

Yeni Tip Benzen Sülfonik Schiff Bazlarının Sentezi, Asitlik Sabitlerinin Hesaplanması
ve Tautomerik Dengenin İncelenmesi

İsmail Utku Gök

YÜKSEK LİSANS TEZİ

Kimya Anabilim Dalı

Temmuz 2012

A Novel Synthesis of Benzen Sulfonic Schiff Bases, Calculation of Acidity Constants
and Investigation of Tautomeric Equilibrium

İsmail Utku Gök

MASTER OF SCIENCE THESIS

Department of Chemistry

July 2012

Yeni Tip Benzen Sülfonik Schiff Bazlarının Sentezi, Asitlik Sabitlerinin Hesaplanması ve
Tautomerik Dengenin İncelenmesi

İsmail Utku Gök

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

Danışman: Yrd. Doç. Dr. Müjgan Özkütük

Temmuz 2012

ONAY

Kimya Anabilim Dalı Yüksek Lisans öğrencisi İsmail Utku Gök'ün YÜKSEK LİSANS tezi olarak hazırladığı “Yeni Tip Benzen Sülfonik Schiff Bazlarının Sentezi, Asitlik Sabitlerinin Hesaplanması ve Tautomerik Dengenin İncelenmesi” başlıklı bu çalışma, jürimizce lisansüstü yönetmeliğin ilgili maddeleri uyarınca değerlendirilerek kabul edilmiştir.

Danışman : Yrd. Doç. Dr. Müjgan Özkütük

İkinci Danışman : -

Yüksek Lisans Tez Savunma Jürisi:

Üye : Yrd. Doç. Dr. Müjgan Özkütük

Üye : Doç. Dr. Selma Yarlıgan Uysal

Üye : Doç. Dr. Taner Arslan

Üye : Yrd. Doç. Dr. Halil Berber

Üye : Yrd. Doç. Dr. Tufan Güray

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

Prof. Dr. Nimetullah BURNAK

Enstitü Müdürü

ÖZET

Bu çalışmada, 3-amino-4-hidroksi-5-nitro sülfonik asit ile çeşitli konumlarında hidroksi veya metoksi içeren benzaldehit bileşikleri kullanılarak yeni tip benzen sülfonik Schiff bazları sentezlenmiştir. Sentezlenen maddeler $^1\text{H-NMR}$, $^{13}\text{C-NMR}$, IR ve elemental analiz teknikleriyle karakterize edilmiştir. İkinci aşamada UV-görünür bölge spektroskopik yöntem ile sentezlenen bileşiklerin asitlik sabitleri ve pK_a değerleri hesaplandı. Son olarak, aynı bileşiklerin UV-görünür bölge spektroskopik yöntem aracılığıyla farklı çözücülerdeki tautomer dengeleri hesaplandı.

Anahtar Kelimeler: Schiff bazı, asitlik sabiti, tautomer

SUMMARY

In this study, new benzen sulfonic Schiff bases were synthesized by using 3-amino-4-hydroksi-5-nitro sulfonic acid with benzaldehyde which contain various positions of hydroxy or methoxy. All synthesized compounds were characterized using $^1\text{H-NMR}$, $^{13}\text{C-NMR}$, IR and elemental analysis methods. In the second stage, we investigated the acidity constants and pK_a values of synthesized compounds by UV-visible spectroscopic method. Finally, we investigated tautomer equilibrium of same compounds in different solutions by UV-visible spectroscopic method.

Keywords: Schiff base, acidity constant, tautomer

TEŞEKKÜR

Bu konuyu yüksek lisans tezi olarak öneren, gerek derslerimde ve gerekse tez çalışmalarında, bana danışmanlık ederek, beni yönlendiren ve her türlü olanağı sağlayan danışmanım Yrd. Doç. Dr. Müjgan Özkütük'e teşekkür ederim.

Bu çalışmayı 201019021 nolu proje ile destekleyen Eskişehir Osmangazi Üniversitesi Bilimsel Araştırmaları Projeleri Başkanlığına ve Komisyon Yönetimine teşekkür ederim.

Ayrıca çalışmalarım esnasında her türlü sorularıma cevap veren, yardımlarını esirgemeyen ve değerli bilgilerini benimle paylaşan değerli hocalarıma ve arkadaşlarıma teşekkür ederim.

Son olarak, tüm eğitim hayatım boyunca desteklerini esirgemeyen babam Hasan Gök ve annem Zekiye Gök'e teşekkürü bir borç bilirim.

İÇİNDEKİLER

	Sayfa No
ÖZET	v
SUMMARY	vi
TEŞEKKÜR	vii
İÇİNDEKİLER	viii
ŞEKİLLER DİZİNİ	xiii
ÇİZELGELER DİZİNİ	xxiii
1. GİRİŞ	1
2. GENEL BİLGİLER	2
2.1. Schiff bazları	2
2.2. Schiff bazlarında gözlenen bazı genel özellikler	6
2.2.1. Schiff bazlarının tautomerizm	6
2.2.2. Schiff bazlarında hidrojen bağı	7
2.3. Schiff bazlarının sentez yöntemleri.....	8
2.4. Schiff bazlarının kullanım alanları.....	9
2.5. Benzer moleküllerle yapılmış literatür çalışmaları	10
3. MADDELERİN PROTON ALMA VE VERME DAVRANIŞLARI	14
3.1. Asitlik ve bazlık tanımları	14
3.2. Asitlik sabitleri ve asitlik fonksiyonları	14

İÇİNDEKİLER (devam ediyor)

	Sayfa No
3.2.1. Asitlik fonksiyonları	14
3.2.2. H ₊ Fonksiyon	19
3.2.2.1. Bazların Sulu Çözeltileri İçin H ₊ Fonksiyonu	20
3.3. Asitlik sabitlerinin kullanım alanları	21
3.4. Asitlik – Bazlık ölçümünde kullanılan deneysel yöntemler	22
3.4.1. Potansiyometrik titrasyon yöntemi	22
3.4.2. Raman ve NMR spektroskopik yöntemler	22
3.4.3. Ultraviyole – görünür bölge spektrofotometrik yöntem	22
3.5. Tautomerizm	25
3.5.1. Proton tautomerizmi	26
3.5.2. Tautomerik bir karışımda denge konumunu etkileyen dış etkenler	29
3.5.3. Tautomer belirleme ve hesaplama yöntemleri	29
4. ARAÇ-GEREÇ VE YÖNTEM	30
4.1. Araç ve Gereçler	30
4.1.1. Kullanılan kimyasal maddeler	30
4.1.2. Kullanılan cihazlar	30
4.2. Yöntem	31
4.2.1. Sentezlenen Schiff bazlarının genel sentez yöntemi	31
4.2.2. Asitlik yöntemi	31
4.2.2.1. pH bölgesinde çalışma	31

İÇİNDEKİLER (devam ediyor)

	Sayfa No
4.2.2.2. %H ₂ SO ₄ bölgesinde çalışma	34
4.2.2.3. KOH bölgesinde çalışma.....	35
4.2.3. Tautomer yöntemi	36
5. DENEYSEL ÇALIŞMALAR.....	37
5.1. Çalışmalarda kullanılan Schiff bazları ve isimlendirme.	37
5.2. Çalışmalarda kullanılan Schiff bazlarının sentezi ve karakterizasyonu.....	39
5.2.1. 1A-SB bileşiğinin sentezi ve karakterizasyonu.....	39
5.2.2. 2A-SB bileşiğinin sentezi ve karakterizasyonu.....	40
5.2.3. 3A-SB bileşiğinin sentezi ve karakterizasyonu.....	41
5.2.4. 4A-SB bileşiğinin sentezi ve karakterizasyonu.....	42
5.2.5. 5A-SB bileşiğinin sentezi ve karakterizasyonu.....	44
5.2.6. 1A-OMe-SB bileşiğinin sentezi ve karakterizasyonu	45
5.2.7. 2A-OMe-SB bileşiğinin sentezi ve karakterizasyonu	46
5.2.8. 3A-OMe-SB bileşiğinin sentezi ve karakterizasyonu	47
5.2.9. 4A-OMe-SB bileşiğinin sentezi ve karakterizasyonu	49
5.2.10. 5A-OMe-SB bileşiğinin sentezi ve karakterizasyonu.....	50
5.3. Çalışmalarda kullanılan Schiff bazlarının asitlik sabitlerinin belirlenmesi.....	52
5.3.1. 1A-SB bileşiğinin proton alma ve verme davranışı	52
5.3.2. 2A-SB bileşiğinin proton alma ve verme davranışı	57
5.3.3. 3A-SB bileşiğinin proton alma ve verme davranışı	62

İÇİNDEKİLER (devam ediyor)

	Sayfa No
5.3.4. 4A-SB bileşiğinin proton alma ve verme davranışı	67
5.3.5. 5A-SB bileşiğinin proton alma ve verme davranışı	72
5.3.6. 1A-OMe-SB bileşiğinin proton alma ve verme davranışı	77
5.3.7. 2A-OMe-SB bileşiğinin proton alma ve verme davranışı	80
5.3.8. 3A-OMe-SB bileşiğinin proton alma ve verme davranışı	83
5.3.9. 4A-OMe-SB bileşiğinin proton alma ve verme davranışı	86
5.3.10. 5A-OMe-SB bileşiğinin proton alma ve verme davranışı	89
5.4. Çalışmalarda kullanılan Schiff bazlarının tautomer dengelerinin hesaplanması..	92
5.4.1. 1A-SB bileşiğinin 25°C’de tautomer dengesinin hesaplanması	92
5.4.2. 2A-SB bileşiğinin 25°C’de tautomer dengesinin hesaplanması	95
5.4.3. 3A-SB bileşiğinin 25°C’de tautomer dengesinin hesaplanması	98
5.4.4. 4A-SB bileşiğinin 25°C’de tautomer dengesinin hesaplanması	101
5.4.5. 5A-SB bileşiğinin 25°C’de tautomer dengesinin hesaplanması	104
5.4.6. 1A-OMe-SB bileşiğinin 25°C’de tautomer dengesinin hesaplanması	107
5.4.7. 2A-OMe-SB bileşiğinin 25°C’de tautomer dengesinin hesaplanması	110
5.4.8. 3A-OMe-SB bileşiğinin 25°C’de tautomer dengesinin hesaplanması	113
5.4.9. 4A-OMe-SB bileşiğinin 25°C’de tautomer dengesinin hesaplanması	116
5.4.10. 5A-OMe-SB bileşiğinin 25°C’de tautomer dengesinin hesaplanması	119
6. SONUÇ	122
6.1. Sentezlenen Schiff Bazlarının Asitlik Sabitlerinin Belirlenmesi	127

İÇİNDEKİLER (devam ediyor)

	Sayfa No
6.2. Proton alma mekanizması.....	132
6.3. Proton verme mekanizması.....	132
6.4. Sentezlenen Schiff Bazlarının Tautomerik Dengelerinin Belirlenmesi	146
KAYNAKLAR DİZİNİ.....	152
7. SPEKTRUMLAR.....	161

ŞEKİLLER DİZİNİ

	Sayfa No
Şekil 2.1. Schiff bazının genel oluşum reaksiyonu	2
Şekil 2.2. Schiff bazının oluşum mekanizması.....	3
Şekil 2.3. Orto hidroksi içeren aldehitlerden elde edilen Schiff bazlarında fenol-imin ve keto-amin tautomerizmi.....	6
Şekil 2.4. Orto nitroanilin benzaldehit ile iki ayrı şekilde tepkimesi.....	9
Şekil 2.5. 2,3,4,6-tetrahidroksi-3-sülfobenzen (THSA) reaksiyonu	11
Şekil 2.6. N-(süstitüe Benziliden)-4-amino sülfonil benzenamin ve N-(4-aminosülfonil fenil)-N'-(süstitüe fenilimino) benzamidin reaksiyonu	11
Şekil 2.7. 4-[(2,4-Dihidroksibenziliden)ammony]benzensülfonat trihidrat molekülü	12
Şekil 2.8. Süstitüe sülfonamid bileşik molekülü	12
Şekil 2.9. Orto nitroanilin benzaldehit ile iki ayrı şekilde tepkimesi.....	13
Şekil 2.10. Orto nitroanilin benzaldehit ile iki ayrı şekilde tepkimesi.....	13
Şekil 3.1. $H_x - H_0$ grafiği.....	24
Şekil 3.2. Tautomerler ve izomerler.....	25
Şekil 3.3. Tautomerizm ve diğer izomerizm türleri	26
Şekil 3.4. Aseton molekülünün keto-enol tautomerizmi.....	27
Şekil 3.5. Prototropik tautomerizm türleri.....	28
Şekil 4.1. Sentezlenen Schiff bazlarının genel sentez yöntemi	31
Şekil 4.2. Örnek Spektrum	32
Şekil 4.3. Örnek "S" Grafiği.....	33
Şekil 4.4. Örnek $\log I - pH (H_0 - H_-)$ Grafiği.....	34

ŞEKİLLER DİZİNİ (devam ediyor)

	Sayfa No
Şekil 5.1. Sentezlenen Schiff bazlarının yapıları.....	37
Şekil 5.2. Sentezlenen Schiff bazlarının açık formülü ve adları	38
Şekil 5.3. 1A Schiff bazı sentezi.....	39
Şekil 5.4. 2A Schiff bazı sentezi.....	40
Şekil 5.5. 3A Schiff bazı sentezi.....	41
Şekil 5.6. 4A Schiff bazı sentezi.....	42
Şekil 5.7. 5A Schiff bazı sentezi.....	44
Şekil 5.8. 1A-OMe Schiff bazı sentezi.....	45
Şekil 5.9. 2A-OMe Schiff bazı sentezi.....	46
Şekil 5.10. 3A-OMe Schiff bazı sentezi.....	47
Şekil 5.11. 4A-OMe Schiff bazı sentezi.....	49
Şekil 5.12. 5A-OMe Schiff bazı sentezi.....	50
Şekil 5.13. 1A-SB bileşiğinin pH 1, 7 ve 13 bölgelerdeki UV-görünür bölge spektrumları	52
Şekil 5.14. 1A-SB (332nm) bileşiğinin proton alma pH- ϵ_{\max} grafiği	53
Şekil 5.15. 1A-SB (332 nm) bileşiğinin proton alma pH-log I grafiği	54
Şekil 5.16. 1A-SB (396nm) bileşiğinin proton verme pH- ϵ_{\max} grafiği	55
Şekil 5.17. 1A-SB (396 nm) bileşiğinin proton verme pH-log I grafiği	56
Şekil 5.18. 2A-SB bileşiğinin pH 1, 7 ve 13 bölgelerdeki UV-görünür bölge spektrumları	57
Şekil 5.19. 2A-SB (436nm) bileşiğinin proton alma pH- ϵ_{\max} grafiği	58

ŞEKİLLER DİZİNİ (devam ediyor)

	Sayfa No
Şekil 5.20. 2A-SB (436 nm) bileşiğinin proton alma pH-log I grafiği	59
Şekil 5.21. 2A-SB (270nm) bileşiğinin proton verme pH- ϵ_{\max} grafiği	60
Şekil 5.22. 2A-SB (270 nm) bileşiğinin proton verme pH-log I grafiği	61
Şekil 5.23. 3A-SB bileşiğinin pH 1, 7 ve 13 bölgelerdeki UV-görünür bölge spektrumları	62
Şekil 5.24. 3A-SB (332nm) bileşiğinin proton alma pH- ϵ_{\max} grafiği	63
Şekil 5.25. 3A-SB (332 nm) bileşiğinin proton alma pH-log I grafiği	64
Şekil 5.26. 3A-SB (332nm) bileşiğinin proton verme pH- ϵ_{\max} grafiği	65
Şekil 5.27. 3A-SB (332nm) bileşiğinin proton verme pH-log I grafiği	66
Şekil 5.28. 4A-SB bileşiğinin pH 1, 7 ve 13 bölgelerdeki UV-görünür bölge spektrumları	67
Şekil 5.29. 4A-SB (436nm) bileşiğinin proton alma pH- ϵ_{\max} grafiği	68
Şekil 5.30. 4A-SB (436nm) bileşiğinin proton alma pH-log I grafiği	69
Şekil 5.31. 4A-SB (436nm) bileşiğinin proton verme pH- ϵ_{\max} grafiği	70
Şekil 5.32. 4A-SB (436 nm) bileşiğinin proton verme pH-log I grafiği	71
Şekil 5.33. 5A-SB bileşiğinin pH 1, 7 ve 13 bölgelerdeki UV-görünür bölge spektrumları	72
Şekil 5.34. 5A-SB (291nm) bileşiğinin proton alma pH- ϵ_{\max} grafiği	73
Şekil 5.35. 5A-SB (291nm) bileşiğinin proton alma pH-log I grafiği	74
Şekil 5.36. 5A-SB (326nm) bileşiğinin proton verme pH- ϵ_{\max} grafiği	75
Şekil 5.37. 5A-SB (326nm) bileşiğinin proton verme pH-log I grafiği	76

ŞEKİLLER DİZİNİ (devam ediyor)

	Sayfa No
Şekil 5.38. 1A-OMe-SB bileşiğinin pH 1, 7 ve 13 bölgelerdeki UV-görünür bölge spektrumları	77
Şekil 5.39. 1A-OMe-SB (281nm) bileşiğinin proton alma pH- ϵ_{\max} grafiği	78
Şekil 5.40. 1A-OMe-SB (281nm) bileşiğinin proton alma pH-log I grafiği	79
Şekil 5.41. 2A-OMe-SB bileşiğinin pH 1, 7 ve 13 bölgelerdeki UV-görünür bölge spektrumları	80
Şekil 5.42. 2A-OMe-SB (316nm) bileşiğinin proton alma pH- ϵ_{\max} grafiği	81
Şekil 5.43. 2A-OMe-SB (316nm) bileşiğinin proton alma pH-log I grafiği	82
Şekil 5.44. 3A-OMe-SB bileşiğinin pH 1, 7 ve 13 bölgelerdeki UV-görünür bölge spektrumları	83
Şekil 5.45. 3A-OMe-SB (438nm) bileşiğinin proton alma pH- ϵ_{\max} grafiği	84
Şekil 5.46. 3A-OMe-SB (438nm) bileşiğinin proton alma pH-log I grafiği	85
Şekil 5.47. 4A-OMe-SB bileşiğinin pH 1, 7 ve 13 bölgelerdeki UV-görünür bölge spektrumları	86
Şekil 5.48. 4A-OMe-SB (422nm) bileşiğinin proton alma pH- ϵ_{\max} grafiği	87
Şekil 5.49. 4A-OMe-SB (422nm) bileşiğinin proton alma pH-log I grafiği	88
Şekil 5.50. 5A-OMe-SB bileşiğinin pH 1, 7 ve 13 bölgelerdeki UV-görünür bölge spektrumları	89
Şekil 5.51. 5A-OMe-SB (436nm) bileşiğinin proton alma pH- ϵ_{\max} grafiği	90
Şekil 5.52. 5A-OMe-SB (436nm) bileşiğinin proton alma pH-log I grafiği	91
Şekil 5.53. Konsantrasyonu 5×10^{-5} olan 1A-SB bileşiğe 25°C’de nötr DMSO, CH ₃ OH ve C ₂ H ₅ OH etkisi	92

ŞEKİLLER DİZİNİ (devam ediyor)

	Sayfa No
Şekil 5.54. Konsantrasyonu 5×10^{-5} olan 1A-SB bileşiğe 25°C’de asidik DMSO, CH ₃ OH ve C ₂ H ₅ OH etkisi	93
Şekil 5.55. Konsantrasyonu 5×10^{-5} olan 1A-SB bileşiğe 25°C’de bazik DMSO, CH ₃ OH ve C ₂ H ₅ OH etkisi	93
Şekil 5.56. Konsantrasyonu 5×10^{-5} olan 2A-SB bileşiğe 25°C’de nötr DMSO, CH ₃ OH ve C ₂ H ₅ OH etkisi	95
Şekil 5.57. Konsantrasyonu 5×10^{-5} olan 2A-SB bileşiğe 25°C’de asidik DMSO, CH ₃ OH ve C ₂ H ₅ OH etkisi	96
Şekil 5.58. Konsantrasyonu 5×10^{-5} olan 2A-SB bileşiğe 25°C’de bazik DMSO, CH ₃ OH ve C ₂ H ₅ OH etkisi	96
Şekil 5.59. Konsantrasyonu 5×10^{-5} olan 3A-SB bileşiğe 25°C’de nötr DMSO, CH ₃ OH ve C ₂ H ₅ OH etkisi	98
Şekil 5.60. Konsantrasyonu 5×10^{-5} olan 3A-SB bileşiğe 25°C’de asidik DMSO, CH ₃ OH ve C ₂ H ₅ OH etkisi	99
Şekil 5.61. Konsantrasyonu 5×10^{-5} olan 3A-SB bileşiğe 25°C’de bazik DMSO, CH ₃ OH ve C ₂ H ₅ OH etkisi	99
Şekil 5.62. Konsantrasyonu 5×10^{-5} olan 4A-SB bileşiğe 25°C’de nötr DMSO, CH ₃ OH ve C ₂ H ₅ OH etkisi	101
Şekil 5.63. Konsantrasyonu 5×10^{-5} olan 4A-SB bileşiğe 25°C’de asidik DMSO, CH ₃ OH ve C ₂ H ₅ OH etkisi	102
Şekil 5.64. Konsantrasyonu 5×10^{-5} olan 4A-SB bileşiğe 25°C’de bazik DMSO, CH ₃ OH ve C ₂ H ₅ OH etkisi	102
Şekil 5.65. Konsantrasyonu 5×10^{-5} olan 5A-SB bileşiğe 25°C’de nötr DMSO, CH ₃ OH ve C ₂ H ₅ OH etkisi	104

ŞEKİLLER DİZİNİ (devam ediyor)

Sayfa No

Şekil 5.66. Konsantrasyonu 5×10^{-5} olan 5A-SB bileşiğe 25°C’de asidik DMSO, CH ₃ OH ve C ₂ H ₅ OH etkisi	105
Şekil 5.67. Konsantrasyonu 5×10^{-5} olan 5A-SB bileşiğe 25°C’de bazik DMSO, CH ₃ OH ve C ₂ H ₅ OH etkisi	105
Şekil 5.68. Konsantrasyonu 5×10^{-5} olan 1A-OMe-SB bileşiğe 25°C’de nötr DMSO, CH ₃ OH ve C ₂ H ₅ OH etkisi	107
Şekil 5.69. Konsantrasyonu 5×10^{-5} olan 1A-OMe-SB bileşiğe 25°C’de asidik DMSO, CH ₃ OH ve C ₂ H ₅ OH etkisi	108
Şekil 5.70. Konsantrasyonu 5×10^{-5} olan 1A-OMe-SB bileşiğe 25°C’de bazik DMSO, CH ₃ OH ve C ₂ H ₅ OH etkisi	108
Şekil 5.71. Konsantrasyonu 5×10^{-5} olan 2A-OMe-SB bileşiğe 25°C’de nötr DMSO, CH ₃ OH ve C ₂ H ₅ OH etkisi	110
Şekil 5.72. Konsantrasyonu 5×10^{-5} olan 2A-OMe-SB bileşiğe 25°C’de asidik DMSO, CH ₃ OH ve C ₂ H ₅ OH etkisi	111
Şekil 5.73. Konsantrasyonu 5×10^{-5} olan 2A-OMe-SB bileşiğe 25°C’de bazik DMSO, CH ₃ OH ve C ₂ H ₅ OH etkisi	111
Şekil 5.74. Konsantrasyonu 5×10^{-5} olan 3A-OMe-SB bileşiğe 25°C’de nötr DMSO, CH ₃ OH ve C ₂ H ₅ OH etkisi	113
Şekil 5.75. Konsantrasyonu 5×10^{-5} olan 3A-OMe-SB bileşiğe 25°C’de asidik DMSO, CH ₃ OH ve C ₂ H ₅ OH etkisi	114
Şekil 5.76. Konsantrasyonu 5×10^{-5} olan 3A-OMe-SB bileşiğe 25°C’de bazik DMSO, CH ₃ OH ve C ₂ H ₅ OH etkisi	114
Şekil 5.77. Konsantrasyonu 5×10^{-5} olan 4A-OMe-SB bileşiğe 25°C’de nötr DMSO, CH ₃ OH ve C ₂ H ₅ OH etkisi	116

ŞEKİLLER DİZİNİ (devam ediyor)

Sayfa No

Şekil 5.78. Konsantrasyonu 5×10^{-5} olan 4A-OMe-SB bileşiğe 25°C’de asidik DMSO, CH ₃ OH ve C ₂ H ₅ OH etkisi	117
Şekil 5.79. Konsantrasyonu 5×10^{-5} olan 4A-OMe-SB bileşiğe 25°C’de bazik DMSO, CH ₃ OH ve C ₂ H ₅ OH etkisi	117
Şekil 5.80. Konsantrasyonu 5×10^{-5} olan 5A-OMe-SB bileşiğe 25°C’de nötr DMSO, CH ₃ OH ve C ₂ H ₅ OH etkisi	119
Şekil 5.81. Konsantrasyonu 5×10^{-5} olan 5A-OMe-SB bileşiğe 25°C’de asidik DMSO, CH ₃ OH ve C ₂ H ₅ OH etkisi	120
Şekil 5.82. Konsantrasyonu 5×10^{-5} olan 5A-OMe-SB bileşiğe 25°C’de bazik DMSO, CH ₃ OH ve C ₂ H ₅ OH etkisi	120
Şekil 6.1. 1A, 2A, 3A, 4A, 5A Schiff bazlarının proton alma ve verme merkezi	128
Şekil 6.2. 1A-OMe, 2A-OMe, 3A-OMe, 4A-OMe, 5A-OMe Schiff bazlarının proton alma merkezi.....	129
Şekil 6.3. Çalışılan Schiff bazlarının olası proton alma yerleri.....	132
Şekil 6.4. Hidroksi aldehit içeren Schiff bazlarının olası proton verme yerleri	133
Şekil 6.5. Metoksi aldehit içeren Schiff bazlarının olası proton verme yerleri	133
Şekil 6.6. 1A-SB bileşiğinin %96 H ₂ SO ₄ , %50 H ₂ SO ₄ , %1 H ₂ SO ₄ , pH 1, pH 7, pH 13, 5N KOH, 10N KOH UV-görünür bölge spektrumları.....	134
Şekil 6.7. 2A-SB bileşiğinin %96 H ₂ SO ₄ , %50 H ₂ SO ₄ , %1 H ₂ SO ₄ , pH 1, pH 7, pH 13, 5N KOH, 10N KOH UV-görünür bölge spektrumları	135
Şekil 6.8. 3A-SB bileşiğinin %96 H ₂ SO ₄ , %50 H ₂ SO ₄ , %1 H ₂ SO ₄ , pH 1, pH 7, pH 13, 5N KOH, 10N KOH UV-görünür bölge spektrumları	136

ŞEKİLLER DİZİNİ (devam ediyor)

Sayfa No

Şekil 6.9. 4A-SB bileşiğinin %96 H ₂ SO ₄ , %50 H ₂ SO ₄ , %1 H ₂ SO ₄ , pH 1, pH 7, pH 13, 5N KOH, 10N KOH UV-görünür bölge spektrumları	137
Şekil 6.10. 5A-SB bileşiğinin %96 H ₂ SO ₄ , %50 H ₂ SO ₄ , %1 H ₂ SO ₄ , pH 1, pH 7, pH 13, 5N KOH, 10N KOH UV-görünür bölge spektrumları	138
Şekil 6.11. 1A-OMe-SB bileşiğinin %96 H ₂ SO ₄ , %50 H ₂ SO ₄ , %1 H ₂ SO ₄ , pH 1, pH 7, pH 13, 5N KOH, 10N KOH UV-görünür bölge spektrumları	140
Şekil 6.12. 2A-OMe-SB bileşiğinin %96 H ₂ SO ₄ , %50 H ₂ SO ₄ , %1 H ₂ SO ₄ , pH 1, pH 7, pH 13, 5N KOH, 10N KOH UV-görünür bölge spektrumları	141
Şekil 6.13. 3A-OMe-SB bileşiğinin %96 H ₂ SO ₄ , %50 H ₂ SO ₄ , %1 H ₂ SO ₄ , pH 1, pH 7, pH 13, 5N KOH, 10N KOH UV-görünür bölge spektrumları	142
Şekil 6.14. 4A-OMe-SB bileşiğinin %96 H ₂ SO ₄ , %50 H ₂ SO ₄ , %1 H ₂ SO ₄ , pH 1, pH 7, pH 13, 5N KOH, 10N KOH UV-görünür bölge spektrumları	143
Şekil 6.15. 5A-OMe-SB bileşiğinin %96 H ₂ SO ₄ , %50 H ₂ SO ₄ , %1 H ₂ SO ₄ , pH 1, pH 7, pH 13, 5N KOH, 10N KOH UV-görünür bölge spektrumları	144
Şekil 6.16. Hidroksi aldehit içeren Schiff bazlarının tautomerik formu	150
Şekil 6.17. Metoksi aldehit içeren Schiff bazlarının tautomerik formu	150
Şekil 7.1. 1A-SB bileşiğinin ¹³ C-NMR spektrumu.....	161
Şekil 7.2. 2A-SB bileşiğinin ¹³ C-NMR spektrumu.....	162
Şekil 7.3. 3A-SB bileşiğinin ¹³ C-NMR spektrumu.....	163
Şekil 7.4. 4A-SB bileşiğinin ¹³ C-NMR spektrumu.....	164
Şekil 7.5. 5A-SB bileşiğinin ¹³ C-NMR spektrumu.....	165
Şekil 7.6. 1A-OMe-SB bileşiğinin ¹³ C-NMR spektrumu	166

ŞEKİLLER DİZİNİ (devam ediyor)

	Sayfa No
Şekil 7.7. 2A- OMe-SB bileşiğinin ¹³ C-NMR spektrumu.....	167
Şekil 7.8. 3A- OMe-SB bileşiğinin ¹³ C-NMR spektrumu.....	168
Şekil 7.9. 4A- OMe-SB bileşiğinin ¹³ C-NMR spektrumu.....	169
Şekil 7.10. 5A- OMe-SB bileşiğinin ¹³ C-NMR spektrumu.....	170
Şekil 7.11. 1A-SB bileşiğinin ¹ H-NMR spektrumu.....	171
Şekil 7.12. 2A-SB bileşiğinin ¹ H-NMR spektrumu.....	172
Şekil 7.13. 3A-SB bileşiğinin ¹ H-NMR spektrumu.....	173
Şekil 7.14. 4A-SB bileşiğinin ¹ H-NMR spektrumu.....	174
Şekil 7.15. 5A-SB bileşiğinin ¹ H-NMR spektrumu.....	175
Şekil 7.16. 1A-OMe-SB bileşiğinin ¹ H-NMR spektrumu.....	176
Şekil 7.17. 2A- OMe-SB bileşiğinin ¹ H-NMR spektrumu.....	177
Şekil 7.18. 3A- OMe-SB bileşiğinin ¹ H-NMR spektrumu.....	178
Şekil 7.19. 4A- OMe-SB bileşiğinin ¹ H-NMR spektrumu.....	179
Şekil 7.20. 5A- OMe-SB bileşiğinin ¹ H-NMR spektrumu.....	180
Şekil 7.21. 1A-SB bileşiğinin IR spektrumu	181
Şekil 7.22. 2A-SB bileşiğinin IR spektrumu	181
Şekil 7.23. 3A-SB bileşiğinin IR spektrumu	182
Şekil 7.24. 4A-SB bileşiğinin IR spektrumu	182
Şekil 7.25. 5A-SB bileşiğinin IR spektrumu	183
Şekil 7.26. 1A-OMe-SB bileşiğinin IR spektrumu	183

ŞEKİLLER DİZİNİ (devam ediyor)

	Sayfa No
Şekil 7.27. 2A- OMe-SB bileşiğinin IR spektrumu	184
Şekil 7.28. 3A- OMe-SB bileşiğinin IR spektrumu	184
Şekil 7.29. 4A- OMe-SB bileşiğinin IR spektrumu	185
Şekil 7.30. 5A- OMe-SB bileşiğinin IR spektrumu	185

ÇİZELGELER DİZİNİ

Sayfa No

Çizelge 3.1. Hammett asitlik fonksiyonlarının yaklaşık değerleri.....	18
Çizelge 3.2. Bazların sulu çözeltilerdeki fonksiyonları	20
Çizelge 5.1. 1A-SB (332nm) bileşiğinin proton alma pH, ϵ_{\max} , I ve log I değerleri	53
Çizelge 5.2. 1A-SB (396nm) bileşiğinin proton verme pH, ϵ_{\max} , I ve log I değerleri	55
Çizelge 5.3. 2A-SB (436nm) bileşiğinin proton alma pH, ϵ_{\max} , I ve log I değerleri	57
Çizelge 5.4. 2A-SB (270nm) bileşiğinin proton verme pH, ϵ_{\max} , I ve log I değerleri	60
Çizelge 5.5. 3A-SB (332nm) bileşiğinin proton alma pH, ϵ_{\max} , I ve log I değerleri	62
Çizelge 5.6. 3A -SB (332nm) bileşiğinin proton verme pH, ϵ_{\max} , I ve log I değerleri ...	65
Çizelge 5.7. 4A-SB (436nm) bileşiğinin proton alma pH, ϵ_{\max} , I ve log I değerleri	67
Çizelge 5.8. 4A-SB (436nm) bileşiğinin proton verme pH, ϵ_{\max} , I ve log I değerleri	70
Çizelge 5.9. 5A-SB (291nm) bileşiğinin proton alma pH, ϵ_{\max} , I ve log I değerleri	72
Çizelge 5.10. 5A-SB (326nm) bileşiğinin proton verme pH, ϵ_{\max} , I ve log I değerleri ..	75
Çizelge 5.11. 1A-OMe-SB (281nm) bileşiğinin proton alma pH, ϵ_{\max} , I ve log I değerleri	77
Çizelge 5.12. 2A-OMe-SB (316nm) bileşiğinin proton alma pH, ϵ_{\max} , I ve log I değerleri	80
Çizelge 5.13. 3A-OMe-SB (438nm) bileşiğinin proton alma pH, ϵ_{\max} , I ve log I değerleri	83
Çizelge 5.14. 4A-OMe-SB (422nm) bileşiğinin proton alma pH, ϵ_{\max} , I ve log I değerleri	86

ÇİZELGELER DİZİNİ (devam ediyor)

Sayfa No

Çizelge 5.15. 5A-OMe-SB (436nm) bileşiğinin proton alma pH, ϵ_{\max} , I ve log I değerleri	89
Çizelge 5.16. 1A-SB bileşiğinin 25°C’de farklı çözücü ve ortamlardaki λ_{\max} değerleri	94
Çizelge 5.17. 1A-SB bileşiğinin 25°C’de tautomer dengesi	94
Çizelge 5.18. 2A-SB bileşiğinin 25°C’de farklı çözücü ve ortamlardaki λ_{\max} değerleri	97
Çizelge 5.19. 2A-SB bileşiğinin 25°C’de tautomer dengesi	97
Çizelge 5.20. 3A-SB bileşiğinin 25°C’de farklı çözücü ve ortamlardaki λ_{\max} değerleri	100
Çizelge 5.21. 3A-SB bileşiğinin 25°C’de tautomer dengesi	100
Çizelge 5.22. 4A-SB bileşiğinin 25°C’de farklı çözücü ve ortamlardaki λ_{\max} değerleri	103
Çizelge 5.23. 4A-SB bileşiğinin 25°C’de tautomer dengesi	103
Çizelge 5.24. 5A-SB bileşiğinin 25°C’de farklı çözücü ve ortamlardaki λ_{\max} değerleri	106
Çizelge 5.25. 5A-SB bileşiğinin 25°C’de tautomer dengesi	106
Çizelge 5.26. 1A-OMe-SB bileşiğinin 25°C’de farklı çözücü ve ortamlardaki λ_{\max} değerleri	109
Çizelge 5.27. 1A-OMe-SB bileşiğinin 25°C’de tautomer dengesi.....	109
Çizelge 5.28. 2A-OMe-SB bileşiğinin 25°C’de farklı çözücü ve ortamlardaki λ_{\max} değerleri	112

ÇİZELGELER DİZİNİ (devam ediyor)

	Sayfa No
Çizelge 5.29. 2A-OMe-SB bileşiğinin 25°C’de tautomer dengesi.....	112
Çizelge 5.30. 3A-OMe-SB bileşiğinin 25°C’de farklı çözücü ve ortamlardaki λ_{\max} değerleri	115
Çizelge 5.31. 3A-OMe-SB bileşiğinin 25°C’de tautomer dengesi.....	115
Çizelge 5.32. 4A-OMe-SB bileşiğinin 25°C’de farklı çözücü ve ortamlardaki λ_{\max} değerleri	118
Çizelge 5.33. 4A-OMe-SB bileşiğinin 25°C’de tautomer dengesi.....	118
Çizelge 5.34. 5A-OMe-SB bileşiğinin 25°C’de farklı çözücü ve ortamlardaki λ_{\max} değerleri	121
Çizelge 5.35. 5A-OMe-SB bileşiğinin 25°C’de tautomer dengesi.....	121
Çizelge 6.1. Sentezlenen Schiff bazlarının bazı fiziksel özellikleri.....	122
Çizelge 6.2. Sentezlenen Schiff bazlarının elemental analiz sonuçları.....	123
Çizelge 6.3. Sentezlenen Schiff bazların IR spektrum değerleri	124
Çizelge 6.4. Sentezlenen Schiff bazların ^{13}C -NMR kimyasal kayma değerleri.....	125
Çizelge 6.5. Sentezlenen Schiff bazların ^1H -NMR kimyasal kayma değerleri	126
Çizelge 6.6. Bileşiklerin UV-Görünür Bölge ve proton alma değerleri	130
Çizelge 6.7. Bileşiklerin UV-Görünür Bölge ve proton verme değerleri	131
Çizelge 6.8. Bileşiklerin % Keto-Amin Tautomer dengeleri	147

1. GİRİŞ

Schiff bazları, aldehit ve ketonların primer aminlerle verdiği kondenzasyon ürünleridir. Bu reaksiyonlar sonucu meydana gelen karbon-azot çift bağına (-C=N-) azometin veya imin bağı adı verilir. İlk organik imin, Laurent ve Gerhard tarafından anilin ve benzaldehitin kondenzasyonu sonucu sentezlenmiştir (Laurent and Gerhard, 1850). Schiff bazları olarak da bilinen bu tür bileşiklerle ilgili birçok araştırma yapılmıştır. 1864 yılında Alman kimyager H. Schiff tarafından sentezlenen Schiff bazları (Schiff, 1864), 1930'larda, Pfeiffer tarafından ligand olarak kullanılmıştır (Pfeiffer, et al, 1932). Schiff bazı bileşikleri koordinasyon kimyası ve madde bilimleri alanında birçok ilginç özelliklerinden dolayı gelişme kaydetmiştir (Vance, et al, 1998).

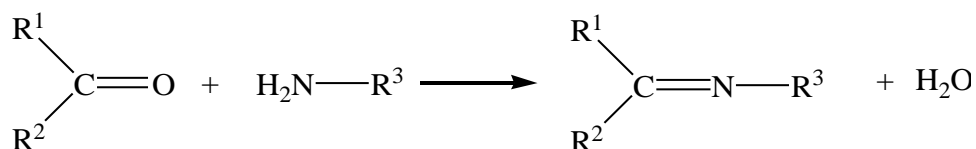
Kimyadaki farklı kullanım alanları nedeniyle böyle moleküllerin asitlik sabitleri önemlidir. Asitlik sabiti ile maddenin yapısı, özellikleri, tautomerlik durumu, elde edilmesi ve oluşabilecek reaksiyonlar arasında yakın bir ilgi vardır. Asidik veya bazik özelliğe sahip bir molekülün stereokimyasal yapısının belirlenmesinde ve konformasyonel analizlerde asitlik sabitlikleri kullanılmaktadır. Aynı zamanda, organik reaksiyonlarda elektrofilik ve nükleofilik atağın yönü, kuvveti, ara ürünlerin kararlılığı ve gerekli aktivasyon enerjisinin büyüklüğü hakkında bilgiler verirler (Brown, et al, 1955).

Bu çalışmada, 3-amino-4-hidroksi-5-nitro sülfonik asit ile çeşitli konumlarında hidroksi veya metoksi içeren benzaldehit bileşikleri kullanılarak yeni tip benzen sülfonik Schiff bazları sentezlenmiştir. Sentezlenen maddeler ¹H-NMR, ¹³C-NMR, IR ve elemental analiz teknikleriyle karakterize edilmiştir. İkinci aşamada UV-görünür bölge spektroskopik yöntem ile sentezlenen bileşiklerin asitlik sabitleri ve pK_a değerleri araştırıldı. Son olarak, aynı bileşiklerin UV-görünür bölge spektroskopik yöntem aracılığıyla farklı çözücülerdeki tautomer dengeleri hesaplandı.

2. GENEL BİLGİLER

2.1. Schiff bazları

Schiff bazları, aldehit veya ketonların primer aminlerle reaksiyonu sonucunda elde edilen kondenzasyon ürünleridir. Bu kondenzasyon sonucunda meydana gelen karbon azot çift bağına azometin veya imin (-CH=N-) bağı adı verilir (Şekil 2.1).

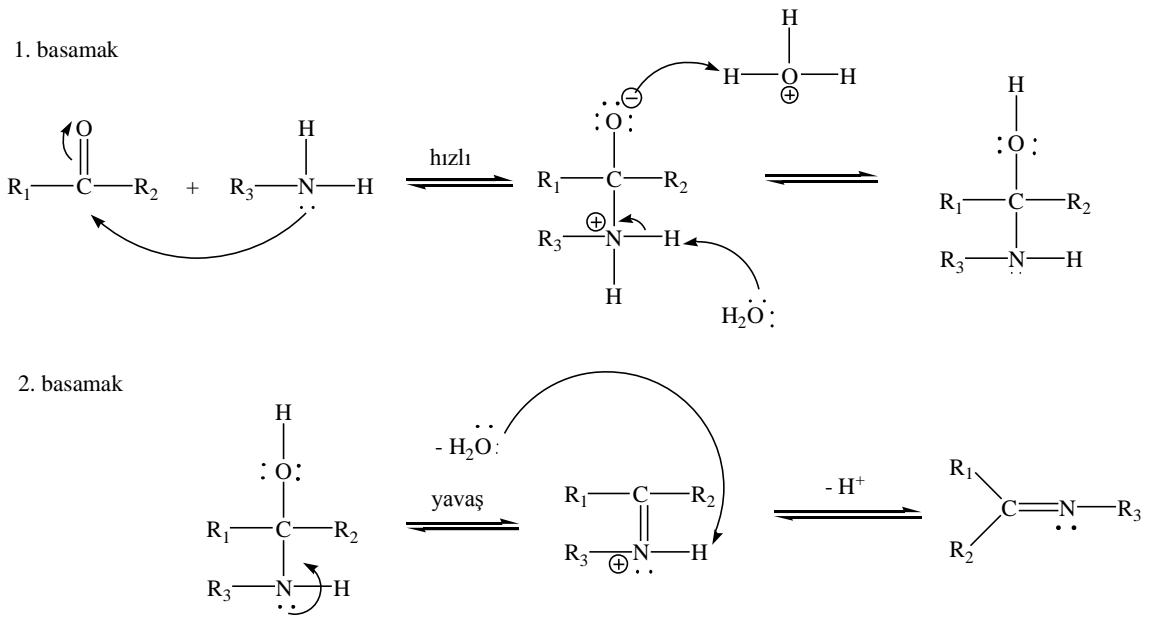


Şekil 2.1. Schiff bazının genel oluşum reaksiyonu

Schiff bazı oluşum reaksiyonları iki basamaklı bir mekanizma üzerinden meydana gelir. Birinci basamak, aldehitteki karbonil grubuna protonlanmamış amino grubunun katılmasıyla bir tetrahedral karbonilamin ara ürünü oluşmasıdır. İkinci basamak ise azotun bir proton kaybetmesi ve oksijene bir proton bağlanmasıdır (Şekil 2.2).

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.

Schiff bazlarının oluşum reaksiyonuna göre reaksiyon sonucu bir mol su oluşmaktadır. Reaksiyon ortamında su bulunması reaksiyonu sola kaydırır. Bu nedenle ortamın susuz olması gerekmektedir. Denge su kaybıyla sağa kayabilir.



Şekil 2.2. Schiff bazının oluşum mekanizması

Schiff bazları farklı 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 çıkışını sağlayacak maddelerin eklenmesi Schiff bazı oluşumunu kolaylaştırmaktadır (Cozzi, 2004).

Schiff bazları koordinasyon kimyasında ligand olarak kullanılırlar. Merkez atomun yapısında bulunan donör atomlar ile bağlanırlar. Yapılarında bulunan donör atomlarının sayısına bağlı olarak çok dişli ligand olarak davranabilirler. -OH, -SH gibi

gruplar varsa bunlar metalle birlikte altılı halka oluşturdıkları için dayanıklı kompleksler meydana gelir (Pfeiffer, et. al., 1932). Schiff bazı ve onun metal kompleksleri, kataliz ve enzimatik reaksiyonların geliştirilmesinde önemli rol oynarlar (Archer, 1993; Kaliyappan and Kannan, 2000; Ziesel, 1993).

Schiff bazları ve kompleks bileşikleri, kalitatif ve kantitatif analizlerde, boyarmadde, ilaç ve plastik sanayinde kullanılmaktadır. Özellikle son yıllarda, sıvı kristal teknolojisinde kullanım alanlarının yaygınlaşması, bu konuda yapılan çalışmalar artmıştır. Sentezlenen Schiff bazlarının yapı aydınlatması ile ilgili çalışmalar 1940'lı yıllarda başlamış olmasına rağmen, bunların asitlik sabitlerinin belirlenmesine yönelik çalışmalar 1970'li yıllardan itibaren yapılmaya başlanmıştır (Görgün, 2008).

Asitlik sabitleri, bileşiklerin asitlikleri ve bazlıkları üzerine çözücü ve sübstitüent etkisinin olup olmadığı hakkında da önemli kuramsal temel sağlarlar. Biyokimyada, enzimlerin aktif merkezlerinin saptanmasında kullanılan maddelerin proton alma ve verme sabitlerinin bilinmesi önemlidir (Frey, et al., 1971).

1971 yılında, anilin, o-, m- ve p- toluidinlerin salisilaldehid ile oluşturdıkları Schiff bazlarının ayrışma sabitleri potansiyometrik olarak tayin edilmiştir. Salisilidenanilin, salisiliden-o-toluidin, salisiliden-toluidin ve salisiliden-p-toluidin'in protonlanmış imin azotunun ayrışması ile ilgili olan pK_{NH} değerleri sırasıyla 4,16, 4,10, 4,34 ve 4,56, fenol protonunun ayrışması ile ilgili olan pK_{OH} değerleri ise sırasıyla 9,11, 9,16, 9,31 ve 9,25 olarak bulunmuştur (Shori, et al., 1971).

1979'da yapılan bir çalışmada 2-aminopiridin, anilin, antranilik asit, o-aminofenol ve m-aminofenol' ün salisilaldehid ile oluşturdıkları Schiff bazlarının protonlanma sabitleri %50 (v/v) alkol-su ortamında ve 30°C de ölçülmüştür. Söz

konusu Schiff bazlarının oluşum eğrilerinden yararlanılarak imin protonunun ve fenolik protonun basamaklı olarak ayrıştığı bulunmuştur (Bera, et al., 1979).

1984'de yapılan bir başka çalışmada, çeşitli aminlerin salisilaldehid ve naftaldehid ile oluşturdukları Schiff bazlarının ayrışma sabitleri değişik etanol-su ortamlarında potansiyometrik metotla tayin edilmiştir. Bütün denge sabitleri, derişimin bir fonksiyonu olan kütle denge sabiti olarak hesaplanmıştır. Schiff bazlarının asitlik sabiti, pK_a değerlerine, substituentlerin ve ortam etkisi araştırılmıştır (Masoud, et al., 1984).

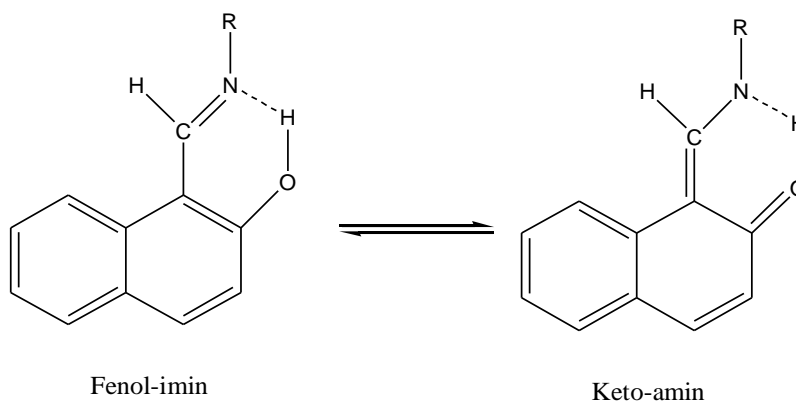
1987 yılında Gündüz ve arkadaşlarının yayınladıkları bir makalede, N-salisiliden-2-hidroksianilin bileşiklerinin asitlik ve bazlığı üzerine olan substitüent etkilerini incenlemiştir. Bu Schiff bazlarında -OH gruplarına göre 4-pozisyonunda -CH₃, -OH, -Br ve -NO₂ gruplarının bağlı olması durumunda, imin azotunun bazlığının ve -OH grubunun asitliğinin nasıl değiştiğini gözlemiştir. Substitüentlere göre bazikliğin -NO₂>-Br>-Cl>-H sırasına göre azaldığı bulunmuştur (Gündüz, vd., 1987).

Schiff bazları hidrojen bağı ve tautomerizm özellikleri açısından da çok ilgi çeken bileşiklerdir. İmin grubuna orto pozisyonunda -OH grubuna sahip Schiff bazlarında tautomerizm, çözelti ve katı halde spektroskopi ve X-ışınları teknikleri kullanılarak araştırılmıştır (Hökelek, vd., 2000; Salman, et al., 1990). Bu tür Schiff bazlarında, $O-H \cdots N$ ve $O \cdots H-N$ molekül içi hidrojen bağlarının bulunması, enol-imin ve keto-amin formları arasındaki tautomerizm ile biyolojik aktif özellik göstermelerine ve biyolojik sistemlerde önemli rol oynamalarına neden olur (Razakantoanina, et al.,2000; Royer, et al.,1995; Flack, et al.,1993; Aumgrass, et al.,2001; Quintana, et al.,2000).

2.2. Schiff bazlarında gözlenen bazı genel özellikler

2.2.1. Schiff bazlarının tautomerizm

Orto hidroksi içeren aldehitlerden elde edilen Schiff bazlarında fenol-imin ve keto-amin olmak üzere iki tür tautomerik form vardır. Bu iki tautomerik formun varlığı ^{13}C -NMR (Isse and Vianello, 1991; Salman, et al, 1993), ^1H -NMR (Dudek and Dudek, 1971), UV (Salman, et al, 1990) spektroskopik yöntemleri ve X ışınları kristallografisi (Kaitner and Pavlonic, 1996) yöntemi ile belirlenmiştir (Şekil 2.3).



Şekil 2.3. Orto hidroksi 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 gösterildi (Dudek and 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 ve NMR gibi spektroskopik yöntemlerle bulundu (Dudek and Dudek, 1964 and 1966).

2.2.2. Schiff bazlarında hidrojen bağı

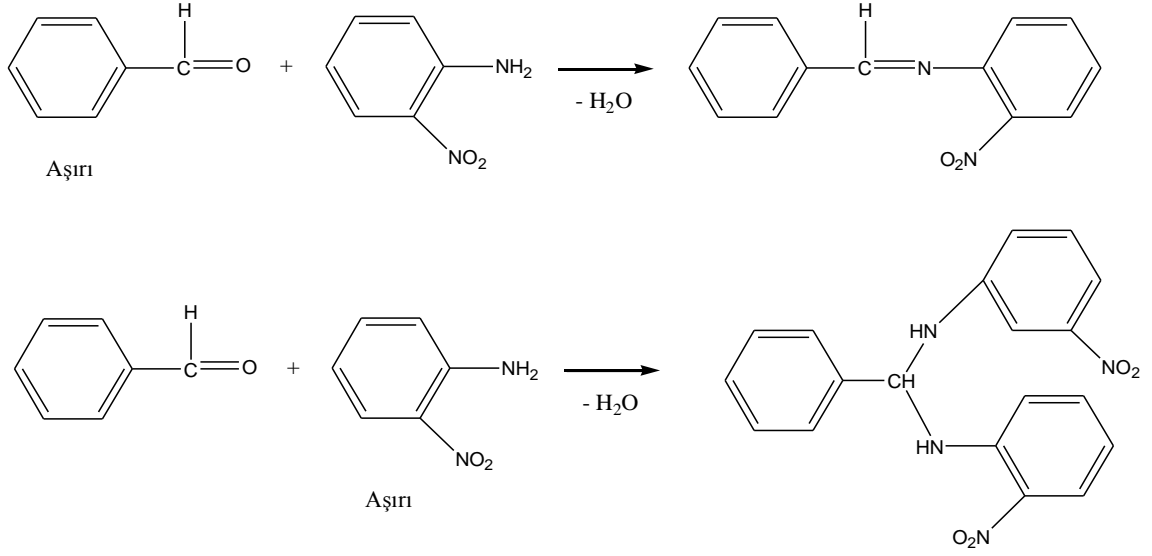
Orto pozisyonunda -OH grubu içeren aromatik aldehytlerden hazırlanan Schiff bazlarında iki tip molekül içi hidrojen bağı ($O-H \cdots N$ veya $O \cdots H-N$) oluşmaktadır. Hidrojen bağının tipi molekülün stereokimyasına ve azot atomuna bağlı süstitüe gruba bağlı değildir. Yalnızca kullanılan aldehytin türüne bağlıdır (Gavranic, et. al., 1996).

Schiff bazlarının ($O-H \cdots N$) hidrojen bağının varlığı, orto süstitüe OH grubu bulunduran ve bulundurmeyen bir seri Schiff bazı ligandlarının potansiyometrik titrasyonu ile bazikleri karşılaştırılarak bulunmuştur (Gündüz, vd., 1991). Bu seride orto hidroksi aromatik aldehyt ve orto hidroksi 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 görülmüştür. $O-H \cdots N$ hidrojen bağı oluşturan tek -OH grubuna sahip Schiff bazlarında ise yarı nötralizasyon potansiyel değerinin büyüdüğü yani -OH grubu bulunduran ve hiç bulundurmeyen schiff bazlarına göre bazlık kuvvetinin azaldığı gözlenmiştir. Molekül içi hidrojen bağının oluşmasıyla beşli ya da altılı yalancı (pseudo) halka oluşmaktadır. Altılı halkanın, beşli olana göre daha kuvvetli olduğu sonucu spektroskopik olarak bulunmuştur (Garnovskii, et al, 1993).

2.3. Schiff bazlarının sentez yöntemleri

Aromatik aldehitler düşük sıcaklıkta ve uygun çözücü ortamında aminlerle reaksiyona girerler. Aromatik aldehitlerin aromatik aminlerle kondensasyonunda aldehitte para konumunda elektron çekici bir sübstitüentin bulunması reaksiyon hızını artırdığı görülürken, bu grubun aminde bulunması halinde reaksiyon hızının azaldığı görülmüştür. Tersiyer alkil gruplarına sahip aldehitler oda sıcaklığında hemen hemen kantitatif miktarda imin verirler. Ketonlardan özellikle aromatik ketonlardan Schiff bazları elde edebilmek için yüksek sıcaklık, uzun reaksiyon süresi ve katalizör gereklidir. Ayrıca reaksiyon suyunun uzaklaştırılması ve uygun çözücü seçimi sorunları ortaya çıkar. Ketonların daha az reaktif oluşları, aldehitlerden daha fazla sterik engelli oluşlarıyla açıklanır. Aromatik ketonların aminlerle reaksiyonu alifatik ketonların reaksiyonlarından daha yavaştır (Kayan, 2004).

Schiff bazlarının elde edilmesinde reaksiyon şartlarının olduğu kadar, kullanılan reaktif oranlarının da önemi vardır. Örneğin o-nitroanilin, aşırı benzaldehit ile tepkimeye girdiğinde N-benziliden-o-nitroanilin schiff bazı oluşur (Layer, 1963). Oysa aynı reaksiyon o-nitroanilinin aşırısı ile yapılırsa schiff bazı değil, başka bir nitro bileşiği meydana gelir (Reeves, 1966). Güçlü elektron çekici olan nitro grubu karbon-azot çift bağındaki karbon atomunu elektron bakımından zayıflatır. Başka bir amin molekülü (aşırısı) bu bağa kolaylıkla saldırır (Şekil 2.4).



Şekil 2.4. Orto nitroanilin'in benzaldehit ile iki ayrı şekilde tepkimesi

2.4. Schiff bazlarının kullanım alanları

Schiff bazları, bazı ilaçların hazırlanmasında, boyar maddelerin üretiminde, elektronik endüstrisinde, plastik sanayinde, kozmetik, polimer üretiminde, analitik kimyada ve sıvı kristal teknolojisi gibi çeşitli dallarda gittikçe artan öneme sahip maddelerdir. Schiff bazları biyolojik ve yapısal önemleri yüzünden üzerine çok çalışılan bileşiklerdir (Birbiçer, 1998).

Genelde renksiz katılar olmasına rağmen bazıları renklidir. Bu özelliklerinden yararlanılarak boya endüstrisinde kullanılabilir. Ayrıca parfüm ve ilaç endüstrisinde oldukça fazla kullanılmaktadır. 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 önemlidir (Erturan, vd., 1997).

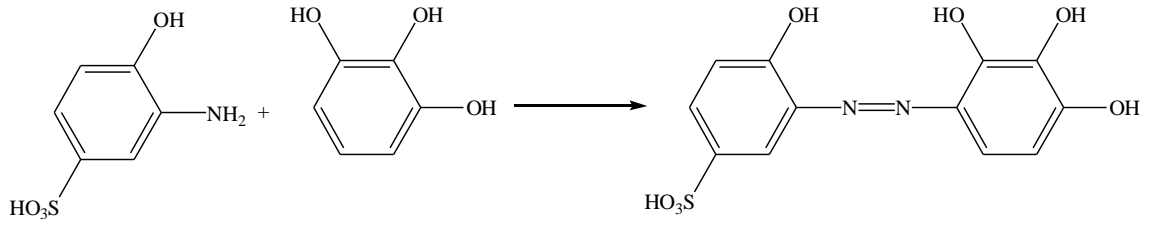
Bunun dışında elektronik gösteri sistemleri içinde sıvı kristal olarak, kauçuk hızlandırıcı ve kimyasal aracı olarak da kullanılabilirler. Schiff bazları, mantar öldürücü ve böcek öldürücü ilaçların bileşiminde de bulunmaktadır (Tezcan, 1974).

Cu(II) kompleksleri biyolojik aktivite bakımından oldukça önemlidir ve antitümör, antiviral ve antiinflamatuvar ajanları olarak bilinmektedirler. Özellikle Schiff bazı ligandlarından oluşturulan Cu(II) kompleksleri, biyolojik bakır sistemlerinin fiziksel ve kimyasal davranışlarının incelenmesinde önemli model bileşikler olmuşlardır (Reddy and Reddy, 2000).

Schiff bazları; yenileme reaksiyonları, halka ekleme, halka hapsetme yoluyla endüstriyel ve biyo aktif bileşiklerin büyük çoğunluğunun hazırlanmasında substrat olarak kullanılmıştır (Jarrahpour and Zarei, 2004).

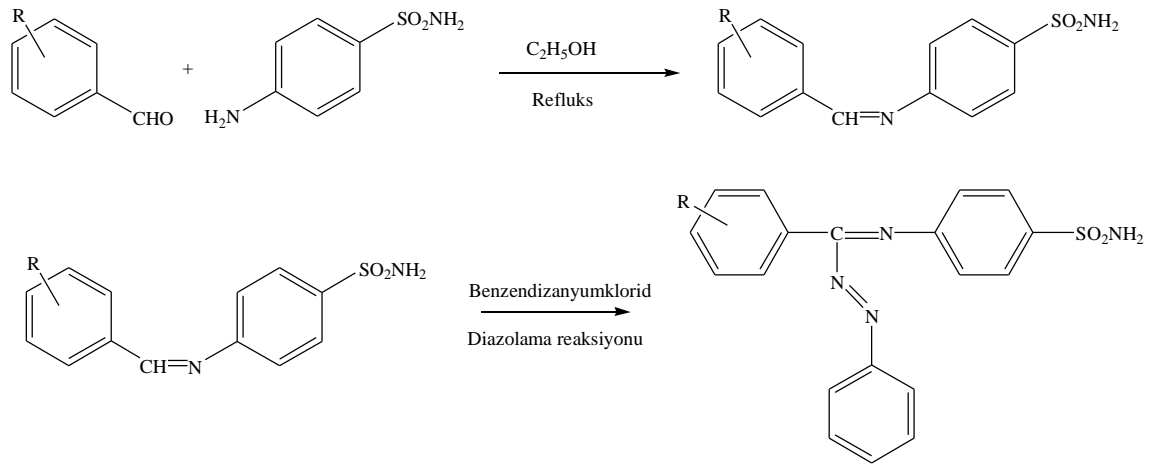
2.5. Benzer moleküllerle yapılmış literatür çalışmaları

2011 yılında Güray ve arkadaşlarının yayınladıkları bir makalede 2-aminofenol-4-sülfonik asit ve pirogallol kullanarak azo bileşiği olan 2,3,4,6-tetrahidroksi-3-sülfobenzen (THSA) sentezlemişler ve UV-görünür bölge spektroskopik yöntem ile bileşiğin asitlik sabitleri ve pK_a değerleri araştırılmıştır. Çalışma sonucunda bileşiğin 2 proton alma ve 2 proton verme değeri gözlenmiş ve pK_a değerleri ise, birinci proton alma değeri 6,10, ikinci proton alma değeri -0,61, birinci proton verme değeri 8,20 ve ikinci proton verme değeri 13,64 olarak bulunmuştur (Güray, vd., 2011).



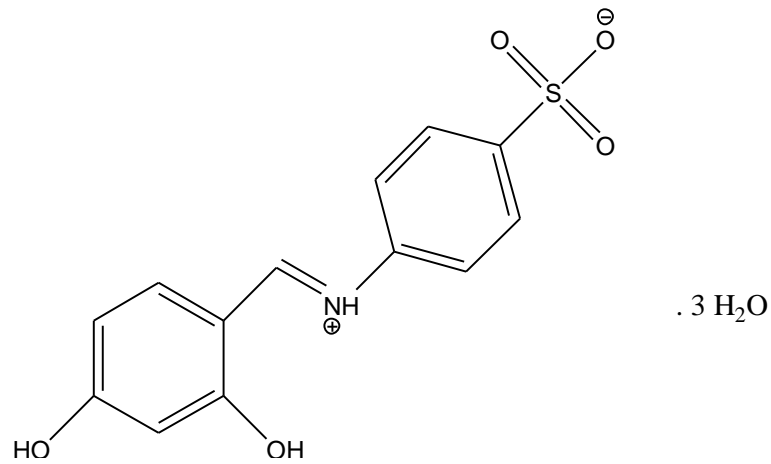
Şekil 2.5. 2,3,4,6-tetrahidroksi-3-sülfobenzen (THSA) reaksiyonu

2010 yılında Santosh Kumar tarafından yapılan çalışmada, 4-aminobenzen sülfanilamid ve farklı aromatik aldehytlere etanol çözücüsü ile reflüks altında Schiff bazlarını sentezlemiştir. İkinci aşamada, N-(süstitüe Benziliden)-4-amino sülfonil benzenamini, benzendiazonyumklorid ile diazolama reaksiyonu sonucunda N-(4-aminosülfonil fenil)-N'-(süstitüe fenilimino) benzamidin sentezlemiştir. Sonrasında, sentezlenen bu bileşiklerin antimikrobiyal aktivitelerini araştırmışlardır (Kumar, 2010).



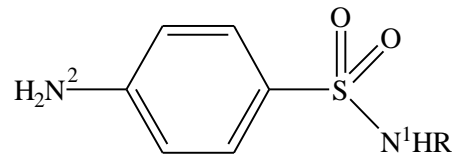
Şekil 2.6. N-(süstitüe Benziliden)-4-amino sülfonil benzenamin ve N-(4-aminosülfonil fenil)-N'-(süstitüe fenilimino) benzamidin reaksiyonu

2010 yılında Yeap ve arkadaşları 2,4-dihidroksibenzaldehit ve sülfanilik asidi etanol-su karışımında ısıtılarak 2 saat refluks altında limon sarısı renkte 4-[(2,4-Dihidroksibenziliden)ammonyo] benzen Sülfonat trihidrat'ı sentezlemiştir (Yeap, et al, 2010).



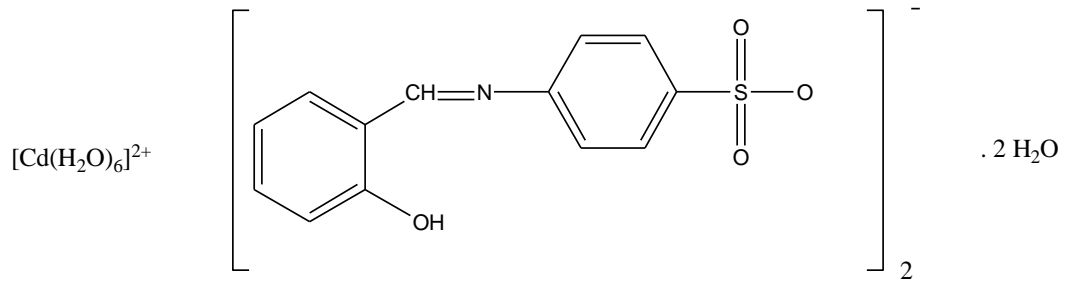
Şekil 2.7. 4-[(2,4-Dihidroksibenziliden)ammonyo] benzen Sülfonat trihidrat molekülü

2009 yılında Senem Şanlı ve arkadaşlarının yaptığı çalışmada, bazı süstitüe Sülfonamid bileşiklerinin UV-görünür bölge spektroskopik yöntem ile asetonitril-su ikili çözücü karışımlarında çözücü etkilerini ve pK_a değerlerini araştırmışlardır (Şanlı, vd, 2009).



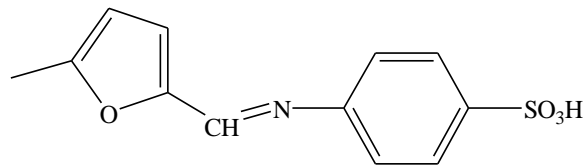
Şekil 2.8. Süstitüe Sülfonamid bileşik molekülü

2008 yılında Tai ve arkadaşları tarafından yapılan çalışmada, salisilaldehid-4-aminobenzen sülfonik asit ile kadmiyum nitrat bileşikleriyle Heksaakadmiyum(II) bis[4-(2-hidroksibenzilidenamino)benzensülfonat] dihidrat kompleks bileşimini sentezlemişlerdir (Tai, et al, 2008).



Şekil 2.9. Heksaakadmiyum(II) bis[4-(2-hidroksibenzilidenamino)benzensülfonat] dihidrat molekülü

2008 yılında Jianlan Suo tarafından yapılan çalışmada, sülfamid ve furfural kullanılarak metanol ile oda sıcaklığında açık kahverengi çözelti gözlenene kadar karıştırılarak (*E*)-4-[(5-Metil-2-furil)metilenamino]benzensülfonik asit Schiff bazını sentezlemiştir. Sonrasında bu bileşik üzerinde deneysel ve teorik olarak çalışmıştır (Suo, 2008).



Şekil 2.10. (*E*)-4-[(5-Metil-2-furil)metilenamino]benzensülfonik asit molekülü

3. MADDELERİN PROTON ALMA VE VERME DAVRANIŞLARI

3.1. Asitlik ve bazlık tanımları

Asitlik ve bazlık tanımını ilk kez Arrhenius tarafından yapılmıştır. Arrhenius göre, hidrojen içeren ve çözündüklerinde H^+ iyonu verecek şekilde iyonlaşabilen maddeleri asit, hidroksit iyonu içeren ve iyonlaştıklarında OH^- iyonu veren maddeleri baz olarak tanımlamıştır. Ancak yapısında proton veya hidroksit taşımayan başka maddeler asit veya baz özelliği gösterirler. Bu tanım yetersiz olduğu anlaşılmış ve asidik ve bazik özellikler gösteren maddelerle, bu maddelerin yapısal özellikleri arasındaki ilişkileri araştırmaya yöneldiler. Brønsted ve Lowry, 1923 yılında ikinci asitlik ve bazlık tanımı yapmışlardır. Tanım göre, proton verebilen maddeler asit, proton kabul edebilen maddeler ise bazdır. Bu tanım Arrhenius'un tanımına çok benzemektedir. Sadece biraz daha genişletilerek amonyak ve su gibi proton alabilen maddelerin davranışlarını açıklayabilmiştir. Asitlik ve bazlığın en geniş tanımı 1923 yılında Lewis tarafından yapılmış, Lewis'e göre bir çift elektron veren maddeler baz, bir çift elektron alan maddeler ise asittir. Tanım kapsamına giren bazlara ise Lewis bazı, asitlere Lewis asidi denmiştir. Sonuç olarak, asitlik ve bazlığın göreceli bir özellik olduğu belirtilmelidir. Bir bileşik bir maddeye karşı asit, bir ikinci maddeye karşı baz görevi üstlenebilir. Lewis asitleri elektron alan maddeler oldukları için elektrofil, Lewis bazları da elektron veren maddeler oldukları için nükleofil olarak adlandırılmıştır (Tunalı ve Özkar, 1993).

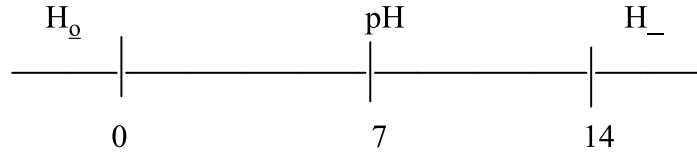
3.2. Asitlik sabitleri ve asitlik fonksiyonları

Asitlik sabitleri, çözeltilerdeki maddelerin proton kaybetme veya kazanma eğilimlerini belirtir. Bir asit veya bazın kuvvetinin ölçüsünü ifade eden asitlik sabiti " K_a " veya bu sabitin eksi logaritması " pK_a " ile tanımlanır.

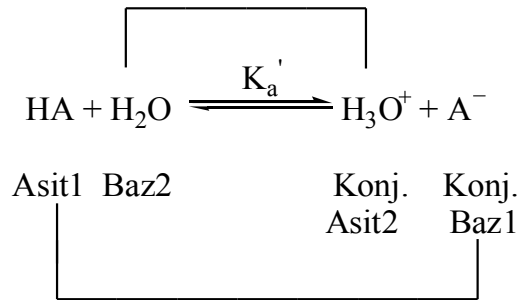
3.2.1. Asitlik fonksiyonları

Seyreltik çözeltilerde asitlik ölçüsü olarak kullanılan pH değerleri, sıfır ile on dört arasındadır. Örneğin 0,1 N hidroklorik asit çözeltisinin pH değeri birdir. Ancak

daha derişik çözeltiler için pH değerlerinden söz edilemez. Aynı durum baz çözeltileri için de geçerlidir. pH dışında kalan bu bölgelerde, asitlik ve bazlık ölçüsü olarak bazı asitlik fonksiyonları geliştirilmiştir. Bunlardan en tanınmış olanları H_0 ve H_- fonksiyonlarıdır (Hammett and Deyrup, 1923 and 1934).



H_0 fonksiyonu üzerinde ilk çalışmayı Hammett ve Deyrup yapmışlardır (Hammett and Deyrup 1923). Nitroanilinler gibi zayıf organik baz serisinin, değişik asit çözeltilerindeki protonlanma derecelerinin spektroskopik olarak saptanması esasına dayanan bu yöntem, kısaca şöyle özetlenebilir: Organik asit ve bazlar sulu ortamda bir denge içinde iyonlaşırlar. Dolayısı ile asitlik dengesi, oynak hidrojen içeren bileşiklerin çözücü içerisinde iyonlarına ayrışma yatkınlıkları olarak ifade edilirler. Buna göre monoprotik bir asit HA olarak ifade edilirse, bu asitin su içindeki iyonlarına ayrışmasına ilişkin denge sabiti K_a' asitliğin bir ölçüsü olacaktır.



$$K_a' = \frac{[\text{H}_3\text{O}^+][\text{A}^-]}{[\text{H}_2\text{O}][\text{HA}]} \quad (3.1)$$

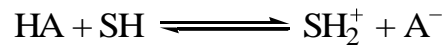
Suyun baz görevini üstlenen bileşik olmasının yanı sıra, aynı zamanda çözücü olması söz konusudur. Bu nedenle suyun derişiminin (55,5 M) sabit kaldığını varsaymak çok gerçekçi bir varsayım olacaktır. Buna göre bir organik bileşiğin asitlik sabiti K_a , ayrışmaya ilişkin denge sabiti suyun derişimini içine alan bir sabittir.

$$K_a = K_a' [H_2O] = \frac{[H_3O^+][A^-]}{[HA]} \quad (3.2)$$

Bir aside ilişkin asitlik sabitinin (K_a) sayısal değeri ne kadar büyükse, asitlik o kadar fazladır. Bir asidin kuvveti pK_a ile de ifade edilebilir.

$$pK_a = -\log K_a \quad (3.3)$$

Bir aside ilişkin pK_a 'nın sayısal değeri ne kadar küçük ise asitlik o kadar fazladır. HA'yı asit, SH'ı ise çözücü olarak alırsak;



$$K_a = \frac{a_{A^-} a_{SH_2^+}}{a_{HA}} \quad (3.4)$$

elde edilir. Burada a , aktifliği ifade eder. Aktivite, konsantrasyon (c) ile aktiflik sabitinin (γ) çarpımına eşittir.

$a = c \cdot \gamma$ eşitlikte yerine yazılırsa,

$$K_a = a_{SH_2^+} \frac{[A^-] \gamma_{A^-}}{[HA] \gamma_{HA}} \quad (3.5)$$

elde edilir. Eşitlik 3.5 de

$$H_x = a_{SH_2^+} \frac{\gamma_{A^-}}{\gamma_{HA}} \quad (3.6)$$

olarak alınırsa 3.6 eşitliği,

$$K_a = H_x \frac{[A^-]}{[HA]} \quad (3.7)$$

Eşitlik 3.7 halini alır. H_x bir asitlik fonksiyonudur.

Seyreltik çözeltilerde aktivlik sabiti bire eşit alınabilir. Bu durumda (3.5) eşitliği, $[SH_2^+] = [H^+]$ alınarak,

$$K_a = \frac{[A^-][H^+]}{[HA]} \quad (3.8)$$

Eşitlik 3.8 şekline gelir.

Eşitlik 3.8'in logaritması alınarak düzenlenirse,

$$-\log K_a = -\log[H^+] - \log \frac{[A^-]}{[HA]} \quad (3.9)$$

$$pK_a = pH + \log \frac{[HA]}{[A^-]} \quad (3.10)$$

pH = H_o alınırsa,

$$pK_a = H_o + \log \frac{[HA]}{[A^-]} \quad (3.11)$$

şeklini alır.

pK_a değeri bilinen p-nitroanilin'in artan asitliklerdeki protonlanması, yani $[HA] / [A^-]$ oranları saptanmış, oran çok yükselince aynı seriden daha az bazik bir nitroanilin türevi önceki indikatörün yerini almıştır. Yeni indikatörün pK_a değeri bir önceki indikatör yardımı ile elde edilmiş olan H_o değerlerini veren çözeltilerde $[HA] / [A^-]$ oranlarının ölçülmesiyle elde edilmiştir. Kuvvetli bazik bölgedeki asitlik fonksiyonu H_o değerlerinin elde edilmesi için indikatör olarak indoller ve fluorenler kullanılmıştır (Rochester, et al., 1971).

Eşitlik 3.11'e göre $\log [HA] / [A^-]$ ile H_0 arasında çizilen grafiğin eğimi birdir. $[HA] = [A^-]$ olan noktada $pK_a = H_0$ olacağından, herhangi bir maddenin pK_a 'sı hesaplanabilir.

Bu duruma uyan maddelere Hammett bazı adı verilir. Diğer asitlik fonksiyonları ile $[HA] / [A^-]$ grafiğinin eğimi birden küçük veya büyük olabilir. Yates, bütün diğer asitlik fonksiyonları ile H_0 arasında; (Yates and Stevens, 1965)

$$H_x = m \cdot H_0 \quad (3.12)$$

Eşitlik 3.12 şeklinde bir ilişkinin bulunduğunu ve bütün asitlik fonksiyonlarının $H_0 = 0$ noktasından geçtiğini saptamıştır. Bu yüzden Hammett bazı dışında kalan bazlar, $\log [HA] / [A^-]$ değerlerine karşı çizilen H_0 grafiğinde; $\log [HA] / [A^-] = 0$ değerleri pK_a yerine yarı protonlanma değerleri verilir. Bu, $H_0^{1/2}$ ile gösterilir.

Buna göre pK_a değeri Eşitlik 2.13 ile hesaplanabilir.

$$pK_a = m \cdot H_0^{1/2} \quad (3.13)$$

Çizelge 3.1. Hammett asitlik fonksiyonlarının yaklaşık değerleri

$\frac{\%}{(w/w)H_2SO_4}$	H_0	$\frac{\%}{(w/w)H_2SO_4}$	H_0	$\frac{\%}{(w/w)H_2SO_4}$	H_0
0,0049	3,03	10	-0,31	60	-4,46
0,0131	2,51	15	-0,66	64	-4,95
0,0590	1,99	20	-1,01	68	-5,50
0,2480	1,43	25	-1,37	72	-6,10
0,6120	1,06	30	-1,72	76	-6,71
2,2600	0,48	35	-2,06	80	-7,34
5,1000	0,09	40	-2,41	84	-7,97
8,3000	-0,23	45	-2,85	88	-8,61
9,1000	-0,27	50	-3,38	92	-9,29
—	—	55	-3,91	96	-10,03

3.2.2. H₋ Fonksiyon

Güçlü bazik çözeltiler, asitleri iyonize edebilme kabiliyeti ile kararlı olarak tanımlanabilirler. Güçlü bazik çözeltiler 0,1 M sulu alkali metal hidroksit çözeltilerinden daha büyük olan çözeltilerdir. Hammett önce uygun asitlik fonksiyonunu, bu çözeltilerin zayıf asitlerini iyonize etmeleri için ve yakın bağ kabiliyetlerini ölçmek için açıklamıştır. Buda;



ve asitlik fonksiyonunu da şu şekilde tanımlamıştır:

$$H_- = pK_a - \log ([HA] / [A^-]) \quad (3.15)$$

pK_a , asidin sudaki termodinamik iyonizasyon sabitinin negatif logaritmasına eşittir. $[HA]/[A^-]$ ölçülen iyonizasyon oranıdır. Bu çözelti için asidite fonksiyonu eşitlikle belirtilmiştir.

$$H_- = -\log(a_H + f A / f HA) \quad (3.16)$$

Burada a_H çözeltideki hidrojen iyon aktivitesi, f ise indikatörün aktivite katsayılarını işaret eder. H_- fonksiyonu sulu çözeltilerdeki pH ile özdeşleşir. Bu hidrojen iyonlarının aktivitelerinin konsantrasyonuna eşit hale gelmesi aktivite katsayılarının indikatörlerine erişmesidir. Asidin yük tipine bağlı olarak diğer asitlik fonksiyonları; H_+ , H_0 ve H_{2-} olarak tanımlanabilir. Bu durum çift pozitif, pozitif veya negatif yüklü asitlerden türeyebilir. En çok incelenen H_- fonksiyonu, kuvvetli bazik çözeltilerde oluşur.

H_- fonksiyonu çözeltinin kabiliyetini ölçmede, zayıf asitten bir protonun hareket ettirilmesiyle, kinetik ve mekanik çalışmaların sorgulanmasına, çözeltilerin fizyokimyasal kompozisyonlarının araştırılmasına yardımcı olur (Bowden, 1966).

3.2.2.1. Bazların Sulu Çözeltileri İçin H₊ Fonksiyonu

Çizelge 3.2. Bazların sulu çözeltilerdeki fonksiyonları

Baz, M	LiOH(Suda) (61)*	NaOH(suda) (54)	(14)*	KOH(suda) (54)*
1x10 ⁻²	—	—	12,01	—
2x10 ⁻²	—	—	12,31	—
5x10 ⁻²	—	—	12,71	—
1x10 ⁻¹	—	—	13,01	—
2x10 ⁻¹	—	—	13,31	—
5x10 ⁻¹	—	13,71	—	—
1	13,48	14,16	14,01	14,17
1,5	—	14,22	—	—
2	13,66	14,52	14,40	14,69
2,4	—	—	—	—
3	13,87	14,85	14,66	15,00
4	14,10	15,08	14,87	15,30
5	14,33	15,34	—	15,64
6	—	15,54	—	15,97
7	—	15,75	—	16,30
8	—	16,00	(15,78)**	16,67
10	—	16,40	(16,14)	17,45
12	—	—	(16,70)	—

*°C cinsinden sıcaklık değerleri

**Parantez içindeki değerler p-nitroanilin iyonizasyonu temel alır.

Değerler Schwarzenbach ve Sulzberger'e göre özel bir teknik ve indikatörler kullanılarak elde edilmiş olan ölçüm değerleridir. Değerler tioasetamid iyonizasyonuna bağlı olarak çıkmıştır. Parantez içindeki değerler p-nitroanilin iyonizasyonuna bağlı elde edilmiştir (Bowden, 1966).

$$pK_a^{HA} - pK_a^{HB} = \log ([HA] / [A^-]) - \log ([HB] / [B^-]) + \log (f_{HA} f_B / f_{HB} f_A) \quad (3.17)$$

Bu çalışmada kullanılan H_2SO_4 çözeltilerinin H_0 değerleri, literatürde verilen % $H_2SO_4 - H_0$ ve $C_{H_2SO_4} - \% H_2SO_4$ tablolarındaki değerlerin grafiğe dökülmesiyle elde edilen denklemler yardımıyla hesaplanmıştır ve yine bu çalışmada kullanılan NaOH çözeltilerinin H_- değerleri de literatürde verilen $C_{NaOH} - H_-$ tablosundaki değerlerle elde edilen $C_{NaOH} - H_-$ grafiğinin denkleminde hesaplanmıştır (Bowden, 1966).

3.3. Asitlik sabitlerinin kullanım alanları

Asitlik sabitlerinin uygulandığı alanlar oldukça geniştir. Asitlik sabiti ile maddenin yapısı, özellikleri, tautomerik durumu, elde edilmesi, girebileceği reaksiyonlar arasında yakın bir ilgi vardır. Asitlik sabitleri, bir molekülde bulunan iyonlaşabilen grupların varlığını ve özelliklerini saptamak için kullanılmış, fakat bu uygulama modern yapı aydınlatma yöntemlerinin yaygınlaşmasından sonra azalmıştır (Coochson, 1974). Asitlik sabitleri, asidik veya bazik özelliğe sahip bir molekülün steriokimyasal yapısının belirlenmesinde ve konformasyonel analizlerinde kullanılmaktadır (Brown, et al., 1955; Chilton and Stenlake, 1962). Organik reaksiyonlarda elektrofilik veya nükleofilik atağın yönü ve kuvveti, ara ürünlerin kararlılığı ve gerekli aktivasyon enerjisinin büyüklüğü hakkında yararlı bilgiler verirler. Biyokimyada, enzimlerin aktif merkezlerinin saptanmasında kullanılan maddelerin proton alma ve verme sabitlerinden yararlanılmaktadır (Frey, et al., 1971).

Sentez çalışmalarında, elde edilecek maddenin iyonlaşma sabiti biliniyorsa, yüksek verim elde edilmesi sağlanabilir. Sentez işlemleri sonunda maddeler çoğunlukla çözünmüş tuz halinde bulunurlar. Maddeyi baz şeklinde çöktürme işlemi sırasında ortamın pH değeri maddenin pK_a değerlerinin iki birim üzerinde ayarlanması ile en yüksek verim elde edilir. İlaç olarak kullanılan maddelerin çoğu zayıf asit veya baz özelliği göstermesi nedeni ile, ilaç molekülünün zarlardan geçişi, dağılımı, taşınımı ve reseptörlere bağlanması olaylarında iyonlaşma sabitlerinin büyük etkisi vardır. Zayıf asit ve bazların sulu ortamda iyonize olma oranları, asitlik sabitleri ve ortamın pH'ı ile ilgilidir (Öğretir, Demirayak, 1985; Öğretir, 1979).

3.4. Asitlik – Bazlık ölçümünde kullanılan deneysel yöntemler

Asitlik-bazlık ölçümlerinde günümüzde birçok deneysel yöntemler kullanılmaktadır. Bu yöntemler potansiyometrik titrasyon, raman ve NMR spektroskopik yöntemi, UV – görünür bölge spektrofotometrik ve çözünürlük yöntemlerdir.

3.4.1. Potansiyometrik titrasyon yöntemi

Ölçümde çok madde gerektirmesine rağmen, çalışmaların kısa zaman alması nedeni ile çok kullanılan bir yöntemdir. Bu yöntemin temeli, referans elektrodu ile indikatör elektrodu arasındaki potansiyel farkının ölçülmesine ve bu ölçümler kullanılarak çeşitli grafiksel hesaplamalarla titrasyonun dönüm noktasının bulunmasına dayanır. Günümüzde bu titrasyonlarda hem referans hem de indikatör elektrodu bünyesinde bulunduran kombine cam elektrotlar kullanılmaktadır. Ancak cam elektrodun pH = 2–11 aralığının altındaki ve üstündeki değerlerde sapmalar göstermesi nedeniyle bu bölgenin dışında kalan kuvvetli asit ve kuvvetli baz bölgelerinde yapılan çalışmalarda potansiyometrik titrasyon yöntemi kullanılmamaktadır.

3.4.2. Raman ve NMR spektroskopik yöntemler

Bu yöntemler, çok madde gerektirmeleri ve duyarlılıklarının düşük olması nedeniyle çok kullanılmayan yöntemlerdir.

3.4.3. Ultraviyole – görünür bölge spektrofotometrik yöntem

Spektroskopik yöntemler arasında en çok kullanılan ve en duyarlı olanı UV görünür bölge spektrometrik yöntemdir. Çok zaman almasına rağmen, az madde gerektirmesi duyarlılığının yüksek olması nedeniyle tercih edilen bir yöntemdir. Bu yöntemle bütün pH bölgesinde ve –8'e kadar uzanan H_0 ve H alanlarında çalışılabilir. Bir maddenin asitlik sabitinin UV-görünür bölge spektrofotometresiyle saptanabilmesi

için maddenin moleküler türü ile iyonlaşmış türünün spektrumlarının farklı olması gerekir. Yöntem moleküler türün iyonlaşmış türe oranının saptanmasına dayanır. Bu yöntem şöyle özetlenebilir: Zayıf bir HA asitinin iyonlaşması eşitlik (3.11)'deki gibi yazılır. Bu eşitlikte H_0 , bir asitlik fonksiyonudur. İndikatör olarak primer aminleri kullanan, Hammett ve Deyrup kuvvetli asit çözeltilerinin asidik ölçü birim cetvelini düzenlemişlerdir. Bu cetvele göre; örneğin % 60 H_2SO_4 $H_0 = -4,37$, % 99 H_2SO_4 $H_0 = -10,94$ değerlerine eşdeğerdir (Hammett and Deyrup, 1923).

Eşitlik 3.11'den anlaşılacağı gibi, $\log I = [HA] / [A^-]$ ile H_0 arasında çizilecek bir grafik, eğimi $m=1$ olan bir doğru verir ve $\log I = 0$ olduğu noktada $pK_a = H_0$ olacağından herhangi bir organik maddenin pK_a ' sını bulunabilir.

Daha sonraki çalışmalarda sadece H_0 fonksiyonun tek asit fonksiyonu olmadığı, değişik indikatörlerin değişik asit fonksiyonları görülmüştür. Bu değerler için $m = 1$ yerine daha küçük veya daha büyük değerler bulunmuştur.

Yates ve Stevens, diğer bütün asitlik fonksiyonları ile H_0 arasında bir ilgi olduğunu ve bütün asitlik fonksiyonlarının $H_0 = 0$ noktasından geçtiği ortaya atmıştır. Bu yüzden baz Hammett bazı olmadıkça $\log I$ değerlerinin H_0 asidik fonksiyonuna karşı çizilecek grafiği $\log I = 0$ değerinde pK_a 'yı değil yarı protonlanma değerini verir ($H_0^{1/2}$). Böylece daha geniş kapsamlı bir eşitlik elde edilmiştir (Yates and Stevens, 1965).

$$pK_a = H_0 + \log \frac{[BH^+]}{[B]} \quad (3.18)$$

$$\log I = m \cdot (H_0^{1/2} - H_0) \quad (3.19)$$

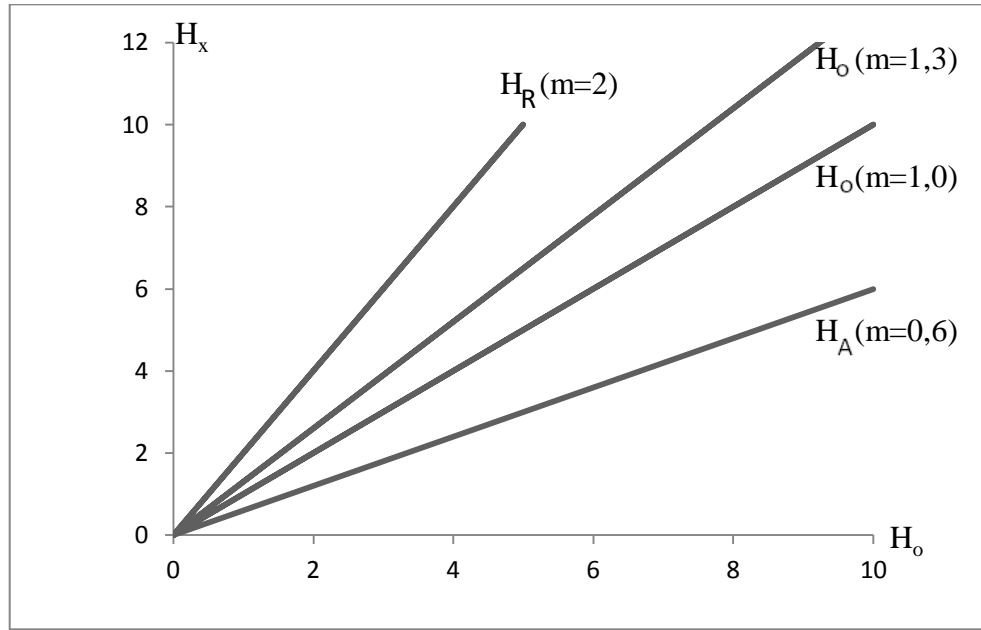
Buradan da $pK_a = m \cdot H_0^{1/2}$ elde edilir ve m değerinin her asitlik fonksiyonu için değişik olmasının nedeni, çeşitli indikatör serisindeki aktiflik katsayılarının değişik olması ve katyonlarının farklı ölçümlerde solvasyona uğramasıdır. Örneğin, triarilmetanol protonlandığı zaman meydana gelen pozitif yük aril halkalar üzerinde

delokalize olmuştur. Hâlbuki anilinyum katyonunda böyle bir olanak yoktur. Dolayısıyla triarilmetanol için eğim $m = 2$ bulunmuştur.

Genellikle eğimleri $m = 0.85 - 1.15$ arasında olan bazlar “ Hammett Bazları ” olarak kabul edilir. Bu bakımdan H_o 'ın tayin edilmesi kadar m 'nin de tayin edilmesi önemlidir.

Biz bu çalışmada, bileşiklerin Hammett bazı özelliği gösterdiği için asitlik sabiti denklemi Eşitlik (3.20)'deki hali almıştır.

$$pK_a = H_o^{1/2} \quad (3.20)$$

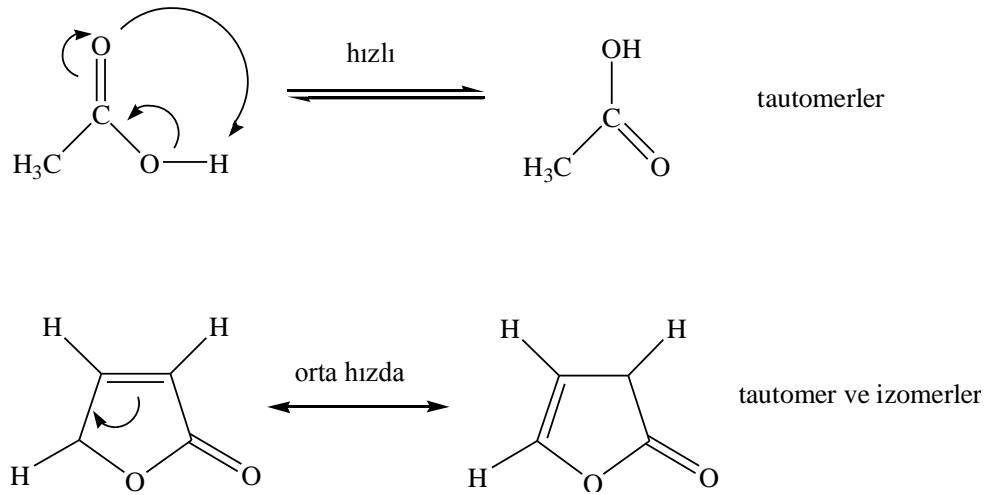


Şekil 3.1. H_x - H_o grafiği

Araştırmalar bu kadarla kalmamış, asitlik fonksiyonlarının sıcaklık ile nasıl değiştiği de incelenmiştir. Shapiro H_o fonksiyonunun sıcaklığa bağlılığını incelemiş ve sülfürik asidin proton verme yeteneğinin sıcaklık ile düştüğünü saptamıştır (Albert and Serjeant, 1971).

3.5. Tautomerizm

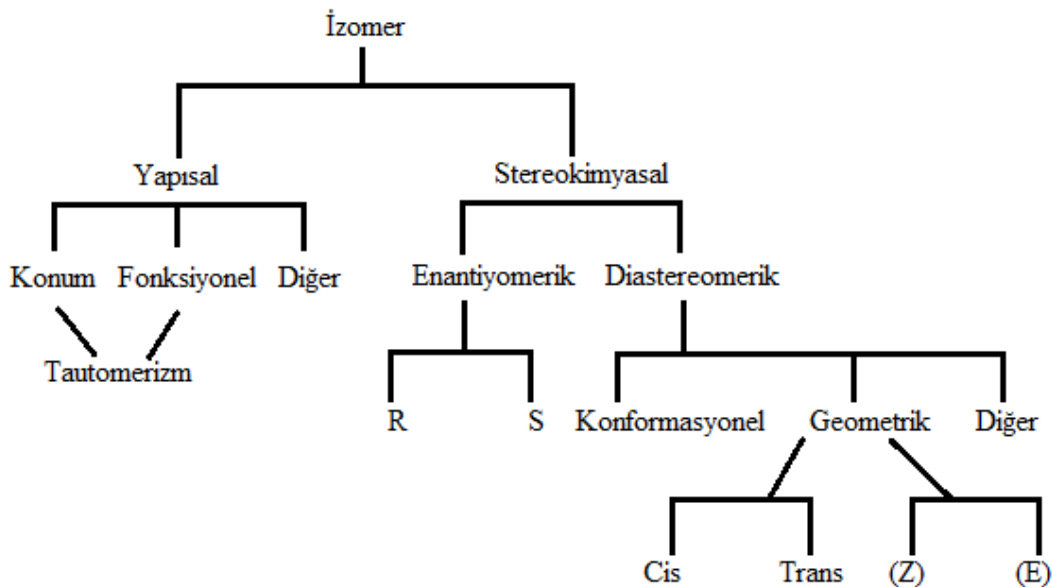
Tautomerizm kelime anlamı olarak Latince tauto (aynı) ve meros (parça) kelimelerinin birleşmesiyle oluşmuş bir tür konum izomeridir. Tautomerler, atomların farklı bir düzende yerleşmiş olmalarına rağmen, enerji düzeyleri birbirine çok yakın ve atomların uygun hareketleri ile birbirine dönüşebilen bileşiklerdir. İzomerler arasındaki farklılık, yapıdaki bir atom veya grubun farklı konumlarda olmasıdır (McMurry, 1988).



Şekil 3.2. Tautomerler ve izomerler

Tautomerik değişme bir kimyasal tepkime gibi kabul edilebilir. Çünkü tautomeride her zaman bir sigma bağı kopması ve oluşması vardır (Uyar, 1988).

Tautomerizm, bir molekül için dengede olan yapısal izomerleri olarak da tanımlanır (Şekil 3.3). Tautomerik dönüşüm, (aynı tip atomların varlıklarını ayırmak için farz edilen) kimyasal bağların oluşumu ve/veya ayrılmasını içeren ve biçimsel olarak tek moleküler sistemde dinamik bir yöntemdir (Katritzky and Pozharskii, 2000).

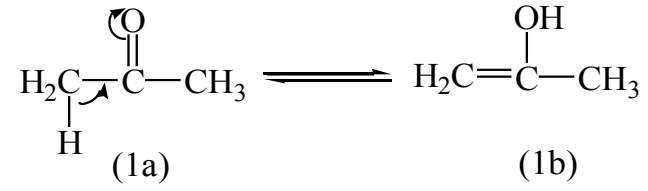


Şekil 3.3. Tautomerizm ve diğer izomerizm türleri

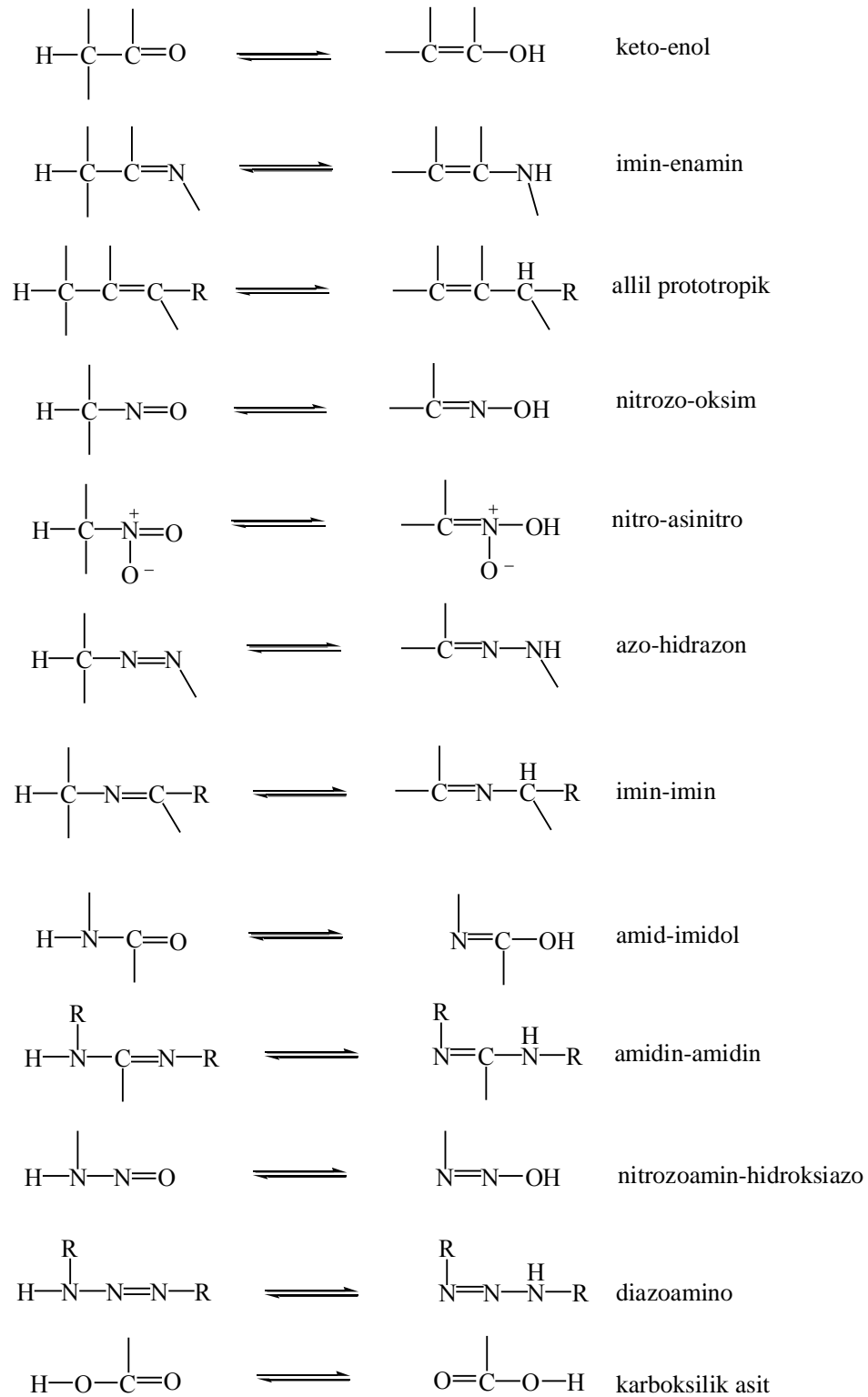
3.5.1. Proton tautomerizmi

Proton tautomerizmi, oynak hidrojenin birden fazla farklı merkezde yer alabilmesiyle oluşur. Prototropik tautomerizm olarak da bilinen bu olgunun doğal bir sonucu olarak, farklı veya özdeş yapıda tautomerler ortaya çıkar (Şekil 3.5). Proton tautomerizminde proton asitliği sözkonusudur. Bunun yanı sıra, proton ayrıldıktan sonra oluşan konjuge baz delokalize bir sistem olmaktadır. Söz konusu delokalize sistemde protonun bağlanabileceği iki farklı atom bulunmalıdır. Proton tautomerizminin en belli başlı örneği keto-enol tautomerizmidir. Keto-enol tautomerizminde, karbonil grubuna göre α -konumundaki H atomu, hem karbon atomuna hemde oksijene bağlanabilmektedir. Çünkü konjuge baz durumundaki anyon, hem karbanyon hemde oksanyon karakterindedir (Fessenden and Fessenden, 1990).

Aseton molekülünün keto (1a) ve enol (1b) formları bu duruma en iyi örnektir (Şekil 3.4).



Şekil 3.4. Aseton molekülünün keto-enol tautomerizmi



Şekil 3.5. Prototropik tautomerizm türleri

3.5.2. Tautomerik Bir Karışımda Denge Konumunu Etkileyen Dış Etkenler

Tautomerik bir karışımda denge konumunu etkileyen dış etkenlerin tümü faz ve sıcaklık etkisi olarak iki ana başlık altında toplanabilir. Faz başlığı altında sistemin hali, yani katı, çözelti (çözeltinin derişimi, türü) veya gaz olmasının denge üzerindeki farklı etkileri toplanabilir. Farklı dielektrik sabitlere sahip çözücüler içinde denge sabitleri çok büyük farklılıklar gösterir. Çözücünün dielektrik sabitinin yüksek olması dengenin yönünün iyonik karakterdeki tautomerik forma, aksine düşük olması ise, yüksüz tautomerik forma doğru kaymasına neden olacaktır (Gregory, 1994). Sıcaklığın heteroaromatik sistemlerdeki tautomerik denge üzerindeki etkisine ilişkin bir genelleme yapılamaz. Bu etki heteroaromatik sistemin beş veya altı üyeli oluşu, çözücünün türü vb. gibi diğer dış ve iç etkenlerle bağımlılık göstermektedir (Shawali, et al, 1985).

3.5.3. Tautomer belirleme ve hesaplama yöntemleri

Tautomerizimin gaz-fazı ve katı durumda çalışmaları mikrodalga spektroskopisi, CPMAS, NMR, X-ray kristalografi gibi metotlarının gelişmesinden dolayı son zamanlarda oldukça kullanılmaktadır. Kütle-spektral metotlar gaz fazında organik tautomerlerin tanımlanması ve belirlenmesi için kullanılan bir yöntemdir. Tautomerik yapılar çözeltide genellikle ¹H-NMR ve UV spektroskopik yöntemler kullanılarak belirlenmiştir. Katı halde toplandığında ise tautomerlerin belirlenmesi için UV, IR ve (kristalin bileşikler için) X-ray kırınım analizleri uygundur. Buna rağmen, çözeltilerde tautomerik denge, tek molekuler sistemler için uygun olan gaz fazı tautomerik sistemlerde yalnızca geçişi engelleyebilen moleküller arası etkileşimler, çözücü, sıcaklık gibi dış faktörlerin etkisi kaçınılmazdır. Bu nedenle kütle spektrometre (MS) yöntemi gaz fazında tautomerlerin belirlenmesi ve çalışılması için pratik ve doğru bir yöntemdir. Kütle spektrometre ve gaz kromatografi (GC-MS) yöntemleri organik bileşiklerin halka-zincir tautomerlerin belirlenmesinde ve prototropik tautomerizmin çalışmalarında kullanılmaktadır (Gilman,1948).

4. ARAÇ-GEREÇ VE YÖNTEM

4.1. Araç-Gereçler

4.1.1. Kullanılan kimyasal maddeler

Schiff bazı sentezinde kullanılan amin ve aldehit türevleri Sigma-Aldrich firmasından temin edilmiş ve saflaştırılmadan kullanılmıştır. Asitlik yönteminde kullanılan kimyasallar H_2SO_4 , HCl , CH_3COOH , KH_2PO_4 , H_3BO_3 , $NaOH$, KOH , metil oranj indikatörü ve standart tampon çözeltileri Merck firmasından satın alınıp saflaştırılmadan kullanıldı. Tautomer yönteminde kullanılan çözücüler dimetilsülfoksit, etanol, metanol, kloroform, n-hekzan, trietilamin ve trifloroasetikasit Riedel-de Haén firmasından temin edilmiş ve saflaştırılmadan kullanılmıştır.

4.1.2. Kullanılan cihazlar

Tartım ölçümleri için Denver Instrument'e ait 10^{-5} hassaslığındaki FEDN 22781/1 model terazi kullanılmıştır.

Sentezlenen maddelerin erime noktalarının bulunmasında Bibby Stuart Scientific Melting Point SMP1 marka erime noktası tayin cihazı kullanılmıştır.

IR spektrumları, Eskişehir Osmangazi Üniversitesi Fen Edebiyat Fakültesi Kimya Bölümüne ait Bruker marka IR Spektrometre cihazı ile alınmıştır.

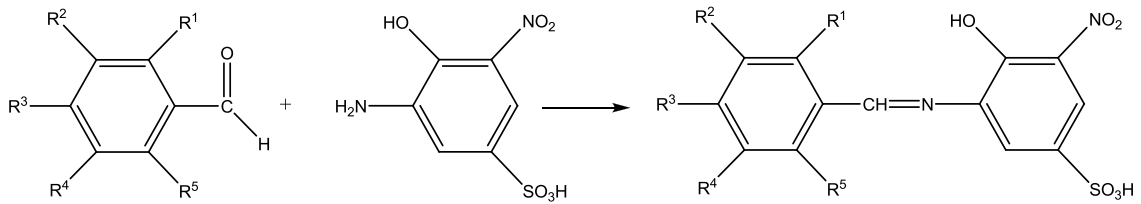
$25^{\circ}C$ 'de Ultraviyole – Görünür Bölge spektrofotometrik ölçümleri için, sirkülatörlü Heidolph marka su banyosu bağlantılı 1 cm'lik cam quartz ekipmanlı Perkin Elmer Lamda 35 spektrofotometre cihazı kullanılmıştır.

Hazırlanan asidik ve bazik tamponların pH ölçümleri için ise pH/iyon kapsamlı, cam elektrotlu Mettler Toledo pH metre kullanılmıştır.

Sentezlenen maddelerin $^1\text{H-NMR}$ ve $^{13}\text{C-NMR}$ spektrumları ve Elementel analizleri, Orta Doğu Teknik Üniversitesi Merkez Laboratuvarında alınmıştır.

4.2. Yöntem

4.2.1. Sentezlenen Schiff bazlarının genel sentez yöntemi



Şekil 4.1. Sentezlenen Schiff bazlarının genel sentez yöntemi

Beher içerisinde belirlenen molaritede benzaldehit türevleri oda sıcaklığında alkolde çözüldü. Başka beher içerisinde belirlenen molaritede 3-amino-4-hidroksi-5-nitro sülfonik asit oda sıcaklığında alkolde çözüldü. Amin çözeltisi benzaldehit çözeltisi üzerine yavaş yavaş karıştırılarak yaklaşık 35-40°C sıcaklıkta yaklaşık 1 saatte ilave edildi. İlave sonrasında çözelti tamamen çökmeye başlayınca kadar karıştırılır. Reaksiyon İTK kontrolü ile sonlandırıldı. Sentezlenen renkli Schiff bazları asetonla yıkandı. Elde edilen ham ürün metanol veya etanolde kristallendirilerek saflaştırıldı. Son olarak Schiff bazlarının karakterizasyon işlemleri yapıldı.

4.2.2. Asitlik yöntemi

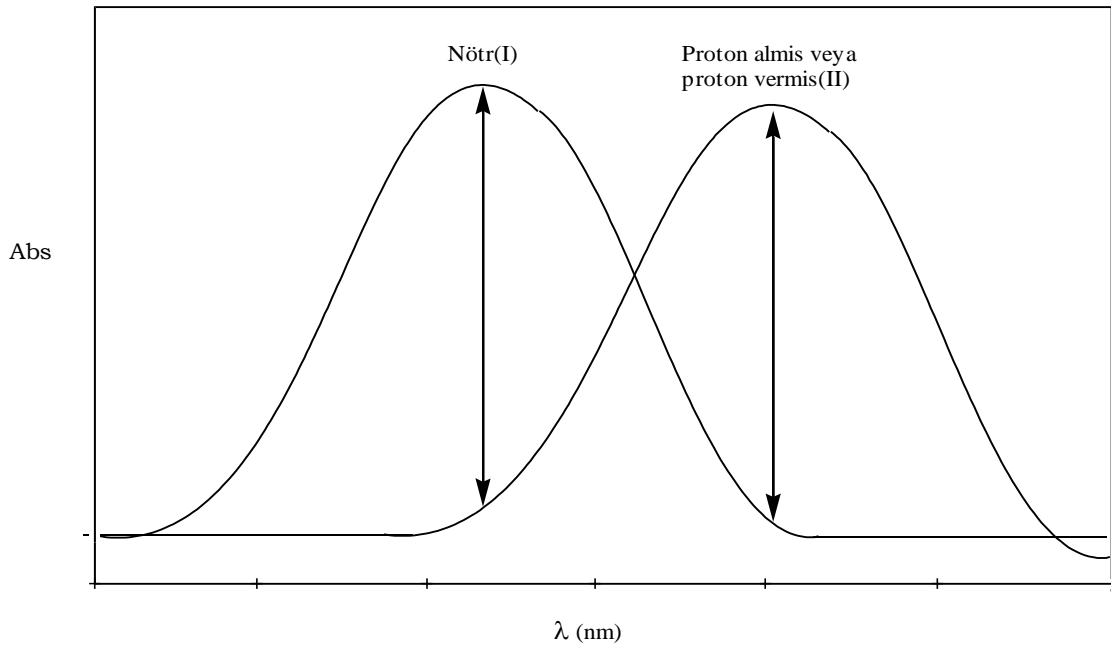
4.2.2.1. pH bölgesinde çalışma

pH aralığının belirlenmesinde kullanılan tampon çözeltiler, hidroklorik asit, asetik asit, sodyum hidroksit, potasyum dihidrojen fosfat çözeltileriyle hazırlanmış ve pH metre ile pH değerleri bulunmuştur.

Sıfır ile ondört arasında pH'sı bilinen tampon çözeltileri, pH değerleri arasında yaklaşık 0,50 farklar olacak şekilde hazırlandı. Deneysel çalışması yapılacak maddenin yaklaşık 5×10^{-4} M'lık 100 ml stok çözeltisi, etanol veya metanolde hazırlandı. Hazırlanan stok çözeltilerden yaklaşık 1mL alınır, 10 mL'lik balonjojeye aktarılarak pH'ı belli çözelti ile 10 mL'lik çözeltisi hazırlanır. Son çözeltinin molar konsantrasyonu hesaplanır ve pH metre ile son pH'ı ölçülür.

Hazırlanan bu çözeltilerin soğurmaları ölçülür. Çift ışınlı olan spektrofotometrelerde, çözücünden gelebilecek herhangi bir soğurmayı gidermek amacı ile referans olarak aynı çözücü kullanılır.

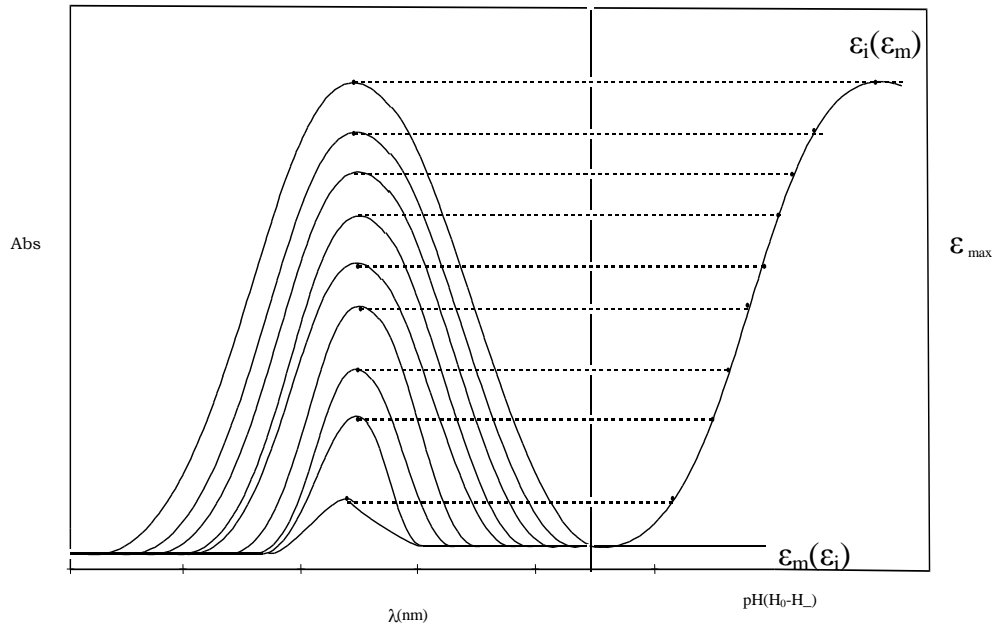
Çalışılacak dalga boyları, maddenin protonlanmış durumdaki molar sönüm katsayısı ile nötral durumdaki molar katsayısı arasında çok fark olacak şekilde seçilir.



Şekil 4.2. Örnek Spektrum

Seçilen dalga boyunda hazırlanan çözeltilerin absorbanları okunur ve (4.1) eşitliğinden molar soğurma katsayıları hesaplanır. pH' a karşı ϵ_{maks} grafiği çizilir. Grafik spektrumun yapısını yansıtacak şekilde bir 'S' eğrisi verir.

$$A = \epsilon_{\text{maks}} \cdot b \cdot c \quad (4.1)$$



Şekil 4.3. Örnek "S" Grafiği

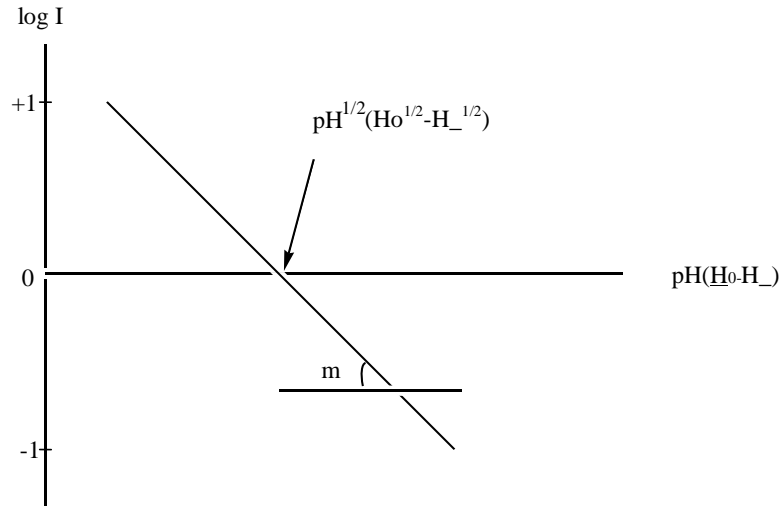
$$I = \frac{\epsilon_{göz} - \epsilon_m}{\epsilon_i - \epsilon_{göz}} \quad (4.2)$$

I = İyonlaşma sabiti

'S' eğrisinin uç kısımlarına doğru çizilen bir doğrudan moleküler halin soğurması ile ($\epsilon_1 = \epsilon_m$ veya $\epsilon_2 = \epsilon_m$) iyonlaşan halin soğurması ($\epsilon_1 = \epsilon_i$ veya $\epsilon_2 = \epsilon_i$) grafikten okunur. Bulunan bu değerler (4.2) eşitliğinde yerine yazılarak I değerleri hesaplanır.

$\log I$ 'ya karşı pH grafiği çizilir (Şekil 4.3. benzeri), doğrunun kesim noktası $pH^{1/2}$ olarak kaydedilir. Eşitlik (4.3)' ten pK_a değeri hesaplanır.

$$pK_a = pH^{1/2} \quad (4.3)$$



Şekil 4.4. Örnek $\log I - pH (H_0-H_-)$ Grafiği

4.2.2.2. % H_2SO_4 bölgesinde çalışma

% 1 ile % 98 arasında değişik yüzdelere sahip H_2SO_4 çözeltileri hazırlanır. Derişimleri ayarlanan asit çözeltilerinin, derişim - % H_2SO_4 grafiğinden yüzdesi bulunur. Deneysel çalışması yapılacak maddenin yaklaşık 5×10^{-4} M'lık stok çözeltisi hazırlanır.

Hazırlanan stok çözeltiden yaklaşık 1 mL alınır, 10 mL'lik balonjojeye aktarılarak % H_2SO_4 çözeltileriyle 10 mL'lik çözelti hazırlanır. UV spektrofotometresinde, absorbansı 0 ile 1 arasında olacak şekilde spektrumu alınır. Bu spektrumdan çalışılacak dalga boyu belirlenir. Çalışma çözeltisinin son konsantrasyonu hesaplanır, gerçek % H_2SO_4 miktarı ise şu şekilde hesaplanır: 10 mL'lik balonjojelerin

boş tartımı alınır (1), yaklaşık 1 mL çalışma çözeltisi ilavesinden sonra tekrar tartılır (2) ve % H₂SO₄ çözeltisi ilavesinden sonra tekrar tartılır (3) ve bu değerler kaydedilir. Bu verilerden gerçek % H₂SO₄ miktarı (4.4) eşitliğinden hesaplanır.

$$\% W = \frac{3-2}{3-1} \cdot \% A \quad (4.4)$$

3-2: İlave edilen asitin ağırlığı

3-1: Asit ve madde karışımının ağırlığı

% A: İlave edilen % H₂SO₄

% W: 10 mL' lik çalışma çözeltisinin gerçek % H₂SO₄ miktarı

Hesaplanan gerçek % H₂SO₄ değerlerinden H₀ protonlanma değeri % H₂SO₄ – H₀ grafiğinden bulunur. Seçilen dalga boyunda absorbanslar okunarak kaydedilir ve (4.1) eşitliğinden molar sönüm katsayıları hesaplanır. Bu değerlerden ε_{maks} – H₀ grafiği çizilir, çizilen grafik bir “ S ” eğrisi verir. Bu grafikten moleküler halin soğurması (ε_m) ile iyonik halin soğurması (ε_i) belirlenir. log I – H₀ grafiği çizilir, Şekil 4.3 benzeri bir doğru verir. Doğrunun kesim noktası (H₀^{1/2}) yarı protonlanma değerini verir, buradan pK_a hesaplanır. (bkz. Eşitlik 4.5)

$$pK_a = H_0^{1/2} \quad (4.5)$$

H₀^{1/2} : Yarı protonlanma değeri

pK_a : Asitlik sabiti

4.2.2.3. KOH bölgesinde çalışma

0,1 M – 10 M arasında değişen konsantrasyonlarda KOH çözeltileri hazırlanır. Çözeltilerin konsantrasyonları titrasyon ile ayarlanır.

Deneysel çalışması yapılacak maddenin yaklaşık 5.10⁻⁴ M'lık stok çözeltisi, metanol veya etanolde hazırlanır. Hazırlanan stok çözeltilerden yaklaşık 1 mL alınır, 10 mL' lik balonjojelere aktarılarak KOH çözeltileriyle 10 mL' ye tamamlanır.

Ultraviyole spektrofotometresinde, absorbansları 0 ile 1 arasında olacak şekilde spektrumu alınır. Bu spektrumdan, çalışılacak dalga boyu belirlenir. Çalışma çözeltisinin son konsantrasyonu hesaplanır. Hesaplanan son konsantrasyonlar KOH - H₊ grafiğinden H₊ değerleri bulunur. Belirlenen dalga boyunda absorbanslar okunarak kaydedilir. Hesaplamalar diğer yöntemlerde olduğu gibi yapılır. Eşitlik 4.6'dan pK_a hesaplanır.

$$pK_a = H_+^{1/2} \quad (4.6)$$

H₊^{1/2} : Yarı proton verme değeri

pK_a : Asitlik sabiti

4.2.3. Tautomer yöntemi

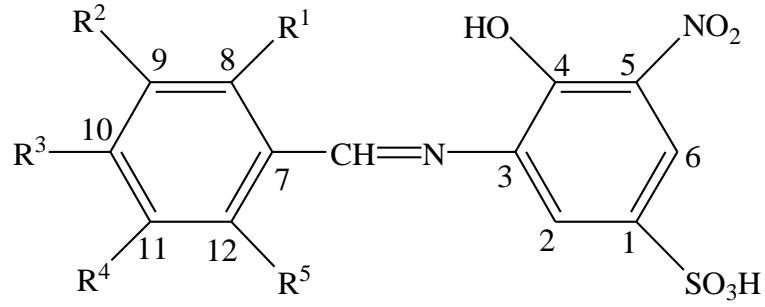
Çalışmada kullanılacak maddelerin 5x10⁻⁵ M olacak şekilde dimetilsülfoksit (DMSO), metanol (CH₃OH) ve etanol (EtOH) çözücüleri içinde ayrı ayrı 25 mL' lik çözeltileri hazırlandı. Çözeltilerin önce sadece saf çözücü ortamında UV spektrumları alındı. İkinci aşamada, küvete alınan her bir 2mL'lik çözelti ve kör çözücüsü üzerine yaklaşık 40 damla CF₃COOH (trifloroasetikasit) ilavesi yapılarak asidik ortamdaki UV spektrumları kaydedildi. Sonra küvete alınan her bir 2mL'lik çözelti ve kör çözücüsü üzerine yaklaşık 40 damla Et₃N (triethylamin) bazından ilave edilerek bazik ortamdaki spektrumları 25°C için kaydedildi.

Saf çözücü, asidik ve bazik ortamda kaydedilen spektrumlarından λ_{max} değerlerine karşılık gelen absorbansları okundu. Enol-imin formuna ait olan 270-350 nm arasındaki absorpsiyonlar (A₁) ile keto-amin formuna ait olan 400 nm üzerindeki absorpsiyonlardan (A₂) şiddetli olanı diğerine oranlanarak keto-amin yüzdeleri hesaplandı (Hayvalı, vd, 2003).

$$\% \text{ Tautomer} = \frac{A_2 \lambda_{\max}}{A_1 \lambda_{\max} + A_2 \lambda_{\max}}$$

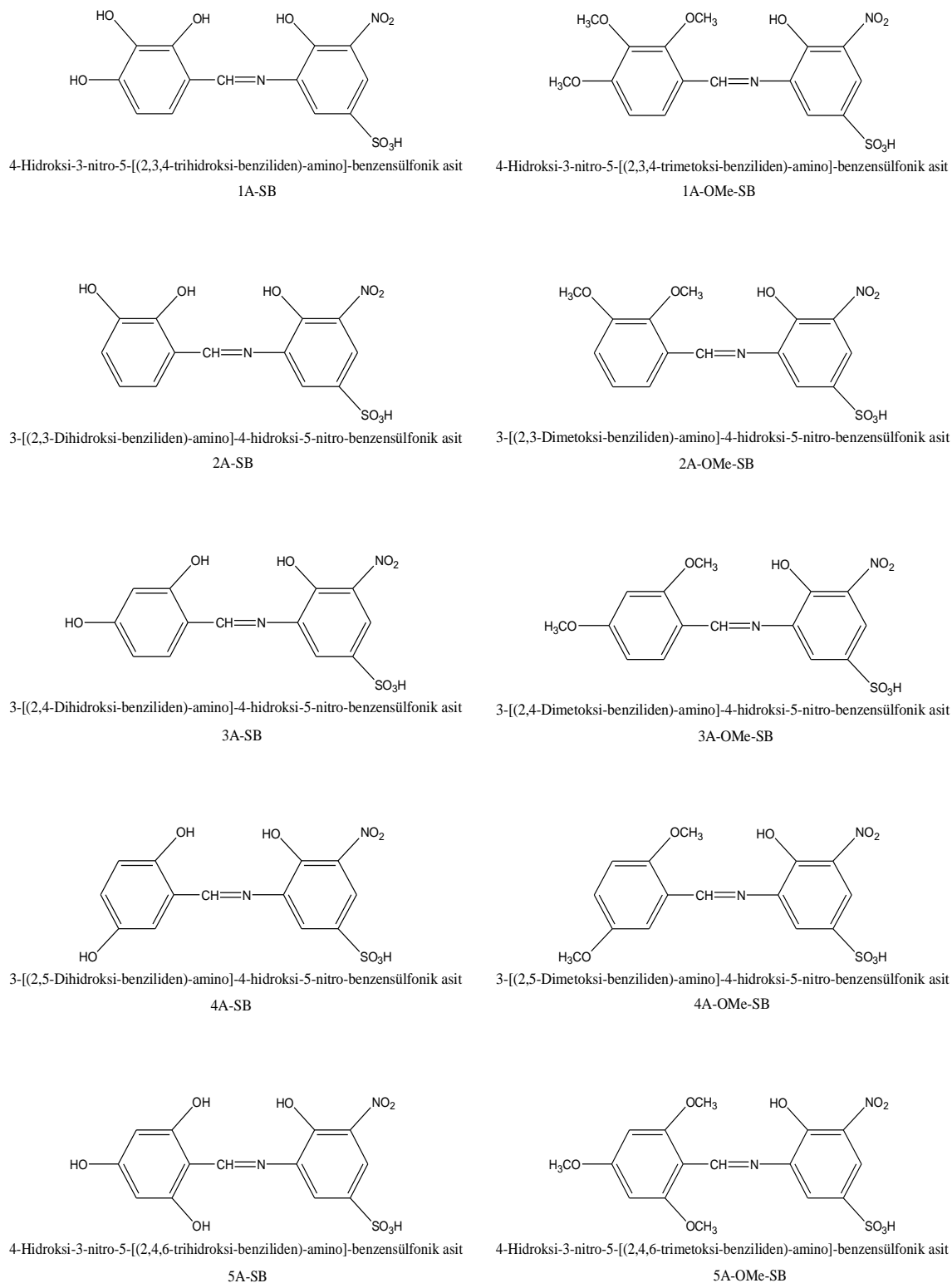
5. DENEYSEL ÇALIŞMALAR

5.1. Çalışmalarda kullanılan Schiff bazları ve isimlendirme



Bileşik	R^1	R^2	R^3	R^4	R^5
1A-SB	OH	OH	OH	H	H
2A-SB	OH	OH	H	H	H
3A-SB	OH	H	OH	H	H
4A-SB	OH	H	H	OH	H
5A-SB	OH	H	OH	H	OH
1A-OMe-SB	OCH_3	OCH_3	OCH_3	H	H
2A-OMe-SB	OCH_3	OCH_3	H	H	H
3A-OMe-SB	OCH_3	H	OCH_3	H	H
4A-OMe-SB	OCH_3	H	H	OCH_3	H
5A-OMe-SB	OCH_3	H	OCH_3	H	OCH_3

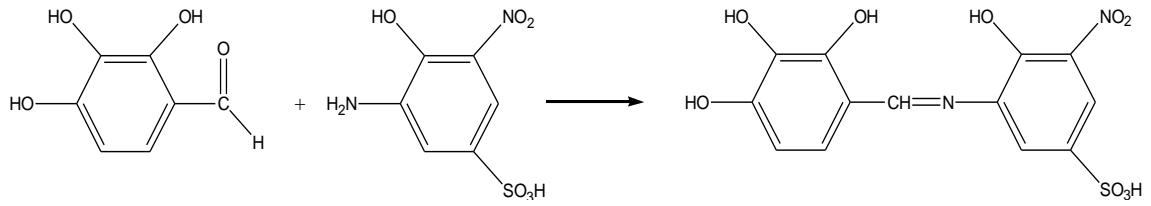
Şekil 5.1. Sentezlenen Schiff bazlarının yapıları



Şekil 5.2. Sentezlenen Schiff bazlarının açık formülü ve adları

5.2. Çalışmalarda kullanılan Schiff bazlarının sentezi ve karakterizasyonu

5.2.1. 4-Hidroksi-3-nitro-5-[(2,3,4-trihidroksi-benziliden)-amino]-benzensülfonik asit (1A-SB) sentezi ve karakterizasyonu



Şekil 5.3. 1A Schiff bazı sentezi

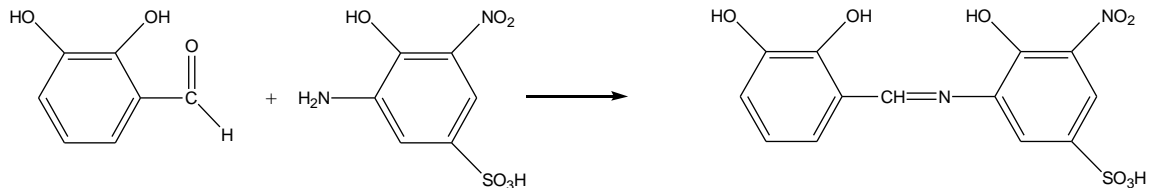
Bir beher içerisinde 1,541 g (0,01 mol) 2,3,4-trihidroksi benzaldehit 50 mL etanol içerisinde 25°C sıcaklıkta çözüldü. Başka bir beher içerisinde 2,342 g (0,01 mol) 3-amino-4-hidroksi-5-nitro sülfonik asit 50 mL etanol ile 1,4-dioksan karışımı içerisinde 25°C sıcaklıkta çözüldü. Oluşan bu iki çözeltiden, amin çözeltisini benzaldehit çözeltisi üzerine yavaş yavaş karıştırılarak, yaklaşık 35-40°C sıcaklıkta yaklaşık 1 saatte ilave edildi. Amin çözeltisi ilave edildikten sonra yaklaşık 100°C de karıştırıldı. İlave sonrasında 1 saat sonra çözelti çökmeye başladı ve 2 saat daha karıştırıldı. Reaksiyon İTK kontrolü ile sonlandırıldı. Elde edilen turuncu renkli Schiff bazı (1A-SB), asetonla yıkandı ve etanolde kristallendirilerek saflaştırıldı. Son olarak Schiff bazının karakterizasyon işlemleri yapıldı.

Analiz Sonuçları:

¹H NMR (DMSO); 6,475 (d, 1H, J=8,525 Hz, H11), 6,59 (d, 1H, J=8,673 Hz, H12), 7,09 (dxs, 1H, J=8,567 Hz, H2), 7,31 (dxs, 1H, J=8,767 Hz, H6), 7,60 (dxs, 1H, J=1,998 Hz, OH(H10)), 7,77 (dxs, 1H, J=1,956 Hz, OH(H9)), 8,06 (dxs, 1H, J=1,889 Hz,

OH(H8)), 8,15 (dxs, 1H, J=1,874 Hz, OH-sülfonik asit), 9,2 (s, 1H, CH=N), 9,8 (s,1H, SO₃H), ¹³C NMR (DMSO, ppm): 66,71, 108,89, 114,38, 115,68, 120,93, 125,16, 132,49, 133,26, 136,25, 138,82, 151,17, 153,70, 194,51, **FT-IR(KBr, cm⁻¹)**; νAr-OH; 3429,33, νAr-H; 3097,58, νC=N; 1616,3, νAr-NO₂; 1533,36, νAr-SO₃H; 1191,97, **Elementel analiz:** (C₁₃H₁₀N₂O₉S), % teorik: C: 42,17; H: 2,72; N: 7,57; S: 8,66, % deneysel: C: 39,49; H: 3,19; N: 7,17; S: 8,45, % **Verim:** 68,1, **Bozunma sıcaklığı:** >300°C, **İTK:** R_f = 0,95 (3:2 metanol - n-Hegzan)

5.2.2. 3-[(2,3-Dihidroksi-benziliden)-amino]-4-hidroksi-5-nitro-benzensülfonik asit (2A-SB) sentezi ve karakterizasyonu



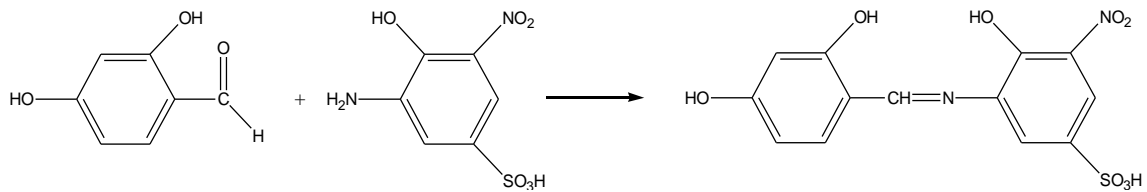
Şekil 5.4. 2A Schiff bazı sentezi

Bir beher içerisinde 0,967 g (0,007 mol) 2,3-dihidroksi benzaldehit 25 mL metanol içerisinde 25°C sıcaklıkta çözüldü. Başka bir beher içerisinde 1,171 g (0,005 mol) 3-amino-4-hidroksi-5-nitro sülfonik asit 25 mL metanol içerisinde 25°C sıcaklıkta çözüldü. Oluşan bu iki çözeltilerden, amin çözeltilisini benzaldehit çözeltisi üzerine yavaş yavaş karıştırılarak, yaklaşık 35-40°C sıcaklıkta yaklaşık 30 dakikada ilave edildi. Amin çözeltisi ilave edildikten sonra yaklaşık 100°C de karıştırıldı. İlave sonrasında 45 dakika sonra çözelti çökmeye başladı ve 2 saat daha karıştırıldı. Reaksiyon İTK kontrolü ile sonlandırıldı. Elde edilen turuncu renkli Schiff bazı (2A-SB), asetonla yıkandı ve metanolde kristallendirilerek saflaştırıldı. Son olarak Schiff bazının karakterizasyon işlemleri yapıldı.

Analiz Sonuçları:

¹H NMR (DMSO); 6,79 (dxt, 1H, J=2,614 Hz, H11), 6,98 (dxd, 1H, J= 1,604 Hz, H12), 7,09 (dxd, 1H, J=1,589 Hz, H10), 7,23 (dxd, 1H, J=1,510 Hz, H2), 7,64 (dxd, 1H, J=2,017 Hz, H6), 7,81 (dxs, 1H, J=1,994 Hz, OH(H9)), 7,88 (dxs, 1H, J=1,998 Hz, OH(H8)), 8,02 (dxs, 1H, J=1,967 Hz, OH-sülfonik asit), 9,0 (s, 1H, CH=N), 10,2 (s, 1H, SO₃H), **¹³C NMR (DMSO, ppm):** 115,97, 119,76, 120,56, 121,83, 122,52, 122,96, 131,15, 135,20, 139,52, 144,55, 146,45, 150,05, 193,85, **FT-IR(KBr, cm⁻¹);** νAr-OH; 3386,9, νAr-H; 2960, νC=N; 1612,44, νAr-NO₂; 1516, νAr-SO₃H; 1195,83, **Elementel analiz:** (C₁₃H₁₀N₂O₈S), % teorik: C: 44,07; H: 2,84; N: 7,91; S: 9,05, % deneysel: C: 38,21; H: 3,84; N: 7,02; S: 8,24, % **Verim:** 66,0, **Bozunma sıcaklığı:** >300°C, **İTK:** R_f = 0,89 (3:2 metanol - n-Hegzan)

5.2.3. 3-[(2,4-Dihidroksi-benziliden)-amino]-4-hidroksi-5-nitro-benzensülfonik asit (3A-SB) sentezi ve karakterizasyonu



Şekil 5.5. 3A Schiff bazı sentezi

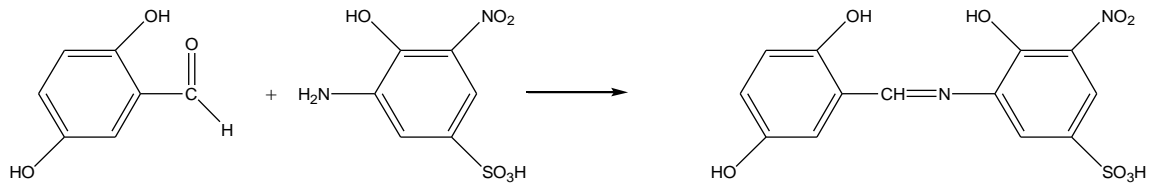
Bir beher içerisinde 1,381 g (0,01 mol) 2,4-dihidroksi benzaldehit 50 mL etanol içerisinde 25°C sıcaklıkta çözüldü. Başka bir beher içerisinde 2,342 g (0,01 mol) 3-amino-4-hidroksi-5-nitro sülfonik asit 50 mL etanol ile 1,4-dioksan karışımı içerisinde 25°C sıcaklıkta çözüldü. Oluşan bu iki çözeltilerden, amin çözeltilisini benzaldehit çözeltisi üzerine yavaş yavaş karıştırılarak, yaklaşık 35-40°C sıcaklıkta yaklaşık 1 saatte ilave edildi. Amin çözeltisi ilave edildikten sonra yaklaşık 100°C de karıştırıldı. İlave

sonrasından 1 saat sonra çözelti çökmeye başladı ve 2 saat daha karıştırıldı. Reaksiyon İTK kontrolü ile sonlandırıldı. Elde edilen sarı renkli Schiff bazı (3A-SB), asetonla yıkandı ve etanolde kristallendirilerek saflaştırıldı. Son olarak Schiff bazının karakterizasyon işlemleri yapıldı.

Analiz Sonuçları:

¹H NMR (DMSO); 6,32 (d, 1H, J=2,152 Hz, H12), 6,40 (d, 1H, J=2,192 Hz, H11), 7,38 (dxs, 1H, J=1,953 Hz, H9), 7,51 (s, 1H, H2), 7,54 (s, 1H, H6), 7,68 (s, 1H, OH(H10)), 7,72 (s, 1H, OH(H8)), 8,02 (t, 1H, J=1,82 Hz, OH-sülfonik asit), 9,1 (s, 1H, CH=N), 9,9 (s, 1H, SO₃H), **¹³C NMR (DMSO, ppm):** 102,60, 109,17, 109,5, 115,5, 116,89, 134, 134,5, 139, 139,3, 141,5, 163,5, 165,7, 192,09, **FT-IR(KBr, cm⁻¹);** νAr-OH; 3448,62, νAr-H; 3087,94, 2966,43, 2912,42, 2902,78, νC=N; 1614,37, νAr-NO₂; 1541,08, νAr-SO₃H; 1203,54, **Elementel analiz:** (C₁₃H₁₀N₂O₈S), % teorik: C: 44,07; H: 2,84; N: 7,91; S: 9,05, % deneysel: C: 40,28; H: 3,47; N: 7,24; S: 8,38, **% Verim:** 77,6, **Bozunma sıcaklığı:** >300°C, **İTK:** R_f = 0,93 (3:2 metanol - n-Hegzan)

5.2.4. 3-[(2,5-Dihidroksi-benziliden)-amino]-4-hidroksi-5-nitro-benzensülfonik asit (4A-SB) sentezi ve karakterizasyonu



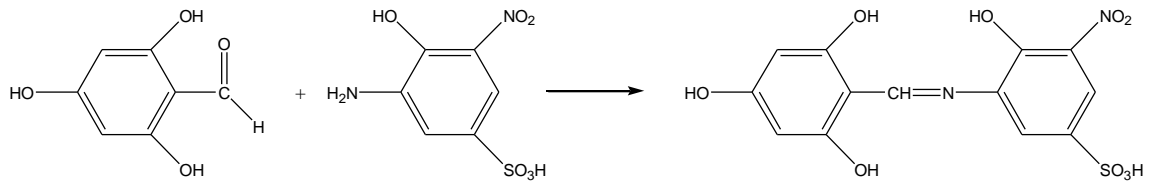
Şekil 5.6. 4A Schiff bazı sentezi

Bir beher içerisinde 1,381 g (0,01 mol) 2,5-dihidroksi benzaldehit 50 mL etanol içerisinde 25°C sıcaklıkta çözüldü. Başka bir beher içerisinde 2,342 g (0,01 mol) 3-amino-4-hidroksi-5-nitro sülfonik asit 50 mL etanol ile 1,4-dioksan karışımı içerisinde 25°C sıcaklıkta çözüldü. Oluşan bu iki çözeltilerden, amin çözeltilisini benzaldehit çözeltilisi üzerine yavaş yavaş karıştırılarak, yaklaşık 35-40°C sıcaklıkta yaklaşık 1 saatte ilave edildi. Amin çözeltilisi ilave edildikten sonra yaklaşık 100°C de karıştırıldı. İlave sonrasında 1 saat sonra çözeltili çökmeye başladı ve 2 saat daha karıştırıldı. Reaksiyon İTK kontrolü ile sonlandırıldı. Elde edilen turuncu renkli Schiff bazı (4A-SB), asetonla yıkandı ve etanolde kristallendirilerek saflaştırıldı. Son olarak Schiff bazının karakterizasyon işlemleri yapıldı.

Analiz Sonuçları:

¹H NMR (DMSO); 5,85 (d, 1H, H10), 6,00 (d, 1H, H9), 6,90 (s, 1H, H12), 7,07 (s, 1H, H2), 7,24 (s, 1H, H6), 7,42 (dxs, 1H, J= 1,975 Hz, OH(H11)), 7,57 (dxs, 1H, J=1,927 Hz, OH(H8)), 8,06 (dxs, 1H, J=1,977 Hz, OH-sülfonik asit), 9,0 (s, 1H, CH=N), 9,9 (s, 1H, SO₃H), **¹³C NMR (DMSO, ppm):** 94,59, 95,45, 104,98, 110,62, 117,88, 134,46, 137,71, 139,58, 142,16, 164,49, 167,61, 191,49, **FT-IR(KBr, cm⁻¹);** νAr-OH; 3425,47, νAr-H; 3101,44, νC=N; 1637,52, νAr-NO₂; 1550,72, νAr-SO₃H; 1203,54, **Elementel analiz:** (C₁₃H₁₀N₂O₈S) % teorik: C: 44,07; H: 2,84; N: 7,91; S: 9,05, % deneysel: C: 43,80; H: 3,05; N: 7,83; S: 9,18 % **Verim:** 63,1, **Bozunma sıcaklığı:** >300°C, **İTK:** R_f = 0,96 (3:2 metanol - n-Hegzan)

5.2.5 4-Hidroksi-3-nitro-5-[(2,4,6-trihidroksi-benziliden)-amino]-benzensülfonik asit (5A-SB) sentezi ve karakterizasyonu



Şekil 5.7. 5A Schiff bazı sentezi

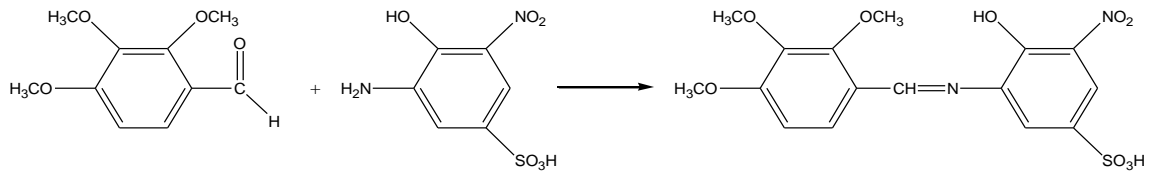
Bir beher içerisinde 1,541 g (0,01 mol) 2,4,6-trihidroksi benzaldehit 50 mL etanol içerisinde 25°C sıcaklıkta çözüldü. Başka bir beher içerisinde 2,342 g (0,01 mol) 3-amino-4-hidroksi-5-nitro sülfonik asit 50 mL etanol ile 1,4-dioksan karışımı içerisinde 25°C sıcaklıkta çözüldü. Oluşan bu iki çözeltiden, amin çözeltisini benzaldehit çözeltisi üzerine yavaş yavaş karıştırılarak, yaklaşık 35-40°C sıcaklıkta yaklaşık 1 saatte ilave edildi. Amin çözeltisi ilave edildikten sonra yaklaşık 100°C de karıştırıldı. İlave sonrasında 1 saat sonra çözelti çökmeye başladı ve 2 saat daha karıştırıldı. Reaksiyon İTK kontrolü ile sonlandırıldı. Elde edilen turuncu renkli Schiff bazı (5A-SB), asetonla yıkandı ve etanolde kristallendirilerek saflaştırıldı. Son olarak Schiff bazının karakterizasyon işlemleri yapıldı.

Analiz Sonuçları:

¹H NMR (DMSO); 6,81 (dxs, 1H, J=1,883 Hz, H11), 6,84 (dxs, 1H, J=2,219 Hz, H9), 6,98 (dxs, 1H, J=1,279 Hz, H2), 7,20 (dxs, 1H, J=2,938 Hz, H6), 7,62 (dxs, 1H, J=1,966 Hz, OH(H10)), 7,78 (dxs, 1H, J=1,927 Hz, OH(H12)), 7,84 (dxs, 1H, J=1,953 Hz, OH(H8)), 8,01 (dxs, 1H, J=1,924 Hz, OH-sülfonik asit), 9,0 (s, 1H, CH=N), 10,2 (s, 1H, SO₃H), **¹³C NMR (DMSO, ppm):** 110,74, 113,79, 117,73, 118,74, 122,51, 125,27,

134,27, 137,74, 138,84, 142,54, 150,18, 154,33, 192,66, **FT-IR(KBr, cm⁻¹)**; $\nu_{\text{Ar-OH}}$; 3477,55, $\nu_{\text{Ar-H}}$; 3062,87, $\nu_{\text{C=N}}$; 1637,52, $\nu_{\text{Ar-NO}_2}$; 1543,01, $\nu_{\text{Ar-SO}_3\text{H}}$; 1199,69, **Elementel analiz:** (C₁₃H₁₀N₂O₉S) % teorik: C: 42,17; H: 2,72; N: 7,57; S: 8,66, % deneysel: C: 38,51; H: 3,55; N: 6,78; S: 7,70, % **Verim:** 74,9, **Bozunma sıcaklığı:** >300°C, **İTK:** R_f = 0,98 (3:2 metanol - n-Hegzan)

5.2.6. 4-Hidroksi-3-nitro-5-[(2,3,4-trimetoksi-benziliden)-amino]-benzensülfonik asit (1A-OMe-SB) sentezi ve karakterizasyonu



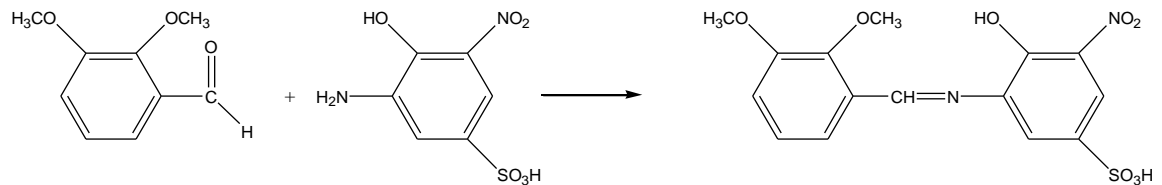
Şekil 5.8. 1A-OMe Schiff bazı sentezi

Bir beher içerisinde 1,962g (0,01 mol) 2,3,4-trimetoksi benzaldehit 25 mL etanol içerisinde 25°C sıcaklıkta çözüldü. Başka bir beher içerisinde 2,342 g (0,01 mol) 3-amino-4-hidroksi-5-nitro sülfonik asit 25 mL etanol ile 1,4-dioksan karışımı içerisinde 25°C sıcaklıkta çözüldü. Oluşan bu iki çözülden, amin çözeltisini benzaldehit çözeltisi üzerine yavaş yavaş karıştırılarak, yaklaşık 35-40°C sıcaklıkta yaklaşık 30 dakikada ilave edildi. Amin çözeltisi ilave edildikten sonra yaklaşık 100°C de karıştırıldı. İlave sonrasında 30 dakika sonra çözelti çökmeye başladı ve 2 saat daha karıştırıldı. Reaksiyon İTK kontrolü ile sonlandırıldı. Elde edilen koyu sarı renkli Schiff bazı (1A-OMe-SB), asetonla yıkandı ve etanolde kristallendirilerek saflaştırıldı. Son olarak Schiff bazının karakterizasyon işlemleri yapıldı.

Analiz Sonuçları:

¹H NMR (DMSO); 3,78 (s, 3H, H10(O-CH₃)), 3,89 (s, 3H, H9(O-CH₃)), 3,94 (s, 3H, H8(O-CH₃)), 6,98 (d, 1H, J=8,834 Hz, H11), 7,02 (d, 1H, J=8,983 Hz, H12), 7,50 (dxs, 1H, J=8,814 Hz, H2), 7,95 (dxs, 1H, J=1,428 Hz, H6), 8,05 (dxs, 1H, J=8,918 Hz, OH-sülfonik asit), 9,8 (s, 1H, CH=N), 10,1 (s, 1H, SO₃H), **¹³C NMR (DMSO, ppm):** 56,66, 61,00, 62,79, 108,69, 115,88, 122,39, 123,05, 124,44, 131,30, 135,12, 139,37, 141,61, 144,59, 156,62, 159,56, 189,03, **FT-IR(KBr, cm⁻¹);** ν Ar-OH; 3440,9, ν Ar-H; 3099,51, 3030,08, 2987,65, 2951, ν C=N; 1643,3, ν Ar-NO₂; 1537,22, ν Ar-OCH₃; 1209,33, ν Ar-SO₃H; 1035,74, **Elementel analiz:** (C₁₆H₁₆N₂O₉S) % teorik: C: 46,60; H: 3,91; N: 6,79; S: 7,78, % deneysel: C: 46,33; H: 4,02; N: 6,76; S: 8,05 % **Verim:** 94,9, **Bozunma sıcaklığı:** >300°C, **İTK:** R_f = 0,94 (3:2 metanol - n-Hegzan)

5.2.7. 3-[(2,3-Dimetoksi-benziliden)-amino]-4-hidroksi-5-nitro-benzensülfonik asit (2A-OMe-SB) sentezi ve karakterizasyonu



Şekil 5.9. 2A-OMe Schiff bazı sentezi

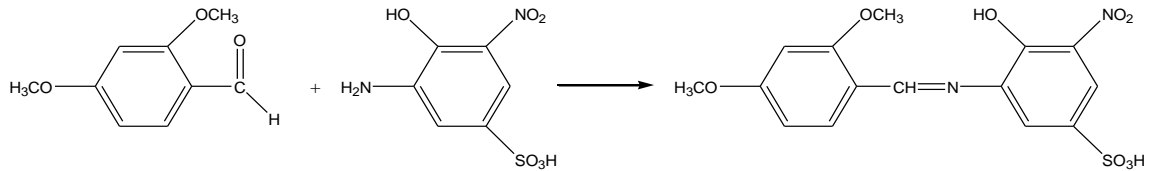
Bir beher içerisinde 1,163 g (0,007 mol) 2,3-trimetoksi benzaldehit 25 mL metanol içerisinde 25°C sıcaklıkta çözüldü. Başka bir beher içerisinde 1,171 g (0,005 mol) 3-amino-4-hidroksi-5-nitro sülfonik asit 25 mL metanol içerisinde 25°C sıcaklıkta çözüldü. Oluşan bu iki çözeltiden, amin çözeltisini benzaldehit çözeltisi üzerine yavaş yavaş karıştırılarak, yaklaşık 35-40°C sıcaklıkta yaklaşık 30 dakikada ilave edildi. Amin çözeltisi ilave edildikten sonra yaklaşık 100°C de karıştırıldı. İlave sonrasında 3 saat

sonra çözelti çökmeye başladı ve 2 saat daha karıştırıldı. Reaksiyon İTK kontrolü ile sonlandırıldı. Elde edilen açık sarı renkli Schiff bazı (2A-OMe-SB), asetonla yıkandı ve etanolde kristallendirilerek saflaştırıldı. Son olarak Schiff bazının karakterizasyon işlemleri yapıldı.

Analiz Sonuçları:

¹H NMR (DMSO); 3,87 (s, 3H, H9(O-CH₃)), 3,9 (s, 3H, H8(O-CH₃)), 7,2 (t, 1H, H11) 7,28 (d, 1H, J=6,701 Hz, H10), 7,33 (s, 1H, H2), 7,39 (d, 1H, J=7,491 Hz, H10), 7,47 (s, 1H, H6), 7,91 (s, 1H, OH-sülfonik asit), 8,8 (s, 1H, CH=N), 10,3 (s, 1H, SO₃H), **¹³C NMR (DMSO, ppm):** 56,20, 61,19, 114,01, 115,42, 119,50, 122,19, 124,98, 127,28, 128,45, 130,05, 134,67, 137,46, 146,91, 153,20, 189,23, **FT-IR(KBr, cm⁻¹);** νAr-OH; 3431,26, νAr-H; 3109,16, νC=N; 1649,09, νAr-NO₂; 1541,08, νAr-OCH₃; 1205,47, νAr-SO₃H; 1033,81, **Elementel analiz:** (C₁₅H₁₄N₂O₈S) % teorik: C: 47,12; H: 3,69; N: 7,33; S: 8,39, % deneysel: C: 47,18; H: 3,64; N: 7,39; S: 8,60 % **Verim:** 97,7, **Bozunma sıcaklığı:** >300°C, **İTK:** R_f = 0,93 (3:2 metanol - n-Hegzan)

5.2.8. 3-[(2,4-Dimetoksi-benziliden)-amino]-4-hidroksi-5-nitro-benzensülfonik asit (3A-OMe-SB) sentezi ve karakterizasyonu



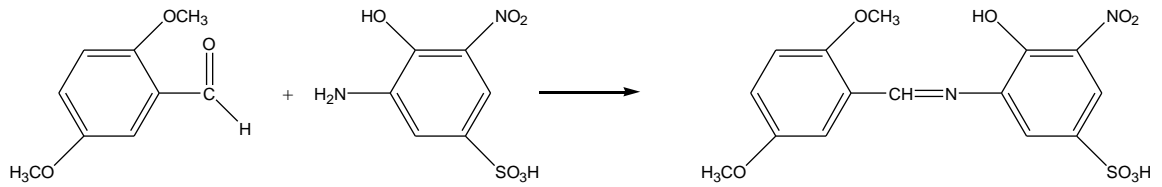
Şekil 5.10. 3A-OMe Schiff bazı sentezi

Bir beher içerisinde 1,163 g (0,007 mol) 2,4-trimetoksi benzaldehit 25 mL metanol içerisinde 25°C sıcaklıkta çözüldü. Başka bir beher içerisinde 1,171 g (0,005 mol) 3-amino-4-hidroksi-5-nitro sülfonik asit 25 mL metanol içerisinde 25°C sıcaklıkta çözüldü. Oluşan bu iki çözeltilerden, amin çözeltilisini benzaldehit çözeltisi üzerine yavaş yavaş karıştırılarak, yaklaşık 35-40°C sıcaklıkta yaklaşık 30 dakikada ilave edildi. Amin çözeltisi ilave edildikten sonra yaklaşık 100°C de karıştırıldı. İlave sonrasında 1 saat sonra çözelti çökmeye başladı ve 2 saat daha karıştırıldı. Reaksiyon İTK kontrolü ile sonlandırıldı. Elde edilen kiremit kırmızısı renkli Schiff bazı (3A-OMe-SB), asetonla yıkandı ve metanolde kristallendirilerek saflaştırıldı. Son olarak Schiff bazının karakterizasyon işlemleri yapıldı.

Analiz Sonuçları:

¹H NMR (DMSO); 3,87 (s, 3H, H10(O-CH₃)), 3,91 (s, 3H, H8(O-CH₃)), 6,63 (d, 1H, J=1,466 Hz, H11), 6,66 (d, 1H, J=1,427 Hz, H12), 6,69 (dxs, 1H, J=2,139 Hz, H9), 7,40 (dxs, 1H, J=1,912 Hz, H2), 7,54 (dxs, 1H, J=1,904 Hz, H6), 7,68 (d, 1H, J=8,615 Hz, OH-sülfonik asit), 9,0 (s, 1H, CH=N), 10,2 (s, 1H, SO₃H), **¹³C NMR (DMSO, ppm):** 56,25, 56,40, 98,48, 107,29, 109,82, 117,24, 118,48, 130,53, 134,38, 138,68, 139,74, 141,74, 163,98, 166,62, 188,09, **FT-IR(KBr, cm⁻¹);** νAr-OH; 3442,83, νAr-H; 3045,51, νC=N; 1643,3, νAr-NO₂; 1546,86, νAr-OCH₃; 1199,69, νAr-SO₃H; 1041,53, **Elementel analiz:** (C₁₅H₁₄N₂O₈S) % teorik: C: 47,12; H: 3,69; N: 7,33; S: 8,39, % deneysel: C: 43,54; H: 4,04; N: 6,88; S: 7,96 % **Verim:** 82,7, **Bozunma sıcaklığı:** >300°C, **İTK:** R_f = 0,96 (3:2 metanol - n-Hegzan)

5.2.9. 3-[(2,5-Dimetoksi-benziliden)-amino]-4-hidroksi-5-nitro-benzensülfonik asit (4A-OMe-SB) sentezi ve karakterizasyonu



Şekil 5.11. 4A-OMe Schiff bazı sentezi

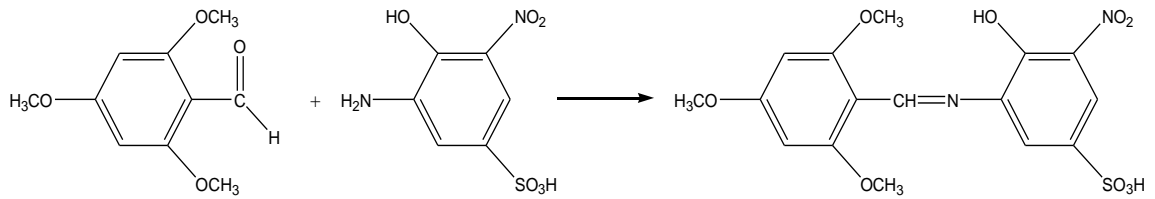
Bir beher içerisinde 1,163 g (0,007 mol) 2,5-dimetoksi benzaldehit 25 mL metanol içerisinde 25°C sıcaklıkta çözüldü. Başka bir beher içerisinde 1,171 g (0,005 mol) 3-amino-4-hidroksi-5-nitro sülfonik asit 25 mL metanol içerisinde 25°C sıcaklıkta çözüldü. Oluşan bu iki çözeltilerden, amin çözeltilisini benzaldehit çözeltisi üzerine yavaş yavaş karıştırılarak, yaklaşık 35-40°C sıcaklıkta yaklaşık 30 dakikada ilave edildi. Amin çözeltisi ilave edildikten sonra yaklaşık 100°C de karıştırıldı. İlave sonrasında 40 dakika sonra çözelti çökmeye başladı ve 2 saat daha karıştırıldı. Reaksiyon İTK kontrolü ile sonlandırıldı. Elde edilen kiremit kırmızısı renkli Schiff bazı (4A-OMe-SB), asetonla yıkandı ve metanolde kristallendirilerek saflaştırıldı. Son olarak Schiff bazının karakterizasyon işlemleri yapıldı.

Analiz Sonuçları:

¹H NMR (DMSO); 3,75 (s, 3H, H11(O-CH₃)), 3,87 (s, 3H, H8(O-CH₃)), 7,18 (m, 1H, H12) 7,21 (s, 1H, H2), 7,26 (d, 1H, J=3,23Hz, H10), 7,29 (d, 1H, J=3,23Hz, H9), 7,38 (dxs, 1H, J=1,96 Hz, H6), 7,53 (dxs, 1H, J=1,94 Hz, OH-sülfonik asit), 8,95 (s, 1H, CH=N), 10,33 (s, 1H, SO₃H), **¹³C NMR (DMSO, ppm):** 55,70, 56,72, 108,35, 110,5,

111,23, 111,71, 119,11, 124,34, 125,16, 127,64, 138,37, 144, 153, 157, 190, **FT-IR(KBr, cm⁻¹)**; $\nu_{\text{Ar-OH}}$; 3429,33, $\nu_{\text{Ar-H}}$; 3037,79, 2949,07, $\nu_{\text{C=N}}$; 1641,37, $\nu_{\text{Ar-NO}_2}$; 1539,15, $\nu_{\text{Ar-OCH}_3}$; 1193,9, $\nu_{\text{Ar-SO}_3\text{H}}$; 1037,67, **Elementel analiz**: (C₁₅H₁₄N₂O₈S) % teorik: C: 47,12; H: 3,69; N: 7,33; S: 8,39, % deneysel: C: 46,98; H: 3,64; N: 7,38; S: 8,69, % **Verim**: 94,8, **Bozunma sıcaklığı**: >300°C, **İTK**: R_f = 0,89 (3:2 metanol - n-Hegzan)

5.2.10. 4-Hidroksi-3-nitro-5-[(2,4,6-trimetoksi-benziliden)-amino]-benzensülfonik asit (5A-OMe-SB) sentezi ve karakterizasyonu



Şekil 5.12. 5A-OMe Schiff bazı sentezi

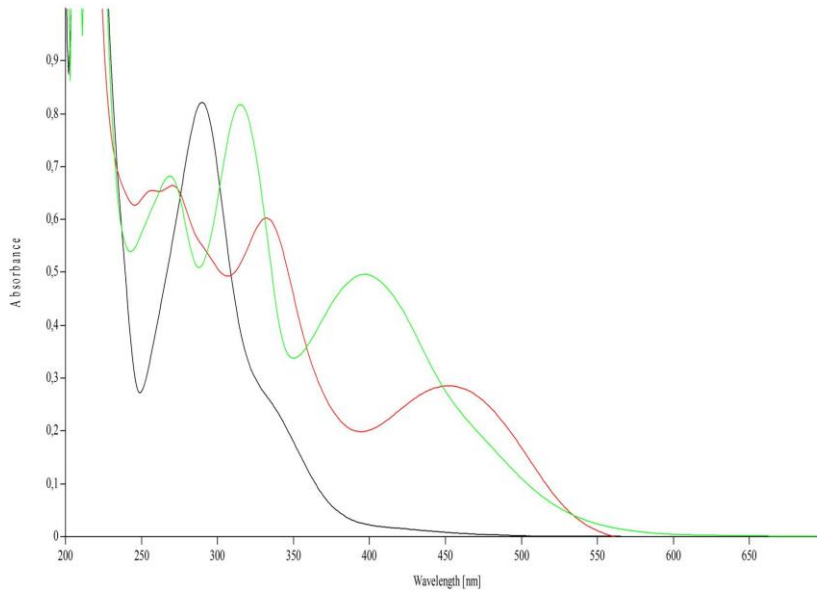
Bir beher içerisinde 1,373 g (0,007 mol) 2,4,6-trimetoksi benzaldehit 25 mL metanol içerisinde 25°C sıcaklıkta çözüldü. Başka bir beher içerisinde 1,171 g (0,005 mol) 3-amino-4-hidroksi-5-nitro sülfonik asit 50 mL metanol içerisinde 25°C sıcaklıkta çözüldü. Oluşan bu iki çözeltiden, amin çözeltisi benzaldehit çözeltisi üzerine yavaş yavaş karıştırılarak, yaklaşık 35-40°C sıcaklıkta yaklaşık 30 dakikada ilave edildi. Amin çözeltisi ilave edildikten sonra yaklaşık 100°C de karıştırıldı. İlave sonrasında çözelti hemen çökmeye başladı ve 2 saat daha karıştırıldı. Reaksiyon İTK kontrolü ile sonlandırıldı. Elde edilen turuncu renkli Schiff bazı (5A-OMe-SB), asetonla yıkandı ve metanolde kristallendirilerek saflaştırıldı. Son olarak Schiff bazının karakterizasyon işlemleri yapıldı.

Analiz Sonuçları:

¹H NMR (DMSO); Spektrum kötü, yorumlanmadı. **¹³C NMR (DMSO, ppm):** 56,19, 56,45, 57,89, 91,05, 92,46, 108,03, 109,18, 116,42, 134,16, 139,03, 139,66, 141,75, 164,06, 166,85, 187,03, **FT-IR(KBr, cm⁻¹);** ν Ar-OH; 3438,97, ν Ar-H; 3030,08, 2947,14, ν C=N; 1608,58, ν Ar-NO₂; 1548,79, ν Ar-OCH₃; 1199,69, ν Ar-SO₃H; 1041,53, **Elementel analiz:** (C₁₆H₁₆N₂O₉S) % teorik: C: 46,60; H: 3,91; N: 6,79; S: 7,78, % deneysel: C: 44,57; H: 4,12; N: 6,54; S: 7,43, % **Verim:** 86,3, **Bozunma sıcaklığı:** >300°C, **İTK:** R_f = 0,94 (3:2 metanol - n-Hegzan)

5.3. Çalışmalarda kullanılan Schiff bazlarının asitlik sabitlerinin belirlenmesi

5.3.1. 1A-SB bileşiğinin proton alma ve verme davranışı

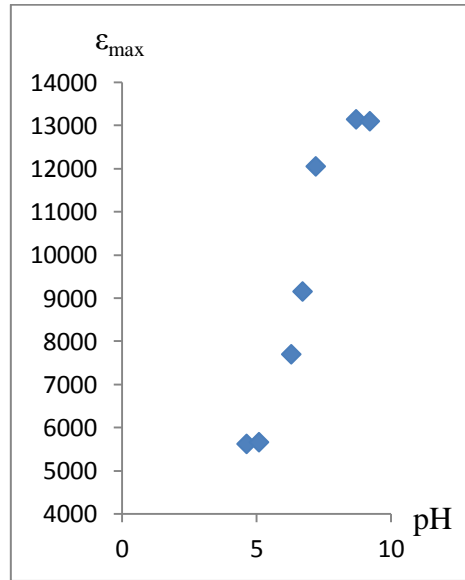


Şekil 5.13. 1A-SB bileşiğinin pH —1, —7 ve —13 bölgelerdeki UV-görünür bölge spektrumları

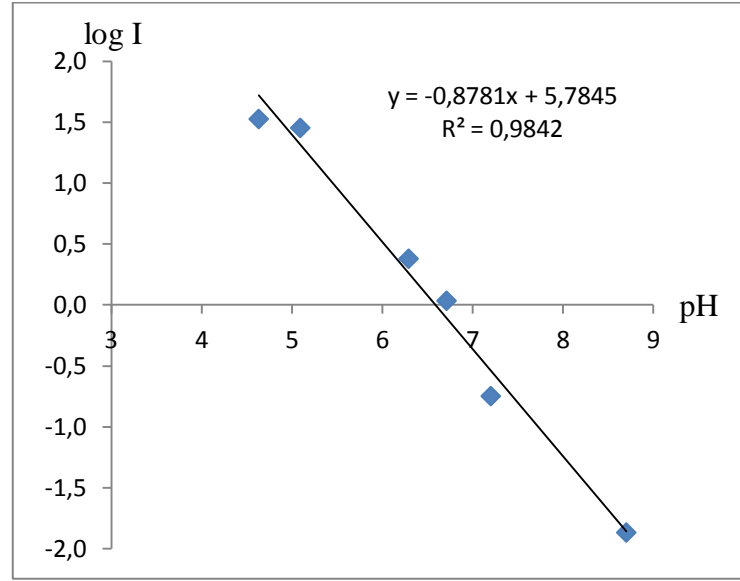
1A-SB Bileşiminin proton alma

Çizelge 5.1. 1A-SB (332nm) bileşiminin proton alma pH, ϵ_{\max} , I ve log I değerleri

pH	ϵ_{\max}	$\epsilon_{\text{göz}}-\epsilon_{\text{m}}$	$\epsilon_{\text{i}}-\epsilon_{\text{göz}}$	I	log I
4,63	5626	-7624	-226	33,735	1,528
5,09	5666	-7584	-266	28,511	1,455
6,29	7702	-5548	-2302	2,410	0,382
6,71	9156	-4094	-3756	1,090	0,037
7,2	12054	-1196	-6654	0,180	-0,745
8,7	13144	-106	-7744	0,014	-1,864



Şekil 5.14. 1A-SB (332nm) bileşiminin proton alma pH- ϵ_{\max} grafiği



Şekil 5.15. 1A-SB (332 nm) bileşiğinin proton alma pH-log I grafiği

$$pK_a = m \cdot pH^{1/2}$$

$$m = 0,878$$

$$pH^{1/2} = 6,587$$

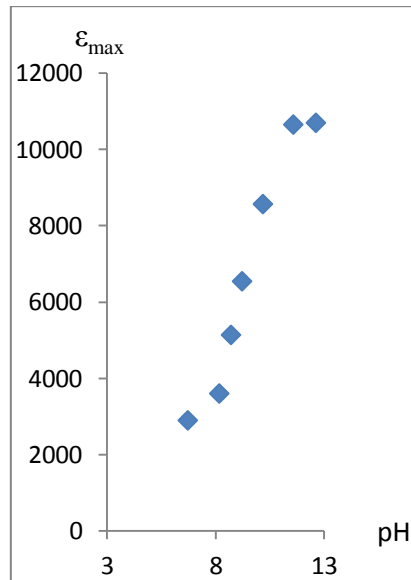
$$pK_a = 5,784$$

$$\text{Korelasyon} = 0,984$$

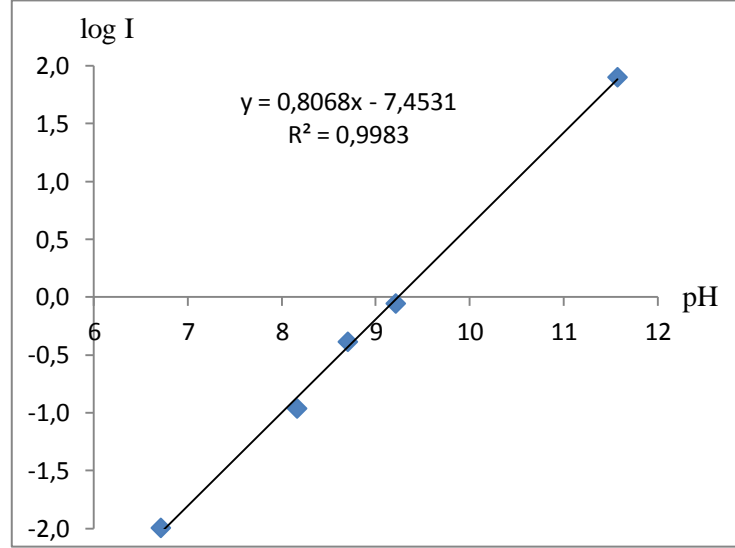
1A-SB Bileşiminin proton verme

Çizelge 5.2. 1A -SB (396nm) bileşiminin proton verme pH, ϵ_{\max} , I ve log I değerleri

pH	ϵ_{\max}	$\epsilon_{\text{göz}}-\epsilon_{\text{m}}$	$\epsilon_{\text{i}}-\epsilon_{\text{göz}}$	I	log I
6,71	2898	80	7852	0,010	-1,992
8,16	3602	784	7148	0,110	-0,960
8,7	5138	2320	5612	0,413	-0,384
9,21	6544	3726	4206	0,886	-0,053
10,17	8568	5750	2182	2,635	0,421
11,57	10652	7834	98	79,939	1,903
12,61	10698	7880	52	151,538	2,181



Şekil 5.16. 1A-SB (396nm) bileşiminin proton verme pH- ϵ_{\max} grafiği



Şekil 5.17. 1A-SB (396 nm) bileşiğinin proton verme pH-log I grafiği

$$pK_a = m \cdot pH^{1/2}$$

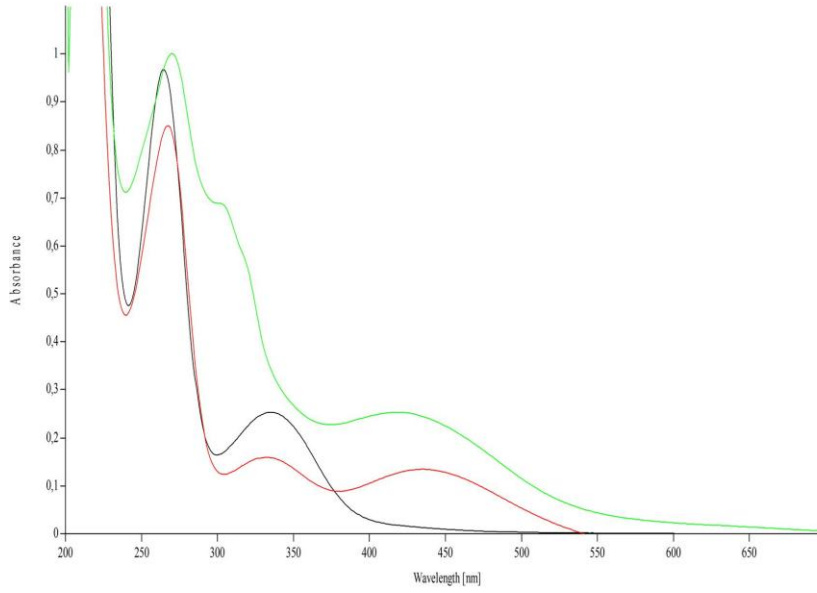
$$m = 0,807$$

$$pH^{1/2} = 9,238$$

$$pK_a = 7,453$$

$$\text{Korelasyon} = 0,998$$

5.3.2. 2A-SB bileşiminin proton alma ve verme davranışı



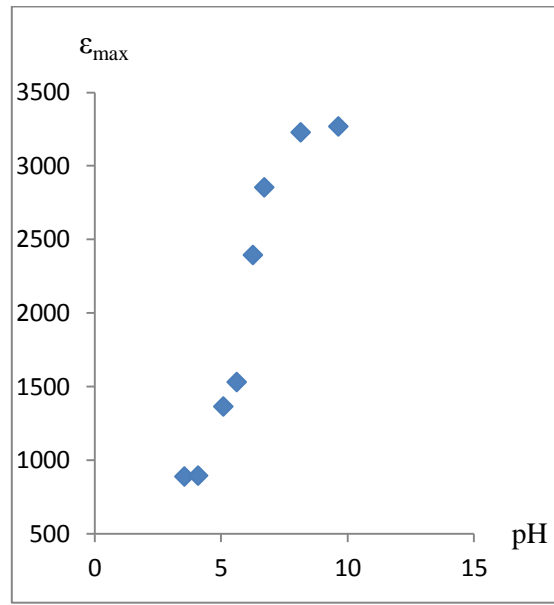
Şekil 5.18. 2A-SB bileşiminin pH —1, —7 ve —13 bölgelerdeki UV-görünür bölge spektrumları

2A-SB Bileşiminin proton alma

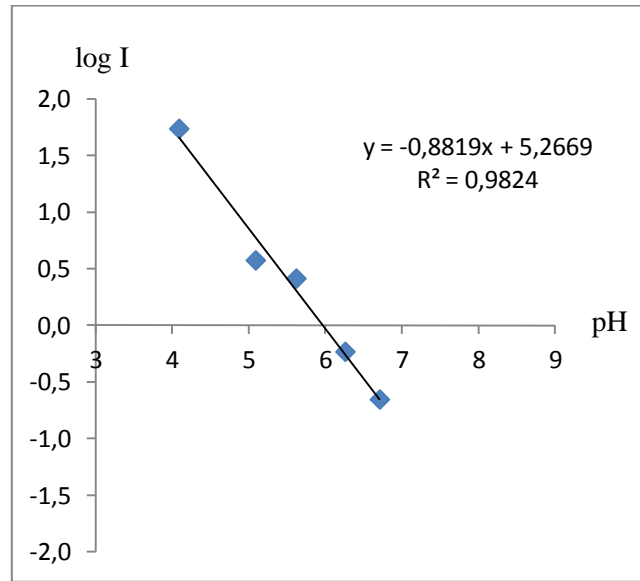
Çizelge 5.3. 2A-SB (436nm) bileşiminin proton alma pH, ϵ_{\max} , I ve log I değerleri

pH	ϵ_{\max}	$\epsilon_{\text{göz}} - \epsilon_{\text{m}}$	$\epsilon_{\text{i}} - \epsilon_{\text{göz}}$	I	log I
3,55	888	-2412	-38	63,474	1,803
4,09	894	-2406	-44	54,682	1,738
5,09	1364	-1936	-514	3,767	0,576

5,62	1530	-1770	-680	2,603	0,415
6,26	2394	-906	-1544	0,587	-0,232
6,71	2854	-446	-2004	0,223	-0,653
8,15	3228	-72	-2378	0,030	-1,519
9,64	3268	-32	-2418	0,013	-1,878



Şekil 5.19. 2A-SB (436nm) bileşiğinin proton alma pH- ϵ_{\max} grafiği



Şekil 5.20. 2A-SB (436 nm) bileşiğinin proton alma pH-log I grafiği

$$pK_a = m \cdot pH^{1/2}$$

$$m = 0,882$$

$$pH^{1/2} = 5,972$$

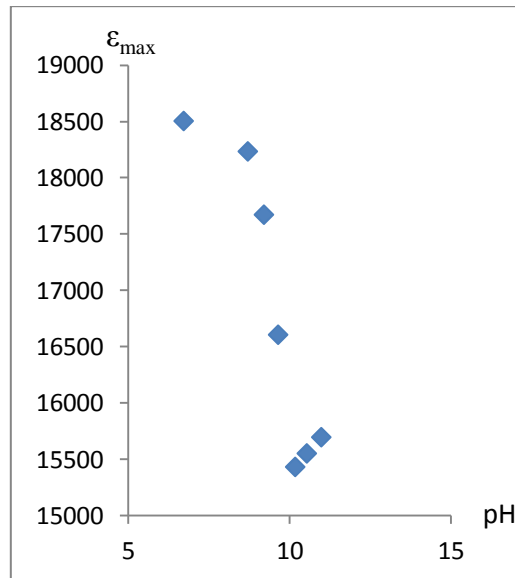
$$pK_a = 5,267$$

$$\text{Korelasyon} = 0,982$$

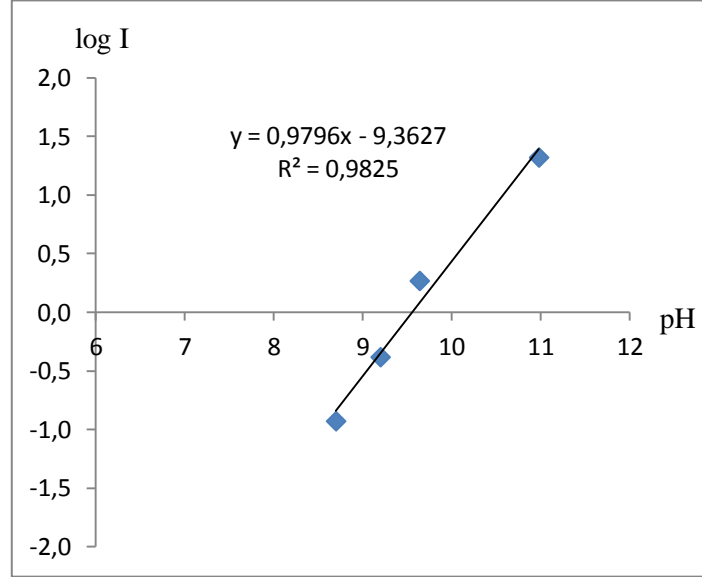
2A-SB Bileşiminin proton verme

Çizelge 5.4. 2A-SB (270nm) bileşiminin proton verme pH, ϵ_{\max} , I ve log I değerleri

pH	ϵ_{\max}	$\epsilon_{\text{göz}}-\epsilon_{\text{m}}$	$\epsilon_{\text{i}}-\epsilon_{\text{göz}}$	I	log I
6,71	18504	-46	-3104	0,015	-1,829
8,70	18234	-316	-2834	0,112	-0,953
9,20	17672	-878	-2272	0,386	-0,413
9,64	16606	-1944	-1206	1,612	0,207
10,17	15432	-3118	-32	97,438	1,989
10,53	15552	-2998	-152	19,724	1,295
10,98	15696	-2854	-296	9,642	0,984



Şekil 5.21. 2A-SB (270nm) bileşiminin proton verme pH- ϵ_{\max} grafiği



Şekil 5.22. 2A-SB (270 nm) bileşğinin proton verme pH-log I grafiği

$$pK_a = m \cdot pH^{1/2}$$

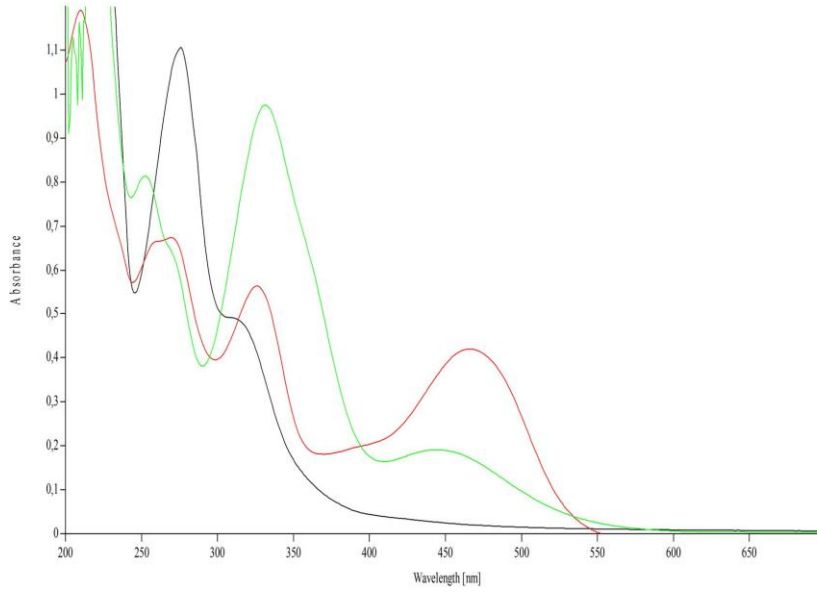
$$m = 0,980$$

$$pH^{1/2} = 9,558$$

$$pK_a = 9,363$$

$$\text{Korelasyon} = 0,983$$

5.3.3. 3A-SB bileşiminin proton alma ve verme davranışı



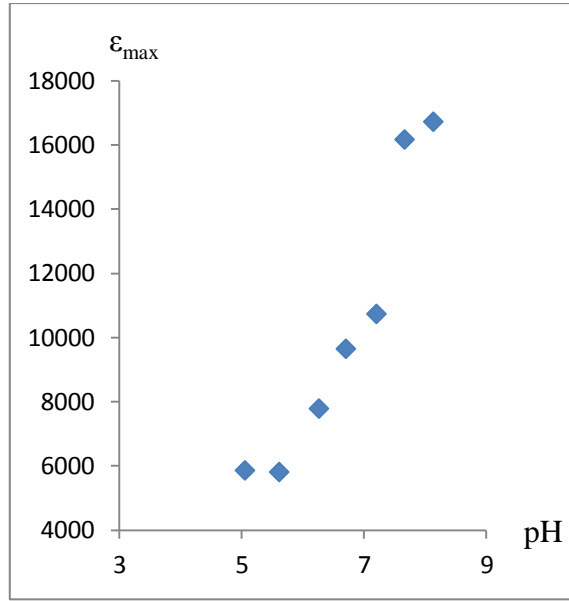
Şekil 5.23. 3A-SB bileşiminin pH —1, —7 ve —13 bölgelerdeki UV-görünür bölge spektrumları

3A-SB Bileşiminin proton alma

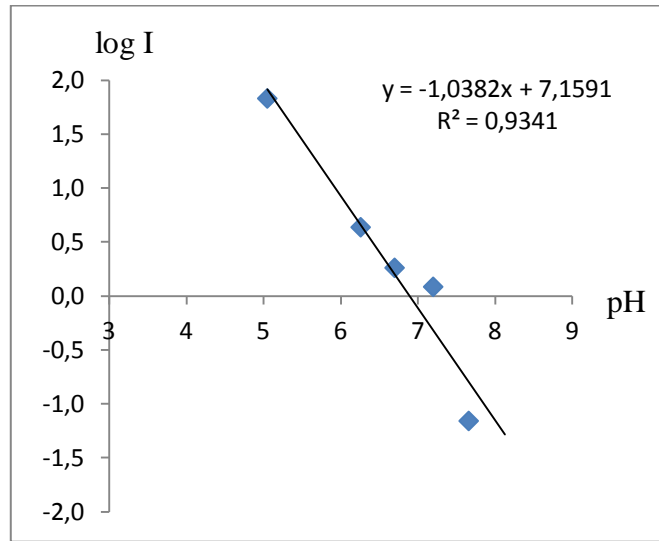
Çizelge 5.5. 3A-SB (332nm) bileşiminin proton alma pH, ϵ_{\max} , I ve log I değerleri

pH	ϵ_{\max}	$\epsilon_{\text{göz}}-\epsilon_{\text{m}}$	$\epsilon_{\text{i}}-\epsilon_{\text{göz}}$	I	log I
5,05	5862	-10988	-112	98,107	1,992
5,61	5812	-11038	-62	178,032	2,250
6,26	7788	-9062	-2038	4,447	0,648

6,7	9650	-7200	-3900	1,846	0,266
7,2	10736	-6114	-4986	1,226	0,089
7,66	16168	-682	-10418	0,065	-1,184
8,13	16722	-128	-10972	0,012	-1,933



Şekil 5.24. 3A-SB (332nm) bileşğinin proton alma pH- ϵ_{\max} grafiği



Şekil 5.25. 3A-SB (332 nm) bileşiğinin proton alma pH-log I grafiği

$$pK_a = m \cdot pH^{1/2}$$

$$m = 1,038$$

$$pH^{1/2} = 6.896$$

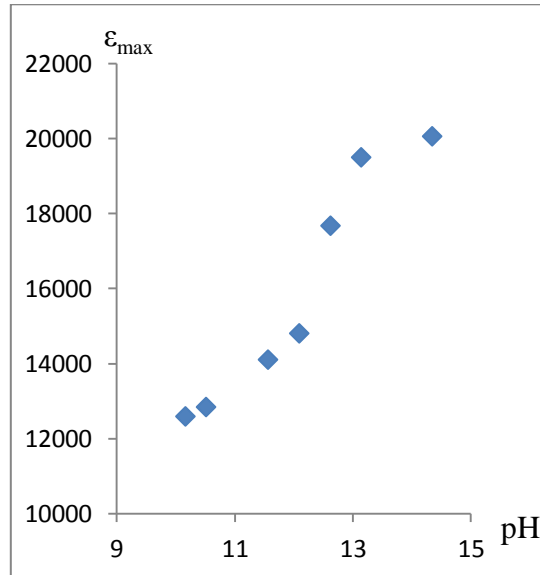
$$pK_a = 7,159$$

$$\text{Korelasyon} = 0,934$$

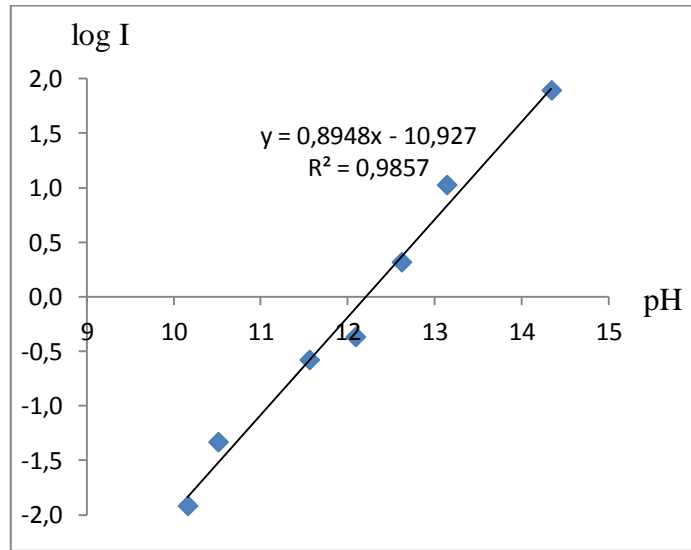
3A-SB Bileşiminin proton verme

Çizelge 5.6. 3A -SB (332nm) bileşiminin proton verme pH, ϵ_{\max} , I ve log I değerleri

pH	ϵ_{\max}	$\epsilon_{\text{göz}}-\epsilon_{\text{m}}$	$\epsilon_{\text{i}}-\epsilon_{\text{göz}}$	I	log I
10,16	12592	92	7558	0,012	-1,915
10,51	12842	342	7308	0,047	-1,330
11,56	14104	1604	6046	0,265	-0,576
12,09	14804	2304	5346	0,431	-0,366
12,62	17672	5172	2478	2,087	0,320
13,14	19494	6994	656	10,662	1,028
14,34	20054	7554	96	78,687	1,896



Şekil 5.26. 3A-SB (332nm) bileşiminin proton verme pH- ϵ_{\max} grafiği



Şekil 5.27. 3A-SB (332nm) bileşiğinin proton verme pH-log I grafiği

$$pK_a = m \cdot pH^{1/2}$$

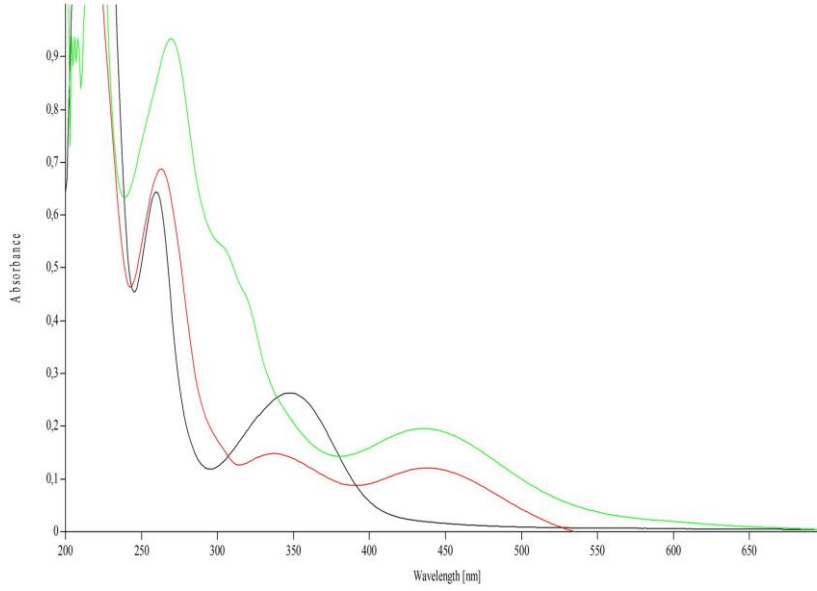
$$m = 0,895$$

$$pH^{1/2} = 12,212$$

$$pK_a = 10,927$$

$$\text{Korelasyon} = 0,986$$

5.3.4. 4A-SB bileşiminin proton alma ve verme davranışı



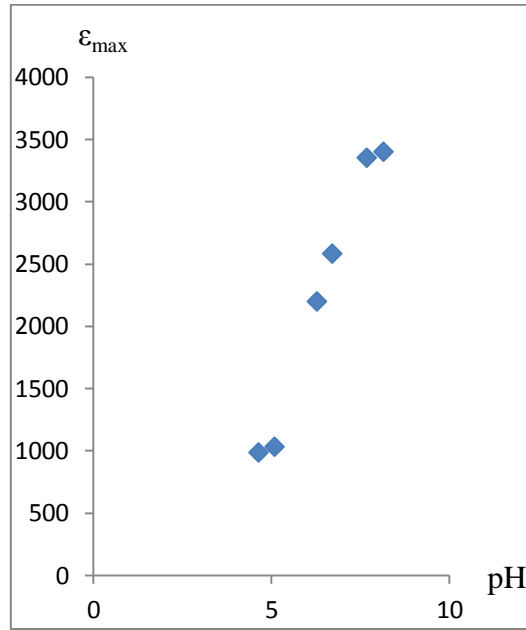
Şekil 5.28. 4A-SB bileşiminin pH —1, —7 ve —13 bölgelerdeki UV-görünür bölge spektrumları

4A-SB Bileşiminin proton alma

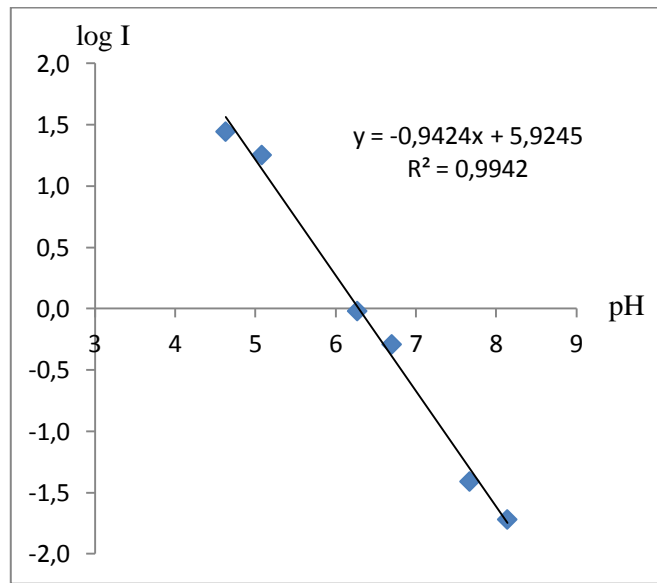
Çizelge 5.7. 4A-SB (436nm) bileşiminin proton alma pH, ϵ_{\max} , I ve log I değerleri

pH	ϵ_{\max}	$\epsilon_{\text{göz}} - \epsilon_{\text{m}}$	$\epsilon_{\text{i}} - \epsilon_{\text{göz}}$	I	log I
4,63	988	-2462	-88	27,977	1,447
5,08	1034	-2416	-134	18,030	1,256
6,27	2200	-1250	-1300	0,962	-0,017

6,7	2584	-866	-1684	0,514	-0,289
7,67	3354	-96	-2454	0,039	-1,408
8,14	3402	-48	-2502	0,019	-1,717



Şekil 5.29. 4A-SB (436nm) bileşiğinin proton alma pH- ϵ_{\max} grafiği



Şekil 5.30. 4A-SB (436nm) bileşiğinin proton alma pH-log I grafiği

$$pK_a = m \cdot pH^{1/2}$$

$$m = 0,942$$

$$pH^{1/2} = 6,286$$

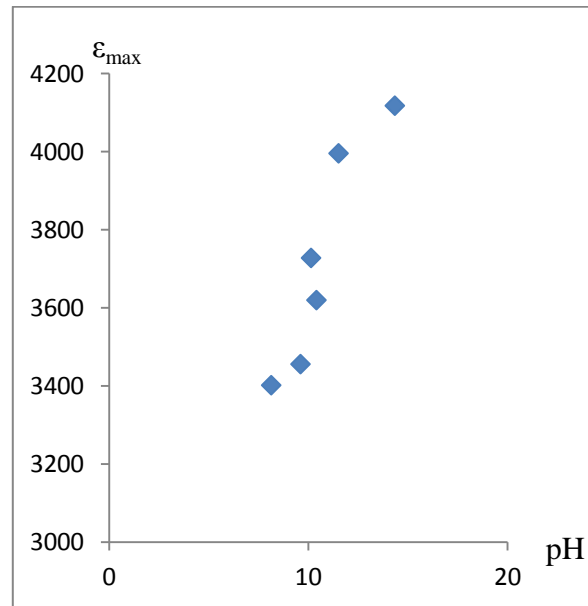
$$pK_a = 5,925$$

$$\text{Korelasyon} = 0,994$$

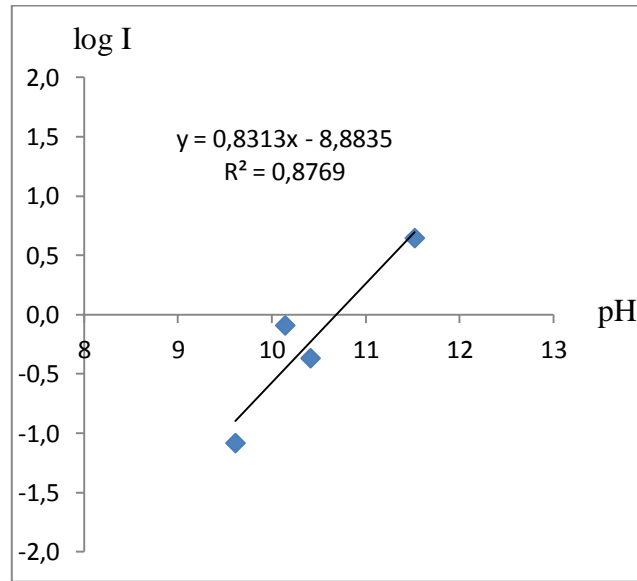
4A-SB Bileşiminin proton verme

Çizelge 5.8. 4A-SB (436nm) bileşiminin proton verme pH, ϵ_{\max} , I ve log I değerleri

pH	ϵ_{\max}	$\epsilon_{\text{göz}}-\epsilon_{\text{m}}$	$\epsilon_{\text{i}}-\epsilon_{\text{göz}}$	I	log I
8,14	3402	12	728	0,016	-1,783
9,61	3456	56	674	0,083	-1,080
10,14	3728	328	402	0,816	-0,088
10,41	3620	220	510	0,431	-0,365
11,52	3996	596	134	4,448	0,648
14,34	4118	718	12	59,833	1,777



Şekil 5.31. 4A-SB (436nm) bileşiminin proton verme pH- ϵ_{\max} grafiği



Şekil 5.32. 4A-SB (436 nm) bileşiğinin proton verme pH-log I grafiği

$$pK_a = m \cdot pH^{1/2}$$

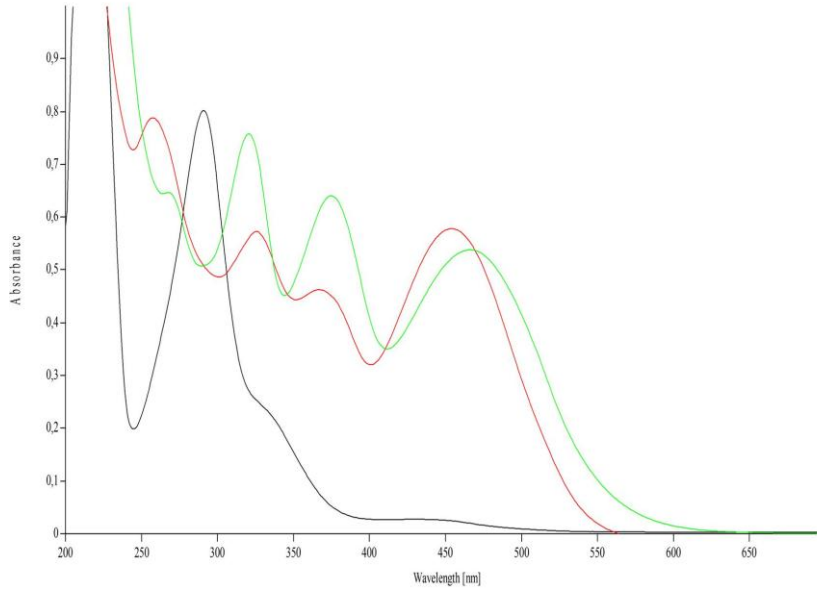
$$m = 0,831$$

$$pH^{1/2} = 10,686$$

$$pK_a = 8,884$$

$$\text{Korelasyon} = 0,877$$

5.3.5. 5A-SB bileşiminin proton alma ve verme davranışı



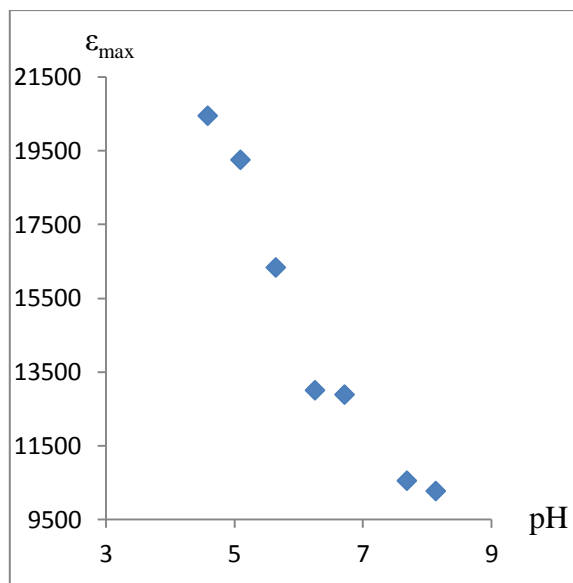
Şekil 5.33. 5A-SB bileşiminin pH —1, —7 ve —13 bölgelerdeki UV-görünür bölge spektrumları

5A-SB Bileşiminin proton alma

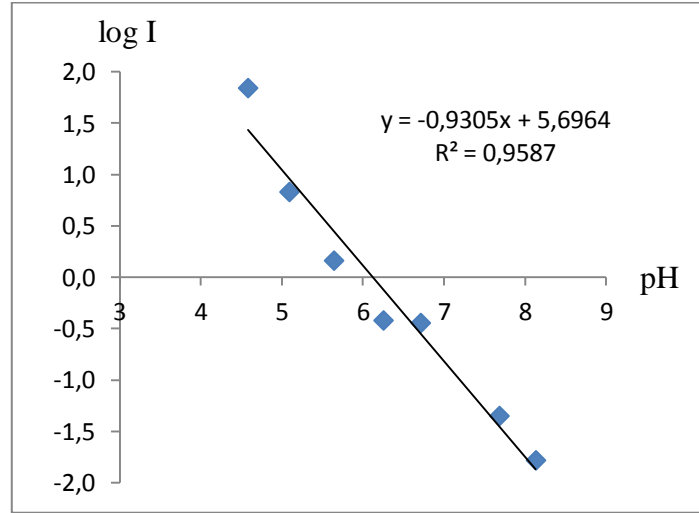
Çizelge 5.9. 5A-SB (291nm) bileşiminin proton alma pH, ϵ_{\max} , I ve log I değerleri

pH	ϵ_{\max}	$\epsilon_{\text{göz}}-\epsilon_{\text{m}}$	$\epsilon_{\text{i}}-\epsilon_{\text{göz}}$	I	log I
4,58	20452	10352	148	69,946	1,845
5,09	19256	9156	1344	6,813	0,833
5,64	16336	6236	4264	1,462	0,165

6,25	13006	2906	7594	0,383	-0,417
6,71	12888	2788	7712	0,362	-0,442
7,68	10552	452	10048	0,045	-1,347
8,13	10272	172	10328	0,017	-1,778



Şekil 5.34. 5A-SB (291nm) bileşiğinin proton alma pH- ϵ_{\max} grafiği



Şekil 5.35. 5A-SB (291 nm) bileşiğinin proton alma pH-log I grafiği

$$pK_a = m \cdot pH^{1/2}$$

$$m = 0,931$$

$$pH^{1/2} = 6,122$$

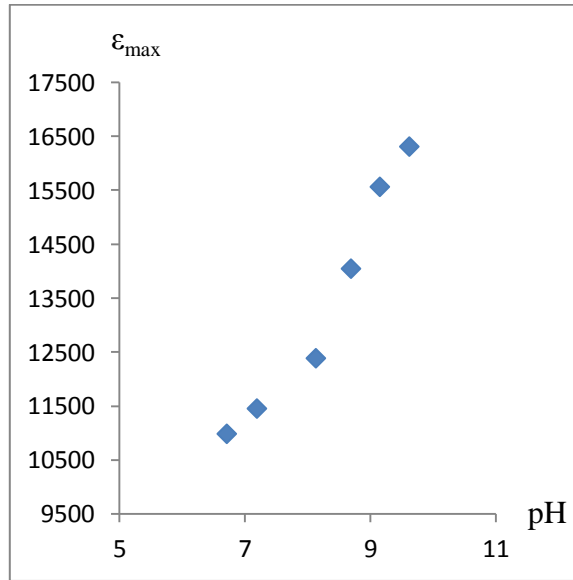
$$pK_a = 5,696$$

$$\text{Korelasyon} = 0,959$$

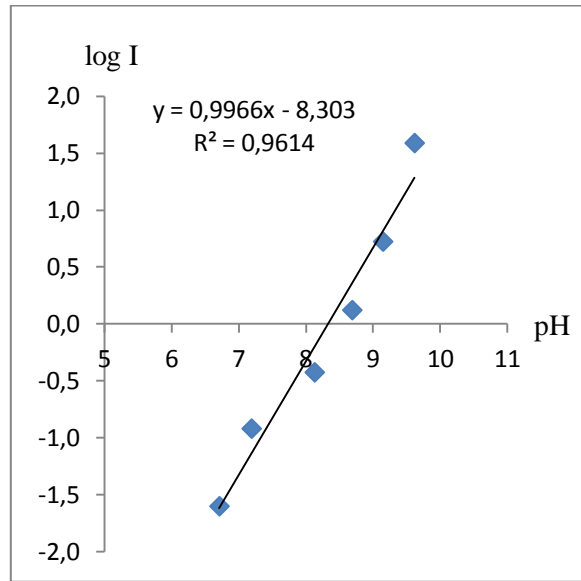
5A-SB Bileşiminin proton verme

Çizelge 5.10. 5A-SB (326nm) bileşiminin proton verme pH, ϵ_{\max} , I ve log I değerleri

pH	ϵ_{\max}	$\epsilon_{\text{göz}}-\epsilon_{\text{m}}$	$\epsilon_{\text{i}}-\epsilon_{\text{göz}}$	I	log I
6,71	10988	138	5462	0,025	-1,597
7,19	11456	606	4994	0,121	-0,916
8,13	12388	1538	4062	0,379	-0,422
8,69	14048	3198	2402	1,331	0,124
9,15	15564	4714	886	5,321	0,726
9,62	16310	5460	140	39,000	1,591



Şekil 5.36. 5A-SB (326nm) bileşiminin proton verme pH- ϵ_{\max} grafiği



Şekil 5.37. 5A-SB (326nm) bileşiğinin proton verme pH-log I grafiği

$$pK_a = m \cdot pH^{1/2}$$

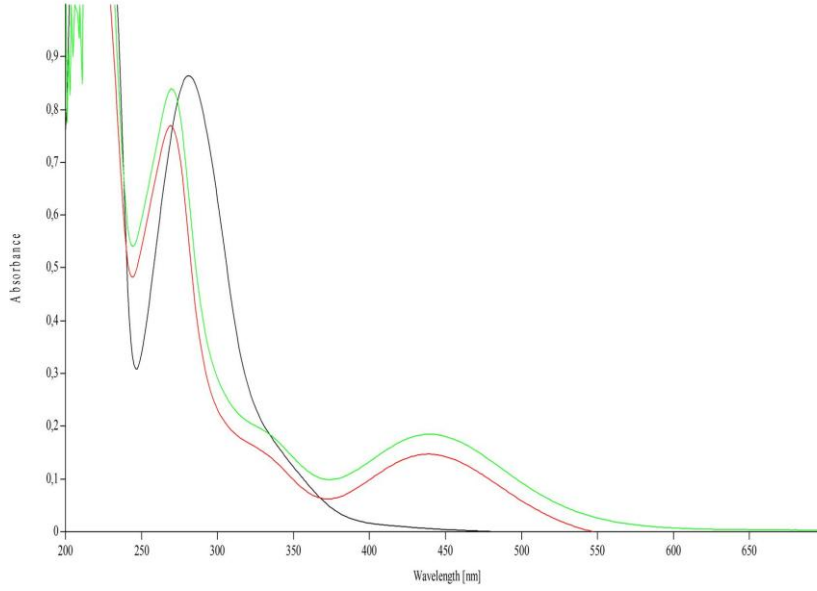
$$m = 0,997$$

$$pH^{1/2} = 8,331$$

$$pK_a = 8,303$$

$$\text{Korelasyon} = 0,961$$

5.3.6. 1A-OMe-SB bileşiminin proton alma ve verme davranışı



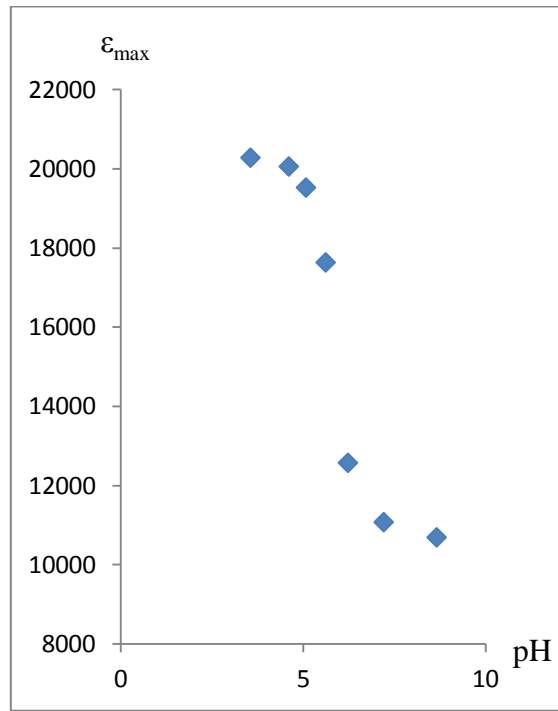
Şekil 5.38. 1A-OMe-SB bileşiminin pH —1, —7 ve —13 bölgelerdeki UV-görünür bölge spektrumları

1A-OMe-SB Bileşiminin proton alma

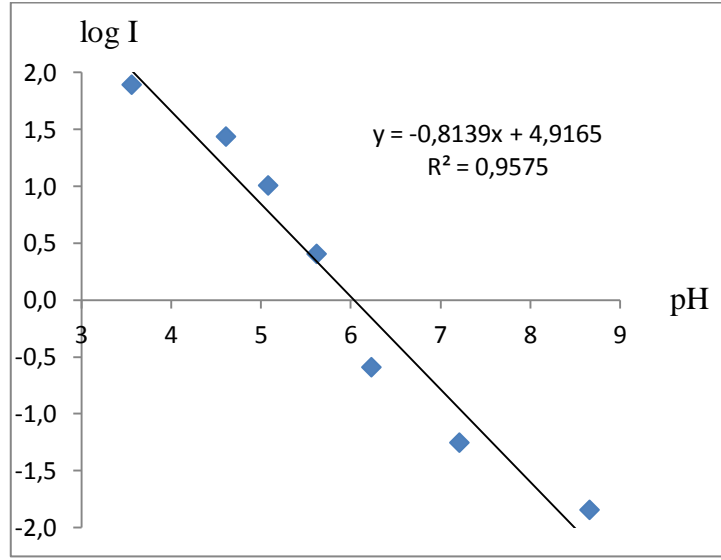
Çizelge 5.11. 1A-OMe-SB (281nm) bileşiminin proton alma pH, ϵ_{\max} , I ve log I değerleri

pH	ϵ_{\max}	$\epsilon_{\text{göz}} - \epsilon_{\text{m}}$	$\epsilon_{\text{i}} - \epsilon_{\text{göz}}$	I	log I
3,56	20276	9726	124	78,435	1,895
4,61	20054	9504	346	27,468	1,439

5,08	19522	8972	878	10,219	1,009
5,62	17632	7082	2768	2,559	0,408
6,23	12572	2022	7828	0,258	-0,588
7,21	11074	524	9326	0,056	-1,250
8,66	10690	140	9710	0,014	-1,841



Şekil 5.39. 1A-OMe-SB (281nm) bileşiğinin proton alma pH- ϵ_{\max} grafiği



Şekil 5.40. 1A-OMe-SB (281nm) bileşiğinin proton alma pH-log I grafiği

$$pK_a = m \cdot pH^{1/2}$$

$$m = 0,814$$

$$pH^{1/2} = 6,041$$

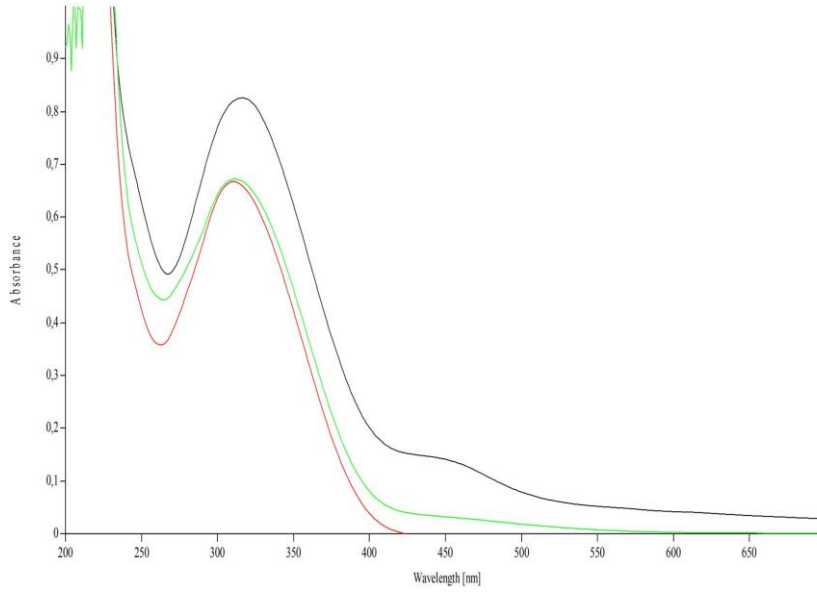
$$pK_a = 4,917$$

$$\text{Korelasyon} = 0,958$$

1A-OMe-SB Bileşiğinin proton verme

Çalışma alanı yok.

5.3.7. 2A-OMe-SB bileşiminin proton alma ve verme davranışı



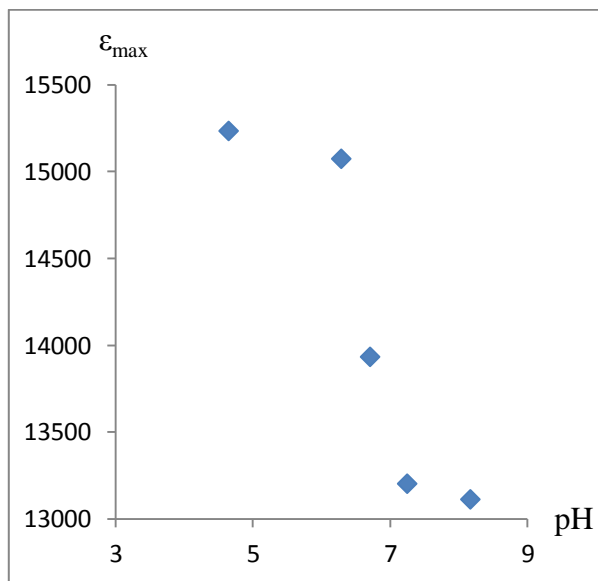
Şekil 5.41. 2A-OMe-SB bileşiminin pH —1, —7 ve —13 bölgelerdeki UV-görünür bölge spektrumları

2A-OMe-SB Bileşiminin proton alma

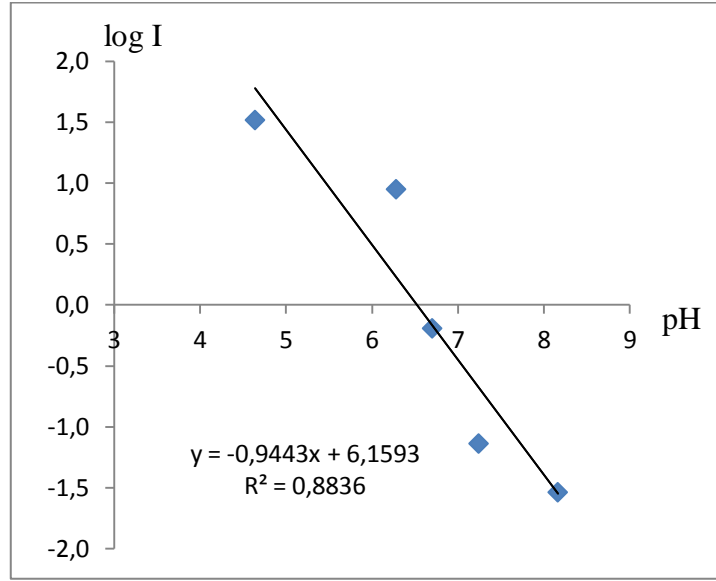
Çizelge 5.12. 2A-OMe-SB (316nm) bileşiminin proton alma pH, ϵ_{\max} , I ve log I değerleri

pH	ϵ_{\max}	$\epsilon_{\text{göz}}-\epsilon_{\text{m}}$	$\epsilon_{\text{i}}-\epsilon_{\text{göz}}$	I	log I
4,64	15234	2184	66	33,091	1,520
6,28	15074	2024	226	8,956	0,952

6,70	13934	884	1366	0,647	-0,189
7,24	13204	154	2096	0,073	-1,134
8,16	13114	64	2186	0,029	-1,533



Şekil 5.42. 2A-OMe-SB (316nm) bileşiğinin proton alma pH- ϵ_{\max} grafiği



Şekil 5.43. 2A-OMe-SB (316nm) bileşiğinin proton alma pH-log I grafiği

$$pK_a = m \cdot pH^{1/2}$$

$$m = 0,944$$

$$pH^{1/2} = 6,522$$

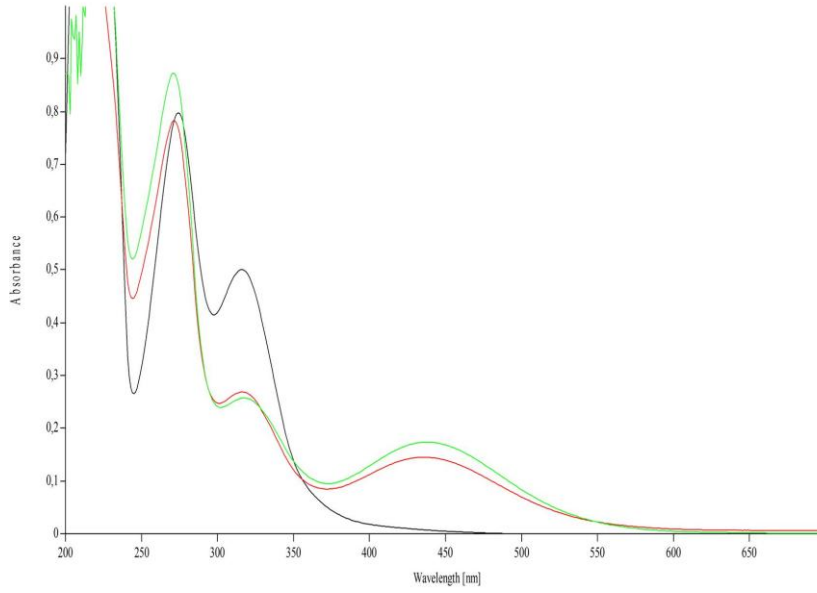
$$pK_a = 6,159$$

$$\text{Korelasyon} = 0,884$$

2A-OMe-SB Bileşiğinin proton verme

Çalışma alanı yok.

5.3.8. 3A-OMe-SB bileşiminin proton alma ve verme davranışı



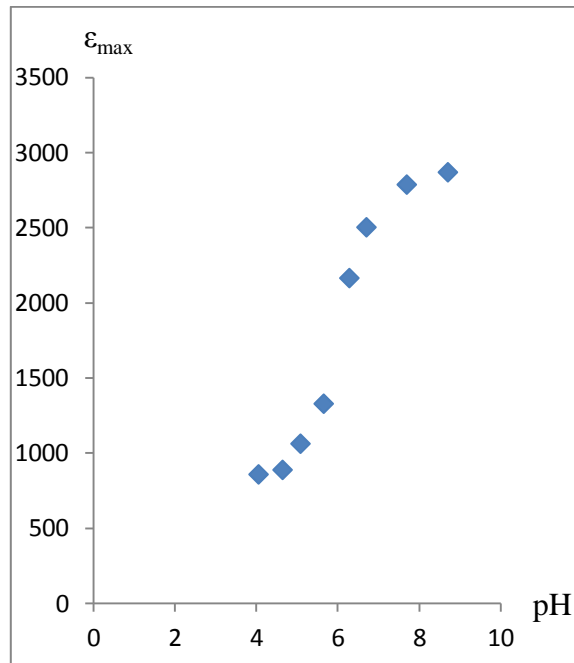
Şekil 5.44. 3A-OMe-SB bileşiminin pH —1, —7 ve —13 bölgelerdeki UV-görünür bölge spektrumları

3A-OMe-SB Bileşiminin proton alma

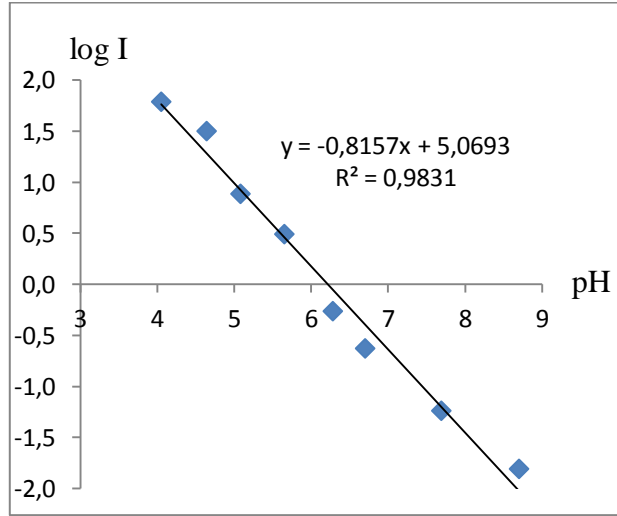
Çizelge 5.13. 3A-OMe-SB (438nm) bileşiminin proton alma pH, ϵ_{\max} , I ve log I değerleri

pH	ϵ_{\max}	$\epsilon_{\text{göz}} - \epsilon_{\text{m}}$	$\epsilon_{\text{i}} - \epsilon_{\text{göz}}$	I	log I
4,05	858	-2042	-33	61,879	1,792
4,64	888	-2012	-63	31,937	1,504

5,08	1062	-1838	-237	7,755	0,890
5,65	1328	-1572	-503	3,125	0,495
6,28	2164	-736	-1339	0,550	-0,260
6,70	2502	-398	-1677	0,237	-0,625
7,69	2786	-114	-1961	0,058	-1,236
8,70	2868	-32	-2043	0,016	-1,805



Şekil 5.45. 3A-OMe-SB (438nm) bileşiğinin proton alma pH- ϵ_{\max} grafiği



Şekil 5.46. 3A-OMe-SB (438nm) bileşiğinin proton alma pH-log I grafiği

$$pK_a = m \cdot pH^{1/2}$$

$$m = 0,816$$

$$pH^{1/2} = 6,215$$

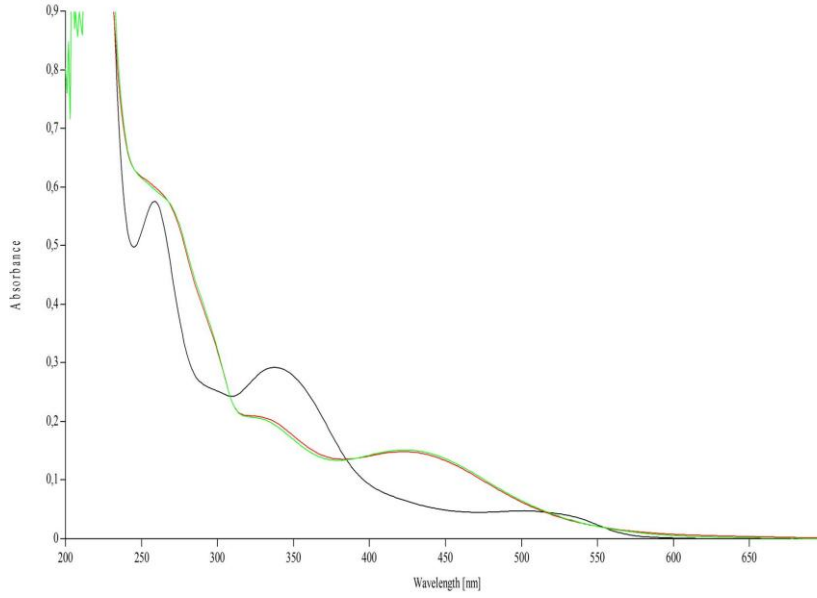
$$pK_a = 5,069$$

$$\text{Korelasyon} = 0,983$$

3A-OMe-SB Bileşiğinin proton verme

Çalışma alanı yok.

5.3.9. 4A-OMe-SB bileşiminin proton alma ve verme davranışı



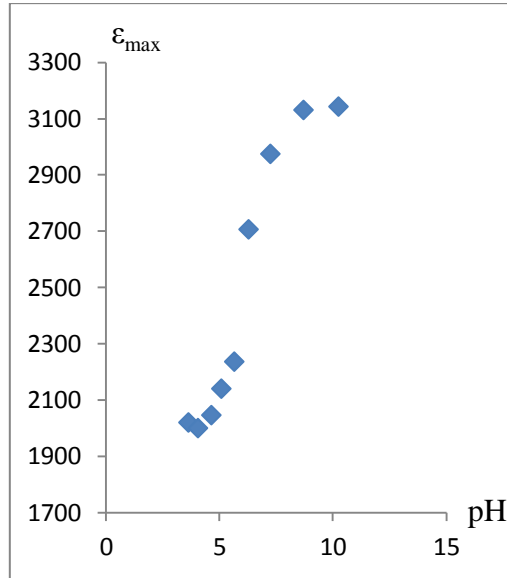
Şekil 5.47. 4A-OMe-SB bileşiminin pH —1, —7 ve —13 bölgelerdeki UV-görünür bölge spektrumları

4A-OMe-SB Bileşiminin proton alma

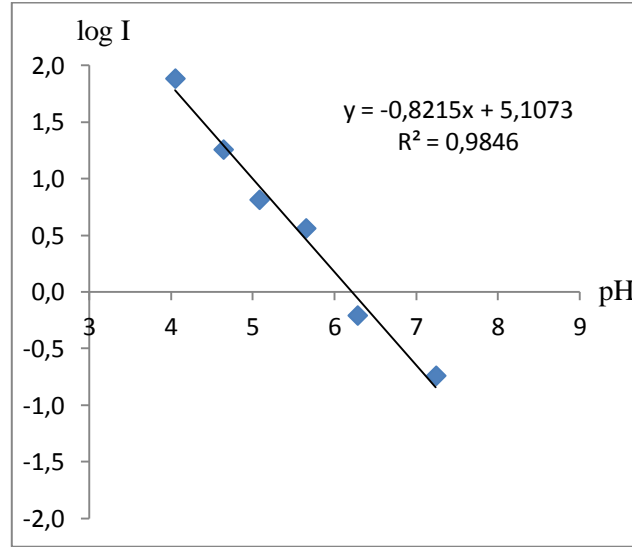
Çizelge 5.14. 4A-OMe-SB (422nm) bileşiminin proton alma pH, ϵ_{\max} , I ve log I değerleri

pH	ϵ_{\max}	$\epsilon_{\text{göz}} - \epsilon_{\text{m}}$	$\epsilon_{\text{i}} - \epsilon_{\text{göz}}$	I	log I
3,63	2020	-1135	-35	32,429	1,511
4,05	2000	-1155	-15	77,000	1,886

4,64	2046	-1109	-61	18,180	1,260
5,08	2140	-1015	-155	6,548	0,816
5,65	2236	-919	-251	3,661	0,564
6,28	2706	-449	-721	0,623	-0,206
7,24	2974	-181	-989	0,183	-0,738
8,70	3130	-25	-1145	0,022	-1,661
10,24	3142	-13	-1157	0,011	-1,949



Şekil 5.48. 4A-OMe-SB (422nm) bileşiğinin proton alma pH- ϵ_{\max} grafiği



Şekil 5.49. 4AOMe-SB (422nm) bileşiğinin proton alma pH-log I grafiği

$$pK_a = m \cdot pH^{1/2}$$

$$m = 0,822$$

$$pH^{1/2} = 6,217$$

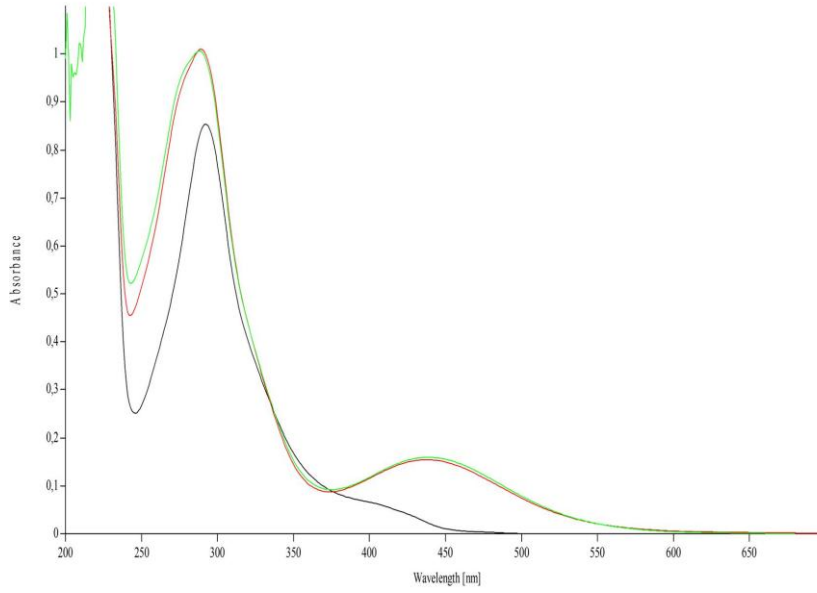
$$pK_a = 5,107$$

$$\text{Korelasyon} = 0,985$$

4A-OMe-SB Bileşiğinin proton verme

Çalışma alanı yok.

5.3.10. 5A-OMe-SB bileşiminin proton alma ve verme davranışı



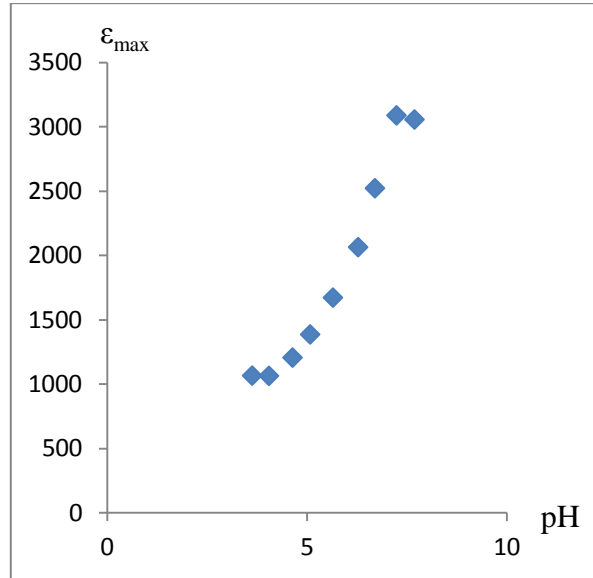
Şekil 5.50. 5A-OMe-SB bileşiminin pH —1, —7 ve —13 bölgelerdeki UV-görünür bölge spektrumları

5A-OMe-SB Bileşiminin proton alma

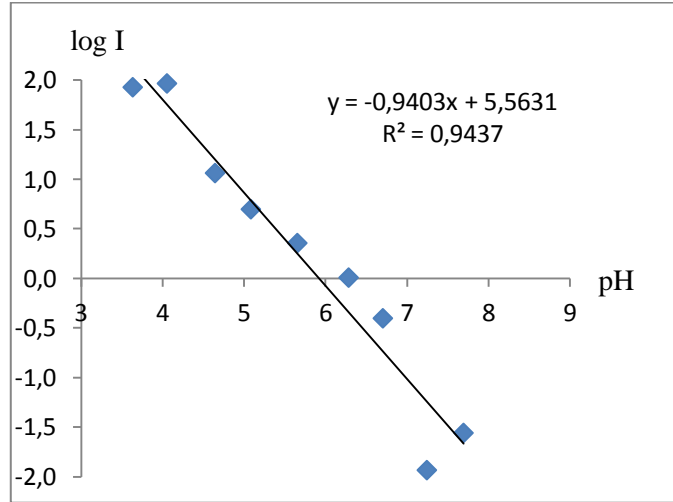
Çizelge 5.15. 5A-OMe-SB (436nm) bileşiminin proton alma pH, ϵ_{\max} , I ve log I değerleri

pH	ϵ_{\max}	$\epsilon_{\text{göz}}-\epsilon_{\text{m}}$	$\epsilon_{\text{i}}-\epsilon_{\text{göz}}$	I	log I
3,63	1064	-2046	-24	85,250	1,931
4,05	1062	-2048	-22	93,091	1,969

4,64	1204	-1906	-164	11,622	1,065
5,08	1384	-1726	-344	5,017	0,700
5,65	1670	-1440	-630	2,286	0,359
6,28	2062	-1048	-1022	1,025	0,011
6,70	2520	-590	-1480	0,399	-0,399
7,24	3086	-24	-2046	0,012	-1,931
7,69	3054	-56	-2014	0,028	-1,556



Şekil 5.51. 5A-OMe-SB (436nm) bileşiğinin proton alma pH- ϵ_{\max} grafiği



Şekil 5.52. 5A-OMe-SB (436nm) bileşiğinin proton alma pH-log I grafiği

$$pK_a = m \cdot pH^{1/2}$$

$$m = 0,940$$

$$pH^{1/2} = 5,916$$

$$pK_a = 5,563$$

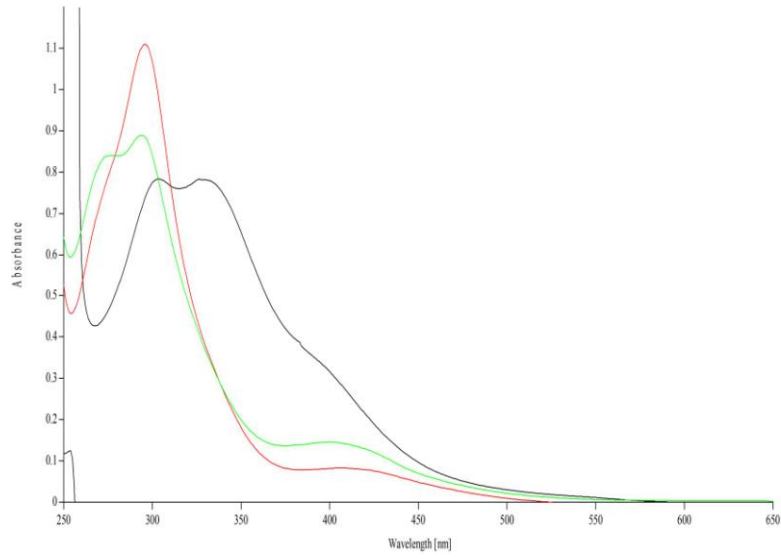
$$\text{Korelasyon} = 0,944$$

5A-OMe-SB Bileşiğinin proton verme

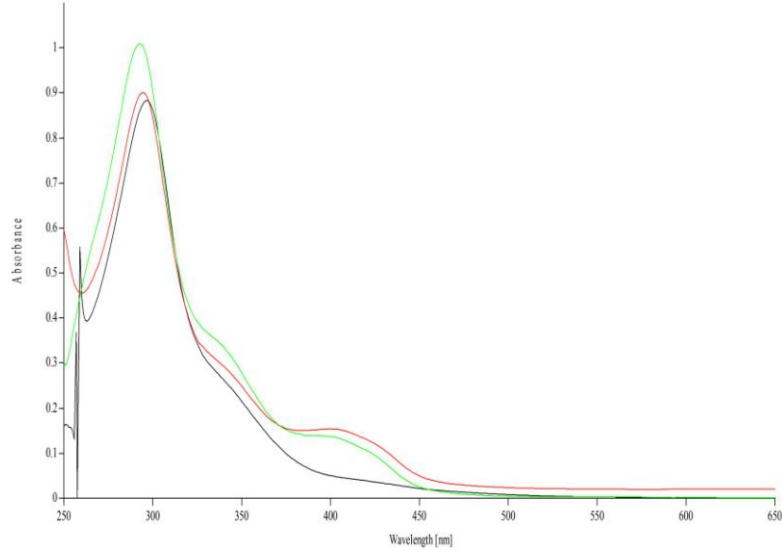
Çalışma alanı yok.

5.4. Çalışmalarda kullanılan Schiff bazlarının tautomer dengelerinin hesaplanması

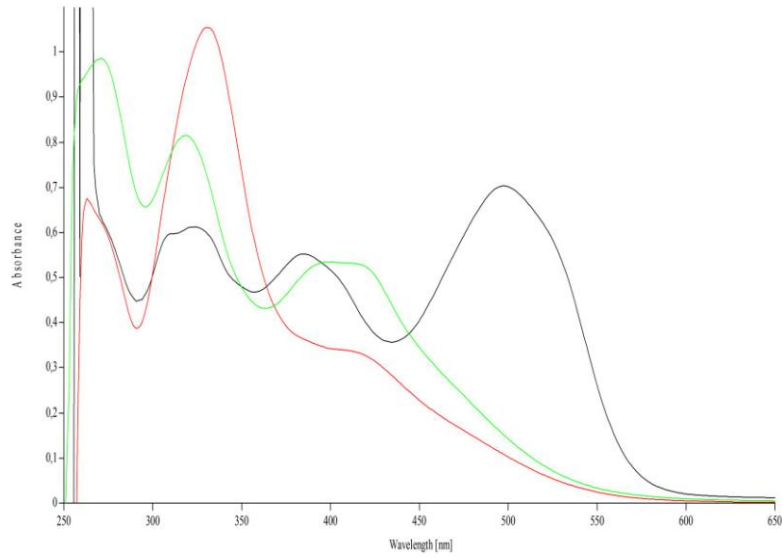
5.4.1. 1A-SB bileşiğinin 25°C’de tautomer dengesinin hesaplanması



Şekil 5.53. Konsantrasyonu 5×10^{-5} olan 1A-SB bileşiğe 25°C’de nötr —DMSO, —
CH₃OH ve —C₂H₅OH etkisi



Şekil 5.54. Konsantrasyonu 5×10^{-5} olan 1A-SB bileşiğe 25°C’de asidik —DMSO, — CH_3OH ve — $\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}$ etkisi



Şekil 5.55. Konsantrasyonu 5×10^{-5} olan 1A-SB bileşiğe 25°C’de bazik —DMSO, — CH_3OH ve — $\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}$ etkisi

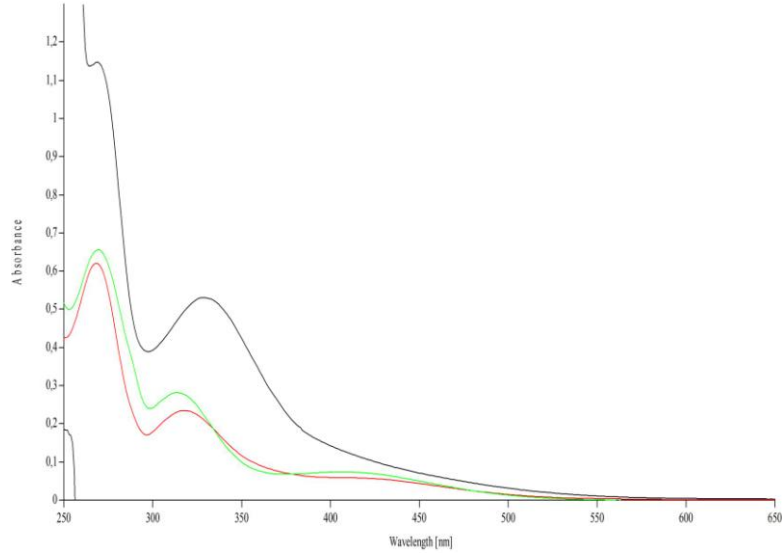
Çizelge 5.16. 1A-SB bileşiğinin 25°C’de farklı çözücü ve ortamlardaki λ_{\max} değerleri

$\lambda_{\max.(\text{nm})}$ (Absorbans)			
Çözücü	Nötr Ortam	Asidik Ortam	Bazik Ortam
DMSO	327(0,7819) 304(0,7830)	297(0,8827)	497(0,7031) 385(0,5520) 324(0,6123)
CH ₃ OH	399(0,1456) 294(0,8890)	293(1,0100)	399(0,5348) 319(0,8151) 271(0,9855)
C ₂ H ₅ OH	405(0,0829) 296(1,1100)	400(0,1539) 295(0,9009)	331(1,0540) 263(0,6746)

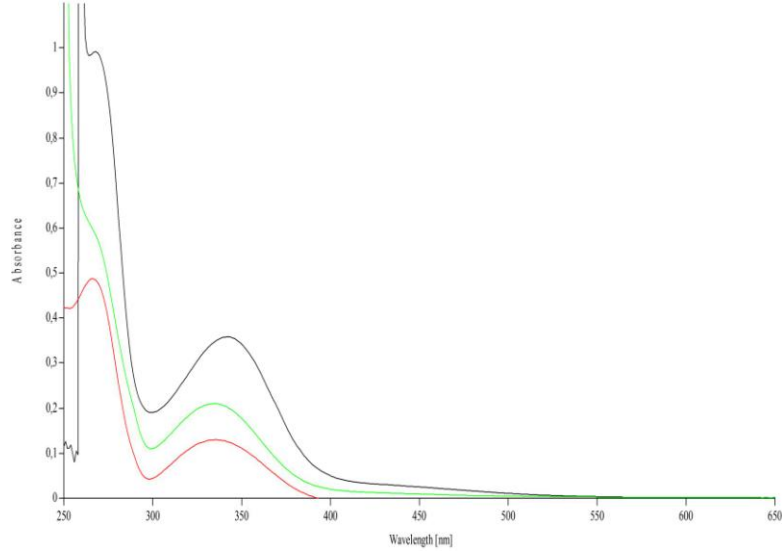
Çizelge 5.17. 1A-SB bileşiğinin 25°C’de tautomer dengesi

% Tautomer			
Çözücü	Nötr Ortam	Asidik Ortam	Bazik Ortam
DMSO	Gözlenmedi	Gözlenmedi	53,5
CH ₃ OH	14,1	Gözlenmedi	39,6 35,2
C ₂ H ₅ OH	7,0	14,6	Gözlenmedi

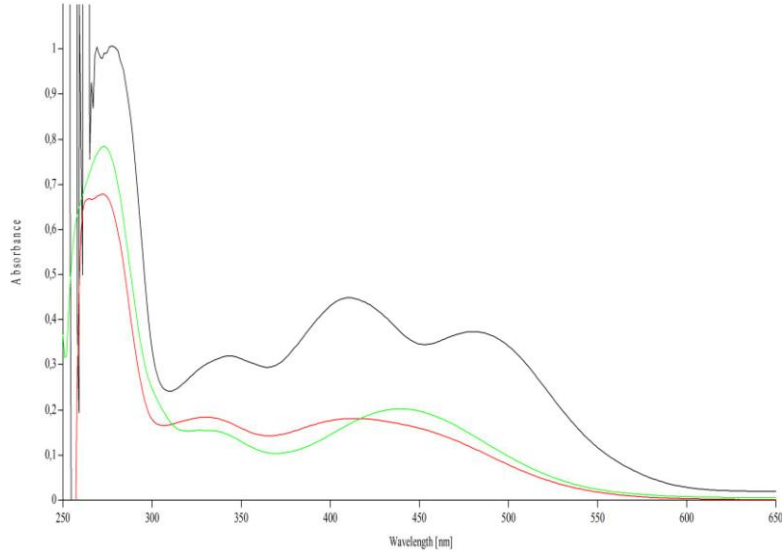
5.4.2. 2A-SB bileşğinin 25°C'de tautomer dengesinin hesaplanması



Şekil 5.56. Konsantrasyonu 5×10^{-5} olan 2A-SB bileşğie 25°C'de nötr —DMSO, —
CH₃OH ve —C₂H₅OH etkisi



Şekil 5.57. Konsantrasyonu 5×10^{-5} olan 2A-SB bileşiğe 25°C’de asidik —DMSO, —
CH₃OH ve —C₂H₅OH etkisi



Şekil 5.58. Konsantrasyonu 5×10^{-5} olan 2A-SB bileşiğe 25°C’de bazik —DMSO, —
CH₃OH ve —C₂H₅OH etkisi

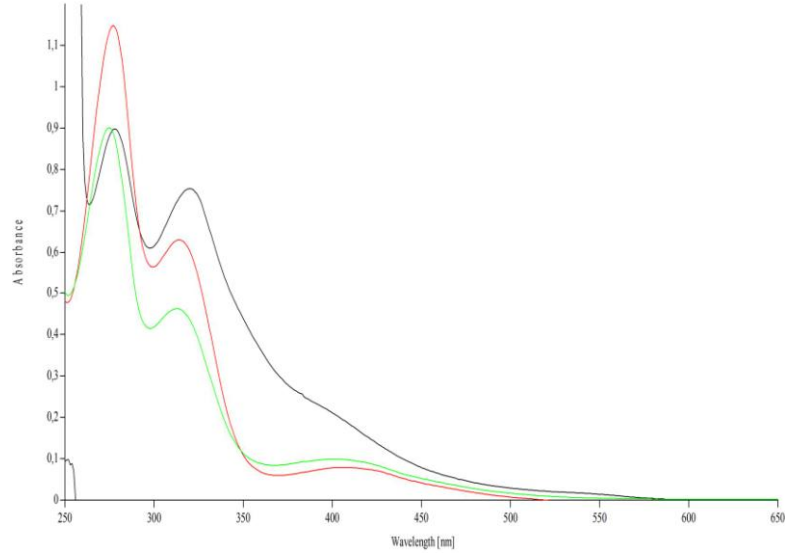
Çizelge 5.18. 2A-SB bileşiğinin 25°C’de farklı çözücü ve ortamlardaki λ_{\max} değerleri

$\lambda_{\max.(\text{nm})}$ (Absorbans)			
Çözücü	Nötr Ortam	Asidik Ortam	Bazik Ortam
DMSO	329(0,5300)	342(0,3584)	480(0,3736) 410(0,4487) 344(0,3199)
CH ₃ OH	404(0,0740) 314(0,2815) 269(0,6556)	335(0,2099)	440(0,2026) 327(0,1549) 273(0,7841)
C ₂ H ₅ OH	318(0,2349) 268(0,6203)	335(0,1298) 266(0,4874)	412(0,1812) 330(0,1838) 272(0,6784)

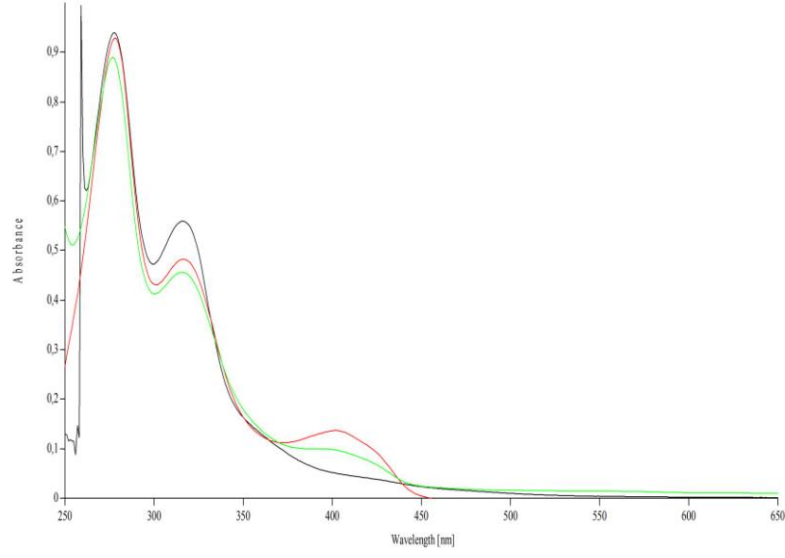
Çizelge 5.19. 2A-SB bileşiğinin 25°C’de tautomer dengesi

% Tautomer			
Çözücü	Nötr Ortam	Asidik Ortam	Bazik Ortam
DMSO	Gözlenmedi	Gözlenmedi	53,9 58,4
CH ₃ OH	20,8 10,1	Gözlenmedi	56,7 20,5
C ₂ H ₅ OH	Gözlenmedi	Gözlenmedi	49,6 21.1

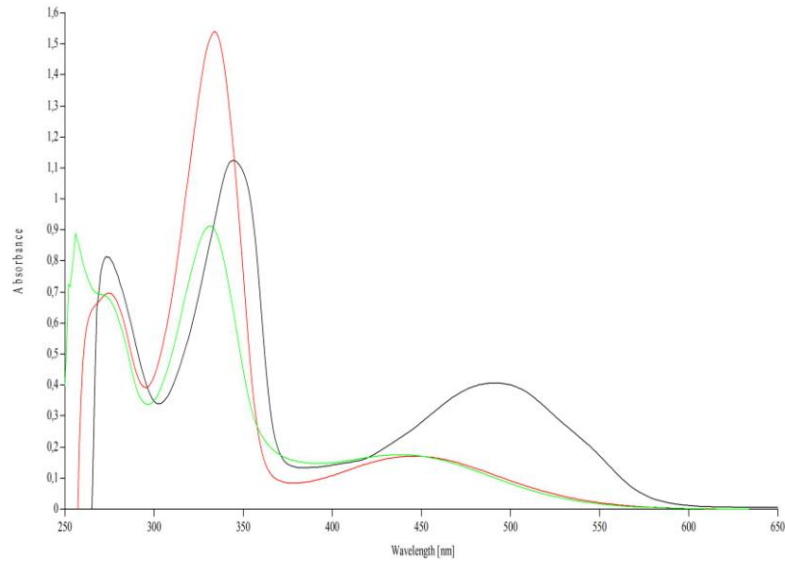
5.4.3. 3A-SB bileşğinin 25°C'de tautomer dengesinin hesaplanması



Şekil 5.59. Konsantrasyonu 5×10^{-5} olan 3A-SB bileşğie 25°C'de nötr —DMSO, —
CH₃OH ve —C₂H₅OH etkisi



Şekil 5.60. Konsantrasyonu 5×10^{-5} olan 3A-SB bileşiğe 25°C’de asidik —DMSO, —
CH₃OH ve —C₂H₅OH etkisi



Şekil 5.61. Konsantrasyonu 5×10^{-5} olan 3A-SB bileşiğe 25°C’de bazik —DMSO, —
CH₃OH ve —C₂H₅OH etkisi

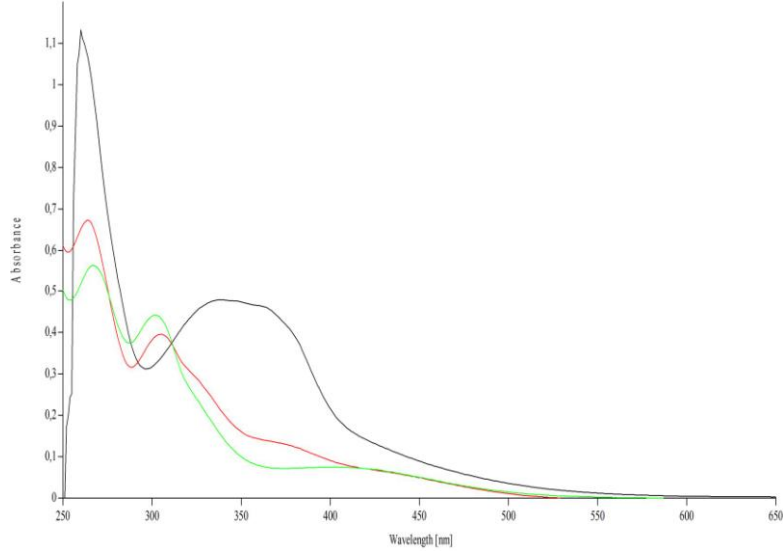
Çizelge 5.20. 3A-SB bileşiminin 25°C’de farklı çözücü ve ortamlardaki λ_{\max} değerleri

$\lambda_{\max.(\text{nm})}$ (Absorbans)			
Çözücü	Nötr Ortam	Asidik Ortam	Bazik Ortam
DMSO	320(0,7533) 278(0,8978)	316(0,5599) 278(0,9396)	492(0,4064) 345(1,1240) 273(0,8147)
CH ₃ OH	402(0,0992) 313(0,4633) 275(0,9004)	316(0,4559) 277(0,8901)	438(0,1754) 332(0,9126) 256(0,8889)
C ₂ H ₅ OH	406(0,0793) 314(0,6295) 277(1,1470)	402(0,1366) 317(0,4823) 278(0,9292)	447(0,1712) 334(1,5400) 274(0,6961)

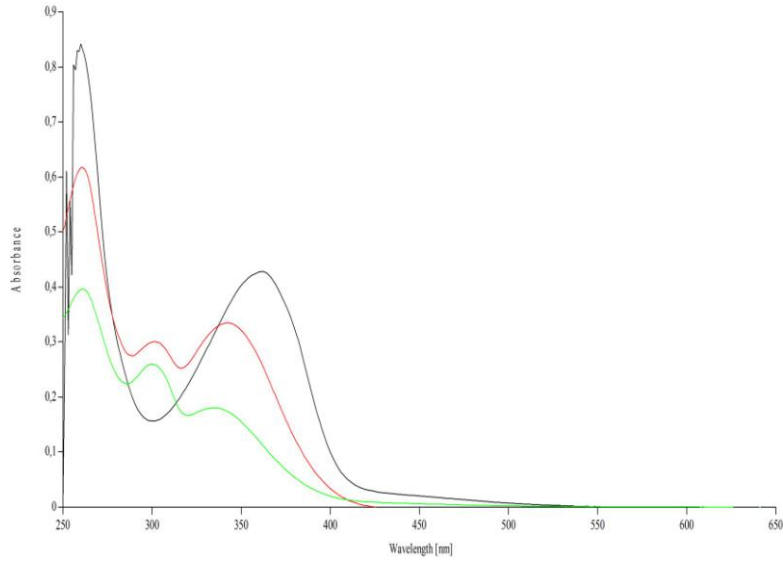
Çizelge 5.21. 3A-SB bileşiminin 25°C’de tautomer dengesi

% Tautomer			
Çözücü	Nötr Ortam	Asidik Ortam	Bazik Ortam
DMSO	Gözlenmedi	Gözlenmedi	26,6 33,3
CH ₃ OH	17,6 9,9	Gözlenmedi	16,1
C ₂ H ₅ OH	11,2 6,5	22,1 12,8	10,0 19,7

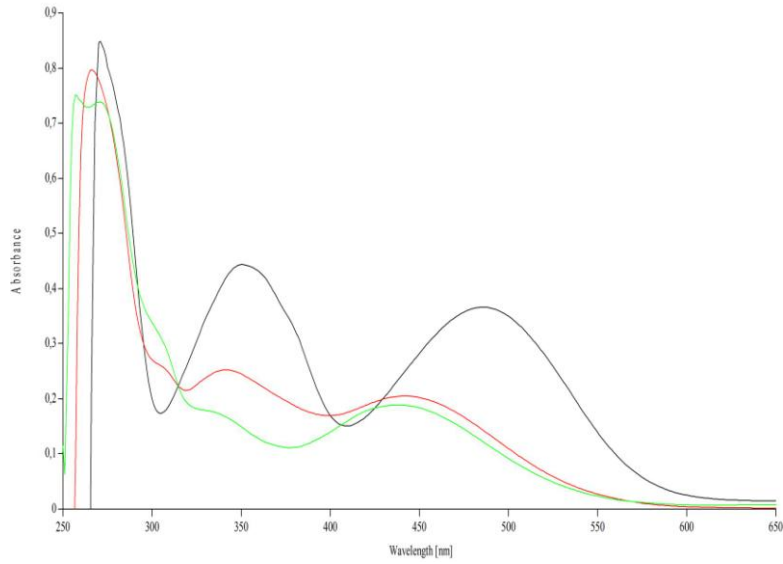
5.4.4. 4A-SB bileşğinin 25°C'de tautomer dengesinin hesaplanması



Şekil 5.62. Konsantrasyonu 5×10^{-5} olan 4A-SB bileşğie 25°C'de nötr —DMSO, —
CH₃OH ve —C₂H₅OH etkisi



Şekil 5.63. Konsantrasyonu 5×10^{-5} olan 4A-SB bileşiğe 25°C’de asidik —DMSO, —CH₃OH ve —C₂H₅OH etkisi



Şekil 5.64. Konsantrasyonu 5×10^{-5} olan 4A-SB bileşiğe 25°C’de bazik —DMSO, —CH₃OH ve —C₂H₅OH etkisi

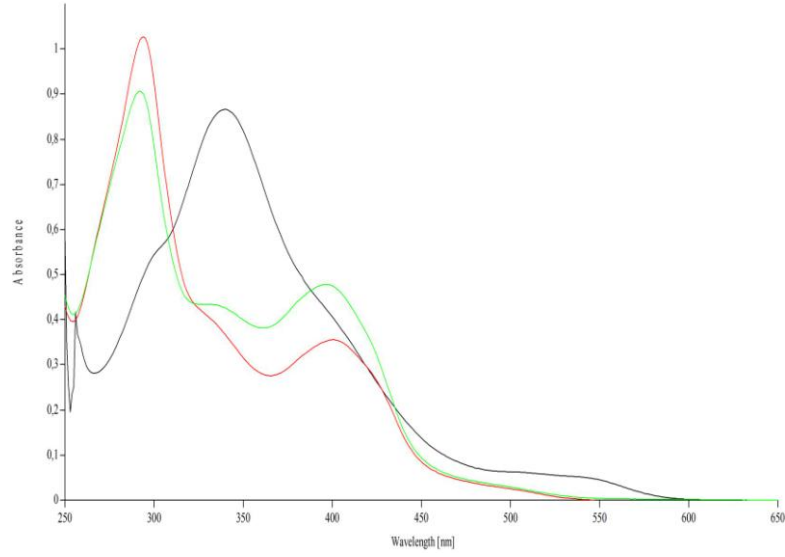
Çizelge 5.22. 4A-SB bileşiminin 25°C’de farklı çözücü ve ortamlardaki λ_{\max} değerleri

$\lambda_{\max.(\text{nm})}$ (Absorbans)			
Çözücü	Nötr Ortam	Asidik Ortam	Bazik Ortam
DMSO	339(0,4793) 260(1,1320)	362(0,4281) 260(0,8414)	485(0,3663) 351(0,4435) 271(0,8482)
CH ₃ OH	402(0,0750) 302(0,4423) 267(0,5625)	335(0,1807) 300(0,2599) 261(0,3965)	438(0,1888) 271(0,7383)
C ₂ H ₅ OH	305(0,3961) 264(0,6722)	342(0,3347) 301(0,3008) 261(0,6173)	441(0,2052) 341(0,2525) 266(0,7969)

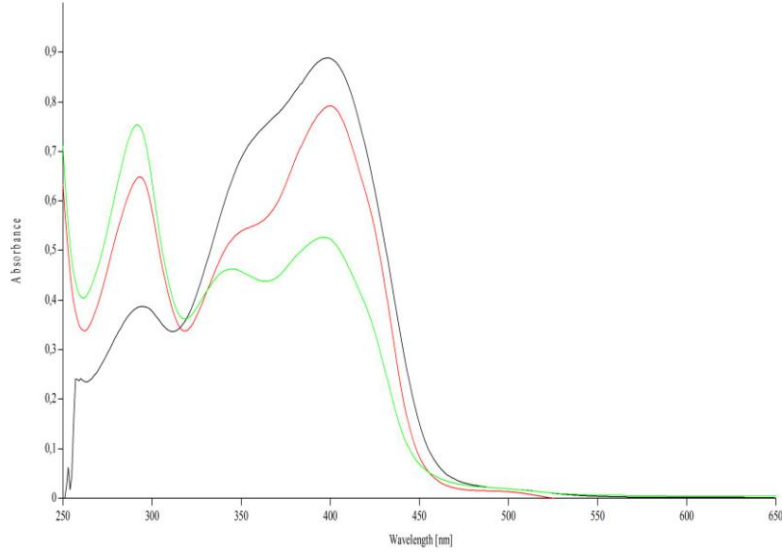
Çizelge 5.23. 4A-SB bileşiminin 25°C’de tautomer dengesi

% Tautomer			
Çözücü	Nötr Ortam	Asidik Ortam	Bazik Ortam
DMSO	Gözlenmedi	Gözlenmedi	45,2 30,2
CH ₃ OH	14,5	Gözlenmedi	20,4
C ₂ H ₅ OH	Gözlenmedi	Gözlenmedi	44,8

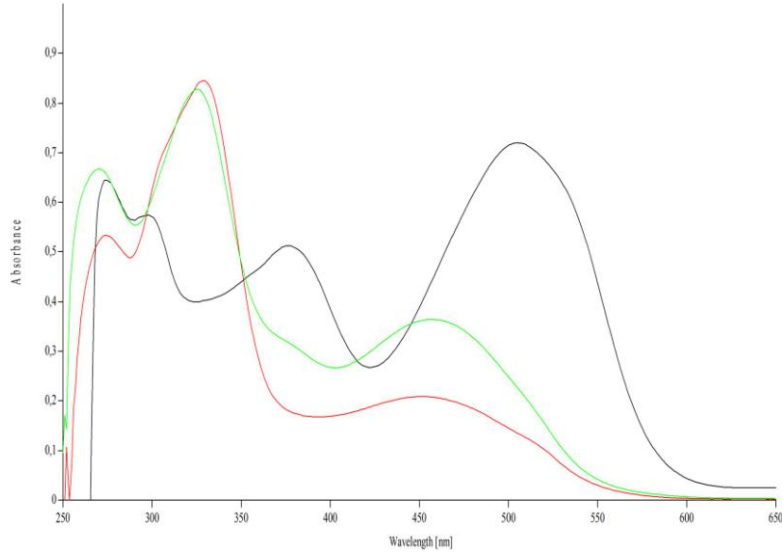
5.4.5. 5A-SB bileşğinin 25°C’de tautomer dengesinin hesaplanması



Şekil 5.65. Konsantrasyonu 5×10^{-5} olan 5A-SB bileşğie 25°C’de nötr —DMSO, —
CH₃OH ve —C₂H₅OH etkisi



Şekil 5.66. Konsantrasyonu 5×10^{-5} olan 5A-SB bileşiğe 25°C’de asidik —DMSO, —
CH₃OH ve —C₂H₅OH etkisi



Şekil 5.67. Konsantrasyonu 5×10^{-5} olan 5A-SB bileşiğe 25°C’de bazik —DMSO, —
CH₃OH ve —C₂H₅OH etkisi

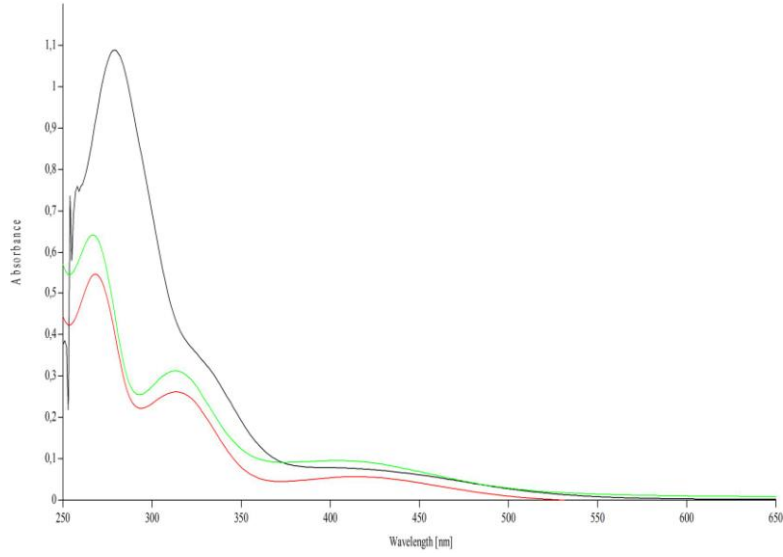
Çizelge 5.24. 5A-SB bileşiğinin 25°C’de farklı çözücü ve ortamlardaki λ_{\max} değerleri

$\lambda_{\max.(\text{nm})}$ (Absorbans)			
Çözücü	Nötr Ortam	Asidik Ortam	Bazik Ortam
DMSO	340(0,8661)	398(0,8889) 295(0,3871)	505(0,7199) 377(0,5128) 298(0,5744) 274(0,6444)
CH ₃ OH	397(0,4779) 292(0,9065)	396(0,5268) 344(0,4630) 292(0,7540)	456(0,3640) 326(0,8275) 270(0,6674)
C ₂ H ₅ OH	401(0,3554) 294(1,0270)	400(0,7918) 293(0,6483)	450(0,2089) 329(0,8459) 274(0,5334)

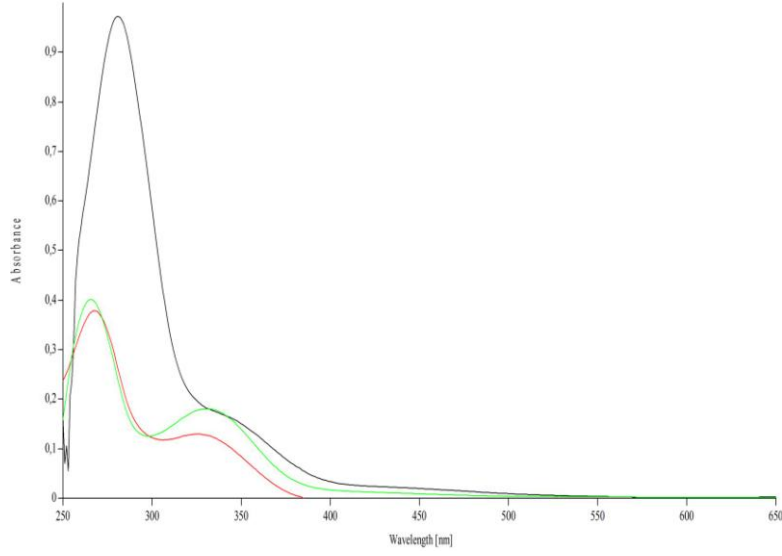
Çizelge 5.25. 5A-SB bileşiğinin 25°C’de tautomer dengesi

% Tautomer			
Çözücü	Nötr Ortam	Asidik Ortam	Bazik Ortam
DMSO	Gözlenmedi	Gözlenmedi	55,6 52,8
CH ₃ OH	Gözlenmedi	Gözlenmedi	30,5 35,3
C ₂ H ₅ OH	25,7	55,0	19,8 28,1

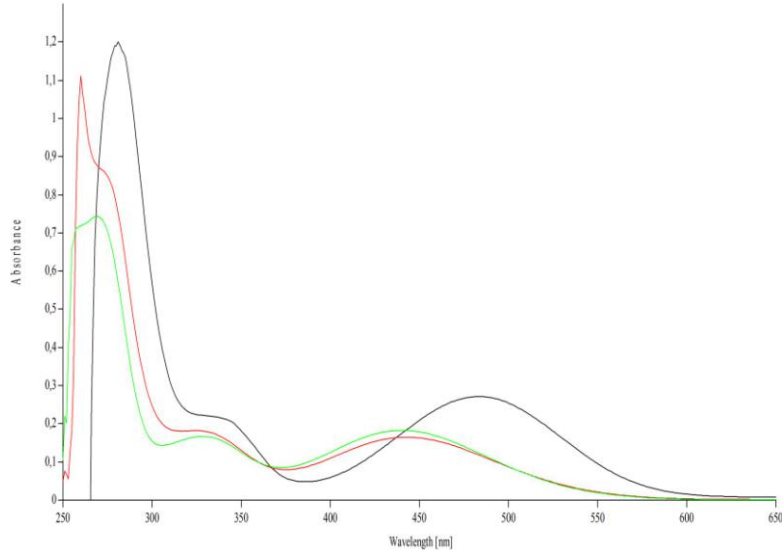
5.4.6. 1A-OMe-SB bileşinin 25°C'de tautomer dengesinin hesaplanması



Şekil 5.68. Konsantrasyonu 5×10^{-5} olan 1A-OMe-SB bileşiğe 25°C'de nötr —DMSO, —CH₃OH ve —C₂H₅OH etkisi



Şekil 5.69. Konsantrasyonu 5×10^{-5} olan 1A-OMe-SB bileşiğe 25°C’de asidik —DMSO, —CH₃OH ve —C₂H₅OH etkisi



Şekil 5.70. Konsantrasyonu 5×10^{-5} olan 1A-OMe-SB bileşiğe 25°C’de bazik —DMSO, —CH₃OH ve —C₂H₅OH etkisi

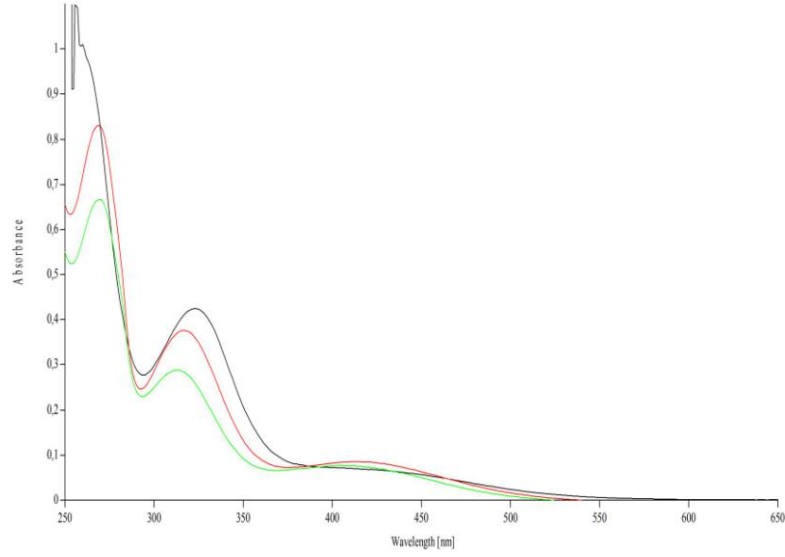
Çizelge 5.26. 1A-OMe-SB bileşiğinin 25°C’de farklı çözücü ve ortamlardaki λ_{\max} değerleri

$\lambda_{\max.(\text{nm})}$ (Absorbans)			
Çözücü	Nötr Ortam	Asidik Ortam	Bazik Ortam
DMSO	279(1,0890)	281(0,9722)	483(0,2713) 281(1,2010)
CH ₃ OH	402(0,0957) 314(0,3124) 267(0,6414)	331(0,1806) 266(0,4012)	440(0,1829) 327(0,1668) 269(0,7434)
C ₂ H ₅ OH	413(0,0565) 313(0,2619) 268(0,5469)	325(0,1297) 268(0,3788)	444(0,1645) 325(0,1824) 260(1,1110)

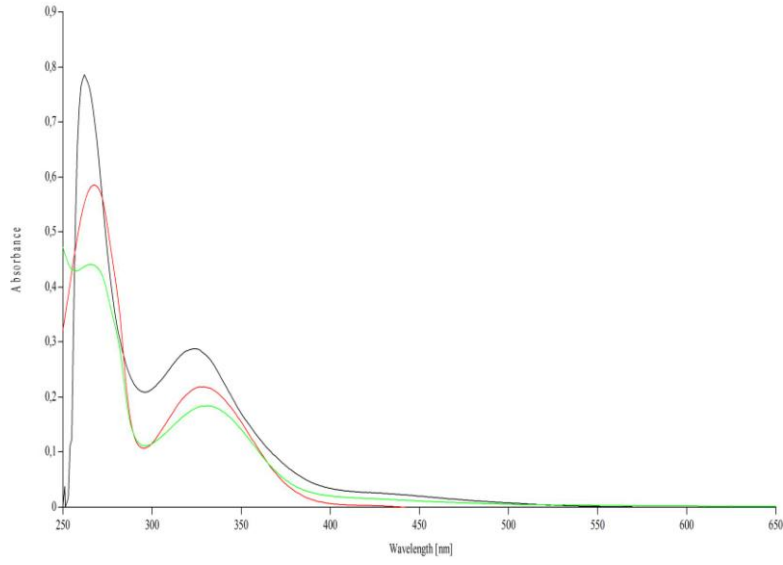
Çizelge 5.27. 1A-OMe-SB bileşiğinin 25°C’de tautomer dengesi

% Tautomer			
Çözücü	Nötr Ortam	Asidik Ortam	Bazik Ortam
DMSO	Gözlenmedi	Gözlenmedi	18,4
CH ₃ OH	23,4	Gözlenmedi	52,3 19,7
C ₂ H ₅ OH	17,7	Gözlenmedi	47,4

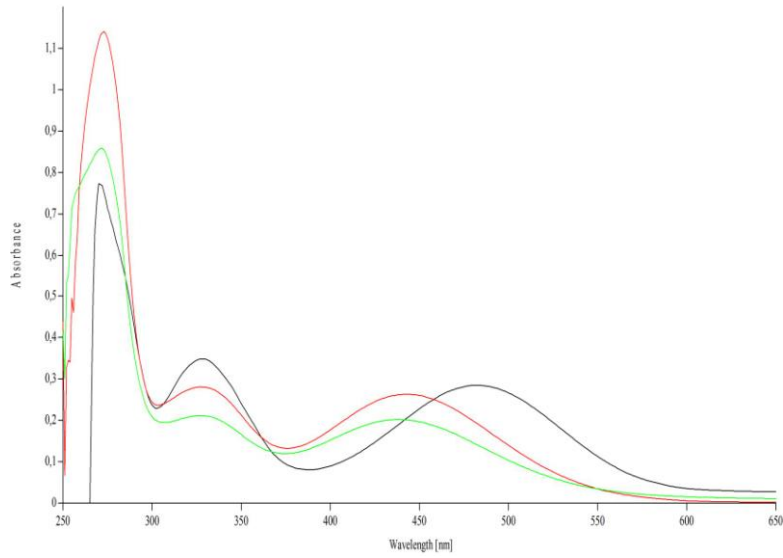
5.4.7. 2A-OMe-SB bileşinin 25°C'de tautomer dengesinin hesaplanması



Şekil 5.71. Konsantrasyonu 5×10^{-5} olan 2A-OMe-SB bileşiğe 25°C'de nötr —DMSO, —CH₃OH ve —C₂H₅OH etkisi



Şekil 5.72. Konsantrasyonu 5×10^{-5} olan 2A-OMe-SB bileşiğe 25°C’de asidik —DMSO, —CH₃OH ve —C₂H₅OH etkisi



Şekil 5.73. Konsantrasyonu 5×10^{-5} olan 2A-OMe-SB bileşiğe 25°C’de bazik —DMSO, —CH₃OH ve —C₂H₅OH etkisi

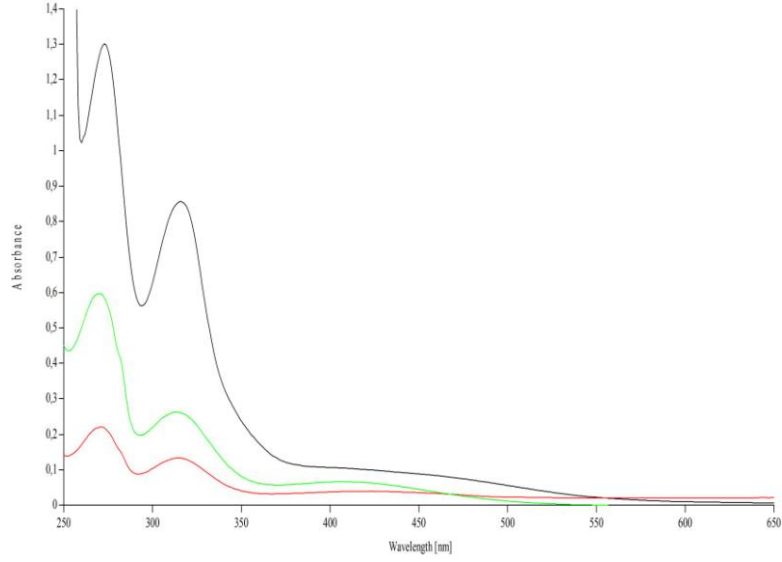
Çizelge 5.28. 2A-OMe-SB bileşiğinin 25°C’de farklı çözücü ve ortamlardaki λ_{\max} değerleri

$\lambda_{\max.(\text{nm})}$ (Absorbans)			
Çözücü	Nötr Ortam	Asidik Ortam	Bazik Ortam
DMSO	323(0,4245)	324(0,2880) 262(0,7855)	482(0,2847) 328(0,3490) 270(0,7724)
CH ₃ OH	404(0,0771) 313(0,2878) 269(0,6665)	331(0,1843) 265(0,4416)	438(0,2024) 327(0,2117) 272(0,8582)
C ₂ H ₅ OH	414(0,0848) 316(0,3759) 269(0,8300)	327(0,2190) 268(0,5847)	442(0,2632) 327(0,2812) 273(1,1400)

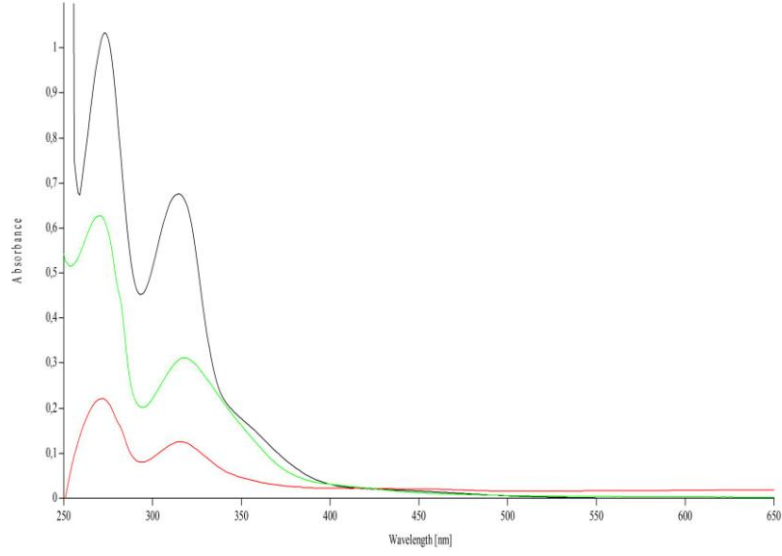
Çizelge 5.29. 2A-OMe-SB bileşiğinin 25°C’de tautomer dengesi

% Tautomer			
Çözücü	Nötr Ortam	Asidik Ortam	Bazik Ortam
DMSO	Gözlenmedi	Gözlenmedi	44,9 26,9
CH ₃ OH	21,1 10,4	Gözlenmedi	48,9 19,1
C ₂ H ₅ OH	18,4 9,3	Gözlenmedi	48,3 18,7

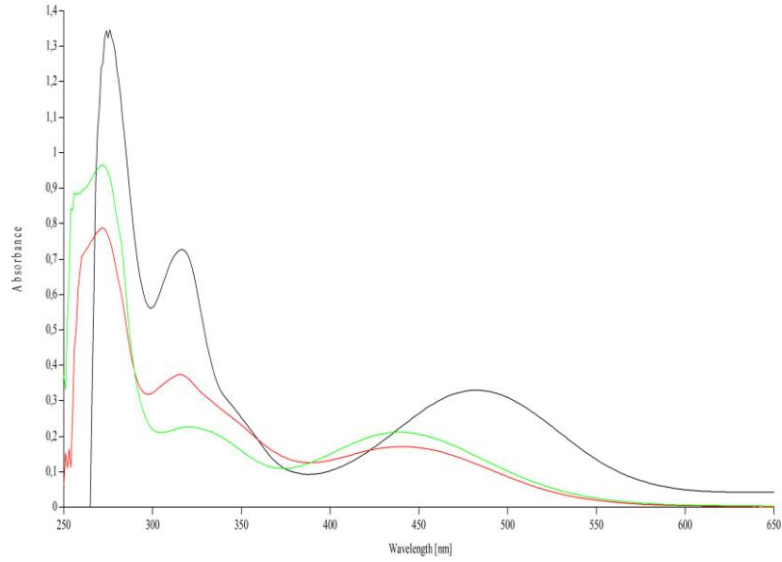
5.4.8. 3A-OMe-SB bileşinin 25°C'de tautomer dengesinin hesaplanması



Şekil 5.74. Konsantrasyonu 5×10^{-5} olan 3A-OMe-SB bileşiğe 25°C'de nötr —DMSO, —CH₃OH ve —C₂H₅OH etkisi



Şekil 5.75. Konsantrasyonu 5×10^{-5} olan 3A-OMe-SB bileşiğe 25°C’de asidik —DMSO, —CH₃OH ve —C₂H₅OH etkisi



Şekil 5.76. Konsantrasyonu 5×10^{-5} olan 3A-OMe-SB bileşiğe 25°C’de bazik —DMSO, —CH₃OH ve —C₂H₅OH etkisi

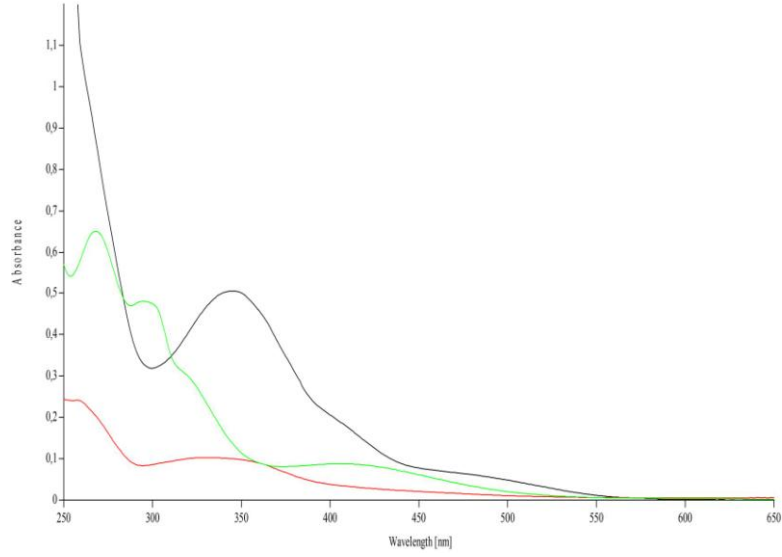
Çizelge 5.30. 3A-OMe-SB bileşiğinin 25°C’de farklı çözücü ve ortamlardaki λ_{\max} değerleri

$\lambda_{\max.(\text{nm})}$ (Absorbans)			
Çözücü	Nötr Ortam	Asidik Ortam	Bazik Ortam
DMSO	316(0,8562) 273(1,3020)	315(0,6760) 273(1,0330)	482(0,3298) 316(0,7265) 276(1,3470)
CH ₃ OH	314(0,2624) 270(0,5971)	318(0,3118) 270(0,6275)	438(0,2111) 321(0,2263) 272(0,9653)
C ₂ H ₅ OH	314(0,1336) 271(0,2205)	316(0,1254) 272(0,2213)	439(0,1706) 316(0,3740) 272(0,7869)

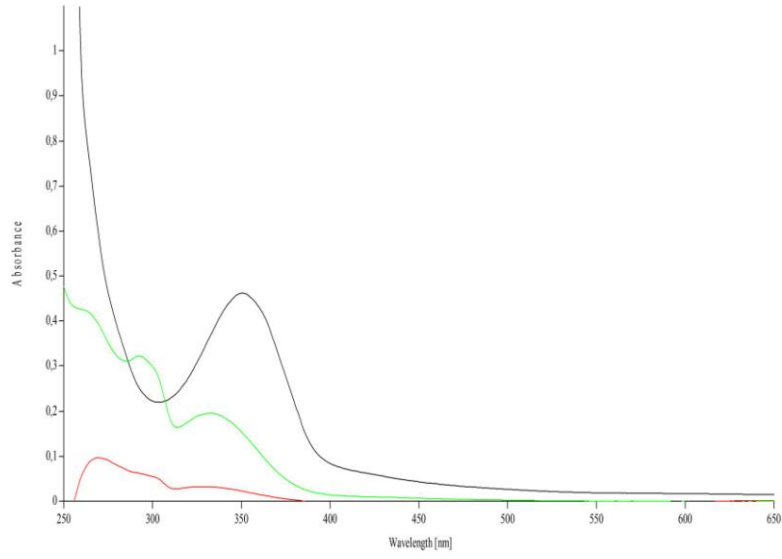
Çizelge 5.31. 3A-OMe-SB bileşiğinin 25°C’de tautomer dengesi

% Tautomer			
Çözücü	Nötr Ortam	Asidik Ortam	Bazik Ortam
DMSO	Gözlenmedi	Gözlenmedi	31,2 19,7
CH ₃ OH	Gözlenmedi	Gözlenmedi	48,3 17,9
C ₂ H ₅ OH	Gözlenmedi	Gözlenmedi	31,3 17,8

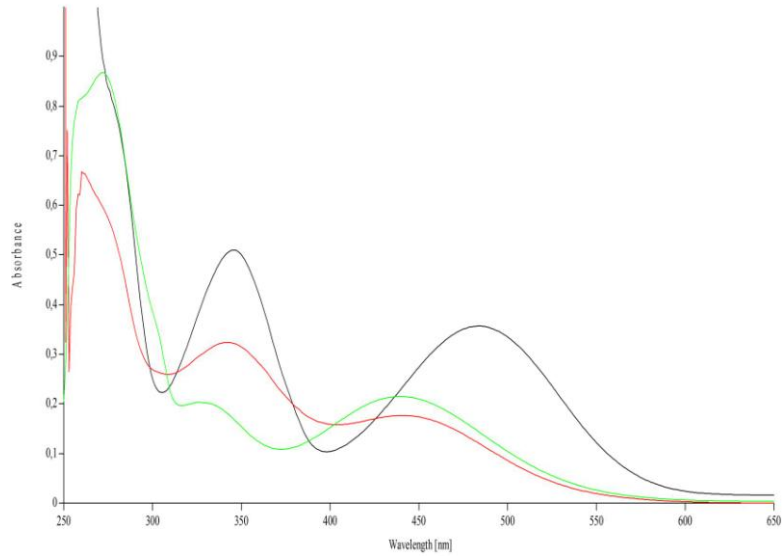
5.4.9. 4A-OMe-SB bileşğinin 25°C’de tautomer dengesinin hesaplanması



Şekil 5.77. Konsantrasyonu 5×10^{-5} olan 4A-OMe-SB bileşğie 25°C’de nötr —DMSO, —CH₃OH ve —C₂H₅OH etkisi



Şekil 5.78. Konsantrasyonu 5×10^{-5} olan 4A-OMe-SB bileşiğe 25°C 'de asidik —DMSO, — CH_3OH ve — $\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}$ etkisi



Şekil 5.79. Konsantrasyonu 5×10^{-5} olan 4A-OMe-SB bileşiğe 25°C 'de bazik —DMSO, — CH_3OH ve — $\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}$ etkisi

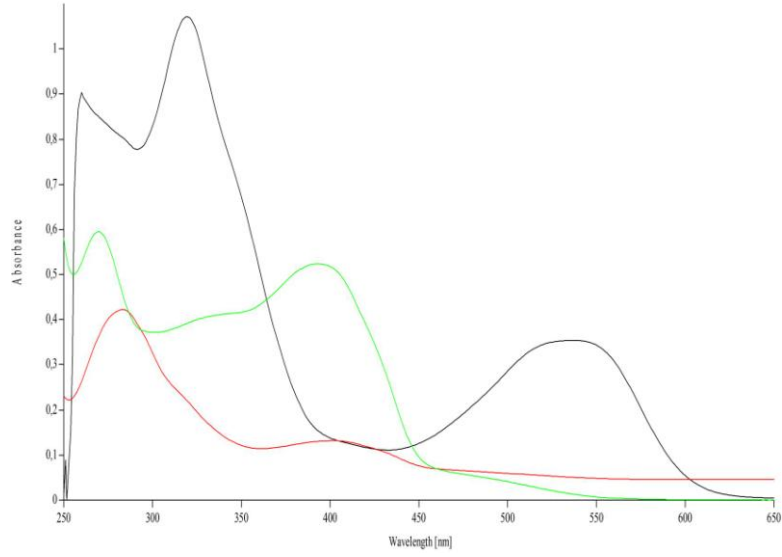
Çizelge 5.32. 4A-OMe-SB bileşiğinin 25°C’de farklı çözücü ve ortamlardaki λ_{\max} değerleri

$\lambda_{\max.(\text{nm})}$ (Absorbans)			
Çözücü	Nötr Ortam	Asidik Ortam	Bazik Ortam
DMSO	345(0,5054)	351(0,4623)	484(0,3566) 346(0,5101)
CH ₃ OH	295(0,4808) 268(0,6505)	332(0,1954) 293(0,3223)	440(0,2151) 327(0,2035) 272(0,8673)
C ₂ H ₅ OH	332(0,1028)	326(0,0327) 269(0,0963)	440(0,1766) 342(0,3236)

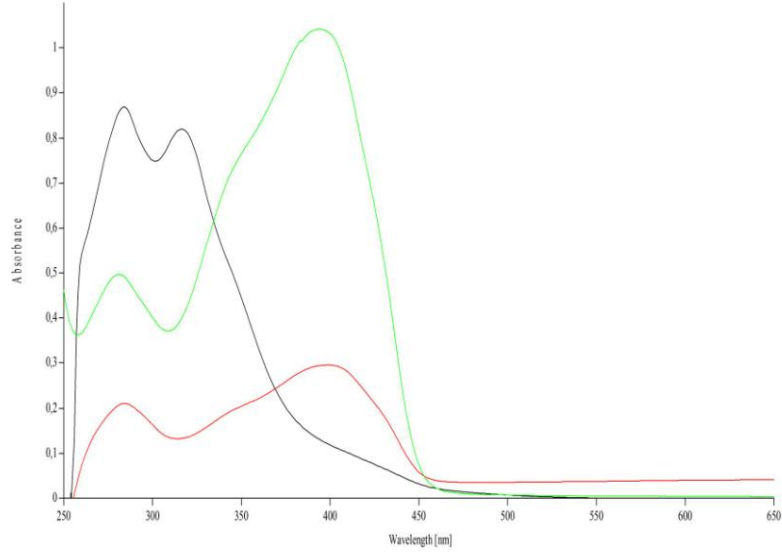
Çizelge 5.33. 4A-OMe-SB bileşiğinin 25°C’de tautomer dengesi

% Tautomer			
Çözücü	Nötr Ortam	Asidik Ortam	Bazik Ortam
DMSO	Gözlenmedi	Gözlenmedi	41,1
CH ₃ OH	Gözlenmedi	Gözlenmedi	51,4 19,9
C ₂ H ₅ OH	Gözlenmedi	Gözlenmedi	35,3

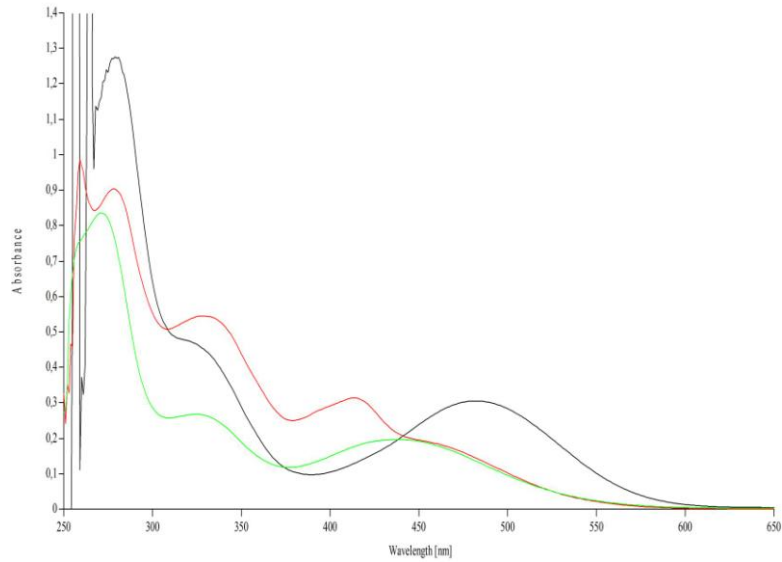
5.4.10. 5A-OMe-SB bileşğinin 25°C'de tautomer dengesinin hesaplanması



Şekil 5.80. Konsantrasyonu 5×10^{-5} olan 5A-OMe-SB bileşğie 25°C'de nötr —DMSO, —CH₃OH ve —C₂H₅OH etkisi



Şekil 5.81. Konsantrasyonu 5×10^{-5} olan 5A-OMe-SB bileşiğe 25°C’de asidik —DMSO, —CH₃OH ve —C₂H₅OH etkisi



Şekil 5.82. Konsantrasyonu 5×10^{-5} olan 5A-OMe-SB bileşiğe 25°C’de bazik —DMSO, —CH₃OH ve —C₂H₅OH etkisi

Çizelge 5.34. 5A-OMe-SB bileşiğinin 25°C’de farklı çözücü ve ortamlardaki λ_{\max} değerleri

$\lambda_{\max.(\text{nm})}$ (Absorbans)			
Çözücü	Nötr Ortam	Asidik Ortam	Bazik Ortam
DMSO	538(0,3538) 319(1,0720)	317(0,8199) 284(0,8695)	482(0,3052) 279(1,2760)
CH ₃ OH	394(0,5234) 270(0,5946)	393(1,0410) 281(0,4971)	438(0,1966) 325(0,2680) 271(0,8357)
C ₂ H ₅ OH	401(0,1317) 284(0,4222)	399(0,2956) 284(0,2106)	414(0,3133) 329(0,5451) 278(0,9033)

Çizelge 5.35. 5A-OMe-SB bileşiğinin 25°C’de tautomer dengesi

% Tautomer			
Çözücü	Nötr Ortam	Asidik Ortam	Bazik Ortam
DMSO	24,8	Gözlenmedi	19,3
CH ₃ OH	Gözlenmedi	Gözlenmedi	42,3 19,0
C ₂ H ₅ OH	23,8	57,4	36,5 25,7

6. SONUÇ

Bu çalışmada, literatürde rastlanmayan 10 farklı yeni tip benzen sülfonik Schiff bazları sentezlenmiştir. Sentezlenen maddeler $^1\text{H-NMR}$, $^{13}\text{C-NMR}$, IR ve elemental analiz teknikleriyle karakterize edilmiştir. İkinci aşamada UV-görünür bölge spektroskopik yöntem ile sentezlenen bileşiklerin asitlik sabitleri ve pK_a değerleri araştırıldı. Son aşamada, aynı bileşiklerin UV-görünür bölge spektroskopik yöntem aracılığıyla dimetilsülfoksit, metanol ve etanol çözücüleri ile tautomer dengeleri hesaplandı. Çalışma ESOGÜ-BAP 201019021 nolu proje kapsamında yürütülmüştür.

Sentezlenen maddelerin bazı fiziksel özellikleri, elemental analizleri ve IR, $^1\text{H-NMR}$, $^{13}\text{C-NMR}$ spektrum değerleri, asitlik sabitleri ile pK_a değerleri ve tautomer dengeleri çizelgeler halinde sırasıyla verilmiştir.

Çizelge 6.1 Sentezlenen Schiff bazlarının bazı fiziksel özellikleri

Bileşikler	Kapalı Formül	Molekül Ağırlığı (g/mol)	Renk	% Verim
1A-SB	$\text{C}_{13}\text{H}_{10}\text{N}_2\text{O}_9\text{S}$	370,29	turuncu	68.1
2A-SB	$\text{C}_{13}\text{H}_{10}\text{N}_2\text{O}_8\text{S}$	354,29	turuncu	66.0
3A-SB	$\text{C}_{13}\text{H}_{10}\text{N}_2\text{O}_8\text{S}$	354,29	sarı	77.6
4A-SB	$\text{C}_{13}\text{H}_{10}\text{N}_2\text{O}_8\text{S}$	354,29	turuncu	63.1
5A-SB	$\text{C}_{13}\text{H}_{10}\text{N}_2\text{O}_9\text{S}$	370,29	turuncu	74.9
1A-OMe-SB	$\text{C}_{16}\text{H}_{16}\text{N}_2\text{O}_9\text{S}$	412,37	koyu sarı	94.9
2A-OMe-SB	$\text{C}_{15}\text{H}_{14}\text{N}_2\text{O}_8\text{S}$	382,35	açık sarı	97.7
3A-OMe-SB	$\text{C}_{15}\text{H}_{14}\text{N}_2\text{O}_8\text{S}$	382,35	kiremit kırmızı	82.7
4A-OMe-SB	$\text{C}_{15}\text{H}_{14}\text{N}_2\text{O}_8\text{S}$	382,35	kiremit kırmızı	94.8
5A-OMe-SB	$\text{C}_{16}\text{H}_{16}\text{N}_2\text{O}_9\text{S}$	412,37	turuncu	86.3

Çizelge 6.2 Sentezlenen Schiff bazlarının elemental analiz sonuçları

Bileşikler	Kapalı Formül	(% Teorik) % Deneysel			
		% C	% H	% N	% S
1A-SB	C ₁₃ H ₁₀ N ₂ O ₉ S	(42,17)	(2,72)	(7,57)	(8,66)
		39,49	3,19	7,17	8,45
2A-SB	C ₁₃ H ₁₀ N ₂ O ₈ S	(44,07)	(2,84)	(7,91)	(9,05)
		38,21	3,84	7,02	8,24
3A-SB	C ₁₃ H ₁₀ N ₂ O ₈ S	(44,07)	(2,84)	(7,91)	(9,05)
		40,28	3,47	7,24	8,38
4A-SB	C ₁₃ H ₁₀ N ₂ O ₈ S	(44,07)	(2,84)	(7,91)	(9,05)
		43,80	3,05	7,83	9,18
5A-SB	C ₁₃ H ₁₀ N ₂ O ₉ S	(42,17)	(2,72)	(7,57)	(8,66)
		38,51	3,55	6,78	7,70
1A-OMe-SB	C ₁₆ H ₁₆ N ₂ O ₉ S	(46,60)	(3,91)	(6,79)	(7,78)
		46,33	4,02	6,76	8,05
2A-OMe-SB	C ₁₅ H ₁₄ N ₂ O ₈ S	(47,12)	(3,69)	(7,33)	(8,39)
		47,18	3,64	7,39	8,60
3A-OMe-SB	C ₁₅ H ₁₄ N ₂ O ₈ S	(47,12)	(3,69)	(7,33)	(8,39)
		43,54	4,04	6,88	7,96
4A-OMe-SB	C ₁₅ H ₁₄ N ₂ O ₈ S	(47,12)	(3,69)	(7,33)	(8,39)
		46,98	3,64	7,38	8,69
5A-OMe-SB	C ₁₆ H ₁₆ N ₂ O ₉ S	(46,60)	(3,91)	(6,79)	(7,78)
		44,57	4,12	6,54	7,43

Sentezlenen Schiff bazlarının deneysel olarak bulunan **elemental analiz** ile hesaplanan teorik değerler çizelge 6.2’de verilmiştir. Deneysel olarak bulunan değerler ile teorik değerlerin uyum içinde olması önerilen yapıların doğru olabileceğini göstermektedir.

Çizelge 6.3 Sentezlenen Schiff bazların IR spektrum değerleri (cm^{-1})

Bileşikler	$\nu_{\text{Ar-OH}}$	$\nu_{\text{Ar-H}}$	$\nu_{\text{C=N}}$	$\nu_{\text{Ar-NO}_2}$	$\nu_{\text{Ar-OCH}_3}$	$\nu_{\text{Ar-SO}_3\text{H}}$
1A-SB	3429,33	3097,58	1616,3	1533,36	-	1191,97
2A-SB	3386,9	-	1612,44	1516	-	1195,83
3A-SB	3448,62	3087,94	1614,37	1541,08	-	1203,54
4A-SB	3425,47	3101,44	1637,52	1550,72	-	1203,54
5A-SB	3477,55	3062,87	1637,52	1543,01	-	1199,69
1A-OMe-SB	3440,9	3099,51	1643,3	1537,22	1209,33	1035,74
2A-OMe-SB	3431,26	3109,16	1649,09	1541,08	1205,47	1033,81
3A-OMe-SB	3442,83	3045,51	1643,3	1546,86	1199,69	1041,53
4A-OMe-SB	3429,33	3037,79	1641,37	1539,15	1193,9	1037,67
5A-OMe-SB	3438,97	3030,08	1608,58	1548,79	1199,69	1041,53

Sentezlenen Schiff bazlarının IR spektrum değerleri çizelge 6.3’de verilmiştir. Sentezlenen Schiff bazlarının **IR spektrumlarındaki karakteristik bantlar**, ($\nu_{\text{Ar-OH}}$), ($\nu_{\text{Ar-H}}$), ($\nu_{\text{C=N}}$), ($\nu_{\text{Ar-NO}_2}$), ($\nu_{\text{Ar-OCH}_3}$) ve ($\nu_{\text{Ar-SO}_3\text{H}}$) gerilme titreşimlerine ait olan bantlardır. Schiff bazlarının ($\nu_{\text{Ar-OH}}$) gerilme titreşimleri $3640\text{-}3400\text{ cm}^{-1}$, ($\nu_{\text{Ar-H}}$) gerilme titreşimleri $3100\text{-}2900\text{ cm}^{-1}$, ($\nu_{\text{Ar-OCH}_3}$) gerilme titreşimleri yaklaşık 1190 cm^{-1} , ($\nu_{\text{C=N}}$) gerilme titreşimleri $1640\text{-}1610\text{ cm}^{-1}$, ($\nu_{\text{Ar-NO}_2}$) gerilme titreşimleri $1540\text{-}1510\text{ cm}^{-1}$, ($\nu_{\text{Ar-NO}_2}$) gerilme titreşimleri $1540\text{-}1510\text{ cm}^{-1}$ ve ($\nu_{\text{Ar-SO}_3\text{H}}$) gerilme titreşimleri $1250\text{-}1160\text{ cm}^{-1}$ veya $1080\text{-}1000\text{ cm}^{-1}$ aralığında gözlenir. . Deneysel olarak bulunan IR spektrum değerler ile literatürdeki IR spektrum değerleri arasında uyum içinde olması önerilen yapıların doğru olabileceğini göstermektedir (Erdik, 2007).

Çizelge 6.4. Sentezlenen Schiff bazların ^{13}C -NMR kimyasal kayma değerleri δ (ppm)

Bileşikler	$\text{C}_{\text{C=N}}$	$\text{C}_{\text{aromatik}}$	$\text{C}_{\text{-OCH}_3}$
1A-SB	194,51	66,71, 108,89, 114,38, 115,68, 120,93, 125,16, 132,49, 133,26, 136,25, 138,82, 151,17, 153,70	-
2A-SB	193,85	115,97, 119,76, 120,56, 121,83, 122,52, 122,96, 131,15, 135,20, 139,52, 144,55, 146,45, 150,05	-
3A-SB	192,09	102,60, 109,17, 109,5, 115,5, 116,89, 134, 134,5, 139, 139,3, 141,5, 163,5, 165,7	-
4A-SB	191,49	94,59, 95,45, 104,98, 110,62, 117,88, 134,46, 137,71, 139,58, 142,16, 164,49, 167,61	-
5A-SB	192,66	110,74, 113,79, 117,73, 118,74, 122,51, 125,27, 134,27, 137,74, 138,84, 142,54, 150,18, 154,33	-
1A-OMe-SB	189,03	108,69, 115,88, 122,39, 123,05, 124,44, 131,30, 135,12, 139,37, 141,61, 144,59, 156,62, 159,56	56,66, 61,00, 62,79
2A-OMe-SB	189,23	114,01, 115,42, 119,50, 122,19, 124,98, 127,28, 128,45, 130,05, 134,67, 137,46, 146,91, 153,20	56,20, 61,19
3A-OMe-SB	188,09	98,48, 107,29, 109,82, 117,24, 118,48, 130,53, 134,38, 138,68, 139,74, 141,74, 163,98, 166,62	56,25, 56,40
4A-OMe-SB	190	108,35, 110,5, 111,23, 111,71, 119,11, 124,34, 125,16, 127,64, 138,37, 144, 153, 157	55,70, 56,72
5A-OMe-SB	187,03	91,05, 92,46, 108,03, 109,18, 116,42, 134,16, 139,03, 139,66, 141,75, 164,06, 166,85	56,19, 56,45, 57,89

Sentezlenen Schiff bazlarının ^{13}C -NMR spektrumlarında, aromatik halkaya ait on iki adet karbon piki, imin ($\text{C}=\text{N}$) grubuna ait bir adet karbon piki gözlenmektedir. Ayrıca metoksi aldehit içeren Schiff bazlarında ise metoksi karbonları için 2 veya 3 adet karbon piki gözlenmektedir. Aromatik halkaya ait karbon pikleri yaklaşık 90-165 ppm arasında, imin ($\text{C}=\text{N}$) grubuna ait karbon piki yaklaşık 190 ppm civarında, metoksi karbonları için ise yaklaşık 55-60 ppm civarında olduğu görüldü.

Çizelge 6.5. Sentezlenen Schiff bazların ¹H-NMR kimyasal kayma değerleri δ (ppm)

Bileşikler	CH=N	SO ₃ H	OH (sülfonikasıit)	H2	H6	H8	H9	H10	H11	H12
1A-SB	9,2 (s, 1H)	9,80 (s,1H)	8,15 (dxs, 1H)	7,09 (dxs,1H)	7,31 (dxs,1H)	8,06 (dxs,1H) (OH)	7,77 (dxs,1H) (OH)	7,60 (dxs,1H) (OH)	6,475 (d, 1H)	6,59 (d, 1H)
2A-SB	9,0 (s, 1H)	10,2 (s,1H)	8,02 (dxs, 1H)	7,23 (dxd, 1H)	7,64 (dxd, 1H)	7,88 (dxs,1H) (OH)	7,81 (dxs,1H) (OH)	7,09 (dxd, 1H)	6,79 (dxt,1H)	6,98 (dxd, 1H)
3A-SB	9,1 (s, 1H)	9,9 (s,1H)	8,02 (t, 1H)	7,51 (s, 1H)	7,54 (s, 1H)	7,72 (s, 1H) (OH)	7,38 (d, 1H)	7,68 (s, 1H) (OH)	6,40 (d, 1H)	6,32 (d, 1H)
4A-SB	9,0 (s, 1H)	9,9 (s,1H)	8,06 (dxs, 1H)	7,07 (s, 1H)	7,24 (s, 1H)	7,57 (dxs,1H) (OH)	6,00 (d, 1H)	5,85 (d, 1H)	7,42 (dxs,1H) (OH)	6,90 (s, 1H)
5A-SB	9,0 (s, 1H)	10,2 (s,1H)	8,01 (dxs, 1H)	6,98 (dxs,1H)	7,20 (dxs,1H)	7,84 (dxs,1H)	6,84 (dxs,1H)	7,62 (dxs,1H)	6,81 (dxs,1H)	7,78 (dxs,1H)
1A-OMe-SB	9,8 (s, 1H)	10,1 (s,1H)	8,05 (dxs,1H)	7,50 (dxs,1H)	7,95 (dxs,1H)	3,94 (s, 3H) (O-CH ₃)	3,89 (s,3H) (O-CH ₃)	3,78 (s,3H) (O-CH ₃)	6,98 (d, 1H)	7,02 (d, 1H)
2A-OMe-SB	8,8 (s,1H)	10,3 (s,1H)	7,91 (s,1H)	7,33 (s, 1H)	7,47 (s,1H)	3,84 (s,3H) (O-CH ₃)	3,8 (s,3H) (O-CH ₃)	7,28 (d,1H)	7,2 (t,1H)	7,39 (d,1H)
3A-OMe-SB	9,0 (s, 1H)	10,2 (s,1H)	7,68 (d, 1H)	7,40 (dxs,1H)	7,54 (dxs,1H)	3,91 (s, 3H) (O-CH ₃)	6,69 (dxs, 1H)	3,87 (s, 3H) (O-CH ₃)	6,63 (d, 1H)	6,66 (d, 1H)
4A-OMe-SB	8,95 (m,1H)	10,3 (s,1H)	7,53 (dxs, 1H)	7,21 (s, 1H)	7,38 (dxs, 1H)	3,9 (s,3H) (O-CH ₃)	7,29 (d,1H)	7,26 (d,1H)	3,75 (s,3H) (O-CH ₃)	7,18 (m,1H)
5A-OMe-SB	? (s,1H)	10,2 (s,1H)	? (s, 1H)	? (s, 1H)	? (s, 1H)	3,9 (s, 3H) (O-CH ₃)	6,3 (s,1H)	3,9 (s, 3H) (O-CH ₃)	6,3 (s,1H)	3,9 (s, 3H) (O-CH ₃)

Sentezlenen bileşiklerin $^1\text{H-NMR}$ spektrum kimyasal kayma değerleri Çizelge 6.5'te verilmiştir. Sentezlenen Schiff bazlarının $^1\text{H-NMR}$ spektrumlarındaki karakteristik piki imin ($-\text{CH}=\text{N}$) piki olup, deneysel olarak 1A, 2A, 3A, 4A, 5A, 1A-OMe, 2A-OMe, 3A-OMe ve 4A-OMe Schiff bazlarının imin pikleri sırasıyla 9,2, 9,0, 9,1, 9,0, 9,0, 9,8, 8,8, 9,0 ve 8,95 ppm'de gelmiştir. Bu değerler, imin pikinin gelmesi gereken tipik piklerdir ve Schiff bazının varlığını göstermektedir. Deneysel olarak bulunan diğer $^1\text{H-NMR}$ spektrum kimyasal kayma değerleri ile literatürdeki teorik $^1\text{H-NMR}$ spektrum değerleri arasında uyum içinde olması önerilen yapıların doğru olabileceğini göstermektedir (Erdik, 2007; Balcı, 2011). Ayrıca 5A-OMe bileşiklerinin $^1\text{H-NMR}$ spektrumları kötü olduğu için yorumlanmamıştır. Ancak bu bileşiğin diğer $^{13}\text{C-NMR}$, IR spektrumlarını incelediğimizde Schiff bazının varlığı görülmektedir.

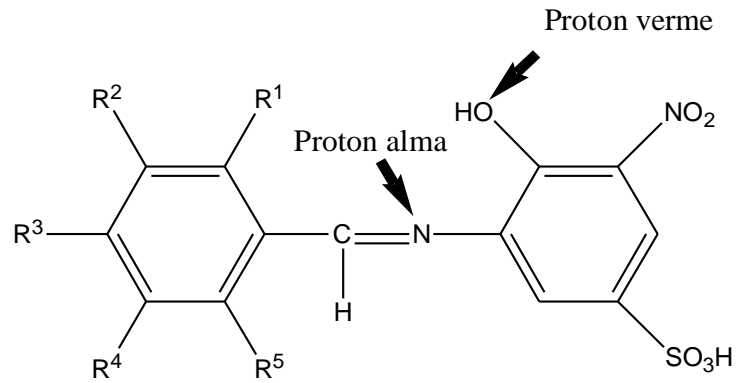
6.1. Sentezlenen Schiff Bazlarının Asitlik Sabitlerinin Belirlenmesi

Sentezlenen Schiff bazları ile yapılan çalışmalarda, tüm moleküllere ait proton alma ve proton verme asitlik sabitleri $\text{pK}_{\text{a}1}$, pH 1-7; $\text{pK}_{\text{a}2}$, % 1-98 H_2SO_4 ; $\text{pK}_{\text{a}3}$, pH 7-13 ve $\text{pK}_{\text{a}4}$, 0.1N-10N KOH bölgeleri olmak üzere dört asidik ve bazik bölgeye ayrılarak hesaplamalar yapıldı.

Literatürde çalışılan bileşiklere ait spektrofotometrik yöntemle hesaplanmış asitlik sabitleri üzerine yapılan herhangi bir çalışma rastlanmazken, literatür incelemeleri sonucunda benzer moleküllerin proton alma ve proton vermenin aynı merkezlerden gerçekleştiği anlaşılmaktadır.

Bileşiklerin hesaplanan proton alma asitlik sabitleri Çizelge 6.6, proton verme asitlik sabitleri Çizelge 6.7.' da verildi.

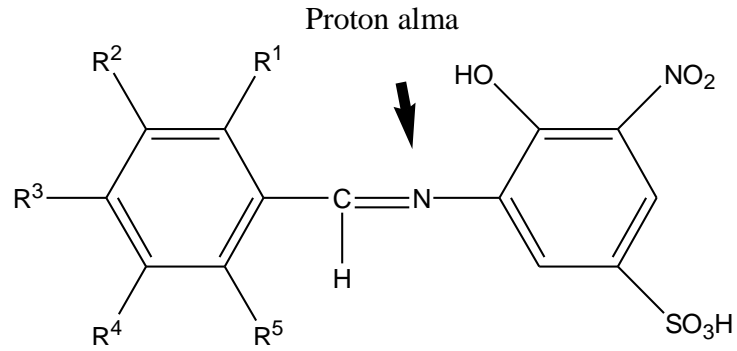
Yapılan çalışmalarda hidroksi aldehit içeren 1A, 2A, 3A, 4A, 5A Schiff bazlarında pH bölgesinde 1 proton alma ve 1 proton verme merkezi olduğu görüldü (Şekil 6.1). Süper asidik-bazik bölgede herhangi bir proton alma ve verme gözlenmedi. Schiff bazı moleküllerinde birden fazla hidroksi grubu olmasına rağmen sadece bir proton verme gözlemlendi. Bu durum, diğer hidroksil gruplarının çok zayıf bir asit olması ve süper bazik bölgedeki bazın gücünün protonu kopartacak derişimde olmadığından kaynaklandığı düşünülmektedir. Laboratuvar şartlarında 10N KOH den daha fazla derişimde çözelti hazırlama girişiminde KOH çöktüğü görüldüğü için daha yüksek derişim hazırlanamadı.



Bileşikler	R ¹	R ²	R ³	R ⁴	R ⁵
1A	OH	OH	OH	H	H
2A	OH	OH	H	H	H
3A	OH	H	OH	H	H
4A	OH	H	H	OH	H
5A	OH	H	OH	H	OH

Şekil 6.1. 1A, 2A, 3A, 4A, 5A Schiff bazlarının proton alma ve verme merkezi

Metoksi aldehit içeren 1A-OMe, 2A-OMe, 3A-OMe, 4A-OMe, 5A-OMe Schiff bazlarında pH bölgesinde 1 proton alma merkezi olduğu görüldü (Şekil 6.2). Metoksi içeren Schiff bazı moleküllerinde bir hidroksi grubu olmasına rağmen pH ve süper bazik bölgede proton verme davranışı göstermediği gözlemlendi. Bu durum, yukarıda belirtilmiştir.



Bileşikler	R ¹	R ²	R ³	R ⁴	R ⁵
1A-OMe	OCH ₃	OCH ₃	OCH ₃	H	H
2A-OMe	OCH ₃	OCH ₃	H	H	H
3A-OMe	OCH ₃	H	OCH ₃	H	H
4A-OMe	OCH ₃	H	H	OCH ₃	H
5A-OMe	OCH ₃	H	OCH ₃	H	OCH ₃

Şekil 6.2. 1A-OMe, 2A-OMe, 3A-OMe, 4A-OMe, 5A-OMe Schiff bazlarının proton alma merkezi

Çizelge 6.6. Bileşiklerin UV-Görünür Bölge ve proton alma değerleri

Bileşikler	spektral maksimum λ /nm		asitlik ölçümleri				
	nötral ^a λ_{\max} (log ϵ_{\max})	monokasyon ^b λ_{\max} (log ϵ_{\max})	λ_{\max} (nm) ^c	H ^{1/2} d	m ^e	pK _a ^f	Corr. ^g
1A-SB	454 (3,756) 332 (4,081) 271 (4,123)	290 (4,216)	332	6,587	0,878	5,784	0,984
2A-SB	436 (3,429) 333 (3,503) 267 (4,231)	264 (4,286)	436	5,972	0,882	5,267	0,982
3A-SB	466 (3,925) 326 (4,052) 269 (4,129)	276 (4,345)	332	6,896	1,038	7,159	0,934
4A-SB	438 (3,383) 338 (3,472) 263 (4,138)	348 (3,721) 260 (4,110)	436	6,286	0,942	5,925	0,994
5A-SB	454 (4,063) 366 (3,966) 326 (4,059) 257 (4,198)	291 (4,205)	291	6,122	0,931	5,696	0,959
1A-OMe-SB	269 (4,187)	281 (4,238)	281	6,041	0,814	4,917	0,958
2A-OMe-SB	311 (4,125)	316 (4,218)	316	6,522	0,944	6,159	0,884
3A-OMe-SB	436 (3,463) 316 (3,731) 272 (4,194)	316 (4,001) 274 (4,203)	438	6,215	0,816	5,069	0,983
4A-OMe-SB	422 (3,473)	338 (3,767) 259 (4,061)	422	6,217	0,822	5,107	0,985
5A-OMe-SB	436 (3,489) 289 (4,305)	292 (4,232)	436	5,916	0,940	5,563	0,944

^apH=7 tampon çözeltisinde ölçülen değer. ^bpH=1 tampon çözeltisinde ölçülen değer. ^cpK_a belirlemede seçilen dalgaboyu. ^dYarı protonasyon değeri. ^eproton alma değerleri için log I – pH grafiği eğimleri. ^fproton alma asitlik sabiti değerleri. ^glog I için korelasyon değerleri.

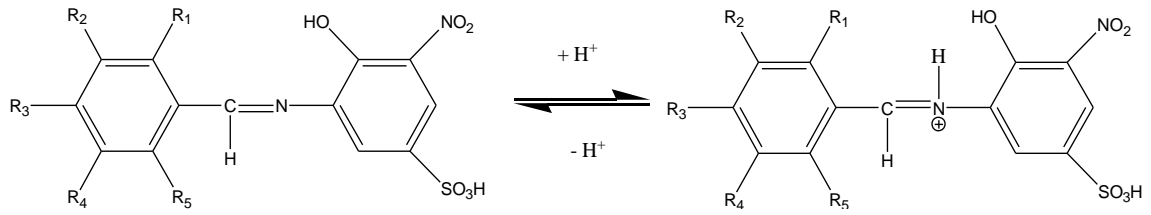
Çizelge 6.7. Bileşiklerin UV-Görünür Bölge ve proton verme değerleri

Bileşikler	spektral maksimum λ /nm		asitlik ölçümleri				
	nötral ^a λ_{\max} (log ϵ_{\max})	monoanyon ^b λ_{\max} (log ϵ_{\max})	λ_{\max} (nm) ^c	H ^{1/2} d	m ^e	pK _a ^f	Corr. ^g
1A-SB	454 (3,756) 332 (4,081) 271 (4,123)	396 (3,997) 315 (4,213) 269 (4,135)	396	9,238	0,807	7,453	0,998
2A-SB	436 (3,429) 333 (3,503) 267 (4,231)	419 (3,704) 270 (4,302)	270	9,558	0,980	9,363	0,983
3A-SB	466 (3,925) 326 (4,052) 269 (4,129)	444 (3,581) 332 (4,290) 252 (4,211)	332	12,212	0,895	10,927	0,986
4A-SB	438 (3,383) 338 (3,472) 263 (4,138)	436 (3,592) 270 (4,272)	436	10,686	0,831	8,884	0,877
5A-SB	454 (4,063) 366 (3,966) 326 (4,059) 257 (4,198)	466 (4,032) 375 (4,107) 321 (4,181)	326	8,331	0,997	8,303	0,961
1A-OMe-SB	440 (3,469) 269 (4,187)	440 (3,568) 270 (4,225)	Çalışma alanı yok.				
2A-OMe-SB	311 (4,125)	312 (4,129)	Çalışma alanı yok.				
3A-OMe-SB	436 (3,463) 316 (3,731) 272 (4,194)	438 (3,541) 317 (3,711) 271 (4,242)	Çalışma alanı yok.				
4A-OMe-SB	422 (3,473)	424 (3,481)	Çalışma alanı yok.				
5A-OMe-SB	436 (3,489) 289 (4,305)	439 (3,504) 289 (4,304)	Çalışma alanı yok.				

^apH=7 tampon çözeltisinde ölçülen değer. ^bpH=13 tampon çözeltisinde ölçülen değer. ^cpK_a belirlemede seçilen dalgaboyu. ^dYarı deprotonasyon değeri. ^eproton verme değerleri için log I – pH grafiği eğimleri. ^fproton verme asitlik sabiti değerleri. ^glog I için korelasyon değerleri.

6.2. Proton alma mekanizması

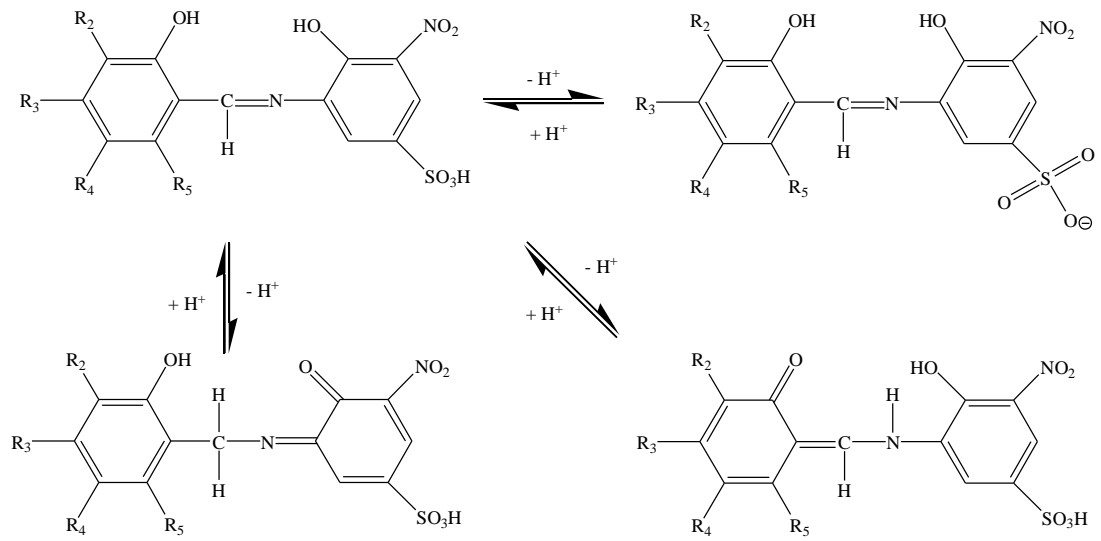
Çalışılan bileşiklerin protonlanma davranışları incelendi ve protonlanmanın asidik ortamda (pH 1-7) imin (C=N) grubunda gerçekleştiği düşünülmektedir.



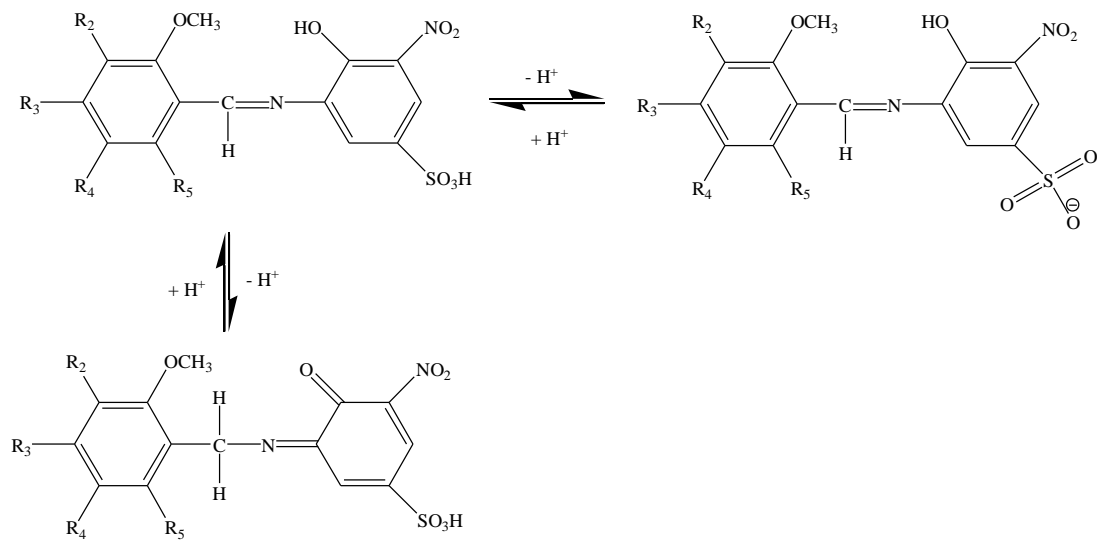
Şekil 6.3. Çalışılan Schiff bazlarının olası proton alma yerleri

6.3. Proton verme mekanizması

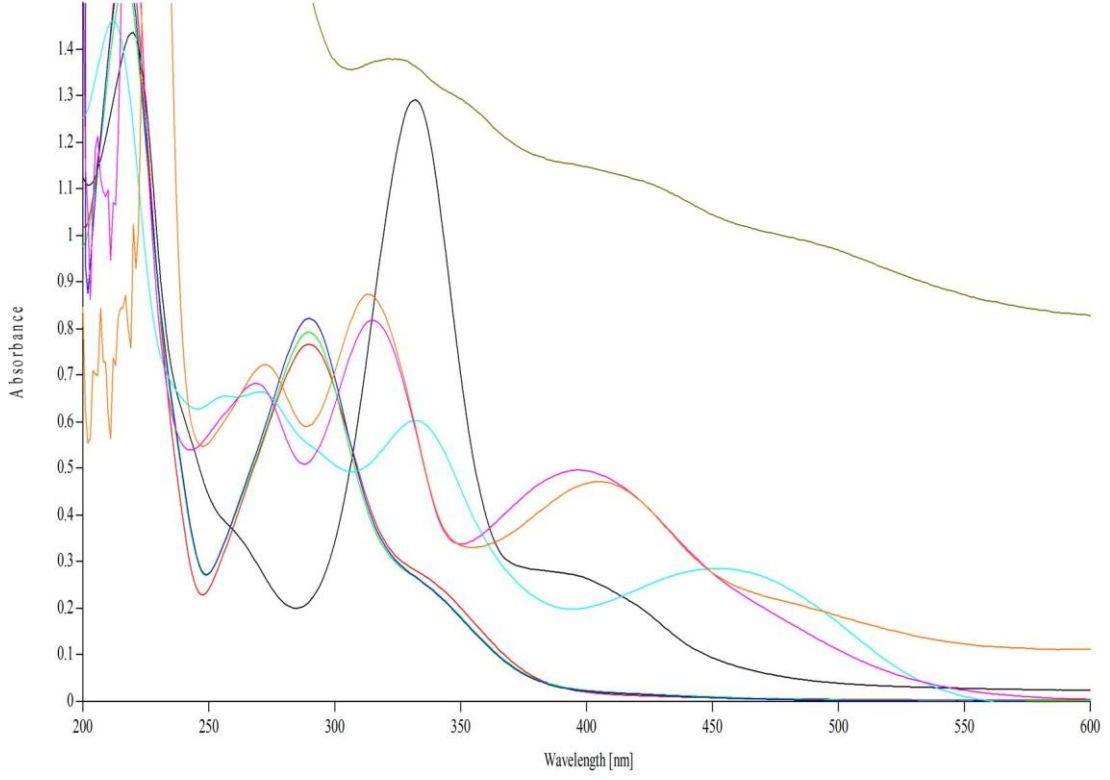
Asitlik veya bazlık davranışı molekülün elektron yoğunluğu ile ilgilidir. Molekül elektron verici bir süstitüe grup içeriyorsa, molekülün elektron yoğunluğu artar, dolayısıyla süstitüentsiz moleküle göre protonlanma kolaylaşırken, proton vermek güçleşecektir. Diğer bir ifadeyle de baziklik artacak asitlik ise azalacaktır. Bileşiklerde fenol halkasında –OH grubunda olan hidrojen atomunu vermesiyle anyonu oluşur, bu bileşiklerin proton verme asitlik sabitleri fenol ($pK_a = 10$) ile benzerlik göstermektedir. Çalışılan bileşiklerin proton verme davranışları incelendi ve proton vermenin bazik ortamda hidroksi (–OH) grubunda gerçekleştiği düşünülmektedir.



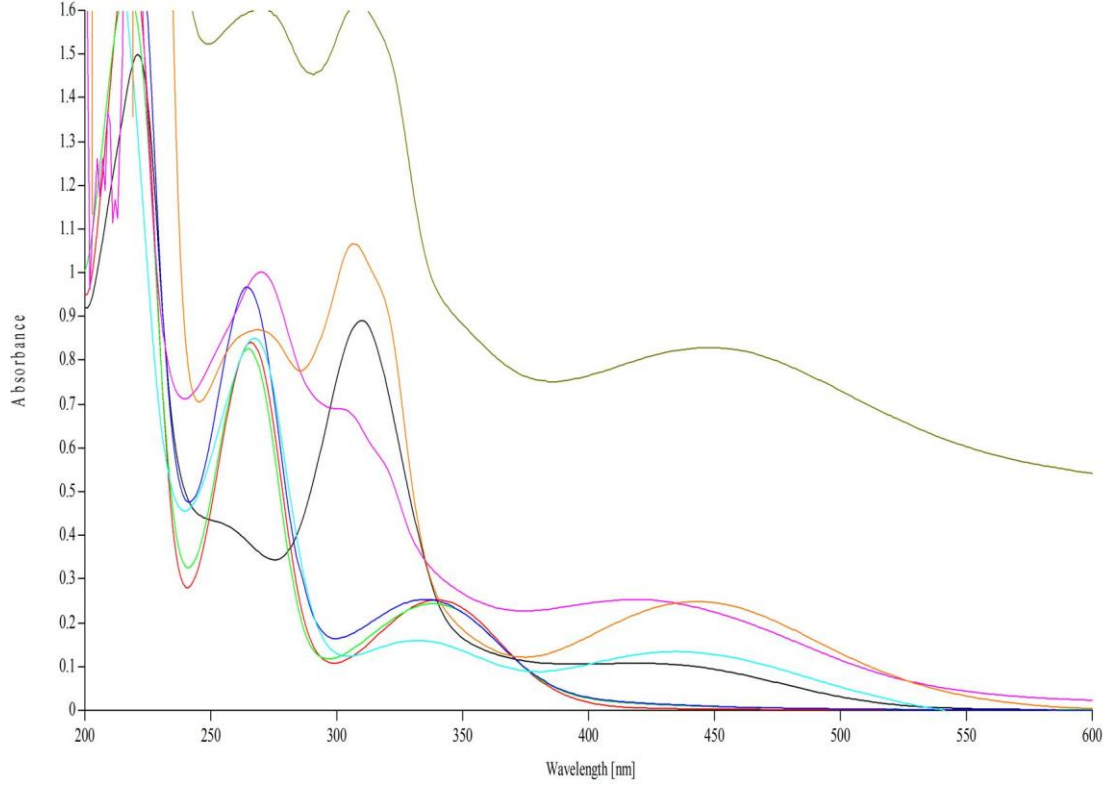
Şekil 6.4. Hidroksi aldehit içeren Schiff bazlarının olası proton verme yerleri



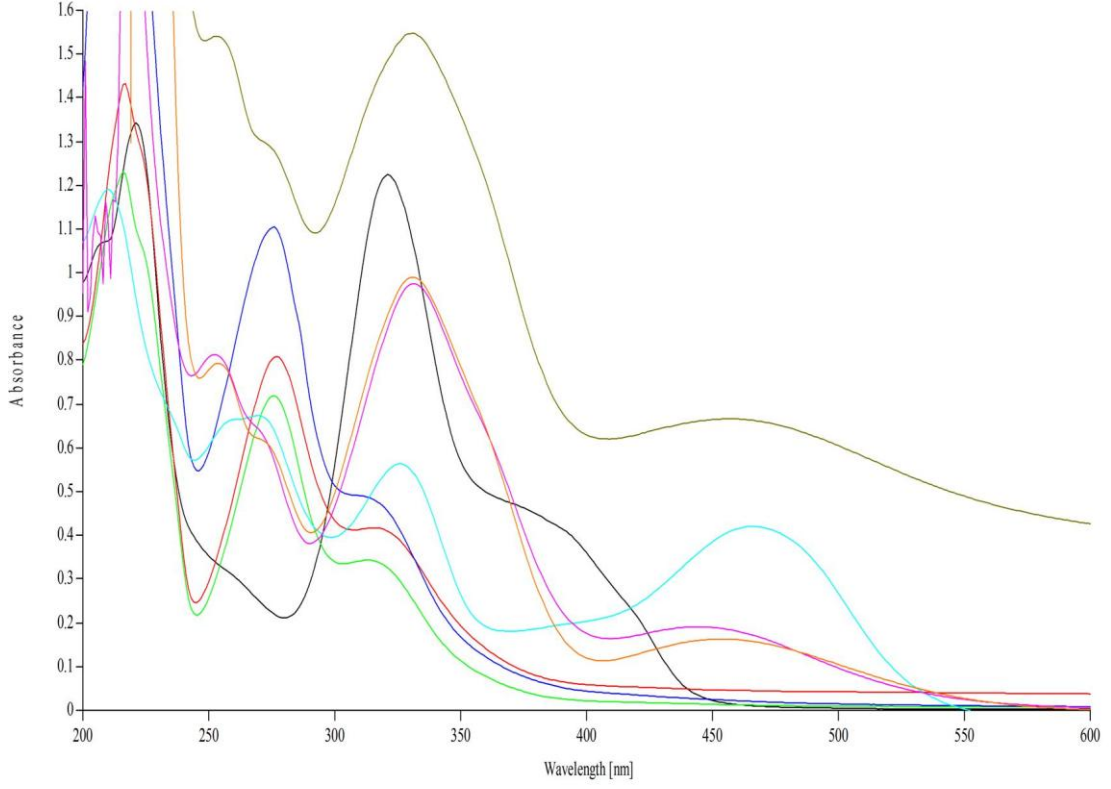
Şekil 6.5. Metoksi aldehit içeren Schiff bazlarının olası proton verme yerleri



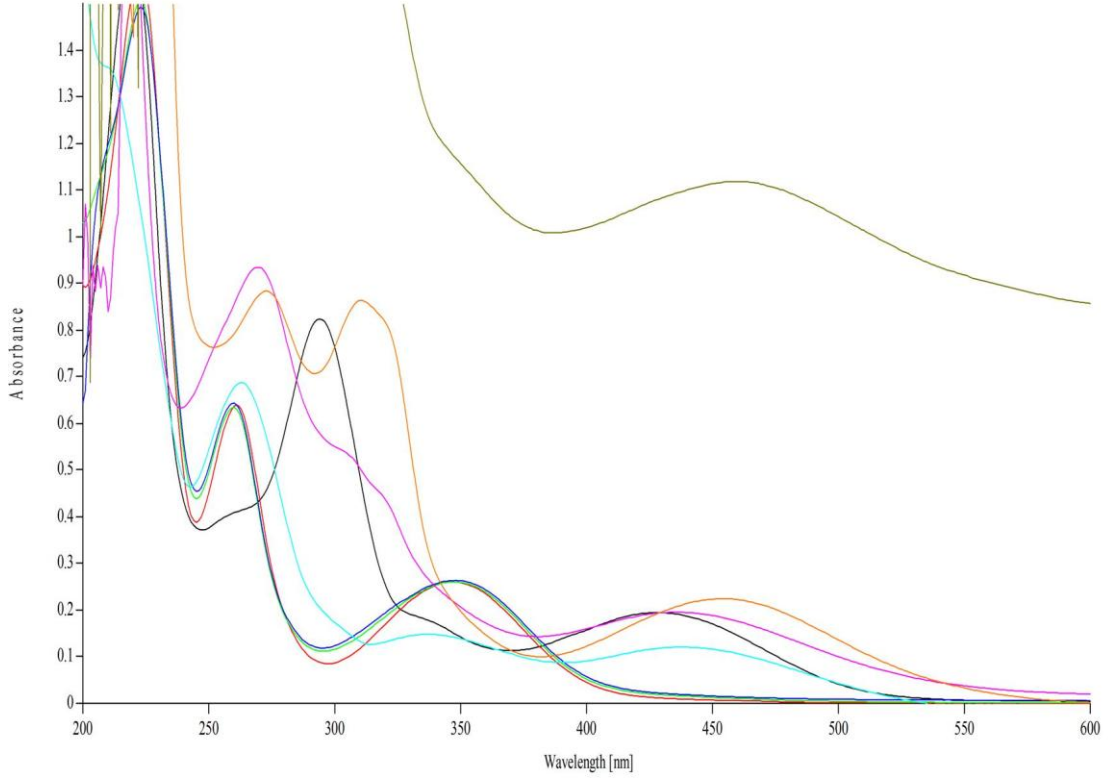
Şekil 6.6. 1A-SB bileşğinin —%96 H₂SO₄, —%50 H₂SO₄, —%1 H₂SO₄, —pH 1, —pH 7, —pH 13, —5N KOH, —10N KOH UV-görünür bölge spektrumları



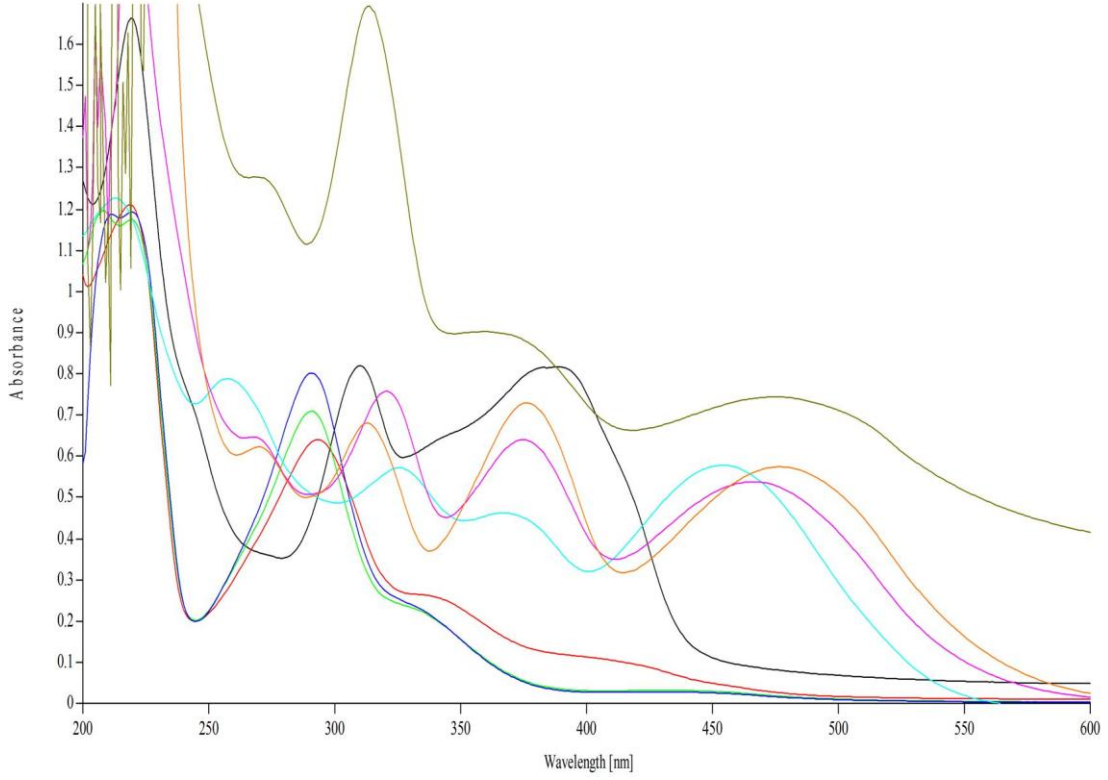
Şekil 6.7. 2A-SB bileşiğinin —%96 H₂SO₄, —%50 H₂SO₄, —%1 H₂SO₄, —pH 1, —pH 7, —pH 13, —5N KOH, —10N KOH UV-görünür bölge spektrumları



Şekil 6.8. 3A-SB bileşiğinin —%96 H₂SO₄, —%50 H₂SO₄, —%1 H₂SO₄, —pH 1, —pH 7, —pH 13, —5N KOH, —10N KOH UV-görünür bölge spektrumları



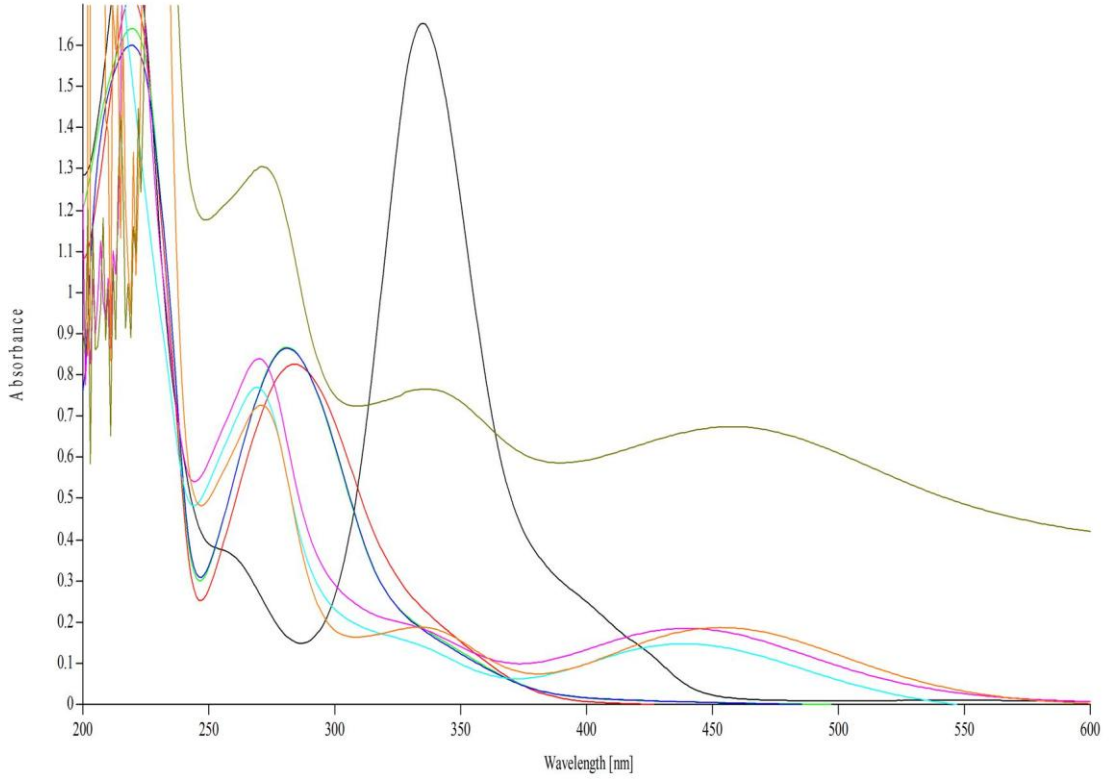
Şekil 6.9. 4A-SB bileşiğinin —%96 H₂SO₄, —%50 H₂SO₄, —%1 H₂SO₄, —pH 1, —pH 7, —pH 13, —5N KOH, —10N KOH UV-görünür bölge spektrumları



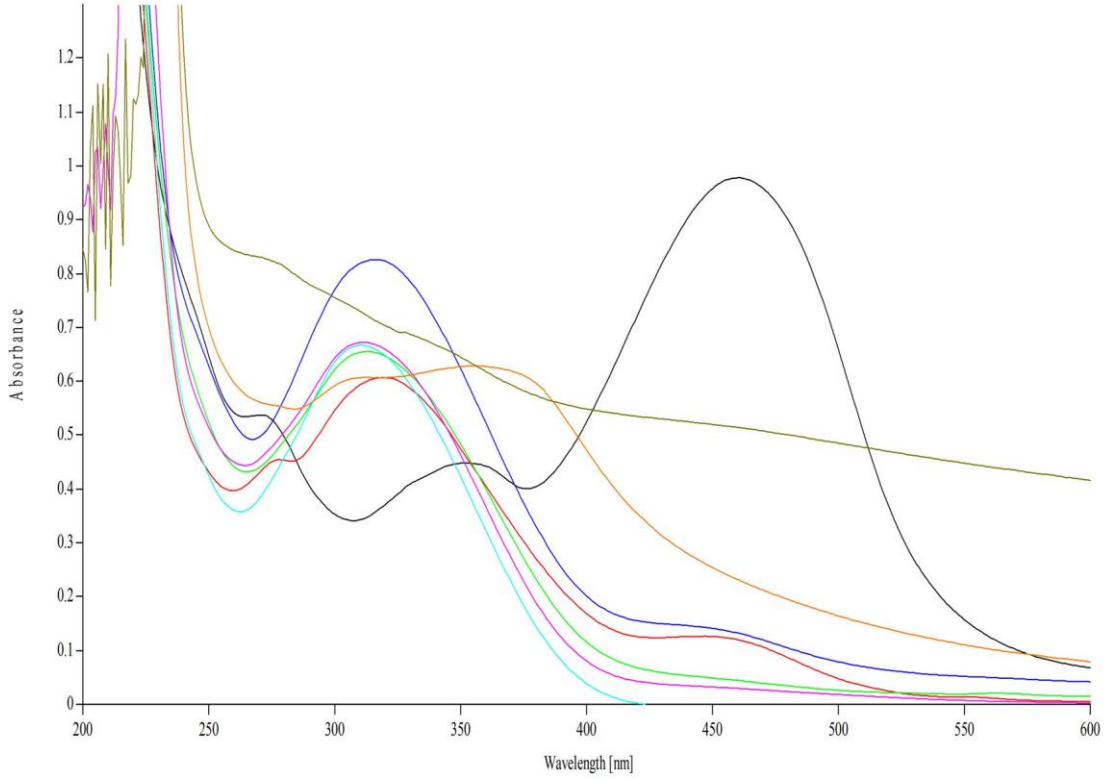
Şekil 6.10. 5A-SB bileşiğinin —%96 H₂SO₄, —%50 H₂SO₄, —%1 H₂SO₄, —pH 1, —pH 7, —pH 13, —5N KOH, —10N KOH UV-görünür bölge spektrumları

1A-SB (Şekil 6.6), 2A-SB (Şekil 6.7), 3A-SB (Şekil 6.8), 4A-SB (Şekil 6.9) ve 5A-SB (Şekil 6.10) bileşiklerinde, spektrumlarının dalga boyları incelendiğinde, süper asidik bölgenin H_2SO_4 çözeltisinin yüksek derişimden dolayı faz farkı gözlenmiş, % 96 H_2SO_4 ile % 50 H_2SO_4 arasındaki piklerde kayma görülmektedir. Bileşikte 1 proton alma merkezinin bulunması ile bu alanda protonlanmanın gerçekleşmeyeceği bilinmektedir. % 50 H_2SO_4 ile % 1 H_2SO_4 arasındaki piklerde kayma gözlenmemiştir. Asidik ortamda pH 1 ile pH 7 arasında (C=N) grubunda proton almanın gerçekleştiği görülmüştür.

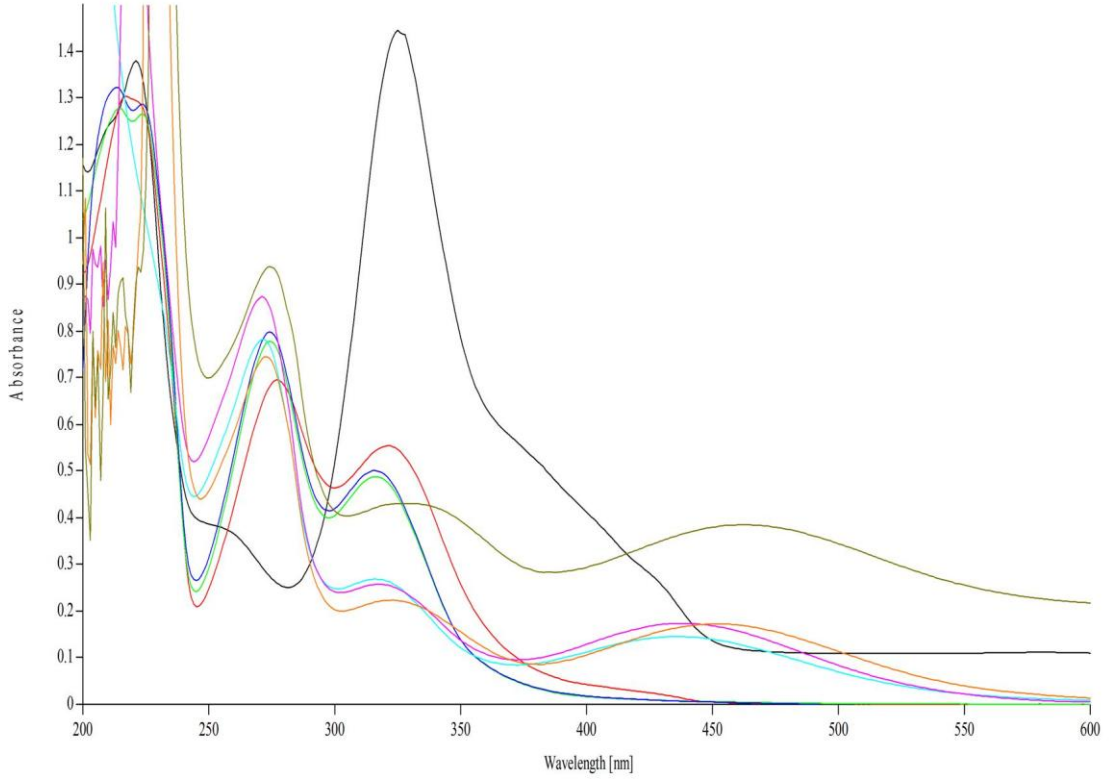
Bazik ortamda pH 7 ile pH 13 arasında ise birden fazla hidroksi grubu olmasına rağmen 1 proton verme merkezinin olduğu görülmüştür. Süper bazik bölgede pH13 ile 5N KOH arasındaki piklerde kayma gözlenmemiştir. 2. proton verme davranışının 5N KOH ile 10N KOH bölgesinde başladığı gözlenmiş, ancak süper bazik bölgede 'S' grafiği gerçekleşmemiştir. Ayrıca 10N KOH'a kadar çözelti hazırlanabildiğinden, yani 10N'den yüksek derişimdeki KOH çözeltilerinde iki faz oluşumu gözlenmesi ile oda sıcaklığında süper bazik bölgenin devamında proton verme davranışları incelenememiştir.



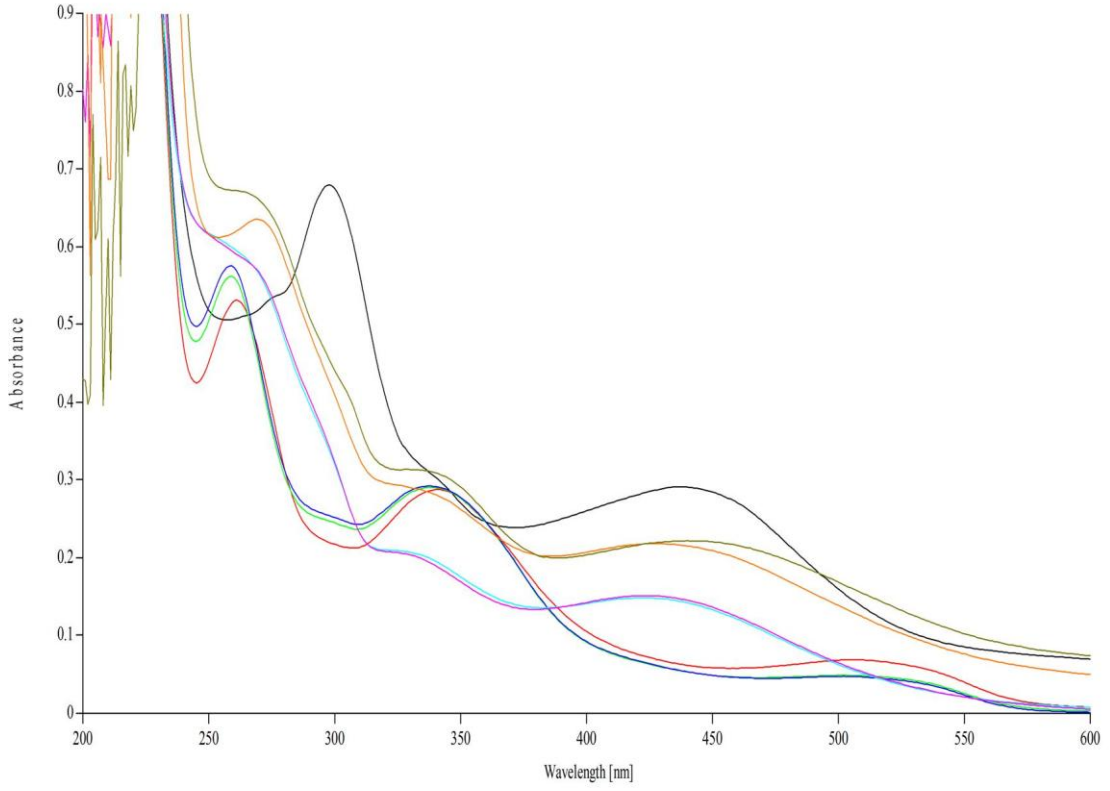
Şekil 6.11. 1A-OMe-SB bileşiğinin —%96 H₂SO₄, —%50 H₂SO₄, —%1 H₂SO₄, —pH 1, —pH 7, —pH 13, —5N KOH, —10N KOH UV-görünür bölge spektrumları



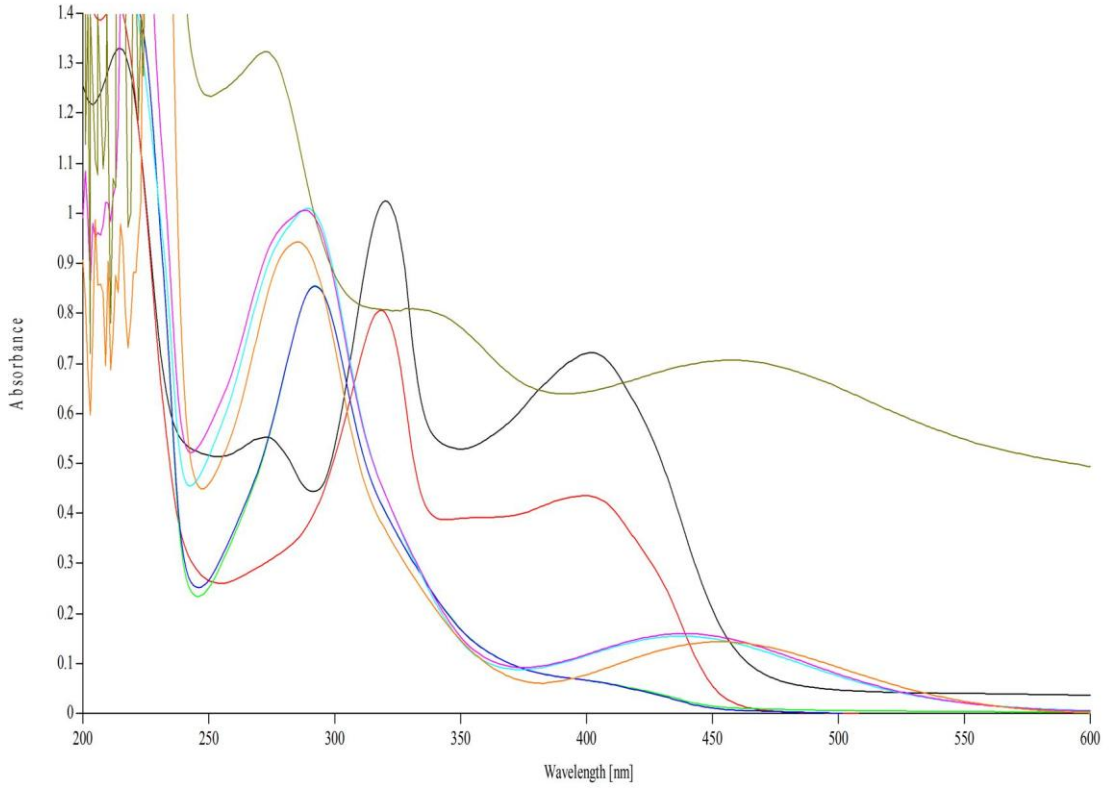
Şekil 6.12. 2A-OMe-SB bileşiğinin —%96 H₂SO₄, —%50 H₂SO₄, —%1 H₂SO₄, —pH 1, —pH 7, —pH 13, —5N KOH, —10N KOH UV-görünür bölge spektrumları



Şekil 6.13. 3A-OMe-SB bileşiğinin —%96 H₂SO₄, —%50 H₂SO₄, —%1 H₂SO₄, —pH 1, —pH 7, —pH 13, —5N KOH, —10N KOH UV-görünür bölge spektrumları



Şekil 6.14. 4A-OMe-SB bileşiğinin —%96 H₂SO₄, —%50 H₂SO₄, —%1 H₂SO₄, —pH 1, —pH 7, —pH 13, —5N KOH, —10N KOH UV-görünür bölge spektrumları



Şekil 6.15. 5A-OMe-SB bileşiminin —%96 H₂SO₄, —%50 H₂SO₄, —%1 H₂SO₄, —pH 1, —pH 7, —pH 13, —5N KOH, —10N KOH UV-görünür bölge spektrumları

1A-OMe-SB (Şekil 6.11), 2A-OMe-SB (Şekil 6.12), 3A-OMe-SB (6.13), 4A-OMe-SB (Şekil 6.14) ve 5A-OMe-SB (Şekil 6.15) bileşiklerinde, spektrumlarının dalga boyları incelendiğinde, süper asidik bölgenin H_2SO_4 çözeltisinin yüksek derişimden dolayı faz farkı gözlenmiş, %96 H_2SO_4 ile %50 H_2SO_4 arasındaki piklerde kayma görülmektedir. Bileşikte 1 proton alma merkezinin bulunması ile bu alanda protonlanmanın gerçekleşmeyeceği bilinmektedir. %50 H_2SO_4 ile %1 H_2SO_4 arasındaki piklerde kayma gözlenmemiştir. Asidik ortamda pH1 ile pH7 arasında (C=N) grubunda proton almanın gerçekleştiği görülmüştür.

Bazik ortamda pH 7 ile pH 13 arasındaki piklerde kayma gözlenmemiş bir tane hidroksi grubu olmasına rağmen proton verme merkezinin bu aralıkta bulunmadığı görülmüştür. Süper bazik bölgede pH13 ile 5N KOH arasındaki piklerde kayma gözlenmemiştir. 3A-OMe ve 4A-OMe bileşikleri haricinde, diğer tüm bileşiklerde proton verme davranışının 5N KOH ile 10N KOH bölgesinde başladığı gözlenmiş, ancak süper bazik bölgede 'S' grafiği gerçekleşmemiştir. Ayrıca 10N KOH'a kadar çözelti hazırlanabildiğinden, yani 10N'den yüksek derişimdeki KOH çözeltilerinde iki faz oluşumu gözlenmesi ile oda sıcaklığında süper bazik bölgenin devamında proton verme davranışları incelenememiştir.

6.4. Sentezlenen Schiff Bazlarının Tautomerik Dengelerinin Belirlenmesi

Yapılan çalışmalarda, tüm bileşikleri polar ve non-polar çözücülerde saf, asidik ve bazik ortamlarda ve 25°C sıcaklıkta UV-Görünür Bölge spektrumları çalışıldı. Çalışmada DMSO, metanol, etanol, kloroform ve sikloheksan seçilmiştir. Ancak sentezlenen Schiff bazlarının polaritesi yüksek olduğu için kloroform veya sikloheksan gibi polaritesi düşük çözücülerde çözünmemesi ve elde edilen sonuçların iyi olmaması nedeniyle kloroform ve sikloheksan çalışmaları eklenmemiş, sadece DMSO, metanol ve etanol çözücülerin tautomerik dengeleri belirlenmiştir.

UV-Görünür Bölgedeki geçişler Schiff bazı yapısındaki olası 400 nm üzeri gözlenen keto-amin formun veya 270-350 nm arası bulunan enol-imin formun tautomerik dengede baskın olduğunu göstermektedir. Bileşiklerin hesaplanan % Keto-amin tautomer dengeleri Çizelge 6.8. 'de verilmiştir.

Çizelge 6.8. Bileşiklerin %Keto-Amin Tautomer Dengeleri

Bileşikler	Çözücü	%Keto-Amin Tautomer		
		25°C		
		Nötr Ortam	Asidik Ortam	Bazık Ortam
1A-SB	DMSO	Gözlenmedi	Gözlenmedi	53,5
	CH ₃ OH	14,1	Gözlenmedi	39,6 35,2
	C ₂ H ₅ OH	7,0	14,6	Gözlenmedi
2A-SB	DMSO	Gözlenmedi	Gözlenmedi	53,9 58,4
	CH ₃ OH	20,8 10,1	Gözlenmedi	56,7 20,5
	C ₂ H ₅ OH	Gözlenmedi	Gözlenmedi	49,6 21,1
3A-SB	DMSO	Gözlenmedi	Gözlenmedi	26,6 33,3
	CH ₃ OH	17,6 9,9	Gözlenmedi	16,1
	C ₂ H ₅ OH	11,2 6,5	22,1 12,8	10,0 19,7
4A-SB	DMSO	Gözlenmedi	Gözlenmedi	45,2 30,2
	CH ₃ OH	14,5	Gözlenmedi	20,4
	C ₂ H ₅ OH	Gözlenmedi	Gözlenmedi	44,8
5A-SB	DMSO	Gözlenmedi	Gözlenmedi	55,6 52,8
	CH ₃ OH	Gözlenmedi	Gözlenmedi	30,5 35,3
	C ₂ H ₅ OH	25,7	55,0	19,8 28,1
1A-OMe-SB	DMSO	Gözlenmedi	Gözlenmedi	18,4
	CH ₃ OH	23,4	Gözlenmedi	52,3 19,7
	C ₂ H ₅ OH	17,7	Gözlenmedi	47,4
2A-OMe-SB	DMSO	Gözlenmedi	Gözlenmedi	44,9 26,9
	CH ₃ OH	21,1 10,4	Gözlenmedi	48,9 19,1
	C ₂ H ₅ OH	18,4 9,3	Gözlenmedi	48,3 18,7
3A-OMe-SB	DMSO	Gözlenmedi	Gözlenmedi	31,2 19,7
	CH ₃ OH	Gözlenmedi	Gözlenmedi	48,3 17,9
	C ₂ H ₅ OH	Gözlenmedi	Gözlenmedi	31,3 17,8
4A-OMe-SB	DMSO	Gözlenmedi	Gözlenmedi	41,1
	CH ₃ OH	Gözlenmedi	Gözlenmedi	51,4 19,9
	C ₂ H ₅ OH	Gözlenmedi	Gözlenmedi	35,3
5A-OMe-SB	DMSO	24,8	Gözlenmedi	19,3
	CH ₃ OH	Gözlenmedi	Gözlenmedi	42,3 19,0
	C ₂ H ₅ OH	23,8	57,4	36,5 25,7

UV-Görünür Bölge spektrumlarında 1A-SB bileşiğinin saf çözücü ortamında 25°C'de metanol çözücüsünde % 14,1 ve etanol çözücüsünde % 7,0 keto-amin tautomeri görüldü. Asidik ortamda DMSO ve metanol çözücüsünde keto-amin tautomeri gözlenmezken, etanol çözücüsünde % 14,6 keto-amin tautomeri bulunmaktadır. Bazik ortamda DMSO çözücüsünde % 53,5, metanol çözücüsünde % 39,6 ile %35,2 keto-amin tautomeri gözlenmiştir.

2A-SB bileşiği için UV-Görünür Bölge spektrumlarında, saf çözücü ortamında sadece metanol çözücüsünde % 20,8 ile % 10,1 keto-amin tautomeri vardır. Asidik ortamda DMSO, metanol ve etanol çözücülerinde keto-amin tautomeri bulunmamaktadır. Bazik ortamda DMSO çözücüsünde % 53,9 ile % 58,4, metanol çözücüsünde % 56,7 ile % 20,5, etanol çözücüsünde % 49,6 ile % 21,1 keto-amin tautomer yüzdeleri hesaplanmıştır.

3A-SB bileşiği için saf çözücü ortamında DMSO çözücüsünde keto-amin tautomeri gözlenmezken, metanol çözücüsünde % 17,6 ile % 9,9 ve etanol çözücüsünde % 11,2 ile % 6,5 keto-amin tautomeri vermiştir. Asidik ortamda sadece etanol çözücüsünde % 22,1 ile % 12,8 keto-amin tautomeri gözlenmiştir. Bazik ortamda DMSO, metanol ve etanol çözücülerinde sırasıyla % 26,6 ile % 33,3 , % 16,1 ve % 10,0 ile % 19,7'dir.

4A-SB bileşiğinde ise, saf çözücü ortamda sadece metanol çözücüsünde % 14,5 keto-amin tautomeri bulunurken, asidik ortamda DMSO, metanol ve etanol çözücülerinde keto-amin tautomeri bulunmamaktadır. Bazik ortamda DMSO çözücüsünde % 45,2 ile % 30,2, metanol çözücüsünde % 20,4, etanol çözücüsünde % 44,8 keto-amin tautomeri gözlenmiştir.

5A-SB bileşinde saf çözücü ve asidik ortamda DMSO, metanol çözücülerinde keto-amin tautomeri gözlenmezken, etanol çözücüsünde saf çözücüde % 25,7, asidik ortamda % 55,0 keto-amin tautomeri görülmektedir. Bazik ortamda keto-amin tautomeri DMSO çözücüsünde % 55,6 ile % 52,8, metanol çözücüsünde % 30,5 ile % 35,3 ve etanol çözücüsünde % 19,8 ile % 28,1'dir.

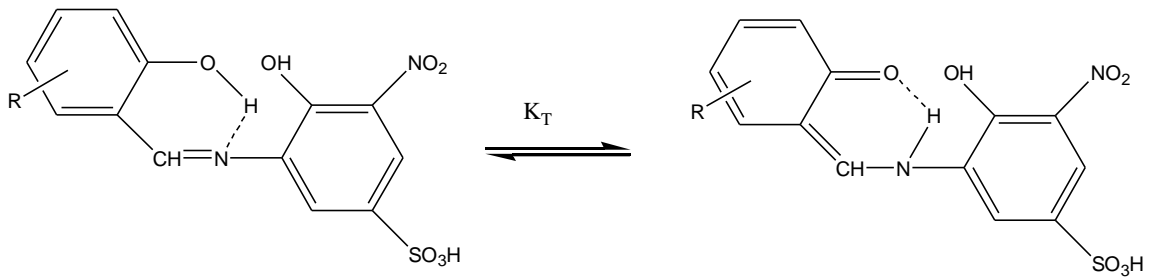
1A-OMe-SB bileşinde saf çözücü ortamında metanol ve etanol çözücülerinde sırasıyla % 23,4 ve % 17,7 keto-amin tautomeri gözlenirken, asidik ortamda tüm çözücülerde tautomer gözlenmemiştir. Bazik ortamda DMSO, metanol ve etanol çözücülerinde keto-amin tautomeri sırasıyla % 18,4, % 52,3 ile % 19,7 ve % 47,4'dür.

2A-OMe-SB bileşinde saf çözücü ortamında metanol çözücüsünde % 21,1 ile % 10,4 ve etanol çözücüsünde % 18,4 ile % 9,3 keto-amin tautomeri gözlenirken, asidik ortamda tüm çözücülerde tautomer gözlenmemiştir. Bazik ortamda DMSO çözücüsünde % 44,9 ile 26,9, metanol çözücüsünde % 48,9 ile % 19,1 ve etanol çözücüsünde % 48,3 ile % 18,7 keto-amin tautomeri sırasıyla bulunmuştur.

UV-Görünür Bölge spektrumlarında 3A-OMe-SB saf çözücü ve asidik ortamda DMSO, metanol ve etanol çözücülerinde keto-amin tautomeri bulunmamaktadır. Bazik ortamda DMSO çözücüsünde % 31,2 ve % 19,7, metanol çözücüsünde % 48,3 ve 17,9, etanol çözücüsünde % 31,3 ve 17,8 keto-amin tautomeri gözlenmiştir.

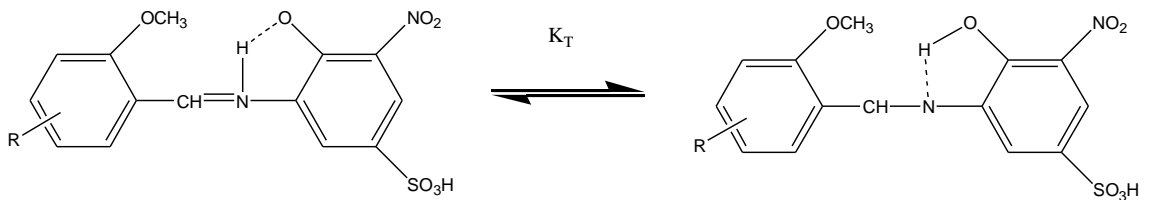
4A-OMe-SB bileşinde ise, saf çözücü ve asidik ortamda DMSO, metanol ve etanol çözücülerinde keto-amin tautomeri bulunmamaktadır. Bazik ortamda DMSO çözücüsünde % 41,1, metanol % 51,4 ve % 19,9, etanol çözücüsünde % 35,3 keto-amin tautomeri vermiştir.

5A-OMe-SB bileşiğinde metanolün saf çözücü ortamında keto-amin tautomeri gözlenmezken, DMSO ve etanolün saf çözücü ortamında sırasıyla % 24,8, % 23,8 keto-amin tautomeri gözlenmiştir. Bileşik asidik ortamda sadece etanolde % 57,4 keto-amin tautomeri görüldü. Bazık ortamda DMSO çözücüsünde % 19,3, metanol çözücüsünde % 42,3 ve 19,0, etanol çözücüsünde % 36,5 ve % 25,7 keto-amin tautomeri gözlenmiştir.



Şekil 6.16. Hidroksi aldehit içeren Schiff bazlarının tautomerik formu

Hidroksi aldehit içeren Schiff bazlarını incelediğimizde, keto-amin tautomer yüzdeleri, 1A-SB bileşinde DMSO çözücüsü bazık ortamda % 53,5, 2A-SB bileşinde DMSO çözücüsü bazık ortamda % 58,4, 3A-SB DMSO çözücüsü bazık ortamda % 33,3, 4A-SB bileşinde DMSO çözücüsü bazık ortamda % 45,2 ve 5A-SB bileşinde ise DMSO çözücüsü bazık ortamda % 55,6 en yüksek değerlerde gözlenmiştir.



Şekil 6.17. Metoksi aldehit içeren Schiff bazlarının tautomerik formu

Metoksi aldehit içeren Schiff bazlarını incelediğimizde, keto-amin tautomer yüzdeleri, 1A-OMe-SB bileşinde metanol çözücüsü bazik ortamda % 52,3, 2A-OMe-SB bileşinde metanol çözücüsü bazik ortamda % 48,9, 3A-OMe-SB metanol çözücüsü bazik ortamda % 48,3, 4A-OMe-SB bileşinde metanol çözücüsü bazik ortamda % 51,4 ve 5A-OMe-SB bileşinde ise etanol çözücüsü asidik ortamda % 57,4 en yüksek değerlerde gözlenmiştir.

Bunun sonucunda Hidroksi aldehit içeren Schiff bazları, intramoleküler hidrojen bağıyla geçici altılı halkalı yapı oluşturmasından dolayı metoksi aldehit içeren Schiff bazlarına göre daha kararlı yapıya sahiptir. Sonuç olarak, keto-amin tautomerizmde hidrojen bağı önemli bir yer tutduğundan, % keto-amin tautomer değerleri metoksi aldehide göre daha yüksek çıkmıştır.

KAYNAKLAR DİZİNİ

Albert, A., and Serjeant, 1971, The determination of ionization constant, Chapman and Hall Ltd., London.

Archer, R.A., 1993, Coord. Chem. Rev., 128, 49.

Aumgrass, R., Weiwad, M., Edmann, F., 2001, J. Biol. Chem. 276, 47914.

Balcı, M., 2011, Nükleer Manyetik Rezonans Spektroskopisi, Odtü Yayınları, Ankara.

Bera, C.R., Chattopadhyay, S., ve Sengupta, G.P., 1979, J.Indian Chem. Soc., LVI, 416-418.

Birbiçer, N., 1998, Suda Çözünülebilir Boyar Maddelerin Metal Komplekslerinin Sentezi ve Boyar Madde Özelliklerinin İncelenmesi, Doktora Tezi, ÇÜ Fen Bil. Enst., Adana.

Bowden, K., 1966, Chem. Rev., 66, 199.

Brown, H.C., Daniel, Mc.O.H., and Hafliger, O., 1955, Determination of organic structure by physical methods, Academic Press Newyork, 1.

KAYNAKLAR DİZİNİ (devam ediyor)

Chilton, J., and Stenlake, J.B., 1962, *Pharma. J.*, 14, 367.

Coohson, R.F., 1974, *Chem. Rev.*, 74, 5.

Cozzi, P.G., 2004, Metal-salen Schiff base complexes in catalysis: practical aspects, *Chem. Soc. Rev.*, 33, 410.

Dudek, G. O., Dudek, E.P., 1964, *J. of Am. Chem. Soc.*, 86, 4283-4287.

Dudek, G. O., Dudek, E.P., 1966, *J. of Am. Chem. Soc.*, 88, 2407-2411.

Dudek, G. O., Dudek, E.P., 1971, *J. of Chem. Soc. B.*, 1356-1360.

Dudek, G., Holm, R.H., 1971, *J. of Chem. Soc. B.*, 1356-1360.

Erdik, E., 2007, *Organik Kimyada Spektroskopik Yöntemler*, Gazi Kitabevi, Ankara.

Erturan, S., Yalçın, M., Cankurtaran, H., Kunt, G., 1997, XI. Kimya Kongresi, Kongre Özetleri Kitabı, 494.

KAYNAKLAR DİZİNİ (devam ediyor)

Fessenden R. J., Fessenden J. S, 1990, Organic Chemistry, 610.

Flack, M.R., Pyle, R.G., Mullen, N.M., Lorenzo, B, WU, Y.W. Knazek, R.A., Nusule, B.C ve Reidenberg, M.M. J. Clin., 1993, Endocrinol. Metab., 76, 1019.

Frey, P.A., Kokesh, F.D., and Westheimer, F.H., 1971, J. Am. Chem. Soc., 93, 7266-7270.

Garnovskii, A.D., Nivorozhkin, A.L., and Minkin, V.I., 1993, Ligand Environment and The Structure of Schiff Bases Adducts and Tetracoordinated Metal Chelates, Coordination Chemistry Reviews, 126, 1-69.

Gavranic, M., Kaitner, B., and Mestrovic, E., 1996, Journal of Chemical Crystallography, 26, No:1.

Gilman, H., 1948, Organic Chemistry, 7.Edition.

Görgün, K., 2008, Bazı Benzotiyazol Schiff Bazı Analogları Üzerinde Kimyasal Çalışmalar, Doktora Tezi, Eskişehir Osmangazi Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü, Eskişehir.

KAYNAKLAR DİZİNİ (devam ediyor)

Gregory, P., 1994, Rev. Prog. Coloration, 24,1.

Gündüz, T., Gündüz, N., Kılıç, E. ve Gürkan, P., 1987, Analyst, 112, 1057.

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.

Güray, T., Öğretir, C., Gedikbey, T., Hüseyinli, A.A., 2011, Synthesis and Spectrophotometric determination of Acidity Constants of 2,3,4,6'-tetrahydroxy-3'-sulfoazobenzene and Their use in determination of aluminum, Turk. J. Chem, 35, 291-305.

Hammett, L.P., 1970, Physical Organic Chemistry, Reaction Rates, Equilibria and Mechanism, 2nd Ed., Mc Graw-Hill, New York.

Hammett, L.P. and Deyrup, A.J., 1923, J. Amer. Chem., 54, 2721.

Hammett, L.P. and Deyrup, A.J., 1934, J. Amer. Chem., 54, 4239.

KAYNAKLAR DİZİNİ (devam ediyor)

Hayvalı, Z., Hayvalı, M., Kılıç, Z., Hökelek, T., and Weber, E., 2003, New Benzo-15-Crown-5 Ethers Featuring Salicylic Schiff Base Substitutions Synthesis, Complexes And Structural Study, *Journal of Inclusion Phenomena and Macrocyclic Chemistry*, 45, 285–294.

Hökelek, T., Akduran, N., Yıldız, M. ve Kılıç, Z., 2000, *Anal. Sci.*, 16, 553-554.

Isse, A. A., Vianello, A. E., 1991, *J. Mol. Catal.*, 70, 197.

Jarrahpour, A.A., and Zarei, M., 2004, Synthesis of (3,4-bis{[2-hydroxy-3-methoxy-5-(4-methylphenyl azo)benzylidene]-amino}phenyl) phenyl methanone as a novel azo Schiff base, *Molbank*, M376.

Kaitner, B., Pavlonic, G., 1996, *Acta Cryst. Sec. C.*, 522-573, 2575.

Kaliyappan, T., and Kannan, P., 2000, *Prog. Polm. Sci.*, 25, 343.

Katritzky, A.R., Pozharskii, A.F., 2000, *Handbook of Heterocyclic Chemistry*, 85-90, 47-53, 137-140, 2nd Edition.

KAYNAKLAR DİZİNİ (devam ediyor)

Kayan, C., 2004, Bazı Yeni Schiff Bazı Ligandların Hazırlanması ve Özelliklerinin Spektroskopik Yöntemlerle İncelenmesi, Yüksek Lisans Tezi, Dicle Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü, Diyarbakır.

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.

Laurent, Gerhard, C.R., 1850, Trav. Chim. 117–144.

Layer, R. W., 1963, The Chemistry of Imines, Chem. Rev., 68, 489-510.

McMurry, 1988, J., Organic Chemistry, 87-15835.

Masoud, M.S., and Eızawawy, F.M., 1984, Indian J. of Chem., 23 A, 149-151.

Öğretir, C., 1979, Değişik Pirolo [3,4-d] Piridoizin türevlerinin asitlik sabitlerinin bulunması ve değerlendirilmesi, Eskişehir Devlet Mühendislik Mimarlık Akademisi, Doçentlik Tezi, Eskişehir.

KAYNAKLAR DİZİNİ (devam ediyor)

Öğretir, C., ve Demirayak, Ş., 1985, Bazı benzimidazol türevlerinin sentezi ve fizikokimyasal özelliklerinin incelenmesi, TBAG., Proje Anadolu Üniversitesi Fen-Edebiyat Fakültesi, Eskişehir.

Pfeiffer, et. al., 1932, Ann. Chem., 492, 81.

Quintana, P.J.E., Peyster, DE A., Klatzke, S., ve Park, H.J., 2000, Toxicol. Lett. 117.

Razakantoanina V., Phung, N.K.P., Jaureguiberry, G., 2000, Parasitol. Res., 86, 665.

Reddy, K.H., Reddy, P.S., 2000, Nuclease activity of mixed ligand complexes of copper(II) with heteroaromatic derivatives and picoline, Transition Met. Chem., 25(5), 505-510.

Reeves, R. L., 1966, The Chemistry of The Carbonyl Group, Interscience Publishers, London, 600-614.

Rochester, C.H., Cockerill, A.F. and Lamper, J.E., 1971, Acidity Function, Academi Press, London.

Royer, R.E., Deck, L.M., Jagt, T.J.V., Martinez, F.J., Mills, R.G., Young, S.A. ve Jagt, D.L.V., 1995, J. Med. Chem. 38, 2427.

KAYNAKLAR DİZİNİ (devam ediyor)

Salman, S. R., Shawkat, S. H., Al-Obaidi, G. M., 1990, Canadian J. of Spectroscopy, 35, 25-27.

Salman, S. R., Farrant, R. D., Lindon, J. C., Carpenter, T. A., 1993, Magnetic Resonance in Chemistry, 31, 991-994.

Şanlı, S., Altun, Y., Şanlı, N., Alsancak, G., and Beltran, L., 2009, Solvent Effectson pK_a values of Some Substituted Sulfonamides in Acetonitrile-Water Binary Mixtures by the UV-Spectroscopy Method, J. Chem. Eng. Data, 54, 3014-3021.

Schiff, H., 1864, Ann. Chem. Pharm. Suppl., 3, 343.

Shawali, A.S., Harb, N.M.S., Badahdah, K.O., 1985, J. Heterocycl. Chem., 22, 1397.

Shori, N., Garg, B.S., Dutty, Y. ve Singh, R.P., 1971, Indian J. of Chem., 9, 1661-1664.

Suo, J., 2008, (*E*)-4-[(5-Methyl-2-furyl)methyleneamino]benzenesulfonic acid, Acta Crystallographica Section E, 64, o1788.

KAYNAKLAR DİZİNİ (devam ediyor)

Tai, X. S., Xu, J., Feng, Y. M., and Liang, Z. P., 2008, Hexaaquacadmium(II) bis[4-(2-hydroxybenzylideneamino)benzenesulfonate] dihydrate, Acta Cryst., E64, m694.

Tezcan, İ. , 1974, İTÜ Kimya Fak. “o,o-Dihidroksi Schiff bazları ile bunların Cu ve Ni Kompleksleri”.

Tunalı, N. K., ve Özkar, S., 1993, Anorganik Kimya, Gazi Üniversitesi Yayınları.

Uyar, T., 1988, “Organik Tepkimeler: Kavramlar, Tepkimeler, Mekanizmalar”, Okan Yayıncılık, Ankara, 68-74.

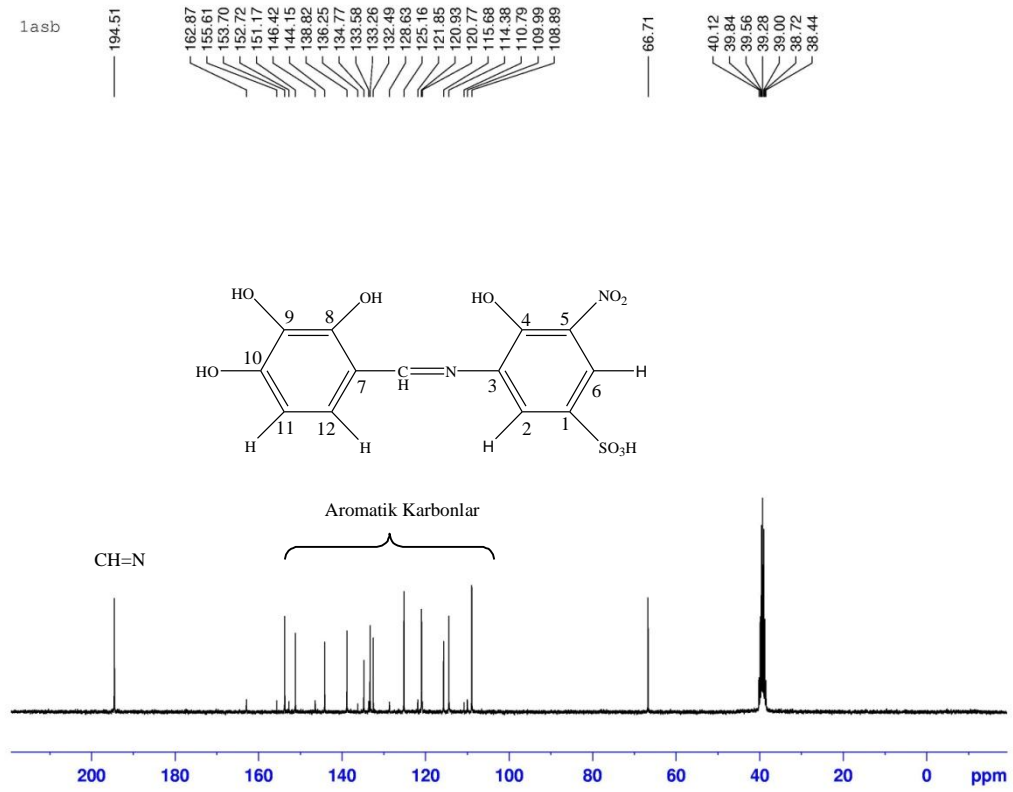
Vance, A.L., Alcock, N.W., Heppert, J.A. ve Busch, D.H., 1998, Inorg. Chem., 37, 6912.

Yates, K. and Stevens, J.B., 1965, Canad. J. Chem., 529, 43.

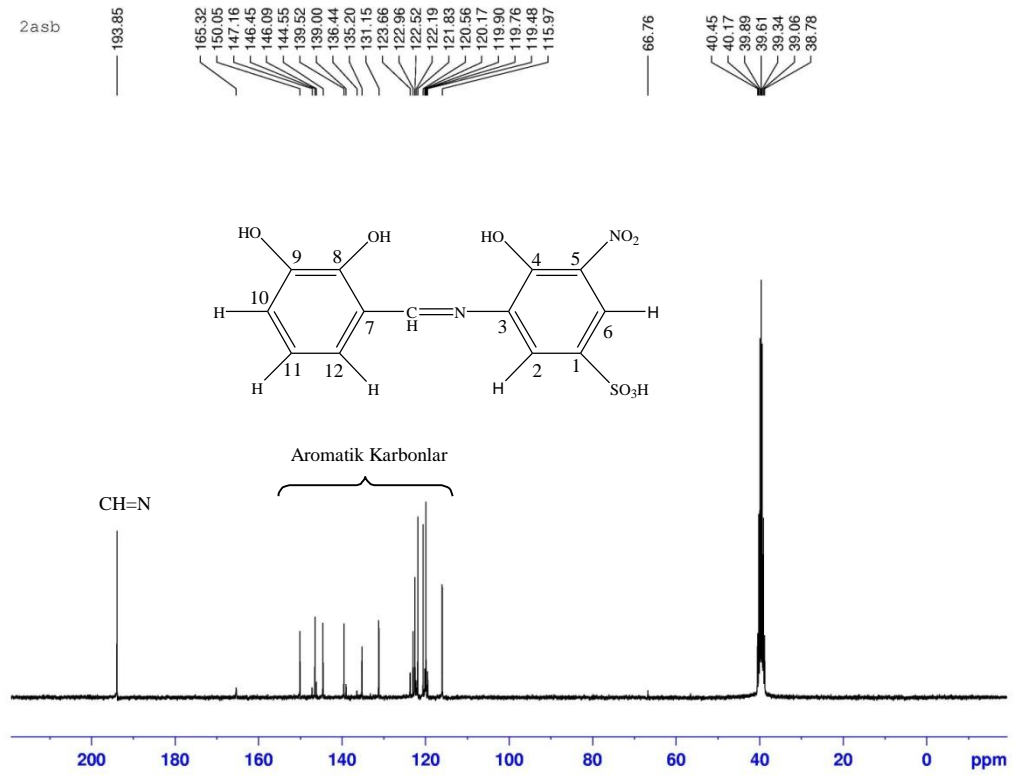
Yeap, C. S., Hemamlini, M., and Fun, H. K., 2010, 4-[(2,4-Dihydroxybenzylidene)ammonio] benzenesulfonate trihydrate, Acta Cryst., E66, o580-o581.

Ziesel, R., 1993, Coord. Chem. Rev., 195, 216-217.

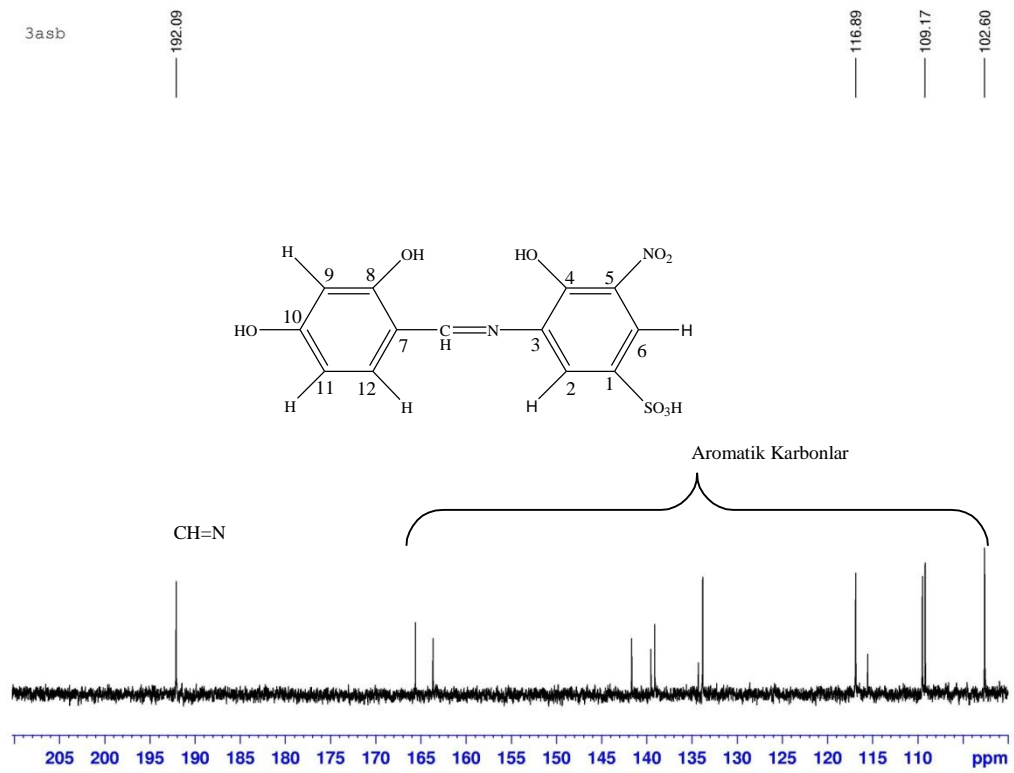
7. SPEKTRUMLAR



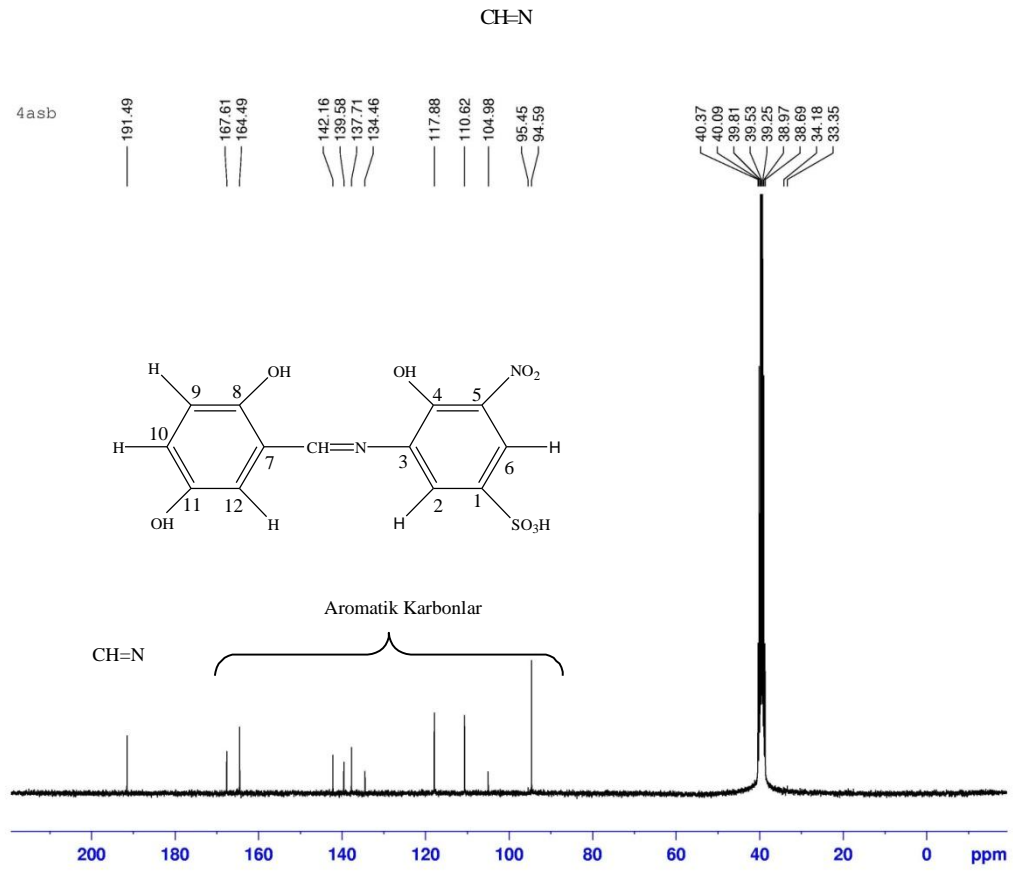
Şekil 7.1. 1A-SB bileşiğinin ^{13}C -NMR spektrumu



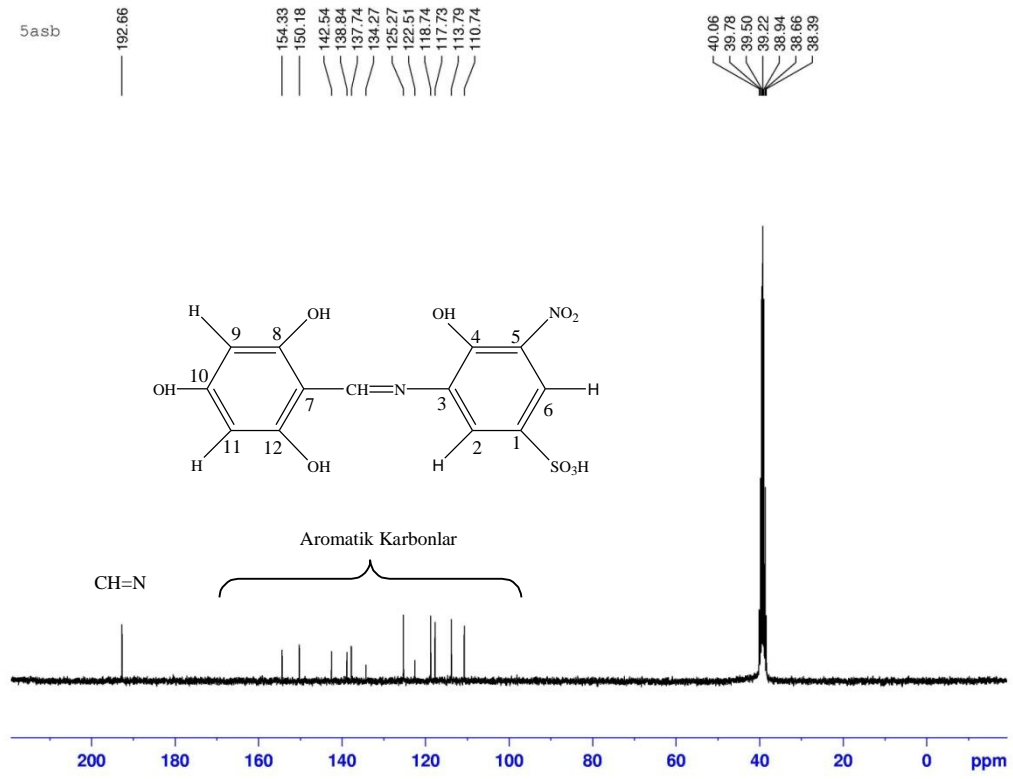
Şekil 7.2. 2A-SB bileşiğinin ^{13}C -NMR spektrumu



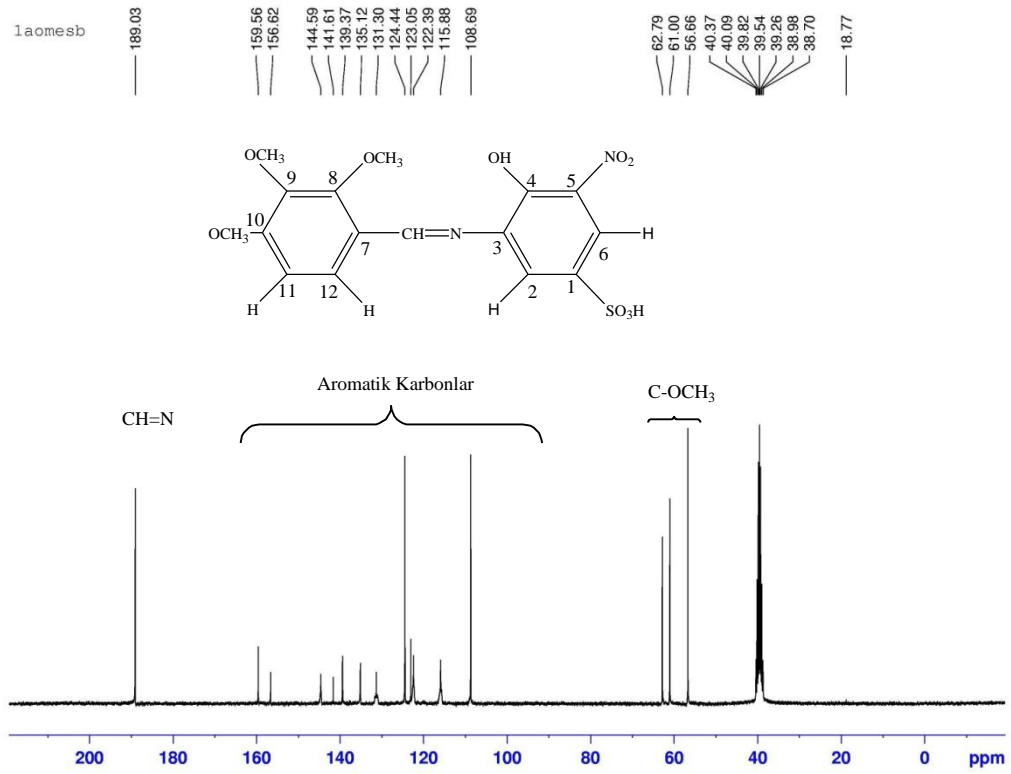
Şekil 7.3. 3A-SB bileşiminin ^{13}C -NMR spektrumu



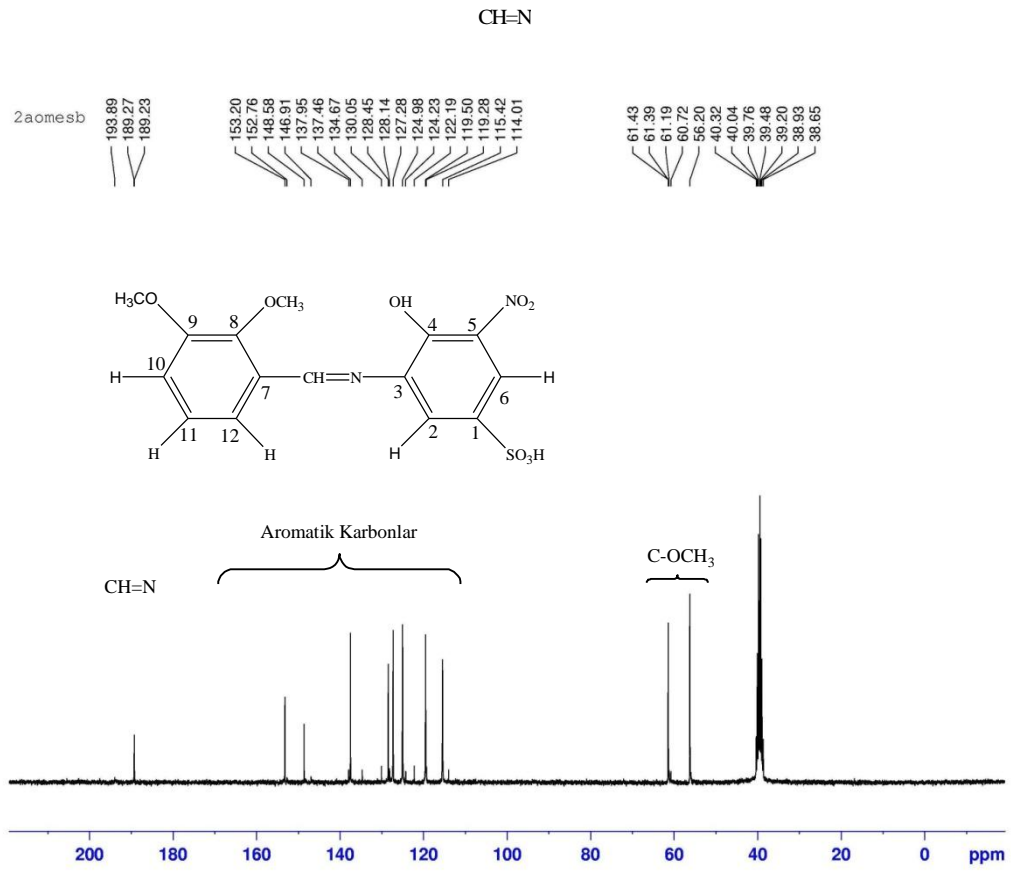
Şekil 7.4. 4A-SB bileşiğinin ^{13}C -NMR spektrumu



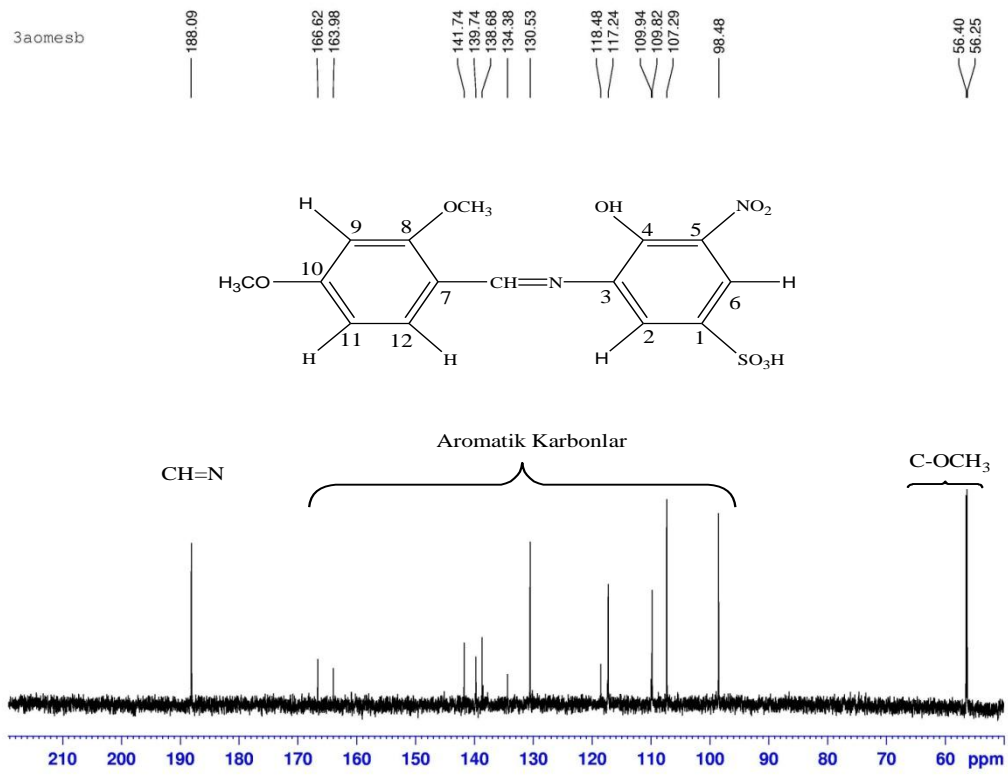
Şekil 7.5. 5A-SB bileşiğinin ^{13}C -NMR spektrumu



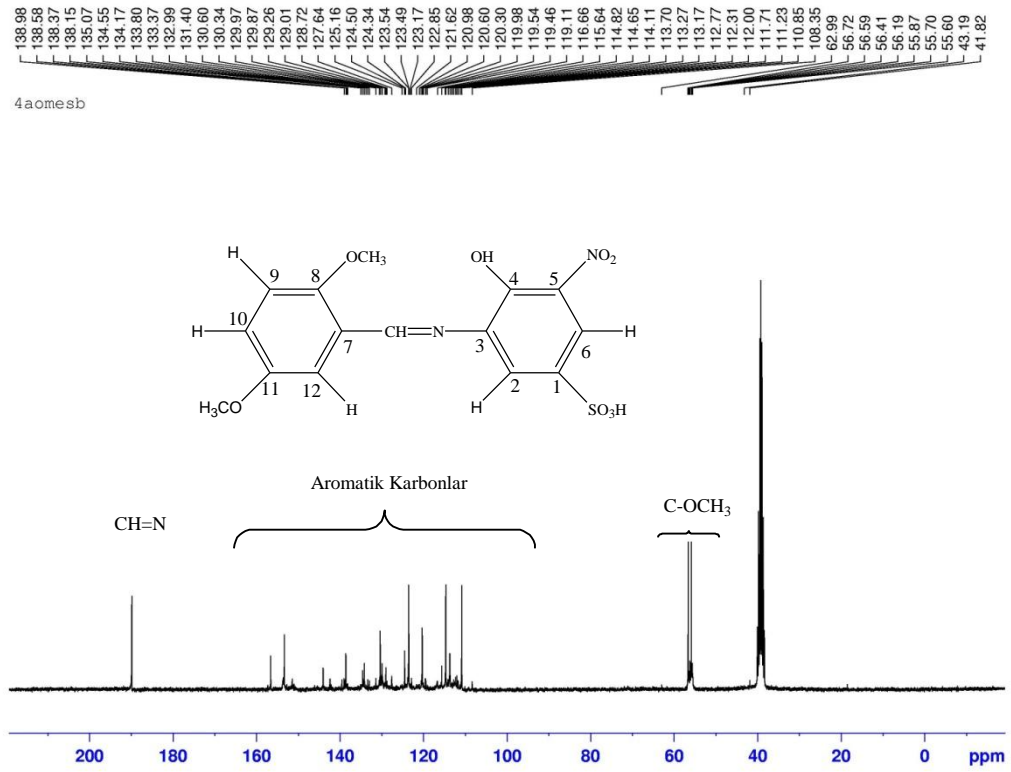
Şekil 7.6. 1A-OMe-SB bileşiğinin ^{13}C -NMR spektrumu



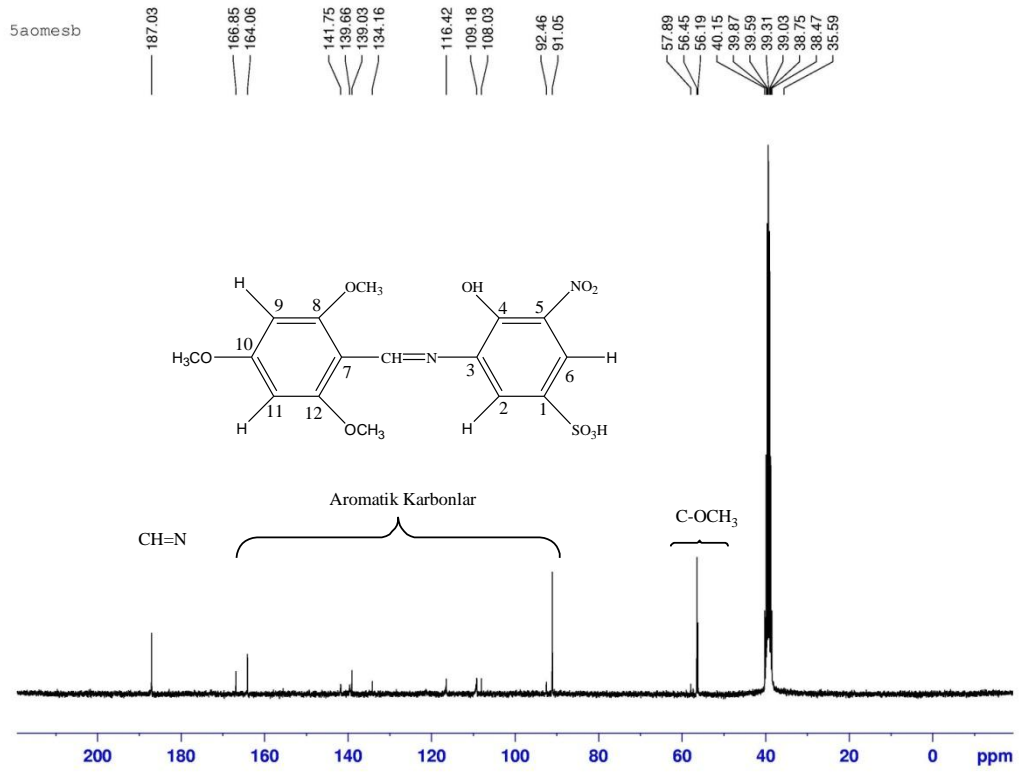
Şekil 7.7. 2A-OMe-SB bileşiğinin ¹³C-NMR spektrumu



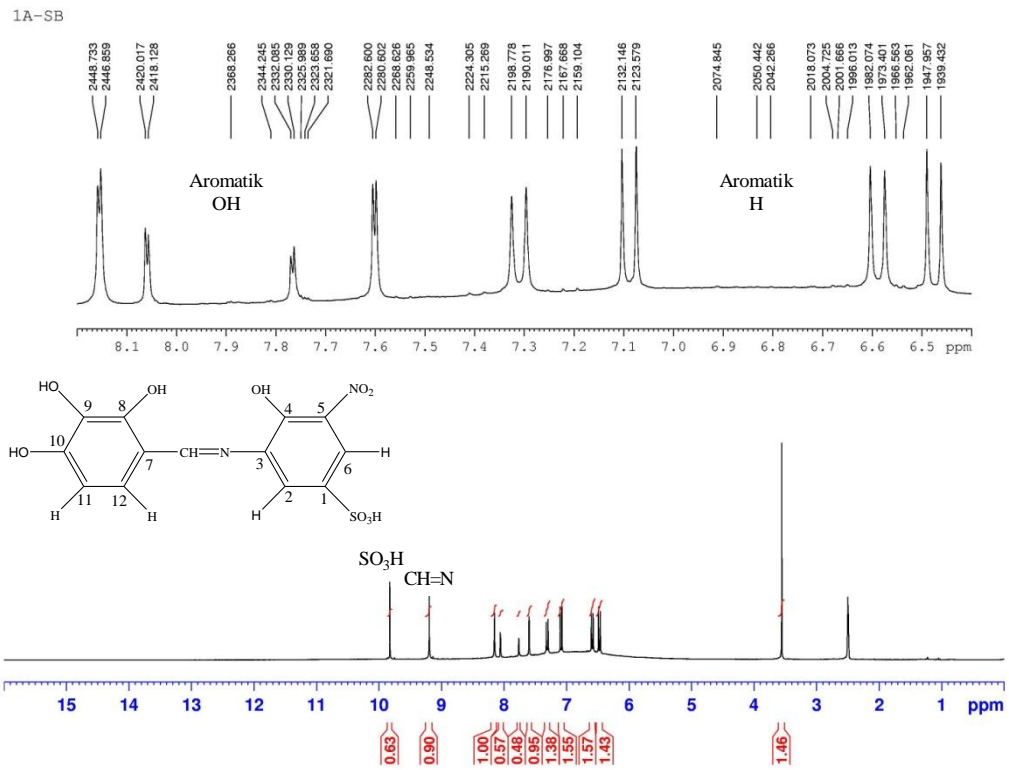
Şekil 7.8. 3A-OMe-SB bileşiğinin ^{13}C -NMR spektrumu



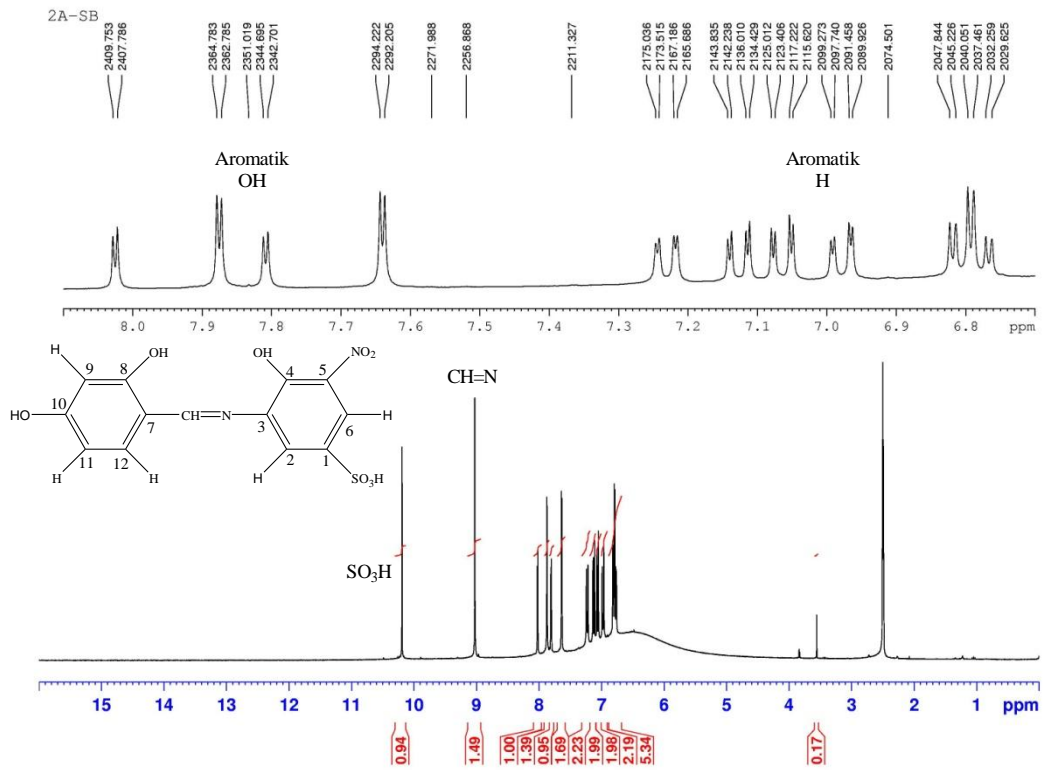
Şekil 7.9. 4A-OMe-SB bileşiğinin ¹³C-NMR spektrumu



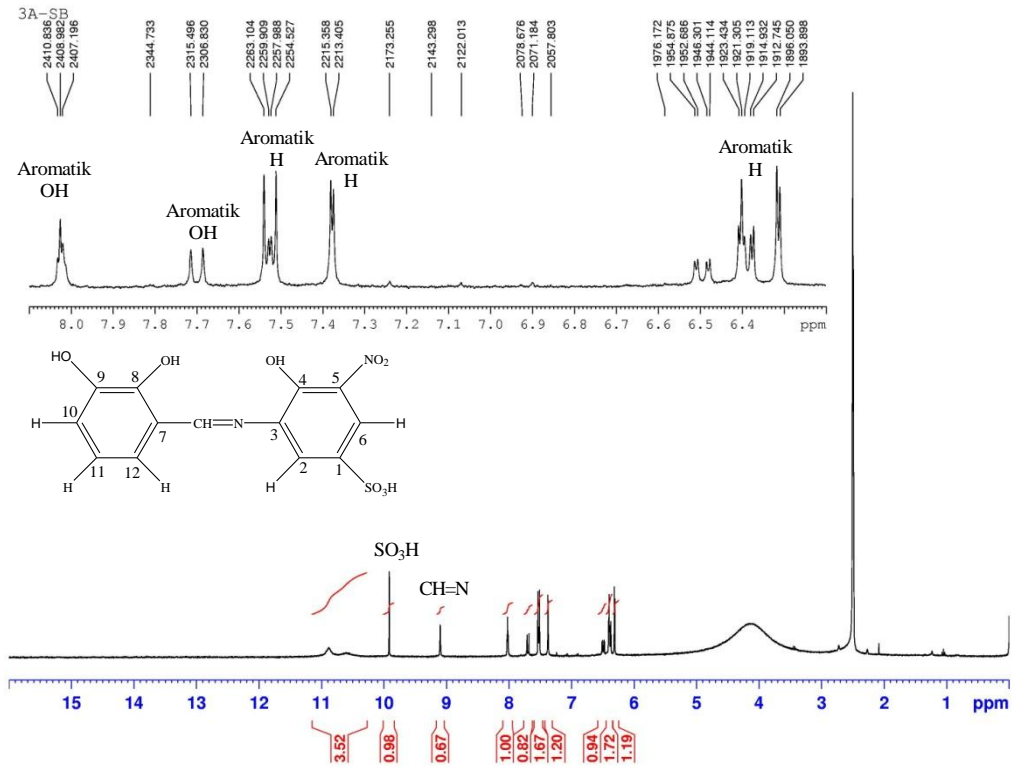
Şekil 7.10. 5A-OMe-SB bileşiğinin ¹³C-NMR spektrumu



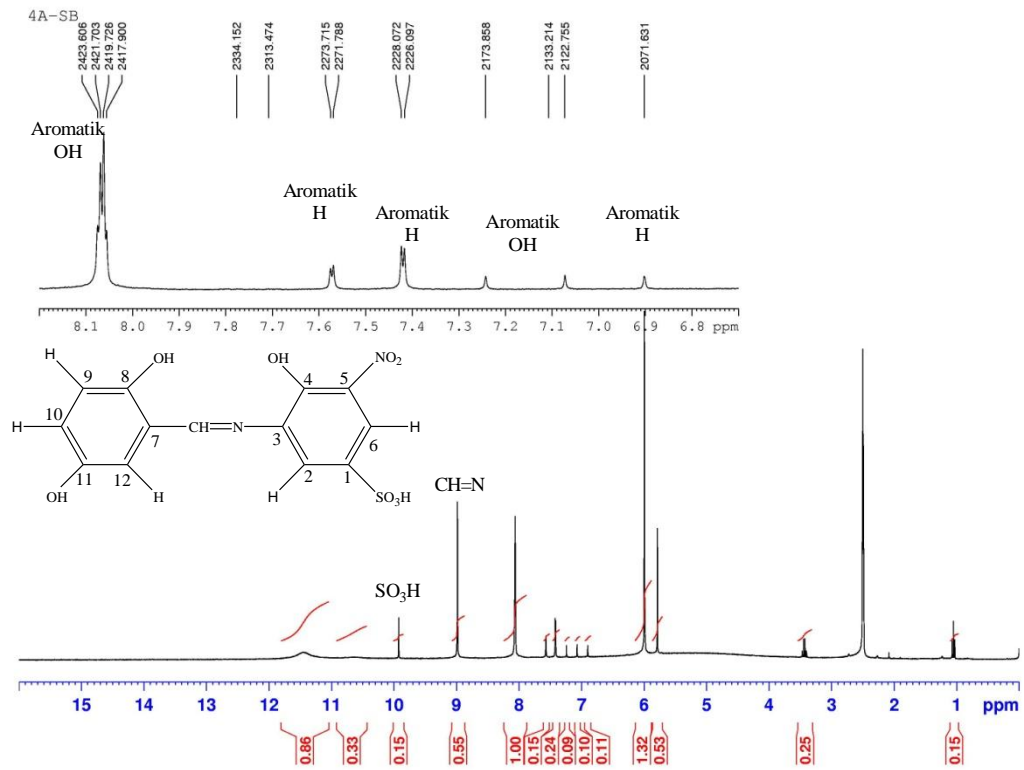
Şekil 7.11. 1A-SB bileşiğinin $^1\text{H-NMR}$ spektrumu



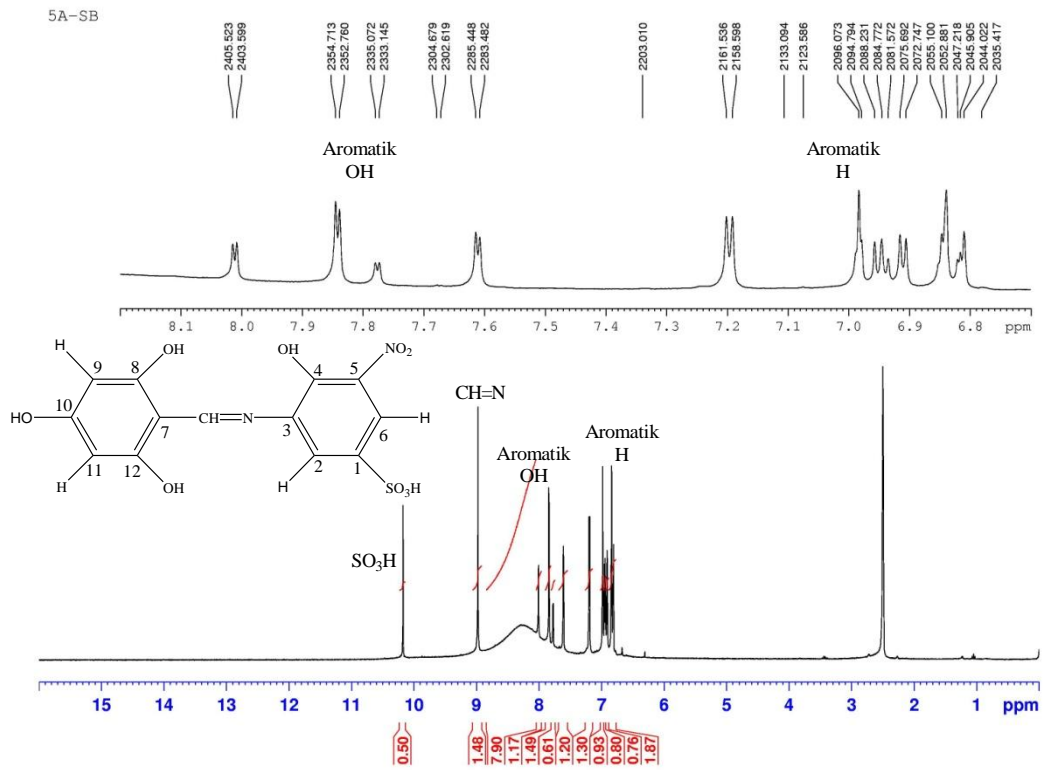
Şekil 7.12. 2A-SB bileşiğinin ¹H-NMR spektrumu



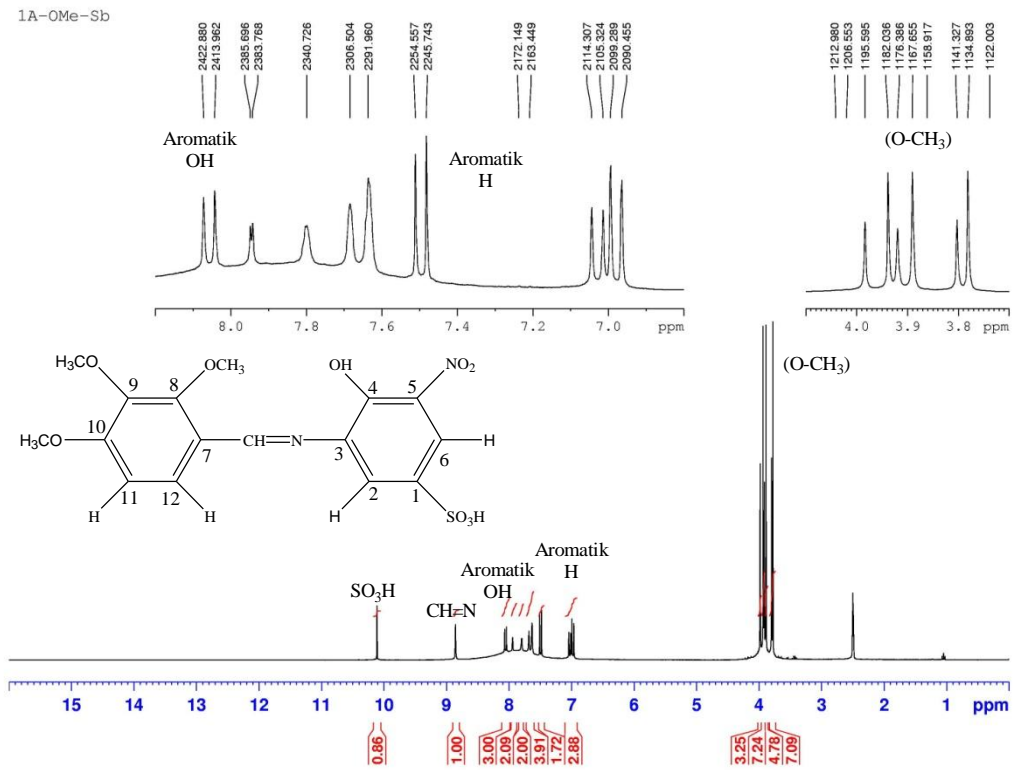
Şekil 7.13. 3A-SB bileşiminin ¹H-NMR spektrumu



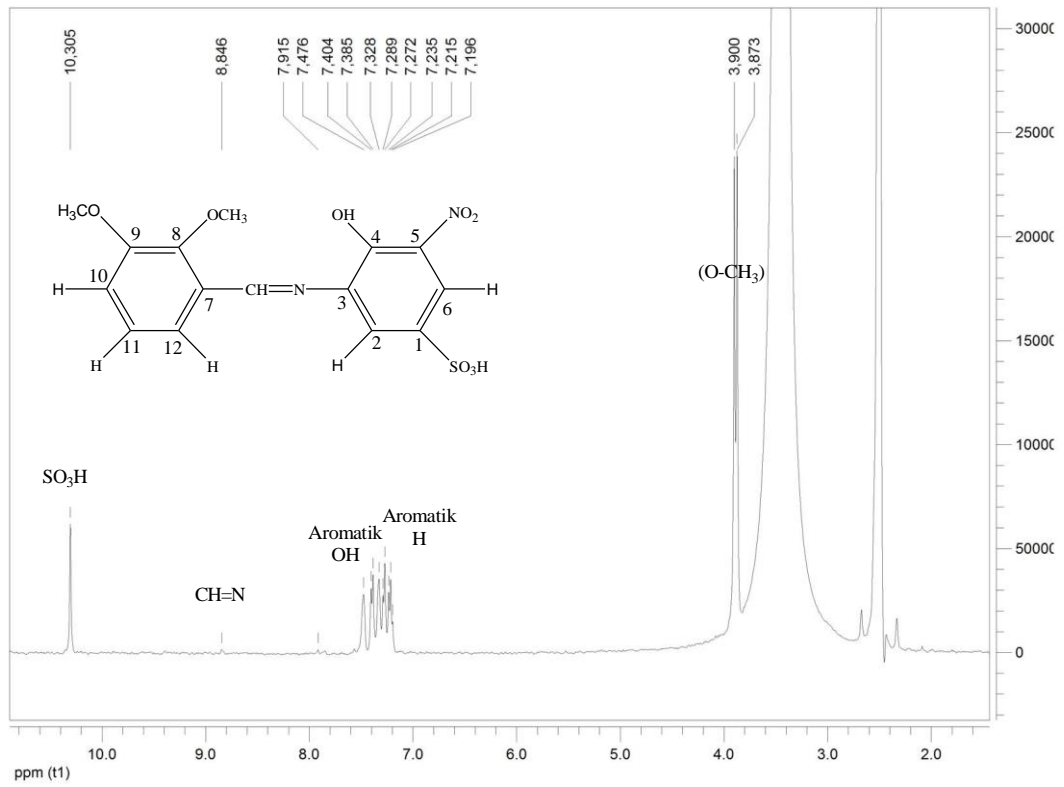
Şekil 7.14. 4A-SB bileşiğinin ¹H-NMR spektrumu



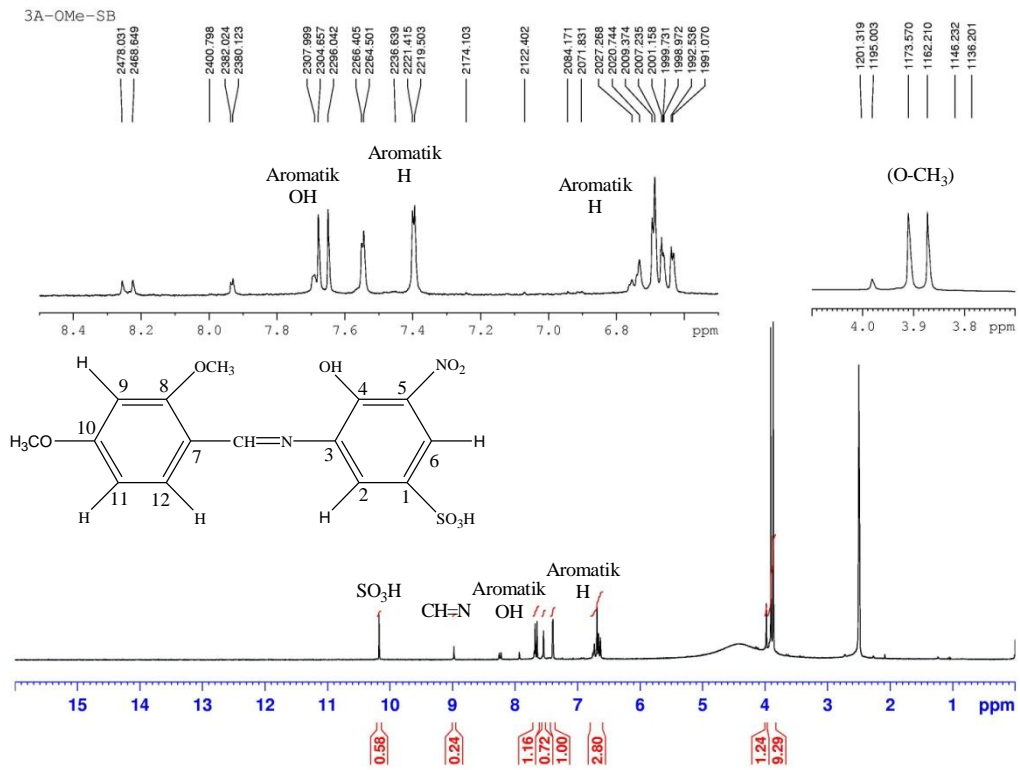
Şekil 7.15. 5A-SB bileşiğinin $^1\text{H-NMR}$ spektrumu



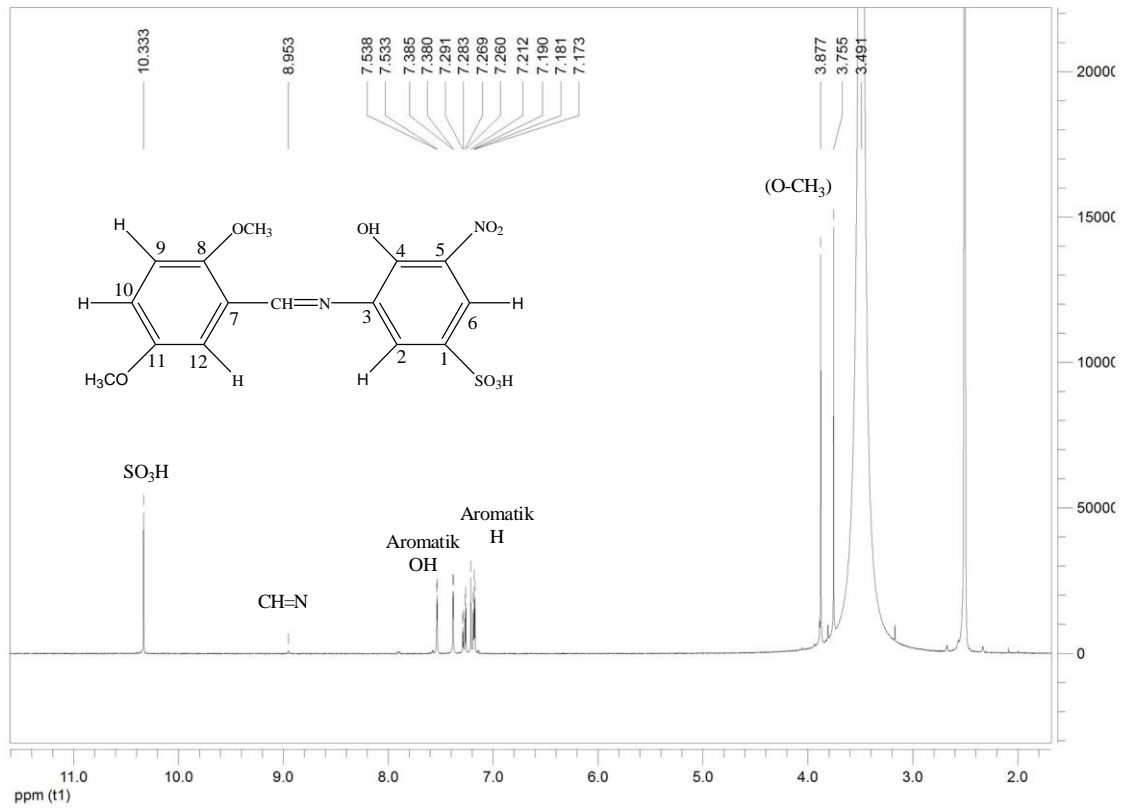
Şekil 7.16. 1A-OMe-SB bileşiğinin ^1H -NMR spektrumu



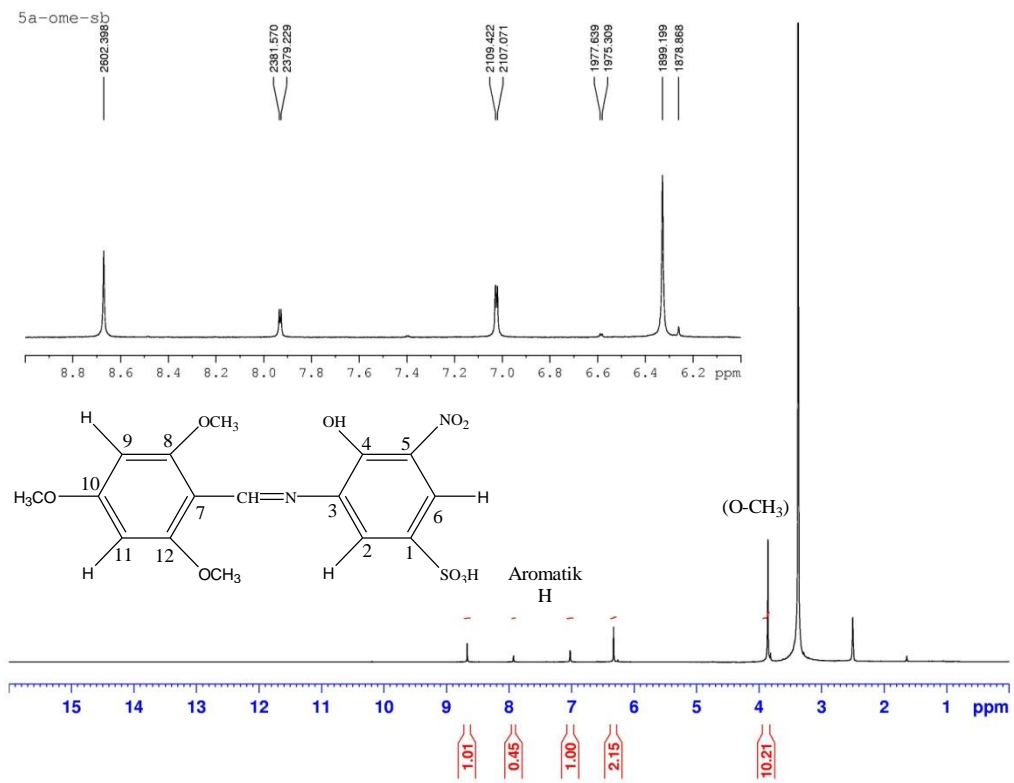
Şekil 7.17. 2A-OMe-SB bileşiğinin $^1\text{H-NMR}$ spektrumu



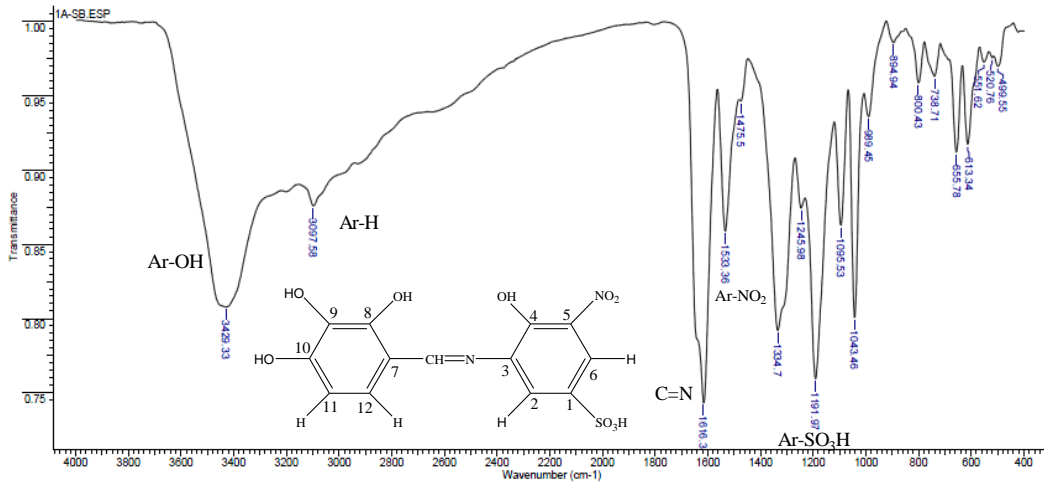
Şekil 7.18. 3A-OMe-SB bileşiğinin ¹H-NMR spektrumu



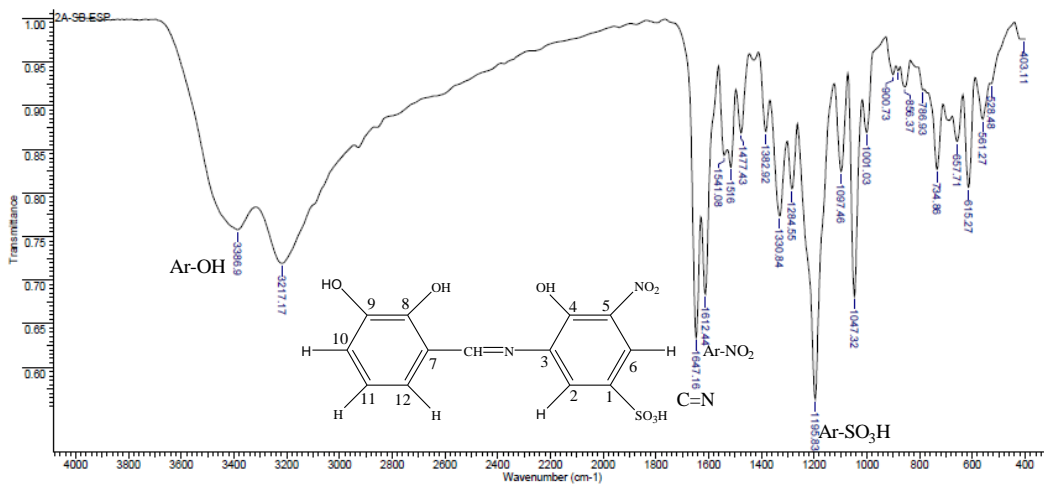
Şekil 7.19. 4A-OMe-SB bileşiğinin $^1\text{H-NMR}$ spektrumu



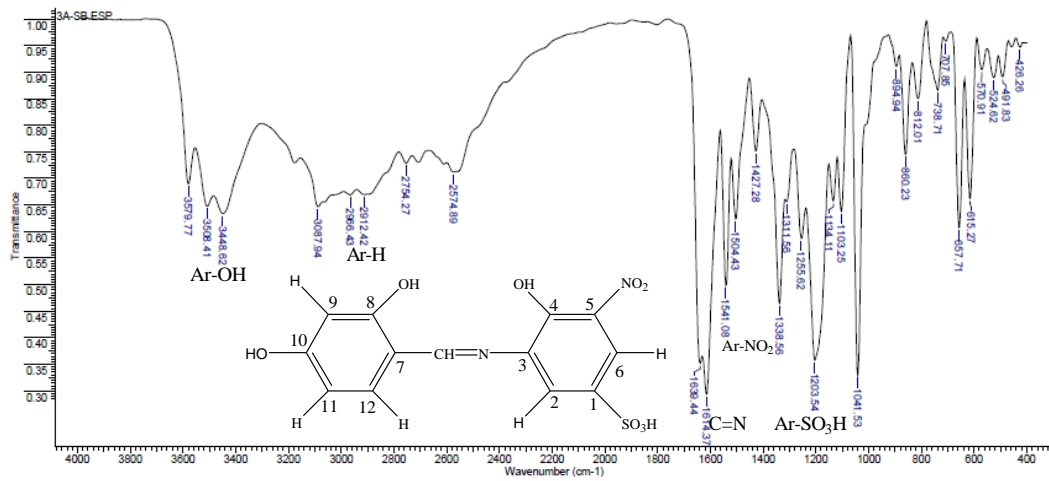
Şekil 7.20. 5A-OMe-SB bileşiğinin ¹H-NMR spektrumu



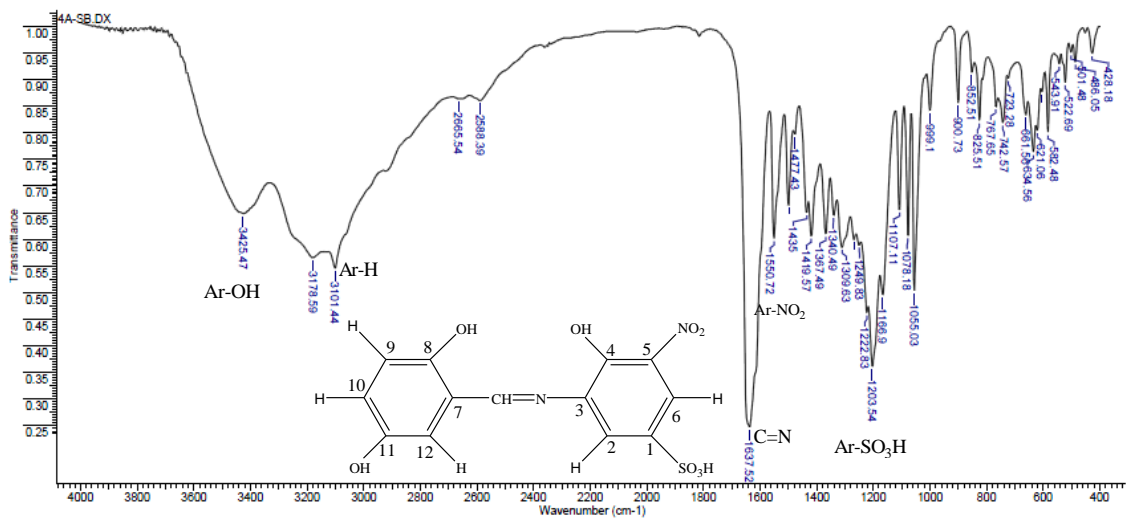
Şekil 7.21. 1A-SB bileşiminin IR spektrumu



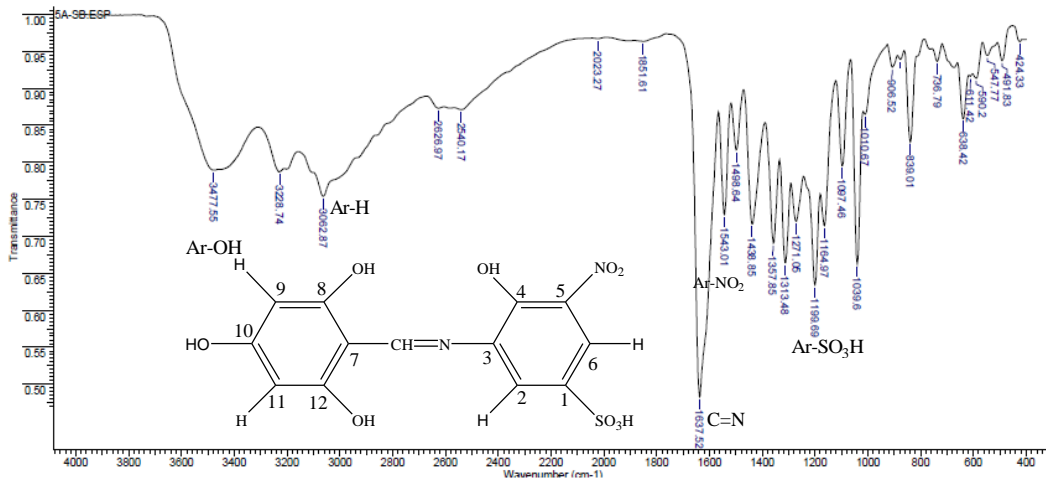
Şekil 7.22. 2A-SB bileşiminin IR spektrumu



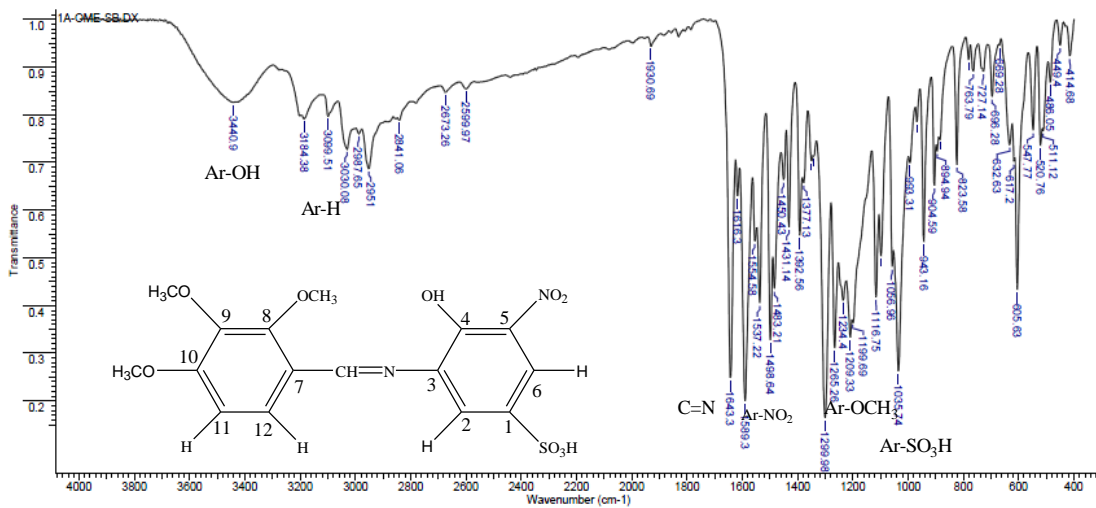
Şekil 7.23. 3A-SB bileşiminin IR spektrumu



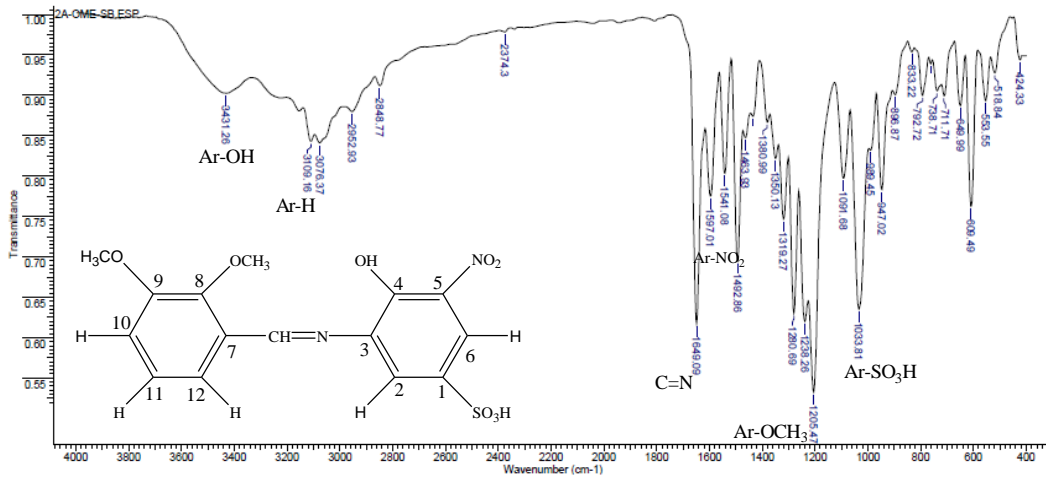
Şekil 7.24. 4A-SB bileşiminin IR spektrumu



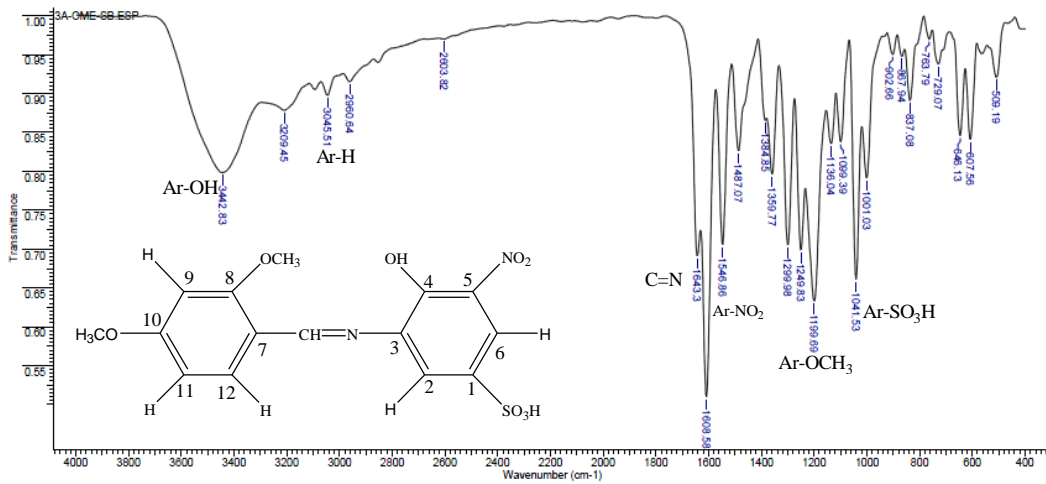
Şekil 7.25. 5A-SB bileşiğinin IR spektrumu



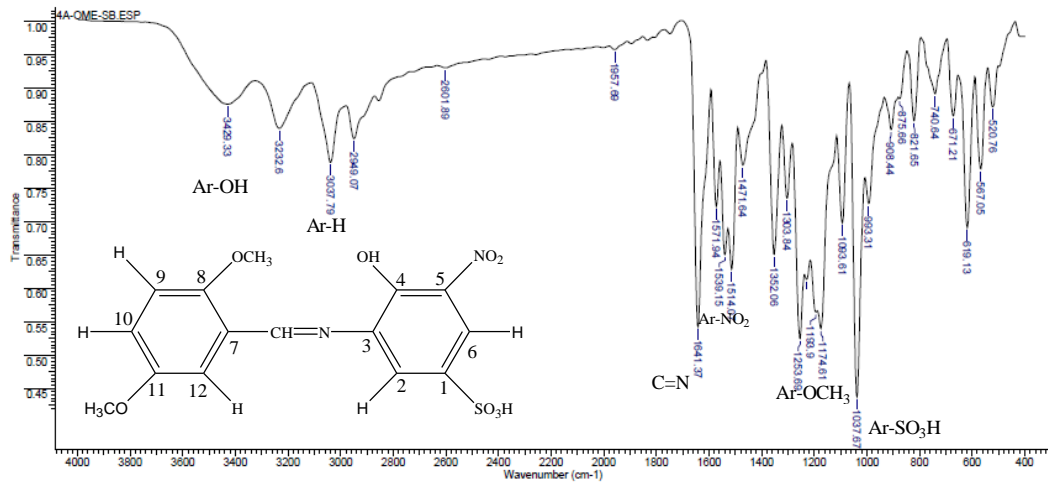
Şekil 7.26. 1A-OMe-SB bileşiğinin IR spektrumu



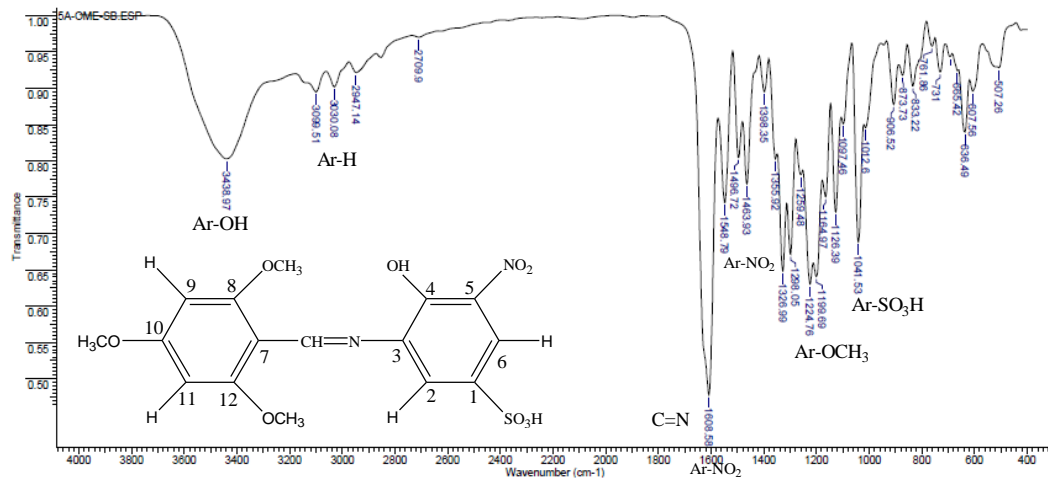
Şekil 7.27. 2A-OMe-SB bileşiğinin IR spektrumu



Şekil 7.28. 3A-OMe-SB bileşiğinin IR spektrumu



Şekil 7.29. 4A-OMe-SB bileşiğinin IR spektrumu



Şekil 7.30. 5A-OMe-SB bileşiğinin IR spektrumu