

T.C.
HİTİT ÜNİVERSİTESİ
FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ

AMİNO TİYOFEN BİLEŞİKLERİNDEN İMİN
BİLEŞİKLERİNİN SENTEZLENMESİ VE
SPEKTROSKOPİK OLARAK İNCELENMESİ

Saliha ALTINER


YÜKSEK LİSANS TEZİ
KİMYA ANABİLİM DALI


DANIŞMAN
Doç. Dr. Naki ÇOLAK

TEMMUZ 2015
ÇORUM

Saliha ALTINER tarafından hazırlanan ‘‘Amino Tiyoferen Bileşiklerinden İmin Bileşiklerinin Sentezlenmesi ve Spektroskopik Olarak İncelenmesi’’ adlı tez çalışması 26/06/2015 tarihinde aşağıdaki jüri üyeleri tarafından oy birliği / ~~oy çokluğu~~ ile Hitit Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü Kimya Anabilim Dalı’nda Yüksek Lisans / ~~Doktora~~ tezi olarak kabul edilmiştir.

Doç. Dr. Ayla BALABAN GÜNDÜZALP (Bařkan).....

Doç. Dr. Naki ÇOLAK (Danışman)

Yrd. Doç. Dr. Sinan BAŐÇEKEN(Üye)

Hitit Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü Yönetim Kurulu’nun 02/07/2015. tarih ve 2015/121... sayılı kararı ile Saliha ALTINER’ in Kimya Anabilim Dalı’nda Yüksek Lisans / Doktora derecesi alması onanmıştır.



Prof. Dr. Ali KILIÇARSLAN

Fen Bilimleri Enstitüsü Müdür V.

TEZ BEYANI

Tez içindeki bütün bilgilerin etik davranış ve akademik kurallar çerçevesinde elde edilerek sunulduğunu, ayrıca tez yazım kurallarına uygun olarak hazırlanan bu çalışmada bana ait olmayan her türlü ifade ve bilginin kaynağına eksiksiz atıf yaptığımı beyan ederim.

Saliba ALTINER



AMİNO TİYOFEN BİLEŞİKLERİNDEN İMİN BİLEŞİKLERİNİN SENTEZLENMESİ VE SPEKTROSKOPİK OLARAK İNCELENMESİ

Salıha ALTINER

HİTİT ÜNİVERSİTESİ
FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ

Temmuz 2015

ÖZET

Bu çalışmada, çıkış maddesi olarak 4-metilsikloheksanon ve 4-etilsikloheksanon bileşiklerinin malononitril ile kükürt varlığında etkileştirilmesi sonucu Gewald yöntemi ile aminotiyofen grubu içeren bileşikler elde edildi. Daha sonra aminotiyofen bazı aldehitler ile tepkimesiyle imin bileşikleri sentezlendi. Elde edilen bu bileşiklerin yapıları spektroskopik yöntemler (FT-IR, ¹H-NMR, ¹³C-NMR, ¹³C - APT, UV-VIS, HETCOR ve COSY) kullanılarak aydınlatıldı.

Anahtar Kelimeler: Aminotiyofen, malononitril, sikloheksanon, imin, Schiff bazı

SYNTHESIS OF IMINE COMPOUNDS FROM AMINO THIOPHENE AND SPECTROSCOPIC INVESTIGATION

Saliha ALTINER

HİTİT UNIVERSITY
GRADUATE SCHOOL OF NATURAL AND APPLIED SCIENCES
July 2015

ABSTRACT

In this study, the compounds containing aminothiophene group derived from 4-methylcyclohexanone and 4-ethylcyclohexanone that interacted with malononitril in the presence of sulphur by Gewald method. After, imine compounds were synthesized by the reaction of aminothiophenes with some aldehydes. The structure of obtained compounds were lightened by using spectroscopic methods (FTIR, ^1H NMR, ^{13}C NMR, ^{13}C APT, UV-VIS, HETCOR and COSY).

Keywords: Aminothiophene, malononitril, cyclohexanone, imine, Schiff base

TEŞEKKÜR

Çalışmalarım boyunca her zaman ve her konuda ilgi ve desteğini esirgemeyen bilgi ve tecrübelerinden faydalandığım değerli hocam Doç. Dr. Naki ÇOLAK'a teşekkür ederim.

FEF19004.13.001 nolu proje kapsamında tez çalışmalarım süresince gerekli malzemelerin alınması ve analizlerinin yapılması için sağlamış oldukları imkanlardan dolayı Hitit Üniversitesi Bilimsel Araştırmalar Birimine teşekkür ederim.

Tüm hayatım boyunca maddi ve manevi olarak desteklerini esirgemeyen, her zaman yanımda olan annem Zehra ALTINER ve babam Mehmet ALTINER' e teşekkürü bir borç bilirim.

Çalışmalarım boyunca destekleri ile yanımda olan değerli arkadaşlarım; Yavuz AK, Gökhan KARAHAN ve ev arkadaşlarım olan Hayriye ARSLAN ile Hülya YILDIZ'a teşekkür ederim.

İÇİNDEKİLER

	Sayfa
ÖZET	iii
ABSTRACT	iv
TEŞEKKÜR	v
İÇİNDEKİLER.....	vi
ÇİZELGELER DİZİNİ.....	ix
ŞEKİLLER DİZİNİ.....	x
1. GİRİŞ.....	1
2. GENEL BİLGİLER.....	2
2.1. Schiff Bazları	2
2.1.1. Schiff Bazlarının yapısı ve genel özellikleri	2
2.1.2. Schiff bazlarının sentezi.....	3
2.1.2.1. Karbonil bileşikleri ve primer aminler ile sentezi	3
2.1.2.2. Dehidrojenasyon (Oksidasyon) yöntemi ile sentezi	5
2.1.3. Schiff bazlarınınadlandırılması	6
2.1.4. Schiff bazlarının reaksiyonları	7
2.1.5. Schiff bazlarının sınıflandırılması.....	8
2.1.6. Schiff bazlarının fiziksel ve kimyasal özellikleri.....	10
2.1.6.1. pH' ın etkisi	10
2.1.6.2. Schiff bazlarınınizomerleri	11
2.1.6.3. Sulu ortamın etkisi.....	11
2.1.6.4. Aromatikliğin Schiff bazlarına etkisi	12
2.1.6.5. Schiff bazlarının tautomerizimi.....	12
2.1.7. Schiff bazlarında H bağı.....	14
2.1.8. Schiff bazlarının önemi	14
2.2. Heterosiklik Bileşikler	15
2.2.1. Tiyofen ve özellikleri	16
2.2.2. Tiyofenin elde edilişi.....	16
2.2.3. Tiyofen türevlerinin elde edilişi	18
2.2.4. Tiyofenin reaksiyonları	18

	Sayfa
2.2.4.1. Tiyofenin halojenlenmesi	18
2.2.4.2. Tiyofenin nitrolanması	19
2.2.4.3. Tiyofenin sülfolanması.....	20
2.2.4.4. Tiyofenin açillenmesi	21
2.2.4.5. Tiyofenin Mannich reaksiyonu.....	22
2.2.5. Aminotiyofen ve özellikleri	22
2.2.5.1. Aminotiyofen bileşiklerinin sentezi için yöntemler	23
2.2.6. Tiyofen kullanım alanları ve önemi	24
2.3. Benzer Moleküllerle Yapılmış Literatür Çalışmaları	25
2.4. Spektroskopik Yöntemler	35
2.4.1. Nükleer manyetik rezonans (NMR)	35
2.4.2. Görünür bölge-mor ötesi (UV-VIS) spektroskopisi.....	36
2.4.3. Kırmızı ötesi (IR) spektroskopisi	37
3. MATERYAL VE YÖNTEM	39
3.1. Kullanılan Kimyasallar	39
3.2. Kullanılan Cihazlar	39
3.3. Deneysel Kısım.....	40
3.3.1. Amin Bileşiklerin Sentezlenmesi.....	40
3.3.1.1. 2-Amino-6-metil-4,5,6,7-tetrahidrobenzo[b]tiyofen-3-karbonitril (Genel Yöntem)	40
3.3.1.2. 2-Amino-6-etil-4,5,6,7-tetrahidrobenzo[b]tiyofen-3-karbonitril....	41
3.3.2. İmin bileşiklerinin hazırlanması. (Genel Yöntem).....	42
3.3.2.1. 2-((4-hidroksibenziliden)amino)-6-metil-4,5,6,7-tetrahidrobenzo [b] tiyofen-3-karbonitril (1)	42
3.3.2.2. 2-((2-metoksibenziliden)amino)-6-metil-4,5,6,7-tetrahidrobenzo [b] tiyofen-3-karbonitril (2)	43
3.3.2.3. 2-((2,3-dihidroksibenziliden)amino)-6-metil-4,5,6,7-tetrahidro benzo[b]44tiyofen-3-karbonitril (3).....	44
3.3.2.4. 2-((2-hidroksi-4-metoksibenziliden)amino)-6-metil-4,5,6,7-tetra hidrobenzo[b]-tiyofen-3-karbonitril (4).....	45

Sayfa

3.3.2.5. 2-((5-bromo-2-hidroksibenziliden)amino)-6-metil-4,5,6,7-tetra hidro benzo[b]-tiyofen-3-karbonitril (5).....	46
3.3.2.6. 2-((2-hidroksi-5-nitrobenziliden)amino)-6-metil-4,5,6,7-tetra hidro benzo[b]-tiyofen-3-karbonitril (6).....	47
3.3.2.7. 2-((4-hidroksi-3-metoksibenziliden)amino)-6-metil-4,5,6,7- tetrahidrobenzob]-tiyofen-3-karbonitril (7).....	48
3.3.2.8. 6-Etil-2-((4-hidroksibenziliden)amino)-4,5,6,7-tetrahidrobenzo [b] tiyofen-3-karbonitril (8).....	49
3.3.2.9. 2-((5-bromo-2-hidroksibenziliden)amino)-6-etil-4,5,6,7-tetra hidrobenzo [b]-tiyofen-3-karbonitril (9).....	50
3.3.2.10. 6-etil-2-((2-hidroksi-5-nitrobenziliden)amino)-4,5,6,7-tetra hidrobenzo [b]tiyofen-3-karbonitril (10).....	51
3.3.2.11. 6-etil-2-((4-hidroksi-3-metoksibenziliden)amino)-4,5,6,7-tetra hidro benzo[b]-tiyofen-3-karbonitril (11).....	52
3.3.2.12. 6-etil-2-((2,3,5-triklorobenziliden)amino)-4,5,6,7-tetra hidrobenzo[b]-tiyofen-3-karbonitril (12).....	53
3.3.2.13. 2-((3,5-dibromo-2-hidroksibenziliden)amino)-6-etil-4,5,6,7- tetrahidro benzo[b]-tiyofen-3-karbonitril (13).....	54
4.SONUÇ VE YORUM	55
KAYNAKLAR.....	104
EKLER	109
ÖZGEÇMİŞ.....	111

ÇİZELGELER DİZİNİ

Çizelge	Sayfa
Çizelge 2.1. Kırmızı Ötesi ışımının bölgeleri ve dalga boyları.....	38
Çizelge 4.1. 2-Amino-6-metil-4,5,6,7-tetrahidrobenzo[b]tiyofen-3-karbonitril bileşiğinin x-ray spekturumu verileri.....	59
Çizelge E.1. İmin Bileşikleri.....	109

ŞEKİLLER DİZİNİ

Şekil	Sayfa
Şekil 2.1. Schiff bazının genel oluşum reaksiyonu	2
Şekil 2.2. Schiff bazlarının oluşması.....	2
Şekil 2.3. Schiff bazının oluşum mekanizması	4
Şekil 2.4. Schiff bazlarının sentezi.....	4
Şekil 2.5. Schiff bazlarının isimlendirilmesi.....	6
Şekil 2.6. İmin bileşiklerinden sekonder amin sentezi.....	7
Şekil 2.7. İmin bileşiklerinden ikincil amin eldesi.....	7
Şekil 2.8. Schiff bazlarının hidrolizi	7
Şekil 2.9. Kishner indirgenmesi	8
Şekil 2.10. Primer bir aminden meydana gelen iminler.....	8
Şekil 2.11. Anilinden meydana gelen iminler.....	9
Şekil 2.12. Hidrazinden meydana gelen hidrazon ve azinler	9
Şekil 2.13. Hidroksil aminden oksimler (Oksi-iminler).....	9
Şekil 2.14. Aminoasitlerden meydana gelen iminler	10
Şekil 2.15. Sübstitüe aromatik aminlerden türeyenler	10
Şekil 2.16. Reaksiyonun pH' a bağlı olduğunu gösteren mekanizma	11
Şekil 2.17. Ketonlardan Schiff bazı eldesi	12
Şekil 2.18. Schiff bazlarında tautomerizm.....	13
Şekil 2.19. Ortohidroksi içeren aldehitlerden elde edilen Schiff bazlarında fenol imin ve keto-amin tautomerizmi	13
Şekil 2.20. Bazı aromatik bileşiklerin kekule yapıları	15
Şekil 2.21. Tiyofenin yapısı	16
Şekil 2.22. Tiyofen sentezi tepkimeleri	17
Şekil 2.23. 1,4-dikarbonil bileşiğinden tiyofen türevi eldesi	18
Şekil 2.24. 1,2-dikarbonil bileşiğinden tiyofen türevi eldesi	18
Şekil 2.25. Tiyofenin halojenlenme reaksiyonları	19

Şekil	Sayfa
Şekil 2.26. Tiyofenin nitrolanması.....	20
Şekil 2.27. 2-Nitrotiyofenin HNO ₃ ile nitrolanması	20
Şekil 2.28. Tiyofenin sülfolanması	20
Şekil 2.29. Tiyofenin açillenmesi.....	21
Şekil 2.30. Tiyofenin AlCl ₃ varlığında açillenmesi	21
Şekil 2.31. Tiyofenin Mannich reaksiyonu	22
Şekil 2.32. Aminotiyofenin yapısı	22
Şekil 2.33. Oksobütanoat türevlerinden aminotiyofen türevleri sentezi	23
Şekil 2.34. Sikloheksanondan aminotiyofen türevi sentezi	23
Şekil 2.35. Gewald Aminotiyofen Sentezi	24
Şekil 2.36. N-(3-hidroksisalisiden)-3,5-di(ter-bütül)-4-hidroksianilin ve N-(3,4-salisiden)-3,5-di(ter-bütül)-4-hidroksianilin Cu(I), Co(II) ve Ni(II) komplekslerinin oluşumu	25
Şekil 2.37. ONO tipli bir Schiff bazı olan N-(2-hidroksifenil)salisilaldimin borikasit reaksiyonu sonucu oluşan dinükleer kompleks yapısı	26
Şekil 2.38. Bazı aromatik aldehytler ile 2-amino-4-ariltiazolün reaksiyonu ile Schiff bazı sentezi	26
Şekil 2.39. Azo-imin gruplu Schiff bazları	27
Şekil 2.40. N, N'-p-fenilenbis(salisilidenimin) (M ₁) ve N, N'-petilen(salisilidenimin) (M ₂)' in yapıları ile poli-N, N'-p-fenilenbis(salisilidenimin) (P ₁) ve poli-N, N'-p-etilen(salisilidenimin) (P ₂)' in sentezi ve olası yapıları.....	28
Şekil 2.41. (E)-4-[(5-meti-2-furil)metilenamino]benzensülfonik asit molekülü	29
Şekil 2.42. Benzaldehyt ile bazı amin bileşiklerinin reaksiyonu	29
Şekil 2.43. N, N'-bis-[5-X-salisilaldin]-2,2-diaminodibenzil Schiff bazı	30
Şekil 2.44. N-(süstitüe Benziliden)-4-aminosülfonilbenzenamin ve N-(4-aminosülfonil fenil)-N'-(süstitüe fenilimino)benzamidin reaksiyonu ...	31
Şekil 2.45. 4-[(2,4-Dihidroksibenziliden)ammony]benzensülfonat trihidrat molekülü.....	31
Şekil 2.46. Tiyolidenazo boyarmaddeleri	32
Şekil 2.47. Schiff bazlarının protonlanma dengeleri	33

Şekil	Sayfa
Şekil 2.48. Sentetik Schiff bazlarının oluşumu T1, T2, T3.....	34
Şekil 2.49. Schiff bazı ve nafto [1,2-d] oksazol türevlerinin sentezi	35
Şekil 2.50. Elektronik geçişler	37
Şekil 3.1. 2-Amino-6-metil-4,5,6,7-tetrahidrobenzo[b]tiyofen-3-karbonitril bileşiğinin sentez şeması.....	40
Şekil 3.2. 2-Amino-6-etil-4,5,6,7-tetrahidrobenzo[b]tiyofen-3-karbonitril bileşiğinin sentez şeması	41
Şekil 3.3. 2-((4-hidroksibenziliden)amino)-6-metil-4,5,6,7-tetrahidrobenzo [b]tiyofen-3-karbonitril bileşiğinin sentez şeması.....	42
Şekil 3.4. 2-((2-metoksibenziliden)amino)-6-metil-4,5,6,7-tetrahidrobenzo [b] tiyofen-3-karbonitril bileşiğinin sentez şeması.....	43
Şekil 3.5. 2-((2,3-dihidroksibenziliden)amino)-6-metil-4,5,6,7-tetrahidrobenzo [b]tiyofen-3-karbonitril bileşiğinin sentez şeması.....	44
Şekil 3.6. 2-((2-hidroksi-4-metoksibenziliden)amino)- 6 -metil- 4,5,6,7-tetra hidrobenzo[b]- tiyofen-3-karbonitril bileşiğinin sentez şeması.....	45
Şekil 3.7. 2-((5-bromo-2-hidroksibenziliden)amino)-6-metil-4,5,6,7-tetrahidro benzo[b]-tiyofen-3-karbonitril bileşiğinin sentez şeması	46
Şekil 3.8. 2-((2-hidroksi-5-nitrobenziliden)amino)-6-metil-4,5,6,7-tetrahidro benzo[b]-tiyofen-3-karbonitril bileşiğinin sentez şeması.....	47
Şekil 3.9. 2-((4-hidroksi-3-metoksibenziliden)amino)-6-metil-4,5,6,7-tetrahidro benzo[b]-tiyofen-3-karbonitril bileşiğinin sentez şeması.....	48
Şekil 3.10. 6-Etil-2-((4-hidroksibenziliden)amino)-4,5,6,7-tetrahidrobenzo [b] tiyofen-3-karbonitril bileşiğinin sentez şeması	49
Şekil 3.11. 2-((5-bromo-2-hidroksibenziliden)amino)-6-etil-4,5,6,7-tetrahidro benzo[b]-tiyofen-3-karbonitril bileşiğinin sentez şeması.....	50
Şekil 3.12. 6-etil-2-((2-hidroksi-5-nitrobenziliden)amino)-4,5,6,7-tetrahidro benzo [b]tiyofen-3-karbonitril bileşiğinin sentez şeması	51
Şekil 3.13. 6-etil-2-((4-hidroksi-3-metoksibenziliden)amino)-4,5,6,7-tetrahidro benzo [b]-tiyofen-3-karbonitril bileşiğinin sentez şeması.....	52
Şekil 3.14. 6-etil-2-((2,3,5-triklorobenziliden)amino)-4,5,6,7-tetrahidrobenzo[b]- tiyofen-3-karbonitril bileşiğinin sentez şeması	53
Şekil 3.15. 2-((3,5-dibromo-2-hidroksibenziliden)amino)-6-etil-4,5,6,7-tetra hidro benzo[b]-tiyofen-3-karbonitril bileşiğinin sentez şeması	54

Şekil	Sayfa
Şekil 4.1. 2-Amino-6-metil-4,5,6,7-tetrahidrobenzo[b]tiyofen-3-karbonitril bileşiğinin FT-IR spektrumu	57
Şekil 4.2. 2-Amino-6-metil-4,5,6,7-tetrahidrobenzo[b]tiyofen-3-karbonitril bileşiğinin ¹ H NMR spektrumu.....	57
Şekil 4.3. 2-Amino-6-metil-4,5,6,7-tetrahidrobenzo[b]tiyofen-3-karbonitril bileşiğinin ¹ H NMR spektrumu açık hali	58
Şekil 4.4. 2-Amino-6-metil-4,5,6,7-tetrahidrobenzo[b]tiyofen-3-karbonitril bileşiğinin ¹³ C NMR spektrumu.....	58
Şekil 4.5. 2-Amino-6-metil-4,5,6,7-tetrahidrobenzo[b]tiyofen-3-karbonitril bileşiğinin x-ray spekturumu.....	59
Şekil 4.6. 2-Amino-6-etil-4,5,6,7-tetrahidrobenzo[b]tiyofen-3-karbonitril bileşiğinin FTIR spektrumu	60
Şekil 4.7. 2-Amino-6-etil-4,5,6,7-tetrahidrobenzo[b]tiyofen-3-karbonitril bileşiğinin ¹ H NMR spektrumu.....	61
Şekil 4.8. 2-Amino-6-etil-4,5,6,7-tetrahidrobenzo[b]tiyofen-3-karbonitril bileşiğinin ¹ H NMR spektrumu açık hali	61
Şekil 4.9. 2-Amino-6-etil-4,5,6,7-tetrahidrobenzo[b]tiyofen-3-karbonitril bileşiğinin ¹³ C NMR spektrumu.....	62
Şekil 4.10. 2-((4-hidroksibenziliden)amino)-6-metil-4,5,6,7-tetrahidro benzo [b]tiyofen-3-karbonitril bileşiğinin FT-IR spektrumu	62
Şekil 4.11. 2-((4-hidroksibenziliden)amino)-6-metil-4,5,6,7-tetrahidro benzo [b]tiyofen-3-karbonitril bileşiğinin ¹ H NMR spektrumu	63
Şekil 4.12. 2-((4-hidroksibenziliden)amino)-6-metil-4,5,6,7-tetrahidro benzo [b]tiyofen-3-karbonitril bileşiğinin ¹ H NMR spektrumu açık hali	63
Şekil 4.13. 2-((4-hidroksibenziliden)amino)-6-metil-4,5,6,7-tetrahidrobenzo[b] tiyofen-3-karbonitril bileşiğinin ¹ H NMR spektrumunun aromatik bölgenin açık hali	64
Şekil 4.14. 2-((4-hidroksibenziliden)amino)-6-metil-4,5,6,7-tetrahidrobenzo [b]tiyofen-3-karbonitril bileşiğinin ¹³ C NMR spektrumu.	64
Şekil 4.15. 2-((2-metoksibenziliden)amino)-6-metil-4,5,6,7-tetrahidrobenzo [b]tiyofen-3-karbonitril bileşiğinin FT-IR spektrumu	65
Şekil 4.16. 2-((2-metoksibenziliden)amino)-6-metil-4,5,6,7-tetrahidrobenzo [b]tiyofen-3-karbonitril bileşiğinin ¹ H NMR spektrumu	65

Şekil	Sayfa
Şekil 4.17. 2-((2-metoksibenziliden)amino)-6-metil-4,5,6,7-tetrahidrobenzo [b]tiyofen-3-karbonitril bileşiğinin ¹ H NMR Spektrumu açık hali.....	66
Şekil 4.18. 2-((2-metoksibenziliden)amino)-6-metil-4,5,6,7-tetrahidrobenzo [b] tiyofen-3-karbonitril bileşiğinin ¹ H NMR spektrumu aromatik bölgenin açık hali	66
Şekil 4.19. 2-((2-metoksibenziliden)amino)-6-metil-4,5,6,7-tetrahidrobenzo[b] tiyofen-3-karbonitril bileşiğinin ¹³ C APT NMR spektrumu	67
Şekil 4.20. 2-((2,3-dihidroksibenziliden)amino)-6-metil-4,5,6,7-tetrahidrobenzo [b]tiyofen-3-karbonitril bileşiğinin FTIR spektrumu.....	67
Şekil 4.21. 2-((2,3-dihidroksibenziliden)amino)-6-metil-4,5,6,7-tetrahidrobenzo [b] tiyofen-3-karbonitril bileşiğinin ¹ H NMR spektrumu	68
Şekil 4.22. 2-((2,3-dihidroksibenziliden)amino)-6-metil-4,5,6,7-tetrahidrobenzo [b] tiyofen-3-karbonitril bileşiğinin ¹ H NMR spektrumu açık hali.....	68
Şekil 4.23. 2-((2,3-dihidroksibenziliden)amino)-6-metil-4,5,6,7-tetrahidrobenzo [b] tiyofen-3-karbonitril bileşiğinin ¹ H NMR spektrumu aromatik bölgenin açık hali	69
Şekil 4.24. 2-((2,3-dihidroksibenziliden)amino)-6-metil-4,5,6,7-tetrahidrobenzo [b] tiyofen-3-karbonitril bileşiğinin ¹³ C APT NMR spektrumu	69
Şekil 4.25. 2-((2-hidroksi-4-metoksibenziliden)amino)-6-metil-4,5,6,7-tetrahidro benzo[b]-tiyofen -3-karbonitril bileşiğinin ¹ H NMR spektrumu	70
Şekil 4.26. 2-((2-hidroksi-4-metoksibenziliden)amino)-6-metil-4,5,6,7-tetrahidrobenzo[b]- tiyofen-3-karbonitril bileşiğinin ¹ H NMR spektrumu açık hali	70
Şekil 4.27. 2-((2-hidroksi-4-metoksibenziliden)amino)-6-metil-4,5,6,7-tetra hidro benzo[b]- tiyofen-3-karbonitril bileşiğinin ¹ H NMR spektrumu aromatik bölgenin açık hali	71
Şekil 4.28. 2-((2-hidroksi-4-metoksibenziliden)amino)-6-metil-4,5,6,7-tetrahidro benzo[b]- tiyofen-3-karbonitril bileşiğinin ¹³ C APT NMR spektrumu...	71
Şekil 4.29. 2-((5-bromo-2-hidroksibenziliden)amino)-6-metil-4,5,6,7-tetrahidro benzo[b]-tiyofen-3-karbonitrile bileşiğinin FT-IR spektrumu.....	72
Şekil 4.30. 2-((5-bromo-2-hidroksibenziliden)amino)-6-metil-4,5,6,7-tetrahidro benzo[b]-tiyofen-3-karbonitrile bileşiğinin ¹ H NMR spektrumu.....	72
Şekil 4.31. 2-((5-bromo-2-hidroksibenziliden)amino)-6-metil-4,5,6,7-tetrahidrobenzo[b]-tiyofen-3-karbonitrile bileşiğinin ¹ H NMR spektrumu açık hali	73

Şekil	Sayfa
Şekil 4.32. 2-((5-bromo-2-hidroksibenziliden)amino)-6-metil-4,5,6,7-tetrahidro benzo[b]-tiyofen-3-karbonitrile bileşiğinin ¹ H NMR spektrumu aromatik bölgenin açık hali	73
Şekil 4.33. 2-((5-bromo-2-hidroksibenziliden)amino)-6-metil-4,5,6,7-tetrahidro benzo[b]-tiyofen-3-karbonitrile bileşiğinin ¹³ C NMR spektrumu	74
Şekil 4.34. 2-((5-bromo-2-hidroksibenziliden)amino)-6-metil-4,5,6,7-tetrahidro benzo[b]-tiyofen-3-karbonitrile bileşiğinin COSY spektrumu	75
Şekil 4.35. 2-((5-bromo-2-hidroksibenziliden)amino)-6-metil-4,5,6,7-tetrahidro benzo[b]-tiyofen-3-karbonitrile bileşiğinin HETCOR spektrumu.....	76
Şekil 4.36. 2-((2-hidroksi-5-nitrobenziliden)amino)-6-metil-4,5,6,7-tetrahidro benzo[b]-tiyofen-3-karbonitril bileşiğinin FT-IR spektrumu.....	77
Şekil 4.37. 2-((2-hidroksi-5-nitrobenziliden)amino)-6-metil-4,5,6,7-tetrahidro benzo[b]-tiyofen-3-karbonitril bileşiğinin ¹ H NMR spektrumu	77
Şekil 4.38. 2-((2-hidroksi-5-nitrobenziliden)amino)-6-metil-4,5,6,7-tetrahidrobenzo[b]-tiyofen-3-karbonitril bileşiğinin ¹ H NMR spektrumu açık hali	78
Şekil 4.39. 2-((2-hidroksi-5-nitrobenziliden)amino)-6-metil-4,5,6,7-tetrahidro benzo[b]-tiyofen-3-karbonitril bileşiğinin ¹ H NMR spektrumu aromatik bölgenin açık hali	78
Şekil 4.40. 2-((2-hidroksi-5-nitrobenziliden)amino)-6-metil-4,5,6,7-tetrahidro benzo[b]-tiyofen-3-karbonitril bileşiğinin ¹³ C NMR spektrumu	79
Şekil 4.41. 2-((4-hidroksi-3-metoksibenziliden)amino)-6-metil-4,5,6,7-tetrahidro benzo[b]-tiyofen-3-karbonitril bileşiğinin FT-IR spektrumu	79
Şekil 4.42. 2-((4-hidroksi-3-metoksibenziliden)amino)-6-metil-4,5,6,7-tetrahidro benzo[b]-tiyofen-3-karbonitril bileşiğinin ¹ H NMR spektrumu	80
Şekil 4.43. 2-((4-hidroksi-3-metoksibenziliden)amino)-6-metil-4,5,6,7-tetrahidrobenzo[b]-tiyofen-3-karbonitril bileşiğinin ¹ H NMR spektrumu açık hali	80
Şekil 4.44. 2-((4-hidroksi-3-metoksibenziliden)amino)-6-metil-4,5,6,7-tetrahidro benzo[b]-tiyofen-3-karbonitril bileşiğinin ¹ H NMR spektrumu aromatik bölgenin açık hali	81
Şekil 4.45. 2-((4-hidroksi-3-metoksibenziliden)amino)-6-metil-4,5,6,7-tetrahidro benzo[b]-tiyofen-3-karbonitril bileşiğinin ¹³ C NMR spektrumu...	81
Şekil 4.46. 2-((4-hidroksi-3-metoksibenziliden)amino)-6-metil-4,5,6,7-tetrahidro benzo[b]-tiyofen-3-karbonitril bileşiğinin COSY spektrumu	82

Şekil	Sayfa
Şekil 4.47. 2-((4-hidroksi-3-metoksibenziliden)amino)-6-metil-4,5,6,7-tetrahidro benzo[b]-tiyofen-3-karbonitril bileşiğinin HETCOR spektrumu.....	83
Şekil 4.48. 6-Etil-2-((4-hidroksibenziliden)amino)-4,5,6,7-tetrahidro benzo [b]tiyofen-3-karbonitril bileşiğinin FT-IR spektrumu	84
Şekil 4.49. 6-Etil-2-((4-hidroksibenziliden)amino)-4,5,6,7-tetrahidrobenzo [b]tiyofen-3-karbonitril bileşiğinin ¹ H NMR spektrumu	84
Şekil 4.50. 6-Etil-2-((4-hidroksibenziliden)amino)-4,5,6,7-tetrahidrobenzo [b]tiyofen-3-karbonitril bileşiğinin ¹ H NMR spektrumu açık hali	85
Şekil 4.51. 6-Etil-2-((4-hidroksibenziliden)amino)-4,5,6,7-tetrahidrobenzo [b] tiyofen-3-karbonitril bileşiğinin ¹ H NMR spektrumu aromatik bölgenin açık hali	85
Şekil 4.52. 6-Etil-2-((4-hidroksibenziliden)amino)-4,5,6,7-tetrahidrobenzo[b] tiyofen-3-karbonitril bileşiğinin ¹³ C NMR spektrumu.....	86
Şekil 4.53. 2-((5-bromo-2-hidroksibenziliden)amino)-6-etil-4,5,6,7-tetrahidro benzo [b]-tiyofen-3-karbonitril bileşiğinin FT-IR spektrumu.....	86
Şekil 4.54. 2-((5-bromo-2-hidroksibenziliden)amino)-6-etil-4,5,6,7-tetrahidro benzo [b]-tiyofen-3-karbonitril bileşiğinin ¹ H NMR spektrumu	87
Şekil 4.55. 2-((5-bromo-2-hidroksibenziliden)amino)-6-etil-4,5,6,7-tetrahidro benzo [b]-tiyofen-3-karbonitril bileşiğinin ¹ H NMR spektrumu açık hali.....	87
Şekil 4.56. 2-((5-bromo-2-hidroksibenziliden)amino)-6-etil-4,5,6,7-tetrahidro benzo [b]-tiyofen-3-karbonitril bileşiğinin ¹ H NMR spektrumu aromatik bölgenin açık hali	88
Şekil 4.57. 2-((5-bromo-2-hidroksibenziliden)amino)-6-etil-4,5,6,7-tetrahidro benzo [b]-tiyofen-3-karbonitril bileşiğinin ¹³ C NMR spektrumu	88
Şekil 4.58. 6-etil-2-((2-hidroksi-5-nitrobenziliden)amino)-4,5,6,7-tetrahidro benzo [b]tiyofen-3-karbonitril bileşiğinin FT-IR spektrumu	89
Şekil 4.59. 6-etil-2-((2-hidroksi-5-nitrobenziliden)amino)-4,5,6,7-tetrahidro benzo [b]tiyofen-3-karbonitril bileşiğinin ¹ H NMR spektrumu.....	89
Şekil 4.60. 6-etil-2-((2-hidroksi-5-nitrobenziliden)amino)-4,5,6,7-tetrahidrobenzo [b]tiyofen-3-karbonitril bileşiğinin ¹ H NMR Spektrumu açık hali.....	90
Şekil 4.61. 6-etil-2-((2-hidroksi-5-nitrobenziliden)amino)-4,5,6,7-tetrahidro benzo [b]tiyofen-3-karbonitril bileşiğinin ¹ H NMR spektrumu aromatik bölgenin açık hali	90
Şekil 4.62. 6-etil-2-((2-hidroksi-5-nitrobenziliden)amino)-4,5,6,7-tetrahidro benzo [b]tiyofen-3-karbonitril bileşiğinin ¹³ C NMR spektrumu.....	91

Şekil	Sayfa
Şekil 4.63. 6-etil-2-((4-hidroksi-3-metoksibenziliden)amino)-4,5,6,7-tetrahidro benzo[b]-tiyofen-3-karbonitril bileşiğinin FT-IR spektrumu.....	91
Şekil 4.64. 6-etil-2-((4-hidroksi-3-metoksibenziliden)amino)-4,5,6,7-tetrahidro benzo[b]-tiyofen-3-karbonitril bileşiğinin ¹ H NMR spektrumu	92
Şekil 4.65. 6-etil-2-((4-hidroksi-3-metoksibenziliden)amino)-4,5,6,7-tetrahidrobenzo[b]-tiyofen-3-karbonitril bileşiğinin ¹ H NMR spektrumu açık hali	92
Şekil 4.66. 6-etil-2-((4-hidroksi-3-metoksibenziliden)amino)-4,5,6,7-tetrahidro benzo[b]-tiyofen-3-karbonitril bileşiğinin ¹³ C NMR spektrumu	93
Şekil 4.67. 6-etil-2-((2,3,5-triklorobenziliden)amino)-4,5,6,7-tetrahidrobenzo [b]-tiyofen-3-karbonitril bileşiğinin ¹ H NMR spektrumu.....	93
Şekil 4.68. 6-etil-2-((2,3,5-triklorobenziliden)amino)-4,5,6,7-tetrahidrobenzo [b]-tiyofen-3-karbonitril bileşiğinin ¹ H NMR spektrumu açık hali	94
Şekil 4.69. 6-etil-2-((2,3,5-triklorobenziliden)amino)-4,5,6,7-tetrahidrobenzo [b]-tiyofen-3-karbonitril bileşiğinin ¹³ C APT NMR spektrumu	94
Şekil 4.70. 2-((3,5-dibromo-2-hidroksibenziliden)amino)-6-etil-4,5,6,7-tetrahidro benzo[b]-tiyofen-3-karbonitril bileşiğinin FTIR spektrumu	95
Şekil 4.71. 2-((3,5-dibromo-2-hidroksibenziliden)amino)-6-etil-4,5,6,7-tetrahidro benzo[b]-tiyofen-3-karbonitril bileşiğinin ¹ H NMR spektrumu	95
Şekil 4.72. 2-((3,5-dibromo-2-hidroksibenziliden)amino)-6-etil-4,5,6,7-tetrahidrobenzo[b]-tiyofen-3-karbonitril bileşiğinin ¹ H NMR spektrumu açık hali	96
Şekil 4.73. 2-((3,5-dibromo-2-hidroksibenziliden)amino)-6-etil-4,5,6,7-tetra hidro benzo[b]-tiyofen-3-karbonitril bileşiğinin ¹ H NMR spektrumu aromatik bölgenin açık hali	96
Şekil 4.74. 2-((3,5-dibromo-2-hidroksibenziliden)amino)-6-etil-4,5,6,7-tetra hidro benzo[b]-tiyofen-3-karbonitril bileşiğinin COSY spektrumu.....	97
Şekil 4.75. 2-((3,5-dibromo-2-hidroksibenziliden)amino)-6-etil-4,5,6,7-tetra hidrobenzo[b]-tiyofen-3-karbonitril bileşiğinin HETCOR spektrumu ...	98
Şekil 4.76. 2-((4-hidroksibenziliden)amino)-6-metil-4,5,6,7-tetrahidro benzo[b] tiyofen-3-karbonitril bileşiğinin etil alkol içerisindeki UV spektrumu...	99
Şekil 4.77. 2-((4-hidroksibenziliden)amino)-6-metil-4,5,6,7-tetrahidrobenzo[b] tiyofen-3-karbonitril bileşiğinin asetonitril içerisindeki UV spektrumu	99

Şekil	Sayfa
Şekil 4.78. 2-((4-hidroksi-3-metoksibenziliden)amino)-6-metil-4,5,6,7-tetra hidro benzo[b]-tiyofen-3-karbonitril bileşiğinin etilalkol içerisindeki UV spektrumu.....	100
Şekil 4.79. 2-((4-hidroksi-3-metoksibenziliden)amino)-6-metil-4,5,6,7-tetra hidro benzo[b]-tiyofen-3-karbonitril bileşiğinin asetonitril içerisindeki UV spektrumu.....	100
Şekil 4.80. 2-((5-bromo-2-hidroksibenziliden)amino)-6-etil-4,5,6,7-tetrahidro benzo[b]-tiyofen-3-karbonitril bileşiğinin etilalkol içerisindeki UV spektrumu	101
Şekil 4.81. 2-((5-bromo-2-hidroksibenziliden)amino)-6-etil-4,5,6,7-tetrahidro benzo[b]-tiyofen-3-karbonitril bileşiğinin asetonitril içerisindeki UV spektrumu	101
Şekil 4.82. 6-Etil-2-((4-hidroksibenziliden)amino)-4,5,6,7-tetrahidrobenzo[b] tiyofen-3-karbonitril bileşiğinin etilalkol içerisindeki UV spektrumu..	102
Şekil 4.83. 6-Etil-2-((4-hidroksibenziliden)amino)-4,5,6,7-tetrahidrobenzo[b] tiyofen-3-karbonitril bileşiğinin asetonitril içerisindeki UV spektrumu	102
Şekil 4.84. 2-((5-bromo-2-hidroksibenziliden)amino)-6-etil-4,5,6,7-tetra hidrobenzo[b]-tiyofen-3-karbonitril bileşiğinin etilalkol içerisindeki UV spekturumu	103
Şekil 4.85. 2-((5-bromo-2-hidroksibenziliden)amino)-6-etil-4,5,6,7-tetra hidrobenzo [b]-tiyofen-3-karbonitril bileşiğinin asetonitril içerisindeki UV spekturumu.....	103

SİMGELER ve KISALTMALAR

Bu çalışmada kullanılmış bazı simgeler ve kısaltmalar, açıklamaları ile birlikte aşağıda sunulmuştur.

Simgeler **Π** **Açıklama**

Pi

 ν

Frekans

 λ

Dalga boyu

 σ

Kimyasal kayma

Kısaltmalar**Açıklama****E.N.**

Erime Noktası

FTIR

İnfrared Spektroskopisi

NMR

Nükleer Manyetik Rezonans

UV-VIS

Ultraviyole

HETCOR (HSQC)

Tek bağ Proton Karbon Etkileşmesi

COSY

Homonükleer Korrelasyon Spektroskopisi

1. GİRİŞ

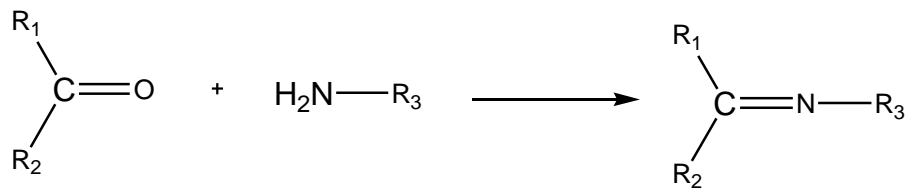
Aldehit veya ketonların primer aminlerle reaksiyonu sonucu oluşan kondenzasyon ürünlerine Schiff bazları denir. İlk kez 1864' de Schiff tarafından sentezlenmiştir ve o zamandan beri Schiff bazları (imin) olarak da adlandırılmaktadır. Schiff bazlarına azometin ($\text{CH}=\text{N}$) bileşikleri de denilmektedir (Schiff, 1869). Aromatik aminler ile aldehitlerden oluşan ürünler daha karardır ve hidrolize karşı dirençlidirler (Bıçak, 1980). İlk organik imin, Laurent ve Gerhard tarafından anilin ve benzaldehitin etkileştirilmesi sonucu sentezlenmiştir (Laurent ve Gerhard, 1850). Schiff bazları ile birçok araştırma yapıldığı bilinmektedir. Schiff bazları Pfeiffer tarafından ligand olarak 1930' lar da kullanılmıştır (Pfeiffer ve ark., 1932). Başta organik kimya olmak üzere kimyanın diğer dallarında da oldukça sık kullanılan önemli bileşikler olduğu göze çarpmaktadır. Bu nedenle bu bileşiklerle oldukça sık çalışılmakta ve bazıları biyolojik sistemlerde kullanılmaktadır (Chem ve Martel, 1987). Schiff bazları boya maddesi, katalizör ve polimer stabilizörleri olarak kullanılmaktadır. Ayrıca Schiff bazları biyolojik aktiviteler, antifungal, antibakteriyel, antimateriyal antiprolifelatif gibi bir çok alanda kullanılmaktadır (Da Silva ve ark., 2011). Bu çalışmada, aminotiyofen grubu içeren amin bileşikleriyle çeşitli konumlarda hidroksi veya metoksi içeren benzaldehit bileşikleri kullanılarak yeni tip aminotiyofen halkası içeren Schiff bazları sentezlenmiştir. Sentezlenen bu maddelerin $^1\text{H-NMR}$, $^{13}\text{C-NMR}$, C-APT, FT-IR ve UV-VIS teknikleriyle yapıları aydınlatılmıştır.

2. GENEL BİLGİLER

2.1. Schiff Bazları

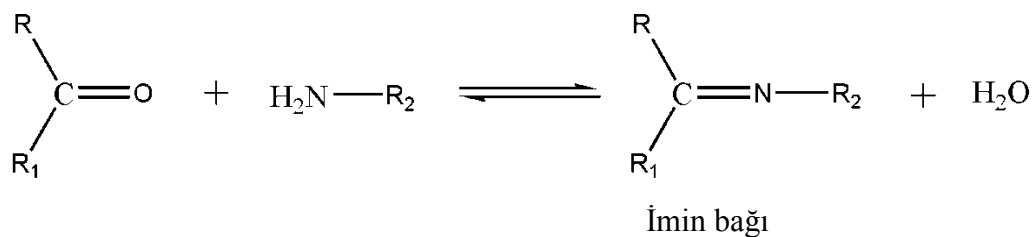
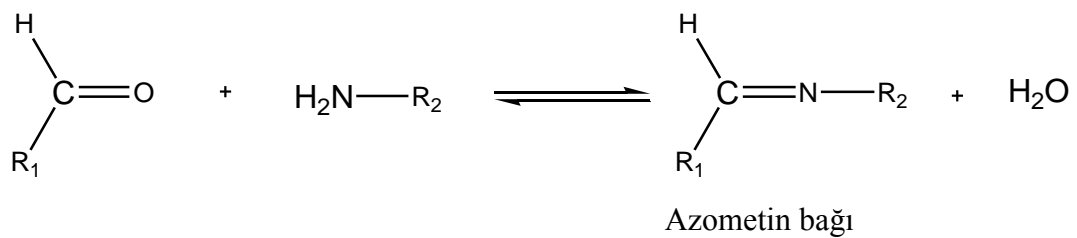
2.1.1. Schiff Bazlarının yapısı ve genel özellikleri

Schiff tarafından bir primer amin ve bir aktif karbonil grubunun kondenzasyonundan elde edilen ve azometin grubu içeren bileşikler ‘‘Schiff Bazları’’ olarak adlandırılmaktadır (Orgel, 1960; Schiff, 1869). Schiff bazları genel olarak $RCH=NR'$ formülüyle gösterilebilir. Bu formülde R ve R' aril ve/veya alkil süstituentleridir.



Şekil 2.1. Schiff bazının genel oluşum reaksiyonu

Karbonil bileşikleri (aldehit veya ketonlar) amin grupları ile kondenzasyon reaksiyonları verirler ve karbon atomu ile azot atomu arasında çift bağ oluştururlar. Bu bağa imin veya azometin bağı adı verilir. Karbonil bileşiği aldehit ise, oluşan bağa azometin veya aldimin, keton ise oluşan bağa imin veya ketimin adı verilmektedir (Beyer, 1980; Atakol, 1986; Brown, 1995).



Şekil 2.2. Schiff bazlarının oluşması

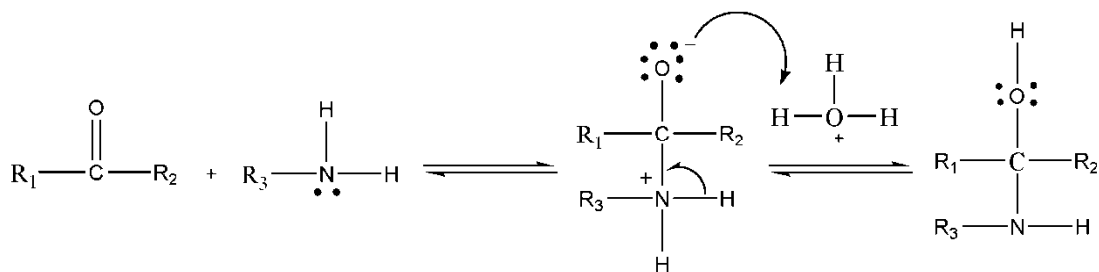
Schiff bazları genellikle suda çözünmeyen katı bileşikler olarak bilinmektedir. R, R₁, R₂ ne kadar elektron çekici ve rezonansa iştirak eden gruplar ise, Schiff bazları da o kadar kararlıdır. Kondenzasyon reaksiyonların mekanizması katılma-ayrılma reaksiyonu üzerinden yürüdüğünden ortamın pH' sı ve çözücü türleri Schiff bazı bileşiklerinin oluşumuna önemli ölçüde etki etmektedir (Uyar, 1998).

2.1.2. Schiff bazlarının sentezi

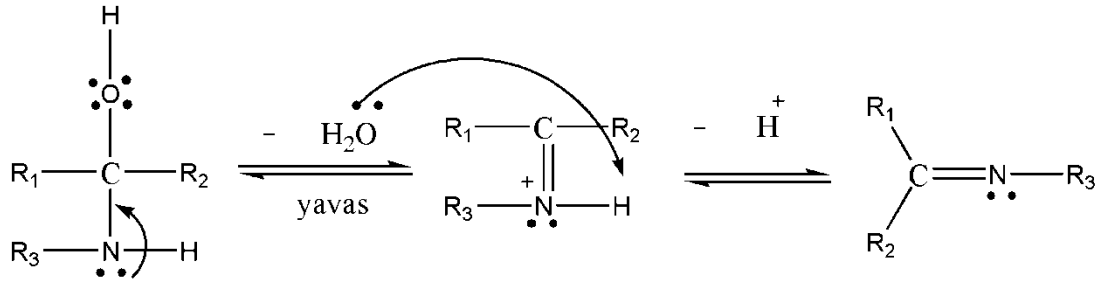
2.1.2.1. Karbonil bileşikleri ve primer aminler ile sentezi

Karbonil bileşikleriyle birincil aminlerin tepkimesinden elde edilen Schiff bazlarının sentezi iki ana basamakta gerçekleşir. Birinci basamakta, primer aminlerle karbonil grubunun kondenzasyonundan bir karbinolamin ara bileşiği, ikinci basamakta ise ara bileşiğin dehidratasyonundan Schiff bazı oluşur. Birinci basamak genellikle asidik çözeltilerde hız belirleyen basamaktır. İkinci basamak bazik ve nötral çözeltilerde meydana gelir. Bu nedenle imin eldesi ortam pH' sına bağımlı bir reaksiyondur. Çözelti çok asidik olursa amin derişimi ihmal edilecek kadar azalır. Böyle olduğunda, normalde hızlı olan katılma basamağı yavaşlar ve tepkime dizisinde hız belirleyen basamak haline gelir. Reaksiyon sonucu bir mol su oluşmaktadır. Reaksiyon ortamında su bulunması reaksiyonu sola kaydırır. Bu sebeple ortam susuz olmalıdır. Denge suyun uzaklaştırılması ile sağa kayar.

1.Basamak:

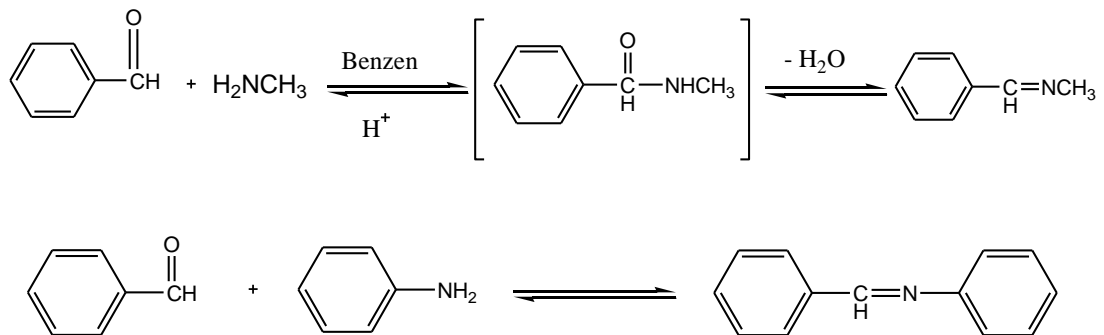


2.Basamak:



Şekil 2.3. Schiff bazının oluşum mekanizması

Schiff bazları reaksiyon şartlarında ve farklı çözücüler içerisinde sentezlenebilmektedir. Ancak genellikle oda sıcaklığında ve geri soğutucu altında gerçekleştirilen Schiff bazı reaksiyonlarında çözücü olarak etanol kullanılması iyi sonuçlar verir. Bununla birlikte reaksiyon ortamına $MgSO_4$ gibi su tutan maddelerin eklenmesi Schiff bazı oluşumunu kolaylaştırmaktadır (Cozzi, 2004). İlk adımda bir hidroksilamin, daha sonra suyun uzaklaştırılması ile Schiff bazı oluşur. Genelde hidroksilamin oluşmadan su kaybı kendiliğinden meydana gelir. Aminin fazlası kullanıldığında, alkiliden-bisamin oluşumuna neden olur. Oluşan bisamin kararlı olmadığından amin grubunu kaybederek aldehitle etkileşir ve Schiff bazına dönüşür (Kırık, 1954; Karaer, 1997). Amonyak ile elde edilen Schiff bazları dayanıklı değildir ve bekletildiğinde polimerleşebilir. Bunun yerine birincil aminler kullanıldığında daha dayanıklı bileşikler elde edilebilir (Özbülül, 2006).



Şekil 2.4. Schiff bazlarının sentezi

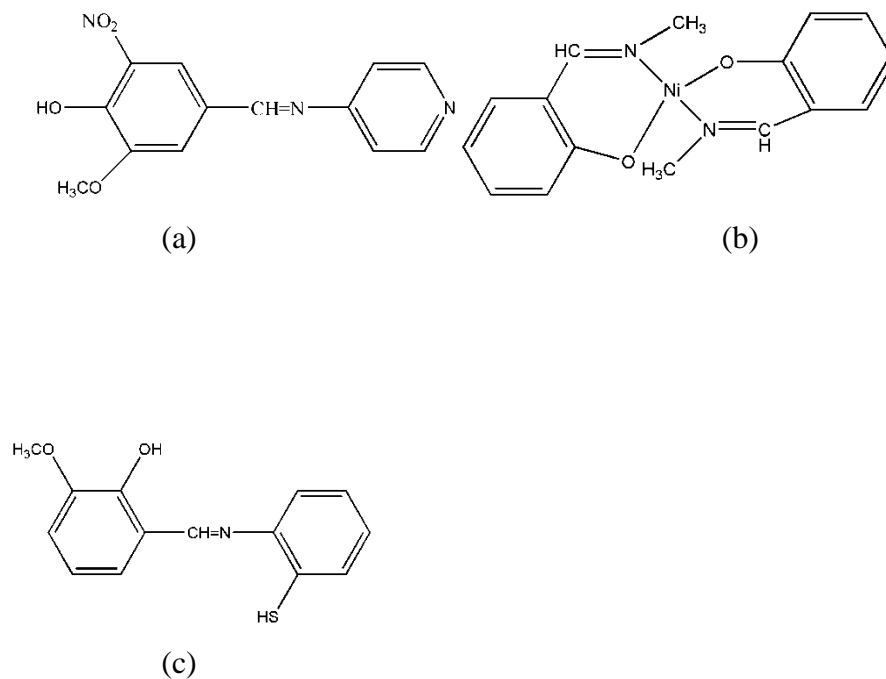
Çok asidik çözeltilerde amin derişimi ihmal edilecek kadar azalır. Aromatik aminler, azot üzerindeki elektron çiftinin aromatik halkaya doğru yönelmesinden dolayı alifatik aminlere göre daha zayıf bazlardır. Alifatik amin bileşiklerinin azot atomlarının kuvvetli bazik karakteri nedeniyle alifatik aminlerden sentezlenen Schiff bazları ve metal kompleksleri kuvvetli asidik ortamlarda hidrolitik bozunmaya uğrarlar. Bununla birlikte orto ve meta fenilen diaminlerden türetilen Schiff bazlarının pH 2,5 civarında bile bozunmadıkları tespit edilmiştir (Mederos, 1999). En uygun pH 4-5 civarı olmalıdır. Aldehitler çok kolay bir şekilde primer aminlerle reaksiyon verip Schiff bazlarını oluştururken bu işlem ketonlarda o kadar kolay değildir ve birçok faktöre bağlı olduğu bilinmektedir. Schiff bazı elde etmek için katalizör seçimi, uygun pH aralığı, reaksiyonda oluşacak su ile azeotrop karışım oluşturulacak bir çözücünün seçilmesi ve uygun reaksiyon sıcaklığı gibi birçok faktörün göz önüne alınması gerekmektedir. İmin vermek konusunda ketonların aldehitlerden daha az reaktif oluşları ketonlardaki sterik engelin daha fazla oluşuyla açıklanır. Schiff bazlarının elde edilmesinde reaksiyon şartlarının olduğu kadar kullanılan reaktif oranlarının da önemi vardır. Örneğin o-nitroanilin, aşırı benzaldehit ile tepkimeye girdiğinde N-benzilinden –o-nitroanilin Schiff bazı oluşur. Oysa aynı reaksiyon o-nitroanilin fazlasıyla yapılırsa Schiff bazı değil, başka bir nitro bileşiği oluşur (Koçer, 2012).

2.1.2.2. Dehidrojenasyon (Oksidasyon) yöntemi ile sentezi

Oksitleyici olarak kromik asit, peroksidi sülfat veya permanganatın asetondaki çözeltisi kullanılarak RCHNHR" tipi aminlerin oksidasyonunda iki hidrojen atomunun uzaklaşması ile Schiff bazı elde edilebilir. Bu yöntem asidik ortamda Schiff bazlarının hidroliziyle oluşan karbonil bileşiklerinin sentezinde faydalıdır (Kazancı, 2010).

2.1.3. Schiff bazlarının adlandırılması

Literatürde, Schiff bazlarının farklı adlandırma yöntemleri kullanılmıştır. Aromatik yapıdaki bileşiklerin birçoğu salisilaldehit ve türevi bileşiklerden sentzlendiği için bu bileşikler salisilaldimin, benzilaldimin, imino veya salisiliden anilin şeklinde adlandırılmaktadır (Özbülül, 2006). Schiff bazlarına azometinler veya iminler de denilmektedir. En yaygın adlandırma alkilinden amin şeklindeki adlandırmadır. Schiff bazları genellikle türetildikleri aldehit ya da ketonun adına –imin kelimesi eklenerek veya –aldimin ve ketimin son ekleri kullanılarak adlandırılır (Sylvan, 1964).

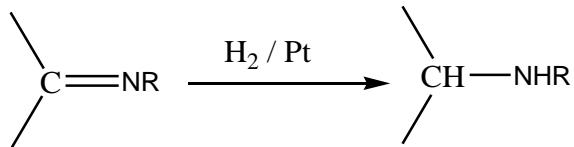


Şekil 2.5. Schiff bazlarının isimlendirilmesi

- (a) N-(pidil)-3-metoksi-4-hidroksi-5-nitrobenzaldimin
- (b) Bis(N-metilsalisilaldiimino)Ni(II)
- (c) 3-metoksialisiliden-2-aminotiyofenol

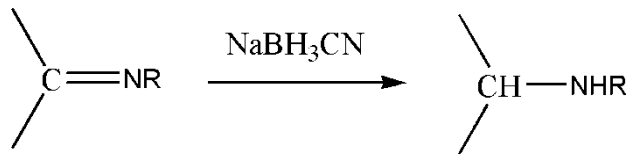
2.1.4 Schiff bazlarının reaksiyonları

- a. İmin bileşiklerine nikel katalizörlüğünde hidrojen eklenmesi sonucu sekonder aminler oluşmaktadır.



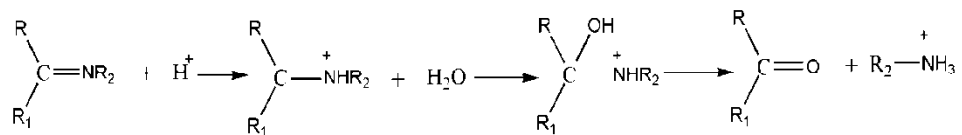
Şekil 2.6. İmin bileşiklerinden sekonder amin sentezi

- b. İmin bileşiklerine metal hidrür olan sodyum siyanoborhidrür (NaBH_3CN) kullanılıncı imin indirgenmekte ve ikincil amin oluşmaktadır.



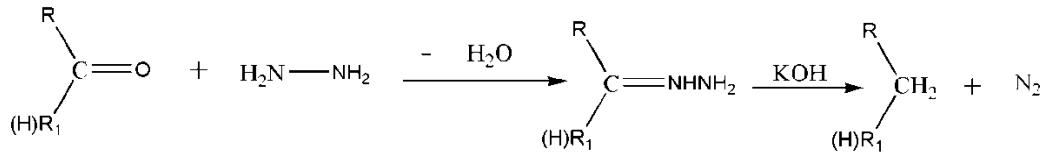
Şekil 2.7. İmin bileşiklerinden ikincil amin eldesi

- c. Schiff bazları asidik ortamda hidroliz edildiklerinde karbonil grubu ve amonyum iyonu oluşmaktadır.



Şekil 2.8. Schiff bazlarının hidrolizi

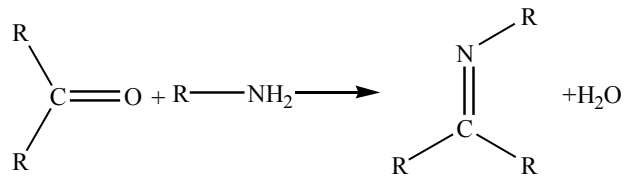
- d. Wolf-Kishner indirgenmesinde bir aldehit veya keton, hidrazin ve bir baz ile etkileştirilerek yaklaşık 200 °C' ye ısıtılır. Reaksiyon sonunda bir alkan ve azot gazı oluşur.



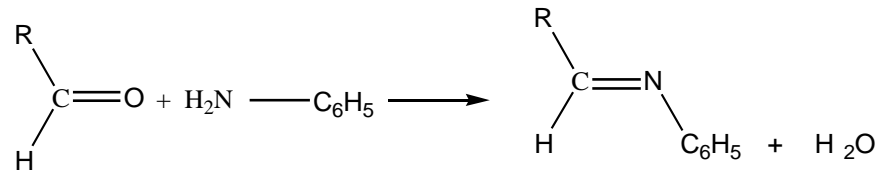
Şekil 2.9. Kishner indirgenmesi

2.1.5. Schiff bazlarının sınıflandırılması

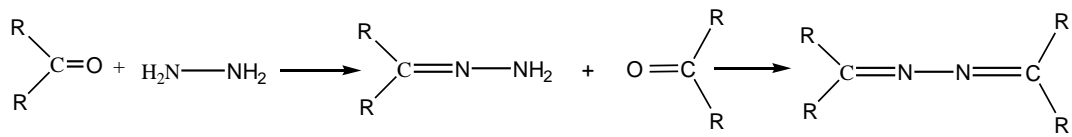
Schiff bazı oluşumundan en fazla kullanılan karbonil bileşikleri; salisilaldehit, betadiketonlar, fenonlar, pridoksal, o-hidroksi-naftaldehit, pridin-2-aldehit, diasetilpridin, 4-propanoil pirazolon, diformil fenol ve pirüvik asittir. Kullanılan amin bileşikleri ise daiminler, aminopirinler, alkil aminler ve amino asitlerdir (Yazıcı ve Karabağ, 1998). Schiff bazlarının sınıflandırılması türedikleri amin birleşimine göre yapılır. Bununla ilgili birkaç örnek verilmiştir.



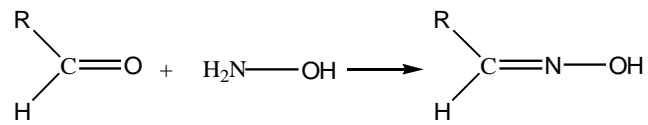
Şekil 2.10. Primer bir amindenmeydana gelen iminler



Şekil 2.11. Anilinden meydana gelen iminler

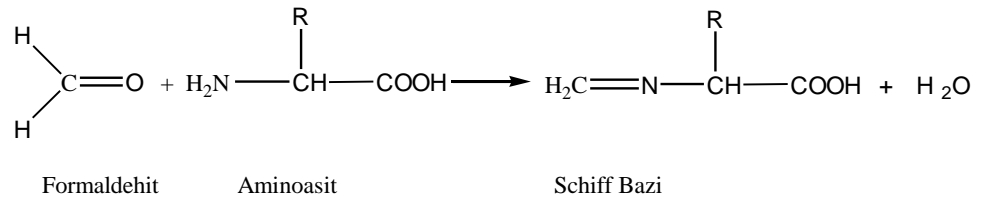


Şekil 2.12. Hidrazinden meydana gelen hidrazon ve azinler

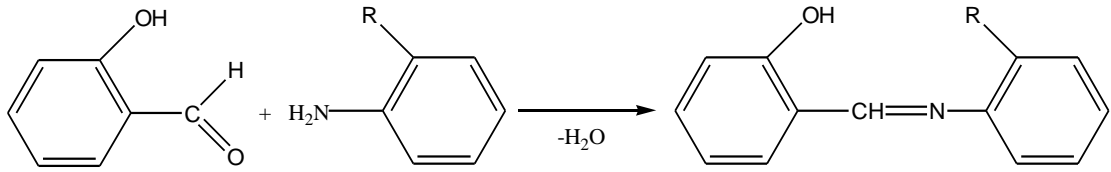


Şekil 2.13. Hidroksil aminden oksimler (Oksi-iminler)

Aldehitlerden meydana gelen oksimlere aldoksim (pridin-4-aldoksim, pridin-3-aldoksim v.b.), (Sylvan, 1964), ketondan türemiş oksimlere ketoksim (Isagai, 1967) adını alır. Hem alkalilere hem de asitlere karşı kararlıdırlar. Oksimler sadece hidroksilamin ile okso bileşiklerinden değil karbonil bileşiklerinin aktif metilen grubunun nitrit asidin N=O grubu ile kondenzasyonu ile de elde edilirler. Schiff bazları aminoasitlerin aldehitlerle reaksiyonu sonucu da meydana gelmektedir.



Şekil 2.14. Aminoasitlerden meydana gelen iminler



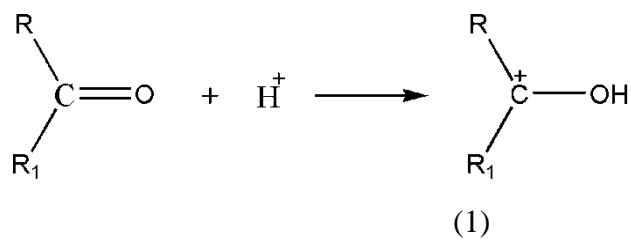
Şekil 2.15. Sübstitüe aromatikaminlerden türeyenler

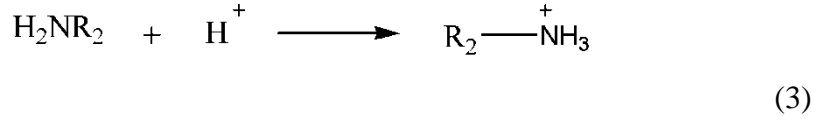
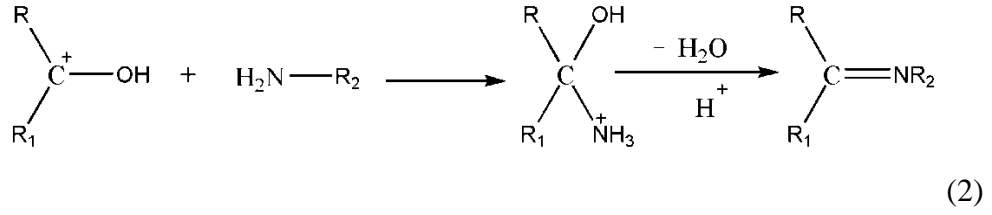
R Sübstitüenti-OH içeren gruplardan halojenlere, -COOH grubundan azot içeren gruplara kadar geniş bir spektrum aralığında değişebilmektedir. Ayrıca birden fazla sübstitüent içeren aromatik aminler de çokça kullanıldığı bilinmektedir.

2.1.6. Schiff bazlarının fiziksel ve kimyasal özellikleri

2.1.6.1. pH' ın etkisi

Kondenzasyon reaksiyonların mekanizması katılma-ayırılma reaksiyonu üzerinden yürüdüğünden azometin bileşiklerinin oluşması ortamın pH' sı ile ilgilidir. Reaksiyon aşağıdaki şekilde gösterilmektedir.





Şekil 2.16. Reaksiyonun pH' a bağlı olduğunu gösteren mekanizma

Bu reaksiyonlarda H^+ önemli bir rol oynamaktadır; ancak aşırısının kullanılmaması gerektiği (3) numaralın reaksiyonda görülmektedir. Nükleofile proton katılmasıyla etkin olmayan bir amonyum iyonu oluşur. Böylece azot üzerindeki ortaklanmamış elektron çiftini kaybeder ve ortaklanmamış elektron çifti olmadığı için azot karbonil karbonuna bağlanmaz. Bu grup nükleofilik özellik göstermez. İyi sonuç alabilmek ancak zayıf asitlerle olur. Zayıf asitlerle reaksiyonda karbokatyon oluşur ve oluşan karbonil grubunun elektrophil gücü artmaktadır ($\text{pH} = 4-5$ ' de çalışılmalıdır) (Özbülbül, 2006).

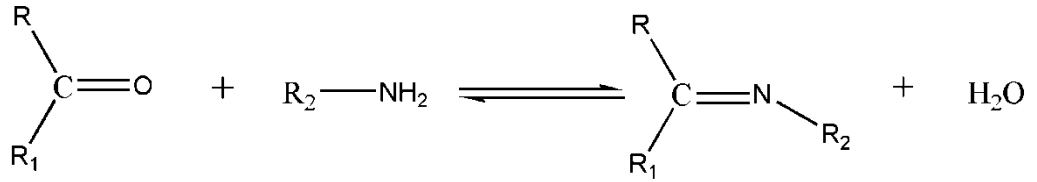
2.1.6.2. Schiff bazlarının izomerleri

Azometinler *syn* ve *anti* izomerleri halinde biçim kazanırlar. Alkenlerdeki *cis*-izomerine karşın olan izomere *anti*-izomeri denir. Bu izomerler arasındaki enerji farkının çok düşük olması nedeniyle bunların birbirinden ayrılması zordur (Greenwood ve ark., 1984).

2.1.6.3. Sulu ortamın etkisi

Karbonil bileşikleri ile primer aminlerin kondenzasyonundan oluşan N-alkil ve aril süstitüe imin yapısındaki Schiff bazlarının kondenzasyon dengesi sulu veya kısmen sulu çözeltilerde büyük ölçüde kaymaya yatkındır. α pozisyonunda süstitüent taşımayan aldehitler çoğu zaman aminlerle başarılı kondenzasyon yapamazlar. Tersiyer alkil gruplarına sahip aminlerle alifatik aldehitler başarılı kondenzasyona

uğrarlar. Tersiyer alifatik aldehytler oda sıcaklığında hemen hemen kantitatif miktarlarda imin verirler. Aromatik aldehytler, reaksiyonda oluşan suyun çoğu kez uzaklaştırılması gerekmeksizin bile çok kolay kondenzasyon yapabilirler. İmin vermek hususunda ketonlar aldehytlerden daha az reaktiftirler. Asit katalizi kullanarak yüksek sıcaklıkta ve uzun reaksiyon süresinde suyun uzaklaştırılmasıyla iyi verimle Schiff bazı elde edilmektedir (Greenwod ve ark., 1984).



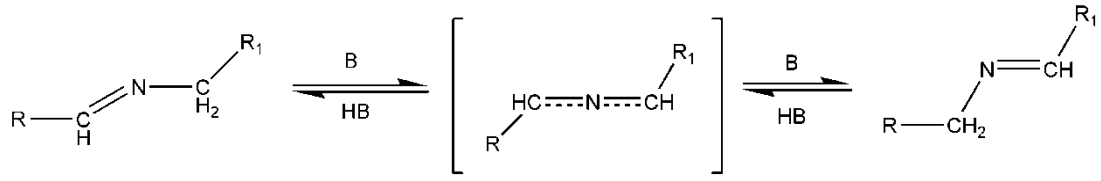
Şekil 2.17. Ketonlardan Schiff bazı eldesi

2.1.6.4. Aromatikliğin Schiff bazlarına etkisi

Aromatik aminlerin para pozisyonunda elektron çekici süstitüentler taşıması aromatik aldehytlerle reaksiyon hızını düşürür (NO₂ gibi gruplar). Çünkü azot üzerindeki ortaklanmamış elektron halkaya dağılır (Klonberg ve Muetterties, 1968). Aromatik aminlerin para pozisyonunda elektron itici grupların olması durumunda (aldehyt gibi) reaksiyon hızı artmaktadır. Buna ek olarak, aromatik aminlerde halkaya elektron veren gruplar olması nedeniyle (OH gibi) reaksiyon hızı yükselmektedir (Greenwod ve ark., 1984).

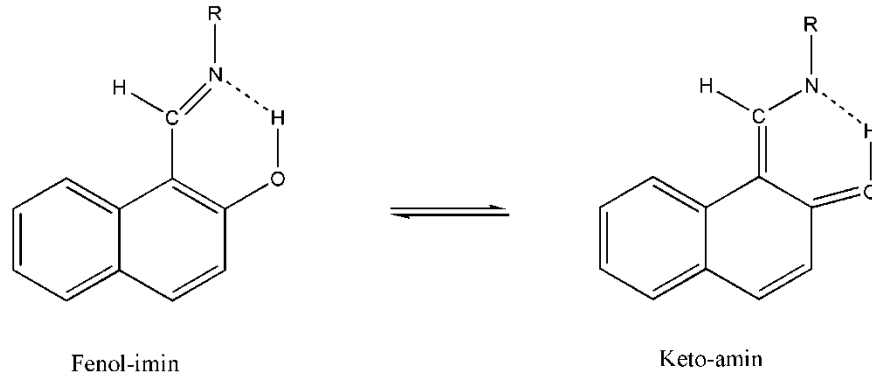
2.1.6.5. Schiff bazlarının tautomerizimi

Azometin grubunun içerdiği azotun nükleofil oluşu nedeniyle Schiff bazlarında oldukça immobil bir tautomerizm ortaya çıkar. Bu tautomerleşmede bir karbondaki proton diğer karbona aktarılmaktadır.



Şekil 2.18. Schiff bazlarında tautomerizm

Bu şekildeki tautomerizm, pridoksal ve alfa-aminoasitler arasındaki transaminasyon ile aynı olduğundan biyolojik bir öneme sahiptir. Orto hidroksi içeren aldehitlerden elde edilen Schiff bazlarında fenol-imin ve keto-amin olmak üzere iki tür tautomerik form vardır. Bu iki formun varlığı ^{13}C -NMR (Isse ve Vianello, 199; Salman ve ark., 1993), ^1H -NMR (Dudek ve Dudek, 1971), UV(Salman ve ark., 1990) spektroskopik yöntemleri ve X ışınları kristalografisi (Kaitner ve Paulonic, 1996) yöntemi ile belirlenmiştir.



Şekil 2.19. Ortohidroksi içeren aldehitlerden elde edilen Schiff bazlarında fenol imin ve keto-amin tautomerizmi

Bu bileşiklerde tautomerleşme ilk defa Dudek ve Holm tarafından 1971 yılında 1-hidroksi naftaldimin bileşiklerinde gösterilmiştir (Dudek ve Holm, 1971). 2-Hidroksi-1-naftaldehit ile bazı aromatik ve alifatik aminlerden hazırlanan Schiff bazları üzerine yapılan daha sonraki çalışmalarda bu tautomerleşmenin baskın formunun kloroform gibi polar çözücülerde keto, apolar çözücülerde ise fenol formunun olduğu UV-VIS ve NMR gibi spektroskopik yöntemlerle bulunmuştur (Dudek ve Dudek, 1964 ve 1966).

2.1.7. Schiff bazlarında H bağı

Orto pozisyonunda –OH grubu içeren aromatik aldehitlerden hazırlanan Schiff bazlarında iki çeşit molekül içi hidrojen bağı oluşmaktadır ($O-H\cdots N$ ve $O\cdots H-N$) hidrojen bağının tipi azot atomuna bağlı süstitüe gruba ve molekülün stereokimyasına bağlı değildir. Sadece kullanılan aldehitin türüne bağlıdır (Gavranic ve ark. , 1996). Schiff bazlarının hidrojen bağının varlığı, orto süstitüe OH grubu içeren ve içermeyen bir seri Schiff bazı ligandlarının potansiyometrik titrasyon ile baziklikleri kıyaslanarak bulunmuştur (Gündüz, 1991). Bu Schiff bazları serisinde ortohidroksi aromatik aldehit ve ortohidroksi aromatik aminlerden hazırlanan Schiff bazlarından hidrojen bağının iki OH grubu arasında $O-H\cdots O$ şeklinde olduğu ve OH grubu bulundurmeyen Schiff bazları ile aynı veya yakın bazik özelliğe sahip olduğu görülmektedir. $O-H\cdots N$ bağı oluşturan tek –OH grubuna sahip Schiff bazlarında yarı nötralizasyon potansiyel değerinin büyüdüğü yani –OH grubu bulunduran ve hiç bulundurmeyen Schiff bazlarına göre bazlık kuvvetinin azaldığı gözlenmektedir. Molekül içi hidrojen bağlarının oluşmasıyla beşli ya da altılı halka oluşmaktadır. Altılı halkanın beşli olana göre daha kuvvetli olduğu sonucu spektroskopik olarak bulunmuştur (Garnovskii ve ark., 1993).

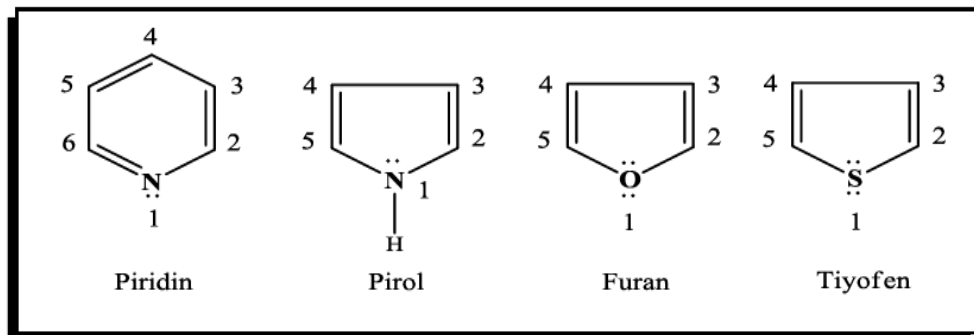
2.1.8. Schiff bazlarının önemi

Schiff bazları biyolojik aktivitelerinden dolayı kimyanın çeşitli alanları ve biyokimya açısından önemlidir. Schiff bazları analitik kimyada olduğu kadar boyar maddelerin üretiminde, bazı ilaçların hazırlanmasında ve elektronik endüstrisinde, plastik sanayiinde ve sıvı kristal teknolojisi gibi çeşitli dallarda gittikçe artan öneme sahip maddeler olduğu bilinmektedir. Schiff bazları biyolojik ve yapısal önemleri yüzünden üzerinde çok çalışılan bileşiklerdir (Frust, 1963; Blanz ve Frech, 1968; Masoud ve Refaat, 1982; Masoud ve ark., 1982). Ayrıca, fotokromizm (ışığa ile etkileşince renk değiştirme) özelliğine sahip olmaları radyasyon şiddetini kontrol etme ve ölçme, görüntü sistemleri gibi değişik alanlarda kullanılmalarına yol açmıştır. Genelde renksiz katılar olmalarına rağmen bazıları renklidir. Bu özelliklerinden yararlanılarak boya endüstrisinde kullanılmaktadırlar. Ayrıca parfüm ve ilaç endüstrisinde de oldukça yaygın kullanıma sahip oldukları bilinmektedir. Bu

bileşiklerin sentetik oksijen taşıyıcı, enzimatik reaksiyonlarda ara ürün oluşturucu gibi özelliklerinin yanında bazı metal iyonlarına karşı seçici ve spesifik reaksiyon vererek spektrofotometrik reaktif olarak analitik kimyada kullanımları da önem taşımaktadır. Schiff bazları ayrıca mantar öldürücü ve böcek öldürücü ilaçların bileşimine de katılmaktadırlar. Schiff bazları birçok önemli bileşiğin hazırlanmasında ara üründür. Schiff bazları hem katalitik hidrojenasyon hem de kimyasal reaktiflerle istenilen aminlerle indirgenebilmektedirler.

2.2. Heterosiklik Bileşikler

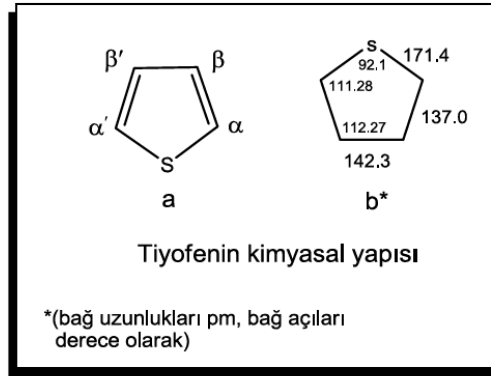
Karbon atomları halkalı moleküllerin hepsinde halka üzerindedir ve böyle bileşiklere karboksilik bileşikler adı verilmektedir. Hem doğada hem de sentetik olarak elde edilen bileşikler vardır, halka atomlarından bir ya da bir kaç karbondan başka atomlardır. Böyle halkalara da heterosiklik adı verilmektedir. Heterosiklik halkalarda genellikle N, O, S atomları bulunur ve halkalar değişik büyüklükte olabilmektedir (Petrucci ve ark., 2002). Heterosiklik bileşikler doğada yaygın bir şekilde bulunmakta olup biyolojik ve farmakolojik özelliklerinin yüksek olması nedeniyle fazla ilgi görmektedirler. Heterosiklik bileşiklerden önemli olan dört tanenin kekule yapıları aşağıda verilmiştir ve hepsi aromatikdir (Jolue ve ark., 2010).



Şekil 2.20. Bazı aromatik bileşiklerin kekule yapıları

2.2.1. Tiyofen ve özellikleri

Tiyofen renksiz, suda çözünmeyen benzen kokusunda ve erime noktası -38°C , kaynama noktası 84°C olan renksiz bir sıvıdır. Ham petrol ve taş kömürü katranında bulunmaktadır (İkizler, 1984). Tiyofen düzlemsel olmakla birlikte aromatik özellik göstermektedir (Sainsbury, 2001).



Şekil 2.21. Tiyofenin yapısı

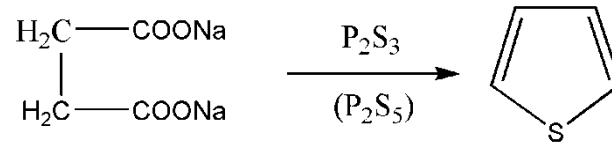
Tiyofenin aromatikliği benzenden az furandan daha büyüktür. Furandaki sp^2 hibritleşmiş oksijen yerine sp^2 hibritleşmiş kükürt atomu alınarak furan ile benzer özellikler göstermektedir. Bazik özellik göstermeyen tiyofen asitlere karşı pirol ve furandan daha az reaktivite gösterir. Tiyofen π elektronları içeren bir bileşiktir ve halkadaki her bir atomun elektron yoğunluğu 1' den büyüktür. 120 kJ/mol 'lük rezonans enerjisi ile benzenden (150 kJ/mol) daha az aromatik özellik gösteren furandan daha aromatiktir (Sainsbury, 2001). Kükürt atomunun elektronegatifliğinin oksijenden daha az, çapının da daha büyük olması nedeniyle elektronlar kükürt atomunda daha delokalizedirler. Bu nedenle sahip olduğu elektronları halkanın konjügasyonuna oksijenden daha iyi sunar ve bu sayede aromatikliği furaninkinden daha fazla olmaktadır.

2.2.2. Tiyofenin elde edilişi

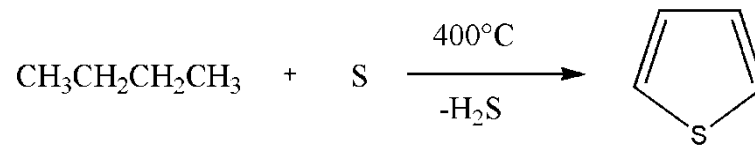
Tiyofen elde etmek için alkenlerin, alkanların ve asetilenlerin kükürt ya da H_2S ile yüksek sıcaklıklarda ısıtılmasını kapsayan birçok endüstriyel yöntem vardır.

Laboratuvar koşullarında elde etmek için, katı sodyum süksinat, katı fosfortrisülfür ve pentasülfür ile ısıtılmaktadır (Tomer ve ark., 2011).

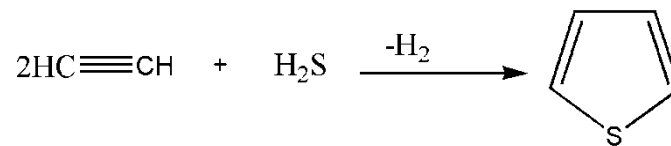
1)



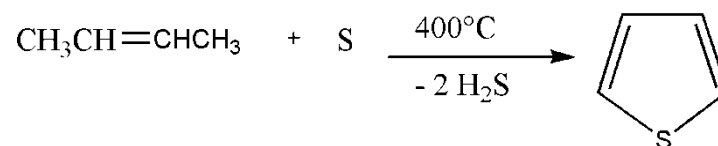
2)



3)



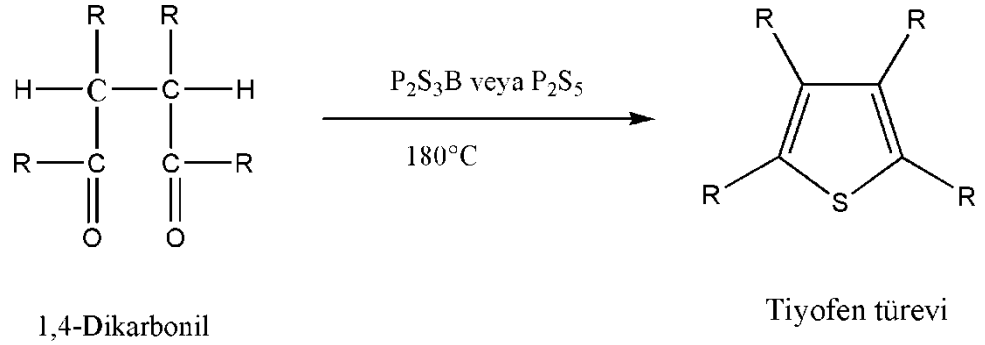
4)



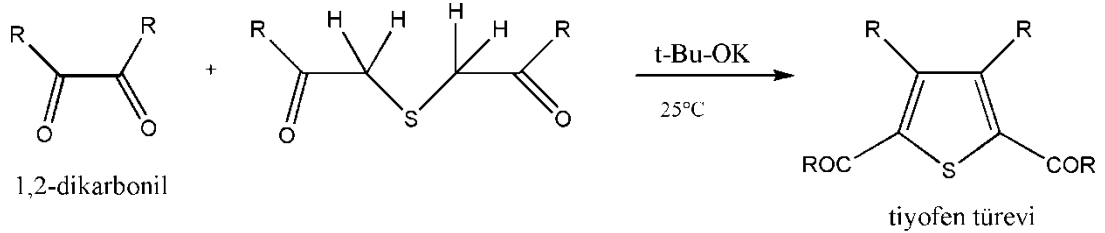
Şekil 2.22. Tiyofen sentezi tepkimeleri

2.2.3. Tiyofen türevlerinin elde edilişi

1,4-dikarbonil bileşikleri fosfor trisülfür veya fosfor penta sülfür ile ısıtıldığında veya 1,2-dikarbonil bileşikleri kükürde komşu aktif metilen grupları taşıyan bileşiklere uygun bir baz beraberinde ısıtılarak elde edilmektedir (Uslu, 2012).



Şekil 2.23. 1,4-dikarbonil bileşiğinden tiyofen türevi eldesi

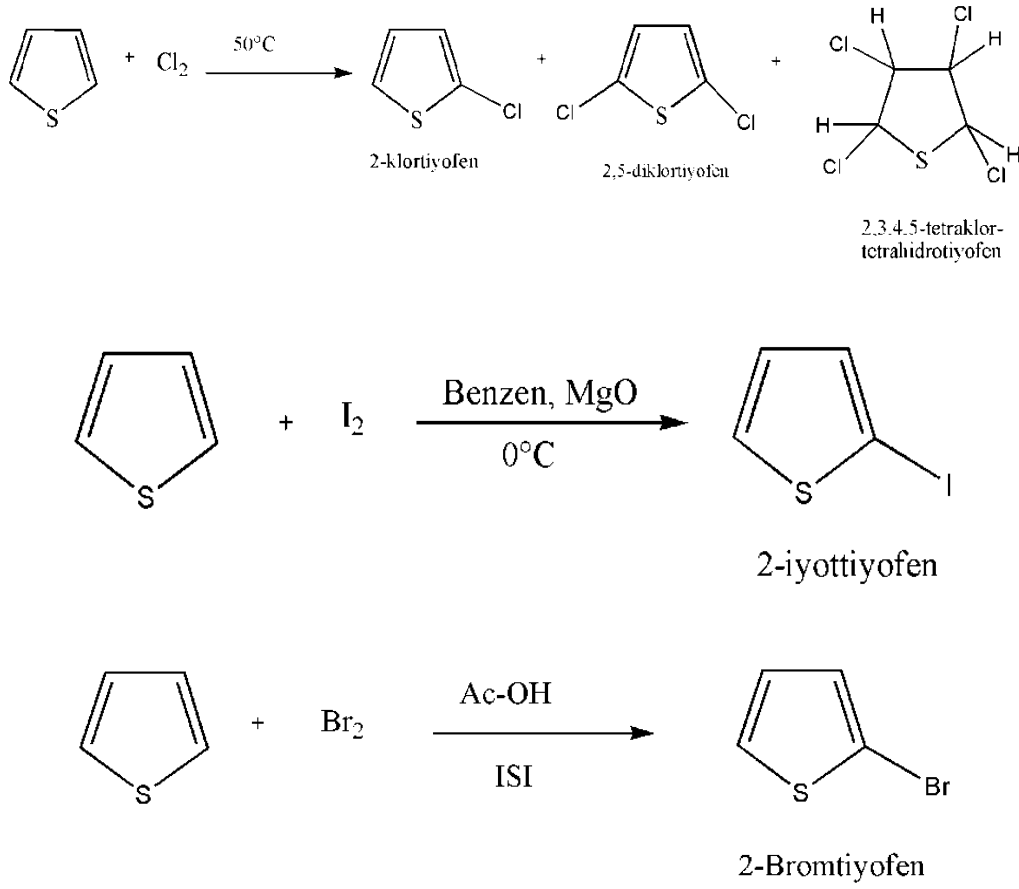


Şekil 2.24. 1,2-dikarbonil bileşiğinden tiyofen türevi eldesi

2.2.4. Tiyofenin reaksiyonları

2.2.4.1. Tiyofenin halojenlenmesi

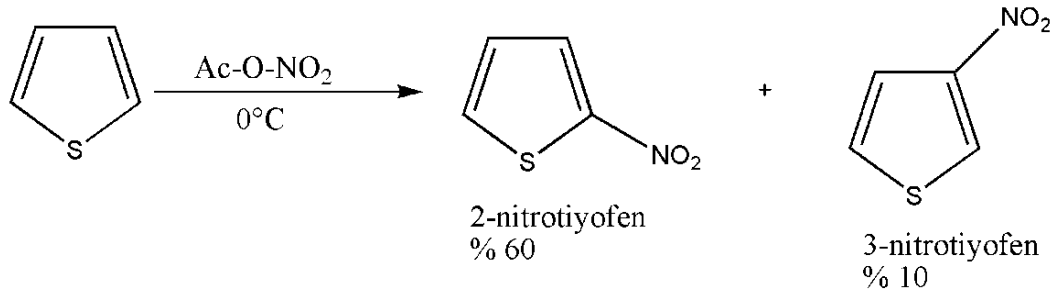
Tiyofen benzenden daha kolay halojenlenir; klor ile katalizöre gerek kalmadan 2-klor; 2,5-diklorotiyofen ve klor katılma ürünü olan tetraklortetrahidrojentiyofen karışımı meydana gelir. Asetik asitte çözülmüş brom ile 2-bromtiyofen; benzende çözülmüş iyot ile MgO beraberinde 2-iyot tiyofen meydana gelir (Uslu, 2012).



Şekil 2.25. Tiyofenin halojenlenme reaksiyonları

2.2.4.2. Tiyofenin nitrolanması

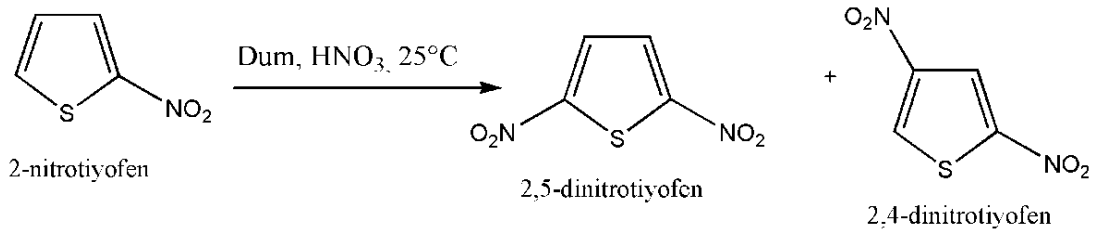
Tiyofen nitrik asit/ sülfirik asit, hatta daha ılıman bir nitrolama aracı olan nitrik asit/ asetik asitin karışımları ile dahi belirli bir indüksiyon süresinden sonra çok şiddetli reaksiyon vermekte hatta patlama olmaktadır. Bunun nedeni eser miktarda meydana gelen NO ile başlatılan oto-katalitik bir reaksiyon olduğu sanılmaktadır. 5-10 kat seyreltilmiş nitrolanabilir ve 2-nitro, 3-nitro; 2,4-dinitro, 2,5-dinitro- tiyofenler sentezlenebilir.



Şekil 2.26. Tiyofenin nitrolanması

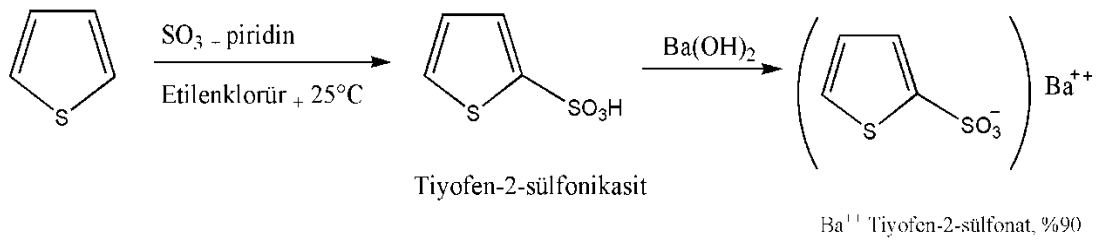
2.2.4.3. Tiyofenin sülfolanması

Sülfirik asitte oda sıcaklığında kolaylıkla meydana gelmekte ve taş kömürü katranından elde edilen teknik benzenin içerdiği tiyofenden arıtılması için yararlanılmaktadır.



Şekil 2.27. 2-Nitrotiyofenin HNO₃ ile nitrolanması

Tiyofenin yüksek bir verimle sülfolanması etilenklorürde çözülmüş kükürttrioksit ve piridinle oda sıcaklığında olmakta ve oluşan tiyofen-2-sülfonik asit baryum tuzuna dönüştürülerek yalıtılabilmektedir. Bu reaksiyonda, tiyofen-3-süfonik asit çok az bir miktarda oluşmaktadır.

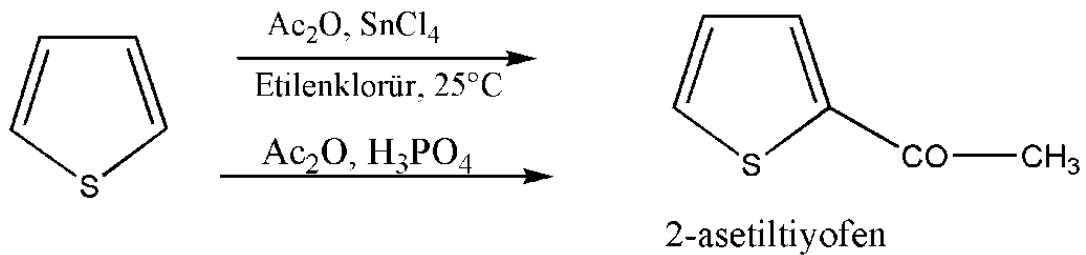


Şekil 2.28. Tiyofenin sülfolanması

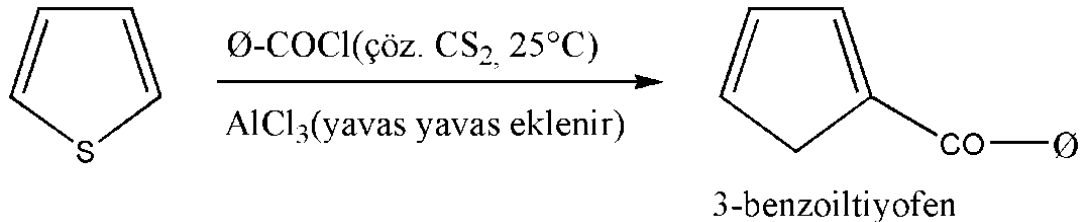
Tiyofen, klorsülfonik asitle sıcakta 2 yerinde klorsülfolanabilir; bu reaksiyonda verim ancak %40 dolayındadır. Tiyofensülfoklorür sülfonamid, hidrazit, ester gibi türevin hazırlanmasında kullanılabilir.

2.2.4.4. Tiyofenin açillenmesi

Tiyofen çözücü olarak etilenklorür içinde asetanhidrit ve SnCl_4 ile oda sıcaklığında asetillendiğinde başlıca 2-asetiltiyofen meydana gelmektedir. 3-asetiltiyofen %1 den daha az oluşmakta ve tiyofen reçineleşeceği için susuz AlCl_3 genelde iyi sonuç vermemektedir. Bunu önlemek için asit klorürü veya anhidridi, tiyofende çözülmekte ve susuz AlCl_3 yavaş yavaş eklenmektedir. Asitanhidridleri durumunda, fosforik asit elektrofilik katalizör olarak kullanılabilir. Bu reaksiyonlarda 2-asetiltiyofen oluşmaktadır.



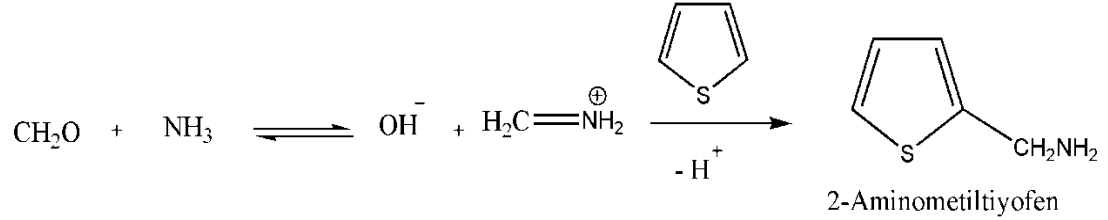
Şekil 2.29. Tiyofenin açillenmesi



Şekil 2.30. Tiyofenin AlCl_3 varlığında açillenmesi

2.2.4.5. Tiyofenin Mannich reaksiyonu

Formaldehit ve NH_3 ile tiyofen, Mannich reaksiyonunu vererek 2-Aminometiltiyofen elde edilir (Tüzün, 1996).



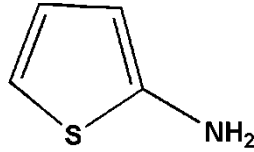
Şekil 2.31. Tiyofenin Mannich reaksiyonu

2.2.4.6. Tiyofenin alkillenmesi

Tiyofenin alkillenmesi oldukça hızlı yürür. α -, β -, mono-, di-, tri- ve tetraalkil tiyofenler ve polimerler oluşur. Kontrolü güç olan bu reaksiyon sentez bakımından elverişli değildir (Uslu, 2012).

2.2.5. Aminotiyofen ve özellikleri

Canlı metabolizmasında direnç kazanan çeşitli virüs ve bakterilerin etkilerini azaltmak, gerekirse yok etmek için yeni ilaçlara ve bunu takiben yeni sentezlere ihtiyaç duyulmaktadır.



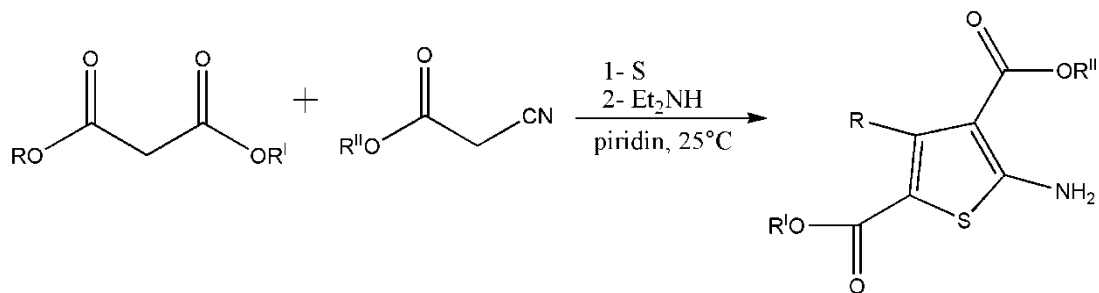
Şekil 2.32. Aminotiyofenin yapısı

Kükürt içeren bileşiklerin antibakteriyel (Li, 2009), antialerjik (Puterová ve ark., 2010) kemoterapetik (McKibben, 1999) gibi etkiye sahip olduğu bilindiğinden, bu tür ligantların ve komplekslerin sentezi üzerine çalışmaların oldukça yaygın olduğu görülmektedir. Gewalt ve arkadaşlarının, primer amin olan 2-aminotiyofen türevlerinin hazırlanmasına yönelik çalışmaları sayesinde biyolojik aktivite özelliği

gösterebilen, yeni bileşiklerin sentezlenmesine önemli katkı sağladığı görülmektedir (Menderos ve ark., 1999).

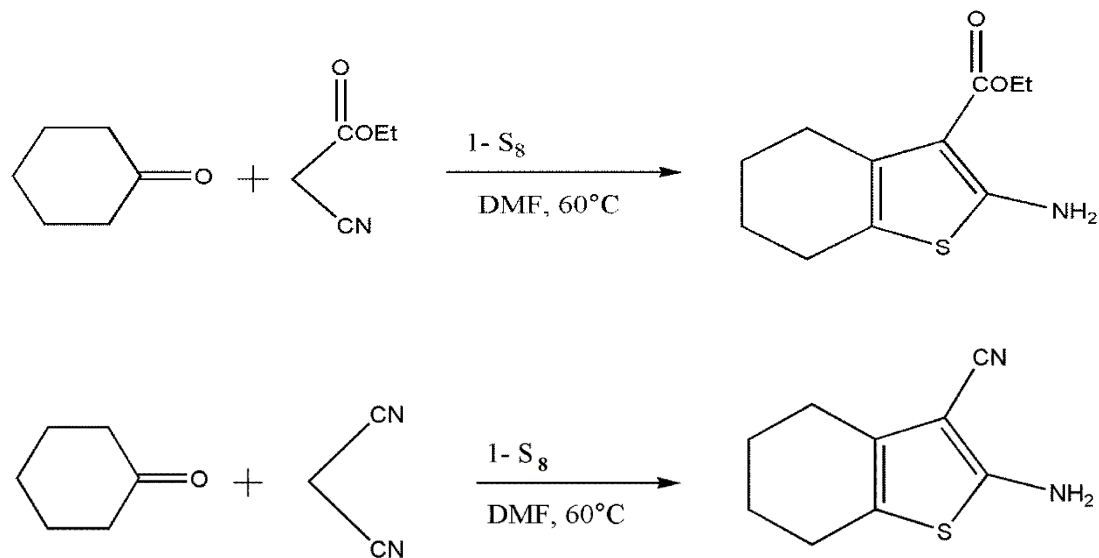
2.2.5.1. Aminotiyofen bileşiklerinin sentezi için yöntemler

Metil 3-oksobütanoat türevleri ile metil 2-siyanoasetat türevlerinin kükürt Et_2NH Piridin yardımıyla aminotiyofen türevlerini sentezlemiştir (McKibben ve ark., 1999).



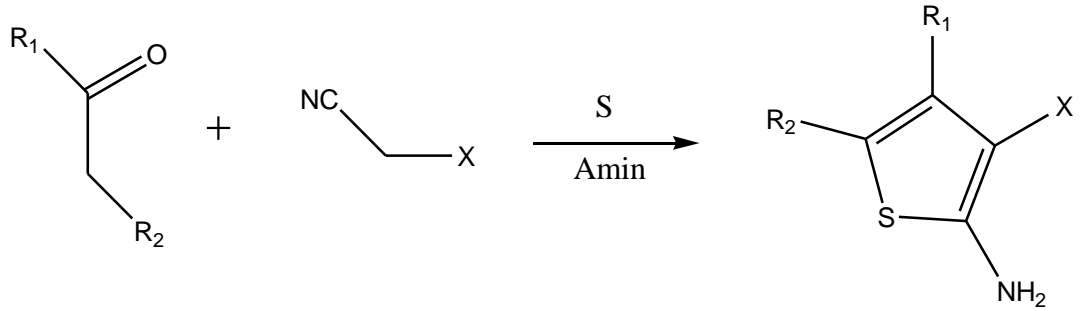
Şekil 2.33. Oksobütanoat türevlerinden aminotiyofen türevleri sentezi

Sikloheksanon türevlerinin etilsiyanomalonat/malononitril kükürt ve DMF ile reaksiyona girmesi sonucu aminotiyofen türevleri sentezlenmiştir (Wong ve ark., 2010).



Şekil 2.34. Sikloheksanondan aminotiyofen türevi sentezi

Gewald reaksiyonu bir keton bileşiği ile malononitril türevinin bir amin ve elementel kükürtün reaksiyonu sonucu 2-aminotiyofen ve türevlerini sentezlemiştir (Gewald ve ark., 1966).



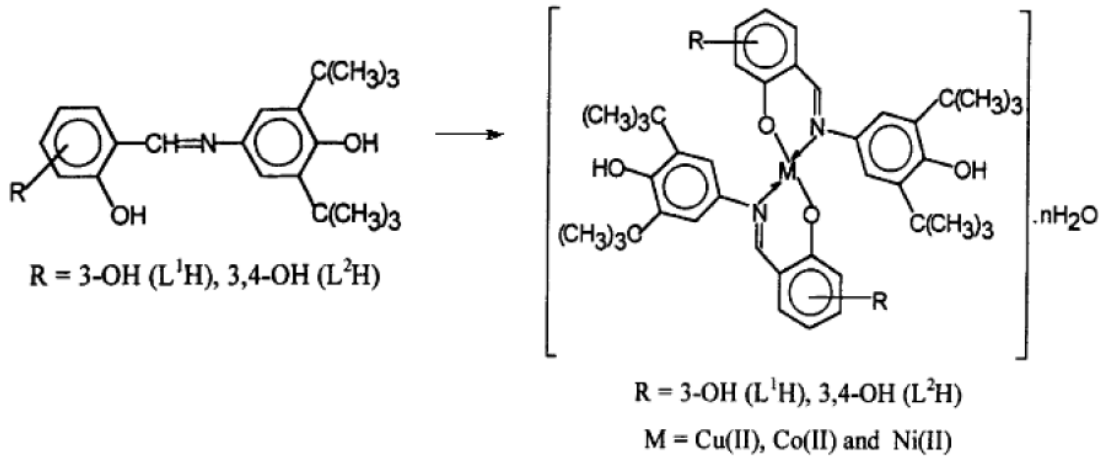
Şekil 2.35. Gewald Aminotiyofen Sentezi

2.2.6. Tiyofen kullanım alanları ve önemi

Tiyofen ve türevleri, molekül ve polimer olarak teknolojiye yoğun olarak kullanılmaktadır. Birçok teknik cihazda, elektrokatalizde, moleküler elektronik aletlerin fabrikasyonunda, katı hal bataryalarda, kimyasal yollardan değiştirilmiş elektrotlarda, biyosensörlerde, ilaç sanayisinde uygulama alanları olduğu bilinmektedir. Teknoloji de yaygın olarak kullanıldıklarından dolayı bu moleküller son zamanlarda birçok teorik ve deneysel çalışmalarda konu olmuşlardır (Dadakdeniz, 2007). Günümüzde, canlı metabolizmasında direnç kazanan çeşitli virüs ve bakterilerin etkilerini azaltmak, mümkünse yok etmek için yeni ilaçlara ve bunu takiben yeni sentezlere ihtiyaç duyulmaktadır. Kükürt içeren bileşiklerin antibakteriyel (Altundaş ve ark., 2010), antialerjik (Temple ve ark., 1979) ve kemoterapetik (Eger ve ark., 1990) etkiye sahip olduğu bilindiğinden bu tür ligantların ve komplekslerin sentezi üzerine çalışmaların oldukça yaygın olduğu görülmektedir.

2.3. Benzer Moleküllerle Yapılmış Literatür Çalışmaları

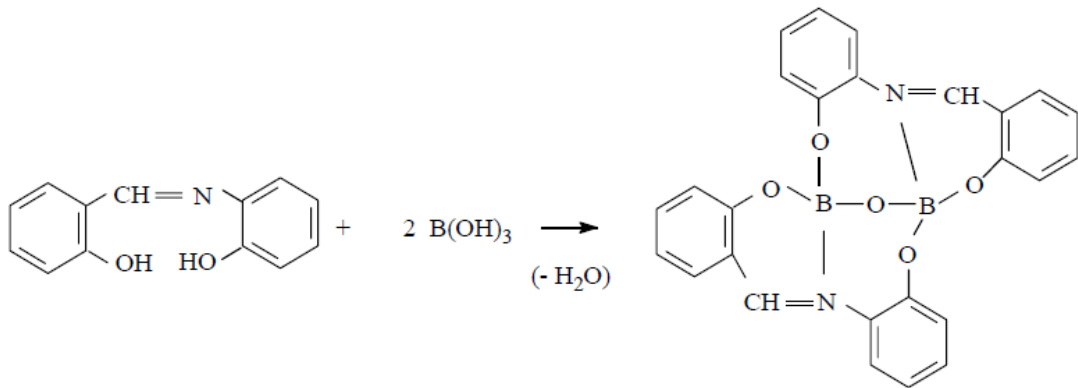
Tümer ve arkadaşlarının 1997' de yaptığı çalışmada N-(3-hidroksisalisiden)-3,5-di(ter-bütil)-4-hidroksianilin(L¹H) ve N-(3,4-salisiden)-3,5-di(ter-bütil)-4-hidroksianilin (L²H) Cu(I), Co(II) ve Ni(II) komplekslerini hazırlamış ve elemental analiz, manyetik moment, IR, elektron absorpsiyon spektral veri ve molar iletkenlikle yapılarını aydınlatmışlardır (Tümer ve ark., 1997).



Şekil 2.36. N-(3-hidroksisalisiden)-3,5-di(ter-bütil)-4-hidroksianilin ve N-(3,4-salisiden)-3,5-di(ter-bütil)-4-hidroksianilin Cu(I), Co(II) ve Ni(II) komplekslerinin oluşumu

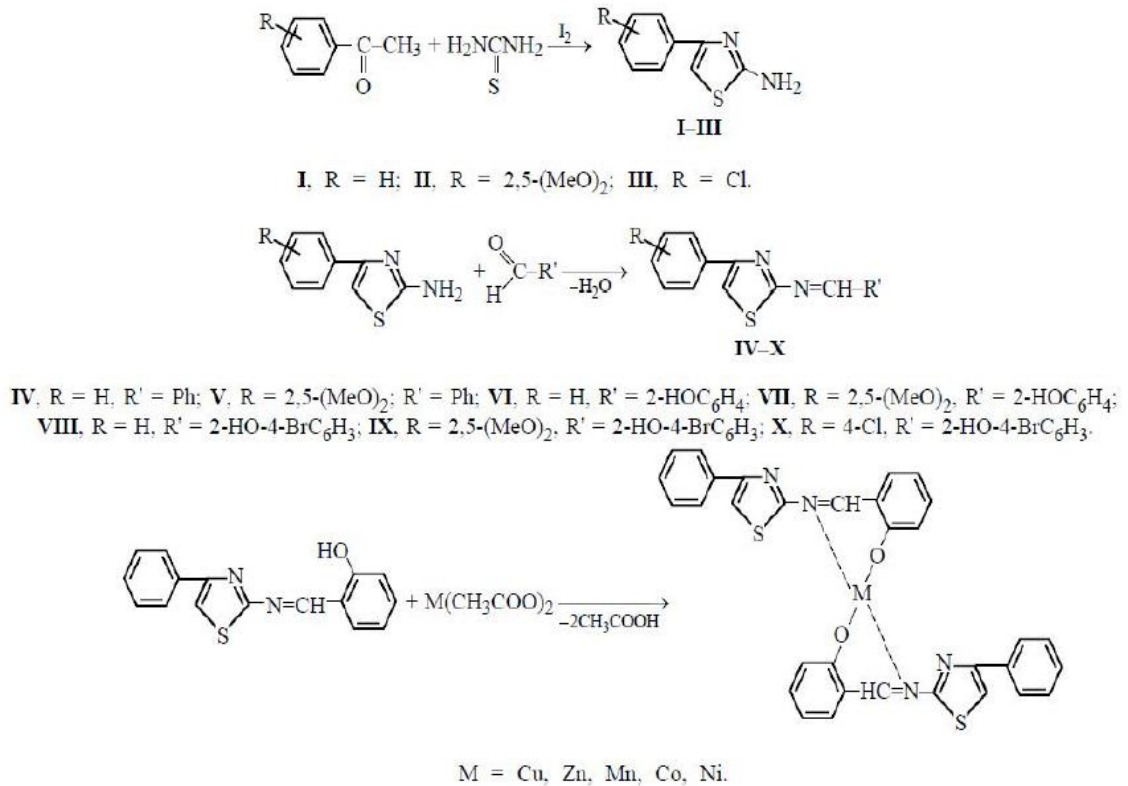
Dayan'ın 2000' de yapmış olduğu çalışmada siklobütan ve tiyazol süstitüe Schiff bazlarının nitrobenzen ve pridin ortamında potansiyometrik titrasyonlarını yapmışlardır. Bu çalışmada o-, m-, ve p- konumlarında bulunan -Cl, -Br, -F, -NO₂, -OH ve -CH₃ gruplarının Schiff bazlarının asitlik ve bazlığına etkileri incelenmiştir (Dayan, 2000).

Yalçın ve arkadaşlarının 2001 yılında yapılan çalışmasında ise; ONO tipli bir Schiff bazı olan N-2-hidroksifenilsalisilaldiminin asetonitril ortamında borik asit ile reaksiyonu sonucu izole edildinükleer bir kompleksin yapısı atomlar arası bağ uzunlukları ve açıları X-ışınları tekkristal analizi yöntemiyle çözümlenmiştir. Yapıda her boratomu bir imin azot ve üç oksijen atomu ile tetrahedral koordinasyon küresinde bulunduğu tespit edilmiştir (Yalçın ve ark., 2001).



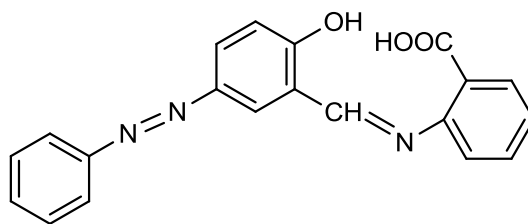
Şekil 2.37. ONO tipli bir Schiff bazı olan N-(2-hidroksifenil)salisilaldimin borikası reaksiyonu sonucu oluşan dinükleer kompleks yapısı

Sadigova ve arkadaşlarının 2003'te yaptığı çalışmada aromatik aldehitlerle 2-amino-4-ariltiazolün reaksiyonu ile Schiff bazı sentezlemiş ve Ni, Zn, Co, Mn ve Co tuzları ile kompleksler hazırlamışlardır (Sadigova ve ark., 2003).

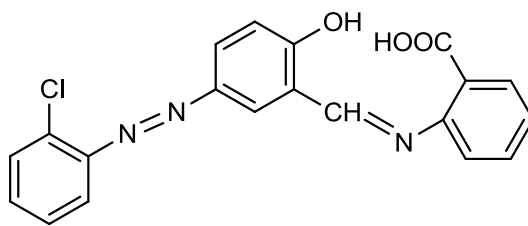


Şekil 2.38. Bazı aromatik aldehitler ile 2-amino-4-ariltiazolün reaksiyonu ile Schiff bazı sentezi

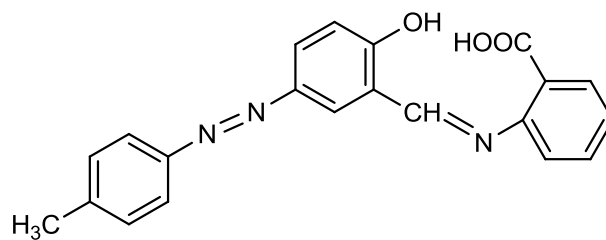
Refat ve grubu tarafından 2006 da yapılan çalışmada 5-fenilazosalisil aldehit ve *o*-aminobenzoik asitten türetilen yeni heterosiklik Schiff bazlarının Cu(II), Ni(II), Mn(II) ve Zn (II) metal kompleksleri sentezlenmiştir ve bu bileşiklerin yapıları elemental analiz, UV-VIS, IR, ¹H-NMR spektroskopik yöntemleri ile ve aynı zamanda taramalı elektron mikroskobu (SEM), toz X-ışını kırınımı yöntemi, molar iletkenlik ölçümleri ve termogravimetrik analiz ile aydınlatılmaya çalışılmıştır. Elde edilen verilerden Schiff bazlarının nötral üç dişli ligand olarak metallerle 1:1stokiyometrik oranında kompleksler meydana getirdiklerini tespit etmişlerdir. Metal komplekslerinin termal bozunma aralığı 25-800°C arasında ölçülmüştür. Elde edilen verilerden komplekslerin 2 ya da 3 basamakta bozunduğu ve 50-300°C aralığında ise yapıda bulunan su moleküllerinin uzaklaştığı tespit edilmiştir (Refat ve ark., 2006).



H₂L₁



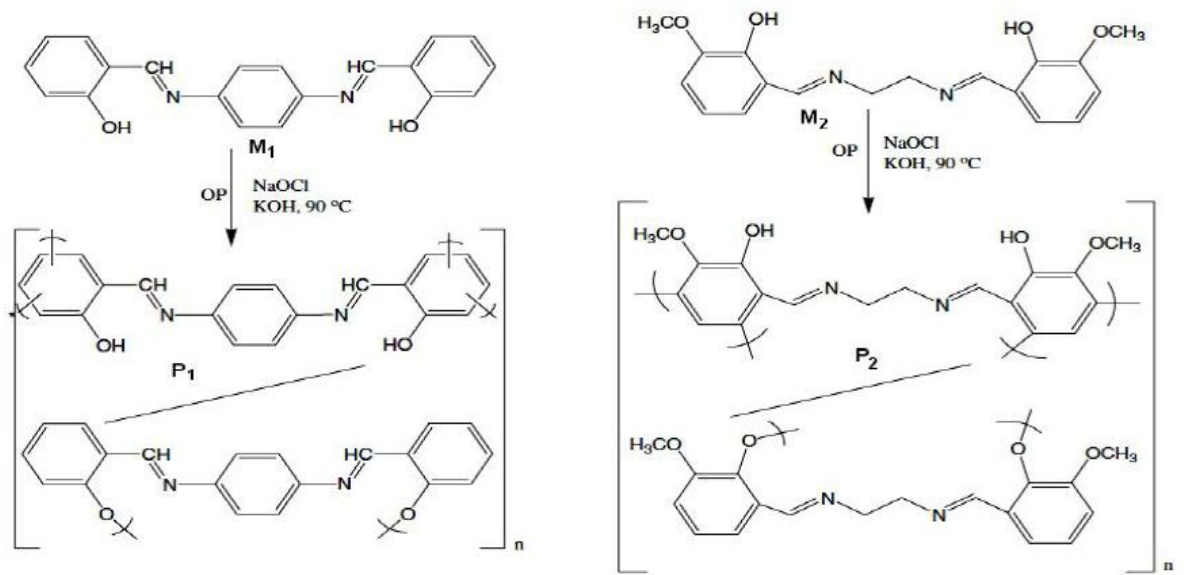
H₂L₂



H₂L₃

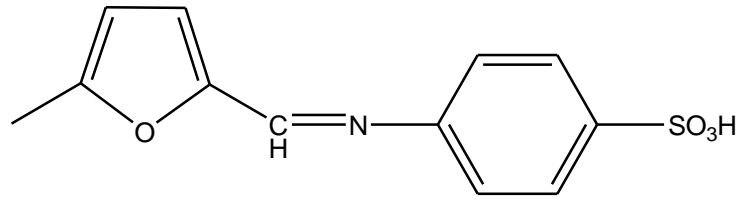
Şekil 2.39. Azo-imin gruplu Schiff bazları

Tunçel ve arkadaşları tarafından 2008 yılında yapılan çalışmada Schiff bazı monomerleri p-fenilendiamin ve aromatik aldehytler arasında kondenzasyon reaksiyonu ile sentezlenmiştir. Schiff bazlı polimerlerin metal kompleksleri polimerler ve metal tuzlarının reaksiyonu ile elde edilmiştir. Schiff bazlı polimerler ve monomerler elemental analiz, termogravimetrik analizler, SEC, UV-VIS, $^1\text{H-NMR}$, $^{13}\text{C-NMR}$, FT-IR spektroskopik ölçümler ile yapılarını aydınlatmışlardır (Tunçel ve ark., 2008).



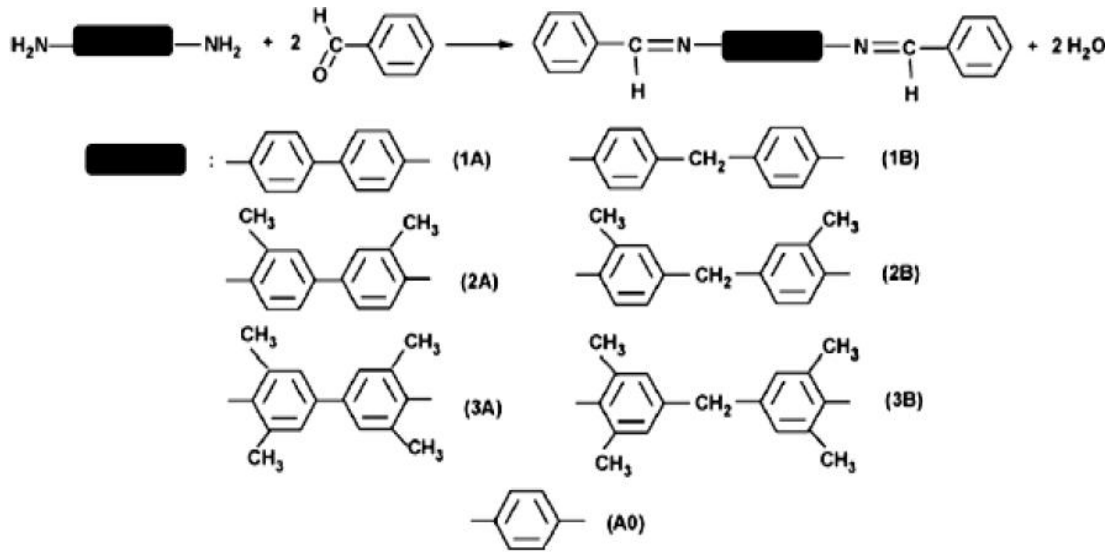
Şekil 2.40. N, N'-p-fenilenbis(salisilidenimin) (M_1) ve N, N'-petilen(salisilidenimin) (M_2)' in yapıları ile poli-N, N'-p-fenilenbis(salisilidenimin) (P_1) ve poli-N, N'-p-etilen(salisilidenimin) (P_2)' in sentezi ve olası yapıları

Jianlan Suo 2008 yılında yaptığı çalışmada, sülfamid ve furfural kullanarak metanol ile oda sıcaklığında açık kahverengi çözelti gözlenene kadar karıştırılarak (E)-4-[(5-metil-2-furil)metilenamino]benzen sülfonik asit Schiff bazını sentezlemiştir. Sonrasında bu bileşik üzerinde deneysel ve teorik olarak çalışılmıştır (Suo, 2008).



Şekil 2.41. (E)-4-[(5-meti-2-furil)metilenamino]benzenesülfonik asit molekülü

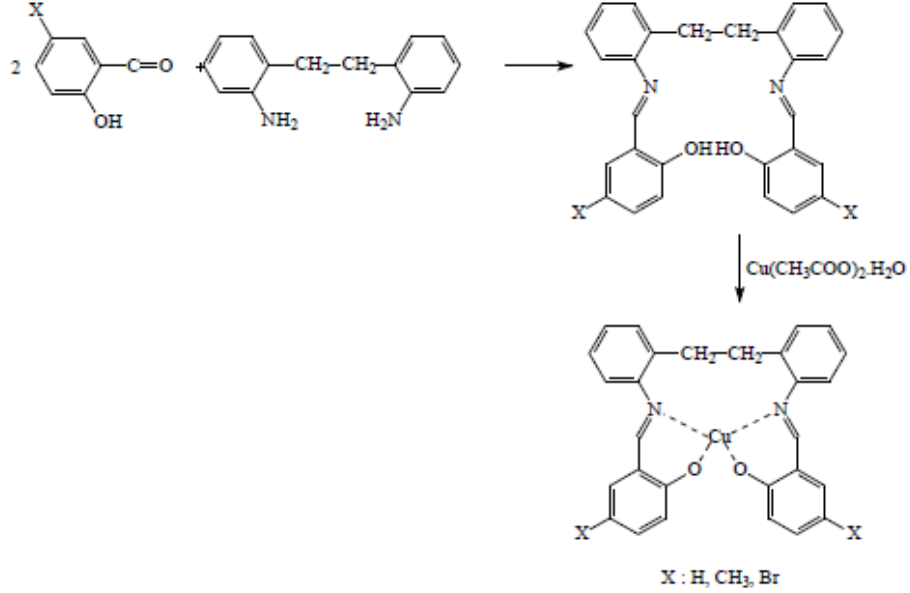
Jarzabek ve arkadaşları tarafından 2009 yılında yapılan çalışmada farklı merkezi gruplara ve değişik yan grupları ile yer değiştiren konjuge aromatik iminlerin(Schiff bazı modellenmiş bileşikler) iki seri sentezlenmiştir ve elemental analiz, $^1\text{H-NMR}$, $^{13}\text{C-NMR}$, UV-VIS, FT-IR spektroskopisi ölçümleri ile yapıları aydınlatmışlardır (Jarzabek ve ark., 2009).



Şekil 2.42. Benzaldehit ile bazı amin bileşiklerinin reaksiyonu

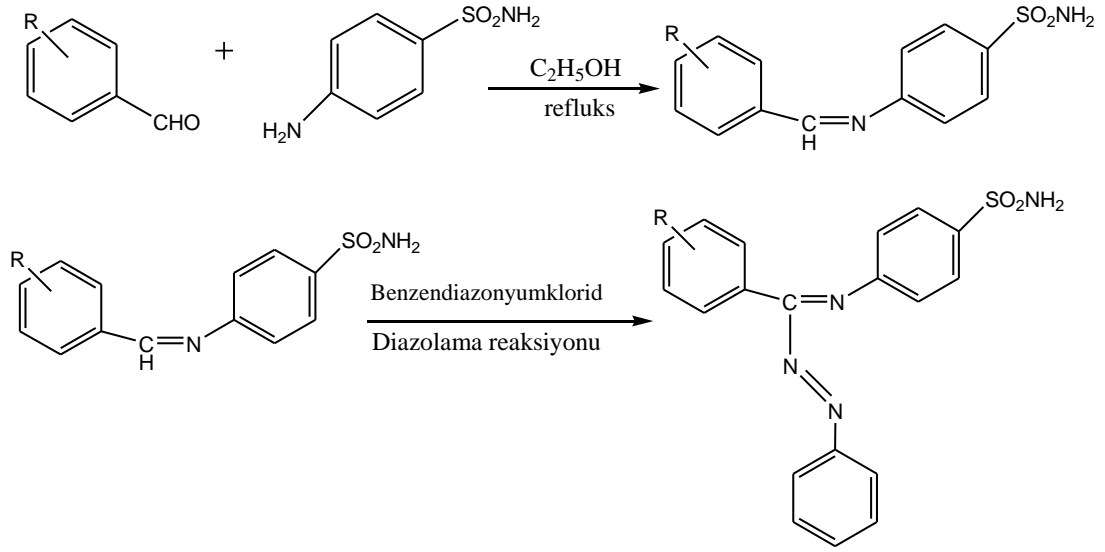
Talat Baran'ın 2009 yılında yaptığı yüksek lisans çalışmasında 4-amino-1,2,4 triazol ve DL-fenil alaninden türetilen heterosiklik ve aminasit türevi iki yeni makrosiklik Schiff bazı ligandı sentezledi ve daha sonra ligandların binükleer Mn(II), Ni(II), Cu(II) ve Zn(II) kompleksleri sentezledi. Bileşiklerin yapıları elementel analiz, IR, $^1\text{H-NMR}$, $^{13}\text{C-NMR}$, UV-VIS, ESI kütle spektroskopisi, molar iletkenlik, manyetik

moment, X-ışını toz kırınım yöntemi teknikleri kullanarak yapısı aydınlatıldı (Baran, 2009).



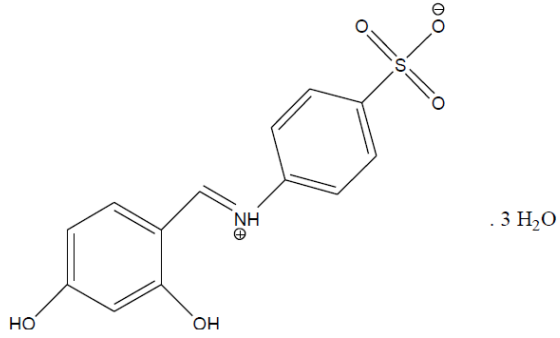
Şekil 2.43. N, N'-bis-[5-X-salisilaldin]-2,2'-diaminodibenzil Schiff bazı

S. Kumar tarafından 2010 yılında yapılan çalışmada 4-aminobenzensülfanamid ve farklı aromatik aldehitleri etanol çözücüsü ile reflüks altında Schiff bazlarını sentezlemiş ve ikinci aşamada N-(süstitüe Benziliden)-4-amino sülfonil benzenamini, benzendiazonyum klorid ile diazolama reaksiyonu sonunda N-(4-aminosülfonil fenil)-N'-(süstitüe fenilimino)benzamidin sentezlenmiştir. Sentezlenen bu bileşiklerin antimikrobiyal aktivitelerini araştırmıştır (Kumar, 2010).



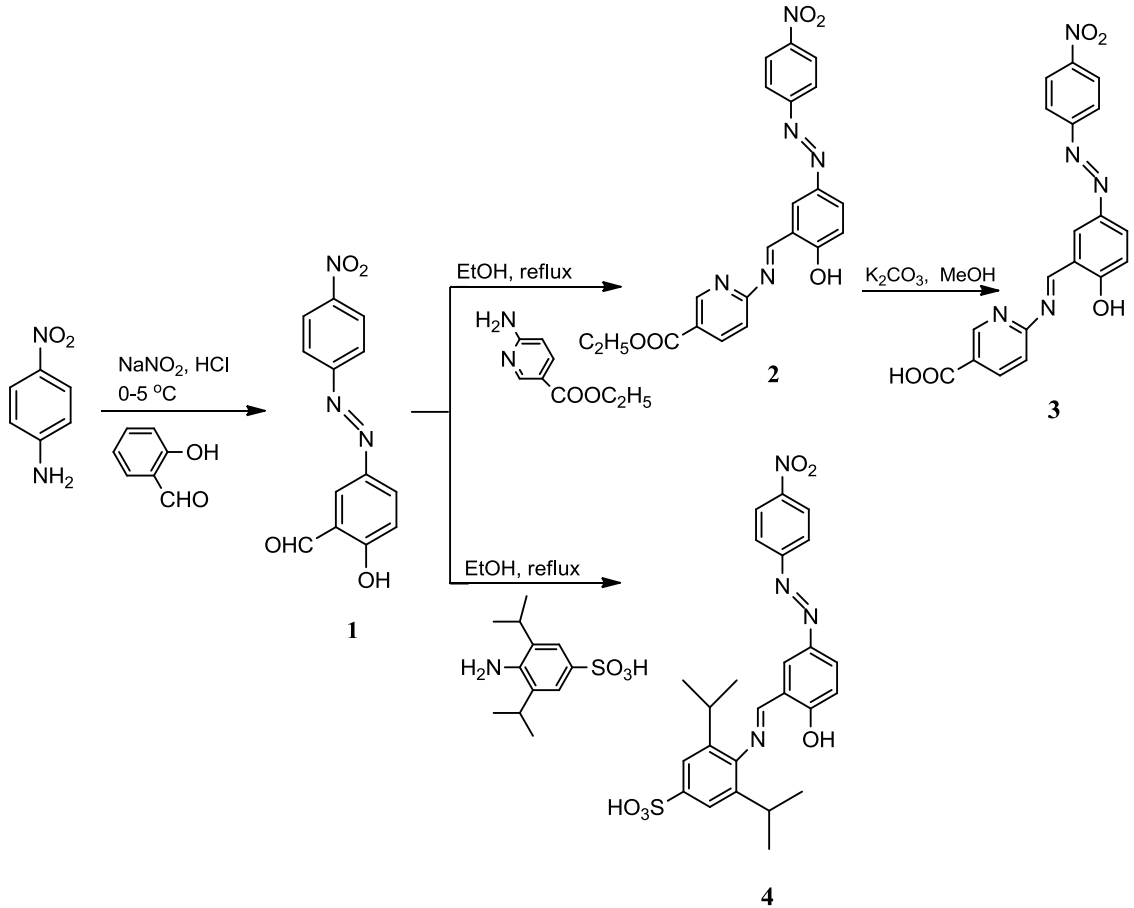
Şekil 2.44. N-(süstitüe Benziliden)-4-aminosülfonilbenzenamin ve N-(4-aminosülfonil fenil)-N'-(süstitüe fenilimino)benzamidin reaksiyonu

Yeap ve arkadaşlarının 2010 yılında 2,4-dihidroksibenzaldehit ve sülfanilik asidi etanol-su karışımında ısıtarak 2 saat refluks altında limon sarısı renkte 4-[(2,4-Dihidroksibenziliden)ammonyo]benzensülfonat trihidrat'ı sentezlemiştir (Yeap ve ark., 2010).



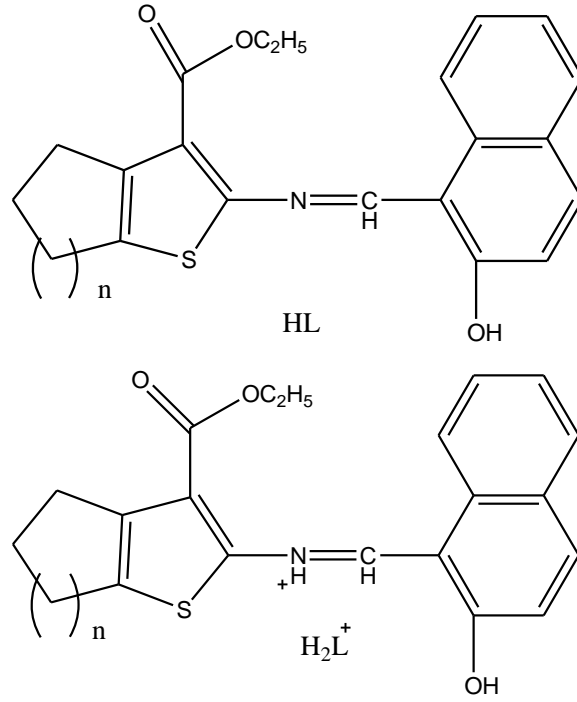
Şekil 2.45. 4-[(2,4-Dihidroksibenziliden)ammonyo]benzensülfonat trihidrat molekülü

Dinçalp ve arkadaşları tarafından azo (-N=N-) ve imin (>C=N-) grubu içeren tiyolidenazo boyarmaddeleri elde edilmiştir. Elde edilen bileşiklerin yapısı IR, UV-VIS, $^1\text{H-NMR}$, $^{13}\text{C-NMR}$, MS spektroskopik yöntemleri ile TGA ve CV ile tayin edilmeye çalışılmıştır (Dinçalp, 2010).



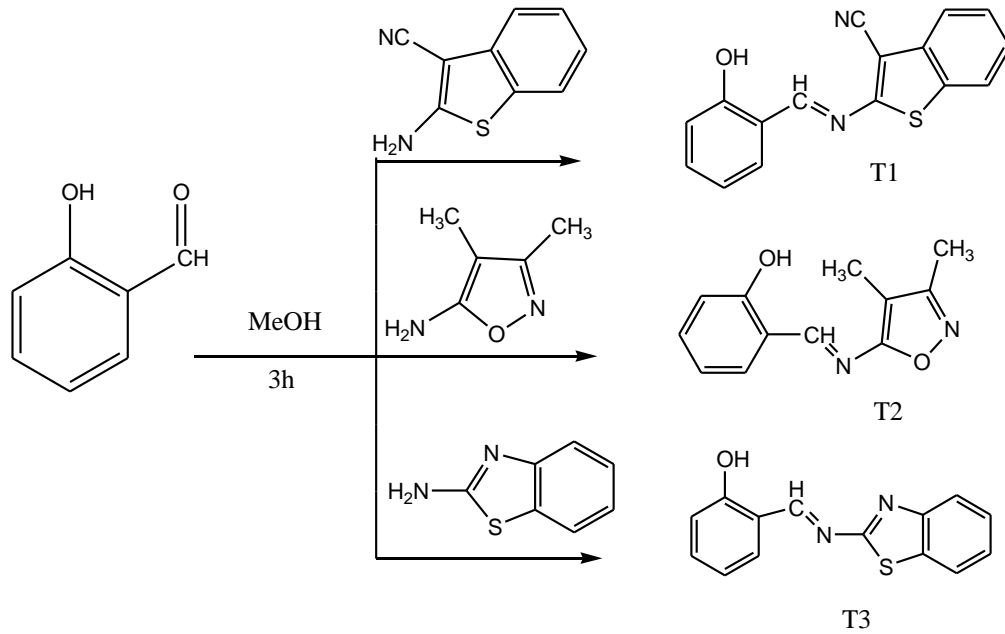
Şekil 2.46. Tiyolidenazo boyarmaddeleri

Nurşen Sarı ve arkadaşlarının 2011 yılında yaptığı çalışmada halkalı alkali tiyofen Schiff bazlarının protonlanma ve bunların Ni(II) iyonu ile olan komplekslerinin kararlılık sabitleri potansiyometrik titrasyon yöntemi ile tayin edildi. Schiff bazlarının stokiometrik protonlanma sabitleri hesaplandı. Schiff bazlarına ait protonlanma sabitlerinin kompleksleşme ve antimikrobiyel etkilerine bağlı olup olmadığı araştırıldı (Sarı ve ark., 2011).



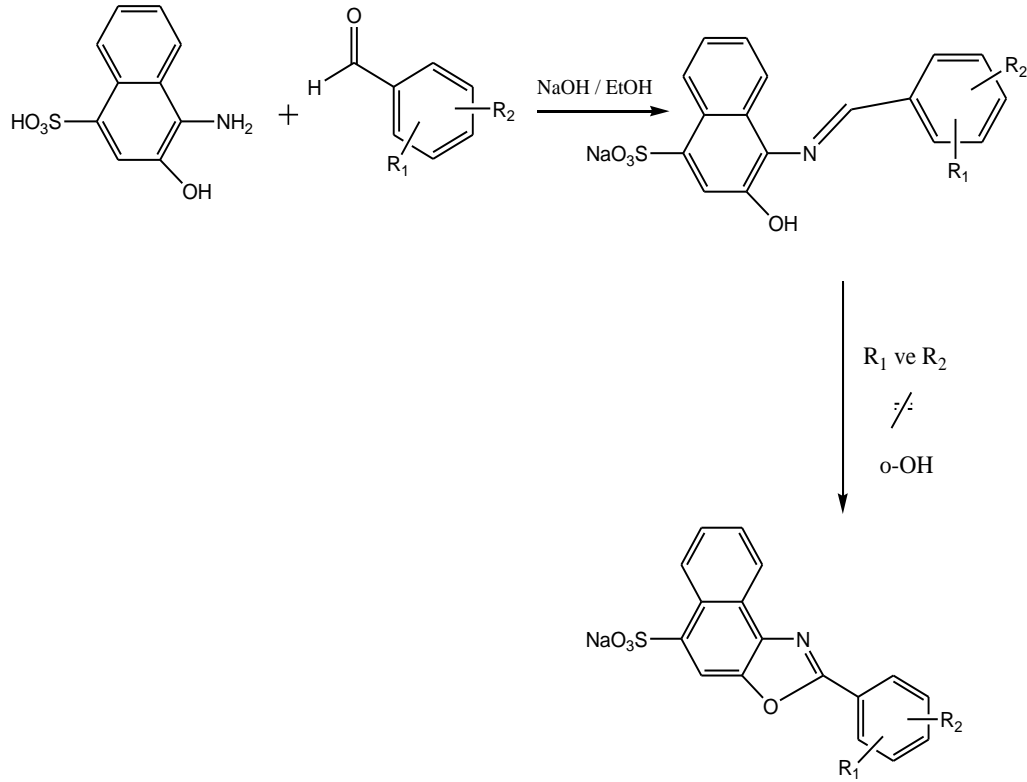
Şekil 2.47. Schiff bazının protonlanma dengeleri

Hadi M. Marwani ve arkadaşları 2013 yılında yaptığı çalışmada 2-hidroksi-1-naftaldehit farklı heterosiklik aminlerle reaksiyonuyla yeni heterosiklik Schiff bazlı boyalar hazırlanmıştır. Yeni sentezlenen maddelerin FT-IR, ¹H-NMR, ¹³C-NMR ve GC-MS spektroskopik yöntemlerle yapıları aydınlatılmıştır. Elemental analizle elde edilen sonuçlardan heterosiklik Schiff bazlı boyaların saf olduğu bulundu (Hadi ve ark., 2013).



Şekil 2.48. Sentetik Schiff bazlarının oluşumu T1, T2, T3

Alpaslan ve Durmuş' un 2014' te yaptığı çalışmada Schiff bazı ve naftol[1,2-d]okzalo türevlerinin bir serisi aynı koşullarda 1-amino-2-hidroksi-4-naftalensülfonik asit ve benzaldehit türevlerinin kondensasyon reaksiyonu ile sentezlenmiştir. Sentezlenmiş bileşikleri $^1\text{H-NMR}$, $^{13}\text{C-NMR}$ ve FT-IR spektroskopileri ile elemental analiz yöntemleri kullanılarak yapıları aydınlatılmıştır. Daha sonra sentezlenmiş bileşikler UV-VIS absorpsiyon ve floresans emisyon spektroskopisi ile fotofiziksel olarak incelenmiştir (Alpaslan ve ark., 2014).



Şekil 2.49. Schiff bazı ve nafto [1,2-d] oksazol türevlerinin sentezi

2.4. Spektroskopik Yöntemler

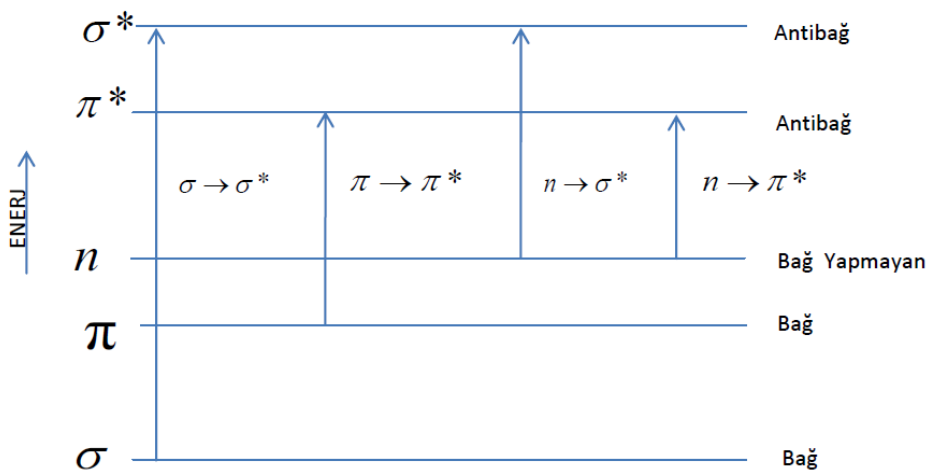
2.4.1. Nükleer manyetik rezonans (NMR)

Atom çekirdeklerinin 4-900 MHz (75m-0.33m) radyo frekansı aralığındaki elektromanyetik ışınların absorpsiyonu ile uyarılması ve uyarıldıkları bu seviyeden temel hale dönmesi esnasında oluşan enerji farkının ölçümüne dayanır. NMR ile tüm element atomlarının analizi mümkün değildir. Spin kuantum sayısı (I) sıfırdan büyük olan çekirdekler (I>0) NMR aktif çekirdeklerdir ve NMR analizleri mümkündür. Atom çekirdeğinde bulunan proton ve nötron sayıları çift sayılı ise bu çekirdeklerin net spin sayıları yoktur. Bu tür çekirdekler NMR inaktif maddelerdir. Atom çekirdeğinde proton ve nötron sayılarının ikisi de tek sayılı ise proton ve nötron sayıları toplamı çift sayılı olur, çekirdeğe ait net spin tam sayılı olur. Bu tür çekirdeklerde I>0 olduğu için NMR aktiftirler. Atom çekirdeğinde bulunan nötron ve proton sayılarından biri tek sayılı diğeri çift sayılı ise spini yarımlı değer alır. I>0 olduğu için bu tür çekirdeklerde NMR aktif çekirdeklerdir. Bunlara örnek ¹H, ¹³C,

^{15}N , ^{19}F , ^{31}P , ^{57}Fe verilebilir (Skoog ve ark., 2007). NMR spektroskopisiyle bir molekülde bulunan fonksiyonel gruplar ve bu grupların birbiriyle nasıl bağlandığı belirlenebilir. Farklı kimyasal çevreye sahip aynı çekirdeklerin farklı manyetik alanlarda rezonansa girmesi durumuna ise kimyasal kayma denir. Çekirdeklerin kimyasal kayma değerlerinin sayılar ile ifade edilebilmesi için ppm skalası geliştirilmiştir. NMR aktif çekirdeklerin kimyasal kayma değerleri ppm skalasında sinyal veren bir standardın sinyaline olan uzaklık ile ifade edilir ve δ sembolü ile gösterilir. ^{13}C ve ^1H (proton) NMR’ da en sık kullanılan standart madde tetrametilsilan (TMS) bileşiğidir. TMS birbiriyle aynı dört karbon ve on iki proton içerdiğinden çok az miktarı bile sinyal verir. Organik bileşiklerin büyük kısmından daha yüksek alanda rezonans olduğundan incelenen bileşiğin sinyali ile TMS’nin sinyali birbiri ile çakışmaz (Yıldız ve ark., 1997).

2.4.2. Görünür bölge-mor ötesi (UV-VIS) spektroskopisi

Ultraviyole görünür bölge moleküler absorpsiyon spektroskopisi yöntemi, 160-780 nm dalga boyları arasındaki ışığın bir çözülden geçirilmesi suretiyle çözeltinin geçirgenliğinin veya absorbansının ölçülmesi şeklinde gerçekleştirilir. Bütün organik bileşikler 160- 400 nm bölgesi mor ötesi, 400-780 nm bölgesinde ise görünür bölge ışımalarını soğururlar (Erdik, 2008). Moleküler absorpsiyon spektroskopisinde bir çözeltinin absorbansının (A) veya geçirgenliğinin (T) ölçümü, 160-780 nm dalga boyları arasında ölçülmektedir. Bu absorpsiyon moleküllerdeki bağ elektronlarının uyarılması sonucunda, bir moleküldeki fonksiyonel grupların tanınmasında ve fonksiyonel grupları taşıyan bileşiklerin nicel tayininde kullanılır. Organik moleküllerde π , σ ve n orbitalleri arasındaki geçişlerde görülür. Organik moleküllerde dört tür elektronik geçiş görülmektedir. Bunlar, $\sigma \rightarrow \sigma^*$, $n \rightarrow \sigma^*$, $\pi \rightarrow \pi^*$ ve $n \rightarrow \pi^*$ ’dir. Ligand da meydana gelen $n \rightarrow \pi^*$, $\pi \rightarrow \pi^*$ geçişleri, metallerde $d \rightarrow d$ geçişleri ve ligandan metale yük transfer geçişleri bulunmaktadır (Bal, 2010).



Şekil 2.50. Elektronik geçişler

2.4.3. Kırmızı ötesi (IR) spektroskopisi

Organik bileşiklerde bulunan işlevsel gruplar, farklı dalga boylarında ışık absorpsiyonu yaparlar. Moleküllerin titreşimlerinin veya dönme enerji seviyelerinin bir başka enerji seviyesine geçişindeki değişimleri kızıl ötesi spektroskopisi yöntemi ile gözlemlenmektedir. Titreşimlerle organik bileşiklerin yapısındaki fonksiyonel gruplar belirlenir. Bu nedenle bileşiklerin infrared spektrumları molekül yapısının aydınlatılmasında önemli bir yöntemdir (Erdik, 2008). Kızıl ötesi bölgesindeki soğurma, moleküllerin titreşme ve dönme düzeylerini uyarırken, ışınım enerjisi moleküldeki bağları bozmadığından elektronik uyarma yapmamaktadır. Titreşme genlikleri, molekül geometrisine, atom kütlelerine ve bağların gücüne bağlı olarak artmaktadır. Kızıl ötesi titreşimleri, moleküldeki bağların ve atom gruplarının dipol momentlerinde gerilme ve eğilme titreşimi olarak titreşim hareketi göstermektedir. Gerilme titreşimi bağ eksenine doğrultusunda ritmik hareket gösterirken, eğilme titreşimi, aynı atoma doğru olan bağlar arasındaki açının değişmesini ve atom grubunun molekül içindeki hareketini vermektedir (Erdik, 2008).

Çizelge 2.1.Kırmızı ötesi ışımının bölgeleri ve dalga boyları

λ : 800-2500 nm (ν : 12500-4000 cm^{-1})	Yakın kırmızı ötesi
λ : 2500-25000 nm (ν : 4000-400 cm^{-1})	Kırmızı ötesi
λ : 25000-500 000 nm (ν : 400-20 cm^{-1})	Uzak kırmızı ötesi

3. MATERYAL VE YÖNTEM

3.1. Kullanılan Kimyasallar

4-metilsikloheksanon, N-etoksikarbonil 4-piperidon, N-metil 4-piperidon, 4-fenilsikloheksanon, Etanol, Morfolin, Malononitril, NaNO₂, NaOH kimyasalları Merck firmasından, Kükürt, HCl ve n-Hekzan kimyasalları Sigma-Aldrich firmasından, Asetonitril Carlo Erba Reagents firmasından, Benzen kimyasalı Tekkim firmasından temin edilmiştir.

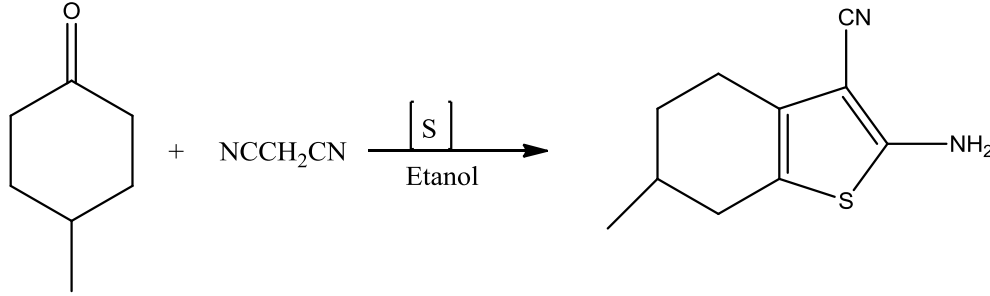
3.2. Kullanılan Cihazlar

- ¹H-NMR ve ¹³C-NMR spektrumları Bruker 300 MHz NMR cihazı ile alındı.
- FT-IR spektrumları Thermo Scientific Nicolet 6700 FT-IR cihazı ile alındı.
- UV ölçümleri Thermo Scientific Genesys 10 UV-VIS cihazı ile alındı.
- Erime noktası Stuart SMP30 cihazı ile belirlendi.

3.3. Deneysel Kısım

3.3.1. Amin Bileşiklerin Sentezlenmesi

3.3.1.1. 2-Amino-6-metil-4,5,6,7-tetrahidrobenzo[b]tiyofen-3-karbonitril (Genel Yöntem)



Şekil 3.1. 2-Amino-6-metil-4,5,6,7-tetrahidrobenzo[b]tiyofen-3-karbonitril bileşiğinin sentez şeması

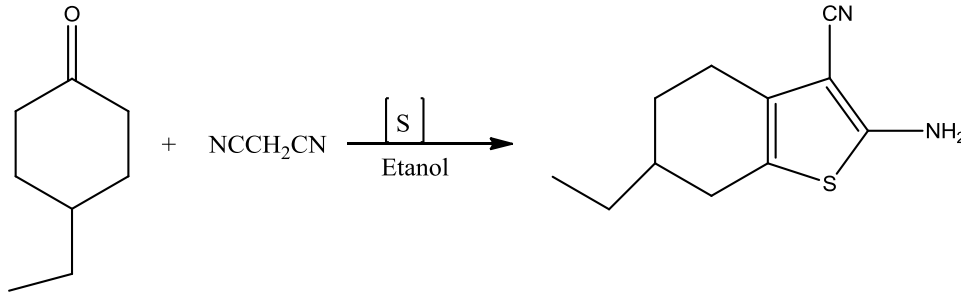
Bir balon içerisinde bulunan 30 mL etilalkol içerisinde 4-metilsikloheksanon (1.12 g, 0.010 mol), malononitril (0.66 g, 0.010 mol), kükürt (0.32 g, 0.010 mol) ve morfolin (0.87 g, 0.010 mol) bileşikleri konur. Bu balon manyetik karıştırıcıda karıştırılmaya bırakılır. Öncelikle ekzotermik bir tepkimenin olduğu görülür. Balondakiler manyetik karıştırıcı üzerinde karıştırılarak 72 saat 50 °C sıcaklığında bekletilir. 72 saat sonra karışım bir behere alınır. Üzerine 30 mL su ilave edilir. 30 dakika sonra oluşan katılar süzgeç kağıdından süzülerek alındı. Etil alkol içerisinde kristallendirildi (Peet ve ark., 1986). Maddelerin saf olup olmadıkları TLC ile (etilasetat-n-heksan, 1:1) kontrol edildi (Ak, 2015). Erime noktası: EN:145-147°C.

FTIR(ATR) : 3445 cm^{-1} , 3322 cm^{-1} , 3210 cm^{-1} NH₂, 2925-2959 cm^{-1} alifatik C-H, 2191 cm^{-1} -CN, 1521-1621 cm^{-1} C=C gerilmesine aittir (Erdik, 2008).

¹H NMR (CDCl₃, δ) : 4.50 ppm (2H, s, NH₂), 2.54-2.85 ppm ve 2.33 ppm (4H, m, CH₂CH₂), 1.95 ppm (2H, m, CH₂), 1.45 ppm (1H, m, CH), 1.11 ppm (3H, d, 3H).

¹³C NMR (CDCl₃) : 21.76, 25.07, 28.67, 30.90, 33.82, 116.71, 125.24, 133.95, 135.92, 163.90 ppm.

3.3.1.2. 2-Amino-6-etil-4,5,6,7-tetrahidrobenzo[b]tiyofen-3-karbonitril



Şekil 3.2. 2-Amino-6-etil-4,5,6,7-tetrahidrobenzo[b]tiyofen-3-karbonitril bileşiğinin sentez şeması

Bir balon içerisinde bulunan 30 mL etilalkol içerisinde 4-etilsikloheksanon (1.26 g, 0.010 mol), malononitril (0.66 g, 0.010 mol), kükürt (0.32 g, 0.010 mol) ve morfolin (0.87 g, 0.010 mol) bileşikleri konur. Bu balon manyetik karıştırıcıda karıştırılmaya bırakılır. Öncelikle ekzotermik bir tepkimenin olduğu görülür. Balondakiler manyetik karıştırıcı üzerinde karıştırılarak 72 saat 50 °C sıcaklığında bekletilir. 72 saat sonra karışım bir behere alınır. Üzerine 30 mL su ilave edilir. 30 dakika sonra oluşan katılar süzgeç kağıdından süzülerek alındı. Etil alkol içerisinde kristallendirildi. Maddelerin saf olup olmadıkları TLC ile (etilasetat-n-heksan, 1:1) kontrol edildi. Erime Noktası: 98-100°C.

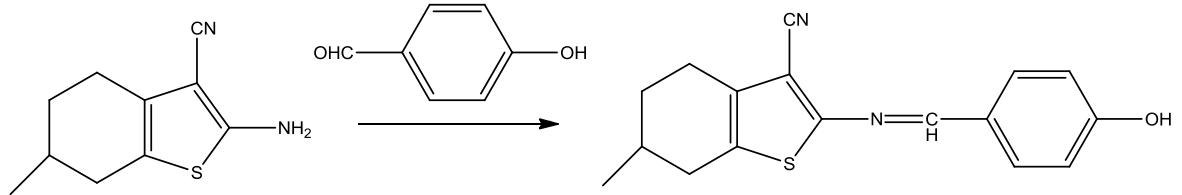
FTIR(ATR): 3433 cm^{-1} , 3328 cm^{-1} ve 3216 cm^{-1} NH_2 , 2920 cm^{-1} ve 2981 cm^{-1} alifatik C-H, 2196 cm^{-1} –CN, 1621 cm^{-1} C=C gerilmesine aittir(Erdik, 2008).

$^1\text{H NMR}$ (CDCl_3 , δ): 4.70 ppm (2H, b, NH_2), 2.46-2.85 ppm ve 2.32 ppm (4H, m, CH_2CH_2), 1.98 ppm (2H, m, CH_2), 1.70 ppm (1H, m, CH), 1.43 ppm (3H, çoklu, 3H), 0.96 ppm (3H, t, CH_3).

$^{13}\text{C NMR}$ (CDCl_3): 11.24, 23.74, 27.60, 28.58, 30.91, 36.24, 106.44, 115.62, 135.17, 148.43, 151.11 ppm.

3.3.2. İmin bileşiklerinin hazırlanması. (Genel Yöntem)

3.3.2.1. 2-((4-hidroksibenziliden)amino)-6-metil-4,5,6,7-tetrahidrobenzo[b]tiyofen-3-karbonitril (1)



Şekil 3.3. 2-((4-hidroksibenziliden)amino)-6-metil-4,5,6,7-tetrahidrobenzo[b]tiyofen-3-karbonitril bileşiğinin sentez şeması

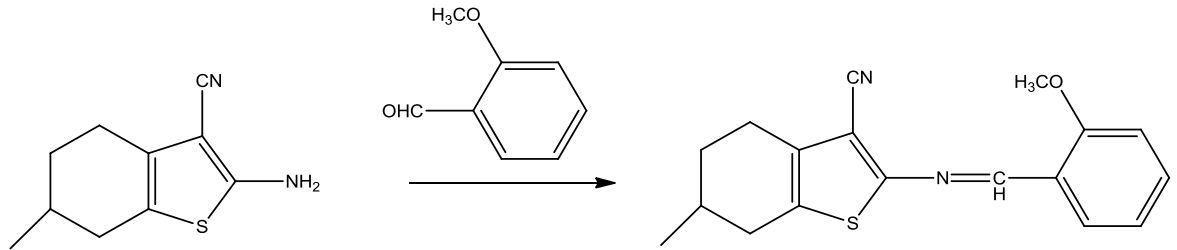
Bir beher içerisinde 2-Amino-6-metil-4,5,6,7-tetrahidrobenzo[b]tiyofen-3-karbonitril (1,92 g, 0,010 mol) bileşiği 20 mL etil alkol içerisinde 50 °C de çözüldü. Başka bir beher içerisinde (1,22 g, 0,010 mol) 4-hidroksibenzaldehit'in 20 mL' lik etanol çözeltisi aynı sıcaklığa kadar (50 °C) ısıtıldı. Bu sıcaklıkta, 2-Amino-6-metil-4,5,6,7-tetrahidrobenzo[b]tiyofen-3-karbonitril bileşiği damla damla 4-hidroksibenzaldehitin etanoldeki çözeltisine ilave edildi. Hazırlanmış olan karışım, bu sıcaklıkta 3 saat magnetik karıştırıcı üzerinde karıştırıldı. Azalan etil alkol miktarı kadar ortama etil alkol ilave edildi. 3 saat sonunda oluşan katılar süzülerek alındı ve etil alkol içerisinde kristallendirildi. EN: 250-251°C.

FTIR(ATR): 3444 cm^{-1} –OH, 2957 cm^{-1} ve 2921 cm^{-1} alifatik C-H, 2233 cm^{-1} –CN, 1665 cm^{-1} C=C, 1613 cm^{-1} C=N gerilmesine aittir (Erdik, 2008).

^1H NMR (CDCl_3 , ppm): 12,15 ppm (tekli, 1H, OH), 8,50 ppm (tekli, 1H, CH=N), 7,84 ppm (ikili, 2H, Ar-H), 7,02 ppm (ikili 2H, Ar-H), 2.61-2.85 ppm ve 2.35 ppm (çoklu, 4H, CH_2CH_2), 1.98 ppm (çoklu, 2H, CH_2), 1.48 ppm (çoklu, 1H, CH), 1.13 ppm (ikili, 3H, 3H).

^{13}C NMR (CDCl_3 , ppm) : 21,19; 24,31; 29,72; 30,23; 32,23; 107,54; 113,18; 115,36; 116,05; 120,03; 131,49; 132,22; 136,14; 139,87; 156,34; 160,09; 161,83 ppm.

3.3.2.2. 2-((2-metoksibenziliden)amino)-6-metil-4,5,6,7-tetrahidrobenzo[b]tiyofen-3-karbonitril (2)



Şekil 3.4. 2-((2-metoksibenziliden)amino)-6-metil-4,5,6,7-tetrahidrobenzo[b]tiyofen-3-karbonitril bileşiğinin sentez şeması

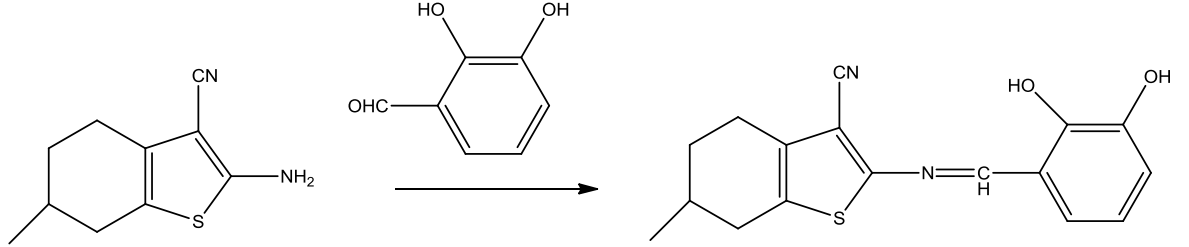
Madde 3.2.1.'de belirtildiği gibi amin bileşiği olarak 2-Amino-6-metil-4,5,6,7-tetrahidrobenzo[b]tiyofen-3-karbonitril (1,92 g, 0,010 mol) ve 2-metoksibenzaldehit (1,36 g, 0,010 mol) ile hazırlandı. E.N: 169-170°C.

FTIR(ATR): 3047 cm^{-1} aromatik C-H, 2917 cm^{-1} , 2871 cm^{-1} ve 2827 cm^{-1} alifatik C-H, 2219 cm^{-1} -CN, 1663 cm^{-1} C=C, 1622 cm^{-1} C=N gerilmesine aittir (Erdik, 2008).

^1H NMR (CDCl_3 , ppm): 8,89 ppm (tekli, 1H, CH=N), 8,26 ppm (ikili, 1H, Ar-H), 7,46 ppm (üçlü, 1H, Ar-H), 7,04 ppm (üçlü, 1H, Ar-H), 6,92 ppm (ikili, 1H, Ar-H), 3,91 ppm (tekli, 3H, OCH_3), 2,64-2,81 ppm ve 2,35 ppm (çoklu, 4H, CH_2CH_2), 1,98 ppm (çoklu, 2H, CH_2), 1,48 ppm (çoklu, 1H, CH), 1,13 ppm (ikili, 3H, 3H).

^{13}C APT NMR (CDCl_3 , ppm): Pozitif genlik: 23,92; 30,25; 33,15; 106,24; 114,65; 123,59; 131,85; 134,49; 159,73; 161,01. **Negatif genlik:** 21,07; 29,61; 55,83; 110,86; 121,08; 128,06; 133,63; 154,95 ppm.

3.3.2.3. 2-((2,3-dihidroksibenziliden)amino)-6-metil-4,5,6,7-tetrahidrobenzo[b]tiyofen-3-karbonitril (3)



Şekil 3.5. 2-((2,3-dihidroksibenziliden)amino)-6-metil-4,5,6,7-tetrahidrobenzo [b]tiyofen-3-karbonitril bileşiğinin sentez şeması

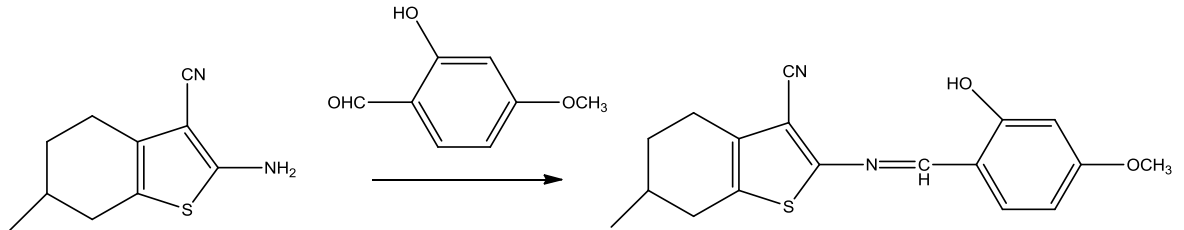
Madde 3.2.1.'de belirtildiği gibi amin bileşiği olarak 2-Amino-6-metil-4,5,6,7-tetrahidrobenzo[b]tiyofen-3-karbonitril (1,92 g, 0,010 mol) ve 2,3-dihidroksibenzaldehit (1,38 g, 0,010 mol) ile hazırlandı. E.N: 220-221°C.

FTIR(ATR): 3399 cm^{-1} –OH, 2970 cm^{-1} ve 2919 cm^{-1} alifatik C-H, 2220 cm^{-1} –CN, 1669 cm^{-1} C=C, 1619 cm^{-1} C=N gerilmesine aittir.

^1H NMR (CDCl_3 , ppm) : 12,22 ppm (geniş, 2H, OH), 8,49 ppm (tekli, 1H, $\text{CH}=\text{N}$), 7,10 ppm (ikili-ikili, 1H, Ar-H), 6,97 ppm (ikili-ikili, 1H, Ar-H), 6,88 ppm (üçlü, 1H, Ar-H), 2.54-2.85 ppm ve 2.33 ppm (çoklu, 4H, CH_2CH_2), 1.95 ppm (çoklu, 2H, CH_2), 1.45 ppm (çoklu, 1H, CH), 1.11 ppm (ikili, 3H, 3H).

^{13}C APT NMR (CDCl_3 , ppm) : **Pozitif genlik:** 24,20; 30,20; 33,12; 106,88; 114,01; 117,99; 132,69; 134,98; 144,96; 147,90; 156,81. **Negatif genlik:** 21,24; 29,27; 118,99; 119,99; 123,32; 160,79 ppm.

3.3.2.4. 2-((2-hidroksi-4-metoksibenziliden)amino)-6-metil-4,5,6,7-tetrahidro benzo[b]-tiyofen-3-karbonitril (4)



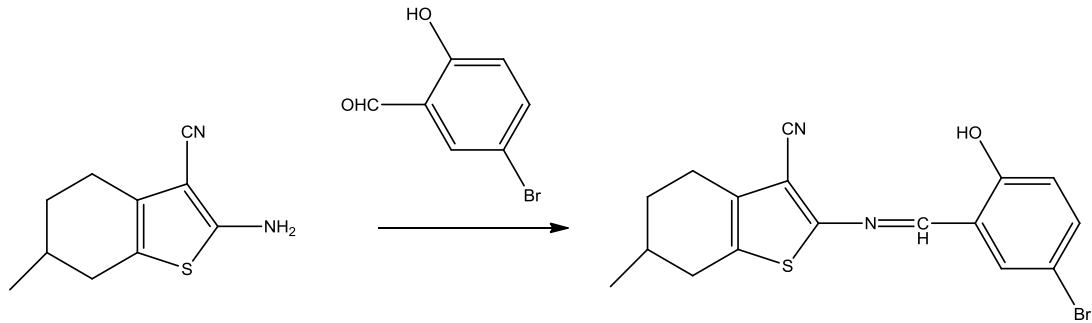
Şekil 3.6. 2-((2-hidroksi-4-metoksibenziliden)amino)-6-metil-4,5,6,7-tetrahidrobenzo[b]-tiyofen-3-karbonitril bileşiğinin sentez şeması

Madde 3.2.1.'de belirtildiği gibi amin bileşiği olarak 2-Amino-6-metil-4,5,6,7-tetrahidrobenzo[b]tiyofen-3-karbonitril (1,92 g, 0,010 mol) ve 2-hidroksi-4-metoksibenzaldehit (1,52 g, 0,010 mol) ile hazırlandı. E.N: 162-163°C.

¹H NMR (CDCl₃, ppm) : 8,39 ppm (tekli, 1H, CH=N), 7,20 ppm (ikili, 1H, Ar-H), 6,50 ppm (tekli-ikili, 2H, Ar-H), 3,85 ppm (tekli, 3H, OCH₃), 2,54-2,85 ppm ve 2,33 ppm (çoklu, 4H, CH₂CH₂), 1,95 ppm (çoklu, 2H, CH₂), 1,45 ppm (çoklu, 1H, CH), 1,11 ppm (ikili, 3H, 3H).

¹³C APT NMR (CDCl₃, ppm) :Pozitif genlik: 23,93; 30,01; 33,16; 104,90; 112,40; 113,99; 131,39; 134,26; 158,23; 163,69; 164,78 ppm. **Negatif genlik:**20,86; 29,57; 55,60 ppm.

3.3.2.5. 2-((5-bromo-2-hidroksibenziliden)amino)-6-metil-4,5,6,7-tetrahidro benzo[b]-tiyofen-3-karbonitril (5)



Şekil 3.7. 2-((5-bromo-2-hidroksibenziliden)amino)-6-metil-4,5,6,7-tetrahidrobenzo [b]-tiyofen-3-karbonitril bileşiğinin sentez şeması

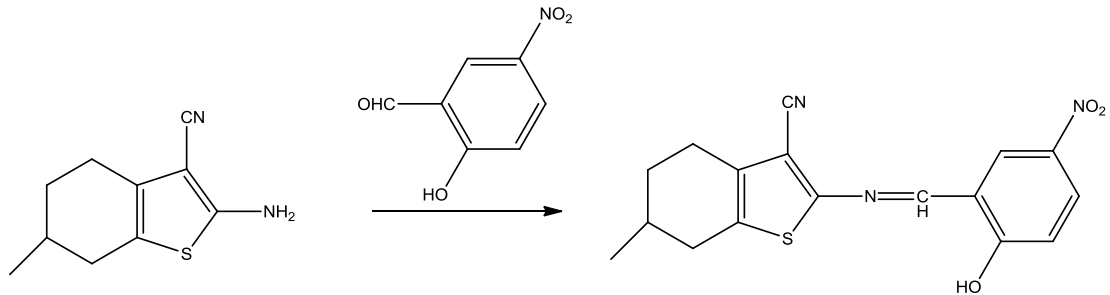
Madde 3.2.1.'de belirtildiği gibi amin bileşiği olarak 2-Amino-6-metil-4,5,6,7-tetrahidrobenzo[b]tiyofen-3-karbonitril (1,92 g, 0,010 mol) ve 5-bromo-2-hidroksibenzaldehyt (2,01 g, 0,010 mol) ile hazırlandı. EN: 229-230 °C.

FTIR(ATR): 2989 cm^{-1} ve 2945 cm^{-1} alifatik C-H, 2223 cm^{-1} –CN, 1628 cm^{-1} C=N, 752 cm^{-1} –C-Br gerilmesine aittir (Erdik, 2008).

^1H NMR (CDCl_3 , ppm) : 11,99 (tekli, 1H, OH), 8,42 (tekli, 1H, CH=N), 7,51 (tekli, 1H, Ar-H), 7,47 (ikili, 1H, Ar-H), 6,96 (ikili, 1H, Ar-H), 2.64-2.81 ppm ve 2.35 ppm (çoklu, 4H, CH_2CH_2), 1.98 ppm (çoklu, 2H, CH_2), 1.48 ppm (çoklu, 1H, CH), 1.13 ppm (ikili, 3H, 3H).

^{13}C NMR (CDCl_3 , ppm) : 21,06; 23,90; 29,53; 29,90; 33,38; 107,21; 110,10; 113,75; 119,66; 133,49; 134,45; 134,97; 136,80; 156,48; 159,13; 159,95 ppm.

3.3.2.6. 2-((2-hidroksi-5-nitrobenziliden)amino)-6-metil-4,5,6,7-tetrahidro benzo[b]-tiyofen-3-karbonitril (6)



Şekil 3.8. 2-((2-hidroksi-5-nitrobenziliden)amino)-6-metil-4,5,6,7-tetrahidrobenzo [b]-tiyofen-3-karbonitril bileşiğinin sentez şeması

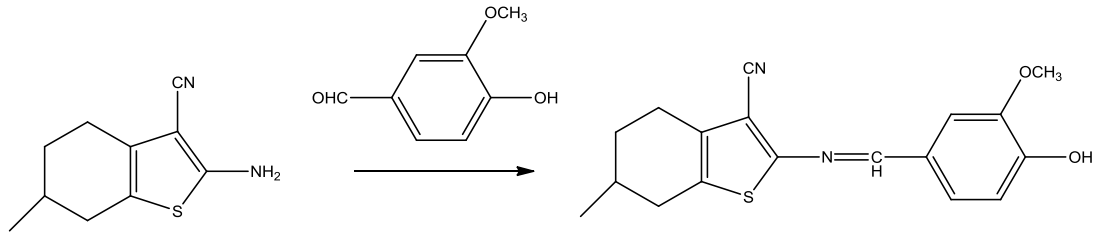
Madde 3.2.1.'de belirtildiği gibi amin bileşiği olarak 2-Amino-6-metil-4,5,6,7-tetrahidrobenzo[b]tiyofen-3-karbonitril (1,92 g, 0,010 mol) ve 2-hidroksi-5-nitrobenzaldehit (1,67 g, 0,010 mol) ile hazırlandı. EN: 229-230 °C.

FTIR(ATR): 3098 cm^{-1} aromatik C-H, 2929 cm^{-1} ve 2865 cm^{-1} alifatik C-H, 2220 cm^{-1} -CN, 1631 cm^{-1} C=N, 1334 cm^{-1} C-NO₂gerilmesine aittir (Erdik, 2008).

¹H NMR (CDCl₃, ppm) : 12,84 ppm (tekli, 1H, OH), 8,56 ppm (tekli, 1H, CH=N), 8,38 ppm (ikili, 1H, Ar-H), 8,27 ppm (ikili 1H, Ar-H), 7,13 ppm (ikili, 1H, Ar-H), 2,64-2,81 ppm ve 2,35 ppm (çoklu, 4H, CH₂CH₂), 1,98 ppm (çoklu, 2H, CH₂), 1,48 ppm (çoklu, 1H, CH), 1,13 ppm (ikili, 3H, 3H).

¹³C NMR (CDCl₃, ppm) :21,07; 23,82; 29,37; 29,89; 33,12; 113,47; 117,56; 118,49; 128,52; 128,94; 134,54; 135,50; 158,20; 165,88 ppm.

3.3.2.7. 2-((4-hidroksi-3-metoksibenziliden)amino)-6-metil-4,5,6,7-tetrahidro benzo[b]-tiyofen-3-karbonitril (7)



Şekil 3.9. 2-((4-hidroksi-3-metoksibenziliden)amino)-6-metil-4,5,6,7-tetrahidrobenzo [b]-tiyofen-3-karbonitril bileşiğinin sentez şeması

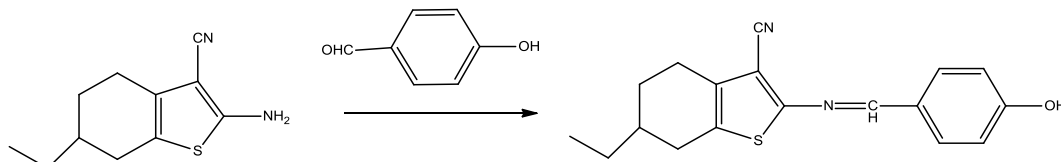
Madde 3.2.1.'de belirtildiği gibi amin bileşiği olarak 2-Amino-6-metil-4,5,6,7-tetrahidrobenzo[b]tiyofen-3-karbonitril (1,92 g, 0,010 mol) ve 4-hidroksi-3-metoksibenzaldehyt (1,52 g, 0,010 mol) ile hazırlandı. EN: 215-216 °C.

FTIR(ATR): 3016 cm^{-1} aromatik C-H, 2951 cm^{-1} ve 2927 cm^{-1} alifatik C-H, 2215 cm^{-1} -CN, 1622 cm^{-1} C=N gerilmesine aittir.

^1H NMR (CDCl_3 , ppm) : 12,17 ppm (tekli, 1H, OH), 8,49 ppm (tekli, 1H, CH=N), 7,02 ppm (üçlü-ikili, 2H, Ar-H), 6,92 ppm (üçlü 1H, Ar-H), 3,94 ppm (tekli, 3H, OCH_3), 2.60-2.81 ppm ve 2.35 ppm (çoklu, 4H, CH_2CH_2), 1.98 ppm (çoklu, 2H, CH_2), 1.48 ppm (çoklu, 1H, CH), 1.13 ppm (ikili, 3H, 3H).

^{13}C NMR (CDCl_3 , ppm) : 21,28; 23,91; 29,38; 29,38; 30,08; 33,20; 56,28; 106,34; 113,70; 115,92; 118,51; 119,13; 124,30; 132,74; 134,95; 148,65; 151,16; 156,94; 160,86 ppm.

3.3.2.8. 6-Etil-2-((4-hidroksibenziliden)amino)-4,5,6,7-tetrahidrobenzo[b]tiyofen-3-karbonitril (8)



Şekil 3.10. 6-Etil-2-((4-hidroksibenziliden)amino)-4,5,6,7-tetrahidrobenzo[b]tiyofen-3-karbonitril bileşiğinin sentez şeması

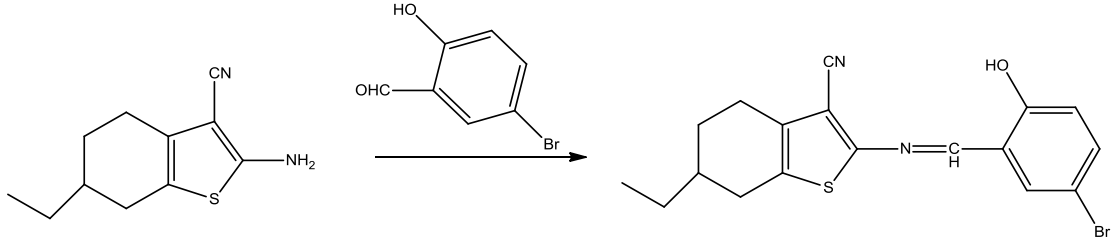
Madde 3.2.1.'de belirtildiği gibi amin bileşiği olarak 2-Amino-6-etil-4,5,6,7-tetrahidrobenzo[b]tiyofen-3-karbonitril bileşiği ile (2,06 g, 0,010 mol) ve 4-hidroksibenzaldehit (1,52 g, 0,010 mol) ile hazırlandı. EN: 236-237 °C.

FTIR(ATR): 3251 cm⁻¹ –OH, 2960 cm⁻¹ ve 2918 cm⁻¹ alifatik C-H, 2229 cm⁻¹ –CN, 1622 cm⁻¹ C=N gerilmesine aittir.

¹H NMR (CDCl₃, ppm): 12,55 ppm (geniş, 1H, OH), 8,40 ppm (tekli, 1H, CH=N), 7,60 ppm (ikili, 2H, Ar-H), 7,00 ppm (ikili, 2H, Ar-H), 2,86 ppm (çoklu, 2H, CH₂CH₂), 2,65 ppm ve 2,40 ppm (çoklu, 2H, CH₂), 2,05 ppm ve 1,78 ppm (çoklu, 2H, CH₂), 1,48 ppm (çoklu, 3H, CH₂ ve CH), 1,05 ppm (üçlü, 3H, CH₃).

¹³C NMR (CDCl₃, ppm): 11,45; 24,24; 27,58; 28,56; 31,42; 36,23; 107,71; 113,46; 120,28; 133,76; 134,55; 135,50; 139,00; 156,55; 158,30; 163,66 ppm.

3.3.2.9. 2-((5-bromo-2-hidroksibenziliden)amino)-6-etil-4,5,6,7-tetrahidrobenzo [b]-tiyofen-3-karbonitril (9)



Şekil 3.11. 2-((5-bromo-2-hidroksibenziliden)amino)-6-etil-4,5,6,7-tetrahidrobenzo [b]-tiyofen-3-karbonitril bileşiğinin sentez şeması

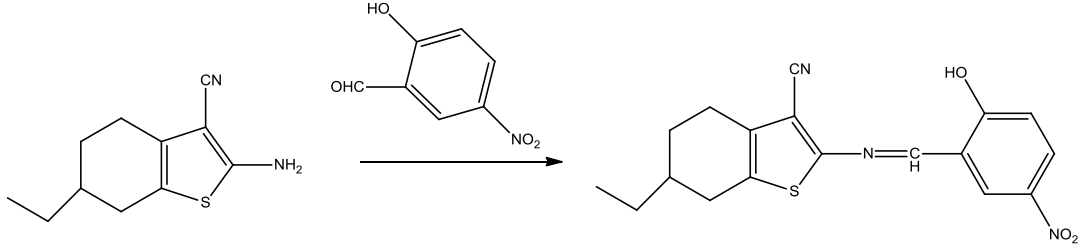
Madde 3.2.1.'de belirtildiği gibi amin bileşiği olarak 2-Amino-6-etil-4,5,6,7-tetrahidrobenzo[b]tiyofen-3-karbonitril bileşiği ile (2,06 g, 0,010 mol) ve 5-bromo-2-hidroksibenzaldehit (2,01 g, 0,010 mol) ile hazırlandı. EN: 169-170 °C.

FTIR(ATR): 2962 cm^{-1} ve 2918 cm^{-1} alifatik C-H, 2221 cm^{-1} –CN, 1622 cm^{-1} C=N, 784 cm^{-1} –C-Br gerilmesine aittir (Erdik, 2008).

^1H NMR (CDCl_3 , ppm) : 11,97 ppm (tekli, 1H, OH), 8,40 ppm (tekli, 1H, CH=N), 7,48 ppm (tekli, 2H, Ar-H), 7,46 ppm (ikili, 1H, Ar-H), 6,92 ppm (ikili, 1H, Ar-H), 2,81 ppm (çoklu, 2H, CH_2CH_2), 2,61 ppm ve 2,34 ppm (çoklu, 2H, CH_2), 2,02 ppm ve 1,75 ppm (çoklu, 2H, CH_2), 1,46 ppm (çoklu, 3H, CH_2 ve CH), 1,01 ppm (üçlü, 3H, CH_3).

^{13}C NMR (CDCl_3 , ppm): 11,46; 24,13; 27,89; 28,58; 31,23; 36,14; 107,10; 111,10; 113,74; 119,49; 120,07; 133,75; 134,80; 135,36; 136,75; 156,29; 159,15; 160,06 ppm.

3.3.2.10. 6-etil-2-((2-hidroksi-5-nitrobenziliden)amino)-4,5,6,7-tetrahidrobenzo [b]tiyofen-3-karbonitril (10)



Şekil 3.12. 6-etil-2-((2-hidroksi-5-nitrobenziliden)amino)-4,5,6,7-tetrahidrobenzo [b]tiyofen-3-karbonitril bileşiğinin sentez şeması

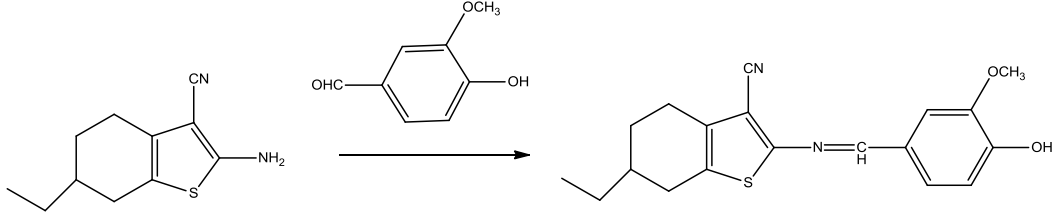
Madde 3.2.1.'de belirtildiği gibi amin bileşiği olarak 2-Amino-6-etil-4,5,6,7-tetrahidrobenzo[b]tiyofen-3-karbonitril bileşiği ile (2,06 g, 0,010 mol) ve 2-hidroksi-5-nitrobenzaldehit (1,67 g, 0,010 mol) ile hazırlandı. EN: 233-234 °C.

FTIR(ATR): 3063 cm^{-1} aromatik C-H, 2968 cm^{-1} ve 2920 cm^{-1} alifatik C-H, 2220 cm^{-1} -CN, 1625 cm^{-1} C=N, 1333 cm^{-1} C-NO₂ gerilmesine aittir (Erdik, 2008).

¹H NMR (CDCl₃) : 12,80 ppm (geniş, 1H, OH), 8,57 ppm (tekli, 1H, CH=N), 8,40 ppm (ikili, 1H, Ar-H), 8,30 ppm (ikili-ikili, 1H, Ar-H), 7,14 ppm (ikili, 1H, Ar-H), 2,86 ppm (çoklu, 2H, CH₂CH₂), 2,65 ppm ve 2,40 ppm (çoklu, 2H, CH₂), 2,05 ppm ve 1,78 ppm (çoklu, 2H, CH₂), 1,48 ppm (çoklu, 3H, CH₂ ve CH), 1,05 ppm (üçlü, 3H, CH₃).

¹³C NMR (CDCl₃, ppm): 11,50; 24,12; 27,83; 28,53; 31,20; 36,24; 108,22; 113,54; 117,82; 118,74; 128,35; 128,78; 135,07; 135,75; 140,20; 155,59; 158,37; 165,85 ppm.

3.3.2.11. 6-etil-2-((4-hidroksi-3-metoksibenziliden)amino)-4,5,6,7-tetrahidro benzo[b]-tiyofen-3-karbonitril (11)



Şekil 3.13. 6-etil-2-((4-hidroksi-3-metoksibenziliden)amino)-4,5,6,7-tetrahidrobenzo [b]-tiyofen-3-karbonitril bileşiğinin sentez şeması

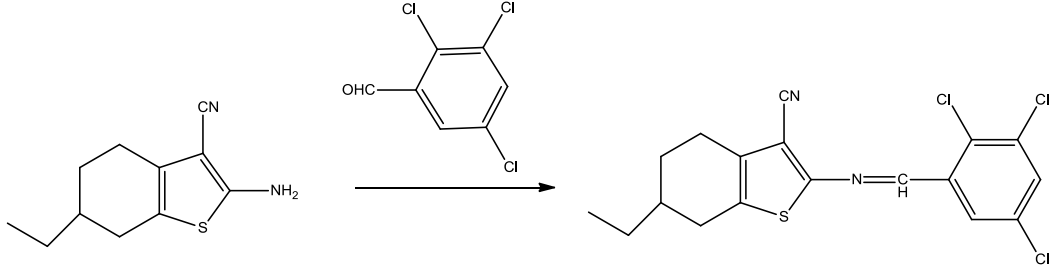
Madde 3.2.1.'de belirtildiği gibi amin bileşiği olarak 2-Amino-6-etil-4,5,6,7-tetrahidrobenzo[b]tiyofen-3-karbonitril bileşiği ile (2,06 g, 0,010 mol) ve 4-hidroksi-3-metoksibenzaldehit (1,52 g, 0,010 mol) ile hazırlandı.

FTIR(ATR): 2965 cm^{-1} ve 2936 cm^{-1} alifatik C-H, 2215 cm^{-1} –CN, 1631 cm^{-1} C=N gerilmesine aittir.

^1H NMR NMR (CDCl_3 , ppm) : 12,04 ppm (tekli, 1H, OH), 8,49 ppm (tekli, 1H, CH=N), 7,00 ppm (triplet-dublet, 2H, Ar-H), 6,88 ppm (triplet, 1H, Ar-H), 3,85 ppm (tekli, 3H, OCH_3), 2,78 ppm (çoklu, 2H, CH_2CH_2), 2,56 ppm ve 2,31 ppm (çoklu, 2H, CH_2), 1,98 ppm ve 1,72 ppm (çoklu, 2H, CH_2), 1,43 ppm (çoklu, 3H, CH_2 ve CH), 0,99 ppm (üçlü, 3H, CH_3).

^{13}C NMR (CDCl_3 , ppm): 11,43; 24,25; 27,89; 28,58; 31,15; 36,05; 56,39; 105,97; 113,69; 115,88; 118,28; 119,26; 124,16; 133,05; 135,17; 148,23; 151,11; 156,93; 160,78 ppm.

**3.3.2.12. 6-etil-2-((2,3,5-triklorobenziliden)amino)-4,5,6,7-tetrahidrobenzo[b]-
tiyofen-3-karbonitril (12)**



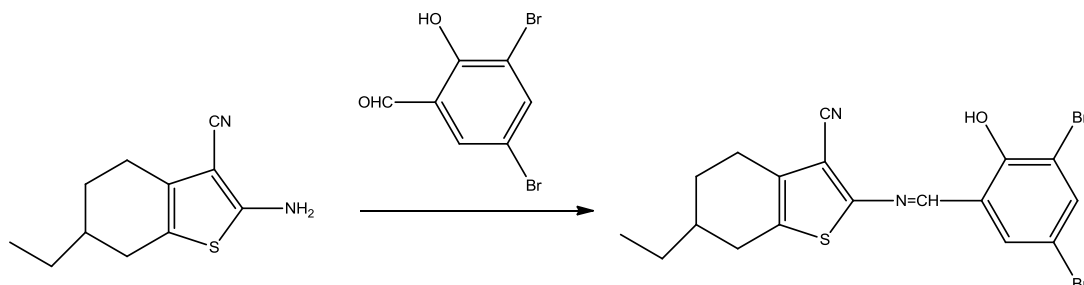
Şekil 3.14. 6-etil-2-((2,3,5-triklorobenziliden)amino)-4,5,6,7-tetrahidrobenzo[b]-
tiyofen-3-karbonitril bileşiğinin sentez şeması

Madde 3.2.1.'de belirtildiği gibi amin bileşiği olarak 2-Amino-6-etil-4,5,6,7-tetrahidrobenzo[b]tiyofen-3-karbonitril bileşiği ile (2,06 g, 0,010 mol) ve 2,3,5-triklorobenzaldehit (2,08 g, 0,010 mol) ile hazırlandı. E.N: 137-138°C.

¹H NMR (CDCl₃, ppm) :10,42 ppm (tekli, 1H, OH), 8,78 ppm (tekli, 1H, CH=N), 8,22 ppm (tekli, 1H, Ar-H), 7,58 ppm (tekli, 1H, Ar-H), 7,26 ppm (tekli, 1H, Ar-H), 2,82 ppm (çoklu, 2H, CH₂CH₂), 2,62 ppm ve 2,34 ppm (çoklu, 2H, CH₂), 2,01 ppm ve 1,76 ppm (çoklu, 2H, CH₂), 1,43 ppm (çoklu, 3H, CH₂ ve CH), 0,99 ppm (üçlü, 3H, CH₃).

¹³C APT NMR (CDCl₃, ppm):**Pozitif genlik:** 24,02; 27,89; 28,34; 31,20; 132,39; 133,72; 134,46; 134,77; 135,78; 158,06 ppm. **Negatif genlik:**11,60; 36,24; 127,00; 132,74; 153,07 ppm.

3.3.2.13. 2-((3,5-dibromo-2-hidroksibenziliden)amino)-6-etil-4,5,6,7-tetrahidro benzo[b]-tiyofen-3-karbonitril (13)



Şekil 3.15.2-((3,5-dibromo-2-hidroksibenziliden)amino)-6-etil-4,5,6,7-tetrahidrobenzo[b]-tiyofen-3-karbonitril bileşiğinin sentez şeması

Madde 3.2.1.'de belirtildiği gibi amin bileşiği olarak 2-Amino-6-etil-4,5,6,7-tetrahidrobenzo[b]tiyofen-3-karbonitril bileşiği ile (2,06 g, 0,010 mol) ve 3,5-dibromo-2-hidroksibenzaldehyt (2,80 g, 0,010 mol) ile hazırlandı. EN: 205-206 °C.

FTIR(ATR): 3077 cm^{-1} aromatik C-H, 2965 cm^{-1} ve 2915 cm^{-1} alifatik C-H, 2223 cm^{-1} –CN, 735 cm^{-1} ve 726 cm^{-1} –C-Br gerilmesine aittir (Erdik, 2008).

^1H NMR (CDCl_3 , ppm) : 12,62 ppm (geniş, 1H, OH), 8,38 ppm (tekli, 1H, CH=N), 7,76 ppm (tekli, 1H, Ar-H), 7,48 ppm (tekli, 1H, Ar-H), 7,29 ppm (tekli, 1H, Ar-H), 2,81 ppm (çoklu, 2H, CH_2CH_2), 2,60 ppm ve 2,37 ppm (çoklu, 2H, CH_2), 2,03 ppm ve 1,76 ppm (çoklu, 2H, CH_2), 1,47 ppm (çoklu, 3H, CH_2 ve CH), 1,02 ppm (üçlü, 3H, CH_3).

^{13}C NMR (CDCl_3 , ppm): 11,30; 23,97; 27,85; 28,33; 31,26; 36,23; 107,71; 110,96; 112,37; 113,24; 120,28; 133,65; 134,45; 135,71; 138,83; 155,46; 156,55; 158,17 ppm.

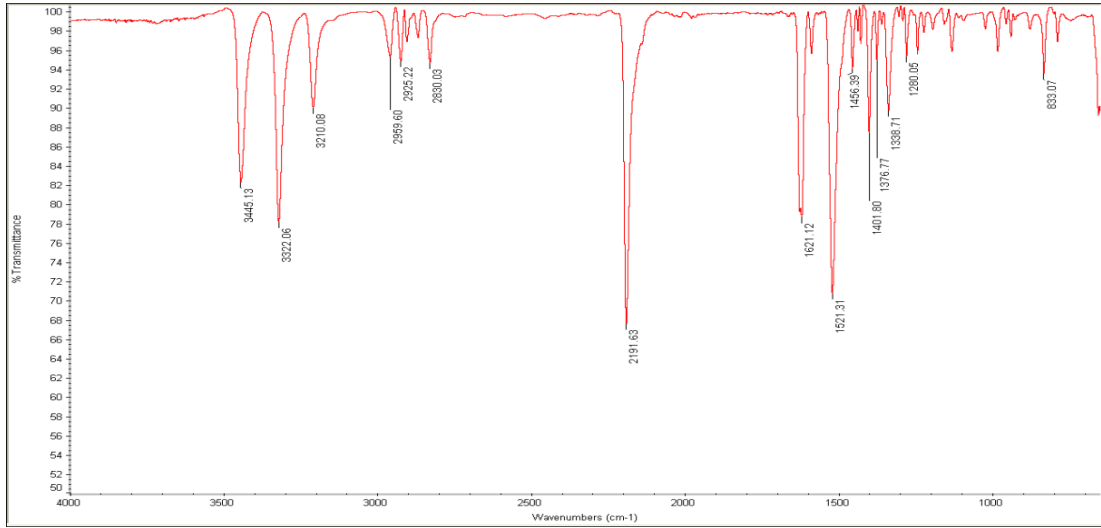
4.SONUÇ VE YORUM

Bu çalışmada, 4-metilsikloheksanon ve 4-etilsikloheksanon bileşiklerinin malononitril ile kükürt varlığında etkileştirilmesi sonucu Gewald yöntemi ile aminotiyofen grubu içeren amin bileşikleri sentezlendi. Amin bileşiklerinin FTIR spektrumlarına bakıldığında sırası ile NH₂ piklerinin 3322 cm⁻¹, 3210 cm⁻¹ ve 3328 cm⁻¹, 3216 cm⁻¹de çıktığı görülmektedir. Alifatik karbonlara bağlı hidrojenlerin 2925 cm⁻¹ - 2959 cm⁻¹ ve 2920 cm⁻¹ - 2981 cm⁻¹aralığında, CN piklerinin 2191 cm⁻¹ ve 2196 cm⁻¹ değerlerinde çıktığı görülmektedir. Bileşiklerin ¹H NMR spektrumlarına bakıldığında, 2-Amino-6-metil-4,5,6,7-tetrahidrobenzo[b]tiyofen-3-karbonitril bileşiğinin NH₂ protonlarının 4,50 ppm de, alifatik karbona bağlı hidrojenlerin 2,85 ppm - 1,45 ppm aralığında ve CH₃ pikinin 1,11 ppm de ikiye yarılarak çıktığı görülmektedir. 2-Amino-6-etil-4,5,6,7-tetrahidrobenzo[b]tiyofen-3-karbonitril bileşiğinde NH₂ protonlarının 4,70 ppm'de, alifatik protonların 2,85 ppm - 1,43 ppm'de, CH₂ CH₃protonlarının 1,43 ppm'de, CH₂ CH₃ protonlarının 0,96 ppm'de üçe yarılmış olarak çıktığı görülmektedir. ¹³C NMR spektrumuna bakıldığında beklenen sayıda karbon atomunun olduğu görülmektedir.

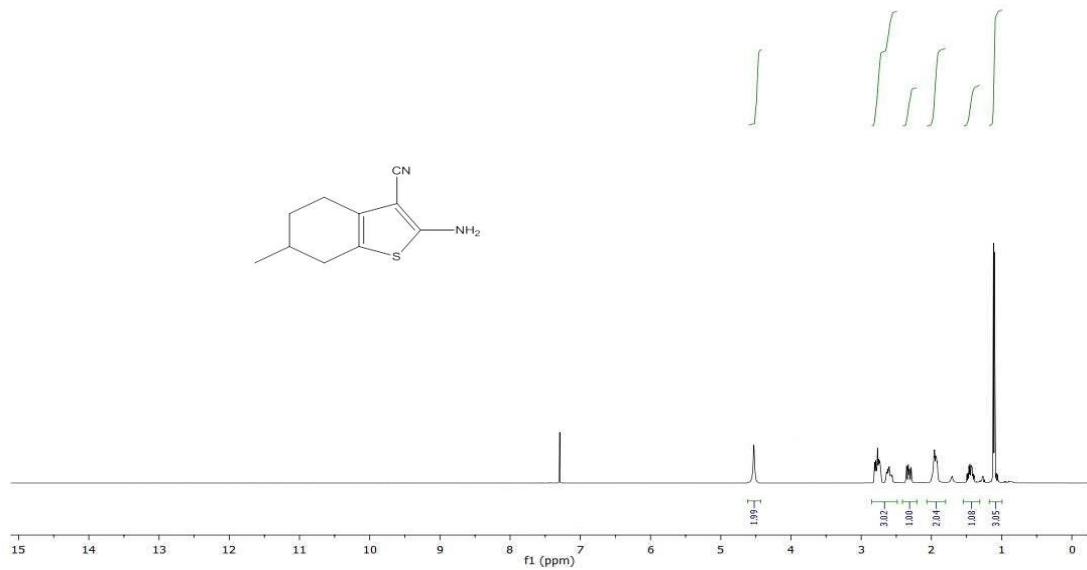
Sentezlenmiş olan bu amin bileşiklerinin, aldehitlerle tepkimesiyle oluşan bileşiklerden elde edilen sonuçlara bakıldığında FTIR spektrumlarında 3000 cm⁻¹ in üzerinde görülen NH₂ piklerin kaybolduğu görülmektedir. Spektrumlarda aromatik C-H gerilmelerinin 3098 cm⁻¹ - 3016 cm⁻¹ aralığında görülmektedir. Alifatik C-H piklerinin 2981 cm⁻¹ - 2885 cm⁻¹ aralığında, CN piklerinin 2233 cm⁻¹ - 2215 cm⁻¹ aralığında, N=CH piklerinin 1634 cm⁻¹ - 1613 cm⁻¹ aralığında çıktığı görülmektedir. Bileşiklerin ¹H NMR spektrumlarına bakıldığında, aromatik halkaya bağlı OH gruplarının 12,84 ppm ile 11,97 ppm aralığında, CH=N protonlarının 8,89 ppm - 8,38 ppm aralığında, aromatik protonların 8,40 ppm - 6,50 ppm aralığında çıktığı alifatik hidrojenlerinin de amin bileşiklerine yakın değerlerde çıktığı görülmektedir. Sentezlenmiş olan imin bileşiklerinin ¹³C NMR spektrumlarında beklenen sayıda karbon atomlarının olduğu görülmektedir. Bileşiklerden bazılarının ¹³C APT spektrumları alındı. Bu spektrumlarda CH ile CH₃ karbonlarının aynı fazda, C ve CH₂ karbonlarının da aynı fazlarda çıktıkları gözlemlendi. Spektrumların sentezlenen bileşiklerin yapıları ile karşılaştırılması sonucunda bileşiklerin sentezlendiği görüldü.

Ayrıca bazı bileşiklerin COSY ve HETCOR spektrumları da alındı. Bu spektrumların incelenmesi ile bileşiklerin sentezlendiği ve beklenen yapıların elde edildiği görüldü. Sentezlenen bileşiklerin UV-VIS spektrumlarına etil alkol ve asetonitril içerisinde bakılmıştır. 2-((4-hidroksibenziliden)amino)-6-metil-4,5,6,7-tetrahidrobenzo [b]tiyofen-3-karbonitril bileşiğinin etilalkol içerisindeki UV-VIS spektrumunu incelediğimizde asit ve baz ilavelerinde farklı kaymalar gözlemlenmiştir; baz ilave ettiğimizde batokromik kayma ve asit ilave ettiğimizde hipsokromik kayma gözlemlenmiştir. Aynı bileşiğin asetonitril çözeltisi içinde bakıldığında iki tautomerik yapının olduğu gözlemlenmiştir. Çözeltiye baz ilave ettiğimizde üçüncü bir tautomerik formun oluştuğu; asit ilave edildiğinde hipsokromik kayma ve tautomerik formun kaybolduğu gözlemlenmiştir. 2-((5-bromo-2-hidroksibenziliden)amino)-6-metil-4,5,6,7-tetrahidrobenzo[b]-tiyofen-3-karbonitril bileşiğinin etil alkoldeki çözeltisine baz ilave edildiğinde batokromik kayma gözlemlenmiştir. Asit ilave edildiğinde dalga boyunun küçüldüğü gözlemlenmiştir. Aynı bileşiğin asetonitril içindeki çözeltisine bakıldığında iki tautomerik formun olduğu, çözeltiye baz ilave edildiğinde dalga boyunun büyüdüğü ve asit ilave edildiğinde dalga boyunun küçüldüğü gözlemlenmiştir. 2-((4-hidroksi-3-metoksibenziliden)amino)-6-metil-4,5,6,7-tetrahidrobenzo[b]-tiyofen-3-karbonitril bileşiğinin etilalkoldeki çözeltisine baz ilave edildiğinde batokromik kayma ve tautomerik form gözlemlenmiştir. Aynı bileşiğin asetonitril içindeki çözeltisine bakıldığında iki tautomerik yapı gözlemlenmiştir. Asit ve baz ilavelerinde tautomerik yapının kaybolmadığı gözlemlenmiştir. 6-Etil-2-((4-hidroksibenziliden)amino)-4,5,6,7-tetrahidrobenzo[b]tiyofen-3-karbonitril bileşiğinin etilalkol içerisindeki çözeltisine baz ilave ettiğimizde batokromik kayma, asit ilavesinde ise hipsokromik kayma gözlemlenmiştir. Aynı bileşiğin asetonitril içerisindeki çözeltisine bakıldığında ise baz ilavesinde tautomerik yapının oluştuğu ve batokromik kayma gözlemlenmiştir. Asit ilave ettiğimizde dalga boyunun büyüdüğü gözlemlenmiştir. 2-((5-bromo-2-hidroksibenziliden)amino)-6-etil-4,5,6,7-tetrahidro benzo [b]-tiyofen-3-karbonitril bileşiğinin etilalkol içerisindeki çözeltisine baktığımızda iki tautomerik formun olduğu, baz ilave edildiğinde batokromik kayma ve üç tautomerik formun olduğu görülmüştür. Asit ilave ettiğimizde dalga boyunun küçüldüğü gözlemlenmiştir. Aynı bileşiğin asetonitril çözeltisine bakıldığında tautomerik

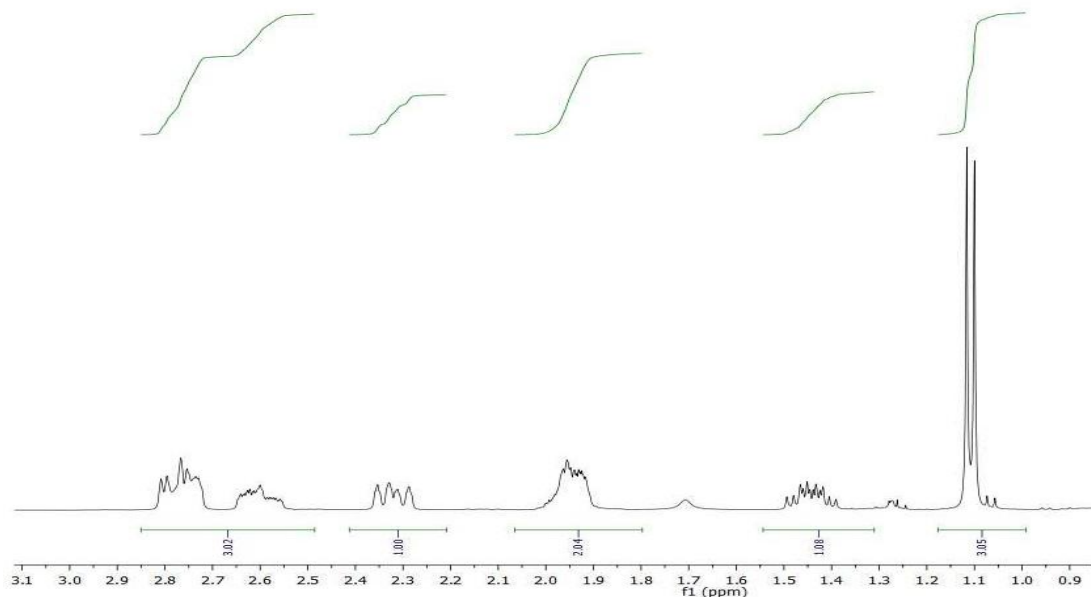
formun olduğu görülmüştür. Baz ilave edildiğinde üç farklı tautomerik yapı ve batokromik kayma ile asit ilavesinde iki farklı tautomerik yapı ile dalga boyunun küçüldüğü görülmüştür.



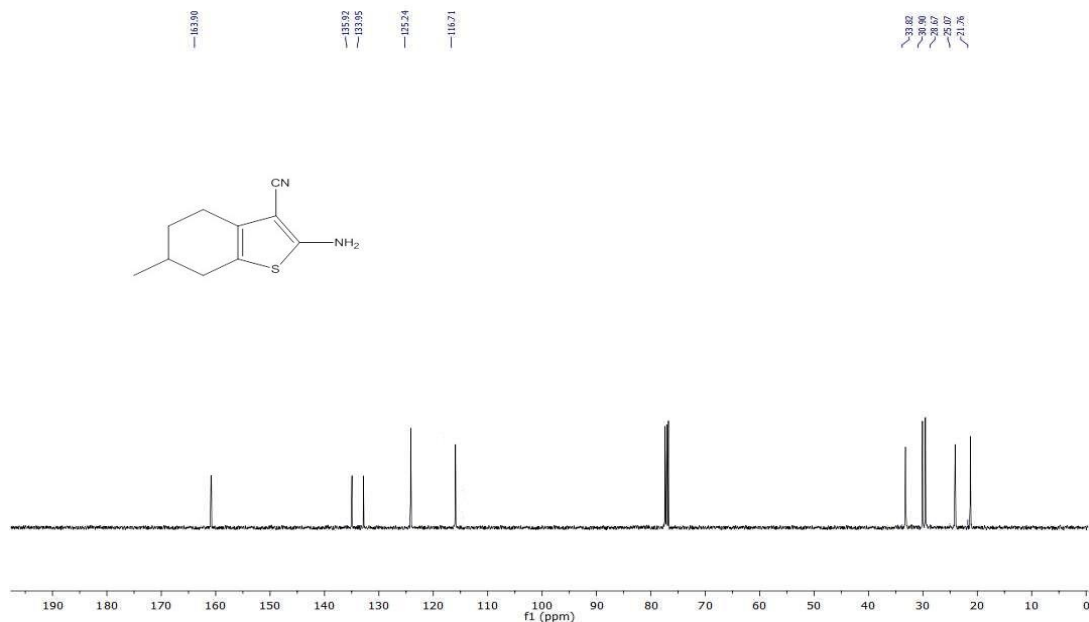
Şekil 4.1. 2-Amino-6-metil-4,5,6,7-tetrahidrobenzo[b]tiyofen-3-karbonitril bileşiğinin FT-IR spektrumu



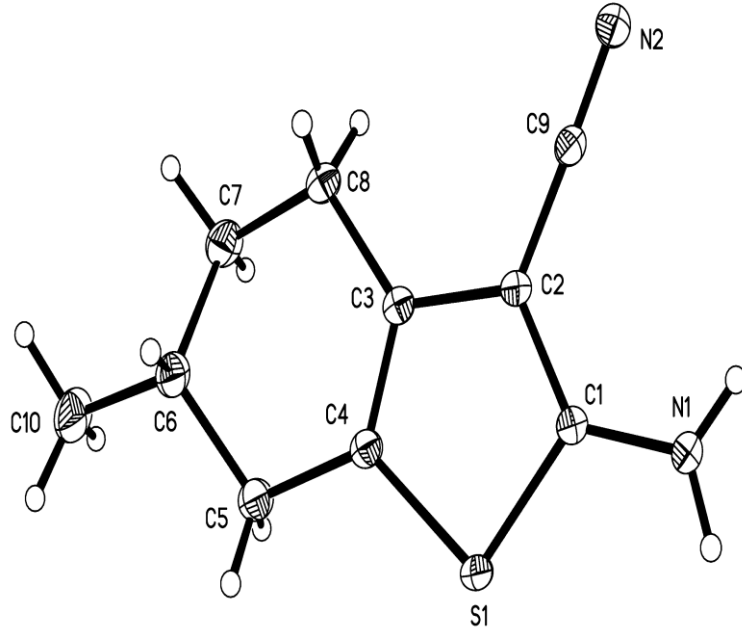
Şekil 4.2. 2-Amino-6-metil-4,5,6,7-tetrahidrobenzo[b]tiyofen-3-karbonitril bileşiğinin ^1H NMR spektrumu



Şekil 4.3. 2-Amino-6-metil-4,5,6,7-tetrahidrobenzo[b]tiyofen-3-karbonitril bileşiğinin ^1H NMR spektrumu açık halı



Şekil 4.4.2-Amino-6-metil-4,5,6,7-tetrahidrobenzo[b]tiyofen-3-karbonitril bileşiğinin ^{13}C NMR spektrumu

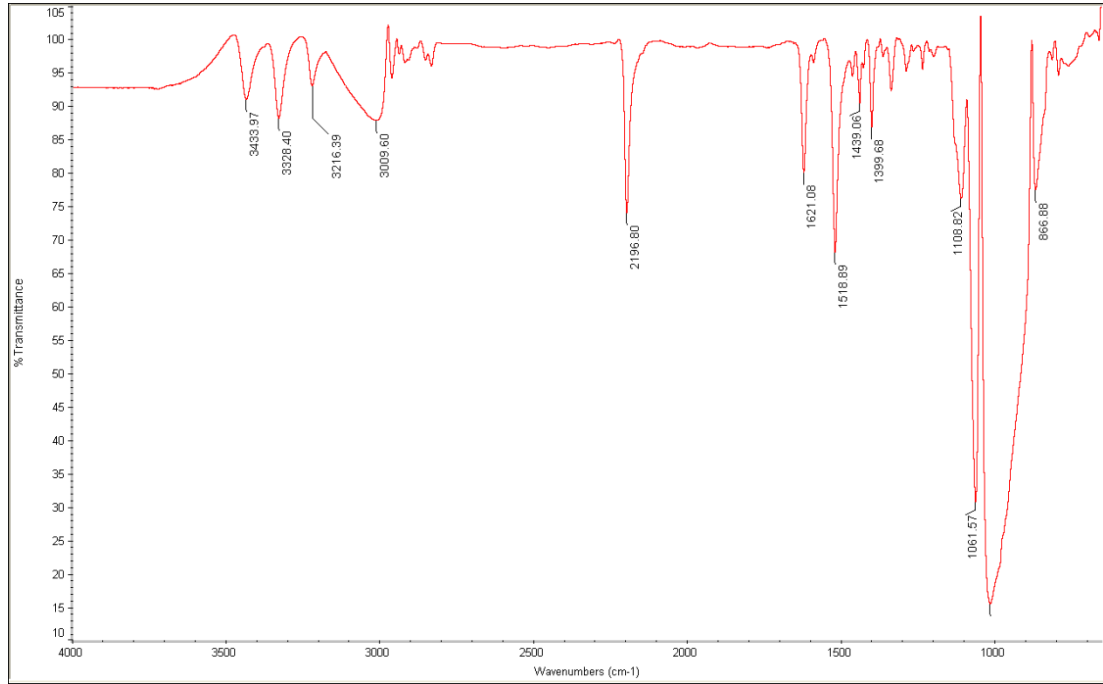


Şekil 4.5. 2-Amino-6-metil-4,5,6,7-tetrahidrobzeno[b]tiyofen-3-karbonitril bileşiğinin x-ray spekturumu

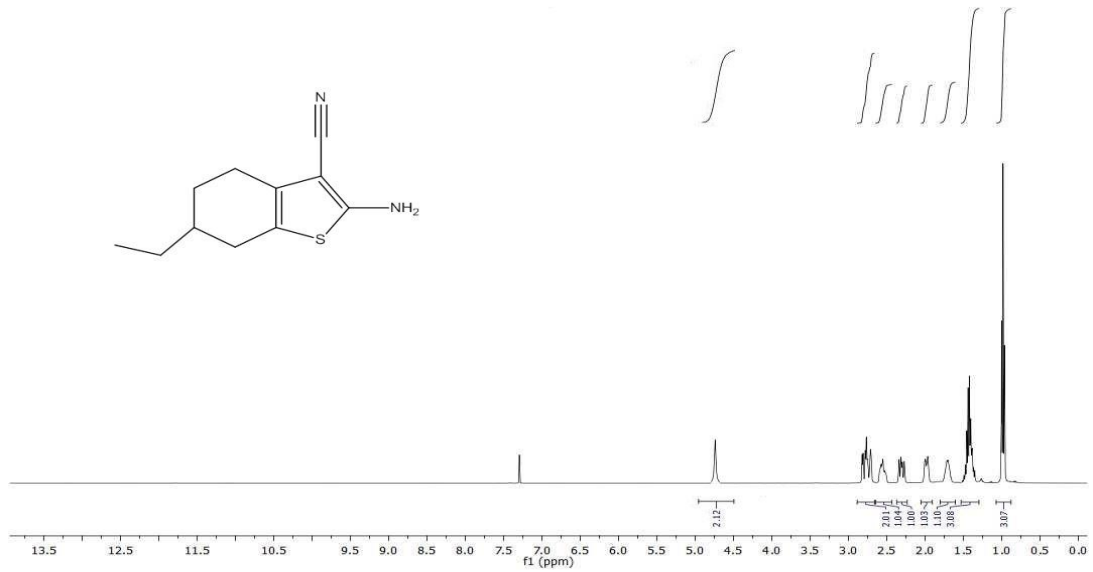
Çizelge 4.1. 2-Amino-6-metil-4,5,6,7-tetrahidrobzeno[b]tiyofen-3-karbonitril bileşiğinin x-ray spekturumu verileri

İdentifikasyon kodu	Nazst01
Ampirik formül	C ₁₀ H ₁₂ N ₂ S
Formül ağırlığı	192.28
Sıcaklık	100.0(5) K
Dalga boyu	0.71073Å
Kristal sistemi	Monoklinik
Uzay grubu	P2 ₁ /c
Birim hücre boyutları	a= 9.014(2) Å α=90° b= 8.332(2) Å β=90.310(5)° c= 13.118(3) Å γ=90°
Hacim	985.2(4) Å ³
Z	4
Yoğunluk(hesaplanmış)	1.296 Mg/m ³
Absorpsiyon katsayısı	0.282mm ⁻¹
F(000)	408
Kristal renk, morfolojisi	Soluk kırmızı, block
Kristal boyutu	0.42x0.32x0.24mm ³
Veri toplama teta aralığı	2.259° ye 38.550°
İndeks aralıkları	-15 ≤ h ≤ 15, -14 ≤ k ≤ 14, -22 ≤ l ≤ 23

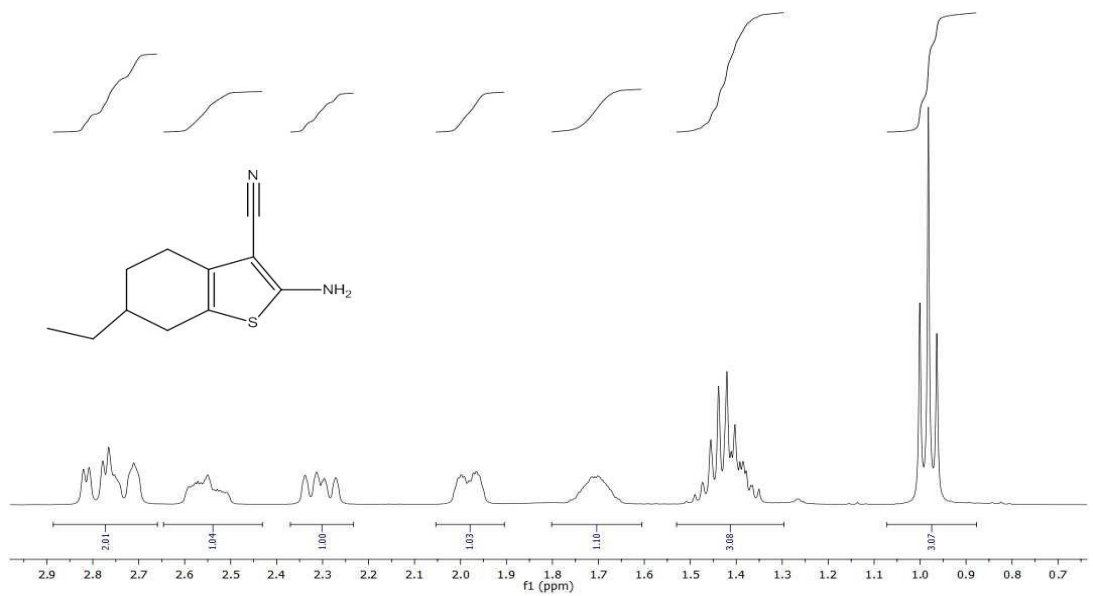
Toplam yansımaya	35445
Bağımsız yansımalar	5471[R(int)= 0,0455]
Gözlemlenen yansımalar	4625
Teta için tamlık=37.785°	100.0%
Absorpsiyon düzeltmesi	Çoklu tarama
Maksimum ve minimum aktarma	0.7476 ve 0,6792
Arıtma yöntemi	Tam matriks en küçük kareler F ²
Veri/sınırlamalar/parametreler	5471 /4/ 150
F ² uyum iyiliği	1.049
Son R endeksi[I>2 sigma(I)]	R1= 0,0317, wR2= 0,0914
R endeksleri(tüm veriler)	R1= 0,0388, wR2= 0,0960
Tepe ve çukur arasındaki en büyük fark	0.607 ve - 0.322e.Å ⁻³



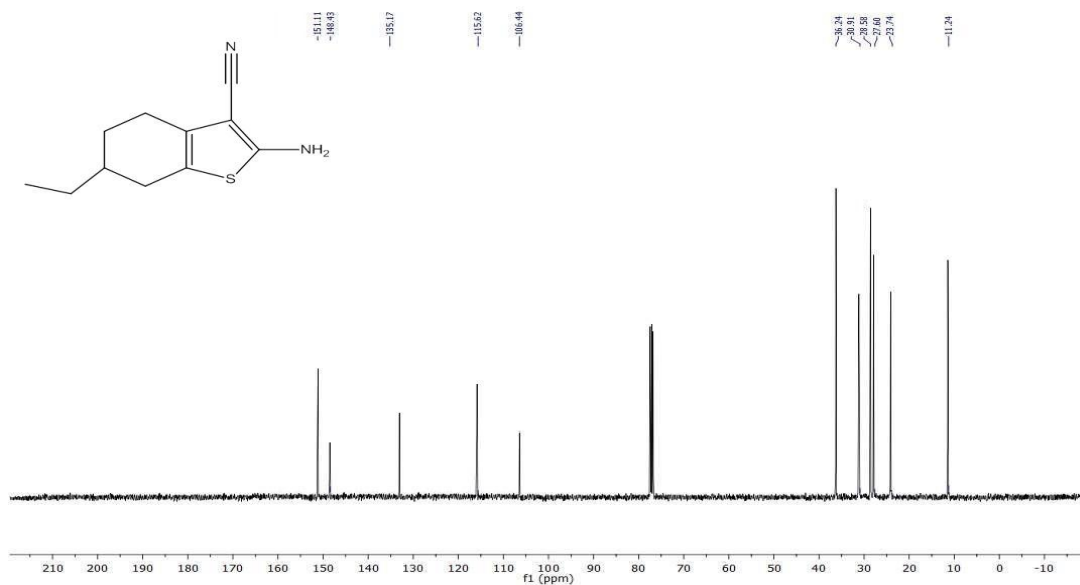
Şekil 4.6. 2-Amino-6-etil-4,5,6,7-tetrahidrobenzo[b]tiyofen-3-karbonitril bileşiğinin FTIR spektrumu



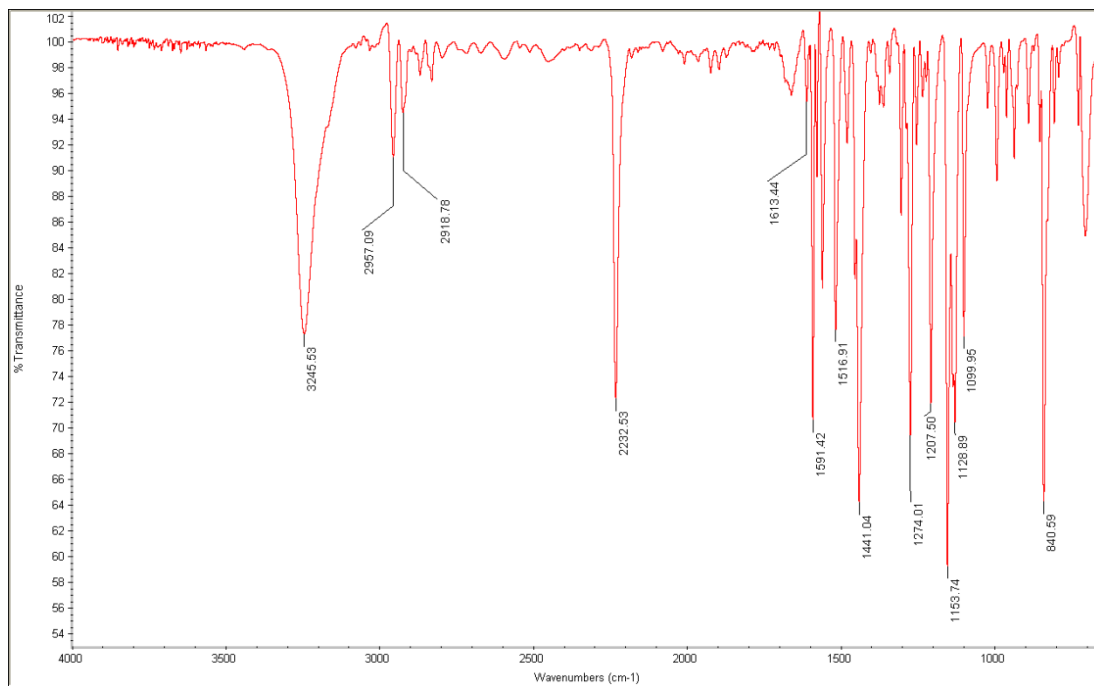
Şekil 4.7. 2-Amino-6-etil-4,5,6,7-tetrahidrobenzo[b]tiyofen-3-karbonitril bileşiğinin ^1H NMR spektrumu



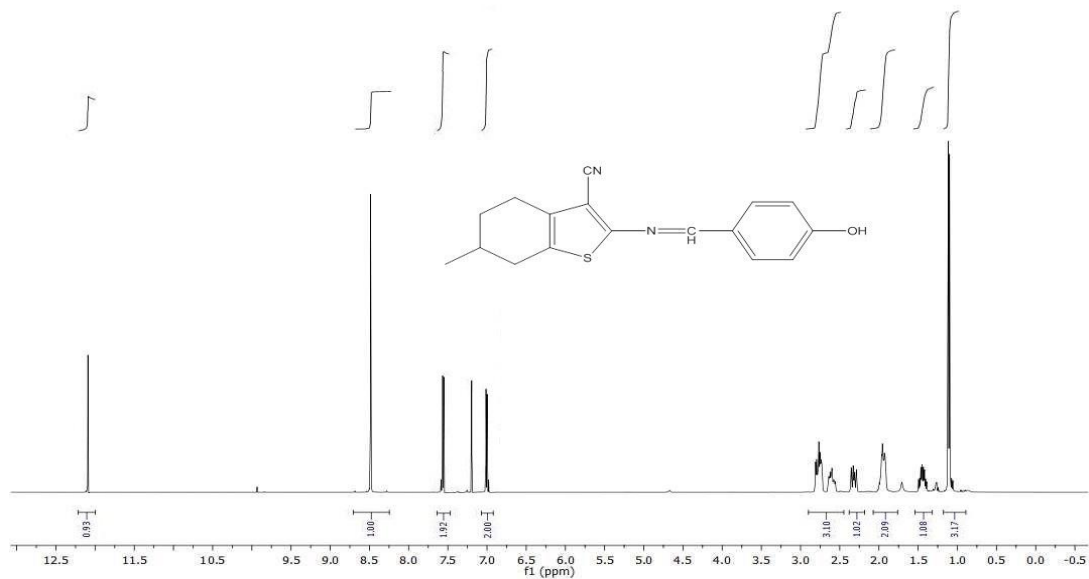
Şekil 4.8. 2-Amino-6-etil-4,5,6,7-tetrahidrobenzo[b]tiyofen-3-karbonitril bileşiğinin ^1H NMR spektrumu açık hali



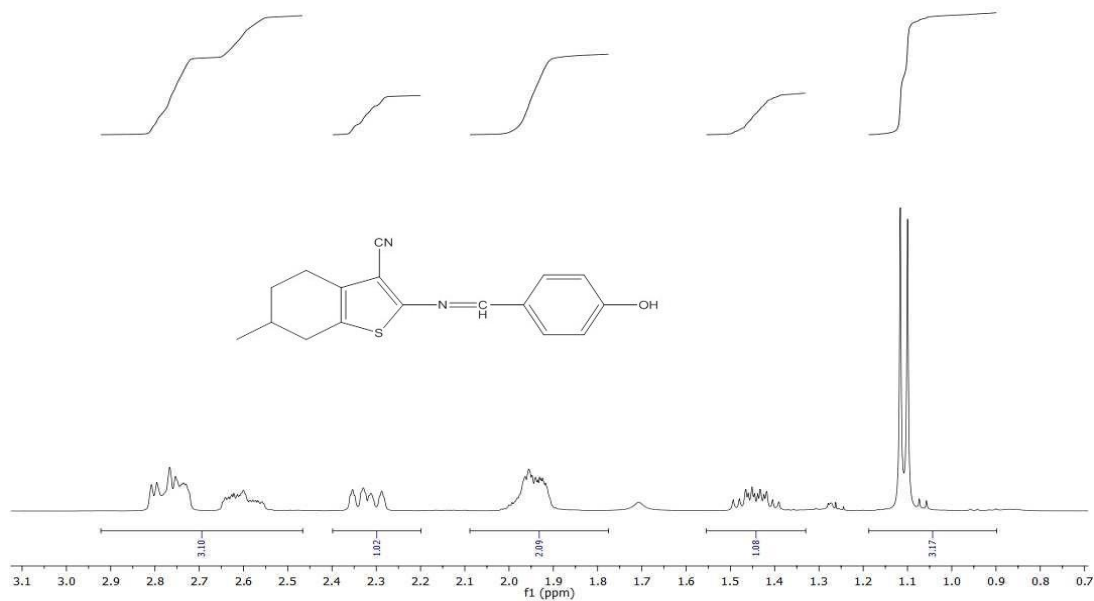
Şekil 4.9. 2-Amino-6-etil-4,5,6,7-tetrahidrobenzo[b]tiyofen-3-karbonitril bileşiğinin ¹³C NMR spektrumu



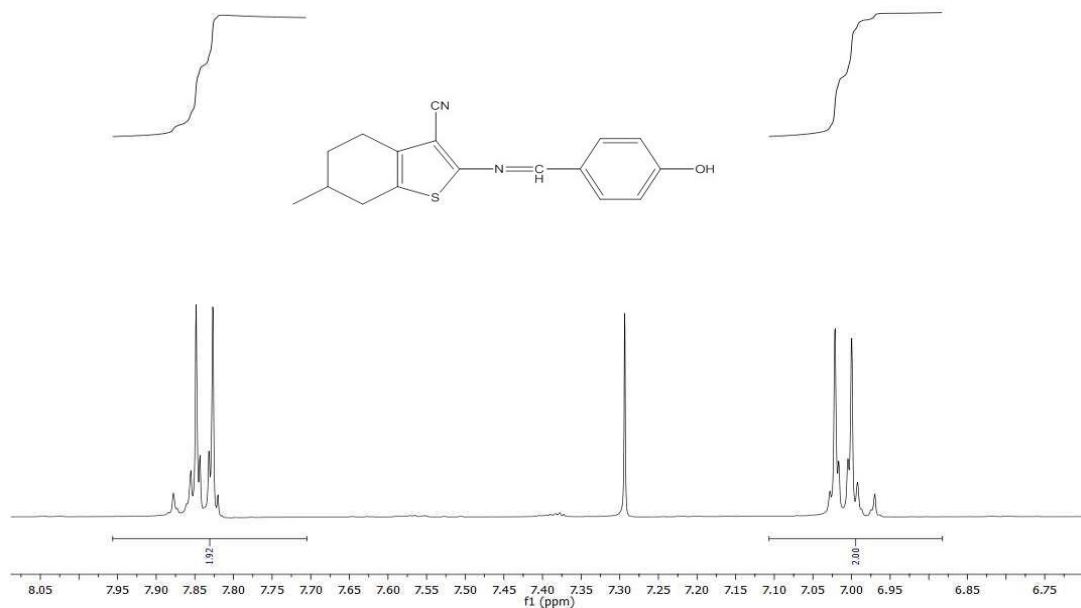
Şekil 4.10. 2-((4-hidroksibenziliden)amino)-6-metil-4,5,6,7-tetrahidrobenzo[b]tiyofen-3-karbonitril bileşiğinin FT-IR spektrumu



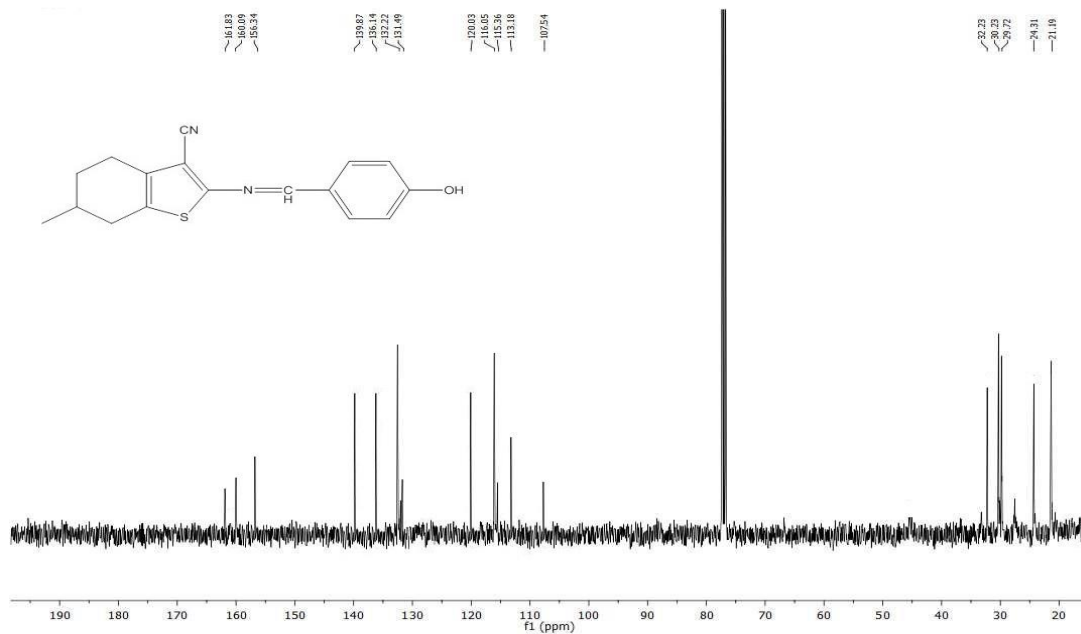
Şekil 4.11. 2-((4-hidroksibenziliden)amino)-6-metil-4,5,6,7-tetrahidrobenzo[b]tiyofen-3-karbonitril bileşiğinin ¹H NMR spektrumu



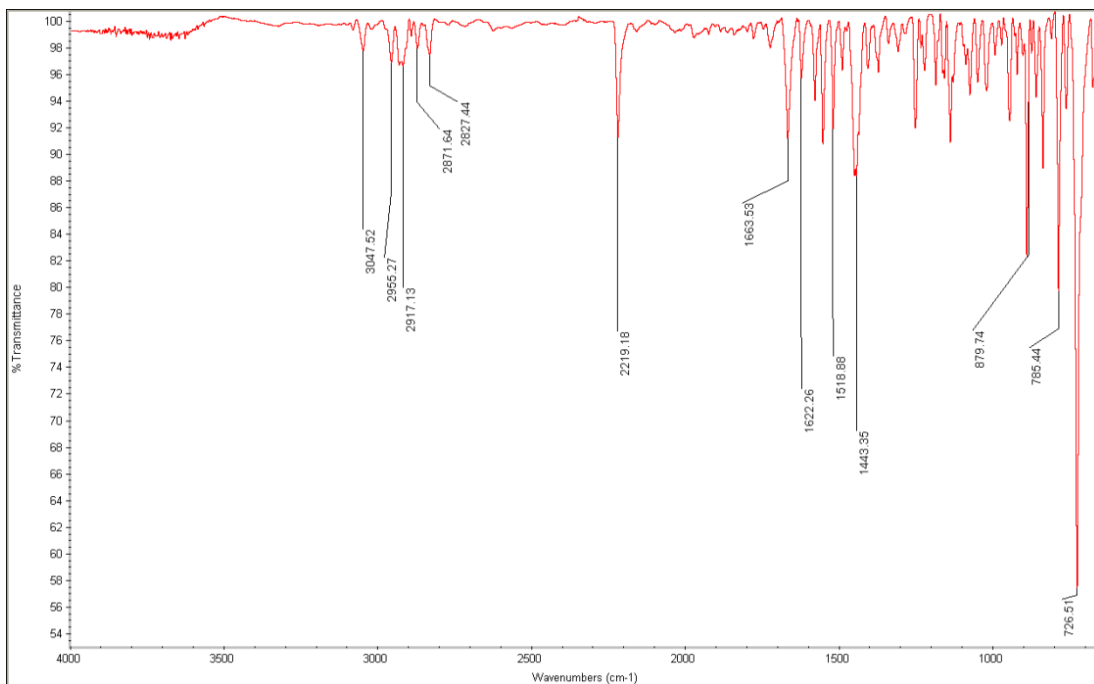
Şekil 4.12. 2-((4-hidroksibenziliden)amino)-6-metil-4,5,6,7-tetrahidrobenzo[b]tiyofen-3-karbonitril bileşiğinin ¹H NMR spektrumu açık hali



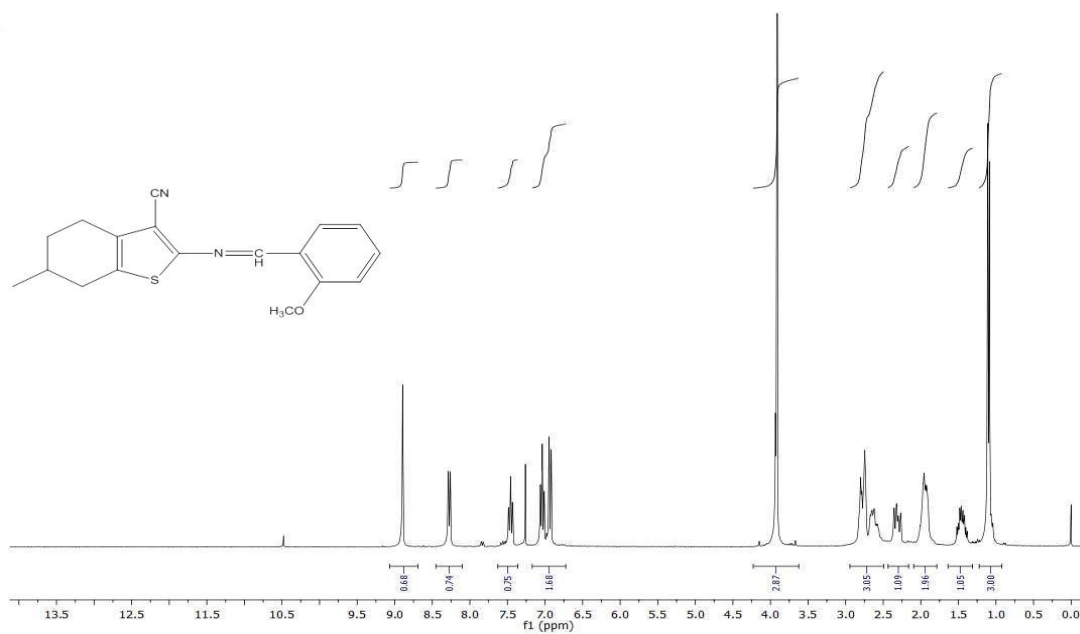
Şekil 4.13. 2-((4-hidroksibenziliden)amino)-6-metil-4,5,6,7-tetrahydrobenzo[b] tiyofen-3-karbonitril bileşiğinin ^1H NMR spektrumunun aromatik bölgenin açık hali



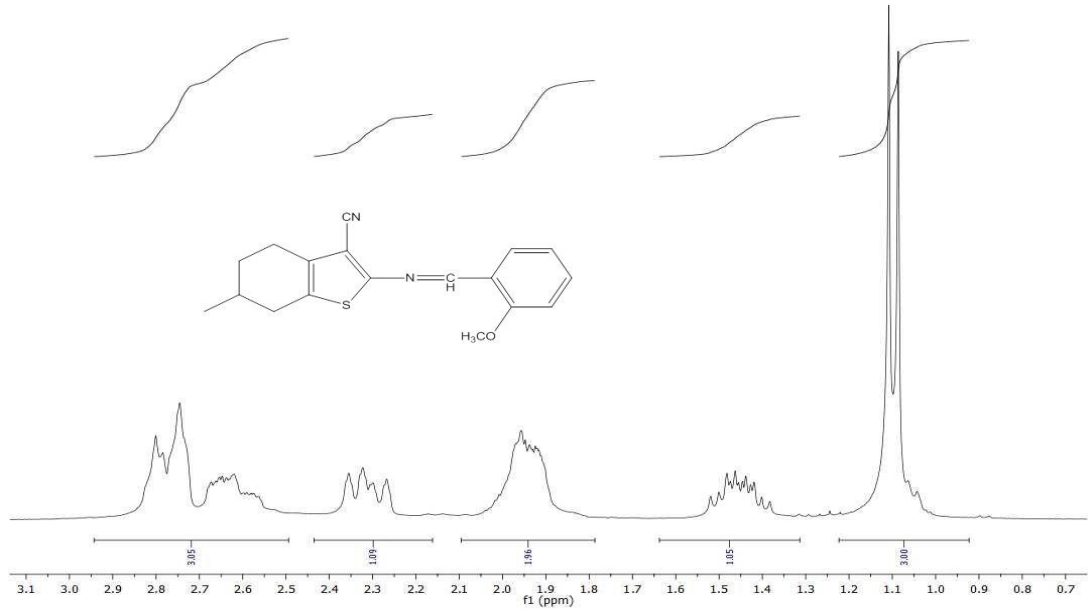
Şekil 4.14. 2-((4-hidroksibenziliden)amino)-6-metil-4,5,6,7-tetrahydrobenzo[b] tiyofen-3-karbonitril bileşiğinin ^{13}C NMR spektrumu.



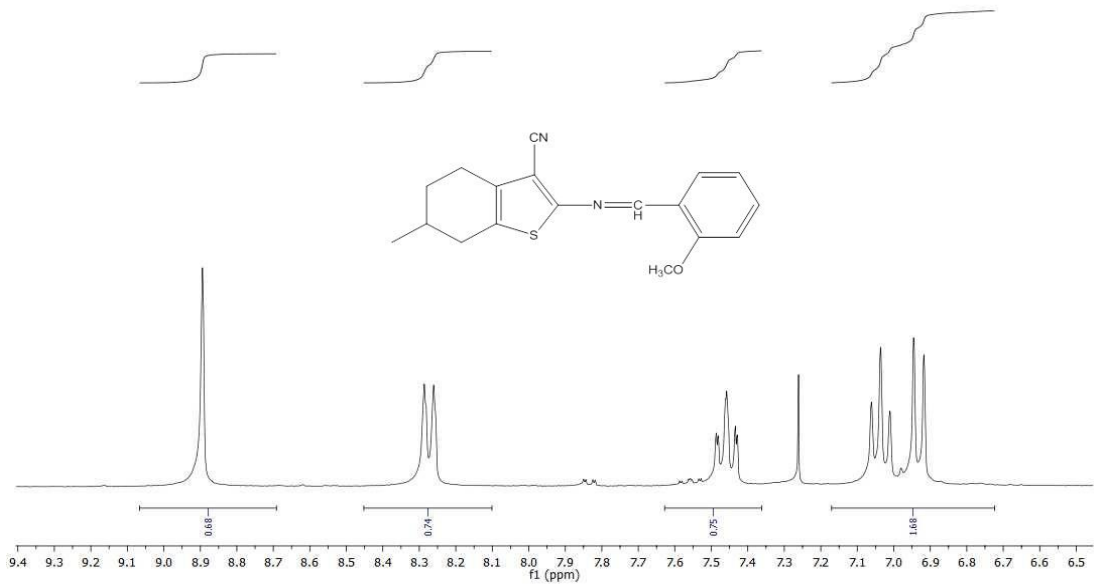
Şekil 4.15. 2-((2-metoksibenziliden)amino)-6-metil-4,5,6,7-tetrahydrobenzo[b]tiyofen-3-karbonitril bileşiğinin FT-IR spektrumu



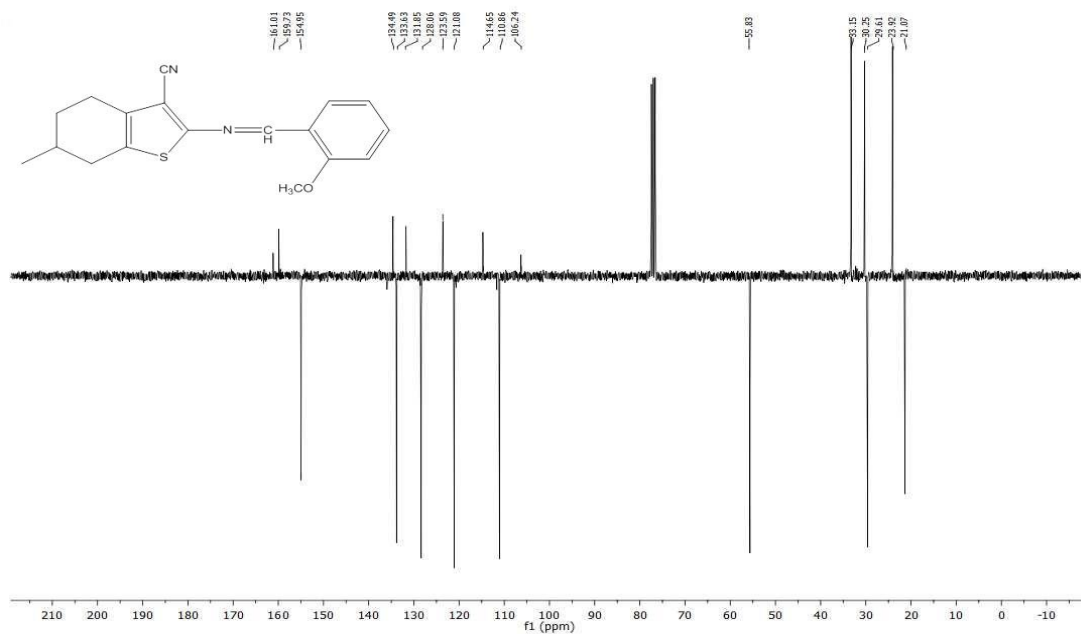
Şekil 4.16. 2-((2-metoksibenziliden)amino)-6-metil-4,5,6,7-tetrahydrobenzo[b]tiyofen-3-karbonitril bileşiğinin ^1H NMR spektrumu



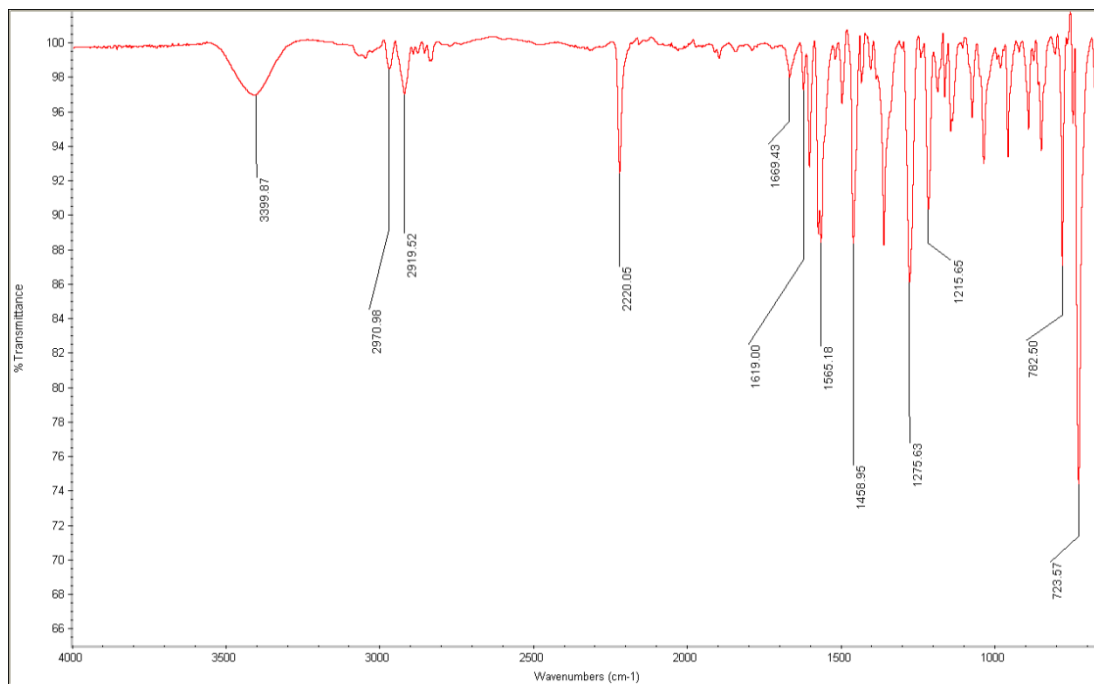
Şekil 4.17. 2-((2-metoksibenziliden)amino)-6-metil-4,5,6,7-tetrahidrobzo[b]tiyofen-3-karbonitril bileşiğinin ¹H NMR Spektrumu açık hali



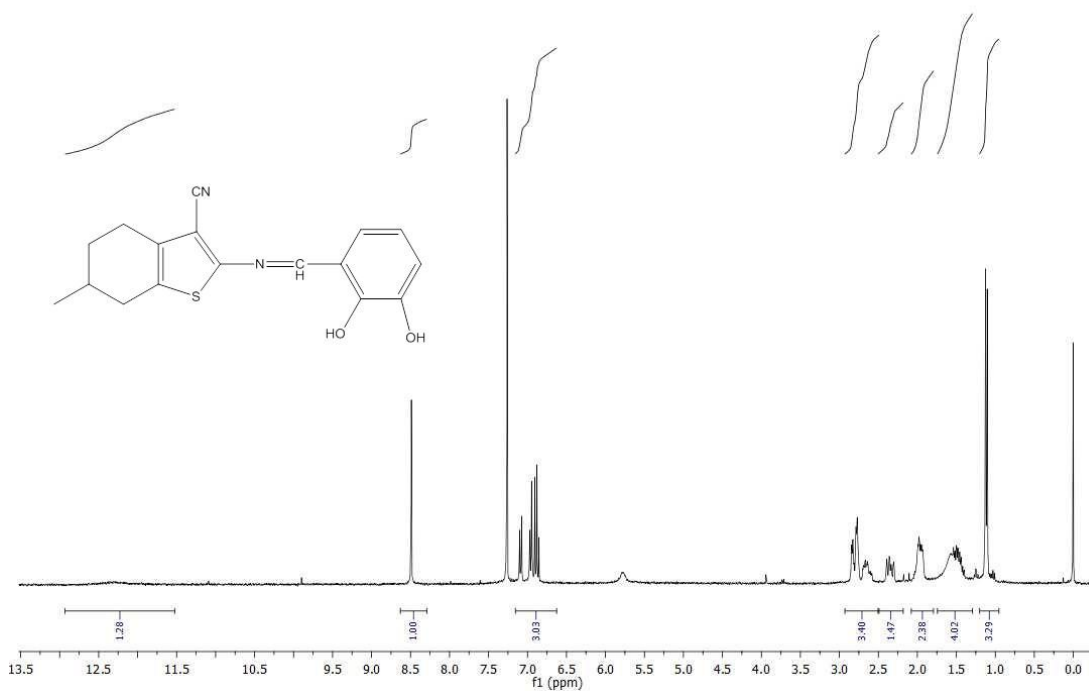
Şekil 4.18. 2-((2-metoksibenziliden)amino)-6-metil-4,5,6,7-tetrahidrobzo[b]tiyofen-3-karbonitril bileşiğinin ¹H NMR spektrumu aromatik bölgenin açık hali



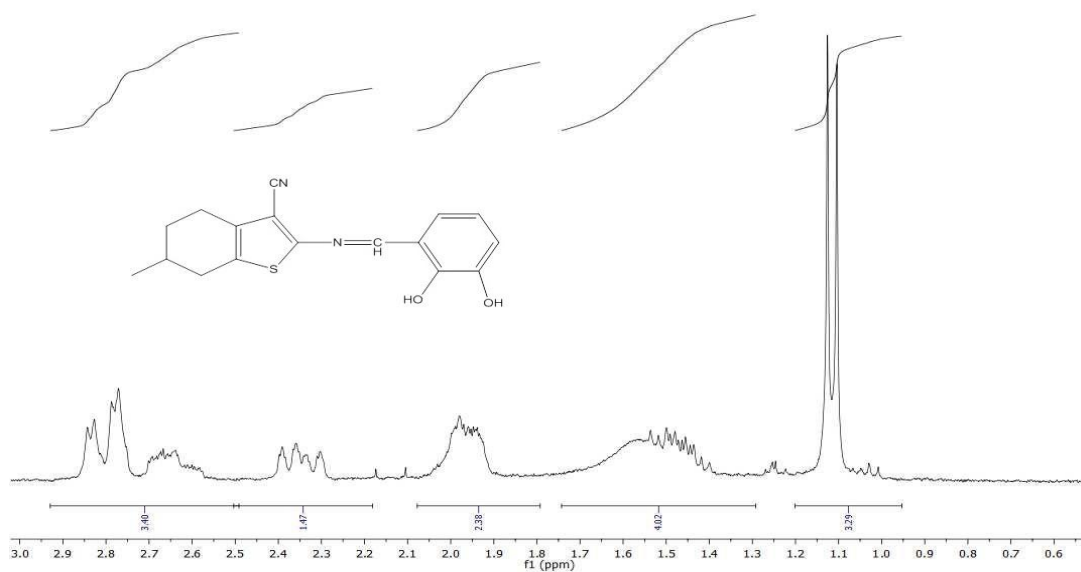
Şekil 4.19. 2-((2-metoksibenziliden)amino)-6-metil-4,5,6,7-tetrahydrobenzo[b] tiyofen-3-karbonitril bileşiğinin ^{13}C APT NMR spektrumu



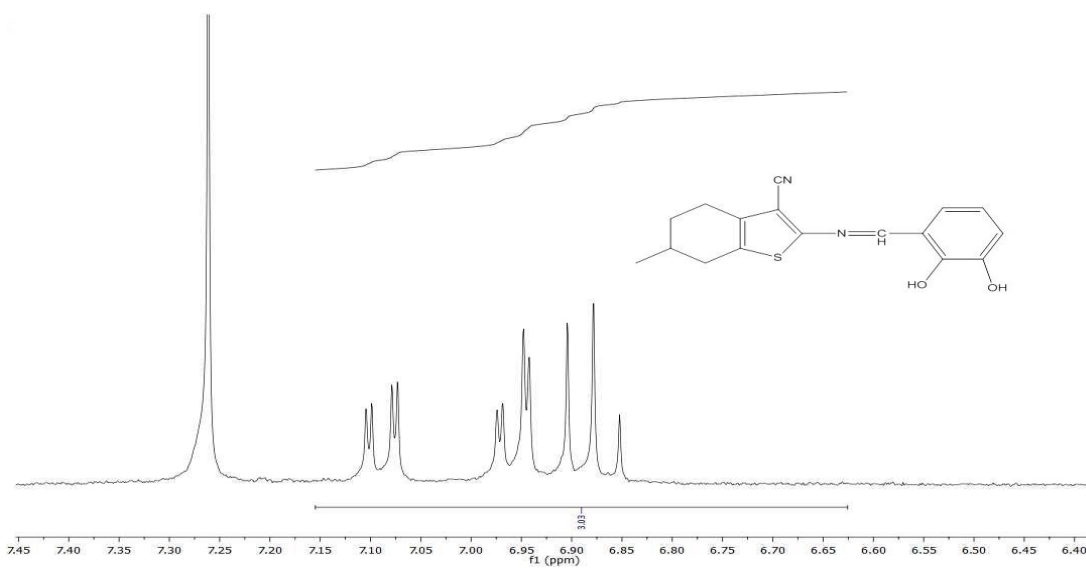
Şekil 4.20. 2-((2,3-dihydroksibenziliden)amino)-6-metil-4,5,6,7-tetrahydrobenzo[b] tiyofen-3-karbonitril bileşiğinin FTIR spektrumu



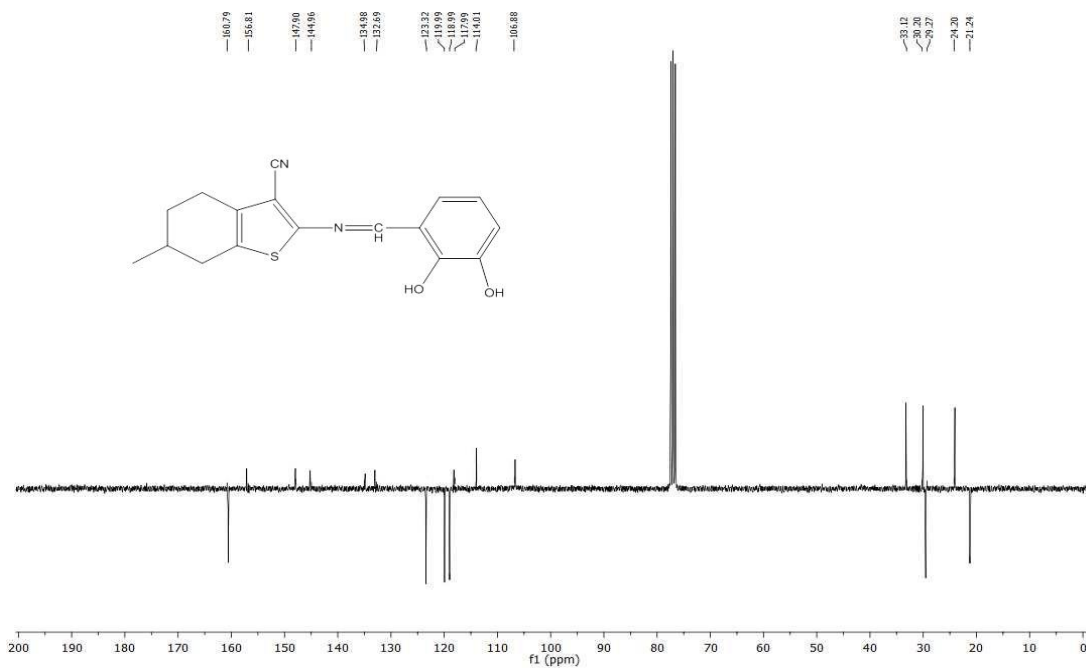
Şekil 4.21. 2-((2,3-dihidroksibenziliden)amino)-6-metil-4,5,6,7-tetrahidrobenzo[b]tiyofen-3-karbonitril bileşiğinin ¹H NMR spektrumu



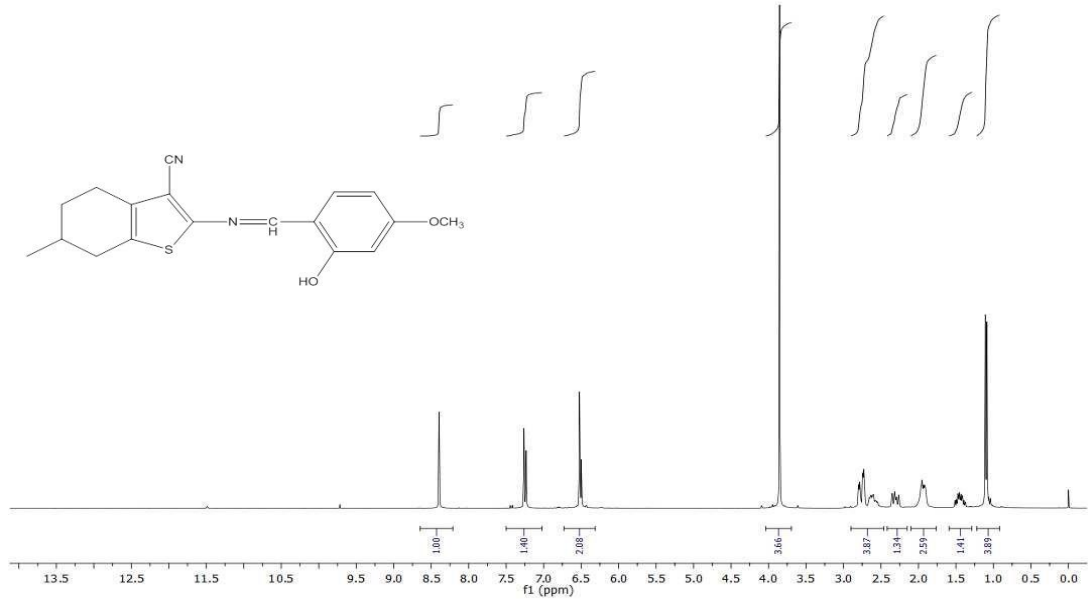
Şekil 4.22. 2-((2,3-dihidroksibenziliden)amino)-6-metil-4,5,6,7-tetrahidrobenzo[b]tiyofen-3-karbonitril bileşiğinin ¹H NMR spektrumu açık hali



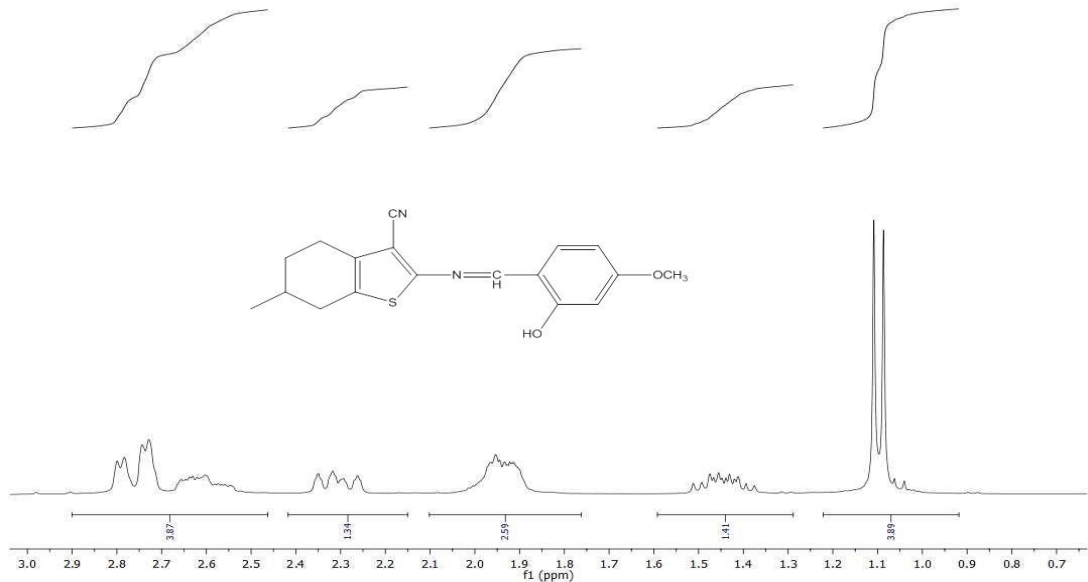
Şekil 4.23. 2-((2,3-dihidroksibenziliden)amino)-6-metil-4,5,6,7-tetrahidrobenzo[b]tiyofen-3-karbonitril bileşiğinin ¹H NMR spektrumu aromatik bölgenin açık hali



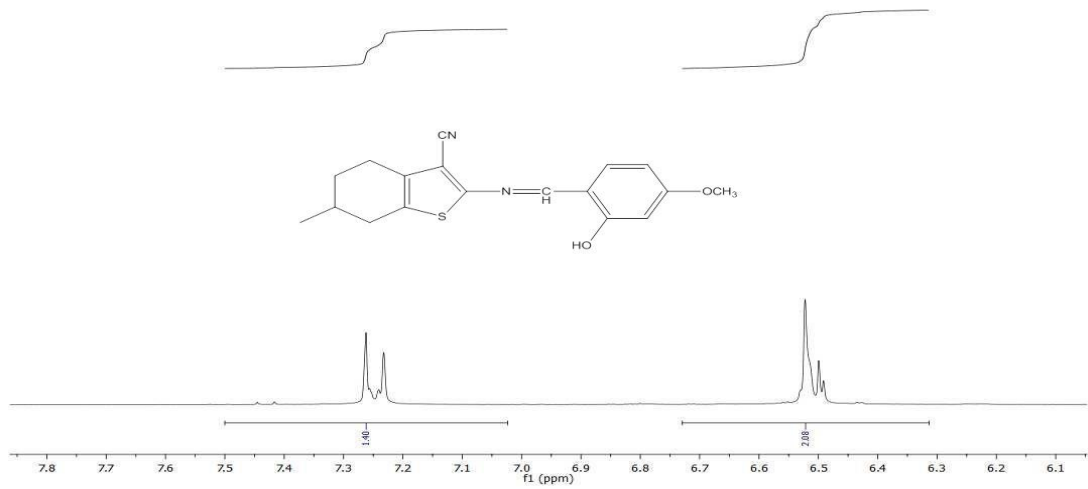
Şekil 4.24. 2-((2,3-dihidroksibenziliden)amino)-6-metil-4,5,6,7-tetrahidrobenzo[b]tiyofen-3-karbonitril bileşiğinin ¹³C APT NMR spektrumu



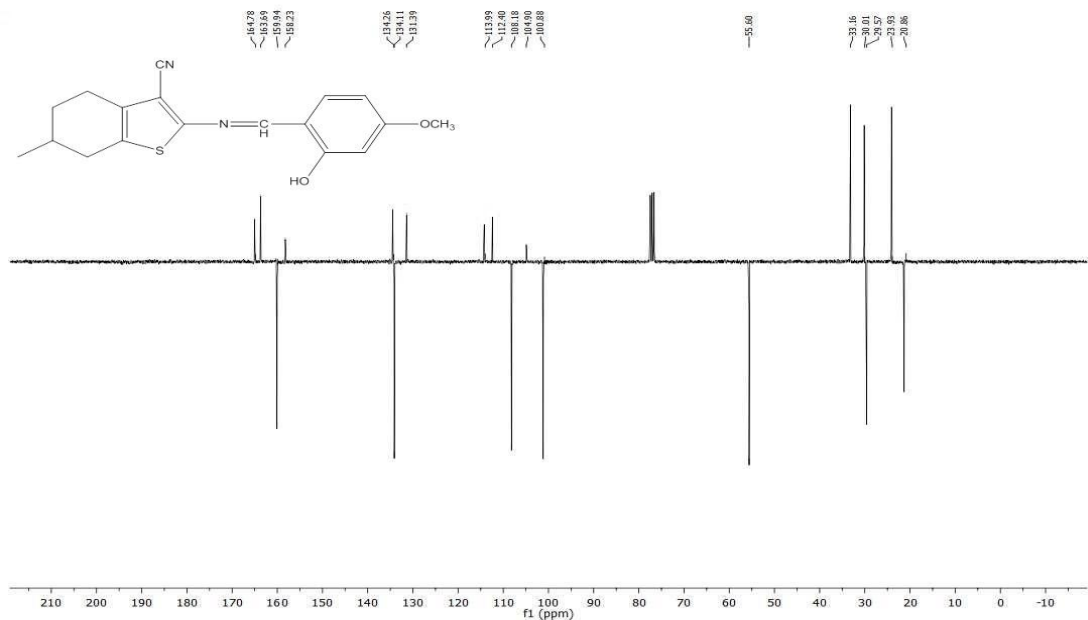
Şekil 4.25. 2-((2-hidroksi-4-metoksibenziliden)amino)-6-metil-4,5,6,7-tetrahidro benzo[b]-tiyofen-3-karbonitril bileşiğinin ¹H NMR spektrumu



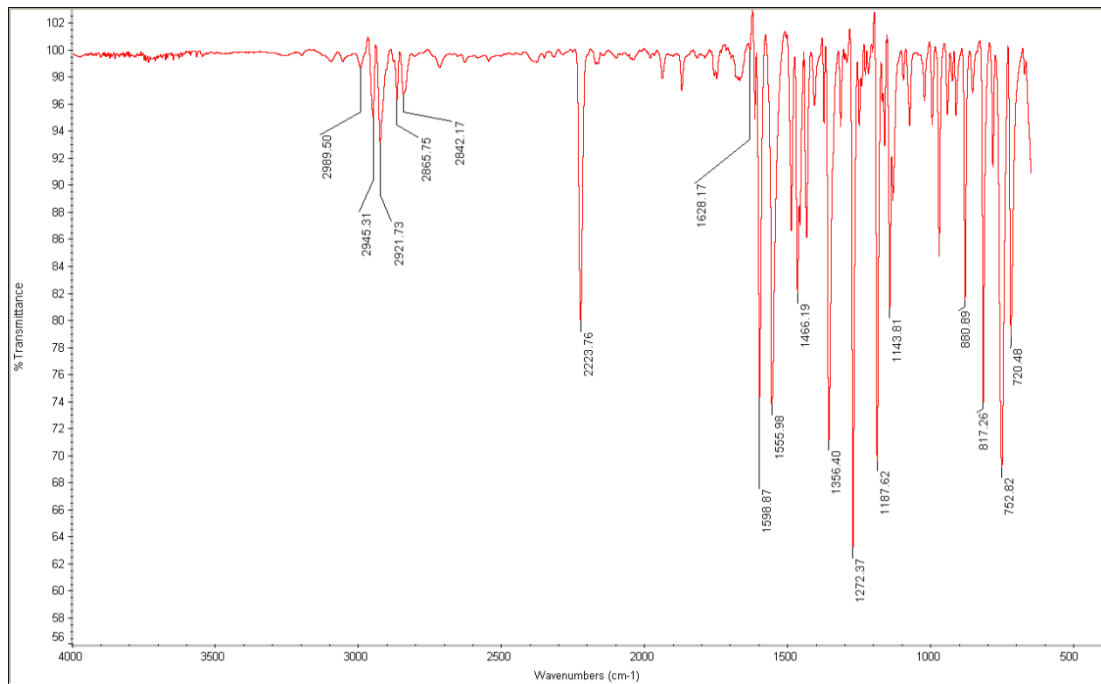
Şekil 4.26. 2-((2-hidroksi-4-metoksibenziliden)amino)-6-metil-4,5,6,7-tetrahidro benzo[b]-tiyofen-3-karbonitril bileşiğinin ¹H NMR spektrumu açık halı



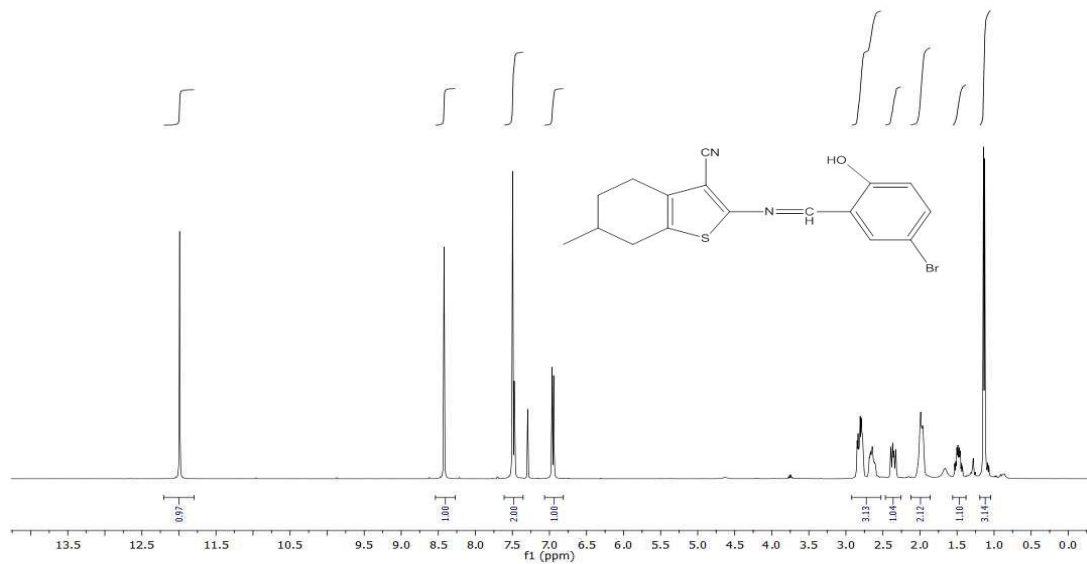
Şekil 4.27. 2-((2-hidroksi-4-metoksibenziliden)amino)-6-metil-4,5,6,7-tetrahidro benzo[b]- tiyofen-3-karbonitril bileşiğinin ¹H NMR spektrumu aromatik bölgenin açık hali



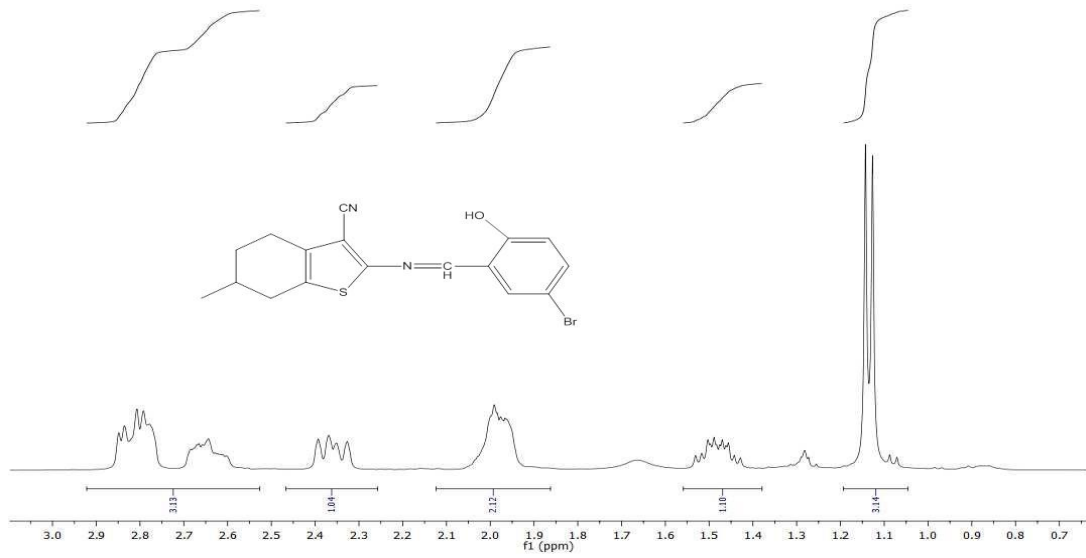
Şekil 4.28. 2-((2-hidroksi-4-metoksibenziliden)amino)-6-metil-4,5,6,7-tetrahidro benzo[b]- tiyofen-3-karbonitril bileşiğinin ¹³C APT NMR spektrumu



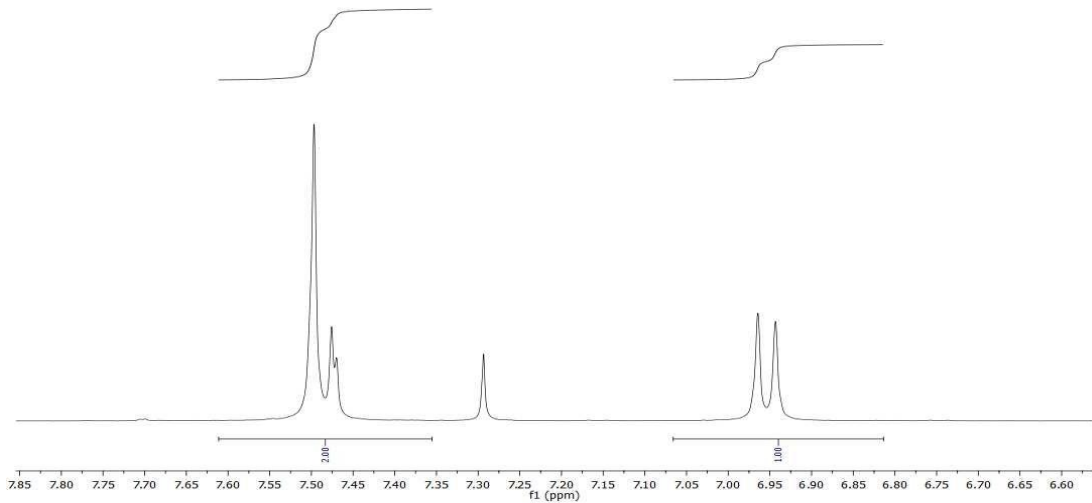
Şekil 4.29. 2-((5-bromo-2-hidroksibenziliden)amino)-6-metil-4,5,6,7-tetrahidro benzo[b]-tiyofen-3-karbonitrile bileşiğinin FT-IR spektrumu



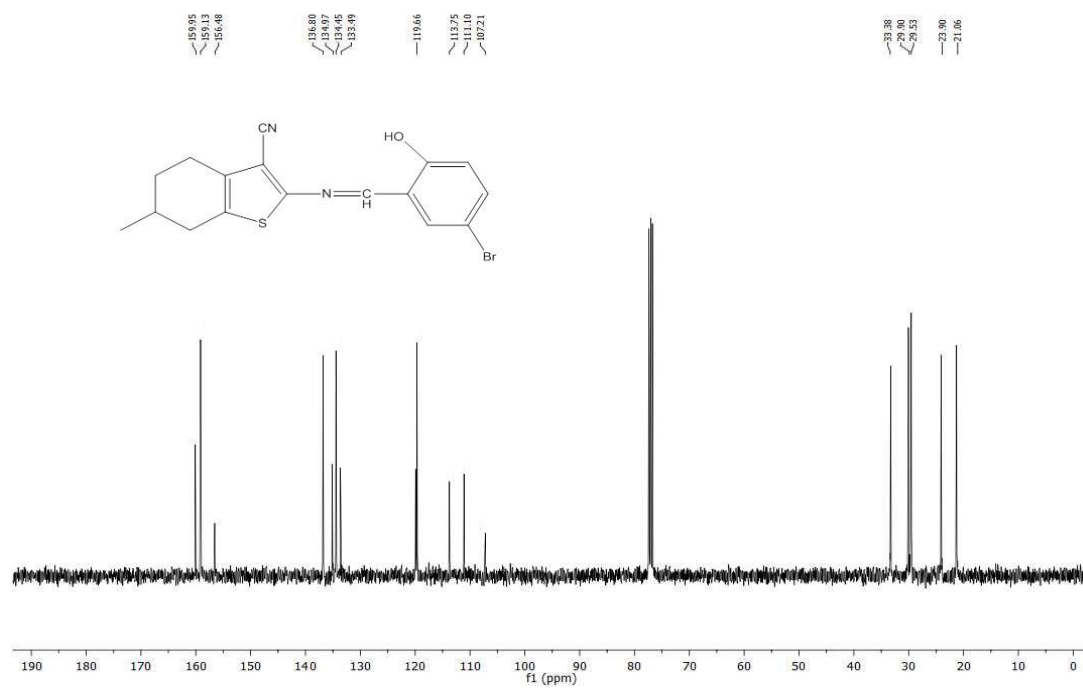
Şekil 4.30. 2-((5-bromo-2-hidroksibenziliden)amino)-6-metil-4,5,6,7-tetrahidro benzo[b]-tiyofen-3-karbonitrile bileşiğinin ^1H NMR spektrumu



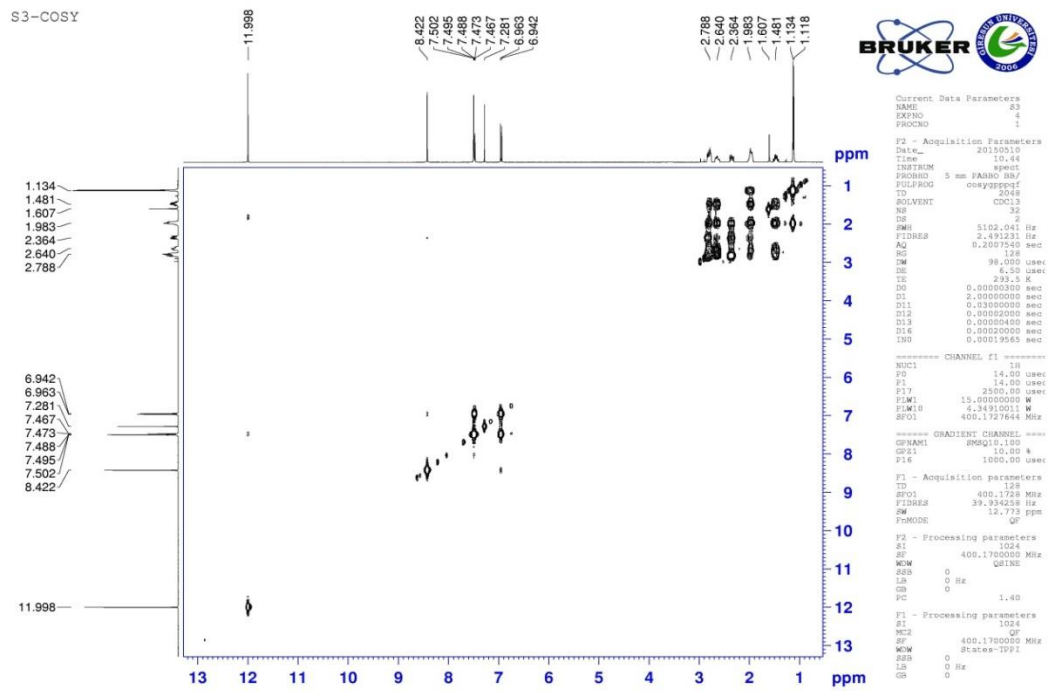
Şekil 4.31. 2-((5-bromo-2-hidroksibenziliden)amino)-6-metil-4,5,6,7-tetrahidrobenzo [b]-tiyofen-3-karbonitrile bileşiğinin ¹H NMR spektrumu açık hali



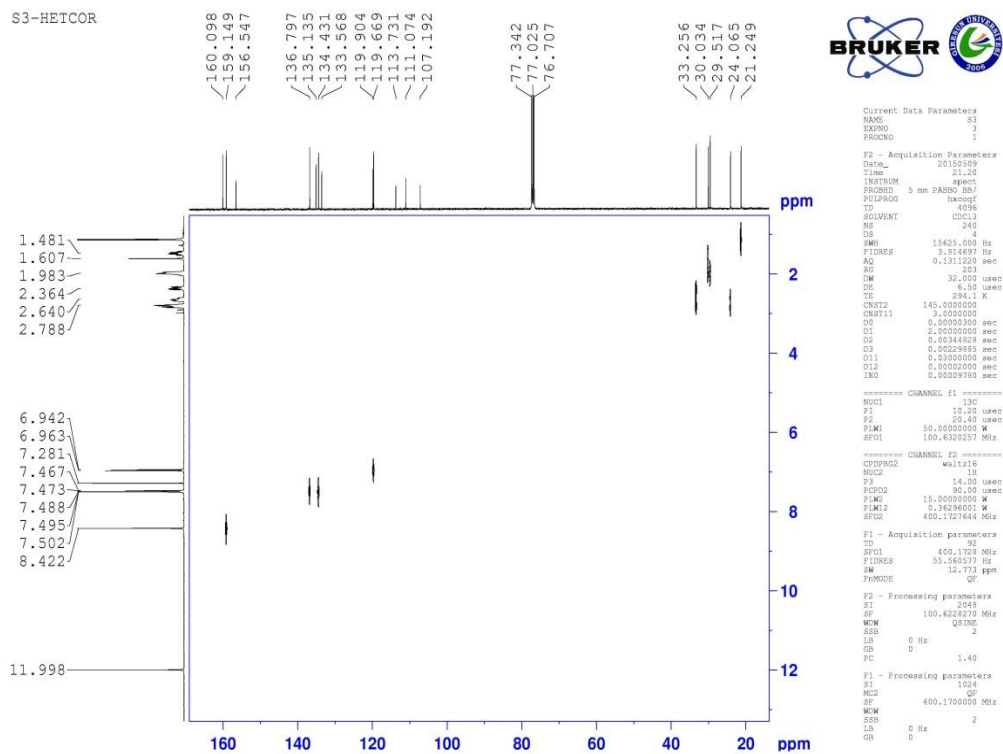
Şekil 4.32. 2-((5-bromo-2-hidroksibenziliden)amino)-6-metil-4,5,6,7-tetrahidrobenzo [b]-tiyofen-3-karbonitrile bileşiğinin ¹H NMR spektrumu aromatik bölgenin açık hali



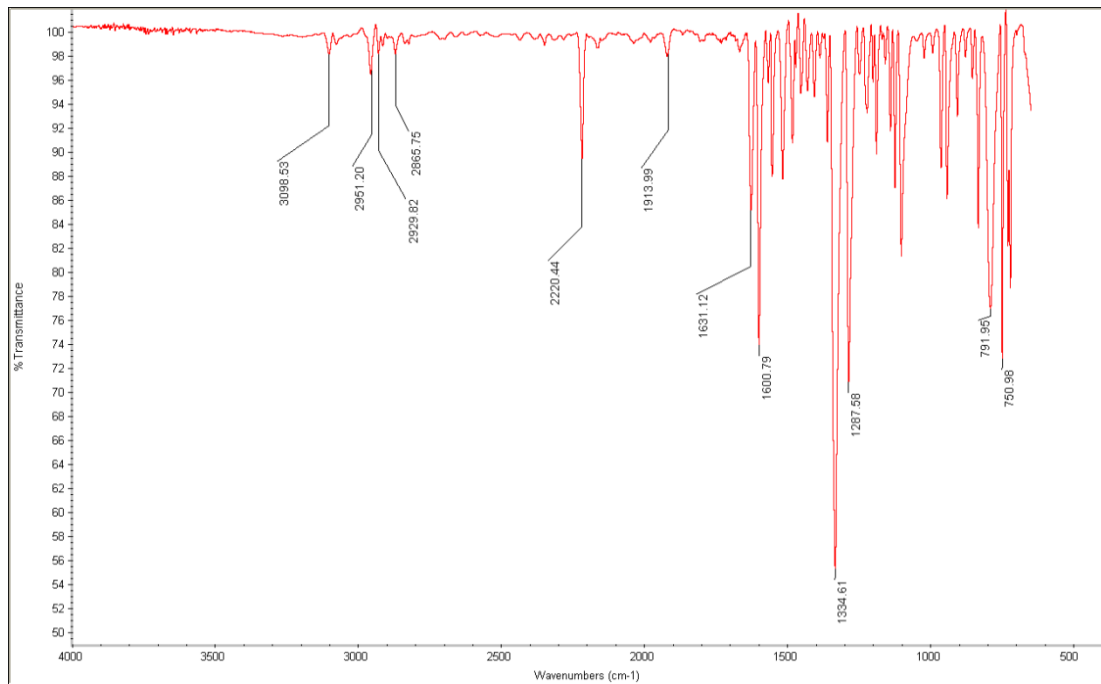
Şekil 4.33. 2-((5-bromo-2-hidroksibenziliden)amino)-6-metil-4,5,6,7-tetrahidro benzo[b]-tiyofen-3-karbonitrile bileşiğinin ^{13}C NMR spektrumu



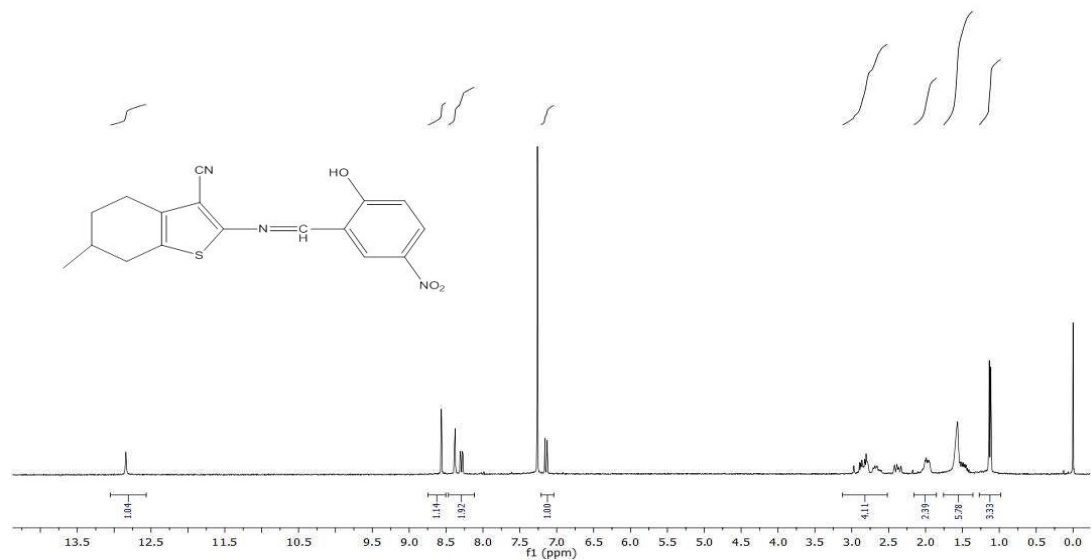
Şekil 4.34. 2-((5-bromo-2-hidroksibenziliden)amino)-6-metil-4,5,6,7-tetrahidro benzo[b]-tiyofen-3-karbonitrile bileşiğinin COSY spektrumu



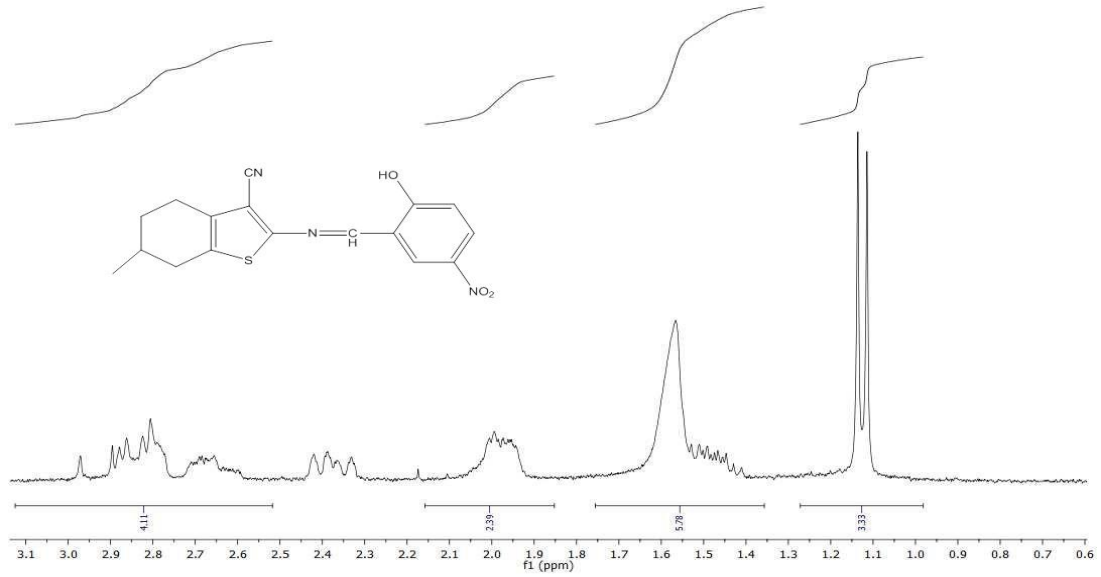
Şekil 4.35. 2-((5-bromo-2-hidroksibenziliden)amino)-6-metil-4,5,6,7-tetrahidro benzo[b]-tiyofen-3-karbonitrile bileşiğinin HETCOR spektrumu



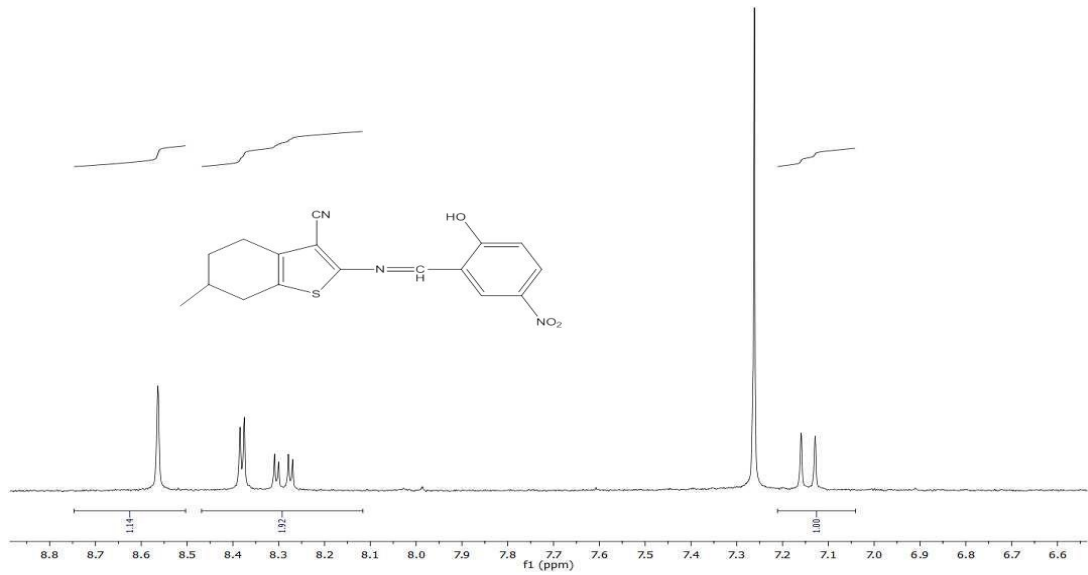
Şekil 4.36. 2-((2-hidroksi-5-nitrobenzyliden)amino)-6-metil-4,5,6,7-tetrahidro benzo[b]-tiyofen-3-karbonitril bileşiğinin FT-IR spektrumu



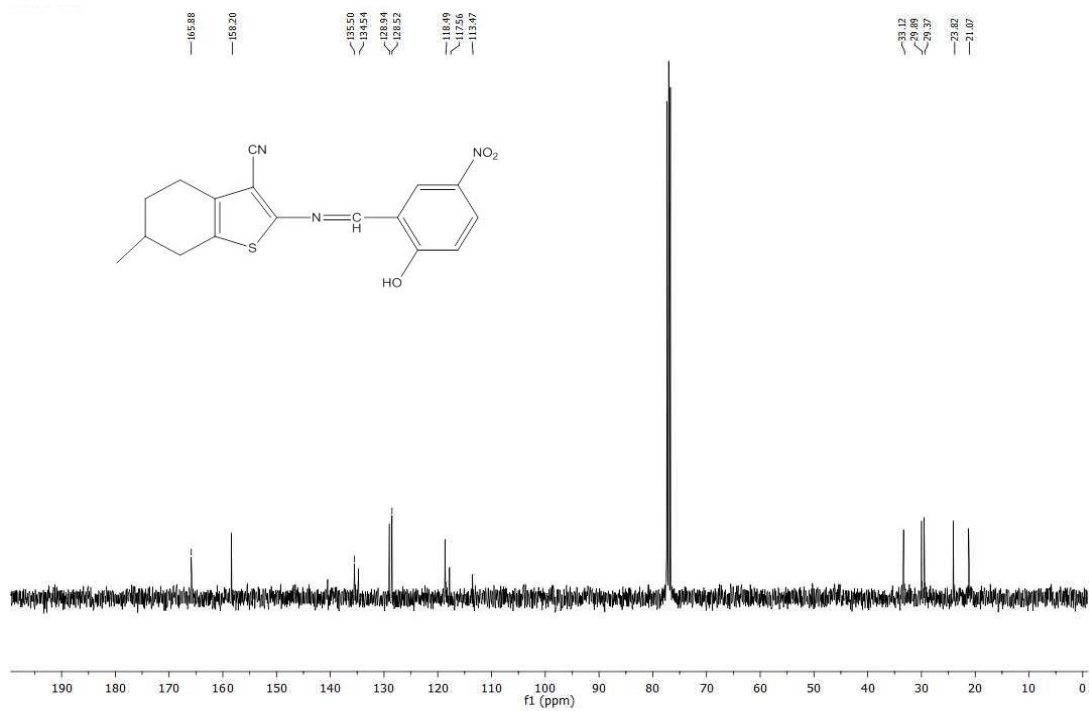
Şekil 4.37. 2-((2-hidroksi-5-nitrobenzyliden)amino)-6-metil-4,5,6,7-tetrahidro benzo[b]-tiyofen-3-karbonitril bileşiğinin ^1H NMR spektrumu



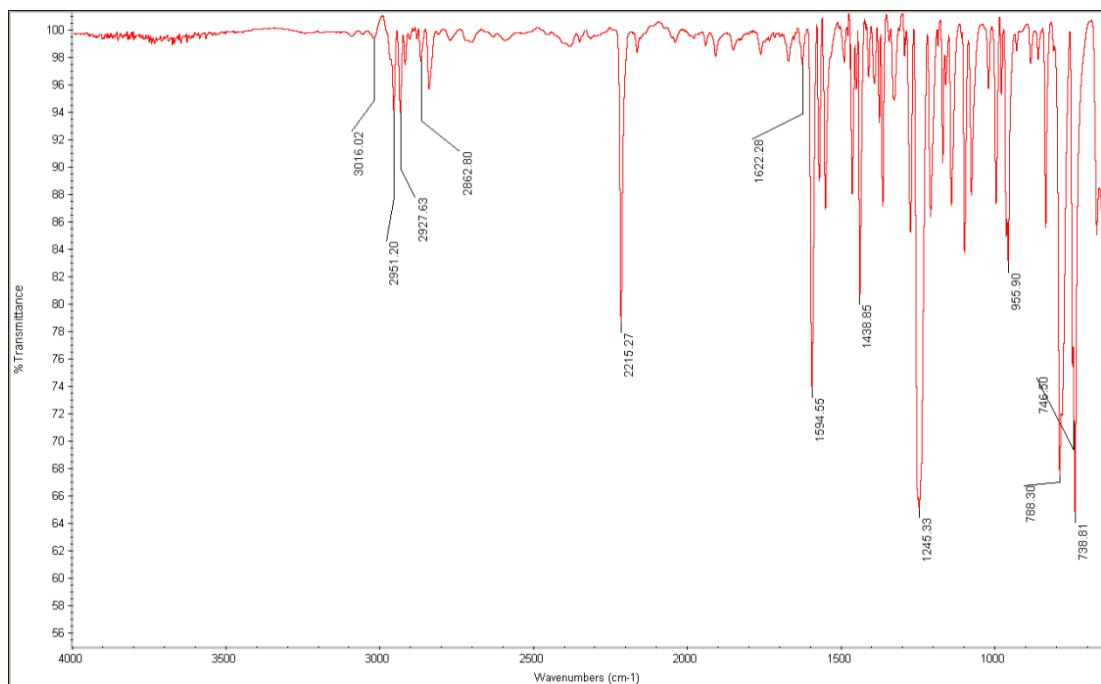
Şekil 4.38. 2-((2-hidroksi-5-nitrobenziliden)amino)-6-metil-4,5,6,7-tetrahidro benzo[b]-tiyofen-3-karbonitril bileşiğinin ¹H NMR spektrumu açık hali



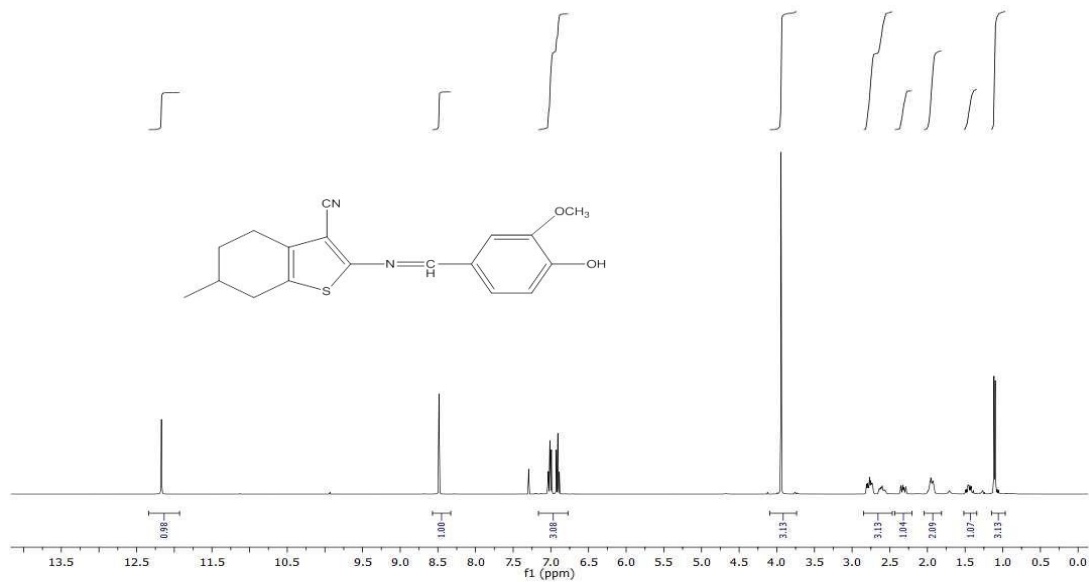
Şekil 4.39. 2-((2-hidroksi-5-nitrobenziliden)amino)-6-metil-4,5,6,7-tetrahidro benzo[b]-tiyofen-3-karbonitril bileşiğinin ¹H NMR spektrumu aromatik bölgenin açık hali



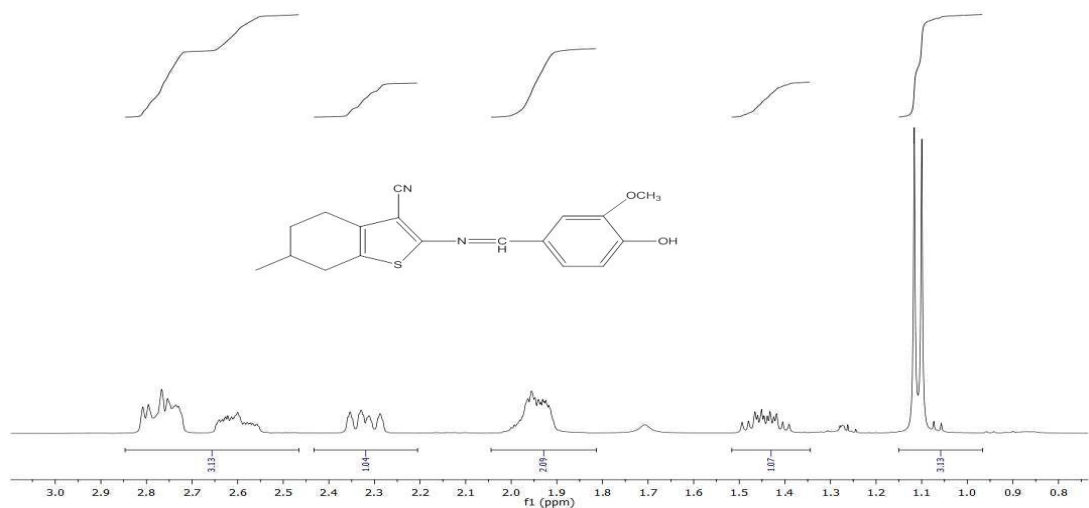
Şekil 4.40. 2-((2-hidroksi-5-nitrobenzyliden)amino)-6-metil-4,5,6,7-tetrahidro benzo[b]-tiyofen-3-karbonitril bileşiğinin ¹³C NMR spektrumu



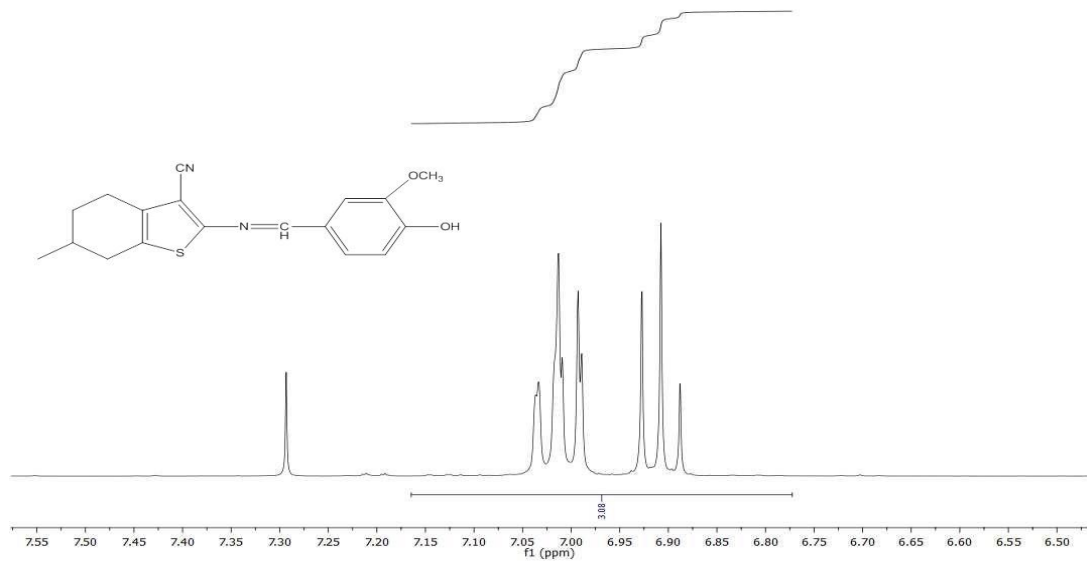
Şekil 4.41. 2-((4-hidroksi-3-metoksibenzyliden)amino)-6-metil-4,5,6,7-tetrahidro benzo[b]-tiyofen-3-karbonitril bileşiğinin FT-IR spektrumu



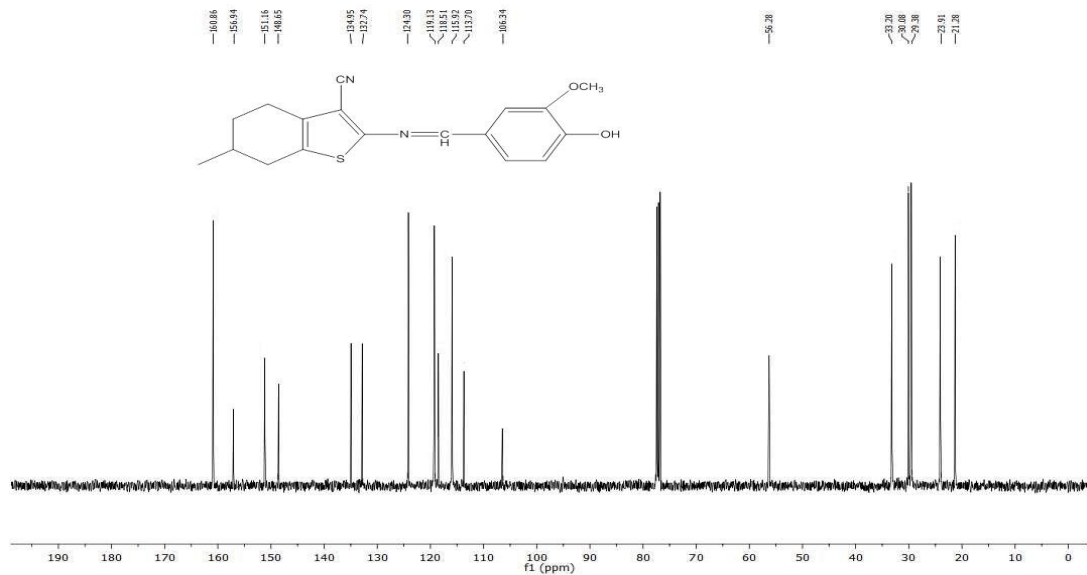
Şekil 4.42. 2-((4-hidroksi-3-metoksibenziliden)amino)-6-metil-4,5,6,7-tetrahidro benzo[b]-tiyofen-3-karbonitril bileşiğinin ^1H NMR spektrumu



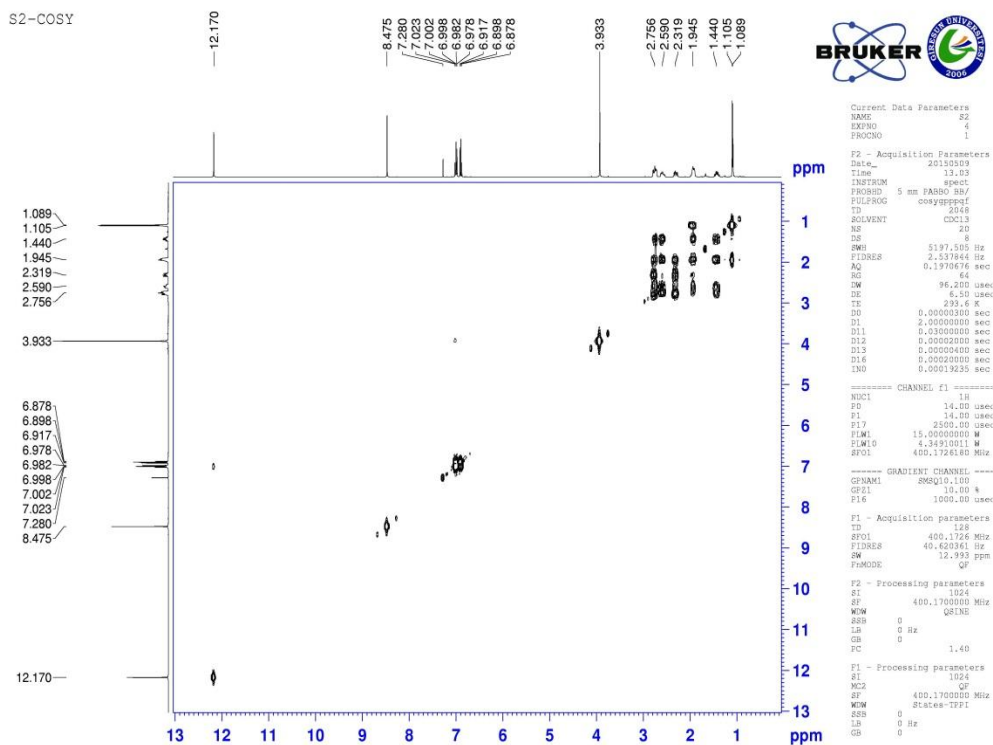
Şekil 4.43. 2-((4-hidroksi-3-metoksibenziliden)amino)-6-metil-4,5,6,7-tetrahidro benzo[b]-tiyofen-3-karbonitril bileşiğinin ^1H NMR spektrumu açık hali



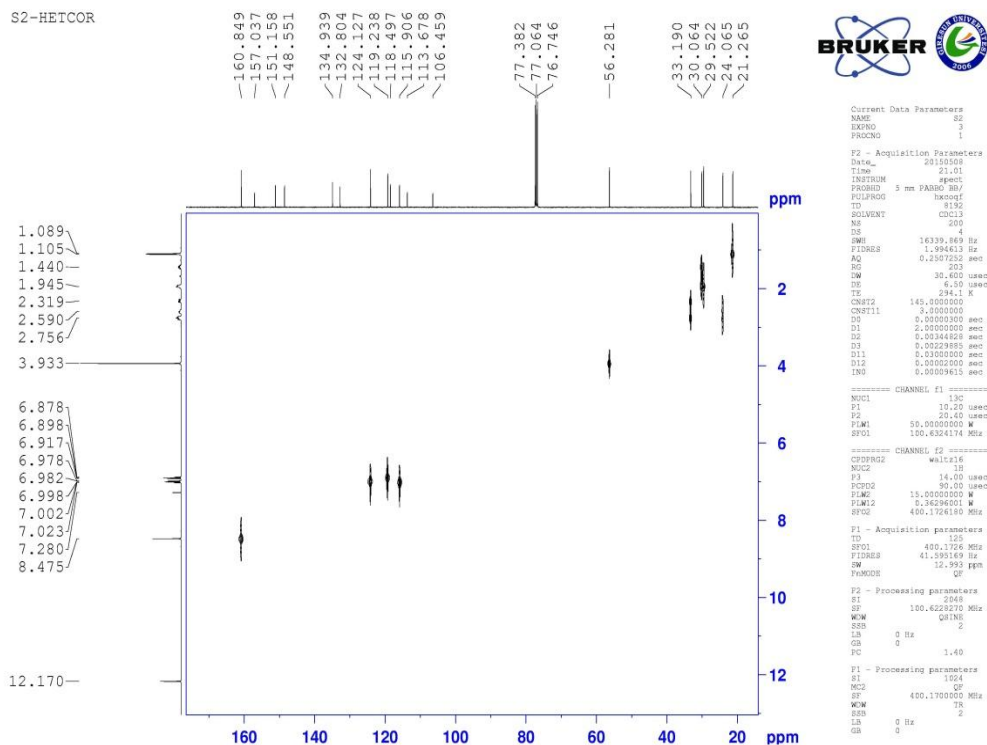
Şekil 4.44. 2-((4-hidroksi-3-metoksibenziliden)amino)-6-metil-4,5,6,7-tetrahidro benzo[b]-tiyofen-3-karbonitril bileşiğinin ^1H NMR spektrumu aromatik bölgenin açık hali



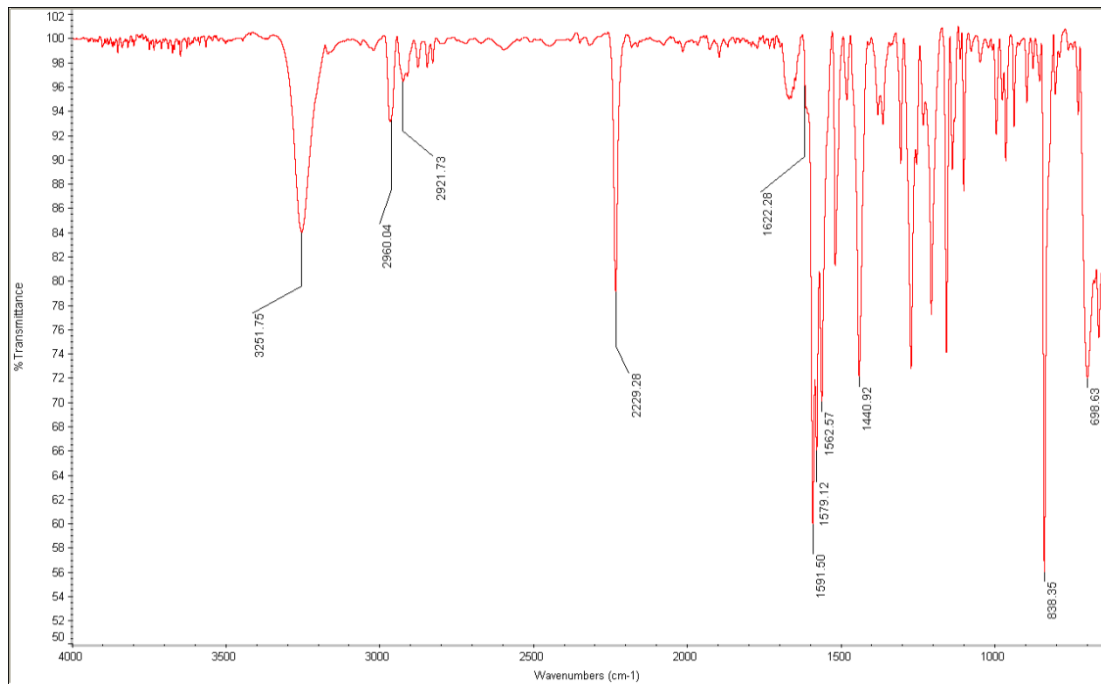
Şekil 4.45. 2-((4-hidroksi-3-metoksibenziliden)amino)-6-metil-4,5,6,7-tetrahidro benzo[b]-tiyofen-3-karbonitril bileşiğinin ^{13}C NMR spektrumu



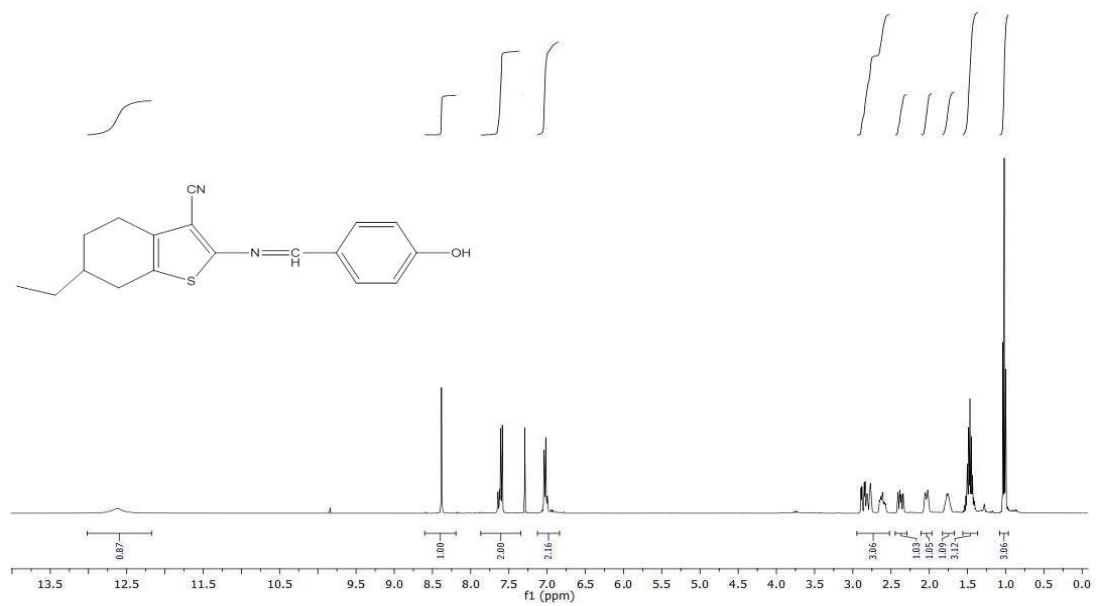
Şekil 4.46. 2-((4-hidroksi-3-metoksibenziliden)amino)-6-metil-4,5,6,7-tetrahydro benzo[b]-tiyofen-3-karbonitril bileşiğinin COSY spektrumu



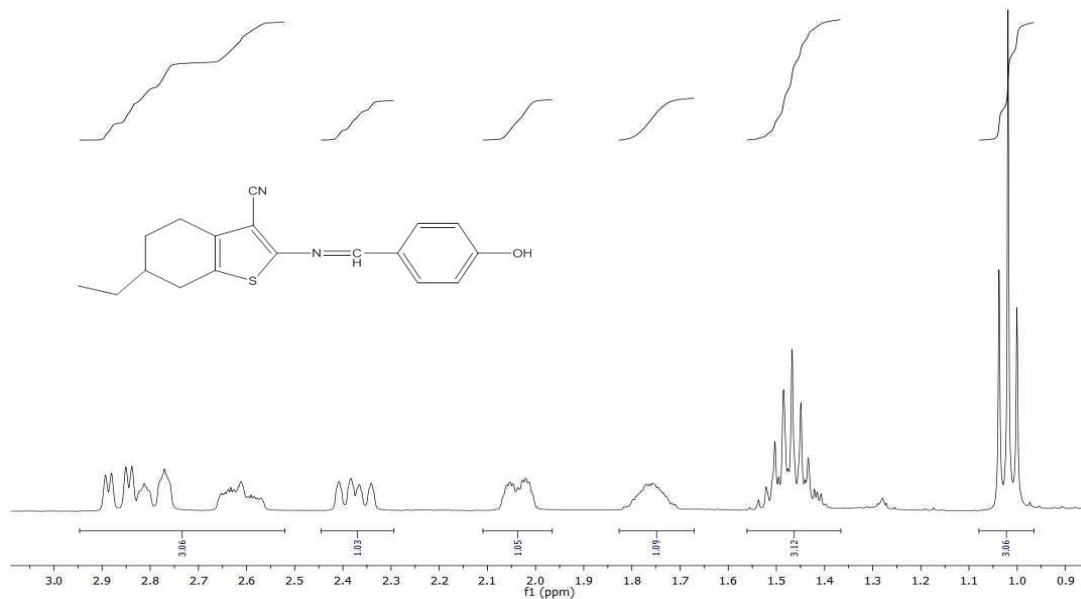
Şekil 4.47. 2-((4-hidroksi-3-metoksibenziliden)amino)-6-metil-4,5,6,7-tetrahidro benzo[b]-tiyofen-3-karbonitril bileşiğinin HETCOR spektrumu



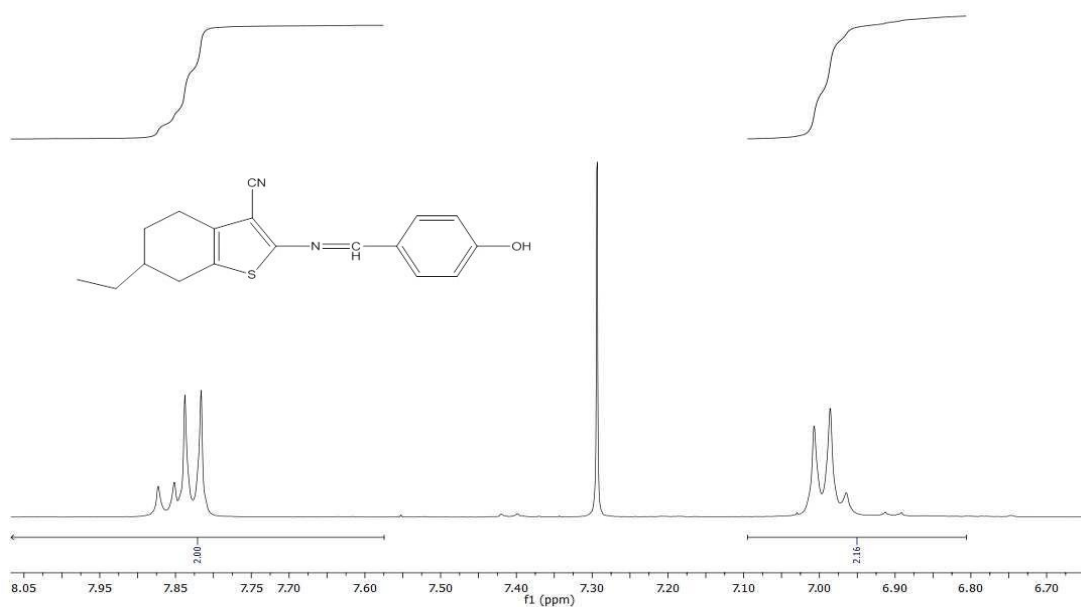
Şekil 4.48. 6-Etil-2-((4-hidroksibenziliden)amino)-4,5,6,7-tetrahidrobenzo[b]tiyofen-3-karbonitril bileşiğinin FT-IR spektrumu



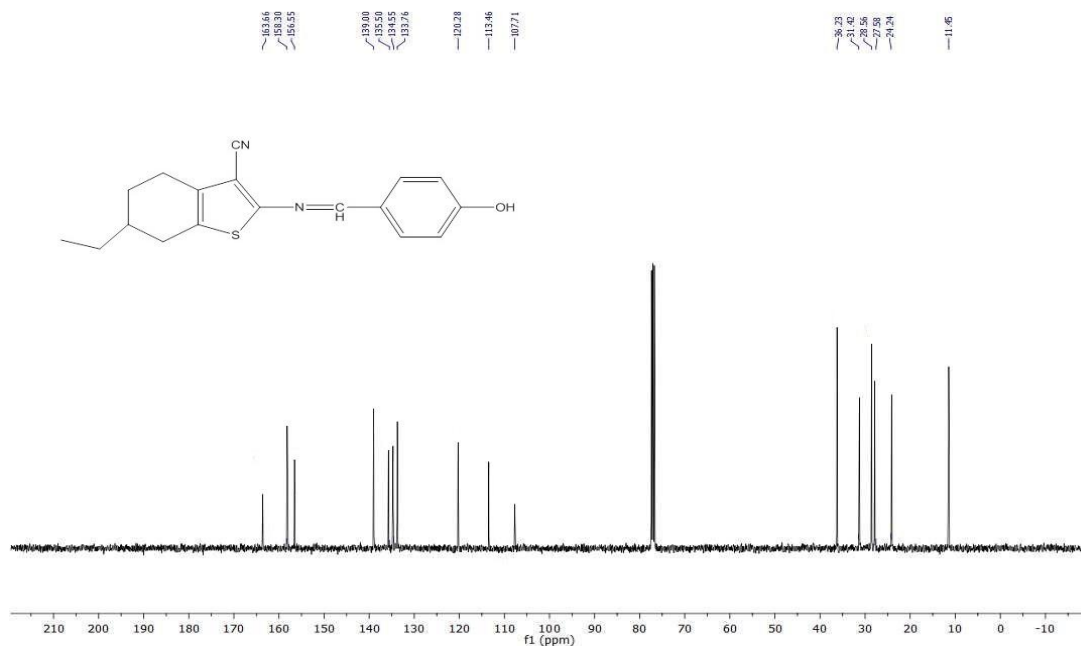
Şekil 4.49. 6-Etil-2-((4-hidroksibenziliden)amino)-4,5,6,7-tetrahidrobenzo[b]tiyofen-3-karbonitril bileşiğinin ^1H NMR spektrumu



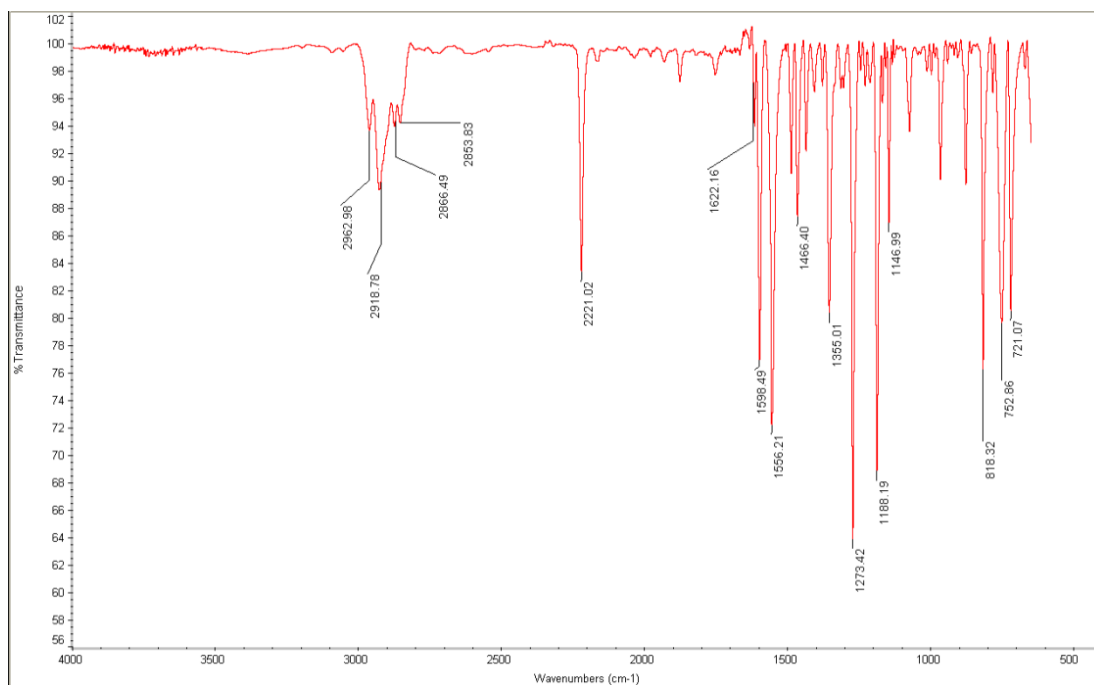
Şekil 4.50. 6-Etil-2-((4-hidroksibenziliden)amino)-4,5,6,7-tetrahidrobenzo[b]tiyofen-3-karbonitril bileşiğinin ¹H NMR spektrumu açık hali



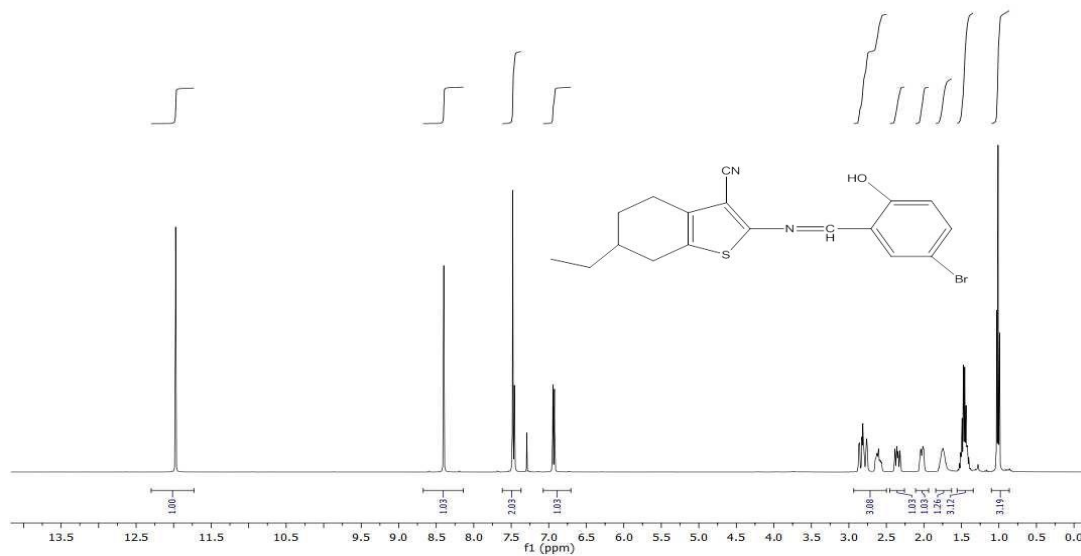
Şekil 4.51. 6-Etil-2-((4-hidroksibenziliden)amino)-4,5,6,7-tetrahidrobenzo[b]tiyofen-3-karbonitril bileşiğinin ¹H NMR spektrumu aromatik bölgenin açık hali



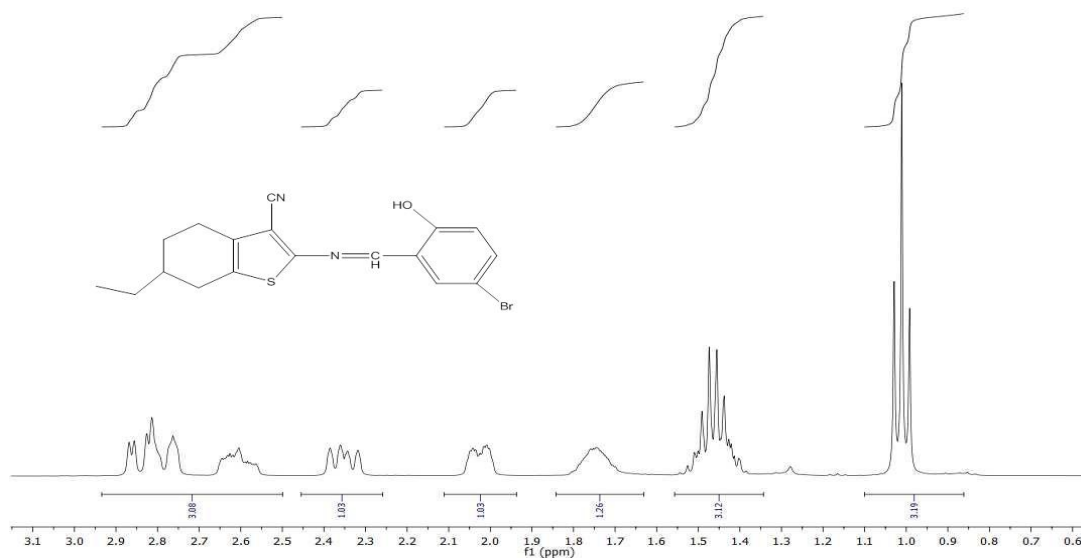
Şekil 4.52. 6-Etil-2-((4-hidroksibenziliden)amino)-4,5,6,7-tetrahidrobenzo[b]tiyofen-3-karbonitril bileşiğinin ¹³C NMR spektrumu



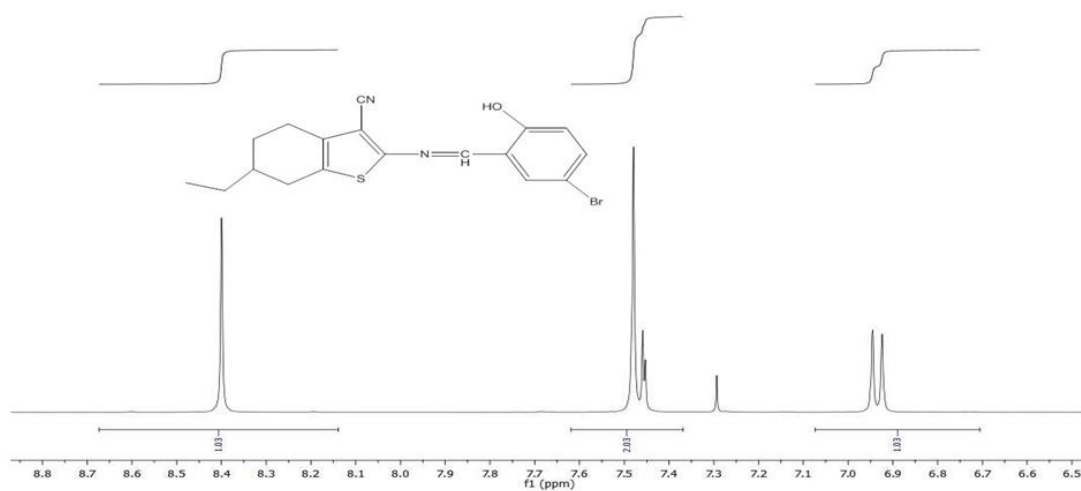
Şekil 4.53. 2-((5-bromo-2-hidroksibenziliden)amino)-6-etil-4,5,6,7-tetrahidrobenzo[b]tiyofen-3-karbonitril bileşiğinin FT-IR spektrumu



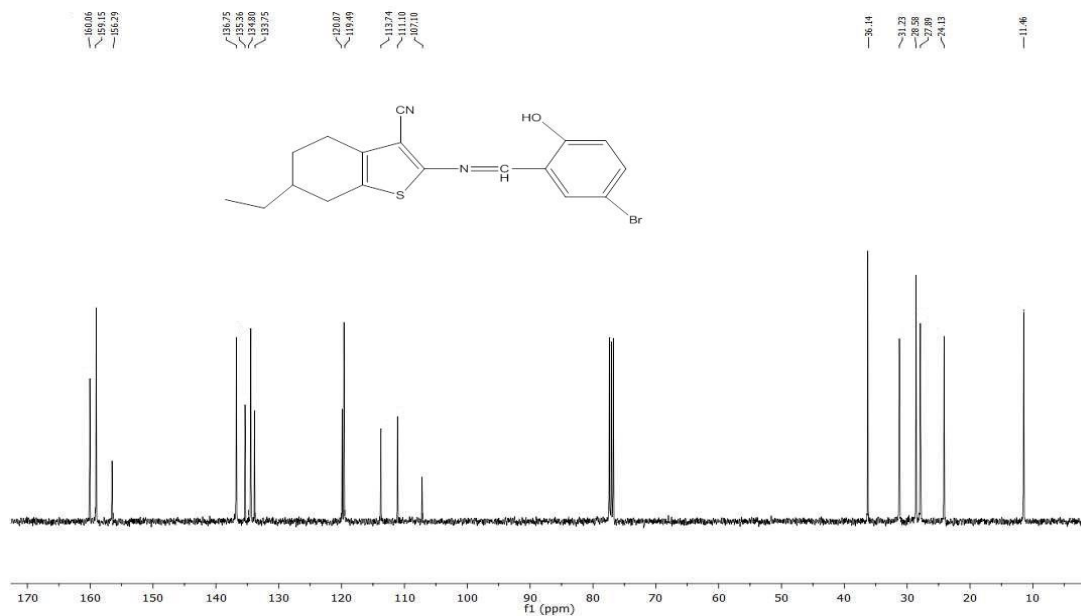
Şekil 4.54. 2-((5-bromo-2-hidroksibenziliden)amino)-6-etil-4,5,6,7-tetrahidro benzo[b]-tiyofen-3-karbonitril bileşiğinin ^1H NMR spektrumu



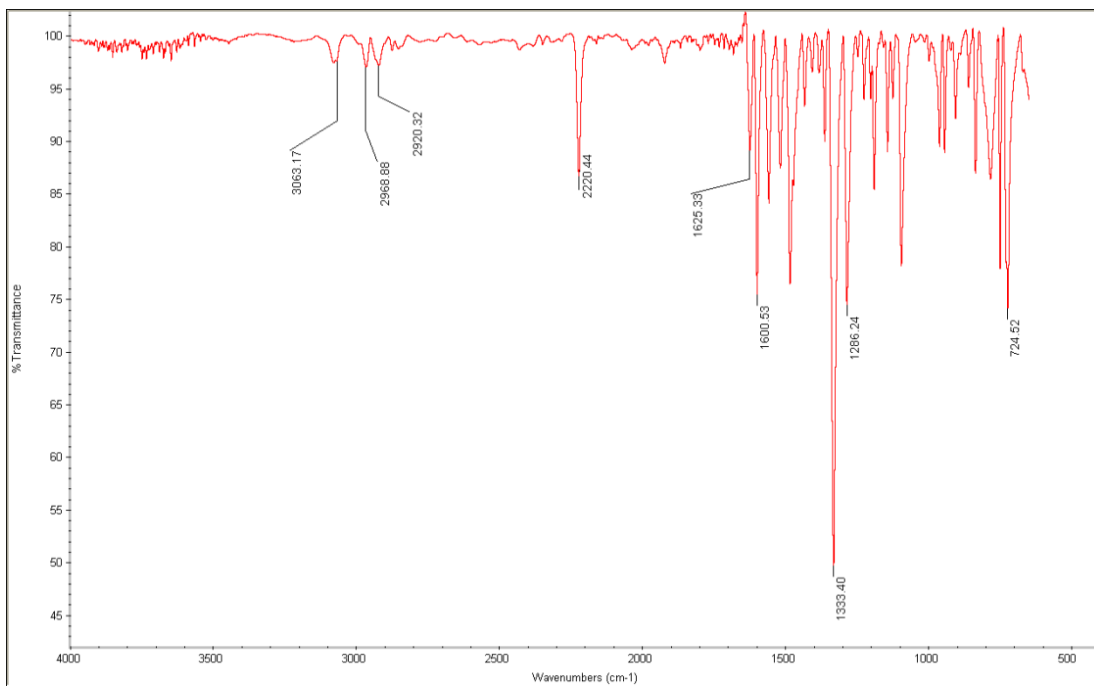
Şekil 4.55. 2-((5-bromo-2-hidroksibenziliden)amino)-6-etil-4,5,6,7-tetrahidro benzo[b]-tiyofen-3-karbonitril bileşiğinin ^1H NMR spektrumu açık hali



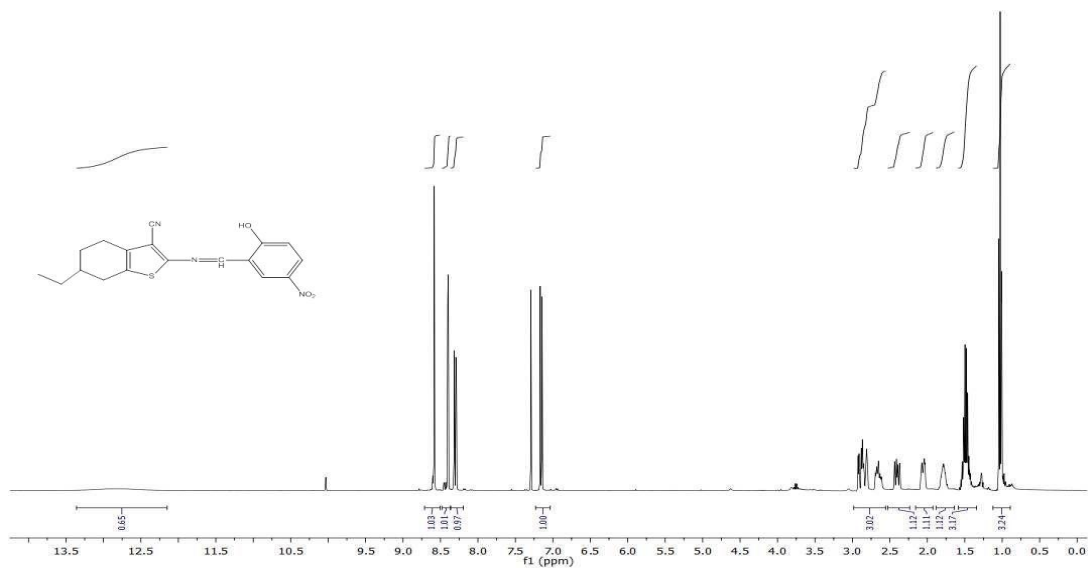
Şekil 4.56. 2-((5-bromo-2-hidroksibenziliden)amino)-6-etil-4,5,6,7-tetrahidro benzo[b]-tiyofen-3-karbonitril bileşiğinin ^1H NMR spektrumu aromatik bölgenin açık hali



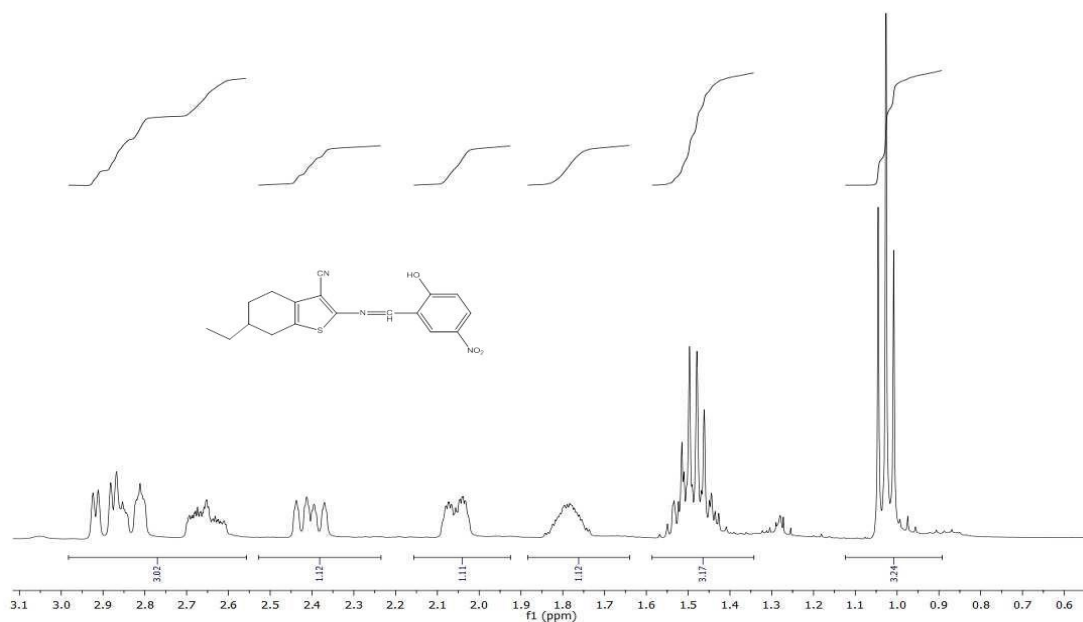
Şekil 4.57. 2-((5-bromo-2-hidroksibenziliden)amino)-6-etil-4,5,6,7-tetrahidro benzo[b]-tiyofen-3-karbonitril bileşiğinin ^{13}C NMR spektrumu



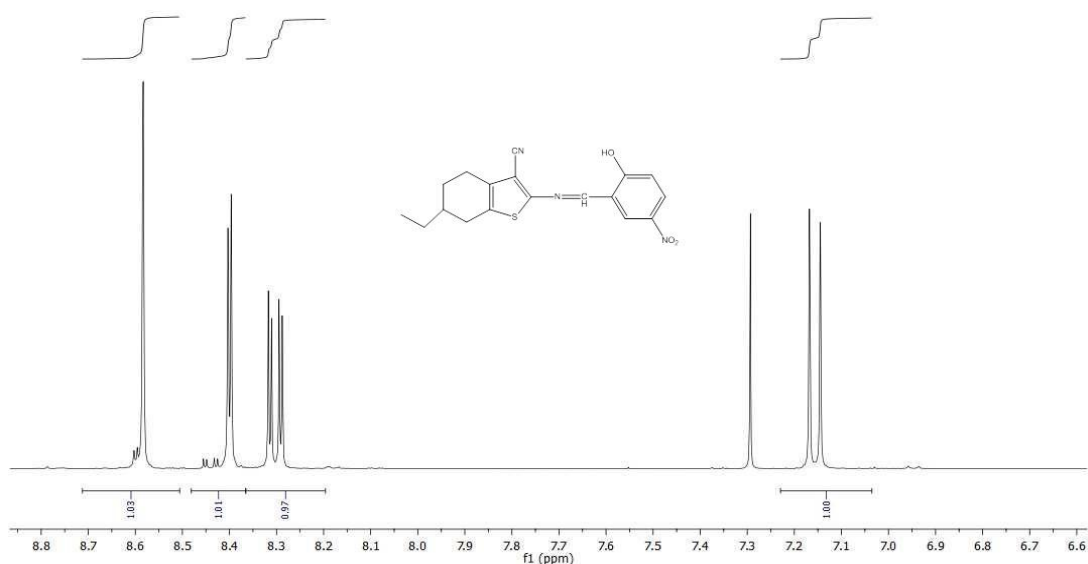
Şekil 4.58. 6-etil-2-((2-hidroksi-5-nitrobenziliden)amino)-4,5,6,7-tetrahidro benzo[b]tiyofen-3-karbonitril bileşiğinin FT-IR spektrumu



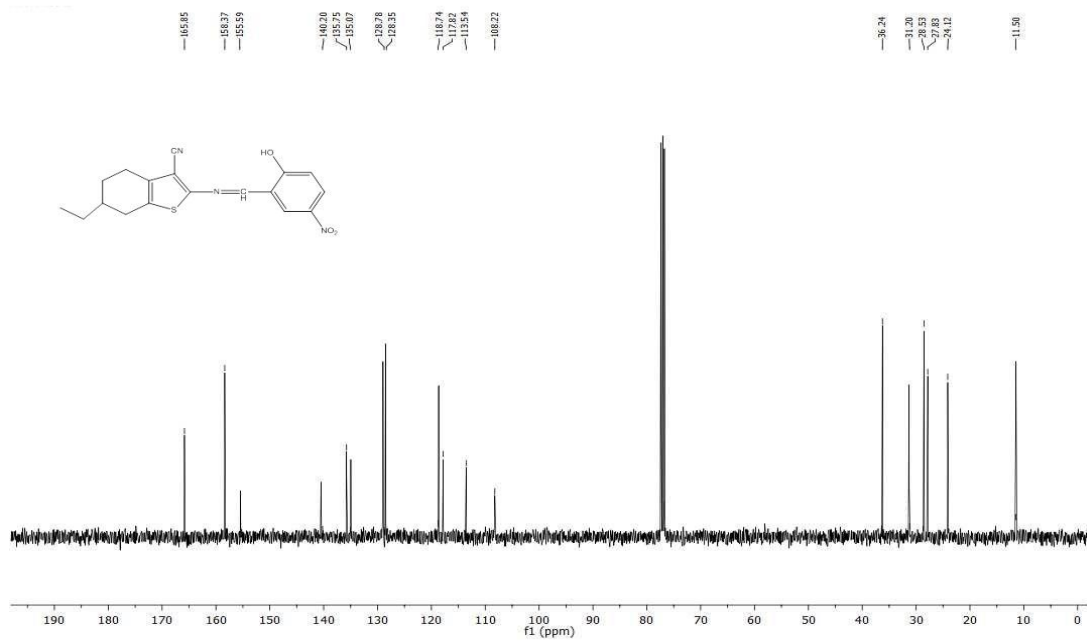
Şekil 4.59. 6-etil-2-((2-hidroksi-5-nitrobenziliden)amino)-4,5,6,7-tetrahidro benzo[b]tiyofen-3-karbonitril bileşiğinin ^1H NMR spektrumu



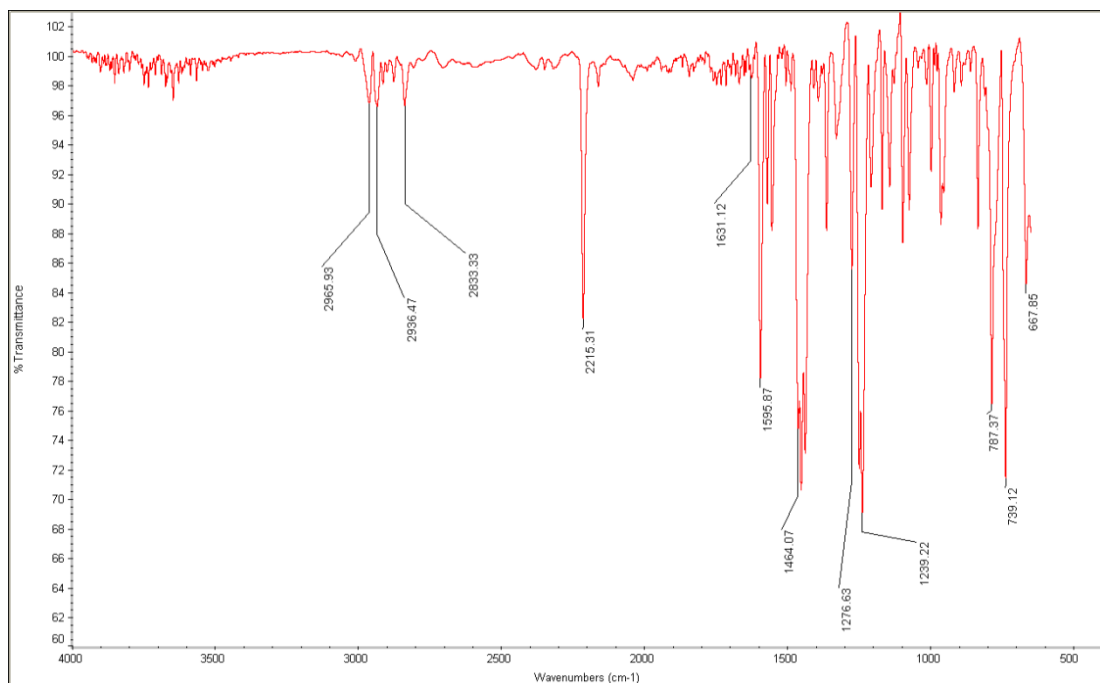
Şekil 4.60. 6-etil-2-((2-hidroksi-5-nitrobenziliden)amino)-4,5,6,7-tetrahidro benzo[b]tiyofen-3-karbonitril bileşiğinin ¹H NMR spektrumu açık hal



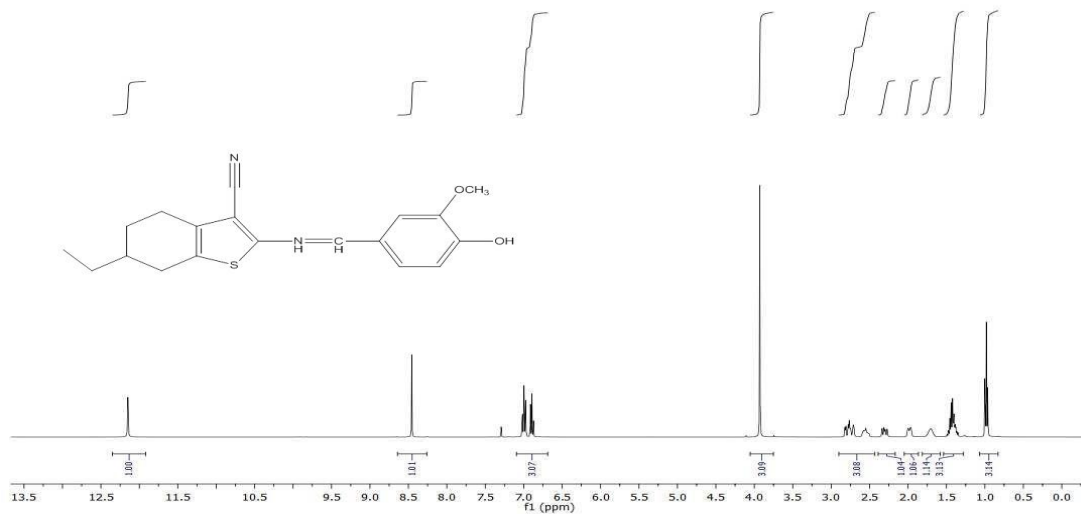
Şekil 4.61. 6-etil-2-((2-hidroksi-5-nitrobenziliden)amino)-4,5,6,7-tetrahidrobenzo [b]tiyofen-3-karbonitril bileşiğinin ¹H NMR spektrumu aromatik bölgenin açık hal



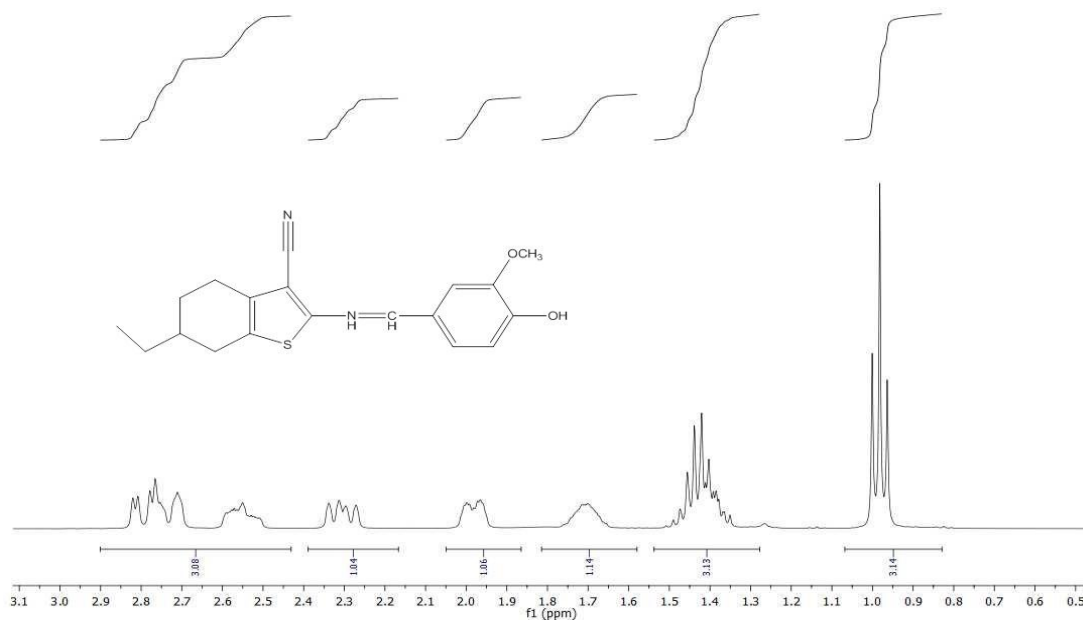
Şekil 4.62. 6-etil-2-((2-hidroksi-5-nitrobenziliden)amino)-4,5,6,7-tetrahidrobenzo [b]tiyofen-3-karbonitril bileşiğinin ^{13}C NMR spektrumu



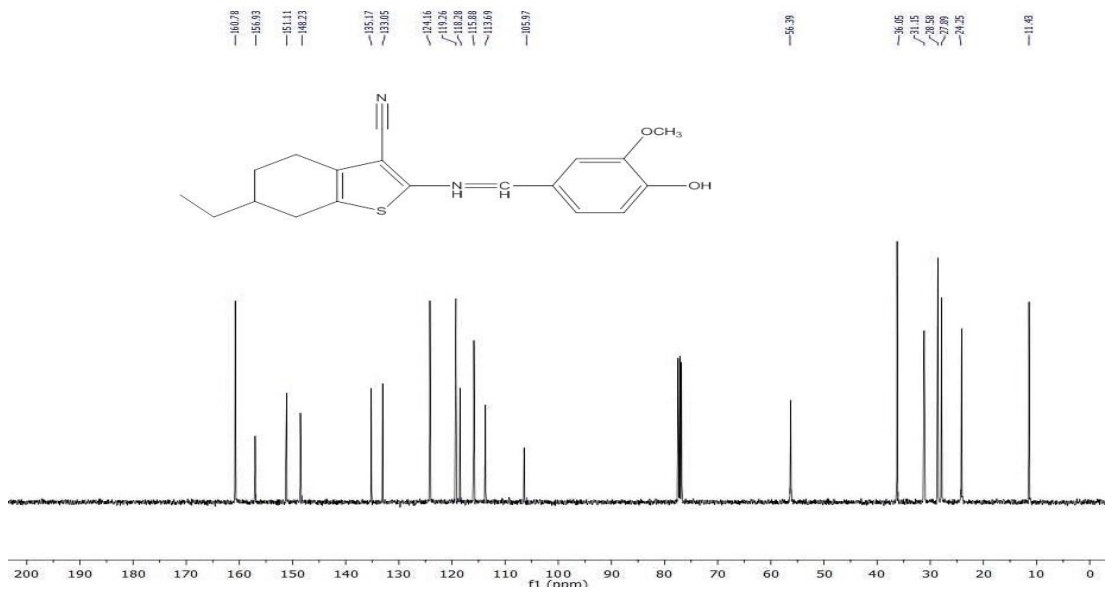
Şekil 4.63. 6-etil-2-((4-hidroksi-3-metoksibenziliden)amino)-4,5,6,7-tetrahidrobenzo [b]tiyofen-3-karbonitril bileşiğinin FT-IR spektrumu



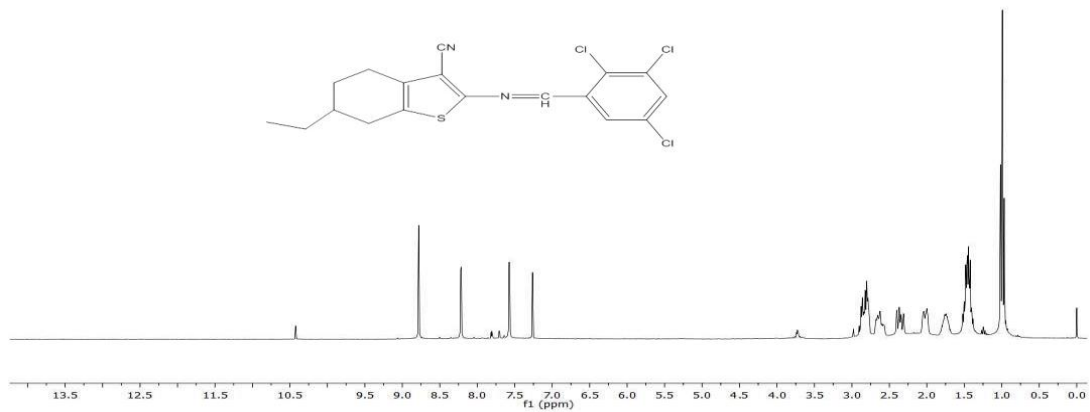
Şekil 4.64. 6-etil-2-((4-hidroksi-3-metoksibenziliden)amino)-4,5,6,7-tetrahidrobenzo [b]-tiyofen-3-karbonitril bileşiğinin ¹H NMR spektrumu



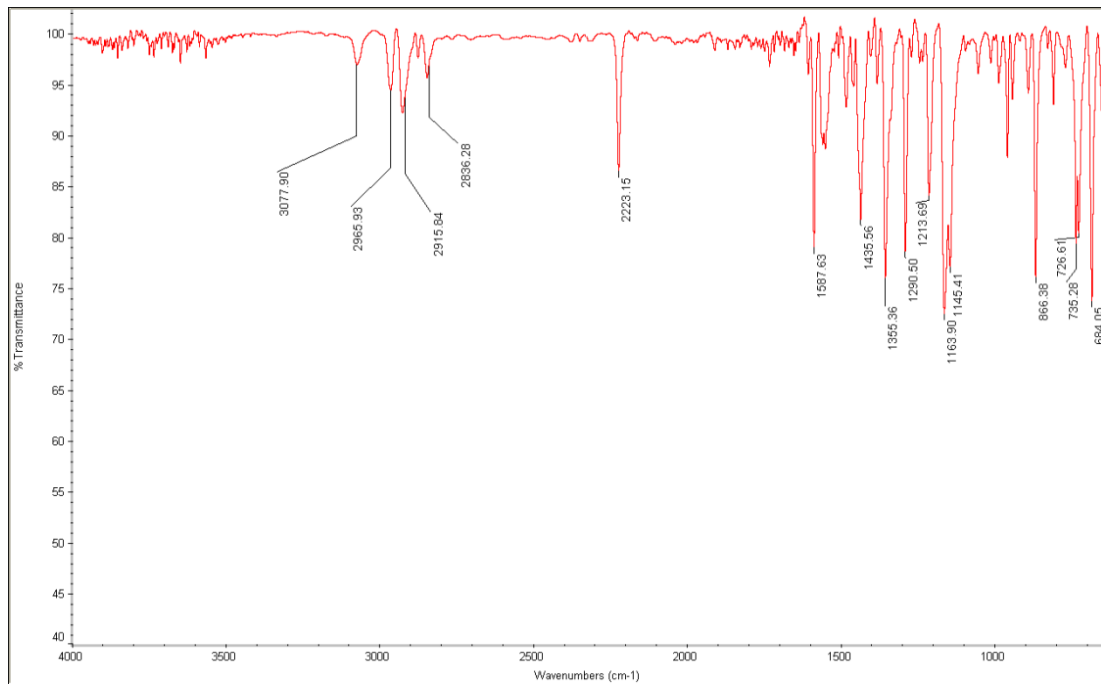
Şekil 4.65. 6-etil-2-((4-hidroksi-3-metoksibenziliden)amino)-4,5,6,7-tetrahidrobenzo [b]-tiyofen-3-karbonitril bileşiğinin ¹H NMR spektrumu açık hali



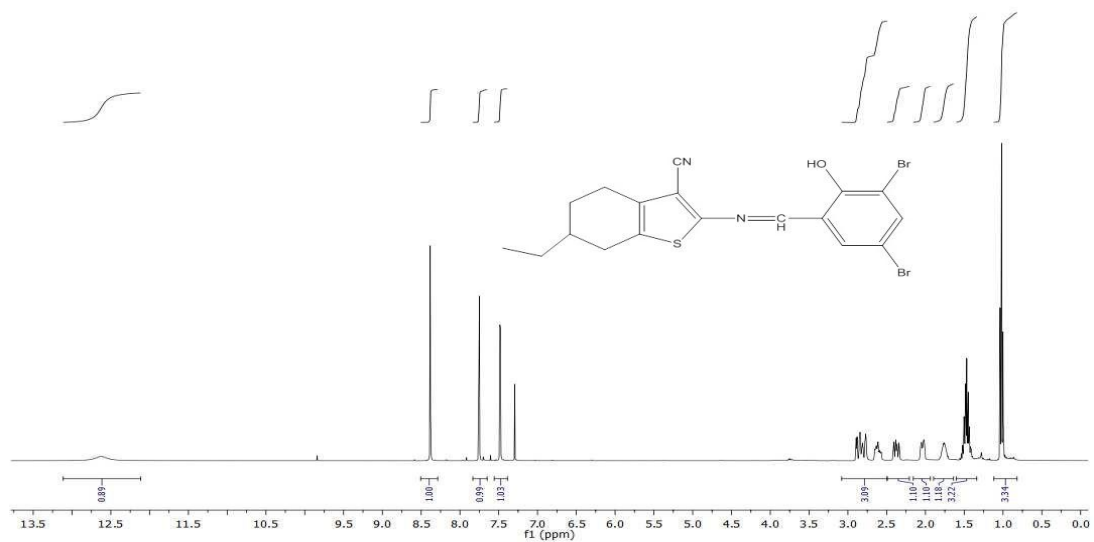
Şekil 4.66. 6-etil-2-((4-hidroksi-3-metoksibenziliden)amino)-4,5,6,7-tetrahidrobenzo [b]-tiyofen-3-karbonitril bileşiğinin ¹³C NMR spektrumu



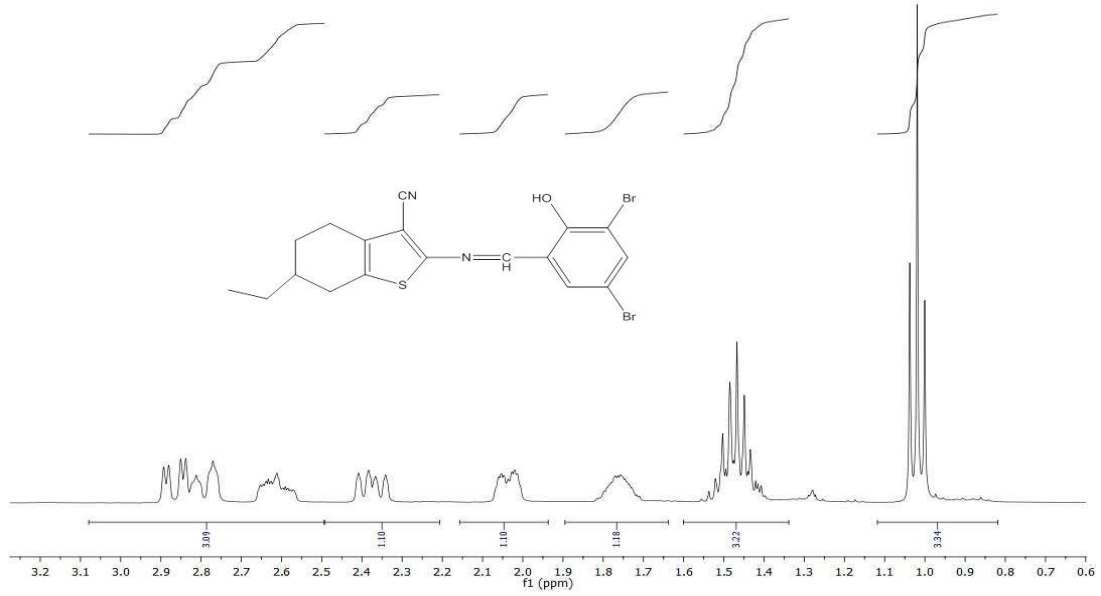
Şekil 4.67. 6-etil-2-((2,3,5-triklorobenziliden)amino)-4,5,6,7-tetrahidrobenzo [b]-tiyofen-3-karbonitril bileşiğinin ¹H NMR spektrumu



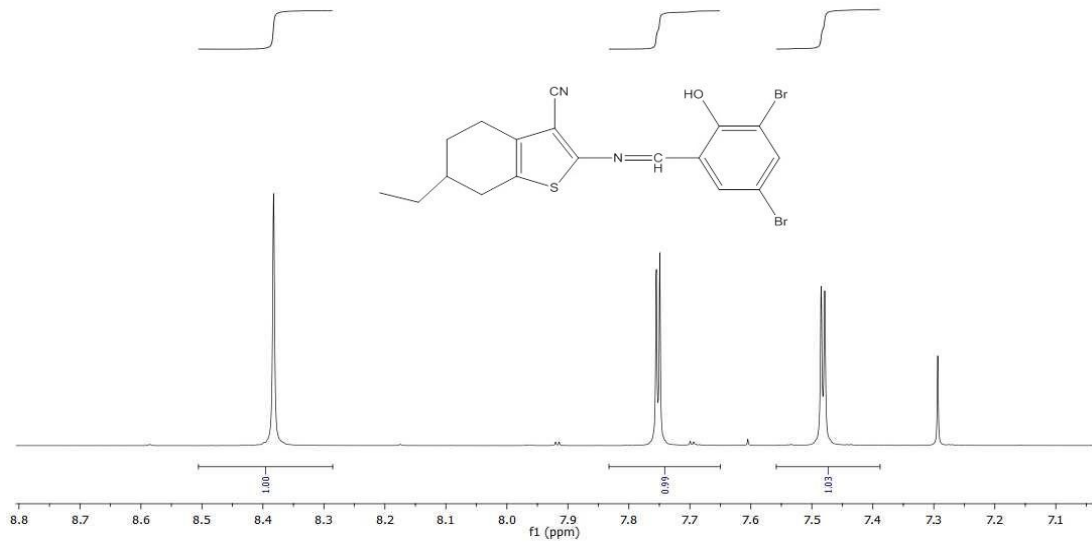
Şekil 4.70. 2-((3,5-dibromo-2-hidroksibenziliden)amino)-6-etil-4,5,6,7-tetrahidro benzo[b]-tiyofen-3-karbonitril bileşiğinin FTIR spektrumu



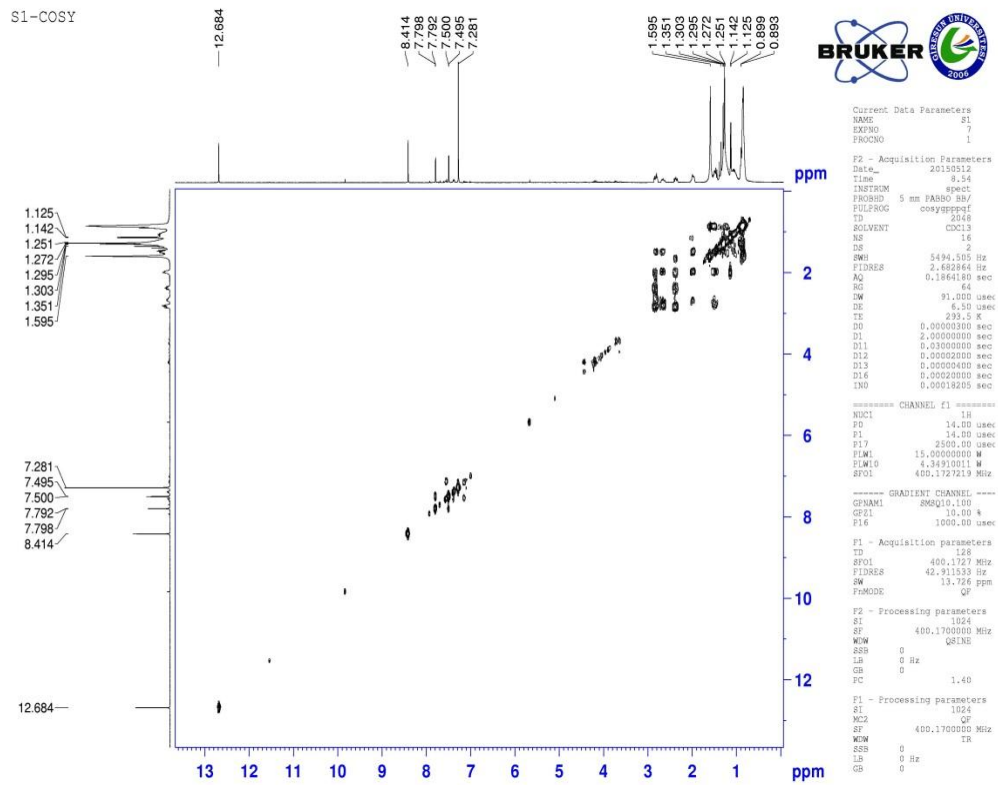
Şekil 4.71. 2-((3,5-dibromo-2-hidroksibenziliden)amino)-6-etil-4,5,6,7-tetrahidro benzo[b]-tiyofen-3-karbonitril bileşiğinin ^1H NMR spektrumu



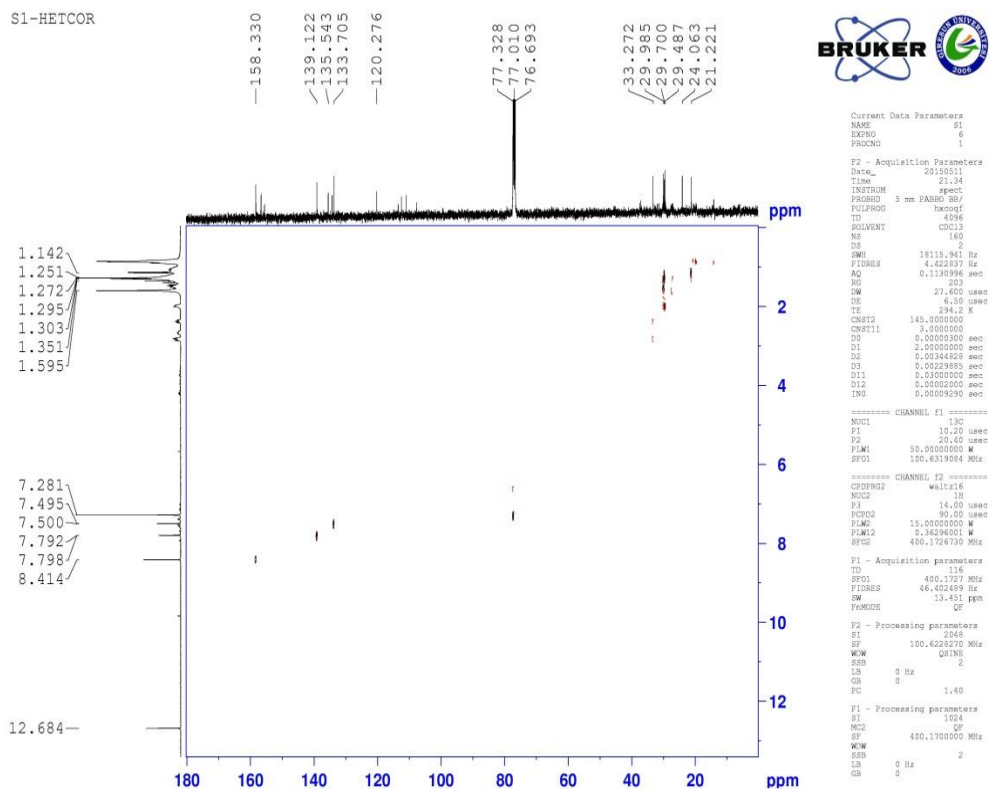
Şekil 4.72. 2-((3,5-dibromo-2-hidroksibenziliden)amino)-6-etil-4,5,6,7-tetrahidro benzo[b]-tiyofen-3-karbonitril bileşiğinin ^1H NMR spektrumu açık hali



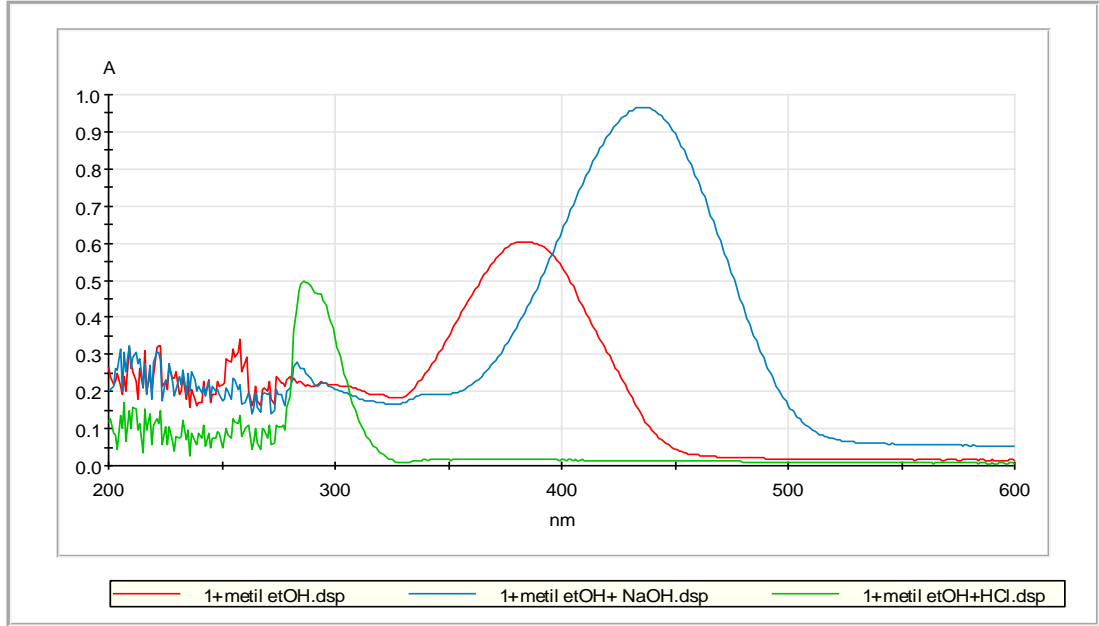
Şekil 4.73. 2-((3,5-dibromo-2-hidroksibenziliden)amino)-6-etil-4,5,6,7-tetrahidro benzo[b]-tiyofen-3-karbonitril bileşiğinin ^1H NMR spektrumu aromatik bölgenin açık hali



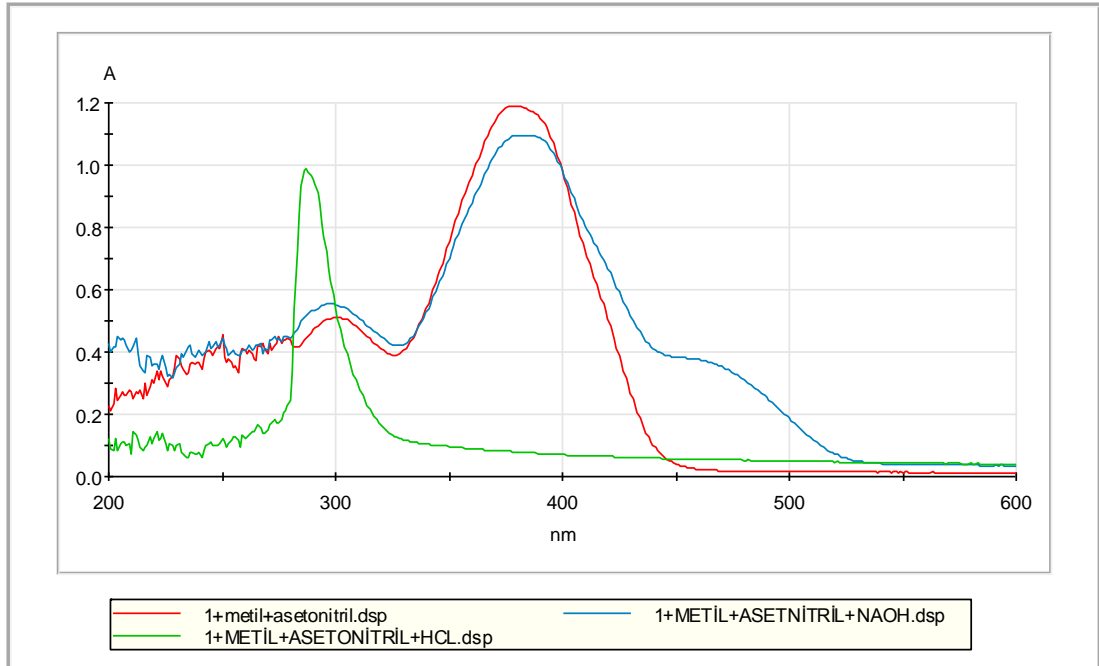
Şekil 4.74. 2-((3,5-dibromo-2-hidroksibenziliden)amino)-6-etil-4,5,6,7-tetrahidro benzo[b]-tiyofen-3-karbonitril bileşiğinin COSY spektrumu



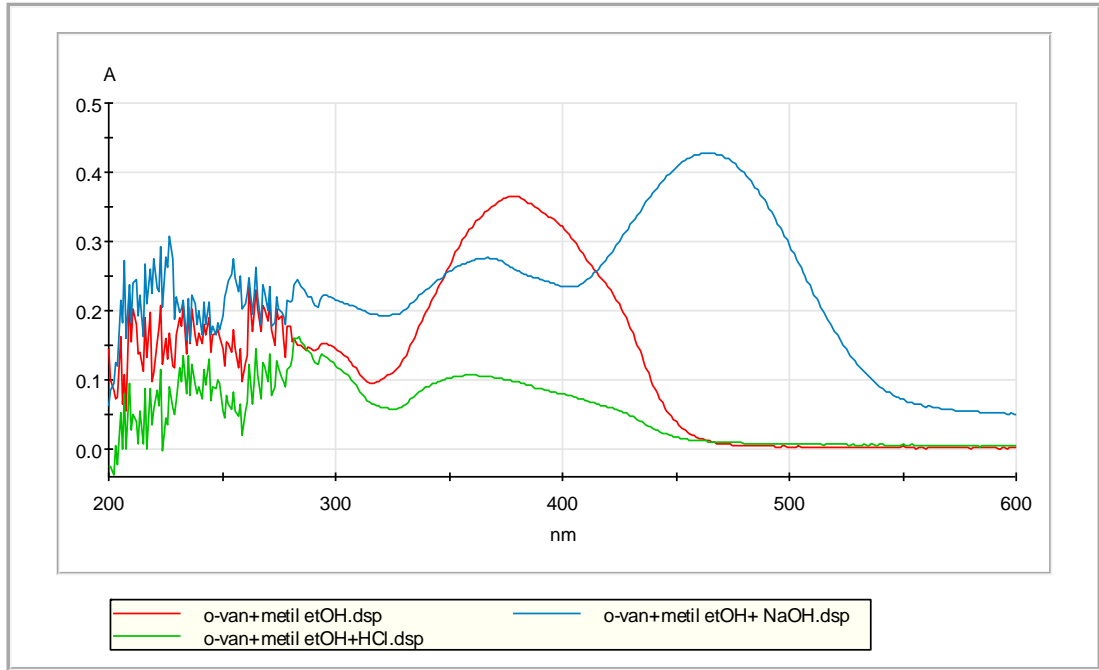
Şekil 4.75. 2-((3,5-dibromo-2-hidroksibenziliden)amino)-6-etil-4,5,6,7-tetrahidro benzo[b]-tiyofen-3-karbonitril bileşiğinin HETCOR spektrumu



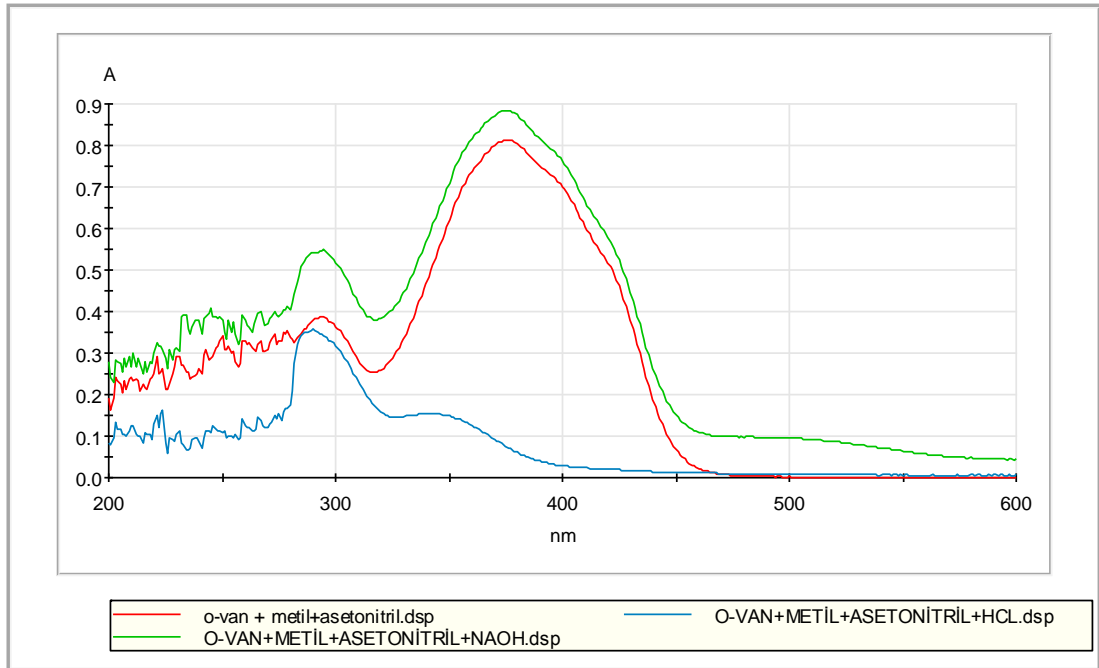
Şekil 4.76. 2-((4-hidroksibenziliden)amino)-6-metil-4,5,6,7-tetrahidrobenzo[b] tiyofen-3-karbonitril bileşiğinin etil alkol içerisindeki UV-VIS spektrumu



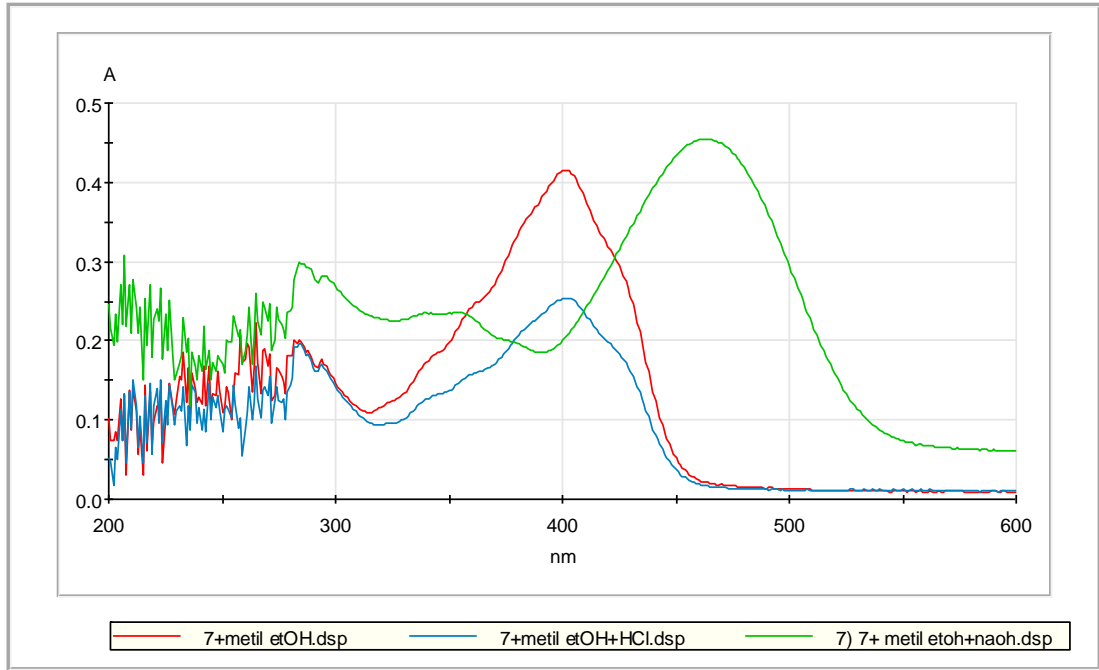
Şekil 4.77. 2-((4-hidroksibenziliden)amino)-6-metil-4,5,6,7-tetrahidrobenzo[b] tiyofen-3-karbonitril bileşiğinin asetonitril içerisindeki UV-VIS spektrumu



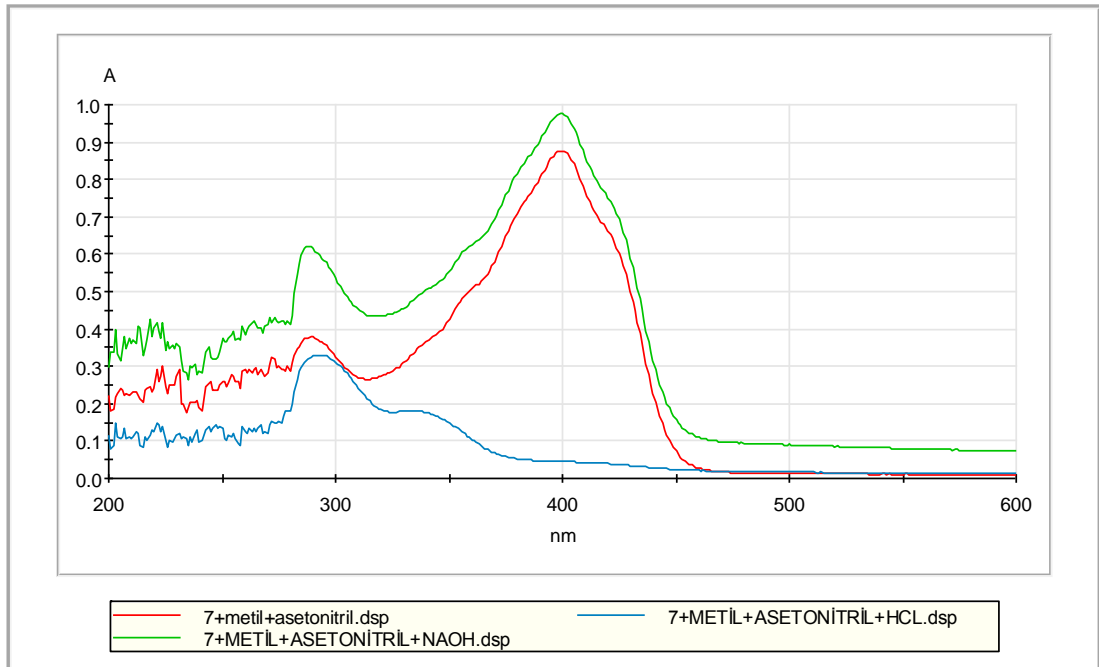
Şekil 4.78. 2-((4-hidroksi-3-metoksibenziliden)amino)-6-metil-4,5,6,7-tetrahidro benzo [b] tiyofen-3-karbonitril bileşiğinin etilalkol içerisindeki UV-VIS spektrumu



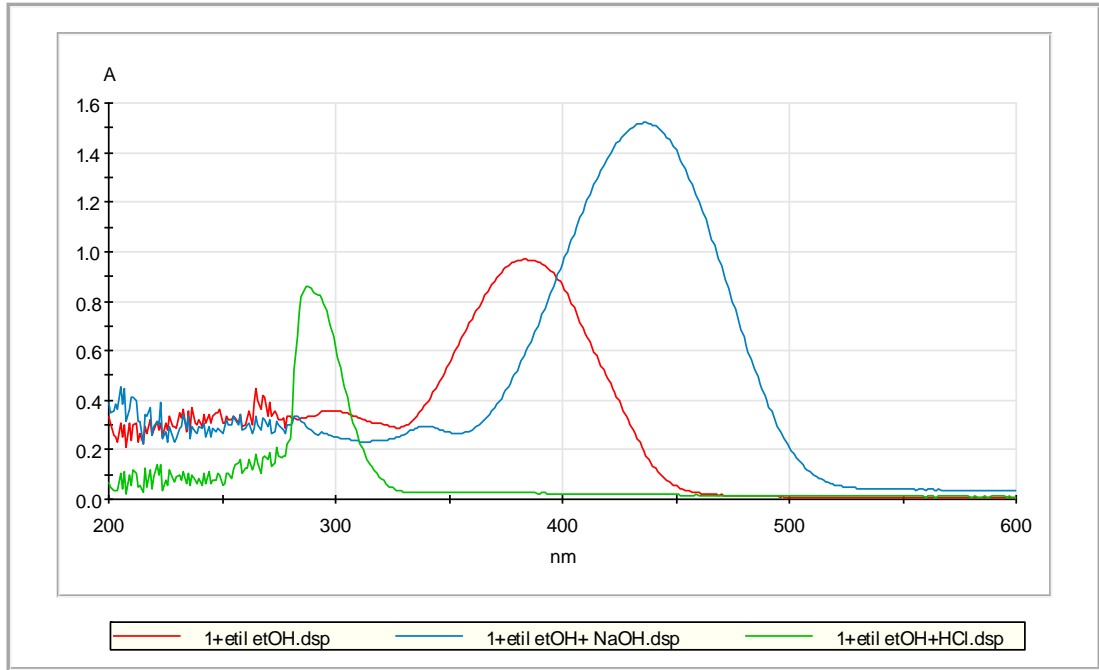
Şekil 4.79. 2-((4-hidroksi-3-metoksibenziliden)amino)-6-metil-4,5,6,7-tetrahidro benzo[b]-tiyofen-3-karbonitril bileşiğinin asetonitril içerisindeki UV-VIS spektrumu



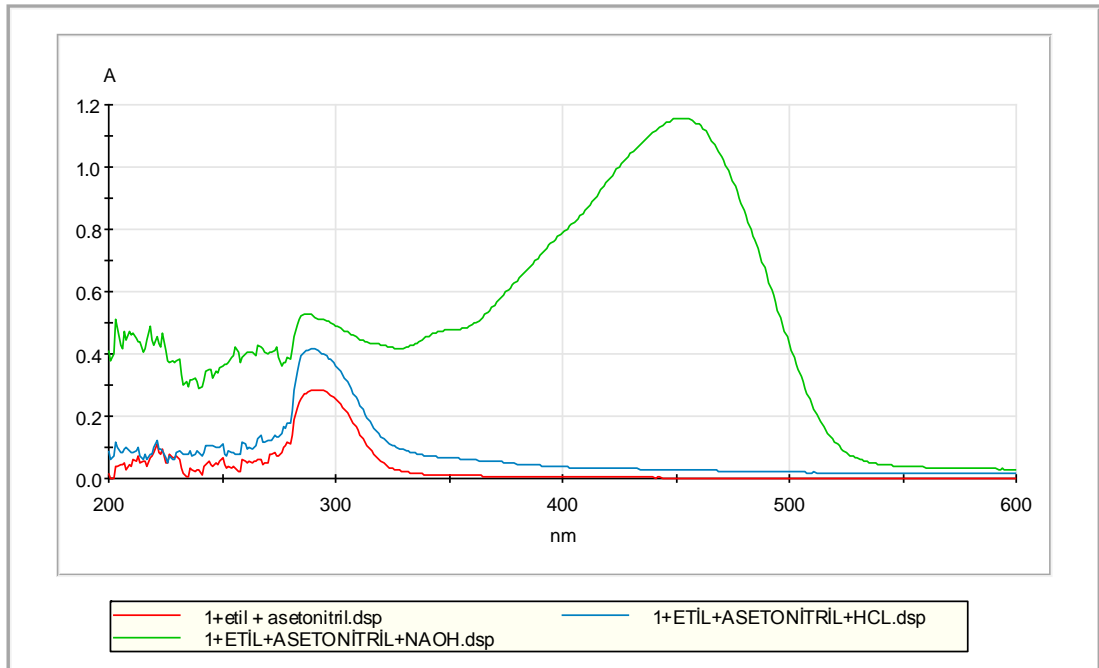
Şekil 4.80. 2-((5-bromo-2-hidroksibenziliden)amino)-6-etil-4,5,6,7-tetrahidro benzo[b]-tiyofen-3-karbonitril bileşiğinin etilalkol içerisindeki UV-VIS spektrumu



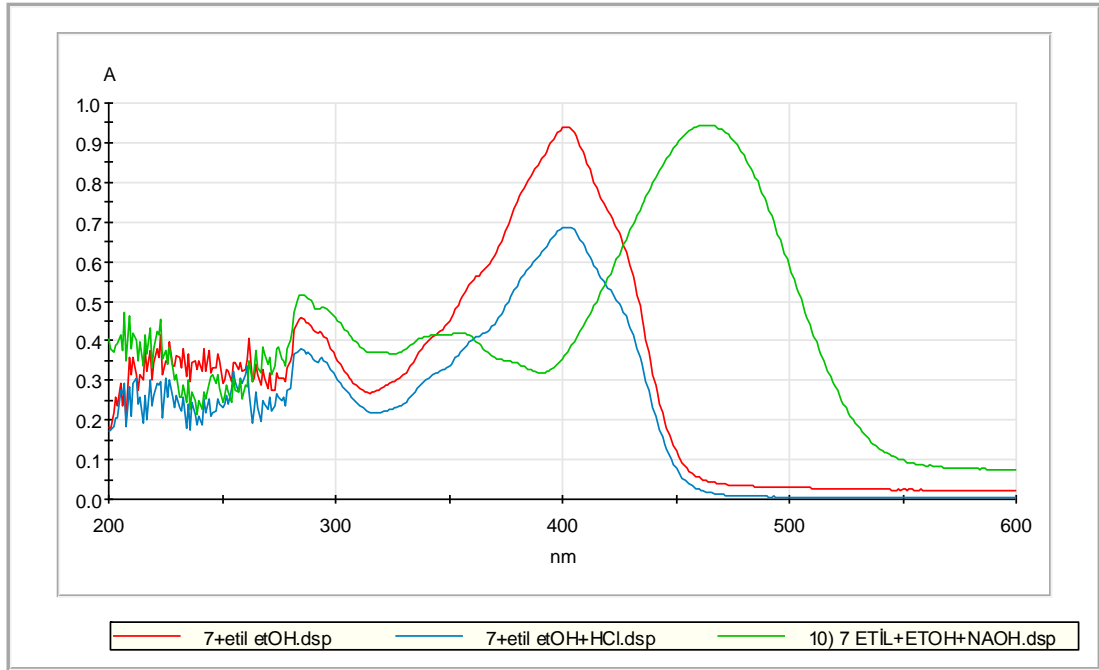
Şekil 4.81. 2-((5-bromo-2-hidroksibenziliden)amino)-6-etil-4,5,6,7-tetrahidro benzo[b]-tiyofen-3-karbonitril bileşiğinin asetonitril içerisindeki UV-VIS spektrumu



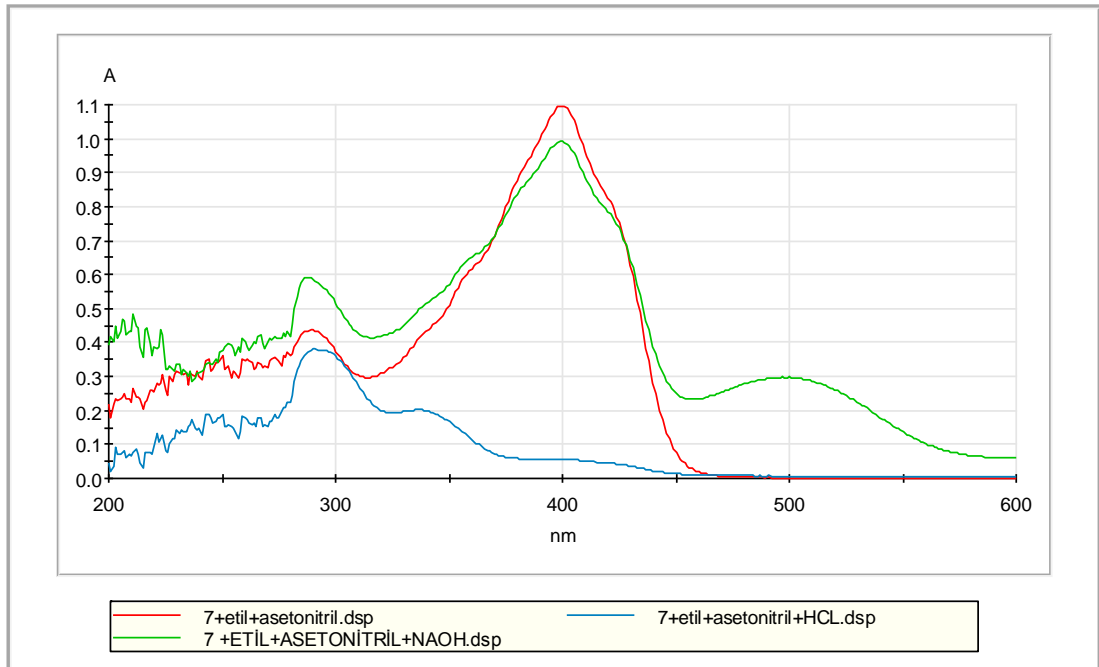
Şekil 4.82. 6-Etil-2-((4-hidroksibenziliden)amino)-4,5,6,7-tetrahidrobenzo[b]tiyofen-3-karbonitril bileşiğinin etilalkol içerisindeki UV-VIS spektrumu



Şekil 4.83. 6-Etil-2-((4-hidroksibenziliden)amino)-4,5,6,7-tetrahidrobenzo[b]tiyofen-3-karbonitril bileşiğinin asetonitril içerisindeki UV-VIS spektrumu



Şekil 4.84. 2-((5-bromo-2-hidroksibenziliden)amino)-6-etil-4,5,6,7-tetrahidro benzo[b]-tiyofen-3-karbonitril bileşiğinin etilalkol içerisindeki UV-VIS spekturumu



Şekil 4.85. 2-((5-bromo-2-hidroksibenziliden)amino)-6-etil-4,5,6,7-tetrahidro benzo[b]-tiyofen-3-karbonitril bileşiğinin asetonitril içerisindeki UV-VIS spekturumu

KAYNAKLAR

- Ak, Y., 2015. Aminotiyofen Türevi Maddelerin Sentezi Bu Maddelerin İmidazolidin-2,4-dion ile Diazolanarak Kenetlenmesi ve Korozyona Karşı İnhibitör Etkilerinin İncelenmesi. Yüksek Lisans Tezi, Hitit Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü, Çorum.
- Altundaş, A., Sarı, N., Çolak, N., Öğütücü, H., 2010. Synthesis and biological activity of new cycloalkylthiophene- Schiff bases and their Cr(II) and Zn(II) complexes. *Medicine Chemistry Research*. 19(6), 576-588.
- Atakol, O., 1986. O,O'- Dihidroksi Schiff Bazlarının Komplekslerinin Elde Edilmesi ve Analitik İncelenmesi. Doktora Tezi, Ankara Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü, Ankara.
- Bal, M., 2010. Yeni azo-Schiff Bazı Türü Ligand ve Metal Komplekslerinin Sentezi, Spektroskopik ve Genotoksik Özelliklerinin İncelenmesi. Yüksek Lisans Tezi, Kahramanmaraş Sütçü İmam Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü, Kahramanmaraş.
- Baran, T., 2009. Heterosiklik ve Amino Asit Türevi İki Schiff Bazı Ligandı ve Geçiş Metal Komplekslerinin Sentezi, Karakterizasyonu. Yüksek Lisans Tezi, Rize Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü, Rize.
- Beyer, H., 1963. *Organic Chemistry*, Ed: Verlag Herry Deutsch, Frankfurt/ Main und Zurich, 609-610.
- Beyer, H., 1980. *Lehrbuch der Organischen Chemie*, S. Hirzel Verlag, 18. Auflage, Stuttgart 174-177.
- Bıçak, N., 1980. 1-2-Asenaftendion'un Primer Aminlerle Doğrudan Metal İyonları Varlığındaki Reaksiyonları. Doktora Tezi, İstanbul Teknik Üniversitesi Kimya Fakültesi, İstanbul.
- Blanz, E.J. and French, F.A., 1968. *Cancer Research*, 28, 2419-2422.
- BP. McKibben, CH Cortwright, AL Costelhono, *Tetrahedron Lett*, 1999; 5471-5474.
- Brown, H.C., Daniel, Mc. O.H., ve Hafliger, O., 1955. *Determination of organic structure by physical methods*, Academic Press Newyork, 1.
- Brown, W.H., 1995. *Organic Chemistry*, Saunders College Publishing, 674-675.
- Chem, D., Martel, A.E., 1987. *Inorganic Chemistry Vol.26*, 1026 p.
- Cozzi, P.G., 2004, Metal-salen Schiff base complexes in catalysis: practical aspects, *Chemical Society Revviews*, 33, 410.
- Da Silva C. M., Da Silva D. L., Modolo L. V., Alves R. B., De Resende M. A., Martins C.V. B. ve De Fatima A., 2011. Schiff bases: A short review of their antimicrobial activities. *Journal of Advanced Research* 2: 1-8.

- Dinçalp, H., Yavuz, S., Haklı, Ö., 2010. Optical and photovoltaic properties of salicylaldehyde-based azoligands. *Journal of Photochemistry and Photobiology A: Chemistry*, 210, 8-16.
- Dudek, G.O., Dudek, E.P., 1964. Spectroscopic studies of keto-enol equilibria. VII. N^{15} substituted Schiff bases. *Journal of the Chemical Society*, 86, 4283-4287.
- Dudek, G.O., Dudek, E.P., 1966. Spectroscopic studies of keto-enol equilibria IX. ^{15}N -substituted analogs. *Journal of the Chemical Society* 88, 2407-2411.
- Dudek, G.O., Dudek, E.P., 1971. Spectroscopic studies of keto-enol equilibria. Part XIII. ^{15}N -substituted imines. *Journal of the Chemical Society B*, 1356-1360.
- Dudek, G.O., Holm, R.H., 1971. *Journal of the Chemical Society B*, 1356-1360.
- Dayan, O., 2000. Yeni Tiyazol Türevlerinin Sentezi Sulu ve Susuz Ortamda Analitik Uygulamaları. Yüksek Lisans Tezi, Fırat Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü, Elazığ.
- Dadakdeniz, F., 2007. Halotiyofen Moleküllerinin Elektronik ve Çizgisel Olmayan Optik Özelliklerinin Teorik İncelenmesi. Yüksek Lisans, Tezi Gazi Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü, Ankara.
- Eger, K., Grieb, G., Spätling, S., 1990. Synthesis of pyrrolo[2,3-d]pyrimidine ribosides and their potential in chemotherapeutics. *Journal Heterocycle Chemistry*, 27, 2069-2075.
- Erdik, E., 2008. Organik Kimyada Spektroskopik Yöntemler. Ankara Üniversitesi Fen Fakültesi Gazi Kitapevi, Ankara.
- Frust, A., 1963. *Chemistry of Chelation of Cancer*, C.C. Thomas, Illinois, p.105.
- Gavranic, M., Kaitner, B., ve Mestrovic, E., 1996, *Journal of Chemical Crystallography*, 26, No:1.
- Garnovskii, A.D., Nivorozhkin, A.L. ve Minkin, V.I., 1993, *Ligand Environment and The Structure of Schiff Bases Adducts and Tetraordinated Metal Chelates*, *Coordination Chemistry Reviews*, 126, 1-69.
- Gewald, K., Schinke, E., Bottcher, H., 1966. *Chemische Berichte*, 99; 94.
- Greenwood, N.N., Earnshaw A., 1984. *Chemistry of The Elements*, Pergamon Press, Elmford, s.1077.
- Gündüz, T., Gündüz, N., Kılıç, E., Atakol, O., Köseoğlu, F., 1991, Potentiometric investigations of intramolecular nine and ten-membered ring hydrogen bonds observed in Schiff bases, *Analytica Chimica Acta.*, 249, 427-431.
- Isagai, R., Isagai, K., 1967. *Nippon Kagaku Zasshi*, 88(12), 1292-5.
- Isse, A.A., Vianello, A.E., 1991. *Journal of Molecular Catalysis*, 70, 197.

- İkizler, A., 1984. Heterohalkalı Bileşikler. 178-182. KTÜ Yayın no: 84, Trabzon.
- Jarzabek B., Kaczmarczyk B. ve Sek D., 2009. Characteristic and spectroscopic properties of the Schiff-base model compounds. *Spectrochimica Acta*. 74: 949-954.
- Kaitner, B., Pavlonic, G., 1996. Reinvestigation of the Quinoidal Effect in N-n-Propyl-2-oxo-1-naphthylidenemethylamine, *Acta Crystallographica, Section C*, 522-573, 2575.
- Karaer, H., 1997. Schiff Bazlarına Diazonyum Tuzlarının Kenetlenmesi ile Oluşan Bazı Azo-Azometin Boyarmaddelerinin Sentezi ve Yapılarının Spektroskopik Tekniklerle İncelenmesi. Doktora Tezi, Ondokuz Mayıs Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü, Samsun.
- Kazancı, A., 2010. Polimer Schiff Bazları ve Metal Komplekslerinin Sentezi ve Katalizör Özelliklerinin İncelenmesi. Doktora Tezi, Çukurova Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü, Adana.
- Kırk, R.E., Othmer, D.F., 1954. *Encyclopedia of Chemical Technolog. ABD*, Vol.12.
- Koçer, S., 2012. Liken Metaboliti Usinik Asitin Bazı Aril-Aminofenoller ile Schiff Bazları Türevleri ve Antimikrobiyal Aktivitelerinin Araştırılması. Yüksek Lisans Tezi, Kilis 7 Aralık Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü, Kilis.
- Kumar, S., 2010, Synthesis and Antimicrobial Study of Some Schiff Bases of Sulfonamides, Master of Pharmacy in Pharmaceutical Chemistry, Rajiv Gandhi University of Health Sciences, Karnataka, India.
- Li J.J., 2009. Name Reactions. A Collection of Detailed Mechanisms and Synthetic Applications. Wallingford, CT 06492, United States of America, s. 254.
- Laurent, Gerhard, C.R., 1850, *Trav. Chim.* 117–144.
- McKibben, B.P., Cartwright, C., Castelhana, A., 1999. Practical synthesis of tetrasubstitued thiophenes for use in compound libraries. *Tetrahedron Letters*, 40(30), 5429-5642.
- Menderos, A., Dominiquez, S., Hernandez, M. R., 1999. *Coordination Chemistry Reviews*, , 193-195.
- Masoud, M.S. ve Refaat, L.S., 1982. *Transition Metal Chemistry* 23 A, 149-151.
- Masoud, M.S., Akelah, A., Kandil, S.S., 1982. *Indian Journal Chemistry*, 24 A, 885.
- Mederos, A., Dominiquez, S., Hernandez M.R., Sancız J. ve Brito, F., 1999. *Coordination Chemistry Reviews*, 193-195.
- Orgel, L.E., 1960. *An Introduction to The Transition-Metal Chemistry Ligand Field*, 300s.

- Özbülül, A., 2006. Oligofenol Esaslı Yeni Tip Oligomer Schiff Bazlarının Sentezi ve Karakterizasyonu. Yüksek Lisans Tezi, Çukurova Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü, Adana.
- Peet, N.P., Sunder, S., Barbuch, R.J., Vinagrodaf, A.P., 1986. Mechanistic observations in the Gewald syntheses of 2-aminothiophenes. *Journal Heterocycles Chemistry*, 23, 129-134.
- Petrucci, R.H., Harwood, W.S. and Herring, F.G., 2002. Genel Kimya 2 İlkeler ve Modern Uygulamalar, Editörler: Prof. Dr. Tahsin Uyar Prof. Dr. Serpil Aksoy, Palme yayıncılık, Ankara, 953.
- Pfeiffer, et. al., 1932, *Ann. Chemistry*, 492, 81.
- Refat, S., El-Deen, M., Ibrahim, H., El-Ghoor, S., 2006. Synthesis and spectroscopic studies of some transition metal complexes of a novel Schiff base ligands derived from 5-phenylazo-salicylaldehyde and o-amino benzoic acid. *Spectrochimica Acta Part A.* , 65, 1208-1220.
- Sadigova S. E., Magerramov A. M., Allakhverdiev M. A., Alieva R. A., Chyragov F. M., ve Vekilova T. M., 2003. Synthesis and Complexing Properties of 4-Arylthiazolylsubstituted Schiff Bases. *Russian Journal of General Chemistry* 73: 1932-1935.
- Salman, S. R., Shawkat, S. H., Al-Obaidi, G. M., 1990, *Canadian J. of Spectroscopy*, 35, 25-27.
- Schiff, H., 1864. *Ann. Chem. Pharm. Suppl.*, 3, 343.
- Serin, S., Gök, Y., 1988. Hidroksi Schiff bazı metal komplekslerinin tekstil boyamacılığında kullanılabilirliğinin incelenmesi, *T. Kimya D.C.*, 12(3), 325-331.
- Skoog D.A., Holler J.F. and Nieman T.A. (2007). *Principles of Instrumental Analysis*. Saunders College Publisher, Philadelphia, USA.
- Suo, J., 2008, (*E*)-4-[(5-Methyl-2-furyl)methyleneamino]benzenesulfonic acid, *Acta Crystallographica Section E*, 64, o1788.
- Sylvan, E.F., 1964. Synthesis of Oximes, *Journal Organic Chemistry*; 29(11) 3323-3327.
- Temple, D.L., Yevich, J.P., Covington, R.R., Hanning, C.A., Seidehamel, R.J., Mackey, H.K., Bartek, M.J., 1979. Synthesis of 3,4-dihydro-4-oxothieno[2,3-d]pyrimidine-2-carboxylates, a new series of orally active antiallergy agents. *Journal Medicine Chemistry* 22 (5): 505–510.
- Tunçel, M., Özbülül, A. ve Serin, S., 2008. Synthesis and characterization of thermally stable Schiff base polymers and their copper(II), cobalt(II) and nickel(II) complexes. *Reactive and Functional Polymers* 68: 292-306.

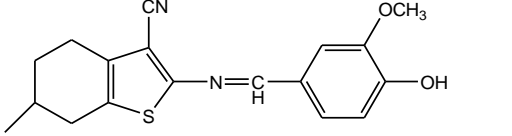
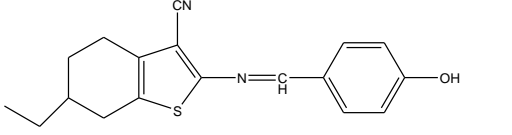
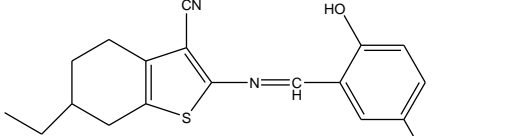
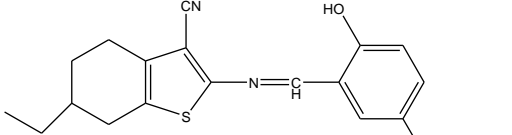
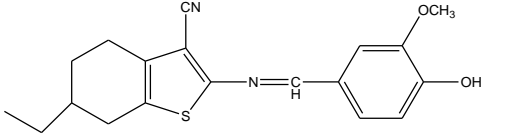
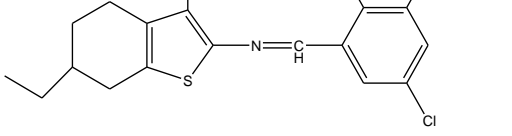
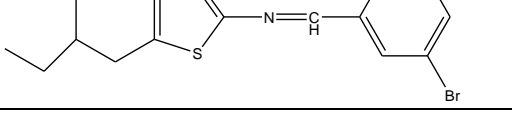
- Tümer, M., Köksal H. Ve Serin, S., 1997. Synthesis and caharacterization of mononuclear copper(II), cobalt(II) and nickel(II) chelates whit new bidentate aromatic Schiff bases. *Synthesis and Reactivity in İnorganic and Metal-Organic Chemistry*, 27: 775-786.
- Tüzün, C., 1996. *Organik Kimya*, Palme Yayın Dağıtım, Ankara, 528-532.
- T. Wong, X., G. Hung, J. Liu, B. Li, J-J. W. K-X. Chen, W-L. Zhu, x-y. Xu, B-B Zeng, *Synlett*, 2010; 1351-1354.
- Uslu, F., 2012. Ferrosenoil Tiyofen Türevlerinin Sentezleri ve Biyolojik Aktivitelerinin İncelenmesi. Yüksek Lisans Tezi, Kırıkkale Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü, Kırıkkale.
- Uyar, T., 1998. *Organik Kimya*. Palme yayıncılık, Ankara, 208-274.
- Yalçın, N., Kenar, A., Arıcı, C., Atakol, O. ve Taştekin, M. 2001. The Crystal Structure of Dimeric Complex Formed Between Boric Acid and N-2-hydroxyphenyl salicylaldimin. *Main Group Metal Chemistry.*, 24(4); 247-248.
- Yazıcı, A., Karabağ, E.T., 1998. İstanbul Üniversitesi Mühendislik Fakültesi Bitirme Projesi "Aminoasitlerden türeyen Schiff Bazlarının metal komplekslerinin araştırılması".
- Yeap, C. S., Hemamlini, M., veFun, H. K., 2010. 4-[(2,4 Dihydroxybenzylidene)ammonio] benzenesulfonate trihydrate, *Acta Crystallographica*, E66, o580-o581.
- Yıldız, A., Genç, Ö. ve Bektaş, S., 1997. *Enstrümantal Analiz Yöntemleri Hacettepe, Üniversitesi Yayınları*, Ankara.

EKLER

EK –1. Elde Edilen İmin Bileşiklerinin Tablo Şeklinde Gösterimi

Çizelge E.1. İmin Bileşikleri

Bileşiğin Adı	Bileşiğin Yapısı	E.N. °C
2-((4 hidroksibenziliden) amino)-6-metil-4,5,6,7-tetrahidrobenzo[b]tiyofen-3-karbonitril (1)		250-251
2-((2-metoksibenziliden)amino)-6-metil-4,5,6,7-tetrahidrobenzo[b]tiyofen-3-karbonitril (2)		169-170
2-((2,3-dihidroksibenziliden)amino)-6-metil-4,5,6,7-tetrahidrobenzo[b]tiyofen-3-karbonitril (3)		220-221
2-((2-hidroksi-4-metoksibenziliden) amino)-6-metil-4,5,6,7-tetrahidrobenzo [b]-tiyofen-3-karbonitril (4)		162-163
2-((5-bromo-2-hidroksibenziliden) amino)-6-metil-4,5,6,7-tetrahidro benzo[b]-tiyofen-3-karbonitril (5)		229-230
2-((2-hidroksi-5-nitrobenziliden)amino) -6-metil-4,5,6,7-tetrahidrobenzo[b]- tiyofen-3-karbonitril (6)		229-230

2-((4-hidroksi-3-metoksibenziliden) amino)-6-metil-4,5,6,7-tetrahidrobenzo [b]-tiyofen-3-karbonitril (7)		215-216
6-Etil-2-((4-hidroksibenziliden)amino)-4,5,6,7-tetrahidrobenzo[b]tiyofen-3-karbonitril (8)		236-237
2-((5-bromo-2-hidroksibenziliden) amino)-6-etil-4,5,6,7-tetrahidrobenzo [b]-tiyofen-3-karbonitril (9)		169-170
6-etil-2-((2-hidroksi-5-nitrobenziliden) amino)-4,5,6,7-tetrahidrobenzo[b] tiyofen-3-karbonitril (10)		233-234
6-etil-2-((4-hidroksi-3-metoksi benziliden)amino)-4,5,6,7-tetrahidro benzo[b]-tiyofen-3-karbonitril (11)		
6-etil-2-((2,3,5-triklorobenziliden) amino)-4,5,6,7-tetrahidrobenzo[b]- tiyofen-3-karbonitril (12)		137-138
2-((3,5-dibromo-2-hidroksibenziliden) amino)-6-etil-4,5,6,7-tetrahidrobenzo [b]-tiyofen-3-karbonitril (13)		205-206

ÖZGEÇMİŞ

Kişisel Bilgiler

Soyadı, Adı: ALTINER, Saliha

Uyruğu: T.C.

Doğum tarihi ve yeri: 21/11/1989 – Eminönü

Medeni hali: Bekar

Telefon: (0) 543 954 51 69

e-mail: saliyaa-5114@hotmail.com

Eğitim

Derece	Eğitim Birimi	Mezuniyet Tarihi
Lisans	Hitit Üniversitesi/Kimya Bölümü	2012
Lise	Ahmet Rasim Lisesi	2007

İş Deneyimi

Yıl	Yer	Görev
2014-2015	Ahlatçı Kuyumculuk	Kimyager

