

**BAZI N-SÜBSTİTÜE-İRİDİL
TÜREVLERİNİN SENTEZİ VE
YAPILARININ SPEKTROSKOPİK
YÖNTEMLER İLE İNCELENMESİ**

Zeynep CELEP
Yüksek Lisans Tezi

Fen Bilimleri Enstitüsü
Kimya Anabilim Dalı
Ekim 2010

JÜRİ VE ENSTİTÜ ONAYI

Zeynep CELEP'in “**Bazı N-Süstitüe-piridil Türevlerinin Sentezi ve Yapılarının Spektroskopik Yöntemler ile İncelenmesi**” başlıklı **Kimya** Anabilim Dalındaki, Yüksek Lisans Tezi 06.10.2010 tarihinde, aşağıdaki jüri tarafından Anadolu Üniversitesi Lisansüstü Eğitim-Öğretim ve Sınav Yönetmeliğinin ilgili maddeleri uyarınca değerlendirilerek kabul edilmiştir.

	Adı-Soyadı	İmza
Üye (Tez Danışmanı):	Doç.Dr. HAKAN DAL	
Üye	: Doç.Dr. SEBLA DİNÇER	
Üye	: Yard.Doç.Dr. FİLİZ YILMAZ	

Anadolu Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü Yönetim Kurulu'nun
..... tarih ve sayılı kararıyla onaylanmıştır.

Enstitü Müdürü

ÖZET

Yüksek Lisans Tezi

BAZI N-SÜBSTİTÜE-PİRİDİL TÜREVLERİNİN SENTEZİ VE YAPILARININ SPEKTROSKOPİK YÖNTEMLER İLE İNCELENMESİ

Zeynep CELEP

Anadolu Üniversitesi

Fen Bilimleri Enstitüsü

Kimya Anabilim Dalı

Danışman: Doç. Dr. Hakan DAL

2010, 105 sayfa

Bu çalışmada, 2-amino-5-kloropiridin, 5-amino-2-kloropiridin, 2-amino-3,5-dikloropiridin, 2-amino-3-metilpiridin, 2-amino-4-metilpiridin ve 2-amino-5-metilpiridin 2,3-dihidroksibenzaldehit ile metanol ortamındaki kondenzasyon reaksiyonları sonucu altı adet Schiff bazı sentezlendi.

Sentezlenen bileşiklerin yapıları FT-IR, ¹H-NMR, ¹³C-NMR, HETCOR, COSY spektroskopik yöntemler ile aydınlatıldı. Bileşik **1**, **2** ve **3**'ün kristal yapıları X-ışınları kristallografisi yöntemi ile belirlendi. Ayrıca **1-3** bileşiklerinde enol-imin veya keto-amin tautomer dengesi ve hidrojen bağları da ¹H-NMR, UV-Vis ve X-ışınları teknikleri ile incelendi.

Anahtar Kelimeler: Schiff bazı, NMR, Spektroskopik yöntemler, X-Işınları kristallografisi, tautomer, UV-Vis

ABSTRACT**Master of Science Thesis****THE SYNTHESIS OF SOME N-SUBSTITUE-PYRIDIYL
DERIVATIVES AND INVESTIGATION OF THEIR STRUCTURE BY
SPECTROSCOPIC METHODS****Zeynep CELEP****Anadolu University
Graduate School of Sciences
Chemistry Program****Supervisor: Assoc. Prof. Dr. Hakan DAL****2010, 105 pages**

In this study, six Schiff bases were obtained from the condensation reactions of 2-amino-5-chloropyridine, 5-amino-2-chloropyridine, 2-amino-3,5-dichloropyridine, 2-amino-3-methylpyridine, 2-amino-4-methylpyridine and 2-amino-5-methylpyridine with 2,3-dihydroxybenzaldehyde.

Determinations of the structure of the compounds were elucidated by FT-IR, ¹H-NMR, ¹³C-NMR, HETCOR, COSY spectroscopy methods. Crystal structure of compounds **1**, **2** and **3** were determined by the X-ray crystallography technique. In addition, enol-imine or keto-amine tautomer equilibria and hydrogen bonding were investigated by ¹H-NMR, UV-Vis and X-ray techniques.

Key Words: Schiff base, NMR, Spectroscopy methods, The X-ray crystallography technique, tautomer, UV-Vis.

TEŞEKKÜR

Bu tez çalışmasında beni yönlendiren, her türlü yardımda bulunan, bana karşı her zaman anlayışlı davranan danışman Hocam Sayın Doç. Dr. Hakan DAL'a teşekkürlerimi sunarım.

Çalışmalarım sırasında bana her konuda yardımcı olan Hocam Yard. Doç. Dr. Yasemin SÜZEN'e teşekkür ederim.

En önemlisi çalışmamın her aşamasında bana destek olan aileme ve anlayışını esirgemeyip her zaman yanımda olan eşime teşekkür ederim.

Sentezlenen bileşiklerin spektrumlarının kaydedilmesini sağlayan AÜBİBAM'a teşekkür ederim.

Zeynep CELEP

Ekim-2010

İÇİNDEKİLER

	<u>Sayfa</u>
ÖZET.....	i
ABSTRACT	ii
TEŞEKKÜR	iii
İÇİNDEKİLER	iv
ŞEKİLLER DİZİNİ	vi
ÇİZELGELER DİZİNİ	viii
GRAFİKLER DİZİNİ	ix
SİMGELER VE KISALTMALAR DİZİNİ	x
EKLER DİZİNİ.....	xi
 1. GİRİŞ	 1
 2. SCHIFF BAZLARI.....	 6
2.1. Schiff Bazlarının Özellikleri.....	6
2.2. Schiff Bazlarının Sentezi ve Mekanizması.....	8
2.2.1. Karbonil Bileşikleri ve Primer Aminlerden Schiff Bazı Eldesi	8
2.2.2. Dehidrojenasyon (Oksidasyon) Yöntemlerinden Schiff Bazı Eldesi	10
2.3. Schiff Bazı Sentezini Etkileyen Faktörler.....	11
2.3.1. Sulu Ortamın Etkisi	11
2.3.2. Aromatikliğin Etkisi	12
2.3.3. pH'ın Etkisi.....	13
2.4. Schiff Bazlarının Reaksiyonları	15
2.5. Schiff Bazlarının Adlandırılması	17
2.6. Schiff Bazlarının Metal Kompleksleri	18
2.7. Schiff Bazlarının Polimerizasyonu	21
2.8. Schiff Bazlarının Bazı Özellikleri.....	23
2.8.1. Tautomerleşme	23
2.8.2. Fotokromik ve Termokromik Özellikleri	28
2.8.3. Hidrojen Bağı	31

3. DENEYSEL ÇALIŞMALAR	33
3.1. Materyal	33
3.1.1. Kimyasal Maddeler ve Reaktifler	33
3.1.2. Aletler ve Analizler	33
3.2. Schiff Bazlarının Sentezi.....	34
3.2.1. 3-(((5-kloropiridin-2-il)imino)metil)benzen-1,2-diol.....	34
3.2.2. 3-(((6-kloropiridin-3-il)imino)metil)benzen-1,2-diol.....	34
3.2.3. 3-(((3,5-dikloropiridin-2-il)imino)metil)benzen-1,2-diol.....	35
3.2.4. 3-(((3-metilpiridin-2-il)imino)metil)benzen-1,2-diol	35
3.2.5. 3-(((4-metilpiridin-2-il)imino)metil)benzen-1,2-diol	36
3.2.6. 3-(((5-metilpiridin-2-il)imino)metil)benzen-1,2-diol	36
4. SONUÇLAR VE TARTIŞMA.....	37
4.1. ¹ H-NMR Spektrumları	37
4.2. ¹³ C-NMR Spektrumları	39
4.3. COSY ve HETCOR Spektrumları	40
4.4. Sentezlenen Bileşiklerin Tautomer Özelliklerinin İncelenmesi.....	41
4.4.1. Tautomer Hesaplama Yöntemi	41
4.4.2. Bileşik (1)'in Tautomerik Çalışması	42
4.4.3. Bileşik (2)'nin Tautomerik Çalışması	43
4.4.4. Bileşik (3)'ün Tautomerik Çalışması	45
4.5. FT-IR Spektumları	51
4.6. X-Işınları Yapı Analizi.....	52
KAYNAKLAR	57
EKLER	65

ŞEKİLLER DİZİNİ

1.1. Salisilidenamin bileşiğinin kobalt ile oluşturduğu kompleks	1
1.2. Dihidroksi benzaldehit (DAB) ve metil piridin (MAP) reaksiyonu ile elde edilen Schiff bazları, onların keto-enol tautomerik dengeleri ve bu bileşiklerin elektriksel iletkenliği	2
2.1. Schiff bazının oluşumuna ait genel reaksiyon	6
2.2. Schiff bazlarının genel oluşum mekanizması	9
2.3. Schiff bazı oluşum yöntemleri	10
2.4. Aromatikliğin Schiff bazlarına etkisi	12
2.5. Kondenzasyon reaksiyonlarının pH'a bağlılığını gösteren mekanizma.....	13
2.6. İmin bileşiklerinden nikel katalizörlüğünde sekonder amin oluşum reaksiyonu	15
2.7. Schiff bazlarından metal hidrür ile sekonder amin oluşum reaksiyonu.....	15
2.8. Schiff bazlarının asidik ortamda hidroliz reaksiyonu	16
2.9. Schiff bazına Kishner indirgenmesi reaksiyonu	16
2.10. Schiff bazı türevlerinin asimetrik alkilasyonuna ait genel reaksiyonu	17
2.11. Farklı çözücüler ile CPTC katalizör varlığında asimetrik alkilasyon	17
2.12. Bazı Schiff bazı bileşiklerinin adlandırılması	18
2.13. Schiff bazının bakır kompleksinin binükleer hali	21
2.14. Donör-akseptör monomerlerin ve polimerlerin yapısı	22
2.15. Schiff bazlarında keto-enol dengesi	24
2.16. İmin-enamin tautomerizmi.....	24
2.17. Naftalin türevi Schiff bazlarında tautomer dengeleri.....	25
2.18. Tautomerik ve PT-formunun rezonans formları	26
2.19. Enol-imin, keto-amin tautomerik denge yapısına örnek	27
2.20. Enol-imin, keto-amin tautomerik denge yapısına örnek	28
2.21. Anilinlerin fotokromizm ve termokromizmde üç özel molekül yapıları	29
2.22. HNAQ ve HNAN'nin keto-enol tautomer yapıları.....	30
2.23. Hidrojen bağı yapmış enol-imin ve keto-amin tautomer yapıları	32
2.24. İki -OH grubu içeren Schiff bazlarında 5- ve 6- üyeli yalancı halka oluşturan molekül içi H-bağı.....	32
3.1. (1) bileşiğinin sentezi	34

3.2. (2) bileşiğinin sentezi	34
3.3. (3) bileşiğinin sentezi	35
3.4. (4) bileşiğinin sentezi	35
3.5. (5) bileşiğinin sentezi	36
3.6. (6) bileşiğinin sentezi	36
4.1. Bileşik (1)'in kristal yapısının ve molekül içi H bağlanmasının ORTEP çizimi	52
4.2. Bileşik (1)'in kristal yapısının ve moleküller arası N ₂ -H ₁₁ -C ₁₂ H bağlanmasının ORTEP çizimi	52
4.3. Bileşik (1)'in kristal yapısının ve moleküller arası O ₁ -H ₁ -O ₂ H bağlanmasının ORTEP çizimi	53
4.4. Bileşik (2)'nin kristal yapısının ve molekül içi H bağlanmasının ORTEP çizimi	53
4.5. Bileşik (2)'nin kristal yapısının ve moleküller arası N ₂ -H ₁ -O ₁ H bağlanmasının ORTEP çizimi	54
4.6. Bileşik (3)'ün kristal yapısının ve molekül içi H bağlanmasının ORTEP çizimi	54
4.7. Bileşik (3)'ün kristal yapısının ve moleküller arası O ₁ -H ₁ -O ₂ H bağlanmasının ORTEP çizimi	55

ÇİZELGELER DİZİNİ

1.1. Sentezlenen bileşiklerin açık yapıları ve adları.....	5
4.1. Bileşiklere ait protonların numaralandırma sistemi	37
4.2. Sentezlenen bileşiklere ait protonların kimyasal kayma değerleri.....	38
4.3. Bileşiklere ait karbon atomlarının numaralandırma sistemi	39
4.4. Sentezlenen bileşiklere ait ¹³ C-NMR kimyasal kayma değerleri.....	40
4.5. Bileşik (1)'in değişik çözücülerde, nötr, asidik ve bazik ortamlarda dalga boyu ve absorban değerleri	47
4.6. Bileşik (2)'nin değişik çözücülerde, nötr, asidik ve bazik ortamlarda dalga boyu ve absorban değerleri	48
4.7. Bileşik (3)'ün değişik çözücülerde, nötr, asidik ve bazik ortamlarda dalga boyu ve absorban değerleri	49
4.8. Bileşiklerin keto-amin tautomer yüzdeleri.....	50
4.9. Bileşiklere ait karakteristik FT-IR spektrum verileri	51
4.10. Bileşik (1), (2) ve (3)'in bazı bağ ve torsiyon açıları.....	55

GRAFİKLER DİZİNİ

4.1. Bileşik (1) üzerinde farklı çözücülerin etkisi.....	42
4.2. Bileşik (1) üzerinde farklı çözücülerde asit etkisi.....	42
4.3. Bileşik (1) üzerinde farklı çözücülerde baz etkisi.....	43
4.4. Bileşik (2) üzerinde farklı çözücülerin etkisi.....	43
4.5. Bileşik (2) üzerinde farklı çözücülerde asit etkisi.....	44
4.6. Bileşik (2) üzerinde farklı çözücülerde baz etkisi.....	44
4.7. Bileşik (3) üzerinde farklı çözücülerin etkisi.....	45
4.8. Bileşik (3) üzerinde farklı çözücülerde asit etkisi.....	45
4.9. Bileşik (3) üzerinde farklı çözücülerde baz etkisi.....	46

SİMGELER VE KISALTMALAR DİZİNİ

UV-Vis	: Ultraviyole Görünür Spektroskopisi
FT-IR	: Frountier Infrared Spektroskopisi
NMR	: Nükleer Magnetik Rezonans
CPTC	: Kiral Faz Transfer Katalizör
PT	:Proton Transfer
GC/M	:Gaz Kromatografisi/Kütle Spektroskopisi
DFT	: Density Function Theory
LSER	: Lineer Solvasyon Enerji Bağlantısı

EKLER DİZİNİ

1. Bileşik (1)'in ^1H -NMR spektrumu.....	66
2. Bileşik (1)'in açılmış ^1H -NMR spektrumu	67
3. Bileşik (1)'in açılmış ^1H -NMR spektrumu	68
4. Bileşik (1)'in ^{13}C -NMR spektrumu.....	69
5. Bileşik (1)'in açılmış ^{13}C -NMR spektrumu	70
6. Bileşik (1)'in HETCOR spektrumu	71
7. Bileşik (1)'in açılmış HETCOR spektrumu.....	72
8. Bileşik (1)'in FT-IR spektrumu	73
9. Bileşik (2)'nin ^1H -NMR spektrumu.....	74
10. Bileşik (2)'nin açılmış ^1H -NMR spektrumu	75
11. Bileşik (2)'in ^{13}C -NMR spektrumu.....	76
12. Bileşik (2)'nin açılmış ^{13}C -NMR spektrumu	77
13. Bileşik (2)'nin COSY spektrumu.....	78
14. Bileşik (2)'nin FT-IR spektrumu	79
15. Bileşik (3)'ün ^1H -NMR spektrumu.....	80
16. Bileşik (3)'ün açılmış ^1H -NMR spektrumu	81
17. Bileşik (3)'ün açılmış ^1H -NMR spektrumu	82
18. Bileşik (3)'ün ^{13}C -NMR spektrumu.....	83
19. Bileşik (3)'ün açılmış ^{13}C -NMR spektrumu	84
20. Bileşik (3)'ün FT-IR spektrumu	85
21. Bileşik (4)'ün ^1H -NMR spektrumu.....	86
22. Bileşik (4)'ün açılmış ^1H -NMR spektrumu	87
23. Bileşik (4)'ün ^{13}C -NMR spektrumu.....	88
24. Bileşik (4)'ün açılmış ^{13}C -NMR spektrumu	89
25. Bileşik (4)'ün FT-IR spektrumu	90
26. Bileşik (5)'in ^1H -NMR spektrumu.....	91
27. Bileşik (5)'in açılmış ^1H -NMR spektrumu	92
28. Bileşik (5)'in açılmış ^1H -NMR spektrumu	93
29. Bileşik (5)'in ^{13}C -NMR spektrumu.....	94
30. Bileşik (5)'in açılmış ^{13}C -NMR spektrumu	95
31. Bileşik (5)'in FT-IR spektrumu	96

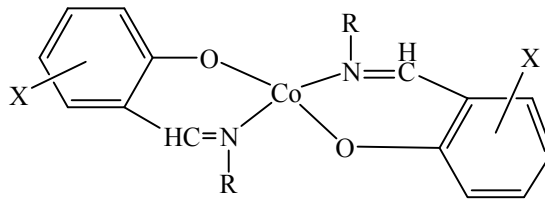
32. Bileşik (6)'nın ^1H -NMR spektrumu.....	97
33. Bileşik (6)'nın açılmış ^1H -NMR spektrumu	98
34. Bileşik (6)'nın ^{13}C -NMR spektrumu.....	99
35. Bileşik (6)'nın açılmış ^{13}C -NMR spektrumu	100
36. Bileşik (6)'nın açılmış ^{13}C -NMR spektrumu	101
37. Bileşik (6)'nın açılmış ^{13}C -NMR spektrumu	102
38. Bileşik (6)'nın açılmış ^{13}C -NMR spektrumu	103
39. Bileşik (6)'nın açılmış ^{13}C -NMR spektrumu	104
40. Bileşik (6)'nın FT-IR spektrumu	105

1. GİRİŞ

Aldehit ve ketonların birincil aminler ile gerçekleşen kondenzasyon reaksiyonları sonucu karbon ve azot arasında oluşan ikili bağa (C=N-) imin veya azometin bağı adı verilir. İminler için kullanılan bir diğer ifade Schiff Bazı'dır.

Bilinen ilk Schiff bazı, 1850 yılında, anilin ve benzaldehitin kondenzasyon tepkimesi sonucunda elde edilmiştir (Laurent ve Gerhard 1850). Daha sonraki zamanlarda Schiff bazları ile ilgili birçok çalışma yapılmıştır. Bunlar arasında Schiff bazlarına adını veren Alman kimyager Hugo Schiff'in çalışmaları önemlidir (Schiff, H. 1864, Moustakali Mavridis, I. ve ark. 1978). Paul Pfeiffer ve arkadaşlarının 1932 yılında yaptıkları çalışma ile birlikte Schiff bazları koordinasyon kimyası alanına girmiştir (Pfeiffer, P. 1932) ve bu alanda birçok çalışma yapılmıştır (Vance, A.L. ve ark. 1998, Harriman, A. ve ark. 2003, Ion, A. ve ark. 2001).

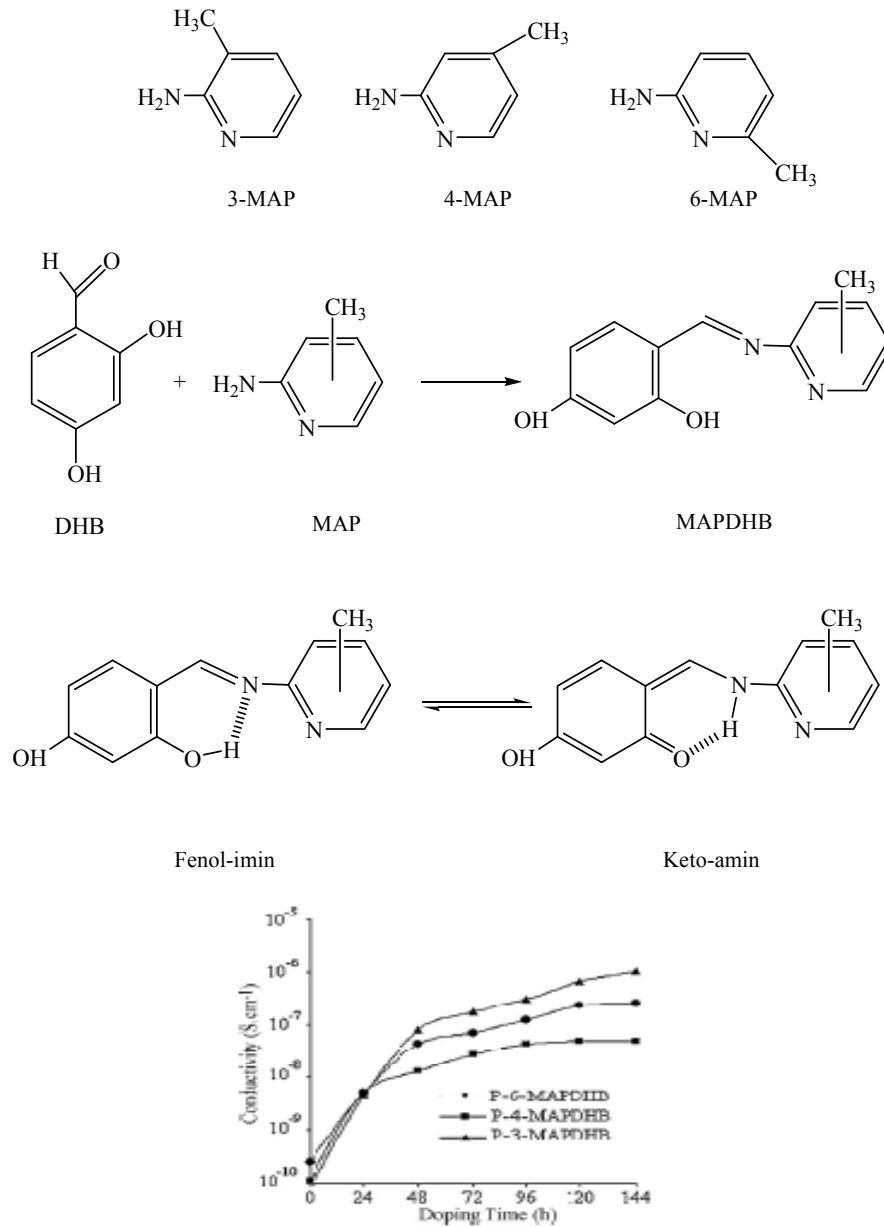
Schiff bazlarının yapılarının aydınlatılması üzerine yapılan çalışmaların sayısı oldukça fazladır (Opozda, E.M. ve ark. 2003). Schiff bazlarının yapılarının aydınlatılmasında ^1H - NMR, ^{13}C - NMR, X-ışınları, IR, UV-Vis gibi yöntemler kullanılmıştır. Schiff bazları, iki dişli (bidendat) veya üç dişli (tridendat) ligantlar olarak davranabilme özelliklerinden dolayı, geçiş metalleri ile kararlı kompleksler oluşturabilmektedirler (Şekil 1.1) (Yamada, S. 1969, Kurzak, K ve ark. 1998, Bukhari, I.H. 2002, İlhan, S. ve ark. 2007).



Şekil 1.1. Salisilidenamin bileşiğinin kobalt ile oluşturduğu kompleks (Kurzak, K ve ark. 1998)

Elde edilen komplekslerin yapılarının aydınlatılması (Garnovskii, D.A. ve ark. 2003), redoks özellikleri (Kumar, K.N. ve Ramesh, R. 2004) biyolojik aktiviteleri (Al-Allaf, T.A.K. ve ark. 1996), fotokromik özellikleri (Kunkely, H. ve Vogler, A. 2001), kararlılık sabitlerinin potansiyometrik olarak belirlenmesi

(Gürkan, P. ve Sarı, N. 1997), tersinir yapıda oksijen bağlanmaları (Lu, X. ve ark. 2003), elektrokimyasal elektron transferi (Rahaman, S.H. ve ark. 2005) üzerine araştırmalar yapılmıştır. Sübstitüentlerin bağlanma noktalarının optik, elektrik, elektrokimyasal ve floresans özellikleri üzerine etkileri gibi yakın tarihli çalışmalar da mevcuttur (Şekil 1.2) (Kaya, İ. ve ark. 2010).



Şekil 1.2. Dihidroksi benzaldehit (DAB) ve metil piridin (MAP) reaksiyonu ile elde edilen Schiff bazları, onların keto-enol tautomerik dengeleri ve bu bileşiklerin elektriksel iletkenliği

Yapılarında Schiff bazı içeren bileşiklerin biyolojik aktiviteleri, optik bilgisayarlar ve görüntüleme sistemlerinde radyasyon yoğunluğunun ölçülmesi ve kontrolü, moleküler hafıza saklama yöntemleri, fotokromik, optik, termokromik sensörler gibi alanlardaki kullanımları üzerine de araştırmalar yapılmıştır (Hadjoudis, E. ve ark. 1987, Hoshino, N., ve ark. 1988, Elmali, A. ve ark. 2001).

Schiff bazları ile ilgili bir diğer önemli araştırma alanı da diaminler ve aldehitlerden türetilmiş olanlarının sentetik ligant özelliklerinin asimetrik katalizde kullanılmaları üzerinedir. Bu bileşikler, laktit polimerizasyonu, epoksitlerde halka açılması ve hidroksil grubu bağlanma reaksiyonu ve peroksit oksijeni ile oksitleme reaksiyonu (epoksidasyon) gibi birçok reaksiyonda katalizör olarak kullanılmaktadırlar (Katsuki, T. 2004, Habibi, M.H. ve ark. 2006).

İmino grubu içeren bileşiklerin optik aletler alanında kullanımları araştırılmakta olan konular arasındadır (Yakuphanoglu, F. ve ark. 2005; Iwan, A. ve ark. 2007). Bu tür bileşikler ile yeni optik ve iletken maddeler elde edilebilmektedir (Palys, B.J. ve ark. 1997, Aly, A.A. ve ark. 2004).

Aromatik karbonil bileşiklerinden türeyen Schiff bazlarından bazıları elektronik ve sterik özelliklerinden dolayı asimetrik kataliz ve metal protein modelleri üzerine çalışmalarda kullanılmaktadır. Schiff bazlarının koordine olduğu Cu(II) ve Zn(II) metal kompleksleri biyolojik aktivite, biyolojik, klinik ve analitik alanlar için oldukça önemli bileşiklerdir (Garnovskii, D.A. ve ark. 1993, Al-Allaf, T.A.K. ve ark. 2003, Costamagna, J. ve ark. 1992, Ismail, Z.K. ve ark. 1997, Yıldız, M. ve ark. 1998, Desai, S.B. ve ark. 2001, Mashaly, M. ve ark. 2004, Temel, H. ve ark. 2004).

Schiff bazları ve metal kompleksleri, ilaç sanayii, boyar maddelerin üretimi, elektronik endüstrisi, plastik sanayii, kozmetik, polimer üretimi ve sıvı kristal teknolojisi gibi çeşitli dallarda gittikçe artan öneme sahip maddelerdir (Mark, H.F. 1980).

Kemoterapik özelliği nedeniyle ilaç sanayinde ve endüstride kullanma alanının olduğu bilinmektedir. Özellikleri arasında en önemlisi biyolojik sistemlerdeki aktivitelerdir. Bu aktiviteleri de eser elementlerle yaptıkları şelatlardan kaynaklanmaktadır. Buna bağlı olarak çok geniş farmakolojik aktiviteye sahiptirler.

Schiff bazları genelde saydam ve katıdır. Bu özelliklerinden yararlanılarak boya endüstrisinde de oldukça fazla kullanılabilmektedirler. Ayrıca parfüm ve ilaç endüstrisinde de oldukça fazla 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 (Burger, K. 1973, Erduran, S. ve ark. 1997).

Schiff bazlarının diğer bir önemi ise organik sentezlerde amino grubunu koruyucu gruplar olmalarıdır (Huang, Z. ve ark. 2001). Schiff bazları olarak bilinen azometinler, yarı iletkenlik özelliklerinden dolayı kararlı termal maddelerden biri olarak sınıflandırılırlar (Iwan, A ve ark. 2007).

Ayrıca salisilaldehit ile alkil ve aril aminlerin kondenzasyon reaksiyonlarından oluşan N-R ve N-Ar salisilidenaminler çok karışık bir sistem olan pridoksal ve B1 vitaminlerinin yapısının anlaşılması için uygun ve faydalı modellerdir (Murty, A.S.N., ve Reddy, A.R. 1981).

Schiff bazları kesin erime noktasına sahip oldukları için karbonil bileşiklerinin tanınmasında ve metaller ile kompleks verebilme özellikleri nedeniyle metal miktarlarının tayininde kullanılmaktadır. Ayrıca Schiff bazları fungusit ve böcek öldürücü ilaçların bileşiminde de bulunabilmektedir (Yazıcı, A. ve Karabağ, E.T. 1988).

Schiff bazlarının yapılarının aydınlatılması üzerine literatürde birçok çalışma mevcuttur. Bu çalışmadaki amaç, sayılan birçok alanda önemli görevleri olan yeni Schiff bazı türevlerinin sentezlerini yapmak ve yapılarını aydınlatmaktır.

Bu çalışma kapsamında, kloro süstitüe amino piridinler ve metil süstitüe aminopiridinlerin 2,3-dihidroksibenzaldehit ile kondenzasyon reaksiyonları sonucu altı adet Schiff bazı **(1-6)** elde edilmiştir. Sentezlenen Schiff bazları ve adları Çizelge 1.1’de verilmiştir.

Çizelge 1.1. Sentezlenen bileşiklerin açık yapıları ve adları

Bileşik No	Açık Yapısı	Adı
(1)		3-(((5-kloropiridin-2-il)imino)metil)benzen-1,2-diol
(2)		3-(((6-kloropiridin-3-il)imino)metil)benzen-1,2-diol
(3)		3-(((3,5-dikloropiridin-2-il)imino)metil)benzen-1,2-diol
(4)		3-(((3-metilpiridin-2-il)imino)metil)benzen-1,2-diol
(5)		3-(((4-metilpiridin-2-il)imino)metil)benzen-1,2-diol
(6)		3-(((5-metilpiridin-2-il)imino)metil)benzen-1,2-diol

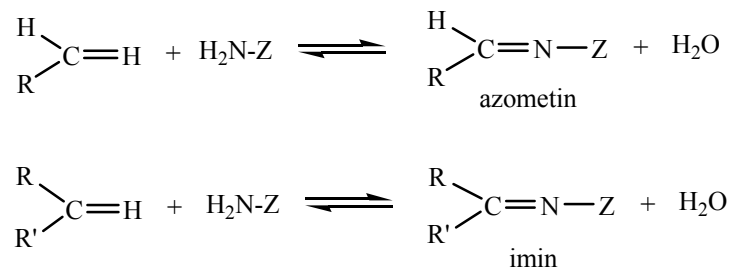
2. SCHIFF BAZLARI

2.1. Schiff Bazlarının Özellikleri

Azometin grubu (-CH=N-) içeren ve Schiff bazı olarak bilinen bileşikler 1864 yılında, bileşiklere ismini veren Alman kimyager Hugo Schiff tarafından yapılmış çalışma sonucunda sentezlenmiştir (Schiff, H. 1864). Bu bileşikler ilk defa 1932 yılında Pfeiffer tarafından ligant olarak kullanılmışlardır (Pfeiffer, P. 1932). Pfeiffer'in bu çalışmasına kadar bilim adamları -NH₂, H₂N-NH₂, C₂O₄⁻² ve CN⁻ gibi küçük moleküllü ligantları kullanmakla kısıtlı olduklarından bu oldukça önemli bir çalışma olmuştur. Schiff bazlarının koordinasyon bileşiklerinin incelenmesine Pfeiffer'den sonra da devam edilmiş ve bu devamlılık günümüze kadar gelmiştir.

Schiff bazlarının oluşum mekanizmaları ve kompleks oluşturma özellikleri oldukça geniş çaplı incelenmiştir. Schiff bazları aminotiyoller, *o*-aminofenoller, α -amino asitler ve aminoalkollere asetil aseton veya salisilaldehit katılmasından türetilbilmektedir (Şener, K. 1999).

Genel olarak bakıldığında Schiff bazları, karbonil bileşikleri ile primer aminlerin kondenzasyon reaksiyonları sonucu oluşmaktadır. Bu bağa imin veya azometin bağı adı verilir. Karbonil bileşiği aldehit ise oluşan bağa azometin veya aldimin, keton ise oluşan bağa imin veya ketimin adı verilir (Şekil 2.1).



Şekil 2.1. Schiff bazının oluşumuna ait genel reaksiyon

Schiff bazlarının oluşumunda reaksiyon şartlarının etkisi kadar kullanılan aldehit miktarının da önemli olduğu bulunmuştur. Schiff bazı oluşumunda en

fazla kullanılan karbonil bileşikleri, salisilaldehit, β -diketonlar, fenoller, pridoksal, *o*-hidroksi naftaldehit, piridin-2-aldehit, diasetil piridin, 4-propanoil, prazolen, diformil fenol ve pürüvik asittir. Kullanılan amin bileşikleri ise daiminler, alkil aminler ve aminoasitlerdir.

Schiff bazlarının genel gösteriliş biçimi $RCH=NR'$ genel formülü şeklindedir. R ve R' grupları olarak temsil edilen grup alkil veya aril olabilir. Aromatik aldehit ve aromatik aminlerin kondenzasyonlarında reaksiyon hızını etkileyen faktörlerden biri aldehit üzerindeki süstitüentin elektron çekici veya verici olmasıdır. Aromatik aldehitin *para* konumunda elektron çekici bir süstitüentinin varlığı reaksiyon hızını artırırken, aynı konumda elektron verici bir süstitüentin bulunmasının reaksiyon hızını düşürdüğü gözlemlenen gerçekler arasındadır. Dolayısı ile oluşacak olan bileşiğin kararlılığı da bundan etkilenir. Şekil 2.1'de görülen R, R' ve Z grupları ne kadar elektron çekici gruplar ise azometin bileşiği o kadar kararlıdır.

Primer aminler ve aldehitler arasında reaksiyonun gerçekleşmesi oldukça kolaydır. Ancak aminlerin ketonlarla reaksiyona sokularak Schiff bazı elde edilmesi aldehitlerde olduğu kadar kolay olmamaktadır. Ketonlarla Schiff bazı elde edilebilmesi için, uygun pH, yüksek sıcaklık, uzun süre, uygun katalizör seçimi, ortamda oluşan suyu uzaklaştırmak ve hidroliz olmasını engellemek için uygun çözücü, gibi birçok koşulun sağlanmış olması gerekmektedir. Ketollaşma reaksiyonu vermeyen aldehit ve ketonların aminlerle kondenzasyon gerçekleştirebilmesi için ortamın asidik olması gerekmektedir. Bu sebeple katalizör olarak asidik bir katalizör tercih edilmelidir. Yapılan bazı çalışmalarda, aldehitlerden Schiff bazı eldesi sırasında, ultraviole ışığının çok düşük miktarda aldehiti karboksilik aside yükseltgeyerek katalizör görevi gördüğü bulunmuştur.

İmin oluşumu, birçok biyokimyasal reaksiyonda da meydana gelmektedir, çünkü enzimler genellikle bir aldehit veya keton ile olan reaksiyonlarda $-NH_2$ grupları kullanırlar. Bir imin bağının oluşumu, biyokimyasal bir reaksiyon olan görme süreci sırasında ara ürün olarak oluştuğundan dolayı önemlidir (Solomons, T.W. ve Fryhle, G.B. 2002).

Schiff bazları uygun azot donör ligantları olarak da bilinmektedir. Bu ligantlar koordinasyon bileşiğinin oluşumu sırasında metal iyonuna bir veya daha

çok elektron çifti vermektedir. Schiff bazlarının dört, beş veya altı halkalı kararlı kompleksler oluşturabilmesi için, azometin grubuna mümkün olduğu kadar yakın ve yer değiştirebilir hidrojen atomuna sahip ikincil bir fonksiyonel grubun bulunması gerekir. Bu grup tercihen hidroksil grubudur (Patai, S. 1970).

Bileşiklerin kimyasal yapılarının tayininde kullanılan ve yapıların aydınlatılmasında önemli bir yöntemlerden biri de X-ışını kristalografisidir. X-ışını spektroskopisi diğer spektroskopiler gibi elektromagnetik ışının emisyon, absorpsiyon, saçılma, floresans ve kırınımının ölçümüne dayanır. X-ışını floresans ve X-ışın absorpsiyon yöntemleri periyodik çizelgedeki atom numarası sodyumdan büyük bütün elementlerin kalitatif ve kantitatif tayini için yaygın olarak kullanılmaktadır (Skoog, D.A. ve ark. 1998)

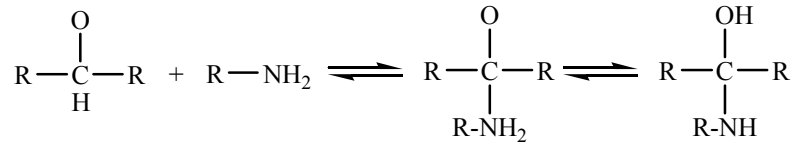
X-ışını kristalografisi, maddelerin kristal ve molekül yapısını incelemekte kullanılan yöntemdir. Görünür ışıktan farklı olarak X-ışınları, içinden geçtikleri mercek, prizma ve aynalarda önemli bir doğrultu değişikliğine uğramaz. Ancak öte yandan kristallerdeki atomlar düzenli bir yerleşim içindedir ve X-ışınlarını kırılmaya uğratacak kadar birbirlerine yakındır. Bu yüzden de belirli bir kırınım deseni oluşturur. Çözümenecek kristal örneğin üzerine X-ışını demeti düşürülür ve ortaya çıkan kırınım deseninin filmi çekilir. Bu desendeki konumları çözülünerek kristalin atom yapısı konusunda bilgi edinilir.

2.2. Schiff Bazlarının Sentezi ve Mekanizması

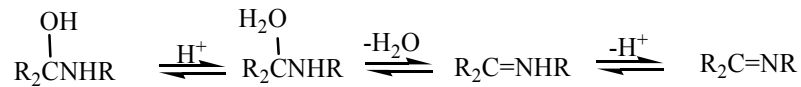
2.2.1. Karbonil Bileşikleri ve Primer Aminlerden Schiff Bazı Eldesi

Aldehit ve ketonlar primer aminler ile (RNH_2) tepkime vererek iminler ($RCH=NR$ veya $R_2C=NR$) diye adlandırılan karbon-azot ikili bağına sahip bazık bileşikleri oluştururlar. Örneğin aminotiyoller, *o*-aminofenoller, α -amino asitler ve amino alkollere asetilaseton veya salisilaldehit ve benzerlerinin katılması ile elde edilir (Şekil 2.2) (Wade, L.G. 1999). Asit katalizörlüğünde gerçekleşen bu reaksiyon sonucunda (E) ve (Z) izomerlerinin bir karışımı olan ürün oluşabilir.

1. Basamak - Katılma



2. Basamak –Ayrılma



Şekil 2.2. Schiff bazlarının genel oluşum mekanizması

Schiff bazlarının oluşum mekanizması iki basamaklıdır. İlk adımda bir karbonilamin, ikinci adımda ise suyun uzaklaşması ile Schiff bazı oluşur. Genelde karbonilamin oluşmadan su kaybı kendiliğinden meydana gelir. Schiff bazlarının sentezinde aminin fazlası kullanıldığında, alkiliden-bis(amin) $\text{RR}'\text{C}(\text{NHR}'')_2$ oluşumuna yol açar. Oluşan bis(amin) kararlı olmadığından amini kaybederek aldehitle etkileşerek Schiff bazına dönüşür (Kirk, R.E. ve Othmer, D.F. 1954, Karaer, H. 1997).

Amonyak kullanılarak elde edilen Schiff bazları dayanıklı değildir ve bekletildiğinde polimerleşebilir. Ancak amonyak yerine primer aminler kullanıldığında daha dayanıklı bileşikler elde edilebilir.

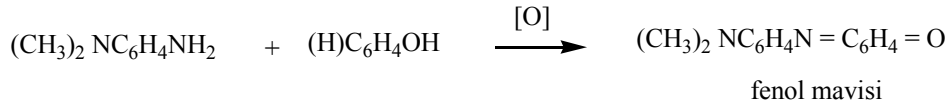
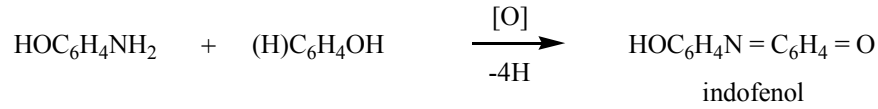
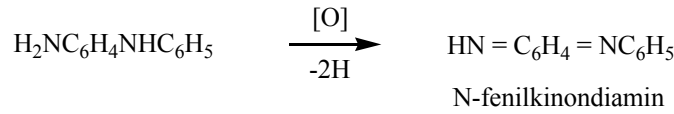
Amonyak, aminler ve diğer benzer bileşikler azot atomunda ortaklanmamış elektron içerirler ve karbonil karbonuna karşı nükleofil olarak davranırlar. Reaksiyonda ilk oluşan dörtyüzlü katılma ürünü bir yarı asetale benzer, ancak oksijenlerden birisinin yerine NH geçmiştir. İminler oksijen yerine $-\text{NR}$ grubunun geçtiği karbonil bileşiklerine benzerler. Bunlar bazı biyokimyasal tepkimelerde, özellikle pek çok enzimde bulunan amino grubuna karbonil bileşiklerinin bağlanmasında önemli ara ürünlerdir.

Schiff bazlarının oluşum mekanizmaları aldol reaksiyonlarına benzer. İmin oluşumu, küçük molekül veya suyun ayrılması ile iki veya daha fazla organik bileşikler birleştiren kondenzasyon reaksiyonlarına örnektir (Wade, L.G. 1999). Yapıda bulunan R gruplarının elektron çekiciliği ve rezonans özelliği arttıkça Schiff bazının kararlılığı artar.

2.2.2. Dehidrojenasyon (Oksidasyon) Yöntemleri ile Schiff Bazı Eldesi

1- RCHNHR'' tipi aminlerin oksidasyonunda iki hidrojen atomunun uzaklaşması ile Schiff bazı oluşur. Oksitleyici olarak kromik asit, peroksidisülfat veya permanganatın asetondaki çözeltisi kullanılır. Bu yöntem asidik ortamda Schiff bazlarının hidroliziyle oluşan karbonil bileşiklerinin sentezinde faydalıdır.

2- İndofenoller gibi kinonoid sistemleri içeren kinoiminlerin oluşmasını sağlayan oksitleyici reaktifler, kurşundioksit veya sodyumhipokloritlerdir (Şekil 2.3) (Kirk, R.E. ve Othmer, D.F. 1954).



Şekil 2.3. Schiff bazı oluşum yöntemleri

2.3. Schiff Bazı Sentezini Etkileyen Faktörler

2.3.1. Sulu Ortamın Etkisi

Karbonil bileşikleri ile primer aminlerin kondenzasyonundan oluşan N-alkil ve aril süstitüe imin yapısındaki Schiff bazlarının kondenzasyon dengesi sulu veya kısmen sulu çözeltilerde büyük ölçüde kaymaya yatkındır. Kondenzasyonlar genellikle suyun azeotrop meydana getirmesi ile destilasyon yoluyla ortamdan uzaklaştırılabildiği çözeltilerde yapılır.

α -pozisyonunda bir süstitüent taşımayan aldehitler (formaldehit gibi) çoğu zaman aminlerle başarılı kondenzasyon reaksiyonları gerçekleştiremezler. Çünkü oluşan Schiff bazları daha sonra dimerik veya polimerik kondenzasyona kadar giderler. Tersiyer alkil gruplarına sahip aminler ile alifatik aldehitler başarılı kondenzasyon reaksiyonları gerçekleştirebilirler.

α -pozisyonunda dallanmış bulunan alifatik aldehitler aminlerle iyi bir verimle kondense olurlar. Tersiyer alifatik aldehitler oda sıcaklığında hemen hemen kantitatif miktarlarda Schiff bazları verirler. Aromatik aldehitlerden oluşan Schiff bazları hidrolize karşı daha dirençlidirler. Aromatik aldehitler reaksiyonda oluşan suyun çoğu kez uzaklaştırılması gerekmeksizin kolay kondenzasyon gerçekleştirirler.

Schiff bazı oluşturabilme açısından ketonlar aldehitlerden daha az reaktiftirler. Asit katalizi kullanarak, yüksek sıcaklıkta, çok uzun reaksiyon süresinde ve suyun uzaklaştırılmasıyla iyi verimle Schiff bazları elde edilebilir. Ketonlardaki sterik engeller bu yapının reaktivitesini oldukça azaltır (Greenwood, N.N. ve Earnshaw, A. 1984).

Hidrolize karşı dirençli diğer yapılar ise orto ve para metoksi süstitüentli diaril ketiminlerdir. Rezonans yapılarından dolayı oldukça yavaş hidroliz uğrarlar. Bunlardan başka keto-amin halinde bulunan orto ve para süstitüe ketiminlerin de hidroliz hızları oldukça yavaştır.

Schiff bazlarının bu kadar kolay hidrolize açık olmalarından dolayı sentezleri susuz ortamda gerçekleştirilmelidir. Reaksiyon sonucunda su açığa

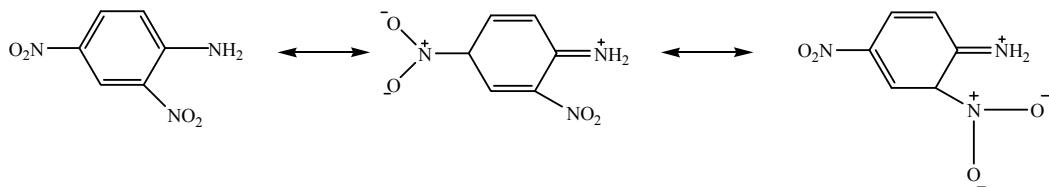
çıkıyor ise uygun bir çözücü ile su ortamdan uzaklaştırılmalıdır. Uzaklaştırılmadığı takdirde reaksiyon amin ve karbonil yönüne kayar.

Schiff bazlarının sentezi için kullanılan bazı metodlar birkaç avantaja sahiptir. Sulu çözeltilerde denge amin ve karbonil yönüne kayabildiğinden, bazı uygun susuz çözücülerde ya da sıvı aldehit ve aminlerin direkt reaksiyonu ile hızlanmaktadır. Bu yöntemle sulu çözeltilerde gerçekleşen reaksiyonlarda oluşan suyu uzaklaştırmak için herhangi bir kurutucu maddenin veya cihazların kullanımına gerek kalmamaktadır (Pesek, J.J. ve Frost, J.H. 1974).

2.3.2. Aromatikliğin Etkisi

Aromatik veya alifatik gruplardan oluşan aldehitlerle sentezlenen Schiff bazlarının kararlılıkları karşılaştırıldığında aromatik aldehitlerden oluşan Schiff bazlarının konjuge sisteme sahip olmalarından dolayı daha kararlı bir yapı sergiledikleri bilinmektedir. Buna karşın alifatik aldehitler ile türetilmiş Schiff bazları daha kararsız bir yapıya sahiptirler ve hızlı bir şekilde polimerleşebilirler (Bukhari, I.H. 2002). Aromatik aldehitlerin bu şekilde kararlı yapıda Schiff bazı oluşturmalarından da anlaşıldığı gibi düşük sıcaklıklarda dahi aminlerle kolayca reaksiyona girebilirler. Bunun için sadece uygun bir çözücü ortamının sağlanması yeterlidir.

Aromatik aminlerin para pozisyonunda NO₂ gibi elektron çekici sübstitüentler içermesi aromatik aldehitlerle reaksiyon hızını düşürür. Çünkü azot üzerindeki ortaklanmamış elektron halkaya dağılır (Şekil 2.4) (Klonberg, F. ve ark. 1968).



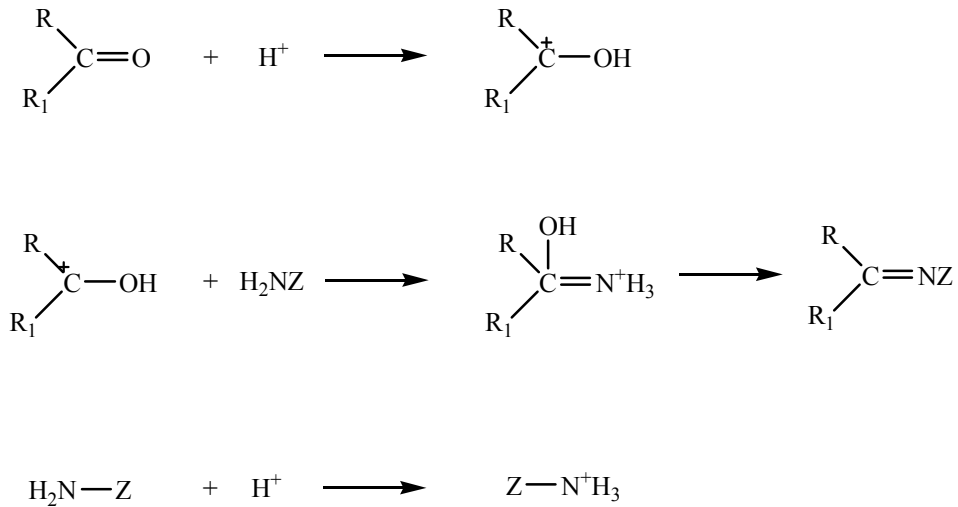
Şekil 2.4. Aromatikliğin Schiff bazlarına etkisi

Aynı durum aromatik aldehitlerle olursa reaksiyon hızı yükselir. Aromatik aldehitler ve ketonlar oldukça kararlı azometin bağı oluşturabilirler (Greenwood, N.N. ve Earnshaw, A. 1984).

2.3.3. pH'ın Etkisi

Her Schiff bazının kendini meydana getiren amin ve karbonil bileşiğinin karakterine bağlı olarak oluştuğu bir optimum pH'ı veya asitliği vardır. Çoğunlukla Schiff bazları alkalilere karşı kararlıdır ancak asit etkisi ile derhal hidroliz olurlar.

Kondenzasyon reaksiyonlarının mekanizması katılma- ayrılma reaksiyonu üzerinden yürüdüğünden azometin bileşiklerinin meydana gelmesi ortamın pH'ı ile yakından ilgilidir (Şekil 2.5). Reaksiyonun pH'a bağlılığını gösteren mekanizma şu şekilde gösterilebilir.



Şekil 2.5. Kondenzasyon reaksiyonlarının pH'a bağlılığını gösteren mekanizma

Reaksiyonlarda hidronyum (H^+) iyonu önemli bir rol oynamaktadır, ancak aşırısından kaçınmak gereklidir. Çünkü nükleofile proton katılmasıyla reaktivitesi düşük amonyum iyonu oluşur. Azot üzerindeki ortaklanmamış elektron çiftini kaybeder ve ortaklanmamış elektron çifti olmadığı için karbonil karbonuna bağlanmaz. Bu grup nükleofilik özellik göstermez. İyi sonuç alabilmek için zayıf

asidik ortam gereklidir. Çünkü zayıf asitlerle reaksiyonda karbokatyon oluşur ve oluşan karbonil grubunun elektrofİL gücü artar. İdeal pH değeri 3-5'tir.

Schiff bazının oluşum mekanizmasında hidronyum iyonu değişimi çok yüksek ise reaksiyon daha yavaş ilerler, çünkü amin önemli oranda protonlanır ve bu da ilk basamakta gerekli nükleofil derişimini azaltacak bir etkidir. Asitliğin yüksek olması, ikinci basamağın daha hızlı fakat birinci basamağın daha yavaş yürümesine neden olur. Buna karşılık asitliğin azalmasıyla birinci basamak daha hızlı, ikinci basamak daha yavaş yürür, çünkü hidronyum iyonu derişimi azalması ile protonlanmış aminoalkol derişimi azalmaktadır (Solomons, T.W. ve Fryhle, G.B. 2002). Uygun pH'da (pH=3-5) aminin bir kısmı protonlanır, ancak nükleofilik katılma tepkimesini başlatabilmek için yeterli miktarda serbest amin ve su ayrılması gerçekleşmesi için asidik ortama gereksinim vardır.

Pesek ve Frost, sulu çözeltelerde aminoasit veya amin bileşikleri ile basit aldehitlerden Schiff bazlarının oluşum sabitinin aşağıda verilen Eşitlik [1.1] göre:

$$K_{app} = \frac{K_a + [H^+]}{K_a} K_f \quad [1.1]$$

K_f = iminin gerçek oluşum sabiti

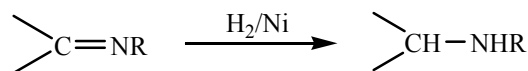
K_a = protonlanmış aminin iyonlaşma sabiti

K_{app} = belli pH değerinde görülen oluşum sabiti,

olarak tanımlamışlardır. Gerçek K_f değerleri (10-100), aminoasit veya aminler ile aromatik aldehitlerden oluşan iminler için bildirilmiştir. Eşitlik [1.1]'e göre aminlerden oluşan Schiff bazlarının net yükü olmayacağı ve suda sınırlı çözünürlüğe sahip olduğu tahmin edilmektedir. Schiff bazlarının sınırlı çözünürlüklerini NMR çalışmalarında gözlemlemişler ve spektrum elde etmek için bu tür bileşikleri $CDCl_3$ içinde ekstrakte etmenin gerekli olduğunu bulmuşlardır (Pesek ve Frost, 1974).

2.4. Schiff Bazlarının Reaksiyonları

Schiff bazları yani azometin bileşikler kararlı iminlerdir. İmin bileşiklerine nikel katalizörlüğünde hidrojen eklenmesi sonucu sekonder aminler oluşur (Şekil 2.6).



Şekil 2.6. İmin bileşiklerinden nikel katalizörlüğünde sekonder amin oluşum reaksiyonu

Schiff bazları sodyum siyanoborhidrür (NaBH_3CN) gibi metal hidrürler ile indirgenir ve ikincil amin oluşur (Şekil 2.7).

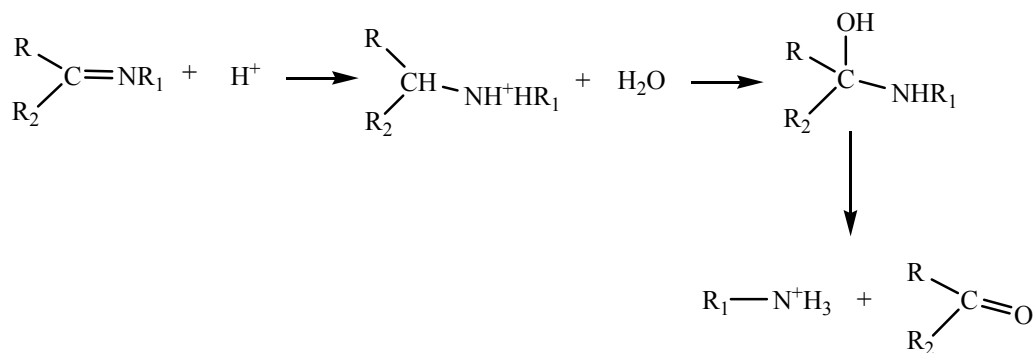


Şekil 2.7. Schiff bazlarından metal hidrür ile sekonder amin oluşum reaksiyonu

Doymamış karakterli oldukları için, küçük moleküllü aldehytlerin Schiff bazları polimerizasyona uğrar ve siklik trimer bileşiklerini meydana getirirler. Bunlar LiAlH_4 ile etanol ortamında indirgendiklerinde sekonder aminler meydana getirirler. α,β - doymamış ketonlar ise aminler veya amonyakla azometin bileşikler vermezler. Fakat çift bağa katılma sonucu β -amino ketonları verirler. α -bromoketonlar alkil aminlerle α -hidroksiiminleri verirler. Burada reaksiyon epoksit ara basamağı üzerinden ilerlemektedir. α -aminoasitlerden oluşan Schiff bazları yeteri kadar kararlı olmadıklarından izole edilemezler. Ancak α -aminoasitlerin salisilaldehit veya benzer aldehitlerden oluşturdukları Schiff bazları, şelat bağları nedeniyle kararlı olduklarından izole edilebilmektedirler.

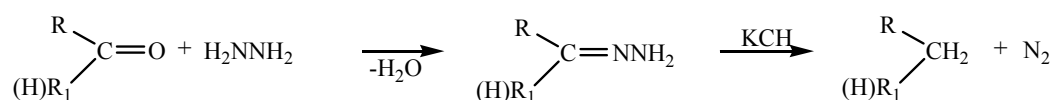
1959 yılında Schiff bazlarının hidrolizi ilk defa incelenmiştir (Jencks, W.P. 1959, Anderson, B.M. ve Jencks, W.P. 1960). Schiff bazlarının hidrolizi ilk olarak 365 nm UV ışığı altında belirlenmiştir. Schiff bazları asidik ortamda hidroliz edildiklerinde karbonil grubu ve amonyum iyonu oluşur (Şekil 2.8). Reaksiyonda kullanılan çözücüye bağlı olarak hidroliz derecesi önemli oranda değişiklik

göstermektedir (Huang, Z. ve ark. 2001). Hidroliz, bazik ya da asidik şartlarda ve katalitik hidrojenasyon ile gerçekleşebilmektedir (Lucas, R.A. ve ark. 1960). Buna rağmen, bu metotlar ile çok fonksiyonlu Schiff bazı bileşiklerin hidrolizi yapıldığında ise yan reaksiyonlar olduğu görülmüştür. Bu nedenle Schiff bazlarının uygun hidrolizi için yeni metotların geliştirilmesi önemli araştırma konularındandır (Huang ve ark. 2001).



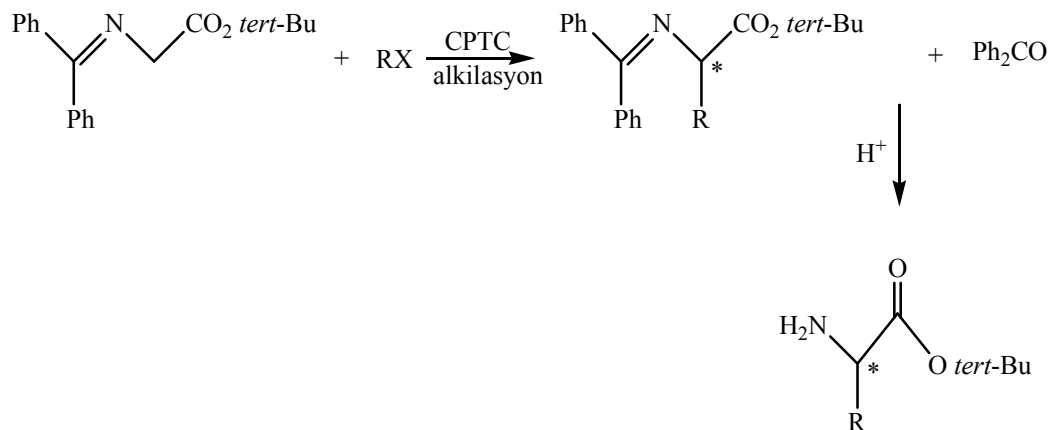
Şekil 2.8. Schiff bazlarının asidik ortamda hidroliz reaksiyonu

Kishner indirgenmesinde bir aldehit veya keton, hidrazin ve bir baz ile muamele edilerek yaklaşık 200°C'ye kadar ısıtılır. Reaksiyon sonucunda bir alkan ve azot gazı oluşur (Şekil 2.9) (Miessler, G.L. ve Va Terr D.A. 2002).



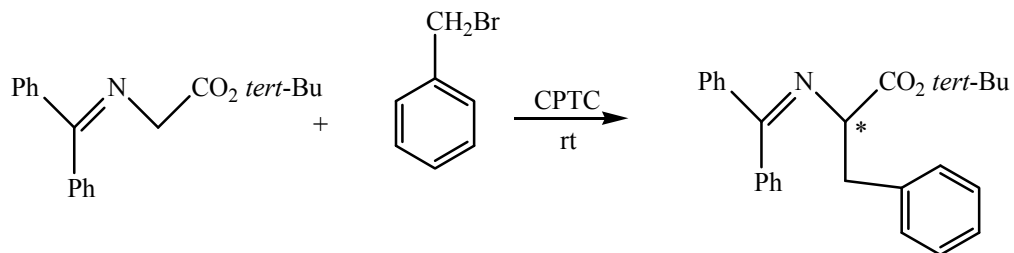
Şekil 2.9. Schiff bazlarının Kishner indirgenmesi reaksiyonu

Tersiyer-bütil benzofenon Schiff bazı türevlerinin asimetrik alkilasyonu doğal veya yapay aminoasitlerin enantiyo seçici olarak sentezinde başarılı bir şekilde kullanıldığı için önemlidir (Şekil 2.10) (Lygo, B. ve ark. 2003, Tayama, E. ve ark. 2003).



Şekil 2.10. Schiff bazı türevlerinin asimetrik alkilasyonuna ait genel reaksiyon

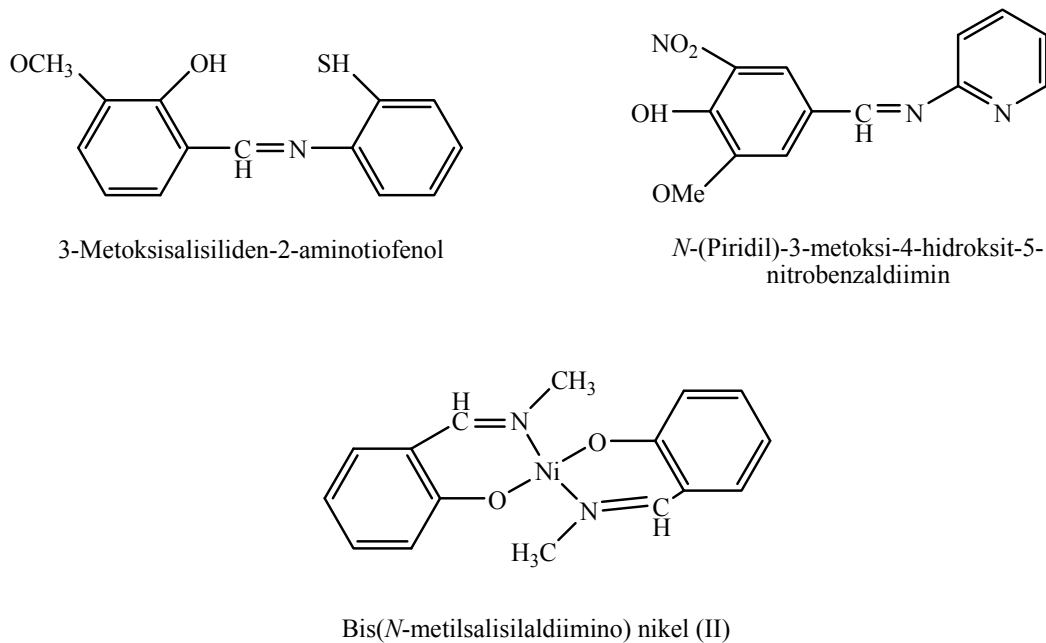
Sulu ortamda CPTC (kiral faz transfer katalizörü) katalizörlüğünde tersiyer-butil benzofenon Schiff bazı türevlerinin asimetrik alkilasyonu üzerine çalışmalar mevcuttur (Wang, X. ve ark. 2007).



Şekil 2.11. Farklı çözücüler ile CPTC katalizör varlığında asimetrik alkilasyon

2.5. Schiff Bazlarının Adlandırılması

Schiff bazlarının literatürlerde farklı şekillerde adlandırılmalarına rastlanmaktadır. Aromatik yapıdaki bileşiklerin birçoğu salisilaldehit ve türevi bileşiklerden sentezlendiği için bu bileşikler salisilaldiimin, benzilidenamin imino veya salisiliden anilin şeklinde adlandırılmaktadır.



Şekil 2.12. Bazı Schiff bazı bileşiklerinin adlandırılması

2.6. Schiff Bazlarının Metal Kompleksleri

Schiff bazlarının en karakteristik özelliklerinden birisi de C=N grubunun metal iyonları ile kompleks oluşturmalarıdır. Schiff bazı bileşiklerinin potansiyel olarak metal iyonları ile kararlı kompleksler oluşturma yeteneklerine sahip ligantlar olarak kullanılması da koordinasyon kimyasında büyük bir öneme sahiptir (Johnson, C.P. ve ark. 1996; Alizadeh, N. ve ark. 1999).

Ligantlar, bir koordinasyon bileşiğinde merkez atoma elektron çifti verebilen Lewis bazlarıdır. İmin bağındaki azot atomu, ortaklanmamış elektrona sahip olduğu için elektron verici olduğundan bazık karakterdedir. Azot atomunun karbon atomuna bir çift bağ ile bağlanmış olduğu “azometin” sistemi π orbitalleri sayesinde geri bağlanmaya uygun “d” metal iyonları için öncelikli koordinasyon bölgesi olabilmektedir. Sonuçta N atomunun da bulunduğu bu grup, hem σ donör hem de π donör-akseptör olarak davranmaktadır. Bu da Schiff bazlarının oluşturduğu metal komplekslerinin yüksek kararlılıklarının nedenidir.

İmin grubunun azot atomunda ortaklanmamış elektron çiftinin varlığı metal katyonların koordinasyonunu kolaylaştırmaktadır (Douce, L. ve ark. 1999). Schiff

bazılarının kararlı kompleksler oluşturabilmesi için molekülde kolayca hidrojen atomu verebilecek bir grubun bulunması gerekmektedir. Bu grup da tercihen bir fenolik hidroksil grubu olmalıdır. Böylece meydana gelen beşli ve altılı halkalar ortaya çıkar ki bu kompleksler metalin kantitatif bağlandığı yapılardır.

Kompleks bileşiklerin oluşumu esnasında kullanılan Schiff bazı ligantlarında eğer iki veya daha fazla koordinasyona giren grup var ise, “şelat” denilen halkalı kompleks bileşikler meydana gelmektedir. Metal-şelat oluşumu birçok önemli biyolojik işlevde yer almaktadır. Amin ve/veya karbonil bileşiklerini beşli veya altılı şelat halkası oluşturabilecek bir yapıya sahip iseler, metal iyonu ile kararlı bileşik yapabilirler (Busch, D.A. 1967). Kompleks bileşiklerinin özellikleri kullanılan ligant ve metal iyonuna bağlı olarak değişmektedir. Kompleks oluşumunda kullanılan metal iyonunun büyüklüğü, yükü ve iyonlaşma gerilimi kompleksin kararlılığını etkilemektedir (Wasiak, W. ve Urbaniak, W. 1997).

Oksijen ve azot donör atomlu Schiff bazlarının geçiş metalleri ile yapmış oldukları kompleksler, kararlı yapıları ve olağanüstü konfigürasyonları (You, Z.L. ve Zhu, H.L. 2004) ve moleküler çevrelerine duyarlılıkları (Goku, A. ve ark. 2005) ile önemli bileşikleridir.

Schiff bazlarının geçiş metalleri ile oluşturdukları komplekslerin kolay sentezlenmesi, ucuz olması ve hem kimyasal hem de termal kararlılıklarının yüksek olması bu bileşikleri organik maddeler için ilgi çekici katalizör grubu haline getirmektedir. Koordinasyon bileşiklerini sentezinde ligant olarak kullanılan Schiff bazları konusunda birçok bilim adamı çalışmalar yapmış ve çeşitli kompleksler elde etmişlerdir. Asiklik ve makrosiklik Schiff bazlarının geçiş metalleri ile oluşturduğu kompleksler üzerine çok sayıda çalışma yapılmıştır. Bu komplekslerin aktif alanları metalin merkezi olduğu için kimyasal reaksiyonları başarılı şekilde katalizlemektedirler. Bu tür bileşikler sentetik ve ticari olarak basit organik maddeleri fonksiyonlu türevlerine dönüştürmek için katalizör olarak kullanılmıştır (Yamada, M ve ark. 1990, Grasselli, R.K. 1999, Sheldon, R.A. ve ark. 1998). Schiff bazlarının yapılarında oksokrom gruplar bulunduğu takdirde, bunlardan elde edilen metal kompleksleri renkli maddeler olduklarından boya endüstrisinde özellikle tekstil boyacılığında pigment boyar maddesi olarak

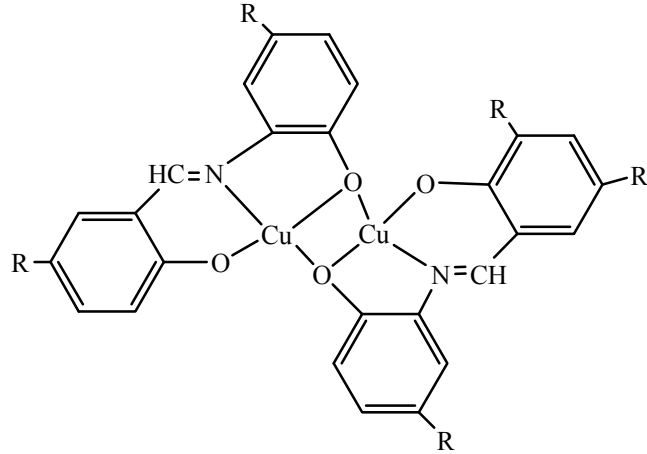
kullanılmaktadır. Schiff bazı komplekslerinin antikanser aktivite göstermesi özelliğinden dolayı tıp dünyasındaki önemi giderek artmakta ve kanserle mücadelede reaktif olarak kullanılmaları araştırılmaktadır (Scovill, J.P. ve ark. 1982, West, D.X. 1989, Zhu, D. 2004).

Aromatik aminlerin Schiff bazı kompleksleri özellikle kemoterapi alanında, bazı kimyasal reaksiyonlarda çeşitli substratlara oksijen taşıyıcı olarak kullanılmaktadır (Tarafer, B.T. ve Miah, P.B. 1986, Gama, A. ve ark. 2002). Yaygın olarak da polimerizasyon inhibitörleri, antioksidanlar, fotoğraf kimyasalları olarak, ilaçlar, tatlandırıcı ayırıcılar ve pestisitlerde kullanılır (Abbo, H.S. ve ark. 2005). Ayrıca bunların kompleksleri tarım sahasında polimer teknolojisinde polimerler için anti-statik madde olarak (Allan, J.R. ve McCloy, B. 1992, Wei, Y. ve ark. 2004) ve yapılarındaki bazı grupların özelliklerinden dolayı da boya endüstrisinde kullanılmaktadır. Jack-Bean üreaz enzimi ve bazı hidrojenaz enzimleri içerisinde çok az miktarda Schiff bazı Ni(II) komplekslerine rastlanmıştır (Costmanga, J. ve ark. 1992, El-Sonbati, A.Z. ve ark. 2002).

Schiff bazı kompleksleri sentetik ve doğal oksijen taşıyıcılara bağlanan metal kompleksleri tasarlamada önemlidir (Thangadurai, T.D. ve ark. 2002). Elektron çekici grup içeren ligandların metal komplekslerinin biyolojik aktivitelerinin fazla olduğu bakır komplekslerinin antibakteriyel aktivite gösterdiği, özellikle hidroksi süstitüe Schiff bazı ve komplekslerinin daha fazla etkin olduğu bulunmuştur. Bazı ilaçlarda Schiff bazlarının serbest ligantlardan daha çok metal kompleksleri olarak yüksek etkinliğe sahip oldukları bilinmektedir (Ramesh, R. ve Sivagamasundari, M. 2003). Schiff bazı komplekslerinin değişik uygulama alanları vardır. Örneğin Cu^{+2} ve Gd^{+2} komplekslerinin pozitron-emisyon tomografisi ve görüntüleme de kullanıldığı (Blower, P.J. 1998), platin komplekslerinin anti-tümör aktivite gösterdiği, kobalt komplekslerinin oksijen ayrılması-taşınması reaksiyonları için oksijen taşıyıcı model olarak kullanıldığı, mangan ve rutenyum komplekslerinin suyun fotolizini katalizlediği (Salman, S.R. ve ark. 1991), demir komplekslerinin oksijenin elektrokimyasal indirgenmesinde katalizör olarak kullanıldığı bilinmektedir.

Schiff bazlarının, karedüzlem ve oktahedral yapıda, aynı veya değişik metaller ile binükleer ve trinükleer kompleksleri elde edilmiştir (Şekil 2.8).

Winslow ve Matreyek'in polimerik Schiff bazları ile Cu(II), Ni(II), Co(II), Fe(III), Al(III) ve Cr(III) komplekslerinin termal kararlılıkları hakkında yaptıkları araştırmalarda Fe(III), Al(III) ve Cr(III) yapılarının 4 ve 6 dişli Schiff bazlarla yaptığı komplekslerde daha az kararlı oldukları ve diğer metal komplekslerinin ise daha kararlı oldukları görülmüştür (Uçan, H.İ. 2000).



Şekil 2.13. Schiff bazının bakır kompleksinin binükleer hali

2.7. Schiff Bazlarının Polimerizasyonu

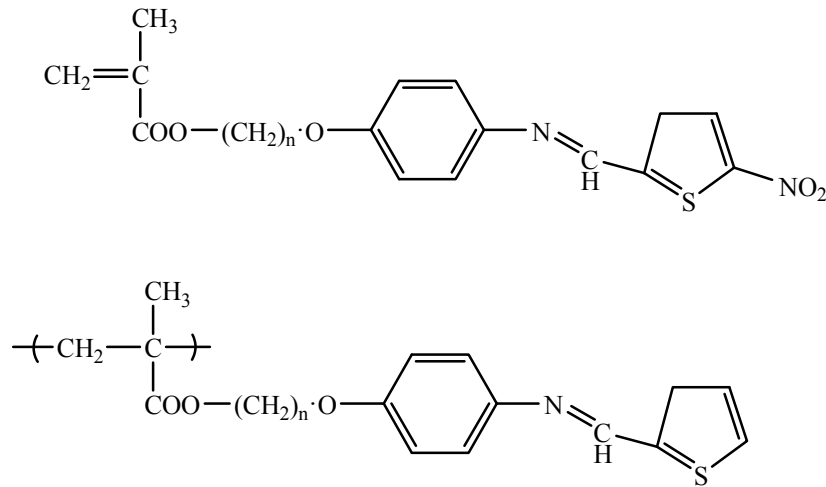
Schiff bazı polimerleri, çeşitli dikarbonil bileşikleri ile diaminlerin kondenzasyon polimerizasyonu ile sentezlenmektedir. Schiff bazından sentezlenmiş polimerler temel zincirlerinde konjuge $-\text{CH}=\text{N}-$ ve $-\text{C}=\text{C}-$ bağlarına sahip oldukları için bu özelliklerinde dolayı bazı konularda önemli maddeler olarak araştırmacıların dikkatini çekmektedir (Khuhawar, M.Y. ve ark. 2004). Aromatik poli Schiff bazlarında çok sayıda aromatik halkanın bulunması yüksek termal kararlılığa ve yüksek iletkenlik özellikleri ile polimerleri oluşturan başlangıç moleküllerinde elektronik konjugasyonun büyüklüğüne neden olmaktadır (Catanescu, O ve ark. 2001). Bu nedenle organik çözücülerde zayıf çözünürlüğünden dolayı çeşitli alanlarda pratiksel uygulamaları sınırlıdır. Bu tür polimerlerin çözünürlüğünü artırmak ve sıcaklık geçişini düşürmek için birkaç yöntem kullanılmıştır. Bunlar;

- 1) Aromatik halkanın *orto*-pozisyonunda alkoksi ya da alkil gruplarının bulunması (Thomas, O. ve ark. 1998),

- 2) Temel zincirdeki aromatik halkalar arasına alifatik bükülebilir alanların katılması,
- 3) Polikondenzasyon reaksiyonunda çözücü karışımlarının kullanılmasıdır.

Bu önerilen yöntemler uygulanarak yüksek poliazometinler sentezlenmiş, elektrik iletkenlikleri ve fiziksel özellikleri incelenmiştir (Catanescu, O ve ark. 2001).

Sıvı kristal teknolojisinde kullanılabilmeleri, nonlinear optik özellikleri ve mükemmel termal kararlılıklarından dolayı bilinen konjuge polimerler arasında olan aromatik poliazometinler veya Schiff bazından sentezlenmiş polimerler özellikler fotonik ve optoelektronik uygulamalar açısından geleceği parlak maddelerdir (Niu H.J. ve ark. 2004). Nonlinear optikler için yan zincirde donör-akseptör Schiff bazı içeren polimerler sentezlenmiştir (Şekil 2.14) (Bagheri, M. ve Entezami, A. 2002).



Şekil 2.14. Donör-akseptör monomerlerinin ve polimerlerinin yapısı

Polimerik Schiff bazlarının termal kararlılığı poliamidlere benzemektedir ve gaz kromatografisinde katı sabit faz olarak kullanılabilmektedir (Grunes, R. ve Sawondy, W. 1985).

Schiff bazı yapısına sahip olan vinil monomerler sentezlenip bu moleküllerin farklı fazlar içinde termal ve foto polimerizasyonları araştırıldığında,

fotopolimerizasyonla polimer sentezinin, termal polimerizasyona göre daha üstün olduğu saptanmıştır (Ogiri, S. ve ark. 1999).

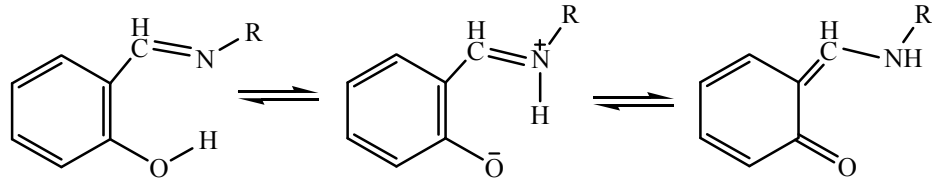
Schiff bazlarından sentezlenmiş metal kompleksleri ile polimerik maddelerin sentezlenmesi ile ilgili son yıllarda oldukça fazla çalışma yapılmıştır (Diab, A.S. ve ark. 2000, Abbo, H.S. ve ark. 2005, Wang, X. ve ark. 2007, Gupta, K.C. ve Sutar, A.K. 2007).

2.8. Schiff Bazlarının Bazı Özellikleri

Schiff bazlarının geometrik yapılarını belirleyen en önemli etmenler gösterdikleri tautomer ve hidrojen bağ özellikleridir. Bu nedenle, Schiff bazlarının tautomerik proton transferinin mekanizması, tautomerik dengesinin belirlenmesi bunlara bağlı olarak Schiff bazlarının oluşturdukları bileşiklerin fotokromik ve termokromik özellikleri konusunda oldukça çok çalışma bulunmaktadır.

2.8.1. Tautomerleşme

Tautomer, birbirine dönüşebilen özel yapı izomeridir. Atomları farklı düzende yerleşmiş olmalarına rağmen, birbirlerine hızlı bir şekilde dönüşebilen ve dengede olan izomerlerdir (Fessenden, R.J. ve ark. 2001; Solomons, T.W. ve Fryhle, G.B. 2002). Schiff bazlarının pek çoğunda proton transferinin olduğu keto-enol tautomerizmi görülmektedir. Bu tür bileşikler genellikle *orto* hidroksi grup içeren aldehitlerden oluşurlar ve fenol-imin, keto-amin gibi iki tip tautomerik form mevcuttur (Salman, S.R. ve ark. 1990). Genellikle çözelti içerisinde fenol - imin tautomerisi yaparlar ve molekül içi ve/veya moleküller arası hidrojen bağları yaparak tautomeri dengesine ulaşırlar. Spektroskopik yöntemlerden ¹H-NMR spektrumu kullanılarak çoğu zaman enol-imin ve keto-enol dengelerinin olduğu kolaylıkla görülebilir (Şekil 2.15) (Ranganathan, H. ve ark. 1979).

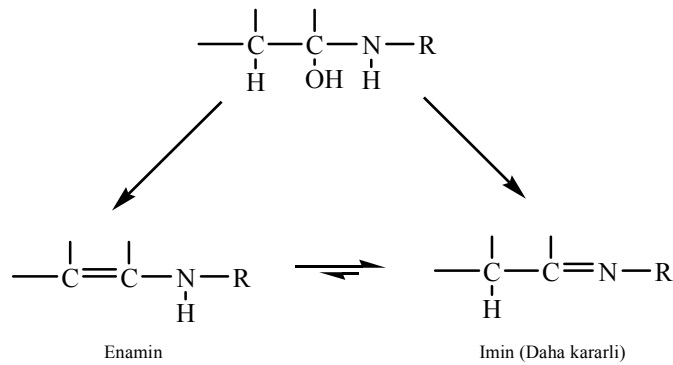


Şekil 2. 15. Schiff bazlarında keto-enol dengesi

Yapılan çalışmalarda, Schiff bazlarında enol-imin ve keto-amin tautomerizmi, bileşiklerin biyolojik aktiflik göstermeleri ve biyolojik sistemlerde önemli rol oynadığı kanıtlanmıştır (Razakantoanina, V. ve ark. 2000; Baumgrass, R. ve ark. 2001).

Tautomerleşmenin görüldüğü bir diğer bileşik türü ise keton *o*-hidroksiasetofenin ve 3- ve/veya 5- konumlarında elektron çekici süstitüentlerin olduğu bileşiklerdir (Rozwadowski, Z. 1999; Hansen, P.E. ve ark. 1998).

Schiff bazları olarak isimlendirilen imin bileşikleri, aynı zamanda imin-enamin tautomerizm dengesine de sahiptirler (Şekil 2.16). İmin, α -hidrojeni taşıyan karbonil bileşikleri ile primer aminlerin reaksiyonunda ilk katılma ürünüdür ve karbon-azot çift bağı içeren bileşik oluşturmak için dehidrasyona uğrarlar. Burada Enamin-imin tautomerisinde tercih edilen ürün imindir.

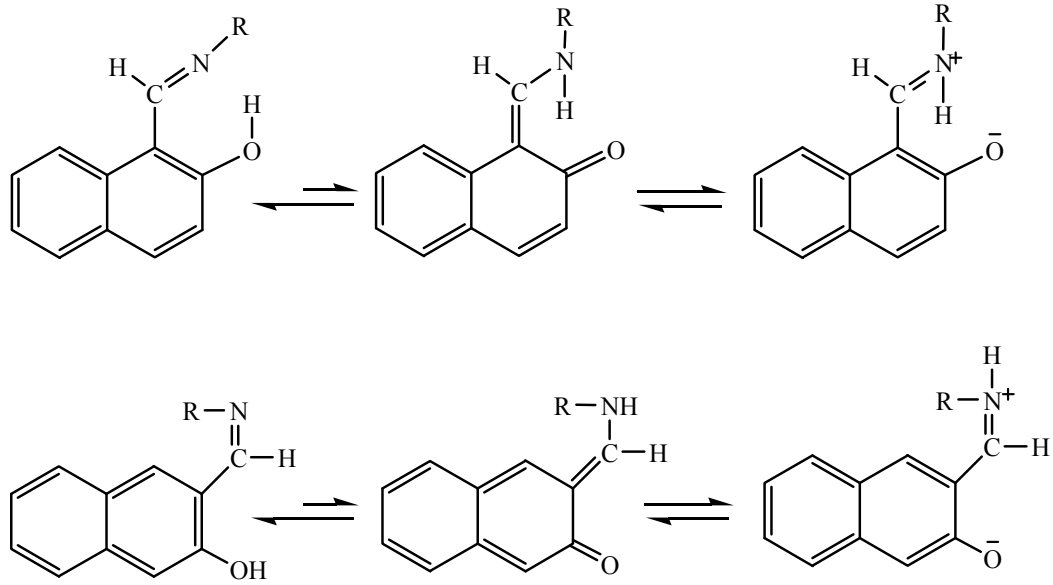


Şekil 2.16. İmin-enamin tautomerizmi

İmin formu normal şartlarda daha baskındır ancak azot atomunda hidrojen olmadığı zaman enamin daha karardır ($R_2C=CR-NR_2$). İlk oluşan ürün enamin

olsa dahi, hızlı bir şekilde daha kararlı form olan imin formuna kolaylıkla dönüşür (Morrison, R.T. ve Boyd, R.N. 1992).

3-hidroksi-2-naftadiiminler enol-imin formunda tautomeri baskınken, 2-hidroksi-1-naftaldiiiminleri keto-amin tautomerisi baskın olduğu görülmüştür (Şekil 2.17) (Costamagna, J. ve ark. 1992).

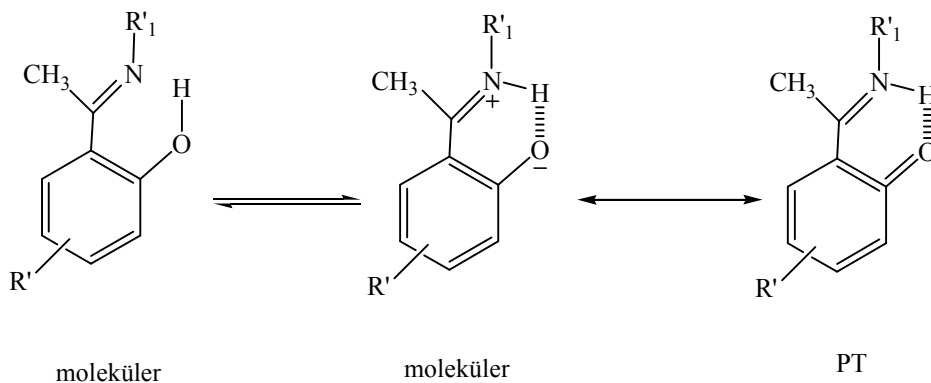


Şekil 2.17. Naftalin türevi Schiff bazlarında tautomer dengeleri

Orto konumunda $-OH$ grubu bulunan Schiff bazları genellikle çözeltide molekül içi hidrojen bağı yaparlar. Polar ve apolar çözücülere bağılı olarak keto-amin ve enol-amin arasında tautomerik denge gösterirler (Costamagna, J. ve ark. 1992). Naftaldimin türevlerinde keto-amin formu baskın iken, salisilaldimin türevlerde enol-imin formunun baskın olduğu bulunmuştur (Salman, S.R. ve ark. 1993). Bu durum, imin azotu ve *orto* pozisyonunda $-OH$ grubu arasında kısa hidrojen bağları bulunması ile açıklanmıştır (Yıldız, M. 2004). Gerçekten de kristal halde X-ray analiz yöntemi ile aydınlatılan yapılarda bu bağlar belirlenmiştir. Diğer çalışmalarda da tautomerik formların oluşumunda, Schiff bazlarının hidrojen bağı yapma ve çözücü polaritesine bağılı olduğu kanıtlanmıştır (Havyalı, Z. ve ark. 2003).

o-hidroksi açılaromatik Schiff bazlarının PT-formlarını NMR ve DFT hesaplamaları ile tanımlanması mümkündür (Hansen, P.E. ve Filarowski, A.

2004). Sentezlenen bileşiklerin tautomer yapıları ^{13}C -NMR yöntemleri ile döteryum izotop etkileri kullanılarak belirlenmiştir (Bolvig, S. ve Hansen, P.E. 2000). Elektronik faktörler kadar sterik faktörleri de değişken olan bu tür bileşiklerin proton transfer ölçüsü değerlendirilmiştir (Şekil 2.18) (Hansen, P.E. ve Filarowski, A. 2004).



Şekil 2.18. Tautomerik ve PT-formunun rezonans formları

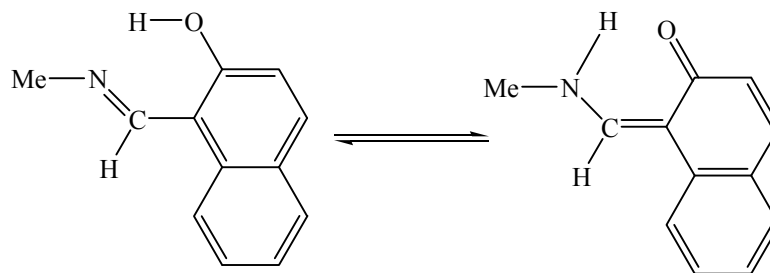
Bazı Schiff bazlarında, örneğin salisiladiminler için, kristal halde OH-tautomerik formu baskın olması nedeniyle NH-formu kararsız kalır. NH-form yapısı ilk defa 2000 yılında Ogawa'nın yaptığı çalışma ile aydınlanmıştır (Ogawa, K. ve ark. 2000). Daha sonraki NMR çalışmalarında, salisilidenanilin Schiff bazları molekül içi hidrojen bağı oluşturarak düşük sıcaklıkta (15°K) NH-formunun kararlı olduğunu bulmuşlardır. Diğer taraftan Schiff bazlarında çözücü polaritesi ve pH'a bağlı olan tautomerik denge değişimi incelemesi salisiliden Schiff bazlardan çok naftaliden Schiff bazlarında üzerinde yapılmıştır (Nazır, H. ve ark. 2000). Böylece büyük benzen halkası içeren 2-hidroksi-naftalidin türevleri keto-amin ve enol-imin dengesi her iki tautomerik formda bulunan salisilaldehit Schiff bazları ile karşılaştırılabilmiştir. Aromatik yapının rezonans ve delokalizasyon enerjisinden dolayı naftalidin Schiff bazlarının NH formu popülasyonunun, salisilaldimin türevlerinden daha büyük olduğu sonucuna varılmıştır (Matijevic-Sosa, J. ve ark. 2006).

Schiff bazlarının tautomer yapıları belirlemede kütle spektrometre yöntemi de kullanılmaktadır. Bazı aromatik Schiff bazlarının GC/MS yöntemi ile gaz

fazında keto-amin ve enol-imin tautomerik denge yapılarının araştırılması üzerine çalışmalar mevcuttur (Nedeltcheva, D. ve ark. 2005).

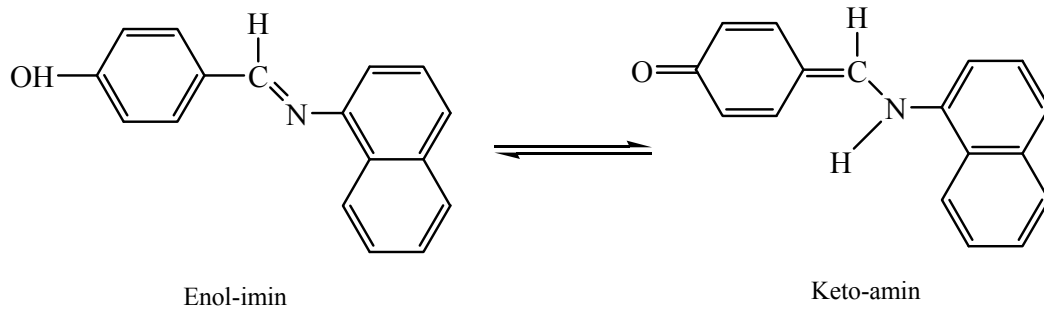
Süstitüe Schiff bazı bileşiklerinin değişik sıcaklık ve çözücülerde tautomerik oranları üzerine çalışmalarda apolar çözücülerde sıcaklığın yükselmesi ile dengenin enol-imin formuna doğru kaymasına neden olduğu gösterilmiş ve bununla ilgili termodinamik parametreler bildirilmiştir (Joshi, H. ve ark. 2001 ve 2002).

LSER (Lineer Solvasyon Enerji Bağlantısı) ile Schiff bazlarının tautomerik yapılarının incelenmesi üzerine çalışmalar ise oldukça azdır. İlk defa 1978 yılında Beak ve arkadaşları tarafından pridonlar ve β -diketonlar ile sentezlenmiş Schiff bazlarının yapıları aydınlatılmaya çalışılmıştır (Beak, P. ve Covington, J.B. 1978; Mills, S.G. ve Beak, P. 1985). Bu konu üzerine yapılan en yeni çalışmalardan biride Antonov ve arkadaşlarınıninkidir (Şekil 2.19) (Antonov, L. ve ark. 2005).



Şekil 2.19. Enol-imin keto-amin tautomerik denge yapısına örnek

Bazı Schiff bazlarının sentezlendikten sonra bu bileşiklerin çözelti ve katı halde tautomerik dengelerini ve hidrojen bağı özelliklerini, IR, ^1H -, ^{13}C -NMR, UV-Vis ve X-ray kristallografik yöntemler kullanarak incelendiği çalışmalar mevcuttur (Şekil 2.20) (Yıldız, M. ve ark. 2005).



Şekil 2.20. Enol-imin ve keto-amin tautomerik denge yapısına örnek

2.8.2. Fotokromik ve Termokromik Özellikleri

Proton tautomerizmi, Schiff bazlarının elektronik yapılarına bağlı olarak ilginç fotokromik ve termokromik özellikler göstermelerine neden olmaktadır. Bu özellikler kristal halde aromatik Schiff bazları üzerinde yaygın bir şekilde çalışılmıştır (Dürr, H. ve Bouas-Laurent, H. 1990; Kawato, T. ve ark. 1999).

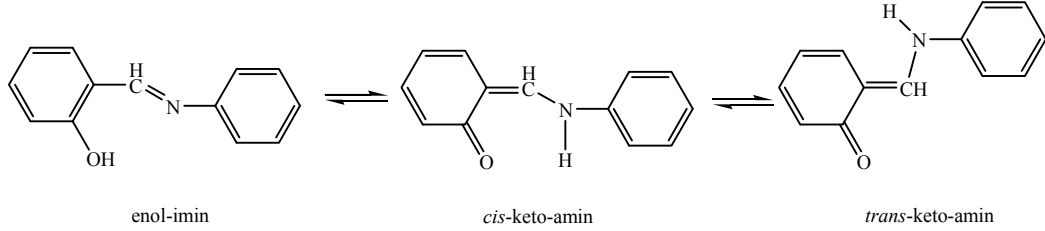
Termokromizm, ısı değişiminin neden olduğu maddenin renginde meydana gelen tersinir değişimdir. Sıvı kristaller ve löko boyalar termokromiklerin iki tipidir. İlk önemli termokromik çalışmaları 1970’li yıllardaki sıvı kristaller üzerine olmuştur (Brown, G.H. 1971).

Fotokromizm ise bileşiklerin farklı moleküller ya da elektronik konfigürasyonlara sahip iki farklı durumda bulunabilme yeteneklerinden kaynaklanır. Fotokromik bileşikler, uygun dalga boyunda elektromanyetik ışıma maruz kaldıklarında renklerinde ya da genel olarak absorpsiyon spektrumlarında değişim gösterirler ve tersinir olarak karanlıkta bulunduklarında ya da farklı dalga boyunda ışıma maruz kaldıklarında ise orijinal renklerini yeniden kazanırlar (Pieroni, O. ve ark. 1998).

Genel olarak termokromik moleküller düzlemsel sistemler iken, fotokromik moleküller değildir (Hoshino, N. ve ark. 1988; Gündüz, T. ve ark. 1993).

Termokromik bileşiklerde renk değişiminin sebebi, $-\text{CH}=\text{N}-$ bağına bağlı *cis* ya da *trans* konumda olan keto-amin ve enol-amin tautomer dengesidir. Yani molekül içi proton transferi ile oluşan $-\text{OH}$ ve $-\text{NH}$ formları arasında tautomerik bir dengenin olmasından dolayıdır. Bu tür maddeler UV ışığı ile ışınlama yaparak

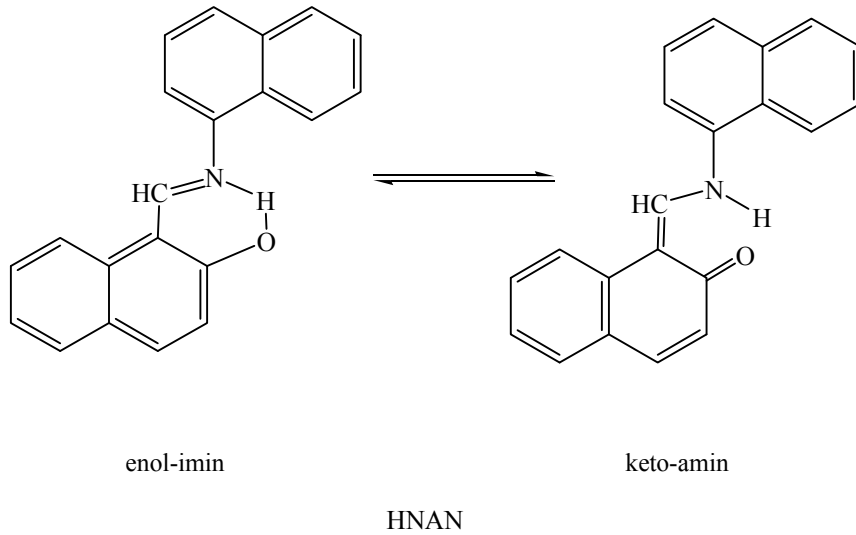
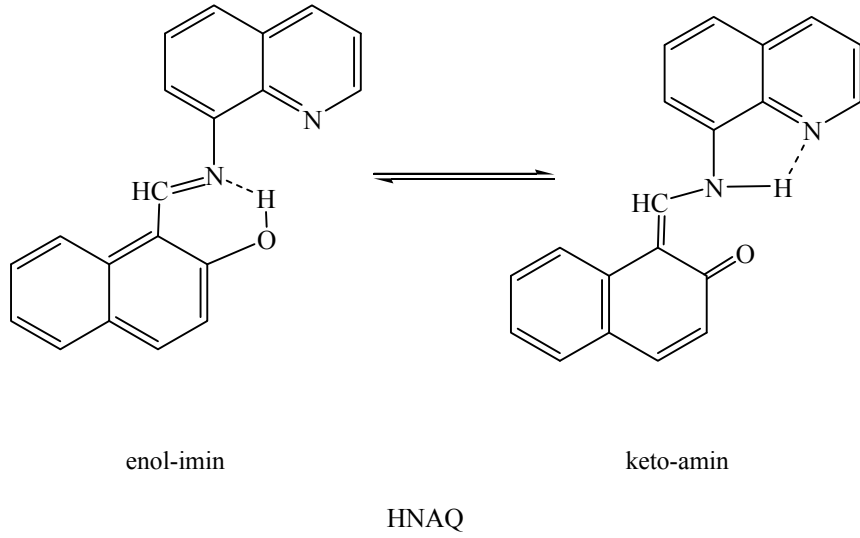
cis-trans izomerizasyonu sonucu fotokromizme sebep olurlar (Şekil 2.21) (Ferringa, B.J. ve ark. 1993; Rontoyianni, A. ve ark. 1994).



Şekil 2.21. Anilinlerin fotokromizm ve termokromizmde üç özel moleküler yapıları

Aromatik Schiff bazları içinde fotokromik bileşikler olarak bilinen bileşikler içerisinde en çok çalışma yapılmış olan bileşiklerinden biriside salisilidenanilin maddesidir. Bu bileşiğin fotokromizm özelliğinin sebebi kolayca molekül içi hidrojen bağı oluşması ve bu nedenle uyarılmış halde molekül içi proton transfer reaksiyonu vermesidir. Bunun dışında enol-keto tautomer yapıdan molekül içi proton transfer reaksiyonuna uğrayan heteroaromatik moleküllerin *o*-hidroksi türevlerine örnek olarak 2-hidroksinaftalidin-1-naftalaminin ve 2-hidroksinaftalidin-(8-aminokinolin) bileşikleri verilebilir. 2-hidroksinaftalidin-1-naftalaminin (HNAN) temel halde inert çözücülerde enol tautomer formunda kararlı yapıda olduğu görülmüştür. 2-hidroksinaftalidin-(8-aminokinolin) (HNAQ) ise aynı şartlar altında keto tautomer formunda kararlı yapıdadır (Şekil 2.22)

Uyarılmış keto yapılar, proton transfer (PT) dönüşümü ile temel hale dönüşür. Bu ise fotokromik davranış gösteren *cis-trans* izomerizasyona neden olan floresansla gerçekleştirilir. Bu nedenle fotokromik bileşikler olarak bilinmektedirler (Fita, P. ve ark. 2005). HNAQ molekülü oda sıcaklığında temel halde enol formunda bulunan çözücülerde bile keto formu baskınken, HNAN molekülünde enol formu karardır. Bu davranışın nedeni, proton donör, N grup, karbonil oksijeni ve kinolin azot atomu ile etkileşerek ikiye ayrılmış H bağıdır (Abbas, K.A. ve ark. 1996).



Şekil 2.22. HNAQ ve HNAN'nin keto-enol tautomer yapıları

Salisilidenanilinin de molekül içi proton transfer özelliği, sterik etki ve iki yarışmalı konjuge π - π ve n - π sistemleri tarafından belirlenen moleküllerin konformasyonuna bağlı olduğu bilinmektedir. Fotokromik salisiliden-anilinler gibi *N*-benzilidin-anilinlerin de komşu aromatik halkada ortaklanmamış elektron çifti içeren azot ile n - π etkileşimine girmesi sonucunda fotokromik özellik gösterdiği bulunmuştur. Termokromik özellik gösteren π - π konjugasyonunda ise N atomunun ortaklanmamış elektron çifti komşu aromatik halka ile birleşmez. Bu

sebeple hidrojen bağı daha güçlü olur ve proton transferi oda sıcaklığında ya da daha yüksek sıcaklıklarda temel halde mümkündür (Koll, A. ve ark. 2000).

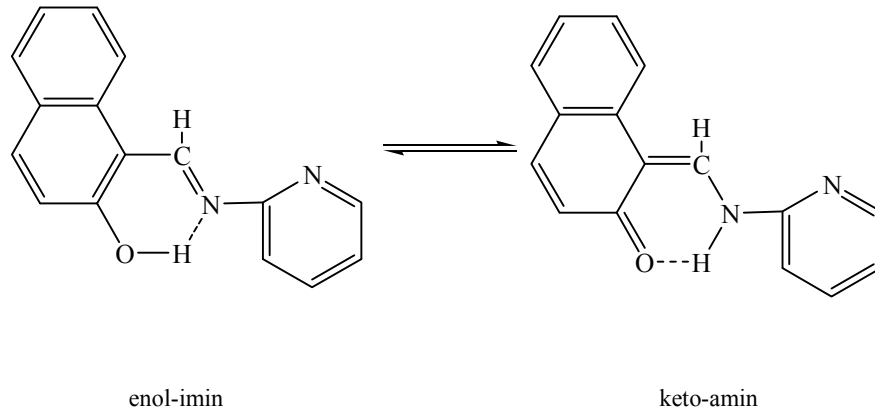
Ogawa ve Fujiwara, N-(5-kloro-2-hidroksibenzilidin)-4-hidroksianilin bileşiğinde sıcaklığın azalması ile *cis*-keto formunun artarken enol formunun azaldığını bulmuşlardır (Ogawa, K ve Fujiwara, T. 1999). Ohshima ve arkadaşları, salisildenanilinler ve salisiliden benzilaminlerin ışıık, sıcaklık ve çözücü kadar sübstitüentte bağı kromik davranışlar gösterdiğini belirlemişlerdir.

2.8.3. Hidrojen Bağı

Schiff bazlarının proton transfer dengesi ve molekül içi hidrojen bağı özellikleri ilginç fiziksel ve biyolojik özellikler göstermesine sebep olmaktadır. Bu da araştırmacıların ilgisini çekmektedir. Schiff bazlarının katı halde ve çözelti içinde sergiledikleri fiziksel ve kimyasal özellikler üzerine araştırmalar devam etmektedir. Molekül içi hidrojen bağları meydana gelen moleküller, termodinamik kararlılığının yüksek olması sebebi ile çok spesifik sistemlerde kullanılmaktadır (Koll, A. ve ark. 2000).

Hidrojen bağı çeşitleri kullanılan aldehitin türüne bağı iken, imino atomunda sübstitüente ve molekülün stereokimyasına ise bağı değildir. Aromatik halkalardaki sübstitüentler konformasyon ve hidrojen bağı enerjisine etkilerinin büyük olduğu anlaşılmıştır (Gavranic, M. ve ark. 1996).

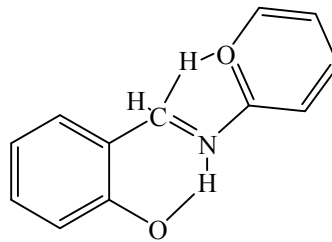
Orto konumunda –OH grubu içeren aromatik aldehitlerden sentezlenen Schiff bazlarında iki tip molekül içi hidrojen bağı (O-H...N veya O...H-N) oluşmaktadır. X-ray kristalografisi yöntemi ile 2-hidroksi-1-naftaldehit'ten oluşan Schiff bazlarında yapılan çalışmalarda çok kuvvetli O...H-N şeklinde hidrojen bağının olduğu tespit edilmiştir (Şekil 2.23). Bu tür hidrojen bağının sonucu olarak da bileşik keto-amin formuna kaymaktadır (Ünver, H. ve ark. 2005).



Şekil 2.23. Hidrojen bağı yapmış enol-imin ve keto-amin tautomer yapıları

Schiff bazlarındaki O-H...N hidrojen bağının varlığı, *orto* süstitüe OH grubu bulundurmayan bir seri Schiff bazı ligantlarının polimerik titrasyonu ile baziklikleri karşılaştırılarak bulunmuştur. *Orto*-hidroksi aromatik aldehit, *orto* hidroksi aminlerden hazırlanan Schiff bazlarında hidrojen bağının iki OH grubu arasında OH...O şeklinde olduğu ve OH grubu bulundurmayan Schiff bazları ile aynı veya yakın bazikliğe sahip olduğu görülmüştür. OH...N hidrojen bağı oluşturan tek OH grubuna sahip Schiff bazlarında ise, yarı nötralizasyon potansiyel değerinin büyüdüğü yani iki OH grubunu bulunduran ve hiç bulundurmayan Schiff bazına göre bazlık kuvvetlerinin azaldığı anlaşılmıştır (Salman, S.R. ve ark. 1991).

Yapısında iki OH grubu bulunan Schiff bazlarında molekül içi hidrojen bağı oluşması ile aynı anda beşli ve altılı halkaların (yalancı halka, Pseudo) oluşabileceği gözlenmiştir (Şekil 2.24). Altılı halkanın, beşli halkaya göre daha kararlı olduğu spektroskopik yöntemlerle kanıtlanmıştır (Garnovskii, D.A. ve ark. 1993).



Şekil 2.24. İki -OH grubu içeren Schiff bazlarda 5- ve 6- üyeli yalancı halka oluşturan molekül içi H-bağı

3. DENEYSEL ÇALIŞMALAR

3.1. Materyal

3.1.1. Kimyasal Maddeler ve Reaktifler

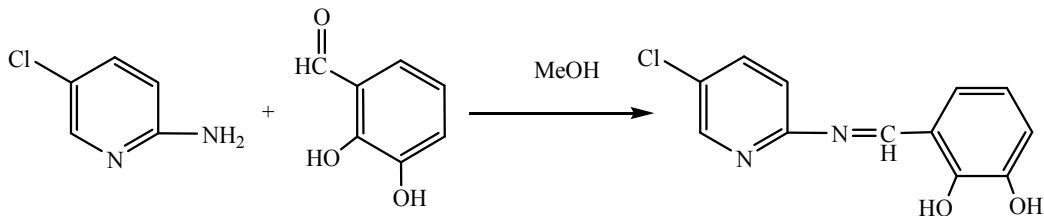
Bu çalışmada Schiff bazlarının sentezlenmesinde reaktif olarak amino kloro piridin türevleri ve 2,3-dihidroksibenzaldehit kullanılmıştır. 2-amino-5-kloropiridin (≥ 98 , Fluka), 5-amino-2-kloropiridin (≥ 98 , Sigma-Aldrich), 2-amino-3,5-dikloropiridin (≥ 97 , Sigma-Aldrich), 2-amino-3-metilpiridin (≥ 97 , Fluka), 2-amino-4-metilpiridin (≥ 99 , Sigma-Aldrich), 2-amino-5-metilpiridin (≥ 99 , Sigma-Aldrich) ve 2,3-dihidroksibenzaldehit (≥ 97 , Fluka) satın alınarak kullanılan reaktiflerdir. Çözücü olarak metil alkol ($\geq 99,9$, Sigma-Aldrich) herhangi bir işleme tabi tutulmadan kullanılmıştır. UV-Vis spektrumları için kullanılan çözücüler dimetilsülfoksit ($\geq 99,5$, Sigma-Aldrich), etanol ($\geq 99,8$, Riedel-de Haën), kloroform ($\geq 99,4$, Merck), tetrahidrofuran ($\geq 99,9$, Sigma-Aldrich), benzen ve sikloheksan ($\geq 99,5$, Riedel-de Haën) temin edilmiş ve saflaştırılmadan kullanılmıştır.

3.1.2. Aletler ve Analizler

Tüm reaksiyonlar, 100 mL'lik cam balonlarda manyetik ısıtıcı karıştırıcı (Corning/Velp) kullanılarak gerçekleştirilmiştir. Sentezlenen bileşiklerin erime noktaları, kapiler tüpler kullanılarak Gallenkamp erime noktası cihazı ile tayin edilmiştir. FT-IR spektrumları, KBr tabletler üzerinden, Perkin Elmer Spektrum 100 cihazları ile kaydedilmiştir. UV-Vis ölçümleri Shimadzu UV-2101 PC UV-Vis cihazı kullanılarak yapılmıştır. ^1H -NMR, ^{13}C -NMR, HETCOR, COSY spektrumları Bruker 500 MHz Ultrashield FT-NMR Spektrometresi ile AÜBİBAM'da kaydedilmiştir. X-ışınları yapısı Bruker marka SMART APEX II model Tek Kristal Difraktometresi ile AÜBİBAM'da belirlenmiştir.

3.2. Schiff Bazlarının Sentezi

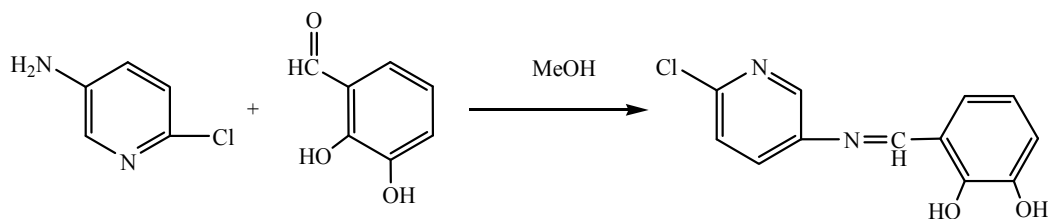
3.2.1. 3-(((5-kloropiridin-2-il)imino)metil)benzen-1,2-diol (1)



Şekil 3.1. (1) bileşiğinin sentezi

2-amino-5-kloropiridin (0,4410 g, 3,43 mmol) ile 2,3-dihidroksibenzaldehitin (0,4740 g, 3,43mmol) 50 mL susuz metanoldeki çözeltileri 2 saat boyunca geri soğutucu altında kaynatıldı. Çözelti süzülerek safsızlıkları uzaklaştırıldı ve kristallenmeye bırakıldı. Bileşik için (1) verim 0,73 g (%85), e.n. 178 °C civarındadır.

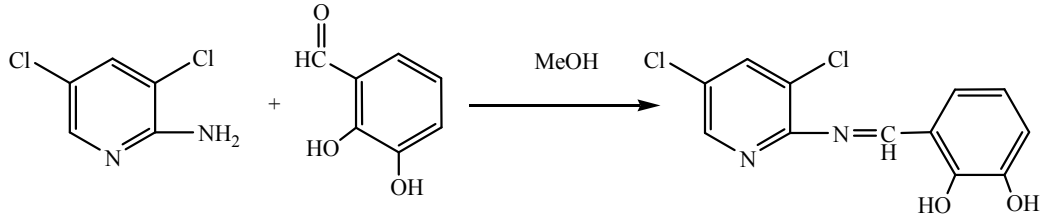
3.2.2. 3-(((6-kloropiridin-3-il)imino)metil)benzen-1,2-diol (2)



Şekil 3.2. (2) bileşiğinin sentezi

Bileşik (1)'in elde edilmesinde kullanılan yöntemle göre hazırlandı. Bu reaksiyonda 5-amino-2-kloropiridin (0,1427 g, 1,11 mmol), 2,3-dihidroksibenzaldehitin (0,1533 g, 1,11 mmol) ve 50 mL susuz metanol kullanıldı. Bileşik için (2) verim 0,25 g (%90), e.n. 177 °C civarındadır.

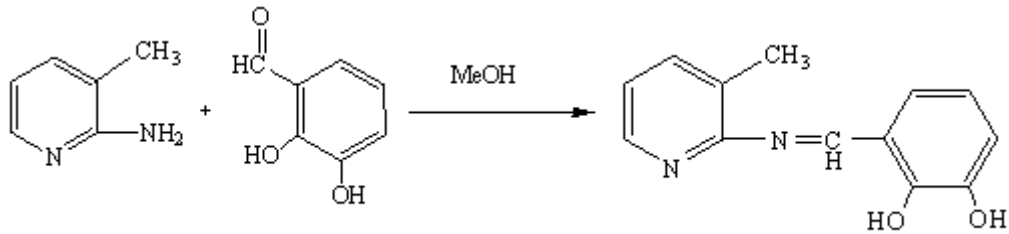
3.2.3. 3-(((3,5-dikloropiridin-2-il)imino)metil)benzen-1,2-diol (3)



Şekil 3.3. (3) bileşiğinin sentezi

Bileşik (1)'in elde edilmesinde kullanılan yöntemle göre hazırlandı. Bu reaksiyonda 2-amino-3,5-dikloropiridin (0,5087 g, 3,12 mmol), 2,3-dihidroksibenzaldehitin (0,4311 g, 3,12 mmol) ve 50 mL susuz metanol kullanıldı. Bileşik için (3) verim 0,77 g (%87), e.n. 236 °C civarındadır.

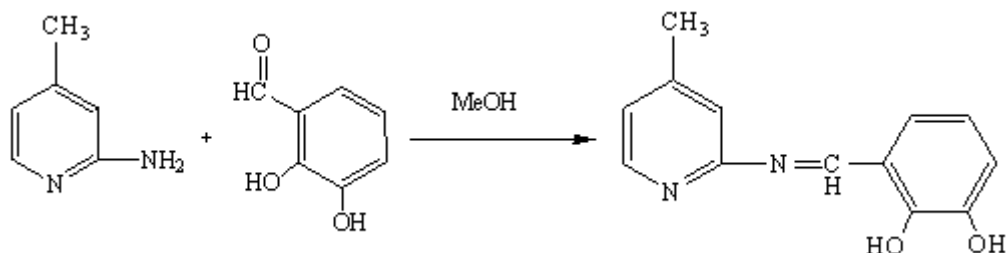
3.2.4. 3-(((3-metilpiridin-2-il)imino)metil)benzen-1,2-diol (4)



Şekil 3.4. (4) bileşiğinin sentezi

Bileşik (1)'in elde edilmesinde kullanılan yöntemle göre hazırlandı. Bu reaksiyonda 2-amino-3-metilpiridin (0,1860 g, 1,80 mmol), 2,3-dihidroksibenzaldehitin (0,2381 g, 1,80 mmol) ve 50 mL susuz metanol kullanıldı. Bileşik için (4) verim 0,34 g (%83), e.n. 121 °C civarındadır.

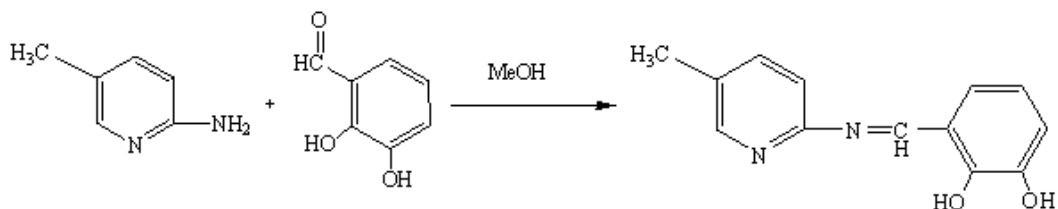
3.2.5. 3-(((4-metilpiridin-2-il)imino)metil)benzen-1,2-diol (5)



Şekil 3.5. (5) bileşiğinin sentezi

Bileşik (1)'in elde edilmesinde kullanılan yönteme göre hazırlandı. Bu reaksiyonda 2-amino-4-metilpiridin (0,2760 g, 2,60 mmol), 2,3-dihidroksibenzaldehitin (0,3537 g, 2,60 mmol) ve 50 mL susuz metanol kullanıldı. Bileşik için (4) verim 0,32 g (%78), e.n. 111 °C civarındadır.

3.2.6. 3-(((5-metilpiridin-2-il)imino)metil)benzen-1,2-diol (6)



Şekil 3.6. (6) bileşiğinin sentezi

Bileşik (1)'in elde edilmesinde kullanılan yönteme göre hazırlandı. Bu reaksiyonda 2-amino-5-metilpiridin (0,2000 g, 1,90 mmol), 2,3-dihidroksibenzaldehitin (0,2565 g, 1,90 mmol) ve 50 mL susuz metanol kullanıldı. Bileşik için (4) verim 0,33 g (%80), e.n. 156 °C civarındadır.

4. SONUÇLAR VE TARTIŞMA

Sentezlenen bileşiklerin yapıları FT-IR, ^1H -NMR, ^{13}C -NMR, COSY ve HETCOR spektroskopi yöntemlerinden yararlanılarak aydınlatıldı. Bileşik 1, 2 ve 3'ün X-ışınları kristalografî yöntemi ile kristal yapıları incelenmiştir. Maddelerin yapılarının aydınlatılmasında kolaylık olması açısından aşağıdaki numaralandırma sistemi seçildi.

4.1. ^1H -NMR Spektrumları

Çizelge 4.1. Bileşiklere ait protonların numaralandırma sistemi

(1)		(4)	
(2)		(5)	
(3)		(6)	

Sentezlenen bileşiklerin ^1H -NMR spektrumları dötorokloroformda alınmıştır. Bileşik (1), (2), (3), (4), (5) ve (6)'ya ait protonların kayma değerleri ve eşleşme sabitleri Çizelge 4.2'de verilmiştir. Bu değerler beklenen değerler ile

uyumludur. Bileşik (1), (2) ve (3)'te klor atomlarının varlığından kaynaklı olarak ikilinin ikili yarılmalari gözlemlenmiştir. Bileşik (2)'nin H-H COSY spektrumundan (Ek 13) yararlanılarak, ^1H -NMR spektrumunda 7,53 ve 7,41 ppm'de gözlenen piklerin sırasıyla H_9 ve H_{10} protonlarına ait oldukları belirlenmiştir. (4), (5) ve (6) no'lu bileşikler ise metil süstitüe oldukları için 4, 5, ve 6 no'lu H atomlarının spektrumlarındaki yarılma değerlerinde farklılıklar gözlemlenmiştir. OH'a ait protonları ise sadece (3) ve (4) bileşiklerinde görülebilmıştır. Bunun sebebinin tüm bileşiklerin keto-amin ve fenol-imin yapıları arasında denge olması ve bu sürekli denge sebebi ile bu protonlara ait piklerin gözlemlenemediği düşünülmektedir. Alınan ^1H -NMR spektrumları EK 1, 2, 3, 9, 10, 15, 16, 21, 22, 23, 28, 29, 30, 34 ve 35'te sunulmuştur.

Çizelge 4.2. Sentezlenen bileşiklere ait protonların kimyasal kayma değerleri

	(1)	(2)	(3)	(4)	(5)	(6)
OH			13,9 (t, 1H)	14,6 (t,1H)		
CH₃	-	-	-	2,50 (t, 3H)	2,45 (t, 3H)	2,40 (t, 3H)
H	9,40 (t, 1H)	9,39 (t, 1H)	8,94 (t, 1H)	9,42 (t, 1H)	9,39 (t,1H)	9,39 (t, 1H)
H₁	7,04-7,12 (ç, 1H)	7,09 (i, 1H) $J_{\text{H1-H2}}=7,7$	7,08-7,16 (ç, 1H)	7,01-7,09 (ç,1H)	7,01-7,09 (ç,1H)	7,01-7,09 (ç, 1H)
H₂	6,85 (ü, 1H) $J_{\text{H2-H1,H3}}=7,8$	6,79 (ü, 1H) $J_{\text{H2-H1,H3}}=7,8$	6,89 (ü, 1H) $J_{\text{H2-H1,H3}}=7,8$	6,79 (ü, 1H) $J_{\text{H2-H1,H3}}=7,6$	6,79 (ü, 1H)	6,81 (ü, 1H) $J_{\text{H2-H1,H3}}=7,9$
H₃	7,04-7,12 (ç, 1H)	6,97 (i, 1H) $J_{\text{H3-H2,H1}}=7,8$	7,08-7,16 (ç, 1H)	7,01-7,09 (ç,1H)	7,01-7,09 (ç,1H)	7,22 (i, 1H) $J_{\text{H3-H2,H1}}=7,9$
H₄	7,31 (i, 1H) $J_{\text{H4-H5}}=8,4$	7,53 (i, 1H) $J_{\text{H4-H5}}=8,5$	7,88 (i, 1H) $J_{\text{H4-H5}}=2,2$	7,64 (i, 1H) $J_{\text{H4-H5}}=7,0$	7,01-7,09 (ç,1H)	7,01-7,09 (ç,1H)
H₅	7,78 (ii, 1H) $J_{\text{H5-H4}}=8,4$ $J_{\text{H5-H6}}=2,6$	7,41 (ii, 1H) $J_{\text{H5-H4}}=8,5$ $J_{\text{H5-H6}}=2,7$	8,39 (i, 1H) $J_{\text{H5-H4}}=2,2$	7,34 (i, 1H) $J_{\text{H5-H4}}=6,1$	7,14 (t,1H)	7,61 (i, 1H) $J_{\text{H5-H4}}=7,2$
H₆	8,48 (i, 1H) $J_{\text{H6-H5}}=2,5$	8,43 (i, 1H) $J_{\text{H6-H5}}=2,6$	-	8,38 (t, 1H)	8,38 (i,1H)	8,36 (t, 1H)

4.2. ^{13}C -NMR Spektrumları

Çizelge 4.3. Bileşiklere ait karbon atomlarının numaralandırma sistemi

(1)		(4)	
(2)		(5)	
(3)		(6)	

Sentezlenen bileşiklerin ^{13}C -NMR spektrumları dötorokloroformda alınmıştır. Bileşik (1), (2), (3), (4), (5) ve (6)'ya ait karbon piklerinin kayma değerleri Çizelge 4.2'de verilmiştir. Bileşiklerdeki karbon sayıları ve spektrumdan elde edilen piklerin sayıları birbirlerini tutmaktadır. Üzerinde proton bulunduran karbonların yerleri Heteronükleer Korelasyon (HETCOR) spektrumları ile kolaylıkla belirlenebilmektedir. Bileşik (1)'de karbonların yerlerinin belirlenmesinde HETCOR spektrumundan yararlanılmıştır (Ek 6 ve 7). Bileşik (1)'in ^{13}C -NMR spektrumunda (Ek 4 ve 5) 118,4, 119,2, 124,3, 164,4, 120,6, 138,2 ve 147,9 ppm'de gözlenen piklerin C₄, C₅, C₆, C₇, C₉, C₁₀ ve C₁₂ karbonlarına ait olduğu HETCOR spektrumundan belirlenmiştir. HETCOR spektrumunda izdüşümü olmayan 118,1, 150,9, 145,3, 155,1 ve 130,5 ppm'de

gözlenen pikler ise üzerinde proton bulundurmeyen C₁, C₂, C₃, C₈ ve C₁₁'e aittir. Alınan ¹³C-NMR spektumları EK 4, 5, 11, 12, 17, 18, 24, 25, 26, 31, 32, 36, 37, 38, 39, 40 ve 41'de sunulmuştur.

Çizelge 4.4. Sentezlenen bileşiklere ait ¹³C-NMR kimyasal kayma (δ, ppm) verileri

	(1)	(2)	(3)	(4)	(5)	(6)
C1	118,1	119,4	118,2	117,7	117,6	118,2
C2	150,9	148,2	150,9	153,9	153,6	153,9
C3	145,3	144,3	145,3	145,9	145,9	145,6
C4	118,4	119,8	118,9	117,8	118,5	119,2
C5	119,2	119,9	119,4	118,4	119,9	119,6
C6	124,3	125,0	124,4	123,9	123,7	123,2
C7	164,4	166,5	164,9	161,9	163,0	163,1
C8	155,1	149,5	151,8	154,8	156,0	153,9
C9	120,6	123,2	119,5	127,1	117,8	117,8
C10	138,2	143,8	138,1	139,7	148,8	148,6
C11	130,5	131,9	130,2	122,6	123,9	124,7
C12	147,9	146,1	145,8	147,5	150,2	150,1
CH₃	-	-	-	17,5	20,9	17,9

4.3. COSY VE HETCOR Spektrumları

Heteronükleer korelasyon spektroskopisi (HETCOR) spektrumları hangi protonun hangi karbonla eşleştiğini belirlememizde bize yardımcı olur. Bileşik (1)'in HETCOR spektrumu alınmış ve hidrojen-karbon etkileşmesinden piklerin doğru yerleri belirlenmiştir (Ek 6 ve 7). Diğer maddelerin molekül yapılarının benzer olmasından dolayı burada HETCOR spektrumları yorumlanmamıştır.

Homonükleer korelasyon spektroskopisi (COSY) ile ¹H-¹H eşleşmeleri kolayca bulunabilmektedir. Bileşik (2)'ye ait Ek 12'de verilen spektrum incelendiğinde köşegen üzerinde ¹H-NMR spektrumu gözlenir ve çapraz pikler, birbirleri ile eşleşen protonları göstermektedir. Bu yöntem kullanılarak Bileşik (2) için tüm komşu protonların yeri belirlenmiştir.

4.4. Sentezlenen Bileşiklerin Tautomer Özelliklerinin İncelenmesi

4.4.1. Tautomer hesaplama yöntemi

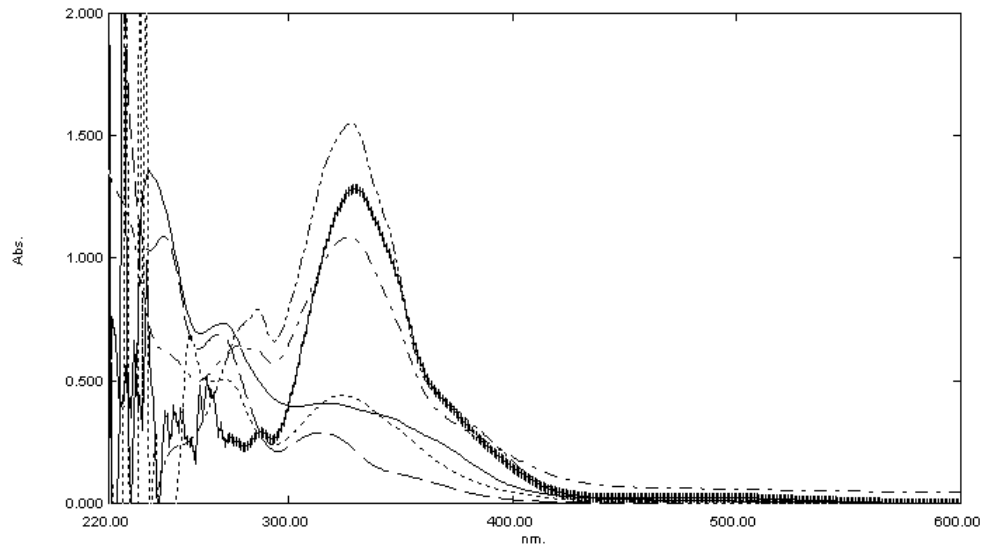
Çalışmada kullanılan bileşiklerden Bileşik (1) için $5,5 \times 10^{-5}$ M, Bileşik (2) için 6×10^{-5} M, Bileşik (3) için 5×10^{-5} M olacak şekilde polar çözücülerden kloroform (CHCl_3), dimetilsülfoksit (DMSO), etanol (EtOH), tetrahidrofuran (THF), apolar çözücülerden sikloheksan (C_6H_{12}), benzen (C_6H_6) çözücülerinde ayrı ayrı stok çözeltileri hazırlandı. Çözeltilerin önce sadece saf çözücü ortamında UV-Vis spektrumları alındı. Daha sonra, küvete alınan her bir çözelti ve saf çözücü üzerine yaklaşık 2 mL CF_3COOH (trifloroasetikasit) ilavesi yapılarak asidik ortamda UV-Vis spektrumları kaydedildi. Aynı şekilde küvete alınan her bir çözelti ve saf çözücü üzerine 2 mL $(\text{CH}_3\text{CH}_2)_3\text{N}$ (triethylamin) bazından ilave edilerek bazik ortamdaki spektrumları kaydedildi.

Saf çözücü, asidik ve bazik ortamda kaydedilen spektrumlardan λ_{max} değerlerine karşılık gelen absorpsiyonları okundu.

Keto-amin formuna ait olan 400 nm üzerindeki absorpsiyonlar ve enol-imin formuna ait olan 270-350 nm arasındaki şiddetli absorpsiyonlar okunarak keto-amin yüzdeleri hesaplandı.

$$\% \text{Tautomer (keto-amin)} = \frac{\lambda_{\text{max}}' \text{daki (keto-amin) abs. değeri}}{\lambda_{\text{max}}' \text{daki (keto-amin) + } \lambda_{\text{max}}' \text{daki (enol-imin) abs. değeri}}$$

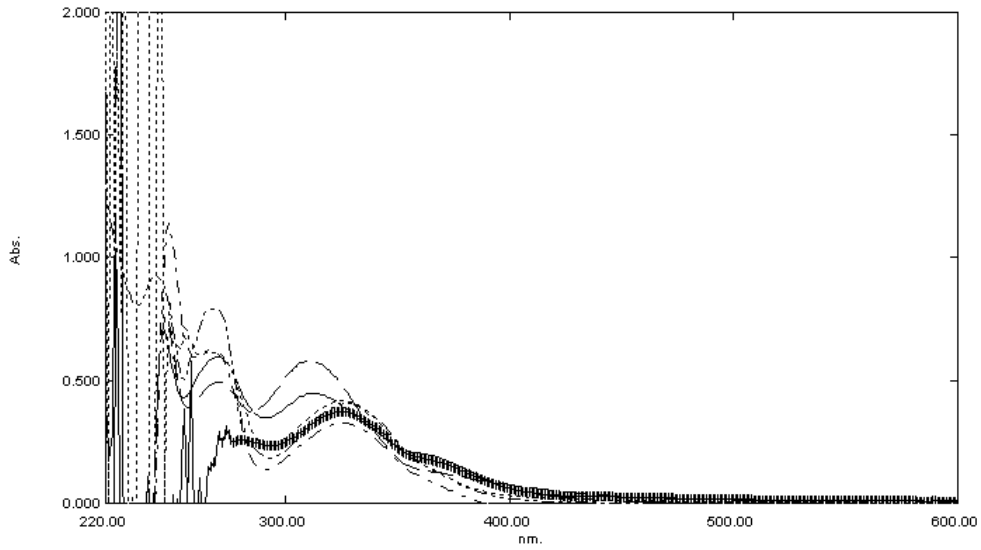
4.4.2. Bileşik (1)'in tautomerik çalışması



Grafik 4.1. Bileşik 1 üzerinde farklı çözücülerin etkisi

Schiff bazı konsantrasyonu $5,5 \times 10^{-5}$ M

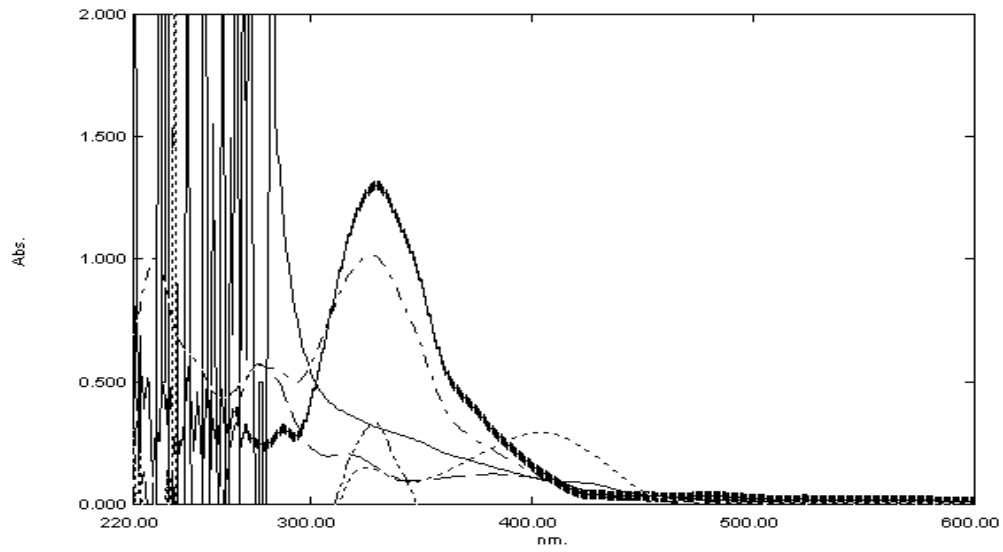
CHCl₃ □□□□□, DMSO , EtOH □□□□□ -, THF □□□□□ - - ,
C₆H₁₂ □□□□□ - - - , C₆H₆ —+—



Grafik 4.2. Bileşik 1 üzerinde farklı çözücülerde asit etkisi

Schiff bazı konsantrasyonu $5,5 \times 10^{-5}$ M

CHCl₃ □□□□□, DMSO , EtOH □□□□□ -, THF □□□□□ - - ,
C₆H₁₂ □□□□□ - - - , C₆H₆ —+—



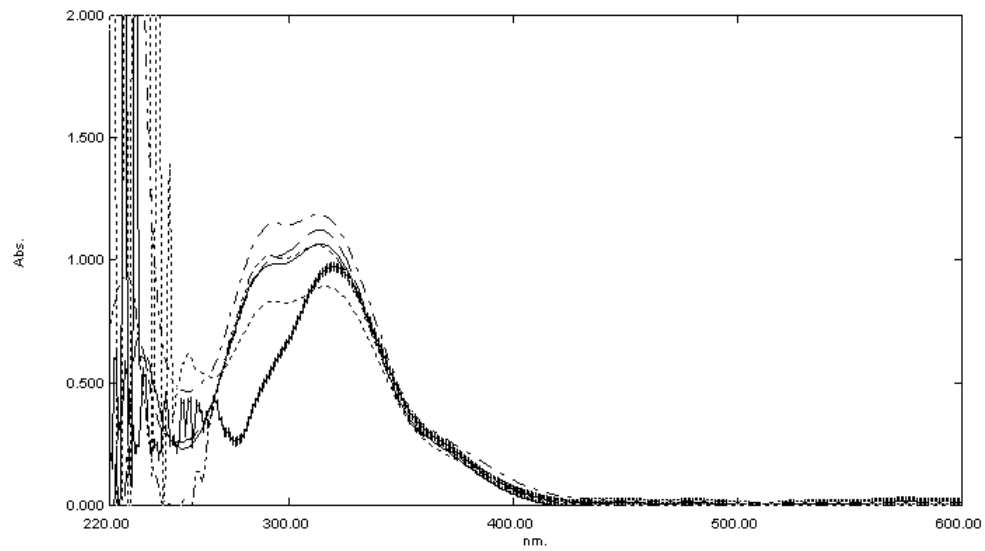
Grafik 4.3. Bileşik 1 üzerinde farklı çözücülerde baz etkisi

Schiff bazı konsantrasyonu $5,5 \times 10^{-5}$ M

CHCl_3 □□□□□, DMSO , EtOH □□□□□ - , THF □□□□□ - - ,

C_6H_{12} □□□□□ - - - , C_6H_6 —+—

4.4.3. Bileşik (2)'nin tautomerik çalışması

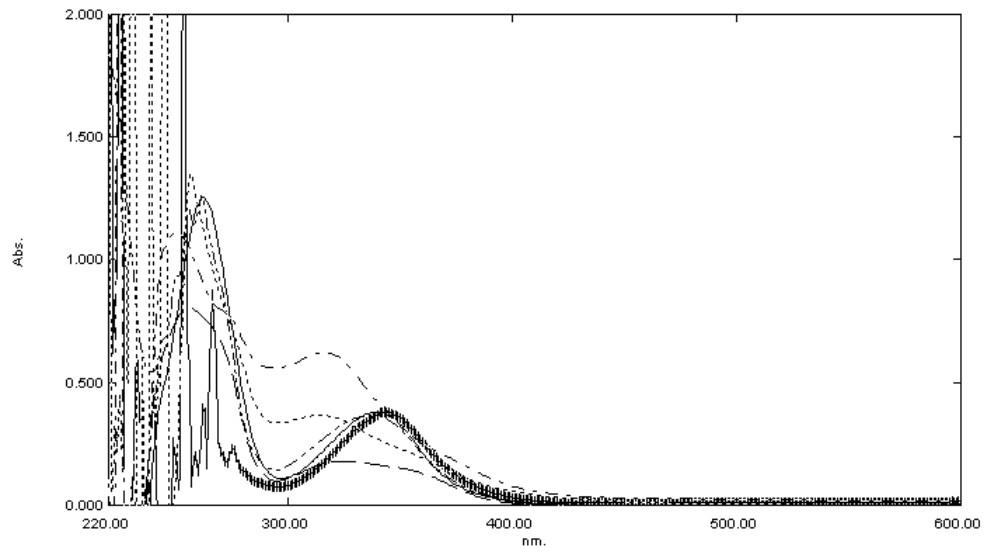


Grafik 4.4. Bileşik 2 üzerinde farklı çözücülerin etkisi

Schiff bazı konsantrasyonu 6×10^{-5} M

CHCl_3 □□□□□, DMSO , EtOH □□□□□ - , THF □□□□□ - - ,

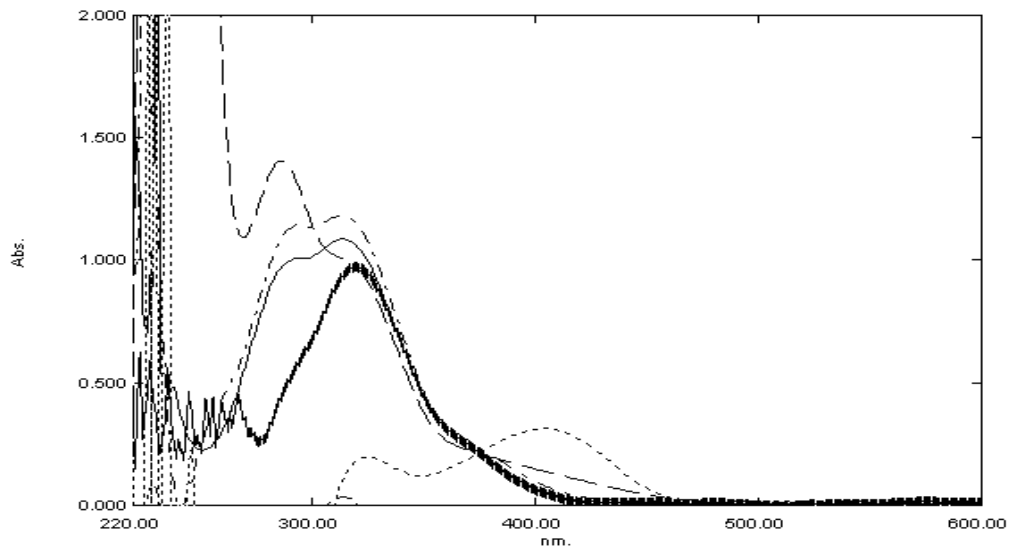
C_6H_{12} □□□□□ - - - , C_6H_6 —+—



Grafik 4.5. Bileşik 2 üzerinde farklı çözücülerde asit etkisi

Schiff bazı konsantrasyonu 6×10^{-5} M

CHCl_3 □□□□□, DMSO , EtOH □□□□ - , THF □□□□ - - ,
 C_6H_{12} □□□□□ - - - , C_6H_6 —+—

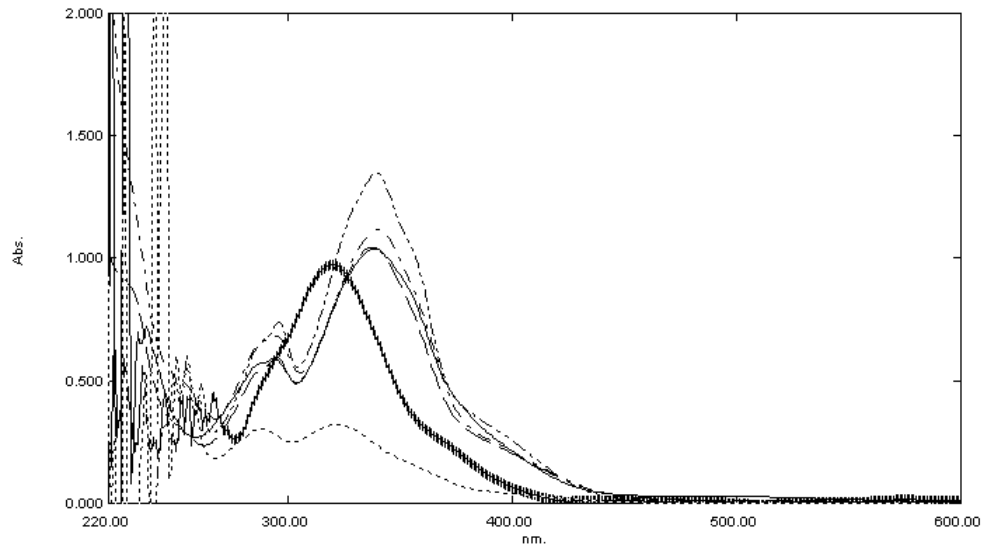


Grafik 4.6. Bileşik 2 üzerinde farklı çözücülerde baz etkisi

Schiff bazı konsantrasyonu 6×10^{-5} M

CHCl_3 □□□□□, DMSO , EtOH □□□□ - , THF □□□□ - - ,
 C_6H_{12} □□□□□ - - - , C_6H_6 —+—

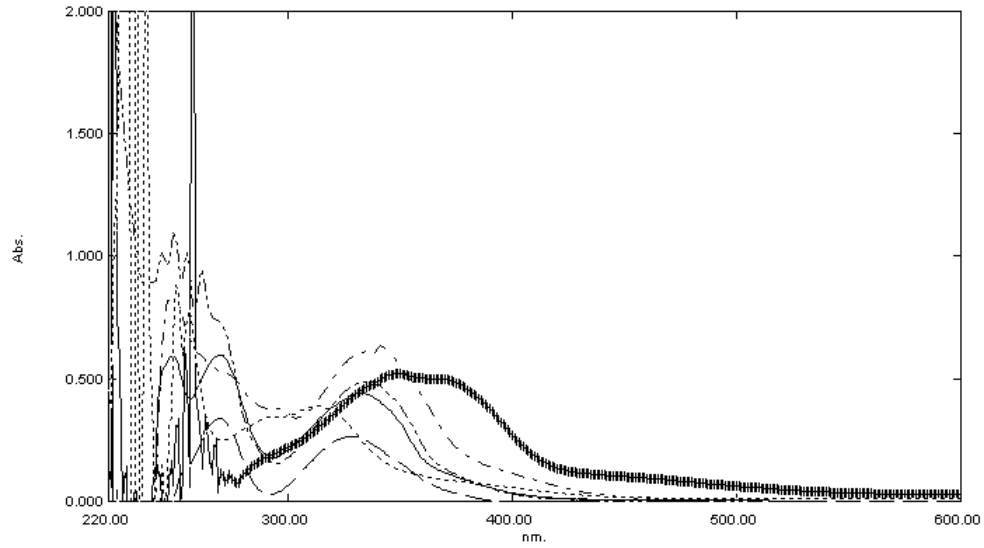
4.4.4. Bileşik (3)'ün tautomerik çalışması



Grafik 4.7. Bileşik 3 üzerinde farklı çözücülerin etkisi

Schiff bazı konsantrasyonu 5×10^{-5} M

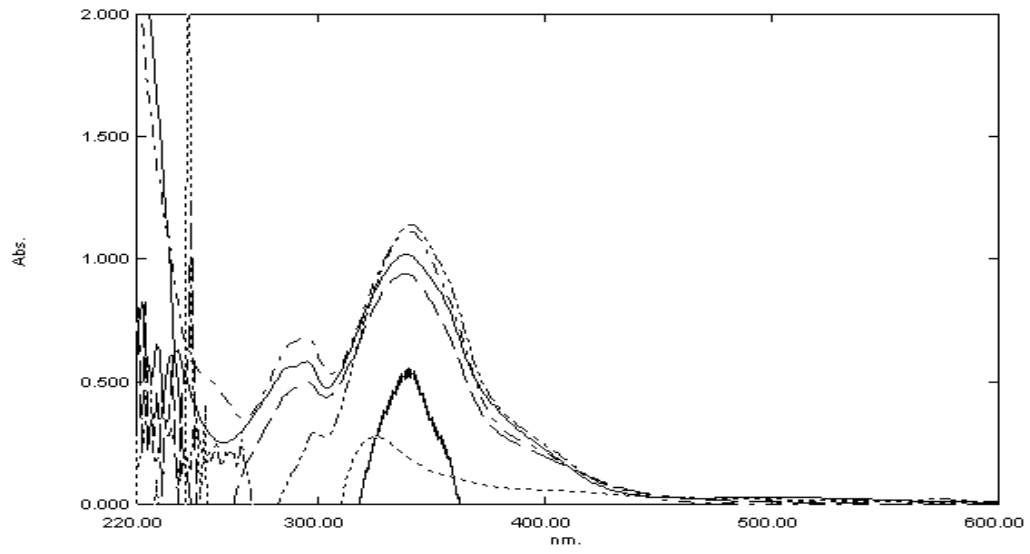
CHCl_3 □□□□□, DMSO , EtOH □□□□ - , THF □□□□ - - ,
 C_6H_{12} □□□□□ - - - , C_6H_6 —+—



Grafik 4.8. Bileşik 3 üzerinde farklı çözücülerde asit etkisi

Schiff bazı konsantrasyonu 5×10^{-5} M

CHCl_3 □□□□□, DMSO , EtOH □□□□ - , THF □□□□ - - ,
 C_6H_{12} □□□□□ - - - , C_6H_6 —+—



Grafik 4.9. Bileşik 3 üzerinde farklı çözücülerde baz etkisi

Schiff bazı konsantrasyonu 5×10^{-5} M

CHCl_3 □□□□□, DMSO , EtOH □□□□ - , THF □□□□ - - ,

C_6H_{12} □□□□□ - - - , C_6H_6 —+—

Çizelge 4.5. Bileşik 1'in değişik çözücülerde, nötr, asidik ve bazik ortamlarda dalga boyu ve absorbens değerleri

	Saf çözücü ortam		Asidik ortam		Bazik ortam	
	Dalgaboyu (nm)	Absorbans (A)	Dalgaboyu (nm)	Absorbans (A)	Dalgaboyu (nm)	Absorbans (A)
CHCl ₃	317	0.409	313	0.448	552	0.008
	271	0.734	270	0.596	283	3.402
	238	1.356	246	0.703		
DMSO	324	0.44	326	0.417	404	0.292
	269	0.505	267	0.613	325	0,146
	256	0.693			271	-0.390
					220	0.321
EtOH	315	0.289	311	0.58	383	0.124
	269	0.688	270	0.494	316	0.205
	244	1.087	247	0.769	277	0.573
			221	-0.421		
THF	327	1.087	326	0.327	328	1.017
	277	0.641	267	0.625	278	0.565
	208	2.083	248	1.138	229	1.004
			208	-0.426	211	1.012
C ₆ H ₁₂	328	1.554	552	0	561	-0.583
	287	0.792	538	-0.001	543	-0.582
			522	-0.002	532	-0.585
			497	-0.001	503	-0.582
			423	0.008	329	0.333
			328	0.408	287	-0.37
			267	0.792	274	-0.334
			242	0.929	226	-0.168
			215	1.583	216	-0.168
C ₆ H ₆	482	0.023	325	0.375	574	0.02
	330	1.284	281	0.26	542	0.019
	288	0.29			523	0.02
	194	3.122			480	0.037
					330	1.301
					288	0.308
					245	0.547

Çizelge 4.6. Bileşik 2'nin değişik çözücülerde, nötr, asidik ve bazik ortamlarda dalga boyu ve absorbens değerleri

	Nötr Ortam		Asidik Çözücü		Bazik Çözücü	
	Dalgaboyu (nm)	Absorbans (A)	Dalgaboyu (nm)	Absorbans (A)	Dalgaboyu (nm)	Absorbans (A)
CHCl ₃	314	1.066	577	0.002	502	0.006
			513	0.002	314	1.087
			494	0.002		
			449	0.002		
			339	0.379		
			262	1.253		
DMSO	316	0.892	314	0.366	404	0.313
	293	0.832	257	1.354	324	0.197
	255	0.617			265	-0.016
					236	3.236
					200	2.592
EtOH	313	1.124	324	0.179	286	1.405
	233	0.685	256	0.8	231	5.000
			207	0.914	193	5.000
THF	313	1.186	316	0.621	313	1.181
	293	1.152	249	1.105	293	1.143
C ₆ H ₁₂	313	1.06	538	-0.003	574	-0.595
	292	1.018	522	-0.002	541	-0.578
	227	0.943	497	-0.001	529	-0.576
			341	0.367	503	-0.566
			261	1.259	314	0.033
			211	2.795	229	0.084
					210	1.443
C ₆ H ₆	574	0.017	342	0.378	574	0.017
	480	0.012	254	2.671	480	0.012
	432	0.013			432	0.013
	320	0.973			320	0.973

Çizelge 4.7. Bileşik 3'ün değişik çözücülerde, nötr, asidik ve bazik ortamlarda dalga boyu ve absorbens değerleri

	Saf çözücü ortam		Asidik ortam		Bazık ortam	
	Dalgaboyu (nm)	Absorbans (A)	Dalgaboyu (nm)	Absorbans (A)	Dalgaboyu (nm)	Absorbans (A)
CHCl ₃	339	1.038	540	0.002	499	0.028
	295	0.595	498	0.004	339	1.021
			333	0.441	295	0.583
			270	0.598		
			249	0.595		
			199	3.158		
DMSO	322	0.321	313	0.387	325	0.276
	288	0.304	250	0.88	271	-0.429
	245	2.791			243	2.934
EtOH	337	1.044	328	0.264	338	0.942
	295	0.585	269	0.338	295	0.502
	199	2.816	224	-0.335	244	1.23
THF	340	1.115	341	0.638	340	1.115
	295	0.683	246	0.818	295	0.683
	208	4.457	205	2.69	208	4.457
C ₆ H ₁₂	340	1.347	579	-0.003	561	-0.622
	296	0.741	552	-0.002	544	-0.622
	255	0.6	538	-0.002	532	-0.625
			524	-0.002	513	-0.634
			496	-0.001	441	-0.699
			334	0.49	340	0.537
			249	1.1	296	-0.144
			213	2.94	220	2.202
C ₆ H ₆	574	0.017	350	0.52	595	0.014
	480	0.012	258	2.735	574	0.023
	432	0.013			542	0.018
	320	0.973			532	0.018
					480	0.029
					341	1.143
					299	0.295
					225	0.586

Elde edilen bu veriler doğrultusunda bileşiklerin saf çözücünde, asidik ortamda ve bazik ortamda keto-amin tautomer yüzdeleri Çizelge 4.6’da görüldüğü gibidir.

Çizelge 4.8. Bileşiklerin kato-amin tautomer yüzdeleri

Çözücü	%Keto-amin tautomer		
	Saf çözücü	Asidik ortam	Bazik ortam
Bileşik (1)			
CHCl ₃	-	-	-
DMSO	-	0,32	66,21
EtOH	-	-	-
THF	-	-	-
C ₆ H ₁₂	-	1,92	-
C ₆ H ₆	1,70	-	2,70
Bileşik (2)			
CHCl ₃	-	0,50	0,55
DMSO	-	-	-
EtOH	-	-	-
THF	-	-	-
C ₆ H ₁₂	-	-	-
C ₆ H ₆	1,70	2,80	1,70
Bileşik (3)			
CHCl ₃	-	0,70	2,70
DMSO	-	-	-
EtOH	-	-	65,24
THF	-	-	-
C ₆ H ₁₂	-	-	-
C ₆ H ₆	1,70	-	2,50

Bileşik 1’in UV-Vis spektrumlarına bakıldığında, polar çözücüler (CHCl₃, EtOH, THF) ve apolar çözücünde (C₆H₁₂, C₆H₆), bazik, nötr ve asidik ortamlarda 400 nm üstünde yüksek absorbans değerleri çıkmamıştır. Yapıda daha çok fenolimin tautomer formun baskın olduğu anlamına gelmektedir. Polar çözücülerden DMSO ile hazırlanmış çözeltilerde bazik ortamda ise keto-amin formu baskındır.

X-ışın kristalografisine göre ise katı hal yapısının keto-amin formunda olduğu görülmektedir.

Bileşik 2'nin UV-Vis spektrumlarında keto-amin tautomer yüzdelere bakıldığında polar ve apolar çözücülerle hazırlanmış tüm çözeltiler içinde saf çözücü ortamında, asidik ortamda ve bazik ortamda fenol-imin formunda olduğu ve keto-amin formunun ya olmadığı ya da çok düşük olduğu görülür. Bileşik (2)'ye ait katı hal yapısının fenol-imin tautomerisinde olduğu X-ışın kristalografisine göre bilinmektedir.

Bileşik 3, saf çözücü ortamlarında, asidik ortamlarda fenol-imin taotomerisi göstermiştir. Bazik ortamda ise CHCl_3 , DMSO, THF, C_6H_{12} ve C_6H_6 çözeltileri yine fenol-imin tautomerisi gösterirken, ve CHCl_3 çözeltisi keto-amin taotomerisine daha yatkındır. Katı hal yapısında ise Bileşik (3)'ün fenol-imin tautomerik yapısı sergilediği X-ışınları kristalografisinde elde edilmiştir.

4.5. FT-IR Spektrumları

Bileşik (1), (2), (3), (4), (5) ve (6)'ya ait karakteristik eğilme ve gerilme titreşim pikleri Çizelge 4.7'de görüldüğü gibidir:

Çizelge 4.9. Bileşiklere ait karakteristik FT-IR spektrum verileri (cm^{-1})

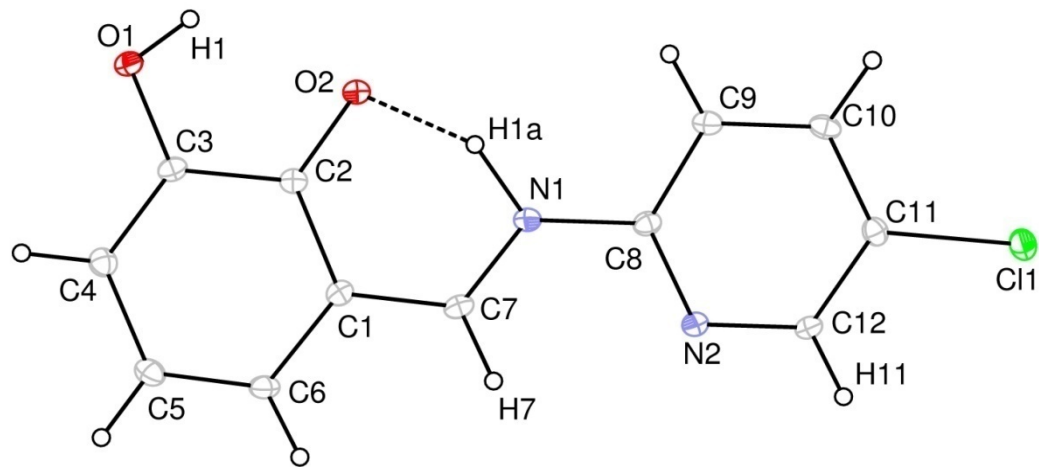
Bileşik No	$\nu_{\text{O-H}}$	$\nu_{\text{C-H}}$ (Arom.)	$\nu_{\text{C-H}}$ (Alif.)	$\nu_{\text{C=N}}$	$\nu_{\text{C=C}}$	$\nu_{\text{C-O}}$
(1)	3420	3051	2929	1624	1557	1204
(2)		3091; 3060	2886	1615	1579	1223
(3)	3481; 3436	3060	2941	1615	1553	1202
(4)	3369	3046	2978	1622	1572	1203
(5)	3386	3048	2963; 2922	1622	1554	1222
(6)	3392	3042; 3009	2922	1624	1573	1225

Bileşik (1), (2) ve (3) için C=N gerilme titreşimlerine ait absorpsiyon frekans değerleri $1615\text{-}1624\text{ cm}^{-1}$ aralığında gözlemlenmiş ve bu değerlerin literatürlerdeki piridin türevli Schiff bazları ile uyumlu olduğu görülmüştür.

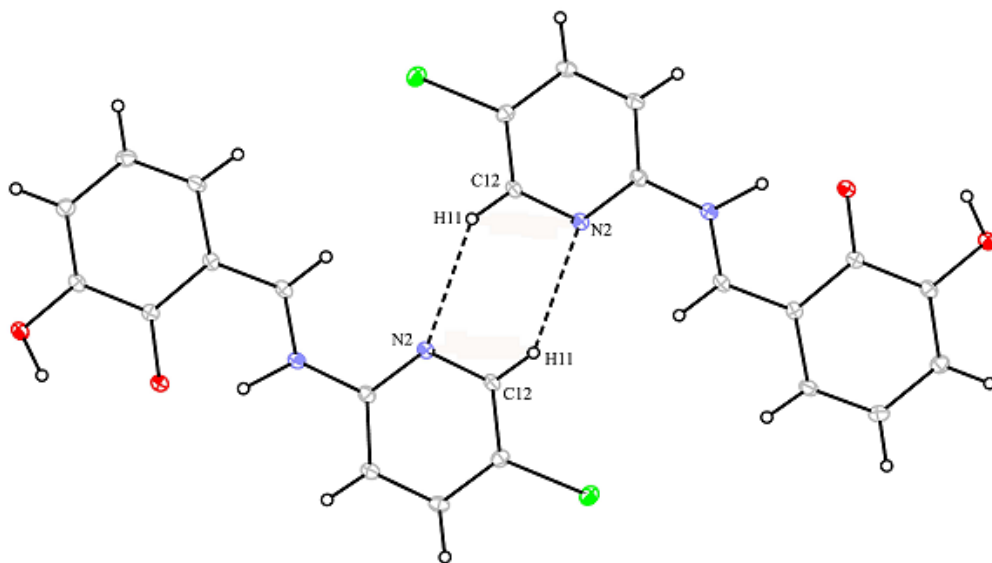
Aromatik C-H gruplarına ait gerilme titreşimleri $3091\text{--}3483\text{ cm}^{-1}$ aralığında, C=C gruplarına ait titreşimler ise $1553\text{--}1591\text{ cm}^{-1}$ aralığında gözlemlenmiştir.

4.6. X-Işınları Yapı Analizi

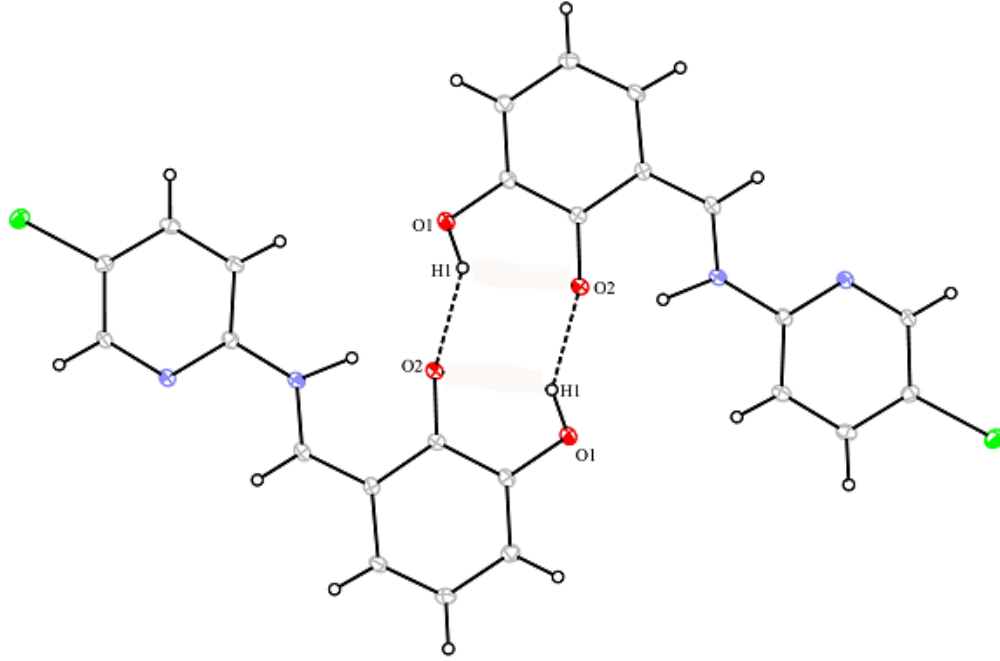
Bileşik (1), (2) ve (3)'e ait X-ışınları kristallografi yöntemi ile belirlen yapıları Şekil 4.1, 4.2, 4.3, 4.4, 4.5, 4.6 ve 4.7'de gösterildiği gibidir:



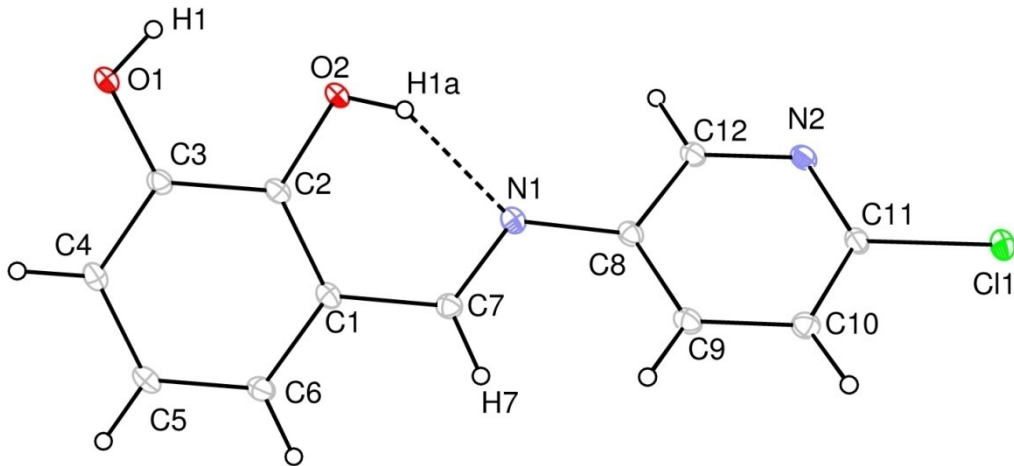
Şekil 4.1. Bileşik (1)'in kristal yapısının ve molekül içi H bağlanmasının ORTEP çizimi



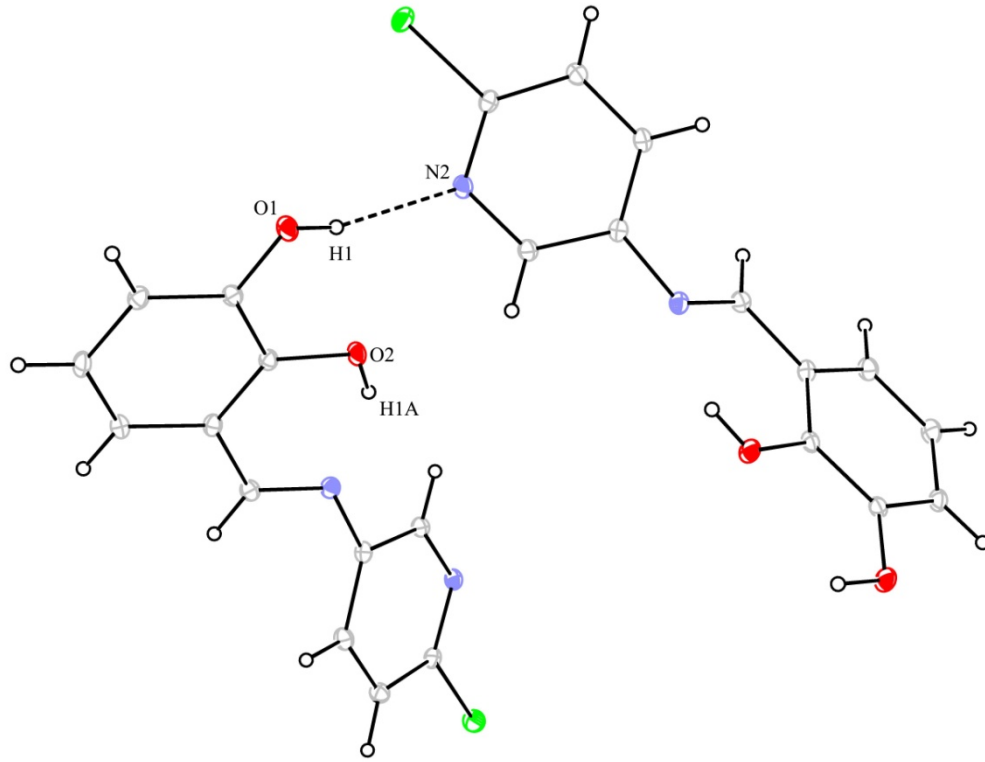
Şekil 4.2. Bileşik (1)'in kristal yapısının ve moleküller arası $N_2-H_{11}-C_{12}$ H bağlanmasının ORTEP çizimi



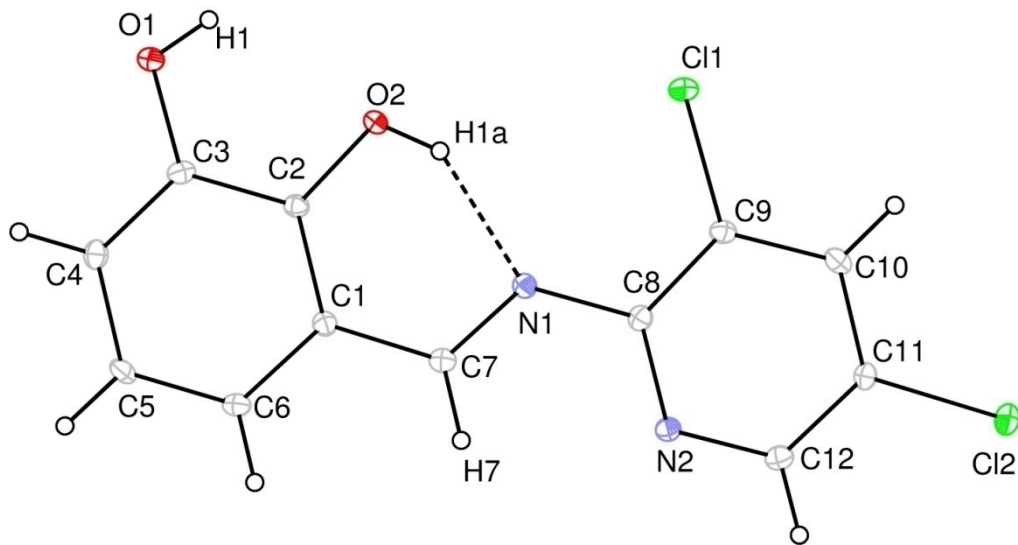
Şekil 4.3. Bileşik (1)'in kristal yapısının ve moleküller arası $O_1-H_1-O_2$ H bağlanmasının ORTEP çizimi



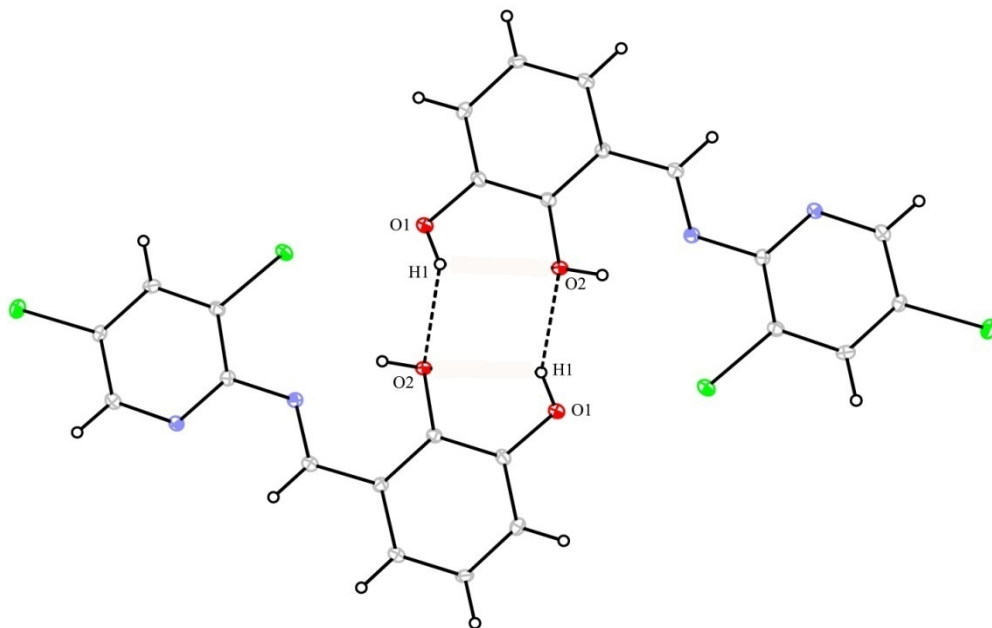
Şekil 4.4. Bileşik (2)'nin kristal yapısının ve molekül içi H bağlanmasının ORTEP çizimi



Şekil 4.5. Bileşik (2)'nin kristal yapısının ve moleküller arası $N_2-H_1-O_1$ H bağlanmasının ORTEP çizimi



Şekil 4.6. Bileşik (3)'ün kristal yapısının ve molekül içi H bağlanmasının ORTEP çizimi



Şekil 4.7. Bileşik (3)'ün kristal yapısının ve moleküller arası $O_1-H_1-O_2$ H bağlanmasının ORTEP çizimi

Çizelge 4.10. Bileşik (1), (2) ve (3)'ün bazı bağ ve torsiyon açıları

Bileşik	D-H...A	D...H	D...A	
(1)	$N_1-H_{1A}...O_2$	1,52 (4)	148,0 (3)	(x, y, z)
	$C_{12}-H_{12}...N_2$	2,53 (2)	142,7 (17)	(-x, -y, -z)
	$O_1-H_1...O_2$	1,94 (3)	146,0 (3)	(-x+1, -y-2, -z)
(2)	$O_2H_{1A}...N_1$	1,86 (1)	146,7 (10)	(x, y, z)
	$O_1H_1...N_2$	2,04 (1)	159,0 (8)	(-x+1, y+1/2, -z+1/2+1)
(3)	$O_2H_{1A}...N_1$	1,86 (2)	146,1 (14)	(x, y, z)
	$O_1H_1...O_2$	2,30 (2)	131,6 (13)	(-x+1, -y+1, -z+1)

Kolaylık olması için Bileşik (1), (2) ve (3)'teki halkalar; C_1-C_6 (benzen halkası) A, N_2/C_8-C_{12} halkası B, $C_1C_2C_7O_2H_{1A}$ halkası C ile isimlendirilmiştir. Tüm halkaların düzlem ya da düzleme yakın olduğu görülür.

Bileşik (2)'de dihedral açı oranları $A/B = 44,03$ (5), $A/C = 2,37$ (8) ve $B/C = 41,75$ (5) olarak hesaplanmıştır. Tüm bağ uzunlukları ve açılar normal değer

aralıklarındadır. Bileşik (2)'nin kristal oluştururken fenol-imin yapısında kristallendiği O-H bağ uzunluğunun 0,82 Å olması ile desteklenmektedir. O₁ ve N₁ atomları arasında güçlü hidrojen bağlarının olduğu, N...H uzaklığı 1,858 Å iken N...O uzaklığının 2,583 Å olması ve O-H...N açısının 146,67° olması ile ispatlanabilir.

Bileşik (3)'te dihedral açı oranları A/B= 1,01 (10), A/C= 0,51 (9) ve B/C= 1,03 (9) olduğu görülür. O-H arasında 0,82 Å'lık bir bağ uzunluğunun olması fenol-imin tautomerizmi olduğunu gösterir. N₁ ve O₁ atomları arasında molekül içi güçlü hidrojen bağlanması olduğu, N...H uzaklığının 1,859 Å, O...N uzaklığının ise 2,580 Å olması ile belirlenebilir. O-H...N açısı ise 146,06°'dir.

Bileşik (1)'de benzen halkası (C₁-C₆) düzlemseldir. Bu bileşikte dihedral açı oranları A/B= 7,34 (8), A/C= 0,94 (8) ve B/C= 7,03 (7) olduğu görülür. Yapı olarak Bileşik (2) ve (3) ile oldukça benzemelerine rağmen Bileşik (1), 1,09 Å'lık N-H uzaklığı ile keto-amin tautomerizm yapısı sergiler. 1,521 Å'lık O...H uzaklığına karşılık 2,513 Å'lık N...O uzaklığı ve 147,69°'lik N-H...O açısı ile güçlü molekül içi hidrojen bağlarının olduğu görülür.

Bu bileşikler karşılaştırıldığında Bileşik (2)'nin halkalarının doğrusallıktan saptığı yani halkaların aynı düzlemde olmadığı görülür. Bunun en büyük sebebi Bileşik (2)'de piridin halkasının sahip olduğu azotun (N₂) diğer bileşiklere göre farklı konumda olması ve moleküller arası kuvvetli hidrojen bağı vermesidir.

KAYNAKLAR

- Abbas, K.A., Salman, S.R., Kanan, S.M., Fataftah, Z.A., (1996), *Can. J. Appl. Spectrosc.*, **41**, 119.
- Abbo, H.S., Titinchi, S.J.J., Prasad, R., Chanad, S., (2005), "Synthesis, characterization and study of polymeric iron(III) complexes with bidentate p-hydroxy Schiff bases as heterogeneous catalysts," *J. Mol. Catalys A: Chem.*, **225**, 225-232.
- Al-Allaf, T.A.K., Al-Sharma'a, M., Rshan, L.J., (1996), "Diorganotin(IV) Complexes of Some Schiff Bases with a Potential Biological Activity," *Organometallic Chemistry*, **10**, 545-548.
- Al-Allaf, T.A.K., Rshan, W.J., Stelzner, A., Powel, D.R., (2003), *Appl. Organomet. Chem.*, **17**, 891-897.
- Alizadeh, N., Ershad, S., Naeimi, H., Shargi, H., Shamsipur, M.F., (1999), *Pol. J. Chem.*, **73**, 915.
- Allan, J.R., McCloy, B., (1992), *Thermochim Acta*, **211**, 85-91.
- Aly, A.A., El-Shaieb, K.M. (2004), *Tetrahedron*, **60**, 3797-3802.
- Anderson, B.M., Jencks, W.P., (1960), *J. Am. Chem. Soc.*, **82**, 1773.
- Antonov, L., Fabian, W.M.F., Taylor, P.J., (2005), "Tautomerism in some aromatic Schiff bases and related azo compounds: an LSER study," *J. Phys. Org. Chem.*, **18**, 1169-1175.
- Bagheri, M., Entezami, A., (2002), "Synthesis of polymers containing donor-acceptor Schiff base in side chain for nonlinear optics," *Eur. Polym. J.*, **38**, 317-326.
- Baumgrass, R., Weiwad, M., Edmann, F., (2001), *J. Biol. Chem.*, **276**, 47914.
- Beak, P., Covington, J.B., (1978), *J. Am. Chem.*, **100**, 3961-3963.
- Birbiçen, N., (1998), "Suda Çözünebilir Boyarmaddelerin Metal Komplekslerinin Sentezi ve Boyarmadde Özelliklerinin İncelenmesi," Doktora Tezi, Çukurova Üniv. Fen Bilimleri Enst., Adana.
- Blower, P.J., (1998), *Transition Met. Chem.*, **23**, 109-116.
- Bolvig, S., Hansen, P.E., (2000), *Curr. Org. Chem.*, **4**, 19.
- Brown, G.H., (1971), "Photochromism," *John Wiley & Sons Inc.*

- Bukhari, I.H., (2002), "Preparation, Characterization and Biological Evaluation of Schiff-base metal complexes of some drug substances," Doktora Tezi, Bahauddin Zakeriya Üniv., Pakistan.
- Burger, K., (1973), "Organic Reagents in Metal Analysis", *Pergamon Press*, **11**, 756.
- Busch, D.H., (1967), *Helv. Chim. Acta.*, 171.
- Catanescu, O., Grigoras, M., Colotin, G., Dobreanu, A., Hurdue, N., Simionescu, I.C., (2001), "Synthesis and characterization of some aliphatic-aromatic poly(Schiff base)s," *Eur. Polym. J.*, **37**, 2213-2216.
- Costamagna, J., Vargas, J., Latorre, A., Mena, G., (1992), *Coordination Chemistry Reviews*, **119**, 67-88.
- Desai, S.B., Desai, P.B., Desai, K.R., (2001), *Heterocycl. Commun.*, **7**, 83-90.
- Diab, A.S., Hathoot, A.A., Abdel-Azzem, M., Merz, A., (2000), "Preparation of a novel conducting polymer by electropolymerization of thiophenylidene 8-naphthylamine Schiff-base," *Eur. Polym. J.*, **36**, 1959-1965.
- Douce, L., El-Ghayoury, A., Skoulios, A., Ziessel, R., (1999), *Chem. Commun.*, 2033.
- Dürr, H., Bouas-Laurent, H., (1990), "Photochromism: Molecules and Systems," ed., *Elsevier*, Amsterdam.
- Elmali, A., Elerman, Y., Svoboda, I., (2001), *Acta Crystallogr.*, **C57**, 485.
- El-Sonbati, A.Z., Elbindary, A.A., Shoa, R.A.F., (2002), *Spectrochimica Acta Part A*, **58**, 3003-3009.
- Erduran, S., Yalçın, M., Cankurtaran, H., Kunt, G., (1997), *XI. Kimya Kongresi*, 494 p.
- Feringa, B.J., Jager, W.F., deLange, B., (1993), *Tetrahedron*, **49**, 8267-8310.
- Fessenden, R.J., Fessenden, J.S., Logue, M.W., (2001) "*Organik Kimya*", Çev.Ed.:Prof. Dr. Tahsin Uyar, 6. Baskı, Güneş Kitabevi, Ankara.
- Fita, P., Luzina, E., Dziembowska, T., Kopec, D., Piatkowski, P., Radzewicz, Cz., Grabowska, A., (2005), "Keto-enol tautomerism of two structurally related Schiff bases: Direct and indirect way of the excited keto tautomer," *Chem. Phys. Lett.*, **416**, 305-310.

- Gama, A., Flores-Lopez, L.Z., Aguirre, G., Parra-Hake, M., Somanathan, R., Walsh, P.J., (2002), *Tetrahedron: Asymmetry*, **13**, 149-154.
- Garnovskii, D.A., Guedes da Silva, M.F.C., Kopylovich, M.N., Garnovskii, A.D., Frausto da Silva, J.J.R., Pombeiro, A.J.L., (2003), "Electrochemical synthesis of adducts of 2-aminopyridine or methanol in metal chelates of a N, N, N-tridentate Schiff base ligand. X-ray crystal structures of the Ni(II) and Zn(II) derivatives," *Polyhedron*, **22**, 1335-1340.
- Garnovskii, D.A., Nivorozhkin, A.L., Minkin, V.I. (1993), *Coord. Chem. Rev.*, **126**, 1-69.
- Gavranic, M., Kaitner, B., Mestrovic, E., (1996), *J. Chem. Crystallogr.*, **26**, 23.
- Goku, A., Tumer, M., Demirelli, H., Wheatley, R.A., (2005), *Inorg. Chim. Acta*, **358**, 1785.
- Grasselli, R.K., (1999), *Catal. Today*, **49**, 141.
- Greenwood, N.N., Earnshaw, A., (1984), "*Chemistry of The Elements*", Elsevier Sci., Oxford, 1077 p.
- Grunes, R., Sawondy, W., (1985), *J. Chromatogr.*, **122**, 63-69.
- Gupta, K.C., Sutar, A.K., (2007), "Polymer anchored Schiff base complexes of transition metal ions and their catalytic activities in oxidation of phenol," *J. Mol. Catal. A: Chemical*, In Press, Corrected Proof.
- Gündüz, T., Kılıç, E., Köseoğlu, F., Canel, E., (1993), *Anal. Chim. Acta.*, **282**, 489.
- Gürkan, P., Sarı, N., (1997), "Potentiometric determination of stability constant of Lanthanum(III) complexes with some Schiff bases and benzothiazolines," *Talanta*, **44**, 1935-1940.
- Habibi, M.H., Montazeri-zohori, M., Lalegani, A., Harrington, R.W. ve Clegg, W., (2006), *J. Fluorine Chem.*, **127(6)**, 769-773.
- Hadjoudis, E., Vitterakis, M., Moustakali-Mavridis, I., (1987), *Tetrahedron*, **43**, 1345.
- Hansen, P.E., Filarowski, A., (2004), "Characterization of the PT-form of o-hydroxy acylaromatic Schiff bases by NMR spectroscopy and DFT calculations," *J. Mol. Struct.*, **707**, 69-75.

- Hansen, P.E., Sitkowski, J., Stefaniak, L., Rozwadowski, Z., Dziembowska, T., (1998), *Ber. Bunsen-Ges. Phys. Chem.*, **102**, 410.
- Harriman, A., Ziessel, R., Moutet, J.C., Saint-Aman, E. (2003), "Complexation between ferrocene-based 2,2'-bipyridine ligands and copper(I) cations," *Adv. Art.*
- Havyalı, Z., Havyalı, M., Kılıç, Z., Hökelek, T., Weber, E., (2003), *J. Inclusion Phenom. Macrocyclic Chem.*, **45**, 285-294.
- Hoshino, N., Inabe, T., Mitani, T., Maruyama, Y., (1988), *Bull. Chem. Soc. Japan*, **61**, 4207-4214.
- Huang, Z., Wan, D., Huang, J., (2001), "Hydrolysis of Schiff bases promoted by UV light," *Chem. Soc. Lett. Japan*, CL 010319.
- Ion, A., Moutet, J.C., Saint-Aman, E., Royal, G., Tingry, S., Pecaut, J., Menage, S., ve Ziessel, R., (2001), "Iron(II) complexes containing a ferrocenyl framework attached to 2,2'-bipyridine or 1,10-phenanthroline subunits: formation of stable Fe-bis(2,2'-bipyridine)-like and Fe-bis (1,10-phenanthroline)-like complexes," *Inorg. Chem.*, **40**, 3632.
- Ismail, Z.K., El-Dissouky, A., Shehada, A.Z., (1997), "Spectroscopic and magnetic studies on some Copper(II) complexes of antipyrine Schiff base derivatives," *Polyhedron*, **16(17)**, 2909-2916.
- Iwan, A., Kaczmarczyk, B., Janeczka, H., Sek, D., Ostrowski, S., (2007), "Similarities and differences between azomethines and ketimines: Synthesis, materials characterization and structure of novel imines compounds," *Spectrochim. Acta Part A: Mol. Biomol. Spectrosc.*, **66**, 1030-1041.
- İlhan, S., Temel, H., Yılmaz, İ., Şekerci, M., (2007), "Synthesis and characterization of new macrocyclic Schiff base derived from 2,6-diaminopyridine and 1,7-bis(2-formylphenyl)-1,4,7-trioxahепtane and its Cu(II), Ni(II), Pb(II), Co(III) and La(III) complexes," *Polyhedron*, **26**, 2795-2802.
- Jencks, W.P., (1959), *J. Am. Chem. Soc.*, **81**, 475.
- Johnson, C.P., Atwood, J.L., Steed, J.W., Bauer, C.B., Rogers, R.D., (1996), *Inorg. Chem.*, **35**, 2602.

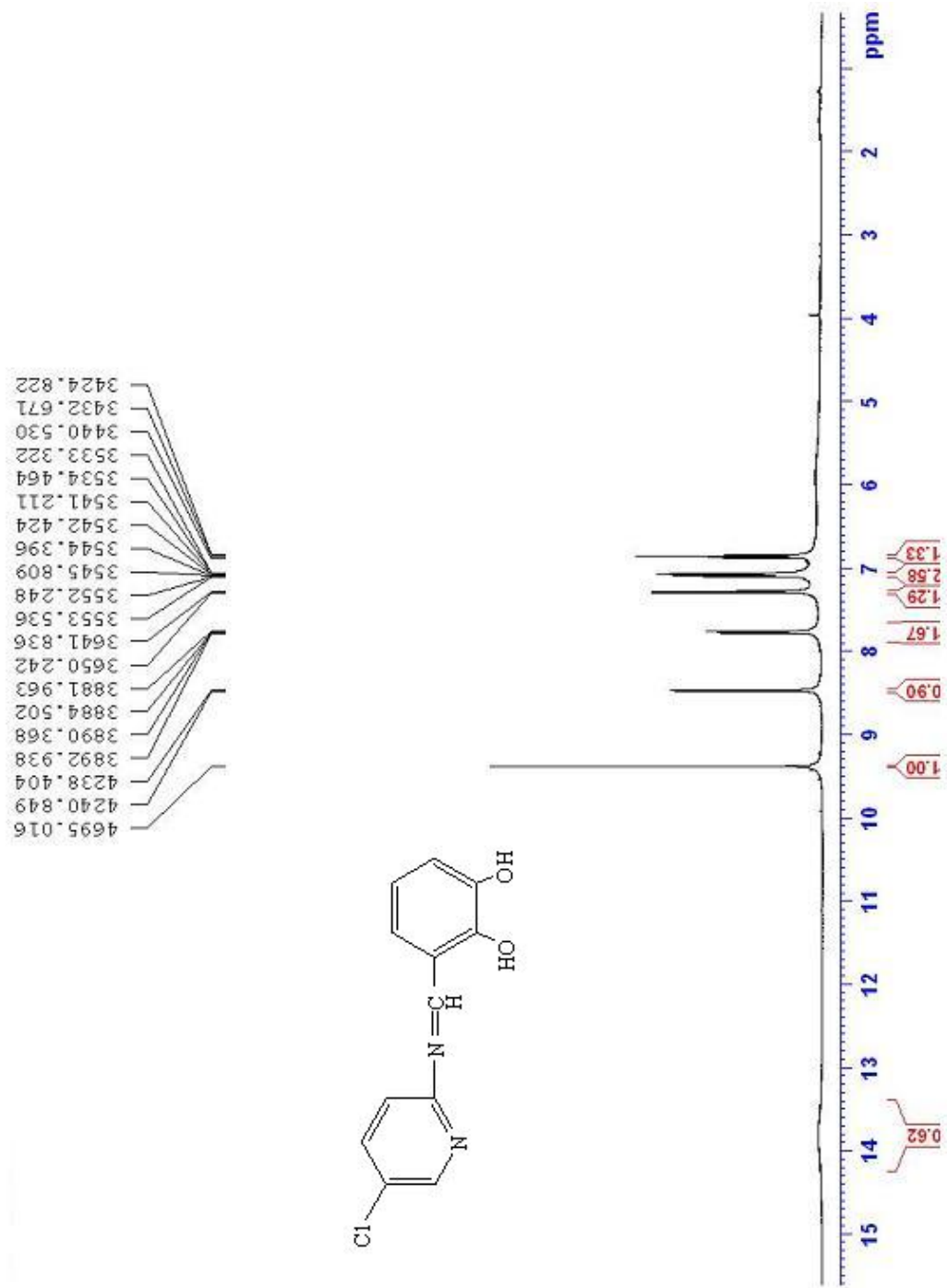
- Joshi, H., Kamounah, F.S., Van Der Zwan, G., Gooijer, C., Antonov, L., (2001), *JCS Perkin Trans.*, **2**, 2303.
- Joshi, H., Kamounah, F.S., Van Der Zwan, G., Gooijer, C., Antonov, L., (2002), *J. Photochem. Photobiol.*, **152 A**, 183.
- Karaer, H., (1997), “Schiff Bazlarına Diazonyum Tuzlarının Kenetlenmesi ile Oluşan Bazı Azo-Azometin Boyarmaddelerinin Sentezi ve Yapılarının Spektroskopik Tekniklerle İncelenmesi,” Doktora Tezi, Ondokuz Mayıs Üniv., Samsun.
- Katsuki, T., (2004), *Chem. Soc. Rev.*, **33**, 437.
- Kawato, T., Kanatomi, H., Aminoto, K., Koyama, H., Shigemitsu, H., (1999), *Chem. Lett.*, 47.
- Kaya, İ., Yıldırım, M., Avcı, A., (2010), “Synthesis and characterization of fluorescent polyphenol species derived from methyl substituted aminopyridine based Schiff bases: The effect of substituent position on optical, electrical, electrochemical, and fluorescence properties,” *Synthetic Metals*, **160**, 911-920.
- Kazancı, A., (2010), “Polimer Schiff Bazları ve Metal Komplekslerinin Sentezi ve Katalizör Özelliklerinin İncelenmesi,” Doktora Tezi, Çukurova Üni., Adana.
- Kendiricioğlu, A., (2008), “Fenol Esaslı Schiff Bazı Geçiş Metal Komplekslerinin Stirenin Oksidasyonunda Kullanılabilirliği,” Yüksek Lisans Tezi, Çukurova Üni., Adana.
- Khuahwar, M.Y., Mughal, M.A., Channar, A.H., (2004), “Synthesis and characterization of some new Schiff base polymers,” *Eur. Polym. J.*, **40**, 805-809.
- Kirk, R.E., Othmer, D.F., (1954), *Encyclopedia of Chemical Technolog. ABD*, **12**.
- Klonberg, F., Muetterties, E.L., L.J., (1968), “*Inorganic Chemistry*”, **7**, 2273.
- Koll, A., Rospenk, M., Jagodzinska, E., Dziembowska, T., (2000), “Dipole moments and conformation of Schiff bases with intramolecular hydrogen bonds,” *J. Mol. Struct.*, **552**, 193-204.
- Kumar, K.N., Ramesh, R., (2004), *Spectrochimica Acta Part A: Molecular and Biomolecular Spectroscopy*, **60**, 2913-2918.

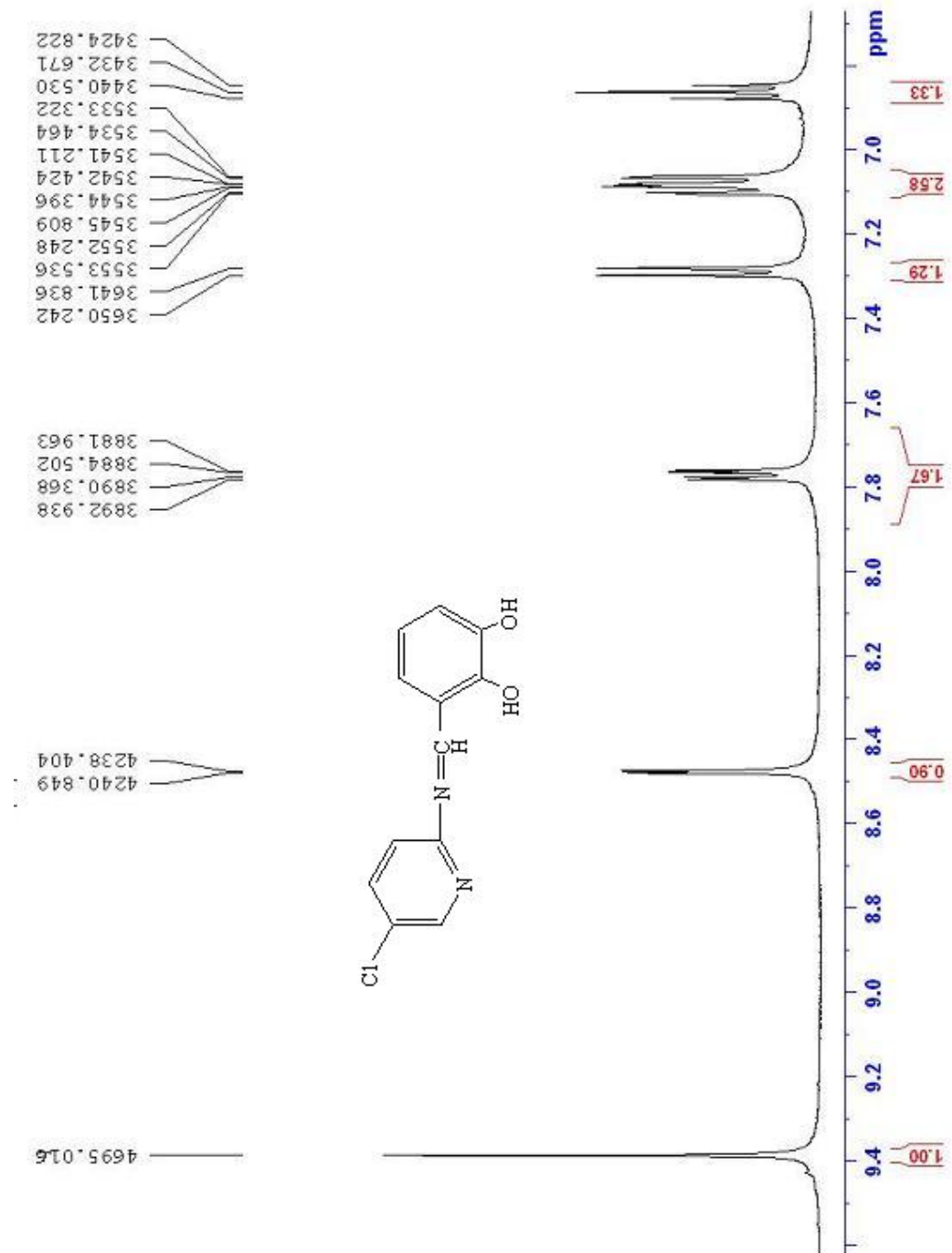
- Kunkley, H., Vogler, A., (2001), *J. Photochem. Photobiol. A: Chem.*, **138**, 51-54.
- Kurzak, K., Kuzniarska-Biernacka, I., Zurowska, B., (1998), "Spectrochemical Properties of Cobalt(II) Complex with Bidentate Schiff Base in Various Solvents," *J. Solution Chem.*, **28**, 133-151.
- Laurent, ve Gerhard, C.R. (1850), *Trav. Chim.*, 117-114.
- Lu, X., Qin, S.Y., Zhou, Z.Y., Yam, V.W.W., (2003), *Inorganica Chimica Acta*, **346**(25), 49-56.
- Lucas, R.A., Dickel, D.F., Dziemian, M.J., Hensle, B.L., MacPhillamy, H.B., (1960), *J. Am. Chem. Soc.*, **82**, 5688.
- Lygo, B., Andrews, B.I., Slack, D., (2003), *Tetrahedron Lett.*, **44**, 9039-9041.
- Mark, H.F., (1980), *Kirk-Othmer Encyclopedia of Chemical Technology*.
- Mashaly, M., Abd-El Wahab, Z.H., Faheim, A.A., (2004), *Syn. React. Inorg. Met.*, **34**, 233-268.
- Matijevic-Sosa, J., Vinkovic, M., Vikic-Topic, D., (2006), *Croatica Chimica Acta*, **79**, 489-495.
- Miessler, G.L., Va Terr, D.A., (2002), "*İnorganik Kimya*", Çev. Ed.: Nurcan Karacan ve Perihan Güngör, Palme Yayıncılık, Adana.
- Mills, S.G., Beak, P., (1985), *J. Org. Chem.*, **50**, 1216-1224.
- Morrison, R.T., Boyd, R.N., (1992), *Organic Chemistry*, 6th ed.
- Moustakali-Mavridis, I., Hadjoudis, E., Mavridis, A., (1978), "Crystal and Molecular Structure of Some Thermochromic Schiff Bases," *Acta Cryst.*, **B34**, 3709-3715.
- Murty, A.S.N., Reddy, A.R., (1981), *Proc. Indian Acad. Chem. Sci.*, **90**, 519.
- Nadeltcheva, D., Damyanova, B., Popov, S., (2005), "Gas Phase Tautomerism of Tautomeric Azo Naphthols and Related Schiff Bases Studied by Mass Spectrometry," *J. Mol. Struct.*, **749**, 36-44.
- Nazır, H., Yıldız, M., Yılmaz, H., Tahir, M.N., Ülkü, D., (2000), *J. Mol. Struct.*, **524**, 241.
- Niu, H.J., Huang, Y.D., Bai, X.D., Li, X., (2004), *Mater. Lett.*, **58**, 2979-2983.
- Ogawa, K., Fujiwara, T., (1999), "Tautomerism of a nitro derivate of N-salicylideneaniline in crystals," *Chem. Lett.* 657-658.
- Ogawa, K., Harada, J., Tamura, I., Noda, Y., (2000), *Chem Lett.*, 528-529.

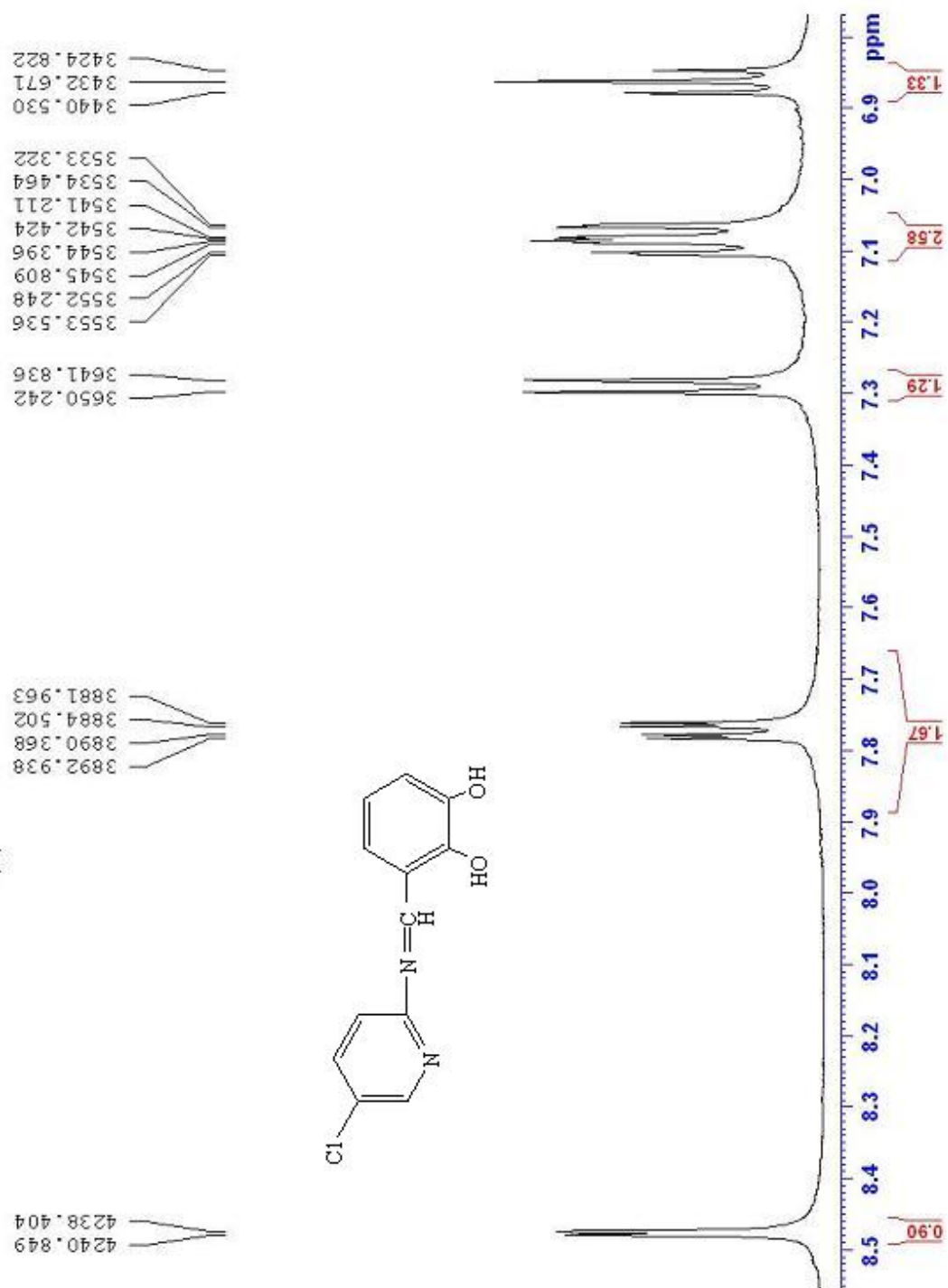
- Ogiri, S., Ikeda, M., Kanazawa, A., Shino, T., Ikeda, T., (1999), "Polymerization of liquid-crystalline monomers having a Schiff-base structure," *Polymer*, **40**, 2145-2150.
- Opozda, E.M., Lasocha, W., Wlodarczyk-Gajda, B., (2003), "Synthesis and spectral characterization of unsymmetrical Schiff bases derived from 2,3-diaminopyridine. Crystal and molecular structure of 3-acetyl-4-[N-(2'-aminopyridinyl)-3-amino]-3-buten-2-one," *J. Mol. Struc.*, **657**, 199-205.
- Özbülbül, A., (2008), "Oligofenol Esaslı Yeni Tip Oligomer Schiff Bazlarının Sentezi ve Karakterizasyonu," Yüksek Lisans Tezi, Çukurova Üni., Adana.
- Özelcanat, Ç., (2008), "Yeni Tip Schiff Bazları ve Metal Komplekslerinin Sentez ve Karakterizasyonu," Yüksek Lisans Tezi, Çukurova Üni., Adana.
- Palys, B.J., Bukowska, J., Jackowska, K. (1997), *J. Electroanal. Chem.*, **428**, 19.
- Patai, S., (1970), "The Chemistry of the Carbon Nitrogen Double Bond," *Wiley*, pp. 238-47.
- Pesek, J.J., Frost, J.H., (1974), "Synthesis of imines from aromatic aldehydes and aliphatic amines in aqueous solution," *Synth. Commun.*, **4(6)**, 367-372.
- Pfeiffer, P., Breith, E., Lübke, E., Tsumaki, T., (1932), "Tricyclische Ortokondensierte Nebenvalenzringe," *Ann Chem.*, **503**: 84-130.
- Pieroni, O., Fissi, A., Popova, G., (1998), *Prog. Polymer. Sci.*, **23**, 81-123.
- Rahaman, S.H., Choowdhury, H., Bose, D., Ghosh, R., Chen-Hsing, G., Barindra Kumar Ghosh, H., (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**, 1755-1763.
- Ramesh, R., Sivagamasundari, M., (2003), *Synth. React. Inorg. Met.-Org. Chem.*, **33**, 899.
- Ranganathan, H., Ramaswamy, D., Ramasami, T., Santappa, M., (1979), "Tautomerism in Schiff bases derived from substituted 2-amino pyridines and 2-hydroxy 1-naphthaldehyde – ¹H NMR evidence for tautomerism and conjugation," *Chem. Soc. Lett. Japan, Chem. Lett.*, 1201-1202.
- Razakantoanina, V., Phung, N.K.P., Jaureguiberry, G., (2000), *Parasitol Res.*, **86**, 665.

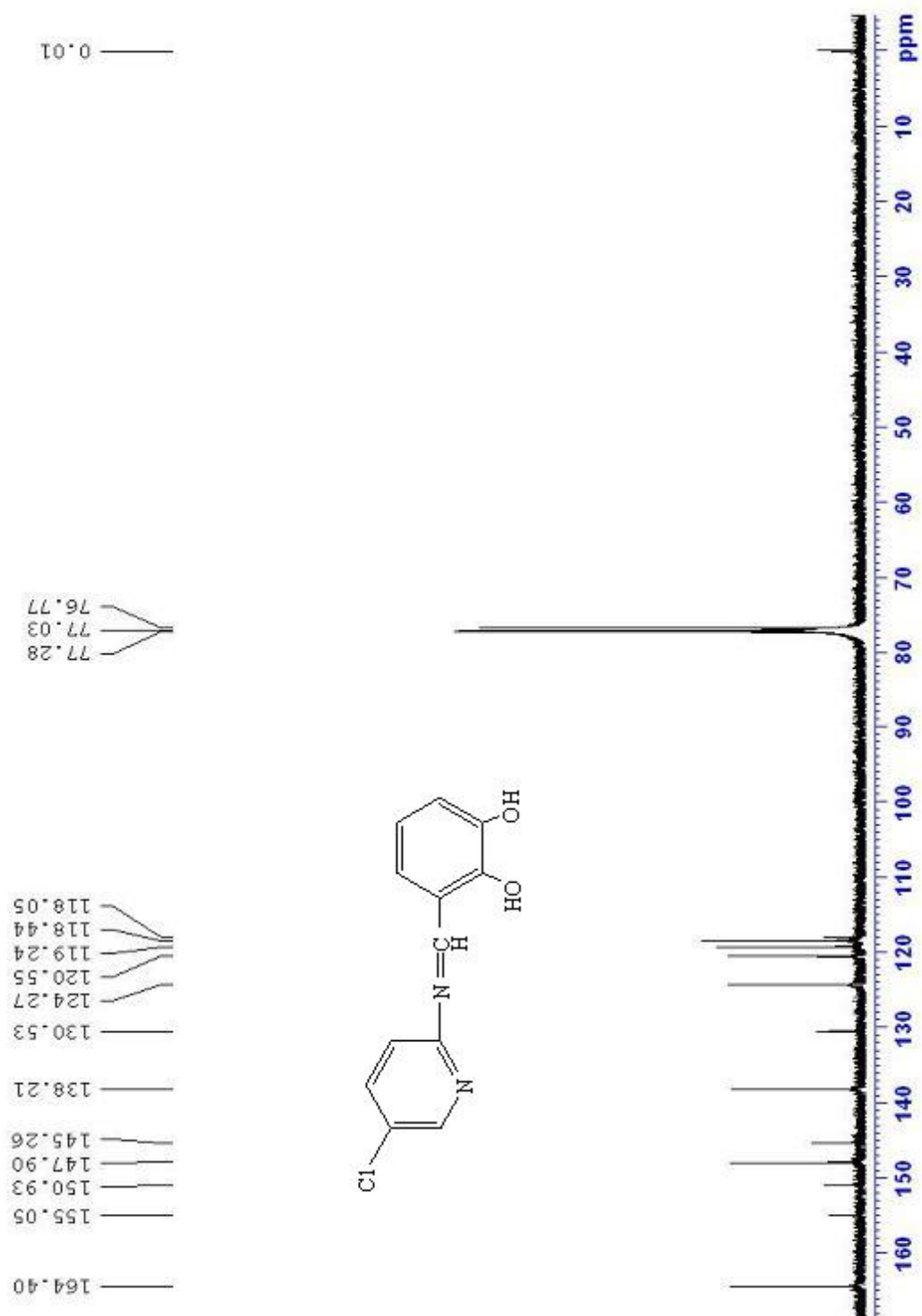
- Razwadowski, Z., Majewski, E., Dziembowska, T., Hansen, P.E., (1999), *J. Chem. Soc. Perkin Trans.*, **2**, 2809.
- Rontoyianni, A., Hadjoudis, E., Mavridis, I.M., (1994), *Mol. Cryst. Liq. Cryst.*, **242**, 221-226.
- Salman, S.R., Forront, R.D., Lindon, J.C., (1991), *Spectrosc. Lett.*, **24(9)**, 1071-1078.
- Salman, S.R., Lindon, J.C., Farrant, R.D., Carpenter, T.A., (1993), *Mag. Res. Chem.*, **31**, 991.
- Salman, S.R., Shawkat, S.H., Al-Obaidi, G.M., (1990), *Can. J. Anal. Sci. Spectrosc.*, **35(2)**, 25.
- Schiff, H. (1864), *Ann. Chem. Pharm. Suppl.*, **3**, 343-370.
- Scovill, J.P., Klayman, D., Franchino, F., (1982), *J. Med. Chem.*, **25**, 1261.
- Sheldon, R.A. Arends, I.W.C.E., Lempers, H.E.B., (1998), *Catal. Today*, **41**, 387.
- Skoog, D. A., Holler, F. J., Nieman, T.A. (1998), “*Enstrümantal Analiz İlkeleri*”, Çev. Ed.: Prof. Dr. Esmâ Kılıç ve ark., Bilim Yayıncılık, Ankara.
- Solomons, T.W., Fryhle, C.B., (2002), “*Organik Kimya*”, Literatür Yayıncılık, İstanbul.
- Şener, K., (1999), “Bazı Tridentat Schiff Bazları ve Geçiş Metal Şelat Komplekslerinin Sentezi, Karakterizasyonu ve Anti Mikrobiyal Özelliklerinin İncelenmesi,” Yüksek Lisans Tezi, Kahramanmaraş Sütçü İmam Üniv., K.Maraş.
- Taktak, F.F., (2005), “Çeşitli Piridin Türevli Schiff Bazlarının Asitlik Sabitlerinin ve Taotomer Dengesinin Hesaplanması,” Yüksek Lisans Tezi, Anadolu Üni., Eskişehir.
- Tayama, E., Ooi, T., Maruoka, K., (2003), *Agnew. Chem., Int. Ed.*, **42**, 579-582.
- Temel, H., Taşkın, T., Şekerci, M., (2004), *Russ. J. Inorg. Chem.*, **49**, 347-351.
- Thangadurai, T.D., Gowri, M., Natarajan, K., (2002), *Synth. React. Inorg. Met.-Org. Chem.*, **33**, 329.
- Thomas, O., Inganas, O., Andersson, M.R., (1998), *Macromolecules*, **31**, 2676.
- Trafder, B.T., Miah, P.B., (1986), *Revue Roumaine de Chimie*, **31, 5**, 529-532.
- Türkoğlu, G., (2007), “Bazı Difenolik Schiff Bazlarının Sentezi ve Yapılarının Aydınlatılması,” Yüksek Lisans Tezi, Anadolu Üni., Eskişehir.

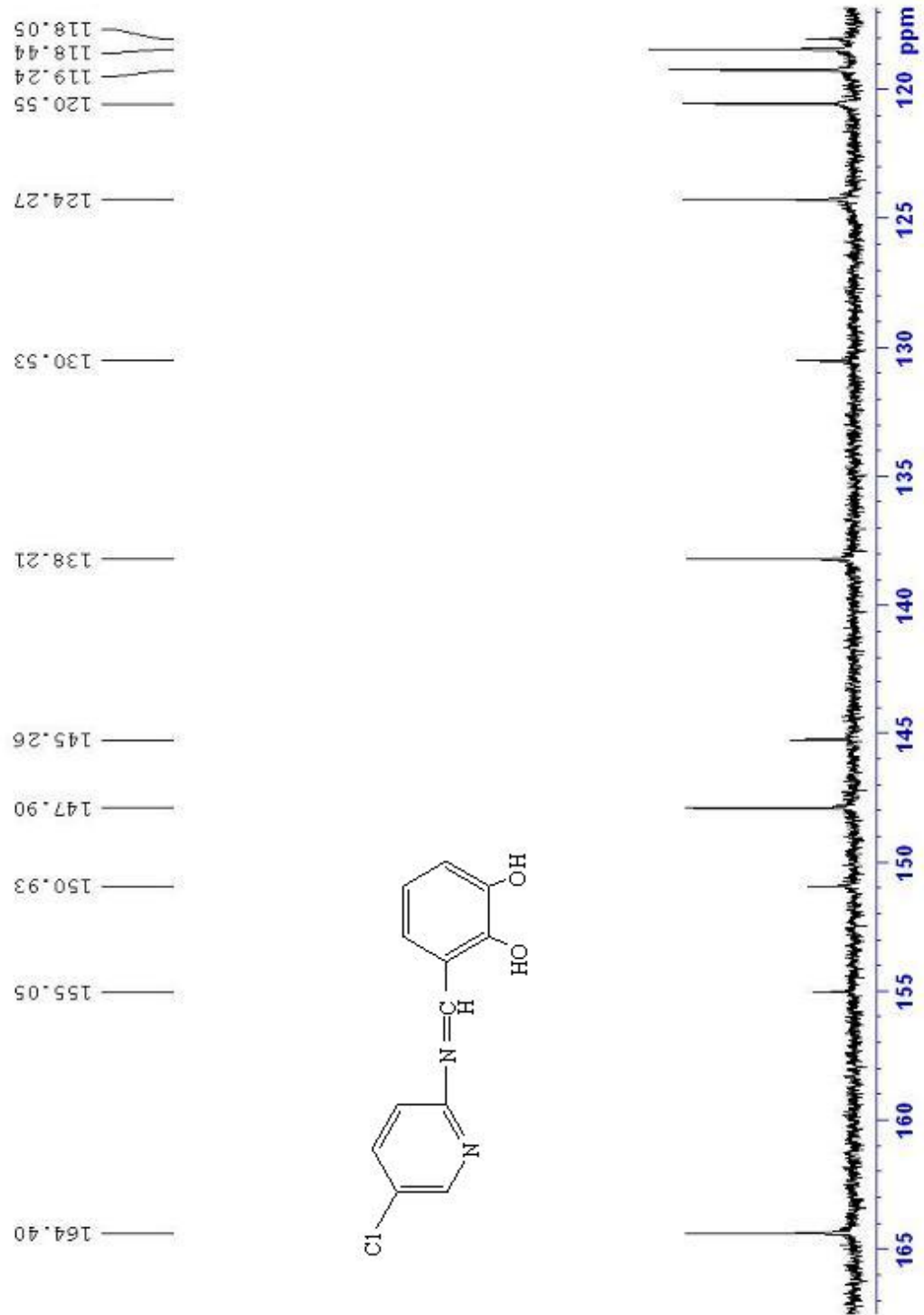
- Uçan, H.İ., (2000), "The synthesis of fourdentate Schiff bases and their complexes with Cu(II) and Ni(II)." *S.Ü. Fen-Edeb. Fak. Fen Dergisi*, **17**, 23-28.
- Ünver, H., Yıldız, M., Dülger, B., Özgen, Ö., Kendi, E., Durlu, T.N., (2005), *J. Mol. Struct.*, **737**, 159-164.
- Vance, A.L., Alcock, N.W., Heppert, J.A., Busch, D.H. (1998), *Inorg. Chem.*, **37**, 6912.
- Wade, L.G., (1999), "*Organic Chemistry*", 4th edi., p. 818,819.
- Wang, X., Yin, L., Yang, T., Wang, Y., (2007), *Tetrahedron: Asymmetry*, **18**, 108-114.
- Wasiak, W., Urbaniak, W., (1997), *Journal of Chromotography A*, **757**, 137-143.
- Wei, Y., Ning, G., Hai-Qian, Z., Jian-Guo, W., Yi-Hong, W., Wesche, K.D., (2004), *Sensors and Actuators B*.
- West, D.X., (1989), *Transition Met. Chem.*
- Yakuphanoglu, F., Şekerci, M., (2005), *J. Mol. Struct.*, **751**, 200-203.
- Yamada, M., Araki, K., Shiraishi, S., (1990), *J. Chem. Soc., Perkin Trans.*, **1**, 2687.
- Yamada, S. ve Yamanouchi, K., (1969), "Metal Complexes of Schiff Bases Obtained from Substituted Salicylaldehydes and 2-aminopyridine derivatives," *Bull. Chem. Soc. Japan*, **42**, 2562.
- Yazıcı, A., Karabağ, E.T., (1988), "Aminoasitlerden Türeyen Schiff Bazlarının Metal Komplekslerinin Araştırılması," Bitirme Projesi, İstanbul Teknik Üniv. İstanbul.
- Yıldız, M., (2004), *Spectrosc. Lett.*, **37 (4)**, 367.
- Yıldız, M., Kılıç, Z., Hökelek, T., (1998), *J. Mol. Struct.*, **441**, 1.
- Yıldız, M., Ünver, H., Dülger, B., Erdener, D., Ocak, N., Erdönmez, A., Durlu, T.N. (2005), *J. Mol. Struct.*, **738**, 253-260.
- You, Z.L., Zhu, H.L., (2004), *Z Anorg. Allg. Chem.*, **630**, 2754.
- Zhu, D., Van Ooij, W.J., (2004), *Progress In Inorganic Coatings*, **49**, 42-53.

Ek 1. Bileşik (1)'in ^1H -NMR Spektrumu

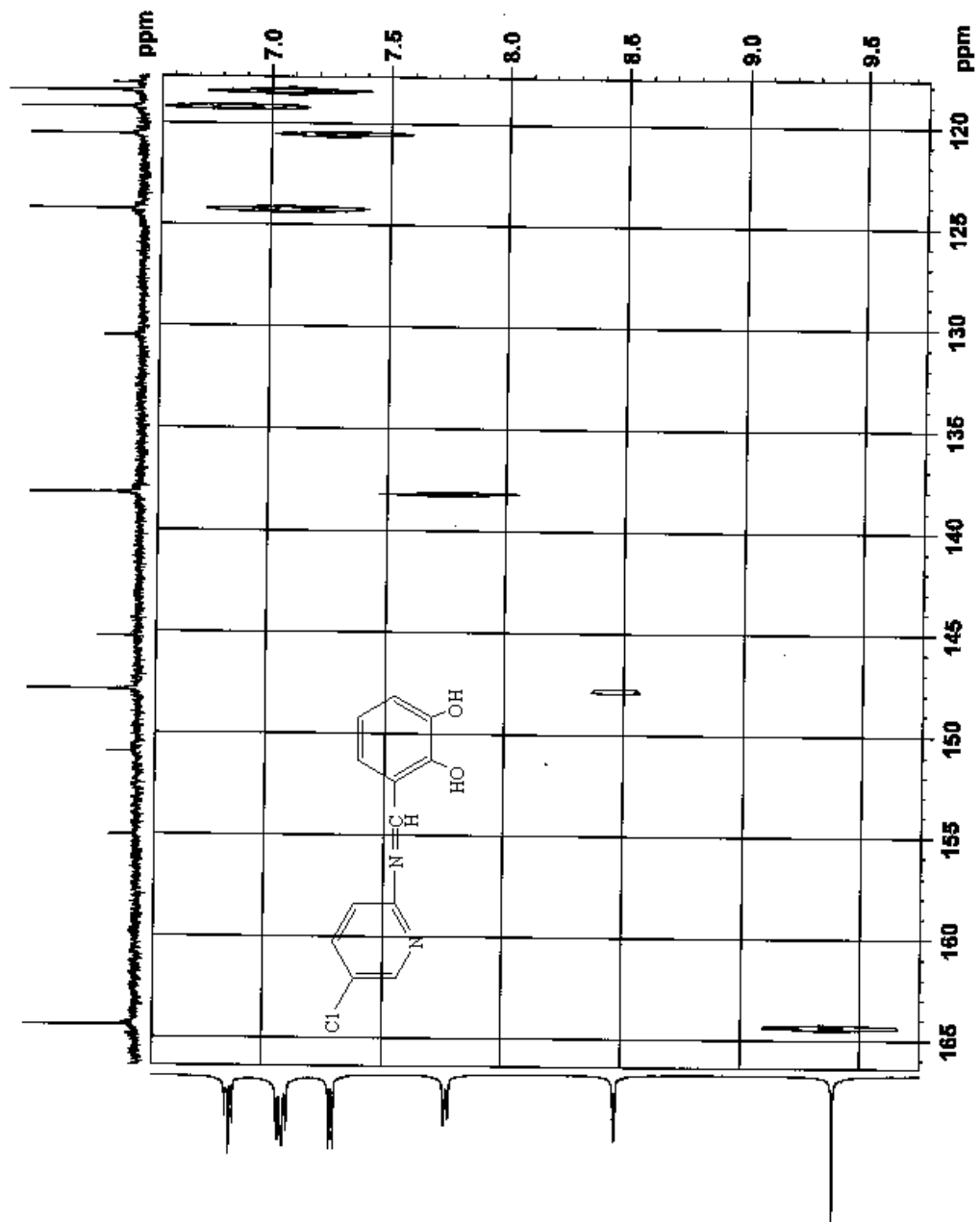
Ek 2. Bileşik (1)'in Açılmış ^1H -NMR Spektrumu

Ek 3. Bileşik (1)'in Açılmış ^1H -NMR Spektrumu

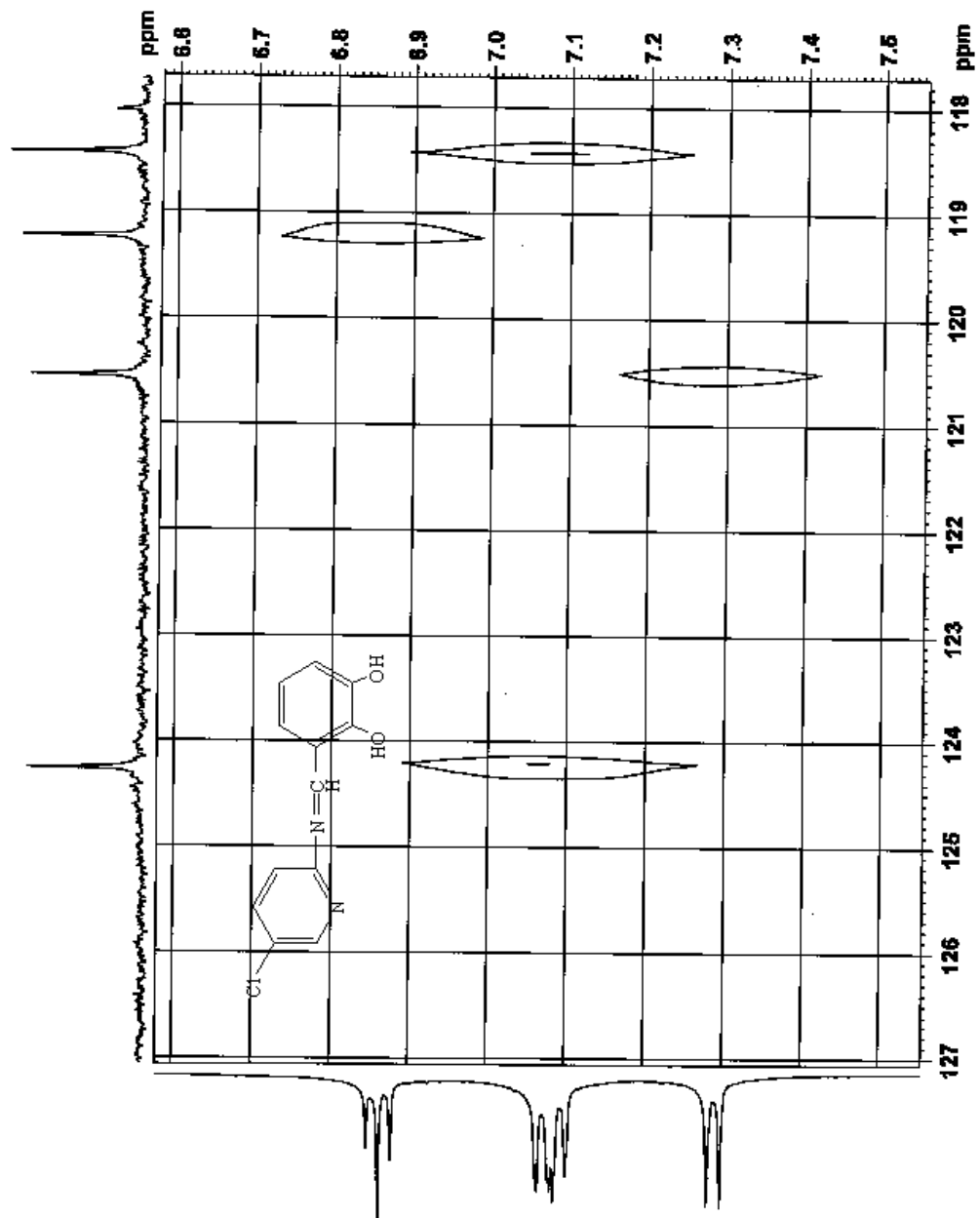
Ek 4. Bileşik (1)'in ^{13}C -NMR Spektrumu

Ek 5. Bileşik (1)'in Açılmış ^{13}C -NMR Spektrumu

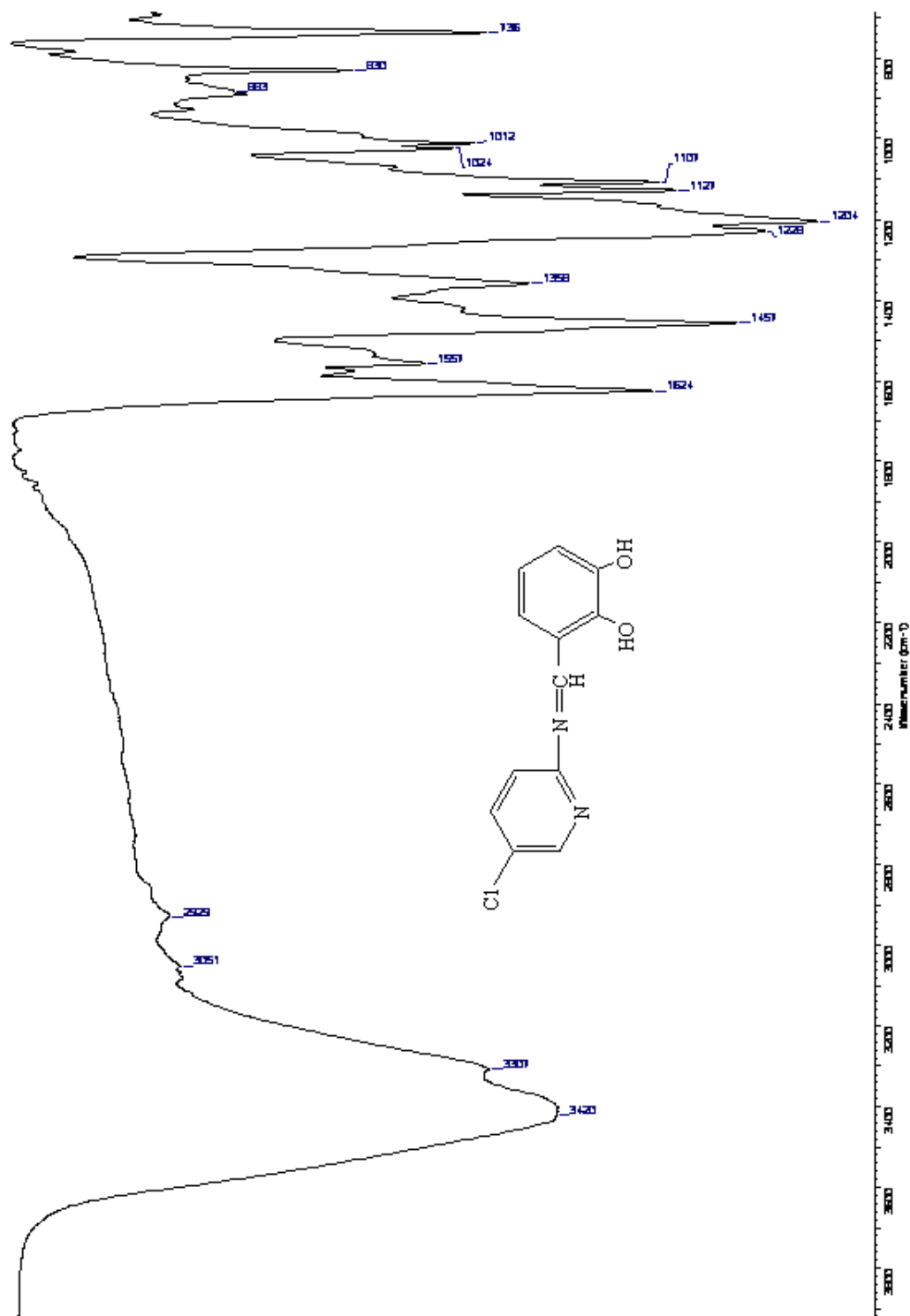
Ek 6. Bileşik (1)'in HETCOR Spektrumu

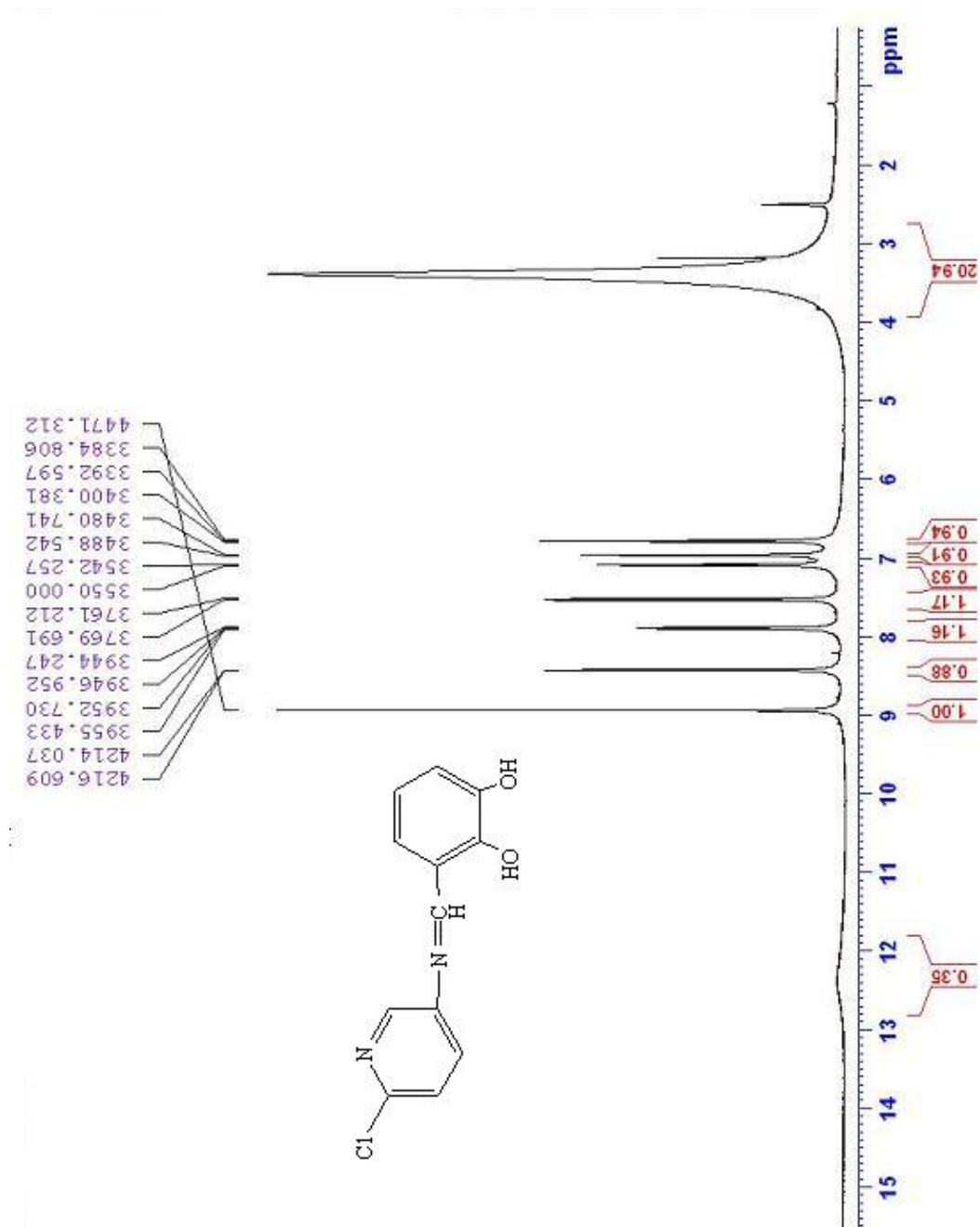


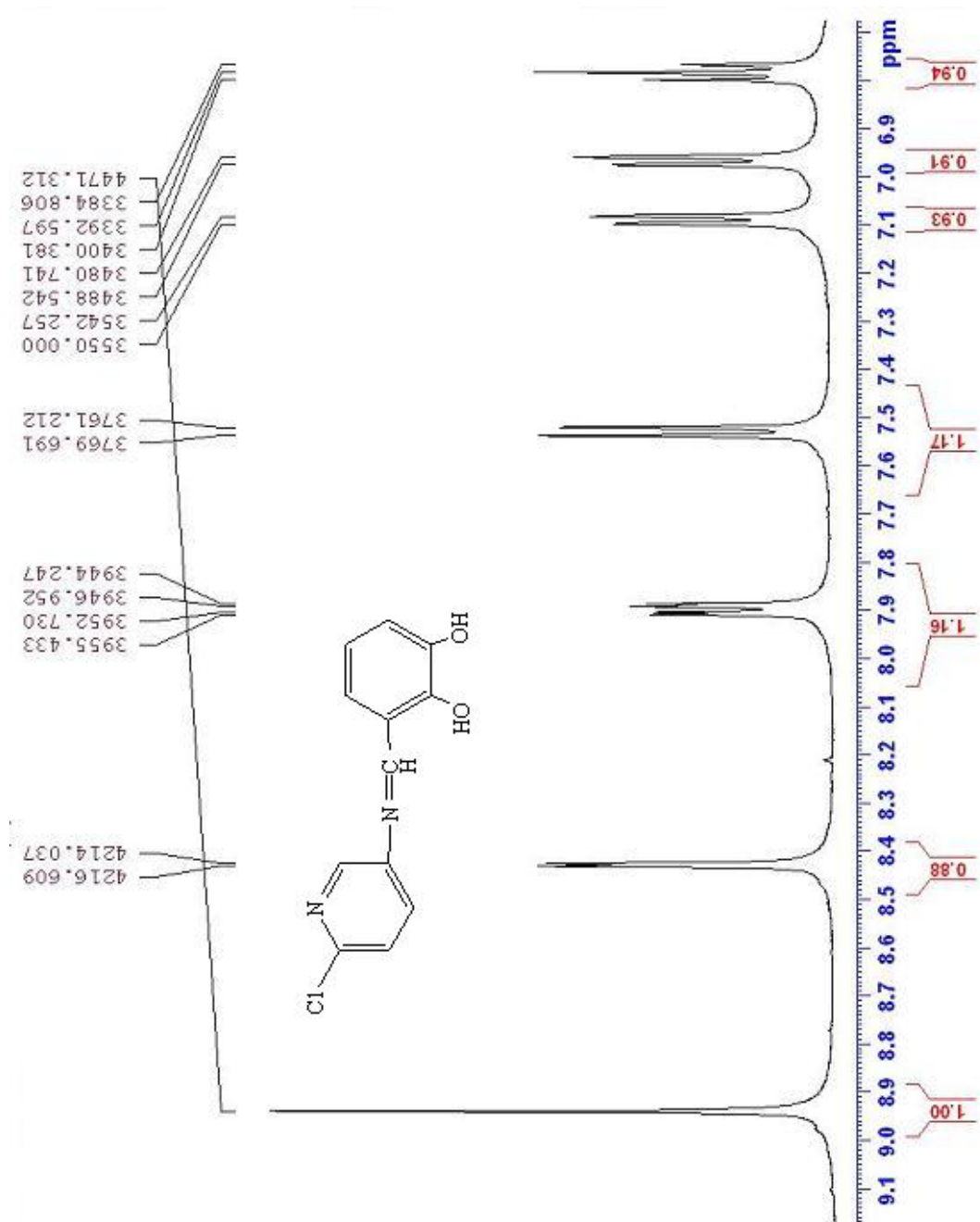
Ek 7. Bileşik (1)'in Açılmış HETCOR Spektrumu

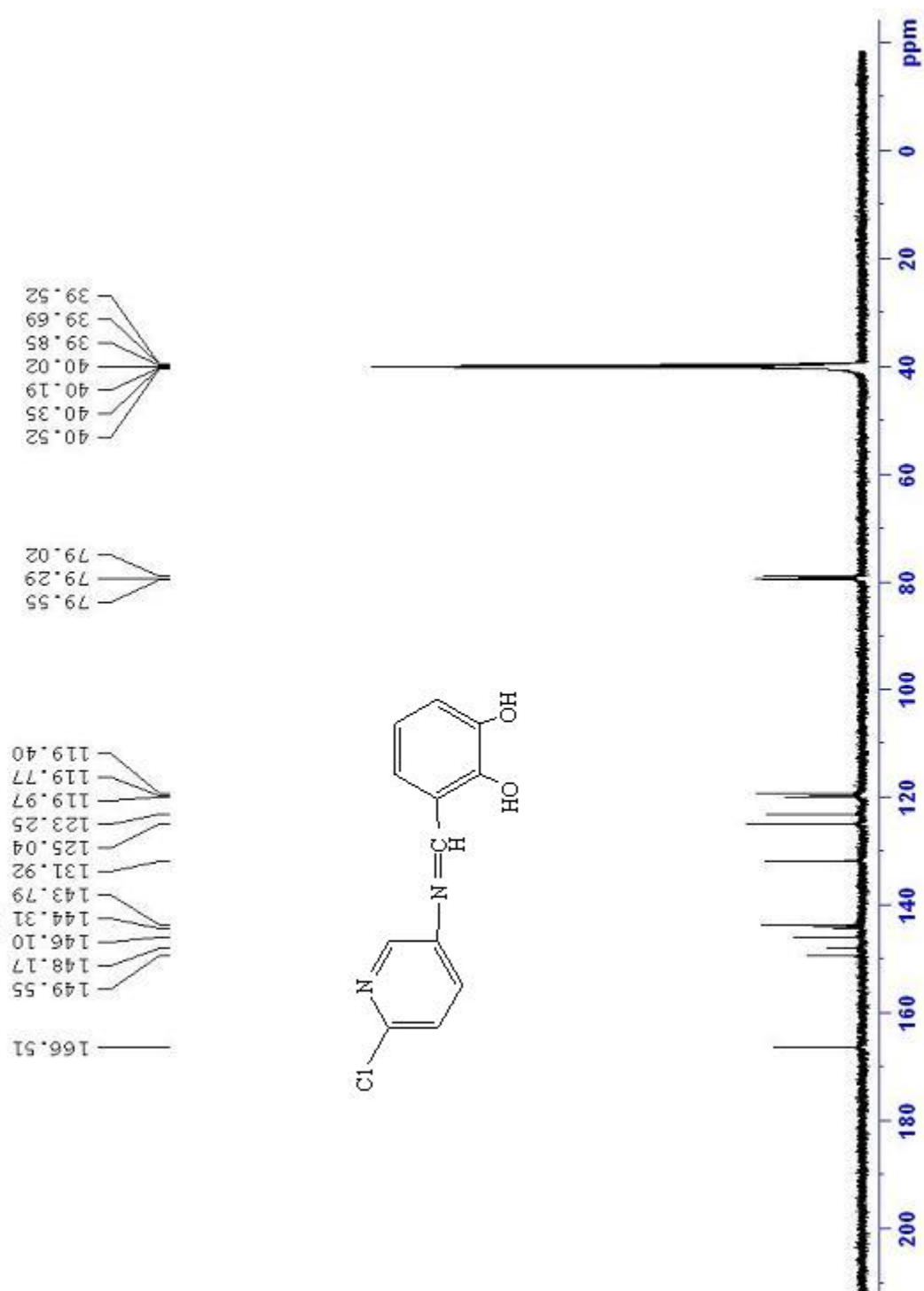


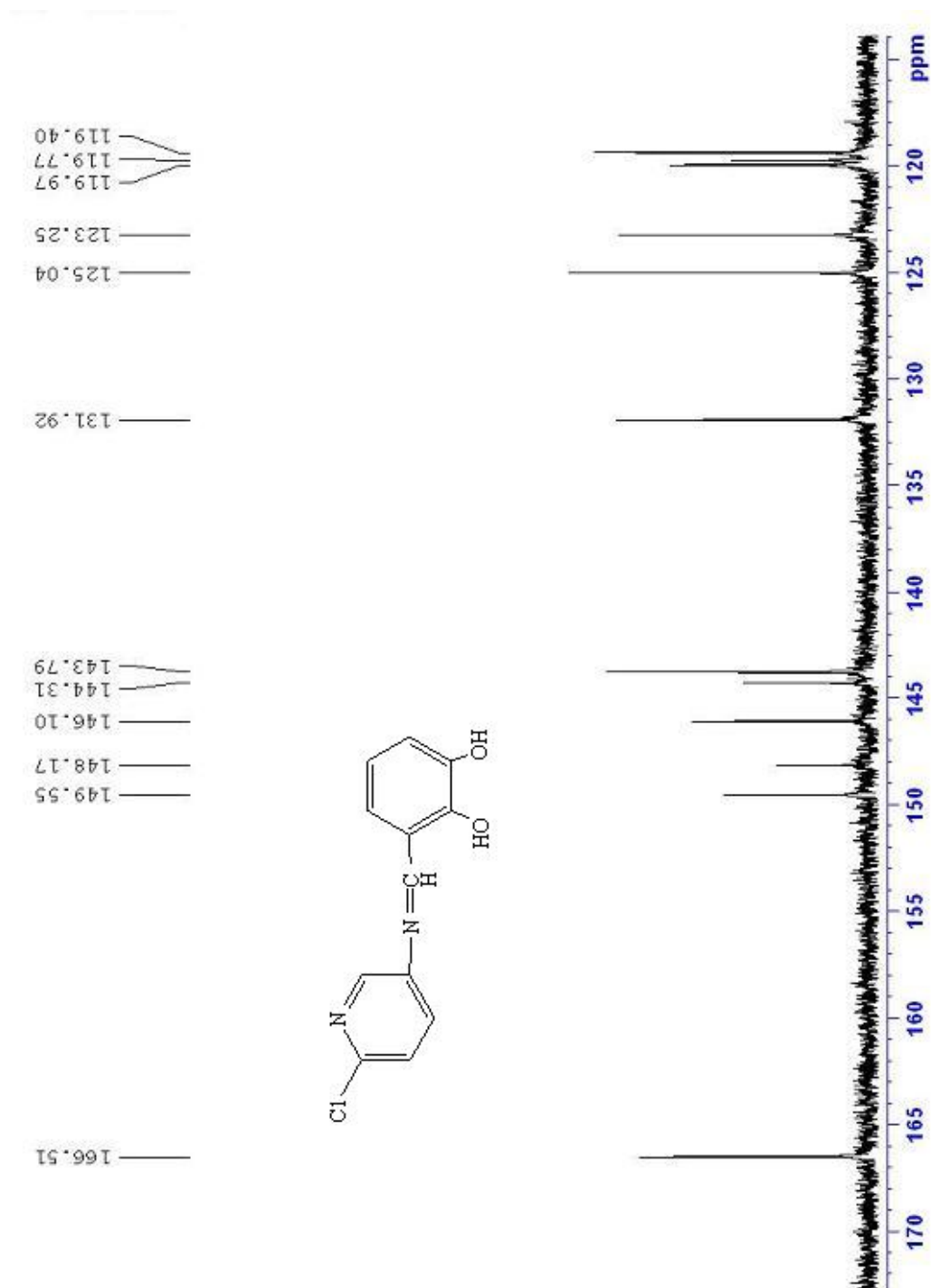
Ek 8. Bileşik (1)'in FT-IR Spektrumu



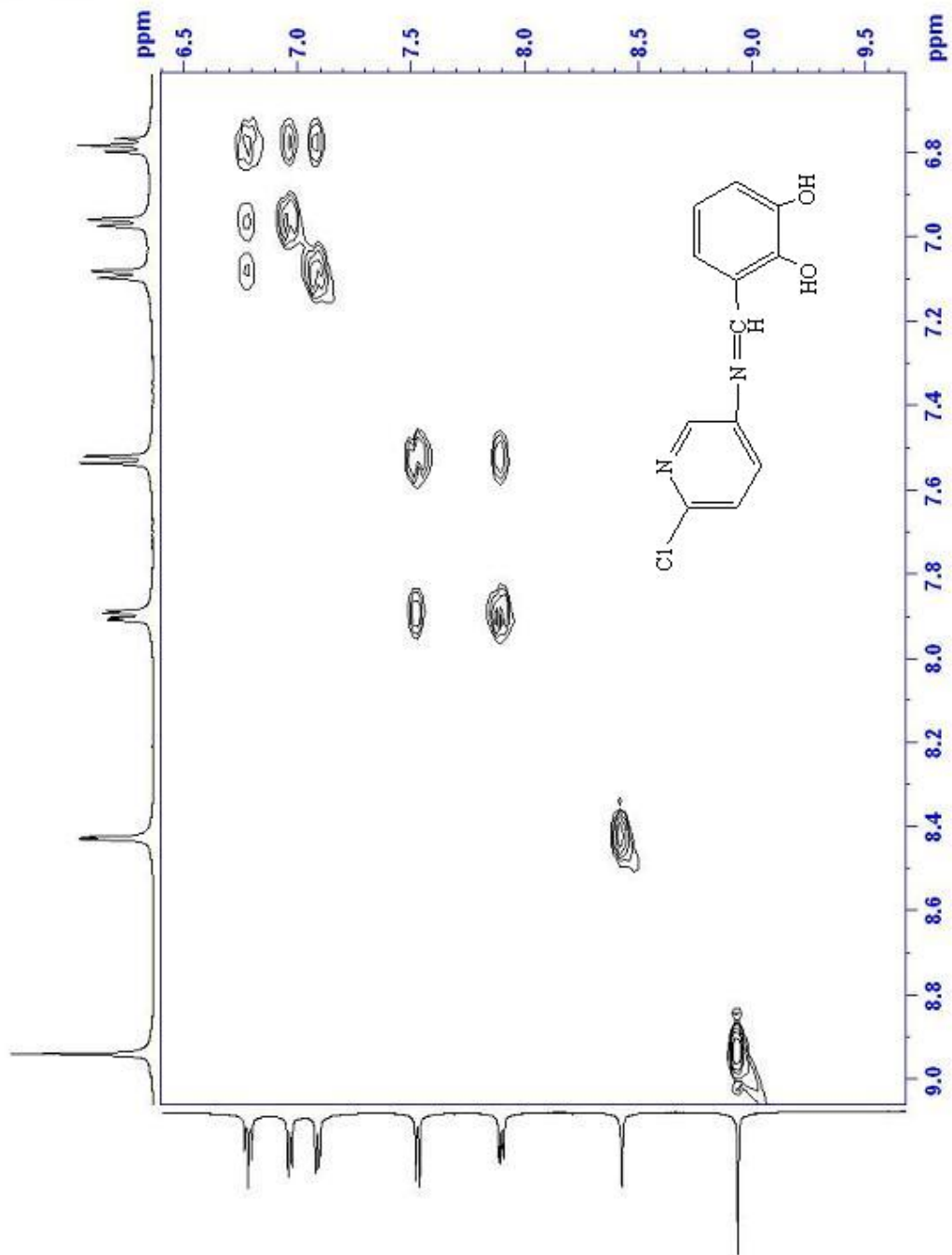
Ek 9. Bileşik (2)'nin ^1H -NMR Spektrumu

Ek 10. Bileşik (2)'nin Açılmış ^1H -NMR Spektrumu

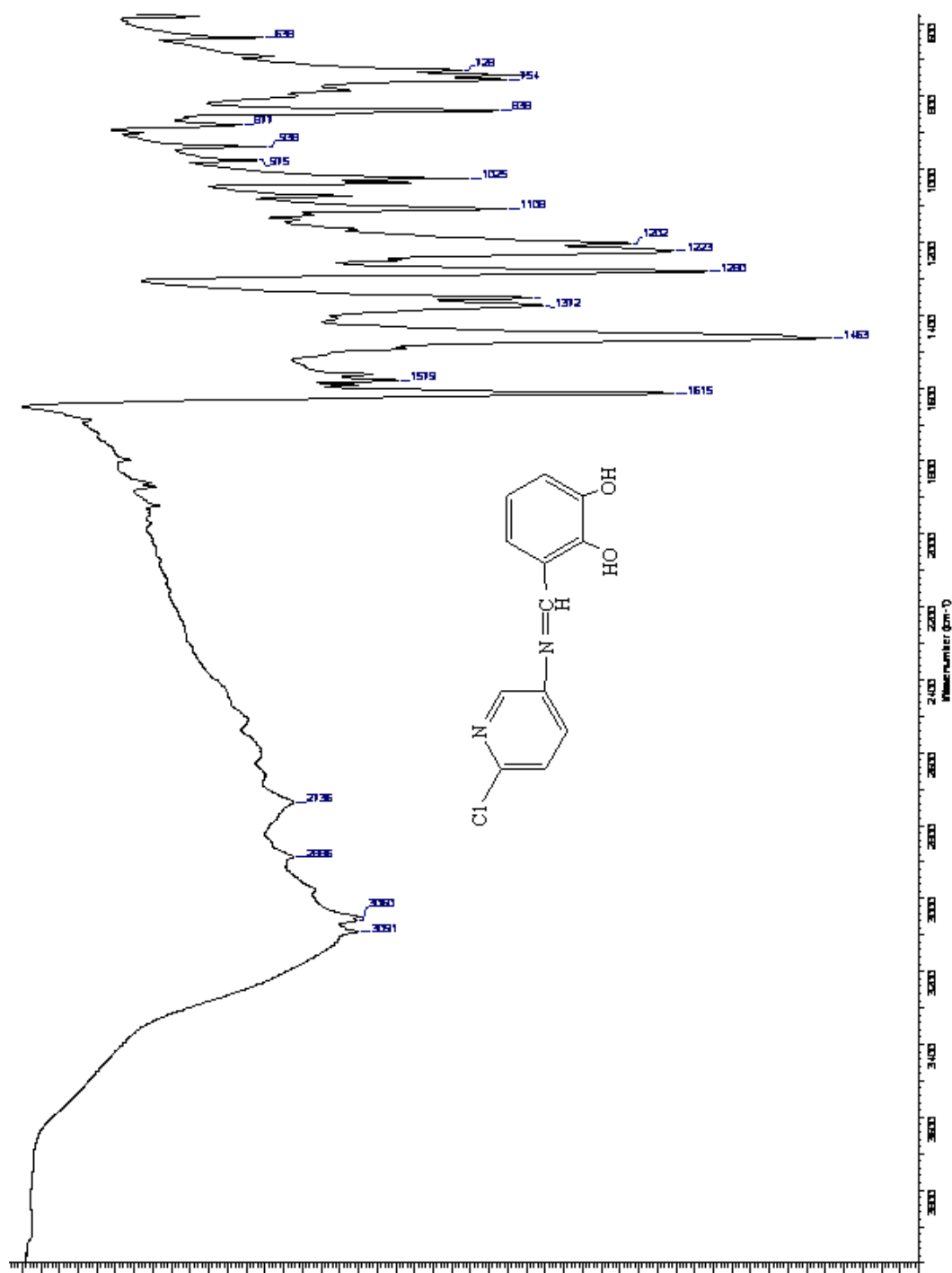
Ek 11. Bileşik (2)'nin ^{13}C -NMR Spektrumu

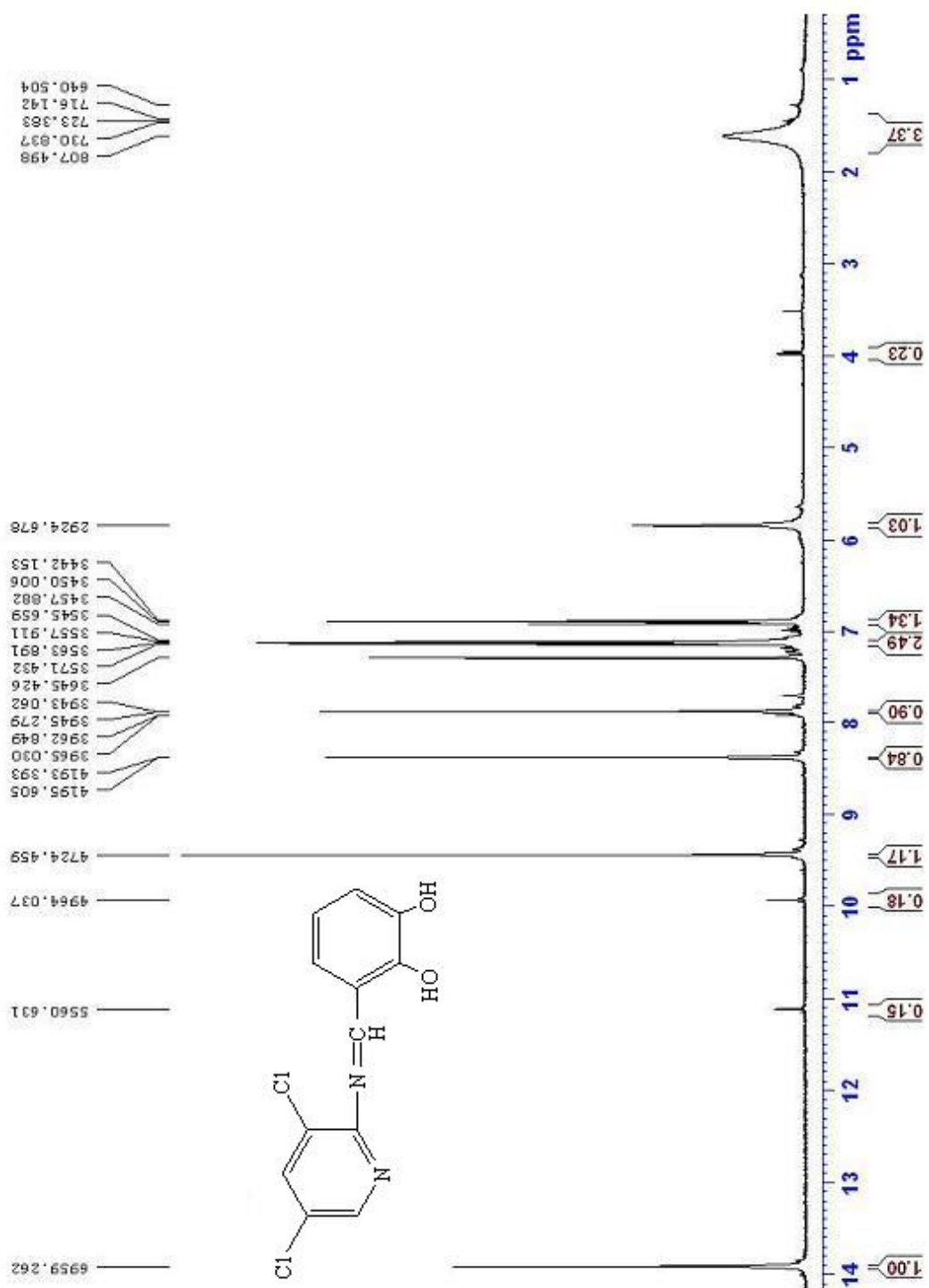
Ek 12. Bileşik (2)'nin Açılmış ^{13}C -NMR Spektrumu

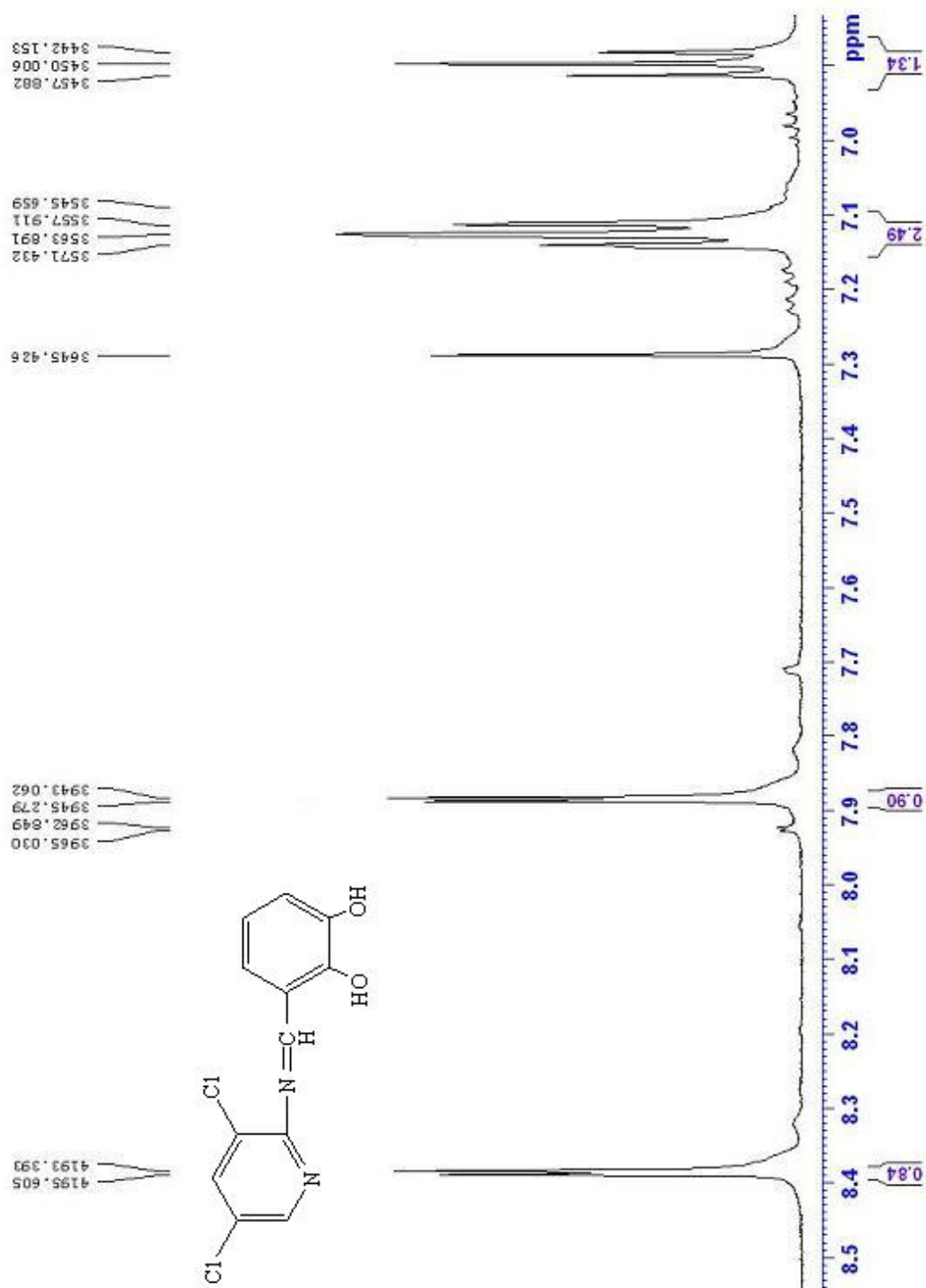
Ek 13. Bileşik (2)'nin COSY Spektrumu

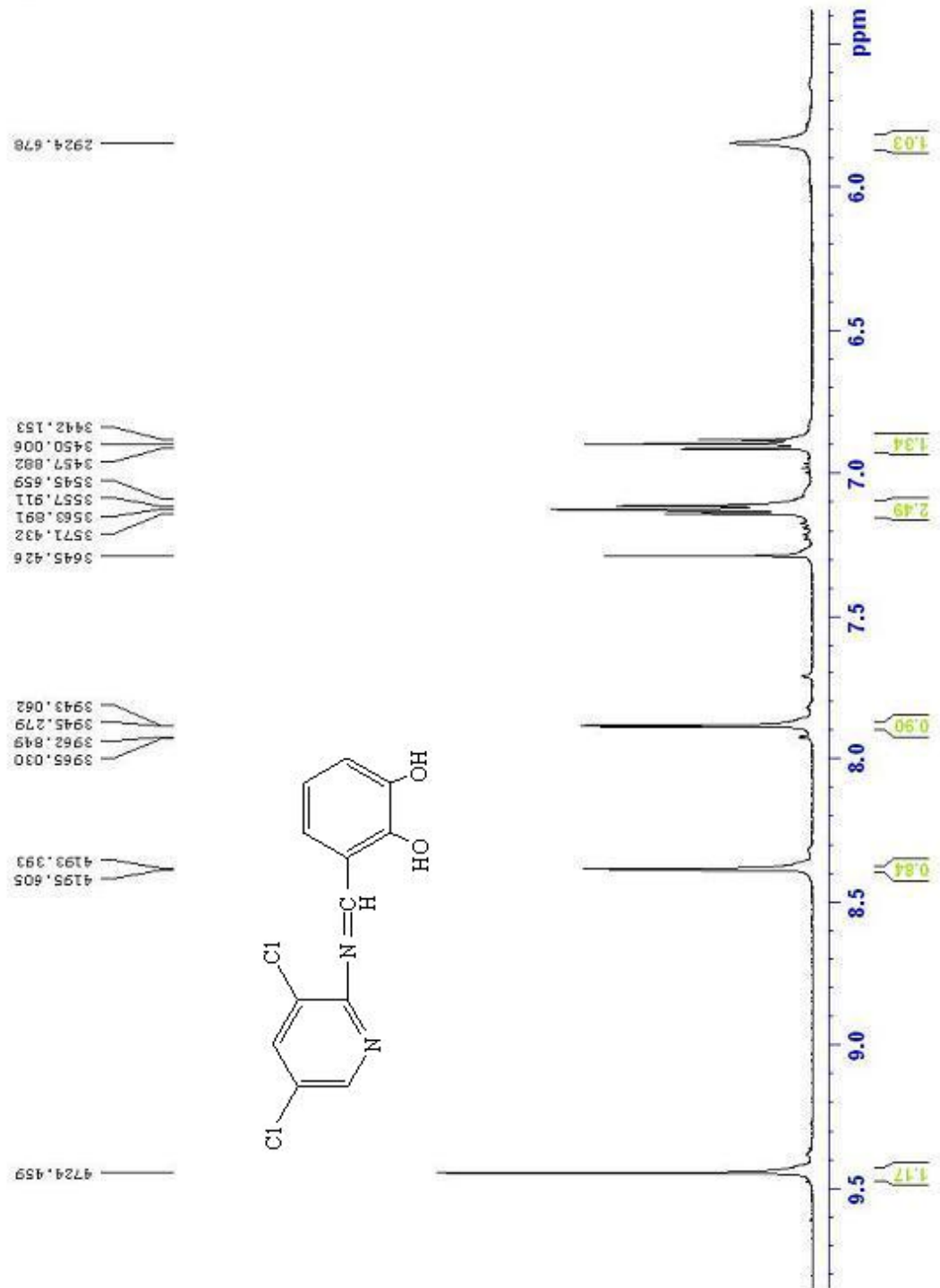


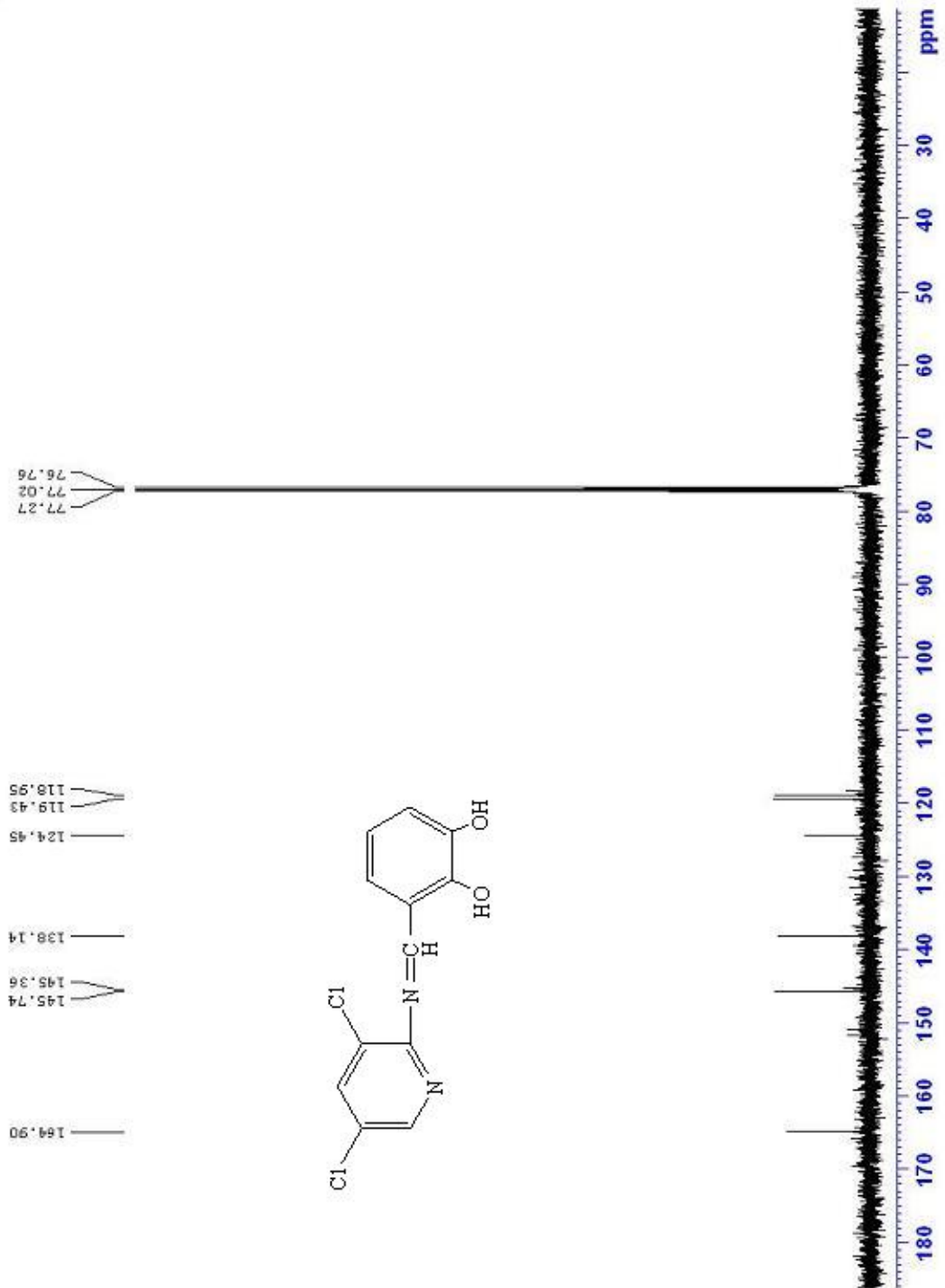
Ek 14. Bileşik (2)'nin FTIR Spektrumu

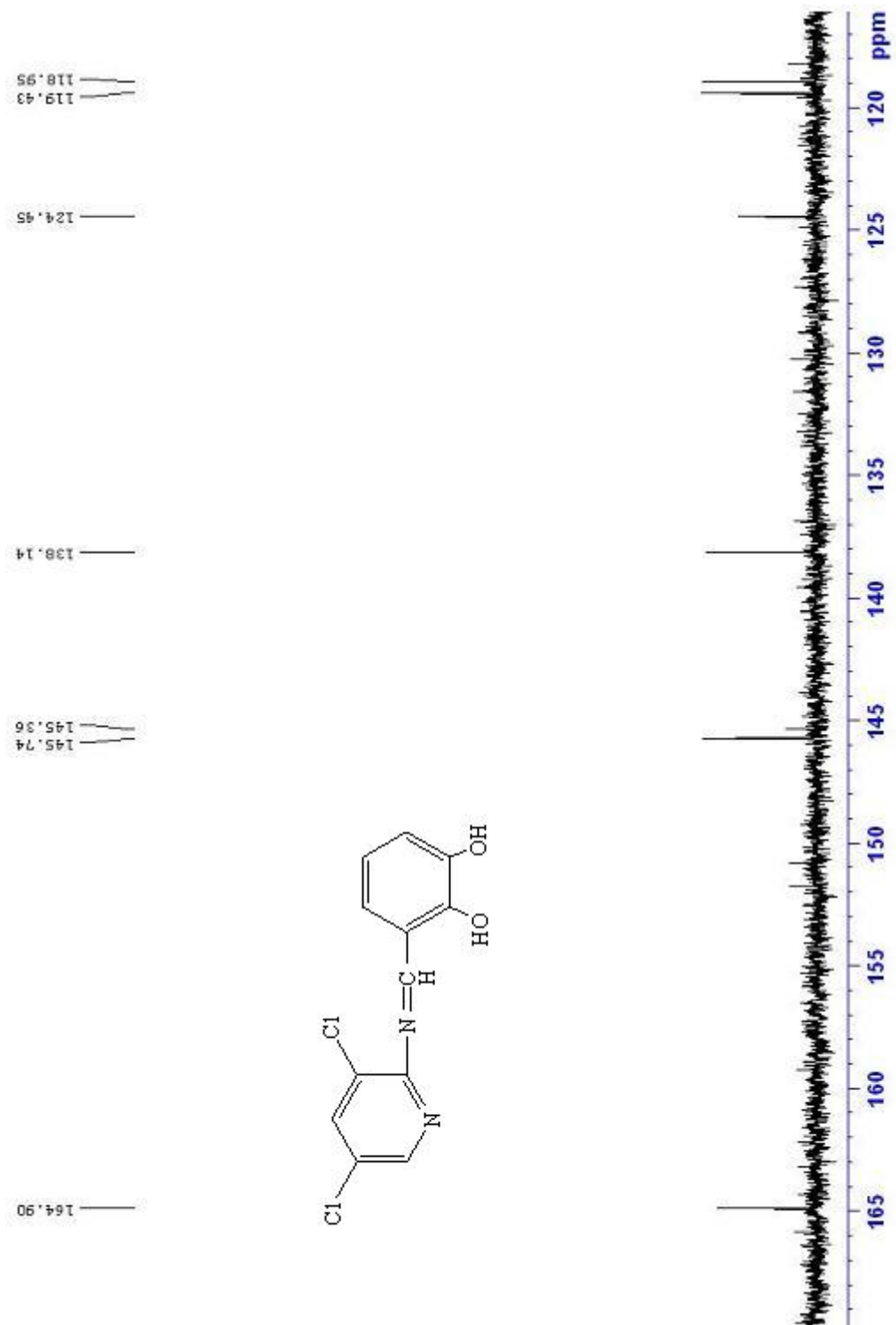


Ek 15. Bileşik (3)'ün ^1H -NMR Spektrumu

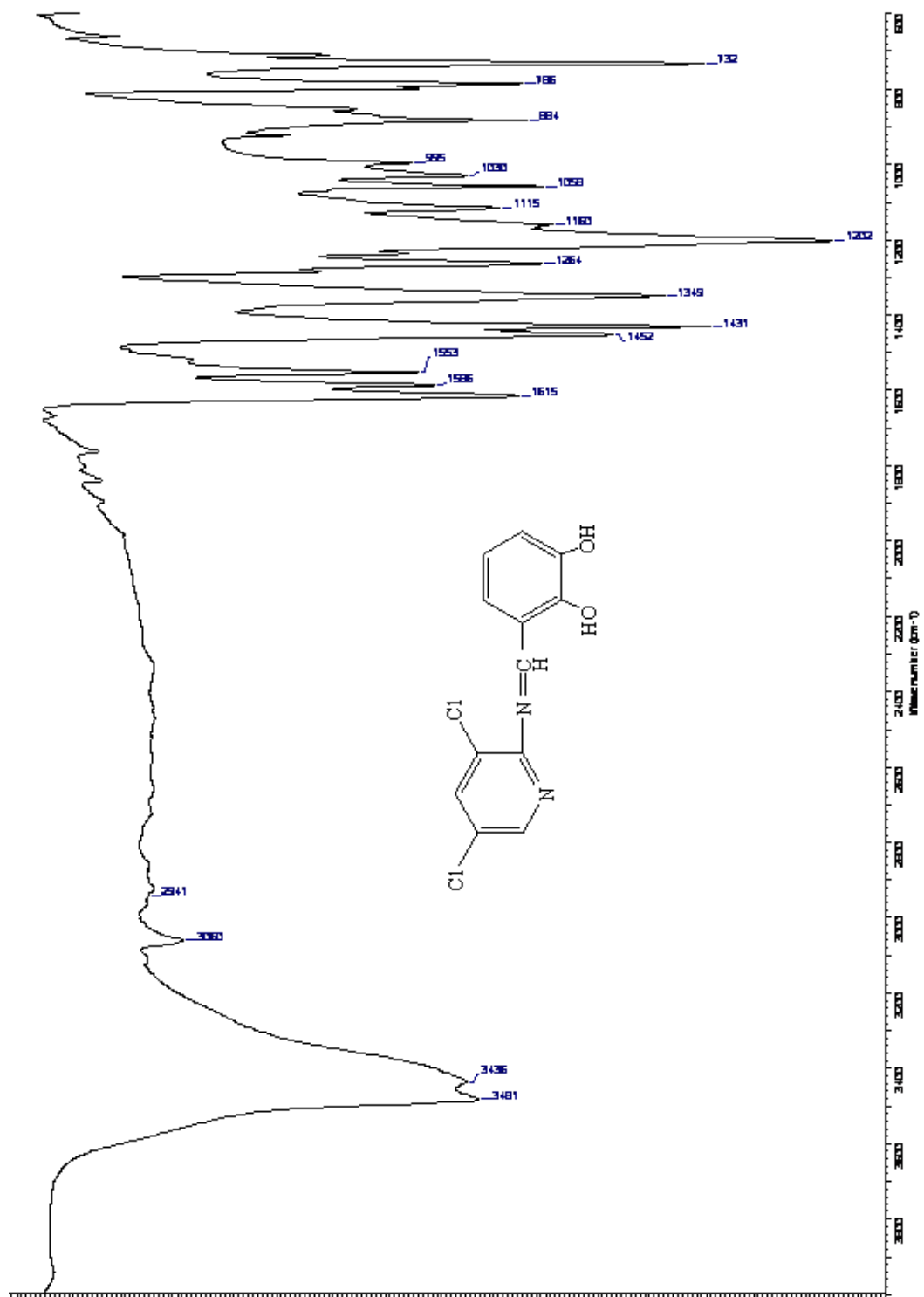
Ek 16. Bileşik (3)'ün Açılmış ^1H -NMR Spektrumu

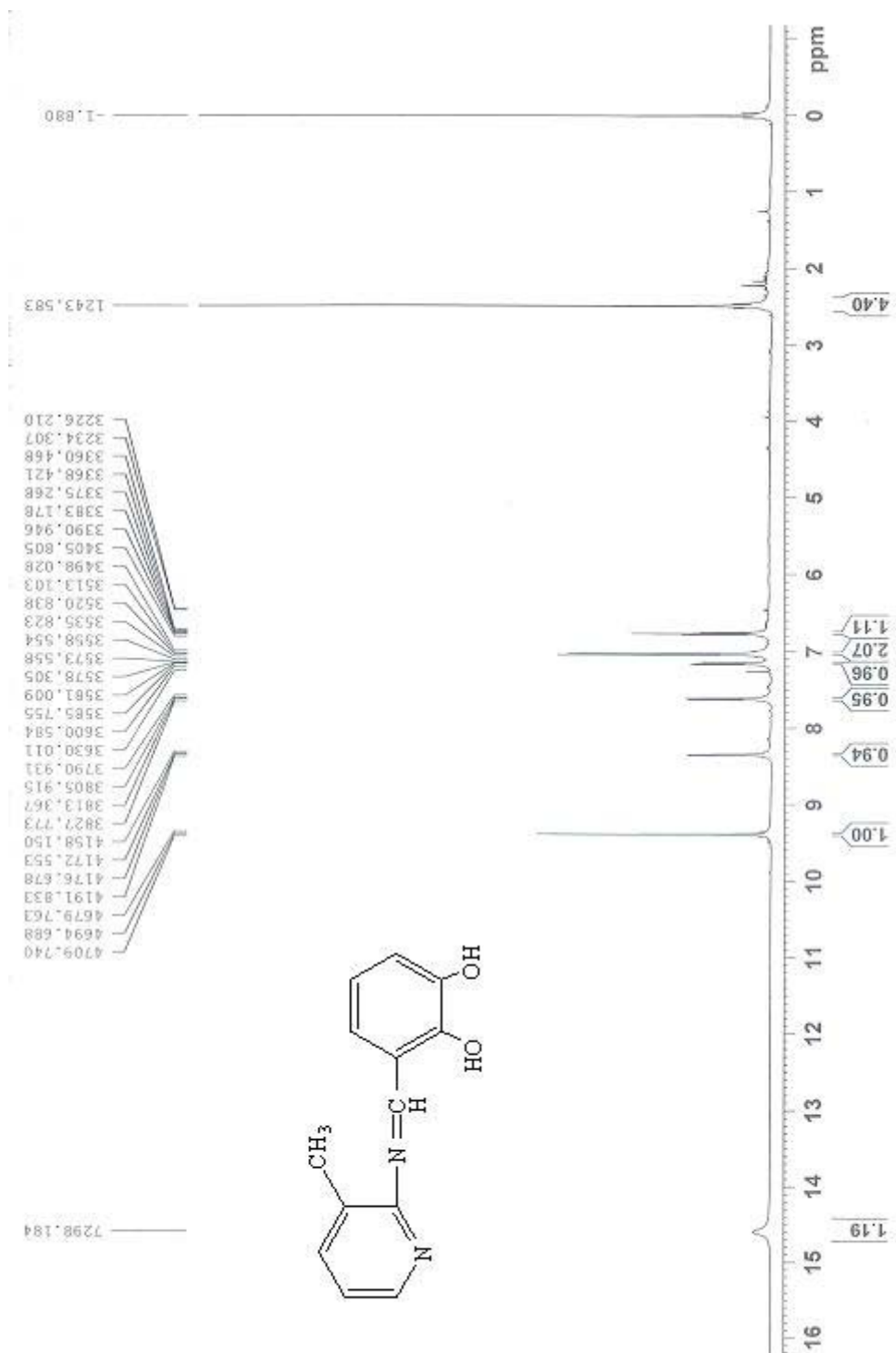
Ek 17. Bileşik (3)'ün Açılmış ^1H -NMR Spektrumu

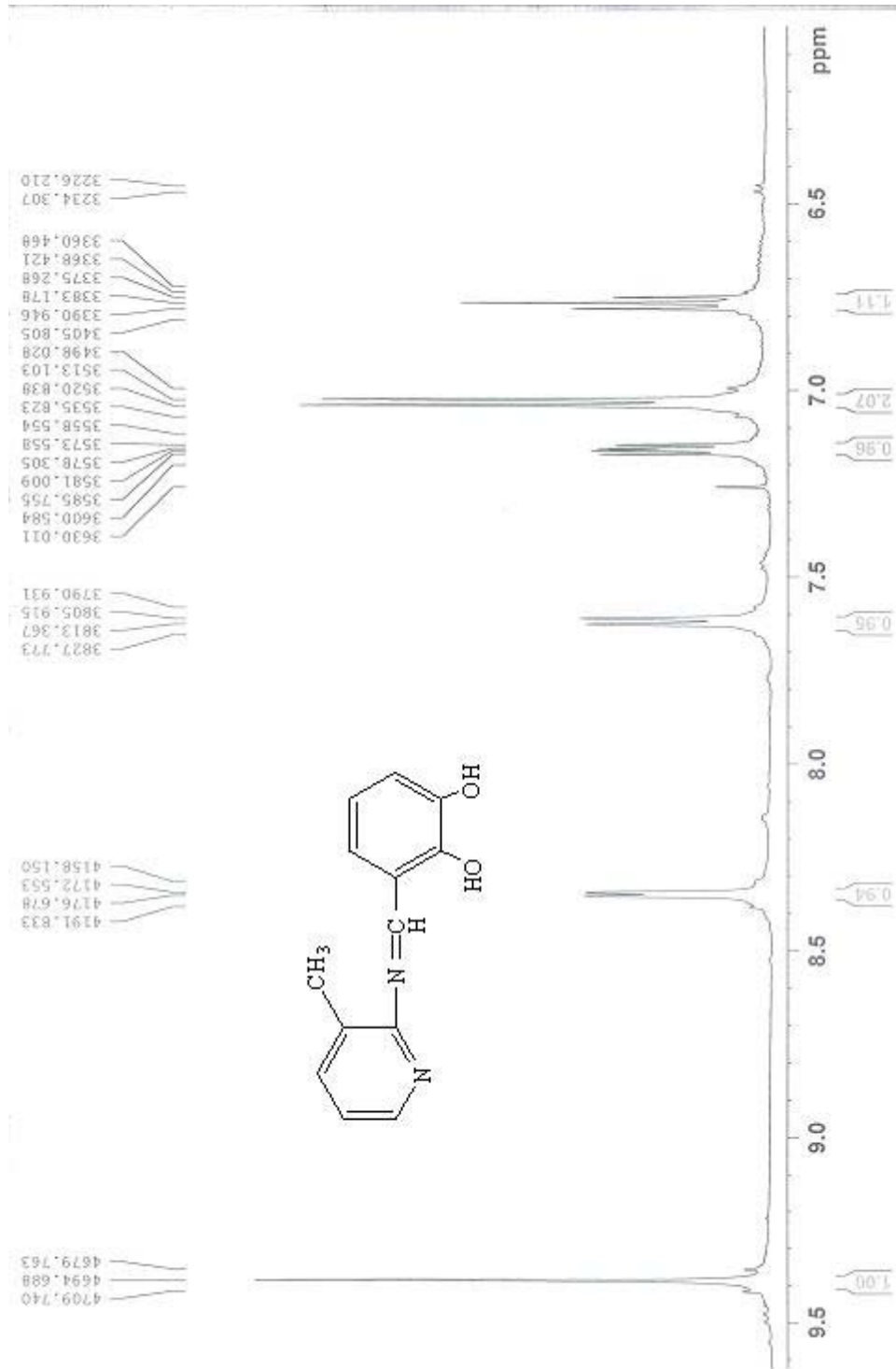
Ek 18. Bileşik (3)'ün ^{13}C -NMR Spektrumu

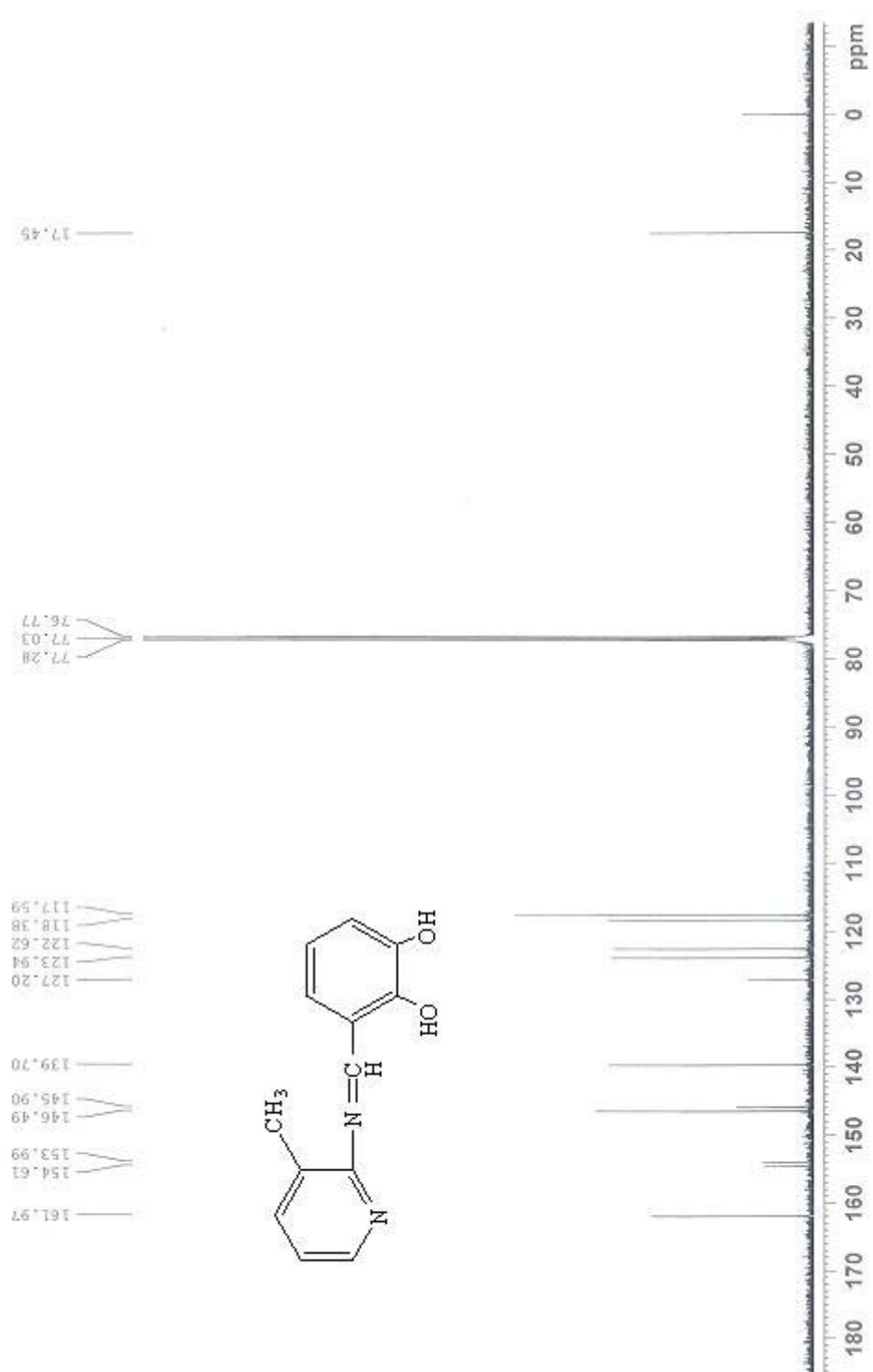
Ek 19. Bileşik (3)'ün Açılmış ^{13}C -NMR Spektrumu

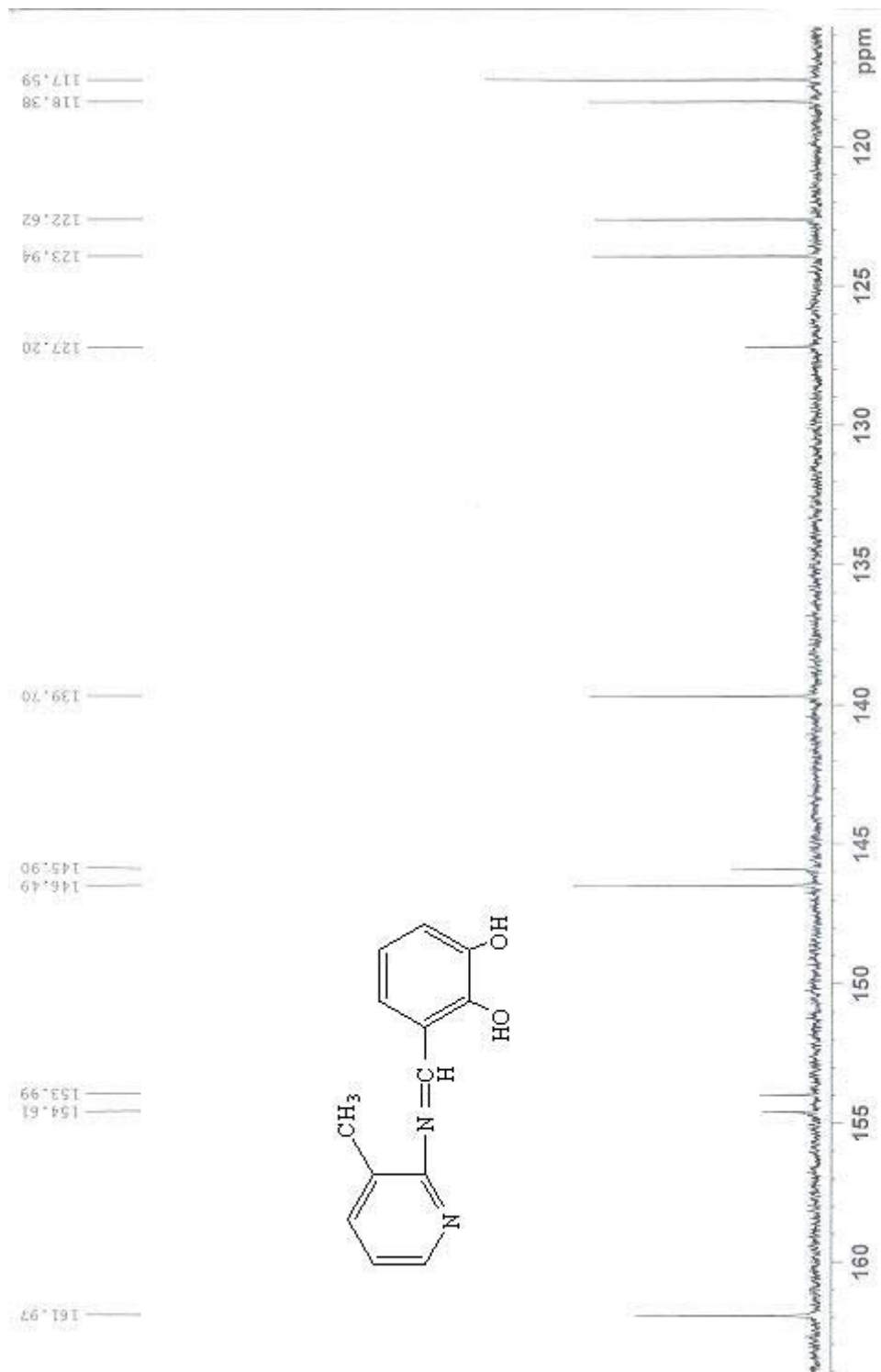
Ek 20. Bileşik (3)'ün FTIR Spektrumu



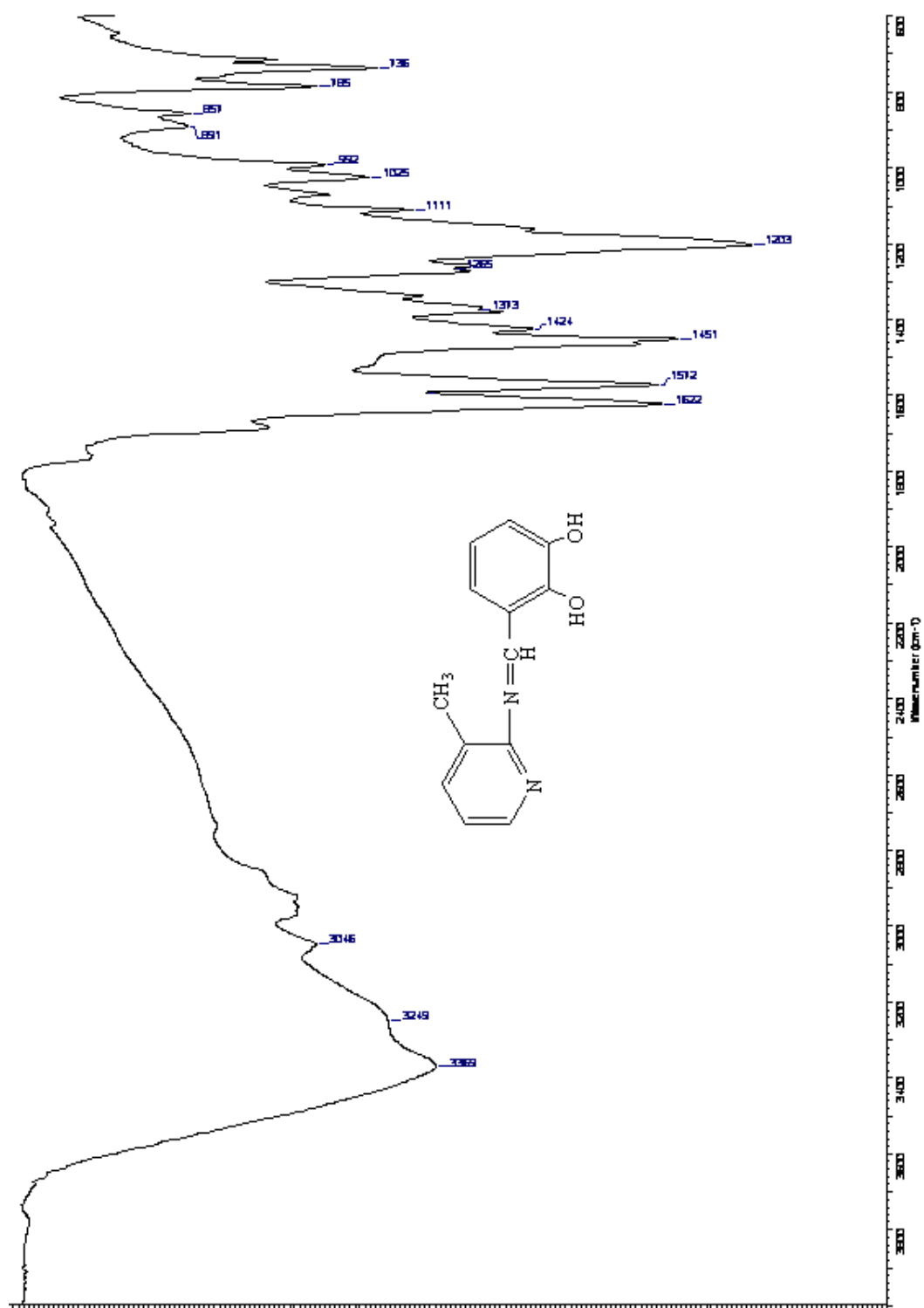
Ek 21. Bileşik (4)'ün ^1H -NMR Spektrumu

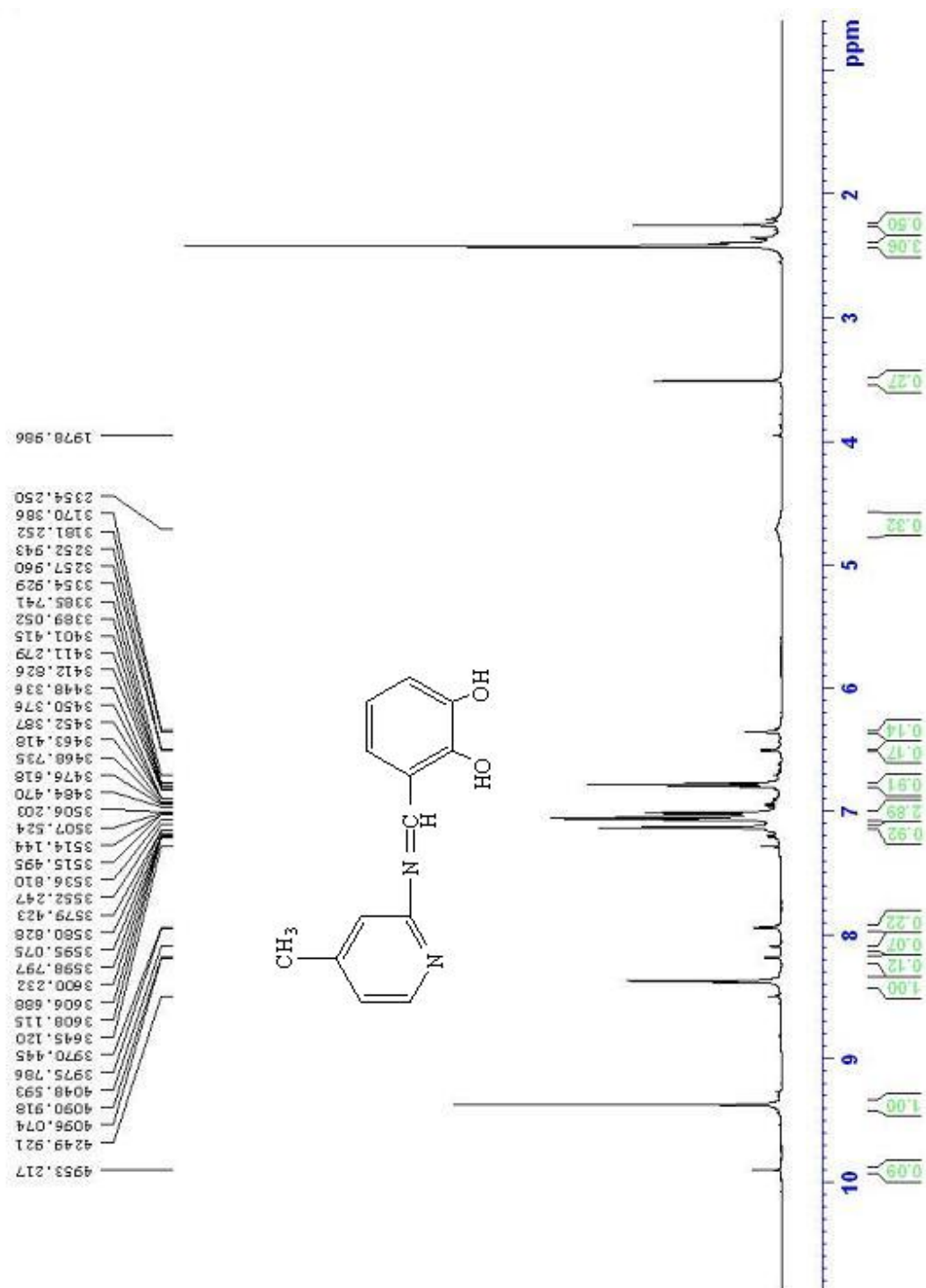
Ek 22. Bileşik (4)'ün Açılmış ^1H -NMR Spektrumu

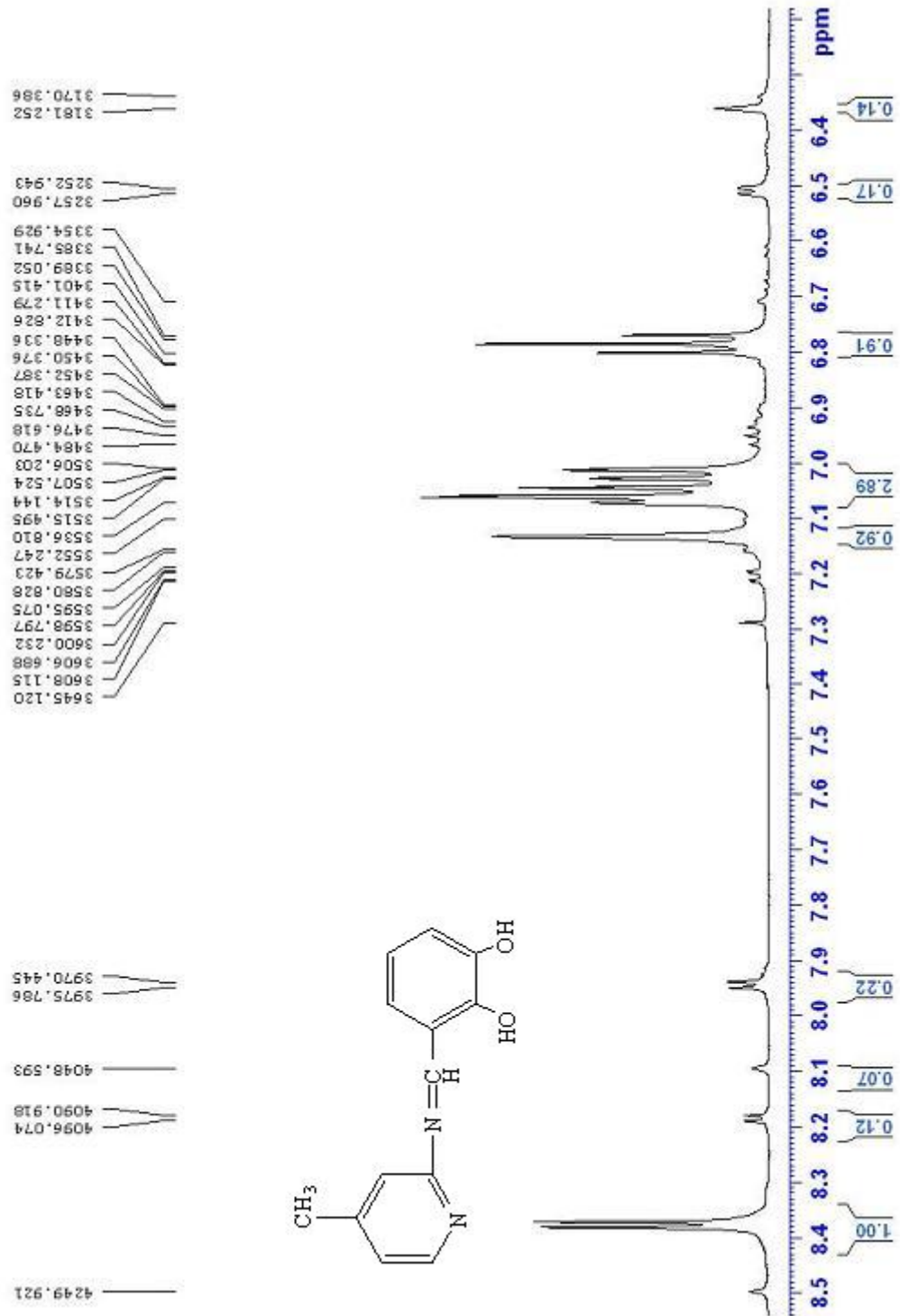
Ek 23. Bileşik (4)'ün ^{13}C -NMR Spektrumu

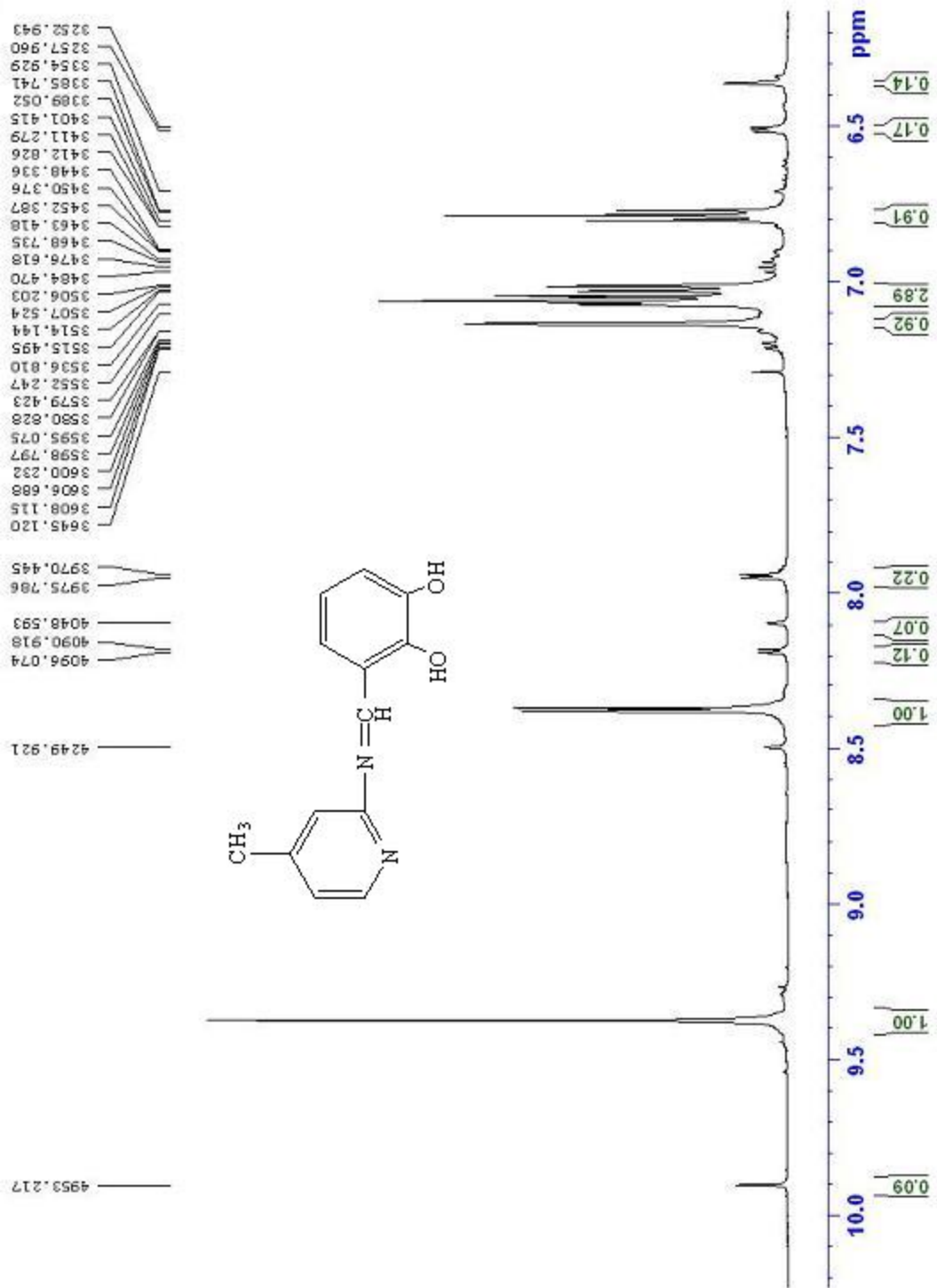
Ek 24. Bileşik (4)'ün Açılmış ^{13}C -NMR Spektrumu

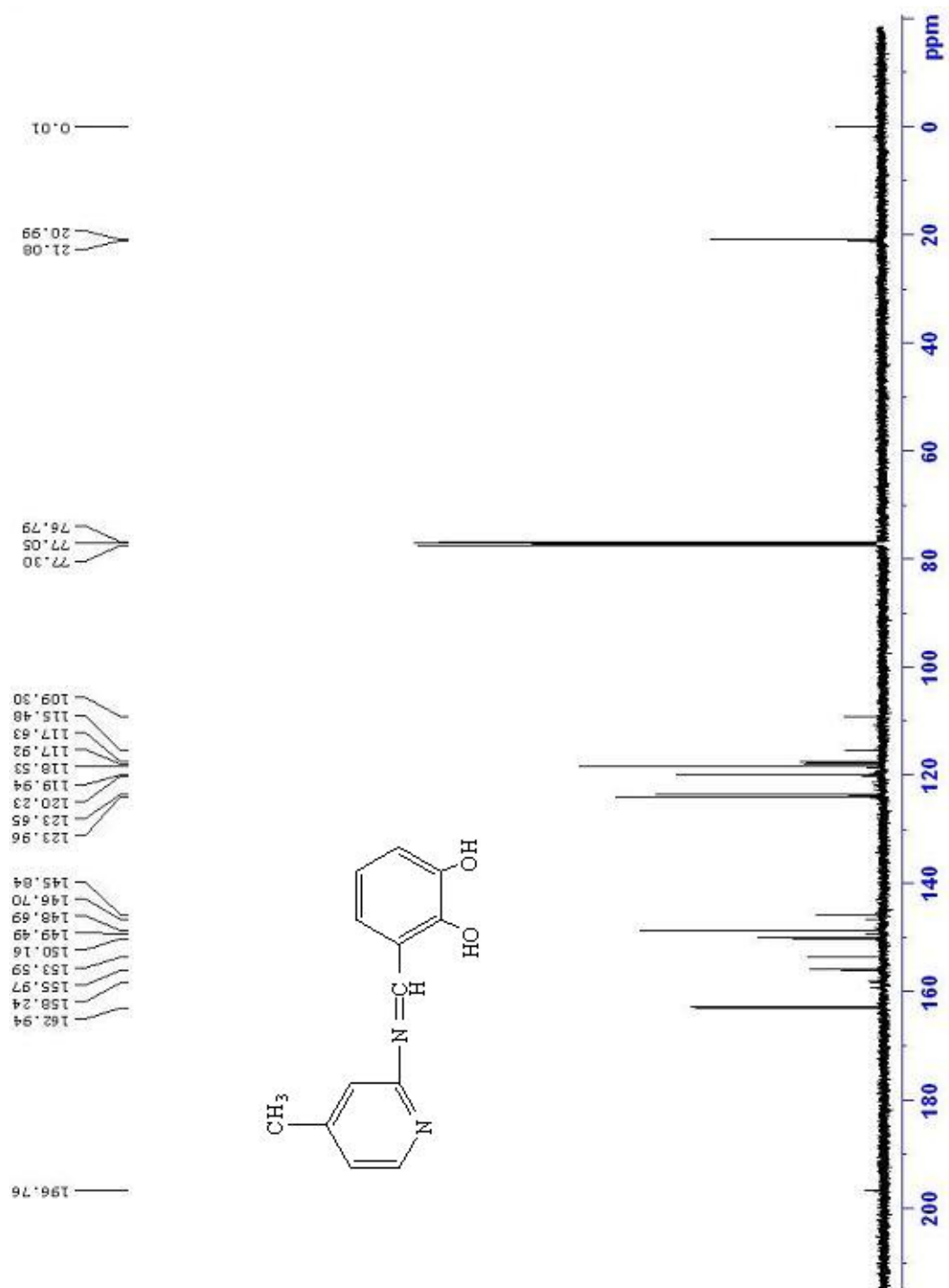
Ek 25. Bileşik (4)'ün FTIR Spektrumu

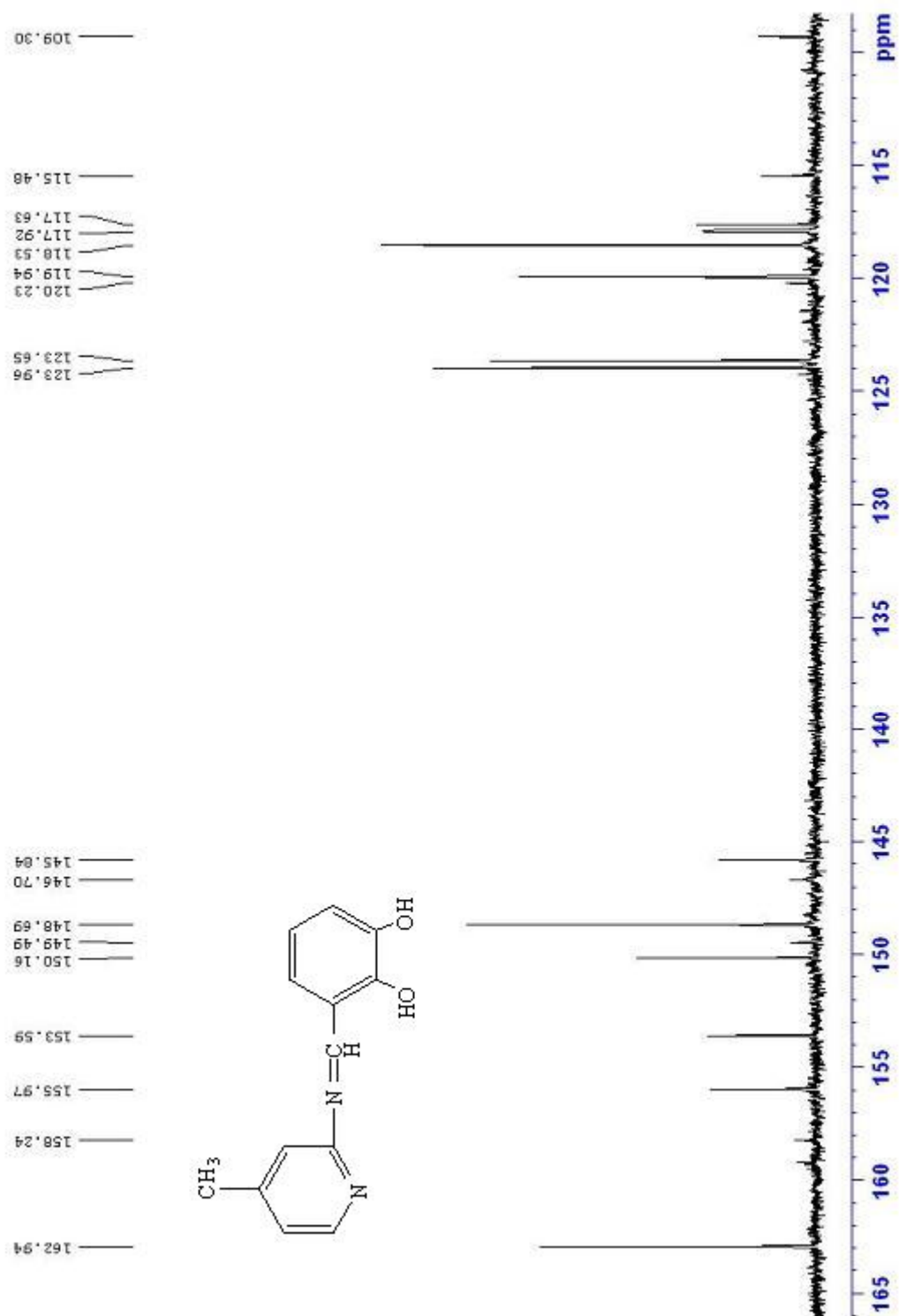


Ek 26. Bileşik (5)'in ^1H -NMR Spektrumu

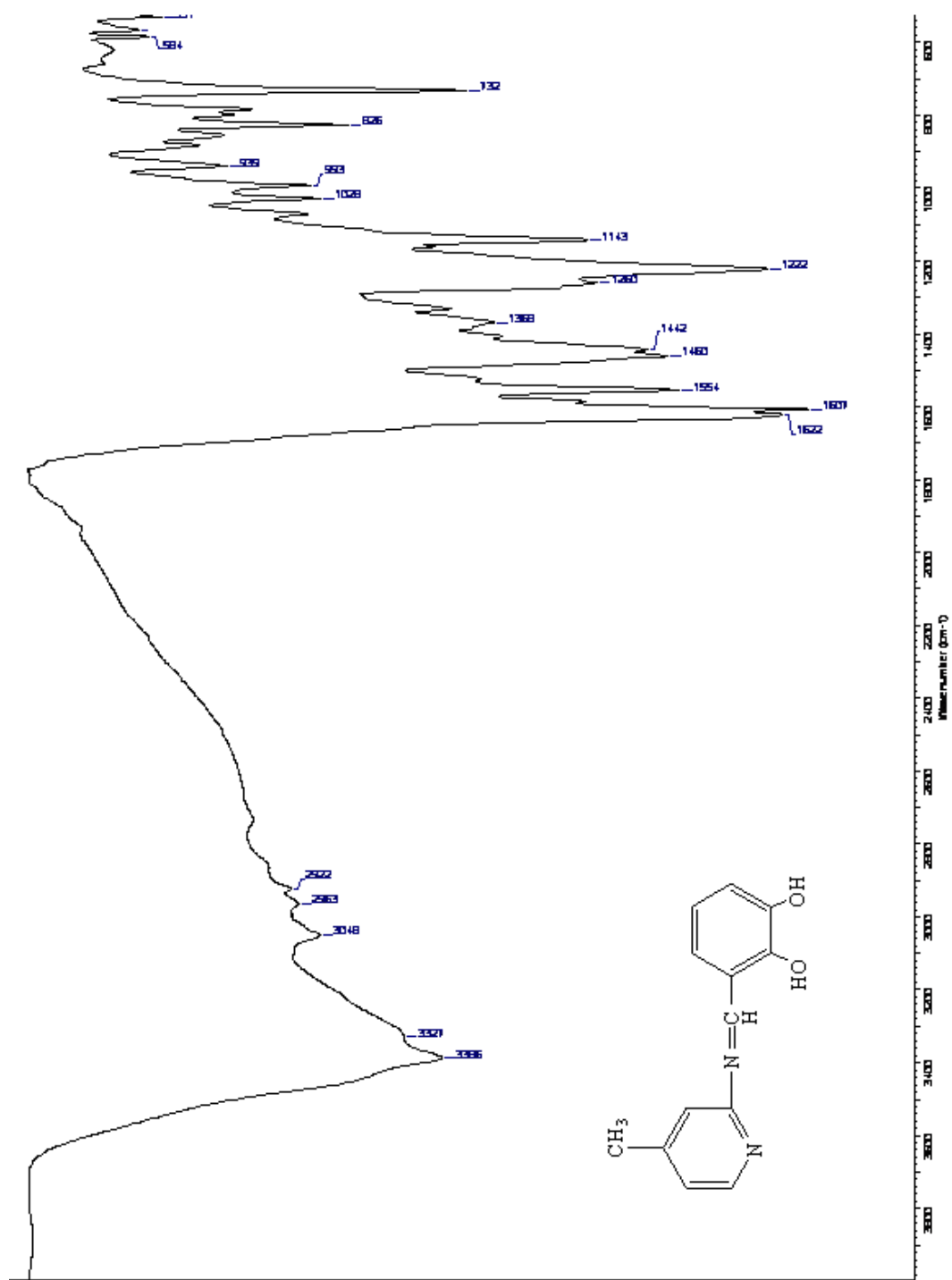
Ek 27. Bileşik (5)'in Açılmış ^1H -NMR Spektrumu

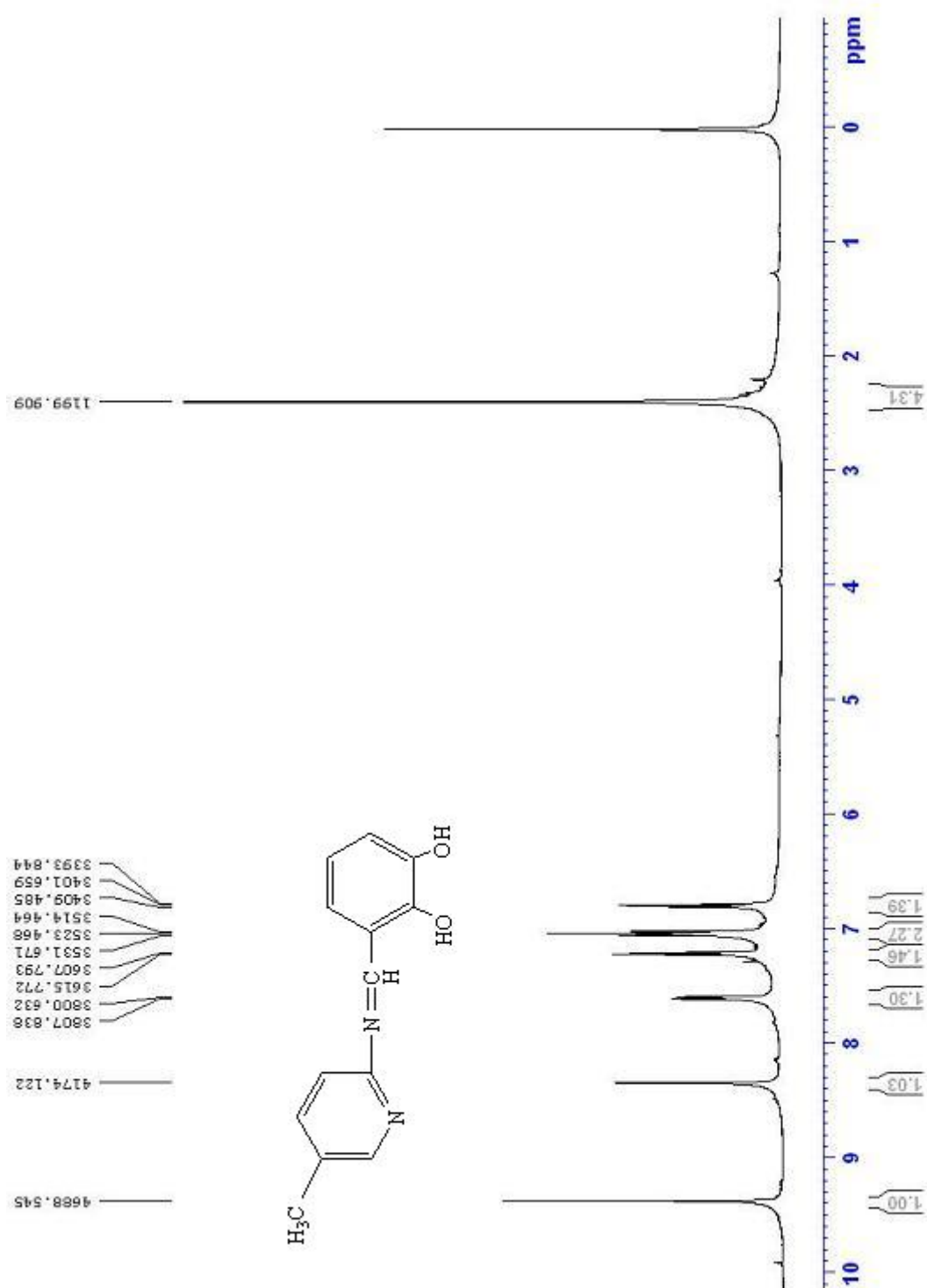
Ek 28. Bileşik (5)'in Açılmış ^1H -NMR Spektrumu

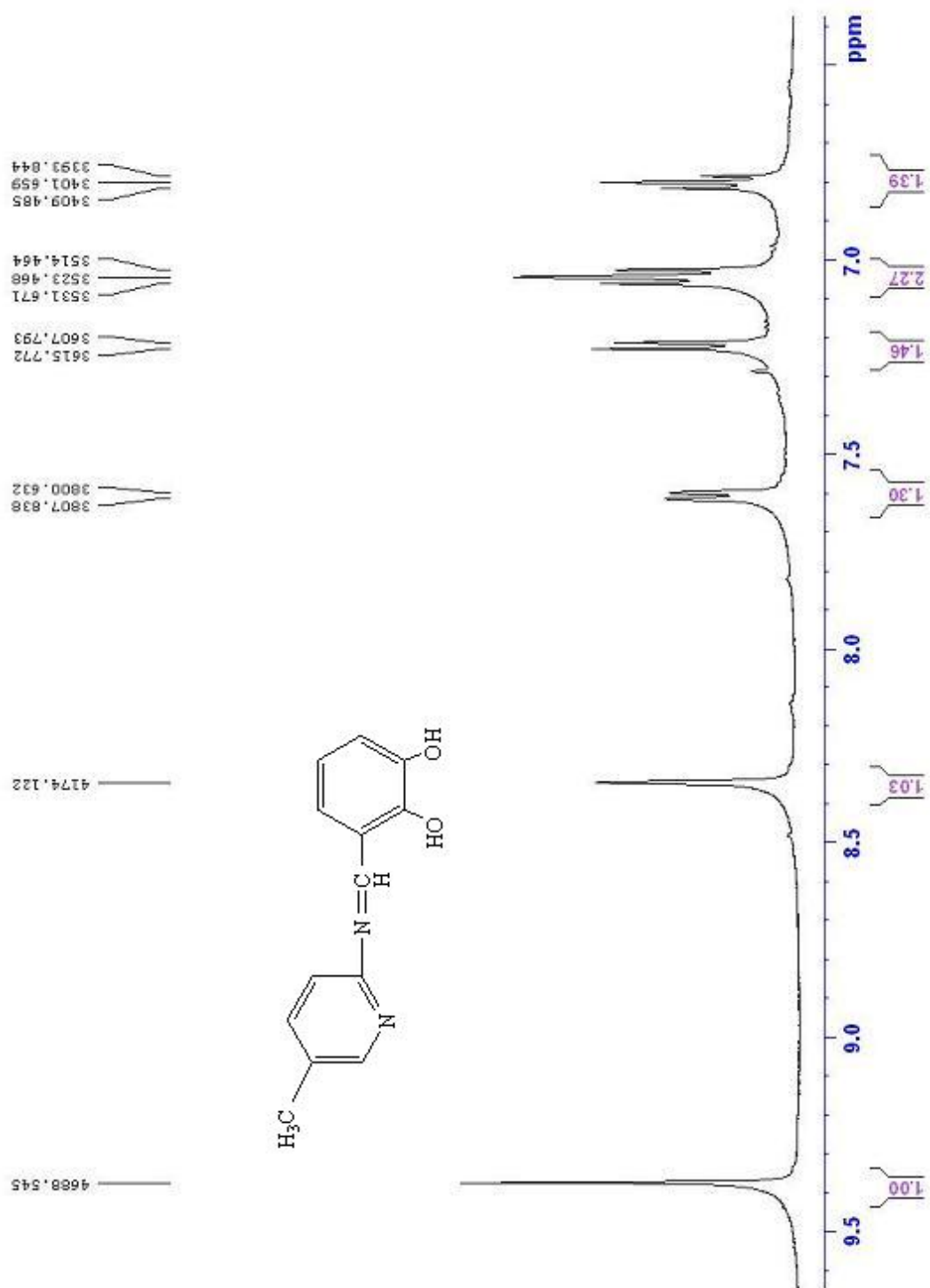
Ek 29. Bileşik (5)'in ^{13}C -NMR Spektrumu

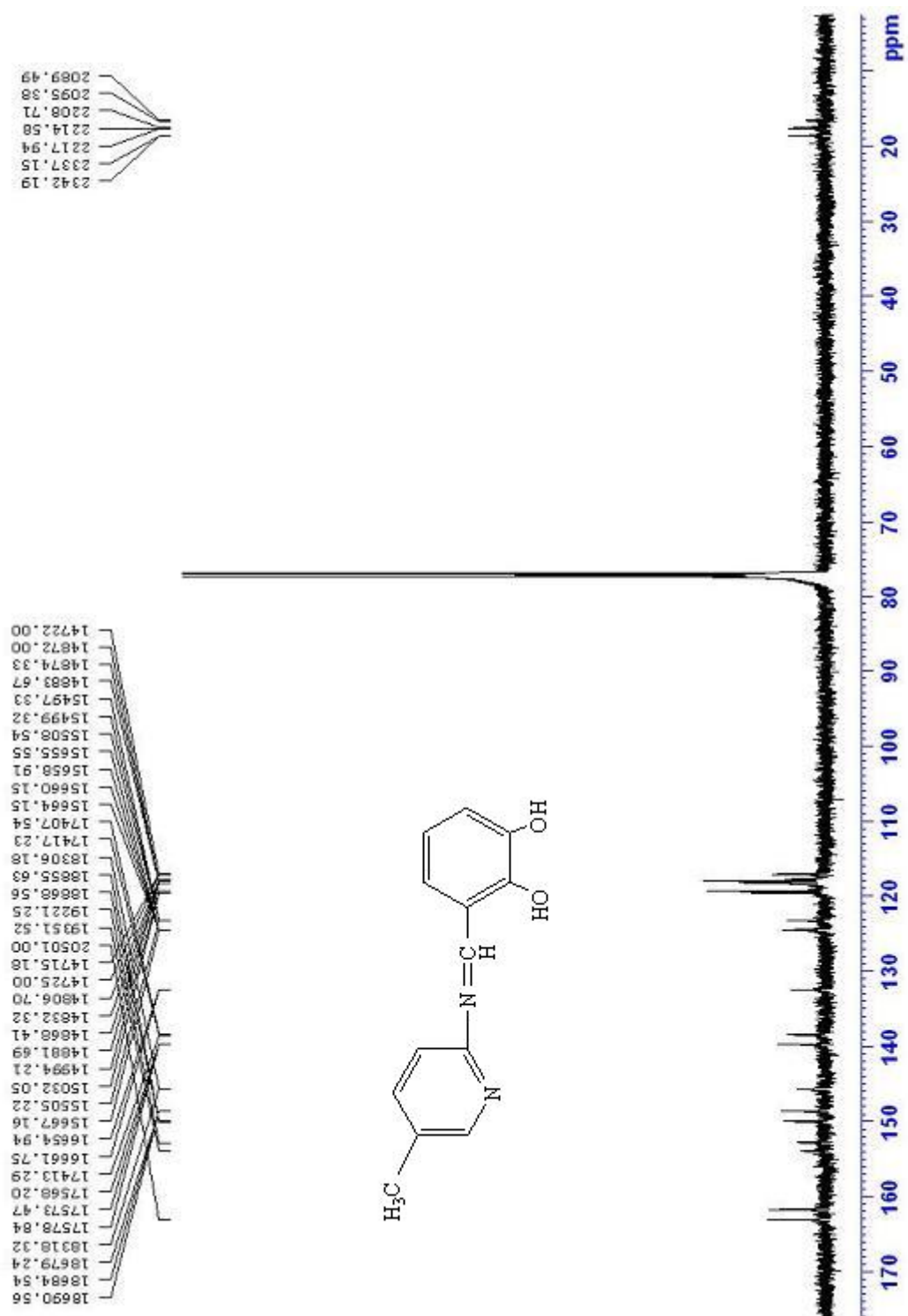
Ek 30. Bileşik (5)'in Açılmış ^{13}C -NMR Spektrumu

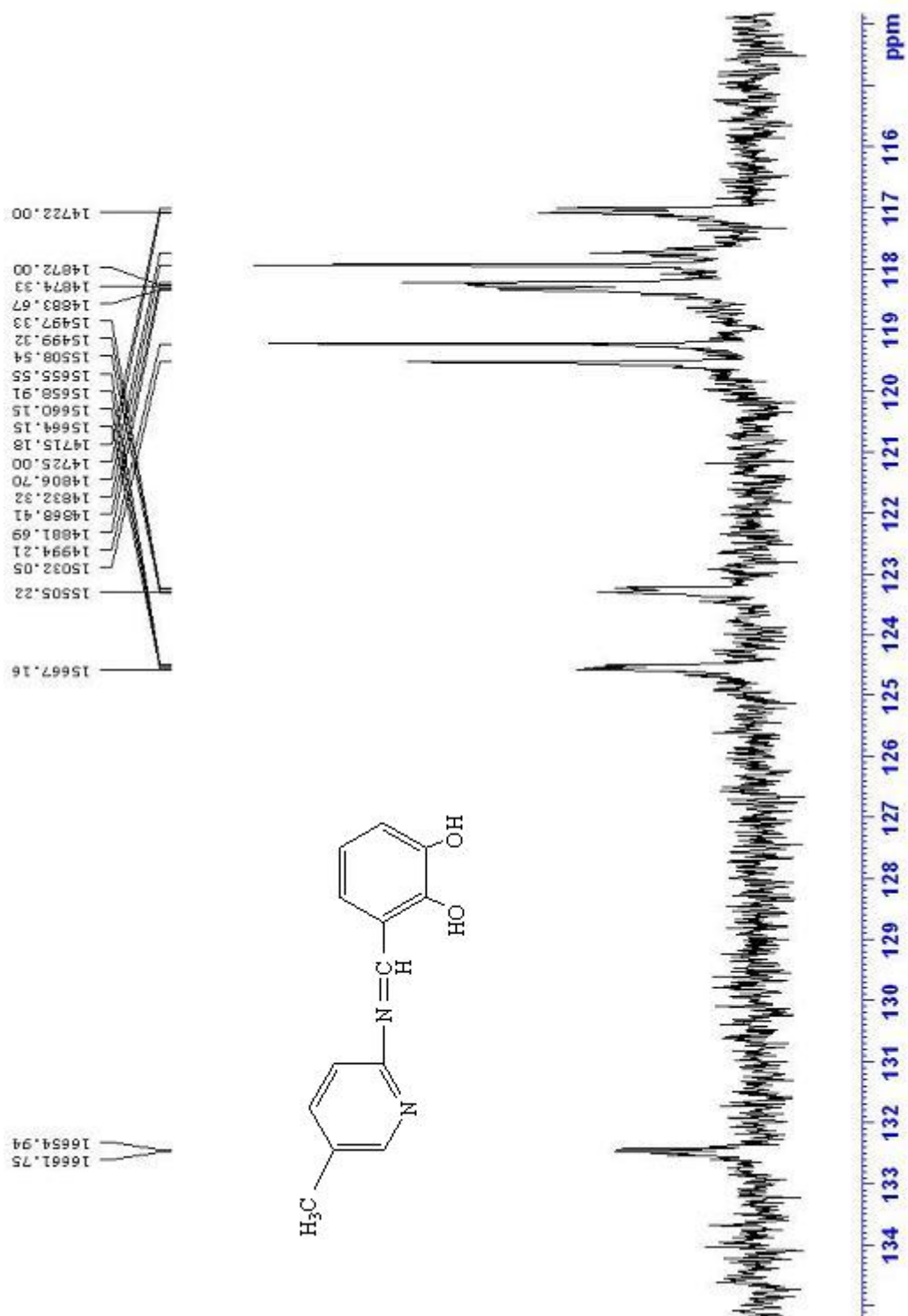
Ek 31. Bileşik (5)'in FTIR Spektrumu

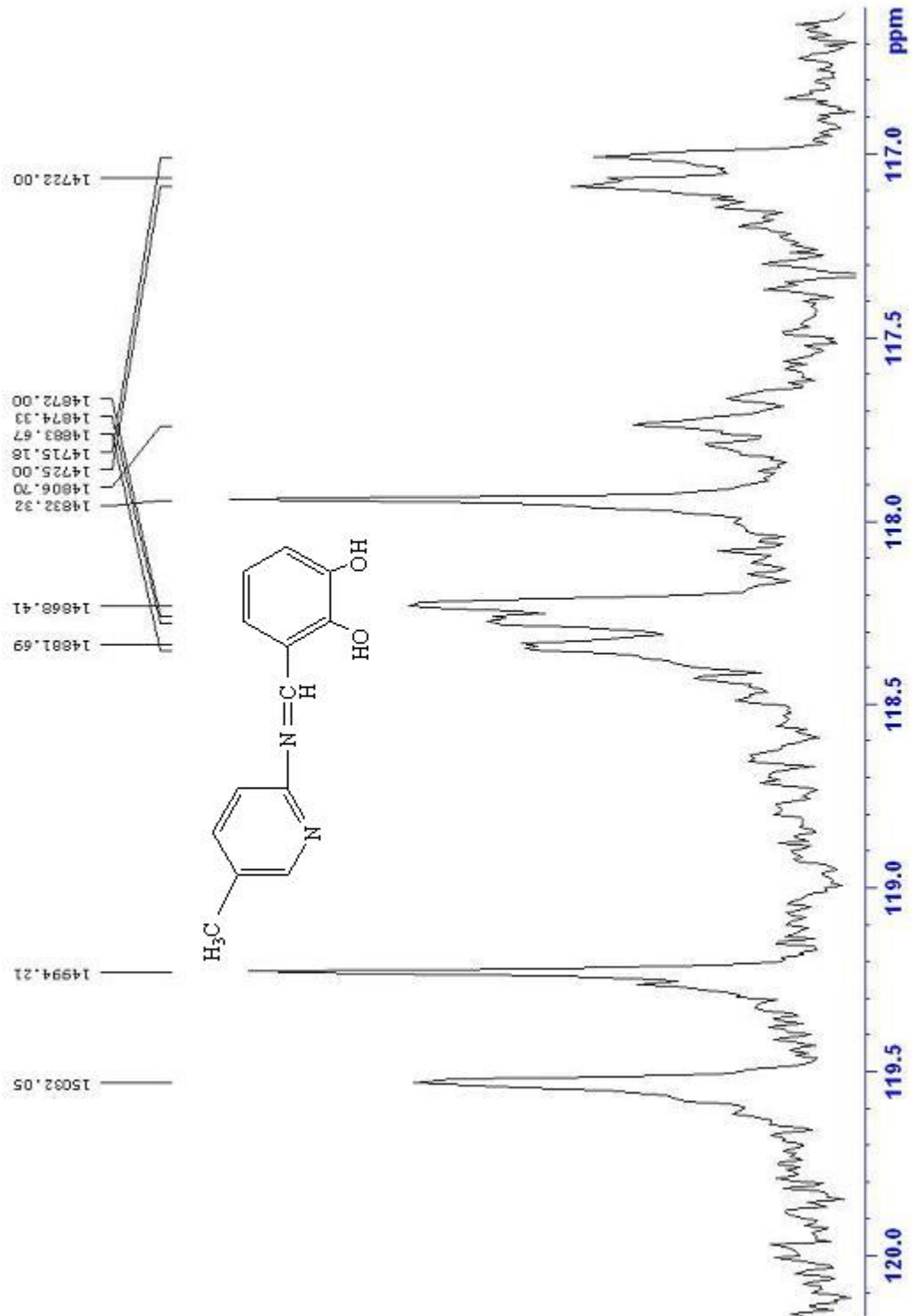


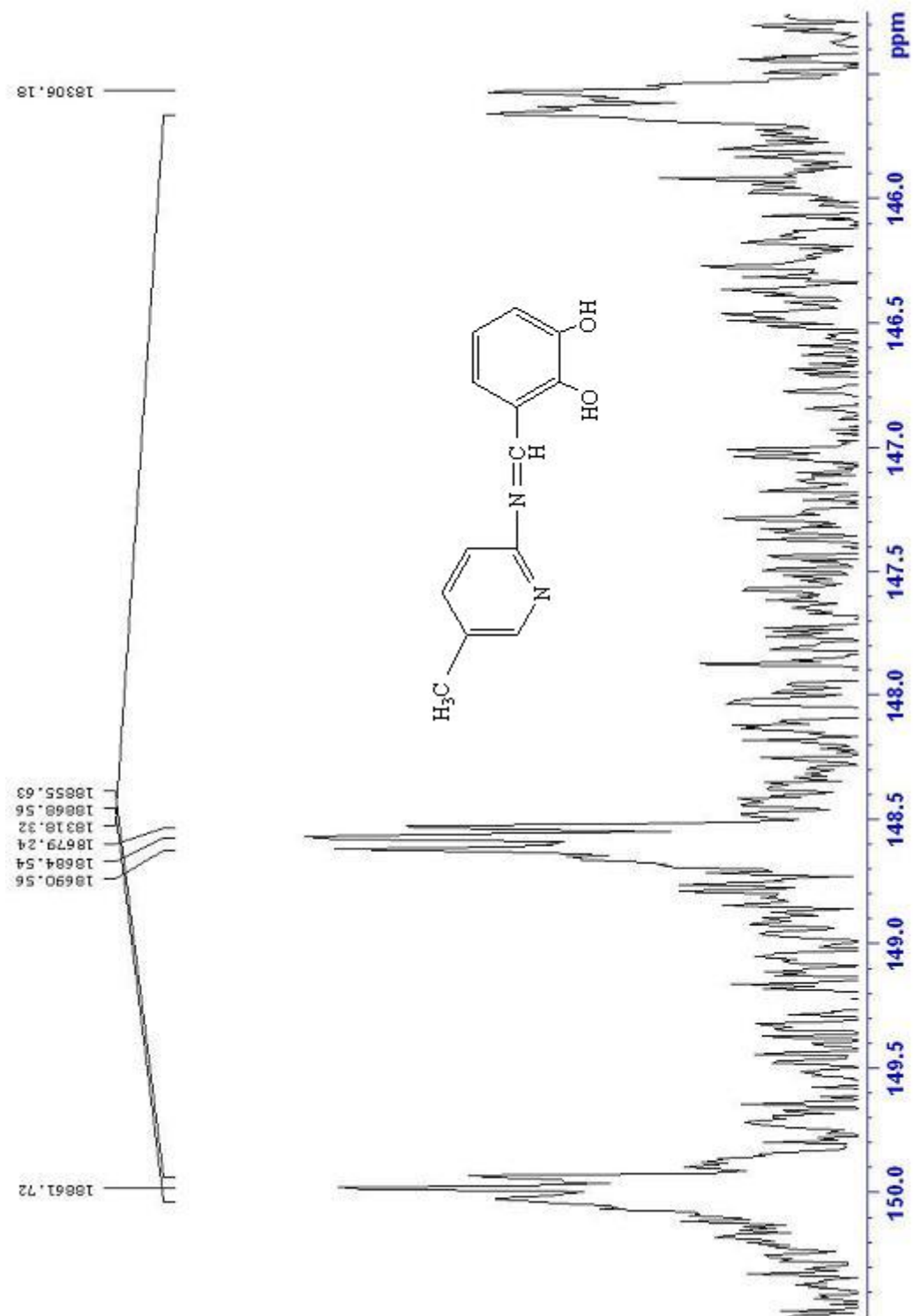
Ek 32. Bileşik (6)'nın ^1H -NMR Spektrumu

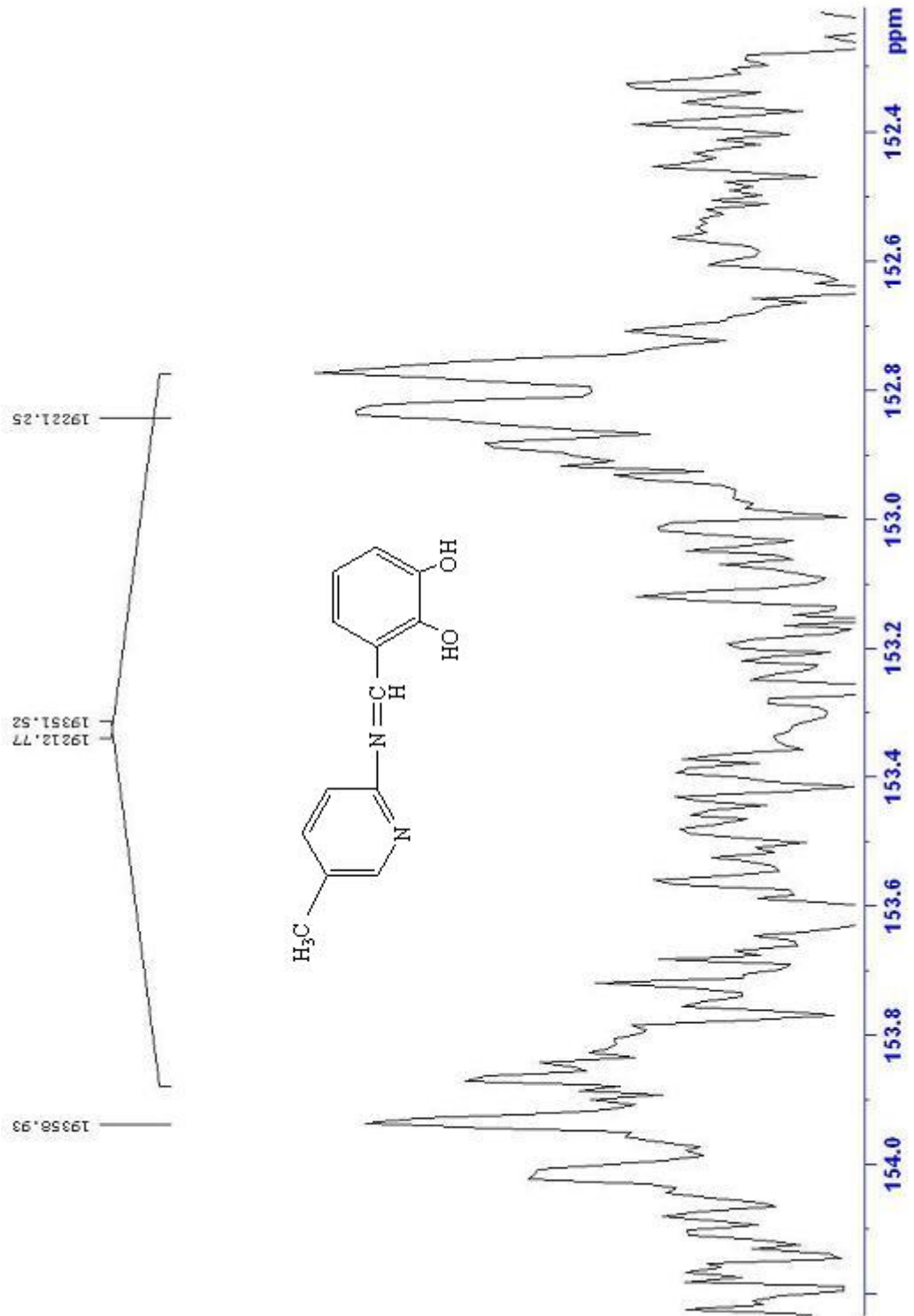
Ek 33. Bileşik (6)'nın Açılmış ^1H -NMR Spektrumu

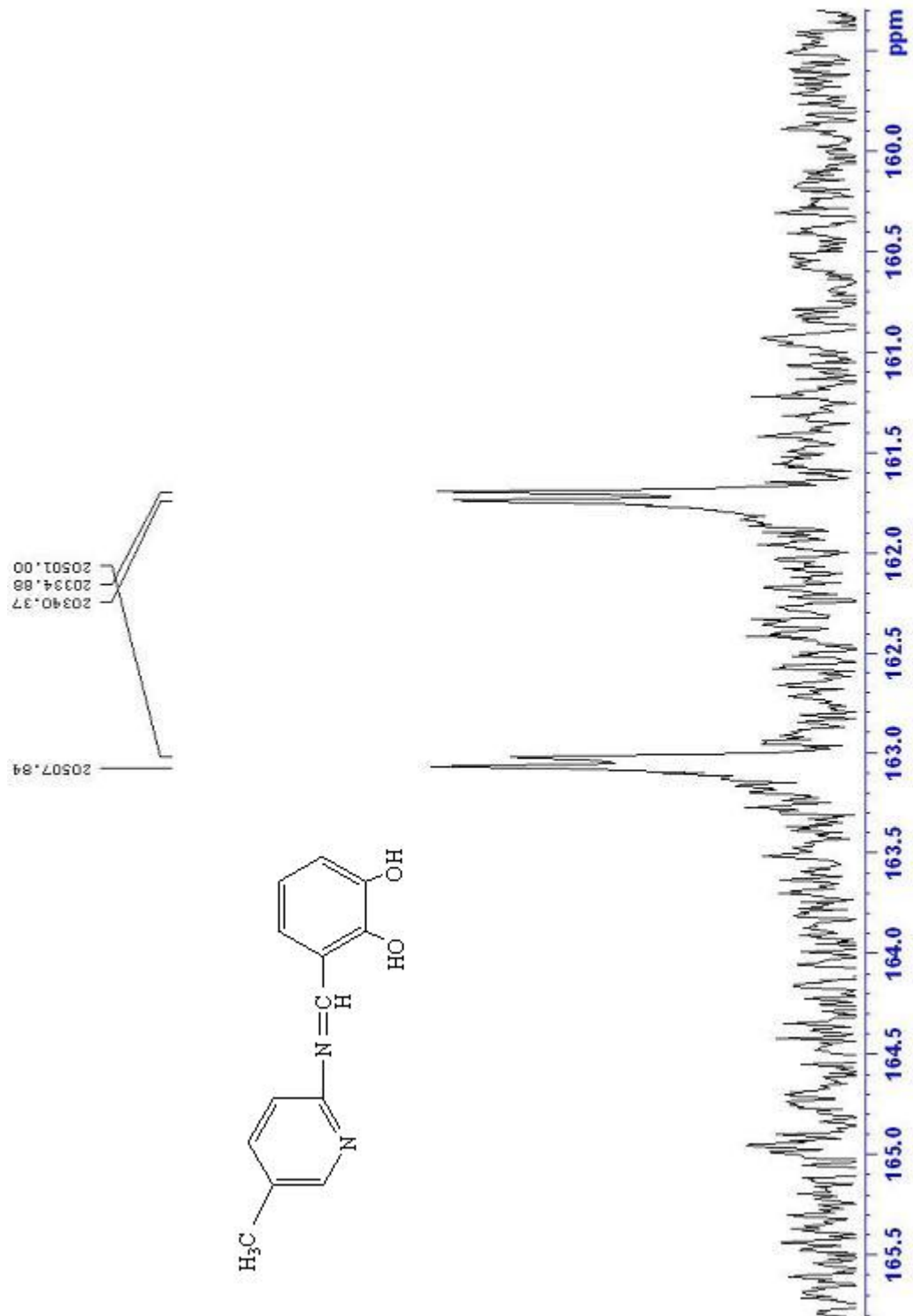
Ek 34. Bileşik (6)'nın ^{13}C -NMR Spektrumu

Ek 35. Bileşik (6)'nın Açılmış ^{13}C -NMR Spektrumu

Ek 36. Bileşik (6)'nın Açılmış ^{13}C -NMR Spektrumu

Ek 37. Bileşik (6)'nın Açılmış ^{13}C -NMR Spektrumu

Ek 38. Bileşik (6)'nın Açılmış ^{13}C -NMR Spektrumu

Ek 39. Bileşik (6)'nın Açılmış ^{13}C -NMR Spektrumu

Ek 40. Bileşik (6)'nın FTIR Spektrumu

