



**YILDIZ TEKNİK ÜNİVERSİTESİ**  
**FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ**

Hetariil-substitue azom. sent.

Yüksek Lisans Tezi

Zuhal Fidaner



16-40072

YILDIZ ÜNİVERSİTESİ  
FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ

36/85

72

**HETARİL - SUBSTİTUE  
AZOMETİN SENTEZLERİ**

YÜKSEK LİSANS TEZİ

Kim. Müh. ZUHAL FİDANER

İstanbul — 1989



YILDIZ ÜNİVERSİTESİ  
GENEL KİTAPLIĞI

YILDIZ ÜNİVERSİTESİ  
GENEL KİTAPLIĞI

R 361

Kot : ..... 85 .....  
Alındığı Yer : ..... Fen Bilimleri East. ....  
Tarih : ..... 12/12/1990 .....  
Fatura : .....  
Fiatı : ..... 20.000 TL .....  
Ayniyat No : ..... 1/28 .....  
Kayıt No : ..... 47408 .....  
UDC : ..... 54 378.242 .....  
Ek : .....

K



YILDIZ ÜNİVERSİTESİ  
FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ

1. AZOMETİNLER HAKKINDA GENEL BİLGİLER

1.1. Giriş

1.2. Nomenklatura

1.3. Azometinler

2. ÖZELLİKLERİ

2.1. Fiziksel Özellikler

2.2. Kimyasal Özellikler

2.3. Toksikolojisi

3. KİMYASAL SENTEZLERİ

3.1. Nitrojenli Azometinler

3.2. Azometinler

3.3. Azometinler

3.4. Azometinler

3.5. Azometinler

3.6. Azometinler

3.7. Azometinler

3.8. Azometinler

3.9. Azometinler

3.10. Azometinler

3.11. Azometinler

3.12. Azometinler

4. KULLANIM ALANLARI

4.1. Tarımsal Kullanım

4.2. Endüstriyel Kullanım

4.3. Kimyasal Kullanım

4.4. Kimyasal Kullanım

4.5. Kimyasal Kullanım

4.6. Kimyasal Kullanım

4.7. Kimyasal Kullanım

HETARİL - SUBSTİTUE  
AZOMETİN SENTEZLERİ

85

YÜKSEK LİSANS TEZİ

Kim.Müh.ZUHAL FİDANER

İstanbul - 1989



## İ Ç İ N D E K İ L E R

### Sayfa

|                                                                             |    |
|-----------------------------------------------------------------------------|----|
| 1. AZOMETİNLER HAKKINDA GENEL BİLGİ                                         | 1  |
| 1.1. Giriş                                                                  | 1  |
| 1.2. Mekânizma                                                              | 2  |
| 1.3. Azometin Oluşumuna Etki Eden Faktörler                                 | 5  |
| 2. ÖZELLİKLERİ                                                              | 12 |
| 2.1. Fiziksel Özellikleri                                                   | 12 |
| 2.2. Geometrik İzomerlik                                                    | 13 |
| 2.3. Tautomerlik                                                            | 16 |
| 3. ELDE EDİLME REAKSİYONLARI                                                | 18 |
| 3.1. Aldehid ve Ketonların Aminler İle Reaksiyonu                           | 18 |
| 3.2. Nitrillerin Organometalik Bileşikler İle Reaksiyonu                    | 26 |
| 3.3. Karbon-Azot Çift Bağlı Bileşiklerin Organo-metalikler İle Reaksiyonu   | 26 |
| 3.4. Aminlerin Dehidrojenasyonu İle                                         | 27 |
| 3.5. Fenollerin ve Fenol Eterlerin Nitriller İle Reaksiyonu                 | 27 |
| 3.6. Karbon-Azot Bileşiklerinin İndirgenmesi İle                            | 28 |
| 3.7. Nitroso Bileşiklerinin Etkin Hidrojen İçeren Bileşikler İle Reaksiyonu | 29 |
| 3.8. Metal Amidlerin Reaksiyonu                                             | 30 |
| 3.9. Diğer Kondenzasyon Reaksiyonları                                       | 31 |
| 4. REAKSİYONLARI                                                            | 34 |
| 4.1. Hidroliz                                                               | 34 |
| 4.2. Tuz ve Kompleks Oluşumu                                                | 35 |
| 4.3. Hidrojenasyon                                                          | 37 |
| 4.4. Primer Amin ile Reaksiyon                                              | 38 |
| 4.5. Aktif Hidrojen Bileşiklerinin Katılması                                | 38 |
| 4.6. Grignard Bileşiklerinin Katılması                                      | 40 |
| 4.7. Diğer Bileşiklerle Olan Katılmalar                                     | 41 |



|                                                                                            |    |
|--------------------------------------------------------------------------------------------|----|
| 5. MATERYAL VE YÖNTEM                                                                      | 42 |
| 5.1. Kullanılan Kimyasal Maddeler                                                          | 42 |
| 5.2. Kullanılan Cihaz ve Yardımcı Gereçler                                                 | 43 |
| 5.3. Substratların Elde Edilmesinde Kullanılan Selenyum Dioksidin Özellikleri              | 44 |
| 5.4. Selenyum Dioksidin Hazırlanması                                                       | 44 |
| 6. DENEYSEL ÇALIŞMA VE BULGULAR                                                            | 46 |
| 6.1. Genel Bilgi                                                                           | 46 |
| 6.2. Substratların Hazırlanması ve Özellikleri                                             | 46 |
| 6.2.1. Kinolin-2-karboksaldehidin Spektroskopik Analiz Verileri                            | 49 |
| 6.2.2. 6-Metilkinolin-2-karboksaldehidin Spektroskopik Analiz Verileri                     | 49 |
| 6.2.3. Kinolin-4-karboksaldehidin Spektroskopik Analiz Verileri                            | 54 |
| 6.2.4. Kinolin-8-karboksaldehidin Spektroskopik Analiz Verileri                            | 58 |
| 6.2.5. 9-Metilakridinin Spektroskopik Analiz Verileri                                      | 61 |
| 6.2.6. Akridin-9-karboksaldehidin Spektroskopik Analiz Verileri                            | 62 |
| 6.3. Reaktif Olarak Kullanılan p-Fenetidin'in Özellikleri ve Spektroskopik Analiz Verileri | 66 |
| 6.4. Azometinlerin Elde Edilmesi İçin Yapılan DeneySEL Çalışmalar                          | 69 |
| 6.5. Genel İşlem                                                                           | 71 |
| 6.6. Bulgular                                                                              | 73 |
| 6.6.1. "Bileşik I"                                                                         | 73 |
| 6.6.1.1. Bileşik I'in Spektroskopik ve Elementel Analiz Sonuçları                          | 74 |
| 6.6.2. "Bileşik II"                                                                        | 77 |
| 6.6.2.1. Bileşik II'nin Spektroskopik ve Elementel Analiz Sonuçları                        | 78 |
| 6.6.3. "Bileşik III"                                                                       | 81 |
| 6.6.3.1. Bileşik III'ün Spektroskopik ve Elementel Analiz Sonuçları                        | 82 |
| 6.6.4. "Bileşik IV"                                                                        | 85 |



|                      |                                                                    |     |
|----------------------|--------------------------------------------------------------------|-----|
| ÖZET                 | 6.6.4.1. Bileşik IV'ün Spektroskopik ve Elementel Analiz Sonuçları | 86  |
|                      | 6.6.5. "Bileşik V"                                                 | 89  |
|                      | 6.6.5.1. Bileşik V'in Spektroskopik ve Elementel Analiz Sonuçları  | 90  |
| 7. TARTIŞMA VE SONUÇ |                                                                    | 93  |
| KAYNAKLAR            |                                                                    | 100 |
| TEŞEKKÜR             |                                                                    | 103 |
| ÖZGEÇMİŞ             |                                                                    | 104 |



Yapılarının aydınlatılması infrarad, nükleer manyetik rezonans ve kütle spektral verileri ile sağlanmıştır.

**ÖZET** Son olarak, analitik saflıktaki örneklerin elemental analiz sonuçlarının hesaplanan C, H ve N değerleri ile mükemmel bir uyum içinde olduğu bulunmuştur.

N-substitue imin bileşikleri olan azometinler (Schiff bazları) boyarmaddelerin, plastiklerin, farmasötik amaçlı kimyasal maddelerin ve insektisidlerin hazırlanmasında kullanılan yararlı bileşiklerdir. Analitik Kimya açısından da önemli olan Schiff bazlarının birçok enzimatik reaksiyonda araürün olarak oluşması bu tür bileşiklerin sentezini önemli kılmıştır.

Ayrıca hetaril-substitue azometin örneklerine diğerlerine oranla literatürde daha az raslanılmaktadır. Bu nedenle çalışmamızda, bir dizi kinolin ve benzokinolin türevinden yeni hetaril-substitue azometinlerin sentezi yapılarak bu bileşik sınıfına katkıda bulunulması amaçlanmıştır.

Çalışma başlıca iki kısımdan oluşmaktadır. Birinci aşamada sentezlerde substrat olarak kullanılan hetaril-aldehidler hazırlanmıştır.

Araştırmanın özünü oluşturan son aşamada değişik konumlarda aldehid gruplarını içeren hetaril substratların p-fenetidin ile kondenzasyon reaksiyonlarından beş yeni azometin elde edilmiş, elektron-verici grupların ve azot atomunun sentezlerdeki etkisi incelenmiştir.

Elde edilen bileşiklerin, sırasıyla:

- "I": Kinolin-2-[N-(p-etoksifenil)formimidoil]
- "II": 6-Metilkinolin-2-[N-(p-etoksifenil)formimidoil]
- "III": Kinolin-4-[N-(p-etoksifenil)formimidoil]
- "IV": Kinolin-8-[N-(p-etoksifenil)formimidoil]
- "V": Akridin-9-[N-(p-etoksifenil)formimidoil]



yapılarının aydınlatılması infrared, nükleer manyetik rezonans ve kütle spektral verileri ile sağlanmıştır.

**ABSTRACT** Son olarak, analitik saflıktaki örneklerin elementel analiz sonuçlarının hesaplanan C, H ve N değerleri ile mükemmel bir uyum içinde olduğu bulunmuştur.

Acetophenones (Schiff's bases) which are N-substituted imines are useful compounds in the preparation of dyes, plastics, pharmaceuticals and insecticides. Having analytical significance, Schiff bases occur as intermediates in many enzymatic reactions so their formation is of great interest.

Further, the literature indicates that variety of heteraryl-substituted ones has been rarely reported among the other acetophenones. Hence in our study, some heteraryl-substituted acetophenones have been synthesized from a series of quinoline and hexahydroquinoline derivatives for the purpose of bringing about new members to that class of compounds.

The research has been taking place mainly two steps. The heteraryl-aldehydes used as substrates in the synthesis has been prepared in the first part of the study.

In the final step which is the base part of the research, five new acetophenones have been obtained by condensing p-phenetidine with heteraryl substrates containing aldehyde groups at different positions in the analogous molecules. In addition to this, the effects of electron-releasing groups and donor nitrogen atoms on the synthesis of said compounds have been investigated.

Structural assignments of products, respectively:

"I": Quinoline-2-[N-(p-ethoxyphenyl)formylidoyl]

"II": 6-Methylquinoline-2-[N-(p-ethoxyphenyl)formylidoyl]

"III": Quinoline-4-[N-(p-ethoxyphenyl)formylidoyl]



"IV": Quinoline-8-[N-(p-ethoxyphenyl)formimidoyl]

"V": Acridine-9-[N-(p-ethoxyphenyl)formimidoyl]

## ABSTRACT

have been supported by infrared, nuclear magnetic resonance and mass spectral data.

Azomethines (Schiff's bases) which are N-substituted imines are useful compounds in the preparation of dyes, plastics, pharmaceuticals and insecticides. Having analytical significance, Schiff bases occur as intermediates in many enzymatic reactions so their formation is of great interest.

Further, the literature indicates that variety of hetaryl-substituted ones has been rarely reported among the other azomethines. Hence in our study, some hetaryl-substituted azomethines have been synthesized from a series of quinoline and benzoquinoline derivatives for the purpose of bringing about new members to that class of compounds.

The research has been taking place mainly two steps. The hetaryl-aldehydes used as substrates in the syntheses has been prepared in the first part of the study.

In the final step which is the base part of the research, five new azomethines have been obtained by condensing p-phenetidine with hetaryl substrates containing aldehyde groups at different positions in the analogous molecules. In addition to this, the effects of electron-releasing groups and donor nitrogen atoms on the syntheses of said compounds have been investigated.

Structural assignments of products, respectively:

"I": Quinoline-2-[N-(p-ethoxyphenyl)formimidoyl]

"II": 6-Methylquinoline-2-[N-(p-ethoxyphenyl)formimidoyl]

"III": Quinoline-4-[N-(p-ethoxyphenyl)formimidoyl]



"IV": Quinoline-8-[N-(p-ethoxyphenyl)formimidoyl]

"V": Acridine-9-[N-(p-ethoxyphenyl)formimidoyl]

have been supported by infrared, nuclear magnetic resonance and mass spectral data.

Finally, elemental analyses results of the analytical samples have been found in an excellent agreement with the calculated values of C, H and N.



## 1. AZOMETİNLER HAKKINDA GENEL BİLGİ

### 1.1. GİRİŞ [1-3,5]

Genel olarak karbonil bileşiklerinin primer amin, hidroksilamin, semikarbazid ve substitue-hidrazin gibi azot içeren bazik maddelerle olan kondenzasyon reaksiyonları organik kimyanın önemli bir alanını oluşturmaktadır. Bu bazik maddeler karbonil bileşiklerini karakterize eden türevlerin sentezlerinde kullanıldıkları için karbonil reaktifleri olarak adlandırılmaktadırlar. Bir karbonil bileşiğindeki  $=O$ 'nun basitçe  $=NH$  ile izoelektronik yerdeğişimi  $\text{>C=NH}$  ve onun N-substitue türevlerini verir.

Genel bir sınıflandırma ile iminler adı altında toplanan aldiminler ve ketiminler,  $RCH=NR^1$  ve  $RR^1C=NR^2$ , aldehid ve ketonların primer aminlerle kondenzasyonundan meydana gelen bileşikler olup yukarıdaki iskelete uymakta ve bunun N-substitue türevini oluşturmaktadırlar. Bu genel formüllerdeki R,  $R^1$  ve  $R^2$  bileşiğin niteliğine göre alkil, aril substituentleri veya hidrojen olabilir. Karbonil grubu  $\text{>C=O}$  nun benzeri olan  $\text{>C=N-}$  bağlanışı için "azometin grubu" deyiimi kullanıldığından bu tür bileşiklere "azometinler" de denilir. Bu sınıfı oluşturan bileşikler, özellikle N-substitue iminler, ilk defa 1864 yılında Schiff tarafından bulunduğu için daha yaygın bir kullanışla "Schiff bazları" olarak adlandırılırlar.

İminler genellikle türetildikleri aldehid veya ketonun ismine -imin kelimesi eklenerek veya -aldimin ve -ketimin son ekleri kullanılarak adlandırılırlar. Örneğin:

$CH_3CH=NCH_3$ , asetaldehid metilimin veya N-metilasetaldimin şeklinde adlandırılır.



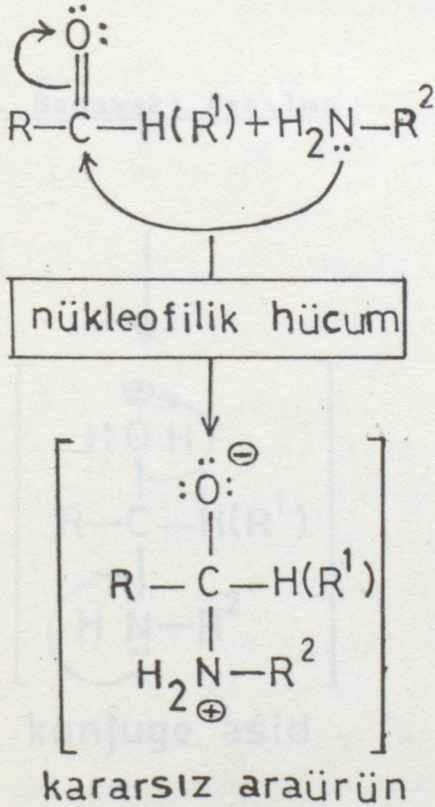
Anilinden türeyen iminler için bazen "anil" ismi de kullanılır. Örneğin  $\text{Ph}_2\text{C}=\text{NPh}$  nin ismi "benzofenon anil"dir. Bu nedenle bu tür bileşikler "aniller" genel ismi ile de belirtilebilirler.

Özellikle karışık yapıdaki aminlerden türeyen veya amindeki fonksiyonel bir grubun vurgulanması istenilen bileşikler,  $\text{PhCH}=\text{N}-\text{C}_6\text{H}_4\text{SO}_3\text{H}$  N-benzilidensulfanilikasid'de olduğu gibi, aldehid veya keton kısmı bir substituent gibi ele alınıp "iliden" son eki kullanılarak adlandırılırlar.

## 1.2. MEKANİZMA [2,4]

İminlerin genel oluşum mekanizması iki basamaklı bir katılma-ayrılma mekanizmasıdır:

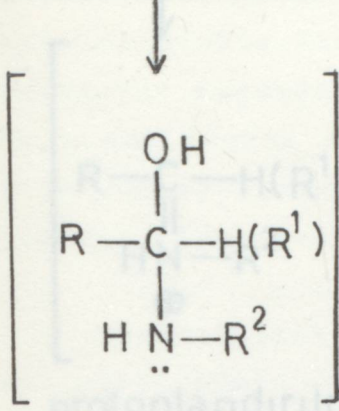
### I. Basamak: Katılma



Azot üzerindeki ortaklanmamış elektron çifti nedeniyle primer amin bir nükleofil gibi davranır. Reaksiyonun ilk basamağı, karbon-oksijen pi bağının kendiliğinden ayrılmasıyla karbonil karbonuna nükleofilik bir hücumdur. Bunun sonucu olarak asidik bir amonyum grubu ile bazik alkoksid anyonu oluşturulur.



proton transferi

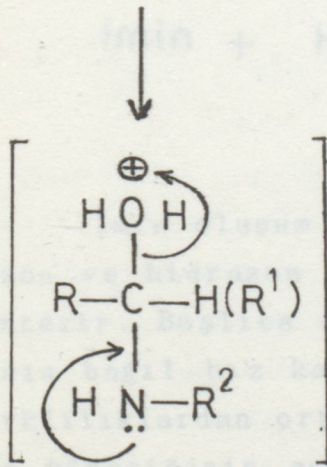


karbinolamin  
araürünü

çözücüden proton  
transferi

Azottan oksijene protonun geçişi hızla olur ve oluşan karbinolamin orta derecede kararlı bir ara üründür.

## II. Basamak: Ayrılma

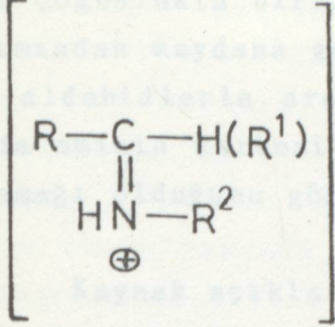


konjuge asid

Karbinolamin araürününün hem azot ve hem de oksijen atomu hafifçe baziktir. Oksijenin protonlandırılması ile bir konjuge asid oluşturulur. Protonlandırılmış karbinolamin iyi bir ayrılan grup olan suyu içerir. Bu nedenle molekülden suyun ayrılmasıyla bölünür. Aynı anda azottaki ortaklanmamış elektronlar kullanılarak bir karbon-azot pi bağı oluşturulur.



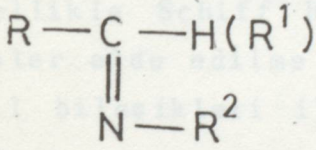
suyun ayrılması



protonlandırılmış

imin

çözücüye proton transferi



imin + H<sub>2</sub>O

Oluşan protonlandırılmış imin hızla bir proton kaybeder.

Reaksiyon ürünü olarak imin meydana gelir.

İmin oluşum mekanizması temel olarak oksim, semikarbazon ve hidrazon oluşum mekanizmaları ile büyük benzerlik gösterir. Başlıca farklar, genel katılma-ayrılma mekanizmasının bağlı hız katsayılarındaki veya denge sabitlerindeki farklılıklardan ortaya çıkar. Bu farklılıklar imin oluşumunun kinetiğinin açıklanmasına ve sonuçların yorumlanmasına yardım eder. Örneğin Schiff bazı oluşumundaki karbinolamin araürünü oksim veya semikarbazon oluşumundaki araürünlerden çok daha az kararlıdır. Bu araürün hızla ya reaktanlara ya da ürünlere dönüşür. Ürünlere veya reaktanlara dönüşüm reak-

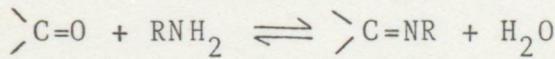


siyonları birbiri ile yarış halindedirler. Bu durum genellikle düşük kararlı-hal konsantrasyonlarında görülür. İmin oluşumu veya hidroliz reaksiyonlarının deneysel hız katsayıları çoğunlukla birkaç tane hız ve/veya denge sabitinin karışımından meydana gelir. Yapılan kinetik çalışmalar aromatik aldehidlerle aromatik aminler arasındaki kondenzasyonlarda aminin karbonil grubuna katılma basamağının hız-tayin basamağı olduğunu göstermiştir.

Kaynak açıklamalarına göre Schiff bazlarının oluşumunun ultraviyole ışık altında hızlandığı görülmüştür. Bu olayda aldehidin bir kısmı ışık yardımıyla kendisine karşı gelen aside otooksidasyona uğramakta ve oluşan asid kondenzasyon reaksiyonunda katalizör görevini üstlenmektedir.

### 1.3. AZOMETİN OLUŞUMUNA ETKİ EDEN FAKTÖRLER[6]

Azot atomuna substituent bağlanmış olması iminlerin termodinamik kararlılıklarını hissedilir derecede arttırır. Genellikle Schiff bazları olarak adlandırılan N-substitue iminler elde edilme yöntemlerinden de görüleceği üzere karbonil bileşikleri ile primer aminlerin kondenzasyon ürünüdür:

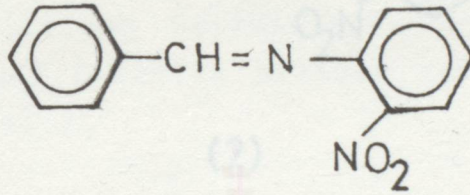


Bu reaksiyon tersinir olup denge, reaksiyonun bitimine yakın meydana gelir. Reaksiyon azot atomuna komşu ve en az bir çift ortaklanmamış elektron içeren elektronegatif bir atom bulunduran bir aminle (hidroksilamin, semikarbazid ve hidrazin gibi) yapıldığında, denge kolaylıkla tamamlanır ve ürün rahatlıkla izole edilebilir. Buradan da görüleceği üzere aminlerin reaktivitesi onların bazlık kuvvetine ya da daha doğru bir deyişle nükleofilliklerine paraleldir. Örneğin aromatik aminler n-butiraldehid ile kondenzasyon yaptıkları zaman sadece Schiff bazlarını oluşturmazlar, yapılan araştırmalara göre reaksiyon ortamından enamin yapısında dimerler



de izole edilmiştir.

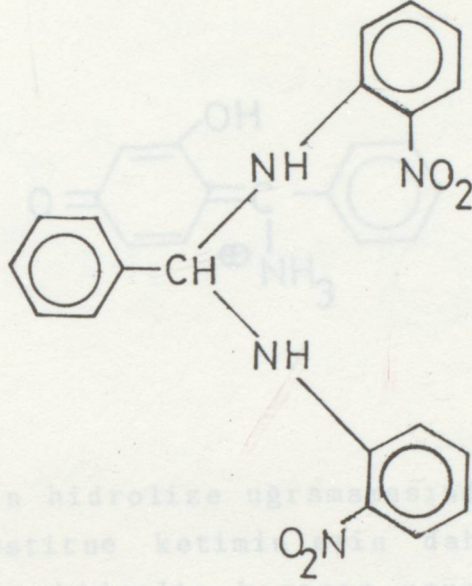
İminlerin bağıl etkinliklerini aydınlatabilmek amacıyla kinetik çalışmalar da yapılmıştır. Birçok meta- ve para-substitue difenil ketiminlerin hidroliz hızlarının incelenmeleri sonucunda elektron çekme ve verme özelliklerinin azometin bağının reaktivitesi üzerine etkisi olduğu bulunmuştur. Nitekim bir aromatik aldehid ile bir aromatik aminin reaksiyonunda Schiff bazının oluşmadığı bir durumla da karşılaşılmiştir. Örneğin o-nitroanilin benzaldehidin aşırısı ile ısıtıldığı zaman N-benziliden-o-nitroanilin (1) yani beklenen Schiff bazı esas ürün olarak elde edilir:



(1)

Oysa aynı reaksiyon o-nitroanilininin aşırısı ile yapıldığı zaman elde edilen ürün tamamiyle farklıdır(2). Kuvvetli elektron-çekici olan nitro grubu karbon-azot çift bağındaki karbon atomunu elektron bakımından zayıflatır ve buna bağlı olarak diğer amin molekülü (aşırısı) bu bağa kolaylıkla saldırır:



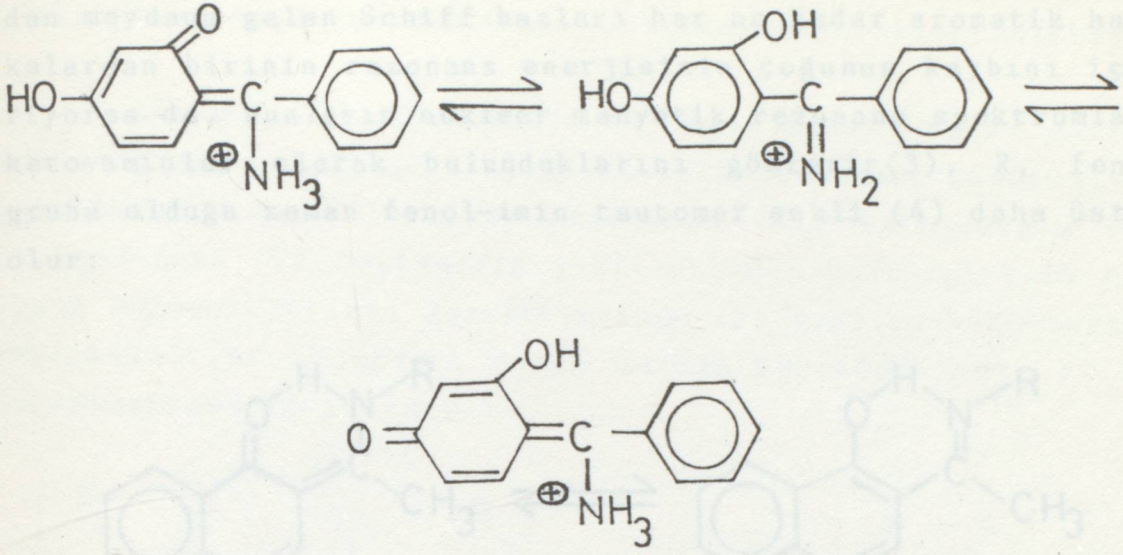


(2)

Diğer taraftan aromatik aminler ve aldehidlerin çözücüsüz ortamdaki kondenzasyonlarından da araürünler elde edilmiştir. Bu araürünler ya serbest baz ya da bunların tuzları şeklindedirler, havadaki nem ile amin ve aldehide kolaylıkla bozunabilirler.

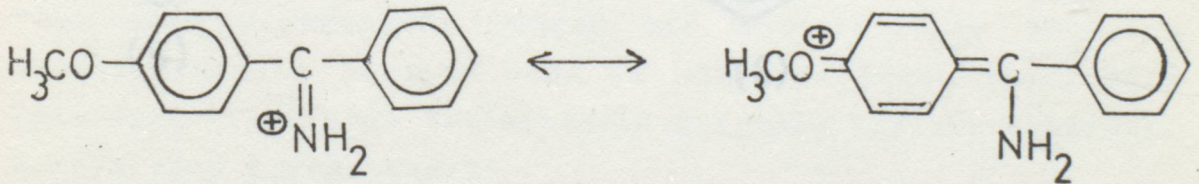
Konjugasyon ve indüktif etkiler dışında birçok faktörün azometin bağının reaktivitesini etkilediği bulunmuştur. orto- ve para-Hidroksi-substitue diaril ketiminler alışılmışın dışında hidrolize karşı kararlıdırlar. Bu eylemsizlik büyük bir olasılıkla bir fenol-imin keto-amin tautomerisinden kaynaklanmaktadır:





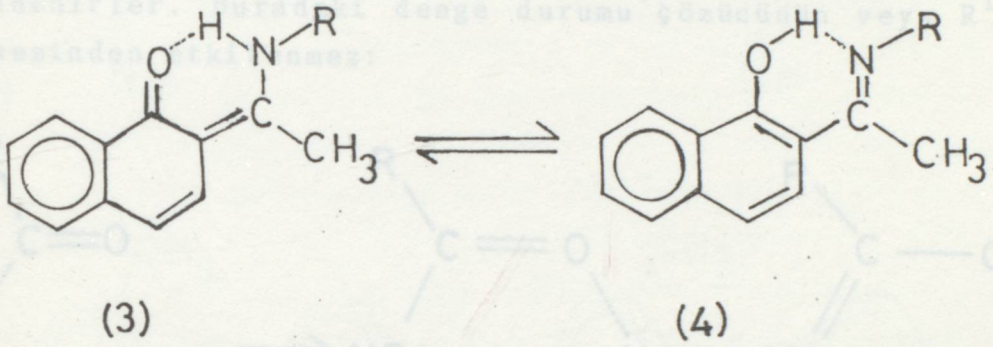
Keto-amin şeklinin hidrolize uğramamasından dolayı orto- ve para-hidroksi-substitue ketiminlerin daha fazla keto-amin şeklinde bulunması hidroliz hızının yavaş olmasının nedeni olarak açıklanabilir.

orto- ve para-Metoksi-substitue diaril ketiminlerde de hidroliz hızları oldukça düşüktür. Bu bileşikler tautomerliği gösteremezler ama amin şekillerinden ortaya çıkan rezonans iştirakçileri bunların hidrolize karşı dirençli olmalarını sağlar:

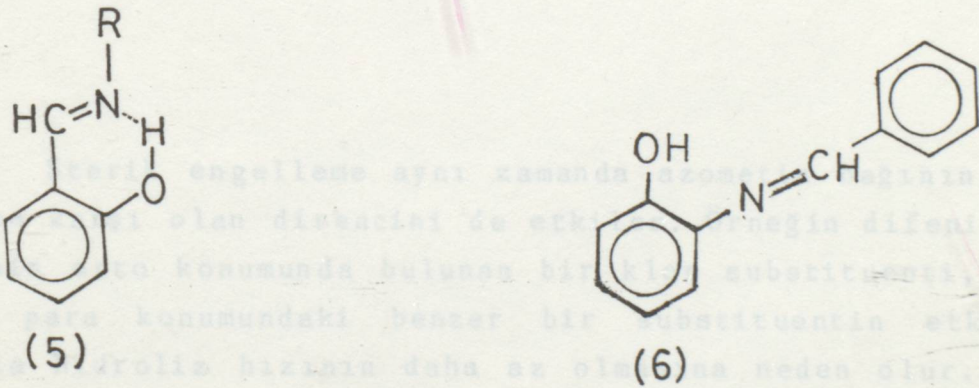




Primer aminlerle orto-hidroksialdehidler ve ketonlardan meydana gelen Schiff bazları her ne kadar aromatik halkalardan birinin rezonans enerjisinin çoğunun kaybını içeriyorsa da, bunların nükleer manyetik rezonans spektrumları keto-aminler olarak bulunduklarını gösterir(3). R, fenil grubu olduğu zaman fenol-imin tautomer şekli (4) daha üstün olur:



orto-Hidroksialdehidler ve ketonlardan türeyen Schiff bazları, fenol-imin yapısını içermektedirler(5):

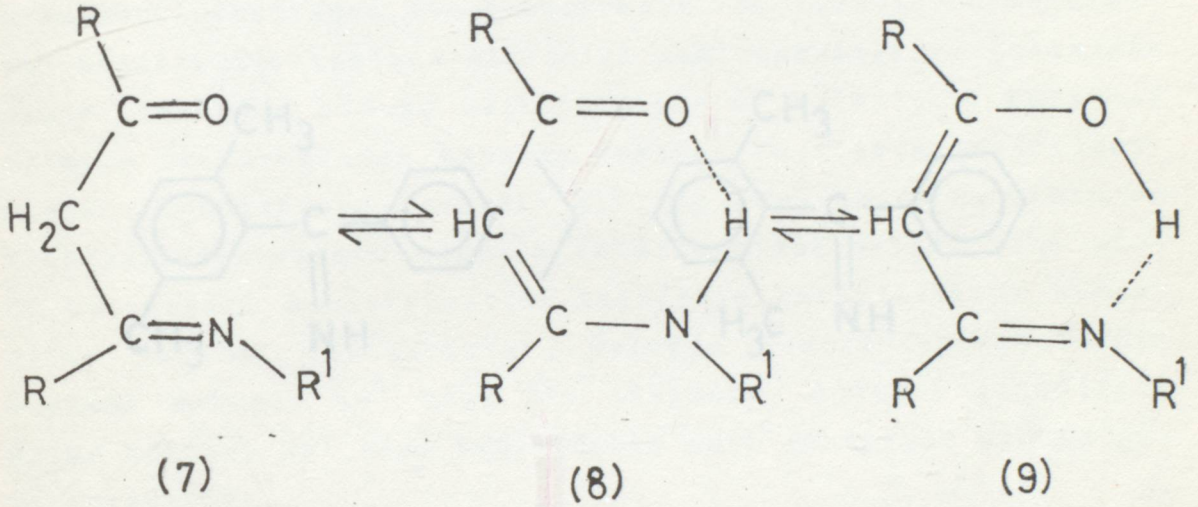


(5) deki gibi olan Schiff bazlarının kuvvetli molekül içi hidrojen bağlanmaları oluşturduğu ama onun izomeri olan bi-



leşikte (6) sterik koşullar nedeniyle hidrojen bağlanmasının gözlenilmeyeceği spektroskopik çalışmalardan anlaşılmıştır.

Alifatik  $\beta$ -diketonlar ve aminlerden elde edilen Schiff bazları için de nükleer manyetik rezonans çalışmaları yapılmıştır. Bu bileşikler keto-imin (7), keto-enamin (8) ve enol-imin (9) tautomerik şekillerinden herhangi biri halinde bulunabilirler, çözeltilerinde ise başlıca keto-enamin şeklindedirler. Buradaki denge durumu çözücünün veya  $R^1$  in değişmesinden etkilenmez:

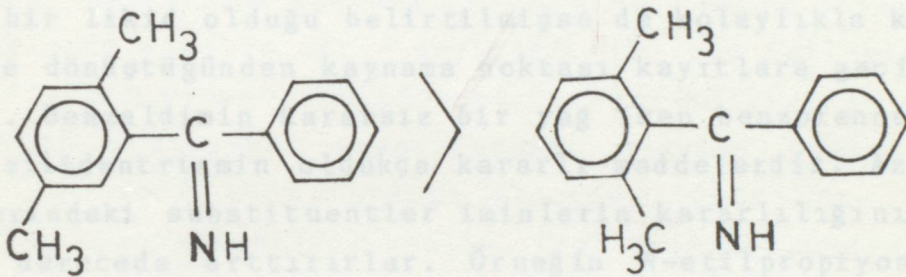
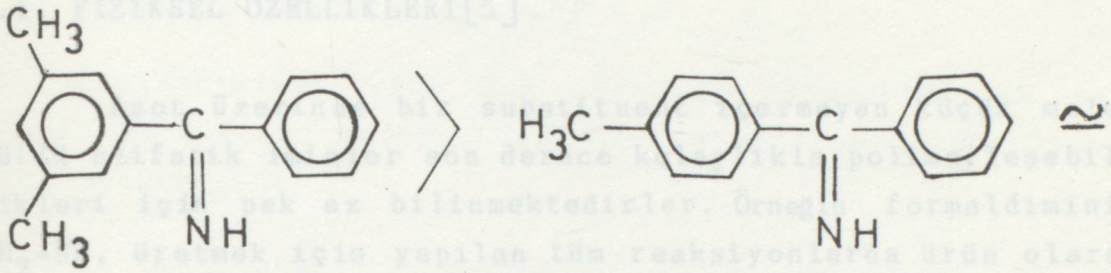


Sterik engelleme aynı zamanda azometin bağının hidrolize karşı olan direncini de etkiler. Örneğin difenil ketiminin orto konumunda bulunan bir klor substituenti, meta veya para konumundaki benzer bir substituentin etkisine oranla hidroliz hızının daha az olmasına neden olur. Buna göre dimetil-difenil ketiminlerin hidroliz hızları aşağıdaki sıraya göre azalmaktadır:



## 2. ÖZELLİKLERİ

### 2.1. FİZİKSEL ÖZELLİKLERİ[5]



Bu tür bir yapıda bulunan bir bileşik, örneğin 4-metilbenzofenon, 2,4-dimetilbenzofenon ile bir arada bulunabilir. Bu tür bir yapıda bulunan bir bileşik, örneğin 4-metilbenzofenon, 2,4-dimetilbenzofenon ile bir arada bulunabilir. Bu tür bir yapıda bulunan bir bileşik, örneğin 4-metilbenzofenon, 2,4-dimetilbenzofenon ile bir arada bulunabilir.

Bu tür bir yapıda bulunan bir bileşik, örneğin 4-metilbenzofenon, 2,4-dimetilbenzofenon ile bir arada bulunabilir. Bu tür bir yapıda bulunan bir bileşik, örneğin 4-metilbenzofenon, 2,4-dimetilbenzofenon ile bir arada bulunabilir.



## 2. ÖZELLİKLERİ

### 2.1. FİZİKSEL ÖZELLİKLERİ[5]

Azot üzerinde bir substituent içermeyen küçük moleküllü alifatik iminler son derece kolaylıkla polimerleşebildikleri için pek az bilinmektedirler. Örneğin formaldimini,  $\text{CH}_2=\text{NH}$ , üretmek için yapılan tüm reaksiyonlarda ürün olarak hekzametilentetramin ele geçmektedir. Bu nedenle formaldiminin kendisi için fazlaca bir bilgi sağlanamamıştır. Asetaldiminin bir likid olduğu belirtilmişse de kolaylıkla katı bir trimere dönüştüğünden kaynama noktası kayıtlara geçirilememiştir. Benzaldimin kararsız bir yağ iken benzofenonimin ve tribenzilidentriamin oldukça kararlı maddelerdir. Azot atomu üzerindeki substituentler iminlerin kararlılığını hissedilir derecede arttıırırlar. Örneğin N-etilpropiyonaldimin kaynama noktası  $48^\circ$  olan bir likiddir. Aniller genellikle erime noktası  $54^\circ$  olan benzaldehid anil örneğinde olduğu gibi katıdırlar.

İminler kendilerine karşı gelen aminlere oranla daha zayıf bazlardır. Örneğin p-klorobenzaldehid anil için  $\text{pK}_a=2.8$  iken anilin için  $\text{pK}_a=4.6$  dır. Bunun nedeni birbirini ile çekişme halinde olan iki etkiye dayandırılmaktadır. Amin yapısından imin yapısının oluşumu sırasında azot atomu  $\text{sp}^3$  hibridleşmesinden  $\text{sp}^2$  hibridleşmesine dönüşür ki bu da bazikliği büyük ölçüde azaltır. Diğer taraftan anilin azotundaki ortaklanmamış elektron çiftini bulunduran orbital benzen halkasının pi orbitalleri ile üst üste çakışır, oysa bu durum aniller için olası değildir.

$\text{>C=N-}$  sistemi, absorpsiyonu ultraviyolede bulunan zayıf bir kromofordur. Fenil grupları ile olan konjugasyon ab-

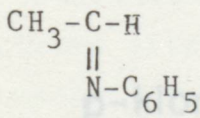


sorpsiyonu görünür bölgeye doğru kaydırır. Aromatik aldehidlerin ve ketonların anilleri genellikle sarı renklidirler. Bu sistemin infrared titreşim gerilimleri  $1610-1635 \text{ cm}^{-1}$  de görülür.

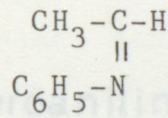
## 2.2. GEOMETRİK İZOMERLİK [1,6,7]

İçerdikleri çift bağ nedeniyle azometinlerin yani Schiff bazlarının geometriksel bir izomerliğe yetenekli olduğu bulunmuştur.

$>C=N-$  bağı geometrik izomeride  $>C=C<$  bağı gibi davranır, sadece adlandırma açısından farklılık gösterir. Alkenlerin kimyasında kullanılan cis- ve trans- deyimleri bu bileşiklerde syn- ve anti- deyimleri ile yer değiştirmiştir. Aldehidlerden oluşan Schiff bazları için kullanılan syn- deyimini azot atomundaki substituentin aldehid hidrojeni ile çifte bağa göre aynı tarafta olduğunu ifade eder. Örneğin 1894 'de, asetaldehidin anilin ile reaksiyonundan oluşan Schiff bazının (anil) iki şeklinin bulunduğu açıklanmış ve bu durum syn- ve anti-izomerlerinin varlığı ile belirtilmiştir:



syn--

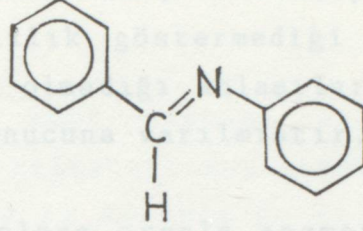


anti-

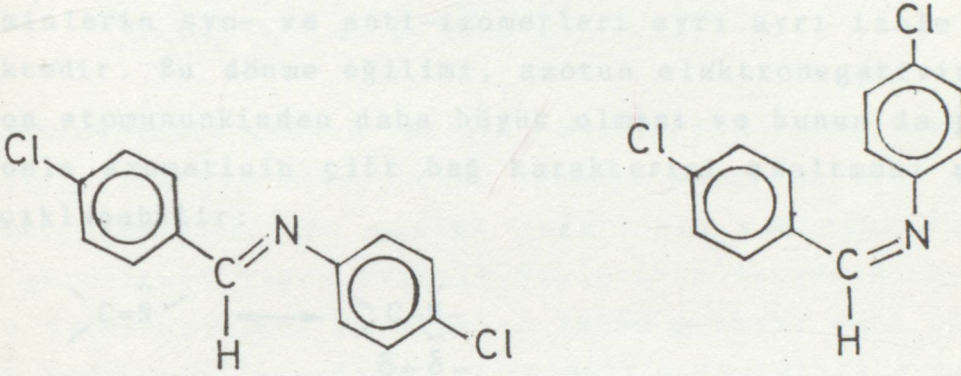
Daha sonraları İngiliz araştırmacılar dipol momentlerle ilgili çalışmalarına dayanarak substitue-benzaldehidler ile substitute-anilinlerden oluşan Schiff bazlarının sadece anti-şeklinde olduğu sonucuna varmışlardır. Bu sonuç benzilidenanilin ve p-klorobenziliden-p-kloroanilinin dipol momentlerinin uygunluğundan ortaya çıkmıştır. Bu uygunluk, sadece C-Cl bağlarının dipollerinin uzayda farklı taraflara yönlendiği ve buna bağlı olarak vektöriyel toplamaları birbirlerini yok ettiği zaman mümkündür. Nitekim C-Cl bağları-



nın bu tarz yönelişi anti- şeklinde bulunur, syn- şeklinde görülmez:



benzilidenanilin



anti-

syn-

p-klorobenziliden-p-kloroanilin

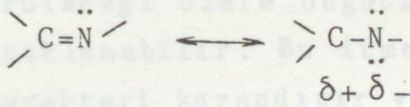
1909'da Manchot ve Furlong[8], N-salisiliden-p-karbo-  
metoksianilinin  $145^{\circ}$  de eriyen sarı renkli iğne şeklindeki  
kristallerinin ışık etkisi altında kaldığında  $259^{\circ}$  de eriyen  
turuncu-kırmızı renkli iğnelere dönüştüğünü görerek bu duru-  
mu bileşiğin syn- ve anti-izomerlerine yorumlamışlardı. Daha  
sonra Jensen ve Bang[9] tarafından yapılan çalışmalar sonu-  
cunda bu bileşiğin kırmızı ve sarı renkli yapılarının dipol  
momentlerinin aynı olduğu anlaşılmış ve buna bağlı olarak



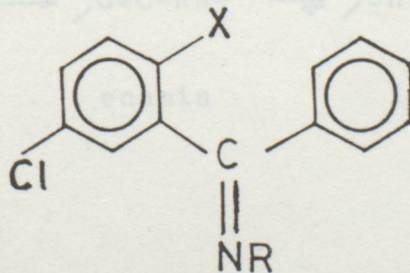
yalnız bir geometrik izomerinin varlığı saptanmıştır.

1950'lerden sonra alifatik ve aromatik iminler ultraviyole ışık altında da incelenmiş ve absorpsiyon spektrumlarında herhangi bir farklılık göstermediği gözlenmiştir. Bu yüzden bir izomerizasyon olmadığı anlaşılarak hepsinin anti-şeklinde bulundukları sonucuna varılmıştır.

Çift bağlı karbonlara oranla azometin bağı ( $>C=N-$ ) etrafında bir dönme gerçekleşebildiğinden stereoizomerler arasındaki değişim kolaylıkla meydana gelmekte, bu nedenle de iminlerin syn- ve anti-izomerleri ayrı ayrı izole edilememektedir. Bu dönme eğilimi, azotun elektronegativitesinin karbon atomununkinden daha büyük olması ve bunun da polarizasyonla azometinin çift bağ karakterini azaltması şeklinde açıklanabilir:



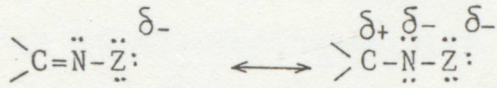
İminlerin syn- ve anti-şekillerinin dengede olduğu ve bazı durumlarda da bunların ayrı ayrı izole edilebildiği ketiminlerde ortaya çıkmıştır. Bu duruma, daha ziyade simetrik olmayan substitue-benzofenonların amin türevlerinde rastlanılmış ve izomerlerin oda sıcaklığında çözeltide hızla bir denge oluşturduğu bulunmuştur. Nitekim aşağıdaki örnekte gösterilen tipteki substitue-benzofenonlardan oluşturulan ketiminlerin syn- ve anti-şekilleri fraksiyonlu kristallendirme ile elde edilebilmiştir[7]:





İzole edilen stereoizomerlerin konfigürasyonları UV, IR ve NMR spektroskopisi ile tayin edilmiştir. Bu tür ketiminlerin syn-anti izomerik şekillerinin varlığı, izole edilemeseler bile, özellikle NMR yönteminden yararlanarak ispatlanmaktadır.

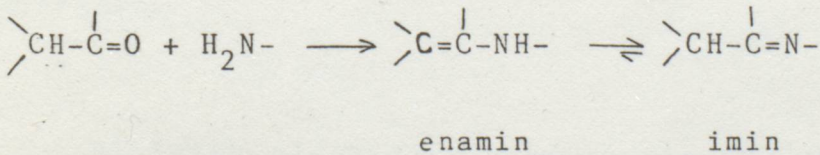
İmino grubunun azot atomuna bağlı elektronegatif gruplar polarizasyonu azaltacağından geometrik izomerler çok daha kararlı olurlar ve bu nedenle de kolaylıkla izole edilebilirler:



Elektronegatif grubun varlığı, normal polarizasyonun azalmasıyla, çift bağ etrafındaki dönmeye karşı direnci arttırır. Polarizasyondaki bu azalma yukarıdaki rezonans yapılarından da görüleceği üzere negatif yüklerin elektrostatik itmeleri ile açıklanabilir. Bu itmeler imino grubuna daha fazla çift bağ karakteri kazandırır ve geometrik izomerlerin ayrılmasını sağlar[1].

### 2.3. TAUTOMERLİK (İMİN-ENAMİN İZOMERLEŞMESİ)[1,6]

Schiff bazlarında syn-anti izomerliğinden başka imin-enamin izomerliğine de rastlanabilir. Bu nedenle bazı Schiff bazları tautomerlik özelliğini göstermektedirler.  $\alpha$ -Hidrojen içeren karbonil bileşiklerindeki keto-enol tautomerliğine benzer şekilde iminler de aşağıda gösterildiği gibi bir imin-enamin tautomerliği yapabilirler:





Enamin iki kanonik yapının rezonans hibrididir:



Buradan da görüleceği üzere bu iki tautomerin oluşumu sadece  $\alpha$ -hidrojen içeren alifatik karbonil bileşiklerinin aminlerle olan kondenzasyonu sonucu mümkün olabilmektedir.

### 3.1. ALDEHİD VE KETONLARIN AMİNLER İLE REAKSİYONU

Genel olarak aminlerin sulu veya kısmen sulu çözeltilerdeki reaksiyonlarında denge semikarbarid, hidroksilamin veya hidrazinlerle olan kondenzasyonlar akmına hidroliz yönüne kaymaktadır. Bu tür kondenzasyon reaksiyonları asit katalizli olup genellikle aminin karbonil bileşiği ile geri soğutucu altında, gerektiren azotoplastikler de kullanılarak, kaynatılma ile meydana gelir. Kondenzasyon genellikle reaksiyonda oluşan suyun kolaylıkla uzaklaştırılabilirliği çözeltilerde denge kayarlığı olur. Bu türden kondenzasyonun tamamlanması gerektiği gibi reaksiyonu preparatif ölçüde ilerletmesine de yardımcı olur. Örneğin benzaldehidin anilin ile olan aldol-katalizli reaksiyonu aldol, amin ve katalizörün bağlı olarak birinci derecedendir. Eğer benzaldehidin parasetamol elektron-çekici gruplar var ise reaksiyonun hızı azalır. Buna karşılık elektron-çekici gruplar olduğunda hız artar. Bu çalışma daha önce Hammett ve Jenschke tarafından oksid ve semikarbaronlar için önerilmiş olan mekanizmalara da uyaktadır.

Alifatik aldehidlerin aminlerle olan kondenzasyon reaksiyonlarının ilk aşamasında imin oluşma gibi  $\alpha$ -konumunda parasetamol elektron-çekici gruplar var ise aldol-katalizli reaksiyonun hızı azalır. Buna karşılık elektron-çekici gruplar olduğunda hız artar. Bu çalışma daha önce Hammett ve Jenschke tarafından oksid ve semikarbaronlar için önerilmiş olan mekanizmalara da uyaktadır.



Örnekleri verirler. Örneğin:

### 3. ELDE EDİLME REAKSİYONLARI [1,2,5,6]

İminlerin hazırlanış reaksiyonları oldukça çeşitlidir. Uygun yöntem istenilen substituentin tipine göre seçilir. Yöntemlerin seçimi genellikle aldehide, ketona veya bunların karşılıklı dönüşümlerine bağlıdır. Karbonil bileşiklerinin amonyak türevleri ile olan reaksiyonları bu yöntemlerin ilk sıralarında yer alır.

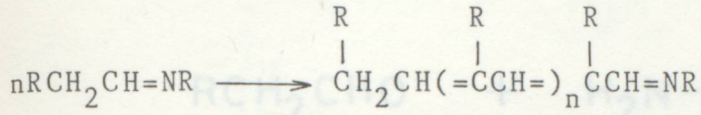
#### 3.1. ALDEHİD VE KETONLARIN AMİNLER İLE REAKSİYONU

Genel olarak aminlerin sulu veya kısmen sulu çözücülerdeki reaksiyonlarında denge semikarbazid, hidroksilamin veya hidrazinlerle olan kondenzasyonların aksine hidroliz yönüne kaymaktadır. Bu tür kondenzasyon reaksiyonları asid-katalizli olup genellikle aminin karbonil bileşiği ile geri soğutucu altında, gerekirse azeotroplaştırıcı da kullanılarak, kaynatılmasıyla meydana gelir. Kondenzasyon genellikle reaksiyonda oluşan suyun kolaylıkla uzaklaştırılabileceği çözücülerde daha başarılı olur. Bu işlem kondenzasyonun tamamlanmasını sağladığı gibi reaksiyonun preparatif ölçüde ilerlemesine de yardımcı olur. Örneğin benzaldehidin anilinle olan asid-katalizli reaksiyonu aldehid, amin ve katalizöre bağlı olarak birinci derecedendir. Eğer benzaldehidin p-konumunda elektron-verici gruplar var ise reaksiyonun hızı azalır, buna karşılık elektron-çekici gruplar olduğunda hız artar. Bu çalışma daha önce Hammett ve Jencks tarafından oksim ve semikarbazonlar için önerilmiş olan mekanizmalara da uymaktadır.

Alifatik aldehidlerin aminlerle olan kondenzasyon reaksiyonlarının ilk aşamasında imin oluşsa dahi  $\alpha$ -konumunda substituent içermeyen bu aldehidler kolaylıkla aldol kondenzasyonlarını meydana getireceklerinden genellikle polimerik



maddeleri verirler. Örneğin:



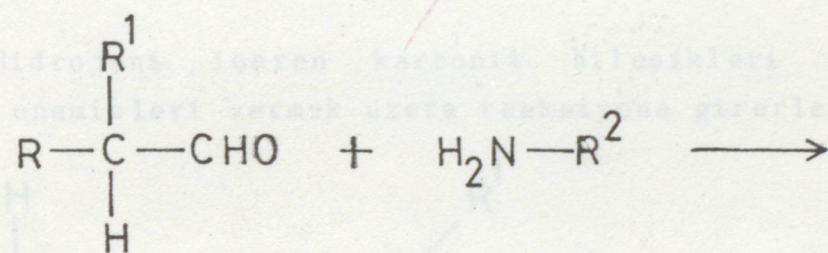
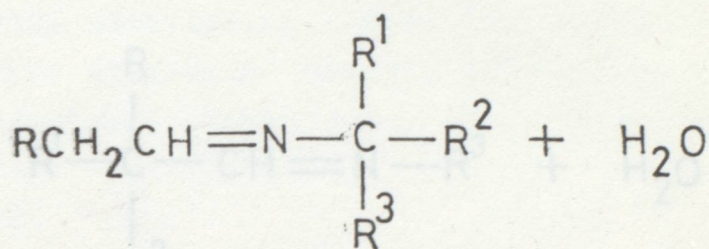
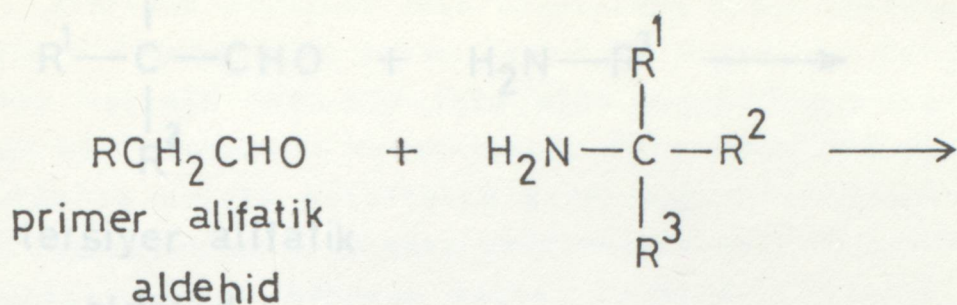
Eğer bu tür reaksiyon primer bir aldehidin alifatik bir amine  $0^\circ\text{C}$  da yavaşça katılmasıyla yapılırsa Schiff bazı elde edilir. Yani düşük sıcaklıkta yapılan bir kondenzasyon iminin daha ileri bir reaksiyon ile dimerik veya polimerik maddelere dönüşümünü engeller. Görüleceği üzere  $>\text{C}=\text{NR}$  bağının özellikleri  $>\text{C}=\text{O}$  bağının özelliklerini andırmaktadır, bu nedenle bazı iminlerin karbonil bileşiklerinkine benzer kimyasal özellikler göstermesi sürpriz olmamalıdır.

Primer alifatik aldehidlerin ters-alkil grubu içeren aminlerle olan kondenzasyonları daha başarılıdır. Çünkü sonradan oluşabilecek bir aldol kondenzasyonu sterik olarak mümkün olmamaktadır.

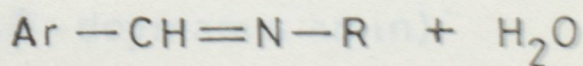
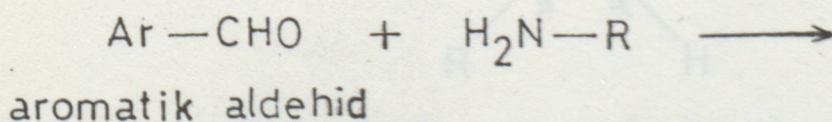
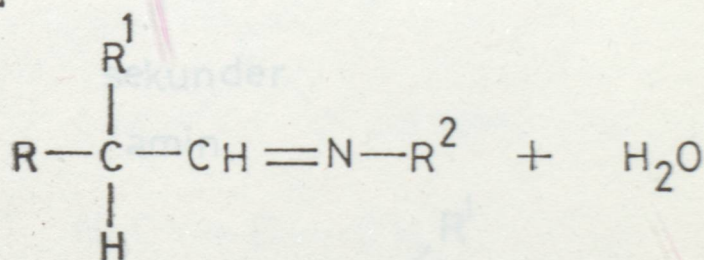
$\alpha$ -Konumunda dallanmış olan alifatik aldehidler aminler ile kolaylıkla kondenzasyon yaparak iyi bir verimle iminleri oluştururlar. Örneğin sekonder bir aldehitten oluşturulan ve sadece bir tane  $\alpha$ -hidrojeni içeren imin daha ileri bir kondenzasyona uğrayamaz.

Aromatik ve tersiyer alifatik aldehidler aminlerle kolaylıkla ve hemen hemen kantitatif miktarlarda reaksiyona girerek oda sıcaklığında dahi iminleri oluşturabilirler. Aromatik aldehidler kondenzasyon reaksiyonlarında son derece etkili olduklarından, reaksiyon sırasında oluşan suyun çoğu zaman uzaklaştırılmasına gerek duyulmadan, iyi bir verimle iminleri meydana getirirler:

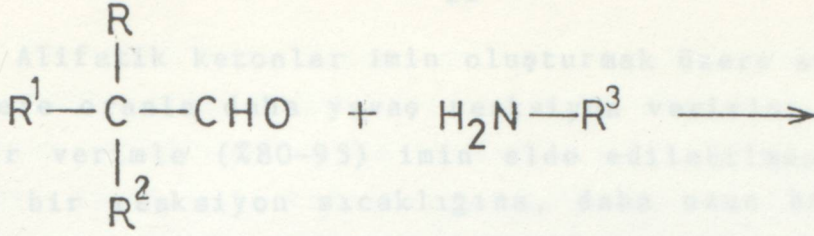




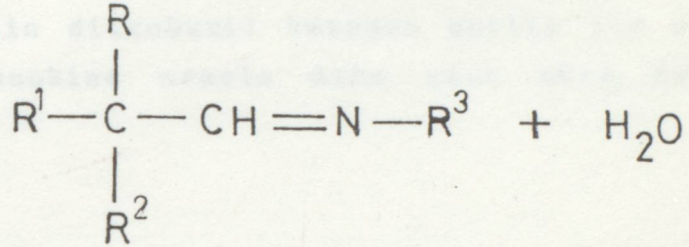
sekunder alifatik  
aldehid



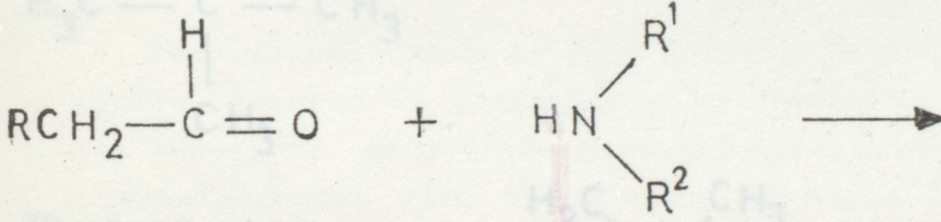




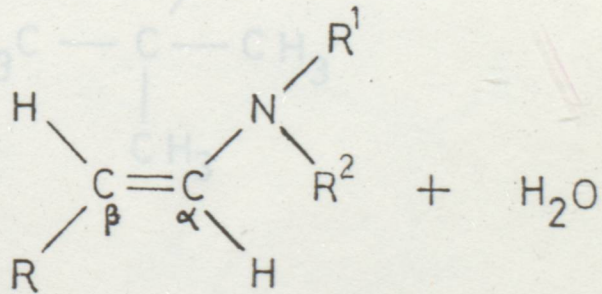
tersiyer alifatik  
aldehid



$\alpha$ -Hidrojeni içeren karbonil bileşikleri sekunder aminlerle enaminleri vermek üzere reaksiyona girerler:



sekunder  
amin

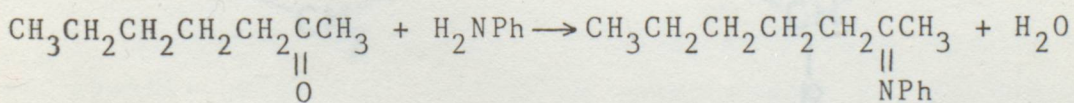
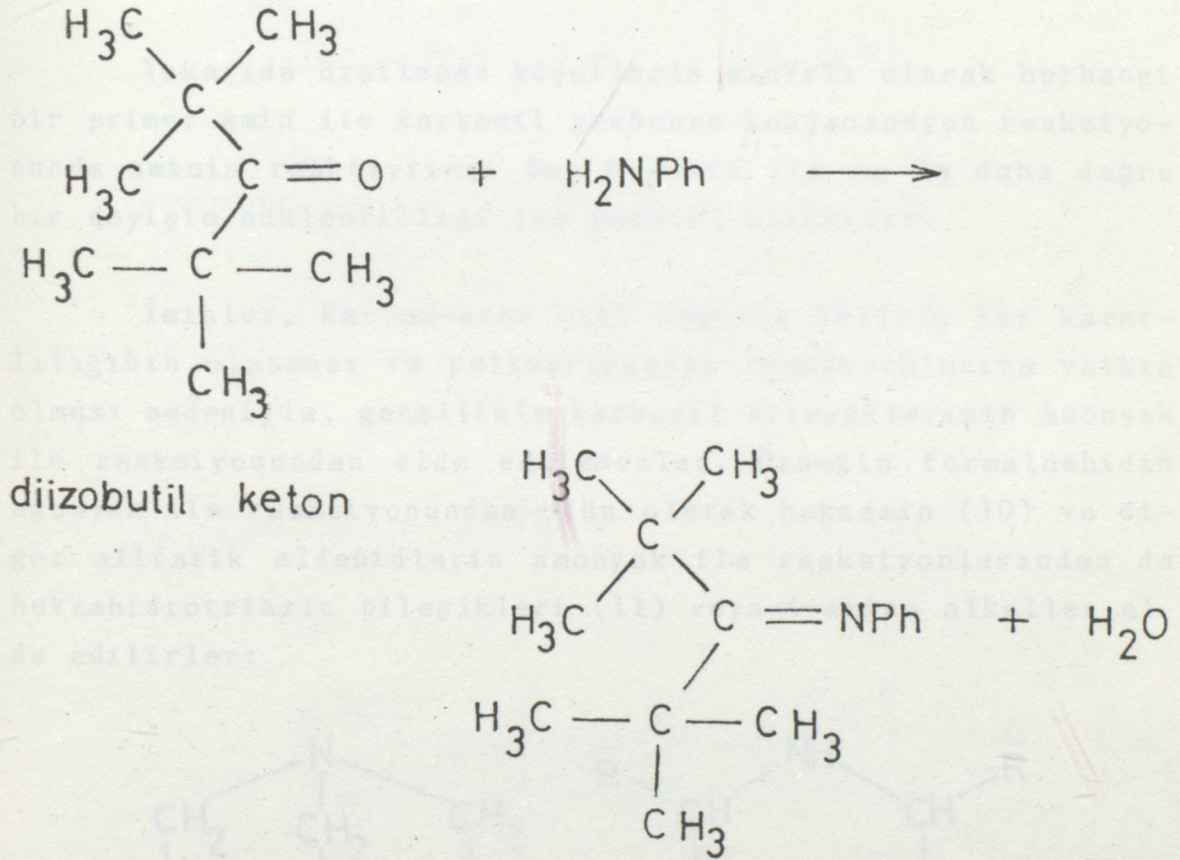


enamin

( $\alpha, \beta$  - doymamış amin)



Alifatik ketonlar imin oluşturmak üzere aminlerle aldehidlere oranla daha yavaş reaksiyon verirler. Bu nedenle iyi bir verimle (%80-95) imin elde edilebilmesi için daha yüksek bir reaksiyon sıcaklığına, daha uzun bir reaksiyon süresine ve asidik katalizöre gerek duyulur. Ayrıca oluşan suyun reaksiyon karışımından uzaklaştırılması da gereklidir. Bu reaksiyonlarda ketonun yapısı önemlidir, sterik olarak engelli ketonlar engelli olmayanlara oranla daha yavaş reaksiyon verirler. Örneğin diizobutil ketonun anilin ile olan reaksiyonu 2-heptanonunkine oranla daha uzun süre devam eder:



2-heptanon

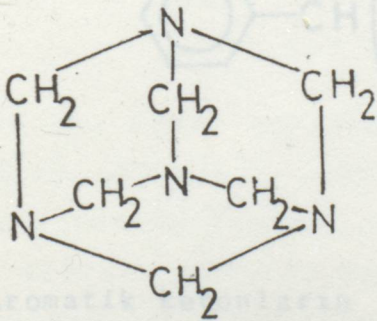


Aromatik ketonların aminler ile olan reaksiyonu alifatik ketonların reaksiyonundan daha yavaştır. Bu tür kondenzasyon reaksiyonlarında yüksek sıcaklıkla birlikte proton ve Lewis asidi katalizörlerine gerek duyulur. Örneğin, asetofenon ve benzofenon imin oluşturmak üzere anilin ile geri soğutucu altında kaynatılarak reaksiyona sokulduğunda reaksiyonun olabilmesi için anilin hidroklorür veya anilin çinko klorür tuzu kullanılmalıdır.

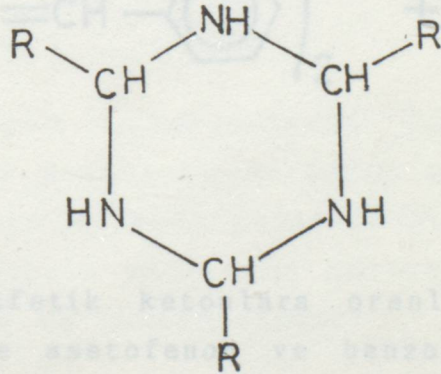
Bazı çiklik ketonların tersiyer aminlerle düşük sıcaklıklardaki reaksiyonları kararsız kompleks oluşumu ile sonuçlanır.

Yukarıda özetlenen koşullarla sınırlı olarak herhangi bir primer amin ile karbonil grubunun kondenzasyon reaksiyonunda aminin reaktivitesi baz kuvveti ile ya da daha doğru bir deyişle nükleofilliği ile paralel olacaktır.

İminler, karbon-azot çift bağının belirli bir kararlılığının olmaması ve polimerizasyon reaksiyonlarına yatkın olması nedeniyle, genellikle karbonil bileşiklerinin amonyak ile reaksiyonundan elde edilemezler. Örneğin formaldehidin amonyak ile reaksiyonundan ürün olarak hekzamin (10) ve diğer alifatik aldehydlerin amonyak ile reaksiyonlarından da hekzahidrotriazin bileşikleri (11) veya  $\alpha$ -amino alkoller elde edilirler:



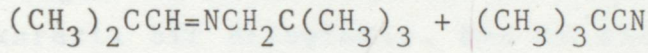
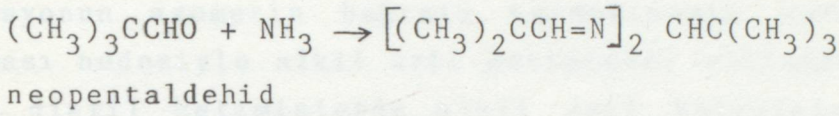
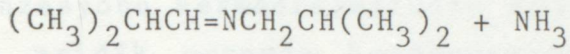
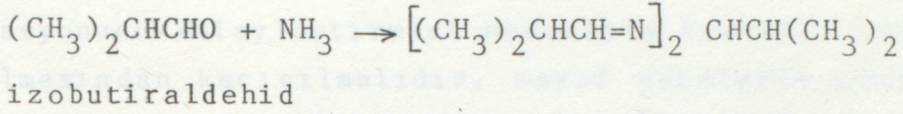
(10)



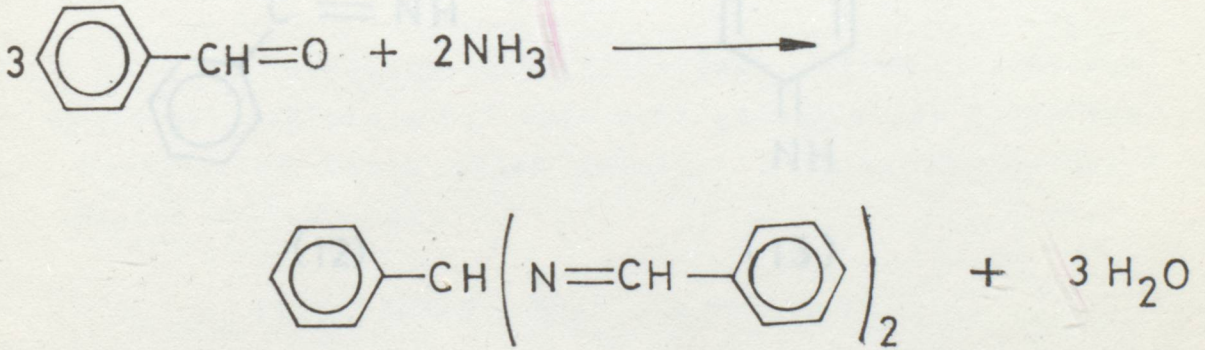
(11)



Bir sekunder aldehid olan izobutiraldehid ve bir ter-siyer aldehid olan neopentaldehid amonyak ile benzer şekilde reaksiyon verir:



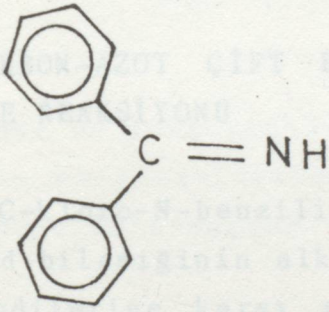
Aromatik aldehidler oda sıcaklığında sulu veya alkol-lü amonyak ile hidroamidleri vermek üzere reaksiyona girer-lerse de çok seyreltik aldehid çözeltisi kullanıldığında re-aksiyonun imin oluşumunda durdurulabileceği bulunmuştur:



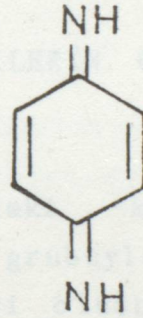
Aromatik ketonların alifatik ketonlara oranla daha az reaktiv olmaları nedeniyle asetofenon ve benzofenonun



amonyak ile olan reaksiyonları  $180^{\circ}$  de, 4 saatte ve alüminyum klorürün katalizörlüğünde oluşabilir. Bu reaksiyonlar ayrıca buhar fazında  $300-400^{\circ}$  de toryum oksid ile de gerçekleştirilebilir. Metil ketonların kondenzasyonlarında aldol kondenzasyonunu kolaylaştırması nedeniyle kuvvetli asidlerin kullanılmasından kaçınılmalıdır, zayıf asidlerle genellikle çok daha iyi sonuçlar elde edilir. Metil ketonlar kadar kolay aldol kondenzasyonu vermediklerinden dolayı metilen ketonlar kuvvetli asidik ortamda kondenzasyon yapabilirler. Konjugasyonun azometin bağının termodinamik kararlılığını arttırması nedeniyle alkil aril ketiminler alifatik ketiminden, diaril ketiminlerde alkil aril ketiminlerden daha kararlıdır. Örneğin erime noktası  $48^{\circ}$  olan benzofenon imin (12) oldukça kararlı bir bileşiktir. Her ne kadar p-benzokininonun monoimini çok kararsız ise de diimini (13) spektroskopik olarak çalışmaya yetecek kadar kararlıdır:



(12)



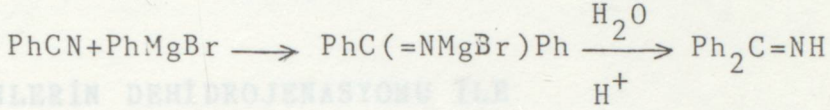
(13)

Şu ana kadar açıkladığımız reaksiyonlarda  $>C=N-$  bağını içeren bileşikler, primer aminlerin karbonil bileşikleri ile kondenzasyonları sonucu meydana gelmişlerdir. Bunlara ek olarak azometin bağlarının oluşumuna götüren diğer bazı kondenzasyon reaksiyonları da bilinmektedir.



### 3.2. NİTRİLLERİN ORGANOMETALİK BİLEŞİKLER İLE REAKSİYONU

Aril veya alkil Grignard bileşiği bir aril siyanür ile ilk defa Moureau ve Mignonac tarafından reaksiyona sokulmuş ve % 70 verimle ketimin elde edilmiştir:

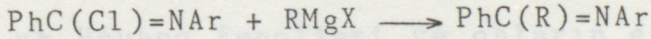


Bu reaksiyonda daha ileri bir hidroliz aşaması ile keton oluşmaması için organometalik araürünün ketimine hidrolizinin çok dikkatli yapılması gerekir. Buna karşılık ters-butil o-tolil ketimin sterik yapısı nedeniyle daha ileri bir hidroliz aşamasına karşı kararlıdır.

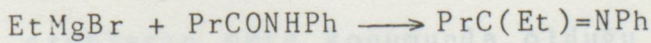
Bir alifatik siyanür ile bir alifatik Grignard bileşiminin reaksiyonu ilk defa Pickard tarafından yapılmış ve yine yüksek verimle ketimin elde edilmiştir.

### 3.3. KARBON-AZOT ÇİFT BAĞLI BİLEŞİKLERİN ORGANOMETALİKLER İLE REAKSİYONU

C-kloro-N-benzilidenanilinlerdeki klor atomunun, Grignard bileşiminin alkil veya aril grubuyla yer değiştirerek kendilerine karşı gelen iminleri oluşturdıkları Busch tarafından bulunmuştur:

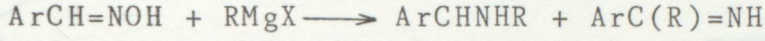


Daha sonra Montagne tarafından anilidler alkil veya aril Grignard bileşiği ile reaksiyona sokularak % 40 verimle imin elde edilmiştir:



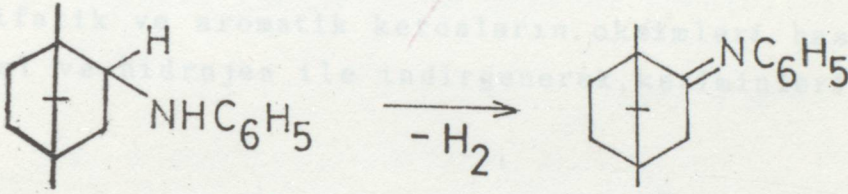


Grammatickis de aromatik aldehydlerin oksimlerinin Grignard bileşigiyle olan reaksiyonlarından, esas ürün benzilaminin yanında ikinci ürün olarak ketimini elde etmiştir:



### 3.4. AMİNLERİN DEHİDROJENASYONU İLE

İlk defa Ritter aminleri dehidrojenasyona uğratarak iminleri elde etmiştir. İzobornilanilinin 220°de kükürt ile kolayca dehidrojene olup % 89 verimle kâfurun anil'ini verdiğini bulmuştur:



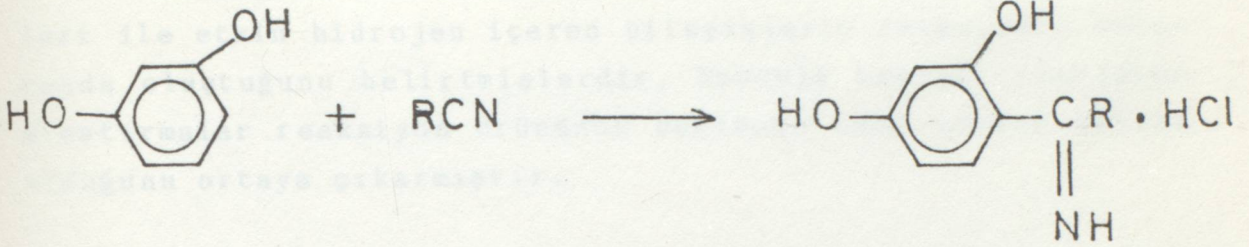
Daha sonra bu yöntemin N- $\alpha$ -fenilpropilanilin, N,N'-diizopropilanilin ve benzhidrilamin'in dehidrojenasyonu için de etkili olduğu bulunmuştur.

### 3.5. FENOLLERİN VE FENOL ETERLERİNİN NİTRİLLER İLE REAKSİYONU

Hoesch ve Houben fenolleri ve onların eterlerini alkil veya aril siyanürlerin eter içindeki çözeltileriyle, HCl veya reaktivitesi az olan fenoller için  $\text{ZnCl}_2$  katalizörleri kullanarak, reaksiyona sokup iyi verimlerle ketimlerini elde etmişlerdir.

Bu reaksiyon, grupların meta konumunda olduğu mono eterler veya dihidroksi bileşikleri tarafından da kolaylıkla verilir:



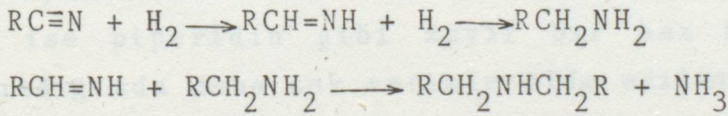


### 3.6. KARBON-AZOT BİLEŞİKLERİNİN İNDİRGENMESİ İLE

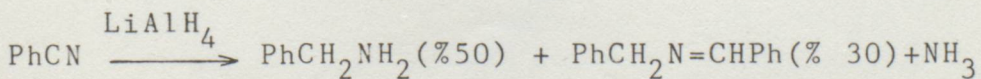
Alifatik ve aromatik ketonların oksimleri basınç altında nikel ve hidrojen ile indirgenerek ketiminleri verirler:



Nitrillerin nikel ve platin katalizörlerle hidrojenasyonu iminleri verebilir ama amine kadar ilerleyen daha ileri bir indirgenme nedeniyle verim oldukça düşüktür:



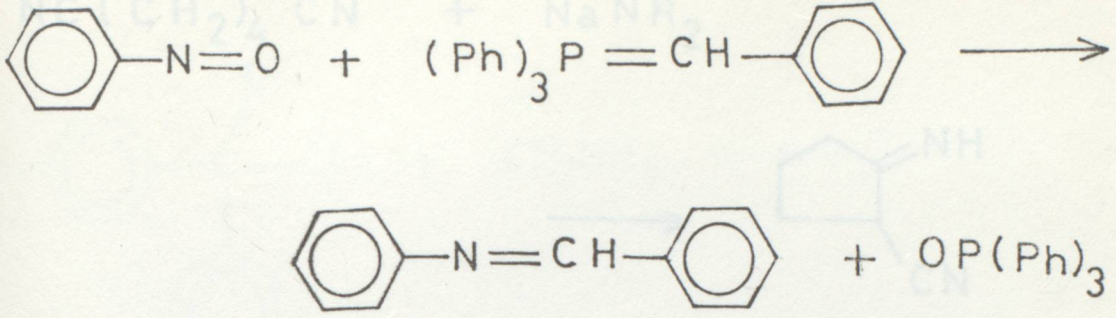
Tetrahidrofuran'daki lityum alüminyum hidrür, aromatik nitrilleri amin ve imin vermek üzere indirger. Bu reaksiyon, nitrillerin yukarıdaki katalitik hidrojenasyonunu andırır:









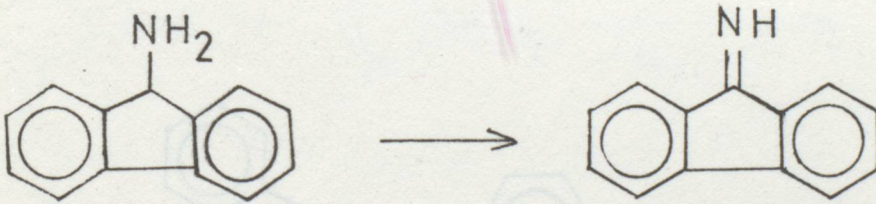


### 3.8. METAL AMİDLERİN REAKSİYONU

Primer aminlerin alkali metal veya kalsiyum tuzları aromatik ketonlar ile reaksiyona girdiği zaman iminleri verir:

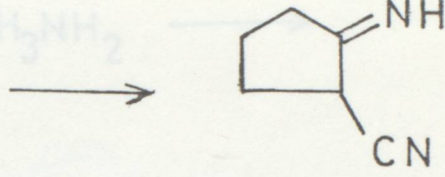
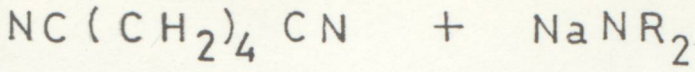


Hauser 9-aminofluoren ve potasyum amidi amonyaklı ortamda reaksiyona sokarak % 50 verimle imin elde etmiştir:



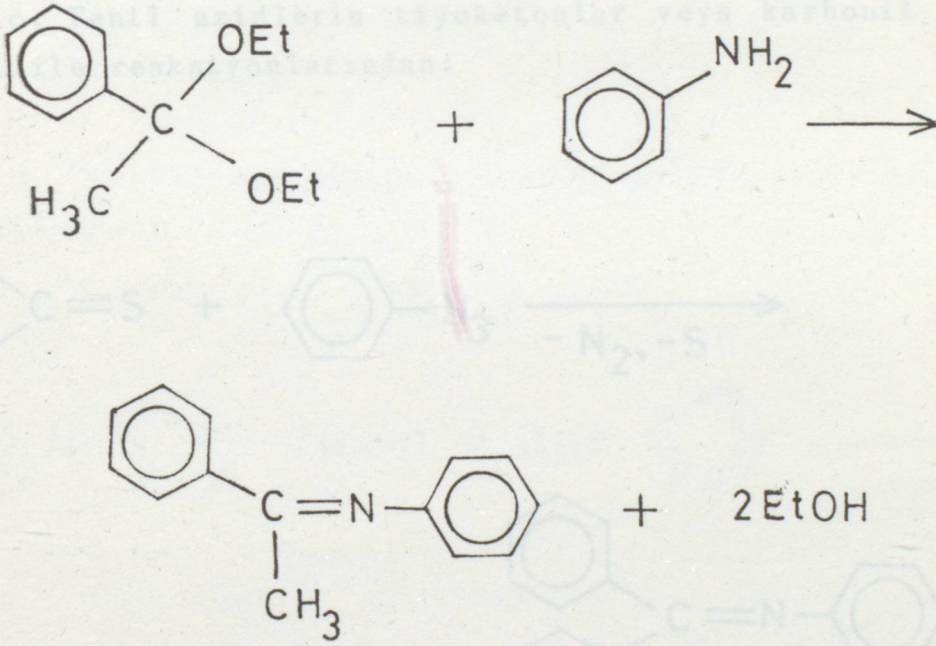
Sekunder aminlerin kalsiyum, magnezyum, alüminyum veya alkali metal amidleri dinitriller ile (örneğin adiponitril) bir çiklizasyon sonucu halkalı yapıdaki α-siyanoimin vermek üzere reaksiyona girerler:





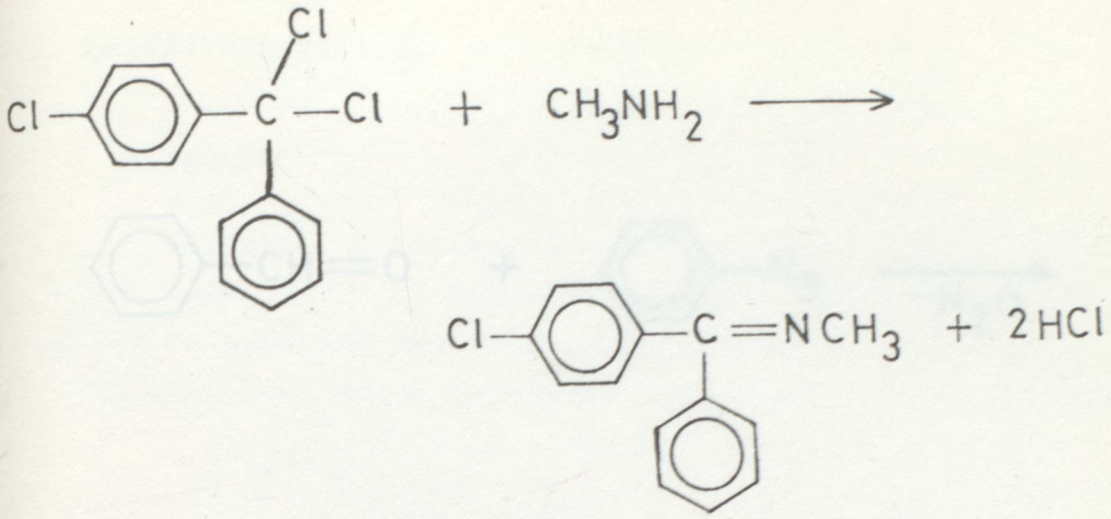
### 3.9. DİĞER KONDENZASYON REAKSİYONLARI

a. Dietil ketallerin alkil ve aril primer aminlerle reaksiyonlarından da Schiff bazları elde edilir. Bu reaksiyonlarda genellikle aromatik aminler alifatik aminlere oranla çok daha iyi bir verimle ürünü oluştururlar:

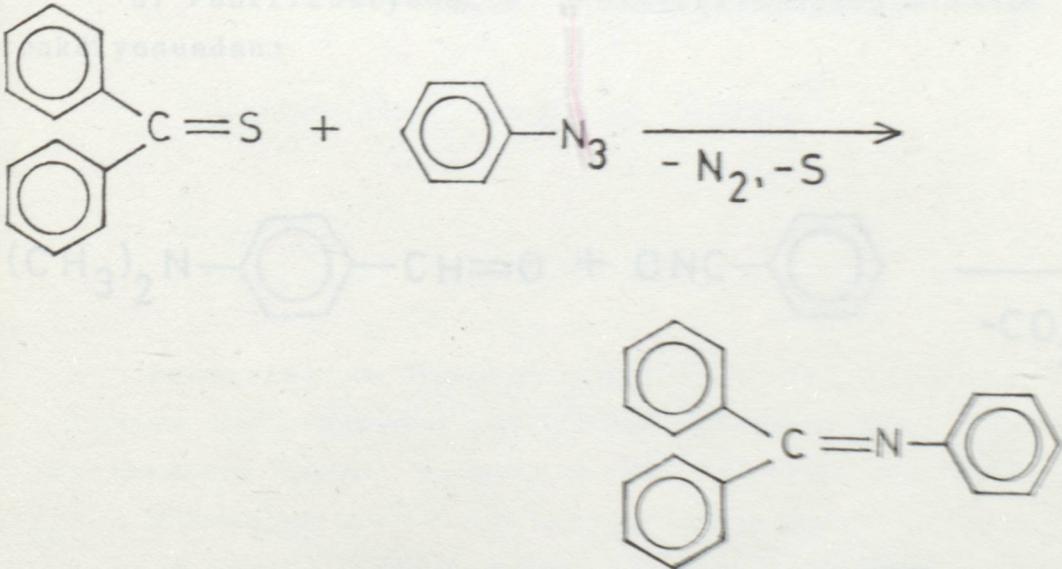


b. Primer aminlerin gem-dikloro bileşikleri ile kondenzasyonundan:

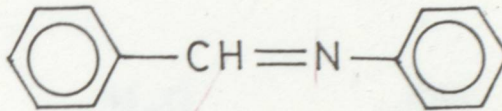
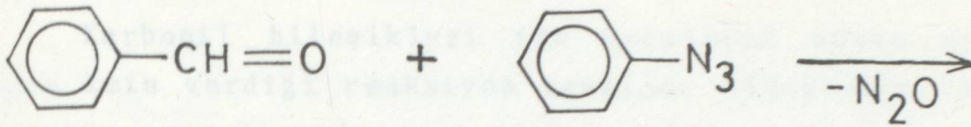




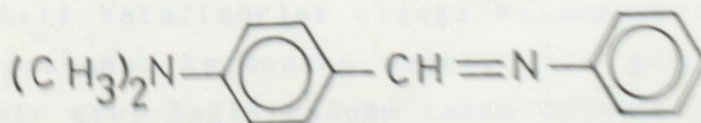
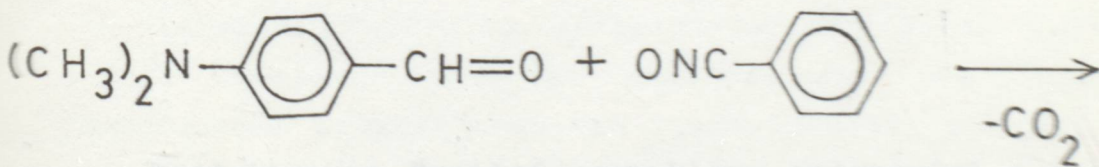
c. Fenil azidlerin tiyoketonlar veya karbonil bileşikleri ile reaksiyonlarından:







d. Fenilizosiyanatın p-dimetilaminobenzaldehyd ile reaksiyonundan:

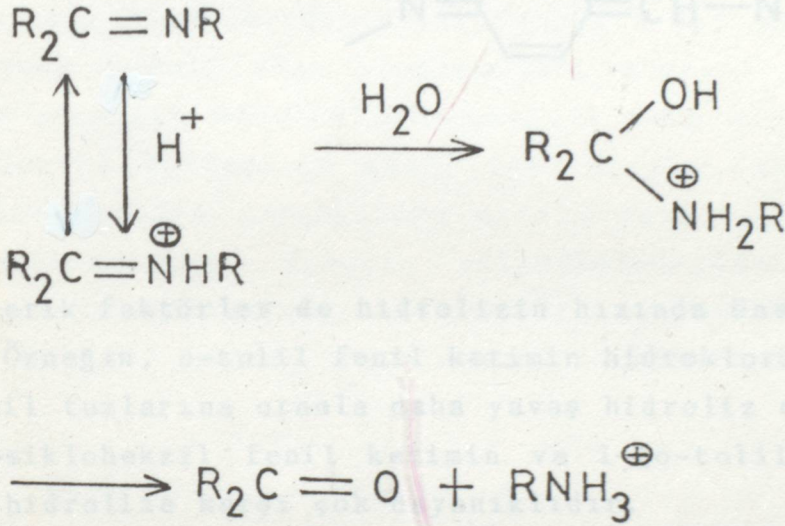




#### 4. REAKSİYONLARI [1,5]

##### 4.1. HİDROLİZ

Karbonil bileşikleri ile aminlerin suyun ayrılması sonucu imin verdiği reaksiyon tersinir olduğundan reaksiyonun bütün aşamalarında geri dönüş olabilir. Bu nedenle iminlerin hidrolizi sonucu başlangıç maddeleri elde edilebilir:

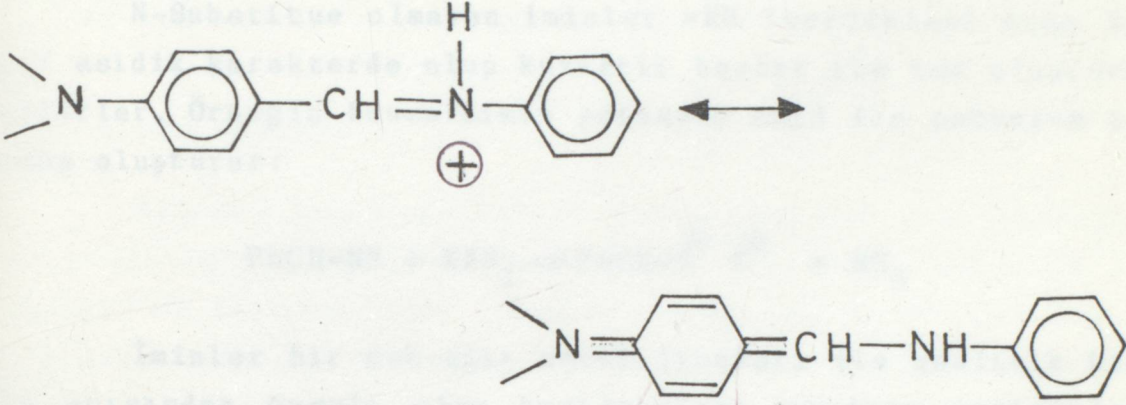


Reddelien ve Danilof yaptıkları çalışmalar sonucunda anillerin sulu mineral asitlerle kolayca bozunduğunu, ama sulu bazlara karşı dayanıklı olduklarını açıklamışlardır. Ayrıca alüminyum oksid ve toryum dioksidin iminlerin hidrolizi için etkili katalizörler olduğu bulunmuştur. Diğer taraftan imin grubunun karbonuna negatif bir grup yani elektron-verici bir grup bağlı olduğu zaman bileşik elektron-çekici grup içerene oranla hidrolize karşı daha dayanıklıdır.

Alifatik ketiminler aromatik ketiminlerden daha hızlı



olarak hidrolize uğrarlar. N-4-dimetilaminobenzilidenanilin bu kuralın dışında kalır. Bu madde seyreltik asidik ortamda N-benzilidenanilinden daha yavaş hidroliz olur. Bu durum protonlandırılmış araürünün rezonans kararlılığına bağlıdır:



Sterik faktörler de hidrolizin hızında önemli rol oynarlar. Örneğin, o-tolil fenil ketimin hidroklorür meta veya para tolil tuzlarına oranla daha yavaş hidroliz olur. 2,2,6-trimetilsikloheksil fenil ketimin ve 1-(o-tolil) neopentil ketimin hidrolize karşı çok dayanıklıdır.

İminlerin hidroliz mekanizmalarının daima karbinol araürünü üzerinden oluştuğu sanılmaktadır. Bu araürünün asid-katalizli dehidrojenasyonu reaksiyonunun hız tayin basamağıdır. Araürün, sadece kararlı hal konsantrasyonlarında reaksiyon süresince bulunur, daha sonra diğer basamaklara dönüşür.

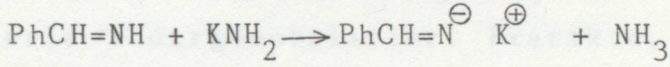
#### 4.2. TUZ VE KOMPLEKS OLUŞUMU

İminler mineral asidler ile normal olarak tuzlarını oluştursalar bile seyreltik çözeltide asid-katalizli hidroliz nedeniyle bu tuzları elde etmek zordur. Hatta alkollü

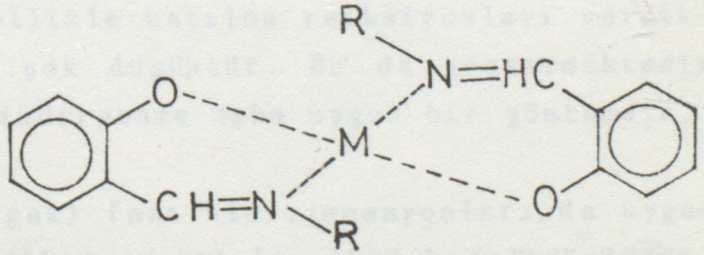
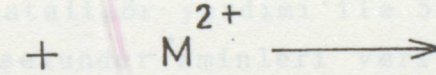
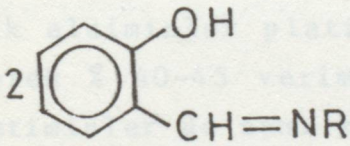


çözeltide dahi kolaylıkla alkolize uğrayabilirler. Hidroksil grubu içermeyen çözücülü ortamda oldukça kararlı imin tuzları elde edilebilir. Örneğin benzofenon imin hidroklorür 230-250° de sublimleşen bir tuzdur.

N-Substitue olmayan iminler =NH içerdikleri için zayıf asidik karakterde olup kuvvetli bazlar ile tuz oluşturabilirler. Örneğin benzaldimin potasyum amid ile potasyum tuzunu oluşturur:



İminler bir çok ağır metal iyonları ile analitik kimya açısından önemli olan kompleksleri meydana getirirler. Substitue aromatik aldehydlerin çeşitli amin bileşikleriyle verdiği Schiff bazlarının metal iyonlarıyla oluşturdukları kompleksler hetaril aldehydlere oranla daha yaygın bir şekilde incelenmiştir. Örneğin salisilaldehyden türetilen Schiff bazları kaynaklarda belirtildiği üzere iki-dişli ve bazen de üç dişli ligandları oluştururlar[10-12]:

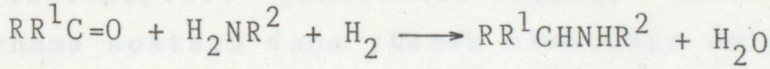




Çalışmacılar tarafından yapılan açıklamalara göre bu tür bileşikler genel formülde gösterildiği şekilde metal:ligand oranının 1:2 olduğu kompleksleri çoğunlukla verirler. Kobalt (II), seryum (III), kalay (IV), toryum (IV) ve nikel (II) ile yapılan bu çalışmalarda çalışma koşullarına bağlı olarak 1:1 ve 1:3 oranlarındaki kompleksler de elde edilmiştir.

#### 4.3. HİDROJENASYON

İminler hem katalitik hidrojenasyon ve hem de kimyasal reaktiflerle indirgenebilirler. Pratikte, karbonil bileşiği ve aminden imin oluşumu sırasında indirgeme işlemi yapılır. Karbonil bileşiği ve aminin doğrudan doğruya indirgen alkillendirilmesi ile istenen ürün iyi bir verimle elde edilir. Bu durum, tıpkı alifatik aldiminlerde olduğu gibi, özellikle imin aldol tipi kondenzasyon reaksiyonlarına karşı hassas olduğunda ortaya çıkar:



İminler istenilen aminlere indirgenebilirler. Alifatik aldiminler platin katalizör yardımı ile 50° de indirgenerek % 40-45 verimle sekonder aminleri verirler. Alifatik ketiminler de aynı katalizör yardımı ile % 83-93 verimle sekonder aminlere indirgenebilirler.

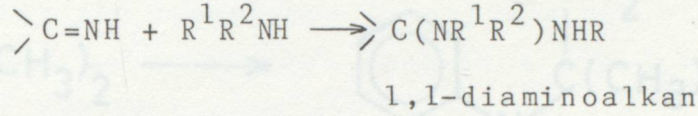
Amonyaktan türemiş iminler, hidrojenasyon sırasında oluşan aminler ile genellikle katılma reaksiyonları verdiklerinden aminin verimi çok düşüktür. Bu da göstermektedir ki alkillendirilme ile indirgenme daha uygun bir yöntemdir.

İminlere buhar (gaz) fazı hidrojenasyonları da uygulanmıştır. Mailne N-benzilidenanilin'i nikel katalizörlüğünde 220-30° de indirgemıştır.

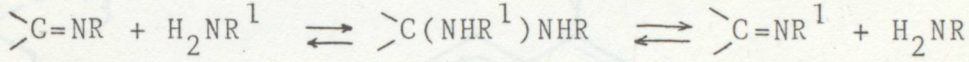


#### 4.4. PRİMER AMİN İLE REAKSİYON

Sekunder aminlerin iminlere katılması ile oluşan ara-ürün 1,1-diaminoalkan kararlı değildir. Bu araürünün tekrar başlangıç maddelerini vermek üzere deaminasyona uğraması nedeni ile iminler sekunder aminlerle reaksiyona girmezler:



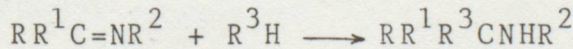
Primer aminler takdirinde bir değişme reaksiyonu meydana gelir:



Bu reaksiyon ilk defa Reddelien tarafından imin elde etmek üzere kullanılmıştır. Genellikle imine, ayrılacak amine oranla kaynama noktası daha yüksek olan, bir amin katılarak imindeki azot substituentinin değiştirilmesi sağlanmış olur. Transalkilidenasyon adı verilen bu reaksiyonda asid katalizöre gerek duyulmaz.

#### 4.5. AKTİF HİDROJEN BİLEŞİKLERİNİN KATILMASI

Aktif hidrojen içeren pekçok bileşik aşağıdaki gibi iminlere katılabilir:

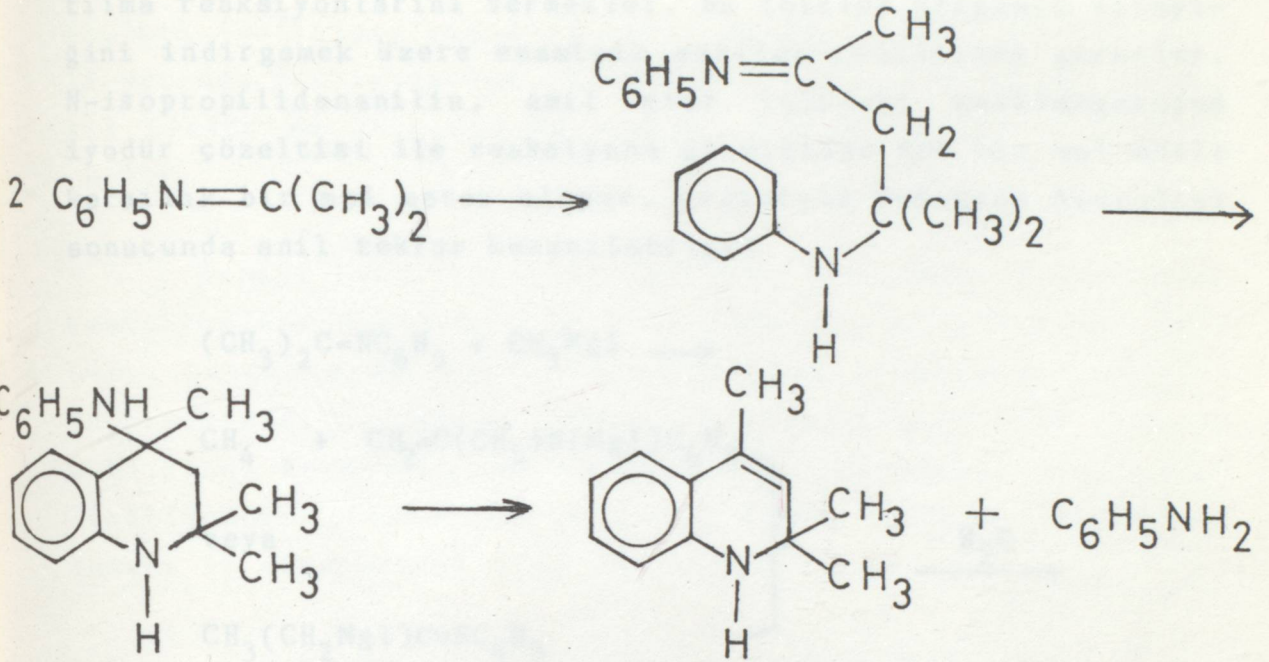


N-2-propilidenanilin, 100°de HCl katalizörlüğünde aldol kondenzasyonu, halka kapanması ve deaminasyona uğrayarak 2,2,4-trimetilhidrokinolin verir:



#### 4.6. GRIGNARD BİLEŞİKLERİNİN KATILIMASI

$\alpha$ -Hidrojen içeren alifatik alkenler ve alkinler genellikle Grignard bileşikleriyle birleşerek alken ve alkinlere reaksiyonlarına yerleştirir. Bu reaksiyonlar genellikle indirgenmiş haliyle gerçekleşir. Örneğin, N-isopropilindanilin, amil alkeniyle reaksiyona girer ve indirgenmiş haliyle reaksiyona girer.



#### 2,2,4 - trimetilhidrokinolin

Aktif metilen bileşiklerinin metal türevleri de iminlere benzer şekilde katılırlar.

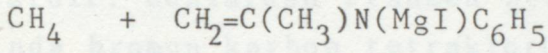
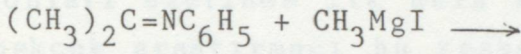
Bu tür katılımlar Grignard bileşikleriyle reaksiyona girer ve indirgenmiş haliyle reaksiyona girer. Örneğin, N-isopropilindanilin, amil alkeniyle reaksiyona girer ve indirgenmiş haliyle reaksiyona girer.

Bu nedenle indirgenmiş haliyle reaksiyona girer ve indirgenmiş haliyle reaksiyona girer. Örneğin, N-isopropilindanilin, amil alkeniyle reaksiyona girer ve indirgenmiş haliyle reaksiyona girer.

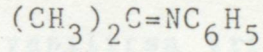
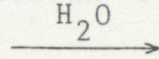
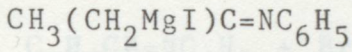


#### 4.6. GRİGNARD BİLEŞİKLERİNİN KATILMASI

$\alpha$ -Hidrojen içeren alifatik aldiminler ve ketiminler genellikle Grignard bileşikleri ile beklenen şekilde katılma reaksiyonlarını vermezler. Bu iminler Grignard bileşiğini indirgemek üzere enaminik şekilde reaksiyona girerler. N-isopropilidenanilin, amil eter içindeki metilmagnezyum iyodür çözeltisi ile reaksiyona girdiğinde her bir mol anile karşılık bir mol metan oluşur. Reaksiyon ürününün hidrolizi sonucunda anil tekrar kazanılabilir:



veya



Grignard bileşikleri  $\alpha$ -hidrojen içermeyen iminlere genel yöntemlerle katılabilirler. Örneğin N-benzilidenamin (1 mol) Grignard bileşiği (2 mol) ile reaksiyona girerek % 60-90 verimle hidroliz sonucu katılma ürünü verir.

Diaril ketiminler de Grignard bileşikleri ile katılma reaksiyonu verirler. Örneğin difenilmetilidenanilin ile benzilmagnezyum bromür reaksiyona girerek difenilbenzilanolino-metan katılma ürünü oluşturur.

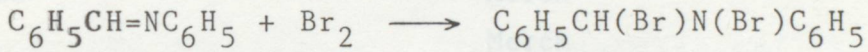
Bu nedenle iminler Grignard reaktifleri ile olan reaksiyonlarında (enolleştirme, katılma, indirgenme gibi) karbonil bileşiklerine benzer şekilde davranırlar.



#### 4.7. DİĞER BİLEŞİKLERLE OLAN KATILMALAR

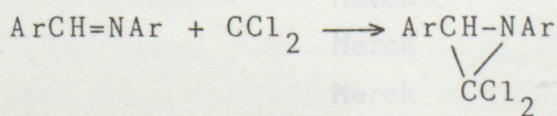
Yukarıdaki sıralamaya alınmamış olan daha bir çok bileşik de iminlerle katılma reaksiyonları verebilir. Örneğin dialkil fosfitler, tiyofosfitler, merkaptanlar, asetik asidli ortamda izosiyanatlar, asid klorürleri, diazometan ve metil iyodür de iminlere katılarak çeşitli maddeleri oluşturlar.

Schiff bazı tipindeki iminlere halojenlerin katılması reaksiyonları üzerinde ilk defa Hantzsch çalışmıştır. Daha sonra pekçok araştırmacı bu reaksiyona ilişkin incelemeler yapmışlardır. Bunlardan Franzen N-benzilidenanilini oda sıcaklığında bromun karbon tetraklorür, kloroform veya karbon disülfürdeki çözeltisinden damla damla katarak reaksiyona sokmuş ve dibromürünü elde etmiştir:



Eğer bu reaksiyon yüksek sıcaklıkta yapılırsa tribromürler elde edilebilir. Bunlara ek olarak Schiff bazlarına klor ve iyodun katılması James tarafından yapılmıştır. İyot ile olan reaksiyonundan normal olarak tetraiyodo türevi elde edilmişse de bu bileşik güneş ışığının etkisi altında elementel iyodun ayrılmasıyla diiyodüre dönüşmüştür.

Elektron-eksikli kararsız yapıdaki bileşikler de iminlere katılabilir. Örneğin kloroform ve potasyum ters-butoksidden oluşturulan diklorometilen (diklorokarben) katılma reaksiyonunu vererek iyi bir verimle dikloroaziridini meydana getirir:





## 5.2. KULLANILAN CİHAZ VE YARDIMCI GEREÇLER

## 5. MATERYAL VE YÖNTEM

### 5.1. KULLANILAN KİMYASAL MADDELER

| Madde Adı             | Firma Adı                 | Kat. No       |
|-----------------------|---------------------------|---------------|
| 4-metilkinolin        | Eastman Organic Chemicals | 1373          |
| 2,6-dimetilkinolin    | Eastman Organic Chemicals | 724           |
| 2-metilkinolin        | Fluka                     | 22550         |
| 8-metilkinolin        | Fluka                     | 66200         |
| p-etoksianilin        | Fluka                     | 77560         |
| metalik selenyum      | Fluka                     | 84892         |
| etanol                | Fluka                     | 2870          |
| nitrat asidi          | Merck                     | 443           |
| 1,4-dioksan           | Merck                     | 3115          |
| m-ksilen              | Merck                     | 8688          |
| benzen                | Merck                     | 1782          |
| metanol               | Merck                     | 6006          |
| kloroform             | Merck                     | 2431          |
| petrol eteri (40-60°) | Merck                     | 909           |
| petrol eteri (50-70°) | Merck                     | 910           |
| n-hekzan              | Merck                     | 4368          |
| toluen                | Merck                     | 8323          |
| metilen klorür        | Merck                     | 6049          |
| dietil eter           | Merck                     | 926           |
| çinko klorür          | Merck                     | 8815          |
| asetik asid           | Merck                     | 56            |
| sodyum karbonat       | Merck                     | 6398          |
| tartarik asid         | Merck                     | 802           |
| sulfat asidi          | Merck                     | 713           |
| amonyak               | Merck                     | 5422          |
| n-propanol            | Merck                     | 996           |
| etil asetat           | Merck                     | 864           |
| aseton                | Merck                     | 13            |
| sodyum sulfat         | Merck                     | 6649          |
| çiklo hekzan          | Merck                     | 9666          |
| asetildifenilamin     | B.D.H.                    | 647711/480310 |



## 5.2. KULLANILAN CİHAZ VE YARDIMCI GEREÇLER

İnce tabaka kromatografisinde (TLC) "Eastman Kodak Chromagram, 13181" fluoresans indikatörlü silika jel tabakalar ve Desaga Min UVIS model, 50 Hz UVP (Ultraviyole Lamba) kullanıldı.

Ürünlerin kristallendirilme işlemi sırasında çözücülerin geri kazanılması Büchi R110 döner buharlaştırıcı (rotary evaporator) da yapıldı.

İzole edilen saf maddelerin erime noktaları laboratuvar tipi cihazda açık kapiler tüplerle tayin edildi, termometre düzeltmesi yapılmadı.

Kristal fotoğrafları M.G. Olympus marka mikroskop kullanılarak çekildi.

Infrared spektrumları ölçüme gereken saflıkta potasyum bromürle tablet yapılarak başlangıç maddeleri için "Beckmann Acculab 10", "Perkin-Elmer 177" ve "Perkin-Elmer 1420" IR Spektrofotometrelerinde, yeni bileşikler için "Perkin-Elmer 983 IR Spektrofotometresi"nde; nükleer manyetik rezonans spektrumları tetrametilsilan (TMS) standardı ile kloroform-d ( $\text{CDCl}_3$ ) de "Bruker WP-80" ve "Bruker AC-200 FT-NMR Spektrometresi" ile alındı.

Kütle spektrumları "Varian MAT 111 Spectrometer (70 eV)" ile elde edildi.

İzole edilen saf maddelerin IR ve NMR spektrumları TÜBİTAK Temel Bilimler Araştırma Enstitüsü, Enstrümantal Analiz Laboratuvarları-GEBZE'de; EA ve MS analizleri Graz Üniversitesi-AVUSTURYA'da; başlangıç maddelerinin IR ve NMR spektrumlarının bazıları ALDRICH ve VARIAN kataloglarından sağlandı, diğerleri ise Waterloo Üniversitesi-KANADA'da ve ODTÜ Araştırma Laboratuvarı-ANKARA'da alındı.



### 5.3. SUBSTRATLARIN ELDE EDİLMESİNDE KULLANILAN SELENYUM DİOKSİDİN ÖZELLİKLERİ

Selenyum dioksit kapalı bir tüpte  $317^{\circ}$  de eriyen ve 1 atm. de  $340-350^{\circ}$  de süblime olan renksiz kristaller halinde bir maddedir. Suda  $H_2SeO_3$  oluşturarak kolaylıkla çözünür. Selenöz asidi sulfuröz asid ( $H_2SO_3$ ) den daha zayıf bir asiddir. Selenyum dioksit yaklaşık  $1000^{\circ}$  de bozunur. Sulfat asidi ve oleumda zayıf bir baz gibi davranır. Erimiş antimon tribromürde, selenyum oksiklorürde ve benzende çözünür. Bir çok organik çözücüdeki çözünürlüğü sınırlıdır [13]:

|                 |         |               |
|-----------------|---------|---------------|
| Metanol         | % 10    | $118^{\circ}$ |
| Etanol          | % 7     | $14^{\circ}$  |
| Aseton          | % 4     | $15^{\circ}$  |
| Asetik Asid     | % 1     | $13^{\circ}$  |
| Asetik Anhidrid | hafifçe | $12^{\circ}$  |

Selenyum dioksit ve selenöz asidi ticarî olarak sağlanabildiği gibi, selenyum dioksitin laboratuarda sentezi ve saflaştırılması için uygun yöntemler de vardır. Bir çok oksidasyon reaksiyonlarında taze hazırlanmış veya yeniden süblime edilmiş selenyum dioksitin kullanıldığı özellikle belirtilmektedir. Çünkü taze hazırlanmış ve bekletilmiş selenyum dioksitin birbirinden farklı sonuçlar verdiği görülmüştür [14].

### 5.4. SELENYUM DİOKSİDİN HAZIRLANMASI [15]

Selenyum dioksitin hazırlanma yöntemleri, metalik selenyumun nitrat asidi ile yükseltgenmesi veya oksijen ve azot dioksitli ortamda yakılmasıdır. Saflaştırılması ise kristallendirme veya süblimleştirme yöntemleriyle olabilir. Süblimleştirme daha fazla tercih edilir.

Selenyum dioksit ve selenöz asidi oldukça pahalı maddeler olduklarından, metalik selenyumu geri kazanmak önemlidir. Geri kazanılan metalik selenyum toz haline getirilip







## 6. DENEYSEL ÇALIŞMA VE BULGULAR

### 6.1. GENEL BİLGİ

Araştırmanın özünde, heterohalkalı aldehidler ile elektron-verici substituent içeren primer aminlerden azometinlerin (Schiff bazlarının) elde edilmesi amaçlanmaktadır.

Bu nedenle çalışma genel olarak iki kısımdan oluşmaktadır. Birinci aşama substrat olarak kullanılan bir dizi aldehidin, geniş bir tarama sonucu sağlanmış olan kaynaklardan yararlanılarak, metil-substitue heterohalkalı bileşiklerden selenyum dioksit oksidasyonu ile hazırlanmasıdır. Araştırmanın temelini oluşturan ikinci aşamada ise çeşitli reaksiyon koşulları denenmek suretiyle yeni azometin bileşiklerinin sentezleri yapılmaya çalışılmıştır.

### 6.2. SUBSTRATLARIN HAZIRLANMASI VE ÖZELLİKLERİ

Aşağıda belirtilen yöntemler uygulanarak metil-substitue heterohalkalı substratlardan aldehidlerin elde edilmesinde kullanılacak olan selenyum dioksit Sayfa 44 'de belirtildiği şekilde hazırlandı. Bu heterohalkalı bileşiklerin içerdiği metil gruplarının iyi bir verimle aldehide yükseltgenebilmesi amacıyla her seferinde taze hazırlanmış selenyum dioksit kullanıldı. Buna göre:

Kinolin-2-karboksaldehid (A) ve 6-metilkinolin-2-karboksaldehid (B) [14]:

Selenyum dioksitin % 4 su içeren dioksiddeki çözeltisine 2-metilkinolin (veya 2,6-dimetilkinolin)in dioksiddeki çözeltisi katılarak, karışım geri soğutucu altında 105-110° de iki saat kaynatıldı. Reaksiyon sırasında ayrılan selenyumdan



sıcakken süzülerek kurtarılan karışıma su buharı destilasyonu uygulanıldı. Dioksanın geçişi bittikten sonra ham ürün elde edildi. Kinolin-2-karboksaldehid petrol eterinden (40-60<sup>0</sup>), 6-metilkinolin-2-karboksaldehid ise etil alkolden kristallendirildi.

Kinolin-2-karboksaldehid, erime noktası 71-2<sup>0</sup> olan renksiz tüyümsü kristaller.

Çözünürlüğü:

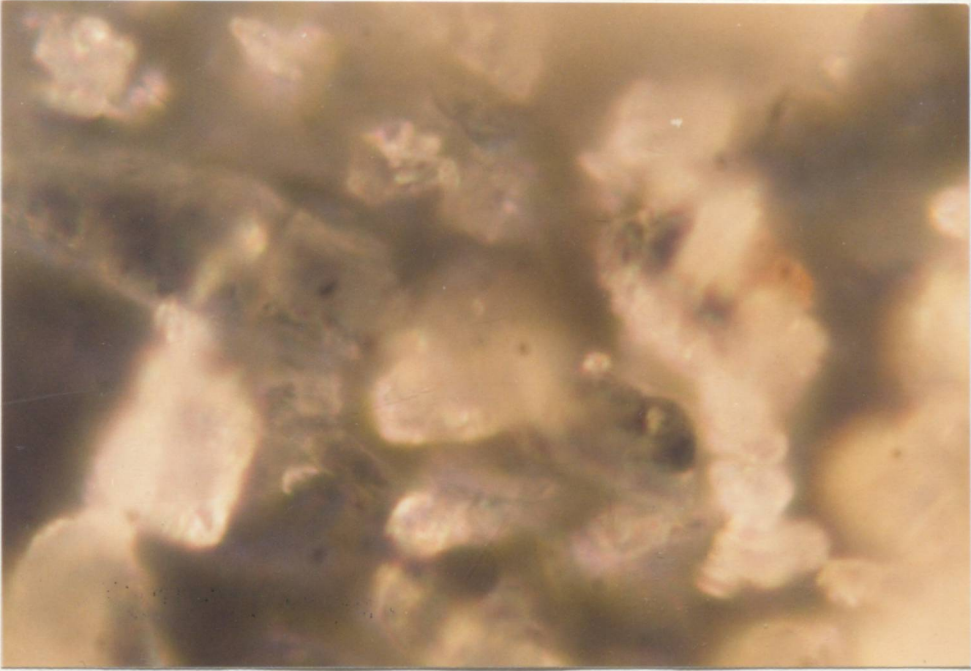
|             |   |                 |
|-------------|---|-----------------|
| çiklohekzan | : | çözünür         |
| benzen      | : | çözünür         |
| kloroform   | : | çözünür         |
| alkol       | : | çözünür         |
| su          | : | sıcakta çözünür |

6-Metilkinolin-2-karboksaldehid, erime noktası 105-6<sup>0</sup> olan renksiz kristaller.

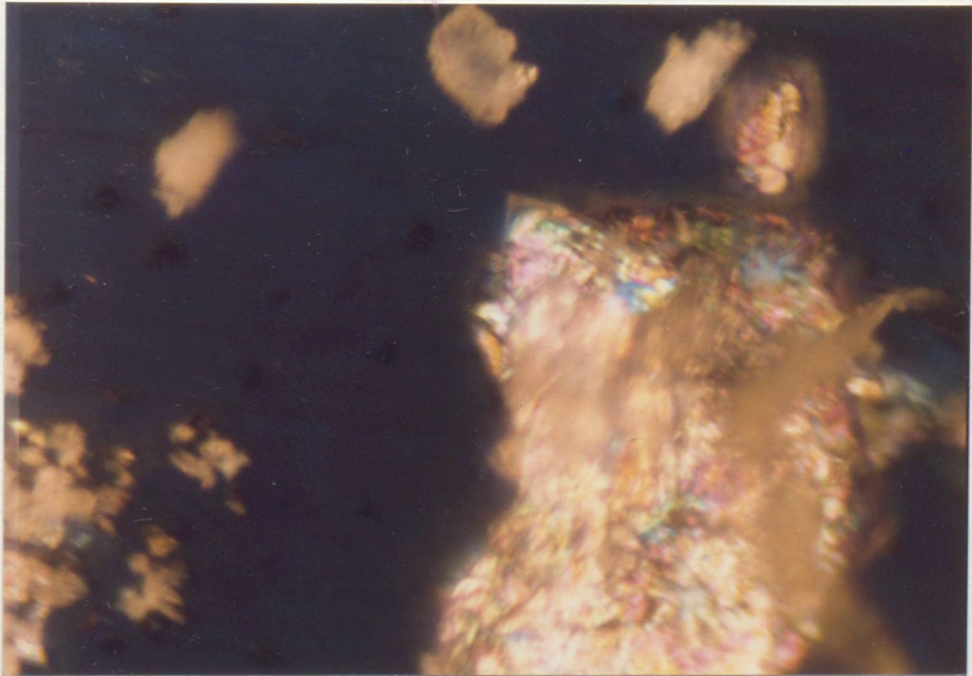
Çözünürlüğü:

|                                    |   |                 |
|------------------------------------|---|-----------------|
| petrol eteri (40-60 <sup>0</sup> ) | : | sıcakta çözünür |
| n-hekzan                           | : | çözünür         |
| karbon tetraklorür                 | : | çözünür         |
| benzen                             | : | çözünür         |
| eter                               | : | çözünür         |
| aseton                             | : | çözünür         |
| alkol                              | : | çözünür         |





ŞEKİL 1- Kinolin-2-karboksaldehidin kristal fotoğrafı



ŞEKİL 2- 6-Metilkinolin-2-karboksaldehidin kristal fotoğrafı



6.2.1. Kinolin-2-karboksaldehidin Spektroskopik Analiz Verileri

IR (potasyum bromür): 3150-3000 (aromatik =C-H gerilimi), 2800 (aldehid C-H gerilimi), 1700 (aldehid konjuge C=O gerilimi), 1580 ve 1490 (C=C ve C=N gerilimi), 1198 ve 1100 (düzlem içi C-H bozunma bandı), 835 ve 745 (düzlem dışı C-H bozunma bandı)  $\text{cm}^{-1}$ .

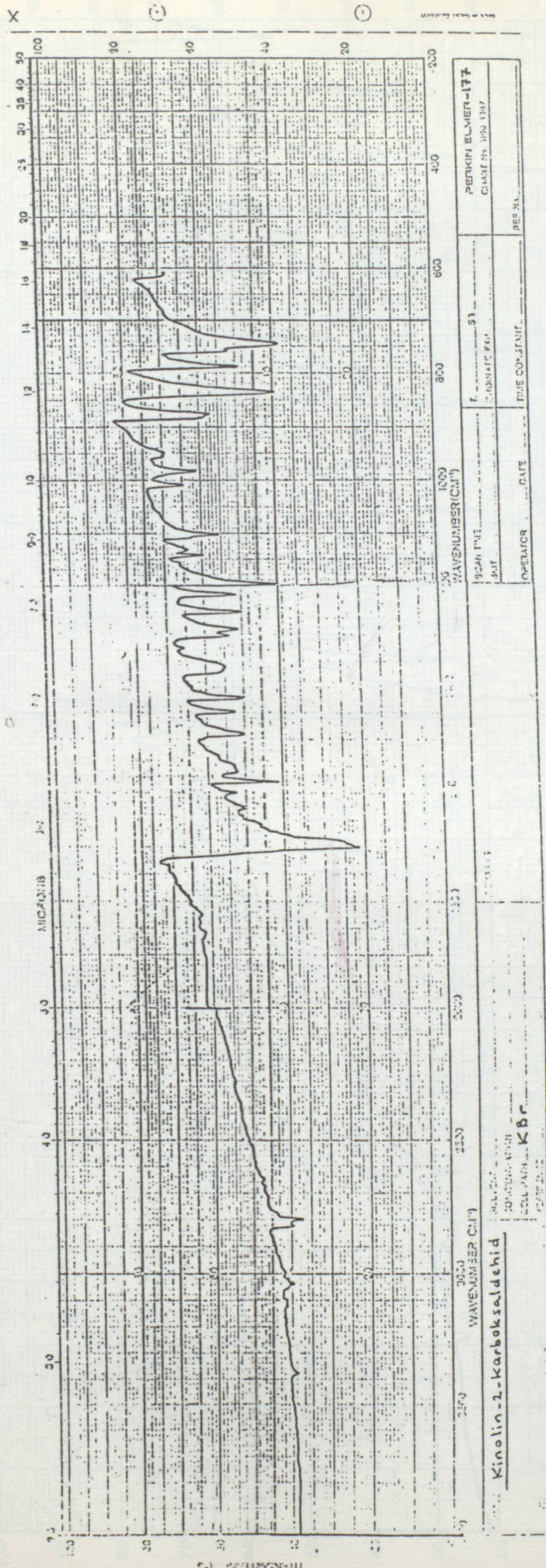
$^1\text{H}$  NMR (dimetil sulfoksid- $\text{D}_6$ ):  $\delta$  7.47-8.23 (m, aromatik, 6H), 10.22 (s, CHO, 1H) [16].

6.2.2. 6-Metilkinolin-2-karboksaldehidin Spektroskopik Analiz Verileri

IR (potasyum bromür): 3080-2960 (aromatik =C-H gerilimi), 2950-2880 ( $\text{CH}_3$ , C-H gerilimi), 2850 (aldehid C-H gerilimi), 1695 (aldehid konjuge C=O gerilimi), 1610 ve 1490 (C=C ve C=N gerilimi), 1210 ve 1105 (düzlem içi C-H bozunma bandı), 835 ve 715 (düzlem dışı C-H bozunma bandı)  $\text{cm}^{-1}$ .

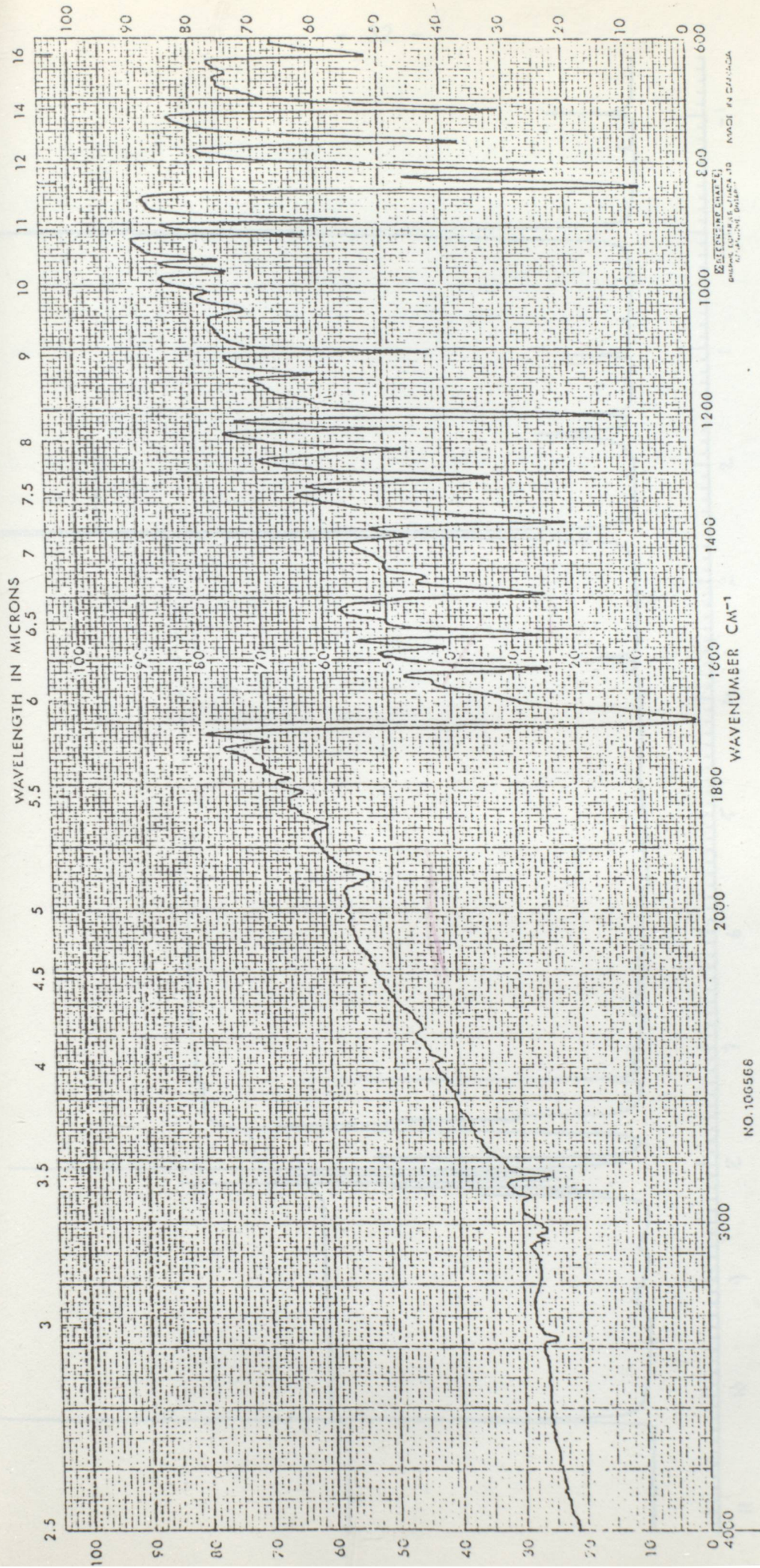
$^1\text{H}$  NMR (Kloroform- $\text{D}$ ):  $\delta$  2.57 (s,  $\text{CH}_3$ , 3H), 7.50-8.30 (m, aromatik, 5H), 10.21 (s, CHO, 1H).





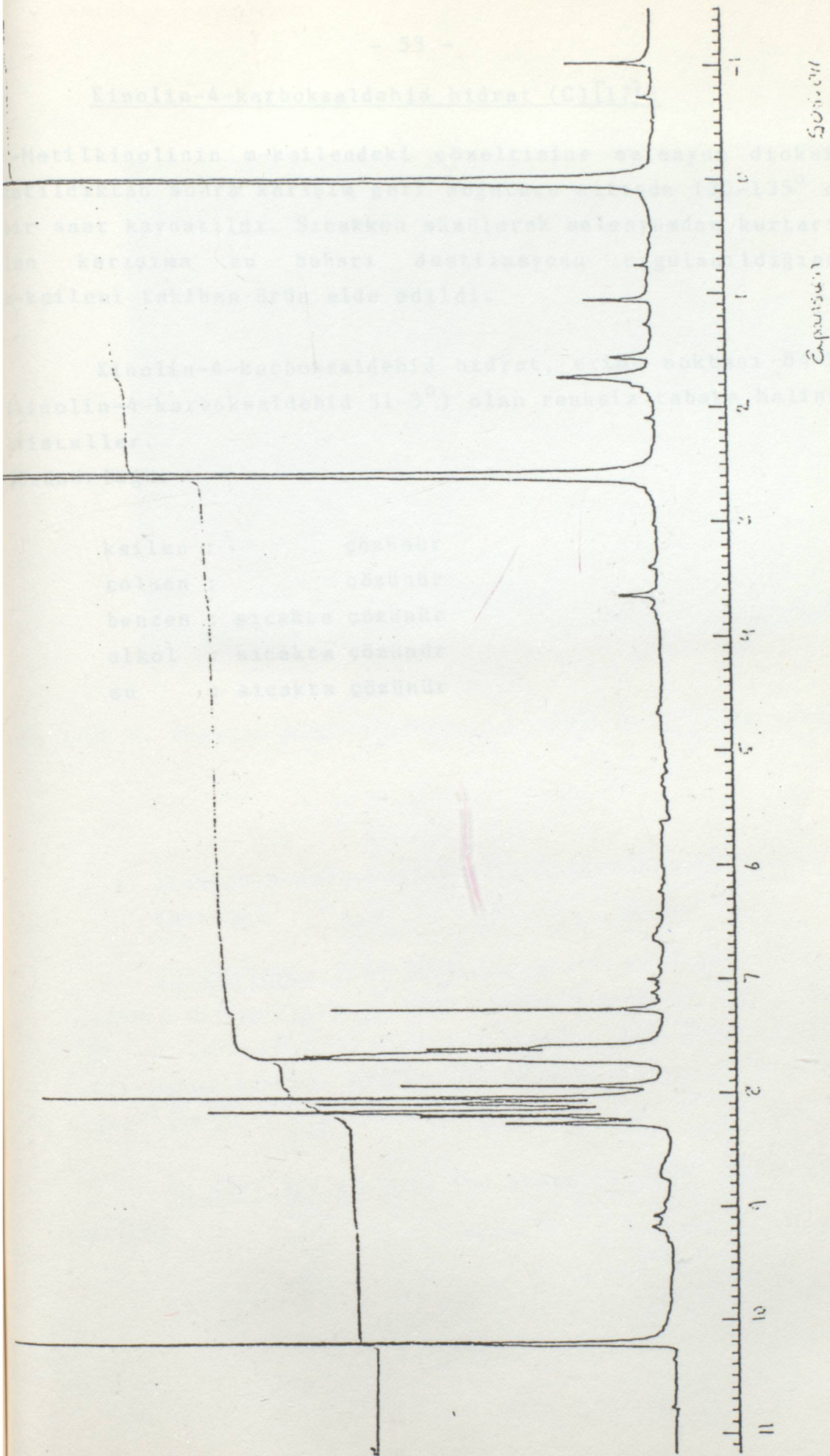
ŞEKİL 3- Kinolin-2-karboksaldehidin IR spektrumu (KBr)





ŞEKİL 4- 6-Metilkinolin-2-karboksaldehidin IR spektrumu (KBr)





ŞEKİL 5- 6-Metilkinolin-2-karboksaldehidin  $^1\text{H}$  NMR spektrumu ( $\text{CDCl}_3$ )



Kinolin-4-karboksaldehid hidrat (C) [17] :

4-Metilkinolinin m-ksilendeki çözeltisine selenyum dioksit katıldıktan sonra karışım geri soğutucu altında 130-135° de bir saat kaynatıldı. Sıcakken süzülerek selenyumdan kurtarılan karışıma su buharı destilasyonu uygulandığında m-ksileni takiben ürün elde edildi.

Kinolin-4-karboksaldehid hidrat, erime noktası 84-5° (kinolin-4-karboksaldehid 51-3°) olan renksiz tabaka halinde kristaller.

Çözünürlüğü:

|          |                 |
|----------|-----------------|
| ksilen : | çözünür         |
| toluen : | çözünür         |
| benzen : | sıcakta çözünür |
| alkol :  | sıcakta çözünür |
| su :     | sıcakta çözünür |

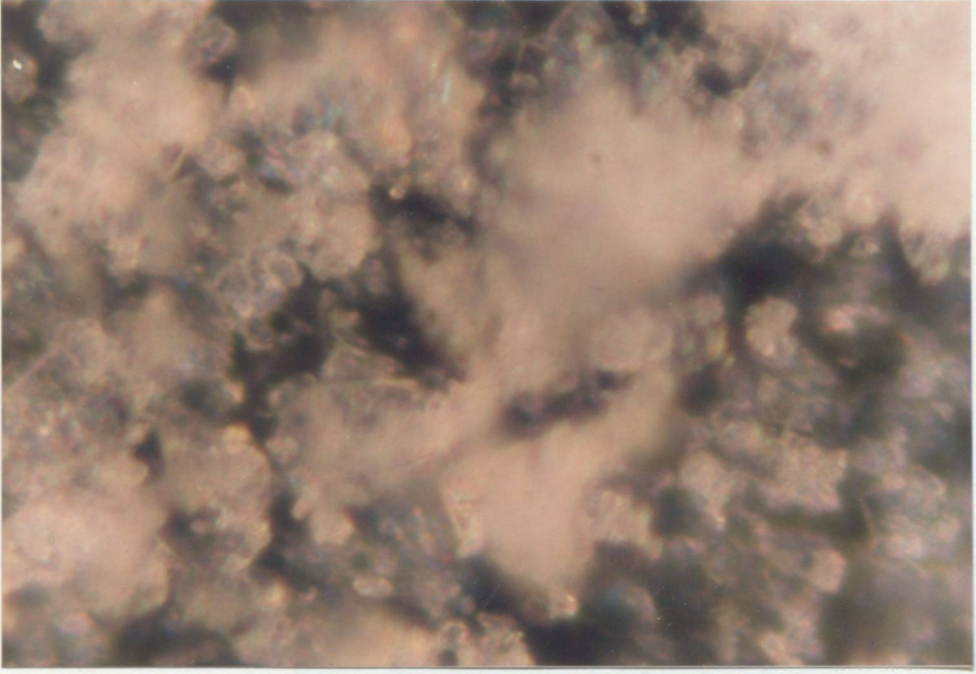
6. Kinolin-4-karboksaldehid hidratın IR (KBr) spektrumu

6.1. Kinolin-4-karboksaldehid hidratın Spektroskopik Analiz Verileri

IR (KBr): 3100-3000 (aromatik C-H gerilimi), 1710 (aldehid C=O gerilimi), 1700 (aldehid karbonyl C=O gerilimi), 1600 ve 1490 (C=O ve C-H gerilimi), 1242-1040 (C-H gerilimi ve C-H gerilimi bandı), 853 ve 730 (aromatik C-H gerilimi)  $\text{cm}^{-1}$  [18].

$^1\text{H-NMR}$ :  $\delta$  7.40-9.15 (m, aromatik H), 11.70 (s, OH) [19].





ŞEKİL 6- Kinolin-4-karboksaldehid hidratın kristal fotoğrafı

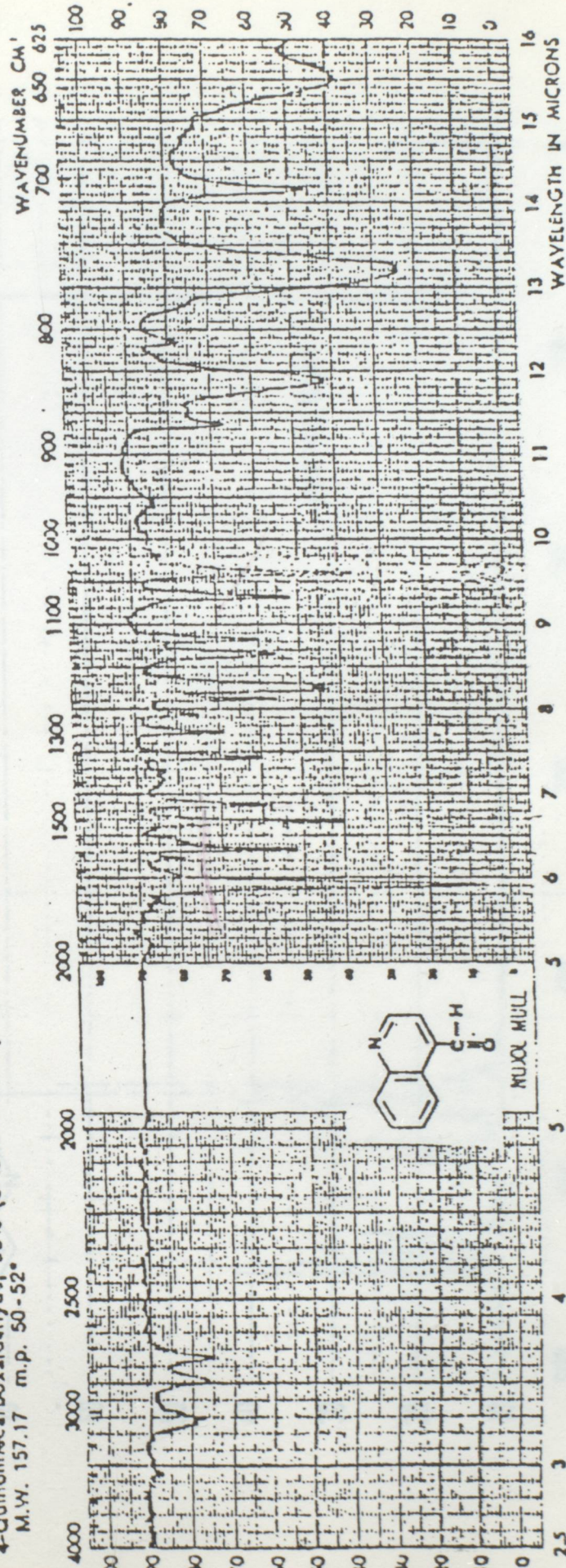
#### 6.2.3. Kinolin-4-karboksaldehidin Spektroskopik Analiz Verileri

IR (Nujol): 3100-3000 (aromatik =C-H gerilimi), 2730 (aldehid C-H gerilimi), 1700 (aldehid konjuge C=O gerilimi), 1600 ve 1490 (C=C ve C=N gerilimi), 1240-1080 (düzlem içi C-H bozunma bandı), 855 ve 750 (düzlem dışı C-H bozunma bandı)  $\text{cm}^{-1}$  [18<sup>b</sup>].

<sup>1</sup>H NMR:  $\delta$  7.40-9.15 (m, aromatik, 6H), 11.20 (s, CHO, 1H) [19].



17.696-3  
4-Quinolincarboxaldehid, 98% (cinchoninaldehid)  
M.W. 157.17 m.p. 50-52°



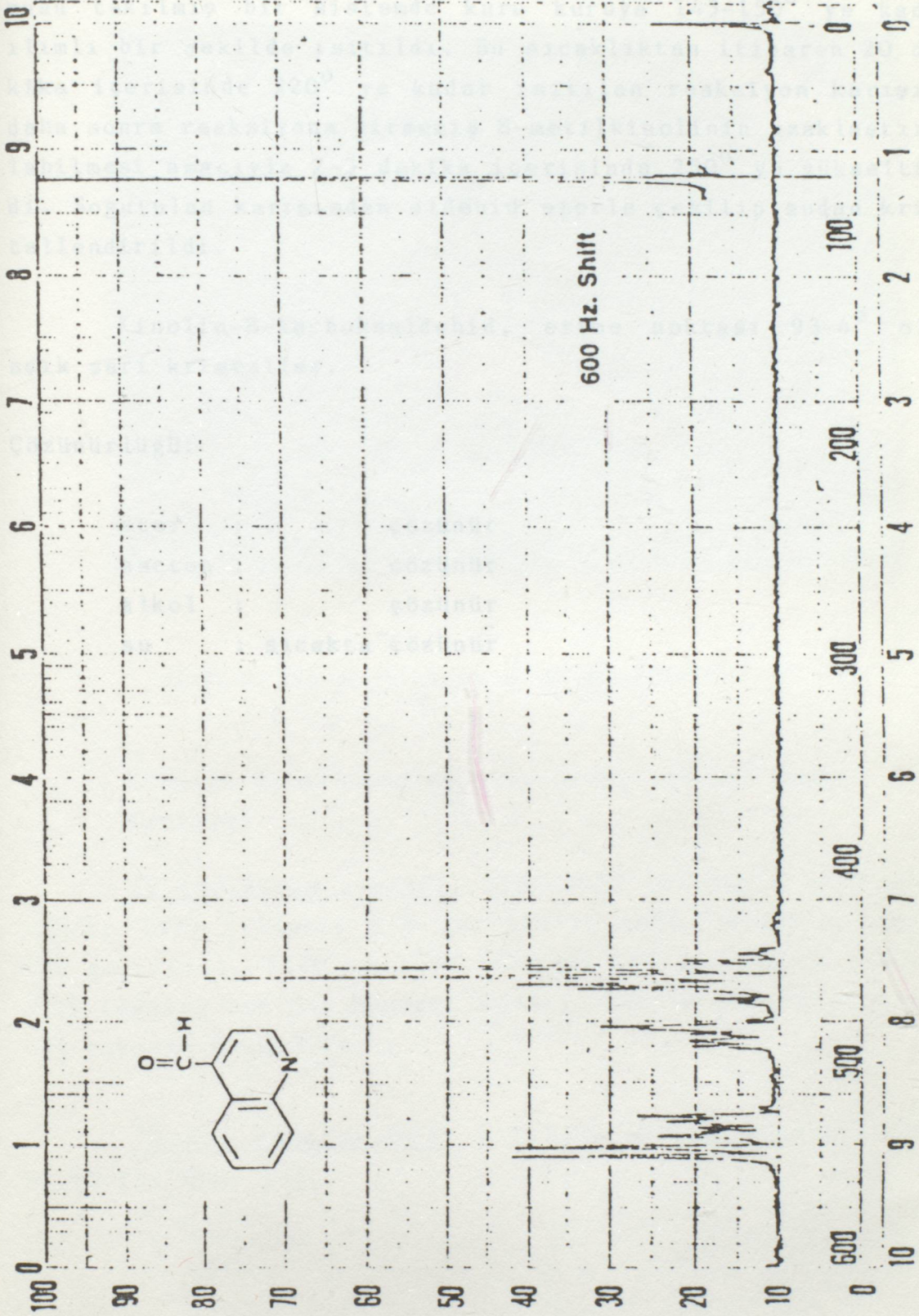
ŞEKİL 7- Kinolin-4-karboksaldehidin IR spektrumu (Nujol)



Kinolin-8-karboksaldehid (8) [20]:

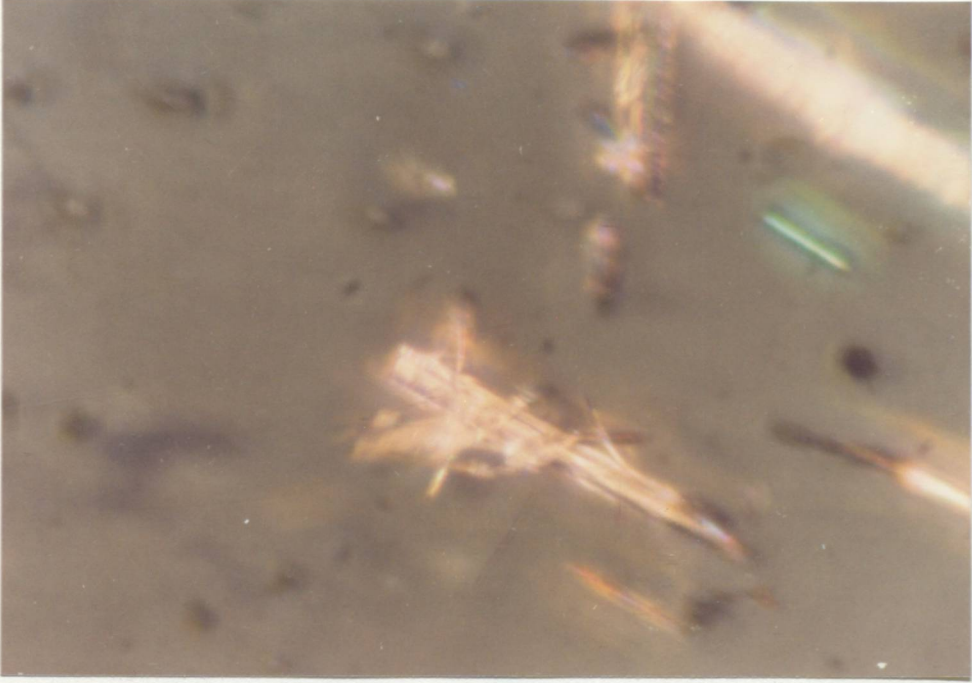
5-Metilkinolin ve saleniyum dioksit karışımı yukarıdaki şekilde

4-Kinolin-8-karboksaldehid, 98% (cinchoninaldehyde)  
M.W. 157.17 m.p. 50-52° IR 2.1216A



ŞEKİL 8- Kinolin-4-karboksaldehidin <sup>1</sup>H NMR spektrumu





ŞEKİL 9- Kinolin-8-karboksaldehidin kristal fotoğrafı

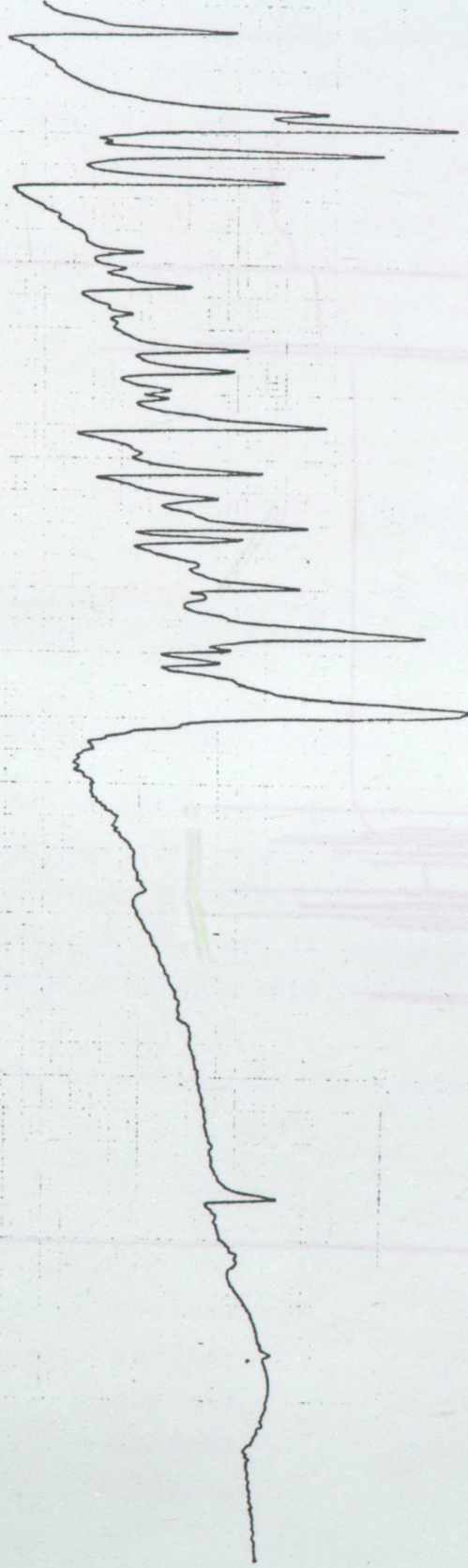
#### 6.2.4. Kinolin-8-karboksaldehidin Spektroskopik Analiz Verileri

IR (potasyum bromür): 3120-3000 (aromatik =C-H gerilimi), 2870 (aldehid C-H gerilimi), 1690 (aldehid konjuge C=O gerilimi), 1570 ve 1500 (C=C ve C=N gerilimi), 1165 ve 1130 (düzlem içi C-H bozunma bandı), 830 ve 790 (düzlem dışı C-H bozunma bandı)  $\text{cm}^{-1}$ .

$^1\text{H}$  NMR (aseton- $\text{D}_6$ ):  $\delta$  7.35-9.10 (m, aromatik, 6H), 11.43 (s, CHO, 1H).



4000 3000 2500 2000 1800 1600 1400 1000 800 600 400 200



KBr

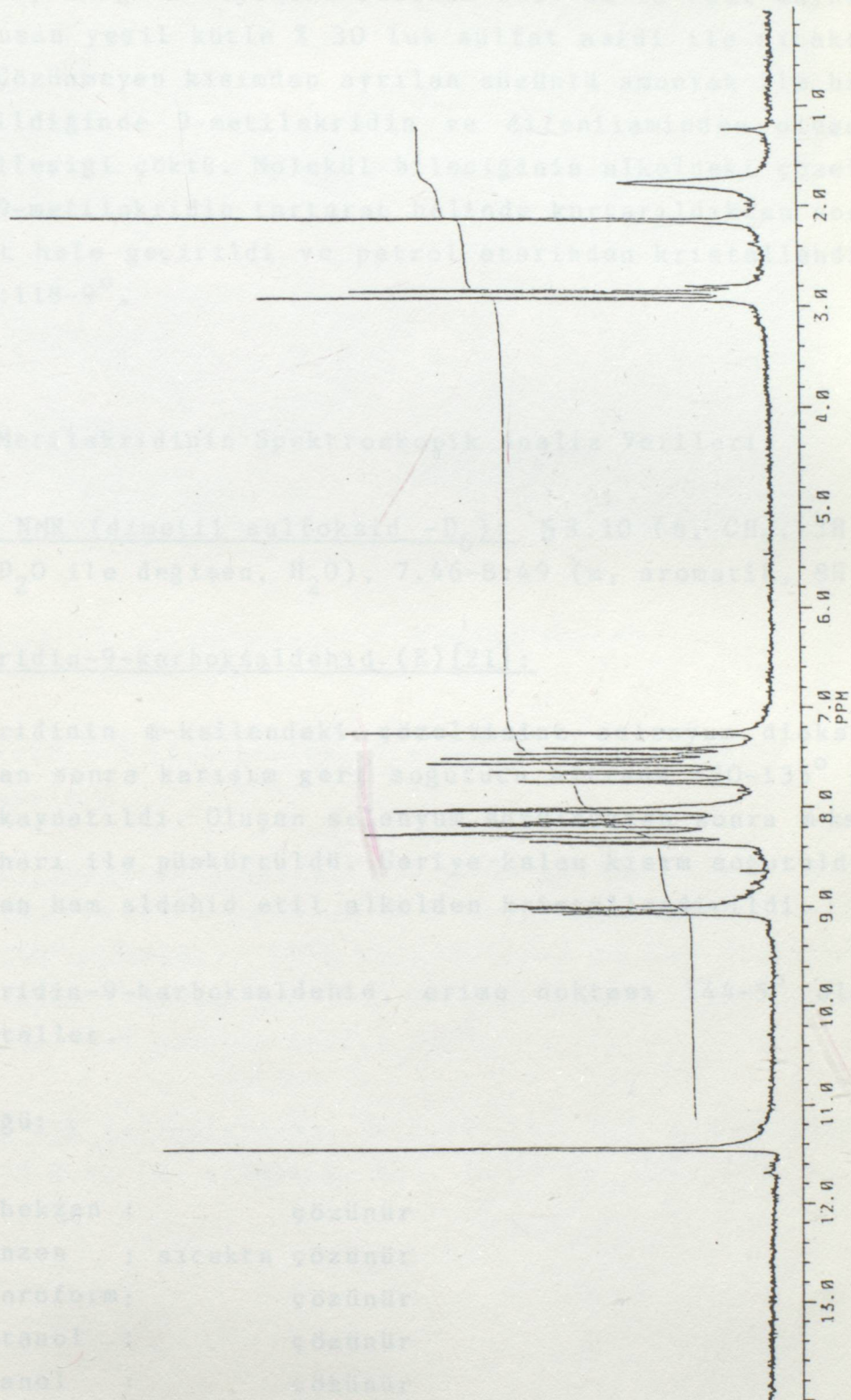
Kinolin-8-karboksaldehid

ŞEKİL 10- Kinolin-8-karboksaldehidin IR spektrumu (KBr)



9-Metilakridin[1]:

501-2



ŞEKİL 11- Kinolin-8-karboksaldehidin  $^1\text{H}$  NMR spektrumu (aseton- $\text{D}_6$ )



9-Metilakridin [21] :

Asetildifenilamin, % 99.8 lik asetik asid ve susuz çinko klorür karışımı geri soğutucu altında  $230^{\circ}$  de 18 saat kaynatıldı. Oluşan yeşil kütle % 30 luk sülfat asidi ile sıcakta çözüldü. Çözünmeyen kısımdan ayrılan süzüntü amonyak ile bazikleştirildiğinde 9-metilakridin ve difenilaminden oluşan molekül bileşiği çöktü. Molekül bileşiğinin alkoldeki çözeltisinden 9-metilakridin tartarat halinde kurtarıldıktan sonra serbest hale geçirildi ve petrol eterinden kristallendirildi, en:118-9 $^{\circ}$ .

6.2.5. 9-Metilakridinin Spektroskopik Analiz Verileri

$^1\text{H}$  NMR (dimetil sulfoksid - $\text{D}_6$ ):  $\delta$  3.10 (s,  $\text{CH}_3$ , 3H), 3.38 (s,  $\text{D}_2\text{O}$  ile değişen,  $\text{H}_2\text{O}$ ), 7.46-8.49 (m, aromatik, 8H).

Akridin-9-karboksaldehid (E) [21] :

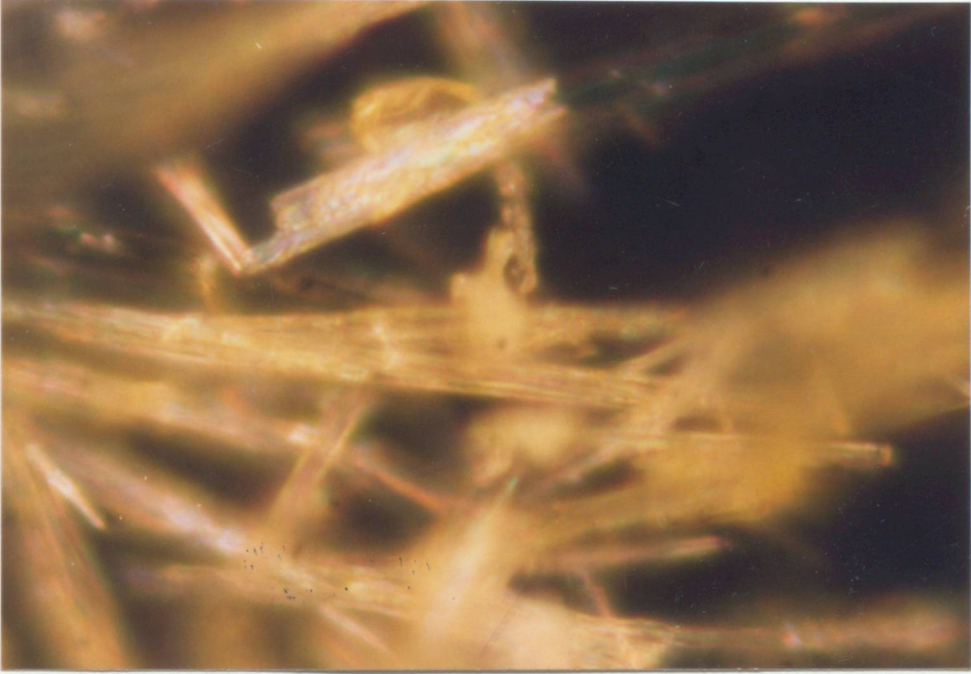
9-metilakridinin m-ksilendeki çözeltisine selenyum dioksit katıldıktan sonra karışım geri soğutucu altında 130-135 $^{\circ}$  de iki saat kaynatıldı. Oluşan selenyum süzöldükten sonra m-ksilen su buharı ile püskürtüldü. Geriye kalan kısım soğutulduğunda çöken ham aldehid etil alkolden kristallendirildi.

Akridin-9-karboksaldehid, erime noktası 144-5 $^{\circ}$  olan sarı kristaller.

Çözünürlüğü:

|            |                 |
|------------|-----------------|
| n-hekzan : | çözünür         |
| benzen :   | sıcakta çözünür |
| kloroform: | çözünür         |
| metanol :  | çözünür         |
| etanol :   | çözünür         |





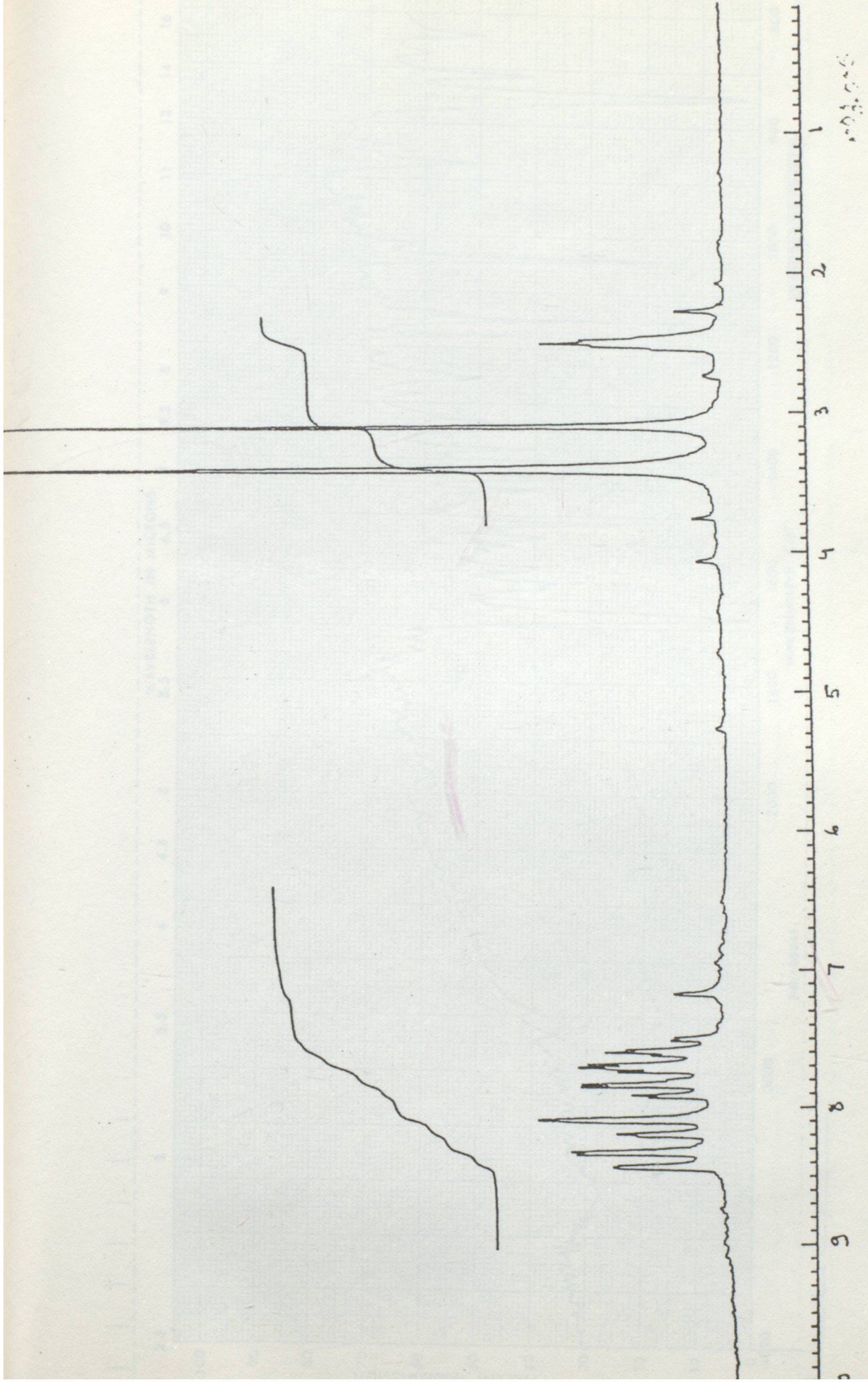
ŞEKİL 12- Akridin-9-karboksaldehidin kristal fotoğrafı

#### 6.2.6. Akridin-9-karboksaldehidin Spektroskopik Analiz Verileri

IR (potasyum bromür): 3120-3000 (aromatik =C-H gerilimi), 2865 ve 2780 (aldehid C-H gerilimi), 1685 (aldehid konjuge C=O gerilimi), 1515 ve 1430 (C=C ve C=N gerilimi), 1150 ve 1040 (düzlem içi C-H bozunma bandı), 870 ve 750 (düzlem dışı C-H bozunma bandı)  $\text{cm}^{-1}$ .

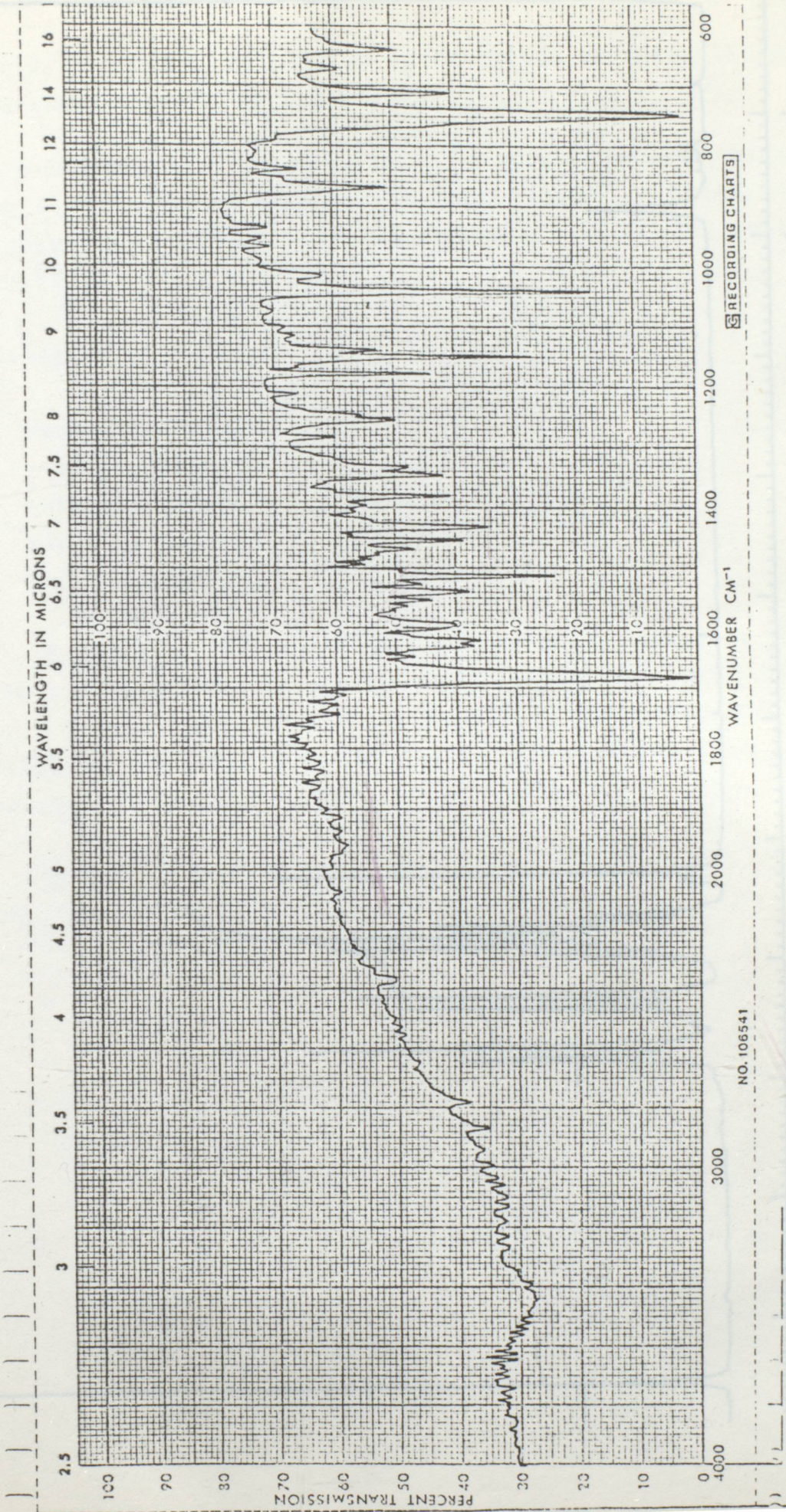
$^1\text{H}$  NMR (kloroform-D):  $\delta$  1.77 (s,  $\text{D}_2\text{O}$  ile değişen,  $\text{H}_2\text{O}$ ), 7.58-8.81 (m, aromatik, 8H), 11.54 (s, CHO, 1H).





ŞEKİL 13- 9-Metilakridinin  $^1\text{H}$  NMR spektrumu ( $\text{DMSO}-\text{D}_6$ )





ŞEKİL 14- Akridin-9-karboksialdehidin IR spektrumu (KBr)



6.3. REAKTİF OLARAK KULLANILAN p-FENETİDİN'İN ÖZEL NİMLERİ  
VE SPEKTROSKOPİK ANALİZ VERİLERİ

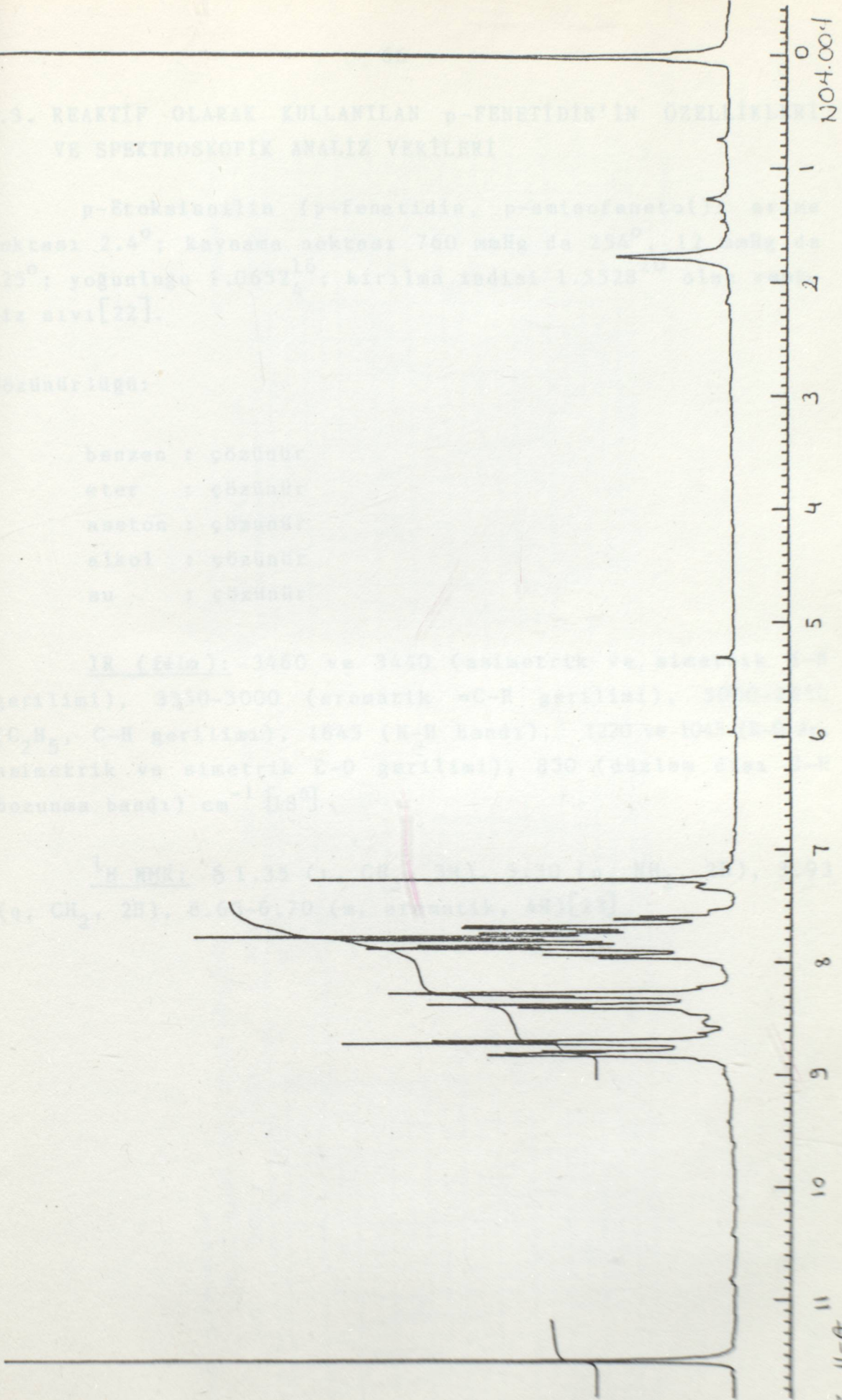
p-Etoksiaseton (p-fenetidin, p-asetofenetidin)  
noktası: 2.4°; kaynama noktası: 760 mmHg'da 254°  
125°; yoğunluğu: 1.0652<sup>15</sup>; kırılma indisi: 1.5328  
süzme sıvısı [22].

Çözünürlüğü:

benzen : çözünür  
eter : çözünür  
aseton : çözünür  
alkol : çözünür  
su : çözünür

IR (filiz): 3480 ve 3420 (asimetrik ve simetrik  
gerilimi), 3350-3000 (aromatik C-H gerilimi), 3000  
(C<sub>2</sub>H<sub>5</sub>, C-H gerilimi), 1643 (N-H bandı), 1270 ve 1220  
asimetrik ve simetrik C-O gerilimi), 830 (4421 ve 4422  
benzen bandı) cm<sup>-1</sup> [13].

<sup>1</sup>H NMR: 8.1.33 (s, 2H, CH), 7.70 (s, 2H, CH), 7.50 (s, 2H, CH), 7.30 (s, 2H, CH), 7.10 (s, 2H, CH), 6.70 (s, 2H, CH), 6.50 (s, 2H, CH), 6.30 (s, 2H, CH), 6.10 (s, 2H, CH), 5.90 (s, 2H, CH), 5.70 (s, 2H, CH), 5.50 (s, 2H, CH), 5.30 (s, 2H, CH), 5.10 (s, 2H, CH), 4.90 (s, 2H, CH), 4.70 (s, 2H, CH), 4.50 (s, 2H, CH), 4.30 (s, 2H, CH), 4.10 (s, 2H, CH), 3.90 (s, 2H, CH), 3.70 (s, 2H, CH), 3.50 (s, 2H, CH), 3.30 (s, 2H, CH), 3.10 (s, 2H, CH), 2.90 (s, 2H, CH), 2.70 (s, 2H, CH), 2.50 (s, 2H, CH), 2.30 (s, 2H, CH), 2.10 (s, 2H, CH), 1.90 (s, 2H, CH), 1.70 (s, 2H, CH), 1.50 (s, 2H, CH), 1.30 (s, 2H, CH), 1.10 (s, 2H, CH), 0.90 (s, 2H, CH), 0.70 (s, 2H, CH), 0.50 (s, 2H, CH), 0.30 (s, 2H, CH), 0.10 (s, 2H, CH), 0.00 (s, 2H, CH).



ŞEKİL 15- Akridin-9-karboksaldehidin <sup>1</sup>H NMR spektrumu (CDCl<sub>3</sub>)



### 6.3. REAKTİF OLARAK KULLANILAN p-FENETİDİN'İN ÖZELLİKLERİ VE SPEKTROSKOPİK ANALİZ VERİLERİ

p-Etoksianilin (p-fenetidin, p-aminofenetol): erime noktası  $2.4^{\circ}$ ; kaynama noktası 760 mmHg da  $254^{\circ}$ , 12 mmHg da  $125^{\circ}$ ; yoğunluğu  $1.0652_4^{16}$ ; kırılma indisi  $1.5528^{20}$  olan renksiz sıvı[22].

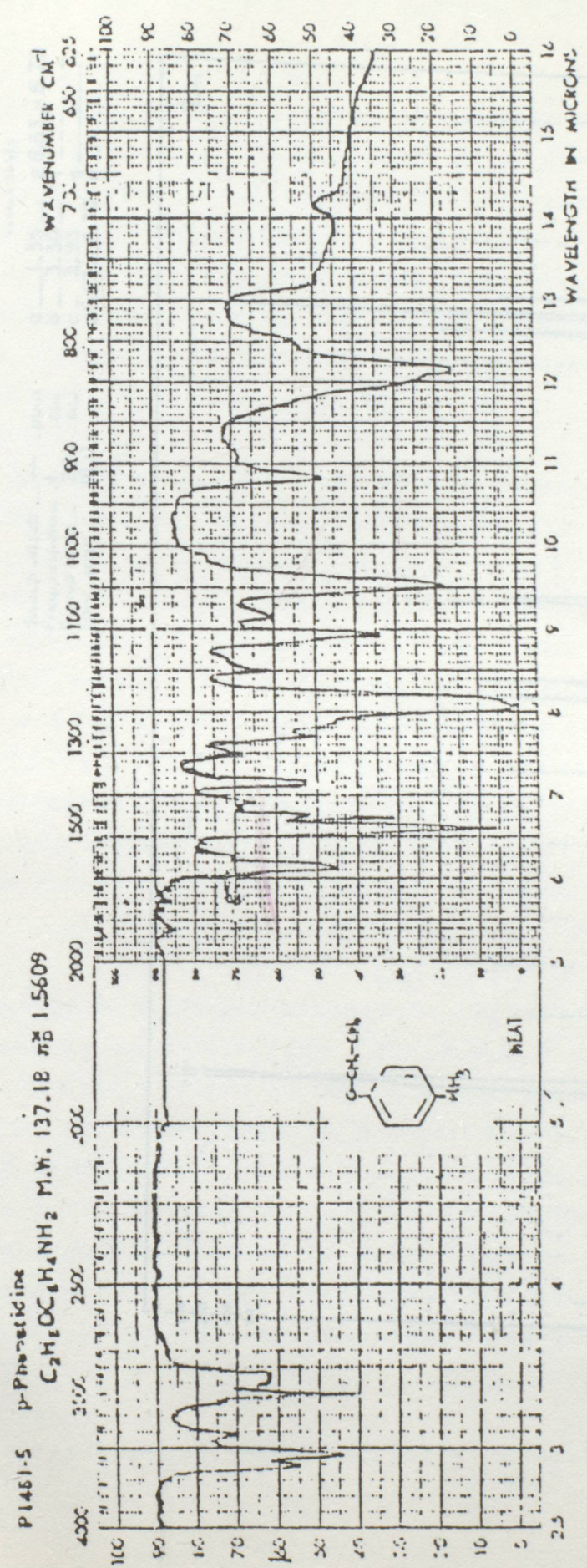
Çözünürlüğü:

benzen : çözünür  
eter : çözünür  
aseton : çözünür  
alkol : çözünür  
su : çözünür

IR (film): 3460 ve 3440 (asimetrik ve simetrik N-H gerilimi), 3350-3000 (aromatik =C-H gerilimi), 3000-2850 ( $C_2H_5$ , C-H gerilimi), 1645 (N-H bandı), 1220 ve 1045 (R-O-Ar, asimetrik ve simetrik C-O gerilimi), 830 (düzlem dışı C-H bozunma bandı)  $cm^{-1}$  [18<sup>a</sup>].

$^1H$  NMR:  $\delta$  1.35 (t,  $CH_3$ , 3H), 3.30 (s,  $NH_2$ , 2H), 3.93 (q,  $CH_2$ , 2H), 6.63-6.70 (m, aromatik, 4H)[23].



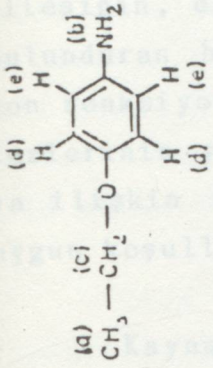


ŞEKİL 16- p-Fenetidin IR spektrumu (film)



p - pnenetidine

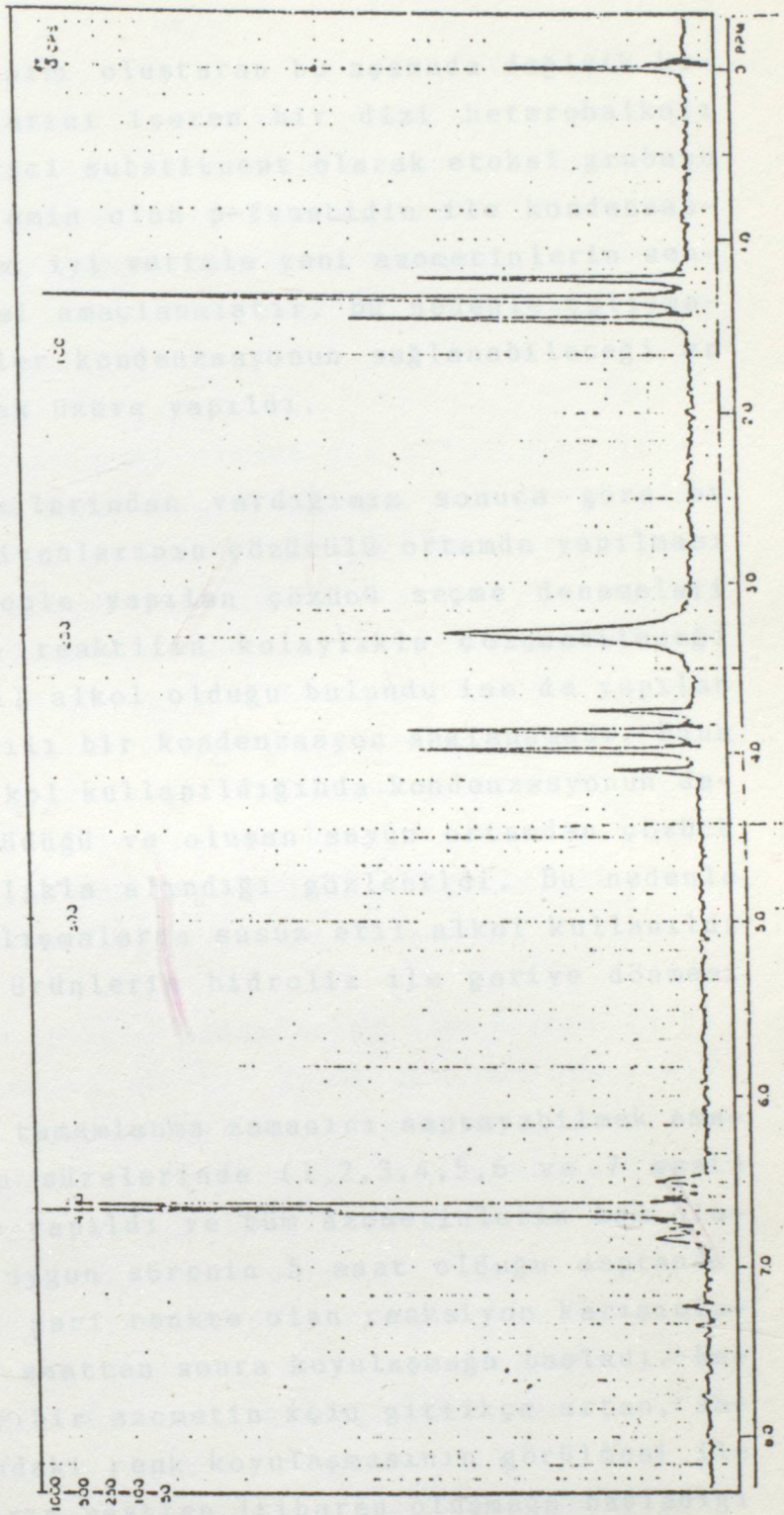
$C_9H_{11}NO$



Integration

|   |      |      |
|---|------|------|
| a | 1.35 | 6.63 |
| b | 3.30 | 1    |
| c | 3.93 | 9    |
| d | 6.63 | 6.70 |

Scan rate: 100 cps  
 Sweep speed: 100 cps  
 Sweep time: 250 sec  
 Spec. amp: 16.0



ŞEKİL 17- p-Fenetidinin  $^1H$  NMR spektrumu



#### 6.4. AZOMETİNLERİN ELDE EDİLMESİ İÇİN YAPILAN DENEYSEL ÇALIŞMALAR

Araştırmanın esasını oluşturan bu aşamada değişik konumlarda aldehid gruplarını içeren bir dizi heterohalkalı bileşiğin, elektron-verici substituent olarak etoksi grubunu bulunduran bir primer amin olan p-fenetidin ile kondenzasyon reaksiyonlarından en iyi verimle yeni azometinlerin sentezlerinin yapılabilmesi amaçlanmıştır. Bu nedenle çalışmaya ilişkin ilk denemeler kondenzasyonun sağlanabileceği en uygun koşulları saptamak üzere yapıldı.

Kaynak araştırmalarından vardığımız sonuca göre bu tür kondenzasyon reaksiyonlarının çözücülü ortamda yapılması gerekmektedir. Bu sebeple yapılan çözücü seçme denemeleri sonucunda substrat ve reaktifin kolaylıkla çözünebileceği en uygun çözücünün etil alkol olduğu bulundu ise de yapılan pekçok çalışmada başarılı bir kondenzasyon sağlanamadı. Buna karşılık susuz etil alkol kullanıldığında kondenzasyonun daha iyi bir şekilde yürüdüğü ve oluşan suyun ortamdan çözücü tarafından daha kolaylıkla alındığı gözlemlendi. Bu nedenle bundan sonraki tüm çalışmalarda susuz etil alkol kullanıldı ve oluşabilecek olan ürünlerin hidroliz ile geriye dönmesi önlemlendi.

Kondenzasyonun tamamlanma zamanını saptayabilmek amacıyla artan reaksiyon sürelerinde (1,2,3,4,5,6 ve 7 saat) pek çok sayıda deneme yapıldı ve tüm azometinlerin tam olarak oluşumu için en uygun sürenin 5 saat olduğu saptandı. Başlangıçta çok hafif sarı renkte olan reaksiyon karışımlarının rengi ilk yarım saatten sonra koyulaşmağa başladı. Reaksiyon süresince her bir azometin için gittikçe artan, sarının farklı tonlarındaki renk koyulaşmasının görülmesi ile kondenzasyonun ilk yarım saatten itibaren oluşmağa başladığı anlaşıldı.

Ayrıca, reaksiyonun asid-katalizli olarak (sulfat



asidi) yürüyüşünü kontrol amacıyla yapılan denemelerden bozunma ürünleri elde edildiği için daha sonraki çalışmalarda katalizör kullanılmadı.

Böylece en iyi çözücü, en uygun reaksiyon sıcaklığı (etil alkolün kaynama noktası) ve süresi saptandıktan sonra arttırılan faktörlerin ürünlerin nitelik ve verimlerinde etkili olmadıkları, yapılan pekçok sayıdaki denemelerin herbirinden hemen hemen aynı miktar ve özelliklerde ham ürünün elde edilmiş olmasından anlaşıldı.

Elde edilen her bir yeni azometinin niteliğini inceleyebilmek amacıyla ham ürünlere, başlangıç maddeleri olan heterohalkalı aldehid ve p-fenetidin ile karşılaştırmalı olarak, ince tabaka kromatografisi (TLC) uygulandı. Bu nedenle ham ürünün ve başlangıç maddelerinin metilen klorürdeki % 1 lik çözeltileri oluşturularak hazırlanan örnekler sırasıyla petrol eteri, hekzan, karbon tetraklorür, toluen, benzen ve kloroformda denendiler. En uygun geliştirme çözücüsü olarak saptanan toluende yapılan kromatografik çalışmalar sonucunda elde edilen ham ürünlerin  $R_f$  değerlerinin başlangıç maddelerinininkinden farklı olduğu bulundu.

Ham ürünlerin başlangıç maddelerini içermediği ve hemen hemen saf bileşikler olduğu bir ön bilgi ile anlaşıldıktan sonra yapılarının infrared, nükleer manyetik rezonans, kütle ve elementel analiz yöntemleriyle aydınlatılabilmesi için analitik saflıkta örnekler hazırlandı. Bu nedenle çeşitli ön saflaştırma yöntemleri denendi ve tekrar kristallendirme işlemi en uygun yöntem olarak bulundu. Sırasıyla petrol eteri, hekzan, çiklohekzan, karbon tetraklorür, benzen, kloroform, aseton, metanol, etanol gibi çözücü ve bu çözücülerin değişik oranlardaki karışımları ile yapılan denemeler sonucunda her bir azometin için uygun çözgen seçilerek analitik saflıktaki ürünler üç kez tekrar kristallendirme ile hazırlandı.



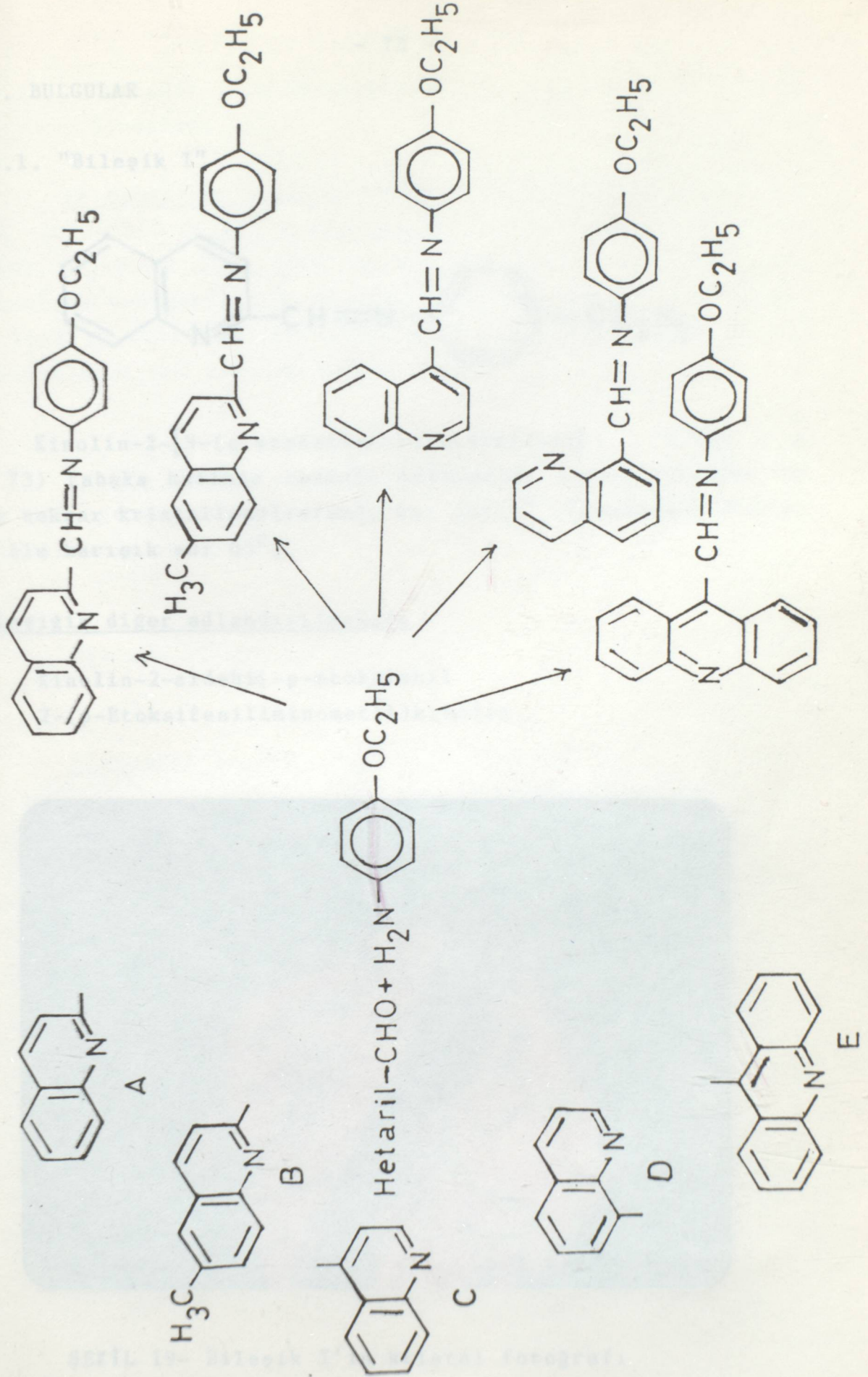
## 6.5. GENEL İŞLEM

Beş yeni heterohalkalı azometinin elde edilme işlemi aşağıda gösterilen genel reaksiyon yöntemi ile yapılmıştır.

2.70 mmol heteroaromatik aldehidin 15 mL susuz etanoldeki çözeltisine 2.70 mmol p-etoksianilin (p-fenetidin)in 10 mL susuz etanoldeki çözeltisi katıldı. Renksiz yakın açık sarı renkte olan karışım geri soğutucu altında su banyosu üzerinde beş saat kaynatıldı. Süzüldükten sonra kendi haline bırakılarak soğutulan reaksiyon karışımından çözücü oda sıcaklığında vakum altında uzaklaştırıldı. Koyu sarı renkteki konsantre çözelti yaklaşık 4-6 saat soğukta bekletildi ve çöken ham ürün süzüldü. Kurutulduktan sonra uygun çözücüsünden tekrar kristallendirildi.



Hetaril-

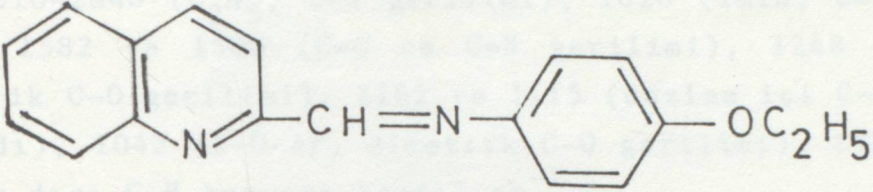


ŞEKİL 18- Genel Reaksiyon Denklemi



## 6.6. BULGULAR

### 6.6.1. "Bileşik I"

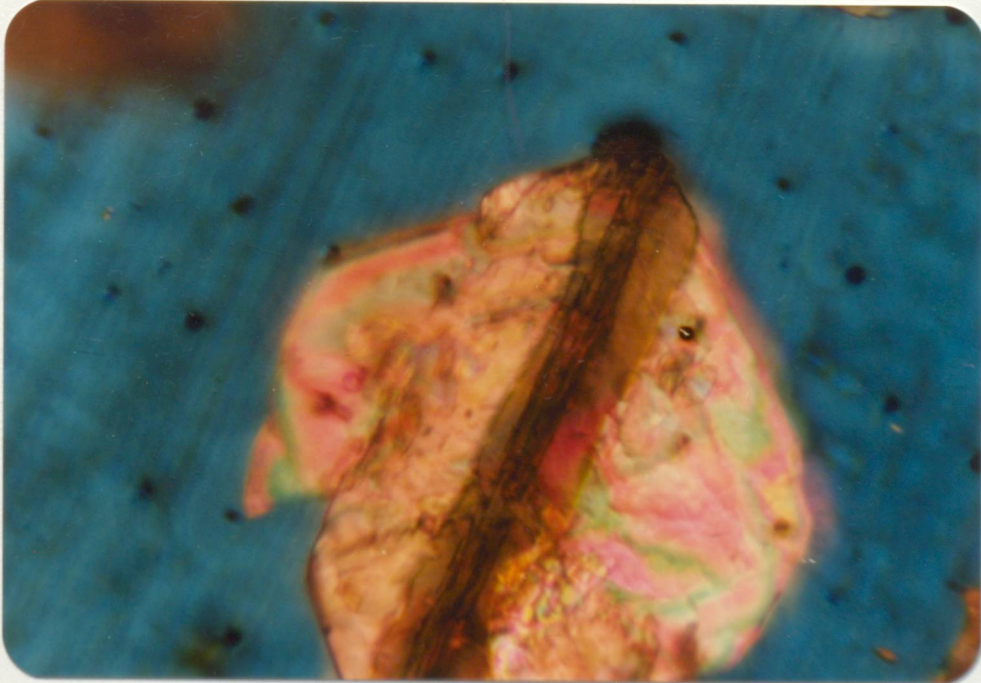


Kinolin-2-[N-(p-etoksifenil)formimidoil] ; 0.540 g  
(% 73) tabaka halinde renksiz kristaller (etil alkolden üç kez tekrar kristallendirerek), en: 104-5° (Başlangıç maddesi ile karışık en: 65°).

Bileşiğin diğer adlandırılmaları :

Kinolin-2-aldehid-p-etoksianil

2-(p-Etoksifeniliminometil)kinolin



ŞEKİL 19- Bileşik I'in kristal fotoğrafı



6.6.1.1. "Bileşik I" in Spektroskopik ve Elementel Analiz Sonuçları

IR (potasyum bromür): 3100-3010 (aromatik =C-N gerilimi), 3010-2840 ( $C_2H_5$ , C-H gerilimi), 1620 (imin, C=N- gerilimi), 1582 ve 1500 (C=C ve C=N gerilimi), 1248 (R-O-Ar, asimetric C-O gerilimi), 1162 ve 1115 (düzlem içi C-H bozunma bandı), 1042 (R-O-Ar, simetric C-O gerilimi), 820 ve 755 (düzlem dışı C-H bozunma bandı)  $cm^{-1}$ .

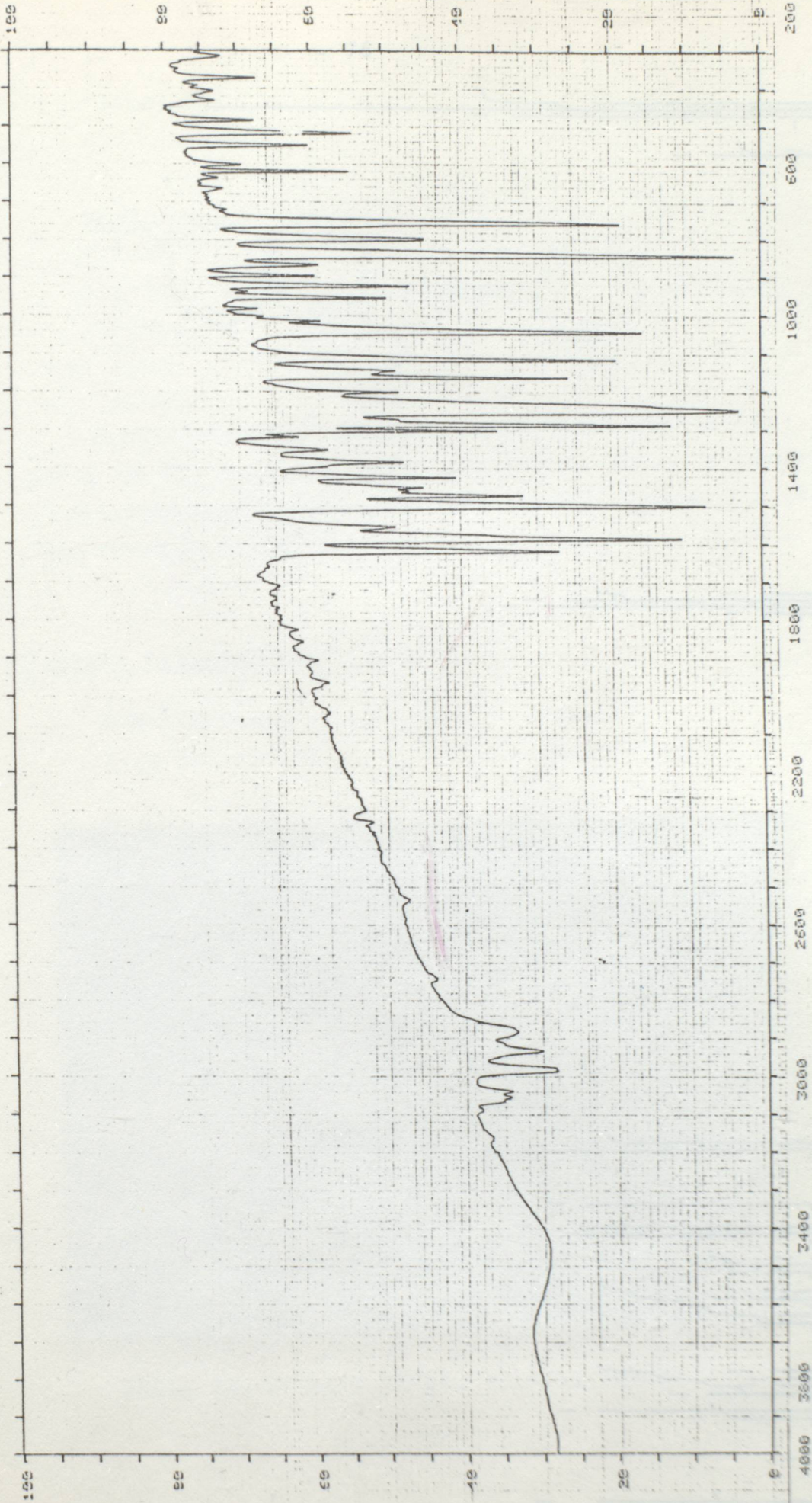
$^1H$  NMR (kloroform-D):  $\delta$  1.41-1.48 (t,  $CH_3$  3H), 1.69 (s,  $D_2O$  ile değişen,  $H_2O$ ), 4.03-4.14 (q,  $CH_2$ , 2H), 6.93-8.83 (m, aromatik ve CH, 11H).

MS: m/e 276( $M^+$ ), 247( $M-29$ ).

Elementel Analiz:  $C_{18}H_{16}N_2O$  (276.34)

|             |   |       |   |      |   |       |
|-------------|---|-------|---|------|---|-------|
| Hesaplanan: | C | 78.23 | H | 5.83 | N | 10.13 |
| Bulunan :   | C | 77.79 | H | 5.80 | N | 9.98  |



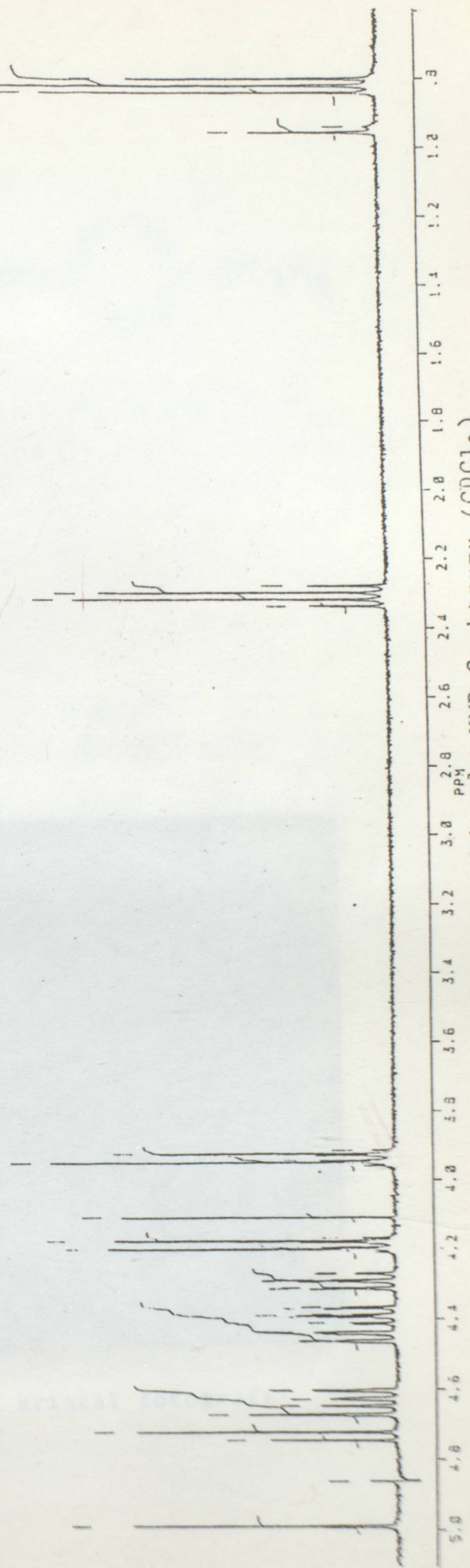


PERKIN ELMER LTD. INC. NOT RECORDED DATE: 1964

6411-10-123

ŞEKİL 20- Bileşik I'in IR spektrumu (KBr)

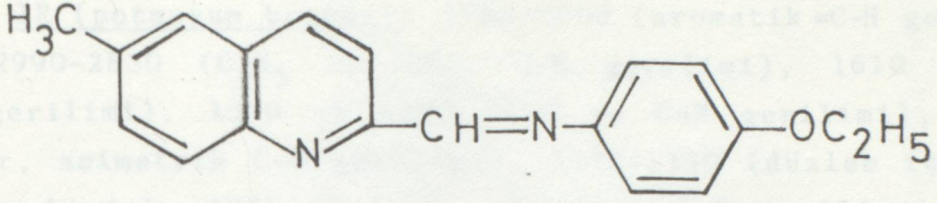




ŞEKİL 21- Bileşik I'in <sup>1</sup>H NMR Spektrumu (CDCl<sub>3</sub>)



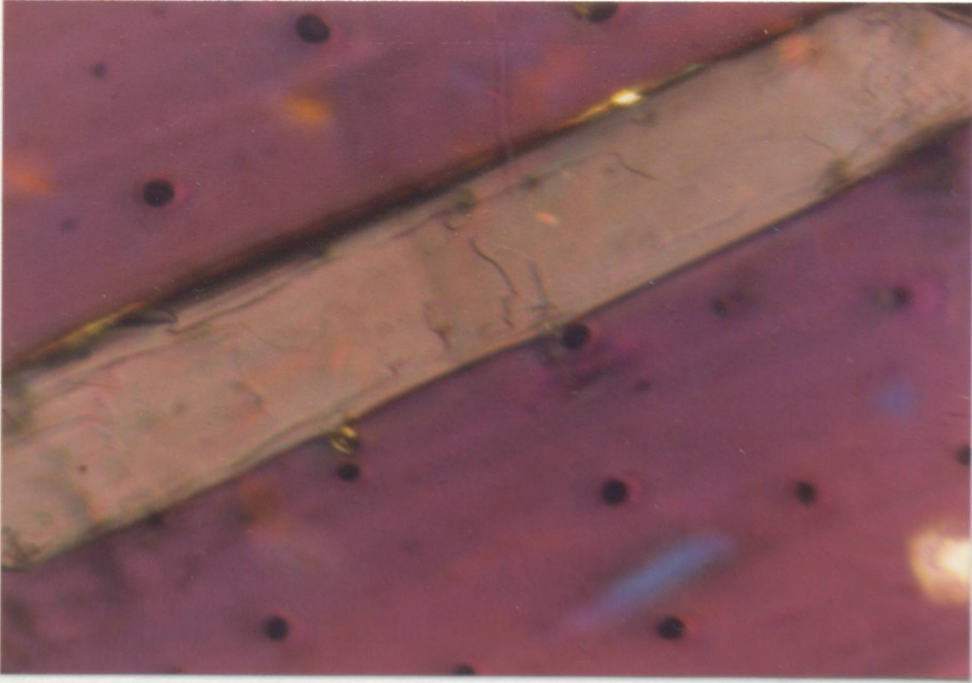
6.6.2. "Bileşik II"



6-Metilkinolin-2-[N-(p-etoksifenil)formimidoil];  
0.550 g (% 72) açık sarı-taba kristaller (etil alkolden üç  
kez tekrar kristallendirerek), en: 124-5°. (Başlangıç madde-  
si ile karışık en: 90-2°).

Bileşiğin diğer adlandırılmaları:

6-Metilkinolin-2-aldehid-p-etoksianil  
2-(p-Etoksifeniliminometil)-6-metilkinolin



ŞEKİL 22- Bileşik II'nin kristal fotoğrafı



6.6.2.1. "Bileşik II"nin Spektroskopik ve Elementel Analiz Sonuçları

IR (potasyum bromür): 3080-3000 (aromatik =C-H gerilimi), 2990-2830 ( $C_2H_5$  ve  $CH_3$ , C-H gerilimi), 1610 (imin C=N- gerilimi), 1590 ve 1500 (C=C ve C=N gerilimi), 1225 (R-O-Ar, asimetric C-O gerilimi), 1170-1110 (düzlem içi C-H bozunma bandı), 1050 (R-O-Ar, simetric C-O gerilimi), 835 ve 820 (düzlem dışı C-H bozunma bandı)  $cm^{-1}$ .

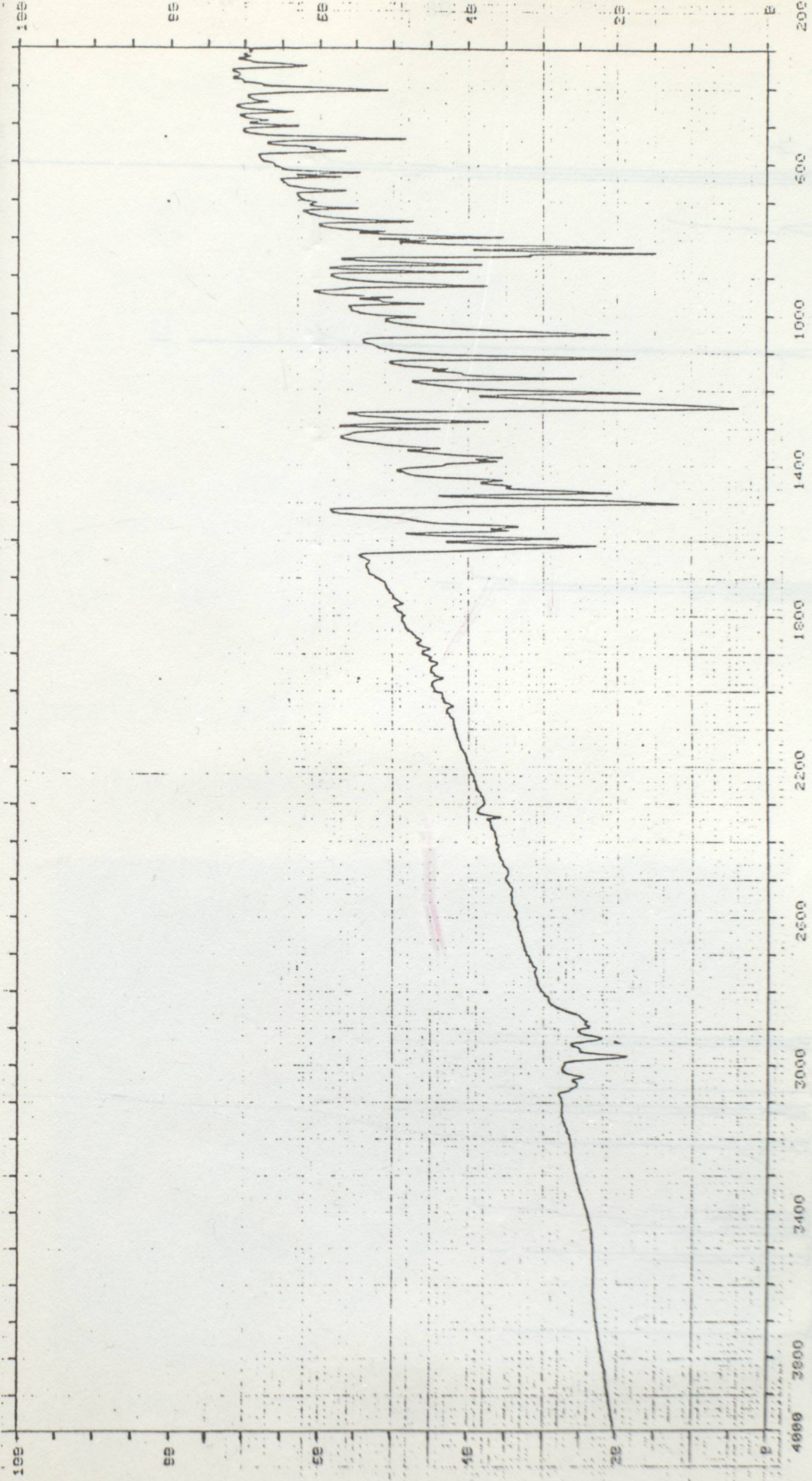
$^1H$  NMR (kloroform-D):  $\delta$  1.40-1.47 (t, etil  $CH_3$ , 3H), 2.58 (s,  $CH_3$ , 3H), 4.02-4.13 (q,  $CH_2$ , 2H), 6.92-8.80 (m, aromatik ve CH, 11H).

MS: m/e 290 ( $M^+$ ), 261 (M-29).

Elementel Analiz:  $C_{19}H_{18}N_2O$  (290.367)

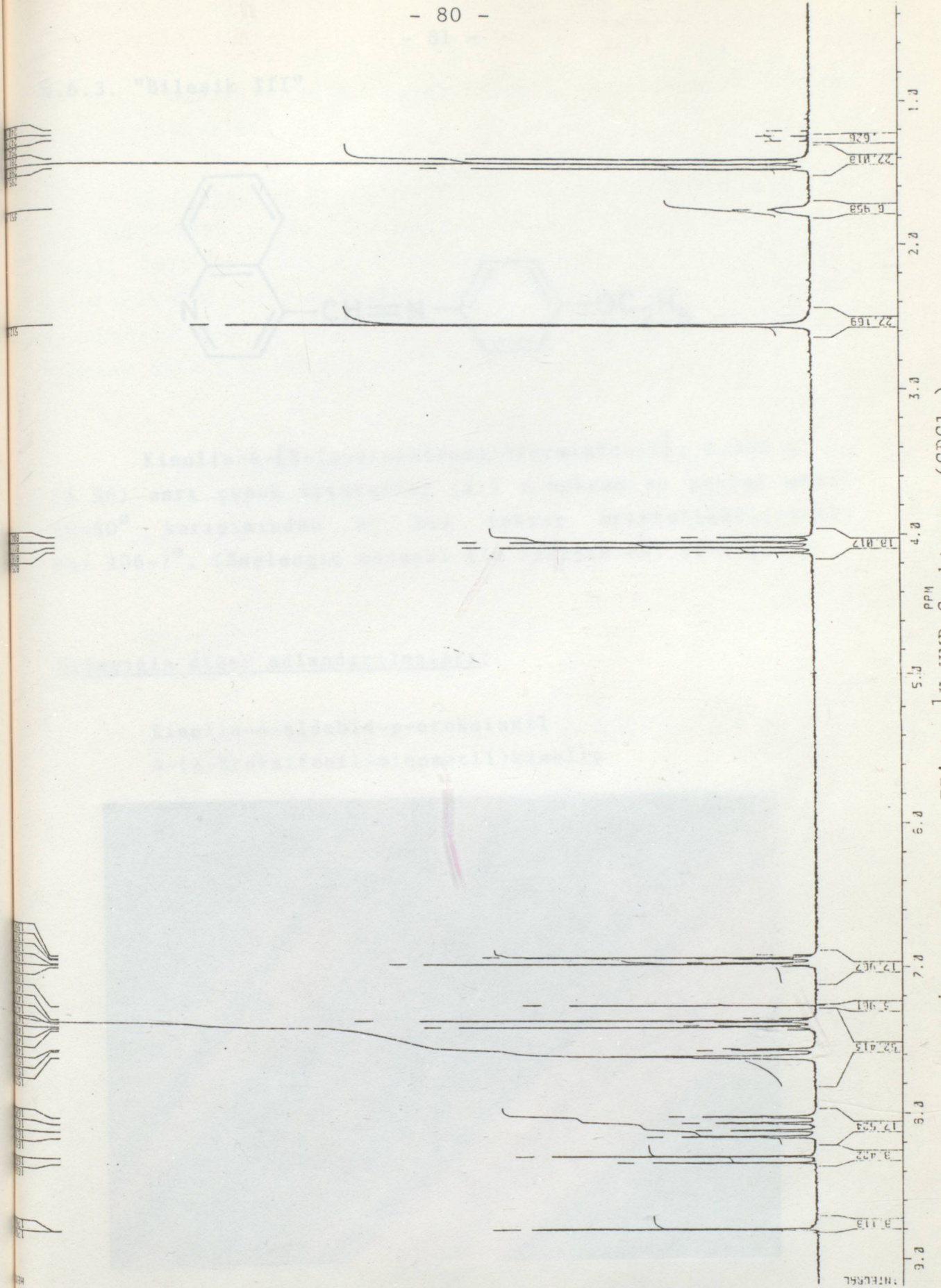
|             |   |       |       |      |      |      |      |
|-------------|---|-------|-------|------|------|------|------|
| Hesaplanan: | C | 78.59 | H     | 6.24 | N    | 9.64 |      |
| Bulunan     | : | C     | 78.49 | H    | 6.18 | N    | 9.79 |





ŞEKİL 23- Bileşik II'nin IR Spektrumu (KBr)

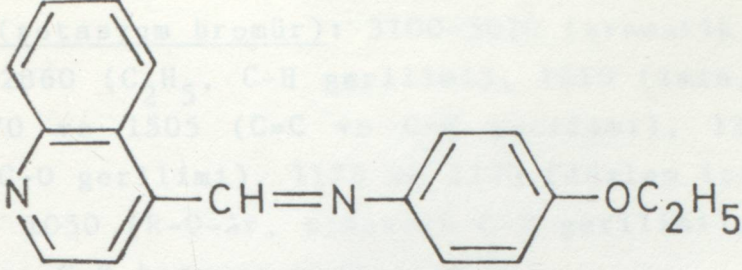




ŞEKİL 24- Bileşik II'nin <sup>1</sup>H NMR Spektrumu (CDCl<sub>3</sub>)



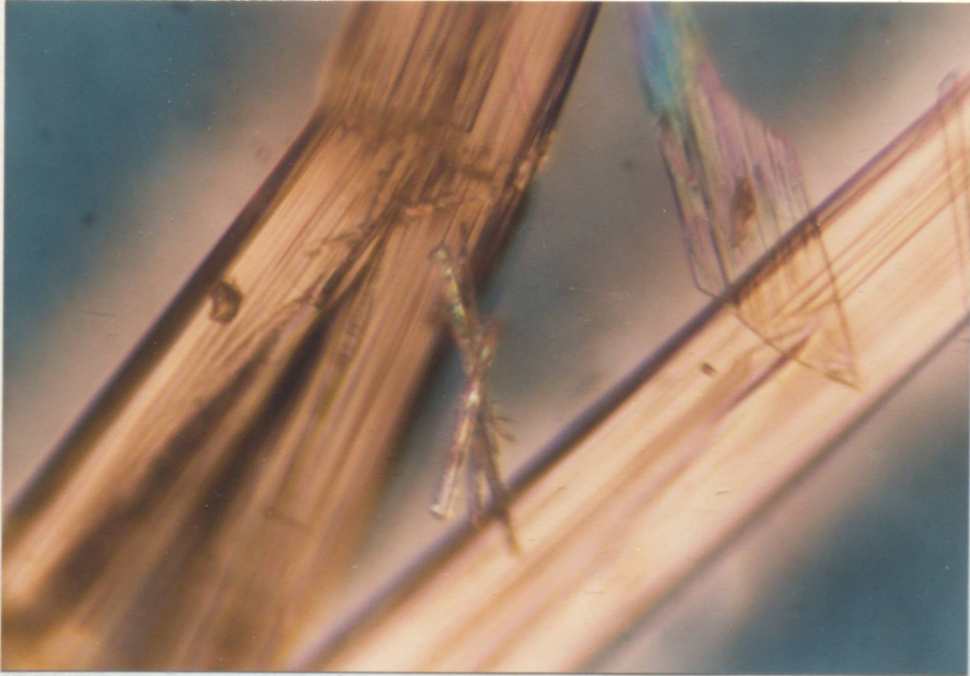
6.6.3. "Bileşik III"



Kinolin-4-[N-(p-etoksifenil)formimidoil]; 0.330 g  
(% 56) sarı çubuk kristaller (2:1 n-hekzan ve petrol eteri  
40-60° karışımından üç kez tekrar kristallendirerek),  
en: 106-7°. (Başlangıç maddesi ile karışık en: 95-6°).

Bileşiğin diğer adlandırılmaları:

Kinolin-4-aldehid-p-etoksianil  
4-(p-Etoksifeniliminometil)kinolin



ŞEKİL 25- Bileşik III'ün kristal fotoğrafı



6.6.3.1. "Bileşik III"ün Spektroskopik ve Elementel Analiz Sonuçları

IR (potasyum bromür): 3100-3020 (aromatik =C-H gerilimi), 3000-2860 ( $C_2H_5$ , C-H gerilimi), 1610 (imin, C=N- gerilimi), 1570 ve 1505 (C=C ve C=N gerilimi), 1248 (R-O-Ar, asimetric C-O gerilimi), 1175 ve 1120 (düzlem içi C-H bozunma bandı), 1050 (R-O-Ar, simetric C-O gerilimi), 845 ve 760 (düzlem dışı C-H bozunma bandı)  $cm^{-1}$ .

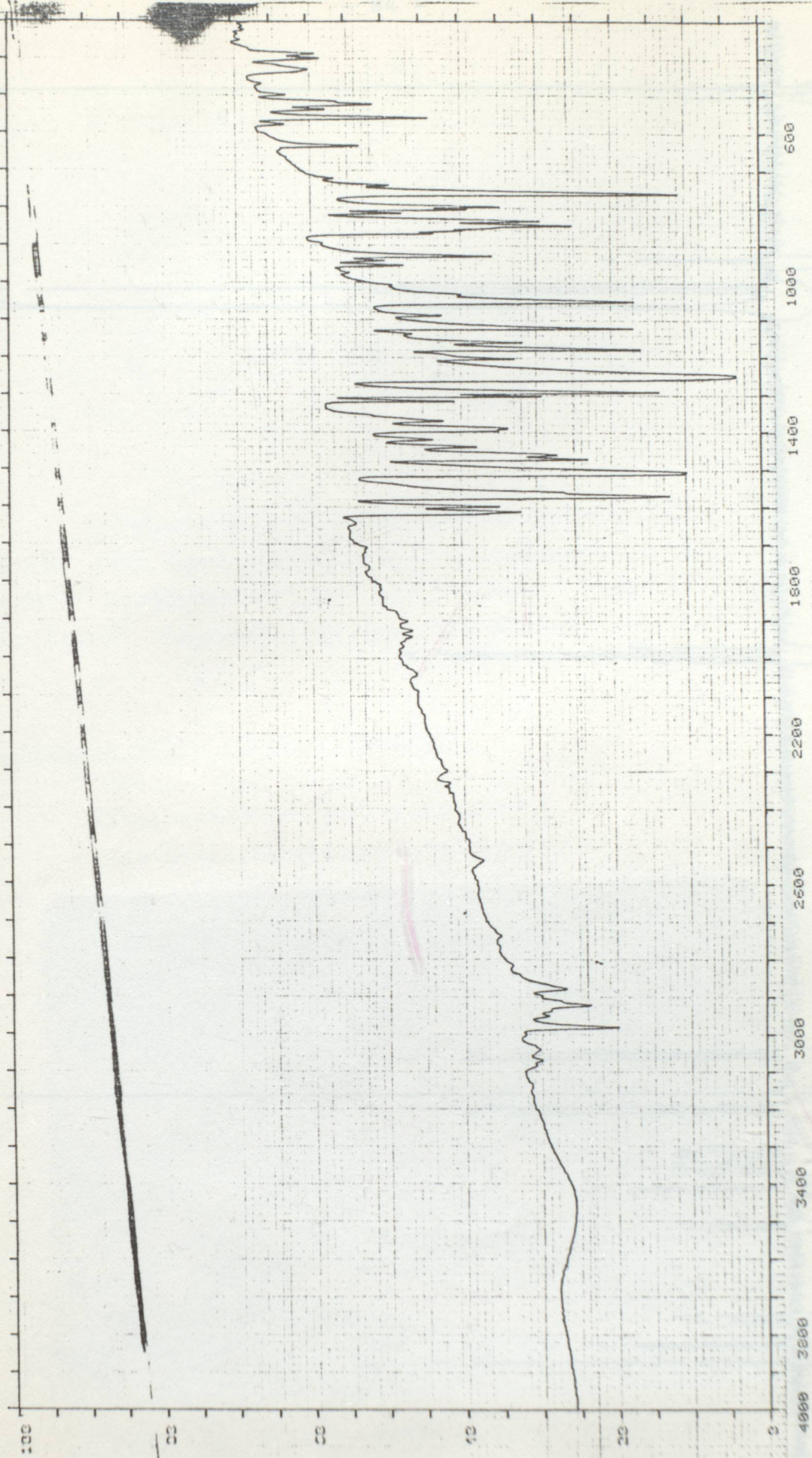
$^1H$  NMR (kloroform-D):  $\delta$  1.42-1.49 (t,  $CH_3$ , 3H), 1.60 (s,  $D_2O$  ile değişen,  $H_2O$ ), 4.04-4.15 (q,  $CH_2$ , 2H), 6.96-9.17 (m, aromatik ve CH, 11H).

MS: m/e 276 ( $M^{+}$ ), 247 (M-29).

Elementel Analiz:  $C_{18}H_{16}N_2O$  (276.34)

|             |     |       |   |      |   |       |
|-------------|-----|-------|---|------|---|-------|
| Hesaplanan: | C   | 78.23 | H | 5.83 | N | 10.13 |
| Bulunan     | : C | 78.15 | H | 5.70 | N | 10.08 |





PENKIN CLMER LTD 1980

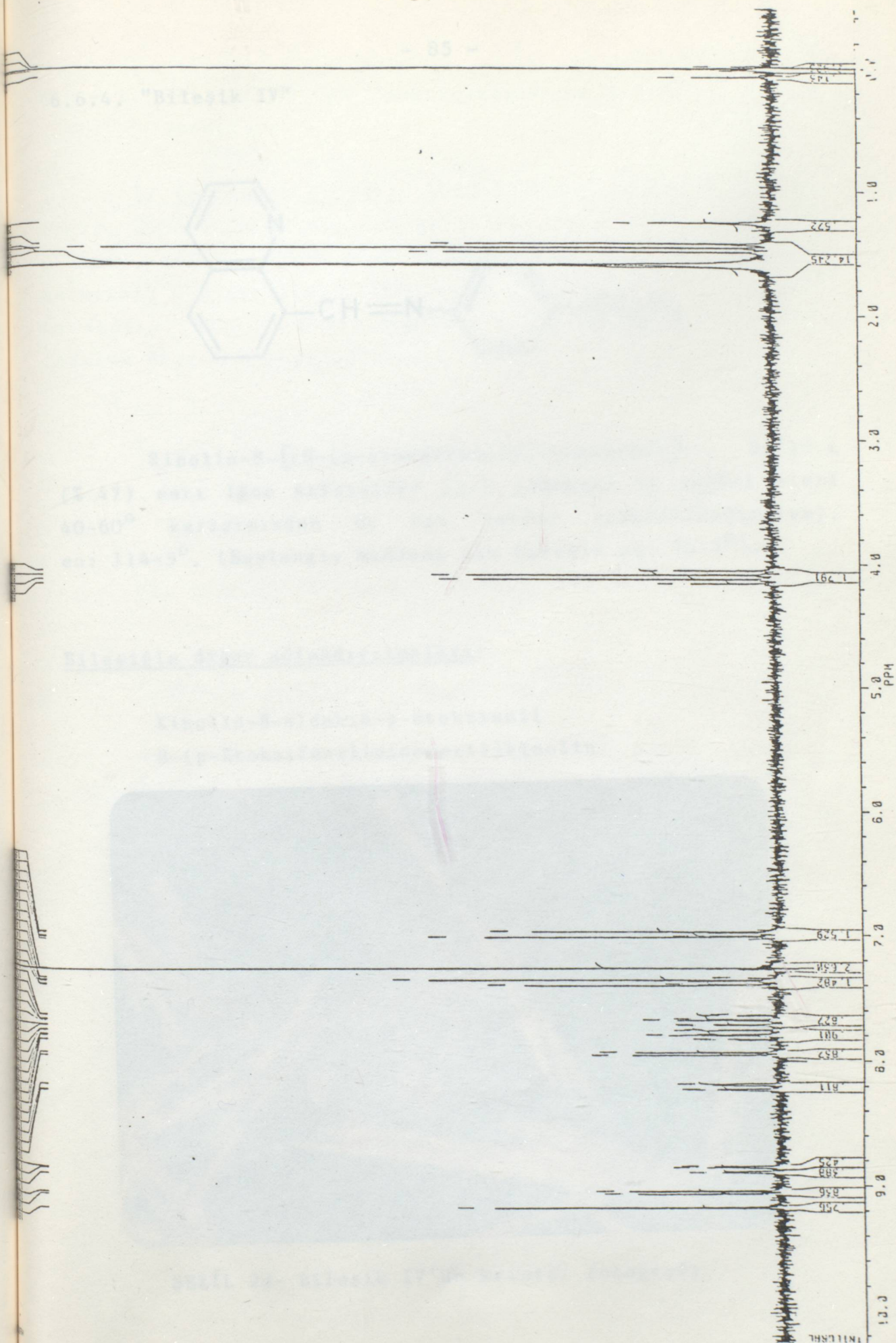
CHART No. 1 100 1430

MADE IN WEST GERMANY

PENKIN CLMER LTD 1980

ŞEKİL 26- Bileşik III'ün IR Spektrumu (KBr)

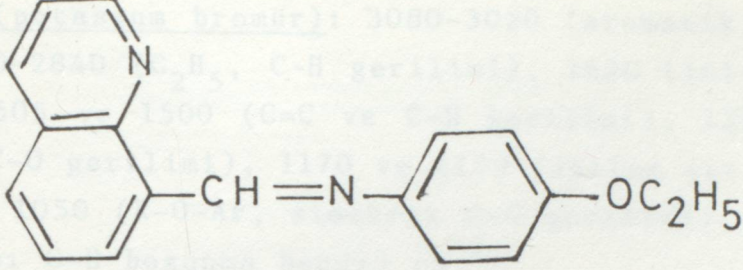




сдвиги 27. Bitesik IV. 1H NMR спектр (CDCl3)



6.6.4. "Bileşik IV"

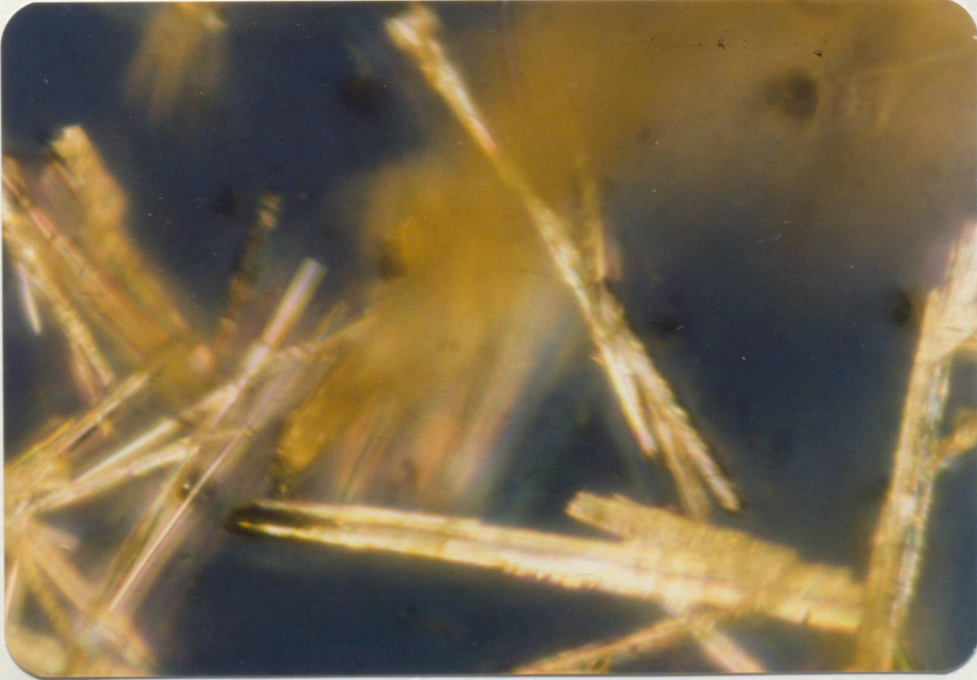


Kinolin-8-[(N-(p-etoksifenil)formimidoil)]; 0.210 g (% 47) sarı iğne kristaller (2:1 n-hekzan ve petrol eteri 40-60° karışımından üç kez tekrar kristallendirerek), en: 114-5°. (Başlangıç maddesi ile karışık en: 70-5°).

Bileşiğin diğer adlandırılmaları:

Kinolin-8-aldehid-p-etoksianil

8-(p-Etoksifeniliminometil)kinolin



ŞEKİL 28- Bileşik IV'ün kristal fotoğrafı



6.6.4.1. "Bileşik IV"ün Spektroskopik ve Elementel Analiz Sonuçları

IR (potasyum bromür): 3080-3020 (aromatik =C-H gerilimi), 3000-2840 ( $C_2H_5$ , C-H gerilimi), 1620 (imin, C=N- gerilimi), 1605 ve 1500 (C=C ve C=N gerilimi), 1248 (R-O-Ar, asimetric C-O gerilimi), 1170 ve 1120 (düzlem içi C-H bozunma bandı), 1050 (R-O-Ar, simetric C-O gerilimi), 830 ve 795 (düzlem dışı C-H bozunma bandı)  $cm^{-1}$ .

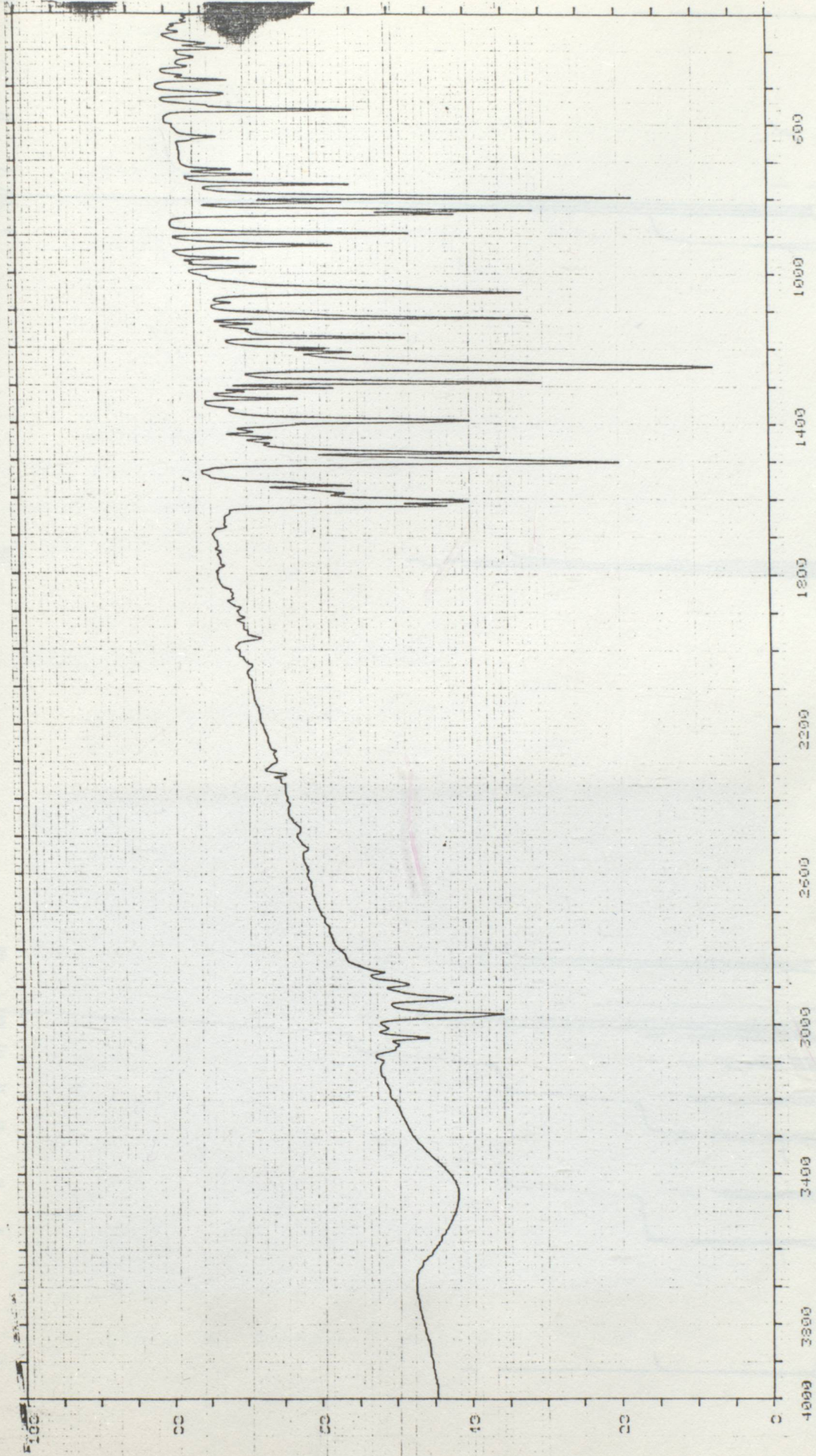
$^1H$  NMR (kloroform-D):  $\delta$  1.40-1.50 (t,  $CH_3$ , 3H), 4.02-4.12 (q,  $CH_2$ , 2H), 6.91-9.94 (m, aromatik ve CH, 11H).

MS: m/e 276 ( $M^+$ ), 247 ( $M-29$ ).

Elementel Analiz:  $C_{18}H_{16}N_2O$  (276.34)

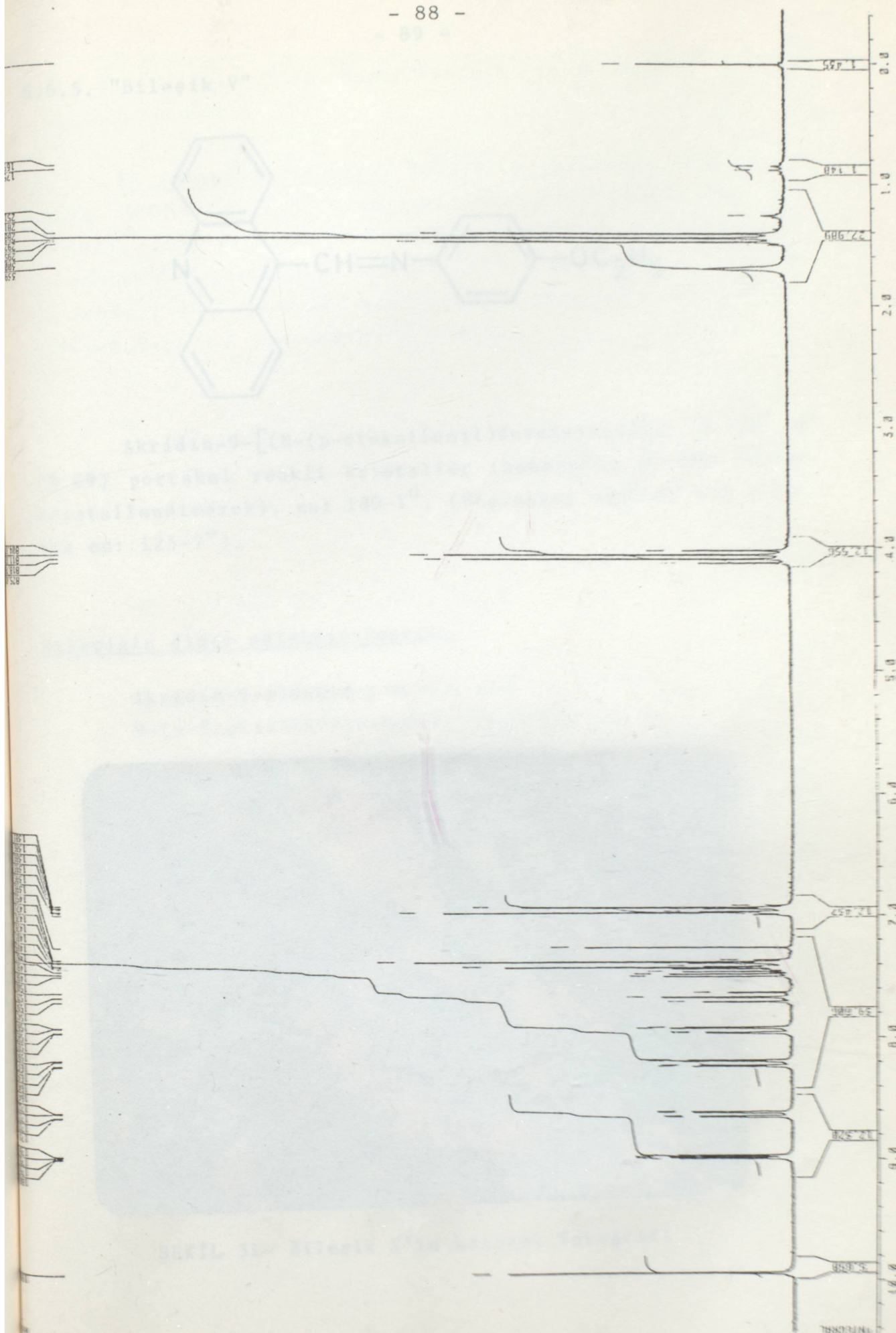
|             |   |       |       |      |      |       |       |
|-------------|---|-------|-------|------|------|-------|-------|
| Hesaplanan: | C | 78.23 | H     | 5.83 | N    | 10.13 |       |
| Bulunan     | : | C     | 78.13 | H    | 5.80 | N     | 10.01 |





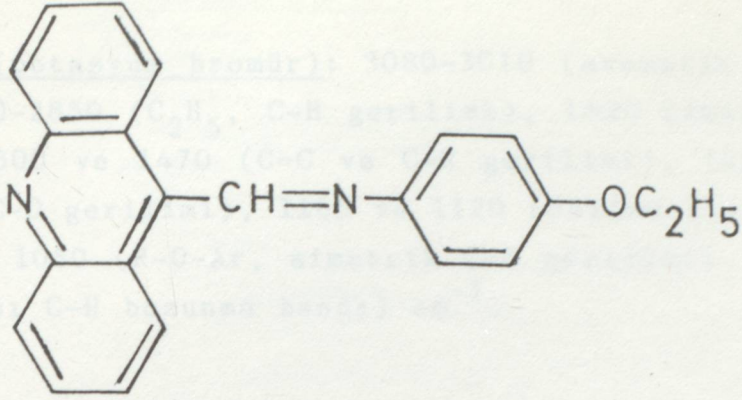
ŞEKİL 29- Bileşik IV'ün IR Spektrumu (KBr)







6.6.5. "Bileşik V"

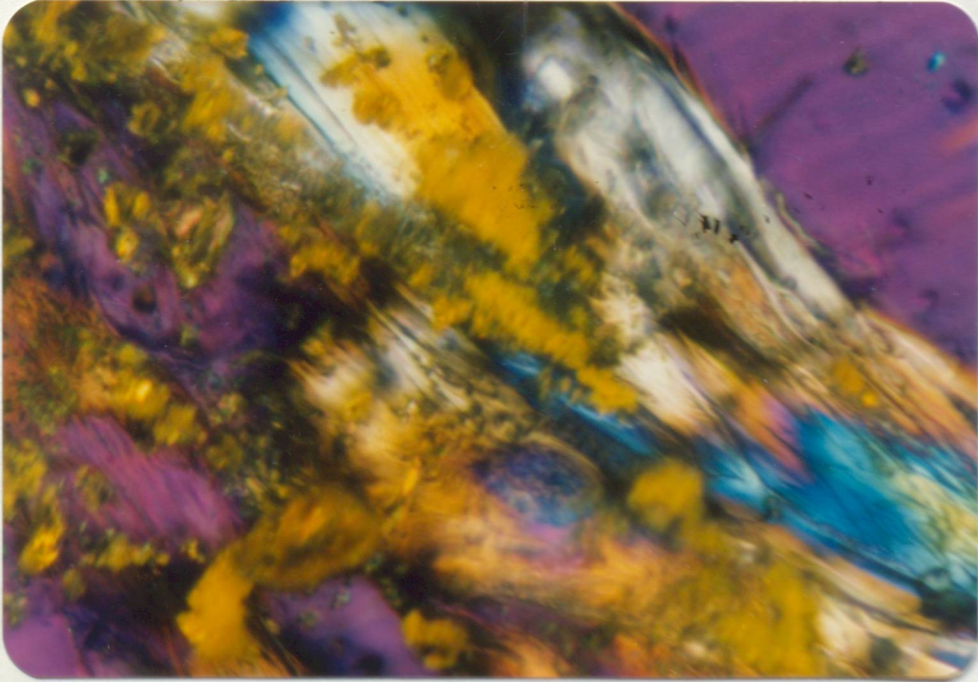


Akridin-9-[(N-(p-etoksifenil)formimidoil)]; 0.230 g (% 69) portakal renkli kristaller (benzenden üç kez tekrar kristallendirerek), en: 180-1<sup>o</sup>. (Başlangıç maddesi ile karışık en: 125-7<sup>o</sup>).

Bileşiğin diğer adlandırılmaları:

Akridin-9-aldehid-p-etoksianil

9-(p-Etoksifeniliminometil)akridin



ŞEKİL 31- Bileşik V'in kristal fotoğrafı



6.6.5.1. "Bileşik V'in Spektroskopik ve Elementel Analiz Sonuçları

IR (potasyum bromür): 3080-3010 (aromatik =C-H gerilimi), 3010-2850 ( $C_2H_5$ , C-H gerilimi), 1620 (imin, C=N- gerilimi), 1500 ve 1470 (C=C ve C=N gerilimi), 1250 (R-O-Ar, asimetric C-O gerilimi), 1165 ve 1120 (düzlem içi C-H bozunma bandı), 1050 (R-O-Ar, simetric C-O gerilimi), 825 ve 750 (düzlem dışı C-H bozunma bandı)  $cm^{-1}$ .

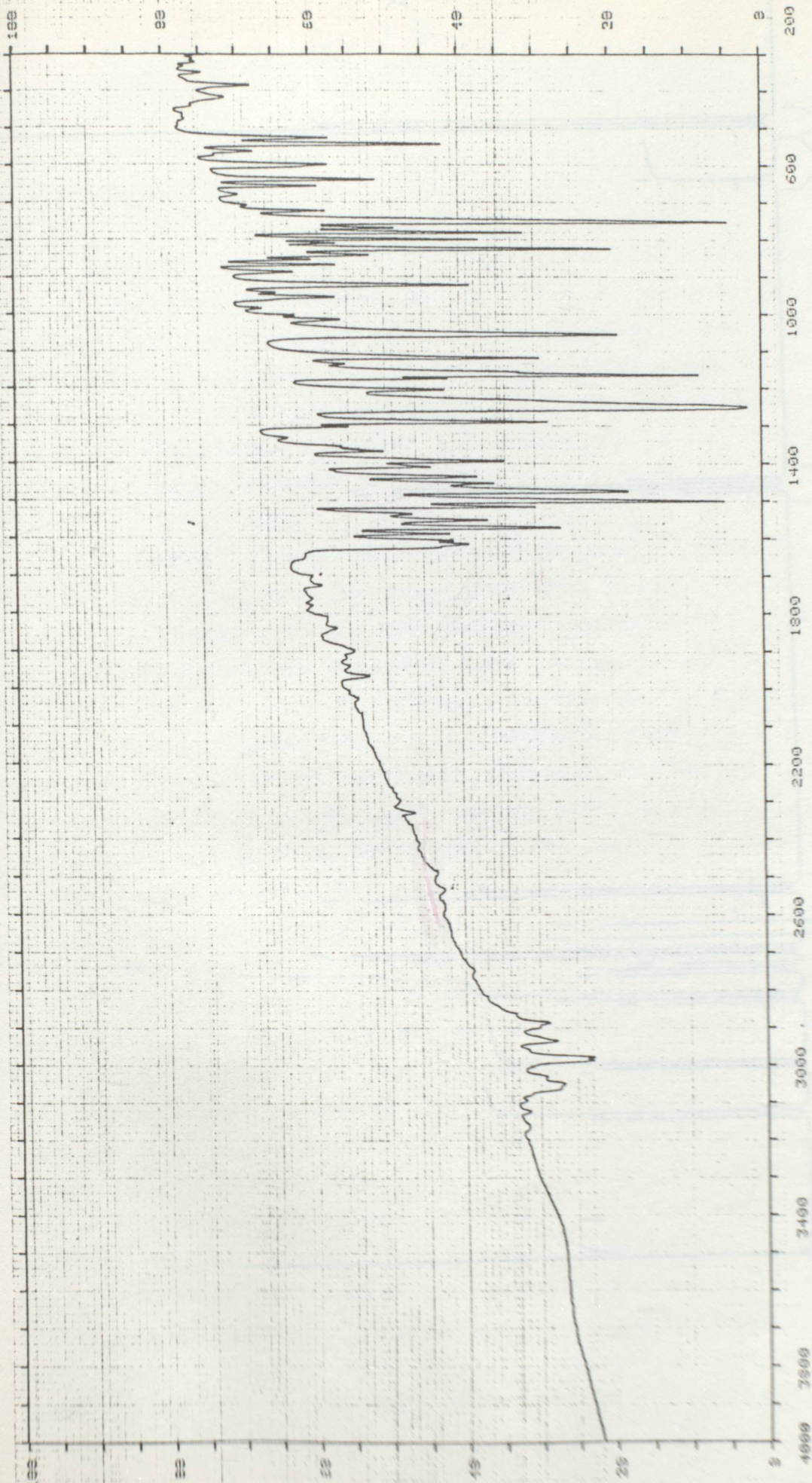
$^1H$  NMR (kloroform-D):  $\delta$  1.43-1.50 (t,  $CH_3$ , 3H), 1.89 (s,  $D_2O$  ile değişen,  $H_2O$ ), 4.05-4.16 (q,  $CH_2$ , 2H), 7.00-9.63 (m, aromatik ve CH, 13H).

MS: m/e 326 ( $M^{+}$ ), 297 (M-29).

Elementel Analiz

|             |   |       |       |      |      |      |      |
|-------------|---|-------|-------|------|------|------|------|
| Hesaplanan: | C | 80.95 | H     | 5.55 | N    | 8.58 |      |
| Bulunan     | : | C     | 80.84 | H    | 5.45 | N    | 8.67 |





ŞEKİL 32- Bileşik V'in IR Spektrumu (KBr)







## 7. TARTIŞMA VE SONUÇ

Azometinler ya da Schiff bazları olarak adlandırılan imin bileşikleri farmasötik amaçlı kimyasal maddelerin, insektisid yani böcek öldürücülerin ve plastiklerin hazırlanmasında[24] ara maddeler olarak kullanılmaktadırlar. Gerek bu özellikleri ve gerekse birçok enzimatik reaksiyonda araürün olarak azometinlerin oluşması[25] nedeniyle bu tür bileşiklerin sentezleri oldukça büyük önem kazanmıştır.

$R-CH=N-R^1$  fonksiyonlu grubunu içeren bu bileşiklerin R ve  $R^1$  in alkil, aril ve substitue-aril olduğu çeşitli örneklerine literatürde sık raslanılmakla beraber heteroçiklik bir grubun yer aldığı örnekler daha azdır. Özellikle azometinlerin uranyum, toryum, seryum, kobalt, nikel, bakır, alüminyum ve kalay gibi metallere çelatları oluşturabilme yetenekleri[10-12, 26-29] gözönüne alınacak olursa koordinasyona katılabilecek donör kısım içeren heteroçiklik-substitue azometinlerin analitik ve biyokimyasal amaçlı çalışmalarda önemi daha da artmaktadır.

Genel olarak bir aldehid ile aminden azometin oluşumu reaksiyonlarında hız-tayin basamağı, aldehidin karbonil karbonuna aminin nukleofilik hücumu üzerinden yürümektedir. Bu nedenle bu tür kondenzasyon reaksiyonlarının başarısında aminin elektronik ve sterik faktörlerinin önemli bir rol oynayacağı düşünülmelidir. Amino grubuna göre orto- konumunda bulunabilecek hacımlı bir substituent aminin nukleofilik hücumuna sterik bir engelleme yapabilir. Buna karşılık reaktifin nukleofilik etkinliğini, para- konumunda bulunan bir substituentin sterik engelleme nedeniyle azaltabileceğinin düşünülmemesi gerekir. Ayrıca orto- ve para- konumlarında yer alacak olan substituentler elektron-verici veya halkadan elektron-çekici davranışları nedeniyle de nukleofilik atağa



etkili olabilir.

Bu düşüncelerin ışığı altında çalışmamızda, heteroatom olarak ortaklanmamış elektron çifti bulunduran azotu içeren bir dizi kinolinkarboksaldehid yapılarak bir primer aromatik amin olan p-fenetidin ile yeni azometinlerin sentezleri amaçlanmıştır. Seçilen substratlar sırasıyla kinolin-2-karboksaldehid (A), 6-metilkinolin-2-karboksaldehid (B), kinolin-4-karboksaldehid (C), kinolin-8-karboksaldehid (D) ve bir 2,3-benzokinolin türevi olan akridin-9-karboksaldehid (E) dir.

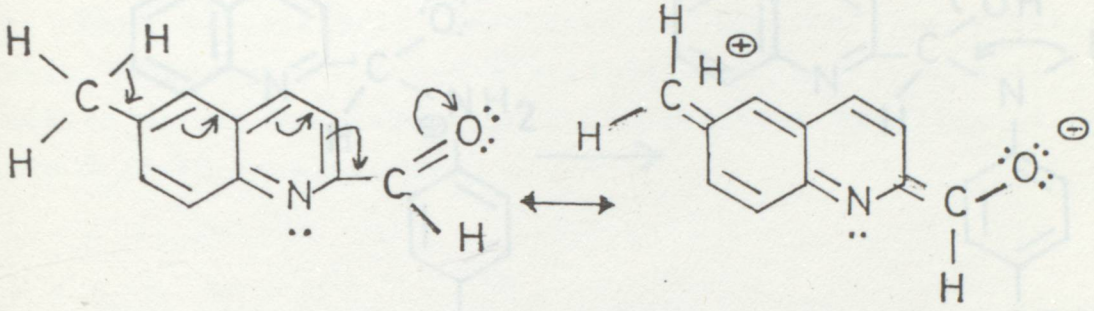
Reaktif olarak kullanılan p-fenetidin yani p-etoksi-anilin halkayı aktive edici bir grup olan etoksi grubunu içermektedir. Dolayısıyla aminin nükleofilik gücünü arttırıcı olarak davranması beklenmelidir. Nitekim deaktif edici bir grup içeren reaktiflerin kullanıldığı bu tür reaksiyonlar için oldukça uzun bir kondenzasyon süresine, örneğin 24 saat [30], gerek duyulduğu halde yaptığımız pekçok sayıda denemeden sonra kondenzasyon reaksiyonunun beş saatte tamamlandığı bulunmuştur.

Schiff bazının oluşumu reaksiyonunda substratın etkinliğini incelemek amacıyla seçilen kinolin türevleri aldehid fonksiyonlu grubunu heteroatoma göre 2,4 ve 8 konumlarında içermektedirler. Aslında bu bileşikleri monobenzo- (A, B, C ve D) ve dibenzopiridin (E) türevleri olarak düşünebiliriz. Bu nedenle de kimyasal reaksiyonlarında piridin ve naftaleninkine benzeyen davranışlarından ötürü ilgi çekicidirler.

Elde ettiğimiz deney sonuçlarını değerlendirerek reaktivite açısından bir sıralama yapacak olursak, karbonil grubu heteroatoma komşu karbon atomunda bulunduğu zaman (kinolin-2-karboksaldehid) kondenzasyonun en yüksek verimle gerçekleştiği (% 73) görülmüştür. Nitekim homoçiklik halkada bir metil substituenti içeren ve aldehid grubunun aynı yani

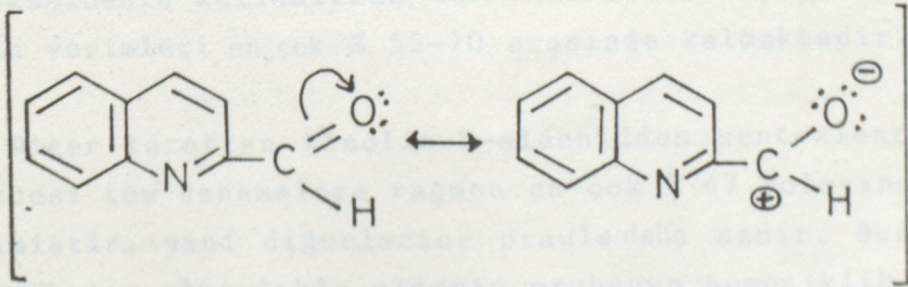


2-konumunda bulunduğu 6-metilkinolin-2-karboksaldehid ile kondenzasyon tekrarlandığında yaklaşık aynı sonuç elde edilmiştir (% 72). Burada alkil grubunun hiperkonjugasyon nedeniyle etkisinin olabileceği ve pozitif merkezi zayıflatabileceği düşünülse bile

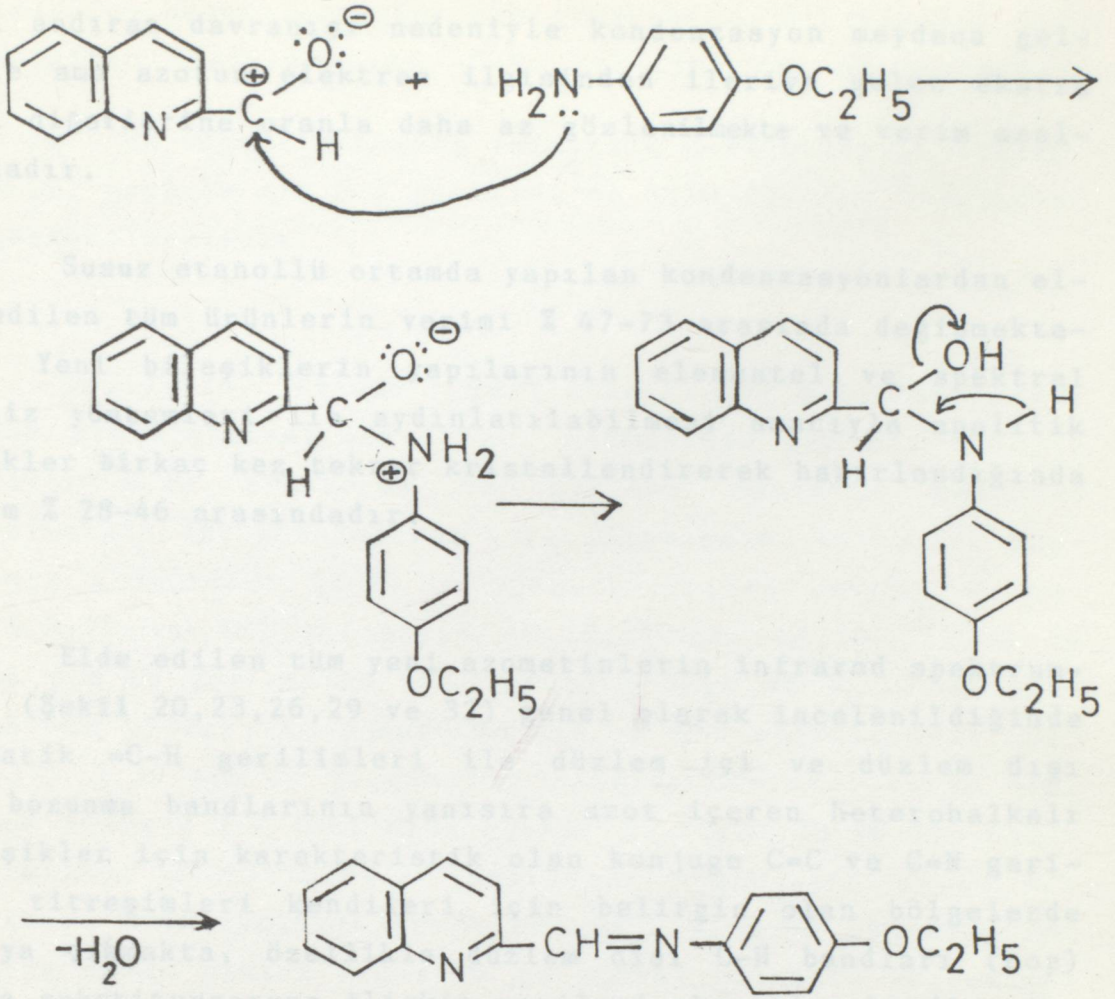


görülebileceği gibi metil grubu homoçiklik halkada bulunduğu için reaksiyon konumuna oldukça uzaktadır ve bu etki giderek zayıflayacaktır.

Halkadaki karbon atomlarına oranla daha elektronegatif olan azotun indüktif kutuplaşmaya neden olması gözönüne alınacak olursa bu etkinin kendisine komşu karbon atomuna bağlı karbonil karbonuna iletilmesi kaçınılmaz olacaktır. Kondenzasyon mekanizmasında primer amin azotunun ortaklanmış elektron çifti ile yapacağı nukleofilik hücum için gerekli olan pozitif merkez, karbonil karbonunda pi elektronlarının oksijene kayması ile gözlenilen mezomerik etki ile sağlanmalıdır:







Burada ürün yüzdesinin diğer konumlara oranla daha yüksek olmasını, büyük bir olasılıkla azot atomundan ileri gelen ekstra etkininde eklenmesinden kaynaklandığı şeklinde düşünebiliriz. Nitekim diğer bileşiklerle yapılan denemelerden sağlanan verilerle bu düşüncemiz doğrulanmaktadır. Gerçek-tende fonksiyonlu grubun heteroçiklik halkada azota göre 4-konumunda yer aldığı kinolin-4-karboksaldehid ve akridin-9-karboksaldehid kullanılmak suretiyle sentezi yapılan azome-tinlerin verimleri en çok % 55-70 arasında kalmaktadır.

Diğer taraftan kinolin-8-aldehidden sentezlenen ürü-nün yüzdesi tüm denemelere rağmen en çok % 47 dolayında sağ-lanabilmiştir, yani diğerlerine oranladaha azdır. Bunun se-bebi büyük bir olasılıkla aldehid grubunun homoçiklik halka-da yer almasından kaynaklanmaktadır. Nitekim naftalen siste-



mini andıran davranışı nedeniyle kondenzasyon meydana gelmekte ama azotun elektron ilgisinden ileriye gelen ekstra etki diğerlerine oranla daha az gözlenilmekte ve verim azalmaktadır.

Susuz etanollü ortamda yapılan kondenzasyonlardan elde edilen tüm ürünlerin verimi % 47-73 arasında değişmektedir. Yeni bileşiklerin yapılarının elementel ve spektral analiz yöntemleri ile aydınlatılabilmesi amacıyla analitik örnekler birkaç kez tekrar kristallendirerek hazırlandığında verim % 28-46 arasındadır.

Elde edilen tüm yeni azometinlerin infrared spektrumları (Şekil 20,23,26,29 ve 32) genel olarak incelenildiğinde aromatik =C-H gerilimleri ile düzlem içi ve düzlem dışı C-H bozunma bandlarının yanı sıra azot içeren heterohalkalı bileşikler için karakteristik olan konjuge C=C ve C=N gerilimi titreşimleri kendileri için belirgin olan bölgelerde ortaya çıkmakta, özellikle düzlem dışı C-H bandları (oop) halka substitusyonuna ilişkin verileri aksettirmektedir. Ayrıca fenil eterlerin önemli bir özelliği olan asimetric ve simetric R-O-Ar gerilimleri de 1250 ve 1050  $\text{cm}^{-1}$  civarında gözlenilmektedir.

Diğer taraftan reaktif olarak kullanılan p-fenetidin'in infrared spektrumunda (Şekil 16) primer aminin N-H geriliminden ileri gelen 3460 ve 3440  $\text{cm}^{-1}$  de asimetric ve simetric salınım bandları ile 1645  $\text{cm}^{-1}$  de N-H eğilim bandı bulunmaktadır. Aldehidler için son derece karakteristik olan C=O gerilimi ise başlangıç aldehidlerinin spektrumlarında (Şekil 3,4,7,10 ve 14) karbonil fonksiyonlu grubunun hetaril grubuyla konjugasyonu nedeniyle hafifçe sağa doğru kaymış olarak 1700  $\text{cm}^{-1}$  civarında gözlenilmektedir. Buna göre, her bir yeni azometin bileşiğinin infrared spektrumu başlangıç maddelerinininki ile karşılaştırıldığında bütün bu fonksiyonel gruplara ait karakteristik bandların kaybolmuş olması kon-



denzasyonun gerçekleştiğini göstermektedir. Nitekim bir imin bileşiğinin özelliği olan  $-\text{C}=\text{N}-$  gerilimi tüm azometinlerde  $1620\text{ cm}^{-1}$  de ortaya çıkmakta ve ayrıca p-fenetidinin içerdiği  $-\text{C}_2\text{H}_5$  grubuna ait C-H gerilimi de  $3010-2840\text{ cm}^{-1}$  civarında gözlenilmektedir.

Yapıların kaynak verilerle [31-37] karşılaştırmalı olarak aydınlatılmasının ikinci aşamasında her bir bileşik kloroform-D'de çözülerek  $^1\text{H}$  nükleer manyetik rezonans spektrumları TMS standardına göre alınmıştır. Sentezini yaptığımız aldehidler (A-E) in spektrumlarında (sayfa 49, Şekil 5,8,11 ve 15) sırasıyla 10.22, 10.21, 11.20, 11.43 ve 11.54 ppm'de gözlenilen  $-\text{CHO}$  grubuna özgü ve birer singlet halindeki pikler ile p-fenetidinin  $^1\text{H}$  NMR spektrumunda (Şekil 17) 3.30 ppm'de yaygın bir singlet olarak beliren  $-\text{NH}_2$  pikine Bileşik I-V'inkilerde (Şekil 21,24,27,30 ve 33) rastlanılmaması azometinlerin yapılarını doğrulayan kesin bir kanıttır. Spektrumlarda aşağı alanda 6.91-9.63 ppm arasında görülen çoklu pikler aromatik ve  $-\text{CH}=\text{N}-$  azometin bağlanışının proton rezonanslarını içermektedir. Ayrıca etoksiden kaynaklanan metilen ve metil gruplarına ait farklı protonlar tüm bileşik spektrumlarında görülmektedir. Nitekim oksijene bağlı olması nedeniyle rezonansın daha aşağı alanda olduğu  $-\text{CH}_2-$  protonları kendisine komşu üç proton bulunduğundan 4.02-4.16 ppm arasında kuartet halinde,  $-\text{CH}_3$  rezonans pikleri ise 1.40-1.50 ppm'de komşu protonlar tarafından yarılarak triplet halinde görülmektedir. Böylece hem sinyal gruplarının verdiği yarılmalar ve hem de bölgelerin integrasyonu, azometinlerin yapısını ayrıntılı bir şekilde ortaya çıkarmaktadır.

Bütün bu verilerin doğrultusunda ileri sürdüğümüz yapılar kesinlik kazandırmak amacıyla bileşiklerin kütle spektral analizleri yapılmıştır. Nitekim molekülden bir elektronun kaybıyla ( $\text{M} + e^- \rightarrow \text{M}^+ + e^-$ ) meydana gelen molekü-



ler-iyon pikinden sağlanan m/e oranları sırasıyla 276,290, 276,276 ve 326 olup I-V Bileşiklerinin molekül ağırlıklarını belirlemektedir. Ayrıca, her bir bileşiğin spektral analizinde M-29'da moleküler-iyondan bir etil grubunun kaybıyla ortaya çıkan bir parça-iyon piki gözlenilmektedir.

[1] R.W.Layer, "The Chemistry of Imines", Chem.Rev., Vol. 63, 489-510 (1963).

[2] Son olarak, nicel mikroanaliz saflığında hazırlanmış bileşik örneklerinin elementel analizleri yaptırılmıştır. Bulunan mikroanaliz sonuçları hesaplanan C,H ve N % değerleri ile mükemmel bir uyum içerisinde olup önerilen bileşik yapılarına tam bir kesinlik kazandırmaktadır.

[3] P.A.S.Smith, "Open-Chain Nitrogen Compounds", Univ. of Michigan, W.A.Benjamin Inc. New York, 1963, p.291-336.

[4] P.Y.Sollenberger, R.S.Martin, "The Chemistry of the Amino Group", S.Patai, Interscience Publishers London, 1970, p.350-364.

[5] V.M.Potapov, "Stereochemistry", MIR Publishers Moscow, 1979, p.549-558.

[6] W.Manchot, J.R.Parlong, Ber., 42, 4383 (1909).

[7] A.F.Jensen, W.N.Bang, Ann., 548, 106 (1942).

[8] H.F.Mahmoud, I.N.Jass, M.S.El-Malligy and E.A.El-Gyer, Monatsh.Chem., 102, 861 (1978).

[9] N.Seyhan und S.Zaban, Monatsh.Chem., 107, 1189 (1976).

[10] O.P.Singh and J.P.Tandon, Monatsh.Chem., 107, 1235 (1976).

[11] N.Habjohn, "Organic Reactions", 24, 261 (1976).

[12] H.Kaplan, J.Amer.Chem.Soc., 63, 2633 (1941).

[13] H.A.Biley, A.R.Gray, Org.Synt.Coll., Vol.2, 505 (1943).

[14] W.Brügel, "NMR Spectra and Chemical Structures", Academic Press New York, 1967, p.184.

[15] C.E.Kwartler, H.C.Lindvall, J.Amer.Chem.Soc., 59, 524 (1937).

[16] C.J.Fauchet, "The Aldrich Library of IR", Second Edition, Aldrich Chemical Company, Inc., USA, 1975, p.539, 1394.



# KAYNAKLAR

- [ 1 ] R.W.Layer, "The Chemistry of Imines", Chem.Rev., Vol. 68, 489-510 (1963).
- [ 2 ] R.L.Reeves, "The Chemistry of the Carbonyl Group", S.Patai, Interscience Publishers London, 1966, p.600.
- [ 3 ] H.Schiff, Ann., Band 55, 131-132, 112 (1864).
- [ 4 ] M.H.O'leary, "Contemporary Organic Chemistry", Mc Graw-Hill New York, 1976, p.182.
- [ 5 ] P.A.S.Smith, "Open-Chain Nitrogen Compounds", Univ. of Michigan, W.A.Benjamin Inc. New York, 1965, p.291-336.
- [ 6 ] P.Y.Sollenberger, R.B.Martin, "The Chemistry of the Amino Group", S.Patai, Interscience Publishers London, 1970, p.350-364.
- [ 7 ] V.M.Potapow, "Stereochemistry", MIR Publishers Moscow, 1979, p.549-558.
- [ 8 ] W.Manhot, J.R.Furlong, Ber., 42, 4383 (1909).
- [ 9 ] A.K.Jensen, N.H.Bang, Ann., 548, 106 (1941).
- [ 10 ] M.R.Mahmoud, I.M.Issa, M.S.El-Melliegy and S.A.El-Gyar, Monatsh.Chem., 109, 861 (1978).
- [ 11 ] M.Seyhan und Ş.Kaban, Monatsh.Chem., 107, 1189 (1976).
- [ 12 ] O.P.Singh and J.P.Tandon, Monatsh.Chem., 107, 1235 (1976).
- [ 13 ] N.Rabjohn, "Organic Reactions", 24, 261 (1976).
- [ 14 ] H.Kaplan, J.Amer.Chem.Soc., 63, 2655 (1941).
- [ 15 ] H.A.Riley, A.R.Gray, Org Synt.Coll., Vol:2, 509 (1943).
- [ 16 ] W.Brügel, "NMR Spectra and Chemical Structure", Academic Press New York, 1967, p.166.
- [ 17 ] C.E.Kwartler, H.G.Lindwall, J.Amer.Chem.Soc., 59, 524 (1937).
- [ 18 ] C.J.Pouchert, "The Aldrich Library of IR", Second Edition, Aldrich Chemical Company, Inc., USA, 1975, p.639<sup>a</sup>, 1394<sup>b</sup>.



- [19] "Atlas of Spectral Data and Physical Constants for Organic Compounds" The Chemical Rubber Co., 1973.
- [20] V.M.Rodionov and M.A.Berkengeim, Chem.Abstr., 39, 4076-9 (1945).
- [21] M.Seyhan, "Beitrag zur Tautomerie bei den Pyridin-Äthylen-azokörpern", Buchdruckerei E.Birkhäuser & Cie. A.G. Basel, 1949, p.17.
- [22] CRC "Handbook of Chemistry and Physics", 58th edition, CRC Pres.Inc., 1978.
- [23] "High Resolution NMR Spectra Catalog" compiled by N.S. Bhacca, L.F.Johnson and J.N.Shoolery of the Analytical Instrument Division of Varian Copyright Varian Associates, 1962.
- [24] H.A.Bruson and T.W.Riener, Chem.Abstr., 40, 2467-5 (1946).
- [25] J.J.Pesek, F.N.Shirkhodae and M.Kashefi, J.Heterocyclic Chem., 22, 1379 (1985).
- [26] M.Seyhan, Chem.Ber., 86, 888 (1953).
- [27] M.Seyhan, Chem.Ber., 88, 212 (1955).
- [28] N.S.Biradar, B.R.Patil und V.H.Kulkarni, Monatsh.Chem., 107, 251 (1976).
- [29] J.Uttamchandani, S.K.Metrotra, A.M.Bhandari und R.N. Kapoor, Monatsh.Chem., 108, 735 (1977).
- [30] T.J.Delia, T.M.Wilcox and R.R.Ottelman, J.Heterocyclic Chem., 16, 1647 (1979).
- [31] V.M.Parikh, "Absorption Spectroscopy of Organic Molecules", Addison-Wesley Publishing Company, 1974.
- [32] Robert M.Silverstein, G.Clayton Bassler, Terence C. Morrill, "Spectrometric Identification of Organic Compounds" John Wiley and Sons.Inc., 1981.
- [33] Donald L.Pavia, Gary M.Lampman, George S.Kria, Jr., "Introduction to Spectroscopy", W.B.Saunders Company, 1974.
- [34] John R.Dyer, "Applications of Absorption Spectroscopy of Organic Compounds", Prentice-Hall, Inc., 1965.
- [35] S.F.Dyke, A.J.Floyd, M.Sainsbury and R.S.Theobald, "Organic Spectroscopy" Longman Group Limited, 1978.



- [ 36 ] H.Budzikiewicz, C.Djerassi and D.H.Williams, "Interpretation of Mass Spectra of Organic Compounds", Holden Day, San Francisco, 1964.
- [ 37 ] F.W.McLafferty, "Interpretation of Mass Spectra", University Science Books, 1980.



## TEŞEKKÜR

Çalışmamı yönlendiren, her aşamasında sonsuz ilgi gösteren ve yardımcı olan Sayın Hocam Doç.Dr.Şeniz Kaban'a en derin saygı ve şükranlarımı sunarım.

Elde edilen yeni bileşiklerin yapılarının aydınlatılması için gerekli olan elementel analiz ve kütle spektromlarının elde edilmesini sağlayan Avusturya-Graz Üniversitesi'nden Sayın Prof.Dr.Gert Kollenz'e, kristallerin fotoğraflarını çeken İstanbul Üniversitesi'nden Sayın Prof.Dr.İlker Kayadeniz'e, infrared ve nükleer manyetik rezonans spektrumlarının çekilmesi olanağını sağlayan TÜBİTAK'dan Sayın Doç.Dr.Eyüp Akgün'e ve Yıldız Üniversitesi'nden Yard.Doç.Dr.Seyfettin Erturan'a, çalışmam boyunca değerli yardımlarını unutamayacağım arkadaşlarıma ve tezdeki formüllerin yazılmasında büyük katkılarda bulunan Ç.N.A.E.M.'den Sayın Dr.Mehmet Hulûsi Turgut'a ve Yıldız Üniversitesi Fen-Edebiyat Fakültesi Teknik Hizmetler Şefi Sayın Kayhan Kurtay'a sonsuz teşekkürlerimi belirtmeyi bir borç bilirim.



## ÖZGEÇMİŞ

1961 Amasya doğumluyum. İlk öğrenimimi Eskişehir Dumlupınar İlkokulunda, Orta ve Lise öğrenimimi ise Bostancı Ortaokulu ve Suadiye Lisesi'nde tamamladım. 1982 yılında İ.D.M.M.A. (Yıldız Üniversitesi) Kimya Mühendisliği Bölümü'nden mezun olduktan sonra PTT kurumunda çalıştım. 1986 yılında Yıldız Üniversitesi Fen-Edebiyat Fakültesi Kimya Bölümü Organik Kimya Anabilim Dalı'nda araştırma görevlisi olarak göreve başladım. Bu görevimi halen sürdürmekteyim.



