

T.C
KAFKAS ÜNİVERSİTESİ
FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ
KİMYA ANABİLİM DALI

BAZİ AMİNO ASİTLERDEN KİRAL SCHIFF BAZLARININ SENTEZ ve
YAPILARININ AYDINLATILMASI

TURGAY TEKİN

DANIŞMAN
Yard. Doç. Dr. KIVILCIM İNÖL

YÜKSEK LİSANS TEZİ

EYLÜL-2012

KARS

T.C. Kafkas Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü Kimya Anabilim Dalı Yüksek Lisans öğrencisi Turgay TEKİN'in Yard. Doç. Dr. Kıvılcım ŞENDİL' in danışmanlığında yüksek lisans tezi olarak hazırladığı "Bazı Amino Asitlerden Kiral Schiff Bazlarının Sentezi ve Yapılarının Aydınlatılması" adlı bu çalışma, yapılan tez savunması sınavı sonunda jüri tarafından Lisansüstü Eğitim Yönetmeliği uyarınca değerlendirilerek oy birliği ile kabul edilmiştir.

14.12.2012

Adı ve Soyadı

Başkan: Prof. Dr. Haydar YÜKSEK

imza


Öye : Yard. Doç. Dr. Kıvılcım ŞENDİL



Öye : Yard. Doç. Dr. Özlem GÜRSÖZ KOL



Bu tezin kabulü, Fen Bilimleri Enstitüsü Yönetim Kurulunun/...../2012 gün ve sayılı kararı ile onaylanmıştır.

Enstitü Müdürü

ÖNSÖZ

Bu çalı ma Kafkas Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü Kimya Anabilim dalında yüksek lisans tezi olarak hazırlanmı tır.

Çalı mada çıkı bile i i olarak 5,5 -metilen-bis-salisilaldehit literatüre göre sentezlenmi tir. Daha sonra 5,5 -Metilen-bis-salisilaldehit ile L-valin, tirozin, L-aspartik asit, fenil alanin, metiyonin reaksiyonlarından Schiff bazları elde edilmi tir. Bu bile iklerin ¹H-NMR, ¹³C-NMR ve FT-IR spektrumları alınmı tır ve yorumlanmı tır. Bu çalı ma sayesinde literatüre 5 yeni optikçe aktif Schiff bazı kazandırılmı tır.

Tez çalı mamda büyük eme i geçen, maddi manevi her zaman beni destekleyen, derin bilgilerinden faydalanma fırsatı veren, beni aydın bir ö renci olarak yeti tiren, bana mesle imle ilgili bir çok ey kazandıran, ö rencisi olmaktan her zaman gurur duydum, de erli hocam, Sayın Yard. Doç. Dr. Kıvılcım END L' e en içten te ekkürlerimi sunarım. Çalı malarım esnasında ve tezin hazırlanması sürecinde yine katkılarını esirgemeyen, kendimi geli tirmemde birçok eme i olan Erzurum Atatürk Üniversitesi ö retim üyesi Sayın Doç. Dr. Serdar GÜLTEK N'e, Erzurum Atatürk Üniversitesi ö retim görevlisi Sayın Uzm. Barı ANIL, Cemalettin ALP, Ufuk ATMACA, laboratuvar arkadaş larım Mehmet O UZ, Mukadder YILMAZ, arkadaş larım Halil ÇALI KAN'a ve Nesli ah ALYAZ'a te ekkürlerimi sunarım.

KARS-2012

ÖZET

Bu tez çalışmasında ilk olarak, 5,5 -metilen-bis-salisilaldehit bileşiği, salisilaldehit ile trioksanın uygun ortamda reaksiyonundan, literatüre göre elde edilmiştir. Çalışmanın diğer basamağında ise 5,5 -metilen-bis-salisilaldehit ile 5 kirale optikçe aktif bileşimin (L-valin, tirozin, L-aspartik asit, fenil alanin, metiyonin) reaksiyonlarından optikçe aktif 5 yeni Schiff bazı (5,5 -metilen-bis-salisiliden-amino-etil-3-metil butanoat, 5,5 -metilen-bis-salisiliden-amino-etil-3-(4-hidroksifenil)propanoat, 5,5 -metilen-bis-salisiliden-amino-etil-aspartat, 5,5 -metilen-bis-salisiliden-amino-etil-3-fenil propanoat, 5,5 -metilen-bis-salisiliden-amino-etil-4-(metiltiyolo)butanoat) bileşikler sentezlenmiş ve FT-IR, ¹H-NMR, ¹³C-NMR spektrumları yorumlanmıştır.

2012, 69 sayfa

Anahtar kelimeler: 5,5 -metilen-bis-salisilaldehit, amino asit, Schiff bazı

ABSTRACT

In this thesis, first the 5,5 -methylene-bis-salicylaldehyde compound has been synthesized by the reaction of salicylaldehyde with trioxane under proper condition according to the literature. The structure of 5,5 -methylene-bis-salicylaldehyde has been completely enlightened $^1\text{H-NMR}$, $^{13}\text{C-NMR}$, FT-IR analysis. In the next stage of the study, 5 optically active new Schiff bases (L-valine, tyrosine, L-aspartic acid, phenylalanine, methionine) have been synthesized from the reaction of 5 optically active (5,5 -methylene-bis-salicylidene-amino-ethyl-3-methyl butanoate, 5,5 -methylene-bis-salicylidene-amino-ethyl-3-(4-hidroksifenil)propanoate, 5,5 -methylene-bis-salicylidene-amino-ethyl-aspartate, 5,5 -methylene-bis-salicylidene-amino-ethyl-3-phenyl propanoate, 5,5 -methylene-bis-salicylidene-amino-ethyl-4-(methyltyo)butanoate) and $^1\text{H-NMR}$, $^{13}\text{C-NMR}$, FT-IR spectrum of these compounds have been collected and interpreted.

2012, 69 pages

Key words : 5,5 -methylene-bis-salicylaldehyde, chiral amine, Schiff bases

Ç NDEK LER	SAYFA NO
ÖNSÖZ	iii
ÖZET	iv
ABSTRACT	v
Ç NDEK LER	vi
S MGELER VE KISALTMALAR D Z N	ix
EK LLER D Z N	x
Ç ZELGELER D Z N	xii
EKLER D Z N	xiii
1. G R	1
2. SCH FF BAZLARI	1
2.1. Amino Asitler	3
2.1.1. Amino asitlerin yapıları	6
2.1.2. Yüklü amino asitler ve genel özellikleri	7
2.2. Amino Asitlerin Schiff Bazları ve Kompleksleri	7
2.2.1. Amino asitlerin Schiff bazları	7
2.2.2. Schiff bazlarında tautomerizm	8
2.2.3. pH'ın Schiff bazlarına etkisi	13
2.2.4. Schiff bazlarının antibakteriyel özellikleri	14
2.2.5. Schiff bazlarının metal kompleksleri	14
2.2.6. Schiff bazlarının biyolojik aktiviteleri	16
2.3. Schiff Bazlarının Kullanım Alanları	19
3. OPT KÇE AKT FL K	20
4. MATERYAL VE YÖNTEM	22
4.1. Materyal	22
4.2. Yöntem	22

4.2.1. 5,5'-metilen-bis-salisilaldehit Sentezi	22
4.2.2. 5,5 -metilen-bis-salisiliden-amino-etil-3-metil butanoat Schiff Bazının Hazırlanması	23
4.2.3. 5,5 -metilen-bis-salisiliden-amino-etil-3-(4-hidroksifenil)propanoat Schiff Bazının Hazırlanması	24
4.2.4. 5,5 -metilen-bis-salisiliden-amino-etil-aspartat Schiff Bazının Hazırlanması	25
4.2.5. 5,5 -metilen-bis-salisiliden-amino-etil-3-fenil propanoat Schiff Bazının Hazırlanması	26
4.2.6. 5,5 -metilen-bis-salisiliden-amino-etil-4-(metiltiyo)butanoat Schiff Bazının Hazırlanması	27
5. BULGULAR	28
6. SONUÇLAR VE TARTI MA	34
6.1. 5,5 -metilen-bis-salisilaldehitin ¹ H-NMR Spektrum Yorumu	34
6.2. 5,5' metilen-bis-salisilaldehitin ¹³ C-NMR Spektrum Yorumu	34
6.3. 5,5 -metilen-bis-salisiliden-amino-etil-3-metil butanoat bile i inin ¹ H-NMR Spektrum Yorumu	35
6.4. 5,5 -metilen-bis-salisiliden-amino-etil-3-metil butanoat bile i inin ¹³ C-NMR Spektrum Yorumu	36
6.5. 5,5 -metilen-bis-salisiliden-amino-etil-3-(4-hidroksifenil)propanoat bile i inin ¹ H-NMR Spektrum Yorumu	37
6.6. 5,5 -metilen-bis-salisiliden-amino-etil-3-(4-hidroksifenil)propanoat bile i inin ¹³ C-NMR Spektrum Yorumu	38
6.7. 5,5'-metilen-bis-salisiliden-amino-etil-aspartat bile i inin ¹ H-NMR Spektrum Yorumu	39
6.8. 5,5'-metilen-bis-salisiliden-amino-etil-aspartat bile i inin ¹³ C-NMR Spektrum Yorumu	40
6.9. 5,5 -metilen-bis-salisiliden-amino-etil-3-fenil propanoat bile i inin ¹ H-NMR Spektrum Yorumu	41
6.10. 5,5 -metilen-bis-salisiliden-amino-etil-3-fenil propanoat bile i inin ¹³ C-NMR Spektrum Yorumu	42
6.11. 5,5 -metilen-bis-salisiliden-amino-etil-4-(metiltiyo)butanoat bile i inin ¹ H-NMR Spektrum Yorumu	43
6.12. 5,5 -metilen-bis-salisiliden-amino-etil-4-(metiltiyo)butanoat bile i inin ¹³ C-NMR Spektrum Yorumu	44
7.KAYNAKLAR	45
8. EKLER	50

SİMGELER VE KISALTMALAR DİZİNİ

$^{\circ}$: Derece
Å	: Angstrom
R	: Alkil
Ar	: Aril
mL	: Mililitre
CDCl ₃	: Dötorokloroform
EtOH	: Etil alkol
MetOH	: Metil alkol
IR	: Infrared
NMR	: Nükleer magnetik rezonans
UV	: Ultraviyole
GC	: Gaz kromatografisi
DFT	: Yoğunluk fonksiyon teorisi
LSER	: Lineer solvasyon enerji bağlantısı
PL	: Pridoksal
PLP	: Pridoksal-5-fosfat
a.a.	: Aminoasit
FDDM	: 3-formil-4,4-dihidroksi-difenilmetan
DMF	: N,N dimetilformamid
Hz	: Hertz
(s)	: singlet
(d)	: dublet
(m)	: multiplet
(dd)	: dubletin dubleti
(t)	: triplet
(q)	: quartet
DMSO	: Dimetilsülfoksit
PVC	: Polivinil klorür
ITK	: İnce tabaka kromatografisi

EK LLER D Z N**SAYFA NO**

ekil 1.1	Aldehit ve ya keton'un primer aminle reaksiyonu	1
ekil 1.2	minlerde $>C=N-$ ba ının yapısı	2
ekil 2.1	Biyokimyasal reaksiyonlarla proteinlerden amino asitlerin olu umu	3
ekil 2.2	Bir amino asidin benzaldehitte olan reaksiyonu	8
ekil 2.3	Bir Schiff bazının tautomerle me reaksiyonu	8
ekil 2.4	<i>o</i> -Hidroksi grup içeren Schiff bazlarından görülen tautomerik yapılar	9
ekil 2.5	min-enamin tautomerisi	9
ekil 2.6	Tautomerik ve PT-formunun rezonans formları	11
ekil 2.7	Enol-imin ve keto-amin tautomerik dengesi	11
ekil 2.8	NPIMP-2 Schiff bazının tautomerik formları	12
ekil 2.9	Enol-imin, keto-amin tautomerik denge yapıları	12
ekil 2.10	Kondenzasyon reaksiyonlarının pH' a ba lılı ını gösteren mekanizma	13
ekil 2.11	Antibakteriyel Schiff Bazlarının sentezi (R=H, CH ₃ , F, C ₆ H ₆ . Het= Piridin -2- yl, Primidin-2-il).	14
ekil 2.12	Schiff bazı bakır kompleksinin bi nükleer hali	15
ekil 2.13	Transaminasyon tepkimesi	16
ekil 2.14	Transaminasyon tepkimesi mekanizmasında Schiff bazı ara ürünleri olu umu	17
ekil 2.15	Pridoksal fosfattan pridoksamin olu umu	18
ekil 2.16	Pridoksal fosfattan pridoksamin olu umu	18
ekil 3.1	Bazı optikçe aktif bile iklerin yapısı	20
ekil 4.1	5,5'-metilen-bis-salisilaldehit sentez reaksiyonu	22
ekil 4.2	5,5 -metilen-bis-salisiliden-amino-etil-3-metil butanoat bile i in sentez reaksiyonu	23
ekil 4.3	5,5 -metilen-bis-salisiliden-amino-etil-3-(4-hidroksifenil)propanoat bile i inin sentez reaksiyonu	24
ekil 4.4	5,5 -metilen-bis-salisiliden-amino-etil-aspartat bile i inin sentez reaksiyonu	25
ekil 4.5	5,5 -metilen-bis-salisiliden-amino-etil-3-fenil propanoat bile i inin sentez reaksiyonu	26

ekil 4.6	5,5 -metilen-bis-salisiliden-amino-etil-4-(metiltiyo)butanoat bile i inin sentez reaksiyonu	27
ekil 6.1	5,5' metilen-bis-salisilaldehitin karbon atomu numaralandırılması	34
ekil 6.2	5,5 -Metilen-bis-salisiliden-amino-etil-3-metil butanoat bile i inin protonlarının numaralandırılması	35
ekil 6.3	5,5 -metilen-bis-salisiliden-amino-etil-3-metil butanoat bile i inin karbon atomunun numaralandırılması	36
ekil 6.4	5,5 -metilen-bis-salisiliden-amino--etil-3-(4-hidroksifenil)propanoat bile i inin protonlarının numaralandırılması	37
ekil 6.5	5,5 -metilen-bis-salisiliden-amino-etil-3-(4-hidroksifenil)propanoat bile i inin karbon atomlarının numaralandırılması	38
ekil 6.6	5,5'-metilen-bis-salisiliden-amino-etil-aspartat bile i inin protonlarının numaralandırılması	39
ekil 6.7	5,5'-metilen-bis-salisiliden-amino-etil-aspartat bile i inin karbon atomlarının numaralandırılması	40
ekil 6.8	5,5 -metilen-bis-salisiliden-amino-etil-3-fenil propanoat bile i inin protonlarının numaralandırılması	41
ekil 6.9	5,5 -metilen-bis-salisiliden-amino-etil-3-fenil propanoat bile i inin karbon atomlarının numaralandırılması	42
ekil 6.10	5,5 -metilen-bis-salisiliden-amino-etil-4-(metiltiyo)butanoat bile i inin protonlarının numaralandırılması	43
ekil 6.11	5,5 -metilen-bis-salisiliden-amino-etil-4-(metiltiyo)butanoat bile i inin karbon atomlarının numaralandırılması	44

ÇİZELGELER DİZİNİ

SAYFA NO

Çizelge 5.1	5,5' metilen-bis-salisilaldehit bile i inin FT-IR, ¹ H-NMR, ¹³ C-NMR verileri	28
Çizelge 5.2	5,5 -metilen-bis-salisiliden-amino-etil-3-metil butanoat bile i inin FT-IR, ¹ H-NMR, ¹³ C-NMR spektroskopik analiz bulguları	29
Çizelge 5.3	5,5 -metilen-bis-salisiliden-amino-etil-3-(4-hidroksifenil)propanoat bile i inin FT-IR, ¹ H-NMR, ¹³ C-NMR spektroskopik analiz bulguları	30
Çizelge 5.4	5,5' -metilen-bis-salisiliden-amino-etil-aspartat bile i inin ¹ H-NMR, ¹³ C-NMR spektroskopik analiz bulguları	31
Çizelge 5.5	5,5 -metilen-bis-salisiliden-amino-etil-3-fenil propanoat bile i inin FT-IR, ¹ H-NMR, ¹³ C-NMR spektroskopik analiz bulguları	32
Çizelge 5.6	5,5 -metilen-bis-salisiliden-amino-etil-4-(metiltiyo)butanoat bile i inin ¹ H-NMR, ¹³ C-NMR spektroskopik analiz bulguları	33

EKLER D Z N**SAYFA NO**

Ek ekil 1	5,5 -metilen-bis-salisilaldehitin ¹ H-NMR spektrumu	51
Ek ekil 2	5,5' metilen-bis-salisilaldehitin ¹³ C-NMR spektrumu	52
Ek ekil 3	5,5' metilen-bis-salisilaldehitin FT-IR spektrumu	53
Ek ekil 4	5,5 -metilen-bis-salisiliden-amino-etil-3-metil butanoat bile i in ¹ H-NMR spektrumu	54
Ek ekil 5	5,5 -metilen-bis-salisiliden-amino-etil-3-metil butanoat bile i in ¹³ C-NMR spektrumu	55
Ek ekil 6	5,5 -metilen-bis-salisiliden-amino-etil-3-metil butanoat bile i in FT-IR spektrumu	56
Ek ekil 7	5,5 -metilen-bis-salisiliden-amino-etil-3-(4-hidroksifenil)propanoat bile i inin ¹ H-NMR spektrumu	57
Ek ekil 8	5,5 -metilen-bis-salisiliden-amino-etil-3-(4-hidroksifenil)propanoat bile i inin ¹³ C-NMR spektrumu	58
Ek ekil 9	5,5 -metilen-bis-salisiliden-amino-etil-3-(4-hidroksifenil)propanoat bile i inin FT-IR spektrumu	59
Ek ekil 10	5,5 -metilen-bis-salisiliden-amino-etil-aspartat bile i inin ¹ H-NMR spektrumu	60
Ek ekil 11	5,5 -metilen-bis-salisiliden-amino-etil-aspartat bile i inin ¹³ C-NMR spektrumu	61
Ek ekil 12	5,5 -metilen-bis-salisiliden-amino-etil-aspartat bile i inin FT-IR spektrumu	62
Ek ekil 13	5,5 -metilen-bis-salisiliden-amino-etil-3-fenil propanoat bile i inin ¹ H-NMR spektrumu	63
Ek ekil 14	5,5 -metilen-bis-salisiliden-amino-etil-3-fenil propanoat bile i inin ¹³ C-NMR spektrumu	64
Ek ekil 15	5,5 -metilen-bis-salisiliden-amino-etil-3-fenil propanoat bile i inin FT-IR spektrumu	65
Ek ekil 16	5,5 -metilen-bis-salisiliden-amino-etil-4-(metiltiyo)butanoat bile i inin ¹ H-NMR spektrumu	66

Ek ekil 17	5,5 -metilen-bis-salisiliden-amino-etil-4-(metiltiyo)butanoat bile i inin ¹³ C-NMR spektrumu	67
Ek ekil 18	5,5 -metilen-bis-salisiliden-amino-etil-4-(metiltiyo)butanoat bile i inin FT-IR spektrumu	68

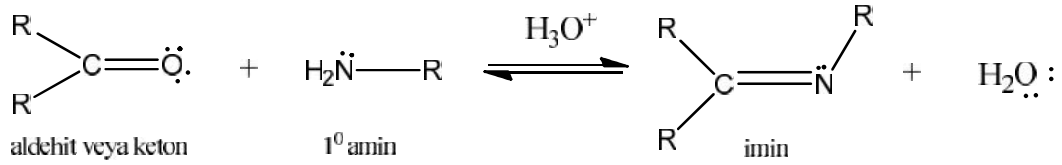
1. G R

Karbonil bileşiklerinin primer aminlerle verdiği kondenzasyon ürünlerine Schiff Bazları denir. Karbonil ile amin grubunun reaksiyonundan bir mol suyun ayrılması sonucu oluşan C=N grubuna azometin veya imin grubu adı verilir [1].

İminler, bazı ilaçların hazırlanmasında, boyar maddelerin üretiminde, elektronik endüstrisinde, plastik sanayinde, kozmetik, polimer üretiminde, analitik kimyada ve sıvı kristal teknolojisi gibi çeşitli dallarda gittikçe artan öneme sahip maddelerdir. Schiff bazları biyolojik ve yapısal önemleri yüzünden üzerinde çok çalışılan bileşiklerdir.

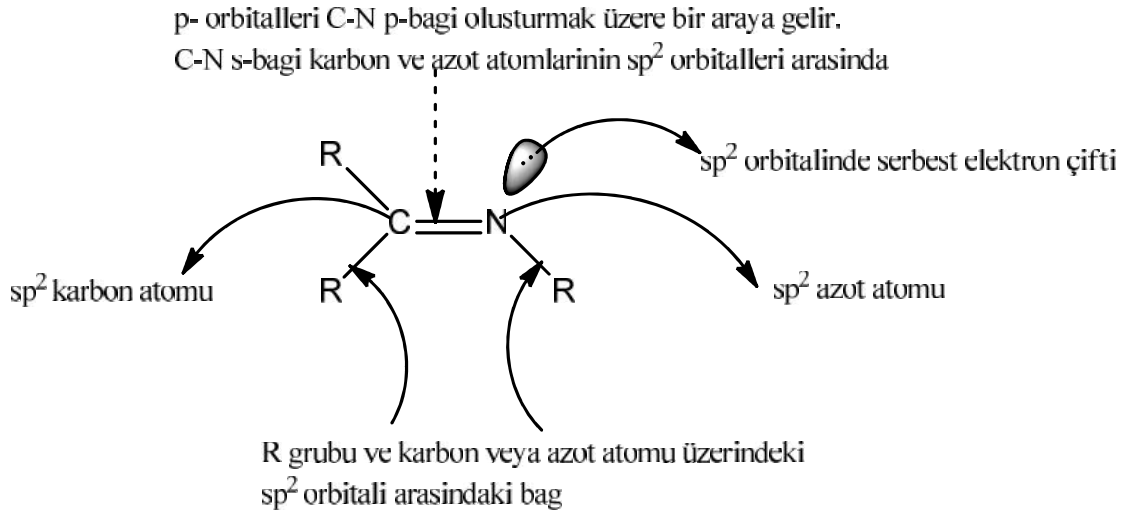
2. SCHIFF BAZLARI

Aldehitler ve ketonlar birincil aminlerle (RNH₂) tepkime vererek iminler (RCH = NR veya R₂C = NR) olarak adlandırılan karbon-azot ikili bağına sahip bileşikler oluştururlar [1].



Şekil 1.1 Aldehit ve ya keton'un primer aminle reaksiyonu

İminler bir sp² karbon atomu ve bir azot atomunun düzlemsel üç köşeli yapısına sahiptir. Her biri diğer atomla bir s bağı oluşturmak için bir sp² orbitalini ve p bağı oluşturmak için düzlemsel dik p-orbitalini kullanır. Karbon diğer iki sp² orbitalini azot ise birini gruplarla bağ yapmada kullanır. Ayrıca azot atomu üzerinde bir serbest elektron çifti vardır[2].



ekil 1.2 minlerde $>C=N-$ ba ının yapısı

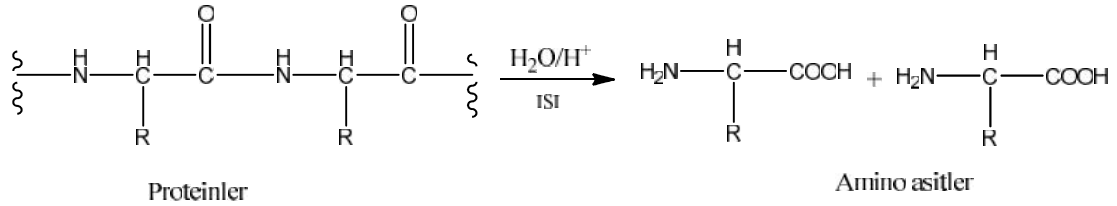
Aldehit ve ketonların primer aminlerle iminleri vermek üzere kondenzasyonu ilk defa Schiff tarafından 1964'te kefedildi ve meydana gelen bazlar onun adıyla anıldı. Genel formülleri $RR_1C=NR_2$ olarak gösterilen bu bileşikler azot veya karbon atomuna bağlı R , R_1 ve R_2 gruplarından en az birinin aril grubu olması durumunda daha kararlılıdır. N-Sübstitüsüyonu iminlerin termodinamik kararlılığını dikkate de er bir eklede artırır [3,4].

Schiff bazlarına azometinler de denilmektedir. Kullanılan bileşik aldehit ise aldimin, keton ise ketimin olarak adlandırılabilirler. En yaygın adlandırma alkiliden amin ekleindeki adlandırmadır. Ayrıca kullanılan amin anilin ise Schiff bazları anil olarak da adlandırılabilir.

Schiff bazları çoğunlukla kristal yapıya sahiptirler. Bu sebeple keskin bir erime noktasına sahiptirler [5]. Fakat alifatik aminlerden elde edilen iminlerin bazıları yağimsıdır ve bunlar bozunmadan destillenebilirler. Zayıf bazik özelliklere sahip olan bu bileşiklerin tuz oluşturma özellikleri düşük olmakla birlikte kuvvetli asitlerde çözümleri mümkündür [3].

2.1. Amino Asitler

Do ada, canlı organizmaların farklı kesimlerinde 150 kadar amino asit bulunur. Bu amino asitlerin 25 kadarı, sudan sonra insan vücudunda en çok bulunan maddeler olup molekül a ırlıkları 6000 ile 1000000 arasında de i en proteinlerin yapıta larıdır [6]. Di er grup amino asitler ise, vücuttaki metabolizma tepkimelerinde yer alırlar veya yapısal madde olarak bulunurlar. Bu 25 amino asidin 20 tanesi DNA üzerinde kodlanmı tır ve kod sisteminin transkripsiyonu ve çevirisiyle do rudan do ruya proteinlerin bile imine girerler. Bu amino asitler; kas, deri, tırnak, tüy, ipek, hemoglobin, enzim, antikor ve pek çok hormonu olu turmak üzere de i ik ekillerde birle ebilirler. Geri kalan ise protein sentezi tamamlandıktan sonra, a a ıdaki reaksiyonda görüldü ü gibi biyokimyasal reaksiyonlarda protein üzerinde sonradan olu urlar.

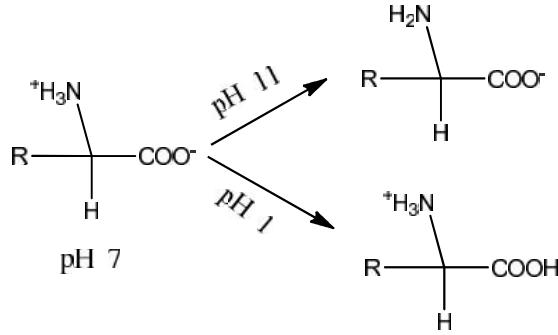


ekil 2.1 Biyokimyasal reaksiyonlarla proteinlerden amino asitlerin olu umu

Vücut için gerekli amino asitlerin yakla ık olarak %80'i karaci er tarafından üretilirken, geri kalan %20'sinin ise dı kaynaklardan sa lanması gerekmektedir. Temel amino asitler vücut içerisinde sentezlenemezler ve bu nedenle diyet yapılarak sa lanması gerekmektedir. Temel amino asitler; izolösin, lösin, lizin, metionin, fenilalanin, treonin, triptofan ve valindir. Aspartik asit, asparagin, glutamik asit, glutamin, pirolin, serin, tirozin ise vücut tarafından sentezlenebilen amino asitlerdir ve temel olmayan amino asitler olarak isimlendirilirler. Arginin ve histidin ise bu iki gruba da girmeyen amino asitlerdir ve büyüme evresinde, vücut yeterli miktarda arginin ve histidin amino asitlerini üretmedi inde büyüme ile ilgili bazı problemler ortaya çıkar ve bu nedenle bu amino asitlerin dı kaynaklardan ayrıca alınması gerekir [7].

Amino asitler proteinlerin temel birimleridir. Bir amino asitte alfa karbon atomuna ba lı bir karboksilik asit ve amino grubu vardır. Di er ba lı R grubu ise amino asidin çe itlili ini gösterir. Amino asitler pH 7'de zwitter iyonu halindedir ve iki kutuplu iyon

yapısına sahiptirler. Bu yapıda karboksilik asit grubunun protonu amin grubunun azotuna bağlanmıştır, dolayısıyla her iki fonksiyonlu grup da iyon haline dönüşmüştür.

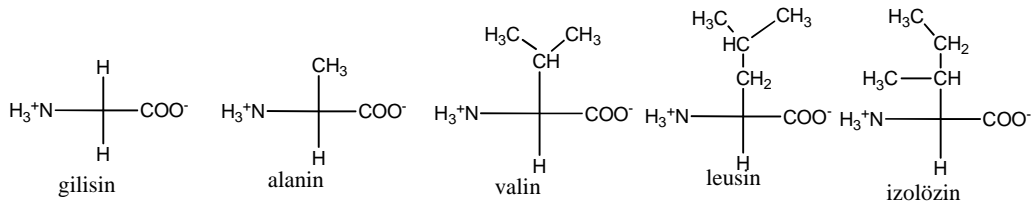


iki kutuplu iyon “iç tuz” yapısına sahiptir ve gözlenen fiziksel özelliklerin tümü; suda çözünme, organik çözücülerde çözünme, dipol momentin çok büyük olması, erime noktasının çok yüksek olması ve uçucu olmama, çözündüğü zaman suyun polarlığının artması, hep bu yapıdan yansıyan özelliklerdir. Gerçek yapı bu olmakla birlikte, nötral molekül halinde yazılması gelenek halindedir.

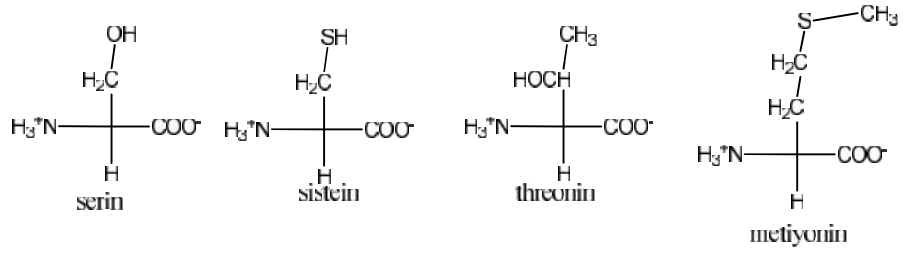
Amino asidin iki kutuplu iyon yapısına, $-\text{NH}_3^+$ grubunun bir protonunun $-\text{COO}^-$ grubuna geri bağlanmasında kullanılabilir. Ama bu olanaksızdır, çünkü; monokarboksilik asitlerin asit güçleri, yani $K_a=1 \times 10^{-5}$ dolaylarında, alifatik primer aminlerin bazik güçleri, yani $K_b=1 \times 10^{-4} - 1 \times 10^{-5}$ dolaylarındadır. Sulu çözeltilerde $K_a \times K_b=1 \times 10^{-14}$ olarak hesaplanır. O halde karboksilat anyonunun bazlığı amin grubunun bazlığından 10000- 100000 kez daha azdır. Dolayısıyla, karboksilat anyonuna proton bağlanması, amin grubuna göre çok daha az muhtemeldir.

Amino asit alfa karbonu asimetric karbon olduğundan optikçe aktif izomerleri mevcuttur. Proteinlerin yalnızca L-amino asitlerden oluşurlardır [8].

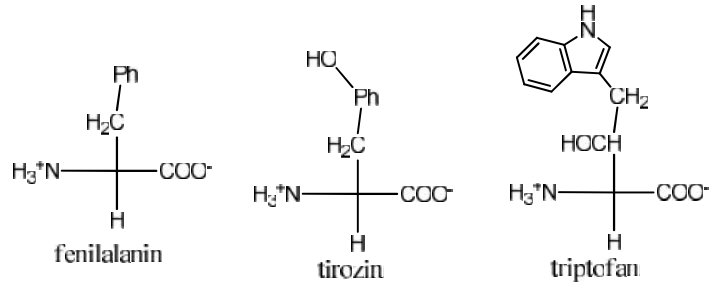
Alifatik amino asitler



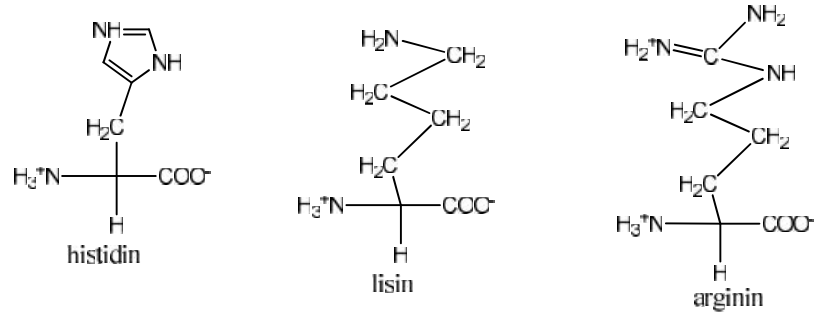
Hidroksil ve kükürt içeren amino asitler



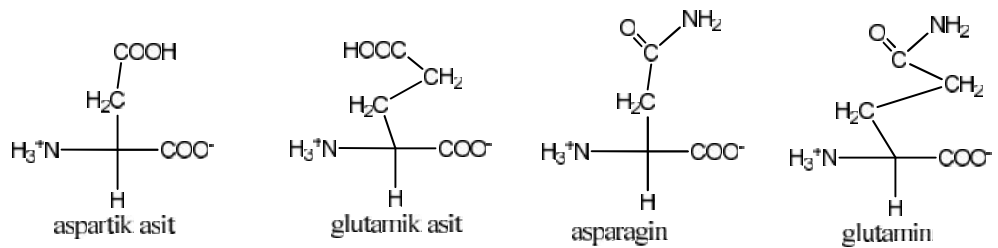
Aromatik amino asitler



Bazik amino asitler



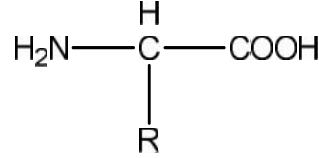
Asidik amino asitler



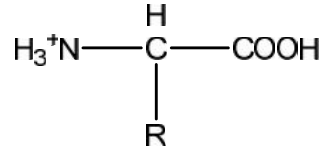
2.1.1. Amino asitlerin yapıları

Amino asitler aslında bir tür karboksilli asitlerdir. Ancak, bu asitlerde karboksil grubuna kom u olan karbon atomuna bir amino grubu ba lı bulunmaktadır. Amino grubu molekül içinde karboksilik asit grubuna göre, alfa, gama, beta yerlerinde bulunabilece i gibi fonksiyonel grupları birden çok da olabilir [7].

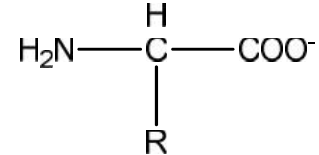
-Amino asitlerin genel formülü,



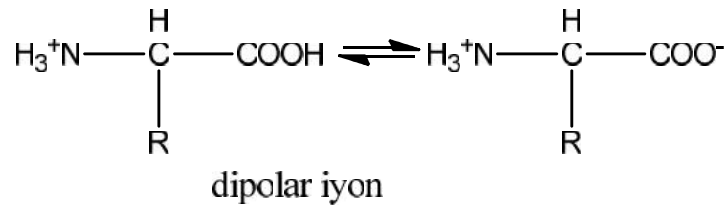
eklindedir. Amino asitlerde, amino (-NH₂) grubu bulunur. Amino asitler dü ük pH'larda, elektrik alanında negatif kutba do ru hareket eden katyonlar halinde bulunurlar [7].



Amino asitler yüksek pH'larda anyon halinde bulunurlar ve elektrik alanında pozitif kutba do ru hareket ederler.



Amino asitlerde iç nötralle me ile bir dipolar iyon (iç tuz, zwitteriyon) olu ur [7].



Belirli bir amino asidin molekül yapısına ba ımlı olan asit ve baz kuvvetleri ço unlukla birbirine e it de ildir. ç nötralle menin tam olarak gerçeikle ti i pH de erine izoelektrik nokta denir. zoelektrik noktalarda tüm amino asit molekülleri dipolar iyon

yapısında dırlar ve bu iyonlar, elektrik alanında pozitif ve negatif kutupları tarafından e it miktarda çekildikleri için, ne negatif ne de pozitif kutba do ru hareket edebilirler. Yapılan incelemeler, katı halde bulunan amino asitlerin tamamen dipolar iyon yani zwitteriyon ekinde bulundu unu göstermi tir. Çözeltide ise her ikisi arasında denge kurulabilir, ama yine de dipolar iyon ekinin yüksüz molekül seklinden daha baskın oldu u kanıtlanmı tır. Amino asitlerin dipol momentlerinin yüksek olması ($\mu=4.0$ D), erime noktalarının yüksekli i, uçucu olmaması, çözündü ü zaman suyun polarlı nı arttırması ve suda çok çözünmeleri gibi fiziksel özellikleri de dipolar iyon yapısında olmalarından kaynaklanmaktadır [6,9]. Dikarboksilik amino asitlerde iki tane $-COOH$ grubu vardır. Bu asitlerin suda çözeltileri asidiktir, izoelektrik noktaları $pH=3$ dolayındadır. Bazık amino asitler ise birden fazla amino grubu içerirler. Bunların saf sudaki çözeltileri bazıktır. Nötral amino asitlerin sudaki çözeltileri nötraldir ve izoelektrik noktaları $pH=6$ dolayındadır.

2.1.2. Yüklü amino asitler ve genel özellikleri

Arginin, lizin, ornitin, aspartik asit ve glutamik asit gibi uç zincirleri pozitif veya negatif olarak yüklü olan amino asitlere yüklü amino asitler denir. Bu grupta yer alan arginin, lösün ve ornitin proteinlerde do al olarak bulunmaz. Amino grubuna ilave olarak kuvvetli bazık gruplar içerdi inden geni bir $pH (<9)$ aralı nda pozitif yüklüdürler. Bu nedenle, genellikle bazık amino asitler olarak da isimlendirilirler. Aspartik asit ve glutamik asit ise sırasıyla beta ve alfa karbon atomlarında karboksilat grubu içerirler ve uç grupları protonlanmamı oldu undan asidik amino asitler olarak isimlendirilirler [10].

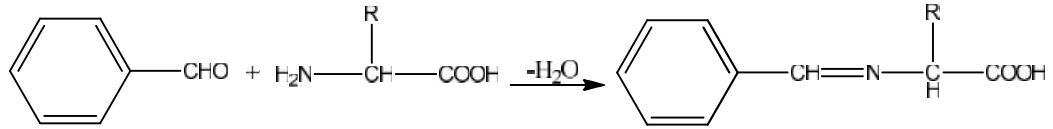
2.2. Amino Asitlerin Schiff Bazları ve Kompleksleri

2.2.1. Amino asitlerin Schiff bazları

Schiff bazları koordinasyon kimyasında çok kullanılan ligandlardır. in grubundaki azotun dñnor atom olarak koordine edici özelli i vardır. Ayrıca aromatik Schiff bazlarında, azometin grubuna kom u benzen halkasında orto pozisyonunda $-OH$, $-SH$,

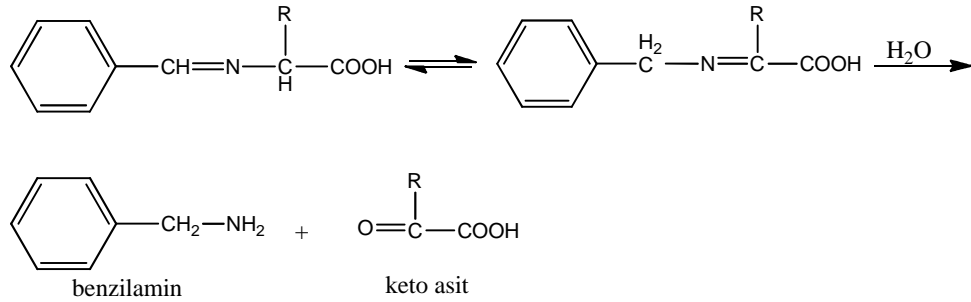
-NH₂ gibi grupların bulunması ve Schiff bazlarının çok di li ligand olarak kullanılabilmesi koordinasyon kimyasındaki önemlerini artırmı tır.

Amino asitler primer amin grubu içerdikleri için aldehitlerle Schiff bazı reaksiyonu verirler. Amino asitlerdeki -NH₂ grubu, -COOH grubunun indüktif etkisiyle etkinle ti inden, aldehitlerle di er alifatik primer aminlerden daha kolaylıkla Schiff bazı reaksiyonu verirler. Benzaldehitte olan reaksiyon örnek alınırsa,



ekil 2.2 Bir amino asidin benzaldehitte olan reaksiyonu

Meydana gelen Schiff bazları kolaylıkla tautomerle ir ve yeni tautomer türünün hidrolizi sonunda benzilamin ve bir keto asit meydana gelir [8].

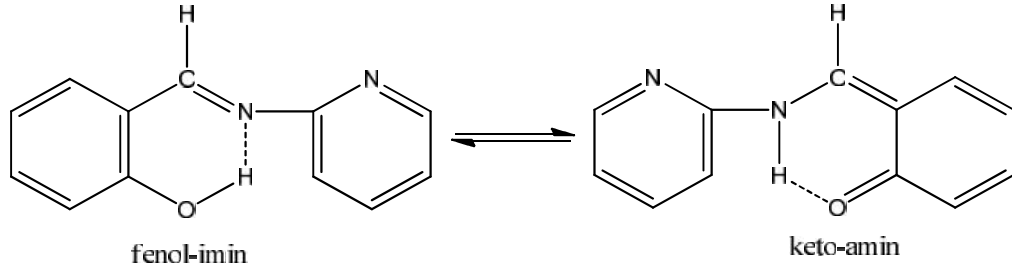


ekil 2.3 Bir Schiff bazının tautomerle me reaksiyonu

2.2.2. Schiff bazlarında tautomerizm

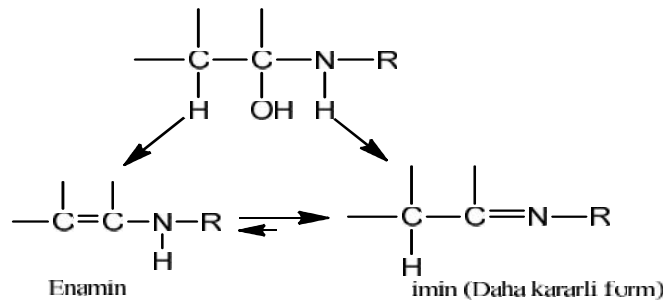
Tautomerizm, atomların farklı bir düzende yerle mi olmalarına ra men, birbirlerine hızlı bir ekilde dönü ebilen ve dengede olan izomerlere denir [1]. Tautomerik dönü üm, kimyasal ba ların olu umu ve/veya ayrılmasını içeren ve biçimsel olarak tek moleküler sistemde dinamik bir yöntemdir. Schiff bazlarının tautomerizm özellikleri termokromik ve fotokromik karakteristiklerini ayırt etmekte önemli bir rol oynarlar [12]. Schiff bazlarının bazıları keto-enol tautomerizm gibi proton transferinin söz konusu oldu u tautomerik özellik göstermektedir. Genellikle orto hidroksi grup içeren aldehitlerden olu an bu tür bile iklere fenol-imin, keto-amin olmak üzere iki tip

tautomerik form mevcuttur [13]. Schiff bazlarında enol-imin ve keto-amin tautomerizmi, bileşiklerin biyolojik aktivite göstermeleri ve biyolojik sistemlerde önemli rol oynamalarına sebep olur [14,15]. Bu tür bileşiklerin tautomerik formlarına örnek ekil 2.4’de gösterilmektedir [16].



ekil 2.4 *o*-Hidroksi grup içeren Schiff bazlarından görülen tautomerik yapılar

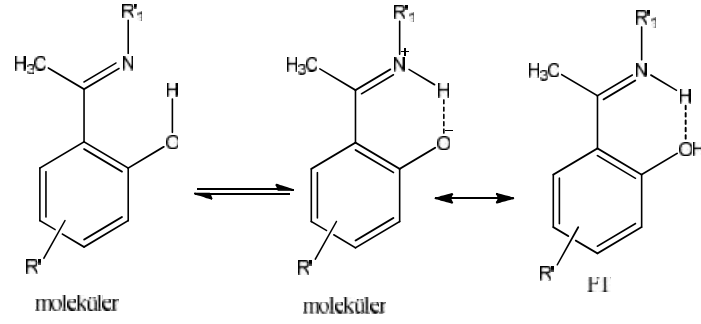
Ayrıca, 3- ve/veya 5-pozisyonlarında elektron çekici substitüentlerin varlığında ve keton *o*-hidroksiasetofenon tipi bileşikler olduğu anda tautomerleşme görülmektedir [17,18]. Schiff bazı olarak bilinen bazı imin bileşikleri ekil 2.5’de gösterildiği gibi, imin-enamin tautomer dengesine sahiptirler. Karbonil bileşiklerindeki α -hidrojeni taşıyorsa primer aminlerle reaksiyonunda ilk katılma ürünü bir imin olan, karbon-azot çift bağı içeren bileşik olur. Turmak için dehidrasyona uğurlar. Tercih edilen ürün enamin değil imindir [19]. Enamin, yalnızca azot atomunda hidrojen olmadığı zaman karardır ($R_2C=CR-NR_2$). Aksi takdirde, imin formu daha karardır. Enamin bağılangıçta olduğu sa bile, hızlı bir şekilde daha karardır imin formuna dönerek tautomerleşir [19].



ekil 2.5 imin-enamin tautomerizmi

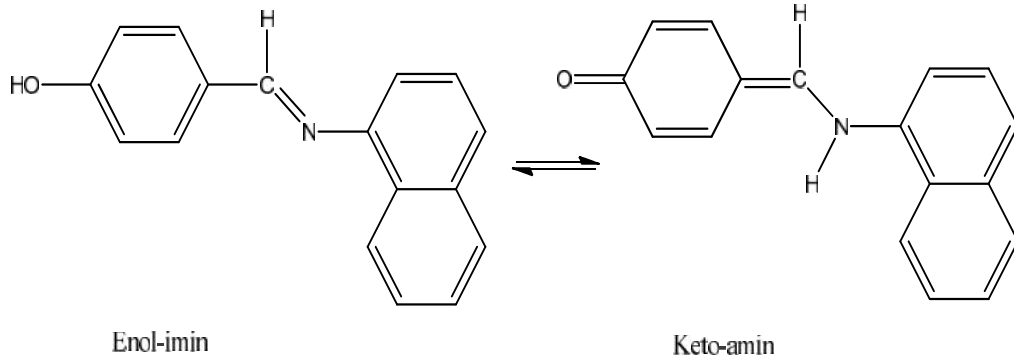
Orto konumunda -OH grubu bulunan Schiff bazları çözeltide molekül içi hidrojen bağı oluşturmasına bağlı olarak polar ve apolar çözücülerde, keto-amin ($O\dots H-N$) ve enol-imin

(O–H...N) arasında tautomerik dengenin varlığı görülmüştür [20]. Katı halde, NMR çalışmalarına dayanan, keto-amin ve enol-imin her iki formda kristal halde gösterilmelerine rağmen [21], çözücü polaritelerine bağlı olan naftaldimin türevlerinde keto-amin formu baskın iken, salisilaldimin türevlerinde enol-imin formunun baskın olduğu bulunmuştur [22]. Bu tür bileşiklerde imino grubunun imin azotu ve orto pozisyonunda -OH grubu arasında kısa hidrojen bağları bulunması ile açıklanmaktadır [23]. Aynı zamanda bu bağlar kristal halde X-ray analiz yöntemi ile de belirlenmiştir. Bazı örneklerde fenol grubunda ki hidrojen, imin azotuna tamamıyla transfer edilmiştir. Diğer bir deyişle, enol-imin, keto-amin dengesinde üstün taraf keto-amin halidir [16]. Bu tautomerik formların oluşumu Schiff bazlarının hidrojen bağı oluşturma yeteneklerine ve çözücü polaritesine bağlıdır [24]. Bazı Schiff bazlarında, salisilaldiminler için, kristal halde OH-tautomerik formu baskın olması nedeniyle NH-formu kararsız kılar. Ogawa tarafından ilk defa salisilaldimin bileşiklerinin NH-form yapısı belirlenmiştir [25]. Daha sonraki NMR çalışmalarında salisilidenanilin Schiff bazları molekül içi hidrojen bağı olarak düşük sıcaklıkta NH-formunun kararlı olduğu bulunmuştur. Schiff bazlarında çözücü polaritesi ve pH 'a bağlı olan tautomerik denge de i imi, salisiliden Schiff bazlarından ziyade, naftaliden Schiff bazlarında incelenmiştir [16]. Büyük benzen halkası içeren 2-hidroksi-naftalidin türevleri keto-amin ve enol-imin dengesi her iki tautomerik formda bulunan salisilaldehit Schiff bazları ile karşılaştırılmıştır. Aromatik yapının rezonans ve delokalizasyon enerjisinden dolayı naftaldimin Schiff bazlarının NH-formu popülasyonunun, salisilaldimin türevlerinden daha büyük olduğu beklenilmektedir [26]. Hansen ve Filarowski çalışmalarında, *o*-hidroksi açılaromatik Schiff bazlarının PT-formlarını NMR ve DFT hesaplamaları ile tanımlamışlardır. Sentezlenen bileşiklerin tautomer yapıları ¹³C-NMR yöntemiyle döteryum izotop etkileri kullanılarak belirlenmiştir [27]. Etil 2.6' de gösterildiği gibi, elektronik faktörler kadar sterik faktörleri de etkileyen bu tür bileşiklerin proton transfer ölçüsü de belirlenmiştir [28].



ekil 2.6 Tautomerik ve PT-formunun rezonans formları

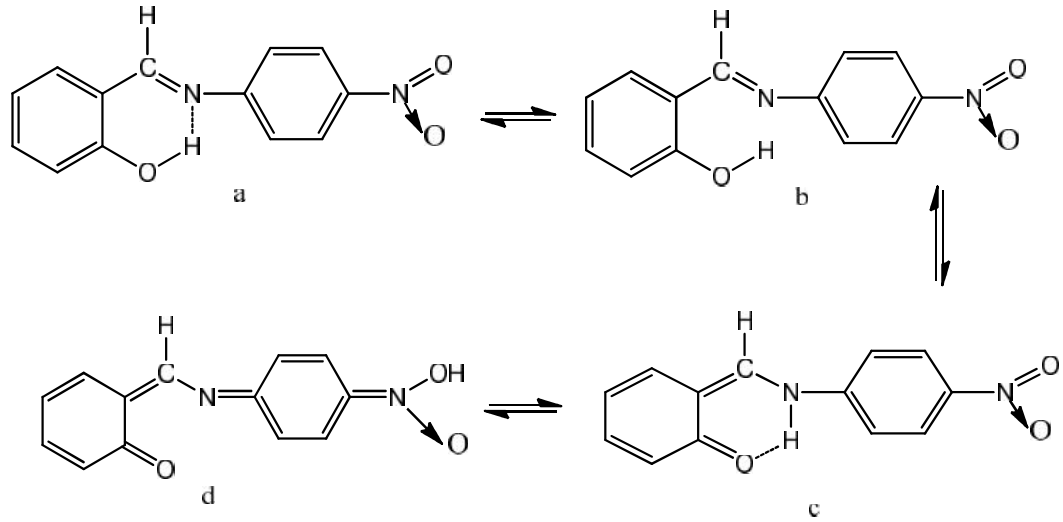
Yıldız ve arkadaşları bir seri antimikrobiyal aktiviteleri gösteren Schiff bazlarını sentezlediler daha sonra da bu bileşiklerin çözelti ve katı halde tautomerik dengelerini ve hidrojen bağı özelliklerini IR, ^1H -, ^{13}C -NMR, UV-Vis ve X-ray kristalografik teknikler kullanarak incelediler (ekil 2.7) [29].



ekil 2.7 Enol-imin ve keto-amin tautomerik dengesi

Schiff bazlarında tautomer yapıları belirlemede kütle spektrometre yöntemi de kullanılmaktadır. Nedeltcheva ve arkadaşları bazı aromatik Schiff bazlarını GC/MS yöntemi ile gaz fazında keto-amin ve enol-imin tautomerik denge yapılarını araştırmışlardır [30].

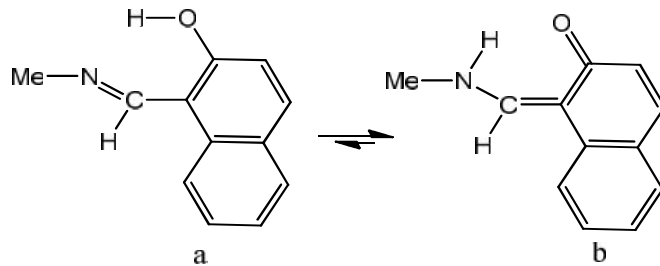
Upadhyay ve arkadaşları Schiff bazı, 2-[(4-Nitro-fenilimino)-metil]-fenol (NPIMP-2) *o*-hidroksi benzaldehit ile nitroanilinın kondenzasyonu ile sentezlediler. Bu bileşimin çeşitli sıcaklıkta ^1H -NMR yöntemi ile ekil 2.8 'de gösterilen tautomerik formlarda bulunduğunu belirlenmiştir. Ayrıca, Density Function Theory (DFT) hesaplamaları ile NPIMP-2'nin çeşitli tautomerik formlarının bağıl kararlılığı hakkında bazı önemli bilgileri desteklemektedir.



ekil 2.8 NPIMP-2 Schiff bazının tautomerik formları

Oda sıcaklığında NPIMP-2 [a] tautomerik formda bulunmaktadır (ekil 2.8). Sıcaklık arttı ında, molekül içi H-ba ı kırılmaya ba lar ve NPIMP-2, [b] sırasıyla [c] ve [d] tautomerik formları (ekil 2.8) olu ur [31]. Son yıllarda substitüe Schiff bazı bile iklerinin de i ik sıcaklık ve çözücülerde tautomerik oranları yo un olarak çalı ılmı tır. Bazı çalı malarda apolar çözücülerde sıcaklı ın yükselmesi ile dengenin enol-imin formuna do ru kaymasına neden oldu u gösterilmi ve bununla ilgili termodinamik parametreler bildirilmi tır [32,33].

Tautomerizmin az sayıda LSER (Lineer Solvasyon Enerji Ba lantısı) çalı maları, ilk defa Beak ve arkada ları tarafından pridonlar ve -diketonlar ile sentezlenen Schiff bazı çalı maları öncülü ünde yayınlanmı tır [34,35]. Antonov ve arkada ları ekil 2.9 'de gösterildi i gibi, aromatik Schiff bazının LSER çalı maları ile tautomerik yapılarını incelemi lerdir [36].

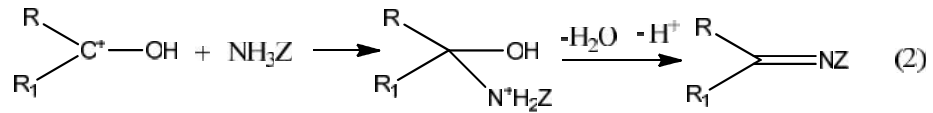
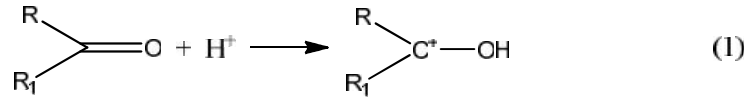


ekil 2.9 Enol-imin, keto-amin tautomerik denge yapıları

^{15}N -CPMAS NMR ölçümleri, OH- ve NH- tautomer yapılarda azot atomunun kimyasal kayma de eri büyük bir farklılık gösterdi inden dolayı, bile iklerin tautomerizm incelemeleri için özellikle kullanı lı bir yöntemdir. Kütle spektrometre yöntemi ile tautomer formları tanımlama ile ilgili de literatürde birçok çalı ma bulunmaktadır [37-38].

2.2.3. pH'ın Schiff bazlarına etkisi

Kondenzasyon reaksiyonlarının mekanizması katılma-ayrılma reaksiyonu üzerinden yürüdü ünden azometin bile iklerinin meydana gelmesi oranı pH'ı ile yakından ilgilidir. Reaksiyonun pH'a ba lılı ını gösteren mekanizmayı a a ıdaki gibi gösterebiliriz.



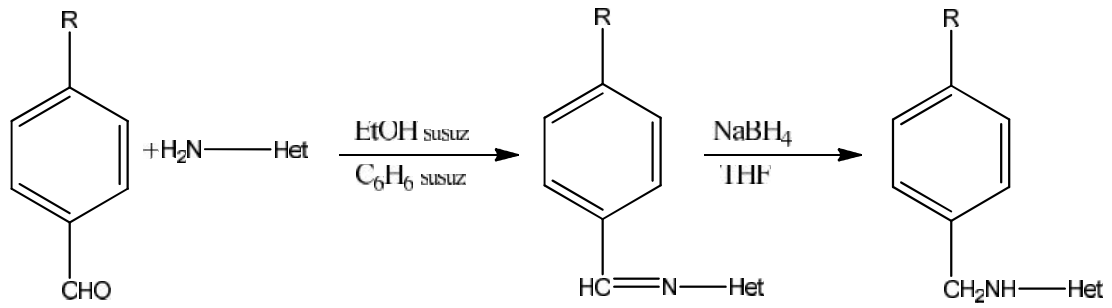
ekil 2.10 Kondenzasyon reaksiyonlarının pH' a ba lılı ını gösteren mekanizma

Görülüyor ki reaksiyonlarda H^+ önemli bir rol oynamaktadır; ancak a ırısından kaçınmak gerekti i(ekil 2.10) (3) numaralı reaksiyonda görülmektedir. Çünkü nükleofile proton katılmasıyla etkin olmayan bir amonyum iyonu olu ur. Böyle olursa azot üzerindeki ortaklanmamı elektron çiftini kaybeder ve ortaklanmamı elektron çifti olmadı ı için azot karbonil karbonuna ba lanamaz ve grup nükleofilik özellik gösteremez. yi sonuç alabilmek için zayıf asidik ortam gereklidir. Çünkü zayıf asitlerle

reaksiyonda karbokasyon oluşur ve oluşan karbonil grubunun elektrofil gücü artar, bu nedenle pH=3-4'de çalışılmalıdır [39].

2.2.4. Schiff bazlarının antibakteriyel özellikleri

Heteroaril benzilaminler ve bu bileşiklerin Schiff Bazları antimikrobiyal özelliklere sahiptir. Diğer azoller (imidazol, ve 1,2,4-triazol) ve heteroaril türevi bileşikler patojen bakterilere karşı kullanılmaktadır. Azol bileşiklerini, Schiff Bazlarının tetrahidrofuran içerisinde NaBH_4 ile indirgenmesi ile elde edilir (ekil 2.11).



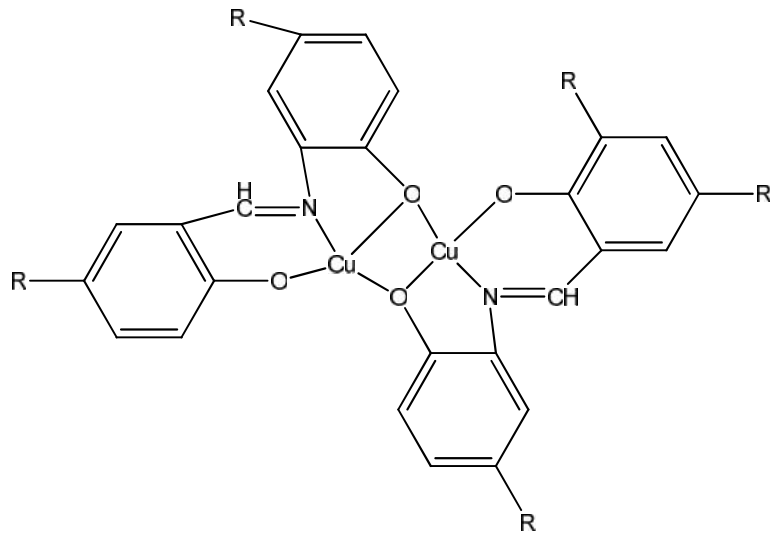
ekil 2.11 Antibakteriyel Schiff Bazlarının sentezi (R=H, CH₃, F, C₆H₆. Het=Piridin-2-yl, Primidin-2-il).

N,N'-bis(2-piridil-metilen)-1,4-butadienamin ve bu bileşimin bakır komplekslerinin anti-inflamator ve hepatoprotektif etkisi bulunmaktadır [40].

2.2.5. Schiff bazlarının metal kompleksleri

Schiff bazlarının diğer adıyla iminlerin en karakteristik özelliklerinden birisi mevcut C=N grubunun metal iyonlarıyla kompleks oluşturmasıdır. C=N grupları zayıf bazik karakterli olduklarından metallerle kararlı kompleksler oluşturamazlar. Bu nedenle Schiff Bazlarının daha kararlı bir kompleks oluşturabilmesi için molekülde kolayca hidrojen atomu verebilecek bir grubun bulunması gerekmektedir. Bu grup da tercihen bir hidroksil grubu olmalıdır. Koordinasyon bileşiklerini sentezinde ligand olarak kullanılan Schiff Bazları konusunda birçok bilim adamı ilgilenmiş ve çeşitli kompleksler elde etmişlerdir. Schiff Bazlarının yapılarında oksokrom grupları bulunduğu takdirde, bunlardan elde edilen metal kompleksleri renkli maddeler olduklarından boya

endüstrisinde özellikle tekstil boyacılı ında pigment boyar maddesi olarak kullanılmaktadır. Schiff bazı komplekslerinin antikanser aktivite göstermesi özelli inden dolayı tıp dünyasındaki önemi giderek artmakta ve kanserle mücadelede reaktif olarak kullanılması ara tırılmaktadır[38]. Amin ve/veya karbonil bile ikleri be li veya altılı elat halkası olu turabilecek bir yapıya sahip iseler, metal iyonuyla kararlı bile ik yapabilirler [40]. Kompleks bile iklerinin özellikleri kullanılan ligand ve metal iyonuna ba lı olarak de i mektedir. Kompleks olu umunda kullanılan metal iyonunun büyüklü ü, yükü ve iyonla ma gerilimi kompleksin kararlılı nı etkilemektedir [41]. Kompleks bile iklerin te ekkülü esnasında kullanılan Schiff bazı ligandlarında e er iki veya daha fazla koordinasyona giren grup var ise, “ elat“ denilen halkalı kompleks bile ikler meydana gelmektedir. Metal- elat te ekkülü birçok önemli biyolojik i levlerde yer almaktadır. Aromatik aminlerin Schiff bazı kompleksleri özellikle kemoterapi alanında, bazı kimyasal reaksiyonlarda çe itli substratlara oksijen ta ıyıcı olarak kullanılmaktadır [42]. Ayrıca bunların kompleksleri tarım sahasında, polimer teknolojisinde, polimerler için anti-statik madde olarak ve yapılarındaki bazı grupların özelliklerinden dolayı da boya endüstrisinde kullanılmaktadır [43]. Jack- Bean'in yaptığı ı çalı mada üreaz enzimi ve bazı hidrojenaz enzimleri içerisinde çok az miktarda Schiff bazı Ni(II) komplekslerine rastlanmı tır [44].



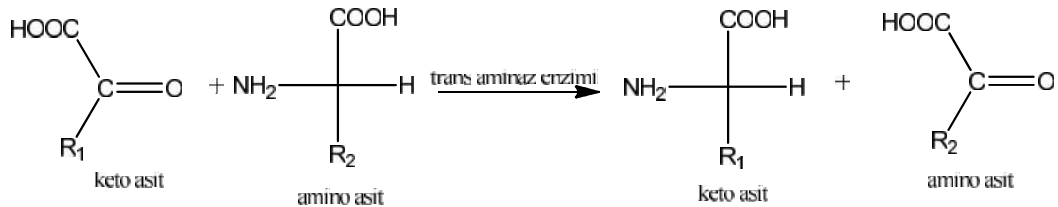
ekil 2.12 Schiff bazı bakır kompleksinin bi nükleer hali

Geçi metal iyonları ile süstitüe ve ansüstitüe o-aminofenol ve 5-süstitüe salisilaldehitten türetilen Schiff bazları incelendi inde, Cu(II) kompleksinin yapısının dimer oldu u görülür.

2.2.6. Schiff bazlarının biyolojik aktiviteleri

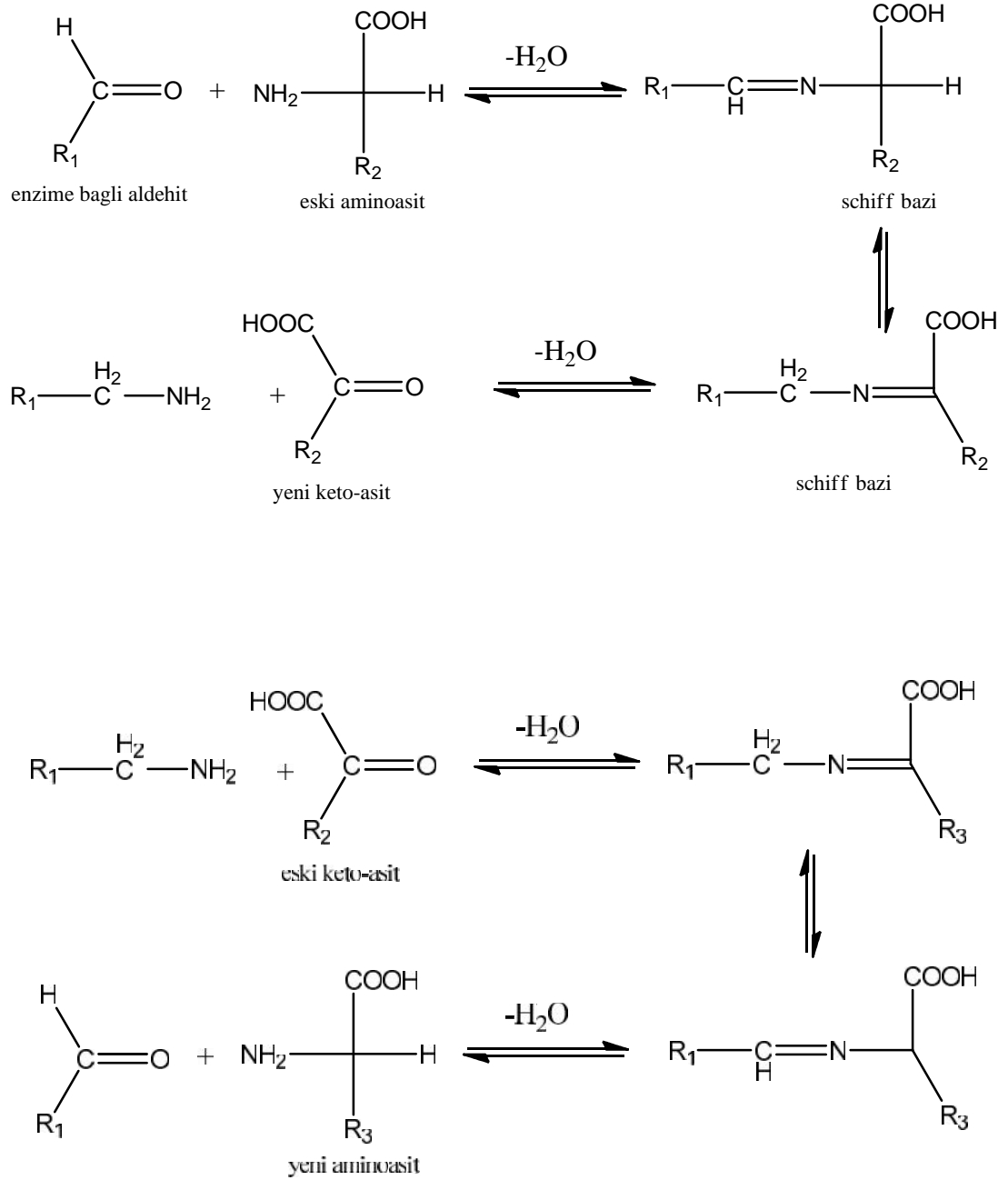
Transaminasyon, dekarboksilasyon, deaminasyon , rasemizasyon, gibi birçok biyolojik reaksiyonun olu um mekanizmasını açıklayabilmek, bu reaksiyonlar hakkında daha ayrıntılı bilgi elde edebilmek için amino asitlerin aldehitler ile reaksiyonu sonucunda olu an Schiff bazlarının incelenmesi önemlidir. Metabolizmada gerçekte en bir çok reaksiyonda vitamin B₆' nın koenzim olarak görev aldığı bilinmektedir. Vitamin B₆ koenziminin ise yapısal olarak pridoksal (PL) ve pridoksal-5-fosfat 'a (PLP) benzer bile ikler içerdiği ve Schiff bazı olu umunda daha çok pridoksal-5-fosfat 'ın aktif olarak rol aldığı ifade edilmektedir. Bu aldehitin fonksiyonel gruplarının fazla olması Schiff bazı olu um mekanizmasının aydınlatılmasını zorla tırmaktadır. Bu nedenle Schiff bazı olu um mekanizmasının incelendi i bir çok çalı mada pridoksal-5-fosfat'a benzer bir yapıda olan salisilaldehitten türeyen Schiff bazları çalı ılmı ve salisilaldehitin, vitamin B₆ tipi reaksiyonların anlaşılmasına yardım edeceği ifade edilmiştir [45].

Schiff bazlarının en ilgi çekici biyolojik aktivitelerinden biri aminoasit biyosentezinde oynadıkları roldür. -Amino asitlerin (RCH(NH₂)COOH) biyosentezinde önemli ara bile iklerdir. -Amino asitler, organizmada proteinlerin sentezinde kullanılır. Yiyeceklerin yeterli miktarda amino asit içermemesi halinde organizma ihtiyaç fazlası bir amino asidi transaminasyon tepkimesiyle gereksinim duyduğu amino aside dönü türür. Bu i lemde ihtiyaç fazlası amino asidin amino grubu bir keto-aside ta ınır.



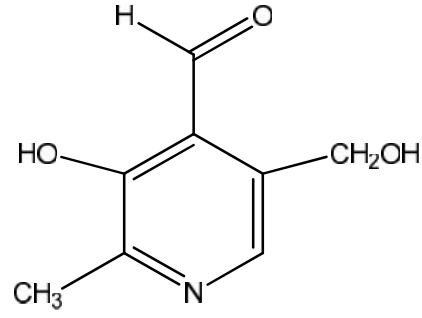
ekil 2.13 Transaminasyon tepkimesi

Organizma için çok önemli olan bu transaminasyon tepkimesinin bir dizi Schiff baz ara ürünü üzerinden yürüdüğü bilinir [46].



ekil 2.14 Transaminasyon tepkimesi mekanizmasında Schiff bazı ara ürünleri oluşumu

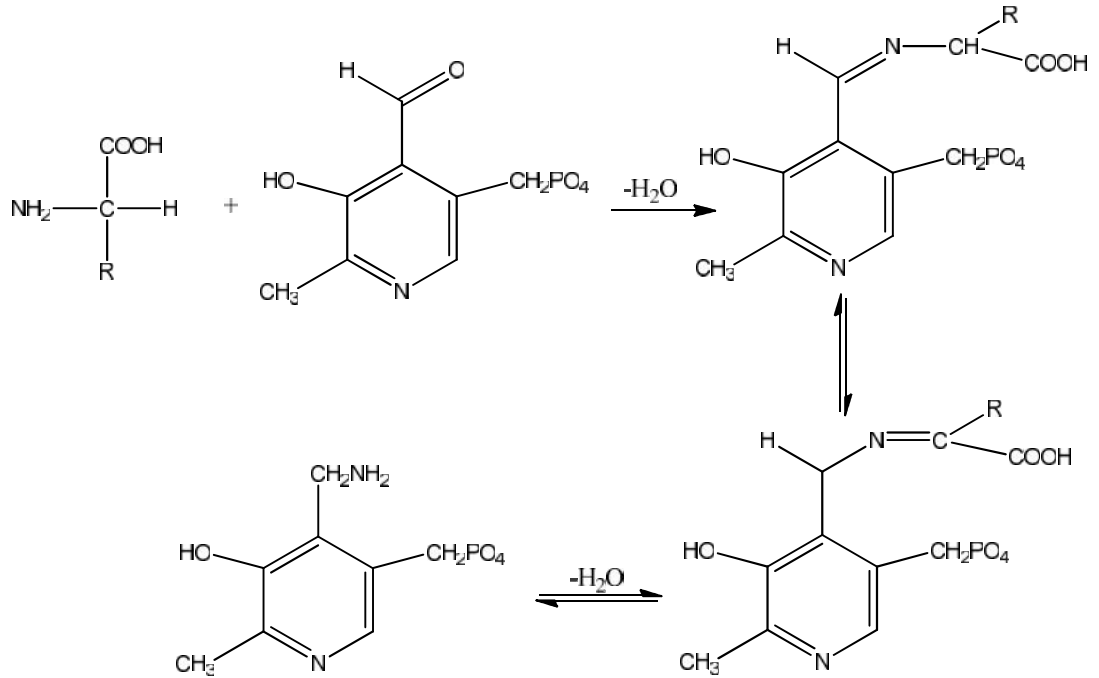
Ayrıca Schiff bazı verebilen n-alkil-salisilaldehit yapısı pridoksal gibi önemli özellikleri olan temel moleküllere bir örnek tutmuştur.



ekil 2.15 Pridoksal (B6 Vitamini)

Pridoksal, fosfat ile birleerek pridoksal fosfatı oluşturur. Bu pridoksal fosfatın aldehit grubu ile enzim içindeki amino asit, bir Schiff bazı meydana getirir. Ayrıca fosfat grubu da enzimin başka bir yerine bağlanır. Bu şekildeki bir enzim sistemine bir aminoasit etki ederek Schiff bazı bağlanıncaya kadar ve kendisi bağlanır. Böylece yeni bir Schiff bazı oluşur. Oluşan Schiff bazı hidroliz olarak amino asitlerden bir keto-asit, pridoksal fosfattan pridoksamin oluşur [11].

Reaksiyon şu şekildedir;



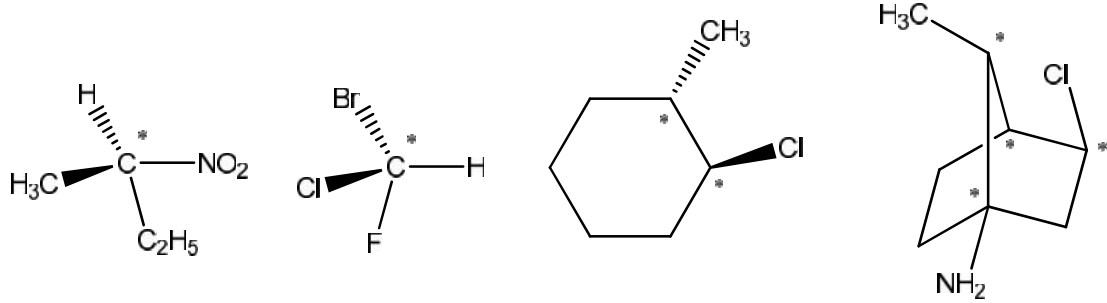
ekil 2.16 Pridoksal fosfattan pridoksamin oluşumu

2.3. Schiff Bazlarının Kullanım Alanları

Schiff bazları biyolojik aktivitelerinden dolayı kimyanın çe itli alanları ve biyokimya açısından önemlidir. Ayrıca, fotokromizm (ı ma ile etkile ince renk de i tirme) özelli ine sahip olmaları radyasyon iddetini kontrol etme ve ölçme, görüntü sistemleri ve optik bilgisayarlar gibi de i ik alanlarda kullanılmalarına yol açmı tır [47]. Genelde renksiz katılar olmalarına ra men bazıları renklidir. Bu özelliklerinden yararlanılarak boya endüstrisinde kullanılabilirler(fenilen mavisi ve naftol mavisi gibi). Ayrıca parfüm ve ilaç endüstrisinde de oldukça fazla kullanılırlar. Bu bile iklerin sentetik oksijen ta ıyıcı, enzimatik reaksiyonlarda ara ürün olu turucu gibi özelliklerinin yanında bazı metal iyonlarına kar ı seçici ve spesifik reaksiyon vererek spektrofotometrik reaktif olarak analitik kimyada kullanımları da önem ta ımaktadır [48]. Bunun dı ında elektronik gösteri sistemleri içinde sıvı kristal olarak, kauçuk hızlandırıcı ve kimyasal aracı olarak da kullanılabilirler. Schiff bazları ayrıca gungisid (mantar öldürücü) ve insektisit (böcek öldürücü) ilaçların bile iminde de bulunabilirler [49]. Schiff bazları birçok önemli bile i in(arendiazonyum nitratları, Narilarenkarboksiamidler, aminler ve siyanoaminler, β -lactamlar, vb.) hazırlanmasında ara üründür [50]. Schiff bazları hem katalitik hidrojenasyon hem de kimyasal reaktiflerle istenilen aminlere indirgenebilirler. Böylece daha komplike aminler elde edilebilir. Salisilaldehidin etilendiamin ve propilendiamin gibi alkilen diaminlerle kondensasyonu sonucu meydana gelen Schiff bazları gazolin içinde metal deaktivatörü olarak kullanılır. Polisiloksan ve PVC'nin stabilizasyonu için disalisilidenpropilendiamin kullanılmaktadır. Aynı zamanda bu Schiff bazının nikel elatının termoplastik reçineler için ık tabilizatörü olarak kullanılmasının uygun oldu u bildirilmi tir [51].

3. OPTİKÇE AKTİFLİK

Organik bileşiklerde karbon atomuna dört farklı grup bağlı ise, o atom optikçe aktiftir. Optikçe aktif bileşikler için aşağıda bazı örnekler verilmiştir. Organik moleküller içerisinde optikçe aktif tek bir karbon atomu olan bileşikler olabilir gibi, birden fazla optikçe aktif karbon atomu içeren bileşiklerde mevcuttur.



ekil 3.1 Bazı optikçe aktif bileşiklerin yapısı

Optikçe aktif bir bileşimin çözeltisi içerisinde polarize ışın geçirildiği zaman, ışının polarizasyon düzlemi sağa veya sola çevrilir. Enantiyomerlerden biri, belli bir konsantrasyonda ışın düzlemini örneğin $+50^\circ$ sağa çeviriyorsa, diğer izomer aynı oranda -50° sola çevirir.

Normal ışık elektromanyetik bir dalga olup, bu dalganın vektörü gelişigüzel her düzlemde titretilmektedir. Bu ışığın demeti Nikol prizmasından veya başka bir polarizatordan geçirildikten sonra, belli bir düzlem üzerinde titretilen ışığın düzlemlerde titretilen yapanlar, prizma tarafından filtre edilir. Prizmadan çıkan ışık, gelişigüzel titretilen yapan ışığın demetinin yerine tek bir düzlemde titretilen yapan ışıktır. Bu ışığa lineer polarize ışık denir. Polarize ışık elde etmek için kurulu düzeneklere de polarimetre denir.

Lineer polarize ışık, optikçe aktif bir bileşik içeren çözeltiden geçirilirse (enantiyomerlerin yalnız birinin bulunduğu bir ortam) ışığın titretilen düzleminin belli bir açı kadar sağa veya sola çevrildiği görülür. Çevrilme açısının değeri molekülün yapısına bağlı olduğu gibi, optikçe aktif bileşimin konsantrasyonuna da bağlıdır.

Enantiyomerlerden her ikisi de çözelti içerisinde bulunursa, yani bir rasem karışımı varsa, izomerlerden biri polarize ışığın düzlemini sola, diğeri ise o oranda sağa çevireceğinden, çözülden çıkan polarize ışığın titreşim düzleminin çevrilmeyeceği görülür. Bu bileşimlere veya çözeltilerine optikçe inaktif denir. Optikçe aktif bir bileşik, ışığın polarizasyon düzlemini saat yönünde çeviriyorsa, molekülün başına (+) veya *d* yazılır. ((+)-pinen veya *d*-pinen gibi). Küçük *d* harfi dextrorotatory (sağ döru) kelimesinin baş harfinden alınmıştır. Polarizasyon açısı saat yönü ile ters ise, yani sola döru ise, bu kez (-) veya *l* (levorotatory=sola döru) harfi ile ifade edilir. Yalnız bunların R ve S ile karıştırılmaması gerekir. Eğer bir bileşimin konfigürasyonu R ise, ışığın polarizasyon düzleminin sağa veya sola çevrilmesi mümkündür. Aynı durum S konfigürasyonuna sahip bileşikler için de geçerlidir.

Bir bileşimin, lineer polarize ışığın polarizasyon düzlemini belli bir açı kadar sağa veya sola çevirmesi de; erime noktası, kaynama noktası vs. gibi ilgili bileşimin fiziksel özelliklerinden birisidir. Optikçe aktif bileşiklerin çevirme açılarına spesifik çevirme açısı denir. Bu değerler aşağıdaki denklem aracılığıyla bulunur.

$$[\alpha]_D^T = \frac{\alpha}{l \times c}$$

[α] = spesifik çevirme açısı

T = Sıcaklık (20° C)

D = Kullanılan ışığın (589 nm, Na-D)

= Ölçülen çevirme açısı

l = desimetre

c = g/100 ml

Doğada bulunan bileşiklerin önemli bir kısmı optikçe aktif saf izomer (enantiyomerlerden yalnız biri) olarak bulunmaktadır. Doğada yapılan sentezlerde optik izomerlerden yalnız biri olmaktadır. Laboratuvar koşullarında yapılan deneylerde, özel yöntemler uygulanmadıkça, her zaman rasem karışımı elde edilir. Özel deney koşullarında, örneğin; enzim katalizörlüğünde yapılan deneylerde enantiyomerlerden birini %100'e yakın bir saflıkta elde etmek mümkündür. Rasem karışımlarında çeşitli tekniklerle kolayca birbirlerinden ayrılabilirler [52].

4. MATERYAL VE YÖNTEM

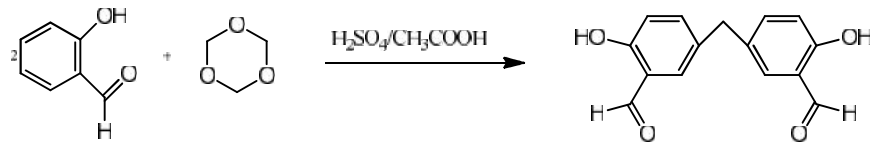
4.1. Materyal

Bu tez çalışması Kars Kafkas Üniversitesi Organik Kimya Araştırma laboratuvarı ve Erzurum Atatürk Üniversitesi Organik Kimya Araştırma laboratuvarında tamamlanmıştır. Tez çalışmasında kullanılan salisilaldehit, trioksan, asetik asit, sülfürik asit, kullanılan kiral aminoasitler (L-valin, tirozin, L-aspartik asit, fenil alanin, metiyonin), kullanılan çözücüler aseton, etanol, metanol, dietileter, metilen klorür, izopropil alkol, Fosforik asit, sodyum sülfat, kalsiyum karbonat, DMF, asetonitril Aldrich ve Merck firmalarından temin edilmiştir. Çalışma kapsamında sentezlenen bileşiklerin yapılarının aydınlatılması amacıyla kullanılan NMR spektrumları Erzurum Atatürk Üniversitesi Fen Fakültesi Kimya Bölümü Prof. Dr. Metin Balcı Laboratuvarında Varian 400(100) MHz H(C) Spektrometre NMR cihazında alınmıştır.

4.2. Yöntem

Çalışmamızda ilk basamak olarak salisilaldehitten, 5,5'-metilen-bis-salisilaldehit sentezlenmiş olup kiral aminoasitlerle uygun ortamlarda tepkimesinden beş adet yeni optikçe aktif Schiff bazı elde edilmiştir. Çalışmamızdan elde edilen 5 yeni optikçe aktif Schiff bazının yapısı aydınlatılmıştır.

4.2.1. 5,5'-metilen-bis-salisilaldehit Sentezi



ekil 4.1 5,5'-metilen-bis-salisilaldehit sentez reaksiyonu

69 mL (80 g, 0,655 mol) yeniden destillenmiş salisilaldehit 50 mL glasiyal asetik asitte çözüldü. 7,0g (0,206 mol) trioksan, formaldehit (salisilaldehit formaldehit = 16:1) içerisinde çözüldükten sonra hazırlanan ilk çözeltiye ilave edildi. Oluşan bu karışıma azot atmosferi altında 90-95⁰ C'de 0,5 mL H₂SO₄ ve 2,5 mL glasiyal asetik asitten oluşan karışım damla damla ilave edildi. Tepkimeye bu sıcaklıkta 22 saat devam edildi. Bu süre

sonunda tepkime karı ımı 3/1 buz-su oranı içeren buzlu suya aktarıldı ve 1 gece bu ortamda tutuldu. Bu karı ımdan katı madde süzülerek alındı ve iki kez 100 mL’lik petrol eteri ile ekstraksiyon yapıldı. Su fazındaki ekstratlar fazla salisilasitin geri kazanılması amacıyla kullanıldı. Organik faza geçen madde, çözücüsü uçurulduktan sonra asetonda kristallendirildi. Elementel analiz ve FT-IR sonuçları literatürle uyumlu oldu u görüldü [53]. (e.n: 141-142 °C, verim %48).

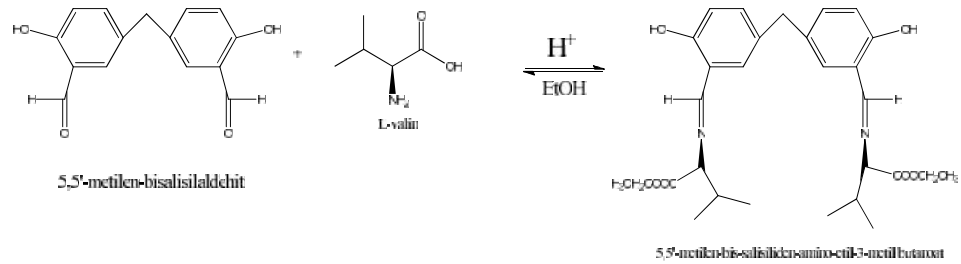
FT-IR : Ek ekil 1

¹H-NMR : Ek ekil 2

¹³C-NMR : Ek ekil 3

4.2.2. 5,5 -metilen-bis-salisiliden-amino-etil-3-metil butanoat Schiff Bazının Hazırlanması

Ba langıç maddesi olan 5,5 -metilen-bis-salisilaldehit (3 mmol, 0.8 g) bir balona alınarak 50 mL etil alkolde çözüldü. Optikçe aktif aminoasit olan L-valin (12 mmol 1.406 g) alınarak 3 mL H₃PO₄ içerisinde çözüldü ve aldehit çözeltisi üzerine damla damla ilave edildi. Tepkime geri so utucu altında 24 saat 80-90⁰C ‘de devam ettirildi. Tepkime sonlanana kadar belli periyotlarda hacimce 70:30 hekzan:etil asetat çözeltisi kullanılarak ITK ile takip edildi. Daha sonra balon içeri i 250 mL bir behere alınarak üzerine sulu CaCO₃ çözeltisi eklenerek ortamdan H₃PO₄ uzakla tırıldı. Elde edilen Schiff bazı, su fazından bir organik çözücü yardımıyla ekstraksiyon edilerek alındı. Organik fazda kalan az miktar su Na₂SO₄ yardımıyla ortamdan uzakla tırıldı. Elde edilen Schiff bazı buharla tırma oparatörüyle çözücü kısmı çektilirip kolon kromatografisi yapıldı. Elde edilen maddenin yapısının aydınlatılması için FT-IR, ¹H NMR ve ¹³C NMR ’ı alındı. (verim: % 92 []_D=-20)

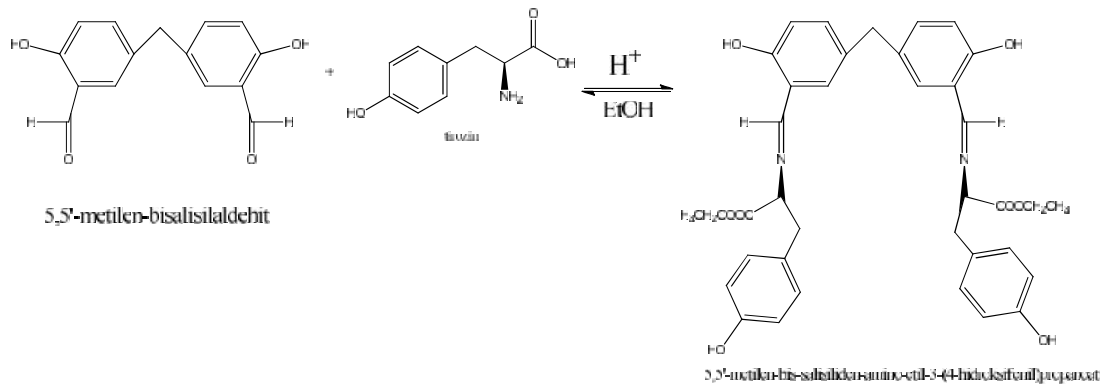


ekil 4.2 5,5 -metilen-bis-salisiliden-amino-etil-3-metil butanoat bile i in sentez reaksiyonu

FT-IR : Ek ekil 4
¹H-NMR : Ek ekil 5
¹³C-NMR : Ek ekil 6

4.2.3. 5,5 -metilen-bis-salisiliden-amino-etil-3-(4-hidroksifenil)propanoat Schiff Bazının Hazırlanması

Ba langıç maddesi olan 5,5 -metilen-bis-salisilaldehit (3 mmol, 0.8 g) bir balona alınarak 50 mL etil alkolde çözüldü. Optikçe aktif aminoasit olan tirozin (12 mmol 2.174 g) alınarak 3 mL H₃PO₄ içerisinde çözüldü ve aldehit çözeltisi üzerine damla damla ilave edildi. Tepkime geri so utucu altında 24 saat 80-90⁰C 'de devam ettirildi. Tepkime sonlanana kadar belli periyotlarda hacimce 70:30 hekzan:etil asetat çözeltisi kullanılarak ITK ile takip edildi. Daha sonra balon içeri i 250 mL bir behere alınarak üzerine sulu CaCO₃ çözeltisi eklenerek ortamdan H₃PO₄ uzakla tırıldı. Elde edilen Schiff bazı, su fazından bir organik çözücü yardımıyla ekstraksiyon edilerek alındı. Organik fazda kalan az miktar su Na₂SO₄ yardımıyla ortamdan uzakla tırıldı. Elde edilen Schiff bazı buharla tırma oparatörüyle çözücü kısmı çektilirip kolon kromatografisi yapıldı. Elde edilen maddenin yapısının aydınlatılması için FT-IR, ¹H NMR ve ¹³C NMR 'ı alındı. (verim: % 88 []_D=-100)

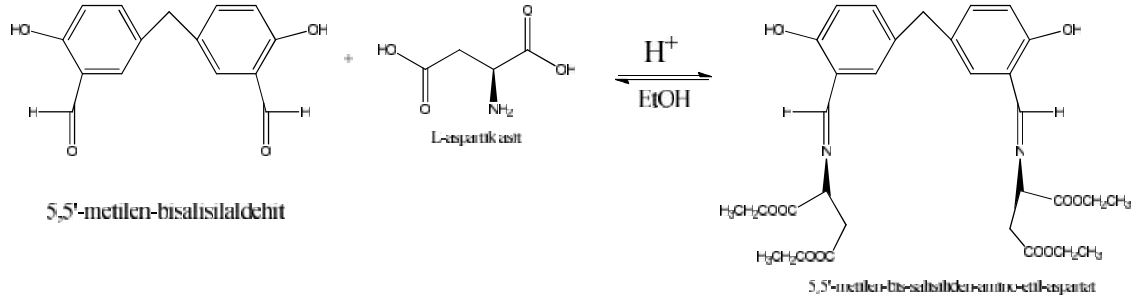


ekil 4.3 5,5 -metilen-bis-salisiliden-amino-etil-3-(4-hidroksifenil)propanoat bile i inin sentez reaksiyonu

FT-IR : Ek ekil 7
¹H-NMR : Ek ekil 8
¹³C-NMR : Ek ekil 9

4.2.4. 5,5 -metilen-bis-salisiliden-amino-etil-aspartat Schiff Bazının Hazırlanması

Ba langıç maddesi olan 5,5 -metilen-bis-salisilaldehit (3 mmol, 0.8 g) bir balona alınarak 50 mL etil alkolde çözüldü. Optikçe aktif aminoasit olan L-aspartik asit (12 mmol 1.597 g) alınarak 3 mL H₃PO₄ içerisinde çözüldü ve aldehit çözeltisi üzerine damla damla ilave edildi. Tepkime geri so utucu altında 24 saat 80-90⁰C 'de devam ettirildi. Tepkime sonlanana kadar belli periyotlarda hacimce 70:30 hekzan:etil asetat çözeltisi kullanılarak ITK ile takip edildi. Daha sonra balon içeri i 250 mL bir behere alınarak üzerine sulu CaCO₃ çözeltisi eklenerek ortamdan H₃PO₄ uzakla tırıldı. Elde edilen Schiff bazı, su fazından bir organik çözücü yardımıyla ekstraksiyon edilerek alındı. Organik fazda kalan az miktar su Na₂SO₄ yardımıyla ortamdan uzakla tırıldı. Elde edilen Schiff bazı buharla tırma operatörüyle çözücü kısmı çektilirip kolon kromatografisi yapıldı. Elde edilen maddenin yapısının aydınlatılması için FT-IR, ¹H NMR ve ¹³C NMR 'ı alındı. (verim: % 95 []_D=+4)



ekil 4.4 5,5 -metilen-bis-salisiliden-amino-etil-aspartat bile i inin sentez reaksiyonu

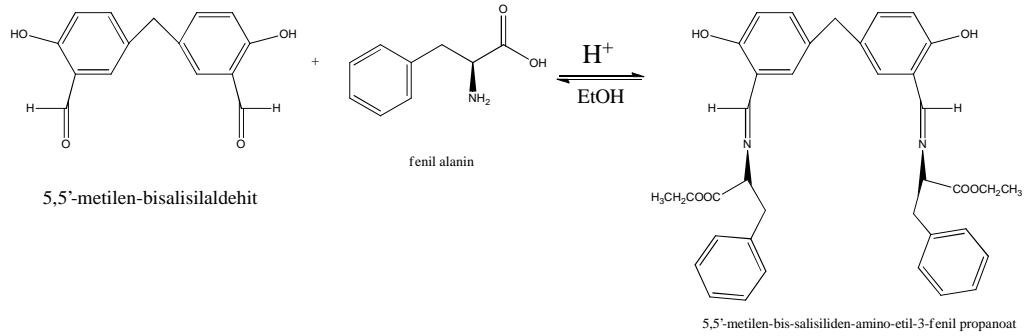
FT-IR : Ek ekil 10

¹H-NMR : Ek ekil 11

¹³C-NMR : Ek ekil 12

4.2.5. 5,5 -metilen-bis-salisiliden-amino-etil-3-fenil propanoat Schiff Bazının Hazırlanması

Ba langıç maddesi olan 5,5 -metilen-bis-salisilaldehit (3 mmol, 0.8 g) bir balona alınarak 50 mL etil alkolde çözüldü. Optikçe aktif aminoasit olan fenil alanin (12 mmol 1.982 g) alınarak 3 mL H₃PO₄ içerisinde çözüldü ve aldehit çözeltisi üzerine damla damla ilave edildi. Reaksiyon 24 saat 80-90⁰C 'de devam ettirildi. Tepkime sonlanana kadar belli periyotlarda hacimce 70:30 hekzan:etil asetat çözeltisi kullanılarak ITK ile takip edildi. Daha sonra balon içeri i 250 mL bir behere alınarak üzerine sulu CaCO₃ çözeltisi eklenerek ortamdan H₃PO₄ uzakla tırıldı. Elde edilen Schiff bazı, su fazından bir organik çözücü yardımıyla ekstraksiyon edilerek alındı. Organik fazda kalan az miktar su Na₂SO₄ yardımıyla ortamdan uzakla tırıldı. Elde edilen Schiff bazı buharla tırma aparatörüyle çözücü kısmı çektilirip kolon kromatografisi yapıldı. Elde edilen maddenin yapısının aydınlatılması için FT-IR, ¹H NMR ve ¹³C NMR 'ı alındı. (verim: % 90 []_D=-4)



ekil 4.5 5,5 -metilen-bis-salisiliden-amino-etil-3-fenil propanoat bile i inin sentez reaksiyonu

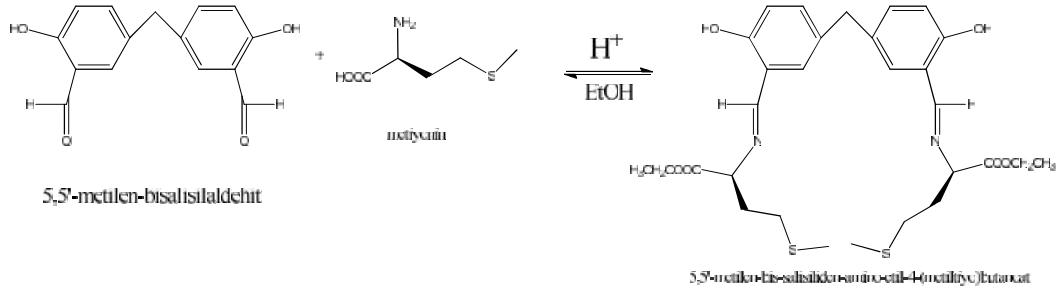
FT-IR : Ek ekil 13

¹H-NMR : Ek ekil 14

¹³C-NMR : Ek ekil 15

4.2.6. 5,5 -metilen-bis-salisiliden-amino-etil-4-(metiltiyo)butanoat Schiff Bazının Hazırlanması

Ba langıç maddesi olan 5,5 -metilen-bis-salisilaldehit (3 mmol, 0.8 g) bir balona alınarak 50 mL etil alkolde çözüldü. Optikçe aktif aminoasit olan metiyonin (12 mmol 1.791 g) alınarak 3 mL H₃PO₄ içerisinde çözüldü ve aldehit çözeltisi üzerine damla damla ilave edildi. Reaksiyon 24 saat 80-90⁰C 'de devam ettirildi. Tepkime sonlanana kadar belli periyotlarda hacimce 70:30 hekzan:etil asetat çözeltisi kullanılarak ITK ile takip edildi. Daha sonra balon içeri i 250 mL bir behere alınarak üzerine sulu CaCO₃ çözeltisi eklenerek ortamdan H₃PO₄ uzakla tırıldı. Elde edilen Schiff bazı, su fazından bir organik çözücü yardımıyla ekstraksiyon edilerek alındı. Organik fazda kalan az miktar su Na₂SO₄ yardımıyla alındı. Elde edilen Schiff bazı buharla tırma operatörüyle çözücü kısmı çektilirip kolon kromatografisi yapıldı. Elde edilen maddenin yapısının aydınlatılması için FT-IR, ¹H NMR ve ¹³C NMR 'ı alındı. (verim: % 90 []_D=-22)



ekil 4.6 5,5 -metilen-bis-salisiliden-amino-etil-4-(metiltiyo)butanoat bile i inin sentez reaksiyonu

FT-IR : Ek ekil 16

¹H-NMR : Ek ekil 17

¹³C-NMR : Ek ekil 18

5. BULGULAR

Çizelge 5.1 5,5' metilen-bis-salisilaldehit bile i inin FT-IR, ¹H-NMR, ¹³C-NMR verileri

<p>¹H-NMR(CDCl₃) Ek ekil 1</p>	<p>=3.95 (s) (Köprü metilenik 2H) =6.95-6,93(d) (Aromatik 3H) =7.35-7,31 (m) (Aromatik 3H) =9.84 (m) (Aldehit H) =10.91 (s) (Hidroksil 2H)</p>
<p>¹³C-NMR(CDCl₃) Ek ekil 2</p>	<p>=39.73 (-CH₂) = 118.33 (Aromatik C) = 120.75 (Aromatik C) =132.24 (Aromatik C) =133.55 (Aromatik C) =137.86 (Aromatik C) =160.51 (Aromatik C) = 196.72 (Aldehit C)</p>
<p>FT-IR(KBr) Ek ekil 3</p>	<p>1600 cm⁻¹ (C=C) Aromatik 1648 cm⁻¹ (C=O) 2840 cm⁻¹ (C-H) Aldehit 2900 cm⁻¹ (C-H) Alifatik 3050-3100 cm⁻¹ (C-H) Aromatik 3433 cm⁻¹ (O-H)</p>

Çizelge 5.2 5,5 -metilen-bis-salisiliden-amino-etil-3-metil butanoat bile i inin FT-IR, ¹H-NMR, ¹³C-NMR spektroskopik analiz bulgulari

<p>¹H-NMR (CDCl₃) Ek ekil 4</p>	<p>=0.94 ppm(d, 12H, CH₃) =1.26 ppm((J=6.95 Hz) t, 6H, ester CH₃) =2.35 ppm(q, 2H, CH) =3.67 ppm(s, 2H, CH) =3.85 ppm(s, 2H, köprü metilenik) =4.18 ppm((J=6.95 Hz) q, 4H, ester metilenik) =6.91 ppm((J=8.41Hz) d, 2H, aromatik) =7.03 ppm(d, 2H, aromatik) =7.14 ppm((J=1.83-8.41Hz) dd, 2H, aromatik) =8.24 ppm(s, 2H, imin CH=N) =13.05 ppm(s, 2H, fenolik OH)</p>
<p>¹³C-NMR (CDCl₃) Ek ekil 5</p>	<p>=14.43 ppm(etoksi CH₃) =19.62 ppm(CH₃) =32.06 ppm(CH) =39.95 ppm(CH₂) =61.27 ppm(etoksi CH₂) =78.14 ppm(azota ba lı CH) =117.45 ppm(aromatik C) =118.65 ppm(aromatik C) =131.55 ppm(aromatik C) =131.80 ppm(aromatik C) =133.55 ppm(aromatik C) =159.82 ppm(aromatik C) =166.68 ppm(imin karbonu) =171.27 ppm(karbonil karbonu)</p>
<p>FT-IR (KBr) Ek ekil 6</p>	<p>1634 cm⁻¹ (C=N) 1738 cm⁻¹ (C=O) 2967 cm⁻¹ (O-H)</p>

Çizelge 5.3 5,5 -metilen-bis-salisiliden-amino-etil-3-(4-hidroksifenil)propanoat bileşiminin FT-IR, ¹H-NMR, ¹³C-NMR spektroskopik analiz bulguları

<p>¹H-NMR (CDCl₃) Ek ekil 7</p>	<p>=1.23 ppm((J=4.39 Hz) t, 6H, ester CH₃) =3.03 ppm(dd, 2H, AB sistemi B kısmı) =3.22 ppm(dd, 2H, AB sistemi A kısmı) =3.88 ppm(s, 2H, köprü metilenik) =4.05 ppm((J=4.02 Hz) q, 4H, ester metilenik) =4.21 ppm((J=6.59-13.9 Hz) m, 2H, CH) =6.58 ppm(dd, 2H, aromatik) =6.81 ppm(d, 2H, aromatik) =6.87 ppm(d, 2H, aromatik) =6.95 ppm(d, 2H, aromatik) =7.13 ppm((J=4.39 Hz) dd, 2H, aromatik) =7.84 ppm(s, 2H, imin CH=N) =12.90 ppm(s, 2H, fenolik OH)</p>
<p>¹³C-NMR (CDCl₃) Ek ekil 8</p>	<p>=14.34 ppm(etoksi CH₃ karbonu) =39.29 ppm(köprü metilenik CH₂ karbonu) =39.83 ppm(CH₂ karbonu) =61.46 ppm(etoksi CH₂ karbonu) =73.46 ppm(azota bağlı CH karbonu) =115.87 ppm(aromatik C) =117.38 ppm(aromatik C) =118.51 ppm(aromatik C) =128.27 ppm(aromatik C) =130.63 ppm(aromatik C) =130.96 ppm(aromatik C) =131.81 ppm(aromatik C) =133.67 ppm(aromatik C) =155.41 ppm(aromatik C) =159.62 ppm(aromatik C) =167.03 ppm(imin karbonu) =171.62 ppm(karbonil karbonu)</p>
<p>FT-IR (KBr) Ek ekil 9</p>	<p>1633 cm⁻¹ (C=N) 1735 cm⁻¹ (C=C aromatik) 3405 cm⁻¹ (O-H)</p>

Çizelge 5.4 5,5'-metilen-bis-salisiliden-amino-etil-aspartat bile iinin $^1\text{H-NMR}$, $^{13}\text{C-NMR}$ spektroskopik analiz bulguları

<p>$^1\text{H-NMR}$ (CDCl_3) Ek ekil 10</p>	<p>=1.21 ppm(t, 6H, CH_3) =1.25 ppm(t, 6H, CH_3) =2.86 ppm($J=16.83, 7.69$ Hz)dd, 2H, AB sistemi B kısmı) =3.08 ppm($J=16.83, 5.49$ Hz)dd, 2H, AB sistemi A kısmı) =3.85 ppm(s, 2H, köprü metilenik) =4.13 ppm(q, 4H, ester metilenik) =4.20 ppm($J=7.32$ Hz)q, 4H, ester metilenik) =4.40 ppm($J=7.69, 5.49$ Hz)dd, 2H, CH) =6.88 ppm($J=8.42$ Hz)d, 2H, aromatik) =7.05 ppm($J=1.83$ Hz)d, 2H, aromatik) =7.15 ppm($J=8.42, 1.83$ Hz)dd, 2H, aromatik) =8.39 ppm(s, 2H, imin $\text{CH}=\text{N}$) =12.50 ppm(s, 2H, fenolik OH)</p>
<p>$^{13}\text{C-NMR}$ (CDCl_3) Ek ekil 11</p>	<p>=14.31 ppm(etoksi CH_3 karbonu) =14.42 ppm(etoksi CH_3 karbonu) =37.95 ppm(köprü metilenik CH_2 karbonu) =62.01 ppm(CH karbonu) =61.11 ppm(CH_2 karbonu) =67.62 ppm(etoksi CH_2 karbonu) =67.63 ppm(etoksi CH_2 karbonu) =117.57 ppm(aromatik C) =118.68 ppm(aromatik C) =131.72 ppm(aromatik C) =132.11 ppm(aromatik C) =133.80 ppm(aromatik C) =159.63 ppm(aromatik C) =170.23 ppm(imin karbonu) =170.65 ppm(karbonil karbonu)</p>
<p>FT-IR(KBr) Ek ekil 12</p>	<p>1633 cm^{-1} ($\text{C}=\text{N}$) 1735 cm^{-1} ($\text{C}=\text{C}$ aromatik) 2984 cm^{-1} (O-H)</p>

Çizelge 5.5 5,5 -metilen-bis-salisiliden-amino-etil-3-fenil propanoat bile i inin FT-IR, ¹H-NMR, ¹³C-NMR spektroskopik analiz bulguları

<p>¹H-NMR (CDCl₃) Ek ekil 13</p>	<p>=1.24 ppm((J=6.95 Hz)t, 6H, ester CH₃) =2.89 ppm((J=7.68 Hz)dd, 2H, AB sistemi B kısmı) =3.09 ppm((J=8.78, 13.9 Hz)m, 2H, CH) =3.33 ppm((J=8.78, 13.9 Hz)dd, 2H, AB sistemi A kısmı) =3.78 ppm(s, 2H, köprü metilenik) =4.17 ppm((J=3.29, 6.95 Hz)q, 4H, ester metilenik) =6.88 ppm(d, 2H, aromatik) =7.10 ppm(d, 2H, aromatik) =7.17 ppm(d, 2H, aromatik) =7.23 ppm((J=1.83 Hz)d, 2H, aromatik) =7.28 ppm((J=1.83 Hz)d, 2H, aromatik) =7.30 ppm((J=6.95 Hz)dd, 2H, aromatik) =7.94 ppm(s, 2H, imin CH=N) =12.8 ppm(s, 2H, fenolik OH)</p>
<p>¹³C-NMR (CDCl₃) Ek ekil 14</p>	<p>=14.41 ppm(etoksi CH₃ karbonu) =40.21 ppm(CH₂ karbonu) =41.42 ppm(köprü metilenik CH₂ karbonu) =61.14 ppm(etoksi CH₂ karbonu) =73.39 ppm(azota ba lı CH karbonu) =117.40 ppm(aromatik C) =127.01 ppm(aromatik C) =128.76 ppm(aromatik C) =129.55 ppm(aromatik C) =129.80 ppm(aromatik C) =131.46 ppm(aromatik C) =131.79 ppm(aromatik C) =133.56 ppm(aromatik C) =137.02 ppm(aromatik C) =159.60 ppm(aromatik C) =166.96 ppm(imin karbonu) =171.02 ppm(karbonil karbonu)</p>
<p>FT-IR (KBr) Ek ekil 15</p>	<p>1633.22 cm⁻¹ (C=N) 1738.91 cm⁻¹ (C=C aromatik) 3028.52 cm⁻¹ (O-H)</p>

Çizelge 5.6 5,5 -metilen-bis-salisiliden-amino-etil-4-(metiltiyo)butanoat bile i inin ¹H-NMR, ¹³C-NMR spektroskopik analiz bulguları

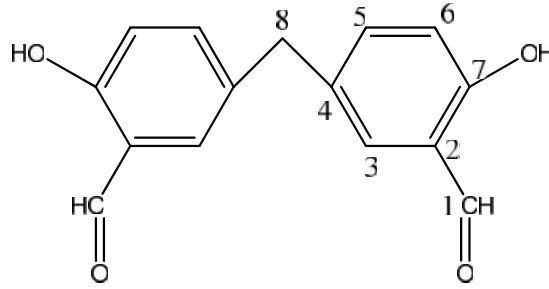
<p>¹H-NMR (CDCl₃) Ek ekil 16</p>	<p>=1.24 ppm(J=6.95 Hz)t, 6H, CH₃) =2.11 ppm(s, 6H, kükürte ba lı CH₃) =2.19 ppm(J=5.12, 7.68 Hz) dd, 2H, AB sistemi B kısmı) =2.23 ppm(J=5.12, 7.68 Hz) dd, 2H, AB sistemi A kısmı) =2.41 ppm(J=5.12, 7.68 Hz) dd, 2H, AB sistemi B kısmı) =2.59 ppm(J=5.12, 7.68 Hz) dd, 2H, AB sistemi A kısmı) =3.83 ppm(s, 2H, köprü metilenik) =3.83 ppm(J=14.27 Hz) dd, 2H, CH) =4.18 ppm(J=6.95, 14.27 Hz)q, 4H, ester metilenik) =6.89 ppm(d, 2H, aromatik) =7.05 ppm(d, 2H, aromatik) =7.18 ppm(J=2.19 Hz)dd, 2H, aromatik) =8.17 ppm(s, 2H, imin CH=N) =12.79 ppm(s, 2H, fenolik OH)</p>
<p>¹³C-NMR (CDCl₃) Ek ekil 17</p>	<p>=14.39 ppm(etoksi CH₃ karbonu) =15.41 ppm(kükürde ba lı CH₃ karbonu) =30.31 ppm(kükürde ba lı CH₂ karbonu) =39.93 ppm(köprü metilenik CH₂ karbonu) =32.24 ppm(CH₂ karbonu) =77.05 ppm(CH karbonu) =61.69 ppm(etoksi CH₂ karbonu) =67.61 ppm(etoksi CH₂ karbonu) =117.49 ppm(aromatik C) =118.61 ppm(aromatik C) =131.65 ppm(aromatik C) =131.95 ppm(aromatik C) =133.75 ppm(aromatik C) =159.67 ppm(aromatik C) =167.71 ppm(imin karbonu) =171.18 ppm(karbonil karbonu)</p>
<p>FT-IR(KBr) Ek ekil 18</p>	<p>1633 cm⁻¹ (C=N) 1736 cm⁻¹ (C=C aromatik) 2982 cm⁻¹ (O-H)</p>

6. SONUÇLAR VE TARTI MA

6.1. 5,5'-metilen-bis-salisilaldehitin ¹H-NMR Spektrum Yorumu

Moleküle ait hidroksil protonu 10.91 ppm' de ve aldehit protonu 9.83 ppm' de singlet ekinde rezonans olmu tur. Moleküle ait aromatik protonlar 7.35 -7.31 ppm arasında multipler ekinde rezonans olmu tur. Di er halka protonu ise OH protonuna yakın olmasından dolayı yukarı alana kayarak 6.95, 6.93 ppm' de doublet ekinde rezonans olmu tur. Köprü metilenik protonlar özde olup 3.95 ppm' de singlet ekinde rezonans olmu tur. Spektrumun yapı ile uyum içinde oldu u görülmektedir.

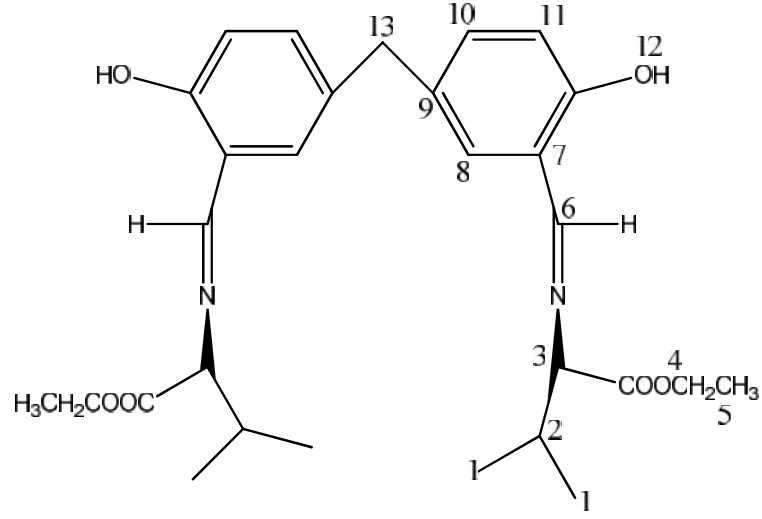
6.2. 5,5' metilen-bis-salisilaldehitin ¹³C-NMR Spektrum Yorumu



ekil 6.1 5,5' metilen-bis-salisilaldehitin karbon atomu numaralandırılması

Aldehite ba lı 1 no' lu C atomu 196.72 ppm' de rezonans olmu tur. Aromatik bölgedeki karbon atomları sırası ile 118.33 – 120.75 – 132.24 – 133.55 – 137.86 ve 160.51 ppm' de 8 no' lu metilenik karbon 39.73 ppm' de rezonans olmu lardır. Spektrum yapı ile uyum içerisindedir.

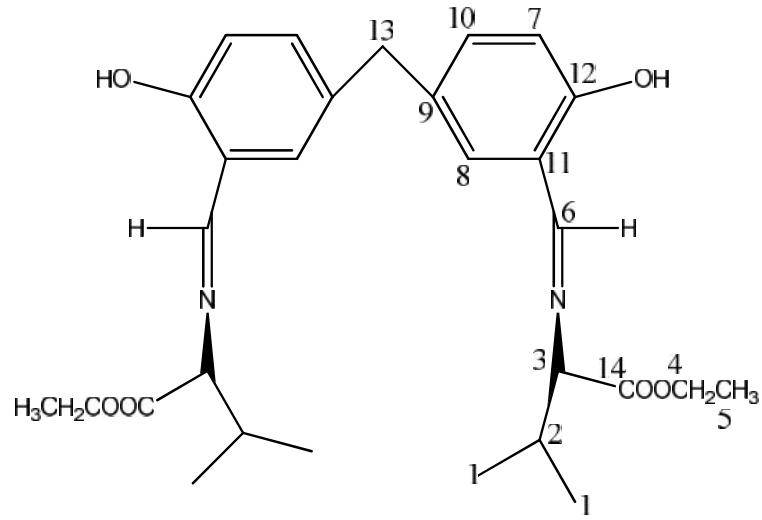
6.3. 5,5 -metilen-bis-salisiliden-amino-etil-3-metil butanoat bile i inin ¹H-NMR Spektrum Yorumu



ekil 6.2 5,5 -Metilen-bis-salisiliden-amino-etil-3-metil butanoat bile i inin protonlarının numaralandırılması

Yapının ¹H-NMR Spektrumunda fenolik protonlar 13.05 ppm'de(2H) geni singlet ekinde rezonans olurken imin karbonuna ba lı olan 6 numaralı karbondaki protonlar 8.24 ppm'de(2H) singlet ekinde rezonans olmu tur. Aromatik protonlar sırasıyla 7.14 ppm'de (2H) dubletin dubleti ekinde (J=1.83, 8.41 Hz) 7.03 ppm'de (2H) dublet ekinde 6.91 ppm'de (2H) dublet ekinde(J=8.41 Hz) rezonans olmu lardır.13 numaralı karbondaki köprü metilenik protonlar 3.85 ppm'de (2H) singlet ekinde rezonans olmu lardır. Metil gruplarına ba lı olan 2 numaralı CH karbonundaki protonlar 2.35 ppm'de(2H) quartet ekinde rezonans olmu lardır. Karboksilat gruplarının ba lı oldu u karbonlardan 3 numaralı CH karbonuna ba lı protonlar 3.67 ppm'de (2H) dublet ekinde (J=5.85 Hz) rezonans olmu lardır. Ester grubundaki etil gruplarının ba lı oldu u 4 numaralı karbondaki metilenik(CH₂) protonlar 4.18 ppm'de (4H) quartet ekinde(J=6.95 Hz) rezonans olurken aynı yapıdaki 5 numaralı karbona ait metil protonları 1.26 ppm'de (6H) triplet ekinde (J=6.95 Hz) ekinde rezonans olmu lardır. Özde 1 numaralı karbona ait protonlar 0.94 ppm'de (12H) dublet ekinde rezonans olmu lardır. Spektrum yapı ile uyum içindedir.

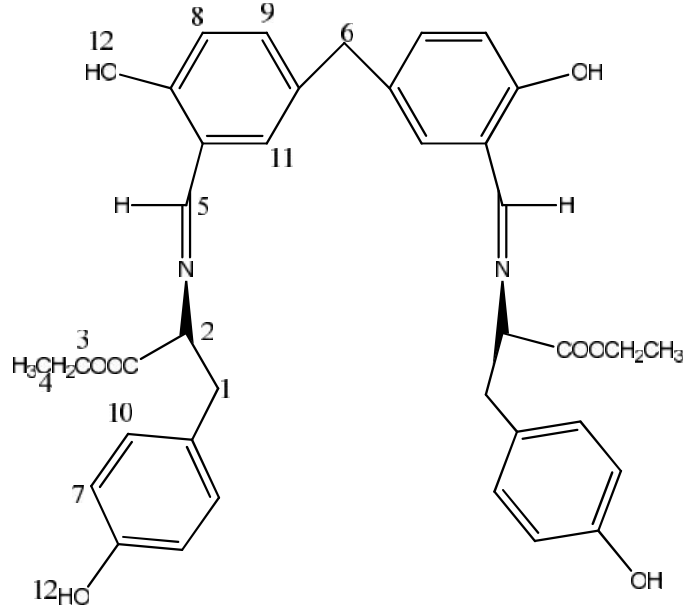
6.4. 5,5 -metilen-bis-salisiliden-amino-etil-3-metil butanoat bile i inin ¹³C-NMR Spektrum Yorumu



ekil 6.3 5,5 -metilen-bis-salisiliden-amino-etil-3-metil butanoat bile i inin karbon atomunun numaralandırılması

1 numaralı metil karbonu 19.62 ppm'de rezonans olurken 2 numaralı karbon 32.06 ppm'de rezonans olmu tur. 3 numaralı karbon 78.14 ppm, 4 numaralı ester metilenik karbon 61.27 ppm, 5 numaralı karbon 14.43 ppm'de rezonans olmu lardır. 6 numaralı imin karbonu 166.68 ppm'de rezonans olmu tur. Aromatik karbonlar sırasıyla 117.45, 118.65, 131.55, 131.8, 133.55, 159.8 ppm'de rezonans olmu lardır. 13 numaralı köprü metilenik karbon 39.95 ppm'de rezonans olmu lardır. Son olarak 14 numaralı karbon 171.27'de rezonans oldu u görülmektedir. Spektrum yapı ile uyum içindedir.

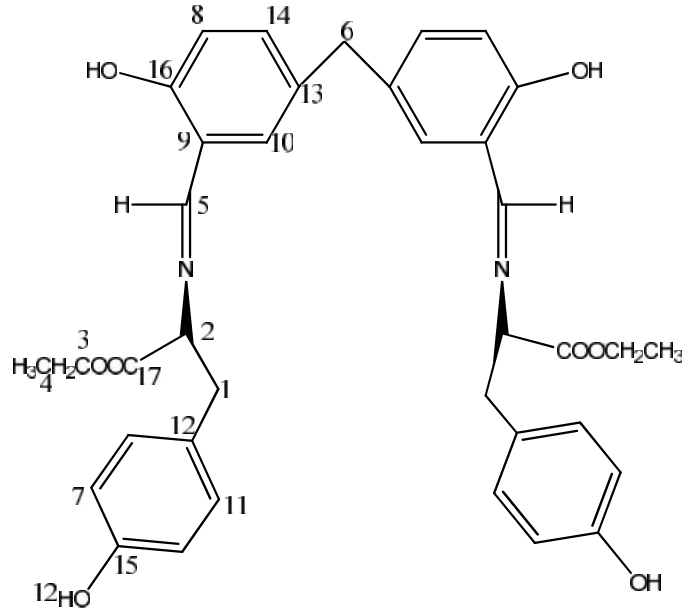
6.5. 5,5 -metilen-bis-salisiliden-amino-etil-3-(4-hidroksifenil)propanoat bile i inin ¹H-NMR Spektrum Yorumu



ekil 6.4 5,5 -metilen-bis-salisiliden-amino--etil-3-(4-hidroksifenil)propanoat bile i inin protonlarının numaralandırılması

Yapının ¹H-NMR Spektrumunda fenolik protonlar 12.90 ppm'de(4H) geni singlet ekinde rezonans olurken imin karbonuna ba lı olan 5 numaralı karbondaki protonlar 7.84 ppm'de(2H) singlet ekinde rezonans olmu tur. Aromatik protonlar sırasıyla 6.58 ppm'de (2H) dubletin dubleti ekinde 6.80 ppm'de (2H) dublet ekinde 6.87 ppm'de (2H) dublet ekinde 6.95 ppm'de (2H) dublet ekinde rezonans olmu lardır. 6 numaralı karbondaki köprü metilenik protonlar 3.88 ppm'de (2H) singlet ekinde rezonans olmu lardır. 1 numaralı CH₂ karbonundaki protonlar 3.03-3.22 ppm'de (2H) AB sistemi vererek rezonans olmu lardır sistemin A kısmı 3.22 B kısmı 3.03 ekinde. Karboksilat gruplarının ba lı oldu u karbonlardan 2 numaralı CH karbonuna ba lı protonlar 4.21 ppm'de (2H) multiplet ekinde (J=6.59-13.9 Hz) rezonans olmu lardır. Ester grubundaki etil gruplarının ba lı oldu u 3 numaralı karbondaki metilenik(CH₂) protonlar 4.05 ppm'de (4H) quartet ekinde (J=4.02 Hz) rezonans olurken aynı yapıdaki 4 numaralı karbona ait metil protonları 1.23 ppm'de (6H) triplet ekinde (J=4.39 Hz) ekinde rezonans olmu lardır. Spektrum yapı ile uyum içindedir.

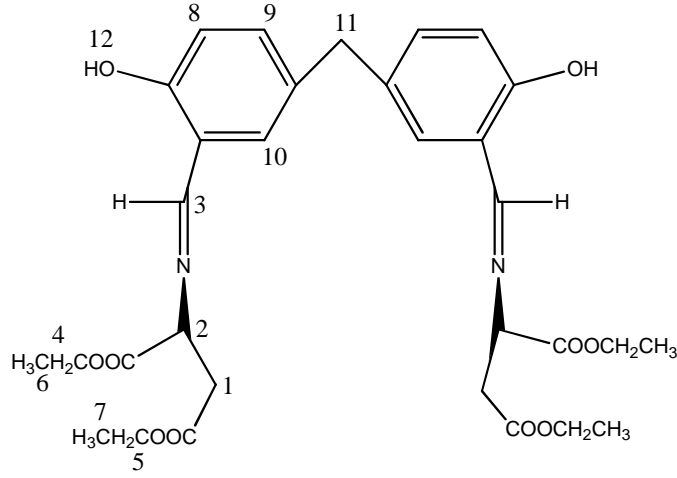
6.6. 5,5 -metilen-bis-salisiliden-amino-etil-3-(4-hidroksifenil)propanoat bile i inin ¹³C-NMR Spektrum Yorumu



ekil 6.5 5,5 -metilen-bis-salisiliden-amino-etil-3-(4-hidroksifenil)propanoat bile i inin karbon atomlarının numaralandırılması

1 numaralı CH karbonu 39.83 ppm'de rezonans olurken 2 numaralı karbon 73.46 ppm'de rezonans olmu tur. 3 numaralı ester metilenik karbon 61.46 ppm, 4 numaralı ester metil karbonu 14.34 ppm, 5 numaralı imin karbonu 167.03 ppm'de rezonans olmu lardır. 6 numaralı köprü metilenik karbon 39.29 ppm'de rezonans olmu tur. Aromatik karbonlar sırasıyla 115.87, 117.38, 118.51, 128.27, 130.63, 130.96, 131.81, 133.67, 155.41, 159.62 ppm'de rezonans olmu lardır.. 17 numaralı karbon 171.62'de rezonans oldu u görülmektedir. Spektrum yapı ile uyum içindedir.

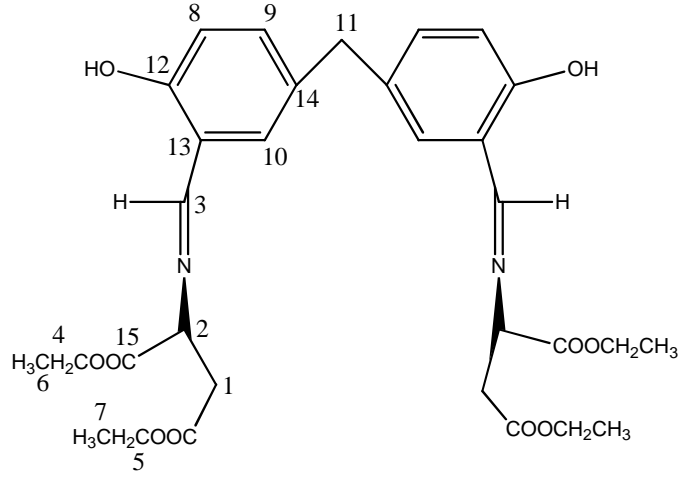
6.7. 5,5'-metilen-bis-salisiliden-amino-etil-aspartat bile i inin ¹H-NMR Spektrum Yorumu



ekil 6.6 5,5'-metilen-bis-salisiliden-amino-etil-aspartat bile i inin protonlarının numaralandırılması

Yapının ¹H-NMR Spektrumunda fenolik protonlar 12.51 ppm'de(2H) geni singlet ekinde rezonans olurken imin karbonuna ba lı olan 3 numaralı karbondaki protonlar 8.39 ppm'de(2H) singlet ekinde rezonans olmu tur. Aromatik protonlar sırasıyla 7.15 ppm'de dubletin dubleti ekinde (J=8.42, 1.83 Hz) 7.05 ppm'de (2H) dublet ekinde(J= 1.83 Hz) 6.88 ppm'de (2H) dublet ekinde(J=8.42 Hz) rezonans olmu lardır. 11 numaralı karbondaki köprü metilenik protonlar 3.85 ppm'de (2H) singlet ekinde rezonans olmu lardır. 2 numaralı CH karbonundaki protonlar 4.40 ppm'de (2H) quartet ekinde (J=7.69, 5.49 Hz) rezonans olmu lardır. Ester grubundaki etil gruplarının ba lı oldu u 4 ve 5 numaralı karbonlardaki metilenik(CH₂) protonlar 4.13-4.20 ppm'de (8H) quartet ekinde rezonans olurken aynı yapıdaki 6 ve 7 numaralı karbonlara ait metil protonları 1.21-1.25 ppm'de (12H) triplet ekinde rezonans olmu lardır. 1 numaralı CH₂ karbonundaki protonlar 3.08-2.86 ppm'de (2H) AB sistemi vererek rezonans olmu lardır sistemin A kısmı 3.08 (J=16.83, 5.49 Hz) B kısmı 2.86 (J=16.83, 7.69 Hz) ekinde dir. Spektrum yapı ile uyum içindedir.

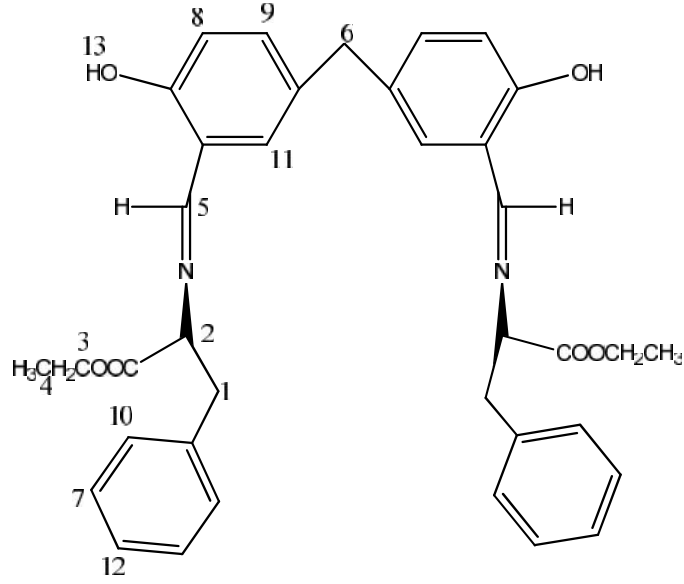
6.8. 5,5'-metilen-bis-salisiliden-amino-etil-aspartat bile i inin ¹³C-NMR Spektrum Yorumu



ekil 6.7 5,5'-metilen-bis-salisiliden-amino-etil-aspartat bile i inin karbon atomlarının numaralandırılması

1 numaralı CH₂ karbonu 61.11 ppm'de rezonans olurken 2 numaralı karbon 62.01 ppm'de 62.01 ppm'de rezonans olmu tur. 4 ve 5 numaralı ester metilenik karbonlar 67.62 ppm'de, 6 ve 7 numaralı karbonlar 14.31 ve 14.42 ppm'de rezonans olmu lardır. 3 numaralı imin karbonu 170.23 ppm'de rezonans olmu tur. Aromatik karbonlar sırasıyla 117.57, 118.68, 131.72, 132.11, 133.80, 159.63 ppm'de rezonans olmu lardır. 11 numaralı köprü metilenik karbon 37.95 ppm'de rezonans olmu lardır. Son olarak 15 numaralı karbon 170.65 ppm'de rezonans oldu u görülmektedir. Spektrum yapı ile uyum içindedir.

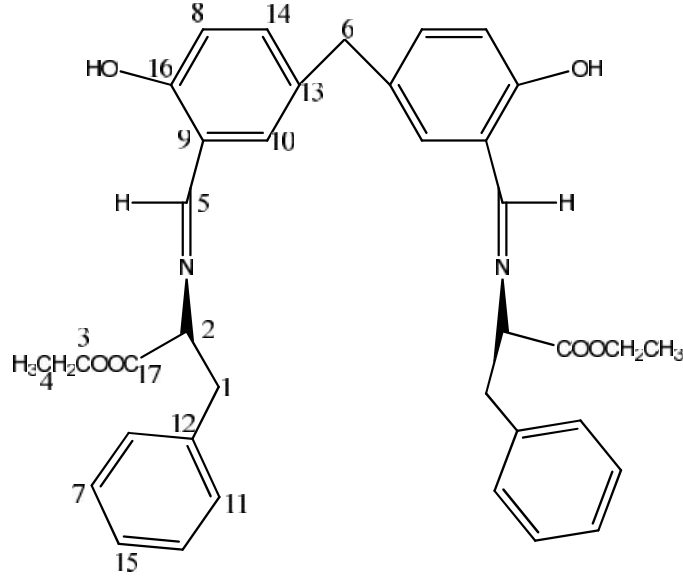
6.9. 5,5 -metilen-bis-salisiliden-amino-etil-3-fenil propanoat bile i inin ¹H-NMR Spektrum Yorumu



ekil 6.8 5,5 -metilen-bis-salisiliden-amino-etil-3-fenil propanoat bile i inin protonlarının numaralandırılması

Yapının ¹H-NMR Spektrumunda fenolik protonlar 12.82 ppm'de(2H) geni singlet ekinde rezonans olurken imin karbonuna ba lı olan 5 numaralı karbondaki protonlar 7.94 ppm'de(2H) singlet ekinde rezonans olmu tur. Aromatik protonlar sırasıyla 6.88 ppm'de (2H) dublet ekinde 7.11 ppm'de (2H) dublet ekinde 7.17 ppm'de (2H) dublet ekinde 7.23 ppm'de (2H) dublet ekinde 7.28 dublet ekinde ve 7.30 ppm'de dubletin dubleti ekinde (J=6.95 Hz) rezonans olmu lardır. 6 numaralı karbondaki köprü metilenik protonlar 3.78 ppm'de (2H) singlet ekinde rezonans olmu lardır. 1 numaralı CH₂ karbonundaki protonlar 2.89-3.33 ppm'de (2H) AB sistemi vererek rezonans olmu lardır sistemin A kısmı 3.33 B kısmı 2.89 eklindedir. Karboksilat gruplarının ba lı oldu u karbonlardan 2 numaralı CH karbonuna ba lı protonlar 3.09 ppm'de (2H) multipler ekinde (J=8.78, 13.9 Hz) rezonans olmu lardır. Ester grubundaki etil gruplarının ba lı oldu u 3 numaralı karbondaki metilenik(CH₂) protonlar 4.17 ppm'de (4H) quartet ekinde (J=3.29, 6.95 Hz) rezonans olurken aynı yapıdaki 4 numaralı karbona ait metil protonları 1.24 ppm'de (6H) triplet ekinde (J=6.95 Hz) ekinde rezonans olmu lardır. Spektrum yapı ile uyum içindedir.

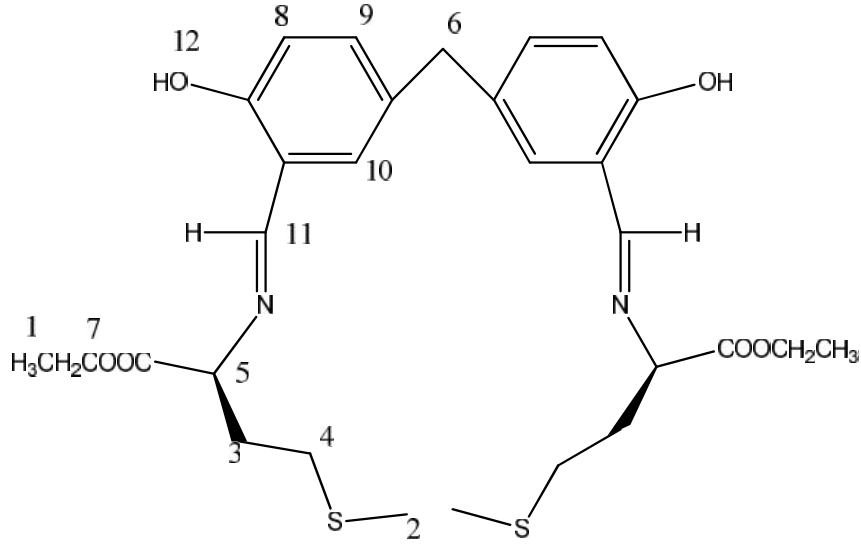
6.10. 5,5 -metilen-bis-salisiliden-amino-etil-3-fenil propanoat bile i inin ¹³C-NMR Spektrum Yorumu



ekil 6.9 5,5 -metilen-bis-salisiliden-amino-etil-3-fenil propanoat bile i inin karbon atomlarının numaralandırılması

1 numaralı CH karbonu 41.42 ppm'de rezonans olurken 2 numaralı karbon 73.39 ppm'de rezonans olmu tur. 3 numaralı ester metilenik karbon 61.14 ppm, 4 numaralı ester metil karbonu 14.41 ppm, 5 numaralı imin karbonu 166.96 ppm'de rezonans olmu lardır. 6 numaralı köprü metilenik karbon 40.21 ppm'de rezonans olmu tur. Aromatik karbonlar sırasıyla 117.41, 127.01, 128.76, 129.55, 129.83, 131.46, 131.79, 133.56, 137.02, 159.65 ppm'de rezonans olmu lardır. 17 numaralı karbon 171.02'de rezonans oldu u görülmektedir. Spektrum yapı ile uyum içindedir.

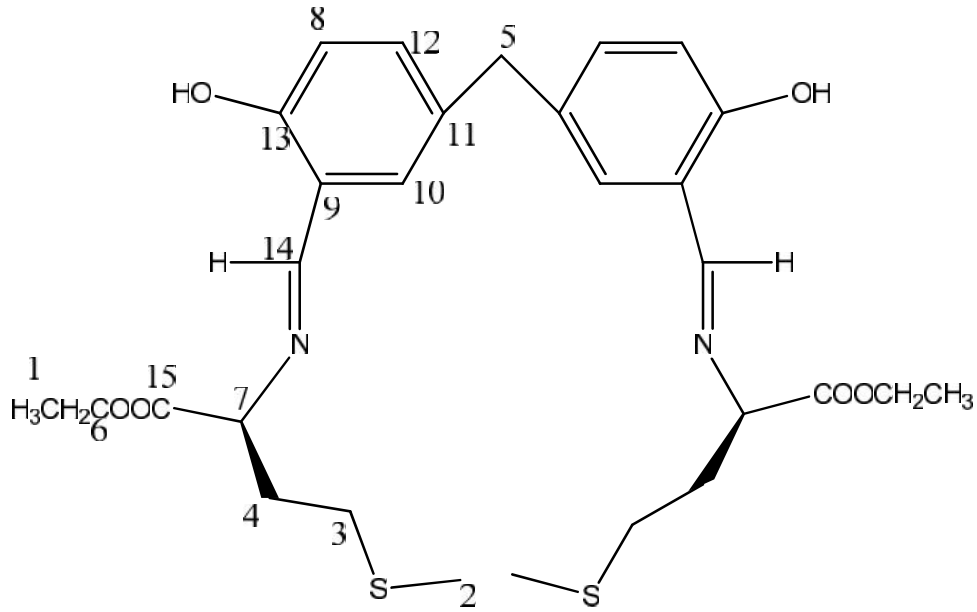
6.11. 5,5 -metilen-bis-salisiliden-amino-etil-4-(metiltiy)butanoat bile i inin ¹H-NMR Spektrum Yorumu



ekil 6.10 5,5 -metilen-bis-salisiliden-amino-etil-4-(metiltiy)butanoat bile i inin protonlarının numaralandırılması

Yapının ¹H-NMR Spektrumunda fenolik protonlar 12.79 ppm'de(2H) geni singlet ekinde rezonans olurken imin karbonuna ba lı olan 11 numaralı karbondaki protonlar 8.17 ppm'de(2H) singlet ekinde rezonans olmu tur. Aromatik protonlar sırasıyla 7.18 ppm'de dubletin dubleti ekinde (J=2.19 Hz) 7.05 ppm'de (2H) dublet ekinde 6.89 ppm'de (2H) dublet ekinde rezonans olmu lardır. 6 numaralı karbondaki köprü metilenik protonlar 3.83 ppm'de (2H) singlet ekinde rezonans olmu lardır. 5 numaralı CH karbonundaki protonlar 3.83 ppm'de (2H) dubletin dubleti ekinde (J=14.27 Hz) rezonans olmu lardır. Ester grubundaki etil gruplarının ba lı oldu u 7 numaralı karbondaki metilenik(CH₂) protonlar 4.18 ppm'de (4H) quartet ekinde rezonans olurken aynı yapıdaki 1 numaralı karbona ait metil protonları 1.24 ppm'de (12H) triplet ekinde rezonans olmu lardır. 3 numaralı CH₂ karbonundaki protonlar 2.59-2.41 ppm'de (2H) AB sistemi vererek rezonans olmu lardır sistemin A kısmı 2.59 (J=5.12, 7.68 Hz) B kısmı 2.41 (J=5.12, 7.68 Hz) ekinde dir. 4 numaralı karbondaki protonlar 2.23-2.19 ppm'de AB sistemi vermi lerdir sistemin A kısmı 2.23(J=5.12, 7.68 Hz) B kısmı ise 2.19 (J=5.12, 7.68 Hz) ekinde dir Spektrum yapı ile uyum içindedir.

6.12. 5,5 -metilen-bis-salisiliden-amino-etil-4-(metiltiyo)butanoat bile i inin ¹³C-NMR Spektrum Yorumu



ekil 6.11 5,5 -metilen-bis-salisiliden-amino-etil-4-(metiltiyo)butanoat bile i inin karbon atomlarının numaralandırılması

7 numaralı CH karbonu 77.05 ppm'de rezonans olurken 2 numaralı kükürde ba lı olan CH₃ karbonu 15.41 ppm'de rezonans olmu tur. 6 numaralı ester metilenik karbon 61.69 ppm, 1 numaralı ester metil karbonu 14.39 ppm, 14 numaralı imin karbonu 167.71 ppm'de rezonans olmu lardır. 5 numaralı köprü metilenik karbon 39.93 ppm'de rezonans olmu tur. 3 numaralı karbon 30.31, 4 numaralı karbon ise 32.24 ppm'de rezonans olmu tur. Aromatik karbonlar sırasıyla 117.49, 118.64, 131.65, 131.95, 133.75, 159.67 ppm'de rezonans olmu lardır. 15 numaralı karbon 171.18 ppm'de rezonans oldu u görülmektedir. Spektrum yapı ile uyum içindedir.

7.KAYNAKLAR

1. Solomons, G., Fryhle, C., Çeviri Editörleri: Okay, G., Yıldırım, Y., (2002). Organik Kimya, Literatür Yayıncılık, İstanbul.
2. Clayden, J., Greeves, N., Warren, S., Wothers, P., (2001). Organic Chemistry, Oxford University Press, New York.
3. Albayrak, Ç., (2003). Bazı Polihidroksi Azo-Azometin Bileşiklerinin Sentezi ve Spektroskopik Özelliklerinin incelenmesi Konulu Yüksek Lisans Tezi, Ondokuz Mayıs Üniv., Samsun.
4. Patai, S., (1970). The Chemistry of $>C=N$ Double Bond, Interscience Publishers, London.
5. Erdik, E., (1987). Genel Organik Kimya , Ankara Üniv. Yay., Ankara.
6. TÜZÜN, C., (1998). Organik Kimya, Amino asitler, Peptitler ve Proteinler. Okan Yayınları. s. 317. Ankara.
7. UYAR, T., (1990). Organik Kimya Amino asitler ve Proteinler, Bölüm, 24, s. 1061-1103, 4. Baskı, Günes Kitabevi, Ankara; Fessenden, R. J. and Fessenden, J. S., (1990), Organic chemistry, 4. Edition, Brooks/Cole Publishing Company, Pacific Grove, California.
8. TÜZÜN, C. (1991). Biyokimya. Palme Yayınları, Ankara s. 83.
9. ALTINATA, T., (1988). Modern Üniversite Kimyası, Mortimer, C. E., Cilt 2, Bölüm 20, Çağlayan Kitabevi, s. 395, İstanbul.
10. YAMAUCHI, O. ve ODANI, A., (1996). Stability Constants of Metal Complexes of Amino Acids With Charged Side Chains. Part I: Positively Charged Side Chains, Pure & Appl. Chem. 68(2): 469-496.

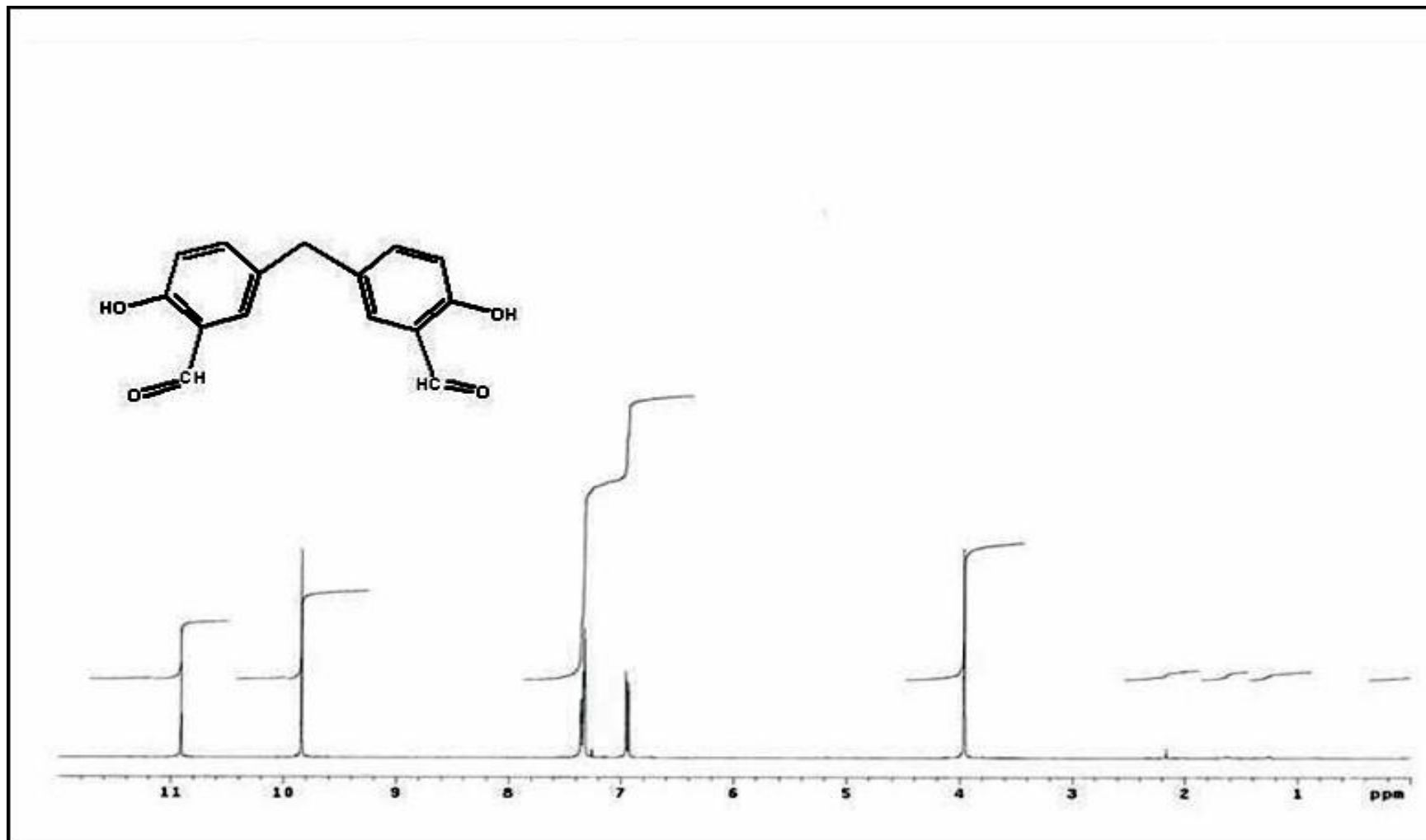
11. Nagaraj A. ve Reddy C.S. (2007). *J. Heterocyclic Chem.*, 44, 1181-1185
12. Hökelek, T., Bilge, S. ve Kılıç, Z. (2006), *Jpn. Soc. Analy. Chem.*, 22, 115-116
13. Salman, S.R., Shawkat, S.H. ve Al-Obaidi, G.M. (1990), *Can. J. Anal. Sci. Spectrosc.*, 35 (2), 25.
14. Razakantoanina, V., Phung, N.K.P. ve Jaureguiberry, G. (2000), *Parasitol Res.*, 86, 665.
15. Baumgrass, R., Weiwad, M. ve Edmann, F. (2000), *J. Biol. Chem.*, 276, 47914.
16. Nazır, H., Yıldız, M., Yılmaz, H., Tahir, M.N. ve Ülkü, D. (2000), *J. Mol. Struct.*, 524, 241.
17. Rozwadowski, Z., Majewski, E., Dziembowska, T. ve Hansen, P.E. (1999), *J. Chem. Soc., Perkin Trans. 2*, 2809.
18. Hansen, P.E., Sitkowski, J., Stefaniak, L., Rozwadowski, Z. ve Dziembowska, T. (1998), *Ber. Bunsen-Ges. Phys. Chem.* 102, 410.
19. Morrison, R.T. ve Boyd, R. N. (1992), *Organic Chemistry*, 6th ed.
20. Costamagna, J., Vargas, J., Latorre, R., Alvarado, A. ve Mena, G. (1992), *Coord. Chem. Rev.*, 119, 67
21. Pizzala, H., Carles, M., Stone, W.E.E. ve Thevand, A. (2000), *J. Chem. Soc., Perkin Trans.*, 2, 935.
22. Salman, S.R., Lindon, J.C., Farrant, R.D. ve Carpenter, T.A. (1993), *Mag. Res. Chem.*, 31, 991.

23. Yıldız, M., Spectrosc. Lett. (2004), 37 (4), 367.
24. Havyalı, Z., Havyalı, M., Kılıç, Z., Hökelek, T. ve Weber, E. (2003), J. Inclusion Phenom. Macrocyclic Chem., 45, 285-294.
25. Ogawa, K., Harada, J., Tamura, I. ve Noda, Y. (2000), Chem. Lett. 528-529.
26. Matijevic-Sosa, J., Vinkovic, M. ve Vikić-Topić, D. (2006), Croatica Chemica Acta, 79, 489-495.
27. Bolvig, S. ve Hansen, P.E. (2000), Curr. Org. Chem. 4, 19.
28. Hansen, P.E. ve Filarowski, A. (2004), "Characterisation of the PT-form of ohydroxy acylaromatic Schiff bases by NMR spectroscopy and DFT calculations," J. Mol. Struct., 707, 69-75.
29. Yıldız, M., Ünver, H., Dülger, B., Erdener, D., Ocak, N., Erdönmez, A. ve Durlu, T.N. (2005), J. Mol. Struct., 738, 253-260.
30. Nedeltcheva, D., Damyanova, B. ve Popov, S. (2005), "Gas phase tautomerism of tautomeric azo naphthols and related Schiff bases studied by mass spectrometry," J. Mol. Struct., 749, 36-44.
31. Upadhyay, K.K., Kumar, A., Upadhyay, S. ve Mishra, P.C. (2007), J. Mol. Struct.
32. Joshi, H., Kamounah, F.S., van der Zwan, G., Gooijer, C. ve Antonov, L. (2001), JCS Perkin Trans., 2, 2303.
33. Joshi, H., Kamounah, F.S., van der Zwan, G., Gooijer, C. ve Antonov, L. (2002), J. Photochem. Photobiol., 152 A, 183.

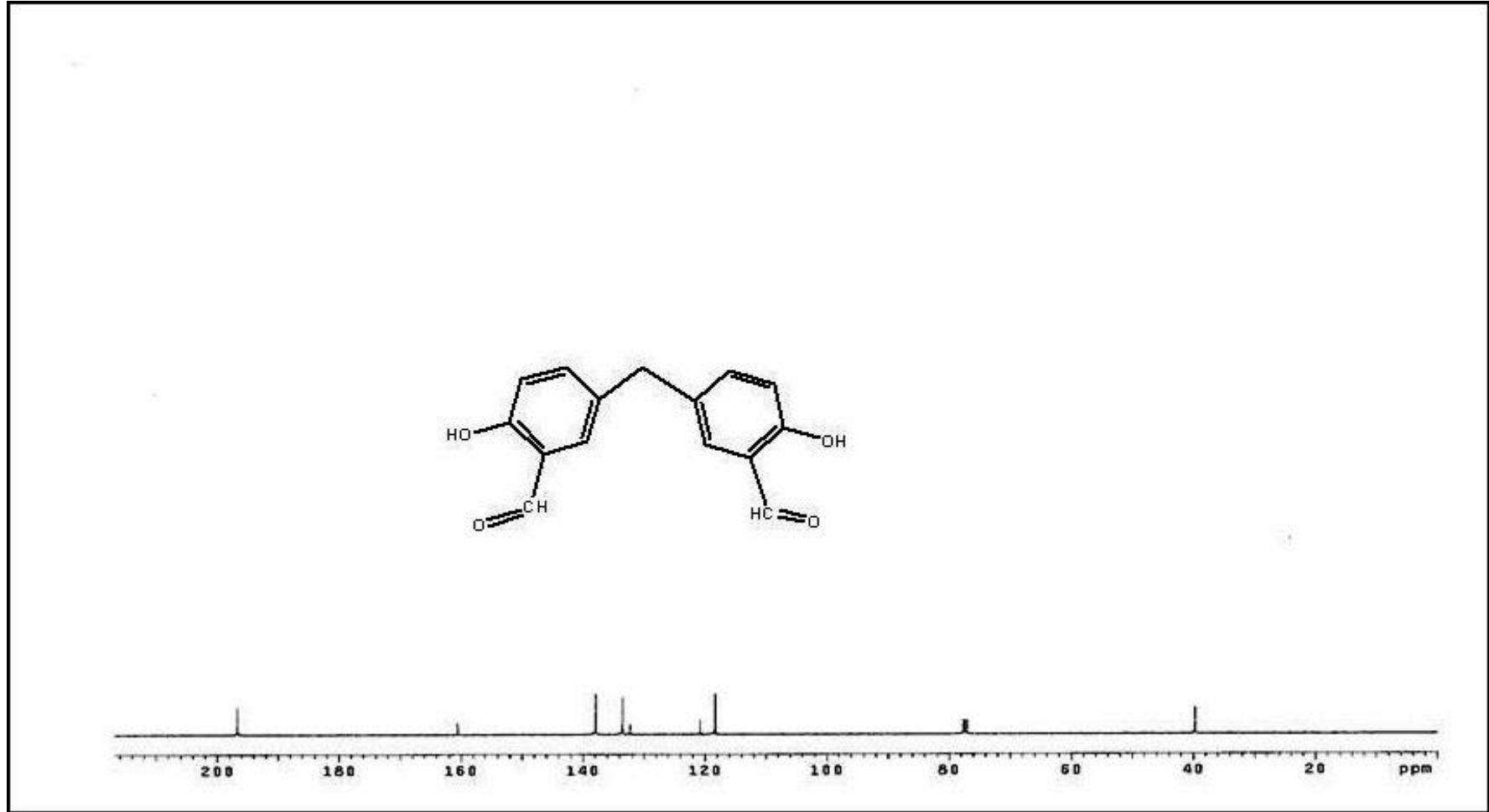
34. Mills, S.G. ve Beak, P. (1985), *J. Org. Chem.*, 50, 1216-1224.
35. Beak, P. ve Covington, J.B. (1978), *J. Am. Chem.*, 100, 3961-3963.
36. Antonov, L., Fabian, W.M.F. ve Taylor, P.J. (2005), "Tautomerism in some aromatic Schiff bases and related azo compounds: an LSER study," *J. Phys. Org. Chem.*, 18, 1169-1175.
37. Allegretti, P.E., Milazo, C.B., Castro, E.A. ve Furlong, J.J.P. (2002), *J. Mol. Struct.*, 161, 589-590.
38. Nedeltcheva, D., Damyanova, B. ve Popov, S. (2005), "Gas phase tautomerism of tautomeric azo naphthols and related Schiff bases studied by mass spectrometry," *J. Mol. Struct.*, 749, 36-44.
39. Scovill J. P., Klayman, D. ve Franchino, F.. (1982) *J. Med. Chem.* 25,1261
40. Miessler, G. L. ve Terr, D.A., (2002), *norganik Kimya*, Çev. ED. Nurcan Karacan ve Perihan Güngör, Palme Yayıncılık, Adana
41. Wasiaak, W. ve Urbanak, W. (1997)., *Journal of Chromotography A*,757, 137-143.
42. Tarafder, B. T. ve Miah, P.B. (1986). *Revue Roumaine de Chimie*, 31, 5, 529-532.
43. Allan, J. R. Ve Mccloy, B. (1992). *Thermochim Acta*, 211, 85-91.
44. Costmanga J.,J., Vargas, A., Latorre ve G., Mena, (1992) *Coordination Chemistry Reviews*.119,67-88
45. Demirelli, H. (2001), "Glisin ve Salisilaldehitten Olu an Schiff Bazının Olu um ve Protonasyon Dengelerinin Spektrofotometrik ve Potansiyometrik Metotla ncelenmesi", *G.Ü. Gazi E itim Fakültesi Dergisi Cilt 21, Sayı 2* , 103-111.

46. Fessender, Ralph, J., (2001). Fessender, Joan, Organik Kimya 6. Baskı.
47. Yeap, G. Y. Vd. (2003). Journal of Molecular Structure 658, 87-99.
48. Erturan S., Yalçın M., Cankurtaran, H., Kunt, G., (1997). XI. Kimya Kongresi, Kongre Özetleri Kitabı,494.
49. Tezcan, . TÜ Kimya Fak. (1974). “O-O’-Dihidroksi Schiff bazları ile bunların Cu ve Ni Kompleksleri”.
50. C. Feri, (1978), Reaktionen der organischen Synthese, Georg Thieme Verlag, Stuttgart. S.900.
51. Othmer, K., Encyclopedia of Chemical Technology, (1938). Second edition, 16, 795- 804.
52. Balcı, M., “Organik Kimya Reaksiyon Mekanizmaları” (2008) ISBN 978-9944-252-18-8 TÜBA, Ankara.
53. Marvel, C.S., Tarkoy, N., Heat Stability on Chelates from Schiff Bases and Salicylaldehyde Derivates, J. Am. Chem. Soc. 79, 6000-6002, (1957).

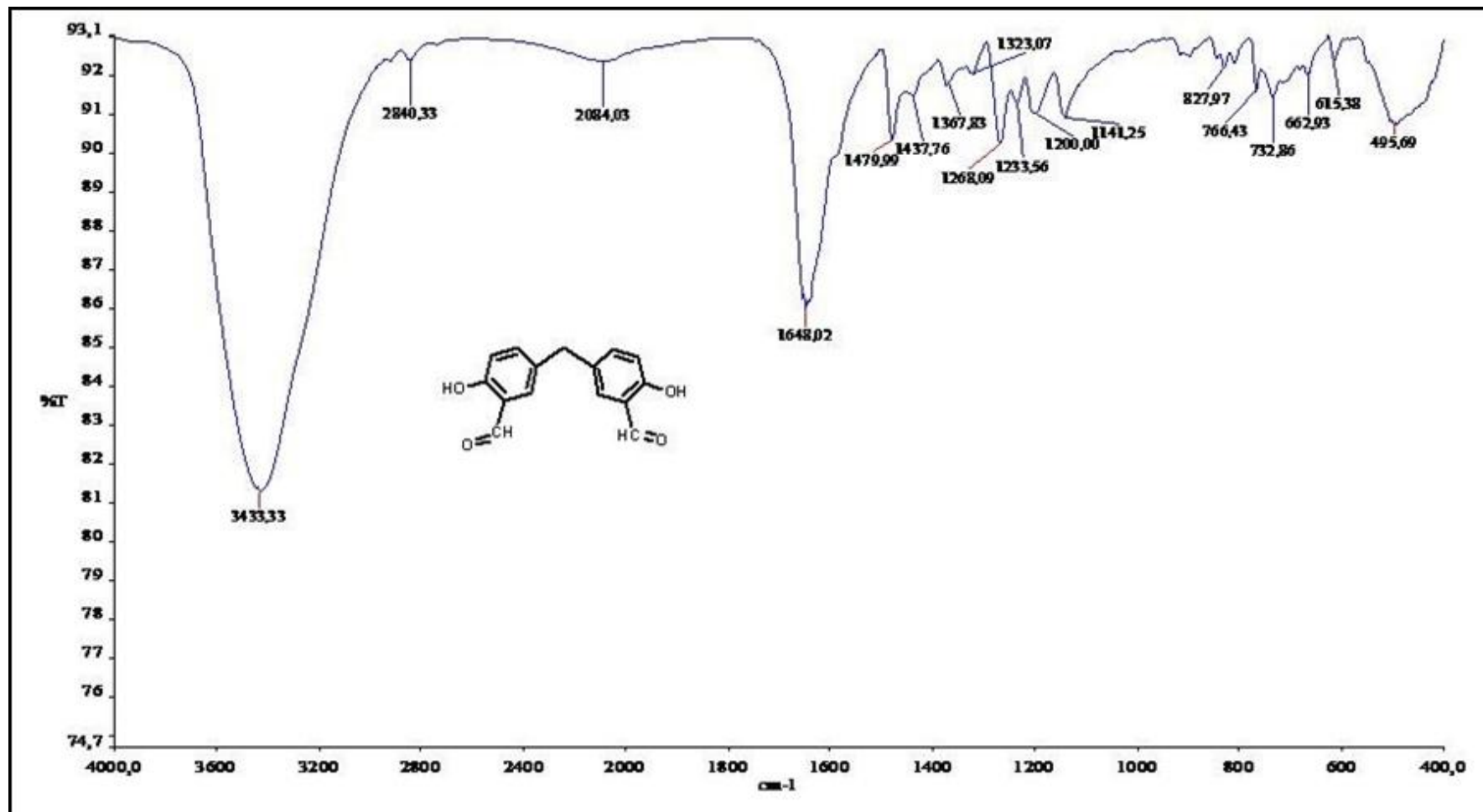
8. EKLER



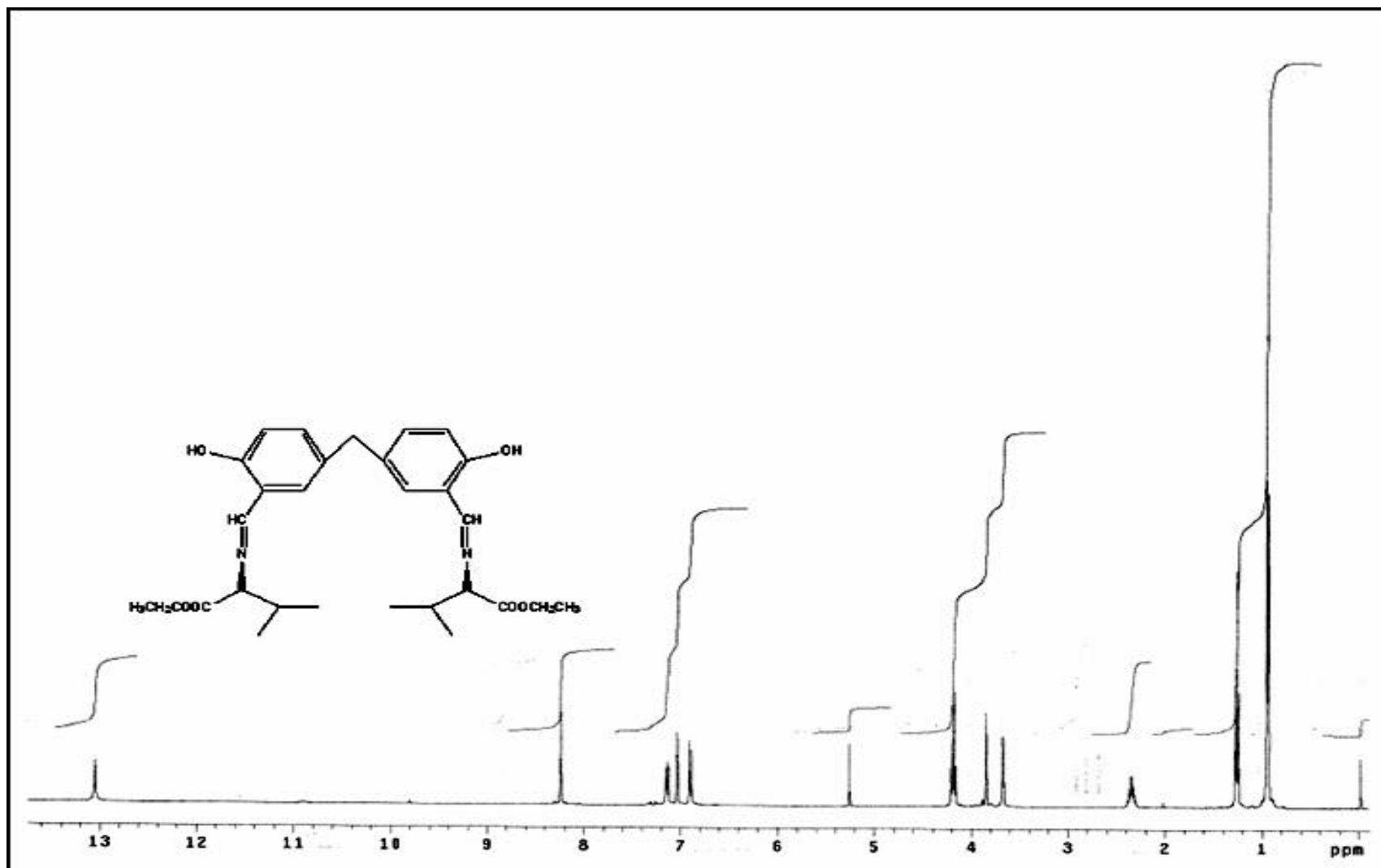
Ek ekil 1 5,5 -metilen-bis-salisilaldehitin ¹H-NMR spektrumu



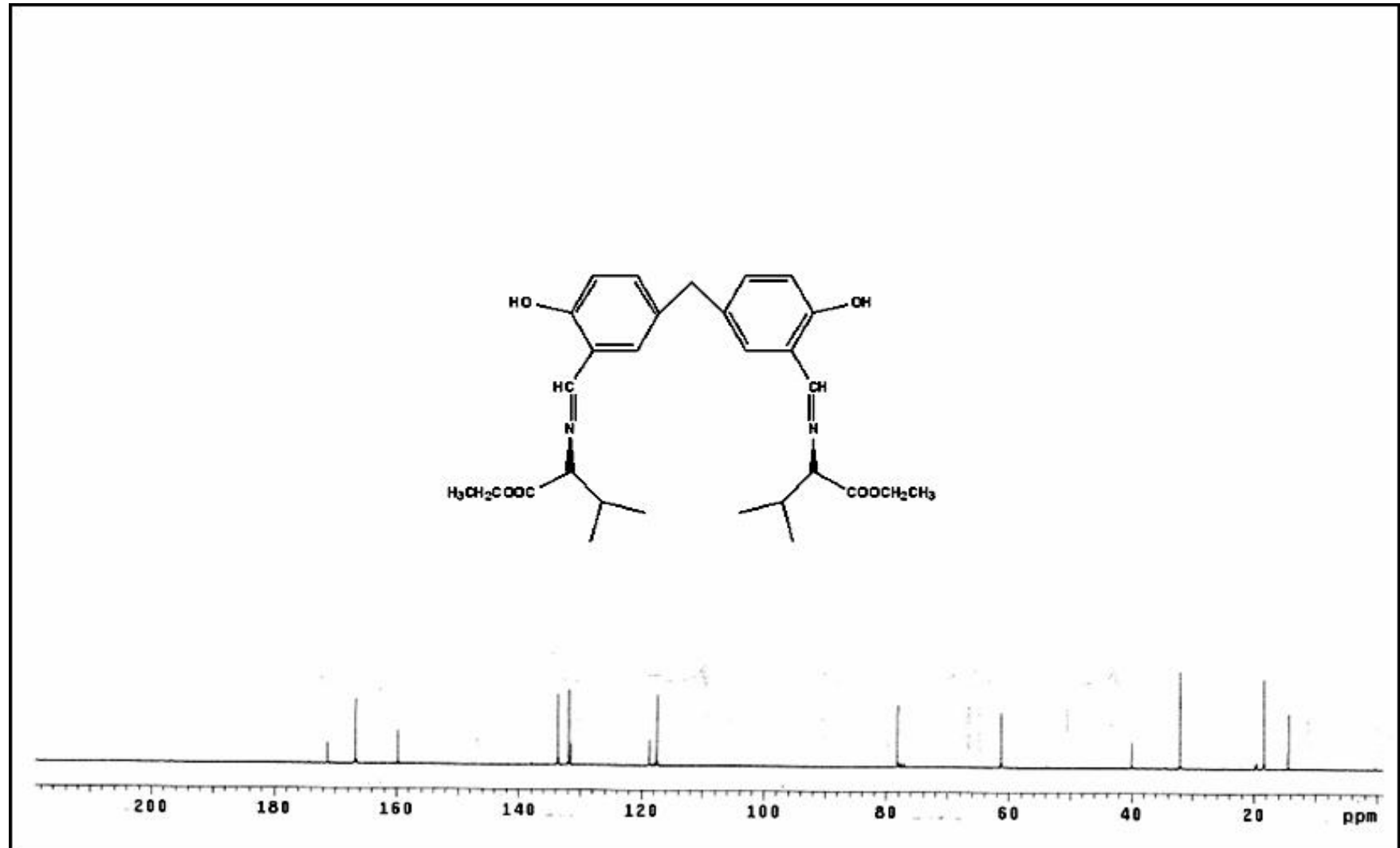
Ek ekil 2 5,5' metilen-bis-salisilaldehitin ^{13}C -NMR spektrumu



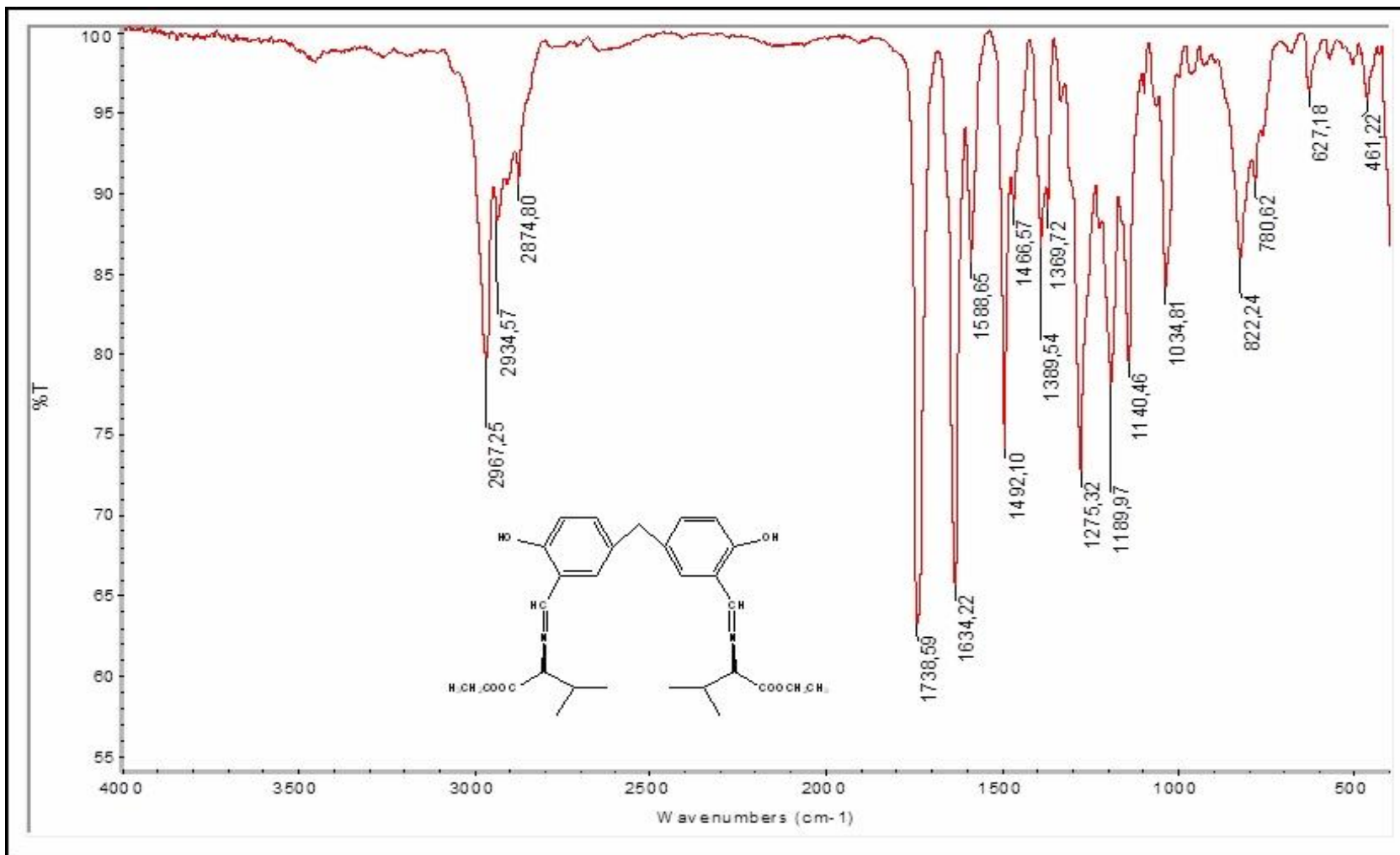
Ek ekil 3 5,5' metilen-bis-salisilaldehitin FT-IR spektrumu



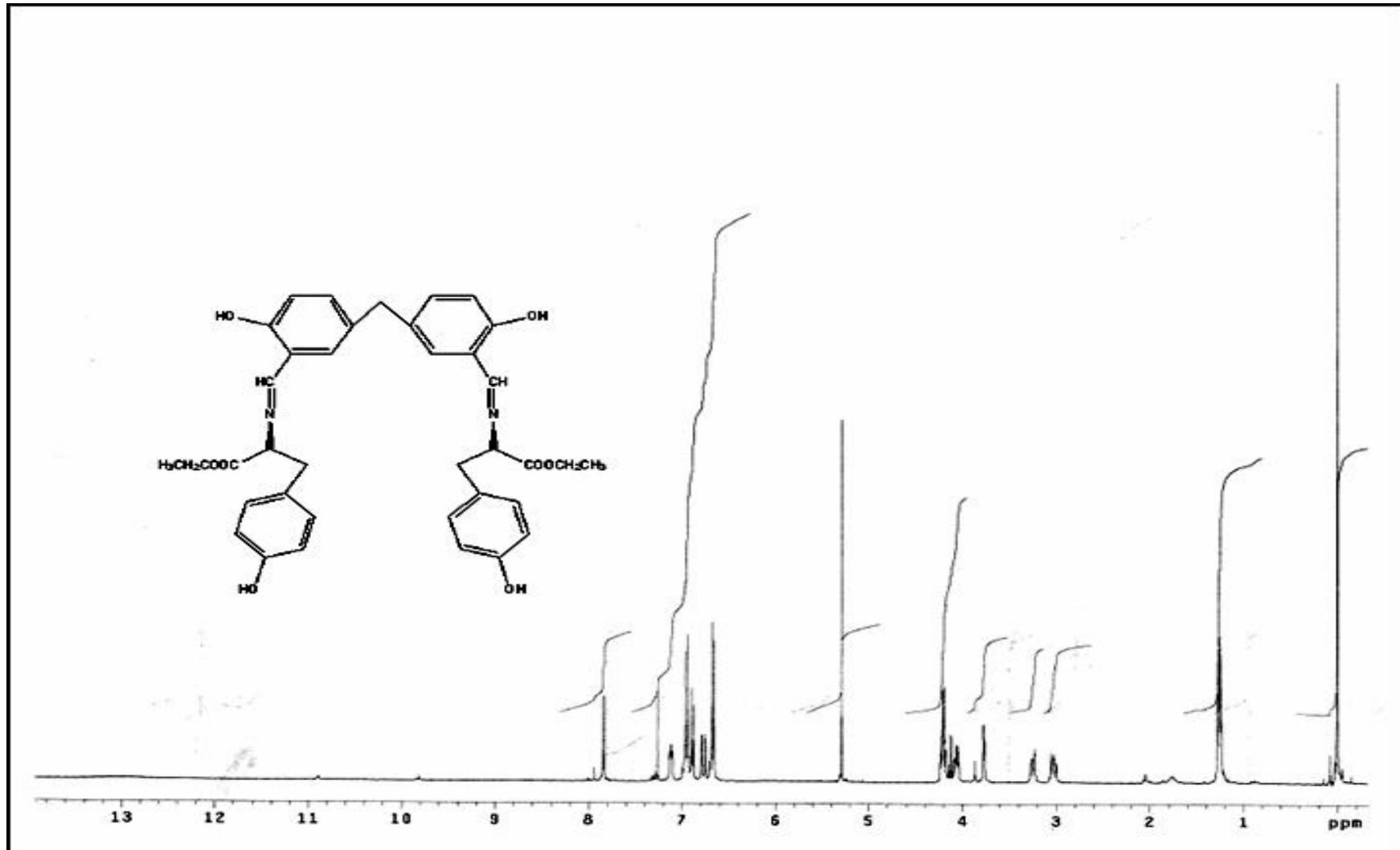
Ek ekil 4 5,5 -metilen-bis-salisiliden-amino-etil-3-metil butanoat bile i in ¹H-NMR spektrumu



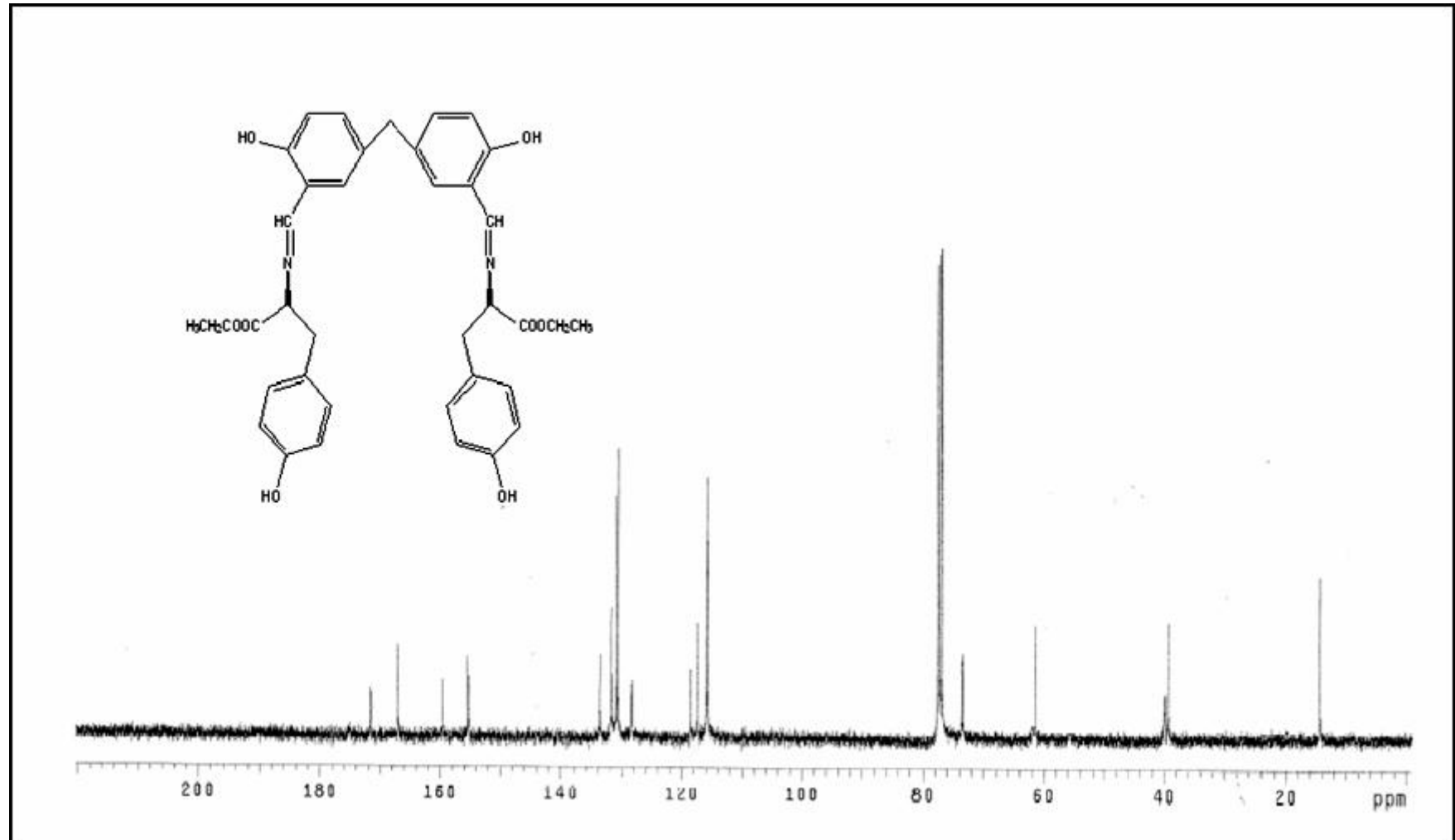
Ek ekil 5 5,5 -metilen-bis-salisiliden-amino-etil-3-metil butanoat bile i in ^{13}C -NMR spektrumu



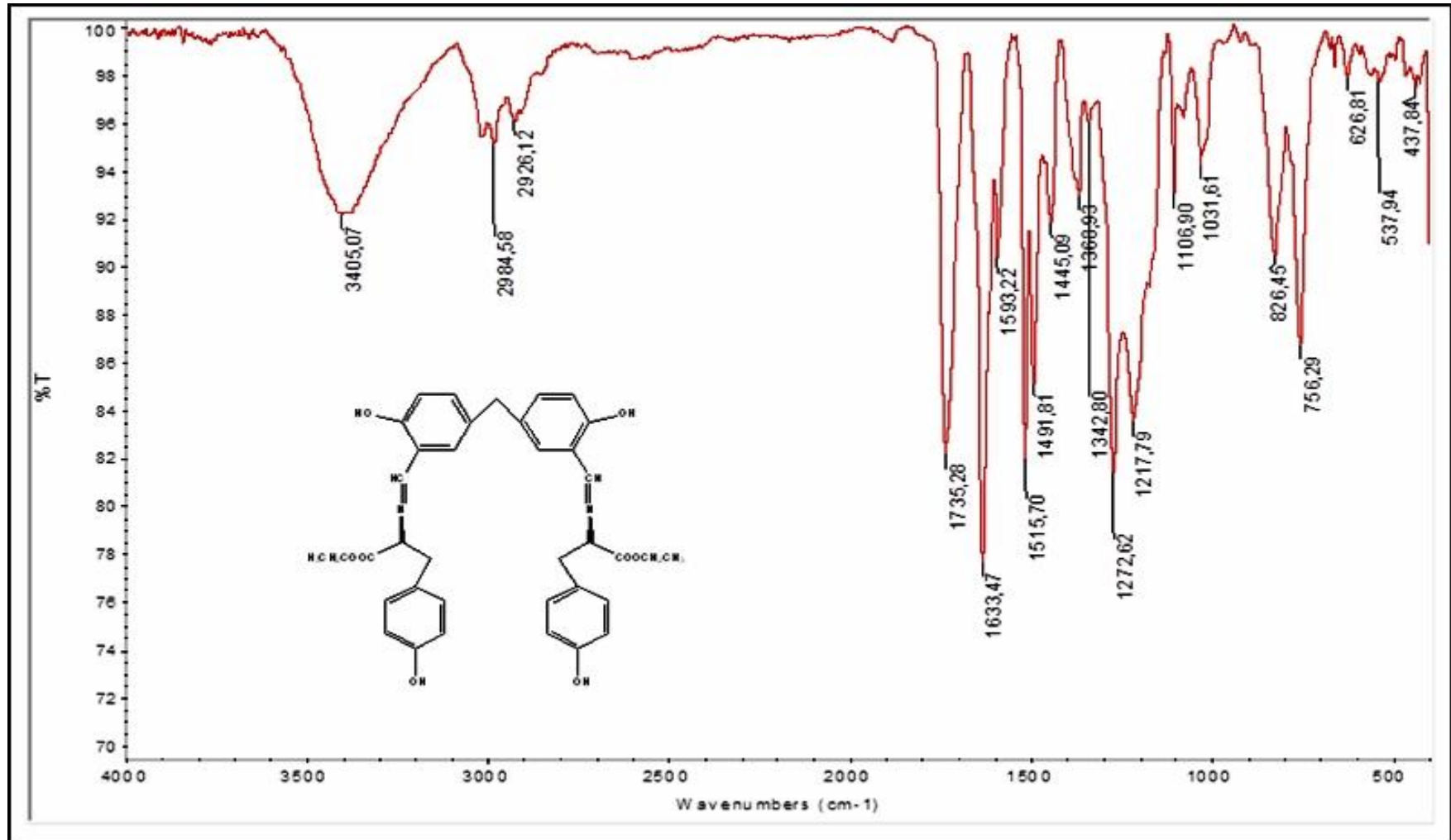
Ek ekil 6 5,5 -metilen-bis-salisiliden-amino-etil-3-metil butanoat bile i in FT-IR spektrumu



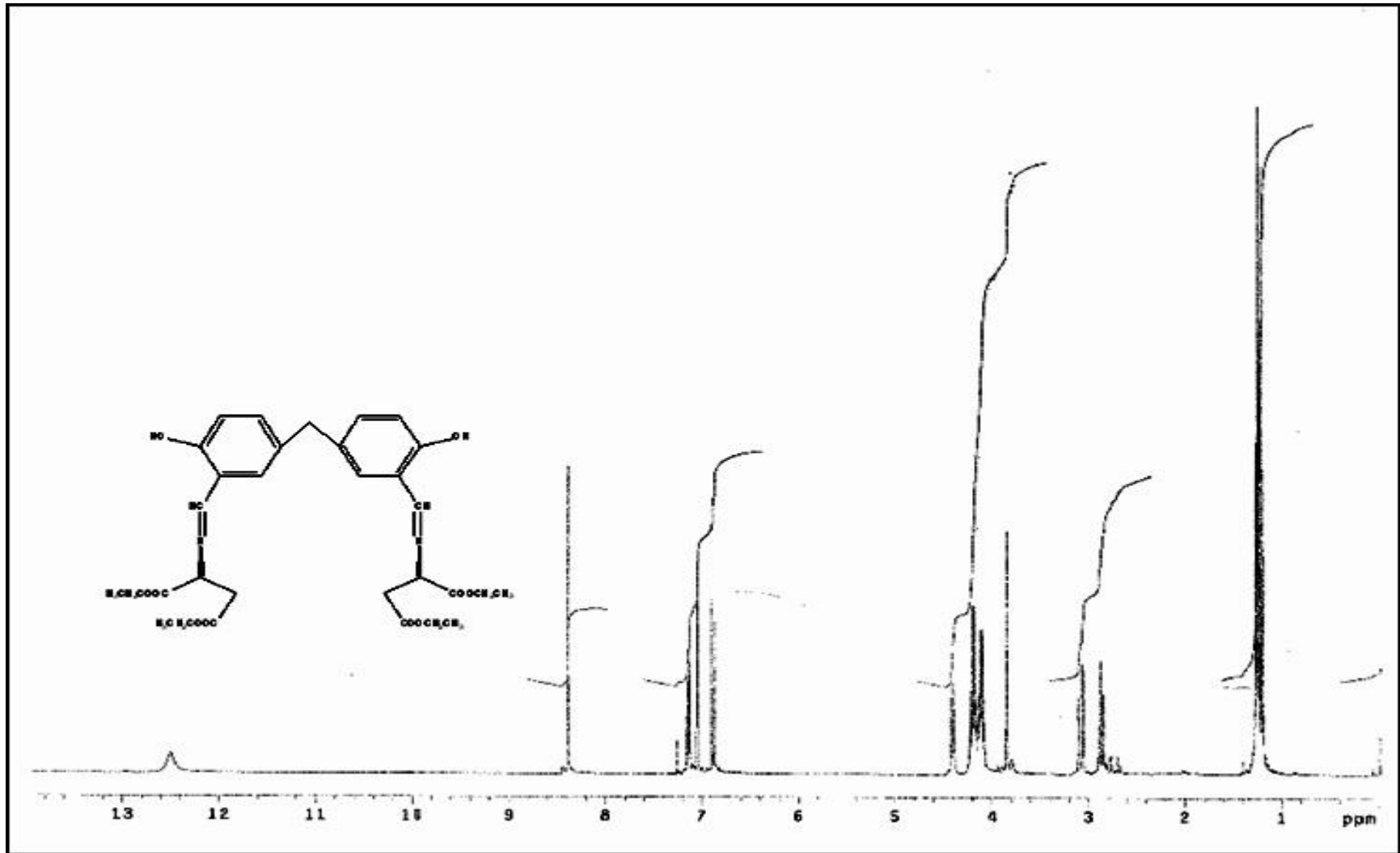
Ek ekil 7 5,5 -metilen-bis-salisiliden-amino-etil-3-(4-hidroksifenil)propanoat bile i inin ¹H-NMR spektrumu



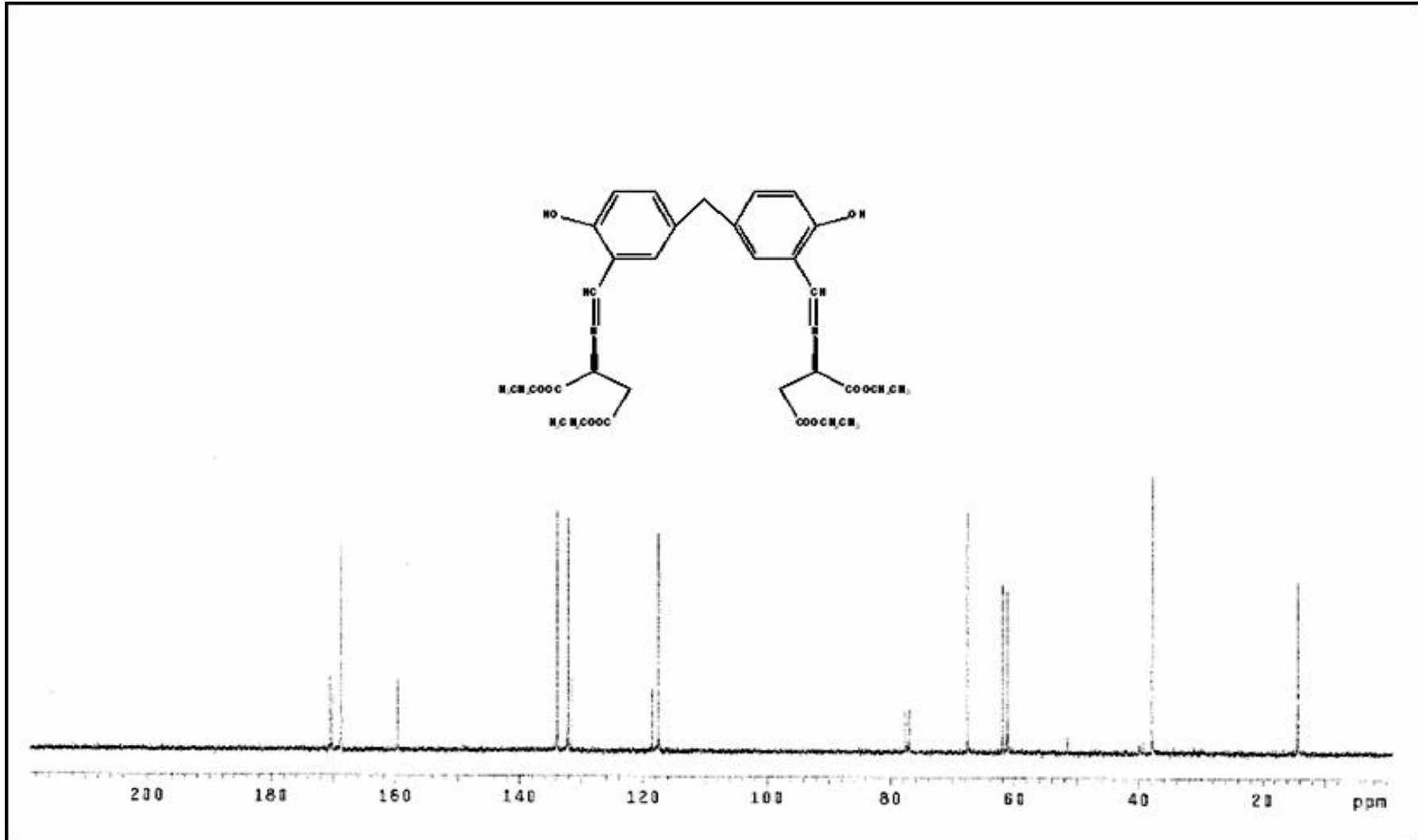
Ek ekil 8 5,5'-metilen-bis-salisiliden-amino-etil-3-(4-hidroksifenil)propanoat bile i inin ^{13}C -NMR spektrumu



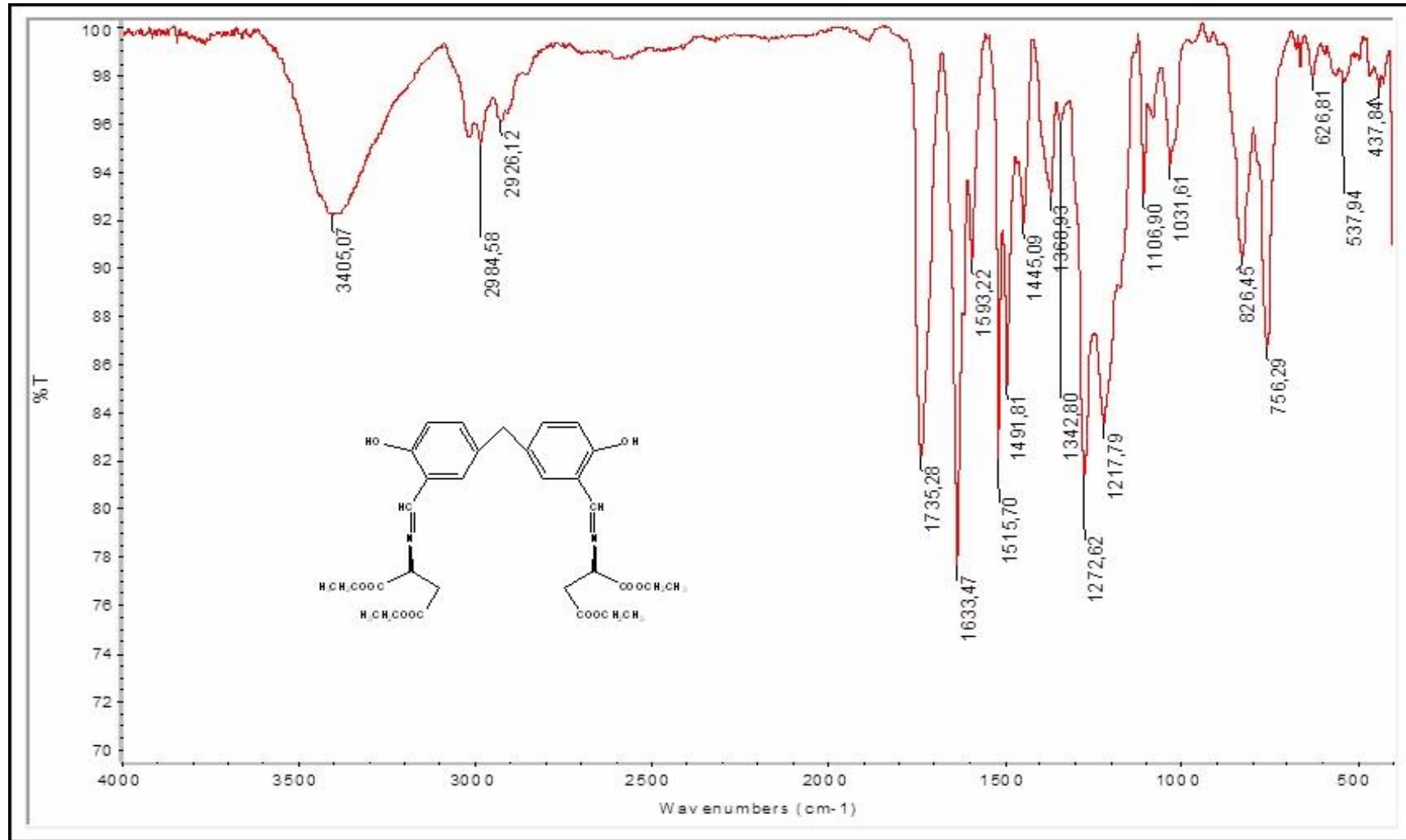
Ek ekil 9 5,5'-metilen-bis-salisiliden-amino-etil-3-(4-hidroksifenil)propanoat bile i inin FT-IR spektrumu



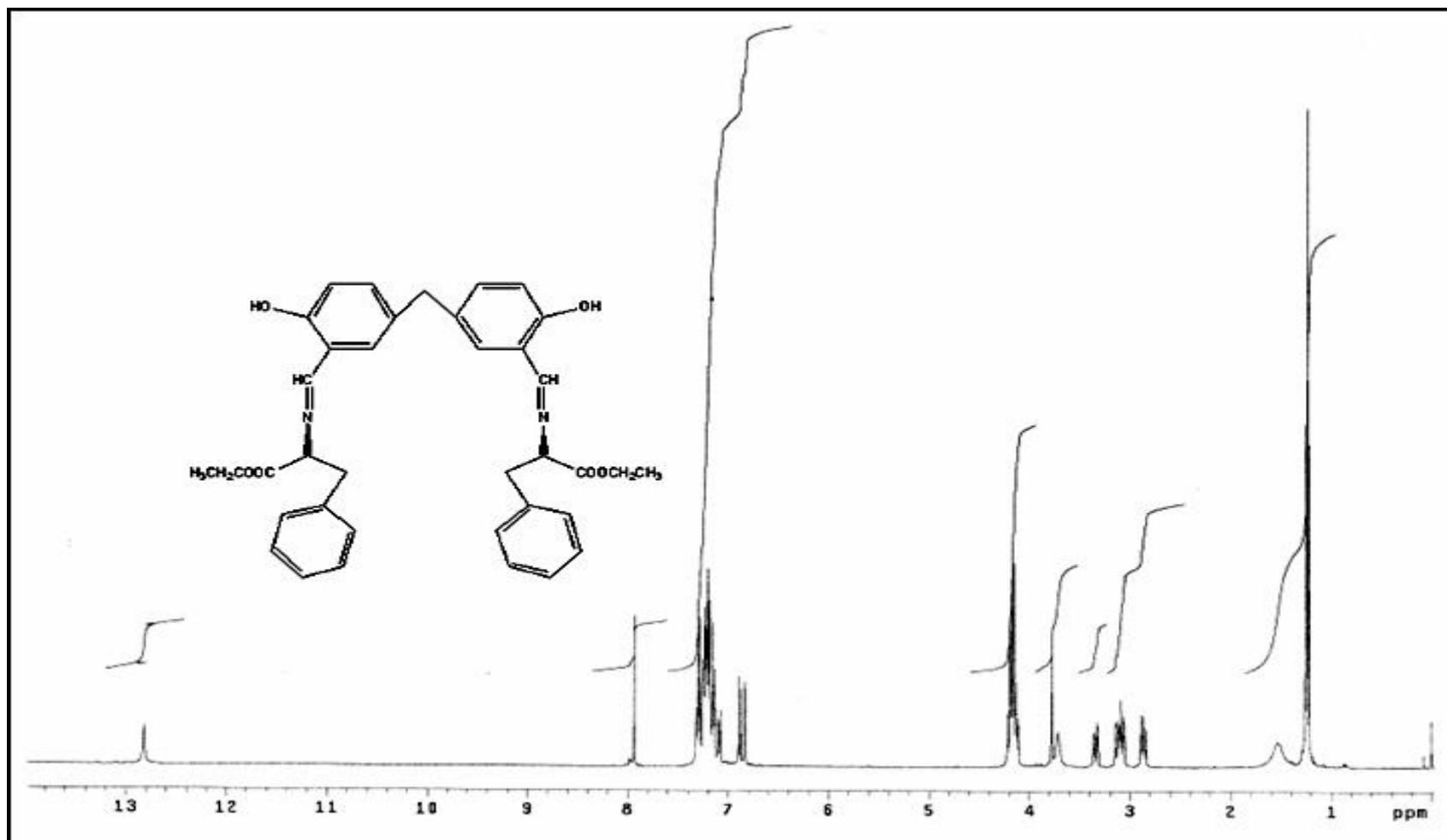
Ek ekil 10 5,5'-metilen-bis-salisiliden-amino-etil-aspartat bile i inin ¹H-NMR spektrumu



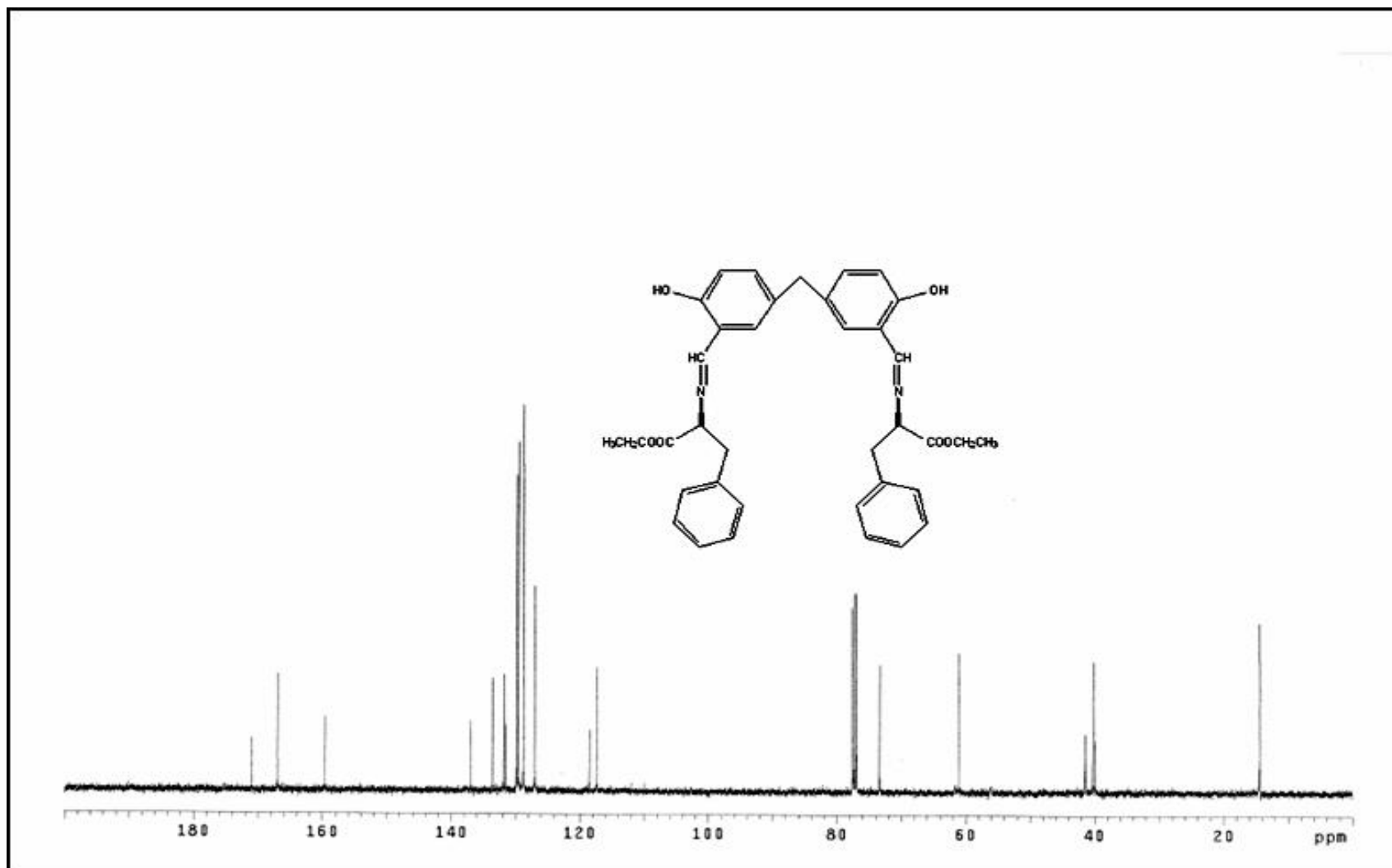
Ek ekil 11 5,5'-metilen-bis-salisiliden-amino-etil-aspartat bile i inin ^{13}C -NMR spektrumu



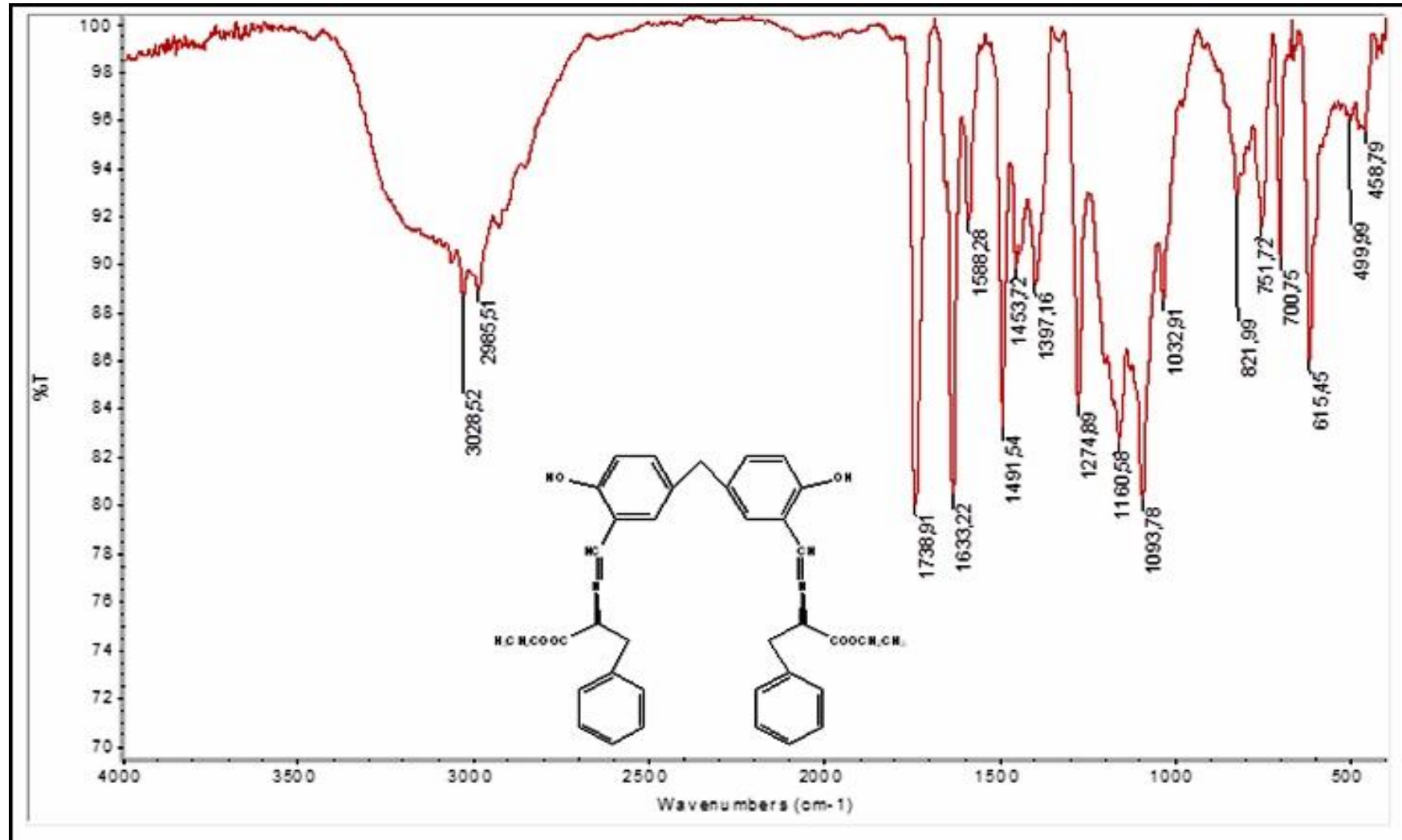
Ek ekil 12 5,5 -metilen-bis-salisiliden-amino-etil-aspartat bile i inin FT-IR spektrumu



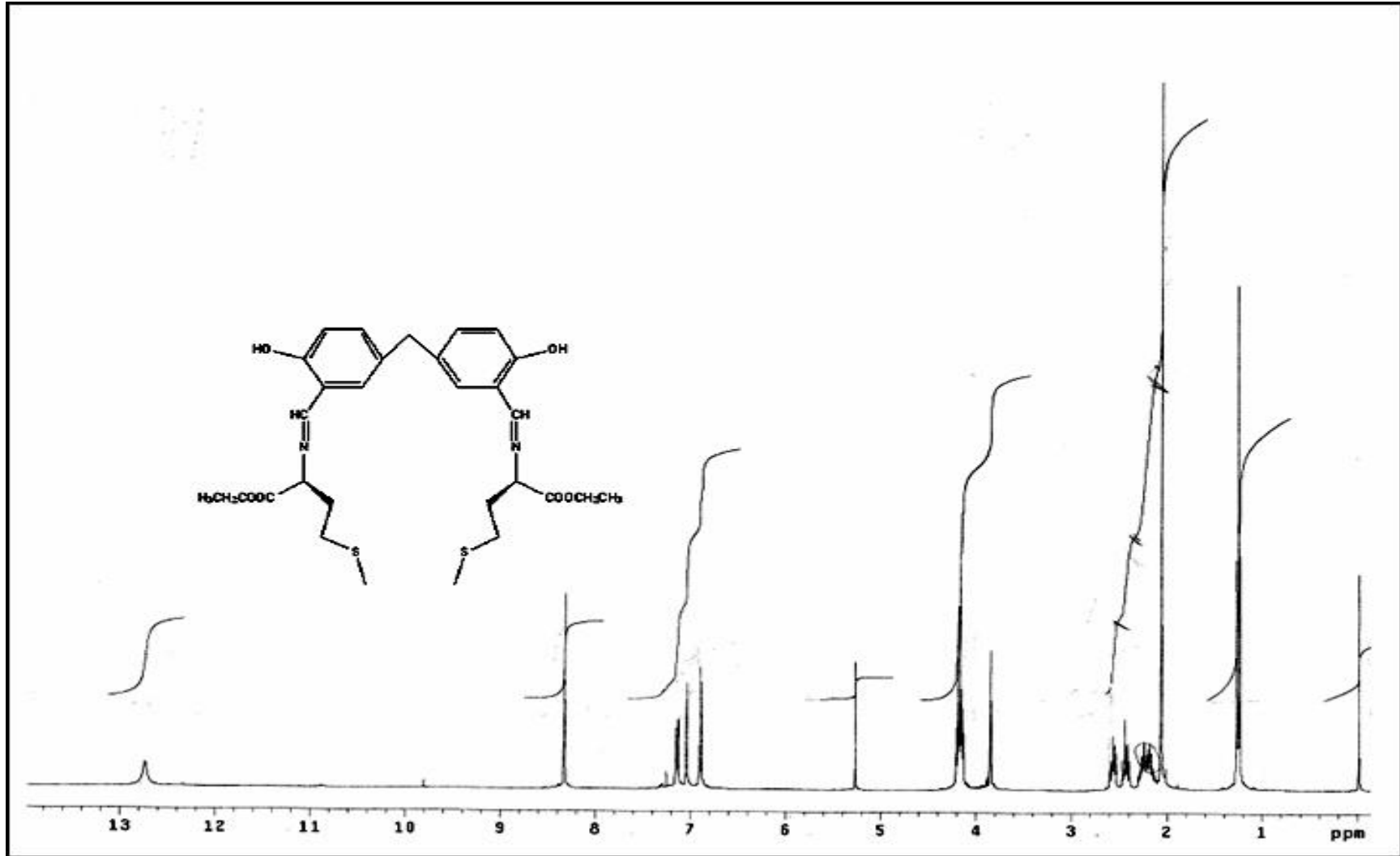
Ek ekil 13 5,5 -metilen-bis-salisiliden-amino-etil-3-fenil propanoat bile i inin ¹H-NMR spektrumu



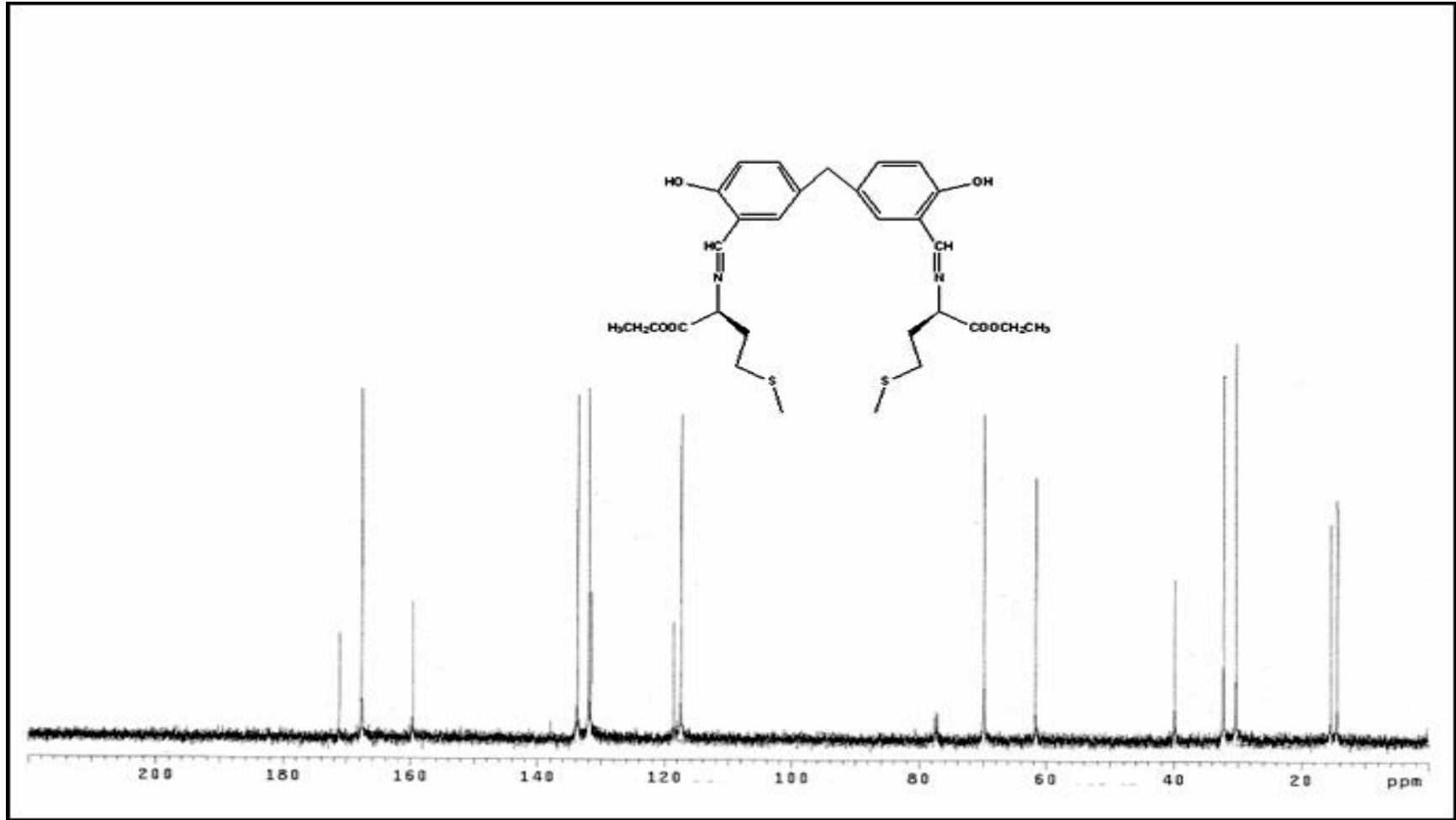
Ek ekil 14 5,5 -metilen-bis-salisiliden-amino-etil-3-fenil propanoat bile i inin ^{13}C -NMR spektrumu



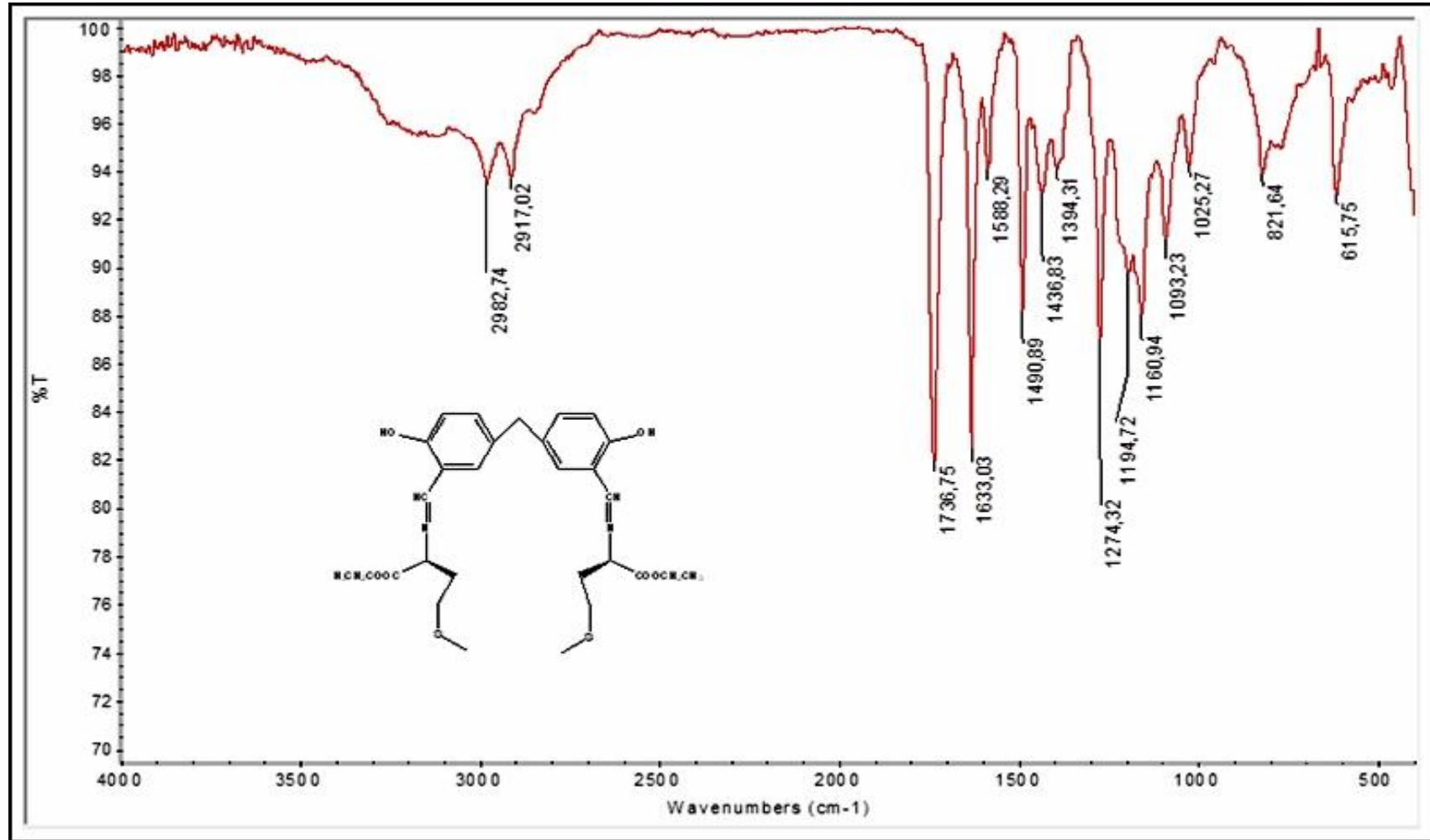
Ek ekil 15 5,5'-metilen-bis-salisiliden-amino-etil-3-fenil propanoat bile i inin FT-IR spektrumu



Ek ekil 16 5,5'-metilen-bis-salisiliden-amino-etil-4-(metiltiy)butanoat bile i inin $^1\text{H-NMR}$ spektrumu



Ek ekil 17 5,5 -metilen-bis-salisiliden-amino-etil-4-(metiltiy)butanoat bile i inin ^{13}C -NMR spektrumu



Ek ekil 18 5,5'-metilen-bis-salisiliden-amino-etil-4-(metiltiy)butanoat bile i inin FT-IR spektrumu

ÖZGEÇM

Adı Soyadı :Turgay TEKN

Do um Yeri :GAZ ANTEP

Do um tarihi :23.01.1988

Medeni Hali :Bekar

E itim Durumu (Kurum ve yıl)

lkö retim : Gazi lkö retim Okulu(1994-2001)

Lise : 19 Mayıs Lisesi(2001-2004)

Lisans : Kars Kafkas Üniversitesi(2006-2010)

Yüksek Lisans : Kars Kafkas Üniversitesi (2010- 2012)