızlı ısınır. Bazı yaygın organik çözücüler için kayıp tanjant değerleri Çizelge 2.1’de özetlenmiştir. Genellikle, çözücüler yüksek ($\tan \delta > 0,5$), orta ($\tan \delta > 0,1-0,5$), düşük ($\tan \delta < 0,1$) mikrodalga absorblayıcı olarak sınıflandırılabilirler. Karbon tetraklorür, benzen ve dioksan gibi kalıcı bir dipol momente sahip olmayan ve yaygın olarak kullanılan diğer çözücüler büyük oranda mikrodalga geçirgendirler (Wozniak vd, 1995).

Çizelge 2.1.Farklı çözücülerin kayıp tanjant ($\tan \delta$) değerleri

Çözücü	$\tan \delta$	Çözücü	$\tan \delta$
Etilen glikol	1,350	N,N-dimetil formamit	0,161
Etanol	0,941	1,2-dikloreten	0,127
Dimetilsülfoksit	0,825	Su	0,123
2-propanol	0,799	Klorbenzen	0,101
Formik asit	0,722	Kloroform	0,091
Metanol	0,659	Asetonitril	0,062
Nitrobenzen	0,589	Etil asetat	0,059
1-bütanol	0,571	Aseton	0,054
2-bütanol	0,447	Tetrahidrofuran	0,047
1,2-diklorbenzen	0,280	Diklormetan	0,042
1-metil-2-pirrolidin	0,275	Toluen	0,040
Asetik asit	0,174	Hekzan	0,020

Mikrodalga enerjisi, maddelere iki mekanizma ile aktarılmaktadır. Bu sayede mikrodalgardan maddeye enerji transferi gerçekleşir, dolayısıyla madde ısınır. Bu ısı transfer mekanizmalarının birincisi, dipol polarizasyonu (kutuplaşma), ikincisi ise iyonik iletkenliktir (Gabriel vd, 1998; Kappe vd, 2009).

Öncelikli olarak dipol kutuplanma ile mikrodalga enerjisinin aktarımında, dipol moleküller mikrodalga ışın uygulandığında oluşan elektrik alanda düzenlenmeye çalışırlar (Şekil 2.12.a). Yüksek frekanslarda alan değiştikçe dipol, elektrik alanın da değişmesiyle birlikte yeniden düzenlenir. Bu sırada moleküler sürtünme ve dielektrik azalması neticesinde ısı oluşur. Eğer dipolün değişmesi için yeterli zaman yoksa (çok yüksek frekanslarda) ya da düzenlenme çok hızlıysa (düşük dalga boylu ışımalarda) ısınma oluşmaz. İkinci ısı aktarım mekanizması ise iyonik iletkenlik temelidir. Yüklenen parçacıklar numunenin içinde iyonik olarak çözündüğünde mikrodalga alanın etkisiyle ileri geri doğru titreşirler ve bunun sonucunda komşu moleküller ya da atomlar ile çarpışarak ısı üretirler (Şekil 2.12.b).



Şekil 2.12. (a) Dipol kutuplanma ve (b) iyonik iletim mekanizması (Kappe vd, 2012; Singha vd, 2019)

2.5.4. Mikrodalga destekli sentez

Mikrodalga, elektrik ve manyetik alanların senkronize dikey titreşimlerinden oluşmaktadır (Motasemi ve Ani, 2012; Singh vd, 2019). Karbon malzemeleri tarafından emilen ve ısı biçiminde dönüştürülen bu mikrodalga enerjisine dielektrik ısıtma denir (Kappe, 2008). Dielektrik ısıtma, malzemedeki polar türlerin hareketi ile alternatif mikrodalga alanı arasında değişen gevşeme mekanizmalarını kullanarak gerçekleşebilir (Gabriel vd, 1998; Osborne, 2012). Bu ısıtma termal enerjinin, malzeme yüzeyine radyan ve / veya konveksiyonla ısıtma şeklinde iletildiği ve

iletkenlik yoluyla malzemenin tamamına aktarıldığı geleneksel ısıtma sisteminden farklıdır. Mikrodalga destekli ısıtma en temiz, düşük sıcaklıklı ve ekonomik sentez yollarından biridir. Ayrıca bu ısıtma tekniği, seçici ısıtma amaçları için de kullanılabilir (Das vd, 2008). Seçici ısıtma mikrodalga ışınla ile farklı şekillerde etkileşen maddeler prensibine dayanmaktadır. Bazı maddeler mikrodalga ışınlarına karşı geçirgen iken bazı maddeler mikrodalgaları absorblar. Bundan dolayı, mikrodalgalar bu tür maddelerin bir karışımını ısıtmak için kullanılabilir (Loupy vd, 2001). Bu dalgalar ışınlanmış materyale nüfuz eder ve ısı, malzemenin hacmi boyunca moleküler atomik seviyede üretilir, hızlı ve homojen bir ısıtma ile sonuçlanır.

2.5.5. Mikrodalga madde etkileşimi

Mikrodalga ışınla maddelerin etkileşimi farklı olmasına rağmen bütün maddeler mikrodalga ısıtma için uygun değildir. Mikrodalga ile etkileşimine göre maddeler, aşağıdaki şekilde kısaca sınıflandırılabilir (Taylor vd, 2005).

a. İletken

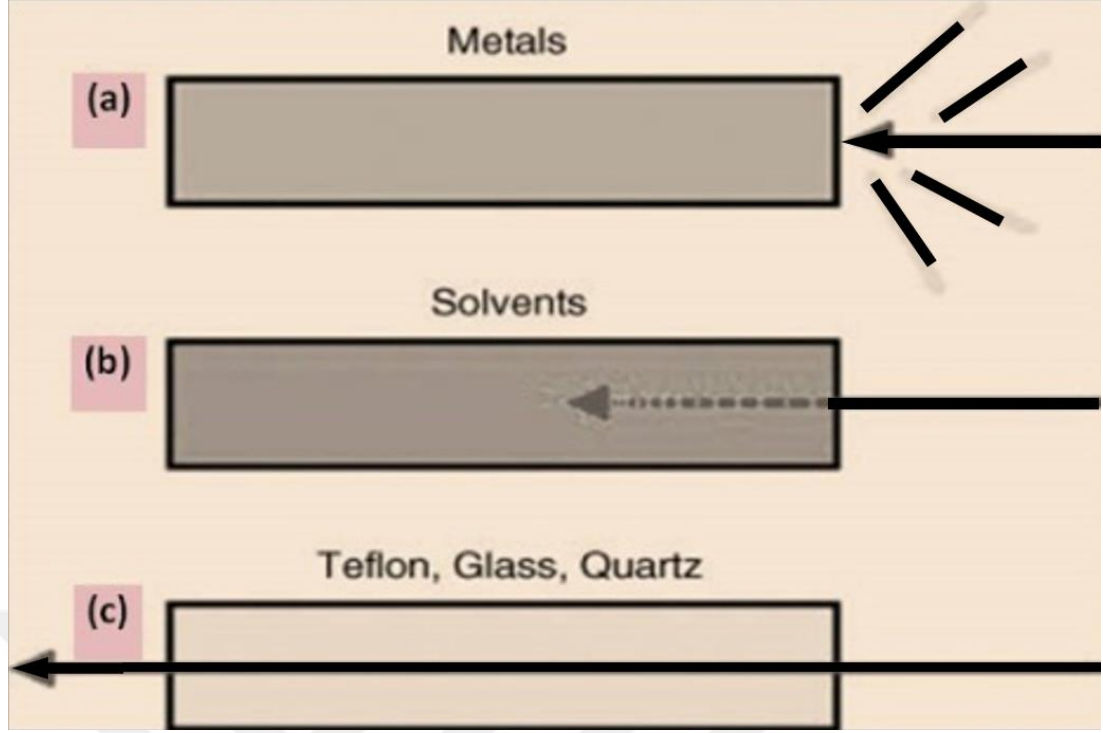
b. Yalıtkan

c. Emici (absorba edici) olarak sınıflandırılırlar.

a. İletken grubundaki maddeler mikrodalga ışınlarına karşı geçirgenlik gösteren maddelerdir. Nasıl ki cam beyaz ışığa karşı geçirgendir, kuvars, teflon, kâğıt, kükürt, seramik, cam, plastik gibi maddeler içerisinde dalgalar bir enerji kaybı olmamak suretiyle geçerler, yani içinden geçtiği maddeleri ısıtmazlar.

b. Yalıtkan grubundaki maddeler mikrodalga ışınlarını yansıtan maddelerdir. Nasıl ki sert bir zemine çarpan top geri döner, metallere çarpan mikrodalga ışınları da yüzeye nüfuz edemez ve yüzeyden yansıtılır. Bu maddeler de mikrodalgalar ile etkileşmedikleri için ısınmazlar.

c. Emici (absorbe edici) grubundaki maddeler, üzerine düşen mikrodalga ışınlarını hapseden maddelerdir. Polar özellikteki reaktifler ve polar çözücüler mikrodalga ışını absorbe etme özeliğine sahiptirler (Motasemi ve Ani, 2012; Singha vd, 2019).



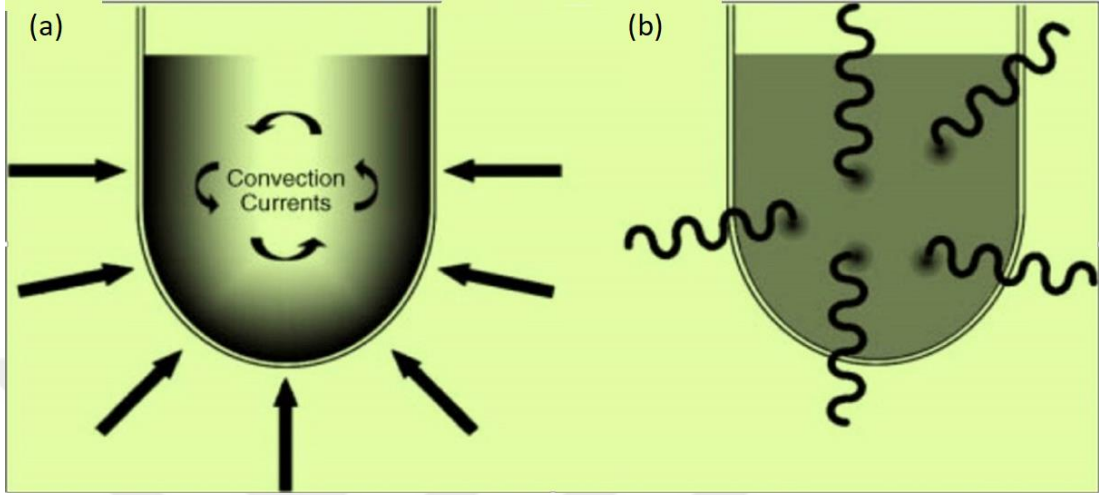
Şekil 2.13. Mikrodalga ışınlarının farklı maddeler ile etkileşimi (Kappe vd, 2012; Singha vd, 2019)

Sonuç olarak, mikrodalgaların farklı maddeler ile etkileşimi, Şekil 2.13'te belirtildiği gibi üç farklı yol ile tanımlanabilir. Yüksek dielektrik özellik gösteren materyaller (polar özellik taşıyan çözücüler gibi) kuvvetli bir mikrodalga absorpsiyonuna yol açar. Bu durum da ortamın hızla ısınmasına sebep olur ($\tan \delta > 0,05-1$). Düşük dielektrik özellik gösteren mikrodalga geçirgen materyaller ise mikrodalga ışınlar ile çok daha küçük etkileşimler gösterirler ($\tan \delta < 0,01$). Bu durum materyale mikrodalga yalıtkan özelliği kazandırır ve reaktörler için yapı materyalleri olarak kullanılabilirler. Eğer mikrodalga ışın materyal yüzeyi tarafından yansıtılırsa, sistem içerisinde enerji değişimi olmaz ya da küçük miktarlarda olur. Yalnızca pek az materyalde sıcaklık yükselmesi olur.

2.5.6. Mikrodalganın madde üzerindeki ısıtma etkisi

Geleneksel ısıtma yöntemi ile mikrodalga ısıtma yöntemi kıyaslandığında; ısı çeşitli maddelerin termal iletkenliklerine bağlıdır. Klasik metot, sistem içerisine enerji transferi sağlamak için yavaş ve verimsiz bir metottur. Reaksiyon kabı ve içerdiği maddenin termal dengeye ulaşabilmesi için yeterli süre geçene kadar, kabın sıcaklığı reaktif karışımının sıcaklığından daha yüksek olacaktır (Şekil 2.14.a). Söz konusu

termal dengeye gelme süreci saatlerce dahi sürebilir. Klasik ısıtma aynı zamanda kimyacınn reaksiyon üzerindeki kontrolünü engeller. Klasik ısıtmada, ısı kaynağı fiziksel olarak uzaklaştırılmalı ve sıcaklığı düşürmek için soğutma işlemi uygulanmalıdır (Kappe vd, 2009).



Şekil 2.14. Konvansiyonel (a) ve MW ısıtmanın (b) karşılaştırılması (Kappe vd, 2012; Singha vd, 2019)

Diğer yandan, mikrodalga ısıtma klasik ısıtma tekniğinden çok farklı bir işlemdir. Şekil 2.14.b'de verildiği gibi, işlem kap içerisindeki materyallerin termal iletkenliklerine bağlı olmadığından, sonuçta ani bir lokal süper ısıtma meydana gelir. Böylelikle mikrodalgalar reaksiyon karışımında bulunan moleküller ile doğrudan etkileşerek, sıcaklıkta hızlı bir yükselmeye sebebiyet verir. Mikrodalga ısıtma aynı zamanda kolay reaksiyon kontrolü sağlamaktadır (Kappe vd, 2009).

Mikrodalga enerji transfer mekanizmalarından biri olan dipol dönme, mikrodalganın elektrik alanındaki hızlıca bir değişim ile polar moleküllerin kendilerini düzene sokmaya çalışmaları şeklinde bir etkileşimdir. Elektrik alanın enerji transferi sağlaması ile moleküller kendi kendilerine yönelmeye çalışarak dönüş hareketi yaparlar. Bu mekanizmanın olabilmesi, moleküllerin polariteleri ve onların elektrik alan ile düzene girme yetenekleriyle ilişkilidir. Sonuçta dipol dönmenin etkinliğini sağlayacak birçok faktör söz konusudur. Enerji transferi için ikinci yol olan iyonik iletim ise bir maddenin ısıtılması sırasında, ortamda serbest iyonlar ya da iyonik türlerin bulunmasını gerektirir. Moleküller, hızlı bir şekilde değişen elektrik alan ile kendi kendilerine yönelmeye çalışırlar ve böylece elektrik alanda iyonik hareket meydana gelir. Bu iyonik hareket sonucu çarpışma hızının

artışından kaynaklanan enerji kaybı kinetik enerjinin ısıya dönüşmesini sağlayarak anlık bir süper ısıtmaya sebep olur. Aynı zamanda maddenin sıcaklığı iyonik iletimi etkiler; sıcaklık yükseldiğinde enerji transferi daha etkin hale gelmektedir (Kappe vd, 2009; Lidström vd, 2001).

2.5.7. Mikrodalga destekli sentezin avantajları

Mikrodalga ısıtmanın en büyük avantajı, enerji doğrudan malzemenin içinde elektromanyetik alanla moleküler etkileşim yoluyla üretilirken, reaktif numuneye temassız ısı transferidir. Bu, geleneksel ısıtma ile karşılaştırıldığında yüksek seçicilik, yüksek ürün ya da reaksiyon verimi ve enerji verimliliği ile reaksiyonları çok kısa sürede gerçekleştirme olasılığını arttırır. Kısa reaksiyon süreleri, çevre dostu ve enerji tasarrufu tekniği ve numunenin içinde eşit ve seçici enerji dağılımı yüksek ürün verimi, düşük safsızlık sağlar. Geleneksel ısıtma yöntemine göre gelişmiş güvenlik özeliği, daha iyi tekrarlanabilirlik ve deneysel parametreler üzerinde mükemmel kontrol sağlayan bir tekniktir. Ayrıca mikrodalga destekli ısıtma tekniği, geleneksel ısıtma ile karşılaştırıldığında kısa reaksiyon süresi içinde reaktiflere doğrudan enerji vererek reaksiyon kinetiğini hızlandırmaya ve arttırmaya yardımcı olur. Ucuz, hızlı, temiz ve çok yönlü bir teknik olarak mikrodalga destekli teknik, bir çözücüdeki polar moleküllerin dipol momentinin alternatif elektrik ve manyetik alanlarla etkileşimini indükleyerek moleküler seviyede ısınmaya neden olur (Gerbec vd, 2005; Murugan vd, 2008). Tabii tüm bu güzel sonuçlar, özellikle kontrol edilebilirlik ve tekrarlanabilirlik sağladığı için sentez amaçlı üretilen mikrodalga fırınlarla elde edilebilir.

2.5.8. Schiff bazlarının sentez yöntemleri

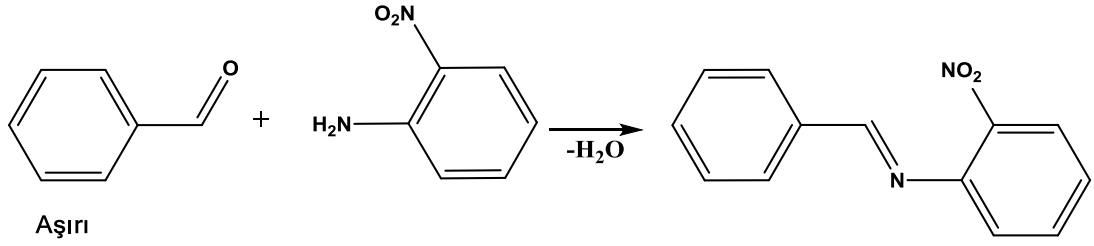
Schiff bazlarının eldesinde en yaygın kullanılan metod, alifatik yada aromatik aldehit veya ketonların alifatik yada aromatik primer aminlerle reaksiyonudur. Bu reaksiyon çeşitli koşullarda olabilmektedir. Örneğin;

- Gaz halindeki primer aminin katı keton eriği üzerinden geçirerek,
- Aminlerin aldehitlerle herhangi bir çözücü ve kataliz olmadan direkt reaksiyonundan,

- Bazı aldiminlerin hazırlanışında düşük kaynama noktasına sahip çözücü ile suyun azeotrop oluşturarak ortamdan uzaklaştırılmasıyla,
- Aldehitlerin primer aminler ile eter, THF, veya benzen içinde çözülerek ve moleküler elek kullanılarak reaksiyonundan,
- Su fazındaki aminlerin ketonlarla direkt reaksiyonundan,
- Sodyum veya potasyum hidroksit katalizörlüğünde düşük sıcaklıklarda reaksiyon gerçekleştirilerek,
- Yüksek sıcaklık ve basınçta ortama baz ilave edilerek,
- Asidik reaktiflerin örneğin *p*-toluensulfonik asit, metansülfonik asit veya titanyum tetraklorür varlığında dehidrasyonu ile gerçekleşebilir.

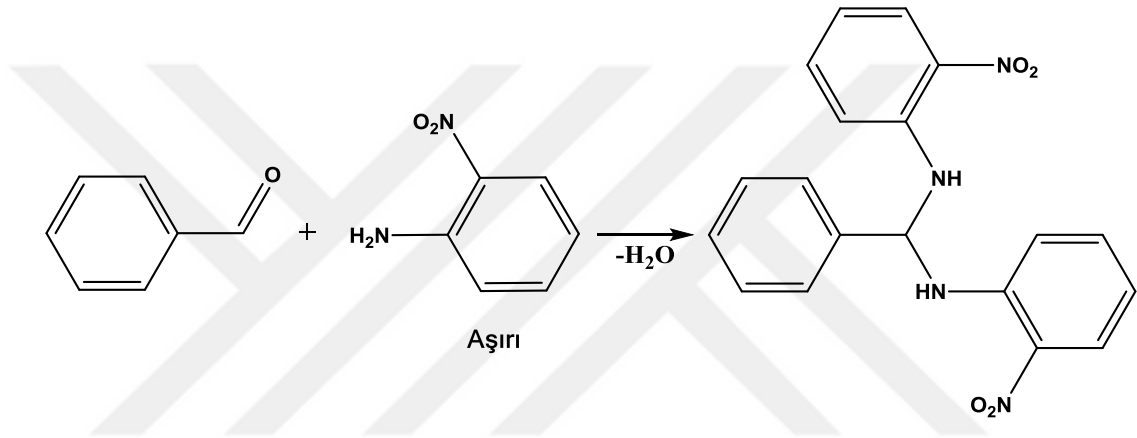
Tersiyer alifatik ve aromatik aldehitler aminlerle oda sıcaklığında kısa sürede reaksiyona girerek iminleri verirler. Aromatik aldehitler son derece reaktiftir ve iminler hemen oluşur. Alifatik ketonlar imin oluşturmak için, aminlerle aldehitlere göre daha yavaş reaksiyon verirler. Ketonlar, aldehitlerin aksine daha yüksek sıcaklık ve daha uzun reaksiyon süreleri gerektirirler. Bundan dolayı asidik katalizörlerin kullanılması ve reaksiyon karışımından suyun uzaklaştırılması gereklidir. Ketonlardan Schiff bazları elde etmek için yüksek sıcaklık, uygun pH aralığı, uzun reaksiyon süresi, katalizör seçimi ve ortamda oluşan su ile azeotrop karışım oluşturabilecek uygun bir çözücünün seçilmesi gerekmektedir. Katalizör olarak asidik katalizör kullanılır. Aromatik ketonlar ise aminlerle alifatik ketonlara göre daha yavaş reaksiyon verirler. Burada proton ve Lewis asit katalizörleri, yüksek reaksiyon sıcaklığı kadar gereklidir. İmin oluşumu, birçok biyokimyasal tepkimede de meydana gelir. Çünkü enzimler, genellikle bir aldehit ya da keton ile olan tepkimelerinde -NH₂ gruplarını kullanırlar. Bir imin bağının oluşumu, süreç sırasında meydana gelen tepkimelerin bir basamağında da önemlidir (Lidström vd, 2001).

Schiff bazlarının elde edilmesinde reaksiyon şartlarının olduğu kadar, kullanılan reaktif oranlarının da önemi vardır. Örneğin *o*-nitroanilin, aşırı benzaldehit ile tepkimeye girdiğinde *N*-benziliden-*o*-nitroanilin Schiff bazı oluşur (Layer, 1963). Bileşiğin oluşum tepkimesi Şekil 2.15'te verilmiştir.



Şekil 2.15. *o*-Nitroanilin in aşırı miktarda benzaldehit ile tepkimesi

Aynı reaksiyon *o*-nitroanilin in aşırısı ile yapılırsa Schiff bazı değil, *N,N'*-bis(2-nitrofenil)-1-fenilmetandiamin bileşiği meydana gelir (Demetgül vd, 2010). Bileşiğin oluşum tepkimesi Şekil 2.16'da verilmiştir.

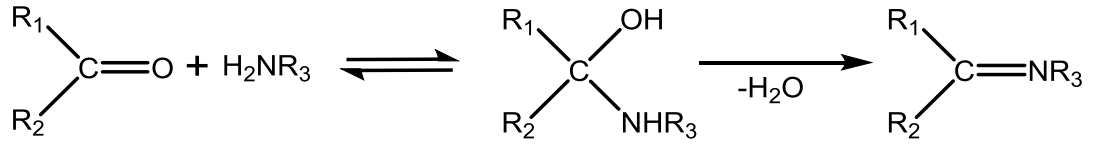


Şekil 2.16. Aşırı miktarda *o*-nitroanilin in benzaldehit ile tepkimesi

Güçlü elektron çekici olan nitro grubu karbon-azot çift bağındaki karbon atomunu elektron bakımından zayıflatır. Başka bir amin molekülü (aşırısı) bu bağa kolaylıkla saldırır (Lidström vd, 2001).

Karbonil bileşikleri ve primer aminlerden:

Aldehit veya ketonlar, eşdeğer miktarda primer aminlerle çözücü kullanmadan ya da çözücü ortamında soğukta veya sıcakta etkileştirilmesi ile sentezlenebilmektedir. Genelde ketonlar aldehitlere göre daha yavaş tepkimeye girmektedirler. Bundan dolayı ısıtma aşamasında buhar fazındaki reaktanların, toryumdioksit, (ThO₂) ya da çinko klorür, (ZnCl₂) gibi ısıtılmış bir katalizör üzerinden geçirilmesi ile tepkime gerçekleştirilir.



Şekil 2.17. Karbonil bileşileri ve primer aminlerden azometin sentez reaksiyonu

Aldehit ile primer amin etkileştirildiğinde öncelikli olarak bir hidroksilamin oluşur, ardından mevcut suyun ortamdaki uzaklaşması sonucu Schiff bazı meydana gelir. Genelde hidroksilamin oluşmadan bu su kaybı kendiliğinden meydana gelir. Schiff bazlarının sentezinde aminin fazlası kullanıldığında, alkiliden-bisamin ($RR'C(NHR'')_2$) oluşumuna yol açar. Oluşan bu ürün kararlı değildir ve sonuçta amini kaybederek ya da aldehit saldırısı ile Schiff bazına dönüşür (Kırk ve Othmer, 1954).

Dehidrojenasyon (oksidasyon) yöntemlerinden:

$R'CHNHR''$ tipi aminlerin oksidasyonunda iki hidrojen atomunun uzaklaşması ile Schiff bazı oluşur. Oksitleyici olarak kromik asit, peroksidisülfat veya permanganatın asetondaki çözeltisi kullanılır.

Bu yöntemden asidik ortamda Azometinlerin hidrolizi sonucu oluşan karbonil bileşiklerinin sentezinde faydalanılmaktadır.

Kinonoid sistemleri içeren indofenoller gibi kinoniminlerin oluşmasında kullanılan oksitleyici reaktifler, kurşundioksit veya sodyumhipokloritlerdir (Kırk ve Othmer, 1954).

3. MATERYAL VE YÖNTEM

3.1. Kullanılan Kimyasal Maddeler

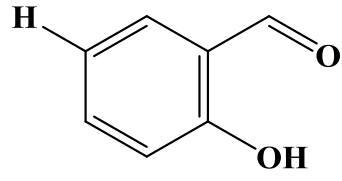
Azometin bileşiklerinin sentezi için 2-aminobenzilamin, salisilaldehit, 2-hidroksi-5-bromobenzaldehit, 2-hidroksi-5-metoksibenzaldehit, 2-hidroksi-5-metilbenzaldehit ve 2-hidroksi-5-nitrobenzaldehit, etil alkol, metil alkol, azometin bileşiklerinin saflaştırılmasında ise kloroform ve petrol eteri kullanılmıştır.

3.2. Kullanılan Aletler

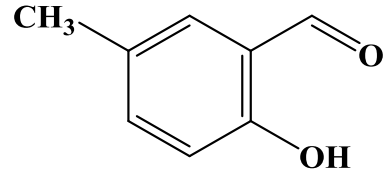
CEM Discover Lab-Mate marka tekli mod mikrodalga reaktörü, erime noktasını belirlemek için Stuart SMP 30 marka elektrotermal dijital göstergeli erime noktası tayini cihazı, IR spektrumlarının çekilmesinde Bruker Vertex 80v Marka FT-IR Spektrofotometresi, NMR spektrumlarının çekilmesinde Bruker Avance III 400 MHz NMR Spektrofotometresi kullanılmıştır.

3.3. Bazı asimetrik Schiff bazlarının mikrodalga yöntemi ile sentezi

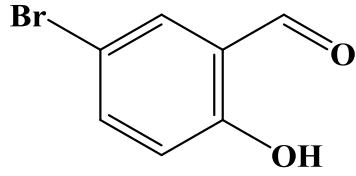
Çalışma kapsamında sentezlenmesi planlanan beş farklı Schiff bazının başlangıç reaktiflerinden olan, 2-aminobenzilamin ile salisilaldehit, 2-hidroksi-5-bromobenzaldehit, 2-hidroksi-5-metoksibenzaldehit, 2-hidroksi-5-metilbenzaldehit ve 2-hidroksi-5-nitrobenzaldehit reaktiflerinin (Şekil 3.1) farklı sıcaklıklarda, farklı güçlerde (watt da) ve farklı çözücülerde (etil alkol ve metil alkol gibi) denemeleri yapılarak optimum deney şartları belirlendi ve bileşikler belirlenen reaksiyon şartlarında sentezlendi. Deneysel çalışmalar, CEM Discover Lab-Mate marka tekli mod mikrodalga reaktörde yapıldı. (Şekil 3.2 -3.3)



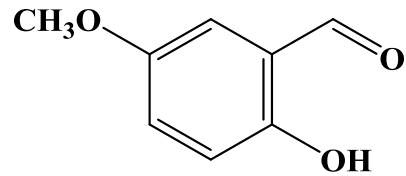
Salisilaldehit



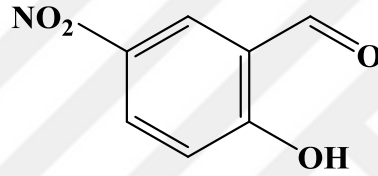
2-Hidroksi-5-metilbenzaldehit



2-Hidroksi-5-bromobenzaldehit



2-Hidroksi-5-metoksibenzaldehit



2-Hidroksi-5-nitrobenzaldehit

Şekil 3.1. Kullanılan aldehitler



Şekil 3.2. Sentez çalışmalarında kullanılan mikrodalga reaktörü

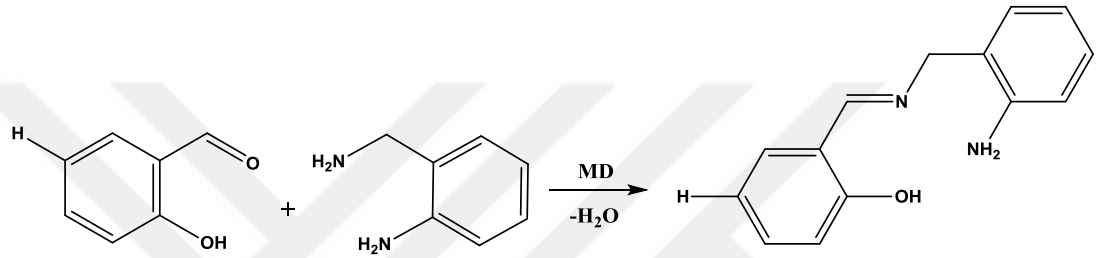


Şekil 3.3. Mikrodalga reaktöre ait hava kompresörü

3.3.1. 2-(((2-Aminobenzil)imino)metil)fenol sentezi

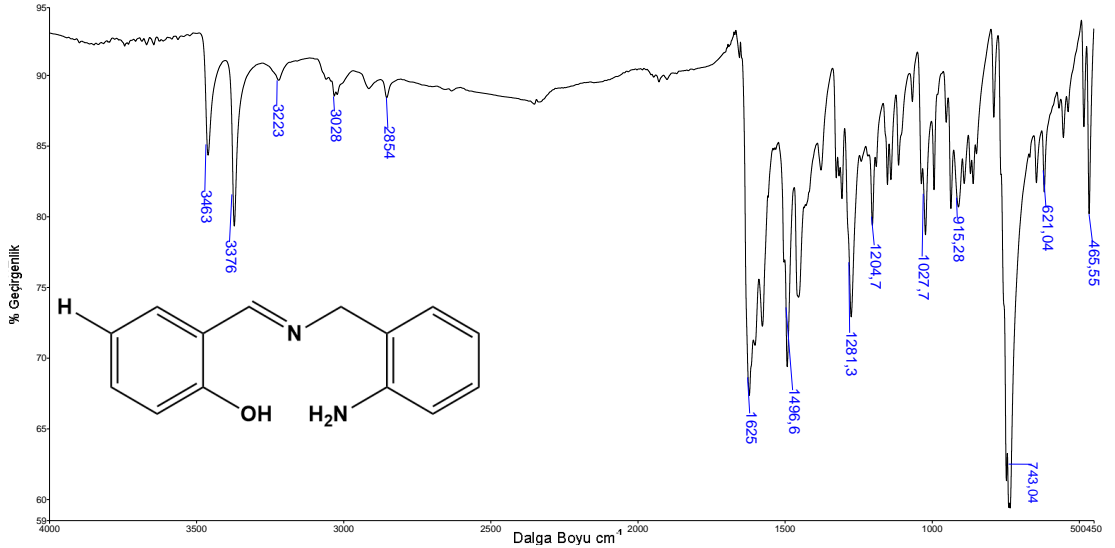
490 mg (4 mmol) salisilaldehit ile 610 mg (5 mmol) 2-aminobenzilamin 1 mL etil alkol içinde çözüldü ve bu karışım mikrodalga cihazında 80°C'de 15 dakika ısıtılarak reaksiyonun gerçekleşmesi beklendi. Şekil 3.4'te gösterilen reaksiyonun ilerleyişi İnce Tabaka Kromatografisi (İTK) ile takip edildi. İTK için; başlangıç maddeleri ve ürün kloroformda çözüldü. Yürütücü faz olarak *n*-hekzan:etil asetat (8:2) çözücü sistemi kullanıldı. Reaksiyonun tamamlandığı anlaşıldığında, elde edilen çözelti oda sıcaklığında soğumaya bırakılarak çökelek oluşması sağlandı. Oluşan sarı renkli çökelek süzülükten sonra, soğuk etil alkol ile yıkandı ve vakum altında kurutuldu. Çökelek son olarak, kloroform-petrol eteri karışımında kristallendirildi, çözücü karışımı vakum altında süzülerek çözücü uzaklaştırıldı ve katı madde etüvde kurutuldu. Elde edilen sarı renkli katı madde tartılarak 0,82 g olduğu belirlendi. Verim %90, E.n.102-107°C (E.n. 106°C) (Demetgül vd, 2010). Oluşan ürünün infrared spektrumu (FT-IR), NMR spektrumu ve elementel analiz sonuçları alındı. IR spektrumu incelendiğinde, yapıdaki O-H bağı gerilme titreşim piki 3463 cm⁻¹, aromatik yapıya bağlı amin (-NH₂) grubuna ait N-H bağı gerilme titreşim pikleri 3376-3223 cm⁻¹, aromatik C-H bağı gerilme titreşim pikleri 3028 cm⁻¹, alifatik C-H bağı gerilme titreşim piki 2854 cm⁻¹, imin grubuna ait C=N bağı gerilme titreşim piki 1625 cm⁻¹'de gözlemlendi. ¹H-NMR spektrumu incelendiğinde, -OH grubuna ait pikin 13,22 ppm, imin (H-C=N) grubuna ait pikin 8,42 ppm, imin grubuna bağlı -CH₂

grubunun hidrojen atomlarına ait pik 4,76 ppm, aromatik yapıya bağlı amin grubuna (-NH₂) ait hidrojen atomlarının pikleri 3,84 ppm ve H₁, H₂, H₃, H₄, H₅, H₆, H₇ no'lu hidrojen atomlarına ait pikler 6,77-7,36 ppm aralığında gözlemlendi. ¹³C-NMR spektrumu incelendiğinde, imin grubuna ait C₇ karbonunun pik 165,8 ppm, OH grubunun bağlı olduğu C₆ no' lu karbona ait pik 160,9 ppm, amin grubunun (-NH₂) bağlı olduğu C₁₁ no' lu karbon atomuna ait pik 144,7 ppm, C₈ karbonuna ait pik 59,9 ppm ve C₁, C₂, C₃, C₄, C₅, C₉, C₁₀, C₁₂, C₁₃, C₁₄ no' lu karbon atomlarına ait 116,5-132,9 ppm aralığında gelen on adet pik yapıdaki aromatik halkaların varlığını desteklemektedir.



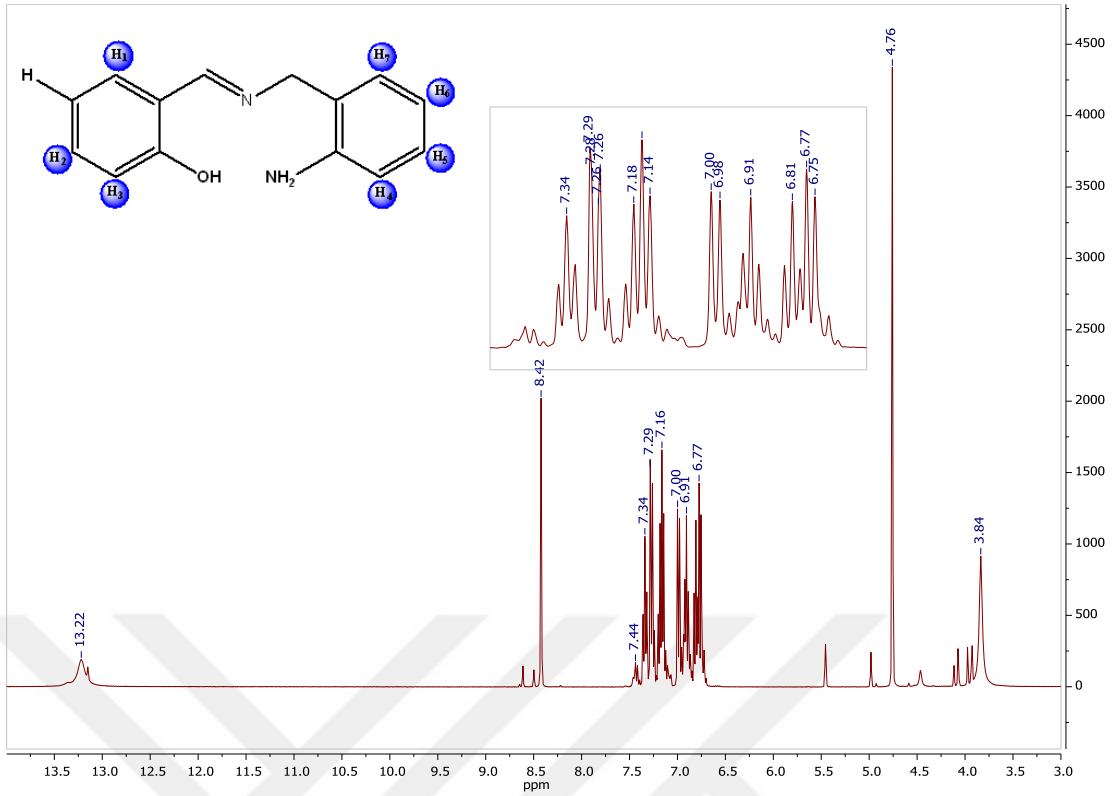
Şekil 3.4. 2-(((2-Aminobenzil)imino)metil)fenol sentez tepkimesi

2-(((2-Aminobenzil)imino)metil)fenol bileşiğine ait IR, ¹H-NMR ve ¹³C-NMR spektrumları sırasıyla Şekil 3.5, Şekil 3.6 ve Şekil 3.7'de verilmiştir.



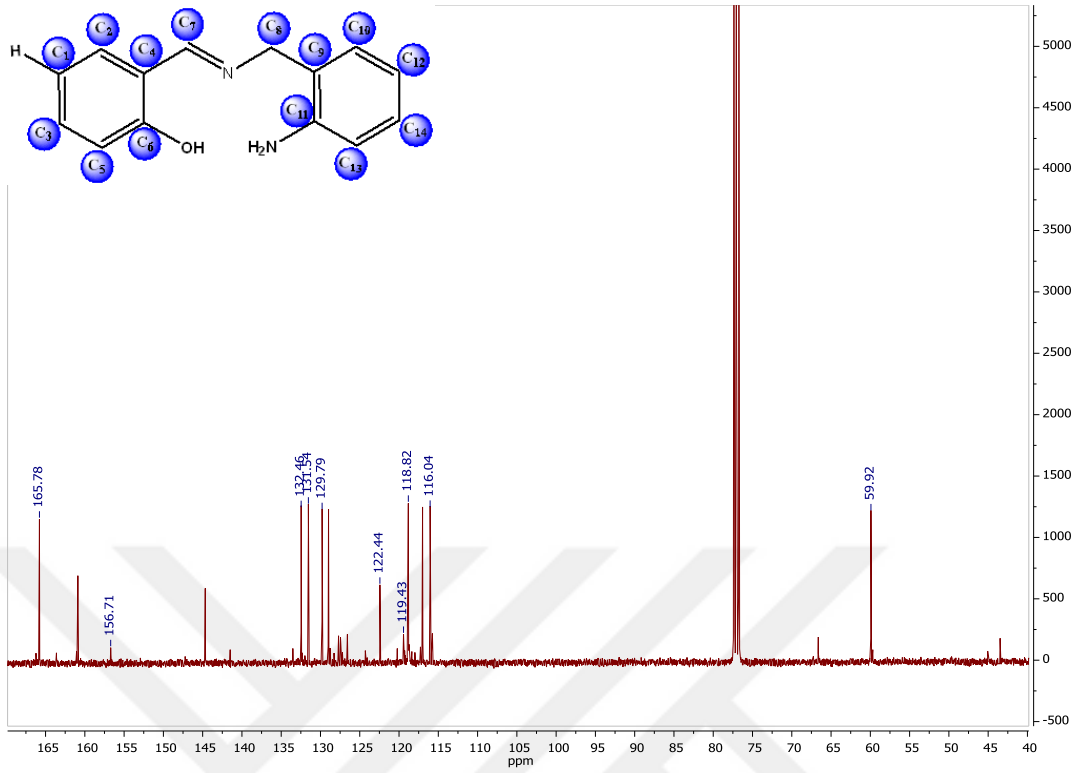
Şekil 3.5. 2-(((2-Aminobenzil)imino)metil)fenol için IR spektrumu

FT-IR spektrumu (ATR, cm⁻¹): 3463 cm⁻¹ (O-H gerilme), 3376-3223 cm⁻¹ (N-H gerilme), 3028 cm⁻¹ (arom. C-H gerilme), 2854 cm⁻¹ (alif. C-H gerilme), 1625 cm⁻¹ (imin grubuna ait C=N gerilme),



Şekil 3.6. 2-(((2-Aminobenzil)imino)metil)fenol için ¹H-NMR spektrumu (CDCl₃)

¹H-NMR Spektrumu (CDCl₃, 400 MHz, Standart; TMS, ppm): 13,22: (-OH); 8,42: (H-C=N); 7,36-7,32: (H₁); 7,28-7,24: (H₂); 7,22-7,16: (H₅); 7,12-7,14: (H₇); 7,00-6,98: (-H); 6,92-6,89: (H₆); 6,83-6,79: (H₃); 6,75-6,77: (H₄); 4,76: (-CH₂); 3,84: (-NH₂)



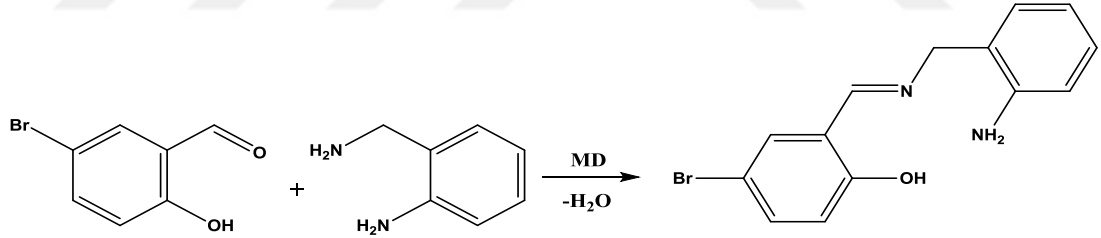
Şekil 3.7. 2-(((2-Aminobenzil)imino)metil)fenol için ^{13}C -NMR spektrumu (CDCl_3)

^{13}C -NMR Spektrumu (CDCl_3 , 400 MHz, Standart: TMS, ppm): 165,7: (C_7); 156,7: (C_6); 144,6: (C_{11}); 132,4: (C_2); 131,5: (C_3); 130,2: (C_{14}); 129,7: (C_{10}); 122,4: (C_1); 119,4: (C_4); 119,2: (C_5); 118,2: (C_{12}); 117,4: (C_{13}); 116,0: (C_9); 59,9: (C_8)

3.3.2. 2-(((2-Aminobenzil)imino)metil)-4-bromofenol sentezi

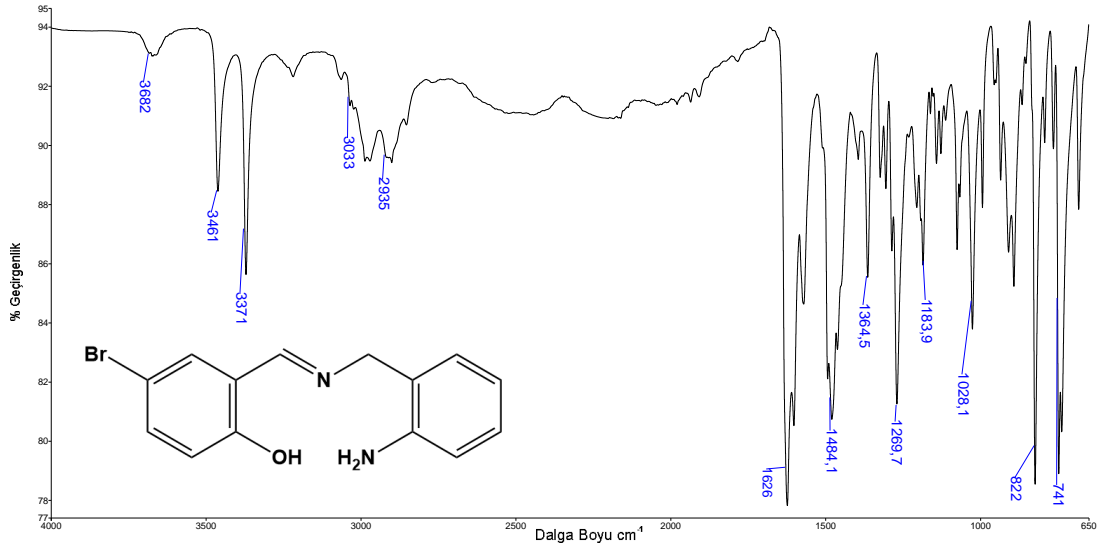
800 mg (4 mmol) 2-hidroksi-5-bromobenzaldehit ile 610 mg (5 mmol) 2-aminobenzilamin 6 mL etil alkol içinde çözüldü ve bu karışım mikrodalga cihazında 80°C de 15 dakika ısıtılarak reaksiyonun gerçekleşmesi beklendi. Şekil 3.8'de gösterilen reaksiyonun ilerleyişi İnce Tabaka Kromatografisi (İTK) ile takip edildi. İTK için; başlangıç maddeleri ve ürün kloroformda çözüldü. Yürütücü faz olarak *n*-hekzan:etil asetat (8:2) çözücü sistemi kullanıldı. Reaksiyonun tamamlandığı anlaşıldığında, elde edilen çözelti oda sıcaklığında soğumaya bırakılarak çökelek oluşması sağlandı. Oluşan sarı renkli çökelek süzildükten sonra, soğuk etil alkol ile yıkandı ve vakum altında kurutuldu. Çökelek son olarak, kloroform-petrol eteri karışımında kristallendirildi, çözücü karışımı vakum altında süzülerek çözücü uzaklaştırıldı ve katı madde etüve kurutuldu. Elde edilen sarı renkli katı madde tartıldığında 1090 mg olduğu belirlendi. Verim %89, E.n.148-152 $^\circ\text{C}$ (E.n. 147-

152°C) (Correa vd, 2002). Oluşan ürünün infrared spektrumu (FT-IR), NMR spektrumu ve elementel analiz sonuçları alındı. IR spektrumu incelendiğinde, yapıdaki O-H bağ gerilme titreşim piki 3682 cm⁻¹, aromatik yapıya bağlı amin (-NH₂) grubuna ait N-H bağ gerilme titreşim pikleri 346-3371 cm⁻¹, aromatik C-H bağ gerilme titreşim pikleri 3033 cm⁻¹, alifatik C-H bağ gerilme titreşim piki 2935 cm⁻¹, imin grubuna ait C=N bağ gerilme titreşim piki 1626 cm⁻¹, ayrıca (-Br) grubunun parmak izi bölgesinde 822-741 cm⁻¹, de simetrik asimetrik eğilme titreşimleri gözlemlendi. ¹H-NMR spektrumu incelendiğinde, -OH grubuna ait pikin 13,27 ppm, imin (H-C=N) grubuna ait pikin 8,30 ppm, imin grubuna bağlı -CH₂ grubunun hidrojen atomlarına ait pik 4,76 ppm, aromatik yapıya bağlı amin (-NH₂) grubuna ait hidrojen atomlarının piki 3,80 ppm ve H₁, H₂, H₃, H₄, H₅, H₆, H₇ no' lu hidrojen atomlarına ait pikler 6,73-7,41 ppm aralığında gözlemlendi. ¹³C-NMR spektrumu incelendiğinde, imin grubuna ait C₇ karbonunun piki 164,4 ppm, -OH grubunun bağlı olduğu C₆ no' lu karbona ait pik 159,9 ppm, amin (-NH₂) grubunun bağlı olduğu C₁₁ no' lu karbon atomuna ait pik 144,6 ppm, C₈ karbonuna ait pik 59,6 ppm, ve C₁, C₂, C₃, C₄, C₅, C₉, C₁₀, C₁₂, C₁₃, C₁₄ no' lu karbon atomlarına ait 110,1-135,0 ppm aralığında gelen on adet pik yapıdaki aromatik halkaların varlığını desteklemektedir.



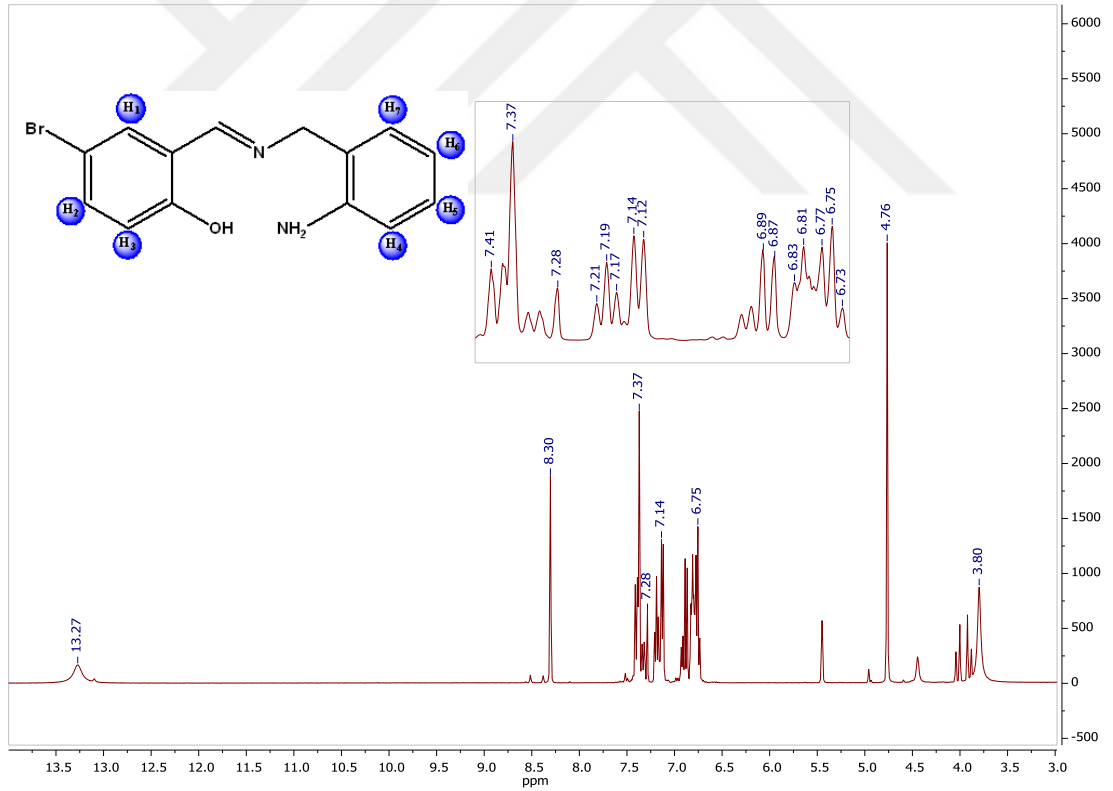
Şekil 3.8. 2-(((2-Aminobenzil)imino)metil)-4-bromofenol sentez tepkimesi

2-(((2-Aminobenzil)imino)metil)-4-bromofenol bileşiğine ait IR, ¹H-NMR ve ¹³C-NMR spektrumları sırasıyla Şekil 3.9, Şekil 3.10 ve Şekil 3.11'de verilmiştir.



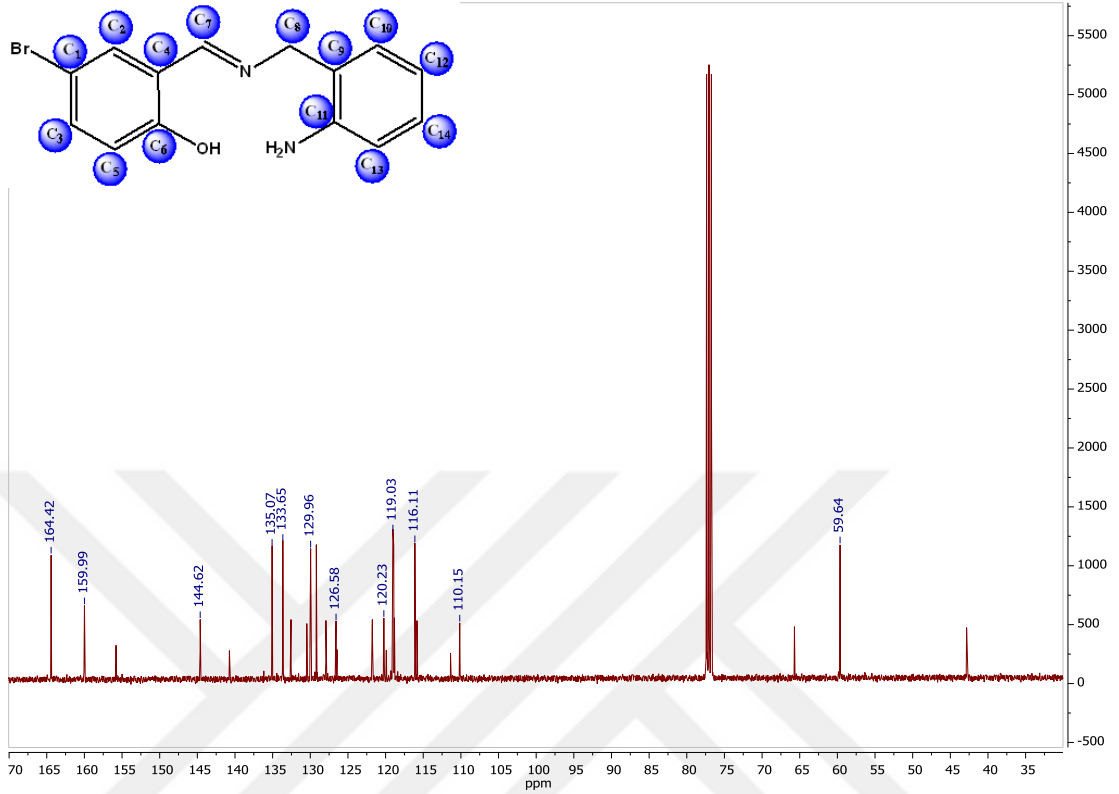
Şekil 3.9. 2-(((2-Aminobenzil)imino)metil)-4-bromofenol için IR spektrumu

FT-IR spektrumu (ATR, cm^{-1}): 3682 cm^{-1} (O-H gerilme), 3461-3371 cm^{-1} (N-H gerilme), 3033 cm^{-1} (arom. C-H gerilme), 2935 cm^{-1} (alif. C-H gerilme), 1626 cm^{-1} (imin grubuna ait C=N gerilme),



Şekil 3.10. 2-(((2-Aminobenzil)imino)metil)-4-bromofenol için $^1\text{H-NMR}$ spektrumu (CDCl_3)

¹H-NMR Spektrumu (CDCl₃, 400 MHz, Standart; TMS, ppm): 13,27: (-OH); 8,30: (H-C=N); 7,41-7,37: (H₂); 7,28: (H₁); 7,21-7,17: (H₅); 7,14-7,12: (H₇); 6,89-6,87: (H₃); 6,80-6,83: (H₆); 6,77-6,73: (H₄); 4,76: (-CH₂); 3,80: (-NH₂)



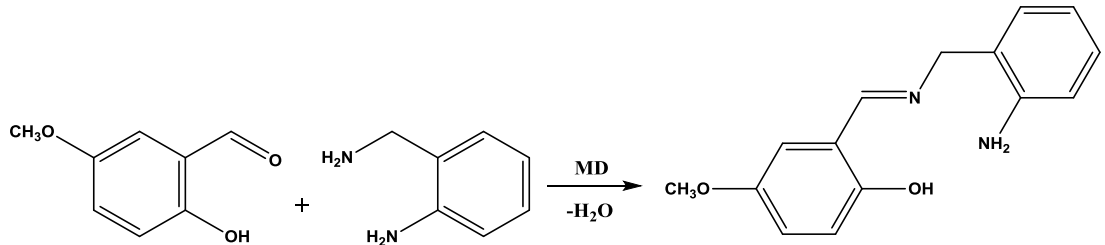
Şekil 3.11. 2-(((2-Aminobenzil)imino)metil)-4-bromofenol için ¹³C-NMR spektrumu (CDCl₃)

¹³C-NMR Spektrumu (CDCl₃, 400 MHz, Standart; TMS, ppm): 164,4: (C₇); 159,9: (C₆); 144,6: (C₁₁); 135,0: (C₃); 133,6: (C₂); 129,9: (C₁₀); 129,2: (C₁₄); 126,5: (C₄); 120,3: (C₉); 119,3: (C₅); 118,9: (C₁₂); 116,1: (C₁₃); 110,1: (C₁); 59,6: (C₈)

3.3.3. 2-(((2-Aminobenzil)imino)metil)-4-metoksifenol sentezi

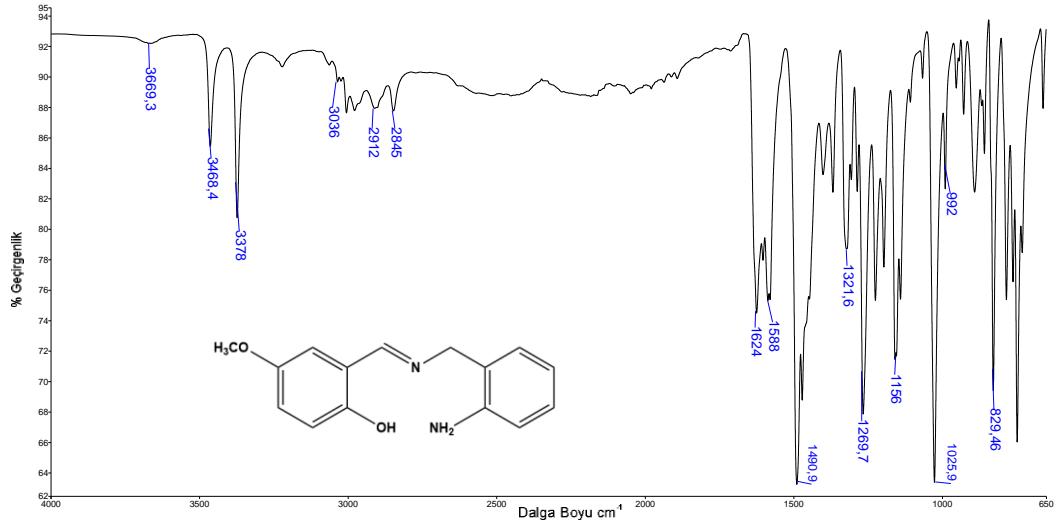
608 mg (4 mmol) 2-hidroksi-5-metoksibenzaldehit ile 610 mg (5 mmol) 2-aminobenzilamin 3 mL etil alkol içinde çözüldü ve bu karışım mikrodalga cihazında 80°C de 15 dakika ısıtılarak reaksiyonun gerçekleşmesi beklendi. Şekil 3.12'de gösterilen reaksiyonun ilerleyişi İnce Tabaka Kromatografisi (İTK) ile takip edildi. İTK için; başlangıç maddeleri ve ürün kloroformda çözüldü. Yürütücü faz olarak *n*-hekzan:etil asetat (8:2) çözücü sistemi kullanıldı. Reaksiyonun tamamlandığı anlaşıldığında, elde edilen çözelti oda sıcaklığında soğumaya bırakılarak çökelek oluşması sağlandı. Oluşan sarı renkli çökelek süzildükten sonra, soğuk etil alkol ile

yıkandı ve vakum altında kurutuldu. Çökelek son olarak, kloroform-petrol eteri karışımında kristallendirildi, çözücü karışımı vakum altında süzülerek çözücü uzaklaştırıldı ve katı madde etüvde kurutuldu. Elde edilen sarı renkli katı madde tartıldığında 0,90g olduğu belirlendi. Verim %88, E.n.111-116°C (E.n. 116-118°C) (Sinkkonen vd, 2003). Oluşan ürünün infrared spektrumu (FT-IR), NMR spektrumu ve elementel analiz sonuçları alındı. IR spektrumu incelendiğinde, yapıdaki O-H bağ gerilme titreşim piki 3669 cm⁻¹, aromatik yapıya bağlı amin (-NH₂) grubuna ait N-H bağ gerilme titreşim pikleri 3378-3468 cm⁻¹, aromatik C-H bağ gerilme titreşim pikleri 3036 cm⁻¹, alifatik C-H bağ gerilme titreşim pikleri 2912-2845 cm⁻¹, imin grubuna ait C=N bağ gerilme titreşim piki 1624 cm⁻¹, ayrıca metoksi (-OCH₃) grubunun parmak izi bölgesinde 1156 cm⁻¹ de simetrik asimetric eğilme titreşimleri gözlemlendi. ¹H-NMR spektrumu incelendiğinde, -OH grubuna ait pikin 12,69 ppm, imin (H-C=N) grubuna ait pikin 8,37 ppm, imin grubuna bağlı -CH₂ grubunun hidrojen atomlarına ait pik 4,75 ppm, fenol yapısında para pozisyonunda bağlı olan metoksi (-OCH₃) grubunun hidrojen atomlarına ait pik 3,79 ppm, aromatik yapıya bağlı amin (-NH₂) grubuna ait hidrojen atomlarının piki 3,75 ppm'de ve H₁, H₂, H₃, H₄, H₅, H₆, H₇ no' lu hidrojen atomlarına ait pikler 6,75-7,29 ppm aralığında gözlemlendi. ¹³C-NMR spektrumu incelendiğinde, imin grubuna ait C₇ karbonunun piki 165,4 ppm, -OH grubunun bağlı olduğu C₆ no' lu karbona ait pik 155,0 ppm, amin (-NH₂) grubunun bağlı olduğu C₁₁ no' lu karbon atomuna ait pik 144,7 ppm, C₈ karbonuna ait pik 59,9 ppm, C₁ karbonuna bağlı metil (-OCH₃) grubunun sahip olduğu karbon atomuna ait pik 55,9 ppm ve C₁, C₂, C₃, C₄, C₅, C₉, C₁₀, C₁₂, C₁₃, C₁₄ no' lu karbon atomlarına ait 115,0-150,2 ppm aralığında gelen on adet pik yapıdaki aromatik halkaların varlığını desteklemektedir.



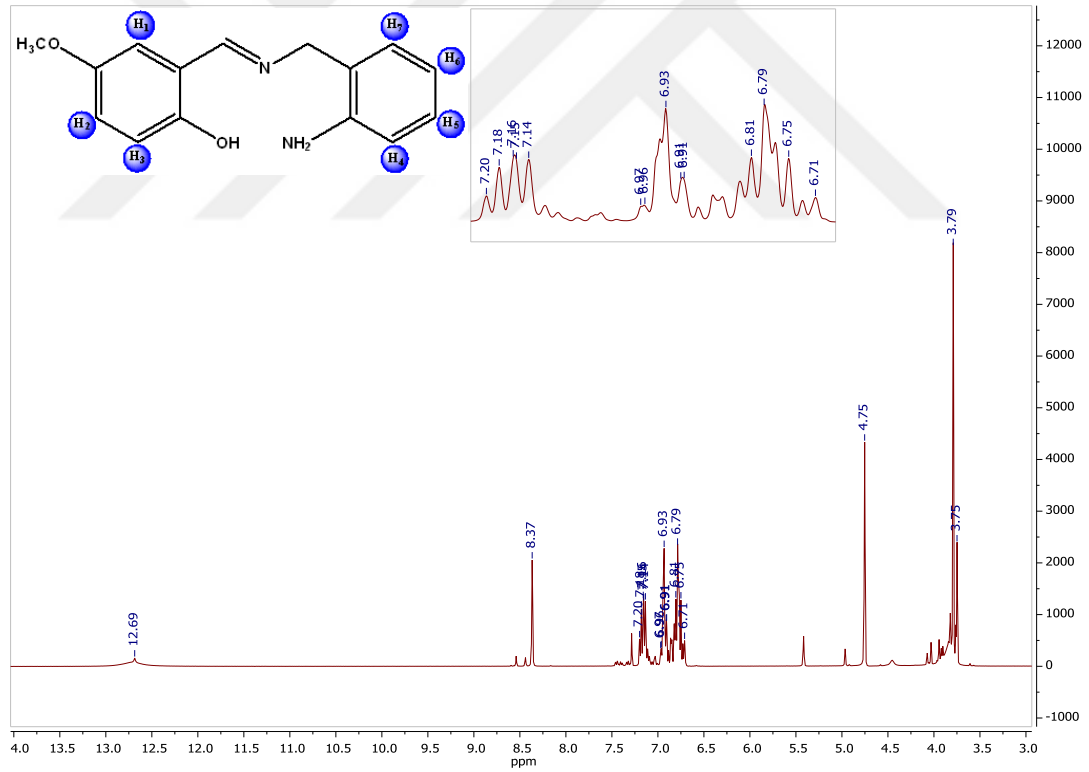
Şekil 3.12. 2-(((2-Aminobenzil)imino)metil)-4-metoksifenol sentez tepkimesi

2-(((2-Aminobenzil)imino)metil)-4-metoksifenol bileşiğine ait IR, ¹H-NMR ve ¹³C-NMR spektrumları sırasıyla Şekil 3.13, Şekil 3.14 ve Şekil 3.15'de verilmiştir.



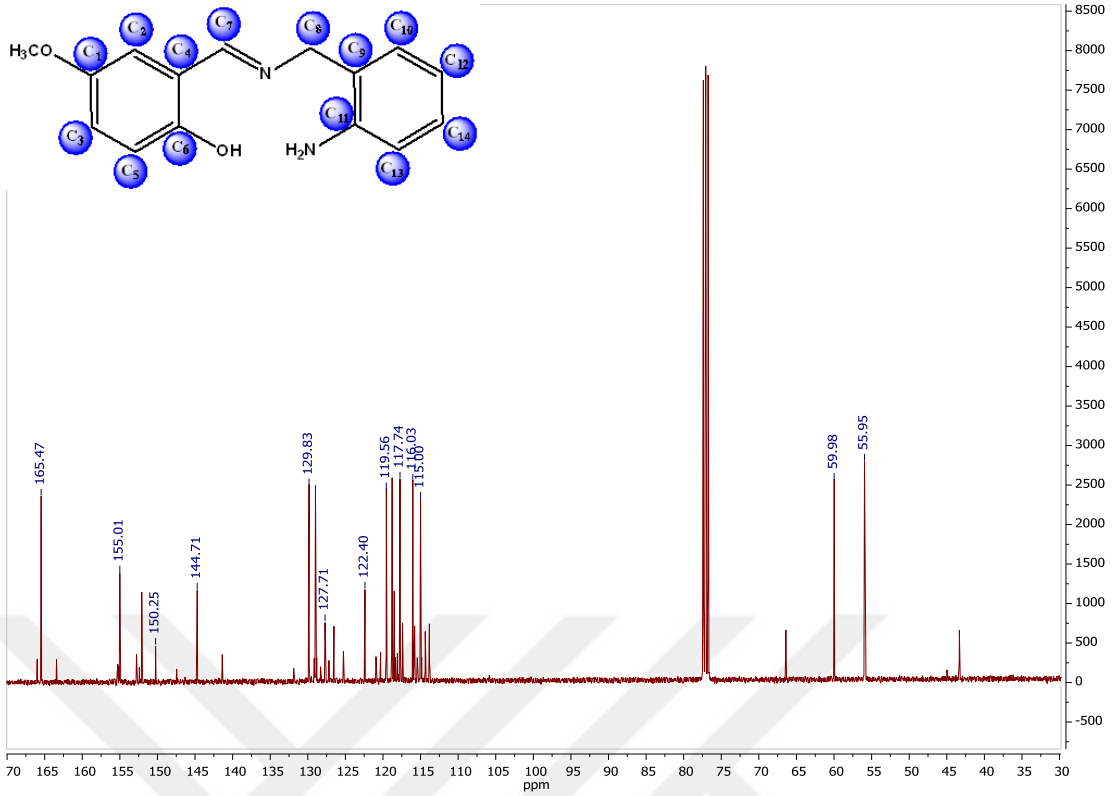
Şekil 3.13. 2-(((2-Aminobenzil)imino)metil)-4-metoksifenol için IR spektrumu

FT-IR spektrumu (ATR, cm^{-1}): 3669 cm^{-1} (O-H gerilme), 3468-3378 cm^{-1} (N-H gerilme), 3036 cm^{-1} (arom. C-H gerilme), 2912-2845 cm^{-1} (alif. C-H gerilme), 1624 cm^{-1} (imin grubuna ait C=N gerilme)



Şekil 3.14. 2-(((2-Aminobenzil)imino)metil)-4-metoksifenol için $^1\text{H-NMR}$ spektrumu (CDCl_3)

$^1\text{H-NMR}$ Spektrumu (CDCl_3 , 400 MHz, Standart; TMS, ppm): 12,69: (-OH); 8,37: (H-C=N); 7,29: (H₁); 7,20-7,18: (H₇); 7,16-7,14: (H₅); 6,96-6,94: (H₂); 6,93-6,91: (H₃); 6,82-6,79: (H₆); (-OCH₃); 6,77-6,73: (H₄); 4,75: (-CH₂); 3,75: (-NH₂); 3,79:



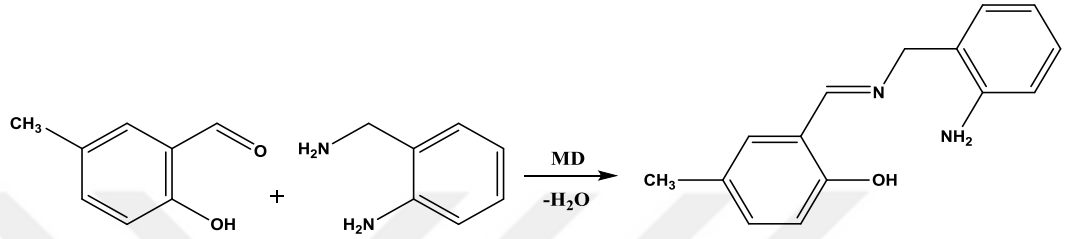
Şekil 3.15. 2-(((2-Aminobenzil)imino)metil)-4-metoksifenol için ^{13}C -NMR spektrumu (CDCl_3)

^{13}C -NMR Spektrumu (CDCl_3 , 400 MHz, Standart: TMS, ppm): 165,4: (C_7); 155,0: (C_6); 150,2: (C_1); 144,7: (C_{11}); 129,8: (C_{10}); 129,0: (C_{14}); 127,7: (C_4); 122,4: (C_9); 119,5: (C_{12}); 118,8: (C_3); 117,7: (C_5); 116,0: (C_2); 115,0: (C_{13}); 59,9: (C_8); 55,9: ($-\text{OCH}_3$)

3.3.4. 2-(((2-Aminobenzil)imino)metil)-4-metilfenol sentezi

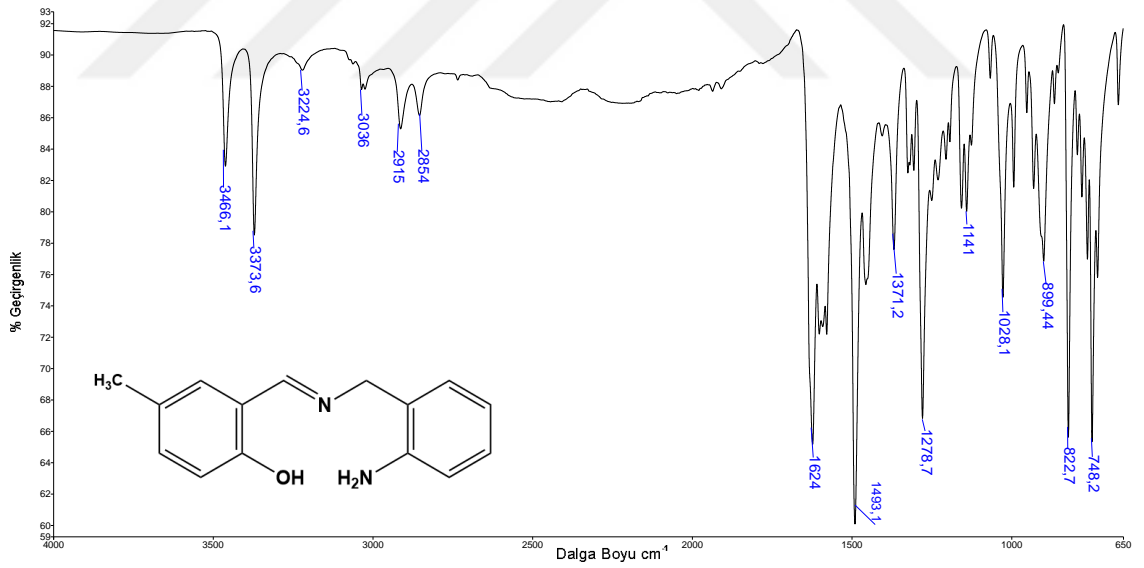
544 mg (4 mmol) 2-hidroksi-5-metilbenzalhit ile 610 mg (5 mmol) 2-aminobenzilamin 6 mL etil alkol içinde çözüldü ve bu karışım mikrodalga cihazında 80°C de 15 dakika ısıtılarak reaksiyonun gerçekleşmesi beklendi. Şekil 3.16'da gösterilen reaksiyonun ilerleyişi İnce Tabaka Kromatografisi (İTK) ile takip edildi. İTK için; başlangıç maddeleri ve ürün kloroformda çözüldü. Yürütücü faz olarak n-hekzan:etil asetat (8:2) çözücü sistemi kullanıldı. Reaksiyonun tamamlandığı anlaşıldığında, elde edilen çözelti oda sıcaklığında soğumaya bırakılarak çökelek oluşması sağlandı. Oluşan sarı renkli çökelek süzildükten sonra, soğuk etil alkol ile yıkandı ve vakum altında kurutuldu. Çökelek son olarak, kloroform-petrol eteri karışımında kristallendirildi, çözücü karışımı vakum altında süzülerek çözücü uzaklaştırıldı ve katı madde etüvde kurutuldu. Elde edilen sarı renkli katı madde

tartıldığında 810 mg olduğu belirlendi. Verim %84, E.n.144-148°C. Oluşan ürünün infrared spektrumu (FT-IR), NMR spektrumu ve elementel analiz sonuçları alındı. IR spektrumu incelendiğinde, yapıdaki O-H bağ gerilme titreşim piki 3466 cm^{-1} , aromatik yapıya bağlı amin (-NH₂) grubuna ait N-H bağ gerilme titreşim pikleri 3373-3224 cm^{-1} , aromatik C-H bağ gerilme titreşim pikleri 3036 cm^{-1} , alifatik C-H bağ gerilme titreşim pikleri 2854-2915 cm^{-1} , imin grubuna ait C=N bağ gerilme titreşim piki 1624 cm^{-1} 'de gözlemlendi.



Şekil 3.16. 2-(((2-Aminobenzil)imino)metil)-4-metilfenol sentez tepkimesi

2-(((2-Aminobenzil)imino)metil)-4-metilfenol bileşiğine ait IR spektrumu Şekil 3.17'de verilmiştir.

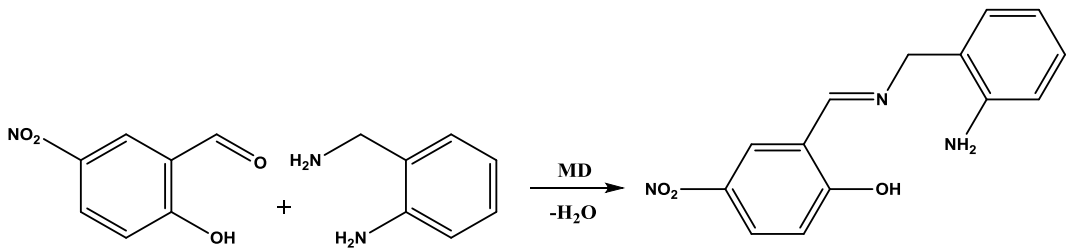


Şekil 3.17. 2-(((2-Aminobenzil)imino)metil)-4-metilfenol için IR spektrumu

FT-IR spektrumu (ATR, cm^{-1}): 3466 cm^{-1} (O-H gerilme), 3373-3224 cm^{-1} (N-H gerilme), 3036 cm^{-1} (arom. C-H gerilme), 2854-2915 cm^{-1} (alif. C-H gerilme), 1624 cm^{-1} (imin grubuna ait C=N gerilme),

3.3.5. 2-(((2-Aminobenzil)imino)metil)-4-nitrofenol sentezi

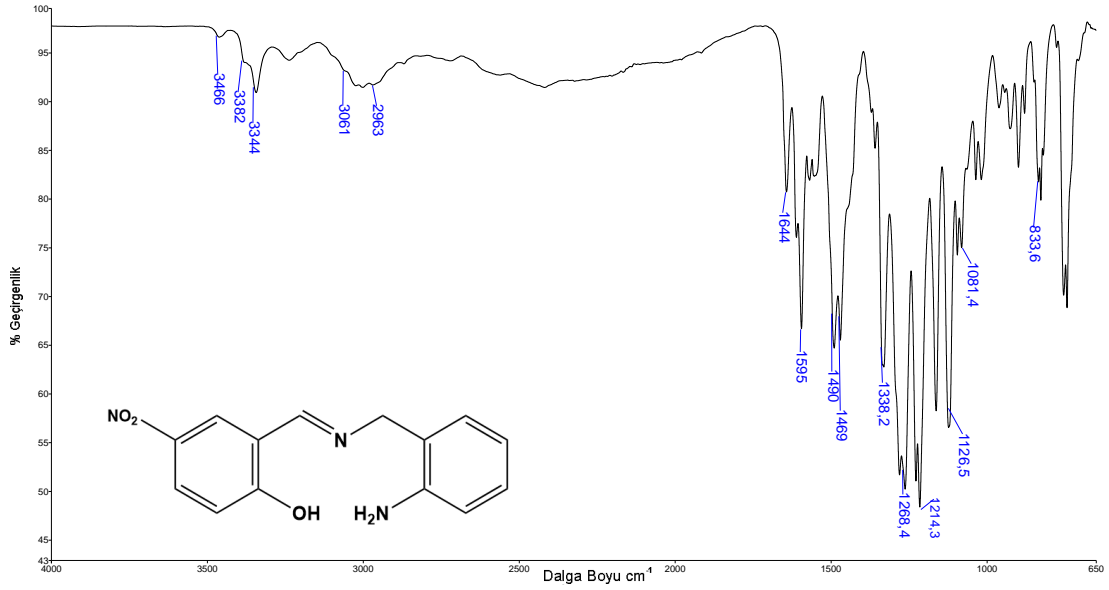
167 mg (1 mmol) 2-hidroksi-5-nitrobenzalhit ile 152 mg (1,25 mmol) 2-aminobenzilamin 2 mL etil alkol içinde çözüldü ve bu karışım mikrodalga cihazında 40°C de 30 dakika ısıtılarak reaksiyonun gerçekleşmesi beklendi. Şekil 3.18’de gösterilen reaksiyonun ilerleyişi İnce Tabaka Kromatografisi (İTK) ile takip edildi. İTK için; başlangıç maddeleri ve ürün kloroformda çözüldü. Yürütücü faz olarak diklormetan:metil alkol (5:1) çözücü sistemi kullanıldı. Reaksiyonun tamamlandığı anlaşıldığında, elde edilen çözelti oda sıcaklığında soğumaya bırakılarak çökelek oluşması sağlandı. Oluşan sarı renkli çökelek süzülükten sonra, soğuk etil alkol ile yıkandı ve vakum altında kurutuldu. Bu çökelek son olarak, kloroformda kristallendirildi, çözücü vakum altında süzülerek uzaklaştırıldı ve katı madde etüvde kurutuldu. Elde edilen sarı renkli katı ham madde tartıldığında 243 mg olduğu belirlendi. Verim %90, E.n.71-74 °C. Oluşan ürünün infrared spektrumu (FT-IR), NMR spektrumu ve elementel analiz sonuçları alındı. IR spektrumu incelendiğinde, yapıdaki O-H bağ gerilme titreşim piki 3466 cm⁻¹, aromatik yapıya bağlı amin (-NH₂) grubuna ait N-H bağ gerilme titreşim pikleri 3382-3344 cm⁻¹, aromatik C-H bağ gerilme titreşim pikleri 3061 cm⁻¹, alifatik C-H bağ gerilme titreşim piki 2963 cm⁻¹, imin grubuna ait C=N bağ gerilme titreşim piki 1644 cm⁻¹, ayrıca nitro (-NO₂) grubunun parmak izi bölgesinde 1490-1469 cm⁻¹ ‘de simetrik asimetrik eğilme titreşimleri gözlemlendi.



Şekil 3.18. 2-(((2-Aminobenzil)imino)metil)-4-nitrofenol sentez tepkimesi

2-(((2-Aminobenzil)imino)metil)-4-nitrofenol bileşiğine ait IR spektrumu

Şekil 3.19’da verilmiştir.



Şekil 3.19. 2-(((2-Aminobenzil)imino)metil)-4-nitrofenol için IR spektrumu

FT-IR spektrumu (ATR, cm^{-1}): 3466 cm^{-1} (O-H gerilme), 3382-3344 cm^{-1} (N-H gerilme), 3061 cm^{-1} (arom. C-H gerilme), 2963 cm^{-1} (alif. C-H gerilme), 1644 cm^{-1} (imin grubuna ait C=N gerilme), 1490-1469 cm^{-1} (-NO₂ grubuna ait parmakizi bölgesinde simetrik asimetrik eğilme)

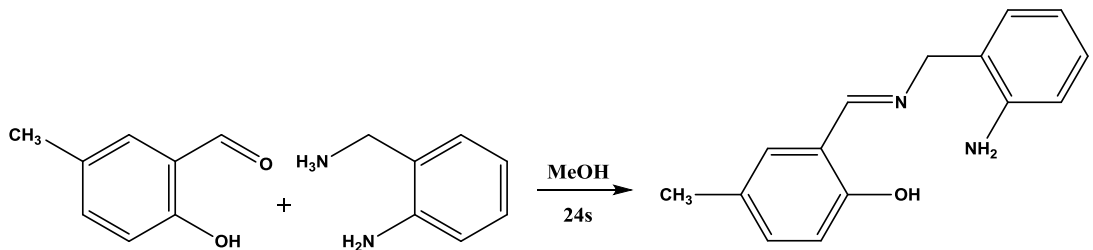
3.4. Bazı asimetrik Schiff bazlarının klasik yöntemi ile sentezi

Çalışma kapsamında sentezlenmesi planlanan ve literatürde yer almayan, önce mikrodalga metodu kullanılarak sentezlenen, 2-aminobenzilamin ile 2-hidroksi-5-metilbenzaldehit ve 2-hidroksi-5-nitrobenzaldehit reaktifleri kullanılarak 2-(((2-aminobenzil)imino)metil)-4-metilfenol ve 2-(((2-aminobenzil)imino)metil)-4-nitrofenol bileşikleri klasik metod yardımıyla da sentezlenmiş ve çeşitli spektroskopik yöntemler ile yapısının aydınlatılması amaçlanmıştır. Böylece iki yöntemin reaksiyon süreleri ve reaksiyon verimleri kıyaslanmıştır.

3.4.1. 2-(((2-Aminobenzil)imino)metil)-4-metilfenol sentezi

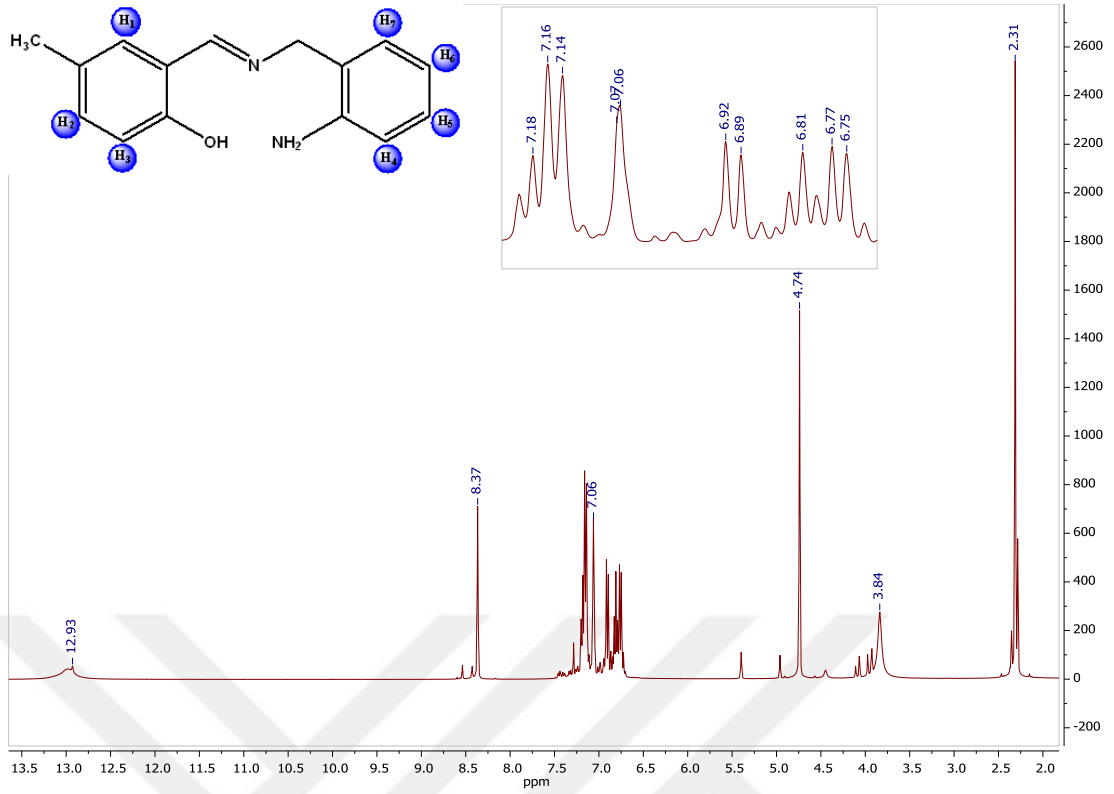
408 mg (3 mmol) 2-hidroksi-5-metilbenzaldehit ile 366 mg (3 mmol) 2-aminobenzilamin 10 mL metil alkol içinde çözüldü. Elde edilen karışım 250 mL lik deney balonuna alındı ve bu karışım oda sıcaklığında 24 saat boyunca geri soğutucu altında karıştırılarak reaksiyonun gerçekleşmesi beklendi. Şekil 3.20’de gösterilen reaksiyonun ilerleyişi İnce Tabaka Kromatografisi (İTK) ile takip edildi. İTK için; başlangıç maddeleri ve ürün kloroformda çözüldü. Yürütücü faz olarak *n*-heksan:etil

asetat (8:2) çözücü sistemi kullanıldı.. Reaksiyonun tamamlandığı anlaşıldığında, elde edilen sarı renkli katı madde vakum altında süzülerek etüvde kurutuldu. Katı madde son olarak, kloroform-petrol eteri karışımında kristallendirildi, çözücü karışımı vakum altında süzülerek çözücü uzaklaştırıldı ve katı madde etüvde kurutuldu. Elde edilen sarı renkli katı madde tartıldığında 540 mg olduğu belirlendi. Verim %75, E.n.143-147°C. Oluşan ürünün infrared spektrumu (FT-IR), NMR spektrumu ve elementel analiz sonuçları alındı. IR spektrumu incelendiğinde, yapıdaki O-H bağ gerilme titreşim piki 3466 cm⁻¹, aromatik yapıya bağlı amin (-NH₂) grubuna ait N-H bağ gerilme titreşim pikleri 3373-3224 cm⁻¹, aromatik C-H bağ gerilme titreşim pikleri 3036 cm⁻¹, alifatik C-H bağ gerilme titreşim pikleri 2854-2915 cm⁻¹, imin grubuna ait C=N bağ gerilme titreşim piki 1624 cm⁻¹,’de gözlemlendi. ¹H-NMR Spektrumu incelendiğinde, -OH grubuna ait pikin 12,93 ppm, imin (H-C=N) grubuna ait pikin 8,37 ppm, imin yapısına bağlı -CH₂ grubunun hidrojen atomlarına ait pik 4,74 ppm, aromatik yapıya bağlı amin (-NH₂) grubuna ait hidrojen atomlarının piki 3,84 ppm, fenol yapısında para pozisyonunda bağlı olan metil (-CH₃) grubunun hidrojen atomlarına ait pik 2,31 ppm’de ve H₁, H₂, H₃, H₄, H₅, H₆, H₇ no’lu hidrojen atomlarına ait pikler 6,75-7,20 ppm aralığında gözlemlendi. ¹³C-NMR spektrumu incelendiğinde, imin grubuna ait C₇ karbonunun piki 165,8 ppm, -OH grubunun bağlı olduğu C₆ no’ lu karbona ait pik 158,6 ppm, amin (-NH₂) grubunun bağlı olduğu C₁₁ no’ lu karbon atomuna ait pik 144,7 ppm, C₈ karbonuna ait pik 59,9 ppm, C₁ karbonuna bağlı metil (-CH₃) grubunun sahip olduğu karbon atomuna ait pik 20,3 ppm ve C₁, C₂, C₃, C₄, C₅, C₉, C₁₀, C₁₂, C₁₃, C₁₄ no’ lu karbon atomlarına ait 115,8-133,2 ppm aralığında gelen on adet pik yapıdaki aromatik halkaların varlığını desteklemektedir.



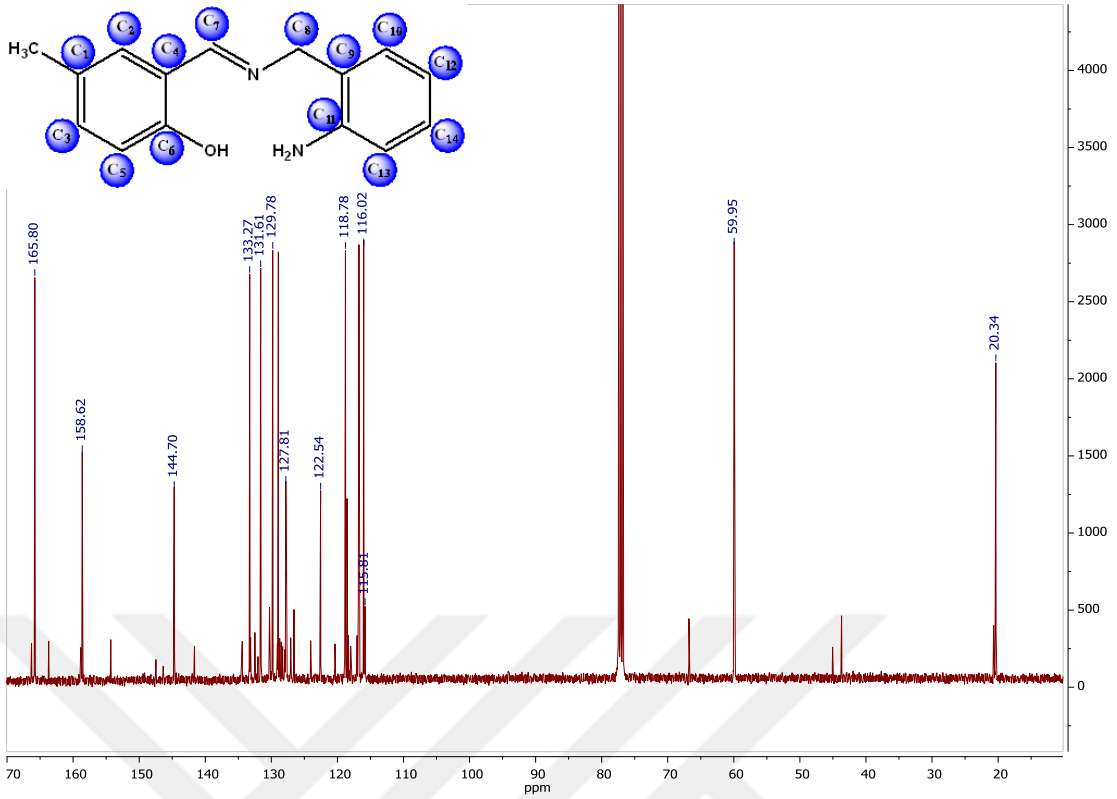
Şekil 3.20. 2-(((2-Aminobenzil)imino)metil)-4-metilfenol sentez tepkimesi

2-(((2-Aminobenzil)imino)metil)-4-metilfenol bileşiğine ait ¹H-NMR ve ¹³C-NMR spektrumları sırasıyla Şekil 3.21 ve Şekil 3.22’de verilmiştir.



Şekil 3.21. 2-(((2-Aminobenzil)imino)metil)-4-metilfenol için ¹H-NMR spektrumu (CDCl₃)

¹H-NMR Spektrumu (CDCl₃, 400 MHz, Standart; TMS, ppm): 12,93: (-OH); 8,37: (H-C=N); 7,20-7,18: (H₅); 7,16-7,14: (H₇); 7,06: (H₁); 6,92-6,89: (H₂); 6,87-6,85: (H₃); 6,83-6,79: (H₆); 6,77-6,75: (H₄); 4,74: (-CH₂); 3,84: (-NH₂); 2,31: (-CH₃)



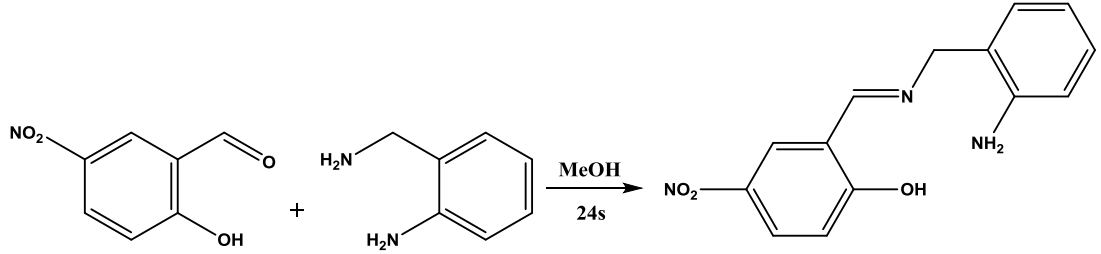
Şekil 3.22. 2-(((2-Aminobenzil)imino)metil)-4-metilfenol için ^{13}C -NMR spektrumu (CDCl_3)

^{13}C -NMR Spektrumu (CDCl_3 , 400 MHz, Standart: TMS, ppm): 165,8: (C_7); 158,6: (C_6); 144,7: (C_{11}); 133,2: (C_2); 131,6: (C_3); 129,7: (C_{14}); 129,0: (C_{10}); 127,8: (C_1); 122,5: (C_4); 118,7: (C_{12}); 116,7: (C_5); 116,0: (C_{13}); 115,8: (C_9); 59,9: (C_8); 20,3: ($-\text{CH}_3$)

3.4.2. 2-(((2-Aminobenzil)imino)metil)-4-nitrofenol sentezi

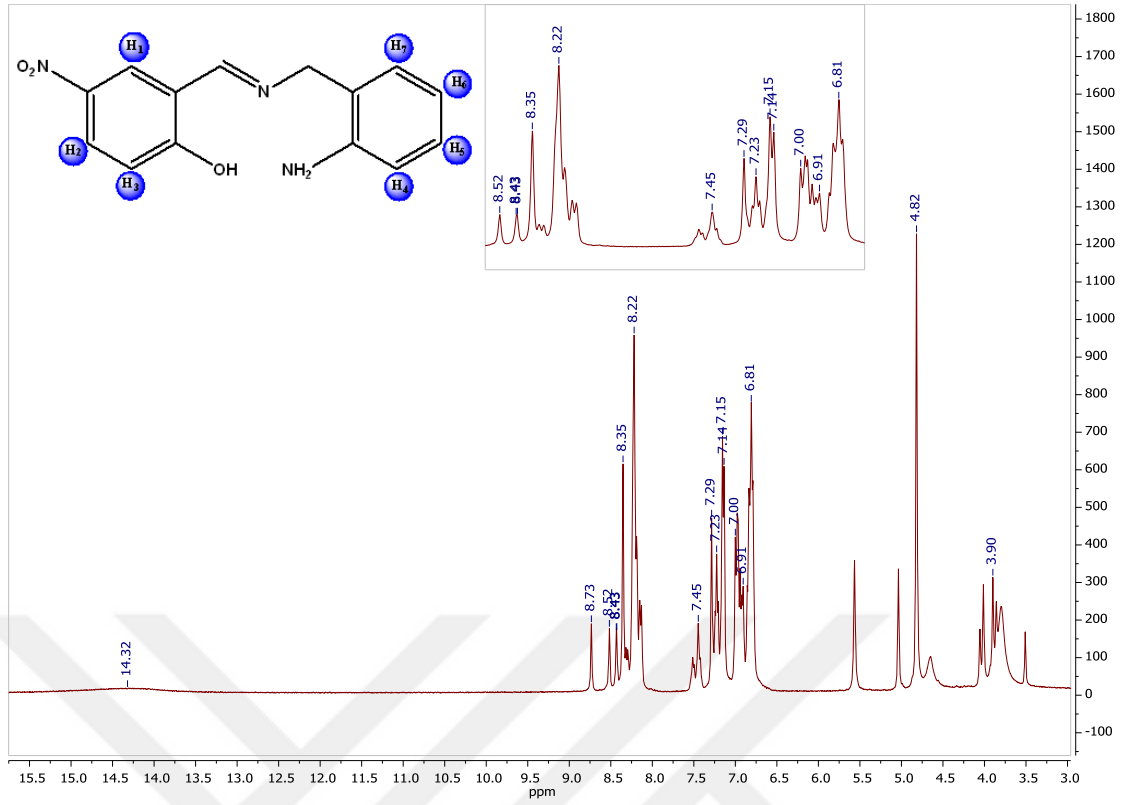
501 mg (3 mmol) 2-hidroksi-5-nitrobenzalhit ile 366 mg (3 mmol) 2-aminobenzilamin 10 mL metil alkol içinde çözüldü. Elde edilen karışım 250 mL lik deney balonuna alındı ve bu karışım oda sıcaklığında 24 saat boyunca geri soğutucu altında karıştırılarak reaksiyonun gerçekleşmesi beklendi. Şekil 3.23'te gösterilen reaksiyonun ilerleyişi İnce Tabaka Kromatografisi (İTK) ile takip edildi. İTK için; başlangıç maddeleri ve ürün kloroformda çözüldü. Yürütücü faz olarak diklormetan:metil alkol (5:1) çözücü sistemi kullanıldı. Reaksiyonun tamamlandığı anlaşıldığında, elde edilen sarı renkli katı madde vakum altında süzülerek etüvde kurutuldu. Katı madde son olarak, kloroform çözücüsünde kristallendirildi, çözücü vakum altında süzülerek uzaklaştırıldı ve katı madde etüvde kurutuldu. Elde edilen sarı renkli katı madde tartıldığında 640 mg olduğu belirlendi. Verim %79, E.n.71-

74°C. Oluşan ürünün infrared spektrumu (FT-IR), NMR spektrumu ve elementel analiz sonuçları alındı. IR spektrumu incelendiğinde, yapıdaki O-H bağ gerilme titreşim piki 3466 cm⁻¹, aromatik yapıya bağlı amin (-NH₂) grubuna ait N-H bağ gerilme titreşim pikleri 3382-3344 cm⁻¹, aromatik C-H bağ gerilme titreşim pikleri 3061 cm⁻¹, alifatik C-H bağ gerilme titreşim piki 2963 cm⁻¹, imin grubuna ait C=N bağ gerilme titreşim piki 1644 cm⁻¹, ayrıca nitro (-NO₂) grubunun parmak izi bölgesinde 1490-1469 cm⁻¹’ de simetrik asimetrik eğilme titreşimleri gözlemlendi. ¹H-NMR spektrumu incelendiğinde, -OH grubuna ait pikin 14,32 ppm, imin (H-C=N) grubuna ait pikin 8,22 ppm, imin grubuna bağlı -CH₂ grubunun hidrojen atomlarına ait pik 4,82 ppm, aromatik yapıya bağlı amin (-NH₂) grubuna ait hidrojen atomlarının piki 3,90 ppm ve H₁, H₂, H₃, H₄, H₅, H₆, H₇ no’lu hidrojen atomlarına ait pikler 6,73-8,73 ppm aralığında gözlemlendi. ¹³C-NMR spektrumu incelendiğinde, imin grubuna ait C₇ karbonunun piki 168,6 ppm, -OH grubunun bağlı olduğu C₆ no’ lu karbona ait pik 164,3 ppm, amin (-NH₂) grubunun bağlı olduğu C₁₁ no’ lu karbon atomuna ait pik 162,0 ppm, nitro (-NO₂) grubunun bağlı olduğu C₁ no’ lu karbon atomuna ait pik 144,6 , C₈ karbonuna ait pik 58,0 ppm, ve C₂, C₃, C₄, C₅, C₉, C₁₀, C₁₂, C₁₃, C₁₄ no’ lu karbon atomlarına ait 116,3-130,8 ppm aralığında gelen pikler yapıdaki aromatik halkaların varlığını desteklemektedir.



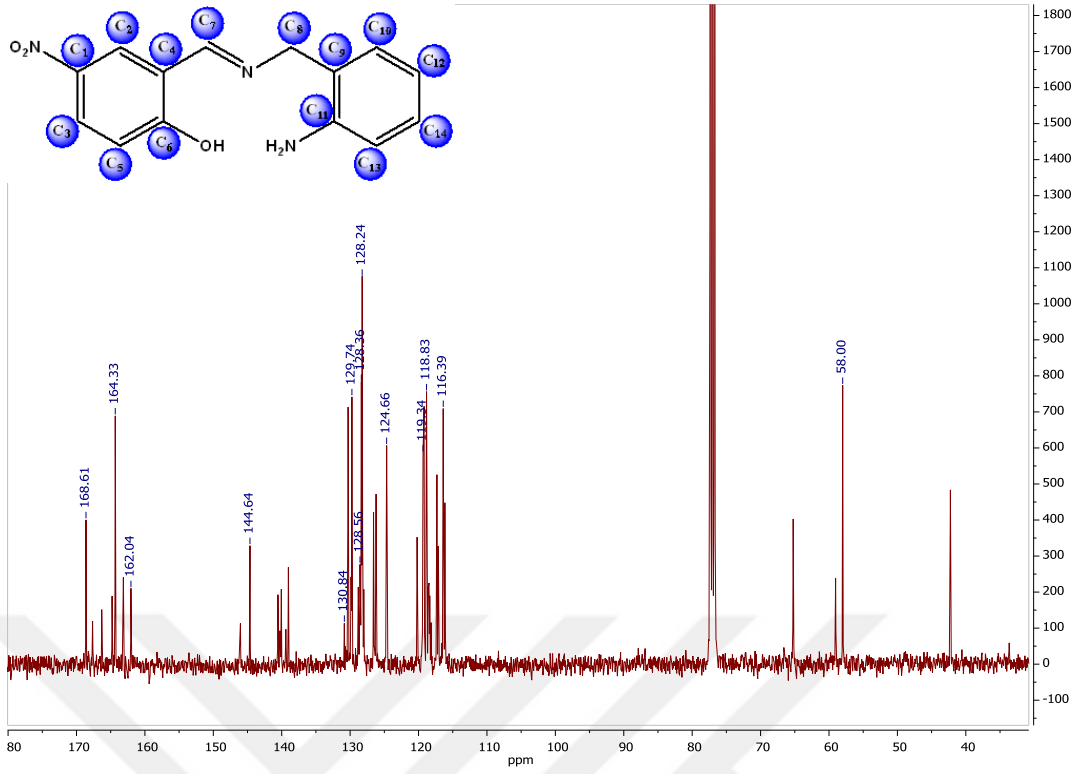
Şekil 3.23. 2-(((2-Aminobenzil)imino)metil)-4-nitrofenol sentez tepkimesi

2-(((2-Aminobenzil)imino)metil)-4-nitrofenol bileşiğine ait ¹H-NMR ve ¹³C-NMR spektrumları sırasıyla Şekil 3.24 ve Şekil 3.25’de verilmiştir.



Şekil 3.24. 2-(((2-Aminobenzil)imino)metil)-4-nitrofenol için ¹H-NMR spektrumu (CDCl₃)

¹H-NMR Spektrumu (CDCl₃, 400 MHz, Standart; TMS, ppm): 14,32: (-OH); 8,73: (H₁); 8,35-8,30: (H₂); 8,22: (H-C=N); 7,24-7,21: (H₇); 7,15-7,14: (H₃); 7,00-6,97: (H₅); 6,94-6,91: (H₆); 6,84-6,73: (H₄); 4,82: (-CH₂); 3,90: (-NH₂)



Şekil 3.25. 2-(((2-Aminobenzil)imino)metil)-4-nitrofenol için ¹³C-NMR spektrumu (CDCl₃)

¹³C-NMR Spektrumu (CDCl₃, 400 MHz, Standart: TMS, ppm): 168,6: (C₇); 164,3: (C₆); 162,0: (C₁₁); 144,6: (C₁); 130,8: (C₁₀); 129,7: (C₃); 128,5: (C₂); 128,3: (C₁₄); 124,6: (C₄); 120,2: (C₉); 119,4: (C₁₂); 118,8: (C₅); 116,3: (C₁₃); 58,0: (C₈)

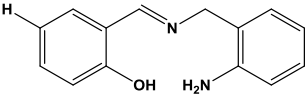
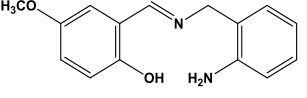
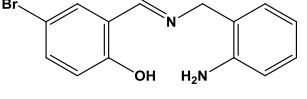
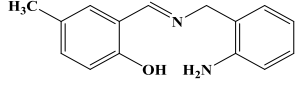
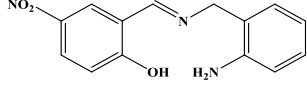
4. BULGULAR VE TARTIŞMA

4.1. Azometin Bileşiklerin Spektroskopik Yöntemlerine Ait Çizelgeler

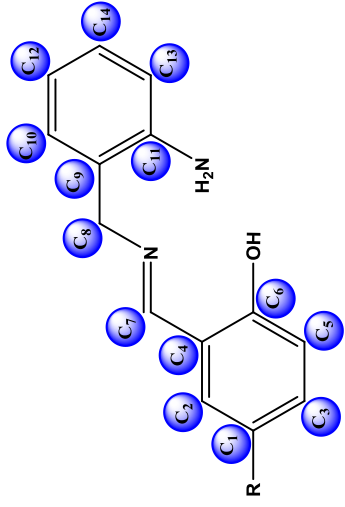
Elde edilen azometin bileşiklerinin spektroskopik yöntemlerle yapıları aydınlatıldı. Çizelge 4.1’de sentezlenen azometin bileşiklerine ait karakteristik IR titreşim değerleri verilmiştir. Çizelge 4.2’de sentezlenen azometin bileşiklerine ait ¹H-NMR kimyasal kayma değerleri verilmiştir. Çizelge 4.3’de sentezlenen azometin bileşiklerine ait ¹³C-NMR kimyasal kayma değerleri verilmiştir. Sentezlenen azometin bileşiklerinin klasik ısıtma ve mikrodalga ısıtma yoluyla sentezlerine ait reaksiyon % verimleri, reaksiyon süreleri ve reaksiyon şartları Çizelge 4.4’de verilmiştir.

Elde edilen azometin bileşiklerinin elementel analiz sonuçları Çizelge 4.5’te verilmiştir.

Çizelge 4.1. Elde edilen azometin bileşikleri için karakteristik IR titreşim değerleri (cm⁻¹)

Ürün	$\bar{\nu}_{CH}$ (Ar.)	$\bar{\nu}_{CH}$ (Alif.)	$\bar{\nu}_{C=N}$	$\bar{\nu}_{O-H}$	$\bar{\nu}_{NH_2}$	Spesifik Titreşimler
	3028	2854	1625	3463	3223-3376	-
	3036	2845-2912	1624	3669	3376-3465	$\bar{\nu}_{OCH_3}$ 1156
	3033	2935	1626	3682	3371-3461	$\bar{\nu}_{C-Br}$ 741-822
	3036	2854-2915	1624	3466	3224-3373	-
	3061	2963	1644	3467	3344-3382	$\bar{\nu}_{N=O}$ 1469-1490

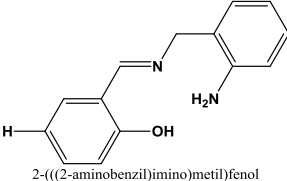
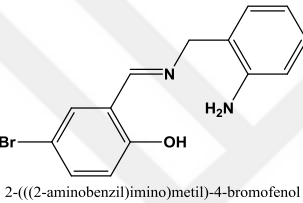
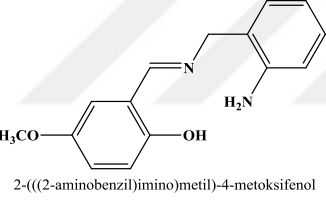
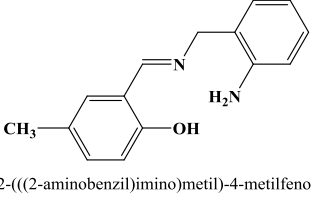
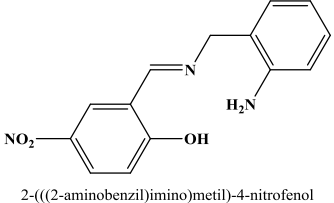
Çizelge 4.3. Elde edilen azometin bileşiklerine ait ^{13}C -NMR kimyasal kayma (δ) değerleri (ppm)



CDCl_3 ' e ait üçlü pikler yaklaşık 77 ppm' de gözlenir.

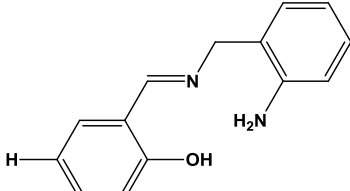
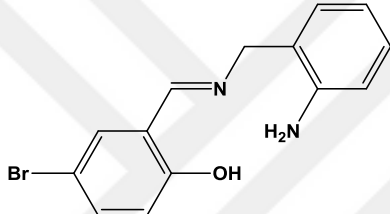
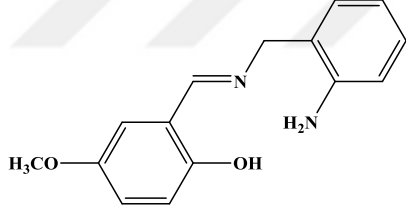
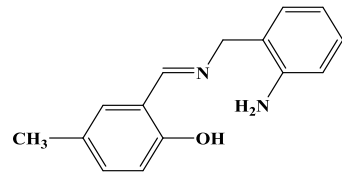
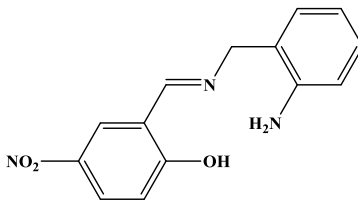
R	C ₁	C ₂	C ₃	C ₄	C ₅	C ₆	C ₇	C ₈	C ₉	C ₁₀	C ₁₁	C ₁₂	C ₁₃	C ₁₄	R
-H	122,4	132,4	131,5	119,4	119,2	156,7	165,7	59,9	116,0	129,7	144,6	118,2	117,4	130,2	-
-Br	110,1	133,6	135,0	126,5	119,3	159,9	164,4	59,6	120,3	129,9	144,6	118,9	116,1	129,2	-
-OCH₃	150,2	116,0	118,8	127,7	117,7	155,0	165,4	59,9	122,4	129,8	144,7	119,5	115,0	129,0	55,9
-CH₃	127,8	133,3	131,6	122,5	116,7	158,6	165,8	59,9	115,8	129,0	144,7	118,7	116,0	129,7	20,3
-NO₂	144,6	128,5	129,7	124,6	118,5	164,3	168,6	58,0	120,2	130,8	162,0	119,4	116,3	128,3	-

Çizelge 4.4. Sentezlenen azometin bileşiklerinin klasik ve mikrodalga yöntemlerinin karşılaştırılması ve erime noktaları

Bileşik	Mikrodalga		Klasik		E.N. (°C)	LİT. (°C)	E.N. (°C)
	Süre (dk)	Verim (%)	Süre (dk)	Verim (%)			
 <p>2-((2-aminobenzil)imino)metil)fenol</p>	15	90	300*	70*	111-114	116*	
 <p>2-((2-aminobenzil)imino)metil)-4-bromofenol</p>	15	89	720♦	88♦	148-152	147-152♦	
 <p>2-((2-aminobenzil)imino)metil)-4-metoksifenol</p>	15	88	1440▪	58▪	111-116	116-118▪	
 <p>2-((2-aminobenzil)imino)metil)-4-metilfenol</p>	15	84	1440	75	144-148	-	
 <p>2-((2-aminobenzil)imino)metil)-4-nitrofenol</p>	30	90	1440	79	71-74	-	

* Demetgül vd, 2010; ♦ Correa vd, 2002; ▪ Sinkkonen vd, 2003

Çizelge 4.5. Sentezlenen azometin bileşiklerinin elementel analiz sonuçları

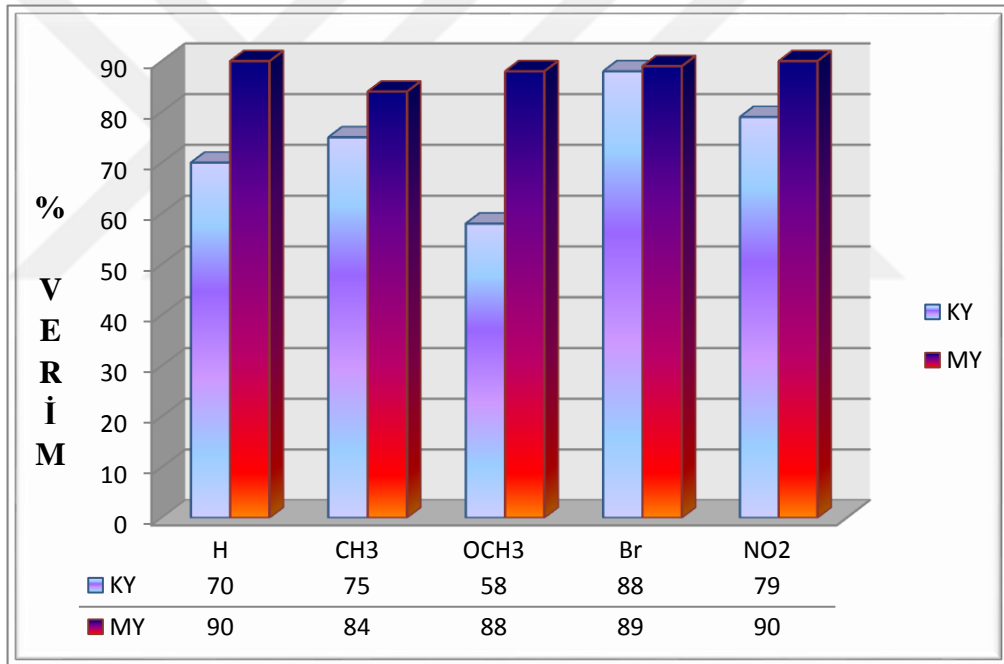
Bileşik	Kapalı Formül, M _A (g/mol)	% Sonuç Deneysel / Teorik		
		C	H	N
	C ₁₄ H ₁₄ N ₂ O 226	73,31	6,23	12,38
2-((2-aminobenzil)imino)metil)fenol		73,88	5,83	12,22
	C ₁₄ H ₁₃ BrN ₂ O 305	55,10	4,29	9,18
2-((2-aminobenzil)imino)metil)-4-bromofenol		54,15	3,97	9,02
	C ₁₅ H ₁₆ N ₂ O ₂ 256	70,29	6,29	10,93
2-((2-aminobenzil)imino)metil)-4-metoksifenol		69,61	5,88	10,74
	C ₁₅ H ₁₆ N ₂ O 240	74,98	6,71	11,66
2-((2-aminobenzil)imino)metil)-4-metilfenol		74,28	6,27	11,44
	C ₁₄ H ₁₃ N ₃ O ₃ 271	60,99	4,53	14,90
2-((2-aminobenzil)imino)metil)-4-nitrofenol		60,01	4,37	14,70

4.2. Schiff Bazı Sentezinde Klasik ve Mikrodalga Yöntemlerinin Kıyaslanması

Sentezlenen azometin bileşiklerinin klasik ve mikrodalga ısıtma yoluyla sentezlerine ait tepkime süresi ve % verimlerin karşılaştırılması Çizelge 4.4' te verilmiştir.

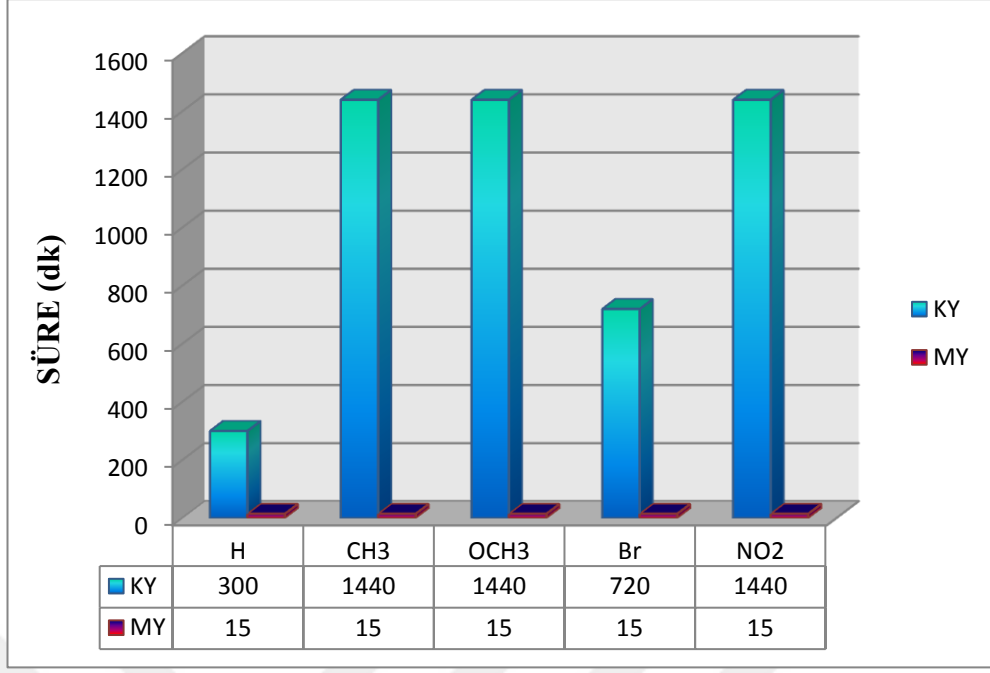
Çizelge 4.4 incelendiğinde yapısındaki azot üzerinde bulunan ortaklanmamış elektron çifti sayesinde, Schiff bazı oluşumunun birinci basamağında nükleofil olarak davranan birincil aminlerin farklı aromatik aldehitlerle mikrodalga ışıma altındaki tepkimesi sonucu çeşitli azometin bileşiklerinin sentez edildiği görülmektedir. Bu bileşiklerin sentezleri;

Klasik yöntem kullanılarak gerçekleştirildiğinde % **58-70** arası verimle elde edilirken; mikrodalga ısıtma yöntemi kullanıldığında % **88-90** arası verimle elde edilir.



Şekil 4.1. Bazı Schiff bazlarının mikrodalgada elde edilen reaksiyon % verimlerinin klasik ısıtma verileriyle karşılaştırılması

Klasik yöntemle tepkime süreleri **300-1440** dakika arasında değişirken; mikrodalga ısıtma yönteminde **15-30** dakika arasında değişmektedir.



Şekil 4.2. Bazı Schiff bazlarının mikrodalgada elde edilen reaksiyon sürelerinin klasik ısıtma verileriyle karşılaştırılması

Daha kısa sürede, daha yüksek verimle azometin bileşikleri elde edildi. Böylece daha az enerji harcayarak, katalizöre gerek duymadan daha az kimyasal kullanarak amaçlanan bileşikler sentez edildi.

5. SONUÇ VE ÖNERİLER

Isı enerjisi gerektiren birçok organik reaksiyon, kum banyosu, yağ banyosu veya elektrikli ısıtıcılar gibi klasik ısı transfer yöntemleri kullanılarak gerçekleştirilmektedir. Bu yöntem ve teknikler madde içerisinde bir sıcaklık farkı oluşmasına sebep olurken, bunun yanı sıra ısıtma için oldukça yavaş bir yöntemdir. Ayrıca reaksiyon kabının yüzeyindeki sıcaklık reaksiyonun gerçekleşme sürecinde reaktiflerin ve oluşacak ürünün bozulmasına yol açacak aşırı ısınmayla sonuçlanabilir. Isı transfer yöntemlerinin tüm bu dezavantajlarına karşın enerji kaynağı olarak mikrodalgalar kullanıldığında mikrodalga ışıma reaksiyon ortamına direkt etki ettiğinden aynı sorunlar ile karşılaşılmamaktadır. Son yıllarda mikrodalga yardımıyla sentezler oldukça yaygınlaşmıştır.

Amaçlanan azometin bileşiklerinin bir kısmının klasik yöntem ile sentezi literatürde yer almakta, fakat mikrodalga ısıtma yöntemi ile sentezi literatürde bulunmamaktadır. Bu çalışma ile mikrodalga ısıtma yöntemi kullanılarak asimetric Schiff bazlarının sentezi başarılmıştır ve bilimsel birikime katkı sağlayacaktır. Böylece amaçlanan azometin bileşiklerinin mikrodalga yardımıyla sentezi literatüre kazandırılacaktır.

Sentezlenen bileşiklerin yapıları elemental analiz, IR, $^1\text{H-NMR}$ ve $^{13}\text{C-NMR}$ spektroskopi teknikleri kullanılarak aydınlatıldı. Ayrıca uygun çözücülerde azometin bileşiklerinin saflaştırılması sağlandı. Bileşiklerin IR spektrumlarında, karakteristik C=N gerilme titreşimi $1620-1645\text{ cm}^{-1}$ değerlerinde, O-H gerilme titreşimi $3300-3600\text{ cm}^{-1}$ değerlerinde, N-H gerilme titreşimi $3200-3300$ değerlerinde gözlemlendi.

Sentezlenen bileşiklerin $^1\text{H-NMR}$ spektrumları incelendiğinde azometin protonuna ait (H-C=N) pikler $8,0-9,0\text{ ppm}$ arasında, O-H grubuna ait proton ise $12,0\text{ ppm}$ değerinin üzerinde gözlemlendi.

Sentezlenen bileşiklerin $^{13}\text{C-NMR}$ spektrumları incelendiğinde; aromatik karbonlar süstitüe gruplara bağlı olarak $110,2-164,3\text{ ppm}$ bölgesinde, imin grubuna bağlı karbon atomu $160,0-165,0\text{ ppm}$ bölgesinde, metil grubu karbonlarının ise $58,0-59,9\text{ ppm}$ bölgesinde olduğu belirlendi.

Bu bileşiklerin;

1. Schiff bazlarının parmak izi çözümlemedeki etkileri incelenebilir.

2. Bu çalışmada sentezlenen bileşiklerin biyolojik özellikleri incelenebilir.
3. Farklı türevleri ve metal kompleksleri hazırlanarak spektroskopik özellikleri ve kristal yapıları incelenerek meydana gelen değişimler ortaya çıkartılabilir.



KAYNAKLAR

- Agranovich, D., Ishai, P. B., Katz, G., Bezman, D. and Feldman, Y. 2017. Microwave dielectric spectroscopy study of water dynamics in normal and contaminated raw bovine milk. *Colloids and Surfaces B: Biointerfaces*, 154, 391-396.
- Arduengo, A. J., Dgas, H. V. R., Harlow, R. L. and Kligne, M. 1992. *Journal of American Chemical Society*, 114, 5530.
- Atkins, R., Brewer, G., Kokto, E., Mockler, G. and Sinn, E. 1985. *Inorganic Chemistry*, 24, 128-134.
- Bogert, M.T., Beal, G.D. and Amend, C. G. 1910. *Journal of the American Chemical Society*, 32, 1654-1664.
- Bradshaw L. J. 1992. *Laboratory Microbiology (Fourth edition). Harcourt College Publishing*, 436.
- Correa, W. H., Papadopoulos, S., Radnidge, P., Roberts, B. A. and Scott, J. L. 2002. Direct, efficient, solvent-free synthesis of 2-aryl-1,2,3,4-tetrahydroquinazolines. *Green Chemistry*, 4, 245-251.
- Daniel, V. P., Murukan, B., Kumari, B. S. and Mohanan, K. 2008. Synthesis, spectroscopic characterization, electrochemical behaviour, reactivity and antibacterial activity of some transition metal complexes with 2-(N-salicylideneamino)-3-carboxyethyl-4,5 dimethylthiophene. *Spectrochimica Acta*, 70, 403-410.
- Das, S., Mukhopadhyay, A. K., Datta, S. and Basu, D. 2008. Prospects of microwave processing: An overview. *Bulletin of Materials Science*, 31:7, 943-956.
- Demetgül, C., Deletioğlu, D., Karaca, F., Yalçınkaya, S., Timur, M. ve Serin, S. 2010. Synthesis and characterization of a Schiff base derived from 2-aminobenzylamine and its Cu(II) complex: electropolymerization of the complex on a platinum electrode. *Journal of Coordination Chemistry*, 63:12, 2181-2191.
- Dudek, G.O. and Holm, R.H. 1961. A Nuclear Magnetic Resonance study of keto-enol equilibria in Schiff bases, *Journal of the American Chemical Society*, 18:83, 3914.
- Dudek, G.O. 1965. Spectroscopic Studies of Keto-Enol Equilibria. VIII. Schiff Base Spectroscopic Correlations. *The Journal of Organic Chemistry*, 2:30, 548-552. doi.org/10.1021/jo01013a061
- Dudek, G.O. and Bloom, S.M. 1971. Tautomerism in 1,5-dianilino-4,8-naphthoquinones. *The Journal of Organic Chemistry*, 1:36, 235-237. doi.org/10.1021/jo00800a061
- Fessenden, R.J. ve Fessenden, J.S. 1992. *Organik Kimya Güneş Kitabevi (Çeviri Editörü:Uyar,T.), Dördüncü Baskı, Ankara.*
- Filarowski, A., Głowiak, T. and Koll, A. 1999. Strengthening of the intramolecular O...H...N hydrogen bonds in Schiff bases as a result of steric repulsion. *Journal of Molecular Structure*, 84, 75-89.

- Filarowski, A., Koll, A. and Głowiak, T. 2002. Proton transfer equilibrium in the intramolecular hydrogen bridge in sterically hindered Schiff bases. *Journal of Molecular structure*, 615, 97-108.
- Gabriel, C., Gabriel, S., Grant, E. H., Halstead, B.S.J., Michael, D. and Mingos, P. 1998. Dielectric parameters relevant to microwave dielectric heating. *Chemical Society Reviews*, 3:27, 213-224.
- Gavranic, M., Kaitner, B. and Mestrovic, E. 1996. Intramolecular N-H ... O hydrogen bonding, quinoid effect, and partial π -electron delocalization in N-aryl Schiff bases of 2-hydroxy-1-naphthaldehyde: the crystal structures of planar N-(*c*-naphthyl)- and N-(13-naphthyl)-2-oxy-1-naphthaldimine. *Journal of Chemical Crystallography*, 26:1, 23-28.
- Gerbec, J. A., Magana, D., Washington, A. and Strouse, G. F. 2005. Microwave-enhanced reaction rates for nanoparticle synthesis. *Journal of the American Chemical Society*, 127: 45, 15791-15800.
- Greenwood, N. N. and Earnshaw, A. 1997. Chemistry of The Elements, *Pergamon Pres.* Elmford, New York, 1077.
- Hadjoudis, E., Vittorakis, M., Moustakali-Mavridis, I., Mavridis, A. 1978. Crystal and molecular structure of some thermochromic Schiff bases. *Acta Cryst*, B34, 3709-3715.
- Hadjoudis, E., Vittorakis, M., and Moustakali-Mavridis, I. 1987. Photochromism and Thermochromism of Schiff bases in the solid state and in rigid glasses. *Tetrahedron*, 43, 1345-1360.
- Hayes, B. L. 2004. Recent Advances in Microwave Assisted Synthesis. *Aldrichimica Acta*, 37:2, 66-76.
- Herrmann, W. A., Reisinger, C. P. and Spöegler, M. 1998. *Journal of Organometallic Chemistry*, 557, 93.
- Hokelek, T., Gundüz, N., Havyali, Z. and Küic, Z. 1995. *Acta Crystallographica Section*, 51, 880-884.
- Iwaguc, S., Matsumura, K., Tokuoka, Y., Wakui, S. and Kawashima. N. 2002. Sterilization system using microwave and UV light. *Colloids and Surfaces B: Biointerfaces*, 25, 299-304.
- Kaitner, B. and Pavlovic, G. A. 1996. *Acta Crystallographica Section C*, 52, 2573-2575.
- Kappe, C. O., Stadler, A. and Dallinger, D. 2012. Microwave theory, Microwaves in organic and medicinal chemistry. *Wiley-VCH Verlag GmbH & Co. KGaA*, 9-19.
- Kappe, C. O. 2008. Microwave dielectric heating in synthetic organic chemistry. *Chemical Society Reviews*, 6:37, 1127-1139. doi: 10.1039/b803001b
- Kappe, C. O., Dallinger, D. and Murphree, S. S. 2009. Practical Microwave Synthesis for Organic Chemists: Strategies, Instruments, and Protocols. *Wiley-Vch*, 299, Weinheim.

- Karahan, A., Yardan, A., Yahsi, Y., Kara, H. ve Kurtaran, R. 2013. N₂O₂ Tipi Schiff Bazı Ligandı ile Sentezlenen Cu(II) Kompleksinin X-Işını Yapısı ve Termal Özelliği. *SDU Journal of Science (E-Journal)*, 2:8, 163-174.
- Kırk, R. E., and Othmer, D.F.1954. *Encyclopedia Of Chemical Technolog*, 12, ABD.
- Layer, R. W. 1962. *The Chemistry of Imines*. B.F. Goodrich Co., Research Center, Brecksville, Ohio.
- Layer, R. W. 1963. *The Chemistry of Imines. Chemical Reviews*, 68, 489-510.
- Leadbeater, N. E. 2005. *Chemical Communications*, 23, 2881.
- Lidström, P., Tierny, J., Wathey, B. and Westman, J. 2001. Microwave Assisted Organic Synthesis- A Review. *Tetrahedron*, 57, 9225-9283.
- Loupy, A., Perreux, L., Liagre, M., Burle, K., and Moneuse, M. 2001. Reactivity and selectivity under microwaves in organic chemistry. Relation with medium effects and reaction mechanisms. *Pure and Applied Chemistry*, 73;1, 161-166.
- Motasemi, F. and Ani, F.N. 2012. A review on microwave-assisted production of biodiesel. *Renewable and Sustainable Energy Reviews*, 16, 4719-4733.
- Miyaura, N. ve Suzuki, A. 1995. *Chemical Reviews*, 95, 2457.
- Murugan, A.V., Muraliganth, T. and Manthiram, A. 2008. Comparison of microwave assisted solvothermal and hydrothermal syntheses of LiFePO₄/C nanocomposite cathodes for lithium ion batteries. *Journal of Physical Chemistry C*, 112: 37, 14665-14671.
- Osborne, R. 2012. New Synthetic Technologies in Medicinal Chemistry. *The Royal Society of Chemistry*, 63-89.
- Patai, S. (editor) 1970. *Chemistry of the Carbon-Nitrogen Double Bond*. Wiley, 47-238, New York
- Qin, W., Long, S., Panunzio, M. and Biondi, S. 2013. Schiff bases: A Short Survey on an Evergreen Chemistry Tool. *Molecules*, 18, 12264-12289. doi:10.3390/molecules181012264
- Sakurai, H., Tsukuda, T. and Hirao, T. 2002. *Journal of Organic Chemistry*, 67, 2721.
- Schiff, H. 1869. Untersuchungen über salicinderivate. *Justus Liebigs Annalen der Chemie*, 150:2, 193-200.
- Singha, R. K., Kumarb, R., Singhc, D. P., Savud, R. and Moshkalev, S.A. 2019. Progress in microwave-assisted synthesis of quantum dots (graphene/carbon/semiconducting) for bioapplications: a review. *Materials Today Chemistry*, 12, 282-314.
- Sinkkonen, J., Zelenin, K. N., Potapov, A. A., Lagoda, I. V., Alekseyev, V. V. and Pihlaja, K. 2003. Ring-chain tautomerism in 2-substituted 1,2,3,4-tetrahydroquinazolines A ¹H, ¹³C and ¹⁵N NMR study. *Tetrahedron*, 59, 1939-1950.
- Smith, P. A. S. 1965. *The Chemistry of Open-Chain Organic Nitrogen Compounds*. (1. Aufl. Band I). V. I. W.A. Benjamin, Inc, 356 S, New York.

- Solomons, G. ve Fryhle, C., Çeviri Editörleri: Okay G., Yıldırım Y. 2002. *Organik Kimya*. Literatür Yayıncılık Dağıtım, 1350, İstanbul.
- Taşkın, K. O., Öztürk, F. Ö. ve Canpolat, E. 2012. Yeni Bir Schiff Bazı ve Geçiş Metalleri ile Oluşturdukları Komplekslerin Sentezi ve Karakterizasyonu. *BEU Journal of Science*, 1:1, 34-39.
- Taylor, M., Atri, B. S., Minhas, S. and Bisht, P. 2005. Developments in Microwave Chemistry. *Royal Society of Chemistry*, Evaluateserve, UK.
- Uozumi, Y., Danjo, H. and Hayashi, T. 1999. *Journal of Organic Chemistry*, 64, 3384.
- Wozniak, K., He, H., Klinowski, J. and Jones, W. 1995. Intramolecular Hydrogen bonding in N-Salicylideneanilines. *Journal of Chemical Society Faraday Trans*, 1:91, 77-85.
- Yazıcı, A. ve Karadağ, E. T. 1988. *Aminoasitlerden Türeyen Schiff Bazlarının Metal Komplekslerinin araştırılması*, Bitirme Projesi, İstanbul Üniversitesi Mühendislik Fakültesi.
- Zabulica. A., Balan. M., Belei. D., Sava. M. and Simionescu C. B. 2013. Novel luminescent phenothiazine-based Schiff bases with tuned morphology. Synthesis, structure, photophysical and thermotropic characterization. *Dyes and Pigments*, 96, 686-698. doi.org/10.1016/j.dyepig.2012.11.001
- Zhang, C., Huang, J., Trudell, M.L. and Nolan, S. P. 1999. *The Journal of Organic Chemistry*, 64, 3804.

ÖZGEÇMİŞ

Adı ve Soyadı : Fatma YALINYİĞİT

Doğum Yeri : ÇATALCA

Doğum Tarihi : 02.02.1988

Yabancı Dil : İngilizce

Eğitim Durumu

Lise : İ.T.O Çatalca Çok Programlı Lisesi (2005)

Lisans : Samsun Ondokuz Mayıs Üniversitesi Fen-Edebiyat Fakültesi Kimya Bölümü (2015)

Yüksek Lisans : Samsun Ondokuz Mayıs Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü Kimya Anabilim Dalı (Eylül 2015)

Çalıştığı Kurum/Kurumlar ve Yıl

Şölen Çikolata A.Ş 2010 - 2011

OMÜ Vakfı Özel Ortaokulu 2016 – 2018

Özel Ahmet Şimşek Ortaokulu 2018 - Devam