

## PAPER DETAILS

TITLE: 2-ALLİL-6,6`-[(3,3`-DIMETOKSİ[1,1`-BİFENİL]-4,4`-

DIYİL)BİS(NİTRİLOMETİLİDEN)]BİS-FENOLÜN MİKRODALGA ve GELENEKSEL ISITMA  
YOLUYLA SENTEZİ, YAPI KARAKTERİZASYONU ve TAUTOMERİK ÖZELLİKLERİNİN  
DENEYSEL ve TEORİK OLARAK İNCELENMESİ

AUTHORS: Emel ERMİS, Halil BERBER

PAGES: 81-96

ORIGINAL PDF URL: <https://dergipark.org.tr/tr/download/article-file/35661>

## ARAŞTIRMA MAKALESİ / RESEARCH ARTICLE

Emel ERMİŞ<sup>1\*</sup>, Halil BERBER<sup>1</sup>

### **2-ALLİL-6,6'-[(3,3'-DİMETOKSİ[1,1'-BİFENİL]-4,4'- DİYİL)BİS(NİTRİLOMETİLİDEN)]BİS-FENOLÜN MİKRODALGA ve GELENKSEL ISITMA YOLUYLA SENTEZİ, YAPI KARAKTERİZASYONU ve TAUTOMERİK ÖZELLİKLERİNİN DENEYSEL ve TEORİK OLARAK İNCELENMESİ ÖZ**

2-Allil-6,6'-[(3,3'-dimetoksi[1,1'-bifenil]-4,4'-diyil)bis(nitrilometiliden)]bis-fenol (**3**) Schiff bazı bileşiği, 3-allilsalisilaldehitin (**1**) o-dianisidin (**2**) ile kondenzasyon reaksiyonundan geleneksel ısıtma ve mikrodalga-ışınlama yöntemi kullanılarak sentezlendi. Bileşik (**3**)'ün kimyasal yapısı element analizi, FTIR, <sup>1</sup>H NMR, ve <sup>13</sup>C NMR teknikleri kullanılarak karakterize edildi. Bileşiğin farklı organik çözücülerde fenol-imin (O-H...N) ve keto-amin (O...H-N) tautomerik dengeleri, UV-görünür bölge spektrofotometrik yöntem kullanılarak incelendi ve keto-amin yüzdeleri hesaplandı. Ayrıca, bileşiğin geometrisi, farklı çözücülerdeki fenol-imin ve keto-amin tautomerlerinin enerjisi, moleküllü O-H...N ve O...H-N hidrojen bağ uzunluğu, UV-görünür bölge uyarılma enerjisi ve osilatör kuvveti DFT (B3LYP)/6-311+G(d,p) hesaplama yöntemiyle teorik olarak hesaplandı ve hesaplamalar deneysel sonuçlar ile karşılaştırıldı.

**Anahtar Kelimeler:** : 3-Allilsalisilaldehit, o-Dianisidin, Mikrodalga-ışınlama yöntemi, Tautomerik denge, DFT.

### **MICROWAVE ASSISTED and TRADITIONAL SYNTHESIS and CHARACTERIZATION of 2-ALLYL-6,6'-[(3,3'-DIMETHOXY[1,1'-BIPHENYL]-4,4'- DIYL)BIS(NITRILOMETHYLIDYNE)]BIS-PHENOL and EXPERIMENTAL and THEORETICAL INVESTIGATION of ITS TAUTOMERIC PROPERTIES**

#### **ABSTRACT**

Schiff base compound 2-allyl-6,6'-[(3,3'-dimethoxy[1,1'-biphenyl]-4,4'-diyl)bis(nitrilomethylidyne)]bis-phenol (**3**) was synthesized using traditional heating and microwave-irradiation method with the condensation reaction of 3-allylsalicylaldehyde (**1**) and o-dianisidine (**2**). The chemical structure of compound (**3**) was characterized by elemental analysis, FTIR, <sup>1</sup>H NMR and <sup>13</sup>C NMR techniques. The tautomeric equilibria (for phenol-imine O-H...N and keto-amine O...H-N tautomers) in various organic solvents were studied using UV-visible region spectrophotometric method and keto-amine percentages were calculated. Furthermore, the geometry of compound, the energies of phenol-imine and keto-amine tautomers in different organic solvents, intramolecular O-H...N and O...H-N hydrogen bond length, UV-visible excitation energy and oscillator strength were calculated with the theoretical calculation method DFT (B3LYP)/6-311+G(d,p) and calculations were compared with experimental results.

**Keywords:** 3-Allylsalicylaldehyde, o-Dianisidine, Microwave-irradiation method, Tautomeric equilibria, DFT.

<sup>1</sup>. Anadolu Üniversitesi, Fen Fakültesi, Kimya Bölümü, 26470, Eskişehir, TÜRKİYE

\*E-posta: eermis@anadolu.edu.tr

**Geliş:** 28 Mayıs 2015 **Düzeltilme:** 06 Haziran 2015 **Kabul:** 08 Haziran 2015

## 1.GİRİŞ

Karbonil bileşiklerinin primer aminlerle kondenzasyon reaksiyonlarından sentezlenen Schiff bazları (Schiff 1869), biyolojik ve farmakolojik aktiviteleri ile (Panneerselvam ve ark. 2010, Sen ve ark. 2010, Pandey ve ark. 2011, Sharma ve ark. 2013), fotokromik, termokromik ve solvatokromik özelliklerinden (Cohen ve ark. 1964, Hadjoudis 1981, Higelin ve Sixl 1983, Hadjoudis ve ark. 1987, Dürr ve Bouas-Laurent 1990, Zhao ve ark. 2001, Ohshima ve ark.2004, Ahmed ve Kassem 2010, Sıdır ve ark. 2014) dolayı pek çok uygulama alanına sahip olan organik bileşiklerin önemli bir sınıfını oluştururlar. Bu bileşikler antibiyotik, anti-alerjik, antiflojistik ve anti-tümör grubu önemli ilaçların sentezinde başlangıç maddesi olarak kullanılmaktadır (Layer 1963). Bazı Schiff bazları ve metal kompleksleri ise renkli maddeler oldukları için endüstriyel olarak, boya ve pigment üretiminde de uygulamalara sahiptir (Taggi ve ark. 2002). Ayrıca son yıllarda, Schiff bazlarının  $\text{Cu}^{2+}$ ,  $\text{Mg}^{2+}$ ,  $\text{Fe}^{2+}$ ,  $\text{Al}^{3+}$  gibi bazı metal iyonlarına karşı kemosenör özelliklerinin incelendiği çalışmalara ilgi giderek artmaktadır (Jayabharathi ve ark. 2012, Devaraj ve ark. 2012, Kim ve ark. 2012, Ye ve ark. 2013, Yang ve ark. 2013).

Diğer taraftan, farklı aminlerle salisilaldehit türevlerinden elde edilen 2-hidroksi Schiff bazlarının tautomerik özellikleri de yoğun bir şekilde incelenmektedir. Bu bileşiklerin fenol-imin (O-H...N) ve keto-amin (O...H-N) tautomer dengelerinin belirlenmesi, fotokromik ve termokromik özelliklerinin araştırılmasında önemli bir yer tutmaktadır (Kessisoglu ve ark. 1992, Hökelek ve ark. 1995, Hökelek ve ark. 2004, Bilge ve ark. 2009). Son yıllarda, 2-hidroksi Schiff bazlarının moleküler yapıları ile fenol-imin ve keto-amin tautomer dengelerinin DFT (Density Functional Theory) tekniği kullanılarak hesaplanması ve deneysel sonuçlar ile uyumunun incelenmesi üzerine çalışmalar hız kazanmıştır (Ogawa ve Harada 2003, Annaraj ve ark. 2014, Demircioğlu ve ark. 2014a, Demircioğlu ve ark. 2014b, Eshtiagh-Hosseini ve ark. 2014, Percino ve ark. 2015, Yıldız ve ark. 2015).

Schiff bazlarının geleneksel ısıtma yöntemiyle sentezleri, aminler ve aldehitlerin bir asit katalizöründe organik bir çözücü içerisinde kaynatılmasıyla gerçekleştirilir. Bu yöntem, yüksek kaynama noktasına sahip

çözücülerin kullanılması nedeniyle çözücünün uzaklaştırılması ve ürün izolasyonu sorunu, nispeten uzun reaksiyon süreleri ve düşük ürün verimleri gibi dezavantajlara sahiptir (Sprung 1940, Gedye ve ark. 1986, Giguere ve ark. 1986, Aghayan ve ark. 2003, Lamiri ve ark. 2006, Aghera ve ark. 2015). Geleneksel organik reaksiyonlarda harici bir ısı kaynağı kullanılır ve ısı iletkenlik ile aktarılır. Yöntem, maddelerin ısı iletkenliğine bağlıdır ve reaksiyon kabı aşırı ısınırken, reaksiyon karışımının sıcaklığı daha düşüktür. Dolayısıyla bu yöntemde, sisteme enerji transferi nispeten yavaş ve yetersizdir. Bu nedenle son zamanlarda, organik sentezlerde ısıtma için mikrodalga-ışınlama yönteminin kullanımı popüler hale gelmiştir (Loupy ve ark. 1998, Varma 1999, Lidström ve ark. 2001, Aghayan ve ark. 2003, Lamiri ve ark.2006, Aghera ve ark. 2015). Mikrodalga-ışınlama yöntemi, polar moleküller ile mikrodalga enerjinin doğrudan etkileşmesi ile etkin bir iç ısıtma sağlar. Reaksiyon kabı değil, direkt reaksiyon karışımı ısındığı için geleneksel sentez yöntemine göre daha verimli bir sentez yöntemidir. Ayrıca, çevre dostu, ekonomik ve hızlı bir yöntemdir (Gedye ve ark. 1986, Ayoubi ve ark. 1994, Bose ve Jayalakshmi 1999, Schwartz 2000, Lidström ve ark. 2001, Somani ve ark. 2010). Literatürde çeşitli Schiff bazı türevlerinin mikrodalga ısıtma yöntemiyle sentezlerini ve yöntemin avantajlarını rapor eden çalışmalar sıkça yer almaktadır (Yang ve ark. 2002, Yang ve Sun 2006, Somani ve ark. 2010, Aghera ve ark. 2015). Ancak o-dianisidin türevi simetrik 2-hidroksi bis-Schiff bazlarının mikrodalga-ışınlama yöntemiyle sentezi ve tautomerik özelliklerinin hem deneysel hem de teorik olarak incelenmesi üzerine çalışmalara rastlanmamıştır.

Bu çalışmada öncelikle, 3-allilsalisilaldehitin (1) o-dianisidin (2) ile kondenzasyon reaksiyonundan 2-allil-6,6'-[(3,3'-dimetoksi[1,1'-bifenil]-4,4'-diyil)bis(nitrilometiliden)]bis-fenol (3) bileşiğinin, hem geleneksel ısıtma hem de mikrodalga-ışınlama yöntemi kullanılarak sentezi amaçlanmıştır. Elde edilen simetrik 2-hidroksi Schiff bazı (3) ilk defa tarafımızdan sentezlenen orjinal bir moleküldür. Bileşiğin kimyasal yapısı element analizi, FTIR,  $^1\text{H}$  NMR ve  $^{13}\text{C}$  NMR teknikleri kullanılarak karakterize edilmiştir. Sentezlenen simetrik Schiff bazının farklı polaritelerdeki organik çözücülerde tautomerik dengeleri, UV-görünür bölge

spektrofotometrik yöntem kullanılarak incelenmiş ve çözücülerdeki keto-amin yüzdeleri hesaplanmıştır. Ayrıca bileşiğin geometrisi ve farklı çözücülerdeki fenol-imin ve keto-amin tautomerlerinin enerjisi DFT hesaplama yöntemiyle teorik olarak hesaplanmış ve hesaplamalar deneysel sonuçlar ile karşılaştırılmıştır.

## 2. MATERYAL VE YÖNTEM

### 2.1. Madde ve Malzemeler

Sentezlerde kullanılan organik çözücüler (Aldrich marka) ticari olarak satın alınmıştır ve yeniden saflaştırıldıktan sonra 4A moleküler elek bulunan şişelerde muhafaza edilmiştir. Başlangıç maddelerinin sentezinde kullanılan analitik saflıktaki diğer kimyasal maddeler (Aldrich, Merck, Fluka marka) ticari olarak satın alınmıştır ve hiç bir ön işleme tabi tutulmadan doğrudan kullanılmıştır. Balon ve soğutucular ile kullanılan diğer cam malzemeler borosilikattan yapılmış ısıya dayanıklı malzemelerdir.

### 2.2. Kullanılan Cihazlar

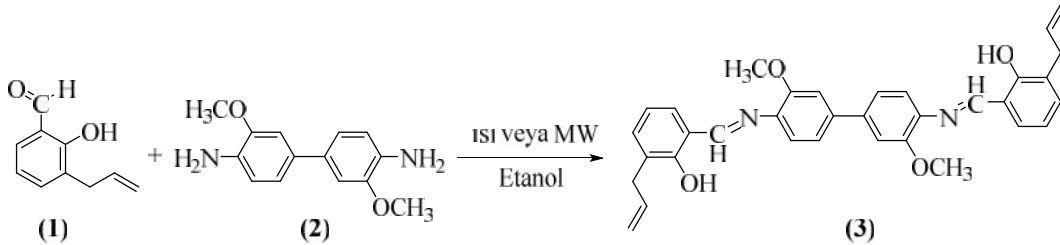
Bileşik (3)'ün erime noktası Sanyo Gallenkamp marka erime noktası tayin cihazı kullanılarak belirlenmiştir.

Mikrodalga ısıtma, 2450 MHz'de sürekli ışınlama yapan, tek oyuklu Discover (CEM) marka mikrodalga cihazında yapılmıştır.

Bileşik (3)'ün farklı organik çözücülerdeki UV-görünür bölge analizleri SHIMADZU UV-3150 UV-VIS-NIR Spektrofotometre cihazı, kırmızı ötesi (IR) analizleri ise Perkin Elmer Spectrum 100 FTIR spektrometre cihazı ile yapılmıştır.  $^1\text{H}$ - $^{13}\text{C}$  nükleer manyetik rezonans (NMR) spektrumları AÜBİBAM'da bulunan 5 mm PABBO BB-ters eğimli prob ile Bruker 500 MHz Ultrashield Spektrometre cihazında kaydedilmiştir.  $^1\text{H}$  ve  $^{13}\text{C}$  kimyasal kaymaları dötero-çözücü içindeki tetrametilsilana göre ölçülmüştür. Spektral yarılmalara; s, singlet (tekli); d, doublet (ikili); dd, double doublet (ikilinin ikilisi); t, triplet (üçlü); q, quartet (dörtlü); m, multiplet (çoklu); ve br, broad (geniş) olarak verilmiştir.

### 2.3. Sentez Yöntemi

Bu çalışmada, 3-allilsalisilaldehit (1) ile o-dianisidinin (2) kondenzasyon reaksiyonundan yararlanılarak 2-allil-6,6'-[(3,3'-dimetoksi[1,1'-bifenil]-4,4'-diyil)bis(nitrilometiliden)]bis-fenol (3) bileşiği geleneksel ısıtma (Yöntem A) ve mikrodalga-ışınlama yöntemi (MW) (Yöntem B) kullanılarak sentezlenmiştir (Şekil 1).



Şekil 1. 2-Allil-6,6'-[(3,3'-dimetoksi[1,1'-bifenil]-4,4'-diyil)bis(nitrilometiliden)]bis-fenol (3) bileşiğinin sentezi.

**Yöntem A:** o-Dianisidinin (2) (0,51 g, 2,50 mmol) etanoldeki çözeltisine, 3-allilsalisilaldehitin (1) (0,81 g, 5,00 mmol) etanoldeki çözeltisi damlatma hunisi yardımıyla damla damla ilave edilmiştir. Aldehit ilavesi tamamlandıktan sonra reaksiyon karışımı geri soğutucu altında 48 saat kaynatılmıştır. Reaksiyonun tamamlandığı ince tabaka kromatografisi ile (1:2/etilasetat:hekzan karışımı) belirlendikten sonra, ısıtma sonlandırılmıştır. Çöken turuncu renkli katı ürün süzülükten sonra birkaç kez etanol ile yıkanıp, açık havada kurutulmuştur. Ürün 0,84 g, (verim % 75) elde edilmiştir.

**Yöntem B:** Basınca dayanıklı bir mikrodalga deney tüpünde o-dianisidin (2) (0,05 g, 0,205 mmol), 3-allilsalisilaldehit (1) (0,065 g, 0,41 mmol) ve 2 mL etanol karıştırılmıştır. Basınçlı tüp kapatıldıktan sonra tek oyuklu mikrodalga sentez cihazına yerleştirilmiştir. Uygun metot belirlendikten sonra, reaksiyon 10 dk. süre ile 5 Watt mikrodalga gücü altında 50 °C sıcaklıkta ısıtılmıştır. Reaksiyonun ilerleyişi ince tabaka kromatografisi (1:2/etilasetat:hekzan karışımı) ile kontrol edilmiştir. Reaksiyon tamamlandıktan sonra çöken turuncu renkli katı ürün süzülükten sonra birkaç kez etanol ile yıkanıp, açık havada kurutulmuştur. Ürün 0,087 g (verim % 80) elde edilmiştir.

## 2-Allil-6,6'-[(3,3'-dimetoksi[1,1'-bifenil]-4,4'-diyil)bis(nitrilometiliden)]bis-fenol (3)

E.n. 160-163 °C. FTIR (KBr, cm<sup>-1</sup>) 3436 (O-H), 3070 (Ar. C-H), 2992, 2895, 2960 (C-H), 1613 (C=N), 1577, 1481 (Ar. C=C), 1462, 1447, 1394, 1247 (Ar-O-C), 1137, 1032, 912, 796, 750. <sup>1</sup>H NMR(500 MHz, DMSO-d<sub>6</sub>) δ (ppm) 14,35 (s, 2H); 9,06 (s, 2H); 7,59 (<sup>3</sup>J=7,95 Hz, d, 2H); 7,51 (<sup>3</sup>J=7,68 Hz, d, 2H); 7,46-7,44 (m, 4H); 7,29 (<sup>3</sup>J=7,38 Hz, d, 2H); 6,94 (<sup>3</sup>J=7,52 Hz, t, 2H); 6,07-5,99 (m, 2H); 5,11-5,05 (m, 4H); 4,02 (s, 6H); 3,43-3,40 (m, 4H). <sup>13</sup>C NMR (500 MHz, DMSO-d<sub>6</sub>) δ (ppm) 163,97; 160,30; 154,51; 141,08; 137,93; 136,65; 134,48; 132,08; 128,59; 120,63; 120,01; 119,71; 116,95; 111,79; 56,88; 33,73. C<sub>34</sub>H<sub>32</sub>N<sub>2</sub>O<sub>4</sub>, hesaplanan C, 76,67; H, 6,06; N, 5,26; O, 12,02; bulunan C, 76,20; H, 5,709; N, 5,418.

### 2.4. Tautomer Hesaplama Yöntemi

Bileşik (3)'ün fenol-imin/keto-amin tautomer dengesi UV-görünür bölge spektrofotometrik yöntem kullanılarak incelenmiştir (Hayvalı ve ark., 2003). Öncelikle

$$\% \text{Tautomer (keto-amin)} = \frac{\lambda_{\text{max}}' \text{daki (keto-amin) abs. değeri}}{\lambda_{\text{max}}' \text{daki (keto-amin) abs. değeri} + \lambda_{\text{max}}' \text{daki (fenol-imin) abs. değeri}} \times 100 \quad (1)$$

### 2.5. Teorik Hesaplama Yöntemi

Hesaplamalarda, CS ChemOffice Pro 12.0 for Microsoft Windows (CS ChemOffice Pro) ve Gaussian 09 (Gaussian 09, 2009) programları ve 2 Adet 6 çekirdekli Intel Core i7 980X işlemci, 3.33GHz, L3 Cache 12 MB, LGA 1366 soket, X58 chipset iş istasyonu kullanılmıştır. Bu çalışmada aşağıdaki hesaplama yöntemleri kullanılmıştır:

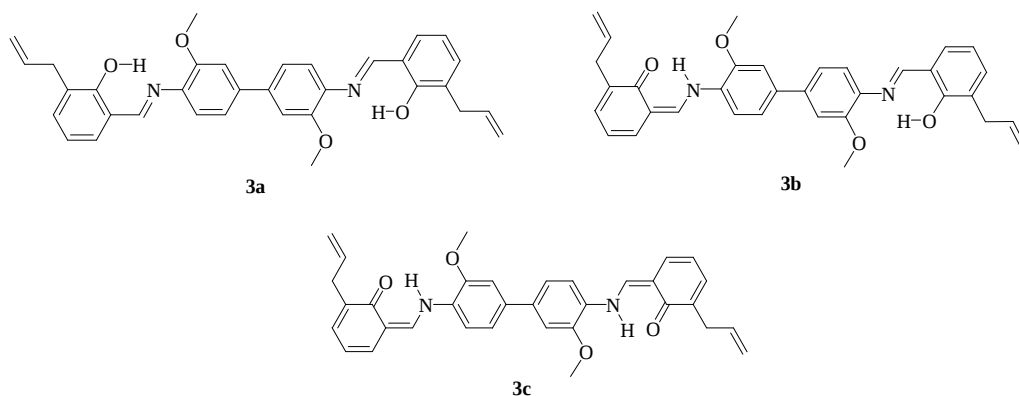
Moleküller ChemDraw programında çizilmiştir. ChemDraw programında çizilen her bir molekül tek tek Chem3D programına aktarıldıktan sonra minimize edilip Gaussian verileri (input dosyaları) elde edilmiştir. Moleküllerin hazırlanan Gaussian verileri (input dosyaları), Gaussian programında istenilen hesaplama sonuçlarını verecek uygun metotlar ve setler ilave edilerek düzenlenmiştir. Her bir moleküle ait hazırlanmış Gaussian dataları ile Gaussian programında tek tek hesaplamaları yapılmıştır.

bileşik (3)'ün belirlenen organik çözücülerde (aseton, asetonitril, benzen, kloroform (CHCl<sub>3</sub>), dimetilsülfoksit (DMSO), etilasetat ve tetrahidrofuran (THF)), 2x10<sup>-5</sup> M derişimde çözeltileri hazırlanmıştır. İlk olarak hazırlanan bu çözeltilerin saf çözücü ortamında (nötr) UV-görünür bölge spektrumları kaydedilmiştir. Daha sonra, kuartz küvete alınan her bir çözelti ve saf çözücü üzerine yaklaşık 2 mL CF<sub>3</sub>COOH (trifloroasetik asit) ilavesi yapılarak asidik ortamdaki UV-görünür bölge spektrumları kaydedilmiştir. Benzer şekilde, küvete alınan her bir çözeltiye ve saf çözücü üzerine yaklaşık 2 mL (CH<sub>3</sub>CH<sub>2</sub>)<sub>3</sub>N (triethylamin) ilave edilerek bazik ortamdaki UV-görünür bölge spektrumları kaydedilmiştir. Nötr, asidik ve bazik ortamda kaydedilen spektrumlardan λ<sub>max</sub> değerlerine karşılık gelen absorpsiyon değerleri okunmuştur.

Keto-amin formuna ait olan 400 nm üzerindeki absorpsiyonlar (n-π\*) ve fenol-imin formuna ait olan 270-350 nm arasındaki şiddetli absorpsiyonlar (π-π\*) okunarak keto-amin tautomer yüzdeleri eşitlik (1) kullanılarak hesaplanmıştır (Hayvalı ve ark., 2003).

- Optimizasyon hesapları;  
Metot: DFT (B3LYP) Temel set: 6-311++G(d,p) ile yapıldı (rb3lyp/6-311++g(d,p)).
- Frekans hesapları;  
Gaz fazı için; Metot: DFT (B3LYP) Temel set: 6-311++G(d,p) ile hesaplamaları yapıldı (rb3lyp/6-311++g(d,p)).  
Sıvı fazı için; Metot: DFT (B3LYP) Temel set: 6-311++G(d,p) ile hesaplamaları yapıldı (rb3lyp/6-311++g(d,p) scrf=(iefpcm,solvent= dms)).

Simetrik bir 2-hidoksi Schiff bazı olan bileşik (3)'ün olası fenol-imin ve keto-amin formlarının optimize yapıları (Şekil 2) gaz ve çözücü fazlarındaki (DMSO, asetonitril, aseton, etilasetat, THF, CHCl<sub>3</sub> ve benzen) toplam elektronik ve termal serbest enerjileri (SETFE: Sum of electronic and thermal Free Energies), UV-görünür bölgedeki uyarılma (excitation) enerjileri ve osillatör kuvvetleri (f) hesaplanmıştır.



Şekil 2. Bileşik (3)'ün fenol-imin ve keto-amin tautomer formlarının geometrileri

### 3. SONUÇLAR ve TARTIŞMA

#### 3.1. Bileşik (3)'ün sentezi

Çalışmamızda, o-dianisidin (2) ile 3-allilsalisilaldehitin (1) reaksiyonundan 2-allil-6,6'-[(3,3'-dimetoksi[1,1'-bifenil]-4,4'-diyil)bis(nitrilometiliden)]bis-fenol (3) bileşiğinin sentezi için hem geleneksel ısıtma (Yöntem A) hem de mikrodalga-ışınlama yöntemi (MW) (Yöntem B) kullanılmış ve iki yöntem reaksiyon koşulları ve ürün verimleri açısından karşılaştırılmıştır (Tablo 1).

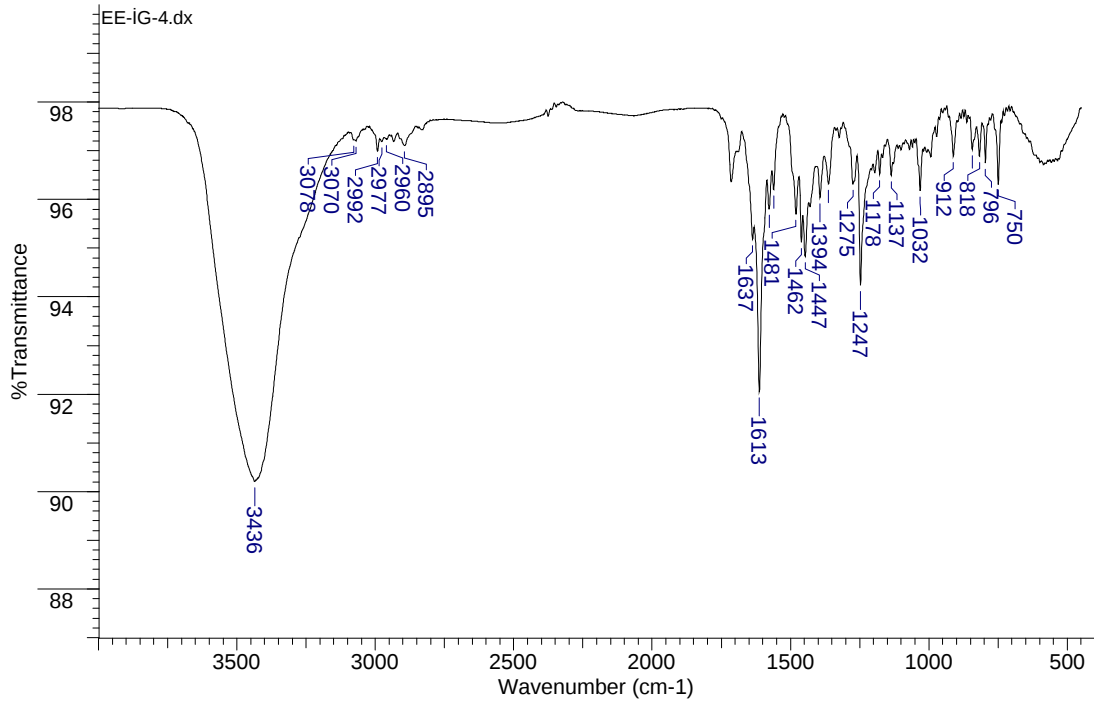
Tablo 1. Bileşik (3)'ün iki farklı yolla sentezi.

| Yöntem | Reaksiyon koşulu  | Sıcaklık (°C) | Süre    | Verim (%) |
|--------|-------------------|---------------|---------|-----------|
| A      | Mikrodalga ısıtma | 50            | 10 dk   | 80        |
| B      | Geleneksel ısıtma | 78            | 48 saat | 75        |

Tablo 1.'deki deneysel bulgulardan görüldüğü gibi, geleneksel yöntemde reaksiyon karışımı etanolün kaynama noktasında (78 °C) ısıtılırken, mikrodalga ısıtma yönteminde daha ılıman koşullar uygulanarak reaksiyon karışımı 50 °C sıcaklıkta ısıtıldı. Bu koşullardaki reaksiyon sürelerini karşılaştırdığımızda, geleneksel yöntem ile reaksiyon süresi 48 saat olarak belirlenirken, mikrodalga destekli sentezde reaksiyon 10 dakika gibi oldukça kısa bir sürede tamamlanmıştır. Ayrıca mikrodalga ısıtma yöntemi ile sentez işlemi sonunda bileşik (3) daha iyi verimde (%80) elde edilmiştir. Bu sonuçlardan görüldüğü gibi, bileşik (3)'ün sentezi için mikrodalga-ışınlama yöntemi oldukça avantajlı bir sentez tekniğidir. Bu yöntem ile Schiff bazlarının sentezi daha kısa zamanda tamamlandı için endüstriyel üretimlerine de uygundur. Mikrodalga ısıtma ile sentez sadece kısa reaksiyon sürelerine yol açtığı için değil, aynı zamanda yüksek verimde ürünlerle sonuçlandığı için de yararlıdır (Corsaro ve ark. 2004).

#### 3.2. Bileşik (3)'ün Karakterizasyonu

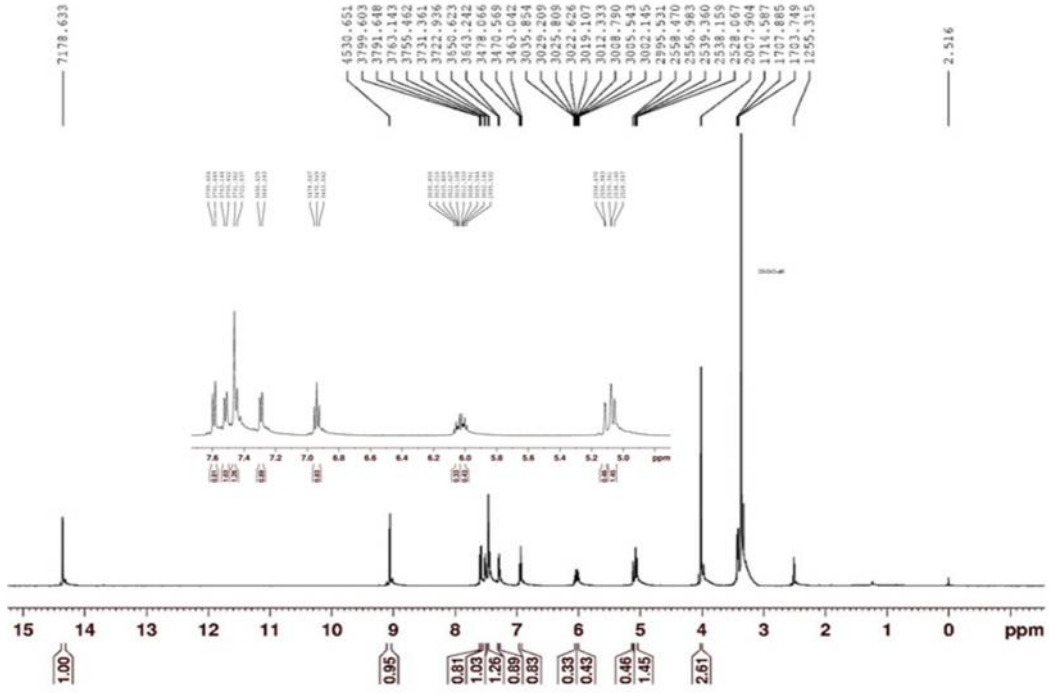
Bileşik (3)'ün FTIR spektrumu Şekil 3' de verilmiştir. Bileşiğin FTIR spektrumunda 3436 cm<sup>-1</sup>'de gözlenen pik bileşiğin fenolik hidroksil grubuna ait titreşim bandıdır. Bu bandın keskin ve şiddetli bir şekilde ortaya çıkması, katı fazda hidroksil grubu ile imin azotu arasında bir molekül içi hidrojen bağı oluşmadığını göstermektedir (Bellamy 1966, Hayvalı ve ark., 2003). Aromatik C-H titreşimlerine ait bant ise 3070 cm<sup>-1</sup> de ortaya çıkarken, alifatik C-H titreşimlerine ait zayıf titreşim bantları 2977-2960 cm<sup>-1</sup> bölgesinde gözlenmiştir. Bileşiğin C=N bağına ait titreşim bandı spektrumda 1613 cm<sup>-1</sup> de şiddetli keskin bir pik şeklinde ortaya çıkmıştır ve bu bandın varlığı o-dianisidin ile 3-allilsalisilaldehit arasındaki kondenzasyon reaksiyonu sonunda azometin (–CH=N) yapısının meydana geldiğini kanıtlamaktadır. 1595 cm<sup>-1</sup> de gözlenen pik aromatik C=C titreşimlerini, 1247 cm<sup>-1</sup> deki gelen pik ise Ar-O-C eter titreşimlerine ait FTIR bantlarıdır.



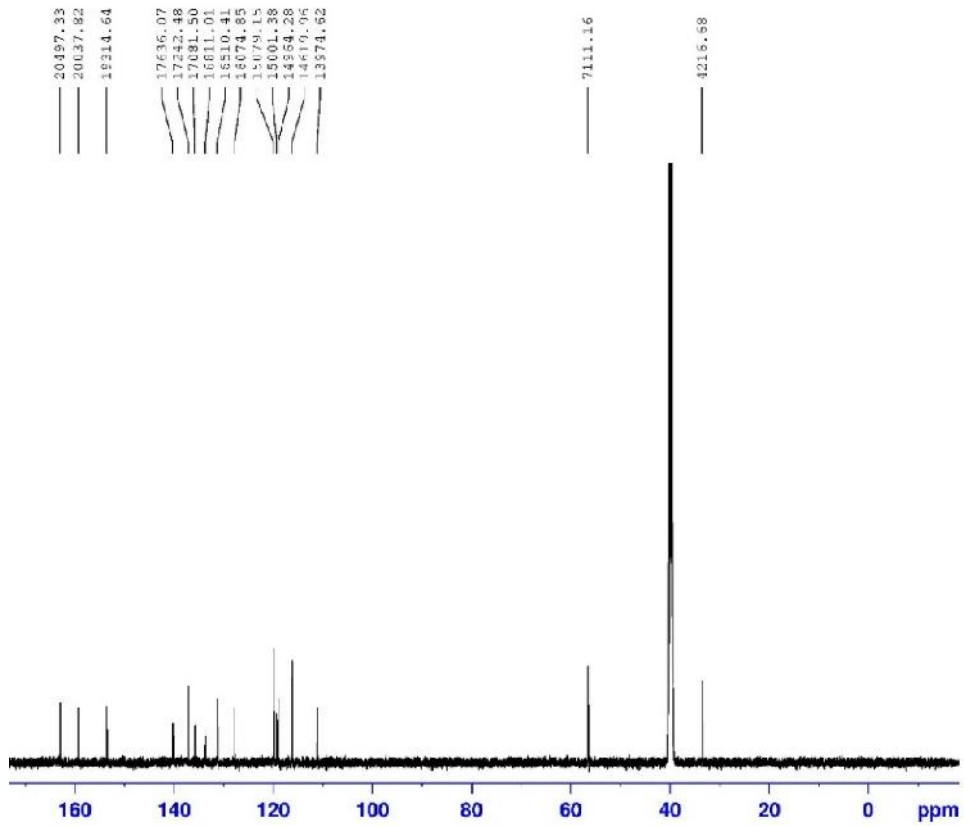
Şekil 3. Bileşik (3)'ün FTIR spektrumu.

Bileşik (3)'ün  $^1\text{H}$ -NMR spektrumu Şekil 4'de verilmiştir.  $^1\text{H}$ -NMR spektrumunda, aromatik  $-\text{OH}$  protonlarına ait sinyal 14,35 ppm'de kaydedilmiştir. Bileşikteki azometin ( $-\text{CH}=\text{N}$ ) protonu 9,06 ppm'de ortaya çıkmıştır. Aromatik halka üzerinde bulunan ve eşdeğer olmayan protonlara ait sinyaller sırasıyla, 7,59 ( $^3J=7,95$  Hz, d, 2H); 7,51 ( $^3J=7,68$  Hz, d, 2H); 7,46-7,44 (bozulmuş d, 4H); 7,29 ( $^3J=7,38$  Hz, d, 2H); 6,94 ( $^3J=7,52$  Hz, t, 2H) şeklinde gözlenmiştir. Bileşikteki allil grubunun ( $-\text{CH}_2-\text{CH}=\text{CH}_2$ ) varlığını kanıtlayan sinyaller 6,07-5,99 (m, 2H); 5,11-5,05 (m, 4H) ve 3,43-3,40 (m, 4H) olarak gözlenmiştir. Vinilik  $=\text{C}-\text{H}$  ( $\text{CH}_2-\text{CH}=\text{CH}_2$ ) protonu çoklu eşleşmelerden dolayı çoklu bir pik şeklinde 6,07-5,99 ppm arasında, vinilik  $-\text{CH}_2$  ( $\text{CH}_2-\text{CH}=\text{CH}_2$ ) protonları ise 5,11-5,05 ppm'de çoklu yanılma şeklinde ortaya çıkmıştır. Allilik  $-\text{CH}_2$  ( $\text{CH}_2-\text{CH}=\text{CH}_2$ ) protonları da çoklu eşleşmelerden dolayı 3,43-3,40 ppm'de DMSO- $d_6$  sinyali civarında çoklu pik şeklinde gözlenmiştir. Bileşik (3)'ün Şekil

5'deki  $^{13}\text{C}$ -NMR spektrumunda, 163,97 ppm'de gözlenen sinyal azometin ( $-\text{CH}=\text{N}$ ) karbonuna aittir. 33,73 ppm'de ortaya çıkan sinyal allilik  $-\text{CH}_2$  karbonuna, 56,88 ppm'deki pik metoksi ( $-\text{OCH}_3$ ) karbonuna aittir. Bileşik (3)'ün  $^{13}\text{C}$ -NMR spektrumundaki diğer sinyallerin (160,30; 154,51; 141,08; 137,93; 136,65; 134,48; 132,08; 128,59; 120,63; 120,01; 119,71; 116,95; 111,79) de yapısı ile uyumlu olduğu gözlenmiştir.



Şekil 4. Bileşik (3)'ün <sup>1</sup>H-NMR spektrumu



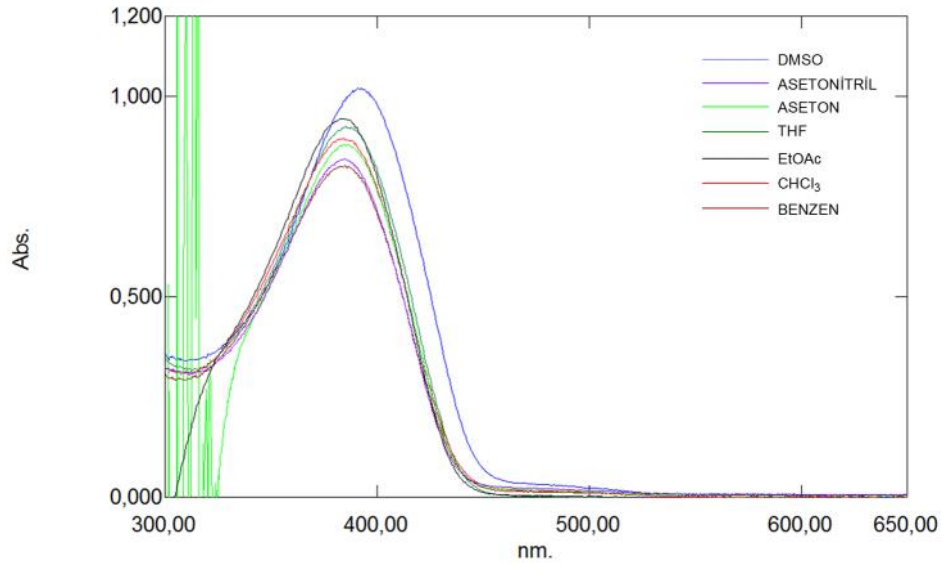
Şekil 5. Bileşik (3)'ün <sup>13</sup>C-NMR spektrumu

Ayrıca bileşik (3)'ün element analiz sonuçları da hesaplanan teorik sonuçlar ile uyumludur ve yapıyı desteklemektedir (hesaplanan C: 76,67; H: 6,06; N: 5,26; O: 12,02; bulunan C: 76,20; H: 5,709; N: 5,418).

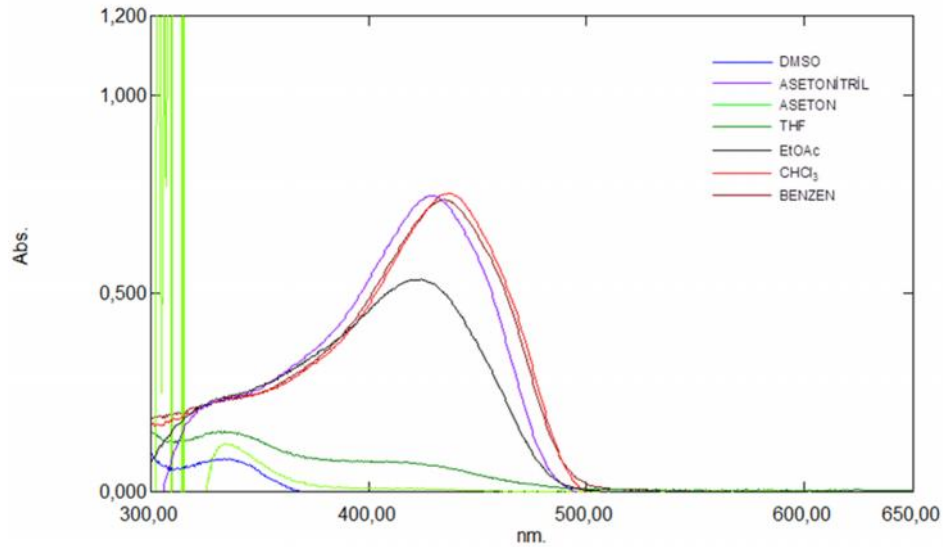
### 3.3.Bileşik (3)'ün Tautomer Hesabı

Bileşik (3)'ün fenol-imin ve keto-amin tautomer dengesi UV-görünür bölge spektrofotometrik yöntem kullanılarak incelenmiştir. UV-görünür bölge spektrumları

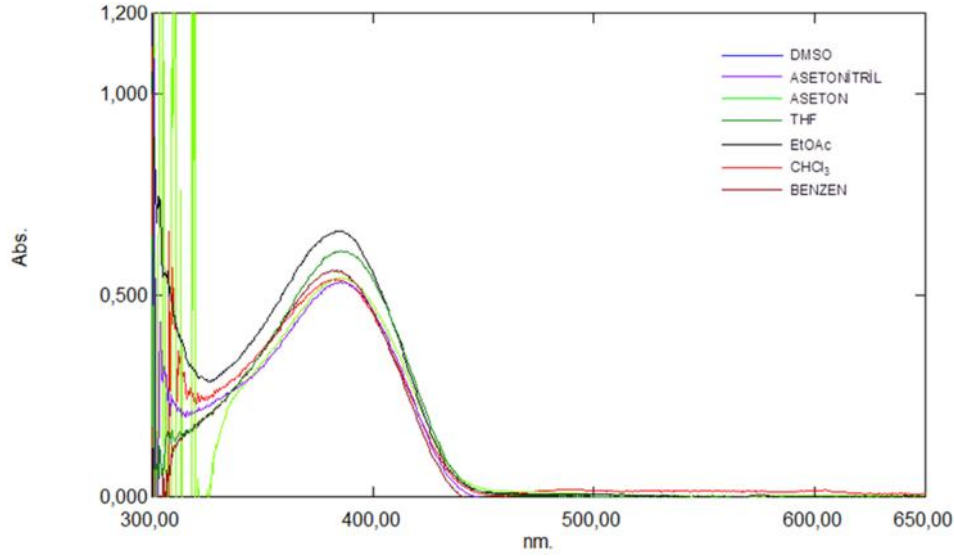
aseton, asetonitril, benzen,  $\text{CHCl}_3$ , DMSO, etilasetat ve THF gibi organik çözücülerin saf çözücü, asidik çözelti ve bazik çözelti ortamlarında, oda sıcaklığında kaydedilmiştir. Bileşik (3) için farklı çözücülerde ve bu çözücülerin asidik ve bazik çözeltilerinde kaydedilen UV-görünür bölge spektrumları sırasıyla Şekil 6, Şekil 7 ve Şekil 8' de verilmiştir.



Şekil 6. Bileşik (3)'ün farklı çözücülerdeki UV-görünür bölge spektrumu ( $C=2 \times 10^{-5}$  M).



Şekil 7. Bileşik (3)'ün çözücülerin asidik çözeltilerindeki UV-görünür bölge spektrumu ( $C=2 \times 10^{-5}$  M).

Şekil 8. Bileşik (3)'ün çözücülerin bazik çözeltilerindeki UV-görünür bölge spektrumu ( $C=2 \times 10^{-5}$  M).

Tablo 2' de bileşik (3)'ün saf çözücünde, asidik çözeltide ve bazik çözeltide ölçülen  $\lambda_{\max}$  ve absorbens değerleri verilmiştir.

Tablo 2. Bileşik (3)'ün saf çözücünde, asidik çözeltide ve bazik çözeltideki  $\lambda_{\max}$  ve absorbens değerleri.

| Bileşik | Çözücü            | $\lambda_{\max}(\text{nm})$ (Absorbans) |                                                          |                  |
|---------|-------------------|-----------------------------------------|----------------------------------------------------------|------------------|
|         |                   | Saf çözücü                              | Asidik ortam                                             | Bazik ortam      |
| 3       | DMSO              | 391,00 (A=1,021)<br>279,00 (A=0,402)    | 336,00 (A=0,083)<br>291,50 (A=0,138)                     | Ölçülemedi       |
|         | Asetonitril       | 385,00 (A=0,843)<br>285,50 (A=0,379)    | 427,50 (A=0,746)                                         | 385,00 (A=0,534) |
|         | Aseton            | 385,50 (A=0,879)                        | 334,50 (A=0,122)                                         | 385,00 (A=0,544) |
|         | THF               | 385,00 (A=0,925)<br>275,00 (A=0,444)    | 408,50 (A=0,077)<br>334,00 (A=0,153)<br>285,50 (A=0,217) | 385,50 (A=0,609) |
|         | Etilasetat        | 384,50 (A=0,944)                        | 424,00 (A=0,534)<br>325,48 (A=0,225)                     | 383,50 (A=0,659) |
|         | CHCl <sub>3</sub> | 384,50 (A=0,895)<br>275,50 (A=0,426)    | 436,50 (A=0,752)<br>288,00 (A=0,224)                     | 384,50 (A=0,540) |
|         | Benzen            | 385,00 (A=0,826)<br>275,50 (A=0,426)    | 434,50 (A=0,735)<br>289,50 (A=0,204)                     | 381,50 (A=0,562) |

Bileşik (3)'ün DMSO, asetonitril, aseton, etilasetat, THF, CHCl<sub>3</sub> ve benzen içerisindeki saf çözücü ortamında ve bazik çözeltilerinde alınan UV-görünür bölge spektrumlarında yaklaşık 380-391 nm aralığında gözlenen bantlar C=N grubunun  $\pi-\pi^*$  geçişlerine, 400 nm üzerindeki bantlar ise C=O grubunun  $n-\pi^*$  geçişlerine aittir (Hayvalı ve ark. 2003, Bilge ve ark. 2009). Bileşik (3)'ün saf çözücülerde ve bazik çözeltilerinde 400 nm üzerinde bir bant gözlenmediği için seçilen çözücülerde fenol-imin formunda olduğu görülmüştür. Diğer taraftan, asetonitril, etilasetat, CHCl<sub>3</sub> ve benzenin asidik

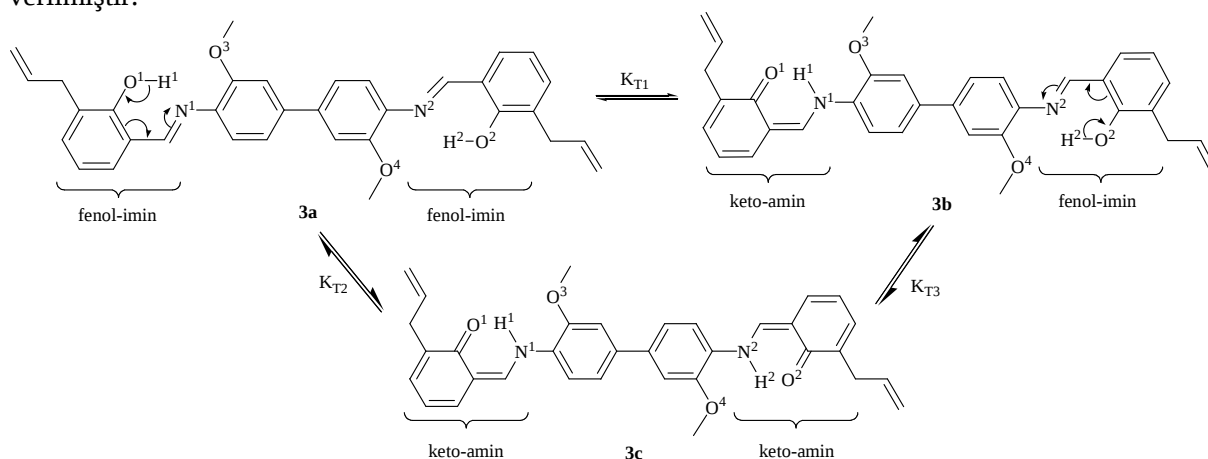
çözeltilerinde 424-436,50 nm arasında gözlenen bantlar, bu çözücülerin asidik çözeltilerinde bileşiğin keto-amin formunun da bulunduğunu göstermektedir. Asetonitril ve etilasetatın asidik çözeltilerinde fenol-imin formuna ait 275-350 nm aralığında bir  $\lambda_{\max}$  değeri gözlenmediği için keto-amin tautomer yüzdesi deneysel olarak hesaplanamamıştır. CHCl<sub>3</sub>'ün asidik çözeltisinde % 78,66, benzenin asidik çözeltisinde ise % 78,27 keto-amin tautomeri hesaplanmıştır (Tablo 3). Diğer çözeltilerde bileşik (3)'ün keto-amin tautomer formu göstermediği gözlenmiştir.

Tablo 3. Bileşik (3)'ün saf çözücünde, asidik çözeltide ve bazik çözeltideki  $\lambda_{\max}$  (absorbans) değerleri ve keto-amin tautomer yüzdeleri.

| Bileşik | Çözücü            | $\lambda_{\max}(\text{nm})$ (Absorbans)                                    | % Keto-amin tautomer |              |             |
|---------|-------------------|----------------------------------------------------------------------------|----------------------|--------------|-------------|
|         |                   |                                                                            | Saf çözücü           | Asidik ortam | Bazik ortam |
| 3       | DMSO              | 391,00 (A=1,021)<br>336,00 (A=0,083)<br>Ölçülemedi                         | -                    | -            | -           |
|         | Asetonitril       | 385,00 (A=0,843)<br>427,50 (A=0,746)<br>385,00 (A=0,534)                   | -                    | -            | -           |
|         | Aseton            | 385,50 (A=0,879)<br>334,50 (A=0,122)<br>385,00 (A=0,544)                   | -                    | -            | -           |
|         | THF               | 385,00 (A=0,925)<br>334,00 (A=0,153)<br>385,50 (A=0,609)                   | -                    | -            | -           |
|         | Etilasetat        | 384,50 (A=0,944)<br>424,00 (A=0,534)<br>383,50 (A=0,659)                   | -                    | -            | -           |
|         | CHCl <sub>3</sub> | 384,50 (A=0,895)<br>436,50 (A=0,752); 288,00 (A=0,224)<br>384,50 (A=0,540) | -                    | 78,66        | -           |
|         | Benzen            | 385,00 (A=0,826)<br>434,50 (A=0,735); 289,50 (A=0,204)<br>381,50 (A=0,562) | -                    | 78,27        | -           |

### 3.4.Bileşik (3)'ün Teorik Hesaplama Sonuçları

Bileşik (3)'ün olası fenol-imin ve keto-amin formlarının yapıları (3a, 3b ve 3c) Şekil 9' da verilmiştir.



Şekil 9. Bileşik (3)'ün olası tautomer formları.

Simetrik bir bis-imin bileşiği olan bileşik (3)'ün Şekil 9' da verilen 3a, 3b ve 3c yapılarının gaz ve çözücü fazlarındaki (DMSO, asetonitril, aseton, etilasetat, THF, CHCl<sub>3</sub> ve benzen) toplam elektronik ve termal serbest enerjileri (SETFE) hesaplandı ve hesaplama sonuçları Tablo 4' de verilmiştir. Ayrıca, fenol-imin/fenol-imin  $\rightleftharpoons$  keto-amin/keto-amin (K<sub>T2</sub>), fenol-imin/fenol-imin  $\rightleftharpoons$  keto-amin/ fenol-imin (K<sub>T1</sub>) ve keto-amin/ fenol-imin  $\rightleftharpoons$  keto-amin/keto-amin (K<sub>T3</sub>) dengeleri için K<sub>T</sub> değerleri de hesaplanmıştır.

Tablo 4. Bileşik (3)'ün 3a, 3b ve 3c tautomer formları için elde edilen hesaplama sonuçları.

| Ortam             | <sup>a</sup> SETFE (kcal/mol) |              |              | K <sub>T</sub>               |                              |                              | <sup>e</sup> |
|-------------------|-------------------------------|--------------|--------------|------------------------------|------------------------------|------------------------------|--------------|
|                   | 3a                            | 3b           | 3c           | <sup>b</sup> K <sub>T2</sub> | <sup>c</sup> K <sub>T1</sub> | <sup>d</sup> K <sub>T3</sub> |              |
| Gaz fazı          | -1082253,600                  | -1082244,737 | -1082244,976 | 8,624                        | 8,863                        | -0,238                       | 0            |
| Benzen            | -1082253,600                  | -1082252,261 | -1082251,641 | 1,959                        | 1,339                        | 0,620                        | 2,28         |
| CHCl <sub>3</sub> | -1082252,925                  | -1082257,206 | -1082257,131 | -4,206                       | -4,281                       | 0,075                        | 4,81         |
| Etilasetat        | -1082254,858                  | -1082257,074 | -1082257,294 | -2,436                       | -2,216                       | -0,220                       | 6,02         |
| THF               | -1082254,370                  | -1082256,501 | -1082256,603 | -2,233                       | -2,131                       | -0,102                       | 7,52         |
| Aseton            | -1082256,045                  | -1082258,468 | -1082259,122 | -3,077                       | -2,423                       | -0,654                       | 21,01        |
| Asetonitril       | -1082256,464                  | -1082258,962 | -1082259,915 | -3,451                       | -2,497                       | -0,954                       | 36,64        |
| DMSO              | -1082256,600                  | -1082259,122 | -1082260,238 | -3,638                       | -2,522                       | -1,116                       | 47,00        |

<sup>a</sup>SETFE: Toplam elektronik ve termal serbest enerji

$${}^bK_{T2} = \text{SETFE}_{(3c)} - \text{SETFE}_{(3a)} \quad (\text{fenol-imin/fenol-imin} \rightleftharpoons \text{keto-amin/keto-amin}) \quad (2)$$

$${}^cK_{T1} = \text{SETFE}_{(3b)} - \text{SETFE}_{(3a)} \quad (\text{fenol-imin/fenol-imin} \rightleftharpoons \text{keto-amin/ fenol-imin}) \quad (3)$$

$${}^dK_{T3} = \text{SETFE}_{(3c)} - \text{SETFE}_{(3b)} \quad (\text{keto-amin/ fenol-imin} \rightleftharpoons \text{keto-amin/keto-amin}) \quad (4)$$

<sup>e</sup>: [https://www.organicdivision.org/orig/organic\\_solvents.html](https://www.organicdivision.org/orig/organic_solvents.html)

3a, 3b ve 3c için gaz fazında belirlenen toplam elektronik ve termal serbest enerjileri (SETFE) karşılaştırıldığında 3a'nın enerjisi daha küçük olduğundan, 3b ve 3c'ye göre daha kararlı olduğu görülmektedir. Bu nedenle bileşik (3) için hiçbir moleküller arası etkileşimin gözlenmediği gaz fazında, fenol-imin/fenol-imin formunun kararlı olduğu gözlenmiştir. Eşitlik (2)'deki (fenol-imin/fenol-imin  $\rightleftharpoons$  keto-amin/keto-amin) dengesi için hesaplanan K<sub>T</sub> değeri 8,624' dür. Diğer taraftan, 3a'nın farklı polaritedeki çözücülerde belirlenen toplam elektronik ve termal serbest enerjileri (SETFE) karşılaştırıldığında, benzen dışındaki diğer çözücülerde 3c'nin daha düşük enerjiye sahip olduğu, dolayısıyla 3a'ya göre daha kararlı olduğu gözlenmiştir. Seçilen çözücüler içerisinde benzen için yapılan hesaplamalar gaz fazı sonuçlarıyla uyum göstermektedir. Yani bileşik (3), hem gaz fazında hem de benzen fazında fenol-imin/fenol-imin formunda (3a) kararlıyken, diğer çözücülerde (CHCl<sub>3</sub>, etilasetat, THF, aseton, asetonitril ve DMSO) keto-amin/keto-amin formunun (3c) belirli oranlarda kararlı olduğu gözlenmiştir. Bu çözücülerdeki (fenol-imin/fenol-imin  $\rightleftharpoons$  keto-amin/keto-amin) dengesi için hesaplanan ve -2,233 ile -4,206 kcal/mol arasında değişen K<sub>T</sub> değerleri de bu sonucu desteklemektedir. Çözücülerin dielektrik (ε) sabitlerine bakılacak olursa, en

düşük olan benzendir ve dolayısıyla polaritesi diğer çözücülere göre düşüktür. Bu durumda benzen fazında moleküller arası etkileşimler daha zayıf olacağından, gaz fazında olduğu gibi fenol-imin/fenol-imin formunun keto-amin/keto-amin formuna dönüşümü gözlenmemiştir. Diğer çözücülerde ise, bileşik (3) ile çözücü molekülleri arasındaki etkileşimin daha etkin olması nedeniyle, keto-amin/keto-amin formunun K<sub>T</sub> değerlerinin -2,233 ile -4,206 arasındaki oranlarda olduğu gözlenmiştir (Tablo 4).

Tablo 5. 3a, 3b ve 3c tautomerlerinin olası H-bağı uzunlukları için hesaplama sonuçları.

| Reaksiyon | H-Bağı (Å)                     |                                |                                |                                |
|-----------|--------------------------------|--------------------------------|--------------------------------|--------------------------------|
| Form A    | H <sup>1</sup> -N <sup>1</sup> | H <sup>1</sup> -O <sup>3</sup> | H <sup>2</sup> -N <sup>2</sup> | H <sup>2</sup> -O <sup>4</sup> |
|           | 1,681                          | 2,711                          | 1,681                          | 2,728                          |
| Form B    | H <sup>1</sup> -O <sup>1</sup> | H <sup>1</sup> -O <sup>3</sup> | H <sup>2</sup> -N <sup>2</sup> | H <sup>2</sup> -O <sup>4</sup> |
|           | 1,760                          | 2,212                          | 1,681                          | 2,721                          |
| Form C    | H <sup>1</sup> -O <sup>1</sup> | H <sup>1</sup> -O <sup>3</sup> | H <sup>2</sup> -O <sup>2</sup> | H <sup>2</sup> -O <sup>4</sup> |
|           | 1,739                          | 2,286                          | 1,756                          | 2,212                          |

**3a**, **3b** ve **3c** tautomerleri için O-H...N grupları ve O-H...OCH<sub>3</sub> grupları arasındaki olası H-bağı uzunlukları da hesaplanmıştır (Tablo 5). Hesaplama sonuçları değerlendirildiğinde en kuvvetli H-bağının, fenol-imin/fenol-imin tautomerini temsil eden **3a** için H<sup>1</sup>-N<sup>1</sup> ve H<sup>2</sup>-N<sup>2</sup> arasında olduğu gözlenmiştir. Keto-amin/ fenol-imin tautomerini gösteren **3b**'de H<sup>1</sup>-O<sup>1</sup> bağı 1,760 Å, H<sup>2</sup>-N<sup>2</sup> bağı 1,681 Å iken, keto-amin/keto-amin tautomerini temsil eden **3c**'de H<sup>1</sup>-O<sup>1</sup> bağı 1,739 Å, H<sup>2</sup>-O<sup>2</sup> bağı ise 1,756 Å'dür. Dolayısıyla hesaplama sonuçlarına göre, en kuvvetli H-bağlanmasının görüldüğü **3a**, **3b** ve

**3c**'ye göre en kararlı tautomerdir. **Eşitlik (2)**'deki (fenol-imin/fenol-imin  $\rightleftharpoons$  keto-amin/keto-amin) dengesi için hesaplanan K<sub>T2</sub> değeri de bu sonuç ile uyumludur (8,624, Tablo 4).

Diğer taraftan, DFT yöntemiyle bileşik **(3)**'ün seçilen organik çözücülerde UV-görünür bölge  $\lambda_{\max}$  değerleri ve ossillatör kuvvetleri (f) de hesaplanmıştır (Tablo 6) ve hesaplar deneysel sonuçlar ile karşılaştırılmıştır.

Tablo 6. **3a**, **3b** ve **3c** tautomerleri için deneysel ve hesaplanmış UV-görünür bölge  $\lambda_{\max}$  değerleri ve hesaplanmış ossillatör kuvveti (f) sonuçları.

| Bileşik   | Çözücü                  | Deneysel $\lambda_{\max}$ (nm)<br>A (absorbans) | Hesaplama sonucu      |                        |
|-----------|-------------------------|-------------------------------------------------|-----------------------|------------------------|
|           |                         |                                                 | $\lambda_{\max}$ (nm) | Ossillatör kuvveti (f) |
| <b>3a</b> | <b>Gaz</b>              | -                                               | 408,880               | 1,498                  |
|           | <b>DMSO</b>             | 391,00 (A=1,021)<br>279,00 (A=0,402)            | 414,880               | 1,713                  |
|           | <b>Asetonitril</b>      | 385,00 (A=0,843)<br>285,50 (A=0,379)            | 413,760               | 1,692                  |
|           | <b>Aseton</b>           | 385,50 (A=0,879)                                | 414,040               | 1,697                  |
|           | <b>THF</b>              | 385,00 (A=0,925)<br>275,00 (A=0,444)            | 414,950               | 1,712                  |
|           | <b>Etilasetat</b>       | 384,50 (A=0,944)                                | 405,920               | 1,533                  |
|           | <b>CHCl<sub>3</sub></b> | 384,50 (A=0,895)<br>275,50 (A=0,426)            | 415,740               | 1,724                  |
|           | <b>Benzen</b>           | 385,00 (A=0,826)<br>275,50 (A=0,426)            | 417,140               | 1,736                  |
| <b>3b</b> | <b>Gaz</b>              | -                                               | 461,400               | 0,918                  |
|           | <b>DMSO</b>             | -                                               | 460,740               | 1,246                  |
|           | <b>Asetonitril</b>      | -                                               | 459,180               | 1,231                  |
|           | <b>Aseton</b>           | -                                               | 459,800               | 1,228                  |
|           | <b>THF</b>              | -                                               | 461,990               | 1,216                  |
|           | <b>Etilasetat</b>       | -                                               | 448,930               | 1,102                  |
|           | <b>CHCl<sub>3</sub></b> | -                                               | 463,910               | 1,205                  |
|           | <b>Benzen</b>           | -                                               | 468,200               | 1,165                  |
| <b>3c</b> | <b>Gaz</b>              | -                                               | 483,380               | 0,950                  |
|           | <b>DMSO</b>             | -                                               | 478,150               | 1,398                  |
|           | <b>Asetonitril</b>      | -                                               | 476,740               | 1,374                  |
|           | <b>Aseton</b>           | -                                               | 477,430               | 1,373                  |
|           | <b>THF</b>              | -                                               | 479,910               | 1,365                  |
|           | <b>Etilasetat</b>       | -                                               | 467,660               | 1,180                  |
|           | <b>CHCl<sub>3</sub></b> | -                                               | 482,080               | 1,357                  |
|           | <b>Benzen</b>           | -                                               | 487,090               | 1,317                  |

Tablo 6’ dan görüldüğü gibi bileşik (3)’ün saf çözücü ortamında deneysel olarak ölçülen UV-görünür bölge spektrumlarında maksimum absorpsiyonu asetonitril, aseton, THF, etilasetat, CHCl<sub>3</sub> ve benzen de yaklaşık 385 nm’ de ortaya çıkarken, DMSO de 391 nm’ de gözlenmiştir. 400 nm ve üzerinde bir absorpsiyon gözlenmediği için deneysel olarak bileşik (3)’ün fenol-imin/fenol-imin tautomerini temsil eden 3a yapısında olduğu bulunurken, bu sonuçların teorik hesaplama sonuçlarıyla örtüşmediği görülmüştür. Bileşik (3) için deneysel ve teorik  $\lambda_{\max}$  sonuçları arasında bir korelasyon gözlenmediği sonucuna varılmıştır (Tablo 6).

#### 4. SONUÇ ve DEĞERLENDİRME

Bu çalışmada, 2-allil-6,6'-[(3,3'-dimetoksi[1,1'-bifenil]-4,4'-diyil)bis(nitrilometiliden)]bis-fenol (3) bileşiğinin sentezi hem geleneksel ısıtma (Yöntem A) hem de mikrodalga-ışınlama yöntemi (Yöntem B) ile iyi verimlerde gerçekleştirilmiştir ve kimyasal yapısı karakterize edilmiştir.

Deneysel olarak, bileşik (3)’ün saf çözücülerde ve bazik çözeltilerinde fenol-imin formunda bulunduğu, asetonitril, etilasetat, CHCl<sub>3</sub> ve benzenin asidik çözeltilerinde ise bileşiğin keto-amin formuna dönüşümün baskın olduğu görülmüştür. Bileşik (3) için CHCl<sub>3</sub>’ün asidik çözeltisinde %78,66, benzenin asidik çözeltisinde ise %78,27 keto-amin tautomeri hesaplanmıştır (Tablo 3). Hesaplanan toplam elektronik ve termal serbest enerji (SETFE) değerlerine göre, bileşik (3)’ün hem gaz fazında hem de benzen fazında fenol-imin/fenol-imin formunda (3a) kararlıyken, diğer çözücülerde (CHCl<sub>3</sub>, etilasetat, THF, aseton, asetonitril ve DMSO) keto-amin/keto-amin formunda (3c) belirli oranlarda kararlı olduğu gözlenmiştir. Bileşik (3) için bulunan deneysel ve teorik  $\lambda_{\max}$  değerlerinin bir korelasyon göstermediği belirlenmiştir.

#### TEŞEKKÜR

Bu çalışma, 1102F026 numaralı ve “Başlangıç maddeleri olarak Schiff bazlarının kullanıldığı yeni formazan türevlerinin sentezi, yapı tayinleri ve tautomerik özelliklerinin incelenmesi” başlıklı Anadolu Üniversitesi Bilimsel Araştırma Projeleri Komisyonu tarafından desteklenen projenin bir parçasıdır.

Teorik hesaplamalar Anadolu Üniversitesi Bilimsel Araştırma Proje Birimi tarafından desteklenen 1102F027 numaralı proje kapsamında alınan iş istasyonu ve Gaussian 09 programı kullanılarak yapıldı.

NMR analizleri için AÜBİBAM Müdürlüğü’ne teşekkür ederiz.

#### 5. KAYNAKLAR

- Aghayan, M. M., Ghassemzadeh, M., Hoseini, M. & Bolourtchian, M. (2003). Microwave Assisted Synthesis of The Tetradentate Schiff Bases under Solvent Free-and Catalyst free Condition. *Synthetic Communications* 33, 521-525.
- Aghera, V. K., Ghumara, R.Y., ve Parsania, P. H. (2015). Microwave Assisted and Classical Synthesis of Symmetric double Schiff Bases of 1,1-bis(4-mino3-methylphenyl)cyclohexane and Their Antimicrobial Asay. *Journal of Scientific Industrial Research* 74, 43-47.
- Ahmed, I.S., Kassem, M.A. (2010). Synthesis, Solvatochromaticity and Bioactivities of Some Transition Metal Complexes with 2-(R-benzylideneamino)-pyridin-3-ol Schiff Base Derivatives. *Spectrochimica Acta Part A* 77, 359–366.
- Annaraj, B., Pan, S., Neelakantan, M. A., Chattaraj, P. K. (2014). DFT Study On The Ground State and Excited State Intramolecular Proton Transfer of Propargyl Arm Containing Schiff Bases in Solution and Gas Phases. *Computational and Theoretical Chemistry* 1028, 19-26.
- Ayoubi, S. A.-E., Texier-Boullet, F., Hamelin, J. (1994). Minute Synthesis of Electrophilic Alkenes under Microwave Irridation. *Synthesis* 258-260.
- Bellamy, L. J. (1966). *Infrared Spectra of Complex Molecules*, Wiley, New York.
- Bilge, S., Kılıç, Z., Hayvalı, Z., Hökelek, T. ve Safran, S. (2009). Intramolecular Hydrogen Bonding and Tautomerism in Schiff Bases: Part VI. Syntheses and Structural Investigation of Salicylaldimine and Naphthaldimine Derivatives. *Journal of Chemical Sciences* 121 (6), 989–1001.

- Bose, D. S., Jayalakshmi, B. J. (1999). Reagents for organic synthesis: Use of Organostannyl Oxides As Catalytic Neutral Agents in The Preparation of Nitriles from Primary Amides under Microwave Irradiation. *Journal of Organic Chemistry* 64 (5), 1713-1714.
- Cohen, M. D., Schmidt, G. M. J., Flavian, S. (1964). Topochemistry. Part VI. Experiments on photochromy and thermochromy of crystalline anils of salicylaldehydes. *Journal of the Chemical Society* 2041–2051.
- Corsaro, A.; Chiacchio, U.; Pistara, V. ve Romeo, G. (2004). Microwave-assisted chemistry of carbohydrates. *Current Organic Chemistry* 8(6), 511-538.
- CS ChemOffice Pro for Microsoft Windows.
- Demircioğlu, Z., Albayrak, Ç., Büyükgüngör, O. (2014a). Theoretical and experimental investigation of (E)-2-[(3,4-dimethylphenyl)imino]methyl-3-methoxyphenol: Enol-keto tautomerism, spectroscopic properties, NLO, NBO and NPA analysis. *Journal of Molecular Structure* 1065-1066, 210–222.
- Demircioğlu, Z., Albayrak, Ç., Büyükgüngör, O. (2014b). Experimental (X-ray, FT-IR and UV-vis spectra) and Theoretical Methods (DFT study) of (E)-3-methoxy-2-[(p-tolylimino)methyl]phenol. *Spectrochimica Acta Part A: Molecular and Biomolecular Spectroscopy* 128, 748–758.
- Devaraj, S., Tsui, Y., Chiang, C., Yen, Y. (2012). A New Dual Functional Sensor: Highly Selective Colorimetric Chemosensor for  $\text{Fe}^{3+}$  and Fluorescent Sensor for  $\text{Mg}^{2+}$ . *Spectrochimica Acta Part A: Molecular and Biomolecular Spectroscopy* 96, 594–599.
- Dürr, H. ve Bouas-Laurent, H. (1990). *Photochromism: Molecular and Systems* (Amsterdam: Elsevier).
- Eshtiagh-Hosseini, H., Beyramabadi, S. A., Morsali, A., Mirzaei, M., Chegini, H., Elahi, M., Naseri, M. A. (2014). Synthesis, Characterization and Intramolecular Proton Transfer of 3,30-dihydroxy-4,40-[5-methyl-1,3-phenylenebis(nitrilomethylidyne)]-bis-phenol. *Journal of Molecular Structure* 1072, 187–194.
- Gaussian 09, (2009). Revision B.01. M.J. Frisch. G.W. Trucks. H.B. Schlegel. G.E. Scuseria. M.A. Robb. J.R. Cheeseman. G. Scalmani. V. Barone. B. Mennucci. G.A. Petersson. H. Nakatsuji. M. Caricato. X. Li. H.P. Hratchian. A.F. Izmaylov. J. Bloino. G. Zheng. J.L. Sonnenberg. M. Hada. M. Ehara. K. Toyota. R. Fukuda. J. Hasegawa. M. Ishida. T. Nakajima. Y. Honda. O. Kitao. H. Nakai. T. Vreven. J.A. Montgomery Jr. J.E. Peralta. F. Ogliaro. M. Bearpark. J.J. Heyd. E. Brothers. K.N. Kudin. V.N. Staroverov. R. Kobayashi. J. Normand. K. Raghavachari. A. Rendell. J.C. Burant. S.S. Iyengar. J. Tomasi. M. Cossi. N. Rega. J.M. Millam. M. Klene. J.E. Knox. J.B. Cross. V. Bakken. C. Adamo. J. Jaramillo. R. Gomperts. R.E. Stratmann. O. Yazyev. A.J. Austin. R. Cammi. C. Pomelli. J.W. Ochterski. R.L. Martin. K. Morokuma. V.G. Zakrzewski. G.A. Voth. P. Salvador. J.J. Dannenberg. S. Dapprich. A.D. Daniels. O. Farkas. J.B. Foresman. J.V. Ortiz. J. Cioslowski. D.J. Fox. Gaussian Inc., Wallingford. CT.
- Gedye, R., Smith, F., Westaway, K., Ali, H., Baldisera, L., Laberge, L., Roussel, J. (1986). The use of Microwave Ovens for Rapid Organic Synthesis. *Tetrahedron Letters* 27 (3), 279-282.
- Giguere, R. J., Bray, T. L., Duncan, S. M., Majetich, G. (1986). Application of commercial microwave ovens to organic synthesis. *Tetrahedron Letters* 27 (41), 4945-4598.
- Hadjoudis, E. (1981). Photochromism and Thermochromism of N-salicylideneanilines and N-salicylideneaminopyridines. *Journal of Photochemistry* 17, 355-363.
- Hadjoudis, E., Vitterakis, M., Mavridis, I. M. (1987). Photochromism and Thermochromism of Schiff Bases in the Solid State and in Rigid Glasses. *Tetrahedron* 43, 1345-1360.
- Hayvalı, Z., Hayvalı M., Kılıç, Z., Hökelek, T. and Weber, E. (2003). New Benzo-15-Crown-5 Ethers Featuring Salicylic Schiff Base Substitutions–Synthesis, Complexes and Structural Study. *Journal of Inclusion*

- Phenomena and Macrocyclic Chemistry* 45: 285–294.
- Higelin, D. ve Sixl, H. (1983). Spectroscopic Studies of The Photochromism of N-Salicylideneaniline Mixed Crystals and Glasses. *Chemical Physics* 77, 391-400.
- Hökelek, T., Gündüz, N., Hayvalı, Z. ve Kılıç, Z. (1995). Schiff bases and their complexes with metal ions. I. 2-Hydroxy-N-n-propyl-1-naphthaldimine (1) and Bis(2-hydroxy-kO-N-n-propyl-1-naphthaldiminato-kN)nickel(II) (2). *Acta Crystallographica Section C* C51, 880-884.
- Hökelek, T., Bilge, S., Demiriz, Ş., Özgüç, B., Kılıç, Z. (2004). 1,3-[Bis(N-2-oxyphenylsalicylydene)]propane. *Acta Crystallographica Section C* C60, 803-805.
- [https://www.organicdivision.org/orig/organic\\_solvvents.html](https://www.organicdivision.org/orig/organic_solvvents.html).
- Jayabharathi, J., Thanikachalam, V., Vennila, M., Jayamoorthy, K. (2012). Physico-chemical Studies of New Luminescent Chemosensor for Cu<sup>2+</sup>. *Spectrochimica Acta Part A: Molecular and Biomolecular Spectroscopy* 96, 677–683.
- Kessiosoglu, D. P., Raptopoulou, C. P., Bakalbassis, E. G., Terzis, A. ve Mrozinski, J. (1992). Molybdenum(VI)-Copper(II) Schiff-Base Complexes Having Cu<sub>2</sub>Mo<sub>2</sub>O<sub>4</sub> Cubane-like Cores. Synthesis, Crystal Structure and Magnetic Properties of [Cu<sub>2</sub>Mo<sub>2</sub>O<sub>4</sub>(SALADHP)<sub>2</sub>(MeO)<sub>2</sub>. 2CH<sub>3</sub>CN]<sub>n</sub> [H<sub>3</sub>SALADHP = 1,3-Dihydroxy-2-methyl-2-(salicylideneamino)propane]. *Inorganic Chemistry* 31, 4339-4345.
- Kim, S., Noh, J. Y., Kim, K. Y., Kim, J. H., Kang, H. K., Nam, S., Kim, S. H., Park, S., Kim, C. ve Kim, J. (2012). Salicylimine-Based Fluorescent Chemosensor for Aluminum Ions and Application to Bioimaging. *Inorganic Chemistry* 51, 3597–3602.
- Lamiri, M., Bougrin, K., Daou, B., Souflaoui, M., Nicolas, E., Giralt, E. (2006). Microwaves assisted solvent free regiospecific synthesis of 5-alkylidene and 5-arylidene hydantoins. *Synthetic Communications* 36, 1575–1584.
- Layer, R.W. (1963). The chemistry of imines. *Chemical Reviews* 63, 489–510.
- Lidström, P., Tiemey, J., Wathey, B. ve Westman, J. (2001). Microwave assisted organic synthesis-a review. *Tetrahedron* 57, 9225-9283.
- Loupy, A., Petit, A., Hamelin, I., Texier-Boullet, F., Jacquault, P., Mathe, D. (1998). New solvent free organic synthesis using focused microwaves. *Synthesis* 1213–1234.
- Ogawa, K., Harada, J. (2003). Aggregation controlled proton tautomerization in salicylideneanilines. *Journal of Molecular Structure* 647, 211–216.
- Ohshima, A., Momotake, A., Arai, T. (2004). Photochromism, Thermochromism, and Solvatochromism of Naphthalene-based Analogues of Salicylideneaniline in solution. *Journal of Photochemistry and Photobiology A: Chemistry* 162, 473–479.
- Pandey, A., Dewangan D., Verma, S., Mishra, A., Dubey, R. D. (2011). Synthesis of Schiff bases of 2-amino-5-aryl-1,3,4-thiadiazole and Its Analgesic, Anti-Inflammatory, Anti-Bacterial and Anti-Tubercular Activity. *International Journal of ChemTech Research* 3(1), 178-184.
- Panneerselvam, P., Reddy, R. S., Murali, K., ve Kumar, N. R. (2010). Synthesis, Analgesic, Anti-Inflammatory and Antimicrobial Activities of Some Novel Schiff's Bases of 5-substituted Isatin. *Der Pharma Chemica* 2(1), 28-37.
- Percino, M. J., Cerón, M., Castro, M. E., Ramírez, R., Soriano, G., Chapela, V. M. (2015). (E)-2-[(2-hydroxybenzylidene)amino]phenylarsonic acid Schiff base: Synthesis, Characterization and Theoretical Studies. *Journal of Molecular Structure* 1081, 193–200.
- Schiff, H. (1869). Untersuchungen über salicinderivate. *Annalen der Chemie* 150, 193-200.
- Schwartz, J. B. (2000). *Optimization Techniques in Pharmaceutical Formulation and Processing in Banker*. 4th Ed. Modern Pharmaceutics, Marcel Dekker, New York, 803-828.

- Sharma, V., Mehta D. K., Bala S., Das R. (2013). A review on biologically active Schiff base derivatives. *International Journal of Universal Pharmacy and Bio Sciences* 2(4), 241-257.
- Sen, S., De, B., Panday, L., Easwari, T. S., Nagarajan, A. S. (2010). Pharmacological Study of Some Newly Synthesized Furan Derivatives. *Der Pharma Chemica* 2(3), 74-82.
- Sıdır, Y. G., Sıdır, I., Berber, H., Türkoğlu, G. (2014). Solvatochromic Behavior and Electronic Structure of Some Symmetric 2-Aminophenol Schiff Base Derivatives. *Journal of Molecular Liquids* 199, 57–66.
- Somani, R., Pawar, S., Nikam, S., Shirodkar, P., Kadam, V. (2010). Microwave Assisted Synthesis and Antimicrobial Activity of Some Schiff's Bases. *International Journal of ChemTech Research* 2 (2), 860-864.
- Sprung, M. M. (1940). A summary of The Reaction of Aldehydes with Amines. *Chemical Reviews* 26, 297–334.
- Taggi, A. E., Hafez, A. M., Wack, H., Young, B., Ferraris, D., Lectka, T. (2002). The Development of The First Catalyzed Reaction of Ketenes and Imines: Catalytic, Asymmetric Synthesis of  $\beta$ -Lactams. *Journal of the American Chemical Society* 124, 6626–6635.
- Varma, R. S. (1999). Solvent Free Organic Syntheses using Supported Reagent and Microwave Irradiation. *Green Chemistry* 1, 43–55.
- Yang, L., Zhu, W., Fang, M., Zhang, Q., Li, C. (2013). A New Carbazole-Based Schiff-Base As Fluorescentchemosensor for Selective Detection of  $\text{Fe}^{3+}$  and  $\text{Cu}^{2+}$ . *Spectrochimica Acta Part A: Molecular and Biomolecular Spectroscopy* 109, 186–192.
- Yang, Z., Sun, P. (2006). *Compare of Three Ways of Synthesis of Simple Schiff Base*. Molbank M514, 1-3.
- Yang, H., Sun, W., Li, Z. ve Wang, L. (2002). Solvent-free Syntheses of Salicylaldimines Assisted by Microwave Irradiation. *Synthetic Communications* 32 (15), 2395–2402.
- Ye, H., Ge, F., Zhou, Y., Liu, J., Zhao, B. (2013). A new Schiff base fluorescent probe for imaging  $\text{Cu}^{2+}$  in living cells. *Spectrochimica Acta Part A: Molecular and Biomolecular Spectroscopy* 112, 132–138.
- Yıldız, M., Karpuz, Ö., Zeyrek, C. T., Boyacioglu, B., Dal, H., Demir, N., Yıldırım, N., Unver, H. (2015). Synthesis, Biological Activity, DNA Binding and Anion Sensors, Molecular Structure and Quantum Chemical Studies of A Novel Bidentate Schiff Base Derived from 3,5-bis(triflouromethyl)aniline and salicylaldehyde. *Journal of Molecular Structure* 1094,148-160.
- Zhao, J., Zhao, B., Liu, J., Xu, W. ve Wang, Z. (2001). Spectroscopy study on the photochromism of Schiff bases N,N'-bis(salicylidene)-1,2-diaminoethane and N,N'-bis(salicylidene)-1,6-hexanediamine. *Spectrochimica Acta A* 57 (1), 149-154.