

**BAZI İMİN TÜREVLERİNİN
KATI FAZDA MİKRODALGA
YARDIMIYLA SENTEZİ**

KÜRŞAT EFİL

**YÜKSEK LİSANS TEZİ
KİMYA ANABİLİM DALI**

T.C.
ONDOKUZMAYIS ÜNİVERSİTESİ
FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ

BAZI İMİN TÜREVLERİNİN KATI FAZDA
MİKRODALGA YARDIMIYLA SENTEZİ

KÜRŞAT EFİL

YÜKSEK LİSANS TEZİ
KİMYA ANABİLİM DALI

AKADEMİK DANIŞMAN
PROF. DR. YUNUS BEKDEMİR

SAMSUN-2010

T.C.
ONDOKUZMAYIS ÜNİVERSİTESİ
FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ

Bu çalışma jürimiz tarafından 23/08/2010 tarihinde yapılan sınav ile Kimya Anabilim Dalı'nda YÜKSEK LİSANS tezi olarak kabul edilmiştir.

Başkan: Prof. Dr. Halil KÜTÜK

Üye: Prof. Dr. Yunus BEKDEMİR

Üye: Doç. Dr. Bünyamin KARABULUT

ONAY:

Yukarıdaki imzaların adı geçen öğretim üyelerine ait olduğunu onaylarım.

.... / / 2010

Prof. Dr. Hasan GÜMÜŞ
Fen Bilimleri Enstitüsü Müdürü

ÖZET

BAZI İMİN TÜREVLERİNİN KATI FAZDA MİKRODALGA YARDIMIYLA SENTEZİ

Bu çalışmamızda salisaldehit (**a**), *p*-klorbenzaldehit (**b**), *p*-metoksibenzaldehit (**c**) ve sinnamaldehit (**d**) gibi aldehitler ile bazı aromatik amin türevlerinin mikrodalga yardımıyla, çözücüsüz ortamda reaksiyonu sonucu bir seri imin türevi sentezlenmiştir. Sentezler üzerinde bir takım değişiklikler yapılmış (modifiye edilmiş) ev tipi bir mikrodalga fırında gerçekleştirilmiştir. Bileşiklerin mikrodalga yardımıyla sentezi, çok az miktarda çözücü ile ısıtma yapılarak gerçekleştirilmiştir. Mikrodalga şartları altında yürütülen tüm reaksiyonlarda klasik ısıtmaya göre daha kısa reaksiyon sürelerine ve daha yüksek verimlere ulaşılmıştır. Sentezlenen imin türevlerinin yapıları IR, ¹H-NMR, ¹³C-NMR spektroskopik teknikleri ile aydınlatılmıştır.

Tüm iminlerin mikrodalga ile sentezi reaktiflerin β -etoksietanol ile ısıtılmasıyla gerçekleştirilmiştir. Klasik ısıtmaya göre *N*-(salisiliden)-2-hidroksianilin (**Ia**), 120 dakika da % 76 verimle elde edilirken, mikrodalga ısıtmayla çözücüsüz ortamda 1,5 dakikada % 94 verimle elde edilmiştir. *N*-(4-Klorbenziliden)-2-hidroksianilin (**Ib**) bileşiği ise klasik olarak % 63 verimle 120 dakikada sentezlenirken, mikrodalga ısıtmayla çözücüsüz ortamda % 95 verimle 1,5 dakikada sentezlenmiştir. *N*-(4-Metoksibenziliden)-2-hidroksianilin (**Ic**) bileşiği klasik olarak % 67 verimle 120 dakikada sentezlenirken, mikrodalga ısıtmayla çözücüsüz ortamda % 92 verimle 1,5 dakikada sentezlenmiştir. Yine, *N*-(sinamiliden)-2-hidroksianilin (**Id**) bileşiği klasik olarak % 67 verimle 120 dakikada sentezlenirken, mikrodalga ısıtmayla 1,5 dakikada % 95 verimle sentezlenmiştir. Klasik ısıtmaya göre mikrodalga ısıtmayla, verimlerde yaklaşık 1,2 (**Ia**), 1,5 (**Ib**), 1,4 (**Ic**), 1,4 (**Id**) kat artış ve sürelerde 80 kat bir azalma gözlenmiştir.

Çalışmamızda elde edilen sonuçlar zaman ve verim açısından karşılaştırılmış ve mikrodalga ısıtmanın imin sentezinde reaksiyon sürelerini kısalttığı, verimlerde de artışa sebep olduğu ve bu nedenle yeşil kimya felsefesine olumlu katkılar sağladığı görülmüştür.

Anahtar Kelimeler: Mikrodalga sentez, iminler, çözücüsüz sentez, yeşil kimya

ABSTRACT**MICROWAVE ASSISTED SYNTHESIS
OF SOME IMINE DERIVATES IN SOLID PHASE**

In this study, we have synthesised a series imines derivatives by condensation of some aromatic amine derivatives with some aldehydes derivatives such as salicylaldehyde (**a**), *p*-chlorobenzaldehyde (**b**), *p*-methoxybenzaldehyde (**c**) and cinnamaldehyde (**d**) in microwave-assisted under solvent-free reaction conditions. All the synthesis were done in a modified domestic microwave oven. Microwave-assisted synthesis of compounds were done by wetting the reactants little amounts of solvent. The reactions that is conducted under microwave conditions gave higher yields and shorter reaction times than classical heating. Structures of compounds were identified by using IR, ¹H-NMR, ¹³C-NMR techniques.

β -Ethoxyethanol was used as wetting solvent to obtained neat form of the reagent mixture in synthesis of all imines with microwaves. Under classical conditions *N*-(salicylidene)-2-hydroxyaniline (**Ia**), was obtained 76 % yield in 120 minutes, whereas in microwave yield is 94 % in 1,5 minutes. *N*-(4-Chlorobenzylidene)-2-hydroxyaniline (**Ib**) was obtained in classical condition 63 % yield in 120 minutes, whereas in microwave yield is 95 % in 1,5 minutes. *N*-(4-Methoxybenzylidene)-2-hydroxyaniline (**Ic**) was obtained in classical condition yield is 67 % in 120 minutes, whereas in microwave yield is 92 % in 1,5 minutes. *N*-(Cinnamyliden)-2-hydroxyaniline (**Id**) was obtained in classical condition yield is 67 % in 120 minutes, whereas in microwave yield is 95 % in 1,5 minutes. In microwave different from classical condition has been observed that nearly 1,2 (**Ia**), 1,5 (**Ib**), 1,4 (**Ic**), 1,4 (**Id**) fold increase in productive and 80 fold reduction in reaction time.

The results obtained in our study were compared regarding reaction time and yield, and it has been observed that the formation of imines is not only accelerated upon exposure to microwave irradiation also shortening its reaction time, therefore contribute positively to the philosophy of green chemistry.

Keywords: Microwave synthesis, imines, solvent-free synthesis, green chemistry.

TEŞEKKÜR

Yüksek lisans çalışmam süresince bilgi ve engin tecrübelerinden yararlandığım, her konuda ve her zaman yakın ilgi ve alakasını esirgemeyen değerli hocam sayın Prof. Dr. Yunus Bekdemir'e sonsuz teşekkürlerimi sunarım.

Yapıcı yaklaşımlarıyla, bilgisi ve tecrübesiyle her zaman desteğini gördüğüm değerli hocam sayın Prof. Dr. Halil Kütük'e,

Çalışmamda bilgi ve tecrübelerinden yararlandığım sayın Yrd. Doç. Dr. Aliye Gediz Ertürk, Dr. Bilge Eren ve Dr. Yasemin Soydaş Bozkurt ve diğer çalışma arkadaşlarıma,

¹H-NMR, ¹³C-NMR ve IR spektrumlarının çekilmesinde değerli mesailerini harcayan sayın Araş. Gör. Özgür Özdamar ve Araş. Gör. Hasan Saral'a,

Lisans ve Yüksek lisans eğitimim boyunca değerli bilgi ve tecrübeleriyle yetişmemde emeği geçen bütün değerli hocalarıma,

Bu süreçte maddi ve manevi olarak arkamda olan aileme sonsuz teşekkürlerimi sunarım.

İÇİNDEKİLER

1.	GİRİŞ	1
2.	MİKRODALGA KİMYASI	3
2.1.	Mikrodalga Kimyasının Gelişimi	3
2.2.	Mikrodalga Teorisi	5
2.2.1.	Mikrodalga Nedir?	5
2.2.2.	Mikrodalga Dielektrik Isıtma	6
2.2.3.	Mikrodalga Madde Etkileşimi	9
2.2.4.	Mikrodalga Maddeyi Nasıl Isıtır?	11
2.2.5.	Süper Isıtma Etkisi	14
2.2.6.	Mikrodalgalar Reaksiyon Hızını Nasıl Arttıırırlar?	15
2.2.7.	Mikrodalgalar Tarafından Daha Çok Etkilenen Kimyasal Reaksiyonlar	18
2.3.	Kimyasal Sentezde Kullanılan Mikrodalga Cihazları	19
2.3.1.	Tekli-Mod Mikrodalga Reaktörler	20
2.3.2.	Çoklu-Mod Mikrodalga Reaktörler	21
2.4.	Mikrodalga Yardımıyla Çözücüsüz Ortamda Reaksiyonlar	22
2.4.1.	Katı Destek Maddeleri Kullanılarak gerçekleştirilen Reaksiyonlar	23
2.4.2.	Reaktiflerin Doğrudan veya Çözücü ile Islatılarak Isıtıldığı Reaksiyonlar	24
2.4.3.	Isı Tutucu Kullanılarak Yapılan Reaksiyonlar	26
2.4.4.	Mikrodalga Yardımıyla Çözücüsüz Ortamda Katı Destek Üzerinde Yapılan Reaksiyonların Avantajları ve Dez avantajları.	27
2.5.	Organik Sentezde Mikrodalga Kullanımının Yararları	28
3.	YEŞİL KİMYA (GREEN CHEMİSTRY)	29
3.1.	Yeşil Kimyanın Tarihçesi	29
3.2.	Yeşil Kimyanın 12 Temel Prensibi	30

3.3.	Yeşil Kimyada Bazı Kavramlar	33
3.4.	Yeşil Kimyanın Gelişimi İçin Belirlenen Alanlar	34
3.5.	Yeşil Kimya İle İlgili Çalışmalar	35
4.	İMINLER	37
4.1.	İmin Oluşum Tepkimesi İçin Mekanizma	39
4.2.	İmin Bileşiklerinin Hidrolizi	40
4.3.	İminlerde Tautomerleşme	41
4.4.	Bazı İmin Sentez Reaksiyonları	42
4.5.	Mikrodalga Yardımıyla İmin Sentezi	43
5.	MATERYAL VE METOT	44
5.1.	Materyaller	44
5.1.1.	Kullanılan Kimyasal Malzemeler	44
5.1.2.	Kullanılan Alet ve Cihazlar	45
5.2.	Metot	46
5.2.1.	Sentez Çalışmaları	46
5.2.1.1.	<i>N</i> -(Salisiliden)-2-hidroksianilin'in sentezi (Ia)	47
5.2.1.2.	<i>N</i> -(Salisiliden)-2-hidroksi-5-kloranilin'in sentezi (IIa)	52
5.2.1.3.	<i>N</i> -(Salisiliden)-2-hidroksi-4-metilanilin'in sentezi (IIIa)	52
5.2.1.4.	<i>N</i> -(Salisiliden)anilin'in sentezi (IVa)	53
5.2.1.5.	<i>N</i> -(Salisiliden)-4-kloranilin'in sentezi (Va)	54
5.2.1.6.	<i>N</i> -(Salisiliden)-4-metoksianilin'in sentezi (VIa)	54
5.2.1.7.	<i>N</i> -(Salisiliden)-4-metilanilin'in sentezi (VIIa)	55
5.2.1.8.	<i>N</i> -(4-Klorbenziliden)-2-hidroksianilin'in sentezi (Ib)	59
5.2.1.9.	<i>N</i> -(4-Klorbenziliden)-2-hidroksi-5-kloranilin'in sentezi (IIb)	63
5.2.1.10.	<i>N</i> -(4-Klorbenziliden)-2-hidroksi-4-metilanilin'in sentezi (IIIb)	63

5.2.1.11.	<i>N</i> -(4-Klorbenziliden)anilin'in sentezi (IVb)	64
5.2.1.12.	<i>N</i> -(4-Klorbenziliden)-4-kloranilin'in sentezi (Vb)	65
5.2.1.13.	<i>N</i> -(4-Klorbenziliden)-4-metoksianilin'in sentezi (VIb)	65
5.2.1.14.	<i>N</i> -(4-Klorbenziliden)-4-metilanilin'in sentezi (VIIb)	66
5.2.1.15.	<i>N</i> -(4-Metoksibenziliden)-2-hidroksianilin'in sentezi (Ic)	70
5.2.1.16.	<i>N</i> -(4-Metoksibenziliden)-2-hidroksi-5-kloranilin'in sentezi (IIc)	74
5.2.1.17.	<i>N</i> -(4-Metoksibenziliden)-2-hidroksi-4-metilanilin'in sentezi (IIIc)	74
5.2.1.18.	<i>N</i> -(4-Metoksibenziliden)anilin'in sentezi (IVc)	75
5.2.1.19.	<i>N</i> -(4-Metoksibenziliden)-4-kloranilin'in sentezi (Vc)	76
5.2.1.20.	<i>N</i> -(4-Metoksibenziliden)-4-metoksianilin'in sentezi (VIc)	76
5.2.1.21.	<i>N</i> -(4-Metoksibenziliden)-4-metilanilin'in sentezi (VIIc)	77
5.2.1.22.	<i>N</i> -(Sinnamiliden)-2-hidroksianilin'in sentezi (Id)	81
5.2.1.23.	<i>N</i> -(Sinnamiliden)-2-hidroksi-5-kloranilin'in sentezi (IIId)	85
5.2.1.24.	<i>N</i> -(Sinnamiliden)-2-hidroksi-4-metilanilin'in sentezi (IIId)	85
5.2.1.25.	<i>N</i> -(Sinnamiliden)anilin'in sentezi (IVd)	86
5.2.1.26.	<i>N</i> -(Sinnamiliden)-4-kloranilin (Vd)	87
5.2.1.27.	<i>N</i> -(Sinnamiliden)-4-metoksianilin'in sentezi (VId)	87
5.2.1.28.	<i>N</i> -(Sinnamiliden)-4-metilanilin'in sentezi (VIIId)	88
6.	BULGULAR VE TARTIŞMA	92
7.	SONUÇ VE ÖNERİLER	109
8.	KAYNAKLAR	111
9.	ÖZGEÇMİŞ	115

SİMGELER VE KISALTMALAR

GSAK	: Geri Soğutucu Altında Kaynatma
İTK	: İnce Tabaka Kromatografisi
ϵ'	: Dielektrik Sabiti
ϵ''	: Dielektrik Kayıp
md	: Mikrodalga
GKN	: Gecikmiş Kaynama Noktası
e.n.	: Erime Noktası
β -EE	: β -Etoksietanol
MAOS	: Mikrodalga Destekli Organik Sentez (Microwave Assisted Organic Synthesis)
OPPT	: Kirliliği Önleme ve Toksik Ofisi (Office of Pollution Prevention and Toxics)
GCI	: Yeşil Kimya Enstitüsü (Green Chemistry Institute)
ACS	: Amerikan Kimya Topluluğu (American Chemical Society)

ŞEKİLLER LİSTESİ

Şekil 1.1.	Benzamidin hidrolizi	1
Şekil 2.1.	1987-2008 yılları arasında mikrodalga alanında değişen yayın sayısı	4
Şekil 2.2.	Mikrodalga alanında alınan patentler	4
Şekil 2.3.	Elektromanyetik spektrum ve elektromanyetik spektrumda yer alan bazı ışınların madde ile etkileşimleri	5
Şekil 2.4.	Mikrodalgalarda elektrik ve manyetik alan bileşenleri	7
Şekil 2.5.	Frekans'ın bir fonksiyonu olarak 25°C'de suyun dielektrik özellikleri	9
Şekil 2.6.	Mikrodalgaların çeşitli maddeler ile etkileşimi	10
Şekil 2.7.	İletim yoluyla ısıtma modeli	11
Şekil 2.8.	Mikrodalga ile ısıtmanın modeli	12
Şekil 2.9.	Elektrik alanda titreşerek düzene girmeye çalışan dipolar moleküller	12
Şekil 2.10.	Bir çözeltideki yüklü parçacıkların elektrik alanı takip etmesi	13
Şekil 2.11.	Reaksiyon koordinatı	16
Şekil 2.12.	Mikrodalga enerjisi ve gerekli aktivasyon enerjisi	16
Şekil 2.13.	Mikrodalga enerjinin hızı	17
Şekil 2.14.	Kinetik ve termodinamik kontrollü reaksiyonlar	19
Şekil 2.15.	Sabit duran bir dalga modeli	20
Şekil 2.16.	Tekli-mod mikrodalga reaktör	20
Şekil 2.17.	Çoklu-Mod mikrodalga reaktör	21
Şekil 2.18.	Çözücüsüz (a), katı-faz (b) ve katıhal (c) reaksiyonlar	23
Şekil 2.19.	Montmorillonit K-10'da pirol türevlerinin sentezi	24
Şekil 2.20.	İmidazolin-2-on'un sentezi	25
Şekil 3.1.	Yeşil kimyanın 12 prensibinde anahtar kelimeler	32

Şekil 3.2.	Önemli bir ara ürün olan maleik anhidritin benzenden yola çıkılarak sentezlenmesi	34
Şekil 4.1.	İminlerde $>C=N-$ bağının yapısı	37
Şekil 4.2.	İmin oluşumunun genel mekanizması	39
Şekil 4.3.	İminlerin asit ve baz katalizli hidrolizi	40
Şekil 4.4.	<i>o</i> -Hidroksi grubu içeren iminlerde keto-fenol tautomerleşmesi	41
Şekil 5.1.	Sentez çalışmalarının gerçekleştirildiği bir takım değişiklikler yapılmış (modifiye edilmiş) ev tipi mikrodalga fırın	46
Şekil 5.2.	<i>N</i> -(Salisiliden)-2-hidroksianilin'in (Ia) IR spektrumu	48
Şekil 5.3.	<i>N</i> -(Salisiliden)-2-hidroksianilin'in (Ia) DMSO- d_6 'daki 1H -NMR spektrumu	49
Şekil 5.4.	<i>N</i> -(Salisiliden)-2-hidroksianilin'in (Ia) $CDCl_3$ 'daki 1H -NMR spektrumu	50
Şekil 5.5.	Salisaldehit'ten sentezlenen imin bileşiklerinin yapısal gösterimi	51
Şekil 5.6.	<i>N</i> -(Salisiliden)-2-hidroksianilin'in (Ia) DMSO- d_6 'daki ^{13}C -NMR spektrumu	51
Şekil 5.7.	<i>N</i> -(4-Klorbenziliden)-2-hidroksianilin'in (Ib) IR spektrumu	60
Şekil 5.8.	<i>N</i> -(4-Klorbenziliden)-2-hidroksianilin'in (Ib) $CDCl_3$ 'daki 1H -NMR spektrumu	61
Şekil 5.9.	<i>p</i> -Klorbenzaldehit'ten sentezlenen imin bileşiklerin yapısal gösterimi	62
Şekil 5.10.	<i>N</i> -(4-Klorbenziliden)-2-hidroksianilin'in (Ib) $CDCl_3$ 'daki ^{13}C -NMR spektrumu	62
Şekil 5.11.	<i>N</i> -(4-Metoksibenziliden)-2-hidroksianilin'in (Ic) IR spektrumu	71
Şekil 5.12.	<i>N</i> -(4-Metoksibenziliden)-2-hidroksianilin'in (Ic) $CDCl_3$ 'daki 1H -NMR spektrumu	72
Şekil 5.13.	<i>p</i> -Metoksibenzaldehit'ten sentezlenen imin bileşiklerin yapısal gösterimi	73
Şekil 5.14.	<i>N</i> -(4-Metoksibenziliden)-2-hidroksianilin'in (Ic) $CDCl_3$ 'daki ^{13}C -NMR spektrumu	73
Şekil 5.15.	<i>N</i> -(Sinnamiliden)-2-hidroksianilin'in (Id) IR spektrumu	82
Şekil 5.16.	<i>N</i> -(Sinnamiliden)-2-hidroksianilin'in (Id) $CDCl_3$ 'daki 1H -NMR spektrumu	83
Şekil 5.17.	Sinnamaldehit'ten sentezlenen imin bileşiklerin yapısal gösterimi	84
Şekil 5.18.	<i>N</i> -(Sinnamiliden)-2-hidroksianilin'in (Id) $CDCl_3$ 'daki ^{13}C -NMR spektrumu	84

Şekil 6.1.	Polar geçiş haline sahip imin oluşumu	92
Şekil 6.2.	Ia için klasik şartların optimize edilmesi	93
Şekil 6.3.	Salisaldehit'ten sentezlenen imin bileşikleri için reaksiyon eşitliği	94
Şekil 6.4.	Salisaldehit'ten sentezlenen Ia ve IVa iminlerinin klasik ve mikrodalga şartları altında, reaksiyon verim ve sürelerinin grafiksel olarak karşılaştırılması	96
Şekil 6.5.	<i>p</i> -Klorbenzaldehit'ten sentezlenen imin bileşikleri için reaksiyon eşitliği	97
Şekil 6.6.	<i>p</i> -Klorbenzaldehit'ten sentezlenen Ib ve IVb iminlerinin klasik ve mikrodalga şartları altında, reaksiyon verim ve sürelerinin grafiksel olarak karşılaştırılması	99
Şekil 6.7.	<i>p</i> -Metoksibenzaldehit'ten sentezlenen imin bileşikleri için reaksiyon eşitliği	100
Şekil 6.8.	<i>p</i> -Metoksibenzaldehit'ten sentezlenen Ic ve IVc iminlerinin klasik ve mikrodalga şartları altında, reaksiyon verim ve sürelerinin grafiksel olarak karşılaştırılması	102
Şekil 6.9.	Sinnamaldehit'ten sentezlenen imin bileşikleri için reaksiyon eşitliği	103
Şekil 6.10.	Sinnamaldehit'ten sentezlenen Id ve IVd iminlerinin klasik ve mikrodalga şartları altında, reaksiyon verim ve sürelerinin grafiksel olarak karşılaştırılması	105
Şekil 6.11.	Sentezlenen iminler için önerilen mekanizma	107
Şekil 7.1.	Çalışmamızda sentezlenen imin türevleri	109

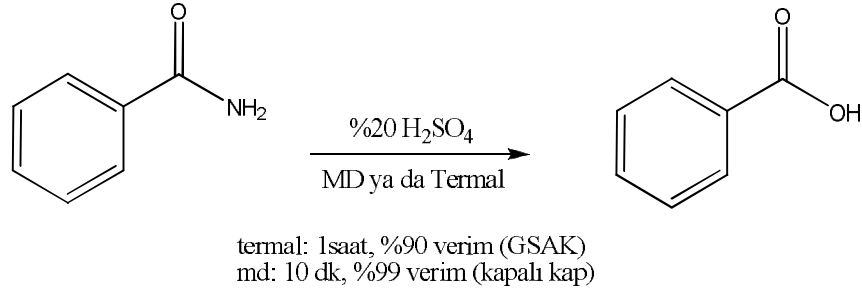
ÇİZELGELER LİSTESİ

Çizelge 1.1.	Denklem 1.1’ de verilen tepkimeye klasik ve mikrodalga yöntemlerinin uygulanması ile elde edilen sonuçlar	2
Çizelge 2.1.	Kimyada Mikrodalga Kullanımının Gelişimi	3
Çizelge 2.2.	Işın tipleri ve bağ enerjilerinin karşılaştırılması	6
Çizelge 2.3	Farklı çözücülerin kayıp tanjantları	8
Çizelge 2.4.	Düşük absorbsiyonlu materyallerin kayıp tanjant değerleri (2.45 GHz, 25°C)	10
Çizelge 2.5.	Bazı çözücülerin gecikmiş kaynama noktaları ve ısınma hızları	14
Çizelge 2.6.	<i>N</i> -Süstitüe-1,4-dihidropiridinlerin sentezinde kullanılan farklı reaksiyon şartlarının karşılaştırılması	26
Çizelge 2.7.	Çözücüsüz ortamda katı destek üzerinde yapılan reaksiyonların avantajları ve dezavantajları	27
Çizelge 3.1.	Bazı Endüstri sektörlerinde E Faktörleri	33
Çizelge 4.1.	Mikrodalya yardımıyla, kalsiyum karbonat ve K-10 kil kullanılarak trimetil ortoformat ve sulfonamidler ile tek basamaklı reaksiyonda aril aldehit asetaller ya da arilaldehitler’den <i>N</i> -Sulfoniliminler’in sentezi	43
Çizelge 5.1.	Salisaldehit’den sentezlenen imin bileşiklerinin klasik ve mikrodalga şartlarında elde edilen reaksiyon verimleri ve süreleri	56
Çizelge 5.2.	Salisaldehit’den sentezlenen imin bileşiklerinin IR Titreşimi (cm ⁻¹) ve ¹ H-NMR kimyasal kayma (ppm) değerleri	57
Çizelge 5.3.	Salisaldehit’den sentezlenen imin bileşiklerinin ¹³ C-NMR Kimyasal kayma (ppm) değerleri	58
Çizelge 5.4.	<i>p</i> -Klorbenzaldehit’ten sentezlenen imin bileşiklerinin klasik ve mikrodalga yönteminde elde edilen reaksiyon verimleri ve süreleri	67
Çizelge 5.5.	<i>p</i> -Klorbenzaldehit’den sentezlenen imin bileşiklerinin IR Titreşimi (cm ⁻¹) ve ¹ H-NMR Kimyasal kayma (ppm) değerleri	68
Çizelge 5.6.	<i>p</i> -Klorbenzaldehit’ten sentezlenen imin bileşiklerinin ¹³ C-NMR Kimyasal kayma (ppm) değerleri	69
Çizelge 5.7.	<i>p</i> -Metoksibenzaldehit’ten sentezlenen imin bileşiklerinin klasik ve mikrodalga yönteminde elde edilen reaksiyon verimleri ve süreleri	78

Çizelge 5.8.	<i>p</i> -Metoksibenzaldehit'ten sentezlenen imin bileşiklerinin IR Titreşimi (cm ⁻¹) ve ¹ H-NMR Kimyasal kayma (ppm) değerleri	79
Çizelge 5.9.	<i>p</i> -Metoksibenzaldehit'ten sentezlenen imin bileşiklerinin ¹³ C-NMR Kimyasal kayma (ppm) değerleri	80
Çizelge 5.10.	Sinnamaldehyt'den sentezlenen imin bileşiklerinin klasik ve mikrodalga yönteminde elde edilen reaksiyon verimleri ve süreleri	89
Çizelge 5.11.	Sinnamaldehyt'den sentezlenen imin bileşiklerinin IR Titreşimi (cm ⁻¹) ve ¹ H-NMR Kimyasal kayma (ppm) değerleri	90
Çizelge 5.12.	Sinnamaldehyt'ten sentezlenen imin bileşiklerinin ¹³ C-NMR Kimyasal kayma (ppm) değerleri	91
Çizelge 6.1.	Ia için mikrodalga şartların optimize edilmesi	93
Çizelge 6.2.	Salisaldehyt'ten sentezlenen Ia, IIa, IIIa, IVa, Va, VIa, VIIa Bileşiklerinin klasik ısıtma ve mikrodalga ısıtma yoluyla sentezine ait reaksiyon verimi, süreleri ve reaksiyon şartları	95
Çizelge 6.3.	<i>p</i> -Klorbenzaldehyt'ten sentezlenen Ib, IIb, IIIb, IVb, Vb, VIb, VIIb bileşiklerinin klasik ısıtma ve mikrodalga ısıtma yoluyla sentezine ait reaksiyon verimi, süreleri ve reaksiyon şartları	98
Çizelge 6.4.	<i>p</i> -Metoksibenzaldehit'ten sentezlenen Ic, IIc, IIIc, IVc, Vc, VIc, VIIc bileşiklerinin klasik ısıtma ve mikrodalga ısıtma yoluyla sentezine ait reaksiyon verimi, süreleri ve reaksiyon şartları	101
Çizelge 6.5.	Sinnamaldehyt'ten sentezlenen Id, IIId, IIIId, IVd, Vd, VIId, VIIId bileşiklerinin klasik ısıtma ve mikrodalga ısıtma yoluyla sentezine ait reaksiyon verimi, süreleri ve reaksiyon şartları	104
Çizelge 6.6.	Çeşitli yöntemlerle sentezlenen IVa, IVc, IVb iminlerinin reaksiyon süre ve verimlerinin karşılaştırılması	106
Çizelge 6.7.	Yeşil kimyanın 12 prensibinde anahtar kelimelerin yöntemimizle ilişkisi	108

1. GİRİŞ

Son birkaç yılda mikrodalga enerjisi ile ısıtmalı kimyasal reaksiyonlar bilimsel çalışmalarda giderek popüler bir konu haline gelmiştir. 1986 yılında Gedye ve Giguere/Majetich'nin grubu tarafından organik kimyasal dönüşüm sağlamak için mikrodalga ışın kullanımı hususunda ilk yayınlanan rapordan (Şekil 1.1) bu yana, bu hızlı ilerleyen ve heyecan verici alanda 3500 den fazla makale yayınlanmıştır. Birçok yayında, mikrodalga ısıtmanın reaksiyon süresini dramatik bir şekilde düşürdüğü, ürün verimini yükselttiği ve geleneksel ısıtma yöntemlerinin aksine istenmeyen yan reaksiyonları azaltarak ürün saflığını arttırdığı gösterilmiştir (Kappe ve ark., 2009).

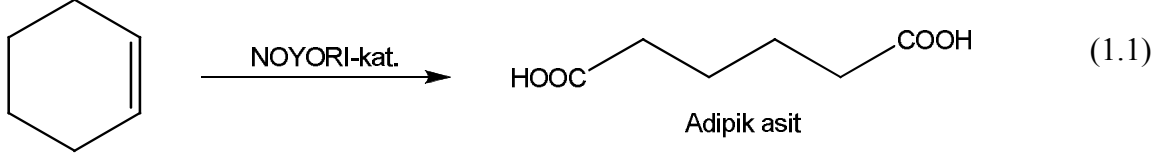


Şekil 1.1. Benzamidin hidrolizi. Mikrodalga yardımıyla organik sentezin ilk yayınlanan (1986) örneği (Kappe ve Alexander, 2005).

Çevre, sağlık ve ekonomik nedenler sebebiyle, son yıllarda gelişen yeşil kimya, kimya endüstrisinde, araştırma ve öğrenci laboratuvarlarında önemli bir odak noktası haline gelmiştir. Son yıllarda yayınlanan yeşil organik kimya deneyleri, bu eğilimin akademik dünyada da ortaya çıktığını gösterir. Birçok organik kimyasal reaksiyon, laboratuvarlarda organik çözücüler içerisinde gerçekleştirilir. Bu çözücüler laboratuvarlarda oluşan atık maddelerin büyük bir yüzdesinden sorumludur. Bu yüzden çevre dostu çözücülerin kullanımı veya çözücüsüz reaksiyonların geliştirilmesi, büyük önem taşımaktadır (Leung ve Angel, 2004).

Özellikle ev tipi mikrodalga fırınlarında güvenli reaksiyon şartları sağlamak için çözücü yerine alümina, silika, killer ve zeolitler asidik ya da bazik destek maddeler kullanılmıştır. Katı desteğin özellikleri değiştirilerek, reaksiyon ürünleri değiştirilebilir. Killer ve diğer katı destek maddeleri ile hem çözücüsüz ortamda hem de çözelti fazında çalışılmıştır. Denklem 1.1'de verilen tepkime bir tungstat tozu olan Noyori katalizörü ile çözücüsüz

ortamda gerçekleştirilmiştir. Çizelge 1.1’de ise bu tepkimenin her iki ısıtma yöntemiyle çalışılması sonucu elde edilen değerler verilmiştir (Mileston, 2001).



Çizelge 1.1. Denklem 1.1’ de verilen tepkimeye klasik ve mikrodalga yöntemlerinin uygulanması ile elde edilen sonuçlar.

	Klasik Isıtma	Mikrodalga
Verim (%)	%70	%92
Süre (dk)	540	1

İmin bileşikleri (Schiff bazları), çok yaygın olarak değerli (fine) kimyasallar, tıbbi substratlar ve metal kompleksleri için ligant olarak kullanılırlar. Aynı zamanda bu bileşikler, organometalik bileşiklere nükleofilik katılmada, halka katılma reaksiyonlarında ve lipoksigenaz inhibitörleri, antibiyotik, antialerjik, antiflojistik (iltihabı azaltan), antitümör ajanları gibi önemli ilaçların sentezi için başlangıç maddesi olarak kullanılırlar (Gangani ve Parsania., 2007; Chakraborti ve ark., 2004). İminlerin sentezi için çeşitli sentez yöntemleri bulunmaktadır. İlk adımda karbonil grubuna amin grubunun nükleofilik saldırısı olmaktadır ve bu adım tersinirdir. İmin oluşumu büyük oranda son adımda suyun uzaklaştırılmasına bağlıdır. İminlerin klasik sentezinde suyu uzaklaştırmak için azeotropik destilasyon ya da moleküler elekler kullanılmıştır. Son yıllarda suyu uzaklaştırmak için tetrametil ortosilikat ve trimetil ortoformat gibi dehidrasyon çözücülerinin kullanımı kabul görmektedir. Bu kondensasyon işlemine bir alternatif de, nükleofilik atağı katalizlemenin yanında son adımdaki suyun uzaklaştırılmasını da kolaylaştıran $ZnCl_2$, $TiCl_4$, $MgSO_4$, alümina, montmorillonit K-10, $Ti(OR)_4$ ve $CuSO_4$ gibi Lewis asidi olarak davranan reaktifleri kullanmaktır. Bu yöntemlerin yüksek reaksiyon sıcaklığı, uzun reaksiyon zamanı, katalizörün neme hassaslığı ve özel düzenekler gerektirmesi dezavantaj oluşturmaktadır (Chakraborti ve ark., 2004).

2. MİKRODALGA KİMYASI

2.1. Mikrodalga Kimyasının Gelişimi

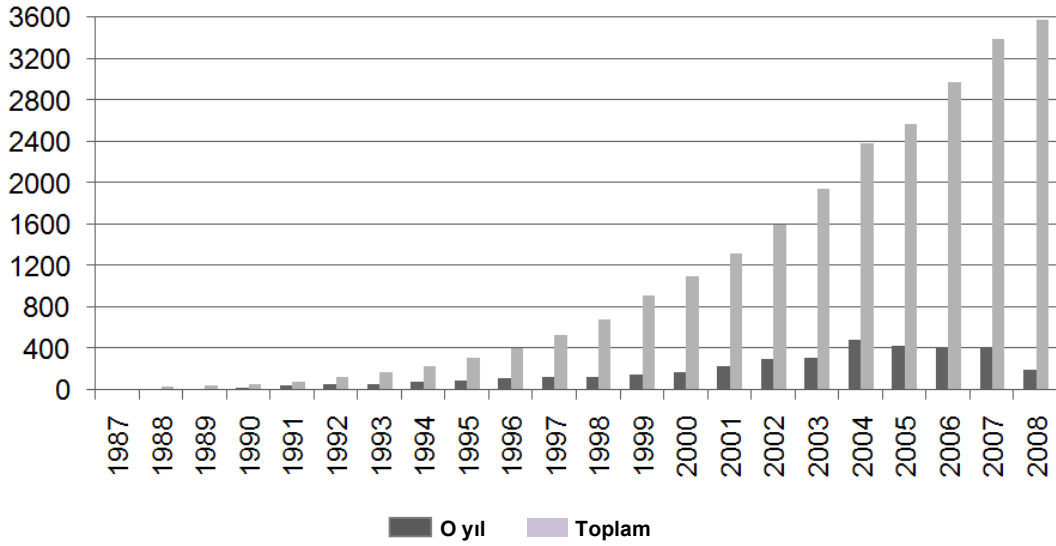
Mikrodalga, ilk olarak kontrollü bir biçimde II. Dünya Savaşı sırasında radar sistemlerinde kullanılmış ve 1946 yılında, mikrodalga maddeleri ısıtma etkisi ortaya çıkarılmıştır. Yani son 50 yıldır mikrodalga ısıtma, ısıtma amaçlı kullanılmaktadır. 1946 yılında mikrodalga teknolojisinin ortaya çıkması, **Dr. Percy Le Baron Spencer**'in magnetron denen yeni bir vakum tüpü için yaptığı iletken laboratuvar testleri sırasında, kazayla cebindeki şekerlemenin mikrodalga ışınına maruz kalarak ısındığını fark etmesi ile keşfedilmiştir. **Dr. Spencer** bu düşüncüyü geliştirmiş ve mikrodalga'nın bir ısıtma yöntemi olarak kullanılabileceğini kanıtlamıştır. Sonrasında, ev kullanımına uygun ilk mikrodalga fırını 1947 yılında tasarlanmıştır. Bu zamandan beri de ısıtma kaynağı olarak mikrodalga ısıtmanın gelişimi her geçen gün artmaktadır (Taylor ve ark., 2005).

Çizelge 2.1. Kimyada mikrodalga kullanımının gelişimi (Taylor ve ark., 2005).

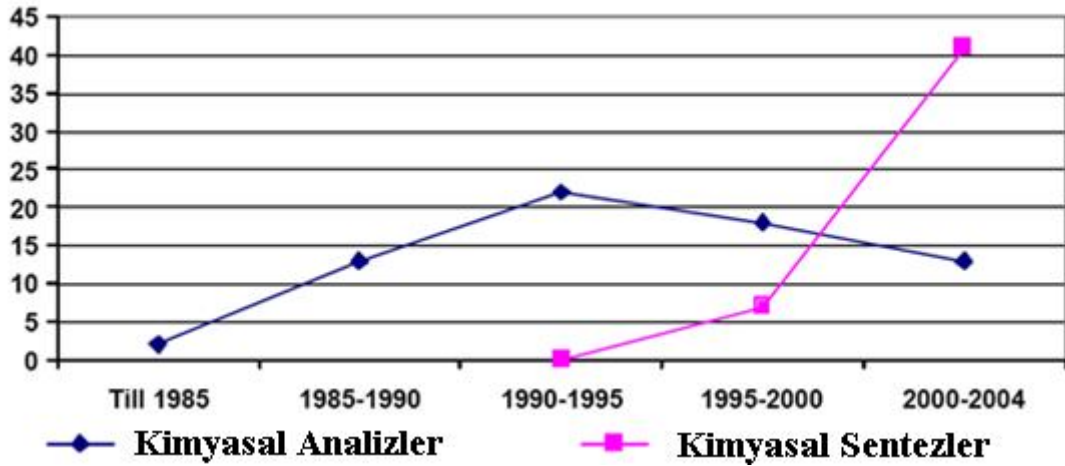
1946	Mikrodalga ısıtma bir ısıtma metodu olarak keşfedildi.
1947	İlk ticari ev tipi mikrodalga fırın yapıldı.
1978	İlk mikrodalga laboratuvar cihazı, katılarda nem tayini için CEM şirketi tarafından geliştirildi.
1980-82	Mikrodalga ısıtma organik materyalleri kurutmak için kullanıldı.
1983-85	Mikrodalga ısıtma kimyasal analiz işlemleri için kullanıldı. Mesela kütleme, numune hazırlama, ekstraksiyon v.b
1986	Robert Gedye, Laurentian Üniversitesi, Kanada; George Majetich, Georgia Üniversitesi, ABD, mikrodalga ısıtma ile ilgili makaleler yayınladı.
1990	Milestone s.r.l. oksitler, yağlar ve farmakolojik bileşikler gibi parçalanması zor maddelerin parçalanmasını gerçekleştirmek için ilk yüksek basınç kabını (HPV 80) üretti.
1992-96	CEM şirketi kendi laboratuvarlarında kimyasal sentezi gerçekleştirmek için bir kesikli sistem reaktörü (MDS 200) geliştirdi.
1997	Milestone s.r.l. ve Prof.H.M (Duquesne Kingston Üniversitesi) "mikrodalga kimyası, temelleri, örnek hazırlama ve uygulamalar" başlıklı bir referans kitabı yayınladı.
2000	Kimyasal sentez amacıyla ilk ticari mikrodalga sentez cihazı yapıldı.

Otuz yılı aşkın bir süredir mikrodalga kimyası, gelişimini bilimsel alanda yapılan araştırmalarla sürdürmektedir. Mikrodalga kimyasal sentezlerde kullanımıyla reaksiyon hızları artmakta, yüksek ürün verimi ve ürün açısından daha saf sonuçlar alınmaktadır. Mikrodalga ışınları geniş bir sahada başarıyla uygulanabilmektedir. Günümüzde yaklaşık 25-30 bin kimyager, mikrodalga teknolojisini kimyasal reaksiyonlarda kullanmaktadır. Gelecekte, mikrodalga kimyası analitik ve sentez reaksiyonları için laboratuvarlarda tercih edilen bir yöntem olacaktır (Başarır, 2006).

Bu anlamda, her geçen gün mikrodalga kimyası alanında yapılan yayın (Şekil 2.1) ve alınan patentlerin (Şekil 2.2) sayısı artmaktadır.



Şekil 2.1. 1987-2008 yılları arasında mikrodalga alanında değişen yayın sayısı (Bogdal ve Loupy, 2008).



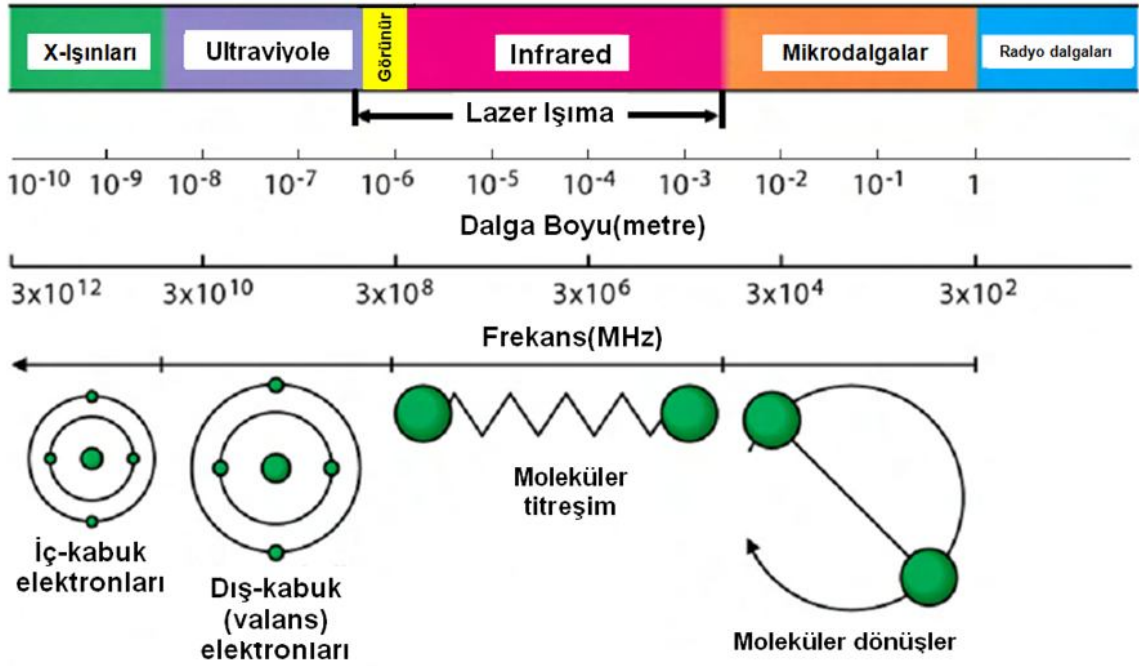
Şekil 2.2. Mikrodalga alanında alınan patentler (Taylor ve ark., 2005).

2.2. Mikrodalga Teorisi

Mikrodalgalar birçok uygulamaya adapte olabilen, etkili ve güvenli bir enerji kaynağıdır. Mikrodalgaların arkasında yatan temel teorinin anlaşılması, organik kimyacılar herhangi bir sentetik yol için etkin bir şekilde mikrodalga enerjisinin uygulanabilmesi adına uygun araçlar ve bilgiler sağlayacaktır (Brittany ve Hayes, 2002).

2.2.1. Mikrodalga Nedir?

Mikrodalga bir elektromanyetik enerji biçimidir (Şekil 2.3). Mikrodalgalar elektromanyetik spektrumun sonunda (Radyo ve infrared dalgaları arasında) daha düşük frekanslı bölgeye tekabül ederler ve yaklaşık 300-300.000 MHz frekans aralığında bulunurlar. Şekil 2.3’de görüldüğü üzere, elektromanyetik enerjinin bu bölgesi içerisinde yalnızca moleküllerin dönme hareketleri etkilenir, moleküler yapı etkilenmez. Laboratuvar reaksiyonlarında 2450 MHz frekans tercih edilmelidir. Bu doğrultuda, mevcut güç kaynakları da bu frekansta mikrodalga ışın üretmektedirler (Brittany ve Hayes, 2002).



Şekil 2.3. Elektromanyetik spektrum ve elektromanyetik spektrumda yer alan bazı ışınların madde ile etkileşimleri (Brittany ve Hayes, 2002).

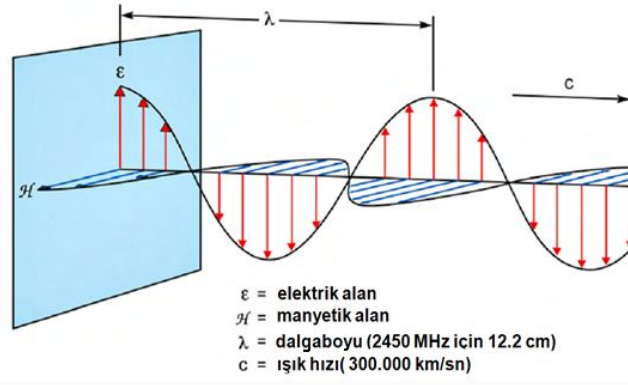
Çizelge 2.2’de gösterilen bilgiler ışığında, 2.45 GHz (0.0016 eV) frekanstaki mikrodalga fotonun enerjisinin moleküler bağları kırmak için çok düşük olduğu açıkça görülmektedir. Bu nedenle, ultraviyole ve görünür ışın’ın aksine mikrodalgaların kimyasal reaksiyonları, doğrudan elektromanyetik enerji absorpsiyonu ile uyaramayacağı açıktır (Kappe ve ark, 2009).

Çizelge 2.2. Işın tipleri ve bağ enerjilerinin karşılaştırılması (Neas ve Collins, 1988).

Işın Tipi	Frekans (MHz)	Quantum enerjisi (eV)	Bağ tipi	Bağ enerjisi (eV)
Gama ışınları	$3,0 \times 10^{14}$	$1,24 \times 10^6$	C-C	3,61
X-ışınları	$3,0 \times 10^{13}$	$1,24 \times 10^5$	C=C	6,35
Ultraviyole	$1,0 \times 10^{19}$	4,1	C-O	3,74
Görünür ışık	$6,0 \times 10^8$	2,5	C=O	7,71
İnfrared ışık	$3,0 \times 10^6$	0,012	C-H	4,28
Mikrodalgalar	2450	0,0016	O-H	4,80
Radyo frekansları	1	$4,0 \times 10^{-9}$	Hidrojen bağı	0,04-0,44

2.2.2. Mikrodalga Dielektrik Isıtma

Mikrodalga kimyası “Mikrodalga dielektrik ısıtma” etkileri ile materyallerin etkili ısınmasıyla ilişkilidir. Mikrodalga dielektrik ısıtma, belirli bir maddenin (örneğin, bir çözücü veya reaktif) mikrodalga enerjisini absorblaması’na ve ısıya dönüştürmesine bağlıdır. Mikrodalgalar, bir elektrik ve bir manyetik alan bileşeninden (Şekil 2.4) oluşan 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 (Kappe ve ark, 2009).



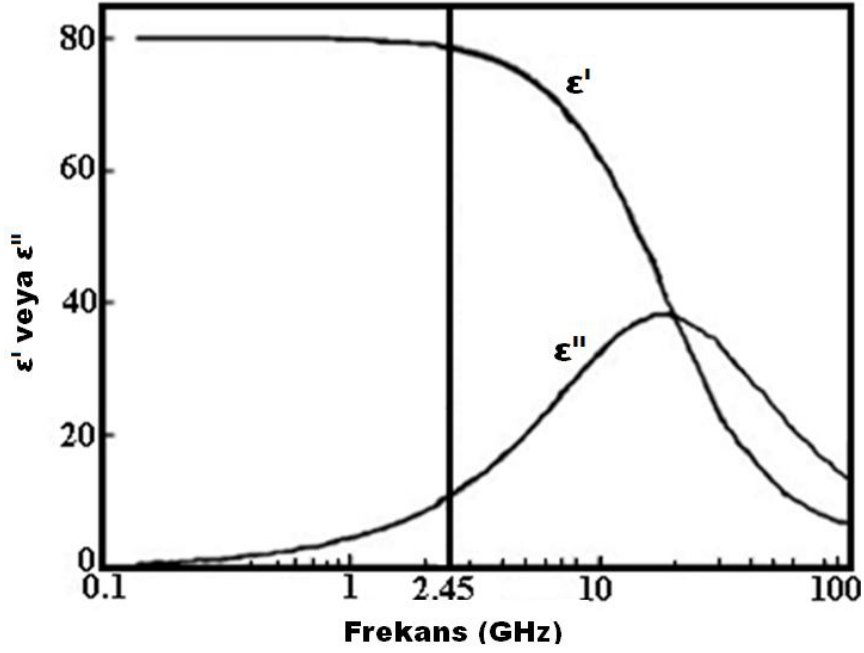
Şekil 2.4. Mikrodalgalarda elektrik ve manyetik alan bileşenleri (Brittany ve Hayes, 2002).

Mikrodalga ısıtma 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, $\tan \delta$ olarak adlandırılır. Kayıp faktör, $\tan \delta = \epsilon''/\epsilon'$ bölüm olarak gösterilir. Burada dielektrik kayıp (ϵ''), elektromanyetik ışının ısıya çevrilmesinin etkinliğini gösterirken, dielektrik sabiti (ϵ') elektrik alanda moleküllerin polarizlenebilme kabiliyetleri olarak tanımlanır. Etkin absorpsiyon ve dolayısıyla hızlı ısıtma için, yüksek bir $\tan \delta$ değerine sahip bir reaksiyon ortamı gereklidir. Su (25°C'de $\epsilon' = 80,4$) gibi yüksek dielektrik sabitine sahip moleküllerin aynı zamanda yüksek bir $\tan \delta$ değerine sahip olması gerekmeyebilir. Aslında, etanol daha düşük bir dielektrik sabiti'ne (25°C'de $\epsilon' = 24,3$) sahiptir fakat, daha yüksek bir kayıp tanjant (etanol, $\tan \delta = 0,941$, su, $\tan \delta = 0,123$) değerine sahip olduğu için su'dan daha hızlı ısınır. Bazı yaygın organik çözücüler için kayıp tanjant değerleri Çizelge 2.3'te 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 diğer yaygın çözücüler büyük oranda mikrodalga geçirgendirler (Kappe ve ark, 2009).

Çizelge 2.3. Farklı çözücülerin kayıp tanjantları (Brittany ve Hayes, 2002).

Çözücü	$\tan \delta$	Çözücü	$\tan \delta$
Etilen glikol	1,350	<i>N,N</i> -dimetilformamit	0,161
Etanol	0,941	1,2-dikloretan	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

Kayıp tanjant değeri hem frekansa hem de sıcaklığa bağlıdır. Şekil 2.5'te 25°C'de frekansın bir fonksiyon olarak damıtılmış suyun dielektrik özellikleri gösterilmiştir. Dielektrik kaybın (ϵ'') değerinin geniş bir frekans alanı üzerinde var olduğu açıktır. Dielektrik sabiti (ϵ') düştüğünde, dielektrik kayıp (ϵ'') bir maksimuma doğru gider. Yaklaşık 18 GHz civarında ısınma maksimuma ulaştığı halde tüm ev tipi mikrodalga fırınlar ve kimyasal sentezler için özel tasarlanmış reaktörler, çok daha düşük bir frekans 2,45 GHz 'da çalışmaları için ayarlanmışlardır. Pratik olarak daha düşük bir frekansın seçilmesi, yiyeceklerin iç kısmının etkin olarak ısıtılması için gereklidir. Eğer frekans maksimum ısı oranı için ayarlanmış olsaydı, mikrodalgalar yiyeceklerin dış bölgelerinde absorbe edilecek ve yalnızca kısa bir süreliğine içine işleyecektir ("Deri etkisi") (Kappe ve ark, 2009).

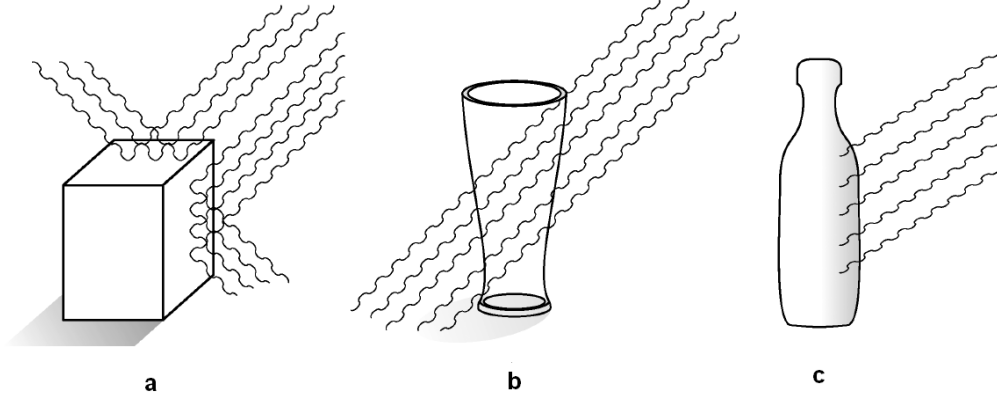


Şekil 2.5. Frekans'ın bir fonksiyonu olarak 25 °C'de suyun dielektrik özellikleri (Kappe ve ark, 2009).

2.2.3. Mikrodalga Madde Etkileşimi

Mikrodalga ışımayla maddelerin etkileşimi farklı olmasına rağmen bütün maddeler mikrodalga ısıtma için uygun değildir. Mikrodalga ile etkileşimine göre maddeler, aşağıdaki gibi kısaca sınıflandırılabilir (Taylor ve ark, 2005).

- a. Mikrodalgayı yansıtan maddeler;** mikrodalgalar duvara çarpan bir topun geri dönmesi gibi metallere çarparak geri dönerler fakat metalleri ısıtmazlar (Şekil 2.6a).
- b. Mikrodalgaya karşı geçirgen olan maddeler;** mikrodalgalar tıpkı güneş ışığının camdan geçmesi gibi kükürt, teflon, cam, seramik, plastik, kâğıt vb. gibi maddeler içerisinden geçerler fakat bu maddeleri ısıtmazlar (Şekil 2.6b).
- c. Mikrodalgayı absorbe eden maddeler;** mikrodalgalar polar çözücüler ve polar reaktifler gibi maddeler tarafından absorbe edilirler (Şekil 2.6c).



Şekil 2.6. Mikrodalgaların çeşitli maddeler ile etkileşimi (Bogdal, 2005).

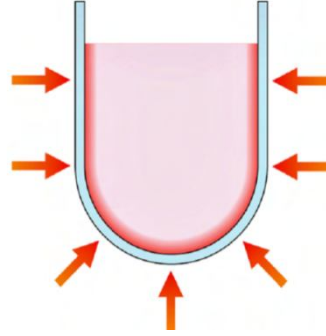
Kısaca, mikrodalga ışının madde ile etkileşimi, absorblama (Şekil 2.6c), geçirme (Şekil 2.6b) ve yansıma (Şekil 2.6a) olmak üzere üç farklı yol ile tanımlanabilir. Polar organik çözücüler gibi, yüksek dielektrik materyaller kuvvetli bir mikrodalga absorbsiyon'una ve sonuç olarak ortamın hızlı ısınmasına yol açar ($\tan \delta$ 0,05-1). Polar olmayan mikrodalga geçirgen materyaller mikrodalgalar ile yalnızca küçük etkileşimler gösterirler ($\tan \delta < 0,01$, Çizelge 2.4) ve böylece reaktörler için yapı materyalleri (yalıtkanlar) olarak kullanılabilirler. Eğer mikrodalga ışın materyal yüzeyi tarafından yansıtılırsa, sistem içerisinde enerji eşleşmesi olmaz ya da küçük miktarda olur. Yalnızca pek az materyalde sıcaklık yükselmesi olur. Bu, özellikle yüksek iletkenliğe sahip metaller için geçerlidir fakat bazı durumlarda ısıya direnç oluşabilir.

Çizelge 2.4. Düşük absorbsiyonlu materyallerin kayıp tanjant değerleri (2,45 GHz, 25°C) (Bogdal ve Prociak, 2007).

Materyal	$\tan \delta (\times 10^{-4})$	Materyal	$\tan \delta (\times 10^{-4})$
kuvars	0,6	Plastik cam	57
Seramik	5,5	Poliester	28
Porselen	11	Polietilen	31
Fosfat cam	46	Polistiren	3,3
Borosilikat cam	10	Teflon	1,5

2.2.4. Mikrodalga Maddeyi Nasıl Isıtır?

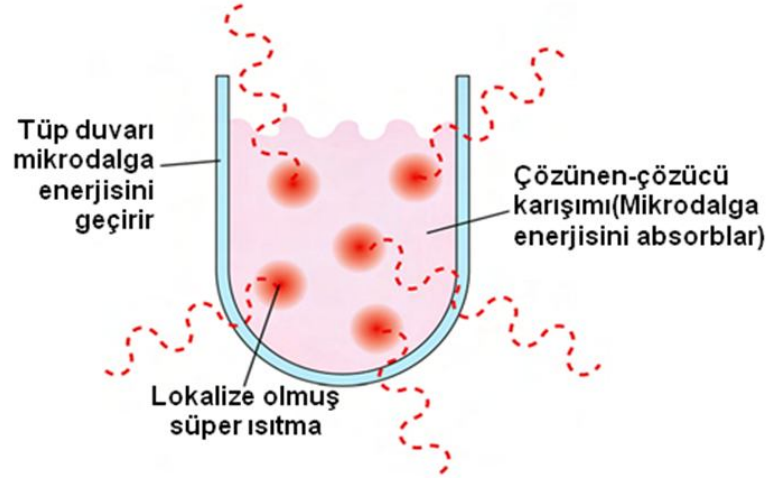
Geleneksel organik sentez, harici bir ısı kaynağı tarafından ısı iletimi yoluyla gerçekleştirilmektedir (örn, yağ-banyosu veya ceketli ısıtıcı) (Kappe ve ark., 2009). Isı, çözücü ve reaktiflere ulaşmak için ilk olarak kabın duvarlarından geçerek madde içerisine doğru hareket eder (Şekil 2.7). Isı çeşitli maddelerin termal iletkenliklerine bağlı olduğu için, bu metot sistem içerisine enerji transferi sağlamak için yavaş ve verimsiz bir metottur. Reaksiyon kabı ve içeriğinin termal dengeye ulaşmasını sağlamak için yeterli süre geçene kadar, kabın sıcaklığı reaksiyon karışımının sıcaklığından daha yüksek olacaktır. Bu dengeye gelme süreci saatlerce sürebilir. Klasik ısıtma aynı zamanda kimyacının reaksiyon üzerindeki kontrolünü engeller. Klasik ısıtmada, ısı kaynağı fiziksel olarak uzaklaştırılmalı ve sıcaklığı düşürmek için soğutma işlemi uygulanmalıdır (Brittany ve Hayes, 2002).



Dış yüzeydeki sıcaklık içteki sıcaklıktan daha yüksektir

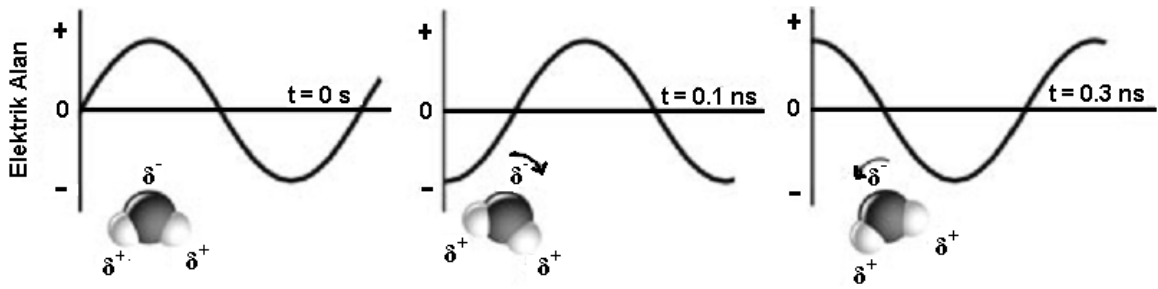
Şekil 2.7. İletim yoluyla ısıtma modeli (Brittany ve Hayes, 2002).

Öte yandan, mikrodalga ısıtma çok farklı bir işlemdir. Şekil 2.8’de gösterildiği gibi, işlem kap içerisindeki materyallerinin termal iletkenliklerine bağlı olmadığından, sonuçta ani bir lokalize olmuş süper ısıtma meydana gelir ve böylece mikrodalgalar reaksiyon karışımında bulunan moleküller ile doğrudan etkileşerek, sıcaklıkta hızlı bir yükselmeye yol açarlar. Mikrodalgalarla maddeye enerji transferinin sağlanması ve dolayısıyla maddenin ısınması için **dipol dönme** ve **iyonik iletim** olmak üzere iki temel mekanizma söz konusudur. Mikrodalga ısıtma aynı zamanda kolay reaksiyon kontrolü sağlar (Brittany ve Hayes, 2002).



Şekil 2.8. Mikrodalga ile ısıtmanın modeli (Brittany ve Hayes, 2002).

Dipol dönme, mikrodalga'nın elektrik alanındaki hızlıca bir değişimi ile polar moleküllerin kendilerini düzene sokmaya çalışmaları şeklinde bir etkileşimdir. Elektrik alanın enerji transferi sağlaması ile moleküller kendi kendilerine yönelmeye çalışarak dönüş hareketi yaparlar (Şekil 2.9). Bu mekanizmanın olabilmesi, moleküllerin polariteleri ve onların elektrik alan ile düzene girme yetenekleriyle ilişkilidir. Sonuçta dipol dönmenin etkinliğini sağlayacak birçok faktör söz konusudur; Örneğin bu enerji transferinin sağlanabilmesi için ortamda bazı polar türler (çözücü ve/veya substrat) mevcut olmalıdır (Brittany ve Hayes, 2002).

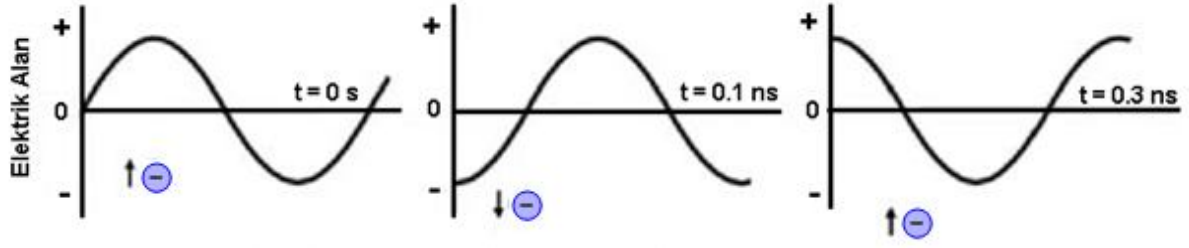


Şekil 2.9. Elektrik alanda titreşerek düzene girmeye çalışan dipolar moleküller (Kappe ve ark., 2009).

Dipol dönme ile üretilen ısı miktarı, ısıtılan numunenin karakteristik dielektrik özelliklerine ve dolayısıyla sıcaklığa ve viskoziteye bağlıdır. Dielektrik sabiti yüksek olan bileşikler (su, etanol, asetonitril gibi) mikrodalga enerji ile daha çabuk ısınırlar. Fakat net bir

dipol momente sahip olamayan bileşikler (CO_2 , dioksan, CCl_4 gibi) ve düzenliliği yüksek kristal maddeler daha zayıf mikrodalga absorblayıcıdır (Strauss ve Trainor, 1995).

Enerji transferi için ikinci yol iyonik iletimdir. İyonik iletim 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 (Şekil 2.10). Bu iyonik hareket sonucu çarpışma hızındaki artıştan 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 (Brittany ve Hayes, 2002; Lidström ve ark., 2001).



Şekil 2.10. Bir çözeltideki yüklü parçacıkların elektrik alanı takip etmesi (Kappe ve ark., 2009).

2.2.5. Süper Isıtma Etkisi

Mikrodalgalara maruz kalan organik çözücüler kaynamayı başlatan kabarcıkların oluşumunun engellenmesi nedeniyle atmosferik basınçta normal kaynama noktalarından 13-26 °C daha yüksek sıcaklıklarda kaynamaya başlamışlardır. Bu olaya **Süper Isıtma Etkisi** denir. Bu şartlarda gözlenen yeni kaynama noktasına da **Gecikmiş Kaynama Noktası (GKN)** adı verilir. Farklı dipol momentlere sahip çözücülerin normal kaynama noktaları, mikrodalga ısıtma ile ortaya çıkan gecikmiş kaynama noktaları, bu iki kaynama noktası arasındaki sıcaklık farkları ve ısınma hızları Çizelge 2.5'te verilmiştir (Baghurts ve Mingos, 1992).

Çizelge 2.5. Bazı çözücülerin gecikmiş kaynama noktaları ve ısınma hızları.

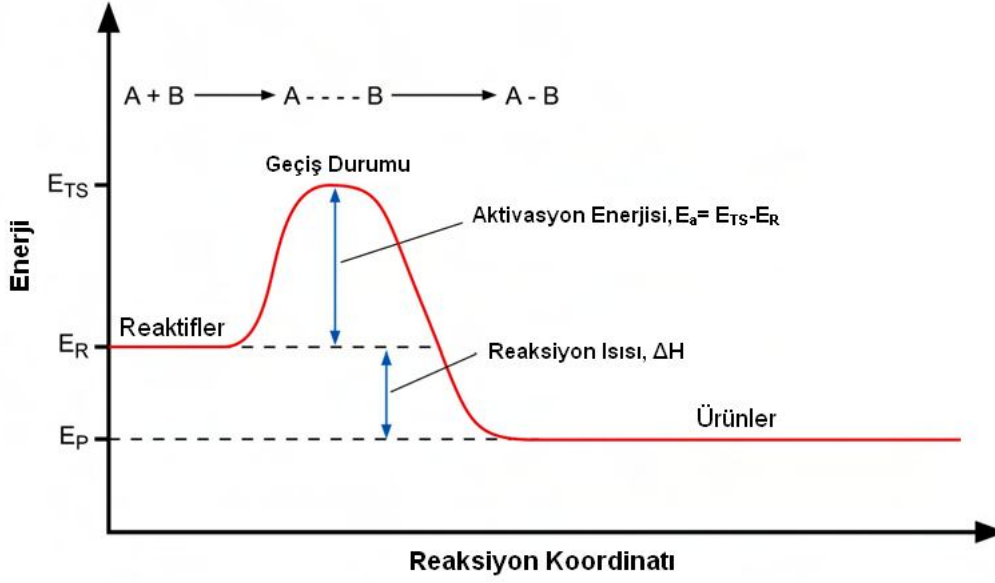
Çözücü	KN(°C)	GKN(°C)	GKN-KN(°C)	Isınma Hızı(°Cs ⁻¹)
Su	100	104	4	1,01
Etanol	79	103	24	2,06
Metanol	65	84	19	2,11
Diklormetan	40	55	15	2,16
THF	66	81	15	2,04
Asetonitril	81	107	26	2,36
Propan-2-ol	82	100	18	2,11
Aseton	56	81	25	2,23
Bütanol	118	132	14	1,87
1,2-Dimetoksietan	85	106	21	2,54
Diglym	162	175	13	2,17
Etil Asetat	78	95	17	1,78
Asetik Anhidrit	140	155	15	1,97
izo-Pentilalkol	130	149	19	1,92
Bütan-2-on	80	97	17	2,57
Klorobenzen	132	150	18	2,63
Trikloroetilen	87	108	21	1,54
Dimetilformamit	153	170	17	2,18
Klorobütan	78	100	22	2,59
izo-Propileter	69	85	16	1,90

Su ve diğer organik çözücülerin yüksek kaynama noktalarını açıklamak için, çözücünün yüzeyi ıslatma yeteneği de göz önünde tutulmalıdır. Çoğu organik çözücü cam malzeme yüzeyini çok iyi ıslatır ve kabarcık tutma yeteneğini azaltır. Sonuç olarak kabarcık oluşum merkezleri küçüktür ve kaynama meydana gelmeden önce yüksek sıcaklığa ulaşılır. Öte yandan su, yüzey gerilimi büyük olduğu için yüzeyleri çok az ıslatır. Bu sebeple kabarcık oluşumuna hazır çok sayıda merkeze sahiptir. Suyun ıslatma yeteneğini arttırmak için, az miktarda deterjan ilave edildiğinde bile, yüksek GKN'larına ulaşılmıştır (119 °C' ye ulaşılmıştır). Çözücünün cam yüzeyini ıslatma yeteneği, Me_3SiCl ile sililleme sonucu azaltıldığında, suyun GKN' sı 102 °C' ye düşmüştür. Etil alkol ile yapılan bir denemede ise, alkolün cam yüzeyini ıslatma yeteneği su ilave edilerek azaltılmış, hacimce % 10 su ilave edildiğinde GKN'nın 103 °C' den 98 °C' ye indiği, % 20 ilave edildiğinde 86 °C' ye indiği gözlenmiştir (Baghurst ve Mingos, 1992).

Süper ısıtma etkisi, polar olan çözücü sistemlerinde geçerlidir ve polar çözücülerde gerçekleşen reaksiyonlar süper ısıtma etkisi nedeniyle hızlı bir şekilde ısınır ve sonuçta reaksiyon hızı artar. Polar olmayan çözücüler ise mikrodalga ısıtma altında ısınmazlar, fakat bunlara küçük miktarda dahi dielektrik sabiti büyük bir polar çözücünün eklenmesiyle karışımın ısınma hızı artırılabilir. Enerji transferi mikrodalga ile etkileşen polar moleküller arasında olur ve böylece polar olmayan çözücüde ısınır. Mikrodalgayı absorbe etmeyen çözücülere tuz ve iyonik sıvıların ilavesiyle de çözücülerin ısınması sağlanabilir (Lidström ve ark., 2001).

2.2.6. Mikrodalgalar Reaksiyon Hızını Nasıl Arttırırlar?

Tipik bir reaksiyon koordinatında (Şekil 2.11), süreç belirli enerji seviyesine (E_R) sahip reaktifler (A ve B) ile başlar. Dönüşümün tamamlanması için, bu reaktifler doğru geometride çarpışmalıdırlar. Bu reaktifler, daha yüksek bir seviyede olan geçiş durumuna (E_{TS}) aktifleşmek için doğru geometrik yönelmeye sahip olmalıdırlar. Bu enerji seviyeleri arasındaki fark, daha yüksek duruma ($E_{TS}-E_R=E_a$) ulaşmak için gerekli olan aktivasyon enerjisidir (E_a). Aktivasyon enerjisi, reaksiyonun gerçekleşebilmesi için sistemin çevresinden absorblamak zorunda olduğu enerjidir. Yeteri kadar enerji absorblandığında reaksiyon hızlı bir şekilde gerçekleşir ve reaksiyon ürünleri (A-B) daha düşük bir enerji durumuna (E_p) döner. Mikrodalga ışın, aktivasyon enerjisini etkilemez fakat bu enerji bariyerini aşan molekül sayısını artırarak reaksiyonların klasik ısıtma metoduna göre çok daha hızlı bir şekilde gerçekleşmesini sağlar (Brittany ve Hayes, 2002).



Şekil 2.11. Reaksiyon koordinatı (Brittany ve Hayes, 2002).

Mesela organik sentez çalışmalarında, bir aktivasyon enerji değeri genellikle 50 kcal/mol kadar olabilir. Tipik bir işlem her bir reaktifin 30 mg'ını gerektirir, ortalama 300 g/mol molekül ağırlıklı yaklaşık 30 mg ürün(ler)'e yol açar. Şekil 2.12'deki hesaba göre tam bir dönüşüm olması için 5 kalori enerji gereklidir. Ticari olarak mevcut olan mikrodalga aletleri günümüzde tipik olarak 300 W güç sağlarlar. 300 W mikrodalga gücü 72 cal/s enerjiye karşılık gelir. Açıkça, mikrodalga enerjisinin miktarı, gerekli olan aktivasyon enerjisine ulaşılması için sistemin enerji ihtiyacını sağlayabilmektedir (Brittany ve Hayes, 2002).

$$0.03 \times \frac{\text{mol}}{300\text{g}} \times \frac{50000 \text{ cal}}{\text{mol}} = 5 \text{ cal}$$

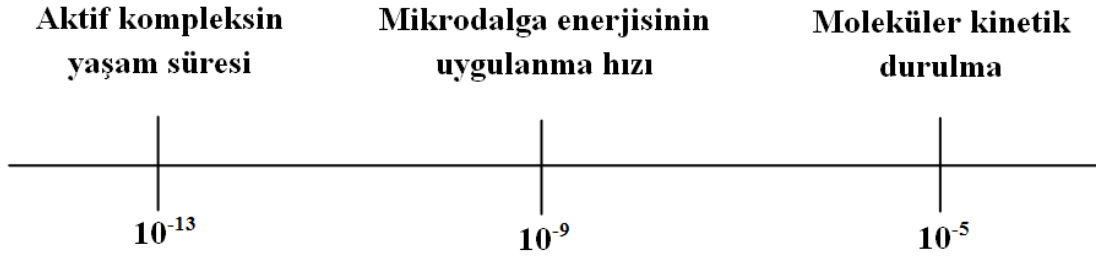
Ürün Molekül Aktivasyon
 Ağırlığı enerjisi

$$300\text{W} = \frac{300\text{J}}{\text{saniye}} \times \frac{0.239 \text{ cal}}{\text{J}} = 72 \text{ cal/s}$$

Mikrodalga Dönüşüm
enerji faktörü

Şekil 2.12. Mikrodalga enerjisi ve gerekli aktivasyon enerjisi (Brittany ve Hayes, 2002).

Mikrodalga enerjisinin en önemli yönlerinden bir tanesi ısıtma hızıdır (Şekil 2.13). Mikrodalgalar elektromanyetik enerjinin her bir dönüşüyle, 10^{-9} saniyede enerji transferi sağlarlar. Mikrodalgayla etkileşerek uyarılan molekülün temel hale geri dönmesi ise yaklaşık 10^{-5} saniye sürer. Görüldüğü gibi enerji transferi molekülün durulma süresinden daha hızlıdır. Ayrıca, aktifleşmiş kompleksin ömrü yaklaşık olarak 10^{-13} saniyedir ve bu yüzden aktifleşmiş kompleks mikrodalga ile enerji transfer hızından çok daha kısa ömürlüdür. Aktifleşmiş kompleksler normal olarak, mikrodalga enerjisinin absorblanmasında elverişli bir duruma sahip olmak için yeteri kadar uzun süre var olamazlar. Buna rağmen, daha uzun süre var olabilen bir çok rezonans-kararlı ara ürün vardır. Bunların birçoğunun yaşam süresi 10^{-9} saniyeden daha büyüktür. Böylece, belirli kimyasal reaksiyonlarda mikrodalga enerjisinin absorblanması için, elverişli bir durum var olur. Birçok ara ürün yüksek derecede polar ve onların birçoğu da neredeyse iyonik karakterde oldukları için, mikrodalga enerji transferinde mükemmel adaylardır (Brittany ve Hayes, 2002).



Şekil 2.13. Mikrodalga enerjisinin hızı (Brittany ve Hayes, 2002).

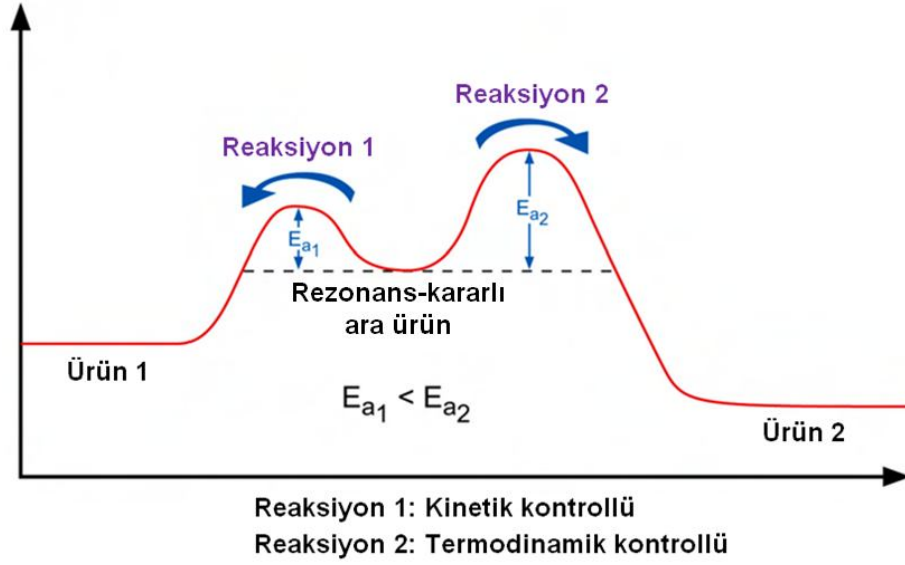
Organik sentezlerde mikrodalgalar kullanılmaya başlandığından beri, bu hızlı ısınmanın kaynağı araştırılmıştır. Bu amaçla **Özel Mikrodalga Etkisi** denilen bir terim tanımlanmıştır (Mingos ve Baghurst, 1991; Strauss ve Trainor, 1995). Mikrodalgalar ile gerçekleştirilen sentezlerdeki reaktivite ve seçicilikteki artışlardan, bu etkinin sorumlu olduğu ileri sürülmüştür. Çoğu araştırmacı mikrodalga etkiye neden olan şeyin, mikrodalga koşulların termodinamik parametreleri değiştirmesi olduğunu iddia etmiştir. Termodinamik açıdan Arrhenius tarafından tanımlanan hız ifadesi aşağıda verilmiştir.

$$k = Ae^{-Ea/RT} \quad (2.1)$$

Denklem 2.1 incelendiğinde kimyasal bir reaksiyonun hızını arttırmanın iki yolu olduğu görülmektedir. İlki eksponsiyel ifadeden önce yer alan moleküler mobilite olarak adlandırılmış A faktörüdür. A faktörü reaksiyonu meydana getirmek için, uygun geometriye sahip çarpışmaların frekansı olarak tanımlanır. Mikrodalgaların, uygun çarpışmaların sayısını arttırarak A faktörünü etkilediği ileri sürülmüştür. Diğer faktör ise aktivasyon enerji bariyerini aşmak için gerekli minimum enerjiye sahip moleküllerin kesridir ($e^{-E_a/RT}$). Mikrodalgaların, aktivasyon enerjisini (E_a) etkileyerek eksponsiyel faktörü de değiştirebileceği ileri sürülmüştür. Mikrodalgaların moleküler çarpışmanın yönelişini veya aktivasyon enerjisini etkilediği yönündeki iddialar henüz kanıtlanmamıştır. Ancak maddenin ani ve çok fazla ısınması nedeniyle, mikrodalga enerjinin denklemdeki sıcaklık parametresini etkilediği kabul edilmiştir (Baghurst ve Mingos, 1992; Collins, 2001). Bununla birlikte klasik ısıtmaya göre, mikrodalga koşulları altında yapılan reaksiyonlardaki 100-1000 katlık bir hız artışı süper ısınmayla da izah edilmeye çalışılmıştır. GKN sayesinde ulaşılan daha yüksek sıcaklıkların reaksiyon hızlarını artırdığı düşünülmüştür (Strauss ve Trainor, 1995).

2.2.7. Mikrodalgalar Tarafından Daha Çok Etkilenen Kimyasal Reaksiyonlar

Kimyasal reaksiyonların, **kinetik** ve **termodinamik** olmak üzere iki ana türü vardır (Şekil 2.14). Kinetik kontrollü reaksiyonlar klasik ısıtma ile gerçekleştirilmeye daha uygundur. (Şekil 2.14, reaksiyon 1). Bu reaksiyonlar genellikle ılımlı şartlar gerektirir. Bir rezonans-kararlı ara ürün, ürünlere ulaşmak için düşük aktivasyon enerjili en kolay yolu tercih edecektir. Alternatif olarak, termodinamik kontrollü reaksiyonlar daha yüksek aktivasyon enerjisine sahip ve tamamlanması için daha sert koşullar gerektirir (Şekil 2.14, reaksiyon 2). Mikrodalga ile yürütülen reaksiyonlarda, moleküllere güçlü anlık enerji sağlanarak, daha yüksek aktivasyon enerji seviyesine ulaşmaları sağlanır ve bu da onları termodinamik kontrollü ürünlere götürür (Brittany ve Hayes, 2002).



Şekil 2.14. Kinetik ve termodinamik kontrollü reaksiyonlar (Brittany ve Hayes, 2002).

Açıkçası mikrodalga ısıtma, çeşitli dönüşümlerin olabilmesi için daha yüksek aktivasyon enerjisi gerektiren, daha yavaş reaksiyonlarda son derece kullanışlıdır. Deneysel olarak aktivasyon enerji parametresi hız sabitinin sıcaklığa bağlı olduğunu ifade eder. Küçük bir E_a sıcaklıkla hızlı bir şekilde yükselmeyen bir hız sabitine karşılık gelir. Oysa sıcaklığa büyük ölçüde bağlı olan bir reaksiyon büyük bir E_a ya sahiptir. Mikrodalga enerjisinin transferiyle yüksek moleküler enerji üretilir ve bununla beraber saatler ve hatta günler gerektiren reaksiyonlar, dakikalar içerisinde tamamlanır (Brittany ve Hayes, 2002).

2.3. Kimyasal sentezde kullanılan mikrodalga cihazları

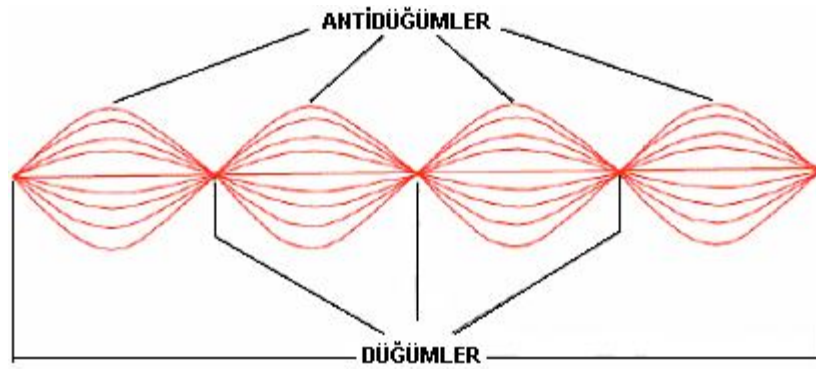
Mikrodalga ile organik sentezde ilk denemelerin büyük bir bölümü ev tipi mikrodalga fırınlarda yapılmasına karşın, günümüzde sentez amaçlı özel tasarlanmış cihazlar kullanılmaktadır. Mevcut mikrodalga cihazlarının çoğunda manyetik karıştırıcı, fiber-optik kablolar ile reaksiyon karışımının direk sıcaklık kontrolü, mikrodalga güç verimini düzenleyici ve sıcaklık/basınç kontrolü sağlayan donanımlar ve bu donanımların bilgisayar kontrollü çalışmasını sağlayan yazılımlar bulunmaktadır (Kappe, 2002).

Sentezler için özel olarak geliştirilmiş cihazlar tekli-mod ve çoklu-mod olmak üzere iki tipte dizayn edilmiştir (Lidström ve ark., 2001). Çoklu-mod olarak adlandırılan cihazlarda mikrodalgalar boşluğa girdiğinde duvarlardan yansır ve tipik olarak geniş boşluklu sistemlerde bu özellik kullanılır. Bu sistemlerde ışınlar bir karıştırıcı yardımıyla yansıtılarak

mümkün olduğunca homojen dağıtılır. Tekli-mod sistemlerde ise elektromanyetik ışın, ışın kaynağından sabit bir uzaklıkta bulunan reaksiyon kabına dalga kılavuzu yoluyla doğrudan gönderilir (Kappe, 2002).

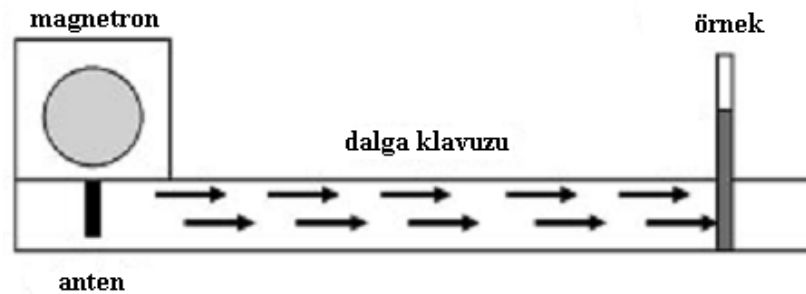
2.3.1. Tekli-Mod Mikrodalga Reaktörler

Fırın boşluğunda aynı şiddette fakat farklı titreşim yönlerindeki alanların girişimiyle sabit duran bir dalga modeli oluşturan cihazlardır. Bu dalga modeli, mikrodalga enerji yoğunluğunun sıfır olduğu düğümler ve mikrodalga enerjinin en büyük olduğu anti düğümlerden oluşur (Şekil 2.15).



Şekil.2.15. Sabit duran bir dalga modeli (Taylor ve ark., 2005).

Mikrodalga enerji anti düğümlerde en büyük olduğunda, mikrodalga ışınlamaya maruz bırakılacak maddenin (çözücü karışımı, reaktifler) magnetrondan uzaklığı iyi ayarlanmalı ve maddenin anti düğümlerle eşleşeceği şekilde cihazlar tasarlanmalıdır (Taylor ve ark., 2005). Şekil 2.16’da tekli-mod bir mikrodalga reaktörün genel yapısı görülmektedir.



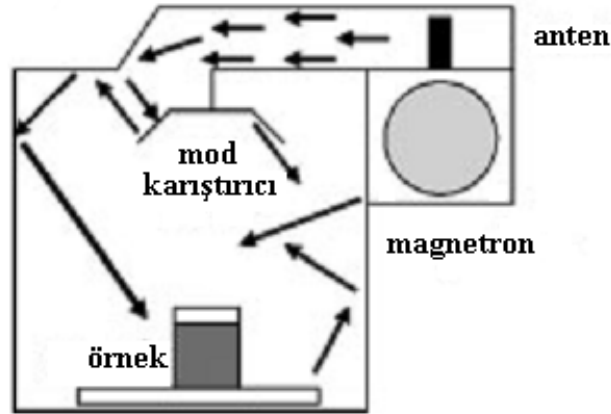
Şekil.2.16. Tekli-mod mikrodalga reaktör (Kappe ve ark., 2009).

İyi tasarlanmış tekli-mod bir boşlukta sıcak ve soğuk noktaların oluşumu önleneceği için tek düze bir ısınma modeli elde edilir. Bu durum sonuçlarda yüksek tekrarlanabilirlik ve tahmin edilebilirlik oluşturduğundan, küçük miktartlı numunelerle sentetik amaçlı çalışırken tekli-mod fırınlar tercih edilmelidir (Lidström ve ark., 2001).

Tekli-mod sistemin dez avantajlarından biri, her seferinde yalnızca tek bir reaksiyon kabının ısıtılabilmesine olanak sağlamasıdır. Buna karşın, reaksiyon bitiminde numunenin basınçlı hava kullanılarak hızlıca soğutulabilmesi bir avantaj sağlamaktadır (Taylor ve ark., 2005).

2.3.2. Çoklu-Mod Mikrodalga Reaktörler

Işın dağılımının düzensiz olduğu mikrodalga sistemleri, çoklu-mod mikrodalga reaktörleri olarak adlandırılır. Bu reaktörlerde mikrodalgalar boşluğa girdiğinde duvarlardan yansır ve tipik olarak geniş boşluklu sistemlerde bu özellik kullanılır. Bu sistemlerde bir karıştırıcı ile ışınlar yansıtılarak mümkün olduğunca homojen bir şekilde dağıtılır. Bu çoklu-mod mikrodalga cihazlarında amaç, mümkün olduğu kadar ışın kaosu üretmek ve böylece cihaz içerisinde ısıtma etkisine maruz kalan bölge sayısını artırmaktır (Taylor ve ark., 2005). Şekil 2.17’de çoklu-mod mikrodalga reaktörü görülmektedir.



Şekil.2.17. Çoklu-Mod mikrodalga reaktör (Kappe ve ark., 2009).

Çoklu-mod bir sistemin temel özellikleri:

- Fırın içerisinde tüm bölgelerde eşit şartların oluşumu zordur. Sıcak ve soğuk bölgelerin oluşumu engellenemeyebilir.
- Düşük miktarlardaki numunelerin ısıtılması için uygun değildir. Çünkü numunenin fırın içerisindeki pozisyonunun değişimi ile ısıtma verimliliği belirgin bir şekilde düşecek ve tekrarlanabilirlik azalacaktır. (Lidström ve ark., 2001).
- Birden fazla numune aynı anda ısıtılabilir (paralel sentez) ve birkaç litreye kadar büyük miktarlarla açık veya kapalı şartlarda çalışılabilir.
- Tekli-mod sisteme göre ısıtma etkisinin daha düşük olması dezavantajlı yönüdür (Taylor ve ark., 2005).

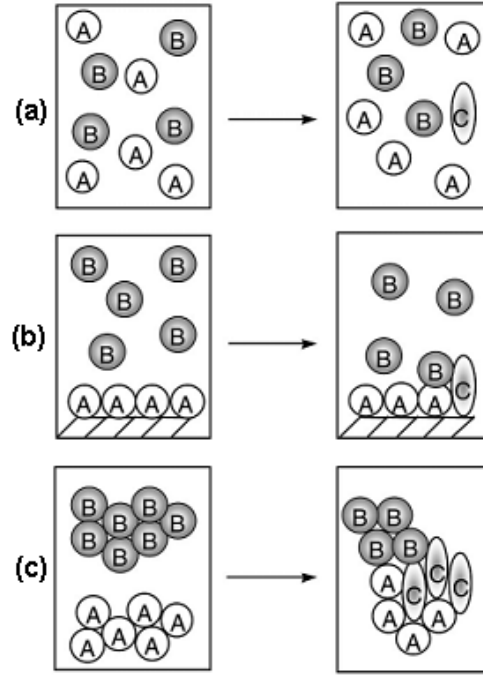
2.4. Mikrodalga Yardımıyla Çözücüsüz Ortamda Reaksiyonlar

Organik reaksiyonların çözücüsüz “kuru ortam” şartlarında hızlandırılmasındaki ilk bilgilerden bu yana, yoğunlaşma, ayrılma (korumalı/korumasız), yeniden düzenlenme, halkalaşma, yükseltgenme, indirgeme ve nispeten çevre dostu heterohalkalı bileşiklerin sentezi gibi önemli organik dönüşümler için birçok mikrodalga-destekli çözücüsüz şartlar gösterilmiştir. Bu çözücüsüz reaksiyonların büyük bir çoğunluğu, sadece reaktifler ile açık kaplarda 2450 MHz frekansta çalışan, özerinde değişiklik yapılmamış ev tipi mikrodalga fırınlarda, ya da ticari sistemlerde yapılabilir. Genel yöntem, katalizörle reaktiflerin basit karışımını içerir, ve bunu reaktiflerin mineral veya “doping” desteklerde adsorbsiyonu ve mikrodalga ışına maruz kalan reaksiyon karışımındaki ürünleri ayırmak için ekstraksiyon veya filtrasyon işlemleri takip eder (Appukkuttan ve ark., 2006).

Çözücüsüz (kuru-ortam) işlemler, 1990’ların başından beri mikrodalga-destekli organik sentezde (MAOS), sıkça kullanılan bir teknik haline gelmiştir. Bu işlemlerde, çözücü olmadan yalnızca reaktifler reaksiyona sokulur (Şekil 2.18a). Alternatif olarak reaktifler, mikrodalga geçirgen (silika, alümina veya kil) ya da, güçlü bir absorban (grafit) inorganik destek reaktifleri üzerine önceden adsorbe ettirilebilir (Kappe ve ark., 2009).

Katılar arası reaksiyonlar göz önüne alındığında, çözücüsüz, katı-faz ve katıhal sentez arasında farkı anlamak önem arz eder (Cave ve ark., 2001). Katı-faz sentez, bir katı substrat

ile bir sıvı faz moleküllerin reaksiyonunu gösterirken (Şekil 2.18b), katıhal sentezde ise iki katı doğrudan etkileşerek üçüncü bir katıyı oluşturmaktadır (Şekil 2.18c).



Şekil 2.18. Çözücüsüz (a), katı-faz (b) ve katıhal (c) reaksiyonlar (Cave ve ark, 2001).

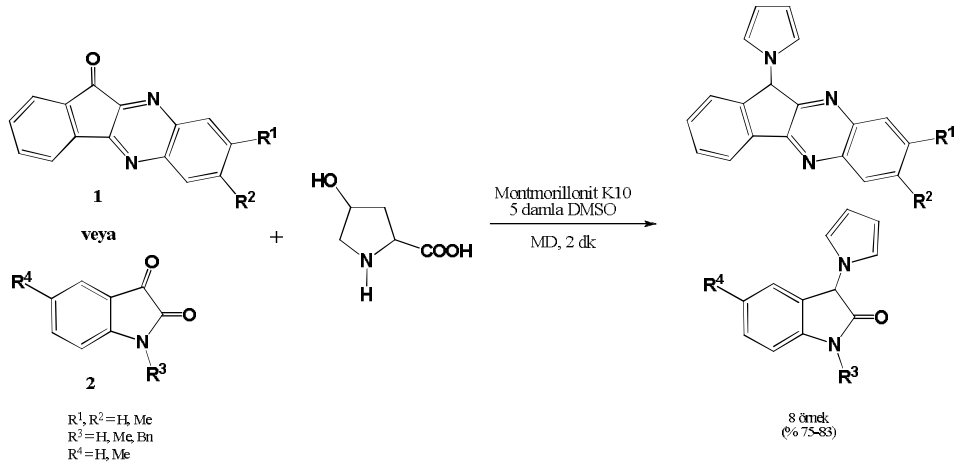
Özellikle, MAOS'un ilk zamanlarında çözücüsüz yaklaşım çok popülerdi, çünkü ev tipi mikrodalga fırınlar ve standart açık kap teknolojisinin kullanımında güvenlik sağlıyordu. Bugün bile, literatürde bildirilen birçok çözücüsüz işlem, Çizelge 2.7'de bahsedilen avantajlarından yararlanılarak ev tipi mikrodalga fırınlarda gerçekleştirilir. Çözücüsüz tekniğin çevresel olarak temiz olduğu ve yeşil kimya felsefesine katkıda bulunduğu iddia edilir. Bazı durumlarda, ürünler basit ekstraksiyon, destilasyon veya süblimasyon teknikleriyle elde edilebileceği için çalışma işlemi basitleşir (Kappe ve ark., 2009).

2.4.1. Katı Destek Maddeleri Kullanılarak Gerçekleştirilen Reaksiyonlar

Çözücüsüz şartlardaki reaksiyonlar 1980' lerin sonunda geliştirilmiştir. Alümina, Montmorillonit K-10 kili gibi inorganik destekler veya dop edilerek hazırlanan materyaller üzerine reaktifler tutturulmuştur (Ertürk, 2007). Bu şekilde elde edilen geniş yüzey alanı, mikrodalga ısıtmayla da birleştirilince atmosferik basınç altında hızlı heterojen reaksiyonlar yapma imkânı sağlamıştır. Çözücüsüz şartlardaki reaksiyonlarda alümina, silika jel, kil, zeolit

gibi yüzeylere adsorblanan reaktifler mikrodalgaları absorblarken; destek maddeleri mikrodalgaları absorblamadığı gibi geçişlerini de engellemezler (Varma ve ark., 1999).

Bu reaksiyonlar, gözenekli katı desteklere tutturulmuş reaktifler/substratlar tarafından etkilenir ve onların aktif reaktif alanlara iyi dağılmaları, seçicilik ve kolay çalışma nedeniyle, klasik çözücü faz reaksiyonlarına göre daha avantajlıdır. Bu katı desteklerin bazılarının geri dönüştürülebilir olması da bu işlemleri çevre dostu “yeşil” yöntemler yapmaktadır. Genellikle substratlar katı desteklerin yüzeyine reaksiyon öncesi adsorbe ettirilirlir ve daha sonra mikrodalgaya maruz bırakılırlar. Şekil 2.19’deki örnekte asidik bir katı destek olan montmorillonit K-10 kil, pirol türevlerinin sentezinde katalizör olarak davranır (Kappe ve ark., 2009; Azizian ve ark., 2005). Reaksiyonda ev tipi mikrodalga fırında, mikrodalga ışın altında birkaç damla DMSO varlığında sadece 2 dakikada arzu edilen pirol türevleri elde edilmektedir.

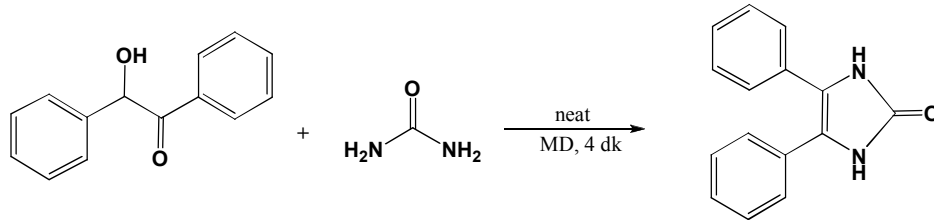


Şekil 2.19. Montmorillonit K10’da pirol türevlerinin sentezi (Kappe ve ark., 2009).

2.4.2. Reaktiflerin Doğrudan veya Çözücü ile Islatılarak Isıtıldığı Reaksiyonlar

En basit metotlardan biri, reaktiflerin karıştırılması ve sonrasında mikrodalga ışınlarla maruz bırakılması şeklindedir. Genellikle, saf, kuru katı organik maddeler mikrodalga enerjiiyi absorbe etmezler, bu sebeple ortamda neredeyse hiç ısınma olmamaktadır. Eğer reaktiflerden hiçbiri mikrodalga absorblayıcı değilse, mikrodalga ışın vasıtasıyla dielektrik ısınmanın sağlanması için az miktarda polar çözücü (*N,N*-dimetilformamit, su gibi) reaksiyon karışımına eklenebilir (Şekil 2.19). Yalnızca (neat) reaktiflerin kullanıldığı örnek bir çalışma: literatür işlemine göre üre ile benzoin’in reaksiyonu bir ev tipi mikrodalga fırında 4 dakikada 4,5-

difenil-4-imidazolin-2-on ürününü verir (Şekil 2.20). Reaksiyon karışımının hazırlanması katı reaktiflerin iyice karıştırılmasıyla sağlanır. İlginç bir şekilde, bu reaksiyon bir mikrodalga reaktör’de tekrarlanamamıştır (Nüchter ve ark., 2003). Çünkü ev tipi mikrodalga fırında kullanılan döner tabak bir ölçüde mikrodalga absorplayıcıdır ve mikrodalga ışın ile 120-140 °C sıcaklığa çıkılır ve bu noktada benzoin (e.n, 136 °C) konveksiyon ısıtma yoluyla erir ve “mikrodalga reaksiyon” başlar. Oysa ki özel imal edilmiş reaktörlerde böyle bir konveksiyon ısıtma söz konusu olmayacaktır. Fakat, az miktarda su eklenerek bu dönüşüm, özel bir mikrodalga cihaz içerisinde bir teflon reaktörde gerçekleştirilebilir (Nüchter ve ark., 2003; Kappe ve ark., 2009).

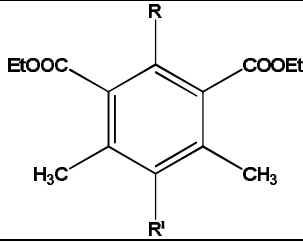


Şekil 2.20. İmidazolin-2-on’un sentezi (Kappe ve ark., 2009).

Kimyasal sentezlerden organik çözücülerin çıkarılması, çevre dostu bir kimya için önemli bir adımdır. Katı desteklere bir alternatif de reaktiflerin az miktarda çözücü ile ısıtıldığı reaksiyonların kullanımıdır. Bu koşullar altında mikrodalgalar, reaktifler tarafından doğrudan absorblanır. Böylece büyük hız artışları ve yüksek verimler elde edilebilir. Hatta bazen seçicilik de değişebilir. Saflaştırma yöntemlerini kolaylaşmasının yanı sıra ağız açık erlen ve beherlerde çalışılabilir. Ayrıca çözücüsüz reaksiyonlar az miktardaki ürün sentezleri için daha uygun olmasına rağmen; bu sonuçlar endüstriyel ölçekli reaksiyonları çalışanlar arasında da ilgi uyandırabilir (Hoz ve ark.,2003; Kidwai ve Mohan, 2004).

N-Süstitüe-1,4-dihidropiridinlerin sentezi mikrodalgada reaktiflerin çözücü ile ısıtılmasıyla yapılmıştır. Ürünler, katı destekle yapılan çalışmadan ve klasik yöntemden daha kısa sürede elde edilmiştir. Reaktiflerin asetik asit ile ısıtıldığı reaksiyon, klasik ısıtmada da yapılmıştır. Ancak klasik koşullarda reaksiyonun tamamlanması çok uzun sürmüş ve verimler azalmıştır. Böylece daha ılımlı reaksiyon koşullarında ilerleyen *N*-süstitüe-1,4-dihidropiridinlerin çevre dostu sentezi geliştirilmiştir (Kidwai ve Mohan, 2004). Çizelge 2.6’da *N*-süstitüe-1,4-dihidropiridinlerin sentezinde farklı reaksiyon şartları karşılaştırılmıştır.

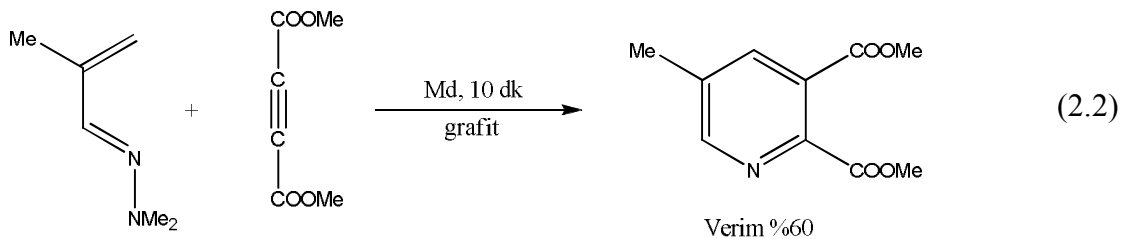
Çizelge 2.6. *N*-Süstitüe-1,4-dihidropiridinlerin sentezinde kullanılan farklı reaksiyon şartlarının karşılaştırılması (Kidwai ve Mohan, 2004).

$\text{RCHO} + \text{CH}_3\text{COCH}_2\text{COOEt} + \text{R}'\text{NH}_2 \xrightarrow{\text{md}} \text{Product}$							
							
R	R'	Çözelti fazında (Klasik)		Kırtı destekte (Mikrodalga)		Reaktiflerin Çözücüyle ıslatılmasıyla	
		Süre (sa)	Verim (%)	Süre (sa)	Verim (%)	Süre (sa)	Verim (%)
Fenil	Fenil	12	40	4	83	3,5	87
Fenil	2-piridil	16	38	4,5	81	4	83
Fenil	2-furil	24	32	5,5	79	5,5	80
Furil	Fenil	14	34	4,5	82	4	86
Furil	2-piridil	18	30	5	80	5	81
Furil	2-furil	>48	20	7	75	6,5	76

2.4.3. Isı Tutucu Kullanılarak Yapılan Reaksiyonlar

Kimyasal açıdan inert bir destek maddesi olan grafit, mikrodalga ışımlar ile kuvvetli etkileşim yapabilir. Bu özelliği sayesinde desteklediği reaktiflere yüksek düzeyde termal enerji sağlayabilmektedir.

Antrasen, 1-azadienler ve 1,2,4,5-tetrazinlerin çeşitli C-C dienofiller ve karbonil bileşikleri ile verdikleri hetero Diels-Alder siklo katılma reaksiyonları, mikrodalga ile çözücüsüz ortamda grafit destek kullanılarak gerçekleştirilmiştir. Uygulanan bu çözücüsüz teknik reaksiyon süresinde belirgin bir kısalma sağlamış ve açık bir reaksiyon kabı kullanıldığı için basınç artışından kaynaklanan reaktif ve ürünlerdeki istenmeyen termal bozunmaların önüne geçilmiştir (Hoz ve ark., 2000).



2.4.4. Mikrodalga Yardımıyla Çözücüsüz Ortamda Katı Destek Üzerinde Yapılan Reaksiyonların Avantajları ve Dezavantajları

Çözücüsüz ortamda yapılan reaksiyonların birçok yönden avantajları olmasına rağmen, her süreçte olduğu gibi bir takım istenmeyen olumsuz yönler de olabilmektedir. Fakat genel olarak bakıldığında, çözücüsüz ortamda da yapılan reaksiyonlar birçok yönden avantajlı olmakta ve bu yönteme mikrodalga ısımanın entegre edilmesiyle çok daha verimli ve çevre dostu reaksiyonlar gerçekleştirilebilmektedir.

Çizelge 2.7. Çözücüsüz ortamda katı destek üzerinde yapılan reaksiyonların avantajları ve dezavantajları.

Avantajları	Dezavantajları
• Reaktifler mikrodalga ile doğrudan etkileşir. • Katı destek maddeleri mikrodalgaları çok iyi adsorbe eder. • Çevreye daha az zararlı sentezlerin yapılması sağlanır. • Saflaştırma işlemlerini oldukça kolaylaştırır. • Katı destek maddeleri pek çok kez kullanılabilir. • Çözücü yokken reaksiyon ilerleyişi kolaylaşır. • Bozunma ve kraking gibi olaylar azalır. • Isıtma esnasında istenmeyen basınç artışlarına neden olan düşük kaynama noktalı çözücüler kullanılmadığı için güvenliği arttırır (Baghurst ve Mingos, 1992; Hoz ve ark, 2000).	• Organik reaktiflerin katı desteğe düşük oranda tutunmaları. • Reaksiyon koşullarının tam olarak ayarlanamaması. • Reaktif miktarını attırmak sorun teşkil eder. • Çözücü kullanılmayan yöntemde, katı yüzeyinde net bir sıcaklık kontrolü sağlamak çok güç olabilir. Bu da bazen reaksiyonun kontrol edilebilir, tekrarlanabilir ve tahmin edilebilir olmasını zorlaştırır (Baghurst ve Mingos, 1992; Strauss ve Trainor, 1995).

2.5. Organik Sentezde Mikrodalga Kullanımının Yararları (Taylor ve ark., 2005).

Reaksiyon Hızında Artış

Mikrodalga ısıtma, klasik ısıtmaya göre 10-1000 kat arasında hız artışına neden olur.

Hızlı Isıtma Kaynağı

Mikrodalga ısıtma ile hızlı bir ısıtma sağlanır ve böylece önemli ölçüde enerji tasarrufu sağlanır.

Yüksek Verim

Mikrodalga ısıtma, klasik ısıtma yöntemine göre daha yüksek verimler sağlar.

Homojen Isıtma

Mikrodalga ile ısıtma metodu klasik ısıtma metotlarından farklı olarak karışımın her tarafında homojen bir ısıtma sağlar.

Seçici Isıtma

Seçici ısıtma mikrodalga ısıtma ile farklı şekilde etkileşen maddeler prensibine dayanmaktadır. Bazı maddeler mikrodalgalara karşı geçirgen iken bazıları mikrodalgaları absorblar.

Çevre Dostu Kimya

Mikrodalga ile gerçekleştirilen reaksiyonlar klasik ısıtma metotlarından daha çevreci ve oluşan ürünler daha saftır. Mikrodalgalar maddeleri doğrudan ısıttığı için çözücü kullanımı azaltılabilir ya da hiç kullanılmayabilir.

3. YEŞİL KİMYA (GREEN CHEMİSTRY)

3.1. Yeşil Kimyanın Tarihçesi

Yeşil kimya uygulamalarına yönelik çalışmalar ulusal bir nitelik kazanmış olup gelişmekte olan ülkelerdeki geleneksel kirlet-temizle uygulamasının alternatifi haline gelmiştir. Yeşil kimya, çevresel açıdan temiz kimyasal ürün ve süreçlerin geliştirilmesidir. Yeşil kimya çevreye zararlı değildir ve kimyasal ürün ve süreçlerin tasarımı ile bunların insan sağlığı ve çevre üzerindeki etkilerini azaltmayı amaçlar. ABD’de yeşil kimyanın vurgulanması 1990 tarihli “Kirliliği Önleme Yasasının” yürürlüğe girmesiyle başlamış ve “Çevre Koruma Kurumu Kirliliği Önleme ve Toksik Ofisi” (OPPT-Office of Pollution Prevention and Toxics) kurulmuştur. Bunun amacı, kimyasal ürünleri insan sağlığı ve çevre açısından daha az zararlı hale getirmek, bunları geliştirmek ya da yeni kimyasal ürünler oluşturmaktır. OPPT tarafından “Kirliliği Önlemeye Yönelik Alternatif Yollar” başlıklı bir araştırma programı başlatılmıştır. Bu programda, kimyasal maddelerin dizayn ve sentezinde kirliliği önlemeyi amaçlayan projelere mali destekler verilmiştir. Giderek artan kaygılara karşılık olarak hükümetler kirliliği azaltmak ve zararlı kimyasal madde ve materyallere maruz kalınmasını önleyen düzenlemeler getirmişlerdir. Yeşil kimya bu modelden kirliliği önlemeye doğru bir değişimi temsil etmektedir. Gelişmekte olan dünyada bir alternatif olarak yeşil kimyanın önemi gözardı edilemez. Dünya çapında yeşil kimya kavramını ve uygulamasını diğer bir değişle çevre dostu uygulamaları şekillendiren büyük etken Yeşil Kimya Enstitüsüdür (GCI-Green Chemistry Institute). 1997’de kurulan enstitü; araştırma, eğitim, toplantı, sempozyum, ve bilgi aktarımı yoluyla yeşil kimyanın teşvik edilmesini amaçlamıştır. Bu organizasyon; sanayi, akademi, sivil toplum örgütleri ve hükümetten meydana gelmiştir. 2000 yılı Ağustos ayında Amerikan Kimya Topluluğu’nun (ACS-American Chemical Society) 220. toplantısında yönetim kurulu ACS ile GCI arasında ortaklık yapılmasına olanak sağlamıştır. ACS/GCI birlikteliğinin temel hedefi; politikacıların, iş liderlerinin ve bilimsel toplulukların çıkarlarını birleştirerek ulusal bir araştırma önceliği olarak yeşil kimyayı oluşturmaktır (Hjeresen ve ark., 2000).

Avrupa Birliği Ülkelerinde global çevrenin sürdürülebilirliği ve ekosistem ile ilgili yapılan çalışmalar çerçevesinde, çevre ve insan sağlığı korunmakta, enerji ve kaynakların mümkün olduğu kadar yararlı kullanılmasına çalışılmaktadır. Ortam kirlenmesi ile ilgili olayların fark edilip önlenmesinde (örneğin; hayvan yemlerine kanserojen maddelerin karışması gibi durumlarda) hızlı ve çözücü önlemler alınabilmekte ve bunlara neden olan kişi

ve kuruluşlar cezalandırılmaktadır. Toplumun sürdürülebilirliği yaklaşık 1990 yılından itibaren ön plana alınmış ilgili AB yasaları da yürürlüğe girmiş bulunmaktadır. Henüz AB’ne katılmamış ülkelerde bu konulara yeni yeni değinilmektedir. Ancak Çevre Eğitimi-Yeşil Kimya Uygulamaları AB ülkelerinde de henüz yeterli derecede uygulanmamaktadır (Erökten, 2006).

3.2. Yeşil Kimyanın 12 Temel Prensipleri

Yeşil kimya, çevresel sorunları çözmek suretiyle kimyasal sentezlerin yeniden düzenlenmesi ve kirlenmenin önüne geçen kimyasal ürünlerin geliştirilmesini kapsamaktadır. Bazı bilim adamları tarafından, topluma ve çevreye daha duyarlı, daha az zararlı kimyasal maddelerin ve yöntemlerin kullanılmasında, bu konuda bir kaniya sahip olunmasında rehber olarak yeşil kimyanın konusunu açıklayan 12 prensip geliştirilmiştir. Bu prensipler şöyle sıralanabilir:

1) Atıkların önlenmesi:

Temizlenecek atık miktarını azaltacak ya da hiç atık oluşturmayacak kimyasal sentezlerin geliştirilmesi hedeflenmektedir.

2) Daha güvenli kimyasallar ve ürünlerin planlanması:

Tamamen etkili, çok az toksik ya da hiç toksik olmayan kimyasal ürünlerin tasarlanması amaçlanmaktadır.

3) Daha az zararlı kimyasal sentezlerin planlanması:

Topluma ve çevreye çok az zararlı ya da tamamen zararsız maddelerin kullanıldığı ya da üretildiği sentezlerin planlanmasını amaçlanmaktadır.

4) Geri dönüşümü olan hammaddelerin kullanılması:

Tüketilebilenden daha ziyade geri dönüşümü olan hammaddelerin kullanılması amaçlanmaktadır. Geri dönüşümü olan maddeler çoğunlukla tarımsal ürünler ya da diğer yöntemlerden kaynaklanan atıklardır. Tüketilen hammaddeler fosil yakıtları ya da maden ürünleridir.

5) Stokiyometrik belirteç yerine katalizör kullanılması:

Katalizör kullanarak atıkların en az seviyeye indirilmesi amaçlanmaktadır. Katalizörler, reaksiyonların yürütülmesinde az miktarda ve defalarca kullanılabilir. Çok fazla ve bir kere kullanılabilen stokiyometrik belirteçler yerine katalizörler tercih edilmelidir.

6) Kimyasal türevlerden kaçınılması:

Engelleyici, koruyucu gruplar ya da geçici değişikliklerden mümkün olduğunca kaçınılmalıdır. Bu tip ara basamaklarda ek belirteçlere ihtiyaç duyulur ve bu atık miktarını artırır.

7) Atom ekonomisinin artırılması:

Son ürünlerinde, en yüksek oranda başlangıç maddesi içeren sentezlerin planlanarak, atık atom sayısının azaltılması amaçlanmaktadır.

8) Daha güvenli çözücüler ve reaksiyon koşullarının kullanılması:

Çözücülerin, ayırıcı vasıtaların veya diğer yardımcı kimyasalların kullanımından kaçınılmalıdır. Eğer bu kimyasalların kullanılması gerekiyorsa, zararsız olanların kullanımı tercih edilmelidir.

9) Enerji veriminin artırılması:

Oda sıcaklığında ve basıncında reaksiyonların gerçekleştirilmesine çalışılmalıdır.

10) Kullanıldıktan sonra bozunan kimyasal ve ürünlerin planlanması:

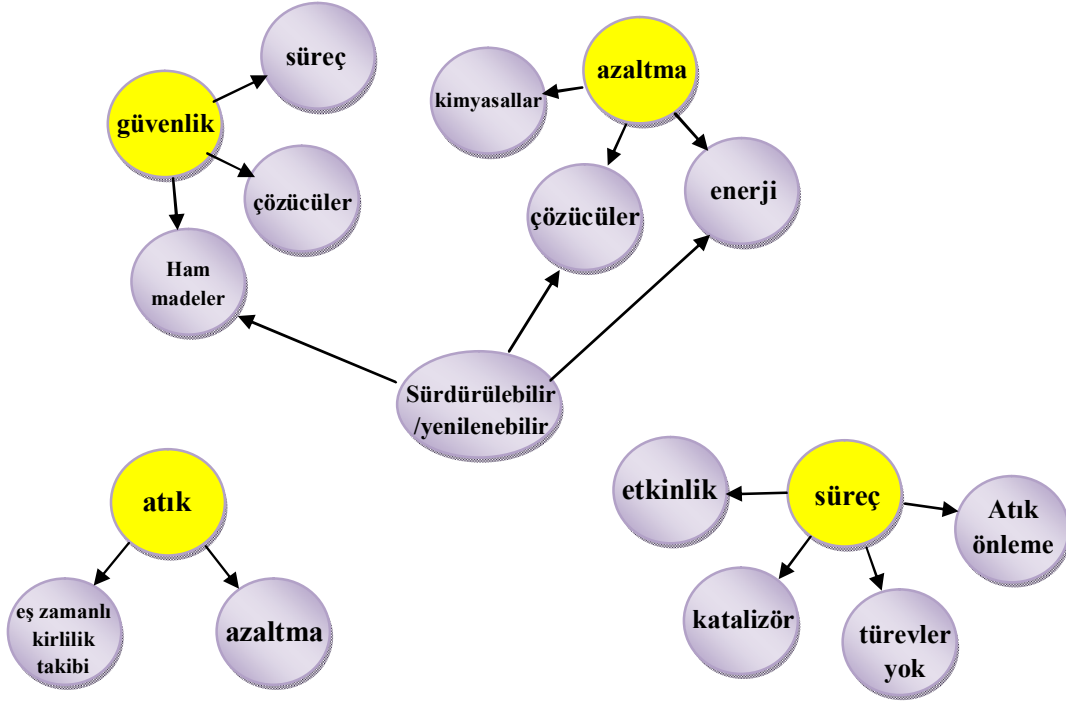
Kullanıldıktan sonra doğada birikmeyen, zararsız maddelere parçalanan kimyasal ürünlerin planlanması hedeflenmektedir.

11) Eş zamanlı analizle atıkların önlenmesi:

Yan ürünlerin oluşumunu, en aza indirmek ya da tamamen gidermek için sentez esnasında yöntemin gerçek zamanlı görüntüleme ve kontrol edilmesi gerekmektedir.

12) Kaza riskinin en aza indirilmesi:

Kimyasalların patlama, yangın ve çevreye salıverilmesini içeren kimyasal kazaların riskini en aza indirmek için kimyasallar ve biçimlerinin (katı, sıvı ya da gaz) planlanmasıdır (Başarır, 2006).



Şekil 3.1. Yeşil kimyanın 12 prensibinde anahtar kelimeler (Mukesh ve Kruthiventi, 2007).

Bu 12 prensip (Şekil 3.1) beş ana yapıda toplanmıştır.

Bunlar şöyledir:

1. **Azaltma:** Daha az kimyasal, çözücü ve enerji kullanımı
2. **Güvenlik:** Ham maddeler, süreçler ve çözücüler güvenli olmalı
3. **Süreç-yönetme:** Süreç atıksız, türevsiz verimli olabilmeli ve katalizörler kullanılmalı
4. **Atık-azaltma:** Atık üretimi eş zamanlı olarak takip edilebilmeli ve azaltılabilmeli
5. **Sürdürülebilirlik:** Tüm kimyasallar, ham maddeler, çözücüler ve enerji yenilenebilir ve sürdürülebilir olmalıdır.

Şekil 3.1’de görülebildiği gibi anahtar kelimeler, daha düşük seviyede birbirleriyle ilişkilidir. Bir süreci geliştirme sırasında bu beş anahtar kelimeye odaklanıldığında, yeşil kimyanın felsefesi kazanılmış demektir (Mukesh ve Kruthiventi, 2007).

3.3. Yeşil Kimyada Bazı Kavramlar

a) E Faktörü

Ürünün kilogramı başına atığın kilogram miktarı olarak tanımlanır. Yani bir ürünün sentezlenmesinde yapmayı amaçladığımız ürüne karşın atık ürün miktarının ölçülmesidir (Denklem 3.1).

E faktörü şu şekilde bulunur:

$$\text{E Faktörü} = \frac{\text{Atık miktarı}}{\text{Ürün miktarı}} \quad (3.1)$$

E Faktörü, bir süreçte bazı maddelerin geri dönüşümüyle geliştirilebilir. E Faktörünün geliştirilmesinde diğer yöntem ise yan ürünlerin alternatif kullanım alanlarının bulunmasıdır (<http://www.cs.gordon.edu/~ijl/visualizingWaste>, 15.01.2009).

Çizelge 3.1. Bazı Endüstri sektörlerinde E Faktörleri

E Faktörü	Endüstriyel Sektör
0.1	Petrokimyasal
1	Polimerler, Plastikler
10	
100	Yüksek saflıkta kimyasallar
250	İlaç, Elektronik materyaller

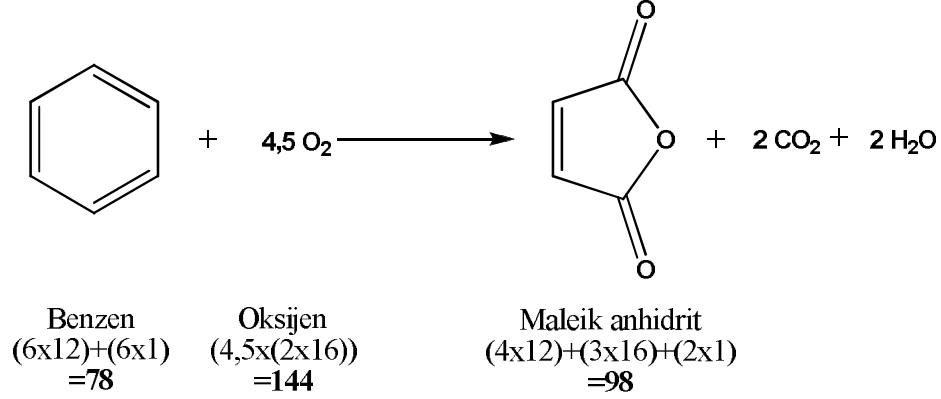
b) Atom Ekonomisi

Atom ekonomisi (Atom verimi) yeşil kimyanın temel felsefesidir ve tüm atomları dikkate alarak bir reaksiyonun verimin ifade eder (Denklem 3.2). Reaksiyonun stokiyometrik eşitliğinde, hedef molekülün molekül ağırlığının tüm maddelerin molekül ağırlıklarının toplamına oranı olarak tanımlanır.

Şu şekilde hesaplanır:

$$\% \text{ Atom ekonomisi} = \frac{\text{İstenen ürünün molekül ağırlığı}}{\text{Tüm maddelerin molekül ağırlıkları toplamı}} \times 100\% \quad (3.2)$$

Örneğin aşağıdaki reaksiyon için Atom verimi %44 olarak bulunmuştur. Bu değer bize reaksiyona giren maddelerin kütlelerinin %44'ünün istenen ürün ile sonuçlandığını gösterir (http://www.greener-industry.org/pages/atom/1atom_yield.htm, 15.01.2009).



$$\% \text{ Atom ekonomisi} = \frac{98}{(78 + 144)} \times 100\% = \% 44$$

Şekil 3.2. Önemli bir ara ürün olan maleik anhidritin benzenden yola çıkılarak sentezlenmesi

c) Yaşam Döngüsü Değerlendirmesi

Bir kimyasalın yaşam döngüsü boyunca tüm evrelerin göz önüne alınması ve bunun yanı sıra ikincil ürünlerin ve destek maddelerinin neden olduğu çevresel etkilerin düşünülmesidir (Tundo ve Esposito, 2006). Yeşil kimyanın gelişimi için belirlenen alanlar şunlardır:

3.4. Yeşil kimyanın gelişimi için belirlenen alanlar

- 🌱 Alternatif hammaddelerin kullanımı (yenilenebilir ve daha az toksik)
- 🌱 Zararsız veya iyi huylu reaktiflerin kullanımı
- 🌱 Verimlilik ve seçicilik için doğal süreç kullanımı
- 🌱 Alternatif çözücülerin kullanımı
- 🌱 Daha güvenli kimyasalların geliştirilmesi
- 🌱 Verimlilik ve seçicilik için alternatif reaksiyon şartları
- 🌱 Enerji tüketiminin düşürülmesi

3.5. Yeşil kimya ile ilgili çalışmalar

Yeşil kimya alanında sürdürülen en yoğun çalışmalardan bir kısmı çözücülerle ilgili olanlardır. Birçok organik çözücü toksik, yanıcı ya da uçucudur. Ayrıca organik çözücülerin geri dönüşümünü sağlamak oldukça zordur. Normal koşullarda, sıkıştırılan bir gaz sıvı hale geçer, ancak kendi kritik sıcaklığı olan 31,1°C'de gaz halindeki CO₂ sıvıya dönüşmemektedir. Bu kritik sıcaklık ve basınç değerinin üstündeki süper kritik koşullar CO₂'nin hem gaz hem de sıvı özelliklerini bir arada göstermesini sağlamaktadır. Daha yoğun hale gelen CO₂ bu sayede sıvı halde olduğu zamandaki gibi yüksek sıkıştırılabilirlikte kalmakta ve diğer gazlarla kolayca karışabilmektedir. Bu da onu tepkimeye istekli bir çözücü yapmaktadır. Bu özelliğinden yararlanarak temizleme işlemlerinde kullanılmaktadır. Diğer önemli bir çalışma alanı da yeşil plastiklerdir. Biyokimya mühendisleri bitkilerden plastik yetiştirmenin yollarını aramaya başladılar. Bitkisel bazlı plastikler, yenilenebilir ve biyolojik olarak doğada parçalarına ayrılabilir oldukları için yeşil sayılmaktadırlar. Ancak bunların bir kısmı sera etkisi gazları diye bilinen ve uluslararası mücadeleyle atmosfere salınımları azaltılmaya çalışılan karbondioksit ve metan gazlarının açığa çıkmasına yol açmaktadır. Araştırmacılara göre bitkisel bazlı plastik üretimi yönteminde açığa çıkanlar, fosil karbon yakılmasıyla açığa çıkan CO₂'den daha az zararlıdır. Bitki saplarındaki karbonun yakılması da atmosferdeki net CO₂ oranının artırmamaktadır. Çünkü teoride, gelecek baharda yetişen bitkiler aynı miktarda gazı absorbe edecektir.

Yeşil kimyanın ilgi alanlarından biri de ilaç endüstrisidir. Bu alandaki uygulamalarda alternatif kimyasal yollar göze çarpmaktadır. Bir ilaç şirketi, kansere karşı kullanılan Taxol adlı ilacın üretimini geliştirmiştir. Taxol, paclitaxel denen doğal bir maddeden yapılmaktadır. Bu madde, Pasifik porsuk ağacının kabuğundan elde edilmektedir. Ancak, ağacın kabuğundan ayrıştırılan paclitaxelin miktarı düşük ve işlem sonunda ağaç ölmektedir. Ayrıca bir ağacın olgunlaşması 200 yıl sürmekte ve maddeyi ağaçtan ayırtmak yeterli olmamakta, ilaç 40 basamakta üretilmektedir. Bu üretim, ne ekonomik, ne de ekolojik açıdan kullanışlı değildir. Çözüm olarak 1995'te Avrupa porsuk ağacının yapraklarından, paclitacelden daha karmaşık yapıda bir bileşik elde edildi. Bu işlem sonunda ağaca zarar verilmemektedir. Ancak, bileşikten ilacın elde edilmesi, 11 basamak kimyasal tepkime, 7 basamak ayrıştırma ile gerçekleştirilmektedir. Bu arada çözücüler ve diğer organik kimyasalları unutmamak gerekir. Alternatif kimyasal yol, hücre kültürleri elde edilerek, fermentasyon işleminden geçirip, kromatografi ve kristalleştirme işlemleri sırasıyla uygulanarak paclitaxele ulaşılmaktadır. Bu işlemler, kimyasal dönüşüm gerektirmemektedir. Son işlemlerde organik çözücüler

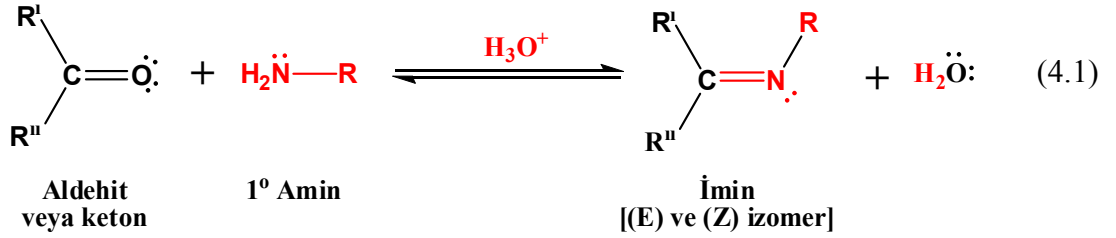
kullanılmakta, ancak eskiye oranla bunların sayısı 15'ten 5'e düşmektedir. İşlem basamakları azaldığı gibi enerji gereksinimi de azalmaktadır.

Kimyanın ne kadar emek gerektiren bir alan olduğunu kâğıtların geri kazanımı göstermektedir. ABD'de kâğıt ve türevlerinin % 50'si toplanmakta ve yeniden kullanım için geri kazanım fabrikalarına gönderilmektedir. Ancak, kâğıdın geri kazanılması kolay değildir. Kâğıdın üzerindeki yapışkanlar, plastikler, mürekkepler makinelere yapışmaktadır. Bu durumda makinelerin düzenli olarak durdurularak organik çözücülerle temizlenmesi gerekmektedir. Atık kâğıtlar üzerindeki atık kimyasalların maliyeti yıllık 500 milyon dolardır. Uluslararası bir laboratuvar, atık kâğıtlar üzerindeki polivinilasetat vb. polimerleri temizlemek için bir enzim geliştirmiştir. Bu enzimle polimerleri suda çözünen vinil alkol ve asetik aside çevirmek kolaydır. Bu maddeler suda kolayca ayrışabilir. Bu işlem, yeşil kimya yaklaşımı taşıyan alternatif koşullara iyi bir örnektir. Rakamlarla açıklandığında, alternatif koşullarla ciddi tasarrufların yapılabileceği ortaya konulmaktadır. Bir kâğıt geri kazanım fabrikası, her gün 1000 ton kâğıt üretmektedir. Enzimler üretimi % 6 artırılabilir. Bir yılı aşkın süredir marketlerde Optimyze adıyla satılan enzim, kırktan fazla kâğıt geri kazanım fabrikasında kullanılmaktadır. Buralarda 2 milyon ton tutarında tuvalet kâğıdı, karton gibi 2. el kâğıt ürünleri üretilmektedir (Erökten, 2006).

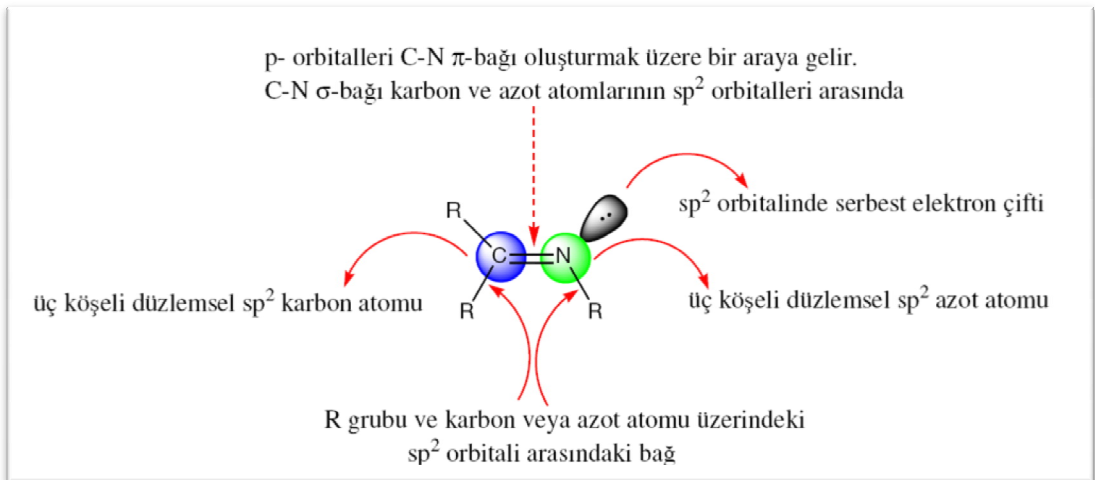
4. İMİNLER

Karbonil bileşikleri primer amin gruplarıyla kondenzasyon reaksiyonları verir ve sonuç olarak karbon-azot çifte bağı oluşur. Bu oluşan bağı *imin* veya *azometin* bağı adı verilir. Bu kondenzasyon reaksiyonlarının genel şeması denklem 4.1’de verilmiştir. Karbonil bileşiği aldehit ise oluşan bağı *azometin* veya *aldimin*, keton ise oluşan bağı *imin* veya *ketimin* adı verilir (Yorulmaz, 2005).

İmin oluşum tepkimesi asitle katalizlenir ve ürün (E) ve (Z) izomerlerinin bir karışımı olarak oluşabilir (Solomons ve Fryhle, 2002).



İminler bir sp^2 karbon atomu ve bir sp^2 azot atomunun düzlemsel üç köşeli yapısına sahiptir. Her biri diğer atomla bir σ bağı oluşturmak için bir sp^2 orbitalini ve bir π bağı oluşturmak için dik p-orbitalini kullanır. Karbon diğer iki sp^2 orbitalini azot ise birini gruplarla bağ yapmada kullanır (Şekil 4.1). Ayrıca azot atomu üzerinde bir serbest elektron çifti vardır (Clayden ve ark., 2001).



Şekil 4.1. İminlerde $>\text{C}=\text{N}-$ bağının yapısı (Clayden ve ark., 2001).

Aldehit ve ketonların primer aminlerle iminleri vermek üzere kondensasyonu ilk defa Schiff tarafından 1864'te keşfedildi ve meydana gelen bazılarının onun adıyla anıldı. Genel formülleri $RR'C=NR''$ olarak gösterilen bu bileşikler azot veya karbon atomuna bağlı R, R^I, ve R^{II} gruplarından en az birinin aril grubu olması durumunda daha kararlıdır. N-Süstitüsüyonu, iminlerin termodinamik kararlılığını dikkate değer bir şekilde artırır.

İmin oluşumunda ketonlar aldehitlere oranla daha az reaktiftir. Yüksek reaksiyon sıcaklığı, uzun reaksiyon zamanı, katalizör olarak asit kullanımı ve reaksiyon sırasında oluşan suyun uzaklaştırılmasıyla yüksek verimde imin elde edilebilir. Özellikle, sterik engelli ketonların reaktivitesi düşüktür. Aromatik ketonlar genellikle alifatik ketonlardan daha az reaktiftir.

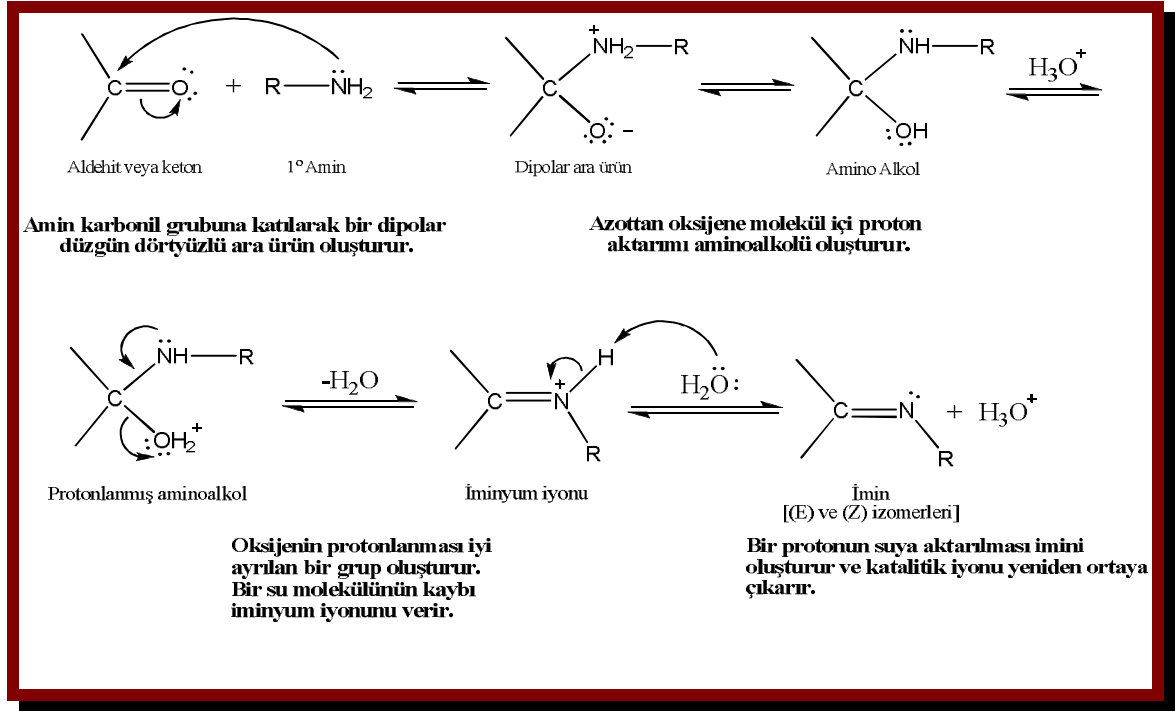
Alifatik aldehit ve ketonlar ve alifatik aminlerden oluşan iminler aromatik türevlerine göre çok daha reaktiftir. Bu sebeple hazırlanmaları aromatik türevlerine göre biraz daha zordur. Böyle bir durumda; karbon-azot çift bağına bir fenil grubu bağlı olan imin türevleriyle karşılaştırıldığında denge sabiti yeterince büyük değildir. Reaksiyonun yürütülmesi için çoğunlukla reaksiyon karışımında oluşan suyun uzaklaştırılması gerekir (Sara, 2007).

Schiff bazları çoğunlukla kristal yapıya sahip bileşiklerdir. Bu sebeple keskin bir erime noktasına sahiptirler. Fakat alifatik aminlerden elde edilen iminlerin bazıları yağimsidir ve bunlar bozunmadan destillenebilirler. Zayıf bazik özelliğe sahip olan bu bileşiklerin tuz oluşturma özellikleri düşük olmakla birlikte kuvvetli asitlerde çözünmeleri mümkündür (Özdamar, 2005).

İmin bileşikleri, çok yaygın olarak değerli (fine) kimyasallar, tıbbi substratlar ve metal kompleksleri için ligant olarak kullanılırlar. Aynı zamanda bu bileşikler, antibiyotik, antialerjik, antiflojistik (iltihabı azaltan), antitümör ajanları gibi önemli ilaçların sentezi için başlangıç maddesi olarak da kullanılırlar (Gangani ve Parsania, 2007).

4.1. İmin Oluşum Tepkimesi İçin Mekanizma

İmin oluşumu çok düşük ve çok yüksek pH'de yavaşır ve genel olarak pH 4 ve 5 arasında en hızlı gerçekleşir. Eğer imin oluşumu için önerilen mekanizma dikkate alınırsa neden asit katalizörün gerekli olduğunu anlayabiliriz. Yavaş basamak, protonlanmış alkolün bir su molekülü kaybederek iminyum iyonu haline geldiği basamaktır. Asit alkol grubunu protonlayarak, zayıf bir ayrılan grubu (-OH grubu) iyi ayrılan gruba (OH_2^+ grubu) çevirir (Şekil 4.2) (Solomons ve Fryhle, 2002).



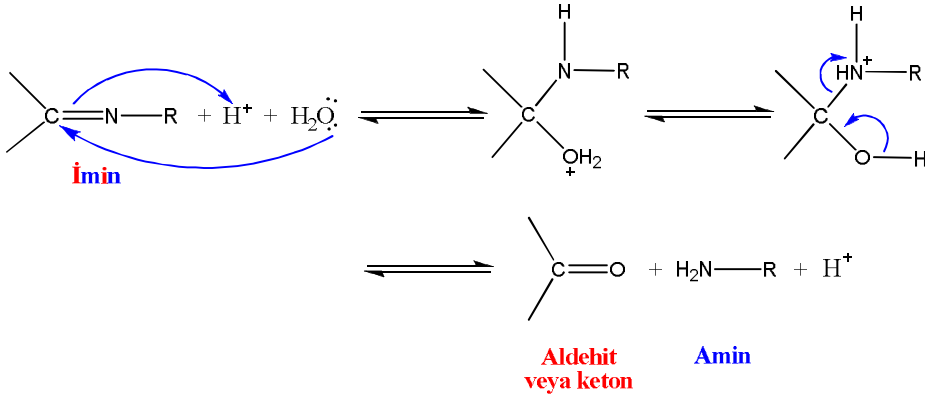
Şekil 4.2. İmin oluşumunun genel mekanizması (Solomons ve Fryhle, 2002).

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 ve pH 5 arasındaki bir pH en uygun olanıdır (Solomons ve Fryhle, 2002).

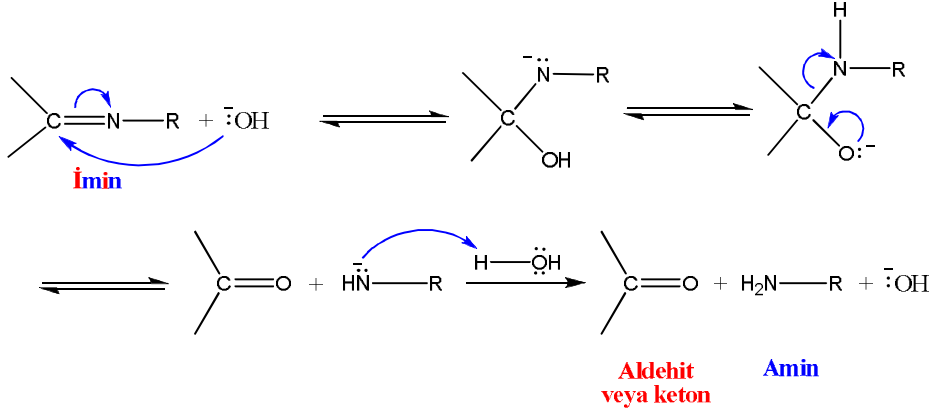
4.2. İmin Bileşiklerinin Hidrolizi

İmin oluşumu bir takım denge reaksiyonları içerir ve sonunda su ayrılarak ürün oluşur. Bu sebeple seyreltik sulu asit veya bazik ortamlarda reaksiyon geri çevrilebilir ve başlangıç ürünleri olan aldehit veya keton bileşiği ve amin bileşiği yeniden meydana gelir (Şekil 4.3) (Tüzün, 1999).

Asit Katalizli hidroliz:



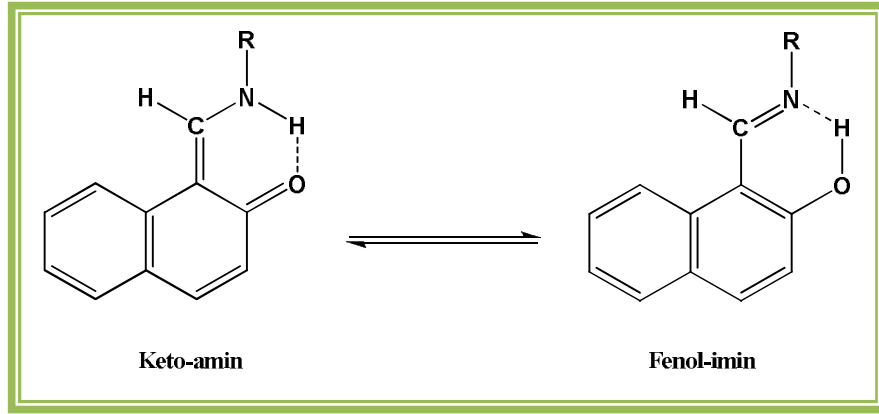
Baz Katalizli hidroliz:



Şekil 4.3. İminlerin asit ve baz katalizli hidrolizi.

4.3. İminlerde Tautomerleşme

Orto hidroksi grubu içeren aldehitlerden oluşan iminlerin fenol-imin ve keto-amin olmak üzere iki tip tautomerik formu mevcuttur. Bu iki tautomerik formun varlığı spektroskopik yöntemlerle belirlenmiştir (Işıklan, 1997). Bu iminler termo ve fotokromik etkiler gösterme kabiliyetleri yüzünden ilgi çekicidirler. Bu etkiler ile oksijen ve azot arasında molekül içi proton transferi sonucu O-H $\cdots$ N (enol-imin veya benzoid tautomer) ya da N-H $\cdots$ O (keto-amin veya kinoid tautomer) şeklinde güçlü molekül içi hidrojen bağı ile altı üyeli şelat halkası (Şekil 4.4) oluşur (Popovic ve ark., 2001).



Şekil 4.4. *o*-Hidroksi grubu içeren iminlerde keto-fenol tautomerleşmesi

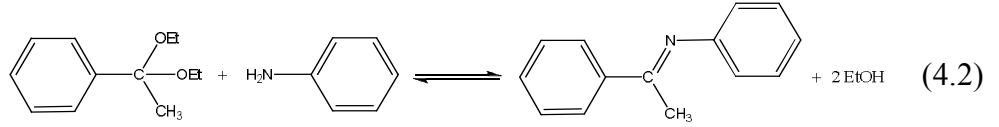
Bu bileşiklerdeki tautomerleşme ilk defa Dudek ve Holm tarafından 1961 yılında 1-hidroksinaftaldimin bileşiklerinde gösterildi. Daha sonraki 2-hidroksi-1-naftaldehit ile bazı aromatik ve alifatik (R= amonyak, metilamin, fenilamin) aminlerden hazırlanan iminlerde yapılan çalışmalarda bu tautomerleşmenin baskın formunun kloroform gibi polar çözücülerde keto, apolar çözücülerde ise fenol formunun olduğu UV ve ¹H-NMR spektroskopik yöntemleriyle bulundu (Işıklan, 1997).

Fotokromik özellik gösteren böyle maddeler (fotokrom maddeler) örneğin gözlüklerin güneş ışığına maruz kaldıklarında koyulaşmalarından sorumludurlar. Güneş ışığı parlak değilse ya da güneş batınca, renkli fotokrom madde yavaş yavaş renksizleşir. Fotokrom maddeler veri toplanması işleminde bilgisayarlarda kimyasal düğmeler, mikro görüntüler (mikrofilm veya mikrofilm tabakası), ani ışık parlamasında korunma, kamuflaj için ve pek çok diğer alanlarda kullanılır (Hart ve ark., 1998).

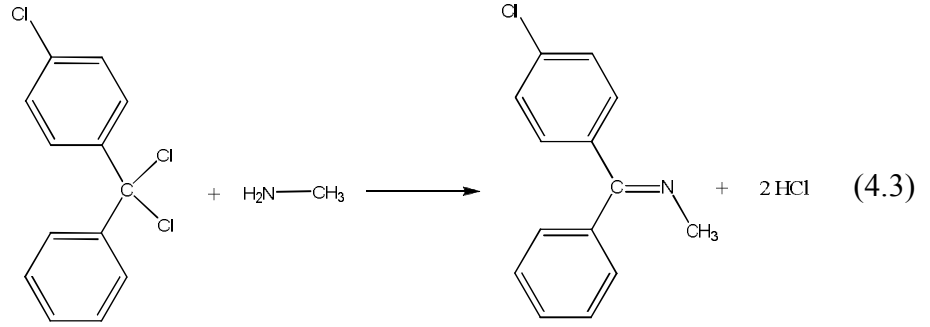
4.4. Bazı İmin Sentez Reaksiyonları

Primer aminlerin, karbonil bileşikleri ile kondensasyonu yoluyla $\text{C}=\text{N}$ bağı içeren bileşiklerin oluşumunun yanı sıra, azometin bağlarının oluşumuna yol açan farklı kondensasyon reaksiyonları da vardır.

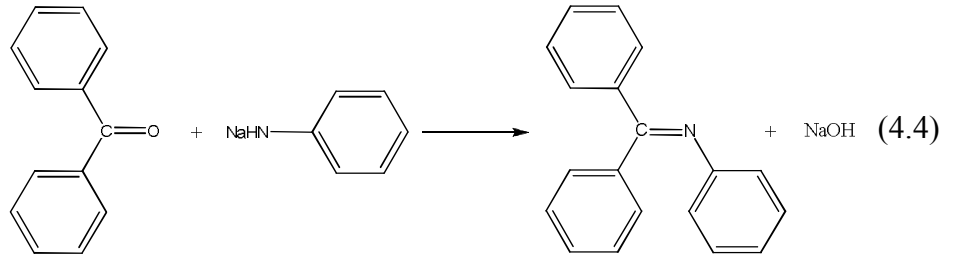
- ✚ Dietil ketaller birincil aminlerle geri soğutucu altında kaynatıldıklarında Schiff bazları elde edilir. Aromatik aminler alifatik aminlerden çok daha iyi ürünler verir.



- ✚ Schiff bazları birincil aminlerin geminal-dikloro bileşikleriyle kondenzasyonlarından elde edilmiştir.

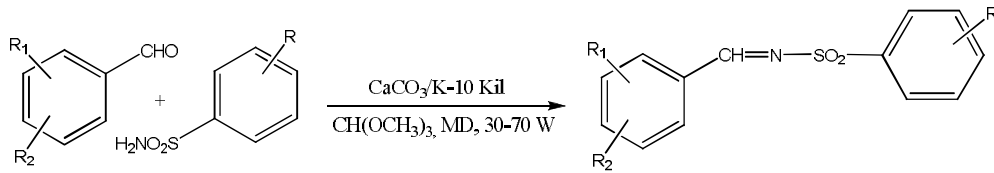


- ✚ Aromatik ketonlar birincil aminlerin sodyum tuzları ile Schiff bazlarını vermek üzere reaksiyona girerler (Patai, 1968 ve 1970).



4.5. Mikrodalga Yardımıyla İmin Sentezi

Birincil aminler ile aldehit ve ketonların kondenzasyonu sonucu imin oluşumunda reaksiyon polar bir geçiş hali üzerinden yürüdüğü için, mikrodalgalarla kolay bir şekilde etkileşecektir. Aşağıda bir katı destek (K-10 montmorillonit) ve çeşitli reaktifler kullanılarak çözücüsüz ortamda mikrodalga kullanılarak *N*-Sulfoniliminlerin sentezine ait bir reaksiyon verilmiştir. Değişen süstitüentlere ve reaksiyon şartlarına bağlı olarak reaksiyon verimleri Çizelge 4.1’de verilmiştir (Vass ve ark., 1999).



Çizelge 4.1. Mikrodalga yardımıyla, kalsiyum karbonat ve K-10 kil kullanılarak trimetil ortoformat ve sulfonamidler ile tek basamaklı reaksiyonda aril aldehit asetalter ya da arilaldehitler’den *N*-Sulfoniliminler’in sentezi.

No	R ₁	R ₂	R	Mikrodalga Işın			
				Süre (dakika)	Güç (W)	Sıcaklık (°C)	Verim (%)
1 ^a	H	H	H	9	30	195-199	60
2 ^b	H	H	H	9	30	180-185	89
3 ^a	H	H	4-CH ₃	6	45	186-192	69
4 ^b	H	H	4-CH ₃	6	45	186-195	91
5 ^b	H	H	4-Cl	12	30	165-169	83
6 ^b	H	H	2-COOCH ₃	8	30	180-183	82
7 ^b	4-Br	H	4-CH ₃	6	75	200-210	90
8 ^b	4-OAc	H	4-CH ₃	9	30	165-171	76
9 ^b	3-OCH ₃	4-OCH ₃	4-CH ₃	9	30	191-198	88
10 ^b	3-OCH ₃	4-OCH(CH ₃) ₂	4-CH ₃	6	45	167-173	80
11 ^b	3-OAc	4-OAc	H	8	30	178-182	52

^aİşlem: sulfanamit (10 mmol), CaCO₃ (9 g), K-10 kil (2 g) ve aldehit asetal (11 mmol) karışımı A-10 (AKA) karıştırıcı kullanılarak homojen hale getirildi ve mikrodalga ısıtılma için cam bir tüpe koyuldu.

^bİşlem: sulfanamit (10 mmol), CaCO₃ (9 g) and K-10 kil (2 g), aldehit (10 mmol) ve trimetil ortoformat (20 mmol) karışımı A-10 (AKA) karıştırıcı kullanılarak homojen hale getirildi. Bileşim cam bir tüpe koyularak bir Prolobo mikrodalga fırında mikrodalga ışına maruz bırakıldı.

5. MATERYAL VE METOT

5.1. Materyaller

5.1.1 Kullanılan Kimyasal Malzemeler

- ❖ İmin bileşiklerinin sentezinde aldehit olarak; salisaldehit (Merck, $\geq 99\%$), trans-sinimaldehit (Merck, $\geq 98\%$), p-anisaldehit (Alfa Aesar, 98%), 4-klorbenzaldehit (Merck, $\geq 98\%$) kullanıldı.
- ❖ İmin bileşiklerinin sentezinde amin olarak; 2-aminofenol (Acros, 99%), 2-amino-4-klorfenol (Fluka, $\sim 96\%$), 2-amino-5-metilfenol (Merck, $> 98\%$), Anilin (Kimetsan, 99%), p-kloranilin (Merck, $\geq 99\%$), p-anisidin (Merck, $\geq 98\%$), p-toluidin (Merck, $\geq 99\%$)
- ❖ İmin türevlerinin sentezi ve saflaştırılması işleminde çözücü olarak mutlak etilalkol (Merck, $99,9\%$) kullanıldı.
- ❖ İnce Tabaka Kromatografisi (İTK) yöntemiyle reaksiyonların ilerleyişini izlemede yürütücü çözücü sistemi olarak; etilasetat (Emir Kimya) ve n-hegzan (Tekkim, $99,0\%$) karışımı kullanıldı.
- ❖ Sentezi gerçekleştirilen imin $^1\text{H-NMR}$ ve $^{13}\text{C-NMR}$ spektrumlarının alınmasında; dötero kloroform (Merck, $> 99,8\%$) ve dötero dimetilsülfoksit (Merck, $> 99,96\%$) kullanıldı.
- ❖ İmin oluşumunda reaksiyon kabındaki reaktiflerin ısıtılması (neat) için çözücü olarak etilenglikolmonoetileter (β -Etoksietanol) (Merck, $> 99\%$) kullanıldı.

5.1.2. Kullanılan Alet ve Cihazlar

- ❖ Sentez çalışmaları, üzerinde bir takım değişiklikler yapılmış (modifiye edilmiş) BOSCH (model: HMT 812 C) marka ev tipi mikrodalga fırında gerçekleştirildi.
- ❖ Reaksiyon sürecinin takibinde DC-Alufolien kieselgel 60 F₂₅₄ (Fluka) ince tabaka kartları kullanıldı.
- ❖ İnce tabakalar üzerindeki gözle görülemeyen noktalar için UV lamba kullanıldı ve böylece noktalar görünür hale getirildi.
- ❖ Saflaştırılan ürünlerin erime noktalarının tespitinde Electrothermal 9100 marka dijital göstergeli erime noktası tayin cihaz kullanıldı.
- ❖ İnfrared (IR) spektrumları BRUKER VERTEX 80v marka spektrometre ile kaydedildi.
- ❖ ¹H-NMR ve ¹³C-NMR spektrumları BRUKER AC 200NMR marka 200 MHz'lik spektrometre ile kaydedildi.

5.2. Metot

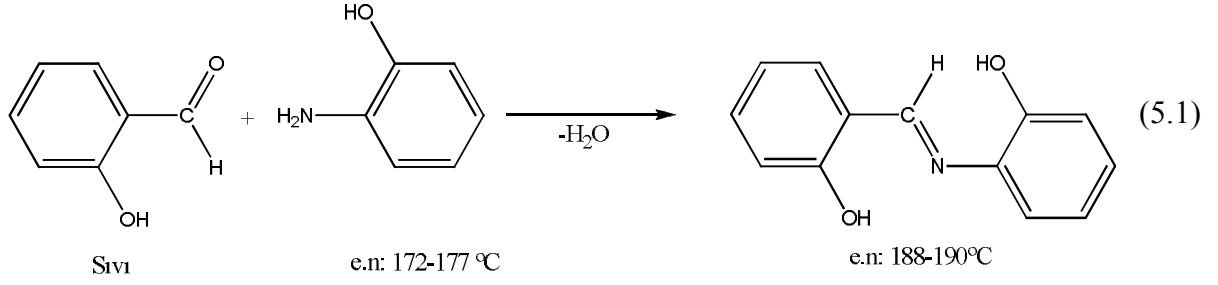
5.2.1. Sentez Çalışmaları

Bu çalışmada salisaldehit, p-klorobenzaldehit, p-metoksibenzaldehit ve sinamaldehit gibi aromatik aldehitler ile 2-hidroksianilin, 2-hidroksi-5-kloranilin, 2-hidroksi-4-metilanilin, anilin, p-kloranilin, p-anisidin ve p-toluidin gibi aromatik primer aminlerin reaksiyonları sonucunda bazı imin türevi bileşiklerin sentezi, ev tipi bir mikrodalga fırında çözücüsüz şartlarda kaynama noktası yüksek olan bir çözücü ile ısılatma yöntemiyle gerçekleştirilmiştir. Sentez çalışmalarının daha kontrollü ve güvenli bir şekilde yürütülmesi için, fırın içindeki reaksiyon ortamı bir kapalı devre kamera sistemiyle izlenmiştir. Ayrıca çözücü ortamında reaksiyonların gerçekleştirilebilmesi amacıyla fırın tavanı delinerek fırına bir geri soğutucu sistemi dahil edilmiştir. Çalışmalar BOSCH marka ev tipi bir mikrodalga fırında (Şekil 5.1) gerçekleştirilmiştir.



Şekil 5.1. Sentez çalışmalarının gerçekleştirildiği bir takım değişiklikler yapılmış (modifiye edilmiş) ev tipi mikrodalga fırın.

5.2.1.1. *N*-(Salisiliden)-2-hidroksianilin'in sentezi (Ia):



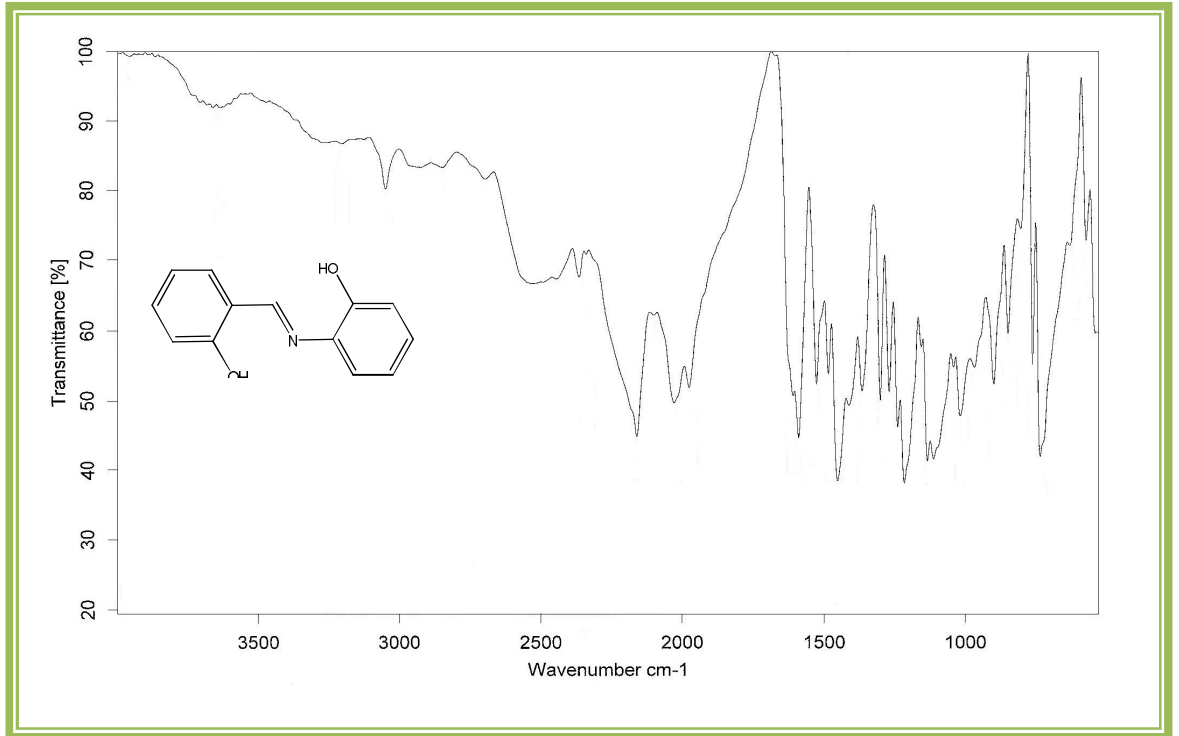
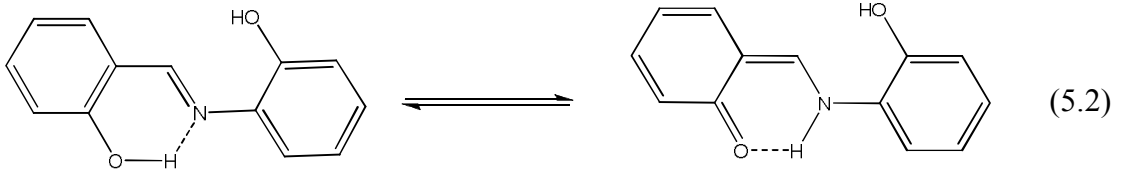
Salisaldehyt (0,122 g; 1 mmol) ve 2-hidroksianilin (0,109 g; 1 mmol) 25 ml'lik bir balona alındı ve 2 damla β -etoksietanol ile ısıtıldı. Karışım 360 W'ta mikrodalga ışınlarla maruz bırakıldı. Reaksiyonun ilerleyişi ince tabaka kromatoğrafisi (İTK) ile takip edildi (Yürütücü faz, n-heksan-etilasetat (4:1) kullanıldı). 1,5 dakika sonunda reaksiyonun tamamlandığı anlaşıldı. Balon içeriği 50 ml'lik bir behere alındı ve beher içerisine 10 ml kadar soğuk su ilave edilerek manyetik karıştırıcı altında 10 dakika karıştırıldı. Oluşan katı, süzgeç kağıdı ile süzülerek 5 ml kadar soğuk etilalkol ile yıkandı. Katı, mutlak etilalkol içerisinde kristallendirildi. Verim: % 94, e.n: 188-190 °C; Lit, 190 °C (Tauer ve Grellmann, 1981).

(Ia)'nın Klasik Hazırlanması

Salisaldehyt (0,122 g; 1 mmol) 10 ml mutlak etil alkolde çözüldü ve yine 10 ml mutlak etilalkolde çözülen 2-hidroksianilin (0,109 g; 1 mmol) 50 ml'lik bir balona alındı ve geri soğutucu altında kaynatıldı. Reaksiyonun ilerleyişi ince tabaka kromatoğrafisi (İTK) ile takip edildi (Yürütücü faz, n-heksan-etilasetat (4:1) kullanıldı). 2 saat sonunda karışım bir behere alındı ve etil alkol hacmi yaklaşık 10 ml kalacak şekilde ısıtıcıda uzaklaştırıldı. Karışım soğutuldu ve içerisinde 10 ml buzlu su olan bir behere aktarıldı. Karıştırıcıda 10 dakika kadar karıştırıldıktan sonra çöken katı süzgeç kâğıdı ile süzüldü ve mutlak etil alkolde kristallendirildi. Verim: % 76, e.n: 188-190°C; Lit, 190 °C (Tauer ve Grellmann, 1981).

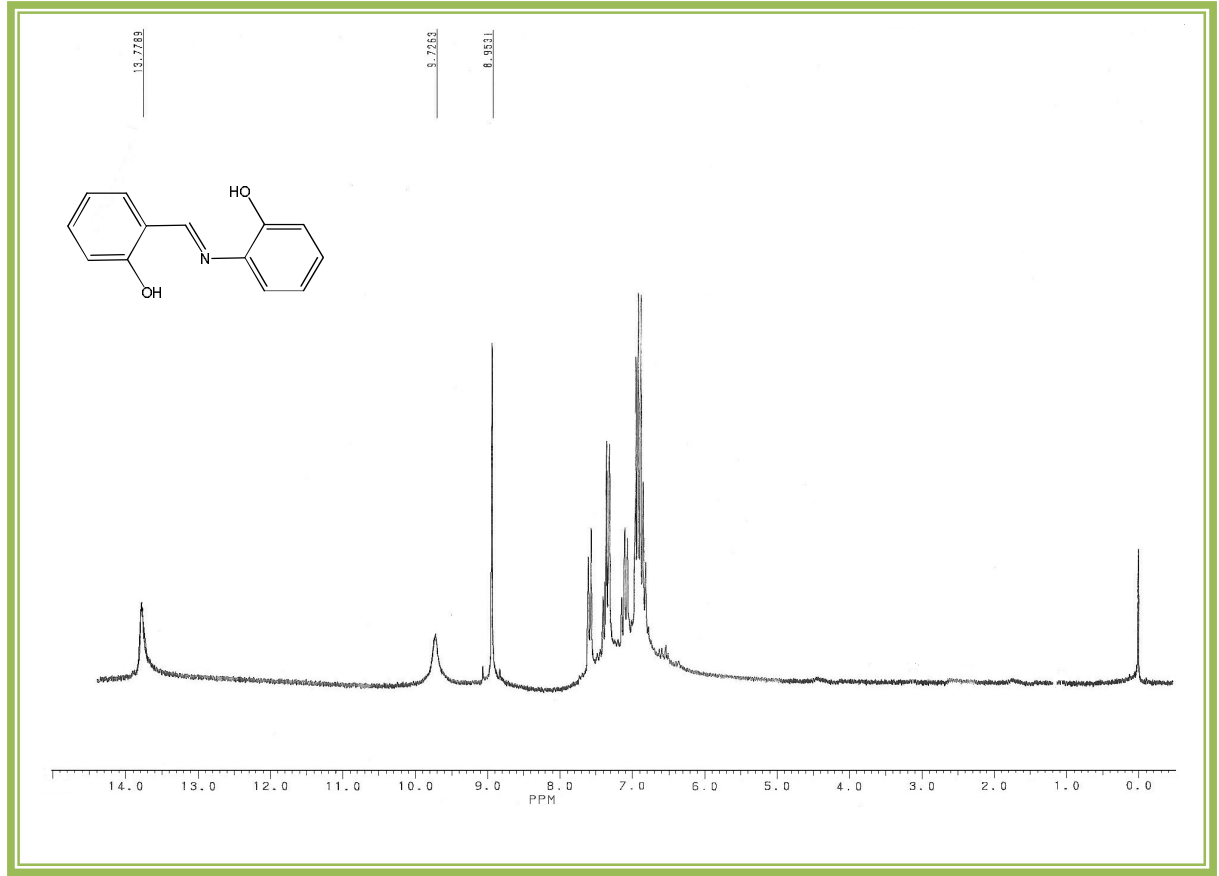
N-(Salisiliden)-2-hidroksianilin'in (Ia) yapısı IR, ^1H -NMR ve ^{13}C -NMR spektroskopik teknikleri yardımıyla desteklenmiştir. Yapının karakteristik IR titreşim değerleri, ^1H -NMR ve ^{13}C -NMR kimyasal kayma değerleri Çizelge 5.2 ve Çizelge 5.3'te verilmiştir.

Salisaldehit'ten sentezlenen bileşiklerin IR spektrumlarında salisaldehit –OH grubu ve amin –OH grubunun varlığı hakkında herhangi bir değer okunamamıştır. Bu durum yapıdaki keto-enol tautomerisinin sonucu N-H...O veya O-H...N arasındaki kuvvetli hidrojen bağı ile ilişkilendirilmektedir (Denklem 5.2). Literatürde daha önce yapılan bir çalışmada da IR verilerinde O-H gerilme titreşimleri görülememiştir (Işıklan, 1997) . İminlerin C=N bağına ait karakteristik gerilme titreşimleri $1604-1618\text{ cm}^{-1}$ aralığında keskin bir pik şeklinde gözlenmiştir. Aromatik halkalara ait aromatik C-H gerilme titreşimleri zayıf bir pik halinde yaklaşık $3033-3056\text{ cm}^{-1}$ aralığındadır. Aromatik C=C gerilme titreşimleri $1448-1593\text{ cm}^{-1}$ ve C-O gerilme titreşimleri $1232-1278\text{ cm}^{-1}$ aralığında gözlenmiştir. Şekil 5.2’de *N*-(salisiliden)-2-hidroksianilin’in IR spektrumu verilmiştir.



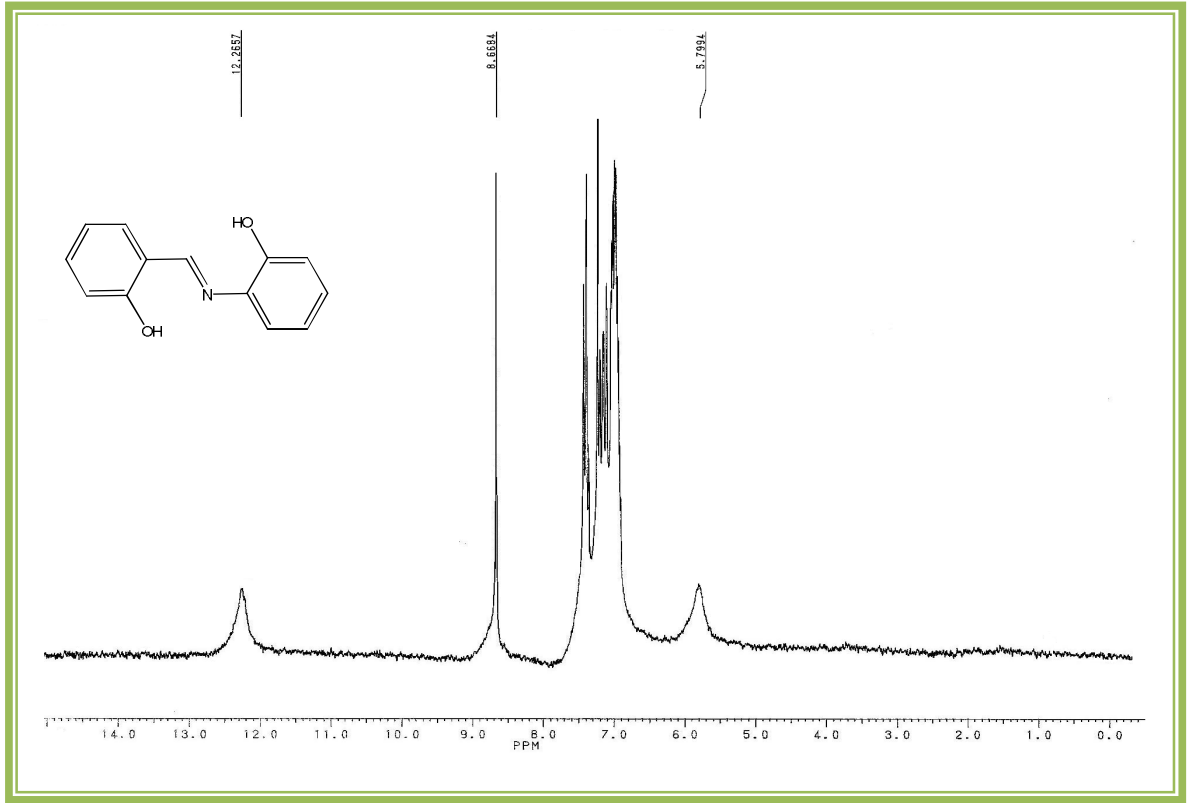
Şekil 5.2. *N*-(Salisiliden)-2-hidroksianilin’in (**Ia**) IR spektrumu.

Salisaldehit'ten sentezlenen imin bileşiklerinin ^1H -NMR spektrumları DMSO-d_6 ve CDCl_3 'de kaydedildi. DMSO-d_6 çözücüsüne ait metil pikleri 3,23-3,46 ppm aralığında gözlenirken CDCl_3 çözücüsüne ait pikler yaklaşık 7,24 civarında görülmektedir. Spektrumlarda salisaldehit $-\text{OH}$ grubuna ait protonun yaklaşık 13,9-13,1 ppm gibi yüksek bir değer alması yapıların keto-enol tautomerisi yaparak protonu O ve N'un ortaklaşa kullandıklarını ($-\text{O}\cdots\text{H}\cdots\text{N}-$) göstermektedir. İmin bağına ait proton ($-\text{CH}=\text{N}-$) 8,6-8,9 ppm aralığında gözlenmiştir. Spektrumlarda aromatik $=\text{CH}$ piklerine karşılık gelen kimyasal kayma değerleri 6,8-7,6 aralığında gözlenmiştir. Şekil 5.3'te *N*-(salisiliden)-2-hidroksianilin'in (**1a**) DMSO-d_6 'daki ^1H -NMR spektrumu verilmiştir.

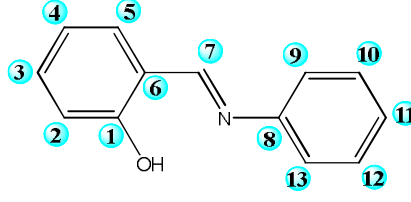


Şekil 5.3. *N*-(Salisiliden)-2-hidroksianilin'in (**1a**) DMSO-d_6 'daki ^1H -NMR spektrumu.

Şekil 5.3'te verilen spektrumda salisaldehit'ten gelen O-H piki, 13,8 ppm'de ve 2-hidroksianilinden gelen O-H piki 9,73 ppm'de gözlenmiştir. Çözücü etkisini gözlemlemek için **Ia** bileşiği kloroform'da çok iyi çözünmemesine rağmen CDCl_3 'da spektrumu alınmıştır. **Ia** bileşiğinin dötero kloroformdaki ^1H -NMR spektrumuna bakıldığında, aldehit'ten gelen O-H pikinin 12,27 ppm'de ve 2-hidroksianilinden gelen O-H pikinin yaklaşık 5,80 ppm'de geldiği ve dolayısıyla, çözücünün 2-hidroksianilinden gelen O-H pikininin yerini, büyük ölçüde değiştirdiği açıkça görülmektedir (Şekil 5.4). Şekil 5.4'te *N*-(salisiliden)-2-hidroksianilin'in (**Ia**) CDCl_3 'daki ^1H -NMR spektrumu verilmiştir.

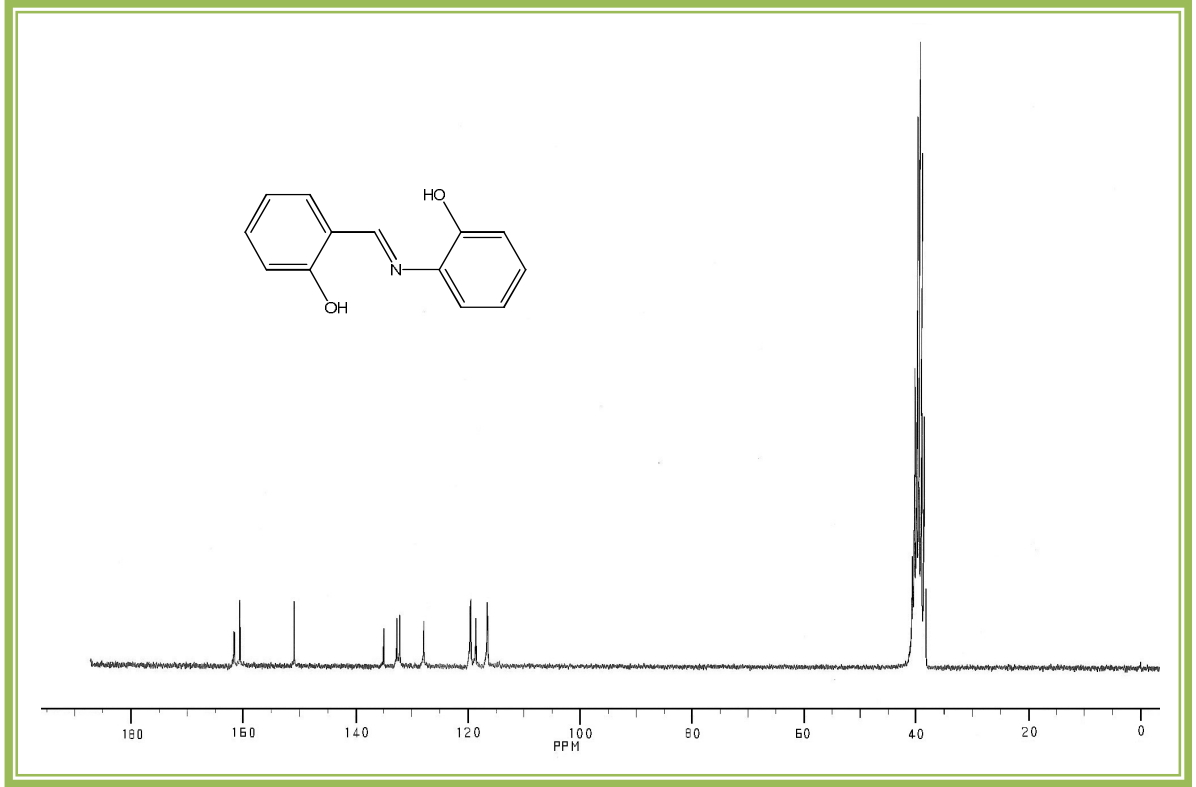


Şekil 5.4. *N*-(Salisiliden)-2-hidroksianilin'in (**Ia**) CDCl_3 'daki ^1H -NMR spektrumu.



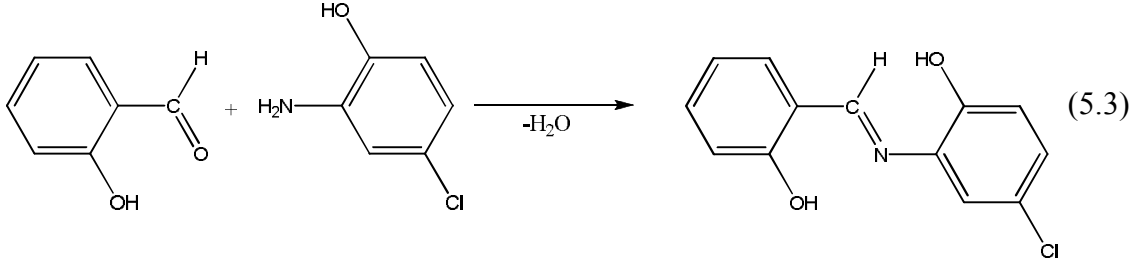
Şekil 5.5. Salisaldehyt'ten sentezlenen imin bileşiklerinin yapısal gösterimi

Şekildeki numarandırmayı dikkate alırsak salisaldehyt'ten sentezlenen imin bileşiklerinin ^{13}C -NMR spektrumlarında bazı karbonlara ait kimyasal kayma değerleri şöyledir: C_1 160,54-162,94 ppm, C_7 160,37-161,10 ppm aralığında olduğu tespit edilmiştir. Sentezlenen *N*-(salisiliden)-2-hidroksianilin'in (**Ia**) ^{13}C -NMR spektrumu Şekil 5.6'da görülmektedir.



Şekil 5.6. *N*-(Salisiliden)-2-hidroksianilin'in (**Ia**) DMSO-d_6 'daki ^{13}C -NMR spektrumu.

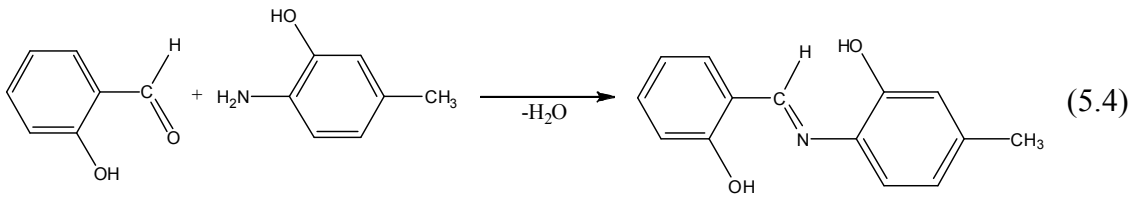
5.2.1.2. *N*-(Salisiliden)-2-hidroksi-5-kloranilin'in sentezi (IIa):



Salisaldehyt (0,122 g; 1 mmol) ve 2-hidroksi-5-kloranilin (0,144 g; 1 mmol) 25 ml'lik bir balona alındı ve 2 damla β -etoksietanol ile ısıtıldı. Karışım 360 W'ta mikrodalga ışınlarla maruz bırakıldı. Reaksiyonun ilerleyişi ince tabaka kromatografisi (İTK) ile takip edildi (Yürütücü faz, n-heksan-etilasetat (4:1) kullanıldı). 1,5 dakika sonunda reaksiyonun tamamlandığı anlaşıldı. Balon içeriği 50 ml'lik bir behere alındı ve beher içerisine 10 ml kadar soğuk su ilave edilerek manyetik karıştırıcı altında 10 dakika karıştırıldı. Oluşan katı, süzgeç kağıdı ile süzülerek 5 ml kadar soğuk etilalkol ile yıkandı. Katı, mutlak etilalkol içerisinde kristallendirildi. Verim: % 93, e.n: 159-162°C.

N-(Salisiliden)-2-hidroksi-5-kloranilin'in (IIa) yapısı IR, ^1H -NMR ve ^{13}C -NMR spektroskopik teknikleri yardımıyla desteklenmiştir. Yapının karakteristik IR titreşim değerleri, ^1H -NMR ve ^{13}C -NMR kimyasal kayma değerleri Çizelge 5.2 ve Çizelge 5.3'te verilmiştir.

5.2.1.3. *N*-(Salisiliden)-2-hidroksi-4-metilanilin'in sentezi (IIIa):

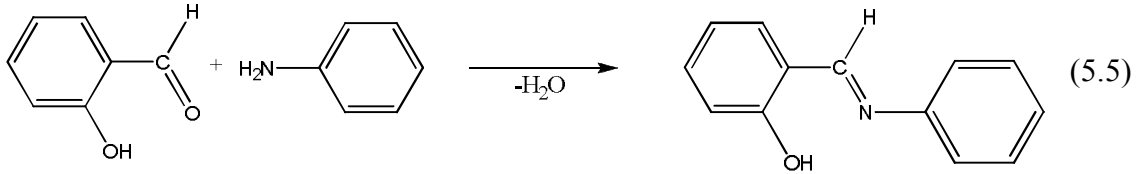


Salisaldehyt (0,122 g; 1 mmol) ve 2-hidroksi-4-metilanilin (0,123 g; 1 mmol) 25 ml'lik bir balona alındı ve 2 damla β -etoksietanol ile ısıtıldı. Karışım 360 W'ta mikrodalga ışınlarla maruz bırakıldı. Reaksiyonun ilerleyişi ince tabaka kromatografisi (İTK) ile takip edildi (Yürütücü faz, n-heksan-etilasetat (4:1) kullanıldı). 1,5 dakika sonunda reaksiyonun tamamlandığı anlaşıldı. Balon içeriği 50 ml'lik bir behere alındı ve beher içerisine 10 ml

kadar soğuk su ilave edilerek manyetik karıştırıcı altında 10 dakika karıştırıldı. Oluşan katı, süzgeç kâğıdı ile süzülerek 5 ml kadar soğuk etilalkol ile yıkandı. Katı, mutlak etilalkol içerisinde kristallendirildi. Verim: % 93, e.n: 199-202 °C.

N-(Salisiliden)-2-hidroksi-4-metilanilin'in (**IIIa**) yapısı IR, ¹H-NMR ve ¹³C-NMR spektroskopik teknikleri yardımıyla desteklenmiştir. Yapının karakteristik IR titreşim değerleri, ¹H-NMR ve ¹³C-NMR kimyasal kayma değerleri Çizelge 5.2 ve Çizelge 5.3'te verilmiştir.

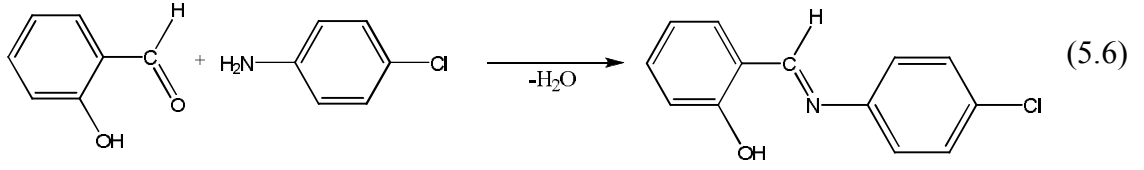
5.2.1.4. *N*-(Salisiliden)anilin'in sentezi (**IVa**):



Salisaldehyt (0,122 g; 1 mmol) ve anilin (0,093 g; 1 mmol) 25 ml'lik bir balona alındı ve 2 damla β -etoksietanol ile ısıtıldı. Karışım 360 W 'ta mikrodalga ışınlarına maruz bırakıldı. Reaksiyonun ilerleyişi ince tabaka kromatografisi (İTK) ile takip edildi (Yürütücü faz, n-heksan-etilasetat (4:1) kullanıldı). 1,0 dakika sonunda reaksiyonun tamamlandığı anlaşıldı. Balon içeriği 50 ml'lik bir behere alındı ve beher içerisine 10 ml kadar soğuk su ilave edilerek manyetik karıştırıcı altında 10 dakika karıştırıldı. Oluşan katı, süzgeç kâğıdı ile süzülerek 5 ml kadar soğuk etilalkol ile yıkandı. Katı, mutlak etilalkol içerisinde kristallendirildi. Verim: % 98, e.n: 50-53°C; Lit, 50-51 °C (Margerum ve Sousa, 1965).

N-(Salisiliden)anilin'in (**IVa**) yapısı IR, ¹H-NMR ve ¹³C-NMR spektroskopik teknikleri yardımıyla desteklenmiştir. Yapının karakteristik IR titreşim değerleri, ¹H-NMR ve ¹³C-NMR kimyasal kayma değerleri Çizelge 5.2 ve Çizelge 5.3'te verilmiştir.

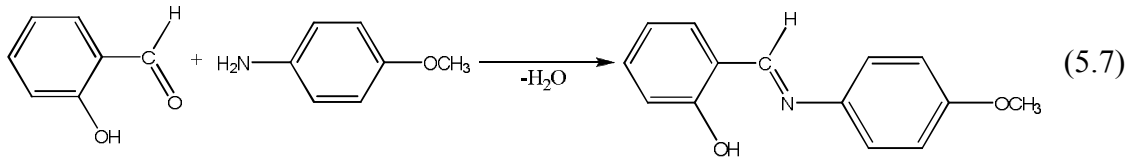
5.2.1.5. *N*-(Salisiliden)-4-kloranilin'in sentezi (Va):



Salisaldehyit (0,122 g; 1 mmol) ve 4-kloranilin (0,128 g; 1 mmol) 25 ml'lik bir balona alındı ve 2 damla β -etoksietanol ile ısıtıldı. Karışım 360 W'ta mikrodalga ışınlarla maruz bırakıldı. Reaksiyonun ilerleyişi ince tabaka kromatoğrafisi (İTK) ile takip edildi (Yürütücü faz, n-heksan-etilasetat (4:1) kullanıldı). 1,5 dakika sonunda reaksiyonun tamamlandığı anlaşıldı. Balon içeriği 50 ml'lik bir behere alındı ve beher içerisine 10 ml kadar soğuk su ilave edilerek manyetik karıştırıcı altında 10 dakika karıştırıldı. Oluşan katı, süzgeç kâğıdı ile süzülerek 5 ml kadar soğuk etilalkol ile yıkandı. Katı, mutlak etilalkol içerisinde kristallendirildi. Verim: % 94, e.n: 103-105 °C; Lit, 104°C (Bennett ve ark., 2009).

N-(Salisiliden)-4-kloranilin'in (Va) yapısı IR, ¹H-NMR ve ¹³C-NMR spektroskopik teknikleri yardımıyla desteklenmiştir. Yapının karakteristik IR titreşim değerleri, ¹H-NMR ve ¹³C-NMR kimyasal kayma değerleri Çizelge 5.2 ve Çizelge 5.3'te verilmiştir.

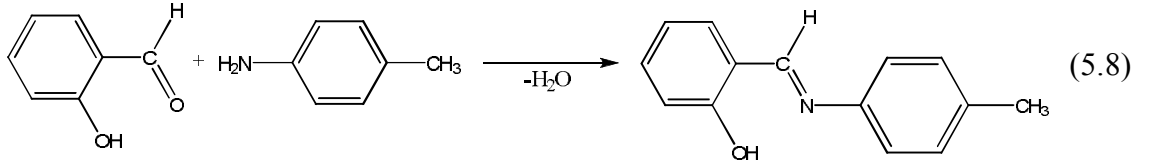
5.2.1.6. *N*-(Salisiliden)-4-metoksianilin'in sentezi (VIa):



Salisaldehyit (0,122 g; 1 mmol) ve 4-metoksianilin (0,123 g; 1 mmol) 25 ml'lik bir balona alındı ve 2 damla β -etoksietanol ile ısıtıldı. Karışım 360 W'ta mikrodalga ışınlarla maruz bırakıldı. Reaksiyonun ilerleyişi ince tabaka kromatoğrafisi (İTK) ile takip edildi (Yürütücü faz, n-heksan-etilasetat (4:1) kullanıldı). 1,5 dakika sonunda reaksiyonun tamamlandığı anlaşıldı. Balon içeriği 50 ml'lik bir behere alındı ve beher içerisine 10 ml kadar soğuk su ilave edilerek manyetik karıştırıcı altında 10 dakika karıştırıldı. Oluşan katı, süzgeç kâğıdı ile süzülerek 5 ml kadar soğuk etilalkol ile yıkandı. Katı, mutlak etilalkol içerisinde kristallendirildi. Verim: % 96, e.n: 83-85 °C.

N-(Salisiliden)-4-metoksianilin'in (**VIa**) yapısı IR, ^1H -NMR ve ^{13}C -NMR spektroskopik teknikleri yardımıyla desteklenmiştir. Yapının karakteristik IR titreşim değerleri, ^1H -NMR ve ^{13}C -NMR kimyasal kayma değerleri Çizelge 5.2 ve Çizelge 5.3'te verilmiştir.

5.2.1.7. *N*-(Salisiliden)-4-metilanilin'in sentezi (**VIIa**):



Salisaldehyt (0,122 g; 1 mmol) ve 4-metilanilin (0,107 g; 1 mmol) 25ml'lik bir balona alındı ve 2 damla β -etoksietanol ile ısıtıldı. Karışım 360 W'ta mikrodalga ışınlarla maruz bırakıldı. Reaksiyonun ilerleyişi ince tabaka kromatoğrafisi (İTK) ile takip edildi (Yürütücü faz, n-heksan-etilasetat (4:1) kullanıldı). 1,5 dakika sonunda reaksiyonun tamamlandığı anlaşıldı. Balon içeriği 50 ml'lik bir behere alındı ve beher içerisine 10 ml kadar soğuk su ilave edilerek manyetik karıştırıcı altında 10 dakika karıştırıldı. Oluşan katı, süzgeç kâğıdı ile süzülerek 5 ml kadar soğuk etilalkol ile yıkandı. Katı, mutlak etilalkol içerisinde kristallendirildi. Verim: % 97, e.n: 93-94 °C; Lit, 94 °C (Bennett ve ark., 2009).

N-(Salisiliden)-4-metilanilin'in (**VIIa**) yapısı IR, ^1H -NMR ve ^{13}C -NMR spektroskopik teknikleri yardımıyla desteklenmiştir. Yapının karakteristik IR titreşim değerleri, ^1H -NMR ve ^{13}C -NMR kimyasal kayma değerleri Çizelge 5.2 ve Çizelge 5.3'te verilmiştir.

Çizelge 5.1. Salisaldehit'den sentezlenen imin bileşiklerinin klasik ve mikrodalga şartlarında elde edilen reaksiyon verimleri ve süreleri.

Bileşik	Mikrodalga			Klasik		E.N (°C)	Rf (n-hekzan-etilasetat) (4:1)
	Watt	Süre (dk)	Verim (%)	Süre (dk)	Verim (%)		
Ia	360	1,5	94	120	76	188-190 (190) ^a	0,30
IIa	360	1,5	93	-	-	159-162	0,26
IIIa	360	1,5	93	-	-	199-202	0,30
IVa	360	1,0	98	120	73	50-53(50-51) ^b	0,66
Va	360	1,5	94	120	78 ^d	103-105(104) ^c	0,60
VIa	360	1,5	96	-	-	83-85	0,48
VIIa	360	1,5	97	-	-	93-94(94) ^c	0,68

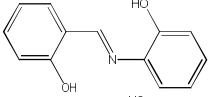
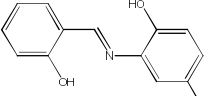
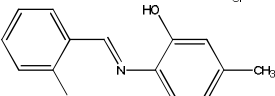
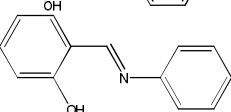
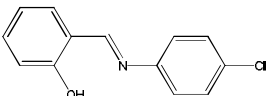
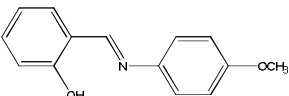
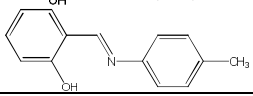
a: (Tauer ve Grellmann, 1981)

b: (Margerum ve Sousa, 1965)

c : (Bennett ve ark., 2009)

d: (Gao ve ark., 2006)

Çizelge 5.2. Salisaldehit'den sentezlenen imin bileşiklerinin IR Titreşimi (cm^{-1}) ve ^1H -NMR kimyasal kayma (ppm) değerleri.

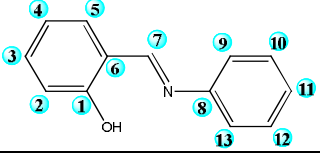
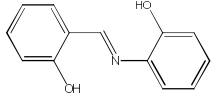
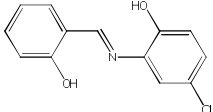
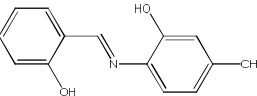
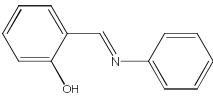
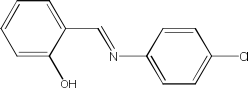
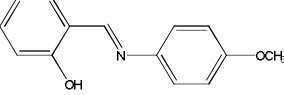
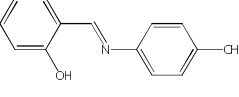
Bileşik	IR Titreşim Değerleri (cm^{-1})					^1H -NMR Kimyasal Kayma değerleri (ppm)				
	$\nu_{\text{C=N}}$	ν_{CH} (Aromatik)	$\nu_{\text{C=C}}$ (Aromatik)	ν_{OH} (Amin)	$\nu_{\text{C-O}}$	-CH=N-	-OH (Aldehit)	-OH (Amin)	Aromatik Protonlar	Alifatik Protonlar
Ia 	1609	3045	1589-1453	X	1270 ve 1245	8,95	13,8	9,73	6,79-7,62	- *
IIa 	1615	3047	1593-1461	X	1276 ve 1232	8,98	13,44	10,00	6,91-7,63	- *
IIIa 	1612	3033	1592-1452	X	1278 ve 1240	8,94	13,90	9,65	6,66-7,59	2,37*
IVa 	1614	3052	1588-1448	-	1265	8,71	13,4	-	7,00-7,56	- **
Va 	1607	3056	1566-1456	-	1271	8,64	13,1	-	6,88-7,46	- **
VIa 	1604	3054	1569-1459	-	1278 ve 1241	8,68	13,6	-	6,98-7,48	3,92**
VIIa 	1609	3033	1596-1457	-	1278	8,71	13,5	-	6,99-7,49	2,47**

X: Gözlenemedi

*: DMSO- d_6

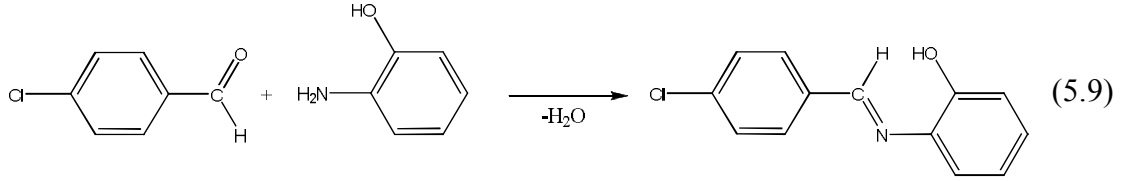
**.: CDCl_3

Çizelge 5.3. Salisaldehit’den sentezlenen imin bileşiklerinin ¹³C-NMR Kimyasal kayma (ppm) değerleri.

		Kimyasal Kayma Değerleri (ppm)													
Bileşik		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 _X
Ia		161,62	116,43	132,62	119,54	132,10	119,41	160,57	134,97	150,90	116,52	127,79	119,45	118,54	- *
IIa		162,92	117,06	133,00	119,18	132,32	118,70	160,43	136,32	149,92	116,52	127,05	119,31	122,98	- *
IIIa		160,54	116,93	132,36	119,14	132,25	118,46	160,36	137,56	150,82	116,48	131,92	119,46	120,17	20,66*
IVa		162,64	117,22	133,10	119,17	132,24	119,02	161,10	148,47	121,13	129,37	126,86	129,37	121,13	- **
Va		162,90	117,30	132,48	119,16	132,37	119,03	161,1	147,05	122,41	129,50	133,40	129,50	122,41	- **
VIa		160,94	117,09	132,61	119,34	131,91	118,92	160,37	141,32	122,24	114,56	158,79	114,56	122,24	55,47**
VIIa		161,68	117,19	132,87	119,28	132,08	118,96	161,09	145,88	120,98	129,98	136,87	129,98	120,98	21,05**

*:DMSO-d₆ ve **: CDCl₃

5.2.1.8. *N*-(4-Klorbenziliden)-2-hidroksianilin'in sentezi (Ib):



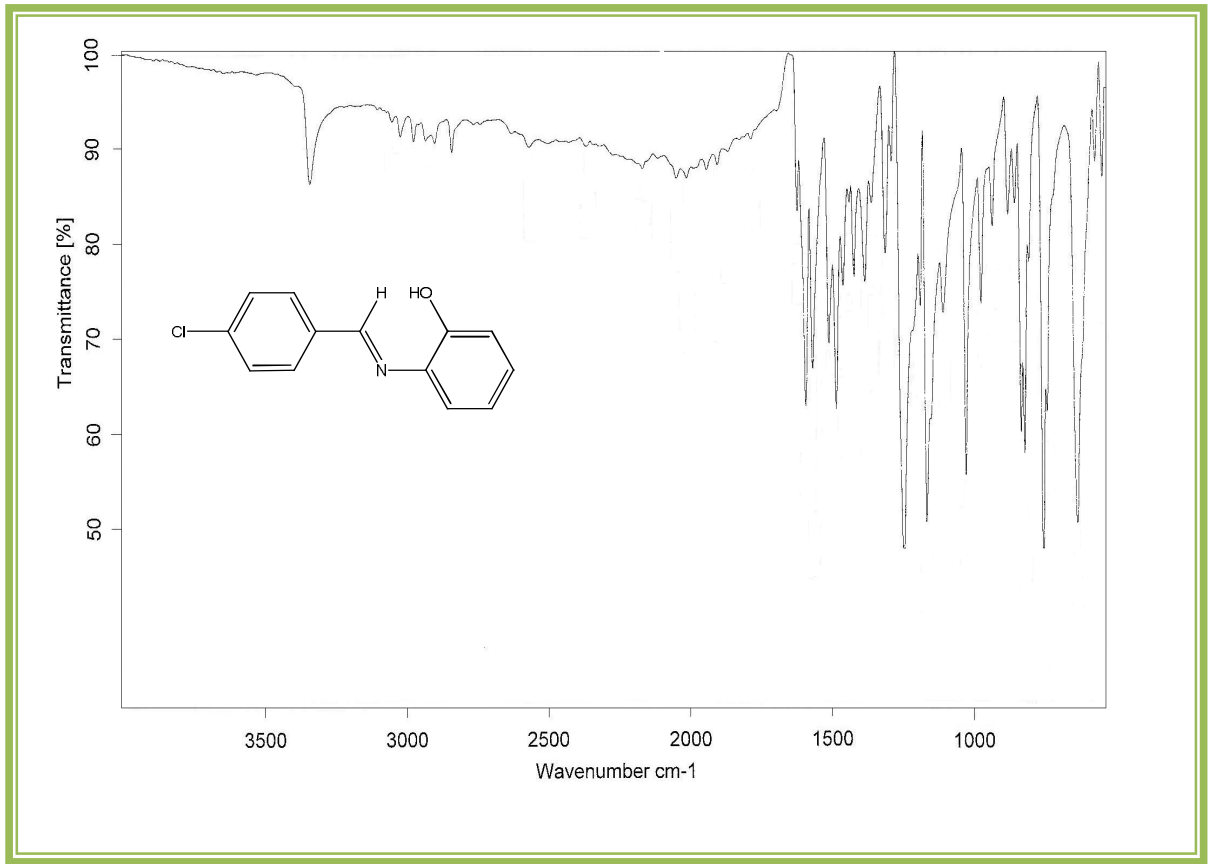
p-Klorbenzaldehit (0,141 g; 1 mmol) ve 2-hidroksianilin (0,109 g; 1 mmol) 25 ml'lik bir balona alındı ve 2 damla β -etoksietanol ile ısıtıldı. Karışım 360 W'ta mikrodalga ışınlarla maruz bırakıldı. Reaksiyon'un ilerleyişi ince tabaka kromatoğrafisi (İTK) ile takip edildi (Yürütücü faz, *n*-heksan-etilasetat (4:1) kullanıldı). 1,5 dakika sonunda reaksiyonun tamamlandığı anlaşıldı. Balon içeriği 50 ml'lik bir behere alındı ve beher içerisine 10 ml kadar soğuk su ilave edilerek manyetik karıştırıcı altında 10 dakika karıştırıldı. Oluşan katı, süzgeç kâğıdı ile süzülerek 5 ml kadar soğuk etilalkol ile yıkandı. Katı, mutlak etilalkol içerisinde kristallendirildi. Verim: % 95, e.n: 116-118 °C.

(Ib)'nin Klasik hazırlanması:

p-Klorbenzaldehit (0,141 g; 1 mmol) 10 ml mutlak etil alkolde çözüldü ve yine 10 ml mutlak etilalkolde çözülen 2-hidroksianilin (0,109 g; 1 mmol) 50 ml'lik bir balona alındı ve geri soğutucu altında kaynatıldı. Reaksiyonun ilerleyişi ince tabaka kromatoğrafisi (İTK) ile takip edildi (Yürütücü faz, *n*-heksan-etilasetat (4:1) kullanıldı). 2 saat sonunda karışım bir behere alındı ve etil alkol hacmi yaklaşık 10 ml kalacak şekilde ısıtıcıda uzaklaştırıldı. Karışım soğutuldu ve içerisinde 10 ml buzlu su olan bir behere aktarıldı. Karıştırıcıda 10 dakika kadar karıştırıldıktan sonra çöken katı süzgeç kâğıdı ile süzüldü ve mutlak etil alkolde kristallendirildi. Verim: % 63, e.n: 116-118 °C.

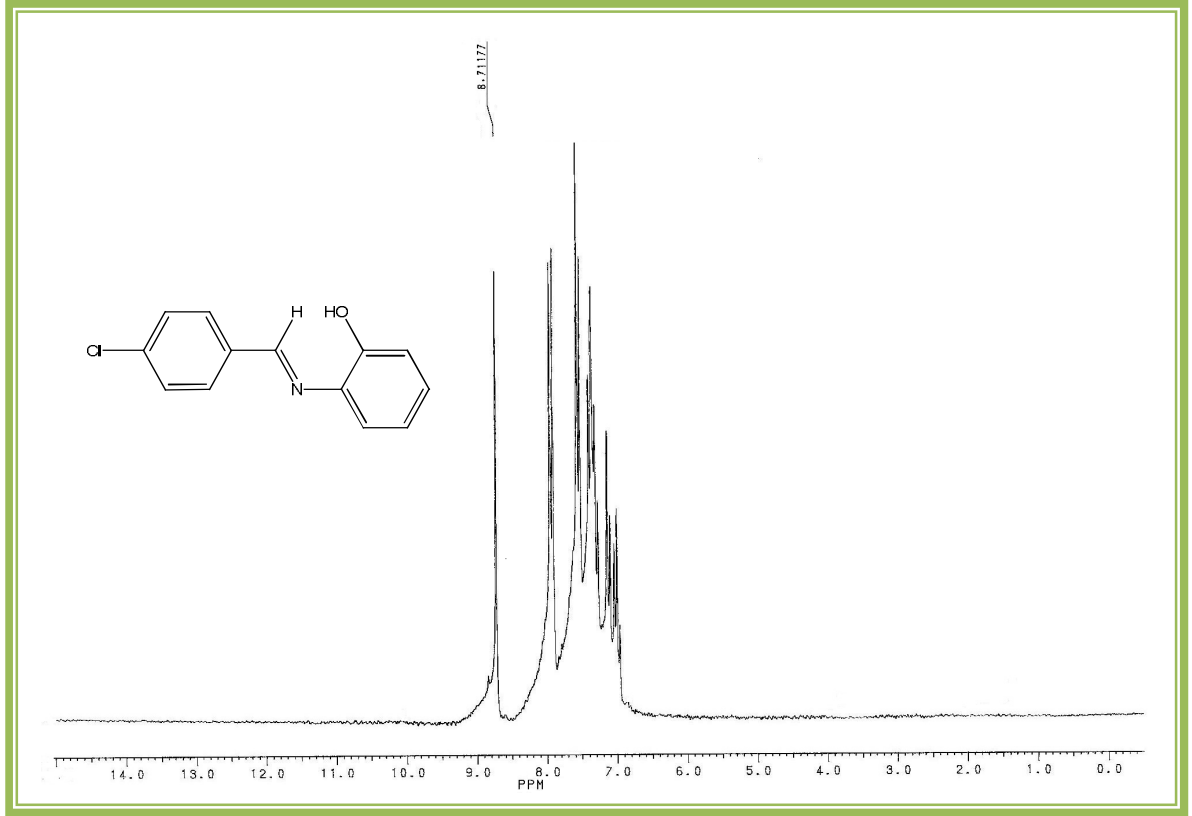
N-(4-Klorbenziliden)-2-hidroksianilin'in (Ib) yapısı IR, ^1H -NMR ve ^{13}C -NMR spektroskopik teknikleri yardımıyla desteklenmiştir. Yapının karakteristik IR titreşim değerleri, ^1H -NMR ve ^{13}C -NMR kimyasal kayma değerleri Çizelge 5.5 ve Çizelge 5.6'da verilmiştir.

p-Klorbenzaldehit'ten sentezlenen bileşiklerin IR spektrumlarında, -OH grubu bulunan bileşikler için -OH bağına ait titreşimler 3304-3368 cm^{-1} aralığındadır. İminlerin C=N bağına ait karakteristik gerilme titreşimleri 1617-1629 cm^{-1} aralığında keskin bir pik şeklinde gözlenmiştir. Aromatik halkalara ait C-H gerilme titreşimleri zayıf bir pik halinde 3030- 3060 cm^{-1} aralığındadır. Aromatik C=C gerilme titreşimleri 1444-1594 cm^{-1} ve C-O gerilme titreşimleri 1236-1249 cm^{-1} aralığında gözlenmiştir. Şekil 5.7'de *N*-(4-klorbenziliden)-2-hidroksianilin'in IR spektrumu verilmiştir.

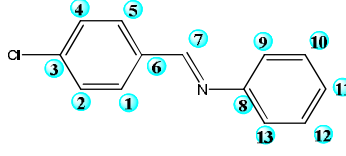


Şekil 5.7. *N*-(4-Klorbenziliden)-2-hidroksianilin'in (**Ib**) IR spektrumu.

p-Klorbenzaldehit'ten sentezlenen bileşiklerin ^1H -NMR spektrumları CDCl_3 'de kaydedildi. CDCl_3 çözücüsüne ait pikler yaklaşık 7,24 ppm civarında görülmektedir. Spektrumlarda $-\text{OH}$ grubu bulunan bileşikler için $-\text{OH}$ bağına ait titreşimler ile ilgili bir değer okunamamıştır. Bu piklerin aromatik bölge altında kaldığı düşünülmektedir. İmin bağına ait $=\text{CH}$ piklerine karşılık gelen kimyasal kayma değerleri 8,47-8,83 ppm aralığında gözlenmiştir. Şekil 5.8'de *N*-(4-klorbenziliden)-2-hidroksianilin'in ^1H -NMR spektrumu verilmiştir.

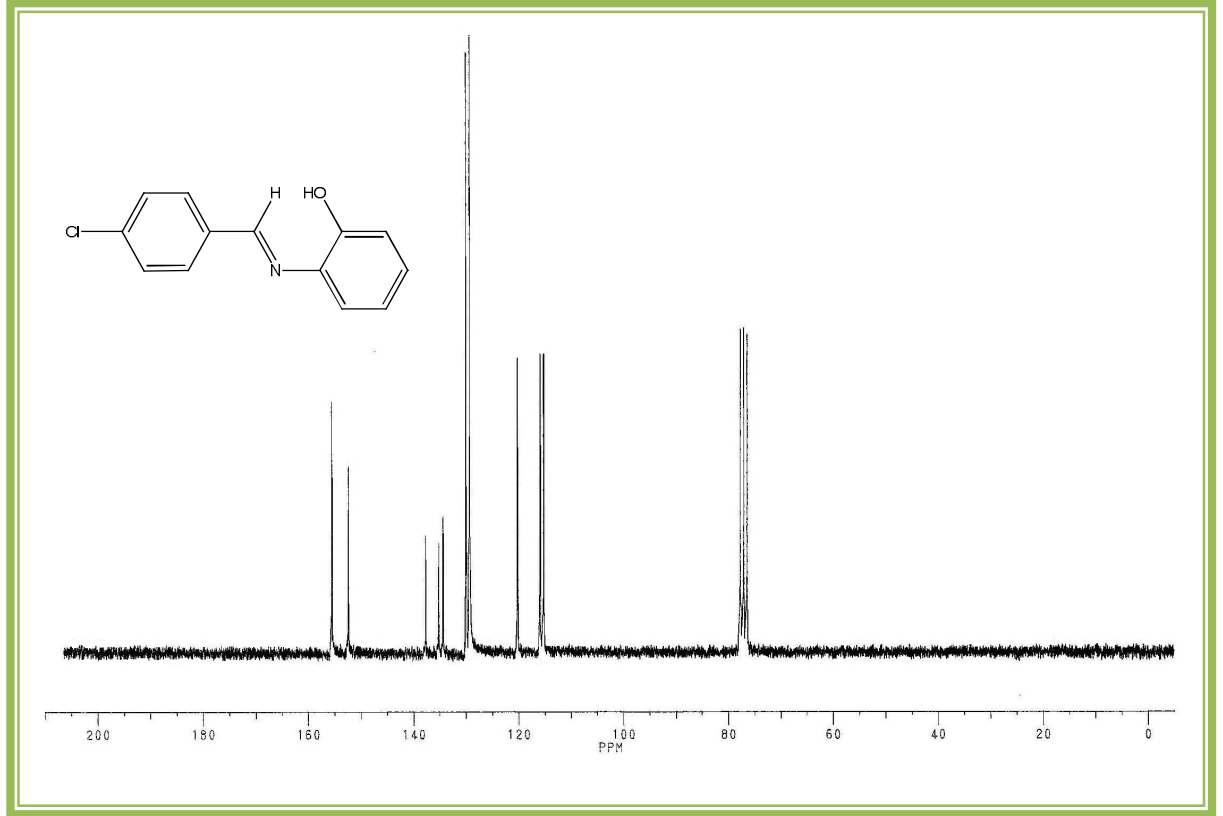


Şekil 5.8. *N*-(4-Klorbenziliden)-2-hidroksianilin'in (Ib) CDCl_3 'daki ^1H -NMR spektrumu.



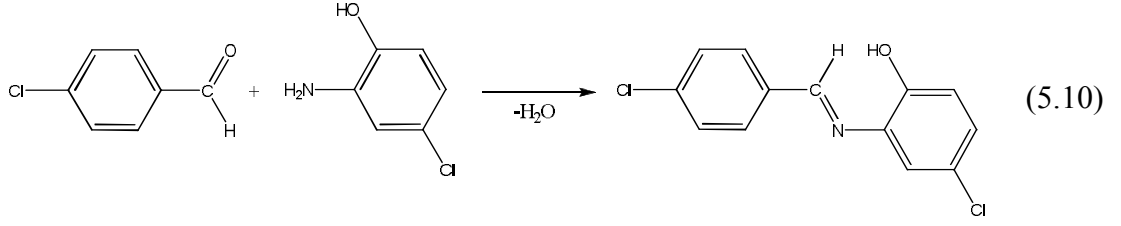
Şekil 5.9. *p*-Klorbenzaldehit'ten sentezlenen imin bileşiklerin yapısal gösterimi.

p-Klorbenzaldehit'ten sentezlenen bileşiklerin $^1\text{H-NMR}$ spektrumları CDCl_3 'de kaydedildi. Spektrumlarda çözücüye ait pikler yaklaşık 77,00 ppm gözlenmiştir. Şekil 5.9'daki numaralandırmayı dikkate alırsak bazı karbonlara ait kimyasal kayma değerleri şöyledir: C_1 ve C_5 129,68-130,06 ppm, C_3 135,12-137,60 ppm, C_7 154,09-158,71 ppm aralığında olduğu tespit edilmiştir. Sentezlenen *N*-(4-klorbenziliden)-2-hidroksianilin'in (**Ib**) $^{13}\text{C-NMR}$ spektrumu Şekil 10'da görülmektedir.



Şekil 5.10. *N*-(4-Klorbenziliden)-2-hidroksianilin'in (**Ib**) CDCl_3 'daki $^{13}\text{C-NMR}$ spektrumu.

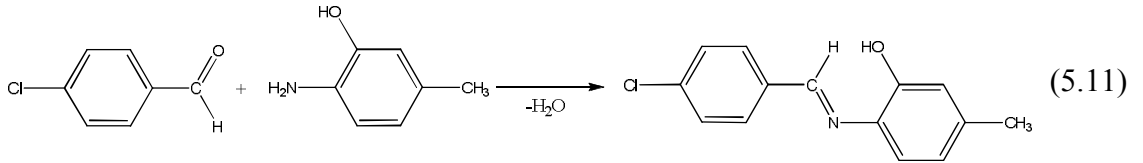
5.2.1.9. *N*-(4-Klorbenziliden)-2-hidroksi-5-kloranilin'in sentezi (IIb):



p-Klorbenzaldehit (0,141 g; 1 mmol) ve 2-hidroksi-5-kloranilin (0,144 g; 1 mmol) 25 ml'lik bir balona alındı ve 2 damla β -etoksietanol ile ısıtıldı. Karışım 360 W'ta mikrodalga ışınlarla maruz bırakıldı. Reaksiyon'un ilerleyişi ince tabaka kromatoğrafisi (İTK) ile takip edildi (Yürütücü faz, *n*-heksan-etilasetat (4:1) kullanıldı). 2,0 dakika sonunda reaksiyonun tamamlandığı anlaşıldı. Balon içeriği 50 ml'lik bir behere alındı ve beher içerisine 10 ml kadar soğuk su ilave edilerek manyetik karıştırıcı altında 10 dakika karıştırıldı. Oluşan katı, süzgeç kâğıdı ile süzülerek 5 ml kadar soğuk etilalkol ile yıkandı. Katı, mutlak etilalkol içerisinde kristallendirildi. Verim: % 92, e.n: 123-125 °C.

N-(4-Klorbenziliden)-2-hidroksi-5-kloranilin'in (IIb) yapısı IR, ¹H-NMR ve ¹³C-NMR spektroskopik teknikleri yardımıyla desteklenmiştir. Yapının karakteristik IR titreşim değerleri, ¹H-NMR ve ¹³C-NMR kimyasal kayma değerleri Çizelge 5.5 ve Çizelge 5.6'da verilmiştir.

5.2.1.10. *N*-(4-Klorbenziliden)-2-hidroksi-4-metilanilin'in sentezi (IIIb):

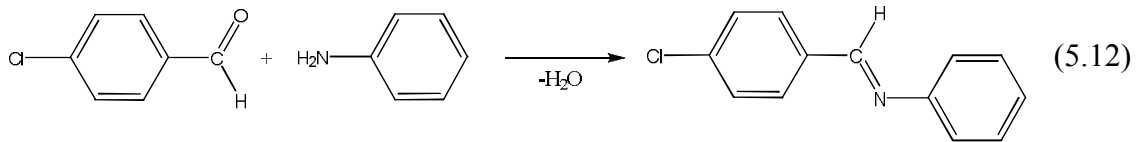


p-Klorbenzaldehit (0,141 g; 1 mmol) ve 2-hidroksi-4-metilanilin (0,123 g; 1 mmol) 25 ml'lik bir balona alındı ve 2 damla β -etoksietanol ile ısıtıldı. Karışım 360 W'ta mikrodalga ışınlarla maruz bırakıldı. Reaksiyon'un ilerleyişi ince tabaka kromatoğrafisi (İTK) ile takip edildi (Yürütücü faz, *n*-heksan-etilasetat (4:1) kullanıldı). 2,0 dakika sonunda reaksiyonun tamamlandığı anlaşıldı. Balon içeriği 50 ml'lik bir behere alındı ve beher içerisine 10 ml kadar soğuk su ilave edilerek manyetik karıştırıcı altında 10 dakika karıştırıldı. Oluşan katı,

süzgeç kâğıdı ile süzülerek 5 ml kadar soğuk etilalkol ile yıkandı. Katı, mutlak etilalkol içerisinde kristallendirildi. Verim: % 91, e.n: 134-137 °C.

N-(4-Klorbenziliden)-2-hidroksi-4-metilanilin'in (**IIIb**) yapısı IR, ¹H-NMR ve ¹³C-NMR spektroskopik teknikleri yardımıyla desteklenmiştir. Yapının karakteristik IR titreşim değerleri, ¹H-NMR ve ¹³C-NMR kimyasal kayma değerleri Çizelge 5.5 ve Çizelge 5.6'da verilmiştir.

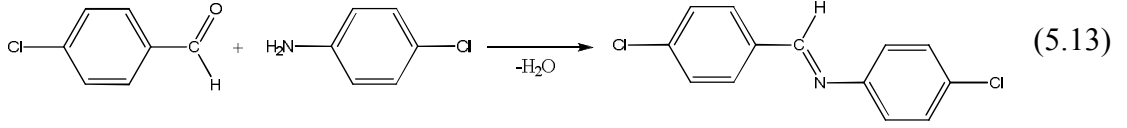
5.2.1.11. *N*-(4-Klorbenziliden)anilin'in sentezi (**IVb**):



p-Klorbenzaldehit (0,141 g; 1 mmol) ve anilin (0,093 g; 1 mmol) 25 ml'lik bir balona alındı ve 2 damla β -etoksietanol ile ısıtıldı. Karışım 360 W'ta mikrodalga ışınlarla maruz bırakıldı. Reaksiyon'un ilerleyişi ince tabaka kromatoğrafisi (İTK) ile takip edildi (Yürütücü faz, *n*-heksan-etilasetat (4:1) kullanıldı). 1,0 dakika sonunda reaksiyonun tamamlandığı anlaşıldı. Balon içeriği 50 ml'lik bir behere alındı ve beher içerisine 10 ml kadar soğuk su ilave edilerek manyetik karıştırıcı altında 10 dakika karıştırıldı. Oluşan katı, süzgeç kâğıdı ile süzülerek 5 ml kadar soğuk etilalkol ile yıkandı. Katı, mutlak etilalkol içerisinde kristallendirildi. Verim: % 98, e.n: 63-66 °C; Lit, 64-65 °C (Margerum ve Sousa, 1965).

N-(4-Klorbenziliden)anilin'in sentezi (**IVb**) yapısı IR, ¹H-NMR ve ¹³C-NMR spektroskopik teknikleri yardımıyla desteklenmiştir. Yapının karakteristik IR titreşim değerleri, ¹H-NMR ve ¹³C-NMR kimyasal kayma değerleri Çizelge 5.5 ve Çizelge 5.6'da verilmiştir.

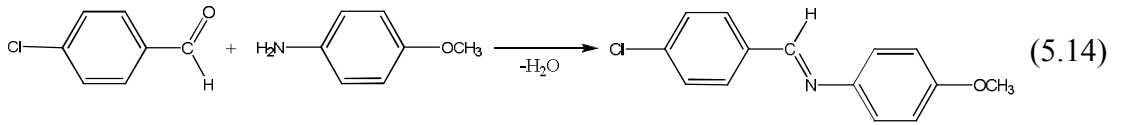
5.2.1.12. *N*-(4-Klorbenziliden)-4-kloranilin'in sentezi (Vb):



p-Klorbenzaldehit (0,141 g; 1 mmol) ve 4-kloranilin (0,128 g; 1 mmol) 25 ml'lik bir balona alındı ve 2 damla β -etoksietanol ile ısıtıldı. Karışım 360 W'ta mikrodalga ışınlarla maruz bırakıldı. Reaksiyon'un ilerleyişi ince tabaka kromatoğrafisi (İTK) ile takip edildi (Yürütücü faz, n-heksan-etilasetat (4:1) kullanıldı). 1,5 dakika sonunda reaksiyonun tamamlandığı anlaşıldı. Balon içeriği 50 ml'lik bir behere alındı ve beher içerisine 10 ml kadar soğuk su ilave edilerek manyetik karıştırıcı altında 10 dakika karıştırıldı. Oluşan katı, süzgeç kağıdı ile süzülerek 5 ml kadar soğuk etilalkol ile yıkandı. Katı, mutlak etilalkol içerisinde kristallendirildi. Verim: % 94, e.n: 110-111 °C; Lit, 110-111 °C (Margerum ve Sousa, 1965).

N-(4-Klorbenziliden)-4-kloranilin'in (Vb) yapısı IR, ^1H -NMR ve ^{13}C -NMR spektroskopik teknikleri yardımıyla desteklenmiştir. Yapının karakteristik IR titreşim değerleri, ^1H -NMR ve ^{13}C -NMR kimyasal kayma değerleri Çizelge 5.5 ve Çizelge 5.6'da verilmiştir.

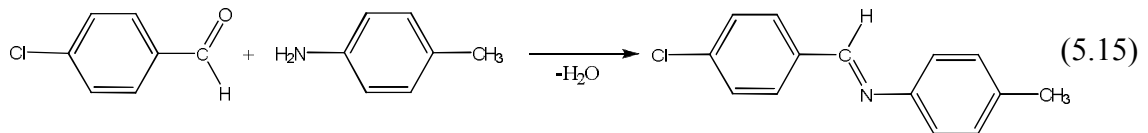
5.2.1.13. *N*-(4-Klorbenziliden)-4-metoksianilin'in sentezi (Vİb):



p-Klorbenzaldehit (0,141 g; 1 mmol) ve 4-metoksianilin (0,123 g; 1 mmol) 25 ml'lik bir balona alındı ve 2 damla β -etoksietanol ile ısıtıldı. Karışım 360 W'ta mikrodalga ışınlarla maruz bırakıldı. Reaksiyon'un ilerleyişi ince tabaka kromatoğrafisi (İTK) ile takip edildi (Yürütücü faz, n-heksan-etilasetat (4:1) kullanıldı). 3,0 dakika sonunda reaksiyonun tamamlandığı anlaşıldı. Balon içeriği 50 ml'lik bir behere alındı ve beher içerisine 10 ml kadar soğuk su ilave edilerek manyetik karıştırıcı altında 10 dakika karıştırıldı. Oluşan katı, süzgeç kağıdı ile süzülerek 5 ml kadar soğuk etilalkol ile yıkandı. Katı, mutlak etilalkol içerisinde kristallendirildi. Verim: % 91, e.n: 124-126 °C; Lit, 124-125 °C (Schmeyers ve ark, 1998).

N-(4-Klorbenziliden)-4-metoksianilin'in (**VIb**) yapısı IR, ^1H -NMR ve ^{13}C -NMR spektroskopik teknikleri yardımıyla desteklenmiştir. Yapının karakteristik IR titreşim değerleri, ^1H -NMR ve ^{13}C -NMR kimyasal kayma değerleri Çizelge 5.5 ve Çizelge 5.6'da verilmiştir.

5.2.1.14. *N*-(4-Klorbenziliden)-4-metilanilin'in sentezi (**VIIb**):



p-Klorbenzaldehit (0,141 g; 1 mmol) ve 4-metilanilin (0,107 g; 1 mmol) 25 ml'lik bir balona alındı ve 2 damla β -etoksietanol ile ısıtıldı. Karışım 360 W'ta mikrodalga ışınlarla maruz bırakıldı. Reaksiyon'un ilerleyişi ince tabaka kromatoğrafisi (İTK) ile takip edildi (Yürütücü faz, *n*-heksan-etilasetat (4:1) kullanıldı). 1,5 dakika sonunda reaksiyonun tamamlandığı anlaşıldı. Balon içeriği 50 ml'lik bir behere alındı ve beher içerisine 10 ml kadar soğuk su ilave edilerek manyetik karıştırıcı altında 10 dakika karıştırıldı. Oluşan katı, süzgeç kağıdı ile süzülerek 5 ml kadar soğuk etilalkol ile yıkandı. Katı, mutlak etilalkol içerisinde kristallendirildi. Verim: % 93, e.n: 126-128 °C; 125°C (Schmeyers ve ark, 1998).

N-(4-Klorbenziliden)-4-metilanilin'in (**VIIb**) yapısı IR, ^1H -NMR ve ^{13}C -NMR spektroskopik teknikleri yardımıyla desteklenmiştir. Yapının karakteristik IR titreşim değerleri, ^1H -NMR ve ^{13}C -NMR kimyasal kayma değerleri Çizelge 5.5 ve Çizelge 5.6'da verilmiştir.

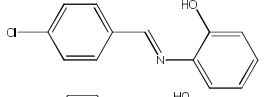
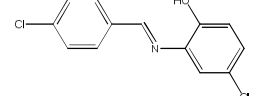
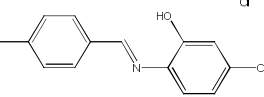
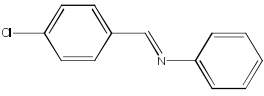
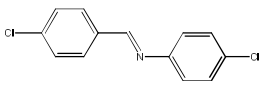
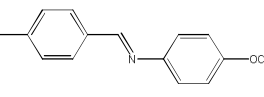
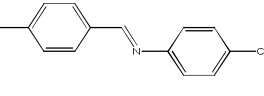
Çizelge 5.4. *p*-Klorbenzaldehit'ten sentezlenen imin bileşiklerinin klasik ve mikrodalga yönteminde elde edilen reaksiyon verimleri ve süreleri.

Bileşik	Mikrodalga			Klasik		E.N (°C)	Rf (n-hekzan-etilasetat) (4:1)
	Watt	Süre (dk)	Verim (%)	Süre (dk)	Verim (%)		
Ib	360	1,5	95	120	63	116-118	0,54
IIb	360	2,0	92	-	-	123-125	0,52
IIIb	360	2,0	91	-	-	134-137	0,58
IVb	360	1,0	98	120	79	63-66(64-65) ^a	0,70
Vb	360	1,5	94	-	-	110-111(110-111) ^a	0,66
VIb	360	3,0	91	-	-	124-126 (124-125) ^b	0,52
VIIb	360	1,5	93	-	-	126-128 (125) ^b	0,72

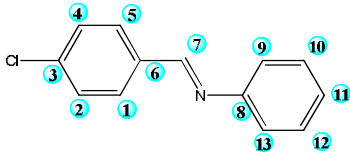
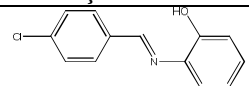
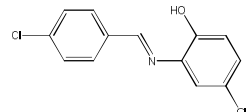
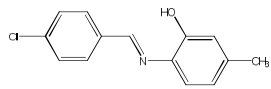
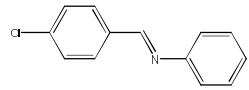
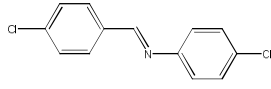
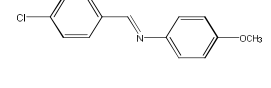
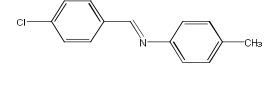
a : (Margerum ve Sousa, 1965)

b : (Schmeyers ve ark, 1998)

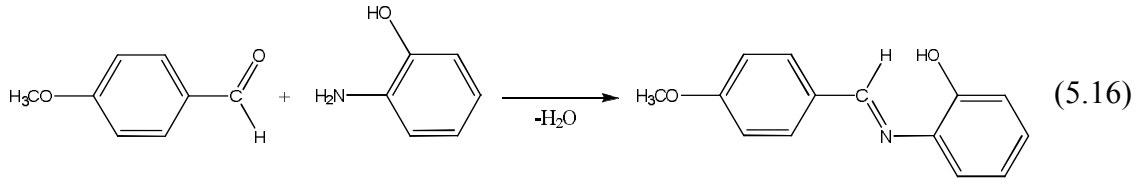
Çizelge 5.5. *p*-Klorbenzalhit'den sentezlenen imin bileşiklerinin IR Titreşimi (cm⁻¹) ve ¹H-NMR Kimyasal kayma (ppm) değerleri.

Bileşik	IR Titreşim Değerleri (cm ⁻¹)					¹ H-NMR Kimyasal Kayma değerleri (ppm)		
	$\nu_{C=N}$	ν_{CH} (Aromatik)	$\nu_{C=C}$ (Aromatik)	ν_{OH} (Amin)	ν_{C-O}	-CH=N-	Aromatik Protonlar	Alifatik Protonlar
Ib 	1624	3043	1584-1481	3304	1236	8,83	6,96-7,94	-
IIb 	1626	3060	1586-1478	3364	1238	8,66	7,00-7,93	-
IIIb 	1629	3060	1573-1492	3368	1244	8,72	6,78-7,94	2,42
IVb 	1617	3066	1575-1444	-	-	8,46	7,16-7,91	-
Vb 	1622	3058	1584-1484	-	-	8,47	7,20-7,93	-
VIb 	1619	3056	1594-1454	-	1249	8,52	6,99-7,92	3,91
VIIb 	1623	3030	1583-1449	-	-	8,51	7,20-7,94	2,46

Çizelge 5.6. *p*-Klorbenzaldehit'ten sentezlenen imin bileşiklerinin ^{13}C -NMR Kimyasal kayma (ppm) değerleri.

		Kimyasal Kayma Değerleri (ppm)													
Bileşik		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 _X
Ib		129,85	129,20	135,12	129,20	129,85	134,29	155,49	137,64	152,35	115,14	129,16	115,80	120,13	-
IIb		130,06	129,28	135,86	129,28	130,06	133,87	156,75	138,21	150,94	116,16	128,77	116,19	125,07	-
IIIb		129,72	129,16	137,40	129,16	129,72	134,54	154,09	139,81	152,34	115,36	132,60	115,67	120,93	21,48
IVb		129,91	129,03	137,32	129,03	129,91	134,70	158,71	151,66	120,82	129,16	126,15	129,16	120,82	-
Vb		129,97	129,10	137,60	129,10	129,97	134,40	159,06	150,04	122,16	129,42	131,71	129,42	122,16	-
VIb		129,68	128,98	136,90	128,98	129,68	134,95	158,46	144,45	122,20	114,40	156,65	114,40	122,20	55,47
VIIb		129,82	129,00	137,12	129,00	129,82	134,85	157,89	149,03	120,78	129,78	136,09	129,78	120,78	20,99

5.2.1.15. *N*-(4-Metoksibenziliden)-2-hidroksianilin'in sentezi (Ic):



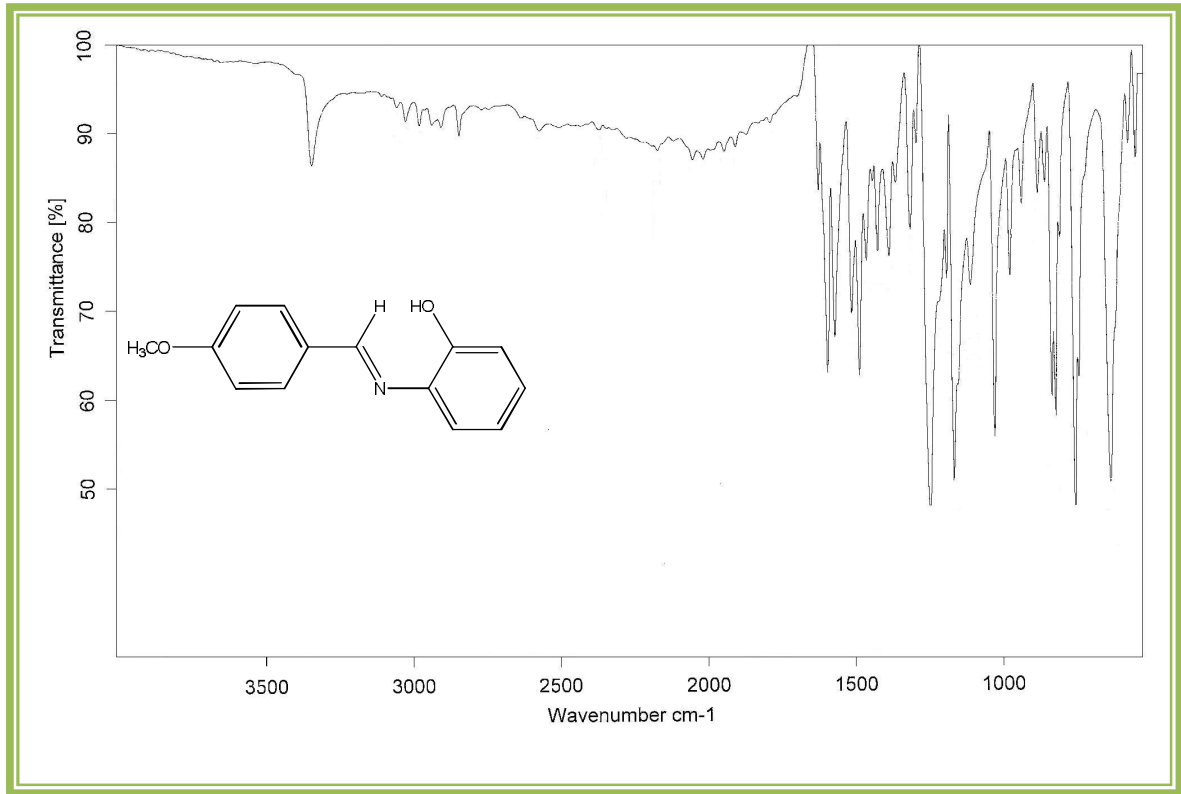
p-Metoksibenzaldehit (0,136 g; 1 mmol) ve 2-hidroksianilin (0,109 g; 1 mmol) 25 ml'lik bir balona alındı ve 2 damla β -etoksietanol ile ısıtıldı. Karışım 360 W'ta mikrodalga ışınlarla maruz bırakıldı. Reaksiyon'un ilerleyişi ince tabaka kromatoğrafisi (İTK) ile takip edildi (Yürütücü faz, *n*-heksan-etilasetat (4:1) kullanıldı). 1,5 dakika sonunda reaksiyonun tamamlandığı anlaşıldı. Balon içeriği 50 ml'lik bir behere alındı ve beher içerisine 10 ml kadar soğuk su ilave edilerek manyetik karıştırıcı altında 10 dakika karıştırıldı. Oluşan katı, süzgeç kağıdı ile süzülerek 5 ml kadar soğuk etilalkol ile yıkandı. Katı, mutlak etilalkol içerisinde kristallendirildi. Verim: % 92, e.n: 90-91°C; Lit, 91-93 °C (Tauer ve Grellmann, 1981).

(Ic)'nin Klasik hazırlanması:

p-Metoksibenzaldehit (0,136 g; 1 mmol) 10 ml mutlak etil alkolde çözüldü ve yine 10 ml mutlak etilalkolde çözülen 2-hidroksianilin (0,109 g; 1 mmol) 50 ml'lik bir balona alındı ve geri soğutucu altında kaynatıldı. Reaksiyonun ilerleyişi ince tabaka kromatoğrafisi (İTK) ile takip edildi (Yürütücü faz, *n*-heksan-etilasetat (4:1) kullanıldı). 2 saat sonunda karışım bir behere alındı ve etil alkol hacmi yaklaşık 10 ml kalacak şekilde ısıtıcıda uzaklaştırıldı. Karışım soğutuldu ve içerisinde 10 ml buzlu su olan bir behere aktarıldı. Karıştırıcıda 10 dakika kadar karıştırıldıktan sonra çöken katı süzgeç kâğıdı ile süzüldü ve mutlak etil alkolde kristallendirildi. Verim: % 67, e.n: Lit, 90-91 °C (Tauer ve Grellmann, 1981).

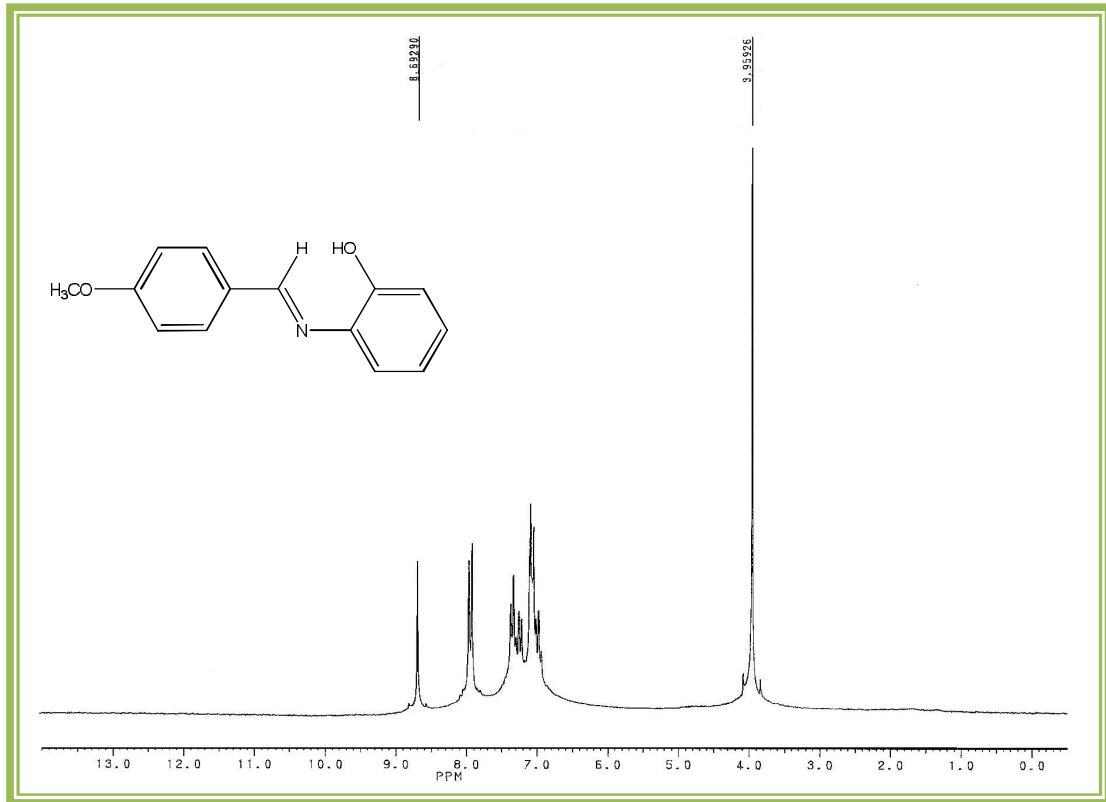
N-(4-Metoksibenziliden)-2-hidroksianilin'in (Ic) yapısı IR, ¹H-NMR ve ¹³C-NMR spektroskopik teknikleri yardımıyla desteklenmiştir. Yapının karakteristik IR titreşim değerleri, ¹H-NMR ve ¹³C-NMR kimyasal kayma değerleri Çizelge 5.8 ve Çizelge 5.9'da verilmiştir.

p-Metoksibenzaldehit'ten sentezlenen bileşiklerin IR spektrumlarında, -OH grubu bulunan bileşikler için -OH bağına ait titreşimler 3323-3344 cm^{-1} aralığındadır. İminlerin C=N bağına ait karakteristik gerilme titreşimleri 1620-1626 cm^{-1} aralığında keskin bir pik şeklinde gözlenmiştir. Aromatik halkalara ait C-H gerilme titreşimleri zayıf bir pik halinde 3017-3075 cm^{-1} aralığındadır. Aromatik C=C gerilme titreşimleri 1438-1603 cm^{-1} ve C-O gerilme titreşimleri 1235-12450 cm^{-1} aralığında gözlenmiştir. Şekil 5.11'de *N*-(4-metoksibenziliden)-2-hidroksianilin'in IR spektrumu verilmiştir.

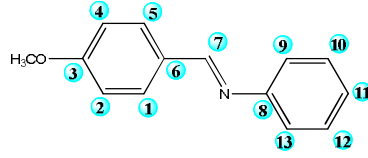


Şekil 5.11. *N*-(4-Metoksibenziliden)-2-hidroksianilin'in (Ic) IR spektrumu.

p-Metoksibenzaldehit'ten sentezlenen bileşiklerin ^1H -NMR spektrumları CDCl_3 'de kaydedildi. CDCl_3 çözücüsüne ait pikler yaklaşık 7,24 ppm civarında görülmektedir. Spektrumlarda $-\text{OH}$ grubu bulunan bileşikler için $-\text{OH}$ bağına ait titreşimler ile ilgili bir değer okunamamıştır. Bu piklerin aromatik bölge altında kaldığı düşünülmektedir. İmin bağına ait $=\text{CH}$ piklerine karşılık gelen kimyasal kayma değerleri 8,34-8,69 ppm aralığında gözlenmiştir. Şekil 5.12'de *N*-(4-metoksibenziliden)-2-hidroksianilin'in ^1H -NMR spektrumu verilmiştir.

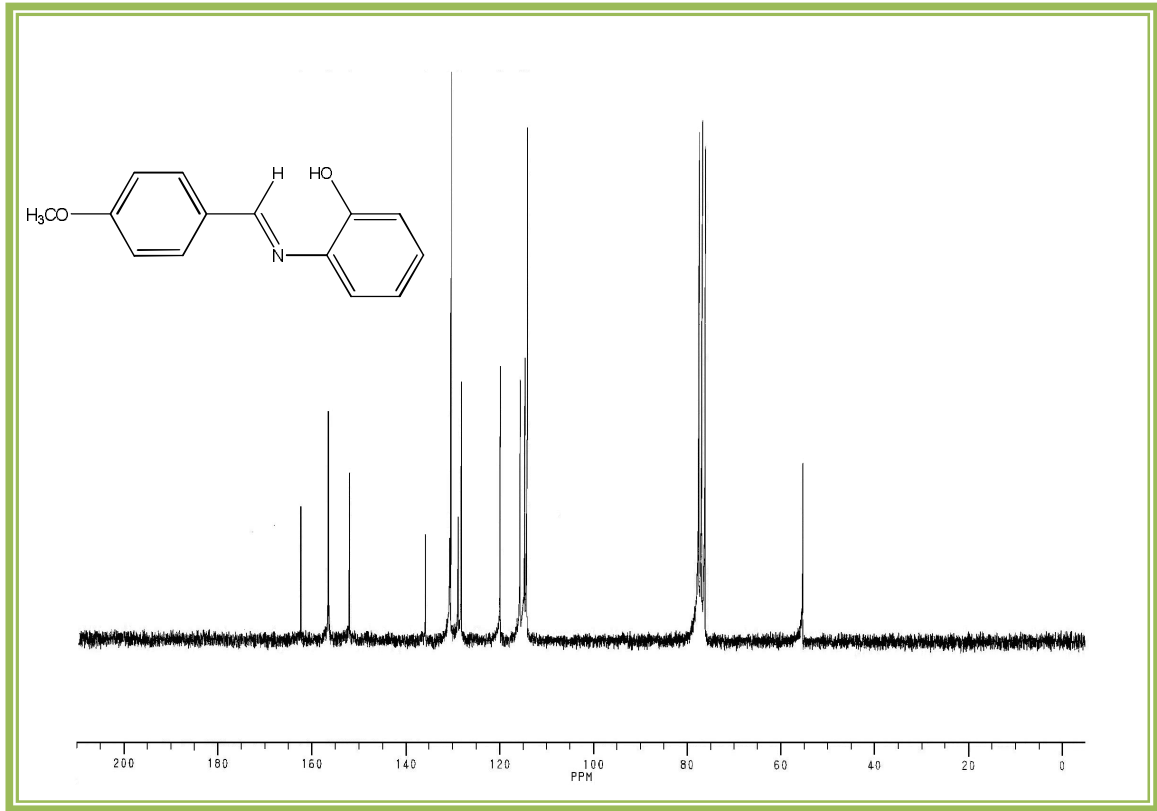


Şekil 5.12. *N*-(4-Metoksibenziliden)-2-hidroksianilin'in (Ic) CDCl_3 'daki ^1H -NMR spektrumu.



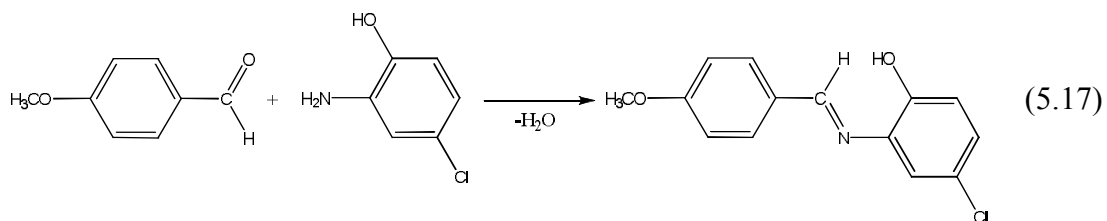
Şekil 5.13. *p*-Metoksibenzaldehit'ten sentezlenen imin bileşiklerin yapısal gösterimi.

p-Metoksibenzaldehit'ten sentezlenen bileşiklerin ^{13}C -NMR spektrumları CDCl_3 'de kaydedildi. Spektrumlarda çözücüye ait pikler yaklaşık 77,00 ppm gözlenmiştir. Şekil 5.13'teki numaralandırmayı dikkate alırsak bazı karbonlara ait kimyasal kayma değerleri şöyledir: C_1 ve C_5 130,29-130,85 ppm, C_3 162,06-162,92 ppm, C_7 155,25-159,66 ppm aralığında olduğu tespit edilmiştir. Sentezlenen *N*-(4-metoksibenziliden)-2-hidroksianilin'in (**Ic**) ^{13}C -NMR spektrumu Şekil 5.14'de görülmektedir.



Şekil 5.14. *N*-(4-Metoksibenziliden)-2-hidroksianilin'in (**Ic**) CDCl_3 'daki ^{13}C -NMR spektrumu.

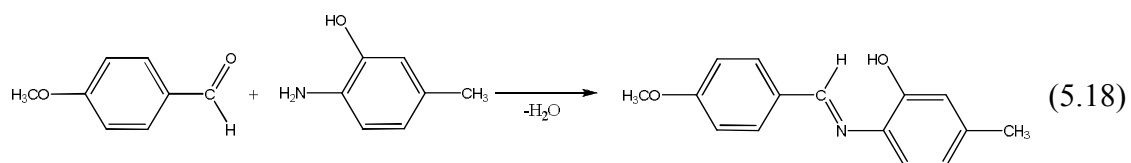
5.2.1.16. *N*-(4-Metoksibenziliden)-2-hidroksi-5-kloranilin'in sentezi (IIc):



p-Metoksibenzaldehit (0,136 g; 1 mmol) ve 2-hidroksi-5-kloranilin (0,144 g; 1 mmol) 25 ml'lik bir balona alındı ve 2 damla β -etoksietanol ile ısıtıldı. Karışım 360 W'ta mikrodalga ışınlarına maruz bırakıldı. Reaksiyon'un ilerleyişi ince tabaka kromatoğrafisi (İTK) ile takip edildi (Yürütücü faz, *n*-heksan-etilasetat (4:1) kullanıldı). 1,0 dakika sonunda reaksiyonun tamamlandığı anlaşıldı. Balon içeriği 50 ml'lik bir behere alındı ve beher içerisine 10 ml kadar soğuk su ilave edilerek manyetik karıştırıcı altında 10 dakika karıştırıldı. Oluşan katı, süzgeç kâğıdı ile süzülerek 5 ml kadar soğuk etilalkol ile yıkandı. Katı, mutlak etilalkol içerisinde kristallendirildi. Verim: % 95, e.n: 86-88 °C.

N-(4-Metoksibenziliden)-2-hidroksi-5-kloranilin'in (IIc) yapısı IR, ¹H-NMR ve ¹³C-NMR spektroskopik teknikleri yardımıyla desteklenmiştir. Yapının karakteristik IR titreşim değerleri, ¹H-NMR ve ¹³C-NMR kimyasal kayma değerleri Çizelge 5.8 ve Çizelge 5.9'da verilmiştir.

5.2.1.17. *N*-(4-Metoksibenziliden)-2-hidroksi-4-metilanilin'in sentezi (IIIc):

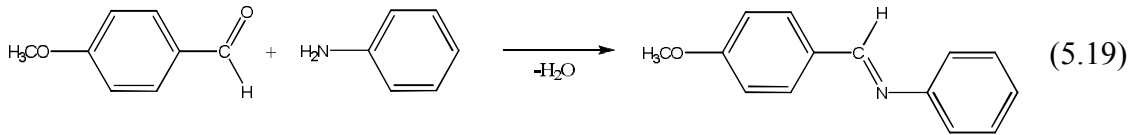


p-Metoksibenzaldehit (0,136 g; 1 mmol) ve 2-hidroksi-4-metilanilin (0,123 g; 1 mmol) 25 ml'lik bir balona alındı ve 2 damla β -etoksietanol ile ısıtıldı. Karışım 360 W'ta mikrodalga ışınlarına maruz bırakıldı. Reaksiyon'un ilerleyişi ince tabaka kromatoğrafisi (İTK) ile takip edildi (Yürütücü faz, *n*-heksan-etilasetat (4:1) kullanıldı). 1,5 dakika sonunda reaksiyonun tamamlandığı anlaşıldı. Balon içeriği 50 ml'lik bir behere alındı ve beher içerisine 10 ml kadar soğuk su ilave edilerek manyetik karıştırıcı altında 10 dakika karıştırıldı.

Oluşan katı, süzgeç kâğıdı ile süzülerek 5 ml kadar soğuk etilalkol ile yıkandı. Katı, mutlak etilalkol içerisinde kristallendirildi. Verim: % 93, e.n: 86-87 °C.

N-(4-Metoksibenziliden)-2-hidroksi-4-metilanilin'in (**IIIc**) yapısı IR, ¹H-NMR ve ¹³C-NMR spektroskopik teknikleri yardımıyla desteklenmiştir. Yapının karakteristik IR titreşim değerleri, ¹H-NMR ve ¹³C-NMR kimyasal kayma değerleri Çizelge 5.8 ve Çizelge 5.9'da verilmiştir.

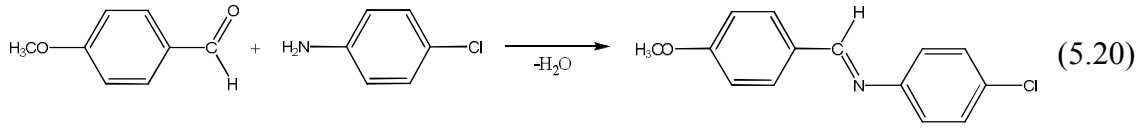
5.2.1.18. *N*-(4-Metoksibenziliden)anilin'in sentezi (**IVc**):



p-Metoksibenzaldehit (0,136 g; 1 mmol) ve anilin (0,093 g; 1 mmol) 25 ml'lik bir balona alındı ve 2 damla β -etoksietanol ile ısıtıldı. Karışım 360 W'ta mikrodalga ışınlarla maruz bırakıldı. Reaksiyon'un ilerleyişi ince tabaka kromatografisi (İTK) ile takip edildi (Yürütücü faz, n-hekzan-etilasetat (4:1) kullanıldı). 1,0 dakika sonunda reaksiyonun tamamlandığı anlaşıldı. Balon içeriği 50 ml'lik bir behere alındı ve beher içerisine 10 ml kadar soğuk su ilave edilerek manyetik karıştırıcı altında 10 dakika karıştırıldı. Oluşan katı, süzgeç kâğıdı ile süzülerek 5 ml kadar soğuk etilalkol ile yıkandı. Katı, mutlak etilalkol içerisinde kristallendirildi. Verim: % 97, e.n: 58-60 °C; Lit, 63-63,5 °C (Margerum ve Sousa, 1965).

N-(4-Metoksibenziliden)anilin'in (**IVc**) yapısı IR, ¹H-NMR ve ¹³C-NMR spektroskopik teknikleri yardımıyla desteklenmiştir. Yapının karakteristik IR titreşim değerleri, ¹H-NMR ve ¹³C-NMR kimyasal kayma değerleri Çizelge 5.8 ve Çizelge 5.9'da verilmiştir.

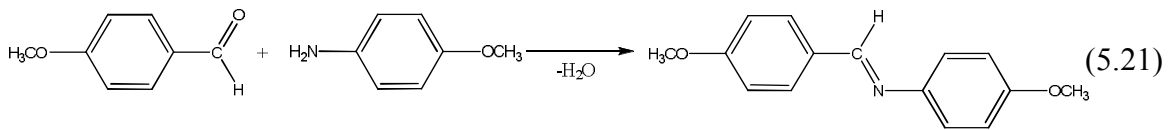
5.2.1.19. *N*-(4-Metoksibenziliden)-4-kloranilin'in sentezi (Vc):



p-Metoksibenzaldehit (0,136 g; 1 mmol) ve 4-kloranilin (0,128 g; 1 mmol) 25 ml'lik bir balona alındı ve 2 damla β -etoksietanol ile ısıtıldı. Karışım 360 W'ta mikrodalga ışınlarla maruz bırakıldı. Reaksiyon'un ilerleyişi ince tabaka kromatoğrafisi (İTK) ile takip edildi (Yürütücü faz, n-heksan-etilasetat (4:1) kullanıldı). 1,5 dakika sonunda reaksiyonun tamamlandığı anlaşıldı. Balon içeriği 50 ml'lik bir behere alındı ve beher içerisine 10 ml kadar soğuk su ilave edilerek manyetik karıştırıcı altında 10 dakika karıştırıldı. Oluşan katı, süzgeç kâğıdı ile süzülerek 5 ml kadar soğuk etilalkol ile yıkandı. Katı, mutlak etilalkol içerisinde kristallendirildi. Verim: % 97, e.n: 90-92 °C.

N-(4-Metoksibenziliden)-4-kloranilin'in (Vc) yapısı IR, ¹H-NMR ve ¹³C-NMR spektroskopik teknikleri yardımıyla desteklenmiştir. Yapının karakteristik IR titreşim değerleri, ¹H-NMR ve ¹³C-NMR kimyasal kayma değerleri Çizelge 5.8 ve Çizelge 5.9'da verilmiştir.

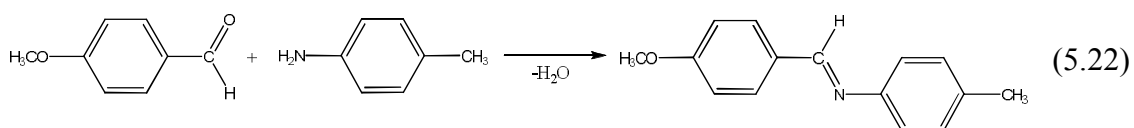
5.2.1.20. *N*-(4-Metoksibenziliden)-4-metoksianilin'in sentezi (VIc):



p-Metoksibenzaldehit (0,136 g; 1 mmol) ve 4-metoksianilin (0,123 g; 1 mmol) 25 ml'lik bir balona alındı ve 2 damla β -etoksietanol ile ısıtıldı. Karışım 360 W'ta mikrodalga ışınlarla maruz bırakıldı. Reaksiyon'un ilerleyişi ince tabaka kromatoğrafisi (İTK) ile takip edildi (Yürütücü faz, n-heksan-etilasetat (4:1) kullanıldı). 1,5 dakika sonunda reaksiyonun tamamlandığı anlaşıldı. Balon içeriği 50 ml'lik bir behere alındı ve beher içerisine 10 ml kadar soğuk su ilave edilerek manyetik karıştırıcı altında 10 dakika karıştırıldı. Oluşan katı, süzgeç kâğıdı ile süzülerek 5 ml kadar soğuk etilalkol ile yıkandı. Katı, mutlak etilalkol içerisinde kristallendirildi. Verim: % 95, e.n: 147-149 °C; Lit, 145-146 °C (Margerum ve Sousa, 1965).

N-(4-Metoksibenziliden)-4-metoksianilin'in (**VIc**) yapısı IR, ^1H -NMR ve ^{13}C -NMR spektroskopik teknikleri yardımıyla desteklenmiştir. Yapının karakteristik IR titreşim değerleri, ^1H -NMR ve ^{13}C -NMR kimyasal kayma değerleri Çizelge 5.8 ve Çizelge 5.9'da verilmiştir.

5.2.1.21. *N*-(4-Metoksibenziliden)-4-metilanilin'in sentezi (**VIIc**):



p-Metoksibenzaldehit (0,136 g; 1 mmol) ve 4-metilanilin (0,107 g; 1 mmol) 25 ml'lik bir balona alındı ve 2 damla β -etoksietanol ile ısıtıldı. Karışım 360 W'ta mikrodalga ışınlarla maruz bırakıldı. Reaksiyon'un ilerleyişi ince tabaka kromatografisi (İTK) ile takip edildi (Yürütücü faz, *n*-heksan-etilasetat (4:1) kullanıldı). 1,5 dakika sonunda reaksiyonun tamamlandığı anlaşıldı. Balon içeriği 50 ml'lik bir behere alındı ve beher içerisine 10 ml kadar soğuk su ilave edilerek manyetik karıştırıcı altında 10 dakika karıştırıldı. Oluşan katı, süzgeç kâğıdı ile süzülerek 5 ml kadar soğuk etilalkol ile yıkandı. Katı, mutlak etilalkol içerisinde kristallendirildi. Verim: % 91, e.n: 92-93 °C; Lit, 91-92 °C (Margerum ve Sousa, 1965).

N-(4-Metoksibenziliden)-4-metilanilin'in (**VIIc**) yapısı IR, ^1H -NMR ve ^{13}C -NMR spektroskopik teknikleri yardımıyla desteklenmiştir. Yapının karakteristik IR titreşim değerleri, ^1H -NMR ve ^{13}C -NMR kimyasal kayma değerleri Çizelge 5.8 ve Çizelge 5.9'da verilmiştir.

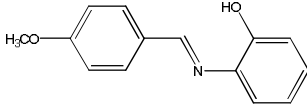
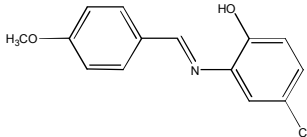
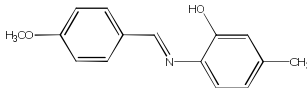
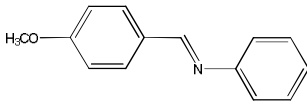
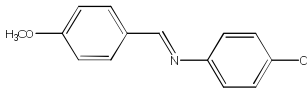
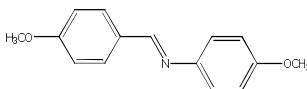
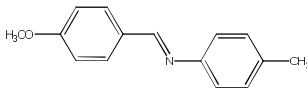
Çizelge 5.7. *p*-Metoksibenzaldehit'den sentezlenen imin bileşiklerinin klasik ve mikrodalga yönteminde elde edilen reaksiyon verimleri ve süreleri.

Bileşik	Mikrodalga			Klasik		E.N (°C)	Rf (n-hekzan-etilasetat) (4:1)
	Watt	Süre (dk)	Verim (%)	Süre (dk)	Verim (%)		
Ic	360	1,5	92	120	67	90-91(91-93) ^a	0,34
IIc	360	1,0	95	-	-	86-88	0,40
IIIc	360	1,5	93	-	-	86-87	0,40
IVc	360	1,0	97	120	73	58-60(63-63,5) ^b	0,52
Vc	360	1,5	97	-	-	90-92	0,46
VIc	360	1,5	95	-	-	147-149(145-146) ^b	0,38
VIIc	360	1,5	91	-	-	92-93(91-92) ^b	0,54

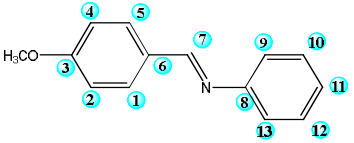
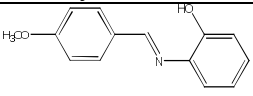
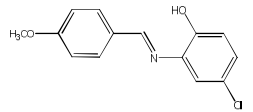
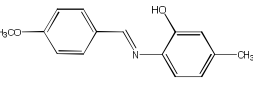
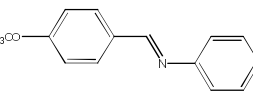
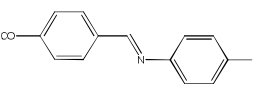
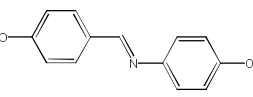
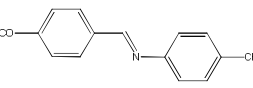
a : (Tauer ve Grellmann, 1981)

b: (Margerum ve Sousa, 1965)

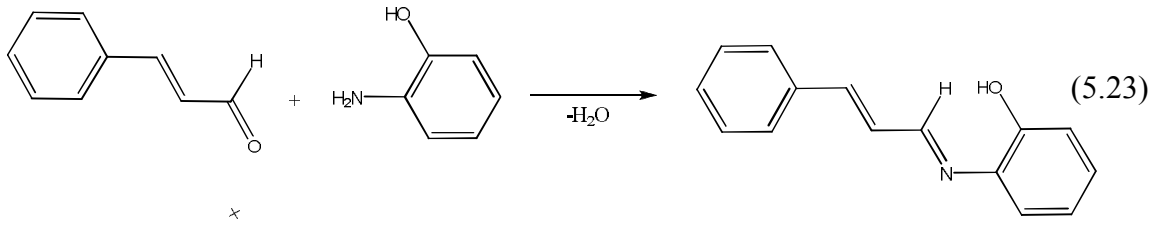
Çizelge 5.8. *p*-Metoksibenzaldehit'ten sentezlenen imin bileşiklerinin IR Titreşimi (cm⁻¹) ve ¹H-NMR Kimyasal kayma (ppm) değerleri.

Bileşik	IR Titreşim Değerleri (cm ⁻¹)					¹ H-NMR Kimyasal Kayma değerleri (ppm)		
	$\nu_{C=N}$	ν_{C-H} (Aromatik)	$\nu_{C=C}$ (Aromatik)	ν_{OH} (Amin)	ν_{C-O}	-CH=N-	Aromatik Protonlar	Alifatik Protonlar
Ic 	1621	3045	1591-1458	3335	1245	8,69	6,94-7,97	3,96
IIc 	1622	3066	1593-1441	3344	1245	8,55	6,89-7,87	3,88
IIIc 	1626	3017	1599-1453	3323	1250	8,58	6,67-7,86	3,86 ve 2,31
IVc 	1626	3066	1602-1441	-	1235	8,37	6,65-7,86	3,86
Vc 	1620	3068	1602-1441	-	1248	8,34	6,94-7,84	3,86
VIc 	1621	3066	1603-1438	-	1246	8,45	6,99-7,90	3,88 ve 3,91
VIIc 	1622	3075	1600-1458	-	1247	8,37	6,94-7,84	3,85 ve 2,35

Çizelge 5.9. *p*-Metoksibenzaldehit'ten sentezlenen imin bileşiklerinin ¹³C-NMR Kimyasal kayma (ppm) değerleri.

		Kimyasal Kayma Değerleri (ppm)													
Bileşik		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 _X
Ic		130,54	114,29	162,52	114,29	130,54	128,91	156,56	135,90	152,09	114,76	128,27	115,72	120,01	55,43
IIc		130,85	114,33	162,92	114,33	130,85	128,49	157,76	136,69	150,70	115,77	127,81	116,08	124,91	55,49
IIIc		130,36	114,30	162,52	114,30	130,36	129,13	155,25	138,71	152,02	115,26	138,71	115,34	120,74	55,45 ve 21,41
IVc		130,50	114,19	162,27	114,19	130,50	129,32	159,66	152,40	120,85	129,09	125,53	129,09	120,85	55,42
Vc		130,62	114,28	162,38	114,28	130,62	129,40	158,98	150,38	122,18	129,18	131,98	129,18	122,18	55,49
VIc		130,29	114,21	162,06	114,21	130,29	129,58	158,03	145,36	122,11	114,42	157,92	114,42	122,11	55,46 ve 55,54
VIIc		130,38	114,17	162,13	114,17	130,38	129,46	158,90	149,80	120,76	129,70	135,31	129,70	120,76	55,40 ve 20,95

5.2.1.22. *N*-(Sinnamiliden)-2-hidroksianilin'in sentezi (Id):



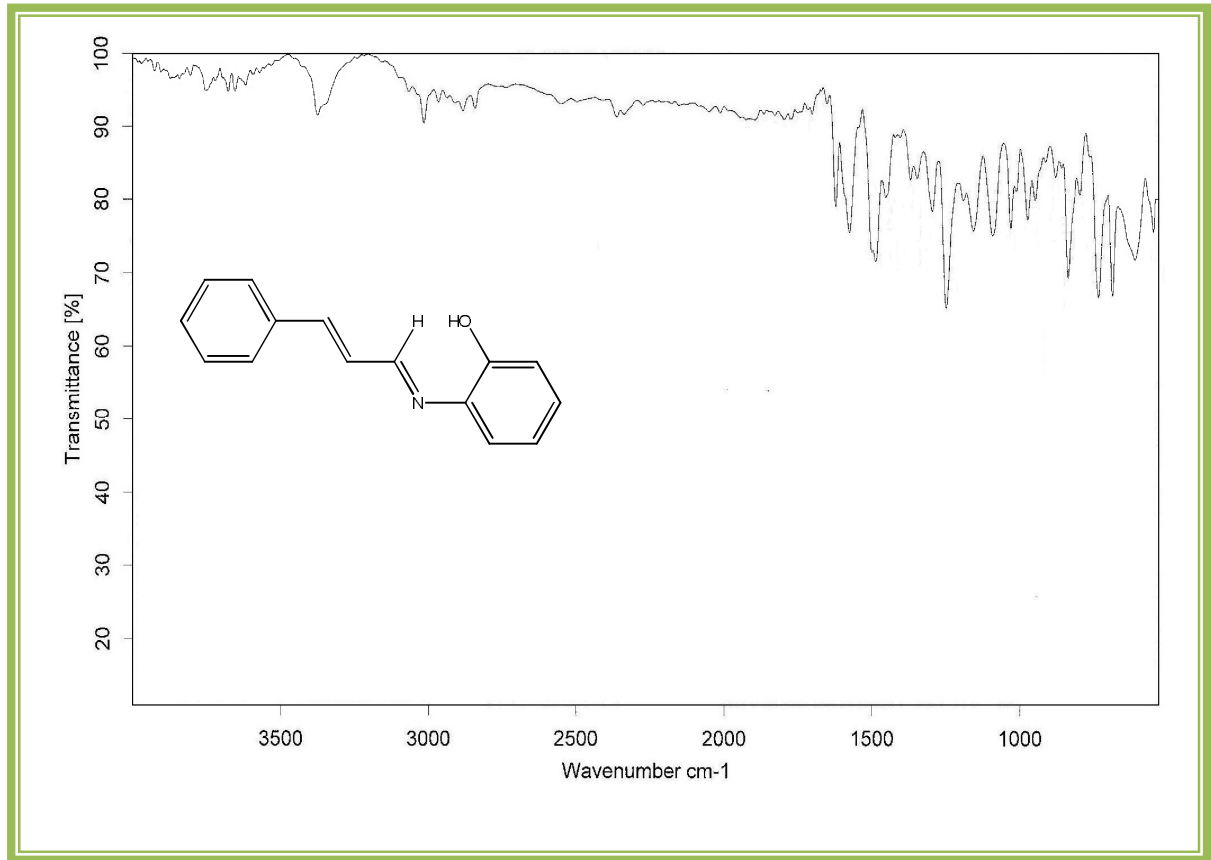
Sinnamaldehyt (0,132 g; 1 mmol) ve 2-hidroksianilin (0,109 g; 1 mmol) 25 ml'lik bir balona alındı ve 2 damla β -etoksietanol ile ısıtıldı. Karışım 360 W'ta mikrodalga ışınlarla maruz bırakıldı. Reaksiyon'un ilerleyişi ince tabaka kromatoğrafisi (İTK) ile takip edildi (Yürütücü faz, n-heksan-etilasetat (4:1) kullanıldı). 1,5 dakika sonunda reaksiyonun tamamlandığı anlaşıldı. Balon içeriği 50 ml'lik bir behere alındı ve beher içerisine 10 ml kadar soğuk su ilave edilerek manyetik karıştırıcı altında 10 dakika karıştırıldı. Oluşan katı, süzgeç kağıdı ile süzülerek 5 ml kadar soğuk etilalkol ile yıkandı. Katı, mutlak etilalkol içerisinde kristallendirildi. Verim: % 95, e.n: 89-91°C.

(Id)'nin Klasik hazırlanması:

Sinnamaldehyt (0,132 g; 1 mmol) 10 ml mutlak etil alkolde çözöldü ve yine 10 ml mutlak etilalkolde çözölen 2-hidroksianilin (0,109 g; 1 mmol) 50 ml'lik bir balona alındı ve geri soğutucu altında kaynatıldı. Reaksiyonun ilerleyişi ince tabaka kromatoğrafisi (İTK) ile takip edildi (Yürütücü faz, n-heksan-etilasetat (4:1) kullanıldı). 2 saat sonunda karışım bir behere alındı ve etil alkol hacmi yaklaşık 10 ml kalacak şekilde ısıtıcıda uzaklaştırıldı. Karışım soğutuldu ve içerisinde 10 ml buzlu su olan bir behere aktarıldı. Karıştırıcıda 10 dakika kadar karıştırıldıktan sonra çöken katı süzgeç kâğıdı ile süzöldü ve mutlak etil alkolde kristallendirildi. Verim: % 67, e.n: 89-91 °C.

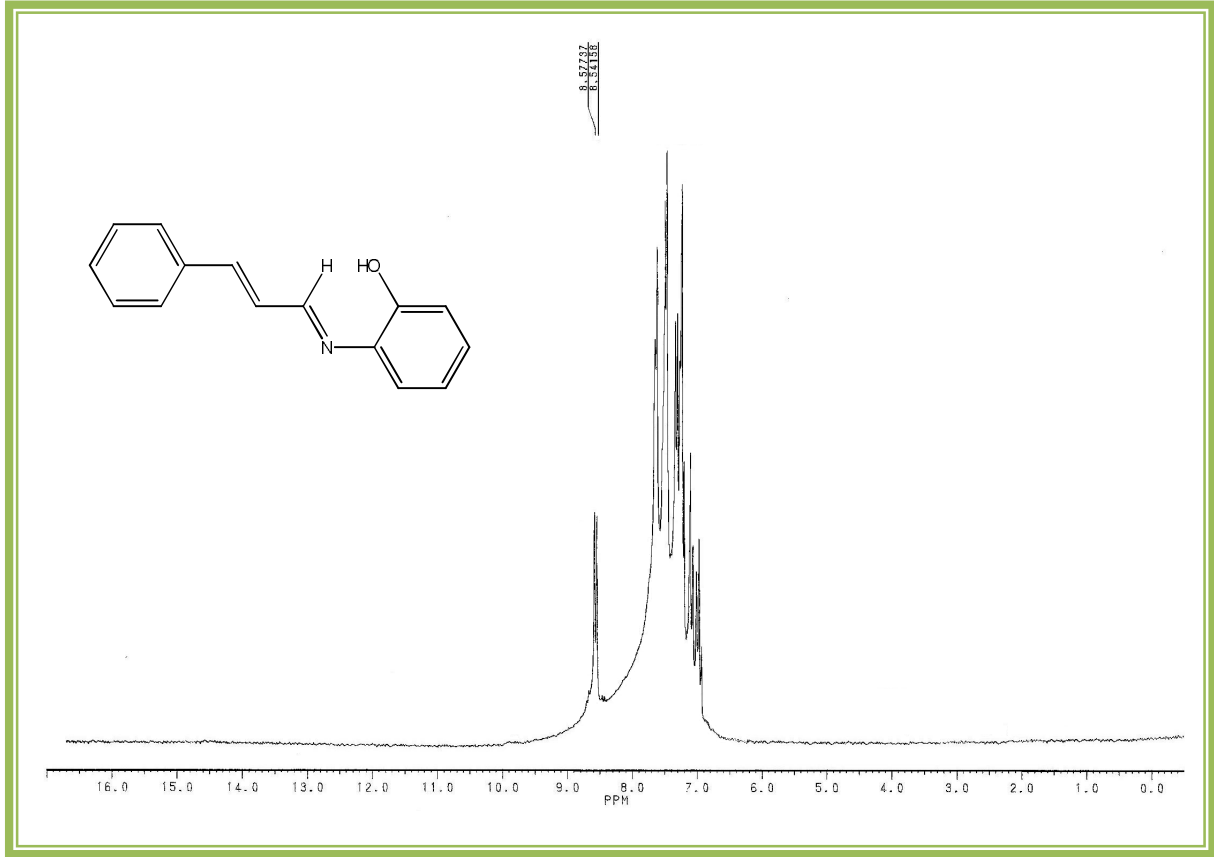
N-(Sinnamiliden)-2-hidroksianilin'in (Id) yapısı IR, ^1H -NMR ve ^{13}C -NMR spektroskopik teknikleri yardımıyla desteklenmiştir. Yapının karakteristik IR titreşim değerleri, ^1H -NMR ve ^{13}C -NMR kimyasal kayma değerleri Çizelge 5.11 ve Çizelge 5.12'de verilmiştir.

Sinamaldehyt'ten sentezlenen bileşiklerin IR spektrumlarında, -OH grubu bulunan bileşikler için -OH bağına ait titreşimler $3358\text{--}3372\text{ cm}^{-1}$ aralığındadır. İminlerin C=N bağına ait karakteristik gerilme titreşimleri $1621\text{--}1624\text{ cm}^{-1}$ aralığında keskin bir pik şeklinde gözlenmiştir. Aromatik halkalara ait C-H gerilme titreşimleri zayıf bir pik halinde $3012\text{--}3052\text{ cm}^{-1}$ aralığındadır. Aromatik C=C gerilme titreşimleri $1441\text{--}1580\text{ cm}^{-1}$ ve C-O gerilme titreşimleri $1239\text{--}1257\text{ cm}^{-1}$ aralığında gözlenmiştir. Şekil 5.15'de *N*-(sinnamiliden)-2-hidroksianilin'in IR spektrumu verilmiştir.

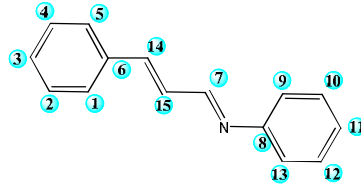


Şekil 5.15. *N*-(Sinnamiliden)-2-hidroksianilin'in (**Id**) IR spektrumu.

Sinamaldehyt'ten sentezlenen bileşiklerin ^1H -NMR spektrumları CDCl_3 'de kaydedildi. CDCl_3 çözücüsüne ait pikler yaklaşık 7,24 ppm civarında görülmektedir. Spektrumlarda $-\text{OH}$ grubu bulunan bileşikler için $-\text{OH}$ bağına ait titreşimler ile ilgili bir değer okunamamıştır. Bu piklerin aromatik bölge altında kaldığı düşünülmektedir. İmin bağına ait $=\text{CH}$ piklerine karşılık gelen kimyasal kayma değerleri 8,30-8,56 ppm aralığında gözlenmiştir. Şekil 5.16'da *N*-(sinnamiliden)-2-hidroksianilin'in ^1H -NMR spektrumu verilmiştir.

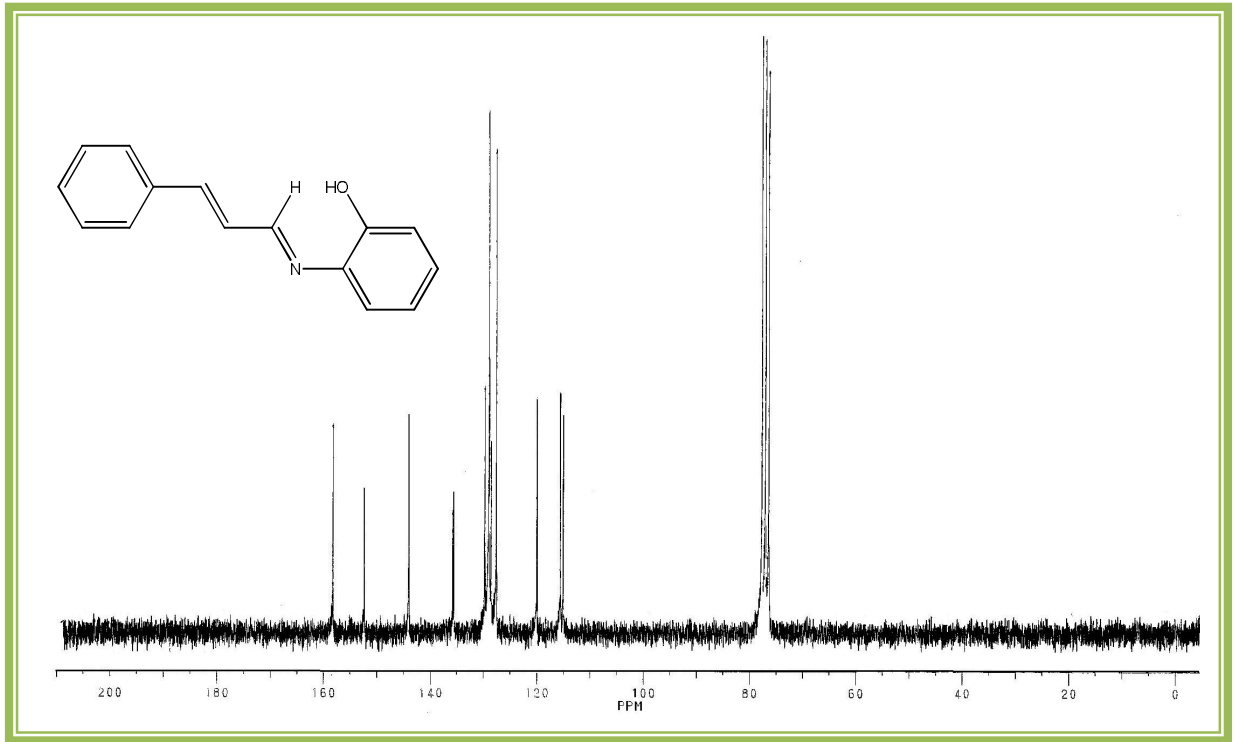


Şekil 5.16. *N*-(Sinnamiliden)-2-hidroksianilin'in (**Id**) CDCl_3 'daki ^1H -NMR spektrumu.



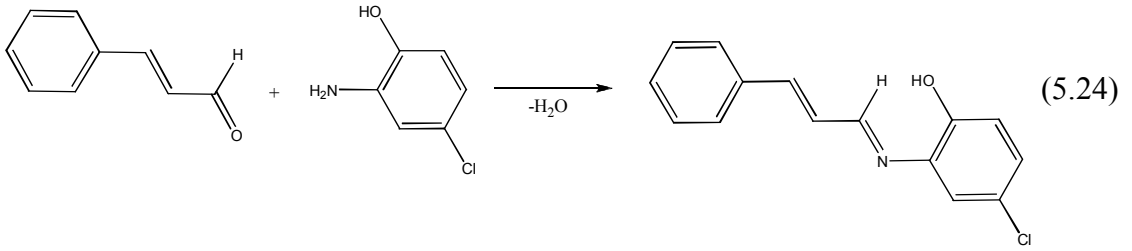
Şeki 5.17. Sinamaldehyt'ten sentezlenen imin bileşiklerin yapısal gösterimi.

Sinamaldehyt'ten sentezlenen bileşiklerin ^1H -NMR spektrumları CDCl_3 'de kaydedildi. Spektrumlarda çözücüye ait pikler yaklaşık 77,00 ppm gözlenmiştir. Şekil 5.17'deki numaralandırmayı dikkate alırsak bazı karbonlara ait kimyasal kayma değerleri şöyledir: C_7 150,95-161,78 ppm aralığında olduğu tespit edilmiştir. Sentezlenen *N*-(sinnamiliden)-2-hidroksianilin'in (**Id**) ^{13}C -NMR spektrumu Şekil 5.18'de görülmektedir.



Şekil 5.18. *N*-(Sinnamiliden)-2-hidroksianilin'in (**Id**) CDCl_3 'daki ^{13}C -NMR spektrumu

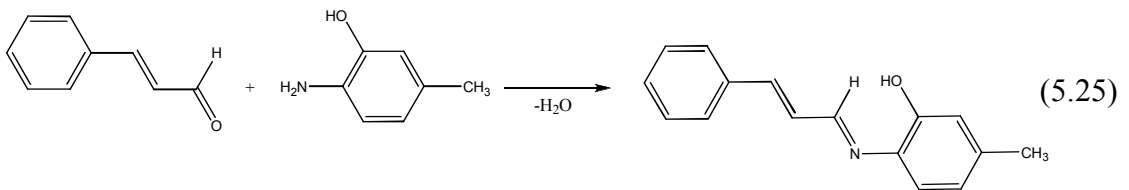
5.2.1.23. *N*-(Sinnamiliden)-2-hidroksi-5-kloranilin'in sentezi (IIId):



Sinnamaldehyt (0,132 g; 1 mmol) ve 2-hidroksi-5-kloranilin (0,144 g; 1 mmol) 25 ml'lik bir balona alındı ve 2 damla β -etoksietanol ile ıslatıldı. Karışım 360 W'ta mikrodalga ışınlarla maruz bırakıldı. Reaksiyon'un ilerleyişi ince tabaka kromatoğrafisi (İTK) ile takip edildi (Yürütücü faz, n-heksan-etilasetat (4:1) kullanıldı). 1,5 dakika sonunda reaksiyonun tamamlandığı anlaşıldı. Balon içeriği 50 ml'lik bir behere alındı ve beher içerisine 10 ml kadar soğuk su ilave edilerek manyetik karıştırıcı altında 10 dakika karıştırıldı. Oluşan katı, süzgeç kâğıdı ile süzülerek 5 ml kadar soğuk etilalkol ile yıkandı. Katı, mutlak etilalkol içerisinde kristallendirildi. Verim: % 91, e.n: 91-93 °C.

N-(Sinnamiliden)-2-hidroksi-5-kloranilin'in (IIId) yapısı IR, ^1H -NMR ve ^{13}C -NMR spektroskopik teknikleri yardımıyla desteklenmiştir. Yapının karakteristik IR titreşim değerleri, ^1H -NMR ve ^{13}C -NMR kimyasal kayma değerleri Çizelge 5.11 ve Çizelge 5.12'de verilmiştir.

5.2.1.24. *N*-(Sinnamiliden)-2-hidroksi-4-metilanilin'in sentezi (IIIId):

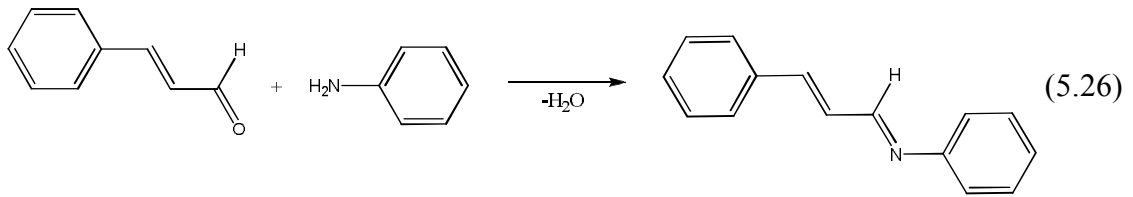


Sinnamaldehyt (0,132 g; 1 mmol) ve 2-hidroksi-4-metilanilin (0,123 g; 1 mmol) 25 ml'lik bir balona alındı ve 2 damla β -etoksietanol ile ıslatıldı. Karışım 360 W'ta mikrodalga ışınlarla maruz bırakıldı. Reaksiyon'un ilerleyişi ince tabaka kromatoğrafisi (İTK) ile takip edildi (Yürütücü faz, n-heksan-etilasetat (4:1) kullanıldı). 1,5 dakika sonunda reaksiyonun tamamlandığı anlaşıldı. Balon içeriği 50 ml'lik bir behere alındı ve beher içerisine 10 ml kadar soğuk su ilave edilerek manyetik karıştırıcı altında 10 dakika karıştırıldı. Oluşan katı,

süzgeç kâğıdı ile süzülerek 5 ml kadar soğuk etilalkol ile yıkandı. Katı, mutlak etilalkol içerisinde kristallendirildi. Verim: % 94, e.n: 97-98 °C

N-(Sinnamiliden)-2-hidroksi-4-metilanilin'in (**IIIId**) yapısı IR, ¹H-NMR ve ¹³C-NMR spektroskopik teknikleri yardımıyla desteklenmiştir. Yapının karakteristik IR titreşim değerleri, ¹H-NMR ve ¹³C-NMR kimyasal kayma değerleri Çizelge 5.11 ve Çizelge 5.12'de verilmiştir.

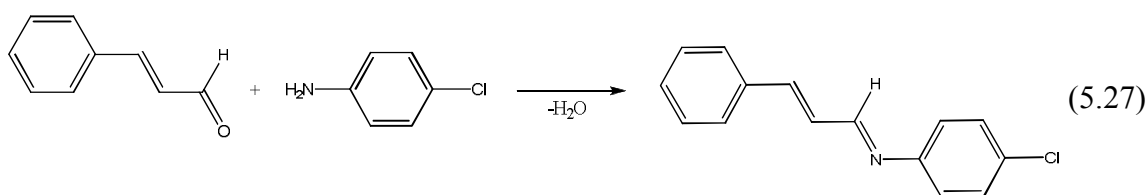
5.2.1.25. *N*-(Sinnamiliden)anilin'in sentezi (**IVd**):



Sinnamaldehyit (0,132 g; 1 mmol) ve anilin (0,093 g; 1 mmol) 25 ml'lik bir balona alındı ve 2 damla β -etoksietanol ile ısıtıldı. Karışım 360 W'ta mikrodalga ışınlarla maruz bırakıldı. Reaksiyon'un ilerleyişi ince tabaka kromatoğrafisi (İTK) ile takip edildi (Yürütücü faz, n-heksan-etilasetat (4:1) kullanıldı). 1,0 dakika sonunda reaksiyonun tamamlandığı anlaşıldı. Balon içeriği 50 ml'lik bir behere alındı ve beher içerisine 10 ml kadar soğuk su ilave edilerek manyetik karıştırıcı altında 10 dakika karıştırıldı. Oluşan katı, süzgeç kâğıdı ile süzülerek 5 ml kadar soğuk etilalkol ile yıkandı. Katı, mutlak etilalkol içerisinde kristallendirildi. Verim: % 96, e.n: 108-111 °C; Lit, 108-109 °C (Bennett ve ark, 2009).

N-(Sinnamiliden)anilin'in (**IVd**) yapısı IR, ¹H-NMR ve ¹³C-NMR spektroskopik teknikleri yardımıyla desteklenmiştir. Yapının karakteristik IR titreşim değerleri, ¹H-NMR ve ¹³C-NMR kimyasal kayma değerleri Çizelge 5.11 ve Çizelge 5.12'de verilmiştir.

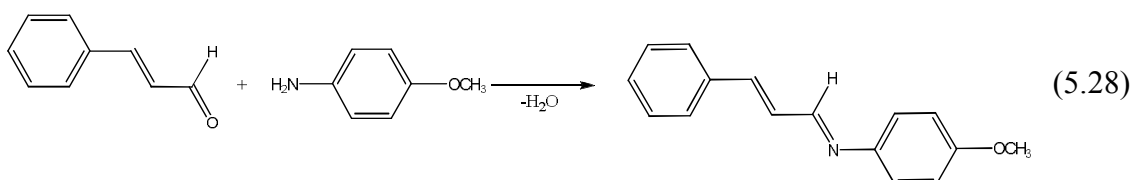
5.2.1.26. *N*-(Sinnamiliden)-4-kloranilin (Vd):



Sinnamaldehyt (0,132 g; 1 mmol) ve 4-kloranilin (0,128 g; 1 mmol) 25 ml'lik bir balona alındı ve 2 damla β -etoksietanol ile ısıtıldı. Karışım 360 W'ta mikrodalga ışınlarla maruz bırakıldı. Reaksiyon'un ilerleyişi ince tabaka kromatoğrafisi (İTK) ile takip edildi (Yürütücü faz, n-heksan-etilasetat (4:1) kullanıldı). 1,5 dakika sonunda reaksiyonun tamamlandığı anlaşıldı. Balon içeriği 50 ml'lik bir behere alındı ve beher içerisine 10 ml kadar soğuk su ilave edilerek manyetik karıştırıcı altında 10 dakika karıştırıldı. Oluşan katı, süzgeç kağıdı ile süzülerek 5 ml kadar soğuk etilalkol ile yıkandı. Katı, mutlak etilalkol içerisinde kristallendirildi. Verim: % 96, e.n: 105-107 °C; Lit, 105 °C (Bennett ve ark, 2009).

N-(Sinnamiliden)-4-kloranilin (Vd) yapısı IR, ^1H -NMR ve ^{13}C -NMR spektroskopik teknikleri yardımıyla desteklenmiştir. Yapının karakteristik IR titreşim değerleri, ^1H -NMR ve ^{13}C -NMR kimyasal kayma değerleri Çizelge 5.11 ve Çizelge 5.12'de verilmiştir.

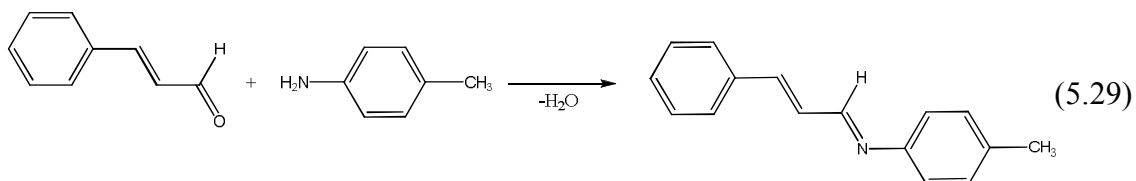
5.2.1.27. *N*-(Sinnamiliden)-4-metoksianilin'in sentezi (VId):



Sinnamaldehyt (0,132 g; 1 mmol) ve 4-metoksianilin (0,123 g; 1 mmol) 25 ml'lik bir balona alındı ve 2 damla β -etoksietanol ile ısıtıldı. Karışım 360 W'ta mikrodalga ışınlarla maruz bırakıldı. Reaksiyon'un ilerleyişi ince tabaka kromatoğrafisi (İTK) ile takip edildi (Yürütücü faz, n-heksan-etilasetat (4:1) kullanıldı). 1,5 dakika sonunda reaksiyonun tamamlandığı anlaşıldı. Balon içeriği 50 ml'lik bir behere alındı ve beher içerisine 10 ml kadar soğuk su ilave edilerek manyetik karıştırıcı altında 10 dakika karıştırıldı. Oluşan katı, süzgeç kağıdı ile süzülerek 5 ml kadar soğuk etilalkol ile yıkandı. Katı, mutlak etilalkol içerisinde kristallendirildi. Verim: % 97, e.n: 120-121 °C; Lit, 119-120 °C (Bennett ve ark, 2009).

N-(Sinnamiliden)-4-metoksianilin'in (**VIId**) yapısı IR, ^1H -NMR ve ^{13}C -NMR spektroskopik teknikleri yardımıyla desteklenmiştir. Yapının karakteristik IR titreşim değerleri, ^1H -NMR ve ^{13}C -NMR kimyasal kayma değerleri Çizelge 5.11 ve Çizelge 5.12'de verilmiştir.

5.2.1.28. *N*-(Sinnamiliden)-4-metilanilin'in sentezi (**VIId**):



Sinnamaldehyt (0,132 g; 1 mmol) ve 4-metilanilin (0,107 g; 1 mmol) 25 ml'lik bir balona alındı ve 2 damla β -etoksietanol ile ısıtıldı. Karışım 360 W'ta mikrodalga ışınlarla maruz bırakıldı. Reaksiyon'un ilerleyişi ince tabaka kromatografisi (İTK) ile takip edildi (Yürütücü faz, n-heksan-etilasetat (4:1) kullanıldı). 1,5 dakika sonunda reaksiyonun tamamlandığı anlaşıldı. Balon içeriği 50 ml'lik bir behere alındı ve beher içerisine 10 ml kadar soğuk su ilave edilerek manyetik karıştırıcı altında 10 dakika karıştırıldı. Oluşan katı, süzgeç kâğıdı ile süzülerek 5 ml kadar soğuk etilalkol ile yıkandı. Katı, mutlak etilalkol içerisinde kristallendirildi. Verim: % 90, e.n: 75-77 °C.

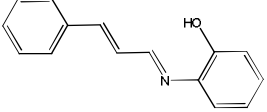
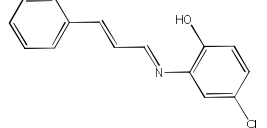
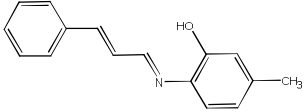
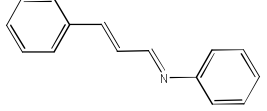
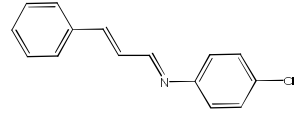
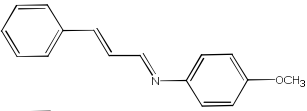
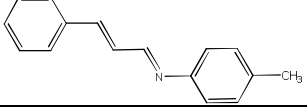
N-(Sinnamiliden)-4-metilanilin'in (**VIId**) yapısı IR, ^1H -NMR ve ^{13}C -NMR spektroskopik teknikleri yardımıyla desteklenmiştir. Yapının karakteristik IR titreşim değerleri, ^1H -NMR ve ^{13}C -NMR kimyasal kayma değerleri Çizelge 5.11 ve Çizelge 5.12'de verilmiştir.

Çizelge 5.10. Sinnamaldehit'den sentezlenen imin bileşiklerinin klasik ve mikrodalga yönteminde elde edilen reaksiyon verimleri ve süreleri.

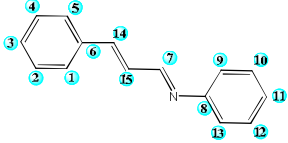
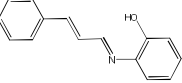
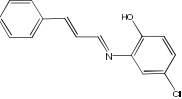
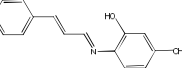
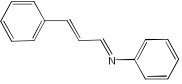
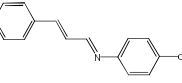
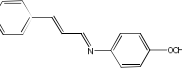
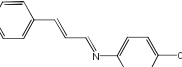
Bileşik	Mikrodalga			Klasik		E.N (°C)	Rf (n-hekzan-etilasetat) (4:1)
	Watt	Süre (dk)	Verim (%)	Süre (dk)	Verim (%)		
Id	360	1,5	95	120	67	89-91	0,42
IIId	360	1,5	91	-	-	91-93	0,42
IIIId	360	1,5	94	-	-	97-98	0,46
IVId	360	1,0	96	120	75	108-111(108-109) ^a	0,50
VId	360	1,5	96	-	-	105-107(105) ^a	0,48
VIId	360	1,5	97	-	-	120-121(119-120) ^a	0,34
VIIId	360	1,5	90	-	-	75-77	0,52

a : (Bennett ve ark, 2009)

Çizelge 5.11. Sınnamaldehyt'den sentezlenen imin bileşiklerinin IR Titreşimi (cm⁻¹) ve ¹H-NMR Kimyasal kayma (ppm) değeri.

Bileşik	IR Titreşim Değerleri (cm ⁻¹)					¹ H-NMR Kimyasal Kayma değeri (ppm)		
	$\nu_{C=N}$	ν_{C-H} (Aromatik)	$\nu_{C=C}$ (Aromatik)	ν_{OH} (Amin)	ν_{C-O}	-CH=N-	Aromatik Protonlar	Alifatik Protonlar
Id 	1622	3012	1575-1452	3371	1249	8,56	6,93-7,64	-
IId 	1621	3013	1577-1446	3372	1240	8,41	6,88-7,55	-
IIId 	1624	3012	1577-1447	3358	1257	8,58	6,78-7,68	2,43
IVd 	1621	3052	1566-1441	-	-	8,26	7,02-7,54	-
Vd 	1621	3014	1572-1445	-	-	8,30	7,10-7,63	-
VIId 	1622	3014	1574-1444	-	1239	8,38	6,98-7,63	3,91
VIIId 	1624	3029	1580-1447	-	-	8,37	7,11-7,63	2,45

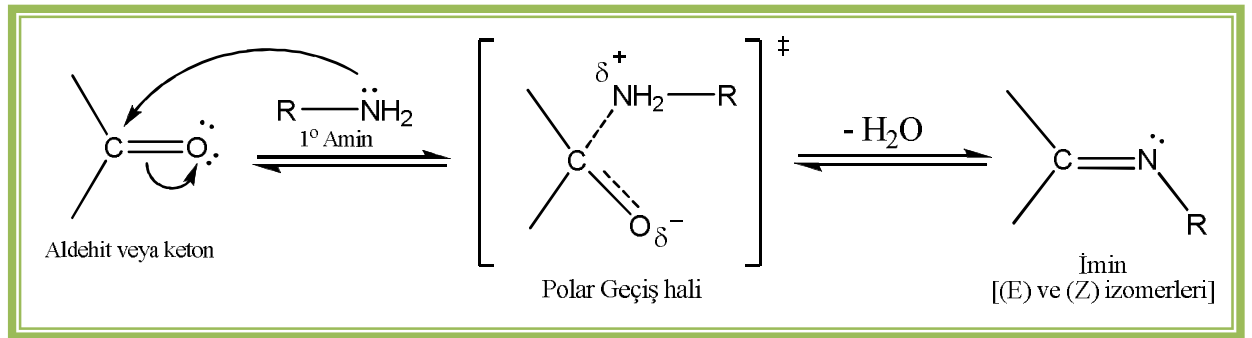
Çizelge 5.12. Sinamaldehyt'ten sentezlenen imin bileşiklerinin ^{13}C -NMR Kimyasal kayma (ppm) değerleri.

 Kimyasal Kayma Değerleri (ppm)																
Bileşik	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	C ₁₅	C _X
Id 	127,55	128,94	129,69	128,94	127,55	135,74	152,36	135,56	158,22	114,50	128,85	115,52	119,98	144,02	128,54	-
IIId 	127,69	128,99	127,69	128,99	128,11	135,35	150,95	136,47	159,36	115,86	129,99	115,99	124,95	145,23	128,36	-
IIIId 	127,46	128,92	129,53	128,92	127,46	135,71	152,28	133,20	156,85	115,04	139,38	115,48	120,75	143,26	128,73	21,46
IVd 	127,47	128,89	129,54	128,89	127,47	135,60	161,55	151,75	120,88	129,13	126,07	129,13	120,88	143,93	128,62	-
Vd 	127,48	128,87	129,67	128,87	127,48	135,40	161,78	150,16	122,14	129,19	131,54	129,19	122,14	144,46	128,28	-
VIId 	127,37	128,87	129,34	128,87	127,37	135,79	159,47	144,62	122,19	114,43	158,42	114,43	122,19	142,96	128,83	55,47
VIIId 	127,43	128,89	129,45	128,89	127,43	135,72	160,71	149,13	120,83	129,78	136,02	129,78	120,83	143,42	128,77	20,98

6. BULGULAR VE TARTIŞMA

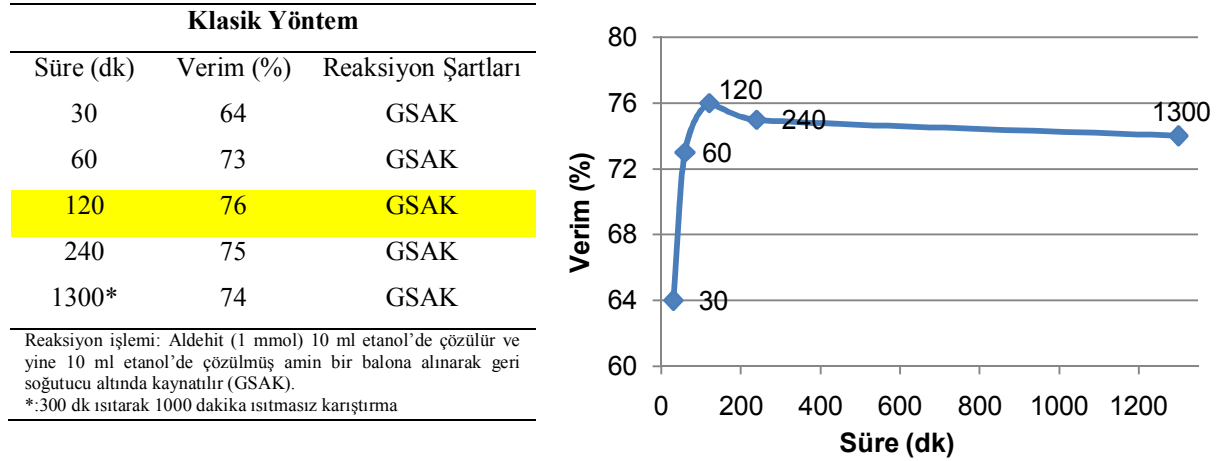
Mikrodalga etkileri, madde-dalga etkileşimlerinden ileri gelmektedir. Bu sebeple bir molekülün polaritesinin (çözücü gibi) daha fazla olması (dipolar polarizasyon) nedeniyle daha belirgin bir mikrodalga etkisi görülür (Perreux ve Loupy, 2001). Moleküler seviyede, elektromanyetik alanın madde ile etkileşmesiyle maddelere enerji transfer edilir. Elektrik alanın maddelere olan etkisini, büyük ölçüde maddenin dielektrik özellikleri belirler. Bu yüzden mikrodalga/madde etkileşiminin fiziği, mikrodalga işlemlerinde birinci derecede önem arz etmektedir. Molekül dipolleri ile mikrodalgaların etkileşimi, dipollerin dönmesiyle sonuçlanır ve dönmeye karşı gösterilen iç direnç nedeniyle enerji ısı olarak yayılır ve böylece ortamda ısınma meydana gelir (Thostenson ve Chou, 1999).

Primer aminler ile aldehitlerin kondenzasyon reaksiyonları mikrodalga ışın ile etkileşme eğilimine sahip polar geçiş durumu üzerinden ilerleyen katılma-ayrılma basamağı içerir. Polar ara ürün geçiş durumu ile mikrodalga'nın etkileşiminin ürünün hızlı bir şekilde oluşumunda anahtar role sahip olduğu düşünülmektedir (Varma, 2002). Şekil 6.1'de görüldüğü üzere imin oluşumu polar bir geçiş hali üzerinden ilerlerlediği için, mikrodalga enerji bu geçiş hali tarafından kolayca absorblanacak ve haliyle reaksiyonumuz mikrodalga ışın tarafından daha fazla etkilenecektir. İki basamakta gerçekleşen imin oluşumu reaksiyonunda (Şekil 6.1) ilk basamakta amin grubunun karbonil grubu karbonuna saldırısını ikinci basamakta bir mol suyun ayrılması takip eder ve sonuçta reaksiyon karbon-azot ikili bağı (C=N) oluşumuyla tamamlanır.



Şekil 6.1. Polar geçiş haline sahip imin oluşumu.

Salisaldehyt'ten sentezlediğimiz **Ia** bileşiği için yaptığımız örnek çalışmada, klasik olarak, çeşitli sürelerde reaksiyon verimleri bulunmuş ve aşağıdaki çizelge ve grafik oluşturulmuştur (Şekil 6.2). Çizelge ve grafik sonuçları bize reaksiyon için yaklaşık 120 dakika gibi bir sürede reaksiyon veriminin maksimuma ulaştığını, süreyi uzattığımızda ise verimde çok azda olsa azalma olduğunu göstermektedir. Benzer şekilde klasik olarak sentezlediğimiz diğer iminler içinde 120 dakika gibi bir reaksiyon süresinin yeterli olduğu anlaşılmıştır.



Şekil 6.2. **Ia** için klasik şartların optimize edilmesi.

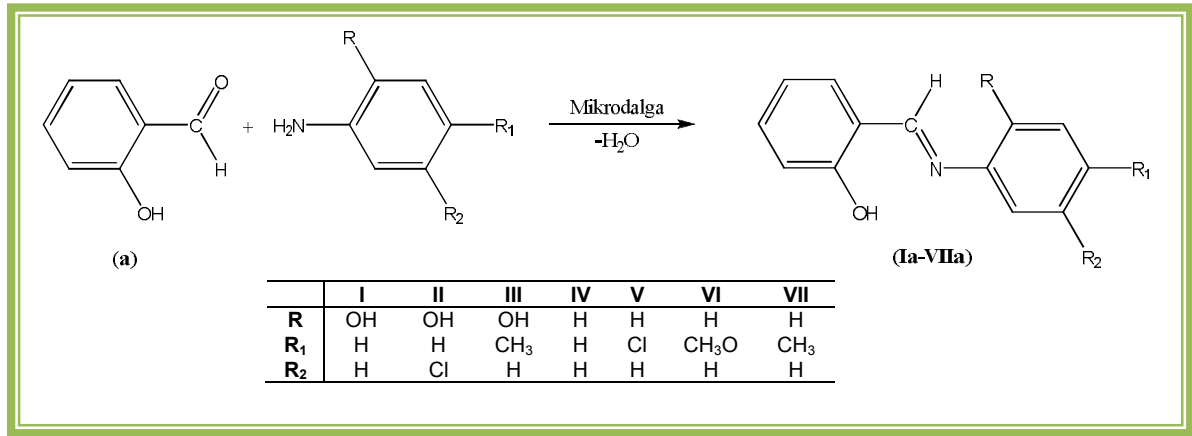
Yine **Ia**'nın sentezi için yaptığımız model çalışmada, mikrodalgada çeşitli watt'larda ısıtılmalı ve ısıtılmasız gerçekleştirdiğimiz reaksiyonlarda reaksiyon için optimum şartlar bulunmuştur. Çizelge 6.1'e göre **Ia** bileşiğinin sentezinde 360W ve ısıtılmalı yöntemin en uygun yöntem olduğu görülmektedir. Benzer şekilde diğer imin türevlerinin (**I(a,b,c,d)**-**VII(a,b,c,d)**) sentezinde de 360 W ve ısıtma yönteminin en uygun olduğu görülmüştür. 360 Watt'ta süre uzatıldığında ürünlerde bozulmalar olduğu gözlenmiştir. Aynı şekilde daha yüksek watt'larda da (600 ve 900 W) bozulmalar gözlenmiştir.

Çizelge 6.1. **Ia** için mikrodalga reaksiyon şartlarının optimize edilmesi.

Mikrodalga Yöntemi			
Watt	Süre (dk)	Reaksiyon şartları	Verim (%)
360	5	Neat	88
360	1,5	Neat	81
180	5	Islatma (β -EE ile)*	83
360	5	Islatma (β -EE ile)*	93
360	1,5	Islatma (β -EE ile)*	94

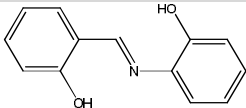
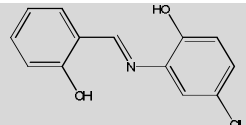
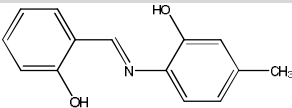
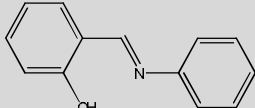
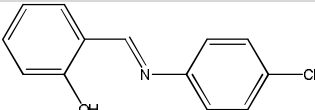
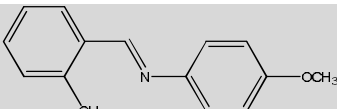
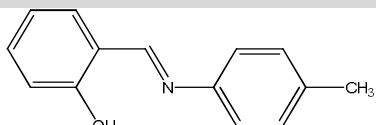
Neat: Sadece reaktifler
*: Birkaç damla β -etoksietanol (β -EE) ile ısıtma

Salisaldehyt ve bazı aromatik primer aminler'den elde edilen imin bileşiklerinin çözücüsüz ortamda birkaç damla ısıtma reaktifi β -etoksietanol (β -EE) kullanılarak mikrodalga yardımıyla sentezinde (Şekil 6.3), klasik çözücü ortamında ısıtma şartlarına göre reaksiyon verimlerinde artış ve aynı zamanda, reaksiyon sürelerinde belirgin bir azalma gözlenmiştir. Çalışmamızda salisaldehyt (**a**) ve 2-hidroksianilin (**I**), 2-hidroksi-5-kloranilin (**II**), 2-hidroksi-4-metilanilin (**III**), anilin (**IV**), 4-kloranilin (**V**), p-anisidin (**VI**), p-toluidin (**VII**) gibi aromatik aminler kullanılarak bir seri imin bileşiği sentezlenmiştir (**Ia**, **IIa**, **IIIa**, **IVa**, **Va**, **VIa**, **VIIa**). IR, ^1H -NMR ve ^{13}C -NMR verileri de bu bileşiklerin yapılarını destelemektedir (Sayfa 57-58). Aşağıdaki reaksiyon gereğince elde edilen bileşiklerin verimleri, reaksiyon süre ve şartları Çizelge 6.2'de özetlenmiştir.



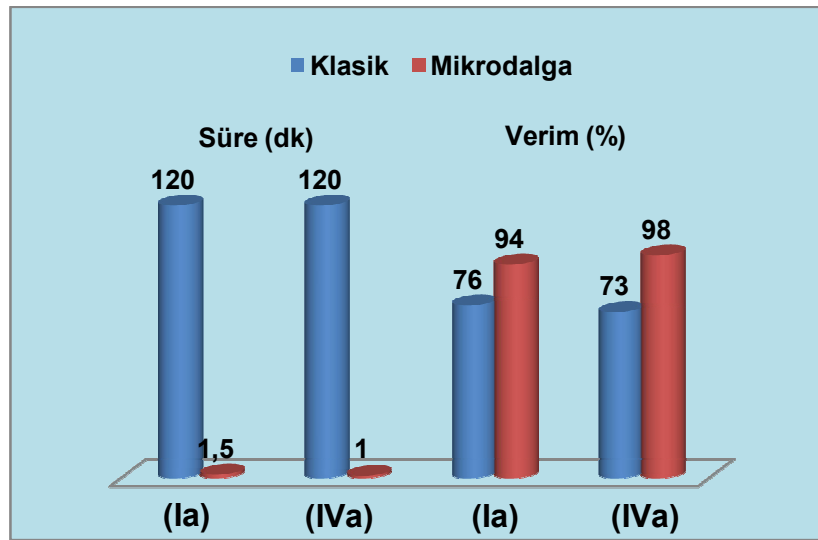
Şekil 6.3. Salisaldehyt'ten sentezlenen imin bileşikleri için reaksiyon eşitliği.

Çizelge 6.2. Salisaldehit'ten sentezlenen **Ia, IIa, IIIa, IVa, Va, VIa, VIIa** bileşiklerinin klasik ısıtma ve mikrodalga ısıtma yoluyla sentezine ait reaksiyon verimi, süreleri ve reaksiyon şartları.

Mikrodalga yöntemi				Klasik yöntem			
No	Bileşik	Süre (dk)	Verim (%)	Reaksiyon Şartları	Süre (dk)	Verim (%)	Reaksiyon Şartları
Ia		1,5	94	β -EE ile ıslatma (360W)	120	76	Etanol GSAK
IIa		1,5	93	β -EE ile ıslatma (360W)	-	-	-
IIIa		1,5	93	β -EE ile ıslatma (360W)	-	-	-
IVa		1,0	98	β -EE ile ıslatma (360W)	120	73	Etanol GSAK
Va		1,5	94	β -EE ile ıslatma (360W)	120	78	Etanol ^a GSAK
VIa		1,5	96	β -EE ile ıslatma (360W)	-	-	-
VIIa		1,5	97	β -EE ile ıslatma (360W)	720	82	Etanol ^b GSAK

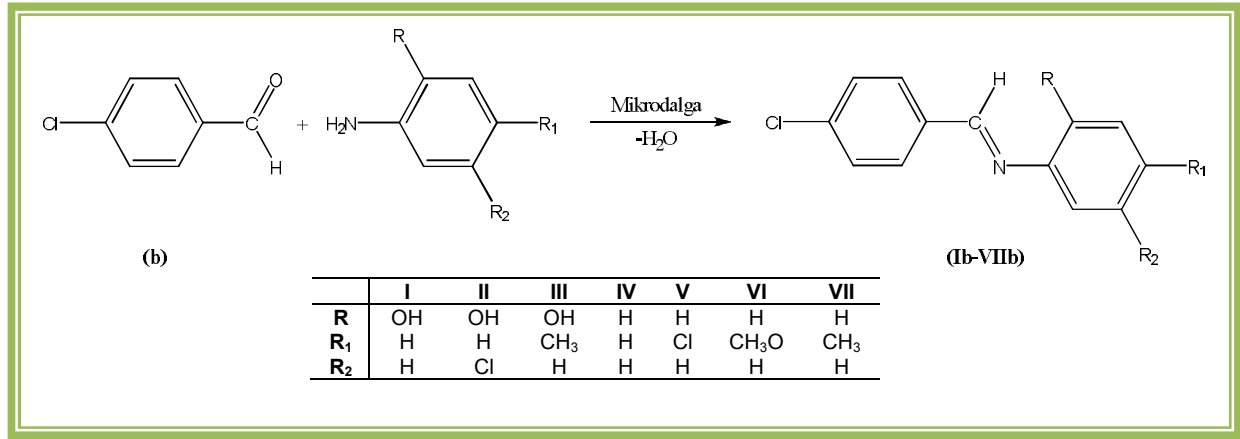
GSAK: Geri soğutucu altında kaynatma
 β -EE: β -etoksietanol
a: (Gao ve ark., 2006)
b: (Xiaohuan ve ark., 2009)

Salisaldehyt ile yaptığımız çalışmada Çizelge 6.2’de görülen sonuçlar değerlendirildiğinde reaksiyon verimlerinde, klasik sonuçlara göre bir artış ve reaksiyon sürelerinde belirgin azalmalar görülmüştür. *N*-(Salisiliden)-2-hidroksianilin (**Ia**) bileşiği klasik ısıtma şartlarında etanol içerisinde GSAK ile laboratuvarımız’da 120 dakikada % 76 verimle elde edilirken, çalışmamızda çözücüsüz şartlarda ve mikrodalga ısıtma ile 1,5 dakikada ve % 94 verimle elde edilmiştir. Böylelikle, reaksiyon için gerekli süre yaklaşık 80 kat azalırken, verim yaklaşık 1,2 kat artmıştır. Benzer şekilde *N*-(salisiliden)anilin (**IVa**) bileşiği klasik ısıtma şartlarında yine laboratuvarımızda 120 dakikada ve % 73 verimle elde edilirken çalışmamızda çözücüsüz şartlarda ve mikrodalga ısıtma ile 1,0 dakikada ve % 98 verimle elde edilmiştir. Böylelikle, reaksiyon için gerekli olan süre yaklaşık 120 kat azalırken, verim yaklaşık 1,3 kat artmıştır (Şekil 6.4). Literatürde yapılan bir çalışmada ise, **VIIa** bileşiği klasik çözücü ortamında geri soğutucu altında 720 dakikada % 82 verimle sentezlenirken (Çizelge 6.2), aynı ürün’ün sentezi mikrodalga şartlarında 1,5 dakikada % 97 verimle gerçekleştirilmiştir. Reaksiyon süresi 480 kat azalırken verim 1,2 kat artmıştır. **Va** bileşiği ise literatürde GSAK ile etanol içerisinde 120 dakikada % 78 verimle sentezlenirken çalışmamızda aynı bileşik 1,5 dakikada % 94 verimle sentezlenmiştir. Reaksiyon süresi 80 kat azalırken verim 1,2 kat artmıştır. Yine salisaldehyt’ten mikrodalga yardımıyla çözücüsüz ortamda sentezlenen **IIa**, **IIIa**, **VIa**, bileşiklerinin sentezinde reaksiyon süreleri 1,5 dakika ve sırasıyla reaksiyon verimleri 93, 93, 96, (%) şeklinde oldukça iyi verimlerle elde edilmiştir.



Şekil 6.4. Salisaldehyt’ten sentezlenen **Ia** ve **IVa** iminlerinin klasik ve mikrodalga şartları altında, reaksiyon verim ve sürelerinin grafiksel olarak karşılaştırılması.

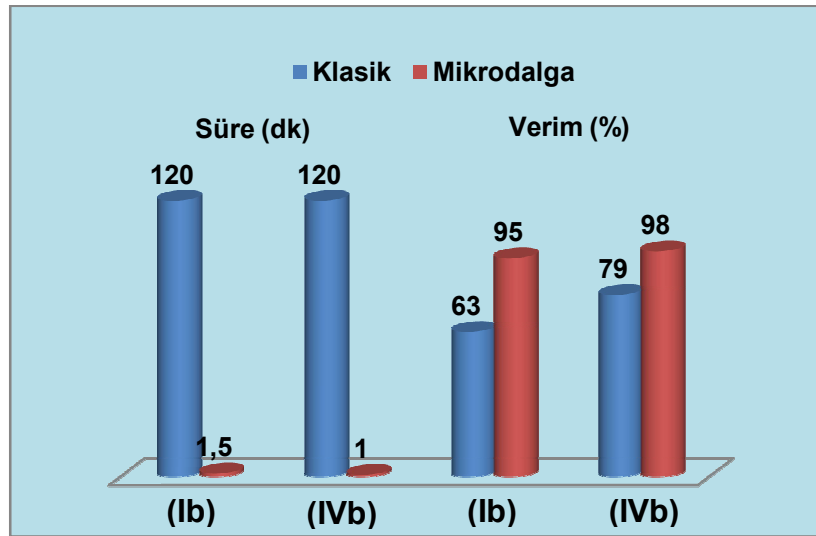
p-Klorbenzaldehit ve bazı aromatik primer aminler'den elde edilen imin bileşiklerinin çözücüsüz ortamda birkaç damla ısıtma reaktifi β -etoksietanol (β -EE) kullanılarak mikrodalga yardımıyla sentezinde (Şekil 6.5), klasik çözücü ortamında ısıtma şartlarına göre reaksiyon verimlerinde artış ve aynı zamanda, reaksiyon sürelerinde belirgin bir azalma gözlenmiştir. Çalışmamızda *p*-klorbenzaldehit (**b**) ve 2-hidroksianilin (**I**), 2-hidroksi-5-kloranilin (**II**), 2-hidroksi-4-metilanilin (**III**), anilin (**IV**), *p*-kloranilin (**V**), *p*-anisidin (**VI**), *p*-toluidin (**VII**) gibi aromatik aminler kullanılarak bir seri imin bileşiği sentezlenmiştir (**Ib**, **Iib**, **IIib**, **IVb**, **Vb**, **Vib**, **VIIb**). IR, ^1H -NMR ve ^{13}C -NMR verileri de bu bileşiklerin yapılarını destelemektedir (Sayfa 68-69). Aşağıdaki reaksiyon gereğince elde edilen bileşiklerin verimleri, reaksiyon süre ve şartları Çizelge 6.3'de özetlenmiştir.



Şekil 6.5. *p*-Klorbenzaldehit'ten sentezlenen imin bileşikleri için reaksiyon eşitliği.

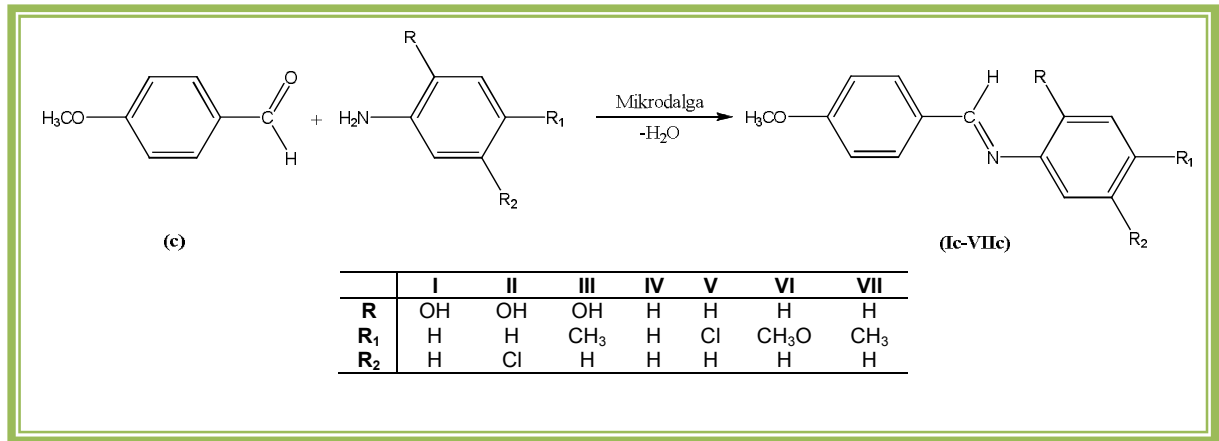
GSAG: Geri soğutucu altında kaynatma
 β -EE: β -etoksietanol

p-Klorbenzaldehit ile yaptığımız çalışmada Çizelge 6.3’de görülen sonuçlar değerlendirildiğinde reaksiyon verimlerinde, klasik sonuçlara göre bir artış ve reaksiyon sürelerinde belirgin azalmalar görülmüştür. *N*-(4-Klorbenziliden)-2-hidroksianilin’in (**Ib**) bileşiği klasik ısıtma şartlarında laboratuvarımızda 120 dakikada % 63 verimle elde edilirken, çalışmamızda çözücüsüz şartlarda ve mikrodalga ısıtma ile 1,5 dakikada ve % 95 verimle elde edilmiştir. Böylelikle, reaksiyon için gerekli süre yaklaşık 80 kat azalırken verim yaklaşık 1,5 kat artmıştır. Benzer şekilde *N*-(4-klorbenziliden)anilin (**IVb**) bileşiği klasik ısıtma şartlarında yine laboratuvarımızda 120 dakikada ve % 79 verimle elde edilirken çalışmamızda çözücüsüz şartlarda ve mikrodalga ısıtma ile 1,0 dakikada ve % 98 verimle elde edilmiştir (Şekil 6.6). Böylelikle, reaksiyon için gerekli olan süre yaklaşık 120 kat azalırken, verim 1,2 kat artmıştır. Yine salisaldehit’ten mikrodalga yardımıyla çözücüsüz ortamda sentezlenen **Iib**, **IIIb**, **Vb**, **VIb**, **VIIb** bileşiklerinin sentezinde reaksiyon süreleri sırasıyla 2,0, 2,0, 1,5, 3,0, 1,5 dakika ve sırasıyla reaksiyon verimleri 92, 91, 94, 91, 93 (%) şeklinde oldukça iyi verimlerle elde edilmiştir.



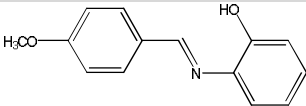
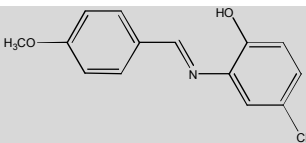
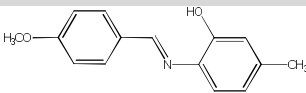
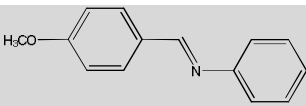
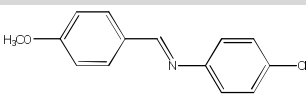
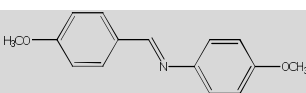
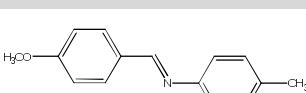
Şekil 6.6. *p*-Klorbenzaldehit’ten sentezlenen **Ib** ve **IVb** iminlerinin klasik ve mikrodalga şartları altında, reaksiyon verim ve sürelerinin grafiksel olarak karşılaştırılması.

p-Metoksibenzaldehit ve bazı aromatik primer aminler'den elde edilen imin bileşiklerinin çözücüsüz ortamda birkaç damla ısıtma reaktifi β -etoksietanol (β -EE) kullanılarak mikrodalga yardımıyla sentezinde (Şekil 6.7), klasik çözücü ortamında ısıtma şartlarına göre reaksiyon verimlerinde artış ve aynı zamanda, reaksiyon sürelerinde belirgin bir azalma gözlenmiştir. Çalışmamızda *p*-metoksibenzaldehit (**c**) ve 2-hidroksianilin (**I**), 2-hidroksi-5-kloranilin (**II**), 2-hidroksi-4-metilanilin (**III**), anilin (**IV**), *p*-kloranilin (**V**), *p*-anisidin (**VI**), *p*-toluidin (**VII**) gibi aromatik aminler kullanılarak bir seri imin bileşiği sentezlenmiştir (**Ic**, **IIc**, **IIIc**, **IVc**, **Vc**, **VIc**, **VIIc**). IR, ^1H -NMR ve ^{13}C -NMR verileri de bu bileşiklerin yapılarını desteklemektedir (Sayfa 79-80). Aşağıdaki reaksiyon gereğince elde edilen bileşiklerin verimleri, reaksiyon süre ve şartları Çizelge 6.4'de özetlenmiştir.

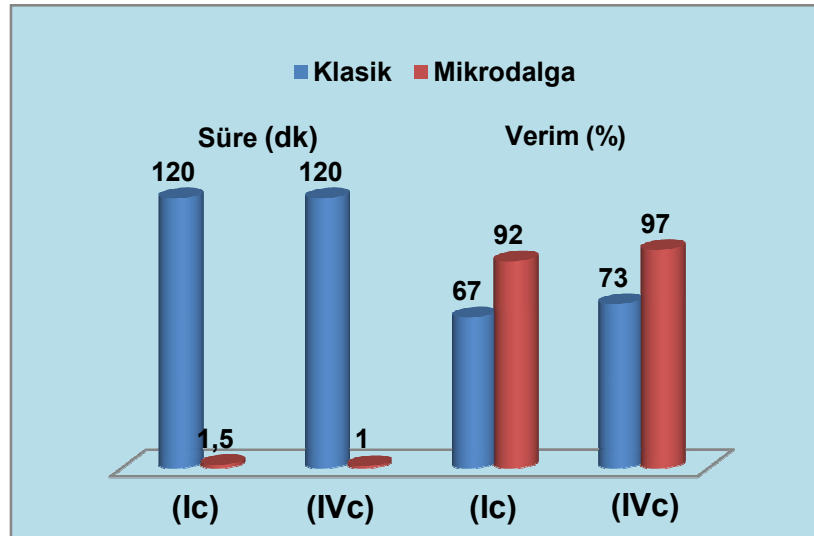


Şekil 6.7. *p*-Metoksibenzaldehit'ten sentezlenen imin bileşikleri için reaksiyon eşitliği.

Çizelge 6.4. *p*-Metoksibenzaldehit'ten sentezlenen **Ic**, **IIc**, **IIIc**, **IVc**, **Vc**, **VIc**, **VIIc** bileşiklerinin klasik ısıtma ve mikrodalga ısıtma yoluyla sentezine ait reaksiyon verimi, süreleri ve reaksiyon şartları.

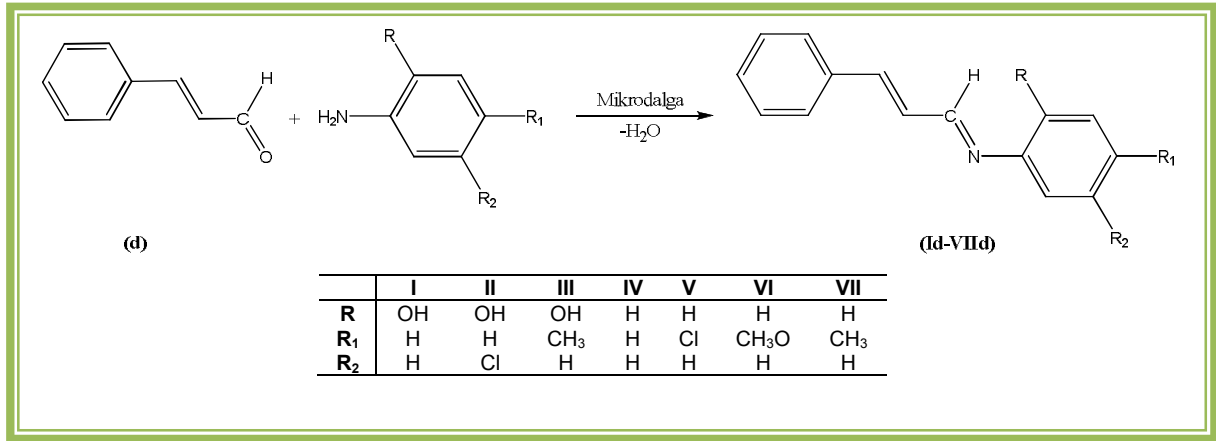
Mikroalga yöntemi				Klasik yöntem			
No	Bileşik	Süre (dk)	Verim (%)	Reaksiyon Şartları	Süre (dk)	Verim (%)	Reaksiyon Şartları
Ic		1,5	92	β -EE ile ısılatma (360W)	120	67	Etanol GSAK
IIc		1,0	95	β -EE ile ısılatma (360W)	-	-	-
IIIc		1,5	93	β -EE ile ısılatma (360W)	-	-	-
IVc		1,0	97	β -EE ile ısılatma (360W)	120	73	Etanol GSAK
Vc		1,5	97	β -EE ile ısılatma (360W)	-	-	-
VIc		1,5	95	β -EE ile ısılatma (360W)	-	-	-
VIIc		1,5	91	β -EE ile ısılatma (360W)	-	-	-
GSAK: Geri soğutucu altında kaynatma β -EE: β -etoksietanol							

p-Metoksibenzaldehit ile yaptığımız çalışmada Çizelge 6.4’de görülen sonuçlar değerlendirildiğinde reaksiyon verimlerinde, klasik sonuçlara göre bir artış ve reaksiyon sürelerinde belirgin azalmalar görülmüştür. *N*-(4-Metoksibenziliden)-2-hidroksianilin’in (**Ic**) bileşiği klasik ısıtma şartlarında laboratuvarımızda 120 dakikada % 67 verimle elde edilirken, çalışmamızda çözücüsüz şartlarda ve mikrodalga ısıtma ile 1,5 dakikada ve % 92 verimle elde edilmiştir. Böylelikle, reaksiyon için gerekli süre yaklaşık 80 kat azalırken verim 1,4 kat artmıştır. Benzer şekilde *N*-(4-metoksibenziliden)anilin (**IVc**) bileşiği klasik ısıtma şartlarında yine laboratuvarımızda 120 dakikada ve % 73 verimle elde edilirken çalışmamızda çözücüsüz şartlarda ve mikrodalga ısıtma ile 1,0 dakikada ve % 97 verimle elde edilmiştir (Şekil 6.8). Böylelikle, reaksiyon için gerekli olan süre yaklaşık 120 kat azalırken verim 1,3 kat artmıştır. Yine salisaldehyt’ten mikrodalga yardımıyla çözücüsüz ortamda sentezlenen **IIc**, **IIIc**, **Vc**, **VIc**, **VIIc** bileşiklerinin sentezinde reaksiyon süreleri sırasıyla 1,0, 1,5, 1,5, 1,5, 1,5 dakika ve sırasıyla reaksiyon verimleri 95, 93, 97, 95, 91 (%) şeklinde oldukça iyi verimlerle elde edilmiştir.



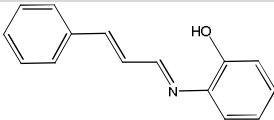
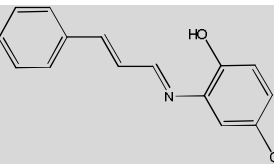
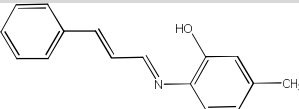
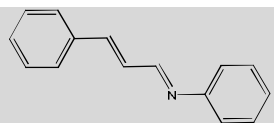
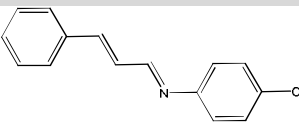
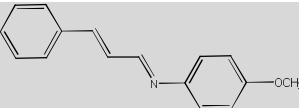
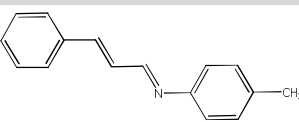
Şekil 6.8. *p*-Metoksibenzaldehit’ten sentezlenen **Ic** ve **IVc** iminlerinin klasik ve mikrodalga şartları altında, reaksiyon verim ve sürelerinin grafiksel olarak karşılaştırılması.

Sinnamaldehyt ve bazı aromatik primer aminler'den elde edilen imin bileşiklerinin çözücüsüz ortamda birkaç damla ısıtma reaktifi β -etoksietanol (β -EE) kullanılarak mikrodalga yardımıyla sentezinde, klasik çözücü ortamında ısıtma şartlarına göre reaksiyon verimlerinde artış ve aynı zamanda, reaksiyon sürelerinde belirgin azalmalar gözlenmiştir. Çalışmamızda sinnamaldehyt (**d**) ve 2-hidroksianilin (**I**), 2-hidroksi-5-kloranilin (**II**), 2-hidroksi-4-metilanilin (**III**), anilin (**IV**), p-kloranilin (**V**), p-anisidin (**VI**), p-toluidin (**VII**) gibi aromatik aminler kullanılarak bir seri imin bileşiği sentezlenmiştir (**Id**, **IId**, **IIId**, **IVd**, **Vd**, **VIId**, **VIIId**). IR, ^1H -NMR ve ^{13}C -NMR verileri de bu bileşiklerin yapılarını desteklemektedir (Sayfa 90-91). Aşağıdaki reaksiyon gereğince elde edilen bileşiklerin verimleri, reaksiyon süre ve şartları Çizelge 6.5'de özetlenmiştir.



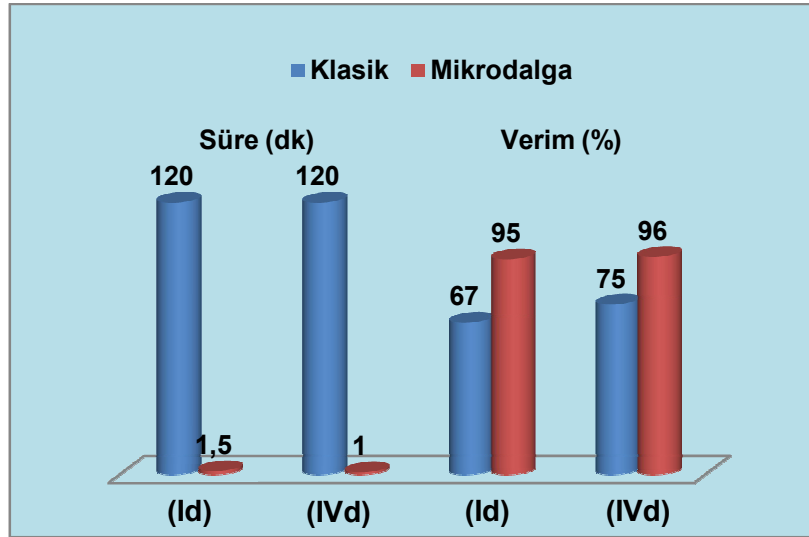
Şekil 6.9. Sinnamaldehyt'ten sentezlenen imin bileşikleri için reaksiyon eşitliği.

Çizelge 6.5. Sınnamaldehit'ten sentezlenen **Id**, **IId**, **IIId**, **IVd**, **Vd**, **VIId**, **VIIId** bileşiklerinin klasik ısıtma ve mikrodalga ısıtma yoluyla sentezine ait reaksiyon verimi, süreleri ve reaksiyon şartları.

		Mikrodalga yöntemi			Klasik yöntem		
No	Bileşik	Süre (dk)	Verim (%)	Reaksiyon Şartları	Süre (dk)	Verim (%)	Reaksiyon Şartları
IId		1,5	95	β -EE ile ısıtma (360W)	120	67	Etanol GSAK
IIId		1,5	91	β -EE ile ısıtma (360W)	-	-	-
IIId		1,5	94	β -EE ile ısıtma (360W)	-	-	-
IVd		1,0	96	β -EE ile ısıtma (360W)	120	75	Etanol GSAK
Vd		1,5	96	β -EE ile ısıtma (360W)	-	-	-
VIId		1,5	97	β -EE ile ısıtma (360W)	-	-	-
VIIId		1,5	90	β -EE ile ısıtma (360W)	-	-	-

GSAK⁺: Geri soğutucu altında kaynatma
 β -EE: β -etoksietanol

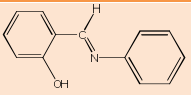
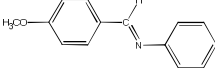
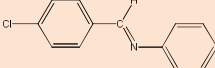
Sinnamaldehyit ile yaptığımız çalışmada Çizelge 6.5'te görülen sonuçlar değerlendirildiğinde reaksiyon verimlerinde, klasik sonuçlara göre bir artış ve reaksiyon sürelerinde belirgin azalmalar görülmüştür. *N*-(Sinnamiliden)-2-hidroksianilin'in (**Id**) bileşiği klasik ısıtma şartlarında laboratuvarımızda 120 dakikada % 67 verimle elde edilirken, çalışmamızda çözücüsüz şartlarda ve mikrodalga ısıtma ile 1,5 dakikada ve % 95 verimle elde edilmiştir. Böylelikle, reaksiyon için gerekli süre yaklaşık 80 kat azalırken verim 1,4 kat artmıştır. Benzer şekilde *N*-(sinnamiliden)anilin (**IVd**) bileşiği klasik ısıtma şartlarında yine laboratuvarımızda 120 dakikada ve % 75 verimle elde edilirken çalışmamızda çözücüsüz şartlarda ve mikrodalga ısıtma ile 1,0 dakikada ve % 96 verimle elde edilmiştir (Şekil 6.10). Böylelikle, reaksiyon için gerekli olan süre yaklaşık 120 kat azalırken verim 1,3 kat artmıştır. Yine Sinamaldehyit'ten mikrodalga yardımıyla çözücüsüz ortamda sentezlenen **IIc**, **IIIc**, **Vc**, **VIc**, **VIIc** bileşiklerinin sentezinde reaksiyon süreleri 1,5 dakika ve sırasıyla reaksiyon verimleri 91, 94, 96, 97, 90 (%) şeklinde oldukça iyi verimlerle elde edilmiştir.



Şekil 6.10. Sinamaldehyit'ten sentezlenen **Id** ve **IVd** iminlerinin klasik ve mikrodalga şartları altında, reaksiyon verim ve sürelerinin grafiksel olarak karşılaştırılması.

Sentezlediğimiz moleküller ile ilgili literatür araştırması yaptığımızda örneğin *N*-(4-metoksibenziliden)anilin (**IVc**) literatürde toluen içerisinde moleküler elek kullanılarak 120 dakikada % 57 gibi bir verimle sentezlenmiştir (Hania, 2009). Aynı molekül tarafımızdan klasik olarak etanol içerisinde GSAK ile 120 dakikada %73 verimle sentezlenmiştir. Yine literatürde **IVc** bileşiği K-10 kil katalizör kullanılarak mikrodalga yardımıyla 3,0 dakikada ve % 97 verimle sentezlendiği görülmektedir. Oysa, çalışmamızda aynı bileşik (**IVc**) herhangi bir katalizör ya da çözücü kullanmadan çok az miktarda çözücü ile ısıtarak 1 dakikada % 97 verimle sentezlenmiştir. Yine literatürde *N*-(salisiliden)anilin (**IVa**) bileşiği K-10 kil katalizör kullanılarak mikrodalga yardımıyla 3,0 dakikada % 96 verimle sentezlenmişken bizim yöntemimizde katalizörsüz, az miktarda çözücü ile ısıtarak 1,0 dakikada ve % 98 verimle sentezlenmiştir. **IVb** bileşiği literatürde toluen içerisinde 120 dakikada % 67 verimle sentezlenirken, aynı molekül tarafımızdan klasik olarak etanol içerisinde GSAK ile 120 dakikada % 79 verimle sentezlenmiştir. **IVb** molekülü ısıtma yöntemiyle mikrodalga altında 1,0 dakikada % 98 verimle sentezlenmiştir (Çizelge 6.6).

Çizelge 6.6. Çeşitli yöntemlerle sentezlenen **IVa**, **IVc**, **IVb** iminlerinin reaksiyon süre ve verimlerinin karşılaştırılması.

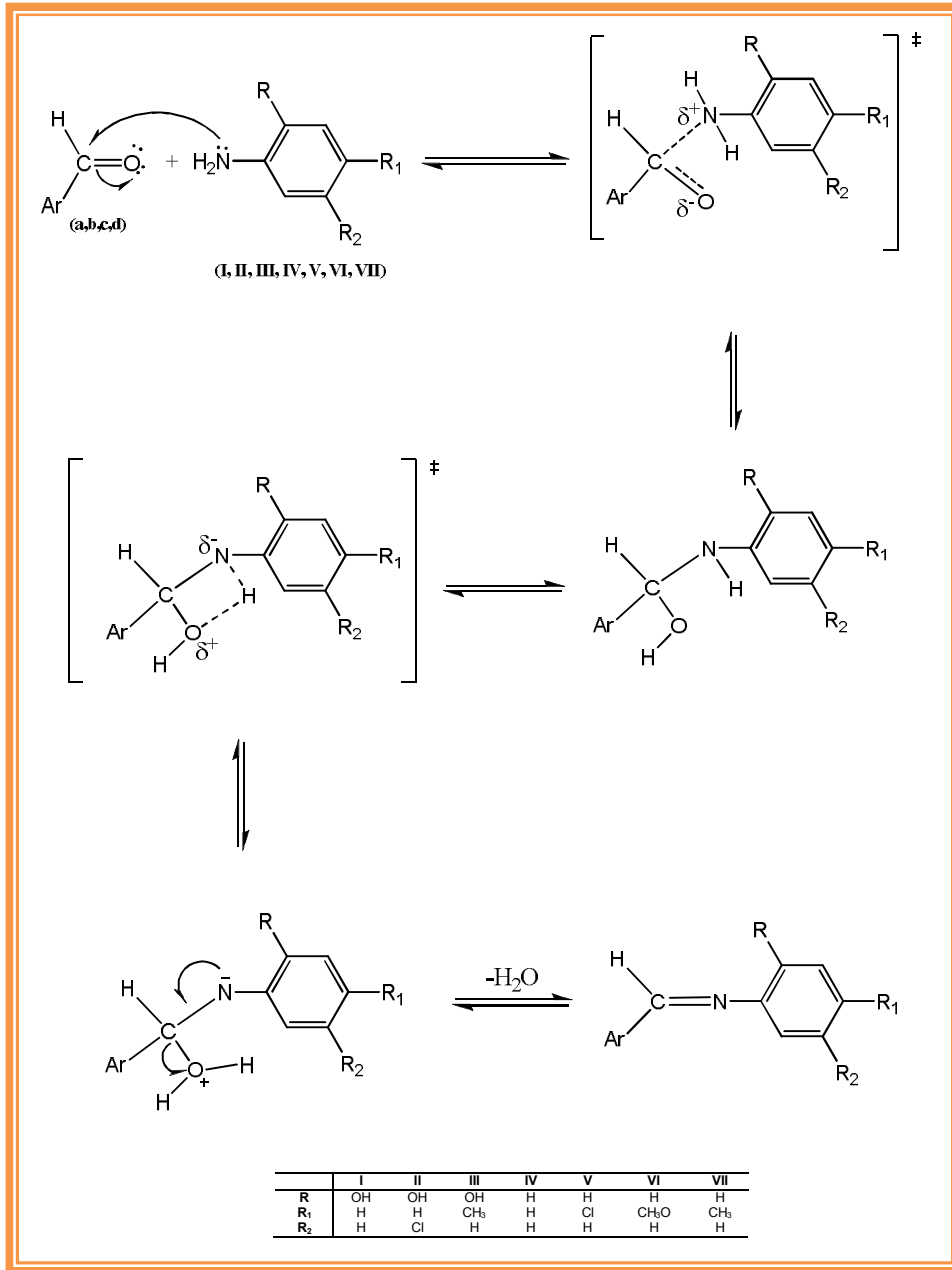
Bileşik	Mikrodalga yöntemi				Klasik yöntem			
	β -EE ile ısıtma		K-10 kil ^a		Etanol GSAK		Toluen ^b GSAK	
	Süre (dk)	Verim (%)	Süre (dk)	Verim (%)	Süre (dk)	Verim (%)	Süre (dk)	Verim (%)
 (IVa)	1,0	98	3,0	96	120	73	-	-
 (IVc)	1,0	97	3,0	97	120	73	120	57
 (IVb)	1,0	98	-	-	120	79	120	67

a: (Varma ve ark., 1997)

b: (Hania, 2009), 4A Moleküler elek kullanılarak

GSAK: Geri Soğutucu Altında Kaynatma

Şekil 6.11’de sentezlediğimiz iminler için önerilen genel reaksiyon mekanizması görülmektedir. Mekanizmadan görüldüğü üzere, reaksiyon polar bir geçiş durumu üzerinden yürür. Dolayısıyla temel hale göre yük gelişiminin olduğu polar yapıların varlığı görülmektedir. Literatürde bu geçiş hallerinin mikrodalga ışınla kolay bir şekilde etkileştiği ve dolayısıyla mikrodalga ışın tarafından daha fazla etkilendiğinden bahsedilmektedir. Yapılan mikrodalga çalışmalarında reaksiyonların polar geçiş durumuna sahip olması, mikrodalgalar tarafından kolayca etkilendiğini ve bu nedenle kalsik şartlara göre daha yüksek verimler ve daha kısa reaksiyon sürelerinin sağlandığı düşünülmektedir.



Şekil 6.11. Sentezlenen iminler için önerilen mekanizma.

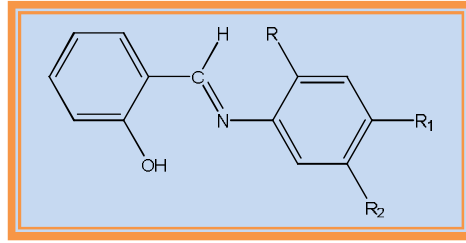
Yaptığımız çalışmaların yeşil kimya felsefesinin 12 temel prensibinin anahtar kelimeleriyle olan ilişkisini değerlendirecek olursak; Çizelge 6.7’de görüldüğü üzere anahtar kelimelere, yaptığımız çalışmalar sırasında büyük ölçüde uyulduğu ve böylelikle yeşil sentezler gerçekleştirdiğimizi söyleyebiliriz.

Çizelge 6.7. Yeşil kimyanın 12 prensibinde anahtar kelimelerin yöntemimizle ilişkisi.

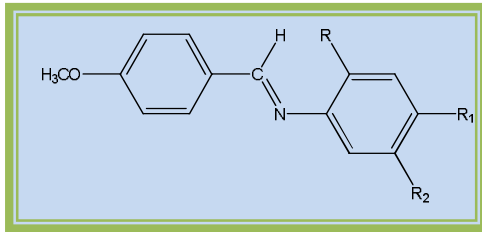
Yeşil kimyanın 12 prensibinde anahtar kelimeler	Yöntemimizin anahtar kelimelere olan katkısı
Azaltma: Daha az kimyasal, çözücü ve enerji kullanımı	Reaktifler 1 mmol gibi düşük miktarlarda kullanıldı. Çözücü hiç kullanılmadı ve mikrodalga gibi hızlı ve etkin bir enerji kaynağı kullanıldı
Güvenlik: Ham maddeler, süreçler ve çözücüler güvenli olmalı	Süreçte çözücü kullanılmaması ve ısı kaynağının (mikrodalga) anlık açılıp kapanabilmesi işlemlerimizin güvenliğini artırmaktadır.
Süreç-yönetme: Süreç atıksız, türevsiz, verimli olabilmeli ve katalizörler kullanılmalı	Süreçlerimiz gayet yüksek verimlerde gerçekleşmekte ve atık olarak sadece su oluşmakta, herhangi bir başka türev oluşmamaktadır.
Atık-azaltma: Atık üretimi eş zamanlı olarak takip edilebilmeli ve azaltılabilmeli	Su haricinde herhangi bir atık oluşmamakta ve herhangi bir yan ürün oluşumunu tespit etmek için İTK ile eşzamanlı takip yapılarak atık-azaltmaya katkı sağlanmıştır.
Sürdürülebilirlik: Tüm kimyasallar, hammaddeler, çözücüler ve enerji yenilenebilir ve sürdürülebilir olmalıdır.	Saflaştırma işlemi esnasında kullandığımız etanol daha sonra gerektiğinde geri kazanılması amacıyla geri kazanım şişesinde saklanarak sürdürülebilirliğe katkı sağlanmıştır.

7. SONUÇ VE ÖNERİLER

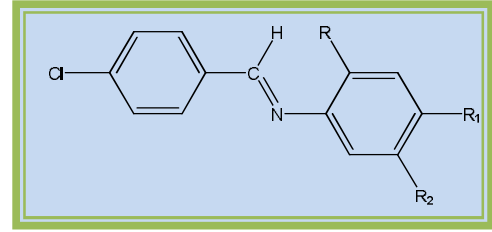
Çalışmamızda, salisaldehit, p-klorbenzaldehit, p-metoksibenzaldehit ve trans-sinnamaldehit gibi aldehytlar ve çeşitli aromatik aminler kullanılarak mikrodalga fırında çözücüsüz ortamda, ıslatma reaktif olarak birkaç damla β -etoksietanol (β -EE) kullanılarak toplamda 28 adet imin bileşiği sentez edilmiştir. Elde edilen sonuçlar değerlendirildiğinde, bileşiklerin çözücüsüz ortamda mikrodalga yardımıyla hazırlanmasında, çözücü kullanıldığı klasik yöntemle göre hem verim hem de reaksiyon süresi açısından olumlu sonuçlar sağladığı anlaşılmıştır. Yaptığımız çalışmayla geçiş durumunda yük gelişiminin büyük olduğu reaksiyonlarda mikrodalga kullanımının reaksiyon süre ve verimlerini olumlu yönde etkilediği anlaşılmıştır.



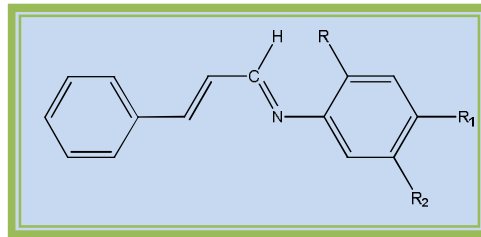
Salisaldehit türevi iminler (I-VIIa)



p-metoksibenzaldehit türevi iminler (I-VIIc)



p-klorbenzaldehit türevi iminler (I-VIIb)



Sinnamalaldehit türevi iminler (I-VIIId)

	I	II	III	IV	V	VI	VII
R	OH	OH	OH	H	H	H	H
R ₁	H	H	CH ₃	H	Cl	CH ₃ O	CH ₃
R ₂	H	Cl	H	H	H	H	H

Şekil 7.1. Çalışmamızda sentezlenen imin türevleri.

Çalışmamızda elde edilen kısa reaksiyon süreleri, yüksek verimler ve aynı zamanda yan ürün oluşmaması, herhangi bir çözücü, katalizör, destek maddesinin kullanılmaması ve basit saflaştırma işlemleri (kristallendirme) kullanılarak ürünlerin kolayca saflaştırılması gibi olumlu sonuçlar, bir bütün olarak değerlendirildiğinde mikrodalga ışımanın imin sentezinde ekonomik ve çevresel faktörler açısından uygun bir yöntem olarak kullanılabileceği hatta günümüzde yeşil kimya yaklaşımına katkı sağlamak açısından kullanılması gerektiği kanaatine varılmıştır.

Çalışmalarda elde edilen sonuçlar ışığında ileriye dönük çalışmalar için aşağıdaki önermeler yapılabilir.

- ☛ Çalışmalarımız sırasında denenmesine rağmen eldesi gerçekleştirilemeyen bazı sterik engelli iminlerin sentezi farklı katalitik şartlar ve basınç altında özel imal edilmiş mikrodalga fırınlarında daha kontrollü şartlarda tekrar denenebilir.
- ☛ Çalışmada laboratuvar ölçekli yaklaşık 0,25 gram madde ile çalışılmıştır ve bu maddelerin sentezi için geliştirilen çevreci yöntem, daha yüksek miktarda ve kilogram düzeyinde büyük miktarlarda üretim için uygulanabilir.
- ☛ Sentezlenen imin türevlerinin geçiş metali kompleksleri hazırlanabilir.
- ☛ Sentezlenen imin bileşiklerinin biyolojik aktiviteleri çalışılabilir.
- ☛ İmin bileşiklerinin farklı kompleksleri hazırlanarak meydana gelen değişimler spektroskopik olarak çalışılabilir ve komplekslerin tek kristalleri hazırlanarak kristal yapıdaki değişimler incelenebilir.
- ☛ İmin türevlerinden yeni organometalik bileşiklerin sentezinde, metal iyonlarının ve sensörlerin hazırlanmasında faydalanılabilir.
- ☛ Bu iminlerin fotokromik veya termokromik özellikleri araştırılabilir.
- ☛ İminler çeşitli yöntemlerle aminlere indirgenerek değişik kullanım alanları bulabilirler.
- ☛ Yapısında 2-aminofenol bulunan iminler yine mikrodalga kullanılarak oksazollere dönüştürülebilir.

8. KAYNAKLAR

Appukkuttan, P., Ersmark, K., Van der Eycken, E., Kappe, C.O., Kremsner, J.M., Larhed, M., Mutule, I., Nilsson, P., Olofsson, K., Stadler, A., Strauss, C.R., Suna, E., Varma, R.S., Wannberg, J., Zhang, W., 2006. Microwave Methods in Organic Synthesis. (Editörler: M. Larhed, K. Olofsson), Springer, 289 s, Berlin., Heidelberg., New York.

Atom economy: yield. http://www.greenerindustry.org/pages/atom/1atom_yield.htm
(15.01.2009).

Azizian, J., Karimi, A.R., Kazemizadeh, Z., Mohammadi, A.A. ve Mohammadizadeh, M.R., 2005. A Novel One-Pot Synthesis of Some New Interesting Pyrrole Derivatives. J.Org. Chem, 70, 1471-1473.

Başarır, M., 2006. N-Süstitüe Pırol Türevlerinin Mikrodalga Etkisi Altında Sentezi. Yüksek Lisans Tezi, Yıldız Teknik Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü, İstanbul, 82 s.

Bennett, J.S., Charles, M.R., Heuberger, C.F., Spina, E.J., Bartels, M.F., Foreman, T., 2009. Ethyl Lactate as a Tunable Solvent for the Synthesis of Aryl Aldimines. Green Chem, 11, 166-168.

Bogdal, D., 2005. Microwave-assisted Organic Synthesis: One Hundred Reaction Procedures. Elsevier, 202 s.

Bogdal, D., Loupy, A., 2008. Application of Microwave Irradiation to Phase-Transfer Catalyzed Reactions. Org. Process Res. Dev, 12 (4), 710-722.

Bogdal, D., Prociak, A., 2007. Microwave-Enhanced Polymer Chemistry and Technology. Blackwell Publishing, 280 s, Oxford.

Baghurst, D.R., Mingos, D.M.P, 1992. Superheating Effects Associated with Microwave Dielectric Heating. J. Chem. Soc., Chem. Commun., 674-677.

Brittany, L., Hayes, Ph.D., 2002. Microwave Synthesis. Chemistry at The Speed of Light. CEM, 295 s, Matthews, NC.

Cave, G.W.V., Raston, C.L., Scott, J.L., 2001. Recent Advances in Solventless Organic Reactions: Towards Benign Synthesis with Remarkable Versatility. Chem Commun, 2159-2169.

Chakraborti, A. K., Bhagat, S., Rudrawar, S., 2004. Magnesium Perchlorate as an Efficient Catalyst for the Synthesis of Imines and Phenylhydrazones. Tetrahedron Lett., 45, 7641-7644.

Clayden, J., Greeves, N., Warren, S., Wathers, P., 2001. Organic Chemistry, Oxford University Press, New York.

Collins, M.J., 2001. Drug Discovery at the Speed of Light. R & D Magazine, 43 (12), 57-59.

- Erökten, S., 2006.** Kimya Eğitiminde "Yeşil Kimya" Konusunun Öğretimi İle İlgili Çeşitli Değerlendirmeler. Doktora Tezi, Hacettepe Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü, Ankara, 160 s.
- Ertürk, A.G., 2007.** Bazı Sülfamidlerin Sentezinde Mikrodalga Kullanımı. Doktora Tezi, Ondokuzmayıs Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü, Samsun, 127 s.
- Gangani, B.J., Parsania, P.H., 2007.** Microwave-Irradiated and Classical Syntheses of Symmetric Double Schiff Bases of 1,1'-Bis(4-aminophenyl)cyclohexane and their Physicochemical Characterization, Spectroscopy Letters, 40, 97-112.
- Gao, L., Wang, Y., Wang, J., Huang, L., Shi, L., Fan, X., Zou, Z., Yu, T., Zhu, M., Li, Z., 2006.** A Novel Zn^{II} -Sensitive Fluorescent Chemosensor Assembled within Aminopropyl-Functionalized Mesoporous SBA-15. Inorg. Chem., 45, 6844-6850.
- Hania, M.M., 2009.** Synthesis of Some Imines and Investigation of their Biological Activity, E-Journal of Chemistry, 6(3), 629-632.
- Hart, H., Hart, D.J., Craine, LE., 1998.** Organik Kimya (Hart Craine Hart). (Çeviri editörü: T. Uyar), Palme Yayıncılık, Ankara.
- Hoz, A., Ortis, A. D., Moreno, A., Langa, F., 2000.** Cycloadditions under Microwave Irradiation Conditions: Methods and Applications. Eur. J. Org. Chem., 3659-3673.
- Hjeresen, D.L., Boese, J. M., David, L.S., 2000.** Green Chemistry and Education, J. Chem. Educ., v77, n12, 1543-1544, 1546-1547.
- İşıklan, M., 1997.** 2-Hidroksi-1-naftaldehitin Primer Aminlerle Schiff Bazlarının Sentezi ve Bazı Geçiş Metal Komplekslerinin Hazırlanması. Yüksek Lisans Tezi, Kırıkkale Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü, Kırıkkale, 65 s.
- Kappe, C.O., Alexander, S., 2005.** Methods and Principles in Medicinal Chemistry: Microwaves in Organic and Medicinal Chemistry, Wiley-Vch, 410 s, Weinheim.
- Kappe, C.O., Dallinger, D., Murphree, S.S., 2009.** Practical Microwave Synthesis for Organic Chemists: Strategies, Instruments, and Protocols, Wiley-Vch, 299 s, Weinheim.
- Kappe, C.O., 2002.** High-Speed Combinatorial Synthesis Utilizing Microwave Irradiation. Curr Opin Chem Biol, 6, 314-320.
- Kidwai, M., Mohan, R., 2004.** Neat Reaction Microwave Technology for the Synthesis of N-Substituted-1,4-Dihydropyridines. Can. J. Chem., 82, 427-429.
- Leung, S.H., Angel, S.A., 2004.** Solvent-Free Wittig Reaction: A Green Organic Chemistry Laboratory Experiment, J. Chem. Educ., 81, 1492-1493.
- Levy, I.J.** The Goal Is "0" E-factor as a green chemistry metric. <http://www.cs.gordon.edu/~ijl/visualizingWaste/> (15.01.2009).
- Lidström, P., Tierny, J., Wathey, B., Westman, J., 2001.** Microwave Assisted Organic Synthesis- A Review. Tetrahedron, 57, 9225-9283.

- Margerum, J.D, Sousa, J.A, 1965.** Spectroscopic Studies of Substituted Benzalanilines. *Applied Spectroscopy*, 19, 91-97.
- Milestone Srl., 2001.** MicroSYNTH Synthesis Application Notes.
- Mingos, D.M.P., Baghurst, D.R., 1991.** Applications of Microwave Dielectric Heating Effects to Synthetic Problems in Chemistry. *Chem. Soc. Rev.*, 20, 1-47.
- Mukesh, D., Kruthiventi, A.K., 2007.** Green Chemistry & Engineering. Elsevier Science & Technology Books, 326 s.
- Neas, E., Collins, M., 1988.** Introduction to Microwave Sample Preparation: Theory and Practice (Editörler: H.M. Kingston, L.B. Jassie). ACS Professional Reference Book, 288 s, Washington, DC.
- Nüchter, M., Müller, U., Ondruschka, B., Tied, A., ve Lautenschläger, W, 2003.** Microwave-Assisted Chemical Reactions. *Chem. Eng. Technol.*, 26, 1207-1216.
- Özdamar, Ö., 2005.** 1,3-Dikarbonil Bileşiklerinden Bazı İmin ve Hidrazon Türevlerinin Sentezi. Yüksek Lisans Tezi, Ondokuzmayıs Üniversitesi Fen bilimleri Enstitüsü, Samsun, 135 s.
- Patai, S., 1968.** The Chemistry of the Amino Group, Interscience Publishers, London.
- Patai, S., 1970.** The Chemistry of $>C=N$ Double Bond, Interscience Publishers, London.
- Perreux, L., Loupy, A., 2001.** A tentative rationalization of microwave effects in organic synthesis according to the reaction medium, and mechanistic considerations. *Tetrahedron*, 57, 9199-9223.
- Popovic, Z., Pavlovic, G., Matkovic-Calogovic, D., Roje, V., Leban, I., 2002.** On tautomerism of two 5-methoxysalicylaldimine structural isomers in the solid state: structural study of N-(o-hydroxyphenyl)-5-methoxysalicylaldimine and N-(m-hydroxyphenyl)-5-methoxysalicylaldimine. *J. Mol. Struct.*, 615, 23-31.
- Saral, H., 2007.** Bazı İmin Türevlerinin Mikrodalga Yardımıyla Sentezi. Yüksek Lisans Tezi, Ondokuzmayıs Üniversitesi Fen bilimleri Enstitüsü, Samsun, 98 s.
- Schmeyers, J., Toda F., Boy J., Kaupp, G., 1998.** Quantitative solid-solid synthesis of azomethines. *J Chem Soc Perkin Trans II*, 989–993.
- Solomons, G., Fryhle, C., 2002.** Organik Kimya. (Çeviri Editörleri: G. Okay, Y. Yıldırım), Literatür Yayıncılık, İstanbul.
- Strauss, C.R., Trainor, R.W., 1995.** Developments in Microwave-assisted Organic Chemistry. *Review, Aust. J. Chem.*, 48, 1665-1692.
- Tauer, E., Grellmann, K.H, 1981.** Photochemical and Thermal Reactions of Aromatic Schiff Bases. *J. Org. Chem*, 46, 4252–4258.

- Taylor M., Atri, B. S., Minhas, S. ve Bisht, P., 2005.** Developments in Microwave Chemistry, Royal Society of Chemistry, Evaluateserve, UK.
- Thostenson, E.T., Chou, T.W.,1999.** Microwave processing: Fundamentals and Applications, Composites, 30, 1055-1071.
- Tundo, P., Esposito, V., 2006.** Green Chemical Reactions. Springer, 232 s.
- Tüzün , C., 1999.** Organik Reaksiyon Mekanizmaları, Palme Yayın Dağıtım, Ankara.
- Varma, R.S., 2002.** Clay and Clay-supported Reagents in Organic Synthesis, Tetrahedron, 58, 1235-1255.
- Varma, R.S., Dahiya, R. ve Kumar S., 1997.** Clay Catalyzed Synthesis of Imines and Enamines under Solvent-free Condition Using Microwave Irradiation. Tetrahedron Lett., 38, 2039-2042.
- Varma, R.S., Naicker, K.P., Kumar, D., Dahiya, R., Liesen, P.J., 1999.** Solvent-free Organic Transformations Using Supported Reagents and Microwave Irradiation. J. Microwave Power Electromag. Energ., 34, 2, 113-123.
- Vass, A., Dudas, J., ve Varma, R.S., 1999.** Solvent-free Synthesis of N-sulfonylimines using Microwave Irradiation. Tetrahedron Lett. 40, 4951-4954.
- Xiaohuan H., Yongbing H., Zhihong C., Chenguang H., 2009.** Colorimetric Sensors for Anion Recognition Based on the Proton Transfer Signaling Mechanism. Chin. J. Chem., 27, 1526-1530.
- Yorulmaz, E., 2005.** Schiff Bazlarının Termal Yöntemlerle incelenmesi. Yüksek Lisans Tezi, Ankara Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü, Ankara, 106 s.

9. ÖZGEÇMİŞ

Adı Soyadı: Kürşat EFİL

Doğum Yeri: Terme/Samsun

Doğum Tarihi: 08.10.1984

Medeni Hali: Bekâr

Bildiği Yabancı Diller: İngilizce

Eğitim Durumu

Lise : Ordu Çamaş Lisesi-2001

Lisans : Ondokuz Mayıs Üniversitesi Fen-Edebiyat Fakültesi Kimya Bölümü-2006

İletişim Bilgileri

Adres: Gaziosmanpaşa Mah. Akman Sok. No: 21 Canik/SAMSUN

Cep Tel: 0 543 769 85 74

E-posta: kursat.efil@oposta.omu.edu.tr , kursatefil@gmail.com,