



T.C.
İSTANBUL ÜNİVERSİTESİ
FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ



YÜKSEK LİSANS TEZİ

BAZI İMİN BİLEŞİKLERİNİN SENTEZİ VE
KARAKTERİZASYONU

Yağmur AKKAMIŞ

Kimya Anabilim Dalı

Organik Kimya Programı

DANIŞMAN

Yrd. Doç. Dr. Belma HASDEMİR

II. DANIŞMAN

Yrd. Doç. Dr. Hasniye YAŞA

Haziran, 2017

İSTANBUL

Bu çalışma 29.06.2017 tarihinde aşağıdaki jüri tarafından Kimya Anabilim Dalı,
Organik Kimya Programında Yüksek Lisans tezi olarak kabul edilmiştir.

Tez Jürisi



Yrd. Doç. Dr. Belma HASDEMİRİ(Danışman)
İstanbul Üniversitesi
Mühendislik Fakültesi



Prof. Dr. Süleyman TANYOLAÇ
İstanbul Üniversitesi
Mühendislik Fakültesi



Prof. Dr. Ayşe S.YUSUFUĞLU
İstanbul Üniversitesi
Mühendislik Fakültesi



Prof. Dr. Çiğdem SAYIL
İstanbul Üniversitesi
Mühendislik Fakültesi



Prof. Dr. Feray AYDOĞAN
Yıldız Teknik Üniversitesi
Fen Edebiyat Fakültesi



20.04.2016 tarihli resmi gazetede yayımlanan Lisansüstü Eğitim ve Öğretim Yönetmeliğinin 9/2 ve 22/2 maddeleri gereğince; Bu Lisansüstü teze, İstanbul Üniversitesi'nin abonesi olduğu intihal yazılım programı kullanılarak Fen Bilimleri Enstitüsü'nün belirlemiş olduğu ölçütlere uygun rapor alınmıştır.

Bu tez, İstanbul Üniversitesi Bilimsel Araştırma Projeleri Yürütücü Sekreterliğinin 23279 numaralı projesi ile desteklenmiştir.

Bu tez, 115Z761 numaralı Tübitak projesi ile desteklenmiştir.

ÖNSÖZ

Yüksek lisans çalışmalarım boyunca ilgi ve desteğini her daim gösteren, bilgi birikiminden, tecrübe ve hoş görülerinden yararlandığım, her türlü düşünce ve fikirlerimle yakından ilgilenen, bilim sıfatı ve kişiliğiyle kendime örnek alacağım değerli hocam Yrd. Doç. Dr. Belma HASDEMİR'e sonsuz minnet ve şükranlarımı sunarım.

Çalışmalarım sırasında her türlü desteği sağlayan ve çalışmamı yürütmemde tecrübesi ve hoş görüşüyle yanımda olan ikinci danışmanım Yrd. Doç. Dr. Hasniye YAŞA hocama en içten dileklerle teşekkür ederim.

Bu çalışma boyunca her türlü ilgi ve desteği esirgemeyen Organik Kimya Anabilim Dalı'ndaki tüm değerli hocalarıma ve çalışmamın uygulama kısmını destekleyen İstanbul Üniversitesi'ne teşekkürü bir borç bilirim.

Haziran 2017

Yağmur AKKAMIŞ

İÇİNDEKİLER

Sayfa No

ÖNSÖZ.....	iv
İÇİNDEKİLER	v
ŞEKİL LİSTESİ.....	viii
TABLO LİSTESİ	xv
SİMGE VE KISALTMA LİSTESİ	xvii
ÖZET.....	xviii
SUMMARY	xx
1. GİRİŞ.....	1
2. GENEL KISIMLAR	6
2.1. İMİNLER.....	6
2.1.1. İmin Oluşum Mekanizması.....	9
2.1.1.1. <i>Sulu Ortamın Etkisi</i>	9
2.1.1.2. <i>Aromatik Yapıdaki Sübstitüentlerin Etkisi</i>	10
2.1.1.3. <i>pH'ın Etkisi</i>	11
2.1.2. İminlerin Fiziksel Ve Kimyasal Özellikleri	12
2.1.2.1. <i>İminlerde Tautomerizm</i>	13
2.1.2.2. <i>İminlerde Hidrojen Bağı</i>	14
2.1.2.3. <i>İminlerde İzomer Yapısı</i>	14
2.1.3. İminlerin Genel Sentezleri	15
2.1.3.1. <i>Karbonil Bileşiklerinin Primer Aminlerle Kondensasyonu</i>	15
2.1.3.2. <i>Organometalik Bileşiklerin Nitrillerle Kondensasyonu</i>	16
2.1.3.3. <i>Aminlerin Dehidrojenasyonu</i>	17
2.1.3.4. <i>Nitrillerin Hidrojenasyonu</i>	17
2.1.3.5. <i>Fenollerin Veya Fenol Eterlerin Nitrillerle Reaksiyonu</i>	17
2.1.3.6. <i>Diketallerin Primer Aminlerle Reaksiyonu</i>	17
2.1.3.7. <i>Geminal-dikloro Bileşiklerinin Primer Aminlerle Reaksiyonu</i>	18
2.1.4. Literatürdeki Özel İmin Sentezleri.....	18
2.1.4.1. <i>Vilsmeier Haack Reaksiyonu</i>	18

2.1.4.2. Stieglitz Reaksiyonu.....	19
2.1.4.3. Hoesch Reaksiyonu	19
2.1.5. İminlerin Genel Reaksiyonları	20
2.1.5.1. İminlerin İndirgenme Reaksiyonları	20
2.1.5.2. İminlerin Hidroliz Reaksiyonları	20
2.1.5.3. İminlerin Katılma Reaksiyonları.....	21
2.1.5.4. İminlerin Alkollerle Reaksiyonları	22
2.1.5.5. İminlerin Fosforanlarla Reaksiyonları	22
2.1.5.6. İminlerin Kompleks Oluşum Reaksiyonları.....	22
2.1.6. Literatürdeki Özel İmin Reaksiyonları	23
2.1.6.1. Povarov Reaksiyonu.....	23
2.1.6.2. Aza Baylis Hillman Reaksiyonu	23
2.1.6.3. Eschweiler Clarke Reaksiyonu.....	24
2.1.7. İminlerin Biyolojik Aktiviteleri	24
2.2 ÇALIŞMADA UYGULANAN İMİN SENTEZ YÖNTEMİ.....	27
3. MALZEME VE YÖNTEM	29
3.1. MALZEMELER	29
3.2. BAŞLANGIÇ MADDELERİN SENTEZİ.....	32
3.2.1. 5-Okso-5-fenil pentanoik asit metil esterin Esterleşme Reaktifi İle Sentezi .	33
3.2.2. γ - ve δ -Keto Esterlerin Friedel Crafts Açılma Reaksiyonu İle Sentezi.....	33
3.2.2.1. γ - ve δ -Keto Esterlerin Sentezi İçin Gerekli Başlangıç Maddelerin Sentezi.....	34
3.2.3. Uzun Karbon Zincirli Aromatik Ketonların Friedel Crafts Açılma Reaksiyonu İle Sentezi	36
3.2.3.1. Uzun Karbon Zincirli Aromatik Ketonların Sentezi İçin Gerekli Başlangıç Maddelerin Hazırlanması.....	37
3.3. KETİMİN ESTER VE KETİMİN BİLEŞİKLERİNİN SENTEZİ	37
3.3.1. <i>p</i> -Anisidin İle Elde Edilen γ - Ve δ -Ketimin Ester Bileşiklerinin Sentezi	38
3.3.2. <i>p</i> -Anisidin İle Elde Edilen Uzun Karbon Zincirli Aromatik Ketimin Bileşiklerinin Sentezi	41
3.3.3. <i>n</i> -Butilamin İle Elde Edilen γ - Ve δ -Ketimin Ester Bileşiklerinin Sentezi ...	42
3.3.4. <i>n</i> -Butilamin İle Elde Edilen Uzun Karbon Zincirli Aromatik Ketimin Bileşiklerinin Sentezi	44
4. BULGULAR	45
4.1. SENTEZLENEN KETİMİN ESTER BİLEŞİKLERİNİN ÖZELLİKLERİ VE SPEKTROSKOPİK VERİLERİ	45

4.1.1. Metil 4- (<i>p</i> -metoksifenilimino)- 4-(<i>p</i> -klorofenil)butanoat (2a).....	45
4.1.2. Metil 4-(<i>p</i> -metoksifenilimino)- 4-(<i>p</i> -metilfenil)butanoat (2b).....	49
4.1.3. Metil 4-(<i>p</i> -metoksifenilimino)-4-(<i>p</i> -metoksifenil)butanoat (2c)	53
4.1.4. Metil 5-(<i>p</i> -metoksifenilimino)-5-fenilpentanoat (2d)	57
4.1.5. Metil 5-(<i>p</i> -metoksifenilimino)-5-(<i>p</i> -klorofenil)pentanoat (2e).....	61
4.1.6. Metil 5-(<i>p</i> -metoksifenilimino)-5-(<i>p</i> -metilfenil)pentanoat (2f).....	65
4.1.7. Metil 5-(<i>p</i> -metoksifenilimino)-5-(<i>p</i> -metoksifenil)pentanoat (2g)	69
4.1.8. Metil 4-(butilimino)-4-(<i>p</i> -klorofenil)butanoat (3a).....	73
4.1.9. Metil 4-(butilimino)-4-(<i>p</i> -metilfenil)butanoat (3b).....	77
4.1.10. Metil 4-(butilimino)-4-(<i>p</i> -metoksifenil)butanoat (3c)	81
4.1.11. Metil 5-(butilimino)-5-fenilpentanoat (3d)	85
4.1.12. Metil 5-(butilimino)-5-(<i>p</i> -klorofenil)pentanoat (3e).....	89
4.1.13. Metil 5-(butilimino)-5-(<i>p</i> -metilfenil)pentanoat (3f).....	93
4.1.14. Metil 5-(butilimino)-5-(<i>p</i> -metoksifenil)pentanoat (3g)	97
4.2. SENTEZLENEN KETİMİN BİLEŞİKLERİNİN ÖZELLİKLERİ VE SPEKTROSKOPİK VERİLERİ	101
4.2.1. 4-Metoksi-N-(1-fenildodesiliden)benzenamin (2h).....	101
4.2.2. 4-Metoksi-N-(1-feniltetradeciliden)benzenamin (2i).....	105
4.2.3. 4-Metoksi-N-(1-fenilheksadesiliden)benzenamin (2j)	109
4.2.4. N-(1-fenildodesiliden)butan-1-amin (3h)	113
4.2.5. N-(1-feniltetradeciliden)butan-1-amin (3i)	117
4.2.6. N-(1-fenilheksadesiliden)butan-1-amin (3j).....	121
5. TARTIŞMA VE SONUÇ	125
KAYNAKLAR	132
ÖZGEÇMİŞ.....	135

ŞEKİL LİSTESİ

	Sayfa No
Şekil 1.1: Sentezlenen γ -ketimin ester bileşikleri.....	4
Şekil 1.2: Sentezlenen δ -ketimin ester bileşikleri.....	5
Şekil 1.3: Sentezlenen ketimin bileşikleri.	5
Şekil 2.1: Genel imin reaksiyonu.	6
Şekil 2.2: Aril grubu içermesi bakımından azometin bağının kararlılığı.	7
Şekil 2.3: Aldehit ve aminler üzerinde elektron çekici grupların etkisi.	7
Şekil 2.4: Formaldehitin amonyakla kondensasyonu.....	8
Şekil 2.5: Alifatik ve aromatik aminlerin bazik özellikleri.	8
Şekil 2.6: Genel imin oluşum mekanizması.	9
Şekil 2.7: Silan'ın hidrolizi.....	10
Şekil 2.8: Elektron çekici grubun nükleofilliğe etkisi.	10
Şekil 2.9: Elektron verici grubun nükleofilliğe etkisi.....	11
Şekil 2.10: Asidik ortamda serbest aminin protonlanması.	11
Şekil 2.11: Karbinolamin bileşiğinin protonlanması.	12
Şekil 2.12: İminlerde keto-amin, fenil-imin tautomerisi.	13
Şekil 2.13: İminlerde syn- ve anti-izomer yapısı.....	15
Şekil 2.14: Karbonil bileşiklerinin primer aminlerle kondensasyonu.	15
Şekil 2.15: Aldehit ve ketonların sekonder aminlerle reaksiyonlarından enamin oluşumu.....	16
Şekil 2.16: Nitrillerin grignard reaktifi ile kondensasyonundan imin oluşumu.	16
Şekil 2.17: Sekonder aminlerin dehidrojenasyonu ile imin eldesi.	17
Şekil 2.18: Nitrillerin hidrojenasyonu ile imin eldesi.....	17

Şekil 2.19: Dihidroksi bileşiklerinin nitrillerle reaksiyonundan imin oluşumu.	17
Şekil 2.20: Dietil ketalların primer aminlerle reaksiyonundan imin oluşumu.....	18
Şekil 2.21: Geminal-dikloro bileşiklerinin primer aminlerle kondensasyonu.	18
Şekil 2.22: Vilsmeier Haack reaksiyonunda ara ürün olarak imin oluşumu.	19
Şekil 2.23: Stieglitz reaksiyonuyla triaril imin eldesi.....	19
Şekil 2.24: Hoesch reaksiyonunda ara ürün olarak imin oluşumu.	19
Şekil 2.25: İminlerin, katalitik hidrojenasyonla aminlere indirgenmesi.....	20
Şekil 2.26: İminlerin, metal hidrürlerle aminlere indirgenmesi.	20
Şekil 2.27: İminlerin, asit katalizli hidrolizi.	21
Şekil 2.28: İminlerin, baz katalizli hidrolizi.	21
Şekil 2.29: İminlerin, Aza-Diels Alder reaksiyonu.	21
Şekil 2.30: İminlerin, siklo katılma reaksiyonu.	22
Şekil 2.31: İminlerin alkollerle reaksiyonu.	22
Şekil 2.32: İminlerin, fosforanlarla reaksiyonu.	22
Şekil 2.33: İminlerin, metallerle kompleks oluşum reaksiyonu.	23
Şekil 2.34: Povarov reaksiyonu.	23
Şekil 2.35: Aza Baylis Hillman reaksiyonu.....	24
Şekil 2.36: Eschweiler Clarke reaksiyonu.	24
Şekil 2.37: Pridoksal fosfatın pridoksalamin'e dönüşümü.	25
Şekil 2.38: Antimikrobiyal imin sentezi.	26
Şekil 2.39: Porfirin halkasının oluşturduğu şelat.	26
Şekil 2.40: Rutenyum (II) ile oluşturulan kompleksler.	27
Şekil 2.41: γ - ve δ -Ketimin esterlerin sentez reaksiyonu için ön görülen mekanizma.	28
Şekil 3.1: δ -keto esterin esterleşme reaktifi ile sentez reaksiyonu.	33
Şekil 3.2: γ -Keto esterlerin genel sentez reaksiyonu.	34
Şekil 3.3: δ -Keto esterlerin genel sentez reaksiyonu.....	34

Şekil 3.4: Glutarik asit mono metil esterinin sentez reaksiyonu.....	35
Şekil 3.5: Mono metil ester mono klorürün genel sentez reaksiyonu.....	35
Şekil 3.6: Uzun karbon zincirli aromatik ketonların genel sentez reaksiyonu.	36
Şekil 3.7: Uzun karbon zincirli asit klorürlerin genel sentez reaksiyonu.	37
Şekil 3.8: <i>p</i> -Anisidin ile elde edilen γ -ketimin esterlerinin sentez reaksiyonu.....	39
Şekil 3.9: <i>p</i> -Anisidin ile elde edilen δ -ketimin esterlerinin sentez reaksiyonu.....	39
Şekil 3.10: <i>p</i> -Anisidin ile elde edilen ketimin bileşiklerinin genel sentez reaksiyonu.	41
Şekil 3.11: <i>n</i> -Butilamin ile elde edilen γ -ketimin esterlerinin sentez reaksiyonu.	43
Şekil 3.12: <i>n</i> -Butilamin ile elde edilen δ -ketimin esterlerinin sentez reaksiyonu.	43
Şekil 3.13: <i>n</i> -Butilamin ile elde edilen ketimin bileşiklerinin sentez reaksiyonu.	44
Şekil 4.1: Metil 4-(<i>p</i> -metoksifenilimino)-4-(<i>p</i> -klorofenil)butanoat'ın IR spektrumu.....	46
Şekil 4.2: Metil 4-(<i>p</i> -metoksifenilimino)-4-(<i>p</i> -klorofenil)butanoat'ın GC-MS spektrumu.....	46
Şekil 4.3: Metil 4-(<i>p</i> -metoksifenilimino)-4-(<i>p</i> -klorofenil)butanoat'ın ¹ H-NMR spektrumu.....	47
Şekil 4.4: Metil 4-(<i>p</i> -metoksifenilimino)-4-(<i>p</i> -klorofenil)butanoat'ın ¹³ C-NMR spektrumu.....	48
Şekil 4.5: Metil 4-(<i>p</i> -metoksifenilimino)-4-(<i>p</i> -metilfenil)butanoat'ın IR spektrumu.	50
Şekil 4.6: Metil 4-(<i>p</i> -metoksifenilimino)-4-(<i>p</i> -metilfenil)butanoat'ın GC-MS spektrumu.....	50
Şekil 4.7: Metil 4-(<i>p</i> -metoksifenilimino)-4-(<i>p</i> -metilfenil)butanoat'ın ¹ H-NMR spektrumu.....	51
Şekil 4.8: Metil 4-(<i>p</i> -metoksifenilimino)-4-(<i>p</i> -metilfenil)butanoat'ın ¹³ C-NMR spektrumu.....	52
Şekil 4.9: Metil 4-(<i>p</i> -metoksifenilimino)-4-(<i>p</i> -metoksifenil)butanoat'ın IR spektrumu.....	54
Şekil 4.10: Metil 4-(<i>p</i> -metoksifenilimino)-4-(<i>p</i> -metoksifenil)butanoat'ın GC-MS spektrumu.....	54

Şekil 4.11: Metil 4-(<i>p</i> -metoksifenilimino)-4-(<i>p</i> -metoksifenil)butanoat'ın ¹ H-NMR spektrumu.....	55
Şekil 4.12: Metil 4-(<i>p</i> -metoksifenilimino)-4-(<i>p</i> -metoksifenil)butanoat'ın ¹³ C-NMR spektrumu.....	56
Şekil 4.13: Metil 5-(<i>p</i> -metoksifenilimino)-5-fenilpentanoat'ın IR spektrumu.....	58
Şekil 4.14: Metil 5-(<i>p</i> -metoksifenilimino)-5-fenilpentanoat'ın GC-MS spektrumu ...	58
Şekil 4.15: Metil 5-(<i>p</i> -metoksifenilimino)-5-fenilpentanoat'ın ¹ H-NMR spektrumu.....	59
Şekil 4.16: Metil 5-(<i>p</i> -metoksifenilimino)-5-fenilpentanoat'ın ¹³ C-NMR spektrumu.....	60
Şekil 4.17: Metil 5-(<i>p</i> -metoksifenilimino)-5-(<i>p</i> -klorofenil)pentanoat'ın IR spektrumu.....	62
Şekil 4.18: Metil 5-(<i>p</i> -metoksifenilimino)-5-(<i>p</i> -klorofenil)pentanoat'ın GC-MS spektrumu.....	62
Şekil 4.19: Metil 5-(<i>p</i> -metoksifenilimino)-5-(<i>p</i> -klorofenil)pentanoat'ın ¹ H-NMR spektrumu.....	63
Şekil 4.20: Metil 5-(<i>p</i> -metoksifenilimino)-5-(<i>p</i> -klorofenil)pentanoat'ın ¹³ C-NMR spektrumu.....	64
Şekil 4.21: Metil 5-(<i>p</i> -metoksifenilimino)-5-(<i>p</i> -metilfenil)pentanoat'ın IR spektrumu.....	66
Şekil 4.22: Metil 5-(<i>p</i> -metoksifenilimino)-5-(<i>p</i> -metilfenil)pentanoat'ın GC-MS spektrumu.....	66
Şekil 4.23: Metil 5-(<i>p</i> -metoksifenilimino)-5-(<i>p</i> -metilfenil)pentanoat'ın ¹ H-NMR spektrumu.....	67
Şekil 4.24: Metil 5-(<i>p</i> -metoksifenilimino)-5-(<i>p</i> -metilfenil)pentanoat'ın ¹³ C-NMR spektrumu.....	68
Şekil 4.25: Metil 5-(<i>p</i> -metoksifenilimino)-5-(<i>p</i> -metoksifenil)pentanoat'ın IR spektrumu.....	70
Şekil 4.26: Metil 5-(<i>p</i> -metoksifenilimino)-5-(<i>p</i> -metoksifenil)pentanoat'ın GC-MS spektrumu.....	70
Şekil 4.27: Metil 5-(<i>p</i> -metoksifenilimino)-5-(<i>p</i> -metoksifenil)pentanoat'ın ¹ H-NMR spektrumu.....	71
Şekil 4.28: Metil 5-(<i>p</i> -metoksifenilimino)-5-(<i>p</i> -metoksifenil)pentanoat'ın ¹³ C-NMR spektrumu.....	72

Şekil 4.29: Metil 4-(butilimino)-4-(<i>p</i> -klorofenil)butanoat'ın IR spektrumu.	74
Şekil 4.30: Metil 4-(butilimino)-4-(<i>p</i> -klorofenil)butanoat'ın GC-MS spektrumu.	74
Şekil 4.31: Metil 4-(butilimino)-4-(<i>p</i> -klorofenil)butanoat'ın ¹ H-NMR spektrumu.	75
Şekil 4.32: Metil 4-(butilimino)-4-(<i>p</i> -klorofenil)butanoat'ın ¹³ C-NMR spektrumu	76
Şekil 4.33: Metil 4-(butilimino)-4-(<i>p</i> -metilfenil)butanoat'ın IR spektrumu.	78
Şekil 4.34: Metil 4-(butilimino)-4-(<i>p</i> -metilfenil)butanoat'ın GC-MS spektrumu.....	78
Şekil 4.35: Metil 4-(butilimino)-4-(<i>p</i> -metilfenil)butanoat'ın ¹ H-NMR spektrumu.	79
Şekil 4.36: Metil 4-(butilimino)-4-(<i>p</i> -metilfenil)butanoat'ın ¹³ C-NMR spektrumu.....	80
Şekil 4.37: Metil 4-(butilimino)-4-(<i>p</i> -metoksifenil)butanoat'ın IR spektrumu.	82
Şekil 4.38: Metil 4-(butilimino)-4-(<i>p</i> -metoksifenil)butanoat'ın GC-MS spektrumu.	82
Şekil 4.39: Metil 4-(butilimino)-4-(<i>p</i> -metoksifenil)butanoat'ın ¹ H-NMR spektrumu.....	83
Şekil 4.40: Metil 4-(butilimino)-4-(<i>p</i> -metoksifenil)butanoat'ın ¹³ C-NMR spektrumu.....	84
Şekil 4.41: Metil 5-(butilimino)-5-fenilpentanoat'ın IR spektrumu.....	86
Şekil 4.42: Metil 5-(butilimino)-5-fenilpentanoat'ın GC-MS spektrumu.	86
Şekil 4.43: Metil 5-(butilimino)-5-fenilpentanoat'ın ¹ H-NMR spektrumu.	87
Şekil 4.44: Metil 5-(butilimino)-5-fenilpentanoat'ın ¹³ C-NMR spektrumu.	88
Şekil 4.45: Metil 5-(butilimino)-5-(<i>p</i> -klorofenil)pentanoat'ın IR spektrumu.	90
Şekil 4.46: Metil 5-(butilimino)-5-(<i>p</i> -klorofenil)pentanoat'ın GC-MS spektrumu.....	90
Şekil 4.47: Metil 5-(butilimino)-5-(<i>p</i> -klorofenil)pentanoat'ın ¹ H-NMR spektrum.....	91
Şekil 4.48: Metil 5-(butilimino)-5-(<i>p</i> -klorofenil)pentanoat'ın ¹³ C-NMR spektrumu.	92
Şekil 4.49: Metil 5-(butilimino)-5-(<i>p</i> -metilfenil)pentanoat'ın IR spektrumu.....	94
Şekil 4.50: Metil 5-(butilimino)-5-(<i>p</i> -metilfenil)pentanoat'ın GC-MS spektrumu.....	94
Şekil 4.51: Metil 5-(butilimino)-5-(<i>p</i> -metilfenil)pentanoat'ın ¹ H-NMR spektrumu....	95
Şekil 4.52: Metil 5-(butilimino)-5-(<i>p</i> -metilfenil)pentanoat'ın ¹³ C-NMR spektrumu.	96

Şekil 4.53: Metil 5-(butilimino)-5-(<i>p</i> -metoksifenil)pentanoat'ın IR spektrumu.	98
Şekil 4.54: Metil 5-(butilimino)-5-(<i>p</i> -metoksifenil)pentanoat'ın GC-MS spektrumu.	98
Şekil 4.55: Metil 5-(butilimino)-5-(<i>p</i> -metoksifenil)pentanoat'ın ¹ H-NMR spektrumu.	99
Şekil 4.56: Metil 5-(butilimino)-5-(<i>p</i> -metoksifenil)pentanoat'ın ¹³ C-NMR spektrumu.	100
Şekil 4.57: 4-Metoksi-N-(1-fenildodesiliden)benzenamin'in IR spektrumu.	102
Şekil 4.58: 4-Metoksi-N-(1-fenildodesiliden)benzenamin'in GC-MS spektrumu.	102
Şekil 4.59: 4-Metoksi-N-(1-fenildodesiliden)benzenamin'in ¹ H-NMR spektrumu.	103
Şekil 4.60: 4-Metoksi-N-(1-fenildodesiliden)benzenamin'in ¹³ C-NMR spektrumu.	104
Şekil 4.61: 4-Metoksi-N-(1-feniltetradeciliden)benzenamin'in IR spektrumu.	106
Şekil 4.62: 4-Metoksi-N-(1-feniltetradeciliden)benzenamin'in GC-MS spektrumu.	106
Şekil 4.63: 4-Metoksi-N-(1-feniltetradeciliden)benzenamin'in ¹ H-NMR spektrumu.	107
Şekil 4.64: 4-Metoksi-N-(1-feniltetradeciliden)benzenamin'in ¹³ C-NMR spektrumu.	108
Şekil 4.65: 4-Metoksi-N-(1-fenilheksadesiliden)benzenamin'in IR spektrumu.	110
Şekil 4.66: 4-Metoksi-N-(1-fenilheksadesiliden)benzenamin'in GC-MS spektrumu.	110
Şekil 4.67: 4-Metoksi-N-(1-fenilheksadesiliden)benzenamin'in ¹ H-NMR spektrumu.	111
Şekil 4.68: 4-Metoksi-N-(1-fenilheksadesiliden)benzenamin'in ¹³ C-NMR spektrumu.	112
Şekil 4.69: N-(1-fenildodesiliden)butan-1-amin'in IR spektrumu.	114
Şekil 4.70: N-(1-fenildodesiliden)butan-1-amin'in GC-MS spektrumu.	114
Şekil 4.71: N-(1-fenildodesiliden)butan-1-amin'in ¹ H-NMR spektrumu.	115
Şekil 4.72: N-(1-fenildodesiliden)butan-1-amin'in ¹³ C-NMR spektrumu.	116
Şekil 4.73: N-(1-feniltetradeciliden)butan-1-amin'in IR spektrumu.	118
Şekil 4.74: N-(1-feniltetradeciliden)butan-1-amin'in GC-MS spektrumu.	118

Şekil 4.75: N-(1-feniltetradesiliden)butan-1-amin'in ^1H -NMR spektrumu.	119
Şekil 4.76: N-(1-feniltetradesiliden)butan-1-amin'in ^{13}C -NMR spektrumu.	120
Şekil 4.77: N-(1-fenilhegzadesiliden)butan-1-amin'in IR spektrumu.	122
Şekil 4.78: N-(1-fenilhegzadesiliden)butan-1-amin'in GC-MS spektrumu.	122
Şekil 4.79: N-(1-fenilhegzadesiliden)butan-1-amin'in ^1H -NMR spektrumu.	123
Şekil 4.80: N-(1-fenilhegzadesiliden)butan-1-amin'in ^{13}C -NMR spektrumu.	124



TABLO LİSTESİ

	Sayfa No
Tablo 3.1: Kullanılan kimyasal malzemeler.	29
Tablo 3.2: Kullanılan cihazlar ve yardımcı gereçler.	31
Tablo 3.3: γ - ve δ -Ketimin esterlerin yürütücü ve durgun fazları.	40
Tablo 3.4: Uzun karbon zincirli ketimin bileşikleri için yürütücü ve durgun fazlar....	42
Tablo 4.1: Metil 4-(<i>p</i> -metoksifenilimino)-4-(<i>p</i> -klorofenil)butanoat.	45
Tablo 4.2: Metil 4-(<i>p</i> -metoksifenilimino)-4-(<i>p</i> -metilfenil)butanoat.	49
Tablo 4.3: Metil 4-(<i>p</i> -metoksifenilimino)-4-(<i>p</i> -metoksifenil)butanoat.	53
Tablo 4.4: Metil 5-(<i>p</i> -metoksifenilimino)-5-fenilpentanoat.	57
Tablo 4.5: Metil 5-(<i>p</i> -metoksifenilimino)-5-(<i>p</i> -klorofenil)pentanoat.	61
Tablo 4.6: Metil 5-(<i>p</i> -metoksifenilimino)-5-(<i>p</i> -metilfenil)pentanoat.	65
Tablo 4.7: Metil 5-(<i>p</i> -metoksifenilimino)-5-(<i>p</i> -metoksifenil)pentanoat.	69
Tablo 4.8: Metil 4-(butilimino)-4-(<i>p</i> -klorofenil)butanoat.	73
Tablo 4.9: Metil 4-(butilimino)-4-(<i>p</i> -metilfenil)butanoat.	77
Tablo 4.10: Metil 4-(butilimino)-4-(<i>p</i> -metoksifenil)butanoat.	81
Tablo 4.11: Metil 5-(butilimino)-5-fenilpentanoat.	85
Tablo 4.12: Metil 5-(butilimino)-5-(<i>p</i> -klorofenil)pentanoat.	89
Tablo 4.13: Metil 5-(butilimino)-5-(<i>p</i> -metilfenil)pentanoat.	93
Tablo 4.14: Metil 5-(butilimino)-5-(<i>p</i> -metoksifenil)pentanoat.	97
Tablo 4.15: 4-Metoksi-N-(1-fenildodesiliden)benzenamin.	101
Tablo 4.16: 4-Metoksi-N-(1-feniltetradesiliden)benzenamin.	105
Tablo 4.17: 4-Metoksi-N-(1-fenilheksadesiliden)benzenamin.	109
Tablo 4.18: N-(1-fenildodesiliden)butan-1-amin.	113

Tablo 4.19: N-(1-feniltetradeciliden)butan-1-amin.....	117
Tablo 4.20: N-(1-fenilheksadesiliden)butan-1-amin.....	121
Tablo 5.1: <i>p</i> -Anisidin ve <i>n</i> -butilamin ile elde edilen ketimin ester bileşikleri.....	127
Tablo 5.1(devamı): <i>p</i> -Anisidin ve <i>n</i> -butilamin ile elde edilen ketimin ester bileşikleri.....	128
Tablo 5.2: <i>p</i> -Anisidin ve <i>n</i> -butilamin ile elde edilen ketimin bileşikleri.	127



SİMGE VE KISALTMA LİSTESİ

Simgeler	Açıklama
δ	: ¹ H-NMR Kimyasal Kayma Sembolü
δ	: Karbonil Karbonunun Yanındaki Dördüncü Karbon
γ	: Karbonil Karbonunun Yanındaki Üçüncü Karbon

Kisaltmalar	Açıklama
DCM	: Diklorometan
TLC	: İnce tabaka

ÖZET

YÜKSEK LİSANS TEZİ

BAZI İMİN BİLEŞİKLERİNİ SENTEZİ VE KARAKTERİZASYONU

Yağmur AKKAMIŞ

İstanbul Üniversitesi

Fen Bilimleri Enstitüsü

Kimya Anabilim Dalı

Danışman : Yrd. Doç. Dr. Belma HASDEMİR

II. Danışman : Yrd. Doç. Dr. Hasniye YAŞA

Biyolojik aktiviteye sahip olan iminler, organik kimyada ve ilaç kimyasında önemli bileşiklerdir. Genellikle Schiff bazı olarak adlandırılan bu bileşikler, organik sentezlerde yararlı ara maddeler olmalarının yanı sıra fizyolojik olarak da çeşitli enzimatik reaksiyonlar gibi birçok sistemin temel bileşenleridir. Ketimin esterler ise organik reaksiyonlarda elektrofil olarak görev yaparlar ve organik nükleofillerle β -laktamları ve kiral α - ve β -amino asit türevlerini oluştururlar. Bu amino asit türevleri, antibiyotiklerde dahil olmak üzere doğal ve tıbbi ürünler için öncül maddeler olarak kullanılmaktadırlar.

Bu çalışmada farklı konfigürasyona sahip aromatik γ - ve δ -ketimin ester ile 12, 14, 16 karbon zincir uzunluğundaki aromatik ketimin bileşiklerini sentezlemek ve yapılarını aydınlatmak amaçlanmıştır. Bu amaçla başlangıç maddesi olarak seçilen keto ester ve ketonlar iki farklı amin bileşiği (p -anisidin ve n -butilamin) ile $TiCl_4$ ve Et_3N varlığında kondensasyon reaksiyonuna sokulmuş ve 14 adet γ - ve δ -ketimin ester ile 6 adet ketimin bileşiği olmak üzere toplam 20 adet imin bileşiği başarıyla sentezlenmiştir.

Sentezlenen imin bileşiklerinin yapıları elementel analiz, IR, 1H -NMR, ^{13}C -NMR ve GC-MS analiz yöntemleri kullanılarak aydınlatılmıştır. Ayrıca bileşiklerde görülen izomeri (E/Z oranları) 1H -NMR spektrum sonuçlarına göre belirlenmiştir.

Yapılan literatür araştırmasına göre elde edilen ketimin ester ve ketimin bileşiklerine ait bir veriye rastlanmamıştır. Tüm bileşikler orjinaldir.

Haziran 2017, 156 sayfa.

Anahtar kelimeler: Keto ester, keton, ketimin ester, ketimin, *p*-anisidin, *n*-butilamin



SUMMARY

M.Sc. THESIS

SYNTHESIS AND CHARACTERIZATION OF SOME IMINE COMPOUNDS

Yağmur AKKAMIŞ

İstanbul University

Institute of Graduate Studies in Science and Engineering

Department of Chemistry

Supervisor : Asst. Prof. Dr. Belma HASDEMİR

Co-Supervisor : Asst. Prof. Dr. Hasniye YAŞA

Imines having biological activity are important compounds in organic chemistry and drug chemistry. These compounds, generally known as Schiff bases, are useful intermediates in organic synthesis, besides they are the basic components of many systems physiologically, such as various enzymatic reactions. Ketimine esters act as electrophiles in the organic reactions and form β -lactams and chiral α - and β -amino acid derivatives with organic nucleophile. These amino acid derivatives are used as precursors for natural and medicinal products, including antibiotics.

In this work, it is aimed to synthesize aromatic γ - and δ -ketimine esters having different configurations and aromatic ketimine compounds with 12, 14, 16 carbon chain length and to elucidate their structure. For this purpose, the keto esters and ketones selected as starting materials were introduced into the condensation reaction in the presence of TiCl_4 and Et_3N with two different amine compounds (*p*-anisidine and *n*-butylamine), and a total of 20 imine compounds were successfully synthesized, including 14 γ - and δ -ketimine esters and 6 ketimin compounds.

The structures of the imine compounds synthesized were characterized by elemental analysis IR, ¹H-NMR, ¹³C-NMR and GC-MS analysis methods. In addition, the isomers (*E/Z* ratios) observed in the compounds were determined by ¹H-NMR spectrum results.

According to the literature survey, there was no study of ketimine ester and ketimine compounds. All compounds are original.

June 2017, 156 pages.

Keywords: Keto ester, ketone, ketimine ester, ketimine, *p*-anisidine, *n*-butylamine



1. GİRİŞ

Karbon-azot ikili bağına sahip azometin ($RCH=NR$ veya $R_2C=NR$) grubu içeren bileşikler iminler olarak adlandırılmaktadır. İmin bileşikleri, karbonil bileşiklerinin aminlerle kondensasyon reaksiyonlarından elde edilmektedirler. Alman kimyacı H. Schiff tarafından ilk kez 1864 yılında primer bir aminle aktif bir karbonil grubunun kondensasyon reaksiyonundan elde edilen azometin grubu içeren bu bileşikler 'Schiff Bazı' olarak tanımlanmaktadır (Tüzün, 1996). Aromatik aldehitlerden oluşan N-süstitüe iminler, alifatik aldehitlerden oluşan N-süstitüe iminlere kıyasla daha kararlıdır. Bu durum ikili bağ içeren karbon atomu üzerinden bir yada iki aril grubunun bulunmasının, rezonans nedeniyle azometin bağı kararlı kılmasından kaynaklanmaktadır. Bu doğrultuda ikili bağı içeren azot atomu üzerinde alkil grubu yerine aril grubunun bulunması azometin bağı daha da kararlı kılmaktadır (Oskay, 1990).

Karbonil bileşikleri gibi imin bileşiklerinin de sahip oldukları polariteden dolayı belirli bir dipol momentleri vardır. Ancak imin bileşiklerinde, azot atomunun oksijen atomuna göre daha az elektronegatif olması, karbonil bileşiklerine göre daha düşük polariteye sahip olmasına neden olmaktadır. Bu durum imin bileşiklerinin karbonil bileşiklerine kıyasla daha zor nükleofilik katılma reaksiyonları vereceğini ortaya koymaktadır. Bu nedenle imin sentezlerinde, aminlere aktive edici gruplar bağlanarak nükleofilik katılma oranının artırılması sağlanır (Shi ve diğ. 2005; Milenkovic ve diğ. 1999).

Organik kimyada ve ilaç kimyasında imin oluşumu en önemli reaksiyonlardan biridir. Yaygın kullanım alanına sahip imin bileşikleri, halka katılma reaksiyonlarında, organometalik bileşiklere nükleofilik katılmada, ve antitümör, lipoksigenaz inhibitörleri, antiflojistik (iltihabı azaltan), antibiyotik ve antialerjik ajanı gibi önemli ilaçların sentezleri için başlangıç maddesi olarak kullanılmaktadırlar (Gangani ve diğ. 2007; Chakraborti ve diğ. 2004).

İmin bileşiklerinin sentezlerinde birçok yöntem bulunmaktadır. Katılma-ayrılma reaksiyonu üzerinden yürüyen imin oluşumu pH'a bağımlı bir tepkimedir. İlk adım protonlanmamış serbest amin bileşiğinin karbonil grubuna katılmasını içerirken, ikinci adım protonlanmış hidroksit grubunun su olarak ayrılmasını içermektedir. İmin oluşumu, ikinci adımdaki suyun uzaklaştırılmasına bağlıdır. Son yıllarda yapılan çalışmalarda, imin oluşumundaki suyun uzaklaştırılmasında, dehidrasyon çözücülerini olan tetrametil ortosilikat ve trimetil ortoformat kullanılması ilgi görürken bunlara alternatif olarak $Ti(OR)_4$, $TiCl_4$, $ZnCl_2$, $MgSO_4$, $CuSO_4$, alümina ve montmorillonit K-10 gibi Lewis asit rolü oynayan reaktiflerin kullanılması ön plana çıkmaktadır. Bu tür Lewis asitleriyle hem ilk adımdaki nükleofilik atağın katalizlenmesi hem de ikinci adımdaki suyun uzaklaştırılması kolaylaştırılmaktadır. Bu yöntemlerin dezavantajları arasında, yüksek reaksiyon sıcaklığı, reaksiyon süresinin uzaması, katalizörün neme hassaslığı ve özel düzeneklerin gereksinimi yer almaktadır (Chakraborti ve diğ. 2004).

Biyokimyasal öneme sahip ve doğada yaygın olarak bulunan iminler aynı zamanda amin olarak örneğin bir lizinin terminal grubu ile kofaktör veya substratın aldehid veya ketonuyla reaksiyon verebildiği yaygın enzimatik ara maddelerdir (Eliot ve diğ. 2004).

Tüm bunların yanı sıra iminler, yapılarındaki azometin bağından dolayı iyi bir azot donörüdürler. Bu doğrultuda ligant olarak metal iyonuna bir ya da daha fazla elektron çifti sunarak kararlı koordinasyon bileşiği oluşturmaktadırlar. İminlerin oluşturdukları bu şelatlar, yüksek kararlılığa sahiptirler. Ligant olarak iminler, metal iyonunun boş orbitaline azometin bağının oluşturan azot atomundaki elektron çiftini sunarak donör görevi yapmaktadır. İminlerin oluşturdukları şelatların yüksek kararlılık göstermesi, azot atomunun da bulunduğu azometin grubunun hem π donör-akseptör hem de δ donör fonksiyonu göstermesinden kaynaklanmaktadır. İminlerin birçok kullanım alanı olmasına rağmen en önemli özellikleri biyolojik sistemdeki aktiviteleridir. Bu aktiviteye sahip olmaları metal iyonlarıyla oluşturdukları yüksek kararlılıktaki şelatlarından ileri gelmektedir. Bu nedenle geniş farmakolojik aktivite gösterirler (Fessenden ve diğ. 1990).

Bu tez çalışmasında, başlangıç maddesi olarak seçilen farklı konfigürasyona sahip yedi adet keto ester; 4-(4-Klorofenil)-4-okso-butirik asit metil ester **1a**, 4-(4-Metilfenil)-4-okso-butirik asit metil ester **1b**, 4-(4-Metoksifenil)-4-okso-butirik asit metil ester **1c**, 5-Okso-5-fenil-pentanoik asit metil ester **1d**, 5-(4-Klorofenil)-5-okso-pentanoik asit metil ester **1e**, 5-(4-Metilfenil)-5-okso-pentanoik asit metil ester **1f**, 5-(4-Metoksifenil)-5-okso-pentanoik asit metil ester **1g**, ile üç farklı keton; 1-Fenil-dodekan-1-on **1h**, 1-Fenil-tetradekan-1-on **1i** ve 1-Fenil-hekzadekan-1-on **1j** AlCl₃ katalizörlüğünde Friedel Crafts açılme reaksiyonuyla sentezlenmiş olup kolon kromatografisi ve kristallendirme yöntemleriyle saflaştırılmıştır.

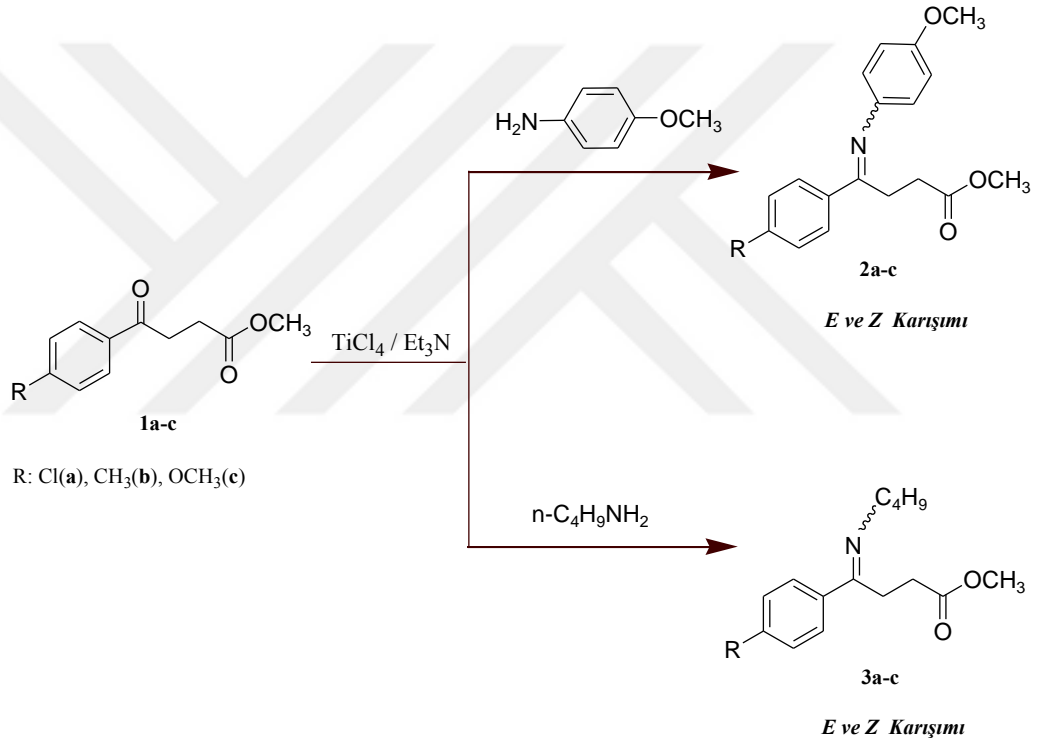
Elde edilen keto ester ve ketonların her biri *p*-anisidin ve *n*-butilamin ile TiCl₄ gibi bir Lewis asit katalizörü ve Et₃N varlığında azot atmosferinde reaksiyona sokularak toplamda 20 adet farklı konfigürasyona sahip ketimin ester ve ketimin bileşiği sentezlenmiştir (Şekil 1.1, 1.2 ve 1.3). Sentezlenen iminler, kolon kromatografisi ile saflaştırılmış olup her biri orjinal moleküllerdir.

Çalışmada sentezlenen imin bileşikleri aşağıdaki gibidir:

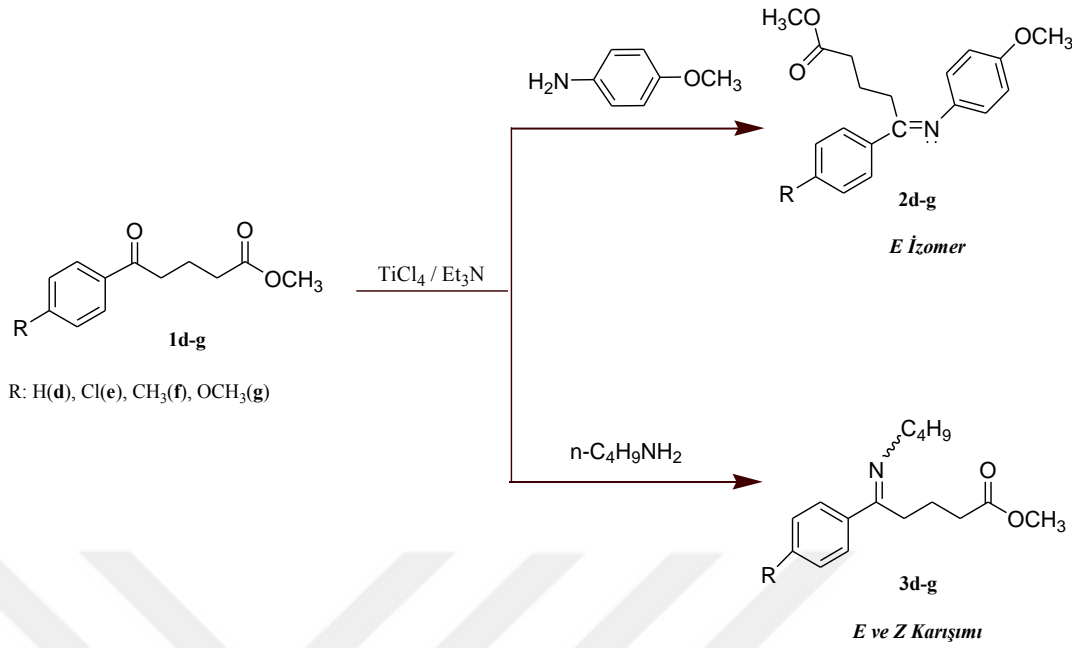
- Metil 4-(*p*-metoksifenilimino)-4-(*p*-klorofenil)butanoat **2a**
- Metil 4-(*p*-metoksifenilimino)-4-(*p*-metilfenil)butanoat **2b**
- Metil 4-(*p*-metoksifenilimino)-4-(*p*-metoksifenil)butanoat **2c**
- Metil 5-(*p*-metoksifenilimino)-5-fenilpentanoat **2d**
- Metil 5-(*p*-metoksifenilimino)-5-(*p*-klorofenil)pentanoat **2e**
- Metil 5-(*p*-metoksifenilimino)-5-(*p*-metilfenil)pentanoat **2f**
- Metil 5-(*p*-metoksifenilimino)-5-(*p*-metoksifenil)pentanoat **2g**
- 4-Metoksi-N-(1-fenildodesiliden)benzenamin **2h**
- 4-Metoksi-N-(1-feniltetradesiliden)benzenamin **2i**
- 4-Metoksi-N-(1-fenilhekzadesiliden)benzenamin **2j**
- Metil 4-(butilimino)-4-(*p*-klorofenil)butanoat **3a**
- Metil 4-(butilimino)-4-(*p*-metilfenil)butanoat **3b**
- Metil 4-(butilimino)-4-(*p*-metoksifenil)butanoat **3c**
- Metil 5-(butilimino)-5-fenilpentanoat **3d**
- Metil 5-(butilimino)-5-(*p*-klorofenil)pentanoat **3e**
- Metil 5-(butilimino)-5-(*p*-metilfenil)pentanoat **3f**

- Metil 5-(butilimino)-5-(*p*-metoksifenil)pentanoat **3g**
- N-(1-fenildodesiliden)butan-1-amin **3h**
- N-(1-feniltetradesiliden)butan-1-amin **3i**
- N-(1-fenilheksadesiliden)butan-1-amin **3j**

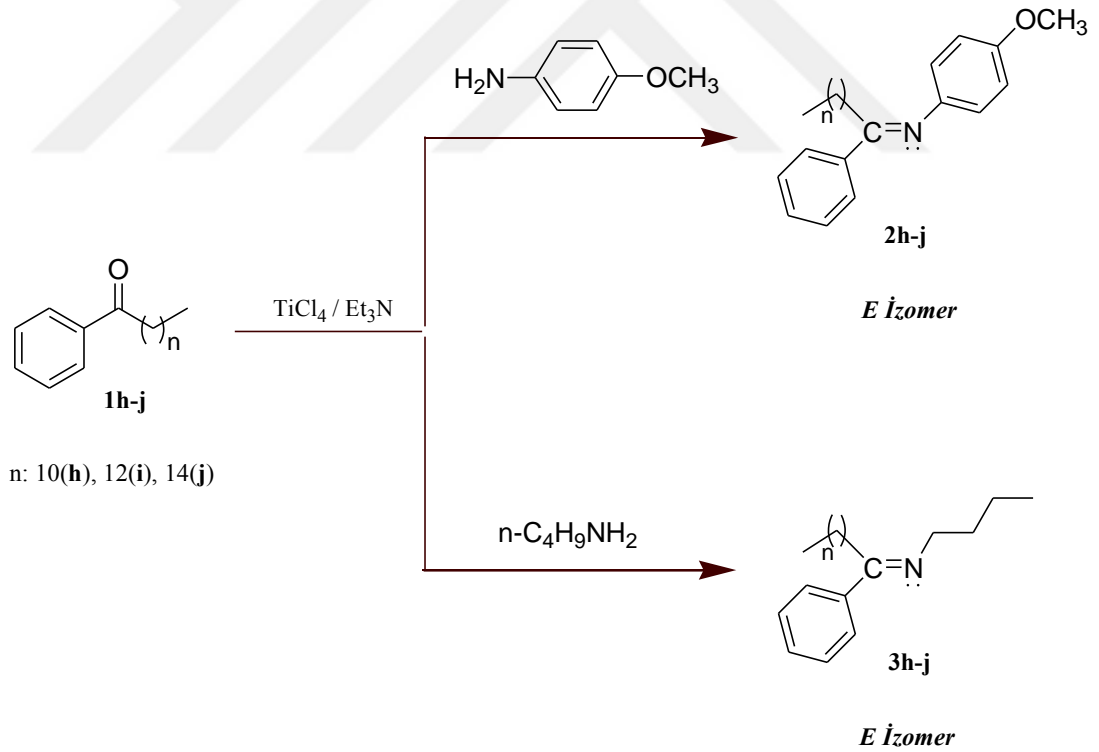
Sentezlenen imin bileşiklerinin yapıları, elementel analiz, IR, ¹H-NMR, ¹³C-NMR ve GC-MS spektroskopik yöntemler kullanılarak aydınlatılmıştır. İmin bileşiklerindeki *E/Z* oranları ¹H-NMR spektroskopik yöntemi ile belirlenmiştir. Bileşiklerin izomer yapıları şekil 1.1, şekil 1.2 ve şekil 1.3'te belirtildiği gibidir.



Şekil 1.1: Sentezlenen γ -ketimin ester bileşikleri.



Şekil 1.2: Sentezlenen δ -ketimin ester bileşikleri.



Şekil 1.3: Sentezlenen ketimin bileşikleri.

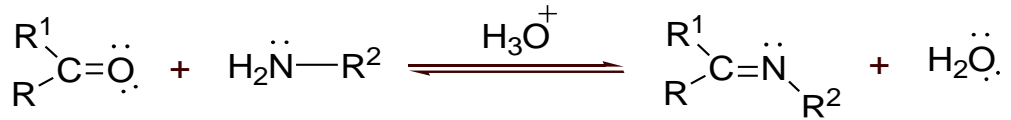
2. GENEL KISIMLAR

2.1. İMİNLER

Karbon-azot ikili bağına sahip azometin ($RCH=NR$ veya $R_2C=NR$) grubu içeren bileşikler iminler olarak adlandırılmaktadır. İmin bileşikleri, karbonil bileşiklerinin aminlerle kondensasyon reaksiyonlarından elde edilmektedirler. Alman kimyacı H. Schiff tarafından ilk kez 1864 yılında primer bir aminle aktif bir karbonil grubunun kondensasyon reaksiyonundan elde edilen azometin grubu içeren bu bileşikler 'Schiff Bazı' olarak tanımlanmaktadır (Tüzün, 1996).

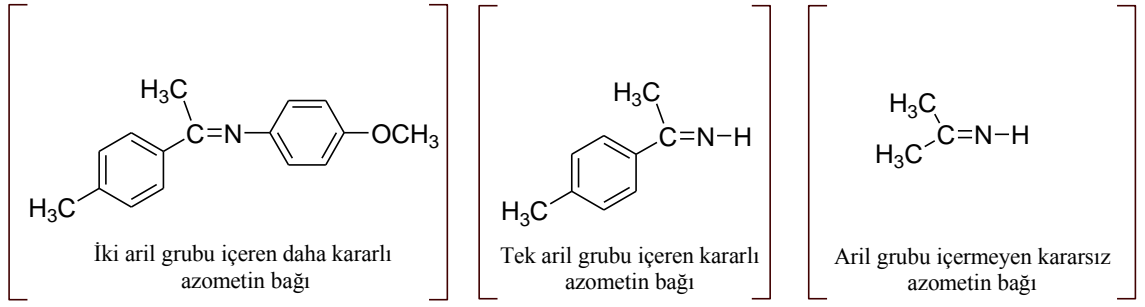


İmin oluşumu, katılma-ayrılma üzerinden yürüyen pH'a bağımlı tersinir bir tepkimedir. İmin oluşumu, ortamdaki suyun uzaklaştırılmasına bağlı gerçekleşmektedir aksi takdirde Le Chatelier ilkesine göre başlangıç maddesi olan karbonil bileşiklerine geri dönme gerçekleşecektir (Fessenden ve diğ. 1992).



Şekil 2.1: Genel imin reaksiyonu.

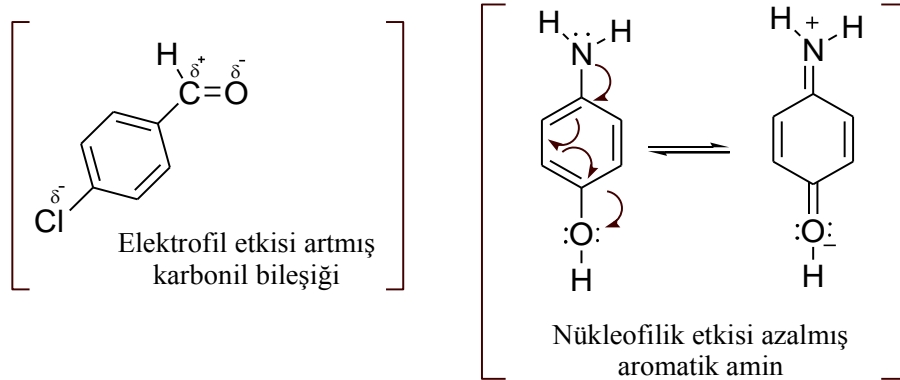
Alifatik aldehitlerden oluşan N-süstitüe iminler, aromatik aldehitlerden oluşan N-süstitüe iminlere kıyasla daha kararsızdır. Bu durum ikili bağ içeren karbon atomunun üzerinde, aril grubunun bulunmasının azometin bağını rezonans nedeniyle kararlı kılmasından ileri gelmektedir. Bu doğrultuda ikili bağ içeren azot atomunun üzerinde alkil grubunun yerine aril grubunun bulunması azometin bağını rezonans nedeniyle daha da kararlı kılmaktadır (Oskay, 1990).



Şekil 2.2: Aril grubu içermesi bakımından azometin bağının kararlılığı.

İmin sentezlerinde ketonlar aldehitlere göre daha az reaktiftir. Bu durum ketonların aldehitlere kıyasla sterik bakımından engelli bir yapıya sahip olmasından ileri gelmektedir. Bu nedenle uzun reaksiyon süresi, yüksek reaksiyon sıcaklığı, katalizör kullanımı ile reaksiyon verimi arttırılabilmektedir (Billman ve Tai, 1958; Patai, 1970).

Aromatik aminlerin para konumunda elektron çekici grup bulundurması reaksiyon hızını düşürmektedir. Bu durum azotun nükleofilik etkisini azaltmasından kaynaklanmaktadır. Oysa aromatik aldehitlerin para konumunda elektron çekici grup bulundurması reaksiyon hızını arttırmaktadır. Çünkü elektron çekici gruplar halkanın etkinliğini azaltarak karbon atomunun elektrofil etkisinin artmasına neden olmaktadır (Balkan ve diğ. 1986).

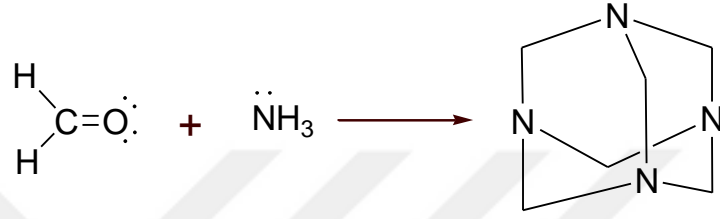


Şekil 2.3: Aldehit ve aminler üzerinde elektron çekici grupların etkisi.

Karbonil bileşikleri gibi imin bileşikleri de sahip oldukları polariteden dolayı belirli bir dipol momentleri vardır. Fakat imin bileşiklerinde, azot atomunun oksijen atomuna göre daha az elektronegatifliğe sahip olması, düşük polariteye neden olmaktadır. Bu durum imin bileşiklerinin karbonil bileşiklerine kıyasla daha zor nükleofilik katılma reaksiyonları vereceğini ortaya koymaktadır.

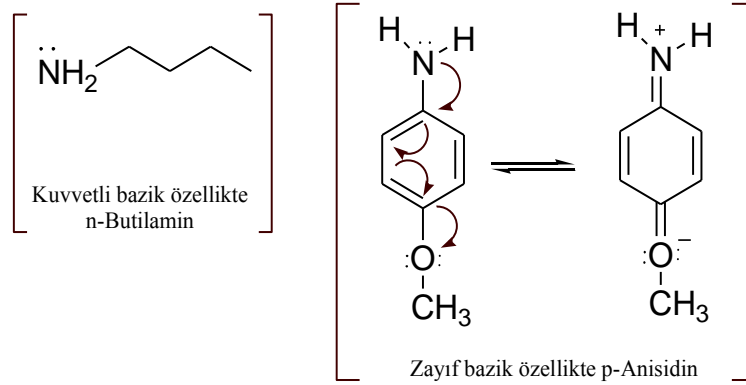
Bu nedenle imin sentezlerinde, aminlere aktive edici gruplar bağlanarak nükleofilik katılma oranının artırılması sağlanmaktadır (Shi ve diğ. 2005; Milenkovic ve diğ. 1999).

Amonyakın karbonil bileşikleriyle kondensasyon reaksiyonundan oluşan iminler kararsızdırlar. Azot üzerinde hidrojen bulundurmaları nedeniyle polimerleşmektedirler. Bu duruma örnek olarak formaldehitin amonyakla hekzadimin bileşiğini meydana getirmesi gösterilebilir (March, 1972).



Şekil 2.4: Formaldehitin amonyakla kondensasyonu.

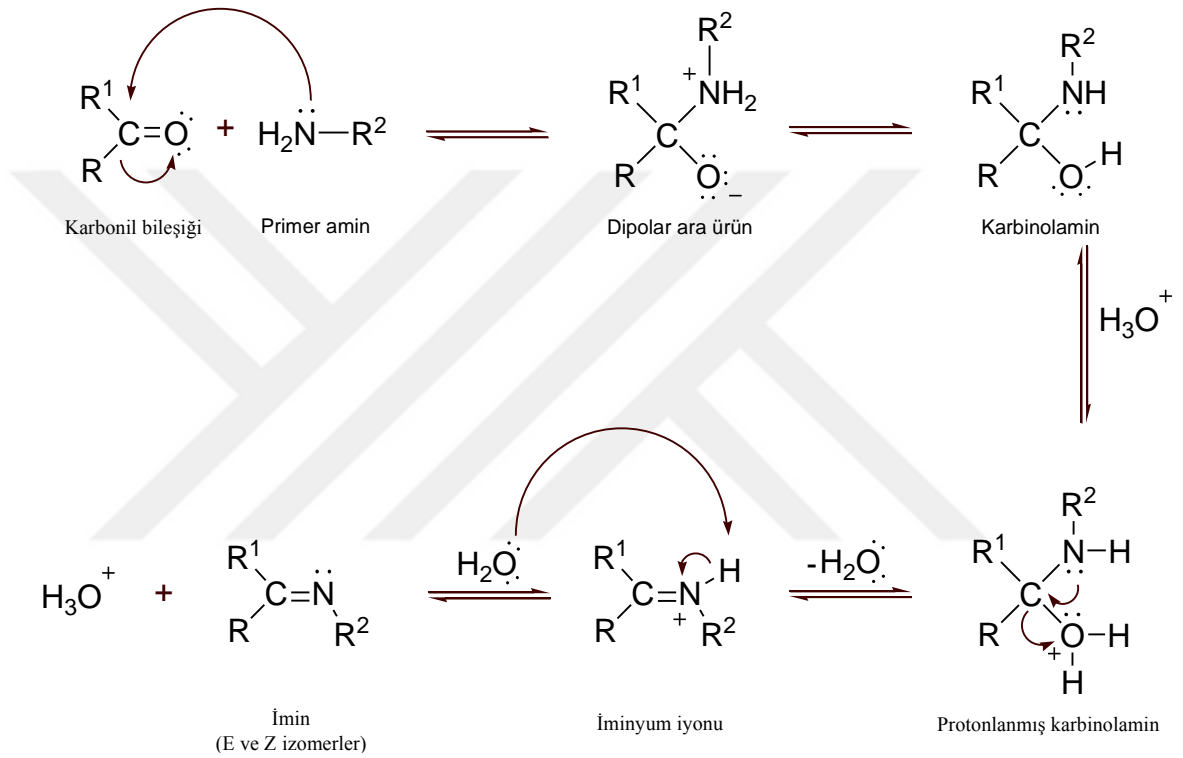
Bu doğrultuda alifatik ve aromatik aminler ele alınacak olursa aromatik aminlerde elektron çiftinin halkaya katılması, nükleofilik gücün azalmasına neden olmaktadır. Böylece alifatik aminlere kıyasla daha zayıf baz özelliği göstermektedir. Kuvvetli bazik karakteri nedeniyle de alifatik aminlerle meydana gelen iminler, kuvvetli asidik ortamda hidrolitik bozunmaya uğramaktadırlar (Fessenden ve diğ. 1992).



Şekil 2.5: Alifatik ve aromatik aminlerin bazik özellikleri.

2.1.1. İmin Oluşum Mekanizması

İmin oluşum mekanizması, iki basamakta gerçekleşen pH'a bağımlı bir tepkimedir. İlk basamakta karbonil bileşiğinin primer bir amin bileşiği ile kondensasyonundan karbinolamin bileşiği meydana gelirken ikinci basamakta bu karbinolamin bileşiğinin dehidrasyonu ile imin bileşiğine dönüşümü gerçekleşmektedir (Solomons ve Fryhle, 2002).



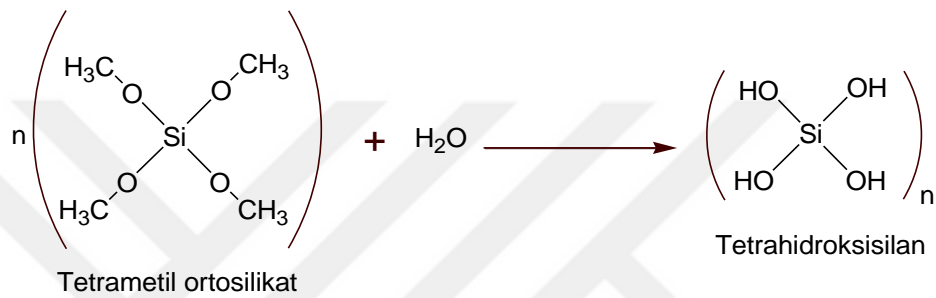
Şekil 2.6: Genel imin oluşum mekanizması.

2.1.1.1. Sulu Ortamın Etkisi

Karbonil bileşiklerinin primer aminlerle kondensasyon reaksiyonu tersinir bir reaksiyondur. Bu doğrultuda imin eldesi ortamdaki suyun uzaklaştırılmasına önemli derecede bağlıdır. Aksi takdirde Le Chatelier ilkesine göre dengenin karbonil bileşiklerine doğru kayması muhtemel olacaktır (Greenwod ve Earnshaw, 1970).

Son yıllarda yapılan çalışmalarda, imin oluşumundaki suyun uzaklaştırılmasında, dehidrasyon çözücülerini olan tetrametil ortosilikat ve trimetil ortoformat kullanılması ilgi görürken bunlara alternatif olarak $Ti(OR)_4$, $TiCl_4$, $ZnCl_2$, $MgSO_4$, $CuSO_4$, alümina ve montmorillonit K-10 gibi Lewis asit rolü oynayan reaktiflerin kullanılması ön plana çıkmaktadır.

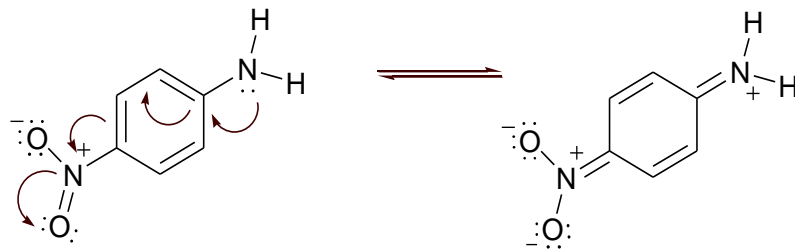
Bu tür lewis asitleriyle hem ilk adımdaki nükleofilik atağın katalizlenmesi hemde ikinci adımdaki suyun uzaklaştırılması kolaylaştırılmaktadır (Chakraborti ve diğ. 2004).



Şekil 2.7: Silan'ın hidrolizi.

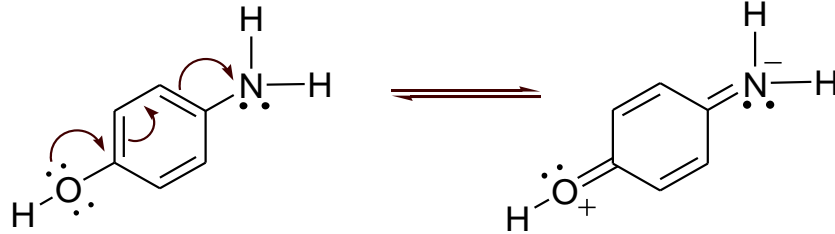
2.1.1.2. Aromatik Yapıdaki Sübstitüentlerin Etkisi

İmin oluşumunda aromatik yapıdaki sübstitüentlerin etkisi reaksiyon hızını etkileyen bir faktördür. Bu doğrultuda aromatik aminlerin para konumunda elektron çekici grup bulundurmaları reaksiyon hızını düşürürken elektron verici grup bulundurmaları reaksiyon hızını arttırmaktadır. Bu durum aminin nükleofilik etkisinin azalması yada artmasından ileri gelmektedir. Para konumunda elektron çekici grup bulunduran aromatik aminlerde, halka etkinliğinin azalması nedeniyle azot üzerindeki elektron çifti halkaya dağılmaktadır ki bunun sonucunda azotun nükleofilik etkisi zayıflamaktadır. Zayıf nükleofilik etkiye sahip aminler de reaksiyon hızı düşmektedir.



Şekil 2.8: Elektron çekici grubun nükleofilliğe etkisi.

Diğer yandan para konumunda elektron verici grup bulunduran aminler de, halka etkinliği indüktif yada mezomerik etkiyle artarak azotun nükleofilik etkisini arttırmaktadır. Böylece güçlü nükleofilik etkiye sahip aminler de reaksiyon hızı artmaktadır (Greenwod ve Earnshaw, 1970).



Şekil 2.9: Elektron verici grubun nükleofilliğe etkisi.

2.1.1.3 pH'ın Etkisi

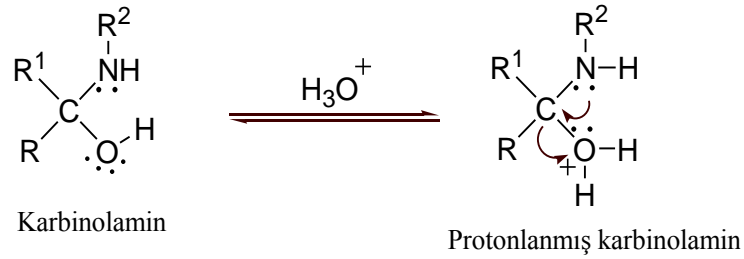
İmin oluşumu bir kondensasyon reaksiyonu üzerinden yürüyen pH'a bağımlı tersinir bir reaksiyondur. İmin oluşumunda karbonil bileşiği elektrophil, amin ise nükleofildir. Ne kadar güçlü nükleofil ile elektrophil reaksiyona girerse reaksiyonunun gerçekleşmesi o derece kolaylaşmaktadır.

Azometin bileşiklerinin sentezinde ilk basamak, serbest amin bileşiğinin karbonil grubuna katılmasını içermektedir. Bu durumda ortam aşırı asit olduğunda serbest amin bileşiği protonlanır ve bir amonyum iyonu oluşur. Protonlanan amin bileşiğinin nükleofilik etkisini kaybetmesi nedeniyle hızlı olan katılma basamağı yavaşlar.



Şekil 2.10: Asidik ortamda serbest aminin protonlanması.

İkinci basamak protonlanmış hidroksit grubunun su olarak ayrılmasını içermektedir. Birinci basamağın aksine asit derişimi arttıkça reaksiyon hızı artmaktadır.



Şekil 2.11: Karbinolamin bileşiğinin protonlanması.

Sonuç olarak asitliğin artması ikinci basamağın daha hızlı, birinci basamağın daha yavaş yürütmesine neden olmaktadır. Asitliğin azalması ise birinci basamağın daha hızlı ikinci basamağın daha yavaş yürütmesine neden olmaktadır. Bu nedenle en uygun pH=3-4 aralığı olarak kabul edilmektedir (Solomons ve Fryhle, 2002; Fessenden & Fessenden, 1992).

2.1.2. İminlerin Fiziksel Ve Kimyasal Özellikleri

Genel olarak iminler, renkli katı maddelerdir. Belirli erime noktalarına sahip olmaları, karbonil bileşiklerinin belirlenmesinde ve metal miktar analizlerinde büyük öneme sahiptir. Azot atomu üzerinde süstitüent bulunması rezonans sebebiyle iminlerin kararlılığını oldukça etkileyen bir etkidir. Bu nedenle azot üzerinde hidrojen bulduran azometinler, kolaylıkla polimerize olduklarından az bilinmektedirler. Örneğin, formaldimin elde etmek için yapılan bütün reaksiyonlarda heksametilentetramin meydana gelmiş olup bu nedenle formaldimin hakkında yeterli bilgi edinilememiştir. Yine bu doğrultuda benzaldimin kararsız bir yağ iken, benzofenonimin oldukça kararlı bir maddedir.

Azometin bileşiklerinin bazik özellik göstermesi, azot atomu üzerinde ortaklanmamış elektron çiftleri ve çift bağın genel elektron verici özelliğinden ileri gelmektedir. İminler, karşılıkları olan aminlerden daha zayıf bazik özelliğe sahiptirler. İmin oluşumu sırasında, bazikliği büyük ölçüde azaltan sp^3 hibritleşmesinden sp^2 hibritleşmesine dönüşüm meydana gelmektedir. Alifatik iminlerin bazikliği aromatik iminlere kıyasla daha yüksektir.

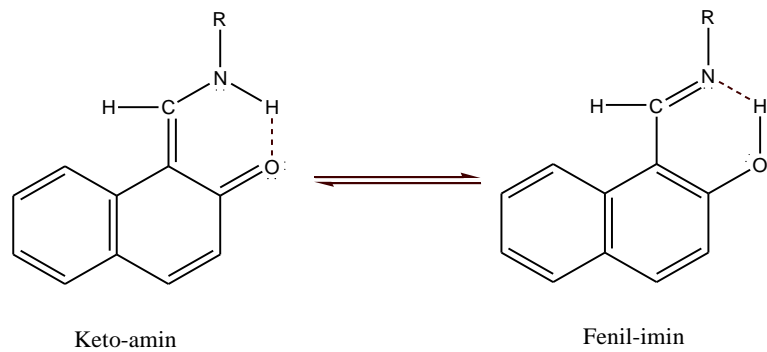
İminler, (C=N) sistemi içeren zayıf bir kromofor özelliğe sahiptirler. Bu nedenle ultraviyole alanda absorpsiyon gösterirler (Smith, 1965).

İminler, düşük pH aralıklarında hidroliz olarak kendilerini oluşturan amin ve karbonil bileşiklerine parçalanmaktadırlar. Ancak kullanılan aminlerin azot atomunda ortaklanmamış elektron çifti içeren grup bulundurması, reaksiyonun tümüyle tamamlanmasını sağlayarak hidrolizin gerçekleşmesini engellemiş olacaktır.

Azometin guruplarının reaktivitesi, indüktif etkiye de önemli derece bağlıdır. Diğer yandan, diaril ketiminlerde süstitüentlerin para ve orta konumunda bağlı olmaları, fenol-imin ve keto-imin tautomerleşmesi meydana getireceğinden hidroliz hızı yavaşlamaktadır. Tautomerleşmenin gerçekleşmeyeceği durumda azometinlerin hidroliz hızının yavaşlaması, mezomerik etki ya da indüktif etkiyle sağlanmaktadır. Azometinlerin hidrolize karşı dayanıklılığında sterik engelin rolü de büyüktür. Bu durum, orto pozisyonunda bulunan bir gurubun para ve meta konumuna kıyasla yapıyı hidrolize karşı daha dayanıklı kılmasından anlaşılabilir (Öztürk, 1998).

2.1.2.1. İminlerde Tautomerizm

Bazı iminler, içerdikleri azot atomunun nükleofilik etkisi sebebiyle proton transferine dayanan keto-enol tautomer özelliği göstermektedir. Bu durum orto hidroksi grup içeren aldehitlerle oluşan iminler de gözlenmektedir. Bu doğrultuda fenol-imin ve keto-amin olmak üzere iki tip tautomer mevcuttur. Bir hidrojen atomu iki farklı yerde bulunduğu için, iki tautomer birbirinin rezonans yapıları değildir. Çünkü bunlar dengede bulunan iki farklı yapılardır. Bu yapıların tespiti ^{13}C -NMR, ^1H -NMR, UV spektroskopik yöntemler ve X-ışınları kristalografi yöntemi yardımıyla belirlenmektedir (Costmanga, 1992).



Şekil 2.12: İminlerde keto-amin, fenil-imin tautomerisi.

Yapılan spektroskopik çalışmalarda, çözücü polaritesine bağlı olarak keto-amin ve enol-imin türlerinin yüzdeleri değişkenlik göstermektedir. Bu doğrultuda düşük polariteye sahip çözücülerde enol-imin tautomerisinin, dimetilformamid ve su gibi yüksek polariteye sahip çözücülerde keto-amin tautomerisinin baskın olduğu tespit edilmiştir.

Kimya ve biyokimya alanında önemli rol oynayan proton tautomerizmi, lazer boylarında, polimer koruyucularında ve yüksek enerjili dedektörler de gözlenmektedir (Salman ve diğ. 1991).

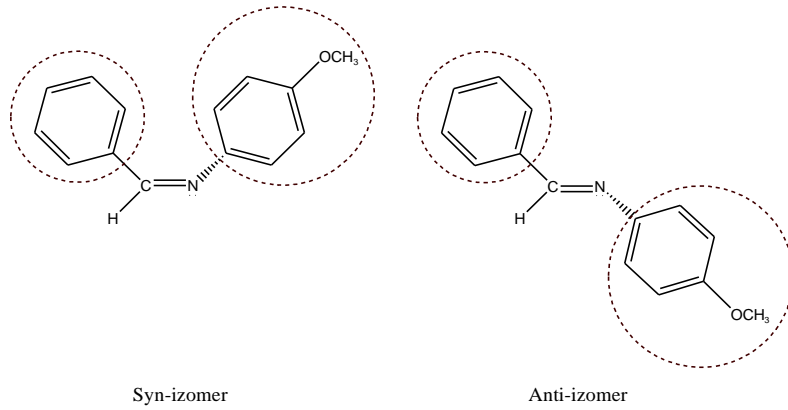
2.1.2.2. İminlerde Hidrojen Bağı

İminlerde hidrojen bağı molekül içi olabileceği gibi moleküller arasında da olabilmektedir. Molekül içi hidrojen bağları, orto konumunda hidroksit grubu içeren aromatik aldehytlerle oluşan iminlerde görülmektedir. Bu yapılarda (R-N \cdots O) ve (N-H \cdots O) iki tür molekül içi hidrojen bağı meydana gelmektedir. Azometin grubuna göre orta konumunda bulunan hidroksit grubu ile molekülün stereokimyasına bağlı olarak imin azotu arasında kısa hidrojen bağları oluşmaktadır. Bazı durumlarda tamamen hidrojen transferi gerçekleşerek tautomer dengesinde keto-amin tarafına kayma meydana gelmektedir (Gavranic ve diğ. 1996).

2.1.2.3. İminlerde İzomer Yapısı

İminlerde izomer yapısı, syn ve anti izomer olarak tanımlanmaktadır. İminlerdeki syn izomerine alkenlerde cis izomer karşılık gelirken, anti izomere karşın da trans izomer gelmektedir (Greenwod ve diğ. 1984).

Diğer yandan iminlerde, azometin bağı oluşturulan azot atomunun karbon atomuna göre daha fazla elektronegatif olması polarizasyona neden olduğundan, karbon-azot ikili bağ etrafındaki dönmenin kolaylaşmasıyla stereoizomerlerin birbirine dönüşmesi gerçekleşmektedir. Enerji farkının çok az olduğu stereoizomerlerin birkaç istisna durum haricinde izole edilmeleri mümkün değildir. Ancak azot atomu üzerinde elektronegatif bir grup bulduran azometinlerde, negatif yüklerin karbon atomuna itmesi gerçekleşeceğinden, polarizasyonun azalması meydana gelerek kovalent çift bağ karakteri artacaktır. Bu durum, azometin bağına dönmesini zorlaştırarak stereoizomerlerin izole edilebilmelerine olanak sağlayacaktır (Öztürk, 1998).

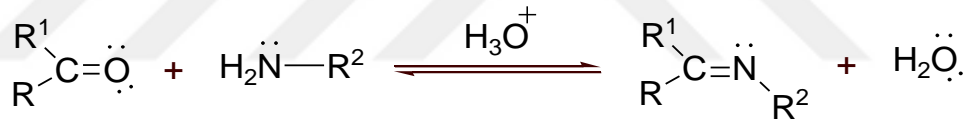


Şekil 2.13: İminlerde syn- ve anti- izomer yapısı.

2.1.3. İminlerin Genel Sentezleri

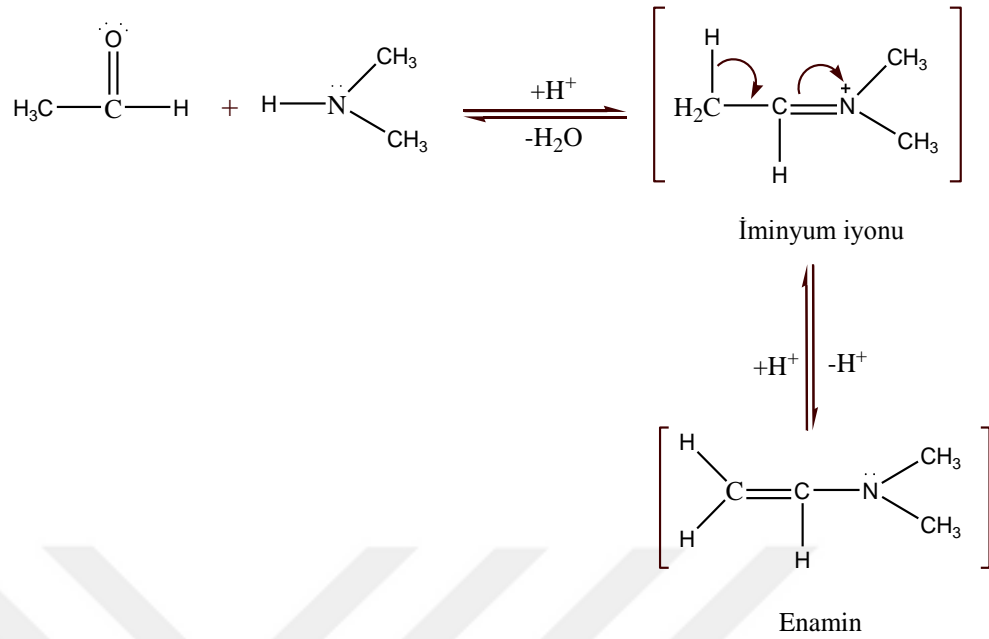
2.1.3.1. Karbonil Bileşiklerinin Primer Aminlerle Kondensasyonu

İminler genel olarak, aldehit ve ketonların primer aminlerle ya da amanyokla kondensasyonundan elde edilmektedirler. Bu kondensasyon katılma-ayırılma üzerinden yürüyen, asit katalizörlüğünde gerçekleşen tersinir bir reaksiyondur (Layer ve diğ. 1962).



Şekil 2.14: Karbonil bileşiklerinin primer aminlerle kondensasyonu.

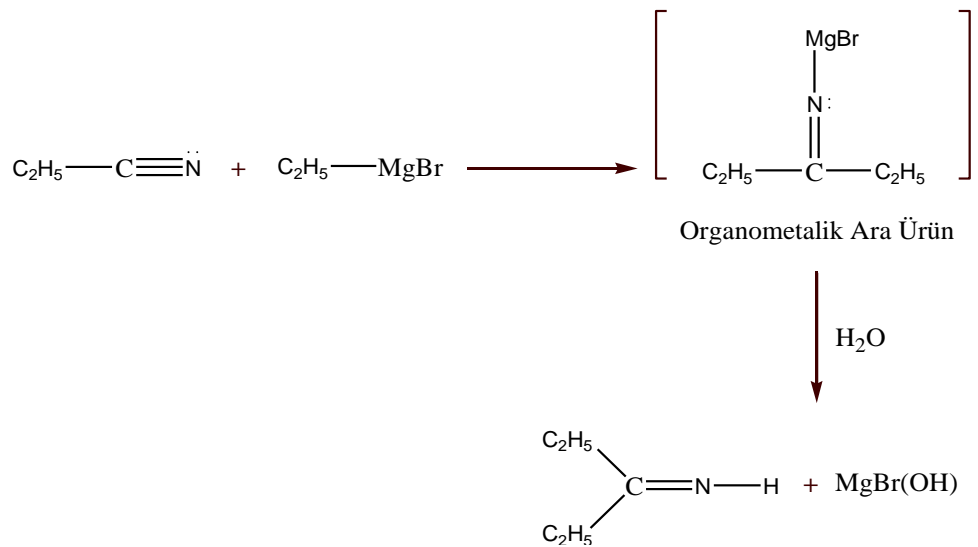
Birincil aminler, aldehit ve ketonlarla iminleri oluştururken ikincil aminler, aldehit ve ketonlarla iminyum iyonunu oluşturmaktadırlar. İminyum iyonları da bir sonraki tepkimeyle enaminleri oluşturmaktadırlar. Enaminler, azota göre β karbon atomundan bir proton ayrılması sonucu α ve β karbon atomları arasında çifte bağın oluşmasıyla meydana gelmektedirler.



Şekil 2.15: Aldehit ve ketonların sekonder aminlerle reaksiyonlarından enamin oluşumu.

2.1.3.2. Organometalik Bileşiklerin Nitrillerle Kondensasyonu

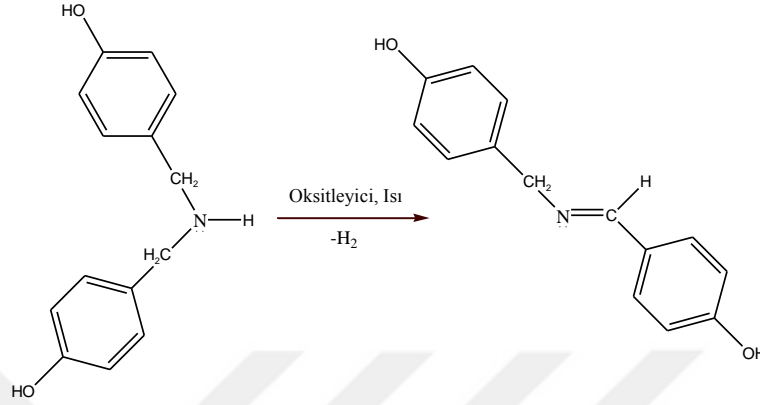
Aril veya alkil nitrillerin, aril veya alkil grignard bileşikleriyle kondensasyonundan yüksek verimle iminler elde edilmektedir. Bu yöntemde hidroliz büyük önem taşımaktadır. Reaksiyon sırasında oluşan organometalik ara bileşiğinin, hidrolizi sırasında aşırıya gidilmesi imin yerine ketonun oluşmasına neden olabilmektedir (Sandler ve diğ. 1986).



Şekil 2.16: Nitrillerin grignard reaktifi ile kondensasyonundan imin oluşumu.

2.1.3.3. Aminlerin Dehidrojenasyonu

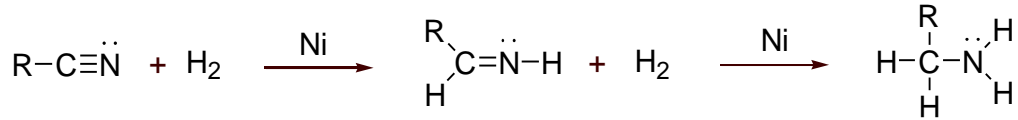
Sekonder aminler, Ni, Pt veya Cr katalizörlüğünde 180 °C’ de dehidrojenasyona uğratarak iminler elde edilmektedir (Sandler, 1986).



Şekil 2.17: Sekonder aminlerin dehidrojenasyonu ile imin eldesi.

2.1.3.4. Nitrillerin Hidrojenasyonu

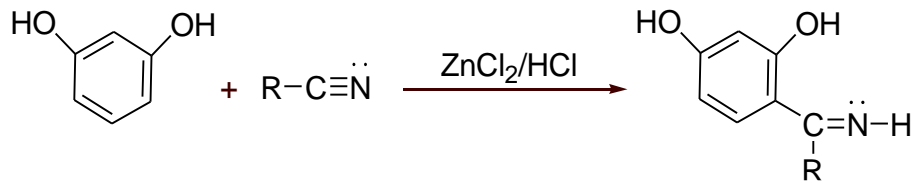
Nitriller, Ni veya Pt katalizörlüğünde hidrojenasyona tabi tutulduğunda iminleri oluşturmaktadırlar. Ancak indirgenmenin bir adım daha ileri gitmesi sonucu, iminin amine dönüşmesi gerçekleşeceğinden verim oldukça düşüktür (Çelikkilek, 2011).



Şekil 2.18: Nitrillerin hidrojenasyonu ile imin eldesi.

2.1.3.5. Fenollerin Veya Fenol Eterlerin Nitrillerle Reaksiyonu

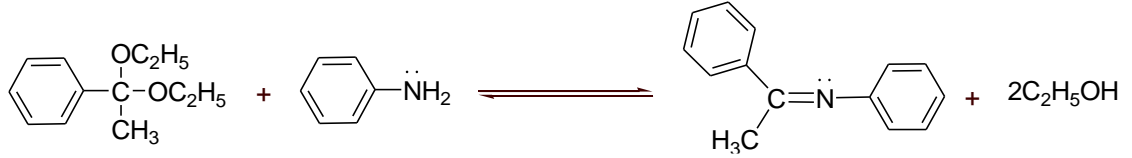
Alkil ya da aril siyanürlerin, HCl veya ZnCl₂ katalizör varlığında fenol ya da fenol eterleri ile reaksiyonlarından yüksek verimli iminler elde edilmektedir. Reaksiyon, daha çok meta konumundaki dihidroksi bileşiklerinde ya da onların mono eterlerinde yüksek verim sağlamaktadır (Çelikkilek, 2011).



Şekil 2.19: Dihidroksi bileşiklerinin nitrillerle reaksiyonundan imin oluşumu.

2.1.3.6. Diketallerin Primer Aminlerle Reaksiyonu

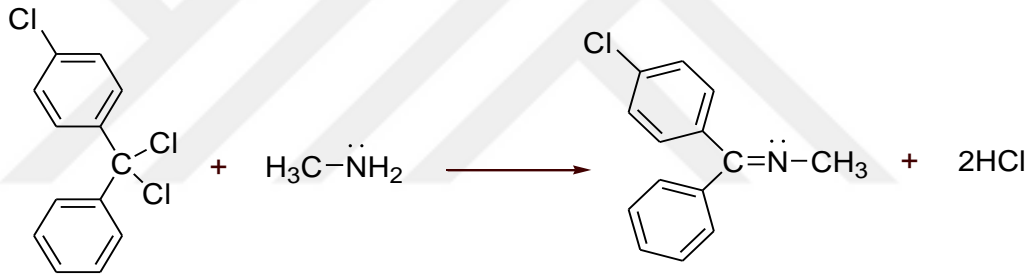
İminler, dietil ketalların primer aminlerle reflüks edilmesinden elde edilmektedirler. Bu doğrultuda aromatik aminlerle oluşan iminler, alifatik aminlerle oluşan iminlere kıyasla daha yüksek verimle sonuçlanmaktadır (Patai ve diğ. 1968).



Şekil 2.20: Dietil ketalların primer aminlerle reaksiyonundan imin oluşumu.

2.1.3.7. Geminal-dikloro Bileşiklerinin Primer Aminlerle Reaksiyonu

İminler, geminal-dikloro bileşiklerinin primer aminlerle kondensazyonundan elde edilmektedirler (Patai ve diğ. 1968).



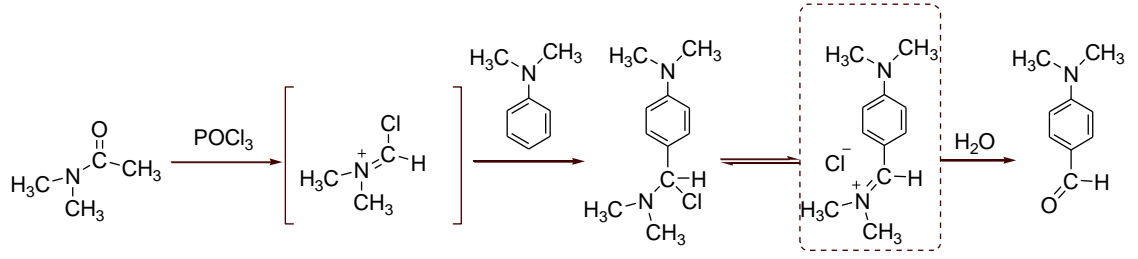
Şekil 2.21: Geminal-dikloro bileşiklerinin primer aminlerle kondensazyonu.

2.1.4. Literatürdeki Özel İmin Sentezleri

Bu özel sentezlerin tümünde ara ürün olarak imin oluştuğu görülmektedir.

2.1.4.1. Vilsmeier Haack Reaksiyonu

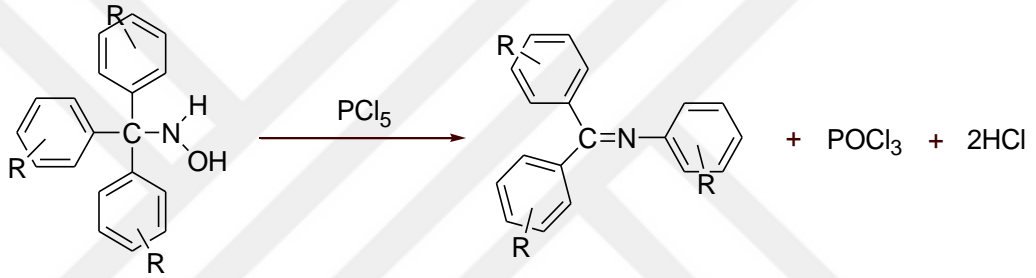
Vilsmeier Haack reaksiyonu, elektronca zengin bir aren ile bir fosforil klorürün, bir aril aldehit veya keton elde etmek için sübtitüe aminlerle verdiği kimyasal reaksiyondur. Bu doğrultuda ilk basamak, sübtitüe amin ile fosforil klorürün reaksiyonundan Vilsmeier ajanı olarak tanımlanan sübtitüe kloroiminyumun oluşumunu içerirken, ikinci basamak Vilsmeier ajanının hidroliziyle keton ya da aldehitin oluşumunu içermektedir (Vilsmeier ve diğ. 1927).



Şekil 2.22: Vilsmeier Haack reaksiyonunda ara ürün olarak imin oluşumu.

2.1.4.2. Stieglitz Reaksiyonu

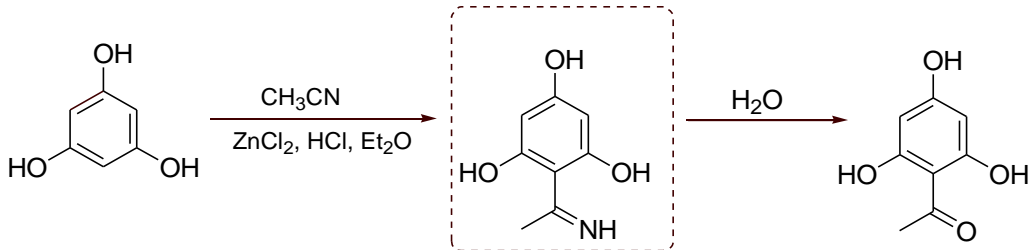
Stieglitz reaksiyonu, trihidroksilaminin PCl₅ ile reaksiyonundan triaril imin eldesini içermektedir (Stieglitz ve diğ. 1983).



Şekil 2.23: Stieglitz reaksiyonuyla triaril imin eldesi.

2.1.4.3. Hoesch Reaksiyonu

Hoesch reaksiyonu, bir nitrilin bir aril ile tepkimesinden bir aril keton eldesini içermektedir. Hoesch reaksiyonu, HCl ve Lewis asit katalizörlüğünde Friedel Crafts alkillemesinin bir türüdür.

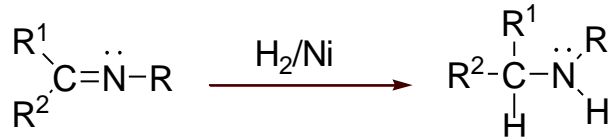


Şekil 2.24: Hoesch reaksiyonunda ara ürün olarak imin oluşumu.

2.1.5. İminlerin Genel Reaksiyonları

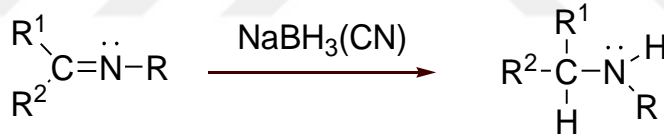
2.1.5.1. İminlerin İndirgenme Reaksiyonları

a. İminler, Ni, Pt gibi katalizörlerle, katalitik hidrojenasyona tabi tutularak sekonder aminlere indirgenmektedirler (Çelikkbilek, 2011).



Şekil 2.25: İminlerin, katalitik hidrojenasyona aminlere indirgenmesi.

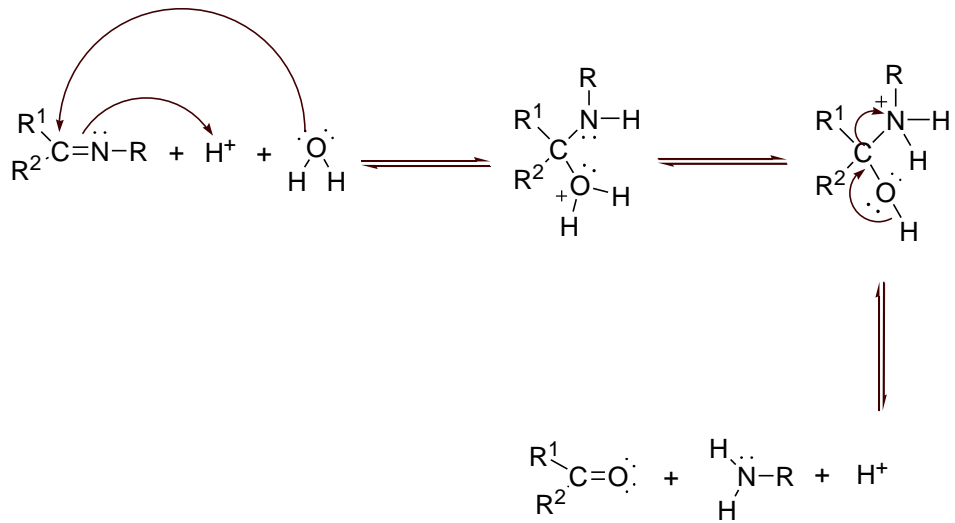
b. İminler, LiAlH₄, NaBH₄, NaBH₃CN gibi metal hidrürlerle, sekonder aminlere indirgenmektedirler. Güçlü indirgen olan LiAlH₄, diğer metal hidrürlerle karşılaştırıldığında seçiciliği azdır. Aldehitleri, ketonları, karboksilli asitleri, anhidritleri, nitrilleri, nitro bileşiklerini ve daha birçok bileşiği indirgemektedir. Ancak NaBH₄, daha az aktiftir ayrıca sadece aldehit, keton ve asit halojenürleri indirgeyen seçiciliği yüksek metal hidrürdür (March, 1972).



Şekil 2.26: İminlerin, metal hidrürlerle aminlere indirgenmesi.

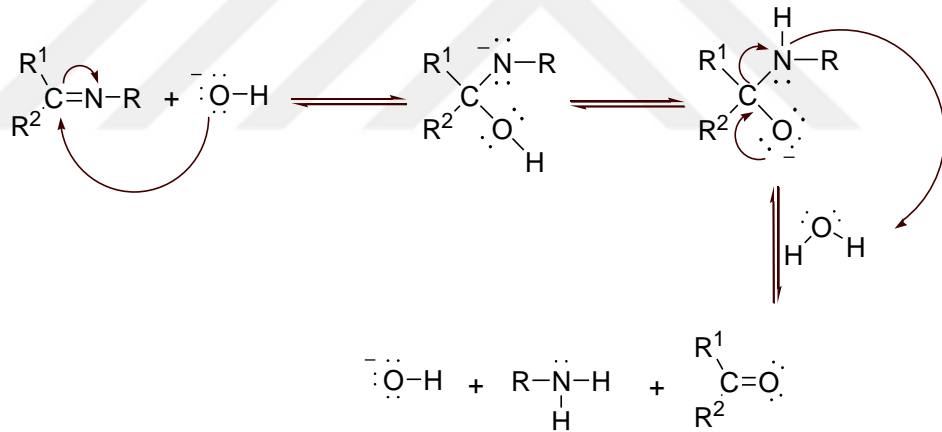
2.1.5.2. İminlerin Hidroliz Reaksiyonları

a. İminler, seyreltik sulu ortamda asidik hidrolize tabi tutulduklarında kendilerini oluşturan karbonil ve amin bileşiğine geri dönmektedirler (Kırk ve diğ. 1954).



Şekil 2.27: İminlerin, asit katalizli hidrolizi.

b. İminler, seyreltik sulu ortamda bazik hidrolize tabi tutulduklarında kendilerini oluşturan karbonil ve amin bileşiğine geri dönmektedirler (Tüzün, 1999).



Şekil 2.28: İminlerin, baz katalizli hidrolizi.

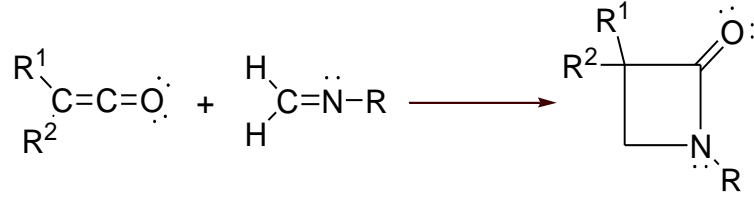
2.1.5.3. İminlerin Katılma Reaksiyonları

a. İminler, dienlerle Aza-Diels Alder reaksiyonu vererek tetrahidropiridinleri oluşturmaktadırlar (Cao ve diğ. 2016).



Şekil 2.29: İminlerin, Aza-Diels Alder reaksiyonu.

b. İminler, siklo katılma gerçekleştirerek ketenlerle, β -laktam türevlerini oluşturmaktadırlar (Sammes ve diğ. 1976).



Şekil 2.30: İminlerin, siklo katılma reaksiyonu.

2.1.5.4. İminlerin Alkollerle Reaksiyonları

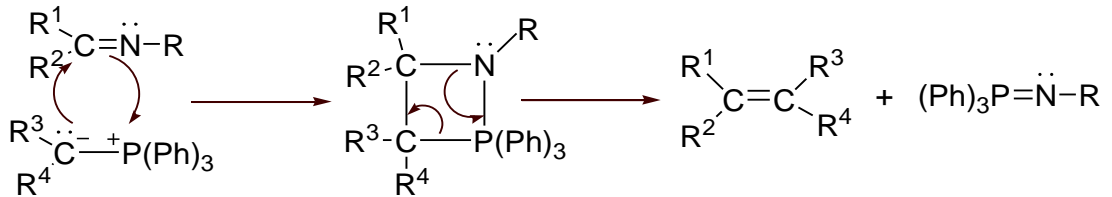
İminler, asidik ortamda kuru alkollerle reaksiyona girerek asetal türevlerini oluşturmaktadırlar (Kırk ve diğ. 1954).



Şekil 2.31: İminlerin alkollerle reaksiyonu.

2.1.5.5. İminlerin Fosforanlarla Reaksiyonları

İminler, fosforanlar ile reaksiyona girerek alkenleri oluşturmaktadırlar (March, 1972).

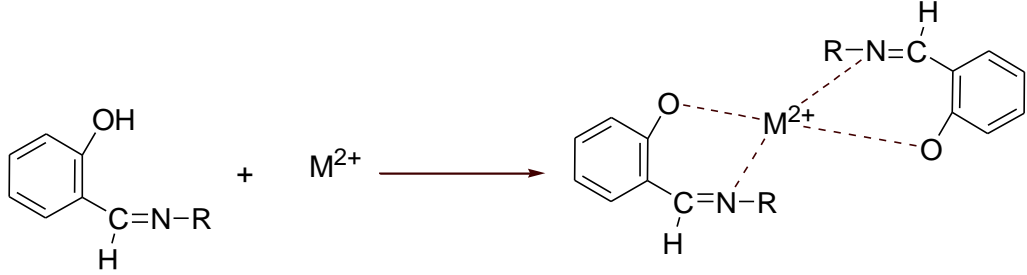


Şekil 2.32: İminlerin, fosforanlarla reaksiyonu.

2.1.5.6. İminlerin Kompleks Oluşum Reaksiyonları

İminler, azot üzerindeki elektron çifti sebebiyle donör görevi yapmaktadırlar. Bu nedenle ligant olarak birçok geçiş metali ile kararlı kordinasyon bileşiği oluşturmaktadırlar. İminlerle oluşturulan kompleksler, yüksek kararlılık göstermektedir. Bu kararlılık iki etkiye bağlıdır. Birincisi azot atomunun da bulunduğu azometin grubunun hem δ donör hem de π donör-akseptör fonksiyonu göstermesi, ikincisi molekülde hidrojen atomunun

kolay uzaklaştırılabildiği azometin bağına yakın donör görevi üstlenecek bir grubun bulunmasıyla beşli ya da altılı kararlı şelatların oluşmasıdır.



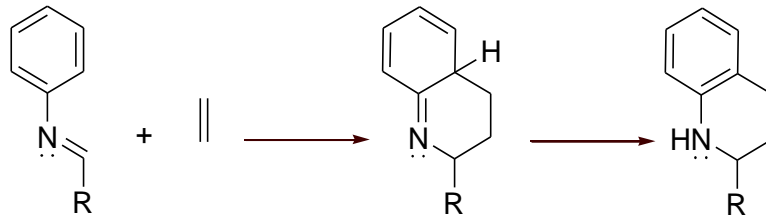
Şekil 2.33: İminlerin, metallerle kompleks oluşum reaksiyonu.

İminlerin birçok kullanım alanı olmasına rağmen en önemli özellikleri biyolojik sistemdeki aktiviteleridir. Bu aktiviteye sahip olmaları metal iyonlarıyla oluşturdukları yüksek kararlılığa sahip şelatlarından ileri gelmektedir. Bu nedenle geniş farmakolojik aktiviteye sahiptirler (Smith, 1965).

2.1.6. Literatürdeki Özel İmin Reaksiyonları

2.1.6.1. Povarov Reaksiyonu

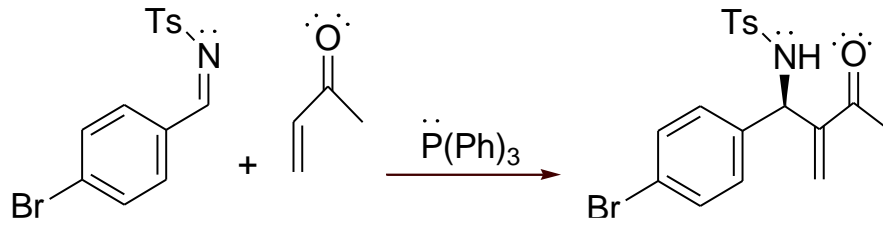
Povarov reaksiyonu, alkenlerin iminlerle siklo katılması sonucu meydana gelen amin eldesini içermektedir (Povarov ve diğ. 1963).



Şekil 2.34: Povarov reaksiyonu.

2.1.6.2. Aza Baylis Hillman Reaksiyonu

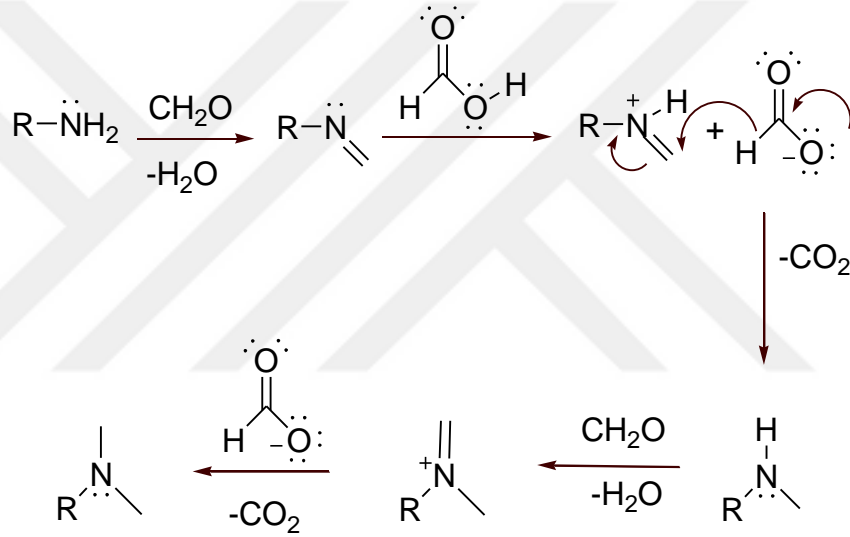
Aza Baylis Hillman reaksiyonu, bir nükleofil varlığında, genellikle α,β -doymamış karbonil bileşiklerinin iminlerle reaksiyonundan meydana gelen allilik amin oluşumunu içermektedir (Matsui ve diğ. 1965).



Şekil 2.35: Aza Baylis Hillman reaksiyonu.

2.1.6.3. Eschweiler Clarke Reaksiyonu

Eschweiler Clarke reaksiyonu, formaldehit ve formik asitin fazlasının kullanılarak primer ve sekonder aminlerin metillenmesini içermektedir (Eschweiler ve diğ. 1905).



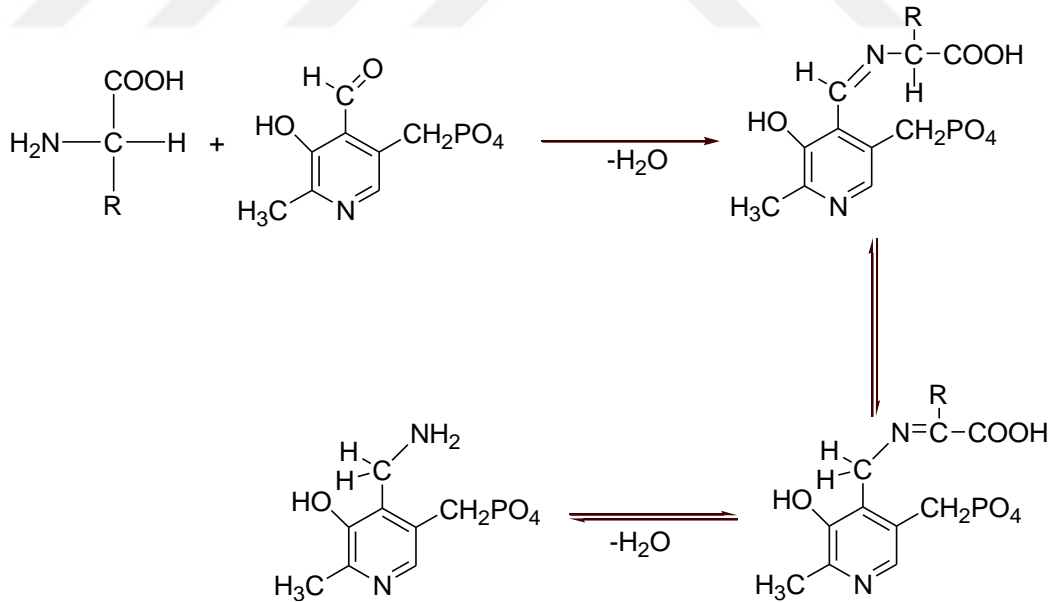
Şekil 2.36: Eschweiler Clarke reaksiyonu.

2.1.7. İminlerin Biyolojik Aktiviteleri

İminler, çeşitli biyolojik aktivitelerinden dolayı kimyanın birçok alanı ve biyokimya açısından büyük önem taşımaktadır. Birçok imin bileşiği ve bunların metallerle oluşturduğu kordinasyon bileşikleri anti-tümör, anti-mikrobiyal ve anti-kanser etkisine sahiptirler. Gösterdikleri geniş biyolojik aktive nedeniyle birçok farklı donör gruplu iminler sentezlenmiş olup bunların farklı metallerle koordinasyon bileşikleri elde edilmiştir (Gabarik ve diğ. 1993).

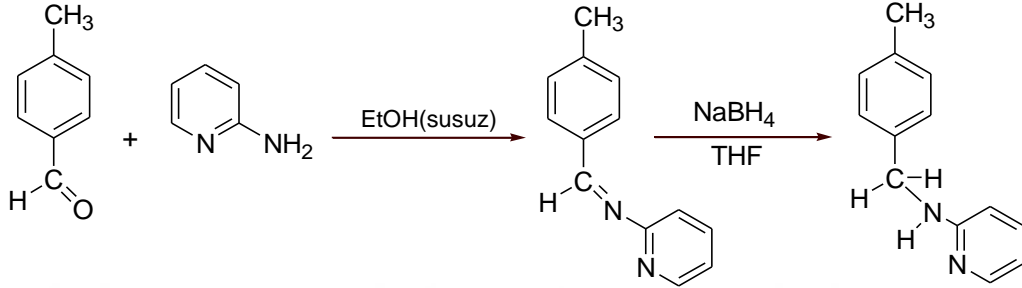
Biyokimyasal tepkimelerde iminler, birçok enzimde bulunan amino gruplarına karbonil gruplarının bağlanmasını sağlayan ara bileşiklerdir. Bu doğrultuda iminlerin en önemli biyolojik aktivitelerinden biri aminoasit biosentezlerinin de ara maddeler olarak görev almasından ileri gelmektedir. Besinlerin yeterli amino asit içermediği durumlarda organizma, ihtiyaç duyduğu amino asiti, ihtiyaç fazlası bir amino asitin transaminasyonu ile elde etmektedir. Bu işlem, amino asidin amino grubunun keto-aside taşınmasını içermektedir. Bu taşınmada birçok imin bileşiğinin görev aldığı belirlenmiştir (Fessenden & Fessenden, 1992).

Bu duruma örnek olarak, pridoksalfosfat'ın pridoksalamin'e dönüşümü gösterilebilir. İlk olarak pridoksal, fosfat ile pridoksal fosfatı oluşturur daha sonra pridoksal fosfatın aldehit grubu ile enzime bağlı amino asit arasında bir kondensasyon gerçekleşerek imin bağı oluşturur. Diğer yandan fosfat grubu da enzimin farklı bir bölümüne bağlanır. Böyle bir enzim sistemine, farklı bir amino asitin imin bağına nükleofilik atağı sonucu bağ açılır ve kendisi bağlanır. Bu şekilde oluşan yeni imin bağı hidroliz olarak pridoksal amini oluşturur (Tekman ve diğ. 1994).



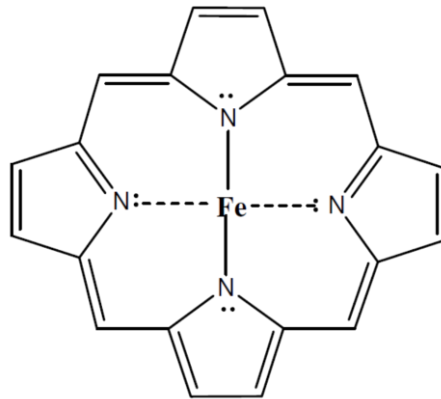
Şekil 2.37: Pridoksal fosfatın pridoksalamin'e dönüşümü.

Antimikrobiyal etkiye sahip iminlere, heteroaril bileşikleri ve bunların iminleri örnek olarak gösterilebilir. İminlerin, NaBH_4 gibi metal hidrürlerle indirgenmesi sonucu oluşan azoller ve heteroaril bileşikleri, patojen bakterilerine karşı kullanılmaktadırlar (Miessler ve diğ. 1994).



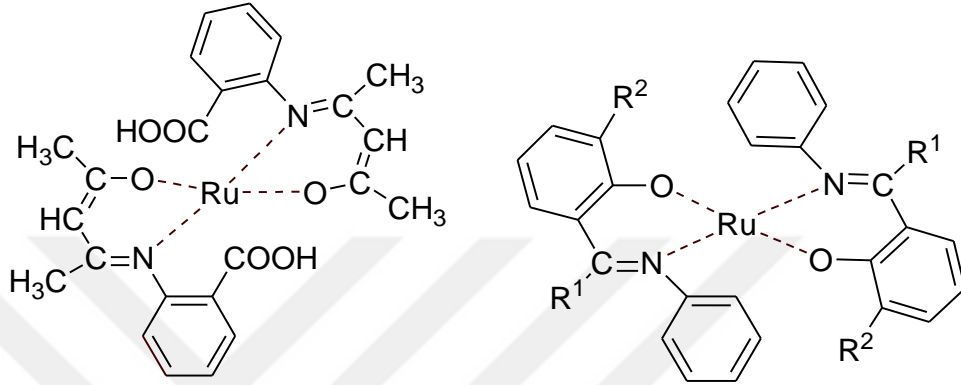
Şekil 2.38: Antimikrobiyal imin sentezi.

İminlerin geçiş metalleriyle oluşturduğu kararlı koordinasyon bileşikleri, makrosiklik kimyasının temelini oluşturmuştur. Bitkilere yeşil renk veren klorofil, kana kırmızı renk veren hem ve safra boyar maddesi olan bilirubin, kromoforu imin bileşikleridir. Alkilenmiş pirol halkası içeren bu bileşiklerin geneli on altı üyeli düzlemsel halkalı yapı içerir. Tüm halka sisteminin aromatik olduğu bu yapı porfin çekirdeği olarak bilinmektedir. Porfirin halkasının oluşturduğu şelatlar, düzlemseldir ve rezonansdan dolayı yüksek kararlılık gösterir (Clayden ve diğ. 2001).



Şekil 2.39: Porfirin halkasının oluşturduğu şelat.

İminlerle oluşturulan kordinasyon bileşiklerinin anti-tümör, anti-bakteriyel ve anti-mikrobiyal etkilerinin yanında redoks katalizör etkisi de büyük önem taşımaktadır. Bu durum imin komplekslerinin simetrik olmamasından ileri gelmektedir. Örnek olarak şekil 2.40'deki iminlerle oluşturulan rutenyum (II) kompleksleri anti-mikrobiyal ve katalitik etkiye sahip olduğu belirlenmiştir (Jayabalakrishnan ve diğ. 2002).



Şekil 2.40: Rutenyum (II) ile oluşturulan kompleksler.

2.2 ÇALIŞMADA UYGULANAN İMİN SENTEZ YÖNTEMİ

Tez çalışmasında, sentezlenmesi hedeflenen γ - ve δ -ketimin esterler ile 12, 14, 16 karbon zincir uzunluğundaki ketimin bileşiklerinin en iyi verimle eldesi için birçok yöntem denenmiştir. Literatür araştırmalarına göre en iyi sonucun $TiCl_4$ ve Trietilamin (Et_3N) varlığında alındığı tespit edilmiştir (Xue ve diğ. 2012).

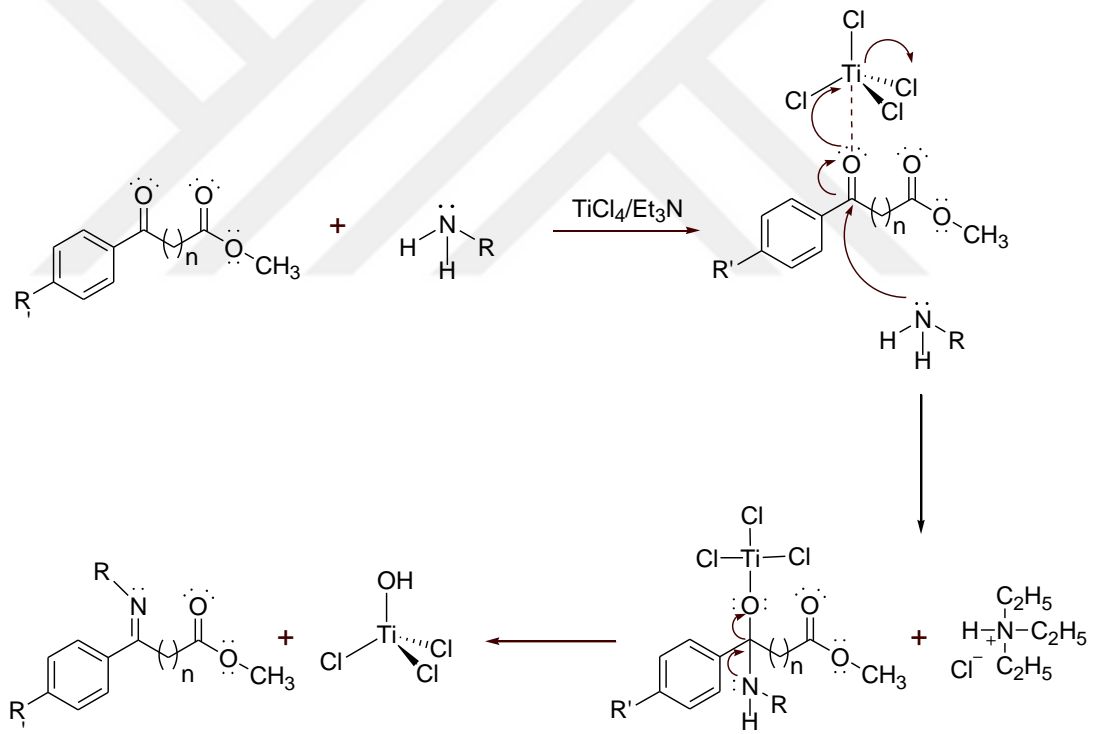
Karbonil bileşiklerinin sekonder aminlerle yaptığı kondensasyon reaksiyonları sırasında su çıkışı olduğundan reaksiyon geri dönmektedir. Bunu engellemek ve reaksiyon verimini yüksek tutmak için ortamdaki suyun uzaklaştırılması ve ortam pH değerinin 3-4 civarında olması gerekmektedir.

Bu çalışmada seçilen sentez yönteminde kullanılan $TiCl_4$, bir Lewis asit katalizörü olup reaksiyon sırasında hem nükleofilin saldırısını katalizler hem de ortamdaki suyun uzaklaştırılmasını sağlar. Ancak suyun $TiCl_4$ aracılığıyla uzaklaştırılması sırasında ortamda HCl çıkışı gözlenir. Bu durum amin bileşiğinin protonlanmasına ve derişiminin azalmasına neden olur.

Bunu önlemek için ortama Et₃N katılmaktadır. Trietilamin, ortamdaki HCl'i tutarak tuz oluşturur. Böylece pH dengesi korunur ve yüksek verimle imin sentezi gerçekleşir.

Literatür verilerine göre belirlenen (Xue ve diğ. 2012; Malkov ve diğ. 2009), keto ester veya keton/ amin/ TiCl₄/ Et₃N mol oranları kullanıldığında reaksiyon süresi uzun tutulsa bile ortamda hala reaksiyona girmemiş başlangıç maddelerinin olduğu belirlenmiştir. Bunun üzerine yüksek verimle imin sentezi için mol oranları ve reaksiyon süreleri değiştirilerek birçok deneme yapılmış ve literatürden farklı en iyi sonucun alındığı reaksiyon şartları tespit edilmiştir.

γ - ve δ - Ketimin ester bileşiklerinin sentez reaksiyonu için ön görülen mekanizma şekil 2.41'de verilmektedir.



n: 2,3

R' : H, Cl, CH₃, OCH₃

R: -C₄H₉, -C₆H₄-OCH₃

Şekil 2.41: γ - ve δ -Ketimin esterlerin sentez reaksiyonu için ön görülen mekanizma.

Ketimin bileşiklerinin sentez reaksiyonu için ön görülen mekanizmada benzer şeklindedir (Şekil 2.41).

3. MALZEME VE YÖNTEM

3.1. MALZEMELER

Tablo 3.1: Kullanılan kimyasal malzemeler.

MADDE ADI	FİRMA ADI
Süksinik Asit Mono Metil Ester	Acros Organik
Glutarik Asit	Acros Organik
Palmitik Asit	Teknik
Miristik Asit	Teknik
Laurik Asit	Acros Organik
Hidroklorik Asit	Merck
Sülfürik Asit	Merck
Sodyum Hidroksit	Merck
Sodyum Bikarbonat	Merck
Sodyum Sülfat	Merck
Sodyum klorür	Merck
Kalsiyum Klorür	Merck
Tiyonil Klorür	Merck
Alüminyum Klorür	Merck
Titanyum tetraklorür	Merck

Tablo 3.1 (devamı): Kullanılan kimyasal malzemeler.

<i>p</i> -Anisidin	Merck
<i>n</i> -Butilamin	Acros Organik
Benzen	Merck
Klorbenzen	Merck
Anisol	Merck
Metanol	Merck
Diklormetan	Teknik
Dietil eter	Merck
Hekzan	Teknik
Etil Asetat	Teknik
Trietilamin	Merck
Silika Jel 60 (0.040-0.063 mm)	Merck
Silika Jel 60 (0.063-0.200 mm)	Merck
TLC Silika Jel 60 F ₂₅₄ (20x20)	Merck

Tablo 3.2: Kullanılan cihazlar ve yardımcı gereçler.

CİHAZ ADI	KULLANIM ALANI
UV Lamba	İnce tabaka kartları üzerindeki noktaların görünür hale getirilmesinde faydalandı.
Heidolph Döner Buharlaştırıcı Sistemi	Ürünlerin elde edilmesi ve kristallendirme işlemleri sırasında çözücülerin geri kazanılmasında kullanıldı.
Buchi Melting Point B-540 Erime Noktası Cihazı	Elde edilen maddelerin erime noktalarının tayininde İ.Ü. Kimya Bölümü Organik Kimya Laboratuvarı'ndaki bu cihaz kullanılmıştır.
Bruker Vertex 70 FT-IR spektrofotometresi	Sentezlenen bileşiklerin Fourier Transform Infrared (FT-IR) spektrumları İ.Ü. Kimya Bölümü Organik Kimya Laboratuvarı'nda bulunan bu cihazdan alınmıştır.
Bruker 500 MHz Gemini (¹H-NMR) ve Varian 125 MHz Gemini (¹³C-NMR) spektrofotometresi	Nükleer magnetik rezonans (¹ H-NMR ve ¹³ C-NMR) spektrumları, maddelerin kloroform-D (CDCl ₃) tetrametilsilan (TMS) standardı kullanılarak alındı. Bahsi geçen analizler İ.Ü. İleri Analizler Laboratuvarı'nda yaptırılmıştır.
GC-MS, Shimadzu QP2010Plus	Sentezlenen bileşiklerin kütle (MS) spektrumları İ.Ü. Kimya Bölümü Organik Kimya Laboratuvarı'nda bulunan bu cihazdan alınmıştır.
Merck, 60F254 Silika Jel Tabaka	İnce tabaka kromatografisinde (TLC) kullanıldı.

3.2. BAŞLANGIÇ MADDELERİN SENTEZİ

γ -ve δ -Ketimin ester ile 12, 14, 16 karbon zincir uzunluğundaki ketimin bileşiklerinin sentezinde başlangıç maddesi olarak kullanılan keto ester ve ketonlar Friedel Crafts açılme yöntemine göre sentezlenmişlerdir.

γ -Keto ester bileşiklerinin sentezi için önce piyasadan satın alınan süksinik asit mono metil ester SOCl_2 ile mono klorlanmış daha sonra toluen, anisol ve klorbenzen ile AlCl_3 varlığında Friedel Crafts açılme reaksiyonuna tabi tutulmuştur.

δ -Keto ester bileşiklerinin sentezinde ise ilk aşama, glutarik asit mono metil ester oluşumunu içermektedir. İkinci aşamada, glutarik asit mono metil esterinin SOCl_2 ile klorlanması gerçekleşmektedir. Son aşamada ise klorlanan glutarik asit mono metil ester mono klorür, Friedel Crafts açılme reaksiyonuyla AlCl_3 varlığında toluen, anisol ve klor benzen ile reaksiyona sokulur. δ -Keto esterlerden 5-okso-5-fenil pentonik asit metil ester ise, 5-okso-5-fenil pentonik asitin esterleşme reaktifi ile esterleşmesi sonucu elde edilmiştir.

12, 14, 16 uzun karbon zincirli ketimin bileşiklerinin sentezinde başlangıç maddesi olarak kullanılan 12, 14 ve 16 karbon zincirli aromatik ketonlar, iki aşamada sentezlenmişlerdir. İlk aşama laurik asit, miristik asit ve palmitik asit'in SOCl_2 ile klorlanmasını içermektedir. İkinci aşamada ise klorlanan laurik asit klorür, miristik asit klorür ve palmitik asit klorür, AlCl_3 varlığında benzen ile Friedel Crafts açılme reaksiyonuna tabi tutulmaktadır.

3.2.1. 5-Okso-5-fenil-pentanoik asit metil esterin Esterleşme Reaktifi İle Sentezi

- 1 g 5-Okso-5-fenil pentanoik asit
- 60 mL Esterleşme reaktifi (1 hacim benzen + 3 hacim mutlak metanol + 2 mL der. H₂SO₄)

Yukarıda miktarları verilen maddeler 500 mL'lik yuvarlak dipli balona konur ve CaCl₂ tüpü takılmış geri soğutucu altında 3 saat reflüks edilir. Reaksiyon tamamlandıktan sonra ayırma hunisine alınır. Üzerine 100 mL destile su eklenerek eter ile (3 kez) ekstrakte edilir. Organik faz nötralleşene kadar destile su ile (3-4 kez) yıkanır. Ekstrakte işlemi sonunda Na₂SO₄ ile kurutulur, çözücüsü evaporatörde uçurulur.

Bu yöntemle elde edilen 5-okso-5-fenil pentanoik asit metil ester saf ürün üzerinden %100 verimle elde edilmiştir.



Şekil 3.1: δ-keto esterin esterleşme reaktifi ile sentez reaksiyonu.

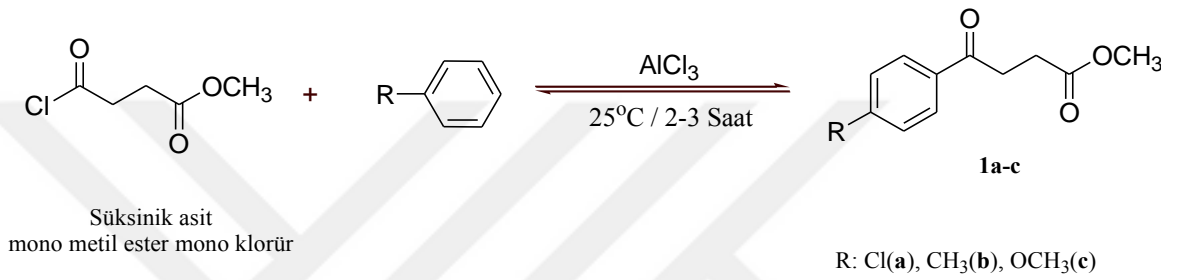
3.2.2. γ- ve δ-Keto Esterlerin Friedel Crafts Açılma Reaksiyonu İle Sentezi [Maekawa, 2003]

- 0,024 mol AlCl₃
- 0,012 mol Süksinik asit mono metil ester mono klorür veya glutarik asit mono metil ester mono klorür
- 0,047 mol Klorbenzen veya (anisol, toluen)

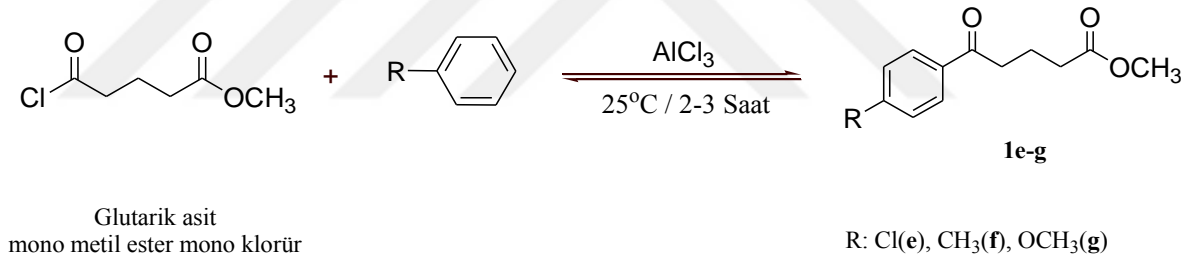
İki boyunlu yuvarlak dipli şilifli bir balona alüminyum klorür konur. Balona CaCl₂ tüpü takılı geri soğutucu ve damlatma hunisi bağlanır. Asit klorür damlatma hunisinden yavaş yavaş ilave edilir. Bu sırada balon buz banyosuyla 0 °C'ye kadar soğutulur. Sentezlenecek keto estere göre klorbenzen, anisol veya toluen yavaş bir şekilde ilave edilir. Tüm bu işlemler sonrası reaksiyon 2-3 saat oda sıcaklığında karıştırılır. Tamamlanan reaksiyona 15 mL 1N HCl damla damla ilave edilir.

Reaksiyon 5 dakika karıştırıldıktan sonra etil asetat ile (2 kez) ekstrakte edilir. Organik faz, nötral olana kadar destile su ile yıkanır daha sonra NaSO₄ ile kurutulur, çözücüsü evaporatörde uzaklaştırılır.

Friedel Crafts açılme yöntemine göre elde edilen keto ester bileşikleri kolon kromatografisi ile saflaştırılmıştır. Saflaştırma işleminde dolgu maddesi olarak silika jel (0,063-0,200 mm), yürütücü faz olarak da Hekzan-Etil asetat (7:3) kullanılmıştır. γ - ve δ -Keto esterler bu yöntemle saf ürün üzerinden ortalama %70-80 verimle elde edilmiştir.



Şekil 3.2: γ -Keto esterlerin genel sentez reaksiyonu.



Şekil 3.3: δ -Keto esterlerin genel sentez reaksiyonu.

3.2.2.1. γ - ve δ -Keto Esterlerin Sentezi İçin Gerekli Başlangıç Maddelerin Sentezi

Glutarik Asit Mono Metil Esterin Hazırlanması [Vogel ve diğ. 1961]

- 1 mol Glutarik Asit
- 40 mL Mutlak metanol
- 12,5 mL Derişik HCl

Yukarıda miktarları verilen maddeler 500 mL'lik yuvarlak dipli balona konulur ve CaCl₂ tüpü takılmış geri soğutucu altında 8 saat reflüks edilir. Reaksiyon sonunda ortamda bulunan metanol ve reaksiyon sonucu oluşan su destilasyonla uzaklaştırılır.

Destilasyon sonucu reaksiyona girmemiş glutarik asit, reaksiyon yan ürün olan glutarik asit dimetil ester ve glutarik asit fraksiyonlu vakum destilasyonu ile saflaştırılır.

Bu yöntemle glutarik asit mono metil ester saf ürün üzerinden %40 verimle elde edilmiştir.



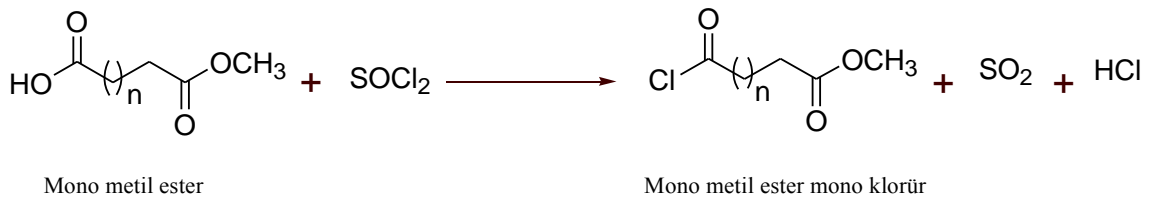
Şekil 3.4: Glutarik asit mono metil esterinin sentez reaksiyonu.

Süksinik Asit Ve Glutarik Asit Mono Metil Ester Mono Klorürlerin Hazırlanması
[Vogel ve diğ. 1961]

- 1 mol Süksinik asit mono metil ester veya glutarik asit mono metil ester
- 1,2 mol Tiyonil klorür

Claisen balonuna CaCl_2 tüpü takılmış geri soğutucu yerleştirilir. Balona mono metil ester alınır ve üzerine yavaş yavaş SOCl_2 ilave edilir. Karışım 40°C 'de su banyosunda 1 saat ısıtılır ve 1 gece bekletilir. Reaksiyon tamamlandıktan sonra geri soğutucu çıkarılır ve balona adaptör takılarak tiyonil klorürün fazlası su trombu yardımıyla uzaklaştırılır. Geri kalan kısım vakum destilasyonuyla saflaştırılır.

Bu yönteme göre elde edilen mono metil ester mono klorürler % 90-95 verimle elde edilmiştir.



n: 1, 2

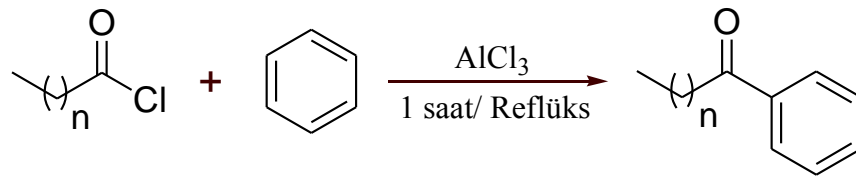
Şekil 3.5: Mono metil ester mono klorürün genel sentez reaksiyonu.

3.2.3. Uzun Karbon Zincirli Aromatik Ketonların Friedel Crafts Açılleme Reaksiyonu İle Sentezi [Breusch ve diğ. 1965]

- 0,019 mol $AlCl_3$
- 0,019 mol Laurik asit klorür, miristik asit klorür, palmitik asit klorür
- 0,056 mol Benzen

250 mL'lik bir balona ikili adaptör takılmış geri soğutucu yerleştirilir. Bu adaptöre ise gaz çıkış borusu ve damlatma hunisi yerleştirilir. Daha sonra gaz çıkış borusu içi suyla dolu bir behere ters daldırılmış bir huninin boynuna bağlanır. Balona $AlCl_3$ ve kuru benzen konur ve karışım buz banyosunda $0^\circ C$ 'ye soğutulur. Soğutma işlemi sonrası damlatma hunisine asit klorür konur ve 10 dakika içinde damlatılır. Damlatmanın tamamlanmasıyla balon su banyosunda gaz çıkışı olmayana kadar (1 saat) reflüks edilir. Reaksiyon tamamlandığında karışım, 15 mL destile su bulunan behere eklenir. Ham ürün yağ halinde ayrılır. Katı halde kalıntı olduğu durumda bir miktar sey. HCl eklenir. Ayırma hunisine alınarak organik faz ayrılır. Organik faz ilk olarak sey. NaOH ile ekstrakte edilir daha sonra destile su ile (2-3 kez) yıkanır. Na_2SO_4 ile kurutulur, çözücüsü evaporatörde uzaklaştırılır.

Bu yöntemle göre sentezlenen 12, 14, 16 karbon zincir uzunluğundaki aromatik ketonlar heksanda kristallendirilerek saflaştırılmıştır. Saf ürün üzerinden %80 verim elde edilmiştir.



Şekil 3.6: Uzun karbon zincirli aromatik ketonların genel sentez reaksiyonu.

3.2.3.1. Uzun Karbon Zincirli Aromatik Ketonların Sentezi İçin Gerekli Başlangıç Maddelerin Hazırlanması

Asit Klorürlerin Hazırlanması [Vogel ve diğ. 1961]

- 1 mol Laurik asit, miristik asit, palmitik asit
- 1,2 mol Tiyonil klorür

Claisen balonuna CaCl₂ tüpü takılmış geri soğutucu yerleştirilir. Balona yağ asidi konur ve üzerine yavaş yavaş SOCl₂ ilave edilir. Karışım 40°C'de su banyosunda 1 saat ısıtılır ve 1 gece bekletilir. Reaksiyon tamamlandıktan sonra geri soğutucu çıkarılır ve balona adaptör takılarak tiyonil klorürün fazlası su trombu yardımıyla uzaklaştırılır. Geri kalan kısım vakum destilasyonu ile saflaştırılır.

Bu yöntemle göre elde edilen asit klorürler % 90-95 verimle elde edilmiştir.



Şekil 3.7: Uzun karbon zincirli asit klorürlerin genel sentez reaksiyonu.

3.3. KETİMİN ESTER VE KETİMİN BİLEŞİKLERİNİN SENTEZİ

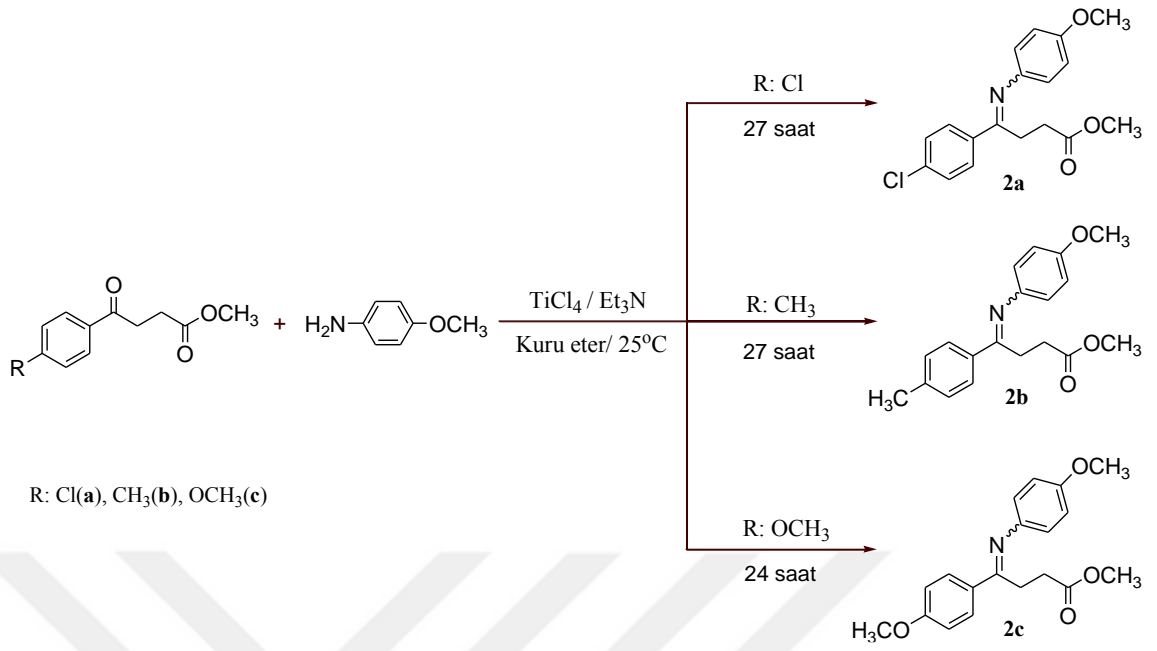
γ-ve δ-Ketimin esterler ve 12, 14, 16 karbon zincir uzunluğundaki ketimin bileşikleri, başlangıç maddesi olarak seçilen uygun γ- ve δ-keto ester ve ketonların azot atmosferinde TiCl₄ ve Et₃N varlığında iki farklı amin bileşiği (*p*-anisidin ve *n*-butilamin) ile reaksiyonundan sentezlenmiştir.

3.3.1. *p*-Anisidin İle Elde Edilen γ - Ve δ -Ketimin Ester Bileşiklerinin Sentezi [Xue ve diğ. 2012]

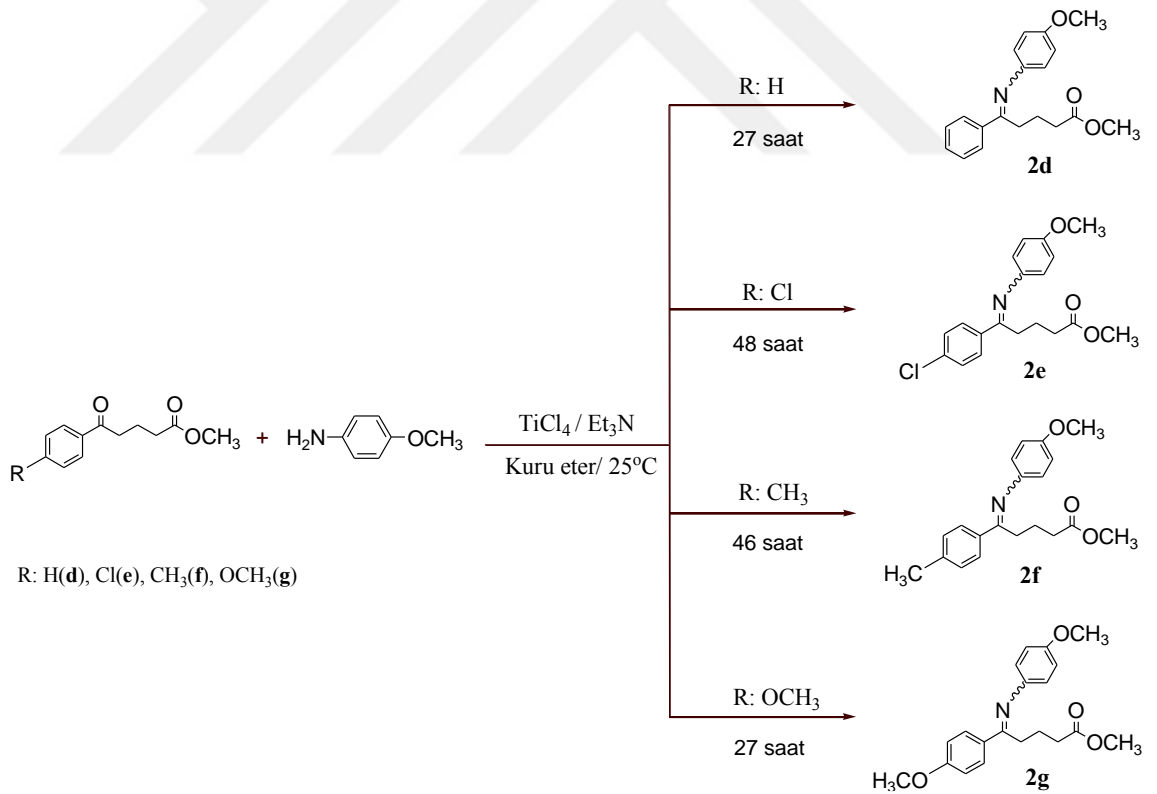
- 10 mmol γ - ve δ -Keto ester
- 30 mmol *p*-Anisidin
- 10 mmol TiCl₄
- 40 mmol Et₃N
- 60 ml Kuru eter

Tek boyunlu yuvarlak dipli bir balona keto ester ve amin kuru eterde çözünür. Reaksiyon azot atmosferinde buz banyosunda -15°C'ye kadar soğutulur. Soğutulan karışıma Et₃N yavaş yavaş eklenir. Daha sonra TiCl₄ 10 dakika içinde yavaş yavaş ilave edilir. Reaksiyon oda sıcaklığında 24-48 saat karıştırılır. Tamamlanan reaksiyona doymuş NaHCO₃ (15 mL) yavaş bir şekilde eklenir. Karışım 15 dakika karıştıktan sonra süzülür. Çökelti eter ile yıkanır. Süzüntü eter ile (2 kez) ekstrakte edilir. Organik faz doymuş NaCl ile (3 kez) yıkanır, Na₂SO₄ ile kurutulur. Çözücüsü evaporatörde uzaklaştırılır.

Bu yöntemle elde edilen γ - ve δ -ketimin ester bileşikleri kolon kromatografisi ile saflaştırılmıştır. Dolgu maddesi olarak kullanılan silika jel (0,063-0,040 mm) % 10 Et₃N içeren yürütücü faz ile bir gece bekletilmiştir. Her bileşik için farklı yürütücü faz karışımları kullanılmıştır. Karışım oranları Tablo 3.3'de verilmiştir. Saf ürün üzerinden ortalama %50-80 verim elde edilmiştir.



Şekil 3.8: *p*-Anisidin ile elde edilen γ -ketimin esterlerin sentez reaksiyonu.



Şekil 3.9: *p*-Anisidin ile elde edilen δ -ketimin esterlerin sentez reaksiyonu.

Tablo 3.3: γ - ve δ -Ketimin esterlerin yürütücü ve durgun fazları.

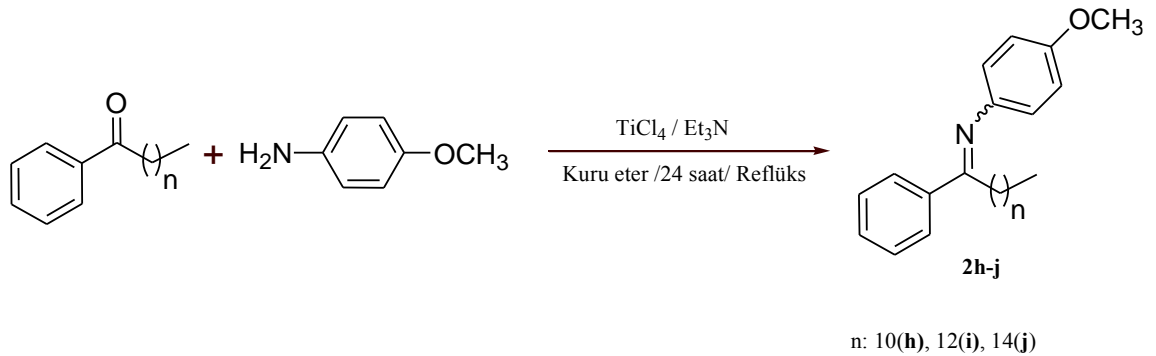
YÜRÜTÜCÜ FAZLAR	DURGUN FAZLAR	Bileşikler
Hekzan (15 mL) %10 Et ₃ N	Flaş Silika [Hekzan (15 mL) %10 Et ₃ N]	2a
Hekzan- Etil asetat (20:1) %10 Et ₃ N	Flaş Silika [Hekzan- Etil asetat (20:1) %10 Et ₃ N]	2b
Hekzan- Etil asetat (10:6) %10 Et ₃ N	Flaş Silika [Hekzan- Etil asetat (10:6) %10 Et ₃ N]	2c
Hekzan- Etil asetat (10:1) %10 Et ₃ N	Flaş Silika [Hekzan- Etil asetat (10:1) %10 Et ₃ N]	2d
Hekzan- Etil asetat (18:1) %10 Et ₃ N	Flaş Silika [Hekzan- Etil asetat (18:1) %10 Et ₃ N]	2e
Hekzan (15 mL) %10 Et ₃ N	Flaş Silika [Hekzan (15 mL) %10 Et ₃ N]	2f
Hekzan- Etil asetat (7:3) %10 Et ₃ N	Flaş Silika [Hekzan- Etil asetat (7:3) %10 Et ₃ N]	2g

3.3.2. *p*-Anisidin İle Elde Edilen Uzun Karbon Zincirli Aromatik Ketimin Bileşiklerinin Sentezi [Malkov ve diğ. 2009]

- 10 mmol Uzun karbon zincirli aromatik keton
- 30 mmol *p*-Anisidin
- 10 mmol 1 M TiCl₄ (9 mL CH₂Cl₂ içinde)
- 40 mmol Et₃N
- 60 ml Kuru eter

İki boyunlu yuvarlak dipli bir balonda keton ve amin kuru eterde çözünür. Balona geri soğutucu yerleştirilir. Reaksiyon azot atmosferinde buz banyosunda -15°C'ye kadar soğutulur. Soğutulan karışıma Et₃N yavaş yavaş eklenir. Daha sonra TiCl₄'ün kuru diklormetan (9 mL) çözeltisi 10 dakika içinde yavaş yavaş ilave edilir. Reaksiyon 24 saat reflüks edilir. Tamamlanan reaksiyona doymuş NaHCO₃ (15 mL) yavaş bir şekilde eklenir. Karışım 15 dakika karıştıktan sonra süzülür. Çökelti eter ile yıkanır. Süzüntü eter ile (2 kez) ekstrakte edilir. Organik faz doymuş NaCl ile (3 kez) yıkanır, Na₂SO₄ ile kurutulur. Çözücüsü evaporatörde uzaklaştırılır.

Bu yöntemle elde edilen 12, 14, 16 karbon zincir uzunluğundaki ketimin bileşikleri kolon kromatografisi ile saflaştırılmıştır. Dolgu maddesi olarak kullanılan silika jel (0,063-0,040 mm) % 10 Et₃N içeren yürütücü faz ile bir gece bekletilmiştir. Her bileşik için farklı yürütücü faz karışımları kullanılmıştır. Karışım oranları Tablo 3.4'de verilmiştir. Saf ürün üzerinden ortalama %65-85 verim elde edilmiştir.



Şekil 3.10: *p*-Anisidin ile elde edilen ketimin bileşiklerinin genel sentez reaksiyonu.

Tablo 3.4: Uzun karbon zincirli ketimin bileşikleri için yürütücü ve durgun fazlar.

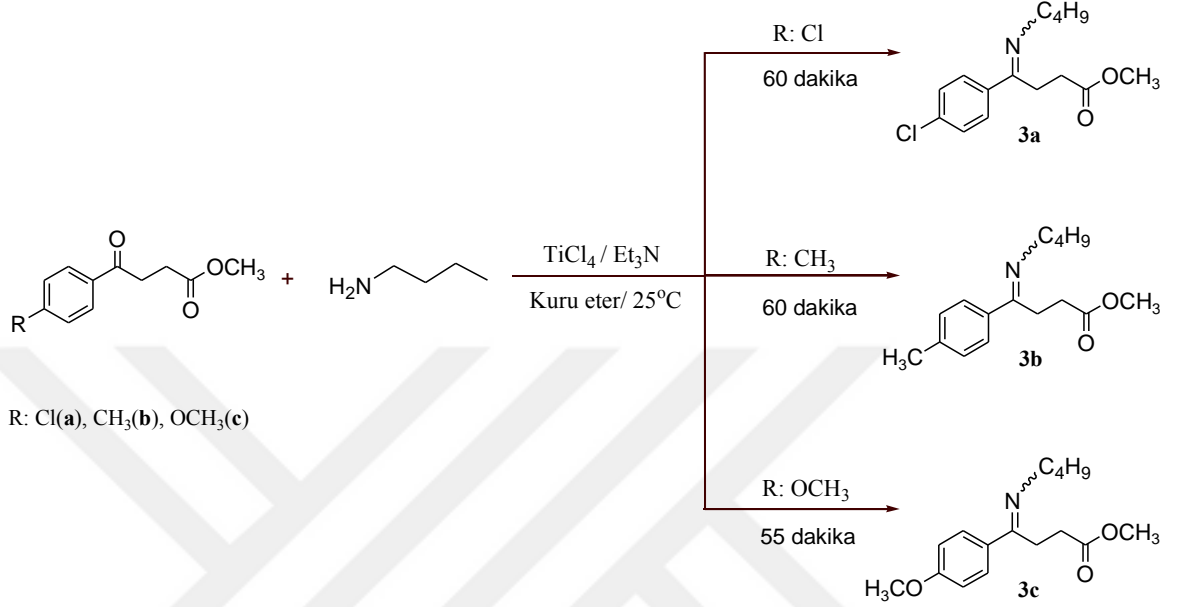
YÜRÜTÜCÜ FAZLAR	DURGUN FAZLAR	Bileşikler
Hekzan (15 mL) % 10 Et ₃ N	Flaş Silika [Hekzan (15 mL) % 10 Et ₃ N]	2h
Hekzan (10 mL) % 10 Et ₃ N	Flaş Silika [Hekzan (10 mL) % 10 Et ₃ N]	2i
Hekzan (7 mL) % 10 Et ₃ N	Flaş Silika [Hekzan (7 mL) % 10 Et ₃ N]	2j

3.3.3. *n*-Butilamin İle Elde Edilen γ - Ve δ -Ketimin Ester Bileşiklerinin Sentezi [Xue ve diğ. 2002]

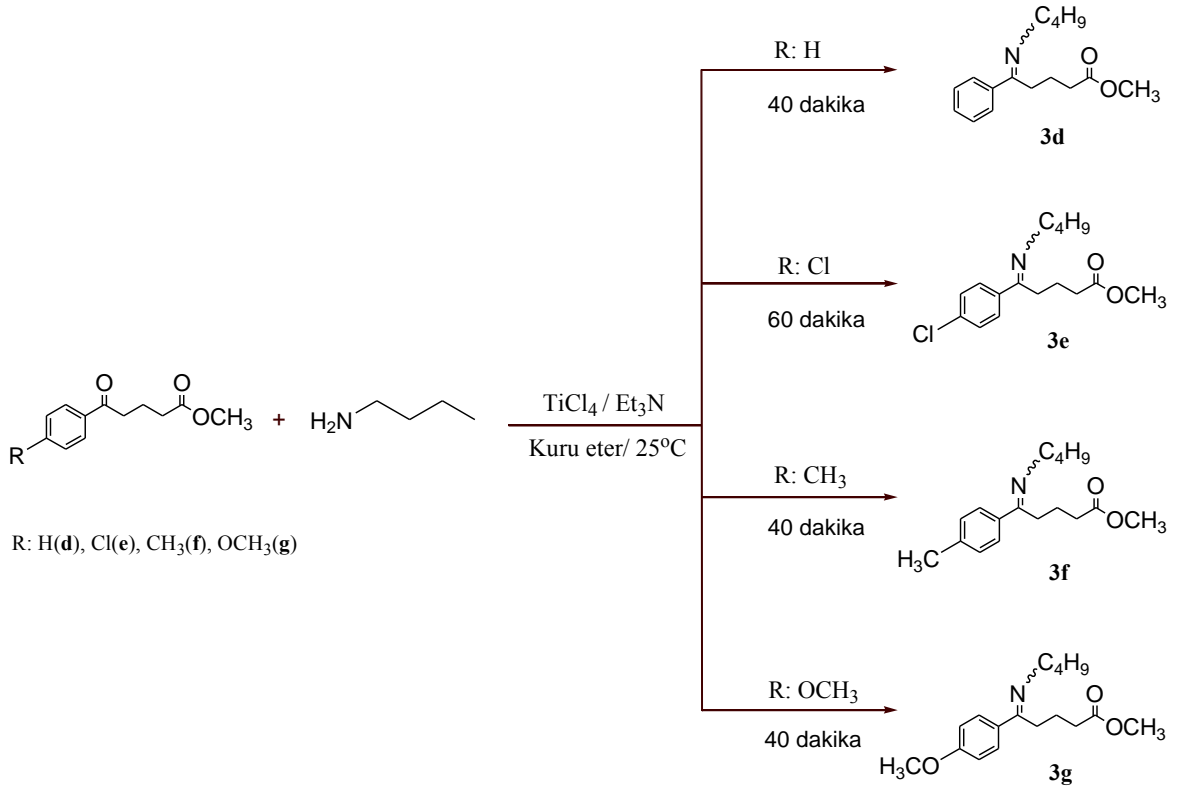
- 10 mmol γ - ve δ -Keto ester
- 30 mmol *n*-Butilamin
- 7 mmol 1 M TiCl₄ (6,5 mL CH₂Cl₂ içinde)
- 40 mmol Et₃N
- 60 ml Kuru eter

Tek boyunlu yuvarlak dipli bir balona keto ester ve amin kuru eterde çözülür. Reaksiyon azot atmosferinde buz banyosunda -15°C'ye kadar soğutulur. Soğutulan karışıma Et₃N yavaş yavaş eklenir. Daha sonra TiCl₄'ün kuru diklormetan (6,5mL) çözeltisi 10 dakika içinde yavaş yavaş ilave edilir. Reaksiyon oda sıcaklığında 40-60 dakika karıştırılır. Tamamlanan reaksiyona doymuş NaHCO₃ (15 mL) yavaş bir şekilde eklenir. Karışım 15 dakika karıştıktan sonra süzülür. Çökelti eter ile yıkanır. Süzüntü eter ile (2 kez) ekstrakte edilir. Organik faz doymuş NaCl ile (3 kez) yıkanır, Na₂SO₄ ile kurutulur. Çözücüsü evaporatörde uzaklaştırılır.

Bu yöntemle elde edilen γ - ve δ - ketimin ester bileşiklerinin saflıkları GC-MS ile kontrol edilerek yaklaşık % 95 saflık tespit edilmiştir. Saf ürün üzerinden ortalama % 50-90 verimle elde edilmiştir.



Şekil 3.11: *n*-Butilamin ile elde edilen γ -ketimin esterlerin sentez reaksiyonu.



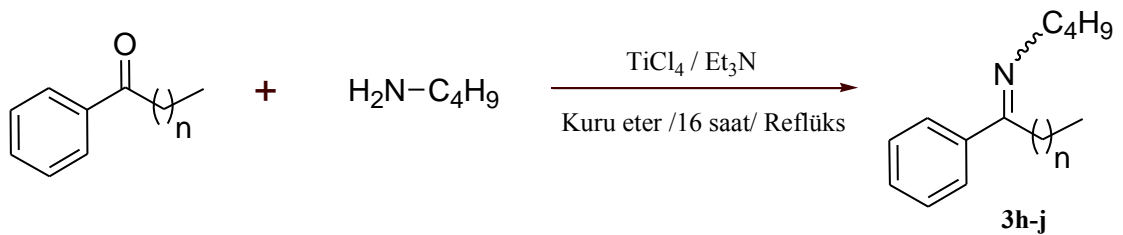
Şekil 3.12: *n*-Butilamin ile elde edilen δ -ketimin esterlerin sentez reaksiyonu.

3.3.4. *n*-Butilamin İle Elde Edilen Uzun Karbon Zincirli Aromatik Ketimin Bileşiklerinin Sentezi [Malkov ve diğ. 2009]

- 10 mmol Uzun karbon zincirli aromatik keton
- 30 mmol *n*-Butilamin
- 10 mmol 1 M TiCl₄ (9 mL CH₂Cl₂ içinde)
- 40 mmol Et₃N
- 60 ml Kuru eter

İki boyunlu yuvarlak dipli bir balonda keton ve amin kuru eterde çözülür. Balona geri soğutucu yerleştirilir. Reaksiyon azot atmosferinde buz banyosunda -15°C'ye kadar soğutulur. Soğutulan karışıma önce Et₃N yavaş yavaş eklenir. Daha sonra TiCl₄'ün kuru diklormetan (9 mL) çözeltisi 10 dakika içinde yavaş yavaş ilave edilir. Reaksiyon 16 saat reflüks edilir. Tamamlanan reaksiyona doymuş NaHCO₃ (15 mL) yavaş bir şekilde eklenir. Karışım 15 dakika karıştıktan sonra süzülür. Çökelti eter ile yıkanır. Süzüntü eter ile (2 kez) ekstrakte edilir. Organik faz doymuş NaCl ile (3 kez) yıkanır, Na₂SO₄ ile kurutulur. Çözücüsü evaporatörde uzaklaştırılır.

Bu yöntemle elde edilen 12, 14, 16 karbon zincir uzunluğundaki ketimin bileşiklerinin saflıkları GC-MS ile kontrol edilerek yaklaşık % 95 saflık tespit edilmiştir. Saf ürün üzerinden ortalama % 50-60 verimle elde edilmiştir.



n: 10(h), 12(i), 14(j)

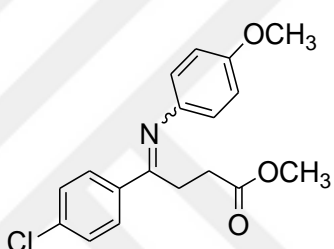
Şekil 3.13: *n*-Butilamin ile elde edilen ketimin bileşiklerinin sentez reaksiyonu.

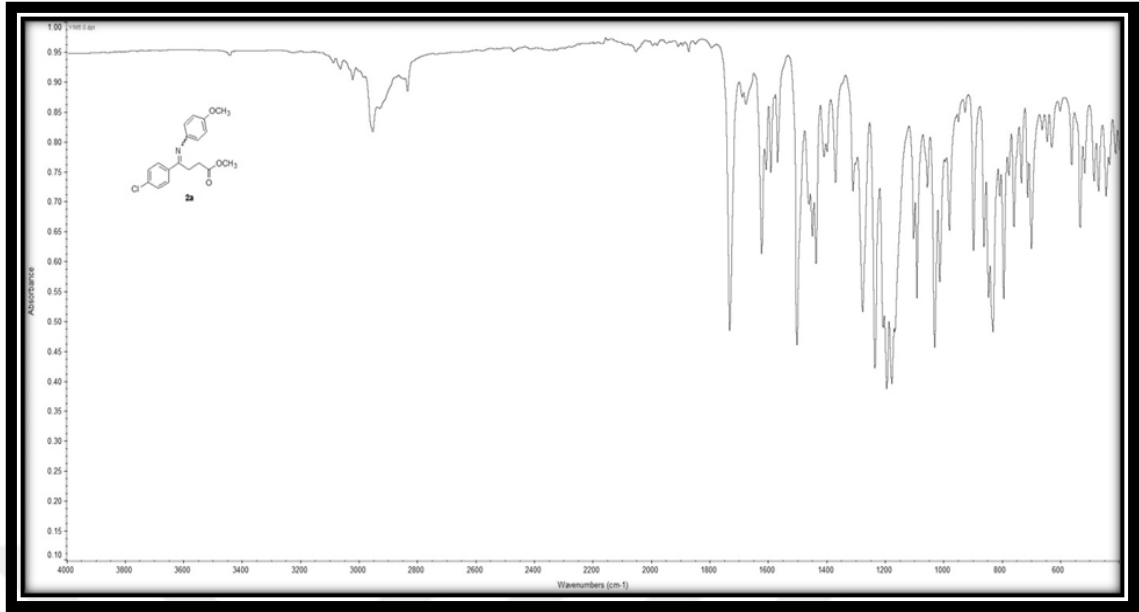
4. BULGULAR

4.1. SENTEZLENEN KETİMİN ESTER BİLEŞİKLERİNİN ÖZELLİKLERİ VE SPEKTROSKOPİK VERİLERİ

4.1.1. Metil 4-(*p*-metoksifenilimino)-4-(*p*-klorofenil)butanoat (2a)

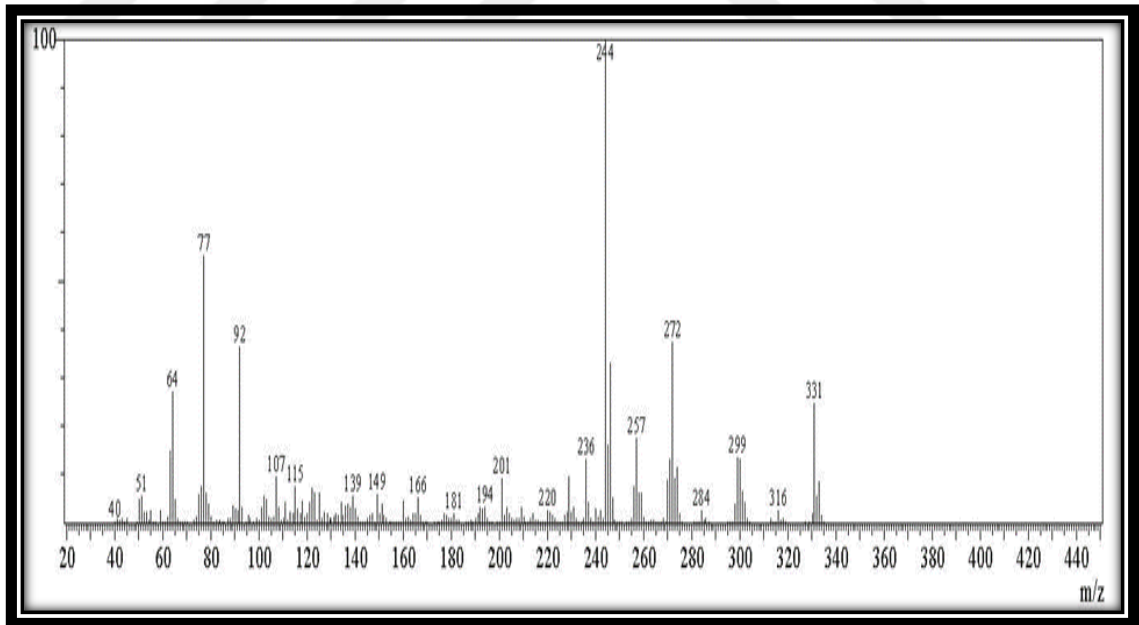
Tablo 4.1: Metil 4-(*p*-metoksifenilimino)-4-(*p*-klorofenil)butanoat.

Bileşğin Adı	Metil 4-(<i>p</i> -metoksifenilimino)-4-(<i>p</i> -klorofenil)butanoat
Açık Formülü	
Kapalı Formülü	C ₁₈ H ₁₈ ClNO ₃
Mol Tartısı (g mol⁻¹)	331,5
Erime Noktası (°C)	80-81
Fiziksel Hali	Turuncu Kristal
Verim (%)	50
Yürütücü Faz	Hekzan (15 mL) % 10 Et ₃ N
İzomer Yapısı	<i>E/Z</i> : 3/1
Elementel Analiz (%)	
Hesaplanan	C: 65.16, H: 5.47, Cl: 10.69, N: 4.22
Bulunan	C: 65.18, H: 5.43, Cl: 10.70, N: 4.20



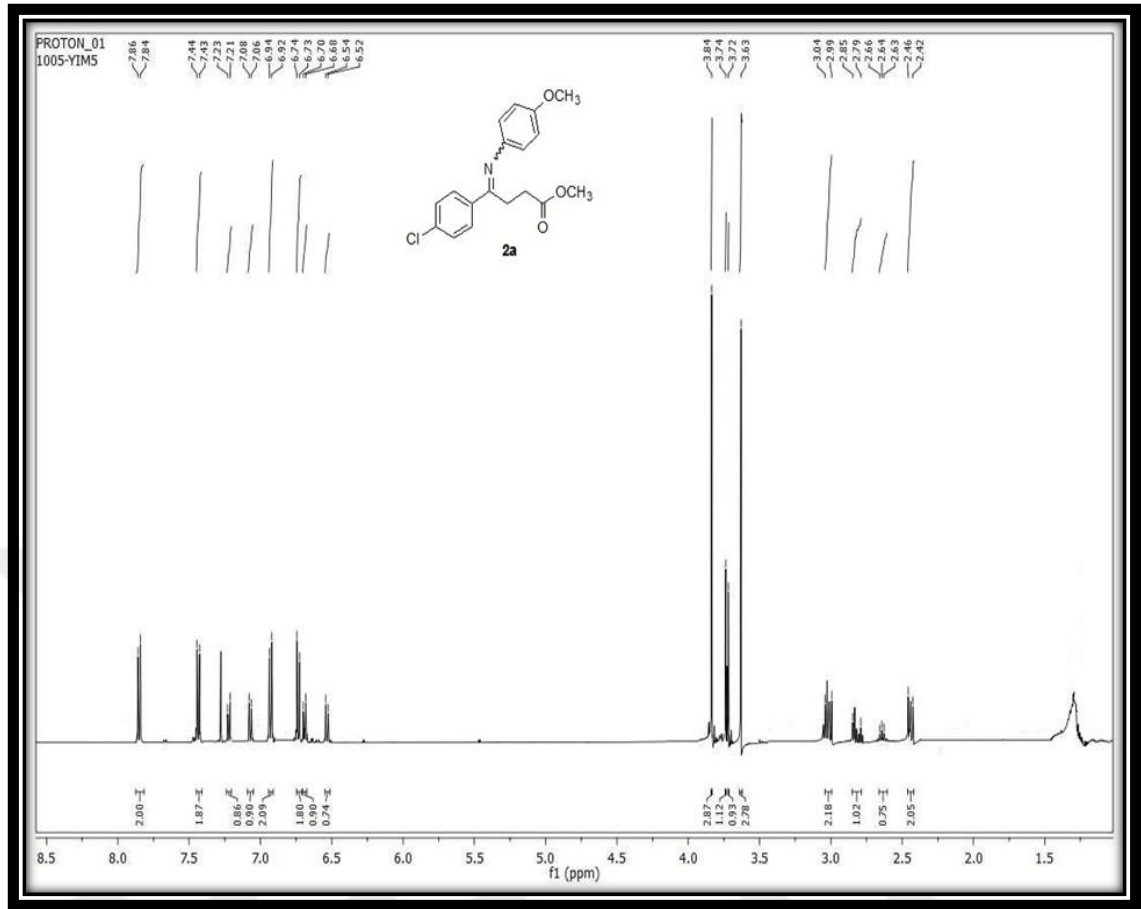
Şekil 4.1: Metil 4-(*p*-metoksifenilimino)-4-(*p*-klorofenil)butanoat'ın IR spektrumu.

IR (neat, cm⁻¹): 3020, 2951, 2833, 1731 (C=O), 1620 (C=N), 1498, 1436, 1235, 1194, 1026, 830, 790.



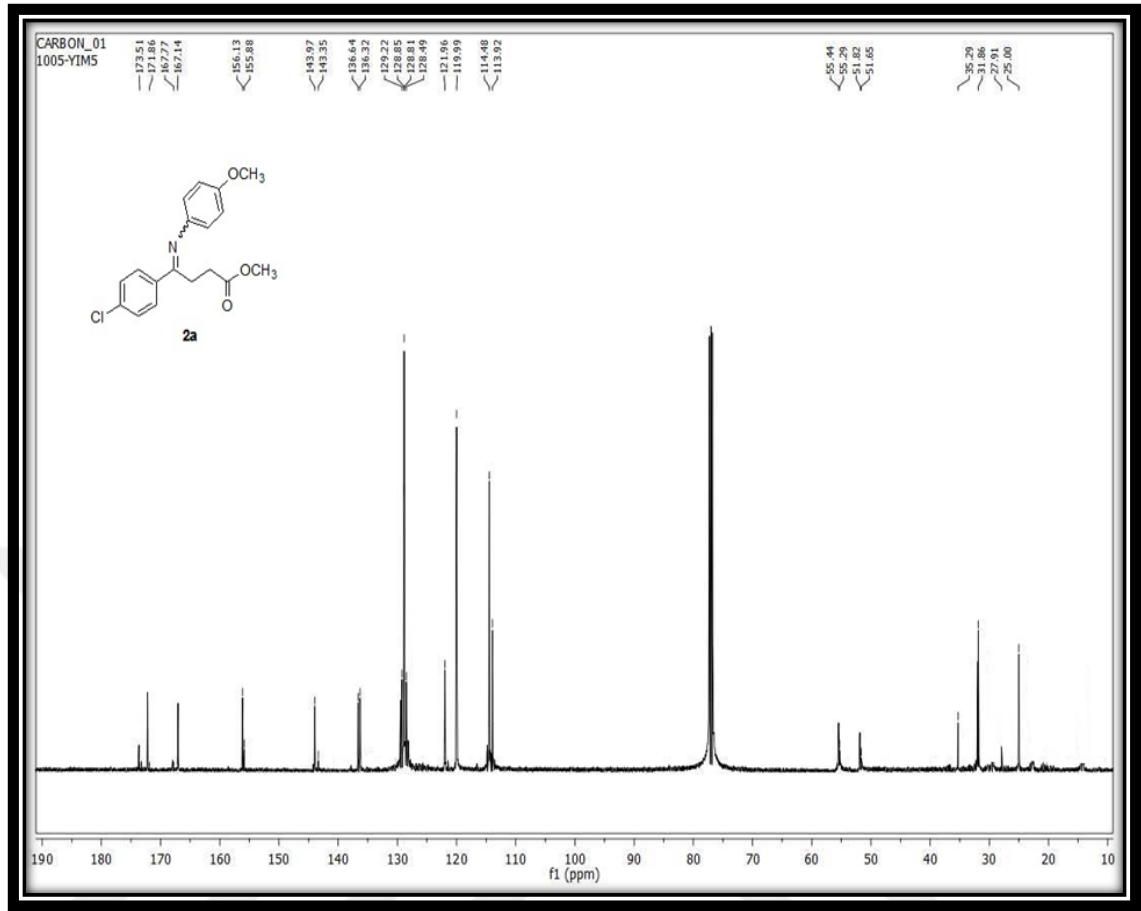
Şekil 4.2: Metil 4-(*p*-metoksifenilimino)-4-(*p*-klorofenil)butanoat'ın GC-MS spektrumu.

MS (m/z) : 64, 77, 92, 107, 115, 139, 194, 201, 236, 244, 257, 272, 299, 316, 331(M⁺).



Şekil 4.3: Metil 4-(*p*-metoksifenilimino)- 4-(*p*-klorofenil)butanoat'ın $^1\text{H-NMR}$ spektrumu.

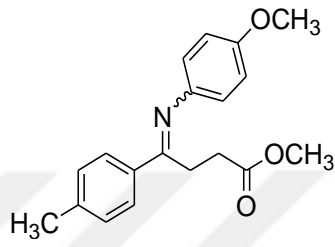
$^1\text{H-NMR}$ (500 MHz, CDCl_3 , δ / ppm): *E/Z*: 3/1 (diğer izomer * ile işaretlenmiştir) 2.42-2.46 (2H, m, $-\text{N}=\text{C}-\underline{\text{CH}}_2-$), 2.64* (0.75H, t, $J=7.5\text{Hz}$, $-\text{N}=\text{C}-\underline{\text{CH}}_2-$), 2.79-2.85* (1H, m, $-\underline{\text{CH}}_2-\text{COOCH}_3$), 2.99-3.04 (2H, m, $-\underline{\text{CH}}_2-\text{COOCH}_3$), 3.63 (2.78H, s, $-\text{COOCH}_3$), 3.72* (0.93H, s, $-\text{COOCH}_3$), 3.74* (1.12H, s, $-\text{OCH}_3$), 3.84 (2.87H, s, $-\text{OCH}_3$), 6.53* (0.74H, d, $J=10$ Hz, $2\times\underline{\text{CH}}$), 6.69* (0.90H, d, $J=10$ Hz, $2\times\underline{\text{CH}}$), 6.72 (1.80H, d, $J=10$ Hz, $2\times\underline{\text{CH}}$), 6.93 (2H, d, $J=10$ Hz, $2\times\underline{\text{CH}}$), 7.07* (0.90H, d, $J=10$ Hz, $2\times\underline{\text{CH}}$), 7.22* (0.86H, d, $J=10$ Hz, $2\times\underline{\text{CH}}$), 7.42 (1.87H, d, $J=10$ Hz, $2\times\underline{\text{CH}}$), 7.85 (2H, d, $J=10$ Hz, $2\times\underline{\text{CH}}$).

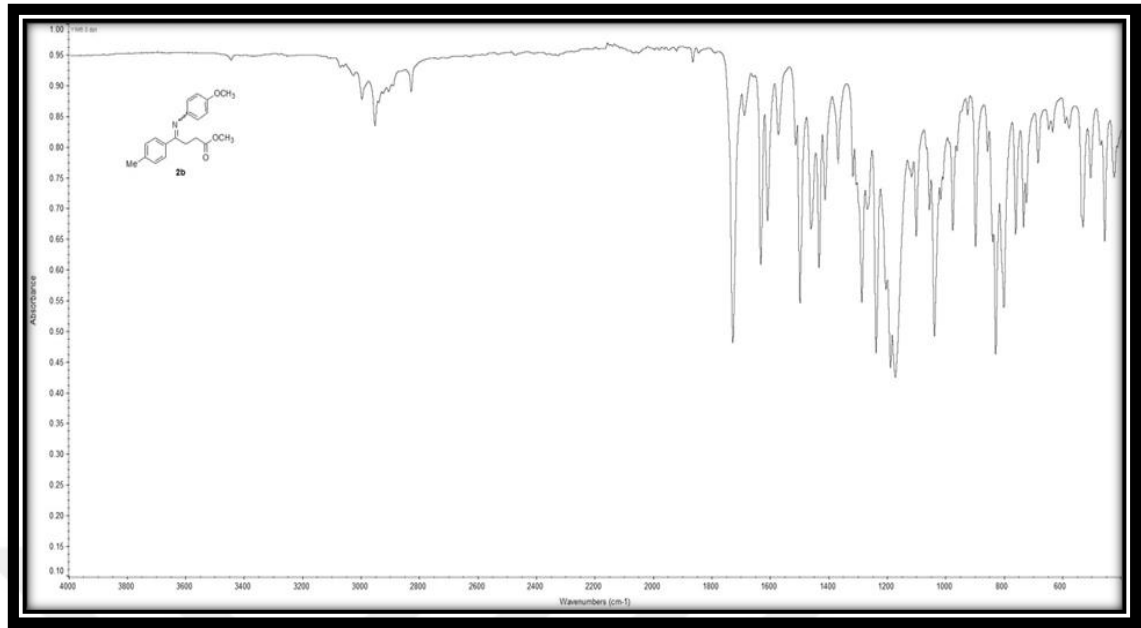


Şekil 4.4: Metil 4-(*p*-metoksifenilimino)-4-(*p*-klorofenil)butanoat'ın ^{13}C -NMR spektrumu.

^{13}C NMR (125 MHz, CDCl_3 , δ / ppm): (diğer izomer * ile işaretlenmiştir) 25.00 ($-\underline{\text{C}}\text{H}_2-$), 27.91*, 31.86 ($-\underline{\text{C}}\text{H}_2-$), 35.29*, 51.65*, 51.82 ($\text{COO}\underline{\text{C}}\text{H}_3$), 55.29*, 55.44 ($-\text{O}\underline{\text{C}}\text{H}_3$), 113.92*, 114.48 ($2\times\underline{\text{C}}\text{H}$), 119.99, 121.96* ($2\times\underline{\text{C}}\text{H}$), 128.49*, 128.81($2\times\underline{\text{C}}\text{H}$), 128.85, 129.22* ($2\times\underline{\text{C}}\text{H}$), 136.32 ($\underline{\text{C}}-\text{C}=\text{N}$), 136.64 ($\text{Cl}-\underline{\text{C}}-$), 143.35*, 143.97($\underline{\text{C}}-\text{N}=\text{C}$), 155.88*, 156.13 ($\underline{\text{C}}-\text{OCH}_3$), 167.14 ($\underline{\text{C}}=\text{N}$), 167.77*, 171.86 ($\underline{\text{C}}=\text{O}$), 173.51*.

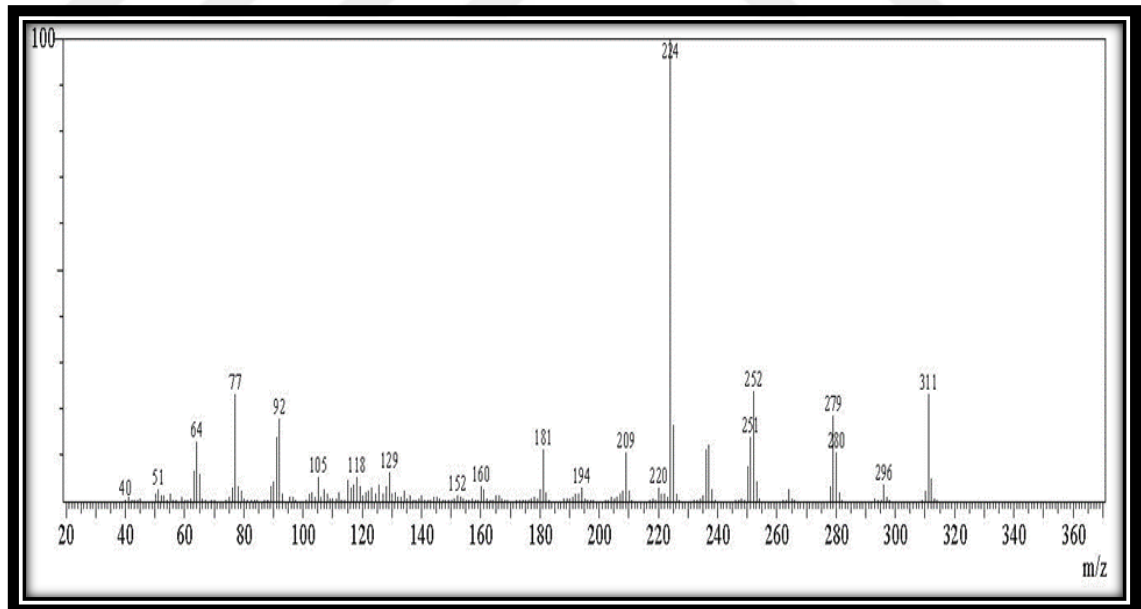
4.1.2. Metil 4-(*p*-metoksifenilimino)-4-(*p*-metilfenil)butanoat (2b)Tablo 4.2: Metil 4-(*p*-metoksifenilimino)-4-(*p*-metilfenil)butanoat.

Bileşğin Adı	Metil 4-(<i>p</i> -metoksifenilimino)-4-(<i>p</i> -metilfenil)butanoat
Açık Formülü	
Kapalı Formülü	C ₁₉ H ₂₁ NO ₃
Mol Tartısı (g mol⁻¹)	311
Erime Noktası (°C)	80-81,1
Fiziksel Hali	Sarı Kristal
Verim (%)	55
Yürütücü Faz	Hekzan-Etil Asetat (20:1) %10 Et ₃ N
İzomer Yapısı	<i>E/Z</i> : 2.8/1
Elementel Analiz (%)	
Hesaplanan	C: 73.29, H: 60.80, N: 4.50
Bulunan	C: 73.31, H: 6.79, N: 4.49



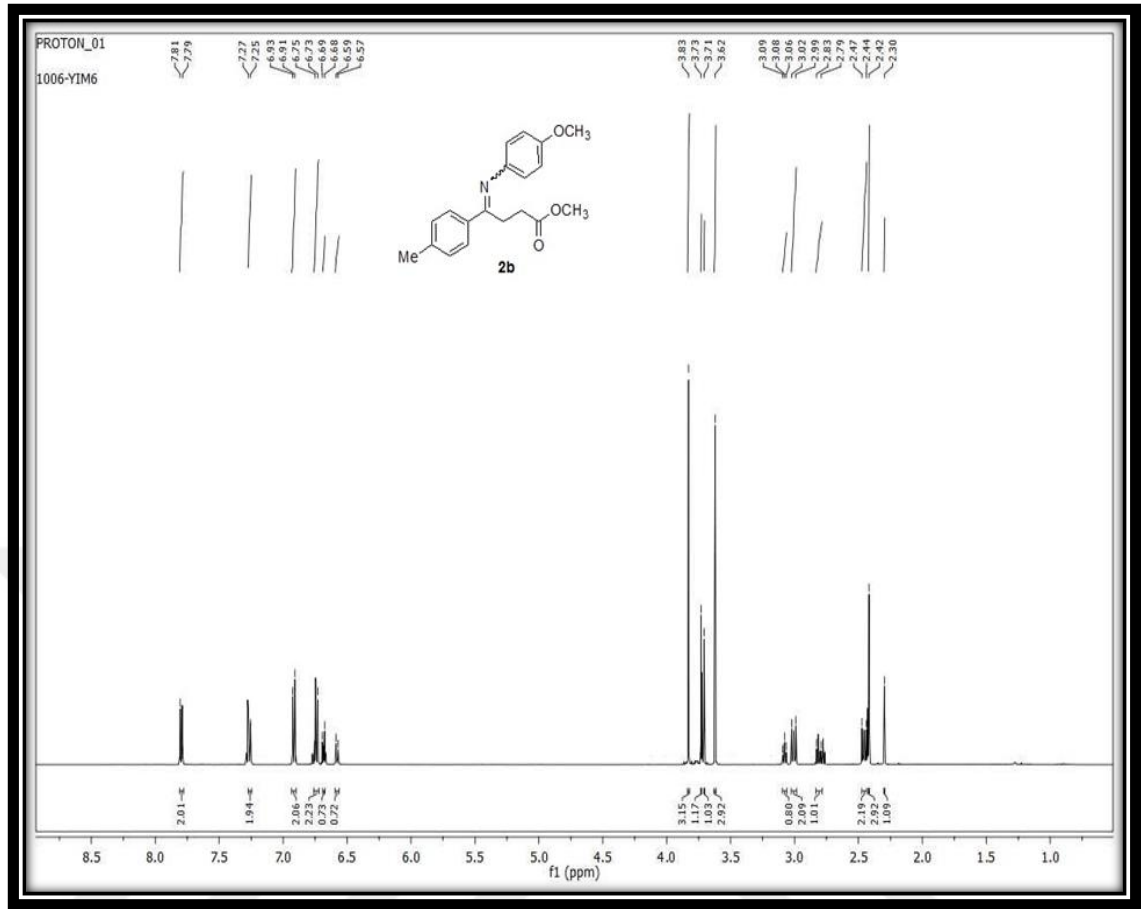
Şekil 4.5: Metil 4-(*p*-metoksifenilimino)-4-(*p*-metilfenil)butanoat'ın IR spektrumu.

IR (neat, cm⁻¹): 3000, 2951, 2826, 1724 (C=O), 1629 (C=N), 1495, 1433, 1232, 1170, 1036, 830, 793.



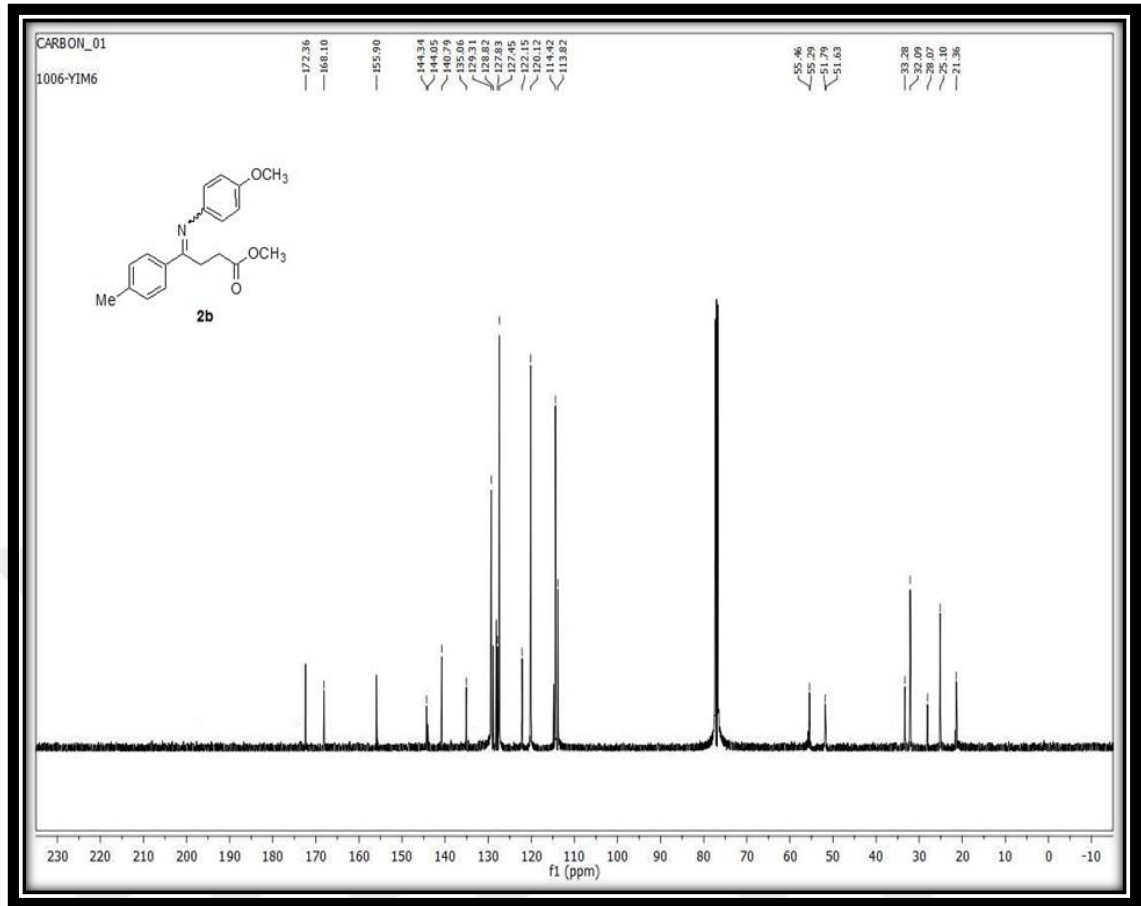
Şekil 4.6: Metil 4-(*p*-metoksifenilimino)-4-(*p*-metilfenil)butanoat'ın GC-MS spektrumu.

MS (m/z) : 64, 77, 92, 105, 118, 129, 181, 209, 224, 252, 279, 296, 311(M⁺).



Şekil 4.7: Metil 4-(*p*-metoksifenilimino)-4-(*p*-metilfenil)butanoat'ın $^1\text{H-NMR}$ spektrumu.

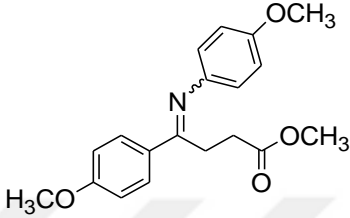
$^1\text{H-NMR}$ (500 MHz, CDCl_3 , δ / ppm): *E/Z*: **2.8/1** (diğer izomer * ile işaretlenmiştir)
 2.30* (1.09H, s, $-\text{CH}_3$), 2.42 (2.92H, s, $-\text{CH}_3$), 2.47-2.44 (2.19H, m, $-\text{N}=\text{C}-\text{CH}_2-$), 2.79-2.83* (1H, m, $-\text{N}=\text{C}-\text{CH}_2-$), 2.99-3.02 (2H, m, $-\text{CH}_2-\text{COOCH}_3$), 3.08* (0.8H, t, $J=7,5\text{Hz}$, $-\text{CH}_2-\text{COOCH}_3$), 3.62 (3H, s, $-\text{COOCH}_3$), 3.71* (1.03H, s, $-\text{COOCH}_3$), 3.73* (1.17H, s, $-\text{OCH}_3$), 3.83 (3.15H, s, $-\text{OCH}_3$), 6.58* (0.72H, d, $J=10\text{ Hz}$, $2\times\text{CH}$), 6.69* (0.73H, d, $J=10\text{ Hz}$, $2\times\text{CH}$), 6.74 (2.23H, d, $J=10\text{ Hz}$, $2\times\text{CH}$), 6.92 (2.06H, d, $J=10\text{ Hz}$, $2\times\text{CH}$), 7.26 (1.94H, d, $J=10\text{ Hz}$, $2\times\text{CH}$), 7.80 (2.01H, d, $J=10\text{ Hz}$, $2\times\text{CH}$).

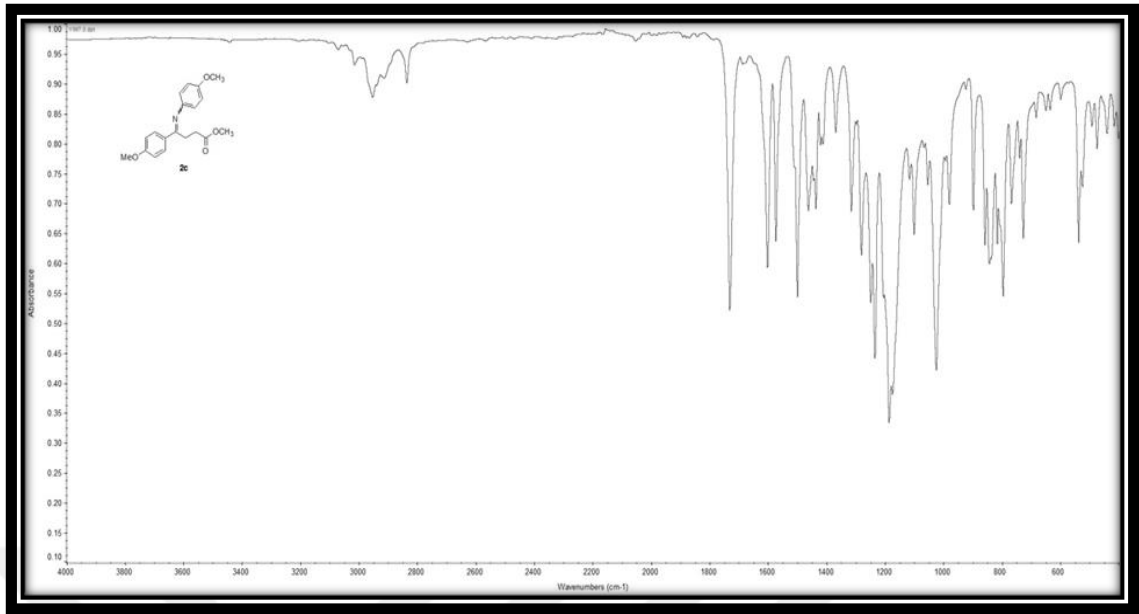


Şekil 4.8: Metil 4-(*p*-metoksifenilimino)-4-(*p*-metilfenil)butanoat'ın ^{13}C -NMR spektrumu.

^{13}C NMR (125 MHz, CDCl_3 , δ / ppm): (diğer izomer * ile işaretlenmiştir) 21.36 ($-\underline{\text{C}}\text{H}_3$), 25.10 ($-\underline{\text{C}}\text{H}_2-$), 28.07*, 32.09 ($-\underline{\text{C}}\text{H}_2-$), 33.28*, 51.63*, 51.79 ($\text{COO}\underline{\text{C}}\text{H}_3$), 55.29*, 55.46 ($-\text{O}\underline{\text{C}}\text{H}_3$), 113.82*, 114.42 ($2\times\underline{\text{C}}\text{H}$), 120.12, 122.15* ($2\times\underline{\text{C}}\text{H}$), 127.45, 127.83* ($2\times\underline{\text{C}}\text{H}$), 128.82*, 129.31 ($2\times\underline{\text{C}}\text{H}$), 133.99 ($\underline{\text{C}}-\text{C}=\text{N}$), 140.79 ($\text{CH}_3-\underline{\text{C}}-$), 144.05*, 144.34 ($\underline{\text{C}}-\text{N}=\text{)$, 155.90 ($\underline{\text{C}}-\text{OCH}_3$), 168.10 ($\underline{\text{C}}=\text{N}$), 172.36 ($\underline{\text{C}}=\text{O}$).

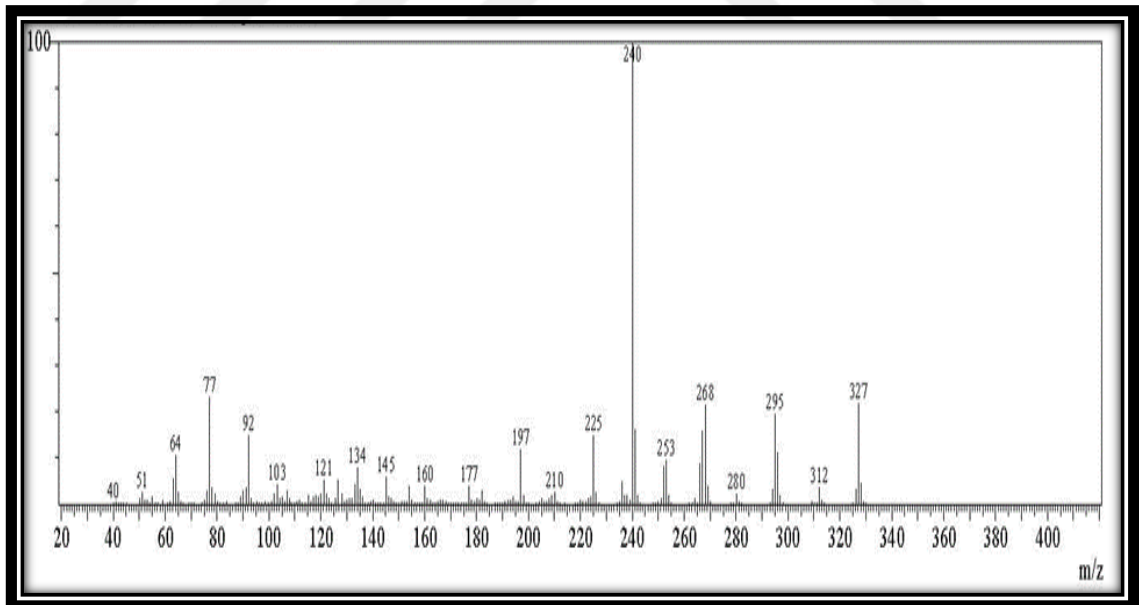
4.1.3. Metil 4-(*p*-metoksifenilimino)-4-(*p*-metoksifenil)butanoat (2c)Tablo 4.3: Metil 4-(*p*-metoksifenilimino)-4-(*p*-metoksifenil)butanoat.

Bileşğin Adı	Metil 4-(<i>p</i> -metoksifenilimino)-4-(<i>p</i> -metoksifenil)butanoat
Açık Formülü	
Kapalı Formülü	C ₁₉ H ₂₁ NO ₄
Mol Tartısı (gmol⁻¹)	327
Erime Noktası (°C)	84,9-85,7
Fiziksel Hali	Sarı-Turuncu Kristal
Verim (%)	70
Yürütücü Faz	Hekzan-Etil Asetat (10:6) %10 Et ₃ N
İzomer Yapısı	<i>E/Z</i> : 3.5/1
Elementel Analiz (%)	
Hesaplanan	C: 69.71, H: 6.47, N: 4.28
Bulunan	C: 69.75, H: 6.43, N: 4.30



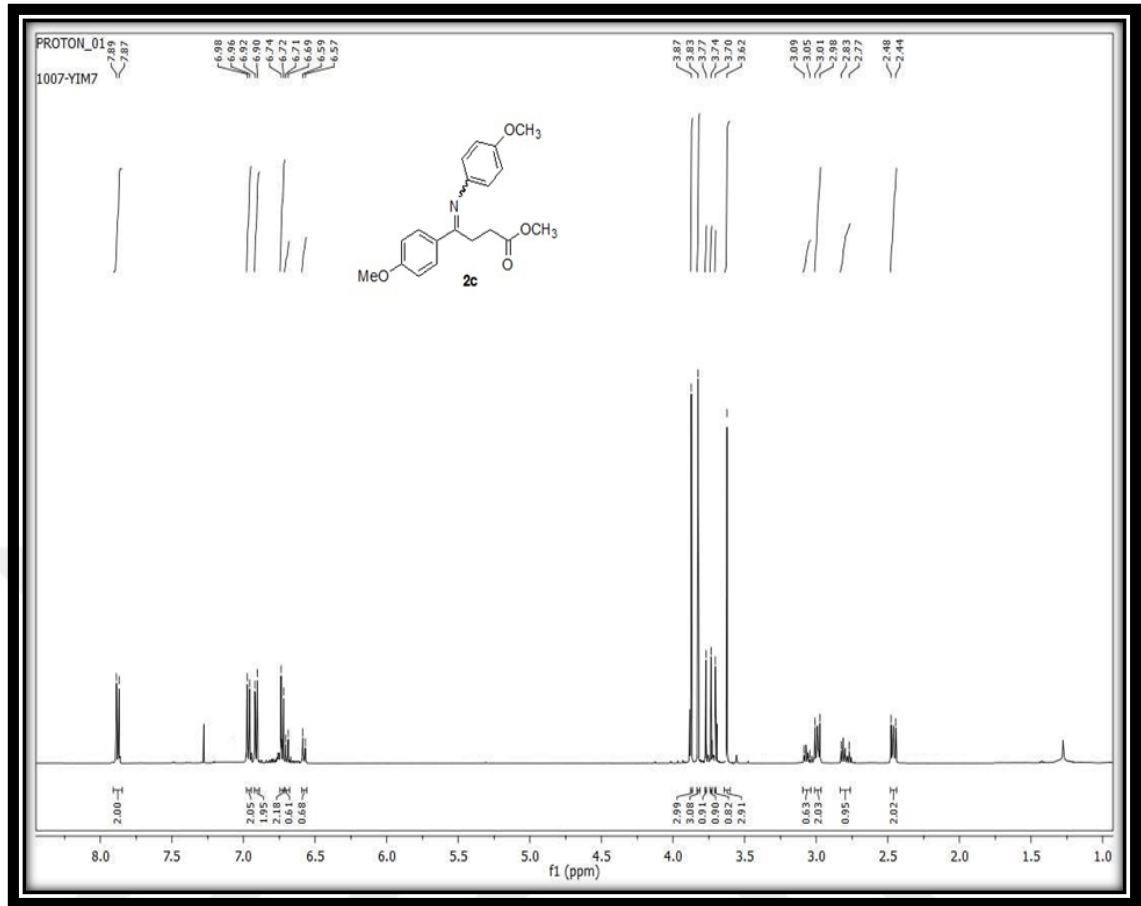
Şekil 4.9: Metil 4-(*p*-metoksifenilimino)-4-(*p*-metoksifenil)butanoat'ın IR spektrumu.

IR (neat, cm⁻¹): 3013, 2954, 2833, 1731 (C=O), 1603 (C=N), 1570, 1498, 1235, 1187, 1022, 839, 793.



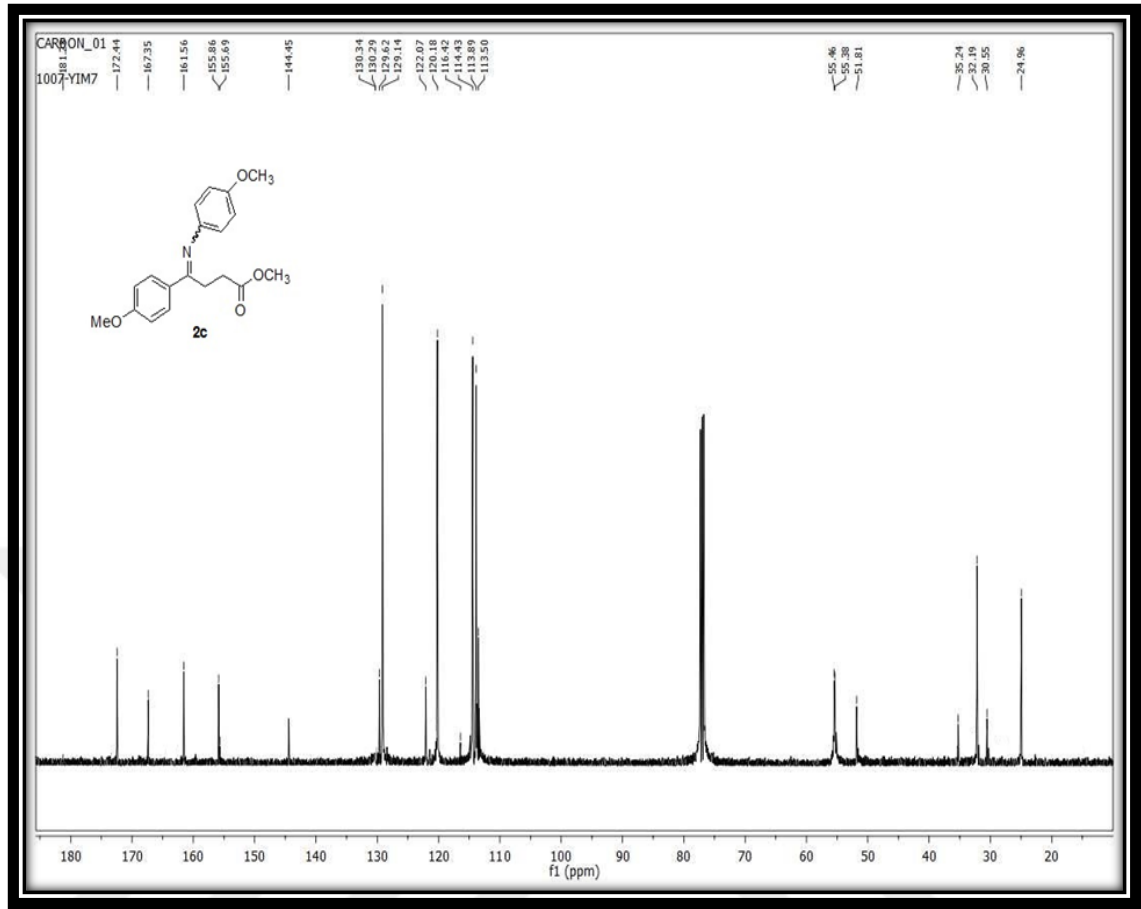
Şekil 4.10: Metil 4-(*p*-metoksifenilimino)-4-(*p*-metoksifenil)butanoat'ın GC-MS spektrumu.

MS (m/z): 64, 77, 92, 103, 121, 134, 145, 197, 225, 240, 253, 268, 295, 312, 327 (M⁺).



Şekil 4.11: Metil 4-(*p*-metoksifenilimino)-4-(*p*-metoksifenil)butanoat'ın $^1\text{H-NMR}$ spektrumu.

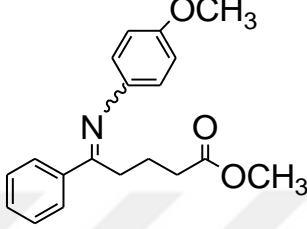
$^1\text{H-NMR}$ (500 MHz, CDCl_3 , δ / ppm): *E/Z*: 3.5/1 (diğer izomer * ile işaretlenmiştir)
 2.44-2.48 (2H, m, $-\text{N}=\text{C}-\underline{\text{C}}\text{H}_2-$), 2.77-2.83* (0.95H, m, $-\text{N}=\text{C}-\underline{\text{C}}\text{H}_2-$), 2.98-3.01 (2H, m, $-\underline{\text{C}}\text{H}_2-\text{COOCH}_3$), 3.05-3.09* (0.63H, m, $-\underline{\text{C}}\text{H}_2-\text{COOCH}_3$), 3.62 (2.91H, s, $-\text{COOCH}_3$), 3.70* (0.82H, s, $-\text{COOCH}_3$), 3.74* (0.90H, s, $-\text{OCH}_3$), 3.77* (0.91H, s, $-\text{OCH}_3$), 3.83 (3.08H, s, $-\text{OCH}_3$), 3.87 (3.08H, s, $-\text{OCH}_3$), 6.58* (0.68H, d, $J=10$ Hz, $2\times\underline{\text{C}}\text{H}$), 6.70* (0.61H, d, $J=10$ Hz, $2\times\underline{\text{C}}\text{H}$), 6.73 (2.18H, d, $J=10$ Hz, $2\times\underline{\text{C}}\text{H}$), 6.91 (1.95H, d, $J=10$ Hz, $2\times\underline{\text{C}}\text{H}$), 6.97 (2.05H, d, $J=10$ Hz, $2\times\underline{\text{C}}\text{H}$), 7.88 (2H, d, $J=10$ Hz, $2\times\underline{\text{C}}\text{H}$).

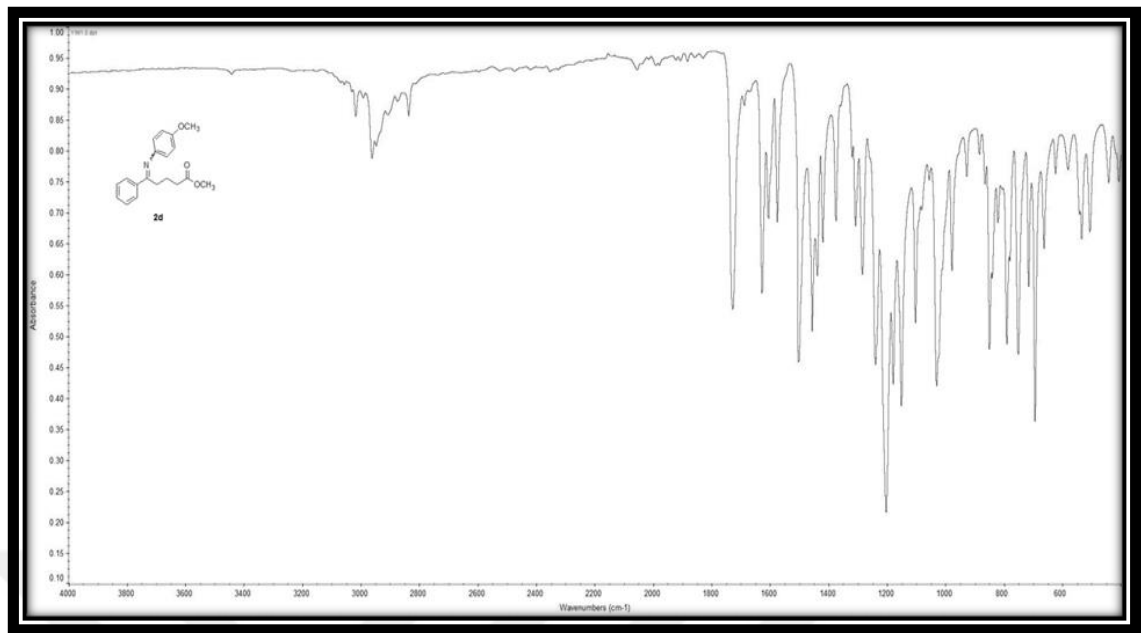


Şekil 4.12: Metil 4-(*p*-metoksifenilimino)-4-(*p*-metoksifenil)butanoat'ın ^{13}C -NMR spektrumu.

^{13}C NMR (125 MHz, CDCl_3 , δ / ppm): (diğer izomer * ile işaretlenmiştir) 24.96 ($-\underline{\text{C}}\text{H}_2-$), 30.55*, 32.19 ($-\underline{\text{C}}\text{H}_2-$), 35.24*, 51.81($\text{COO}\underline{\text{C}}\text{H}_3$), 55.38 ($-\underline{\text{O}}\underline{\text{C}}\text{H}_3$), 55.46 ($-\underline{\text{O}}\underline{\text{C}}\text{H}_3$), 113.50*, 113.89 ($2\times\underline{\text{C}}\underline{\text{H}}$), 114.43 ($2\times\underline{\text{C}}\underline{\text{H}}$), 116.42* ($2\times\underline{\text{C}}\underline{\text{H}}$), 129.14 ($2\times\underline{\text{C}}\underline{\text{H}}$), 129.62* ($2\times\underline{\text{C}}\underline{\text{H}}$), 130.29* ($2\times\underline{\text{C}}\underline{\text{H}}$), 130.34($\underline{\text{C}}\underline{\text{H}}$), 144.45 ($\underline{\text{C}}-\text{N}$), 155.69* ($\underline{\text{C}}-\text{OCH}_3$), 155.86 ($\underline{\text{C}}-\text{OCH}_3$), 161.56 ($\underline{\text{C}}-\text{OCH}_3$), 167.35 ($\underline{\text{C}}=\text{N}$), 172.44($\underline{\text{C}}=\text{O}$).

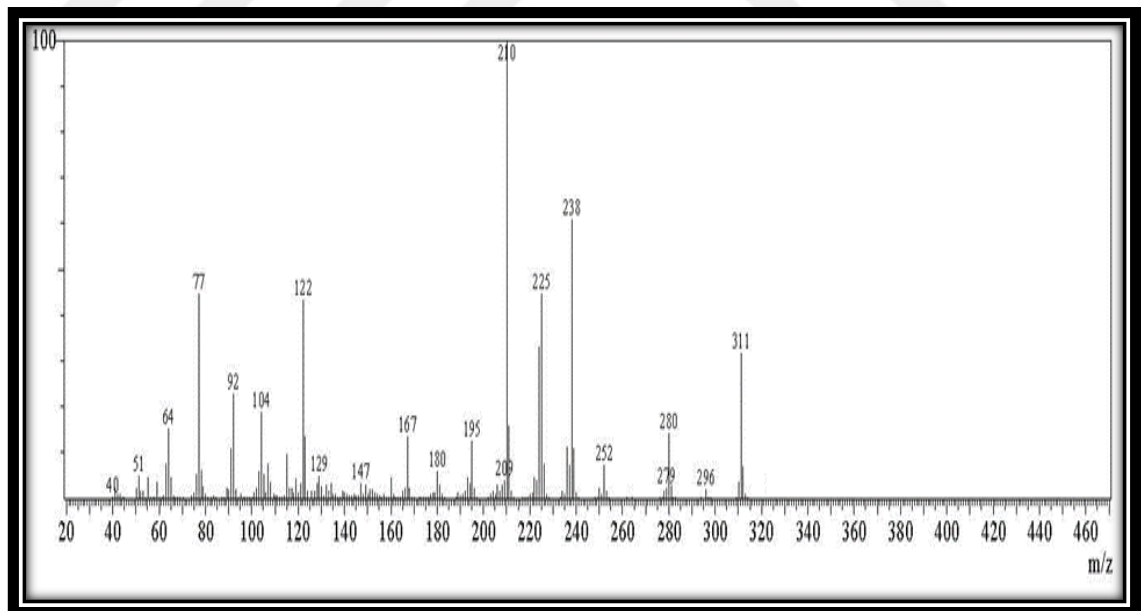
4.1.4. Metil 5-(*p*-metoksifenilimino)-5-fenilpentanoat (2d)Tablo 4.4: Metil 5-(*p*-metoksifenilimino)-5-fenilpentanoat.

Bileşğin Adı	Metil 5-(<i>p</i> -metoksifenilimino)-5-fenilpentanoat
Açık Formülü	
Kapalı Formülü	C ₁₉ H ₂₁ NO ₃
Mol Tartısı (g mol⁻¹)	311
Erime Noktası (°C)	72,8-73,1
Fiziksel Hali	Sarı Kristal
Verim (%)	65
Yürütücü Faz	Hekzan-Etil Asetat (10:1) %10 Et ₃ N
İzomer Yapısı	<i>E</i> İzomer
Elementel Analiz (%)	
Hesaplanan	C: 73.29, H: 6.80, N: 4.50
Bulunan	C: 73.33, H: 6.75, N: 4.53



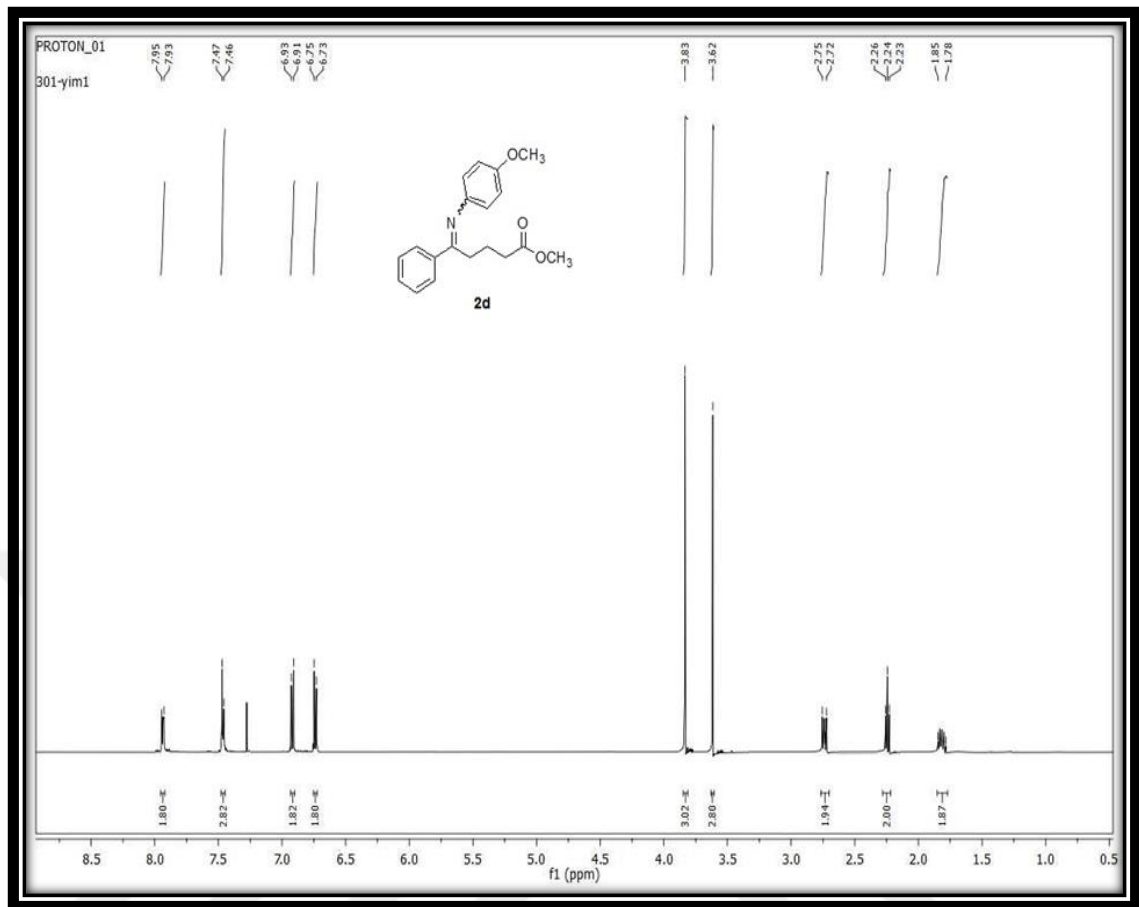
Şekil 4.13: Metil 5-(*p*-metoksifenilimino)-5-fenilpentanoat'ın IR spektrumu.

IR (neat, cm⁻¹): 3015, 2950, 2835, 1726 (C=O), 1624 (C=N), 1502, 1455, 1200, 1029, 1022, 752.



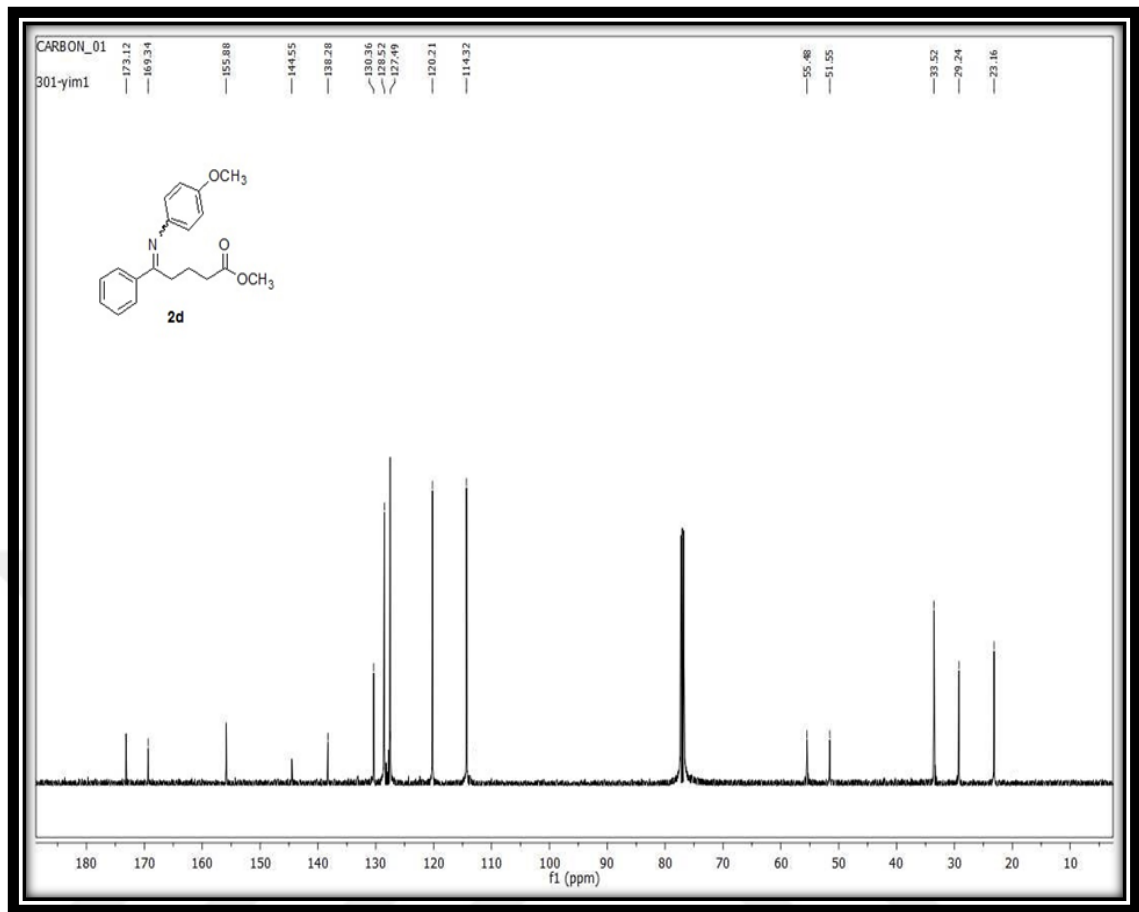
Şekil 4.14: Metil 5-(*p*-metoksifenilimino)-5-fenilpentanoat'ın GC-MS spektrumu.

MS (m/z): 64, 77, 92, 104, 122, 167, 195, 210, 225, 238, 252, 280, 311 (M⁺).



Şekil 4.15: Metil 5-(*p*-metoksifenilimino)-5-fenilpentanoat'ın ^1H -NMR spektrumu.

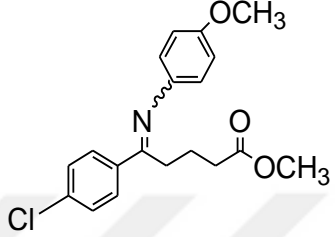
^1H -NMR (500 MHz, CDCl_3 , δ / ppm): (*E*) 1.78-1.85 (2H, m, $-\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{CH}_2$), 2.24 (2H, t, $J=7.5\text{Hz}$, $-\text{CH}_2-\text{COOCH}_3$), 2.72-2.75 (2H, m, $\text{C}-\text{CH}_2-\text{CH}_2-$), 3.62 (3H, s, $-\text{COOCH}_3$), 3.83 (3H, s, $-\text{OCH}_3$), 6.74 (2H, d, $J=10\text{ Hz}$, $2\times\text{CH}$), 6.92 (2H, d, $J=10\text{ Hz}$, $2\times\text{CH}$), 7.46-7.47 (3H, m, $3\times\text{CH}$), 7.93-7.95 (m, 2H, $2\times\text{CH}$).

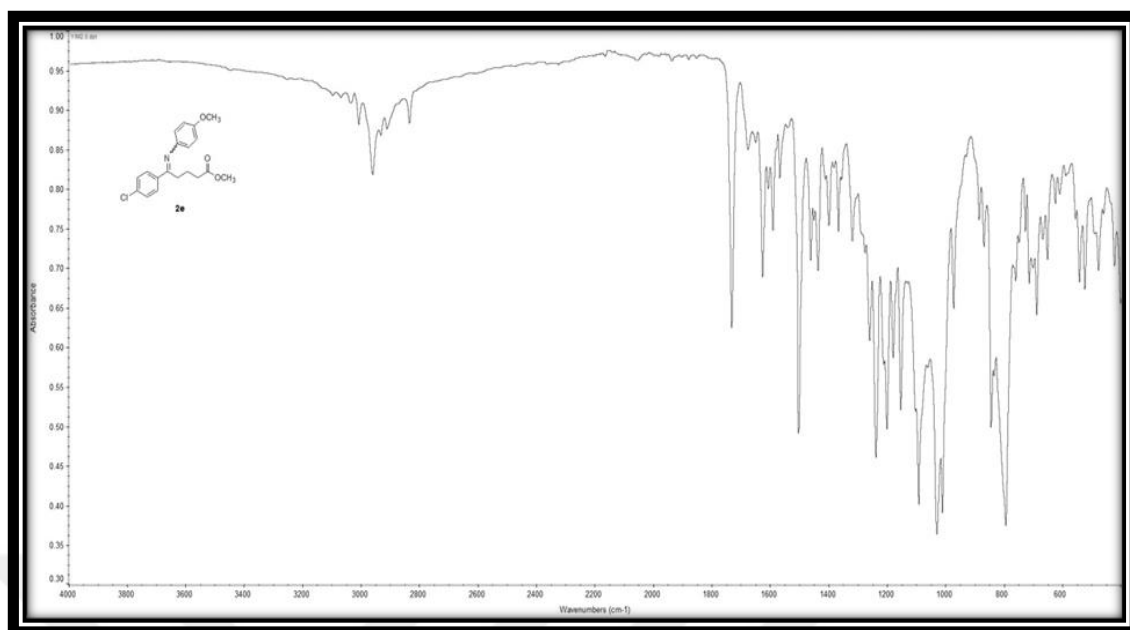


Şekil 4.16: Metil 5-(*p*-metoksifenilimino)-5-fenilpentanoat'ın ^{13}C -NMR spektrumu.

^{13}C NMR (125 MHz, CDCl_3 , δ / ppm): 23.16, 29.24, 35.52 ($-\underline{\text{C}}\text{H}_2-$), 51.55 ($-\text{COO}\underline{\text{C}}\text{H}_3$), 55.48 ($-\text{O}\underline{\text{C}}\text{H}_3$), 114.32 ($2\times\underline{\text{C}}\text{H}$), 120.21 ($2\times\underline{\text{C}}\text{H}$), 127.49 ($2\times\underline{\text{C}}\text{H}$), 128.52 ($2\times\underline{\text{C}}\text{H}$), 130.36 ($-\underline{\text{C}}\text{H}$), 138.28 ($-\underline{\text{C}}-\text{C}=\text{N}-$), 144.55 ($=\text{N}-\underline{\text{C}}-$), 155.88 ($-\underline{\text{C}}-\text{OCH}_3$), 169.34 ($-\underline{\text{C}}=\text{N}$), 173.12 ($-\underline{\text{C}}=\text{O}$).

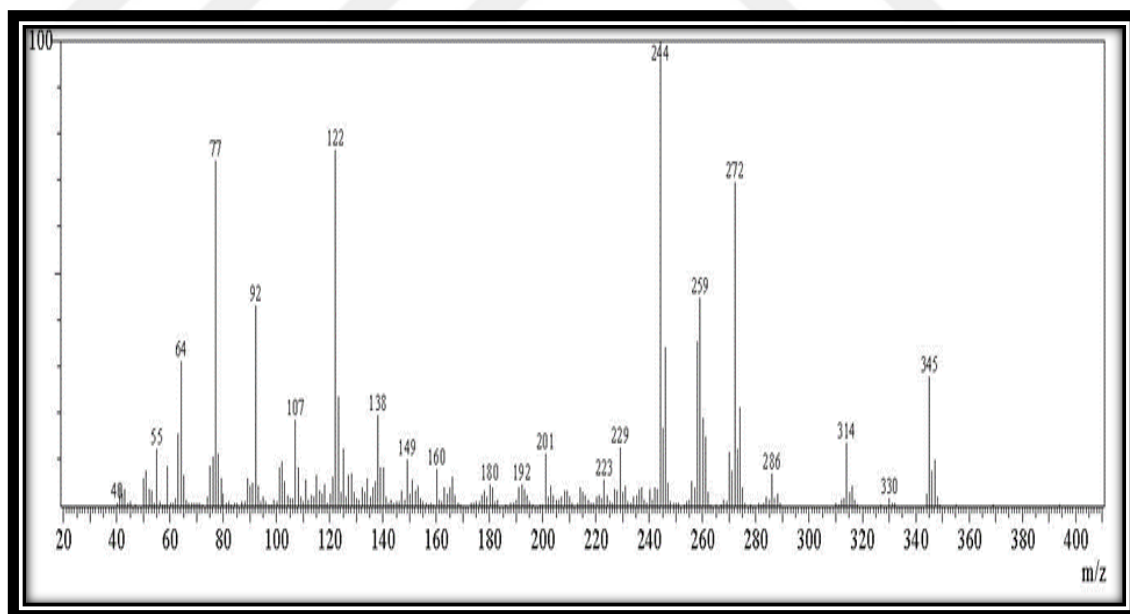
4.1.5. Metil 5-(*p*-metoksifenilimino)-5-(*p*-klorofenil)pentanoat (2e)Tablo 4.5: Metil 5-(*p*-metoksifenilimino)-5-(*p*-klorofenil)pentanoat.

Bileşğin Adı	Metil 5-(<i>p</i> -metoksifenilimino)-5-(<i>p</i> -klorofenil)pentanoat
Açık Formülü	
Kapalı Formülü	C ₁₉ H ₂₀ ClNO ₃
Mol Tartısı (gmol⁻¹)	345,5
Erime Noktası (°C)	64,2-65
Fiziksel Hali	Sarı Kristal
Verim (%)	60
Yürütücü Faz	Hekzan-Etil Asetat (18:1) %10 Et ₃ N
İzomer Yapısı	<i>E</i> İzomer
Elementel Analiz (%)	
Hesaplanan	C: 65.99, H: 5.83, Cl: 10.25, N: 4.05
Bulunan	C: 66.01, H: 5.80, Cl: 10.22, N: 4.07



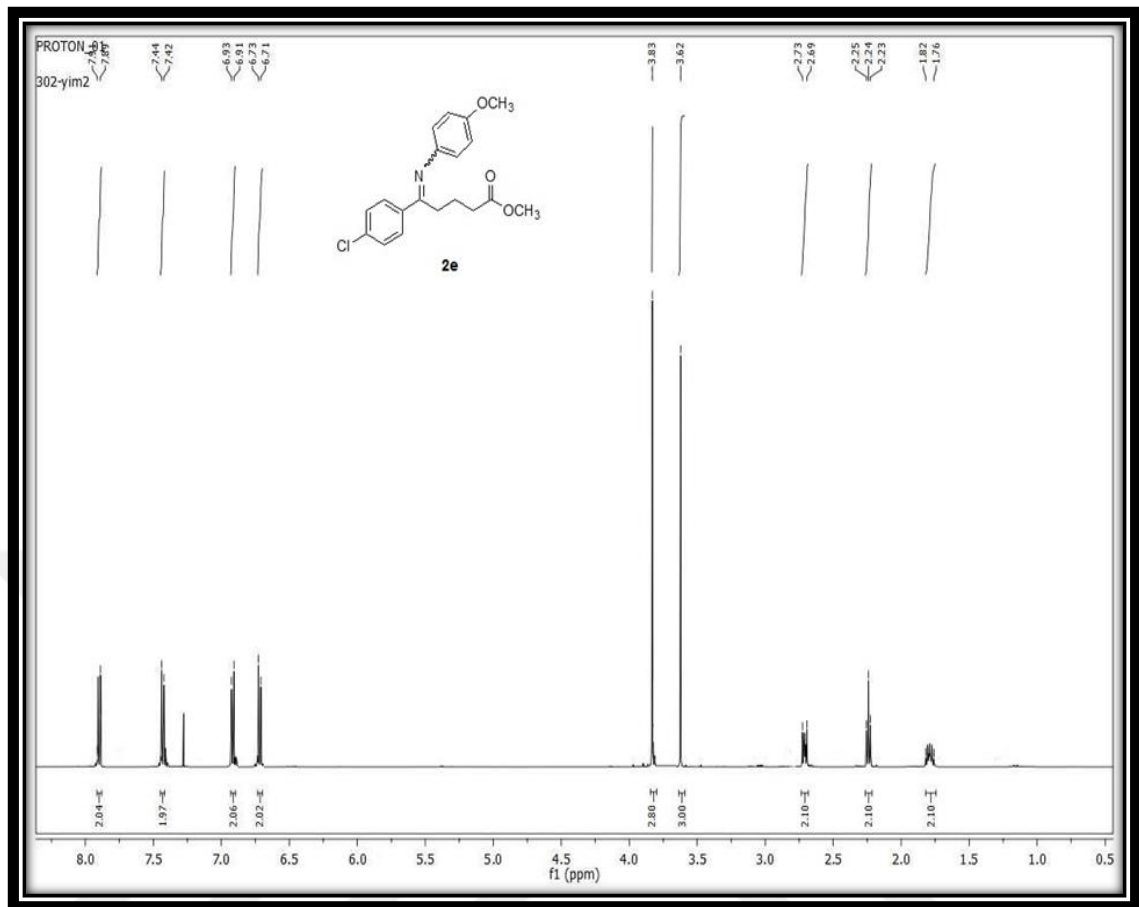
Şekil 4.17: Metil 5-(*p*-metoksifenilimino)-5-(*p*-klorofenil)pentanoat'ın IR spektrumu.

IR (neat, cm^{-1}): 3006, 2958, 2836, 1731 (C=O), 1620 (C=N), 1502, 1433, 1235, 1091, 1022, 842, 790.



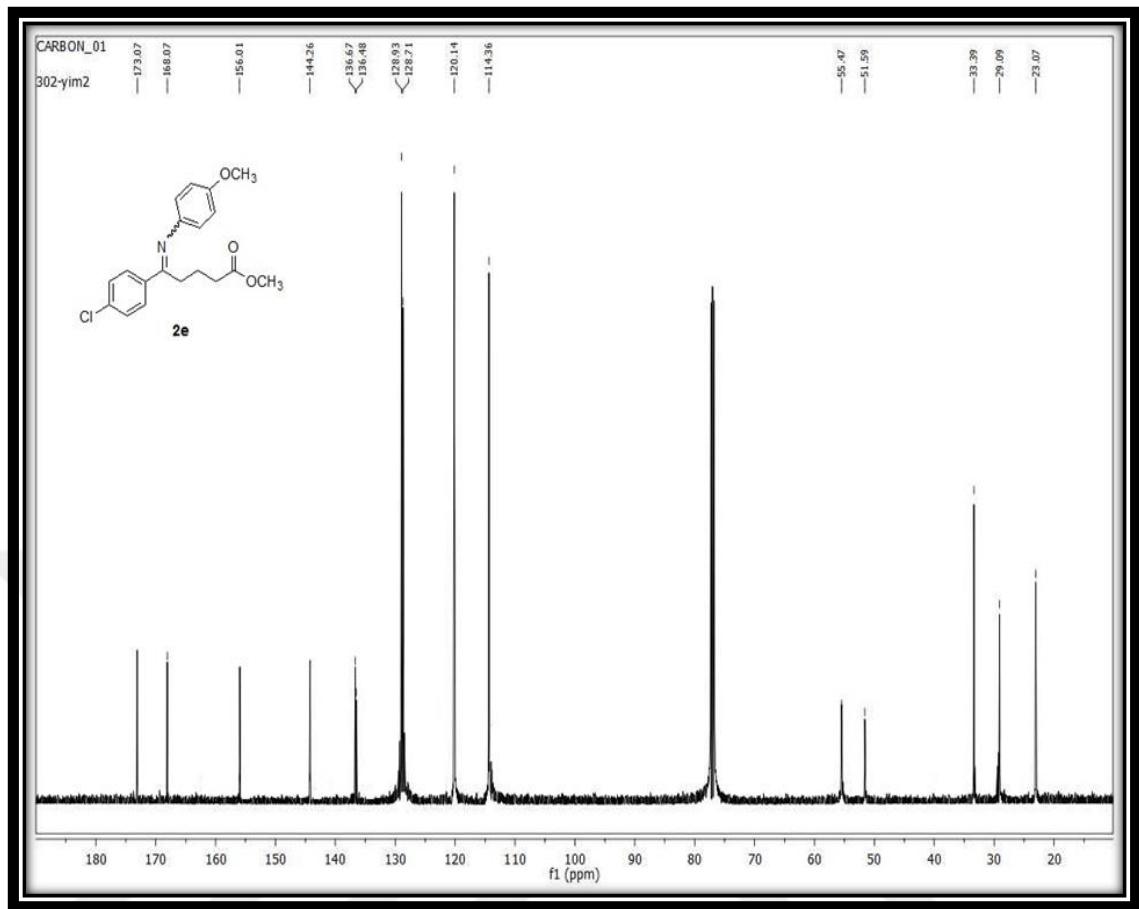
Şekil 4.18: Metil 5-(*p*-metoksifenilimino)-5-(*p*-klorofenil)pentanoat'ın GC-MS spektrumu.

MS (m/z): 64, 77, 92, 107, 122, 138, 149, 160, 180, 201, 229, 244, 259, 272, 286, 314, 345 (M^+).



Şekil 4.19: Metil 5-(*p*-metoksifenilimino)-5-(*p*-klorofenil)pentanoat'ın ¹H-NMR spektrumu.

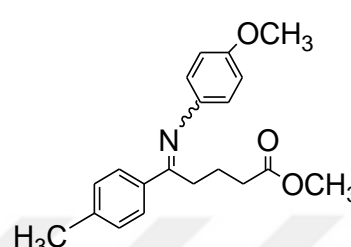
¹H-NMR (500 MHz, CDCl₃, δ / ppm): (*E*) 1.76-1.82 (2H, m, -CH₂-CH₂-CH₂), 2.24 (2H, t, J=7.5Hz, -CH₂-COOCH₃), 2.69-2.73 (2H, m, C-CH₂-CH₂-), 3.62 (3H, s, -COOCH₃), 3.83 (3H, s, -OCH₃), 6.72 (2H, d, J=10 Hz, 2xCH), 6.92 (2H, d, J=10 Hz, 2xCH), 7.43 (2H, d, J=10 Hz, 2xCH), 7.90 (2H, d, J=10 Hz, 2xCH).

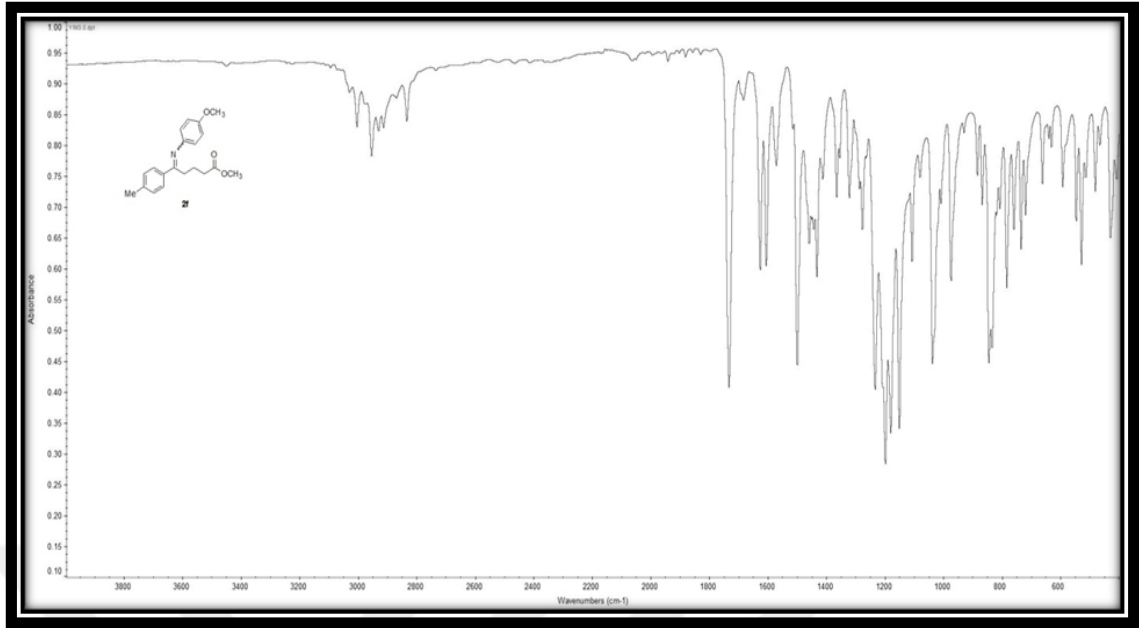


Şekil 4.20: Metil 5-(*p*-metoksifenilimino)-5-(*p*-klorofenil)pentanoat'ın ^{13}C -NMR spektrumu.

^{13}C NMR (125 MHz, CDCl_3 , δ / ppm): 23.07, 29.09, 33.39 ($-\text{CH}_2-$), 51.59 ($-\text{COOCH}_3$), 55.47 ($-\text{OCH}_3$), 114.36 (2x CH), 120.14 (2x CH), 127.49 (2x CH), 128.71 (2x CH), 128.93 (2x CH), 136.48 ($\text{C}-\text{Cl}$), 136.67 ($-\text{C}=\text{N}-$), 144.26 ($=\text{N}-\text{C}-$), 156.01 ($-\text{C}-\text{OCH}_3$), 168.07 ($-\text{C}=\text{N}$), 173.07 ($-\text{C}=\text{O}$).

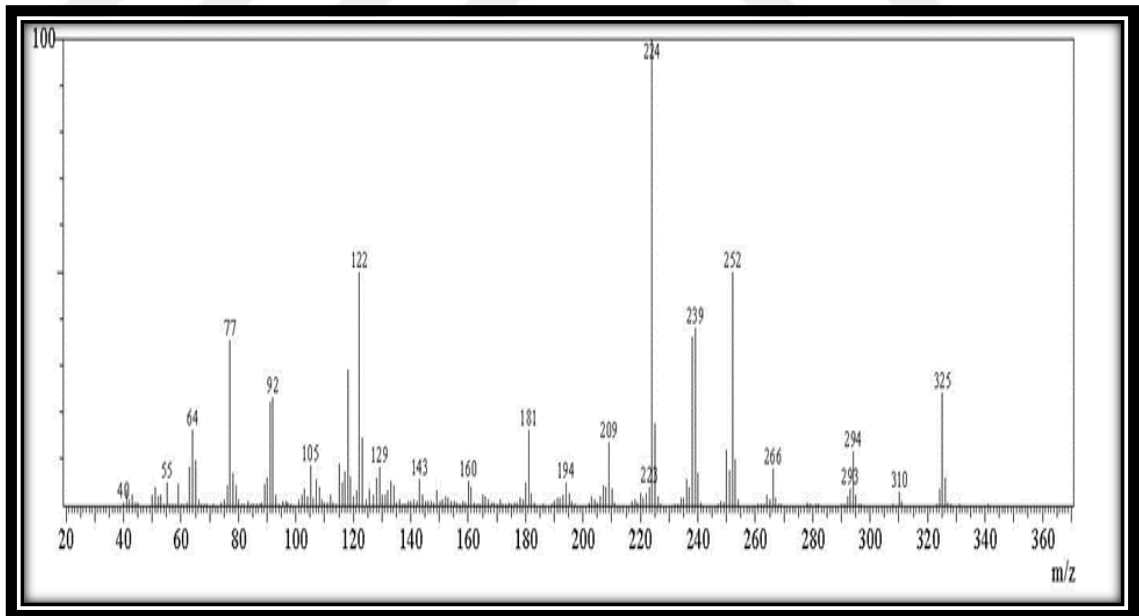
4.1.6. Metil 5-(*p*-metoksifenilimino)-5-(*p*-metilfenil)pentanoat (2f)Tablo 4.6: Metil 5-(*p*-metoksifenilimino)-5-(*p*-metilfenil)pentanoat.

Bileşğin Adı	Metil 5-(<i>p</i> -metoksifenilimino)-5-(<i>p</i> -metilfenil)pentanoat
Açık Formülü	
Kapalı Formülü	C ₂₀ H ₂₃ NO ₃
Mol Tartısı (gmol⁻¹)	325
Erime Noktası (°C)	55,2-56,2
Fiziksel Hali	Sarı Kristal
Verim (%)	70
Yürütücü Faz	Hekzan (15 mL) % 10 Et ₃ N
İzomer Yapısı	<i>E</i> İzomer
Elementel Analiz (%)	
Hesaplanan	C: 73.82, H: 7.12, N: 4.30
Bulunan	C: 73.85, H: 7.09, N: 4.34



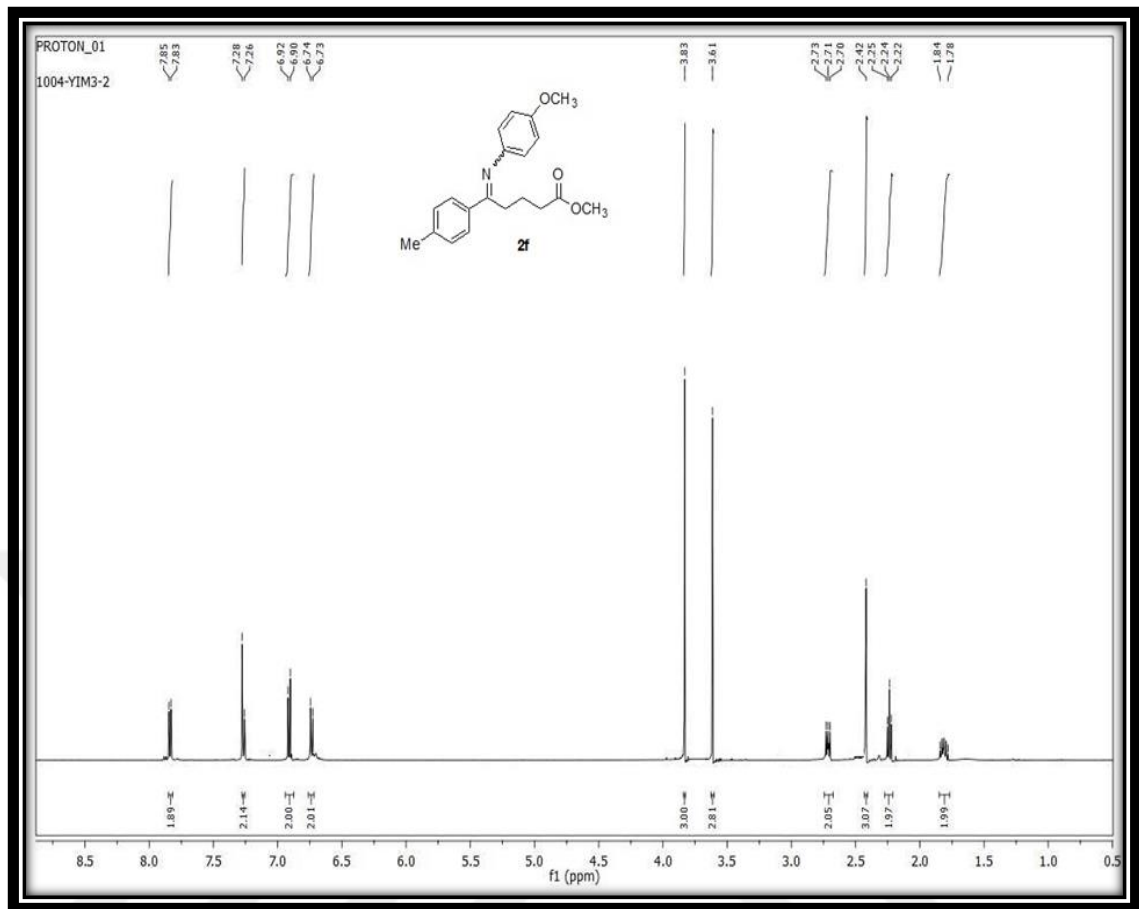
Şekil 4.21: Metil 5-(*p*-metoksifenilimino)-5-(*p*-metilfenil)pentanoat'ın IR spektrumu.

IR (neat, cm^{-1}): 3003, 2951, 2833, 1728 (C=O), 1625 (C=N), 1495, 1429, 1232, 1194, 1036, 839, 780.



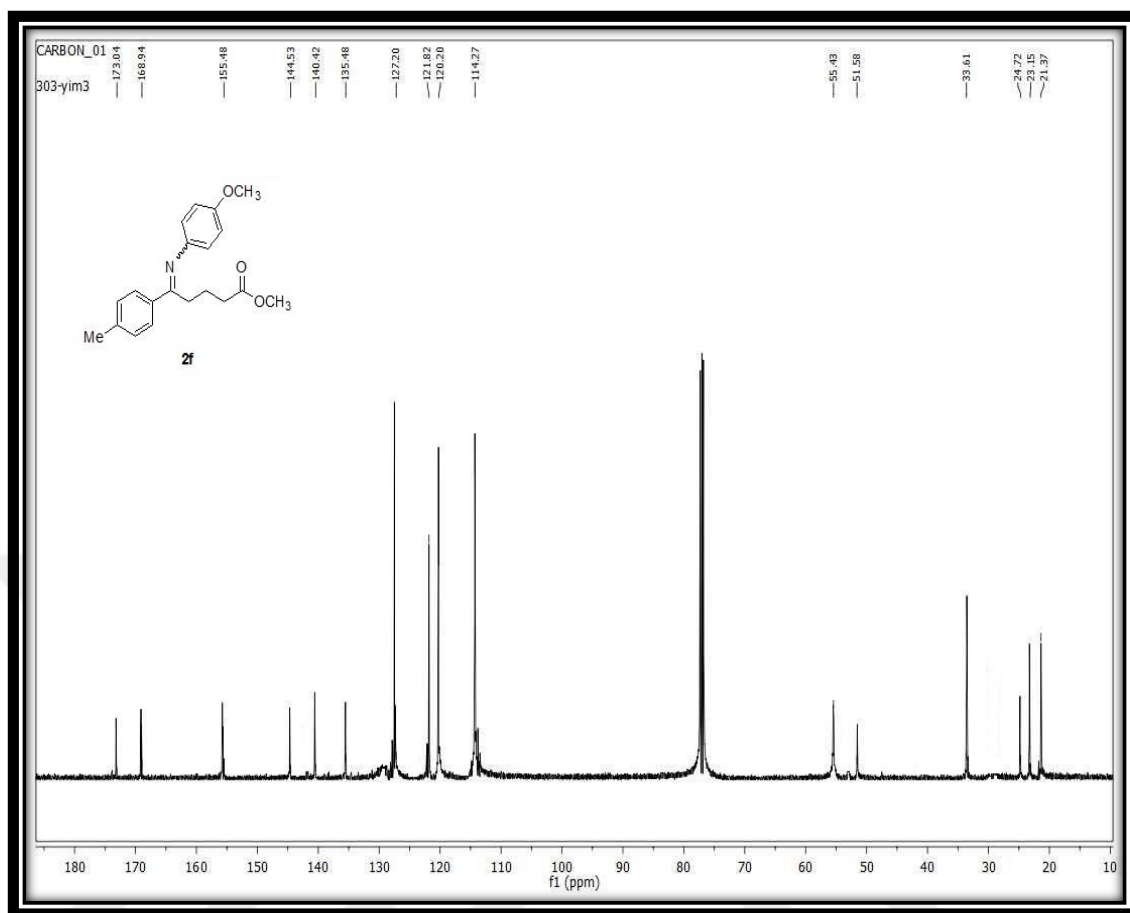
Şekil 4.22: Metil 5-(*p*-metoksifenilimino)-5-(*p*-metilfenil)pentanoat'ın GC-MS spektrumu.

MS (m/z): 64, 77, 92, 105, 122, 129, 143, 160, 181, 194, 209, 224, 239, 252, 266, 294, 310, 325 (M^+).



Şekil 4.23: Metil 5-(*p*-metoksifenilimino)-5-(*p*-metilfenil)pentanoat'ın ^1H -NMR spektrumu.

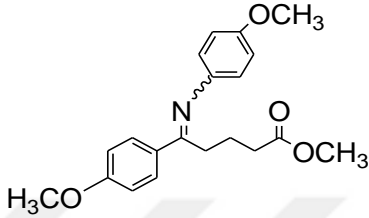
^1H - NMR (500 MHz, CDCl_3 , δ / ppm): (*E*) 1.78-1.84 (2H, m, $-\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{CH}_2-$), 2.24 (2H, t, $J=7.5\text{Hz}$, $-\text{CH}_2-\text{COOCH}_3$), 2.42 (3H, s, $-\text{CH}_3$), 2.71 (2H, t, $J=7.5\text{Hz}$, $\text{C}-\text{CH}_2-\text{CH}_2-$), 3.61 (3H, s, $-\text{COOCH}_3$), 3.83 (3H, s, $-\text{OCH}_3$), 6.72 (2H, d, $J=10\text{ Hz}$, $2\times\text{CH}$), 6.91 (2H, d, $J=10\text{ Hz}$, $2\times\text{CH}$), 7.27 (2H, d, $J=10\text{ Hz}$, $2\times\text{CH}$), 7.94 (2H, d, $J=10\text{ Hz}$, $2\times\text{CH}$).

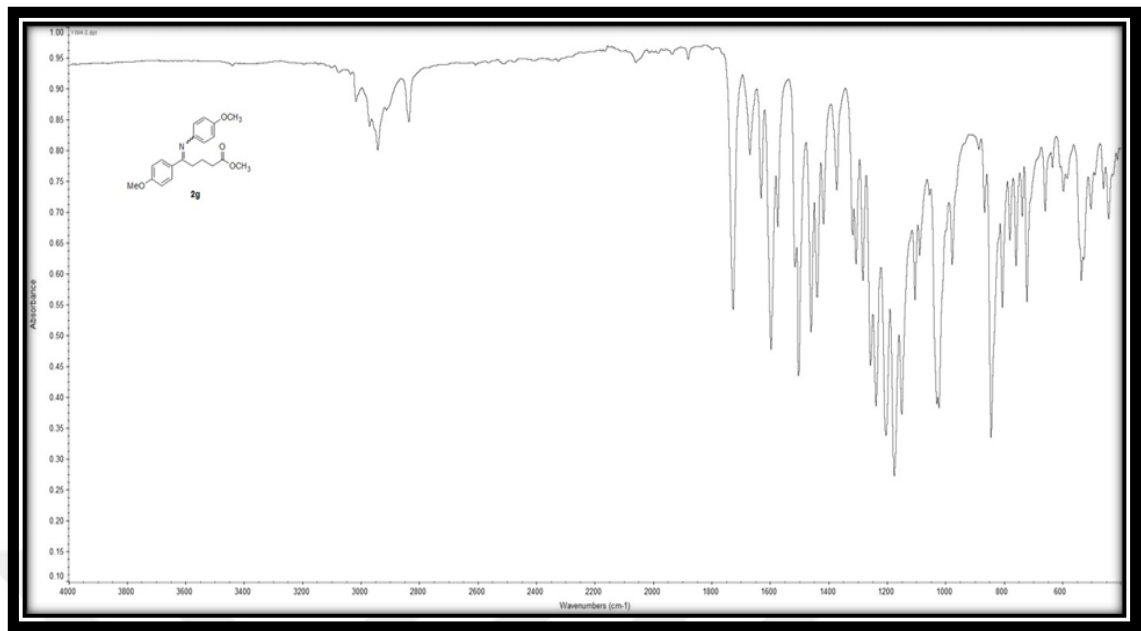


Şekil 4.24: Metil 5-(*p*-metoksifenilimino)-5-(*p*-metilfenil)pentanoat'ın ^{13}C -NMR spektrumu.

^{13}C NMR (125 MHz, CDCl_3 , δ / ppm): 21.37 ($\underline{\text{C}}\text{H}_3$), 23.15, 24.72, 33.61 ($-\underline{\text{C}}\text{H}_2-$), 51.58 ($-\text{COO}\underline{\text{C}}\text{H}_3$), 55.43 ($-\text{O}\underline{\text{C}}\text{H}_3$), 114.27 ($2\times\text{CH}$), 120.20 ($2\times\text{CH}$), 121.82 ($2\times\text{CH}$), 127.20($2\times\text{CH}$), 135.48 ($\underline{\text{C}}$ -), 140.42 ($\underline{\text{C}}-\text{CH}_3$), 144.53($=\text{N}-\underline{\text{C}}$ -), 155.48 ($-\underline{\text{C}}-\text{OCH}_3$), 168.94 ($-\underline{\text{C}}=\text{N}$), 173.04 ($-\underline{\text{C}}=\text{O}$).

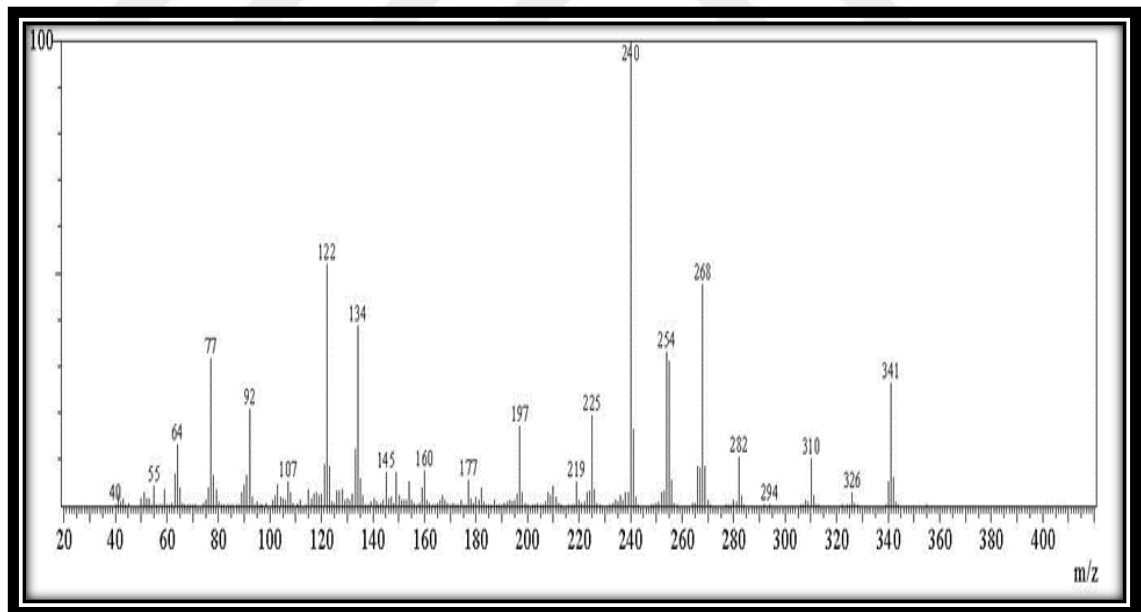
4.1.7. Metil 5-(*p*-metoksifenilimino)-5-(*p*-metoksifenil)pentanoat (2g)Tablo 4.7: Metil 5-(*p*-metoksifenilimino)-5-(*p*-metoksifenil)pentanoat.

Bileşğin Adı	Metil 5-(<i>p</i> -metoksifenilimino)-5-(<i>p</i> -metoksifenil)pentanoat
Açık Formülü	
Kapalı Formülü	C ₂₀ H ₂₃ NO ₄
Mol Tartısı (gmol⁻¹)	341
Erime Noktası (°C)	71,4-72,4
Fiziksel Hali	Turuncu Kristal
Verim (%)	80
Yürütücü Faz	Hekzan-Etil Asetat (7:3) % 10 Et ₃ N
İzomer Yapısı	<i>E</i> İzomer
Elementel Analiz (%)	
Hesaplanan	C: 70.36, H: 6.79, N: 4.10
Bulunan	C: 70.37, H: 6.77, N: 4.12



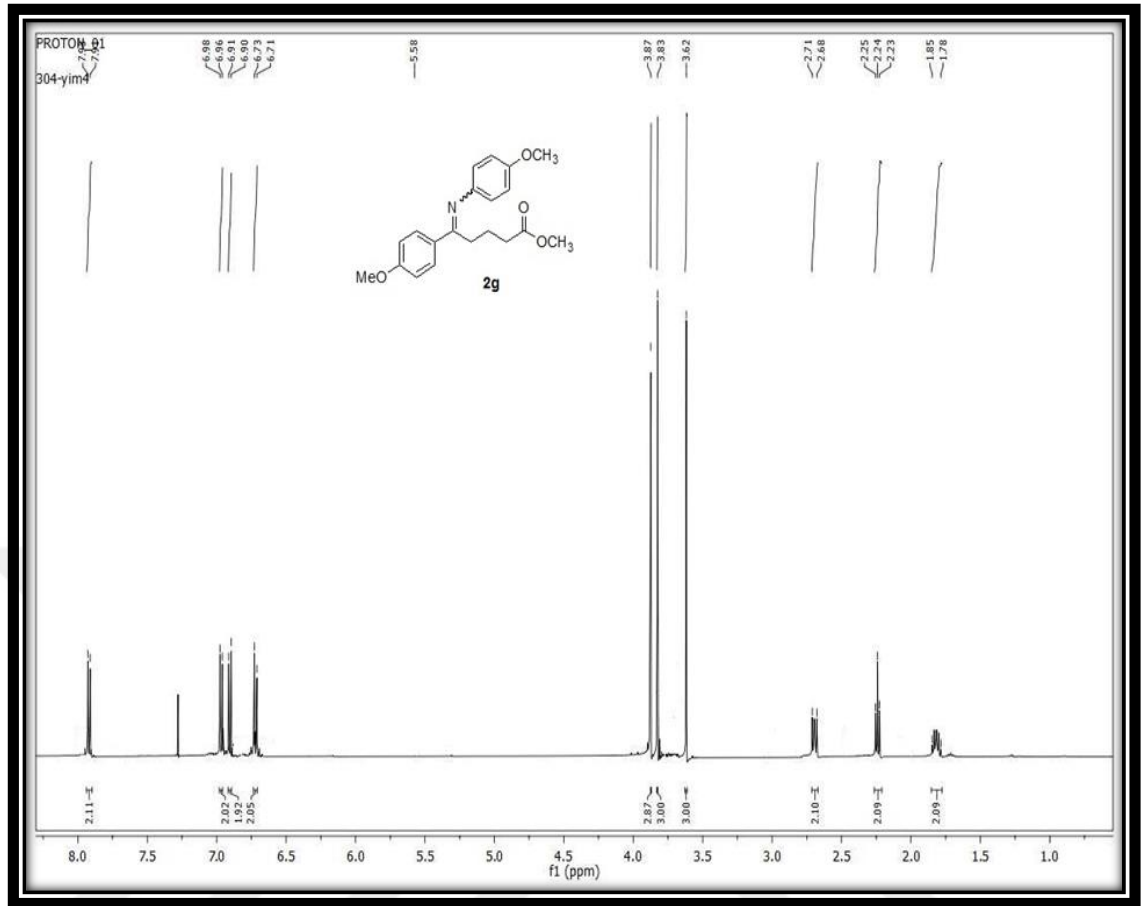
Şekil 4.25: Metil 5-(*p*-metoksifenilimino)-5-(*p*-metoksifenil)pentanoat'ın IR spektrumu.

IR (neat, cm⁻¹): 3013, 2944, 2833, 1724 (C=O), 1629 (C=N), 1596, 1459, 1235, 1173, 1022, 845, 800.



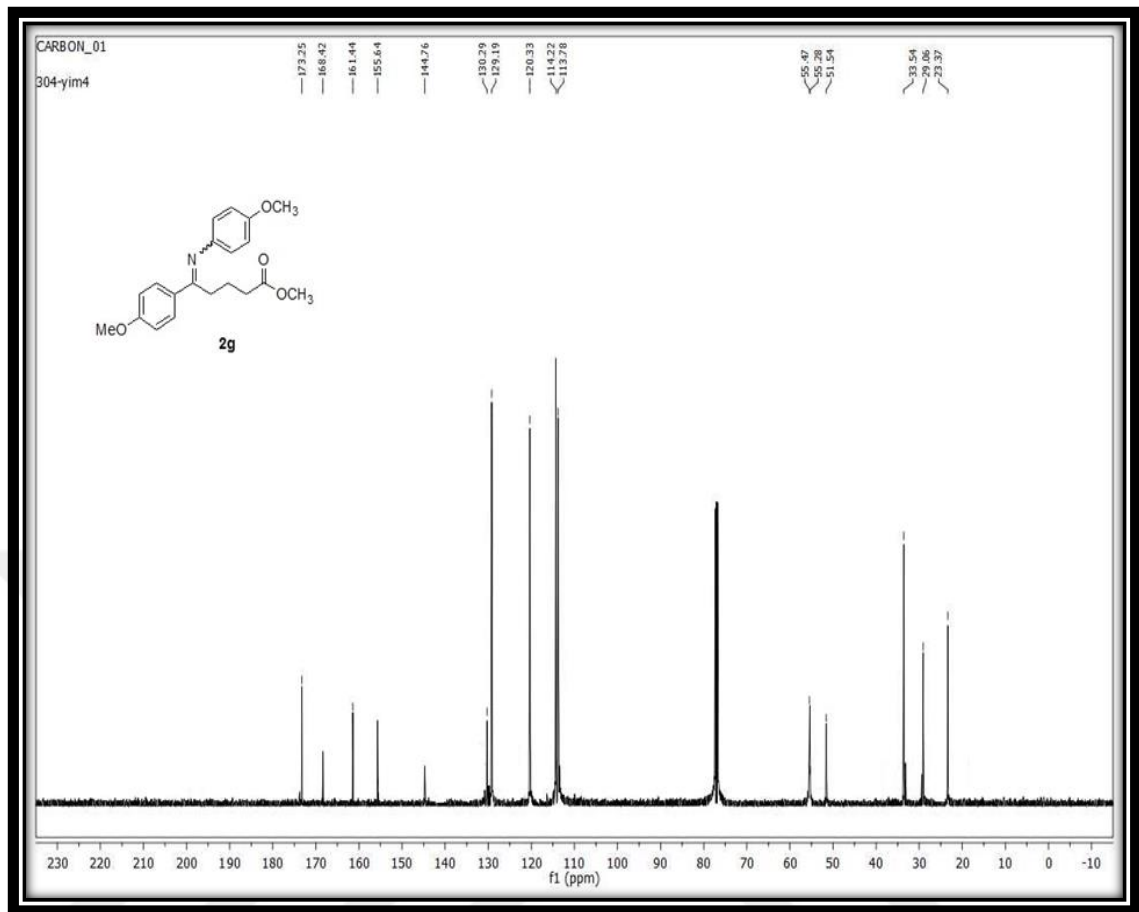
Şekil 4.26: Metil 5-(*p*-metoksifenilimino)-5-(*p*-metoksifenil)pentanoat'ın GC-MS spektrumu.

MS (m/z): 64, 77, 92, 107, 122, 134, 145, 160, 177, 197, 225, 240, 254, 268, 282, 310, 326, 341 (M⁺).



Şekil 4.27: Metil 5-(*p*-metoksifenilimino)-5-(*p*-metoksifenil)pentanoat'ın ^1H -NMR spektrumu.

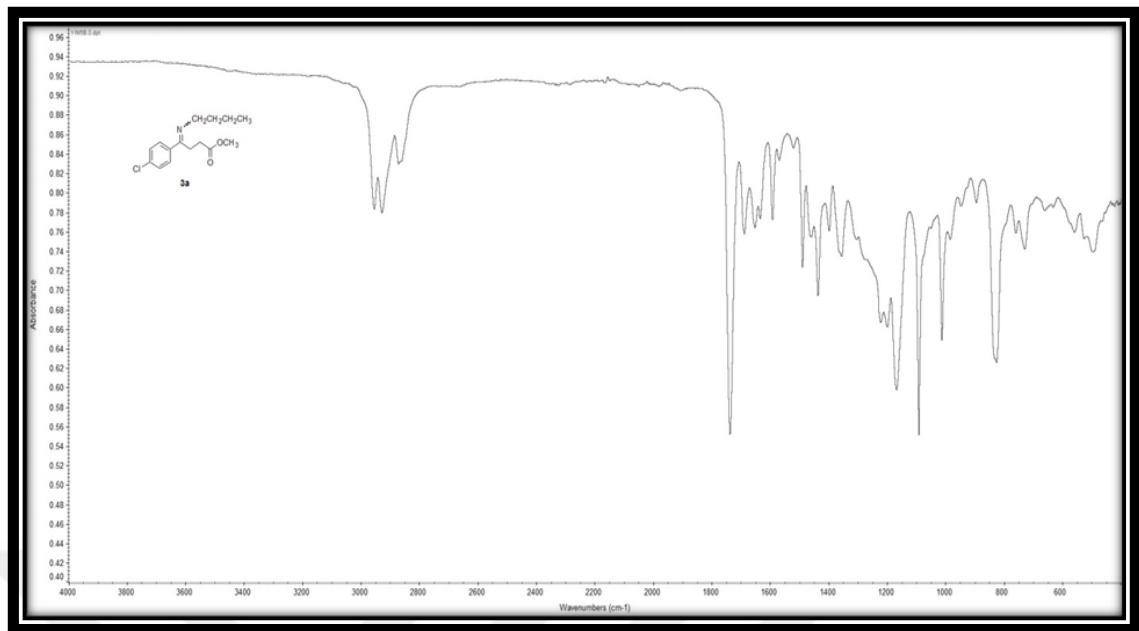
^1H -NMR (500 MHz, CDCl_3 , δ /ppm): (*E*) 1.78-1.85 (2H, m, $-\text{CH}_2-\underline{\text{CH}}_2-\text{CH}_2$), 2.24 (2H, t, $J=5\text{Hz}$, $-\underline{\text{CH}}_2-\text{COOCH}_3$), 2.68-2.71 (2H, m, $\text{C}-\underline{\text{CH}}_2-\text{CH}_2-$), 3.62 (3H, s, COOCH_3), 3.83 (3H, s, $-\text{OCH}_3$), 3.87 (3H, s, $-\text{OCH}_3$), 6.71-6.73 (2H, m, $2\times\underline{\text{CH}}$), 6.90-6.91 (2H, m, $2\times\underline{\text{CH}}$), 6.96-6.98 (2H, m, $2\times\underline{\text{CH}}$), 7.91-7.93 (2H, m, $2\times\underline{\text{CH}}$).



Şekil 4.28: Metil 5-(*p*-metoksifenilimino)-5-(*p*-metoksifenil)pentanoat'ın ^{13}C -NMR spektrumu.
 ^{13}C NMR (125 MHz, CDCl_3 , δ / ppm): 23.37, 29.06, 33.54 ($-\underline{\text{C}}\text{H}_2-$), 51.54 ($-\text{COO}\underline{\text{C}}\text{H}_3$), 55.28 ($-\text{O}\underline{\text{C}}\text{H}_3$), 55.47 ($-\text{O}\underline{\text{C}}\text{H}_3$), 113.78 ($2\times\underline{\text{C}}\text{H}$), 114.22 ($2\times\underline{\text{C}}\text{H}$), 120.33 ($2\times\underline{\text{C}}\text{H}$), 129.19 ($2\times\underline{\text{C}}\text{H}$), 130.29 ($\underline{\text{C}}-$), 144.76 ($=\text{N}-\underline{\text{C}}-$), 155.64 ($-\underline{\text{C}}-\text{OCH}_3$), 161.44 ($\underline{\text{C}}-\text{OCH}_3$), 168.42 ($-\underline{\text{C}}=\text{N}$), 173.25 ($-\underline{\text{C}}=\text{O}$).

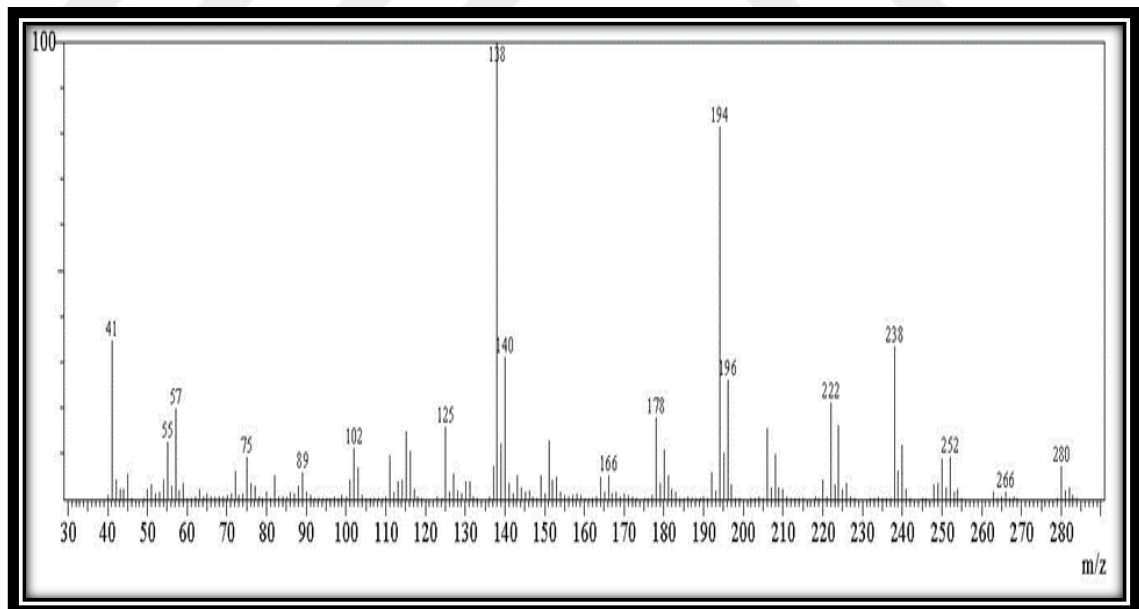
4.1.8. Metil 4-(butilimino)-4-(*p*-klorofenil)butanoat (3a)Tablo 4.8: Metil 4-(butilimino)-4-(*p*-klorofenil)butanoat.

Bileşğin Adı	Metil 4-(butilimino)-4-(<i>p</i> -klorofenil)butanoat
Açık Formülü	
Kapalı Formülü	$C_{15}H_{20}ClNO_2$
Mol Tartısı ($g\text{mol}^{-1}$)	281,5
Fiziksel Hali	Kahverengi yağimsı
Verim (%)	84
İzomer Yapısı	<i>E/Z</i> : 1/1.1
Elementel Analiz (%)	
Hesaplanan	C: 63.94, H: 7.15, Cl: 12.58, N: 4.97
Bulunan	C: 63.96, H: 7.10, Cl: 12.60, N: 4.99



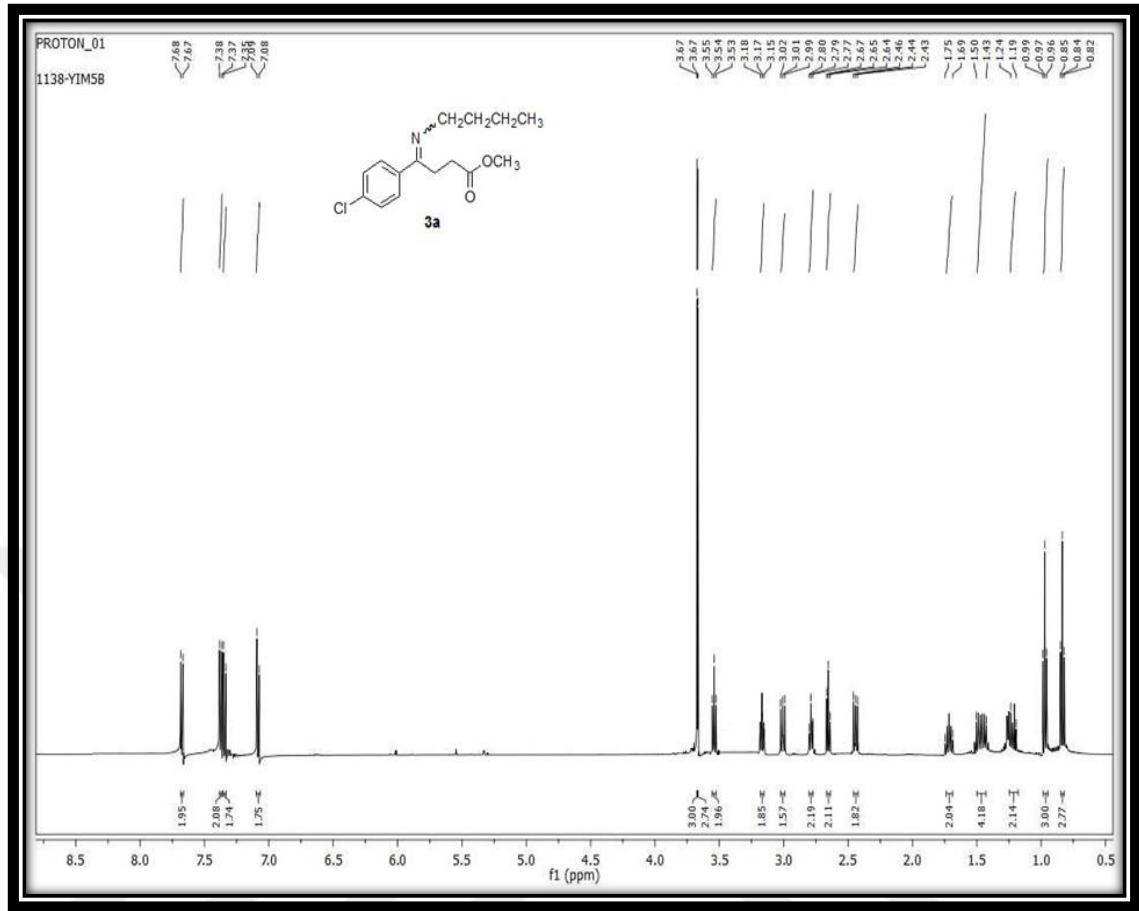
Şekil 4.29: Metil 4-(butilimino)-4-(*p*-klorofenil)butanoat'ın IR spektrumu.

IR (neat, cm⁻¹): 3017, 2954, 2928, 2866, 1738 (C=O), 1653 (C=N), 1587, 1485, 1220, 1167, 1088, 823, 724.



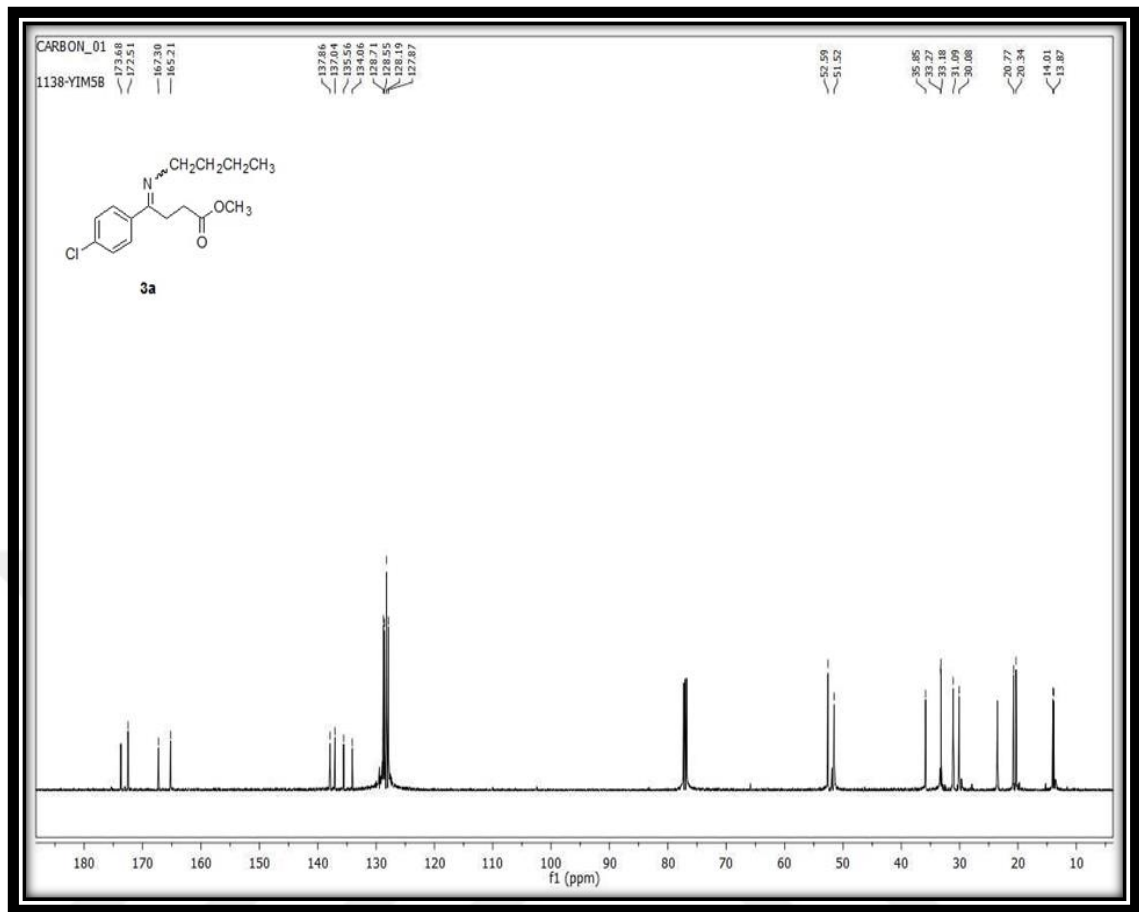
Şekil 4.30: Metil 4-(butilimino)-4-(*p*-klorofenil)butanoat'ın GC-MS spektrumu.

MS (m/z): 57, 75, 89, 102, 125, 138, 140, 166, 178, 194, 222, 238, 252, 280 (M⁺-1).



Şekil 4.31: Metil 4-(butylimino)-4-(*p*-klorofenil)butanoat'ın ^1H -NMR spektrumu.

^1H - NMR (500 MHz, CDCl_3 , δ / ppm): *E/Z*: 1/1.1 (diğer izomer * ile işaretlenmiştir) 0.84* (2.77H, t, $J=7.5$ Hz, $-\text{CH}_3$), 0.97 (3H, t, $J=7.5$ Hz, $-\text{CH}_3$), 1.19-1.24 (2.14H, m, $-\text{CH}_2-\text{CH}_3$), 1.43-1.50* (4.18H, m, $-\text{CH}_2-\text{CH}_3$, $-\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{CH}_3$), 1.69-1.75 (2.04H, m, $-\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{CH}_3$), 2.44* (1.82H, t, $J=7.5$ Hz, $-\text{N}=\text{C}-\text{CH}_2$), 2.65 (2.11, t, $J=7.5$ Hz, $-\text{N}=\text{C}-\text{CH}_2$), 2.79 (2.19H, t, $J=7.5$ Hz, $-\text{CH}_2-\text{COOCH}_3$), 3.01* (1.57H, t, $J=7.5$ Hz, $-\text{CH}_2-\text{COOCH}_3$), 3.17* (1.85H, t, $J=7.5$ Hz, $=\text{N}-\text{CH}_2$), 3.54 (1.96H, t, $J=5$ Hz, $=\text{N}-\text{CH}_2$), 3.66* (2.74H, s, $-\text{OCH}_3$), 3.67 (3H, s, $-\text{OCH}_3$), 7.08-7.09* (1.75H, d, $J=5$ Hz, $2 \times \text{CH}$), 7.34* (1.74H, d, $J=10$ Hz, $2 \times \text{CH}$), 7.37-7.38 (2.08H, d, $J=5$ Hz, $2 \times \text{CH}$), 7.67-7.68 (1.95H, d, $J=5$ Hz, $2 \times \text{CH}$).

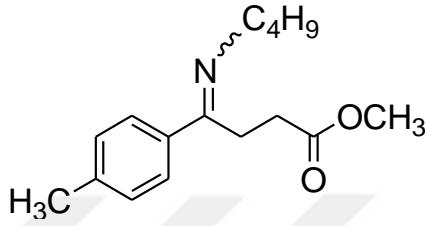


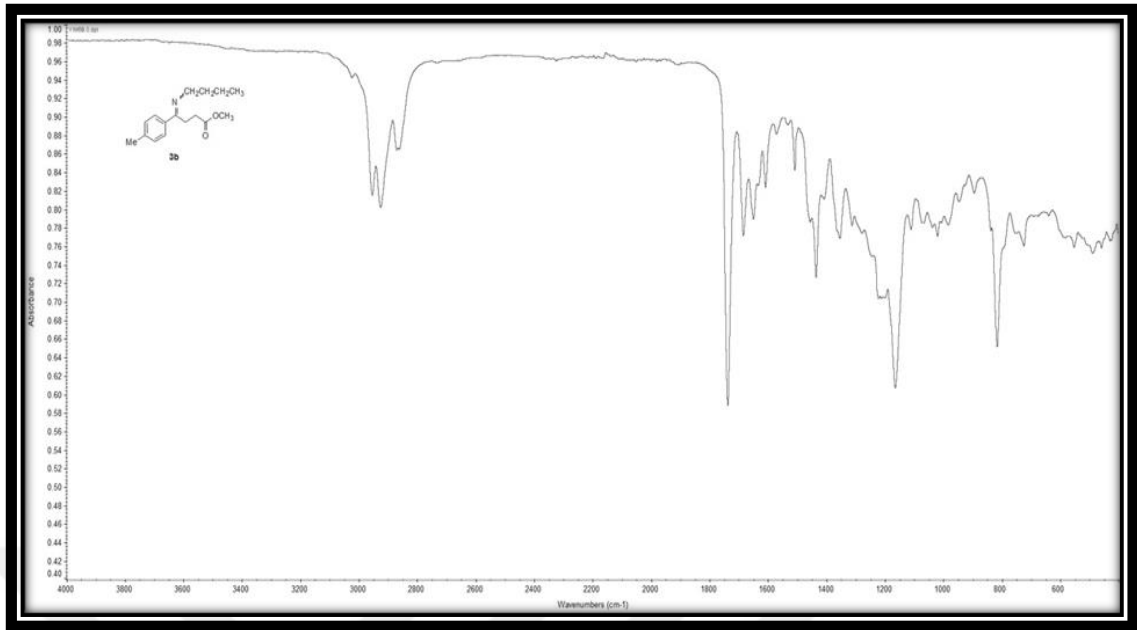
Şekil 4.32: Metil 4-(butylimino)-4-(*p*-klorofenil)butanoat'ın ^{13}C -NMR spektrumu.

^{13}C NMR (125 MHz, CDCl_3 , δ / ppm): (diğer izomer * ile işaretlenmiştir) 13.87* ($-\underline{\text{C}}\text{H}_3$), 14.01 ($-\underline{\text{C}}\text{H}_3$), 20.34* ($-\underline{\text{C}}\text{H}_2-\text{CH}_3$), 20.77 ($-\underline{\text{C}}\text{H}_2-\text{CH}_3$), 30.08* ($\text{N}=\underline{\text{C}}-\underline{\text{C}}\text{H}_2$), 31.09 ($-\text{N}=\underline{\text{C}}-\underline{\text{C}}\text{H}_2$), 33.18 ($-\underline{\text{C}}\text{H}_2-\text{COOCH}_3$), 33.27 ($-\underline{\text{C}}\text{H}_2-\text{CH}_2-\text{CH}_3$), 35.85* ($-\underline{\text{C}}\text{H}_2-\text{CH}_2-\text{CH}_3$), 51.52 ($\text{N}-\underline{\text{C}}\text{H}_2-$), 52.59 ($-\text{O}\underline{\text{C}}\text{H}_3$), 127.81* ($2\times\underline{\text{C}}\text{H}$), 128.19 ($2\times\underline{\text{C}}\text{H}$), 128.55* ($2\times\underline{\text{C}}\text{H}$), 128.71 ($2\times\underline{\text{C}}\text{H}$), 134.06* ($\text{Cl}-\underline{\text{C}}-$), 135.56 ($\text{Cl}-\underline{\text{C}}-$), 137.04* ($\underline{\text{C}}-\text{C}=\text{N}-$), 137.86 ($\underline{\text{C}}-\text{C}=\text{N}-$), 165.21 ($\underline{\text{C}}=\text{N}$), 167.30* ($\underline{\text{C}}=\text{N}$), 172.51 ($\underline{\text{C}}=\text{O}$), 173.68* ($\underline{\text{C}}=\text{O}$).

4.1.9. Metil 4-(butilimino)-4-(*p*-metilfenil)butanoat (3b)

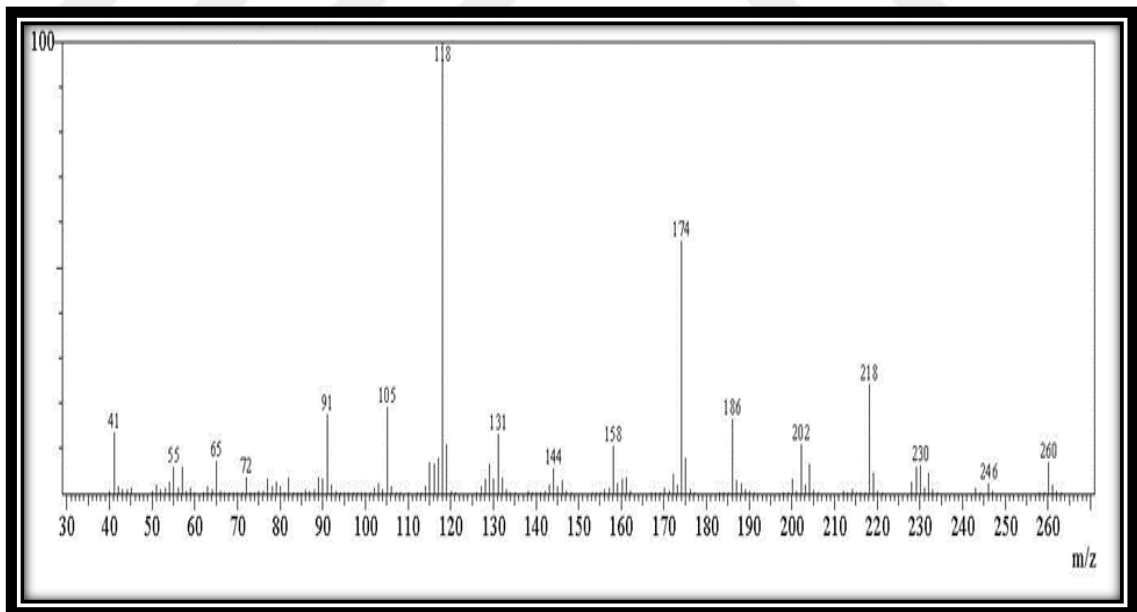
Tablo 4.9: Metil 4-(butilimino)-4-(*p*-metilfenil)butanoat.

Bileşğin Adı	Metil 4-(butilimino)-4-(<i>p</i> -metilfenil)butanoat
Açık Formülü	
Kapalı Formülü	$C_{16}H_{23}NO_2$
Mol Tartısı (gmol⁻¹)	261
Fiziksel Hali	Kahverengi yağimsı
Verim (%)	85
İzomer Yapısı	<i>E/Z</i> : 1/1.4
Elementel Analiz (%)	
Hesaplanan	C: 73.53, H: 8.87, N: 5.36
Bulunan	C: 73.55, H: 8.84, N: 5.38



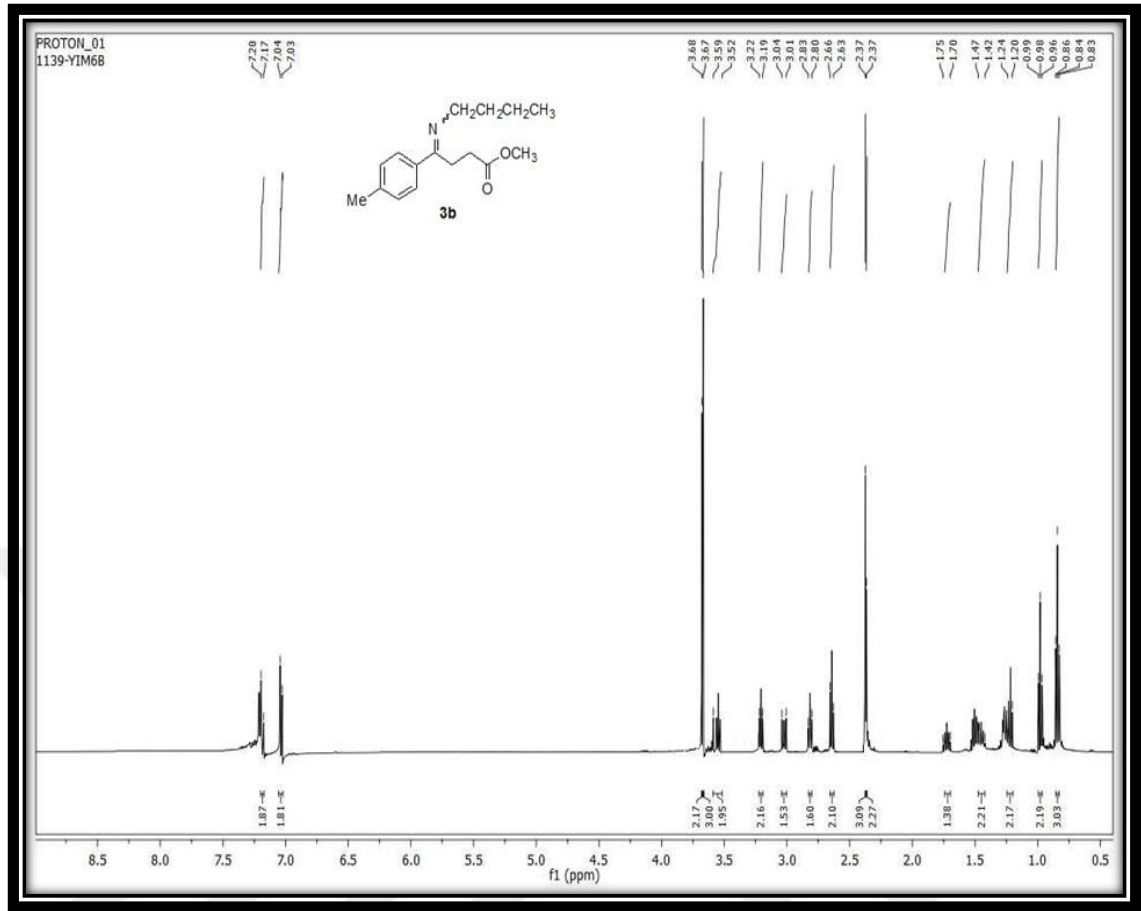
Şekil 4.33: Metil 4-(butilimino)-4-(*p*-metilfenil)butanoat'ın IR spektrumu.

IR (neat, cm⁻¹): 3026, 2951, 2925, 2862, 1738 (C=O), 1682 (C=N), 1508, 1433, 1209, 1164, 1013, 813, 721.



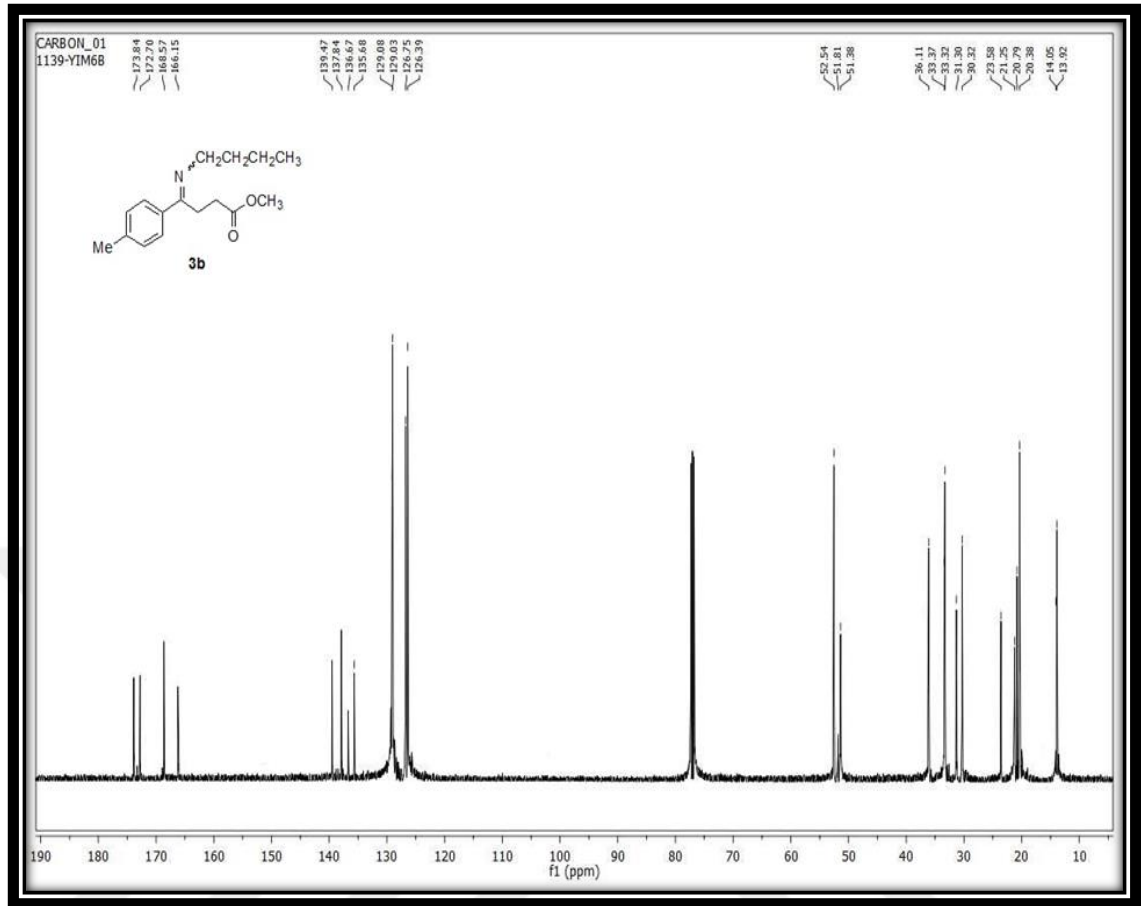
Şekil 4.34: Metil 4-(butilimino)-4-(*p*-metilfenil)butanoat'ın GC-MS spektrumu.

MS (m/z): 55, 65, 91, 105, 118, 131, 144, 158, 174, 186, 202, 218, 230, 260 (M⁺-1).



Şekil 4.35: Metil 4-(butylimino)-4-(*p*-metilfenil)butanoat'ın $^1\text{H-NMR}$ spektrumu.

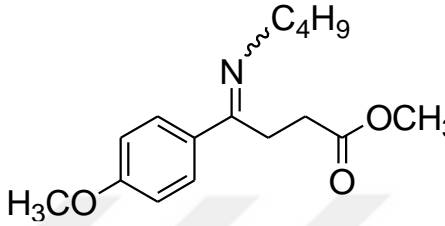
$^1\text{H-NMR}$ (500 MHz, CDCl_3 , δ / ppm): **E/Z: 1/1.4** (diğer izomer * ile işaretlenmiştir) 0.84 (3.03H, t, $J=7.5$ Hz, $-\text{CH}_3$), 0.98* (2.19H, t, $J=7.5$ Hz, $-\text{CH}_3$), 1.20-1.24 (2.17H, m, $-\text{CH}_2-\text{CH}_3$), 1.42-1.47 (2.21H, m, $-\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{CH}_3$), 1.70-1.75* (1.38H, m, $-\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{CH}_3$), 2.36* (2.27H, s, CH_3-C), 2.37 (3.09H, s, CH_3-C), 2.63-2.66 (2.10H, m, $-\text{N}=\text{C}-\text{CH}_2-$), 2.80-2.83* (1.60H, m, $-\text{N}=\text{C}-\text{CH}_2-$), 3.01-3.04* (1.53H, m, $-\text{CH}_2-\text{CO}$), 3.19-3.22 (2.16H, m, $-\text{CH}_2-\text{CO}$), 3.52-3.59 (1.95H, m, $=\text{N}-\text{CH}_2-$), 3.67 (3H, s, $-\text{OCH}_3$), 3.68* (2.17H, s, $-\text{OCH}_3$) 7.03-7.04 (1.81H, m, $2\times\text{CH}$), 7.17-7.20 (1.87H, m, $2\times\text{CH}$).

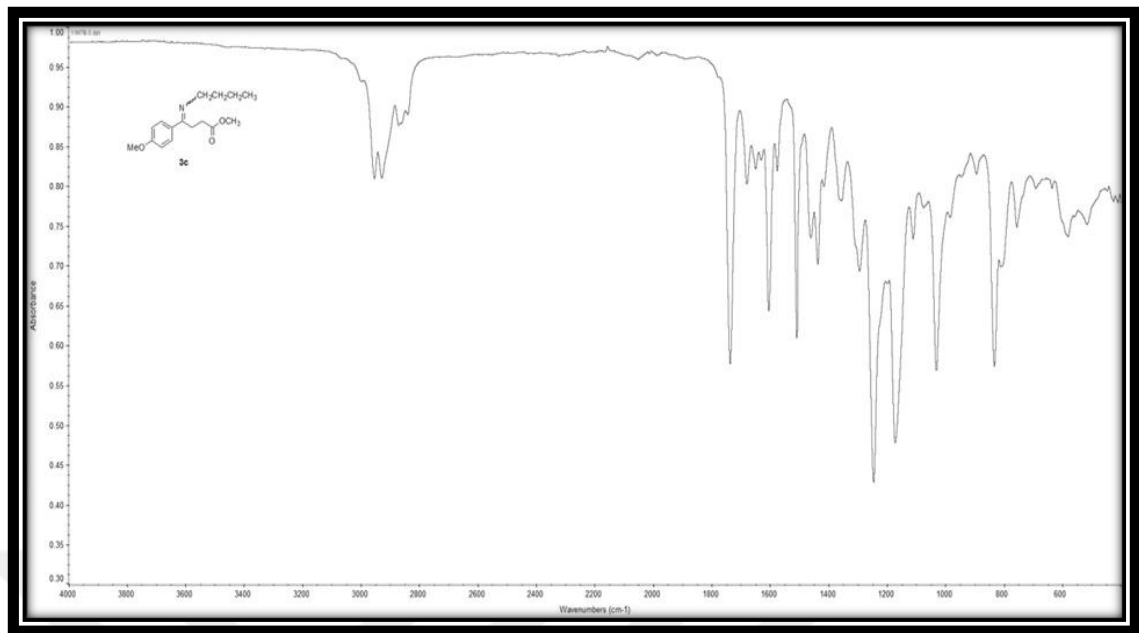


Şekil 4.36: Metil 4-(butylimino)-4-(*p*-metilfenil)butanoat'ın ¹³C-NMR spektrumu.

¹³C NMR (125 MHz, CDCl₃, δ / ppm): (diğer izomer * ile işaretlenmiştir) 13.92(-CH₃), 14.05* (-CH₃), 20.38 (-CH₂-CH₃), 20.79* (-CH₂-CH₃), 21.25* (CH₃-C), 23.58 (CH₃-C), 30.32 (-N=C-CH₂), 31.30* (-N=C-CH₂), 33.32 (-CH₂-CO), 33.37* (-CH₂-CO), 36.11(N-CH₂-CH₂), 51.38 (N-CH₂-), 51.81*, 52.54 (-OCH₃), 126.39 (2xCH), 126.75*, 129.03 (2xCH), 129.08*, 135.68 (C-C=N), 136.67*, 137.84 (CH₃-C), 139.47*, 166.15* (C=N), 168.57 (C=N), 172.70* (C=O), 173.84 (C=O).

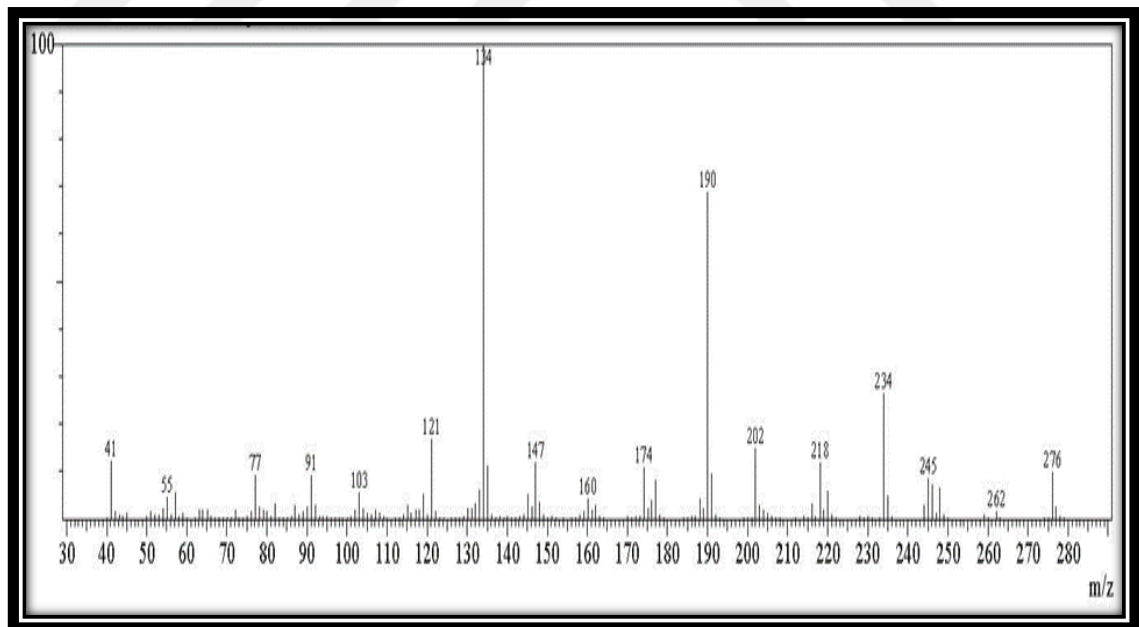
4.1.10. Metil 4-(butilimino)-4-(*p*-metoksifenil)butanoat (3c)Tablo 4.10: Metil 4-(butilimino)-4-(*p*-metoksifenil)butanoat.

Bileşğin Adı	Metil 4-(butilimino)-4-(<i>p</i> -metoksifenil)butanoat
Açık Formülü	
Kapalı Formülü	$C_{16}H_{23}NO_3$
Mol Tartısı (gmol^{-1})	277
Fiziksel Hali	Kahverengi yağimsı
Verim (%)	90
İzomer Yapısı	<i>E/Z</i> : 1/1.1
Elementel Analiz (%)	
Hesaplanan	C: 69.29, H: 8.36, N: 5.35
Bulunan	C: 69.32, H: 8.33, N: 5.08



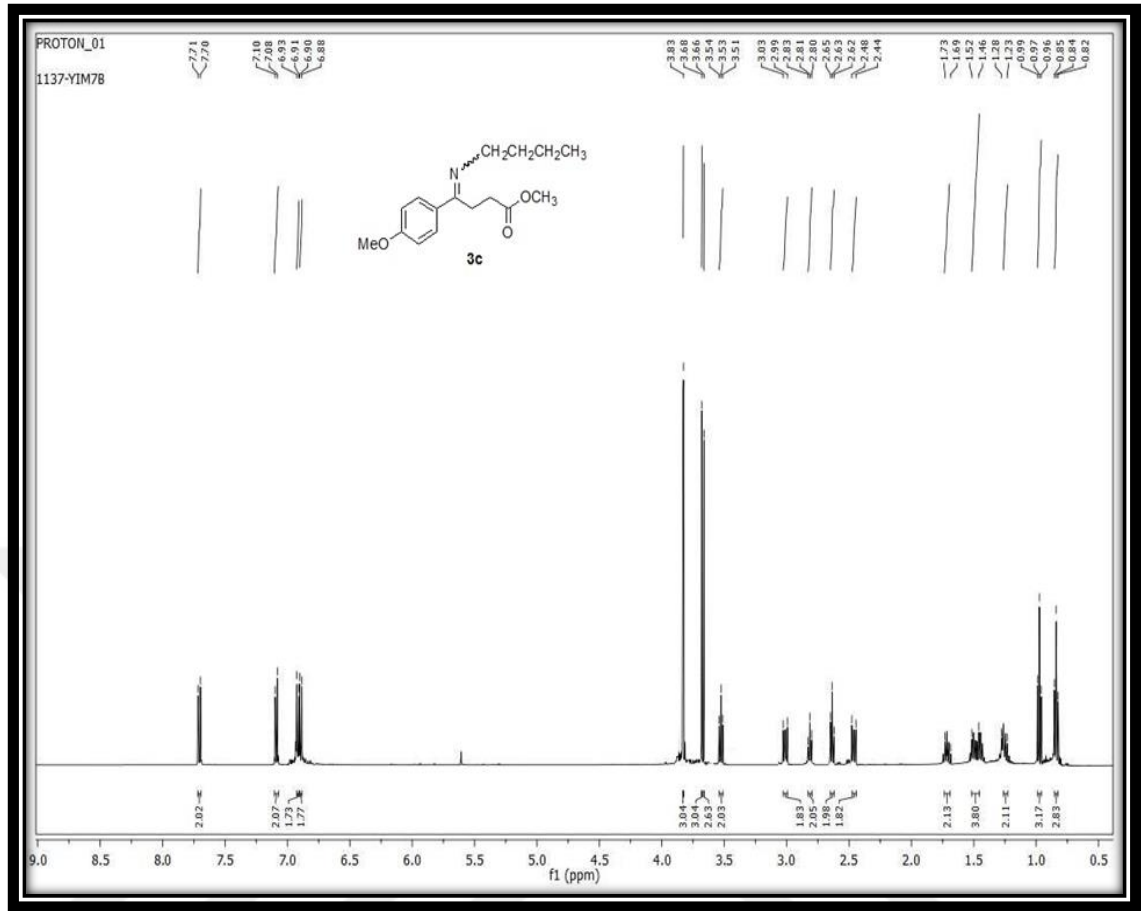
Şekil 4.37: Metil 4-(butilimino)-4-(*p*-metoksifenil)butanoat'ın IR spektrumu.

IR (neat, cm⁻¹): 3003, 2954, 2925, 2862, 1738 (C=O), 1675 (C=N), 1508, 1436, 1242, 1170, 1029, 833, 754.



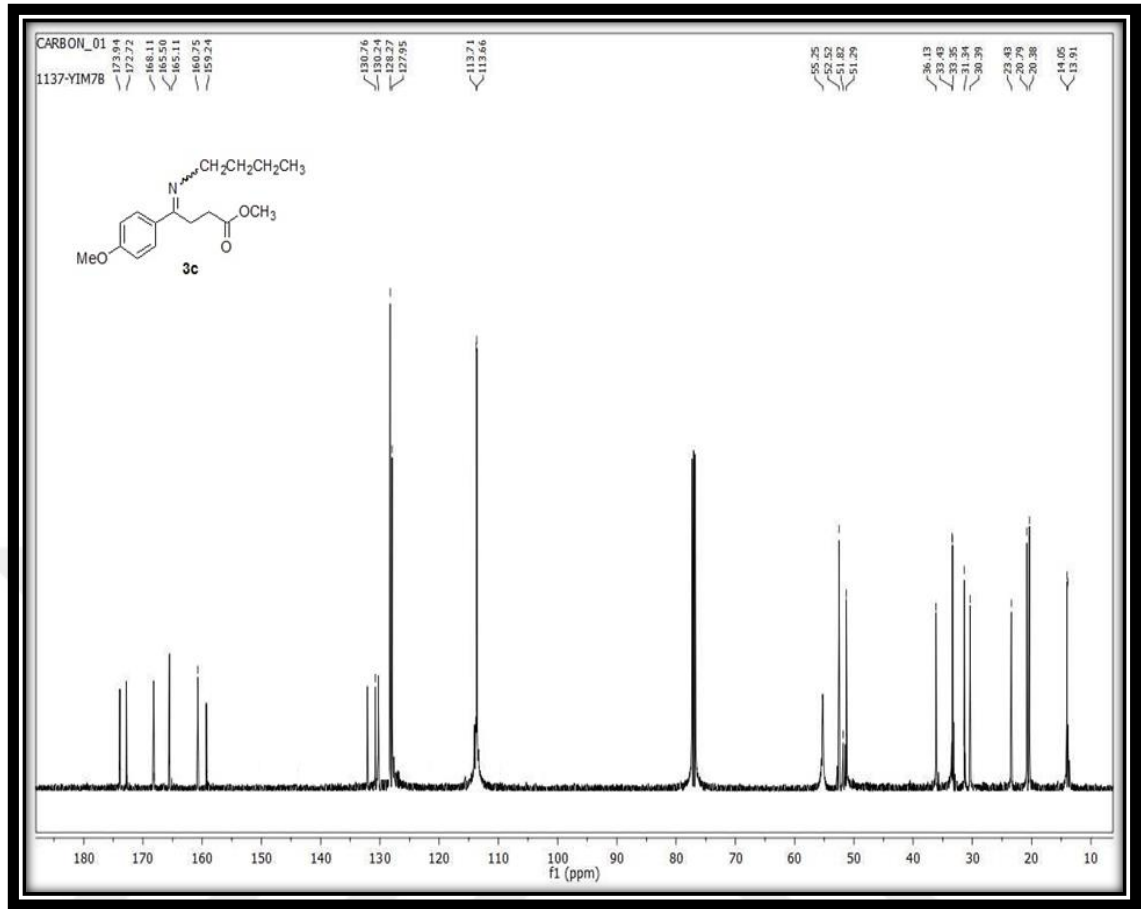
Şekil 4.38: Metil 4-(butilimino)-4-(*p*-metoksifenil)butanoat'ın GC-MS spektrumu.

MS (m/z): 55, 77, 91, 103, 121, 134, 147, 160, 174, 190, 202, 218, 234, 245, 276(M⁺-1).



Şekil 4.39: Metil 4-(butylimino)-4-(*p*-metoksifenil)butanoat'ın $^1\text{H-NMR}$ spektrumu.

$^1\text{H-NMR}$ (500 MHz, CDCl_3 , δ / ppm): **E/Z: 1/1.1** (diğer izomer * ile işaretlenmiştir)
 0.84* (2.83H, t, $J=7.5$ Hz), 0.97 (3.17H, t, $J=7.5$ Hz, $-\text{CH}_3$), 1.23-1.28 (2.11H, m, $-\text{CH}_2-\text{CH}_3$), 1.46-1.52* (3.80H, m), 1.69-1.73 (2.13H, m, $-\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{CH}_3$), 2.44-2.48* (1.82H, m), 2.63 (1.98H, t, $J=7.5$ Hz, $-\text{CH}_2-\text{CO}$), 2.81 (2.05H, t, $J=7.5$ Hz, $\text{N}=\text{C}-\text{CH}_2-$), 2.99-3.03* (1.83H, m), 3.53 (2.03H, t, $J=7.5$ Hz, $\text{N}-\text{CH}_2-$), 3.66* (2.63H, s, $-\text{COOCH}_3$), 3.68 (3.04H, s, $-\text{COOCH}_3$), 3.83 (3.04H, s, $-\text{OCH}_3$), 6.89* (1.77H, d, $J=10$ Hz), 6.92* (1.73H, d, $J=10$ Hz), 7.09 (2.07H, d, $J=10$ Hz, $2\times\text{CH}$), 7.70 (2.02H, d, $J=5$ Hz, $2\times\text{CH}$).

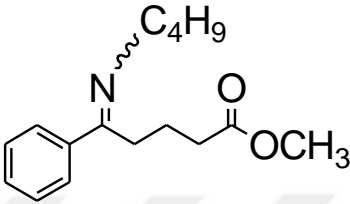


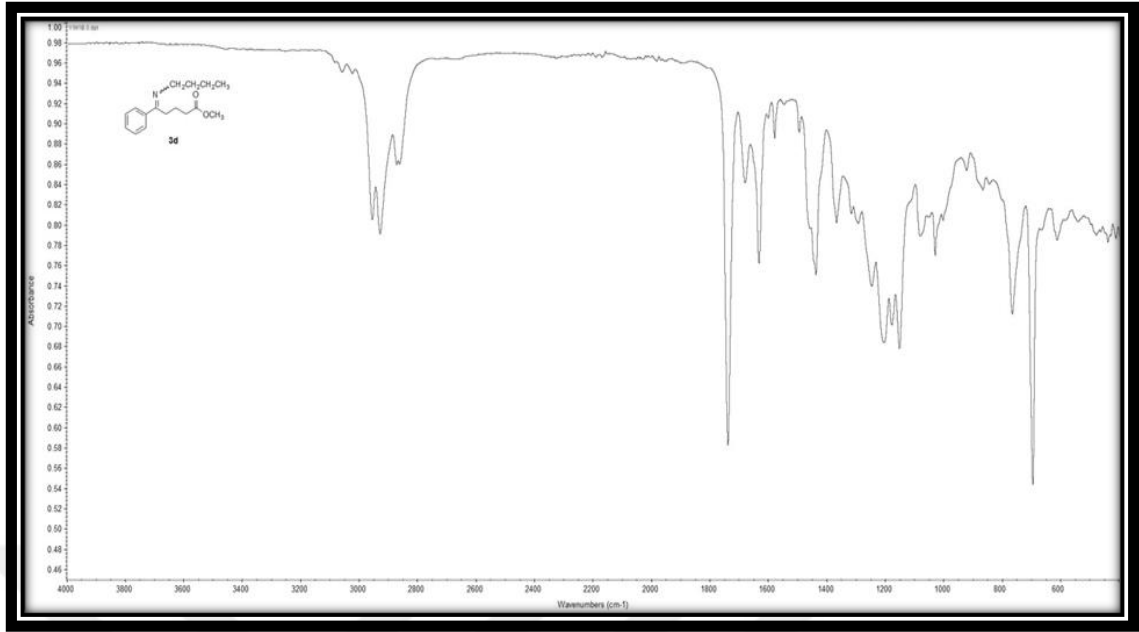
Şekil 4.40: Metil 4-(butylimino)-4-(*p*-metoksifenil)butanoat'ın ^{13}C -NMR spektrumu.

^{13}C NMR (125 MHz, CDCl_3 , δ / ppm): (diğer izomer * ile işaretlenmiştir) 13.91* ($-\underline{\text{C}}\text{H}_3$), 14.05 ($-\underline{\text{C}}\text{H}_3$), 20.38 ($-\underline{\text{C}}\text{H}_2\text{-CH}_3$), 20.79* ($-\underline{\text{C}}\text{H}_2\text{-CH}_3$), 30.39* ($-\text{N}=\underline{\text{C}}\text{-CH}_2$), 31.34 ($-\text{N}=\underline{\text{C}}\text{-CH}_2$), 33.35 ($-\underline{\text{C}}\text{H}_2\text{-CO}$), 33.43* ($-\underline{\text{C}}\text{H}_2\text{-CO}$), 36.13 ($-\underline{\text{C}}\text{H}_2\text{-CH}_2\text{-CH}_2$ -), 51.29 ($\text{N}-\underline{\text{C}}\text{H}_2$ -), 51.82* ($-\text{COO}\underline{\text{C}}\text{H}_3$), 52.52 ($-\text{COO}\underline{\text{C}}\text{H}_3$), 55.25 ($-\text{O}\underline{\text{C}}\text{H}_3$), 113.66* ($2\times\underline{\text{C}}\text{H}$), 113.71 ($2\times\underline{\text{C}}\text{H}$), 127.95* ($2\times\underline{\text{C}}\text{H}$), 128.27 ($2\times\underline{\text{C}}\text{H}$), 130.24 ($\underline{\text{C}}\text{-C}=\text{N}$), 130.76* ($\underline{\text{C}}\text{-C}=\text{N}$), 159.24* ($\text{H}_3\text{CO}-\underline{\text{C}}$), 160.75 ($\text{H}_3\text{CO}-\underline{\text{C}}$), 165.50 ($\underline{\text{C}}=\text{N}$), 168.11* ($\underline{\text{C}}=\text{N}$), 172.72 ($\underline{\text{C}}=\text{O}$), 173.94* ($\underline{\text{C}}=\text{O}$).

4.1.11. Metil 5-(butilimino)-5-fenilpentanoat (3d)

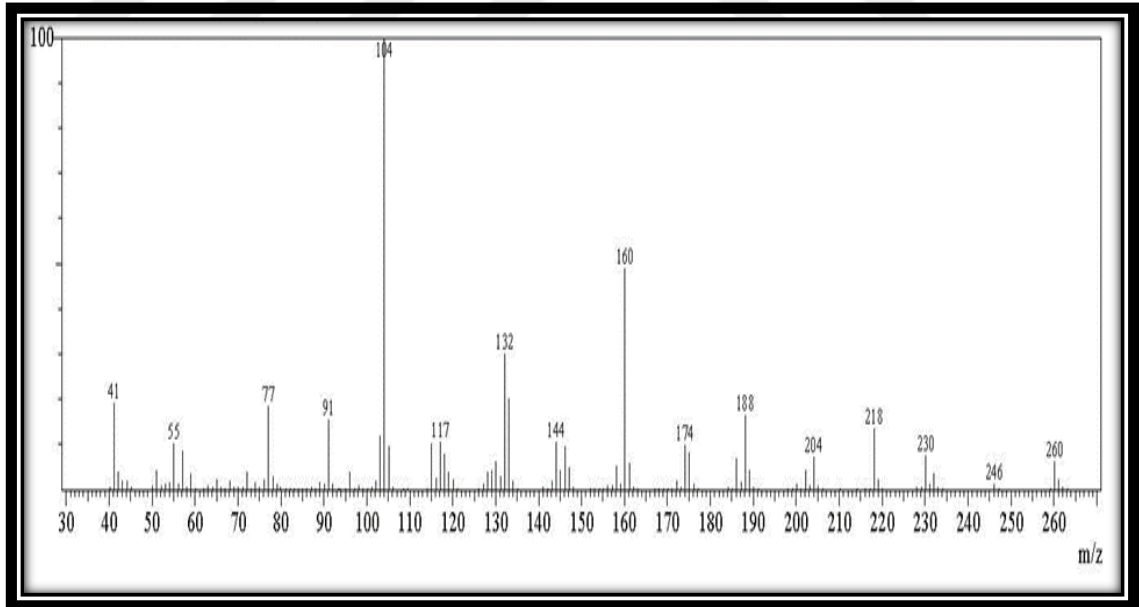
Tablo 4.11: Metil 5-(butilimino)-5-fenilpentanoat.

Bileşğin Adı	Metil 5-(butilimino)-5-fenilpentanoat
Açık Formülü	
Kapalı Formülü	C ₁₆ H ₂₃ NO ₂
Mol Tartısı (gmol⁻¹)	261
Fiziksel Hali	Sarı yağimsı
Verim (%)	60
İzomer Yapısı	E/Z: 1/3
Elementel Analiz (%)	
Hesaplanan	C: 73.53, H: 8.87, N: 5.36
Bulunan	C: 73.55, H: 8.84, N: 5.36



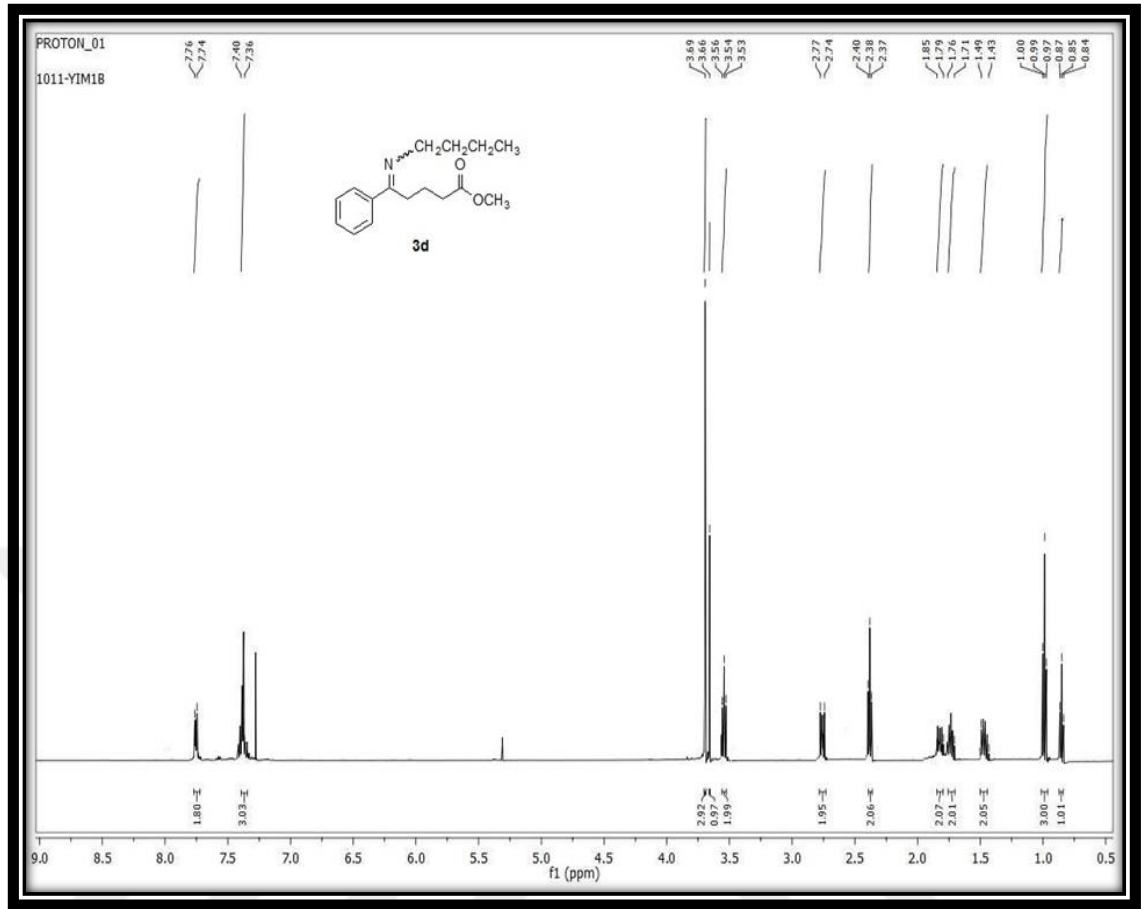
Şekil 4.41: Metil 5-(butilimino)-5-fenilpentanoat'ın IR spektrumu.

IR (neat, cm^{-1}): 3058, 2954, 2925, 2859, 1738 (C=O), 1631 (C=N), 1436, 1203, 1150, 695.



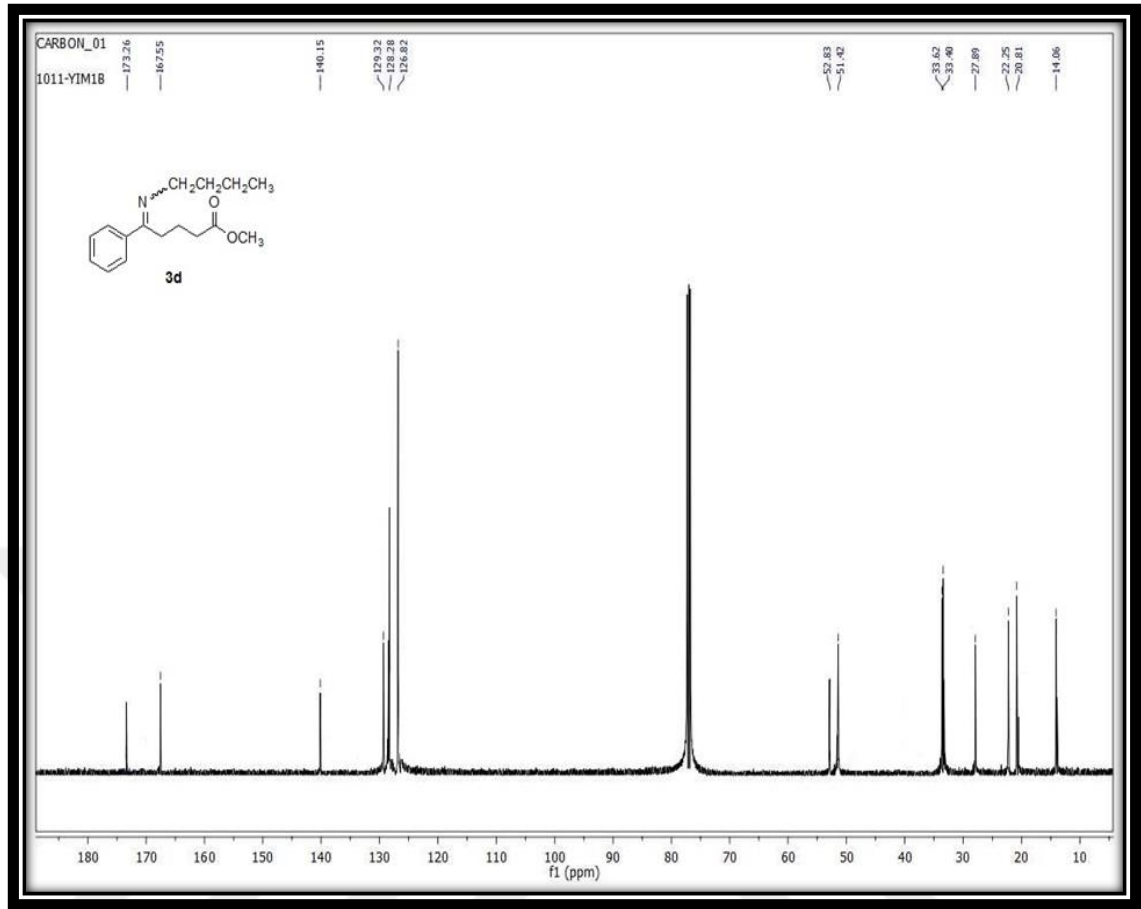
Şekil 4.42: Metil 5-(butilimino)-5-fenilpentanoat'ın GC-MS spektrumu.

MS (m/z): 55, 77, 91, 104, 117, 132, 160, 174, 188, 204, 218, 230, 246, 260 (M^+-1).



Şekil 4.43: Metil 5-(butylimino)-5-fenilpentanoat'ın $^1\text{H-NMR}$ spektrumu.

$^1\text{H-NMR}$ (500 MHz, CDCl_3 , δ / ppm): **E/Z: 1/3** (diğer izomer * ile işaretlenmiştir) 0.85* (1H, t, $J=7.5$ Hz, $-\text{CH}_3$), 0.99 (3H, t, $J=7.5$ Hz, $-\text{CH}_3$), 1.43-1.49 (0.91H, m, $-\text{CH}_2-\text{CH}_3$), 1.71-1.76 (2H, m, $-\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{CH}_3$), 1.79-1.85 (2H, m, $-\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{CO}$), 2.38 (2H, t, $J=7.5\text{Hz}$, $\text{N}=\text{C}-\text{CH}_2-$), 2.74-2.77 (2H, m, $-\text{CH}_2-\text{CO}$), 3.54 (1H, t, $J=7.5\text{Hz}$, $\text{N}-\text{CH}_2$), 3.66* (0.97H, s, $-\text{OCH}_3$), 3.69 (2.92H, s, $-\text{OCH}_3$), 7.36-7.40 (3H, m, $2\times\text{CH}$), 7.74-7.76 (2H, m, $2\times\text{CH}$).

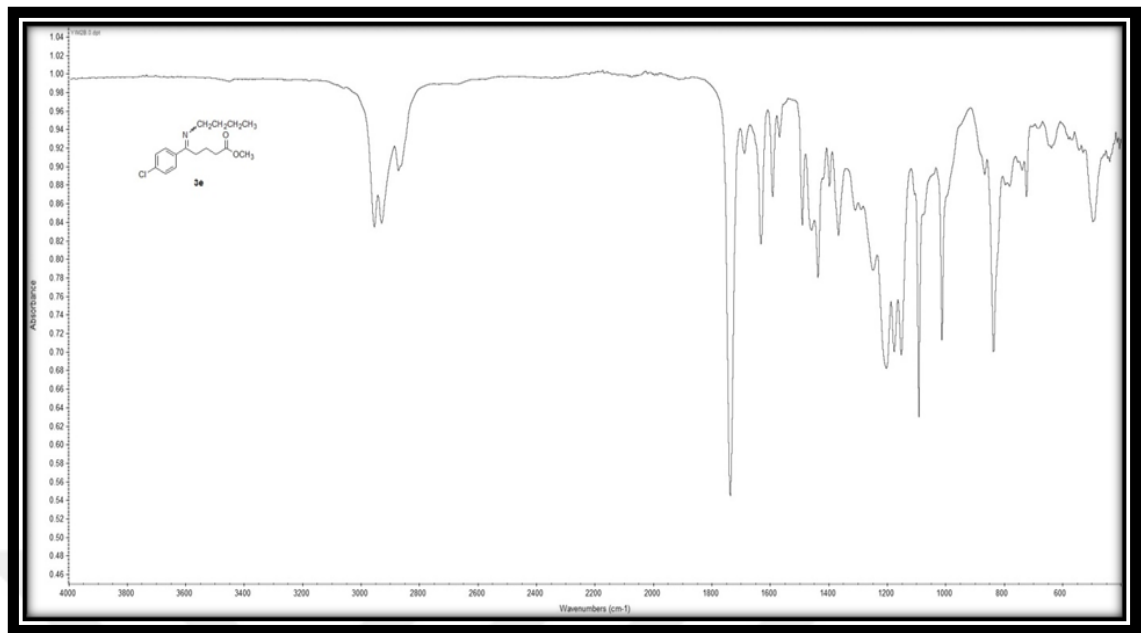


Şekil 4.44: Metil 5-(butylimino)-5-fenilpentanoat'ın ^{13}C -NMR spektrumu.

^{13}C NMR (125 MHz, CDCl_3 , δ / ppm): (diğer izomer * ile işaretlenmiştir) 14.06 ($-\underline{\text{C}}\text{H}_3$), 20.81 ($-\underline{\text{C}}\text{H}_2\text{-CH}_3$), 22.25 ($-\underline{\text{C}}\text{H}_2\text{-CH}_2\text{-CO}$), 27.89 ($-\text{N}=\underline{\text{C}}\text{-}\underline{\text{C}}\text{H}_2-$), 33.40 ($-\underline{\text{C}}\text{H}_2\text{-CO}$), 33.62 ($\text{N-CH}_2\text{-}\underline{\text{C}}\text{H}_2-$), 51.42 ($=\text{N-}\underline{\text{C}}\text{H}_2-$), 52.83 ($-\text{O}\underline{\text{C}}\text{H}_3$), 126.82 ($2\times\underline{\text{C}}\text{H}$), 128.28 ($2\times\underline{\text{C}}\text{H}$), 129.32 ($\underline{\text{C}}\text{H}$), 140.15 ($\underline{\text{C}}\text{-C}=\text{N}$), 167.55 ($\underline{\text{C}}=\text{N}$), 173.26 ($\underline{\text{C}}=\text{O}$).

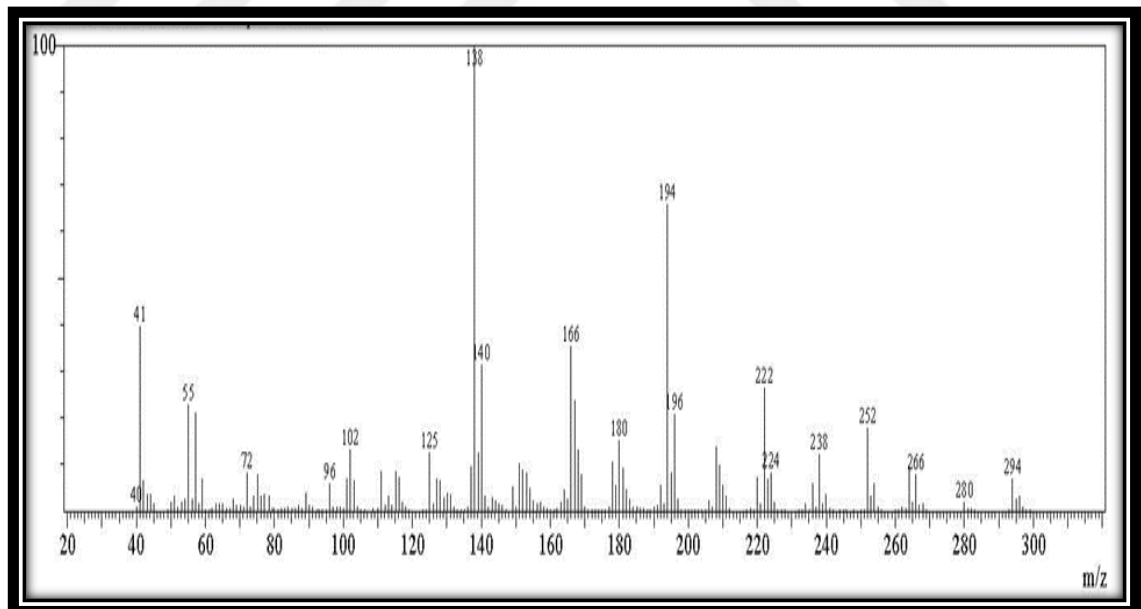
4.1.12. Metil 5-(butilimino)-5-(*p*-klorofenil)pentanoat (3e)Tablo 4.12: Metil 5-(butilimino)-5-(*p*-klorofenil)pentanoat.

Bileşğin Adı	Metil 5-(butilimino)-5-(<i>p</i> -klorofenil)pentanoat
Açık Formülü	
Kapalı Formülü	C ₁₆ H ₂₂ ClNO ₂
Mol Tartısı (gmol⁻¹)	295,5
Fiziksel Hali	Sarı yağimsı
Verim (%)	54
İzomer Yapısı	<i>E/Z</i> : 1/5
Elementel Analiz (%)	
Hesaplanan	C: 64.97, H: 7.50, Cl: 11.99, N: 4.74
Bulunan	C: 64.95, H: 7.48, Cl: 12.01, N: 4.75



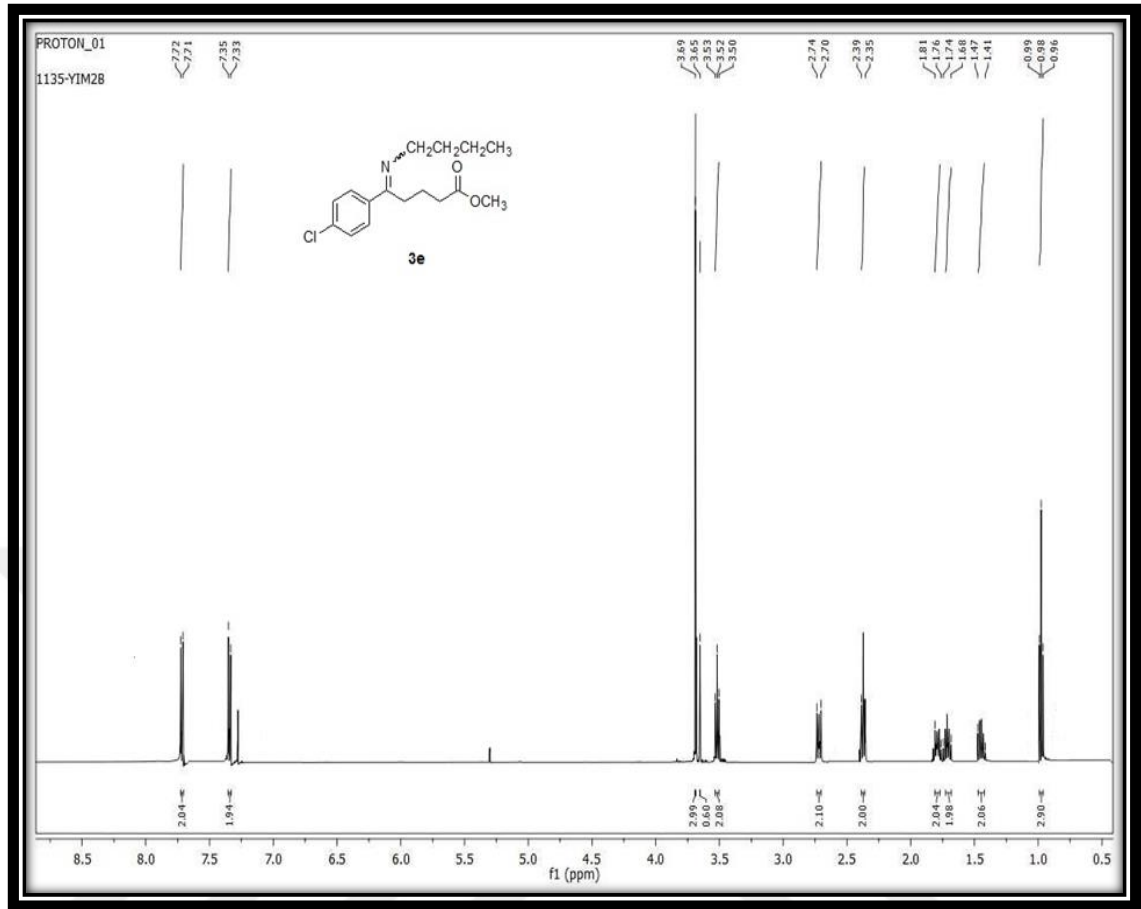
Şekil 4.45: Metil 5-(butilimino)-5-(*p*-klorofenil)pentanoat'ın IR spektrumu.

IR (neat, cm^{-1}): 3026, 2954, 2928, 2871, 1734 (C=O), 1629 (C=N), 1587, 1433, 1206, 1088, 833, 717.



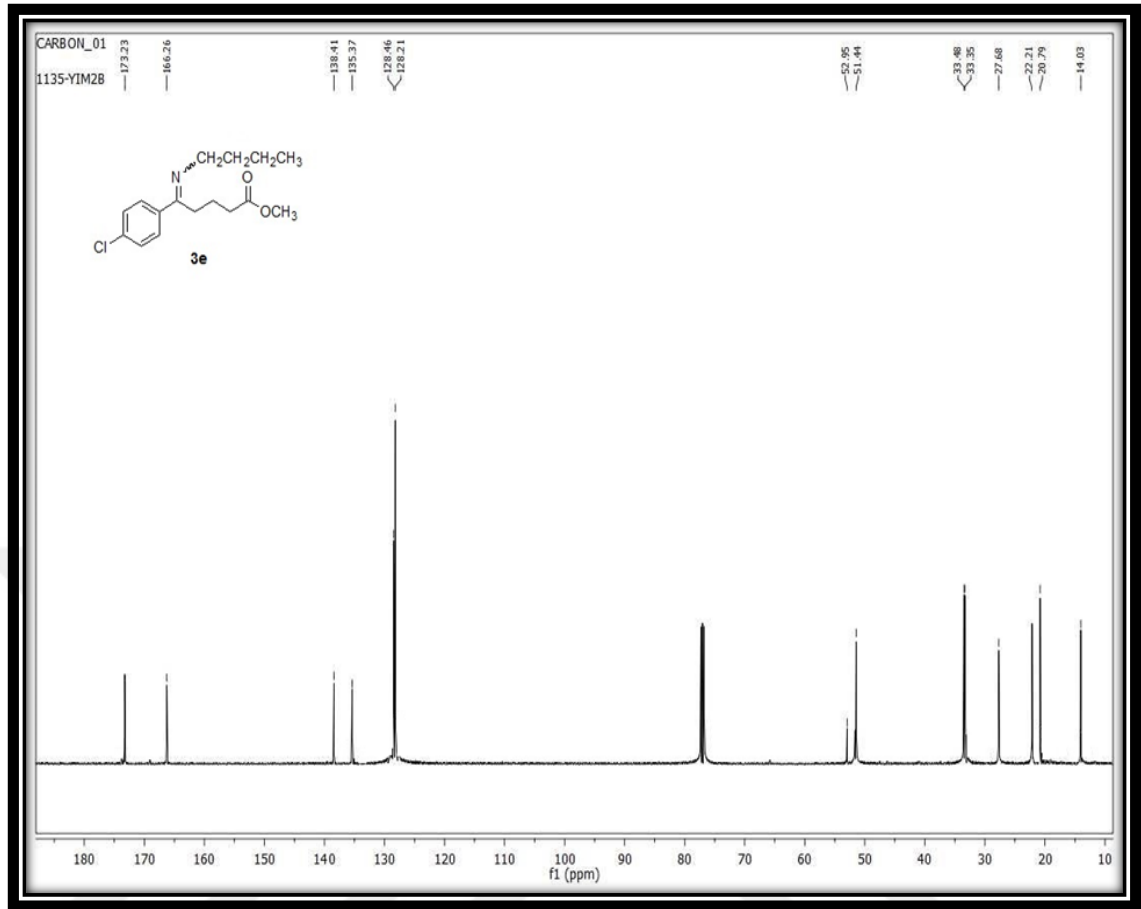
Şekil 4.46: Metil 5-(butilimino)-5-(*p*-klorofenil)pentanoat'ın GC-MS spektrumu.

MS (m/z): 55, 72, 102, 125, 138, 140, 166, 194, 222, 238, 252, 266, 294 (M^+-1).



Şekil 4.47: Metil 5-(butilimino)-5-(*p*-klorofenil)pentanoat'ın $^1\text{H-NMR}$ spektrumu.

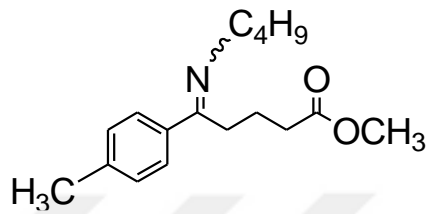
$^1\text{H-NMR}$ (500 MHz, CDCl_3 , δ / ppm): *E/Z*: 1/5 (diğer izomer * ile işaretlenmiştir) 0.98 (3H, t, $J=7.5$ Hz, $-\text{CH}_3$), 1.41-1.47 (2H, m, $-\text{CH}_2-\text{CH}_3$), 1.68-1.74 (2H, m, $-\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{CH}_3$), 1.76-1.81 (2H, m, $-\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{CO}$), 2.35-2.39 (2H, m, $\text{N}=\text{C}-\text{CH}_2-$), 2.70-2.74 (2H, m, $-\text{CH}_2-\text{CO}$), 3.52 (2H, t, $J=7.5$ Hz, $\text{N}-\text{CH}_2$), 3.65* (0.6H, s, $-\text{OCH}_3$), 3.69 (2.99H, s, $-\text{OCH}_3$), 7.34 (2H, d, $J=10$ Hz, $2\times\text{CH}$), 7.71-7.72 (2H, d, $J=5$ Hz, $2\times\text{CH}$).

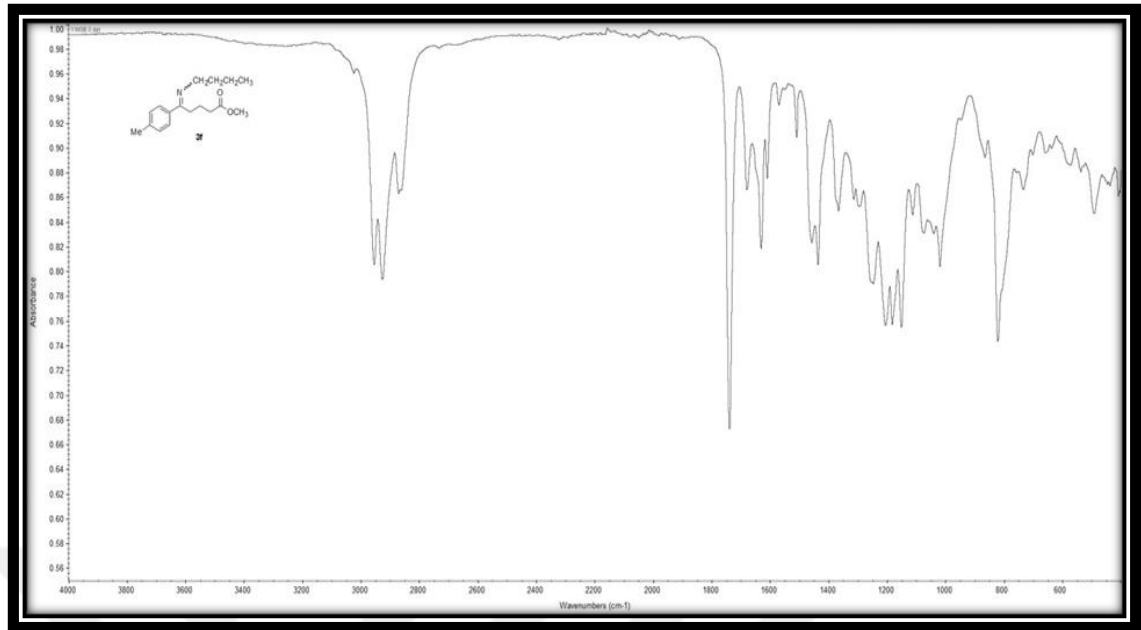


Şekil 4.48: Metil 5-(butylimino)-5-(*p*-klorofenil)pentanoat'ın ^{13}C -NMR spektrumu.

^{13}C NMR (125 MHz, CDCl_3 , δ / ppm): (diğer izomer * ile işaretlenmiştir) 14.03 (- CH_3), 20.79 (- $\text{CH}_2\text{-CH}_3$), 22.21 (- $\text{CH}_2\text{-CH}_2\text{-CO}$), 27.68 (- $\text{N}=\text{C}\text{-CH}_2\text{-}$), 33.35 (- $\text{CH}_2\text{-CH}_2\text{-CH}_3$), 33.48 (- $\text{CH}_2\text{-CO}$), 51.44 (=N- $\text{CH}_2\text{-}$), 52.95 (- OCH_3), 128.21 (2x CH), 128.46 (2x CH), 135.37 ($\text{C}\text{-C}=\text{N}$), 138.41 (Cl- C), 166.26 ($\text{C}=\text{N}$), 173.23 ($\text{C}=\text{O}$).

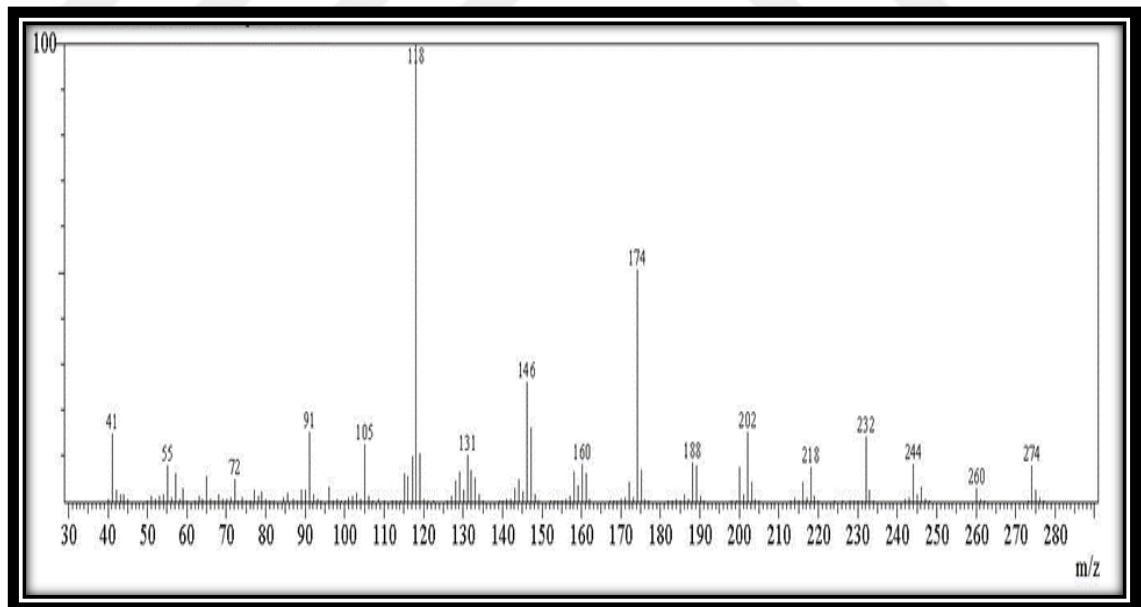
4.1.13. Metil 5-(butilimino)-5-(*p*-metilfenil)pentanoat (3f)Tablo 4.13: Metil 5-(butilimino)-5-(*p*-metilfenil)pentanoat.

Bileşğin Adı	Metil 5-(butilimino)-5-(<i>p</i> -metilfenil)pentanoat
Açık Formülü	
Kapalı Formülü	C ₁₇ H ₂₅ NO ₂
Mol Tartısı (gmol⁻¹)	275
Fiziksel Hali	Sarı yağimsı
Verim (%)	60
İzomer Yapısı	E/Z: 1/5
Elementel Analiz (%)	
Hesaplanan	C: 74.14, H: 9.15, N: 5.09
Bulunan	C: 74.17, H: 9.12, N: 5.11



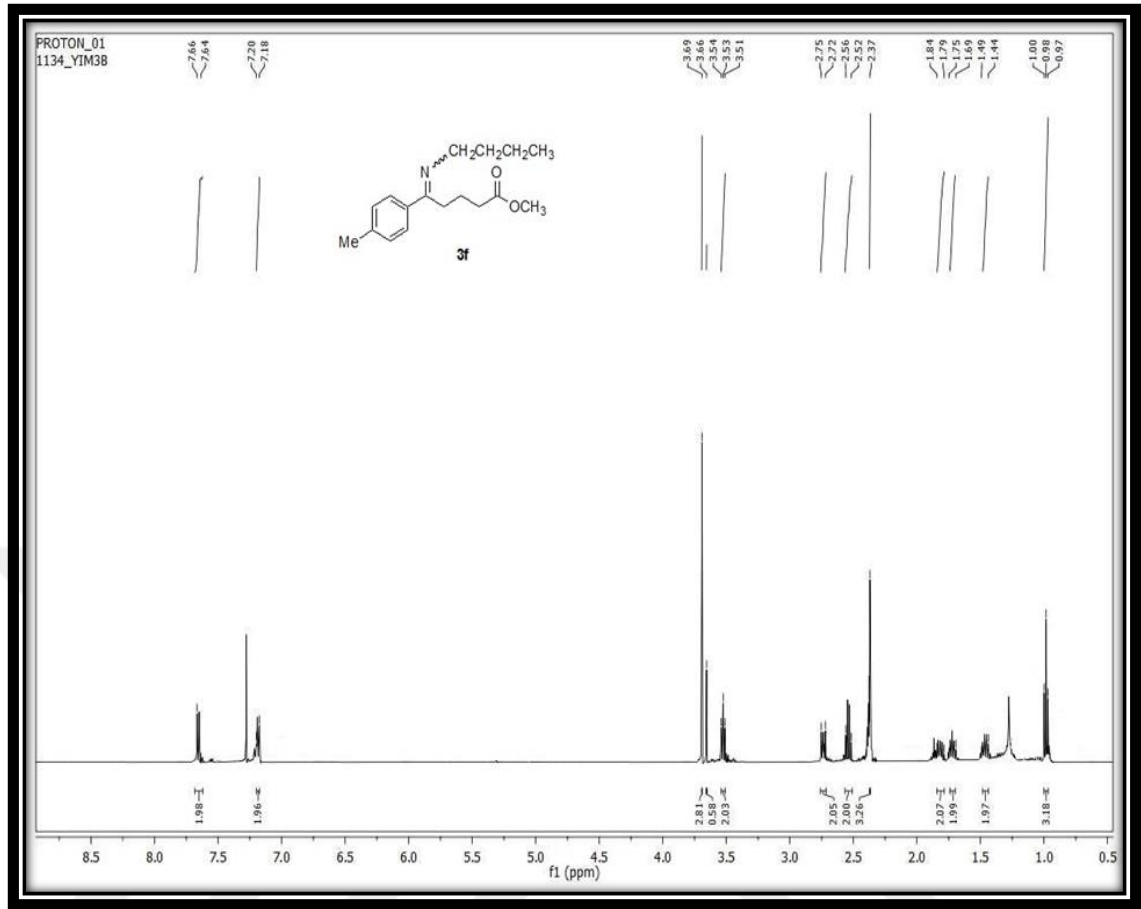
Şekil 4.49: Metil 5-(butilimino)-5-(*p*-metilfenil)pentanoat'ın IR spektrumu.

IR (neat, cm^{-1}): 3026, 2951, 2925, 2866, 1738 (C=O), 1629 (C=N), 1511, 1433, 1209, 1016, 819, 731.



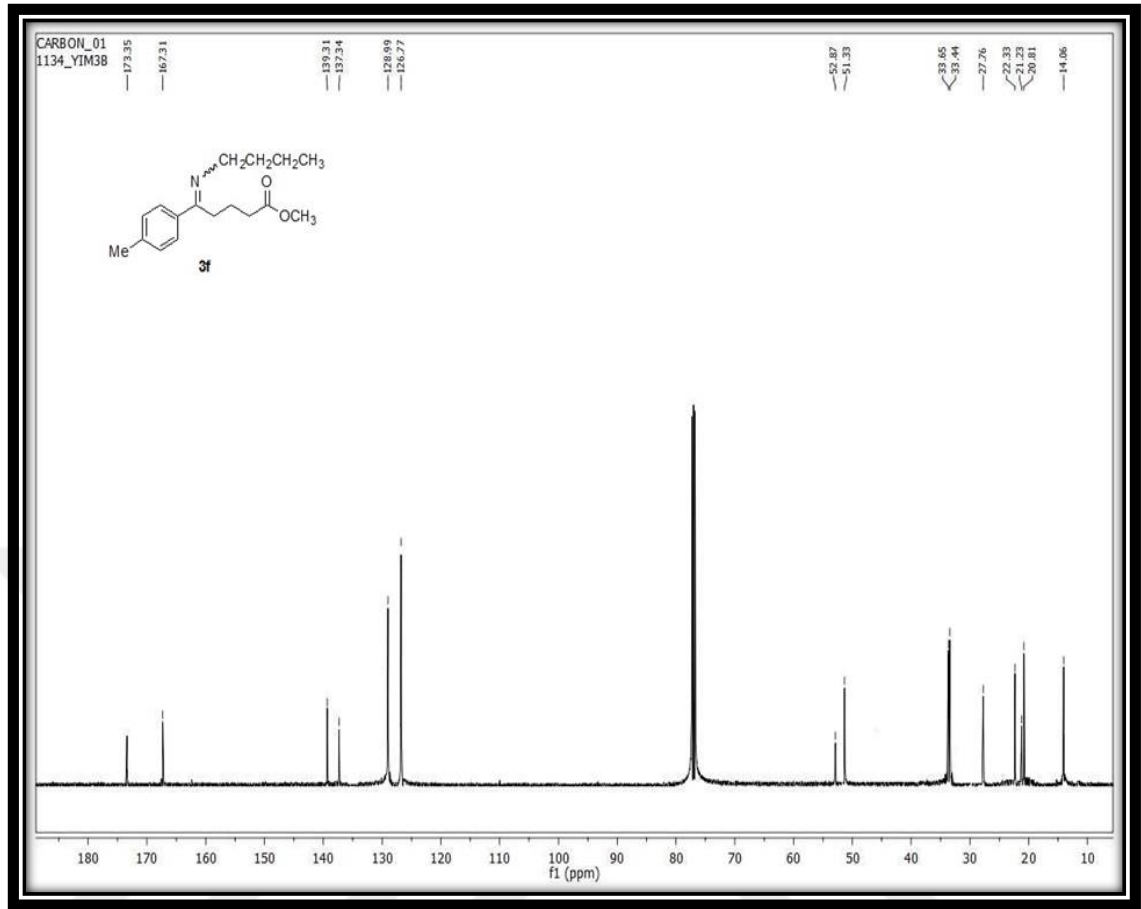
Şekil 4.50: Metil 5-(butilimino)-5-(*p*-metilfenil)pentanoat'ın GC-MS spektrumu.

MS (m/z): 55, 72, 91, 105, 118, 131, 146, 160, 174, 188, 202, 218, 232, 244, 274(M^+-1).



Şekil 4.51: Metil 5-(butylimino)-5-(*p*-metilfenil)pentanoat'ın ¹H-NMR spektrumu.

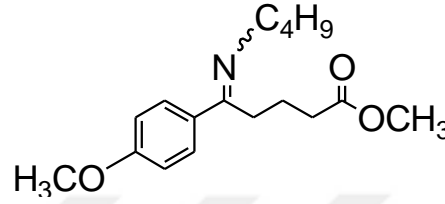
¹H-NMR (500 MHz, CDCl₃, δ / ppm): **E/Z: 1/5** (diğer izomer * ile işaretlenmiştir) 0.98 (3H, t, J=7.5 Hz, -CH₃), 1.44-1.49 (2H, m, -CH₂-CH₃), 1.69-1.75 (2H, m, -CH₂-CH₂-CH₃), 1.79-1.84 (2H, m, -CH₂-CH₂-CO), 2.37 (3H, s), 2.52-2.56 (2H, m, N=C-CH₂-), 2.72-2.75 (2H, m, -CH₂-CO), 3.53 (2H, t, J=7.5Hz, N-CH₂), 3.66* (0.58H, s, -OCH₃), 3.69 (2.81H, s, -OCH₃), 7.19 (2H, d, J=10 Hz, 2xCH), 7.65 (2H, d, J=10 Hz, 2xCH).

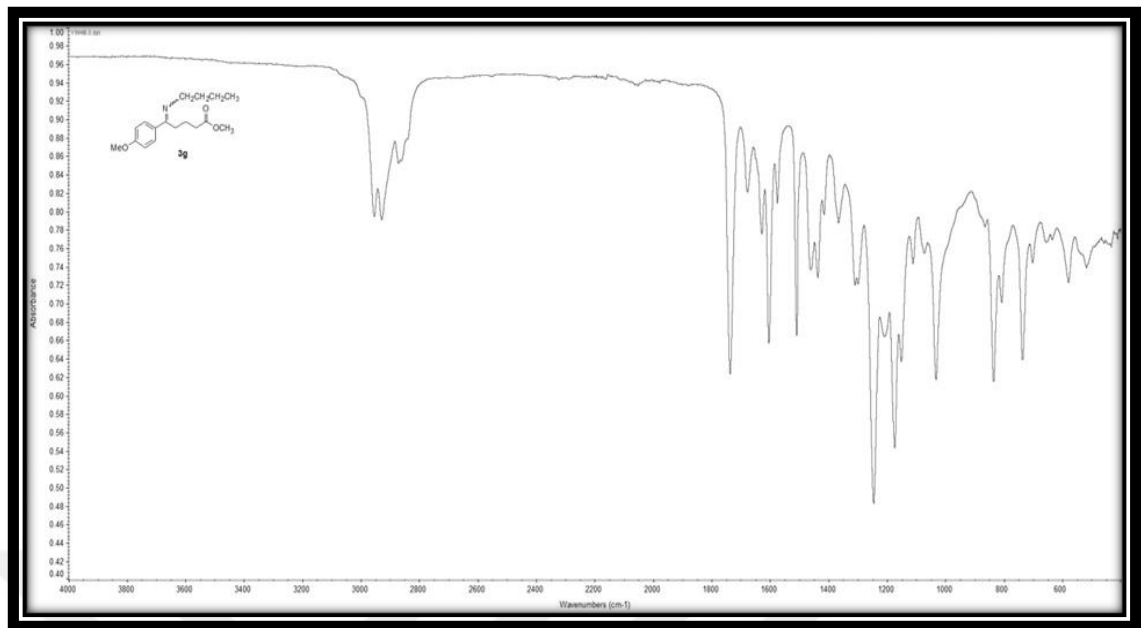


Şekil 4.52: Metil 5-(butilimino)-5-(*p*-metilfenil)pentanoat'ın ^{13}C -NMR spektrumu.

^{13}C NMR (125 MHz, CDCl_3 , δ / ppm): (diğer izomer * ile işaretlenmiştir) 14.06 ($-\text{CH}_3$), 20.81 ($-\underline{\text{C}}\text{H}_2-\text{CH}_3$), 21.23 ($\underline{\text{C}}\text{H}_3-\text{C}$), 22.33 ($-\underline{\text{C}}\text{H}_2-\text{CH}_2-\text{CO}$), 27.76 ($-\text{N}=\text{C}-\underline{\text{C}}\text{H}_2-$), 33.44 ($=\text{N}-\text{CH}_2-\underline{\text{C}}\text{H}_2-$), 33.65 ($-\underline{\text{C}}\text{H}_2-\text{CO}$), 51.33 ($=\text{N}-\underline{\text{C}}\text{H}_2-$), 52.87 ($-\text{O}\underline{\text{C}}\text{H}_3$), 126.77 ($2\times\underline{\text{C}}\text{H}$), 128.99 ($2\times\underline{\text{C}}\text{H}$), 137.34 ($\underline{\text{C}}-\text{C}=\text{N}$), 138.31 ($\text{CH}_3-\underline{\text{C}}$), 167.31 ($\underline{\text{C}}=\text{N}$), 173.35 ($\underline{\text{C}}=\text{O}$).

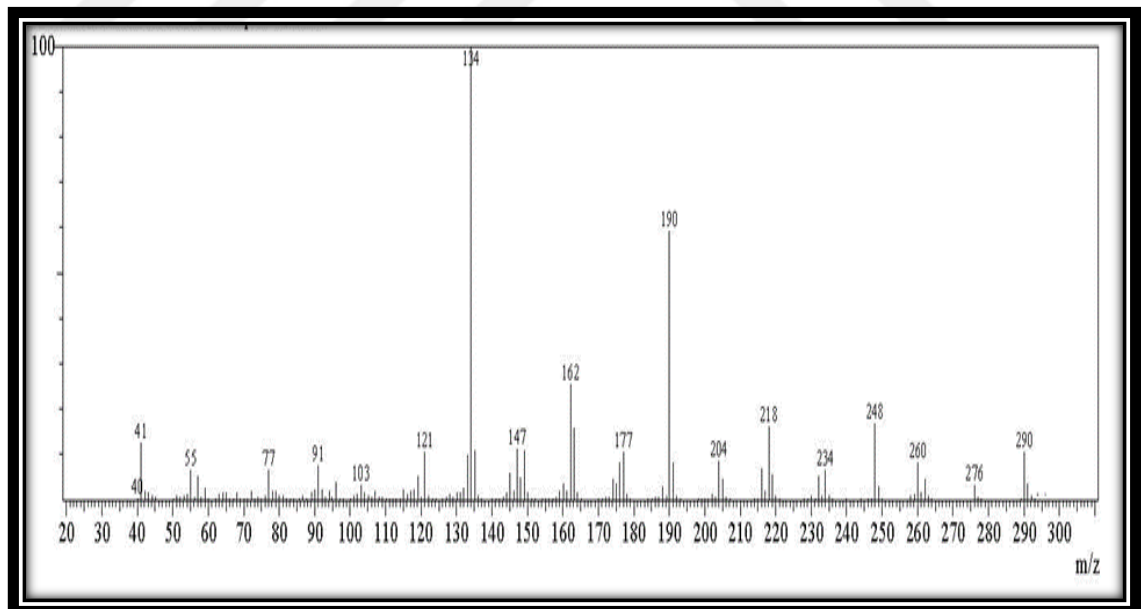
4.1.14. Metil 5-(butilimino)-5-(*p*-metoksifenil)pentanoat (3g)Tablo 4.14: Metil 5-(butilimino)-5-(*p*-metoksifenil)pentanoat.

Bileşğin Adı	Metil 5-(butilimino)-5-(<i>p</i> -metoksifenil)pentanoat
Açık Formülü	
Kapalı Formülü	C ₁₇ H ₂₅ NO ₃
Mol Tartısı (g·mol⁻¹)	291
Fiziksel Hali	Sarı yağimsı
Verim (%)	70
İzomer Yapısı	<i>E/Z</i> : 1/5
Elementel Analiz (%)	
Hesaplanan	C: 70.07, H: 8.65, N: 4.81
Bulunan	C: 70.09, H: 8.62, N: 4.83



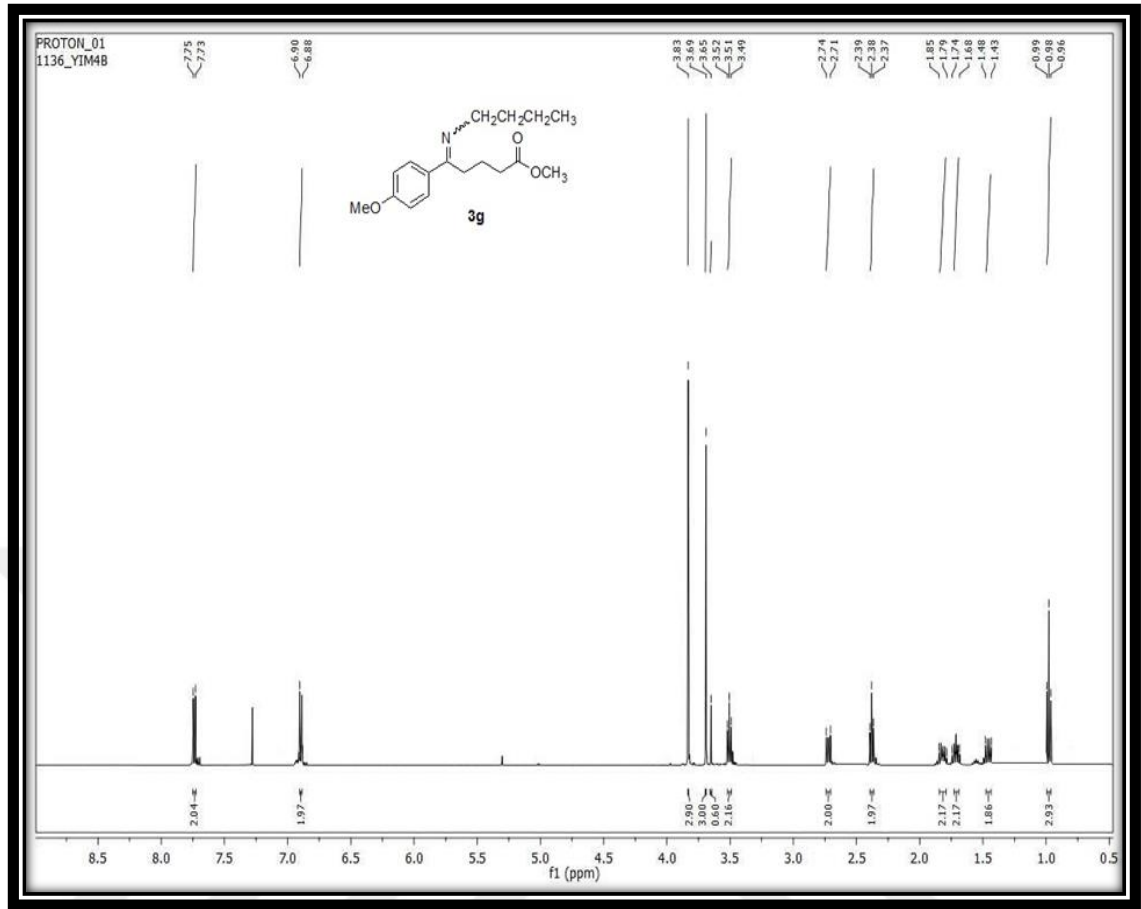
Şekil 4.53: Metil 5-(butylimino)-5-(*p*-metoksifenil)pentanoat'ın IR spektrumu.

IR (neat, cm^{-1}): 3010, 2954, 2928, 2866, 1734 (C=O), 1623 (C=N), 1599, 1433, 1246, 1029, 835, 734.



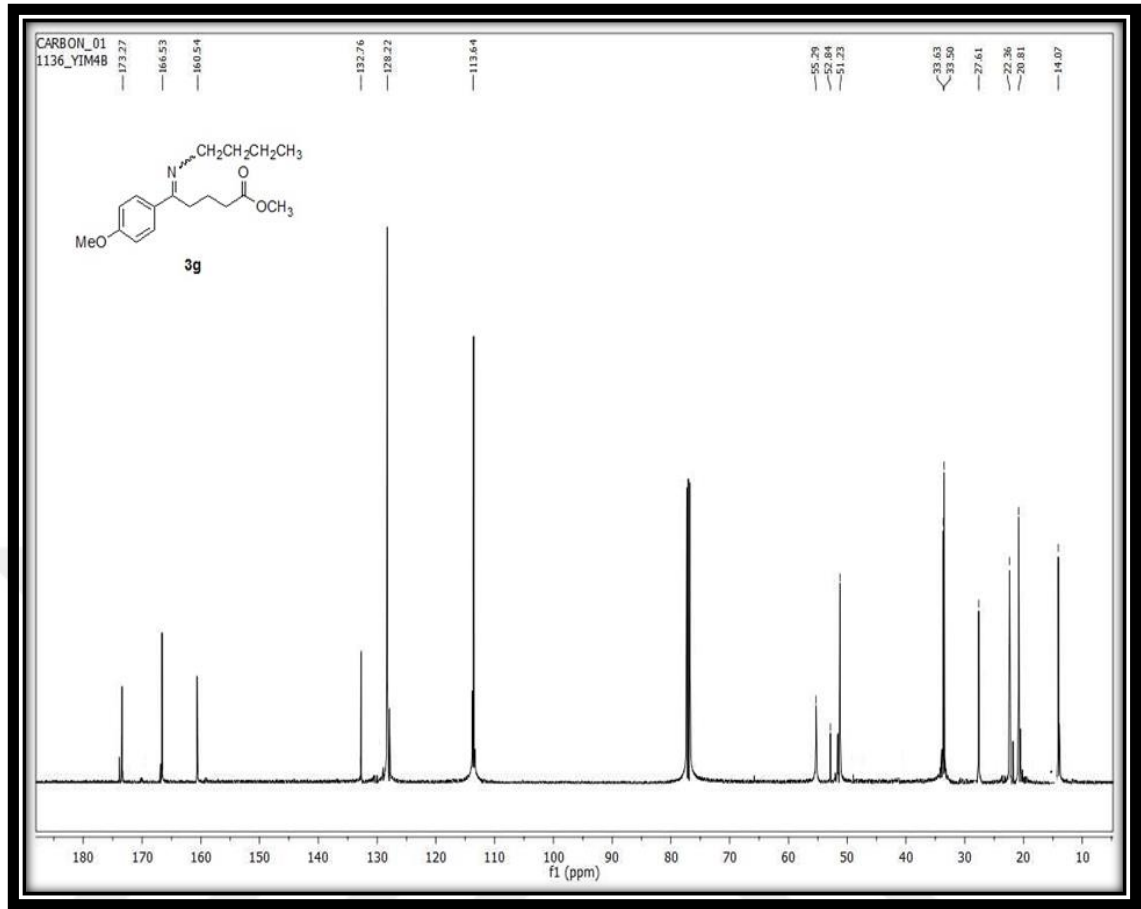
Şekil 4.54: Metil 5-(butylimino)-5-(*p*-metoksifenil)pentanoat'ın GC-MS spektrumu.

MS (m/z): 55, 77, 91, 103, 121, 134, 147, 162, 177, 190, 204, 218, 234, 248, 260, 290 (M^+-1).



Şekil 4.55: Metil 5-(butylimino)-5-(*p*-metoksifenil)pentanoat'ın ¹H-NMR spektrumu.

¹H-NMR (500 MHz, CDCl₃, δ / ppm): **E/Z: 1/5** (diğer izomer * ile işaretlenmiştir) 0.98 (3H, t, J=7.5 Hz, -**CH**₃), 1.43-1.48 (2H, m, -**CH**₂-CH₃), 1.68-1.74 (2H, m, -**CH**₂-CH₂-CH₃), 1.79-1.85 (2H, m, -**CH**₂-CH₂-CO), 2.38 (2H, t, J=7.5Hz, N=C-**CH**₂-), 2.71-2.74 (2H, m, -**CH**₂-CO), 3.51 (2H, t, J=7.5Hz, N-**CH**₂), 3.65* (0.6H, s, -COO**CH**₃), 3.69 (3H, s, -COO**CH**₃), 3.83 (3H, s, **CH**₃O-C), 6.89 (2H, d, J=10 Hz, 2x**CH**), 7.34 (2H, d, J=10 Hz, 2x**CH**).



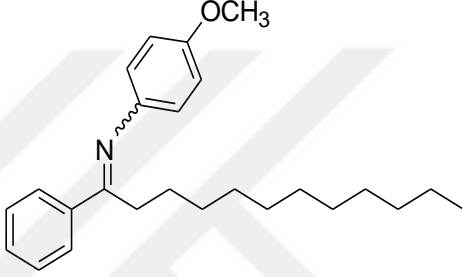
Şekil 4.56: Metil 5-(butylimino)-5-(*p*-metoksifenil)pentanoat'ın ^{13}C -NMR spektrumu.

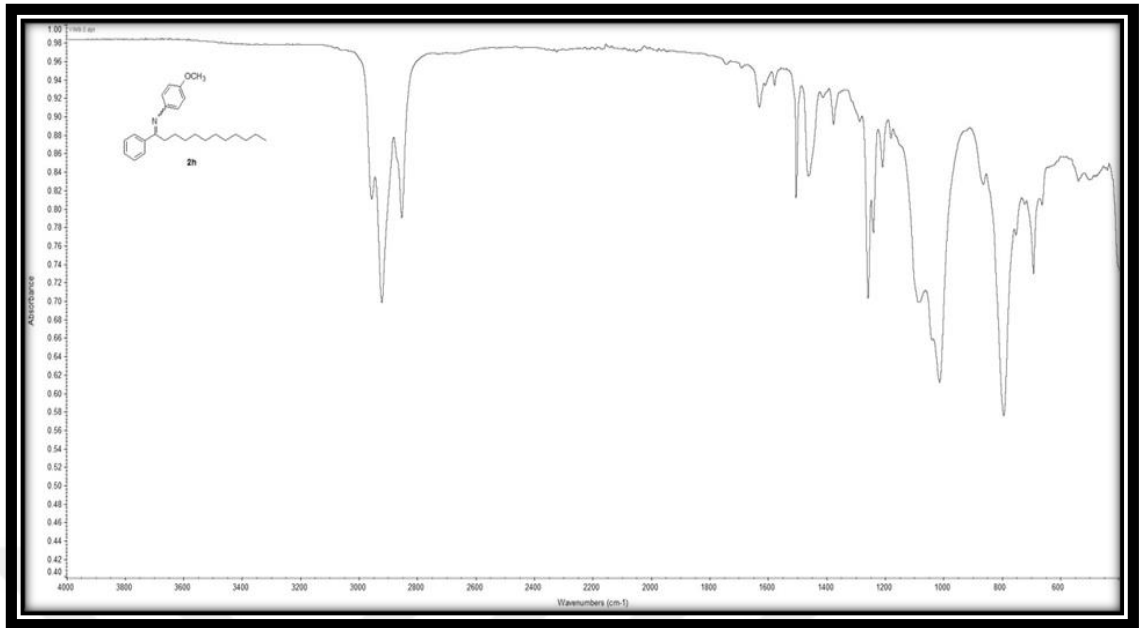
^{13}C NMR (125 MHz, CDCl_3 , δ / ppm): (diğer izomer * ile işaretlenmiştir 14.07 ($-\underline{\text{C}}\text{H}_3$), 20.81 ($-\underline{\text{C}}\text{H}_2\text{-CH}_3$), 22.36 ($-\underline{\text{C}}\text{H}_2\text{-CH}_2\text{-CO}$), 27.61 ($-\text{N}=\underline{\text{C}}\text{-CH}_2-$), 33.50 ($=\text{N-CH}_2\text{-}\underline{\text{C}}\text{H}_2-$), 33.63 ($-\underline{\text{C}}\text{H}_2\text{-CO}$), 51.23 ($=\text{N-}\underline{\text{C}}\text{H}_2-$), 52.84 ($-\text{O}\underline{\text{C}}\text{H}_3$), 55.29 ($\text{O}\underline{\text{C}}\text{H}_3$), 113.64 ($2\times\underline{\text{C}}\text{H}$), 128.22 ($2\times\underline{\text{C}}\text{H}$), 132.76 ($\underline{\text{C}}\text{-C}=\text{N}$), 160.54 ($\text{CH}_3\text{O-}\underline{\text{C}}$), 166.53 ($\underline{\text{C}}=\text{N}$), 173.27 ($\underline{\text{C}}=\text{O}$).

4.2. SENTEZLENEN KETİMİN BİLEŞİKLERİNİN ÖZELLİKLERİ VE SPEKTROSKOPİK VERİLERİ

4.2.1. 4-Metoksi-N-(1-fenildodesiliden)benzenamin (2h)

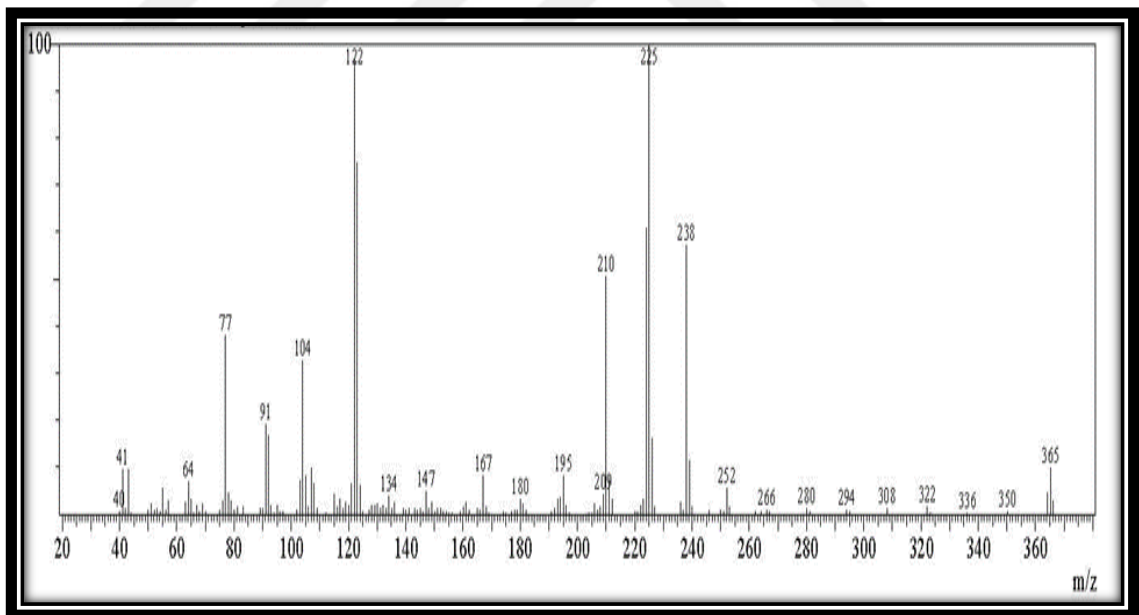
Tablo 4.15: 4-Metoksi-N-(1-fenildodesiliden)benzenamin.

Bileşğin Adı	4-Metoksi-N-(1-fenildodesiliden)benzenamin
Açık Formülü	
Kapalı Formülü	C ₂₅ H ₃₅ NO
Mol Tartısı (gmol⁻¹)	365
Fiziksel Hali	Sarı yağimsı
Verim (%)	65
Yürütücü Faz	Hekzan (15 mL) % 10 Et ₃ N
İzomer Yapısı	<i>E</i> İzomer
Elementel Analiz (%)	
Hesaplanan	C: 82.14, H: 9.65, N: 3.83
Bulunan	C: 82.17, H: 9.62, N: 3.85



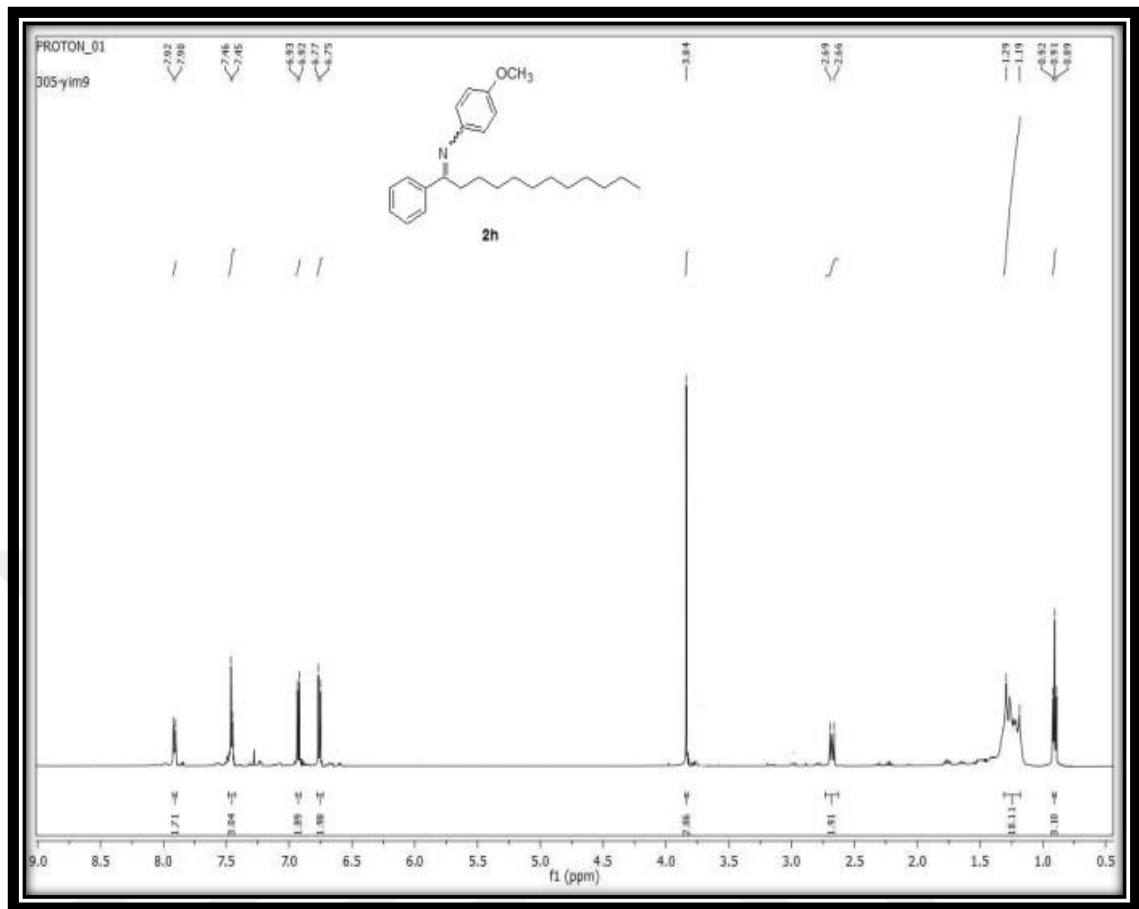
Şekil 4.57: 4-Metoksi-N-(1-fenildodesiliden)benzenamin'in IR spektrumu.

IR (neat, cm^{-1}): 2958, 2921, 2852, 1629 (C=N), 1504, 1455, 1259, 1010, 790.



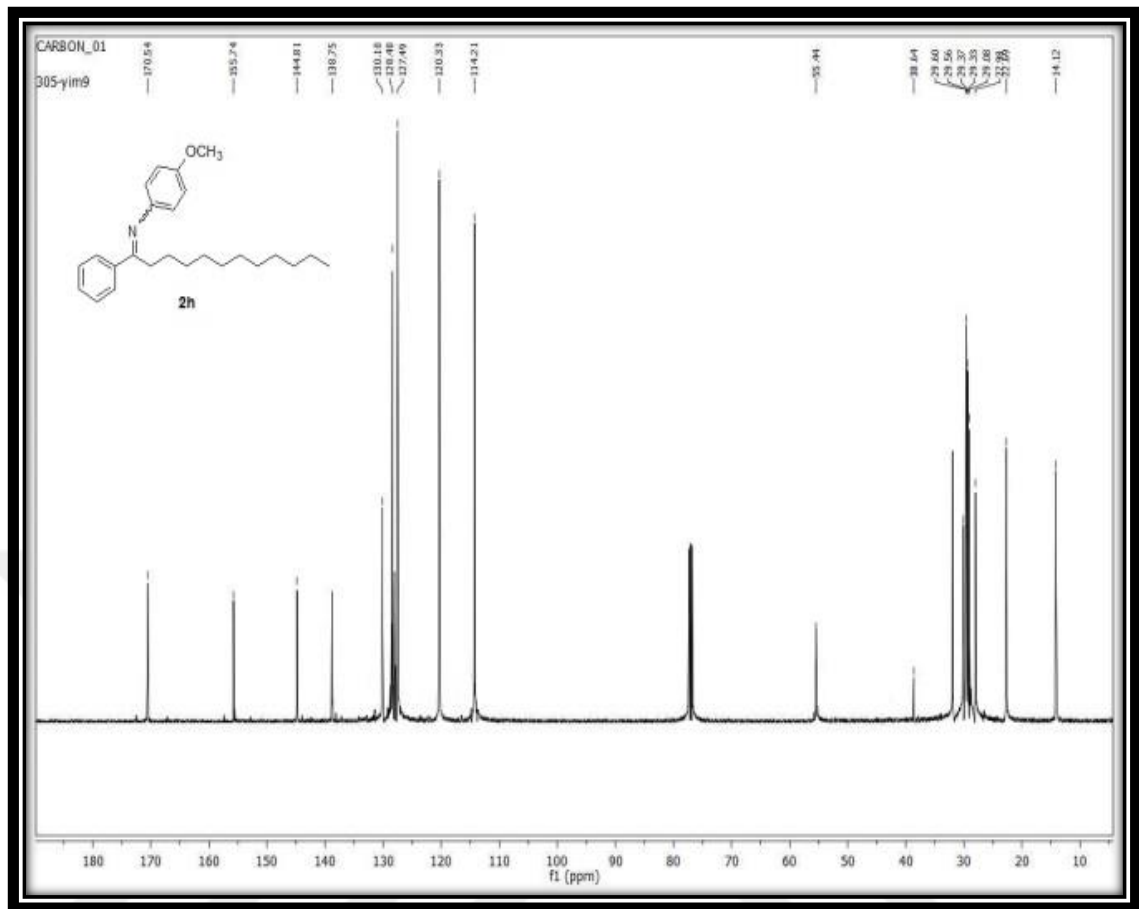
Şekil 4.58: 4-Metoksi-N-(1-fenildodesiliden)benzenamin'in GC-MS spektrumu.

MS (m/z): 77, 91, 104, 122, 167, 180, 195, 210, 225, 238, 252, 365 (M^+).



Şekil 4.59: 4-Metoksi-N-(1-fenildodesiliden)benzenamin'in $^1\text{H-NMR}$ spektrumu.

$^1\text{H-NMR}$ (500 MHz, CDCl_3 , δ /ppm): (*E*) 0.91 (3H, t, $J=7.5\text{Hz}$, $-\underline{\text{CH}}_3$), 1.19-1.29 (16H, m, $-(\underline{\text{CH}}_2)_9$), 2.66-2.69 (2H, m, $-\underline{\text{CH}}_2-$), 3.84 (3H, s, $-\text{O}\underline{\text{CH}}_3$), 6.76 (2H, d, $J=10\text{Hz}$, $2\times\underline{\text{CH}}$), 6.91 (2H, d, $J=10\text{Hz}$, $2\times\underline{\text{CH}}$), 7.45-7.46 (3H, m, $3\times\underline{\text{CH}}$), 7.90-7.92 (2H, m, $2\times\underline{\text{CH}}$).

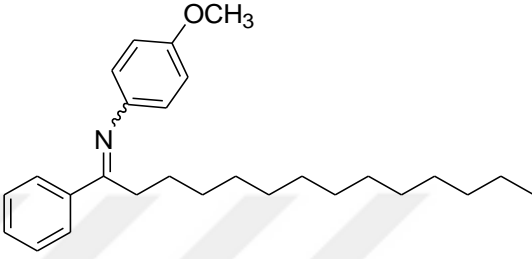


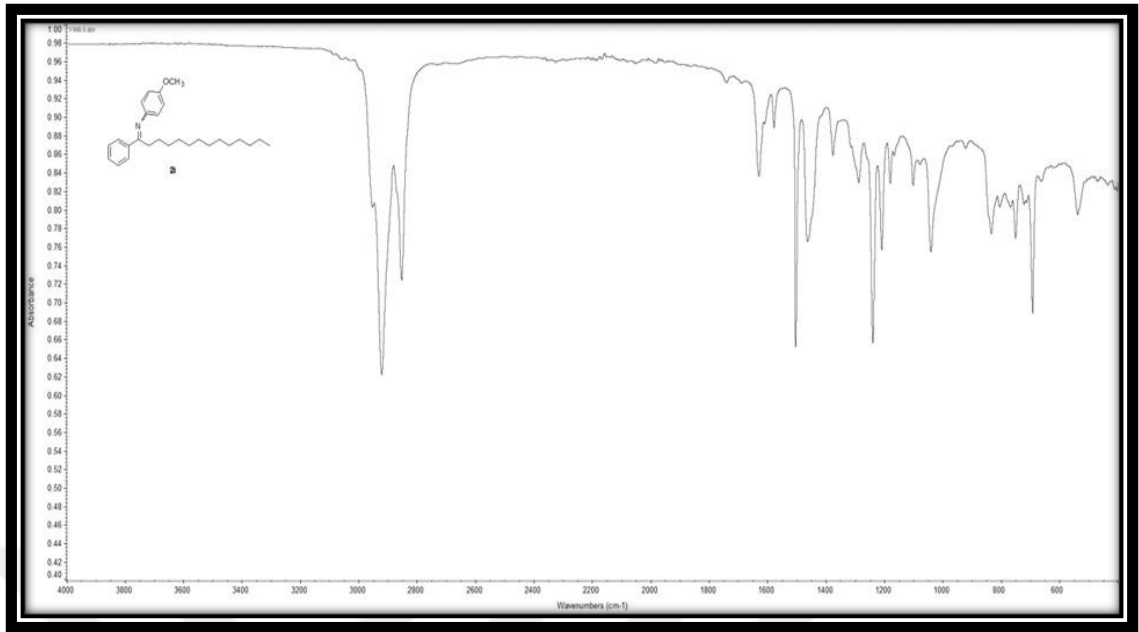
Şekil 4.60: 4-Metoksi-N-(1-fenildodesiliden)benzenamin'in ^{13}C -NMR spektrumu.

^{13}C NMR (125 MHz, CDCl_3 , δ / ppm): 14.12 ($-\underline{\text{C}}\text{H}_3$), 22.69, 27.98, 29.08, 29.33, 29.37, 29.56, 29.60, 30.07, 31.84, 38.64 ($\text{N}=\underline{\text{C}}-\underline{\text{C}}\text{H}_2$), 55.44 ($-\text{O}\underline{\text{C}}\text{H}_3$), 114.21 ($2\times\underline{\text{C}}\text{H}$), 120.33 ($2\times\underline{\text{C}}\text{H}$), 127.49 ($2\times\underline{\text{C}}\text{H}$), 128.40 ($2\times\underline{\text{C}}\text{H}$), 130.10 ($\underline{\text{C}}-$), 138.75 ($\underline{\text{C}}-\text{C}=\text{N}$), 144.81 ($\underline{\text{C}}-\text{N}$), 155.74 ($\underline{\text{C}}-\text{OCH}_3$), 170.54 ($-\underline{\text{C}}=\text{N}$).

4.2.2. 4-Metoksi-N-(1-feniltetradesiliden)benzenamin (2i)

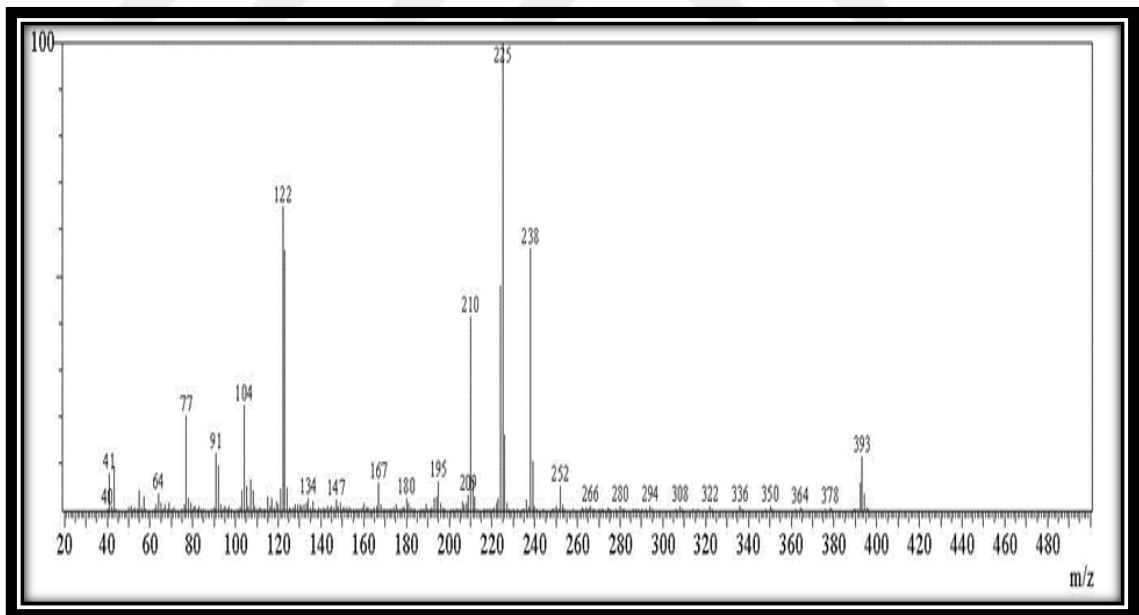
Tablo 4.16: 4-Metoksi-N-(1-feniltetradesiliden)benzenamin.

Bileşğin Adı	4-Metoksi-N-(1-feniltetradesiliden)benzenamin
Açık Formülü	
Kapalı Formülü	C ₂₇ H ₃₉ NO
Mol Tartısı (gmol⁻¹)	393
Fiziksel Hali	Sarı yağimsı
Verim (%)	85
Yürütücü Faz	Hekzan (10 mL) % 10 Et ₃ N
İzomer Yapısı	<i>E</i> İzomer
Elementel Analiz (%)	
Hesaplanan	C: 82.39, H: 9.99, N: 3.56
Bulunan	C: 82.41, H: 9.97, N: 3.58



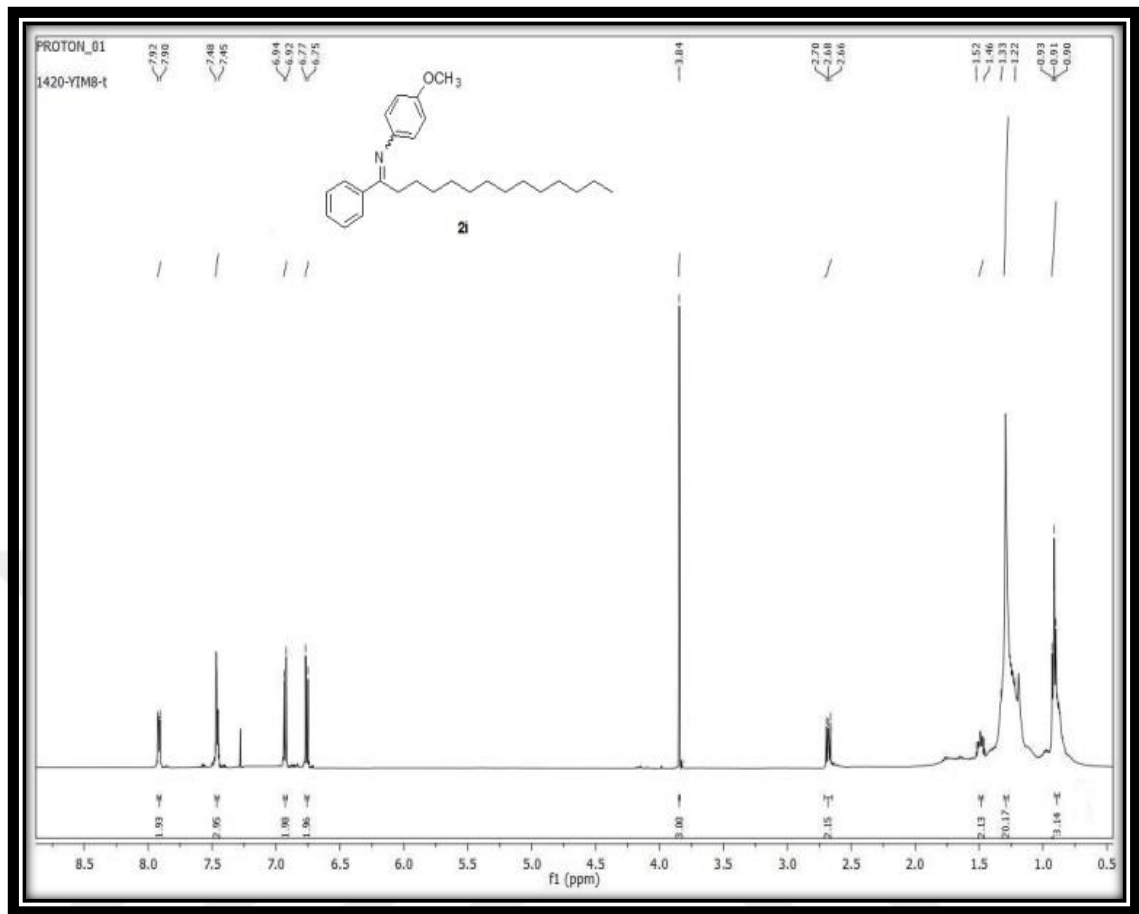
Şekil 4.61: 4-Metoksi-N-(1-feniltetradesiliden)benzenamin'in IR spektrumu.

IR (neat, cm^{-1}): 2951, 2918, 2852, 1625 (C=N), 1502, 1459, 1239, 1039, 691.



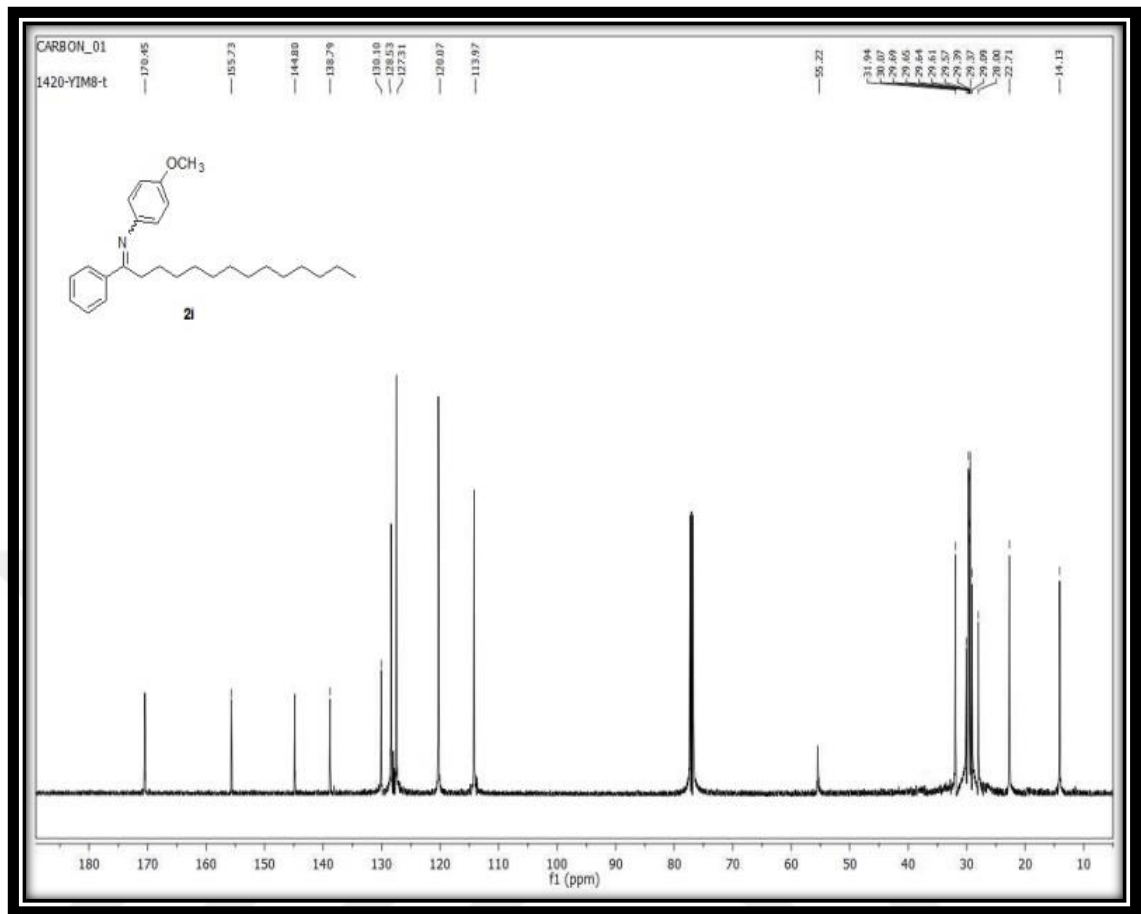
Şekil 4.62: 4-Metoksi-N-(1-feniltetradesiliden)benzenamin'in GC-MS spektrumu.

MS (m/z): 77, 91, 104, 122, 167, 195, 210, 225, 238, 252, 393 (M^+).



Şekil 4.63: 4-Metoksi-N-(1-feniltetradesiliden)benzenamin'in ^1H -NMR spektrumu.

^1H -NMR (500 MHz, CDCl_3 , δ /ppm): (*E*) 0.91 (3H, t, $J=7.5\text{Hz}$, $-\underline{\text{C}}\underline{\text{H}}_3$), 1.22-1.33 (20H, m, $-(\underline{\text{C}}\underline{\text{H}}_2-)_{10}$), 1.46-1.52 (2H, m, $-\underline{\text{C}}\underline{\text{H}}_2-(\text{CH}_2-)_{10}$), 2.68 (2H, t, $J=7.5\text{ Hz}$, $\text{C}-\underline{\text{C}}\underline{\text{H}}_2-$), 3.84 (3H, s, $-\text{O}\underline{\text{C}}\underline{\text{H}}_3$), 6.74 (2H, d, $J=10\text{Hz}$, $2\times\underline{\text{C}}\underline{\text{H}}$), 6.93 (2H, d, $J=10\text{Hz}$, $2\times\underline{\text{C}}\underline{\text{H}}$), 7.45-7.48 (3H, m, $3\times\underline{\text{C}}\underline{\text{H}}$), 7.90-7.92 (2H, m, $2\times\underline{\text{C}}\underline{\text{H}}$).

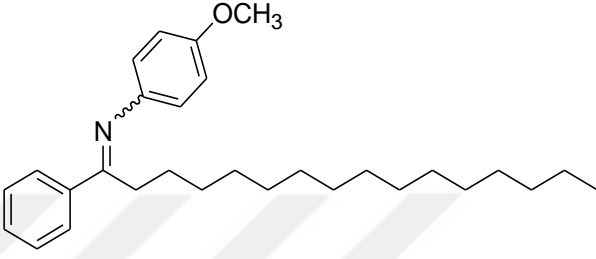


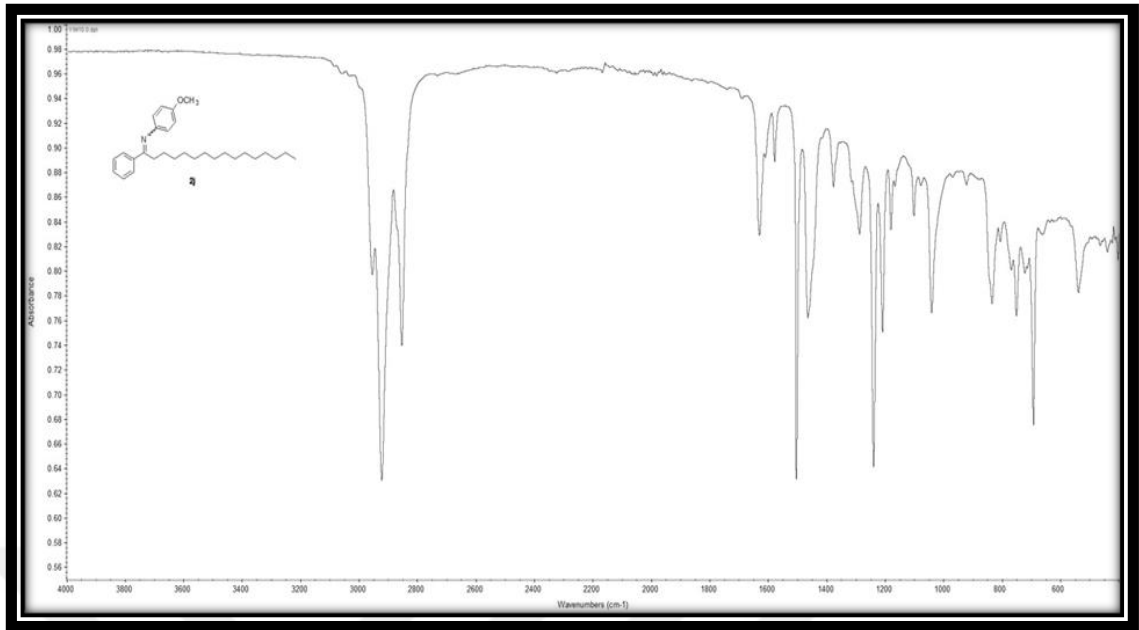
Şekil 4.64: 4-Metoksi-N-(1-feniltetradesiliden)benzenamin'in ^{13}C -NMR spektrumu.

^{13}C NMR (125 MHz, CDCl_3 , δ / ppm): 14.13 ($-\underline{\text{C}}\text{H}_3$), 22.71 ($-\underline{\text{C}}\text{H}_2-\text{CH}_3$), 28.00 ($\text{C}-\underline{\text{C}}\text{H}_2-\underline{\text{C}}\text{H}_2-$), 29.09-29.69 ($(-\underline{\text{C}}\text{H}_2-)_8$), 30.07 ($-\underline{\text{C}}\text{H}_2-\text{CH}_2-\text{CH}_3$), 31.94 ($\text{N}=\text{C}-\underline{\text{C}}\text{H}_2-$), 55.22 ($-\text{O}\underline{\text{C}}\text{H}_3$), 113.97 ($2\times\underline{\text{C}}\text{H}$), 120.07 ($2\times\underline{\text{C}}\text{H}$), 127.31 ($2\times\underline{\text{C}}\text{H}$), 128.53 ($2\times\underline{\text{C}}\text{H}$), 130.10 ($\underline{\text{C}}\text{H}-$), 138.79 ($\underline{\text{C}}-\text{C}=\text{N}$), 144.80 ($\underline{\text{C}}-\text{N}$), 155.73 ($\underline{\text{C}}-\text{O}\text{C}\text{H}_3$), 170.45 ($-\underline{\text{C}}=\text{N}$).

4.2.3. 4-Metoksi-N-(1-fenilhekzadesiliden)benzenamin (2j)

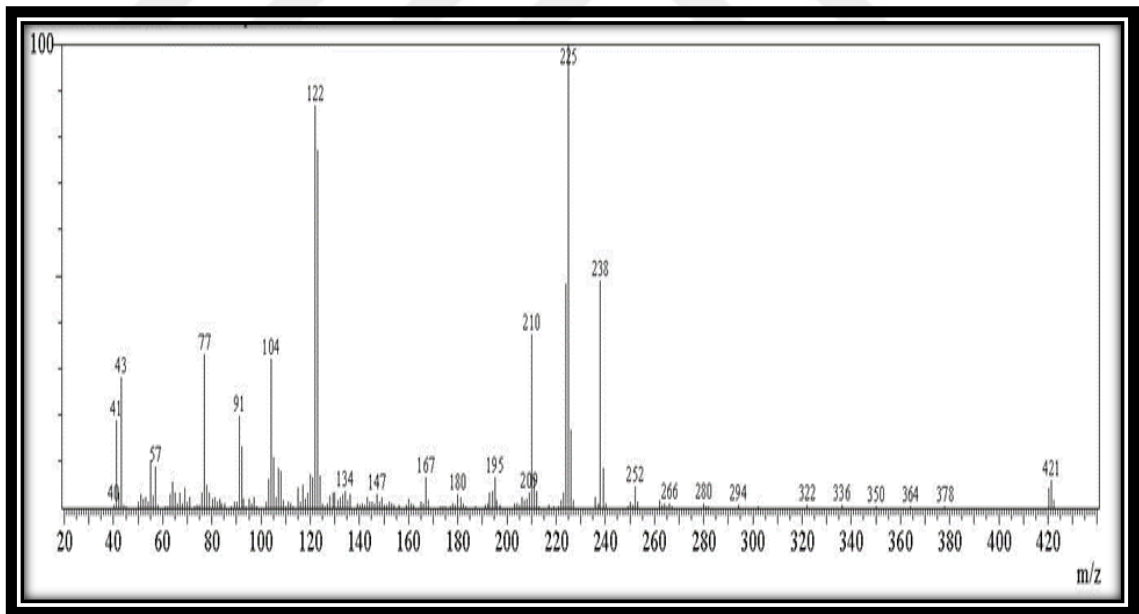
Tablo 4.17: 4-Metoksi-N-(1-fenilhekzadesiliden)benzenamin.

Bileşğin Adı	4-Metoksi-N-(1-fenilhekzadesiliden)benzenamin
Açık Formülü	
Kapalı Formülü	C ₂₉ H ₄₃ NO
Mol Tartısı (g mol⁻¹)	421
Fiziksel Hali	Sarı yağimsı
Verim (%)	85
Yürütücü Faz	Hekzan (7 mL) %10 Et ₃ N
İzomer Yapısı	<i>E</i> İzomer
Elementel Analiz (%)	
Hesaplanan	C: 82.60, H: 10.28, N: 3.32
Bulunan	C: 82.63, H: 10.25, N: 3.35



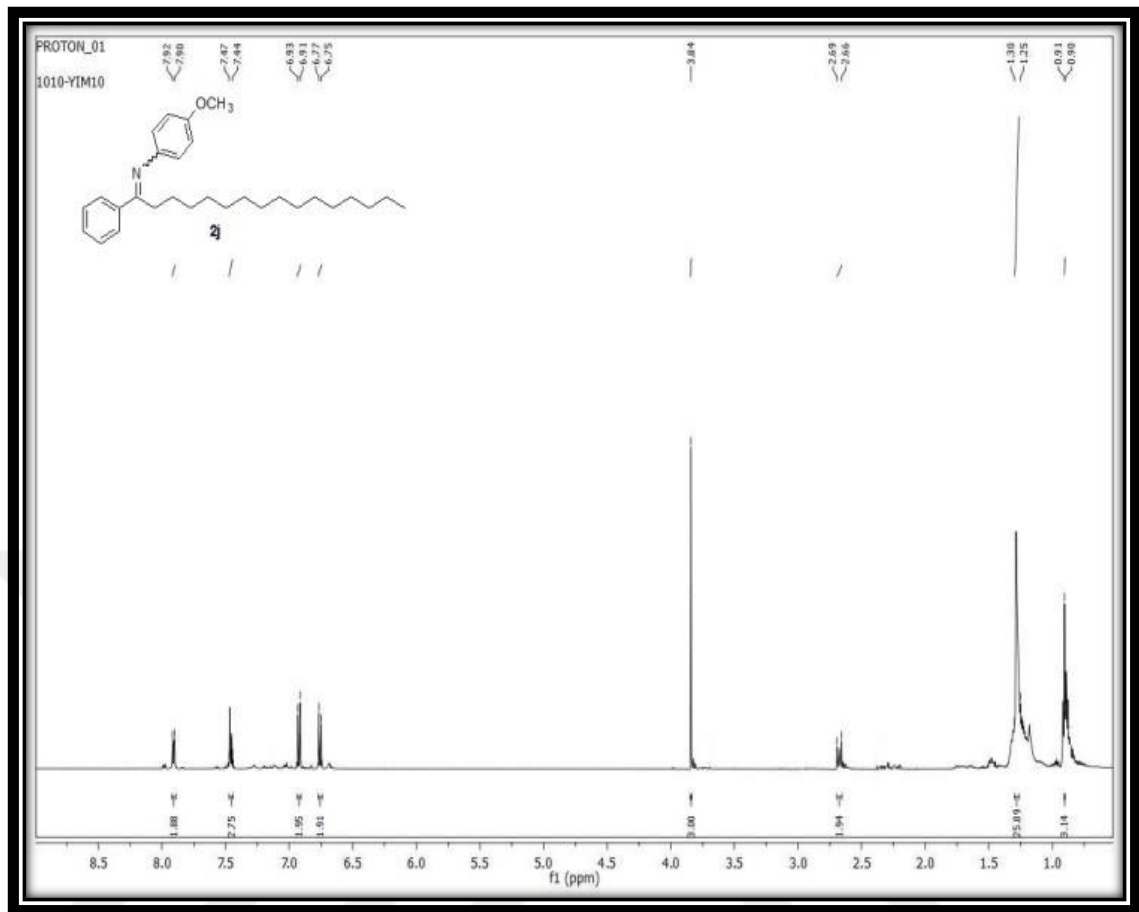
Şekil 4.65: 4-Metoksi-N-(1-fenilhekzadesiliden)benzenamin'in IR spektrumu.

IR (neat, cm^{-1}): 2954, 2921, 2856, 1625 (C=N), 1504, 1459, 1239, 1036, 691.



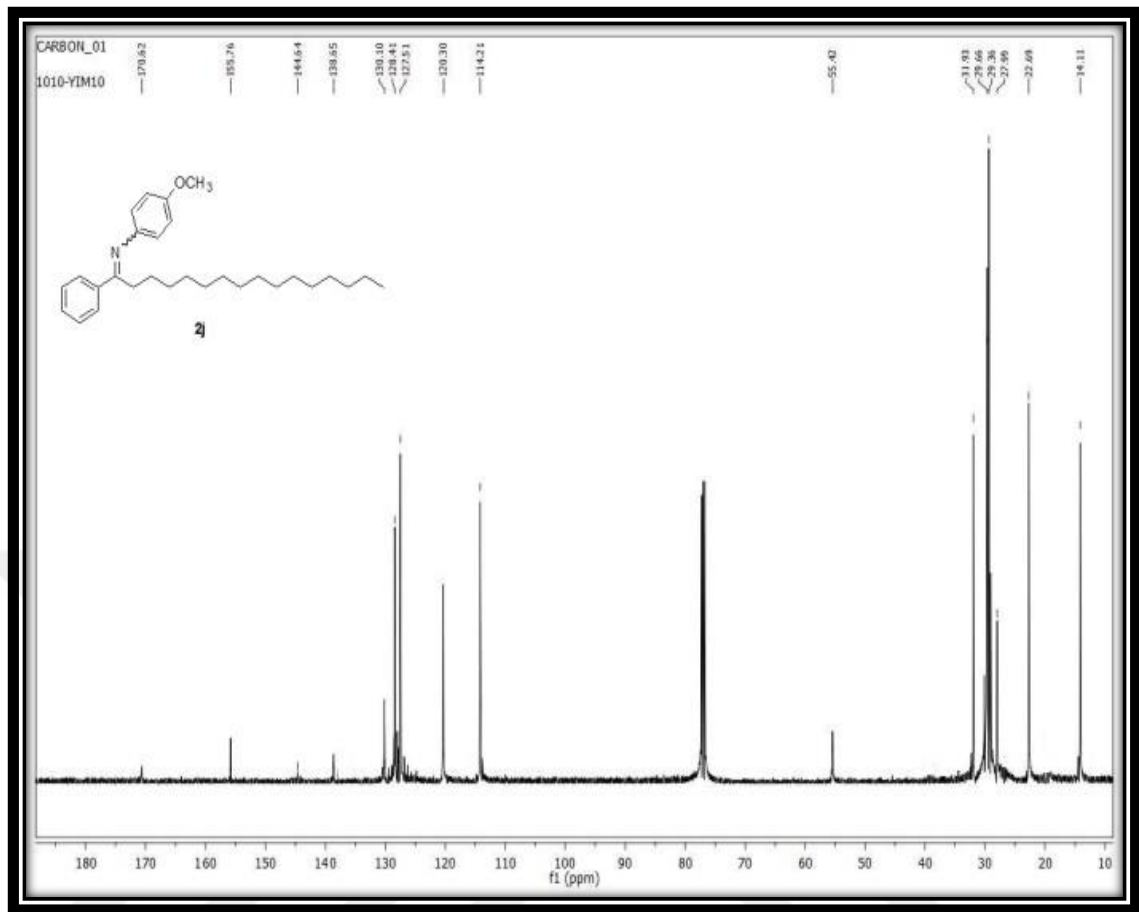
Şekil 4.66: 4-Metoksi-N-(1-fenilhekzadesiliden)benzenamin'in GC-MS spektrumu.

MS (m/z): 77, 91, 104, 122, 134, 167, 195, 210, 225, 238, 252, 421 (M^+).



Şekil 4.67: 4-Metoksi-N-(1-fenilheksadesiliden)benzenamin'in ¹H-NMR spektrumu.

¹H- NMR (500 MHz, CDCl₃, δ /ppm): (*E*) 0.90-0.91 (3H, m, -CH₃), 1.25-1.30 (26H, m, -(CH₂)₁₃), 2.66-2.69 (2H, m, -CH₂-), 3.84 (3H, s, -OCH₃), 6.76 (2H, d, J=10 Hz, 2xCH), 6.92 (2H, d, J=10 Hz, 2xCH), 7.44-7.47 (3H, m, 3xCH), 7.90-7.92 (2H, m, 2xCH).



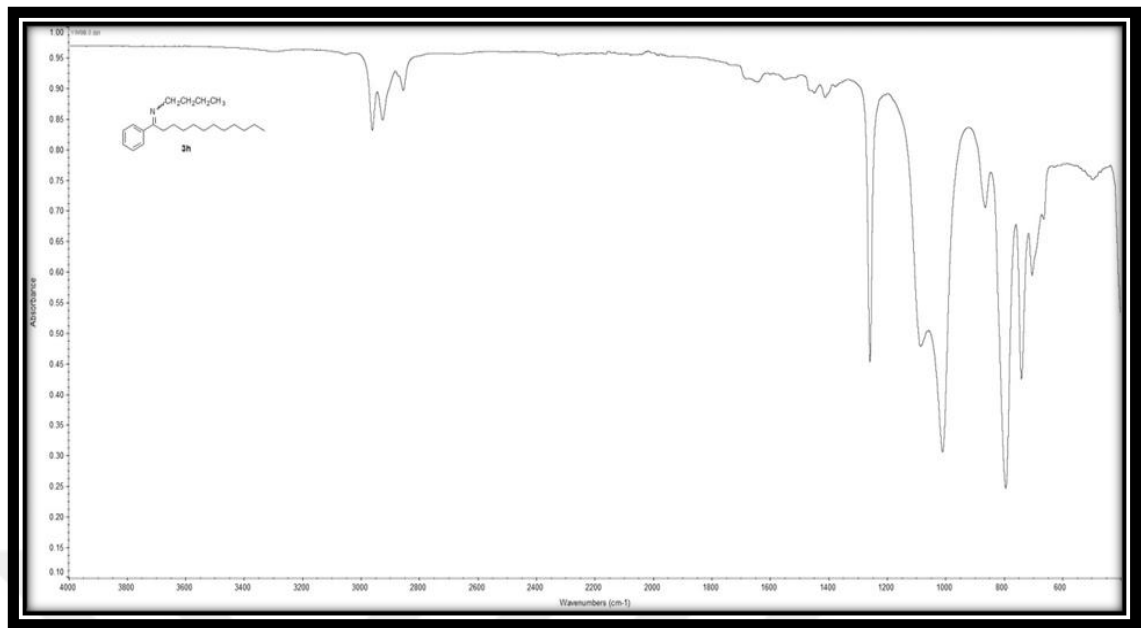
Şekil 4.68: 4-Metoksi-N-(1-fenilhekzadesiliden)benzenamin'in ^{13}C -NMR spektrumu.

^{13}C NMR (125 MHz, CDCl_3 , δ / ppm): 14.11 ($-\underline{\text{C}}\text{H}_3$), 22.70 ($-\underline{\text{C}}\text{H}_2-\text{CH}_3$), 27.99 ($\text{C}-\underline{\text{C}}\text{H}_2-\underline{\text{C}}\text{H}_2-$), 29.08-29.71 ($(-\underline{\text{C}}\text{H}_2)_{10}$), 30.07 ($-\underline{\text{C}}\text{H}_2-\text{CH}_2-\text{CH}_3$), 31.93 ($\text{N}=\underline{\text{C}}-\underline{\text{C}}\text{H}_2$), 55.44 ($-\text{O}\underline{\text{C}}\text{H}_3$), 114.20 ($2\times\underline{\text{C}}\text{H}$), 120.31 ($2\times\underline{\text{C}}\text{H}$), 127.38 ($2\times\underline{\text{C}}\text{H}$), 128.40 ($2\times\underline{\text{C}}\text{H}$), 130.09 ($\underline{\text{C}}-$), 138.75 ($\underline{\text{C}}-\text{C}=\text{N}$), 144.79 ($\underline{\text{C}}-\text{N}$), 155.66 ($\underline{\text{C}}-\text{O}\text{CH}_3$), 170.46 ($-\underline{\text{C}}=\text{N}$).

4.2.4. N-(1-fenildodesiliden)butan-1-amin (3h)

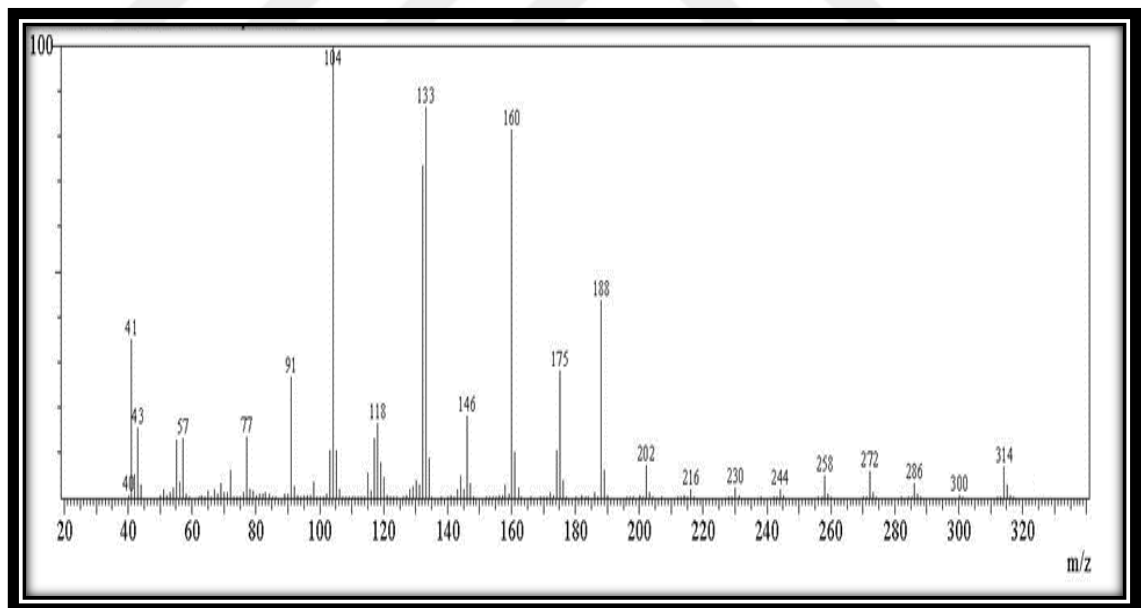
Tablo 4.18: N-(1-fenildodesiliden)butan-1-amin.

Bileşğin Adı	N-(1-fenildodesiliden)butan-1-amin
Açık Formülü	
Kapalı Formülü	$C_{22}H_{37}N$
Mol Tartısı ($g\text{mol}^{-1}$)	315
Fiziksel Hali	Kahverengi yağimsı
Verim (%)	50
İzomer Yapısı	<i>E</i> İzomer
Elementel Analiz (%)	
Hesaplanan	C: 83.74, H: 11.82, N: 4.44
Bulunan	C: 83.76, H: 11.80, N: 4.47



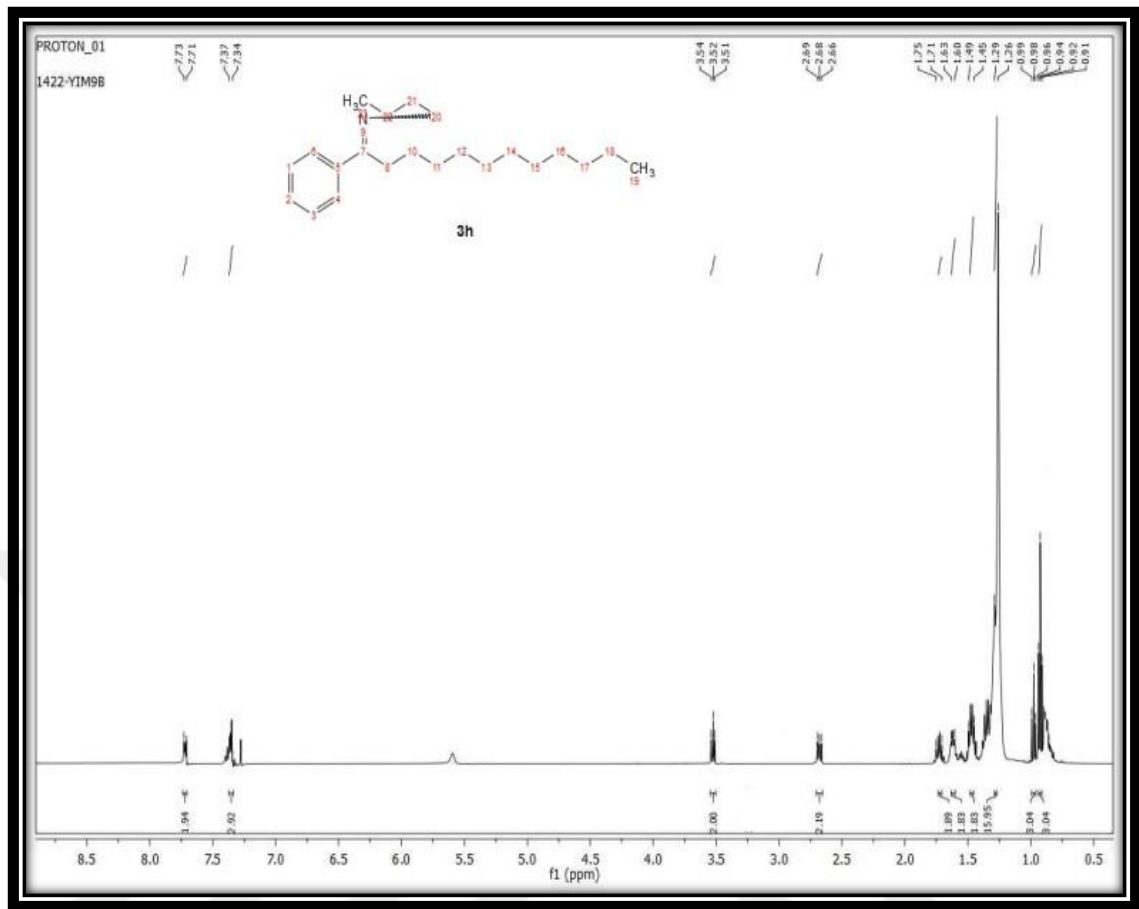
Şekil 4.69: N-(1-fenildodesiliden)butan-1-amin'in IR spektrumu.

IR (neat, cm^{-1}): 3049, 2958, 2928, 2866, 1646 (C=N), 1412, 1259, 1010, 793.



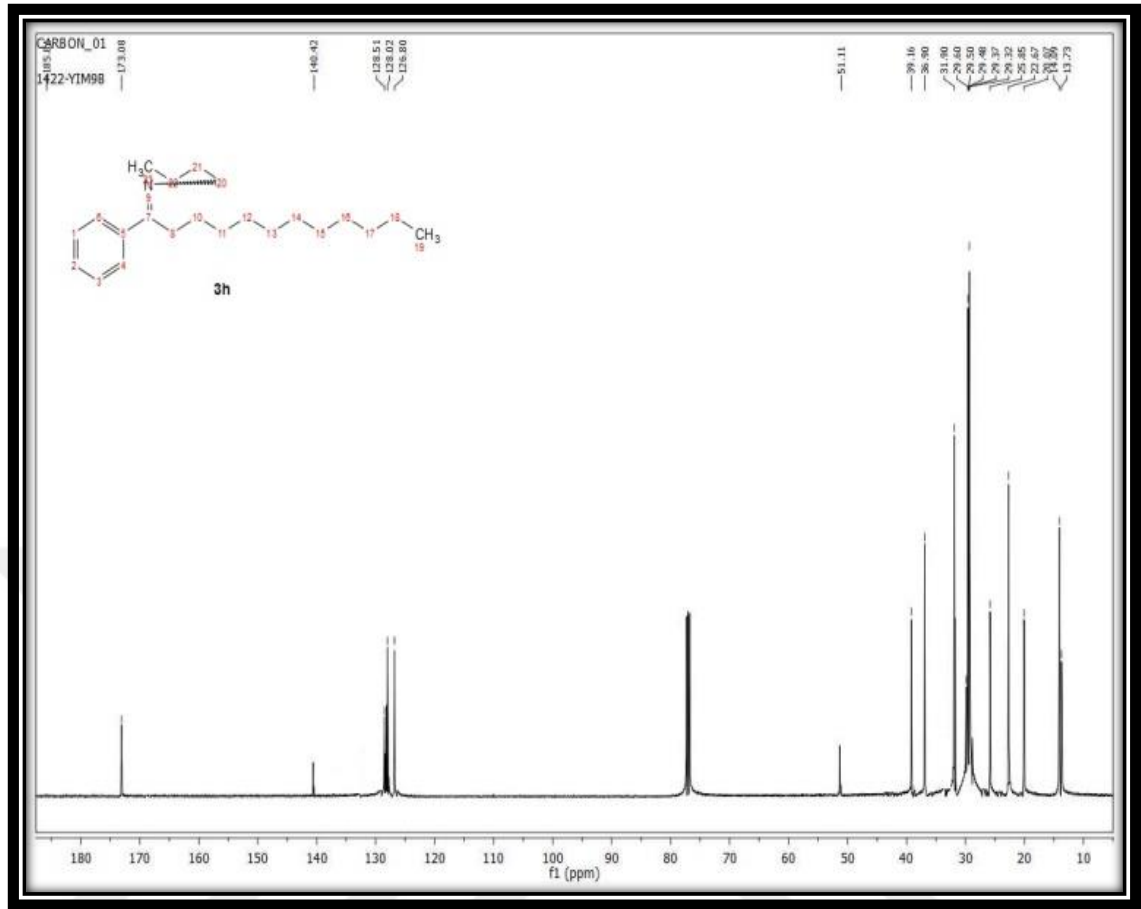
Şekil 4.70: N-(1-fenildodesiliden)butan-1-amin'in GC-MS spektrumu.

MS (m/z): 41, 57, 77, 91, 104, 118, 133, 146, 160, 175, 188, 202, 230, 258, 272, 286, 314 ($M^+ - 1$).



Şekil 4.71: N-(1-ferildodesiliden)butan-1-amin'in $^1\text{H-NMR}$ spektrumu.

$^1\text{H-NMR}$ (500 MHz, CDCl_3 , δ /ppm): (*E*) 0.92 (3H, t, $J=7.5\text{Hz}$, C19), 0.98 (3H, t, $J=7.5$ Hz, C23), 1.26-1.29 (16H, m, C11-C18), 1.45-1.49 (2H, m, C22), 1.60-1.63 (2H, m, C10), 1.71-1.75 (2H, m, C10), 2.68 (2H, t, $J=7.5$ Hz, C8), 3.52 (2H, t, $J=7.5$ Hz, C20), 7.34-7.35 (3H, m, C1-C3), 7.71-7.73 (2H, m, C6,C4).

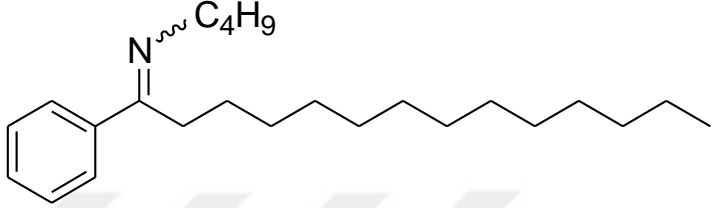


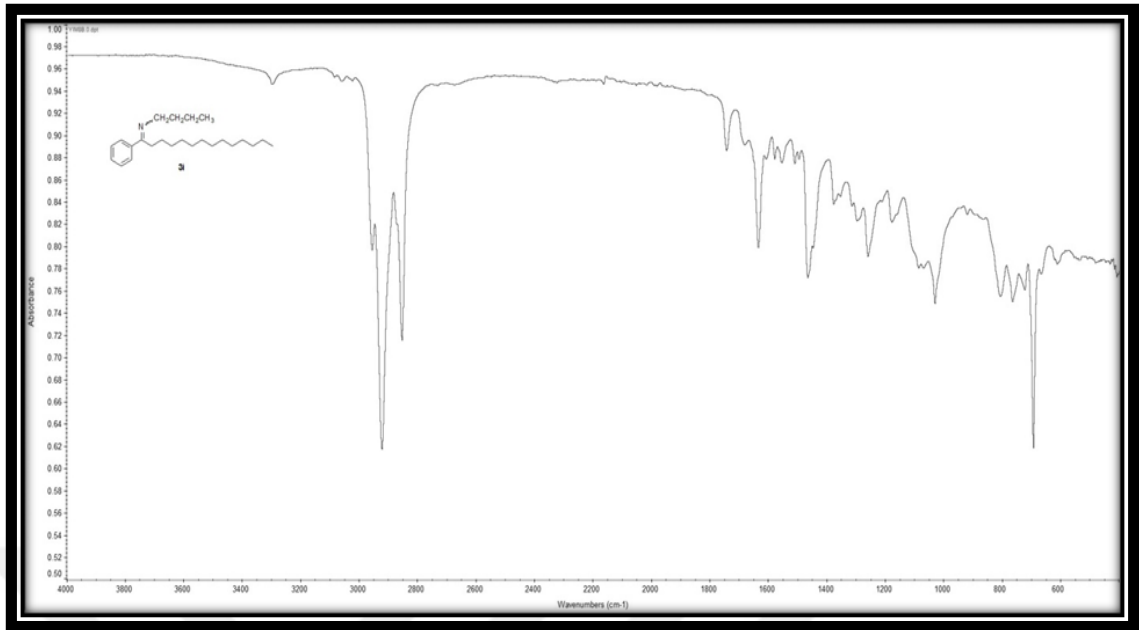
Şekil 4.72: N-(1-fenildodesiliden)butan-1-amin'in ^{13}C -NMR spektrumu.

^{13}C NMR (125 MHz, CDCl_3 , δ / ppm): 13.73 (C19), 14.09 (C23), 20.07 (C22), 22.67 (C18), 25.85 (C10), 29.32- 29.60 (C11-C16), 31.90 (C17), 36.90 (C21) , 39.16 (C8), 51.11 (C20), 126.80 (C4,C6), 128.02 (C1,C3), 128.51 (C2), 140.42(C5), 173.08 (C7).

4.2.5. N-(1-feniltetradesiliden)butan-1-amin (3i)

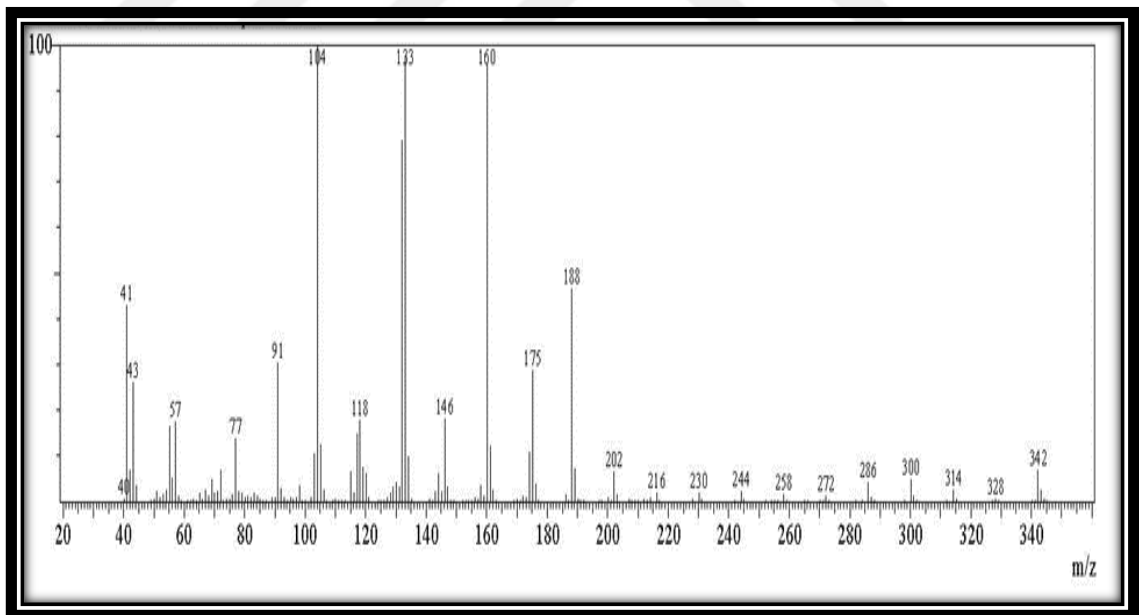
Tablo 4.19: N-(1-feniltetradesiliden)butan-1-amin.

Bileşğin Adı	N-(1-feniltetradesiliden)butan-1-amin
Açık Formülü	
Kapalı Formülü	C ₂₄ H ₄₁ N
Mol Tartısı (gmol⁻¹)	343
Fiziksel Hali	Kahverengi yağimsı
Verim (%)	55
İzomer Yapısı	<i>E</i> İzomer
Elementel Analiz (%)	
Hesaplanan	C: 83.90, H: 12.03, N: 4.08
Bulunan	C: 83.93, H: 12.01, N: 4.09



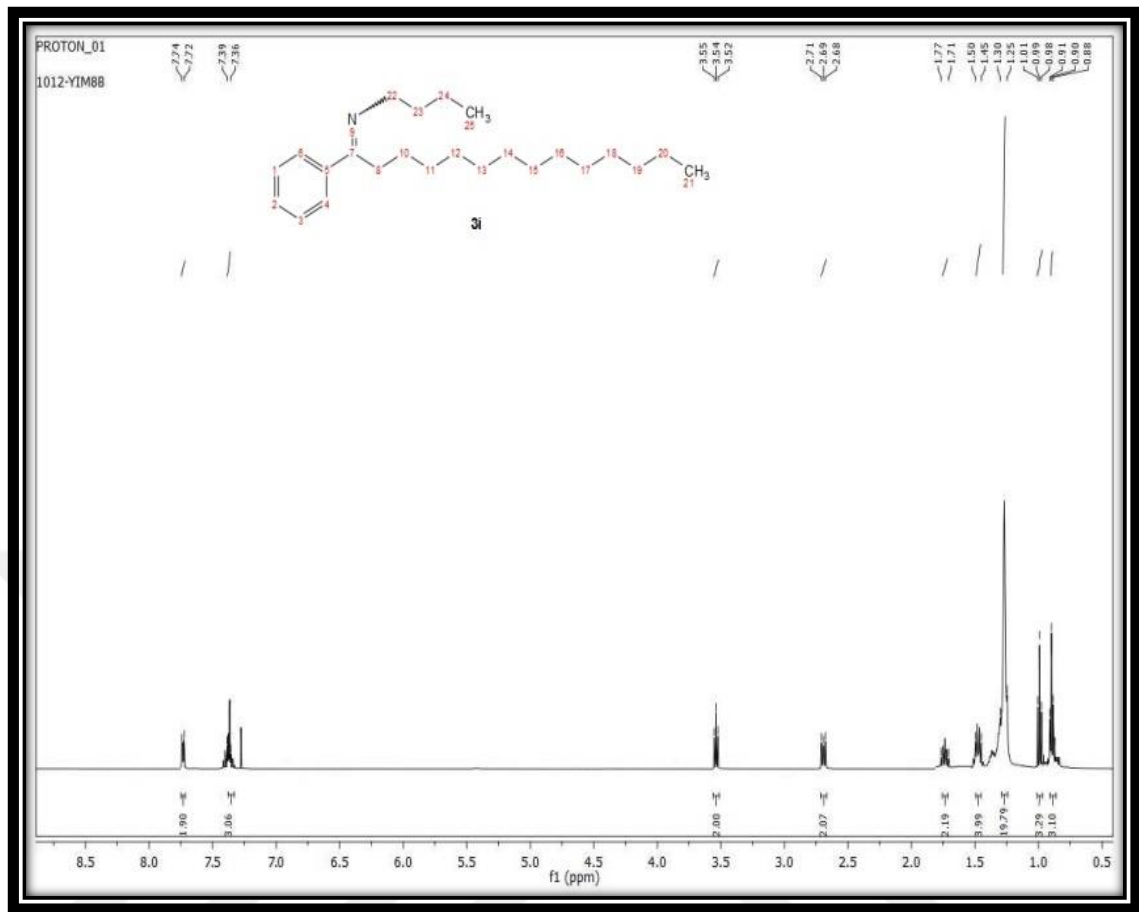
Şekil 4.73: N-(1-feniltetradesiliden)butan-1-amin'in IR spektrumu.

IR (neat, cm^{-1}): 3058, 2954, 2925, 2849, 1632 (C=N), 1462, 1256, 1026, 688.



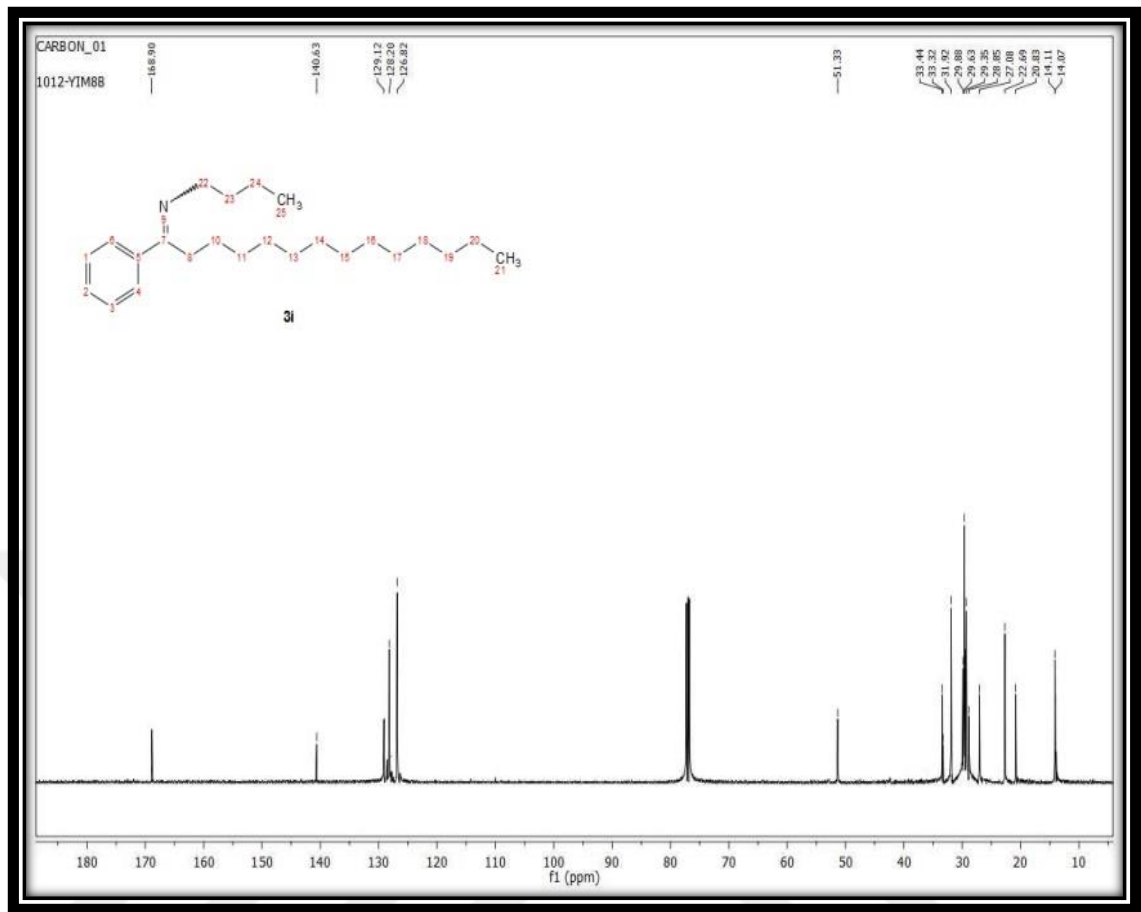
Şekil 4.74: N-(1-feniltetradesiliden)butan-1-amin'in GC-MS spektrumu.

MS (m/z): 41, 57, 77, 91, 104, 118, 133, 146, 160, 175, 188, 202, 230, 286, 300, 314, 342 ($M^+ - 1$).



Şekil 4.75: N-(1-feniltetradesiliden)butan-1-amin'in $^1\text{H-NMR}$ spektrumu.

$^1\text{H-NMR}$ (500 MHz, CDCl_3 , δ /ppm): (*E*) 0.90 (3H, t, $J=7.5\text{Hz}$, C21), 0.99 (3H, t, $J=7.5\text{Hz}$, C25), 1.25-1.30 (20H, m, C11-C20), 1.45-1.50 (4H, m, C10, C24), 1.71-1.77 (2H, m, C23), 2.69 (2H, t, $J=7.5\text{Hz}$, C8), 3.54 (2H, t, $J=7.5\text{Hz}$, C22), 7.36-7.39 (3H, m, C1-C3), 7.72-7.74 (2H, m, C6-C4).

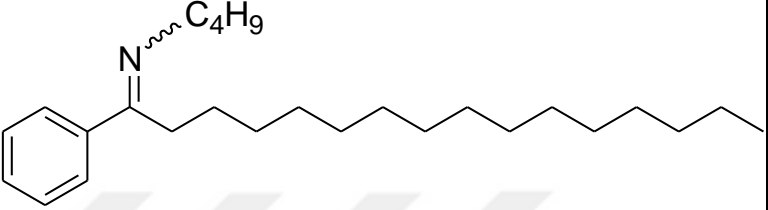


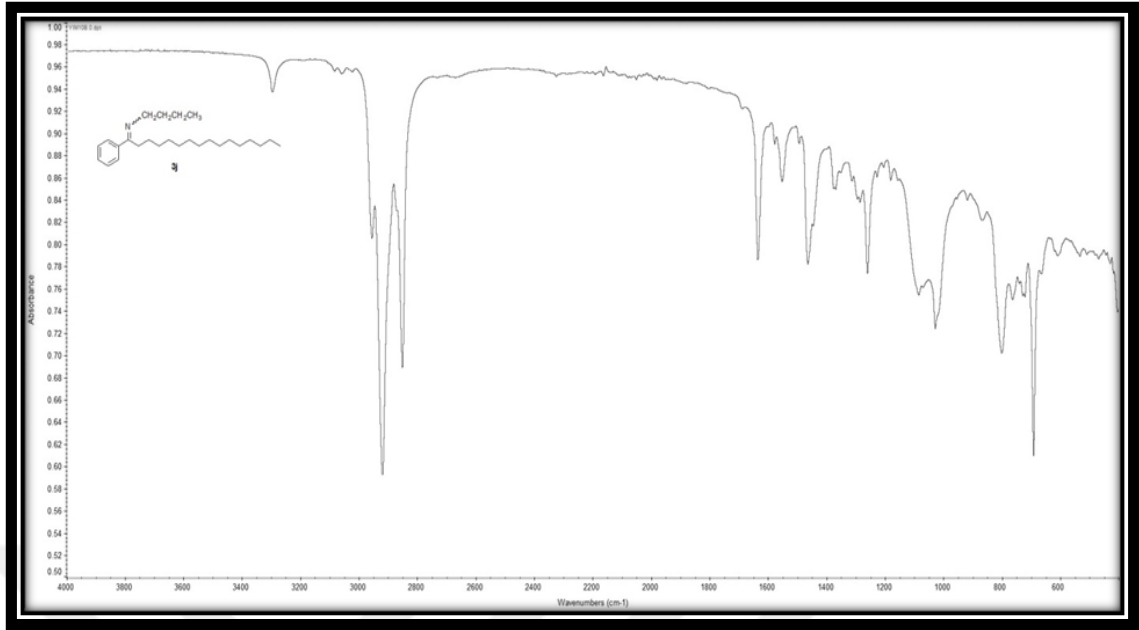
Şekil 4.76: N-(1-feniltetradesiliden)butan-1-amin'in ^{13}C -NMR spektrumu.

^{13}C NMR (125 MHz, CDCl_3 , δ / ppm): 14.07 (C21), 14.07 (C25), 20.83 (C24), 22.69 (C20), 27.08 (C10), 28.85- 29.88 (C11-C18), 31.92 (C19), 33.32 (C23), 33.44 (C8), 51.33 (C22), 126.82 (C4,C6), 128.20 (C1,C3), 129.12 (C2), 140.63(C5), 168.90 (C7).

4.2.6. N-(1-fenilhekzadesiliden)butan-1-amin (3j)

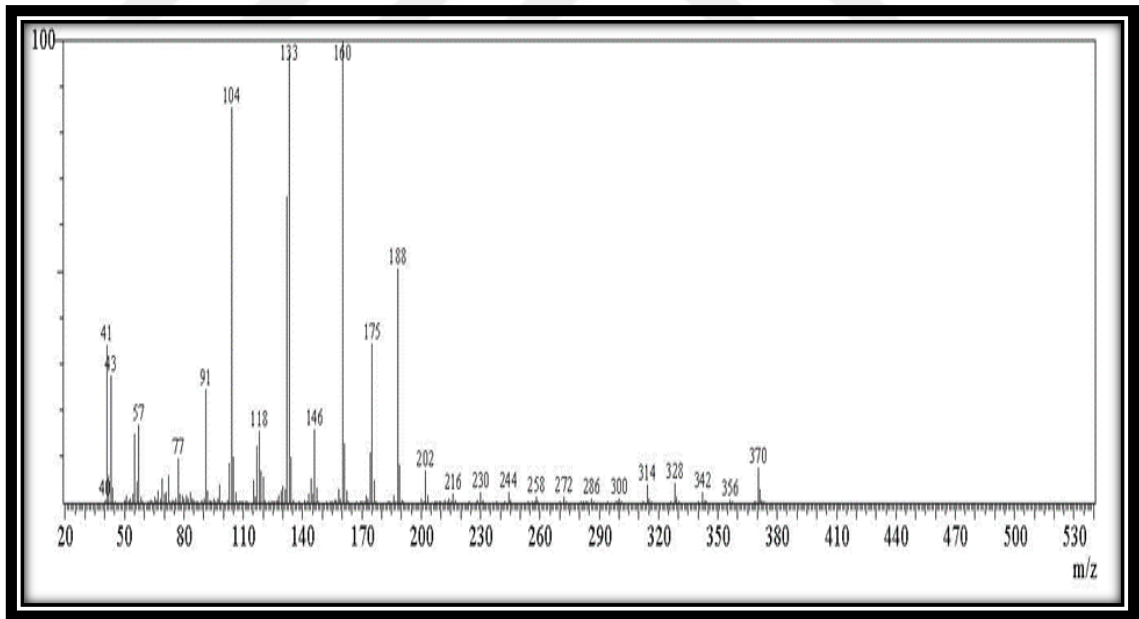
Tablo 4.20: N-(1-fenilhekzadesiliden)butan-1-amin.

Bileşğin Adı	N-(1-fenilhekzadesiliden)butan-1-amin
Açık Formülü	
Kapalı Formülü	C ₂₆ H ₄₅ N
Mol Tartısı (gmol⁻¹)	371
Fiziksel Hali	Kahverengi yağmsı
Verim (%)	60
İzomer Yapısı	<i>E</i> İzomer
Elementel Analiz (%)	
Hesaplanan	C: 84.03, H: 12.20, N: 3.77
Bulunan	C: 84.05, H: 12.18, N: 3.79



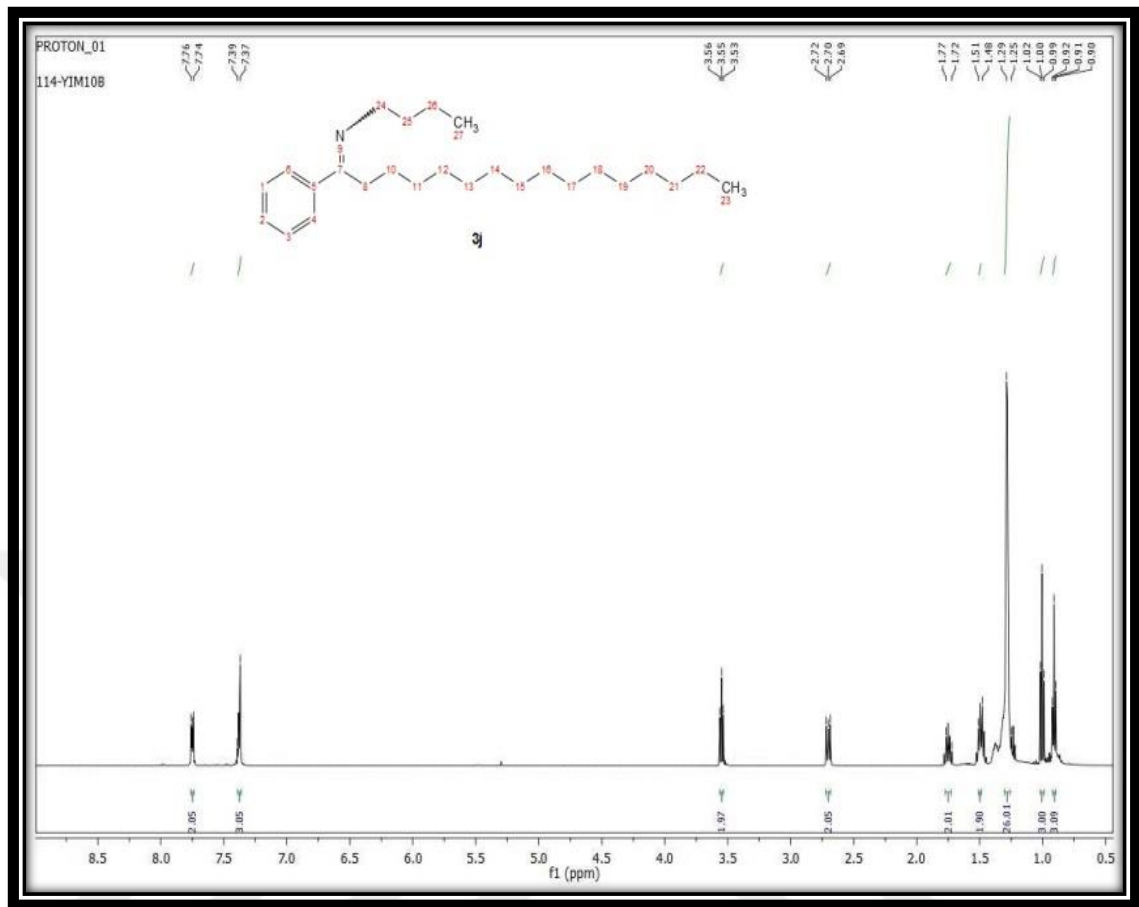
Şekil 4.77: N-(1-fenilhekzadesiliden)butan-1-amin'in IR spektrumu.

IR (neat, cm^{-1}): 3053, 2958, 2921, 2849, 1632 (C=N), 1551, 1459, 1256, 1026, 695.



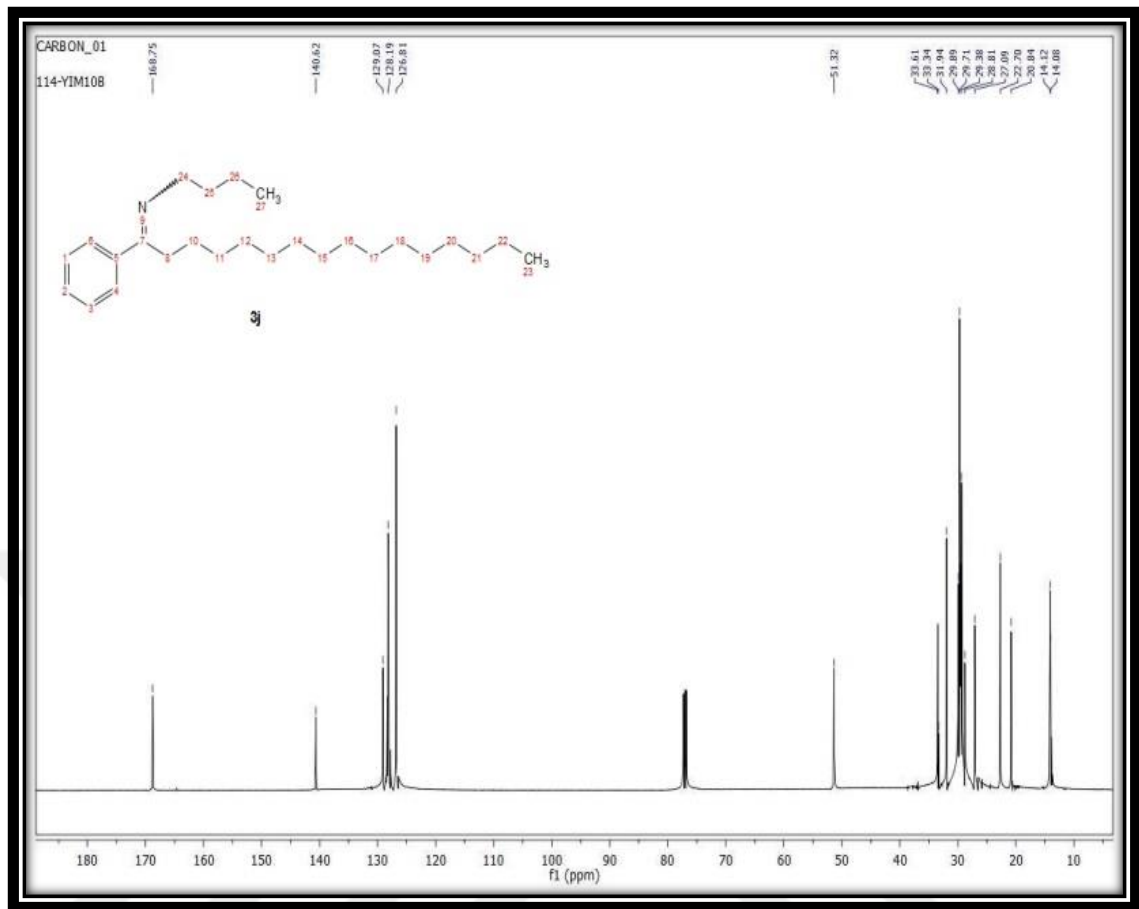
Şekil 4.78: N-(1-fenilhekzadesiliden)butan-1-amin'in GC-MS spektrumu.

MS (m/z): 41, 57, 77, 91, 104, 133, 146, 160, 175, 188, 202, 230, 258, 314, 328, 342, 370 (M^+-1).



Şekil 4.79: N-(1-fenilhekzadesiliden)butan-1-amin'in ^1H -NMR spektrumu.

^1H - NMR (500 MHz, CDCl_3 , δ /ppm): (*E*) 0.91 (3H, t, $J=7.5\text{Hz}$, C23), 1.00 (3H, t, $J=7.5$ Hz, C27), 1.25-1.29 (26H, m, C11-C22, C26), 1.48-1.51 (2H, m, C10), 1.72-1.77 (2H, m, C25), 2.70 (2H, t, $J=7.5$ Hz, C8), 3.55 (2H, t, $J=7.5$ Hz, C24), 7.37-7.39 (3H, m, C1-C3), 7.74-7.76 (2H, m, C6-C4).



Şekil 4.80: N-(1-fenilhekzadesiliden)butan-1-amin'in ^{13}C -NMR spektrumu.

^{13}C NMR (125 MHz, CDCl_3 , δ / ppm): 14.08 (C23), 14.12 (C27), 20.84 (C26), 22.70 (C22), 27.09 (C10), 28.81-29.89 (C11-C20), 31.94 (C21), 33.34 (C25), 33.61 (C8), 51.32 (C24), 126.81 (C4,C6), 128.19 (C1, C3), 129.107 (C2), 140.62 (C5), 168.75 (C7).

5. TARTIŞMA VE SONUÇ

-C=N- fonksiyonel grubu içeren imin bileşikleri amino asit, sekonder amin ve alkaloid gibi birçok organik bileşiğin sentezinde ara ürün olarak kullanılırlar. Ayrıca, bu bileşikler antibakteriyal, antifungal, antikanser ve antioksidant gibi biyolojik özelliklere sahip olmalarından dolayı özellikle ilaç endüstrisinde büyük öneme sahiptirler.

Bu tez çalışmasında, biyolojik ve teknik bakımdan önemli farklı konfigürasyona sahip aromatik γ - ve δ -ketimin esterler ile 12, 14, 16 karbon zincir uzunluğunda aromatik ketimin bileşiklerini sentezlemek, yapılarını aydınlatmak ve bileşiklerdeki izomeriyi (*E/Z*) tayin etmek amaçlanmıştır. Bu amaçla 6 adet γ -ketimin ester, 8 adet δ -ketimin ester ve 6 adet ketimin bileşiği olmak üzere toplam 20 adet imin bileşiği sentezlenmiştir. Yapılan literatür araştırmasına göre, sentezlenmesi hedeflenen imin bileşiklerine ait herhangi bir bilgiye rastlanmamıştır. Tüm bileşikler orjinaldir.

İmin bileşiklerinin eldesi için öncelikle başlangıç maddesi olarak seçilen uygun keto ester ve ketonlar laboratuvarında Friedel-Crafts açilleme yöntemine göre sentezlenmiş, kolon kromatografisi ve kristalizasyon yöntemleri kullanılarak saflaştırılmışlardır. İmin bileşiklerinin en iyi verimle sentezi ve en uygun reaksiyon şartlarının tespiti için birçok yöntem denenmiştir. Bunlar arasında Xue ve arkadaşları (Xue ve diğ., 2012) tarafından $TiCl_4$ ve Et_3N varlığında yapılan γ -ketimin esterlerin sentezine yönelik çalışma en uygun yöntem olarak belirlenmiştir. Bu çalışmada diğer yöntemlerden farklı olarak kullanılan $TiCl_4$ (Lewis asit katalizörü) ve Et_3N , imin reaksiyonunun başarıyla gerçekleşmesinde önemli rol oynamaktadır. Çalışmamızda, başlangıç maddesi olarak seçilen keto ester ve ketonların iki farklı amin ile $TiCl_4$ ve Et_3N varlığında kondenzasyonu sonucu hedeflenen imin bileşikleri başarıyla sentezlenmiştir. Amin bileşiği olarak *p*-anisidin ve *n*-butilamin kullanılmıştır.

p-Anisidin varlığında yapılan ketimin ester sentezi için, yukarıda sözü geçen çalışmada verilen keto ester/ amin / TiCl₄ / Et₃N mol oranları (1:1.5:0.7:2) kullanıldığında reaksiyon süresi uzun tutulsa bile ortamda hala başlangıç keto esterinin bulunduğu tespit edilmiştir. Bunun üzerine yüksek verimle imin sentezi için mol oranları ve reaksiyon süreleri değiştirilerek birçok deneme yapılmış ve literatürden farklı en iyi sonucun alındığı mol oranları (1:3:1:4) olarak belirlenmiştir. Ketimin ester reaksiyonları oda sıcaklığında yaklaşık 24-48 saat içinde gerçekleşmiştir. Uzun karbon zincirli ketimin bileşiklerinin sentezinde de yukarıda verilen mol oranları kullanılmıştır. Ancak burada TiCl₄; CH₂Cl₂ içinde 1M çözeltisi halinde ilave edilmiş ve reaksiyon karışımı 24 saat reflüks edilmiştir.

n-Butilamin varlığında yapılan ketimin ester sentezinde ise keto ester/ amin / TiCl₄ / Et₃N mol oranları (1:3:0.7:4) olarak kullanılmış, TiCl₄, CH₂Cl₂ içindeki 1M'lık çözeltisi halinde ilave edilmiştir. Reaksiyonlar yaklaşık 1 saat içinde oda sıcaklığında gerçekleşmiştir. Uzun karbon zincirli ketonların *n*-butilamin ile reaksiyonunda ise keton / amin / TiCl₄ / Et₃N mol oranları (1:3:1:4) olarak kullanılmış ve TiCl₄ yine 1M çözeltisi halinde ortama eklenmiştir. Reaksiyon karışımı yaklaşık 15-16 saat reflüks edilmiştir.

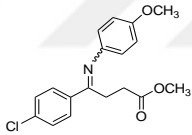
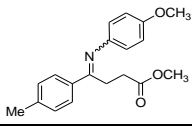
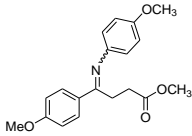
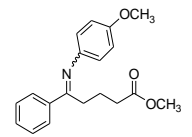
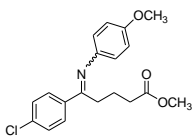
Sentez reaksiyonları sonunda elde edilen imin bileşikleri dolgu maddesi olarak silika jel 60 (0.040-0.063 mm) kullanılarak kolon kromatografisi yöntemi ile saflaştırılmıştır. Saflaştırma işleminden önce dolgu maddesi, %10 Et₃N içeren yürütücü karışım ile birlikte bir gece bekletilmiştir. İmin bileşikleri, her bir bileşik için farklı oranlarda hazırlanan Hekzan / Etilasetat /% 10 Et₃N çözücü karışımı kullanılarak saflaştırılmıştır (Tablo 3.3, 3.4). Verimler saf ürün üzerinden belirlenmiştir.

γ - ve δ -Keto esterlerin *p*-anisidin ile oluşturduğu ketimin ester bileşiklerinde reaksiyon verimi incelendiğinde, en iyi verimin metil 5-(*p*-metoksifenilimino)-5-(*p*-metoksifenil) pentanoat **2g** (%80) bileşiminde alındığı tespit edilmiştir (Tablo 5.1, Sıra 7). γ -Ketimin ester bileşiklerinde metil 4-(*p*-metoksifenilimino)-4-(*p*-metoksifenil) butanoat **2c** bileşimi yine yüksek verimle (%70) sentezlenmiştir (Tablo 5.1, Sıra 3). Burada aromatik halkaya bağlı metoksi grubunun elektron verici etkisi önemli rol oynamaktadır.

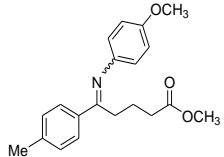
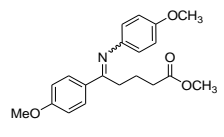
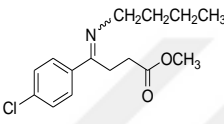
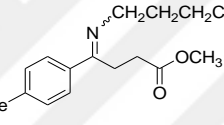
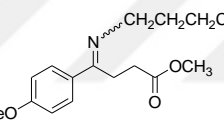
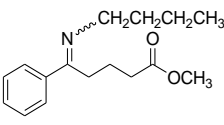
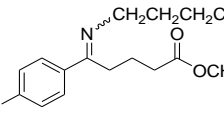
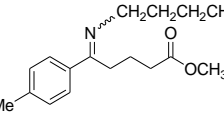
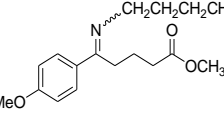
Uzun karbon zincirli ketonların *p*-anisidin ile verdiği ketimin bileşiklerinde en iyi verim 4-metoksi-N-(1-feniltetradesiliden) benzenamin **2i** (%85) ve 4-metoksi-N-(1-fenilhekzadesiliden) benzenamin **2j** (%85) bileşiğinde alınmıştır (Tablo 5.2, Sıra 2-3). 12 karbon zincir uzunluğundaki ketimin bileşiği **2h** ise % 65 verimle sentezlenmiştir (Tablo 5.2, Sıra 1).

n-Butilamin ile oluşturulan ketimin ester bileşiklerinde verim % 54-90 arasındadır. Burada, *p*-anisidin ile yüksek verimle elde edilen δ -ketimin esterlerin aksine γ -ketimin esterler daha yüksek verimle (% 84-90) sentezlenmişlerdir (Tablo 5.1, Sıra 8-10). Uzun karbon zincirli ketimin bileşiklerinde ise verim daha düşük (%50-60) olarak tespit edilmiştir (Tablo 5.2, Sıra 4-6).

Tablo 5.1: *p*-Anisidin ve *n*-butilamin ile elde edilen ketimin ester bileşikleri.

SIRA	KETİMİN ESTERLER	SİMGE	VERİM	E/Z ORANI
1		2a	50	3/1
2		2b	55	2.8/1
3		2c	70	3.5/1
4		2d	65	<i>E</i>
5		2e	60	<i>E</i>

Tablo 5.1(devamı): *p*-Anisidin ve *n*-butilamin ile elde edilen ketimin ester bileşikleri.

6		2f	70	<i>E</i>
7		2g	80	<i>E</i>
8		3a	84	1/1.1
9		3b	85	1/1.4
10		3c	90	1/1.1
11		3d	60	1/3
12		3e	54	1/5
13		3f	60	1/5
14		3g	70	1/5

Tablo 5.2: *p*-Anisidin ve *n*-butilamin ile elde edilen ketimin bileşikleri.

SIRA	KETİMİNLER	SİMGE	VERİM	E/Z ORANI
1		2h	65	<i>E</i>
2		2i	85	<i>E</i>
3		2j	85	<i>E</i>
4		3h	50	<i>E</i>
5		3i	55	<i>E</i>
6		3j	60	<i>E</i>

Sentezlenen imin bileşiklerinin yapılarının tayin edilebilmesi için elementel analiz, IR, $^1\text{H-NMR}$, $^{13}\text{C-NMR}$ ve GC-MS spektroskopik analiz yöntemleri kullanılmıştır. IR spektrumunda ketimin esterler için $1724\text{-}1731\text{cm}^{-1}$ arası C=O ve $1600\text{-}1680\text{ cm}^{-1}$ arası C=N , ketiminler için $1625\text{-}1646\text{ cm}^{-1}$ arası C=N karakteristik pikler gözlenmiştir. MS spektrumunda her bir molekül için molekül iyon piki ve iyon parçalanma pikleri tespit edilmiştir. Ayrıca, $^1\text{H-NMR}$, $^{13}\text{C-NMR}$ spektrumları irdelenmiş ve bileşik yapıları doğrulanmıştır.

İmin bileşiklerinde görülen *E/Z* izomerisinin tayin edilebilmesi için $^1\text{H-NMR}$ spektrumundan yararlanılmıştır. γ -Ketimin esterler üzerine yapılan bir çalışmada (Xue ve diğ., 2012) ketimin ester bileşiklerinin *E/Z* izomer oranları $^1\text{H-NMR}$ spektrumuna göre tespit edilmiş ve *E* izomer oranının daha baskın olduğu belirlenmiştir. δ -Ketimin esterler üzerine yapılan bir başka çalışmada ise (Cheemala ve diğ., 2007) $^1\text{H-NMR}$ spektrumuna göre δ -ketimin ester bileşiklerinin *E* izomer olarak sentezlendiği tespit edilmiştir. Bu proje çalışmasında da sentezlenen imin bileşiklerindeki izomeri (*E/Z* oranı) yukarıda verilen literatür verilerine dayanarak $^1\text{H-NMR}$ spektrum sonuçları irdelenerek belirlenmiştir. Ketimin ester bileşiklerinde bulunan ester grubuna ait metoksi grubunun $^1\text{H-NMR}$ spektrumundaki yarılmaları incelenmiş ve iki metoksi sinyali olduğu tespit edilmiştir. Bu yarılmaların integral alanları hesaplanarak *E/Z* izomer oranları tayin edilmiştir. Metoksi sinyalinde *Z* izomere ait sinyalin *E* izomer sinyalinde daha düşük alanda rezonans olduğu belirlenmiştir. *p*-Anisidin varlığında sentezlenen γ -ketimin ester bileşiklerinin $^1\text{H-NMR}$ spektrumları incelendiğinde metoksi sinyalinin yanı sıra her iki izomere ait diğer proton yarılmalarının da olduğu görülmüş ve bu doğrultuda bileşiklerin izomer karışımı halinde bulunduğu sonucuna varılmıştır (Şekil 4.3, 4.7, 4.11). Bu bileşiklere ait $^{13}\text{C-NMR}$ spektrumları incelendiğinde de yine her iki izomere ait karbon yarılmalarının olduğu tespit edilmiştir (Şekil 4.4, 4.8, 4.12). $^1\text{H-NMR}$ ve $^{13}\text{C-NMR}$ spektrumlarında görülen diğer izomere ait yarılmalar (*) ile işaretlenmiştir. Metoksi sinyal yarılmalarının integral alan oranları hesaplandığında literatür verilerine benzer şekilde *E* izomer oranının daha baskın olduğu belirlenmiştir.

p-Anisidin ile elde edilen δ -ketimin ester bileşiklerinde ise $^1\text{H-NMR}$ spektrumunda metoksi sinyalinde herhangi bir yarıлма gözlenmemiştir, ayrıca diğer yarılmaların da tek olduğu tespit edilmiştir (Şekil 4.15, 4.19, 4.23, 4.27). Bunun üzerine δ -ketimin ester bileşiklerinin literatür verilerine uygun olarak daha kararlı olan *E* izomeri halinde elde edildiği sonucuna varılmıştır.

n-Butilamin ile elde edilen γ -ketimin ester bileşiklerinin $^1\text{H-NMR}$ spektrumlarında yine iki metoksi sinyal yarılmaları gözlenmiş ve yarılmaların integral alanları ile *E/Z* izomer oranının yaklaşık 1/1 olduğu belirlenmiştir (Şekil 4.31, 4.35, 4.39). Spektrumlarda görülen metoksi sinyal kaymaları incelendiğinde *Z* izomer oranının daha baskın olduğu tespit edilmiştir.

n-Butilamin ile elde edilen δ -ketimin ester bileşiklerinin $^1\text{H-NMR}$ spektrumlarında sadece metoksi sinyalinde bir yarıma olduğu görülmüştür. Bu yarımanın integral alanları hesaplanarak bileşiklerdeki *E/Z* izomer oranı tespit edilmiş ve *Z* izomer oranının γ -ketimin ester bileşiklerine göre çok daha baskın olduğu belirlenmiştir (Şekil 4.43, 4.47, 4.51, 4.55).

p-Anisidin ve *n*-butilamin ile oluşturulan uzun karbon zincirli ketimin bileşiklerinin $^1\text{H-NMR}$ spektrumları incelendiğinde herhangi bir izomer yarıması gözlenmemiştir (Şekil 4.59, 4.63, 4.67, 4.71, 4.75, 4.79). Sonuç olarak, ketimin bileşiklerinde yan zincirde karbon sayısı arttıkça moleküldeki serbest dönme engellenmekte ve bileşik daha kararlı olan *E* izomeri şeklinde sentezlenmektedir.

KAYNAKLAR

- Altiner, S., 2015, *Amino Tiyofen Bileşiklerinden İmin Bileşiklerinin Sentezlenmesi ve Spektroskopik Olarak İncelenmesi*, Yüksek Lisans Tezi, Hitit Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü.
- Baran, T., 2009, *Heterosiklik ve Amino Asit Türevi İki Yeni Schiff Bazlı Ligandı ve Geçiş Metal Komplekslerinin Sentezi, Karakterizasyonu*, Yüksek Lisans Tezi, Rize Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü.
- Breusch, F.L., Oğuzer, M., 1954, Synthese der homologen Reihen der Alkyl-phenyl-ketoe und der d, 1-Alkyl-phenyl-carbinole, *Chem. Berichte.*, 87,1225-1228.
- Chakraorti, A.K., Bhagat, S., Rudrawar, S., 2004, Magnesium Perchlorate as an Efficient Catalyst for the Synthesis of Imines and Phenylhydrazones, *Tetrahedron Lett.*, 45, 7641-7644.
- Cheemala, M.N., Knochel P., 2007, New P,N-Ferrocenyl Ligands for the Asymmetric Ir-Catalyzed Hydrogenation of Imines, *Organic Letters*, 9(16), 3089-3092.
- Clayde, J., Greeves, N., Warren, S., Wathers, P., 2001, *Organic Chemistry*, Oxford University Press, New York.
- Çelikkbilek, Ş., 2011, *s-Triazin Merkezli Schiff Bazlarının Sentezi ve Bazı Metal Komplekslerinin İncelenmesi*, Yüksek Lisans Tezi, Selçuk Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü.
- Çetin, Z., 2013, *İmin Grubu İçeren Yeni Ligand ve Komplekslerin Sentezi, Karakterizasyonu ve Bazı Enzim Aktivitelerinin İncelenmesi*, Yüksek Lisans Tezi, Süleyman Demirel Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü.
- Efil, K., 2010, *Bazı İmin Türlerinin Katı Fazda Mikrodalga Yardımıyla Sentezi*, Yüksek Lisans Tezi, Ondokuzmayıs Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü.
- Erdoğan, D., 2014, *Bazı Biyolojik Aktif İmin Bileşiklerinin Sentezi ve Yapılarının Aydınlatılması*, Yüksek Lisans Tezi, İstanbul Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü.
- Fessenden, R.J., Fessenden, J.S., Louge, M.W., 2001, *Organik Kimya*, Güneş Kitabevi, Ankara, 577.
- Gabarik, Z., Lazarevic, Z., ve Koprivanac, N., 1993, Simultaneous 1st -Derivate Spectrophotometric Determination of Nickel and Manganase Complexes with 2-(2-Pyridylmethyleneamino) Phenol, *Anal.Lett.*, 26(11), 2455-2471.

- Greenwod, N.N., ve Earnshaw, A., *Chemistry of The Elements*, Pergamo Pres, US, 1007p.
- Hosomi, A., Endo, M., Sakurai, H., 1976, Chemistry of Organosilicon Compounds 91 Allylsilanes As Synthetic Intermediates II. Synthesis of Homoallyl Ethers from Allylsilanes and Acetals Promoted by Titanium tetrachloride, *Chem. Lett.*, 1976, 941-942.
- Jayabalakrishnan, C., Karvemb, R., Natarajan, K., 2002, Catalytic and Antimicrobial Activities of New Ruthenium (II) Unsymmetrical Schiff Base Complexes, *Transation Metal Chemistry*, 27, 295-300.
- Karaca, F., 2010, *Yeni Tip Asimetrik Schiff Bazları ve Geçiş Metal Komplekslerinin Sentezi ve Karakterizasyonu*, Yüksek Lisans Tezi, Çukurova Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü.
- Koser, İ., 2014, *İminlerden Başlayarak Biyolojik Aktif Olabilecek Heterohalkalı Bileşiklerin Sentezi*, Yüksek Lisans Tezi, Yıldız Teknik Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü.
- Maekawa, T., Sakal, N., Tawada, H., Murase, K., Hazama, M., Sugiyama, Momose, Y., 2003, Synthesis and Biological Activity of Novel 5-(w-Aryloxyalkyl)oxazole Derivatives as Brain-Derived Neurotrophic Factor Inducers, *Chem. Pharm. Bull.*, 51(5) 565-573
- Malkov, A.V., Vrankova, K., Stoncius, S., Kocovsky, P., 2009, Asymmetric Reduction of Imines with Trichlorosilane, Catalyzed by Sigamide, an Amino Acid-Derived Formamide: Scope and Limitations, *J. Org. Chem.*, 74, 5839–5849.
- March, J., 1972, *Advanced Organic Chemistry*, A Wiley-Interscience Publication, New York.
- Milenkovic, A., Fache, F., Faure, R., 1999, Activated Imines and Amino Derivatives: Potential Precursors Of β -Amino Acids, *Synthetic Communications*, 29, 1535-1546.
- Mukaiyama, T., Narasaka, K., Banno, K., 1973, *Chem. Lett.*, 1011–1014.
- Oğuz, M., 2014, *Ultrasonik Şartlarda Yeni Bir Yöntem İle Kiral Amino Asitlerden Kiral İminlerin Sentezi*, Yüksek Lisans Tezi, Kafkas Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü.
- Oskay, E., 1990, *Organik Kimya*, Hacettepe Üniversitesi Yayınları, Ankara, A-42, 243.
- Özdamar, Ö., 2005, *1,3-Dikarbonil Bileşiklerinden Bazı İmin ve Hidrazon Türevlerinin Sentezi*, Yüksek Lisans Tezi, Ondokuzmayıs Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü.
- Patai, S., 1970, *The Chemistry of >C=N Double Bond*, Interscience Publishers, London.
- Periasamy, M., 2002, New Synthetic Methods Using the TiCl₄-NR₃ Reagent System, *Arkivoc*, 151-166.

- Salman, S.R., Farrant, R.D., Lindon J.C., 1991, Studies of Tautomerism in 2-hydroxynaphtaldehyde Schiff Bases by Multinuclear Magnetic Resonance, *Spectroscopy Letters*, 24 (9), 1071-1078.
- Shi, M., Chen, L.H., 2015, Chiral Phosphine Lewis Bases Catalyzed Asymmetric Aza-Baylis-Hillman Reaction of N-Sulfonated Imines with Activated Olefins, *J. Am. Chem. Soc.*, 127, 3790, LICQ.
- Smith, P. A. S., 1965, *Open-Chain Nitrogen Compounds*, W. A. Benjamin Inc, New York.
- Solomons, G., Fryhle, C., 2002, *Organik Kimya*, Literatür Yayıncılık, İstanbul.
- Şahal, H., 2011, *N,O Tipi Schiff Bazı Ligandlarının Sentezi Karakterizasyonu ve Bazı Geçiş Metal Komplekslerinin İncelenmesi*, Fırat Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü.
- Tüzün, C., 1996, *Organik Kimya*, Palme Yayıncılık , Ankara, 545-547.
- Xue, Z.H., Liu, L.X., Jiang, Y., Yuan, W.C., Zhang, X.M., 2012, Highly Enantioselective Lewis Base Organocatalyzed Hydrosilylation of γ -İmino Esters, *J. Org. Chem.*, 251-255.
- Vogel, A. I., 1961, *Prac. Org. Chem*, Ballantyne and Co. Ltd., Great Britain.
- Zencir, S., 2005, *Diazolu Schiff Bazlı Kaliks [4] Aren Bileşikleri ve Metal Kompleksleri*, Yüksek Lisans Tezi, Pamukkale Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü.

ÖZGEÇMİŞ

Kişisel Bilgiler	
Adı Soyadı	Yağmur AKKAMIŞ
Doğum Yeri	Ilıca
Doğum Tarihi	16.12.1991
Uyruğu	<input checked="" type="checkbox"/> T.C. <input type="checkbox"/> Diğer:
Telefon	05531612663
E-Posta Adresi	yagmur_004@windowslive.com
Web Adresi	



Eğitim Bilgileri	
Lisans	
Üniversite	Adnan Menderes Üniversitesi
Fakülte	Fen Edebiyat Fakültesi
Bölümü	Kimya Bölümü
Mezuniyet Yılı	2014

Yüksek Lisans	
Üniversite	İstanbul Üniversitesi
Enstitü Adı	Fen Bilimleri Enstitüsü
Anabilim Dalı	Kimya Anabilim Dalı
Programı	Organik Kimya Programı
Mezuniyet Tarihi	2017