



**T.C.
ONDOKUZ MAYIS ÜNİVERSİTESİ
LİSANSÜSTÜ EĞİTİM ENSTİTÜSÜ
KİMYA ANA BİLİM DALI**

**2-HİDROKSİ-5-METİLBENZALDEHİT
İÇEREN BAZI YENİ SCHİFF BAZLARININ SENTEZİ VE
SPEKTROSKOPİK ÖZELLİKLERİNİN İNCELENMESİ**

Yüksek Lisans Tezi

Alev Sema AYDIN

Danışman
Prof. Dr. Erbil AĞAR

SAMSUN
2020

T.C.
ONDOKUZ MAYIS ÜNİVERSİTESİ
LİSANSÜSTÜ EĞİTİM ENSTİTÜSÜ
KİMYA ANA BİLİM DALI

2-HİDROKSİ-5-METİLBENZALDEHİT
İÇEREN BAZI YENİ SCHİFF BAZLARININ SENTEZİ VE SPEKTROSKOPİK
ÖZELLİKLERİNİN İNCELENMESİ

Yüksek Lisans Tezi

Alev Sema AYDIN

Danışman
Prof. Dr. Erbil AĞAR

SAMSUN
2020

BİLİMSEL ETİĞE UYGUNLUK BEYANI

Hazırladığım yüksek lisans tezinin bütün aşamalarında bilimsel etiğe ve akademik kurallara riayet ettiğimi, çalışmada doğrudan veya dolaylı olarak kullandığım her alıntıya kaynak gösterdiğimi ve yararlandığım eserlerin Kaynaklar’ da gösterilenlerden oluştuğunu, her unsurun enstitü yazım kılavuzuna uygun yazıldığını ve TÜBİTAK Araştırma ve Yayın Etiği Kurulu Yönetmeliği’nin 3. bölüm 9. maddesinde belirtilen durumlara aykırı davranılmadığını taahhüt ve beyan ederim.

İmza

01/10/ 2020

Alev Sema AYDIN

TEZ ÇALIŞMASI ÖZGÜNLÜK RAPORU BEYANI

Tez Başlığı : 2-Hidroksi-5-Metilbenzaldehit İçeren Bazı Yeni Schiff Bazlarının Sentezi ve Spektroskopik Özelliklerinin İncelenmesi

Yukarıda başlığı belirtilen tez çalışması için şahsım tarafından 27.09.2020 tarihinde intihal tespit programından alınmış olan özgünlük raporu sonucunda;

Benzerlik oranı : % 25
Tek kaynak oranı : % 3 çıkmıştır.

İmza

01/10/ 2020

Danışman Prof. Dr. Erbil AĞAR

ÖZET

2-HİDROKSİ-5-METİLBENZALDEHİT İÇEREN BAZI YENİ SCHİFF BAZLARININ SENTEZİ VE SPEKTROSKOPİK ÖZELLİKLERİNİN İNCELENMESİ

Alev Sema AYDIN
Ondokuz Mayıs Üniversitesi
Lisansüstü Eğitim Enstitüsü
Kimya Ana Bilim Dalı
Yüksek Lisans, Ekim/2020
Danışman: Prof. Dr. Erbil AĞAR

Bu çalışmada, 2-hidroksi-5-metilbenzaldehit; 2-amino-5-metilfenol, 2-amino-4-nitrofenol, 5-amino-2-metilfenol, 3,4-dimetoksibenzilamin, 3-klor-4-metilanilin, 2-aminobenzonitril, 2-metil-3-nitroanilin, 4-metilanilin, 4-(triflormetil)anilin ve 3,5-difloranilin ile reaksiyona sokularak karşılık gelen azometin bileşikler elde edildi. Sentezlenen bileşikler, (Z)-6-(((2-hidroksi-4-metilfenil)amino)metilen)-4-metilsikloheksa-2,4-dien-1-on, (Z)-6-(((2-hidroksi-5-nitrofenil)amino)metilen)-4-metilsikloheksa-2,4-dien-1-on, (Z)-2-(((3-hidroksi-4-metilfenil)imino)metil)-4-metilfenol, (E)-2-(((3,4-dimetoksibenzil)imino)metil)-4-metilfenol, (E)-2-(((3-klor-4-metilfenil)imino)metil)-4-metilfenol, (E)-2-((2-hidroksi-5-metilbenziliden)amino)benzonitril, (E)-4-metil-2-(((2-metil-3-nitrofenil)imino)metil)fenol, (E)-4-metil-2-(((4-metilfenil)imino)metil)fenol, (E)-4-metil-2-(((4-(triflormetil)fenil)imino)metil)fenol ve (E)-2-(((3,5-diflorfenil)imino)metil)-4-metilfenol'dur.

Sentezlenen bu azometin bileşiklerinin yapıları IR, ¹H-NMR, ¹³C-NMR ve UV-Vis spektroskopik teknikleri kullanılarak aydınlatıldı. Uygun çözücülerde tek kristalleri hazırlanan bileşiklerin kristalografik ve moleküler yapıları X-Işınları difraksiyon yöntemiyle de belirlendi.

Anahtar Sözcükler: Schiff bazları, imin, azometin, keto-enol tautomeri, IR, NMR, UV-Vis, X-Işınları.

ABSTRACT

SYNTHESIS SOME OF NEW SCHIFF BASES CONTAINING 2-HYDROXY-5-METHYLBENZALDEHYDE AND INVESTIGATION OF THEIR SPECTROSCOPIC PROPERTIES

Alev Sema AYDIN

Ondokuz Mayıs University

Institute of Graduate Studies

Department of Chemistry

Master, October/2020

Supervisor: Prof. Dr. Erbil AĞAR

In this study, 2-hydroxy-5-methylbenzaldehyde was reacted with 2-amino-5-methylphenol, 2-amino-4-nitrophenol, 5-amino-2-methylphenol, 3,4-dimethoxybenzylamine, 3-chloro-4-methylaniline, 2-aminobenzonitrile, 2-methyl-3-nitroaniline, 4-methylaniline, 4-(trifluoromethyl)aniline and 3,5-difluoroaniline to give the corresponding azomethine compounds. The synthesized compounds are (Z)-6-(((2-hydroxy-4-methylphenyl)amino)methylene)-4-methylcyclohexa-2,4-dien-1-one, (Z)-6-(((2-hydroxy-5-nitrophenyl)amino)methylene)-4-methylcyclohexa-2,4-dien-1-one, (Z)-2-(((3-hydroxy-4-methylphenyl)imino)methyl)-4-methylphenol, (E)-2-(((3,4-dimethoxybenzyl)imino)methyl)-4-methylphenol, (E)-2-(((3-chloro-4-methylphenyl)imino)methyl)-4-methylphenol, (E)-2-((2-hydroxy-5-methylbenzylidene)amino)benzonitrile, (E)-4-methyl-2-(((2-methyl-3-nitrophenyl)imino)methyl)phenol, (E)-4-methyl-2-(((2-methyl-3-nitrophenyl)imino)methyl)phenol, (E)-4-methyl-2-(((4-methylphenyl)imino)methyl)phenol, (E)-4-methyl-2-(((4-(trifluoromethyl)phenyl)imino)methyl)phenol and (E)-2-(((3,5-difluorophenyl)imino)methyl)-4-methylphenol.

The structures of these synthesized azomethine compounds were determined by IR, ^1H -NMR, ^{13}C -NMR and UV-Vis spectroscopic techniques. The crystallographic and molecular structures of the azomethine compounds, which single crystals had been prepared in suitable solvents, were also determined by X-Ray diffraction method.

Keywords: Schiff bases, imino, azomethine, keto-enol tautomerism, IR, UV-Vis, NMR, X-Ray.

ÖN SÖZ VE TEŞEKKÜR

Bu Yüksek Lisans Tez çalışması Ondokuz Mayıs Üniversitesi Fen Edebiyat Fakültesi Kimya Bölümü Organik Kimya Ana Bilim Dalı laboratuvarında gerçekleştirildi.

Tez çalışmamın planlanmasında, araştırılmasında, yürütülmesinde ve oluşumunda desteğini esirgemeyen, bilgi ve tecrübelerinden yararlandığım, yönlendirme ve bilgilendirmeleriyle çalışmamı bilimsel temeller ışığında şekillendiren saygıdeğer tez danışmanım Sayın Prof. Dr. Erbil AĞAR'a,

Çalışmalarım boyunca laboratuvarını açan, bilgileriyle aydınlatan değerli hocalarım Sayın Prof. Dr. Ayşen AĞAR'a ve kristal yapı verilerinin toplanmasına ve çözümüne yardımcı olan Sayın Doç. Dr. Necmi DEGE'ye,

Değerli jüri üyelerim, Sayın Prof. Dr. Erbil AĞAR, Sayın Doç. Dr. Necmi DEGE, Sayın Doç. Dr. Cihan TOPCU'ya

Laboratuvar çalışmalarım ve tezimin yazımı sırasında hep yanımda olan değerli laboratuvar arkadaşlarım Onur Erman DOĞAN ve Ceren ÇİÇEK'e,

Hayatımın her anında yanımda olun kıymetli ailem; babam Ali SARI, annem Sabire SARI ve kardeşlerime,

Eğitimim boyunca her zaman yanımda olan, beni destekleyen eşim Gültekin AYDIN, kızlarım Esmâ Gülce ve Elif Gökçe, oğlum Eren Göktaş AYDIN'a

Tüm kalbimle teşekkür ederim.

Alev Sema AYDIN

İÇİNDEKİLER

ÖZET	iii
ABSTRACT	iv
ÖN SÖZ VE TEŞEKKÜR.....	v
İÇİNDEKİLER	vi
SİMGELER VE KISALTMALAR	viii
ŞEKİLLER DİZİNİ	ix
TABLolar DİZİNİ	xiv
1. GİRİŞ	1
2. KURAMSAL TEMELLER.....	3
Schiff Bazları	3
2.1.1. Schiff Bazlarının Adlandırılması	4
2.1.2. Schiff Bazlarının Eldesi.....	5
2.1.3. Schiff Bazlarının Oluşum Mekanizması	5
2.1.4. Schiff Bazlarının Reaksiyonları	7
2.1.4.1. Schiff Bazlarının Halka Kapanma Reaksiyonu	8
2.1.4.2. Schiff Bazlarının İndirgenme Reaksiyonu.....	8
2.1.4.3. Schiff Bazlarının Siklokatalıma Reaksiyonu.....	8
2.1.4.4. Schiff Bazlarının Polimerleşme Reaksiyonu	9
2.1.4.5. Schiff Bazlarının Organometalik Bileşiklerle Reaksiyonu.....	9
2.1.4.6. Schiff Bazlarının Çinko ve Haloesterlerle Reaksiyon	10
2.1.4.7. Schiff Bazlarının HCN ile Reaksiyonu.....	10
2.1.4.8. Schiff Bazlarının H ₂ S ile Reaksiyonu.....	10
2.1.4.9. Schiff Bazlarının Fosforanlarla Reaksiyonu	10
2.1.4.10. Schiff Bazlarının Diazometanla Reaksiyonu	11
2.1.4.11. Schiff Bazlarının Kenetlenme Reaksiyonları.....	11
2.1.4.12. Schiff Bazlarının Alkollerle Reaksiyonları.....	12
2.1.4.13. Schiff Bazlarının Hidroliz Reaksiyonu	12
2.2. Schiff Bazlarının Özellikleri.....	13
2.2.1. Schiff Bazlarının Fiziksel Özellikleri	14
2.2.2. Schiff Bazlarının Kimyasal Özellikleri	15
2.2.3. Schiff Bazlarının Hidrojen Bağı.....	15
2.2.4. Schiff Bazlarında Tautomerizm.....	16
2.2.5. Schiff Bazlarının Kullanım Alanları.....	17
2.3. Schiff Bazlarının Karakterizasyonunda Kullanılan Spektroskopik Yöntemler	18
2.3.1. Schiff Bazlarının UV-Vis Spektrumları.....	19
2.3.2. Schiff Bazlarının Infrared (IR) Spektrumları.....	21
2.3.3. Schiff Bazlarının X-Işını Kırınımı (X-Ray)	24
2.3.4. Schiff Bazlarının Nükleer Manyetik Rezonans (NMR) Spektrumları.....	25
3. MATERYAL VE YÖNTEM.....	29
3.1. Kullanılan Kimyasallar	29
3.2. Kullanılan Cihazlar	29
3.3. Schiff Bazı Bileşiklerinin Sentezi.....	29
3.3.1. (Z)-6-(((2-hidroksi-4-metilfenil)amino)metilen)-4-metilsiklohekza-2,4-dien-1-on Bileşiğinin (I) Sentezi	29
3.3.2. (Z)-6-(((2-hidroksi-5-nitrofenil)amino)metilen)-4-metilsiklohekza-2,4-dien-1-on Bileşiğinin (II) Sentezi.....	36

3.3.3. (Z)-2-(((3-hidroksi-4-metilfenil)imino)metil)-4-metilfenol Bileşığının (III) Sentezi	43
3.3.4. (E)-2-(((3,4-dimetoksibenzil)imino)metil)-4-metilfenol Bileşığının (IV) Sentezi	50
3.3.5. (E)-2-(((3-klor-4-metilfenil)imino)metil)-4-metilfenol Bileşığının (V) Sentezi	57
3.3.6. (E)-2-((2-hidroksi-5-metilbenziliden)amino)benzonitril Bileşığının (VI) Sentezi	64
3.3.7. (E)-4-metil-2-(((2-metil-3-nitrofenil)imino)metil)fenol Bileşığının (VII) Sentezi	71
3.3.8. (E)-4-metil-2-(((4-metilfenil)imino)metil)fenol Bileşığının (VIII) Sentezi	78
3.3.9. (E)-4-metil-2-(((4-(triflormetil)fenil)imino)metil)fenol Bileşığının (IX) Sentezi	85
3.3.10. (E)-2-(((3,5-diflorfenil)imino)metil)-4-metilfenol Bileşığının (X) Sentezi	92
4. BULGULAR VE TARTIŞMA	102
4.1. Sentezlenen Bileşiklerin IR Verileri	102
4.2. Sentezlenen Bileşiklerin UV-Vis Verileri	103
4.3. Sentezlenen Bileşiklerin ¹ H-NMR Verileri	104
4.4. Sentezlenen Bileşiklerin ¹³ C-NMR Verileri	105
4.5. Sentezlenen bileşiklerin X-Işını verileri	107
5. SONUÇ	111
KAYNAKLAR	113
ÖZ GEÇMİŞ	120

SİMGELER VE KISALTMALAR

SİMGELER VE KISALTMALAR

A	:	Absorbans
Å	:	Angström
a,b,c,α,β,γ	:	Birim Hücre Parametreleri
°C	:	Santigrat Derece
¹³C-NMR	:	Karbon-13 Nükleer Manyetik Rezonans Spektroskopisi
δ_{ppm}	:	Kimyasal Kayma Değeri
FT-IR	:	Fourier Transform İnfrared Spektroskopisi
¹H-NMR	:	Proton Nükleer Manyetik Rezonans Spektroskopisi
Hkl	:	Miller İndisleri
IPDS II	:	Görüntü Plakalı Difraksiyon Sistemi, Model II
KBr	:	Potasyum Bromür
λ	:	Dalga Boyu
M	:	Molekül Ağırlığı
R	:	Güvenilirlik Katsayısı
R_w	:	Ağırlıklı Güvenirlik Katsayısı
P	:	Elektron Yoğunluğu Dağılım Fonksiyonu
UV-Vis	:	Ultraviyole-Görünür Bölge Spektroskopisi
ν	:	Dalga Sayısı
σ	:	Sigma
TMS	:	Tetrametilsilan
ppm	:	Parts Per Milion
MHz	:	MegaHertz
Pm	:	Pikometre

ŞEKİLLER DİZİNİ

Şekil 2.1. Katılma basamağı	6
Şekil 2.2. Ayrılma basamağı	6
Şekil 2.3. Enol-imin keto-amin tautomeri.....	7
Şekil 2.4. Schiff bazlarının halka kapanma reaksiyonu	8
Şekil 2.5. Schiff bazlarının indirgenme reaksiyonu	8
Şekil 2.6. Schiff bazlarının siklokatalıma reaksiyonu	9
Şekil 2.7. Schiff bazlarının polimerleşme reaksiyonu	9
Şekil 2.8. Schiff bazlarının organometalik bileşiklerle reaksiyonu	9
Şekil 2.9. Schiff bazlarının çinko ve haloesterlerle reaksiyonu	10
Şekil 2.10. Schiff bazlarının HCN ile reaksiyonu.....	10
Şekil 2.11. Schiff bazlarının H ₂ S ile reaksiyonu.....	10
Şekil 2.12. Schiff bazlarının fosforanlarla reaksiyonu.....	11
Şekil 2.13. Schiff bazlarının diazometanla reaksiyonu	11
Şekil 2.14. Schiff bazlarının kenetlenme reaksiyonları	12
Şekil 2.15. Schiff bazlarının alkollerle reaksiyonları.....	12
Şekil 2.16. Schiff bazı hidroliz tepkimesi	13
Şekil 2.17. Schiff bazının asidik ortamda hidroliz tepkimesi	13
Şekil 2.18. Hidrojen bağı yapmış enol-imin ve keto-amin tautomer yapıları.....	16
Şekil 2.19. Schiff bazlarının enol-imin ve keto-amin tautomerleri.....	17
Şekil 2.20. Elektromanyetik spektrum	19
Şekil 2.21. (E)-N-(2-etilfenil)-1-(5-nitrotiofen-2-il)metanimin (C ₁₃ H ₁₂ N ₂ O ₂ S) Schiff bazı bileşiği	25
Şekil 2.22. Enol-imin ve keto-amin tautomer formu	27
Şekil 3.1. (Z)-6-(((2-hidroksi-4-metilfenil)amino)metilen)-4-metilsiklohekza-2,4-dien-1-on bileşiğinin (I) sentezi	30
Şekil 3.2. (Z)-6-(((2-hidroksi-4-metilfenil)amino)metilen)-4-metilsiklohekza-2,4-dien-1-on bileşiğinin (I) FT-IR spektrumu	30
Şekil 3.3. (Z)-6-(((2-hidroksi-4-metilfenil)amino)metilen)-4-metilsiklohekza-2,4-dien-1-on bileşiğinin (I) UV-Vis spektrumu.....	31
Şekil 3.4. (Z)-6-(((2-hidroksi-4-metilfenil)amino)metilen)-4-metilsiklohekza-2,4-dien-1-on bileşiğinin (I) ¹ H-NMR spektrumu.....	31
Şekil 3.5. (Z)-6-(((2-hidroksi-4-metilfenil)amino)metilen)-4-metilsiklohekza-2,4-dien-1-on bileşiğinin (I) ¹³ C-NMR spektrumu.....	32
Şekil 3.6. (Z)-6-(((2-hidroksi-4-metilfenil)amino)metilen)-4-metilsiklohekza-2,4-dien-1-on bileşiğinin (I) ortep yapısı	32

Şekil 3.7. (Z)-6-(((2-hidroksi-4-metilfenil)amino)metilen)-4-metilsiklohekza-2,4-dien-1-on bileşiğinin (I) birim hücre yapısı	33
Şekil 3.8. (Z)-6-(((2-hidroksi-5-nitrofenil)amino)metilen)-4-metilsiklohekza-2,4-dien-1-on bileşiğinin (II) sentezi	37
Şekil 3.9. (Z)-6-(((2-hidroksi-5-nitrofenil)amino)metilen)-4-metilsiklohekza-2,4-dien-1-on bileşiğinin (II) FT-IR spektrumu	37
Şekil 3.10. (Z)-6-(((2-hidroksi-5-nitrofenil)amino)metilen)-4-metilsiklohekza-2,4-dien-1-on bileşiğinin (II) UV-Vis spektrumu	38
Şekil 3.11. (Z)-6-(((2-hidroksi-5-nitrofenil)amino)metilen)-4-metilsiklohekza-2,4-dien-1-on bileşiğinin (II) ¹ H-NMR spektrumu	38
Şekil 3.12. (Z)-6-(((2-hidroksi-5-nitrofenil)amino)metilen)-4-metilsiklohekza-2,4-dien-1-on bileşiğinin (II) ¹³ C-NMR spektrumu	39
Şekil 3.13. (Z)-6-(((2-hidroksi-5-nitrofenil)amino)metilen)-4-metilsiklohekza-2,4-dien-1-on bileşiğinin (II) ortep yapısı	39
Şekil 3.14. (Z)-6-(((2-hidroksi-5-nitrofenil)amino)metilen)-4-metilsiklohekza-2,4-dien-1-on bileşiğinin (II) birim hücre yapısı	40
Şekil 3.15. (Z)-2-(((3-hidroksi-4-metilfenil)imino)metil)-4-metilfenol bileşiğinin (III) sentezi	43
Şekil 3.16. (Z)-2-(((3-hidroksi-4-metilfenil)imino)metil)-4-metilfenol bileşiğinin (III) FT-IR spektrumu	44
Şekil 3.17. (Z)-2-(((3-hidroksi-4-metilfenil)imino)metil)-4-metilfenol bileşiğinin (III) UV-Vis spektrumu	44
Şekil 3.18. (Z)-2-(((3-hidroksi-4-metilfenil)imino)metil)-4-metilfenol bileşiğinin (III) ¹ H-NMR spektrumu	45
Şekil 3.19. (Z)-2-(((3-hidroksi-4-metilfenil)imino)metil)-4-metilfenol bileşiğinin (III) ¹³ C-NMR spektrumu	46
Şekil 3.20. (Z)-2-(((3-hidroksi-4-metilfenil)imino)metil)-4-metilfenol bileşiğinin (III) ortep yapısı	46
Şekil 3.21. (Z)-2-(((3-hidroksi-4-metilfenil)imino)metil)-4-metilfenol bileşiğinin (III) birim hücre yapısı	47
Şekil 3.22. (E)-2-(((3,4-dimetoksibenzil)imino)metil)-4-metilfenol bileşiğinin (IV) sentezi	51
Şekil 3.23. (E)-2-(((3,4-dimetoksibenzil)imino)metil)-4-metilfenol bileşiğinin (IV) FT-IR spektrumu	51
Şekil 3.24. (E)-2-(((3,4-dimetoksibenzil)imino)metil)-4-metilfenol bileşiğinin (IV) UV-Vis spektrumu	51
Şekil 3.25. (E)-2-(((3,4-dimetoksibenzil)imino)metil)-4-metilfenol bileşiğinin (IV) ¹ H-NMR spektrumu	52
Şekil 3.26. (E)-2-(((3,4-dimetoksibenzil)imino)metil)-4-metilfenol bileşiğinin (IV) ¹³ C-NMR spektrumu	53

Şekil 3.27. (E)-2-(((3,4-dimetoksibenzil)imino)metil)-4-metilfenol bileşiğinin (IV) orteş yapısı.....	53
Şekil 3.28. (E)-2-(((3,4-dimetoksibenzil)imino)metil)-4-metilfenol bileşiğinin (IV) birim hücre yapısı.....	54
Şekil 3.29. (E)-2-(((3-klor-4-metilfenil)imino)metil)-4-metilfenol bileşiğinin (V) sentezi.....	58
Şekil 3.30. (E)-2-(((3-klor-4-metilfenil)imino)metil)-4-metilfenol bileşiğinin (V) FT-IR spektrumu.....	58
Şekil 3.31. (E)-2-(((3-klor-4-metilfenil)imino)metil)-4-metilfenol bileşiğinin (V) UV-Vis spektrumu	59
Şekil 3.32. (E)-2-(((3-klor-4-metilfenil)imino)metil)-4-metilfenol bileşiğinin (V) ¹ H-NMR spektrumu.....	59
Şekil 3.33. (E)-2-(((3-klor-4-metilfenil)imino)metil)-4-metilfenol bileşiğinin (V) ¹³ C-NMR spektrumu	60
Şekil 3.34. (E)-2-(((3-klor-4-metilfenil)imino)metil)-4-metilfenol bileşiğinin (V) orteş yapısı.....	61
Şekil 3.35. (E)-2-(((3-klor-4-metilfenil)imino)metil)-4-metilfenol bileşiğinin (V) birim hücre yapısı.....	61
Şekil 3.36. (E)-2-((2-hidroksi-5-metilbenziliden)amino)benzonitril bileşiğinin (VI) sentezi.....	64
Şekil 3.37. (E)-2-((2-hidroksi-5-metilbenziliden)amino)benzonitril bileşiğinin (VI) FT-IR spektrumu.....	65
Şekil 3.38. (E)-2-((2-hidroksi-5-metilbenziliden)amino)benzonitril bileşiğinin (VI) UV-Vis spektrumu	65
Şekil 3.39. (E)-2-((2-hidroksi-5-metilbenziliden)amino)benzonitril bileşiğinin (VI) ¹ H-NMR spektrumu	66
Şekil 3.40. (E)-2-((2-hidroksi-5-metilbenziliden)amino)benzonitril bileşiğinin (VI) ¹³ C-NMR spektrumu	67
Şekil 3.41. (E)-2-((2-hidroksi-5-metilbenziliden)amino)benzonitril bileşiğinin (VI) orteş yapısı.....	67
Şekil 3.42. (E)-2-((2-hidroksi-5-metilbenziliden)amino)benzonitril bileşiğinin (VI) birim hücre yapısı.....	68
Şekil 3.43. (E)-4-metil-2-(((2-metil-3-nitrofenil)imino)metil)fenol bileşiğinin (VII) sentezi.....	71
Şekil 3.44. (E)-4-metil-2-(((2-metil-3-nitrofenil)imino)metil)fenol bileşiğinin (VII) FT-IR spektrumu.....	72
Şekil 3.45. (E)-4-metil-2-(((2-metil-3-nitrofenil)imino)metil)fenol bileşiğinin (VII) UV-Vis spektrumu	72
Şekil 3.46. (E)-4-metil-2-(((2-metil-3-nitrofenil)imino)metil)fenol bileşiğinin (VII) ¹ H-NMR spektrumu	73

Şekil 3.47. (E)-4-metil-2-(((2-metil-3-nitrofenil)imino)metil)fenol bileşiğinin (VII) ¹³ C-NMR spektrumu	74
Şekil 3.48. (E)-4-metil-2-(((2-metil-3-nitrofenil)imino)metil)fenol bileşiğinin (VII) ortep yapısı	74
Şekil 3.49. (E)-4-metil-2-(((2-metil-3-nitrofenil)imino)metil)fenol bileşiğinin (VII) birim hücre yapısı.....	75
Şekil 3.50. (E)-4-metil-2-(((4-metilfenil)imino)metil)fenol bileşiğinin (VIII) sentezi	78
Şekil 3.51. (E)-4-metil-2-(((4-metilfenil)imino)metil)fenol bileşiğinin (VIII) FT-IR spektrumu.....	78
Şekil 3.52. (E)-4-metil-2-(((4-metilfenil)imino)metil)fenol bileşiğinin (VIII) UV-Vis spektrumu.....	79
Şekil 3.53. (E)-4-metil-2-(((4-metilfenil)imino)metil)fenol bileşiğinin (VIII) ¹ H-NMR spektrumu.....	80
Şekil 3.54. (E)-4-metil-2-(((4-metilfenil)imino)metil)fenol bileşiğinin (VIII) ¹³ C-NMR spektrumu.....	81
Şekil 3.55. (E)-4-metil-2-(((4-metilfenil)imino)metil)fenol bileşiğinin (VIII) ortep yapısı	81
Şekil 3.56. (E)-4-metil-2-(((4-metilfenil)imino)metil)fenol bileşiğinin (VIII) birim hücre yapısı	82
Şekil 3.57. (E)-4-metil-2-(((4-(triflormetil)fenil)imino)metil)fenol bileşiğinin (IX) sentezi.....	85
Şekil 3.58. (E)-4-metil-2-(((4-(triflormetil)fenil)imino)metil)fenol bileşiğinin (IX) FT-IR spektrumu.....	86
Şekil 3.59. (E)-4-metil-2-(((4-(triflormetil)fenil)imino)metil)fenol bileşiğinin (IX) UV-Vis spektrumu	86
Şekil 3.60. (E)-4-metil-2-(((4-(triflormetil)fenil)imino)metil)fenol bileşiğinin (IX) ¹ H-NMR spektrumu	87
Şekil 3.61. (E)-4-metil-2-(((4-(triflormetil)fenil)imino)metil)fenol bileşiğinin (IX) ¹³ C-NMR spektrumu	88
Şekil 3.62. (E)-4-metil-2-(((4-(triflormetil)fenil)imino)metil)fenol bileşiğinin (IX) ortep yapısı	88
Şekil 3.63. (E)-4-metil-2-(((4-(triflormetil)fenil)imino)metil)fenol bileşiğinin (IX) birim hücre yapısı.....	89
Şekil 3.64. (E)-2-(((3,5-diflorfenil)imino)metil)-4-metilfenol bileşiğinin (X) sentezi	93
Şekil 3.65. (E)-2-(((3,5-diflorfenil)imino)metil)-4-metilfenol bileşiğinin (X) FT-IR spektrumu.....	93
Şekil 3.66. (E)-2-(((3,5-diflorfenil)imino)metil)-4-metilfenol bileşiğinin (X) UV-Vis spektrumu.....	94

Şekil 3.67. (E)-2-(((3,5-diflorfenil)imino)metil)-4-metilfenol bileşiğinin (X) ¹ H-NMR spektrumu.....	94
Şekil 3.68. (E)-2-(((3,5-diflorfenil)imino)metil)-4-metilfenol bileşiğinin (X) ¹³ C-NMR spektrumu.....	95
Şekil 3.69. (E)-2-(((3,5-diflorfenil)imino)metil)-4-metilfenol bileşiğinin (X) ortep yapısı	95
Şekil 3.70. (E)-2-(((3,5-diflorfenil)imino)metil)-4-metilfenol bileşiğinin (X) birim hücre yapısı	96



TABLÖLER DİZİNİ

Tablo 2.1. Schiff bazlarının UV-Vis spektrumları	20
Tablo 2.2. Bazı fonksiyonel grupların titreşim frekansları.....	21
Tablo 2.3. Aromatik schiff bazlarının C=N IR spektrumları (cm ⁻¹).....	22
Tablo 3.1. (Z)-6-(((2-hidroksi-4-metilfenil)amino)metilen)-4-metilsiklohekza-2,4-dien-1-on bileşiğinin (I) kristal yapı verileri.....	34
Tablo 3.2. (Z)-6-(((2-hidroksi-4-metilfenil)amino)metilen)-4-metilsiklohekza-2,4-dien-1-on bileşiği (I) için bağ uzunlukları, bağ açıları ve torsiyon açıları 35	
Tablo 3.3. (Z)-6-(((2-hidroksi-5-nitrofenil)amino)metilen)-4-metilsiklohekza-2,4-dien-1-on bileşiğinin (II) kristal yapı verileri	41
Tablo 3.4. (Z)-6-(((2-hidroksi-5-nitrofenil)amino)metilen)-4-metilsiklohekza-2,4-dien-1-on bileşiği (II) için bağ uzunlukları, bağ açıları ve torsiyon açıları.....	42
Tablo 3.5. (Z)-2-(((3-hidroksi-4-metilfenil)imino)metil)-4-metilfenol bileşiğinin (III) kristal yapı verileri	48
Tablo 3.6. (Z)-2-(((3-hidroksi-4-metilfenil)imino)metil)-4-metilfenol bileşiği (III) için bağ uzunlukları, bağ açıları ve torsiyon açıları	49
Tablo 3.7. (E)-2-(((3,4-dimetoksibenzil)imino)metil)-4-metilfenol bileşiğinin (IV) kristal yapı verileri	55
Tablo 3.8. (E)-2-(((3,4-dimetoksibenzil)imino)metil)-4-metilfenol bileşiği (IV) için bağ uzunlukları, bağ açıları ve torsiyon açıları	56
Tablo 3.9. (E)-2-(((3-klor-4-metilfenil)imino)metil)-4-metilfenol bileşiğinin (V) kristal yapı verileri	62
Tablo 3.10. (E)-2-(((3-klor-4-metilfenil)imino)metil)-4-metilfenol bileşiği (V) için bağ uzunlukları, bağ açıları ve torsiyon açıları	63
Tablo 3.11. (E)-2-((2-hidroksi-5-metilbenziliden)amino)benzonitril bileşiğinin (VI) kristal yapı verileri	69
Tablo 3.12. (E)-2-((2-hidroksi-5-metilbenziliden)amino)benzonitril bileşiği (VI) için bağ uzunlukları, bağ açıları ve torsiyon açıları	70
Tablo 3.13. (E)-4-metil-2-(((2-metil-3-nitrofenil)imino)metil)fenol bileşiğinin (VII) kristal yapı verileri	76
Tablo 3.14. (E)-4-metil-2-(((2-metil-3-nitrofenil)imino)metil)fenol bileşiği (VII) için bağ uzunlukları, bağ açıları ve torsiyon açıları	77
Tablo 3.15. (E)-4-metil-2-(((4-metilfenil)imino)metil)fenol bileşiğinin (VIII) kristal yapı verileri	83
Tablo 3.16. (E)-4-metil-2-(((4-metilfenil)imino)metil)fenol bileşiği (VIII) için bağ uzunlukları, bağ açıları ve torsiyon açıları.....	84
Tablo 3.17. (E)-4-metil-2-(((4-(triflormetil)fenil)imino)metil)fenol bileşiğinin (IX) kristal yapı verileri	90

Tablo 3.18. (E)-4-metil-2-(((4-(triflormetil)fenil)imino)metil)fenol bileşiği (IX) için bağ uzunlukları, bağ açıları ve torsiyon açıları	91
Tablo 3.19. (E)-2-(((3,5-diflorfenil)imino)metil)-4-metilfenol bileşiğinin (X) kristal yapı verileri	97
Tablo 3.20. (E)-2-(((3,5-diflorfenil)imino)metil)-4-metilfenol bileşiği (X) için bağ uzunlukları, bağ açıları ve torsiyon açıları.....	98
Tablo 3.21. Sentezlenen bileşiklerin formülleri, adlandırılmaları, erime noktaları ve molekül ağırlıkları.....	100



1. GİRİŞ

Genel formülü $R_1CH=NR_2$ şeklinde olan Schiff bazları aldehitlerin veya ketonların birincil aminler ile kondenzasyonları sonucu oluşan imin ($>C=N-$) grubu taşıyan bileşiklerin genel ifadesidir (Park vd, 1998). İlk olarak 1864 yılında Alman kimyager Hugo Schiff tarafından sentezlenen Schiff bazları birincil aminlerle aldehitlerin veya ketonların kondenzasyonundan elde edilmiştir (Schiff, 1869). Schiff bazları ilk kez 1930'larda Pfeifer tarafından ligand olarak kullanılmıştır (Ölmez ve Yılmaz, 2008; Pfeiffer vd, 1933).

Schiff bazları (azometin, iminler) ilaç ya da kauçuk katkı maddeleri üretimleri için yaygın olarak kullanılan organik ara ürünlerdir (Macho vd, 2004). Aynı zamanda Schiff bazlarının, boyar maddelerin üretiminde özellikle tekstil endüstrisinde, plastik sanayinde, polimer üretiminde, analitik kimyada, sıvı kristal teknolojisinde, kozmetik ve ilaç üretiminde, korozyonun önlenmesinde ve elektronik endüstrisi gibi birçok alanda da kullanımı bulunmaktadır (Bal, 2010; Birbiçer, 1998).

Schiff bazı komplekslerinin, antikanser aktivite göstermesi nedeniyle tıp dünyasında önemi giderek artmaktadır ve kanserle mücadelede reaktif olarak kullanılması araştırılmaktadır (Scovill vd, 1982). İlaç ve medikal alanında kullanılan bileşiklerin önemli bir sınıfını oluşturmaktadır. Antibakteriyel, antifungal ve antitümör aktivite içeren biyolojik uygulamalara sahiptirler. Ayrıca Schiff bazlarının suda çözünen kobalt (II) kompleksinin DNA ile bağlanma etkileşimleri incelenmiştir (Shahabadi vd, 2010).

Schiff bazları, ligantların önemli bir sınıfıdır ve koordinasyon kimyası içerisinde geniş bir alanına sahip olmuştur. Seçilen aldehit, keton ve amin gruplarına göre farklı özellikler gösterirler ve bir çok türü sentezlenebilir. Schiff bazlarından elde edilen metal kompleksleri, renkli maddeler olduğundan boya endüstrisinde özellikle tekstil boyacılığında pigment olarak kullanılmaktadır (Cozzi, 2004).

Schiff bazları koordinasyon kimyasında ligand olarak geniş bir kullanım alanı bulmuştur (Calligaris vd, 1972). Schiff bazları kimyanın çeşitli alanları ve biyokimya açısından önemlidir. Bu bileşiklerin oluşum mekanizmaları ve kompleks oluşturma özellikleri oldukça geniş çaplı incelenmiştir. Schiff bazları; aminotiyoller, o-aminofenoller, α -aminoasitler ve aminoalkollere, asetil aseton veya salisilaldehit katılmasından elde edilebilir (Şener, 1999).

Bunların yanı sıra furfurilamin ve vanilin türevi bileşiklerinin önemli biyokimyasal özellikler gösterdikleri bilinmekte ve bu amaçla bu tür bileşiklerin sentezi ve biyolojik aktiviteleri araştırılmaktadır (Higasio ve Shoji, 2001; Juhász vd, 2000; Kumar ve Ramesh, 2004).

Hidrolize yatkın olmaları nedeniyle Schiff bazlarının elde edilmesinde, daha çok susuz ortamda çalışılır. Reaksiyon sonucu meydana gelen su, azeotrop oluşturan bir çözücü ile uzaklaştırılır. Diaril ve alkil-aril ketonlardan Schiff bazı elde edilirken, reaksiyon suyunun uzaklaştırılması gerekli olduğu halde, aldehit ve dialkil ketonlardan Schiff bazı sentezinde suyun uzaklaştırılmasına ihtiyaç duyulmamaktadır. Buradan diaril ve alkilaril ketiminler hidrolize karşı aldiminlerden ve dialkil ketiminlerden daha az dayanıklı olduğu sonucu çıkarılabilir (Pratt ve Kamlet, 1961).

Schiff bazları, antimikrobiyel aktivitelerde oldukça etkilidir (Sarı vd, 2003). Kükürt içeren bileşiklerin antibakteriyel (Altundas vd, 2010), antialerjik (Temple vd, 1979) ve kemoterpetik (Eger vd, 1990) gibi etkiye sahip olduğu bilindiğinden, bu tür ligantların ve komplekslerin sentezi üzerine çalışmaların son yıllarda oldukça yaygın olduğu görülmektedir.

Bu tezdeki tüm kristal yapılar, tek kristal X-Işını yöntemiyle incelendi. Yapı çözümü bilgisayar ortamında WinGX paket programında bulunan SHELXT (Sheldrick, 1997) yazılımı ile, yapıların arıtımı ise SHELXL yazılımı ile yapıldı. Elde edilen verilerden görsel sonuçların oluşturulması için ORTEP-3 (Farrugia, 1997) yazılımı kullanıldı.

Bu çalışmada 2-hidroksi-5-metilbenzaldehit'in; 2-amino-5-metilfenol, 2-amino-4-nitrofenol, 5-amino-2-metilfenol, 3,4-dimetoksibenzilamin, 3-klor-4-metilanilin, 2-aminobenzonitril, 2-metil-3-nitroanilin, 4-metilanilin, 4-(triflormetil)anilin ve 3,5-difloranilin ile reaksiyonundan, karşılık gelen azometin bileşiklerinin sentezlenmesi ve bu azometin bileşikleri yapılarının IR, UV-Vis, ¹H-NMR, ¹³C-NMR ve X-Ray spektroskopik teknikleri kullanılarak aydınlatılması amaçlanmıştır. Web of Science ve Scifinder'da yapılan literatür araştırmalarında, sentezlenen tüm bileşiklerin literatürlerde rastlanmayan orijinal Schiff bazlar olduğu görülmüştür.

2. KURAMSAL TEMELLER

2.1. Schiff Bazları

Koordinasyon bileşiğinin oluşumu sırasında, Schiff bazı ligandları metal iyonuna bir veya daha çok elektron çifti vermektedir. Schiff bazlarının oldukça kararlı 4, 5 veya 6 halkalı kompleksler oluşturabilmesi, azometin grubuna mümkün olduğu kadar yakın ve yer değiştirebilir hidrojen atomuna sahip ikinci bir fonksiyonel grubun varlığına bağlıdır. Bu tercihen hidroksil grubudur (Patai, 1970). Ayrıca koordinasyon kimyası literatürlerinde de Schiff bazlarına sık rastlanır. Schiff bazları, geometrik izomerlik gösterirler ve kolaylıkla indirgenirler. Ancak kolayca yükseltgenemezler ve geometrik yapılarına göre son derece kuvvetli ligandlardır.

İlk olarak 1869 yılında Nobel ödüllü Alman Kimyacı H.Schiff tarafından hazırlandıkları için günümüzde hâla Schiff bazı adıyla anılmaktadırlar (Schiff, 1869). Schiff bazları ilk defa 1932 yılında bilimsel alanda kullanılmaya başlanmıştır. Alman kimyacı P. Pfeiffer özellikle 2-hidroksibenzaldehitten hazırladığı Schiff bazları ile çeşitli renklerde onlarca kompleks hazırlayarak Schiff bazlarını koordinasyon kimyası alanına katmıştır (Pfeiffer vd, 1933). Yıllardır koordinasyon kimyası sürekli yayınlarının hemen hemen hepsinde bir Schiff bazı çalışması bulunmaktadır. 1932 yılından sonra Schiff bazları anorganik kimyanın daha doğrusu koordinasyon kimyasının vazgeçilmez bir grubu haline gelmiştir. Günümüzde bilgisayarlı veri tabanı taramalarına Schiff bazı anahtar kelimesi yazılırsa on binlerce çalışma ile karşılaşılır. P. Pfeiffer'in çalıştığı yıllardan sonra, özellikle II. Dünya Savaşı'ndan sonra Schiff bazları tabanlı yüzlerce patentli pigment boya ortaya çıkmasına rağmen, endüstriyel olarak 1950-1980 yılları arasında Schiff bazları çok fazla kullanım alanı bulamamış, daha çok bilimsel araştırmalarda kullanılmışlardır.

1980 yılı sonrasında Schiff bazları ve onların kompleksleri; tıpta, izleme tekniklerinde, sıvı kristal üretimi, HPLC cihazları gibi ileri teknoloji ürünlerinde boya endüstrisinde, elektronik materyallerde (Oyama vd, 1987), kauçukların vulkanizasyonunda, ilaç sanayinde ve plastik sanayinde kullanılmakta ve bu konuda araştırmalar devam etmektedir (Di Bella vd, 2004; Taylor vd, 2004). Schiff bazlarının polimerleştirilmesiyle birlikte bu alan daha da büyümektedir; katı halde pillerde, anyonik polielektrolit olarak hidrometalurjide, katyon değişim reçinelerinde,

yanmaz malzemelerde, yapay diş yapımında, metal seçici absorban yapımında (Hanack vd, 1988), nükleer kimyada (su kirliliğinin kontrolünde) da kullanılmışlardır (Ciardelli vd, 1989). Schiff bazı komplekslerinin antikanser aktivite göstermesinden dolayı tıp dünyasındaki önemleri giderek artmaktadır ve kanserle mücadelede reaktif olarak kullanılmaları üzerinde araştırmalar devam etmektedir (Ghassemzadeh vd, 2008; Scovill vd, 1982; West vd, 1991).

Schiff bazı ve metal komplekslerinin kullanıldıkları alanlar oldukça geniştir. Schiff bazları ve kompleksleri kimyacılar kadar biyologlar, fizikçiler ve diğer bilim insanlarının da ilgisini üzerine toplamaktadır. Son zamanlarda yapılan çalışmalarda bazı bakterilere karşı antimikrobiyal aktivitelerinin olduğu gözlemlenmiştir (Aziz vd, 2012). Ayrıca Mn ve Ru şelatlarının özel koşullar altında suyun fotolizini katalizlediği (Najafpour ve Allahverdiev, 2012), Fe(II) iyonunun Schiff bazı şelatlarının, katalizör olarak katodik oksijen indirgenmesinde başarı ile kullanılabileceği tespit edilmiştir (Birbiçer, 1998). Literatüre bakıldığında Schiff bazı komplekslerinin biyolojik aktivite, katalizör ve manyetik özellik gibi davranışlarını inceleyen birçok yayın bulunmaktadır (Ali vd, 2002; Kurtaran vd, 2005; Shoair vd, 2015).

2.1.1. Schiff Bazlarının Adlandırılması

Schiff bazlarının literatürde farklı şekilde adlandırılmasına rastlanmaktadır. Formülü $RR_1C=NR_2$ şeklinde olan iminler, $>CH=N-$ (azometin) içerirler. Aromatik yapıdaki bileşiklerin birçoğu salisilaldehit ve türevi bileşiklerden sentezlendiği için bu bileşikler salisilaldimin, benzilidenamin, imin veya salisiliden anilin şeklinde adlandırılmaktadır. Azometin içeren bileşiklerin birkaç ismi bulunmaktadır. Bunlar; Schiff bazları, aniller, azometin, benzilidenamin ve imindir. Bu bileşikler literatürde iminler ve Schiff bazları kategorisi altında incelenmiştir. Schiff bazları genellikle türetildikleri aldehit ya da ketonun adına -imin kelimesi eklenerek veya -aldimin ve -ketimin son ekleri kullanılarak adlandırılırlar (Forman, 1964). Aldiminler, R nin alkil veya aril, R_1 'in H olduğu bileşikler olarak kabul edilirken, ketiminler hem R nin hem de R_1 'in alkil veya aril olduğu bileşikler olarak kabul edilir. Bu isimlendirmeye uygun olarak Schiff bazları, bu iminlerin R nin sadece aril, R_1 'in H ve R_2 'nin ya alkil ya da aril grubu olduğu bileşikler olarak sınırlandırılabilir (Layer, 1963).

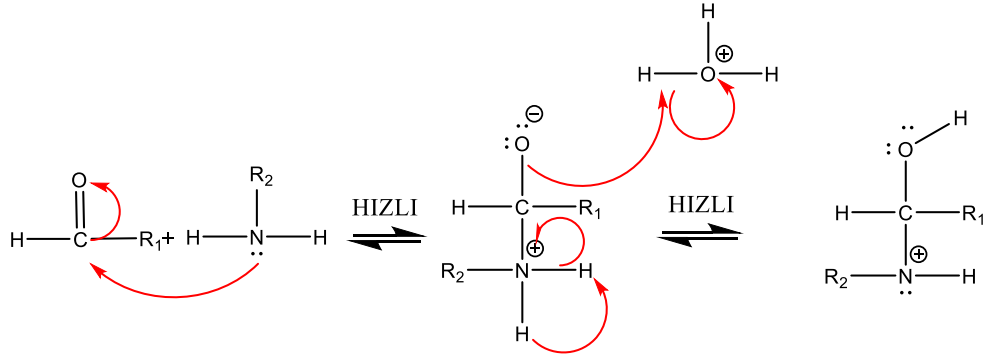
2.1.2. Schiff Bazlarının Eldesi

Schiff bazı ligandları, aromatik veya alifatik karbonil grubu içeren aldehit ve ketonların; primer grubu aminler ile çeşitli reaksiyon şartlarında, çözücüler eşliğinde zayıf bazik özellik gösteren su ayrılması sonucu elde edilen kondenzasyon ürünleridir. Oluşan bu ürün $C=N$ çifte bağa sahiptir. Bu çifte bağa imin bağı veya azometin (azot içeren metin) bağı adı verilir (Atakol, 1986; Bayer, 1980). İmin oluşumu iki basamakta gerçekleşir. Birinci basamak reaksiyonu; nükleofil içeren aminin, kısmi pozitif yüklü karbonil karbonuna katılması sonucu, azot atomunun bir pozitif yük (proton) kaybetmesi ve oksijen atomunun bir proton bağlanması ile gerçekleşir. İkinci basamak reaksiyonu; pozitif yüklenmiş olan hidroksil grubunun H_2O olarak ayrılması ile gerçekleşir (Fessenden vd, 2007). Schiff bazı sentezi reaksiyonları iki yönlü denge reaksiyonlarıdır. Schiff bazı sentezinde azot atomunda bulunan ortaklanmamış elektron içeren ve elektronegatif atom bulunan aminlerin (hidrazin, hidroksilamin, fenilhidrazin ve anilin vb.) ile gerçekleşen reaksiyonları tek yönlü reaksiyonlardır. Schiff bazları elde edilmesinde aromatik ketonlardan suyun uzaklaştırılması gerekir. Aldehit ve dialkil ketonlardan suyun uzaklaştırılması gerekmemektedir. Fonksiyonel imin grubundaki azot atomuna elektron verici bir alkil (R_1) ya da aril (R_2) grubu bağlandığında azometin bileşiğinin kararlılığının arttığı bilinmektedir (Pratt ve Kamlet, 1961).

2.1.3. Schiff Bazlarının Oluşum Mekanizması

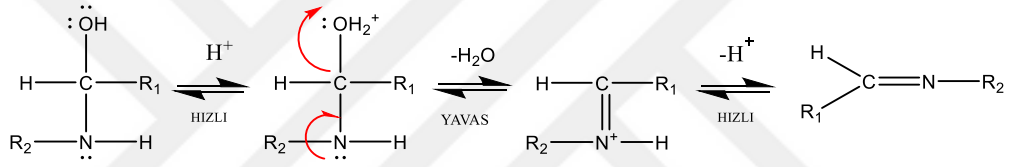
Schiff bazlarının oluşum mekanizması iki basamaklı bir işlemdir. Aldehit ve ketonlar primer aminlerle reaksiyon yaparak imin denilen $C=N$ ikili bağına sahip bazik özellikte bileşikler oluşturur (Wade, 1999). Schiff bazlarının oluşumu iki basamaklıdır.

Birinci basamak; nükleofilik aminin, kısmi pozitif yüklü karbonil karbonuna katılması ve azotun bir proton vererek oksijeni protonlamasıdır.



Şekil 2.1. Katılma basamağı

İkinci basamak ise, protonlanmış OH grubu OH_2^+ oluşturur ve H_2O olup ayrılır. Kuvvetli bir baz olan OH zor uzaklaştırılırken OH_2^+ ise H_2O olarak kolay ayrılabilen zayıf bir bazdır.



Şekil 2.2. Ayrılma basamağı

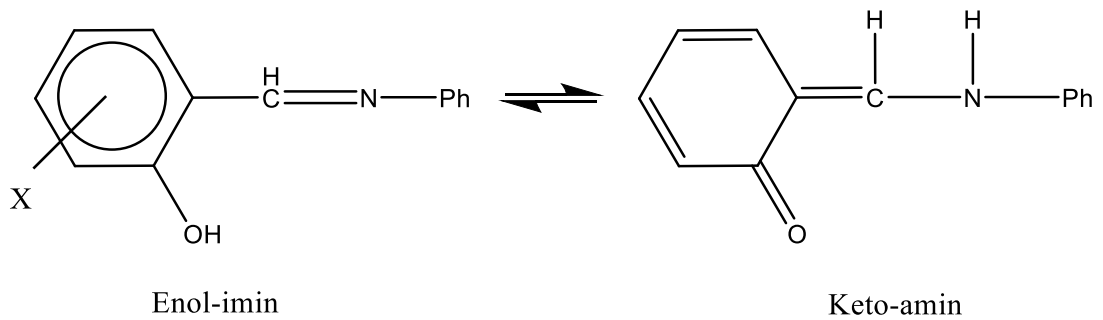
Schiff bazları farklı reaksiyon durumlarında ve değişik çözücülerle elde edilebilmektedir; fakat genel olarak oda sıcaklığında geri soğutucu ile yapılan Schiff bazı tepkimelerinde çözücü olarak etanol kullanılması çok iyi sonuç vermektedir. MgSO_4 tepkime ortamına girdiğinde su çıkışı sağlayarak Schiff bazı oluşumuna yardım edecektir (Cozzi, 2004).

Amonyak, aminler ve diğer bu gibi bileşikler azot atomu üzerinde eşleşmemiş elektron içerirler ve karbonil karbonuna karşı nükleofil gibi davranırlar. Amonyak ile oluşturulan Schiff bazları bekletildiğinde polimerleşir ve dayanıklılıkları düşer. Fakat amonyak yerine pirimer aminler kullanılırsa daha kararlı iminler oluşturulabilir (Mahmoud ve El-Haty, 1980). Bu bileşikler Schiff bazı oluşumunda aldehit ve ketonlardan daha reaktiftir. Ketonlarda karbonil karbonuna bağlı alkil grubunun sterik etkisi imin bağı oluşumunu engeller. Asit katalizi kullanarak yüksek tepkime sıcaklığında ve uzun tepkime süresinde çıkan suyun uzaklaştırılmasıyla yüksek verimli Schiff bazları sentezlenebilir (Greenwood ve Earnshaw, 1984).

2.1.4. Schiff Bazlarının Reaksiyonları

Schiff bazlarında azot atomunda elektronegatif bir sübstitüent bulunduğu takdirde azometin bileşiğinin kararlılığı artmaktadır. Örneğin; azot atomunda hidroksil grubu taşıyan oksimler ile –NH grubu taşıyan fenilhidrazon ve semikarbazonlar, azot atomunda alkil ya da aril sübstitüent taşıyan Schiff bazlarına göre hidrolize çok daha dayanıklıdırlar. Schiff bazları mutlak olarak alkalilere karşı kararlı oldukları halde özellikle düşük pH aralıklarında hidroliz olurlar ve kendisini oluşturan karbonil ve amin bileşiğine ayrılırlar. Bu reaksiyon iki yönlü gözlemlenir. Eğer azot atomunda en az bir tane ortaklanmamış elektron içeren elektronegatif atom bulunan aminler kullanılırsa, reaksiyon tümüyle tamamlanır ve hidroliz gerçekleşmediği için yüksek verimle izole edilebilir.

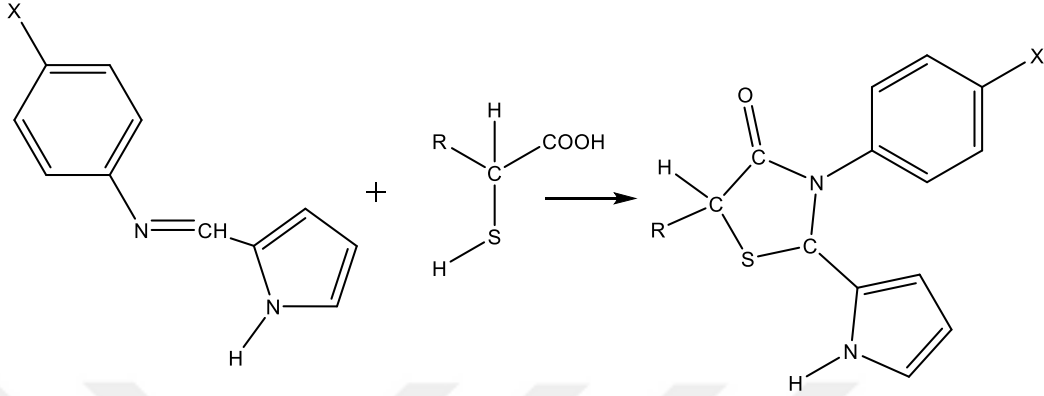
Ayrıca azometin grubunun reaktivitesine etki eden faktörlerden biri de indüktif etkidir. Orto ve para sübstitüe diaril ketiminler hidrolize karşı daha dayanıklıdırlar. Keto– amin halindeki o- ve p- sübstitüe ketiminlerin hidroliz hızının yavaş olması, keto halinin hidrolize dayanıklı olmasından kaynaklanmaktadır. Bu bileşiklerin tautomerleşmesi mümkün değildir. Rezonans yapabildikleri için hidrolize karşı dayanıklıdırlar. Alifatik β-diketonların mono azometinle türevleri, keto-amin ve enol-imin olmak üzere iki tautomer formülüne sahiptir. Azometin bileşiklerinin hidrolize karşı dayanıklılıklarında sterik etkinin de rolü vardır. Orto pozisyonundaki bir sübstitüent m- ve p- pozisyonlarında bulundukları konumlara göre yapıyı hidrolize karşı dayanıklı kılmaktadır. Azometin grubunun içerdiği azotun nükleofil oluşu nedeniyle Schiff bazlarında oldukça immobil bir tautomerizm ortaya çıkar. Bu tautomerleşmede bir karbondaki proton diğer karbona aktarılır. Bu şekilde tautomerizm, pridoksal ve α-aminoasitler arasındaki transaminasyon ile aynı olduğundan biyolojik bir öneme sahiptir (Öztürk, 1998).



Şekil 2.3. Enol-imin keto-amin tautomeri

2.1.4.1. Schiff Bazlarının Halka Kapanma Reaksiyonu

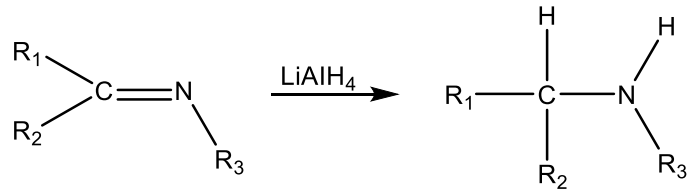
Schiff bazlarının tiyoglikonik asit ve tiyolaktik asitle halka kapanması sonucu tiyazolidinon türevlerinin oluştuğu gözlenmiştir (Aydoğan vd, 2001).



Şekil 2.4. Schiff bazlarının halka kapanma reaksiyonu

2.1.4.2. Schiff Bazlarının İndirgenme Reaksiyonu

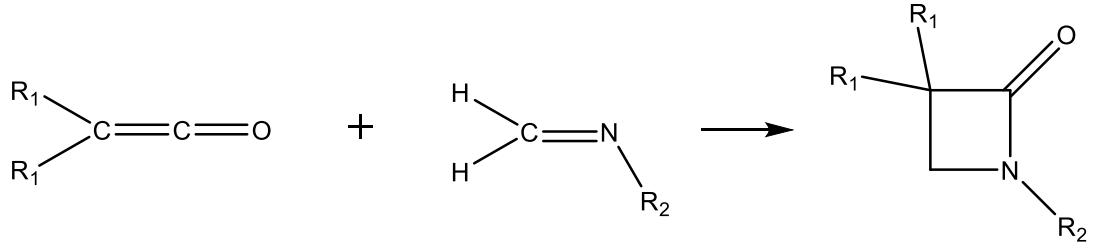
1972 yılında March, yaptığı çalışmada Schiff bazlarının LiAlH_4 , NaBH_4 , Na-EtOH gibi indirgeme reaktifleri ile indirgenebildiklerini gözlemlemiştir (March, 1992).



Şekil 2.5. Schiff bazlarının indirgenme reaksiyonu

2.1.4.3. Schiff Bazlarının Siklokatılma Reaksiyonu

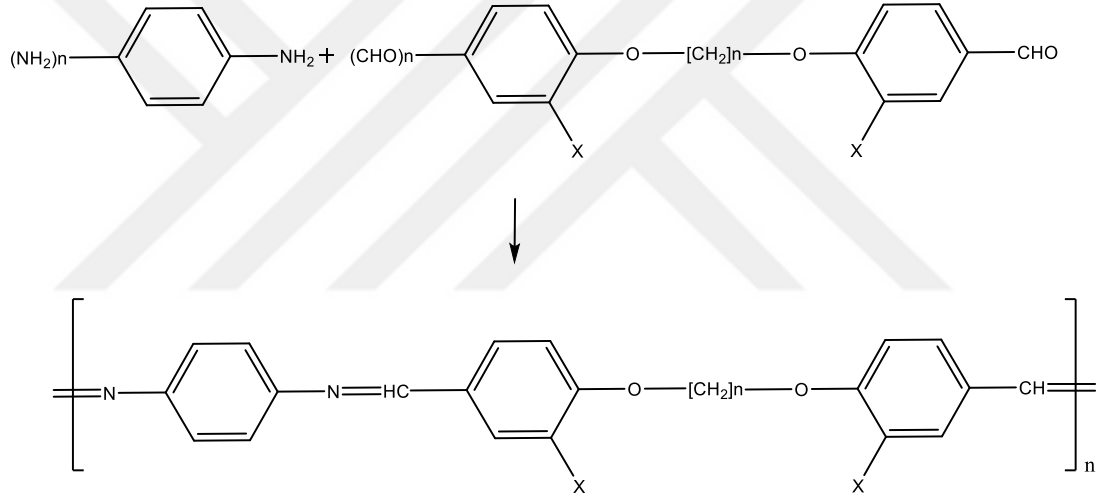
March, 1972 yılında yaptığı başka bir çalışmada Schiff bazlarının keton ile siklokatılma reaksiyonu sonucunda β -laktamları verdiğini gözlemlemiştir (March, 1992).



Şekil 2.6. Schiff bazlarının siklokatılma reaksiyonu

2.1.4.4. Schiff Bazlarının Polimerleşme Reaksiyonu

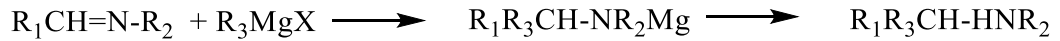
2001 yılında Catanescu ve arkadaşları, diaminlerle yaptıkları çalışmada dialdehitte reaksiyona girmesi sonucunda poli Schiff bazları elde edildiğini bulmuşlardır (Catanescu vd, 2001).



Şekil 2.7. Schiff bazlarının polimerleşme reaksiyonu

2.1.4.5. Schiff Bazlarının Organometalik Bileşiklerle Reaksiyonu

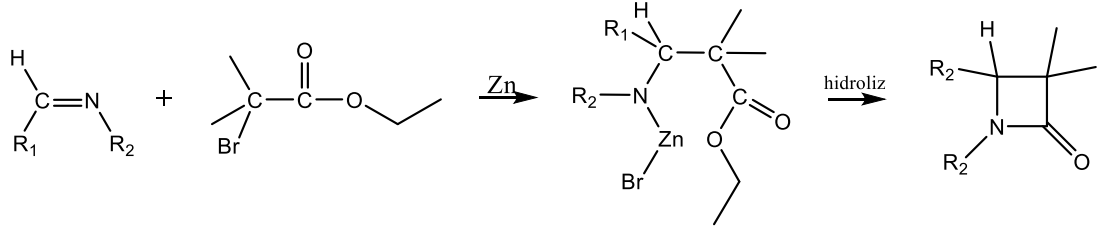
March, aldiminlerin Grignard reaktifleriyle hidrolizden sonra sekonder aminleri verdiğini bulmuştur. Ketiminler ise genellikle katılma ürünleri yerine indirgenme reaksiyonu vermektedir. Organolityum bileşikler ise hem aldimin hem ketiminlerle katılma ürünü oluştururlar (March, 1992).



Şekil 2.8. Schiff bazlarının organometalik bileşiklerle reaksiyonu

2.1.4.6. Schiff Bazlarının Çinko ve Haloesterlerle Reaksiyon

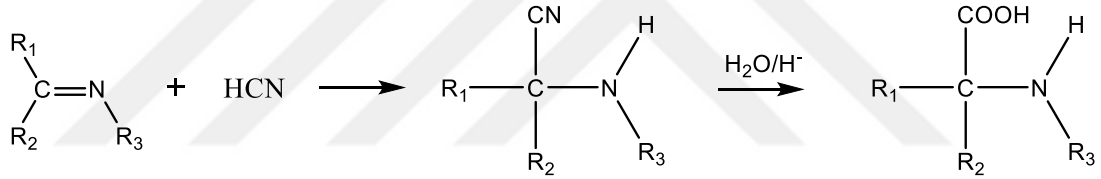
March, Schiff bazlarının çinko ve haloesterler ile oda sıcaklığında muamele edilmesi sonucunda β -laktamların elde edildiğini gözlemlemiştir (March, 1992).



Şekil 2.9. Schiff bazlarının çinko ve haloesterlerle reaksiyonu

2.1.4.7. Schiff Bazlarının HCN ile Reaksiyonu

March'ın yaptığı çalışma sonucunda; Schiff bazlarının, HCN ile reaksiyona girerek nitril türevlerini meydana getirdiği ve bunların hidroliziyle de α -aminoasitleri oluşturduğu bulunmuştur (March, 1992).

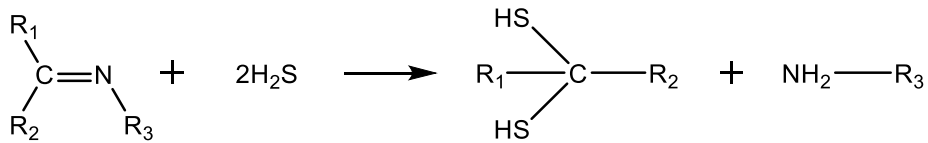


R₁, R₂, R₃= H, Alkil, Aril, OH, NHAr olabilir.

Şekil 2.10. Schiff bazlarının HCN ile reaksiyonu

2.1.4.8. Schiff Bazlarının H₂S ile Reaksiyonu

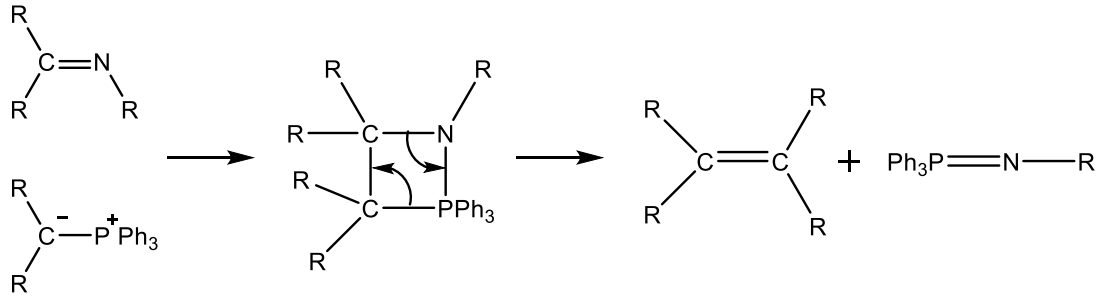
Schiff bazlarının H₂S ile reaksiyonu sonucunda geminal ditiyoller elde edilmektedir (March, 1992).



Şekil 2.11. Schiff bazlarının H₂S ile reaksiyonu

2.1.4.9. Schiff Bazlarının Fosforanlarla Reaksiyonu

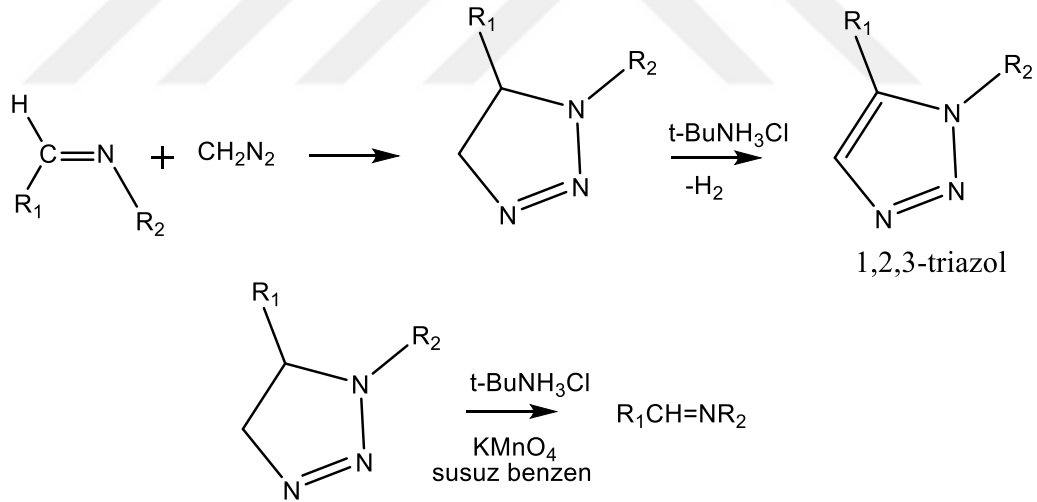
March, çalışmalarında Schiff bazlarının fosforanlarla reaksiyonu sonucu alkenleri oluşturduğunu gözlemlemiştir (March, 1992).



Şekil 2.12. Schiff bazlarının fosforanlarla reaksiyonu

2.1.4.10. Schiff Bazlarının Diazometanla Reaksiyonu

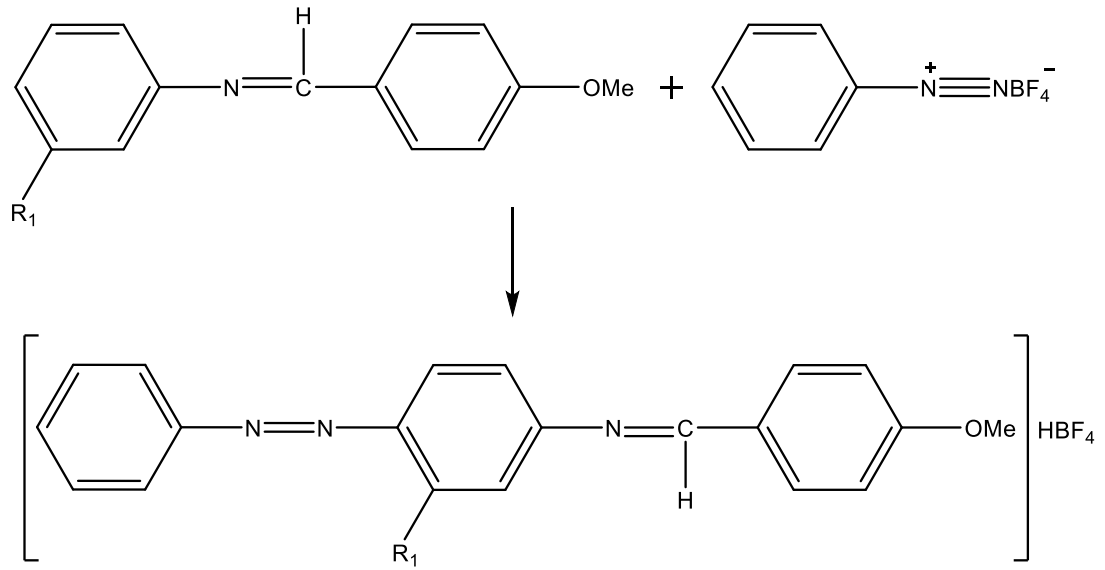
Schiff bazlarına, NiO₂ katalizörlüğünde diazometan katılırsa karşılık gelen 1,2,3-triazolinler meydana gelir. 1,2,3-triazolin türevleri t-butilamonyumklorür ve potasyum permanganatın, benzen-su karışımında yaklaşık 4 saat geri soğutucu altında kaynatılması ile 1,2,3-triazollere dönüşür. Eğer 1,2,3-triazolin; t-butilamonyumklorür ve potasyum permanganat ile susuz benzende 1 saat geri soğutucu altında kaynatılırsa 1,2,3-triazolin, imin oluşturmak üzere bozunur (Küçükdumlu, 2010).



Şekil 2.13. Schiff bazlarının diazometanla reaksiyonu

2.1.4.11. Schiff Bazlarının Kenetlenme Reaksiyonları

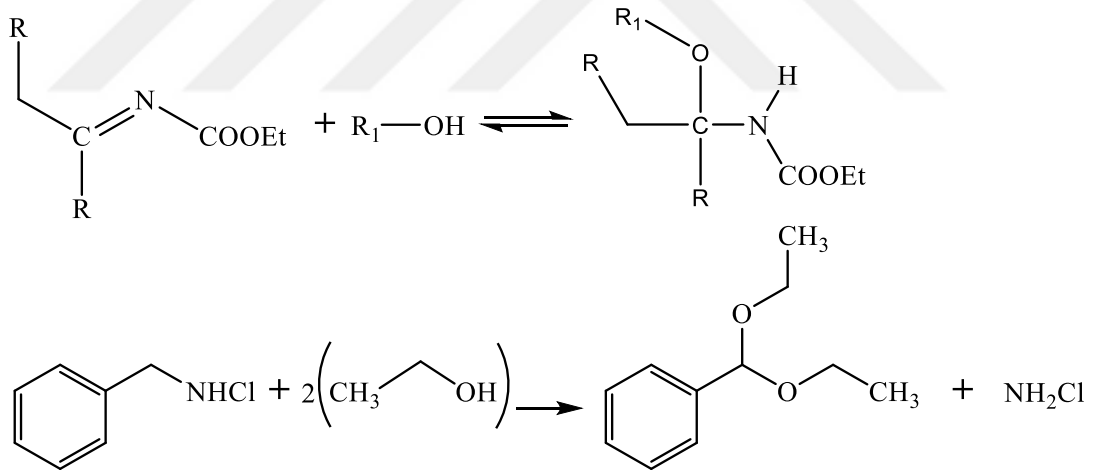
Schiff bazları, diazonyumtetraflorborat tuzlarıyla reaksiyona girerek karşılık gelen azo-azometin bileşiklerini oluştururlar (Fishwick vd, 1991; Karaer, 1997).



Şekil 2.14. Schiff bazlarının kenetlenme reaksiyonları

2.1.4.12. Schiff Bazlarının Alkollerle Reaksiyonları

Schiff bazları asidik ortamda kuru alkoller ile etkileştirildiğinde karşılık gelen asetal türevlerini oluştururlar (Kirk ve Othmer, 1954).

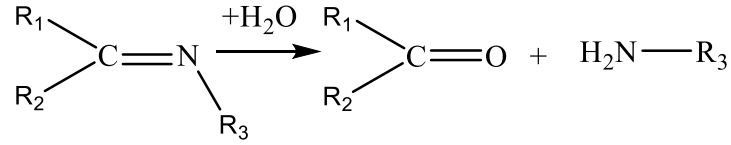


Şekil 2.15. Schiff bazlarının alkollerle reaksiyonları

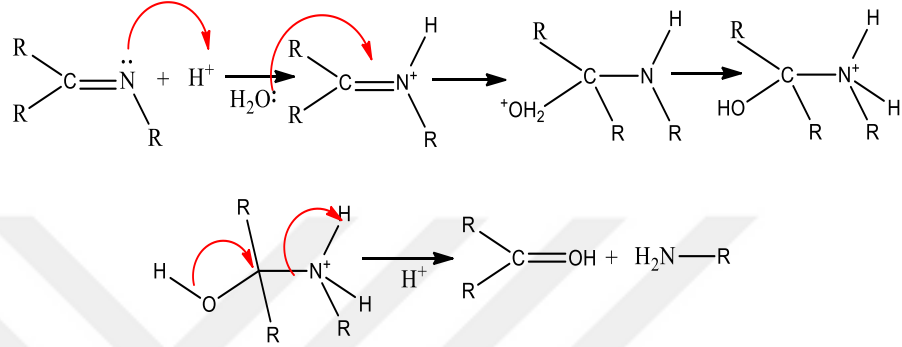
2.1.4.13. Schiff Bazlarının Hidroliz Reaksiyonu

Schiff bazı sentezindeki tepkime basamakları tersinirdir ve bazlarının hidroliziyle başlangıç maddelerinin (karbonil bileşiği ve aminler) elde edilmesi mümkündür. Hidroliz gerçekleşirken ilk basamakta ara ürün olan karbinolamin oluşur ve ikinci basamakta karbinolamin parçalanarak reaksiyon ürünleri olan aldehit veya keton ile amini meydana getirir. Hidroliz reaksiyonun hızı $[H^+]$ ilk

kuvvetine bağlıdır ve hidroliz reaksiyonları genellikle asit katalizörlüğünde gerçekleşir (Duman, 2007).



Şekil 2.16. Schiff bazı hidroliz tepkimesi



Şekil 2.17. Schiff bazının asidik ortamda hidroliz tepkimesi

2.2. Schiff Bazlarının Özellikleri

Schiff bazları primer aminlerle aldehit veya ketonların kondenzasyonundan elde edilen, yapısında karakteristik özelliği olarak C=N çift bağı bulundurmasından dolayı da “imin” veya “azometin” bileşikleri olarak adlandırılan, $RR_1C=NR_2$ yapısıyla karakterize edilen bileşiklerdir. R ve R_1 alkil veya aril sübstitüentleridirler (Park vd, 1998).

Hidrolize yatkın olmaları nedeniyle Schiff bazlarının elde edilmesinde daha çok susuz ortamda çalışılır. Reaksiyon sonucu meydana gelen su, azeotrop oluşturan bir çözücü ile uzaklaştırılır. Diaril ve alkil-aril ketonlardan Schiff bazı elde edilirken, reaksiyon suyunun uzaklaştırılması gerekli olduğu halde, aldehit ve dialkil ketonlardan Schiff bazı sentezinde suyun uzaklaştırılmasına ihtiyaç duyulmamaktadır. Buradan diaril ve alkilaril ketiminlerin, hidrolize karşı aldiminlerden ve dialkil ketiminlerden daha az dayanıklı olduğu sonucu çıkarılabilir (Pratt ve Kamlet, 1961).

Schiff bazları ve kompleksleri, tersinir olarak oksijen bağlamaları (Lu vd, 2003; Park vd, 1998), olefinlerin hidrojenlenmesindeki katalitik aktiviteleri (Olive ve Olive, 1984), elektrokimyasal elektron transferi (Rahaman vd, 2005), fotokromik

özellikleri (Kunkely ve Vogler, 2001) ve bazı toksik metallerle kompleks oluşturmaları (Mederos vd, 1999) gibi önemli pek çok alanda çalışılan bir konudur. Ayrıca ligandların önemli bir sınıfıdır ve günümüze kadar koordinasyon kimyası içerisinde çok geniş bir çalışma alanına sahip olmuştur (Hayvali vd, 1999; Hökelek vd, 1995).

2.2.1. Schiff Bazlarının Fiziksel Özellikleri

C=C çift bağın çevresinde dönme, C=N'deki çift bağdaki dönmeden daha zordur. Bu durum stereoizomerlerin birbirine dönüşmesini kolaylaştırır. Elektronegatifliği fazla olan azot, azometin bağında polarizasyona sebep vermektedir. Schiff bazlarının stereoizomerleri bazıları hariç izole edilemez. Çünkü aralarındaki enerji farkı çok azdır. Azometin grubundaki azota elektronegatif bir grup bağlıysa bu grup azottaki negatif yükleri karbona iter. Bu durum kutupluluğu azaltır. Böylece kovalent çift bağ özelliği artar. Elektronegatif bir grubun azotta bağlı olması azometin çevresindeki dönmeyi zorlaştırır. Bu sayede stereoizomerler ayrılabilir (Greenwood ve Earnshaw, 1984).

Schiff bazlarının stereoizomerlerinin aralarında çok az enerji farkı olması nedeniyle birkaç istisna dışında izole edebilmek mümkün değildir. Eğer azometin grubundaki azot atomunda elektronegatif bir grup var ise (oksimler ve hidrazonlardaki gibi) elektronegatif grubun azot atomunun negatif yüklerini karbona doğru itmesi, polarizasyonun azalmasına, dolayısıyla kovalent çift bağ karakterinin artmasına neden olur. Azot atomunda elektronegatif bir grubun bulunması durumunda azometin bağı etrafındaki dönme kolaylığını azaltır ve böylece stereoizomerler izole edilebilirler (Ertürk, 2015).

Azot atomunda hidrojen içermedikleri için Schiff bazları kararlıdır, genellikle renkli ve saydam katılardır. Net erime noktaları sayesinde, karbonil bileşiklerinin belirlenmesinde ve metallerle kompleks oluşturma özelliklerinden dolayı da metal miktarlarının tespitinde kullanılır (Ansell, 1982).

Kaynaklarda, formaldiminle ($\text{CH}_2=\text{NH}$) ilgili hiçbir bilgiye rastlanmazken, formaldimin elde etmek için kullanılan tüm reaksiyonlar aromatik heksametilentetramin $[(\text{CH}_2)_6\text{N}_4]$ bileşiğini meydana getirmişlerdir. Asetaldimin ($\text{CH}_3\text{CH}=\text{NH}$) sıvı olarak elde edilmiştir fakat yüksek sıcaklıklarda katı trimere

dönüştüğünden kaynama noktası ölçülememiştir. Benzaldimin (PhCH=NH) kararsız bir yağ iken, benzofenon imin ($\text{Ph}_2\text{C=NH}$) kararlı bir yapıya sahiptir. Azot atomunun substitüsyonu iminlerin kararlılığını fark edilir miktarda arttırır. İminler, karşılıkları olan aminlerden daha az baziktirler (Duman, 2007).

2.2.2. Schiff Bazlarının Kimyasal Özellikleri

Schiff bazları zayıf bazlardır ve bu yüzden kuvvetli asitlerle çözünebilirler. Bu bazların tuz oluşturma oranı düşüktür. Aromatik aminlerle, fenollerle, suyla ve alkolle reaksiyon verirler (Kirk ve Othmer, 1954).

Schiff bazları, amonyaktan elde edilirse zaman içinde polimere dönüşme ihtimalleri yüksektir. Amonyak değil de birincil aminler ile Schiff bazı eldesi gerçekleştirilirse; polimerleşme ihtimalleri düşer. pH değeri imin sentezinde önemlidir. pH değeri düştükçe amin derişimi de azalır.

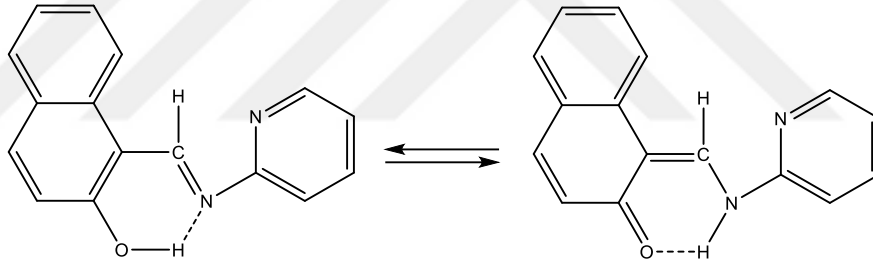
Azot atomunda elektronegatif bir substitüent bulunduğu takdirde azometin bileşiminin kararlılığı artmaktadır. Örnek olarak; azot atomunda hidroksil grubu taşıyan oksimler ile $-\text{NH}$ grubu taşıyan fenilhidrazon ve semikarbazonlar, azot atomunda alkil ya da aril süstitüent taşıyan Schiff bazlarına göre hidrolize çok daha dayanıklıdır. Schiff bazları mutlak olarak alkalilere karşı kararlı oldukları halde özellikle düşük pH aralıklarında hidroliz olurlar ve kendisini oluşturan karbonil ve amin bileşiğine ayrılırlar. Bu reaksiyon iki yönlüdür. Eğer azot atomunda en az bir tane çiftleşmemiş elektron içeren elektronegatif atom bulunan aminler kullanılırsa reaksiyon tümüyle tamamlanır ve hidroliz gerçekleşmeyeceği için yüksek verimle izole edilebilirler (Ertürk, 2015).

2.2.3. Schiff Bazlarının Hidrojen Bağı

Hidrojen bağının varlığı IR ve $^1\text{H-NMR}$ spektroskopik yöntemleri ile de bulunmuştur. IR spektrumlarında, hidrojen bağı yapmamış bileşiklerde 3600 cm^{-1} de görülen OH gerilme titreşimi, hidrojen bağı oluşturmuş bileşiklerde $2300\text{-}3300\text{ cm}^{-1}$ arasında geniş bir bölgeye yayılmış olarak gözlenir (Freedman, 1961).

Schiff bazlarındaki $\text{O-H}\cdots\text{N}$ hidrojen bağının varlığı orto süstitüe OH grubu bulunduran ve bulundurmayan bir seri Schiff bazı ligandlarının potansiyometrik titrasyonu ile baziklikleri karşılaştırılarak bulunmuştur. Bu seride orto hidroksi

aromatik aldehit ve orto hidroksi aromatik aminlerden hazırlanan Schiff bazlarında hidrojen bağlarının iki OH grubu arasında O-H---O şeklinde olduğu ve OH grubu bulundurmeyen Schiff bazları ile aynı veya yakın bazik özelliğe sahip olduğu görülmüştür. O-H---N hidrojen bağı oluşturan tek OH grubuna sahip Schiff bazlarında ise yarı nötralizasyon potansiyel değerinin büyüdüğü yani iki OH grubu bulunduran ve hiç bulundurmeyen Schiff bazlarına göre bazlık kuvvetinin azaldığı gözlenmiştir. Schiff bazlarının ilginç fiziksel ve biyolojik özelliklere sahip olması proton transfer denge ve molekül içi hidrojen bağı göstermelerine bağlıdır. Molekül içi hidrojen bağının çok spesifik sistemlerde kullanılmasının avantajı, termodinamik kararlılığı ve gelişmiş yapılar olmasıdır (Koll vd, 2000). Hidrojen bağı çeşitleri, molekülün stereokimyasına ve imin (N) atomundaki substitüente bağlı olmayıp, kullanılan aldehitin türüne bağlıdır. Aromatik halkadaki substitüentler, konformasyon ve hidrojen bağı enerjisini etkiler (Gavranić vd, 1996). Schiff bazlarının çoğunun yapıları katı halde bilinirken, çözeltide fiziksel ve kimyasal özelliklerini anlamak için araştırmalar devam etmektedir (Koll vd, 2000).



Şekil 2.18. Hidrojen bağı yapmış enol-imin ve keto-amin tautomer yapıları

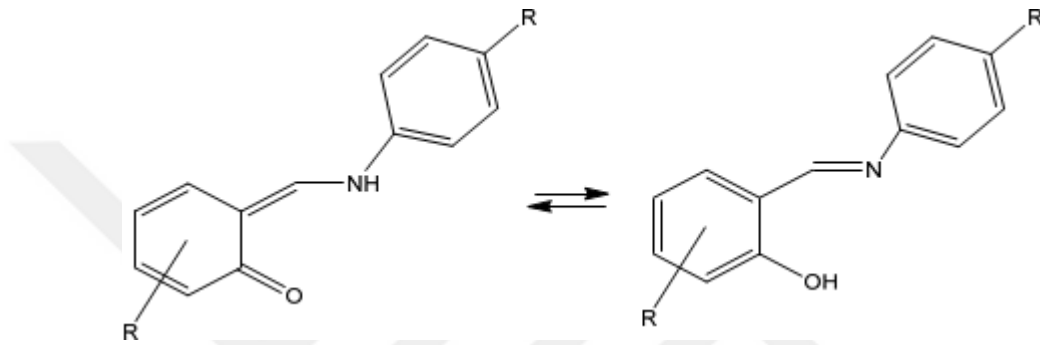
2.2.4. Schiff Bazlarında Tautomerizm

Yapısında π bağı bulunduran karbonil bileşiklerinde ayrıca hidrojenin varlığı, farklı yapı formüllerini ortaya çıkarabilir. Hareketli π elektronlarının yer değiştirmesine bağlı olarak proton da yer değiştirir. Proton transferine tautomerizm, böylece oluşan yapılara da tautomer formülleri denir. Tautomerler, atomlarının farklı bir düzende yerleşmiş olmalarına rağmen, birbirlerine hızla dönüşebilen izomerlerdir. Bu tür izomerlerin özelliği, yapıdaki bir atom veya grubun farklı konumlarda olmasıdır.

Schiff bazlarında hem azot hem de karbon atomu süstitüe olabileceğinden karbonil bileşiklerinde görülmeyen bir tautomeri ortaya çıkmaktadır. Orto hidroksi

grup içeren aldehyitlerden oluşan Schiff bazlarında fenol-imin, keto-amin olmak üzere iki tip tautomerik form gözlenir. Bahsedilen tautomerik formların varlığı ^{13}C -NMR, ^1H -NMR, UV-Vis spektroskopik yöntemleri ve X-Işınları kristallografi çalışmaları ile belirlenmiştir (Ünver ve Yıldız, 2010).

Schiff bazları çözelti içerisinde genellikle enol-imin tautomerleşmesi yaparlar ve molekül içi ve moleküller arası hidrojen bağı yaparak tautomer dengeleri gösterirler (Ünver ve Yıldız, 2010).



Şekil 2.19. Schiff bazlarının enol-imin ve keto-amin tautomerleri

2.2.5. Schiff Bazlarının Kullanım Alanları

Schiff bazları; tıpta ve eczacılıkta, bazı ilaçların hazırlanmasında, biyolojik sistemlerde, boyar maddelerin üretiminde, kozmetikte, tarım alanında, polimerlerin üretiminde, plastik sanayisinde, elektronik endüstrisinde, uçak sanayisinde, analitik kimyada ve sıvı kristal teknolojisi gibi çeşitli dallarda gittikçe artan öneme sahip maddelerdir. Schiff bazları biyolojik ve yapısal önemlerinden dolayı üzerinde çok çalışılan bileşiklerdir (Metzler vd, 1980).

Schiff bazları, çeşitli biyolojik, farmakolojik ve antitümör aktiviteleri nedeniyle tıbbi inorganik kimyada yaygın olarak kullanılan çok önemli malzemelerdir. Schiff bazları, biyomimetik modellemede, moleküler mıknatıs tasarlamada ve sıvı kristaller açısından çok büyük önem kazanmıştır (Nath ve Saini, 2011). Bir azol halka sistemi ve fenol türevleri içeren heterosiklik yapıların, antifungal (Grace vd, 2015), antioksidan (Abd-Elzaher vd, 2016), antibakteriyel (Shuvaev vd, 2010), antitümör (Pandey vd, 2012) , anti-enflamatuar (Udupi, 2012) ve antipiretik (Chinnasamy vd, 2010) gibi geniş bir biyolojik uygulama yelpazesine sahip olduğu bilinmektedir. Schiff bazları genellikle mükemmel şelatlama ajanlarıdır. Schiff bazları ayrıca;

katalizör, organik sentezdeki ara madde, boya (Abuamer vd, 2014), pigment, polimer stabilizatör ve korozyon inhibitörü (Sunita vd, 2012) olarak kullanılır.

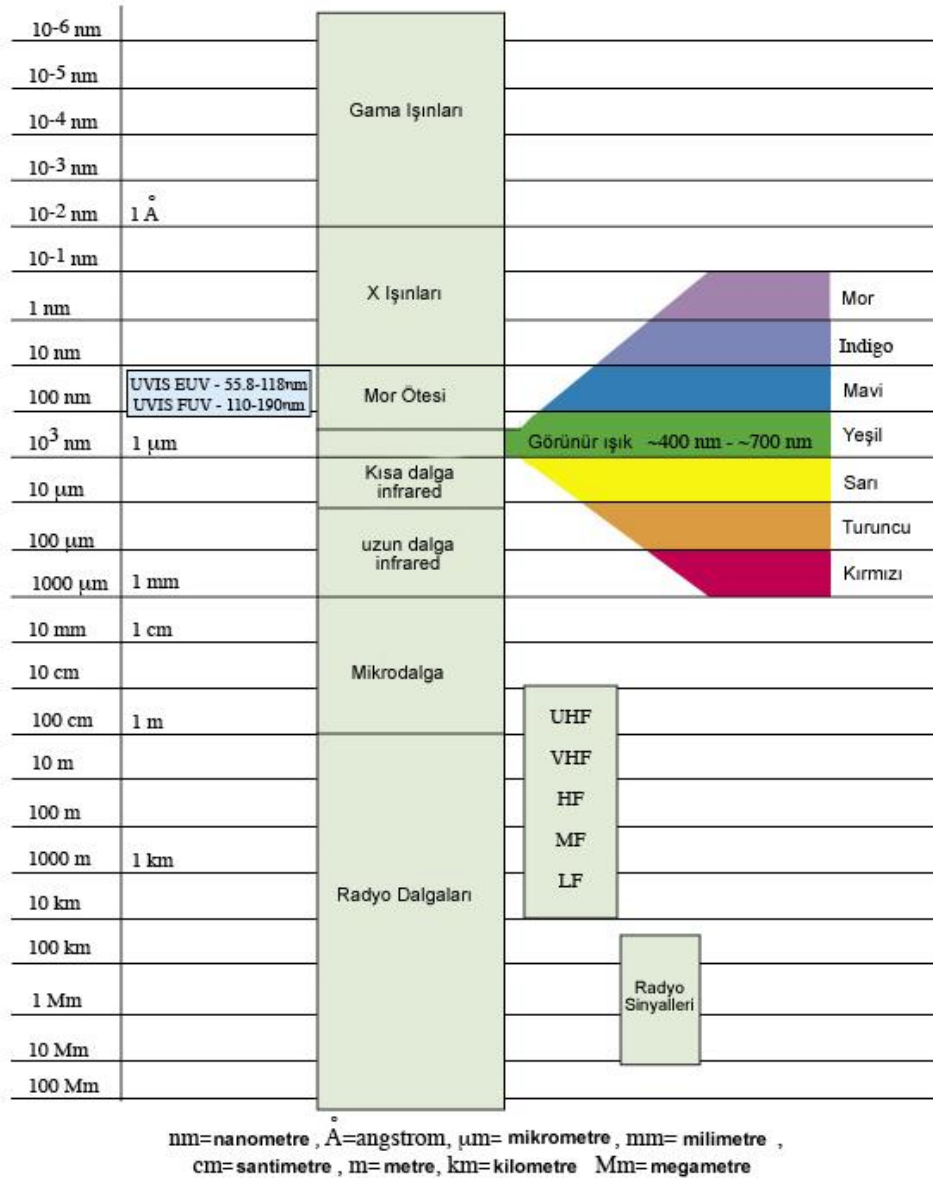
Özellikle salisilaldehit ile alkil ve aril aminlerin kondenzasyonundan oluşan N-R ve N-Ar salisilidenaminler, çok komplike bir sistem olan pridoksal ve B₁ vitaminlerinin yapısının anlaşılmasında kullanılan birer model olmuştur (Naeimi vd, 2007).

Kemoterapik özelliği nedeniyle ilaç sanayinde kullanım alanının olduğu da bilinmektedir. Özellikleri arasında en çok önemli olanı biyolojik sistemlerdeki aktiviteleridir. Bu aktiviteleri de eser elementlerle yaptıkları şelatlardan kaynaklanmaktadır. Buna bağlı olarak; çok geniş farmokolojik aktiviteye sahiptir (Ansell, 1982).

Schiff bazları, genellikle renkli ve saydam katılardır. Bu özelliklerinden yararlanılarak boya endüstrisinde kullanılmaktadır. Ayrıca parfüm endüstrisinde de kullanım alanı bulmuştur. Bunun yanında özellikle biyokimya ve analitik kimya açısından da gittikçe artan öneme sahip maddelerdir. Bu bileşiklerin sentetik oksijen taşıyıcı, enzimatik reaksiyonlarda ara ürün oluşturucu, antitümör oluşturucu gibi özelliklerinin yanında bazı metal iyonlarına karşı seçici ve spesifik reaksiyon vererek spektrofotometrik reaktif olarak analitik kimyada kullanımları da önem taşımaktadır. Bunun dışında elektronik gösteri sistemleri içinde sıvı kristal olarak ve kauçuk hızlandırıcı olarak da kullanılabilmektedir (Burger, 2013; Orthmer, 1968).

2.3. Schiff Bazlarının Karakterizasyonunda Kullanılan Spektroskopik Yöntemler

Bu bölümde; Schiff bazlarının UV-Vis spektrumları, IR spektrumları, NMR spektrumları ve X-Işını kırınımından bahsedilecektir.



Şekil 2.20. Elektromanyetik spektrum

2.3.1. Schiff Bazlarının UV-Vis Spektrumları

Bir ışın demeti katı, sıvı veya gaz tabakasından geçerse belirli frekanstaki ışınların şiddeti seçimli olarak azalır. Bu olaya absorpsiyon denir. Absorpsiyonda elektromanyetik enerji maddenin atomlarına veya moleküllerine aktarılır. Elektromanyetik spektrumun ultraviyole (UV) ve görünür bölge ışınlarının moleküller tarafından absorpsiyonuna dayanan yöntem moleküler absorpsiyon veya spektrofotometrik analiz yöntemi denir.

Moleküler absorpsiyon spektroskopisi; 160-780 nm dalga boyları arasındaki ışığın, b ışın yoluna sahip bir hücredeki çözeltinin geçirgenliğinin (T) veya

absorbansının (A) ölçümüne dayanır. Bu absorpsiyon daha çok moleküllerdeki bağ elektronlarının uyarılmasından kaynaklanır, bunun sonucu olarak moleküler absorpsiyon spektroskopisi; bir moleküldeki fonksiyonel grupların tanımlanmasında ve aynı zamanda fonksiyonel grupları taşıyan bileşiklerin nicel tayininde kullanılır. UV-Vis spektroskopisi çok sayıda organik ve inorganik bileşiğin analizinde kullanılmaktadır (Bal, 2010).

UV-Vis bölgesindeki geçişler;

1-Organik moleküllerde; π , σ ve n orbitalleri arasındaki geçişler,

2-Koordinasyon komplekslerinde; d ve f orbitalleri arasındaki geçişler,

3-Hem organik moleküller hem de komplekslerde; yük aktarım geçişleri olmaktadır.

C=N sistemi ultraviyole alanda absorpsiyon gösteren zayıf bir kromofordur. Fenil gruplarıyla konjugasyon, absorpsiyonu görünür bölgeye kaydırır. Aromatik aldehit ve ketonların anilleri genellikle sarıdır (Erdik, 1993).

Schiff bazlarının UV-Vis spektrumları incelendiğinde 210-400 nm arasında iki pik verdiği gözlenir. Bunlar Tablo 2.1’de gösterilmiştir.

Tablo 2.1. Schiff bazlarının UV-Vis spektrumları

n $\rightarrow$ π^* geçişleri	280-400 nm
Hidrojen bağı	400 nm
C=N grubu	
π - π^* geçişleri	210-272 nm

UV-Vis, ürünlerin yapılarının aydınlatılmasında önemli yer tutmaktadır. UV-Vis spektrumlarında absorpsiyon elektronik yapı ile ilgilidir. UV-Vis spektrumları, dalga uzunluğu veya frekans ile absorpsiyon şiddeti T veya A arasında çizilmiş bir grafikdir. Spektral verilerin molar absorbtivite ϵ veya $\log \epsilon$ şeklinde verilmesi yaygın gösterimdir. Maksimum absorpsiyonun görüldüğü dalga boyu $\lambda_{\max}$ ve buna karşılık gelen $\log \lambda_{\max}$ değerlerini içeren tablolar verilerin gösterilmesinde kullanılır. $\lambda_{\max}$ elektronik geçiş sırasında absorblanan enerjiyi gösterir. Kararlı olan sigma elektronlarının uyarılmaları zor olmasına rağmen UV-Vis bölgede uyarılabilir. Fakat

π elektronları ise daha uzun dalga boyunda uyarılabilir. UV-Vis spektrumları ile komplekslerin geometrik yapılarının açıklanmasında kullanılan d-d metal atomları geçişlerinin absorpsiyon şiddetlerinin düşük olması, organik çözücülerdeki çözünürlüklerinin de az olması sebebiyle, bu geçişlerin UV-Vis spektrumunda gözlenmesi zorlaşmaktadır. Ayrıca d-d metal atomları geçişlerine ait band geçişleri, ligantlara ait band geçişleri ile çakışabildiklerinden dolayı, böyle bir durumda ayırt edilmeleri oldukça zordur. Schiff bazlarının UV görünür bölge spektrumları, azometin grubunun yük aktarım mekanizmasında bandların ve ortohidroksi grubu hidrojeni ile azometin azotu arasındaki intra moleküler hidrojen bağının gözlenmesi amacıyla kullanılmaktadır. Fakat Schiff bazlarının çeşitlilik göstermesi ve eklenen grupların spektrum bandlarını etkilemesi söz konusudur (Aksu, 2001).

2.3.2. Schiff Bazlarının Infrared (IR) Spektrumları

Azometin ($>C=N-$) grubunun soğurması $1689-1571\text{ cm}^{-1}$ bölgeleri arasında gözlenmektedir. $C=N$ gerilme titreşimi, değişken şiddette olmakla beraber, $C=C$ gerilme titreşimlerinden daha şiddetlidir (Silverstein ve Bassler, 1962). Orto-hidroksi Schiff bazlarında keto yapısının delokalize π bağı taşıyan karbonil $C=O$ grubundan kaynaklanan keskin soğurmaları 1600 cm^{-1} 'den daha büyük değerlerde gözlenmektedir. 5-nitro-*N*-salisilidenetilamin üzerine yapılan çalışmalarda asetonitril içerisinde alınan spekturumda karbonil frekansının 1680 cm^{-1} geldiği gösterilmiştir. Bu da keto karakterin artmasıyla karbonil frekansının yükseldiğini göstermektedir. Schiff bazlarının IR spektrumlarında gözlenebilecek bazı grup titreşim frekansları Tablo 2.2'de verilmiştir (Majerz vd, 2000).

Tablo 2.2. Bazı fonksiyonel grupların titreşim frekansları

Grup	Titreşim Frekansı, cm^{-1}
$-C=N-$	1690-1600
N-H	3500-3350, 1600
C=O	1750-1650
C-N	1400
C=C	1610-1670

Geçiş metal komplekslerinin IR spektrumlarında metal-ligand titreşim bantları 650–500 cm^{-1} aralığında görünür. Metal-azot (Me-N) titreşim bantları amin komplekslerinde 500–650 cm^{-1} de ortaya çıkar (Djebbar-Sid vd, 2001).

Asetonil aseton ve türevlerinin, metal kompleksleri ile yapılan çalışmalarında metal-oksijen (Me-O) titreşim bantları 500–400 cm^{-1} aralığında, metal-kükürt (Me-S) titreşim bandı 420–440 cm^{-1} aralığında bulunmuştur. Sulu komplekslerde ise su molekülü, koordinasyon suyu halinde veya kristal suyu halinde bulunur (Burger vd, 1965).

Su molekülü koordinasyon halinde ise –OH düzlem içi ve düzlem dışı eğilme titreşim bantları 650–880 cm^{-1} aralığında ortaya çıkar. Eğer su molekülü kristal suyu halinde ise zayıf hidrojen köprüleri vardır. Suyun gerilme titreşimleri 3350–3200 cm^{-1} aralığında, eğilme titreşimleri 1630-1600 cm^{-1} aralığında ortaya çıkar (Gül ve Bekaroglu, 1982).

Ar-CH=N-Ar tipindeki bileşiklere son zamanlarda ilgi artmıştır. Moleküller incelendiğinde 1637-1626 cm^{-1} bölgesinde frekans verir. Cloughert, Sousa ve Wyman inceledikleri on yedi anilin frekans sıklığını 1631-1613 cm^{-1} aralığında bulmuşlardır (Clougherty vd, 1957). Sodyum borhidrit ile N-benzilidenanilinlerin benzerliği seçilen bileşikler azaldığı zaman absorpsiyonun gözden kaybolması yüzünden bant aralığı elde edilememiştir (Patai, 1970).

Tablo 2.3. Aromatik Schiff bazlarının C=N titreşim frekansı

BİLEŞİKLER	Titreşim Frekansı (cm^{-1})
N-benzilidenanilin	1631
N-(2-hidroksi)benzilidenanilin	1622
N-(4-hidroksi)benzilidenanilin	1629
N-(4-metoksi)benzilidenanilin	1630
N-(2-nitro)benzilidenanilin	1621
N-(4-asetilamin)benzilidenanilin	1629
N-(4-dimetilamin)benzilidenanilin	1626
N- benzilidenanilin-2-aminofenol	1629
N- benziliden-N`-dimetil-4-fenildiamin	1627
N-(2-hidroksi)benziliden-2-aminofenol	1624
(4-dimetilamin)benziliden-2-aminofenol	1613
N-N`-dibenziliden-4-fenildiamin	1628

IR spektrumlarında, azometin grubu dışında moleküle bağlı diğer grupların titreşimlerini de gözlemek mümkündür. Nitro grubunun bağlı olması durumunda

1550- 1500 cm^{-1} ve 1360-1290 cm^{-1} bölgesinde iki kuvvetli soğurma gösterir. Molekül içi hidrojen bağlı sistemlerde 3200-2500 cm^{-1} arasında zayıf ve yayvan bir pik meydana gelirken, moleküller arası hidrojen bağlı sistemlerde 3550-3450 cm^{-1} arasında soğurma gözlenmektedir. Aromatik C-H gerilme titreşimleri 3100-3000 cm^{-1} bölgesinde ortaya çıkarken, aromatik C=C gerilme titreşimleri 1600-1585 cm^{-1} ve 1500-1400 cm^{-1} bölgesinde ve CH_2 için alifatik C-H asimetric gerilmesi 2926 cm^{-1} ve simetrik C-H gerilmesi 2853 cm^{-1} , CH_3 için asimetric C-H gerilmesi 2962 cm^{-1} ve simetrik C-H gerilmesi 2872 cm^{-1} gözlenir. Aromatik halkaya klor bağlanmasıyla oluşan C-Cl bağı gerilme titreşimi 1096-1089 cm^{-1} , florun varlığında C-F gerilme titreşimi 1250-1100 cm^{-1} , C-Br gerilme titreşimi 1090-1025 cm^{-1} ve C-I gerilme titreşimi de 1080-1025 cm^{-1} aralığında gözlenmiştir (George ve McIntyre, 1987; Köksal, 1996; Silverstein ve Bassler, 1962).

Azometin taşıyan çok sayıda bileşiğin incelenen IR spektrumlarında, karbonda ve azotta değişik süstituentler bulunmasına ve konjugasyona göre C=N gerilim bandının 1610-1670 cm^{-1} arasında çıktığı görülür. Witkop aromatik Schiff bazlarında C=N gerilim bandının 1626-1639 cm^{-1} arasında olduğunu ortaya koymuştur (Witkop ve Beiler, 1954).

Hidroksil grubu içeren Schiff bazlarının IR spektrumları, karakteristik $\nu(\text{C}=\text{N})$ ve $\nu(\text{OH})$ frekanslarının gözlemlenmesi amacıyla alınır. Ayrıca, orto-hidroksi grubu hidrojeni ile azometin azotu arasındaki muhtemel hidrojen bağı oluşumundan kaynaklanan $\nu(\text{OH})$ frekansındaki kaymalar incelenir. Azometin azotu ile yapılan H bağından dolayı oluşan konjuge-şelat halka sisteminin yaklaşık 2700-2800 cm^{-1} aralığında bandı gözlenir.

Schiff bazlarında diğer bir etmen ise konjugasyonun etkisi kabul edilir. Ligandın karbonil atomu aromatik halkaya, çift bağa ya da üçlü bağa konjuge olması sebebiyle frekansı 30-40 cm^{-1} kadar azaltır. Aromatik halka büyüklüğünün etkisi ile aromatik halkada atom sayısı azaldıkça karbonil grubunun frekansı yaklaşık 35 cm^{-1} kadar artar. Örneğin, sikloheksanon yaklaşık 1715 cm^{-1} iken sikloheptanon 1745 cm^{-1} dir. Halka büyüklüğü ve konjugasyon etkileri toplanabilir. Örneğin 2-sikloheksanon 1715 cm^{-1} de gözlenmiştir. Elektronegatif F, Cl, Br gibi atomlar, aldehit veya ketonların α -karbonundaki halojen veya oksijen atomları arasındaki frekans farkını 30 cm^{-1} kadar artırır. Bu frekans farkı, molekülün konformasyon değişimlerine bağlı olduğundan bu bileşikler, standart ya da yüksek frekansta her iki yerde birden

pik verirler. Hidrojen bağıının etkisi ile karbonil grubunun hidrojen bağı yapması, karbonil atomunun frekansını $30\text{-}50\text{ cm}^{-1}$ kadar azaltır. Aromatik aminlerin, substitue aromatik halka gerilmeleri bu spektrumlarda saptanabilir. Sentezlerde oluşan imin grubu, bağılı bulunduğu fonksiyonel yapıya göre farklı bölgelerde farklı pikler olarak gözlemlenebilir. Fakat $\text{C}=\text{C}$ çifte bağı gerilmelerine yakın olduğu için bu bandların görülmesi zordur (Balcı, 2000; Fragalà, 2000).

2.3.3. Shiff Bazlarının X-Işını Kırınımı (X-Ray)

Geçiş metallerinin oksim komplekslerinin yapı analizinde X-Işınları analizi yöntemi literatürde özellikle salisaldoksim ligandları içeren komplekslere uygulanmıştır.

Bağ uzunluklarının hesaplanması ile bu tür komplekslerin çoğunun trans- ve kare düzlem yapıda oldukları, kuvvetli molekül içi hidrojen köprüleri oluşturdıkları anlaşılmıştır. Bununla beraber metal atomu, oksim azotu ve oksim oksijeninin fenil gruplarının yer aldığı iki paralel düzlem arasında koltuk şeklinde olduğu ve oluşan tüm komplekslerde σ uzaklığının $0.05\text{--}0.13\text{ Å}$ olduğu rapor edilmektedir (Keeney vd, 1984).

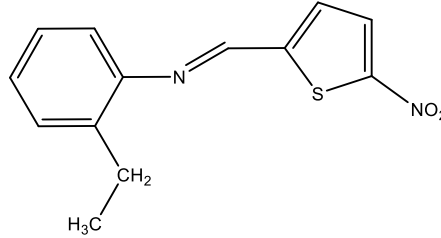
Kovalent yarıçap ve elektronegatiflik değerlerini göz önüne alarak hesaplanan bağ uzunlukları ($\text{C}=\text{N}$) için 1.27 Å , ($\text{N}-\text{O}$) için ise 1.44 Å dır. Oksimlerde ($\text{C}=\text{N}$) bağı için ölçülebilen değerler genellikle $+0.02\text{ Å}$ lik bir sapma ile hesaplanan değere uygunluk gösterir.

Oksimlerin yapıları X-Işınları kristalografi yöntemiyle incelendiğinde, kovalent yarıçap elektronegativite değerleri göz önüne alınarak yapılan hesaplamalarda bağ uzunlukları; $\text{C} = \text{N}$ için 129 pm , $\text{N} - \text{O}$ için ise 136 pm bulunmuştur. $\text{C} = \text{N}$ bağı için ölçülen değer genellikle, hesaplanan değere göre $\pm 2\text{ pm}$ 'lik bir sapma göstermektedir. $\text{N} - \text{O}$ bağı için hesaplanan değer ise, saptanan uzunluktan % 2–5 oranında daha kısa bulunmuştur. $\text{C} - \text{N} - \text{O}$ bağ açısı da, $111^\circ\text{--}114^\circ$ arasındadır (Koçak ve Bekâroğlu, 1984).

Günümüzde vic-dioksimlerin yapıları yaygın olarak X-Işınları kristalografi yöntemi ile aydınlatılmaktadır. Bu komplekslerde genel olarak metal iyonu ile iki dioksim molekülündeki dört azot atomu aynı düzlemedir. Oluşan moleküller arası hidrojen köprüleri kompleksin kararlılığını artırır ve çözünmelerini engeller.

Köprü oluşturan hidrojen atomunun iki oksijen atomuna uzaklığı birbirine eşittir. X-Işınları analizi ile iki oksijen atomu arasındaki uzaklık 224 pm olarak ölçülmüştür. Bu tür komplekslerde C = N ve N – O bağ uzunlukları sırasıyla, 130 pm ve 134 pm olarak bulunmuştur. Bu değerler serbest oksim ligandlarıyla karşılaştırıldığında, N – O bağ uzunluğunun kompleks oluşumu sonucu oldukça kısaldığı, C=N bağ uzunluğunun ise pek fazla değişmediği görülmüştür.

Ümit Ceylan ve arkadaşları tarafından yapılan çalışmada 2-Etil-N-[(5-nitrotiofen-2-yl)metiliden]anilin ($C_{13}H_{12}N_2O_2S$) Schiff bazının kristal yapı verileri; Kristal Sisteminin Monoclinic, Uzay Grubu $P21/c$, $a = 11.3578$ (4) Å, $b = 7.4923$ (2) Å, $c = 14.9676$ (6) Å, Birim Hücre Parametreleri (Å) $\beta = 99.589$ (3)°, Birim Hücre Hacmi (Å³) $V = 1255.89$ (7), Birim Hücredeki Molekül Sayısı $Z = 4$, $F(000) = 544$, Hesaplanan Yoğunluk (Mg.m⁻³) $D_x = 1.377$, Erime noktası= 385–387 K, X-Işını ve Dalga Boyu (Å) Mo $K\alpha$, $\lambda = 0.71073$, Parametre sayısı 18861, $\theta = 1.8$ –28.0°, $\mu = 0.25$ mm⁻¹, $T = 296$ K, Boyut/Renk/Biçim $0.54 \times 0.41 \times 0.23$ mm, Prizma, sarı, Veri Toplama $T_{min} = 0.866$, $T_{max} = 0.954$, Gözlenen yansıma sayısı 12190, Bağımsız yansıma sayısı 2468, $R_{int} = 0.040$, $\theta_{max} = 26.0^\circ$, $\theta_{min} = 1.8^\circ$, h, k, l Aralığı $h = -13 \rightarrow 13$, $k = -9 \rightarrow 9$, $l = -18 \rightarrow 18$, Verilerin Arıtılması $R[F^2 > 2\sigma(F^2)] = 0.032$, $wR(F^2) = 0.087$, $S = 1.05$, Parametre sayısı 176 ölçülmüştür (Ceylan vd, 2016).



Şekil 2.21. (E)-N-(2-etilfenil)-1-(5-nitrotiofen-2-il)metanimin ($C_{13}H_{12}N_2O_2S$) Schiff bazı bileşiği

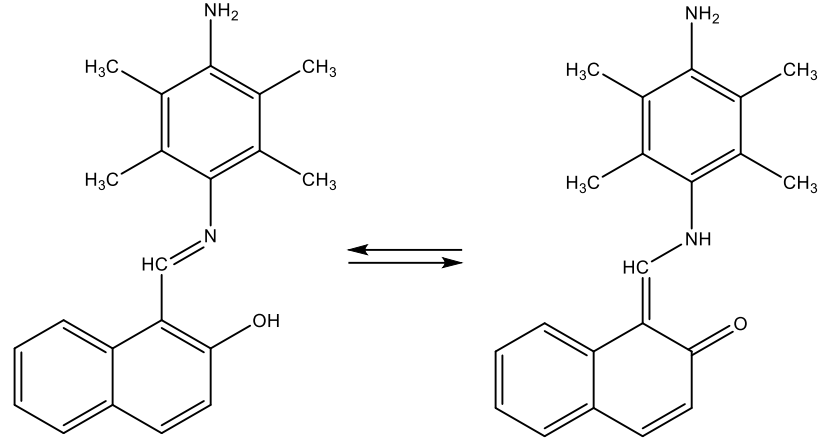
2.3.4. Schiff Bazlarının Nükleer Manyetik Rezonans (NMR) Spektrumları

Nükleer manyetik rezonans spektroskopisinin teorik temelleri ilk olarak 1924 yılında W. Pauli tarafından ortaya atılmıştır. Pauli'ye göre bazı atomik çekirdekler spin özelliğinden dolayı manyetik alana sahiptir. Manyetik alanda bu spinler enerji düzeylerine yarılr. Bu teori on yıl sonra deneylerle ispatlandı. Ancak ilk defa Felix Bloch ve Edward Purcell 1946 yılında birbirinden bağımsız olarak çekirdeklerin elektromanyetik ışınları absorbladığını gösterdiler. Devamlı dalga (CW) veya frekans taramalı, Pulsu veya Fourier dönüşümlü (FT-NMR) spektrometre olmak üzere iki türlü

NMR çalışmaları vardır. Nükleer manyetik rezonans spektroskopisi (NMR) maddelerdeki iki seviye arasındaki enerji farkını ölçmek için geliştirilmiş bir metotlar topluluğudur. NMR spektrumları bazı atom çekirdeklerinin elektromanyetik ışımayı radyo dalgaları bölgesinde soğurması sonucu oluşur. NMR spektroskopisi biyokimyasal moleküllerin, organik maddelerin, koordinasyon bileşiklerinin yapılarının aydınlatılmasında, elementel analizde ve kantitatif (karboksilik asitler, olefinler, aldehitler, asetilenik hidrojenler, amidler, fenollerdeki ve alkollerdeki hidroksil grupları ve aminler gibi) tayinlerde kullanılır. Bundan dolayı inorganik, biyokimya ve organikçiler tarafından çok kullanılır. ^1H -NMR ve ^{13}C -NMR ölçümleri birbirini tamamlar. Bunları birbirinden ayrı düşünmek olamaz (Balcı, 2000; Erdik, 1993; Gündüz, 2012; Skoog vd, 2000).

Yapılan çalışmalarda 2-hidroksi Schiff bazlarında $\delta=10-16$ ppm' de gözlenen ikili yada geniş tekli OH pikleri ile $\delta=8-9$ ppm' de gözlenen ikili H-C=N- piklerinin keto-amin formundan kaynaklandığı bulunmuştur. İkili pikin amin protonu (N-H) ile metin protonunun ($=\text{C-H}$) etkileşmesinden oluşan yarılardan kaynaklandığı belirtilmiştir. Schiff bazlarının ^1H -NMR spektrumlarına bakıldığında azometin grubu taşıyan Schiff bazlarında azometin protonuna ait R-CH=N piki karakteristik piklerdendir. İmin grubuna bağlı olan proton genellikle 7 ile 8 ppm aralığında rezonansa gelmektedir. Schiff bazı ligandı oluşumu ile farklı fonksiyonel gruplar farklı manyetik alan şiddetlerinde rezonansa geleceklerdir. Eğer birincil amin bir aldehit ile kondenzasyon reaksiyonuna sokuluyorsa O=C-H protonun ^1H -NMR spektrumundaki kimyasal kayma değeri N=C-H protonunun kimyasal kayma değerinden farklı değer alır. Aromatik aldehit protonları 9-10 ppm aralığında rezonansa gelirken azometin protonları 7-8 ppm civarında rezonansa gelmektedir. Metal içeren komplekslerin koordinasyonu oksijen atomu üzerinden gerçekleşmiş ve hidroksil grubuna ait olan hidrojen atomu ayrılmış ise oluşan kompleksin proton spektrumunda liganda ait olan bu pik gözlenmeyecektir. Schiff bazlarının ligand spektrumu ile metal kompleksleri kıyaslanırken, -OH, -SH gibi elektron verici grupların piklerinin liganda var olan pikler kompleks oluşuktan sonra kayboluyorsa kompleks oluştuğunun kanıtıdır. Aşağıda verilen bileşiğin ^1H -NMR spektrumundan DMSO'da keto-amin formunda olduğu bulunmuştur. Bileşikteki serbest NH_2 protonları $\delta=4.60$ ppm' de tekli pik olarak gözlenmiştir. Keto formundan dolayı NH ve $=\text{C-H}$ protonları sırasıyla $\delta=15.64$ ve $\delta=9.56$ ppm'de ikili pik olarak gözlenmiştir. Naftil protonları $\delta=7.87-6.92$ ppm' de çoklu pik olarak bulunmuştur. ArCH_3

protonları $\delta=2.08$ ppm ve $\delta=2.01$ ppm' de tekli pik olarak gözlenmiştir (Ünver ve Yıldız, 2010).



Şekil 2.22. Enol-imin ve keto-amin tautomer formu

Bileşiklerin ^{13}C -NMR spektrumunda keto ($\text{C}=\text{O}$) formundaki karbonun kimyasal kayma değerinin, imin ($\text{CH}=\text{N}$) formundaki karbonun kimyasal kayma değerine göre daha yüksek olduğu bulunmuştur (Ünver ve Yıldız, 2010).

^{13}C -NMR spektroskopisinde temel faktörlerden ilki, karbon atomunun sahip olduğu hibritleşme türü iken diğeri ise elektronik etkiler olan indüktif, mezomerik ve sterik etkidir. Kimyasal kaymayı bu etkiler belirlemektedir. Hibritleşme türü kimyasal kayma değerlerinin büyükten küçüğe göre sıralamasını $\delta\text{sp}^2 > \delta\text{sp} > \delta\text{sp}^3$ şeklinde gösterir. Genel olarak sp hibriti yapmış karbon atomları 70 ile 90 ppm değerinde rezonans olurken, sp^2 karbon atomları daha dar bölgede -10 ile 90 ppm değerleri arasında rezonans olurlar. sp^3 karbon atomlarının kimyasal kayma değerleri, olefinik karbonlar, karbonil karbonları ve imin karbonlarının kimyasal kayma değerleri farklılık göstermektedir. Olefinik karbonlar 110–150 ppm değerleri arasında rezonans olurken, aldehit karbonları 220 ppm'de, azometin karbonları ise 150-180 ppm aralığında rezonansa gelirler (Kogan vd, 2008).

Asiri ve arkadaşları yaptıkları çalışmada, ^1H -NMR spektrumunda Schiff bazlarının 8.69-9.79 ppm'de keskin singlet bir pik olarak azometin ($-\text{CH}=\text{N}-$) protonlarının varlığını tespit etmişlerdir. Aromatik halkadan kaynaklanan piklerin ise çoklu pikler halinde 6.37-8.46 ppm'de; ^{13}C -NMR spektrumunda ise 111.00-119.94 ppm'de aromatik karbon atomlarının, 125.15-131.21 ppm'de ise azometin karbon atomlarının varlığını belirlemişlerdir (Asiri vd, 2013).

Golcu ve arkadaşları tarafından sentezlenen Schiff bazlarına ait ^1H -NMR ve ^{13}C -NMR verilerinden, anilin halkası üzerindeki sübsitüe grupların belirgin bir kimyasal kayma göstermediği belirlenmiştir. Brom (Br) atomu bağlandığı zaman kuvvetli elektron çekici grupların etkisine göre proton sinyallerinin aşağı alana kaydığı tespit edilmiştir. *Orto* konumunda hidroksil grubu bulunan Schiff bazlarında molekül içi hidrojen bağından dolayı 10.10-12.30 ppm'de hidroksil grubuna ait rezonans piki tespit edilmiştir (Golcu vd, 2005).



3. MATERYAL VE YÖNTEM

3.1. Kullanılan Kimyasallar

2-hidroksi-5-metilbenzaldehit; 2-amino-5-metilfenol, 2-amino-4-nitrofenol, 5-amino-2-metilfenol, 3,4-dimetoksibenzilamin, 3-klor-4-metilanilin, 2-aminobenzo nitril, 2-metil-3-nitroanilin, 4-metilanilin, 4-(triflormetil)anilin ve 3,5-difloranilin.

3.2. Kullanılan Cihazlar

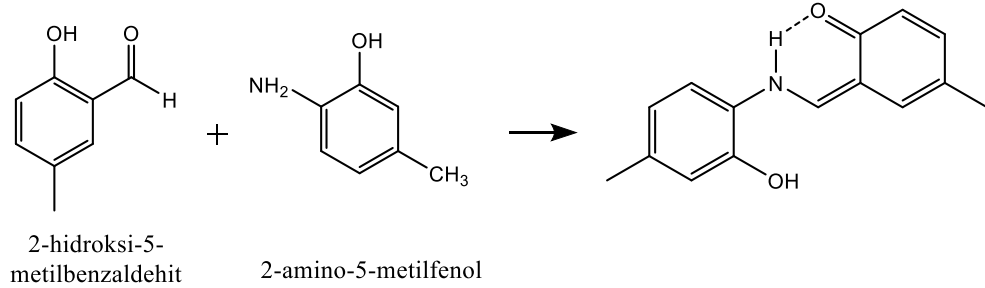
- Hassas terazi tüm hassas tartım işlemlerinde,
- Manyetik karıştırıcılı ısıtıcı, sentez süreçlerinin gerçekleştirilmesinde,
- Erime noktası tayin cihazı Electrothermal -IA9200 sentezlenen maddelerin erime noktalarının(Mp) tayininde,
- IR spektrumlarının çekilmesinde Vertex 80V Bruker Fourier Transform Infrared spektrofotometresi,
- UV-Vis spektrumlarının çekilmesinde GBC CINTRA 20 UV-Vis spektrofotometresi,
- ¹H NMR spektrumlarının çekilmesinde Bruker Ultra Shield Plus, ultra long hold time Magnet system 500 MHz 54 mm spektrofotometresi,
- STOE IPDS II difraktometresi ve Oxford Diffraction SuperNova (single Source at offset) kristallerin yapılarının çözümlerinde kullanıldı.

3.3. Schiff Bazı Bileşiklerinin Sentezi

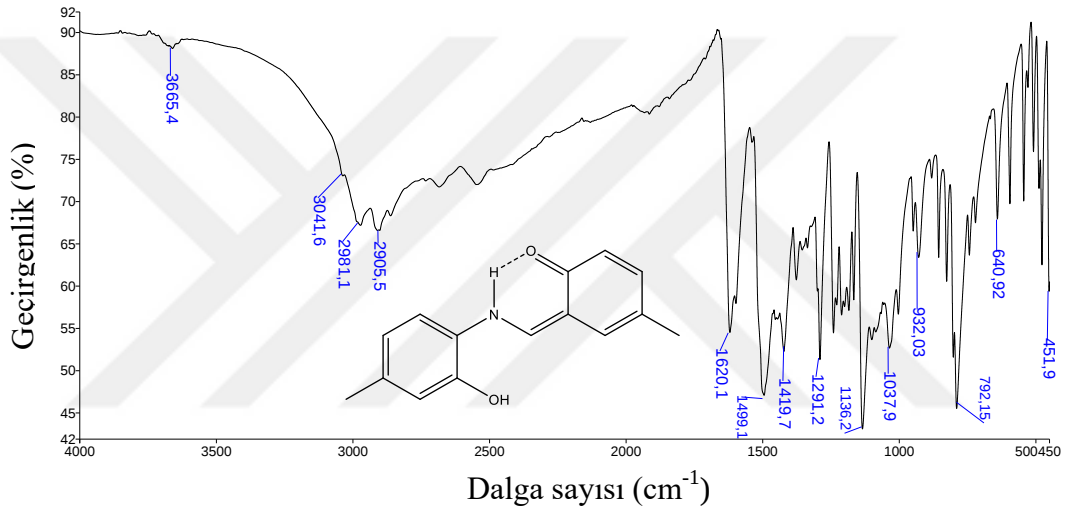
3.3.1. (Z)-6-(((2-hidroksi-4-metilfenil)amino)metilen)-4-metilsiklohekza-2,4-dien-1-on Bileşiğinin (I) Sentezi

50 mL'lik balon içerisinde 2-hidroksi-5-metilbenzaldehit 13.6 mg (0.1 mmol) 10 mL mutlak etil alkolde çözöldü. Daha sonra üzerine 10 mL mutlak etil alkolde 2-amino-5-metilfenol 12.3 mg (0.1 mmol) çözölerek ilave edildi. Sonra çözelti 14 saat geri soğutucu altında kaynatıldı. Tepkime sonunda etil alkol buharlaştırıldı. Elde edilen (Z)-6-(((2-hidroksi-4-metilfenil)amino)metilen)-4-metilsiklohekza-2,4-dien-1-on bileşiği etanol-klorform (1:1) karışımında yavaş buharlaştırma yöntemiyle oda

sıcaklığında kristallendirildi. Elde edilen kristalin yapısı IR, UV-Vis, $^1\text{H-NMR}$, $^{13}\text{C-NMR}$ ve X-Işını kırınımı metotlarıyla aydınlatıldı. Verim: %65, E.N.: 173-175°C.

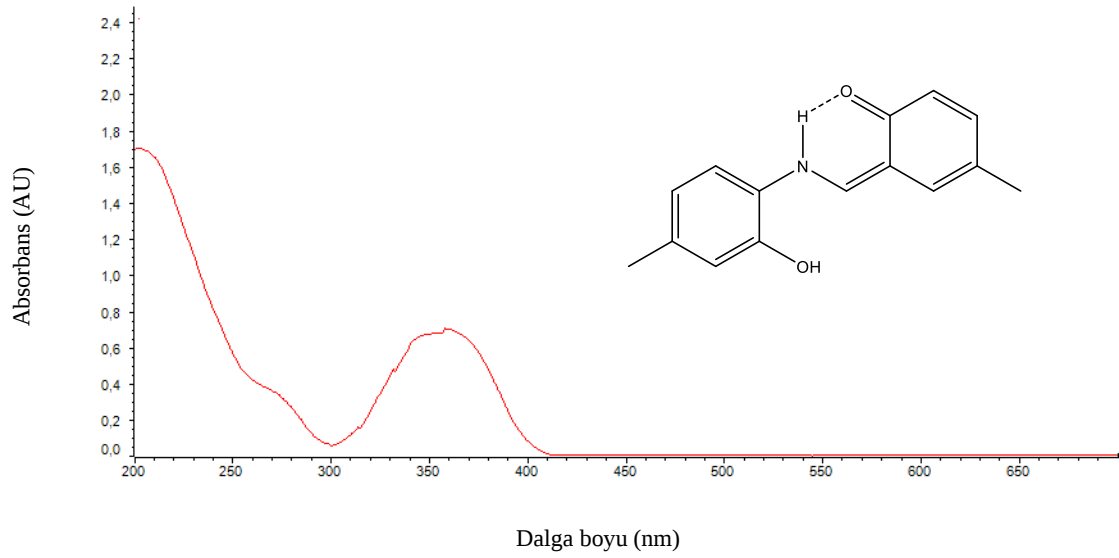


Şekil 3.1. (Z)-6-(((2-hidroksi-4-metilfenil)amino)metilen)-4-metilsikloheksa-2,4-dien-1-on bileşiğinin (I) sentezi



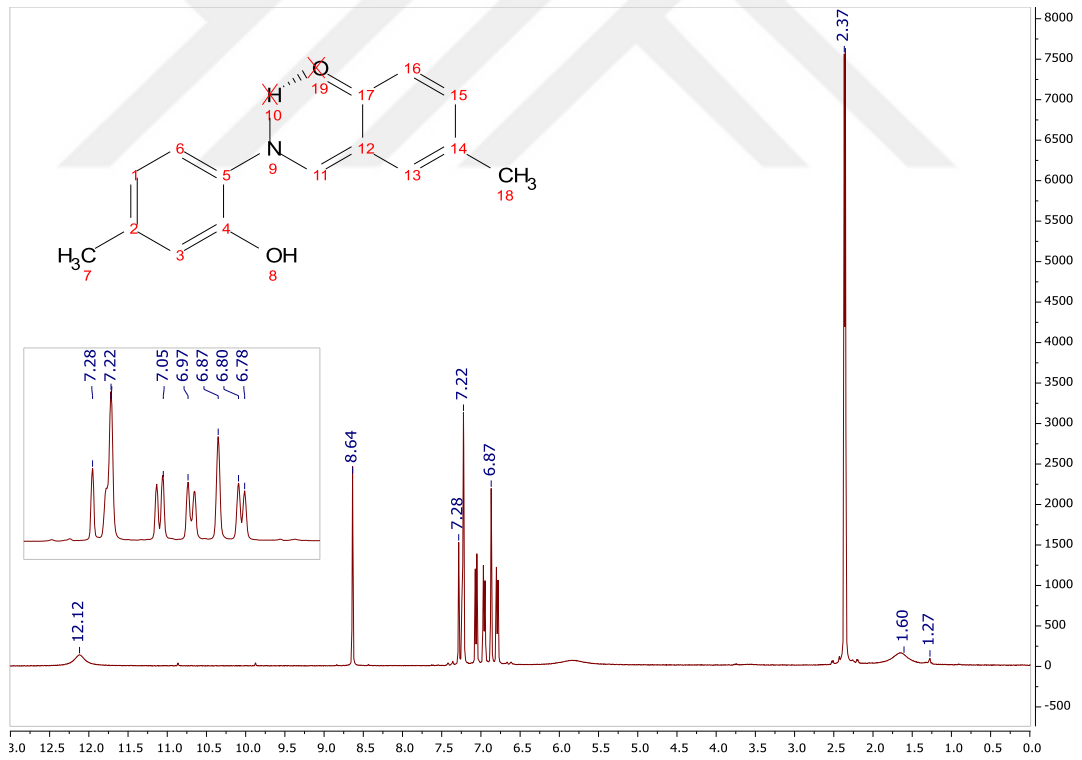
Şekil 3.2. (Z)-6-(((2-hidroksi-4-metilfenil)amino)metilen)-4-metilsikloheksa-2,4-dien-1-on bileşiğinin (I) FT-IR spektrumu

FT-IR spektrumu (KBr pellet cm^{-1}): 3665 (z, O-H), 2981 (z, aromatik C-H), 2905 (z, alifatik C-H), 1620 (ş, C=O), 1499 (ş, aromatik C=C), 1291 (ş, C-O), 1136 (ş, C-N). ş: şiddetli, o: orta şiddetli, z: zayıf, y:yayvan.



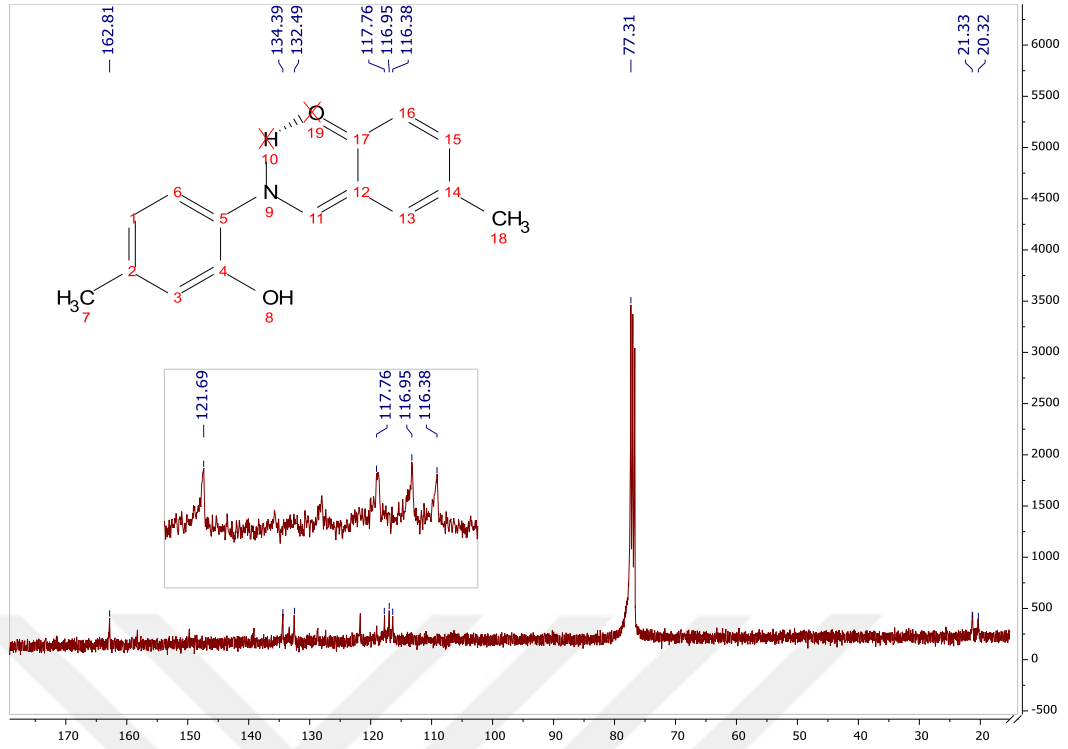
Şekil 3.3. (Z)-6-(((2-hidroksi-4-metilfenil)amino)metylen)-4-metilsikloheksa-2,4-dien-1-on bileşiğinin (I) UV-Vis spektrumu

UV-Vis soğurma spektrumu ($\lambda_{\text{max/nm}}$, 2×10^{-5} M $\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}$): λ_{max} : 202 nm ve 358 nm.



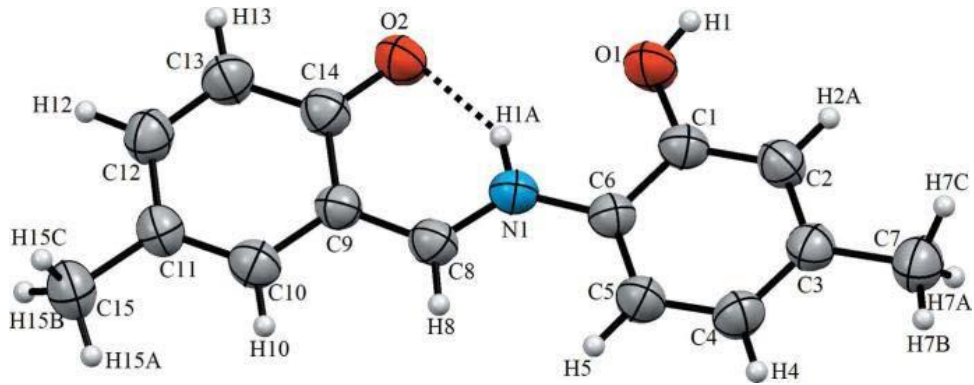
Şekil 3.4. (Z)-6-(((2-hidroksi-4-metilfenil)amino)metylen)-4-metilsikloheksa-2,4-dien-1-on bileşiğinin (I) ^1H -NMR spektrumu

^1H -NMR spektrumu (CDCl_3 , 400 MHz, standart: TMS, ppm): 12.12: (NH_{10}); 8.64: (H-C-N); 7.28-6.78: (Aromatik H); 2.37: (OH_8); 1.60: (CH_3); 1.27: (CH_3).

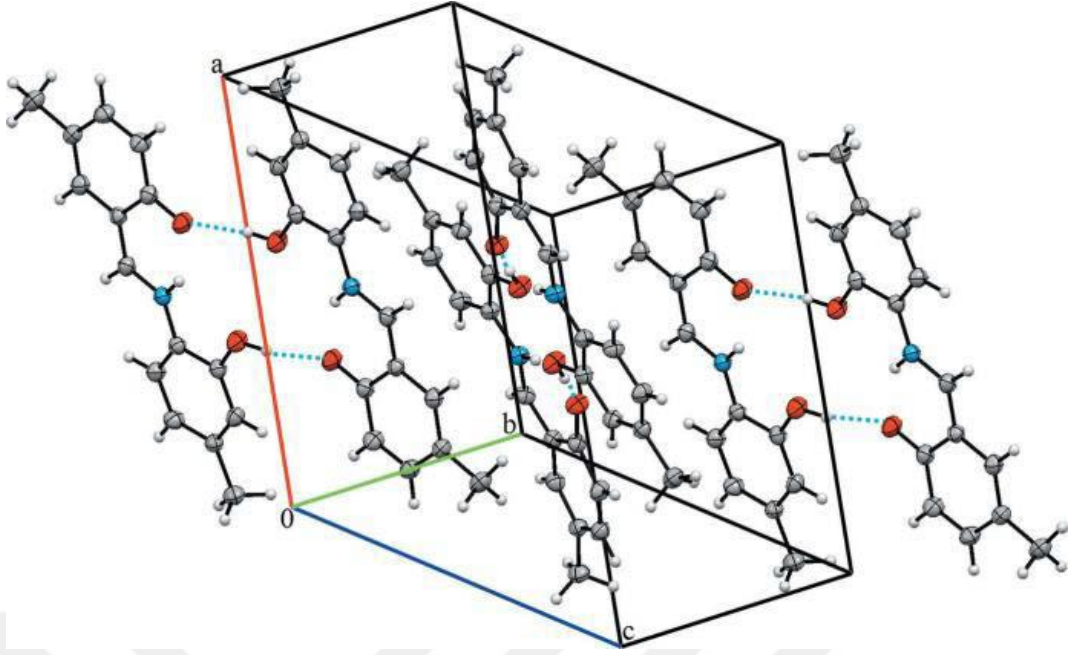


Şekil 3.5. (Z)-6-(((2-hidroksi-4-metilfenil)amino)metilen)-4-metilsiklohekza-2,4-dien-1-on bileşiğinin (I) ^{13}C -NMR spektrumu

^{13}C -NMR Spektrumu (CDCl_3 , 400 MHz, Standart: TMS, ppm): 162.81: (C_{11}); 134.39-116.38: (Aromatik C'lar); 77.31: (klorform-d); 21.33: (C_{18}); 20.32: (C_7).



Şekil 3.6. (Z)-6-(((2-hidroksi-4-metilfenil)amino)metilen)-4-metilsiklohekza-2,4-dien-1-on bileşiğinin (I) ortep yapısı



Şekil 3.7. (Z)-6-(((2-hidroksi-4-metilfenil)amino)metilen)-4-metilsikloheksa-2,4-dien-1-on bileşiğinin (I) birim hücre yapısı

Tablo 3.1. (Z)-6-(((2-hidroksi-4-metilfenil)amino)metilen)-4-metilsiklohekza-2,4-dien-1-on bileşiğinin (I) kristal yapı verileri

Kristal Özellikleri	
Kimyasal Formül	C ₁₅ H ₁₅ NO ₂
Molekül Ağırlığı (M _r)	241.28
Kristal Sistemi	Monoclinic
Uzay Grubu	P2 ₁ /c
Birim Hücre Parametreleri (Å)	a=11.3954(19), b=11.746(2), c=10.3067(17)
Birim Hücre Hacmi (Å ³)	1240.6 (4)
Birim Hücredeki Molekül Sayısı	4
Hesaplanan Yoğunluk (Mg.m ⁻³)	1.292
Çizgisel Soğurma Katsayısı (mm ⁻¹)	0.09
Boyut/Renk/Biçim	0.57 × 0.50 × 0.44 / Kırmızı / Prizmatik
Veri Toplama	
Veriler STOE IPDS-2 kırınım metre sisteminde ω-taraması yöntemi ile toplandı.	
X-Işını ve Dalga Boyu (Å)	MoK _α , λ=0.71073 Å
Monokromatör	Grafit
Veri toplama sıcaklığı	296 K
F ₀₀₀	512
Gözlenen yansıma sayısı	1261
Bağımsız yansıma sayısı	2417
Soğurma düzeltmesi	İntegrasyon
Geçirgenlik Faktörü	T _{min} =0.962, T _{maks} =0.975
R _{int}	0.061
Verilerin Arıtılması	
Kullanılan Programlar	SHELXS97, SHELXL97
Yapı Çözülmesi	Direkt Metotlar
Yapı Arıtımı	Tam matris (F ²)'ye göre
Ağırlık Fonksiyonu	1/σ(F ²)
Hidrojen Atomlarının Yerleştirilmesi	Geometrik ve izotropik arıtım
h, k, l Aralığı	-14<h<13, -14<k<11, -12<l<12
Parametre Sayısı	171
S(F ²)	0.99
R	0.064
wR ₂	0.156
Δρ _{max} , Δρ _{min} (e/Å ³)	0.16,-0.14

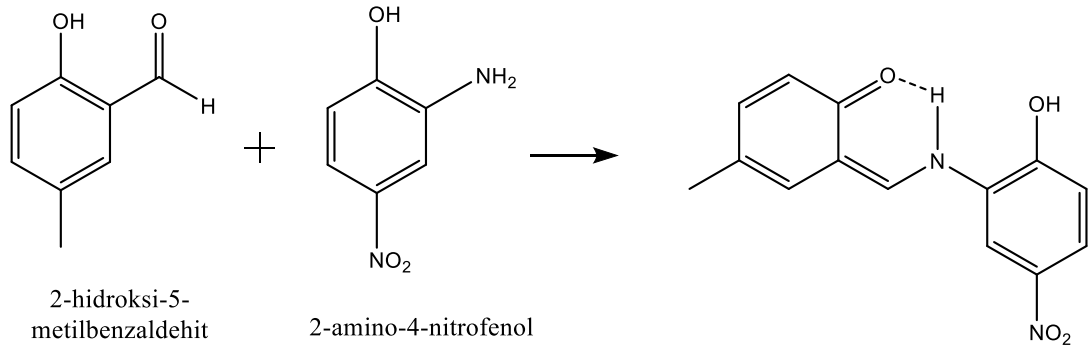
Tablo 3.2. (Z)-6-(((2-hidroksi-4-metilfenil)amino)metilen)-4-metilsikloheksa-2,4-dien-1-on bileşiği (I) için bağ uzunlukları, bağ açıları ve torsiyon açıları

Bağ Yapan Atomlar	Bağ Uzunluğu (Å) ve Açısı	Bağ Yapan Atomlar	Bağ Uzunluğu (Å) ve Açısı
O1-C1	1.356 (3)	C11-C10	1.365 (4)
O1-H1	0.8200	C11-C12	1.405 (4)
O2-C14	1.302 (4)	C11-C15	1.516 (4)
N1-C8	1.310 (4)	C14-C13	1.404 (4)
N1-C6	1.404 (4)	C10-H10	0.9300
N1-H1A	0.87 (4)	C5-C4	1.377 (4)
C9-C8	1.403 (4)	C5-H5	0.9300
C9-C10	1.422 (4)	C4-H4	0.9300
C9-C14	1.433 (4)	C12-C13	1.373 (4)
C1-C2	1.383 (4)	C12-H12	0.9300
C1-C6	1.400 (4)	C13-H13	0.9300
C8-H8	0.9300	C7-H7A	0.9600
C6-C5	1.385 (4)	C7-H7B	0.9600
C2-C3	1.377 (4)	C7-H7C	0.9600
C2-H2A	0.9300	C15-H15A	0.9600
C3-C4	1.393 (4)	C15-H15B	0.9600
C3-C7	1.506 (4)	C15-H15C	0.9600
C1-O1-H1	109.5	C11-C10-C9	122.6 (3)
C8-N1-C6	129.1 (3)	C11-C10-H10	118.7
C8-N1-H1A	111 (2)	C9-C10-H10	118.7
C6-N1-H1A	120 (2)	C4-C5-C6	120.6 (3)
C8-C9-C10	119.4 (3)	C4-C5-H5	119.7
C8-C9-C14	120.9 (2)	C6-C5-H5	119.7
C10-C9-C14	119.6 (3)	C5-C4-C3	121.2 (3)
O1-C1-C2	124.5 (3)	C5-C4-H4	119.4
O1-C1-C6	115.5 (2)	C3-C4-H4	119.4
C2-C1-C6	120.0 (3)	C13-C12-C11	122.4 (3)
N1-C8-C9	123.0 (3)	C13-C12-H12	118.8
N1-C8-H8	118.5	C11 ve C12-H12	118.8
C9-C8-H8	118.5	C12-C13-C14	121.9 (3)
C5-C6-C1-	118.5 (3)	C12-C13-H13	119.1
C5-C6-N1	124.6 (3)	C14-C13-H13	119.1
C1-C6-N1	116.8 (3)	C3-C7-H7A	109.5
C3-C2-C1-	121.6 (3)	C3-C7-H7B	109.5
C3-C2-H2A	119.2	H7A-C7-a H7B	109.5
C1-C2-H2A	119.2	C3-C7-H7C	109.5
C2-C3-C4	118.0 (3)	H7A-C7-H7C	109.5
C2-C3-C7	120.8 (3)	H7B-C7-H7C	109.5
C4-C3-C7	121.2 (3)	C11-C15-H15A	109.5
C10-C11 ve C12	117.0 (3)	C11-C15-H15B	109.5
C10-C11-C15	122.4 (3)	H15A-C15-H15B	109.5
C12-C11-C15	120.5 (3)	C11-C15-H15C	109.5

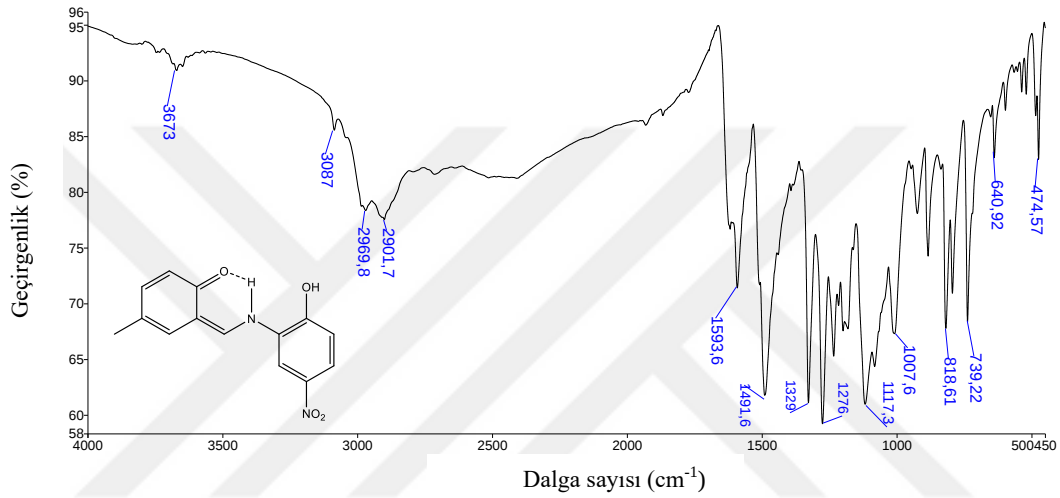
O2-C14-C13	122.6 (3)	H15A-C15-H15C	109.5
O2-C14-C9	121.0 (3)	H15B-C15-H15C	109.5
C13-C14-C9	116.4 (3)		
C6-N1-C8-C9	175.8 (3)	C10-C9-C14-C13	2.3 (4)
C10-C9-C8-N1	- 176.2 (3)	C12-C11-C10-C9	0.1 (4)
C14-C9-C8-N1	0.5 (4)	C15-C11-C10-C9	- 177.9 (3)
O1-C1-C6-C5	179.8 (3)	C8-C9-C10-C11	174.9 (3)
C2-C1-C6-C5	0.4 (4)	C14-C9-C10-C11	- 1.8 (4)
O1-C1-C6-N1	- 2.2 (4)	C1-C6-C5-C4	- 0.1 (4)
C2-C1-C6-N1	178.4 (3)	N1-C6-C5-C4	- 177.9 (3)
C8-N1-C6-C5	- 1.7 (5)	C6-C5-C4-C3	0.0 (5)
C8-N1-C6-C1-	- 179.5 (3)	C2-C3-C4-C5	- 0.2 (4)
O1-C1-C2-C3-	180.0 (3)	C7-C3-C4-C5	- 179.9 (3)
C6-C1-C2-C3-	- 0.7 (4)	C10-C11 ve C12-C13	1.0 (5)
C1-C2-C3-C4	0.6 (4)	C15-C11 ve C12-C13	179.1 (3)
C1-C2-C3-C7	- 179.7 (3)	C11 ve C12-C13 ve C14	- 0.5 (5)
C8-C9-C14-O2	6.1 (4)	O2-C14-C13-C12	178.3 (3)
C10-C9-C14-O2	- 177.2 (3)	C9-C14-C13-C12	- 1.2 (4)
C8-C9-C14-C13	- 174.4 (3)		

3.3.2. (Z)-6-(((2-hidroksi-5-nitrofenil)amino)metilen)-4-metilsiklohekza-2,4-dien-1-on Bileşiğinin (II) Sentezi

50 mL'lik balon içerisinde 2-hidroksi-5-metilbenzaldehit 13.6 mg (0.1 mmol) 10 mL mutlak etil alkolde çözüldü. Daha sonra üzerine 10 mL mutlak etil alkolde 2-amino-4-nitrofenol 15.4 mg (0.1 mmol) çözülerek ilave edildi. Sonra çözelti 14 saat geri soğutucu altında kaynatıldı. Tepkime sonunda etil alkol buharlaştırıldı. Elde edilen (Z)-6-(((2-hidroksi-5-nitrofenil)amino)metilen)-4-metilsiklohekza-2,4-dien-1-on bileşiği etanol-klorform (1:1) karışımında yavaş buharlaştırma yöntemiyle oda sıcaklığında kristallendirildi. Elde edilen kristalin yapısı IR, UV-Vis, ¹H-NMR, ¹³C-NMR ve X-Işını kırınımı metotlarıyla aydınlatıldı. Verim: %65, E.N.: 250-252°C.

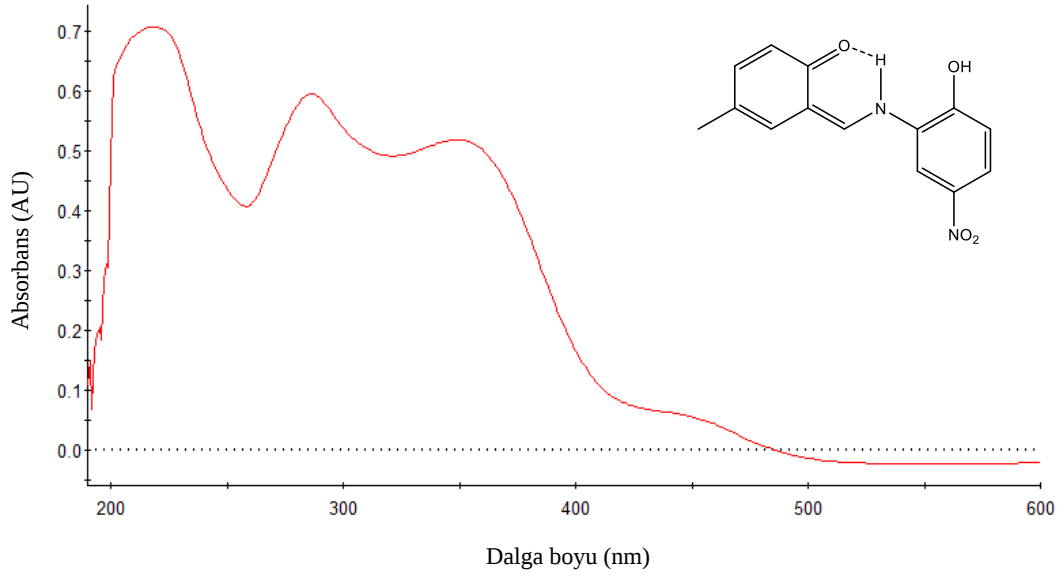


Şekil 3.8. (Z)-6-(((2-hidroksi-5-nitrofenil)amino)metilen)-4-metilsikloheksa-2,4-dien-1-on bileşiğinin (II) sentezi



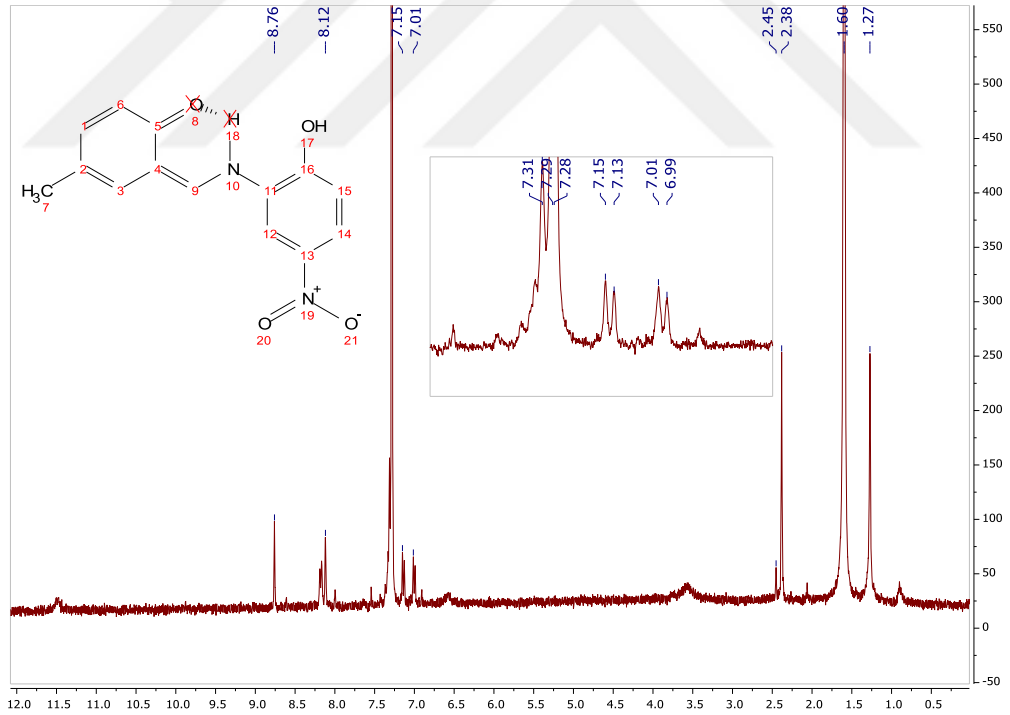
Şekil 3.9. (Z)-6-(((2-hidroksi-5-nitrofenil)amino)metilen)-4-metilsikloheksa-2,4-dien-1-on bileşiğinin (II) FT-IR spektrumu

FT-IR spektrumu (KBr pellet cm⁻¹): 3673 (z, O-H), 2969 (z, aromatik C-H), 2901 (z, alifatik C-H), 1620 (z, C=O), 1593 (ş, aromatik C=C), 1491 (ş, N-O), 1329 (ş, N-O), 1276 (ş, C-O), 1117 (ş, C-N). ş: şiddetli, o: orta şiddetli, z: zayıf, y:yayvan.



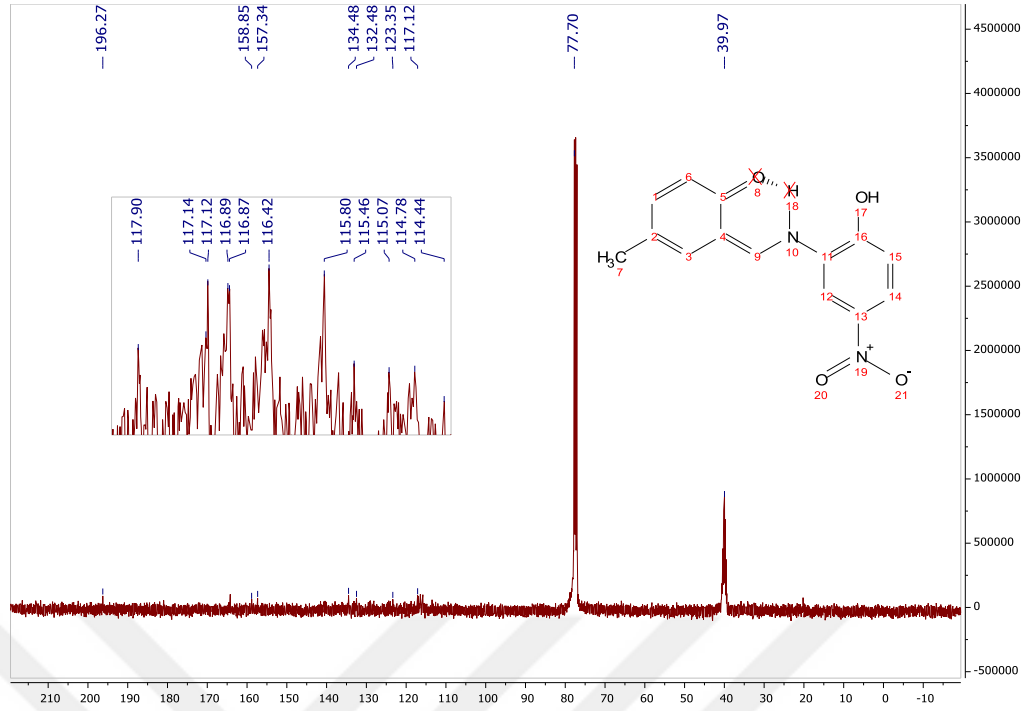
Şekil 3.10. (Z)-6-(((2-hidroksi-5-nitrofenil)amino)metilen)-4-metilsikloheksa-2,4-dien-1-on bileşiminin (II) UV-Vis spektrumu

UV-Vis soğurma spektrumu ($\lambda_{\max}/\text{nm}$, 2×10^{-5} M $\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}$): $\lambda_{\max}$: 218 nm, 287 nm ve 351 nm.



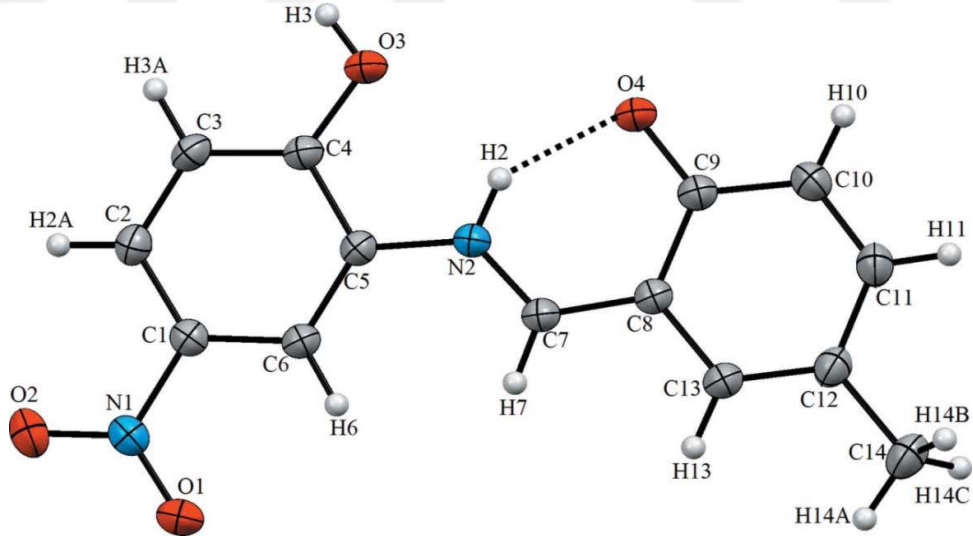
Şekil 3.11. (Z)-6-(((2-hidroksi-5-nitrofenil)amino)metilen)-4-metilsikloheksa-2,4-dien-1-on bileşiminin (II) ^1H -NMR spektrumu

^1H -NMR spektrumu (CDCl_3 , 400 MHz, standart: TMS, ppm): 8.76: (NH_{18}); 8.12: (H-C-N); 7.31-6.99: (Aromatik H); 2.45: (OH_{17}); 1.60: (CH_3).

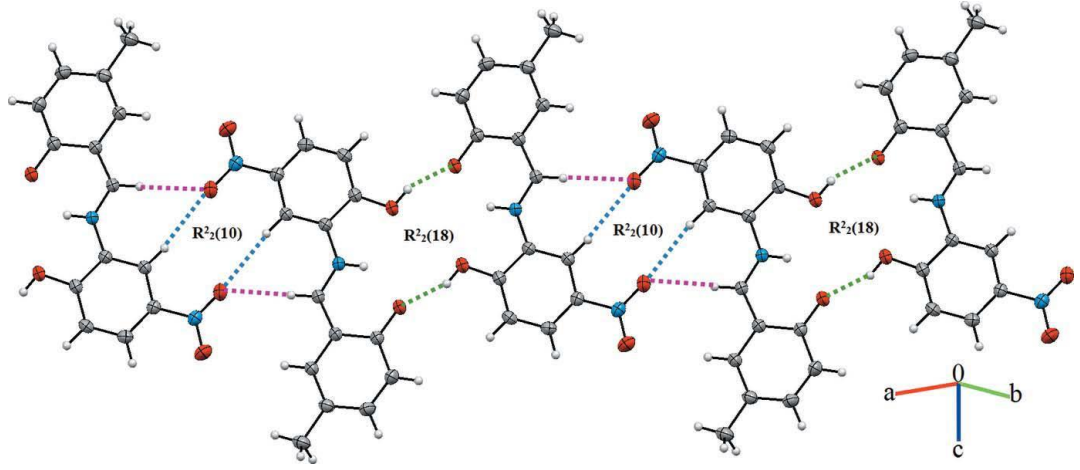


Şekil 3.12. (Z)-6-(((2-hidroksi-5-nitrofenil)amino)metilen)-4-metilsikloheksa-2,4-dien-1-on bileşiğinin (II) ^{13}C -NMR spektrumu

^{13}C -NMR Spektrumu (CDCl_3 , 400 MHz, Standart: TMS, ppm): 196.27: (C_9); 158.85-114.44: (Aromatik C'lar); 77.70: (klorform-d); 39.97:(C_7).



Şekil 3.13. (Z)-6-(((2-hidroksi-5-nitrofenil)amino)metilen)-4-metilsikloheksa-2,4-dien-1-on bileşiğinin (II) ortep yapısı



Şekil 3.14. (Z)-6-(((2-hidroksi-5-nitrofenil)amino)metilen)-4-metilsiklohekza-2,4-dien-1-on bileşiğinin (II) birim hücre yapısı

Tablo 3.3. (Z)-6-(((2-hidroksi-5-nitrofenil)amino)metilen)-4-metilsikloheksa-2,4-dien-1-on bileşiğinin (II) kristal yapı verileri

Kristal Özellikleri	
Kimyasal Formül	C ₁₄ H ₁₂ N ₂ O ₄
Molekül Ağırlığı (M _r)	272.26
Kristal Sistemi	Monoklinik
Uzay Grubu	P2 ₁ /n
Birim Hücre Parametreleri (Å)	a=6.0052 (4), b=7.8206 (5), c=26.2985
Birim Hücre Hacmi (Å ³)	1235.07 (14)
Birim Hücredeki Molekül Sayısı	4
Hesaplanan Yoğunluk (Mg.m ⁻³)	1.464
Çizgisel Soğurma Katsayısı (mm ⁻¹)	0.11
Boyut/Renk/Biçim	0.57 × 0.43 × 0.19 / Turuncu / Şekilsiz
Veri Toplama	
Veriler STOE IPDS-2 kırınım metre sisteminde ω-taraması yöntemi ile toplandı.	
X-Işını ve Dalga Boyu (Å)	MoK _α , λ=0.71073 Å
Monokromatör	Grafit
Veri toplama sıcaklığı	296 K
F ₀₀₀	568
Gözlenen yansıma sayısı	2436
Bağımsız yansıma sayısı	3300
Soğurma düzeltmesi	İntegrasyon
Geçirgenlik Faktörü	T _{min} =0.946 T _{max} =0.981
R _{int}	0.028
Verilerin Arıtılması	
Kullanılan Programlar	SHELXS97, SHELXL97
Yapı Çözülmesi	Direkt Metotlar
Yapı Arıtımı	Tam matris (F ²)'ye göre
Ağırlık Fonksiyonu	1/σ(F ²)
Hidrojen Atomlarının Yerleştirilmesi	Geometrik ve izotropik artım
h, k, l Aralığı	-7<h<8, -10<k<10. -27<l<36
Parametre Sayısı	183
S(F ²)	1.08
R	0.041
wR ₂	0.121
Δρ _{max} , Δρ _{min} (e/Å ³)	0.15. -0.19

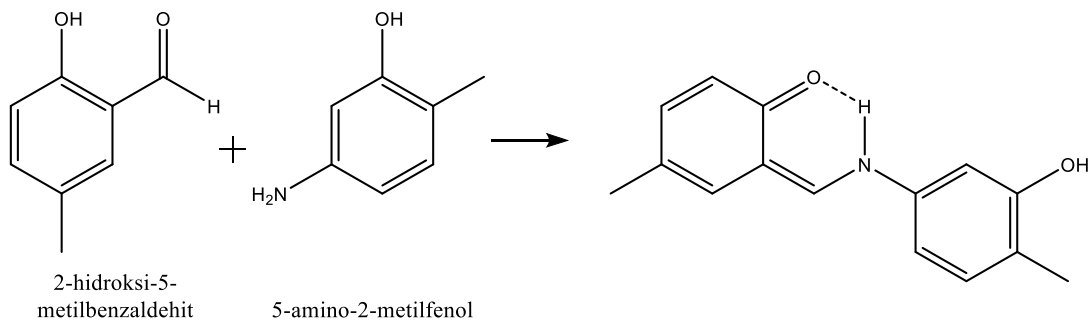
Tablo 3.4. (Z)-6-(((2-hidroksi-5-nitrofenil)amino)metilen)-4-metilsikloheksa-2,4-dien-1-on bileşiği (II) için bağ uzunlukları, bağ açıları ve torsiyon açıları

Bağ Yapan Atomlar	Bağ Uzunluğu (Å) ve Açısı	Bağ Yapan Atomlar	Bağ Uzunluğu (Å) ve Açısı
O3 -C4	1.3329 (14)	C8-C13	1.4162 (16)
O3-H3	0.8200	C8-C9	1.4340 (15)
O4-C9	1.2887 (15)	C13-C12	1.3683 (18)
N-2-C7	1.3070 (15)	C13-H13	0.9300
N2-C5	1.4035 (15)	C9-C10	1.4134 (18)
N2-H2	0.8600	C12-C11	1.4077 (19)
O1-N1	1.2202 (15)	C12-C14	1.5074 (19)
O2-N1	1.2213 (15)	C2-C3	1.3726 (17)
N1-C1-	1.4530 (15)	C2-H2A	0.9300
C5-C6	1.3789 (15)	C3-H3A	0.9300
C5-C4	1.4077 (15)	C11-C10	1.3629 (19)
C1-C2	1.3823 (17)	C11-H11	0.9300
C1-C6	1.3857 (16)	C10-H10	0.9300
C6-H6	0.9300	C14-H14a	0.9600
C7-C8	1.4054 (16)	C14-H14B	0.9600
C7-H7	0.9300	C14-H14C	0.9600
C4-C3	1.3873 (18)		
C4-O3-H3	109.5	C12-C13-H13	119.0
C7-N2-C5	128.19 (10)	C8-C13-H13	119.0
C7-N-2-H2	115.9	O4-C9-C10	122.28 (11)
C5-N2-H2	115.9	O4-C9-C8	121.13 (11)
O1-N1-O2	122.72 (11)	C10-C9-C8	116.59 (11)
O1-N1-C1-	118.29 (10)	C13-C12-C11	117.30 (12)
O2-N1-C1	118.99 (11)	C13-C12-C14	122.28 (12)
C6-C5-N2	124.25 (10)	C11 ve C12-C14	120.42 (12)
C6-C5-C4	120.05 (10)	C3-C2-C1-	118.70 (11)
N2-C5-C4	115.70 (10)	C3-C2-H2A	120.6
C2-C1-C6	122.58 (11)	C1-C2-H2A	120.6
C2-C1-N1	119.25 (11)	C2-C3-C4	120.53 (11)
C6-C1-N1	118.17 (10)	C2-C3 H3A	119.7
C5-C6-C1-	118.33 (10)	C4-C3-H3A	119.7
C5-C6-H6	120.8	C10-C11 ve C12	122.80 (12)
C1-C6-H6	120.8	C10-C11-H11	118.6
N2-C7-C8	122.26 (10)	C12-C11-H11	118.6
N2-C7-H7	118.9	C11-C10-C9	121.30 (12)
C8-C7-H7	118.9	C11-C10-H10	119.4
O3-C4-C3	124.50 (10)	C9-C10-H10	119.4
O3-C4-C5	115.68 (10)	C12-C14-H14a	109.5
C3-C4-C5	119.81 (10)	C12-C14-H14B	109.5
C7-C8-C13	119.15 (10)	H14a-C14-H14B	109.5
C7-C8-C9	120.86 (10)	C12-C14-H14C	109.5
C13-C8-C9	119.97 (10)	H14a-C14-H14C	109.5

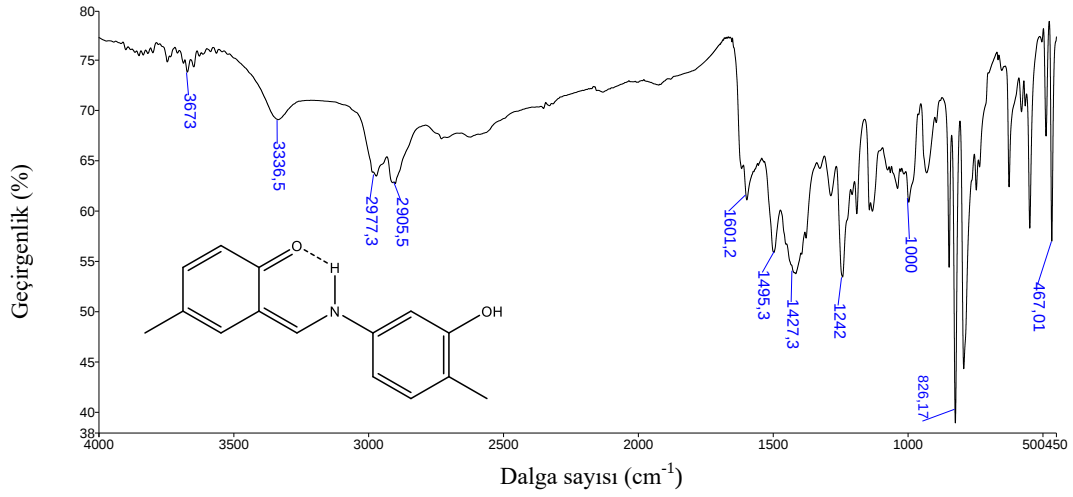
C7-N-2-C5-C6	- 4.9 (2)	C9-C8-C13-C12	0.05 (19)
C7-N-2-C5-C4	175.61 (12)	C7-C8-C9-O4	- 1.11 (19)
O1-N1-C1-C2	173.86 (12)	C13-C8-C9-O4	- 179.47 (12)
O2-N1-C1-C2	- 6.20 (19)	C7-C8-C9-C10	178.60 (12)
O1-N1-C1-C6	- 6.51 (18)	C13-C8-C9-C10	0.25 (18)
O2-N1-C1-C6	173.42 (12)	C8-C13-C12-C11	- 0.1 (2)
N2-C5-C6-C1-	- 179.62 (11)	C8-C13-C12-C14	179.34 (13)
C4-C5-C6-C1-	- 0.16 (17)	C6-C1-C2-C3-	- 0.3 (2)
C2-C1-C6-C5	0.28 (18)	N1-C1-C2-C3-	179.26 (11)
N1-C1-C6-C5	- 179.33 (10)	C1-C2-C3-C4	0.3 (2)
C5-N2-C7-C8	179.95 (11)	O3-C4-C3-C2	- 179.58 (13)
C6-C5-C4-O3	179.56 (11)	C5-C4-C3-C2	- 0.2 (2)
N2-C5-C4-O3	- 0.93 (17)	C13-C12-C11-C10	- 0.1 (2)
C6-C5-C4-C3	0.12 (18)	C14-C12-C11-C10	- 179.58 (15)
N2-C5-C4-C3	179.62 (11)	C12-C11-C10-C9	0.4 (2)
N2-C7-C8-C13	178.88 (11)	O4-C9-C10-C11	179.23 (13)
N2-C7-C8-C9	0.51 (19)	C8-C9-C10-C11	- 0.5 (2)
C7-C8-C13-C12	- 178.33 (12)		

3.3.3. (Z)-2-(((3-hidroksi-4-metilfenil)imino)metil)-4-metilfenol Bileşiğinin (III) Sentezi

50 mL'lik balon içerisinde 2-hidroksi-5-metilbenzaldehit 13.6 mg (0.1 mmol) 10 mL mutlak etil alkolde çözüldü. Daha sonra üzerine 10 mL mutlak etil alkolde 5-amino-2-metilfenol 12.3 mg (0.1 mmol) çözülerek ilave edildi. Sonra çözelti 14 saat geri soğutucu altında kaynatıldı. Tepkime sonunda etil alkol buharlaştırıldı. Elde edilen (Z)-2-(((3-hidroksi-4-metilfenil)imino)metil)-4-metilfenol bileşiği etanol-klorform (1:1) karışımında yavaş buharlaştırma yöntemiyle oda sıcaklığında kristallendirildi. Elde edilen kristalin yapısı IR, UV-Vis, ¹H-NMR, ¹³C-NMR ve X-Işını kırınımı metotlarıyla aydınlatıldı. Verim: %58, E.N.: 207-209°C.

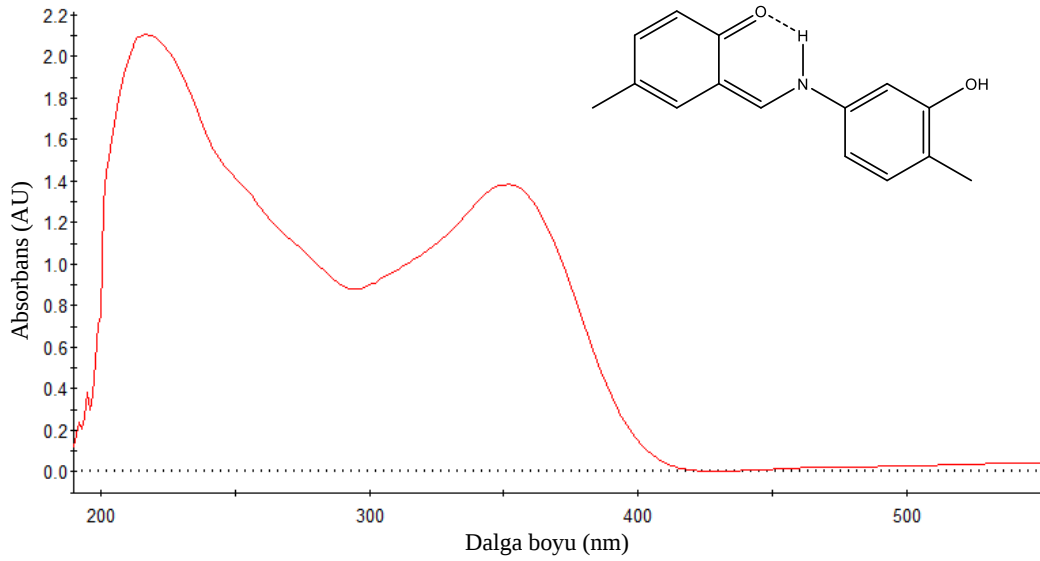


Şekil 3.15. (Z)-2-(((3-hidroksi-4-metilfenil)imino)metil)-4-metilfenol bileşiğinin (III) sentezi



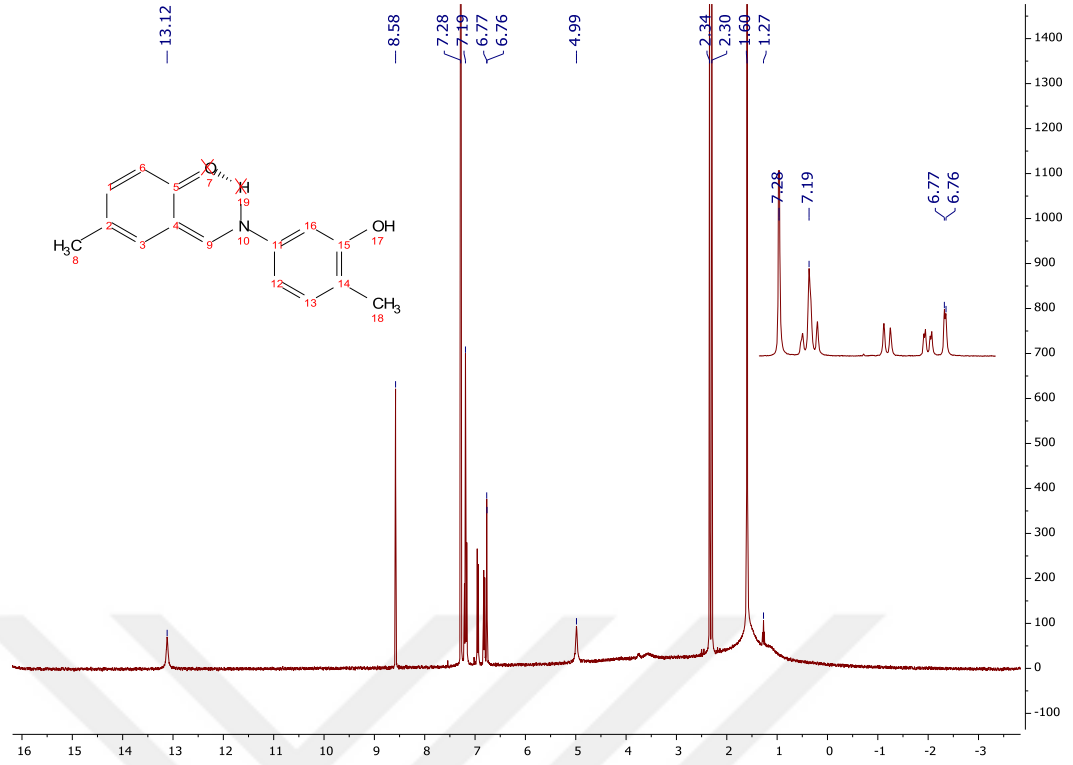
Şekil 3.16. (Z)-2-(((3-hidroksi-4-metilfenil)imino)metil)-4-metilfenol bileşiğinin (III) FT-IR spektrumu

FT-IR spektrumu (KBr pellet cm^{-1}): 3673 (z, O-H), 3336 (z, N-H), 2977 (z, aromatik C-H), 2905 (z, alifatik C-H), 1601 (o, C=O), 1495 (o, aromatik C=C), 1242 (ş, aromatik, C-O), 1136 (o, C-N). ş: şiddetli, o: orta şiddetli, z: zayıf, y: yayvan.



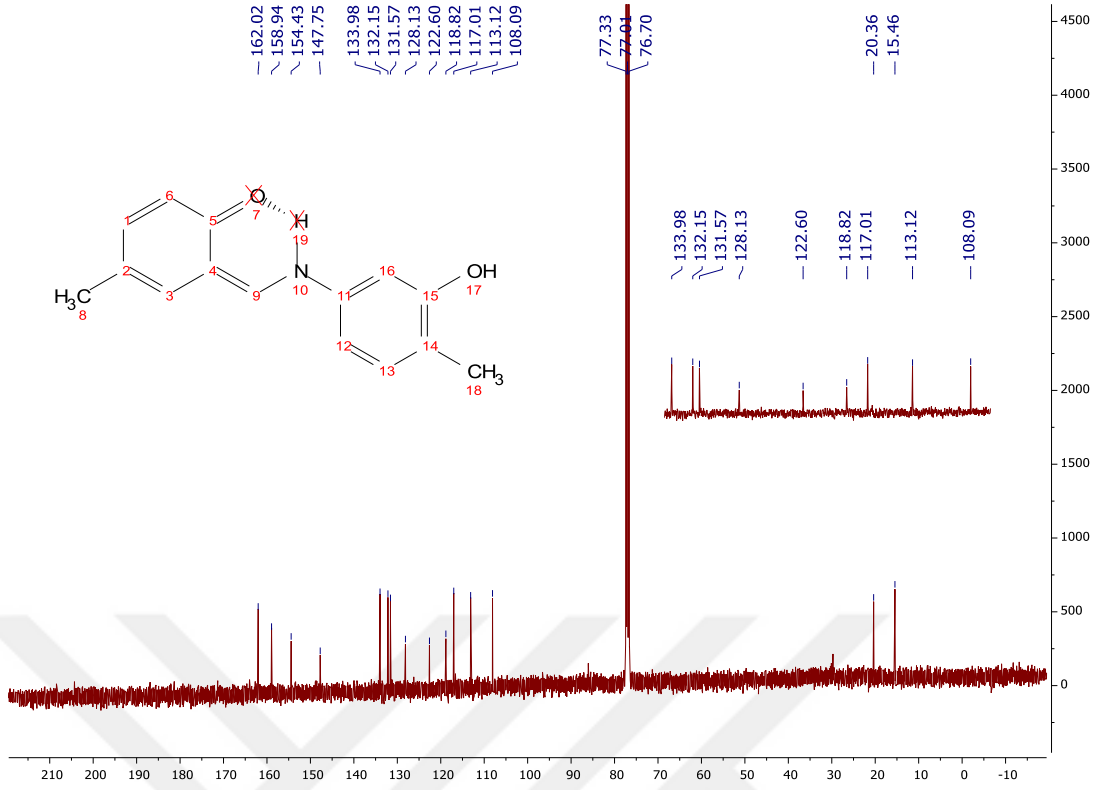
Şekil 3.17. (Z)-2-(((3-hidroksi-4-metilfenil)imino)metil)-4-metilfenol bileşiğinin (III) UV-Vis spektrumu

UV-Vis soğurma spektrumu ($\lambda_{\text{max/nm}}$, 2×10^{-5} M $\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}$): λ_{max} : 217 nm ve 352 nm.



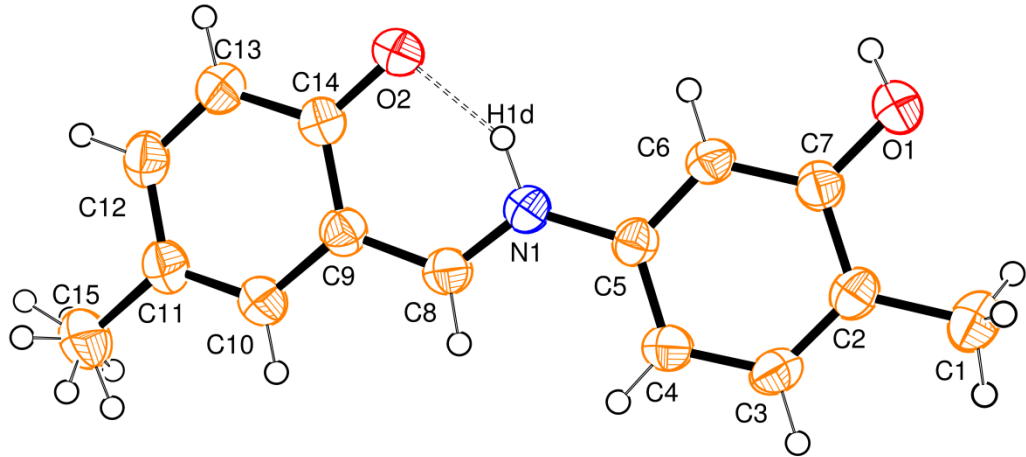
Şekil 3.18. (Z)-2-(((3-hidroksi-4-metilfenil)imino)metil)-4-metilfenol bileşiğinin (III) ¹H-NMR spektrumu

¹H-NMR spektrumu (CDCl₃, 400 MHz, standart: TMS, ppm): 13.12: (NH₁₉); 8.58: (H-C-N); 7.28-6.76: (Aromatik H); 4.99: (OH₁₇); 2.34: (CH₃); 1.60: (CH₃).

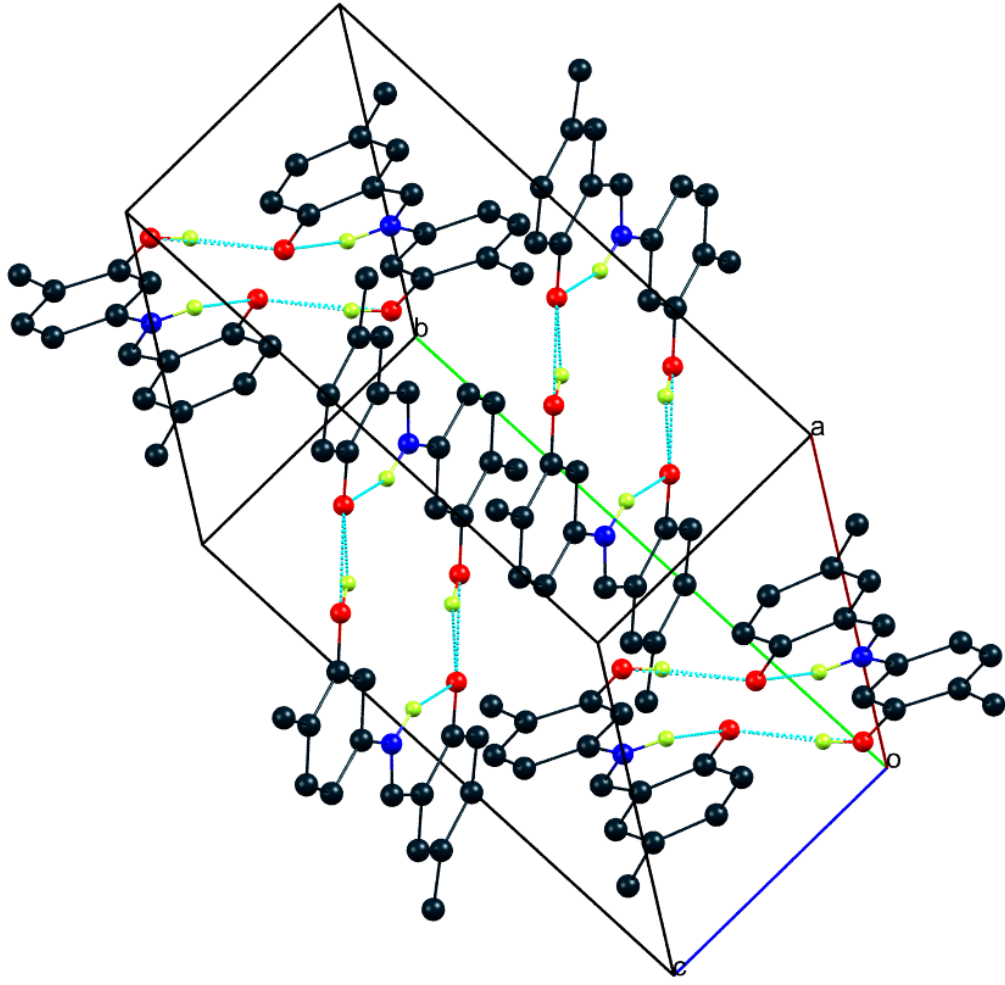


Şekil 3.19. (Z)-2-(((3-hidroksi-4-metilfenil)imino)metil)-4-metilfenol bileşiğinin (III) ^{13}C -NMR spektrumu

^{13}C -NMR Spektrumu (CDCl_3 , 400 MHz, Standart: TMS, ppm): 162.02: (C_9); 133.98-108.09: (Aromatik C'lar); 77.33: (Klorform-d); 20.36: (C_8); 15.46(C_{18}).



Şekil 3.20. (Z)-2-(((3-hidroksi-4-metilfenil)imino)metil)-4-metilfenol bileşiğinin (III) ortepe yapısı



Şekil 3.21. (Z)-2-(((3-hidroksi-4-metilfenil)imino)metil)-4-metilfenol bileşiğinin (III) birim hücre yapısı

Tablo 3.5. (Z)-2-(((3-hidroksi-4-metilfenil)imino)metil)-4-metilfenol bileşiminin (III) kristal yapı verileri

Kristal Özellikleri	
Kimyasal Formül	C ₁₅ H ₁₅ NO ₂
Molekül Ağırlığı (M _r)	241.28
Kristal Sistemi	Monoklinik
Uzay Grubu	P2 ₁ /c
Birim Hücre Parametreleri (Å)	a=14.3782 (11), b=14.1818 (8),
Birim Hücre Hacmi (Å ³)	1227.39 (16)
Birim Hücredeki Molekül Sayısı	4
Hesaplanan Yoğunluk (Mg.m ⁻³)	1.306 Mg m ⁻³
Çizgisel Soğurma Katsayısı (mm ⁻¹)	0.09 mm ⁻¹
Boyut/Renk/Biçim	0.78×0.68×0.56 mm / Turuncu / Prizmatik

Veri Toplama

Veriler STOE IPDS-2 kırınım metre sisteminde ω -taraması yöntemi ile toplandı.

X-Işını ve Dalga Boyu (Å)	MoK α , λ =0.71073 Å
Monokromatör	Grafit
Veri toplama sıcaklığı	296 K
F ₀₀₀	512
Gözlenen yansıma sayısı	1605
Bağımsız yansıma sayısı	2441
Soğurma düzeltmesi	İntegrasyon
Geçirgenlik Faktörü	T _{min} = 0.938, T _{max} = 0.960
R _{int}	0.046

Verilerin Arıtılması

Kullanılan Programlar	SHELXS97, SHELXL97
Yapı Çözülmesi	Direkt Metotlar
Yapı Arıtımı	Tam matris (F ²)'ye göre
Ağırlık Fonksiyonu	1/ σ (F ²)
Hidrojen Atomlarının Yerleştirilmesi	Geometrik ve izotropik arıtım
h, k, l Aralığı	-17<h<17, -17<k<17, -7<l<7
Parametre Sayısı	169
S(F ²)	1.03
R	0.044
wR ₂	0.120
$\Delta\rho_{\max}$, $\Delta\rho_{\min}$ (e/Å ³)	0.17, -0.12

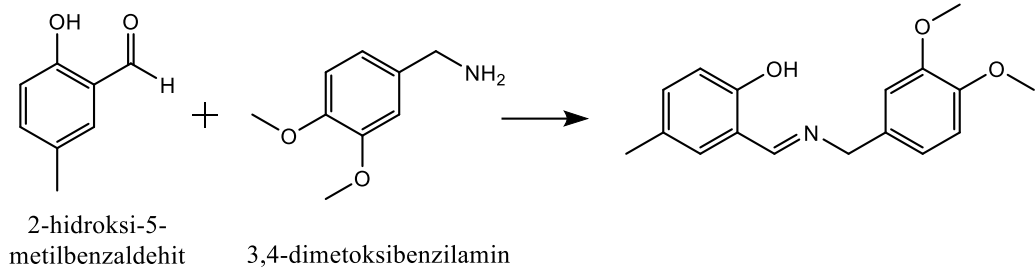
Tablo 3.6. (Z)-2-(((3-hidroksi-4-metilfenil)imino)metil)-4-metilfenol bileşiği (III) için bağ uzunlukları, bağ açıları ve torsiyon açıları

Bağ Yapan Atomlar	Bağ Uzunluğu (Å) ve Açısı	Bağ Yapan Atomlar	Bağ Uzunluğu (Å) ve Açısı
O2—C14	1.3275 (18)	C10—C11	1.367 (3)
O1—C7	1.3572 (18)	C10—H10	0.9300
O1—H1	0.8200	C8—H8	0.9300
N1—C8	1.291 (2)	C11—C12	1.402 (3)
N1—C5	1.415 (2)	C11—C15	1.506 (2)
N1—H1D	0.947 (18)	C4—H4	0.9300
C5—C6	1.381 (2)	C12—C13	1.366 (2)
C5—C4	1.387 (2)	C12—H12	0.9300
C2—C3	1.377 (2)	C13—H13	0.9300
C2—C7	1.399 (2)	C1—H1A	0.9600
C2—C1	1.503 (2)	C1—H1B	0.9600
C9—C10	1.410 (2)	C1—H1C	0.9600
C9—C14	1.419 (2)	C15—H15A	0.9600
C9—C8	1.420 (2)	C15—H15B	0.9600
C7—C6	1.384 (2)	C15—H15C	0.9600
C14—C13	1.398 (2)	C15—H15D	0.9600
C3—C4	1.379 (2)	C15—H15E	0.9600
C3—H3	0.9300	C15—H15F	0.9600
C6—H6	0.9300		
C7—O1—H1	109.5	N1—C8—H8	119.0
C8—N1—C5	125.62 (15)	C9—C8—H8	119.0
C8—N1—H1D	108.6 (18)	C10—C11—C12	117.22 (15)
C5—N1—H1D	125.7 (18)	C10—C11—C15	121.77 (17)
C6—C5—C4	119.82 (15)	C12—C11—C15	121.00 (16)
C6—C5—N1	116.40 (14)	C3—C4—C5	118.77 (15)
C4—C5—N1	123.77 (14)	C3—C4—H4	120.6
C3—C2—C7	117.40 (15)	C5—C4—H4	120.6
C3—C2—C1	121.95 (16)	C13—C12—C11	122.55 (17)
C7—C2—C1	120.63 (15)	C13—C12—H12	118.7
C10—C9—C14	119.30 (16)	C11—C12—H12	118.7
C10—C9—C8	119.73 (16)	C12—C13—C14	120.77 (17)
C14—C9—C8	120.86 (14)	C12—C13—H13	119.6
O1—C7—C6	121.76 (15)	C14—C13—H13	119.6
O1—C7—C2	117.64 (14)	C2—C1—H1A	109.5
C6—C7—C2	120.60 (14)	C2—C1—H1B	109.5
O2—C14—C13	121.36 (16)	H1A—C1—H1B	109.5
O2—C14—C9	120.75 (15)	C2—C1—H1C	109.5
C13—C14—C9	117.87 (15)	H1A—C1—H1C	109.5
C2—C3—C4	122.93 (16)	H1B—C1—H1C	109.5
C2—C3—H3	118.5	C11—C15—H15A	109.5
C4—C3—H3	118.5	C11—C15—H15B	109.5

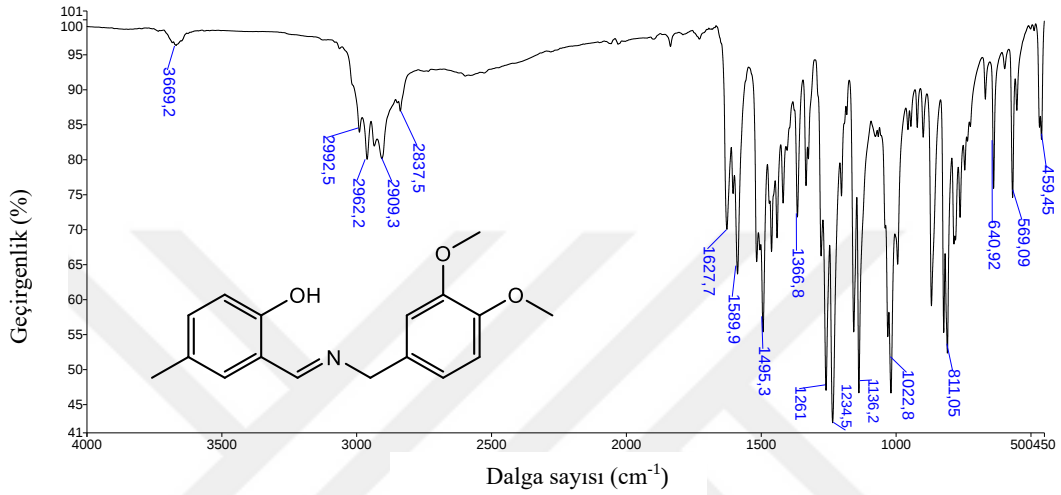
C5—C6—C7	120.45 (15)	H15A—C15—H15B	109.5
C5—C6—H6	119.8	C11—C15—H15C	109.5
C7—C6—H6	119.8	H15A—C15—H15C	109.5
C11—C10—C9	122.25 (17)	H15B—C15—H15C	109.5
C11—C10—H10	118.9	H15D—C15—H15E	109.5
C9—C10—H10	118.9	H15D—C15—H15F	109.5
N1—C8—C9	121.95 (16)	H15E—C15—H15F	109.5
C8—N1—C5—C6	176.92 (15)	C14—C9—C10—C11	2.0 (3)
C8—N1—C5—C4	-4.2 (3)	C8—C9—C10—C11	-174.25 (17)
C3—C2—C7—O1	-179.72 (16)	C5—N1—C8—C9	-178.37 (16)
C1—C2—C7—O1	1.9 (2)	C10—C9—C8—N1	176.65 (16)
C3—C2—C7—C6	1.2 (2)	C14—C9—C8—N1	0.4 (3)
C1—C2—C7—C6	-177.18 (17)	C9—C10—C11—C12	-2.4 (3)
C10—C9—C14—O2	-179.19 (16)	C9—C10—C11—C15	176.48 (17)
C8—C9—C14—O2	-3.0 (3)	C2—C3—C4—C5	-0.7 (3)
C10—C9—C14—C13	-0.6 (2)	C6—C5—C4—C3	1.8 (2)
C8—C9—C14—C13	175.66 (17)	N1—C5—C4—C3	-177.00 (16)
C7—C2—C3—C4	-0.8 (3)	C10—C11—C12—C13	1.5 (3)
C1—C2—C3—C4	177.55 (17)	C15—C11—C12—C13	-177.42 (18)
C4—C5—C6—C7	-1.4 (3)	C11—C12—C13—C14	-0.1 (3)
N1—C5—C6—C7	177.46 (15)	O2—C14—C13—C12	178.29 (16)
O1—C7—C6—C5	-179.17 (15)	C9—C14—C13—C12	-0.3 (3)
C2—C7—C6—C5	-0.1 (3)		

3.3.4. (E)-2-(((3,4-dimetoksibenzil)imino)metil)-4-metilfenol Bileşiğinin (IV) Sentezi

50 mL'lik balon içerisinde 2-hidroksi-5-metilbenzaldehit 34.0 mg (0.25 mmol) 10 mL mutlak etil alkolde çözüldü. Daha sonra üzerine 10 mL mutlak etil alkolde 3,4-dimetoksibenzilamin 18.6 mg (0.1 mmol) çözümlere ilave edildi. Sonra çözelti 14 saat geri soğutucu altında kaynatıldı. Tepkime sonunda etil alkol buharlaştırıldı. Elde edilen (E)-2-(((3,4-dimetoksibenzil)imino)metil)-4-metilfenol bileşiği etanol-klorform (1:1) karışımında yavaş buharlaştırma yöntemiyle oda sıcaklığında kristallendirildi. Elde edilen kristalin yapısı IR, UV-Vis, ¹H-NMR, ¹³C-NMR ve X-Işını kırınımı metotlarıyla aydınlatıldı. Verim: %60, E.N.: 190-192°C.

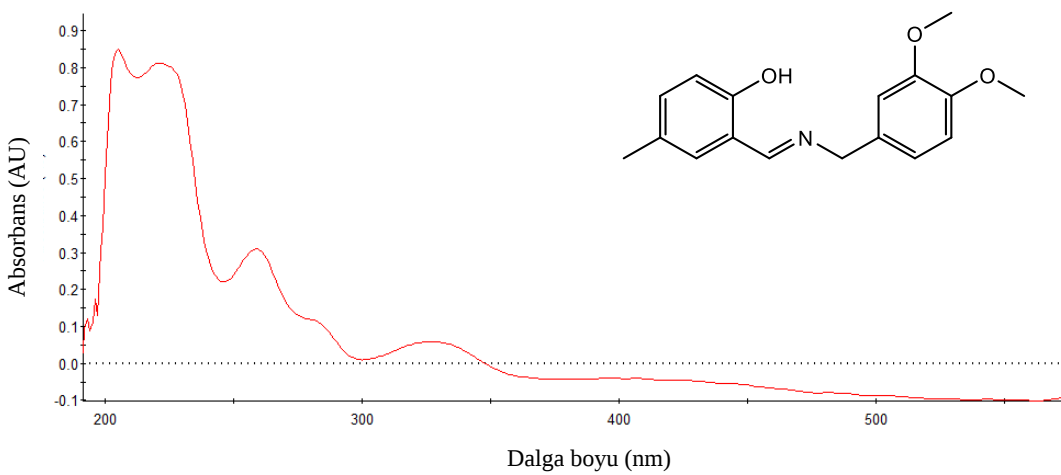


Şekil 3.22. (E)-2-(((3,4-dimetoksibenzil)imino)metil)-4-metilfenol bileşiğinin (IV) sentezi



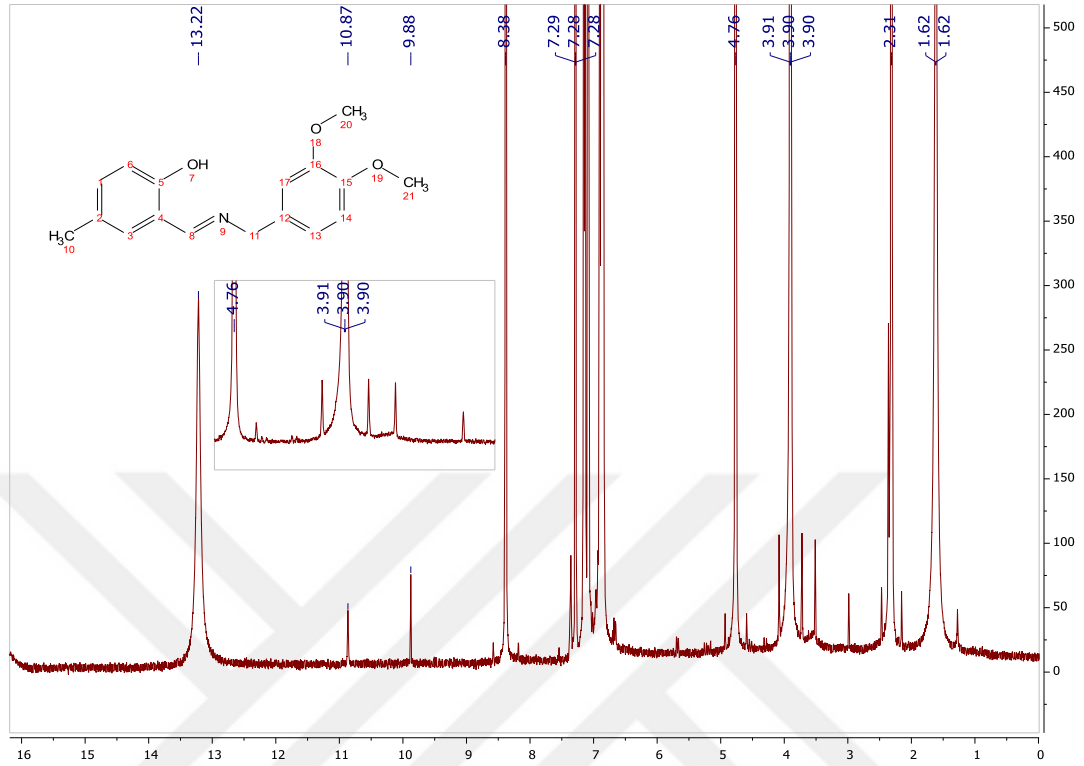
Şekil 3.23. (E)-2-(((3,4-dimetoksibenzil)imino)metil)-4-metilfenol bileşiğinin (IV) FT-IR spektrumu

FT-IR spektrumu (KBr pellet cm^{-1}): 3669 (y, O-H), 2962 (z, aromatik C-H); 2909 (z, alifatik C-H), 1627 (o, C=N), 1589 (o, aromatik C=C), 1261 (ş, aromatik C-O), 1234 (ş, C-N), 1136 (ş, C-O-C). ş: şiddetli, o: orta şiddetli, z: zayıf, y: yayvan.



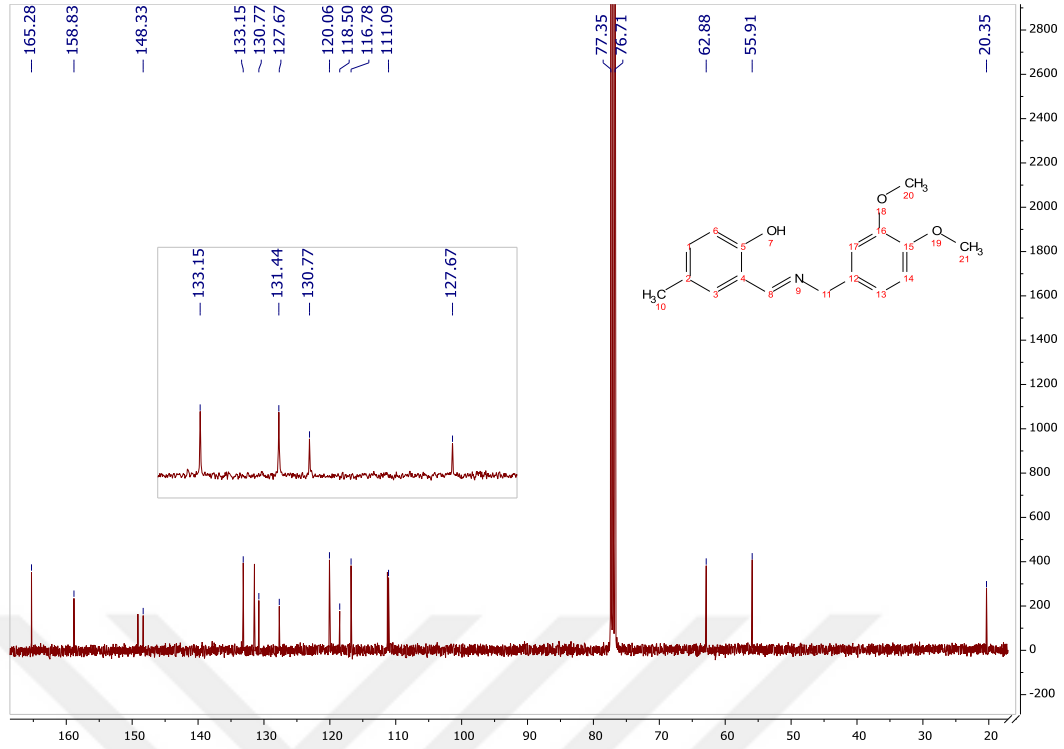
Şekil 3.24. (E)-2-(((3,4-dimetoksibenzil)imino)metil)-4-metilfenol bileşiğinin (IV) UV-Vis spektrumu

UV-Vis soğurma spektrumu ($\lambda_{\text{max/nm}}$, 2×10^{-5} M $\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}$): λ_{max} : 205 nm, 221 nm, 259 nm ve 329 nm.



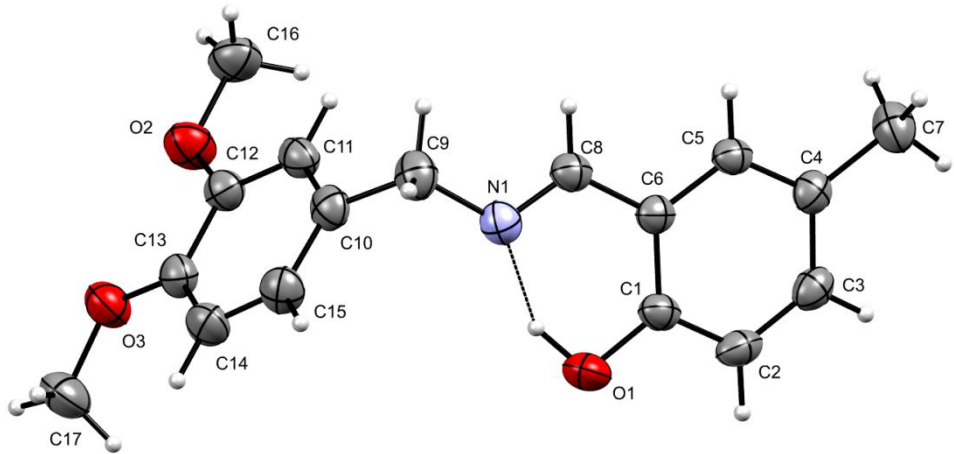
Şekil 3.25. (E)-2-(((3,4-dimetoksibenzil)imino)metil)-4-metilfenol bileşiğinin (IV) ^1H -NMR spektrumu

^1H -NMR spektrumu (CDCl_3 , 400 MHz, standart: TMS, ppm): 13.22: (OH_7); 10.87: ($\text{H-C}_{11}\text{-N}$); 8.38: ($\text{H-C}_8\text{=N}$); 7.29-7.28: (Aromatik H); 4.76: (CH_3); 2.31: (CH_3); 1.62: (CH_3).

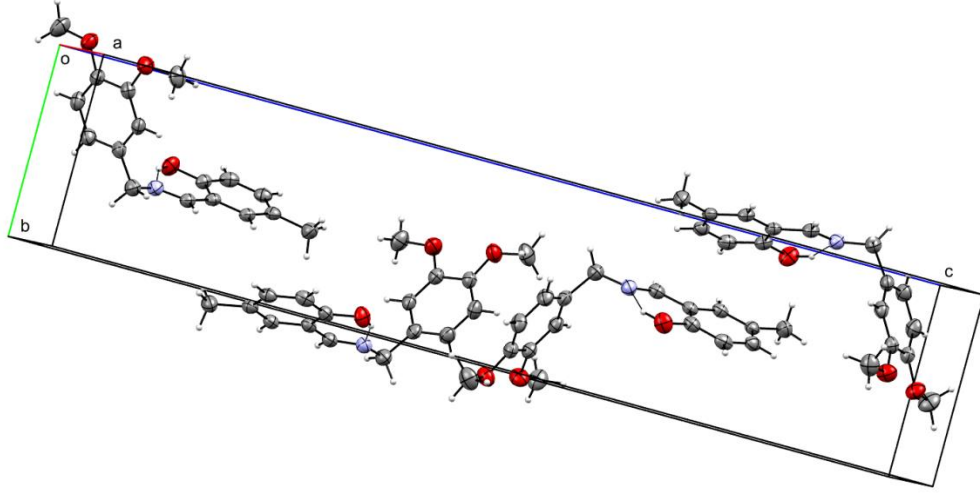


Şekil 3.26. (E)-2-(((3,4-dimetoksibenzil)imino)metil)-4-metilfenol bileşiğinin (IV) ^{13}C -NMR spektrumu

^{13}C -NMR Spektrumu (CDCl_3 , 400 MHz, Standart: TMS, ppm): 165.28: (C_8); 158.83: (C_{11}); 148.33-111.09: (aromatik C'lar); 77.35: (Klorform-d); 62.88: (C_{20}); 55.91: (C_{21}); 20.35: (C_{10}).



Şekil 3.27. (E)-2-(((3,4-dimetoksibenzil)imino)metil)-4-metilfenol bileşiğinin (IV) ortep yapısı



Şekil 3.28. (E)-2-(((3,4-dimetoksibenzil)imino)metil)-4-metilfenol bileşiğinin (IV) birim hücre yapısı

Tablo 3.7. (E)-2-(((3,4-dimetoksibenzil)imino)metil)-4-metilfenol bileşığının (IV) kristal yapı verileri

Kristal Özellikleri	
Kimyasal Formül	C ₁₇ H ₁₉ NO ₃
Molekül Ağırlığı (M _r)	285.33
Kristal Sistemi	Ortorombik
Uzay Grubu	P2 ₁ 2 ₁ 2 ₁
Birim Hücre Parametreleri (Å)	a=5.9204 (3), b= 7.2934 (4), c=34.9265 (19)
Birim Hücre Hacmi (Å ³)	1508.12 (14)
Birim Hücredeki Molekül Sayısı	4
Hesaplanan Yoğunluk (Mg.m ⁻³)	1.257 Mg m ⁻³
Çizgisel Soğurma Katsayısı (mm ⁻¹)	0.09
Boyut/Renk/Biçim	0.63 × 0.47 × 0.31 / Yeşil / Prizmatik
Veri Toplama	
Veriler STOE IPDS-2 kırınım metre sisteminde ω-taraması yöntemi ile toplandı.	
X-Işını ve Dalga Boyu (Å)	MoK _α , λ=0.71073 Å
Monokromatör	Grafit
Veri toplama sıcaklığı	296 K
F ₀₀₀	608
Gözlenen yansıma sayısı	2119
Bağımsız yansıma sayısı	2522
Soğurma düzeltmesi	İntegrasyon
Geçirgenlik Faktörü	T _{min} =0.952, T _{max} =0.975
R _{int}	0.030
Verilerin Arıtılması	
Kullanılan Programlar	SHELXS97, SHELXL97
Yapı Çözülmesi	Direkt Metotlar
Yapı Arıtımı	Tam matris (F ²)'ye göre
Ağırlık Fonksiyonu	1/σ(F ²)
Hidrojen Atomlarının Yerleştirilmesi	Geometrik ve izotropik arıtım
h, k, l Aralığı	-6<h<6, -8<k<8, -40<l<40
Parametre Sayısı	195
S(F ²)	1.03
R	0.035
wR ₂	0.088
Δρ _{max} , Δρ _{min} (e/Å ³)	0.15, -0.15

Tablo 3.8. (E)-2-(((3,4-dimetoksibenzil)imino)metil)-4-metilfenol bileşiği (IV) için bağ uzunlukları, bağ açıları ve torsiyon açıları

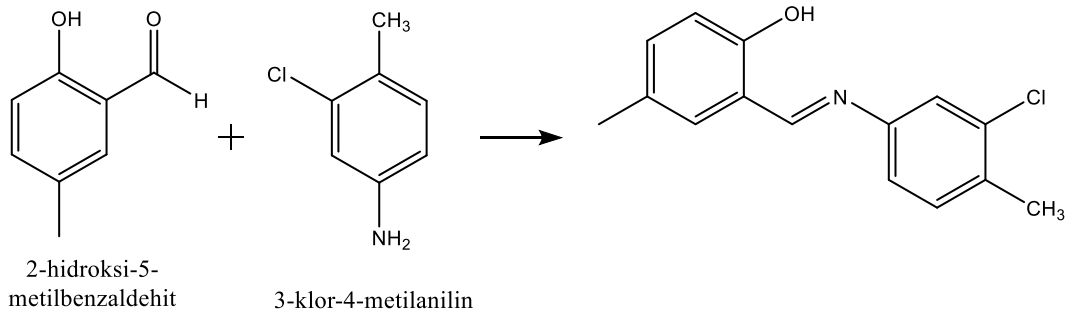
Bağ Yapan Atomlar	Bağ Uzunluğu (Å) ve Açısı	Bağ Yapan Atomlar	Bağ Uzunluğu (Å) ve Açısı
O1—C1	1.354 (3)	C11—H11	0.9300
O1—H1	1.00 (4)	C12—C13	1.398 (3)
O2—C12	1.368 (3)	C13—C14	1.380 (4)
O2—C16	1.424 (3)	C3—C2	1.372 (3)
O3—C13	1.357 (3)	C3—H3	0.9300
O3—C17	1.422 (3)	C14—C15	1.381 (4)
N1—C8	1.274 (3)	C14—H14	0.9300
N1—C9	1.458 (3)	C2—H2	0.9300
C5—C4	1.385 (3)	C15—H15	0.9300
C5—C6	1.395 (3)	C9—H9A	0.9700
C5—H5	0.9300	C9—H9B	0.9700
C6—C1	1.401 (3)	C7—H7A	0.9600
C6—C8	1.457 (3)	C7—H7B	0.9600
C4—C3	1.382 (3)	C7—H7C	0.9600
C4—C7	1.505 (3)	C16—H16A	0.9600
C8—H8	0.9300	C16—H16B	0.9600
C10—C15	1.375 (4)	C16—H16C	0.9600
C10—C11	1.388 (3)	C17—H17A	0.9600
C10—C9	1.504 (3)	C17—H17B	0.9600
C1—C2	1.387 (3)	C17—H17C	0.9600
C11—C12	1.380 (3)		
C1—O1—H1	104 (2)	C15—C14—C13	120.6 (2)
C12—O2—C16	117.9 (2)	C15—C14—H14	119.7
C13—O3—C17	117.2 (2)	C13—C14—H14	119.7
C8—N1—C9	119.2 (2)	C3—C2—C1	120.2 (2)
C4—C5—C6	122.1 (2)	C3—C2—H2	119.9
C4—C5—H5	118.9	C1—C2—H2	119.9
C6—C5—H5	118.9	C10—C15—C14	121.1 (2)
C5—C6—C1	118.9 (2)	C10—C15—H15	119.5
C5—C6—C8	119.7 (2)	C14—C15—H15	119.5
C1—C6—C8	121.3 (2)	N1—C9—C10	109.4 (2)
C5—C4—C3	117.2 (2)	N1—C9—H9A	109.8
C5—C4—C7	120.5 (2)	C10—C9—H9A	109.8
C3—C4—C7	122.3 (2)	N1—C9—H9B	109.8
N1—C8—C6	122.0 (2)	C10—C9—H9B	109.8
N1—C8—H8	119.0	H9A—C9—H9B	108.3
C6—C8—H8	119.0	C4—C7—H7A	109.5
C15—C10—C11	118.4 (2)	C4—C7—H7B	109.5
C15—C10—C9	120.9 (2)	H7A—C7—H7B	109.5
C11—C10—C9	120.6 (2)	C4—C7—H7C	109.5
O1—C1—C2	119.6 (2)	H7A—C7—H7C	109.5
O1—C1—C6	121.2 (2)	H7B—C7—H7C	109.5

C2—C1—C6	119.2 (2)	O2—C16—H16A	109.5
C12—C11—C10	121.2 (2)	O2—C16—H16B	109.5
C12—C11—H11	119.4	H16A—C16—H16B	109.5
C10—C11—H11	119.4	O2—C16—H16C	109.5
O2—C12—C11	125.0 (2)	H16A—C16—H16C	109.5
O2—C12—C13	115.2 (2)	H16B—C16—H16C	109.5
C11—C12—C13	119.8 (2)	O3—C17—H17A	109.5
O3—C13—C14	125.0 (2)	O3—C17—H17B	109.5
O3—C13—C12	116.2 (2)	H17A—C17—H17B	109.5
C14—C13—C12	118.8 (2)	O3—C17—H17C	109.5
C2—C3—C4	122.3 (2)	H17A—C17—H17C	109.5
C2—C3—H3	118.8	H17B—C17—H17C	109.5
C4—C3—H3	118.8		
C4—C5—C6—C1	−0.3 (3)	C17—O3—C13—C12	175.1 (2)
C4—C5—C6—C8	−177.21 (19)	O2—C12—C13—O3	1.5 (3)
C6—C5—C4—C3	1.0 (3)	C11—C12—C13—O3	−178.1 (2)
C6—C5—C4—C7	−179.2 (2)	O2—C12—C13—C14	−178.8 (2)
C9—N1—C8—C6	−176.09 (19)	C11—C12—C13—C14	1.6 (3)
C5—C6—C8—N1	−177.2 (2)	C5—C4—C3—C2	−1.2 (3)
C1—C6—C8—N1	5.9 (3)	C7—C4—C3—C2	179.1 (2)
C5—C6—C1—O1	179.94 (19)	O3—C13—C14—C15	178.5 (2)
C8—C6—C1—O1	−3.2 (3)	C12—C13—C14—C15	−1.2 (4)
C5—C6—C1—C2	−0.4 (3)	C4—C3—C2—C1	0.5 (3)
C8—C6—C1—C2	176.46 (19)	O1—C1—C2—C3	180.0 (2)
C15—C10—C11—C12	−1.8 (4)	C6—C1—C2—C3	0.3 (3)
C9—C10—C11—C12	175.0 (2)	C11—C10—C15—C14	2.3 (4)
C16—O2—C12—C11	1.0 (4)	C9—C10—C15—C14	−174.5 (2)
C16—O2—C12—C13	−178.5 (2)	C13—C14—C15—C10	−0.8 (4)
C10—C11—C12—O2	−179.7 (2)	C8—N1—C9—C10	124.7 (2)
C10—C11—C12—C13	−0.1 (3)	C15—C10—C9—N1	85.3 (3)
C17—O3—C13—C14	−4.7 (4)	C11—C10—C9—N1	−91.5 (3)

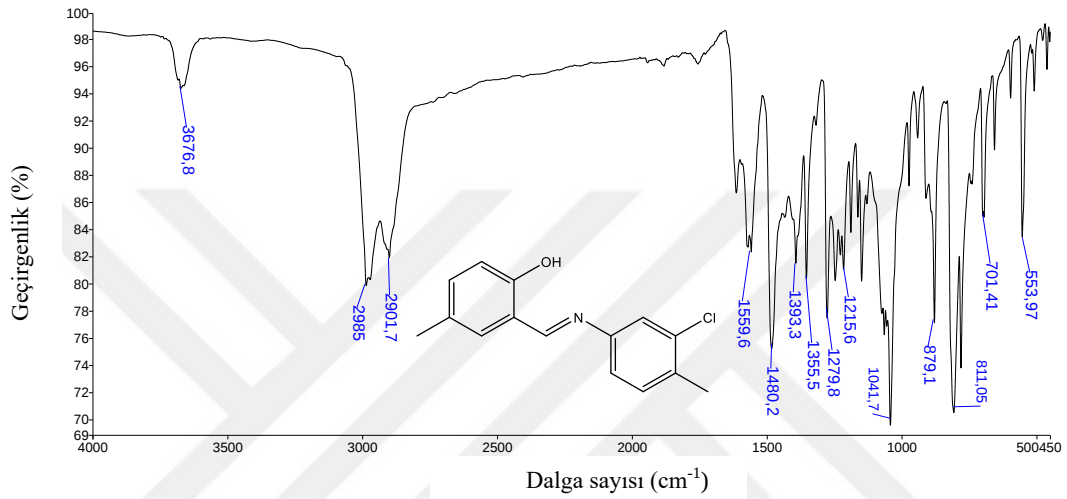
3.3.5. (E)-2-(((3-klor-4-metilfenil)imino)metil)-4-metilfenol Bileşiğinin (V)

Sentezi

50 mL'lik balon içerisinde 2-hidroksi-5-metilbenzaldehit 13.8 mg (0.1 mmol) 10 mL mutlak etil alkolde çözüldü. Daha sonra üzerine 10 mL mutlak etil alkolde 3-klor-4-metilanilin 14.1 mg (0.1 mmol) çözülerek ilave edildi. Sonra çözelti 14 saat geri soğutucu altında kaynatıldı. Tepkime sonunda etil alkol buharlaştırıldı. Elde edilen (E)-2-(((3-klor-4-metilfenil)imino)metil)-4-metilfenol bileşiği etanol-klorform (1:1) karışımında yavaş buharlaştırma yöntemiyle oda sıcaklığında kristallendirildi. Elde edilen kristalin yapısı IR, UV-Vis, ¹H-NMR, ¹³C-NMR ve X-Işını kırınımı metotlarıyla aydınlatıldı. Verim: %65, E.N.: 110-112°C.

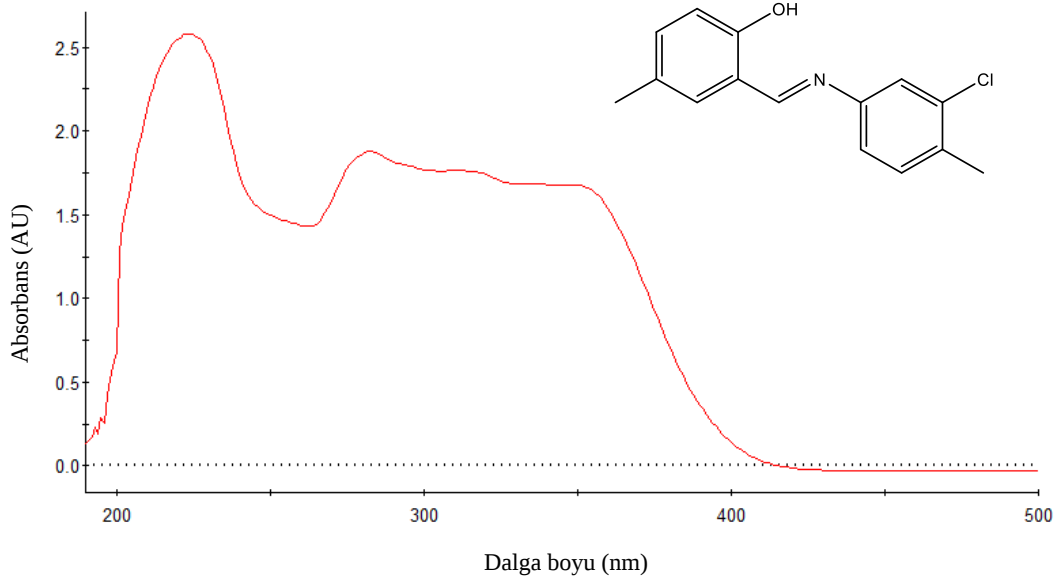


Şekil 3.29. (E)-2-(((3-klor-4-metilfenil)imino)metil)-4-metilfenol bileşiğinin (V) sentezi



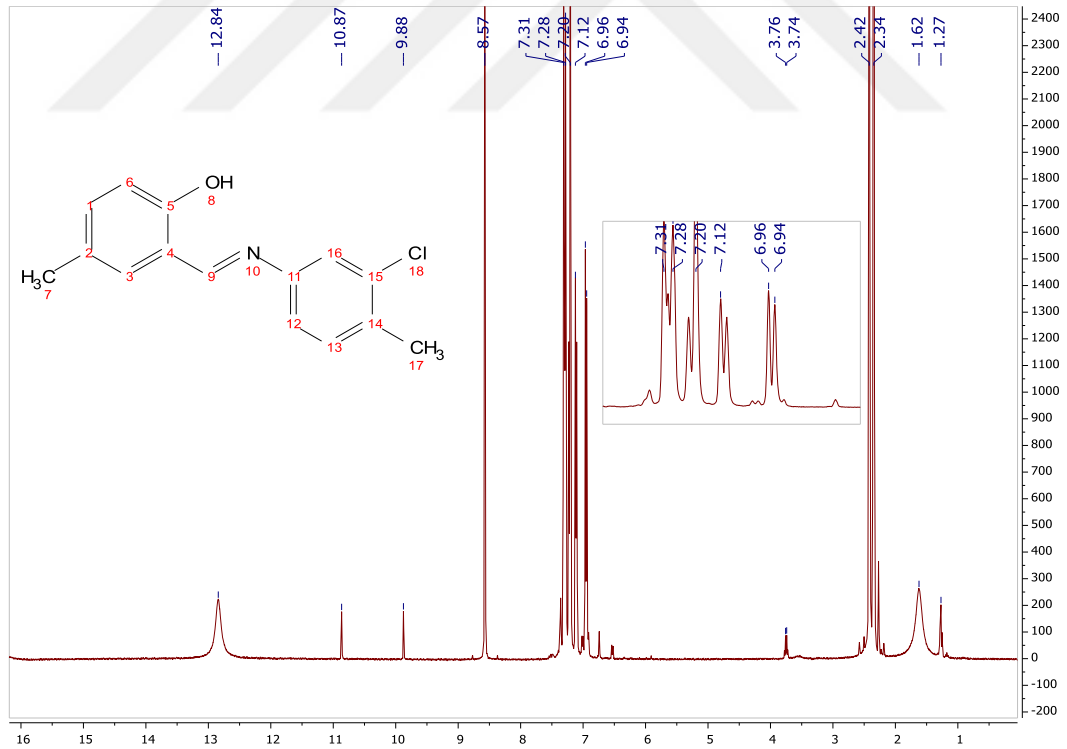
Şekil 3.30. (E)-2-(((3-klor-4-metilfenil)imino)metil)-4-metilfenol bileşiğinin (V) FT-IR spektrumu

FT-IR spektrumu (KBr pelletcm⁻¹): 3676 (o, O-H), 2985 (o, aromatik C-H), 2901 (o, alifatik C-H), 1614 (o, C=N), 1559 (ş, aromatik C=C), 1355 (ş, aromatik C-O), 1279 (ş, C-N), 1041 (ş, C-Cl). ş: şiddetli, o: orta şiddetli, z: zayıf, y:yayvan.



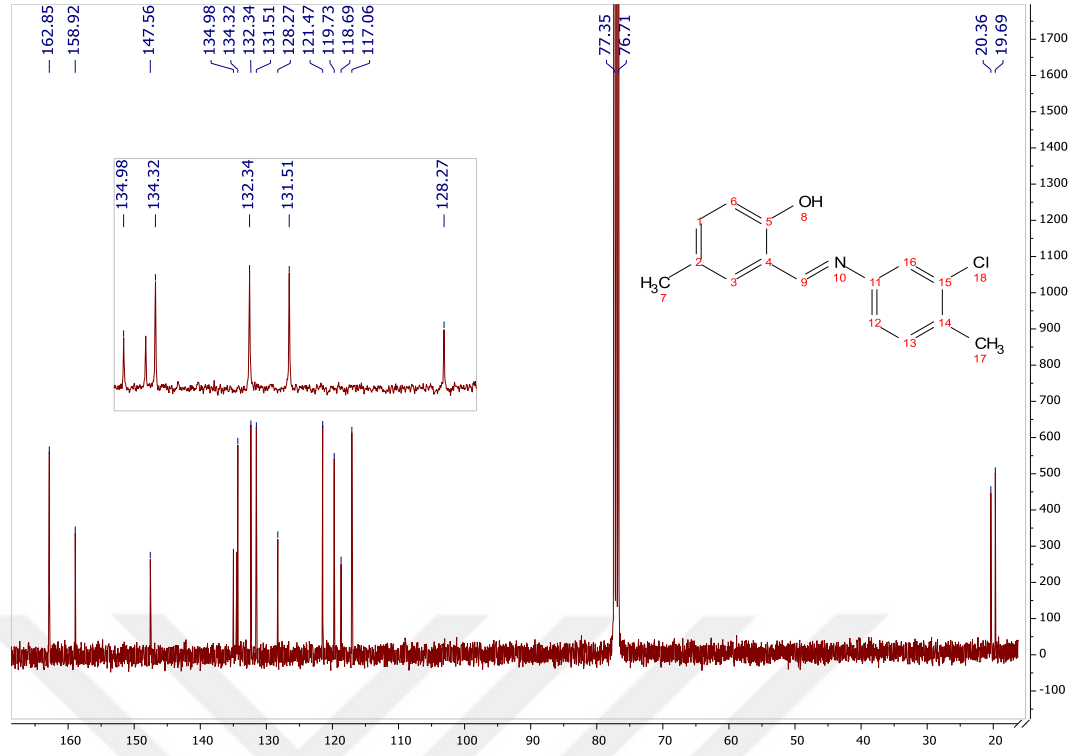
Şekil 3.31. (E)-2-(((3-klor-4-metilfenil)imino)metil)-4-metilfenol bileşiğinin (V) UV-Vis spektrumu

UV-Vis soğurma spektrumu ($\lambda_{\max}/\text{nm}$, 2×10^{-5} M $\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}$): $\lambda_{\max}$: 223 nm, 282 nm, 313nm ve 352 nm.



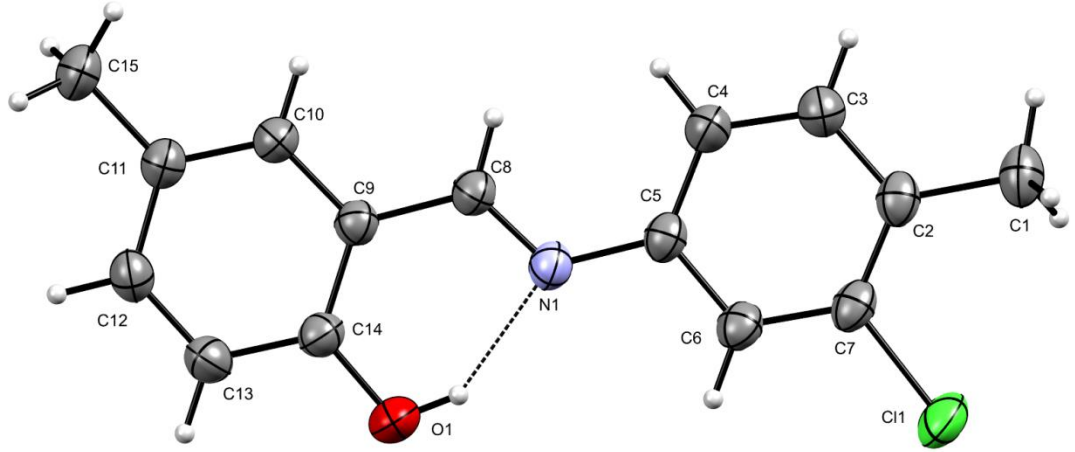
Şekil 3.32. (E)-2-(((3-klor-4-metilfenil)imino)metil)-4-metilfenol bileşiğinin (V) ^1H -NMR spektrumu

^1H -NMR spektrumu (CDCl_3 , 400 MHz, standart: TMS, ppm): 12.84: (OH_8); 10.87: ($\text{H-C}_9=\text{N}$); 9.88-6.94: (Aromatik H); 2.42: (CH_3); 1.62: (CH_3).

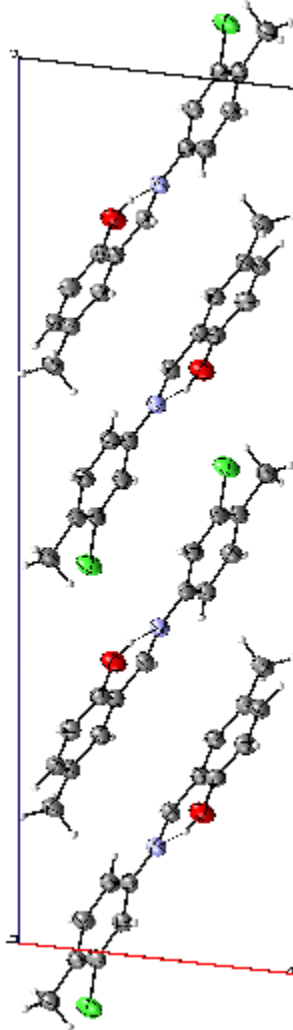


Şekil 3.33. (E)-2-(((3-klor-4-metilfenil)imino)metil)-4-metilfenol bileşiğinin (V) ¹³C-NMR spektrumu

¹³C-NMR Spektrumu (CDCl₃, 400 MHz, Standart: TMS, ppm): 162.85: (C₉); 158.92-117.06: (Aromatik C'lar); 77.35: (Klorform-d); 20.36: (C₇) ; 19.69: (C₁₇).



Şekil 3.34. (E)-2-(((3-klor-4-metilfenil)imino)metil)-4-metilfenol bileşiğinin (V) ortep yapısı



Şekil 3.35. (E)-2-(((3-klor-4-metilfenil)imino)metil)-4-metilfenol bileşiğinin (V) birim hücre yapısı

Tablo 3.9. (E)-2-(((3-klor-4-metilfenil)imino)metil)-4-metilfenol bileşiminin (V) kristal yapı verileri

Kristal Özellikleri	
Kimyasal Formül	C ₁₅ H ₁₄ ClNO
Molekül Ağırlığı (M _r)	259.72
Kristal Sistemi	Monoklinik,
Uzay Grubu	P2 ₁ /c
Birim Hücre Parametreleri (Å)	a=8.0534 (5), b=6.3764 (3), c=25.3657 (16)
Birim Hücre Hacmi (Å ³)	1294.47 (13)
Birim Hücredeki Molekül Sayısı	4
Hesaplanan Yoğunluk (Mg.m ⁻³)	1.333
Çizgisel Soğurma Katsayısı (mm ⁻¹)	0.28
Boyut/Renk/Biçim	0.63 × 0.47 × 0.31 / Turuncu / Prizmatik
Veri Toplama	
Veriler STOE IPDS-2 kırınım metre sisteminde ω-taraması yöntemi ile toplandı.	
X-Işını ve Dalga Boyu (Å)	MoK _α , λ=0.71073 Å
Monokromatör	Grafit
Veri toplama sıcaklığı	293 K
F ₀₀₀	544
Gözlenen yansıma sayısı	2132
Bağımsız yansıma sayısı	3693
Soğurma düzeltmesi	İntegrasyon
Geçirgenlik Faktörü	T _{min} =0.950, T _{max} =0.973
R _{int}	0.045
Verilerin Arıtılması	
Kullanılan Programlar	SHELXS97, SHELXL97
Yapı Çözülmesi	Direkt Metotlar
Yapı Arıtımı	Tam matris (F ²)'ye göre
Ağırlık Fonksiyonu	1/σ(F ²)
Hidrojen Atomlarının Yerleştirilmesi	Geometrik ve izotropik arıtım
h, k, l Aralığı	-11<h<11, -8<k<8, -35<l<35
Parametre Sayısı	166
S(F ²)	0.97
R	0.050
wR ₂	0.164
Δρ _{max} , Δρ _{min} (e/Å ³)	0.25, - 0.32

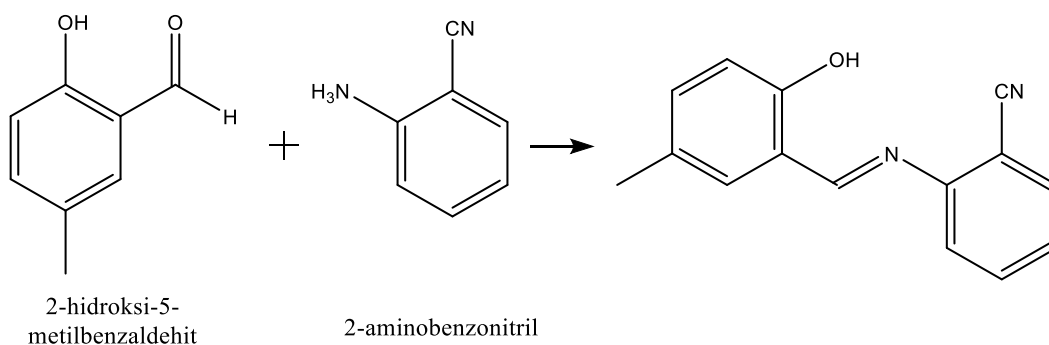
Tablo 3.10. (E)-2-(((3-klor-4-metilfenil)imino)metil)-4-metilfenol bileşiği (V) için bağ uzunlukları, bağ açıları ve torsiyon açıları

Bağ Yapan Atomlar	Bağ Uzunluğu (Å) ve Açısı	Bağ Yapan Atomlar	Bağ Uzunluğu (Å) ve Açısı
C11-C7	1.737 (2)	C11-C12	1.396 (3)
O1-C14	1.354 (2)	C11-C15	1.507 (3)
O1-H1	0.8200	C2-C3	1.392 (3)
N1-C8	1.279 (2)	C2-C1-	1.505 (3)
N1-C5	1.417 (2)	C3-C4	1.375 (3)
C9-C10	1.396 (2)	C3-H3	0.9300
C9-C14	1.406 (3)	C4-H4	0.9300
C9-C8	1.449 (3)	C12-C13	1.371 (3)
C5-C6	1.382 (3)	C12-H12	0.9300
C5-C4	1.397 (3)	C13-H13	0.9300
C10-C11	1.380 (3)	C15-H15A	0.9600
C10-H10	0.9300	C15-H15B	0.9600
C6-C7	1.387 (3)	C15-H15C	0.9600
C6-H6	0.9300	C1-H1A	0.9600
C8-H8	0.9300	C1-h1b	0.9600
C7-C2-	1.383 (3)	C1-H1C	0.9600
C14-C13	1.386 (3)		
C14-O1-H1	109.5	C7-C2-C1-	123.1 (2)
C8-N1-C5	122.12 (17)	C3-C2-C1-	120.6 (2)
C10-C9-C14	118.60 (17)	C4-C3-C2	122.6 (2)
C10-C9-C8	119.53 (17)	C4-C3-H3	118.7
C14-C9-C8	121.82 (16)	C2-C3 H3	118.7
C6-C5-C4	118.51 (18)	C3-C4-C5	120.05 (19)
C6-C5-N1	116.20 (18)	C3-C4-H4	120.0
C4-C5-N1	125.30 (17)	C5-C4-H4	120.0
C11-C10-C9	122.60 (18)	C13-C12-C11	122.05 (18)
C11-C10-H10	118.7	C13-C12-H12	119.0
C9-C10-H10	118.7	C11 ve C12-H12	119.0
C5-C6-C7	120.1 (2)	C12-C13-C14	120.38 (19)
C5-C6-H6	119.9	C12-C13-H13	119.8
C7-C6-H6	119.9	C14-C13-H13	119.8
N1-C8-C9	121.77 (18)	C11-C15-H15A	109.5
N1-C8-H8	119.1	C11-C15-H15B	109.5
C9-C8-H8	119.1	H15A-C15-H15B	109.5
C2-C7-C6	122.52 (18)	C11-C15-H15C	109.5
C2-C7-Cl1	119.48 (15)	H15A-C15-H15C	109.5
C6-C7-Cl1	118.00 (17)	H15B-C15-H15C	109.5
O1-C14-C13	118.68 (18)	C2-C1-H1A	109.5
O1-C14-C9	122.01 (17)	C2-C1-h1b	109.5
C13-C14-C9	119.30 (17)	H1A C1-h1b	109.5
C10-C11 ve C12	117.05 (18)	C2-C1-H1C	109.5
C10-C11-C15	121.50 (19)	H1A C1-H1C	109.5

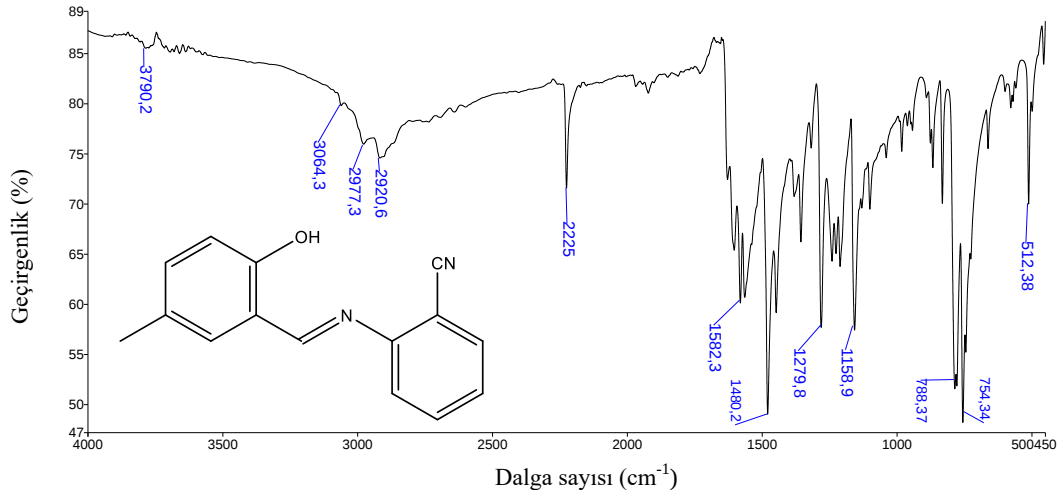
C12-C11-C15	121.42 (18)	H1b C1-H1C	109.5
C7-C2-C3	116.24 (18)		
C8-N1-C5-C6	170.57 (18)	C9-C10-C11-C15	177.57 (19)
C8-N1-C5-C4	- 9.6 (3)	C6-C7-C2-C3	- 0.2 (3)
C14-C9-C10-C11	1.4 (3)	Cl1-C7-C2-C3	- 179.35 (16)
C8-C9-C10-C11	- 176.22 (18)	C6-C7-C2-C1-	179.2 (2)
C4-C5-C6-C7	0.5 (3)	Cl1-C7-C2-C1-	0.0 (3)
N1-C5-C6-C7	- 179.64 (17)	C7-C2-C3-C4	0.4 (3)
C5-N1-C8-C9	- 177.38 (17)	C1-C2-C3-C4	- 179.0 (2)
C10-C9-C8-N1	179.42 (18)	C2-C3-C4-C5	- 0.1 (3)
C14-C9-C8-N1	1.8 (3)	C6-C5-C4-C3	- 0.3 (3)
C5-C6-C7-C2	- 0.3 (3)	N1-C5-C4-C3	179.8 (2)
C5-C6-C7-a Cl1	178.93 (15)	C10-C11 ve C12-C13	- 0.7 (3)
C10-C9-C14-O1	179.47 (19)	C15-C11 ve C12-C13	- 178.5 (2)
C8-C9-C14-O1	- 2.9 (3)	C11 ve C12-C13 ve C14	0.5 (3)
C10-C9-C14-C13	- 1.6 (3)	O1-C14-C13-C12	179.66 (19)
C8-C9-C14-C13	175.99 (19)	C9-C14-C13-C12	0.7 (3)
C9-C10-C11-C12	- 0.3 (3)		

3.3.6. (E)-2-((2-hidroksi-5-metilbenziliden)amino)benzonitril Bileşiğinin (VI) Sentezi

50 mL'lik balon içerisinde 2-hidroksi-5-metilbenzaldehit 13.8 mg (0.1 mmol) 10 mL mutlak etil alkolde çözüldü. Daha sonra üzerine 10 mL mutlak etil alkolde 2-aminobenzonitril 11.8 mg (0.1 mmol) çözülerek ilave edildi. Sonra çözelti 14 saat geri soğutucu altında kaynatıldı. Tepkime sonunda etil alkol buharlaştırıldı. Elde edilen (E)-2-((2-hidroksi-5-metilbenziliden)amino)benzonitril bileşiği etanol-klorform (1:1) karışımında yavaş buharlaştırma yöntemiyle oda sıcaklığında kristallendirildi. Elde edilen kristalin yapısı IR, UV-Vis, ¹H-NMR, ¹³C-NMR ve X-Işını kırınımı metotlarıyla aydınlatıldı. Verim: %60, E.N.: 139-141°C.

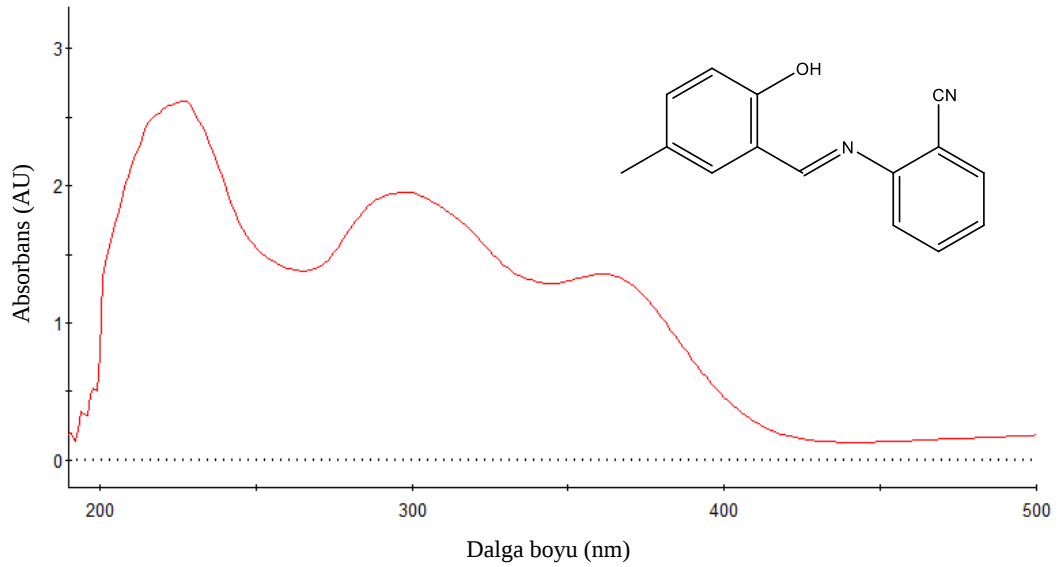


Şekil 3.36. (E)-2-((2-hidroksi-5-metilbenziliden)amino)benzonitril bileşiğinin (VI) sentezi



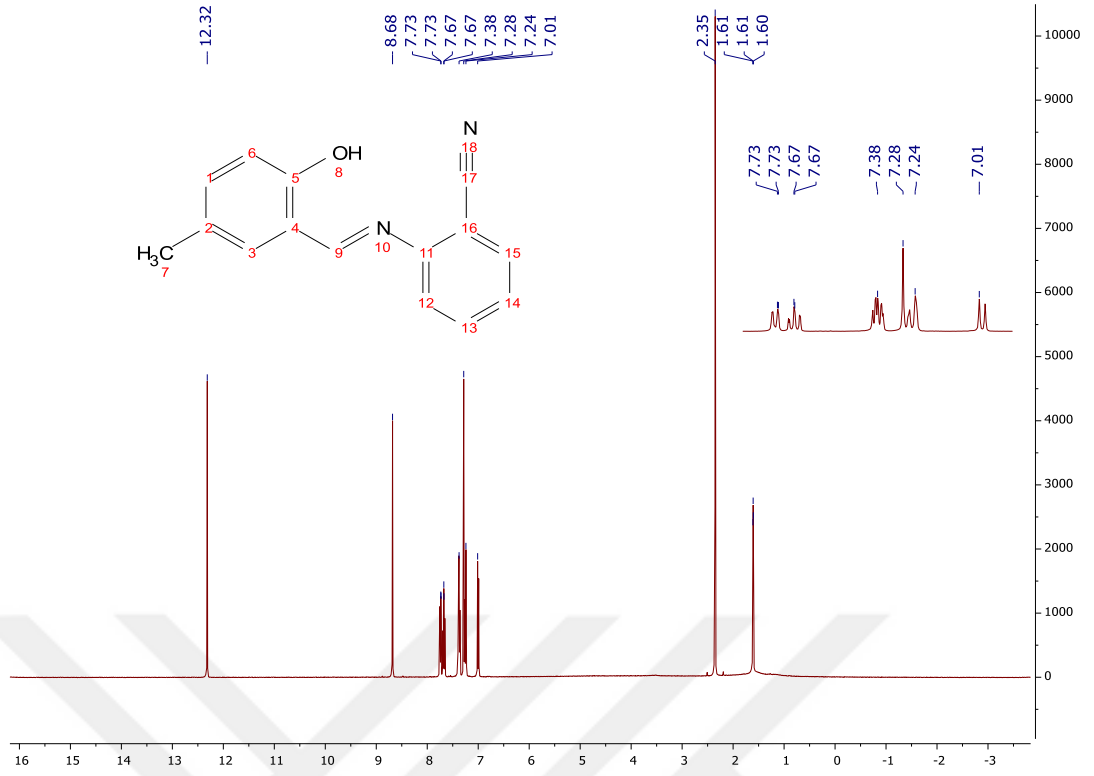
Şekil 3.37. (E)-2-((2-hidroksi-5-metilbenziliden)amino)benzonitril bileşiğinin (VI) FT-IR spektrumu

FT-IR spektrumu (KBr pellet cm^{-1}): 3790 (z, O-H), 2977 (z, aromatik C-H), 2920 (z, alifatik C-H), 2225 (o, $\text{C}\equiv\text{N}$), 1628 (o, $\text{C}=\text{N}$), 1582 (ş, aromatik $\text{C}=\text{C}$), 1480 (ş, aromatik C-O), 1279 (ş, C-N). ş: şiddetli, o: orta şiddetli, z: zayıf, y: yayvan.



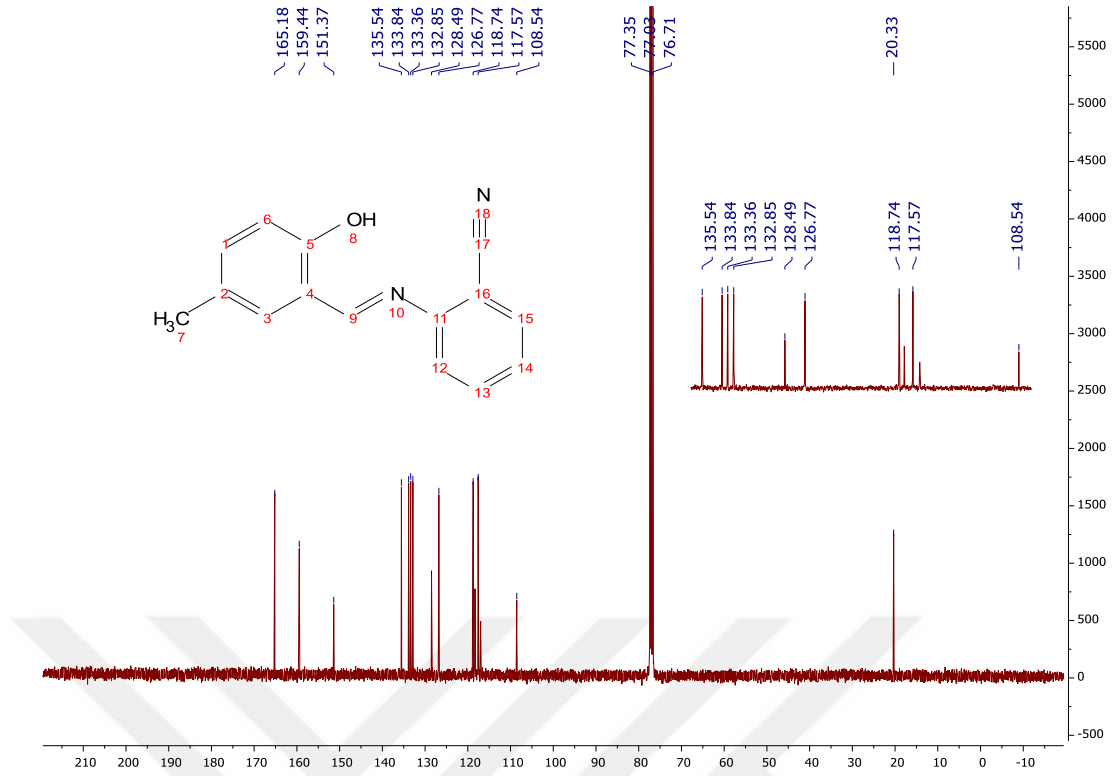
Şekil 3.38. (E)-2-((2-hidroksi-5-metilbenziliden)amino)benzonitril bileşiğinin (VI) UV-Vis spektrumu

UV-Vis soğurma spektrumu ($\lambda_{\text{max/nm}}$, 2×10^{-5} M $\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}$): λ_{max} : 217 nm, 275 nm ve 352 nm.



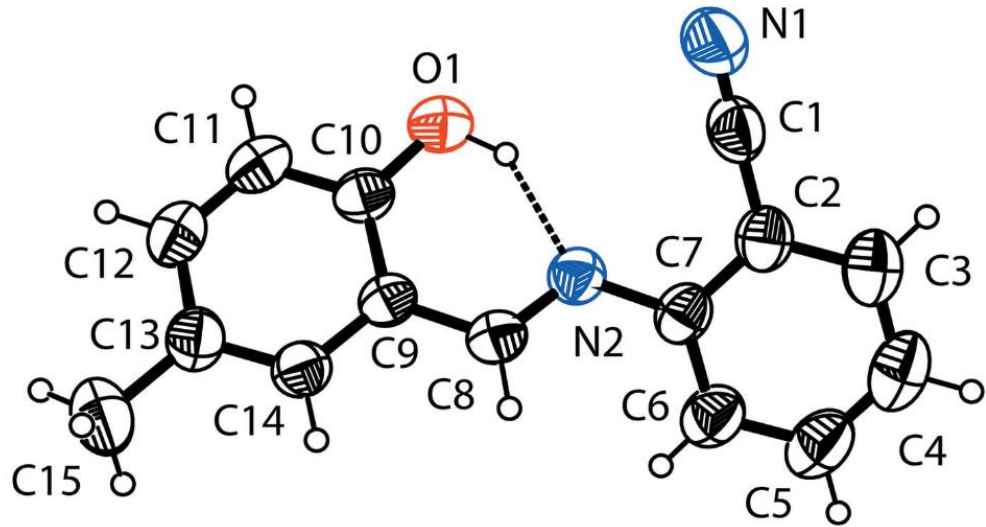
Şekil 3.39. (E)-2-((2-hidroksi-5-metilbenziliden)amino)benzonitril bileşiminin (VI) $^1\text{H-NMR}$ spektrumu

$^1\text{H-NMR}$ spektrumu (CDCl_3 , 400 MHz, standart: TMS, ppm): 12.32: (OH_8); 8.68: ($\text{H-C}_9=\text{N}$); 7.73-7.01: (Aromatik H); 2.35: (CH_3).

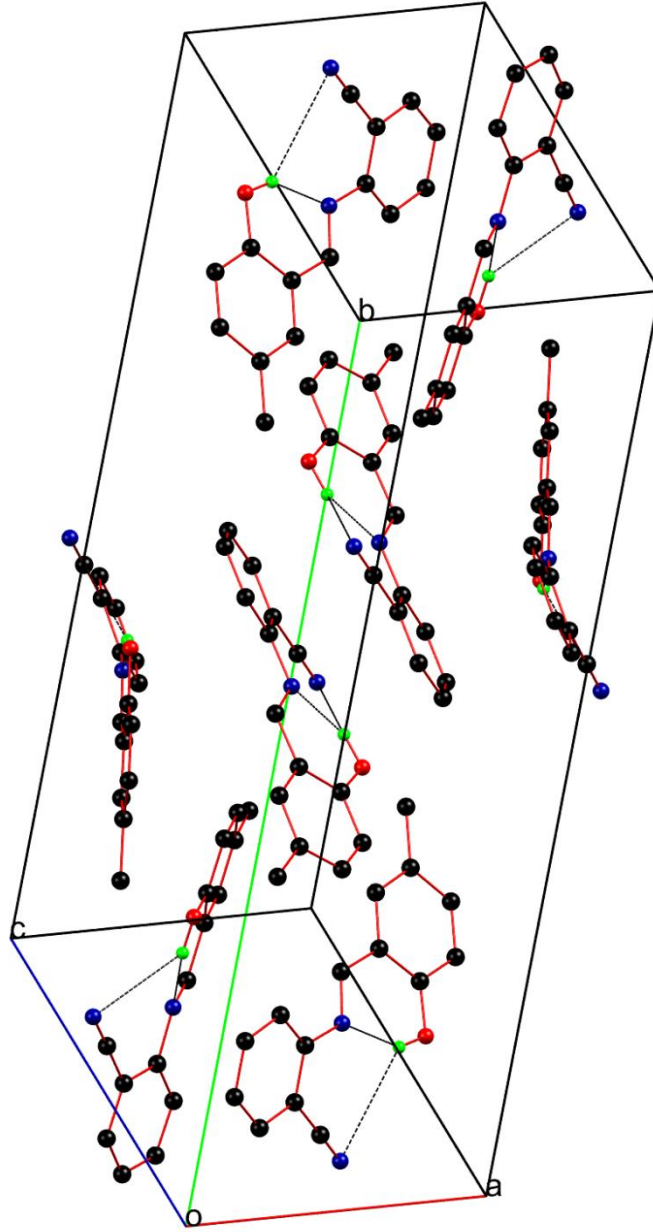


Şekil 3.40. (E)-2-((2-hidroksi-5-metilbenziliden)amino)benzonitril bileşiğinin (VI) ^{13}C -NMR spektrumu

^{13}C -NMR Spektrumu (CDCl_3 , 400 MHz, Standart: TMS, ppm): 165.18: (C_9); 159.44: (C_{17}) ; 135.54-108.54: (Aromatik C'lar); 77.35: (Klorform-d); 20.33:(C_7).



Şekil 3.41. (E)-2-((2-hidroksi-5-metilbenziliden)amino)benzonitril bileşiğinin (VI) ortepe yapısı



Şekil 3.42. (E)-2-((2-hidroksi-5-metilbenziliden)amino)benzonitril bileşiğinin (VI) birim hücre yapısı

Tablo 3.11. (E)-2-((2-hidroksi-5-metilbenziliden)amino)benzonitril bileşiminin (VI) kristal yapı verileri

Kristal Özellikleri	
Kimyasal Formül	C ₁₅ H ₁₂ N ₂ O
Molekül Ağırlığı (M _r)	236.27
Kristal Sistemi	Ortorombik
Uzay Grubu	<i>Pbca</i>
Birim Hücre Parametreleri (Å)	7.8139 (3), 27.047 (1), 11.7683 (5)
Birim Hücre Hacmi (Å ³)	2487.14 (17)
Birim Hücredeki Molekül Sayısı	8
Hesaplanan Yoğunluk (Mg.m ⁻³)	1.262
Çizgisel Soğurma Katsayısı (mm ⁻¹)	0.08
Boyut/Renk/Biçim	0.73 × 0.42 × 0.24 / Prizmatik / Renksiz

Veri Toplama

Veriler STOE IPDS-2 kırınım metre sisteminde ω -taraması yöntemi ile toplandı.

X-Işını ve Dalga Boyu (Å)	MoK α , $\lambda=0.71073$ Å
Monokromatör	Grafit
Veri toplama sıcaklığı	296 K
F ₀₀₀	992
Gözlenen yansıma sayısı	1552
Bağımsız yansıma sayısı	2270
Soğurma düzeltmesi	İntegrasyon
Geçirgenlik Faktörü	$T_{\min} = 0.951$, $T_{\max} = 0.989$
R _{int}	0.040

Verilerin Arıtılması

Kullanılan Programlar	SHELXS97, SHELXL97
Yapı Çözülmesi	Direkt Metotlar
Yapı Arıtımı	Tam matris (F ²)'ye göre
Ağırlık Fonksiyonu	1/ $\sigma(F^2)$
Hidrojen Atomlarının Yerleştirilmesi	Geometrik ve izotropik arıtım
h, k, l Aralığı	-9<h<9, -32<k<32, -14<l<14
Parametre Sayısı	167
S(F ²)	1.04
R	0.038
wR ₂	0.104
$\Delta\rho_{\max}$, $\Delta\rho_{\min}$ (e/Å ³)	0.10, -0.09

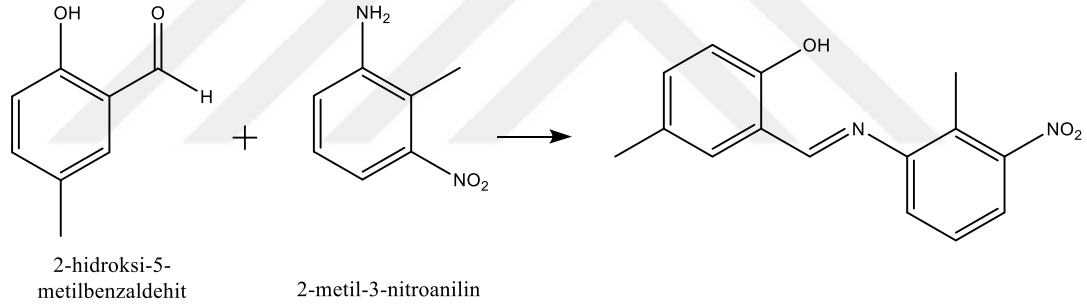
Tablo 3.12. (E)-2-((2-hidroksi-5-metilbenziliden)amino)benzonitril bileşiği (VI) için bağ uzunlukları, bağ açıları ve torsiyon açıları

Bağ Yapan Atomlar	Bağ Uzunluğu (Å) ve Açısı	Bağ Yapan Atomlar	Bağ Uzunluğu (Å) ve Açısı
C1—N1	1.138 (2)	C9—C14	1.3940 (19)
C1—C2	1.436 (3)	C9—C10	1.406 (2)
C2—C3	1.387 (2)	C10—O1	1.3503 (17)
C2—C7	1.393 (2)	C10—C11	1.377 (2)
C3—C4	1.369 (3)	C11—C12	1.371 (2)
C3—H3	0.9300	C11—H11	0.9300
C4—C5	1.371 (3)	C12—C13	1.394 (2)
C4—H4	0.9300	C12—H12	0.9300
C5—C6	1.381 (2)	C13—C14	1.371 (2)
C5—H5	0.9300	C13—C15	1.509 (2)
C6—C7	1.383 (2)	C14—H14	0.9300
C6—H6	0.9300	C15—H15A	0.9600
C7—N2	1.4130 (18)	C15—H15B	0.9600
C8—N2	1.2795 (17)	C15—H15C	0.9600
C8—C9	1.4380 (19)	O1—H1	0.92 (2)
C8—H8	0.9300		
N1—C1—C2	179.2 (2)	C10—C9—C8	122.05 (13)
C3—C2—C7	120.90 (16)	O1—C10—C11	118.18 (14)
C3—C2—C1	119.48 (16)	O1—C10—C9	122.02 (14)
C7—C2—C1	119.62 (14)	C11—C10—C9	119.80 (15)
C4—C3—C2	119.7 (2)	C12—C11—C10	120.16 (15)
C4—C3—H3	120.2	C12—C11—H11	119.9
C2—C3—H3	120.2	C10—C11—H11	119.9
C3—C4—C5	119.78 (19)	C11—C12—C13	122.10 (15)
C3—C4—H4	120.1	C11—C12—H12	119.0
C5—C4—H4	120.1	C13—C12—H12	119.0
C4—C5—C6	121.21 (19)	C14—C13—C12	116.84 (15)
C4—C5—H5	119.4	C14—C13—C15	122.08 (17)
C6—C5—H5	119.4	C12—C13—C15	121.08 (16)
C5—C6—C7	119.87 (18)	C13—C14—C9	123.19 (15)
C5—C6—H6	120.1	C13—C14—H14	118.4
C7—C6—H6	120.1	C9—C14—H14	118.4
C6—C7—C2	118.54 (14)	C13—C15—H15A	109.5
C6—C7—N2	124.92 (15)	C13—C15—H15B	109.5
C2—C7—N2	116.51 (14)	H15A—C15—H15B	109.5
N2—C8—C9	122.03 (13)	C13—C15—H15C	109.5
N2—C8—H8	119.0	H15A—C15—H15C	109.5
C9—C8—H8	119.0	H15B—C15—H15C	109.5
C14—C9—C10	117.90 (14)	C10—O1—H1	109.5
C14—C9—C8	120.05 (13)	C8—N2—C7	121.58 (13)
C7—C2—C3—C4	−0.4 (3)	C14—C9—C10—C11	−1.4 (2)
C1—C2—C3—C4	179.34 (17)	C8—C9—C10—C11	179.69 (14)
C2—C3—C4—C5	1.2 (3)	O1—C10—C11—C12	−179.53 (15)
C3—C4—C5—C6	−0.4 (3)	C9—C10—C11—C12	0.8 (2)
C4—C5—C6—C7	−1.1 (3)	C10—C11—C12—C13	0.4 (3)
C5—C6—C7—C2	1.9 (2)	C11—C12—C13—C14	−0.9 (3)
C5—C6—C7—N2	179.77 (15)	C11—C12—C13—C15	179.52 (18)
C3—C2—C7—C6	−1.1 (2)	C12—C13—C14—C9	0.3 (2)
C1—C2—C7—C6	179.13 (15)	C15—C13—C14—C9	179.81 (17)
C3—C2—C7—N2	−179.21 (14)	C10—C9—C14—C13	0.9 (2)

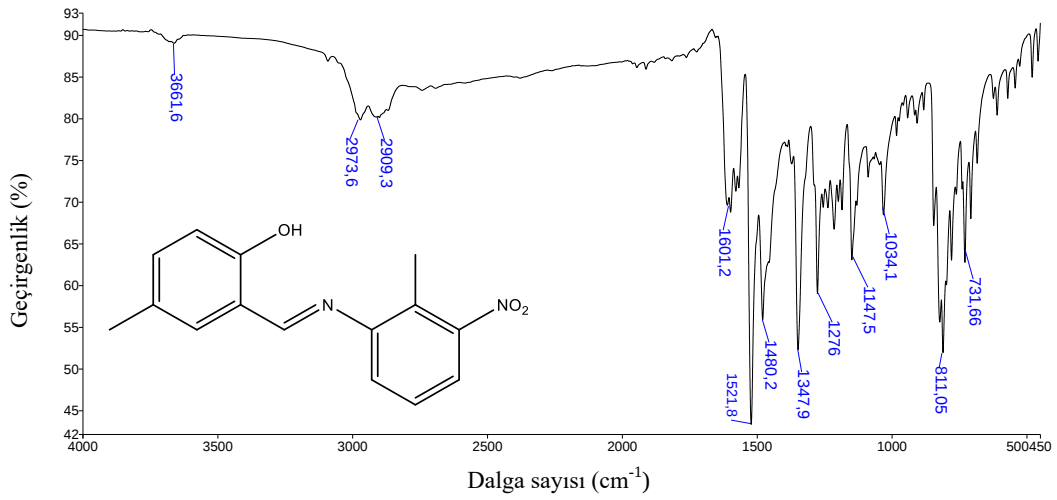
C1—C2—C7—N2	1.1 (2)	C8—C9—C14—C13	179.80 (14)
N2—C8—C9—C14	−178.55 (13)	C9—C8—N2—C7	−178.75 (13)
N2—C8—C9—C10	0.3 (2)	C6—C7—N2—C8	25.3 (2)
C14—C9—C10—O1	178.93 (14)	C2—C7—N2—C8	−156.72 (13)
C8—C9—C10—O1	0.0 (2)		

3.3.7. (E)-4-metil-2-(((2-metil-3-nitrofenil)imino)metil)fenol Bileşiğinin (VII) Sentezi

50 mL'lik balon içerisinde 2-hidroksi-5-metilbenzaldehit 13.8 mg (0.1 mmol) 10 mL mutlak etil alkolde çözüldü. Daha sonra üzerine 10 mL mutlak etil alkolde 2-metil-3-nitroanilin 15.2 mg (0.1 mmol) çözülerek ilave edildi. Sonra çözelti 14 saat geri soğutucu altında kaynatıldı. Tepkime sonunda etil alkol buharlaştırıldı. Elde edilen (E)-4-metil-2-(((2-metil-3-nitrofenil)imino)metil)fenol bileşiği etanol-klorform (1:1) karışımında yavaş buharlaştırma yöntemiyle oda sıcaklığında kristallendirildi. Elde edilen kristalin yapısı IR, UV-Vis, ¹H-NMR, ¹³C-NMR ve X-Işını kırınımı metotlarıyla aydınlatıldı. Verim: %65, E.N.: 137-139°C.

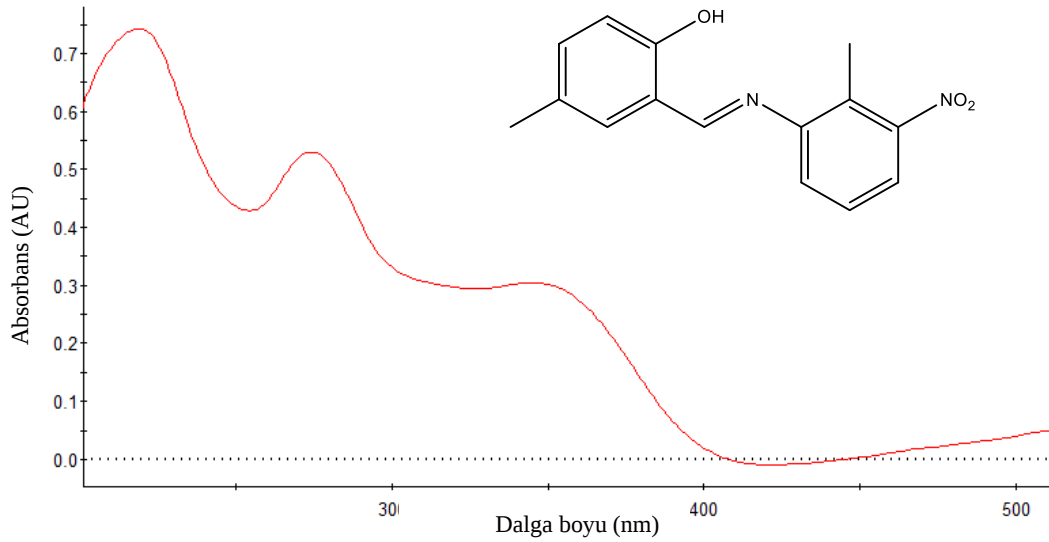


Şekil 3.43. (E)-4-metil-2-(((2-metil-3-nitrofenil)imino)metil)fenol bileşiğinin (VII) sentezi



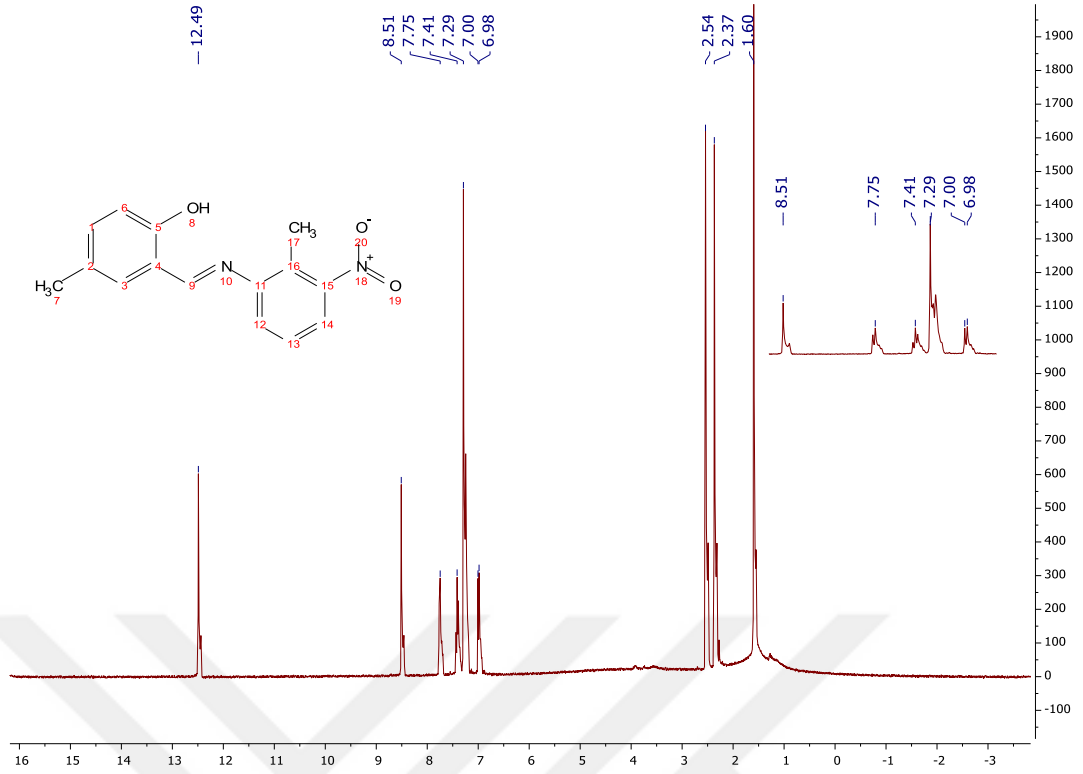
Şekil 3.44. (E)-4-metil-2-(((2-metil-3-nitrofenil)imino)metil)fenol bileşiğinin (VII) FT-IR spektrumu

FT-IR spektrumu (KBr pellet cm^{-1}): 3661 (z, O-H), 2973 (z, aromatik C-H), 2909 (z, alifatik C-H), 1601 (o, C=N), 1521 (ş, aromatik C=C), 1480 (ş, N-O), 1347 (ş, N-O), 1276 (o, aromatik C-O), 1147 (o, C-N). ş: şiddetli, o: orta şiddetli, z: zayıf, y:yayvan.



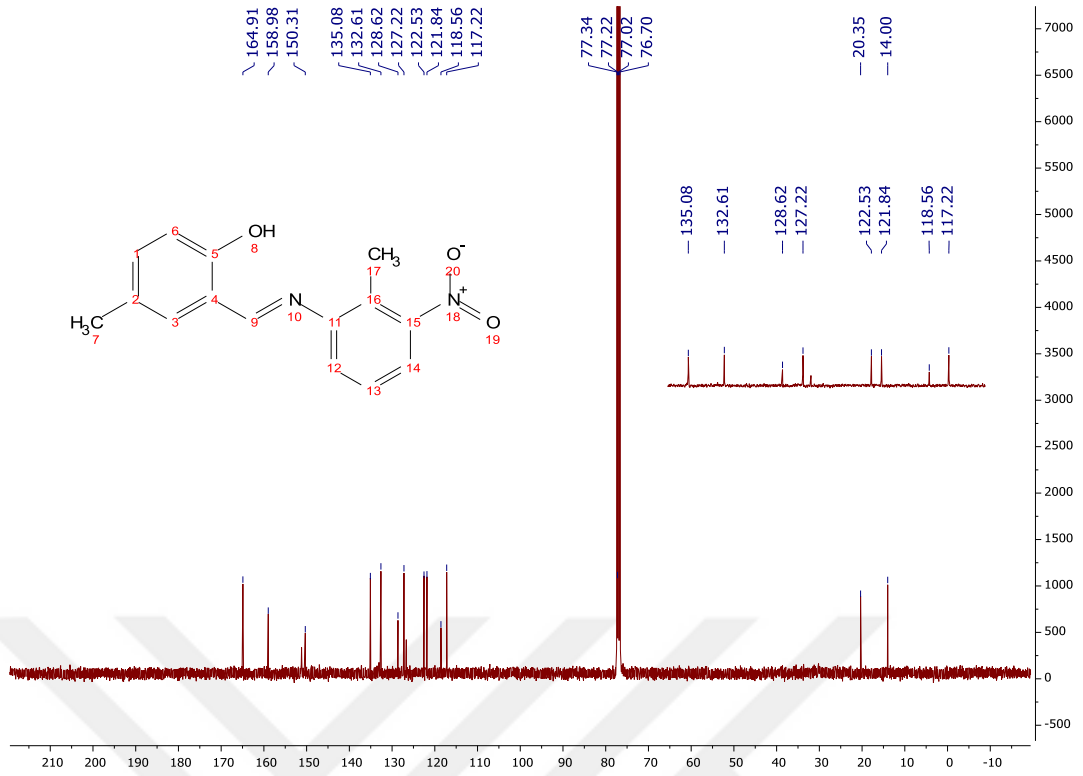
Şekil 3.45. (E)-4-metil-2-(((2-metil-3-nitrofenil)imino)metil)fenol bileşiğinin (VII) UV-Vis spektrumu

UV-Vis soğurma spektrumu ($\lambda_{\text{max/nm}}$, 2×10^{-5} M $\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}$): λ_{max} : 219 nm, 274 nm ve 350 nm.



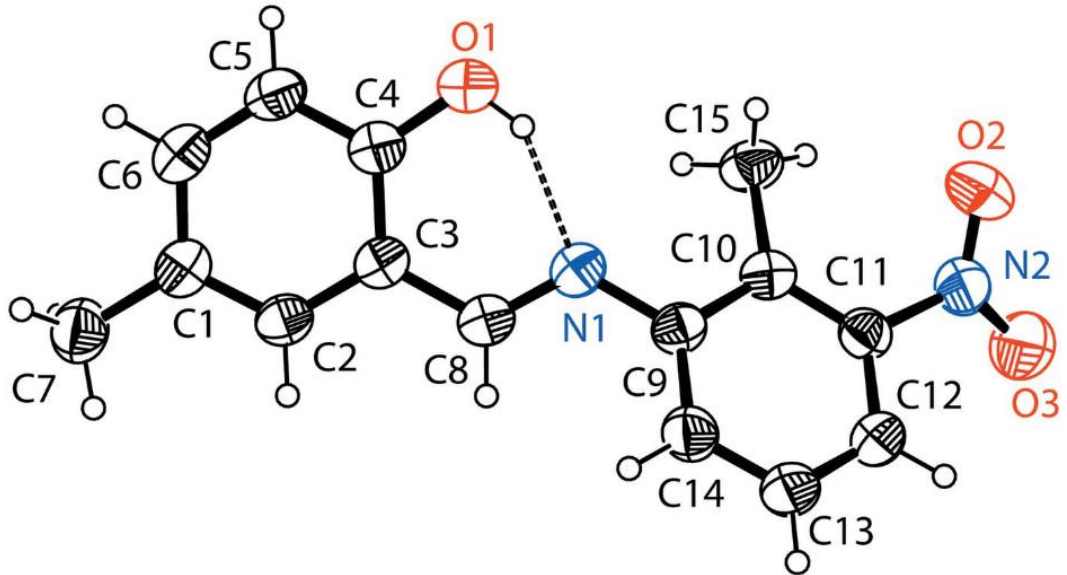
Şekil 3.46. (E)-4-metil-2-(((2-metil-3-nitrofenil)imino)metil)fenol bileşiğinin (VII) ¹H-NMR spektrumu

¹H-NMR spektrumu (CDCl₃, 400 MHz, standart: TMS, ppm): 12.49: (OH₈); 8.51: (H-C₉=N); 7.75-6.98: (Aromatik H); 2.45: (CH₃); 1.60: (CH₃).

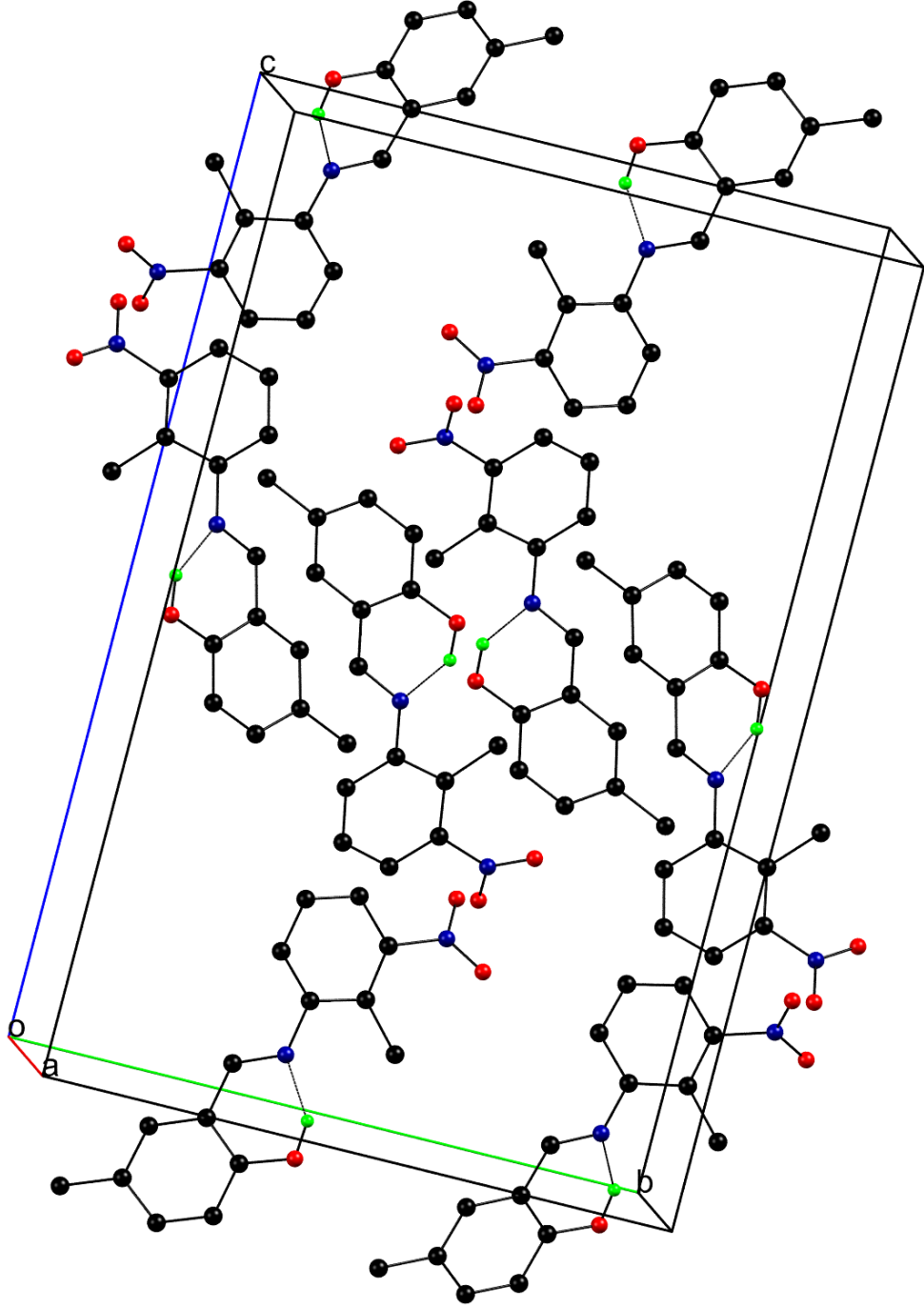


Şekil 3.47. (E)-4-metil-2-(((2-metil-3-nitrofenil)imino)metil)fenol bileşiğinin (VII) ¹³C-NMR spektrumu

¹³C-NMR Spektrumu (CDCl₃, 400 MHz, Standart: TMS, ppm): 164.91: (C₉); 158.98-117.22: (Aromatik C'lar); 77.34: (Klorform-d); 20.35: (C₇); 14.00: (C₁₇).



Şekil 3.48. (E)-4-metil-2-(((2-metil-3-nitrofenil)imino)metil)fenol bileşiğinin (VII) ortep yapısı



Şekil 3.49. (E)-4-metil-2-(((2-metil-3-nitrofenil)imino)metil)fenol bileşiğinin (VII) birim hücre yapısı

Tablo 3.13. (E)-4-metil-2-(((2-metil-3-nitrofenil)imino)metil)fenol bileşiminin (VII) kristal yapı verileri

Kristal Özellikleri	
Kimyasal Formül	C ₁₅ H ₁₄ N ₂ O ₃
Molekül Ağırlığı (M _r)	270.28
Kristal Sistemi	Ortorombik
Uzay Grubu	Pbca
Birim Hücre Parametreleri (Å)	A=7.3925 (3), b=15.4082 (6), c= 23.5750
Birim Hücre Hacmi (Å ³)	2685.31 (18)
Birim Hücredeki Molekül Sayısı	8
Hesaplanan Yoğunluk (Mg.m ⁻³)	1.337
Çizgisel Soğurma Katsayısı (mm ⁻¹)	0.10
Boyut/Renk/Biçim	0.72 × 0.66 × 0.59 / Prizmatik / Sarı
Veri Toplama	
Veriler STOE IPDS-2 kırınım metre sisteminde ω-taraması yöntemi ile toplandı.	
X-Işını ve Dalga Boyu (Å)	MoK _α , λ=0.71073 Å
Monokromatör	Grafit
Veri toplama sıcaklığı	296 K
F ₀₀₀	1136
Gözlenen yansıma sayısı	2258
Bağımsız yansıma sayısı	3618
Soğurma düzeltmesi	İntegrasyon
Geçirgenlik Faktörü	T _{min} = 0.935, T _{max} = 0.968
R _{int}	0.035
Verilerin Arıtılması	
Kullanılan Programlar	SHELXS97, SHELXL97
Yapı Çözülmesi	Direkt Metotlar
Yapı Arıtımı	Tam matris (F ²)'ye göre
Ağırlık Fonksiyonu	1/σ(F ²)
Hidrojen Atomlarının Yerleştirilmesi	Geometrik ve izotropik arıtım
h, k, l Aralığı	-8<h<10, -19<k<20, -32<l<32
Parametre Sayısı	187
S(F ²)	1.04
R	0.043
wR ₂	0.125
Δρ _{max} , Δρ _{min} (e/Å ³)	0.15, - 0.13

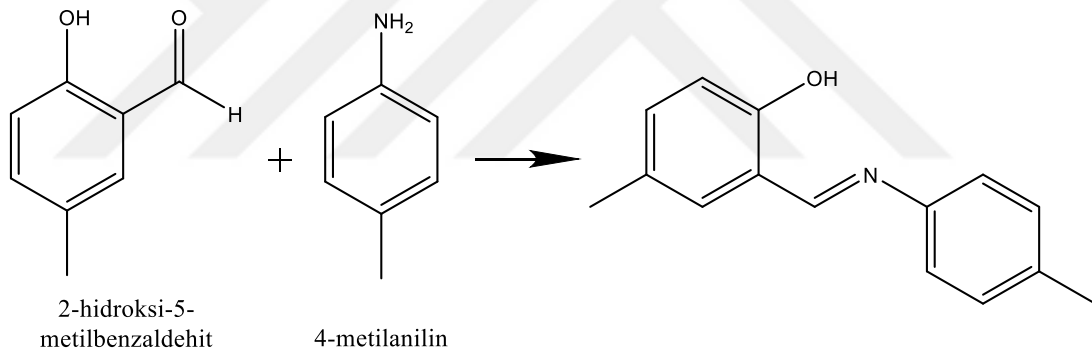
Tablo 3.14. (E)-4-metil-2-(((2-metil-3-nitrofenil)imino)metil)fenol bileşiği (VII) için bağ uzunlukları, bağ açıları ve torsiyon açıları

Bağ Yapan Atomlar	Bağ Uzunluğu (Å) ve Açısı	Bağ Yapan Atomlar	Bağ Uzunluğu (Å) ve Açısı
O1 -C4	1.3440 (18)	C4-C5	1.387 (2)
O1-H1	0.8200	C1-C6	1.398 (2)
N1-C8	1.2784 (19)	C1-C7	1.501 (2)
N1-C9	1.4169 (17)	C14-C13	1.378 (2)
N2-O2	1.2058 (17)	C14-H14	0.9300
N2-O3	1.2107 (19)	C6-C5	1.372 (2)
N2-C11	1.4729 (19)	C6-H6	0.9300
C3-C2-	1.395 (2)	C5-H5	0.9300
C3-C4	1.4039 (19)	C15-H15A	0.9600
C3-C8	1.4486 (18)	C15-H15B	0.9600
C10-C11	1.3902 (19)	C15-H15C	0.9600
C10-C9	1.408 (2)	C12-C13	1.365 (2)
C10-C15	1.5050 (19)	C12-H12	0.9300
C9-C14	1.3829 (19)	C13-H13	0.9300
C8-H8	0.9300	C7-H7A	0.9600
C2-C1-	1.3835 (19)	C7-H7B	0.9600
C2-H2	0.9300	C7-H7C	0.9600
C11-C12	1.378 (2)		
C4-O1-H1	109.5	C6-C1-C7	121.14 (13)
C8-N1-C9	120.91 (12)	C13-C14-C9	120.66 (14)
O2-N2-O3	122.32 (15)	C13-C14-H14	119.7
O2-N2-C11	119.20 (13)	C9-C14-H14	119.7
O3-N2-C11	118.45 (14)	C5-C6-C1-	122.03 (13)
C2-C3-C4	118.67 (12)	C5-C6-H6	119.0
C2-C3-C8	120.15 (12)	C1-C6-H6	119.0
C4-C3-C8	121.15 (13)	C6-C5-C4	120.30 (14)
C11-C10-C9	115.50 (12)	C6-C5-H5	119.8
C11-C10-C15	124.95 (13)	C4-C5-H5	119.8
C9-C10-C15	119.46 (12)	C10-C15-H15A	109.5
C14-C9-C10	121.10 (13)	C10-C15-H15B	109.5
C14-C9-N1	121.36 (13)	H15A-C15-H15B	109.5
C10-C9-N1	117.47 (11)	C10-C15-H15C	109.5
N1-C8-C3	121.83 (13)	H15A-C15-H15C	109.5
N1-C8-H8	119.1	H15B-C15-H15C	109.5
C3-C8-H8	119.1	C13-C12-C11	119.02 (14)
C1-C2-C3-	122.54 (13)	C13-C12-H12	120.5
C1-C2-H2	118.7	C11 ve C12-H12	120.5
C3-C2-H2	118.7	C12-C13-C14	119.92 (14)
C12-C11-C10	123.75 (13)	C12-C13-H13	120.0
C12-C11-N2	115.38 (12)	C14-C13-H13	120.0
C10-C11-N2	120.87 (12)	C1-C7-H7A	109.5
O1-C4-C5	118.29 (13)	C1-C7-H7B	109.5

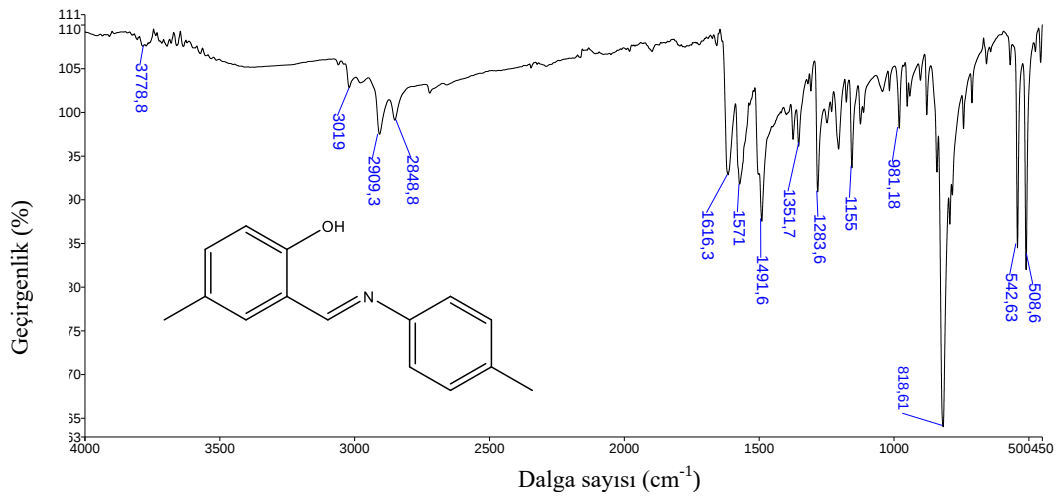
O1-C4-C3	122.27 (13)	H7A-C7-a H7B	109.5
C5-C4-C3	119.44 (14)	C1-C7-H7C	109.5
C2-C1-C6	117.00 (14)	H7A-C7-H7C	109.5
C2-C1-C7	121.86 (14)	H7B-C7-H7C	109.5

3.3.8. (E)-4-metil-2-(((4-metilfenil)imino)metil)fenol Bileşiğinin (VIII) Sentezi

50 mL'lik balon içerisinde 2-hidroksi-5-metilbenzaldehit 13.8 mg (0.1 mmol) 10 mL mutlak etil alkolde çözüldü. Daha sonra üzerine 10 mL mutlak etil alkolde 4-metilaniilin 10.7 mg (0.1 mmol) çözülerek ilave edildi. Sonra çözelti 14 saat geri soğutucu altında kaynatıldı. Tepkime sonunda etil alkol buharlaştırıldı. Elde edilen (E)-4-metil-2-(((4-metilfenil)imino)metil)fenol bileşiği etanol-klorform (1:1) karışımında yavaş buharlaştırma yöntemiyle oda sıcaklığında kristallendirildi. Elde edilen kristalin yapısı IR, UV-Vis, ¹H-NMR, ¹³C-NMR ve X-Işını kırınımı metotlarıyla aydınlatıldı. Verim: %64, E.N.: 106-108°C.

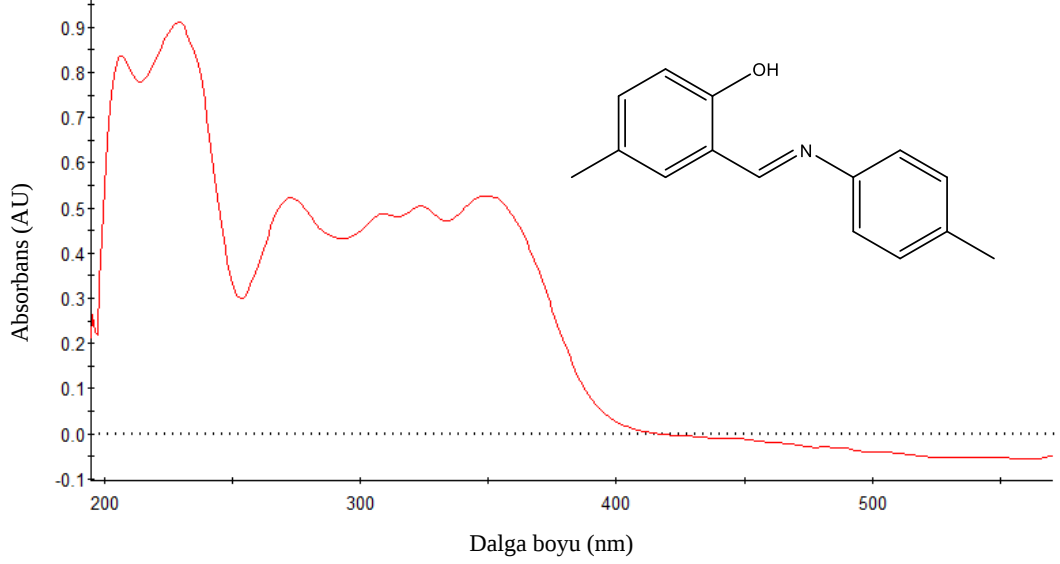


Şekil 3.50. (E)-4-metil-2-(((4-metilfenil)imino)metil)fenol bileşiğinin (VIII) sentezi



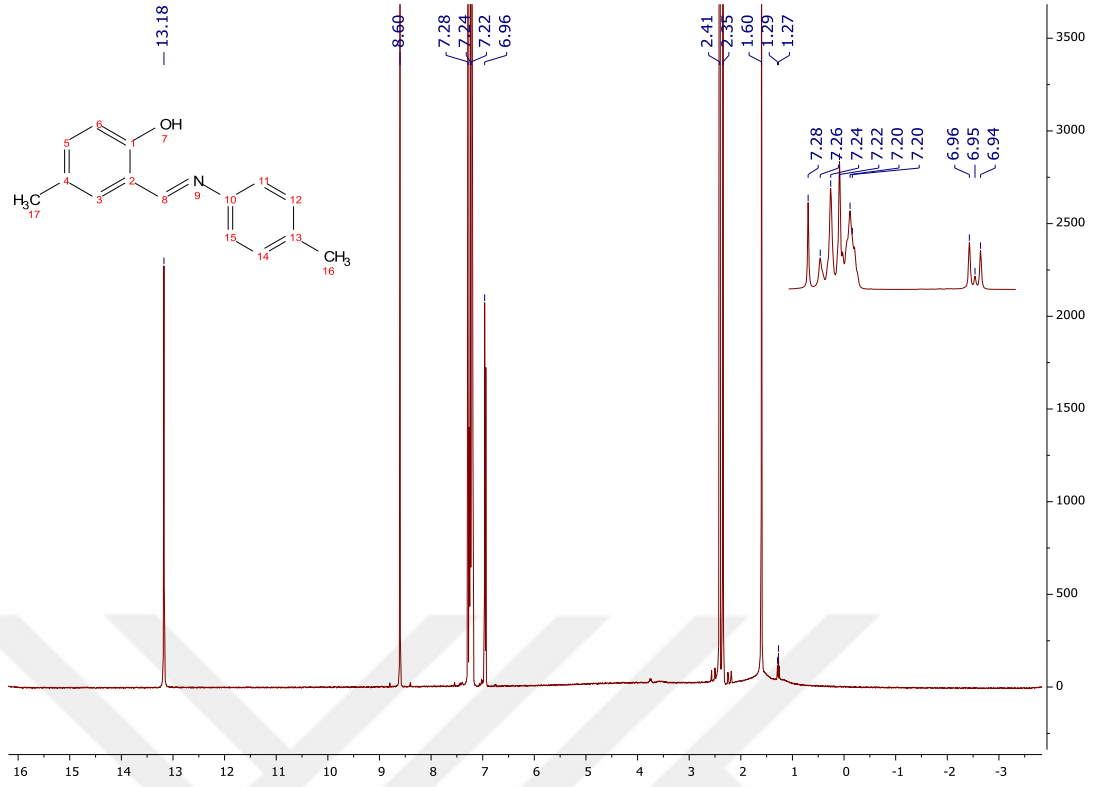
Şekil 3.51. (E)-4-metil-2-(((4-metilfenil)imino)metil)fenol bileşiğinin (VIII) FT-IR spektrumu

FT-IR spektrumu (KBr pelletcm⁻¹): 3778 (y, O-H), 2909 (o, aromatik C-H), 2848 (z, alifatik C-H), 1616 (o, C=N), 1571 (o, aromatik C=C), 1491 (ş, aromatik C-O), 1283 (ş, C-N). ş: şiddetli, o: orta şiddetli, z: zayıf, y: yayvan.



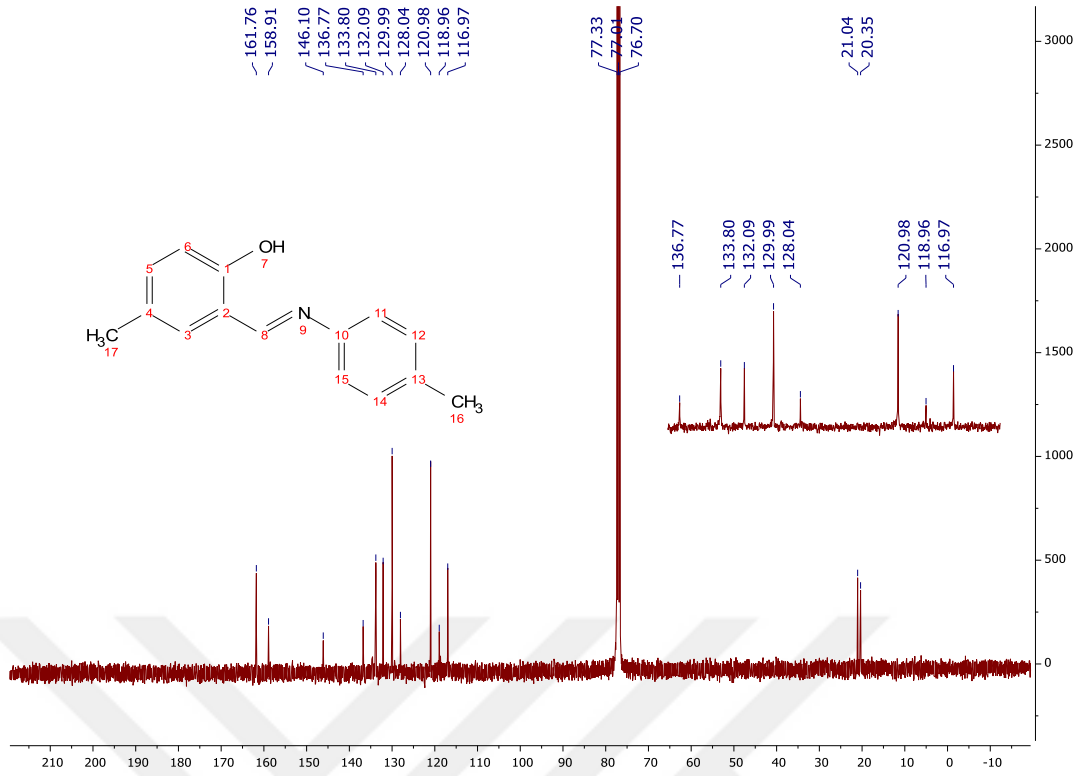
Şekil 3.52. (E)-4-metil-2-(((4-metilfenil)imino)metil)fenol bileşiğinin (VIII) UV-Vis spektrumu

UV-Vis soğurma spektrumu ($\lambda_{\text{max/nm}}$, 2×10^{-5} M $\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}$): λ_{max} : 206 nm, 230 nm, 272 nm ve 350 nm.



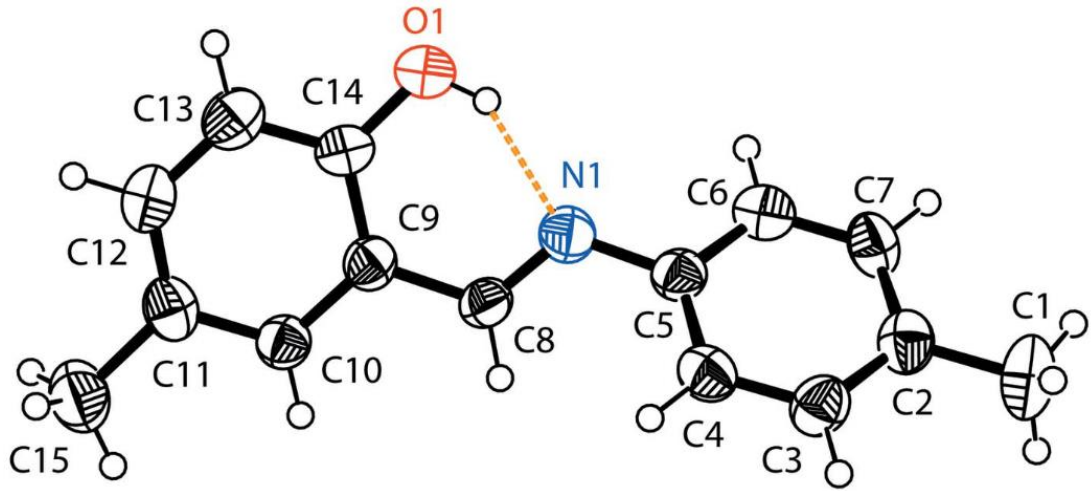
Şekil 3.53. (E)-4-metil-2-(((4-metilfenil)imino)metil)fenol bileşiğinin (VIII) ¹H-NMR spektrumu

¹H-NMR spektrumu (CDCl₃, 400 MHz, standart: TMS, ppm): 13.18: (OH₇); 8.60: (H-C₈=N); 7.28-6.96: (Aromatik H); 2.41: (CH₃); 1.60: (CH₃).

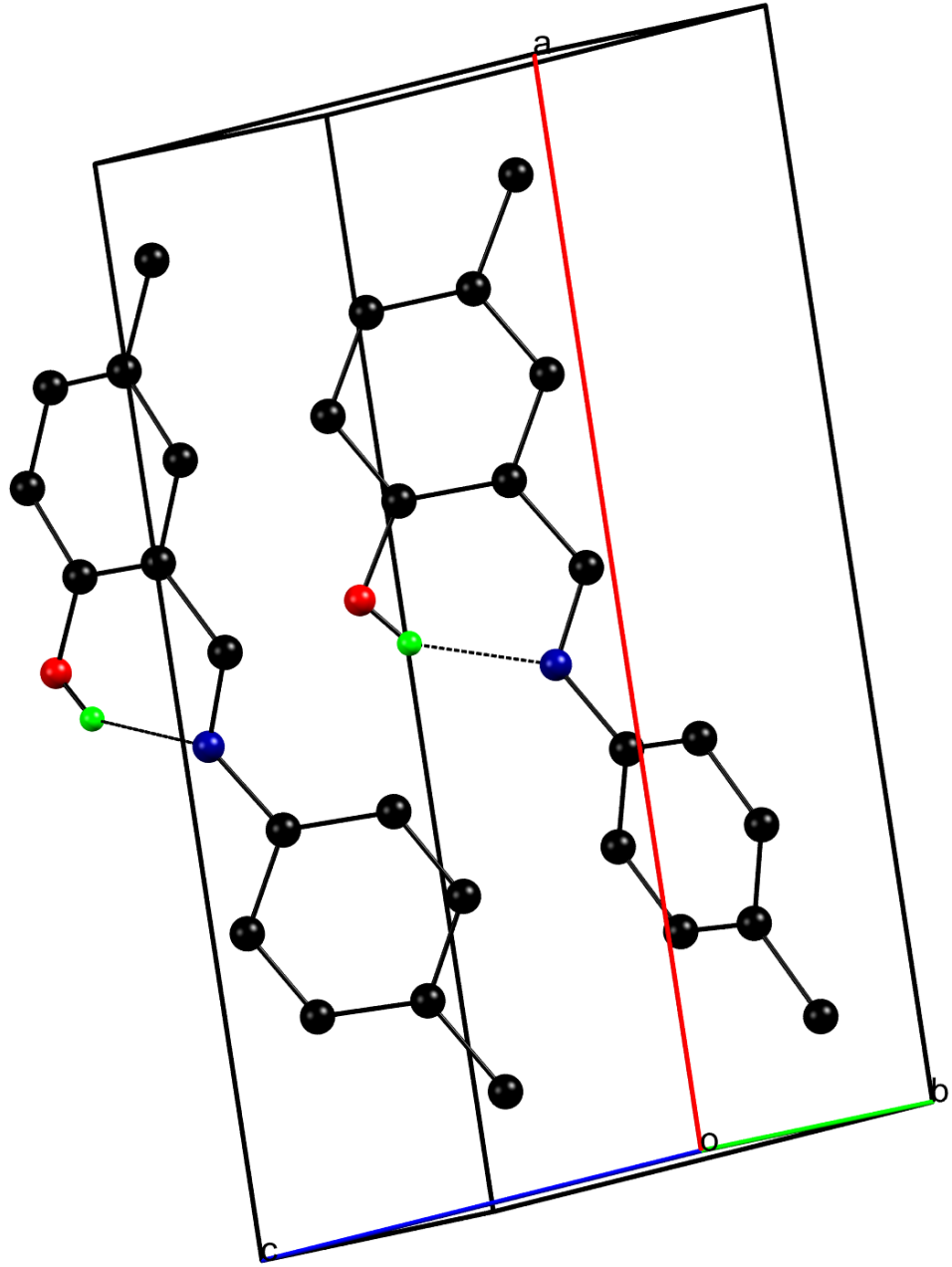


Şekil 3.54. (E)-4-metil-2-(((4-metilfenil)imino)metil)fenol bileşiğinin (VIII) ¹³C-NMR spektrumu

¹³C-NMR Spektrumu (CDCl₃, 400 MHz, Standart: TMS, ppm): 161.76: (C₈); 158.91-116.97: (Aromatik C'lar); 77.33: (Klorform-d); 21.04: (C₁₇); 20.35: (C₁₆).



Şekil 3.55. (E)-4-metil-2-(((4-metilfenil)imino)metil)fenol bileşiğinin (VIII) ortepe yapısı



Şekil 3.56. (E)-4-metil-2-(((4-metilfenil)imino)metil)fenol bileşiğinin (VIII) birim hücre yapısı

Tablo 3.15. (E)-4-metil-2-(((4-metilfenil)imino)metil)fenol bileşiğinin (VIII) kristal yapı verileri

Kristal Özellikleri	
Kimyasal Formül	C ₁₅ H ₁₅ NO
Molekül Ağırlığı (M _r)	225.28
Kristal Sistemi	Monoklinik
Uzay Grubu	Pc
Birim Hücre Parametreleri (Å)	a=13.8433(10) b=7.0774(6) c=6.2142(5)
Birim Hücre Hacmi (Å ³)	606.01 (8)
Birim Hücredeki Molekül Sayısı	2
Hesaplanan Yoğunluk (Mg.m ⁻³)	1.235
Çizgisel Soğurma Katsayısı (mm ⁻¹)	0.08
Boyut/Renk/Biçim	0.75x0.53x0.14/Sarı/Prizmatik
Veri Toplama	
Veriler STOE IPDS-2 kırınım metre sisteminde ω -taraması yöntemi ile toplandı.	
X-Işını ve Dalga Boyu (Å)	MoK α , λ =0.71073 Å
Monokromatör	Grafit
Veri toplama sıcaklığı	296 K
F ₀₀₀	240
Gözlenen yansıma sayısı	2430
Bağımsız yansıma sayısı	4081
Soğurma düzeltmesi	İntegrasyon
Geçirgenlik Faktörü	T _{min} =0.944, T _{max} =0.989
R _{int}	0.063
Verilerin Arıtılması	
Kullanılan Programlar	SHELXS97, SHELXL97
Yapı Çözülmesi	Direkt Metotlar
Yapı Arıtımı	Tam matris (F ²)'ye göre
Ağırlık Fonksiyonu	1/ σ (F ²)
Hidrojen Atomlarının Yerleştirilmesi	Geometrik ve izotropik arıtım
h, k, l Aralığı	-20<h<20, -10<k<10, -9<l<9
Parametre Sayısı	154
S(F ²)	1.05
R	0.068
wR ₂	0.199
$\Delta\rho_{\max}$, $\Delta\rho_{\min}$ (e/Å ³)	0.22, -0.18

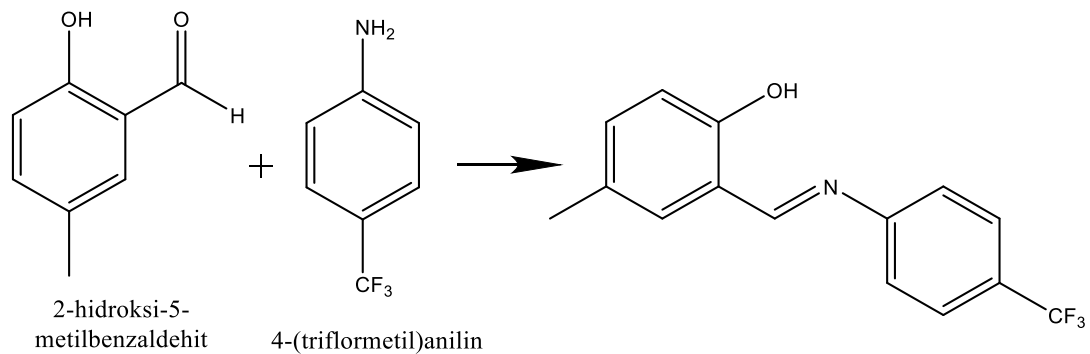
Tablo 3.16. (E)-4-metil-2-(((4-metilfenil)imino)metil)fenol bileşiği (VIII) için bağ uzunlukları, bağ açıları ve torsiyon açıları

Bağ Yapan Atomlar	Bağ Uzunluğu (Å) ve Açısı	Bağ Yapan Atomlar	Bağ Uzunluğu (Å) ve Açısı
O1—C14	1.335 (5)	C3—C2	1.384 (6)
O1—H1	0.8200	C3—H3	0.9300
C14—C13	1.378 (5)	C6—H6	0.9300
C14—C9	1.404 (5)	C2—C1	1.499 (5)
N1—C8	1.273 (4)	C13—C12	1.384 (6)
N1—C5	1.419 (5)	C13—H13	0.9300
C7—C6	1.368 (6)	C4—H4	0.9300
C7—C2	1.391 (6)	C12—C11	1.369 (6)
C7—H7	0.9300	C12—H12	0.9300
C5—C6	1.376 (5)	C15—C11	1.521 (6)
C5—C4	1.399 (6)	C15—H15A	0.9600
C10—C9	1.407 (5)	C15—H15B	0.9600
C10—C11	1.408 (5)	C15—H15C	0.9600
C10—H10	0.9300	C1—H1A	0.9600
C8—C9	1.460 (5)	C1—H1B	0.9600
C8—H8	0.9300	C1—H1C	0.9600
C3—C4	1.378 (5)		
C14—O1—H1	109.5	C3—C2—C1	121.0 (4)
O1—C14—C13	118.5 (3)	C7—C2—C1	122.1 (4)
O1—C14—C9	122.2 (3)	C14—C13—C12	119.7 (4)
C13—C14—C9	119.3 (3)	C14—C13—H13	120.2
C8—N1—C5	120.6 (3)	C12—C13—H13	120.2
C6—C7—C2	121.7 (4)	C3—C4—C5	119.7 (4)
C6—C7—H7	119.1	C3—C4—H4	120.1
C2—C7—H7	119.1	C5—C4—H4	120.1
C6—C5—C4	118.4 (4)	C11—C12—C13	122.9 (3)
C6—C5—N1	119.5 (3)	C11—C12—H12	118.6
C4—C5—N1	121.9 (3)	C13—C12—H12	118.6
C9—C10—C11	119.6 (4)	C11—C15—H15A	109.5
C9—C10—H10	120.2	C11—C15—H15B	109.5
C11—C10—H10	120.2	H15A—C15—H15B	109.5
N1—C8—C9	120.6 (3)	C11—C15—H15C	109.5
N1—C8—H8	119.7	H15A—C15—H15C	109.5
C9—C8—H8	119.7	H15B—C15—H15C	109.5
C14—C9—C10	120.2 (3)	C12—C11—C10	118.2 (4)
C14—C9—C8	121.2 (3)	C12—C11—C15	123.1 (3)
C10—C9—C8	118.4 (3)	C10—C11—C15	118.6 (4)
C4—C3—C2	122.2 (4)	C2—C1—H1A	109.5
C4—C3—H3	118.9	C2—C1—H1B	109.5
C2—C3—H3	118.9	H1A—C1—H1B	109.5
C7—C6—C5	121.0 (4)	C2—C1—H1C	109.5
C7—C6—H6	119.5	H1A—C1—H1C	109.5

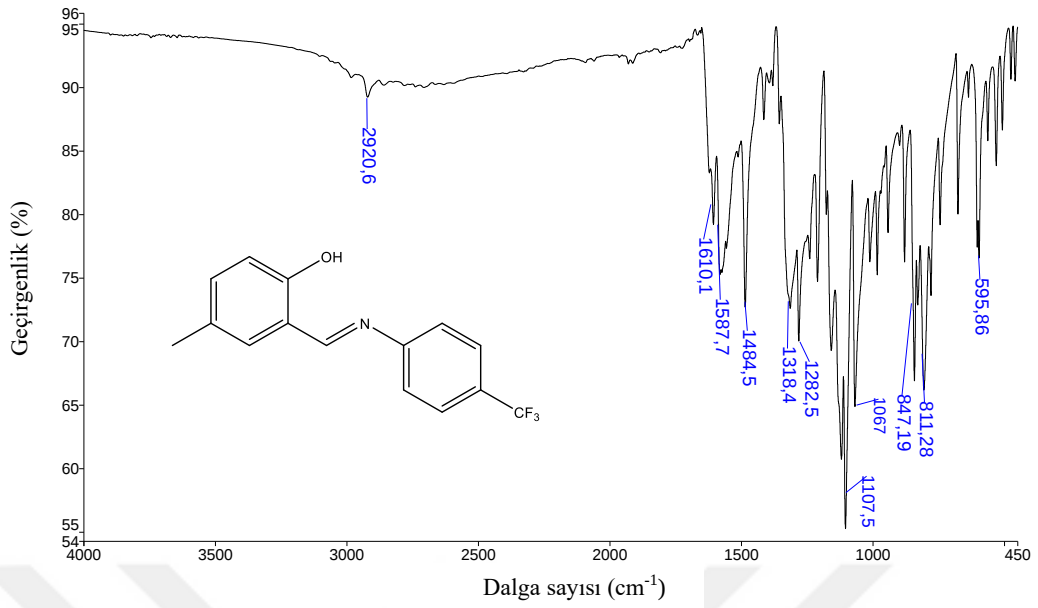
C5—C6—H6	119.5	H1B—C1—H1C	109.5
C3—C2—C7	116.9 (3)		
C8—N1—C5—C6	-148.2 (4)	C4—C3—C2—C7	0.2 (6)
C8—N1—C5—C4	37.2 (6)	C4—C3—C2—C1	-178.4 (4)
C5—N1—C8—C9	-169.8 (3)	C6—C7—C2—C3	-0.5 (6)
O1—C14—C9—C10	179.4 (4)	C6—C7—C2—C1	178.1 (4)
C13—C14—C9—C10	-2.2 (5)	O1—C14—C13—C12	-179.9 (3)
O1—C14—C9—C8	-5.9 (5)	C9—C14—C13—C12	1.7 (6)
C13—C14—C9—C8	172.5 (4)	C2—C3—C4—C5	-0.5 (6)
C11—C10—C9—C14	0.8 (5)	C6—C5—C4—C3	1.0 (6)
C11—C10—C9—C8	-174.0 (3)	N1—C5—C4—C3	175.6 (4)
N1—C8—C9—C14	4.9 (6)	C14—C13—C12—C11	0.2 (6)
N1—C8—C9—C10	179.6 (3)	C13—C12—C11—C10	-1.7 (6)
C2—C7—C6—C5	1.0 (7)	C13—C12—C11—C15	-178.4 (4)
C4—C5—C6—C7	-1.3 (6)	C9—C10—C11—C12	1.1 (5)
N1—C5—C6—C7	-176.0 (4)	C9—C10—C11—C15	178.0 (3)

3.3.9. (E)-4-metil-2-(((4-(triflormetil)fenil)imino)metil)fenol Bileşiğinin (IX) Sentezi

50 mL'lik balon içerisinde 2-hidroksi-5-metilbenzaldehit 13.8 mg (0.1 mmol) 10 mL mutlak etil alkolde çözüldü. Daha sonra üzerine 10 mL mutlak etil alkolde 4-(triflormetil)anilin 16.1 mg (0.1 mmol) çözülerek ilave edildi. Sonra çözelti 14 saat geri soğutucu altında kaynatıldı. Tepkime sonunda etil alkol buharlaştırıldı. Elde edilen (E)-4-metil-2-(((4-(trifluorometil)fenil)imino)metil)fenol bileşiği etanol-klorform (1:1) karışımında yavaş buharlaştırma yöntemiyle oda sıcaklığında kristallendirildi. Elde edilen kristalin yapısı IR, UV-Vis, ¹H-NMR, ¹³C-NMR ve X-Işını kırınımı metotlarıyla aydınlatıldı. Verim: %65, E.N.: 152-154°C.

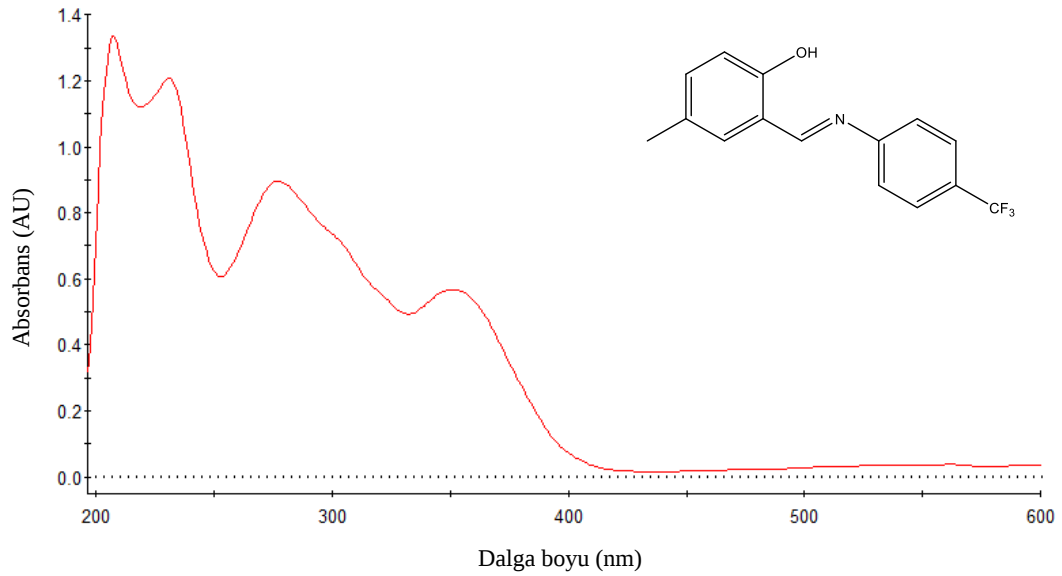


Şekil 3.57. (E)-4-metil-2-(((4-(triflormetil)fenil)imino)metil)fenol bileşiğinin (IX) sentezi



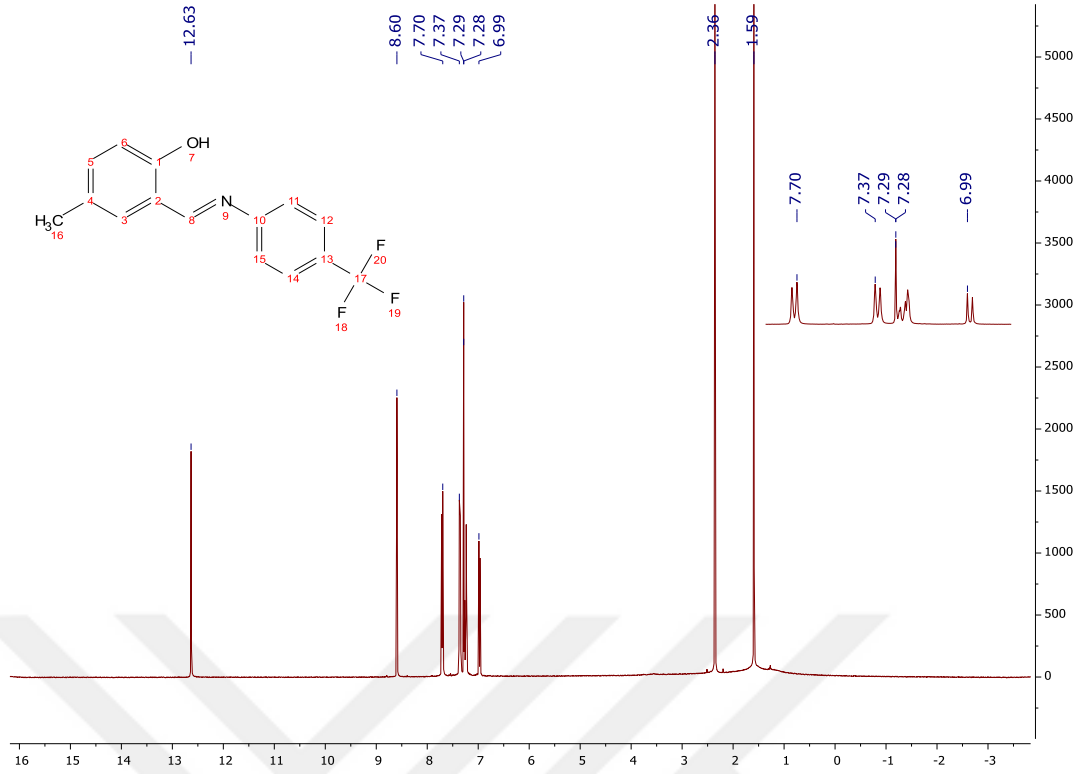
Şekil 3.58. (E)-4-metil-2-(((4-(triflormetil)fenil)imino)metil)fenol bileşiğinin (IX) FT-IR spektrumu

FT-IR spektrumu (KBr pellet cm^{-1}): 2920 (z, alifatik C-H), 1610 (o, C=N), 1587 (o, aromatik C=C), 1318 (ş, aromatik C-O), 1282 (o, C-N), 1102 (ş, C-F). ş: şiddetli, o: orta şiddetli, z: zayıf, y: yayvan.



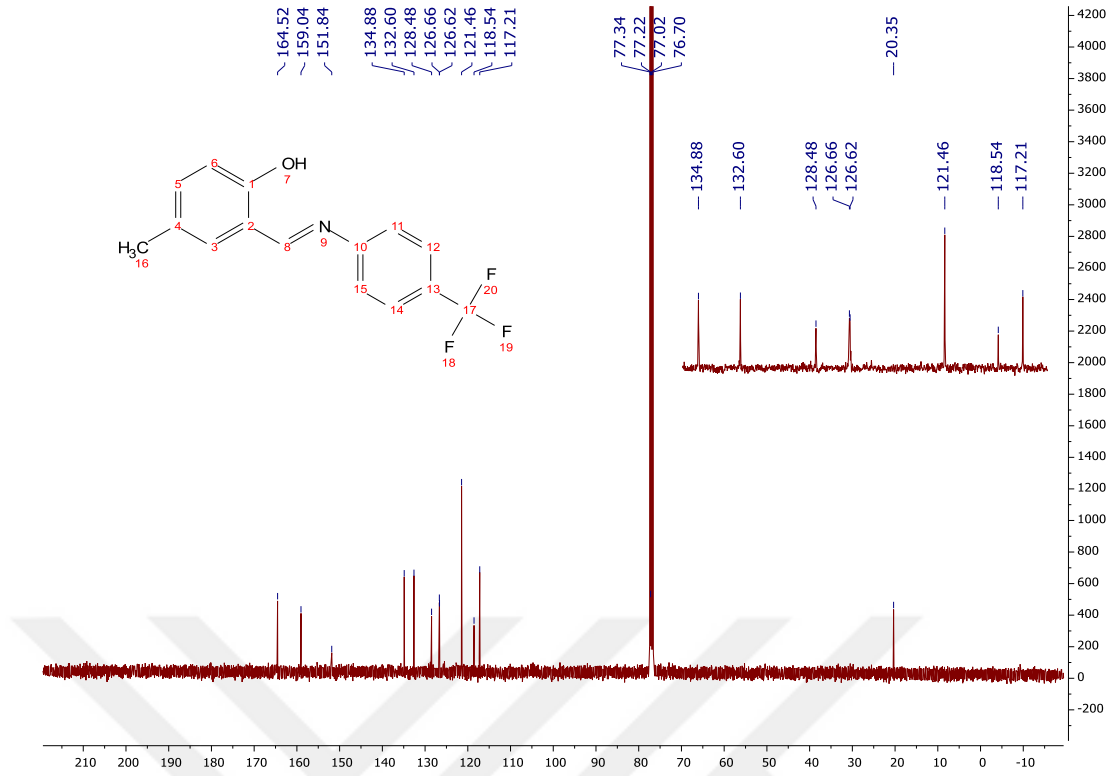
Şekil 3.59. (E)-4-metil-2-(((4-(triflormetil)fenil)imino)metil)fenol bileşiğinin (IX) UV-Vis spektrumu

UV-Vis soğurma spektrumu ($\lambda_{\text{max/nm}}$, 2×10^{-5} M $\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}$): λ_{max} : 207 nm, 231 nm, 277 nm ve 350 nm.



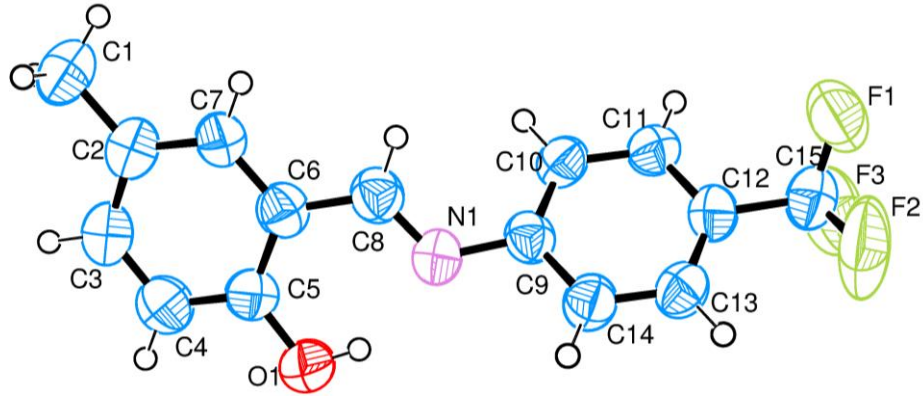
Şekil 3.60. (E)-4-metil-2-(((4-(triflormetil)fenil)imino)metil)fenol bileşiğinin (IX) ¹H-NMR spektrumu

¹H-NMR spektrumu (CDCl₃, 400 MHz, standart: TMS, ppm): 12.62: (OH₇); 8.60: (H-C₈=N); 7.70-6.99: (Aromatik H); 2.36: (CH₃).

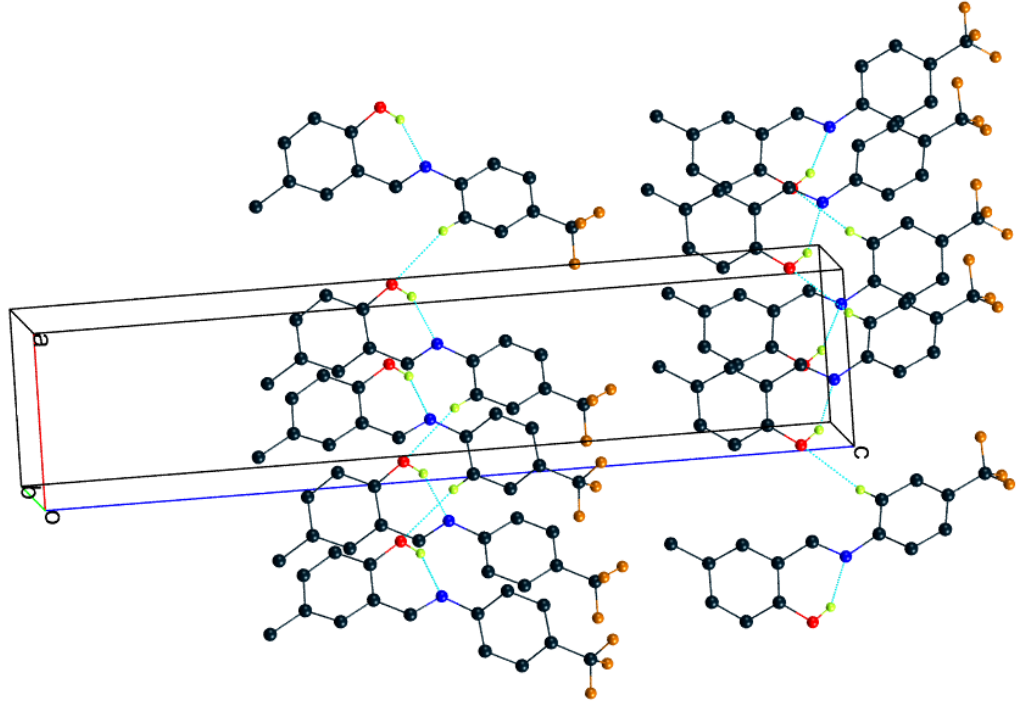


Şekil 3.61. (E)-4-metil-2-(((4-(triflormetil)fenil)imino)metil)fenol bileşiğinin (IX) ¹³C-NMR spektrumu

¹³C-NMR Spektrumu (CDCl₃, 400 MHz, Standart: TMS, ppm): 164.58: (C₈); 159.04: (C₁₇); 151.84-117.21: (Aromatik C'lar); 77.34: (Klorform-d); 20.35: (C₁₆).



Şekil 3.62. (E)-4-metil-2-(((4-(triflormetil)fenil)imino)metil)fenol bileşiğinin (IX) ortep yapısı



Şekil 3.63. (E)-4-metil-2-(((4-(triflormetil)fenil)imino)metil)fenol bileşiğinin (IX) birim hücre yapısı

Tablo 3.17. (E)-4-metil-2-(((4-(triflormetil)fenil)imino)metil)fenol bileşiminin (IX) kristal yapı verileri

Kristal Özellikleri	
Kimyasal Formül	C ₁₅ H ₁₂ F ₃ NO
Molekül Ağırlığı (M _r)	279.26
Kristal Sistemi	Ortorombik
Uzay Grubu	<i>Pca</i> 2 ₁
Birim Hücre Parametreleri (Å)	a=6.2592 (5), b=7.2229 (6), c=28.551 (3)
Birim Hücre Hacmi (Å ³)	1290.77 (19)
Birim Hücredeki Molekül Sayısı	4
Hesaplanan Yoğunluk (Mg.m ⁻³)	1.437
Çizgisel Soğurma Katsayısı (mm ⁻¹)	0.12
Boyut/Renk/Biçim	0.750x0.387x0.190/Kırmızı/Prizmatik
Veri Toplama	
Veriler STOE IPDS-2 kırınım metre sisteminde ω-taraması yöntemi ile toplandı	
X-Işını ve Dalga Boyu (Å)	MoK _α , λ=0.71073 Å
Monokromatör	Grafit
Veri toplama sıcaklığı	296 K
F ₀₀₀	576
Gözlenen yansıma sayısı	1509
Bağımsız yansıma sayısı	2103
Soğurma düzeltmesi	İntegrasyon
Geçirgenlik Faktörü	T _{min} =0.9504, T _{max} =0.9871
R _{int}	0.111
Verilerin Arıtılması	
Kullanılan Programlar	SHELXS97, SHELXL97
Yapı Çözülmesi	Direkt Metotlar
Yapı Arıtımı	Tam matris (F ²)'ye göre
Ağırlık Fonksiyonu	1/σ(F ²)
Hidrojen Atomlarının Yerleştirilmesi	Geometrik ve izotropik arıtım
h, k, l Aralığı	-7<h<6, -8<k<8, -28<l<34
Parametre Sayısı	183
S(F ²)	0.98
R	0.072
wR ₂	0.209
Δρ _{max} , Δρ _{min} (e/Å ³)	0.27, -0.23

Tablo 3.18. (E)-4-metil-2-(((4-(triflormetil)fenil)imino)metil)fenol bileşiği (IX) için bağ uzunlukları, bağ açıları ve torsiyon açıları

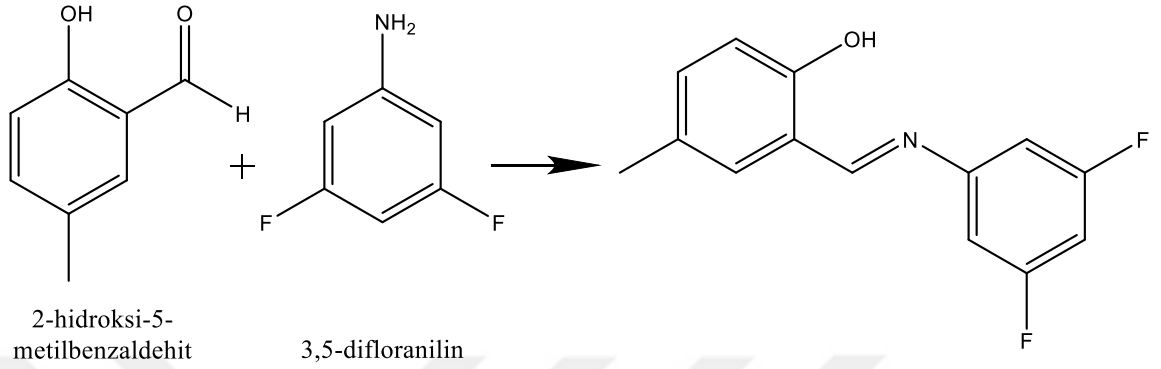
Bağ Yapan Atomlar	Bağ Uzunluğu (Å) ve Açısı	Bağ Yapan Atomlar	Bağ Uzunluğu (Å) ve Açısı
N1—C8	1.283 (8)	C7—C6	1.392 (9)
N1—C9	1.408 (7)	C7—H7	0.9300
O1—C5	1.361 (8)	C15—F2	1.283 (8)
O1—H1	0.8200	C6—C8	1.433 (9)
F1—C15	1.298 (8)	C8—H8	0.9300
C5—C4	1.372 (9)	C3—C4	1.377 (10)
C5—C6	1.414 (8)	C3—C2	1.404 (10)
C9—C10	1.386 (8)	C3—H3	0.9300
C9—C14	1.392 (8)	C10—C11	1.399 (8)
F3—C15	1.327 (7)	C10—H10	0.9300
C14—C13	1.370 (8)	C4—H4	0.9300
C14—H14	0.9300	C11—H11	0.9300
C12—C13	1.380 (9)	C2—C1	1.490 (10)
C12—C11	1.391 (8)	C1—H1A	0.9600
C12—C15	1.500 (8)	C1—H1B	0.9600
C13—H13	0.9300	C1—H1C	0.9600
C7—C2	1.374 (9)		
C8—N1—C9	122.1 (5)	C7—C6—C8	120.8 (5)
C5—O1—H1	109.5	C5—C6—C8	120.7 (5)
O1—C5—C4	118.1 (5)	N1—C8—C6	123.7 (6)
O1—C5—C6	121.9 (6)	N1—C8—H8	118.1
C4—C5—C6	120.0 (6)	C6—C8—H8	118.1
C10—C9—C14	119.8 (5)	C4—C3—C2	123.1 (6)
C10—C9—N1	122.4 (5)	C4—C3—H3	118.5
C14—C9—N1	117.6 (5)	C2—C3—H3	118.5
C13—C14—C9	120.5 (5)	C9—C10—C11	119.8 (5)
C13—C14—H14	119.7	C9—C10—H10	120.1
C9—C14—H14	119.7	C11—C10—H10	120.1
C13—C12—C11	120.5 (6)	C5—C4—C3	119.3 (6)
C13—C12—C15	121.2 (6)	C5—C4—H4	120.3
C11—C12—C15	118.2 (5)	C3—C4—H4	120.3
C14—C13—C12	120.1 (6)	C12—C11—C10	119.3 (5)
C14—C13—H13	120.0	C12—C11—H11	120.4

C12—C13—H13	120.0	C10—C11—H11	120.4
C2—C7—C6	123.1 (6)	C7—C2—C3	116.1 (6)
C2—C7—H7	118.5	C7—C2—C1	123.2 (7)
C6—C7—H7	118.5	C3—C2—C1	120.7 (6)
F2—C15—F1	105.2 (7)	C2—C1—H1A	109.5
F2—C15—F3	107.9 (7)	C2—C1—H1B	109.5
F1—C15—F3	103.9 (6)	H1A—C1—H1B	109.5
F2—C15—C12	113.3 (6)	C2—C1—H1C	109.5
F1—C15—C12	113.2 (5)	H1A—C1—H1C	109.5
F3—C15—C12	112.6 (5)	H1B—C1—H1C	109.5
C7—C6—C5	118.4 (5)		
C8—N1—C9—C10	−38.4 (7)	O1—C5—C6—C8	4.5 (7)
C8—N1—C9—C14	146.8 (5)	C4—C5—C6—C8	−173.9 (5)
C10—C9—C14—C13	0.6 (7)	C9—N1—C8—C6	169.9 (4)
N1—C9—C14—C13	175.6 (4)	C7—C6—C8—N1	−178.7 (5)
C9—C14—C13—C12	−0.1 (8)	C5—C6—C8—N1	−2.3 (8)
C11—C12—C13—C14	−1.1 (8)	C14—C9—C10—C11	0.1 (7)
C15—C12—C13—C14	179.8 (5)	N1—C9—C10—C11	−174.6 (5)
C13—C12—C15—F2	−16.4 (9)	O1—C5—C4—C3	−179.7 (5)
C11—C12—C15—F2	164.5 (7)	C6—C5—C4—C3	−1.3 (7)
C13—C12—C15—F1	−136.0 (6)	C2—C3—C4—C5	−0.1 (8)
C11—C12—C15—F1	44.8 (7)	C13—C12—C11—C10	1.8 (8)
C13—C12—C15—F3	106.5 (7)	C15—C12—C11—C10	−179.1 (5)
C11—C12—C15—F3	−72.6 (7)	C9—C10—C11—C12	−1.3 (8)
C2—C7—C6—C5	−2.5 (7)	C6—C7—C2—C3	1.2 (8)
C2—C7—C6—C8	173.9 (5)	C6—C7—C2—C1	−178.0 (5)
O1—C5—C6—C7	−179.1 (5)	C4—C3—C2—C7	0.1 (8)
C4—C5—C6—C7	2.5 (7)	C4—C3—C2—C1	179.4 (6)

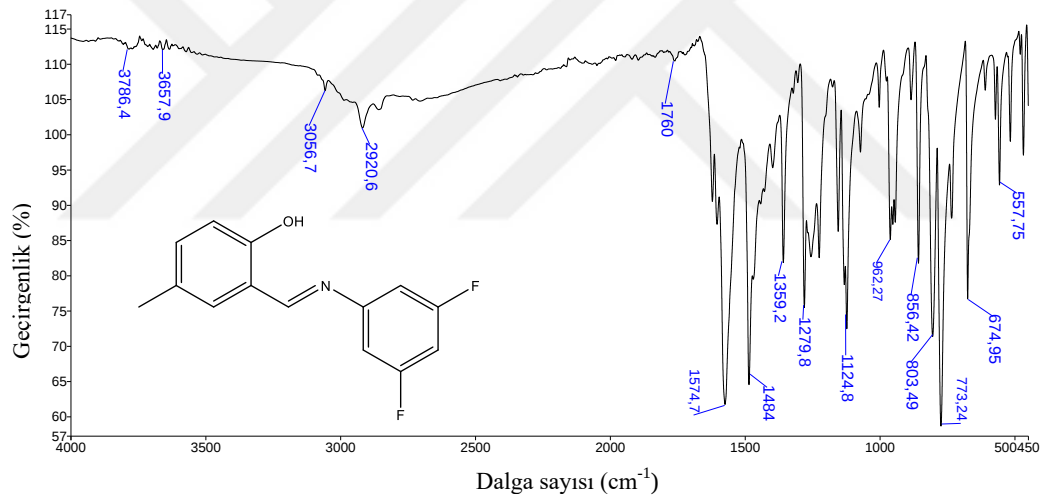
3.3.10. (E)-2-(((3,5-diflorfenil)imino)metil)-4-metilfenol Bileşiminin (X) Sentezi

50 mL'lik balon içerisinde 2-hidroksi-5-metilbenzaldehit 13.8 mg (0.1 mmol) 10 mL mutlak etil alkolde çözüldü. Daha sonra üzerine 10 mL mutlak etil alkolde 3,5-difloranilin 12.9 mg (0.1 mmol) çözülerek ilave edildi. Sonra çözelti 14 saat geri soğutucu altında kaynatıldı. Tepkime sonunda etil alkol buharlaştırıldı. Elde edilen

(E)-2-(((3,5-diflorfenil)imino)metil)-4-metilfenol bileşiği etanol-klorform (1:1) karışımında yavaş buharlaştırma yöntemiyle oda sıcaklığında kristallendirildi. Elde edilen kristalin yapısı IR, UV-Vis, ^1H -NMR ve X-Işını kırınımı metotlarıyla aydınlatıldı. Verim: %60, E.N.: 76-78°C.

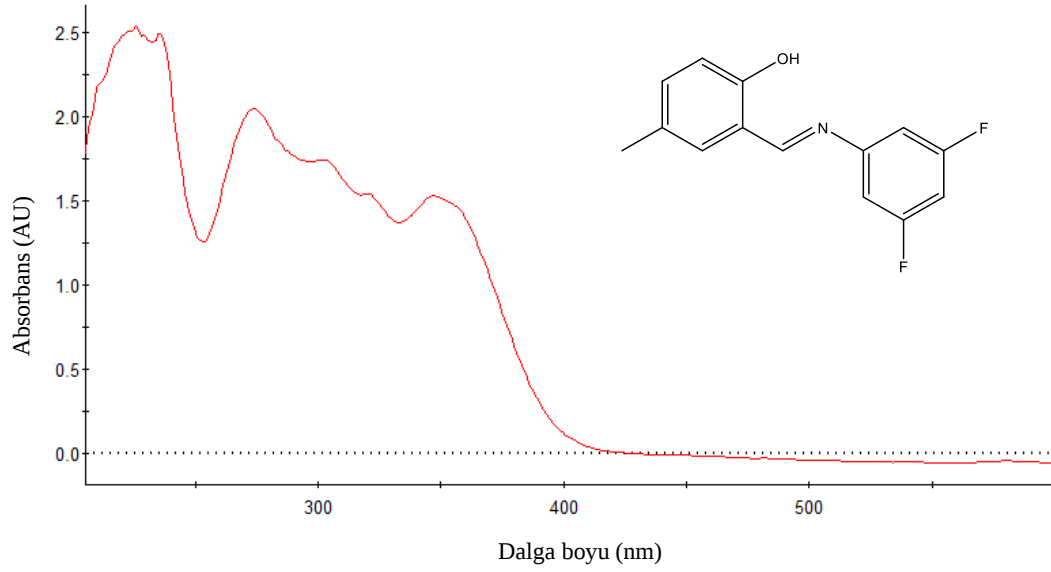


Şekil 3.64. (E)-2-(((3,5-diflorfenil)imino)metil)-4-metilfenol bileşiğinin (X) sentezi



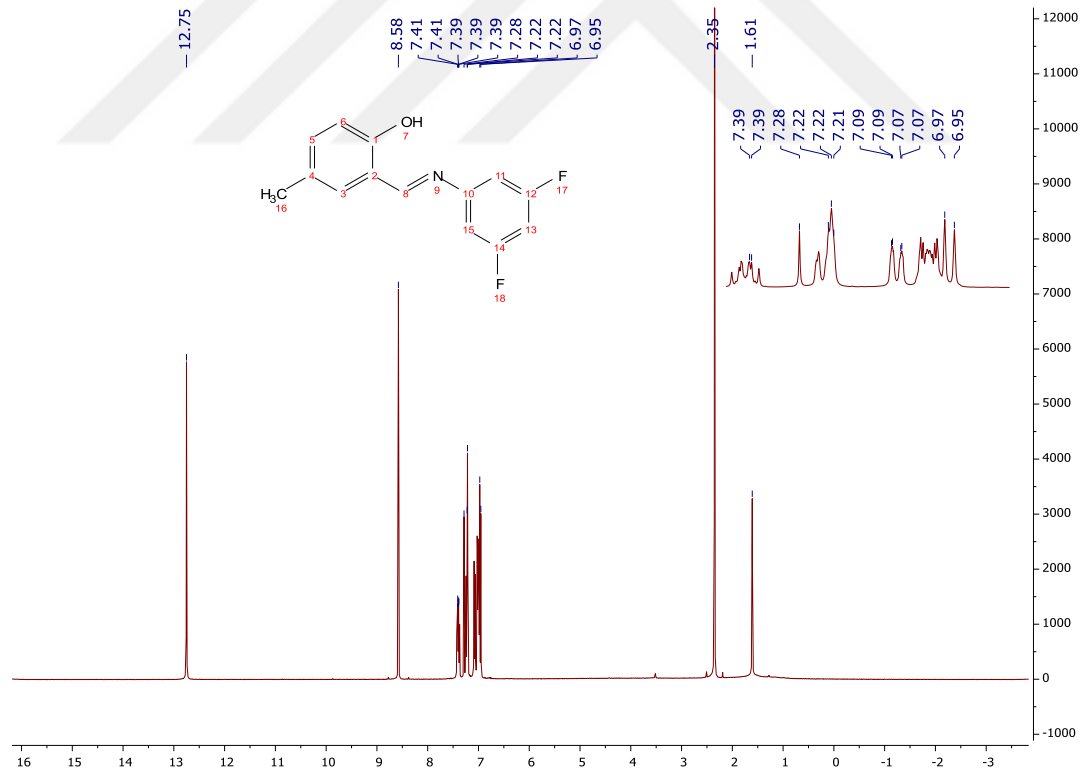
Şekil 3.65. (E)-2-(((3,5-diflorfenil)imino)metil)-4-metilfenol bileşiğinin (X) FT-IR spektrumu

FT-IR spektrumu (KBr pellet cm^{-1}): 3657 (y, O-H), 3056 (z, aromatik C-H), 2920 (o, alifatik C-H), 1621 (o, C=N), 1574 (ş, aromatik C=C), 1484 (ş, aromatik C-O), 1279 (ş, C-N), 1124 (ş, C-F). ş: şiddetli, o: orta şiddetli, z: zayıf, y:yayvan.



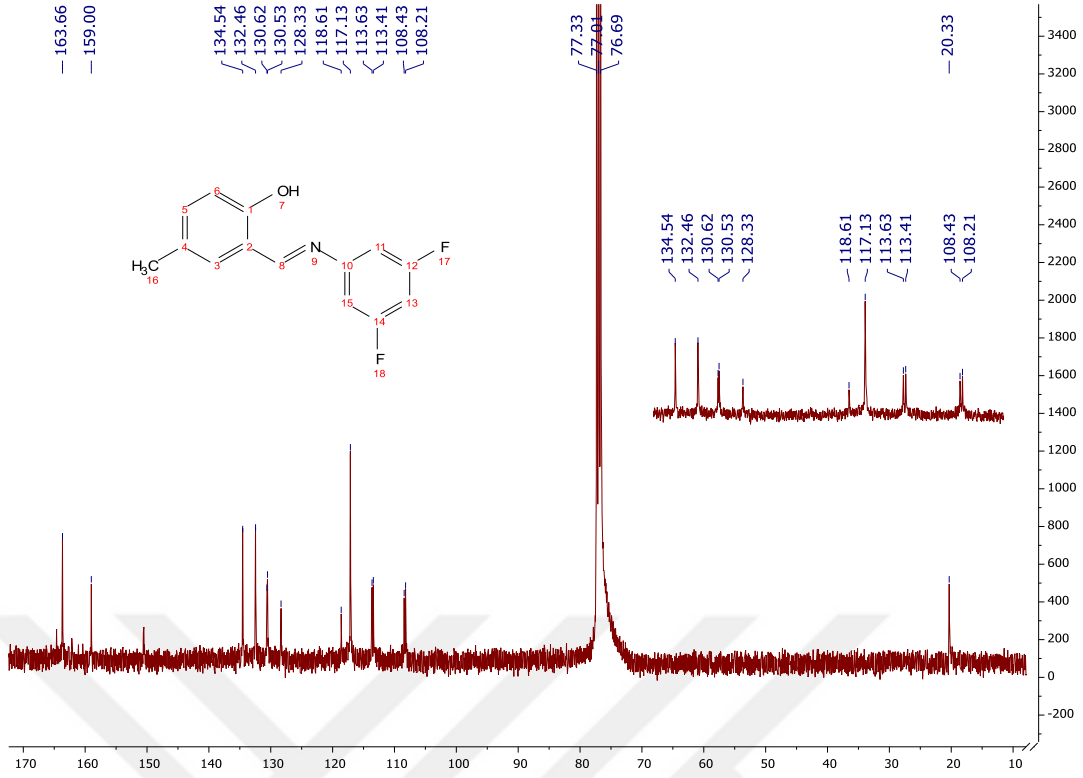
Şekil 3.66. (E)-2-(((3,5-diflorfenil)imino)metil)-4-metilfenol bileşiğinin (X) UV-Vis spektrumu

UV-Vis soğurma spektrumu ($\lambda_{\text{max/nm}}$, 2×10^{-5} M $\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}$): λ_{max} : 226 nm, 236 nm, 273 nm ve 348 nm.



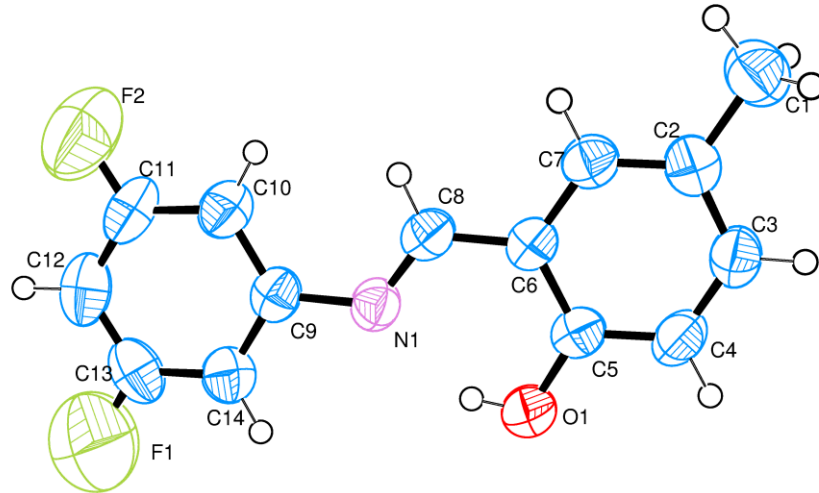
Şekil 3.67. (E)-2-(((3,5-diflorfenil)imino)metil)-4-metilfenol bileşiğinin (X) ^1H -NMR spektrumu

^1H -NMR spektrumu (CDCl_3 , 400 MHz, standart: TMS, ppm): 12.75: (OH_7); 8.58: ($\text{H-C}_8=\text{N}$); 7.41-6.95: (Aromatik H); 2.35: (CH_3).

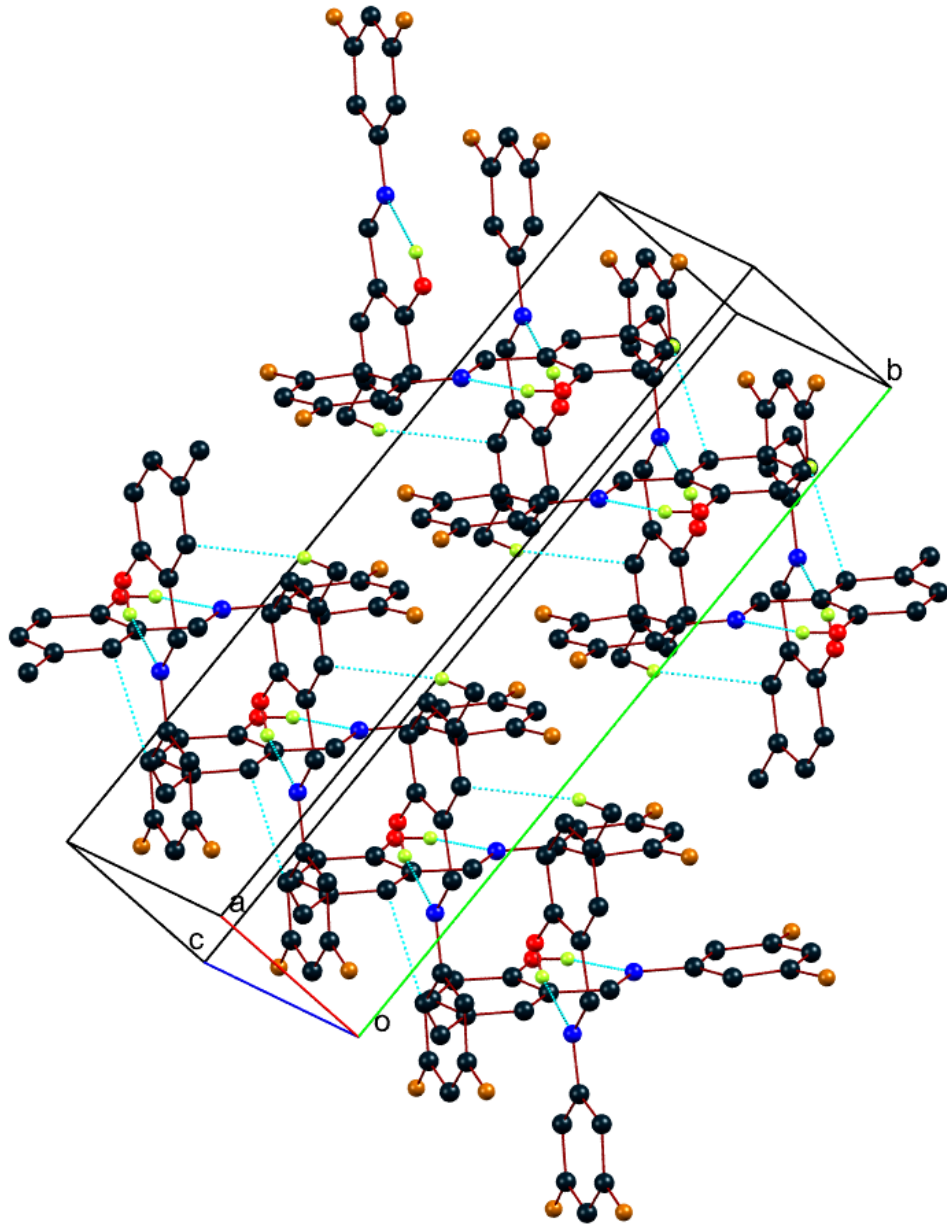


Şekil 3.68. (E)-2-(((3,5-diflorfenil)imino)metil)-4-metilfenol bileşiğinin (X) ^{13}C -NMR spektrumu

^{13}C -NMR Spektrumu (CDCl₃, 400 MHz, Standart: TMS, ppm): 163.66: (C₈); 159.00-108.21: (Aromatik C'lar); 77.33: (Klorform-d); 20.33: (C₁₆).



Şekil 3.69. (E)-2-(((3,5-diflorfenil)imino)metil)-4-metilfenol bileşiğinin (X) ortep yapısı



Şekil 3.70. (E)-2-(((3,5-diflorfenil)imino)metil)-4-metilfenol bileşiğinin (X) birim hücre yapısı

Tablo 3.19. (E)-2-(((3,5-diflorfenil)imino)metil)-4-metilfenol bileşiminin (X) kristal yapı verileri

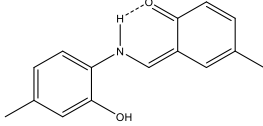
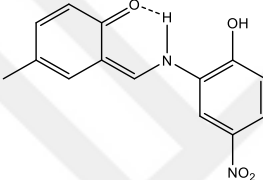
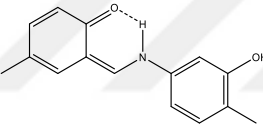
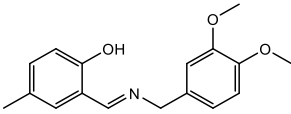
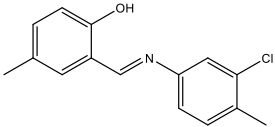
Kristal Özellikleri	
Kimyasal Formül	C ₁₄ H ₁₁ F ₂ NO
Molekül Ağırlığı (M _r)	247.24
Kristal Sistemi	Monoklinik
Uzay Grubu	P2 ₁ /n
Birim Hücre Parametreleri (Å)	a=4.6793 (4), b=19.738 (2), c=12.4752 (10)
Birim Hücre Hacmi (Å ³)	1146.86 (18)
Birim Hücredeki Molekül Sayısı	4
Hesaplanan Yoğunluk (Mg.m ⁻³)	1.432
Çizgisel Soğurma Katsayısı (mm ⁻¹)	0.11
Boyut/Renk/Biçim	0.78x0.49x0.17/Turuncu/Prizmatik
Veri Toplama	
Veriler STOE IPDS-2 kırınım metre sisteminde ω-taraması yöntemi ile toplandı.	
X-Işını ve Dalga Boyu (Å)	MoK _α , λ=0.71073 Å
Monokromatör	Grafit
Veri toplama sıcaklığı	296 K
F ₀₀₀	512
Gözlenen yansıma sayısı	3629
Bağımsız yansıma sayısı	11006
Soğurma düzeltmesi	İntegrasyon
Geçirgenlik Faktörü	T _{min} =0.949, T _{max} =0.984
R _{int}	0.042
Verilerin Arıtılması	
Kullanılan Programlar	SHELXS97, SHELXL97
Yapı Çözülmesi	Direkt Metotlar
Yapı Arıtımı	Tam matris (F ²)'ye göre
Ağırlık Fonksiyonu	1/σ(F ²)
Hidrojen Atomlarının Yerleştirilmesi	Geometrik ve izotropik arıtım
h, k, l Aralığı	-5<h<6, -24<k<25, -16<l<16
Parametre Sayısı	147
S(F ²)	1.33
R	0.106
wR ₂	0.370
Δρ _{max} , Δρ _{min} (e/Å ³)	0.34, -0.73

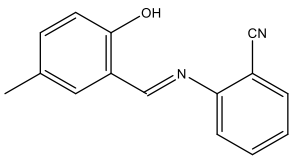
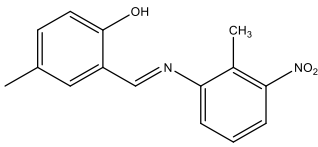
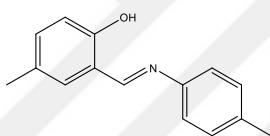
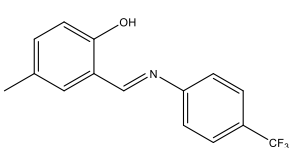
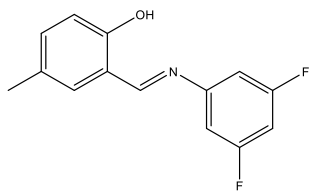
Tablo 3.20. (E)-2-(((3,5-diflorfenil)imino)metil)-4-metilfenol bileşiği (X) için bağ uzunlukları, bağ açıları ve torsiyon açıları

Bağ Yapan Atomlar	Bağ Uzunluğu (Å) ve Açısı	Bağ Yapan Atomlar	Bağ Uzunluğu (Å) ve Açısı
O1—H1	0.8200	C10—H10	0.9300
O1—C5	1.341 (4)	C10—C11	1.382 (6)
N1—C9	1.423 (4)	C4—H4	0.9300
N1—C8	1.271 (5)	C4—C3	1.378 (5)
C9—C10	1.390 (5)	C3—H3	0.9300
C9—C14	1.377 (5)	C14—H14	0.9300
C8—H8	0.9300	C14—C13	1.358 (6)
C8—C6	1.439 (5)	C11—C12	1.356 (7)
C6—C7	1.402 (5)	C11—F2	1.279 (5)
C6—C5	1.407 (4)	C13—C12	1.371 (7)
C7—H7	0.9300	C13—F1	1.237 (7)
C7—C2	1.377 (5)	C12—H12	0.9300
C5—C4	1.386 (5)	C1—H1A	0.9600
C2—C3	1.393 (5)	C1—H1B	0.9600
C2—C1	1.511 (6)	C1—H1C	0.9600
C5—O1—H1	109.5	C3—C4—C5	120.7 (3)
C8—N1—C9	122.4 (3)	C3—C4—H4	119.7
C10—C9—N1	124.6 (3)	C2—C3—H3	119.1
C14—C9—N1	116.6 (3)	C4—C3—C2	121.9 (3)
C14—C9—C10	118.8 (3)	C4—C3—H3	119.1
N1—C8—H8	118.9	C9—C14—H14	119.9
N1—C8—C6	122.1 (3)	C13—C14—C9	120.2 (4)
C6—C8—H8	118.9	C13—C14—H14	119.9
C7—C6—C8	120.0 (3)	C12—C11—C10	123.3 (4)
C7—C6—C5	118.5 (3)	F2—C11—C10	120.5 (5)
C5—C6—C8	121.5 (3)	F2—C11—C12	116.2 (4)
C6—C7—H7	118.6	C14—C13—C12	122.6 (4)
C2—C7—C6	122.8 (3)	F1—C13—C14	120.7 (6)
C2—C7—H7	118.6	F1—C13—C12	116.6 (5)
O1—C5—C6	122.0 (3)	C11—C12—C13	116.7 (4)
O1—C5—C4	118.9 (3)	C11—C12—H12	121.7
C4—C5—C6	119.1 (3)	C13—C12—H12	121.7
C7—C2—C3	117.1 (3)	C2—C1—H1A	109.5

C7—C2—C1	121.9 (4)	C2—C1—H1B	109.5
C3—C2—C1	120.9 (4)	C2—C1—H1C	109.5
C9—C10—H10	120.8	H1A—C1—H1B	109.5
C11—C10—C9	118.4 (4)	H1A—C1—H1C	109.5
C11—C10—H10	120.8	H1B—C1—H1C	109.5
C5—C4—H4	119.7		
O1—C5—C4—C3	−179.4 (3)	C6—C7—C2—C3	2.0 (5)
N1—C9—C10—C11	178.0 (4)	C6—C7—C2—C1	−179.9 (4)
N1—C9—C14—C13	−178.6 (3)	C6—C5—C4—C3	0.8 (6)
N1—C8—C6—C7	177.7 (3)	C7—C6—C5—O1	−179.6 (3)
N1—C8—C6—C5	−1.9 (5)	C7—C6—C5—C4	0.3 (5)
C9—N1—C8—C6	−177.5 (3)	C7—C2—C3—C4	−0.9 (6)
C9—C10—C11—C12	1.3 (6)	C5—C6—C7—C2	−1.7 (5)
C9—C10—C11—F2	−179.1 (4)	C5—C4—C3—C2	−0.4 (6)
C9—C14—C13—C12	0.0 (7)	C10—C9—C14—C13	1.0 (6)
C9—C14—C13—F1	−175.9 (6)	C10—C11—C12—C13	−0.4 (7)
C8—N1—C9—C10	4.1 (5)	C14—C9—C10—C11	−1.6 (5)
C8—N1—C9—C14	−176.3 (3)	C14—C13—C12—C11	−0.3 (7)
C8—C6—C7—C2	178.7 (3)	C1—C2—C3—C4	−179.1 (4)
C8—C6—C5—O1	0.0 (5)	F2—C11—C12—C13	−180.0 (4)
C8—C6—C5—C4	179.9 (3)	F1—C13—C12—C11	175.7 (5)

Tablo 3.21. Sentezlenen bileşiklerin formülleri, adlandırılmaları, erime noktaları ve molekül ağırlıkları.

No	Bileşik formülleri	Adlandırma ve verim	E.N. (°C)	M.A. (g)
I		(C ₁₅ H ₁₅ NO ₂) (Z)-6-(((2-hidroksi-4-metilfenil)amino)metilen)-4-metilsiklohekza-2,4-dien-1-on %65	173-175	241
II		(C ₁₄ H ₁₂ N ₂ O ₄) (Z)-6-(((2-hidroksi-5-nitrofenil)amino)metilen)-4-metilsiklohekza-2,4-dien-1-on %65	250-252	272
III		(C ₁₅ H ₁₅ NO ₂) (Z)-2-(((3-hidroksi-4-metilfenil)imino)metil)-4-metilfenol %58	207-209	241
IV		(C ₁₇ H ₁₉ NO ₃) (E)-2-(((3,4-dimetoksibenzil)imino)metil)-4-metilfenol, %60	190-192	285
V		(C ₁₅ H ₁₄ ClNO) (E)-2-(((3-klor-4-metilfenil)imino)metil)-4-metilfenol %65	110-112	259

VI		(C ₁₅ H ₁₂ N ₂ O) (E)-2-((2-hidroksi-5- metilbenziliden)amino) benzonitril %60	139-141	236
VII		(C ₁₅ H ₁₄ N ₂ O ₃) (E)-4-metil-2-(((2-metil-3- nitrofenil)imino)metil)fenol %65	137-139	270
VIII		(C ₁₅ H ₁₅ NO) (E)-4-metil-2-(((4-metilfenil)- imino)metil)fenol %64	106-108	225
IX		(C ₁₅ H ₁₂ F ₃ NO) (E)-4-metil-2-(((4- (triflormetil)fenil)imino)metil) fenol %65	152-154	279
X		C ₁₄ H ₁₁ F ₂ NO (E)-2-(((3,5- diflorfenil)imino)metil)-4- metilfenol %60	76-78	233

4. BULGULAR VE TARTIŞMA

Bu tez ile şu ana kadar hiçbir bilimsel yayında rastlanmayan ve orjinal 10 adet çalışma yapılarak bilim dünyasına kazandırılmıştır.

Sentezlenen bileşiklerin yapıları IR, UV-Vis, ^1H -NMR ve ^{13}C -NMR spektroskopileri kullanılarak aydınlatıldı. Ayrıca uygun çözücülerde azometin bileşiklerinin tek kristalleri elde edildi ve elde edilen bu kristallerin yapıları X-Işınları difraktometresi kullanılarak belirlendi.

4.1. Sentezlenen Bileşiklerin IR Verileri

- I.** (Z)-6-(((2-hidroksi-4-metilfenil)amino)metilen)-4-metilsikloheksa-2,4-dien-1-on (I) ($\text{C}_{15}\text{H}_{15}\text{NO}_2$), bileşiğinin FT-IR spektrumu (KBr pellet cm^{-1}): 3665 (z, O-H), 2981 (z, aromatik C-H), 2905 (z, alifatik C-H), 1620 (ş, C=O), 1499 (ş, aromatik C=C), 1291 (ş, C-O), 1136 (ş, C-N). ş: şiddetli, o: orta şiddetli, z: zayıf, y: yayvan..
- II.** (Z)-6-(((2-hidroksi-5-nitrofenil)amino)metilen)-4-metilsikloheksa-2,4-dien-1-on (II) ($\text{C}_{14}\text{H}_{12}\text{N}_2\text{O}_4$), FT-IR spektrumu (KBr pellet cm^{-1}): 3673 (z, O-H), 2969 (z, aromatik C-H), 2901 (z, alifatik C-H), 1620 (z, C=O), 1593 (ş, aromatik C=C), 1491 (ş, N-O), 1329 (ş, N-O), 1276 (ş, C-O), 1117 (ş, C-N).
- III.** (Z)-2-(((3-hidroksi-4-metilfenil)imino)metil)-4-metilfenol (III) ($\text{C}_{15}\text{H}_{15}\text{NO}_2$), FT-IR spektrumu (KBr pellet cm^{-1}): 3673 (z, O-H), 3336 (z, N-H), 2977 (z, aromatik C-H), 2905 (z, alifatik C-H), 1601 (o, C=O), 1495 (o, aromatik C=C), 1242 (ş, aromatik, C-O), 1136 (o, C-N).
- IV.** (E)-2-(((3,4-dimetoksibenzil)imino)metil)-4-metilfenol (IV) ($\text{C}_{17}\text{H}_{19}\text{NO}_3$), FT-IR spektrumu (KBr pellet cm^{-1}): 3669 (y, O-H), 2962 (z, aromatik C-H); 2909 (z, alifatik C-H), 1627 (o, C=N), 1589 (o, aromatik C=C), 1261 (ş, aromatik C-O), 1234 (ş, C-N), 1136 (ş, C-O-C).
- V.** (E)-2-(((3-klor-4-metilfenil)imino)metil)-4-metilfenol (V) ($\text{C}_{15}\text{H}_{14}\text{ClNO}$), FT-IR spektrumu (KBr pellet cm^{-1}): 3676 (o, O-H), 2985 (o, aromatik C-H), 2901 (o, alifatik C-H), 1614 (o, C=N), 1559 (ş, aromatik C=C), 1355 (ş, aromatik C-O), 1279 (ş, C-N), 1041 (ş, C-Cl).

- VI.** (E)-2-((2-hidroksi-5-metilbenziliden)amino)benzonitril (VI) ($C_{15}H_{12}N_2O$), FT-IR spektrumu (KBr pellet cm^{-1}): 3790 (z, O-H), 2977 (z, aromatik C-H), 2920 (z, alifatik C-H), 2225 (o, $C\equiv N$), 1628 (o, $C=N$), 1582 (ş, aromatik $C=C$), 1480 (ş, aromatik C-O), 1279 (ş, C-N).
- VII.** (E)-4-metil-2-(((2-metil-3-nitrofenil)imino)metil)fenol (VII) ($C_{15}H_{14}N_2O_3$), FT-IR spektrumu (KBr pellet cm^{-1}): 3661 (z, O-H), 2973 (z, aromatik C-H), 2909 (z, alifatik C-H), 1601 (o, $C=N$), 1521 (ş, aromatik $C=C$), 1480 (ş, N-O), 1347 (ş, N-O), 1276 (o, aromatik C-O), 1147 (o, C-N).
- VIII.** (E)-4-metil-2-(((4-metilfenil)imino)metil)fenol (VIII) ($C_{15}H_{15}NO$), FT-IR spektrumu (KBr pellet cm^{-1}): 3778 (y, O-H), 2909 (o, aromatik C-H), 2848 (z, alifatik C-H), 1616 (o, $C=N$), 1571 (o, aromatik $C=C$), 1491 (ş, aromatik C-O), 1283 (ş, C-N).
- IX.** (E)-4-metil-2-(((4-(triflormetil)fenil)imino)metil)fenol (IX) ($C_{15}H_{12}F_3NO$), FT-IR spektrumu (KBr pellet cm^{-1}): 2920 (z, alifatik C-H), 1610 (o, $C=N$), 1587 (o, aromatik $C=C$), 1318 (ş, aromatik C-O), 1282 (o, C-N), 1102 (ş, C-F).
- X.** (E)-2-(((3,5-diflorfenil)imino)metil)-4-metilfenol (X) ($C_{14}H_{11}F_2NO$), FT-IR spektrumu (KBr pellet cm^{-1}): 3657 (y, O-H), 3056 (z, aromatik C-H), 2920 (o, alifatik C-H), 1621 (o, $C=N$), 1574 (ş, aromatik $C=C$), 1484 (ş, aromatik C-O), 1279 (ş, C-N), 1124 (ş, C-F).

4.2. Sentezlenen Bileşiklerin UV-Vis Verileri

- I.** (Z)-6-(((2-hidroksi-4-metilfenil)amino)metilen)-4-metilsikloheksa-2,4-dien-1-on (I) ($C_{15}H_{15}NO_2$), UV-Vis soğurma spektrumu ($\lambda_{max/nm}$, 2×10^{-5} M C_2H_5OH): λ_{max} : 202 nm ve 358 nm.
- II.** (Z)-6-(((2-hidroksi-5-nitrofenil)amino)metilen)-4-metilsikloheksa-2,4-dien-1-on (II) ($C_{14}H_{12}N_2O_4$), UV-Vis soğurma spektrumu ($\lambda_{max/nm}$, 2×10^{-5} M C_2H_5OH): λ_{max} : 218 nm, 287 nm ve 351 nm.
- III.** (Z)-2-(((3-hidroksi-4-metilfenil)imino)metil)-4-metilfenol (III) ($C_{15}H_{15}NO_2$), UV-Vis soğurma spektrumu ($\lambda_{max/nm}$, 2×10^{-5} M C_2H_5OH): λ_{max} : 217 nm ve 352 nm.

- IV.** (E)-2-(((3,4-dimetoksibenzil)imino)metil)-4-metilfenol (IV) ($C_{17}H_{19}NO_3$), UV-Vis soğurma spektrumu ($\lambda_{\max}/nm$, 2×10^{-5} M C_2H_5OH): $\lambda_{\max}$: 205 nm, 221 nm, 259 nm ve 329 nm.
- V.** (E)-2-(((3-klor-4-metilfenil)imino)metil)-4-metilfenol (V) ($C_{15}H_{14}ClNO$), UV-Vis soğurma spektrumu ($\lambda_{\max}/nm$, 2×10^{-5} M C_2H_5OH): $\lambda_{\max}$: 223 nm, 282 nm, 313 nm ve 352 nm.
- VI.** (E)-2-((2-hidroksi-5-metilbenziliden)amino)benzonitril (VI) ($C_{15}H_{12}N_2O$), UV-Vis soğurma spektrumu ($\lambda_{\max}/nm$, 2×10^{-5} M C_2H_5OH): $\lambda_{\max}$: 217 nm, 275 nm ve 352 nm.
- VII.** (E)-4-metil-2-(((2-metil-3-nitrofenil)imino)metil)fenol (VII) ($C_{15}H_{14}N_2O_3$), UV-Vis soğurma spektrumu ($\lambda_{\max}/nm$, 2×10^{-5} M C_2H_5OH): $\lambda_{\max}$: 219 nm, 274 nm ve 350 nm.
- VIII.** (E)-4-metil-2-(((4-metilfenil)imino)metil)fenol (VIII) ($C_{15}H_{15}NO$), UV-Vis soğurma spektrumu ($\lambda_{\max}/nm$, 2×10^{-5} M C_2H_5OH): $\lambda_{\max}$: 206 nm, 230 nm, 272 nm ve 350 nm.
- IX.** (E)-4-metil-2-(((4-(triflormetil)fenil)imino)metil)fenol (IX) ($C_{15}H_{12}F_3NO$), UV-Vis soğurma spektrumu ($\lambda_{\max}/nm$, 2×10^{-5} M C_2H_5OH): $\lambda_{\max}$: 207 nm, 231 nm, 277 nm ve 350 nm.
- X.** (E)-2-(((3,5-diflorfenil)imino)metil)-4-metilfenol (X) ($C_{14}H_{11}F_2NO$), UV-Vis soğurma spektrumu ($\lambda_{\max}/nm$, 2×10^{-5} M C_2H_5OH): $\lambda_{\max}$: 226 nm, 236 nm, 273 nm ve 348 nm.

4.3. Sentezlenen Bileşiklerin 1H -NMR Verileri

- I.** (Z)-6-(((2-hidroksi-4-metilfenil)amino)metilen)-4-metilsiklohekza-2,4-dien-1-on (I) ($C_{15}H_{15}NO_2$), 1H -NMR spektrumu ($CDCl_3$, 400 MHz, standart: TMS, ppm): 12.12: (NH_{10}); 8.64: (H-C-N); 7.28-6.78: (Aromatik H); 2.37: (OH_8); 1.60: (CH_3); 1.27: (CH_3).
- II.** (Z)-6-(((2-hidroksi-5-nitrofenil)amino)metilen)-4-metilsiklohekza-2,4-dien-1-on (II) ($C_{14}H_{12}N_2O_4$), 1H -NMR spektrumu ($CDCl_3$, 400 MHz, standart: TMS, ppm): 8.76: (NH_{18}); 8.12: (H-C-N); 7.31-6.99: (Aromatik H); 2.45: (OH_{17}); 1.60: (CH_3).

- III.** (Z)-2-(((3-hidroksi-4-metilfenil)imino)metil)-4-metilfenol (III) ($C_{15}H_{15}NO_2$), 1H -NMR spektrumu ($CDCl_3$, 400 MHz, standart: TMS, ppm): 13.12: (NH_{19}); 8.58: ($H-C-N$); 7.28-6.76: (Aromatik H); 4.99: (OH_{17}); 2.34: (CH_3); 1.60: (CH_3).
- IV.** (E)-2-(((3,4-dimetoksibenzil)imino)metil)-4-metilfenol (IV) ($C_{17}H_{19}NO_3$), 1H -NMR spektrumu ($CDCl_3$, 400 MHz, standart: TMS, ppm): 13.22: (OH_7); 10.87: ($H-C_{11}-N$); 8.38: ($H-C_8=N$); 7.29-7.28: (Aromatik H); 4.76: (CH_3); 2.31: (CH_3); 1.62: (CH_3).
- V.** (E)-2-(((3-klor-4-metilfenil)imino)metil)-4-metilfenol (V) ($C_{15}H_{14}ClNO$) 1H -NMR spektrumu ($CDCl_3$, 400 MHz, standart: TMS, ppm): 12.84: (OH_8); 10.87: ($H-C_9=N$); 9.88-6.94: (Aromatik H); 2.42: (CH_3); 1.62: (CH_3).
- VI.** (E)-2-((2-hidroksi-5-metilbenziliden)amino)benzonitril (VI) ($C_{15}H_{12}N_2O$), 1H -NMR spektrumu ($CDCl_3$, 400 MHz, standart: TMS, ppm): 12.32: (OH_8); 8.68: ($H-C_9=N$); 7.73-7.01: (Aromatik H); 2.35: (CH_3).
- VII.** (E)-4-metil-2-(((2-metil-3-nitrofenil)imino)metil)fenol (VII) ($C_{15}H_{14}N_2O_3$), 1H -NMR spektrumu ($CDCl_3$, 400 MHz, standart: TMS, ppm): 12.49: (OH_8); 8.51: ($H-C_9=N$); 7.75-6.98: (Aromatik H); 2.45: (CH_3); 1.60: (CH_3).
- VIII.** (E)-4-metil-2-(((4-metilfenil)imino)metil)fenol (VIII) ($C_{15}H_{15}NO$), 1H -NMR spektrumu ($CDCl_3$, 400 MHz, standart: TMS, ppm): 13.18: (OH_7); 8.60: ($H-C_8=N$); 7.28-6.96: (Aromatik H); 2.41: (CH_3); 1.60: (CH_3).
- IX.** (E)-4-metil-2-(((4-(triflormetil)fenil)imino)metil)fenol (IX) ($C_{15}H_{12}F_3NO$), 1H -NMR spektrumu ($CDCl_3$, 400 MHz, standart: TMS, ppm): 12.62: (OH_7); 8.60: ($H-C_8=N$); 7.70-6.99: (Aromatik H); 2.36: (CH_3).
- X.** (E)-2-(((3,5-diflorfenil)imino)metil)-4-metilfenol (X) ($C_{14}H_{11}F_2NO$), 1H -NMR spektrumu ($CDCl_3$, 400 MHz, standart: TMS, ppm): 12.75: (OH_7); 8.58: ($H-C_8=N$); 7.41-6.95: (Aromatik H); 2.35: (CH_3).

4.4. Sentezlenen Bileşiklerin ^{13}C -NMR Verileri

- I.** (Z)-6-(((2-hidroksi-4-metilfenil)amino)metilen)-4-metilsikloheksa-2,4-dien-1-on (I) ($C_{15}H_{15}NO_2$), ^{13}C -NMR Spektrumu ($CDCl_3$, 400 MHz, Standart: TMS, ppm): 162.81: (C_{11}); 134.39-116.38: (Aromatik C'lar); 77.31: (klorform-d); 21.33: (C_{18}); 20.32: (C_7).

- II.** (Z)-6-(((2-hidroksi-5-nitrofenil)amino)metilen)-4-metilsikloheksa-2,4-dien-1-on (II) ($C_{14}H_{12}N_2O_4$), ^{13}C -NMR Spektrumu ($CDCl_3$, 400 MHz, Standart: TMS, ppm): 162.77: (C_7); 196.27: (C_9); 158.85-114.44: (Aromatik C'lar); 77.70: (klorform-d); 39.97: (C_7).
- III.** (Z)-2-(((3-hidroksi-4-metilfenil)imino)metil)-4-metilfenol (III) ($C_{15}H_{15}NO_2$), ^{13}C -NMR Spektrumu ($CDCl_3$, 400 MHz, Standart: TMS, ppm): 162.02: (C_9); 133.98-108.09: (Aromatik C'lar); 77.33: (Klorform-d); 20.36: (C_8); 15.46 (C_{18}).
- IV.** (E)-2-(((3,4-dimetoksibenzil)imino)metil)-4-metilfenol (IV) ($C_{17}H_{19}NO_3$), ^{13}C -NMR Spektrumu ($CDCl_3$, 400 MHz, Standart: TMS, ppm): 165.28: (C_8); 158.83: (C_{11}); 148.33-111.09: (aromatik C'lar); 77.35: (Klorform-d); 62.88: (C_{20}); 55.91: (C_{21}); 20.35: (C_{10}).
- V.** (E)-2-(((3-klor-4-metilfenil)imino)metil)-4-metilfenol (V) ($C_{15}H_{14}ClNO$), 162.85: (C_9); 158.92-117.06: (Aromatik C'lar); 77.35: (Klorform-d); 20.36: (C_7); 19.69: (C_{17}).
- VI.** (E)-2-((2-hidroksi-5-metilbenziliden)amino)benzonitril (VI) ($C_{15}H_{12}N_2O$), ^{13}C -NMR Spektrumu ($CDCl_3$, 400 MHz, Standart: TMS, ppm): 165.18: (C_9); 159.44: (C_{17}); 135.54-108.54: (Aromatik C'lar); 77.35: (Klorform-d); 20.33: (C_7).
- VII.** (E)-4-metil-2-(((2-metil-3-nitrofenil)imino)metil)fenol (VII) ($C_{15}H_{14}N_2O_3$), ^{13}C -NMR Spektrumu ($CDCl_3$, 400 MHz, Standart: TMS, ppm): 162.49: (C_7); 164.91: (C_9); 158.98-117.22: (Aromatik C'lar); 77.34: (Klorform-d); 20.35: (C_7); 14.00: (C_{17}).
- VIII.** (E)-4-metil-2-(((4-metilfenil)imino)metil)fenol (VIII) ($C_{15}H_{15}NO$), ^{13}C -NMR Spektrumu ($CDCl_3$, 400 MHz, Standart: TMS, ppm): 161.76: (C_8); 158.91-116.97: (Aromatik C'lar); 77.33: (Klorform-d); 21.04: (C_{17}); 20.35: (C_{16}).
- IX.** (E)-4-metil-2-(((4-(triflorometil)fenil)imino)metil)fenol (IX) ($C_{15}H_{12}F_3NO$), ^{13}C -NMR Spektrumu ($CDCl_3$, 400 MHz, Standart: TMS, ppm): 164.58: (C_8); 159.04: (C_{17}); 151.84-117.21: (Aromatik C'lar); 77.34: (Klorform-d); 20.35: (C_{16}).
- X.** (E)-2-(((3,5-diflorfenil)imino)metil)-4-metilfenol (X) ($C_{14}H_{11}F_2NO$), ^{13}C -NMR Spektrumu ($CDCl_3$, 400 MHz, Standart: TMS, ppm): 163.66: (C_8); 159.00-108.21: (Aromatik C'lar); 77.33: (Klorform-d); 20.33: (C_{16}).

4.5. Sentezlenen bileşiklerin X-Işını verileri

- I.** (Z)-6-(((2-hidroksi-4-metilfenil)amino)metilen)-4-metilsikloheksa-2,4-dien-1-on
(I) ($C_{15}H_{15}NO_2$), kristal sistemi Monoklinik, uzay grubu $P2_1/c$, birim hücre boyutları $a=4.6793$ (4), $b=19.738$ (2), $c=12.4752$ (10), $\beta(^{\circ})=95.526$ (16), $Z=4$, $R=0.106$.
- II.** (Z)-6-(((2-hidroksi-5-nitrofenil)amino)metilen)-4-metilsikloheksa-2,4-dien-1-on
(II) ($C_{14}H_{12}N_2O_4$), kristal sistemi Monoklinik, uzay grubu $P2_1/n$, birim hücre boyutları $a=6.0052$ (4), $b=7.8206$ (5), $c=26.2985$, $\beta(^{\circ})=90.303$ (5), $Z=4$, $R=0.041$.
- III.** (Z)-2-(((3-hidroksi-4-metilfenil)imino)metil)-4-metilfenol (III) ($C_{15}H_{15}NO_2$), kristal sistemi Monoklinik, uzay grubu $P2_1/c$, birim hücre boyutları $a=14.3782$ (11), $b=14.1818$ (8), $c=6.0758$ (5), $\beta=97.820$ (6) $^{\circ}$, $Z=4$, $R=0.044$.
- IV.** (E)-2-(((3,4-dimetoksibenzil)imino)metil)-4-metilfenol (IV) ($C_{17}H_{19}NO_3$), kristal sistemi Ortorombik, uzay grubu $P2_12_12_1$, birim hücre boyutları $a=5.9204$ (3), $b=7.2934$ (4), $c=34.9265$ (19), $\beta(^{\circ})=1508.12$ (14), $Z=4$, $R=0.035$.
- V.** (E)-2-(((3-klor-4-metilfenil)imino)metil)-4-metilfenol (V) ($C_{15}H_{14}ClNO$), kristal sistemi Monoklinik, uzay grubu $P2_1/c$, birim hücre boyutları $a=8.0534$ (5), $b=6.3764$ (3), $c=25.3657$ (16), $\beta(^{\circ})=96.392$ (5), $Z=4$, $R=0.050$.
- VI.** (E)-2-((2-hidroksi-5-metilbenziliden)amino)benzonitril (VI) ($C_{15}H_{12}N_2O$), kristal sistemi Ortorombik, uzay grubu $Pbca$, birim hücre boyutları $a=7.8139$ (3), $b=27.047$ (1), $b=11.7683$ (5), $\beta^{\circ}=2487.14$ (17), $Z=8$, $R=0.038$.
- VII.** (E)-4-metil-2-(((2-metil-3-nitrofenil)imino)metil)fenol (VII) ($C_{15}H_{14}N_2O_3$), kristal sistemi Ortorombik, uzay grubu $Pbca$, birim hücre boyutları $a=7.3925$ (3), $b=15.4082$ (6), $c=23.5750$ (9), $\beta(^{\circ})=2685.31$ (18), $Z=8$, $R=0.045$.
- VIII.** (E)-4-metil-2-(((4-metilfenil)imino)metil)fenol (VIII) ($C_{15}H_{15}NO$), kristal sistemi Monoklinik, uzay grubu Pc , birim hücre $a=13.8433$ (10) $b=7.0774$ (6) $c=6.2142$ (5) $\beta(^{\circ})=95.517$ (6), $Z=2$, $R=0.068$.
- IX.** (E)-4-metil-2-(((4-(triflormetil)fenil)imino)metil)fenol (IX) ($C_{15}H_{12}F_3NO$), kristal sistemi Ortorombik, uzay grubu $Pca2_{11}$, birim hücre boyutları $a=6.2592$ (5), $b=7.2229$ (6), $c=28.551$ (3), $\beta(^{\circ})=1290.77$ (19), $Z=4$, $R=0.072$.

X. (E)-2-(((3,5-diflorfenil)imino)metil)-4-metilfenol (X) ($C_{14}H_{11}F_2NO$), kristal sistemi Monoklinik, uzay grubu $P2_1/n$, birim hücre boyutları $a=4.6793$ (4), $b=19.738$ (2), $c=12.4752$ (10), $\beta(^{\circ})=95.526$ (16), $Z=4$, $R=0.106$.

IR spektrumlarında azometin ($>C=N-$) grubunun soğurması $1689-1471\text{ cm}^{-1}$ bölgeleri arasında gözlenmektedir. $C=N$ gerilme titreşimi, değişken şiddette olmakla beraber, $C=C$ gerilme titreşimlerinden daha şiddetlidir (Silverstein ve Bassler, 1962). *o*-hidroksi Schiff bazlarında keto yapısının delokalize π bağı taşıyan karbonil $C=O$ grubundan kaynaklanan keskin soğurmaları 1600 cm^{-1} den daha büyük değerlerde gözlenmektedir. 5-nitro-*N*-salisilidenetilamin üzerine yapılan çalışmalarda asetonitril içerisinde alınan spekturumda karbonil frekansının 1680 cm^{-1} geldiği gösterilmiştir (Majerz vd, 2000). Bu da keto karakterin artmasıyla karbonil frekansının yükseldiğini göstermektedir.

IR spektrumlarında azometin grubu dışında moleküle bağlı diğer grupların titreşimlerini de gözlemek mümkündür. Nitro grubunun bağlı olması durumunda $1550-1500\text{ cm}^{-1}$ ve $1360-1290\text{ cm}^{-1}$ bölgesinde iki kuvvetli soğurma gösterir. Molekül içi hidrojen bağlı sistemlerde $3200-2500\text{ cm}^{-1}$ arasında zayıf ve yayvan bir pik meydana gelirken, moleküller arası hidrojen bağlı sistemlerde $3550-3450\text{ cm}^{-1}$ arasında soğurma gözlenmektedir. Aromatik $C-H$ gerilme titreşimleri $3100-3000\text{ cm}^{-1}$ bölgesinde ortaya çıkarken; aromatik $C=C$ gerilme titreşimleri $1600-1585\text{ cm}^{-1}$ ve $1500-1400\text{ cm}^{-1}$ bölgesinde; CH_2 için alifatik $C-H$ asimetric gerilmesi 2926 cm^{-1} ve simetric $C-H$ gerilmesi 2853 cm^{-1} bölgesinde; CH_3 için asimetric $C-H$ gerilmesi 2962 cm^{-1} ve simetric $C-H$ gerilmesi 2872 cm^{-1} bölgesinde gözlenir. Aromatik halkaya klor bağlanmasıyla oluşan $C-Cl$ bağı gerilme titreşimi $1096-1089\text{ cm}^{-1}$, florun varlığında $C-F$ gerilme titreşimi $1250-1100\text{ cm}^{-1}$, $C-Br$ gerilme titreşimi $1090-1025\text{ cm}^{-1}$ ve $C-I$ gerilme titreşimi de $1080-1025\text{ cm}^{-1}$ aralığında gelmektedir (George ve McIntyre, 1987; Köksal, 1996; Silverstein ve Bassler, 1962).

I, II ve III numaralı bileşiklerin IR spektrumlarında, $C=O$ titreşimi $1601-1620\text{ cm}^{-1}$ değerlerinde gözlemlendi. Keto-amin formundaki bu bileşikler hem molekül içi hem de moleküller arası hidrojen bağları oluşturduğundan FT-IR spektrumunda $O-H$ pikleri çok zayıftır.

IV, V, VI, VII, VIII, IX ve X numaralı bileşiklerin IR spektrumlarında, $C=N$ gerilme titreşimi $1582-1628\text{ cm}^{-1}$ değerlerinde, $O-H$ gerilme titreşimi ise $3657-3790$

cm⁻¹ değerlerinde gözlemlendi. Moleküller arası hidrojen bağı bulunan bileşiklerin, fenol-imin formunda oldukları anlaşılmaktadır.

Tüm bileşiklerin UV-Vis spektrumlarında, imin grubuna ait $\pi \rightarrow \pi^*$ ve $n \rightarrow \pi^*$ geçişleri çözücü olarak etil alkol içerisinde belirlendi. Elde edilen azometin bileşiklerinin UV-Vis spektrumunu incelendiğinde, C=N gruplarına ait bantlar 240-300 nm'de ve 300-358 nm aralığında gözlemlenmiştir.

¹H-NMR spektrumları incelendiğinde, 2-hidroksi Schiff bazlarının $\delta=10-16$ ppm' de gözlenen ikili ya da geniş tekli OH pikleri ile $\delta=8-9$ ppm' de gözlenen ikili H-C=N- piklerinin keto-amin formundan kaynaklandığı bulunmuştur. İkili pikin amin protonu (N-H) ile metin protonunun (=C-H) etkileşmesinden oluşan yarılmadan kaynaklandığı belirtilmiştir. Keto formundan dolayı NH ve =C-H protonları sırasıyla $\delta=15.64$ ve $\delta=9.56$ ppm'de ikili pik olarak gözlemlenmiştir. Aromatik protonlar $\delta=7.87-6.92$ ppm' de çoklu pik olarak bulunmuştur. Ar-CH₃ protonları $\delta=2.08$ ppm ve $\delta=2.01$ ppm' de tekli pik olarak gözlemlenmiştir (Ünver, 2010).

Sentezlenen bileşiklerin ¹H-NMR spektrumları incelendiğinde, azometin protonuna ait (H-C=N) pik ve Schiff Bazının O-H'ye ait piktir. O-H'ye ait pikler 12.32-13.22 ppm arasında, -CH=NR- grubuna ait pikler ise 8.38-10.87 ppm arasında gözlemlendi. Bileşiklerin ¹H-NMR spektrumu incelendiğinde, CH=NR piki 8.38-10.87 ppm değerinde singlet şeklinde görülmüştür.

Keto formunda olan (Z)-6-(((2-hidroksi-4-metilfenil)amino)metilen)-4-metilsiklohekza-2,4-dien-1-on (I) (C₁₅H₁₅NO₂), (Z)-6-(((2-hidroksi-5-nitrofenil)amino)metilen)-4-metilsiklohekza-2,4-dien-1-on (II) (C₁₄H₁₂N₂O₄) ve (Z)-2-(((3-hidroksi-4-metilfenil)imino)metil)-4-metilfenol (III) (C₁₅H₁₅NO₂) bileşiklerinin C-N pikleri IR spektrumlarında 1117-1136 arasında görülmüştür. Keto formundaki bu bileşikler hem molekül içi hem de moleküller arası hidrojen bağları yaptığından FT-IR spektrumunda O-H pikleri çok zayıftır.

Enol formunda olan (E)-2-(((3,4-dimetoksibenzil)imino)metil)-4-metilfenol (IV) (C₁₇H₁₉NO₃), (E)-2-(((3-klor-4-metilfenil)imino)metil)-4-metilfenol (V) (C₁₅H₁₄ClNO), (E)-2-((2-hidroksi-5-metilbenziliden)amino)benzonitril (VI) (C₁₅H₁₂N₂O), (E)-4-metil-2-(((2-metil-3-nitrofenil)imino)metil)fenol (VII) (C₁₅H₁₄N₂O₃), (E)-4-metil-2-(((4-metilfenil)imino)metil)fenol (VIII) (C₁₅H₁₅NO) , (E)-4-metil-2-(((4-(triflormetil)fenil)imino)metil)fenol (IX) (C₁₅H₁₂F₃NO) ve (E)-2-

(((3,5-diflorfenil)imino)metil)-4-metilfenol (X) ($C_{14}H_{11}F_2NO$) bileşiklerinin C=N pikleri FT-IR spektrumlarında $1582-1628\text{ cm}^{-1}$ aralığında gözlenirken, enol formundaki bu bileşiklerin FT-IR spektrumlarında O-H pikleri $3657-3790\text{ cm}^{-1}$ aralığında gözlenmiştir.



5. SONUÇ

Sentezlediğim bileşiklerin değerlendirilmesinden, hedeflediğim yeni Schiff bazı ligantlarının elde edildiği anlaşılmaktadır. Sentezlenen tüm yeni bileşikler tek kristal olup, yapıları spektroskopik (FT-IR, UV-Vis, ^1H -NMR, ^{13}C -NMR ve X-Işınları kırınımı) yöntemler ile aydınlatılmıştır.

Bileşiklerde çok güçlü molekül içi ve moleküller arası hidrojen bağı gözlenmiştir. Spektroskopik yöntemlerden elde edilen verilerin sonuçlarına göre bileşiklerin yapıları formülleri ile uyum halindedir. Schiff bazları ve komplekslerinin endüstri alanındaki önemi giderek artmaktadır. Özellikle boya ve polimer teknolojisinde, ilaç sanayinde, tıp alanındaki biyolojik araştırmalarda ve tarım alanında bu bileşiklerden büyük ölçüde yararlanılmakta ve yeni sentezlerin yapılması yönünde çalışmalar devam etmektedir. Schiff bazlarının floresans özellik göstermesi ve bu özelliğin kompleksleşme durumunda metal konsantrasyonuna bağlı olarak değişmesi, metallerin tanınması açısından analitik ve çevre kimyası için de oldukça önemlidir. Son zamanlarda sıvı kristal teknolojisinde kullanılabilecek ve non-linear optik özellik gösteren birçok Schiff bazı sentezlenerek çalışılmıştır. Çalışmalarda elektron çekici grup içeren ligandların ve metal komplekslerinin biyolojik aktivitelerinin fazla olduğu, hepsinin bakır komplekslerinin antibakteriyel aktivite gösterdiği, özellikle hidroksi sübstitüe Schiff bazı ve komplekslerinin daha fazla aktivite gösterdiği bulunmuştur. Nükleik asitlerle etkileşime girebilen yeni moleküllerin araştırılması ve tasarlanması, kemoterapide DNA'ya bağlanabilen yeni antikanser ilaçların geliştirilmesi günümüzde araştırmacıların üzerinde çok çalıştığı konulardan biridir. Schiff bazları, önemli antibakteriyel ve kemoterapötik potansiyelleriyle medikal kimyada önemli bir bileşik sınıfını oluşturmaktadır.

Schiff bazları ve komplekslerinin, biyolojik aktivitelerinden dolayı hastalıklara karşı mücadelede yeni ilaçların geliştirilmesi için DNA ile etkileşimlerinin araştırılması son derece önemlidir.

Bütün bu özelliklerinden dolayı seçilen ve tez kapsamında çalışılan bileşiklerin koordinasyon kimyasına, analitik kimyaya, biyokimyaya, organik kimyaya, spektroskopi ve kristallografiye, mikrobiyolojiye ve tıp bilimine katkılarının olabileceği düşünülmektedir.

- a) Sentezlenen bileşiklerin, metal kompleksleri hazırlanarak meydana gelen değişimler spektroskopik olarak incelenebilir.
- b) Bu çalışmada sentezlenen bileşiklerin, bakteriler üzerindeki etkileri incelenebilir.
- c) Fotokromizm ve termokromizm özellik gösterip göstermedikleri araştırılabilir.
- d) Sentezlenen bileşiklerin polarografik özellikleri çalışılabilir.
- e) Azometin bileşiklerinin termal özellikleri çalışılarak faz geçişleri belirlenebilir.
- f) Schiff bazlarının, parmak ve avuç izleri çözümlemedeki etkileri araştırılabilir.
- g) Bu bileşiklerin farklı türevleri ve metal kompleksleri hazırlanarak spektroskopik özellikleri ve kristal yapıları incelenerek meydana gelen değişimler çalışılabilir.
- h) Bileşiklere ait proton transfer mekanizmaları araştırılabilir.

KAYNAKLAR

- Abd-Elzaher, M. M., Labib, A. A., Mousa, H. A., Moustafa, S. A., Ali, M. M. and El-Rashedy, A. A. (2016). Synthesis, anticancer activity and molecular docking study of Schiff base complexes containing thiazole moiety. *Beni-Suef University Journal of Basic and Applied Sciences*. 5 (1). 85-96.
- Abuamer, K. M., Maihub, A. A., El-Ajaily, M. M., Etorki, A. M., Abou-Krishna, M. M. and Almagani, M. A. (2014). The role of aromatic Schiff bases in the dyes techniques. *International Journal of Organic Chemistry*. 2014.
- Aksu, M. (2001). Çinko (II), kadmiyum (II) ve çinko (II) iyonları ile Schiff bazları arasında mono-, di-ve trinükleer komplekslerin hazırlanması ve analitik amaçla kullanılabilirliklerinin araştırılması. Doktora Tezi, AÜ Kimya Bölümü Ankara
- Ali, M. A., Mirza, A. H., Butcher, R. J., Tarafder, M., Keat, T. B. and Ali, A. M. (2002). Biological activity of palladium (II) and platinum (II) complexes of the acetone Schiff bases of S-methyl-and S-benzylthiocarbamate and the X-ray crystal structure of the [Pd (asme) 2](asme= anionic form of the acetone Schiff base of S-methylthiocarbamate) complex. *Journal of Inorganic Biochemistry*. 92 (3-4). 141-148.
- Altundas, A., Sarı, N., Colak, N. and Ögütcü, H. (2010). Synthesis and biological activity of new cycloalkylthiophene-Schiff bases and their Cr (III) and Zn (II) complexes. *Medicinal Chemistry Research*. 19 (6). 576-588.
- Ansell, B. (1982). Drup treatment of the Rheumatic Diseises: ADIS Healt Science, Sdney.
- Asiri, A. M., Khan, S. A., Marwani, H. M. and Sharma, K. (2013). Synthesis, spectroscopic and physicochemical investigations of environmentally benign heterocyclic Schiff base derivatives as antibacterial agents on the bases of in vitro and density functional theory. *Journal of Photochemistry and Photobiology B: Biology*. 120. 82-89.
- Atakol, O. (1986). O, O'-dihidroksi Schiff bazlarının geçiş elementleri katyonlarıyla verdiği komplekslerin incelenmesi. *Ankara Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü, Doktora Tezi*.
- Aydoğan, F., Oecal, N., Turgut, Z. and Yolacan, C. (2001). Transformations of aldimines derived from pyrrole-2-carboxaldehyde. Synthesis of thiazolidino-fused compounds. *Bull. Korean Chem. Soc*. 22 (5). 476-480.
- Aziz, A. A. A., Salem, A. N. M., Sayed, M. A. and Aboaly, M. M. (2012). Synthesis, structural characterization, thermal studies, catalytic efficiency and antimicrobial activity of some M (II) complexes with ONO tridentate Schiff base N-salicylidene-o-aminophenol (saphH2). *Journal of Molecular Structure*. 1010. 130-138.
- Bal, M. (2010). Yeniaz-Schiff Bazı Türü Ligand ve Metal Komplekslerinin Sentezi, Spektroskopik ve Genotoksik Özelliklerinin İncelenmesi. Yüksek Lisans Tezi, Kahramanmaraş Sütçü İmam Üniversitesi Fen Bilimleri ...
- Balcı, M. (2000). *Nükleer manyetik rezonans spektroskopisi*. ODTÜ Geliştirme Vakfı Yayıncılık,
- Bayer, H. (1980). *Lehrbuch der Organischen Chemie*, 16-17,
- Birbiçer, N. (1998). Suda Çözünülebilir Boyar Maddelerin Metal Komplekslerinin Sentezi ve Boyar Madde Özelliklerinin İncelenmesi. Çukurova Üniversitesi. *Fen Bilimleri Enstitüsü Doktora Tezi*, 69s, Adana.

- Burger, K. (2013). *Organic Reagents in Metal Analysis: International Series of Monographs in Analytical Chemistry*. Elsevier,
- Burger, K., Ruff, I. and Ruff, F. (1965). Some theoretical and practical problems in the use of organic reagents in chemical analysis—IV: Infra-red and ultra-violet spectrophotometric study of the dimethylglyoxime complexes of transition metals. *Journal of Inorganic and Nuclear Chemistry*. 27 (1). 179-190.
- Calligaris, M., Nardin, G. t. and Randaccio, L. (1972). Structural aspects of metal complexes with some tetradentate schiff bases. *Coordination Chemistry Reviews*. 7 (4). 385-403.
- Catanescu, O., Grigoras, M., Colotin, G., Dobreanu, A., Hurduc, N. and Simionescu, C. I. (2001). Synthesis and characterization of some aliphatic–aromatic poly (Schiff base) s. *European Polymer Journal*. 37 (11). 2213-2216.
- Ceylan, Ü., Tarı, G. Ö., Gökce, H. and Açar, E. (2016). Spectroscopic (FT–IR and UV–Vis) and theoretical (HF and DFT) investigation of 2-Ethyl-N-[(5-nitrothiophene-2-yl) methylidene] aniline. *Journal of Molecular Structure*. 1110. 1-10.
- Chinnasamy, R. P., Sundararajan, R. and Govindaraj, S. (2010). Synthesis, characterization, and analgesic activity of novel schiff base of isatin derivatives. *Journal of advanced pharmaceutical technology & research*. 1 (3). 342.
- Ciardelli, F., Carlini, C., Pertici, P. and Valentini, G. (1989). Polymer effect on catalysis by macromolecules/transition metal complexes. *Journal of Macromolecular Science—Chemistry*. 26 (2-3). 327-347.
- Clougherty, L., Sousa, J. and Wyman, G. (1957). C= N stretching frequency in infrared spectra of aromatic azomethines. *The Journal of Organic Chemistry*. 22 (4). 462-462.
- Cozzi, P. G. (2004). Metal–Salen Schiff base complexes in catalysis: practical aspects. *Chemical Society Reviews*. 33 (7). 410-421.
- Di Bella, S., Fragalà, I., Leonardi, N. and Sortino, S. (2004). Self-assembled monolayers of bis (salicylaldiminato) nickel (II) Schiff-base complexes: synthesis and structure. *Inorganica chimica acta*. 357 (13). 3865-3870.
- Djebbar-Sid, S., Benali-Baitich, O. and Deloume, J. (2001). Synthesis, characterization and electrochemical behaviour of cobalt (II) and cobalt (III): O₂– complexes, respectively, with linear and tripodal tetradentate ligands derived from Schiff bases. *Journal of Molecular Structure*. 569 (1-3). 121-128.
- Duman, H. (2007). 1, 10-fenantrolin türevi bir Schiff bazı ve geçiş metal komplekslerinin sentezi spektroskopik ve termal analizi.
- Eger, K., Grieb, G. and Spätling, S. (1990). Synthesis of pyrrolo [2, 3-d] pyrimidine ribosides and their potential in chemotherapeutics. *Journal of heterocyclic chemistry*. 27 (7). 2069-2075.
- Erdik, E. (1993). *Organik kimyada spektroskopik yöntemler*. Gazi Büro Kitabevi,
- Ertürk, A. (2015). Salisilaldehitten türeyen bazı schiff bazı ligandları ve metal komplekslerinin sentezi ve yapılarının incelenmesi. Selçuk Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü
- Farrugia, L. J. (1997). ORTEP-3 for Windows-a version of ORTEP-III with a Graphical User Interface (GUI). *Journal of Applied Crystallography*. 30 (5-1). 565-565.

- Fessenden, J. S., Logue, M. W., Fessenden, R. J. and Uyar, T. ç. (2007). *Organik Kimya*. Güneş Kitapevi, 563-564,
- Fishwick, B., Griffiths, J. and Hill, J. (1991). Coupling of diazonium ions to Schiff's bases. *Journal of chemical research. Synopses* (1). 24-25.
- Forman, S. E. (1964). Synthesis of Oximes¹. *The Journal of Organic Chemistry*. 29 (11). 3323-3327.
- Fragalà, I. (2000). Synthesis and second-order nonlinear optical properties of bis (salicylaldiminato) M (II) metalloorganic materials. *Synthetic metals*. 115 (1-3). 191-196.
- Freedman, H. H. (1961). Intramolecular H-bonds. I. A spectroscopic study of the hydrogen bond between hydroxyl and nitrogen. *Journal of the American Chemical Society*. 83 (13). 2900-2905.
- Gavranić, M., Kaitner, B. and Meštrović, E. (1996). Intramolecular N– H... O hydrogen bonding, quinoid effect, and partial π -electron delocalization in N-aryl Schiff bases of 2-hydroxy-1-naphthaldehyde: the crystal structures of planar N-(α -naphthyl)-and N-(β -naphthyl)-2-oxy-1-naphthaldimine. *Journal of chemical crystallography*. 26 (1). 23-28.
- George, W. O. and McIntyre, P. S. (1987). *Infrared spectroscopy*. John Wiley & Sons Inc,
- Ghassemzadeh, M., Fallahnedjad, L., Heravi, M.M. and Neumüller, B. (2008). Synthesis, characterization and crystal structure of new silver (I) and palladium (II) complexes containing 1, 2, 4-triazole moieties. *Polyhedron*. 27 (6). 1655-1664.
- Golcu, A., Tumer, M., Demirelli, H. and Wheatley, R. A. (2005). Cd (II) and Cu (II) complexes of polydentate Schiff base ligands: synthesis, characterization, properties and biological activity. *Inorganica chimica acta*. 358 (6). 1785-1797.
- Grace, E., Terungwa, I. O. and SO, D. (2015). S., Mabel Iyuana, K., 2015, Synthesis, characterization and antimicrobial studies of Mn (II), Co (II) and Zn (II) schiff base complexes derived from glycine and 2-hydroxy-1-naphthaldehyde. *International Journal of Innovation and Scientific Research*. 18 (1). 117-121.
- Greenwood, A. N. D. and Earnshaw, A. (1984). *Chemistry Of The Elements*, 1077,
- Gül, A. and Bekaroglu, Ö. (1982). The Synthesis and Complex Formation of 5, 6-Dihydrocyclopent [f, g] Acenaphthylene-1, 2-Dione Dioxin. *Synthesis and reactivity in inorganic and metal-organic chemistry*. 12 (7). 889-897.
- Gündüz, T. (2012). *İnstrümental Analiz*, 321-322,459-502,
- Hanack, M., Deger, S. and Lange, A. (1988). Bisaxially coordinated macrocyclic transition metal complexes. *Coordination Chemistry Reviews*. 83. 115-136.
- Hayvali, Z., Gündüz, N., Kiliç, Z. and Weber, E. (1999). Synthesis and characterization of new bis (crown ether) s of Schiff base type containing recognition sites for sodium and nickel guest cations. *Journal für praktische Chemie*. 341 (6). 568-573.
- Higasio, Y. S. and Shoji, T. (2001). Heterocyclic compounds such as pyrroles, pyridines, pyrrolidins, piperdines, indoles, imidazol and pyrazins. *Applied Catalysis A: General*. 221 (1-2). 197-207.
- Hökelek, T., Gündüz, N., Hayvali, Z. and Kilic, Z. (1995). Schiff Bases and Their Complexes with Metal Ions. I. 2-Hydroxy-Nn-propyl-1-naphthaldimine (1) and Bis (2-hydroxy- κ O-Nn-propyl-1-naphthalaldiminato- κ N) Nickel (II)(2).

- Acta Crystallographica Section C: Crystal Structure Communications*. 51 (5). 880-884.
- Juhász, L., Dinya, Z., Antus, S. and Gunda, T. E. (2000). A new approach for the synthesis of naturally occurring dihydrobenzo [b] furan-type neolignans of potential biological activity. *Tetrahedron Letters*. 41 (14). 2491-2494.
- Karaer, H. (1997). Schiff Bazlarına Diazonyum Tuzlarının Kenetlenmesi ile Oluşan Bazı Azo-Azometin Boyarmaddelerinin Sentezi ve Yapılarının Spektroskopik Tekniklerle İncelenmesi. OMÜ. Doktora Tezi, Ondokuzmayıs Üniversitesi, Samsun
- Keeney, M., Osseo-Asare, K. and Woode, K. (1984). Transition metal hydroxyoxime complexes. *Coordination Chemistry Reviews*. 59. 141-201.
- Kirk, R. E. and Othmer, D. F. (1954). *Encyclopedia of Chemical Technology: Sabadine to Stilbestrol*. Interscience Encyclopedia, Incorporated,
- Koçak, A. and Bekâroğlu, Ö. (1984). Synthesis of Benzene-1, 2-bis (aminoglyoxime) and Its Complexes with Nickel (II), Copper (II), Cobalt (II), Cadmium (II), Zinc (II), and Uranyl (VI). *Synthesis and reactivity in inorganic and metal-organic chemistry*. 14 (5). 753-761.
- Kogan, V., Lukov, V., Popov, L., Tupolova, Y. P., Kaimakan, E., Knyazeva, T. and Maevskii, O. (2008). Transition metal complexes based on 2, 4-dihydroxyisophthalic anhydride and its functionalized derivative. *Russian Journal of General Chemistry*. 78 (10). 1929-1934.
- Koll, A., Rospenk, M., Jagodzińska, E. and Dziembowska, T. (2000). Dipole moments and conformation of Schiff bases with intramolecular hydrogen bonds. *Journal of Molecular Structure*. 552 (1-3). 193-204.
- Köksal, H. (1996). 'Geçiş metallerinin naftilsalisilaldiminlerle kompleks bileşiklerinin sentezi, yapı ve spektral özelliklerinin incelenmesi'. Yüksek Lisans Tezi, K. SÜ., Fen Bil. Enst., K. Maraş, 86 s
- Kumar, K. N. and Ramesh, R. (2004). Synthesis, characterization, redox property and biological activity of Ru (II) carbonyl complexes containing O, N-donor ligands and heterocyclic bases. *Spectrochimica Acta Part A: Molecular and Biomolecular Spectroscopy*. 60 (12). 2913-2918.
- Kunkely, H. and Vogler, A. (2001). Photochemistry of N, N'-bis (3, 5-di-tert-butylsalicylidene)-1, 2-diaminocyclohexane and its Co (II) complex in chloroform. *Journal of Photochemistry and Photobiology A: Chemistry*. 138 (1). 51-54.
- Kurtaran, R., Yıldırım, L. T., Azaz, A. D., Namli, H. and Atakol, O. (2005). Synthesis, characterization, crystal structure and biological activity of a novel heterotetranuclear complex: [NiLPb (SCN) 2 (DMF)(H₂O)] 2, bis- { [μ-N, N'-bis (salicylidene)-1, 3-propanediaminato-aqua-nickel (II)](thiocyanato)(μ-thiocyanato)(μ-N, N'-dimethylformamide) lead (II)}. *Journal of Inorganic Biochemistry*. 99 (10). 1937-1944.
- Küçükdumlu, A. (2010). Bazı oksim ve Schiff bazları ile metal komplekslerinin incelenmesi. Karadeniz Teknik Üniversitesi/Fen Bilimleri Enstitüsü
- Layer, R. W. (1963). The Chemistry of Imines. *Chemical reviews*. 63 (5). 489-510.
- Lu, X.-X., Qin, S.-Y., Zhou, Z.-Y. and Yam, V. W.-W. (2003). Synthesis, structure, and ion-binding studies of cobalt (II) complexes with aza-crown substituted salicylaldehyde Schiff base ligand. *Inorganica chimica acta*. 346. 49-56.
- Macho, V., Králik, M., Hudec, J. and Cingelova, J. (2004). One stage preparation of Schiff's bases from nitroarenes, aldehydes and carbon monoxide at presence of water. *Journal of Molecular Catalysis A: Chemical*. 209 (1-2). 69-73.

- Mahmoud, M. R. and El-Haty, M. T. (1980). Cobalt (II), nickel (II), copper (II), thorium (IV) and uranium (VI) complexes of some heterocyclic Schiff bases derived from hydroxy aromatic aldehydes and 2-aminopyridine. *Journal of Inorganic and Nuclear Chemistry*. 42 (3). 349-353.
- Majerz, I., Pawlukojć, A., Sobczyk, L., Dziembowska, T., Grech, E. and Szady-Chelmienicka, A. (2000). The infrared, Raman and inelastic neutron scattering studies on 5-nitro-N-salicylideneethylamine. *Journal of Molecular Structure*. 552 (1-3). 243-247.
- March, J. (1992). *Advanced organic chemistry: reactions, mechanisms, and structure*. John Wiley & Sons,
- Mederos, A., Domínguez, S., Hernández-Molina, R., Sanchiz, J. n. and Brito, F. (1999). Coordinating ability of phenylenediamines. *Coordination Chemistry Reviews*. 193. 913-939.
- Metzler, C. M., Cahill, A. and Metzler, D. E. (1980). Equilibriums and absorption spectra of Schiff bases. *Journal of the American Chemical Society*. 102 (19). 6075-6082.
- Naeimi, H., Rabiei, K. and Salimi, F. (2007). Rapid, efficient and facile synthesis and characterization of novel Schiff bases and their complexes with transition metal ions. *Dyes and pigments*. 75 (2). 294-297.
- Najafpour, M. M. and Allakhverdiev, S. I. (2012). Manganese compounds as water oxidizing catalysts for hydrogen production via water splitting: from manganese complexes to nano-sized manganese oxides. *International journal of hydrogen energy*. 37 (10). 8753-8764.
- Nath, M. and Saini, P. K. (2011). Chemistry and applications of organotin (IV) complexes of Schiff bases. *Dalton Transactions*. 40 (27). 7077-7121.
- Olive, G. H. and Olive, S. (1984). *The chemistry of the catalyzed hydrogenation of carbon monoxide*. Springer,
- Orthmer, K. (1968). *Encyclopedia of Chemical Technology*, 795-804,
- Oyama, N., Ohsaka, T. and Nakanishi, M. (1987). Electrochemically polymerized N, N-dimethylaniline films containing tris-(bathophenanthroline disulfonato) iron (II/III) complexes. *Journal of Macromolecular Science—Chemistry*. 24 (3-4). 375-388.
- Ölmez, H. and Yılmaz, V. T. (2008). *Anorganik kimya: temel kavramlar*. Marmara Kitap Merkezi Yayın ve Dağıtım Limited Şti.,
- Öztürk, N. (1998). Değişik Piridin Aldehitler ile Çeşitli Anilinlerden Türeyen Schiff Bazlarının Sentezi ve Bazı Geçiş Metal Komplekslerinin Hazırlanması. *İstanbul Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü, Doktora Tezi*.
- Pandey, A., Rajavel, R., Chandraker, S. and Dash, D. (2012). Synthesis of Schiff bases of 2-amino-5-aryl-1, 3, 4-thiadiazole and its analgesic, anti-inflammatory and anti-bacterial activity. *Journal of Chemistry*. 9 (4). 2524-2531.
- Park, S., Mathur, V. and Planalp, R. P. (1998). Syntheses, solubilities and oxygen absorption properties of new cobalt (II) Schiff-base complexes. *Polyhedron*. 17 (2-3). 325-330.
- Patai, S. (1970). Chemistry of the carbon-nitrogen double bond.
- Pfeiffer, P., Breith, E., Lübbecke, E. and Tsumaki, T. (1933). Tricyclische orthokondensierte nebenvalenzringe. *Justus Liebigs Annalen der Chemie*. 503 (1). 84-130.

- Pratt, E. F. and Kamlet, M. J. (1961). Reaction rates by distillation. IX. The condensation of anilines with benzaldehydes. *The Journal of Organic Chemistry*. 26 (10). 4029-4031.
- Rahaman, S. H., Chowdhury, H., Bose, D., Ghosh, R., Hung, C.-H. and Ghosh, B. K. (2005). Synthesis, structure and properties of mononuclear cobalt (II) and cobalt (III) pseudohalide complexes containing N-donor Schiff bases: Synthetic control of metal oxidation levels. *Polyhedron*. 24 (13). 1755-1763.
- Sarı, N., Arslan, S., Loğoğlu, E. and Şakıyan, İ. (2003). Antibacterial Activities Of Some New Amino Acid-Schiff Bases. *Gazi University Journal of Science*. 16 (2). 283-288.
- Schiff, H. (1869). Untersuchungen über salicinderivate. *Justus Liebigs Annalen der Chemie*. 150 (2). 193-200.
- Scovill, J. P., Klayman, D. L. and Franchino, C. F. (1982). 2-Acetylpyridine thiosemicarbazones. 4. Complexes with transition metals as antimalarial and antileukemic agents. *Journal of Medicinal Chemistry*. 25 (10). 1261-1264.
- Shahabadi, N., Kashanian, S. and Darabi, F. (2010). DNA binding and DNA cleavage studies of a water soluble cobalt (II) complex containing dinitrogen Schiff base ligand: The effect of metal on the mode of binding. *European journal of medicinal chemistry*. 45 (9). 4239-4245.
- Sheldrick, G. (1997). SHELXL97, SHELXS97 and SHELX97-2. *University of Göttingen, Germany*.
- Shoair, A., El-Shobaky, A. and Abo-Yassin, H. (2015). Synthesis, spectroscopic characterization, catalytic and antibacterial studies of ruthenium (III) Schiff base complexes. *Journal of Molecular Liquids*. 211. 217-227.
- Shuvaev, K. V., Dawe, L. N. and Thompson, L. K. (2010). A MnII12 Supramolecular Array with Four Independent Spin-Coupled Subunits. *European Journal of Inorganic Chemistry*. 2010 (29). 4583-4586.
- Silverstein, R. M. and Bassler, G. C. (1962). Spectrometric identification of organic compounds. *Journal of Chemical Education*. 39 (11). 546.
- Skoog, D. A., Holler, F. J., Nieman, T. A., Kılıç, E., Köseoğlu, F. and Yılmaz, H. (2000). *Enstrümantal analiz ilkeleri*. Bilim Yayıncılık,
- Sunita, M., Padmaja, M., Anupama, B. and Kumari, C. G. (2012). Synthesis, characterization, DNA binding and cleavage studies of mixed-ligand Cu (II) complexes of 2, 6-bis (benzimidazol-2-yl) pyridine. *Journal of fluorescence*. 22 (3). 1003-1012.
- Şener, K. (1999). Bazı Tridentat Schiff Bazları Ve Geçiş Metal Şelat Komplekslerinin Sentezi, Karakterizasyonu Ve Antimikrobiyal Özelliklerinin İncelenmesi. *Fen Bilimleri Enstitüsü, Yüksek Lisans Tezi, K. Maras, 60s*.
- Taylor, M. K., Reglinski, J. and Wallace, D. (2004). Coordination geometry of tetradentate Schiff's base nickel complexes: the effects of donors, backbone length and hydrogenation. *Polyhedron*. 23 (18). 3201-3209.
- Temple, D., Yevich, J., Covington, R., Hanning, C., Seidehamel, R., Mackey, H. and Bartek, M. (1979). Synthesis of 3, 4-dihydro-4-oxothieno [2, 3-d] pyrimidine-2-carboxylates, a new series of orally active antiallergy agents. *Journal of Medicinal Chemistry*. 22 (5). 505-510.
- Udupi, R. (2012). Synthesis and biological screening of certain new triazole Schiff bases and their derivatives bearing substituted benzothiazole moiety. *Journal of Chemical and Pharmaceutical Research*. 4 (2). 1151-1159.
- Ünver, H. and Yıldız, M. (2010). Tautomerism in Solution and Solid State, Spectroscopic Studies and Crystal Structure of (Z)-1-[(4-amino-2, 3, 5, 6-

- tetramethylphenylamino) methylene]-1, 8a-dihydronaphthalen-2 (3 H)-one. *Spectroscopy Letters*. 43 (2). 114-121.
- Wade, L. G. (1999). Organic Chemistry. 818-819.
- West, D. X., Padhye, S. B. and Sonawane, P. B. (1991). *Complex Chemistry*. Springer, 1-50.
- Witkop, B. and Beiler, T. W. (1954). Studies on Schiff bases in connection with the mechanism of transamination. *Journal of the American Chemical Society*. 76 (22). 5589-5597.



ÖZ GEÇMİŞ



Alev Sema AYDIN, 25.02.1978 tarihinde Aksaray'da doğdu. Nevşehir Anadolu Öğretmen Lisesi'ni bitirdikten sonra Hacettepe Üniversitesi Eğitim Fakültesi Kimya Öğretmenliği'nden (Almanca) 2001 yılında mezun oldu. 2012 yılında OMÜ LEE Kimya Yüksek Lisans programına girdi. İyi derecede İngilizce ve Almanca bilmektedir (02.10.2020).

İletişim Bilgileri

E mail : asaydin1@hotmail.com

Telefon : 0506 608 49 92

ORCID ID : <https://orcid.org/0000-0002-3589-6025>

Yayınlanmış Çalışmalar:

1. Kansız, S., Aydın, A. S., Dege, N., Agar, E., & Fritsky, I. O. (2019). Acta Crystallographica Section E, 75(6), 785-788.
2. Kansız, S., Dege, N., Aydın, A. S., Açar, E., & Matushko, I. P. (2019). Acta Crystallographica Section E, 75(6), 812-815.
3. Dege, N., Aydın, A. S., Açar, E., Kansız, S., JoseKavitha, S., BalaSubramani, K., Hemamalini, M., Rajakannan, V. (2020). Chemical Data Collections, 25, 100320.
4. Faizi, M. S. H., Cinar, E. B., Aydın, A. S., Agar, E., Dege, N., & Mashrai, A. (2020). Acta Crystallographica Section E, 76(8), 1320-1324.
5. Faizi, M. S. H., Cinar, E. B., Aydın, A. S., Agar, E., Dege, N., & Mashrai, A. (2020). Acta Crystallographica Section E, 76(8), 1195-1200.
6. Cinar, E. B., Faizi, M. S. H., Yagci, N. K., Dogan, O. E., Aydın, A. S., Agar, E., & Dege, N. (2020). Acta Crystallographica Section E 76, 1551-1556
7. Yagci, N. K., Faizi, M. S. H., Aydın, A. S., Dege, N., Dogan, O. E., Agar, E., & Mashrai, A. (2020). Acta Crystallographica Section E, 76(7), 1075-1079.
8. Faizi, M. S. H., Cinar, E. B., Dogan, O. E., Aydın, A. S., Agar, E., Dege, N., & Mashrai, A. (2020). Acta Crystallographica Section E 76(8), 1325-1330.

