

**1-((2'-, 3'-, 4'- metoksifenilimino)metil)naftalen-2-ol'ün Doğal Zeolit Klinoptilolit
Ve 5A Katalizörlüğünde I₂ İle Elektrofilik Aromatik İyot Sübstitüsünu**

Cumamurat Kulliyev

DOKTORA TEZİ

Kimya Anabilim Dalı

Aralık, 2007

**The Elektrofilik Aromatik Iodine Substitution of 1-((2'-, 3'-, 4'-
methoxyphenylimino) methyl) naftalen-2-ol with Naturel Zeolite Clynoptilolite and
Synthetic 5A Catalysts**

Cumamurat Kulliyev

Ph. D. Thesis

Department of Chemistry

December, 2007

**1-((2'-, 3'-, 4'- metoksifenilimino)metil)naftalen-2-ol'ün Doğal Zeolit Klinoptilolit
Ve 5A Katalizörlüğünde I₂ İle Elektrofilik Aromatik İyot Süstitüsünu**

Cumamurat Kulliyev

**Eskişehir Osmangazi Üniversitesi
Fen Bilimleri Enstitüsü
Lisansüstü Yönetmeliği Uyarınca
Kimya Anabilim Dalı
Organik Kimya Bilim Dalında
DOKTORA TEZİ
Olarak Hazırlanmıştır**

Danışman: Prof. Dr. Sevim Bilgiç

Aralık, 2007

Cumamurat KULLIYEV'in DOKTORA tezi olarak hazırladığı "1-(2-, 3-, 4-metoksifenilimino)metil)naftalen-2-ol'ün Doğal Zeolit Klinoptilolit Ve 5A Katalizörlüğünde I₂ İle Elektrofilik Aromatik İyot Sübstitüsyonu" başlıklı bu çalışma, jürimizce lisansüstü yönetmeliğinin ilgili maddeleri uyarınca değerlendirilerek kabul edilmiştir.

Üye : Prof. Dr. Sevim BİLGİÇ

Üye : Prof. Dr. Alaattin GÜVEN

Üye : Prof. Dr. Cavit UYANIK

Üye : Yrd. Doç. Dr. Mediha CANBEK

Üye : Yrd. Doç. Dr. Hüseyin BERBER

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

Prof. Dr. Abdurrahman KARAMANCIOĞLU

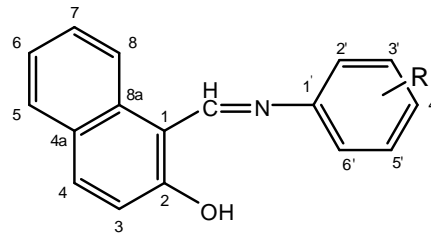
Enstitü Müdürü

1-((2'-, 3'-, 4'- metoksifenilimino)metil)naftalen-2-ol'ün Doğal Zeolit Klinoptilolit Ve 5A Katalizörlüğünde I₂ İle Elektrofilik Aromatik İyot Süstitüsü)

Cumamurat Kulliyev

ÖZET

Bu çalışmada anilin ve süstitüe olmuş anilinlerin (2', 3', 4' -OCH₃) 2-Hidroksi-1-Naftaldehit (3) ile reaksiyona girdirilmesi sonunda hazırlanan Naftolik Schiff bazların (4, 5, 6, 7), doğal bir zeolit olan klinoptilolit katalizörlüğünde iyot ile elektrofilik aromatik iyotlama reaksiyonları gerçekleştirildi.



- (4) R=H
 (5) R=2'-OCH₃
 (6) R=3'-OCH₃
 (7) R=4'-OCH₃

Reaksiyon karışımı pH= 4-5 olacak şekilde ayarlanarak 12 saat süreyle refluks edildi ve Schiff bazının (5) tamamının reaksiyona girip girmediği İTK (SiO₂/toluen) ile belli aralıklarla kontrol edildi. İTK (SiO₂/toluen) ile izole edilen ve kristallendirilen maddelerin yapıları IR, UV, ¹H-NMR, ¹³C-NMR, kütle spektroskopisi ve elementel analiz ile tayin edildi. Reaksiyon koşullarımızda iyot, Naftolik Schiff bazlarının (4, 5, 6, 7) fenil halkasına süstitüe oldu. Teorik hesaplama sonuçları da deneysel sonuçlarla karşılaştırıldı ve uyum içinde olduğu anlaşıldı.

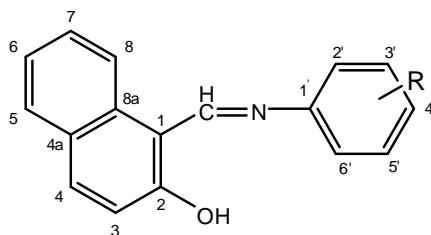
Anahtar Kelimeler: Schiff Bazı, İyotlama, Zeolit, Klinoptilolit.

The Elektrofilik Aromatik Iodine Substitution of 1-((2', 3', 4'-methoxyphenylimino) methyl) naftalen-2-ol with Naturel Zeolite Clynoptilolite and Synthetic 5A Catalysts

Cumamurat Kullyyev

SUMMARY

In this work, the Naphtholic Schiff bases (4, 5, 6, 7) that were prepared from the reaction of aniline and substituted anilines (2', 3', 4' -OCH₃) with 2-hydroxy-1-naphthaldehyde were reacted with iodine under the catalysis of natural zeolite clinoptilolide.



- (4) R=H
 (5) R=2'-OCH₃
 (6) R=3'-OCH₃
 (7) R=4'-OCH₃

The reaction mixture was refluxed for 12 hours by adjusting the pH of the solution at 4-5 and the reaction was controlled by TLC at certain intervals. The structure of the compounds that were isolated by TLC (SiO₂/Toluene) and crystallisation were determined by IR, UV, ¹H-NMR, ¹³C-NMR, mass spectra and chemical analysis. Under our reaction conditions, iodine was substituted to the phenyl ring of the naphtholic Schiff bases (4, 5, 6, 7). Theoretical calculation results were compared with the experimental results and were found that they were compatible with each other.

Keywords: Schiff Base, Iodinations, Zeolite, Clinoptilolite.

TEŞEKKÜR

“1-((2'-, 3'-, 4'- metoksifenilimino)metil)naftalen-2-ol'ün Doğal Zeolit Klinoptilolit Ve 5A Katalizörlüğünde I₂ İle Elektrofilik Aromatik İyot Sübstitüsyonu” konulu tez çalışmamda, bana danışmanlık ederek, beni yönlendiren ve her türlü olanağı sağlayan danışmanım Prof. Dr. Sevim Bilgiç'e minnet ve şükranlarımı sunarım.

Deneysel çalışmalarım sırasında desteklerini esirgemeyen değerli hocam Prof. Dr. Orhan Bilgiç'e, madde spektrumlarının alınmasında yardımcı olan Özlem ve Özden Bilgiç'e teşekkür ederim.

Çalışmalarım esnasında sabırla benden maddi ve manevi desteklerini esirgemeyen aileme minnet ve şükranlarımı sunarım.

Ayrıca her konuda desteklerini eksik etmeyen Yrd. Doç. Dr. Sibel Tunalı'ya, Arş.Gör. Ebru Birlik'e ve Arş.Gör. Taner Arslan'a, Y.Lisans Öğr. Elif Alben'e teşekkür ederim.

İÇİNDEKİLER

	<u>Sayfa</u>
ÖZET.....	V
SUMMARY.....	VI
TEŞEKKÜR.....	VII
ŞEKİLLER DİZİNİ.....	XII
ÇİZELGELER DİZİNİ.....	XVII
SİMGELER VE KISALTMALAR DİZİNİ.....	XX
1. ELEKTROFİLİK AROMATİK SÜBSTİTÜSYON REAKSİYONLARI.....	1
1.1. Giriş.....	1
1.2. Elektrofilik Aromatik Sübstitüsyon Reaksiyon Türleri.....	3
1.2.1. Halojenleme.....	4
1.2.2. Nitrolama.....	4
1.2.3. Sülfolama.....	4
1.2.4. Alkilleme ve Açılma.....	4
1.3. Aromatik Halojen Bileşikleri.....	5
1.3.1. Aril Halojenürlerin Elde Edilmeleri.....	5
1.3.2. Aromatik Halojenlemenin Mekanizması.....	6
2. ZEOLİTLER.....	8
2.1. Zeolitlerin Sınıflandırılması.....	10
2.1.1. Bazı Önemli Doğal Zeolitler.....	11
2.2. Zeolitlerin Özellikleri.....	14
2.2.1. İyon Değişirme Özellikleri.....	14
2.2.2. Adsorpsiyon Özellikleri.....	15
2.2.3. Katalitik Özellikleri.....	16
2.2.4. Şekil Seçicilik Özellikleri.....	17
2.2.4.1. Reaktant şekil seçiciliği.....	17
2.2.4.2. Geçiş hali şekil seçiciliği.....	18

2.2.4.3. Ürün şekil seçiciliği.....	19
3. ELEKTROFİLİK AROMATİK İYOT SÜBSTİTÜSYONU.....	22
3.1. Aromatik Substratların Direkt Olarak İyotlanması.....	23
3.1.1. Oksitleyici Ajanların Varlığında Aromatik Substratların İyotlanması.....	23
3.1.1.1. Potasyum İyodür ve Oksan Karışımı İle Aromatik Bileşiklerin Oksi-İyodinasyonu.....	23
3.1.1.2. Periyodikasitdihidrat, Konsantre Sülfürikasit Ve Asetikasit Varlığında Aromatik Substratların I ₂ İle İyotlanması.....	26
3.1.1.3. Bazı Aromatik Bileşiklerin Ve Heteroarenlerin orto-Periyodikasit Ve I ₂ Varlığında Mikrodalga Destekli Ve Konvansiyonel Olarak Isıtılmış İyotlama Reaksiyonlarının Karşılaştırılması.....	27
3.1.1.4. Kurşun(IV) Asetat Varlığında Bazı Aktive Edilmiş Aromatik Bileşiklerden Aromatik İyodürlerin Sentezi.....	29
3.1.1.5. Sodyum Periyodat İle Aromatik Bileşiklerin İyotlanması.....	30
3.1.1.6. Aktive Ve Deaktive Edilmiş Aromatik Bileşiklerden Krom(VI) Oksit İle Aromatik İyodürlerin Sentezi.....	32
3.1.2. Lewis Katalizörlerinin Varlığında Aromatik Substratların İyotlanması.....	34
3.1.2.1. Ag ⁺ Tuzu Ve I ₂ Varlığında Aromatik Substratların İyotlanması.....	34
3.1.3. İyodonyum İyonu Veren Ajanlar İle Aromatik Substratların İyotlanması... 34	
3.1.3.1.N-iyodosüksinimid Veya İyotmonoklorür İle Aromatik Substratların İyotlanması.....	34
3.1.4. Zeolitlerin Varlığında Aromatik Substratların İyotlanması.....	36
3.1.4.1. CuY Zeoliti İle Alkilbenzenlerin Bölgeseçimli İyotlanması.....	36
3.1.4.2. Kx Zeoliti İle Aromatik Bileşiklerin Oksiiyodinasyonu.....	38
3.2. Aromatik Substratların İndirekt Olarak İyotlanması.....	38
3.2.1. Sandmeyer Yöntemi İle Aromatik Bileşiklerin İyotlanması.....	38
3.2.2. Aromatik Organocivalardan Aromatik İyodürlerin Sentezi.....	40
4. AMAÇ.....	42

5. DENEYSEL BÖLÜM.....	44
5.1. Kullanılan Çözücüler ve Kimyasallar.....	44
5.2. Maddelerin Fiziksel Verilerinin Saptanması.....	44
6. DENEYSEL ÇALIŞMA.....	49
6.1. Schiff Bazlarının Hazırlanması.....	49
6.1.1. 1-((fenilimino)metil)naftalen-2-ol'ün (4) Sentezi.....	49
6.1.2. 1-((2'-metoksifenilimino)metil)naftalen-2-ol'ün (5) Sentezi.....	51
6.1.3. 1-((3'-metoksifenilimino)metil)naftalen-2-ol'ün (6) Sentezi.....	52
6.1.4. 1-((4'-metoksifenilimino)metil)naftalen-2-ol'ün (7) Sentezi.....	53
6.2. Schiff Bazlarının Klinoptilolit Zeoliti Katalizörlüğünde I ₂ İle Reaksiyonu.....	55
6.2.1. 1-((fenilimino)metil)naftalen-2-ol'ün (4) Klinoptilolit Zeoliti Katalizörlüğünde I ₂ İle Reaksiyonu.....	55
6.2.2. 1-((2'-metoksifenilimino)metil)naftalen-2-ol'ün (5) Klinoptilolit Zeoliti Katalizörlüğünde I ₂ İle Reaksiyonu.....	56
6.2.3. 1-((3'-metoksifenilimino)metil)naftalen-2-ol'ün (6) Klinoptilolit Zeoliti Katalizörlüğünde I ₂ İle Reaksiyonu.....	58
6.2.4. 1-((4'-metoksifenilimino)metil)naftalen-2-ol'ün (7) Klinoptilolit Zeoliti Katalizörlüğünde I ₂ İle Reaksiyonu.....	63
6.3. Schiff Bazlarının 5A Zeoliti Katalizörlüğünde I ₂ İle Reaksiyonu.....	65
6.3.1. 1-((fenilimino)metil)naftalen-2-ol'ün (4) 5A Zeoliti Katalizörlüğünde I ₂ İle Reaksiyonu.....	65
6.3.2. 1-((2'-metoksifenilimino)metil)naftalen-2-ol'ün (5) 5A Zeoliti Katalizörlüğünde I ₂ İle Reaksiyonu.....	66
6.3.3. 1-((3'-metoksifenilimino)metil)naftalen-2-ol'ün (6) 5A Zeoliti Katalizörlüğünde I ₂ İle Reaksiyonu.....	68
6.3.4. 1-((4'-metoksifenilimino)metil)naftalen-2-ol'ün (7) 5A Zeoliti Katalizörlüğünde I ₂ İle Reaksiyonu.....	72

Sayfa

7. TARTIŞMA.....	135
7.1. Atomik Yük Hesaplamaları.....	135
7.2. 2-Hidroksi-1-Naftaldehit serisinin hesaplamaları	136
7.2.1. İyotsuz atomik yük hesaplamaları.....	136
7.2.2. İyotlu atomik yük hesaplamaları.....	157
7.2.3. Termodinamik Hesaplamalar.....	169
7.3. Naftolik Schiff Bazlarının (4, 5, 6, 7) Tartışması	177
7.3.1. 2-Hidroksi-1-Naftaldehitten Schiff Bazlarının (4, 5, 6, 7) Sentezi.....	177
7.3.2. Naftolik Schiff Bazlarının (4-7) Klinoptilolit Zeoliti Katalizörlüğünde I ₂ ile Elektrofilik Aromatik İyot Süstitüsüyonu Ve Kimyasal Analiz, Kütle, UV, ¹ H-NMR Ve ¹³ C-NMR Spektrumlarının Tartışması	193
7.3.3. Naftolik Schiff Bazlarının (4, 5, 6, 7) 5A Zeolit Katalizörlüğünde I ₂ ile Elektrofilik Aromatik İyot Süstitüsyon Ve Kimyasal Analiz, Kütle, IR, UV, ¹ H-NMR Ve ¹³ C-NMR Spektrumlarının Tartışması.....	210
8. SONUÇ VE ÖNERİLER.....	214
9. KAYNAKLAR DİZİNİ.....	219

ÖZGEÇMİŞ

ŞEKİLLER DİZİNİ

<u>Sekil</u>	<u>Sayfa</u>
1.1	Elektrofilik Aromatik Süstitüsyon Reaksiyon Mekanizması 1
2.1	Zeolit Yapılar 9
2.2	Klinoptilolit Mineralinin SEM Görüntüleri 13
2.3	Klinoptilolit Mineralinin Şematik Görünümleri 14
2.4	Reaktant Şekil Seçiciliği 18
2.5	Sınırlı Geçiş Hali Şekil Seçiciliği 19
2.6	Reaktant ve Ürün Şekil Seçiciliği 20
6.1	1-((fenilimino)metil)naftalen-2-ol (4)' ün Kütle Spektrumu 75
6.2	1-((fenilimino)metil)naftalen-2-ol (4)' ün UV Spektrumu 76
6.3	1-((fenilimino)metil)naftalen-2-ol (4)' ün IR Spektrumu 77
6.4	1-((fenilimino)metil)naftalen-2-ol (4)' ün ¹ H-NMR Spektrumu 78
6.5	1-((fenilimino)metil)naftalen-2-ol (4)' ün ¹ H-NMR Spektrumu (aromatik bölge genişletilmiş) 79
6.6	1-((fenilimino)metil)naftalen-2-ol (4)' ün ¹³ C-NMR Spektrumu (CDCl ₃ , APT) 80
6.7	1-((2'-metoksifenilimino)metil)naftalen-2-ol (5)' ün UV Spektrumu 81
6.8	1-((2'-metoksifenilimino)metil)naftalen-2-ol (5)' ün IR Spektrumu 82
6.9	1-((2'-metoksifenilimino)metil)naftalen-2-ol (5)' ün ¹ H-NMR Spektrumu 83
6.10	1-((2'-metoksifenilimino)metil)naftalen-2-ol (5)' ün ¹ H-NMR Spektrumu (aromatik bölge genişletilmiş) 84
6.11	1-((2'-metoksifenilimino)metil)naftalen-2-ol (5)' ün ¹³ C-NMR Spektrumu 85

ŞEKİLER DİZİNİ (devam)

<u>Sekil</u>	<u>Sayfa</u>
6.12	1-((3'-metoksifenilimino)metil)naftalen-2-ol (6)' ün UV Spektrumu 86
6.13	1-((3'-metoksifenilimino)metil)naftalen-2-ol (6)' ün IR Spektrumu 87
6.14	1-((3'-metoksifenilimino)metil)naftalen-2-ol (6)' ün ¹ H-NMR Spektrumu 88
6.15	1-((3'-metoksifenilimino)metil)naftalen-2-ol (6)' ün ¹ H-NMR Spektrumu (aromatik bölge genişletilmiş)..... 89
6.16	1-((3'-metoksifenilimino)metil)naftalen-2-ol (6)' ün ¹³ C-NMR Spektrumu..... 90
6.17	1-((4'-metoksifenilimino)metil)naftalen-2-ol (7)' ün UV Spektrumu 91
6.18	1-((4'-metoksifenilimino)metil)naftalen-2-ol (7)' ün IR Spektrumu 92
6.19	1-((4'-metoksifenilimino)metil)naftalen-2-ol (7)' ün ¹ H-NMR Spektrumu..... 93
6.20	1-((4'-metoksifenilimino)metil)naftalen-2-ol (7)' ün ¹ H-NMR Spektrumu (aromatik bölge genişletilmiş)..... 94
6.21	1-((4'-metoksifenilimino)metil)naftalen-2-ol (7)' ün ¹³ C-NMR Spektrumu..... 95
6.22	1-((4'-iyodofenilimino)metil)naftalen-2-ol (8)' ün Kütle Spektrumu 96
6.23	1-((4'-iyodofenilimino)metil)naftalen-2-ol (8)' ün UV Spektrumu 97
6.24	1-((4'-iyodofenilimino)metil)naftalen-2-ol (8)' ün IR Spektrumu 98
6.25	1-((4'-iyodofenilimino)metil)naftalen-2-ol (8)' ün ¹ H-NMR Spektrumu 99
6.26	1-((4'-iyodofenilimino)metil)naftalen-2-ol (8)' ün ¹ H-NMR Spektrumu (aromatik bölge genişletilmiş)..... 100
6.27	1-((4'-iyodofenilimino)metil)naftalen-2-ol (8)' ün ¹³ C-NMR Spektrumu..... 101

ŞEKİLER DİZİNİ (devam)

<u>Sekil</u>	<u>Sayfa</u>
6.28 1-((4'-iyodo-2'-metoksifenilimino)metil)naftalen-2-ol (9)' ün Kütle Spektrumu.....	102
6.29 1-((4'-iyodo-2'-metoksifenilimino)metil)naftalen-2-ol (9)' ün UV Spektrumu.....	103
6.30 1-((4'-iyodo-2'-metoksifenilimino)metil)naftalen-2-ol (9)' ün IR Spektrumu.....	104
6.31 1-((4'-iyodo-2'-metoksifenilimino)metil)naftalen-2-ol (9)' ün ¹ H-NMR Spektrumu.....	105
6.32 1-((4'-iyodo-2'-metoksifenilimino)metil)naftalen-2-ol (9)' ün ¹ H-NMR Spektrumu (aromatik bölge genişletilmiş).....	106
6.33 1-((4'-iyodo-2'-metoksifenilimino)metil)naftalen-2-ol (9)' ün ¹³ C-NMR Spektrumu.....	107
6.34 1-((2'-iyodo-5'-metoksifenilimino)metil)naftalen-2-ol (10)' ün Kütle Spektrumu.....	108
6.35 1-((2'-iyodo-5'-metoksifenilimino)metil)naftalen-2-ol (10)' ün UV Spektrumu.....	109
6.36 1-((2'-iyodo-5'-metoksifenilimino)metil)naftalen-2-ol (10)' ün IR Spektrumu.....	110
6.37 1-((2'-iyodo-5'-metoksifenilimino)metil)naftalen-2-ol (10)' ün ¹ H-NMR Spektrumu.....	111
6.38 1-((2'-iyodo-5'-metoksifenilimino)metil)naftalen-2-ol (10)' ün ¹ H-NMR Spektrumu (aromatik bölge genişletilmiş).....	112
6.39 1-((2'-iyodo-5'-metoksifenilimino)metil)naftalen-2-ol (10)' ün ¹³ C-NMR Spektrumu	113

ŞEKİLER DİZİNİ (devam)

<u>Sekil</u>	<u>Sayfa</u>
6.40 1-((2'-iyodo-5'-metoksifenilimino)metil)naftalen-2-ol (10)' ün ¹³ C-NMR Spektrumu (aromatik bölge genişletilmiş).....	114
6.41 1-((4'-iyodo-3'-metoksifenilimino)metil)-naftalen-2- (11)' ün Kütle Spektrumu.....	115
6.42 1-((4'-iyodo-3'-metoksifenilimino)metil)-naftalen-2- (11)' ün UV Spektrumu.....	116
6.43 1-((4'-iyodo-3'-metoksifenilimino)metil)-naftalen-2- (11)' ün IR Spektrumu.....	117
6.44 1-((4'-iyodo-3'-metoksifenilimino)metil)-naftalen-2- (11)' ün ¹ H-NMR Spektrumu.....	118
6.45 1-((4'-iyodo-3'-metoksifenilimino)metil)-naftalen-2- (11)' ün ¹ H-NMR Spektrumu (aromatik bölge genişletilmiş).....	119
6.46 1-((4'-iyodo-3'-metoksifenilimino)metil)-naftalen-2- (11)' ün ¹³ C-NMR Spektrumu.....	120
6.47 1-((4'-iyodo-3'-metoksifenilimino)metil)-naftalen-2- (11)' ün ¹³ C-NMR Spektrumu (aromatik bölge genişletilmiş).....	121
6.48 1-((4'-iyodo-3'-metoksifenilimino)metil)-naftalen-2- (11)' ün ¹³ C-NMR Spektrumu (aromatik bölge genişletilmiş).....	122
6.49 1-((4',6'-diiyodo-3'-metoksifenilimino)metil)naftalen-2-ol (12)' ün Kütle Spektrumu.....	123
6.50 1-((4',6'-diiyodo-3'-metoksifenilimino)metil)naftalen-2-ol (12)' ün UV Spektrumu.....	124
6.51 1-((4',6'-diiyodo-3'-metoksifenilimino)metil)naftalen-2-ol (12)' ün IR Spektrumu.....	125

ŞEKİLER DİZİNİ (devam)

<u>Şekil</u>	<u>Sayfa</u>
6.52 1-((4',6'-diiyodo-3'-metoksifenilimino)metil)naftalen-2-ol (12)' ün ¹ H-NMR Spektrumu.....	126
6.53 1-((4',6'-diiyodo-3'-metoksifenilimino)metil)naftalen-2-ol (12)' ün ¹ H-NMR Spektrumu (aromatik bölge genişletilmiş).....	127
6.54 1-((4',6'-diiyodo-3'-metoksifenilimino)metil)naftalen-2-ol (12)' ün ¹³ C-NMR Spektrumu.....	128
6.55 1-((2'-iyodo-4'-metoksifeniliminometil)naftalen-2-ol (13)' ün Kütle Spektrumu.....	129
6.56 1-((2'-iyodo-4'-metoksifeniliminometil)naftalen-2-ol (13)' ün UV Spektrumu.....	130
6.57 1-((2'-iyodo-4'-metoksifeniliminometil)naftalen-2-ol (13)' ün IR Spektrumu.....	131
6.58 1-((2'-iyodo-4'-metoksifeniliminometil)naftalen-2-ol (13)' ün ¹ H-NMR Spektrumu.....	132
6.59 1-((2'-iyodo-4'-metoksifeniliminometil)naftalen-2-ol (13)' ün ¹ H-NMR Spektrumu (aromatik bölge genişletilmiş).....	133
6.60 1-((2'-iyodo-4'-metoksifeniliminometil)naftalen-2-ol (13)' ün ¹³ C-NMR Spektrumu.....	134

ÇİZELGELER DİZİNİ

<u>Cizelge</u>	<u>Sayfa</u>
1.1 Elektrofilik Aromatik Sübstitüsyon Reaksiyonları	3
2.1 Bazı Zeolitler Ve Özellikleri	9
2.2 Klorobenzenin H-ZSM-5 zeolitiyle metilasyonundan elde edilen p-izomer oranları	21
3.1 KI / Oksan Karışımı İle Aromatik Bileşiklerin Oksiyodinasyonu	25
3.2 Bazı aromatik bileşiklerin ve heteroarenlerin orto-periyodikasit ve I ₂ varlığında mikrodalga destekli ve konvansiyonel olarak ısıtılmış iyotlama reaksiyonlarının karşılaştırılması	29
7.1 Sübstitüe N-(naftalen-1-yl-metilen)benzamin X=OH atomik yükleri	143
7.2 Sübstitüe N-(naftalen-1-yl-metilen)benzamin X=CH ₃ atomik yükleri	144
7.3 Sübstitüe N-(naftalen-1-yl-metilen)benzamin X=Cl atomik yükleri	145
7.4 Sübstitüe N-(naftalen-1-yl-metilen)benzamin X=NO ₂ atomik yükleri	146
7.5 Sübstitüe N-(naftalen-1-yl-metilen)benzamin X=OH R=2'-3'-4'-OCH ₃ atomik yük hesapları	153
7.6 Sübstitüe N-(naftalen-1-yl-metilen)benzamin X=CH ₃ R=2'-3'-4'-OCH ₃ atomik yük hesapları	154
7.7 Sübstitüe N-(naftalen-1-yl-metilen)benzamin X=Cl R=2'-3'-4'-OCH ₃ atomik yük hesapları	155
7.8 Sübstitüe N-(naftalen-1-yl-metilen)benzamin X=NO ₂ R=2'-3'-4'-OCH ₃ atomik yük hesapları	156
7.9 Sübstitüe 1-((fenilimino)metil)naftalen-2-ol iyotlu atomik yük hesapları	161
7.10 Sübstitüe N(naftalen-1-ylmetilen)benzamin (X=CH ₃) iyotlu atomik yük hesapları	162
7.11 Sübstitüe N(naftalen-1-ylmetilen)benzamin (X=Cl) iyotlu atomik yük hesapları	163
7.12 Sübstitüe N(naftalen-1-ylmetilen)benzamin (X=NO ₂) iyotlu atomik yük hesapları	164

ÇİZELGELER DİZİNİ (devam)

<u>Cizelge</u>	<u>Sayfa</u>
7.13 Sübstitüe 1-((2'-metoksifenilimino)metil)naftalen)-2-ol iyotlu atomik yük hesapları	166
7.14 Sübstitüe 1-((3'-metoksifenilimino)metil)naftalen)-2-ol iyotlu atomik yük hesapları	167
7.15 Sübstitüe 1-((4'-metoksifenilimino)metil)naftalen)-2-ol iyotlu atomik yük hesapları	168
7.16 İstemli Değişmenin Ölçütü	169
7.17 ΔG° Büyüklüğünün Önemi	170
7.18 İyot Sübstitüe Feniliminometilnaftalen' in (X=OH) Termodinamik Hesaplamaları	172
7.19 İyot Sübstitüe Feniliminometilnaftalen' in (X=Cl) Termodinamik Hesaplamaları	172
7.20 İyot Sübstitüe Feniliminometilnaftalen' in (X=CH ₃) Termodinamik Hesaplamaları	173
7.21 İyot Sübstitüe Feniliminometilnaftalen' in (X=NO ₂) Termodinamik Hesaplamaları	173
7.22 1-((2'-metoksifeniliminometil)naftalen-2-ol' ün termodinamik hesaplamaları	174
7.23 1-(((3'-metoksifeniliminometil)naftalen-2-ol' ün termodinamik hesaplamaları.....	175
7.24 1-(((4'-metoksifeniliminometil)naftalen-2-ol' ün termodinamik hesaplamaları	176
7.25 Naftolik Schiff Bazlarının (4, 5, 6, 7) IR (KBr) Spektrum Verileri	179
7.26 Naftolik Schiff Bazlarının (4, 5, 6, 7) Nötral UV Spektrum Verileri	181
7.27 Naftolik Schiff Bazlarının (4, 5, 6, 7) Asidik UV Spektrum Verileri	181
7.28 Naftolik Schiff Bazlarının (4, 5, 6, 7) Bazik UV Spektrum Verileri	182
7.29 Naftolik Schiff Bazlarının (4, 5, 6, 7) ¹ H-NMR Spektrum Verileri	189

ÇİZELGELER DİZİNİ (devam)

<u>Cizelge</u>	<u>Sayfa</u>
7.30 Naftolik Schiff Bazlarının (4, 5, 6, 7) Hesaplanan ^1H -NMR Spektrum Verileri	190
7.31 Naftolik Schiff Bazlarının (4, 5, 6, 7) ^{13}C -NMR Spektrum Verileri	191
7.32 İyot Süstitüe Naftolik Schiff Bazlarının (8, 9, 10, 11, 12, 13) DMSO- H^+ , Klinoptilolit Ve 5A Katalizörlüğünde % Verimlerinin Karşılaştırılması	211
7.33 İyot Süstitüe Naftolik Schiff Bazlarının (8, 9, 10, 11, 12, 13) ^{13}C -NMR Spektrum Verileri	212
7.34 İyot Süstitüe Naftolik Schiff Bazlarının (8, 9, 10, 11, 12, 13) ^1H -NMR Spektrum Verileri	215

SİMGELER VE KISALTMALAR DİZİNİ

<u>Simgeler</u>	<u>Açıklama</u>
ν	Dalga Sayısı (cm^{-1})
δ	Kimyasal kayma (ppm)
λ	Dalga Boyu (nm)
T	Sıcaklık ($^{\circ}\text{C}$)
t	Zaman (dk)

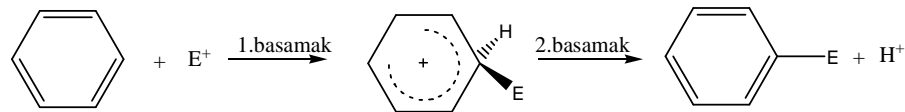
<u>Kısaltmalar</u>	<u>Açıklama</u>
$^{13}\text{C-NMR}$	Karbon13-Nükleer Magnetik Rezonans
$^1\text{H-NMR}$	Proton - Nükleer Magnetik Rezonans
abs	Absorbans
cm	Santimetre
cm^{-1}	1/Santimetre
d	Doublet
dk	Dakika
dxd	Double-doublet
e.n.	Erime Noktası
et al	Ve diğerleri
g	Gram
HETCOR	Hetero Nükleer Korelasyon
Hz	Hertz
IR	Infrared
m	Multiplet
M.O.	Moleküler Orbital

1. ELEKTROFİLİK AROMATİK SÜBSTİTÜSYON REAKSİYONLARI

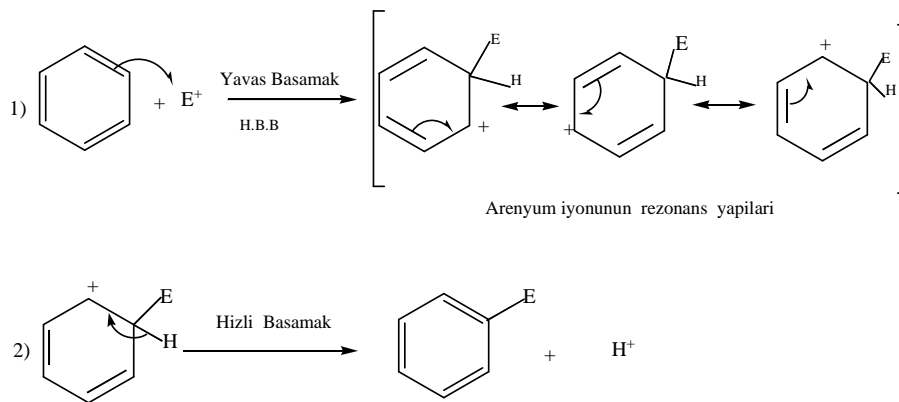
1.1.Giriş

Elektrofilik aromatik sübstitüsyon reaksiyonlarının çoğu, genellikle 0-50 °C arasındaki sıcaklıklarda gerçekleşir. Bunun yanında tepkime koşulları, benzen halkasına bağlı olan sübstitüente göre, daha ılımlı ya da daha şiddetli olabilir. İstenildiği zaman tepkime koşulları halkaya birden fazla sübstitüent bağlamak için ayarlanabilir (Hart H., 1998).

Elektrofilik aromatik yer değiştirme tepkimeleri için aşağıdaki genel eşitlik yazılabilir.



Bu reaksiyonlar, iki basamakta gerçekleşen karmaşık reaksiyonlardır. Reaksiyonlara ilişkin mekanizma benzen örneği üzerinden genel bir şekilde gösterilmiştir (Solomon, 1997).



Şekil 1.1 Elektrofilik Aromatik Sübstitüsyon Reaksiyon Mekanizması

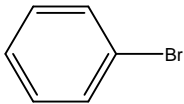
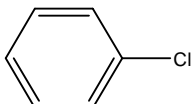
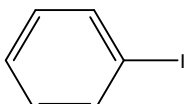
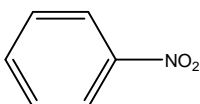
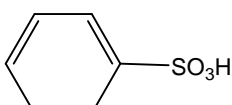
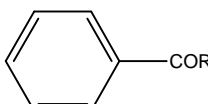
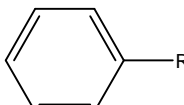
Elektrofil, benzen halkasındaki π - bağlarından iki elektronu kullanarak halkadaki karbon atomlarının biriyle, bir sigma bağı oluşturacak şekilde bağlanır. Elektrofilin bağlandığı bu karbon sp^3 melezleşmiş duruma gelir. Benzen halkası, elektrofile karşı elektron verici, yani nükleofil olarak davranır. Oluşan karbokatyon benzenonyum (arenyum) iyonudur ve bu pozitif yük elektrofilin bağlı olduğu sp^3 karbonuna göre diğer orto- ve para- karbonlarına rezonans ile delokalize olur (Altural B., 1997).

Bir benzenonyum iyonu allilik karbokatyona benzer. Fakat pozitif yük üç karbon yerine beş karbona delokalize olur. Benzenonyum iyonu diğer karbokatyonlarla karşılaştırıldığında rezonans ile daha kararlı olmasına karşın, bu karbokatyonun rezonans enerjisi başlangıçtaki benzende çok daha düşüktür. Yerdeğiştirme sp^3 karbon atomundan bir hidrojenin ayrılmasıyla tanımlanır ve aynı karbon atomuna elektrofil bağlanmış olur (Smith, Michael B., 2001).

Birinci basamaktaki aromatik π sisteminin bozulmasından dolayı, aromatik halkanın kararlılık enerjisi (rezonans enerjisi) kaybolmaktadır. Bu yüzden halkadaki karbonların birine elektrofilin bağlanması için enerjiye ve kuvvetli elektrofile gereksinim vardır. İkinci basamakta protonun kaybedilmesiyle aromatik halkanın rezonans enerjisi yeniden kazanılır. Bu yüzden ara ürün olarak oluşan karbokatyona nükleofil bağlanmaz ve katılma reaksiyonu olmaz. Birinci basamağın hızı, aromatik sistemin bozulmasından dolayı genellikle yavaştır ve hız belirleyici basamak olarak ifade edilir. İkinci basamakta aromatik π sistemi yeniden kazanıldığından dolayı bu basamak hızlıdır (Hart H., 1998; Fessenden Joan S., 1992).

1.2. Elektrofilik Aromatik Süstitüsyon Reaksiyon Türleri

Çizelge 1.1 Elektrofilik Aromatik Süstitüsyon Reaksiyonları

Reaksiyon	Katalizör	Elektrofil	Ürün
Bromlama	$\text{Br}_2 / \text{FeBr}_3$	Br^+	
Klorlama	$\text{Cl}_2 / \text{FeCl}_3$	Cl^+	
İyotlama	$\text{I}_2 / \text{CuCl}_2$	I^+	
Nitrolama	$\text{HNO}_3 / \text{H}_2\text{SO}_4$	NO_2^+	
Sülfolama	$\text{SO}_3 / \text{H}_2\text{SO}_4$	SO_3^+	
Açilleme	$\text{RCOCl} / \text{AlCl}_3$	RCO^+	
Alkilleme	$\text{R-Cl} / \text{AlCl}_3$	R^+	

1.2.1. Halojenleme

Klor ya da bromun aromatik halkaya bağlanması katalizör olarak demir halojenür kullanıldığında ($\text{Cl}_2+\text{FeCl}_3$ veya $\text{Br}_2+\text{FeBr}_3$) kolay bir şekilde gerçekleşir. Bu reaksiyon için aromatik bileşik ve demir tozu karışımına halojen yavaş bir şekilde eklenir. Halojenlenmeyi katalizleyen demir halojenür, reaksiyon ortamında, demir ile halojenin reaksiyonu ile oluşur.

Aromatik halkalara flor ve iyot süstitüsüyonu için bazı özel yöntemler gerekir.

1.2.2. Nitrolama

Aromatik nitrolama reaksiyonlarında katalizör olarak kullanılan sülfürik asit nitrik asidi protonlayarak su çıkışına neden olur ve böylece pozitif yüklü azot atomu içeren nitronyum iyonu oluşur.

1.2.3. Sülfolama

Sülfolama reaksiyonlarında derişik sülfürik asit ya da dumanlı sülfürik asit kullanılır, elektrofil ise kükürt trioksit (SO_3) veya protonlanmış kükürt trioksit (SO_3H) tir.

1.2.4. Alkilleme ve açilleme

Friedel-Crafts tepkimesi olarak bilinen alkilleme ve açilleme reaksiyonlarda elektrofil Lewis asitleri katalizörlüğünde alkil halojenürlerden, halojenin ayrılması ya da bir alkene proton katılması sonucu oluşan bir karbokatyondur (Griffin Rodger W., 1969; Hart H., 1998).

1.3. Aromatik Halojen Bileşikleri

Benzen, naftalen v.b. gibi aromatik hidrokarbonlardaki halkalara veya bunların alkil türevlerindeki yan zincirlerine bağlı halojen atomu veya atomlarını içeren bileşikler, genel olarak halojen bileşikleri olarak bilinir. Ancak aromatik halojenürler denildiği zaman, aromatik halkalara bağlı halojen atomlarını içeren bileşikler anlaşılır (Okay G., 1994).

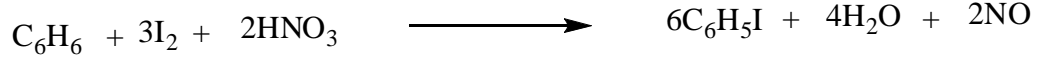
Aromatik hidrokarbonlardan türeyen bir değerlikli radikallerin genel adı aril olduğundan, aromatik halkaya bağlı bir tek halojen atomu içerenlere aril halojenürler denir (March J., 1977).

1.3.1. Aril halojenürlerin elde edilmeleri

Aromatik halojenürlerin elde edilmelerinde kullanılan yöntemler alifatik halojenürlerin elde edilmeleri için kullanılanlardan temel olarak farklılık gösterir. Alkil halojenürler alkollerin hidrojen halojenürlerle reaksiyonundan elde edilebilirken, fenolün aynı reaktiflerle muamelesinden klorobenzen veya bromobenzen elde edilemez (Griffin, Rodger W., 1969).

Aromatik halojenürler çoğu kez aromatik hidrokarbonların veya türevlerinin doğrudan halojenlendirilmesinden elde edilirler. Örneğin benzenin; demir, susuz alüminyum klorür v.b. katalizörler (halojen taşıyıcılar) yanında klor veya brom ile reaksiyonundan klorobenzen veya bromobenzen elde edilir.

Florun benzene etkisi çok şiddetli olduğundan ve reaksiyon kontrol edilemeyeceğinden , bu yöntemle florobenzen elde edilemez, bu amaçla aromatik diazonyum tuzlarının reaksiyonundan faydalanılır. İyodobenzen de sözü edilen katalizörler yanında benzenin iyot ile reaksiyonundan elde edilemez, fakat benzenin iyot ve nitrik asit ile ısıtılması , yüksek bir verimle iyodobenzen oluşturur .

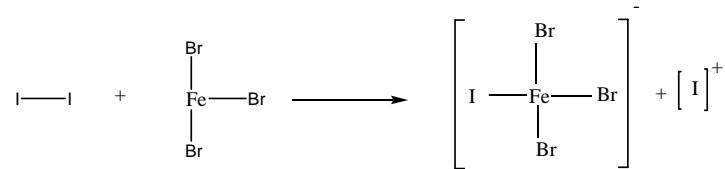


Doğrudan halojenlendirmede kullanılan halojenin yarısının halkaya bağlanmasına ve yarısının hidrojen halojenüre dönüşmesine karşın, bu reaksiyonda kullanılan iyodun tümü aromatik halka ile süstitüsyon yapar (Fessenden J.S., 1992).

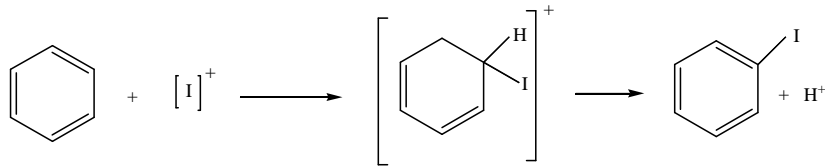
1.3.2. Aromatik halojenlemenin mekanizması

Bir aromatik hidrokarbonun klorlandırılması veya bromlandırılması yalnız bir katalizör varlığında gerçekleşebilir. Katalizör olarak yaygın olarak demir tozu kullanılır, gerçek katalizör ise, demirin halojen ile reaksiyonundan oluşan FeBr_3 veya FeCl_3 tür, diğer bir ifadeyle katalizör demir tozu ile halojenin reaksiyonundan meydana gelir (Morrison R.T., Boyd R.N., 1973).

Katalizör olarak hareket eden bu bileşikler Lewis asitleridirler. Farklı olarak başka Lewis asitleri, örneğin AlCl_3 ve AlBr_3 'de bunların yerine kullanılabilir. Katalizörün görevi halojen molekülünden, elektrofilik yani pozitif yüklü halojen iyonunu oluşturmaktır. Bu **tepkime** katalizörün halojen molekülünden negatif bir halojen atomu koparmasıyla gerçekleşir. Örneğin benzenin brom ile demir yanındaki reaksiyonu şu şekilde yürür: Bromun demire etkisi ile oluşan FeBr_3 'ün iyot ile reaksiyonundan I^+ kasyonu oluşur (Altural B., 1997).



Reaksiyonun ikinci basamağı, I^+ iyonunun benzen molekülüne katılmasıdır ve reaksiyon yavaş ilerler. Bundan sonraki hızlı basamakta, oluşan ara üründen biri H^+ iyonunun ayrılmasıyla iyodobenzen meydana gelir.



Az reaktif olan benzen molekülü, reaksiyon için bir katalizörün varlığını gerektirir. Halkada etkinleştirici bir grup içeren benzen türevlerinde katalizöre gerek kalmaz.

2. ZEOLİTLER

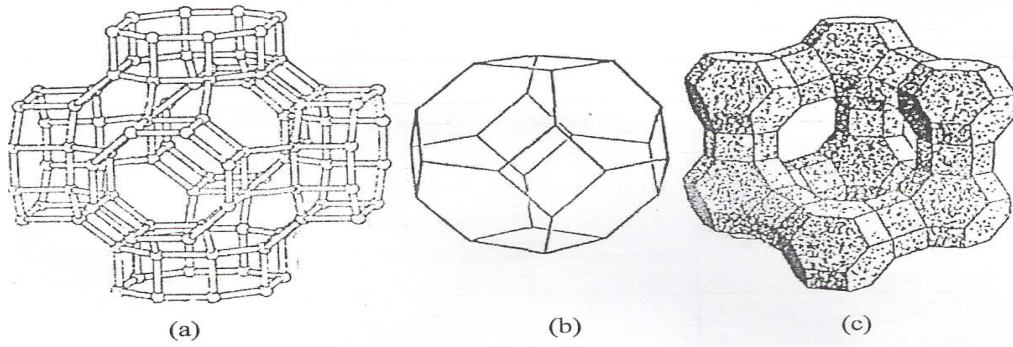
“Zeolit” kelime olarak “kaynayan taş” anlamındadır ve ilk olarak İsveçli minerolog Fredrick Cronstedt tarafından 1756 yılında bulunmuştur. Isıtıldığında patlayarak dağılması nedeniyle bu isim verilmiştir (Gottardi ve Galli, 1985).

Zeolitler bir mineral grup ismi olup, sanayi hammaddeleri içinde “Endüstriyel hammadde” olarak değerlendirilirler. Bilinen 48 doğal minerali vardır. Bunlardan en önemlileri klinoptilolit, şabazit ve analimsidir. Ayrıca 150’yi aşkın sentetik minerali de mevcuttur (Mumpton F.A., 1986).

Minerologlar, zeolit kristallerini iki yüzyıl boyunca yerbilimleri açısından önemli olmayan volkanik kayaların kovuklarında yer alan aksesuar mineral olarak görmüşlerdir. Zeolitlerle ilk deneysel çalışmalar 1857 yılında A. Domour tarafından yapılan zeolitlerin su atma tersinirliği ile 1858 yılında E. Erchorn tarafından gerçekleştirilen iyon değişim özelliklerinin incelenmesidir (Yörükoğulları, 1997).

Endüstriyel alanda önemli bir kullanım alanına sahip olan zeolitlerin volkanik kayaların kovuklarında sınırlı miktarda bulunması nedeniyle, bilim adamları yapay zeolit üretme metotlarını bulmaya çalışmışlardır. İlk olarak sentezleme çalışmaları İngiltere’de Barrer ve A.B.D.’ de ise Union Carbide firması tarafından başlatılmıştır (Yörükoğulları, 1997; İzci, 1995).

Herhangi bir zeolit kristalinin en küçük yapı birimi SiO_4 veya AlO_4 tetrahedralleridir (Grim, 1953). Si ve Al tetrahedrallerinin oluşturduğu birincil yapı ünitelerinin birleşmesi ile tek ve çift halkalı ikincil yapı üniteleri ve yüksek simetrik parametreler meydana gelir. Bu polieder ve ikincil yapı ünitelerinin üç boyutta değişik şekillerde dizilmesi ile mikro gözeneklere sahip zeolit iskeleti ortaya çıkar. Polihedraller ve bunları birbirine bağlayan ikincil yapı üniteleri arasında yer alan bu mikrogözenekler mikropencerelerle birleşip bir, iki veya üç boyutlu boşluk sistemleri ve/veya kanalları oluşturur (Ünaldı, 1995; Orhun, 1994).



Şekil 2.1. Zeolit Yapılar

- a) Silika ve Alümina Dörtüzlülerinin Oluşturduğu Kesik Kübik Dörtüzlü Çatısının Stereoskopik Görünümü (Gottardi ve Galli, 1985),
- b) Sadece Dörtüzlü Merkezlerini Birleştirerek Elde Edilen Kesik Kübik Dörtüzlü Yapı (Mumpton F.A., 1986),
- c) Kesik Kübik Dörtüzlülerin Birleşmesi İle Meydana Gelen Fojasit Yapı (Meier W.M., 1968).

Çizelge 2.1. Bazı Zeolitler Ve Özellikleri

Zeolit	Gözenek Boyutları (Å)	SiO₂/Al₂O₃ mol oranları
Doğal Zeolitler		
Klinoptilolit		8.5-10
Şabazit	(4.4x7.2), (4.1x4.7)	3.2-6.0
Erionit	(3.6x3.7)	5.8-7.5
Mordenit	(3.6x5.2) (6.7x7.0)	8.2-10
Yapay Zeolitler		
KA	3	2
NaA	4	2
CaA	5	2
X	7.4	2-3
Y	7.4	3-6
Omega	7	6-8
ZSM-5	(5.4x5.6)	30

Zeolitlerin aluminosilikat anyon çatısında tutulan katyonların, temasta olduğu çözeltideki iyonlarla yer değişimine olanak sağlaması özelliği, yoğun bir biçimde incelenmektedir. İyon değişimi yoluyla katyonların girişinden, ana zeolitin gözenek çapının değiştirilmesinde yararlanıldığı zeolit modifikasyonu oldukça ilgi çekmektedir.

Doğal zeolitlerin oluşumu hakkında çeşitli görüşler ileri sürülmüştür. 1950 yılına kadar zeolitlerin volkanik küllerin su ortamında değişime uğraması sonucu oluştuğu savunuluyordu. Daha sonra zeolitler, düşük dereceli başkalaşım ve genç yaşlı tortul kayaçların oluşumundan sonra aluminosilikatların gözenek suyu ile tepkimesinden oluşurlar. Volkanik camların çoğu , doğal zeolitlerin oluşumu için gerekli aluminosilikat ortamlarıdır (Ünalı, 1995; Orhun, 1997).

2.1. Zeolitlerin Sınıflandırılması

Zeolitler morfolojik karakteristik özelliklerine göre (Barrer R.M., 1978; Olson D.G., 1984; Meier W.M, 1968), kristal yapılarına göre (Barrer R.M., 1982; Meier W.M., 1968), kimyasal bileşimlerine göre (Barrer R.M., 1982), gözenek çaplarına göre (Barrer R.M., 1982) ve doğal oluşumlarına göre (Olson D.G, 1984; Barrer R.M., 1982) sınıflandırılmıştır.

Doğal Oluşumlarına Göre:

- | | |
|--------------|------------------|
| 1. Natrolit | 6. Mordenit |
| 2. Analsim | 7. Klinoptilolit |
| 3. Filipsit | 8. Stilbit |
| 4. Şabazit | 9. Eriyonit |
| 5. Höylandit | 10. Ferrierit |

Kimyasal Bileşimlerine Göre:

- | | | |
|-------------------------------------|--------------------|----------------------------|
| Düşük silika içeren zeolitler; | Si/Al= 1-1.5 | (Sodalit, A X) |
| Orta silika içeren zeolitler; | Si/Al= 2-5.0 | (L, Mordenit, Omega) |
| Yüksek silika içeren zeolitler; | Si/Al= 10 ve üzeri | (ZSM-5, EU-1) |
| Çok yüksek silika içeren zeolitler; | Si/Al= 1000- ∞ | (Silikalit-1, Silikalit-2) |

Gözenek Büyüklüğüne Göre:

Küçük gözenekli zeolitler;	2-4.5 Å	(Eriyonit)
Orta gözenekli zeolitler;	4.5-6.3 Å	(ZSM-5)
Büyük gözenekli zeolitler;	6.6-8 Å	(Y, Beta, ZSM-12, L)
Çok büyük gözenekli zeolitler;	~12 Å	(VPI-5, JDF-20)

2.1.1. Bazı önemli doğal zeolitler

a) Natrolit: $\text{Na}_{16} [(\text{AlO}_2)_{16}(\text{SiO}_2)_{24}].16\text{H}_2\text{O}$

(Si, Al) O_4 dörtyüzlülerinden oluşan dörtlü halka serbest uçlar paylaşılarak başka bir (SiO₄) veya (AlO₄) dörtyüzlüsü ile diğer bir halkaya bağlanır. Böylece C eksenine paralel sürekli bir zincir oluşur. Kristal sistemi ortorombik, yoğunluğu 2.23 g/cm³ ve Si/Al oranı 1.44-1.58 arasındadır. Sodyumca zengin bir yapıya sahip olmasına rağmen bazen yapısında Ca⁺² ve K⁺ iyonları bulunabilir. Kristal özgül ağırlığı 1.76 g/cm³ olup sekiz halkalı kanalların genişliği 2.6x3.9 Å'dur. Adsorblayabileceği en büyük molekül amonyak (NH₃) molekülüdür. Toplam boşluk hacmi %22, kinetik çapı $\sigma=2.6$ Å'dur (Dyer A., 1988; Tsitsishvili G.V., 1992).

b) Analsim: $\text{Na}_{16} [(\text{AlO}_2)_{16}(\text{SiO}_2)_{32}].16\text{H}_2\text{O}$

Cam parlaklığında olup renksiz ve genellikle kristal biçiminde bir mineraldir. Kristal sistemi kübik olup küflü kum taşlarının metamorfizmasının ilk evresinde oluşur. Analsimin % 14.1'ini Na₂O, %23.2'sini Al₂O₃, %54.5'ini SiO₂ ve %8.2'sini H₂O oluşturur. Sertliği 5-5.5, yoğunluğu 2.25 g/cm³ ve kırılma indisi 1.48-1.49 dur. Kristal özgül ağırlığı 1.85 g/cm³ olan analsimin kanal genişliği 2.6 Å Si/Al oranı 1.63 dür. Kalsiyumca zengin analsim dehidratlandığında oda sıcaklığında metan, etan, argon ve azot gibi molekülleri kolay adsorplar (Gottardi ve Galli, 1985; Dyer A., 1988).

c) Filipsit: $(Ca, K_2, Na_2)_5 [(AlO_2)_{10}(SiO_2)_{22}].20H_2O$

Kristal sistemi ortorombik, yoğunluğu 2.15 g/cm^3 olan filipsit türünün Si/Al oranı 1.7-2.4 arasındadır. Toplam boşluk hacmi %30 olup kristal özgül ağırlığı 1.58 g/cm^3 'dür. Kristal yapısı $200 \text{ }^\circ\text{C}$ 'nin üzerinde bozulabilir. Adsorblayabileceği en büyük molekül su (H_2O) molekülüdür. Kinetik çapı $\sigma=2.6 \text{ \AA}$, toplam boşluk hacmi %30'dur (Dyer A., 1988; Tsitsishvili G.V., 1992).

d) Şabazit; $Ca_2 [(AlO_2)_4(SiO_2)_8].13H_2O$

Kristal sistemi rombohedraldir. Sertliği 4-5 yoğunluğu $2.05-2.10 \text{ g/cm}^3$, sekiz halkalı kanal genişliği $3.7 \times 4.2 \text{ \AA}$ ve altı halkalı kanal genişliği 2.6 \AA 'dur. Kristal boşluğu %47, Si/Al oranı 1.6-3 arasındadır. Isıya oldukça dayanıklı bir zeolit mineralidir. %47 SiO_2 , %20 Al_2O_3 , %5 CaO , %7 N_2O ve %21 H_2O 'dan oluşur. Stabil bir yapıya sahip olan şabazit diğer doğal zeolitlere göre daha yüksek adsorbsiyon kapasitesine sahiptir. Genelde Ca^{+2} iyonları içeren yapı, bazen Na^+ ve K^+ iyonları içerebilir (Gottardi ve Galli, 1985).

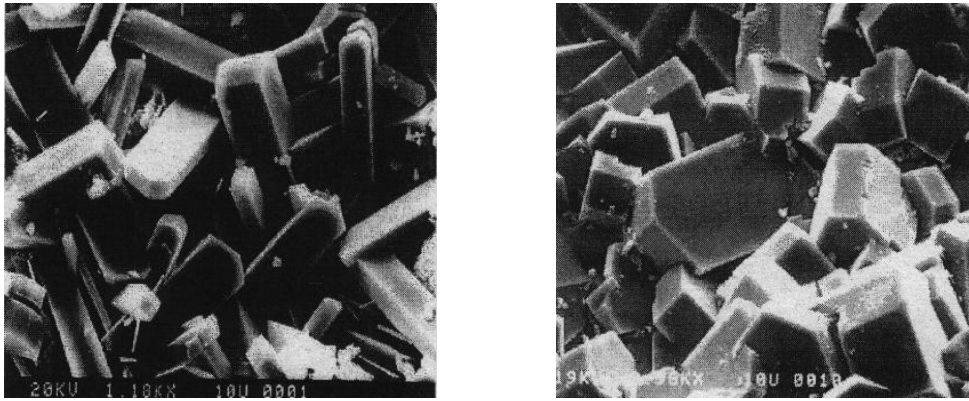
e) Höylandit; $Ca [(AlO_2)_8(SiO_2)_{28}].24H_2O$

Höylandit'in kristal yapısı monoklinik sekiz halkalı genişliği $4.0 \times 5.5 \text{ \AA}$ 'dur. On halkalı yapıda bu değer $4.4 \times 7.2 \text{ \AA}$ 'a çıkar. Sertliği 3.5- 4, yoğunluğu $2.18- 2.2 \text{ g/cm}^3$ dür. Camsı bir görünümü vardır. Renksiz veya sarı, kırmızı renklerde olabilir. %9.2 CaO , % 16.8 Al_2O_3 , %59.2 SiO_2 , % 14.8 H_2O 'nun bileşiminden oluşur. H_2O molekülleri bakımından zengin olan mineralde otuz mola kadar çıkabilir. Kristal özgül ağırlığı 1.69 g/cm^3 , kinetik çapı $\sigma = 2.6 \text{ \AA}$ 'dur. Eğer $130 \text{ }^\circ\text{C}$ 'de dehidratlanırsa, adsorblayabileceği en büyük molekül amonyak (NH_3)'dır. Höylandit zeolit olarak ilk defa tanımlanan bir mineraldir. Doğada çok geniş bir alana dağılmış zeolit grubudur. Birçok ülkede geniş rezervlerinin bulunması ve önemli özelliklere sahip olması araştırmalarda tercih sebebi olmaktadır (Tsitsishvili G.V, 1992).

f) Klinoptilolit; $(Na, K, Ca)_{2-3} Al_3 (Al, Si)_2 Si_{13} O_{36} \cdot 12H_2O$

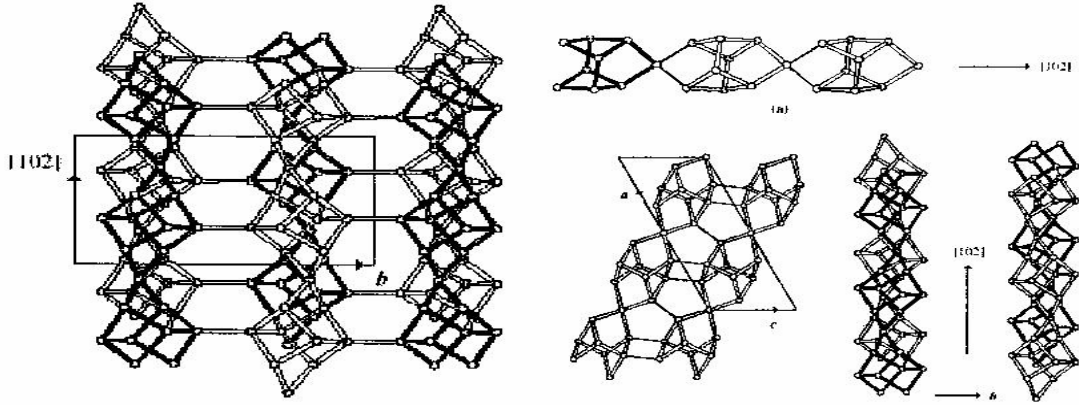
Kısaca klino olarak da bilinen klinoptilolit doğal zeolitlerden dünyada rezerv olarak en çok bulunan ve teknolojik özellikleri en iyi olanlardan biridir. Ayrıca su, yağ ve gaz emme kapasitesi oldukça yüksektir.

Camsı inci gibi parlaklığa sahip olan klinoptilolit kristal sistemi monoklinik 2/m, sertliği 3,5- 4 (Yüzeyde daha yumuşak) dür. Kristal özgül ağırlığı $2,2 \text{ g/cm}^3$ (Çok hafif)'dir. Renksiz, beyaz, pembe, sarı, kırmızımsı ve açık kahverengi renklerde olabilir. Klinoptilolit volkanik kayalar içinde basalt, rilyolit ve andesit şeklinde oluşmaktadır. Derin denizlerde değişik bir şekil olan filipsit şeklindedir. Latince de eğik hafif taş anlamına gelen klinoptilolit monoklinik yapıda eğik düzlemler halinde kristallenmektedir (Barrer R.M., 1964-1968).



Şekil 2.2. Klinoptilolit Mineralinin SEM Görüntüleri

Zeolitlerde SiO_2/Al_2O_3 veya Si/Al oranı o zeolitin ısıya karşı dayanıklılığının bir göstergesidir. Klinoptilolit Si/Al oranı 5,3'den büyük olduğundan dolayı yüksek ısıya dayanıklıdır. Örneğin klinoptilolit kristal yapısını $700 \text{ }^\circ\text{C}$ 'ye kadar koruyabilir. Oysa ki klinoptilolite çok benzeyen Si/Al oranı 2,7'den küçük olan höylandit $230 \text{ }^\circ\text{C}$ 'de höylandit B olarak isimlendirilen bir faza dönüşür ve $350 \text{ }^\circ\text{C}$ 'de ise tamamen amorflaşır. Bu yüzden klinoptilolit endüstride yaygın kullanım alanı vardır (Mumpton F.A., 1960; Barrer R.M., 1982).



Şekil 2.3. Klinoptilolit Mineralinin Şematik Görünümleri

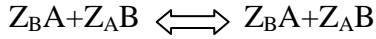
2.2. Zeolitlerin Özellikleri

2.2.1. İyon değiştirme özellikleri

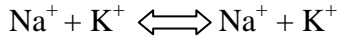
Katyonlar zeolitlere zayıf bağlarla bağlı olduklarından iyonlarını kolaylıkla değiştirebilirler. Bu nedenle zeolitler iyon değiştirici olarak kullanılabilirler.

Zeolitlerin iyon değişimi, bir çözelti veya eriyikteki iyonlarla zeolitin alümino silikat yapısındaki katyonların yer değişimi olayıdır. Zeolit gözeneklerinde bulunan katyonlar çözelti ile temas girdiklerinde çözeltideki iyonlarla yer değiştirirler. Bu değişim sonucunda zeolitlerin gözenek çapları ayarlanabilir. Örneğin, Zeolit A'nın gözenek çapı yaklaşık 5Å'dur. Zeolit A'nın sodyum katyonuyla iyon değişimi yapması durumunda sodyum katyonları pencere yakınlarında yer alırlar ve pencereleri bir ölçüde kapatarak pencere boyutunu 4 Å'a indirirler. Eğer zeolit A'da sodyum iyonları daha büyük çaplı potasyum iyonlarıyla yer değişimi yaparsa, pencere çapı da küçülerek yaklaşık 3Å'a inecektir (Cremers A., 1977).

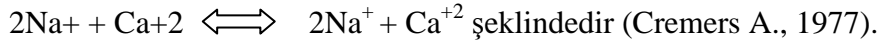
Genel olarak katyon değişimi,



şeklinde olup, A ve B : zeolitteki katyonları, A ve B: çözeltildeki katyonları, Z_A ve Z_B ise: A ve B katyonlarının değerliğini gösterir. Sistemde katyon değişimi olmadan önce A katyonu çözeltilde, B katyonu ise zeolitte bulunmaktadır. İyon değişiminden sonra ise çözeltildeki A katyonu zeolite, zeolitteki B katyonu ise çözeltildeye geçmektedir. Her ikisi de tek değerlikli olan iki iyonun iyon değişimi,



Biri tek değerlikli, diğeri ise iki değerlikli iki iyonun değişimi,



2.2.2. Adsorpsiyon özellikleri

Zeolitler, düşük kısmi basınçlarda bile yüksek adsorpsiyon kapasitesine sahiptirler. Bu durum toplam hacimlerinin %50' sini boşlukların ve toplam yüzey alanlarının yaklaşık %90'ını geniş iç yüzey alanları (1000 m²/g) oluşturmasıyla açıklanabilir. Ayrıca uniform gözenek boyutları ve seçicilik özelliği nedeniyle diğer ticari adsorplayıcılar (aktif alüminyum silikajel, aktif karbon) arasında en önemli yeri tutmaktadır. Silikajel ve aktif karbon gibi adsorplayıcıların gözenek boyutları 10A ile 100A gibi çok geniş aralıkta değişirken zeolitin kristal yapısına bağlı olarak 3A ile 10A arasında tek bir kanal çapına sahiptir (Ülkü S. ve Turgut F, 1991).

Zeolitlerin başka bir önemli özellikleri de diğer absorplayıcılara kıyasla adsorpsiyon kapasitelerinin sıcaklıkla fazla değişmemesi nedeniyle yüksek sıcaklıklarda bile önemli adsorpsiyon kapasitelerine sahip olmalarıdır (Mumpton F.A., 1986).

Zeolitlerde pencere çapları zeolitin ve içerdiği katyonun türüne bağlı olarak 3-13Å° arasında değişir. Bu boyutlar birçok sıvı ve gaz molekülünün büyüklükleri ile benzer düzeydir. Zeolitlerin mikro gözenekleri sentez edildiklerinde kristal suyu ile dolu durumdadır. Zeolitler ısıtıldıklarında bu su buharlaştırılarak yapıdan uzaklaştırılır ve bu olay diğer bazı sulu minerallerde olduğu gibi kristal yapının bozulmasına neden olmaz. Buharlaştırılan suyun kristal yapısında bıraktığı boşluklar, bu boşluklara sığabilecek büyüklükte olan gaz ve sıvı molekülleri ile dolurabilir. Zeolitler tek düze bir pencere yapısına sahip olduklarından bir gaz karışımı içinde sadece bu pencerelerden geçebilecek büyüklükteki moleküller adsorplanır, daha büyük boyutlu moleküller zeolit dışında kalırlar. Zeolitlere, molekülleri büyüklüklerine göre ayırma özelliğinden dolayı “Moleküler Elek” adı verilmiştir (Mumpton F.A., 1986).

2.2.3. Katalitik özellikleri

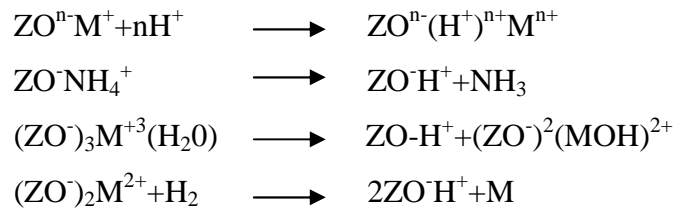
Zeolitler, asit-baz, asit, baz, yükseltgenme-indirgenme ve polifonksiyonel reaksiyonlarda kullanılan homojen ve heterojen katalizörler arasında en avantajlı olanıdır. Heterojen katalizör olarak en cazip özellikleri; mikrogözenekli yapısı, iç alanı genişliği, yüksek ısı kararlılığının olması eşdeğer katalizörlere göre yüksek aktiviteye sahip olmasını sağlar.

Zeolitlerle katalizlenmiş organik reaksiyonların sınıflandırılması Hölderich W. ve arkadaşları (1986) tarafından yapılmıştır.

Bu sınıflandırma aşağıdaki gibidir;

- Arenlerin substitüsyon reaksiyonları
- Alifatik bileşiklerin sübstitüsyon reaksiyonları
- Alifatiklerin izomerizasyonu
- Eliminasyon ve katılma reaksiyonları
- Hidrojenin reaksiyonları
- Oksidasyon reaksiyonları
- Kondensasyon reaksiyonları

Yukarıdaki reaksiyonlar zeolitlerin Brønsted asitliğine göre gerçekleşir. Bu reaksiyonlar: asidik ortamda iyon yer değişimi ile amonyum iyonlarının yer değişimi ve bunu takiben amonyak çıkışı ile aktivasyon basamağı çok değerlikli katyonların hidratize suyunun hidrolizi ile düşük değerlikli katyonların hidrojen indirgenmesi ile desteklenir. Reaksiyonlar genel olarak şöyle gösterilebilir.



Reaksiyonlarda; ZO^- anyonik zeolit örgüsünü, M bir metal veya katyonu ifade etmektedir (Hölderich W., 1986).

2.2.4. Şekil seçicilik özellikleri

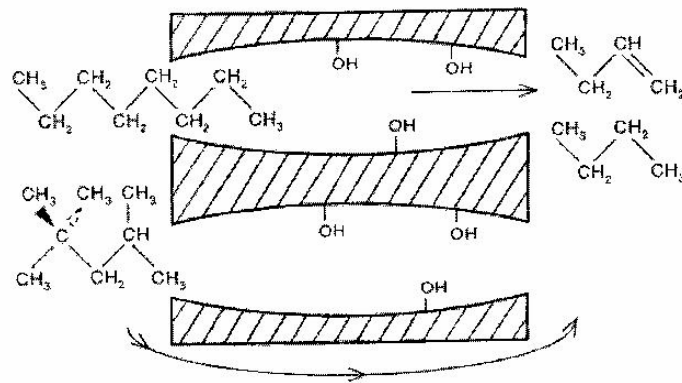
2.2.4.1. Reaktant şekil seçiciliği

Katalizöre en az iki reaktant eklendiğinde, reaktant şekil seçiciliği genelde bütün zeolit katalizlenmiş reaksiyonlarda gözlenir. Bu olay için tek ön koşul reaktant moleküllerinin zeolit gözeneklerinin ayırt edebileceği kadar küçük olmasıdır (Olson D.H. ve çalışma arkadaşları, 1984).

Reaktant şekil seçiciliği ayırma işleminde ve reaktant karışımından sadece bir reaktantın seçiminde önemlidir. Alkenlerin peroksitle veya metal kompleksi üzerinde iyodosilbenzen'le Y-tipi zeolit katalizörlüğünde oksitlenmesi iyi bir örnektir.

Kütle transfer etkilerinde hem reaktant hem de ürünün şekil seçicilik özelliği vardır. Örneğin n-oktan ve 2,2,4-trimetilpentanın kreakingini inceleyelim. Bu durum katalitik dönüşüm ile moleküler elek etkisinin dönüşümü şeklinde açıklanabilir. 2,2,4-

trimetilpentan çok kalabalık grup içermektedir. Zeolitin gözeneklerine giremez. Bu nedenle bu moleküler katalitik olarak gözenek içindeki aktif bölgelere ulaşamaz. Bu moleküller zeolit kristalinin dış yüzeyinde lokalize olmuş katalitik bölgelerde reaksiyona girebilir. Tersine n-oktan katalitik olarak gözenek içindeki aktif bölgelere ulaşabilir. Yani dallanmamış alifatik bileşikler göre daha tercihli reaksiyona girerler (Chen N.Y.ve çalışma arkadaşları, 1987).



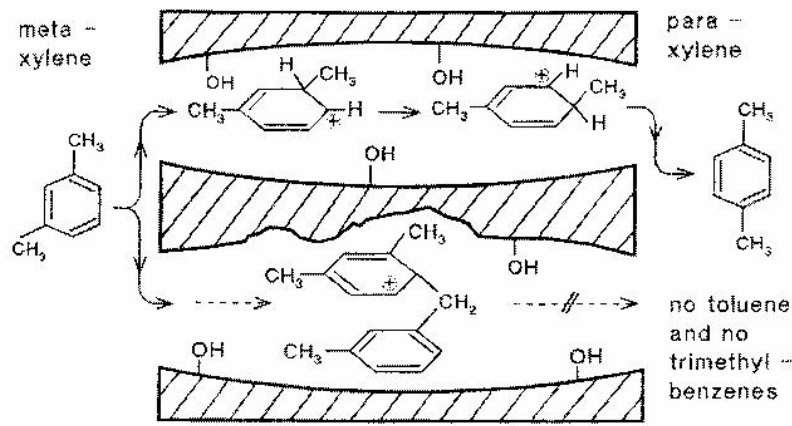
Şekil 2.4. Reaktant Şekil Seçiciliği

2.2.4.2. Geçiş hali şekil seçiciliği

Asit katalizörü ile sekonder izomerleşme reaksiyonu olduğunda geçiş hali seçiciliğini ürün hali seçiciliğinden ayırmak oldukça güçtür. İkiside para izomer oluşumu tercih eder. Ancak düşük sıcaklıkta gerçekleştirilen reaksiyonlarda ürün seçiciliği olmaz. Bu koşullarda sıvı fazlı Friedel-Craft alkilasyonuna rastlanır. Büyük gözenekli zeolitlerin (Y ve L gibi) düşük seçiciliği vardır. Örgünün yüksek $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$ Oranı deaktivasyonu önlemeli ve seçiciliği yüksek olarak korumalıdır (Csicsery, 1971).

Engellenmiş geçiş hali şekil seçiciliği kavramı ilk defa Csicsery tarafından bulunmuştur (1971). Tipik örnek aşağıda gösterilmiştir. Asit bölgesinin etkisi ile o-, m-, p-ksilen ve ayrıca trans alkilasyonu ile toluene ve trimetilbenzen izomerlerinin birisine dönüşür. Trans alkilleme bimoleküler reaksiyonda ve kalabalık geçiş halleri ve

ara ürünlerden oluşur. Uygun göznekli zeolitle monomoleküler reaksiyon için geçiş halleri ve ara ürünlerin yerleşebileceği kadar yer olabilir. Ancak bimoleküler reaksiyonların geçiş halleri ve ara ürünler için yer yoktur. Net etki son reaksiyonun tamamen yok olmasıdır. Zeolit HZSM-5 katalizörünün gözenek geometrisi trimetil benzenlerin ve toluenin trans alkillemeyle oluşumunu yok eder (Olson D.H. ve çalışma arkadaşları,1984).



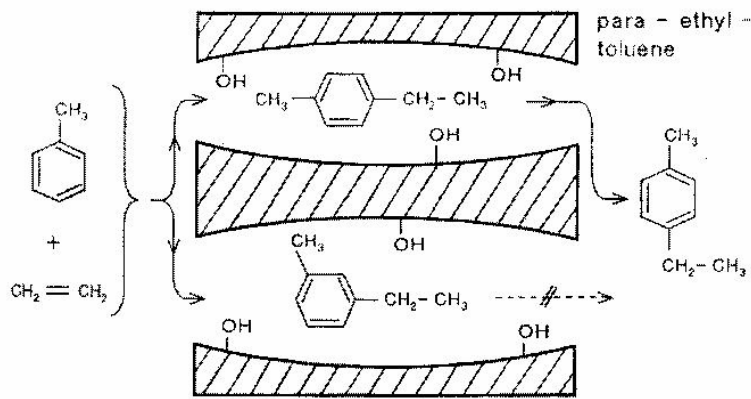
Şekil 2.5. Sınırlı Geçiş Hali Şekil Seçiciliği

2.2.4.3. Ürün şekil seçiciliği

Ürünler arasında izomerleşme ve difüzyonda ki farklılık şekil seçiciliği için ön koşuldur. İkisi de para izomeri tercih ettiği için ürün ve geçiş hali seçiciliğini ayırt etmek zordur. İki şekil seçiciliği de genelde farklı kristal büyüklükleri kullanılarak ayırt edilebilir. Ürün seçiciliğinin etkisi oluşumundan sonra zeolitten kurtulacak ürünün alacağı yola bağlıdır. Bu şekil seçicilik kristal büyüklüğü artırılarak yapılabilir. Kristal büyüklüğünü artırarak iç yüzeyle karşılaştığında dış yüzeydeki bölgelerin oranı azalır. Sonuçta dış yüzeydeki seçici olmayan reaksiyon sayısı da azalır (Munson R.A., 1976).

Toluenin asit katalizlenmiş etillenmesi tipik bir örnektir. Ürün şekil seçiciliği reaktant şekil seçiciliğinin tersi gibi görünebilir. Reaktantın ikisi de zeolitlerin gözeneklerine girecek kadar küçüktür. Ancak olası ürünlerden (orto-, meta-, para-)

sadece birisi para-izomeri gözenekten kaçacak kadar küçüktür. Diğer iki izomer ise kristal içi boşluklarda veya kanalların kesiştiği yerlerde bulunur ve gözeneklerinden kaçamaz. Bu gözenekte kalan bileşikler katalitik olarak p-etiltoluene izomerleşebilir ve gözenekten çıkabilirler, verim %99'dur. Bu izomer poliparametil stiren üretiminde önemli bir ara ürün olup diğer polistirene çevirmelerden daha üstündür (Olson D.H. ve çalışma arkadaşları,1984).



Şekil 2.6. Reaktant ve Ürün Şekil Seçiciliği

Ürün seçicilik kavramı kalabalık gruplu izomerlerin oluşmamasını sağlar. Böylece katalizör çok fazla deaktive olmaz. Deaktivasyon sadece zeolit boşlukları veya kesişen gözenekler içerdiğinde ve geçiş hali seçiciliği olduğunda gerçekleşir. Bu koşullarda kalabalık grup zeolitte kalır.

Süstitüe arenlerin elektrofilik süstitüsyonun da para seçicilik (regioselectivity) büyük zeolit kristalleri kullanılarak gerçekleştirilir. Kalabalık gruplu p-izomeri, o-izomerinden daha hızlı difüzyonlanır. Tipik örnek; gaz fazında kloro benzenin H-ZSM-5 katalizörlüğünde metilasyonudur. H-ZSM-5 zeolitinin kristal büyüklüğü sistematik olarak arttırıldığında p-klortoluen izomerinin oranının arttığı aşağıda verilmiştir (Chen N.Y. ve çalışma arkadaşları,1987).

Çizelge 2.2. Klorobenzenin H-ZSM-5 zeolitiyle metilasyonundan elde edilen p-izomer oranları.

Kristal						
Büyüküğü (μm)	2	3	7	10	12	220
p-seçicilik	57	57	59	62	66	90

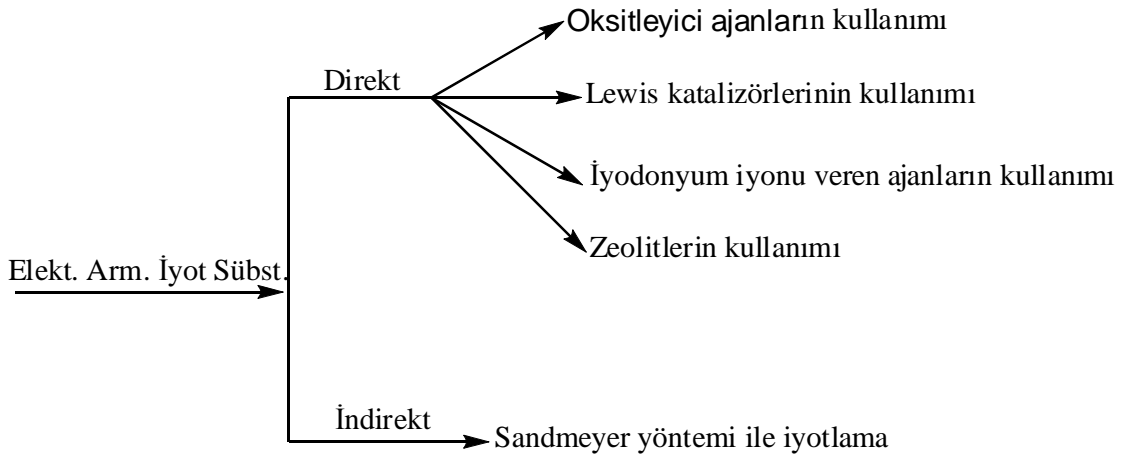
3. ELEKTROFİLİK AROMATİK İYOT SÜBSTİTÜSYONU

150 yıldan beri bilinmekte olan aromatik iyotlama reaksiyonları önemli elektrofilik sübstitüsyon reaksiyonları olup, iyotlu ürünler organik sentezlerde son derece yararlı ara maddelerdir (Sathiyapriya R., Joel K. R., 2006).

Aromatik halkaların iyotlanmasının özellikle ilaç sentezinde geniş bir uygulama alanına sahip olduğu rapor edilmiştir (Brazdil Linda C. ve çalışma arkadaşları,1998).

Brom, klor ve iyot polarlanabilme özelliğinden dolayı daha elektrofilik hale getirilebilir. İyodun brom ve klor'a göre elektronegativitesi daha düşüktür. Bu nedenle organik substratların kolayca iyotlanması, moleküler iyot ile mümkün değildir. Elementel iyot aromatik sübstitüsyon reaksiyonlarına katılmadan önce bir oksitleyici ajan ile daha aktif hale getirilmelidir (Brazdil Linda C. ve çalışma arkadaşları,1998; Merkushev E.B., 1984-1988).

Elektrofilik aromatik iyot sübstitüsyonu direkt ve indirekt olmak üzere iki şekilde gerçekleştirilir.



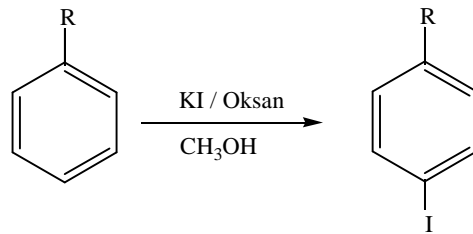
3.1. Aromatik Substratların Direkt Olarak İyotlanması

3.1.1. Oksitleyici ajanların varlığında aromatik substratların iyotlanması

3.1.1.1. Potasyum iyodür ve oksan karışımı ile aromatik bileşiklerin oksiyodinasyonu

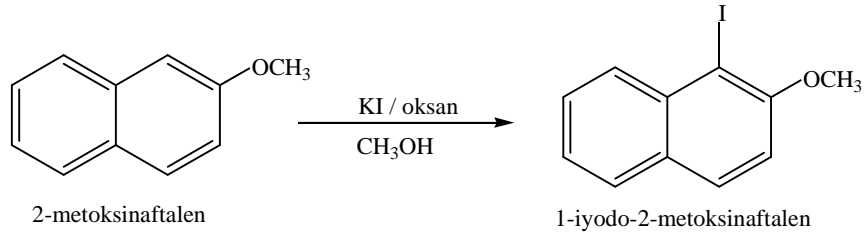
Elektrofilik aromatik iyot süstitüsyonunu gerçekleştirmek için iyot kaynağı olarak KI' ün kullanılması yüksek verimle iyotlanmış ürünler verir (Fanta P.E., 2002).

Oksi iyodinasyon için dezavantajları ortadan kaldırmak için oksidant olarak oksanın kullanımı incelenmiştir. Bu bağlamda aromatik bileşiklerin para seçici oksiyodinasyonu için bu metod rapor edilmiştir (Fanta P.E., 2002).



Bu reaksiyonlar ılıman koşullar altında metanol içerisinde KI ve oksan kullanılarak yüksek verimde ürün ile sonuçlanmıştır. Görüldüğü gibi aktive edilmiş aromatik bileşikler iyotlama için daha seçici olarak hareket ederler ve para süstitüe ürün yüzdesi daha fazladır. Bunun yanında deaktive edilmiş aromatik bileşiklerdeki elektron çekici gruplar halkanın iyotlanma oranını büyük ölçüde azaltırlar.

2-metoksinaftalenin, 1-iyodo-2-metoksi naftaleni oluşturduğu reaksiyon aşağıda gösterilmiştir.



Aynı reaksiyon koşullarında nitrobenzen ve benzoik asit gibi daha az reaktif olan aromatik substratlar kullanıldığı zaman iyotlamanın gerçekleşmediği gözlemlenmiştir.

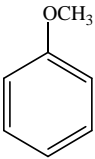
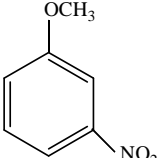
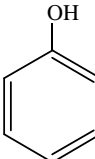
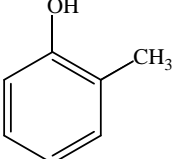
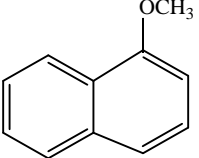
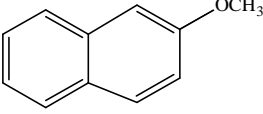
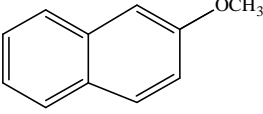
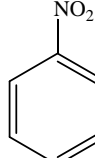
Reaksiyon ortamında solvent olarak karbondioksit, heksan, diklormetan ve asetonitril kullanılmış olmasına rağmen en iyi sonuç metanol ile elde edilmiştir. Oksidant olarak ise tert-bütilhidroperoksit, hidrojen peroksit ve moleküler O₂ kullanılmasına rağmen, oksanın süper bir oksidant olduğu rapor edilmiştir (Fanta P.E., 2002).

Reaksiyon ortamında yan zincirde iyotlanmış ürüne rastlanmamasının ve tamamen aromatik halkada gerçekleşmesinin nedeninin metanolün kullanılması olduğu rapor edilmiştir.

Bu yöntemde kullanılan oksan ucuz bir oksidant olup potasyum peroksimonosülfat olarak bilinir (2KHSO₅.KHSO₄.K₂SO₄). Tepkimeye ilişkin mekanizma aşağıda genel bir şekilde ifade edilmektedir (Fanta P.E., 2002).

- 1) $\text{ArH} + \text{KI} + 2\text{KHSO}_5 \cdot \text{KHSO}_4 \cdot \text{K}_2\text{SO}_4 \longrightarrow \text{ArI} + \text{KOH} + \text{K}_2\text{S}_2\text{O}_8 \cdot \text{KHSO}_4 \cdot \text{K}_2\text{SO}_4 + \text{H}_2\text{O}$
- 2) $2\text{KHSO}_5 \cdot \text{KHSO}_4 \cdot \text{K}_2\text{SO}_4 + \text{KI} \longrightarrow \text{KOH} + \text{HOI} + \text{K}_2\text{S}_2\text{O}_8 \cdot \text{KHSO}_4 \cdot \text{K}_2\text{SO}_4$
- 3) $2\text{HOOSO}_3\text{K} \longrightarrow 2\text{OH} + 2\text{OSO}_3\text{K}$
- 4) $\text{KI} + 2\text{OH} + \text{OSO}_3\text{K} \longrightarrow \text{KOH} + \text{HOI} + \text{K}_2\text{S}_2\text{O}_8$
- 5) $\text{ArH} + \text{HOI} \longrightarrow \text{ArI} + \text{H}_2\text{O}$

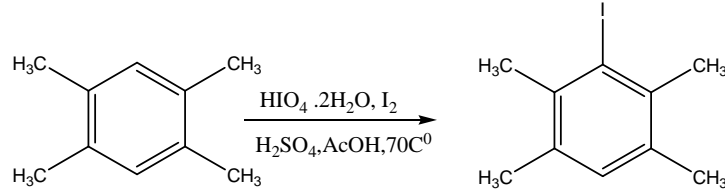
Çizelge 3.1. KI / Oksan Karışımı İle Aromatik Bileşiklerin Oksiyodinasyonu

Substrat	Zaman(Saat)	Dönüşüm(%)	ÜRÜN(%)	
			Para	Orto
	24	99	96	3
	24	-	-	-
	24	94	70	24
	24	97	87	10
	24	78	49	29
	24	59	-	59
	24	-	-	-
	24	-	-	-

3.1.1.2. Periyodikasitdihidrat, konsantre sülfürikasit ve asetikasit varlığında aromatik substratların I₂ ile iyotlanması

Polialkilbenzenlerin periyodikasitdihidrat, konsantre sülfürikasit ve asetikasit varlığında doğrudan moleküler iyot (I₂) ile iyotlanması ile mono-di ve triiyodo türevlerinin hazırlanmasının çok uygun bir yöntem olduğu bildirilmiştir (Suzuki H., 1971).

Bir polialkilbenzen olan Durenin bu yöntemle iyotlanması aşağıdaki gibidir:



Bu yöntemin bazı ılımlı aktive edilmiş heteroaromatik sistemlere uygulanabilir olduğu da bildirilmiştir. Bunun yanında reaksiyonun kuvvetli deaktive edici süstitüent grupları içeren bileşiklerde sonuç vermediği rapor edilmiştir (Suzuki H., Goto R., 1963).

İyododuren, durenin iyot ve civa (II) oksit , (Töhl A., 1892) ; sülfür iyodat ve nitrik asit, iyot ve çinkoklorür, bakır (II) klorür ya da iyodoanisol ve sülfürik asit ile muamelesinden hazırlanmıştır (Töhl A., 1892).

Daha kısa reaksiyon süresi ve daha fazla iyotlanmış saf ürün miktarı oksidant olarak kullanılan periyodikasitin kullanımı ile sağlanır. Tepkime esnasında iyot periyodikasit tarafından oksitlenir ve periyodikasit iyot tarafından indirgenir. Reaksiyon sonunda yalnızca arzu edilen iyotlama ürünü ve su oluşumu gözlemlenmiştir (Fatiadi A.J., Pizey J.S., 1981).

Bu yöntem ile alkilbenzenlerin tetrayodo ve daha yüksek iyotlanmış türevlerinin hazırlanmasının zor olduğu ve diiyodo bileşikleri için sülfürik asit

varlığında Jacobsen reaksiyonunun tercih edildiği bildirilmiştir (Suzuki H., Goto R., 1963).

3.1.1.3. Bazı aromatik bileşiklerin ve heteroarenlerin orto-periyodikasit ve I₂ varlığında mikrodalga destekli ve konvansiyonel olarak ısıtılmış iyotlama reaksiyonlarının karşılaştırılması

Bazı aktive edilmiş arenlerin ve heteroarenlerin oksidatif iyotlama reaksiyonu mikrodalga ışını altında ve konvansiyonel ısıtma ile % 95 'lik sıcak etanol içerisinde orto-periyodikasit ve I₂ varlığında gerçekleştirilmiştir (Sosnowski M., Skulski L., 2005).



Mikrodalga destekli reaksiyonların konvansiyonel yöntemle göre daha kısa sürede gerçekleştiği, aynı ürünlerin elde edildiği ve reaksiyon koşullarının daha temiz olduğu bildirilmiştir (Sosnowski M., Skulski L., Wolowik K., 2004).

Mikrodalga destekli organik sentezlerde çözücü kullanımı için patlama riski olmayan bir soğutucu sistem geliştirilmiştir. Bunun nedeni ise atmosfer basıncı altında çalışılması ve yanıcı organik maddelerin mikrodalga boşluğuna gidememesidir.

Böyle bir reflux sistemi (geri soğutucu) ile tek moda odaklanmış mikrodalga ışınının arilaminlerin (son derece aktif arenlerin) oksidatif iyotlama reaksiyonunu hızlandırdığı gözlemlenmiştir ve reaksiyonlar ürün miktarını ve reaksiyon süresini karşılaştırmak için konvansiyonel yöntemle de tekrarlanmıştır (Lindstroem P., Tierney J., Whathey B., Westman J., 2001).

İlk mikrodalga destekli reaksiyonlar çözücü olarak kloroform (CHCl₃) ve oksidant olarak üre- hidrojenperoksit (UHP) karışımı (Sosnowski M., Skulski L., 2002)

ya da çözücü olarak metilenklorür (CH_2Cl_2) ve oksidant olarak orto-periyodikasit (H_5IO_6) karışımı kullanılarak gerçekleştirilmiştir (Perreaux L., Loupy A., 2001).

Her iki durumda da birkaç arilaminin mikrodalga destekli oksidatif iyotlama reaksiyonlarının konvansiyonel yöntem ile hemen hemen benzer verimde ürünler verdiği ancak mikrodalga destekli reaksiyonların daha kısa sürede tamamlandığı gözlemlenmiştir. Bununla beraber daha az aktive edilmiş arenlerin bu deneysel koşullar altında hemen hemen hiç iyotlanmadığı rapor edilmiştir (Fatiadi A.J., 1974; Kraszkiewicz L., Sosnowski M., Skulski L., 2004).

2003 yılında İtalyan kimyacılar tarafından pirimidinonların ve pirimidinin N – iyodosüksinimit ve DMF karışımı ile yüksek verimde 5- iyodo türevlerini hazırlamak için doğrudan mikrodalga destekli iyotlama reaksiyonları rapor edilmiştir ve örnekler 3 dakika süreyle 200 W ‘ da mikrodalga fırınında ışınlanmıştır , halbuki aynı ürünler termal koşullar altında 70 °C de 360 dakikada elde edilmiştir (Paolini L., Petricci E., Corelli F., Botta M., 2003) .

Mikrodalga destekli reaksiyonların polimer bağlı pirimidinonlara uygulanması burada incelenmiştir.

2004 yılında Bogdal ve çalışma arkadaşları hidrojenperoksit ve hidrohalik asitlerin (HCl , HBr , HI) varlığında karbazol ve birkaç aromatik bileşiğin oksidatif klorlama , bromlama ve iyotlama reaksiyonları için mikrodalga ışınının etkili bir uygulamasını rapor etmişlerdir (Bogdal D., Lukasiewicz M., Pielichowski J., 2004) .

Çizelge 3.2. Bazı aromatik bileşiklerin ve heteroarenlerin orto-periyodikasit ve I₂ varlığında mikrodalga destekli ve konvansiyonel olarak ısıtılmış iyotlama reaksiyonlarının karşılaştırılması

ÜRÜN	Konvansiyonel metot			Mikrodalga ışını		
	Zaman (dk)	Verim (%)	E.N. / Lit E.N (°C)	Zaman (dk)	Verim (%)	E.N. / Lit E.N (°C)
4-iyodo-1,3-dimetoksinaftalen	30	92	40-41 / 40-41	1	91	40-41 / 40-41
4-iyodofenetol	30	72	29-30 / 29-30	7	71	30-31 / 29-30
İyodomesitilen	30	89	30-31 / 30-31	7	85	30-31 / 30-31
4-iyodoasetanilid	30	86	183-184 / 182-184	5	82	182-184 / 182-184
4-iyodoanizol	30	89	50-51 / 51-52	5	86	50-51 / 51-52
4-iyodo-3-metilanizol	30	72	44-45 / 44-45	5	71	43-44 / 44-45
4-iyodo-1-metoksinaftalen	30	84	53-55 / 54-56	5	83	53-55 / 54-56
1-iyodo-2-metoksinaftalen	30	91	87-88 / 88-89	5	91	89-90 / 88-89
5-iyodourasil	45	82	277-278 / 276-277	10	81	278-279 / 276-277
5-iyodo-6-metilurasil	45	80	262-264 / 263-265	10	80	262-264 / 263-265
4-iyodopirazol	30	75	112-113 / 112-113	7	77	112-113 / 112-113
2-iyodoimidazol	45	72	191-192 / 192-194	10	72	191-192 / 192-194
2,5-diiyodotiyofen	60	62	40-41 / 40-41	10	64	40-41 / 40-41

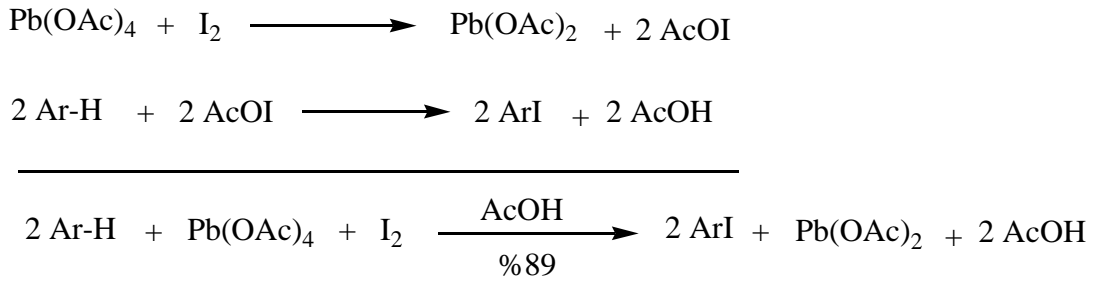
3.1.1.4. Kurşun (IV) asetat varlığında bazı aktive edilmiş aromatik bileşiklerden aromatik iyodürlerin sentezi

Bazı aktive edilmiş aromatik bileşiklerin PhR(R= H, F, Cl, Br, I, Me, CF₃) CF₃CO₂H içerisinde çözülmüş Pb(OAc)₄ ve I₂ ile reaksiyonundan % 85-90 verimle iyotlu ürünlerin olduğu Sovyet araştırmacılar tarafından rapor edilmiştir (Krassowska B., Lulinski P., Skulski L., 1995).

Stokiyometrik oranlar Pb⁴⁺/ I₂ / Ar-H = 1:1:2 şeklinde uygulanmıştır. Bu reaksiyonlarda iyotlama ajanı olarak I₂'den I⁺ ve I³⁺ türlerinin oluşumu gözlenmiştir.

Son derece aktive edilmiş arenlerin ve heterosikliklerin oksidatif aromatik iyotlama reaksiyonları soğuk asetik asit içerisinde % 10'luk saf Pb(OAc)₄ varlığında gerçekleştirilmiştir (Krassowska B., Lulinski P., Skulski L., 1995).

Reaksiyona ilişkin stokiyometri aşağıda gösterilmiştir:



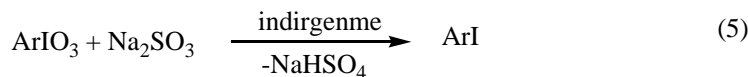
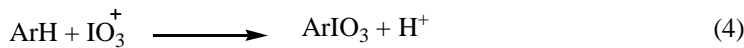
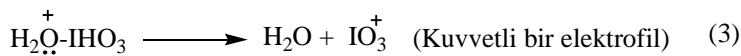
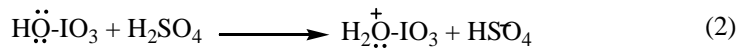
Bu yöntemle benzen, toluen, 1,3-ksilen ve daha az aktif olan arenlerin iyotlanamadığı rapor edilmiştir.

3.1.1.5. Sodyum periyodat ile aromatik bileşiklerin iyotlanması

Benzen, halobenzenler ve bazı deaktive edilmiş aromatik bileşiklerin susuz NaIO₄/ Asetik asit / Asetik anhidrit ve konsantre sülfürik asit karışımı ile % 27-88 oranında iyotlanmış ürünler verdiği rapor edilmiştir (Lulinski P., Skulski L., 2000).

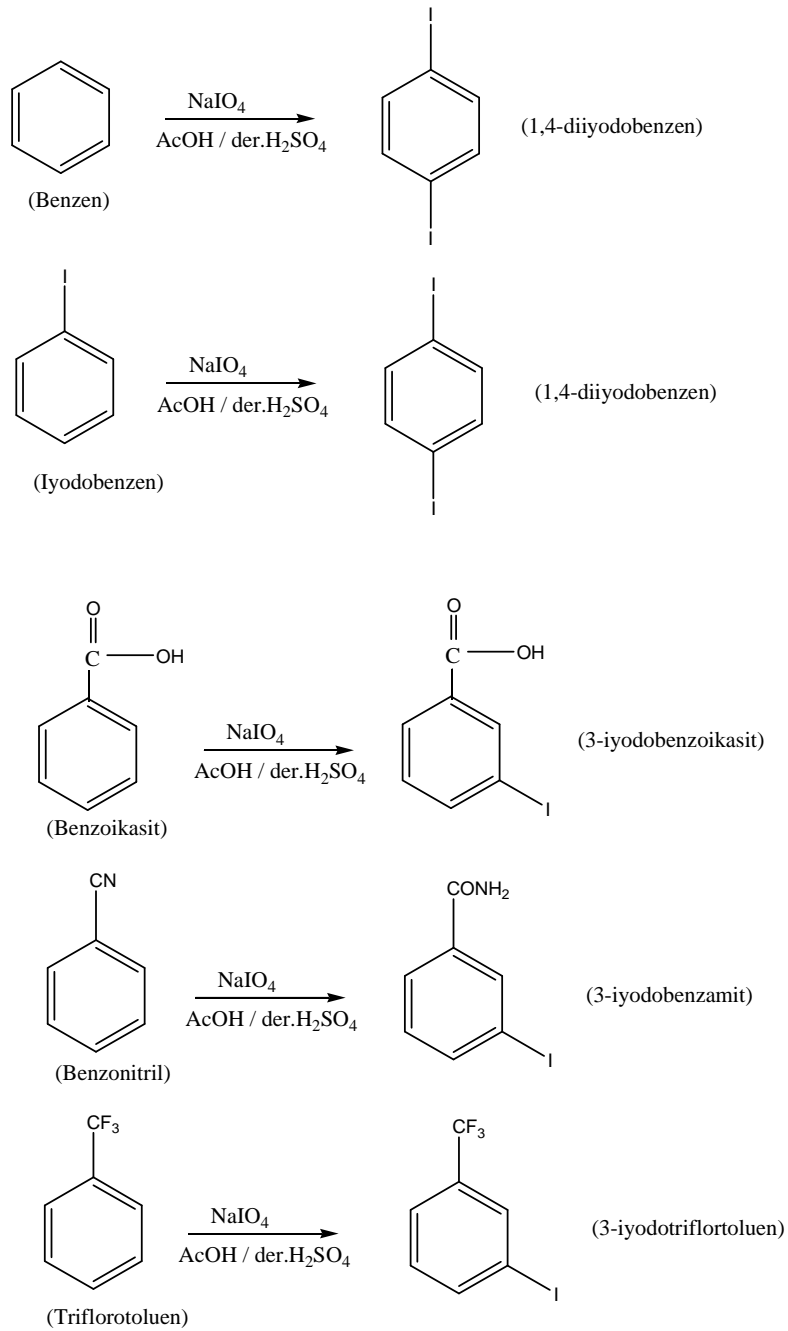
Ayrıca aromatik bileşiklerin iyotlanmasında bu yöntemin oldukça etkili bir yöntem olduğu bildirilmiştir (Mattern D.L., 1983).

Reaksiyon mekanizması aşağıdaki gibi ifade edilmiştir:



Aromatik iyotlamada kullanılan bu yöntemde, sodyumperiyodattan oluşan protonlanmış geçici meta-periyodikasitin (H_2OIO_3) sıcak ve kuvvetli asidik çözeltilerde iyi çözüldüğü ve başlangıç maddesinde kararlı bir C-I bağı oluşturmak için önemli bir iyotlama ajanı olduğu rapor edilmiştir (Lulinski P., Sosnowski M., Skulski L., 2005).

Reaksiyona ilişkin bazı tipik örnekler belirtildiği gibidir:



Periyodoarenleri ($ArIO_3$) sentezlemek için bir kaç girişimde bulunulmuştur fakat bu girişimler başarısızlıkla sonuçlanmıştır. Willgerodt iyodilbenzeni ($PhIO_2$) perklorikasitin % 30'luk çözeltisinde periyodilbenzeni elde etmek için sıcak ortamda oksitlemiştir. Fakat onun yerine bazı beyaz renkli patlayıcı kristalleri elde etmiştir. Bu kristallerin aromatik iyodonyum tuzu $Ar_2I^+ClO_4$ olduğu sanılmaktadır (Lulinski P., Sosnowski M., Skulski L., 2005).

Lewitt ve Iglesias derişik sülfürik asit içerisinde H_5IO_6 'nın soğuk çözeltisine benzen ilave ederek periyodilbenzeni elde etmeye çalışmışlardır. Fakat % 48 oranında periyodobenzen (C_6I_6) elde etmişlerdir. Konsantre H_2SO_4 teki H_5IO_6 'nın başlangıçtaki renksiz çözeltisinin renginin benzen ilave edildikten sonra ilk önce yeşile, daha sonra kırmızıya ve son olarak açık sarıya dönüştüğü gözlemlenmiştir. Bu değişimin nedeninin C_6I_6 nın aşamalı olarak çökmesi olduğu rapor edilmiştir. İlk oluşan yeşil renkli ara maddenin ($ArIO_3$) olduğu bildirilmiştir (Lewitt L.S., Iglesias R., 1982).

3.1.1.6. Aktive ve deaktive edilmiş aromatik bileşiklerden krom(VI) oksit ile aromatik iyodürlerin sentezi

Sovyet Kimyacılar tarafından Krom(VI) Oksit ve dört çeşit dikromat varlığında benzen ve toluenin H_2SO_4 içeren asetik asit ve CCl_4 karışımında I_2 ile oksidatif aromatik iyotlama reaksiyonları gerçekleştirilmiştir (Lulinski P., Skulski L., 1997).

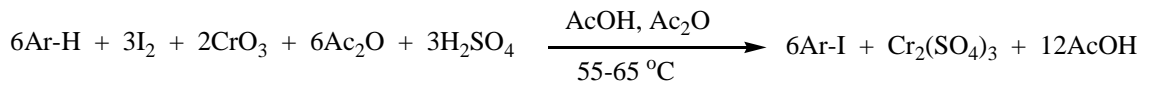
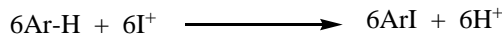
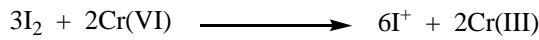
İyotlama reaksiyonlarında kullanılan dikromatların oksitleme aktivitesi aşağıda belirtildiği gibidir.



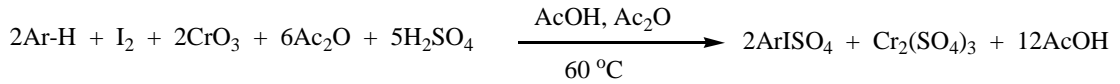
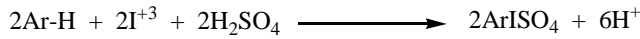
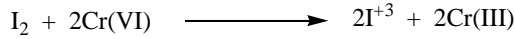
Benzoik asit ve nitrobenzenin iyotlama reaksiyonlarının başarısız oluşunun başlıca sebebinin, H_2SO_4 ile asitlendirilmiş su kullanılması olduğu düşünülmüştür. Suyun yüksek hidrasyon gücü nedeniyle inorganik ve organik oksidantların oksitleme aktivitesini azalttığı rapor edilmiştir. Ayrıca oksidantların aktivitesinin oksitleyici

karişımın asitliği ile orantılı olarak arttığı da bildirilmiştir (Cainelli G., Cardillo G., 1984).

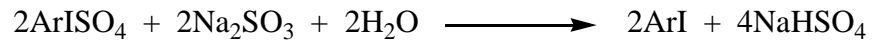
Benzen, halobenzenler ve aktive edilmiş arenler için reaksiyon mekanizması ve genel reaksiyon stokiyometrisi aşağıdaki gibidir:



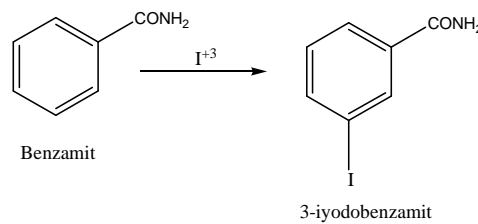
Deaktive edilmiş aromatik bileşiklerin iyotlama reaksiyonları, I^{+3} türleri varlığında benzer genel yaklaşım ile gerçekleştirilmiştir.



Organik iyot(III) aramaddesini içeren reaksiyon karişımına ($ArISO_4$), aşırı sulu Na_2SO_3 özeltisi ilave edilerek iyodo arenlerin sentezi gerçekleştirilmiştir (Cainelli G., Cardillo G., 1984).



Bu yöntemle benzamitten, 3-iyodobenzamit % 74 verimle elde edilmiştir.



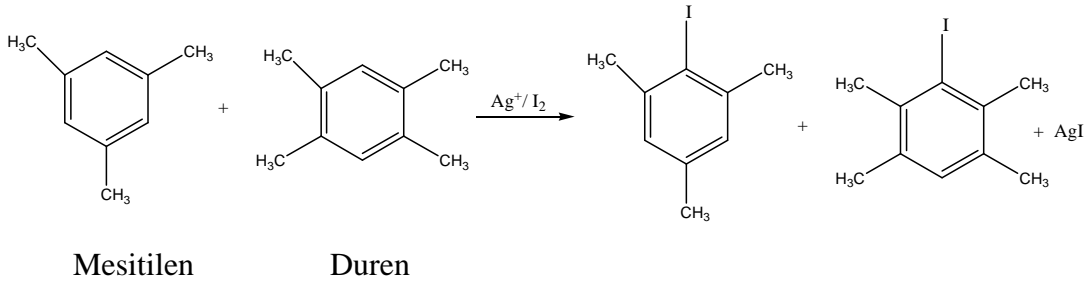
3.1.2. Lewis Katalizörlerinin Varlığında Aromatik Substratların İyotlanması

3.1.2.1. Ag^+ tuzu ve I_2 varlığında aromatik substratların iyotlanması

İyodun aromatik bileşiklere karşı daha aktif hale getirilmesi, bir Lewis asidi ile iyot molekülünün polarize edilip güçlü bir iyot elektrofilinin oluşumu ile sağlanır (Galli C., 1990).

Bu yöntemde iyot, Ag^+ gibi Lewis asitlerinin varlığında polar hale getirilir.

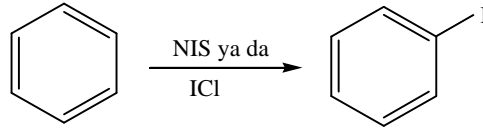
Mesitilen ve durenin iyotlama reaksiyonu aşağıda belirtildiği gibidir.



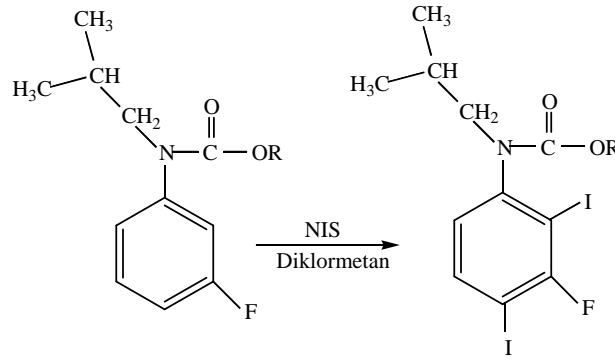
3.1.3. İyodonyum İyonu Veren Ajanlar İle Aromatik Substratların İyotlanması

3.1.3.1. N-iyodosüksinimid veya iyotmonoklorür ile aromatik substratların iyotlanması

Aromatik halkanın doğrudan iyotlanmasında N-iyodosüksinimid ya da iyotmonoklorür'ün kullanımı bildirilmiştir. Bunun yanında değişik iyotlama ajanları kullanılarak reaksiyon süresinin daha aza indirgenebildiği rapor edilmiştir. (Zanka A., Takeuchi H., Kubota A., 2001).



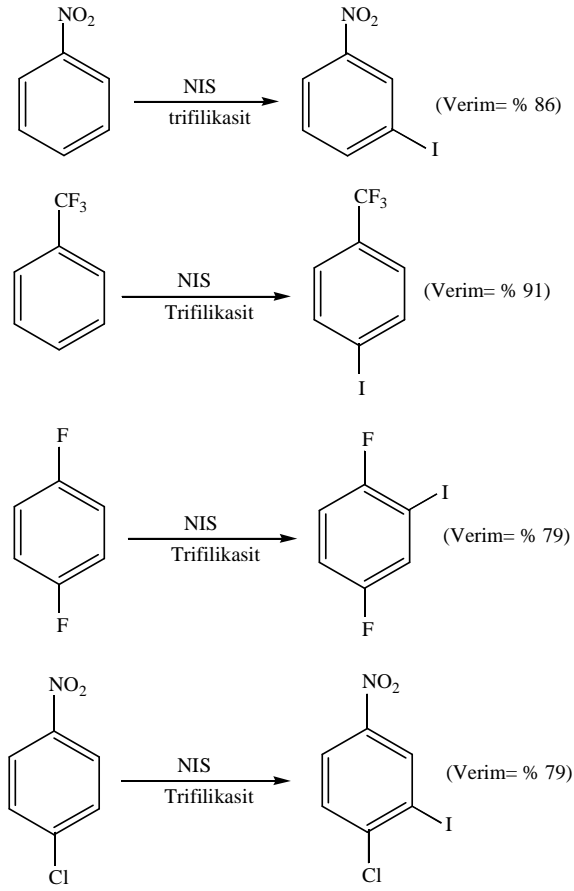
3-Floroanilin-N-izobütilkarbamatin NIS ile iyotlanma süresi 48 saatten daha fazla bir sürede gerçekleştirilmiştir. Bu istenmeyen durumdan dolayı daha verimli yöntemlere gereksinim duyulmuştur. Reaksiyon ortamına KCl ilave edilerek reaksiyon süresi 6 saatten daha az bir zamana indirgenmiş ve ürün miktarı sabit kalarak, % 56 verimle izole edilmiş ürün elde edilmiştir (Zanka A., Takeuchi H., Kubota A., 2001).



Bu reaksiyonda, en yüksek verimde ürün diklormetan ve su içerisinde NCS / KI / Hidroyodikasit (HI) karışımı kullanılarak % 79 verimle monoiyotlanmış ürün izole edilmiştir.

Ayrıca reaksiyon koşullarında anisol, p-ksilen ve anilinizobütilkarbamatin %72- % 94 verimle monoiyotlanmış ürünler verdiği; 3-floroanilin ise bu koşullarda tepkime vermediği rapor edilmiştir.

NIS aktive edildiğinde deaktive edilmiş aromatik substratların iyotlanması düşünülmüştür. Deaktive aromatik bileşiklerin NIS ve triflorometansülfonikasit (trifilikasit) karışımında yüksek verimle iyotlamanın gerçekleştiği tespit edilmiştir. Nitrobenzen, triflorometilbenzen, p-diflorobenzen ve p-nitroklorobenzenin iyotlandığı gözlemlenmiştir (Galli C., 1990).

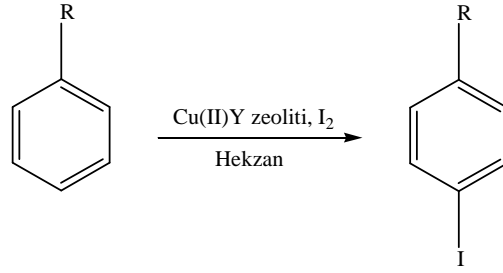


Asetofenon kullanıldığı zaman ise aromatik halkanın süstitüsüonu yerine, fenilaçil iyodürün meydana geldiği bildirilmiştir. α - iyodo keton oluşumu kuvvetli asit varlığında, enolizasyon ve geçiş enolünün iyotlanması ile belirtilmiştir (Galli C., 1991).

3.1.4. Zeolitlerin Varlığında Aromatik Substratların İyotlanması

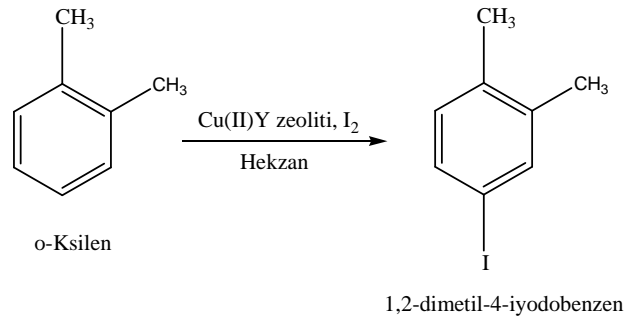
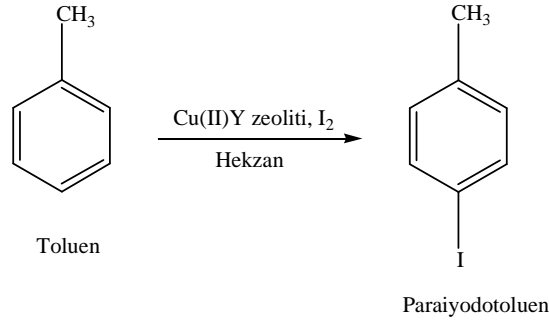
3.1.4.1. CuY zeoliti ile alkilbenzenlerin bölgeseçimli iyotlanması

Alkilbenzenlerin heksan içerisinde Cu(II)Y zeoliti varlığında moleküler iyot (I₂) ile iyotlama reaksiyonları gerçekleştirilmiştir.



Bu reaksiyonlarda I^+ elektrofilinin oluşumunun, zeolit molekülünün yapısında bulunan katyonlar vasıtasıyla gerçekleştiği bildirilmiştir (Baird W.C., Surridge J.H., 1970).

Bir alkilbenzen olan toluen ve o-ksilenin iyotlama reaksiyonları aşağıda belirtilen ürünleri vermiştir.



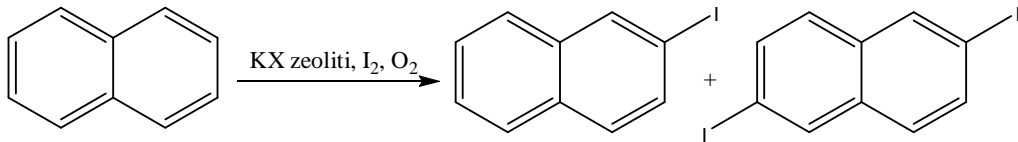
3.1.4.2. KX zeoliti ile aromatik bileşiklerin oksiyodinasyonu

Aromatik bileşikler, iyot (I_2) ve oksijen gaz fazında KX zeoliti ile 225-350 °C'de iyodoaromatik bileşikleri ve suyu oluşturmak üzere reaksiyon vermiştir (Tustin G.C., Rule M., 1994).

Aromatik bileşik olarak naftalenin iyotlama reaksiyonlarında reaksiyon sıcaklığının 250 °C olarak belirlendiği ve katalitik oksiyodinasyon sonucunda 2-iyodonaftalenin % 65 verimle elde edildiği rapor edilmiştir (Tustin G.C., Rule M., 1994).

Ayrıca reaksiyon karışımında % 10 1-iyodonaftalen, % 19 2,6-diiyodonaftalen, % 5 diğer diiyodonaftalen izomerleri ve % 1 triiyodonaftalen izomerleri bulunmuştur. Reaksiyon süresi artırıldığı zaman 2,6-diiyodonaftalenin oluşumunun azaldığı ve 2-iyodonaftalenin oluşumunun ise değişmediği rapor edilmiştir (Tustin G.C., Rule M., 1994).

Bu iyotlama reaksiyonları aşağıda belirtilmiştir:



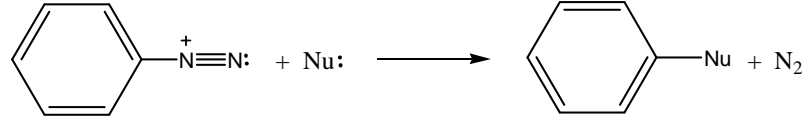
3.2. Aromatik Substratların İndirekt Olarak İyotlanması

3.2.1. Sandmeyer yöntemi ile aromatik bileşiklerin iyotlanması

Birincil aromatik aminler nitroz asitle 0 °C de tepkimeye girerek arildiazonyum iyonlarını oluştururlar, bu işleme diazolama denir.

Arildiazonyum iyonlarının çözeltileri orta ölçüde kararludur ve 0 °C de uzun süre bozunmadan kalabilirler. Diazonio grubu ($-N_2^+$) nükleofillerle kolayca yer

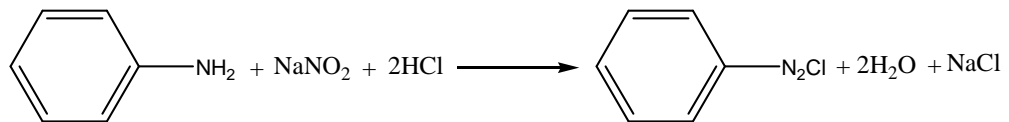
değiştirebildiğinden, diazonyum iyonları sentezlerde oldukça yararlıdır; diğer ürün ise azot gazıdır (Hart H., 1998).

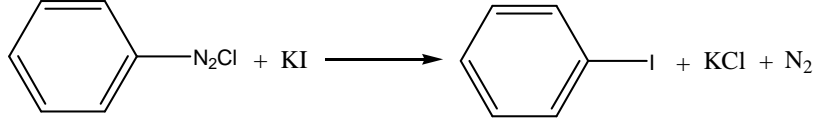


Diazonyum bileşiklerinin aril klorür, bromür, iyodür ya da siyanürlere dönüştürülmesi genellikle Cu(I) tuzları kullanılarak gerçekleştirilir ve Sandmeyer tepkimesi olarak bilinir. KI ile tepkime sonunda, doğrudan elektrofilik iyotlama ile elde edilmesi pek kolay olmayan aril iyodürler elde edilir. Benzer şekilde, doğrudan elektrofilik florlama da zordur bu nedenle aromatik florürler, diazonyum bileşikleri ve tetrafloroborik asitten (HBF₄) elde edilebilir. Aril klorürlerin ve bromürlerin eldesi elektrofilik mekanizma ile mümkün olmasına karşın, ürünler genelde saf olmayıp yan ürün içerir. Oysa diazonyum yerdeğiştirmesi ile saf ürünler elde edilir (Morrison R.T., Boyd R.N., 1973).

Diazonyum tuzları, N₂'nin kolay ayrılabilen bir grup olmasından dolayı oldukça etkindir. Bu nedenle diazonyum grubu (-N₂⁺), I⁻ gibi birçok nükleofille kolayca yer değiştirebilir. Yer değiştirme tepkimelerinin bazılarının radikalik mekanizma üzerinden gerçekleştiği sanılmaktadır. Diğer tepkimeler ise S_N1'e benzer mekanizma ile aril katyonu üzerinden yürümektedir.

Diazonyum yerdeğiştirmesi için, öncelikle soğukta diazonyum tuzu oluşturularak nükleofilik reaktif eklendikten sonra ısıtılır. Daha sonra reaksiyon ortamına KI ilave edilerek ısıtılır. Bu esnada katalizöre gereksinim duyulmaz (Morrison R.T., Boyd R.N., 1973).





3.2.2. Aromatik organocivalardan aromatik iyodürlerin sentezi

Aromatik iyodürlerin indirekt olarak simetrik ve ansimetrik aromatik organocivalardan sıcak sulu KI_3 veya asetonitril, DMF içerisinde I_2 varlığında elde edildiği bildirilmiştir (Skulski L., 1990-2000; Makarova L.G., 1970-1971).

Aşağıda bu reaksiyonlara ilişkin örnekler verilmiştir:

1) 8-iyodokafein % 95 verimle, 8-(asetoksiciva)kafein ve 8,8'-civabis(kafein)'den sentezlenmiştir.

2) 5-iyodourasil sırasıyla % 60 ve % 93 verimle 1-asetil-5-(trifloroasetoksiciva)urasil ve 5,5'-civabis(urasil)'den sentezlenmiştir.

3) 2-iyodofuran % 60 verimle 2,2'-difurilciva'dan sentezlenmiştir.

4) 5-iyodo-1,3-dimetilurasil sırasıyla % 87.5 ve % 82.5 verimle 5-(asetoksiciva)-1,3-dimetilurasil ve 5,5'-civabis(1,3-dimetilurasil)'den sentezlenmiştir.

5) 5-iyodo-2,4-dimetoksipirimidin sırasıyla % 58 ve % 52 verimle 5-(asetoksiciva)-2,4-dimetoksipirimidin ve 5,5'-civabis(2,4-dimetoksipirimidin)'den

sentezlenmiştir; ayrıca 5-iyodo-2,4-dimetokspirimidin asit ile hidrolizi %69 verimle 5-iyodourasil vermiştir.

6) 6-iyodo-2,3-difenil-5-metoksibenzofuran %70 verimle 6-(asetoksiciva) -2,3-difenil-5-metoksibenzofuran ve 6,6'-civabis(2,3-difenil-5-metoksibenzofuran)'dan sentezlenmiştir.

7) İyodobenzen %59 verimle (klorciva)benzen' den ve 8-iyodokafein %65 verimle 8-(klorciva)kafein'den sentezlenmiştir.

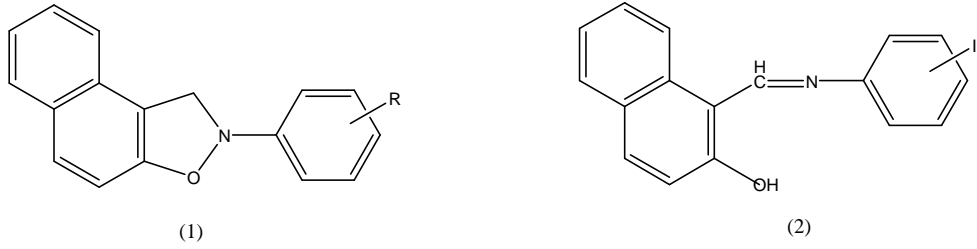
Ayrıca iki simetrik organociva kullanılarak, siyanür iyodürün (ICN) sıcak etanoldeki çözeltisi ile aşağıdaki bileşikler sentezlenmiştir (Skulski L., 1990-2000).

8) 8-iyodokafein % 90 verimle 8,8'-civabis(kafein)'den sentezlenmiştir.

9) İyodobenzen % 72 verimle difenilciva'dan sentezlenmiştir (Skulski L., 1990-2000).

4. AMAÇ

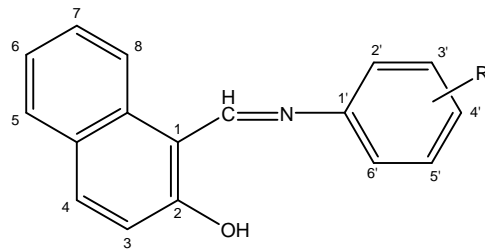
Bu çalışma, giriş kısmında da belirtildiği gibi aromatik iyotlama reaksiyonları, iyotun reaktivitesinin çok az olmasından dolayı oksitleyici koşullarda, Lewis asitleri katalizörlüğünde gerçekleştirilmektedir. Daha önce yaptığımız halka kapanması çalışmasında DMSO-çözücü olarak kullanılmış ve I₂ katalizörlüğünde halka kapanması gerçekleştirilmek istenmiştir (1). Ancak halkalaşmanın oluşmadığı, iyotun Schiff bazındaki fenil halkasına süstitüe olduğu (2), yapılan spektroskopik analizler ve kimyasal analiz sonucunda anlaşılmıştır (D. Özöğüt, 1998).



Naftolik Schiff bazları (5-7) DMSO-H⁺ katalizörlüğünde I₂ ile 100°C de refluks edilerek reaksiyondaki iyotun Naftolik Schiff bazındaki fenil halkasına süstitüe olduğu anlaşılmıştır. (Karakoç N. 2002)

Çalışmamızda Naftolik Schiff bazlarını (4-7) doğal zeolit olan klinoptilolit katalizörlüğünde elektrofilik aromatik iyotlama reaksiyonları gerçekleştirilerek verim ve stereoseçicilik karşılaştırılması amaçlanmıştır, ayrıca DMSO-H⁺ katalizörlüğünde iyotlama reaksiyonu ile sentezlenen iyot süstitüe ürünleri (8-13) ile yapılarının benzerliğini karşılaştırılmak istedik.

Önce 2-hidroksi-1-naftaldehit Schiff bazlarını (4-7) iyotlama reaksiyonları için sentezledik.



(4)- R=H

(5)- R=2'-OCH₃

(6)- R=3'-OCH₃

(7)- R=4'-OCH₃

5.DENEYSEL BÖLÜM

5.1. Kullanılan Çözücüler ve Kimyasallar

Deneysel çalışmada: Metanol, etilalkol, aseton, hekzan, toluen ve DMSO çözücü olarak kullanılmıştır.

5.2.Maddelerin Fiziksel Verilerinin Saptanması

UV spektrumları, Unicam UV2-100 / Visible Spektrometer ve 150-20 Hitachi Spectrometer (Osmangazi Üniversitesi, Fen Edebiyat Fakültesi Kimya Bölümü) cihazları ile alınmıştır.

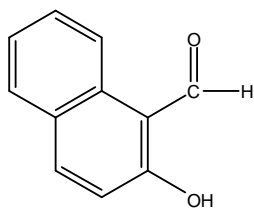
^1H ve ^{13}C -NMR spektrumları, Bruker AVANCE-DRX-400 NMR (Tübitak – ATAL) cihazı ile alınmıştır.

Kütle spektrumları (LS/MS-APCI), Agilent 1100 MSD (Tübitak, Ankara) cihazı ile alınmıştır.

Elementel analizleri, LECO CHNS 932 Machine' de alınmıştır.

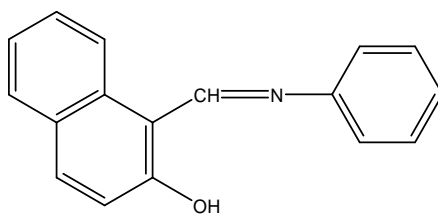
Perkin Emler Spectrometer, 100 FT IR Spectrometer (Osmangazi Üniversitesi, Mühendislik-Mimarlık Fakültesi), IR spektrumları, Mattson 1000 FTR Spectrometer (Osmangazi Üniversitesi, Fen Edebiyat Fakültesi Kimya Bölümü), Bruker FT-IR Tensor 27 (Osmangazi Üniversitesi, Fen Edebiyat Fakültesi Kimya Bölümü) cihazları ile alınmıştır.

İnce tabaka kromatografisi için Fluka Silica-gel/ TLC-cards, preparatif ince tabaka kromatografisi için Merck Kieselgel (60 GF₂₅₄) ayırmalar için plaka kalınlığı 1mm kullanılmıştır.



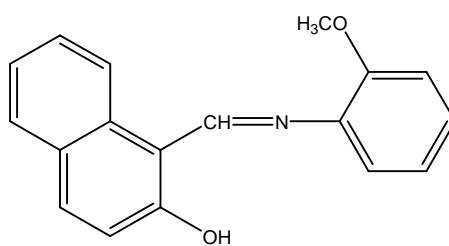
(3)

2-hidroksi-1-naftaldehit



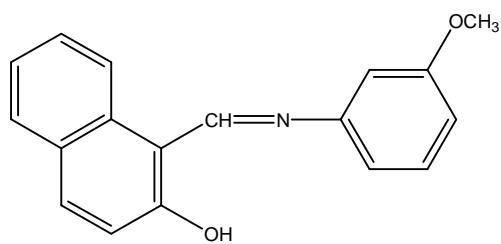
(4)

1-((fenilimino)metil)naftalen-2-ol



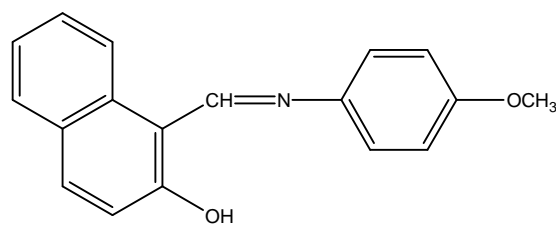
(5)

1-((2'-metoksifenilimino)metil)naftalen-2-ol



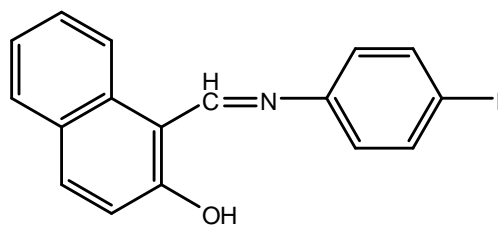
(6)

1-((3'-metoksifenilimino)metil)naftalen-2-ol



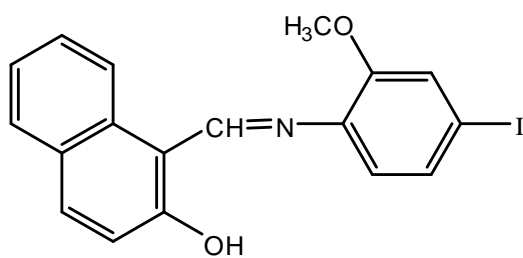
(7)

1-((4'-metoksifenilimino)metil)naftalen-2-ol



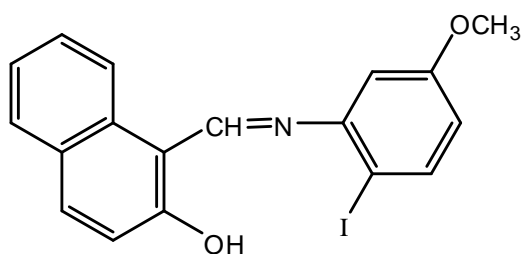
(8)

1-((4'-iyodofenilimino)metil)naftalen-2-ol



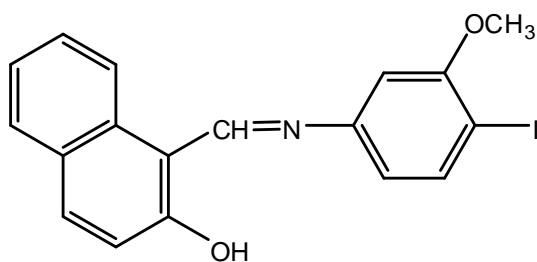
(9)

1-((4'-iyodo-2'-metoksifenilimino)metil)naftalen2-ol



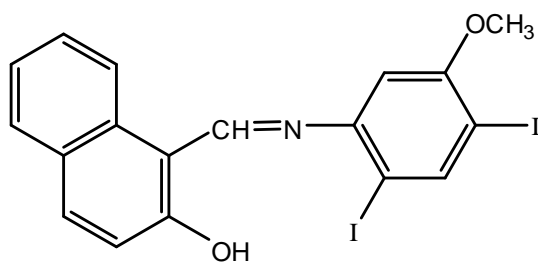
(10)

1-((2'-iyodo-5'-metoksifenilimino)metil)naftalen-2-ol



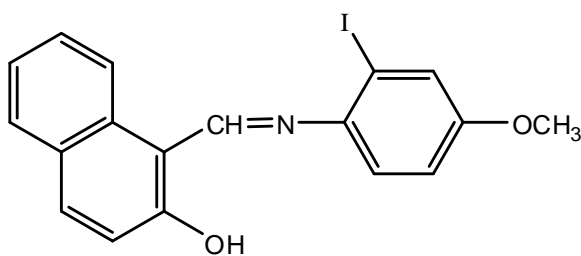
(11)

1-((4'-iyodo-3'-metoksifenilimino)metil)naftalen-2-ol



(12)

1-(2',4'-diiyodo-5'-metoksifenilimino)metilnaftalen-2-ol



(13)

1-((2'-iyodo-4'-metoksifenilimino)metil)naftalen-2-ol

6. DENEYSEL ÇALIŞMA

6.1. Schiff Bazlarının Hazırlanması

6.1.1. 1-((fenilimino)metil)naftalen-2-ol'ün (4) sentezi

1-((Fenilimino)metil)naftalen-2-ol (4) Sawich ve çalışma arkadaşlarının (1956) yöntemine göre 2-hidroksi-1-naftaldehit, anilin ve $-OCH_3$ süstiüte anilinlerin reaksiyonundan sentezlendi.

2-Hidroksi-1-naftaldehit (3)'in (3.44 g, 0.02 mol) etanoldeki (30 ml) çözeltisine anilinin (1.86 g, 0.02 mol) etanoldeki (10 ml) çözeltisi bir saatte yavaş yavaş ilave edildi. İlave sonunda sarı renkli kristaller elde edildi. Sarı renkli kristaller etanolde çözülüp tekrar kristallendirildi.

Verim : 4,34 g (% 81.88)

Erime Noktası : 102 °C

Kütle Spektrumu, M⁺ : 248.1 (Şekil 6.1)

IR Spektrumu (KBr), ν_{max} : 3060 (H-bağlı-OH), 1625 (-C=N), 1510, 1436 (Aromatik yapı), 1315 (C-O), 805 (orto disüstitüsyon), 740 ve 680 (mono süstitüsyon) cm^{-1} (Şekil 6.3)

UV spektrumu (Metanol) λ_{max} : 233.2 (0.904), 315.2 (0.272), 342.4 (0.182), 356.4 (0.193), 436.0 (0.337), 454.0(0.324) nm (Şekil 6.2)

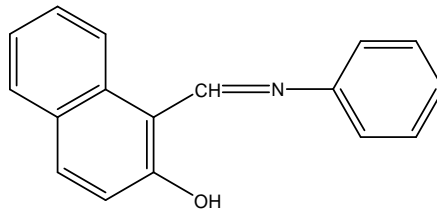
H⁺, λ_{max} : 225.2 (0.817), 316.8 (0.171), 356.8 (0.127), 436.0 (0.065), 449.6 (0.059) nm

OH, λ_{\max} : 232.8 (0.853), 315.2 (0,253), 342.0 (0.160), 355.6 (0.169), 436.0 (0.290), 453,6 (0.290) nm.

$^1\text{H-NMR}$ Spektrumu (CDCl_3),(ppm): 6,94 (1H, d, J=8 Hz, 3-H), 7,55 (1H, d, J=8 Hz, 4-H), 7,64 (1H, d, J=8 Hz, 5-H), 7,34-7,32-7,30 (1H, t, J=8 Hz, 6-H), 7,39-7,37-7,35 (1H, t, J=8 Hz, 7-H), 7,92 (1H, d, J=8 Hz, 8-H), 7,31 (1H, d, J=8 Hz, 8-H), 7,31 (1H, d, J=8 Hz, 2'-H), 7,15-7,23 (4H, mult, 4'-H), 7,15-7,23 (4H, mult, 5'-H), 7,15-7,23 (4H, mult, 6'-H), 9,15 (1H, s, 6'-H), 9,15 (1H, s, -CH=N-), 15,36 (1H, yayvan s, -OH) (Şekil 6.4)

$^{13}\text{C-NMR}$ Spektrumu (CDCl_3), ppm : 108.663 (1-C), 118.756 (8-C), 120.129 (2'-C), 122.530 (3-C), 123.498 (6-C), 126.470 (4'-C), 127.177 (4a-C), 128.076 (7-C'), 129.351 (5-C), 129.663 (3'-C), 133.251 (8a-C), 136.896 (4-C), 144.746 (1'-C) 154.130 (CH=N), 171.164 (2-C) (Şekil 6.6)

Yukarıdaki spektroskopik verilerden elde edilen maddenin 1-((fenilimino)metil)naftalen-2-ol (4) olduğu anlaşıldı.



(4)

6.1.2. 1-((2'-metoksifenilimino)metil)naftalen-2-ol' ün (5) Sentezi

2-Hidroksi-1-naftaldehit (3)'in (3.44 g, 0.02 mol) etanoldeki (30 ml) çözeltisine 2-metoksi anilinin (2.22 g, 0.02 mol) etanoldeki (10 ml) çözeltisi bir saatte yavaş yavaş ilave edildi. İlave sonunda sarı renkli kristaller elde edildi. Sarı renkli kristaller etanolde çözülüp tekrar kristallendirildi. Etanolden sarı renkli kristaller elde edildi.

Verim: 9.5 gr (%80.5)

Erime Noktası: 115 °C

IR Spektrumu (KBr), ν_{\max} : 3600 (H-bağlı-OH), 1625 (-C=N), 1568, 1489 (aromatik yapı), 1310, 1194 (C-O), 795 (orto disüstitüsyon) cm^{-1} (Şekil 6.8)

UV Spektrumu (Etanol) λ_{\max} (ϵ): 320.0 (0.424), 348.0 (0.360), 450.0 (0.894), 470.0 (0.888) nm (Şekil 6.7)

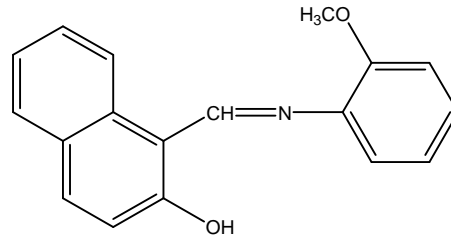
H⁺, λ_{\max} : 275.0 (0.224), 317.0 (0.344), 357.0 (0.263) nm.

OH⁻, λ_{\max} : 256.0 (0.520), 267.0 (0.312), 317.0 (0.225), 345.0 (0.179), 445.0 (0.538), 466.0 (0.524) nm.

¹H-NMR Spektrumu (CDCl₃), δ (ppm): 4.08 (3H, s, -OCH₃), 7.06 (1H, d, J=9 Hz, 3'-H), 6.95-6.93-6.91 (1H, t, J=8 Hz, 4'-H), 7.11-7.09-7.07 (1H, t, J=7 Hz, 6-H), 7.16-7.15-7.13 (1H, t, J=8 Hz, 7-H), 7.16 (1H, t, J=7 Hz, 5'-H), 7.21 (1H, d, J=8 Hz, 3-H), 7.49 (1H, d, J=8 Hz, 8-H), 7.53 (1H,d, J=8 Hz, 6'-H), 7.58 (1H, d, J=8 Hz, 5-H), 7.84 (1H, d, J=8 Hz, 4-H), 9.25 (1H,s, -CH=N), 15.70 (1H, s, -OH) (Şekil 6.9)

¹³C-NMR Spektrumu (CDCl₃), δ (ppm): 56.377 (-OCH₃), 108.704 (1-C), 112.084 (3'-C), 117.020 (3-C), 118.735 (5'-C), 121.537 (6'-C), 123.726 (6-C), 125.342 (8-C),127.056 (4a-C), 127.119 (5-C), 128.557 (4'-C), 129.772 (4-C), 131.150 (8a-C), 134.217 (1'-C), 138.632 (7-C), 149.358 (-CH=N), 151.233 (2-C), 178.247 (2'-C) (Şekil 6.11)

Yukarıdaki spektroskopik verilerden elde edilen 1-((2'-metoksifenilimino)metil)naftalen-2-ol (5) olduğu anlaşıldı.



(5)

6.1.3. 1-((3'-metoksifenilimino)metil)naftalen-2-ol ün (6) Sentezi

2-Hidroksi-1-naftaldehit (3)'in (3.44 g, 0.02 mol) etanoldeki (30 ml) çözeltisine 3-metoksi anilin (2.22 g, 0.02 mol) etanoldeki (10 ml) çözeltisi bir saatte yavaş yavaş ilave edildi. İlave sonunda sarı renkli kristaller elde edildi. Sarı renkli kristaller etanolde çözülüp tekrar kristallendirildi. Etanolden sarı renkli kristaller elde edildi.

Verim: 10 gr (%84.74)

Erime Noktası: 150 °C

IR Spektrumu (KBr), ν_{\max} : 1625 (-CH=N-), 1590-1500-1410 (aromatik yapı), 1320-1180 (C-O), 750-730-690 (**meta**-süstitüsyon) cm^{-1} (Şekil 6.13)

UV Spektrumu (Metanol) λ_{\max} (ϵ): 315.0 (0.580), 360.0 (0.448), 438.0 (0.773), 457.0 (0.737) nm (Şekil 6.12)

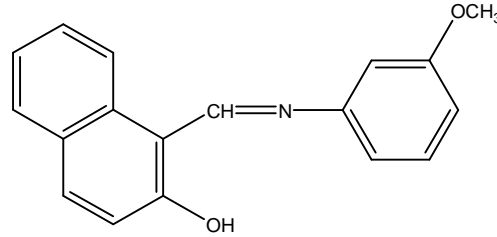
H⁺, λ_{\max} (ϵ): 248.0 (0.336), 316.0 (0.264), 357.0 (0.204) nm.

OH⁻, λ_{\max} (ϵ): 259.0 (0.312), 313.0 (0.176), 427.0 (0.178) nm.

¹H-NMR Spektrumu (CDCl₃), δ(ppm): 3.68 (3H, s, -OCH₃), 6.66 (1H, d, J=8 Hz, 6'-H), 6.71 (1H, s, 2'-H), 6.77 (1H, d, J=7 Hz, 4'-H), 6.89 (1H, d, J=9 Hz, 3-H), 7.14 (1H, t, J=7 Hz, 5'-H), 7.19 (1H, t, J=8 Hz, 6-H), 7.33 (1H, t, J=7 Hz, 7-H), 7.51 (1H, d, J=9 Hz, 8-H), 7.59 (1H, d, J=7 Hz, 5-H), 7.86 (1H, d, J=8 Hz, 4-H), 9.04 (1H, s, -CH=N), 15.34 (1H, s, -OH) (Şekil 6.14)

¹³C-NMR Spektrumu (CDCl₃), δ(ppm): 55.859 (-OCH₃), 106.569 (2'-C), 109.143 (1-C), 112.449 (4'-C), 112.634 (6'-C), 119.254 (3-C), 123.950 (6-C), 127.621 (8a-C), 128.512 (8-C), 129.763 (7-C), 130.854 (5-C), 133.722 (1'-C), 137.364 (5'-C), 146.398 (2-C), 154.417 (4-C), 161.126 (-CH=N), 171.813 (3'-C) (Şekil 6.16)

Yukarıdaki spektroskopik verilerden elde edilen maddenin 1-((3'-metoksifenilimino)metil)naftalen-2-ol (6) olduğu anlaşıldı.



(6)

6.1.4. 1-((4'-metoksifenilimino)metil)naftalen-2-ol ün (7) Sentezi

2-Hidroksi-1-naftaldehit (3)'in (3.44 g, 0.02 mol) etanoldeki (30 ml) çözeltisine 4-metoksi anilin (2.22 g, 0.02 mol) etanoldeki (10 ml) çözeltisi bir saatte yavaş yavaş ilave edildi. İlave sonunda sarı renkli kristaller elde edildi. Sarı renkli kristaller etanolde çözülüp tekrar kristallendirildi. Etanolde sarı renkli kristaller elde edildi.

Verim: 10.2 gr (%86.4)

Erime Noktası: 181 °C

IR Spektrumu (KBr), ν_{\max} : 3405 (H-bağlı-OH), 1630 (-C=N), 1600-1500 (aromatik yapı), 1300-1150 (C-O), 1070-800-750 (1,4 disübstitüsyon) cm^{-1} (Şekil 6.18)

UV Spektrumu (Metanol) λ_{\max} (ϵ): 323.0 (0.500), 338.0 (0.469), 358.0 (0.440), 460.0 (0.616) nm (Şekil 6.17)

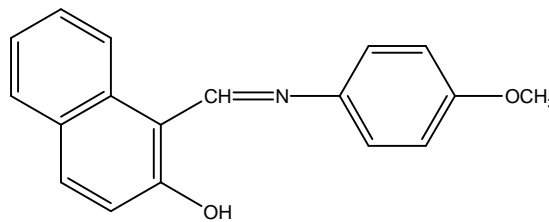
H⁺, λ_{\max} (ϵ): 248.0 (0.568), 323.0 (0.256), 360.0 (0.336), 383.0 (0.295), 424.0 (0.470) nm.

OH⁻, λ_{\max} (ϵ): 259.0 (0.412), 322.0 (0.272), 436.0 (0.320) nm.

¹H-NMR Spektrumu (CDCl₃), δ (ppm): 3.88 (1H, s, -OCH₃), 6.85 (2H, d, J=9 Hz, 3'-H), 6.98 (1H, d, J=9 Hz, 3-H), 7.19 (2H, d, J=8 Hz, 2'-H), 7.20 (1H, t, J=6.4 Hz, 6-H), 7.38 (1H, t, J=7 Hz, 7-H), 7.58 (1H, d, J=8 Hz, 8-H), 7.65 (1H, d, J=8 Hz, 5-H), 7.95 (1H, d, J=8 Hz, 4-H), 9.33 (1H, s, -CH=N), 15.66 (1H, s, -OH) (Şekil 6.19)

¹³C-NMR Spektrumu (CDCl₃), δ (ppm): 55.997 (-OCH₃), 115.292 (3'-C' ları), 119.317 (3-C), 122.006 (2'-C' ları), 122.477 (1-C), 123.790 (6-C), 127.754 (4a-C), 128.314 (5-C), 129.722 (4-C), 133.587 (8a-C), 1136.378 (7-C), 139.049 (1'-C), 154.202 (-CH=N), 158.978 (2-C) (Şekil 6.21)

Yukarıdaki spektroskopik verilerden elde edilen maddenin 1-((4'-metoksifenilimino)metil)naftalen-2-ol (7) olduğu anlaşıldı.



(7)

6.2. Schiff Bazlarının Klinoptilolit Katalizörlüğünde İyot İle Reaksiyonu

6.2.1. 1-((Fenilimino)metil)naftalen-2-ol'ün (4) Klinoptilolit Zeoliti Katalizörlüğünde I₂ İle Reaksiyonu

1-((Fenilimino)metil)naftalen-2-ol (4) (1.235 g, 5mmol) iyot (0.635 g, 5mmol) kuru toluen içersinde (150 ml) 10 g klinoptilolit zeoliti katalizörlüğünde 12 saat süreyle refluks edildi. Düzenli aralıklarla İTK (SiO₂/Toluen) kontrolü yapılarak Schiff Bazının tamamının reaksiyona girip girmediği kontrol edildi. Reaksiyon sonunda elde edilen süzüntü %10'luk Na₂S₂O₃ çözeltisi ile yıkandıktan sonra organik faz Na₂SO₄ ile kurutuldu. Organik fazın vakumda uçurulmasından sonra ham ürün preparatif İTK (SiO₂ / Toluen) ile saflaştırıldı. R_f= 0.24 olan ürün etil alkolden kristallendirildi.

Verim : 0.5262 g (%28.20)

Erime Noktası : 90°C

Elementel Analiz : Hesaplanan : %C 54.71, %H 3.24, %N 3.75

Gözlenen : %C 54.16, %H 4.35, %N 3.23

Kütle Spektrumu : M⁺ (374.0, %100), 246.1 (M-HI, %41.6)⁺, 229.9 (M-HI+H₂O, %31.6)⁺ (Şekil 6.22)

IR Spektrumu : (KBr), ν_{max} : 3448 (-H bağlı -OH), 1612 (-CH=N), 1550-1474 (aromatik yapı), 817 (orto disüstitüsyon), 747 (monosüstitüsyon) cm⁻¹ (Şekil 6.24)

UV Spektrumu : (Etanol), λ_{max} (log ε) : 284.4 (0.412), 317.2 (0.720), 358.4 (0.545) nm (Şekil 6.23)

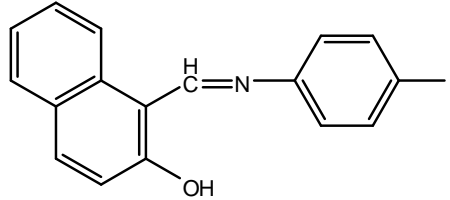
H⁺, λ_{max} (log ε) : 285.0 (0.415), 318.0 (0.718), 358.5 (0.480) nm

OH⁻, λ_{max} (log ε) : 287.0 (0.810), 315.0 (0.520), 395.0 (0.780) nm

¹³C-NMR Spektrumu : (CDCl₃), δ (ppm) : 90.78 (4'-C, iyot sübtütie), 109.03 (1-C), 118.95 (3-C), 121.57 (6-C), 122.38 (6'-C ve 2'-C), 123.75 (8-C), 127.57 (4a-C), 128.20 (7-C), 129.46 (5-C), 133.03 (8a-C), 136.72 (4-C), 138.71 (3'-C ve 5'-C), 145.75 (1'-C), 155.80 (CH=N), 168.86 (2-C) (Şekil 6.27)

¹H-NMR Spektrumu : (CDCl₃), δ (ppm) : 7.11 (2H, d, $J_{2',3'}=8.0\text{Hz}$, 2'-H; 2H, d, $J_{5',6'}=8.0\text{Hz}$, 6'-H), 7.12 (1H,d, $J_{3,4}=6.0\text{Hz}$, 3-H), 7.36 (1H, t, $J_{5,6}= J_{6,7}= 8.0\text{Hz}$, 6-H), 7.53 (1H, dxt, $J_{6,7}= J_{7,8}\approx 8.0\text{Hz}$, $J_{5,7}= 2.0\text{Hz}$, 7-H), 7.73 (1H, d, $J_{7,8}=8.0\text{Hz}$, 8-H), 7.76 (2H, d, $J_{2',3'}= 8.0\text{Hz}$, 3'-H; 2H, d, $J_{5',6'}= 8.0\text{Hz}$, 5'-H), 7.82 (1H, d, $J_{5,6} \approx 9.0\text{Hz}$, 5-H), 8.10 (1H, d, $J_{3,4}\approx 8.0\text{Hz}$, 4-H), 9.35 (1H, s, CH=N), 15.20 (1H, s, -OH) (Şekil 6.25)

Yukarıdaki spektroskopik verilerden elde edilen maddenin 1-((4'-iyodofenilimino)metil)naftalen-2-ol (8) olduğu anlaşıldı.



(8)

6.2.2. 1-((2'-Metoksifenilimino)metil)naftalen-2-ol'ün (5) Klinoptilolit Zeoliti Katalizörlüğünde I₂ İle Reaksiyonu

1-((2'-Metoksifenilimino)metil)naftalen-2-ol (5) (1.385 g, 5mmol) iyot (0.635 g, 5mmol) kuru toluen içersinde (150 ml) 10 g klinoptilolit zeoliti katalizörlüğünde 12 saat süreyle refluks edildi. Düzenli aralıklarla İTK (SiO₂/Toluen) kontrolü yapılarak

Schiff Bazının tamamının reaksiyona girip girmediği kontrol edildi. Reaksiyon sonunda elde edilen süzüntü %10'luk $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$ çözeltisi ile yıkandıktan sonra organik faz Na_2SO_4 ile kurutuldu. Organik fazın vakumda uçurulmasından sonra ham ürün preparatif İTK (SiO_2 / Toluen) ile saflaştırıldı. $R_f = 0.08$ olan ürün etil alkolden sarı renkli kristaller verdi.

Verim : 0.5131g (%25.4)

Erime Noktası : 182 °C

Elementel Analiz : $\text{C}_{18}\text{H}_{14}\text{NO}_2\text{I}$

Hesaplanan : %C 53.62 ; %H 3.50 ; %N 3.47

Gözlenen : %C 53.65 ; %H 2.53 ; %N 3.52

Kütle Spektrumu, M^+ : 404.0 (M^+), 390.0 ($M^+ - O$), 278.1 ($M^+ - I$) (Şekil 6.28)

IR Spektrumu : ν_{max} : 3050 (H bağlı -OH), 1620 (C=N), 1585-1455 (Aromatik yapı), 830 (orto disübstitüsyon), 755 (Aromatik sübstitüsyon) cm^{-1} (Şekil 6.30)

UV Spektrumu (Metanol) λ_{max} (log ϵ): 267.0 (0.235), 242.0 (0.173) nm (Şekil 6.29)

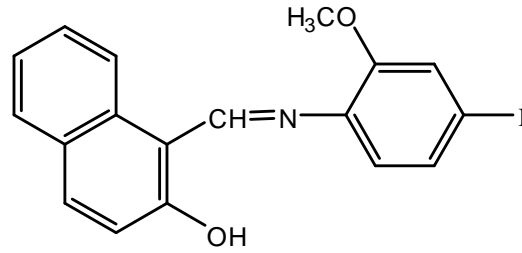
H^+ , λ_{max} : 267.0 (0.258), 242.0 (0.211) nm

OH^- , λ_{max} : 267.0 (0.298), 242.0 (0.248) nm

^{13}C -NMR Spektrumu : (CDCl_3), $\delta(\text{ppm})$: 56.35 (- OCH_3), 89.36 (4'-C, iyot sübstitüe), 108.49 (1-C), 117.86 (3-C), 118.12 (3'-C), 120.52 (6-C), 123.06 (6'-C), 123.95 (8-C), 126.40 (4a-C), 127.85 (7-C), 129.06 (5-C), 129.85 (5'-C), 131.45 (8a-C), 133.27 (1'-C), 137.66 (4-C), 150.01 (CH=N), 151.08 (2'-C), 175.86 (2-C) (Şekil 6.33)

¹H-NMR Spektrumu : (CDCl₃), δ(ppm) : 3.96 (3H, s, -OCH₃), 7.05 (1H, J_{5',6'}=10.0 Hz, 6'-H), 7.21 (1H, d, J_{3,4}=8.0 Hz, 3-H), 7.28 (1H, s, 3'-H), 7.31 (1H, t, J_{5,6}= J_{6,7}= 8.0 Hz, 6-H), 7.40 (1H, d, J_{5',6'}= 10.0 Hz, 5'-H), 7.51 (1H, t, J_{6,7}= J_{7,8}= 5.0 Hz, 7-H), 7.65 (1H, d, J_{7,8}= 9.0 Hz, 8-H), 7.74 (1H, d, J_{5,6}= 9.0 Hz, 5-H), 8.02 (1H, d, J_{3,4}= 8.0 Hz, 4-H), 9.20 (1H, s, CH=N), 14.12 (1H, s, -OH) (Şekil 6.31)

Yukarıdaki spektroskopik verilerden elde edilen maddenin 1-((4'-iyodo-2'-metoksifenilimino)metil)naftalen-2-ol (9) olduğu anlaşıldı.



(9)

6.2.3. 1-((3'-Metoksifenilimino)metil)naftalen-2-ol'ün (6) Klinoptilolit Zeoliti Katalizörlüğünde I₂ İle Reaksiyonu

1-((2'-Metoksifenilimino)metil)naftalen-2-ol (6) (1.385 g, 5mmol) iyot (0.635 g, 5mmol) kuru toluen içerisinde (150 ml) 10 g klinoptilolit zeoliti katalizörlüğünde 12 saat süreyle refluks edildi. Düzenli aralıklarla İTK (SiO₂/Toluen) kontrolü yapılarak Schiff Bazının tamamının reaksiyona girip girmediği kontrol edildi. Reaksiyon sonunda elde edilen süzüntü %10'luk Na₂S₂O₃ çözeltisi ile yıkandıktan sonra organik faz

Na_2SO_4 ile kurutuldu. Organik fazın vakumda uçurulmasından sonra ham ürünleri preparatif İTK (SiO_2 / Toluen) ($R_f = 0.15$, $R_f = 0.33$, $R_f = 0.43$) ile saflaştırıldı.

a. Ham ürün ince tabaka kromatografisi (SiO_2 /Toluen) ile saflaştırıldı. ($R_f = 0.15$) etil alkolden sarı renkli kristaller verdi.

Verim : 0,3070g (%15.2)

Erime Noktası : 118°C

Elementel Analiz : Hesaplanan : %C 53.61, %H 3.50, %N 3.47

Gözlenen : %C 53.69, %H 2.65, %N 3.44

Kütle Spektrumu : 404.0 (M^+), 387.0 ($M^+ - O$), 278.1 ($M^+ - I$) (Şekil 6.34)

IR Spektrumu : ν_{max} : 2955 (H bağlı –OH), 1650 (C=N), 1590-1470 (Aromatik yapı), 845 (1,3 disüstitüsyon), 740 (Aromatik süstitüsyon) cm^{-1} (Şekil 6.36)

UV Spektrumu : (Metanol), λ_{max} ($\log \epsilon$) : 262.0 (0.184), 248.0 (0.175), 443.0 (-0.02) nm (Şekil 6.35)

H^+ , λ_{max} ($\log \epsilon$) : 269.0 (0.264), 247.0 (0.227) nm

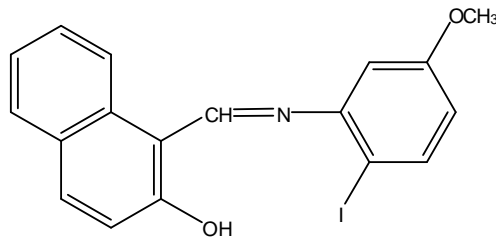
OH^- , λ_{max} ($\log \epsilon$) : 241.0 (0.320), 232.0 (0.295) nm

^{13}C -NMR Spektrumu : (CDCl_3), δ (ppm) : 56.49 (-OCH₃), 82.73 (2'-C, iyot süstütie), 104.26 (6'-C), 108.84 (1-C), 113.16 (4'-C), 118.97 (3-C), 121.91 (6-C), 123.73 (8-C), 127.36 (4a-C), 128.19 (7-C), 129.70 (5-C), 133.04 (8a-C), 136.94 (4-C), 139.91 (3'-C), 147.01 (5'-C), 154.86 (CH=N), 158.94 (2-C), 169.82 (1'-C) (Şekil 6.39)

^1H -NMR Spektrumu : (CDCl_3), δ (ppm) : 3.86 (3H, s, -OCH₃), 6.68 (1H, d, $J_{3',4'} = 8.0\text{Hz}$, 4'-H), 6.69 (1H,s, 6'-H), 7.02 (1H, d, $J_{3,4} = 6.0\text{Hz}$, 3-H), 7.27 (1H, t, $J_{5,6} =$

$J_{6,7} = 8.0\text{Hz}$, 6-H), 7.45 (1H, t, $J_{6,7} = J_{7,8} = 8.0\text{Hz}$, 7-H), 7.65 (1H, d, $J_{3',4'} = 8.0\text{Hz}$, 3'-H) 7.72 (1H, d, $J_{7,8} = 8.0\text{Hz}$, 8-H), 7.74 (1H, $J_{5,6} = 8.0$, 5-H), 8.01 (1H, d, $J_{3,4} = 9.0\text{Hz}$, 4-H), 9.24 (1H, s, CH=N), 15.20 (1H, yayvan s, -OH) (Şekil 6.37)

Yukarıdaki spektroskopik verilerden elde edilen maddenin 1-(6'-iyodo-3'-metoksifenilimino)metil)naftalen-2-ol (10) olduğu anlaşıldı.



(10)

b. Ham ürün ince tabaka kromatografisi ($\text{SiO}_2/\text{Toluen}$) ile saflaştırıldı. ($R_f = 0.33$) etil alkolden sarı renkli kristaller verdi.

Verim : 0.3959g (%19.6)

Erime Noktası : 167°C

Elementel Analiz : Hesaplanan : %C 53.61, %H 3.50, %N 3.47
Gözlenen : %C 53.69, %H 2.65, %N 3.44

Kütle Spektrumu : 404.0 (M^+), 278.1 ($\text{M}^+ - \text{I}$) (Şekil 6.41)

IR Spektrumu : ν_{\max} : 2970 (H bağı -OH), 1635 (C=N), 1575-1455 (Aromatik yapı), 815 (1,3 disüstitüsyon), 740 (Aromatik süstitüsyon) cm^{-1} (Şekil 6.43)

UV Spektrumu : (Metanol), λ_{\max} (**log ϵ**) : 266.0 (0.324), 249.0 (0.294) nm (Şekil 6.42)

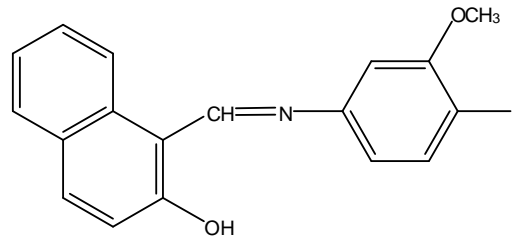
H⁺, λ_{\max} (log ϵ**) :** 264.0 (0.278), 249.0 (0.263) nm

OH⁻, λ_{\max} (log ϵ**) :** 290.0 (1.00), 400.0 (0.612) nm

¹³C-NMR Spektrumu : (CDCl₃), δ (ppm) : 55.75 (-OCH₃), 83.85 (4'-C, **iyot süstitütie**), 105.33 (2'-C), 109.06 (1-C), 113.63 (6'-C), 119.22 (3-C), 120.65 (6-C), 123.86 (8-C), 127.75 (4a-C), 128.25 (7-C), 129.47 (5-C), 132.97 (8a-C), 136.60 (4-C), 139.86 (5'-C), 149.0 (1'-C), 157.54 (CH=N), 161.00 (2-C), 167.00 (3'-C) (Şekil 6.46)

¹H-NMR Spektrumu : (CDCl₃), δ (ppm) : 3.88 (3H, s, -OCH₃), 6.69 (1H, d, $J_{5',6'}= 8.0\text{Hz}$, 6'-H), 7.00 (1H, s, 2'-H), 7.42 (1H, d, $J_{3,4}= 8.0\text{Hz}$, 3-H), 7.44 (1H, t, $J_{5,6}= J_{6,7}= 7.0\text{Hz}$, 6-H), 7.61 (1H, t, $J_{6,7}= J_{7,8}= 7.0\text{Hz}$, 7-H), 7.80 (1H, d, $J_{5',6'}= 8.0\text{Hz}$, 5'-H), 7.83 (1H, d, $J_{7,8}= 8.0\text{Hz}$, 8-H), 7.92 (1H, d, $J_{5,6}= 8.0\text{Hz}$, 5-H), 8.19 (1H, d, $J_{3,4}= 8.0\text{Hz}$, 4-H), 9.40 (1H, s, CH=N), 14.785 (1H, yayvan s, -OH) (Şekil 6.44)

Yukarıdaki spektroskopik verilerden elde edilen maddenin 1-(4'-iyodo-3'-metoksifenilimino)metil)naftalen-2-ol (11) olduğu anlaşıldı.



(11)

c. Ham ürün ince tabaka kromatografisi ($\text{SiO}_2/\text{Toluen}$) ile saflaştırıldı. ($R_f = 0.43$) etil alkolden sarı renkli kristaller verdi.

Verim : 0.6692g (%25.3)

Erime Noktası : 73°C

Elementel Analiz : Hesaplanan : %C 40.85, %H 2.47, %N 2.65
Gözlenen : %C 41.28, %H 2.68, %N 2.54

Kütle Spektrumu : 529.9 (M^+), 404.0 ($M^+ - I$), 278.1 ($M^+ - I_2$) (Şekil 6.49)

IR Spektrumu : ν_{\max} : 2985 (H bağlı –OH), 1625 (C=N), 1590-1470 (Aromatik yapı), 860 (1,3 disübstitüsyon), 740 (Aromatik sübstitüsyon) cm^{-1} (Şekil 6.51)

UV Spektrumu : (Metanol), λ_{\max} ($\log \epsilon$) : 267.0 (0.221), 247.0 (0.183) nm (Şekil 6.50)

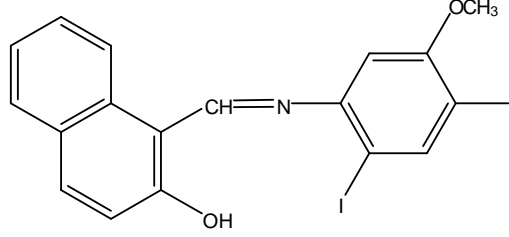
H⁺, λ_{\max} ($\log \epsilon$) : 266.0 (0.231), 249.0 (0.208) nm

OH⁻, λ_{\max} ($\log \epsilon$) : 241.0 (0.347), 235.0 (0.328) nm

¹³C-NMR Spektrumu : (CDCl_3), δ (ppm) : 56.65 (-OCH₃), 84.18 (6'-C, iyot sübstitüe), 85.30 (4'-C, iyot sübstitüe), 102.88 (2'-C), 108.65 (1-C), 119.53 (3-C), 120.35 (6-C), 123.47 (8-C), 127.71 (4a-C), 127.75 (7-C), 129.08 (5-C), 132.17 (8a-C), 136.08 (4-C), 147.06 (5'-C) 151.15 (2-C), 157.65 (CH=N), 160.06 (3'-C), 165.49 (1'-C) (Şekil 6.54)

¹H-NMR Spektrumu : (CDCl_3), δ (ppm) : 4.01 (3H, s, -OCH₃), 6.64 (1H, s, 2'-H), 7.15 (1H, d, $J_{3,4} \approx 9.0\text{Hz}$, 3-H), 7.33 (1H, t, $J_{5,6} = J_{6,7} = 8.0\text{Hz}$, 6-H), 7.50 (1H, t, $J_{6,7} = J_{7,8} = 8.0\text{Hz}$, 7-H), 7.73 (1H, d, $J_{7,8} = 8.0\text{Hz}$, 8-H), 7.83 (1H, d, $J_{5,6} = 9.0\text{Hz}$, 5-H), 8.11 (1H, d, $J_{3,4} = 9.0\text{Hz}$, 4-H), 8.18 (1H, s, 5'-H), 9.30 (1H, s, CH=N), 14.72 (1H, s, -OH) (Şekil 6.52)

Yukarıdaki spektroskopik verilerden elde edilen maddenin 1-(4',6'-diiodo-3'-metoksifenilimino)metilnaftalen-2-ol (12) olduğu anlaşıldı.



(12)

6.2.4. 1-((4'-Metoksifenilimino)metil)naftalen-2-ol' ün (13) Klinoptilolit Zeoliti Katalizörlüğünde I₂ İle Reaksiyonu

1-((2'-Metoksifenilimino)metil)naftalen-2-ol (5) (1.385 g, 5mmol) iyot (0.635 g, 5mmol) kuru toluen içerisinde (150 ml) 10 g klinoptilolit zeoliti katalizörlüğünde 12 saat süreyle refluks edildi. Düzenli aralıklarla İTK (SiO₂/Toluen) kontrolü yapılarak Schiff Bazının tamamının reaksiyona girip girmediği kontrol edildi. Reaksiyon sonunda elde edilen süzüntü %10'luk Na₂S₂O₃ çözeltisi ile yıkandıktan sonra organik faz Na₂SO₄ ile kurutuldu. Organik fazın vakumda uçurulmasından sonra ham ürün preparatif İTK (SiO₂ / Toluen) ile saflaştırıldı. R_f = 0.50 olan ürün etil alkolden sarı renkli kristaller verdi.

Verim : 0.5737g (%28.4)

Erime Noktası : 173°C

Elementel Analiz : Hesaplanan : %C 53.61, %H 3.50, %N 3.47

Gözlenen : %C 53.94, %H 3.22, %N 3.41

Kütle Spektromu : 404.0 (M^+), 389.0 ($M^+ - O$), 278.1 ($M^+ - I$) (Şekil 6.55)

IR Spektromu : ν_{\max} : 2955 (H bağlı -OH), 1620 (C=N), 1590-1465 (Aromatik yapı), 800 (1,4 disüstitüsyon), 740 (Aromatik süstitüsyon) cm^{-1} (Şekil 6.57)

UV Spektromu : (Metanol), λ_{\max} (log ϵ) : 323.0 (0.500), 338.0 (0.469), 358.0 (0.440), 443.0 (0.706), 460.0 (0.616) nm (Şekil 6.56)

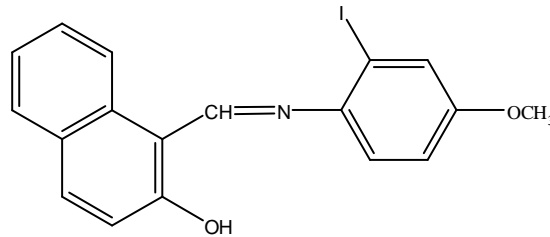
H^+ , λ_{\max} (log ϵ) : 248.0 (0.568), 323.0 (0.256), 360.0 (0.336), 383.0 (0.295), 424.0 (0.470) nm

OH^- , λ_{\max} (log ϵ) : 259.0 (0.412), 322.0 (0.272), 436.0 (0.320) nm

^{13}C -NMR Spektromu : ($CDCl_3$), δ (ppm) : 96.38 (2'-C, iyot süstitüe), 109.24 (1-C), 115.32 (5'-C), 118.15 (3-C), 119.22 (3'-C), 120.39 (6-C), 123.23 (6'-C), 123.72 (8-C), 127.21 (4a-C), 127.48 (7-C), 128.86 (5-C), 132.87 (8a-C), 135.17 (4-C), 142.08 (1'-C), 157.65 (CH=N), 158.99 (2-C), 165.01 (4'-C) (Şekil 6.60)

1H -NMR Spektromu : ($CDCl_3$), δ (ppm) : 6.94 (1H, dxd, $J_{5',6'} = 9.0Hz$, 5'-H), 7.19 (1H, d, $J_{5',6'} = 8.0Hz$, 6'-H), 7.26 (1H, d, $J_{3,4} = 8.0Hz$, 3-H), 7.30 (1H, t, $J_{5,6} = J_{6,7} = 8.0Hz$, 6-H), 7.39 (1H, s, 3'-H), 7.45 (1H, t, $J_{6,7} = J_{7,8} = 8.0Hz$, 7-H), 7.69 (1H, d, $J_{7,8} = 8.0Hz$, 8-H), 7.77 (1H, d, $J_{5,6} = 8.0Hz$, 5-H), 8.09 (1H, d, $J_{3,4} = 8.0Hz$, 4-H), 9.27 (1H, s, CH=N), 14.99 (1H, yayvan s, -OH) (Şekil 6.58)

Yukarıdaki spektroskopik verilerden elde edilen maddenin 1-(2'-iyodo-4'-metoksifenilimino)metilnaftalen-2-ol (13) olduğu anlaşıldı.



(13)

6.3. Naftolik Schiff Bazılarının 5A Katalizörlüğünde İyot İle Reaksiyonu

6.3.1. 1-((Fenilimino)metil)naftalen-2-ol'ün (4) 5A Zeoliti Katalizörlüğünde I₂ İle Reaksiyonu

1-((Fenilimino)metil)naftalen-2-ol (4) (1.235 g, 5mmol) iyot (0.635 g, 5mmol) kuru toluen içersinde (150 ml) 10 g 5A zeoliti katalizörlüğünde 12 saat süreyle refluks edildi. Düzenli aralıklarla İTK (SiO₂/Toluen) kontrolü yapılarak Schiff Bazının tamamının reaksiyona girip girmediği kontrol edildi. Reaksiyon sonunda elde edilen süzüntü %10'luk Na₂S₂O₃ çözeltisi ile yıkandıktan sonra organik faz Na₂SO₄ ile kurutuldu. Organik fazın vakumda uçurulmasından sonra ham ürün preparatif İTK (SiO₂ / Toluen) ile saflaştırıldı. R_f= 0.24 olan ürün etil alkolden kristallendirildi.

Verim : 0.3805 g (%20.35)

Erime Noktası : 90°C

Elementel Analiz : Hesaplanan : %C 54.71, %H 3.24, %N 3.75

Gözlenen : %C 54.16, %H 4.35, %N 3.23

Kütle Spektrumu : M⁺ (374.0, %100), 246.1 (M-HI, %41.6)⁺, 229.9 (M-HI+H₂O, %31.6)⁺

IR Spektrumu : (KBr), ν_{\max} : 3448 (-H bağlı -OH), 1612 (-CH=N), 1550-1474 (aromatik yapı), 817 (orto disübstütüsyon), 747 (monosübstütüsyon) cm⁻¹

UV Spektrumu : (Etanol), λ_{\max} (log ϵ) : 284.4 (0.412), 317.2 (0.720), 358.4 (0.545) nm

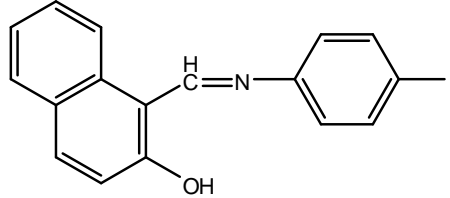
H⁺, λ_{\max} (log ϵ) : 285.0 (0.415), 318.0 (0.718), 358.5 (0.480) nm

OH⁻, λ_{\max} (log ϵ) : 287.0 (0.810), 315.0 (0.520), 395.0 (0.780) nm

¹³C-NMR Spektrumu : (CDCl₃), δ (ppm) : 90.78 (4'-C, iyot sübtütie), 109.03 (1-C), 118.95 (3-C), 121.57 (6-C), 122.38 (2'-C ve 6'-C), 123.75 (8-C), 127.57 (4a-C), 128.20 (7-C), 129.46 (5-C), 133.03 (8a-C), 136.72 (4-C), 138.71 (3'-C ve 5'-C), 145.75 (1'-C), 155.80 (CH=N), 168.86 (2-C)

¹H-NMR Spektrumu : (CDCl₃), δ (ppm) : 7.11 (2H, d, $J_{2',3'}=8.0\text{Hz}$, 2'-H ve 2H, d, $J_{5',6'}=8.0\text{Hz}$, 6'-H), 7.12 (1H,d, $J_{3,4}=6.0\text{Hz}$, 3-H), 7.36 (1H, t, $J_{5,6}= J_{6,7}= 8.0\text{Hz}$, 6-H), 7.53 (1H, dxt, $J_{6,7}= J_{7,8}\approx 8.0\text{Hz}$, $J_{5,7}= 2.0\text{Hz}$, 7-H), 7.73 (1H, d, $J_{7,8}=8.0\text{Hz}$, 8-H), 7.76 (2H, d, $J_{2',3'}= 8.0\text{Hz}$, 3'-H), 7.76 (2H, d, $J_{5',6'}= 8.0\text{Hz}$, 5'-H), 7.82 (1H, d, $J_{5,6}\approx 9.0\text{Hz}$, 5-H), 8.10 (1H, d, $J_{3,4}\approx 8.0\text{Hz}$, 4-H), 9.35 (1H, s, CH=N), 15.20 (1H, s, -OH)

Yukarıdaki spektroskopik verilerden elde edilen maddenin 1-((4'-iyodofenilimino)metil)naftalen-2-ol (8) olduğu anlaşıldı.



(8)

6.3.2. 1-((2'-Metoksifenilimino)metil)naftalen-2-ol'ün (5) 5A Zeoliti Katalizörlüğünde I₂ İle Reaksiyonu

1-((2'-Metoksifenilimino)metil)naftalen-2-ol (5) (1.385 g, 5mmol) iyot (0.635 g, 5mmol) kuru toluen içersinde (150 ml) 10 g 5A zeoliti katalizörlüğünde 12 saat süreyle refluks edildi. Düzenli aralıklarla İTK (SiO₂/Toluen) kontrolü yapılarak Schiff Bazının tamamının reaksiyona girip girmediği kontrol edildi. Reaksiyon sonunda elde edilen süzöntü %10'luk Na₂S₂O₃ çözeltisi ile yıkandıktan sonra organik faz Na₂SO₄ ile

kurutuldu. Organik fazın vakumda uçurulmasından sonra ham ürün preparatif İTK (SiO₂ / Toluen) ile saflaştırıldı. R_f = 0.08 olan ürün etil alkolden sarı renkli kristaller verdi.

Verim : 0.4080g (%20.2)

Erime Noktası : 182 °C

Elementel Analiz : Hesaplanan : %C 53.62 ; %H 3.50 ; %N 3.47
Gözlenen : %C 53.65 ; %H 2.53 ; %N 3.52

Kütle Spektrumu, M⁺ : 404.0 (M⁺), 390.0 (M⁺ - O), 278.1 (M⁺ - I)

IR Spektrumu : ν_{\max} : 3050 (H bağlı -OH), 1620 (C=N), 1585-1455 (Aromatik yapı), 830 (orto disüstitüsyon), 755 (Aromatik süstitüsyon) cm⁻¹

UV Spektrumu (Metanol) λ_{\max} (log ϵ): 267.0 (0.235), 242.0 (0.173) nm

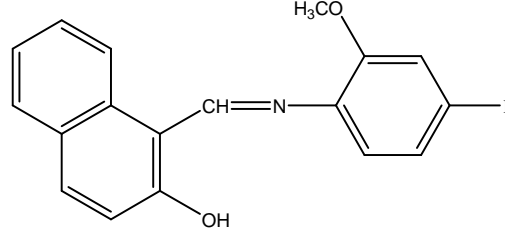
H⁺, λ_{\max} : 267.0 (0.258), 242.0 (0.211) nm

OH⁻, λ_{\max} : 267.0 (0.298), 242.0 (0.248) nm

¹³C-NMR Spektrumu : (CDCl₃), δ (ppm) : 56.35 (-OCH₃), 89.36 (4'-C, iyot süstitüie), 108.49 (1-C), 117.86 (3-C), 118.12 (3'-C), 120.52 (6-C), 123.06 (6'-C), 123.95 (8-C), 126.40 (4a-C), 127.85 (7-C), 129.06 (5-C), 129.85 (5'-C), 131.45 (8a-C), 133.27 (1'-C), 137.66 (4-C), 150.01 (CH=N), 151.08 (2'-C), 175.69 (2-C)

¹H-NMR Spektrumu : (CDCl₃), δ (ppm) : 3.96 (3H, s, -OCH₃), 7.05 (1H, J_{5',6'}=10.0 Hz, 6'-H), 7.21 (1H, d, J_{3,4}=8.0 Hz, 3-H), 7.28 (1H, s, 3'-H), 7.31 (1H,t, J_{5,6}= J_{6,7}= 8.0 Hz, 6-H), 7.40 (1H, d, J_{5',6'}= 10.0 Hz, 5'-H), 7.51 (1H, t, J_{6,7}= J_{7,8}= 5.0 Hz, 7-H), 7.65 (1H, d, J_{7,8}= 9.0 Hz, 8-H), 7.74 (1H, d, J_{5,6}= 9.0 Hz, 5-H), 8.02 (1H, d, J_{3,4}= 8.0 Hz, 4-H), 9.20 (1H, s, CH=N), 14.12 (1H, s, -OH)

Yukarıdaki spektroskopik verilerden elde edilen maddenin 1-((4'-iyodo-2'-metoksifenilimino)metil)naftalen-2-ol (9) olduğu anlaşıldı.



(9)

6.3.3. 1-((3'-Metoksifenilimino)metil)naftalen-2-ol'ün (6) 5A Zeoliti Katalizörlüğünde I₂ İle Reaksiyonu

1-((2'-Metoksifenilimino)metil)naftalen-2-ol (6) (1.385 g, 5mmol) iyot (0.635 g, 5mmol) kuru toluen içersinde (150 ml) 10 g 5A zeoliti katalizörlüğünde 12 saat süreyle refluks edildi. Düzenli aralıklarla İTK (SiO₂/Toluen) kontrolü yapılarak Schiff Bazının tamamının reaksiyona girip girmediği kontrol edildi. Reaksiyon sonunda elde edilen süzöntü %10'luk Na₂S₂O₃ çözeltisi ile yıkandıktan sonra organik faz Na₂SO₄ ile kurutuldu. Organik fazın vakumda uçurulmasından sonra ham ürünleri preparatif İTK (SiO₂ / Toluen) (R_f = 0.15, R_f = 0.33, R_f = 0.43) ile saflaştırıldı.

a. Ham ürün ince tabaka kromatografisi (SiO₂/Toluen) ile saflaştırıldı. (R_f = 0.15) etil alkolden sarı renkli kristaller verdi.

Verim : 0.2201g (%10.9)

Erime Noktası : 118°C

Elementel Analiz : Hesaplanan : %C 53.61, %H 3.50, %N 3.47

Gözlenen : %C 53.69, %H 2.65, %N 3.44

Kütle Spektrumu : 404.0 (M^+), 387.0 ($M^+ - O$), 278.1 ($M^+ - I$)

IR Spektrumu : ν_{\max} : 2955 (H bağlı -OH), 1650 (C=N), 1590-1470 (Aromatik yapı), 845 (1,3 disüstitüsyon), 740 (Aromatik süstitüsyon) cm^{-1}

UV Spektrumu : (Metanol), λ_{\max} ($\log \epsilon$) : 262.0 (0.184), 248.0 (0.175), 443.0 (-0.02) nm

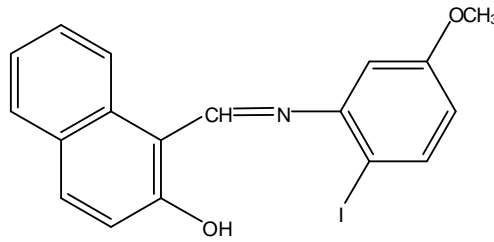
H⁺, λ_{\max} ($\log \epsilon$) : 269.0 (0.264), 247.0 (0.227) nm

OH⁻, λ_{\max} ($\log \epsilon$) : 241.0 (0.320), 232.0 (0.295) nm

¹³C-NMR Spektrumu : (CDCl₃), δ (ppm) : 56.49 (-OCH₃), 82.73 (2'-C, iyot süstütie), 104.26 (6'-C), 108.84 (1-C), 113.16 (4'-C), 118.97 (3-C), 121.91 (6-C), 123.73 (8-C), 127.36 (4a-C), 128.19 (7-C), 129.70 (5-C), 133.04 (8a-C), 136.94 (4-C), 139.91 (3'-C), 147.01 (5'-C), 154.86 (CH=N), 158.94 (2-C), 169.82 (1'-C)

¹H-NMR Spektrumu : (CDCl₃), δ (ppm) : 3.86 (3H, s, -OCH₃), 6.68 (1H, d, $J_{3',4'} = 8.0\text{Hz}$, 4'-H), 6.69 (1H, s, 6'-H), 7.02 (1H, d, $J_{3,4} = 6.0\text{Hz}$, 3-H), 7.27 (1H, t, $J_{5,6} = J_{6,7} = 8.0\text{Hz}$, 6-H), 7.45 (1H, t, $J_{6,7} = J_{7,8} = 8.0\text{Hz}$, 7-H), 7.65 (1H, d, $J_{3',4'} = 8.0\text{Hz}$, 3'-H), 7.72 (1H, d, $J_{7,8} = 8.0\text{Hz}$, 8-H), 7.74 (1H, $J_{5,6} = 8.0$, 5-H), 8.01 (1H, d, $J_{3,4} = 9.0\text{Hz}$, 4-H), 9.24 (1H, s, CH=N), 15.20 (1H, yayvan s, -OH)

Yukarıdaki spektroskopik verilerden elde edilen maddenin 1-(6'-iyodo-3'-metoksifenilimino)metilnaftalen-2-ol (10) olduğu anlaşıldı.



(10)

b. Ham ürün ince tabaka kromatografisi ($\text{SiO}_2/\text{Toluen}$) ile saflaştırıldı. ($R_f = 0.33$) etil alkolden sarı renkli kristaller verdi.

Verim : 0.2586g (%12.8)

Erime Noktası : 167°C

Elementel Analiz : Hesaplanan : %C 53.61, %H 3.50, %N 3.47

Gözlenen : %C 53.69, %H 2.65, %N 3.44

Kütle Spektrumu : 404.0 (M^+), 278.1 ($M^+ - I$)

IR Spektrumu : ν_{\max} : 2970 (H bağlı -OH), 1635 (C=N), 1575-1455 (Aromatik yapı), 815 (1,3 disübstitüsyon), 740 (Aromatik sübstitüsyon) cm^{-1}

UV Spektrumu : (Metanol), λ_{\max} ($\log \epsilon$) : 266.0 (0.324), 249.0 (0.294) nm

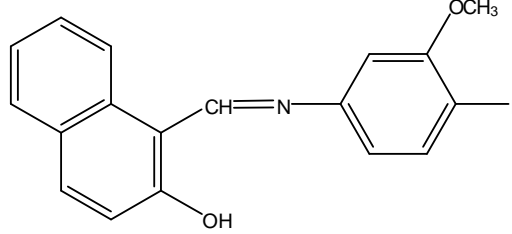
H^+ , λ_{\max} ($\log \epsilon$) : 264.0 (0.278), 249.0 (0.263) nm

OH^- , λ_{\max} ($\log \epsilon$) : 290.0 (1.00), 400.0 (0.612) nm

$^{13}\text{C-NMR}$ Spektrumu : (CDCl_3), $\delta(\text{ppm})$: 55.75 (-OCH₃), 83.85 (4'-C, iyot sübstitüe), 105.33 (2'-C), 109.06 (1-C), 113.63 (6'-C), 119.22 (3-C), 120.65 (6-C), 123.86 (8-C), 127.75 (4a-C), 128.25 (7-C), 129.47 (5-C), 132.97 (8a-C), 136.60 (4-C), 139.86 (5'-C), 149.0 (1'-C), 157.54 (CH=N), 161.00 (2-C), 167.00 (3'-C)

$^1\text{H-NMR}$ Spektrumu : (CDCl_3), $\delta(\text{ppm})$: 3.88 (3H, s, -OCH₃), 6.69 (1H, d, $J_{5',6'} = 8.0\text{Hz}$, 6'-H), 7.00 (1H, s, 2'-H), 7.42 (1H, d, $J_{3,4} = 8.0\text{Hz}$, 3-H), 7.44 (1H, t, $J_{5,6} = J_{6,7} = 7.0\text{Hz}$, 6-H), 7.61 (1H, t, $J_{6,7} = J_{7,8} = 7.0\text{Hz}$, 7-H), 7.80 (1H, d, $J_{5',6'} = 8.0\text{Hz}$, 5'-H), 7.83 (1H, d, $J_{7,8} = 8.0\text{Hz}$, 8-H), 7.92 (1H, d, $J_{5,6} = 8.0\text{Hz}$, 5-H), 8.19 (1H, d, $J_{3,4} = 8.0\text{Hz}$, 4-H), 9.40 (1H, s, CH=N), 14.785 (1H, yayvan s, -OH)

Yukarıdaki spektroskopik verilerden elde edilen maddenin 1-(4'-iyodo-3'-metoksifenilimino)metil)naftalen-2-ol (11) olduğu anlaşıldı.



(11)

c. Ham ürün ince tabaka kromatografisi ($\text{SiO}_2/\text{Toluen}$) ile saflaştırıldı. ($R_f = 0.43$) etil alkolden sarı renkli kristaller verdi.

Verim : 0.5343g (%20.2)

Erime Noktası : 73°C

Elementel Analiz : Hesaplanan : %C 40.85, %H 2.47, %N 2.65

Gözlenen : %C 41.28, %H 2.68, %N 2.54

Kütle Spektrumu : 529.9 (M^+), 404.0 ($M^+ - I$), 278.1 ($M^+ - I_2$)

IR Spektrumu : ν_{max} : 2985 (H bağlı -OH), 1625 (C=N), 1590-1470 (Aromatik yapı), 860 (1,3 disübstitüsyon), 740 (Aromatik sübstitüsyon) cm^{-1}

UV Spektrumu : (Metanol), λ_{max} ($\log \epsilon$) : 267.0 (0.221), 247.0 (0.183) nm

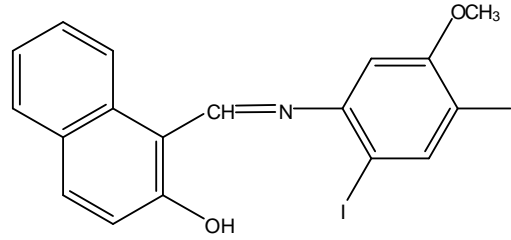
H^+ , λ_{max} ($\log \epsilon$) : 266.0 (0.231), 249.0 (0.208) nm

OH^- , λ_{max} ($\log \epsilon$) : 241.0 (0.347), 235.0 (0.328) nm

¹³C-NMR Spektrumu : (CDCl₃), δ(ppm) : 56.65 (-OCH₃), 84.18 (6'-C, **iyot sübstütie**), 85.30 (4'-C, **iyot sübstütie**), 102.88 (2'-C), 108.65 (1-C), 119.53 (3-C), 120.35 (6-C), 123.47 (8-C), 127.71 (4a-C), 127.75 (7-C), 129.08 (5-C), 132.17 (8a-C), 136.08 (4-C), 147.06 (5'-C) 151.15 (2-C), 157.65 (CH=N), 160.06 (3'-C), 165.49 (1'-C)

¹H-NMR Spektrumu : (CDCl₃), δ(ppm) : 4.01 (3H, s, -OCH₃), 6.64 (1H, s, 2'-H), 7.15 (1H, d, J_{3,4} ≈ 9.0Hz, 3-H), 7.33 (1H, t, J_{5,6}= J_{6,7}= 8.0Hz, 6-H), 7.50 (1H, t, J_{6,7}= J_{7,8}= 8.0Hz, 7-H), 7.73 (1H, d, J_{7,8}= 8.0Hz, 8-H), 7.83 (1H, d, J_{5,6}= 9.0Hz, 5-H), 8.11 (1H,d, J_{3,4}= 9.0Hz, 4-H), 8.18 (1H,s, 5'-H), 9.30 (1H,s, CH=N), 14.72 (1H, s, -OH)

Yukarıdaki spektroskopik verilerden elde edilen maddenin 1-(4',6'-diyodo-3'-metoksifenilimino)metilnaftalen-2-ol (12) olduğu anlaşıldı.



(12)

6.3.4. 1-((4'-Metoksifenilimino)metil)naftalen-2-ol' ün (13) 5A Zeoliti Katalizörlüğünde I₂ İle Reaksiyonu

1-((2'-Metoksifenilimino)metil)naftalen-2-ol (5) (1.385 g, 5mmol) iyot (0.635 g, 5mmol) kuru toluen içersinde (150 ml) 10 g 5A zeoliti katalizörlüğünde 12 saat süreyle reflüks edildi. Düzenli aralıklarla İTK (SiO₂/Toluen) kontrolü yapılarak Schiff Bazının tamamının reaksiyona girip girmediği kontrol edildi. Reaksiyon sonunda elde edilen süzöntü %10'luk Na₂S₂O₃ çözeltisi ile yıkandıktan sonra organik faz Na₂SO₄ ile

kurutuldu. Organik fazın vakumda uçurulmasından sonra ham ürün preparatif İTK (SiO₂ / Toluen) ile saflaştırıldı. R_f = 0.50 olan ürün etil alkolden sarı renkli kristaller verdi.

Verim : 0.4303g (%21.3)

Erime Noktası : 173°C

Elementel Analiz : Hesaplanan : %C 53.61, %H 3.50, %N 3.47

Gözlenen : %C 53.94, %H 3.22, %N 3.41

Kütle Spektromu : 404.0 (M⁺), 389.0 (M⁺ - O), 278.1 (M⁺ - I)

IR Spektromu : ν_{\max} : 2955 (H bağlı -OH), 1620 (C=N), 1590-1465 (Aromatik yapı), 800 (1,4 disübstitüsyon), 740 (Aromatik sübstitüsyon) cm⁻¹

UV Spektromu : (Metanol), λ_{\max} (log ϵ) : 323.0 (0.500), 338.0 (0.469), 358.0 (0.440), 443.0 (0.706), 460.0 (0.616) nm

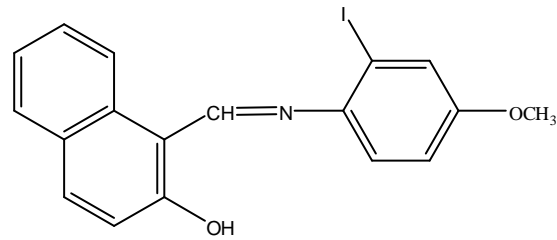
H⁺, λ_{\max} (log ϵ) : 248.0 (0.568), 323.0 (0.256), 360.0 (0.336), 383.0 (0.295), 424.0 (0.470) nm

OH⁻, λ_{\max} (log ϵ) : 259.0 (0.412), 322.0 (0.272), 436.0 (0.320) nm

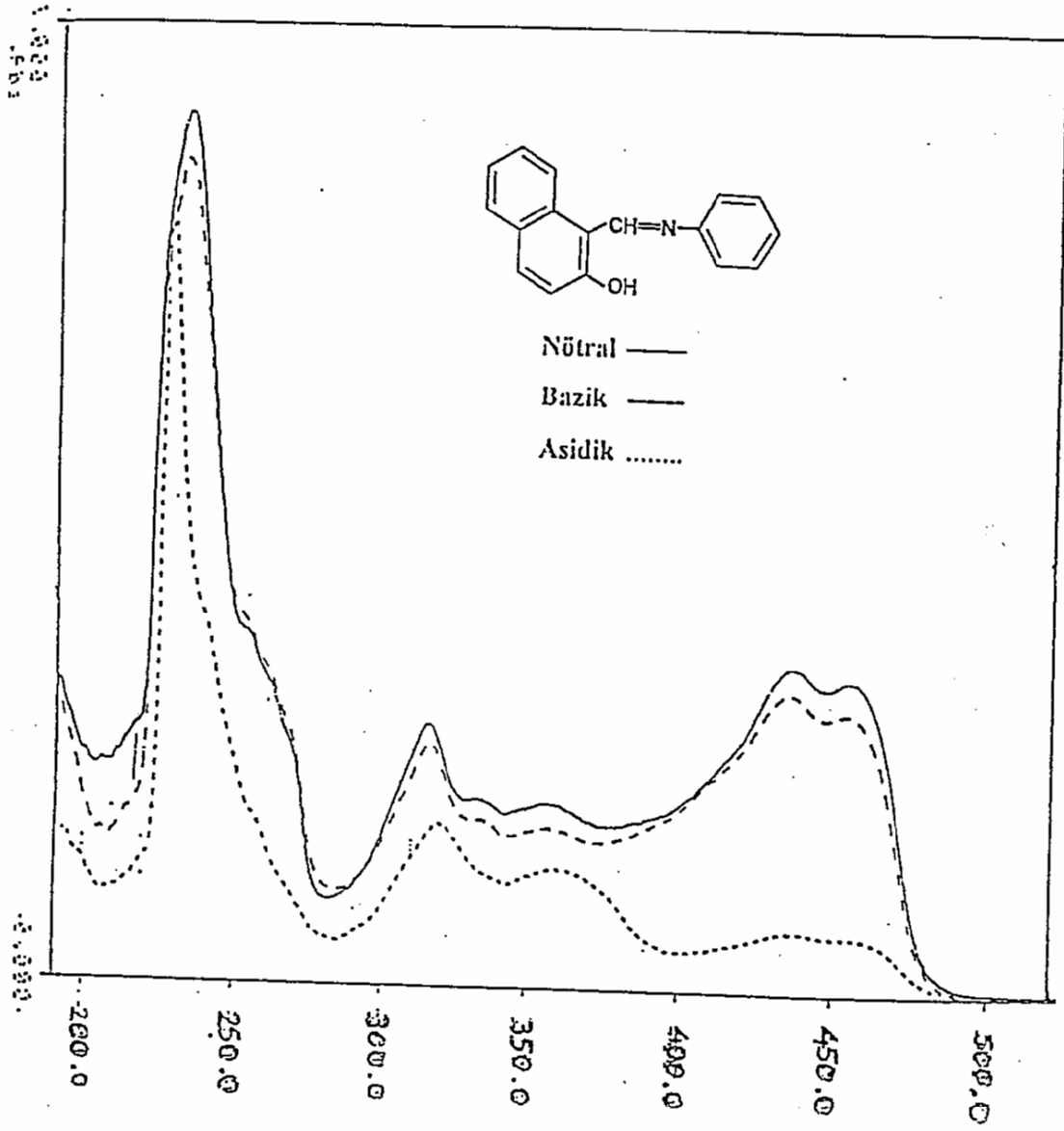
¹³C-NMR Spektromu : (CDCl₃), δ (ppm) : 96.38 (2'-C, iyot sübstitüe), 109.24 (1-C), 115.32 (5'-C), 118.15 (3-C), 119.22 (3'-C), 120.39 (6-C), 123.23 (6'-C), 123.72 (8-C), 127.21 (4a-C), 127.48 (7-C), 128.86 (5-C), 132.87 (8a-C), 135.17 (4-C), 142.08 (1'-C), 157.65 (CH=N), 158.99 (2-C), 165.01 (4'-C)

¹H-NMR Spektromu : (CDCl₃), δ (ppm) : 6.94 (1H, dxd, J_{5',6'}= 9.0Hz, 5'-H), 7.19 (1H, d, J_{5',6'}= 8.0Hz, 6'-H), 7.26 (1H, d, J_{3,4}= 8.0Hz, 3-H), 7.30 (1H, t, J_{5,6}= J_{6,7}= 8.0Hz, 6-H), 7.39 (1H, s, 3'-H), 7.45 (1H, t, J_{6,7}= J_{7,8}= 8.0Hz, 7-H), 7.69 (1H, d, J_{7,8}= 8.0Hz, 8-H), 7.77 (1H, d, J_{5,6}= 8.0Hz, 5-H), 8.09 (1H, d, J_{3,4}= 8.0Hz, 4-H), 9.27 (1H, s, CH=N), 14.99 (1H, yayvan s, -OH)

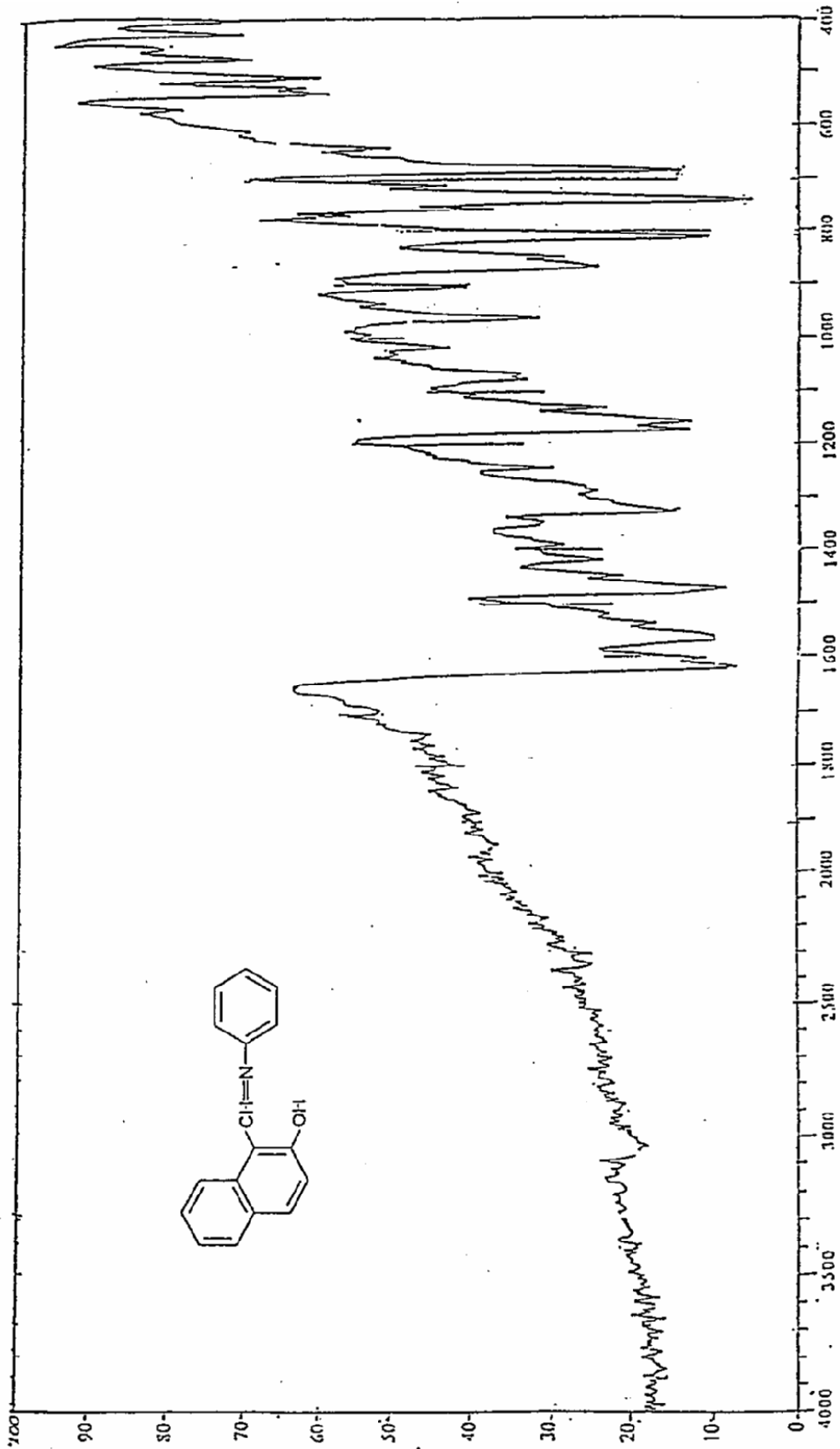
Yukarıdaki spektroskopik verilerden elde edilen maddenin 1-(2'-iyodo-4'-metoksifenilimino)metil)naftalen-2-ol (13) olduğu anlaşıldı.



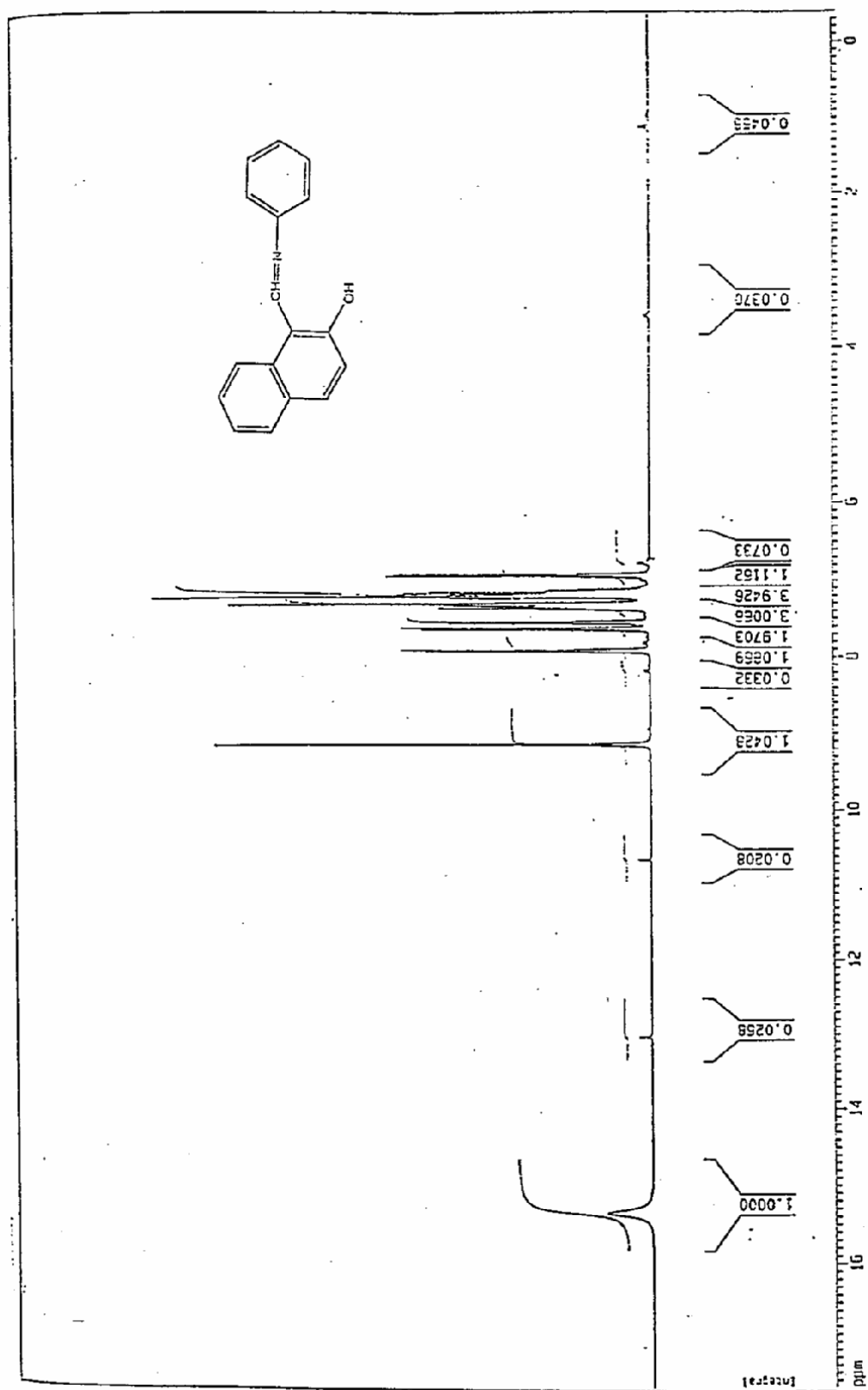
(13)

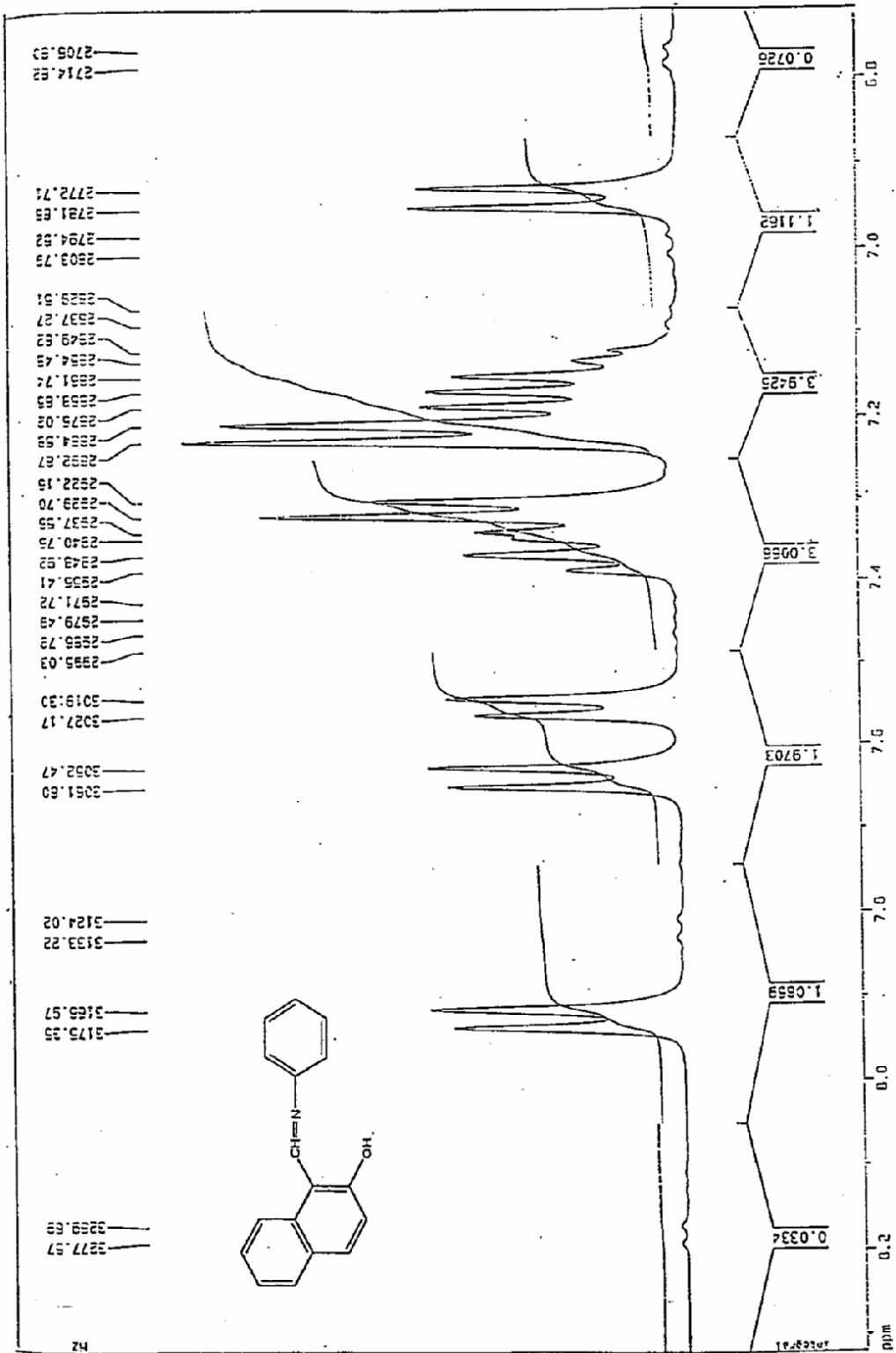


Şekil 6.2. 1-((fenilimino)metil)naftalen-2-ol (4)' ün UV Spektrumu

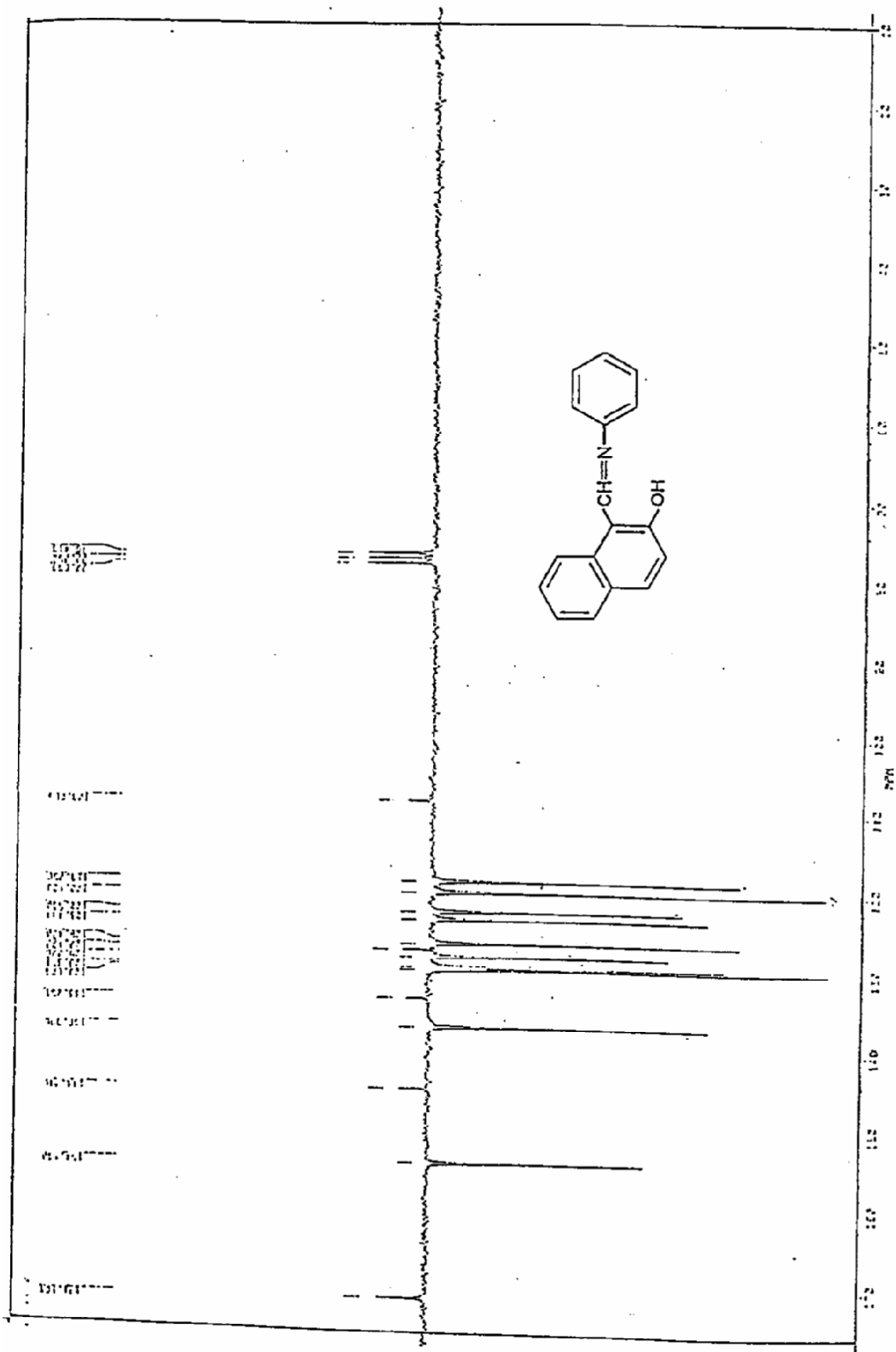


Şekil 6.3. 1-((fenilimino)metil)naftalen-2-ol (4)' ün IR Spektrumu

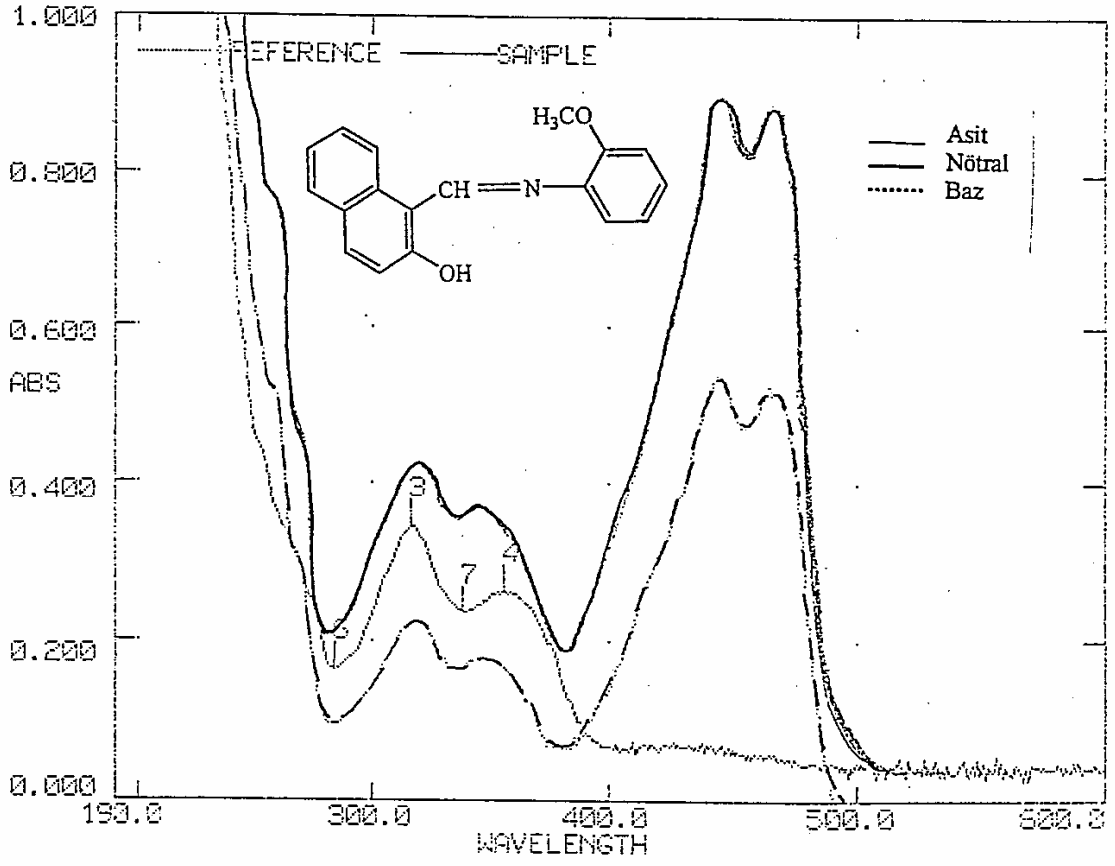
Şekil 6.4. 1-(fentilimino)metilnalfalen-2-ol (+) ün ¹H-NMR Spektirumu



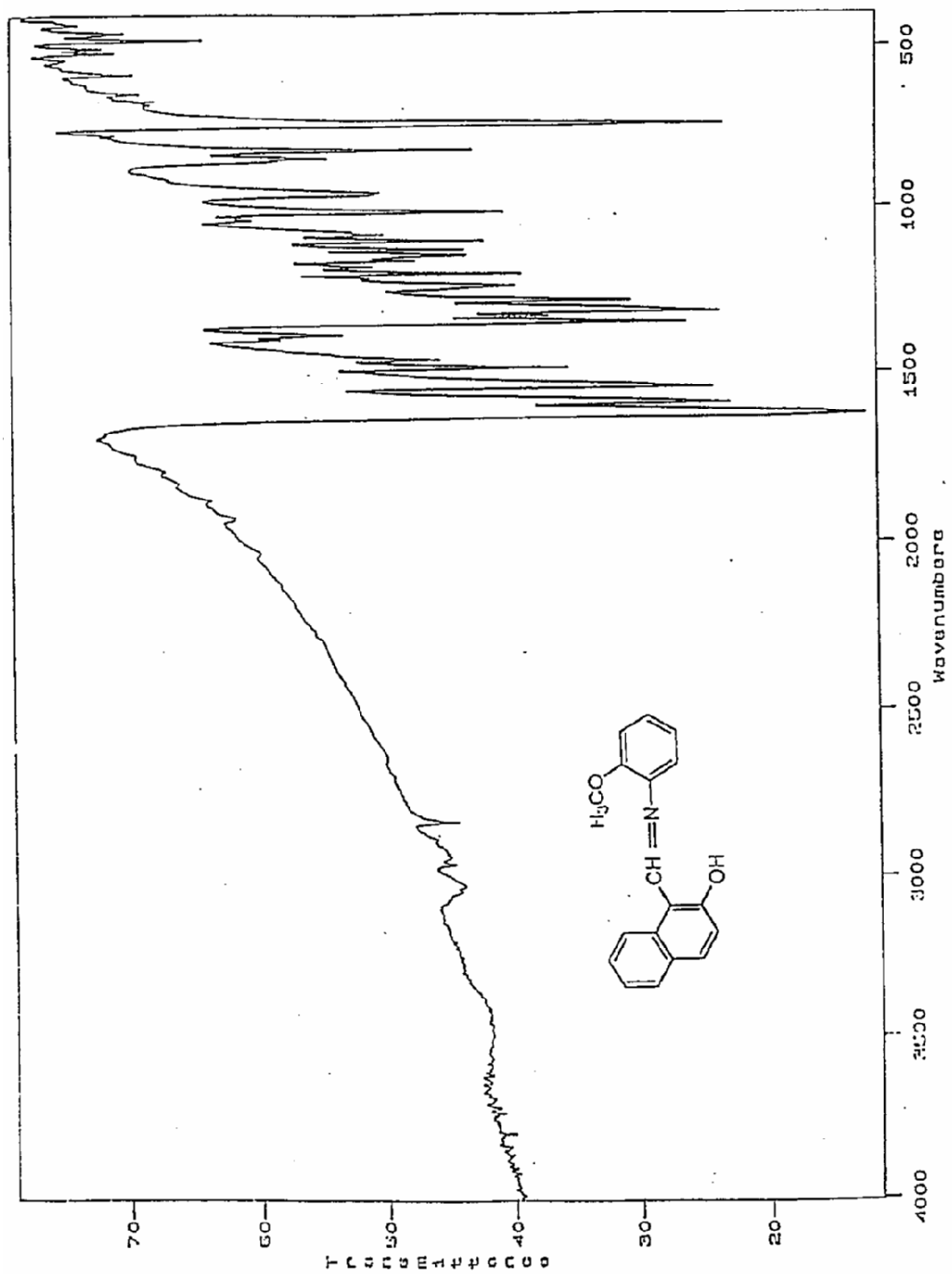
Şekil 6.5. 1-(4-(benzylideneamino)phenyl)naphthalen-2-ol (4)'ün ¹H-NMR Spektrumu (aromatik bölge genişletilmiş)



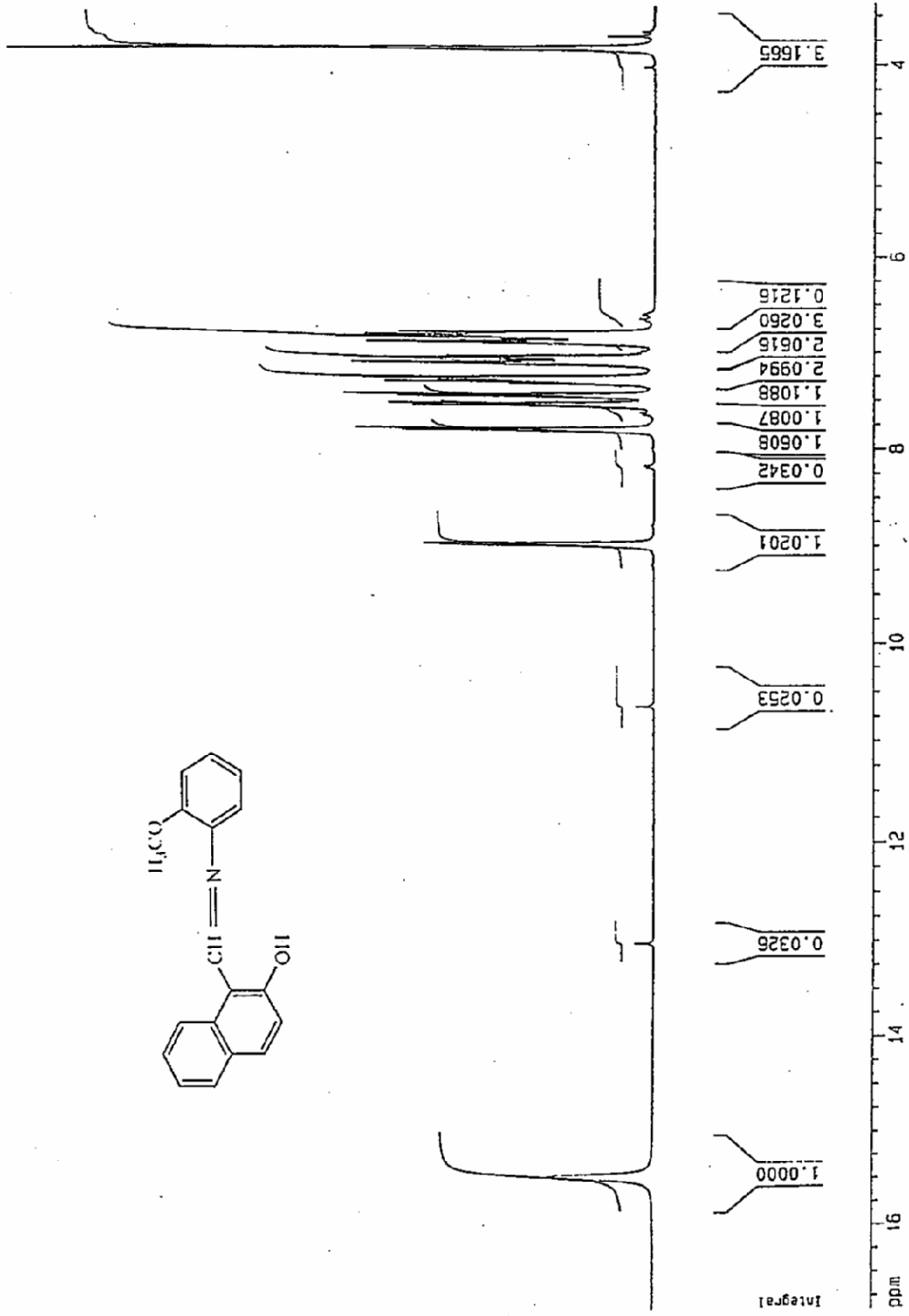
Şekil 6.6. 1-(fenilimino)metilnastalen-2-ol (4)'ün ^{13}C -NMR Spektirumu (CDCl_3 , APT)



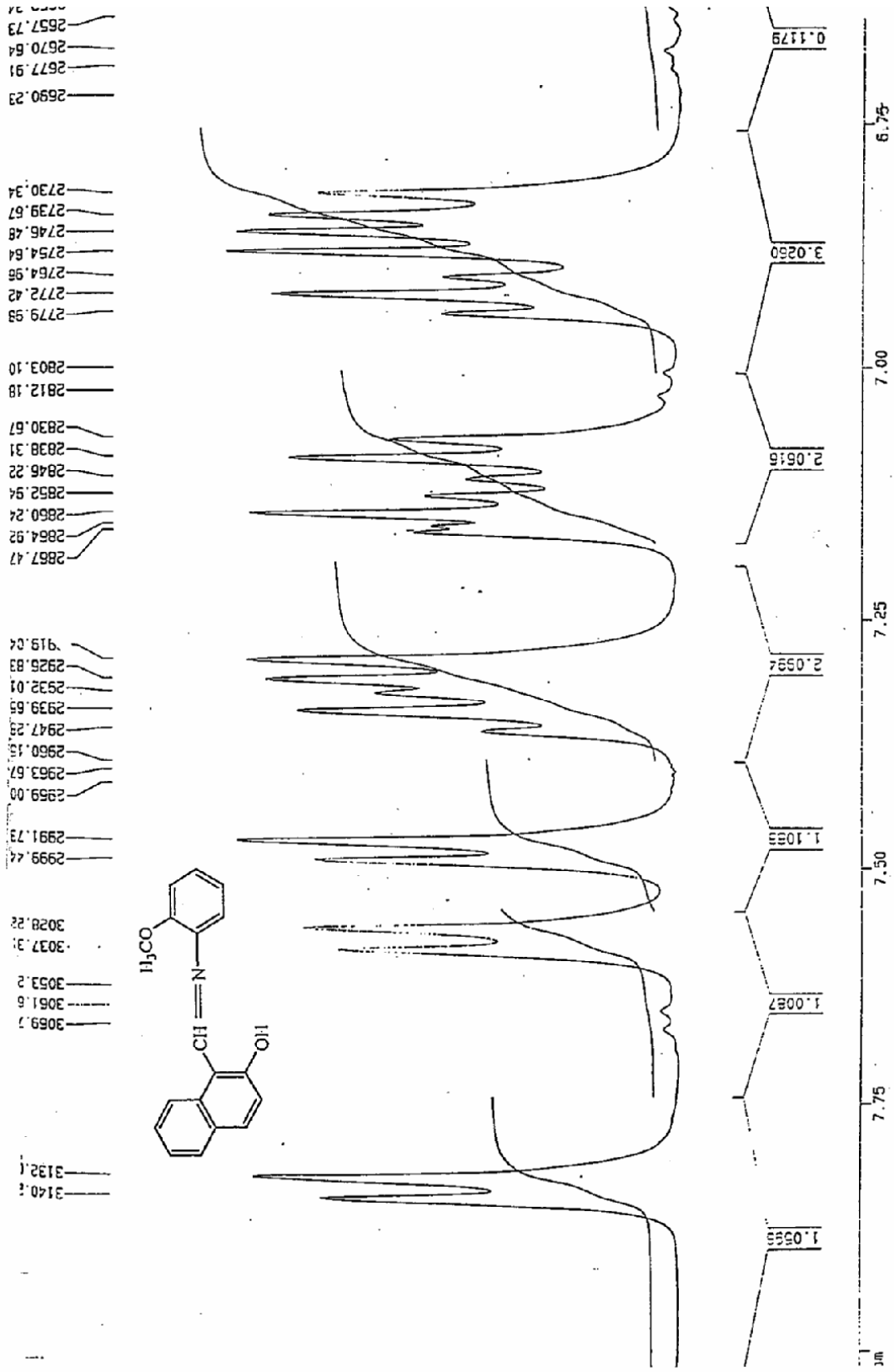
Şekil 6.7. 1-(2-metoksifenilimino)metil)naftalen-2-ol (5)' in UV Spektrumu



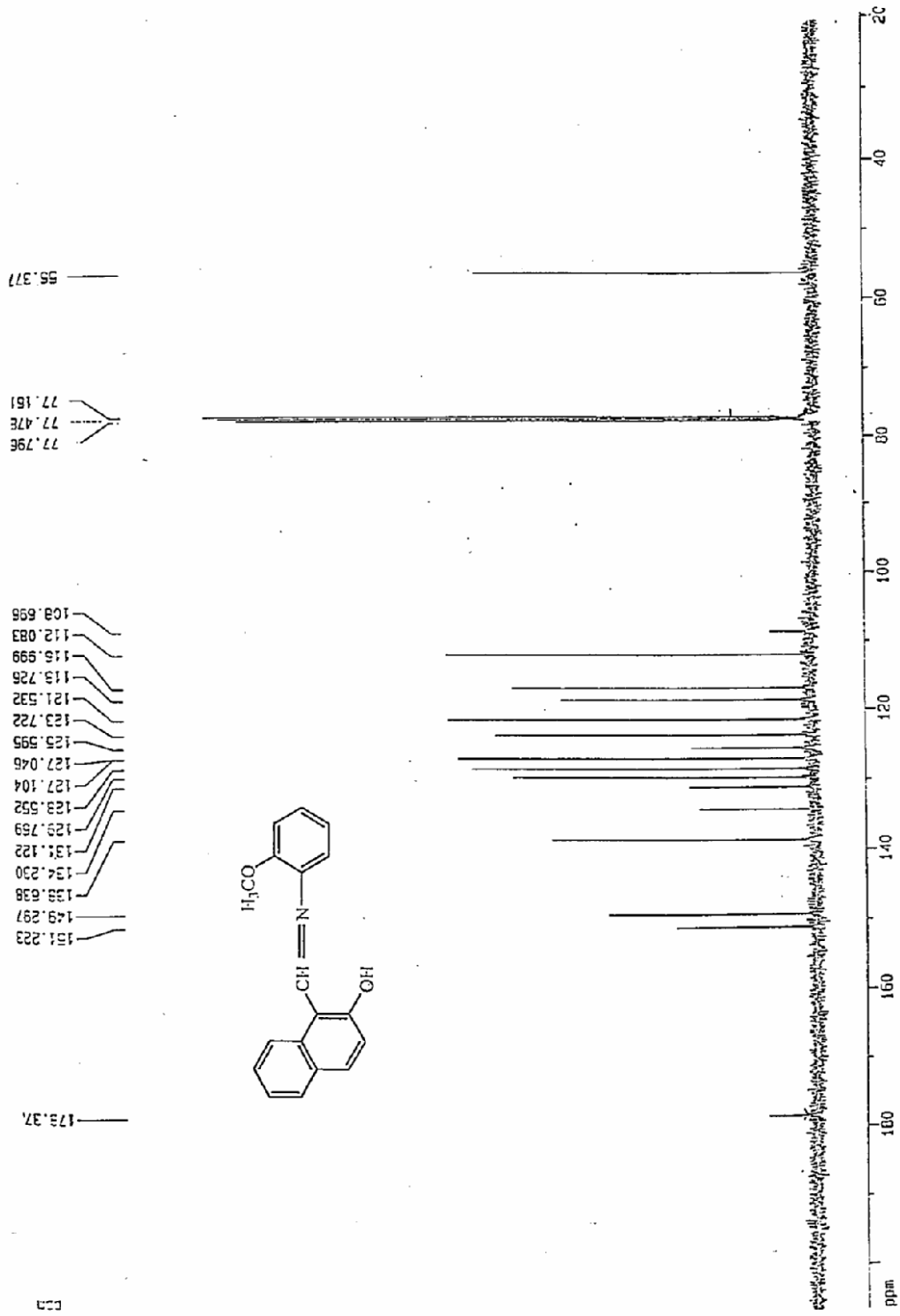
Şekil 6.8. 1-(2-metoksifenilimino)nafalen-2-ol (5)'ün IR Spektrumu



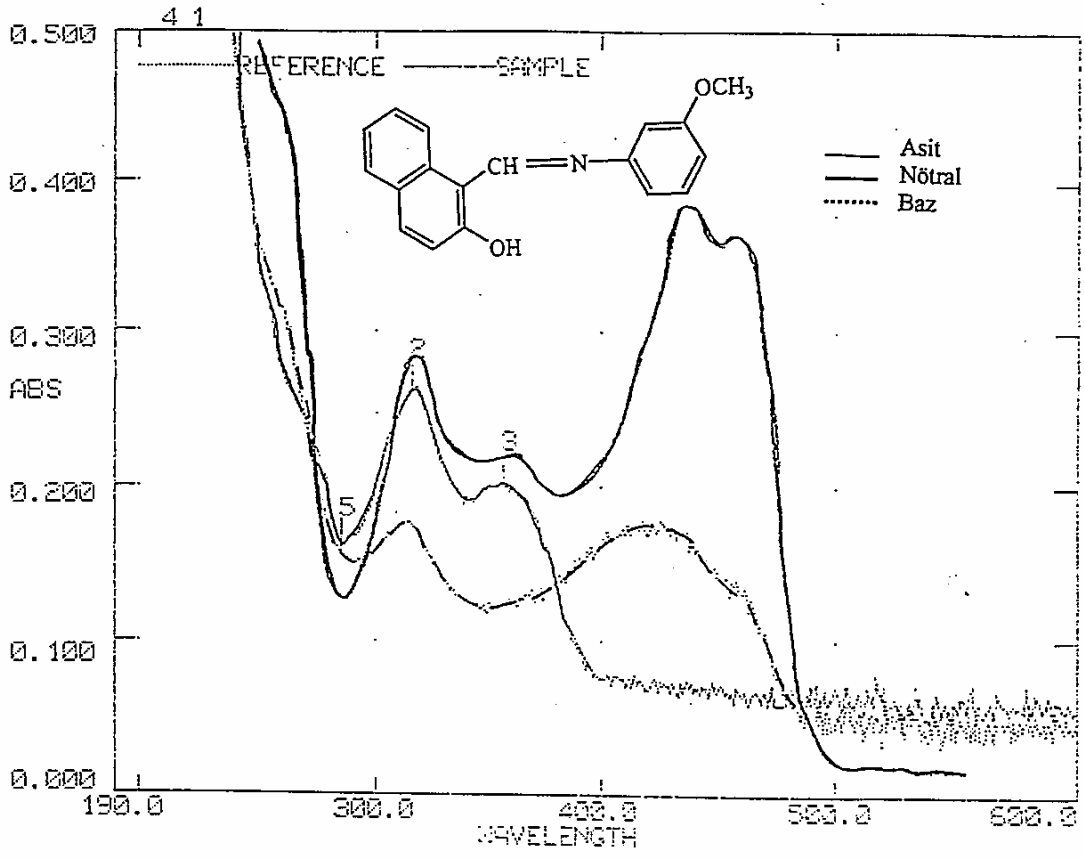
Şekil 6.9. 1-(2-(2-metoksifenilimino)metilindolizin-2-ol (5) ün ¹H-NMR Spektrogramu



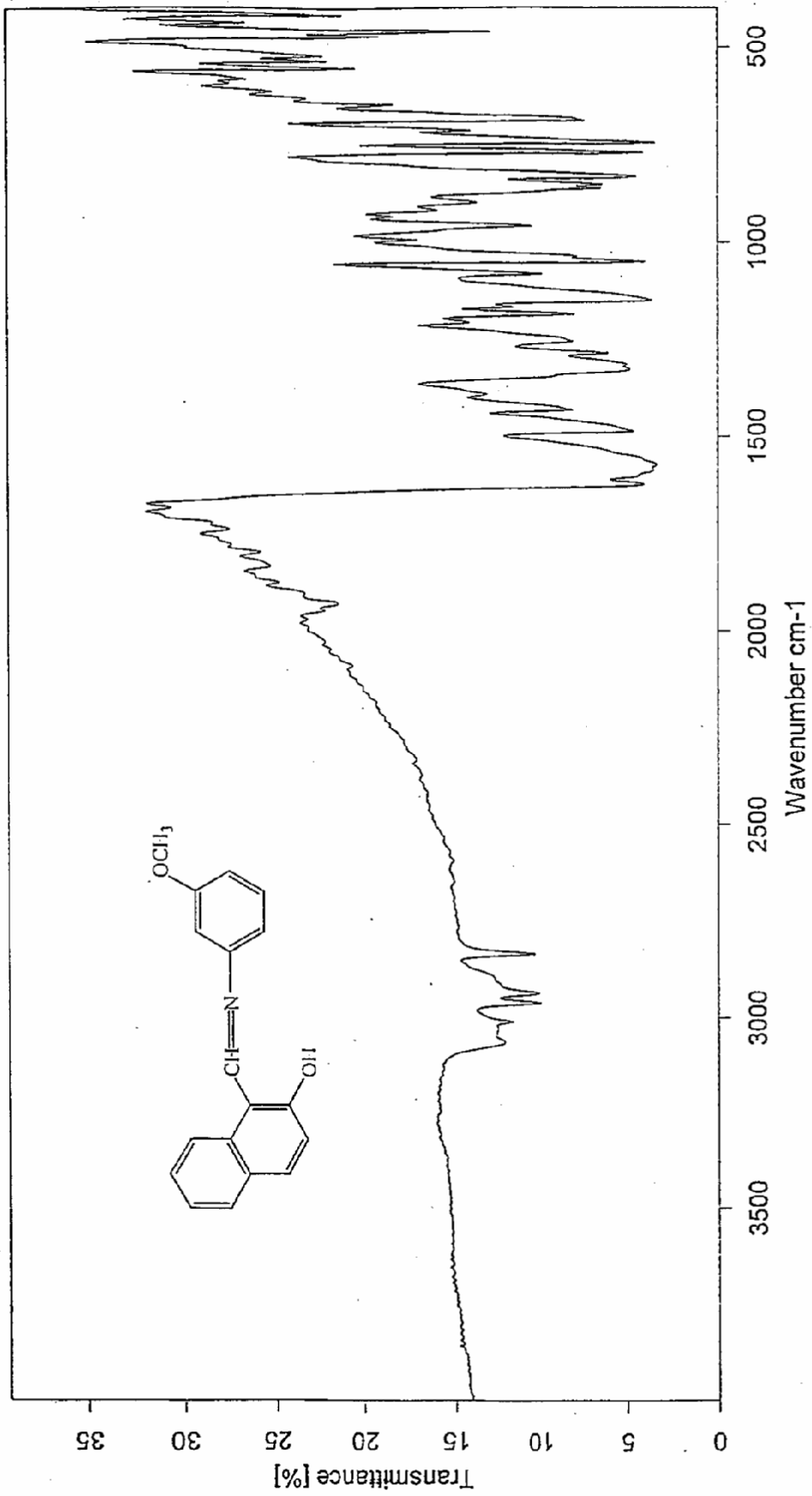
Şekil 6.10. 1-(2'-metoksifenilamino)methylsalicylic acid (5) in ¹H-NMR Spektrumu (aromatik bölge genişletilmiş)



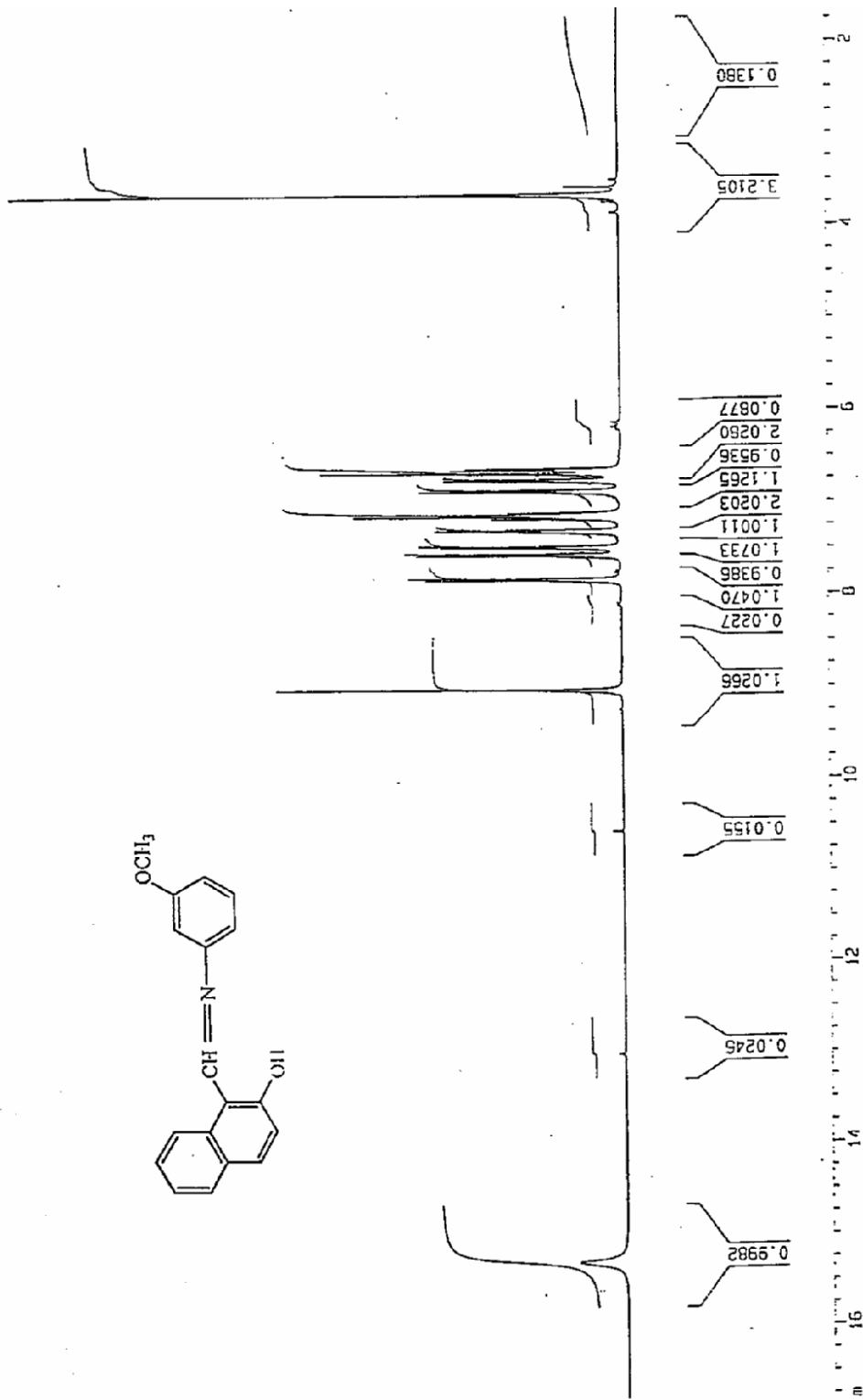
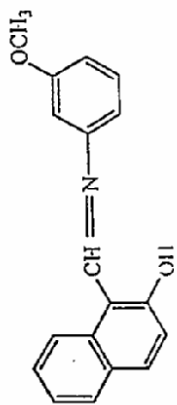
Şekil 6.11. 1-(2-(2-metoksifenilimino)nafalen-2-ol (5)' ün ¹³C-NMR Spektrogramu



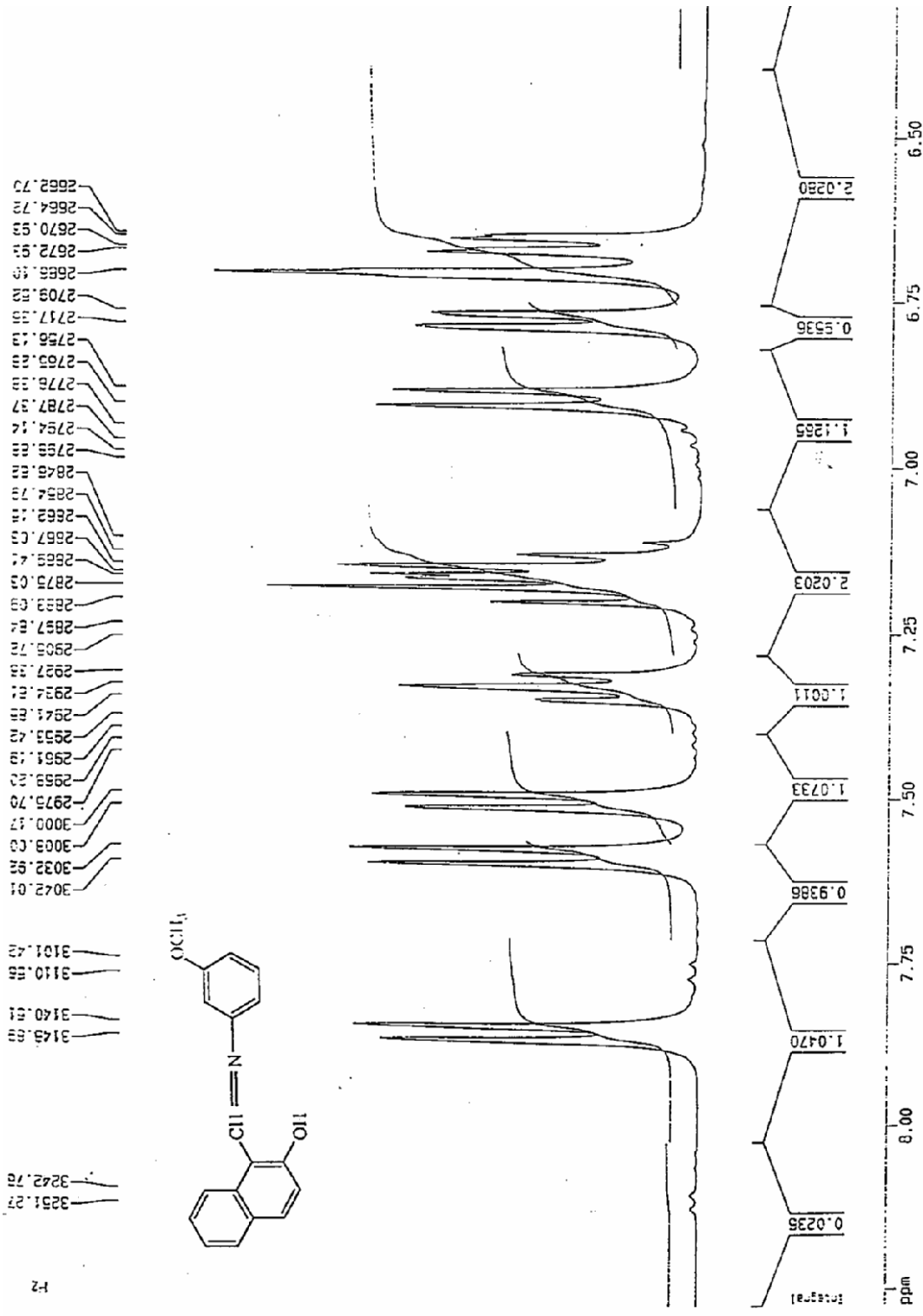
Şekil 6.12. 1-((3'-metoksifenilimino)metil)naftalen-2-ol (6)' ün UV Spektrumu



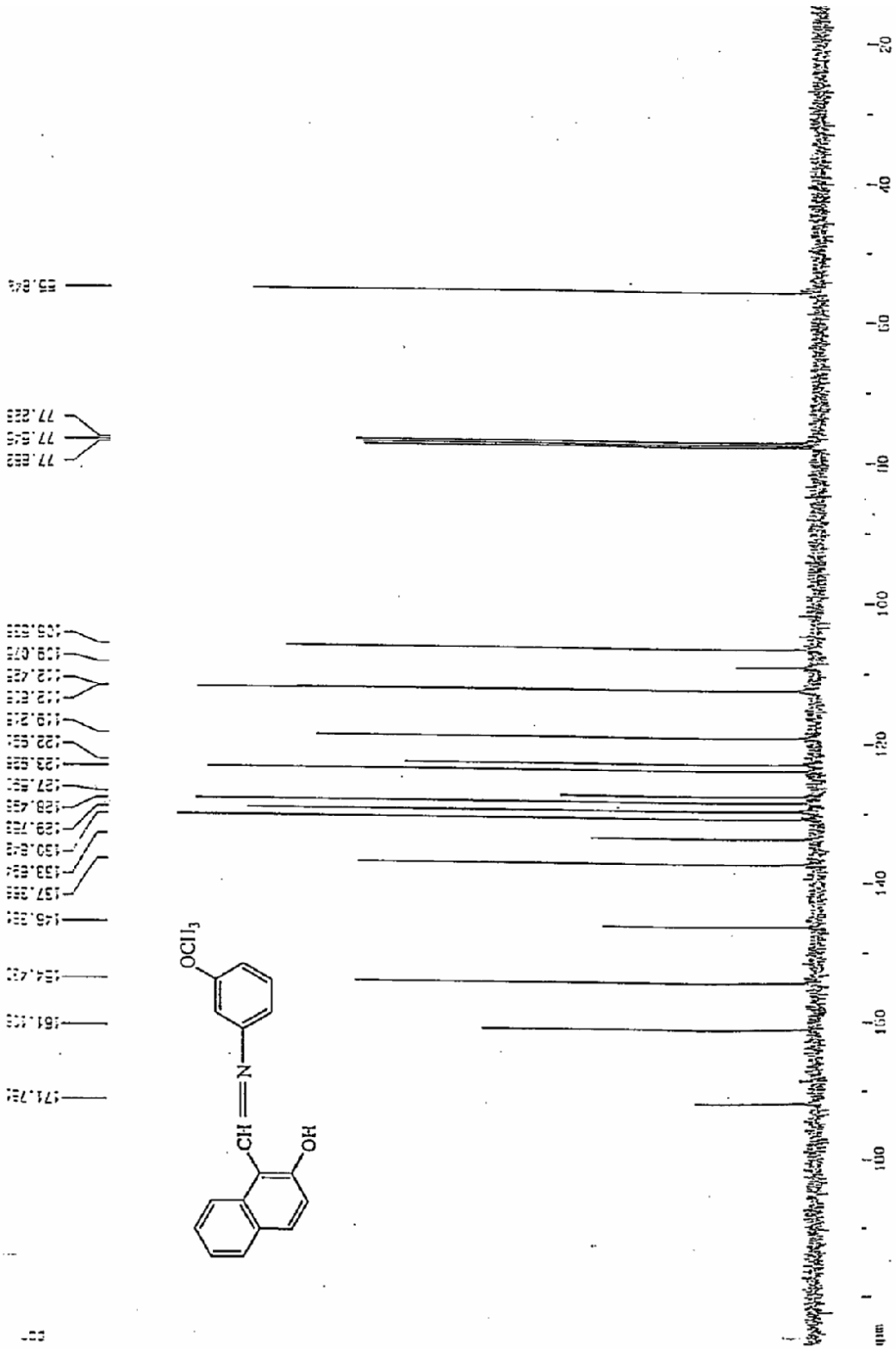
Şekil 6.13. 1-(3-(3-metoksifenilimino)metil)naftalen-2-ol (6)' ün IR Spektrogramu



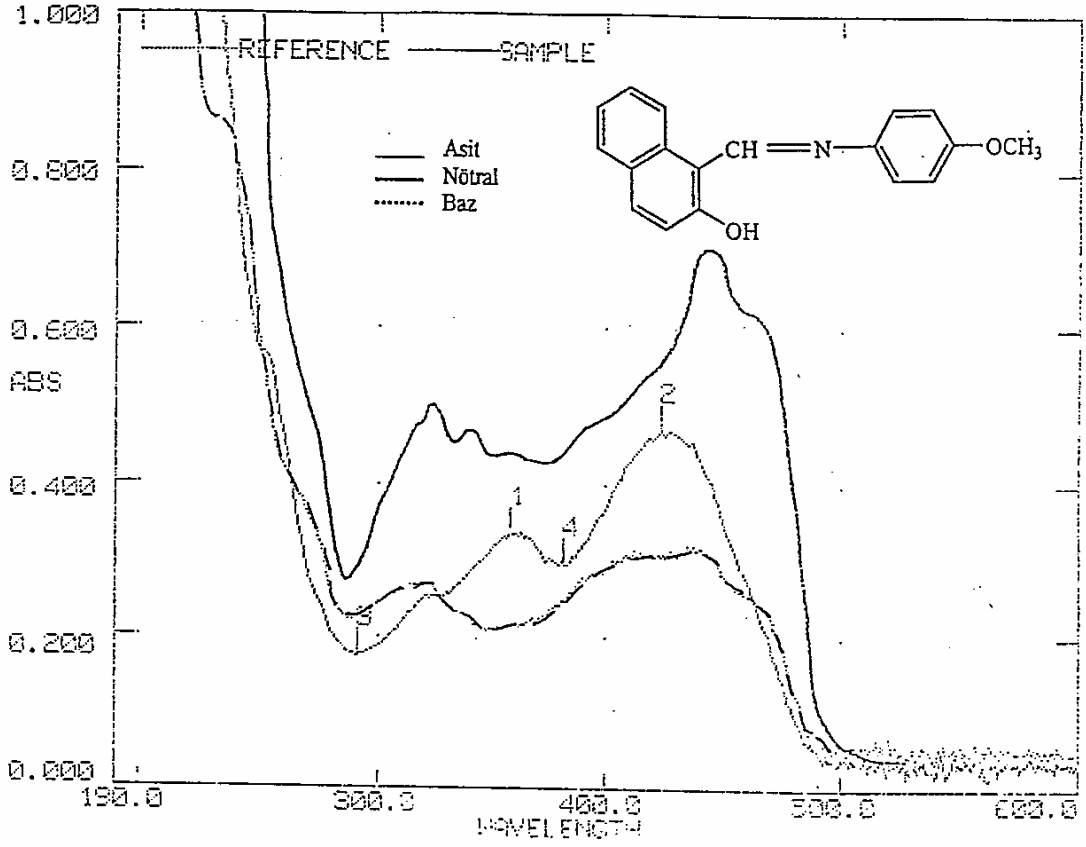
Şekil 6.14. 1-(3-metoksifenilimino)metilnaftalen-2-ol (6)'ün ¹H-NMR Spektrogramu



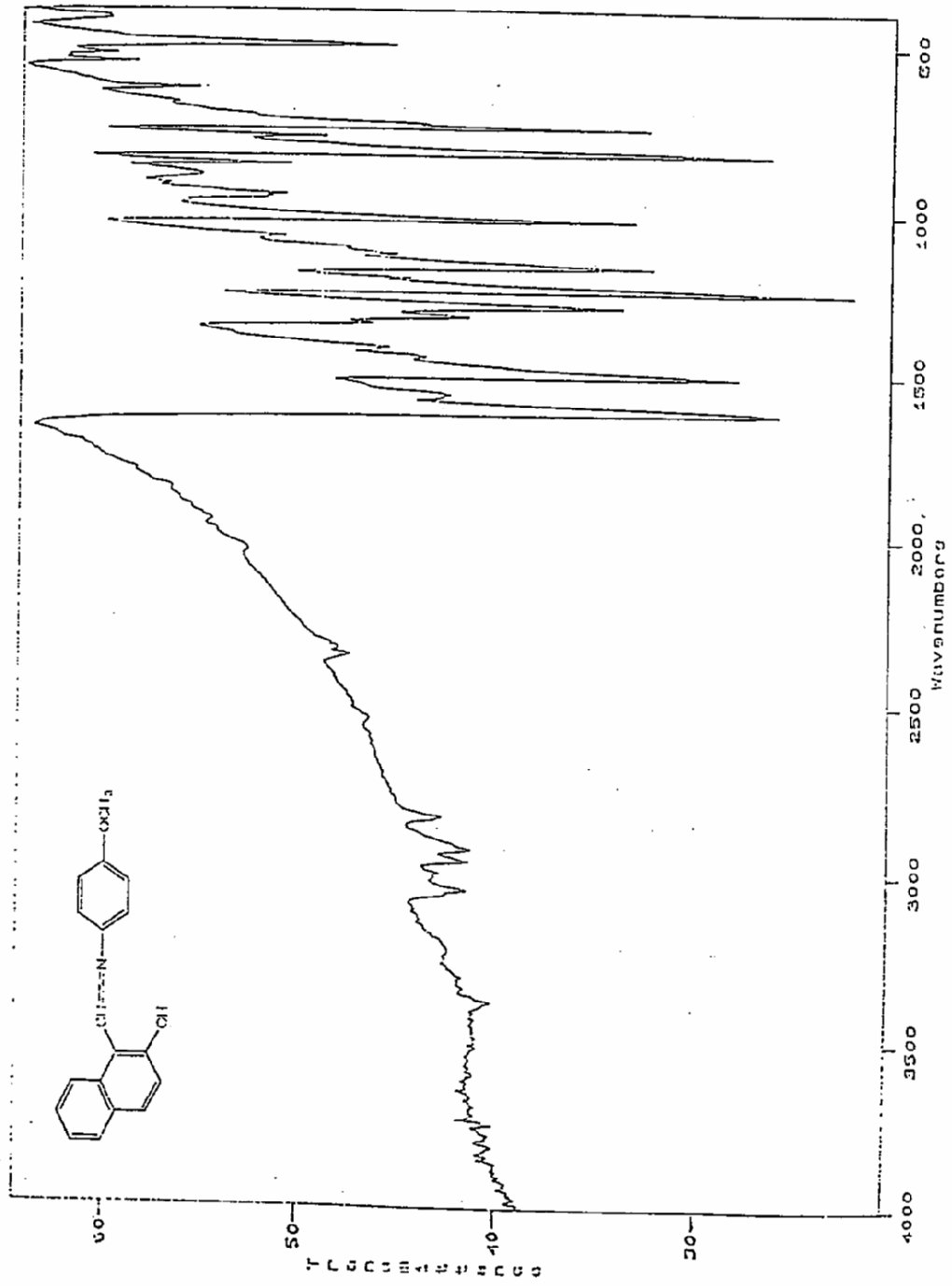
Şekil 6.15. 1-((3-metoksifenilimino)metil)naftalen-2-ol (6)'ün ¹H-NMR Spektrumu (Aromatik Bölge Genişletilmiş)



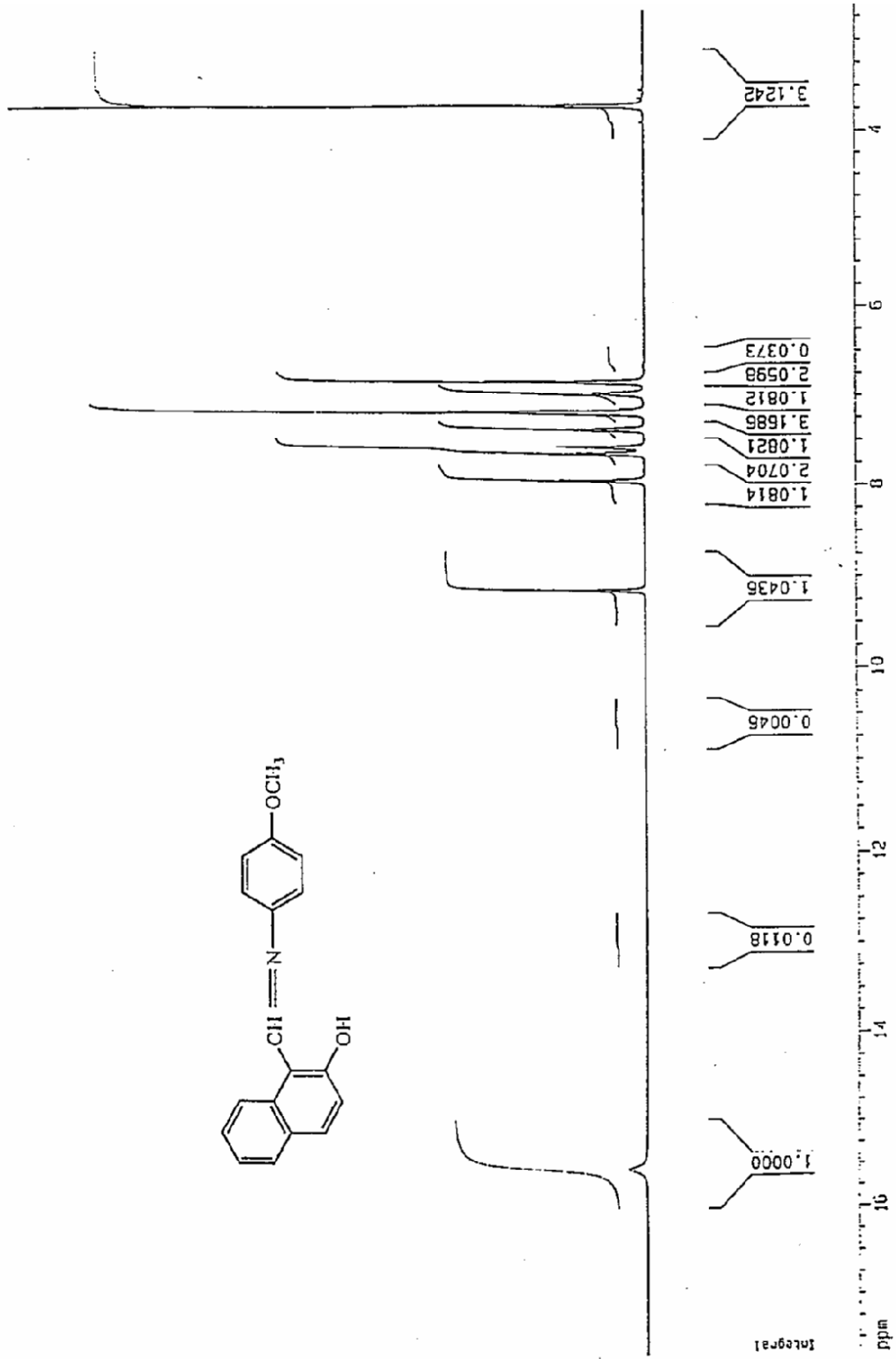
Şekil 6.16. 1-(3'-metoksifenilimino)antalen-2-ol (6)'ün ¹³C-NMR Spektrogramu



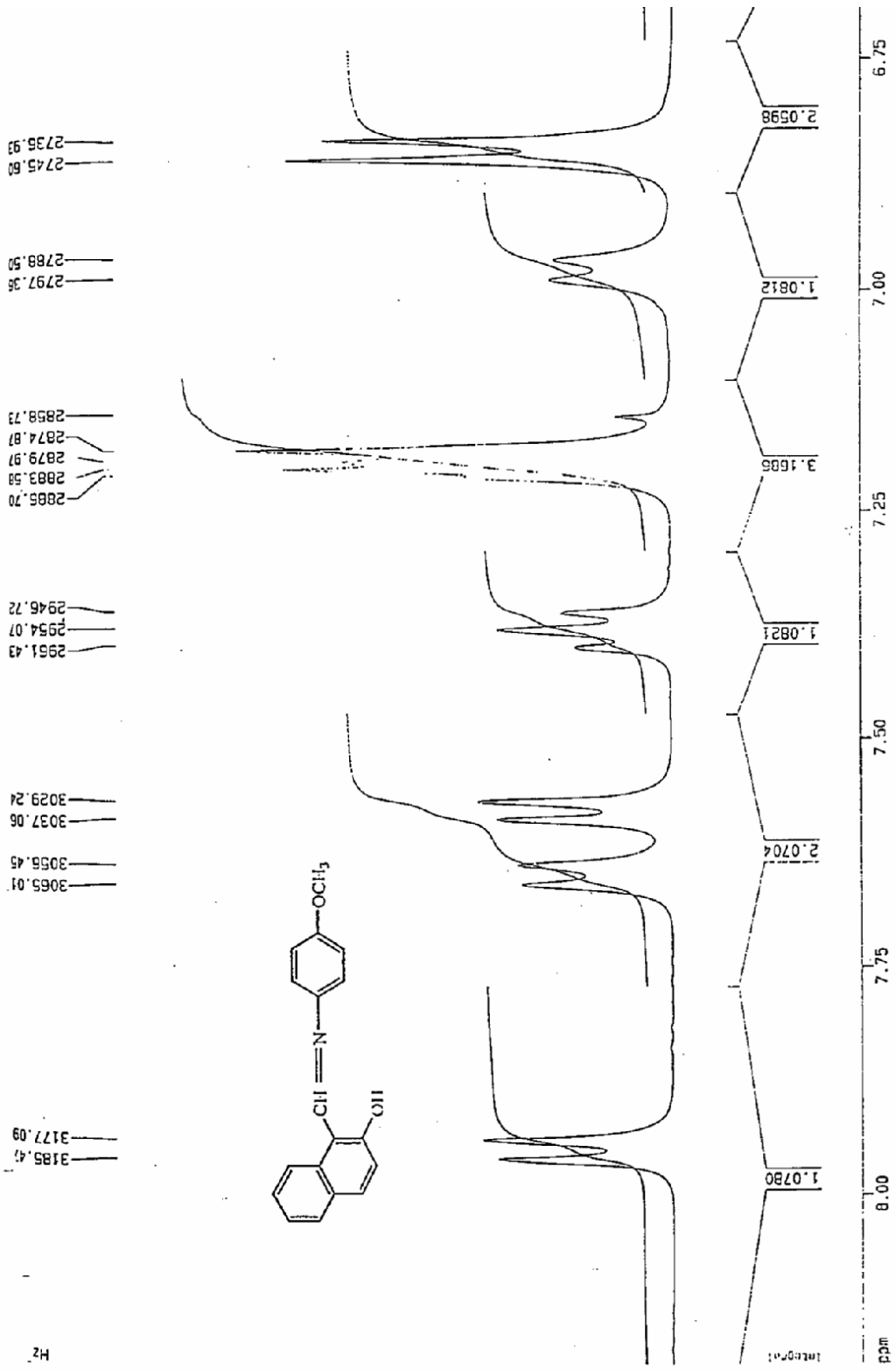
Şekil 6.17. 1-((4'-metoksifenilimino)metil)naftalen-2-ol (7) ün UV Spektrumu



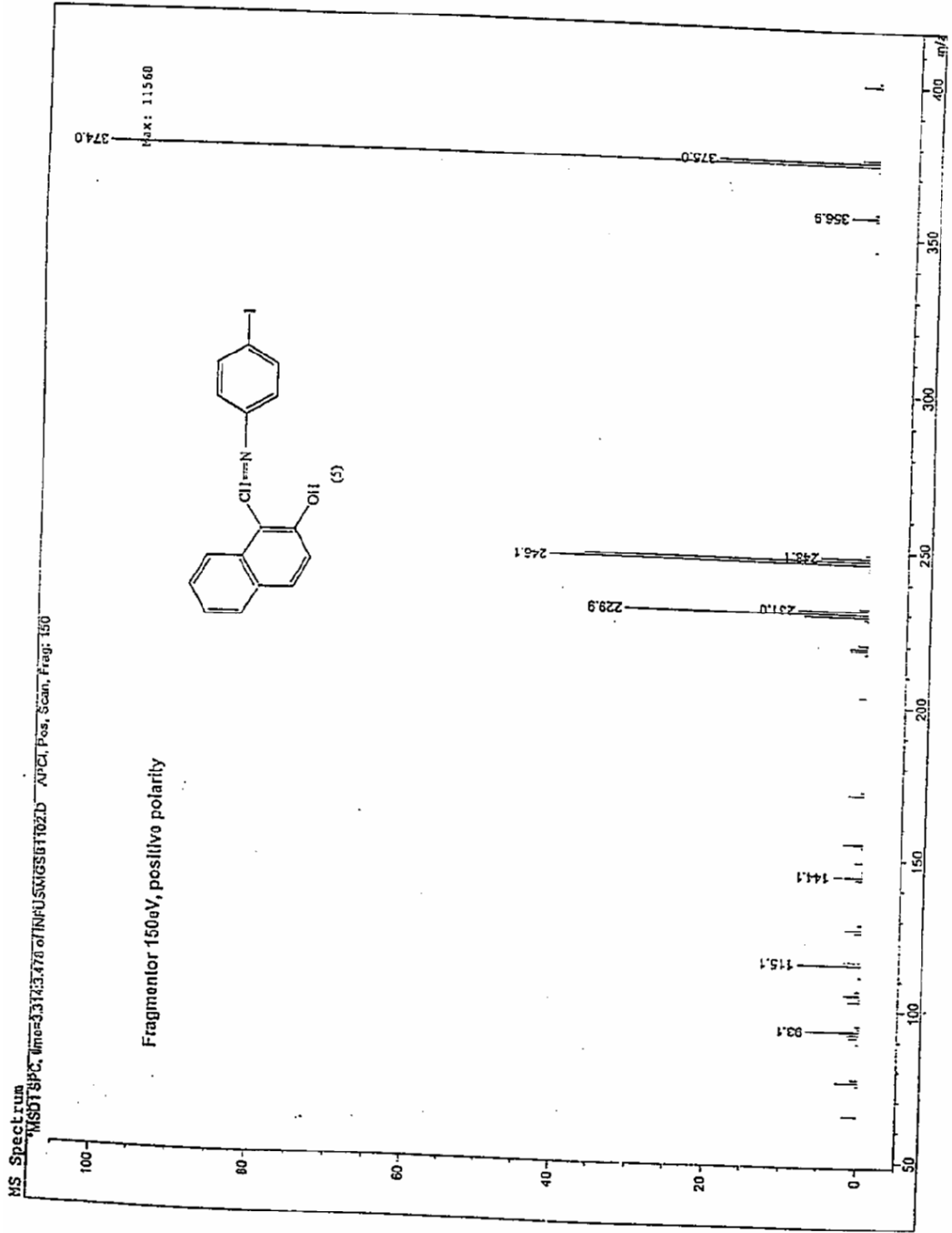
Şekil 6.18. 1-(4-metoksifenilimino)metilpiperidin-2-ol (7)'ün IR Spektrogramu



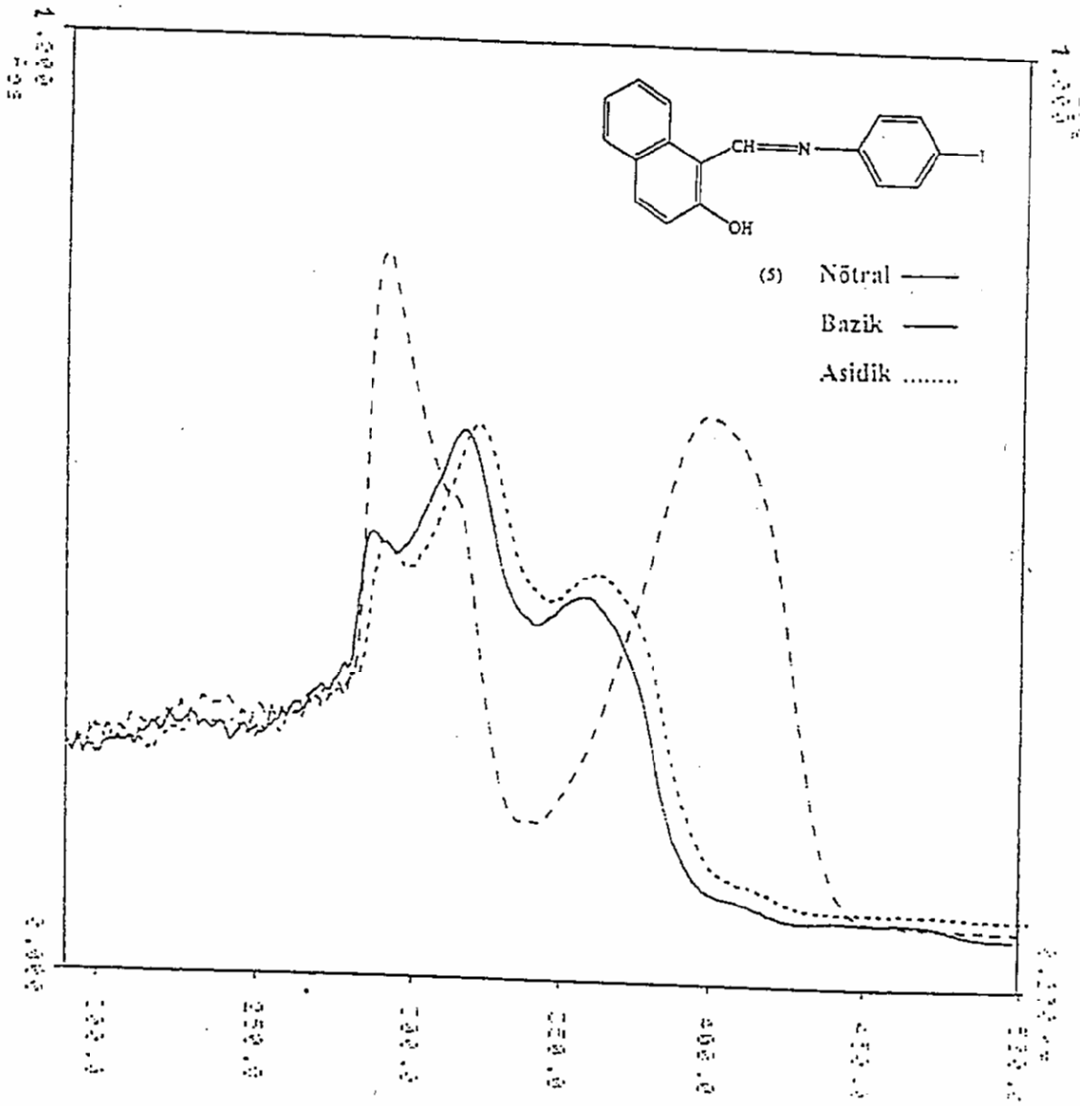
Şekil 6.19. 1-(4-metoksifenilimino)metilnafalen-2-ol (7)'in ¹H-NMR Spektrogramu



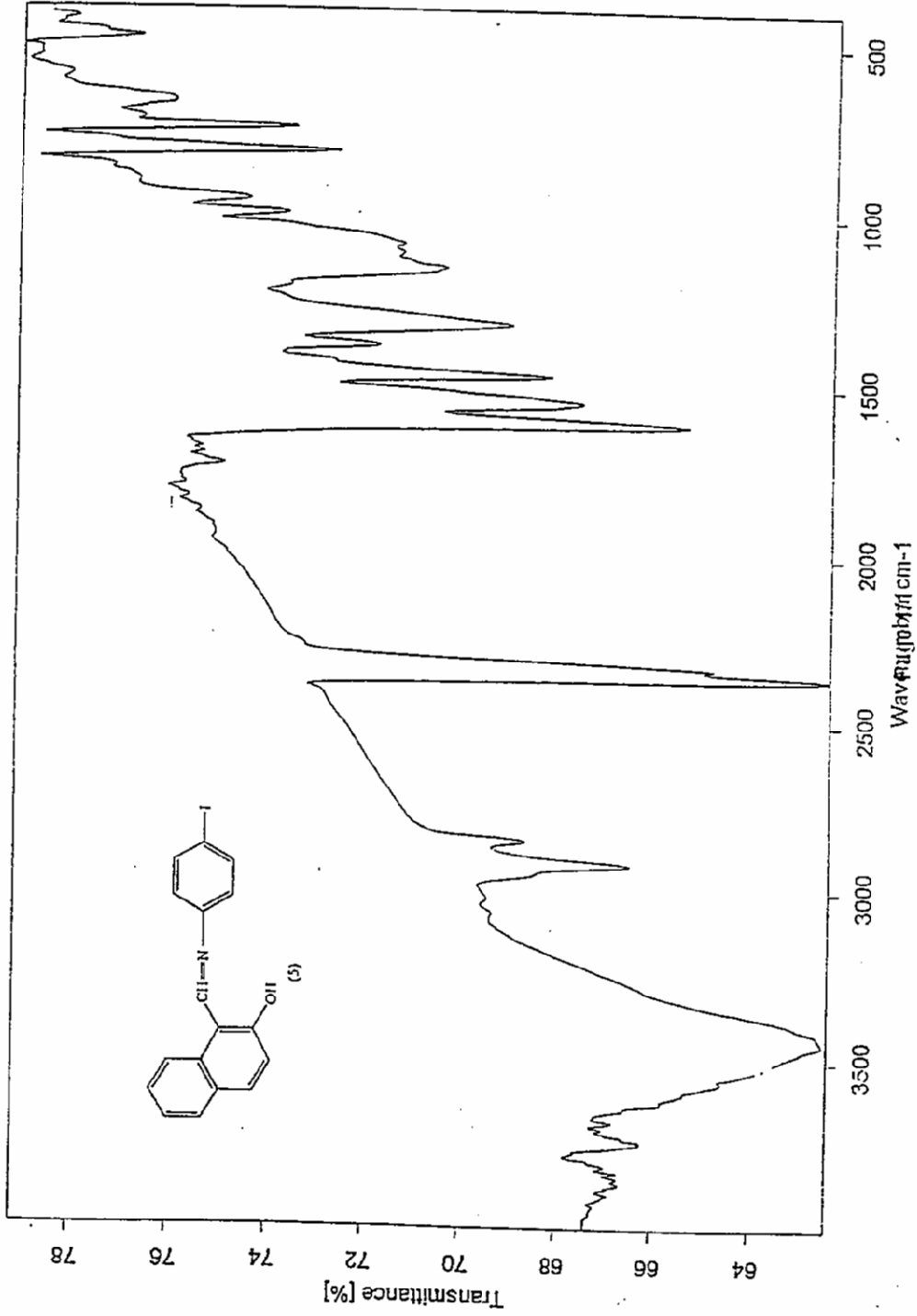
Şekil 6.20. 1-((4-metoksifenilimino)methyl)nafalen-2-ol (7) ün $^1\text{H-NMR}$ Spektrumu (Aromatik Bölge Genişletilmiş)



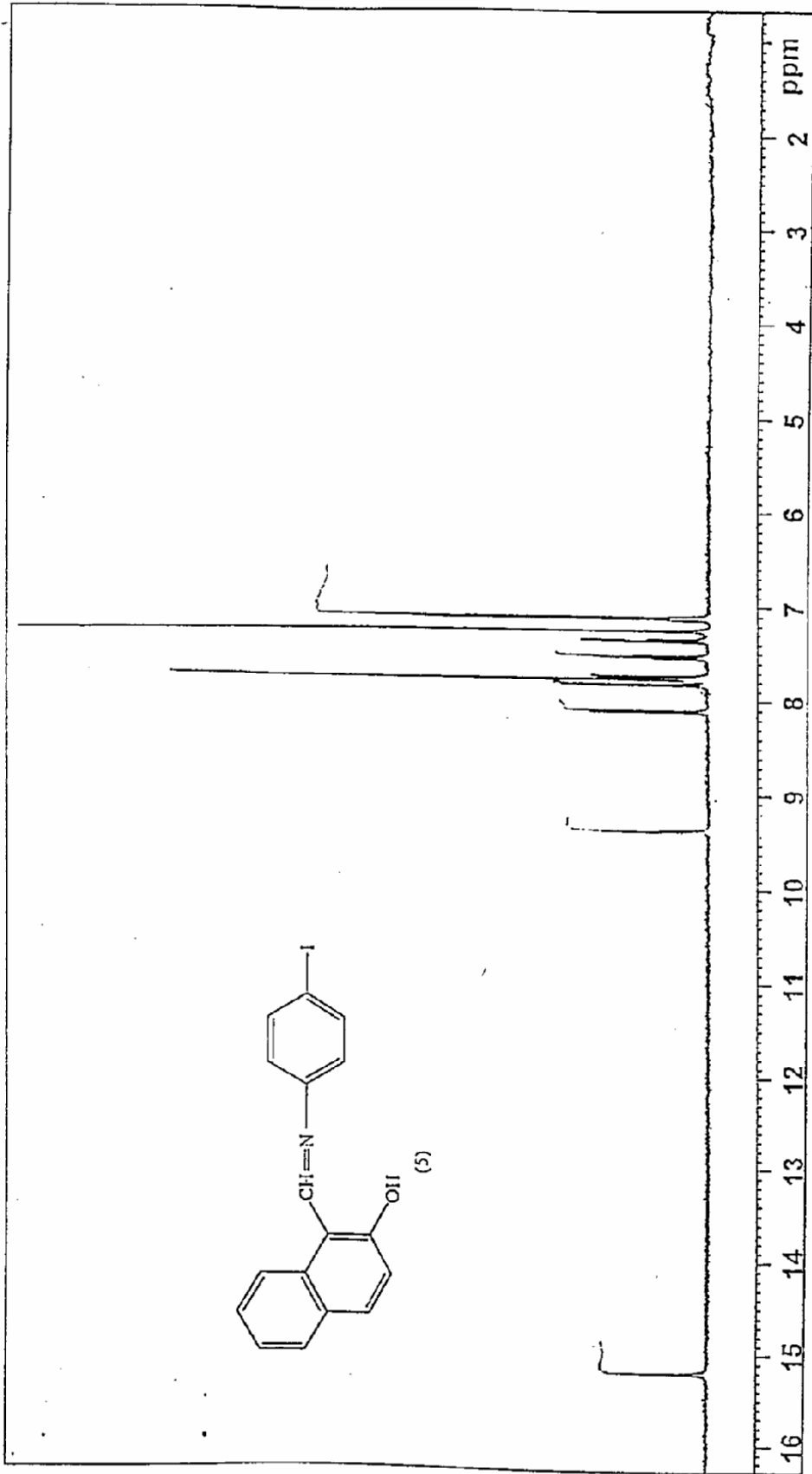
Şekil 6.22. 1-(4-iyodo-fenilimino)metilnaftalen-2-ol (8)'ün Kütile Spektrumu



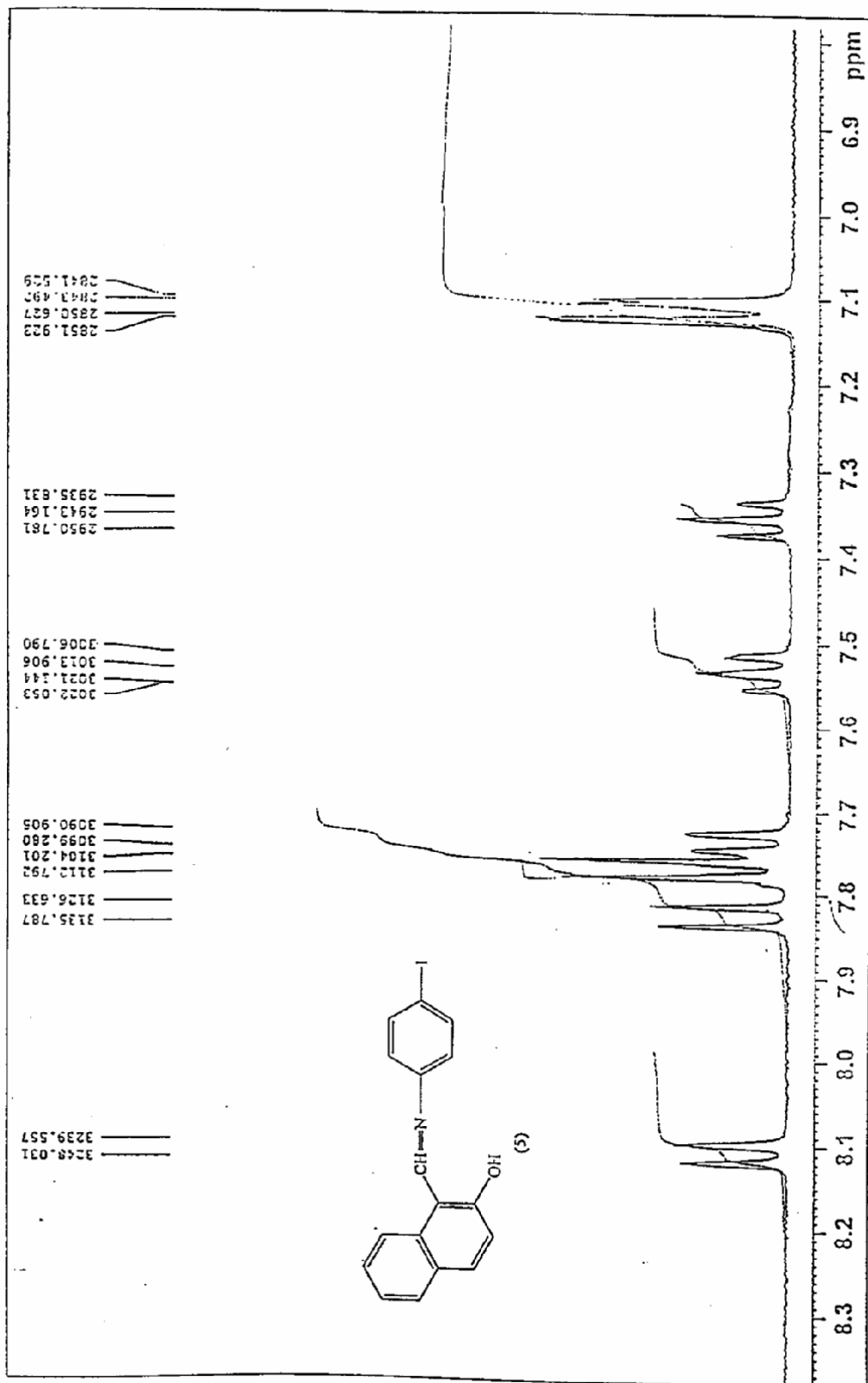
Şekil 6.23. 1-((4'-iyodo-fenilimino)metil)naftalen-2-ol (8)' ün UV Spektrumu



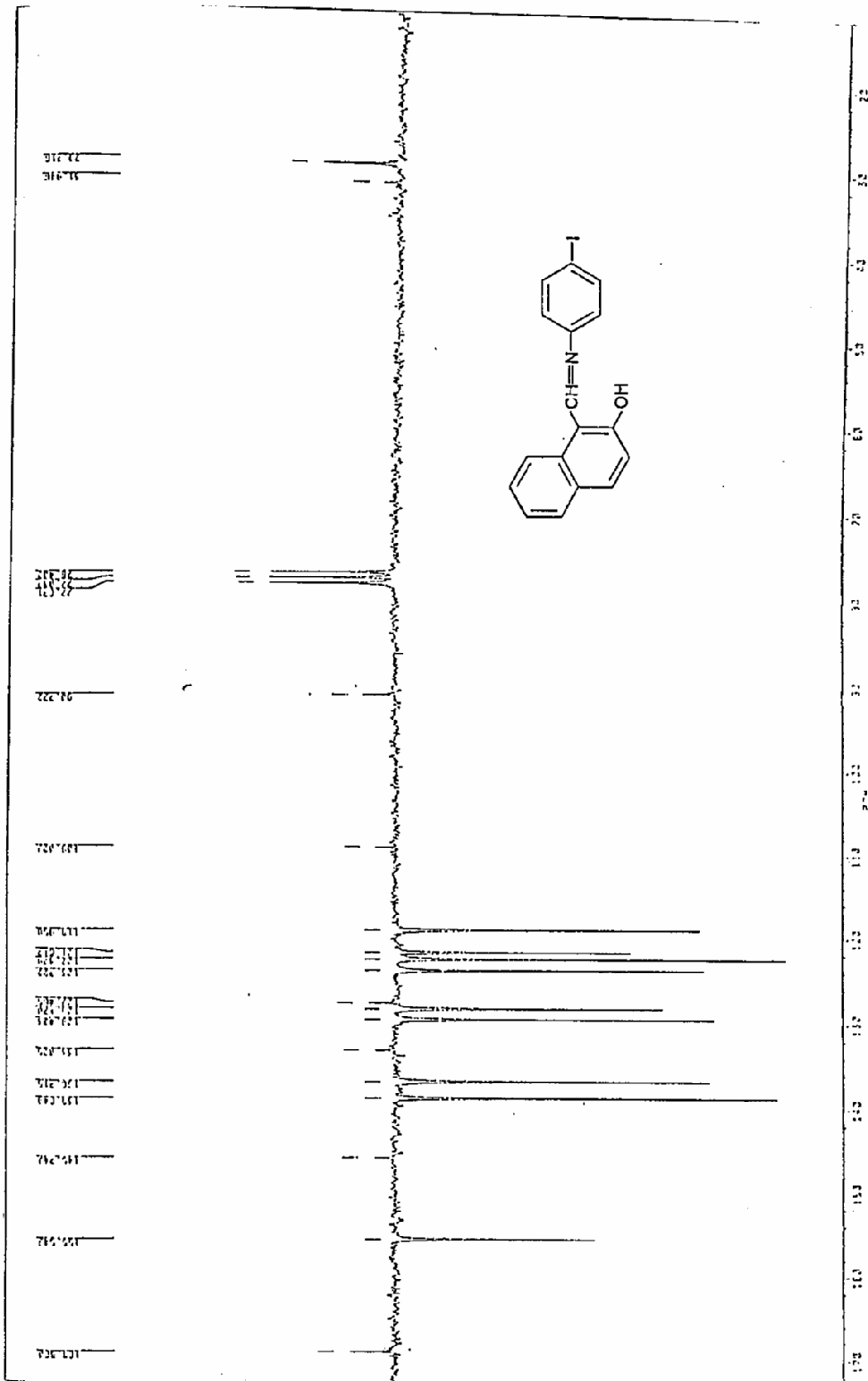
Şekil 6.24. 1-((4'-iyodo-ferilimino)metil)naftalen-2-ol (8)' in IR Spektirumu



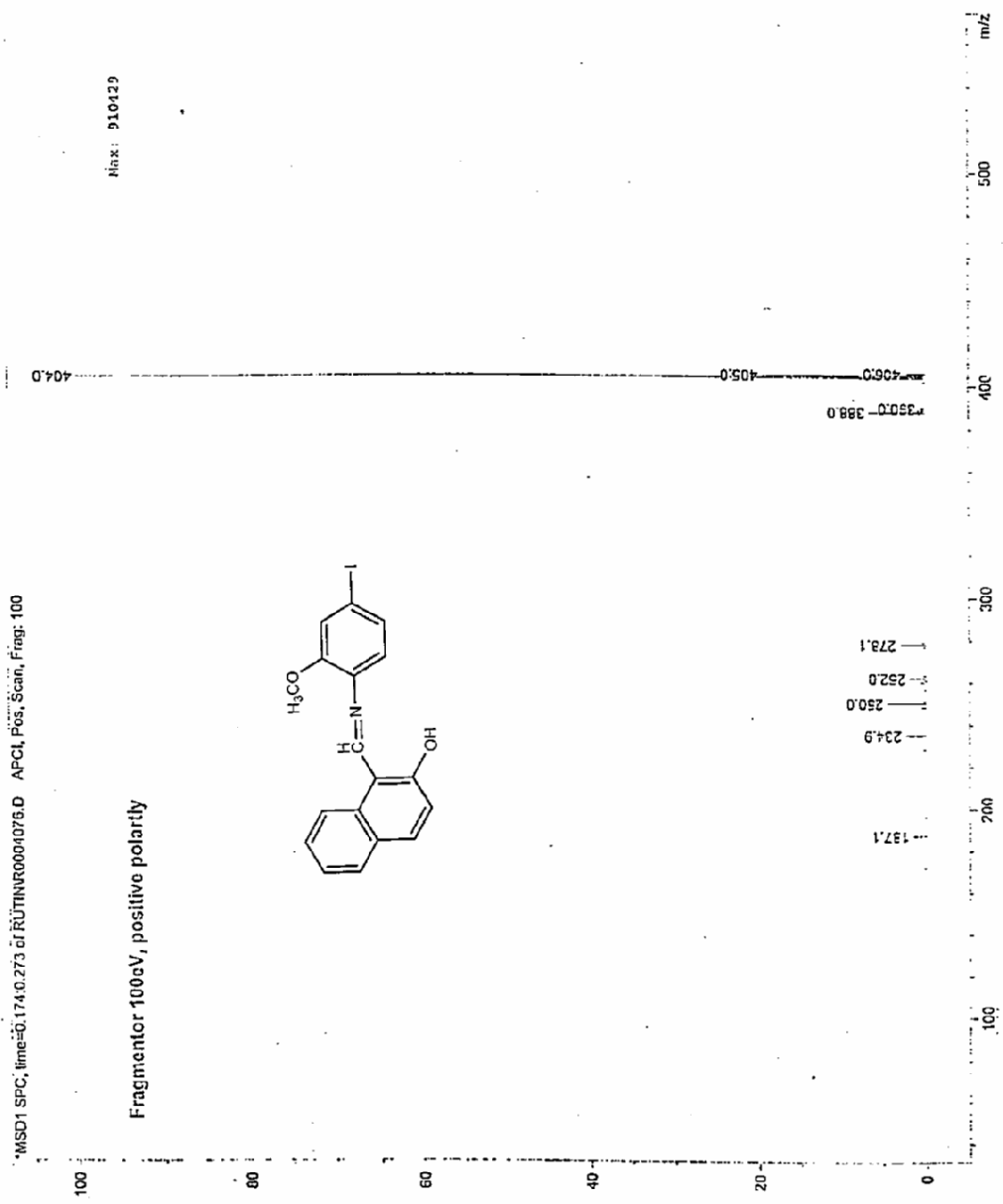
Şekil 6.25. 1-((4-iyodo-fenilimino)metil)naftalen-2-ol (5) 1H-NMR Spektrumu



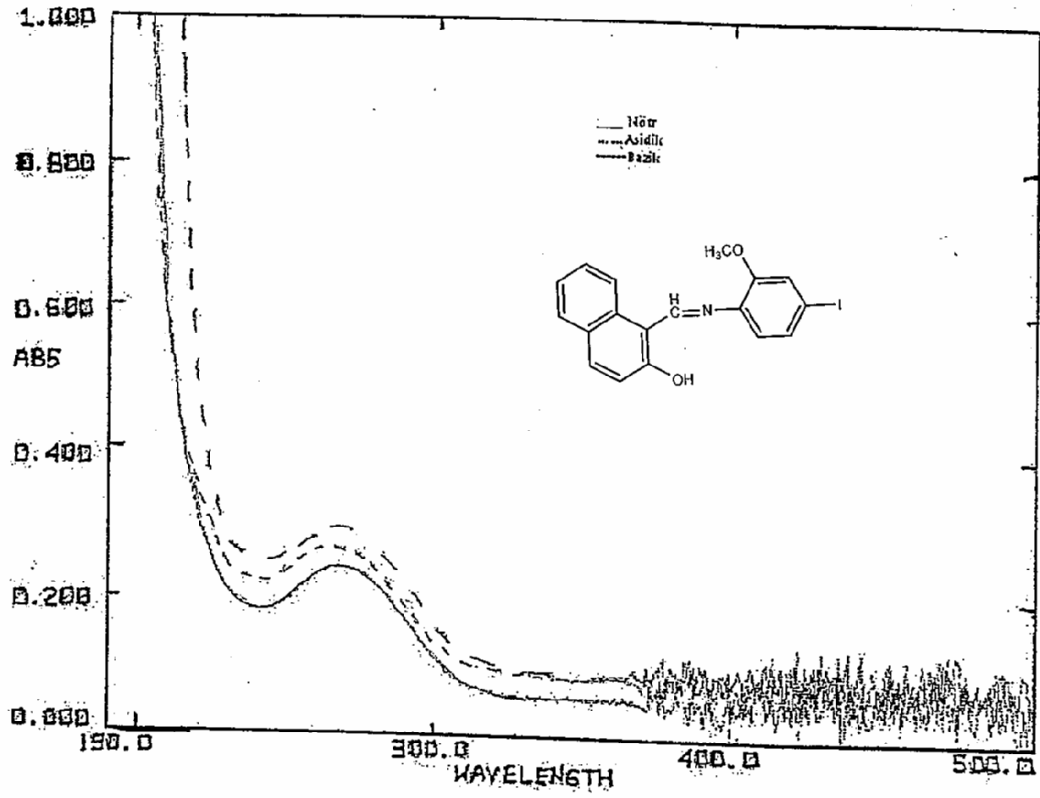
Şekil 6.26. 1-(4'-iyodo-fenilimino)metilnatafalen-2-ol (8)'ün $^1\text{H-NMR}$ Spektrogramı (Aromatik Bölge Genişletilmiş)



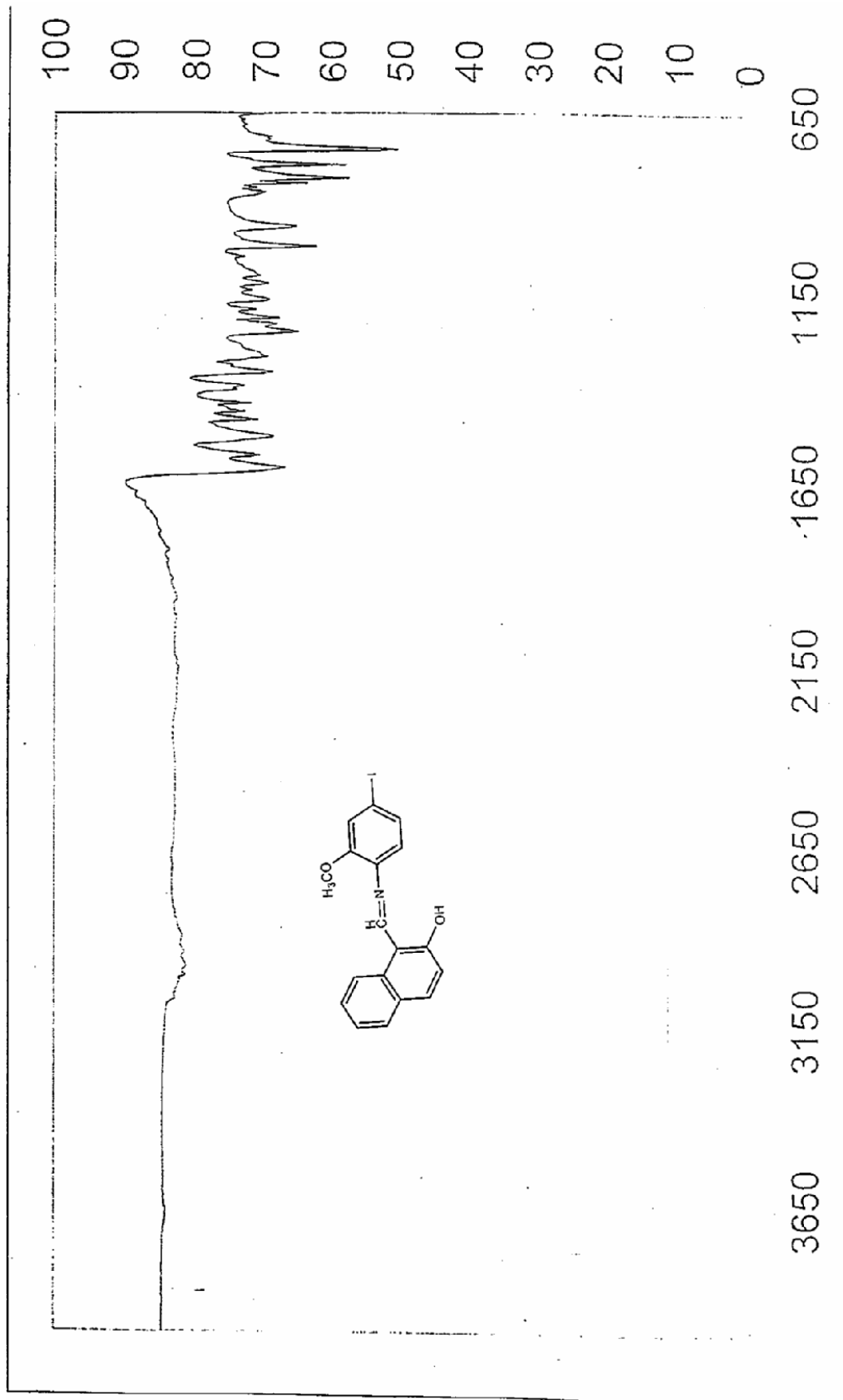
Şekil 6.27. 1-((4'-iyodo-fenilimino)metil)naflalen-2-ol (8)'ün $^{13}\text{C-NMR}$ Spektrogramı



Şekil 6.28. 1-((4-iyodo-2-metoksifenilimino)metil)naftalen-2-ol (9)'ün Kilitte Spektrogramı

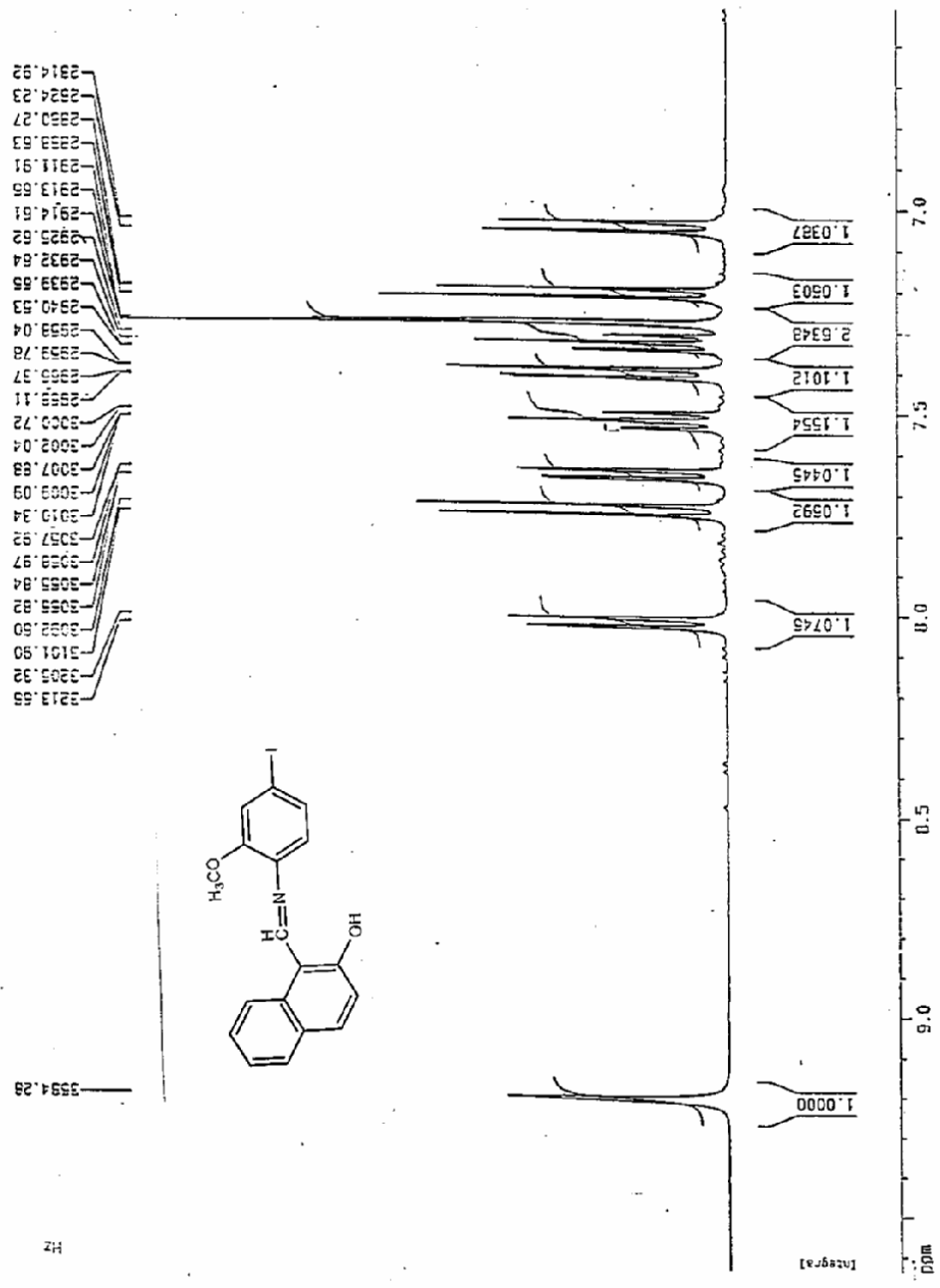


Şekil 6.29. 1-((4'-iyodo-2'-metoksifenilimino)metil)naftalen-2-ol (9)' ün UV Spektrumu

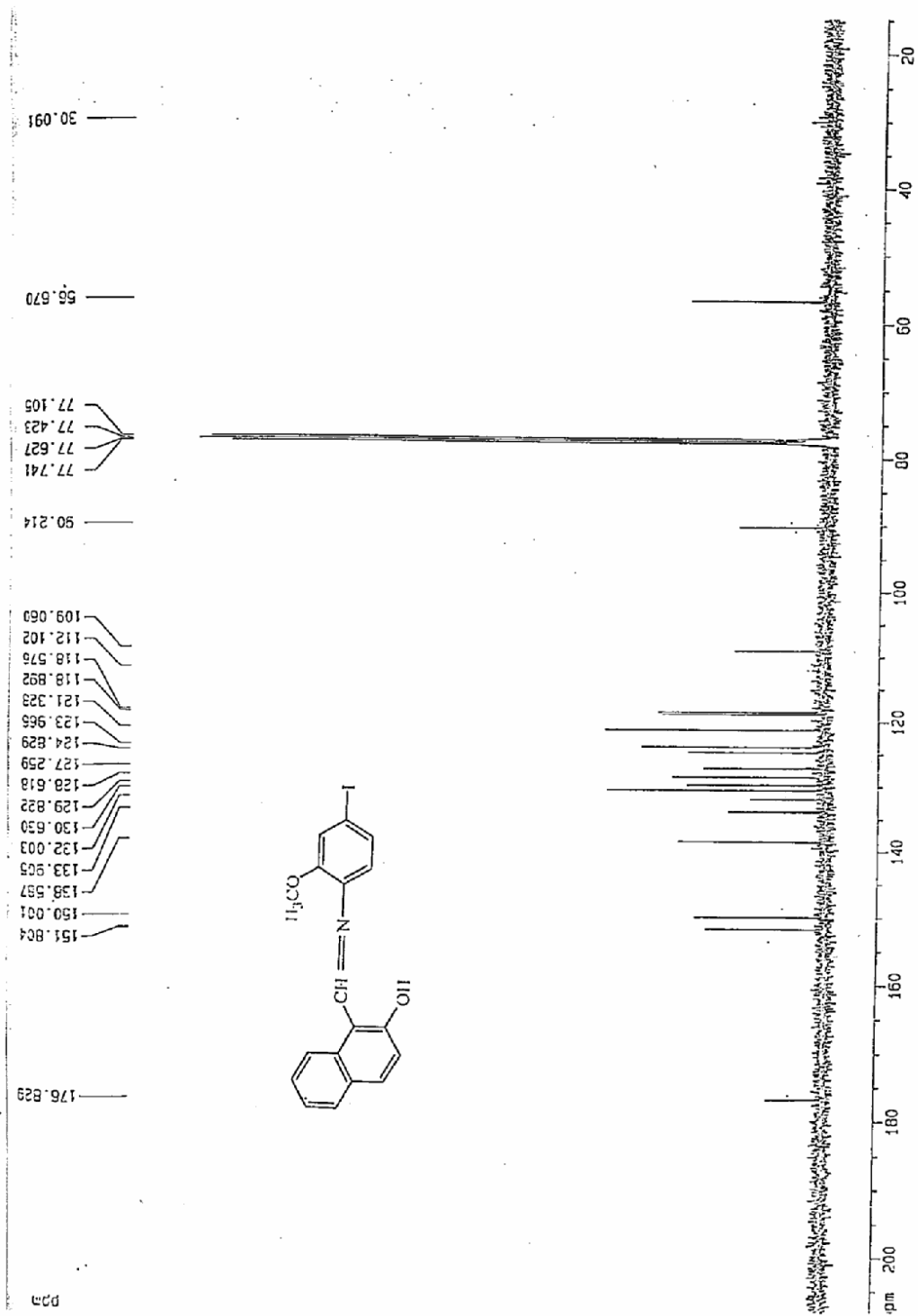


Şekil 6.30. 1-(4'-iyodo-2'-metoksisfenilimino)acetilnafalen-2-ol (9)'ün IR Spektrumu

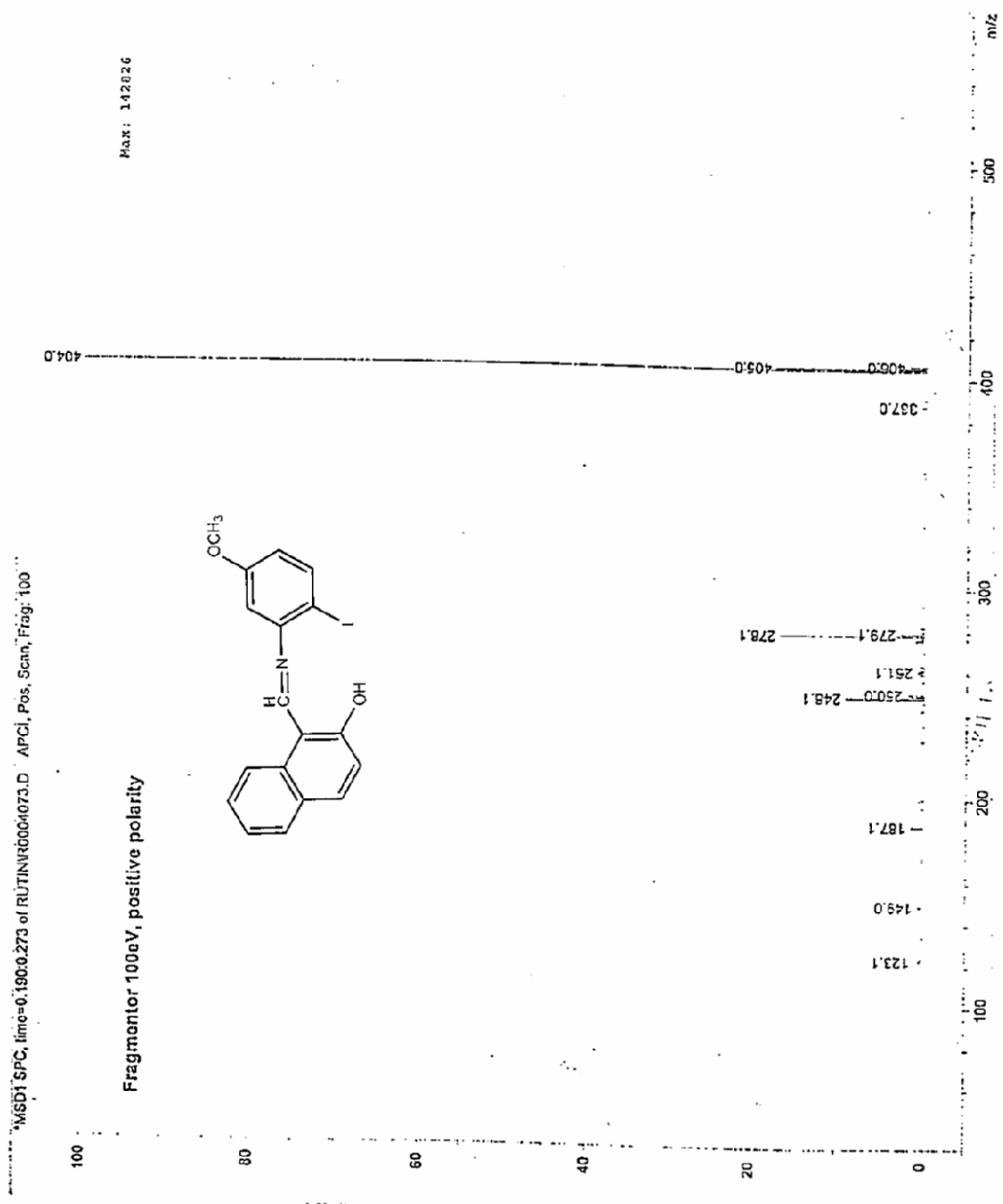
Current Data Parameters
 NAME 10n1507
 EXPNO 21
 PROCNO 1
 F2 - Acquisition Parameters
 Date_ 20070410
 Time 16.34
 INSTRUM spect
 PROBHD 5 mm QNP 1H/1
 PULPROG zg30
 TO 65506
 SOLVENT COC13
 NS 13
 DS 0
 SWH 0270.146 Hz
 FIDRES 0.126314 Hz
 AQ 3.9504243 sec
 RG 724.1
 DH 50.400 usec
 DE 0.00 usec
 TE 0.0 K
 O1 1.00000000 sec
 ACQRES 0.00000000 sec
 PCPRGK 0.01500000 sec
 ***** CHANNEL f1 *****
 NUCL1 1H
 P1 10.00 usec
 PL1 -9.00 dB
 SF01 400.1324710 MHz
 F2 - Processing parameters
 SI 32760
 SF 400.1300000 MHz
 HSI 0
 ER 0
 LD 0.30 Hz
 GB 0
 PC 1.00
 ID NMR p101 parameters
 CX 32.00 cm
 CY 0.00 cm
 F1P 9.639 ppm
 F1 3056.74 Hz
 F2P 6.508 ppm
 F2 2604.18 Hz
 NUCLX 0.14229 ppm/cm
 NUCLY 56.37434 Hz/cm



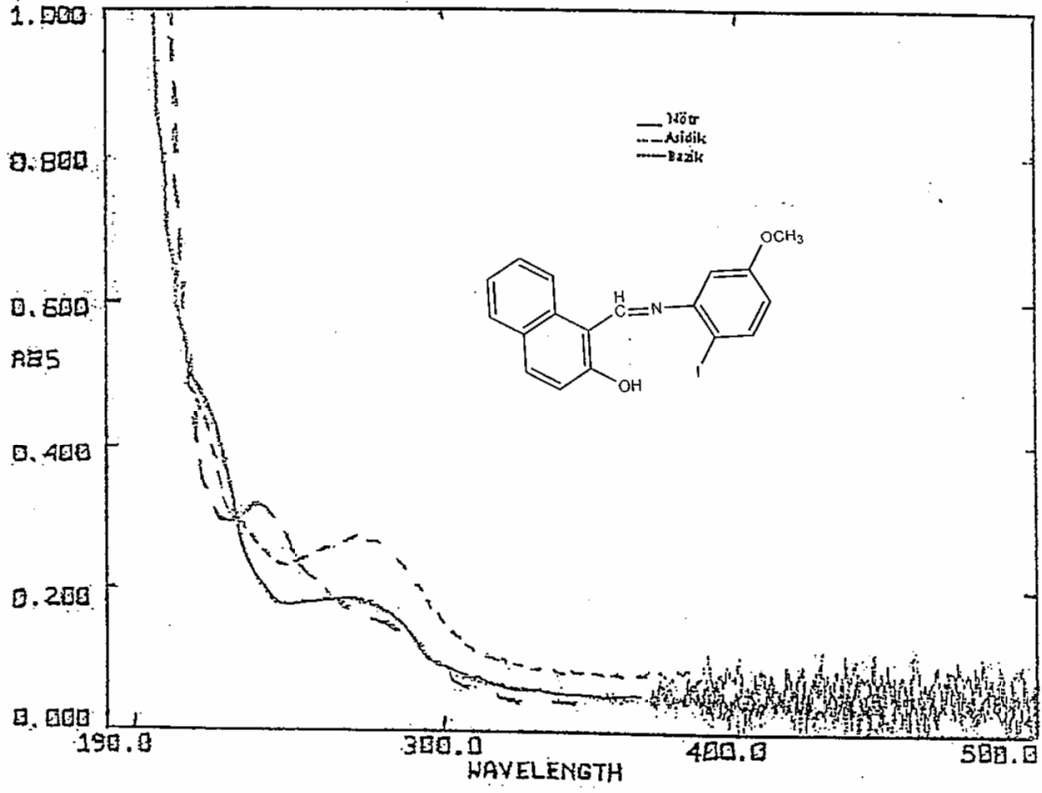
Şekil 6.32. 1-((4'-iyodo-2'-metoksifenilimino)metil)naftalen-2-ol (9)'ün ¹H-NMR Spektrumu (aromatik bölge genişletilmiş)



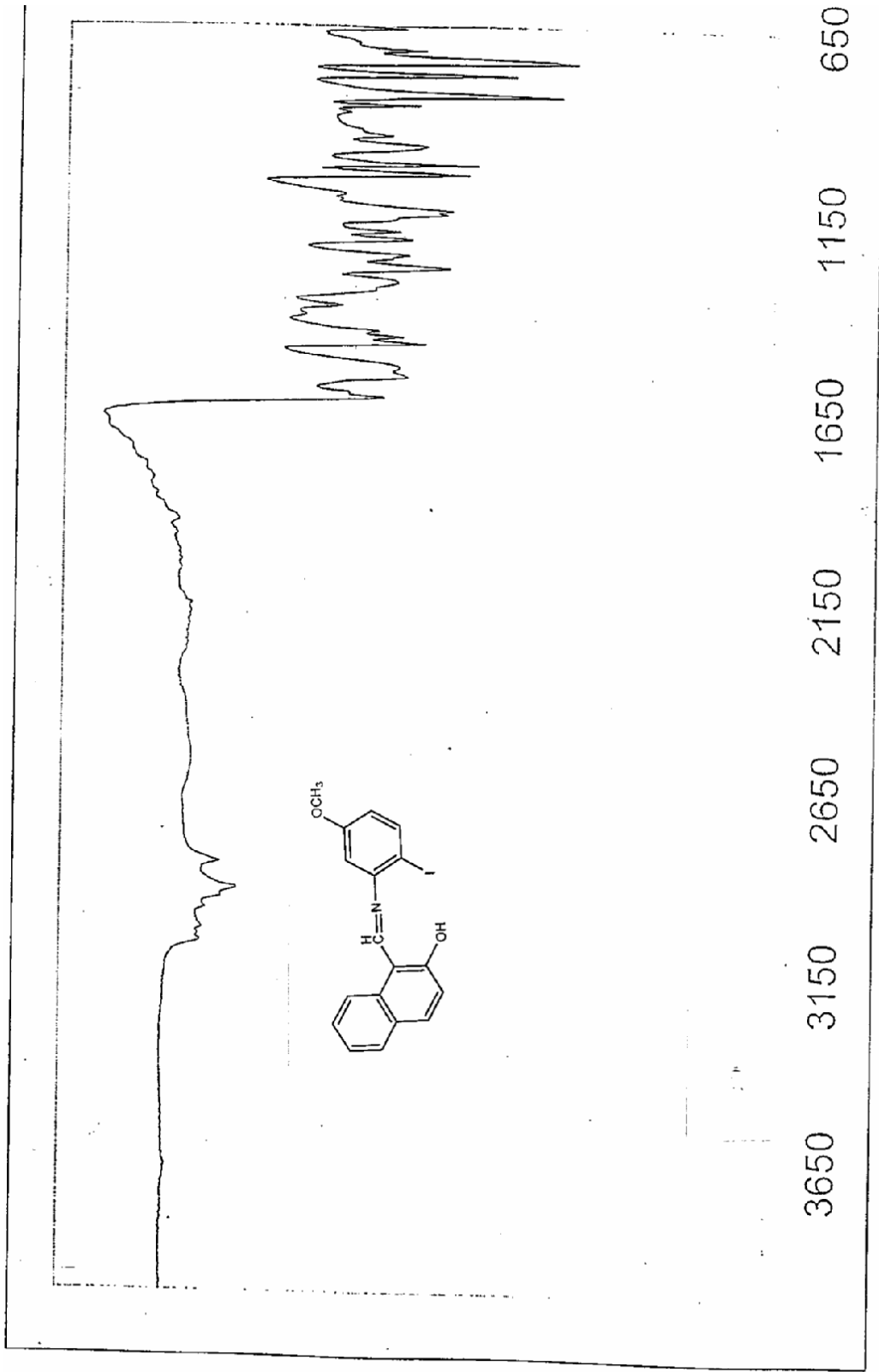
Şekil 6.33. 1-((4-iyodo-2-metoksifenilimino)metil)nafalen-2-ol (9)'ün ^{13}C -NMR Spektrumu



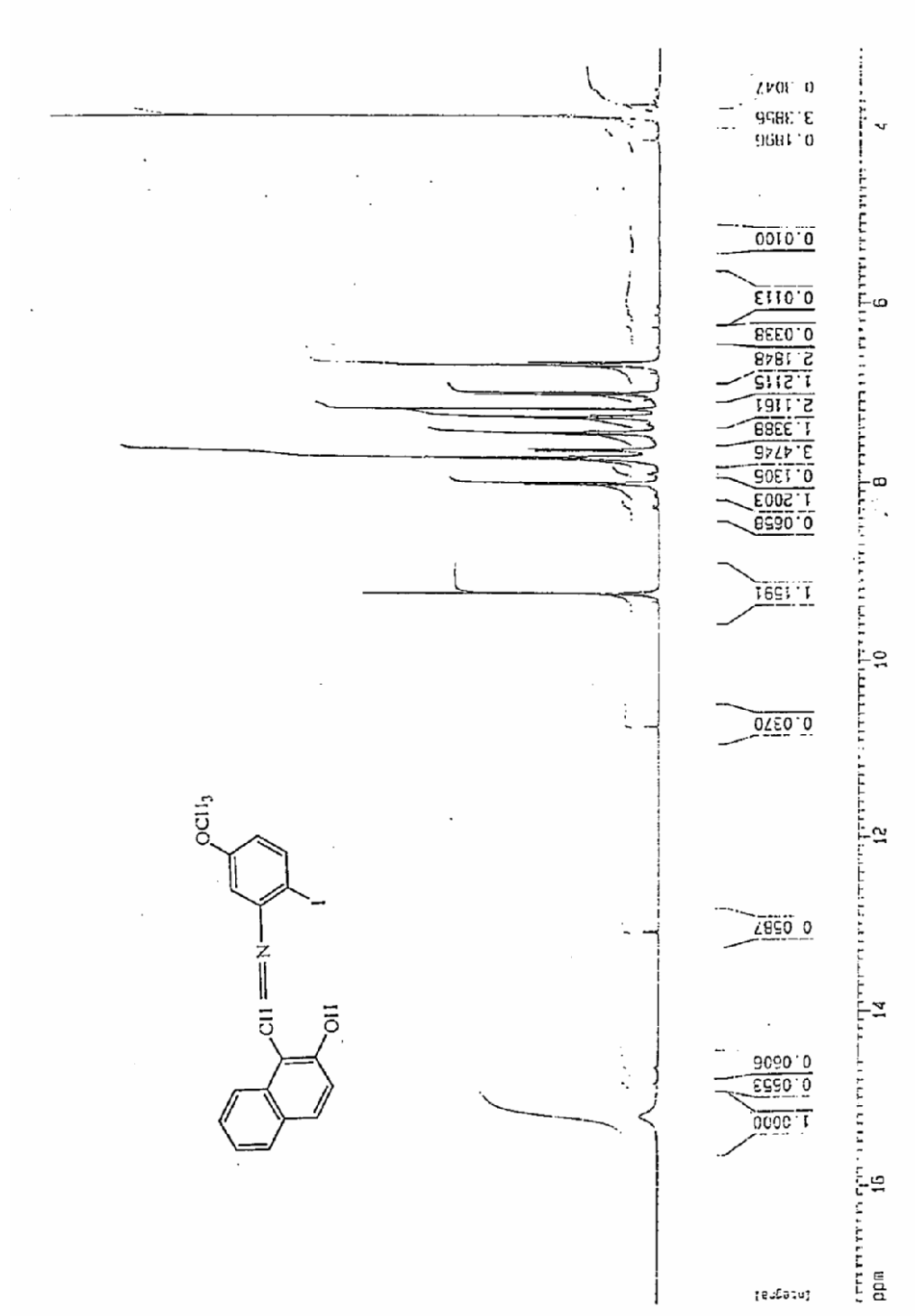
Şekil 6.34. 1-(2-(2-iyodo-5-metoksifenilimino)metil)nafalen-2-ol (10)'ün Kittle Spektrumu



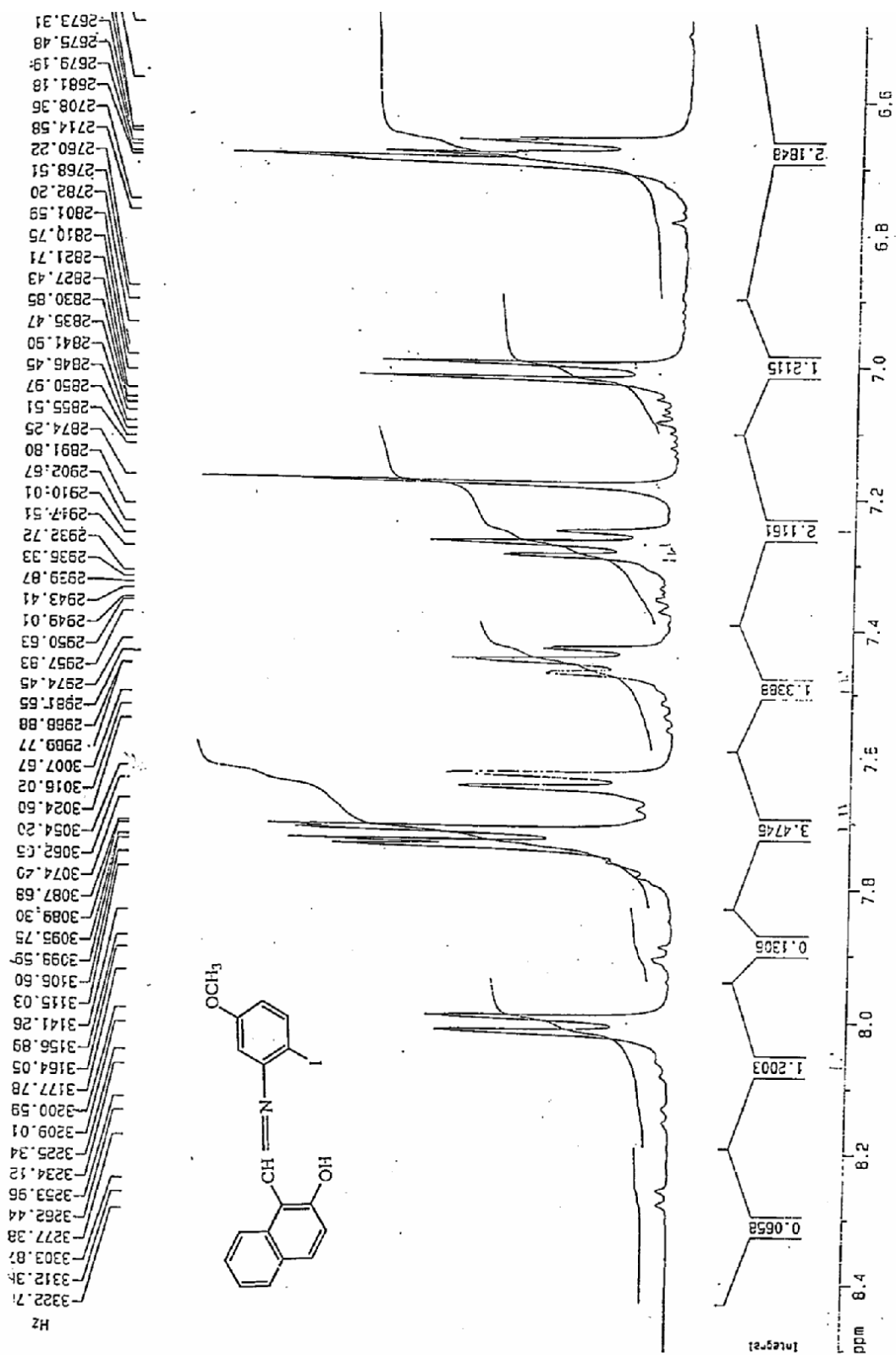
Şekil 6.35. 1-((2'-iyodo-5'-metoksifenilimino)metil)naftalen-2-ol (10)' ün UV Spektrumu



Şekil 6.36. 1-(2-(2-iyodo-5'-metoksifenilimino)metil)nafalen-2-ol (10)' ün IR Spektirumu



Şekil 6.37. 1-((2'-iyodo-5'-metoksifenilimino)nafalen-2-ol (10)'ün ¹H NMR Spektrogramı

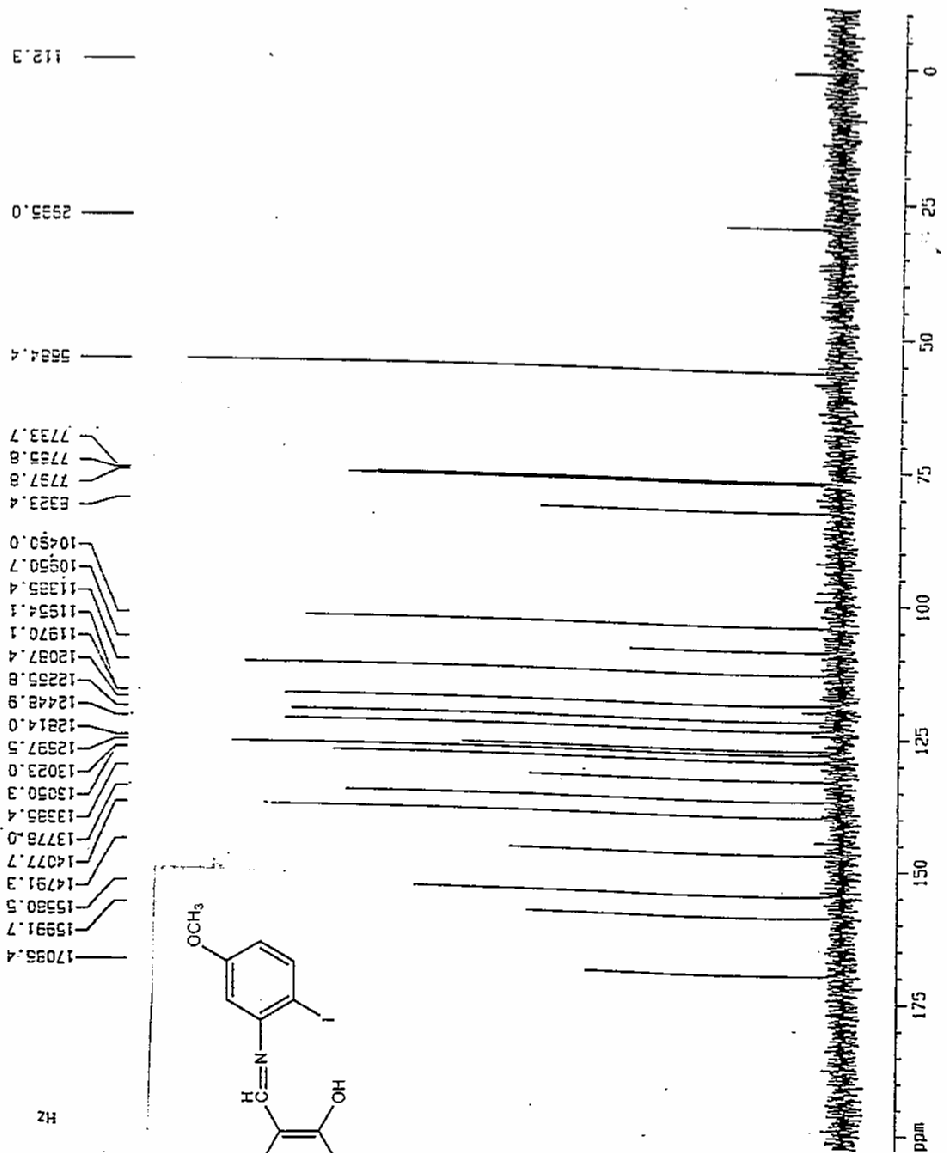


Şekil 6.38. 1-(2-iyodo-5-metoksifenilimino)nitroetilen-2-ol (10¹) ün ¹H-NMR Spektrogramı (aromatik bölge genişletilmiş)

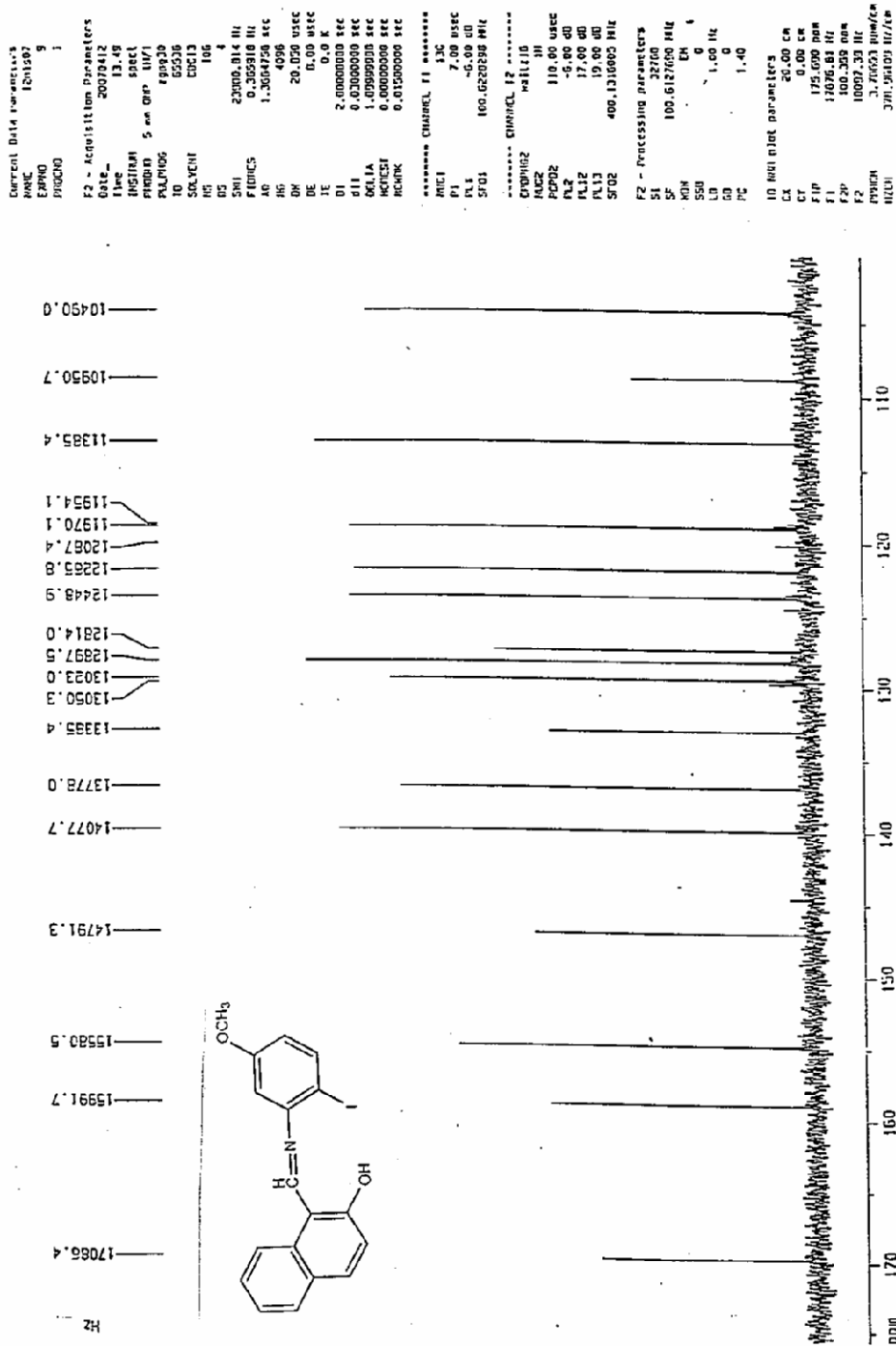
```

Current Data Parameters
NAME      1201507
EXPNO     9
PROCNO    1
F2 - Acquisition Parameters
Date_     20070412
Time      13.48
INSTRUM   spect
PROBHD    5 mm (BP) 1H/1
PULPROG   zgpg30
TD         65536
SOLVENT   CDCl3
NS         1000
DS         4
SWH        23000.014 Hz
FIDRES    0.305910 Hz
AQ         1.3064750 sec
RG         4096
DA         20.050 usec
DE         0.00 usec
TE         0.0 K
O1         2.00000000 sec
d11        0.00000000 sec
d12        1.00000000 sec
d13        0.00000000 sec
d14        0.00000000 sec
d15        0.00000000 sec
d16        0.00000000 sec
***** CHANNEL f1 *****
NUC1       13C
P1         7.00 usec
PL1        -6.00 dB
SFO1       100.6280200 MHz
***** CHANNEL f2 *****
CPRPGR2    waltz16
NUC2       1H
P2         110.00 usec
PL2        -6.00 dB
SFO2       400.1310005 MHz
F2 - Processing parameters
SI         32768
SF         100.617690 MHz
WDW        EM
SSB        0
LB         1.00 Hz
GB         0
PC         1.40
10 test plot parameters
EX         20.00 cm
CY         9.00 cm
PI         20.000 mm
FIDRES    0.305910 Hz
AQ         1.3064750 sec
RG         4096
DA         20.050 usec
DE         0.00 usec
TE         0.0 K
O1         2.00000000 sec
d11        0.00000000 sec
d12        1.00000000 sec
d13        0.00000000 sec
d14        0.00000000 sec
d15        0.00000000 sec
d16        0.00000000 sec

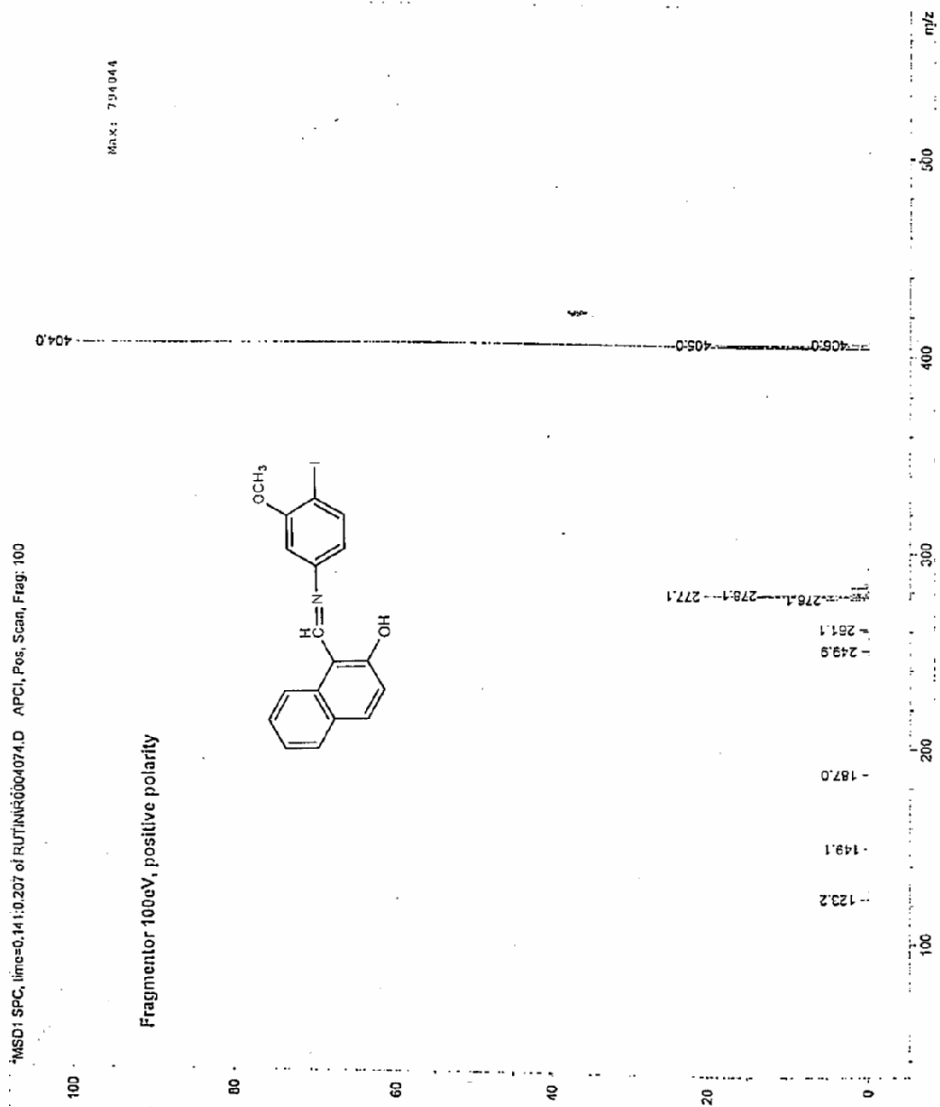
```



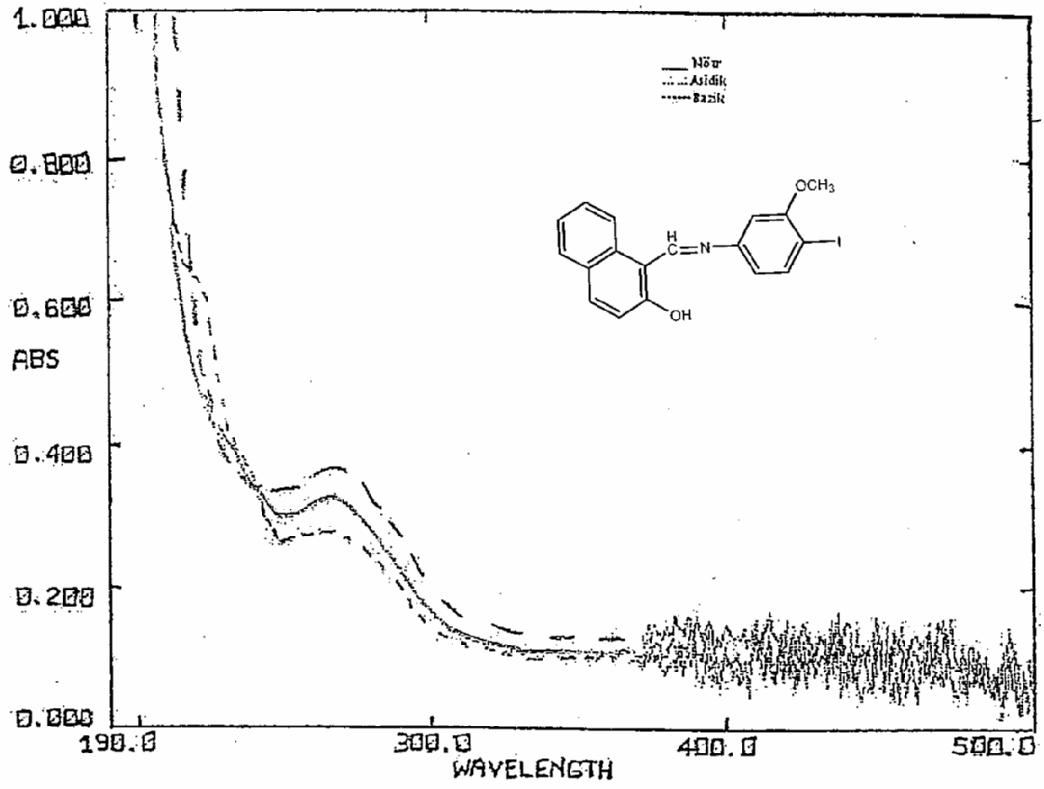
Şekil 6.39. 1-((2-iyodo-5-metoksifenilimino)metil)nafalen-2-ol (10)'ün ¹³C-NMR Spektrogramı



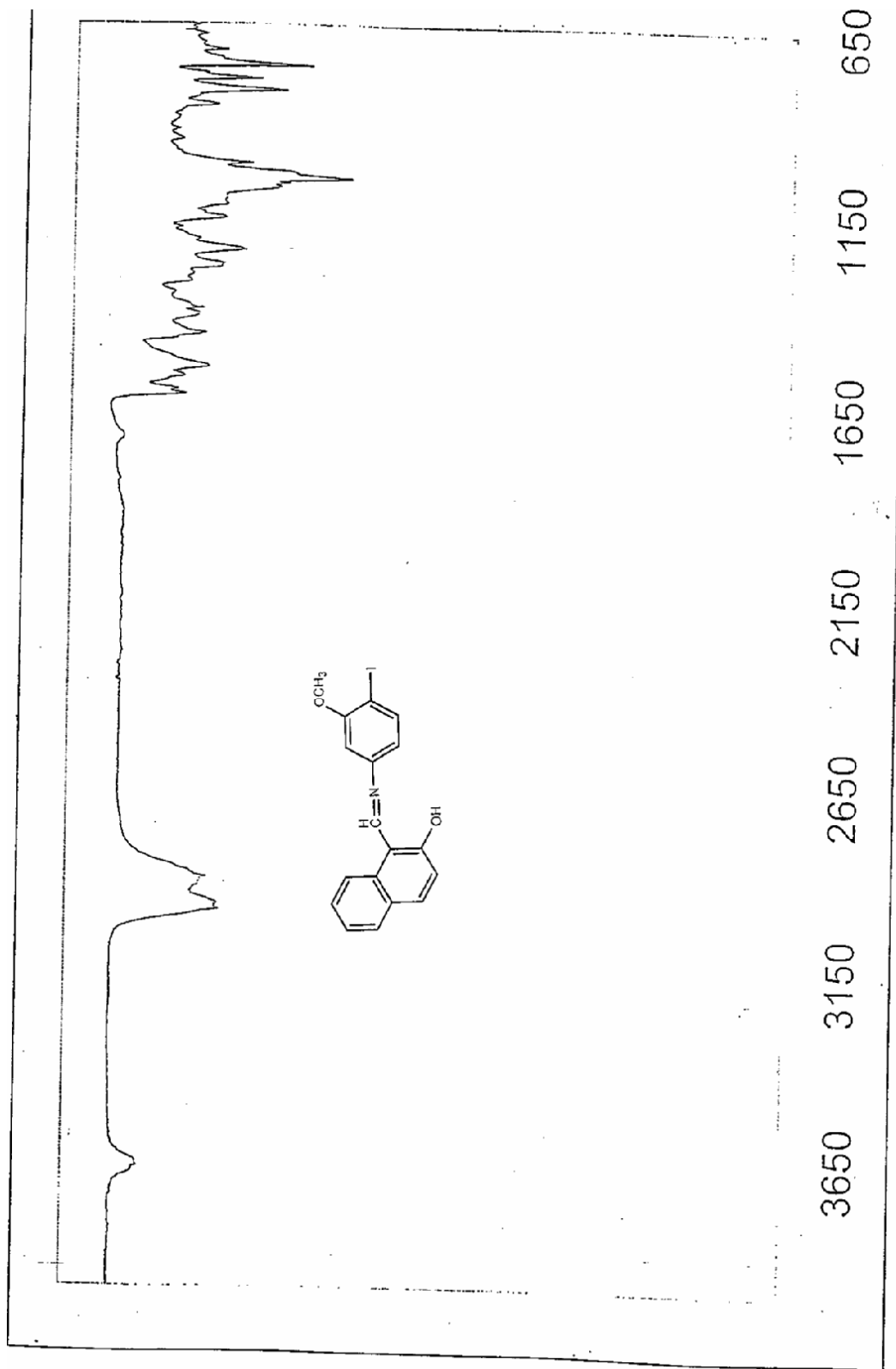
Şekil 6.40. 1-(2-iyodo-5-metoksifenilimino)metil)naftalen-2-ol (10)'ün ¹³C-NMR Spektrumu (aromatik bölge genişletilmiş)



Şekil 6.41. 1-((4-iyodo-3-metoksifenilimino)methyl)nafalen-2-ol (II)'ün Kütle Spektrogramu



Şekil 6.42. 1-((4'-iyodo-3'-metoksifenilimino)metil)naftalen-2-ol (11)' in UV Spektrumu



Şekil 6.43. 1-(4-(4'-iyodo-3'-metoksifenilimino)metil)naftalen-2-ol (11)'ün IR Spektirumu

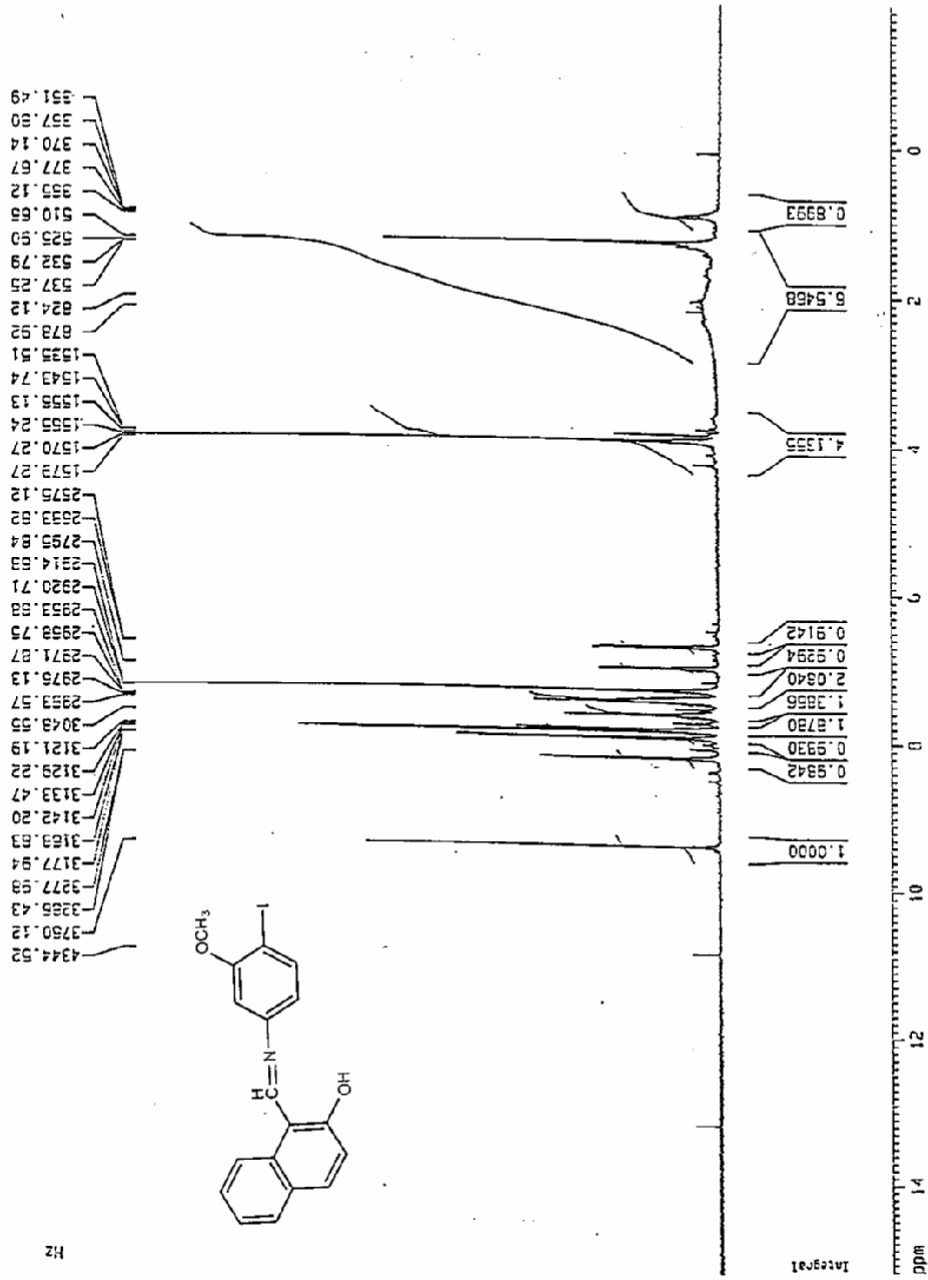
Current Data Parameters
 NAME 12h1507
 EXPNO 0
 PROCNO 1

F2 - Acquisition Parameters
 Date_ 20070412
 Time 13.34
 INSTRUM spect
 PULPROG 5 mm GMP 1H/1
 TO 8030
 TD 65536
 SOLVENT COCl3
 NS 160
 DS 0
 SWH 8270.145 Hz
 FIDRES 0.126314 Hz
 AQ 3.9584243 sec
 RG 2066.3
 DK 60.400 usec
 DE 0.00 usec
 TE 0.0 K
 D1 1.0000000 sec
 H1RES1 0.0000000 sec
 H1MRK 0.0150000 sec

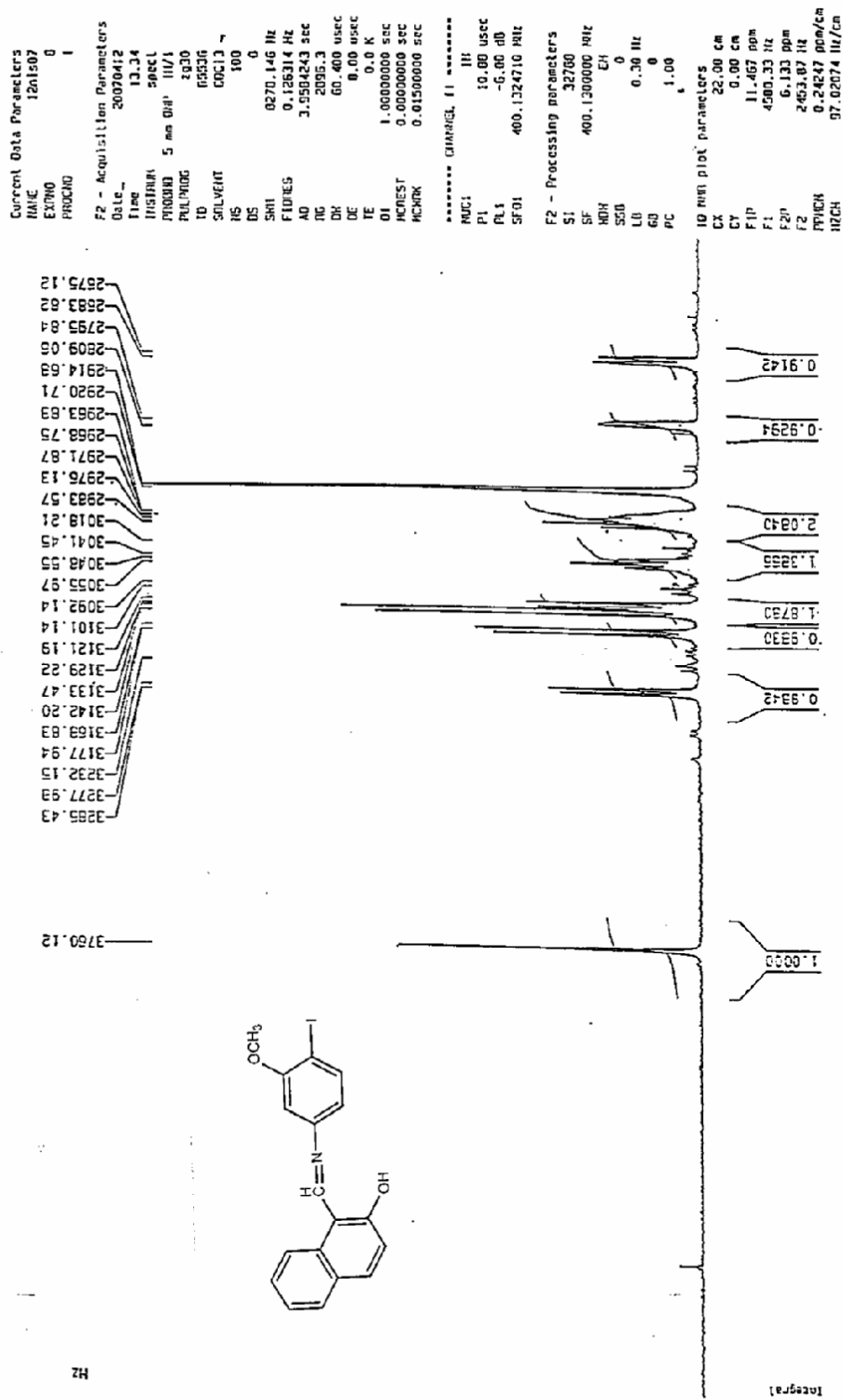
***** CHANNEL f1 *****
 NUC1 1H
 P1 10.68 usec
 PL1 -6.00 dB
 SFO1 400.1324710 MHz

F2 - Processing parameters
 SI 32760
 SF 400.1300000 MHz
 MDW EH
 SSB 0
 LB 0.30 Hz
 GB 0
 PC 1.00

10 MHz plot parameters
 CX 22.00 cm
 CY 0.00 cm
 FIP 15.214 ppm
 F1 6007.53 Hz
 F2P -1.000 ppm
 F2 -756.20 Hz
 PRLEN 0.77745 ppm/cm
 MZCX 311.00243 Hz/cm



Şekil 6.44.1-(4-iyodo-3-metoksifenilimino)metilnaftalen-2-ol (11)'ün ¹H-NMR Spektrogramı



Şekil 6.45. 1-((4'-iyodo-3'-metoksifenilimino)nafalen-2-ol (11)'ün ¹H-NMR Spektirumu (aromatik bölge genişletilmiş)

```

Current Data Parameters
NAME      1201507
EXPNO    7
PROCNO   1

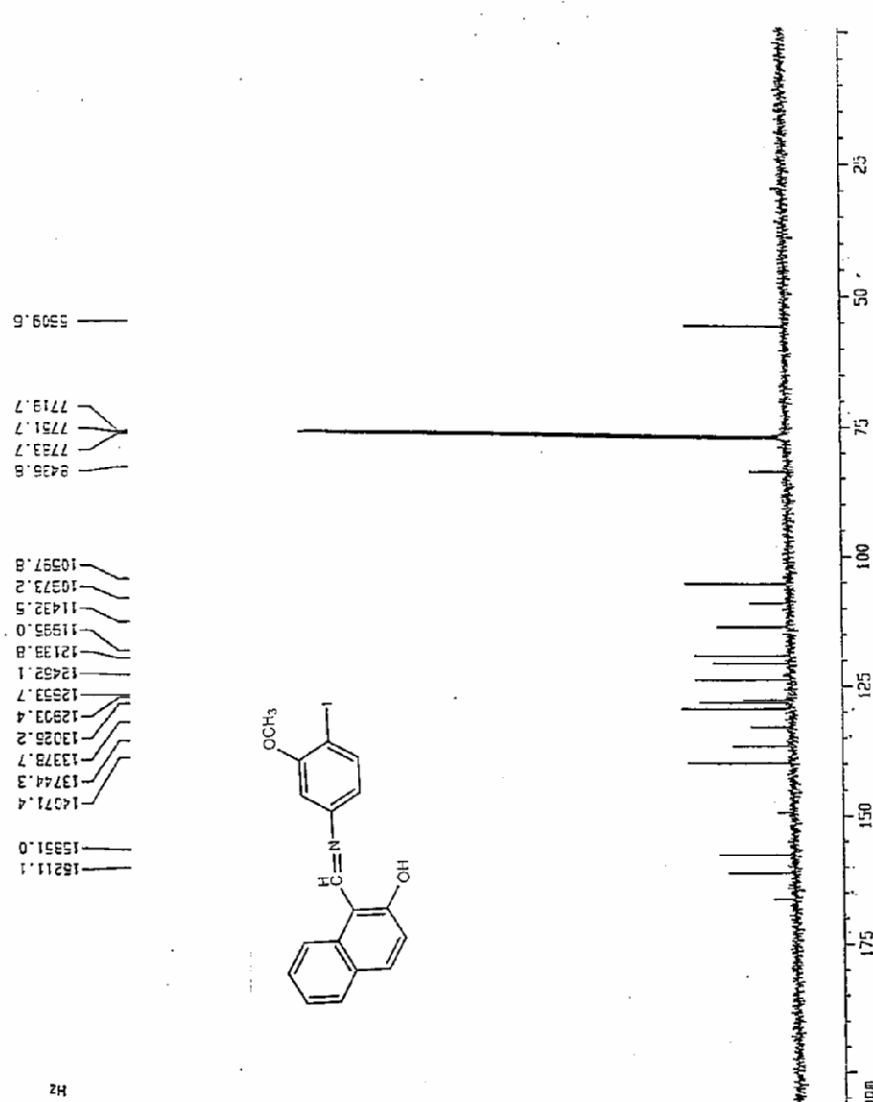
F2 - Acquisition Parameters
Date_    20070412
Time     12.28
INSTRUM spect
PROBHD   5 mm DPB H11
PULPROG zgpg30
TD       65536
SOLVENT  CDCl3
NS       1001
DS       4
SWH       23000.614 Hz
FIDRES   0.302210 Hz
AQ       1.3684756 sec
RG       4096
DM       20.050 usec
DE       11.00 usec
TE       300.2 K
D1       2.0000000 sec
d11      0.0300000 sec
DELTA    1.8000000 sec
INTEGR   1
ICHECK   0.0120000 sec

***** CHANNEL F1 *****
NUC1      13C
P1        7.00 usec
PL1       -6.00 dB
SFO1     100.6260950 MHz

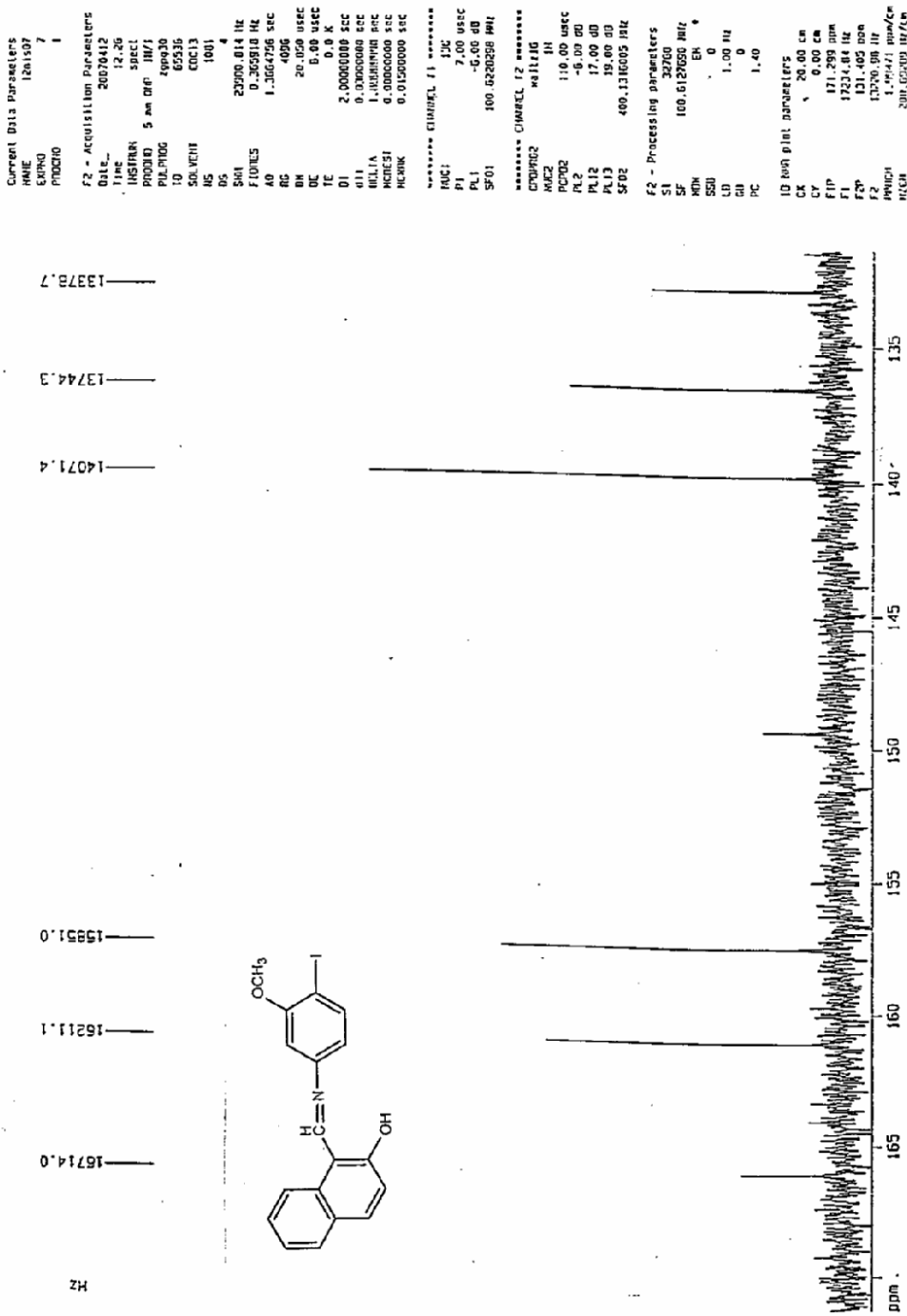
***** CHANNEL F2 *****
CPDPRG2   waltz16
NUC2       1H
P2        110.00 usec
PL2       -5.00 dB
PL12      17.00 dB
PL13      19.00 dB
SFO2     400.1310005 MHz

F2 - Processing parameters
SI        32768
SF       100.6121920 MHz
RG        0
WDW       CH
SSB       0
LB        1.00 Hz
GB        0
PC        1.40

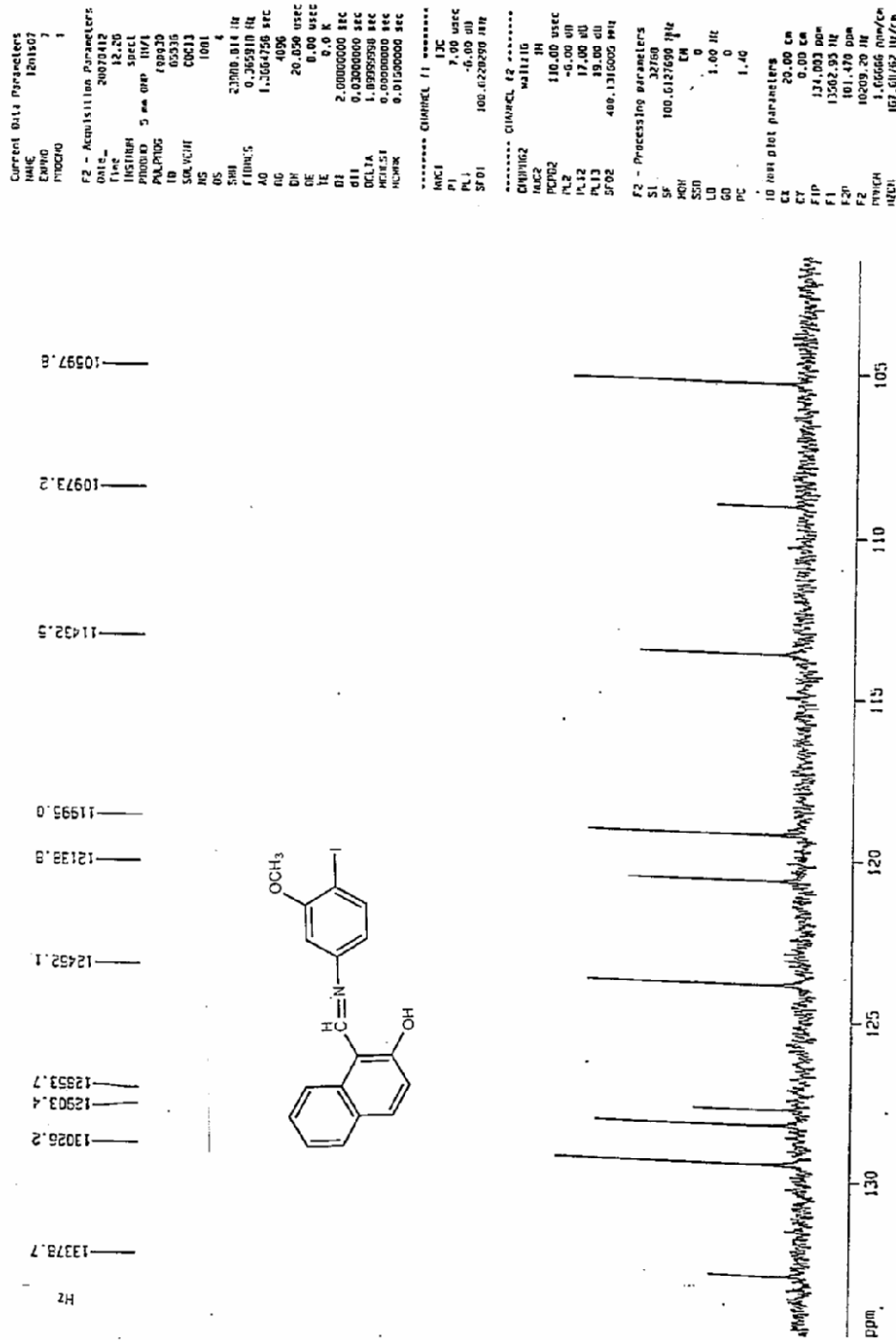
ID      prog parameters
CX      20.00 cm
CY      0.00 cm
CZ      0.00 cm
F1P     207.075 ppm
F1      20034.37 Hz
F2P     -0.005 ppm
F2      -05.49 Hz
P1PCH   16.20021 ppm/cm
P1CH    1646.14275 Hz/cm
    
```



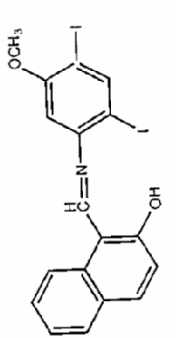
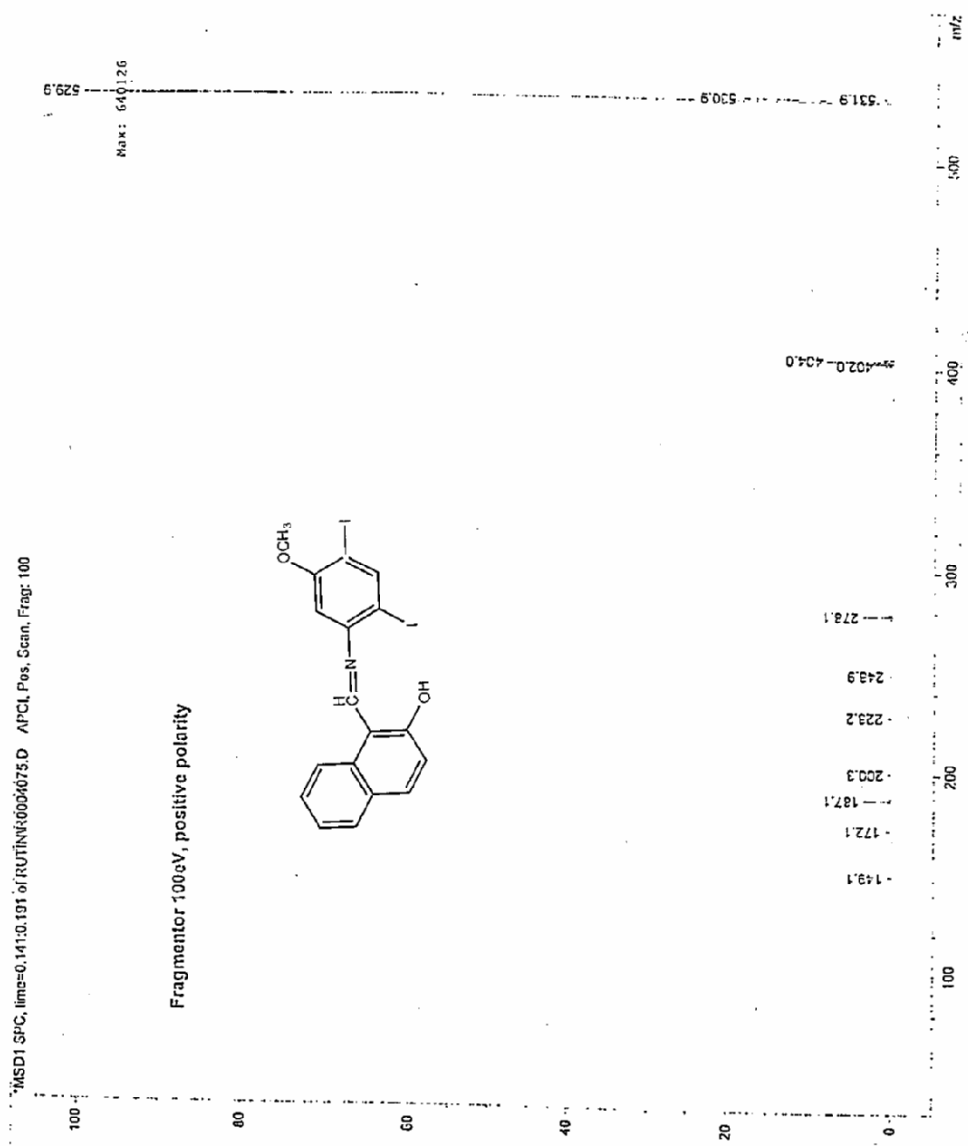
Şekil 6.46. 1-((4-iyodo-3-metoksifenilimino)nitro)naftalen-2-ol (1H) ün ¹³C-NMR Spektrogramı



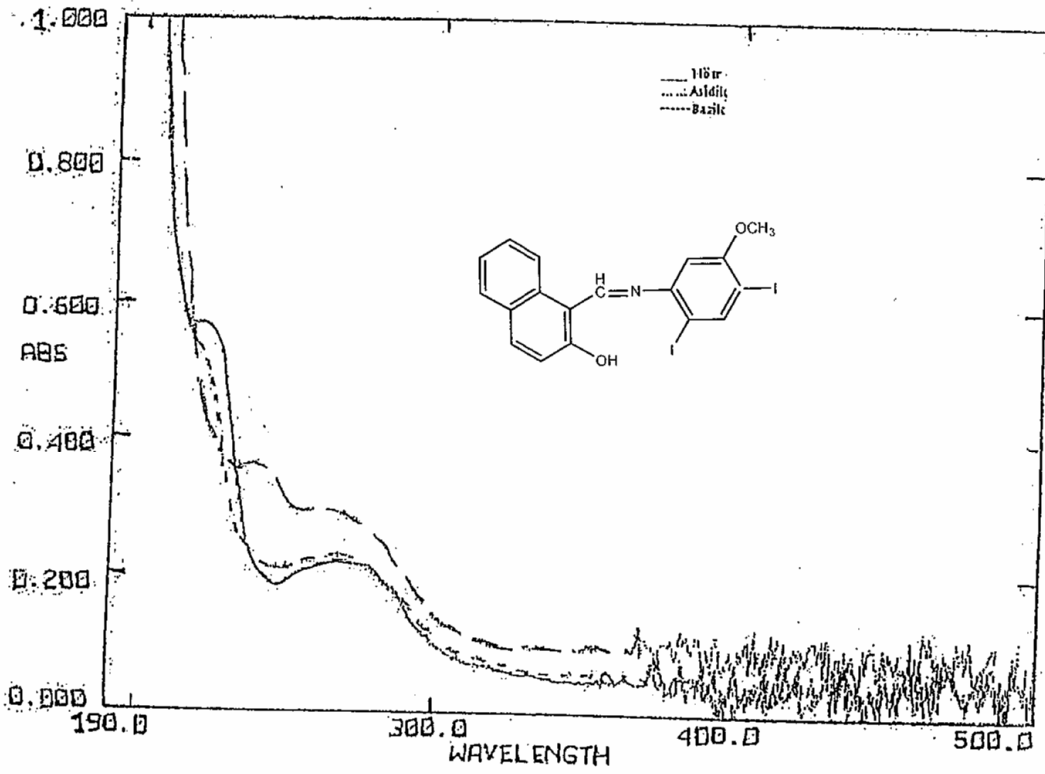
Şekil 6.47. 1-(4'-iyodo-3'-metoksifenilimino)metilnafiolen-2-ol (11)'ün ¹³C-NMR Spektrumu (aromatik bölge genişletilmiş)



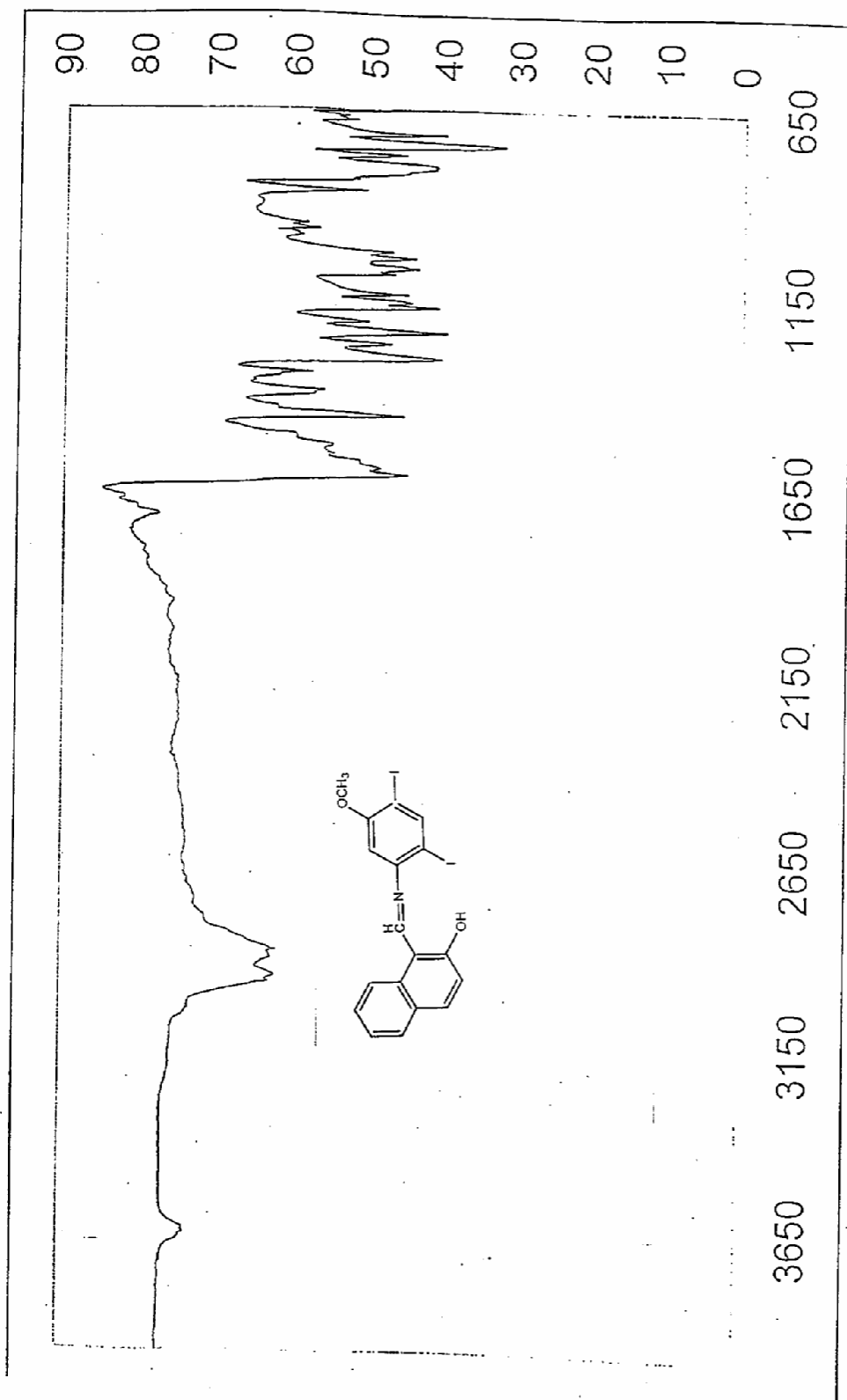
Şekil 6.48. 1-((4'-iyodo-3'-metoksifenilimino)metil)naftalen-2-ol (11) ün ¹³C-NMR Spektremini (aromatik bölge genişletilmiş)



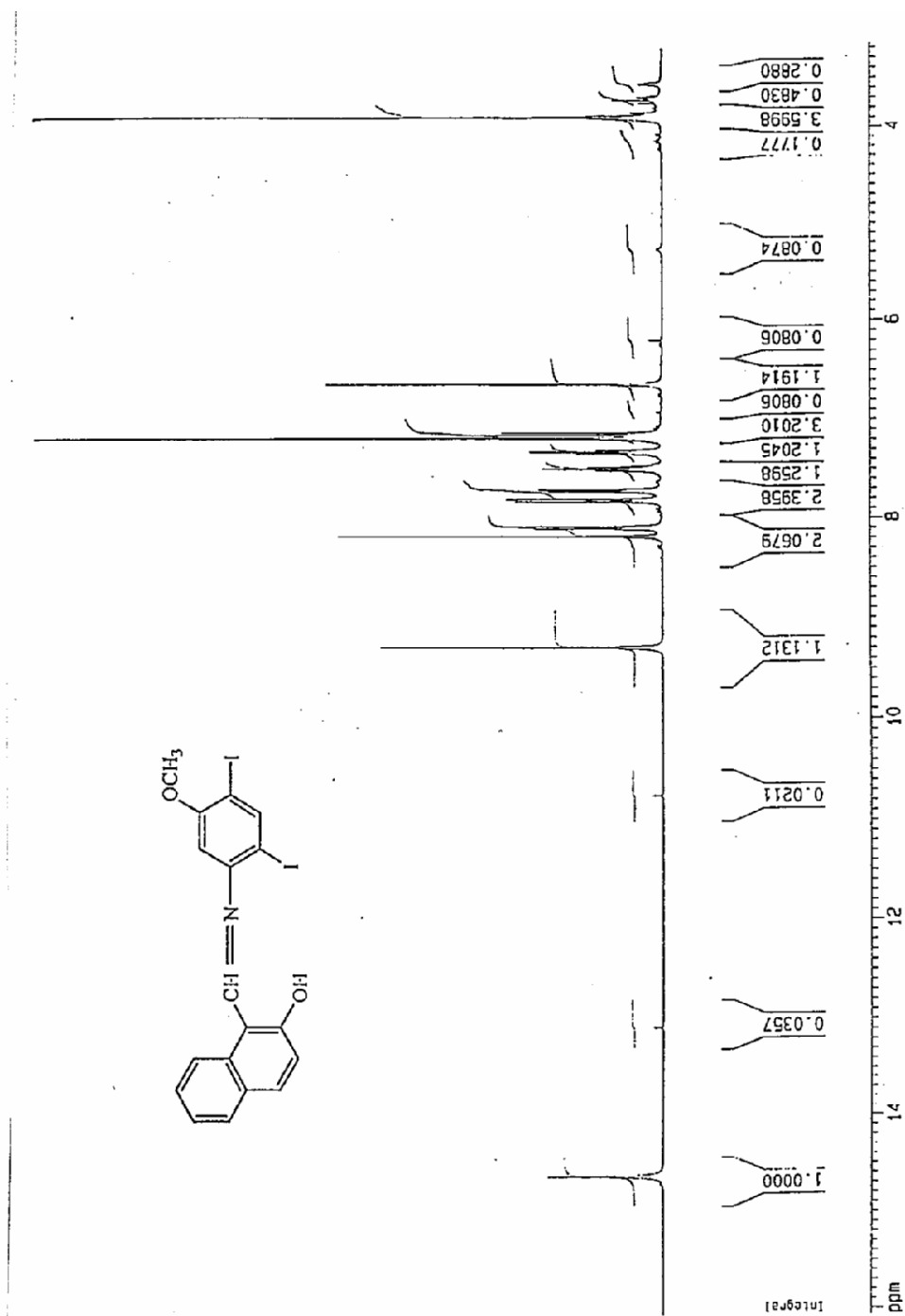
Şekil 6.49. 1-((4',6'-dihydro-3'-metoksifenilimino)metil)naftalen-2-ol (12)' ün Kütile Spektrogramı



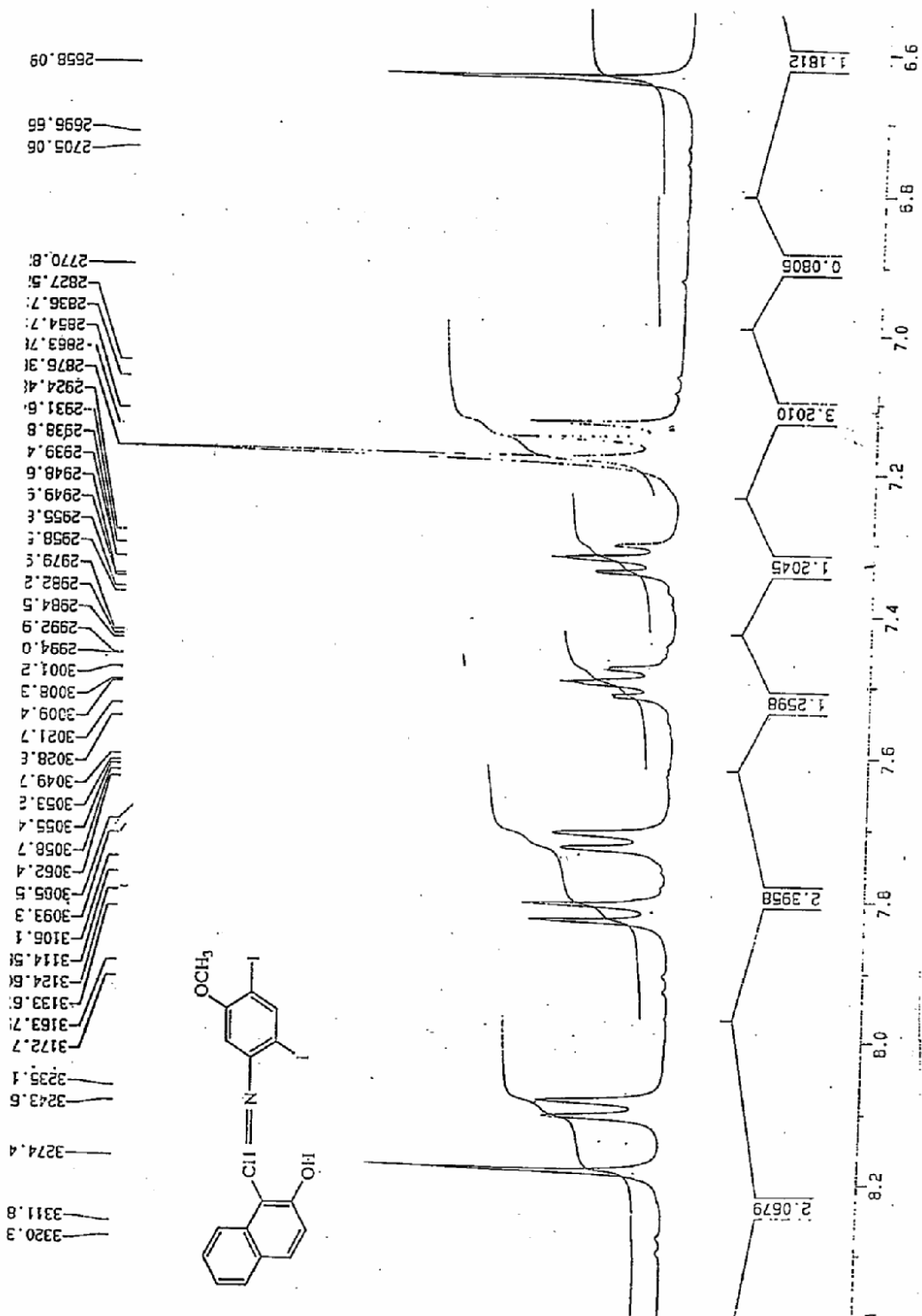
Şekil 6.50. 1-((4,6-diiyodo-3-metoksifenilimino)metil)naftalen-2-ol' (12)' ün UV Spektrumu



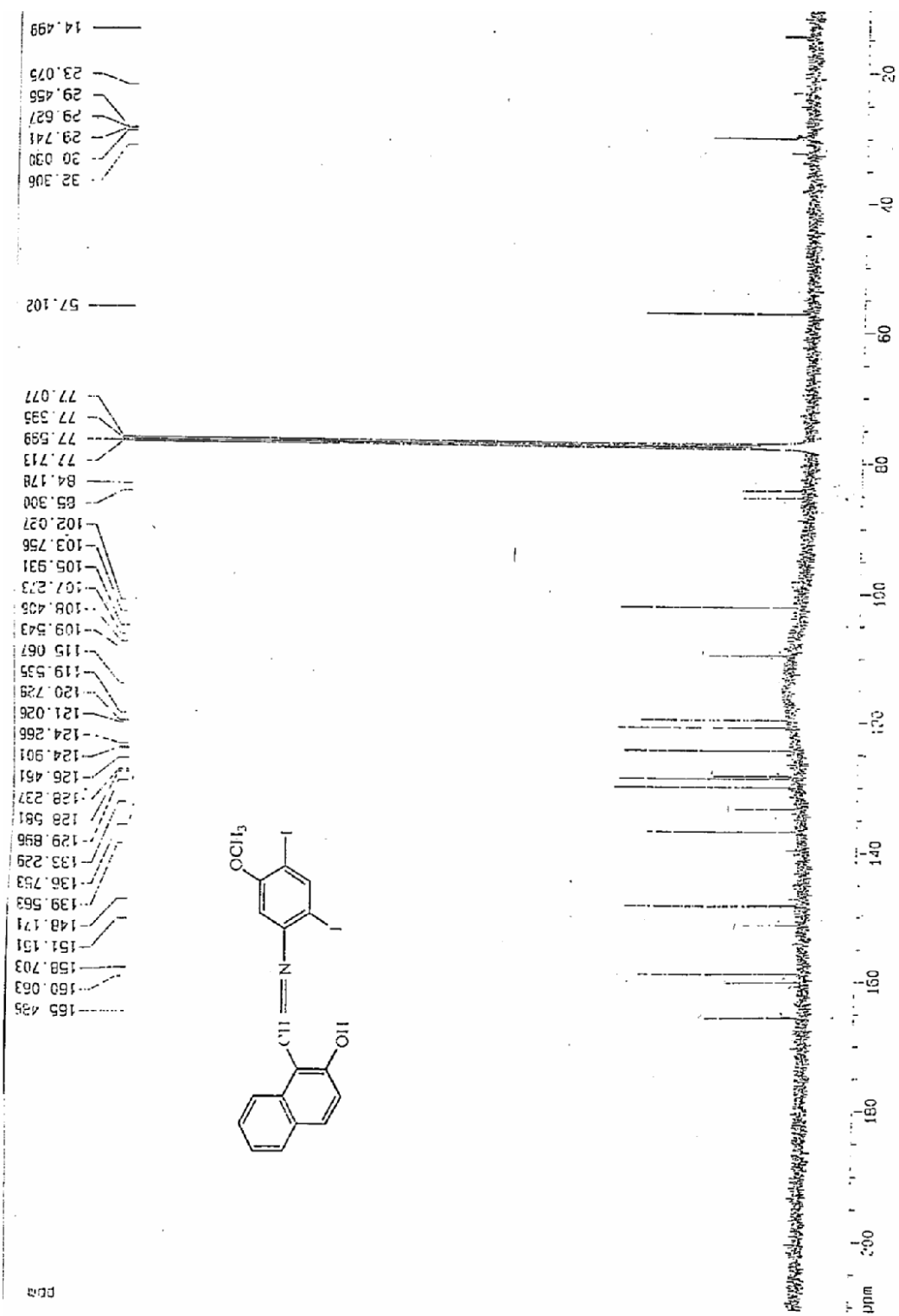
Şekil 6.51. 1-((4',6'-diiodo-3'-metoksifenilimino)metil)naftalen-2-ol (12)'ün IR Spektrogramı



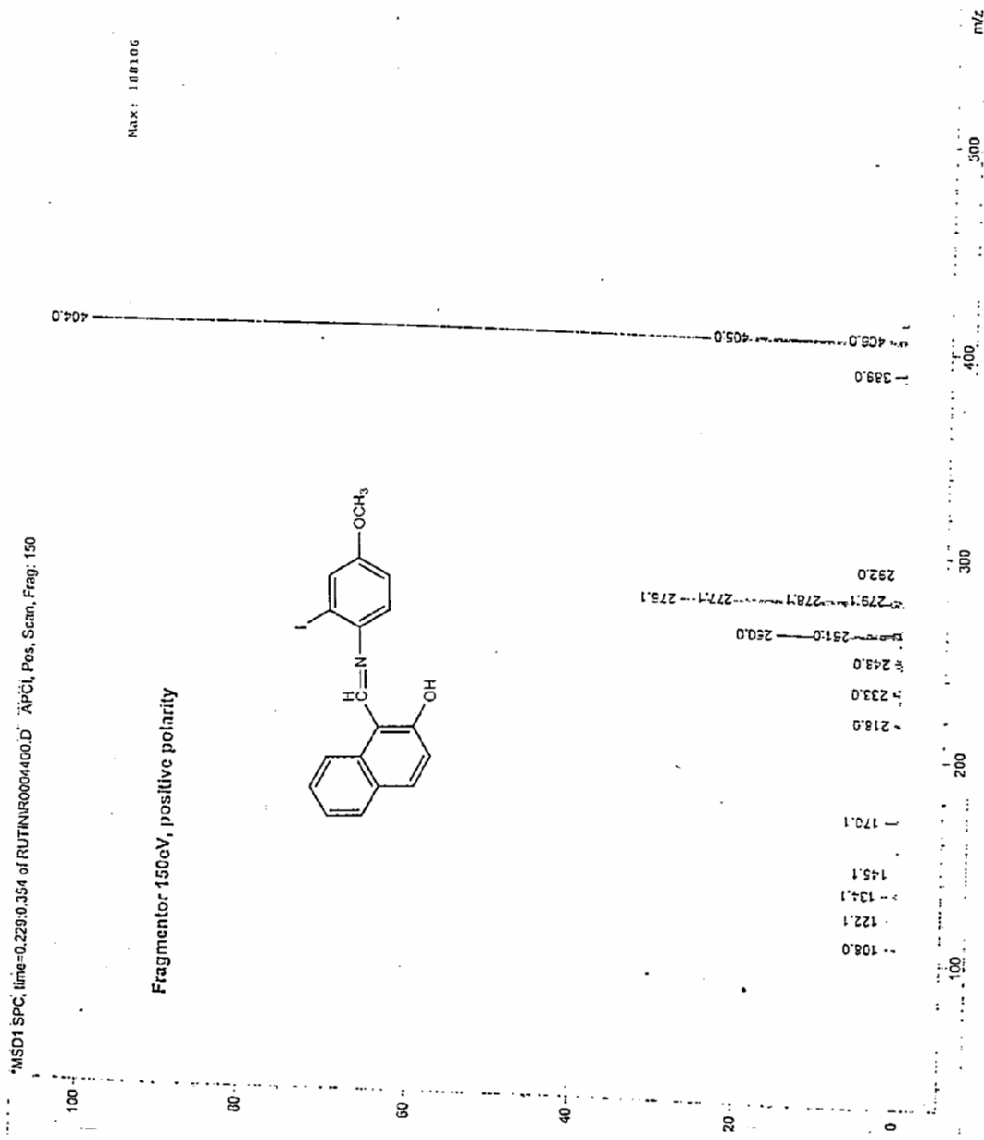
Škēlī 6.52. 1-((1',6'-dijyodo-3'-metoksisifenilimino)metil)naftalen-2-ol (12) in ¹H-NMR Spektrumu



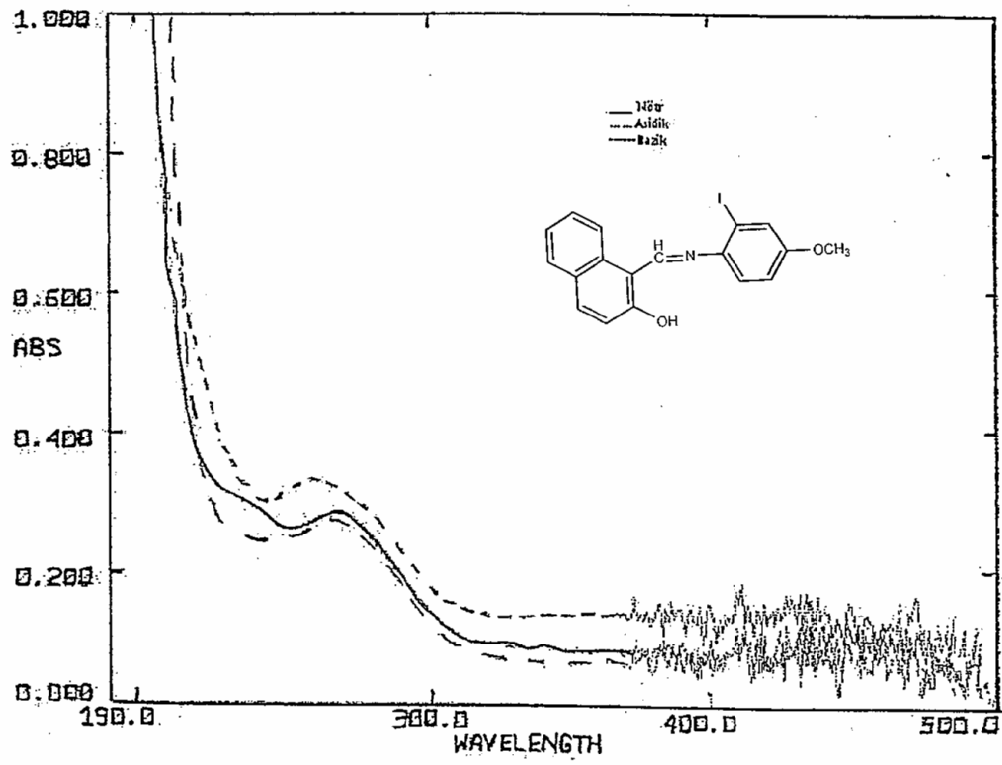
Şekil 6.53. 1-((4',6'-diiodo-3'-metoksifenilimino)indolin-2-ol (12)'ün ¹H-NMR Spektrumu (aromatik bölge genişletilmiş)



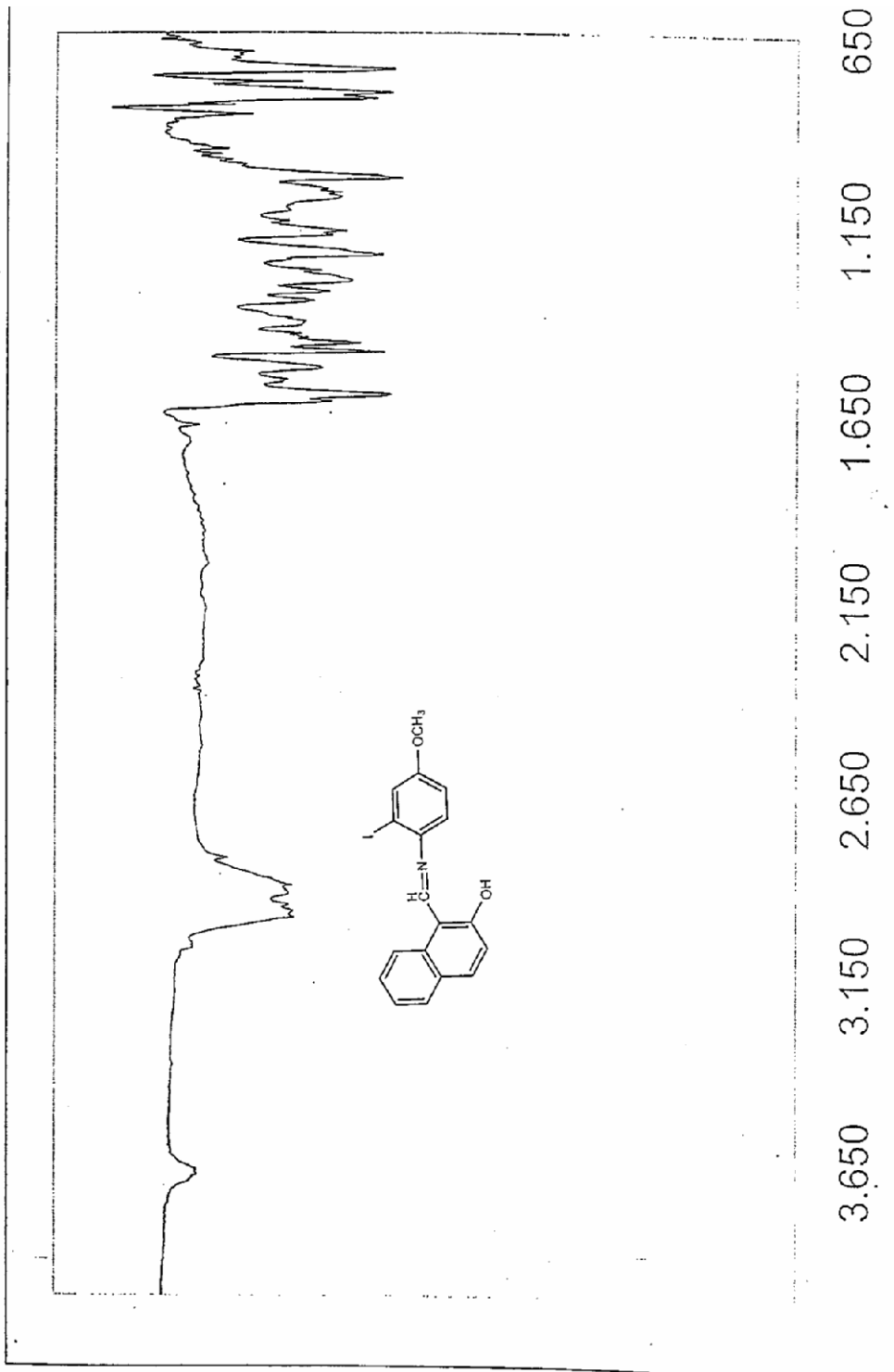
Šekil 6.54. 1-((4',6'-dijodo-3'-metoksifenilimino)metil)naftalen-2-ol (12) in ¹³C-NMR Spektrogram



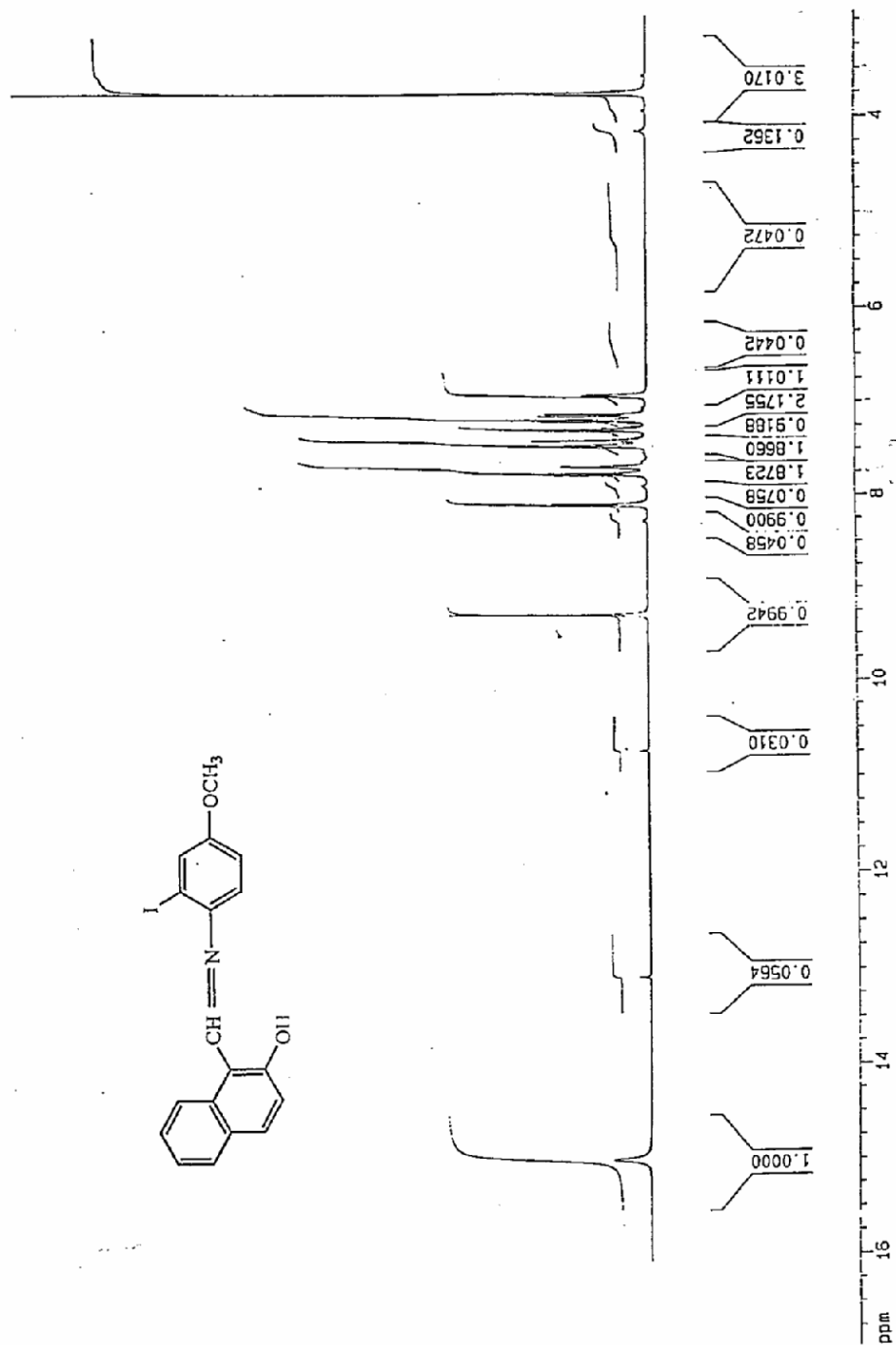
Şekil 6.55. 1-(2'-iyodo-4'-metoksifenilimino)metilnifalen-2-ol (13) ün Kütle Spektrogramı



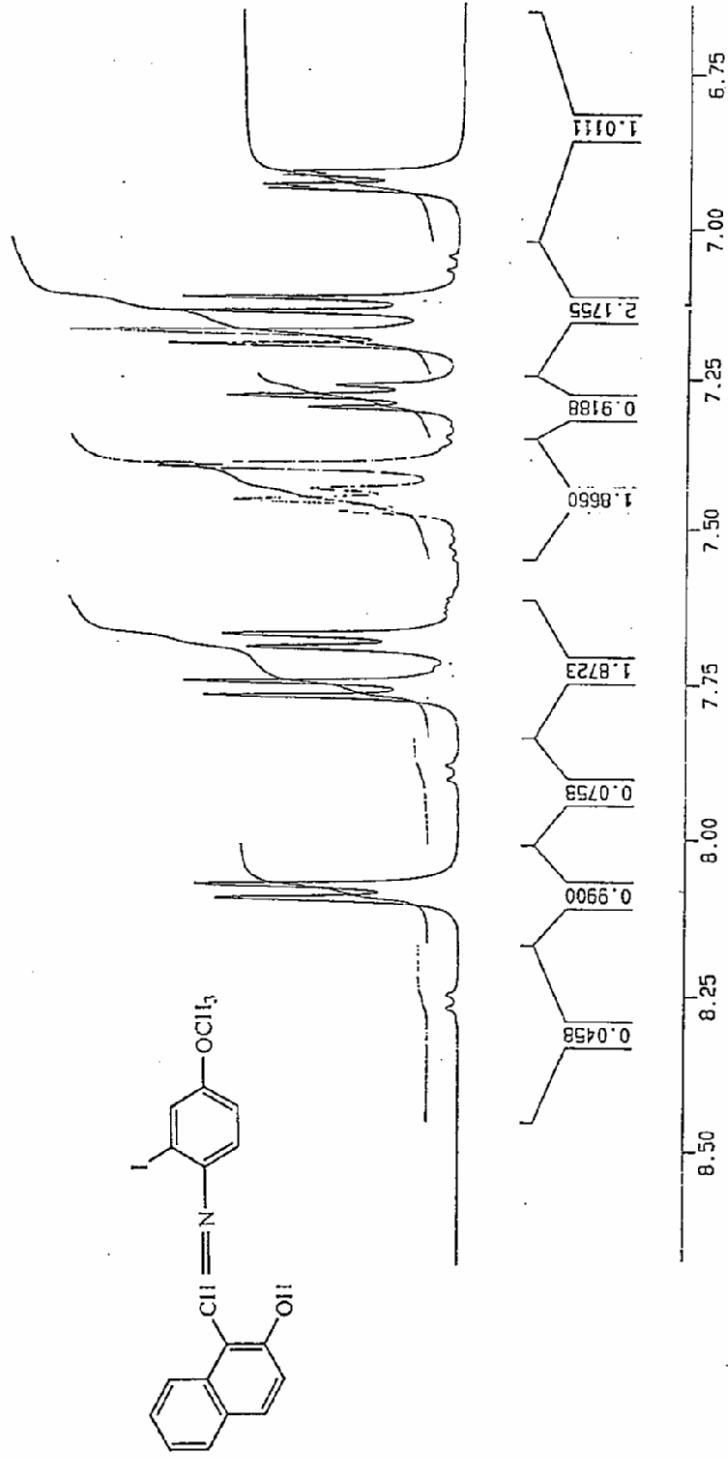
Şekil 6.56. 1-(2'-iyodo-4'-metoksifenilimino)metilnaftalen-2-ol (13)'ün UV Spektrumu



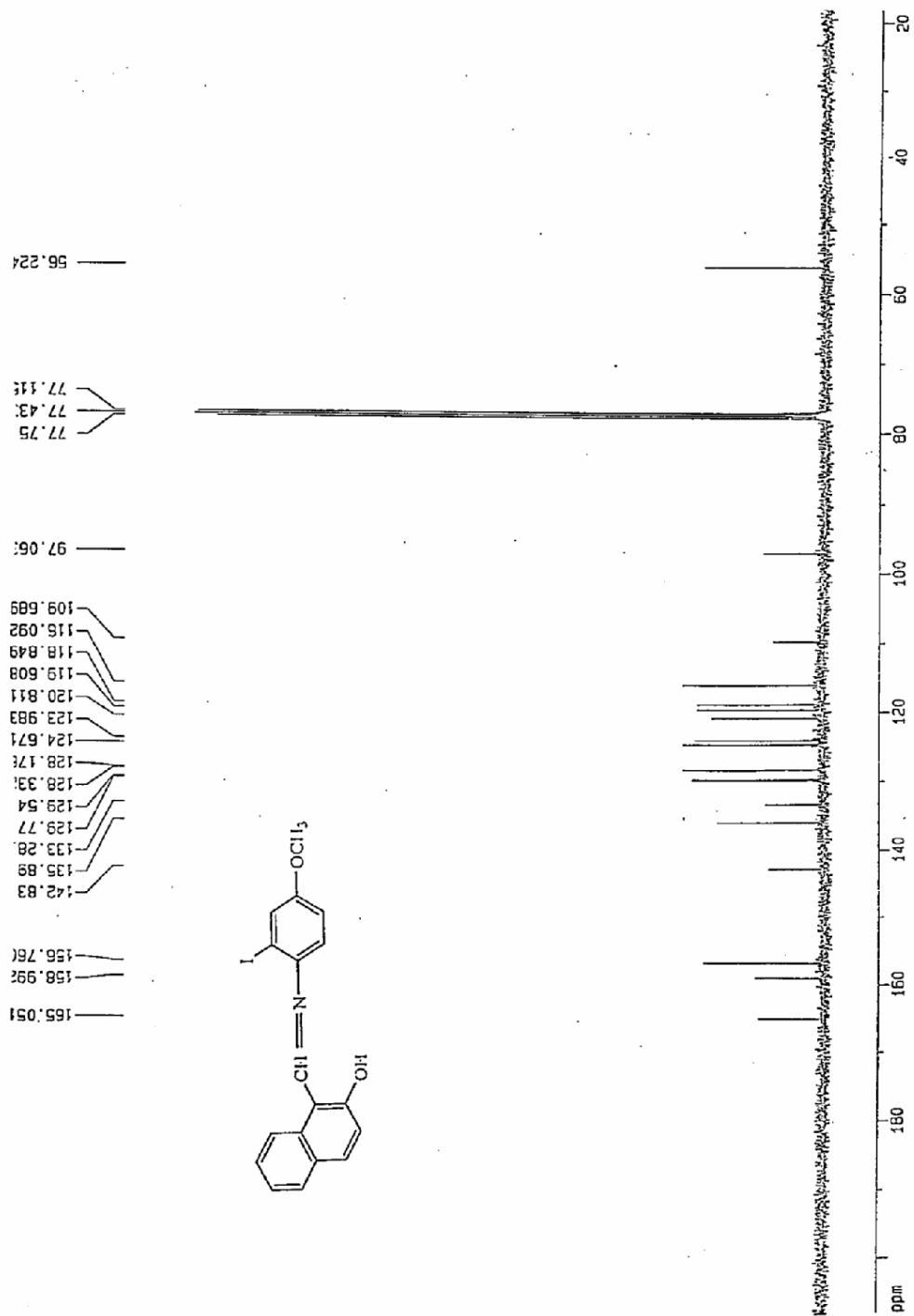
Şekil 6.57. 1-(2-(2-iyodo-4-metoksifenilimino)nafalen-2-öl) (13)'ün IR Spektrogramu



Şekil 6.58. 1-(2'-iyodo-4'-metoksifenilimino)piridin-2-ol (13)'ün ¹H-NMR Spektrogramu



Şekil 6.59. 1-((2-iyodo-4-(metoksifenilimino)metil)naftalen-2-ol (13)'ün ¹H-NMR Spektrumu (aromatik bölge genişletilmiş)



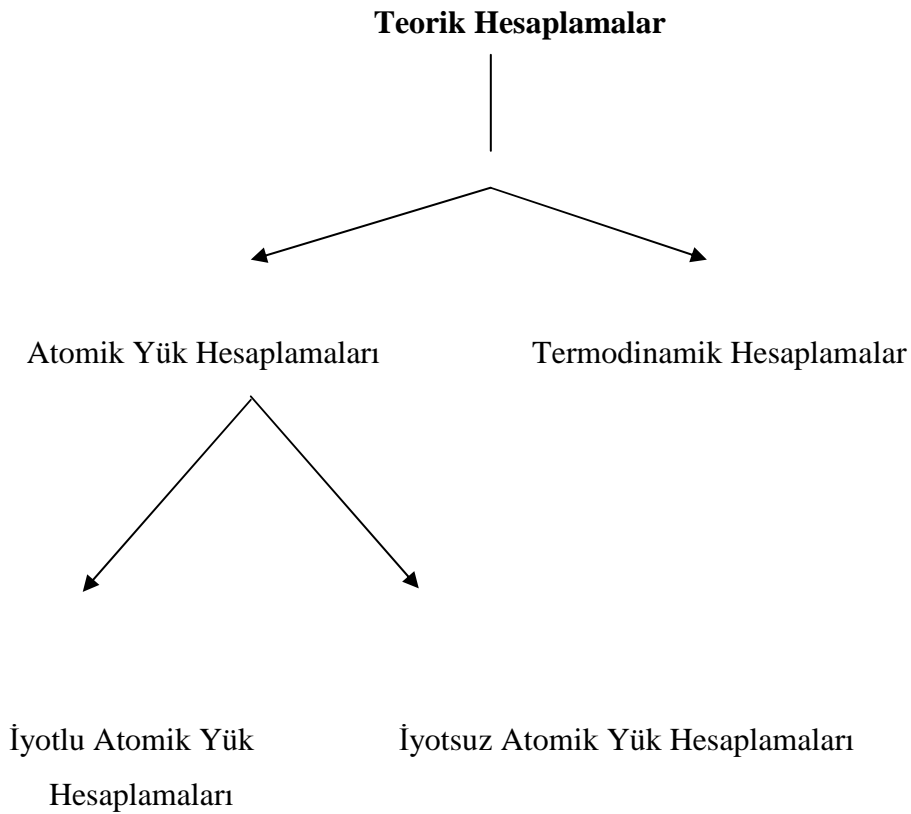
Şekil 6.60. 1-(2-iyodo-4-metoksifenilimino)naftalen-2-ol (13)'ün ¹³C-NMR Spektromu

7. TARTIŞMA

Tartışmamızı teorik hesaplamalar ve deneysel çalışmalar olarak iki kısma ayırdık.

7.1. Atomik Yük Hesaplamaları

Doğal zeolit klinoptilolit katalizörlüğünde anilin ve süstitüe anilinlerin 2-hidroksi-1-naftaldehit'in (3) anilin ve $-OCH_3$ süstitüe anilinlerden elde edilen Schiff bazlarının (4-7) elektrofilik aromatik iyot süstitüsyonu ile elde edeceğimiz iyotlanmış ürünlerinde, iyodun hangi konumlardan bağlanabileceğini teorik olarak atomik yük hesaplamaları ve termodinamik hesaplamalarla önceden tespit etmek istedik.



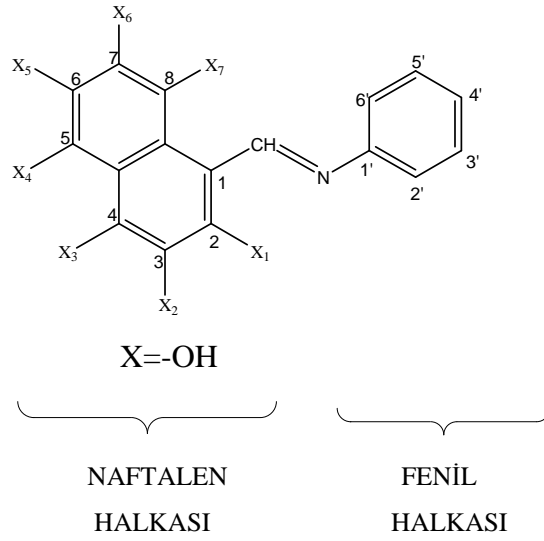
7.2. 2-Hidroksi-1-Naftaldehit serisinin hesaplamaları

Çalışmamızın bu bölümünde de doğal zeolit klinoptilolit katalizörlüğünde anilin ve metoksi (-OCH₃) süstitüe anilinlerin 2-hidroksi-1-naftaldehitten elde edilen Naftolik Schiff bazlarının (4-7) elektrofilik aromatik iyot süstitüsyonu gerçekleştirilmek istendi. Sentezleri gerçekleştirilen bu Naftolik Schiff bazlarının (4-7) iyot süstitüsyonunda elde edilen ürünlerde, iyodun Naftolik Schiff bazındaki fenil halkası karbonlarına mı yoksa naftalen halkasının karbonlarına mı bağlı olacağını, teorik olarak, atomik yük hesaplamaları ve termodinamik hesaplamalarla önceden belirlemek istedik.

Bu nedenle bir önceki serimizde olduğu gibi teorik hesaplamalarda şöyle bir yöntem izledik. Yaptığımız hesaplamaları yine atomik yük hesaplamaları ve termodinamik hesaplamalar olarak ikiye ayırdık. Daha sonra atomik yük hesaplamalarını da kendi arasında iyotlu ve iyotsuz atomik yük hesaplamaları olarak ikiye ayırdık. Atomik yük hesaplamaları için; orto-para yönlendirici olarak -OH, -CH₃ ve -Cl, meta yönlendirici olarak -NO₂ süstitüentlerini seçtik.

7.2.1. İyotsuz Atomik Yük Hesaplamaları

İyotsuz atomik yük hesaplamaları ile 2-hidroksi-1-naftaldehit Schiff Bazları (4-7)'nda, naftalen ve fenil halkalarındaki yönlendirici olarak bulunan süstitüentlerin reaksiyonlarımızdaki iyot süstitüsyonunun naftalen ve fenil halkalarında hangi karbonlara olabileceğini atomik yük hesaplamaları ile göstermek istedik. Bu amaçla önce naftalen halkasında bulunan, 2, 3, 4, 5, 6, 7, 8 ile numaralandırılan karbonlara -OH, -CH₃, -Cl, -NO₂ süstitüentleri sırasıyla bağlanarak MOPAC kimyasal hesaplama programında, PM3 parametresinde yük değerleri hesaplanarak aşağıdaki tablolar hazırlandı (Çizelge 7.1.-7.4.)



$X_1=OH$, X_2 , X_3 , X_4 , X_5 , X_6 , $X_7=H$ olduğunda yapılan hesaplamalar sonucunda elektrofilik iyot yer değiştirmesinin naftalen halkasında 6, 8 ve 3 nolu karbonlarında, fenil halkasında ise azometin grubuna göre orto konumu olan 6' ve para konumu olan 4' karbonlarında olabileceğini göstermektedir.

$X_2=OH$, X_1 , X_3 , X_4 , X_5 , X_6 , $X_7=H$ durumunda ise yönelmelerin naftalen halkasında 4 ve 2 nolu karbonlarına, fenil halkasında ise 6' karbonlarının negatif yüklerinin arttığını göstermektedir.

$X_3=OH$, X_1 , X_2 , X_4 , X_5 , X_6 , $X_7=H$ ise olası yer değiştirmelerin naftalen halkasında, 8 ve 3 nolu , fenil halkasında 6' ve 4' nolu karbonlarında olabileceği düşünülür.

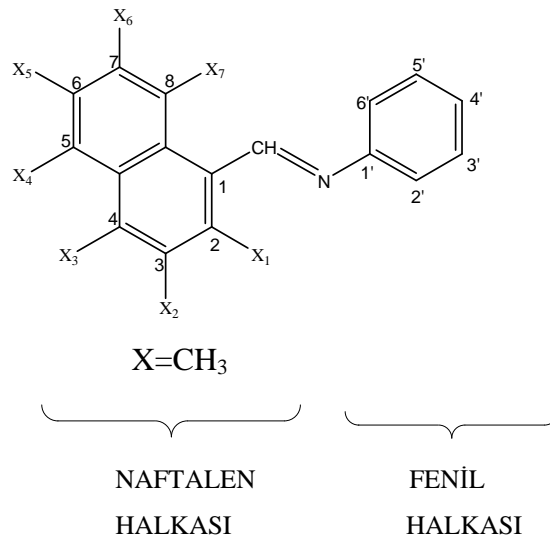
$X_4=OH$, X_1 , X_2 , X_3 , X_5 , X_6 , $X_7=H$ olduğunda olası yer değiştirmenin naftalen halkasının 6 ve 8 nolu karbonlarında, fenil halkasında ise 1' nolu karbonunda olacağı düşünülmektedir.

$X_5=OH$, X_1 , X_2 , X_3 , X_4 , X_6 , $X_7=H$ durumunda ise naftalen halkasında 5 ve 7 nolu karbonlarının ve fenil halkasında ise 6' nolu karbonunun negatif yükünün azalması yönelmelerin bu karbonlara söz konusu olmasını gösterir

$X_6=OH$, $X_1, X_2, X_3, X_4, X_5, X_7=H$ bağlanması sonucu olası yer değiştirmelerin naftalen halkasında 6, 8 ve 3 nolu karbonlarında, fenil halkasında ise 6' nolu karbondan olabileceği görülmektedir.

$X_7=OH$, $X_1, X_2, X_3, X_4, X_5, X_6=H$ olduğu durumda ise mümkün olabilecek yer değiştirmelerin naftalen halkasında 5 ve 7, fenil halkasında ise 6' nolu karbondan olacağı düşünülmektedir.

Süstitüe 1-((fenilimino)metil)naftalen-2-ol'ün naftalen halkasına sırasıyla süstitüent olarak OH bağlayarak yapılan hesaplamalar sonucunda, naftalen halkasına elektron veren OH grubunun bağlanmasıyla, halkanın elektron yoğunluğunun arttığı ve halkayı aktive ettiği gözlemlenmiştir. Bu aktivasyon sonunda fenil halkasındaki 6' ve 4' nolu karbonları etkilendi, naftalen halkasında da OH grubunun bağlandığı karbondan komşu olan karbonlar etkilendi (Çizelge 7.1.).



$X_1 = -CH_3$, $X_2, X_3, X_4, X_5, X_6, X_7 = H$ olduğunda yapılan hesaplamalar sonucunda elektrofilik iyot yer değiştirmesinin naftalen halkasında 3 nolu karbona, fenil halkasında ise azometin grubuna göre orto konumu olan 6' nolu karbonuna olacağını göstermektedir.

$X_2 = -CH_3$, $X_1, X_3, X_4, X_5, X_6, X_7 = H$ durumunda ise yönelmelerin naftalen halkasında 7 karbonunun, benzen halkasında ise 6' karbonunun negatif yüklerinin azaldığını göstermektedir.

$X_3 = -CH_3$, $X_1, X_2, X_4, X_5, X_6, X_7 = H$ ise olası yer değiştirmelerin naftalen halkasında 3, benzen halkasında 6' karbonuna olacağı tahmin edilmektedir.

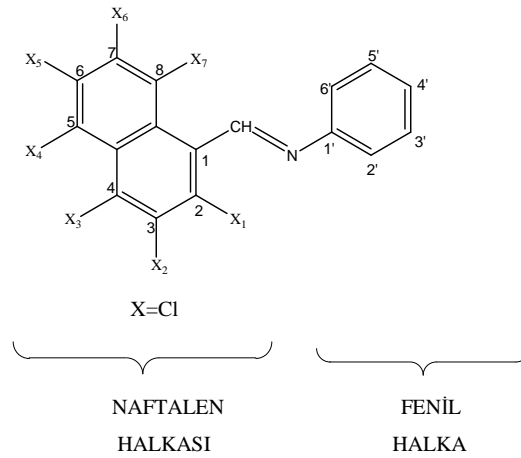
$X_4 = -CH_3$, $X_1, X_2, X_3, X_5, X_6, X_7 = H$ olduğunda olası yer değiştirmenin naftalen halkasının 6, 8 ve 3 karbonlarında, fenil halkasında ise 6' olacağı düşünülmektedir.

$X_5 = -CH_3$, $X_1, X_2, X_3, X_4, X_6, X_7 = H$ durumunda ise naftalen halkasında 3 nolu karbonunun ve benzen halkasında ise 6' karbonunun negatif yükünün azalması yönelmelerin bu karbonlara olmasını mümkün kılar.

$X_6 = -CH_3$, $X_1, X_2, X_3, X_4, X_5, X_7 = H$ bağlanması sonucu olası yer değiştirmelerin naftalen halkasında 8 ve 3'de, fenil halkasında ise 6' de olduğu görülmektedir.

$X_7 = -CH_3$, $R_1, R_2, R_3, R_4, R_5, R_6 = H$ olduğu durumda ise mümkün olabilecek yer değiştirmelerin naftalen halkasında 7, fenil halkasında ise 6' de olacağı düşünülmektedir.

Süstitüe 1-(N-feniliminometil)naftalen'nin naftalen halkasına sırasıyla süstitüent olarak $-CH_3$ bağlayarak yapılan hesaplamalar sonucunda elektron veren $-CH_3$ grubunun bağlanmasıyla halkanın elektron yoğunluğunun arttığı ve halkayı OH'a göre zayıf aktive ettiği gözlemlenmiştir. Bu aktivasyon benzen halkasında 6' iken naftalen halkasında ise $-CH_3$ grubunun bağlandığı karbona komşu olan karbonların aktive olduğu anlaşılmıştır. Bu sonuç OH'a hemen hemen paraleldir (Çizelge 7.2.)



$X_1 = -Cl, X_2, X_3, X_4, X_5, X_6, X_7 = H$ olduğunda yapılan hesaplamalar sonucunda elektrofilik iyot yer değiştirmesinin naftalen halkasında 3 karbonunda, fenil halkasında ise azometin grubuna göre orto konumu olan 6' karbonunda olacağını göstermektedir.

$X_2 = -Cl, X_1, X_3, X_4, X_5, X_6, X_7 = H$ durumunda ise yönlenmelerin naftalen halkasında 2 karbonunun, fenil halkasında ise 6' karbonunun negatif yüklerinin azaldığını göstermektedir.

$X_3 = -Cl, X_1, X_2, X_4, X_5, X_6, X_7 = H$ ise olası yer değiştirmelerin naftalen halkasında 3, fenil halkasında 6' karbonuna olduğu görölmektedir.

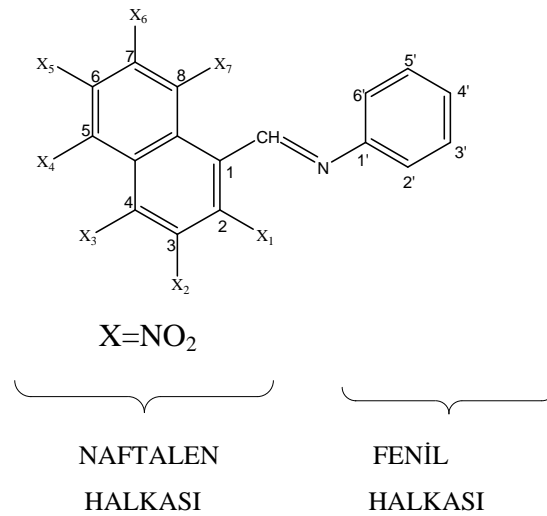
$X_4 = -Cl, X_1, X_2, X_3, X_5, X_6, X_7 = H$ olduğunda elde edilen sonuçlara göre olası yer değiştirmenin naftalen halkası için 6 karbonun, fenil halkasında ise 6' olacağı düşünölmektedir.

$X_5 = -Cl, X_1, X_2, X_3, X_4, X_6, X_7 = H$ durumunda ise naftalen halkasında 5 ve 7 karbonlarının ve fenil halkasında ise 6' karbonunun negatif yükünün azalması yönlenmelerin söz konusu karbonlara olmasını mümkün kılar.

$X_6 = -Cl, X_1, X_2, X_3, X_4, X_5, X_7 = H$ bağlanması sonucu olası yer değiştirmelerin naftalen halkasında 8 ve 3 karbonlarına, fenil halkasında ise 6' karbonuna olabileceği görülmektedir.

$X_7 = -Cl, X_1, X_2, X_3, X_4, X_5, X_6 = H$ olduğu durumda ise mümkün olabilecek yer değiştirmelerin naftalen halkasında 7, fenil halkasında ise 6' olacağı düşünülmektedir.

Süstitüe 1-(N-feniliminometil)naftalen'nin naftalen halkasına sırasıyla süstitüent olarak $-Cl$ bağlayarak yapılan hesaplamalar sonucunda aslında elektron çeken klorun ortaklanmamış elektronlarının halkaya delokalizasyonu ile halkanın elektron yoğunluğunun arttığı ancak halkayı deaktive ettiği gözlemlendi. Fenil halkasında 6' karbonunun naftalen halkasında ise $-Cl$ grubunun bağlandığı karbona komşu olan karbonların negatif yüklerinin arttığı görüldü (Çizelge 7.3.)



$X_1 = -NO_2$, $X_2, X_3, X_4, X_5, X_6, X_7 = H$ olduğunda yapılan hesaplamalar sonucunda elektrofilik iyot yer değiştirmesinin naftalen halkasında 4 karbonun da, fenil halkasında ise azometin grubuna göre orto konumu olan 6' karbonunda olacağını göstermektedir.

$X_2 = -NO_2$, $X_1, X_3, X_4, X_5, X_6, X_7 = H$ durumunda ise yönlenmelerin naftalen halkasında 8 karbonuna, fenil halkasında ise 6' karbonuna olacağını göstermektedir.

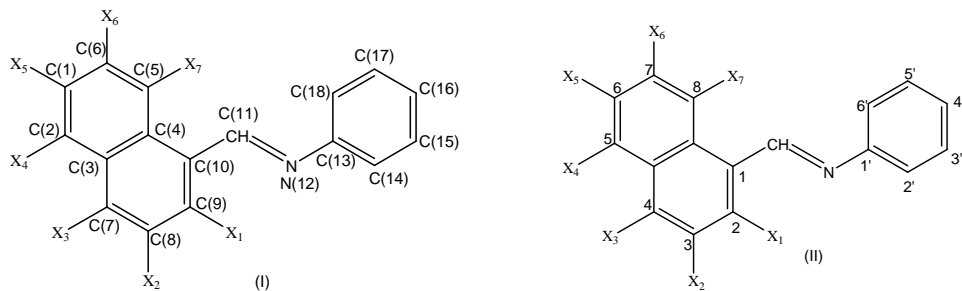
$X_3 = -NO_2$, $X_1, X_2, X_4, X_5, X_6, X_7 = H$ ise olası yer değiştirmelerin naftalen halkasında 2, fenil halkasında 6' karbonuna olduğu görülmektedir.

$X_4 = -NO_2$, $X_1, X_2, X_3, X_5, X_6, X_7 = H$ olduğunda olası yer değiştirmenin naftalen halkasının 7 ve 4 karbonlarında, fenil halkasında ise 6' olacağı düşünülmektedir.

$X_5 = -NO_2$, $X_1, X_2, X_3, X_4, X_6, X_7 = H$ durumunda ise naftalen halkasında 8 ve 3 karbonlarının, fenil halkasında ise 6' karbonunun negatif yükünün azalması yönlenmelerin söz konusu karbonlara olmasını mümkün kılar.

$X_6 = -NO_2$, $X_1, X_2, X_3, X_4, X_5, X_7 = H$ bağlanması sonucu olası yer değiştirmelerin naftalen halkasında 5 ve 4 karbonlarında, fenil halkasında ise 6' karbonu olabileceği görülmektedir.

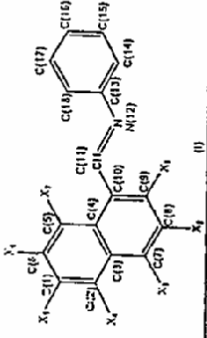
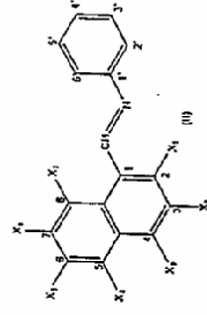
$X_7 = -NO_2$, $X_1, X_2, X_3, X_4, X_5, X_6 = H$ olduğu durumda ise mümkün olabilecek yer değiştirmelerin naftalen halkası için 6 ve 4, fenil halkasında ise 6' de olacağı düşünülmektedir (Çizelge 7.4.)



*Tabolardaki hesaplamalarda (I) formülü esas alınmıştır.

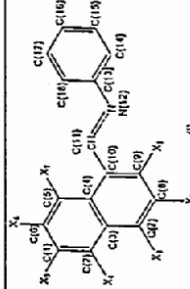
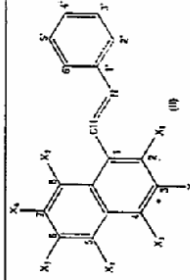
Çizelge 7.1. Sübstitüe N-(naftalen-1-ylmetilen)benzaminin X=OH atomik yükleri

X=H	X ₁ =OH	X ₂ =OH	X ₃ =OH	X ₄ =OH	X ₅ =OH	X ₆ =OH	X ₇ =OH	X ₈ =OH	X ₉ =OH
HR: 87,11267	HR: 42,255	HR: 43,151	HR: 42,349	HR: 42,394	HR: 41,916	HR: 42,394	HR: 41,916	HR: 42,394	HR: 41,916
GN: 0,08248	GN: 0,086	GN: 0,091	GN: 0,097	GN: 0,091	GN: 0,082	GN: 0,091	GN: 0,082	GN: 0,091	GN: 0,082
C(1) -0,19558	C(1) -0,21452	C(1) -0,21218	C(1) -0,26454	C(1) 0,08262	C(1) -0,23158	C(1) 0,08262	C(1) -0,23158	C(1) 0,08262	C(1) -0,23158
C(2) -0,16744	C(2) -0,14728	C(2) -0,14326	C(2) 0,11077	C(2) -0,23544	C(2) -0,13133	C(2) -0,23544	C(2) -0,13133	C(2) -0,23544	C(2) -0,13133
C(3) -0,05460	C(3) -0,09987	C(3) -0,08633	C(3) -0,11842	C(3) -0,01170	C(3) -0,09014	C(3) -0,08633	C(3) -0,09014	C(3) -0,09014	C(3) -0,09014
C(4) -0,01238	C(4) 0,04903	C(4) 0,02233	C(4) 0,02610	C(4) -0,04880	C(4) 0,03935	C(4) -0,04880	C(4) 0,03935	C(4) 0,03935	C(4) -0,06970
C(5) -0,18778	C(5) -0,20980	C(5) -0,17477	C(5) -0,23569	C(5) -0,14126	C(5) -0,31336	C(5) -0,23569	C(5) -0,31336	C(5) -0,23569	C(5) -0,31336
C(6) -0,17773	C(6) -0,16058	C(6) -0,19035	C(6) -0,13043	C(6) -0,25962	C(6) 0,11263	C(6) -0,25962	C(6) 0,11263	C(6) 0,11263	C(6) -0,26078
C(7) -0,16021	C(7) -0,11111	C(7) 0,13494	C(7) -0,16142	C(7) -0,17184	C(7) -0,14465	C(7) -0,17184	C(7) -0,14465	C(7) -0,17184	C(7) -0,17148
C(8) -0,20341	C(8) -0,26087	C(8) -0,07730	C(8) -0,33272	C(8) -0,19253	C(8) -0,21794	C(8) -0,19253	C(8) -0,21794	C(8) -0,19253	C(8) -0,19237
C(9) -0,13840	C(9) 0,21023	C(9) -0,22262	C(9) -0,08543	C(9) -0,14994	C(9) -0,12524	C(9) -0,14994	C(9) -0,12524	C(9) -0,12524	C(9) -0,15644
C(10) -0,07143	C(10) -0,23726	C(10) -0,11661	C(10) -0,07170	C(10) -0,05869	C(10) -0,08776	C(10) -0,05869	C(10) -0,08776	C(10) -0,05869	C(10) -0,05685
C(11) -0,10060	C(11) -0,04378	C(11) -0,10808	C(11) -0,10292	C(11) -0,10245	C(11) -0,09437	C(11) -0,10245	C(11) -0,09437	C(11) -0,09437	C(11) -0,14917
N(12) -0,07596	N(12) -0,15460	N(12) -0,07323	N(12) -0,08792	N(12) -0,07351	N(12) -0,07861	N(12) -0,07351	N(12) -0,07861	N(12) -0,07861	N(12) -0,04199
C(13) -0,05048	C(13) -0,03975	C(13) -0,05354	C(13) -0,04565	C(13) -0,05196	C(13) -0,04879	C(13) -0,05196	C(13) -0,04879	C(13) -0,04879	C(13) -0,06941
C(14) -0,15635	C(14) -0,16592	C(14) -0,15534	C(14) -0,15894	C(14) -0,15582	C(14) -0,15370	C(14) -0,15582	C(14) -0,15370	C(14) -0,15370	C(14) -0,14774
C(15) -0,19352	C(15) -0,18661	C(15) -0,19287	C(15) -0,19287	C(15) -0,19363	C(15) -0,19337	C(15) -0,19363	C(15) -0,19337	C(15) -0,19337	C(15) -0,19454
C(16) -0,18826	C(16) -0,19106	C(16) -0,18730	C(16) -0,19047	C(16) -0,18730	C(16) -0,18783	C(16) -0,18730	C(16) -0,18783	C(16) -0,18783	C(16) -0,18118
C(17) -0,18016	C(17) -0,17524	C(17) -0,17996	C(17) -0,17938	C(17) -0,18009	C(17) -0,18030	C(17) -0,18009	C(17) -0,18030	C(17) -0,18030	C(17) -0,17934
C(18) -0,21532	C(18) -0,21773	C(18) -0,21778	C(18) -0,21423	C(18) -0,21423	C(18) -0,21530	C(18) -0,21423	C(18) -0,21530	C(18) -0,21530	C(18) -0,21128



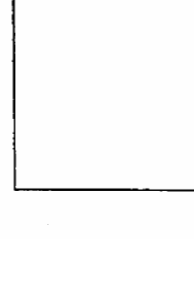
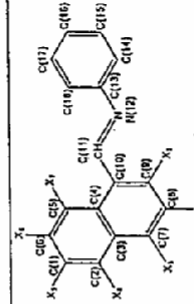
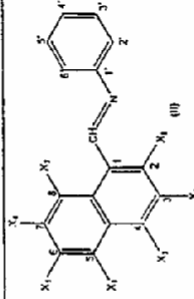
Çizelge 7.2. Sübstitüe N-(naftalen-1-yimtilen)benzamin X=CH₃ atomik yükleri

X=-H	X ₁ =-CH ₃	X ₂ =-CH ₃	X ₃ =-CH ₃	X ₄ =-CH ₃	X ₅ =-CH ₃	X ₆ =-CH ₃	X ₇ =-CH ₃
HF: 87,11267	HF: 81,88984	HF: 77,66137	HF: 79,06820	HF: 79,18509	HF: 77,65020	HF: 77,63411	HF: 85,50691
G.N: 0,08248	G.N: 0,09400	G.N: 0,08695	G.N: 0,08159	G.N: 0,04285	G.N: 0,06993	G.N: 0,09195	G.N: 0,07184
YÜKLER	YÜKLER	YÜKLER	YÜKLER	YÜKLER	YÜKLER	YÜKLER	YÜKLER
C(1) -0,19558	C(1) -0,19885	C(1) -0,19442	C(1) -0,19376	C(1) -0,20139	C(1) -0,08841	C(1) -0,19108	C(1) -0,18755
C(2) -0,16744	C(2) -0,16499	C(2) -0,16973	C(2) -0,17208	C(2) -0,05699	C(2) -0,17092	C(2) -0,16417	C(2) -0,17983
C(3) -0,05460	C(3) -0,06249	C(3) -0,04694	C(3) -0,04269	C(3) -0,04328	C(3) -0,04744	C(3) -0,05996	C(3) -0,04961
C(4) -0,01238	C(4) -0,00313	C(4) -0,01786	C(4) -0,00740	C(4) -0,00828	C(4) -0,01758	C(4) -0,00391	C(4) 0,00534
C(5) -0,18778	C(5) -0,19181	C(5) -0,18545	C(5) -0,18950	C(5) -0,19607	C(5) -0,18328	C(5) -0,19526	C(5) -0,06752
C(6) -0,17773	C(6) -0,17742	C(6) -0,18061	C(6) -0,17835	C(6) -0,17194	C(6) -0,17666	C(6) -0,06968	C(6) -0,19467
C(7) -0,16021	C(7) -0,15627	C(7) -0,16445	C(7) -0,04790	C(7) -0,16532	C(7) -0,16207	C(7) -0,15756	C(7) -0,16919
C(8) -0,20341	C(8) -0,20989	C(8) -0,09547	C(8) -0,21478	C(8) -0,20314	C(8) -0,20258	C(8) -0,20639	C(8) -0,19829
C(9) -0,13840	C(9) -0,00785	C(9) -0,13713	C(9) -0,12997	C(9) -0,13990	C(9) -0,14071	C(9) -0,13677	C(9) -0,15521
C(10) -0,07143	C(10) -0,06958	C(10) -0,06737	C(10) -0,08063	C(10) -0,07214	C(10) -0,06958	C(10) -0,07409	C(10) -0,06042
C(11) -0,10060	C(11) -0,09462	C(11) -0,09985	C(11) -0,09684	C(11) -0,09985	C(11) -0,10006	C(11) -0,09911	C(11) -0,10989
N(12) -0,07596	N(12) -0,08372	N(12) -0,07711	N(12) -0,07920	N(12) -0,07723	N(12) -0,07648	N(12) -0,07747	N(12) -0,07071
C(13) -0,05048	C(13) -0,04816	C(13) -0,05006	C(13) -0,04895	C(13) -0,04995	C(13) -0,05006	C(13) -0,04959	C(13) -0,05399
C(14) -0,15635	C(14) -0,15856	C(14) -0,15669	C(14) -0,15712	C(14) -0,15663	C(14) -0,15653	C(14) -0,15671	C(14) -0,15561
C(15) -0,19352	C(15) -0,19289	C(15) -0,19352	C(15) -0,19339	C(15) -0,19352	C(15) -0,19352	C(15) -0,19343	C(15) -0,19347
C(16) -0,18626	C(16) -0,18944	C(16) -0,18846	C(16) -0,18905	C(16) -0,18855	C(16) -0,18855	C(16) -0,18872	C(16) -0,18813
C(17) -0,18016	C(17) -0,17939	C(17) -0,18007	C(17) -0,18000	C(17) -0,18010	C(17) -0,18018	C(17) -0,18018	C(17) -0,18016
C(18) -0,21532	C(18) -0,21633	C(18) -0,21545	C(18) -0,21614	C(18) -0,21553	C(18) -0,21557	C(18) -0,21585	C(18) -0,21769
H(26) 0,19460	C(19) -0,27892	C(19) -0,26066	C(19) -0,26992	C(19) -0,26727	C(19) -0,25976	C(19) -0,26277	C(19) -0,27240
H(31) 0,19423	H(30) 0,19519	H(29) 0,19404	H(30) 0,19432	H(30) 0,19625	H(34) 0,19692	H(29) 0,19630	H(30) 0,19451



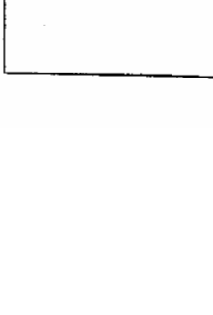
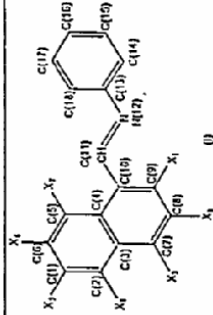
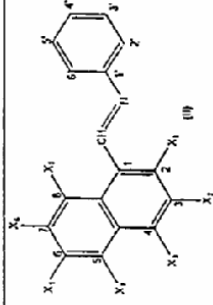
Çizelge 7.3! Sübstütü N-(naftalen-1-yimtilen)benzamin X=Cl atomik yükleri

X=H	X ₁ =Cl	X ₂ =Cl	X ₃ =Cl	X ₄ =Cl	X ₅ =Cl	X ₆ =Cl	X ₇ =Cl	X ₈ =Cl	X ₉ =Cl
Hf: 81,1267 G.N: 0,08248	Hf: 81,2930 G.N: 0,90358	Hf: 81,20710 G.N: 0,08655	Hf: 81,24891 G.N: 0,09762	Hf: 80,45731 G.N: 0,04774	Hf: 80,36500 G.N: 0,07335	Hf: 87,26617 G.N: 0,09429			
YÜKLER	YÜKLER	YÜKLER	YÜKLER	YÜKLER	YÜKLER	YÜKLER	YÜKLER	YÜKLER	YÜKLER
C(1) -0,19358 C(2) -0,16744 C(3) -0,05460 C(4) -0,01238 C(5) -0,18778 C(6) -0,17773 C(7) -0,16021 C(8) -0,20341 C(9) -0,13840 C(10) -0,07143 N(12) -0,07596 C(13) -0,05048 C(14) -0,15635 C(15) -0,19352 C(16) -0,18826 C(17) -0,18016 C(18) -0,21532 H(26) 0,19460 H(31) 0,19423	YÜKLER C(1) -0,19339 C(2) -0,16619 C(3) -0,05925 C(4) -0,00891 C(5) -0,18910 C(6) -0,17545 C(7) -0,14538 C(8) -0,21690 C(9) -0,08994 C(10) -0,06019 C(11) -0,10561 N(12) -0,06834 C(13) -0,04939 C(14) -0,15434 C(15) -0,19305 C(16) -0,18744 C(17) -0,18179 C(18) -0,21537 C(19) 0,11756 H(27) 0,19564	YÜKLER C(1) -0,18675 C(2) -0,17318 C(3) -0,04764 C(4) -0,00404 C(5) -0,18937 C(6) -0,17409 C(7) -0,10448 C(8) -0,20582 C(9) -0,13181 C(10) -0,06879 C(11) -0,10427 N(12) -0,07190 C(13) -0,05275 C(14) -0,15595 C(15) -0,19352 C(16) -0,18681 C(17) -0,18025 C(18) -0,21408 C(19) 0,06318 H(27) 0,19701	YÜKLER C(1) -0,19867 C(2) -0,10873 C(3) -0,04775 C(4) -0,00393 C(5) -0,18727 C(6) -0,16918 C(7) -0,16070 C(8) -0,19588 C(9) -0,13618 C(10) -0,07120 C(11) -0,10332 N(12) -0,07253 C(13) -0,05235 C(14) -0,15528 C(15) -0,19347 C(16) -0,18707 C(17) -0,18017 C(18) -0,21440 C(19) 0,06028 H(27) 0,21319	YÜKLER C(1) -0,13451 C(2) -0,17037 C(3) -0,04370 C(4) -0,01640 C(5) -0,17135 C(6) -0,11758 C(7) -0,16204 C(8) -0,19831 C(9) -0,13861 C(10) -0,06785 C(11) -0,10423 N(12) -0,07172 C(13) -0,05280 C(14) -0,15518 C(15) -0,19353 C(16) -0,18684 C(17) -0,18014 C(18) -0,21414 C(19) 0,06074 H(31) 0,21302	YÜKLER C(1) -0,19930 C(2) -0,15156 C(3) -0,05761 C(4) -0,00260 C(5) -0,19112 C(6) -0,11758 C(7) -0,15987 C(8) -0,20078 C(9) -0,13614 C(10) -0,06994 C(11) -0,10415 N(12) -0,07189 C(13) -0,05339 C(14) -0,15539 C(15) -0,19378 C(16) -0,18694 C(17) -0,18001 C(18) -0,21383 C(19) 0,05914 H(26) 0,21344	YÜKLER C(1) -0,18924 C(2) -0,16468 C(3) -0,04963 C(4) 0,00729 C(5) -0,12302 C(6) -0,18862 C(7) -0,16849 C(8) -0,19572 C(9) -0,14484 C(10) -0,05579 C(11) -0,16788 N(12) -0,06637 C(13) -0,04928 C(14) -0,15801 C(15) -0,19433 C(16) -0,18892 C(17) -0,18121 C(18) -0,21352 C(19) 0,04244 H(27) 0,20081			



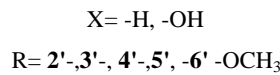
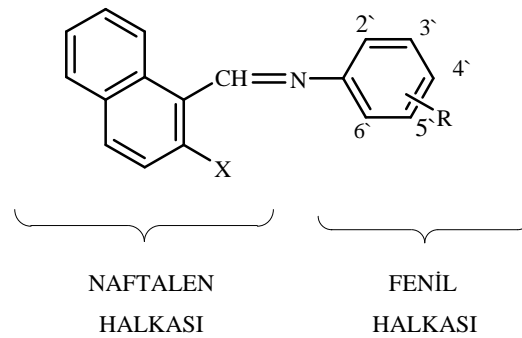
Çizelge 7.4. Sübstitüe N-(naftalen-1-ylmetilen)benzaminin X=NO₂ atomik yükleri

X=H	X ₁ =NO ₂	X ₂ =NO ₂	X ₃ =NO ₂	X ₄ =NO ₂	X ₅ =NO ₂	X ₆ =NO ₂	X ₇ =NO ₂	X ₈ =NO ₂	X ₉ =NO ₂
HF:87,11267	HF: 82,73206	HF: 78,80535	HF: 83,02190	HF: 83,05932	HF: 78,26786	HF: 78,26786	HF: 78,26786	HF: 78,26786	HF: 88,53611
G.N: 0,08248	G.N: 0,04511	G.N: 0,07934	G.N: 0,09777	G.N: 1,72367	G.N: 3,59458	G.N: 3,59458	G.N: 3,59458	G.N: 2,47754	G.N: 0,09237
YÜKLER	YÜKLER	YÜKLER	YÜKLER	YÜKLER	YÜKLER	YÜKLER	YÜKLER	YÜKLER	YÜKLER
C(1) -0,19558	C(1) -0,7392	C(1) -0,19784	C(1) -0,16817	C(1) -0,09656	C(1) -0,45262	C(1) -0,45262	C(1) -0,45262	C(1) -0,13032	C(1) -0,22386
C(2) -0,16744	C(2) -0,7756	C(2) -0,15046	C(2) -0,19580	C(2) -0,39334	C(2) -0,04521	C(2) -0,04521	C(2) -0,04521	C(2) -0,18253	C(2) -0,11373
C(3) -0,05460	C(3) -0,72399	C(3) -0,09135	C(3) 0,03063	C(3) 0,02204	C(3) -0,09312	C(3) -0,09312	C(3) -0,09312	C(3) -0,00946	C(3) -0,07003
C(4) -0,01238	C(4) -0,74285	C(4) 0,02383	C(4) -0,03746	C(4) -0,03081	C(4) 0,02600	C(4) 0,02600	C(4) 0,02600	C(4) -0,05381	C(4) 0,06867
C(5) -0,18778	C(5) -0,7485	C(5) -0,20151	C(5) -0,17967	C(5) -0,13223	C(5) -0,19967	C(5) -0,19967	C(5) -0,19967	C(5) -0,06407	C(5) -0,40212
C(6) -0,17773	C(6) -0,7814	C(6) -0,15136	C(6) -0,17870	C(6) -0,20845	C(6) -0,11565	C(6) -0,11565	C(6) -0,11565	C(6) -0,44033	C(6) -0,09629
C(7) -0,16021	C(7) -0,16465	C(7) -0,04629	C(7) -0,40671	C(7) -0,18919	C(7) -0,14613	C(7) -0,14613	C(7) -0,14613	C(7) -0,18269	C(7) -0,16687
C(8) -0,20341	C(8) -0,5080	C(8) -0,45424	C(8) -0,09306	C(8) -0,17011	C(8) -0,20248	C(8) -0,20248	C(8) -0,20248	C(8) -0,17069	C(8) -0,19035
C(9) -0,13840	C(9) -0,5479	C(9) -0,08658	C(9) -0,18899	C(9) -0,14380	C(9) -0,11745	C(9) -0,11745	C(9) -0,11745	C(9) -0,15075	C(9) -0,13612
C(10) -0,07143	C(10) 0,35546	C(10) -0,07305	C(10) -0,00126	C(10) -0,05537	C(10) -0,07900	C(10) -0,07900	C(10) -0,07900	C(10) -0,04510	C(10) -0,06206
C(11) -0,10060	C(11) -0,14544	C(11) -0,11812	C(11) -0,13270	C(11) -0,11380	C(11) -0,11259	C(11) -0,11259	C(11) -0,11259	C(11) -0,12552	C(11) -0,20750
N(12) -0,07596	N(12) -0,04401	N(12) -0,05213	N(12) -0,04620	N(12) -0,05828	N(12) -0,06181	N(12) -0,06181	N(12) -0,06181	N(12) -0,05337	N(12) -0,04476
C(13) -0,05048	C(13) -0,06598	C(13) -0,06098	C(13) -0,05580	C(13) -0,05978	C(13) -0,05935	C(13) -0,05935	C(13) -0,05935	C(13) -0,06434	C(13) -0,06976
C(14) -0,15635	C(14) -0,13863	C(14) -0,14899	C(14) -0,14793	C(14) -0,15106	C(14) -0,15211	C(14) -0,15211	C(14) -0,15211	C(14) -0,15229	C(14) -0,15197
C(15) -0,19352	C(15) -0,19553	C(15) -0,19281	C(15) -0,19392	C(15) -0,19333	C(15) -0,19346	C(15) -0,19346	C(15) -0,19346	C(15) -0,19401	C(15) -0,19961
C(16) -0,18826	C(16) -0,17671	C(16) -0,18311	C(16) -0,17948	C(16) -0,18243	C(16) -0,18271	C(16) -0,18271	C(16) -0,18271	C(16) -0,18115	C(16) -0,18251
C(17) -0,18016	C(17) -0,18416	C(17) -0,18225	C(17) -0,18159	C(17) -0,18037	C(17) -0,17988	C(17) -0,17988	C(17) -0,17988	C(17) -0,18071	C(17) -0,18227



Süstitüe 1-((feniliminometil)naftalen)-2-ol'ün naftalen halkasına sırasıyla süstitüent olarak $-NO_2$ bağlayarak yapılan hesaplamalar sonucunda elektron çeken $-NO_2$ 'nin etkisiyle halkanın elektron yoğunluğunun azaldığı ve halkanın etkinliğini azalttığı gözlemlendi. Fenil halkasında ise bu durum $-OH$, $-CH_3$ ve $-Cl$ deki hesaplamalarla aynı sonucu vermektedir. Bu nedenle şu sonucuna varmamız mümkündür. Naftalen halkasına bağlanan süstitüentin fenil halkasındaki yönlencelere etkisi bulunmamaktadır. Fakat $-OH$, $-CH_3$, $-Cl$ gibi orto-para yönlendirici süstitüentlerin fenil halkasını aktive ettiğini de yapılan hesaplamalar sonucunda görmekteyiz. Genel anlamda fenil halkasındaki yönlenceler azometin ($-CH=N$) grubunun etkisi altındadır diyebiliriz.

Çalışmamızın bu bölümünde ise; 2-hidroksi-1-naftaldehit Schiff bazlarının (4-7) Aromatik iyot süstitüsyonu gerçekleştirilmek istendi. Bu Schiff bazlarının, fenil halkasına $-CH_3$, $-Cl$, $-OCH_3$ süstitüentleri 2', 3', 4'- konumlarında bağlı olduğunda elektrofilik aromatik iyot süstitüsyonunda metoksinin yönlendirmeye bir etkisi olabilir mi düşüncesiyle, söz konusu durum da incelenmiştir. Bunun içinde yukarıda hesaplanan ürünlerin 2', 3' ve 4' $-OCH_3$ süstitüent ürünlerinin de yükleri hesaplandı. Elde edilen tablolar ve sonuçlar aşağıdaki gibidir (Çizelge 7.5.).

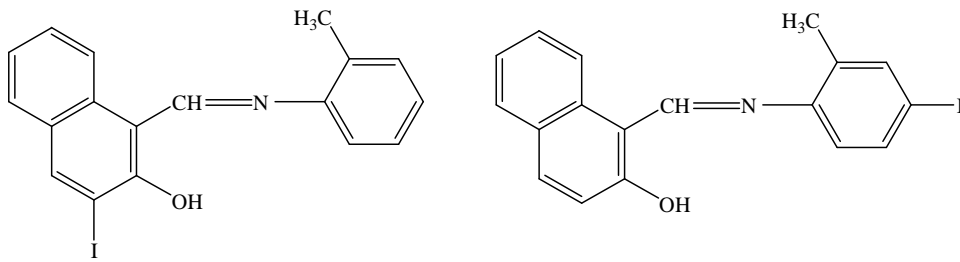


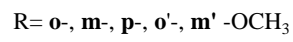
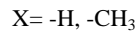
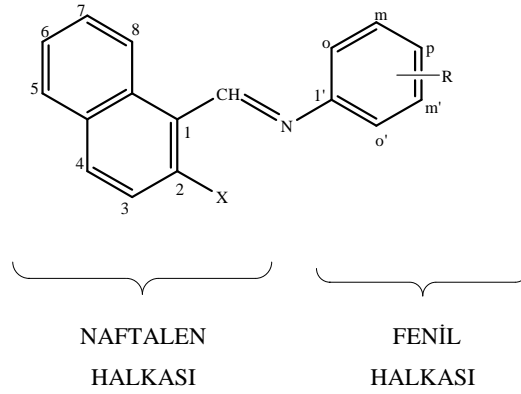
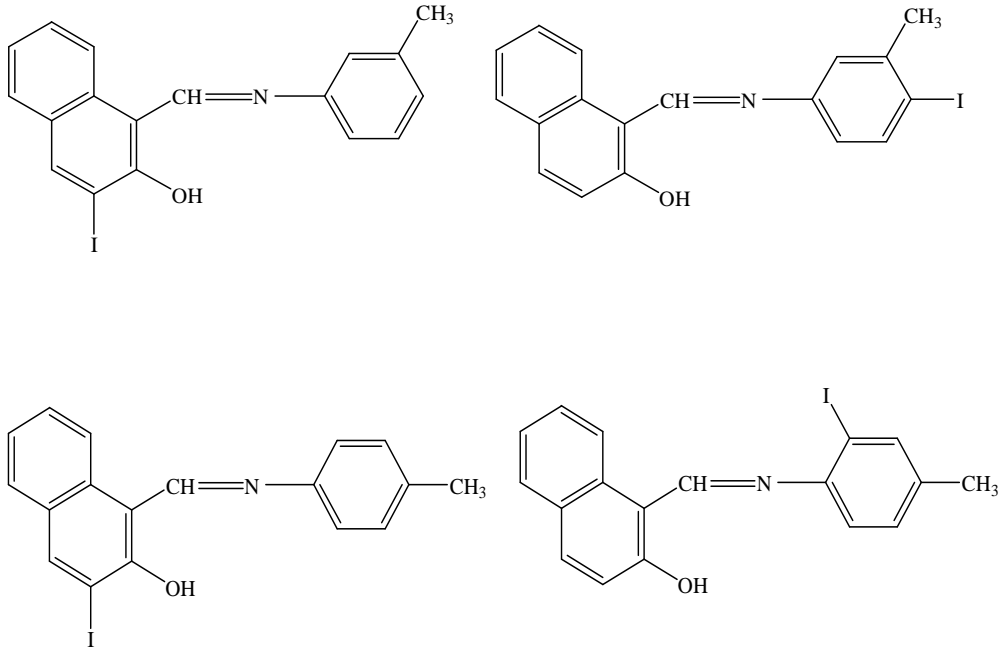
Yapılan yük hesaplamalarında ortaya çıkan durum açıkça görülmektedir. Naftil halkasındaki X=-H, fenil halkasındaki R=-H olduğu durumlarda, halkadaki karbonların negatif yükleri naftalen halkasına -OH bağlandığında daha da artmıştır. Bu da halkaya elektron veren -OH grubunun hem naftalen hem de fenil halkasını aktive ettiğinin bir göstergesidir. Teorik olarak elektrofilik aromatik iyot süstitüsüyonu gerçekleşmesi için naftalen halkasında X=-OH iken ve fenil halkasında R= 2'-,3'-, 4'-,5', -6' -OCH₃ olduğunda karbonların negatif yükleri daha da artmıştır.

X= -OH; R= 2'-OCH₃ olduğunda, elektrofilik iyot süstitüsüyonunun fenil halkasında 3' ve 5' numaralı karbonlarında olabileceği görülmektedir. Naftalen halkasında bir değişiklik gözlenmemektedir.

X= -OH; R= 3'-OCH₃ olduğunda ise, yönelmenin fenil halkasında 2', 4' ve 6' numaralı karbonlarda olabileceğini göstermektedir.

X= -OH; R= 4'-OCH₃ olduğunda, elektrofilik iyot süstitüsüyonunun fenil halkasında 3' ve 5' numaralı karbonlarında olabileceği görülmektedir (Çizelge 7.5.)





Çizelge 7.6. dikkatli bir şekilde incelendiğinde, $X = -H$, $R = -H$ durumunda, halkadaki karbonların negatif yükleri naftalen halkasına $-CH_3$ bağlandığında fazla değişmemiştir.

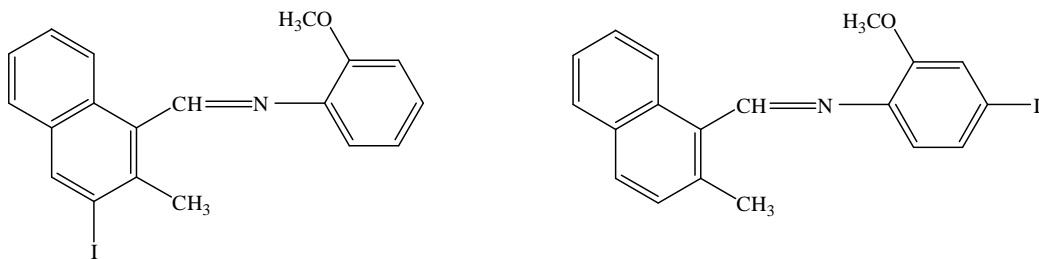
Atomik yük hesaplaması sonuçlarına göre elektrofilik aromatik iyot sübstitüsyonu gerçekleştirildiğinde olası ürünler aşağıdaki gibi olacağı tahmin edilmektedir.

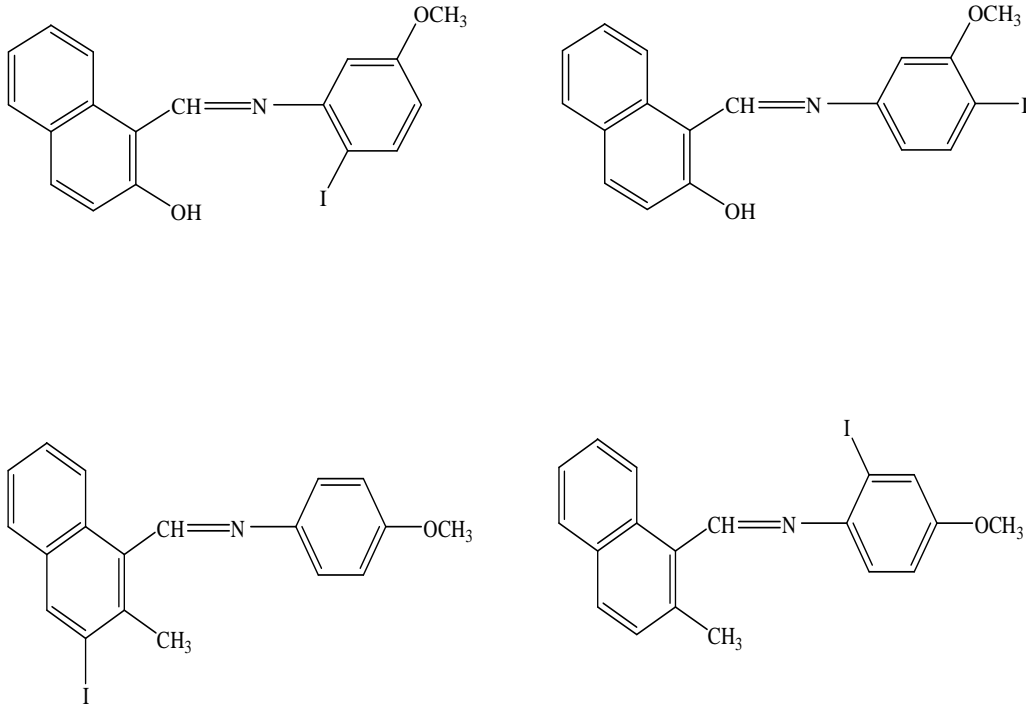
$X=-CH_3$, $R=2'-OCH_3$ olduğunda fenil halkasında 4' numaralı karbona, naftalen halkasında ise 3 ve 6 numaralı karbonlara iyot sübstitüsyonu gerçekleşebilir.

$X=-CH_3$, $R=3'$ -, $5'-OCH_3$ olduğunda fenil halkasında 2' ve 4' numaralı karbonlarının negatif yüklerinde bir artma olduğu, naftalen halkasında ise 3 ve 8 numaralı karbonun yükünde artma olduğu görülmektedir. Bu sonuç $R=-H$ olduğunda elde edilen hesaplamalarla paralellik göstermektedir.

$X=-CH_3$, $R=4'$ -, $6'-OCH_3$ olduğunda ise fenil halkasında 2' numaralı karbona, naftalen halkasında ise 3 ve 6 numaralı karbonlara iyot sübstitüsyonu gerçekleşebilir. $R=-H$ iken 2' ve 3 karbonlarına iyot bağlanacağı sonucunu gösterdi. Bu durumda iyotlu atomik yük hesaplamaları ve termodinamik hesaplamalar sonucunda daha net bir yargıya varılabilir.

Yapılan hesaplamalardan da görülebileceği gibi zayıf etkinlik artırıcı olduğu bilinen $-CH_3$ 'ün, fenil halkasını kuvvetli etkinlik artırıcı olan $-OH$ kadar aktive etmemesi beklenen bir sonuçtur (Çizelge 7.6.)





X=-Cl ve R=2',3',4'-OCH₃ olduğunda da elektrofilik aromatik iyot süstitüsüyonu gerçekleşmesi beklenen karbonlar 6', 4' ve 3 nolu karbonlardır. Sonuçlar X= -OH olduğunda elde edilen hesaplama sonuçları ile uyum içinde ve -OH grubunda olduğu gibi yönlendirmeler azometin grubunun etkisindedir. Diğer bir deyişle; Schiff bazındaki fenil halkasına süstitüe olan klorun yönlendirmeye etkisi yoktur (Çizelge 7.7.)

X= -NO₂ ; R=2'-OCH₃ durumunda, naftalen halkasında 3 numaralı karbondaki büyük bir artış gözlenmektedir olup, diğer karbonlarda büyük bir düşüş gözlenmektedir. Fenil halkasındaki karbonlarda da yüklerin değerlerinin düştüğü görülmektedir. Bu hesaplamalar sonucu yönlendirmenin naftalen halkasındaki 3 numaralı karbondaki olacağı düşünülmektedir.

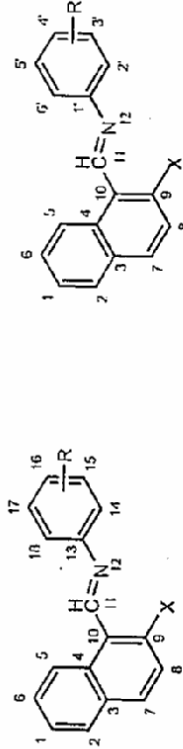
X= -NO₂ ; R=3'-OCH₃ olduğunda ise, elektrofilik iyot sübstütisyonunun naftalen halkasında 4 ve 8 numaralı karbonlarda, fenil halkasında 2', 4' ve 6' numaralı karbonlarda olabileceği görülmektedir.

X= -NO₂ ; R=4'-OCH₃ durumunda, naftalen halkasında değerler fazla değişmemektedir, fenil halkasında ise yönelmenin 3' ve 5' numaralı karbonlara olabileceği görülmektedir (Çizelge 7.8.)

Naftalen halkasında X=-OH, -CH₃, -Cl, -NO₂ grupları bağlı olduğunda fenil halkasında ise R=2',3',4'- konumlarında -CH₃, -Cl, -OCH₃ grupları bağlandığında, elektrofilik aromatik iyot sübstütisyonu reaksiyonunda bu yönlendirici grupların yönlendirmelere olan etkisinin ne şekilde olacağı araştırılmıştır. Elde edilen verilere göre naftalen halkasına bağlı olan sübstütentlerin naftalen halkasını hem aktive hem de deaktive ettiği, bu durumda fenil halkasına bağlanan R= 2', 3', 4' -CH₃, -Cl, -OCH₃ gruplarının farklı etkiler gösterdiği görülmektedir. Bu sübstütiente bağlı olarak fenil halkasına bağlanan metilin de farklı etkiler gösterdiği görülmektedir. Yapılan atomik yük hesaplamaları sonucunda X=-OH, -CH₃, -Cl bağlandığında fenil halkasındaki yönelmelerin azometin grubunun etkisi altında olduğu, X=-NO₂ olduğunda ise yönelmelerde R= 2', 3', 4' -CH₃, -Cl, -OCH₃ gruplarının da etkisinin olduğu görülmektedir.

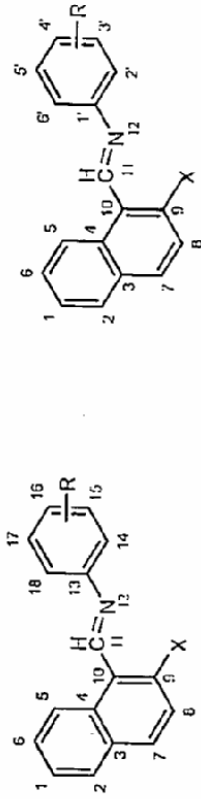
Çizelge 7.5. Sübstütie N-(naftalen-1-ylmetilen)benzamin (X=OH) R=2',3',4'-OCH₃ atomik yük hesapları

X=H R=H	X=OH R=2'-OCH ₃	X=OH R=3'-OCH ₃	X=OH R=4'-OCH ₃	X=OH R=5'-OCH ₃	X=OH R=6'-OCH ₃	X=OH
HE: 87,11267	HE: 38,52083	HE: 0,67223	HE: 0,38018	HE: 0,46898	HE: 0,46898	HE: 0,46898
G.N: 0,08248	G.N: 0,09215	G.N: 0,08417	G.N: 0,08979	G.N: 0,099	G.N: 0,099	G.N: 0,22298
YÜKLER	YÜKLER	YÜKLER	YÜKLER	YÜKLER	YÜKLER	YÜKLER
C(1) -0,19558	C(1) -0,21437	C(1) -0,20475	C(1) -0,21444	C(1) -0,21444	C(1) -0,21444	C(1) -0,21462
C(2) -0,16743	C(2) -0,14778	C(2) -0,14751	C(2) -0,14832	C(2) -0,14832	C(2) -0,14832	C(2) -0,14765
C(3) -0,03460	C(3) -0,09987	C(3) -0,10024	C(3) -0,09907	C(3) -0,09907	C(3) -0,10031	C(3) -0,09918
C(4) -0,01239	C(4) 0,04912	C(4) 0,04948	C(4) 0,04787	C(4) 0,04933	C(4) 0,04933	C(4) 0,04883
C(5) -0,18778	C(5) -0,20989	C(5) -0,21020	C(5) -0,20894	C(5) -0,20966	C(5) -0,20966	C(5) -0,21221
C(6) -0,17773	C(6) -0,16038	C(6) -0,16016	C(6) -0,16150	C(6) -0,16032	C(6) -0,16032	C(6) -0,16057
C(7) -0,16021	C(7) -0,11110	C(7) -0,11019	C(7) -0,11321	C(7) -0,11034	C(7) -0,11034	C(7) -0,11259
C(8) -0,20341	C(8) -0,26087	C(8) -0,26123	C(8) -0,25955	C(8) -0,26176	C(8) -0,26176	C(8) -0,25855
C(9) -0,13841	C(9) 0,21025	C(9) 0,21217	C(9) 0,20675	C(9) 0,21133	C(9) 0,21133	C(9) 0,20604
C(10) -0,07142	C(10) -0,23726	C(10) -0,23968	C(10) -0,23228	C(10) -0,23902	C(10) -0,23902	C(10) -0,24029
C(11) -0,10060	C(11) -0,04377	C(11) -0,03938	C(11) -0,05417	C(11) -0,03844	C(11) -0,03844	C(11) -0,05980
N(12) -0,07595	N(12) -0,15462	N(12) -0,15812	N(12) -0,14336	N(12) -0,16058	N(12) -0,16058	N(12) -0,15022
C(13) -0,05048	C(13) -0,03974	C(13) -0,04381	C(13) -0,04190	C(13) -0,00640	C(13) -0,00640	C(13) -0,05001
C(14) -0,15635	C(14) -0,16593	C(14) -0,19721	C(14) -0,12033	C(14) -0,20653	C(14) -0,20653	C(14) -0,16137
C(15) -0,19352	C(15) -0,18561	C(15) -0,21234	C(15) -0,27539	C(15) -0,14342	C(15) -0,14342	C(15) -0,19779
C(16) -0,18827	C(16) -0,19105	C(16) -0,24705	C(16) 0,09956	C(16) -0,27814	C(16) -0,27814	C(16) -0,17766
C(17) -0,18015	C(17) -0,17524	C(17) -0,14702	C(17) -0,22497	C(17) -0,11328	C(17) -0,11328	C(17) -0,20921
C(18) -0,21532	C(18) -0,20740	C(18) -0,24248	C(18) -0,17717	C(18) -0,27112	C(18) -0,27112	C(18) 0,04832



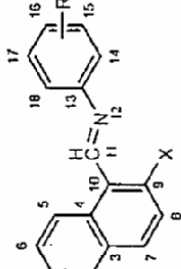
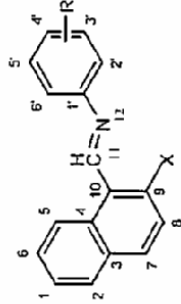
Çizelge 7.6. Sübstitüe N-(naftalen-1-ylmetilen)benzamin ($X=CH_3$) $R=2',3',4'-OCH_3$ atomik yük hesapları

X=H R=H HF: 87,11267 G.N: 0,08248	X=CH ₃ R=2'-OCH ₃ HF: 47,63926 G.N: 0,078	X=CH ₃ R=3'-OCH ₃ HF: 43,85825 G.N: 0,09039	X=CH ₃ R=4'-OCH ₃ HF: 43,71815 G.N: 73,387	X=CH ₃ R=5'-OCH ₃ HF: 43,88956 G.N: 0,09617	X=CH ₃ R=6'-OCH ₃ HF: 44,88311 G.N: 98,0712
YÜKLER	YÜKLER	YÜKLER	YÜKLER	YÜKLER	YÜKLER
C(1) -0,19558	C(1) -0,19861	C(1) -0,19857	C(1) -0,19873	C(1) -0,19871	C(1) -0,19229
C(2) -0,16743	C(2) -0,16581	C(2) -0,16501	C(2) -0,16564	C(2) -0,16550	C(2) -0,17179
C(3) -0,05460	C(3) -0,06238	C(3) -0,06271	C(3) -0,06172	C(3) -0,06292	C(3) -0,05156
C(4) -0,01239	C(4) 0,00299	C(4) 0,00278	C(4) -0,00420	C(4) 0,00277	C(4) 0,00360
C(5) -0,18778	C(5) -0,19177	C(5) -0,19200	C(5) -0,19096	C(5) -0,19179	C(5) -0,18748
C(6) -0,17773	C(6) -0,17728	C(6) -0,17689	C(6) -0,17830	C(6) -0,17708	C(6) -0,18502
C(7) -0,16021	C(7) -0,15635	C(7) -0,15325	C(7) -0,15820	C(7) -0,15551	C(7) -0,16490
C(8) -0,20341	C(8) -0,21033	C(8) -0,21057	C(8) -0,20870	C(8) -0,21077	C(8) -0,19293
C(9) -0,13841	C(9) -0,00795	C(9) -0,00732	C(9) -0,01143	C(9) -0,00688	C(9) -0,05830
C(10) -0,07142	C(10) -0,06984	C(10) -0,07109	C(10) -0,06491	C(10) -0,07145	C(10) -0,06270
C(11) -0,10060	C(11) -0,09482	C(11) -0,08923	C(11) -0,10460	C(11) -0,08930	C(11) -0,08812
N(12) -0,07595	N(12) -0,08356	N(12) -0,09062	N(12) -0,07380	N(12) -0,08940	N(12) -0,05100
C(13) -0,05048	C(13) -0,04765	C(13) -0,046165	C(13) -0,08943	C(13) -0,00910	C(13) -0,06729
C(14) -0,15635	C(14) -0,15863	C(14) -0,14805	C(14) 0,14805	C(14) -0,19872	C(14) -0,19533
C(15) -0,19352	C(15) -0,19241	C(15) 0,09635	C(15) -0,28092	C(15) -0,15001	C(15) -0,18603
C(16) -0,18827	C(16) -0,19014	C(16) -0,23298	C(16) 0,10023	C(16) -0,27600	C(16) -0,19264
C(17) -0,18015	C(17) -0,17971	C(17) -0,14206	C(17) -0,22873	C(17) 0,10877	C(17) -0,19808
C(18) -0,21532	C(18) -0,21639	C(18) -0,25715	C(18) -0,17621	C(18) -0,26911	C(18) 0,05258



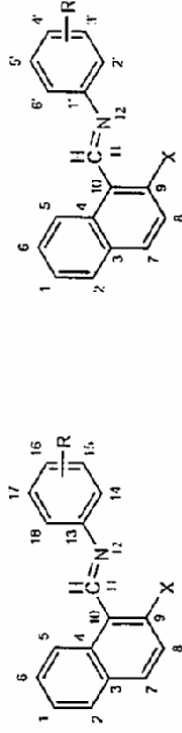
Çizelge 7.7. Sübtitüe N-(naftalen-1-ylmetilen)benzamin (X=Cl) R=2',3',4'-OCH₃ atomik yük hesapları

X=H R=H	X=Cl R=2'-OCH ₃	X=Cl R=3'-OCH ₃	X=Cl R=4'-OCH ₃	X=Cl R=2'-OCH ₃	X=Cl R=3'-OCH ₃	X=Cl R=4'-OCH ₃	X=Cl R=2'-OCH ₃	X=Cl R=3'-OCH ₃	X=Cl R=4'-OCH ₃
HF: 87,11267	HF: 48,28610	HF: 45,36586	HF: 48,27043	HF: 48,27043	HF: 45,36586	HF: 48,27043	HF: 48,27043	HF: 45,36586	HF: 48,27043
G.N: 0,08248	G.N: 0,04912	G.N: 0,08650	G.N: 0,09363	G.N: 0,05964	G.N: 0,09363	G.N: 0,05964	G.N: 0,077	G.N: 0,077	G.N: 0,077
YÜKLER	YÜKLER	YÜKLER	YÜKLER	YÜKLER	YÜKLER	YÜKLER	YÜKLER	YÜKLER	YÜKLER
C(1) -0,19538	C(1) -0,19523	C(1) -0,19523	C(1) -0,19387	C(1) -0,19387	C(1) -0,19554	C(1) -0,19387	C(1) -0,19513	C(1) -0,19513	C(1) -0,18931
C(2) -0,16743	C(2) -0,16568	C(2) -0,16782	C(2) -0,16782	C(2) -0,16782	C(2) -0,16550	C(2) -0,16610	C(2) -0,16617	C(2) -0,16617	C(2) -0,17074
C(3) -0,05460	C(3) -0,05971	C(3) -0,05893	C(3) -0,05893	C(3) -0,05893	C(3) -0,06011	C(3) -0,05893	C(3) -0,06016	C(3) -0,06016	C(3) -0,04975
C(4) -0,01239	C(4) -0,00237	C(4) -0,00312	C(4) -0,00312	C(4) -0,00312	C(4) -0,00184	C(4) -0,00712	C(4) -0,00199	C(4) -0,00199	C(4) -0,00616
C(5) -0,18778	C(5) -0,18936	C(5) -0,18787	C(5) -0,18787	C(5) -0,18787	C(5) -0,18957	C(5) -0,18915	C(5) -0,18931	C(5) -0,18931	C(5) -0,18549
C(6) -0,17773	C(6) -0,17513	C(6) -0,18028	C(6) -0,17512	C(6) -0,18028	C(6) -0,17512	C(6) -0,17468	C(6) -0,17482	C(6) -0,17482	C(6) -0,17968
C(7) -0,16021	C(7) -0,14553	C(7) -0,14994	C(7) -0,14518	C(7) -0,14994	C(7) -0,14518	C(7) -0,14736	C(7) -0,14477	C(7) -0,14477	C(7) -0,15414
C(8) -0,20341	C(8) -0,21565	C(8) -0,21374	C(8) -0,21596	C(8) -0,21374	C(8) -0,21596	C(8) -0,21070	C(8) -0,21651	C(8) -0,21651	C(8) -0,19647
C(9) -0,13841	C(9) -0,09002	C(9) -0,09388	C(9) -0,08995	C(9) -0,09388	C(9) -0,08995	C(9) -0,09394	C(9) -0,08925	C(9) -0,08925	C(9) -0,10677
C(10) -0,07142	C(10) -0,06008	C(10) -0,05368	C(10) -0,06221	C(10) -0,05368	C(10) -0,06221	C(10) -0,05737	C(10) -0,06197	C(10) -0,06197	C(10) -0,05653
C(11) -0,10060	C(11) -0,10482	C(11) -0,13216	C(11) -0,10027	C(11) -0,13216	C(11) -0,10027	C(11) -0,11205	C(11) -0,09933	C(11) -0,09933	C(11) -0,10912
N(12) -0,07595	N(12) -0,06763	N(12) -0,06379	N(12) -0,07112	N(12) -0,06379	N(12) -0,07112	N(12) -0,05367	N(12) -0,11517	N(12) -0,05669	C(12) 0,06569
C(13) -0,05048	C(13) -0,04999	C(13) -0,08049	C(13) -0,01372	C(13) -0,08049	C(13) -0,01372	C(13) -0,09396	C(13) -0,01086	C(13) -0,01086	C(13) -0,10462
C(14) -0,15635	C(14) -0,15373	C(14) -0,12603	C(14) -0,20202	C(14) -0,12603	C(14) -0,20202	C(14) -0,12442	C(14) -0,19390	C(14) -0,19390	C(14) -0,18448
C(15) -0,19352	C(15) -0,19425	C(15) -0,23237	C(15) -0,09490	C(15) -0,23237	C(15) -0,09490	C(15) -0,23014	C(15) -0,15111	C(15) -0,15111	C(15) -0,20505
C(16) -0,18827	C(16) -0,08734	C(16) -0,14508	C(16) -0,27698	C(16) -0,14508	C(16) -0,27698	C(16) -0,16409	C(16) -0,27376	C(16) -0,27376	C(16) -0,17361
C(17) -0,18015	C(17) -0,18087	C(17) -0,27758	C(17) -0,13642	C(17) -0,27758	C(17) -0,13642	C(17) -0,20387	C(17) 0,10740	C(17) 0,10740	C(17) -0,22088
C(18) -0,21532	C(18) -0,21459	C(18) 0,08210	C(18) -0,25595	C(18) 0,08210	C(18) -0,25595	C(18) -0,19488	C(18) -0,26751	C(18) -0,26751	C(18) 0,09349



Çizelge 7.8. Sübstitüe N-(naftalen-1-ylmetilen)benzamin ($X=NO_2$) R=2',3',4'-OCH₃ atomik yük hesapları

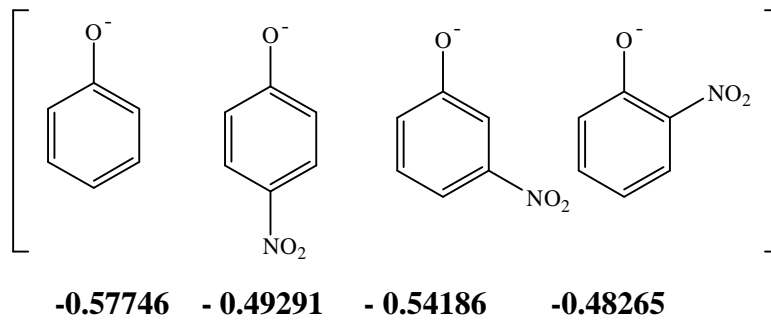
X=H R=H	X=NO ₂ R=3'-OCH ₃	X=NO ₂ R=2'-OCH ₃	X=NO ₂ R=4'-OCH ₃	X=NO ₂ R=5'-OCH ₃	X=NO ₂ R=6'-OCH ₃
HF: 87,11267	HF: 673,04913	HF: 45,21673	HF: 44,86012	HF: 56,80409	HF: 53,17878
G.N: 0,08248	G.N: 0,07191	G.N: 0,09298	G.N: 0,09703	G.N: 244,309	G.N: 191,685
YÜKLER	YÜKLER	YÜKLER	YÜKLER	YÜKLER	YÜKLER
C(1) -0,19558	C(1) -0,04120	C(1) -0,02261	C(1) -0,17412	C(1) -0,16822	C(1) -0,17263
C(2) -0,16743	C(2) -0,10192	C(2) -0,16484	C(2) -0,17783	C(2) -0,18109	C(2) -0,17829
C(3) -0,05460	C(3) -0,21231	C(3) -0,15044	C(3) -0,02241	C(3) -0,01496	C(3) -0,02605
C(4) -0,01239	C(4) -0,03802	C(4) -0,36448	C(4) -0,04379	C(4) -0,05666	C(4) -0,04005
C(5) -0,18778	C(5) -0,16357	C(5) -0,12466	C(5) -0,17407	C(5) -0,16841	C(5) -0,17530
C(6) -0,17773	C(6) -0,18693	C(6) -0,04309	C(6) -0,17935	C(6) -0,18823	C(6) -0,17659
C(7) -0,16021	C(7) -0,17685	C(7) -0,14073	C(7) -0,16650	C(7) -0,18128	C(7) -0,15921
C(8) -0,20341	C(8) -0,13696	C(8) -0,17482	C(8) -0,14961	C(8) -0,16549	C(8) -0,15688
C(9) -0,13841	C(9) -0,23027	C(9) -0,17828	C(9) -0,36735	C(9) -0,39337	C(9) -0,36216
C(10) -0,07142	C(10) 0,03469	C(10) 0,17395	C(10) 0,06018	C(10) 0,16830	C(10) 0,05179
C(11) -0,10060	C(11) -0,14420	C(11) -0,17767	C(11) -0,13792	C(11) -0,18920	C(11) -0,14531
N(12) -0,07595	N(12) -0,03312	N(12) -0,04664	N(12) -0,03228	N(12) 0,02320	N(12) -0,03656
C(13) -0,05048	C(13) -0,06546	C(13) -0,02930	C(13) -0,10749	C(13) -0,03889	C(13) -0,11727
C(14) -0,15635	C(14) -0,17082	C(14) 0,02371	C(14) -0,10019	C(14) -0,17394	C(14) -0,15238
C(15) -0,19352	C(15) -0,18866	C(15) -0,08532	C(15) -0,24619	C(15) -0,15850	C(15) -0,21242
C(16) -0,18827	C(16) -0,18953	C(16) -0,11703	C(16) 0,11397	C(16) -0,26116	C(16) -0,16571
C(17) -0,18015	C(17) -0,17993	C(17) -0,09698	C(17) -0,27470	C(17) 0,10023	C(17) -0,22712
C(18) -0,21532	C(18) -0,20482	C(18) -0,24714	C(18) -0,15624	C(18) -0,23820	C(18) 0,09174



7.2.2. İyotlu atomik yük hesaplamaları

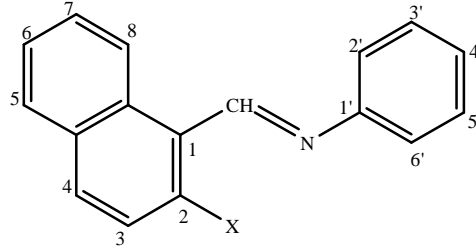
İyotlu atomik yük hesaplamalarında, naftalen halkasına yine -OH, -CH₃, -Cl ve NO₂ grupları bağliyken, bu kez naftalen ve fenil halkasındaki tüm karbonlara sırasıyla iyot bağlanarak yine aynı parametrelerle yükler hesaplandı.

Bu hesaplamalar, iyotsuz yük hesaplamalarıyla elde edilen sonuçlarla iyotlu atomik yük hesaplamalarının sonuçları ile karşılaştırmak ve elektrofilik aromatik iyot süstitüsü gerçeleştirilmek istenen Naftolik Schiff bazlarında (4-7) iyodun hangi karbona süstitüe olacağını araştırmak için yapıldı. Yapılacak iyotlu atomik yük hesaplamalarını daha iyi anlamak için fenoksit iyonunun orto, meta ve para konumlarından elektrofilik süstitüsyonla nitrolanmasını ele alalım. Fenoksit iyonuna sırasıyla 2'-, 3'-, 4'- konumlarından -NO₂ grubu bağlanarak PM3 parametresinde yükler hesaplanarak yük tablosu oluşturulduğunda fenoksi oksijeninin atomik (O7) yükleri aşağıdaki gibi bulundu.



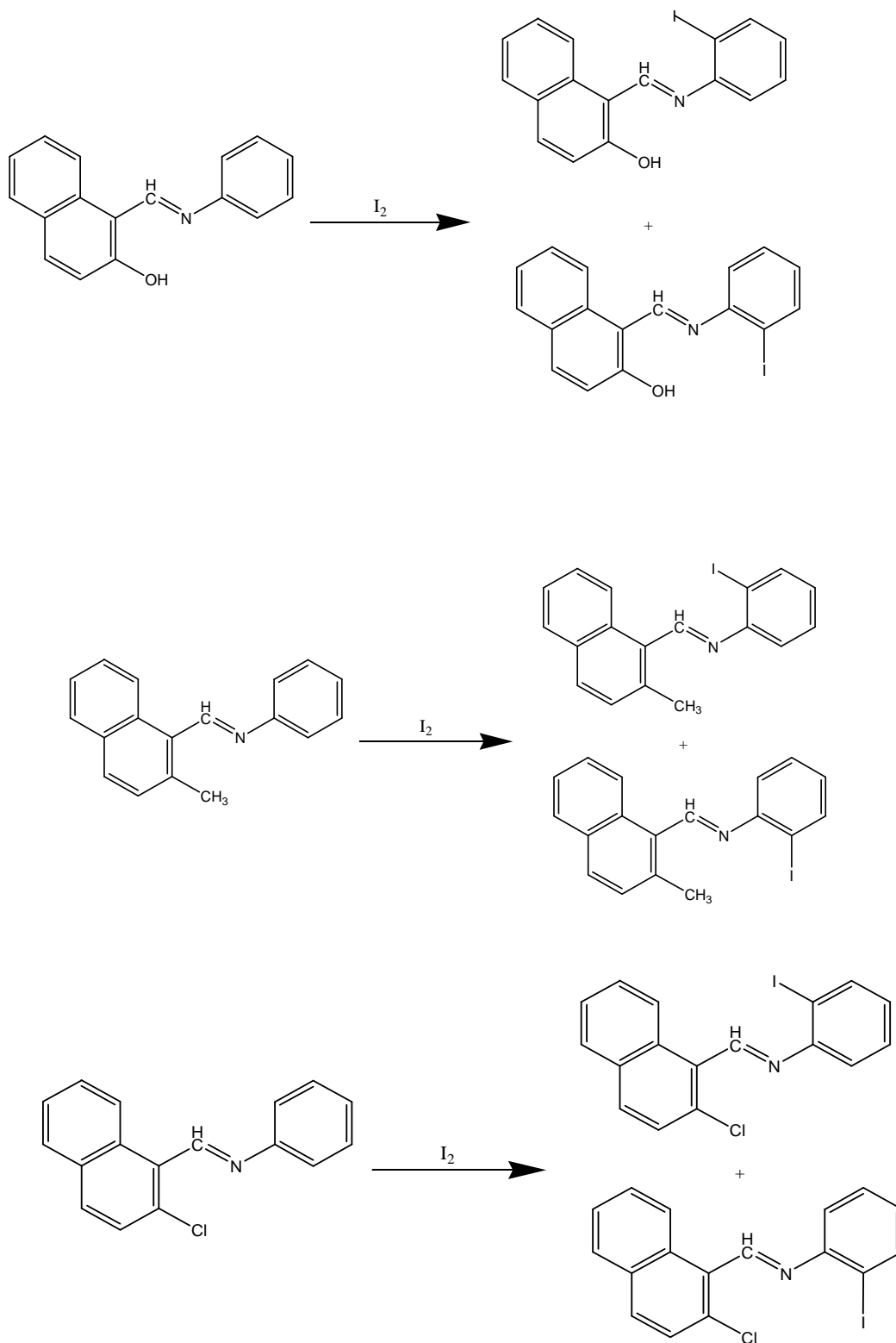
Görüldüğü gibi fenoksi oksijenin negatif yükü orto, meta ve para konumlarından nitro bağlandığında azaldı. Negatif yükteki azalmaya göre sıraladığımızda meta>para>orto şeklindedir. Fenoksi oksijeninin negatif yükündeki en çok azalma 2'-NO₂ pozisyonunda olduğu görüldü. Bu sonuç bize fenoksi iyonuna nitro grubu orto konumundan süstitüe olduğunda en kararlı yapının oluştuğunu diğer bir deyişle elektrofilik yer değıştirmenin en uygun olduğu konumun bu olduğunu gösterir.

Bu örnekten yola çıkarak 1-((2', 3', 4'-metilfenilimino)metil)naftalen-2-ol' ün elektrofilik aromatik iyot süstitüsyonla iyotlanması çalışmamızda iyotun hangi karbonlara süstitüe olabileceği yani en kararlı süstitüsyonun hangi karbonda gerçekleşebileceği tahmin edilmek istendi.



İyotlu yük hesaplamalarımıza göre naftalen halkasında X=-OH konumuna süstitüe olduğunda elektrofilik aromatik süstitüsyonunun fenil halkasına olabileceğini göstermektedir ki bu sonuç iyotsuz atomik yük hesaplamalarını ve beklentilerimizi destekleyen bir sonuçtur.

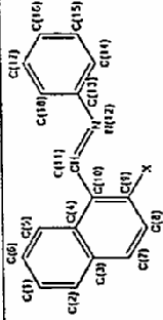
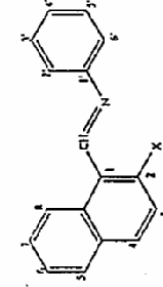
X=-OH, X=-CH₃ ve X=-Cl olduğunda, 2' ve 6' numaralı karbonlarındaki negatif yüklerde net bir azalma görülmekte ve bu karbonlara iyot süstitüe olduğunda en kararlı yapıya ulaşıldığı görülmektedir. Bu sonuç yer değıştirmenin bu karbonlarda gerçekleşeceğini gösterir. Bu durumda reaksiyonlar şu şekilde olur:



Yapılan iyotlu atomik yük hesaplamaları sonucunda –OH, –CH₃, –Cl’un iyotsuz yük hesaplamalarıyla uyumlu olduğunu söyleyebiliriz. Ancak –NO₂’lu hesaplamaların uyumlu olmadığı görülmektedir (Çizelge 7.9.-7.12.)

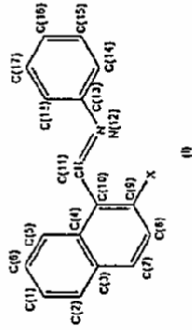
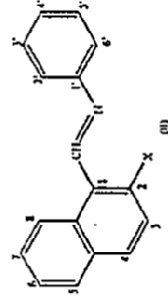
Çizelge 7.10. Sübstitüe N-(naftalen-1-yimeifen)benzamin ($X=Cl, H$) iyolu atomik yük hesapları

$X=Cl, H$	I(2')	I(3')	I(4')	I(5')	I(6')	I(3)	I(4)	I(5)	I(6)	I(7)	I(6)
Hf: 82,37020	Hf: 111,60643	Hf: 103,80990	Hf: 103,35299	Hf: 102,80624	Hf: 107,33191	Hf: 107,33191	Hf: 106,94805	Hf: 107,96840	Hf: 103,79887	Hf: 103,62682	Hf: 113,83231
Gn: 0,03750	Gn: 0,07935	Gn: 0,06535	Gn: 0,09321	Gn: 0,05949	Gn: 0,08026	Gn: 0,08026	Gn: 2,07653	Gn: 0,06955	Gn: 0,08641	Gn: 0,09888	Gn: 5,00480
YÜKLER	YÜKLER	YÜKLER	YÜKLER	YÜKLER	YÜKLER	YÜKLER	YÜKLER	YÜKLER	YÜKLER	YÜKLER	YÜKLER
C(1) -0,19885	C(1) -0,19847	C(1) -0,19880	C(1) -0,19883	C(1) -0,19754	C(1) -0,19704	C(1) -0,19704	C(1) -0,19607	C(1) -0,17660	C(1) -0,18318	C(1) -0,17654	C(1) -0,19349
C(2) -0,16499	C(2) -0,16468	C(2) -0,16470	C(2) -0,16411	C(2) -0,16564	C(2) -0,16232	C(2) -0,16232	C(2) -0,16443	C(2) -0,13944	C(2) -0,15752	C(2) -0,15752	C(2) -0,16673
C(3) -0,06249	C(3) -0,06324	C(3) -0,06242	C(3) -0,06320	C(3) -0,05811	C(3) -0,06191	C(3) -0,06191	C(3) -0,03013	C(3) -0,02892	C(3) -0,05889	C(3) -0,06177	C(3) -0,03603
C(4) -0,00313	C(4) -0,01006	C(4) -0,00261	C(4) -0,00196	C(4) -0,00931	C(4) -0,00166	C(4) -0,00166	C(4) -0,00156	C(4) -0,00152	C(4) -0,00213	C(4) -0,00027	C(4) 0,02968
C(5) -0,19181	C(5) -0,19176	C(5) -0,19341	C(5) -0,19291	C(5) -0,19211	C(5) -0,19197	C(5) -0,19197	C(5) -0,19391	C(5) -0,18834	C(5) -0,18461	C(5) -0,16760	C(5) -0,15206
C(6) -0,17742	C(6) -0,17679	C(6) -0,17562	C(6) -0,17597	C(6) -0,17661	C(6) -0,17435	C(6) -0,17435	C(6) -0,17481	C(6) -0,17554	C(6) -0,15581	C(6) -0,16026	C(6) -0,17085
C(7) -0,15627	C(7) -0,15852	C(7) -0,15405	C(7) -0,15380	C(7) -0,15811	C(7) -0,13745	C(7) -0,13745	C(7) -0,14013	C(7) -0,15717	C(7) -0,15646	C(7) -0,15797	C(7) -0,17087
C(8) -0,20989	C(8) -0,20317	C(8) -0,21161	C(8) -0,21115	C(8) -0,20804	C(8) -0,18227	C(8) -0,18227	C(8) -0,18942	C(8) -0,20234	C(8) -0,20652	C(8) -0,20570	C(8) -0,19067
C(9) -0,00785	C(9) -0,01660	C(9) -0,00479	C(9) -0,00406	C(9) -0,01474	C(9) -0,00765	C(9) -0,00765	C(9) -0,00765	C(9) -0,009751	C(9) -0,00604	C(9) -0,00649	C(9) -0,04235
C(10) -0,06938	C(10) -0,07573	C(10) -0,07239	C(10) -0,07379	C(10) -0,07254	C(10) -0,06874	C(10) -0,06874	C(10) -0,06468	C(10) -0,06904	C(10) -0,06822	C(10) -0,06687	C(10) -0,04385
C(11) -0,09462	C(11) -0,09355	C(11) -0,08676	C(11) -0,08710	C(11) -0,09244	C(11) -0,10021	C(11) -0,10021	C(11) -0,10043	C(11) -0,09660	C(11) -0,09794	C(11) -0,09919	C(11) -0,10137
N(12) -0,08372	N(12) -0,04581	N(12) -0,09007	N(12) -0,08658	N(12) -0,04773	N(12) -0,07787	N(12) -0,07787	N(12) -0,07817	N(12) -0,08192	N(12) -0,07985	N(12) -0,07885	N(12) -0,07051
C(13) -0,04816	C(13) -0,01740	C(13) -0,04181	C(13) -0,03919	C(13) -0,01754	C(13) -0,05080	C(13) -0,05080	C(13) -0,04993	C(13) -0,04894	C(13) -0,05041	C(13) -0,05114	C(13) -0,05064
C(14) -0,15856	C(14) -0,21584	C(14) -0,15430	C(14) -0,13379	C(14) -0,17679	C(14) -0,15683	C(14) -0,15683	C(14) -0,15790	C(14) -0,15790	C(14) -0,15746	C(14) -0,15750	C(14) -0,15718
C(15) -0,19289	C(15) -0,17545	C(15) -0,16624	C(15) -0,17802	C(15) -0,15928	C(15) -0,19192	C(15) -0,19192	C(15) -0,19177	C(15) -0,19220	C(15) -0,19289	C(15) -0,19327	C(15) -0,19453
C(16) -0,18944	C(16) -0,19463	C(16) -0,16617	C(16) -0,16618	C(16) -0,19356	C(16) -0,18783	C(16) -0,18783	C(16) -0,18824	C(16) -0,18835	C(16) -0,18805	C(16) -0,18801	C(16) -0,18970
C(17) -0,17939	C(17) -0,15802	C(17) -0,15470	C(17) -0,17244	C(17) -0,17679	C(17) -0,17968	C(17) -0,17968	C(17) -0,18032	C(17) -0,18032	C(17) -0,17933	C(17) -0,17925	C(17) -0,18220
C(18) -0,21633	C(18) -0,17832	C(18) -0,21294	C(18) -0,21596	C(18) -0,21556	C(18) -0,21498	C(18) -0,21498	C(18) -0,21592	C(18) -0,21567	C(18) -0,21512	C(18) -0,21461	C(18) -0,21865
C(19) -0,27892	C(19) -0,26653	C(19) -0,27940	C(19) -0,28034	C(19) -0,27759	C(19) -0,29873	C(19) -0,29873	C(19) -0,27751	C(19) -0,27896	C(19) -0,28016	C(19) -0,27996	C(19) -0,27676
H(20) 0,19519	I(23) 0,08915	I(23) 0,05551	I(23) 0,04933	I(23) -0,08915	I(23) 0,04709	I(23) 0,04709	I(23) 0,05153	I(23) 0,05002	I(23) 0,04866	I(23) 0,04304	I(23) 0,04118



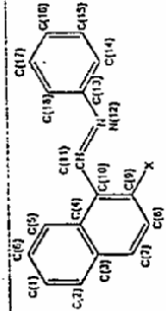
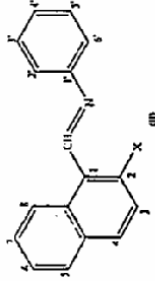
Çizim 7.11. Sübstitüe N-(naftalen-1-ylmetilen)benzamin (X=Cl) iyotlu atomik yük hesapları

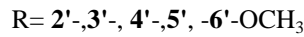
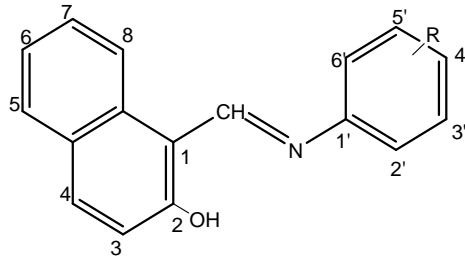
X=Cl	I(2)	I(3)	I(4)	I(5)	I(6)	I(7)	I(8)
Hf: 83,12835 Gn: 0,09461 Yükler	Hf: 104,39102 Gn: 0,07468 Yükler	Hf: 104,53300 Gn: 0,05000 Yükler	Hf: 109,04312 Gn: 0,09733 Yükler	Hf: 108,81200 Gn: 0,3100 Yükler	Hf: 104,66042 Gn: 0,46736 Yükler	Hf: 104,52476 Gn: 0,07900 Yükler	Hf: 115,73973 Gn: 0,78300 Yükler
C(1) -0,19339 C(2) -0,18619 C(3) -0,03913 C(4) -0,00091 C(5) -0,18910 C(6) -0,13545 C(7) -0,14518 C(8) -0,21680 C(9) -0,03994 C(10) -0,06745 C(11) -0,09174 N(12) -0,04159 C(13) -0,06493 C(14) -0,19434 C(15) -0,19105 C(16) -0,18744 C(17) -0,18179 C(18) -0,21527	C(1) -0,19103 C(2) -0,18702 C(3) -0,06615 C(4) -0,00004 C(5) -0,18997 C(6) -0,17458 C(7) -0,14395 C(8) -0,21650 C(9) -0,08619 C(10) -0,05416 C(11) -0,09707 N(12) -0,07250 C(13) -0,04417 C(14) -0,14912 C(15) -0,15385 C(16) -0,18689 C(17) -0,16491 C(18) -0,19474	C(1) -0,19405 C(2) -0,16434 C(3) -0,05741 C(4) -0,00019 C(5) -0,19035 C(6) -0,17374 C(7) -0,17822 C(8) -0,21532 C(9) -0,09276 C(10) -0,05471 C(11) -0,10867 N(12) -0,06700 C(13) -0,05123 C(14) -0,15102 C(15) -0,19408 C(16) -0,18406 C(17) -0,18087 C(18) -0,21184	C(1) -0,19449 C(2) -0,16441 C(3) -0,02639 C(4) -0,00174 C(5) -0,19174 C(6) -0,17374 C(7) -0,13622 C(8) -0,19376 C(9) -0,09276 C(10) -0,05471 C(11) -0,10867 N(12) -0,06470 C(13) -0,05138 C(14) -0,15274 C(15) -0,19371 C(16) -0,18633 C(17) -0,18124 C(18) -0,21336	C(1) -0,17217 C(2) -0,14911 C(3) -0,20157 C(4) -0,00089 C(5) -0,18631 C(6) -0,13317 C(7) -0,14512 C(8) -0,21154 C(9) -0,09071 C(10) -0,05376 C(11) -0,10888 N(12) -0,06354 C(13) -0,05266 C(14) -0,15281 C(15) -0,19458 C(16) -0,18602 C(17) -0,18072 C(18) -0,21301	C(1) -0,19442 C(2) -0,16602 C(3) -0,03770 C(4) -0,06351 C(5) -0,19030 C(6) -0,17417 C(7) -0,14575 C(8) -0,21190 C(9) -0,08863 C(10) -0,06461 C(11) -0,10171 N(12) -0,06604 C(13) -0,01697 C(14) -0,17614 C(15) -0,15914 C(16) -0,18296 C(17) -0,17658 C(18) -0,21236	C(1) -0,19442 C(2) -0,16602 C(3) -0,03770 C(4) -0,06351 C(5) -0,19030 C(6) -0,17417 C(7) -0,14575 C(8) -0,21190 C(9) -0,08863 C(10) -0,06461 C(11) -0,10171 N(12) -0,06604 C(13) -0,01697 C(14) -0,17614 C(15) -0,15914 C(16) -0,18296 C(17) -0,17658 C(18) -0,21236	C(1) -0,19442 C(2) -0,16602 C(3) -0,03770 C(4) -0,06351 C(5) -0,19030 C(6) -0,17417 C(7) -0,14575 C(8) -0,21190 C(9) -0,08863 C(10) -0,06461 C(11) -0,10171 N(12) -0,06604 C(13) -0,01697 C(14) -0,17614 C(15) -0,15914 C(16) -0,18296 C(17) -0,17658 C(18) -0,21236



Çizelge 7.12. Sübstütüç N-(naftalen-1-ylmetilen)benzamin (X=NO₂) iyotlu atomik yük hesapları

X=NO ₂	I(2')	I(3')	I(4')	I(5')	I(6')	I(3)	I(4)	I(5)	I(6)	I(7)	I(8)
Hf:12,688 Gn:0,02284 YÜKLER	Hf:104,41509 Gn:0,60005 YÜKLER	Hf:104,638 Gn:0,09193 YÜKLER	Hf:108,219 Gn:0,07906 YÜKLER	Hf:113,728 Gn:0,08880 YÜKLER	Hf:108,68559 Gn:0,10135 YÜKLER	Hf:104,62639 Gn:0,07132 YÜKLER	Hf:116,45969 Gn:2,25462 YÜKLER	Hf:115,88004 Gn:1,73359 YÜKLER			
C(1) -0,16971 C(2) -0,19335 C(3) -0,01518 C(4) -0,05717 C(5) -0,16917 C(6) -0,18820 C(7) -0,18472 C(8) -0,16347 C(9) -0,39268 C(10) 0,11074 C(11) -0,19437 N(12) 0,03204 C(13) -0,07854 C(14) -0,13343 C(15) -0,20137 C(16) -0,17560 C(17) -0,18826 C(18) -0,20470 N(19) 1,30918 C(20) -0,55980 C(21) -0,62137 H(22) 0,20016 H(23) 0,20279	C(1) -0,17544 C(2) -0,17727 C(3) -0,02555 C(4) -0,04159 C(5) -0,17554 C(6) -0,17651 C(7) -0,16535 C(8) -0,15335 C(9) -0,36215 C(10) 0,05107 C(11) -0,15713 N(12) -0,04536 C(13) -0,05599 C(14) -0,16924 C(15) -0,15510 C(16) -0,15389 C(17) -0,17266 C(18) -0,18256 N(19) 1,34011 C(20) -0,55369 C(21) -0,45241 F(22) 0,04559 H(23) 0,19562	C(1) -0,17115 C(2) -0,17795 C(3) -0,01812 C(4) -0,04787 C(5) -0,17199 C(6) -0,16891 C(7) -0,16932 C(8) -0,14476 C(9) -0,37766 C(10) 0,06173 C(11) -0,13845 N(12) -0,04311 C(13) -0,05810 C(14) -0,11469 C(15) -0,18852 C(16) -0,15335 C(17) -0,17695 C(18) -0,20261 N(19) 1,33587 C(20) -0,59198 C(21) -0,59174 F(22) 0,06302 H(23) 0,19918	C(1) -0,17047 C(2) -0,18270 C(3) -0,01219 C(4) -0,05709 C(5) -0,17171 C(6) -0,18681 C(7) -0,18540 C(8) -0,14651 C(9) -0,38954 C(10) 0,11153 C(11) -0,19405 N(12) 0,04877 C(13) -0,05268 C(14) -0,17288 C(15) -0,17495 C(16) -0,17145 C(17) -0,18767 C(18) -0,19928 N(19) 1,30235 C(20) -0,54828 C(21) -0,62664 F(22) 0,16824 H(23) 0,20020	C(1) -0,16770 C(2) -0,18270 C(3) -0,01219 C(4) -0,05709 C(5) -0,17171 C(6) -0,18670 C(7) -0,17692 C(8) -0,14651 C(9) -0,38954 C(10) 0,10912 C(11) -0,20732 N(12) 0,05938 C(13) -0,08235 C(14) -0,13172 C(15) -0,20212 C(16) -0,17583 C(17) -0,19020 C(18) -0,20359 N(19) 1,30030 C(20) -0,55839 C(21) -0,60285 F(22) 0,15100 H(23) 0,20091	C(1) -0,15052 C(2) -0,17738 C(3) -0,01492 C(4) -0,05347 C(5) -0,16332 C(6) -0,1651E C(7) -0,18475 C(8) -0,16085 C(9) -0,39220 C(10) 0,11121 C(11) -0,19640 N(12) 0,02446 C(13) -0,08053 C(14) -0,13357 C(15) -0,20125 C(16) -0,17425 C(17) -0,18802 C(18) -0,20311 N(19) 1,31453 C(20) -0,55759 C(21) -0,62486 F(22) 0,07776 H(23) 0,22414	C(1) -0,14601 C(2) -0,17808 C(3) -0,01492 C(4) -0,05347 C(5) -0,14430 C(6) -0,18460 C(7) -0,18595 C(8) -0,16031 C(9) -0,39247 C(10) 0,11019 C(11) -0,19040 N(12) 0,02700 C(13) -0,08012 C(14) -0,13357 C(15) -0,20109 C(16) -0,17317 C(17) -0,18802 C(18) -0,20215 N(19) 1,31453 C(20) -0,55759 C(21) -0,62486 F(22) 0,06930 H(23) 0,22406	C(1) -0,17059 C(2) -0,17808 C(3) -0,02559 C(4) -0,02517 C(5) -0,16117 C(6) -0,16558 C(7) -0,17020 C(8) -0,14860 C(9) -0,37216 C(10) 0,07231 C(11) -0,14778 N(12) -0,05516 C(13) -0,06150 C(14) -0,14237 C(15) -0,19613 C(16) -0,17838 C(17) -0,18585 C(18) -0,20313 N(19) 1,31689 C(20) -0,58370 C(21) -0,60503 F(22) 0,07797 H(23) 0,20475				





Elektrofilik aromatik iyot süstitüsüyonu gerçekleştirmek istediğimiz ve sentezlediğimiz 2-hidroksi-1-naftaldehit Schiff bazlarının (4-7) fenil halkasında $R = 2', 3', 4', 5', 6' -OCH_3$ süstitüe olduğundan iyot süstitüsyonundaki etkisini anlamak için, naftil halkasında $X = -OH$ iken fenil halkasında $R = 2', 3', 4', 5', 6' -CH_3, Cl$ ve OCH_3 süstitüe olduğu durumlardaki iyotlu atomik yük hesaplarını da PM3 parametresiyle hesaplamak istedik. Hesaplanan yük çizelgeleri de aşağıda verildi (Çizelge 7.13.-7.15.)

$X = -OH; R = 2' -OCH_3$ durumunda naftoksi oksijeninin, negatif yükünün en fazla azaldığı karbon fenil halkasında 6' numaralı karbondur (Çizelge 7.13.)

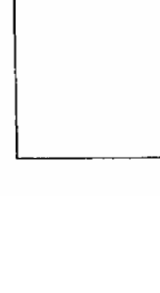
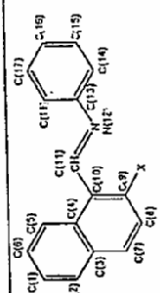
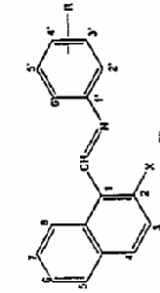
$X = -OH; R = 3' -OCH_3$ durumunda ise fenil halkasındaki 4' ve 6' numaralı karbonlarda negatif yükün azaldığı gözlenmektedir (Çizelge 7.14.)

$X = -OH; R = 4' -OCH_3$ durumunda ise , fenil halkasının 6' numaralı karbonunda naftoksi oksijeninin negatif yükünde bir azalma görülmektedir (Çizelge 7.15.)

2-Hidroksi-1-Naftaldehit Schiff bazlarının (4-7), ($R = 2', 3', 4' -OCH_3$) iyotlu atomik yük hesaplamalarından, fenil halkasına gerçekleşebilecek elektrofilik aromatik süstitüsyonunda yönlendiricinin Schiff bazlarındaki azometin ($-CH=N-$) grubunun etkisiyle olduğu, fenil halkasına süstitüe olmuş ($R = 2', 3', 4' -OCH_3$) grupların ise yönlenebilir etkisinin çok az olduğu sonucu çıkarılabilir (Çizelge 7.13-7.15.)

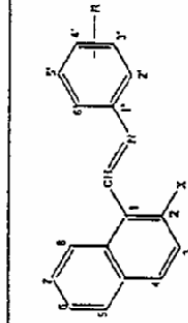
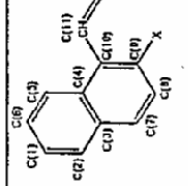
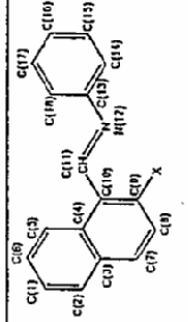
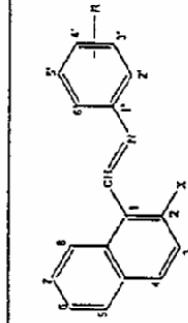
Çizelge 7.13. Sübstütite 1-((2'-metoksifenilimino)metil)naftalen-2-ol iyotlu atomik yükleri

$X_1 = -OH$ $X_2 = o-OCH_3$	$X_1 = -OH$ $X_2 = o-OCH_3$	$X_1 = -OH$ $X_2 = o-OCH_3$	$X_1 = -OH$ $X_2 = o-OCH_3$	$X_1 = -OH$ $X_2 = o-OCH_3$	$X_1 = -OH$ $X_2 = o-OCH_3$	$X_1 = -OH$ $X_2 = o-OCH_3$	$X_1 = -OH$ $X_2 = o-OCH_3$
HE: 3,40067	HE: 34,03799	HE: 35,00645	HE: 30,66574	HE: 35,00645	HE: 34,03799	HE: 35,00645	HE: 30,66574
G.N: 0,09484	G.N: 0,08889	G.N: 0,07416	G.N: 0,09617	G.N: 0,08889	G.N: 0,07416	G.N: 0,08889	G.N: 0,09617
YÜKLER	YÜKLER	YÜKLER	YÜKLER	YÜKLER	YÜKLER	YÜKLER	YÜKLER
C(1) -0,2137	C(1) -0,21350	C(1) -0,21385	C(1) -0,21372	C(1) -0,21385	C(1) -0,21372	C(1) -0,21385	C(1) -0,21372
C(2) -0,14778	C(2) -0,14921	C(2) -0,14764	C(2) -0,14760	C(2) -0,14764	C(2) -0,14760	C(2) -0,14764	C(2) -0,14760
C(3) -0,09979	C(3) -0,10049	C(3) -0,10030	C(3) -0,09959	C(3) -0,10030	C(3) -0,09959	C(3) -0,10030	C(3) -0,09959
C(4) 0,04912	C(4) 0,04954	C(4) 0,04979	C(4) 0,04907	C(4) 0,04979	C(4) 0,04954	C(4) 0,04979	C(4) 0,04907
C(5) -0,20989	C(5) -0,21133	C(5) -0,21051	C(5) -0,21023	C(5) -0,21051	C(5) -0,21133	C(5) -0,21051	C(5) -0,21023
C(6) -0,16047	C(6) -0,16044	C(6) -0,15905	C(6) -0,15963	C(6) -0,15905	C(6) -0,16044	C(6) -0,15905	C(6) -0,15963
C(7) -0,11104	C(7) -0,10939	C(7) -0,10655	C(7) -0,10978	C(7) -0,10939	C(7) -0,10655	C(7) -0,10939	C(7) -0,10978
C(8) -0,26105	C(8) -0,26162	C(8) -0,26248	C(8) -0,26036	C(8) -0,26248	C(8) -0,26162	C(8) -0,26248	C(8) -0,26036
C(9) 0,21717	C(9) 0,20745	C(9) 0,21441	C(9) 0,20917	C(9) 0,20745	C(9) 0,21441	C(9) 0,20745	C(9) 0,20917
C(10) -0,23649	C(10) -0,24170	C(10) -0,23968	C(10) -0,23634	C(10) -0,23968	C(10) -0,24170	C(10) -0,23968	C(10) -0,23634
C(11) -0,04488	C(11) -0,07344	C(11) -0,07756	C(11) -0,04460	C(11) -0,07756	C(11) -0,07344	C(11) -0,07756	C(11) -0,04460
N(12) -0,14526	N(12) -0,15590	N(12) -0,15021	N(12) -0,15048	N(12) -0,15021	N(12) -0,15590	N(12) -0,15021	N(12) -0,15048
C(13) -0,66381	C(13) -0,05775	C(13) -0,05389	C(13) -0,05800	C(13) -0,05389	C(13) -0,05775	C(13) -0,05389	C(13) -0,05800
C(14) 0,09183	C(14) 0,10850	C(14) 0,09299	C(14) 0,11664	C(14) 0,10850	C(14) 0,09299	C(14) 0,10850	C(14) 0,11664
C(15) -0,21254	C(15) -0,22426	C(15) -0,20643	C(15) -0,22450	C(15) -0,20643	C(15) -0,22426	C(15) -0,20643	C(15) -0,22450
C(16) -0,17662	C(16) -0,16445	C(16) -0,15283	C(16) -0,014345	C(16) -0,15283	C(16) -0,16445	C(16) -0,15283	C(16) -0,014345
C(17) -0,18825	C(17) -0,18264	C(17) -0,17680	C(17) -0,19512	C(17) -0,17680	C(17) -0,18825	C(17) -0,17680	C(17) -0,19512
C(18) -0,20740	C(18) -0,18305	C(18) 0,1863	C(18) -0,19749	C(18) 0,1863	C(18) -0,18305	C(18) 0,1863	C(18) -0,19749



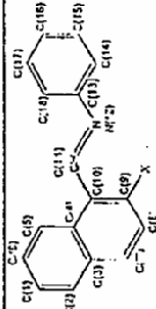
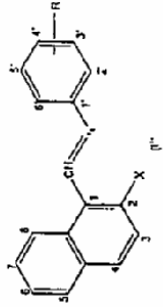
Çizelge 7.14. Sübstittüe 1-(3'-metoksfenilimino)metil)naftalen-2-ol
iyodu atomik
yükleri

$X_1 = -OH$, $R = H$ $X_2 = 3'-OCH_3$	$X_1 = -OH$, $R = o-I$ $X_2 = m-OCH_3$	$X_1 = -OH$, $R = o-I$ $X_2 = m-OCH_3$	$X_1 = -OH$, $R = m-I$ $X_2 = m-OCH_3$
Hf: 0,67223	Hf: 32,45273	Hf: 30,00683	Hf: 22,23951
G.N: 0,08417	G.N: 0,09346	G.N: 0,08498	G.N: 0,14124
YÜKLER	YÜKLER	YÜKLER	YÜKLER
C(1) -0,20475	C(1) -0,21558	C(1) -0,21474	C(1) -0,21430
C(2) -0,14751	C(2) -0,14708	C(2) -0,14836	C(2) -0,14742
C(3) -0,10024	C(3) -0,10132	C(3) -0,10081	C(3) -0,10083
C(4) 0,04948	C(4) 0,03142	C(4) 0,03076	C(4) 0,03030
C(5) -0,21020	C(5) -0,21077	C(5) -0,21132	C(5) -0,21063
C(6) -0,16016	C(6) -0,16000	C(6) -0,16113	C(6) -0,15905
C(7) -0,11019	C(7) -0,10938	C(7) -0,11069	C(7) -0,10809
C(8) -0,26123	C(8) -0,26238	C(8) -0,26167	C(8) -0,26237
C(9) 0,21213	C(9) 0,21536	C(9) 0,21106	C(9) 0,21450
C(10) -0,23968	C(10) -0,24232	C(10) -0,24523	C(10) -0,24272
C(11) -0,03938	C(11) -0,03997	C(11) -0,02376	C(11) -0,03191
N(12) -0,15812	N(12) -0,14243	N(12) -0,15324	N(12) -0,16356
C(13) -0,01572	C(13) 0,02939	C(13) 0,03836	C(13) 0,00778
C(14) -0,19721	C(14) -0,22944	C(14) -0,23795	C(14) -0,21629
C(15) -0,08005	C(15) 0,13236	C(15) 0,11487	C(15) 0,11131
C(16) -0,24705	C(16) -0,27936	C(16) -0,28615	C(16) -0,26050
C(17) -0,14702	C(17) -0,12761	C(17) -0,10521	C(17) -0,11583
C(18) -0,24248	C(18) -0,25949	C(18) -0,25043	C(18) -0,23906
$X_1 = -OH$, $R = p-I$ $X_2 = o-OCl_2$	$X_1 = -OH$, $R = o-I$ $X_2 = m-OCH_3$	$X_1 = -OH$, $R = m-I$ $X_2 = m-OCH_3$	$X_1 = -OH$, $R = p-I$ $X_2 = o-OCl_2$
Hf: 26,36431	Hf: 22,23951	Hf: 20,00683	Hf: 26,36431
G.N: 0,06328	G.N: 0,14124	G.N: 0,08498	G.N: 0,06328
YÜKLER	YÜKLER	YÜKLER	YÜKLER
C(1) -0,21395	C(1) -0,21430	C(1) -0,21474	C(1) -0,21395
C(2) -0,14747	C(2) -0,14742	C(2) -0,14836	C(2) -0,14747
C(3) -0,10037	C(3) -0,10083	C(3) -0,10081	C(3) -0,10037
C(4) 0,04971	C(4) 0,03030	C(4) 0,03076	C(4) 0,04971
C(5) -0,21036	C(5) -0,21063	C(5) -0,21132	C(5) -0,21036
C(6) -0,15917	C(6) -0,15905	C(6) -0,16113	C(6) -0,15917
C(7) -0,10850	C(7) -0,10809	C(7) -0,11069	C(7) -0,10850
C(8) -0,26237	C(8) -0,26278	C(8) -0,26167	C(8) -0,26237
C(9) 0,21262	C(9) 0,21450	C(9) 0,21106	C(9) 0,21262
C(10) -0,24036	C(10) -0,24272	C(10) -0,24523	C(10) -0,24036
C(11) -0,03364	C(11) -0,03191	C(11) -0,02376	C(11) -0,03364
N(12) -0,16562	N(12) -0,16356	N(12) -0,15324	N(12) -0,16562
C(13) 0,00980	C(13) 0,00778	C(13) 0,03836	C(13) 0,00980
C(14) -0,25396	C(14) -0,21629	C(14) -0,23795	C(14) -0,25396
C(15) 0,13307	C(15) 0,11131	C(15) 0,11487	C(15) 0,13307
C(16) -0,24337	C(16) -0,26050	C(16) -0,28615	C(16) -0,24337
C(17) -0,11115	C(17) -0,11583	C(17) -0,10521	C(17) -0,11115
C(18) -0,25712	C(18) -0,23906	C(18) -0,25043	C(18) -0,25712



Çizelge 7.15. Sübstitüe 1-((4'-metoksifenilimino)metil)naftalen-2-ol yükleri

$X_1 = -OH$ $X_2 = 4-OCH_3$ $R = H$	$X_1 = -OH$ $X_2 = p-OCH_3$ $R = H$	$X_1 = -OH$ $X_2 = p-OCH_3$ $R = H$	$X_1 = -OH$ $X_2 = p-OCH_3$ $R = H$
Hf: 0,38048 G.N: 0,08978 YÜKLER	Hf: 30,25071 G.N: 0,07294 YÜKLER	Hf: 27,55462 G.N: 0,25105 YÜKLER	Hf: 32,84552 G.N: 0,08694 YÜKLER
C(1) -0,21444 C(2) -0,14842 C(3) -0,09907 C(4) 0,04787 C(5) -0,20894 C(6) -0,16150 C(7) -0,11321 C(8) -0,25955 C(9) 0,20675 C(10) -0,23228 C(11) -0,05417 N(12) -0,14336 C(13) -0,08190 C(14) -0,12035 C(15) -0,27559 C(16) 0,09956 C(17) -0,22497 C(18) -0,17717	C(1) -0,21459 C(2) -0,14899 C(3) -0,10029 C(4) 0,04976 C(5) -0,21115 C(6) -0,16168 C(7) -0,11207 C(8) -0,26095 C(9) 0,20822 C(10) -0,24173 C(11) -0,03303 N(12) -0,14360 C(13) -0,04046 C(14) -0,14069 C(15) -0,26458 C(16) 0,09561 C(17) -0,20073 C(18) -0,17259	C(1) -0,21495 C(2) -0,14767 C(3) -0,10025 C(4) 0,05609 C(5) -0,20999 C(6) -0,16009 C(7) -0,11137 C(8) -0,26086 C(9) 0,21094 C(10) -0,25659 C(11) -0,05232 N(12) -0,12822 C(13) -0,04806 C(14) -0,12408 C(15) -0,25250 C(16) 0,10394 C(17) -0,22195 C(18) -0,17650	C(1) -0,21430 C(2) -0,14787 C(3) -0,09947 C(4) 0,04837 C(5) -0,20960 C(6) -0,16062 C(7) -0,11159 C(8) -0,26024 C(9) 0,20880 C(10) -0,23507 C(11) -0,04938 N(12) -0,14466 C(13) -0,07612 C(14) -0,10661 C(15) -0,24899 C(16) 0,14081 C(17) -0,23032 C(18) -0,17505



(1)

7.2.3. Termodinamik Hesaplamalar

Bir tepkimenin istemli ya da istemsiz olduğunu, tepkimenin ısıya bağımlılığını belirlemede termodinamik verileri kullanılabilir. Bu verilerden entalpi (H) iç enerjinin basınç-hacim çarpımıyla toplamı olarak ifade edilebilir. Atmosfere açık tepkimelerde sistem ısındıkça ya da geniştikçe küçük bir miktar basınç-hacim işi yapıldığından bu durumda ölçülen tepkime ısısı farklı olacaktır. Bu nedenle yeni bir özellik tanımlamak gerekir. Bu özellik entalpi değişimidir (ΔH). ΔH sabit basınçta gerçekleşen bir tepkimenin ısısı anlamına gelmektedir. ΔH ın (-) olduğu tepkimeler ekzotermik, (+) olduğu tepkimeler ise endotermik tepkimelerdir. Kullanılan bir başka veri ise entropidir. Entropi düzensizlik anlamındadır. Bir sistemin entropisi (düzensizliği) artıyor ve bu artış evrenin de entropisinde artışa sebep oluyorsa bu, sistemdeki değişimin istemli olduğu anlamına gelir. (termodinamiğin ikinci yasası)

Gibbs serbest enerjisi ise; $\Delta G^\circ = \Delta H^\circ - T \Delta S^\circ$ olarak ifade edilir ve istemliliğin bir ölçütü olarak kabul edilir. ΔG° nin işareti ve büyüklüğü ile bilgiler Çizelge 7.16. ve Çizelge 7.17. de verilmiştir.

Çizelge 7.16. İstemli Değişimin Ölçütü

DURUM			ΔH	ΔS	ΔG	SONUÇ
1			-	+	-	bütün sıcaklıklarda istemli
					-	düşük sıcaklıklarda istemli
2			-	-	{	
					+	yüksek sıcaklıklarda istemsiz
					+	düşük sıcaklıklarda istemsiz
3			+		{	
					-	yüksek sıcaklıklarda istemli
4			+	-	+	bütün sıcaklıklarda istemsiz

Çizelge 7.17. ΔG° Büyüklüğünün Önemi

ΔG° kJ / mol	K	ÖNEMİ
+200	$9,1 \times 10^{-36}$	Tepkime olmaz
+100	$3,0 \times 10^{-18}$	
+50	$1,7 \times 10^{-9}$	
+10	$1,8 \times 10^{-2}$	Dengenin
+1,0	$6,7 \times 10^{-1}$	
0	1	hesaplanması
-1,0	1,5	
-10	$5,6 \times 10^1$	Gerekir
-50	$5,8 \times 10^8$	
-100	$3,3 \times 10^{17}$	Tepkime
-200	$1,1 \times 10^{35}$	tamamlanır

Yapılan termodinamik hesaplamalarda, iyotlu yük hesaplamalarında kullanılan maddelerin 298 K de entalpi (H) ve entropi (S) değerlerini PM3 parametresinde gaz fazında MOPAC programı kullanarak hesaplanmıştır.

Bir tepkimede;

Tepkenler \longrightarrow Ürünler

$H_{\text{tepkenler}}$ $H_{\text{ürünler}}$
 $S_{\text{tepkenler}}$ $S_{\text{ürünler}}$

$$\Delta H^\circ = H_{\text{ürünler}} - H_{\text{tepkenler}}$$

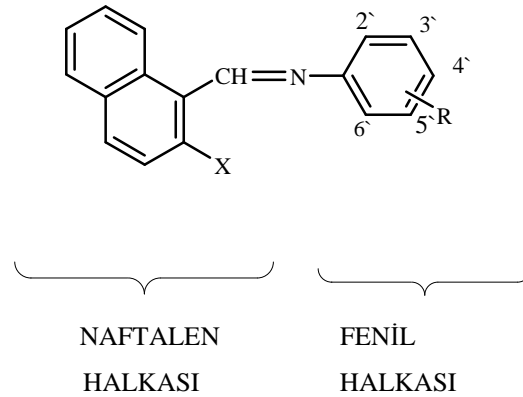
$$\Delta S^\circ = S_{\text{ürünler}} - S_{\text{tepkenler}}$$

$$\Delta G^\circ = \Delta H^\circ - T\Delta S^\circ \text{ dir.}$$

Bu şekilde ΔH ve ΔS değerlerinden yararlanılarak ΔG değerini hesaplanmıştır.

Yapılan hesaplamalar sonucunda ΔH° ve ΔS° pozitif işaretli, ΔG° ise negatif işaretli olduğu görülmektedir. Bu durum Çizelge 7.16.'e göre tepkimelerin yüksek sıcaklıklarda istemli olacağını göstermektedir. Çizelge 7.17.'den yararlanıldığında, kJ/mol biriminde hesaplanan ΔG° değerlerinin düşük olduğu bu yüzden K_d (termodinamiksel denge sabiti) değerinin hesaplanması gerektiği anlaşılmaktadır. Daha sonra $\Delta G^\circ = -RT \ln K_d$ bağıntısını kullanarak K_d değerini hesapladık. Hesaplanan ΔG° ve K_d değerlerine göre Sübstitüe Feniliminometilnaftalenlerin'lerin elektrofilik aromatik iyot sübstitüsü tepkimeleri yorumlanmaya çalışılmıştır.

MOPAC programı bizlere entalpinin birimini Cal / mol olarak entropinin birimini Cal / Kmol olarak vermektedir. Bu nedenle yorumlamalarda kullanılmak üzere ΔH 'ın birimi kJ / mol'e, ΔS nin birimi kJ / Kmol'e çevrilmiştir (1 Cal = 4,184 Joule).



X= -H,-OH,-CH₃, -Cl,-NO₂

R= 2'-,3'-, 4'-,5', -6' -OCH₃

Çizelge 7.18. İyot Süstitüe Feniliminometilnaftalen'in (X=OH) termodinamik hesaplamaları

X=-OH	H:ENTALPİ	S:ENTROPİ	ΔH	ΔS	ΔG	K
R=-H	8017,2282	106,5969				
I (6')	8537,9318	112,2226	2,178623862	0,023537929	-4,83567892	7,040393
I (5')	8530,3883	112,8677	2,147061858	0,026237027	-5,671572247	9,865342
I (4')	8501,2446	113,7053	2,025124618	0,029741546	-6,837855971	15,79567
I (3')	8532,5129	112,8478	2,155951185	0,026153766	-5,637870964	9,732065
I (2')	8526,7750	112,5811	2,131943811	0,025037893	-5,329348243	8,592651
I (3)	8551,4454	113,1089	2,235164765	0,027246208	-5,884205219	10,74936
I (4)	8132,9933	109,7867	0,484361178	0,013346123	-3,492783535	4,094628
I (5)	8101,0885	109,4424	0,350871495	0,011905572	-3,196988961	3,633855
I (6)	8085,2823	109,6448	0,284738354	0,012752414	-3,515480898	4,13231
I (7)	8552,9832	113,2112	2,24159892	0,027674231	-6,005321978	11,28786
I (8)	8021,9288	108,4526	0,01966731	0,007764249	-2,294078832	2,524095

Yapılan hesaplamalar sonunda elde edilen K_d değerlerine göre, elektrofilik aromatik iyot süstitüsyonunun fenil halkasının 4' karbonunda gerçekleşebileceği sonucunu vermektedir. Fenil halkasındaki 4' karbonu azometin grubuna göre para konumudur ki bu beklenen sonuçtur.

Çizelge 7.19. İyot Süstitüe Feniliminometilnaftalen'in (X=Cl) termodinamik hesaplamaları

X=-Cl	H:ENTALPİ	S:ENTROPİ	ΔH	ΔS	ΔG	K
R=-H	7530,5578	103,7516				
I (6')	8366,5326	111,5372	3,497718563	0,03257495	-6,209616656	12,257991
I (5')	8376,2557	112,6661	3,538400014	0,036298268	-7,37648385	19,281588
I (4')	8390,0157	112,5966	3,595971854	0,03700748	-7,432257186	20,078218
I (3')	8384,4986	112,3774	3,572888307	0,036090347	-7,182035158	18,149583
I (2')	7502,3711	105,7336	-0,117933153	0,008292688	-2,589154177	2,84332
I (3)	7926,5613	108,7637	1,656878644	0,020970626	-4,592368023	6,3818967
I (4)	8009,2087	109,6099	2,002675366	0,024511127	-5,30164054	8,4970952
I (5)	7954,6714	109,1079	1,774491302	0,022410759	-4,903914939	7,2369645
I (6)	8415,2294	112,9345	3,701465974	0,038421254	-7,748067598	12,807637
I (7)	7948,6123	109,3603	1,749140028	0,023466801	-5,24396661	8,3016056
I (8)	8315,5801	111,1577	3,284533303	0,030987122	-5,949629172	11,036975

X=Cl olduğunda olası yerdeğişmenin fenil halkasında 4' nolu karbondaki azometin grubuna göre para konumunda, olabileceğinin göstergesidir.

Çizelge 7.20. İyot Süstitüe Feniliminometilnaftalen'in (X=CH₃) termodinamik hesaplamaları

X=CH ₃	H:ENTALPİ	S:ENTROPİ	ΔH	ΔS	ΔG	Kd
R=H	7708,4626	104,1863				
I (6')	8634,6370	113,0920	3,87511369	0,037261449	-7,228798053	18,4953432
I (5')	8572,4575	113,1081	3,614954662	0,037328811	-7,509031076	20,710071
I (4')	8589,6132	113,4920	3,68673411	0,038935049	-7,915910432	24,4061528
I (3')	8623,8659	113,6120	3,830047407	0,039437129	-7,922216975	23,4683529
I (2')	8659,3652	113,6806	3,978576478	0,039724151	-7,859220579	23,8540837
I (3)	7939,9596	108,2892	0,968583448	0,017166534	-4,147043565	5,33203552
I (4)	8214,9890	110,5492	2,119306458	0,026622374	-5,814160875	10,4497295
I (5)	8170,2982	110,0075	1,93232015	0,024355901	-5,325738288	8,58014107
I (6)	8620,4933	113,7371	3,815936449	0,039960547	-6,092306617	22,2070427
I (7)	8627,4164	113,7875	3,844902699	0,040171421	-6,126180699	22,5677918
I (8)	8145,7416	109,3538	1,829575336	0,02162082	-4,613429024	6,43636985

X=-CH₃ bağlandığında yapılan termodinamik hesaplamalar sonucunda elde edilen Kd değerleri fenil halkasındaki 4' ve 2' nolu karbonlarında elektrofilik yer değiştirmenin mümkün olacağı sonucunu vermektedir.

Çizelge 7.21. İyot Süstitüe Feniliminometilnaftalen'in (X=NO₂) termodinamik hesaplamaları

X=NO ₂	H:ENTALPİ	S:ENTROPİ	ΔH	ΔS	ΔG	K
R=H	8325,2646	109,3183				
I (6')	8296,4661	110,7456	-0,120492924	0,005971823	-1,900096238	2,153022
I (5')	8263,7877	111,1360	-0,25721935	0,007605257	-2,523585876	2,769068
I (4')	8690,2966	114,4893	1,527293888	0,021635464	-4,920074384	7,284332
I (3')	8706,5309	114,3364	1,595218199	0,02099573	-4,66150946	6,562488
I (2')	8303,7073	110,7487	-0,090195743	0,005984794	-1,873664236	2,130176
I (3)	8291,8800	110,9243	-0,139681166	0,006719504	-2,142093358	2,373918
I (4)	8797,3260	115,0671	1,975104898	0,024052979	-5,192682904	8,131534
I (5)	8744,2315	114,6411	1,75295751	0,022270595	-4,88367986	7,178117
I (6)	8743,0222	114,9142	1,747897798	0,023413246	-5,22924939	8,25243
I (7)	8738,4738	114,6772	1,728867293	0,022421638	-4,952780712	7,381124
I (8)	8662,2476	113,4310	1,409936872	0,017207537	-3,717909094	4,484091

X= NO₂ bağlanarak yapılan hesaplamalar sonucunda elde edilen Kd değerlerine bakıldığında X= -OH, -CH₃, -Cl olduğunda elde edilen değerlerden oldukça düşük olduğu görülmektedir. Bu değerlere göre yönelmeler naftil halkasında 4, 6 ve 7 nolu karbonlara, fenil halkasında ise azometin grubuna göre para konumu olan 4' karbonuna olabileceği düşünülmektedir.

Çizelge 7.22. İyot Süstitüe 1-N-(orto-metoksifeniliminometil)-2-naftol'in termodinamik hesaplamaları.

X ₁ =-OH X ₂ =-OCH ₃	ΔH	ΔS	ΔG	K
I(5')	35.815	140.706	-6.115	11,79875
I(4')	24.439	141.206	-17.64	1235,765
I(3')	24.465	141.798	-17.791	1313,419
I(2')	37.149	145.026	-6.069	11,58172
I(3)	28.82	140.88	-13.162	202,7837
I(4)	28.741	142.086	-13.601	242,0922
I(5)	28.423	141.79	-13.83	265,5338
I(6)	24.224	141.518	-17.948	1399,336
I(7)	24.143	141.601	-18.054	1460,501
I(8)	43.645	142.581	1.156	0,627157

Bu hesaplamalara göre, yer değiştirme büyük olasılıkla fenil halkasında azometin grubuna göre **4'-para ve 3'-meta** konumundaki karbondaki, naftalen halkasında da **6 ve 7** konumundaki karbonlara olabilir.

Çizelge 7.23. İyot Süstitüe 1-N-(meta-metoksifeniliminometil)-2-naftol'in termodinamik hesaplamaları.

$X_1 = -OH$ $X_2 = -OCH_3$	ΔH	ΔS	ΔG	K
I(6')	32.98	141.888	-9.303	42,71969
I(5')	22.157	142.342	-20.261	3559,134
I(4')	26.364	147.832	-17.69	1260,956
I(2')	39.269	131.99	-0.064	1,026167
I(3)	26.411	146.585	-17.271	1064,775
I(4)	26.412	147.98	-17.686	1258,922
I(5)	26.039	141.864	-16.236	701,2019
I(6)	21.858	140.988	-20.156	3411,458
I(7)	21.789	141.169	-20.279	3585,084
I(8)	41.202	150.792	-3.734	4,513307

Bu sonuçlara göre, yönlenmenin fenil halkasında azometin grubuna göre **5'-meta** konumundaki karbona, naftalen halkasında da **6** ve **7** konumundaki karbonlara olabilir.

Çizelge 7.24. İyot Süstitüe 1-N-(para-metoksifeniliminometil)-2-naftol'in termodinamik hesaplamaları.

$X_1 = -OH$ $X_2 = -OCH_3$	ΔH	ΔS	ΔG	K
I(6')	33.064	141.064	-8.973	37,39261
I(5')	32.818	146.68	-10.893	81,15645
I(3')	26.507	146.312	-17.094	991,3641
I(2')	28.14	146.799	-15.606	543,772
I(3)	26.419	146.986	-17.383	1114,01
I(4)	26.391	147.965	-17.703	1267,589
I(5)	26.033	148.375	-18.183	1538,555
I(6)	21.866	147.613	-22.123	7545,975
I(7)	21.766	147.988	-22.335	8220,054
I(8)	41.199	148.543	-3.067	3,448127

Bu hesaplamalara göre, elektrofilik aromatik iyot süstitüsyonunun fenil halkasında azometin grubuna göre **3'-meta** konumundaki karbona , naftalen halkasında da **6** ve **7** konumundaki karbonlara gerçekleşebilir.

7.3. Naftolik Schiff Bazlarının (4, 5, 6, 7) Tartışması

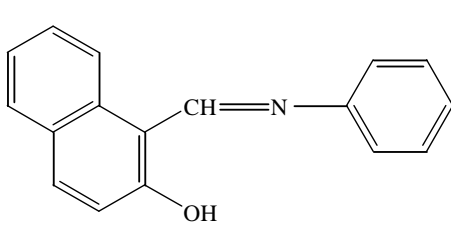
Çalışmanın amaç kısmında da belirtildiği gibi doğal zeolit klinoptilolit ve 5A zeoliti katalizörlüğünde iyodun aromatik elektrofilik yer değiştirme reaksiyonlarını fenil halkasında metoksi ($-OCH_3$) süstitüe Schiff bazlarına uygulayarak elektrofilik aromatik iyot süstitüsüyonu gerçekleştirilmek istendi.

2-Hidroksi-1-Naftaldehit (3), anilin ve 2-, 3-, 4-metoksi süstitüe anilinlerden Naftolik Schiff bazları (4, 5, 6, 7) Sawich ve çalışma grubunun (1956) yöntemiyle sentezlendi.

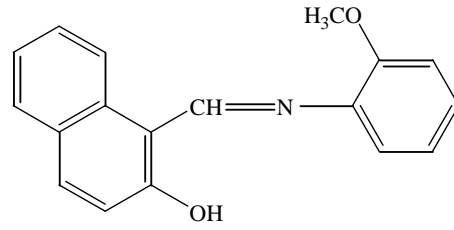
Sentezleri gerçekleştirilen Schiff Bazlarının (4, 5, 6, 7) IR spektrumlarında $3600-3060\text{ cm}^{-1}$ ' de naftolik $-OH$ ' a ait pik; $1625-1630\text{ cm}^{-1}$ ' de $-C=N-$ piki, ayrıca $1300-1315\text{ cm}^{-1}$ de naftolik $=C-O-CH_3$ bağına ait pikler gözlemlendi. (Çizelge 7.25)

7.3.1. 2-Hidroksi-1-Naftaldehitten Schiff Bazlarının (4, 5, 6, 7) Sentezi

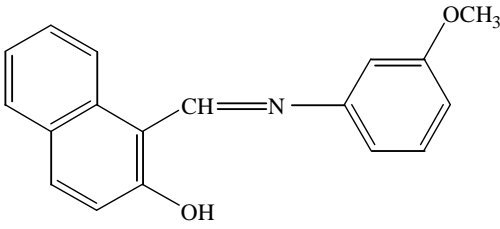
2-Hidroksi-1-Naftaldehit (3), anilin ve 2-, 3-, 4-metoksi süstitüe anilinlerden Naftolik Schiff bazları (4, 5, 6, 7) Sawich ve çalışma arkadaşlarının yöntemine (1956) göre sentezlendi.



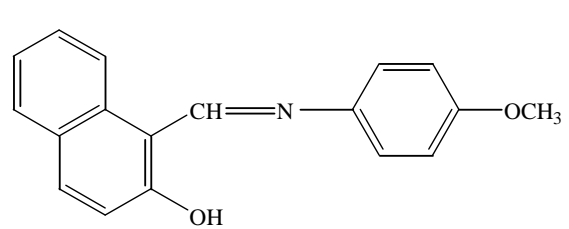
(4)



(5)



(6)



(7)

Sentezlenen 3'-OCH₃ Schiff bazı (6) hariç diğerlerinin (5 ve 7) IR spektrumunda 3600-3200 cm⁻¹, de H- bağlı OH'a ait pik gözlemlendi. Ayrıca 1625 cm⁻¹, de -C=N- azometin pikine rastlandı. Naftolik -C-O- bağına ait pik de 1340-1308 cm⁻¹ de gözlemlendi (Şekil 6.3; 6.8; 6.13; 6.18).

1-((fenilimino)metil)naftalen-2-ol (4) IR spektrumunda mono sübstitüsyona ait iki kuvvetli pike 740 ve 680 cm⁻¹,de rastladı. 2'-OCH₃ Naftolik Schiff bazında (5) 750 cm⁻¹,de pik de yapıyı destekledi. 3'-OCH₃ Schiff bazı (6) IR spektrumunda sübstitüsyonda pikler 750, 730, 690 cm⁻¹,de gözlemlendi.

4'-OCH₃ sübstitüye Naftolik Schiff bazları (4, 5, 6, 7)'nın IR spektrumları sırasıyla 795 ; 1070-800-750 cm⁻¹ 'de gözlenen pikler yapıları destekledi (Çizelge 7.25)

Çizelge 7.25 Naftolik Schiff Bazlarının (4, 5, 6, 7) I.R. (KBr) Spektrum Verileri

Schiff Bazı	Fenolik OH $\nu_{\max}(\text{cm}^{-1})$	C=N $\nu_{\max}(\text{cm}^{-1})$	Aromatik yapı $\nu_{\max}(\text{cm}^{-1})$	C-O $\nu_{\max}(\text{cm}^{-1})$	Diğerleri $\nu_{\max}(\text{cm}^{-1})$
4	3060	1625	1510-1436	1315	805-740-680
5	3600	1625	1568-1489	1310	795
6	-----	1625	1590-1500-1410	1320	750-730-690
7	3405	1630	1526-1470	1300	1070-800-750

1-((fenilimino)metil)naftalen-2-ol (4) I.R. spektrumunda mono süstitüsyona ait iki kuvvetli pike 805, 740 ve 680 cm^{-1} 'de rastlandı.

Sentezlenen nötral Schiff bazlarının (4, 5, 6, 7) UV spektrumları karşılaştırıldığında (Şekil 6.2; 6.7; 6.12; 6.17 ve Çizelge 7.26) metoksi grubunun spektruma etkisi gözlemlendi. Bu etki 2'- ve 3'- süstitüsyonda daha fazladır.

Anilin ve metoksi Schiff bazlarının (4, 5, 6, 7) asidik ve bazik UV spektrumları (Çizelge 7.27 ve 7.28; Şekil 6.2; 6.7; 6.12; 6.17) da gösterildi.

Anilin Schiff bazının nötral UV spektrumunda 233,2 ; 315,2 ; 342,4 ; 356,4 ; 436,0 ; 454,0 nm'de absorpsiyon maksimumları geldi.

Bazik UV spektrumunda absorpsiyon maksimumlarında çok az değişme gözlemlendi. Asidik UV spektrumunda, 232 nm'deki pik, 225 nm'ye ; 315 nm'deki pik 316 nm'ye ; 342 nm'deki pik 356 nm'ye ; 454 nm'deki pik, 449 nm'ye kaydı (Çizelge 7.26, 7.27 ve 7.28).

Nötral 2'-OCH₃ Schiff bazının (5) UV spektrumu (Şekil 6.7) bazik UV spektrumu ile karşılaştırıldığı zaman (Çizelge 7.28) 342 nm'deki pikin yok olduğunu,

450 ve 470 nm'deki piklerin, 440 ve 478 nm'ye kaydığı ayrıca 450 nm'deki pikin, 440 nm'ye kaydığı 420 nm'de de bir pikin geldiği tespit edildi.

Nötral 3'-OCH₃ Schiff bazının (5) UV spektrumu (Şekil 6.12) (Çizelge 7.26, 7.28) spektrumu ile karşılaştırıldığı zaman 350 nm'deki pikin yok olduğunu, 438 nm'deki pikin 427 nm'ye kaydığı (maviye kayma), 457 nm'deki pikin 472 nm'ye kaydığı (Batokromik etki) gözlemlendi. Nötral 4'-OCH₃ Schiff bazının (Şekil 6.17) karşılaştırıldığında 338 nm'deki pikin 322 nm'ye ; 443 nm 'deki pikin, 412 nm'ye ; omuzun yok olduğu ; 443 nm'deki pikin ise 412 nm'ye kaydığı gözlemlendi.

Schiff bazlarının (4, 5, 6, 7) nötral UV spektrumları ile asidik UV spektrumları karşılaştırılmak (Çizelge 7.26 ve 7.27, Şekil 6.2; 6.7; 6.12; 6.17) istendi. Nötral anilin Schiff bazının (3) UV spektrumu ile asidik Schiff bazını UV spektrumunda 320 nm'deki pikin 316 nm'ye ; 545 nm'deki pikin 450 nm'ye kaydığı ve 357 nm'de yeni bir pikin oluştuğu anlaşıldı.

Nötral 2'-OCH₃ Schiff bazı UV spektrumu ile asidik UV spektrumu karşılaştırıldığında 348 nm'deki pikin 357 nm'ye kaydığını, ayrıca 450 ve 470 nm'deki piklerin de yok olduğunu gördük.

Nötral 3'-OCH₃ Schiff bazı UV spektrumu ile asidik UV spektrumu karşılaştırıldığında 360 nm'deki pikin 357 nm'ye kaydığını ve ayrıca 438 ve 457 nm'deki piklerin de yok olduğu görüldü.

Nötral 4'-OCH₃ Schiff bazı UV spektrumu (Şekil 6.17) ile asidik UV spektrumu karşılaştırıldığında 443 nm'deki pikin 424 nm'ye kaydığını ve 460 nm'deki omuz pikininde yok olduğu görüldü.

Çizelge 7.26 Naftolik Schiff Bazlarının (4,5,6,7) Nötral U.V. Spektrum Verileri (nm).

Madde	U.V. (Metanol), λ_{\max} (Abs)					
4	233,2 (0,904)	315,2 (0,272)	342,4 (0,182)	356,4 (0,295)	436,0 (0,337)	454,0 (0,324)
5	-----	320,0 (0,424)	348,0 (0,360)	-----	450,0 (0,896)	470,0 (0,888)
6	-----	315,0 (0,580)	-----	360,0 (0,448)	438,0 (0,773)	457,0 (0,737)
7	-----	323,0 (0,500)	338,0 (0,469)	358,0 (0,440)	443,0 (0,706)	460,0 (0,616)

Çizelge 7.27 Naftolik Schiff Bazlarının (4, 5, 6, 7) Asidik U.V. Spektrum Verileri (nm).

Madde	U.V. (Metanol), λ_{\max} (Abs)				
4	225,2 (0,817)	316,0 (0,171)	356,8 (0,127)	436,0 (0,065)	449,6 (0,059)
5	248,0 (0,164) 275,0 (0,224)	317,0 (0,344)	357,0 (0,263)	-----	-----
6	248,0 (0,336)	316,0 (0,264)	357,0 (0,204)	-----	-----
7	248,0 (0,568)	323,0 (0,256)	360,0 (0,336)	424,0 (0,295)	-----

Çizelge 7.28 Naftolik Schiff Bazlarının (4, 5, 6, 7) Bazik U.V. Spektrum Verileri (nm).

Madde	U.V. (Metanol), λ_{\max} (Abs)					
	4	232,8 (0,853)	315,2 (0,253)	342,0 (0,160)	355,6 (0,169)	436,0 (0,290)
5	-----	314,0 (0,273)	-----	420,0 (0,292)	440,0 (0,370)	478,0 (0,348)
6	259,0 (o) (0,312)	313,0 (0,176)	-----	-----	427,0 (0,178)	472,0 (0,135)
7	259,0 (o) (0,412)	322,0 (0,272)	-----	-----	412,0 (0,302)	436,0 (0,320)

4'-OCH₃ Schiff bazının (7) nötral UV spektrumunda ; 323, 338, 358, 443, 460 nm'de absorpsiyon pikleri gözlemlendi. Schiff bazının bazik UV spektrumunda, (Çizelge 7.28) 338, 358 nm'deki pikler yok olurken, 443 nm'deki pik 436 nm'ye, 460 nm'deki pik 436 nm'ye kaydı.

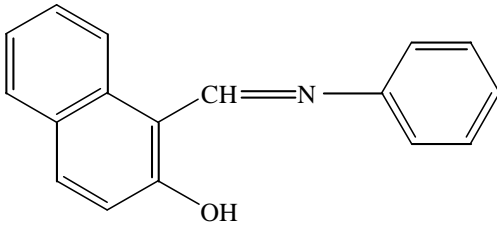
Asidik UV spektrumunda (Çizelge 7.27) ise 248 nm'de absorpsiyon piki oluşurken, 338 nm'deki pik, 323 nm'ye ; 358 nm'deki pik, 360 nm'ye kaydı. 460 nm'deki pik yok oldu.

1-((fenilimino)metil)naftalen-2-ol (4) alınan ¹H-NMR spektrumu da yapıyı destekledi. Aromatik bölgede 11-H'lık çoklu pikler, 9,15 ppm ve 15,3 ppm de 1-H'lık sinyaller gözlemlendi (Şekil 6.4). 15.3 ppm'deki 1-H'lık yayvan singletin –OH protonuna; 9.15 ppm'deki 1-H'lık singletin de –CH=N- imin protonuna ait olduğu gözlemlendi. Aromatik bölgenin genişletilmiş spektrumundan aromatik protonlar işaretlendi (Şekil 6.5). Genişletilmiş ¹H-NMR spektrumunda 6,94 ppm (1H, d, J_{3,4} = 9 Hz), 7,5 ppm (1H, d, J_{5,6} = 8 Hz), 7,6 ppm (1H, d, J_{3,4} = 9 Hz), 7,93 ppm (1H, d, J_{7,8} = 9 Hz) değerlerindeki

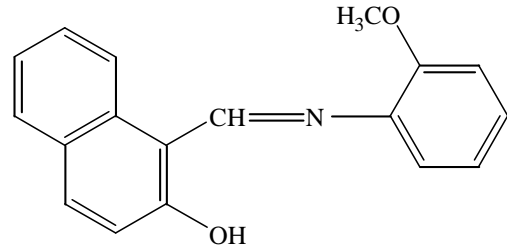
1-er H'lık dubletler sırasıyla H-3, H-5, H-4 ve H-8 protonlarına ait olarak işaretlendi. 7,12 ppm – 7,23 ppm arasında (4H, mult.) ve 7,30 ppm – 7,39 ppm arasındaki (3H, mult.) çoklu pikler sırasıyla H-2', H-3', H-4', H-5', H-6', H-6 ve H-7 protonlarına ait olarak gözlendi. 1-(N-feniliminometil)-2-naftol (4)'ün ¹H-NMR spektrum değerleri Çizelge 7.29'da gösterildi.

1-((fenilimino)metil)naftalen-2-ol (4)'ün ¹³C-NMR'ında (APT) 5 adet C sinyali, 10 adet de CH sinyaline rastlandı (Şekil 6.6). Pik işaretlemelerinde hesaplanan değerler ile gözlenen değerler arasındaki uyum araştırıldı. Hesaplanan ve gözlenen sinyallerin uyum içerisinde olduğu tespit edildi. Hesaplanan değerler (Çizelge 7.31) parantez içinde gösterildi. Hesaplamalarda naftol halkasına bağlı olarak –OH, -CHO grupları; fenil halkasına bağlı olarak da -NH₂ grubu süstitüent olarak alındı (E.Erdik, 1993; Silverstein 1981). Hidrojen içermeyen C- sinyallerinden en soldaki sinyalin hidroksil gurubuna bağlı karbona ait olduğu düşünüldü. Bu nedenle 171,164 ppm'deki pik C-2 karbonuna ait olarak işaretlendi. 144,746 ppm'deki pikin azometin azotuna (CH=N) bağlı karbona ait olduğu tahmin edildi. Yapımızdaki diğer hidrojen içermeyen karbonlar C-1, C-4a ve C-8a karbonları olup bunlar sırasıyla 108,663, 127,177 ve 133,251 ppm'de gözlendi (Şekil 6.6 ve Çizelge 7.31). 10 adet CH aromatik sinyallerinden iki adetsi olan C-2' ve C-3' sinyalleri spektrumda daha şiddetli geleceğinden 120,129 ve 129,663 ppm'deki iki şiddetli pik C-2' ve C-3' karbonlarına ait olarak işaretlendi. Geri kalan 8 sinyalden en solda 154,130 ppm'deki pikin de azometin karbonuna (CH=N) ait olduğu düşünüldü.

¹³C-NMR APT spektrumunda 126,470 ppm'deki pik C-4' karbonuna ait olarak işaretlendi. 122,530, 136,896-129,351-123,489-128,026-118,756 ppm'deki altı pikin sırasıyla C-3, C-4, C-5, C-6, C-7 ve C-8 karbonlarına ait olduğu düşünüldü. 1-(N-feniliminometil)-2-naftol (4)'ün ¹³C-NMR (APT) spektrum değerleri Çizelge 7.31'da gösterildi.

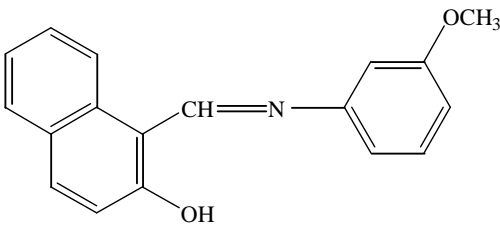


(4)

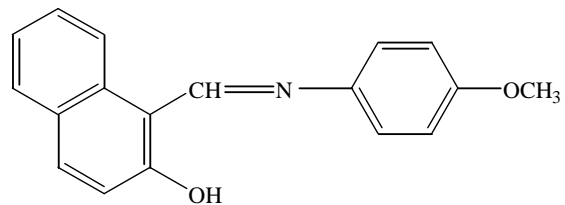


(5)

2'-OCH₃ Schiff bazının ¹H-NMR spektrumunda (Şekil 6.9) 4,08 ppm'de 3-protonluk metoksi singleti, 1570 ppm'de 1-protonluk OH yayvan singleti ve 9,25 nm'de 1-protonluk azometin singleti gözlemlendi. Aromatik bölgede 10-protonluk sinyaller gözlemlendi. Aromatik bölgenin genişletilmiş spektrumundan (Şekil 6.10) daha sağlıklı işaretlemeler yapıldı. Naftalen halkasındaki H-3, H-4, H-5 ve H-8 protonları sırasıyla 7,21, 7,49, 7,58, 7,84 ppm değerlerinde birer protonluk 4 sinyal gözlemlendi. H-6 ve H-7 protonları ise 7,09 ve 7,15 ppm'de birer protonluk 2 triplet (J=8 Hz) olarak gözlemlendi. H-3'- H-4'- H-5'- H-6' protonlarına ait sinyaller de fenil halkasına ait olup işaretlemeler aşağıdaki gibi yapıldı. Hesaplanan değerlerle de karşılaştırılarak (Çizelge 7.30) fenil protonlarının işaretlemesi yapıldı. Buna göre H-3' ve H-6' protonları 6,83 ve 7,53 ppm'de birer protonluk 2 dublet (J=8 Hz) ; H-4' ve H-5' protonları ise 6,93 ve 7,16 ppm'de birer protonluk triplet (J=8 Hz) olarak gözlemlendi.



(6)

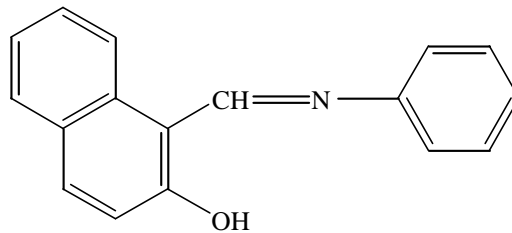


(7)

$3'$ -OCH₃ Schiff bazının (6) ¹H-N.M.R. spektrumunda (Şekil 6.14) 3,68 ppm'de 3 protonluk metoksi singleti, aromatik bölgede 10-protonluk çoklu pikler, 9,04 ve 15,34 ppm'lerdeki birer protonluk singletler gözlemlendi. Bunlar sırasıyla azometin ve OH'a aittir. Naftalen halkasındaki işaretlemeler hem teorik hesaplamalarla (Çizelge 7.30) hem de yapısı aydınlatılan Schiff bazlarının (4, 5) ¹H-NMR spektrumlarından yararlanılarak yapıldı. Ayrıca genişletilmiş aromatik bölge spektrumlarından yararlanıldı (Şekil 6.15). 7,86-7,59-7,51 ve 6,89 ppm'deki birer protonluk 4 dublet (J≅8 Hz) sırasıyla H-8, H-5, H-4 ve H-3 protonlarına ait olarak işaretlendi. Yapıya göre (4) fenil halkasında bir protonluk singletin H-2' birer protonluk 2 dubletin H-6' ve H-4' ve bir protonluk tripletin de H-5' protonuna ait olması gerekir.

H-2' protonu 6,71 ppm'de 1-H'luk singlet, H-4' ve H-6' protonları ise 6,77 ve 6,66 ppm'de birer protonluk dublet (J≅8 Hz) olarak gözlemlendi. 7,14 ppm'deki bir protonluk triplet de H-5' protonuna ait olarak işaretlendi.

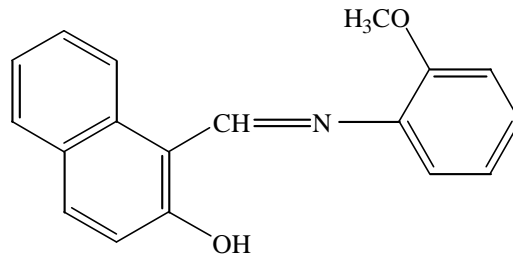
$4'$ -OCH₃ Schiff bazının (7) ¹H-NMR spektrumunda (Şekil 6.19) 3,88 ppm'de 3H'luk metoksi singleti ; 9,33 de 1H'luk azometin ; 15,66 ppm'de 1-protonluk yayvan OH singleti gözlemlendi. Aromatik bölgenin genişletilmiş spektrumunda 6,98 7,95, 7,65 ve 7,58'de H-3, H-4, H-5, H-8 protonları 4 adet birer protonluk dublet (J=8 Hz) olarak belirtildi. 7,20 ve 7,38 ppm'deki bir protonluk iki triplet (J=8 Hz) ise H-6 ve H-7 protonlarına ait olarak işaretlendi. H-2' ve H-6' , 7,19 ppm'de 2-protonluk dublet (J=8 Hz) ; H-3' ve H-5' protonları ise 6,85 ppm'de iki protonluk dublet olarak geldi (Şekil 6.20). ¹H-NMR spektrumu da yapıyı destekledi.



(4)

Anilin Schiff bazının (4) ^{13}C -NMR spektrumu da teorik değerlerle karşılaştırılarak yapıldı (Şekil 6.6; Çizelge 7.31). Yapıdan da anlaşıldığı üzere 5 adet C ve 10 adet C-H beklenmektedir. C-1 ; C-2 ; C-4a ; C-8a ve C-1' karbonlarının sırasıyla 108,66 ; 171,16 ; 127,18 ; 133,25 ; 144,75 değerlerinde geldiği gözlemlendi. 122,53 ; 136,90 ; 129,351 ; 123,50 ; 128,08 ve 118,756 ppm'deki büyük sinyaller ise C-3 ; C-4 ; C-5 ; C-6 ; C-7 ; C-8 , C-H karbonlarına ait olarak işaretlendi.

Fenil halkasında ise C-2', C-6' ile C-3' ve C-5 karbonlarına ait iki adet ve C-4' karbonlarına ait bir adet sinyalin gelmesi gerekmektedir. C-2' ve C-6' ye ait pik şiddeti fazla olarak 120,13 ppm'de ; C-3' ve C-5' ye ait şiddeti yüksek olan pik ise 129,66 ppm de, şiddeti düşük olan 126,47 ppmde gelen sinyalin de C-4' C-H larına ait olduğu düşünüldü. Azometin karbonu da (-CH=N-) 154,13 ppm'de gözlemlendi.

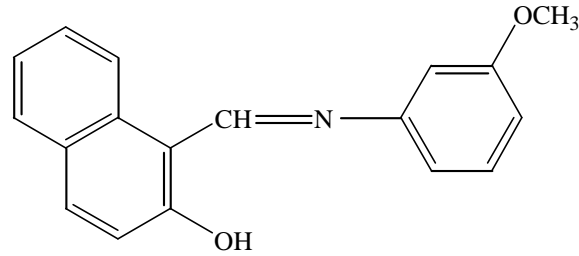


(5)

2'-OCH₃ Schiff bazı (5)'nin ^{13}C -NMR spektrum (Şekil 6.11) işaretlemesi de 4 nolu Schiff bazı gibi yapıldı. Değişen metoksi grubunun fenil halkasına etkisidir. 56,34 ppm'deki OCH₃ karbonuna ait olarak işaretlendi. Yapımızda (5) 6 adet C, 11 adet de C-H bulunmaktadır. Maddenin spektrumunda en solda 178,38 ppm'de gelen pik C-2' karbonuna ait olarak işaretlendi.

Geriye kalan 5 adet C sinyali ise C-1 ; C-2 ; C-4a ; C-8a ve C-1' karbonlarına ait olup ; 108,70 ; 151,231 ; 127,05 ; 131,122 ; 134,23 ppm'deki değerlerin sırasıyla bu karbonlara ait olduğu düşünüldü. Naftalen halkasındaki C-3 ; C-4 ; C-5 ; C-6 ; C-7 ; C-

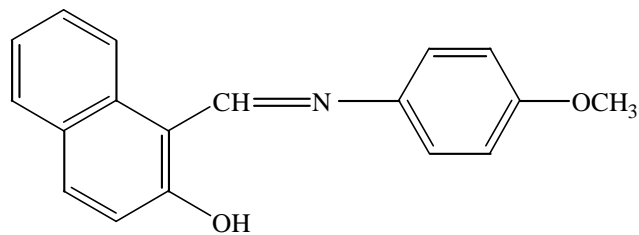
8, C-H karbonları ise 116,02 ; 138,64 ; 127,10 ; 123,72 ; 129,77 ve 125,60 ppm değerlerinde geldi. Fenil halkasındaki C-3' ; C-4' ; C-5' ; C-6' C-H ları da hesaplanan değerlerle karşılaştırılarak 112,08 ; 128,55 ; 118,73 ; 121,53 ppm değerlerinde gözlemlendi. Azometin (-CH=N-) sinyali ise 149,30 ppm'de gözlemlendi (Çizelge 7.31; Şekil 6.11).



(6)

3'-OCH₃ Schiff bazının (6) ¹³C-NMR spektrumundaki (Şekil 6.16) işaretlemeler de teorik değerlerle ve daha önceki analizlerle karşılaştırılarak yapıldı. Metoksi grubu 55,84 ppm'de ; azometin (-CH=N-) sinyali 154,43 ppm'de geldi. Naftalen halkasındaki C-1 ; C-2 ; C-4a ; C-8a ve fenil halkasındaki C-1' , C-3' karbonları sırasıyla ; 109,08 ; 171,78 ; 127,59 ; 133,69 ; 146,38 ; 161,11 ppm değerlerinde geldi ve bu değerler teorik değerlerle uyum içindedir. C-3, C-4, C-5, C-6, C-7 ve C-8 aromatik naftil karbonları sırasıyla, 119,22 ; 137,37 ; 128,50 ; 129,75 ; 130,84 ; 123,92 ; ppm'de geldi.

Fenil halkasına ait C-2', C-4', C-5' ve C-6', C-H karbonları da sırasıyla 106,54 ; 112,43 ; 123,0 ; 112,61 ppm değerlerinde gözlemlendi. Bu sonuçlar da yapıyı (7) destekledi.



(7)

4'-OCH₃ Schiff bazının (7) ¹³C-NMR spektrumundaki (Şekil 6.21) işaretlemeler de hesaplanan ve daha önceki değerlerle uyum içinde bulundu (Çizelge 7.31). Metoksi grubuna 56,0 ppm'de ; azometin (-CH=N-) sinyali 154,076 ppm'de geldi. Naftalen halkasındaki C-1 ; C-2 ; C-4a ; C-8a ve fenil halkasındaki C-1' , C-4' karbonları sırasıyla ; 109,341 ; 169,65 ; 122,43 ; 133,56 ; 138,95 ; 158,93 ppm'de işaretlendi ve bu değerler teorik değerlerle uyum içindedir. C-3, C-4, C-5, C-6, C-7 ve C-8 aromatik naftil C-H'ları sırasıyla, 119,29 ; 136,36 ; 127,69 ; 123,74 ; 127,29 ; 129,70 ppm'de geldi. Fenil halkasına ait C-2', C-6' ve C-3', C-5', C-H karbonları eşdeğer olup bu karbonlara ait sinyaller iki adet ve şiddeti yüksek olarak sırasıyla 121,94 ; 115,25 ppm'de gözlendi (Çizelge 7.31).

Sentezlenen Schiff bazlarının (4, 5, 6, 7) spektroskopik verileri, iyotlama reaksiyonu sonucunda izole edilecek ürünlerin yapılarının aydınlatılması ve yapı spektrum verilerinin karşılaştırılması amacıyla yapıldı.

Çizelge 7.29. Naftolik Sehiiff Bazlarının (4, 5, 6, 7) ¹H-NMR Spektrum Verileri

Proton Numarası	(4)	(5)	(6)	(7)
3-H	6,94 (1H,d, J=8 Hz)	7,21 (1H,d, J=8 Hz)	6,89 (1H,d, J=9 Hz)	6,98 (1H,d, J=9 Hz)
4-H	7,55 (1H,d, J=8 Hz)	7,49 (1H,d, J=8 Hz)	7,51 (1H,d, J=9 Hz)	7,58 (1H,d, J=8 Hz)
5-H	7,6 : 7,6 (1H,d, J=8 Hz)	7,58 (1H,d, J=8 Hz)	7,59 (1H,d, J=7 Hz)	7,65 (1H,d, J=8 Hz)
6-H	7,34-7,32-7,30 (1H,t, J=8 Hz)	7,11-7,09-7,07 (1H,t, J=7 Hz)	7,19 (1H,t, J=8 Hz)	7,20 (1H,t, J=6,4 Hz)
7-H	7,39-7,37-7,35 (1H,t, J=8 Hz)	7,16-7,15-7,13 (1H,t, J=7 Hz)	7,33 (1H,t, J=8 Hz)	7,38 (1H,t, J=7 Hz)
8-H	7,92 (1H,d, J=8 Hz)	7,84 (1H,d, J=8 Hz)	7,86 (1H,d, J=8 Hz)	7,95 (1H,d, J=8 Hz)
2'-H	7,31 (1H,d, J=8 Hz)	-----	6,71 (1H,s)	7,19 (2H,d, J=8 Hz)
3'-H	7,15-7,23 (4H,mult.)	6,835 (1H,d, J=8 Hz)	-----	6,85 (2H,d, J=9 Hz)
4'-H	7,15-7,23 (4H,mult.)	6,95-6,93-6,91 (1H,t, J=8 Hz)	6,77 (1H,d, J=7,7 Hz)	-----
5'-H	7,15-7,23 (4H,mult.)	7,16 (1H,t, J=7 Hz)	7,14 (1H,t, J=7 Hz)	-----
6'-H	7,15-7,23 (4H,mult.)	7,53 (1H,d, J=8 Hz)	6,66 (1H,d, J=8 Hz)	-----
-CH=N-	9,15 (1H,s)	9,25 (1H,s)	9,04 (1H,s)	9,33 (1H,s)
-OH	15,36 (1H,s, br.s)	15,70(1H,s)	15,34 (1H,s)	15,66 (1H,s)
o-CH ₃	-----	4,08 (3H,s)	3,68 (3H,s)	3,88 (3H,s)

Çizelge 7.30. Naftolik Schiff Bazlarının (4, 5, 6, 7) Hesaplanan ¹H-NMR Spektrum Verileri

Proton Numarası	(4)	(5)	(6)	(7)
3-H	7,21	7,21	7,21	7,21
4-H	7,86	7,86	7,86	7,86
5-H	7,63	7,63	7,63	7,63
6-H	7,21	7,21	7,21	7,21
7-H	7,30	7,30	7,30	7,30
8-H	7,53	7,53	7,53	7,53
2'-H	7,30	----	6,80	7,20
3'-H	7,30	6,80	----	6,80
4'-H	7,30	7,20	6,80	----
5'-H	7,30	6,80	7,2	6,80
6'-H	7,30	7,20	6,8	7,20
-CH=N-	8,39	8,39	8,39	8,39
-OH	----	----	----	----
o-CH ₃	----	3,73	3,73	3,73

17

Çizelge 7.3.1. Naftolik Schiff Bazlarının (4, 5, 6, 7) ^{13}C -NMR Spektrum Verileri

Karbon Numarası	(4)		(5)		(6)		(7)	
	Gözlenen	Hesaplanan	Gözlenen	Hesaplanan	Gözlenen	Hesaplanan	Gözlenen	Hesaplanan
C-1	108,663	112,1	108,696	112,1	109,075	112,1	109,34	112,1
C-2	171,164	153,77	151,233	153,7	171,781	153,7	169,645	153,7
C-3	122,530	117,7	116,020	117,7	119,215	117,7	119,286	117,7
C-4	136,896	132,1	138,638	132,1	137,368	132,1	136,363	132,1
C-4a	127,177	129,0	127,046	129,0	127,590	129,0	122,431	129,0
C-5	129,351	127,7	127,104	127,7	128,496	127,7	127,688	127,7
C-6	123,498	123,5	123,72	123,5	129,753	123,5	123,741	123,5
C-7	128,076	126,4	129,769	126,4	130,842	126,4	127,289	126,4
C-8	118,756	126,3	125,595	126,3	123,926	126,3	129,703	126,3
C-8a	133,251	135,0	131,122	135,0	133,694	135,0	133,557	135,0
C-1'	144,746	153,2	134,230	138,8	146,381	154,2	138,946	145,5
C-2'	120,129	122,0	178,378	155,5	106,536	107,6	121,944	123,0
C-3'	129,663	129,8	112,083	115,4	161,106	163,3	115,254	115,4
C-4'	126,470	127,0	128,557	128,0	112,425	112,6	158,927	160,5

(Çizelgenin devamı)

C-5'	-----	129,8	118,726	122,1	122,991	130,8	115,254	-----
C-6'	-----	122,0	121,532	123,0	112,605	114,3	121,944	-----
CH=N	154,130	163,7	149,297	163,7	154,430	163,7	154,076	163,7
OCH ₃	-----	-----	56,337	56,0	55,485	56,0	55,959	56,0

* Chem Office programı ile hesaplama yapılmıştır.

7.3.2. Naftolik Schiff Bazlarının (4, 5, 6, 7) Doğal Zeolit Klinoptilolit Katalizörlüğünde Elektrofilik Aromatik İyot Süstitüsyon Ve Kimyasal Analiz, Kütle, IR, UV, ¹H-NMR Ve ¹³C-NMR Spektrumlarının Tartışması

Çalışmanın amaç kısmında belirtildiği gibi, zeolit katalizörlüğünde iyodun aromatik elektrofilik yer değiştirme reaksiyonlarını fenil halkasında -OCH₃ (metoksi) süstitüe Schiff bazlarına uygulayarak elektrofilik aromatik iyot süstitüsyonu gerçekleştirilmek istendi.

2-Hidroksi-1-Naftaldehit (3), anilin ve 2-, 3-, 4-metoksi süstitüe anilinlerden Naftolik Schiff bazları (4, 5, 6, 7) Sawich ve çalışma grubunun (1956) yöntemiyle sentezlendi. Yapıları IR, UV, ¹H-NMR ve ¹³C-NMR spektrumları ile aydınlatıldı.

Teorik olarak verilen ¹³C-NMR ve ¹H-NMR değerleri CHEM 3D programında hesaplandı. Maddenin alınan ¹³C-NMR ve ¹H-NMR spektrumlarının da teorik değerler ile uyum içinde olduğu gözlemlendi (Çizelge 7.33 ve Çizelge 7.34). Teorik veriler parantez içinde belirtildi.

Naftolik Schiff bazlarının (4-7) doğal bir zeolit olan klinoptilolit katalizörlüğünde iyot ile elektrofilik aromatik iyotlama reaksiyonları gerçekleştirmek ve izole edilen ürünlerin yapılarını elementel analiz, kütle, IR, UV, ¹H-NMR ve ¹³C-NMR spektrumları ile aydınlatılmak istedik.

Bu amaçla sentezlediğimiz ve yapılarını tam olarak aydınlattığımız Schiff bazlarından 1-((-fenilimino)metil)naftalen-2-ol (4) ve iyot susuz toluen içerisinde klinoptilolit katalizörlüğünde 12 saat süre ile reflüks edildi. Belli aralıklarla İTK (SiO₂/toluen) kontrolü yapılarak Schiff bazının (4) tamamen reaksiyona girip girmediği izlendi. Deney sonunda elde edilen ürün %10'luk Na₂S₂O₃ çözeltisi ile yıkandıktan sonra geriye kalan ham ürün, organik faz uçurulup, preparatif İTK ile (SiO₂/toluen) saflaştırıldı, (R_f=0.24) olan ürün etil alkolden % 28.20 (e.n.: 90 °C) sarı renkli kristaller

verdi. Maddenin kütle spektrumunda (Şekil 6.22) 374.0'da %100 bollukta moleküler iyon piki gözlemlendi. Ayrıca 246.1'de % 41.6 bollukta (M-HI)⁺; 229.9'da %31.6 bollukta M-(I-H₂O)⁺ ve 144.1'de %10 bollukta (M-C₇H₅NI)⁺ pikine rastlandı.

Elde edilen iyotlanmış Schiff bazının DMSO-H⁺ asit katalizörlüğünde iyotlama reaksiyonunda elde edilen maddenin kütlesi ile uyum içinde olduğunu doğruladı (Karakoç N., 2002). Teorik ve bulunan kimyasal analiz sonuçları da (C₁₇H₁₂INO) kapalı formülünü destekledi. (Hesaplanan : %C 54.71, %H 3.24, %N 3.75 ; Gözlenen : %C 54.16, %H 4.35, %N 3.23)

Maddenin IR spektrumu (Şekil 6.24) (KBr) 3448 cm⁻¹ (H-bağlı-OH) grubunu gösterdi. Aromatik halkanın varlığı 1550-1474 cm⁻¹'deki piklerle desteklendi. 1612 cm⁻¹'de (-CH=N-) grubuna ait pik gözlemlendi.

Maddenin UV spektrumunda (Şekil 6.23) (EtOH) 284.4 (0.412), 317.2 (0.720), 358.4 (0.545) nm'de pikler gözlemlendi. Asit ilavesi ile UV spektrumunda değişiklik olmadı ve baz ilavesi ile UV spektrumu 287.0 (0.810), 315.0 (0.520), 395.0 (0.780) nm'de pikler verdi. En sağdaki pikte 37 nm'lik batokromik kayma gözlemlendi.

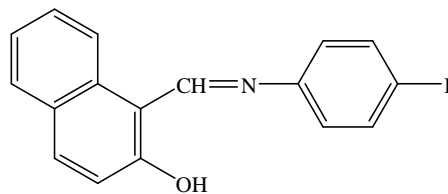
Maddenin ¹³C-NMR spektrumunda (Şekil 6.27) iyodun fenil halkasındaki C-4' karbonuna süstitüe olduğu 90.78 ppm'deki sinyalden anlaşıldı. Bu da yapıyı tam olarak aydınlatmamıza yardımcı oldu. Deneysel ve teorik değerlerin uyum içinde olduğu gözlemlendi (Çizelge 7.33). ¹³C-NMR spektrumunda 11 tane CH, 6 tane C sinyali gözlemlendi. ¹³C-NMR spektrumu dikkatli bir şekilde analiz edildiğinde spektrumda gözlenen 155.80 ppm'de gözlenen pikin azometin (-CH=N-) karbonuna ait olduğu düşünüldü. 109.03, 168.86, 127.57, 133.03, 145.75, 90.78 ppm'deki 6 küçük pik sırasıyla hidrojen iyonu içermeyen C-1, C-2, C-4a, C-8a, C-1' ve C-4' karbonlarına ait olarak işaretlendi. 118.95, 136.72, 129.46, 121.57, 128.20 ve 123.75 ppm'deki -CH sinyallerinin sırasıyla naftalen halkasındaki C-3, C-4, C-5, C-6, C-7 ve C-8 karbonlarına ait olduğu anlaşıldı. Geri kalan 122.38 ve 138.71 ppm'deki sinyaller de C-2' ve C-6', C-3' ve C-5' karbonlarına ait olarak işaretlendi.

Maddenin $^1\text{H-NMR}$ spektrumu (Şekil 6.25) da yapıyı destekledi. Hesaplanan değerler Çizelge 7.34' de parantez içinde gösterilmiştir. Deneysel ve hesaplanan değerlerin uyum içinde olduğu gözlemlendi.

Maddenin $^1\text{H-NMR}$ spektrumunda (CDCl_3) 15.20 ppm'deki 1-H'lık singletin naftolik -OH ve 9.35 ppm'deki 1-H'lık singletin ise azometin (-CH=N-) protonuna ait olduğu düşünüldü. Aromatik bölgenin genişletilmiş $^1\text{H-NMR}$ spektrumundan (Şekil 6.26) yapının aydınlatılması daha sağlıklı oldu. 7.82, 7.73 ve 7.12 ppm'deki 1'er H'lık dubletler sırasıyla H-5 ($J_{5,6}\approx 9.0$ Hz), H-8 ($J_{7,8}=8.0$ Hz) ve H-3 ($J_{3,4}=6.0$ Hz) protonlarına ait olarak işaretlendi. 7.11 ppm'deki 2-H'lık dubletin ($J_{2',3'}=8.0$ Hz) H-2' ve H-6' ($J_{5',6'}=8.0$ Hz) protonlarına, 7.76 ppm'deki 2-H'lık dubletin ($J_{2',3'}=8.0$ Hz) ise H-3' ve H-5' ($J_{5',6'}=8.0$ Hz) protonlarına ait olduğu düşünüldü. 8.10 ppm'deki 1-H'lık dublet ($J_{3,4}=8.0$ Hz) H-4 protonuna ait olarak işaretlendi. 7.36 ppm'deki 1-H'lık triplet ($J_{5,6}=J_{6,7}=8.0$ Hz) H-6 protonuna ve 7.53 ppm'deki 1-H'lık dubletlerin tripletleri ($J_{5,7}=2.0$ Hz ve $J_{6,7}=J_{7,8}=8.0$ Hz) H-7 protonuna ait olarak işaretlendi.

Bu reaksiyondan elde edilen ürünün kütle, IR, UV, $^1\text{H-NMR}$ ve $^{13}\text{C-NMR}$ spektrumları daha önce de bu konu üzerinde çalışan Devrim Özöğüt (1998) ve Nimet Karakoç'un (2002) spektrum sonuçlarıyla da uyum içinde bulundu. Maddenin yapısının 1-((4'-iyodofenilimino)metil)naftalen-2-ol (8) olduğunu destekledi.

Ayrıca yapılan teorik iyotsuz ve iyotlu atomik yük hesaplamaları bu yapıyı desteklemezken, termodinamik hesaplamalardan elde edilen veriler yapının 1-((4'-iyodofenilimino)metil)naftalen-2-ol (8) olduğunu destekledi.



(8)

Anilin Schiff bazının (4) klinoptilolit doğal zeoliti katalizörlüğünde ile iyotlama reaksiyonundan tek ürün olarak 1-((4'-iyodofenilimino)metil)naftalen-2-ol (8) vermesi üzerine, Schiff Bazlarının (5, 6, 7) fenil halkasındaki metoksi süstituentinin, iyotlama reaksiyonlarındaki yönlendirici etkisini araştırmak amacıyla 2'-, 3'- ve 4'-OCH₃ Naftolik Schiff Bazları klinoptilolit zeoliti katalizörlüğünde iyot ile iyotlama reaksiyonları gerçekleştirilmek istendi.

Bu amaçla ilk reaksiyon olarak, 2'-OCH₃ Schiff Bazının (5) klinoptilolit zeoliti katalizörlüğünde iyotlama reaksiyonu gerçekleştirildi.

1-((2'-Metoksifenilimino)metil)naftalen-2-ol (5) (1.385 g, 5 mmol) iyot (0.635 g, 5 mmol) kuru toluen içerisinde (150 ml) 10 g klinoptilolit zeoliti katalizörlüğünde 12 saat süreyle refluks edildi. Schiff bazının (5) tamamının reaksiyona girip girmediği İTK (SiO₂/toluen) ile belli aralıklarla kontrol edildi. Elde edilen süzüntü % 10'luk Na₂S₂O₃ ile yıkandıktan sonra toluen çözeltisi susuz Na₂SO₄ ile kurutuldu. Toluenin vakumda uçurulmasından sonra ham ürün preparatif İTK (SiO₂/toluen) ile saflaştırıldı. R_f=0.08 olan ürün (e.n.: 182 °C) % 25.4 verimle etil alkolden sarı renkli kristaller verdi.

Ürün kütle spektrumunda (Şekil 6.28) 404.0' de moleküler iyon piki verdi, ayrıca kütle spektrumunda 278.1 de (M⁺-I) piklerine rastlandı.

Elementel analiz sonuçlarında ise %C 53.65; %H 2.53; %N 3.52 (Bulunan); %C 53.62; %H 3.50; %N 3.47 (Hesaplanan) olup, bulunan ve hesaplanan değerler uyum içindedir ve maddenin kapalı formülünün C₁₈H₁₄INO₂ olduğu desteklendi.

Elde edilen ve saflaştırılan maddenin IR spektrumunda (Şekil 6.30) yaklaşık 3050 cm⁻¹ de H- bağlı -OH piki yayvan pik olarak gözlemlendi. 1620 cm⁻¹ deki pikin azometin bağına ait olduğu anlaşıldı. 1585-1455 cm⁻¹ arasında üçlü pik aromatik halkaya ait olarak işaretlendi. 1270 cm⁻¹ ve 1225 cm⁻¹ deki piklerin -C-O- ve -C-N- ' e ait olduğu düşünüldü. 830 cm⁻¹ ve 755 cm⁻¹ deki piklerin de aromatik süstitüsyonu belirlediği sonucuna varıldı.

UV spektrumunda 242 ve 247 nm' de absorpsiyon maksimumları gözlemlendi (Şekil 6.29). Maddenin asidik UV spektrumunda ve bazik UV spektrumunda da 242 ve 247 nm' de pikler gözlemlendi. Spektrumdan da görüldüğü gibi ne batokromik ne de hipsokromik kayma gözlemlenmedi.

Maddenin yapısına göre, $^1\text{H-NMR}$ spektrumunda 4 tane singlet, 6 tane dublet, 2 tane de tripletin gelmesi gerekmektedir.

Alınan $^1\text{H-NMR}$ spektrumunda (CDCl_3) (Şekil 6.31) 14.12 ppm' deki 1-H'lık singletin naftolik $-\text{OH}$ protonuna ve 9.20 ppm' deki 1-H'lık singletin azometin ($-\text{CH}=\text{N}-$) protonuna ait olduğu düşünüldü. Aromatik bölgenin genişletilmiş $^1\text{H-NMR}$ spektrumunda (Şekil 6.32) 6 adet 1-H'lık dublet, 2 adet 1-H'lık triplet ve 1 adet 1-H'lık singlet'in aromatik protonlara ait olduğu düşünüldü.

Buna göre fenil halkasındaki H-3' ' ün 1-H'lık singlet, naftalik halkasındaki H-3, H-4, H-5, H-8 ve fenil halkasındaki H-6', H-5' ünde 1-er H'lık dublet; naftalik halkadaki H-6 ve H-7 protonlarının 1-er H'lık triplet gelmesi gerekir ve ayrıca spektrumda 1-H'lık $-\text{OH}$ pikinin, 3-H'lık $-\text{OCH}_3$ pikinin gelmesi gerekir.Yani toplam 9 adet aromatik halkaya ait proton ve 5 adet de diğer protonlar olmak üzere toplam 14 proton gelmesi gerekmektedir. Bu pikler $^1\text{H-NMR}$ ' da gözlemlendi.

Ürünün genişletilmiş $^1\text{H-NMR}$ ' spektrumunda (CDCl_3) (Şekil 6.32) ise 8.02 ppm' deki 1-H'lık dubletin ($J_{3,4}=8$ Hz) H-4 protonuna ait olduğu; 7.74 ppm' deki 1-H'lık dubletin ($J_{5,6}=9$ Hz) H-5 protonuna; 7.65 ppm' deki 1-H'lık dubletin ($J_{7,8}=9$ Hz) H-8 protonuna; 7.21 ppm' deki 1-H'lık dubletin ($J_{3,4}=8$ Hz) H-3 protonuna; 7.40 ppm' deki 1-H'lık dubletin ($J_{5,6}=10$ Hz) H-5' protonuna; 7.05 ppm' deki 1-H'lık dubletin ($J_{5,6}=8$ Hz) H-6' protonuna; ait olduğu ve teorik hesaplamalarla uyum içinde olduğu gözlemlendi. 7.51 ppm' deki 1-H'lık triplet ($J_{6,7}= J_{7,8}=5$ Hz) H-7 ve 7.31 ppm' deki 1-H'lık tripletin ($J_{5,6}= J_{6,7}=8$ Hz) H-6 protonlarına ve 7.28 ppm' deki 1-H'lık singletin H-3' protonuna ait olduğu, 3.73 ppm' deki 3-H'lık singletin $-\text{OCH}_3$ protonlarına ait olduğu anlaşıldı.

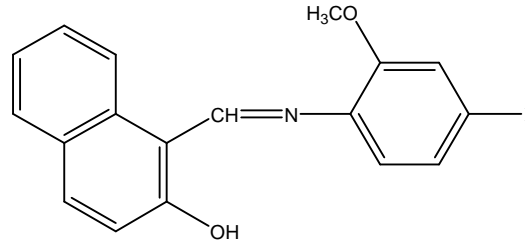
Maddenin ^{13}C -NMR spektrumunda 18 adet sinyal gözlenmesi gerekmektedir. Bunlardan 9 adet sinyalin hidrojenli (CH), 7 adet sinyalin de diğer proton içermeyen karbonlara, bir adet (-CH=N-) karbonuna ve bir adet -OH karbonuna ait sinyallerin gelmesi gerekmektedir (Şekil 6.33).

Buna göre 89.36 ppm' deki pik, iyot süstitüe olmuş C-4' karbonuna ait olarak işaretlendi. Bu karbon için hesaplanan teorik değer de 93.9 ppm' dir. Sırasıyla diğer karbonlar (proton içermeyen karbonlar) 108.49 ; 175.69 ; 126.40 ; 131.45 ; 133.27 ve 151.08 ppm' deki küçük pikler de C-1; C-2; C-4a; C-8a; C-1' ve C-2' karbonlarına ait olarak işaretlendi. CH işaretlemeleri ise ^{13}C -NMR spektrumuna göre aşağıdaki şekilde yapılmıştır (Şekil 6.33).

Teorik olarak hesaplanan aromatik naftil protonlarından CH' lardan en solda geleni C-4, en sağda geleni C-3 karbonudur (Çizelge 7.33). Fenil halkasında ise en solda geleni C-5' karbonu, en sağda geleni C-3' olmalıdır. Bu bulgular göz önüne alınarak yapılan işaretlemelere göre 137.66; 129.06; 127.85; 123.95; 120.52; 117.86 ppm' lerdeki 6 şiddetli büyük pik sırasıyla C-4; C-5; C-7; C-8; C-6; C-3 karbonlarına ait olduğu düşünüldü. Geri kalan 129.85; 123.06; 118.12 ppm' lerdeki 3 şiddetli yüksek pik de C-5'; C-6'; C-3' karbonlarına ait olarak işaretlendi.

Formüllerden de anlaşılacağı üzere iyot fenil halkasına azometin grubuna göre para, -OCH₃' süstitüentine göre ise meta konumuna bağlandı. Burada yönlendirici etkiyi yapan -CH=N- grubu olduğu yapılan atomik yük hesaplamaları sonucunda da yönlendirmenin azometin grubu etkisiyle olacağı daha önceki bölümde bahsedildi. Naftalen halkasındaki -OH grubu da yönlendirici etkiyi arttırdığı hesaplamalar sonucunda görüldü.

Yukarıda açıkladığımız spektroskopik verilerden, elde edilen maddenin yapısının 1-((4'-iyodo-2'-metoksifenilimino)metil)naftalen-2-ol (9) olduğu anlaşıldı.



(9)

Yapmış olduğumuz araştırmada 1-((2'-metoksifenilimino)metil)naftalen-2-ol (5)'in klinoptilolit zeoliti katalizörlüğünde iyotlama reaksiyonunda, iyotun Schiff bazındaki 1-((2'-metoksifenilimino)metil)naftalen-2-ol (5) fenil halkasının 4'-karbonuna süstitüe olması nedeniyle, 1-((4'-iyodo-2'-metoksifenilimino)metil)naftalen-2-ol (9) ürününün olduğu anlaşıldı. Bu nedenle çalışmamızda Schiff bazındaki fenil halkasında 3' konumunda bulunan $-OCH_3$ süstitüentinin yönlendirmeye etkisi araştırılmak istendi. Bu amaçla 1-((3'-metoksifenilimino)metil)naftalen-2-ol (6) ile aynı şartlarda iyotlama reaksiyonu gerçekleştirilmek istendi.

Bunun için de, 1-((3'-metoksifenilimino)metil)naftalen-2-ol (6) kinoptilolit zeoliti katalizörlüğünde kuru toluen içerisinde iyot ile iyotlama reaksiyonuna tabi tutularak reflüks edildi. Bu süre içinde Schiff bazının tamamının reaksiyona girip girmediği İTK (SiO_2 /toluen) ile kontrol edildi. Reaksiyon sonunda elde edilen çözelti % 10'luk $Na_2S_2O_3$ ile yıkandıktan sonra toluen çözeltisi susuz Na_2SO_4 ile kurutuldu. Toluenin vakumda uçurulmasından sonra ham ürün preparatif İTK (SiO_2 /toluen) ile saflaştırıldı ve üç ürünün varlığı ($R_f=0.15$, $R_f=0.33$, $R_f=0.43$) gözlemlendi.

Preparatif İTK (SiO_2 /toluen) ($R_f=0.15$) ile saflaştırılan ve alt tabakadan elde edilerek etanolden kristallendirilen sarı renkli ürün elde edildi. % 15.2 verimle elde

edilen maddenin erime noktesi 118°C olup, kütle spektrumu (Şekil 6.34) 404.0' de moleküler iyon piki verdi, ayrıca kütle spektrumunda 278.1 de (M⁺-I) piklerine rastlandı.

Elementel analiz sonuçlarında ise %C 53.69; %H 2.65; %N 3.44 (Gözlenen); %C 53.62; %H 3.50; %N 3.47 (Hesaplanan) olup, görüldüğü gibi bulunan ve hesaplanan değerler uyum içindedir ve kapalı formülü C₁₈H₁₄INO₂' dir.

Elde edilen maddenin IR spektrumunda (Şekil 6.36) yaklaşık 2955 cm⁻¹, de H-bağlı -OH piki yayvan pik olarak gözlemlendi. 1650 cm⁻¹ deki pikin azometin bağına ait olduğu anlaşıldı. 1590-1470 cm⁻¹ arasındaki piklerin aromatik halkaya ait olarak işaretlendi. 1300 cm⁻¹ ve 1225 cm⁻¹ deki piklerin -C-O- ve -C-N- ' e ait olduğu düşünüldü. 845 cm⁻¹ ve 740 cm⁻¹ deki piklerin de aromatik süstitüsyonu belirlediği düşünüldü.

UV spektrumunda 248, 262 ve 443 nm' de absorpsiyon maksimumları gözlemlendi (Şekil 6.35). Maddenin asidik UV spektrumunda ise 247 ve 269 nm'de absorpsiyon maksimumları gözlemlendi. Bazik UV spektrumunda 443 nm'deki pik yok oldu, 232 ve 241 nm' de pikler gözlemlendi.

Maddenin önerilen yapısına göre, ¹H-NMR spektrumunda 4 tane singlet, 6 tane dublet, 2 tane de triplet sinyallerinin gözlenmesi gerekir.

Maddenin alınan ¹H-NMR spektrumunda (CDCl₃) (Şekil 6.37) incelendiğinde 4 tane singlet, 6 tane dublet, 2 tane de tripletin gelmiş olduğu görüldü. ¹H-NMR spektrumunun analizinden 15.20 ppm' deki 1-H'lık yayvan singletin naftolik -OH, 9.24 ppm' deki 1-H'lık singletin azometin (-CH=N-) ve 3.98 ppm'deki 3-H'lık singletin -OCH₃ protonlarına ait olarak işaretlendi.

Maddenin genişletilmiş ¹H-NMR spektrumunda (Şekil 6.38) 8.01 ppm' deki 1-H'lık dubletin (J_{3,4}=9.0 Hz) H-4 protonuna ait olduğu; 7.74 ppm' deki 1-H'lık dubletin (J_{5,6}=8.0 Hz) H-5 protonuna; 7.72 ppm' deki 1-H'lık dubletin (J_{7,8}=8.0 Hz) H-8 protonuna; 7.65 ppm' deki 1-H'lık dubletin (J_{3',4'}=8.0 Hz) H-3' protonuna; 7.45 ppm'

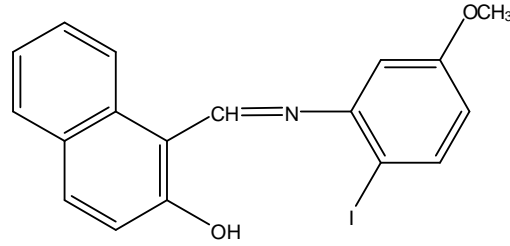
deki 1-H'lık triplet ($J_{6,7} = J_{7,8} = 8.0$ Hz) H-7 ve 7.27 ppm' deki 1-H'lık tripletin ($J_{5,6} = J_{6,7} = 8.0$ Hz) H-6 protonlarına; 6.69 ppm' deki 1-H'lık yayvan singletin H-6' protonuna; 7.02 ppm' deki 1-H'lık dubletin ($J_{3,4} = 6.0$ Hz) H-3 protonuna; 6.68 ppm' deki 1-H'lık dubletin ($J_{4,5} = 8.0$ Hz) H-4' protonlarına ait olarak işaretlendi.

Maddenin ^{13}C -NMR spektrumunda 18 adet sinyal gözlenmesi gerekmektedir. Teorik hesaplamaların da, maddenin alınan spektrumu ile uyum içinde olduğu gözlemlendi (Çizelge 7.33).

Maddenin ^{13}C -NMR spektrumu (Şekil 6.39) analiz edildiğinde 18 adet sinyalin gözlemlendiği bu sinyallerden 9 tane sinyalin CH karbonlarına, 7 adet sinyalinde süstitüent içermeyen diğer aromatik karbonlara, diğer ikisinin de $-\text{CH}=\text{N}-$ ve $-\text{OCH}_3$ karbonlarına ait olduğu düşünüldü.

^{13}C -NMR spektrumunda 82.73 ppm' de gelen pik'in iyot süstitüe C-2' karbonuna ait olarak işaretlendi. Bu değer teorik olarak iyot bağlı karbonla uyum içinde olduğunu gösterdi. Spektrumdan sırasıyla 108.84 ppm' deki; 158.94 ppm' deki; 127.36 ppm' deki; 133.04 ppm' deki; 169.82 ppm' deki ve 147.01 ppm' deki pikler proton içermeyen karbonlar de C-1; C-2; C-4a; C-8a; C-1' ve C-5' karbonlarına ait olarak işaretlendi. Maddenin genişletilmiş ^{13}C -NMR (Şekil 6.40) spektrumuna göre CH aromatik karbonları sırasıyla işaretlendi. Buna göre 136.94; 129.70; 128.19; 123.73, 121.91; 118.97 ppm' lerdeki 6 şiddetli büyük piklerde sırasıyla C-4; C-5; C-7; C-8; C-6; C-3 CH aromatik karbonlarına ait olduğu düşünüldü. Geriye kalan 139.91; 113.16; 104.26 ppm' lerdeki 3 şiddetli yüksek piklerin de C-3'; C-4'; C-6' CH aromatik karbonlarına ait olarak işaretlendi. 56.49 ppm'deki sinyalin $-\text{OCH}_3$ karbonuna ve 154.86 ppm'deki sinyalinde $-\text{CH}=\text{N}-$ karbonuna ait olduğu düşünüldü.

Yukarıda açıkladığımız spektroskopik verilerden, elde edilen maddenin yapısının iyot süstitüe Schiff Bazının 1-((2'-iyodo-5'-metoksifenilimino)metil)naftalen-2-ol (10) olduğu anlaşıldı.



(10)

Ham üründen elde edilen ikinci ürün preparatif İTK (SiO₂/ toluen) (R_f=0.33) ile saflaştırılan ve etanolden kristallendirilen sarı renkli ürün elde edildi. % 19.6 verimle elde edilen maddenin erime noktası 167°C olup, kütle spektrumunda (Şekil 6.41) 404.0' de moleküler iyon piki verdi, ayrıca kütle spektrumunda 277.1 de (M⁺-I) piklerine rastlandı.

Elementel analiz sonuçlarında ise %C 53.69; %H 2.65; %N 3.44 (Gözlenen); %C 53.62; %H 3.50; %N 3.47 (Hesaplanan) olup, görüldüğü gibi bulunan ve hesaplanan değerler uyum içindedir ve kapalı formülü C₁₈H₁₄INO₂' dir.

Elde edilen maddenin IR spektrumunda (Şekil 6.43) yaklaşık 2970 cm⁻¹, de H-bağlı -OH piki yayvan pik olarak gözlemlendi. 1635 cm⁻¹, deki pikin azometin bağına ait olduğu anlaşıldı. 1575-1455 cm⁻¹ arasındaki piklerin aromatik halkaya ait olarak işaretlendi. 1270 cm⁻¹ ve 1240 cm⁻¹, deki piklerin -C-O- ve -C-N- ' e ait olduğu düşünüldü. 815 cm⁻¹ ve 740 cm⁻¹, deki piklerin de aromatik süstitüsyonu belirlediği düşünüldü.

UV spektrumunda 249 ve 266 nm' de absorpsiyon maksimumları gözlemlendi (Şekil 6.42). Maddenin asidik UV spektrumunda ise 249 ve 264 nm'de absorpsiyon maksimumları gözlemlendi. Bazı UV spektrumunda 400 ve 290 nm' de pikler gözlemlendi.

Maddenin önerilen yapısına göre, $^1\text{H-NMR}$ spektrumunda 4 tane singlet, 6 tane dublet, 2 tane de triplet sinyallerinin gözlenmesi gerekir. Teorik hesaplamalar da göz önünde bulundurulduğunda maddenin spektrumu ile uyum içinde olduğu görüldü (Çizelge 7.34).

Maddenin alınan $^1\text{H-NMR}$ spektrumu (CDCl_3) (Şekil 6.44) incelendiğinde 4 tane singlet, 6 tane dublet, 2 tane de tripletin gelmiş olduğu görüldü. $^1\text{H-NMR}$ spektrumunun analizinden 14.85 ppm' deki 1-H'lık yayvan singletin naftolik $-\text{OH}$, 9.40 ppm' deki 1-H'lık singletin azometin ($-\text{CH}=\text{N}-$) ve 3.88 ppm'deki 3-H'lık singletin $-\text{OCH}_3$ metil protonlarına ait olarak işaretlendi.

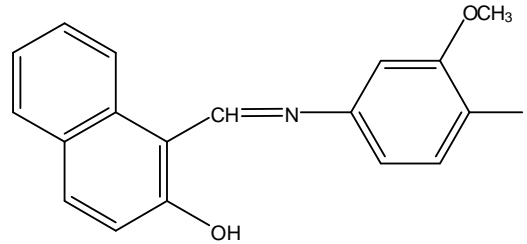
Maddenin genişletilmiş $^1\text{H-NMR}$ spektrumunda (Şekil 6.45) 8.19 ppm' deki 1-H'lık dubletin ($J_{3,4}=8.0$ Hz) H-4 protonuna ait olduğu; 7.92 ppm' deki 1-H'lık dubletin ($J_{5,6}=8.0$ Hz) H-5 protonuna; 7.83 ppm' deki 1-H'lık dubletin ($J_{7,8}=8.0$ Hz) H-8 protonuna; 7.80 ppm' deki 1-H'lık dubletin ($J_{5,6}=8.0$ Hz) H-5' protonuna; 7.61 ppm' deki 1-H'lık triplet ($J_{6,7}=J_{7,8}=8.0$ Hz) H-7 ve 7.44 ppm' deki 1-H'lık tripletin ($J_{5,6}=J_{6,7}=8.0$ Hz) H-6 protonlarına; 7.42 ppm' deki 1-H'lık dubletin ($J_{3,4}=8.0$ Hz) H-3 protonuna ve 6.69 ppm' deki 1-H'lık dubletin ($J_{5,6}=8.0$ Hz) H-6' protonuna; 7.00 ppm' deki 1-H'lık singletin H-2' protonlarına ait olarak işaretlendi.

Maddenin $^{13}\text{C-NMR}$ spektrumu (Şekil 6.46) analiz edildiğinde 18 adet sinyal gözlemlendiği bu sinyallerden 9 tane sinyalin CH karbonlarına, 7 adet sinyalinde sübstitüent içermeyen diğer aromatik karbonlara, diğer ikisinin de $-\text{CH}=\text{N}-$ ve $-\text{OCH}_3$ karbonlarına ait olduğu düşünüldü.

$^{13}\text{C-NMR}$ spektrumunda 83.85 ppm' de gelen pik'in iyot sübstitüe C-4' karbonuna ait olarak işaretlendi. Bu değer teorik olarak iyot bağlı karbonla uyum içinde olduğunu gösterdi. Spektrumdan sırasıyla 109.06 ppm'deki, 161.00 ppm'deki, 127.75

ppm' deki; 132.97 ppm' deki; 149.00 ppm' deki ve 167.00 ppm' deki pikler proton içermeyen karbonlardan C-1; C-2; C-4a; C-8a; C-1' ve C-3' karbonlarına ait olarak işaretlendi. Maddenin genişletilmiş ^{13}C -NMR spektrumuna (Şekil 6.47 ve 6.48) göre CH aromatik karbonları sırasıyla işaretlendi. Buna göre 136.60; 129.47; 128.25; 123.86, 120.65; 119.22 ppm' lerdeki 6 şiddetli büyük pik sırasıyla C-4; C-5; C-7; C-8; C-6; C-3 karbonlarına ait olduğu düşünüldü. Geri kalan 139.86; 113.63; 105.33 ppm' lerdeki 3 şiddetli yüksek pik de C-5'; C-6'; C-2' karbonlarına ait olarak işaretlendi. Maddenin ^{13}C -NMR spektrumunda 55.75 ppm'de $-\text{OCH}_3$ ve 157.54 ppm'de $-\text{CH}=\text{N}-$ ait olarak düşünüldü.

Bu spektroskopik verilerden elde edilen maddenin yapısının 1-((4'-iyodo-3'-metoksifenilimino)metil)naftalen-2-ol (11) olduğu desteklenmiştir.



(11)

m- OCH_3 Schiff bazının (6) klinoptilolit zeoliti katalizörlüğünde iyot ile iyotlama reaksiyonundan elde edilen ürünün preparatif İTK ($\text{SiO}_2/\text{toluen}$) ($R_f = 0.43$) ile saflaştırılan üçüncü ürünü etanolden sarı renkli kristaller verdi. % 25.3 verimle elde edilen maddenin erime noktası 73°C olup, kütle spektrumu (Şekil 6.49) da 529.9'de moleküler iyon piki verdi, ayrıca kütle spektrumunda 404.0 (M^+-I) ve 278.1 de (M^+-I_2) piklerine rastlandı.

Elementel analiz sonuçlarında ise %C 41.28; %H 2.68; %N 2.54 (Bulunan); %C 40.86; %H 2.48; %N 2.65 (Hesaplanan) olup, görüldüğü gibi bulunan ve hesaplanan değerler uyum içindedir ve kapalı formülü $\text{C}_{18}\text{H}_{14}\text{INO}_2$ ' dir.

Elde edilen maddenin IR spektrumunda (Şekil 6.51) yaklaşık 2985 cm^{-1} ' de H-bağlı –OH piki yayvan pik olarak gözlemlendi. 1625 cm^{-1} ' deki pikin azometin bağına ait olduğu anlaşıldı. $1590\text{-}1470\text{ cm}^{-1}$ arasındaki piklerin aromatik halkaya ait olarak işaretlendi. 1315 cm^{-1} ve 1240 cm^{-1} ' deki piklerin –C-O- ve –C-N- ' e ait olduğu düşünüldü. 860 cm^{-1} ve 740 cm^{-1} ' deki piklerin de aromatik süstitüsüyonu olarak işaretlendi.

UV spektrumunda 247 ve 267 nm ' de absorpsiyon maksimumları gözlemlendi (Şekil 6.50). Maddenin asidik UV spektrumunda ise 249 ve 266 nm 'de absorpsiyon maksimumları gözlemlendi. Bazik UV spektrumunda 235 ve 241 nm ' de pikler gözlemlendi.

Maddenin önerilen yapısına göre, $^1\text{H-NMR}$ spektrumunda 5 tane singlet, 4 tane dublet, 2 tane de triplet sinyallerinin gözlenmesi gerekir. Teorik hesaplamalar göz önünde bulundurulduğunda maddemizin spektrumu ile uyum içinde olduğu gözlemlendi (Çizelge 7.34).

Maddenin alınan $^1\text{H-NMR}$ spektrumunda (CDCl_3) (Şekil 6.52) incelendiğinde 5 tane singlet, 4 tane dublet, 2 tane de tripletin gelmiş olduğu görüldü. $^1\text{H-NMR}$ spektrumunun analizinden 14.72 ppm ' deki 1-H'lık yayvan singletin naftolik –OH, 9.30 ppm ' deki 1-H'lık singletin azometin (-CH=N-) ve 4.01 ppm 'deki 3-H'lık singletin -OCH₃ metil protonlarına ait olarak işaretlendi.

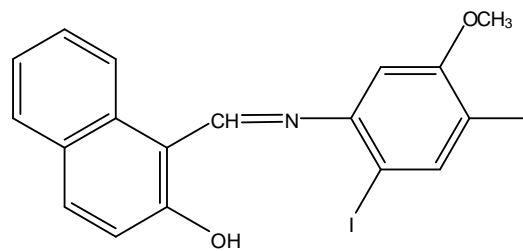
Maddenin genişletilmiş $^1\text{H-NMR}$ spektrumunda (Şekil 6.53) 8.11 ppm ' deki 1-H'lık dubletin ($J_{3,4}=9.0\text{ Hz}$) H-4 protonuna ait olduğu; 7.83 ppm ' deki 1-H'lık dubletin ($J_{5,6}=9.0\text{ Hz}$) H-5 protonuna; 7.73 ppm ' deki 1-H'lık dubletin ($J_{7,8}=8.0\text{ Hz}$) H-8 protonuna; 7.15 ppm ' deki 1-H'lık dubletin ($J_{3,4}=9.0\text{ Hz}$) H-3 protonuna; 7.50 ppm ' deki 1-H'lık triplet ($J_{6,7}=J_{7,8}=8.0\text{ Hz}$) H-7 ve 7.33 ppm ' deki 1-H'lık tripletin ($J_{5,6}=J_{6,7}=8.0\text{ Hz}$) H-6 protonlarına; 8.18 ppm 'deki ve 6.64 ppm ' deki 1-er H'lık singletlerin H-5' ve H-2' protonlarına ait olarak işaretlendi.

Maddenin ^{13}C -NMR spektrumunda 18 adet sinyal gözlenmesi gerekmektedir. Teorik hesaplamalar da alınan spektrumlar uyum içinde olduğu gözlemlendi (Çizelge 7.33).

Maddenin ^{13}C -NMR spektrumu (Şekil 6.54) analiz edildiğinde 18 adet sinyal gözlemlendiği bu sinyallerden 8 tane sinyalin CH aromatik karbonlarına, 8 adet sinyalinde sübstitüent içermeyen diğer aromatik karbonlara, diğer ikisinin de $-\text{CH}=\text{N}-$ karbonuna ve $-\text{OCH}_3$ metilen karbonuna ait olduğu düşünüldü.

^{13}C -NMR spektrumunda 84.18 ppm' deki pik'in ve 85.30 ppm' de gelen pik'in fenil halkasında iyot sübstitüe olan C-6' ve C-4' karbonlarına ait olduğu işaretlendi. Bu teorik değerler de iyot bağlı karbonlarla uyum içinde olduğunu gösterdi. Spektrumdan sırasıyla 108.65 ppm'deki, 151.15 ppm'deki, 127.71 ppm' deki; 132.17 ppm' deki; 165.49 ppm' deki ve 147.06 ppm' deki pikler proton içermeyen karbonlar de C-1; C-2; C-4a; C-8a; C-1' ve C-5' karbonlarına ait olarak işaretlendi. Maddenin ^{13}C -NMR spektrumuna (Şekil 6.54) göre CH aromatik karbonları sırasıyla işaretlendi. Buna göre 136.08; 129.08; 127.75; 123.47; 120.35; 119.53 ppm' lerdeki 6 şiddetli büyük pik sırasıyla C-4; C-5; C-7; C-8; C-6; C-3 karbonlarına ait olduğu düşünüldü. Geri kalan 160.06 ve 102.88 ppm' lerdeki 2 şiddetli yüksek pik de C-3'; C-2' karbonlarına ait olarak işaretlendi. 56.65 ppm'de sinyalin $-\text{OCH}_3$ metilen karbonuna ve 157.65 pm'de sinyalin $-\text{CH}=\text{N}-$ azometin karbonuna ait olarak işaretlendi.

Yukarıda açıkladığımız spektroskopik verilerden, yapının iyot sübstitüe Schiff Bazının 1-((2',4'-diiyodo-5'-metoksifenilimino)metil)naftalen-2-ol (12) olduğu anlaşıldı.



(12)

1-((2'-metoksifenilimino)metil)naftalen-2-ol (5)' in klinoptilolit zeoliti katalizörlüğünde iyotlama reaksiyonunda üç tane iyotlanmış ürün (10, 11, 12) elde edilmesi sonucunda, Schiff bazında 1-((4'-metoksifenilimino)metil)naftalen-2-ol (7) fenil halkasındaki 4'-OCH₃ sübstitüentinin yönlendirmeye olan etkisi araştırılmak istendi.

Bu amaçla 1-((4'-metoksifenilimino)metil)naftalen-2-ol (7) kinoptilolit zeoliti katalizörlüğünde susuz toluen içerisinde iyot ile iyotlama reaksiyonuna tabi tutularak refluks edildi. Bu süre içinde Schiff bazının tamamının reaksiyona girip girmediği İTK (SiO₂/toluen) ile kontrol edildi. Reaksiyon sonunda elde edilen çözelti % 10'luk Na₂S₂O₃ ile yıkandıktan sonra toluen çözeltisi susuz Na₂SO₄ ile kurutuldu. Toluenin vakumda uçurulmasından sonra ham ürün preparatif İTK (SiO₂/toluen) ile saflaştırıldı.

Preparatif İTK (SiO₂/ toluen) (R_f =0.50) ile saflaştırılan ve etanolden kristallendirilen sarı renkli ürün verdi. % 28.4 verimle elde edilen maddenin erime noktesi 173°C olup, kütle spektrumu (Şekil 6.55) 404.0' de moleküler iyon piki verdi, ayrıca kütle spektrumunda 276.1 de (M⁺-I) piklerine rastlandı.

Elementel analiz sonuçlarında ise %C 53.94; %H 3.22; %N 3.41 (Bulunan); %C 53.61; %H 3.50; %N 3.47 (Hesaplanan) olup, görüldüğü gibi bulunan ve hesaplanan değerler uyum içindedir ve kapalı formülü C₁₈H₁₄INO₂' dir.

İzole edilen maddenin IR spektrumunda (Şekil 6.57) yaklaşık 2955 cm⁻¹, de H-bağlı –OH piki yayvan pik olarak gözlemlendi. 1620 cm⁻¹, deki pikin azometin bağına ait olduğu anlaşıldı. 1590-1465 cm⁻¹ arasındaki piklerin aromatik halkaya ait olarak işaretlendi. 1300 cm⁻¹ ve 1240 cm⁻¹, deki piklerin –C-O- ve –C-N- ' e ait olduğu düşünüldü. 800 cm⁻¹ ve 740 cm⁻¹, deki piklerin de aromatik sübstitüsyonu belirlediği düşünüldü.

UV spektrumunda 323, 338, 358, 443 ve 460 nm' de absorpsiyon maksimumları gözlemlendi (Şekil 6.56). Maddenin asidik UV spektrumunda ise 248, 323, 360, 383 ve 424 nm'de absorpsiyon maksimumları gözlemlendi. Asidik ve bazik UV spektrumlarında

460 nm'deki pik yok oldu. Bazik UV spektrumunda 259, 322 ve 436 nm' de pikler gözlemlendi.

Önerilen maddenin yapısına göre, $^1\text{H-NMR}$ spektrumunda 4 tane singlet, 6 tane dublet, 2 tane de tripletin gelmesi gerekmektedir. Hesaplanan teorik değerler de göz önünde bulundurularak protonların işaretlemeleri aşağıdaki gibi yapıldı. (Çizelge 7.34).

$^1\text{H-NMR}$ spektrumunda (CDCl_3) (Şekil 6.58) 14.99 ppm' deki 1-H'lık singletin naftolik $-\text{OH}$ ve 9.27 ppm' deki 1-H'lık singletin azometin ($-\text{CH}=\text{N}-$) protonlarına ait olduğu düşünüldü. Aromatik bölgenin genişletilmiş $^1\text{H-NMR}$ spektrumundan (Şekil 6.59) 6 adet 1-H'lık dublet, 2 adet 1-H'lık triplet ve 1 adet 1-H'lık singlet'in aromatik protonlara ait olduğu düşünüldü.

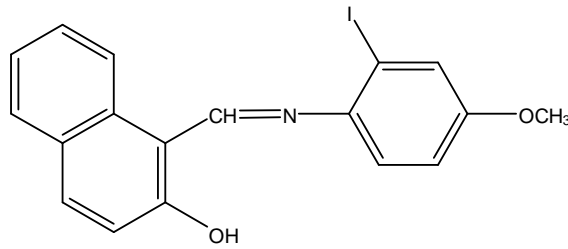
Buna göre fenil halkasındaki H-3' ün bir protonluk singlet, naftalik halkasındaki H-3, H-4, H-5, H-8 ve fenil halkasındaki H-6', H-5' ünde 1'er H'lık dublet; naftalik halkadaki H-6 ve H-7 protonlarının 1'er H'lık triplet gelmesi gerekir ve ayrıca spektrumda 1-H'lık $-\text{OH}$, 3-H'lık $-\text{OCH}_3$ pikinin gelmesi gerekir. Yani toplam 9 adet aromatik halkaya ait proton ve 5 adet de diğer protonlar olmak üzere toplam 14 proton gelmesi gerekmektedir. Bu pikler $^1\text{H-NMR}$ ' da gözlemlendi.

Ürünün genişletilmiş $^1\text{H-NMR}$ ' spektrumunda (CDCl_3) (Şekil 6.59) ise 7.69 ppm' deki 1-H'lık dubletin ($J_{7,8}=8.0$ Hz) H-8 protonuna ait olduğu; 8.09 ppm' deki 1-H'lık dubletin ($J_{3,4}=8.0$ Hz) H-4 protonuna; 7.77 ppm' deki 1-H'lık dubletin ($J_{5,6}=8.0$ Hz) H-5 protonuna; 7.26 ppm' deki 1-H'lık dubletin ($J_{3,4}=8.0$ Hz) H-3 protonuna; 7.19 ppm' deki 1-H'lık dubletin ($J_{5,6}=8.0$ Hz) H-6' protonuna; 6.94 ppm' deki 1-H'lık dubletin ($J_{5,6}=9.0$ Hz) H-5' protonuna ait olduğu ve teorik hesaplamalarla uyum içinde oldukları gözlemlendi. 7.45 ppm' deki 1-H'lık triplet ($J_{6,7}=J_{7,8}=5$ Hz) H-7 ve 7.30 ppm' deki 1-H'lık tripletin ($J_{5,6}=J_{6,7}=8$ Hz) H-6 protonlarına ve 7.39 ppm' deki 1-H'lık singletin H-3' protonuna ait olduğu, 3.87 ppm' deki 3-H'lık singletin $-\text{OCH}_3$ protonlarına ait olduğu anlaşıldı.

Maddenin ^{13}C -NMR spektrumunda 18 adet sinyal gözlenmesi gerekmektedir. Bunlardan 9 adet sinyalin proton içeren karbonlara, 7 adet sinyalin de diğer proton içermeyen karbonlara, bir adet (-CH=N-) azometin karbonuna ve bir adet $-\text{OCH}_3$ metoksi karbonuna ait gelmesi gerekmektedir (Şekil 6.60).

Buna göre 96.38 ppm' deki pik, iyot süstitüe olmuş C-2' karbonuna ait olarak işaretlendi. Bu karbon için hesaplanan teorik değer de 83.9 ppm' dir. Sırasıyla diğer karbonlar (proton içermeyen karbonlar) 109.24 ; 158.99 ; 127.21 ; 132.87 ; 142.08 ve 165.01 ppm' deki küçük pikler de C-1; C-2; C-4a; C-8a; C-1' ve C-4' karbonlarına ait olarak işaretlendi. Maddenin ^{13}C -NMR spektrumuna (Şekil 6.60) göre CH aromatik karbonları sırasıyla işaretlendi. Buna göre 135.17; 128.86; 127.48; 123.72, 120.39; 118.15 ppm' lerdeki 6 şiddetli büyük pik sırasıyla C-4; C-5; C-7; C-8; C-6; C-3 karbonlarına ait olduğu düşünüldü. Geri kalan 123.23; 119.22; 115.32 ppm' lerdeki 3 şiddetli yüksek pik de C-6'; C-3'; C-5' karbonlarına ait olarak işaretlendi. Maddenin ^{13}C -NMR spektrumunda 55.84 ppm'de $-\text{OCH}_3$ ve 156.33 pm'de $-\text{CH}=\text{N}-$ ait olarak düşünüldü.

Yukarıda açıkladığımız spektroskopik verilerden, yapının iyot süstitüe Schiff Bazının 1-((2'-iyodo-4'-metoksifenilimino)metil)naftalen-2-ol (13) olduğu anlaşıldı.



(13)

7.3.3. Naftolik Schiff Bazlarının (4, 5, 6, 7) 5A Zeolit Katalizörlüğünde Elektrofilik Aromatik İyot Sübstitüsyon Ve Kimyasal Analiz, Kütle, IR, UV, ¹H-NMR Ve ¹³C-NMR Spektrumlarının Tartışması

Naftolik Schiff Bazlarının (4-7) fenil halkasındaki metoksi sübstitüentinin, iyotlama reaksiyonlarındaki yönlendirici etkisini araştırmak amacıyla anilin ve 2'-, 3'- ve 4'-OCH₃ Naftolik Schiff bazlarının 5A yapay zeoliti katalizörlüğünde iyot ile iyotlama reaksiyonları gerçekleştirilmek istendi.

Bu amaçla Naftolik Schiff bazları (4-7) 5A yapay zeoliti katalizörlüğünde susuz toluen içerisinde iyot ile iyotlama reaksiyonuna tabi tutularak refluks edildi. Bu süre içinde Schiff bazının tamamının reaksiyona girip girmediği İTK (SiO₂/toluen) ile kontrol edildi. Reaksiyon sonunda elde edilen çözelti % 10'luk Na₂S₂O₃ ile yıkandıktan sonra toluen çözeltisi susuz Na₂SO₄ ile kurutuldu. Toluenin vakumda uçurulmasından sonra ham ürün preparatif İTK (SiO₂/toluen) ile saflaştırıldı. Daha sonra yapıları IR, UV, ¹H-NMR ve ¹³C-NMR spektrumları ile aydınlatıldı. Teorik hesaplamalar ile de uyum içinde olduğu gözlemlendi. Fakat 5A yapay zeoliti katalizörlüğünde gerçekleştirilen reaksiyonlardan izole edilen ürünlerin verimlerinin klinoptilolit doğal zeoliti katalizörlüğünde izole edilen ürünlerin verimleri ile karşılaştırıldığında daha düşük olduğu gözlemlendi.

Reaksiyonlarımızdan elde edilen ürünlerin verileri çizelge 7.32'de karşılaştırılmıştır.

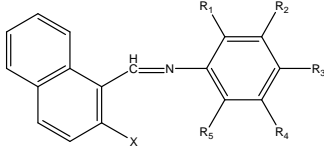
Çizelge 7.32. İyot Süstitüe Naftolik Schiff Bazlarının (8,9,10,11,12,13) DMSO-H⁺, Klinoptilolit Ve 5A Katalizörlüğünde % Verimlerinin Karşılaştırılması

ÜRÜN	DMSO-H ⁺ % Verim	Klinoptilolit % Verim	5A % Verim
8	55.8	28.2	20.35
9	36.4	25.4	20.2
10	22.7	15.2	10.9
11	-----	19.6	12.8
12	34.2	25.3	20.2
13	34.0	28.4	21.3

Çizelge 7.32 incelendiğinde DMSO-H⁺ katalizörlüğünde iyotlama reaksiyon verileri en yüksek düzeyde, klinoptilolit zeoliti ve 5A zeoliti katalizörlüğündeki iyotlama reaksiyonlarındaki veriler ise DMSO-H⁺ şartlarına göre daha az olduğu görülmüştür. Bu şartlardaki verilerin düşük olmasının nedeni de zeolitin yapısından kaynaklanabileceği düşünülmüştür.

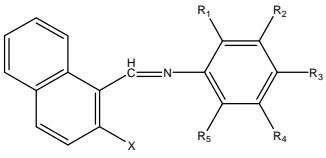
Çizelge 7.33. İyot Süstitüe Naftolik Schiff Bazlarının (8, 9, 10, 11, 12, 13) ¹³C-NMR Spektrum

Verileri

						
Karbon No:	X=-OH R ₁ =R ₂ = R ₄ =R ₅ =H R ₃ =I (8)	X=-OH R ₁ =-OCH ₃ R ₂ =R ₄ =R ₅ =H R ₃ = I (9)	X=-OH R ₂ =-OCH ₃ R ₁ =R ₃ =R ₄ =H R ₅ = I (10)	X=-OH R ₂ =-OCH ₃ R ₁ =R ₅ =R ₄ =H R ₃ = I (11)	X=-OH R ₂ =-OCH ₃ R ₁ =R ₄ =H R ₃ =R ₅ = I (12)	X=-OH R ₃ =-OCH ₃ R ₂ =R ₄ =R ₅ =H R ₁ = I (13)
C-1	109.03 (108.6)	108.49 (108.6)	108.84 (108.6)	109.06 (108.6)	108.65 (108.6)	109.24 (108.6)
C-2	168.86 (158.8)	175.69 (158.8)	158.94 (158.8)	161.00 (158.8)	151.15 (158.8)	158.99 (158.8)
C-3	118.95 (118.4)	117.86 (118.4)	118.97 (118.4)	119.22 (118.4)	119.53 (118.4)	118.15 (118.4)
C-4	136.72 (132.4)	137.66 (132.4)	136.94 (132.4)	136.60 (132.4)	136.08 (132.4)	135.17 (132.4)
C-4a	127.57 (129.1)	126.40 (129.1)	127.36 (129.1)	127.75 (129.1)	127.71 (129.1)	127.21 (129.1)
C-5	129.46 (128.0)	129.06 (128.0)	129.70 (128.0)	129.47 (128.0)	129.08 (128.0)	128.86 (128.0)
C-6	121.57 (123.9)	120.52 (123.9)	121.91 (123.9)	120.65 (123.9)	120.35 (123.9)	120.39 (123.9)
C-7	128.20 (126.8)	127.85 (126.8)	128.19 (126.8)	128.25 (126.8)	127.75 (126.8)	127.48 (126.8)
C-8	123.75 (126.6)	123.95 (126.6)	123.73 (126.6)	123.86 (126.6)	123.47 (126.6)	123.72 (126.6)
C-8a	133.03 (135.1)	131.45 (135.1)	133.04 (135.1)	132.97 (135.1)	132.17 (135.1)	132.87 (135.1)
C-1'	145.75 (152.1)	133.27 (138.5)	169.82 (163.1)	149.00 (153.1)	165.49 (162.0)	142.08 (154.4)
C-2'	122.38 (123.9)	151.08 (154.2)	82.73 (75.2)	105.33 (109.9)	102.88 (111.5)	96.38 (83.9)
C-3'	138.71 (138.9)	118.12 (122.2)	139.91 (139.9)	167.00 (160.8)	160.06 (159.7)	119.22 (122.2)
C-4'	90.78 (92.9)	89.36 (93.9)	113.16 (114.4)	83.85 (84.4)	85.30 (86.0)	165.01 (160.8)
C-5'	138.71 (138.9)	129.85 (131.2)	147.01 (160.9)	139.86 (139.9)	147.06 (146.3)	115.32 (114.5)
C-6'	122.38 (123.9)	123.06 (124.9)	104.26 (109.9)	113.63 (116.2)	84.18 (76.8)	123.23 (124.9)
C-CH=N	155.80 (160.1)	150.01 (160.1)	154.86 (160.1)	157.54 (160.1)	157.65 (160.1)	156.33 (160.1)

Parantez içindeki değerler teorik olarak hesaplanan değerlerdir.

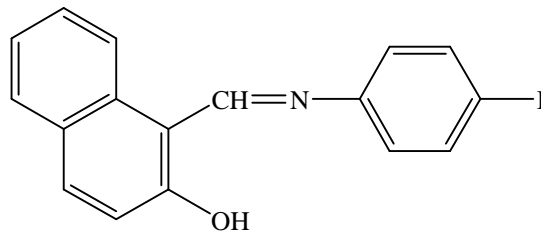
Çizelge 7.34. İyot Süstitüe Naftolik Schiff Bazlarının (8, 9, 10, 11, 12, 13) ¹H-NMR Spektrum Verileri

						
Proton No:	X=-OH R ₁ =R ₂ =R ₄ =R ₅ =H R ₃ =I (8)	X=-OH R ₁ =-OCH ₃ R ₂ =R ₄ =R ₅ =H, R ₃ = I (9)	X=-OH R ₂ =-OCH ₃ R ₁ =R ₃ =R ₄ =H R ₅ = I (10)	X=-OH R ₂ =-OCH ₃ R ₁ =R ₅ =R ₄ =H R ₃ = I (11)	X=-OH R ₂ =-OCH ₃ R ₁ =R ₄ =H R ₃ =R ₅ = I (12)	X=-OH R ₃ =-OCH ₃ R ₂ =R ₄ =R ₅ =H, R ₁ = I (13)
OH	15.20 (1H,s) (5.0)	14.12 (1H,s) (5.0)	15.20 (1H,yay.s) (5.0)	14.85 (1H,yay.s) (5.0)	14.72 (1H, s) (5.0)	14.99 (1H,yay. s) (5.0)
CH=N	9.35 (1H,s) (8.39)	9.20 (1H,s) (8.39)	9.24 (1H,s) (8.39)	9.4 (1H,s) (8.39)	9.30 (1H,s) (8.39)	9.27 (1H,s) (8.39)
3-H	7.12 (1H,d,J _{3,4} ≈6.0Hz) (7.21)	7.21 (1H,d,J _{3,4} = 8.0Hz) (7.21)	7.02 (1H,d,J _{3,4} =6.0Hz) (7.21)	7.42 (1H,d,J _{3,4} =8.0Hz) (7.21)	7.15 (1H,d,J _{3,4} = 9.0Hz) (7.21)	7.26 (1H,d, J _{3,4} =8.0Hz) (7.21)
4-H	8.10 (1H,d,J _{3,4} ≈8.0Hz) (7.86)	8.02 (1H,d,J _{3,4} = 8.0Hz) (7.86)	8.01 (1H,d,J _{3,4} = 9.0Hz) (7.86)	8.19 (1H,d,J _{3,4} =8.0Hz) (7.86)	8.11 (1H,d,J _{3,4} = 9.0Hz) (7.86)	8.09 (1H,d, J _{3,4} =8.0Hz) (7.86)
5-H	7.82 (1H,d,J _{5,6} ≈9.0Hz) (7.63)	7.74 (1H,d,J _{5,6} = 9.0Hz) (7.63)	7.74 (1H,d,J _{5,6} =8.0Hz) (7.63)	7.92 (1H,d,J _{5,6} =8.0Hz) (7.63)	7.83 (1H,d,J _{5,6} = 9.0Hz) (7.63)	7.77 (1H,d, J _{5,6} = 8.0Hz) (7.63)
6-H	7.36 (1H,t,J _{5,6} = J _{6,7} ≈8.0Hz) (7.21)	7.31 (1H,t ,J _{5,6} =J _{6,7} = 8.0Hz) (7.21)	7.27 (1H,t,J _{5,6} = J _{6,7} =8.0Hz) (7.21)	7.44 (1H,t,J _{5,6} = J _{6,7} =8.0Hz) (7.21)	7.33 (1H,t,J _{5,6} = J _{6,7} =8.0Hz) (7.21)	7.30 (1H,t, J _{5,6} = J _{6,7} =8.0Hz) (7.21)
7-H	7.53 (1H,dxt,J _{6,7} = J _{7,8} ≈8.0Hz, J _{5,7} =2.0Hz) (7.30)	7.51 (1H,t,J _{6,7} = J _{7,8} =5.0Hz) (7.30)	7.45 (1H,t,J _{6,7} = J _{7,8} =8.0Hz) (7.30)	7.61 (1H,t,J _{6,7} = J _{7,8} =8.0Hz) (7.30)	7.50 (1H,t,J _{6,7} = J _{7,8} =8.0Hz) (7.30)	7.45 (1H,t, J _{6,7} = J _{7,8} =8.0Hz) (7.30)
8-H	7.73 (1H,d,J _{7,8} =8.0Hz) (7.53)	7.65 (1H,d,J _{7,8} = 9.0Hz) (7.53)	7.72 (1H,d,J _{7,8} =8.0Hz) (7.53)	7.83 (1H,d,J _{7,8} =8.0Hz) (7.53)	7.73 (1H,d,J _{7,8} = 8Hz) (7.53)	7.69 (1H,d, J _{7,8} = 8.0Hz) (7.53)
2'-H	7.11 (2H,d,J _{5',6'} =8.0Hz) (7.0)	-----	-----	7.00 (1H, s) (6.5)	6.64 (1H,s) (6.3)	-----
3'-H	7.76 (2H,d,J _{2',3'} =8.0Hz) (7.6)	7.28 (1H,s) (7.2)	7.65 (1H,d,J _{3',4'} =8.0Hz) (7.5)	-----	-----	7.39 (1H,s) (7.2)
4'-H	-----	-----	6.68 (1H,d,J _{4',5'} =8.0Hz) (6.5)	-----	-----	-----
5'-H	7.76 (2H,d,J _{5',6'} =8.0Hz) (7.6)	7.40 (1H,d,J _{5',6'} = 10.0Hz) (7.2)	-----	7.80 (1H,d,J _{2',3'} =8.0Hz) (7.5)	8.18 (1H,s) (7.9)	6.94 (1H,dxd, J _{5',6'} =3Hz) J=9.0Hz) (6.8)
6'-H	7.11 (2H,d,J _{2',3'} =8.0Hz) (7.0)	7.05 (2H,d,J _{5',6'} = 8.0Hz) (6.9)	6.69 (1H,s) (6.5)	6.69 (1H,d,J _{2',3'} =8.0Hz) (6.6)	-----	7.19 (1H,d,J _{5',6'} = 8.0Hz) (6.9)

Parantez içindeki değerler teorik olarak hesaplanan değerlerdir.

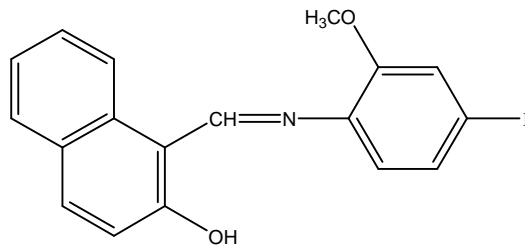
8. SONUÇ VE ÖNERİLER

Naftolik Schiff bazlarının (4, 5, 6, 7) klinoptilolit ve 5A zeolitleri katalizörlüğünde pH=5'de iyot ile elektrofilik aromatik iyotlama reaksiyonları 12 saatte gerçekleştirildi. Anilin Schiff bazının (4) iyot ile iyotlama reaksiyonu sonucu, mono-iyodo süstitüe (8) ürün elde edilmiş ve yapı tam olarak aydınlatıldı.



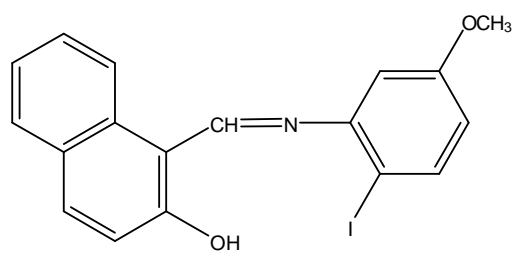
(8)

2'-OCH₃ süstitüe Naftolik Schiff bazının (5) aynı koşullarda yapılan reaksiyon sonucu, mono-iyodo süstitüe ürün (9) verdi.

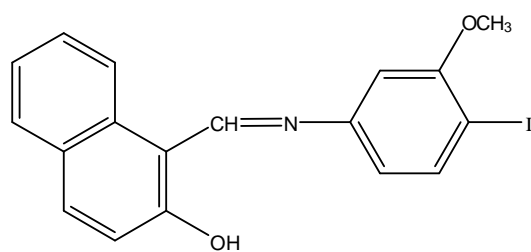


(9)

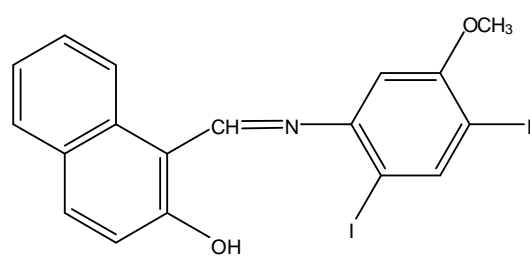
3'-OCH₃ süstitüe Naftolik Schiff bazının (6) aynı koşullarda yapılan reaksiyon sonucu, mono-iyodo süstitüe iki tane (10, 11) ve bir tane di-iyodo süstitüe (12) ürün verdi.



(10)

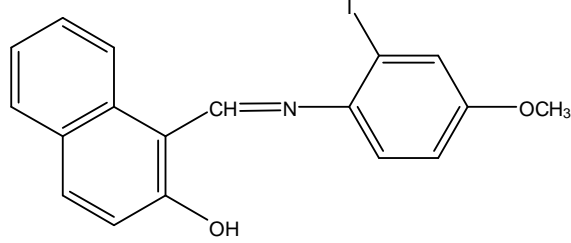


(11)



(12)

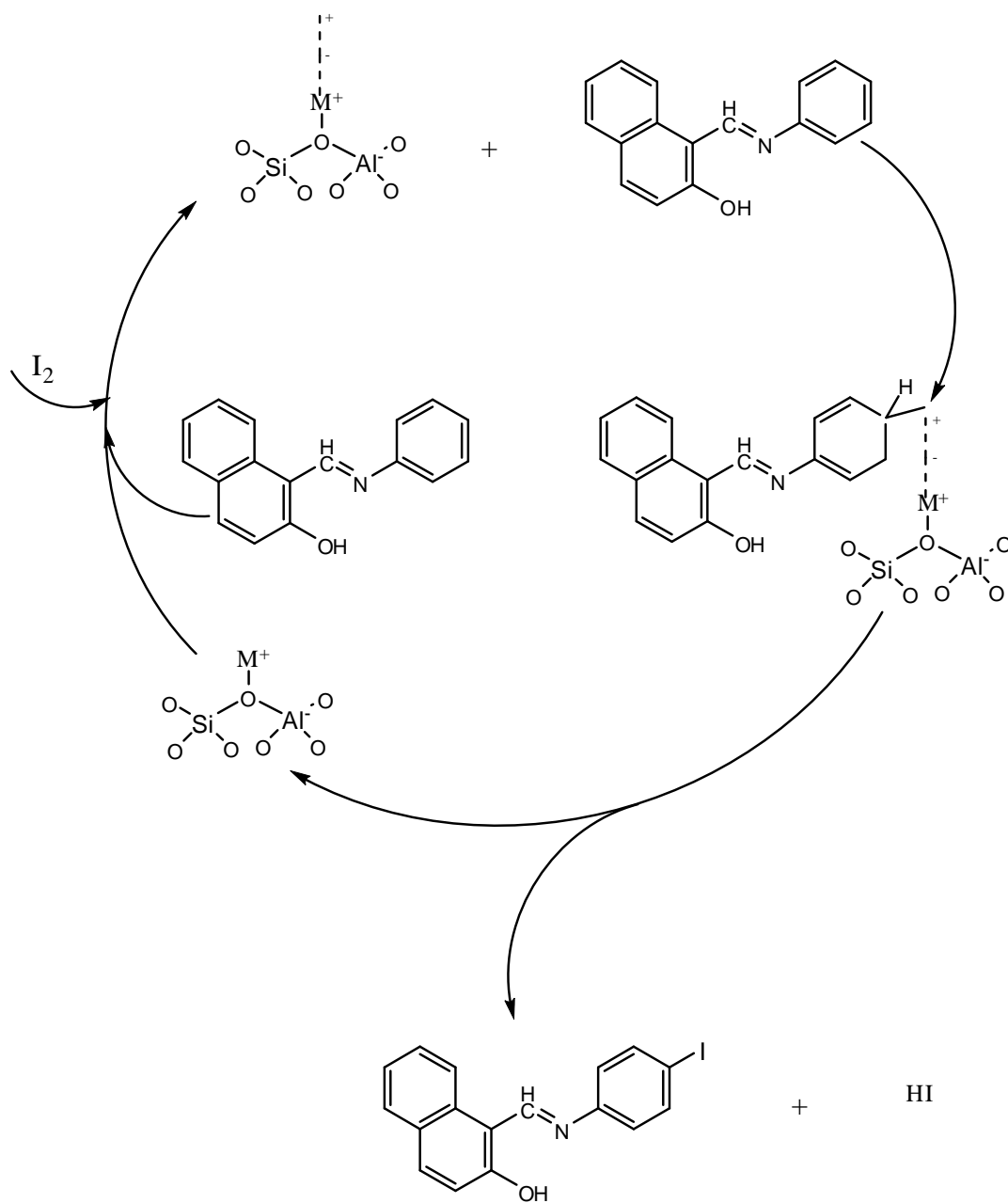
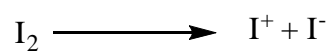
4'-OCH₃ süstitüe Naftolik Schiff bazının (7) aynı koşullarda yapılan reaksiyon sonucu, mono-iyodo süstitüe ürün (13) verdi.



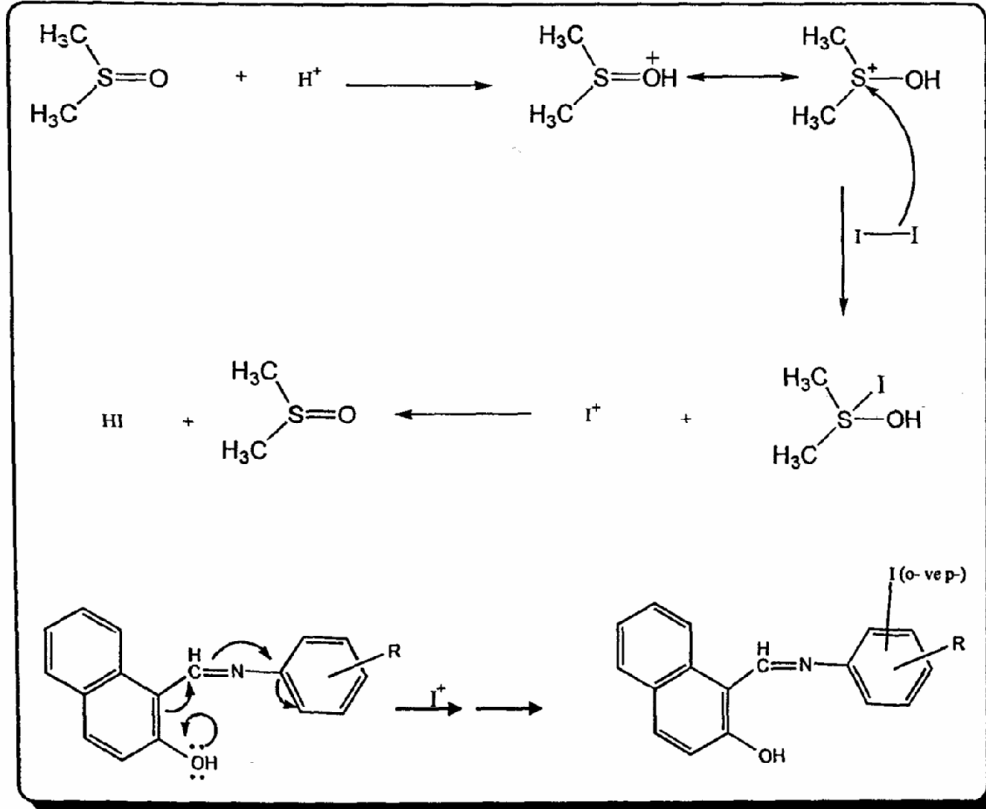
(13)

Yukarıda bütün reaksiyonlarda iyot, Naftolik Schiff bazların (4, 5, 6, 7) fenil halkasına azometin azotuna (-C=N-) orto ve para konumlarından süstitüe oldu. Burada yönlendirmeyi yapan naftalen halkasındaki (-C=N-) azometin grubudur, fenil halkasındaki (-OCH₃) metoksi grubu değildir. Naftalen halkasındaki -OH grubu da bu yönlendirme etkisini arttırdı.

Reaksiyon için aşağıdaki mekanizma önerildi:



Naftolik Schiff bazlarının $\text{DMSO-H}^+-\text{I}_2$ ile elektrofilik aromatik iyot süstitüsü mekanizması aşağıdaki gibidir.



Bu çalışmanın devamı olarak, iyotlama reaksiyonları çeşitli zeolitlerin katalizörlüğünde değişik çözücü ortamlarında farklı Naftolik Schiff bazları ile yapılarak yeni ürün ve yapılarının aydınlatılması yapılacaktır.

Farklı zeolitler kullanılarak seçiciliklerinin de belirlenme çalışmaları yapılarak organik reaksiyonlarda katalizör olarak kullanılmasıyla korozif ve toksik etkisi olan diğer katı katalizörlerden üstünlükleri ve atık probleminin olmamasından dolayı çevre dostu özelliğine de dikkat çekilecektir.

KAYNAKLAR DİZİNİ

- Altural Behzat “Organik Kimya Reaksiyon Mekanizmaları” Erciyes Üniversitesi Basımevi 1997 Kayseri ; yayın no:102 ; 200-236.
- Barrer R.M. and Maki, M.B., 1964, “Molecular Sieve Sorbents from Clinoptilolite”, *Can. J. Chem.*, 42, 1481-1487.
- Barrer R.M. and Coughlan, B., 1968, Molecular Sieves Derived from Clinoptilolite by Progressive Removal of Framework Charge: Characterization by sorption of CO₂ and Kr: *Molecular Sieves, Soc. Chem. Ind.*, 141-148.
- Barrer R.M., 1978, “Zeolites and Clay Minerals as Sorbents and Molecular Sieves”, Academic Press, 497 p.
- Barrer R.M., 1982, “Hydrothermal Chemistry of Zeolites”, Academic Press, 360 p.
- Bogdal D., Lukasiwicz, M., Pielichowski, J., 2004, “Microwaves in Organic Synthesis”, *Gren Chem.*, 6, 110-113.
- Brazdil L.C., Fitch, J.L., Cutler, C.J., Haynik, D.M., Ace, E.R., 1998, “Kinetics of Aromatic Iodination Reactions Using Iodine, Diiodine pentoxide and Sulfuric acid in Acetic acid”, *J.Chem. Soc., Perkin Trans.*, 2, 933-936.
- Cainelli G., Cardillo G., 1984, “Chromium Oxidations in Organic Chemistry”, *J. Org. Chem.*, 21, 1841p.
- Chen N.Y., Garwood W.E. and Heck R.H., 1987, “Properties of Natural Zeolites”, *Ind. Eng. Chem. Res.* 26:706.
- Cremers A., 1977, Ion Exchange in Zeolites, Molecular Sieves-II, ACS Symposium Series 40, American Chemical Society, 179-193.
- Csicsery S.M., 1971, “Zeolites”, *J. Org. Chem.* 34:3338

KAYNAKLAR DİZİNİ (Devam)

Dyer A., 1988, “An Introduction to Zeolite Molecular Sieves”, Wiley, 149 p.

Fanta P.E., 2002, “Regioselective Oxyiodination of Aromatics using KI / Oxone”,
Synth. Comm., 32(15), 2319-24.

Fatiadi A.J., 1974, “New Application of Periodic Acid and Periodates in Organic and
Bio-Organic Chemistry”, Synthesis., 4, 229-272.

Fatiadi A.J., Pizey J.S., 1981, “Synthetic Reagents”, Halsted Pres, Wiley, New York.,
4, 184-187.

Fessenden Joan S ; Organic Chemistry, “Elektrofilik Aromatik Yerdeğiştirme”, Çeviri
Editörü : Uyar, Tahsin ; Güneş Kitabevi 1992, Ankara ; 509-510, 527-538.

Gottardi G. and Galli E., 1985, “Natural Zeolites, Mineral and Rock”, Springer Verlag,
18, 409 p.

Griffin JR, Rodger W.O., Modern Organic Chemistry, “Electrofilic Aromatic
Substitution”
Mc Graw-Hill Kogakusha, Tokyo, 1 st edition, 1969, 133-137.

Grim R.E., 1953, “Clay Mineralogy”, McGraw-Hill Book Company Inc., 384 p.

Hart Harold ; Hart David J ; Craine Leslie E. Organik Chemistry, “Elektrofilik
Aromatik Yerdeğiştirme, Aromatik Diazonyum Bileşikleri”, Çeviri
Editörü : Uyar, Tahsin; Palme yayıncılık 1998 , Ankara;124-137, 344-
346.

Hölderich W. and Riekert L., 1986, “The Catalytic Properties of Natural Zeolites”,
Chem-Ing-Tech. 58:412.

İzci, E. 1995, “Doğal Zeolitlerin Deterjan Üretiminde İncelenmesi”, Yüksek Lisans
Tezi, Osmangazi Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü, Eskişehir, 59.

KAYNAKLAR DİZİNİ (Devam)

- Karakoç N. ; 2002, Doktora Tezi, “Metoksi Sübstitüe Naftolik Schiff Bazlarının DMSO-I₂-H₂SO₄ ile Elektrofilik Aromatik İyot Sübstitüsyonu”.
- Krassowska B., Lulinski P., Skulski L., 1995, “Aromatic Iodination of Activated Arenes With Lead Tetraacetate as the Oxidant”, *Synthesis.*, 15, 926-929.
- Lewit L.S., Iglesias R., 1982, “The Periodination Reaction: Fast One-Step Synthesis of C₆I₆ from C₆H₆”, *J. Org. Chem.*, 47, 4470.
- Lindstroem P., Tierney J., Whathey B., Westman, J., 2001, “Microwave assisted Organic Synthesis- a review”, *Tetrahedron.*, 57, 9225-9283.
- Lulinski P., Skulski L., 1997, “The Direct Iodination of Arenes With Chromium (VI) Oxide as the Oxidant”, *Bull. Chem. Soc. Jpn.*, 70, 1665-1669.
- Lulinski P., Skulski L., 2000, “Iodination of Both Deactivated and Activated Arenes With Sodium Periodate or Sodium iodate as the Oxidant”, *Bull. Chem. Soc. Jpn.*, 73, 951-956.
- Lulinski P., Sosnowski M., Skulski, L., 2005, “A Novel Aromatic Iodination Method, With Sodium Periodate Used as the only Iodinating Reagent”, *Molecules.*, 10, 516-520.
- Makarova L.G., Becker E.I., Tsutsui M., 1970, “Organometallic Reactions”, New York, 1, 119-348.
- Makarova L.G., Becker E.I., Tsutsui M., 1971, “Organometallic Reactions”, New York, 2, 355-423.
- March J ; “Advanced Organic Chemistry: Reactions, Mechanisms and Structure, Aromatic Halogen Compounds”, 2 nd edition, Mc Graw-Hill International Book Company, London , 1977, 1328p.

KAYNAKLAR DİZİNİ (Devam)

Mattern D.L., 1983, "Periodination of Benzene With Periodate or Iodate", J. Org. Chem., 48, 4772-4773.

Meier W.M., 1968, "Zeolite Structure: Molecular Sieves", Soc. Chem. Ind., 10:27.

Merkushev E.B;1984, "Advances in the Synthesis of Aromatic Iodo-compound", Russ. Chem. Rev.(Engl. Transl.), 53, 343p.

Merkushev E.B;1988, "Advances in the Synthesis of Iodoaromatic Compound", Synthesis, 923p.

Morrison R.T., Boyd R.N; Organic Chemistry, "Diazonium salts , Replacement by Halogen, Sandmeyer Reaction", 3 rd edition, Allyn and Bacon, Boston, 1973, 767-768p.

Morrison R.T., Boyd R.N; Organic Chemistry, "Mechanism of Aromatic Halogenation", 3 rd edition, Allyn and Bacon, Boston, 1973, 349p.

Mumpton F.A., 1960, Clinoptilolite Redefined, Amer. Min., 45, 351-369.

Mumpton F.A., 1986, Natural Zeolites, Mineralogy and Geology of Natural Zeolites, Short Course Notes 4, Mineralogy Society of America, 1-17.

Munson R.A., 1976, "Properties of Natural Zeolites", Bur. Mines TPR38, 11 pp.

Okay G ; Organik Kimya I, "Aromatik Halojen Bileşikleri", Bilim Yayınları, 1994, Ankara ; 231-232, 238-240.

Olson D.H. and Haag W.O., 1984, In:Whyte, Jr TE., Dalla Beta, R.A., Derouane, E.G., Baker, R.T.K. (eds), "Catalytic materials:relationship between structure and Reactivity", ACS Symp Ser., vol 248, American Chemical Society, Washington DC, 275 p.

KAYNAKLAR DİZİNİ (Devam)

- Orhun Ö., Yörükoğulları, E., 1994, “Çevre Kirliliğinin Kontrolünde Doğal Zeolitlerin Kullanılması”, Türkiye 6. Enerji Kongresi, Teknik Oturum Tebliği 2, 361-370.
- Özöğüt D ; 1998, Doktora Tezi , “Fenil Sübstitüe Naftolik Schiff Bazlarının DMSO-I₂-H₂SO₄ ile Elektrofilik Aromatik İyot Sübstitüsü”.
- Paolini L., Petricci E., Corelli F., Botta M., 2003, “Advances in the Synthesis of Iodoaromatic Compound”, *Synthesis.*, 6, 1039-1042.
- Patil B.R., Bhusare S.R., Pawar R.P., Vibhute Y.B., 2006, “Regioselective Iodination of Hydroxylated Aromatic Ketones”, *Arkivoç.*, 1, 104-108.
- Perreaux L., Loupy A., 2001, “A tentative realization of microwave effect in Organic Synthesis according to the reaction medium and mechanistic Consideration”, *Tetrahedron.*, 57, 9199-9223.
- Sathiyapriya R and Joel Karunakaran R., 2006, “Novel, Water-Based Procedure for the Mono Iodination of Aromatic Amines and Phenols”, *Synthetic Communications*, 36, 1915-1917.
- Savich I. A., Krikova N.I. Shcherbak S.N., 1969, “Synthesis and Study of the Properties of Some Azomethine Compounds”, *Chemistry of Heterocyclic Compounds*, Vol.3, No. 4, 249-252p.
- Skulski L., “Organic Iodine (I, III, V) Chemistry: 10 Years of Development at the Medical University of Warsaw, Poland (1990-2000)”, *Molecules* 2000., 5, 1331-1371.
- Smith Michael B. and Jerry March; “March’s Advanced Organic Chemistry: Reactions, Mechanisms and Structure”, 2001, 5 th edition A Wiley – Interscience publication, New York; 675-676p.
- Solomon T.W. Graham, *Fundamentals of Organic Chemistry*, “Electrophilic Aromatic Substitution Reactions” John Wiley, New York, 5 th edition, 1997, 611-615.

KAYNAKLAR DİZİNİ (Devam)

- Sosnowski M., Skulski L., 2005, "A Comparison of Microwave-Accelerated and Conventionally Heated Iodination Reactions of Some Arenes and Heteroarenes, Using Ortho-Periodic Acid as the Oxidant", *Molecules* 2005., 10, 401-406.
- Sosnowski M., Skulski L., Wolowik K., 2004, "Microwave-Accelerated or Conventionally Heated Iodination Reactions of Some Aromatic Amines, Using Ortho-Periodic Acid as the Oxidant", *Molecules.*, 9, 617-621.
- Sosnowski M., Skulski L., 2002, "Microwave-Accelerated Iodination of Some Aromatic Amines, Using Urea-Hydrogen Peroxide Addition Compound (UHP) as the Oxidant", *Molecules.*, 7, 867-870.
- Suzuki H., 1971, "Direct Iodination of Polyalkylbenzenes: Iododurene", *Organic Syntheses.*, Vol.51, 94p.
- Suzuki H., Goto R., 1963, "Direct Iodination of Polyalkylbenzenes", *Bull. Chem. Soc. Jpn.*, 36, 389p.
- Töhl A., 1892, "Direct Iodination of Polyalkylbenzenes", *Dtsch. Chem. Ges.*, 25, 1521.
- Tsitsishvili G.V., 1992, "Natural Zeolites", Ellis Horwood, 4-17 p.
- Ülkü S. ve Turgut F., 1991, "Zeolitler ve Uygulama Alanları", V. Ulusal Kil Sempozyumu, 387-399.
- Ünalı T., 1995, "Bigadiç Yöresi Doğal Zeolitlerin İyon Değiştirilmiş Formlarının CO₂ Adsorpsiyonu", Doktora Tezi, Osmangazi Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü, Eskişehir.
- Yörükoğulları E., 1997, "Doğal Zeolitlerde Fiziksel Adsorpsiyon Uygulamaları", Anadolu Üniversitesi Yayınları, Eskişehir.

KAYNAKLAR DİZİNİ (Devam)

Zanka A., Takeuchi H., Kubota A., 2001, Direct iodination of aromatic rings using either N-iodosuccinimide (NIS) or iodine monochloride, *Org. Process Res. Dev.*, 5(1), 80-83.

ÖZGEÇMİŞ

29.10.1975 yılında Türkmenistan'ın Daşoguz şehrinde doğdu. 1982-1992 yıllarında ilk ve orta öğrenimini tamamladı. 1992-1993 yılında Samsun'da TÖMER Türkçe dil eğitimi aldı. 1993-1997 yıllarında Eskişehir Osmangazi Üniversitesi Kimya bölümünde lisans eğitimini ve 1998-2000 yıllarında yüksek lisans eğitimini tamamladı. 2001 yılında doktora eğitimine başladı.