

2-(2',3'- ve 4'-klorofeniliminometil)fenol 'ün

DMSO-H⁺ katalizörlüğünde I₂ ile

Elektrofilik

Aromatik İyot Sübstitüsünu

Nihal Akkan

YÜKSEK LİSANS TEZİ

Kimya Anabilim Dalı

Haziran, 2007

Electrophilic Aromatic Iodine Substitution of 2-(2',3'- and 4'-chlorophenyliminomethyl)phenol at the Catalyst of DMSO-H⁺ With I₂

Nihal Akkan

Master of Science Thesis

Chemistry Department

Haziran, 2007

**2-(2',3'- ve 4'-klorofeniliminometil)fenol 'ün DMSO-H⁺ katalizörlüğünde I₂ ile
Elektrofilik Aromatik İyot Süstitüsü**

Nihal Akkan

Eskişehir Osmangazi Üniversitesi

Fen Bilimleri Enstitüsü

Lisansüstü Yönetmeliği Uyarınca

Kimya Anabilim Dalı

Organik Kimya Bilim Dalında

YÜKSEK LİSANS TEZİ

Olarak Hazırlanmıştır

Danışman: Prof.Dr.Sevim BİLGİÇ

Haziran-2007

JÜRİ VE ENSTİTÜ ONAYI

Nihal AKKAN' ın **YÜKSEK LİSANS** tezi olarak hazırladığı “2-(2', 3', 4'-klorofeniliminometil)fenol'ün DMSO-H⁺ katalizörlüğünde I₂ ile Elektrofilik Aromatik İyot Sübstitüsyonu” başlıklı bu çalışma, jürimizce lisansüstü yönetmeliğinin ilgili maddeleri uyarınca değerlendirilerek kabul edilmiştir.

Üye: Prof.Dr.Sevim BİLGİÇ (Danışman)

Üye: Prof. Dr. Alaaddin GÜVEN

Üye: Yard. Doç. Dr. Hüseyin BERBER

Üye: Yard. Doç. Dr. Cengiz YENİKAYA

Üye: Yard. Doç Dr. Bülent BÜYÜKKIDAN

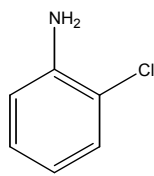
Osmangazi Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü Yönetim Kurulu' nun
..... tarih ve sayılı kararıyla onaylanmıştır.

Prof.Dr.Abdurrahman KARAMANCIOĞLU

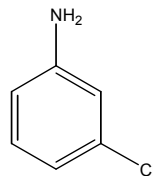
Enstitü Müdürü

ÖZET

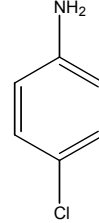
Bu çalışmada, 2-Hidroksibenzaldehit (1) ve anilin ve (2'-, 3'-, 4'-klor) süstitüe anilinlerden (a, b, c) hazırlanan fenolik Schiff bazları (2, 3, 4, 5); DMSO-H⁺ katalizörlüğünde I₂ ile iyot süstitüe fenolik Schiff bazlarını sentezlemek amacıyla 80°C' de pH'ı yaklaşık 5 olarak 2 saat süreyle reflaks edilmiştir ve belirli aralıklarla İTK kontrolü yapılmıştır.



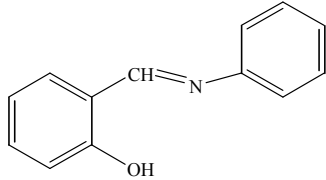
(a)



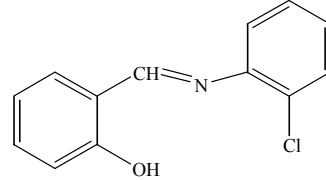
(b)



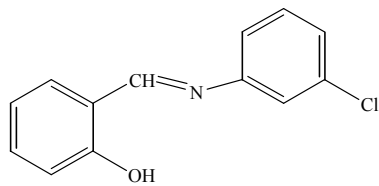
(c)



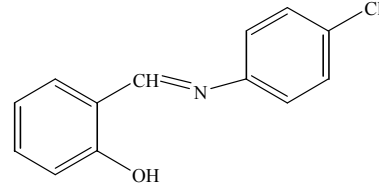
(2)



(3)

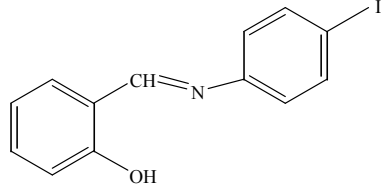


(4)

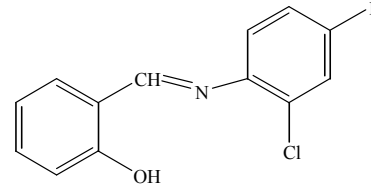


(5)

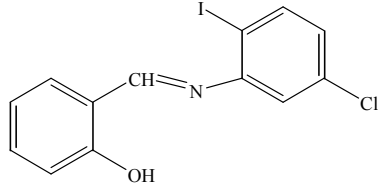
Reaksiyon sonunda (6, 7, 8, 9) ürünler sentezlenmiştir.



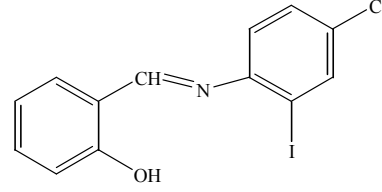
(6)



(7)



(8)



(9)

Sentezlenen ürünlerin yapıları kütle, UV, ^{13}C -NMR ve ^1H -NMR ve elementel analiz ile aydınlatılmıştır.

Reaksiyon koşullarımızda iyot fenolik Schiff bazlarının (2, 3, 4, 5) B halkasına sübtitüe olmuştur.

Literatürde, elektrofilik aromatik iyot sübtitüsyon reaksiyonunun çok zor gerçekleşen bir reaksiyon olduğu bilinmektedir.

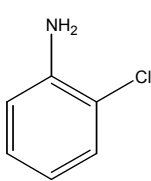
Orijinal olan reaksiyon yöntemimiz ile literatürde bilinen maddeleri ve orijinal yeni maddeleri sentezleyerek yapıları aydınlatılmıştır.

İyotlama yöntemimiz ve iyotlu Schiff bazları (6, 7, 8, 9) organik kimya literatüründe orjinaldirler.

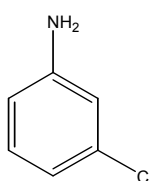
Anahtar Kelimeler: Schiff Bazı, iyotlama

SUMMARY

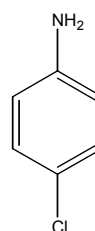
In this study, Schiff bases (2, 3, 4, 5) which were prepared from 2-hydroxybenzaldehyde (1) aniline and (2',3',4'-chloro) substituted anilines (a, b, c) were reacted with DMSO-H⁺ and I₂ at 80°C, and at a pH= 5 for 2 hours with the aim of forming Schiff bases (6, 7, 8, 9) which were substituted with iodine and at certain times reactions were controlled by TLC .



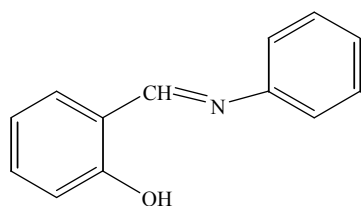
(a)



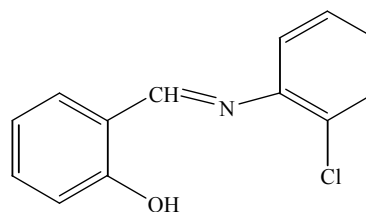
(b)



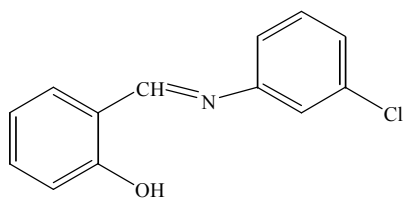
(c)



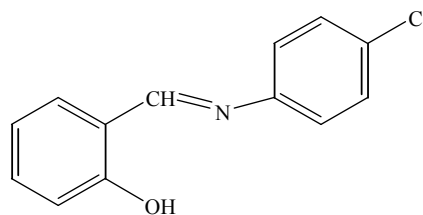
(2)



(3)

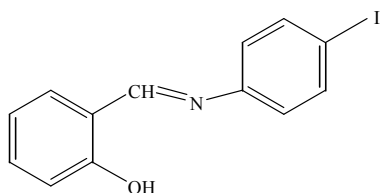


(4)

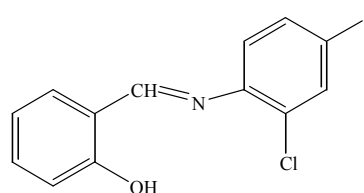


(5)

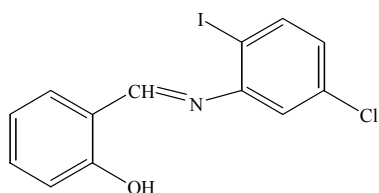
At the end of the reactions , products (6, 7, 8, 9) were synthesized and isolated.



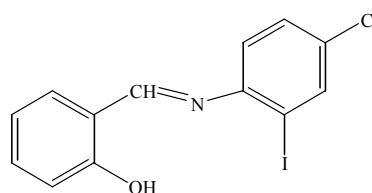
(6)



(7)



(8)



(9)

The structures of the products were established with MASS, UV, $^1\text{H-NMR}$, $^{13}\text{C-NMR}$ spectra and elemental analysis.

Under our reaction conditions iodine was substituted to the B rings of the phenolic Schiff bases (2, 3, 4, 5).

It is known from the literature that the electrophilic aromatic iodine substitution is a difficult reaction.

Our original reaction at the literature the substances that known and original substances synthesizing their structures that were established.

Our iodination method and the iodinated schiff bases (6, 7, 8, 9) were original in organic chemistry literature.

Key Words: Schiff bases, iodination

TEŞEKKÜR

“2-(2', 3', 4'-klorofeniliminometil)fenol'ün DMSO-H⁺ katalizörlüğünde I₂ ile Elektrofilik Aromatik İyot Süstitüsü” başlıklı bu deneysel çalışma Eskişehir Osmangazi Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü'nde Prof. Dr. Sevim Bilgiç tarafından yürütülmüştür.

Bu çalışmada; rahatsızlığına rağmen zaman ayırarak bana yol gösteren, çalışmalarımı yönlendiren Sayın Prof. Dr. Sevim Bilgiç ile deneysel ve teorik anlamdaki bütün çalışmalarına vakit ayırarak yardımını esirgemeyen Sayın Prof. Dr. Orhan Bilgiç'e sonsuz teşekkürlerimi sunarım.

Çalışmalarım sırasında gerek maddi gerek manevi desteklerini esirgemeyen annem İclal Akkan ve babam Tekin Akkan'a minnet ve şükranlarımı sunarım.

Tübitak' da analizlerimin yapılması sırasında yardımlarını gördüğüm, Özlem ve Özden Bilgiç'e teşekkür ederim.

Master çalışmalarım sırasında her türlü desteği veren değerli arkadaşlarım Tuğba Şentürk'e, Cuma Murat Külliyev'e ve laboratuvar arkadaşlarıma teşekkür ederim.

Nihal AKKAN

İÇİNDEKİLER

	<u>Sayfa</u>
ÖZET	V
SUMMARY.....	VI
TEŞEKKÜR.....	VII
ŞEKİLLER DİZİNİ.....	XI
ÇİZELGELER DİZİNİ.....	XIV
SİMGELER VE KISALTMALAR DİZİNİ.....	XVI
1. ELEKTROFİLİK AROMATİK SÜBSTİTÜSYON	1
1.1. Giriş.....	1
1.2. Aromatik Halojen Bileşikleri.....	2
1.3. Aromatik Halojenürlerin Aril Halojenürlerden Elde Edilmeleri.....	3
1.4. Aromatik Halojenizasyonun Mekanizması.....	4
2.ELEKTROFİLİK AROMATİK İYOT SÜBSTİTÜSYONU.....	6
2.1. Çözelti Yöntemi İle İyotlama.....	7
2.2. Katı Veya Kuru Yöntem İle İyotlama.....	7
2.3. Alüminyumdan Su Çıkartılması Yöntemiyle Aromatik Bileşiklerin İyotlanması.....	8
2.4. N-iyodosüksinimid Veya İyotmonoklorür İle Aromatik Substratların İyotlanması.....	15
2.5. Sandmeyer Yöntemi İle Aromatik Bileşiklerin İyotlanması.....	17

İÇİNDEKİLER (devam)

Sayfa

3. ÇALIŞMANIN AMACI.....	22
4. DENEYSEL BÖLÜM.....	23
4.1. Kullanılan Çözücüler ve Kimyasallar.....	23
4.2. Maddelerin Fiziksel Verilerinin Saptanması.....	23
4.3. Fenolik Schiff Bazları ve İyot Süstitüe Fenolik Schiff Bazları Serisinde İsimlendirme.....	24
5. DENEYSEL ÇALIŞMA.....	27
5.1. Schiff Bazlarının Hazırlanması.....	27
5.1.1. 2-(feniliminometil)fenol'ün (2) Sentezi.....	27
5.1.2. 2-(2' -klorofeniliminometil)fenol'ün (3) Sentezi.....	28
5.1.3. 2-(3' -klorofeniliminometil)fenol'ün (4) Sentezi.....	29
5.1.4. 2-(4' -klorofeniliminometil)fenol'ün (5) Sentezi.....	31
5.2. Schiff Bazlarının DMSO-H ⁺ Katalizörlüğünde I ₂ İle Reaksiyonu.....	32
5.2.1. 2-(feniliminometil)fenol'ün (2) DMSO-H ⁺ Katalizörlüğünde I ₂ İle Reaksiyonu.....	32
5.2.2. 2-(2' -klorofeniliminometil)fenol'ün (3) DMSO-H ⁺ Katalizörlüğünde I ₂ İle Reaksiyonu.....	34
5.2.3. 2-(3' -klorofeniliminometil)fenol'ün (4) DMSO-H ⁺ Katalizörlüğünde I ₂ İle Reaksiyonu.....	35
5.2.4. 2-(4' -klorofeniliminometil)fenol'ün (5) DMSO-H ⁺ Katalizörlüğünde I ₂ İle Reaksiyonu.....	37
6. TARTIŞMA.....	75
6.1. Atomik Yük Hesaplamaları.....	75
6.1.1. İyotsuz atomik yük hesaplamaları.....	76
6.1.2. İyotlu atomik yük hesaplamaları.....	95

İÇİNDEKİLER (devam)**Sayfa**

6.1.3. Termodinamik Hesaplamalar.....	105
6.2.Fenolik Schiff Bazlarının (2, 3, 4, 5) DMSO-H ⁺ Katalizörlüğünde I ₂ İle Elektrofilik Aromatik İyot Sübstitüsü Ve Kimyasal Analiz, Kütle, UV, ¹ H- NMR Ve ¹³ C-NMR Spektrumları.....	112
7. SONUÇ VE ÖNERİLER.....	123
8. KAYNAKLAR DİZİNİ.....	127

ŞEKİLLER DİZİNİ

Sayfa

Şekil 5.1. 2-(feniliminometil)fenol'ün (2) UV Spektrumu (EtOH).....	39
Şekil 5.2. 2-(feniliminometil)fenol'ün (2) ¹ H-NMR Spektrumu(CDCl ₃).....	40
Şekil 5.2a. 2-(feniliminometil)fenol'ün (2) ¹ H-NMR Spektrumu (CDCl ₃) (Aromatik bölge genişletilmiş).....	41
Şekil 5.3. 2-(feniliminometil)fenol'ün (2) ¹³ C-NMR Spektrumu (CDCl ₃).....	42
Şekil 5.4. 2-(2'-klorofeniliminometil)fenol'ün (3) UV Spektrumu(EtOH).....	43
Şekil 5.5. 2-(2'-klorofeniliminometil)fenol'ün (3) ¹ H-NMR Spektrumu (CDCl ₃).....	44
Şekil 5.5a. 2-(2'-klorofeniliminometil)fenol'ün (3) ¹ H-NMR Spektrumu (CDCl ₃) (Aromatik bölge genişletilmiş).....	45
Şekil 5.6. 2-(2'-klorofeniliminometil)fenol'ün (3) ¹³ C-NMR Spektrumu (CDCl ₃).....	46
Şekil 5.7. 2-(3'-klorofeniliminometil)fenol'ün (4) UV Spektrumu (EtOH).....	47
Şekil 5.8. 2-(3'-klorofeniliminometil)fenol'ün (4) ¹ H-NMR Spektrumu (CDCl ₃).....	48
Şekil 5.8a. 2-(3'-klorofeniliminometil)fenol'ün (4) ¹ H-NMR Spektrumu (CDCl ₃) (Aromatik bölge genişletilmiş).....	49
Şekil 5.9. 2-(3'-klorofeniliminometil)fenol'ün (4) ¹³ C-NMR Spektrumu (CDCl ₃).....	50
Şekil 5.10. 2-(4'-klorofeniliminometil)fenol'ün (5) UV Spektrumu(EtOH).....	51
Şekil 5.11. 2-(4'-klorofeniliminometil)fenol'ün (5) ¹ H-NMR Spektrumu (CDCl ₃).....	52
Şekil 5.11a. 2-(4'-klorofeniliminometil)fenol'ün (5) ¹ H-NMR Spektrumu (CDCl ₃) (Aromatik bölge genişletilmiş).....	53
Şekil 5.12. 2-(4'-klorofeniliminometil)fenol'ün (5) ¹³ C-NMR Spektrumu (CDCl ₃)	54
Şekil 5.13. 2-(4'-iyodofeniliminometil)fenol'ün (6)Kütle Spektrumu.....	55

ŞEKİLLER DİZİNİ (devamı)

	<u>Sayfa</u>
Şekil 5.14. 2-(4'-iyodofeniliminometil)fenol'ün (6) UV Spektrumu(EtOH).....	56
Şekil 5.15. 2-(4'-iyodofeniliminometil)fenol'ün (6) ¹ H-NMR Spektrumu (CDCl ₃).....	57
Şekil 5.15a. 2-(4'-iyodofeniliminometil)fenol'ün (6) ¹ H-NMR Spektrumu (CDCl ₃)(Aromatik bölge genişletilmiş).....	58
Şekil 5.16. 2-(4'-iyodofeniliminometil)fenol'ün (6) ¹³ C-NMR Spektrumu (CDCl ₃).....	59
Şekil 5.17. 2-(4'-iyodo-2'-klorofeniliminometil)fenol'ün (7)Kütle Spektrumu.....	60
Şekil 5.18. 2-(4'-iyodo-2'-klorofeniliminometil)fenol'ün l (7) UV Spektrumu (EtOH).....	61
Şekil 5.19. 2-(4'-iyodo-2'-klorofeniliminometil)-fenol'ün (7) ¹ H-NMR Spektrumu (CDCl ₃).....	62
Şekil 5.19a. 2-(4'-iyodo-2'-klorofeniliminometil)-fenol'ün (7) ¹ H-NMR Spektrumu (CDCl ₃) (Aromatik bölge genişletilmiş).....	63
Şekil 5.20. 2-(4'-iyodo-2'-klorofeniliminometil)fenol'ün (7) ¹³ C-NMR Spektrumu (CDCl ₃).....	64
Şekil 5.21. 2-(2'-iyodo-5'-klorofeniliminometil)fenol'ün (8) Kütle Spektrumu.....	65
Şekil 5.22. 2-(2'-iyodo-5'-klorofeniliminometil)fenol'ün (8) UV Spektrumu (EtOH).....	66
Şekil 5.23. 2-(2'-iyodo-5'-klorofeniliminometil)fenol'ün (8) ¹ H-NMR Spektrumu (CDCl ₃).....	67
Şekil 5.23a. 2-(2'-iyodo-5'-klorofeniliminometil)fenol'ün (8) ¹ H-NMR Spektrumu (CDCl ₃) (Aromatik bölge genişletilmiş).....	68
Şekil 5.24. 2-(2'-iyodo-5'-klorofeniliminometil)fenol'ün (8) ¹³ C-NMR Spektrumu (CDCl ₃).....	69
Şekil 5.25. 2-(2'-iyodo-4'-klorofeniliminometil)fenol'ün (9) Kütle Spektrumu.....	70
Şekil 5.26. 2-(2'-iyodo-4'-klorofeniliminometil)fenol'ün (9)UV Spektrumu (EtOH).....	71

ŞEKİLLER DİZİNİ (devamı)**Sayfa**

Şekil 5.27. 2-(2'-iyodo-4'-klorofeniliminometil)fenol'ün (9) ¹ H-NMR Spektrumu (CDCl ₃).....	72
Şekil 5.27a. 2-(2'-iyodo-4'-klorofeniliminometil)fenol'ün (9) ¹ H-NMR Spektrumu (CDCl ₃) (Aromatik bölge genişletilmiş)	73
Şekil 5.28. 2-(2'-iyodo-4'-klorofeniliminometil)fenol'ün (9) ¹³ C-NMR Spektrumu (CDCl ₃).....	74

ÇİZELGELER DİZİNİ

	<u>Sayfa</u>
Çizelge 6.1. 2-(feniliminometil)fenol' ün (X=OH) atomik yükleri.....	79
Çizelge 6.2. Sübstitüe N-(2-klorobenziliden)benzamin'in (X=Cl) atomik Yükleri.....	82
Çizelge 6.3. N-(2-nitrobenziliden)benzamin'in (X=NO ₂) atomik yükleri.....	85
Çizelge 6.4. Sübstitüe N-benzilidenbenzamin'in (X=OH ve R= 2'-, 3'-, 4'-Cl) atomik yükleri.....	88
Çizelge 6.5. Sübstitüe N-benzilidenbenzamin'in (X=Cl ve R= 2'-, 3'-, 4'-Cl) atomik yükleri.....	91
Çizelge 6.6. Sübstitüe N-benzilidenbenzamin'in (X=NO ₂ ve R= 2'-, 3'-, 4'-Cl) atomik yükleri.....	94
Çizelge 6.7. 2-(feniliminometil)fenol'ün iyotlu atomik yükleri.....	98
Çizelge 6.8. N-(2-klorobenziliden)benzamin'in iyotlu atomik yükleri.....	99
Çizelge 6.9. N-(2-nitrobenziliden)benzamin'in iyotlu atomik yükleri.....	100
Çizelge 6.10. 2-(2'-klorofeniliminometil)fenol'ün (3) iyotlu atomik yükleri.....	102
Çizelge 6.11. 2-(3'-klorofeniliminometil)fenol'ün (4) iyotlu atomik yükleri.....	103
Çizelge 6.12. 2-(4'-klorofeniliminometil)fenol'ün (5) iyotlu atomik yükleri.....	104
Çizelge 6.13. İstemli Değişmenin Ölçütü.....	105
Çizelge 6.14. ΔG ^o Büyüklüğünün önemi.....	106
Çizelge 6.15. İyot Sübstitüe 2-(feniliminometil)fenol'ün (2) termodinamik Hesaplamaları.....	108
Çizelge 6.16. İyot Sübstitüe N-(2-klorobenziliden)benzamin'in termodinamik Hesaplamaları.....	108
Çizelge 6.17. İyot Sübstitüe N-(2-nitrobenziliden)benzamin'in termodinamik Hesaplamaları.....	109
Çizelge 6.18. 2-(2'-klorofeniliminometil)fenol'ün (3) Termodinamik Hesaplamaları	110
Çizelge 6.19. 2-(3'-klorofeniliminometil)fenol'ün (4) Termodinamik Hesaplamaları.....	110

ÇİZELGELER DİZİNİ (devamı)

	<u>Sayfa</u>
Çizelge 6.20. 2-(4'-klorofeniliminometil)fenol'ün (5) Termodinamik Hesaplamaları.....	111
Çizelge 6.21. İyot Süstitüe Fenolik Schiff Bazlarının (6, 7, 8, 9,10) ¹ H-NMR Spektrum Verileri.....	121
Çizelge 6.22. İyot Süstitüe Fenolik Schiff Bazlarının (6, 7, 8, 9,10) ¹³ C-NMR Spektrum Verileri.....	122

SİMGELER VE KISALTMALAR DİZİNİ

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

<u>Kısaltmalar</u>	<u>Açıklama</u>
abs	Absorbans
dk	Dakika
DMSO	Dimetilsülfoksit
d	Doublet
dxd	Doublet- doublet
E^+	Elektrofil
E	Enerji
H	Entalpi
S	Entropi
e.n.	Erime Noktası
X	Fenil halkasına bağlı sübstitüent
R_n	Fenil halkasına bağlı sübstitüent
R	Gaz Sabiti

SİMGELER VE KISALTMALAR DİZİNİ (Devamı)

G.N.	Gradient Norm
g	Gram
ΔG	Gibbs Serbest Enerjisi
Hf	Heat of formation (oluşum ısısı)
Hz	Hertz
HETCOR	Hetero Nükleer Korelasyon
J	joule
Cal	kalori
$^{13}\text{C-NMR}$	Karbon13- Nükleer Magnetik Rezonans
k.n.	Kaynama Noktası
$^{\circ}\text{K}$	Kelvin derece
KJ	kilojoule
Kcal	kilokalori
MOPAC	Kimyasal hesap programı
m/e	Kütle /yük oranı
max	Maksimum
m-	Meta
Me	Metil
mg	Miligram
M^+	Moleküler İyon
m	Multiplet
nm	Nanometre

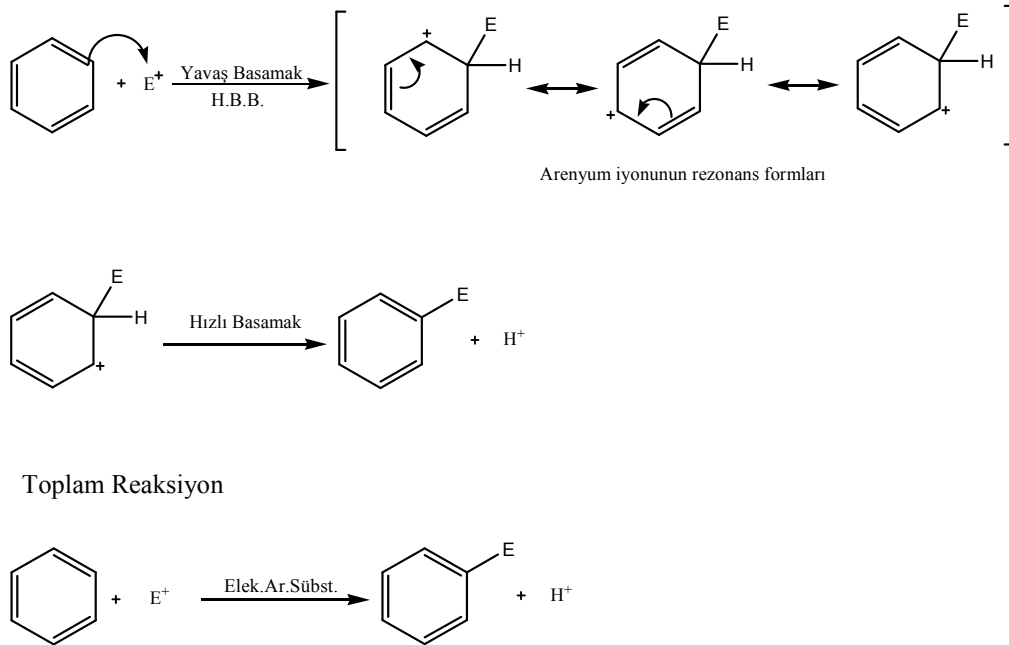
SİMGELER VE KISALTMALAR DİZİNİ (Devamı)

ΔH	Oluşum Entalpisi
ΔS	Oluşum Entropisi
o-	Orto
p-	Para
PM3	Parametric method number 3 (parametre)
-I()	Parantez içindeki sayı iyodun bağlı olduğu karbonun numarası
$^1\text{H-NMR}$	Proton-Nükleer Magnetik Rezonans
$^{\circ}\text{C}$	Santigrat derece
cm	Santimetre
cm^{-1}	1/Santimetre
ΔG°	Standart Gibbs Serbest Enerjisi
ΔH°	Standart Oluşum Entalpisi
ΔS°	Standart Oluşum Entropisi
s	Singlet
Kd	Termodinamiksel Denge Sabiti
t	Triplet
U.V	Ultraviyole
vd.	Ve diğerleri
et. al.	Ve diğerleri

1. ELEKTROFİLİK AROMATİK SÜBSTİTÜSYON

1.1. Giriş

Elektrofilik aromatik sübstütüsyon reaksiyonları, ilk basamakta gerçekleşen karmaşık reaksiyonlardır. Aşağıda bu reaksiyonlara ilişkin mekanizma, benzen örneği ile genel bir şekilde ifade edilmektedir (March, 1991).



Şekil 1.1. Elektrofilik Aromatik Sübstütüsyon Reaksiyon Mekanizması

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

Bir benzenonyum iyonu allilik karbokatyona benzer. Fakat pozitif yük üç karbon yerine beş karbona delokalize olur. Benzenonyum iyonu diğer karbokasyonlarla karşılaştırıldığında rezonans ile daha kararlı olmasına karşın, bu karbokasyonun rezonans enerjisi başlangıçtaki benzende çok daha düşüktür. Yer değiştirme sp^3 karbon atomundan bir hidrojenin ayrılmasıyla tanımlanır ve aynı karbon atomuna elektrofil bağlanmış olur.

Birinci basamaktaki aromatik π sisteminin bozulmasından dolayı, aromatik halkanın kararlılık enerjisi (rezonans enerjisi) kaybolmaktadır. Bu yüzden halkadaki karbonların birine elektrofilin bağlanması için enerjiye ve kuvvetli elektrofile gereksinim vardır. İkinci basamakta protonun kaybedilmesiyle aromatik halkanın rezonans enerjisi yeniden kazanılır. Bu yüzden ara ürün olarak oluşan karbokatyona nükleofil bağlanmaz ve katılma meydana gelmez. Birinci basamağın hızı, aromatik sistemin bozunmasından dolayı genellikle yavaştır ve bu hız belirleyen basamaktır. İkinci basamakta aromatik sistem yeniden kazanıldığı için hızlıdır (Hart, et al. 1998).

1.2. Aromatik Halojen Bileşikleri

Benzen, naftalin v.b. gibi aromatik hidrokarbonlardaki halkalara veya bunların alkil türevlerindeki yan zincirlerine bağlı halojen atomu veya atomlarını içeren bileşikler, genel şekilde, aromatik halojen bileşikleri adı altında toplanabilirler. Ancak aromatik halojenürler denilince, aromatik halkalara bağlı halojen atomları içeren bileşikler anlaşılır.

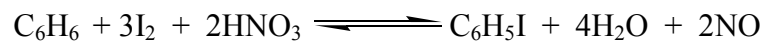
Aromatik hidrokarbonlardan türeyen bir değerlikli radikallerin genel adı aril olduğundan, aromatik halkaya bağlı bir tek halojen atomu içerenlere aril halojenürler denir (March, 1985).

1.3. Aromatik Halojenürlerin Aril Halojenürlerden Elde Edilmeleri

Aromatik halojenürlerin elde edilmelerinde kullanılan yöntemler alifatik halojenürlerin elde edilmeleri için kullanılanlardan temel olarak farklıdır. Alkil halojenürler alkollerin hidrojen halojenürlerle reaksiyonundan elde edilebilirken, örneğin fenolün aynı reaktiflerle muamelesinden klorobenzen veya bromobenzen elde edilemez.

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

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



Doğrudan halojenlendirmede kullanılan halojenin yarısının halkaya bağlanmasına ve yarısının hidrojen halojenür haline geçmesine karşın, bu reaksiyonda kullanılan iyodun tümü aromatik halka ile süstitüsyon yapar.

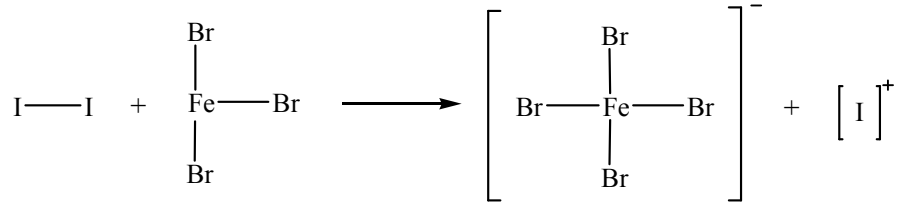
Doğrudan halojenlendirmede, halojenin aşırısının kullanılması ve daha etkin koşullar altında çalışması halinde süstitüsyon ileri gider. Örneğin, benzenin normal koşullar altında klorlandırılmasından klorobenzen elde edilir, fakat daha yüksek sıcaklıkta ve aşırı miktarda klor kullanılarak yapılan klorlandırmada, çok az miktarda, meta türevi yanında, o-diklorobenzen ve p-diklorobenzenin bir karışımını verir. Klorobenzenin klorlandırılması, benzenin klorlandırılmasından

daha zor olduğundan, daha etkin koşullar gerektirir. Klorlandırmanın sürdürülmesi halinde reaksiyon sonunda heksaklorobenzen C_6Cl_6 meydana gelir.

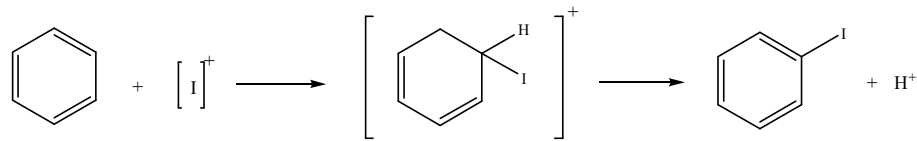
1.4. Aromatik Halojenasyonun Mekanizması

Bir aromatik hidrokarbonun klorlandırılması veya bromlandırılması ancak bir katalizör yanında gerçekleşebilir. Katalizör olarak çoğu kez demir tozu kullanılır. Asit katalizör ise, demirin halojen ile reaksiyonunda oluşan $FeCl_3$ veya $FeBr_3$ 'dür, yani katalizör demir ve halojenden reaksiyon esnasında oluşur. Bu bileşikler belirgin Lewis asitleridirler ve bunların yerine başka Lewis asitleri, örneğin $AlCl_3$ ve $AlBr_3$ de kullanılabilir.

Katalizörün işlevi halojen molekülünden, hidrokarbona saldıracak elektrofil yani pozitif halojen iyonunu oluşturmaktır. Bu da halojenürün halojen molekülünden, bir negatif halojen atomu koparmasıyla gerçekleşir. Örneğin benzenin; bromun demir yanındaki reaksiyonu şöyle yürür: Bromun demire etkisi ile oluşan $FeBr_3$ 'ün iyot ile reaksiyonundan I^+ kasyonu oluşur.



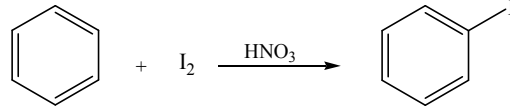
Reaksiyonun ikinci basamağı, I^+ iyonunun benzen molekülüne katılmasıdır ki, bu reaksiyon yavaştır.



Az reaktif olan benzen molekülü, reaksiyon için bir katalizörün yardımını gerektirir. Halkada aktifleştirici bir grup içeren benzen türevlerinde reaksiyon katalizörüne gerek kalmaz.

2. ELEKTROFİLİK AROMATİK İYOT SÜBSTİTÜSYONU

İyot, aromatik elektrofilik sübstitüsyon reaksiyonlarında klor yada brom kadar etkin değildir. Bunun sebebi ortamda oluşan iyodür iyonunun, reaksiyonun geriye doğru oluşmasını temin etmesindedir. Bu nedenle reaksiyon ortamında oluşan iyodürün uzaklaştırılması gereklidir. Oluşan iyodürün ortamdan uzaklaştırılması için reaksiyon ortamına HNO_3 , HIO_2 , H_2O_2 gibi oksitleyiciler ilave edilir. Böylece reaksiyon ortamında oluşan iyodürün hemen iyoda yükseltgenmesi sağlanır (Altural, 1997).



İyodun aromatik elektrofilik reaksiyonlarda pek etkin olmaması ve reaksiyonun kolayca geriye dönebilmesinden dolayı aromatik halkaya iyodun bağlanması çeşitli yöntemlerle yapılır (Solomon, 1996).

Aromatik iyot bileşiklerin tıbbi ve biyokimyasal uygulamalarının yaygın olması nedeniyle aril-iyodürlerin eldesi oldukça önemlidir ve iyodo arenler tıbbi ve biyokimyasal uygulamalarda değerli ara ürünlerdir (Fanta, 1974; Heck, 1982; SeEVERS, 1982; Merkushev, 1988). Bu nedenle aromatik iyot türevleri özellikle de aril iyodürlerin sentezleri için yöntemler geliştirilmiştir (Galli, 1991).

Geniş bir türe sahip aromatik substratların iyotlanmasında alüminyumdan su çıkartılması yöntemi arenler için uygundur. Moleküler iyot ile aromatik substratın direkt iyotlanmasındaki problemler (I_2 ' un reaktivitesinin azlığı ve reaksiyonun tersinir olması) daha verimli elektrofil için Lewis asidiyle I_2 ' un polarlaştırılmasıyla atlatılmıştır. ICl gibi belirteç kullanımıyla verimlilik ispatlanmıştır.

γ -Alüminyumun su uzaklaştırılmış yüzeyi elektofilik iyotlama için verimli bir ortam olduğu görünmektedir. Çünkü yüzey, I_2 ve O^{-2} , serbest kalmış HI ile reaksiyon vererek polarize ve aktive olan Al^{+3} ile kaplanmış bölüm içerir. Bu yüzden O ve yüzeydeki hidroksil grupları OI^{-} ve HOI formuyla I_2 ile reaksiyon verebilirler. Bahsettikleri sırayla elektofil gibi fonksiyonda verebilirler. Bu tahminlerin gerçek olması bu yöntemin aromatik substrat iyotlanması için mükemmel bir yöntem olduğunu göstermektedir (Boothe, 1986).

Buna göre iyotlama iki yöntemle yerine getirilmektedir.

2.1. Çözelti Yöntemi İle İyotlama

İyot ve büyük miktarlardaki aromatik substrat karışımlarının katı ile sulu çamur haline getirilme yöntemidir.

2.2. Katı Veya Kuru Yöntem İle İyotlama

Bu yöntemde iyot ve substrat tam olarak karışmış iki katı ve üzerinden fazla suyun uzaklaştırıldığı alüminyum üzerine ayrı ayrı absorbe edilir. Adsorpsiyon karakterlerine bağlı olarak; ürünler katıdan bir polar çözücü ile veya Soxhlet ekstraksiyonu ile uzaklaştırılır.

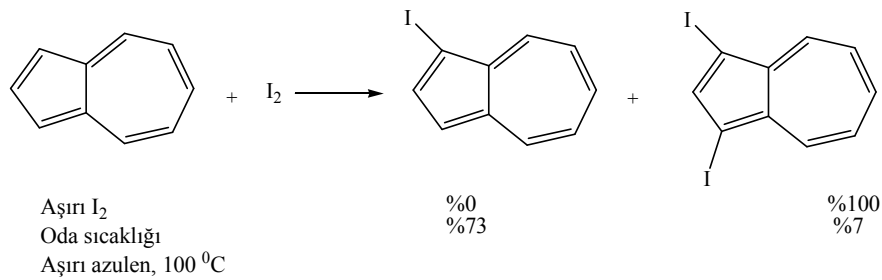
Her iki reaksiyon yönteminin uygulandığı yerlerde yüksek verim elde edildiği rapor edilmiştir.

Tüm reaksiyonlar oda sıcaklığında yirmi saat süresince olur. Moleküller arası reaktivite için, bireysel reaksiyonlarda izomerlerin dağılımı iyotlamanın elektofilik aromatik süstitüsyon aracılığı ile meydana geldiğini açıkça göstermektedir.

2.3. Alüminyumdan Su Çıkartılması Yöntemiyle Aromatik Bileşiklerin İyotlanması

Anilin oldukça sürpriz bir şekilde iyoda karşı reaktif değildir. Bu, anilin Al^{+3} veya HI ile reaksiyonu yüzünden reaktif olmayan bir kompleksin oluşumundan kaynaklanır. N,N-dimetilanilin, p-iyodo-N,N-dimetilanilin oluşumu için düzgün bir reaksiyon verir.

Asetilanilin tercihen aniline ayrılırken anisol iyotlanabilir. Azulen ise ilginç bir substrattır. Çünkü değişik reaksiyon şartları altında 1-iyodoazulen veya 1,3-diiyodoazulenden daha yüksek verimleri mümkün kılmaktadır (Boothe, 1986).

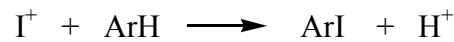
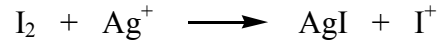


Ürün verimini etkileyen üç faktör; reaksiyon zamanı, reaksiyon sıcaklığı ve alüminyum suyu çıkarma mesafe genişliği deneyerek benzenin iyotlanması daha detaylı bir şekilde incelenmiştir. Aşırı iyot ile benzen reaksiyonları oda sıcaklığında yalancı birinci dereceden reaksiyonlardır. Oda sıcaklığında daha uzun reaksiyon süresi daha az reaktif substrat kullanımını gerektirir. Oda sıcaklığında daha yüksek sıcaklıklarda, $100^\circ C$ ' de benzen reaksiyonları daha iyi verim vermektedir. $400^\circ C$ ' de vakum altında alüminyumun suyunun uzaklaştırma süresi, oda sıcaklığında 20 saat süresince oluşan iyodobenzen reaksiyon verimi üzerine önemli bir etkiye sahiptir. Maksimum verim 22 saat süresince suyu uzaklaştırılmış alüminyum elde edilir. Açık bir şekilde fiziksel olarak tutunmuş olan su, katalizleyici bölgelere maruz kalmadan ve beş saatten az sürede Al_2O_3 ' den uzaklaştırılır. Kimyasal olarak tutunmuş hidroksiller yüzeyde alüminyum iyonlarına maruz kalarak, suyu vermek üzere reaksiyona girer. 22 saat sonunda

çok küçük miktarlarda su dehidrasyonla toplanır. Bu durum maksimum sayıda katalitik bölgelere ulaşılabileceğini gösterir (Boothe, 1986).

Peroksiasetik asit ve iyot karışımı ile aromatik bileşiklerin iyotlanması çalışmasında peroksiasetik asit ile iyodun reaksiyonu bunlarla benzenin iyotlanmasında hız eşitlikleri ve hız sabitleri karşılaştırılmıştır. Oksitleme ajanları ve iyot karışımı kullanılarak yapılan iyot mekanizması yayınlanmamıştır. İyotlama işleminin kinetik çalışması, bu sistemin mekanizmasını izah eder.

Aromatik bileşiklerin iyotlanması için iyodun pentoksit, peroksi sülfat, sülfür trioksit, nitrik asit ve hidrojen peroksit gibi bazı katalizler gereklidir. Gümüş perklorat ve trifloro asetat iyotlama ve mekanizma varsayımları için aktive edici olarak kullanılmıştır. Aromatik bileşikler üzerine moleküler iyottan üretilen iyot iyonunun saldırısıyla iyotlama olayının gerçekleştirildiği rapor edilmiştir. Homojen bir sistemde iyotlama, oksitleme ajanı gibi peroksiasetik asit çözeltisi kullanılarak mümkün olmaktadır (Ogato ve Nakajima, 1964).



Aromatik iyotlamada ve diğer süstitüsyon reaksiyonlarında; substrat seçimi çalışmalarının elektrofilik aromatik süstitüsyon mekanizmalarının doğası hakkında, önceki çalışma sonuçlarıyla kuvvetlendirilmesi ile ilgili çalışmalarda, elektron transferi ve aromatik süstitüsyonun geleneksel polar mekanizması arasında ayırım yapmak için substrat seçiciliği araştırılmıştır. Mesitilen (1,3,5-trimetil benzen) ve durene (1,2,4,5-tetrametil benzen) karşı seçicilik; rekabet deneyleriyle aynı deneysel koşullar altında belirlenmiştir. Elektrofilik aromatik süstitüsyon reaksiyonlarının mekanistik özellikleri, sürekli ilginç hedefler oluşturmuşlardır. Son zamanlardaki araştırmalar, dört farklı deneysel yöntem arasında verimliliğin karşılaştırılması üzerine denlenmiştir.

Bu deneysel yöntemlerde aromatik iyotlamayı teşvik etmek için aktif iyot molekülü kullanılmıştır. Aynı ortamda bu yöntemlerle farklı verimlilikler mevcut olmasına karşın deneysel yöntemlerde I^+ iyonu aynı geçiş durumları oluşumu boyunca ilerlemelerde bulunduğundan iki substrat için reaktiviteler bulunmuştur. İki substrat; mesitilen ve duren, önemli bir çift olarak seçilmiştir. Çünkü redoks potansiyel değerleri ve temel σ değerlerine karşı zıt eğilimler gösterir. Sonuç olarak da bağıl reaktivite, iyonik veya elektron transferi olsa da olmasa da mekanizmanın doğası hakkında işaretler verir.

Bu çalışma sonuçları, mesitilen ve durenin çok yüksek σ değerleri ile aynı doğrultudadır. Mesitilen dureden daha iyi tepki verir ki bunun yerine substrat, elektron transfer süstitüsyon mekanizması içinde bir radikal katyon çok daha kolay okside olur. İlave olarak bu iyotlama reaksiyonları için birincil kinetik izotop etkilerinin yokluğu doğrulanmıştır. Aromatik bileşikler üzerine I^+ elektrofilik türlerinin saldırması hız basamağı belirleyicisi olarak sonuçlandırıldı. Bu durumda geçiş durumu yapıları σ komplekse benzer ve bu geçiş çok daha kararlı, çok daha ulaşılabilir. Bu gerçekler elektrofilik süstitüsyonların geleneksel polar mekanizması ile desteklenmiştir (Galli ve Giammarino, 1994).

Aromatik iyotlamada dört farklı yöntemin, duren ve mesitileni iyotlamadaki etkileri incelenmiştir. Bu yöntemlerin ikisinin $S_2O_8^{2-}/I_2$ ve Ce^{IV}/I_2 çok kuvvetli oksitleme kapasitesinin olduğu bilinmektedir.

İyodun ArH' a karşı daha aktif hale getirilmesi bir Lewis asidi ile iyot molekülünün polarize edilip elektrofilik özelliğinin artırılmasına dayanır. Alternatif bir yaklaşım da oksidasyon ajanının istenmesidir. Burada I_2 ve I^+ bile kuvvetli bir elektrofil türüne, mümkün olan I^+ a dönüşümü önerilmiştir.

Bu oksidantlardan birkaçının, çeşitli dönüşümleri ve iyotlama işlemini yürütme kapasiteleri tanımlanmıştır. İlginç bir şekilde bu oksidantların bazıları elektronca zengin aromatik substratların oksidasyonunda, bir radikal katyonunun oluşumunda yeterince kuvvetlidirler. Bu yöntemler yanında başarılı bir yöntem de

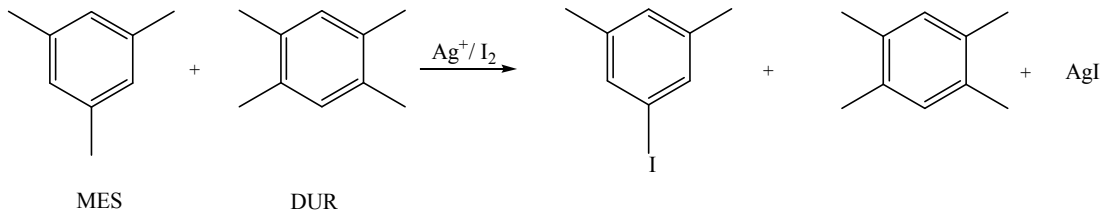
asetil veya trifloroasetilhipoyodür ile elektrofilik aromatik süstitüsyon reaksiyonunun gerçekleştirilmesidir.

Deneysel yöntemlerin farklı olup olmadığını araştıran klasik mekanistik bir test, iki substrata karşı aynı geçiş reaktivitesindeki yükselmeyi veren bir rekabet deneyidir. Bu yayında mekanistik kriterlere (aynı geçiş reaktivitesi, yaygın farklı iyotlama ajan sayılarından oluşup oluşmadığını doğrulamak için) iyotlama reaksiyonuna başvurulmuştur. Bunlar;

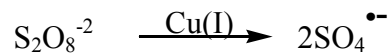
- $I_2 Ag^+$ tuzu ile
- $I_2 (NH_4)_2S_2O_8$
- $NO^+BF_4^-$ katalitik miktarları, iyot ve oksijenin kombinasyonunda
- $I_2 Ce(IV)$ tuzuyla

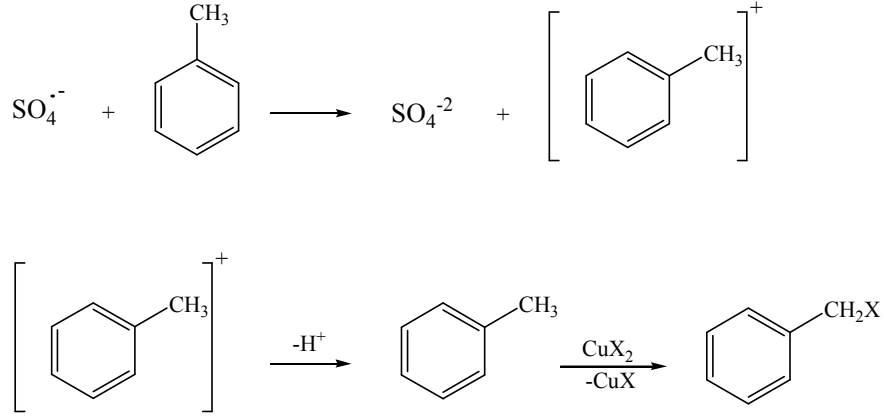
Mesitilen ve duren bu iyotlama türleri için yarışan iki aromatik substrattır. Bu yüzden bu iki substratın seçimi önemlidir.

- Bu yöntemde iyot Ag^+ gibi Lewis asitlerinin kullanımı ile polar hale getirilir.

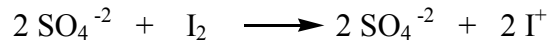


- İkinci yöntemde $(NH_4)_2S_2O_8$, peroksidisülfat $Cu(OAc)_2$ gibi çok iyi bilinen ajanın kullanımındır. Bu iyotlama mekanizması aşağıda gösterilmiştir.

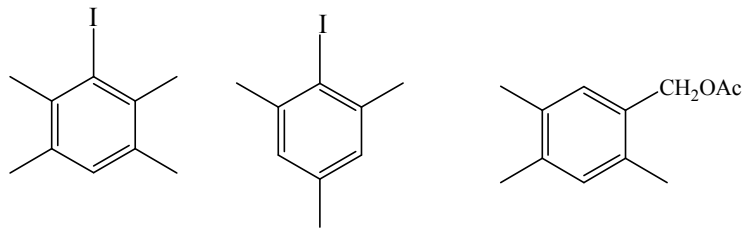




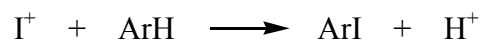
I_2 'nin Cu(II) tuzu olmadan $\text{S}_2\text{O}_8^{-2}$ ile reaksiyonu sonucu I^+ ara ürününü verdiği bildirilmiştir.

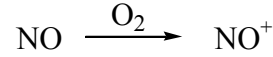
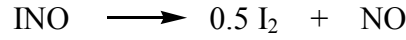


Yan zincir iyotlama reaksiyonu ve asetillenme olasılığı bazik hidroliz ile ortadan kaldırılmıştır. Bu yöntemde iyotlamanın yanında asetoksillenmiş ürünler de oluşmuştur (Ogato ve Nakajami, 1964).

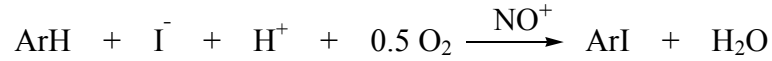


c) Üçüncü iyotlama yöntemi Radner tarafından; aromatik substratların oksijen atmosferinde katalitik miktarda NO^+BF_4^- ile reaksiyonu olarak rapor edilmiştir. Katalitik döngünün aşağıdaki gibi olduğu bildirilmiştir.





Bu çalışmada özellikle katalitik oksidant gibi NO^+ ve diğer düşük nitrojen oksit türleri kullanımıdır. Uygun bir ortamda I^- ve oksijenden aril iyodürlerin direkt sentezi için uygun bir yöntemdir (Radner, 1998).



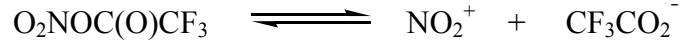
Biaril sentezinde de oksitleme için NO^+ 'nın katalitik miktarlarının kullanıldığı son zamanlarda rapor edilmiştir (Radner, 1998).



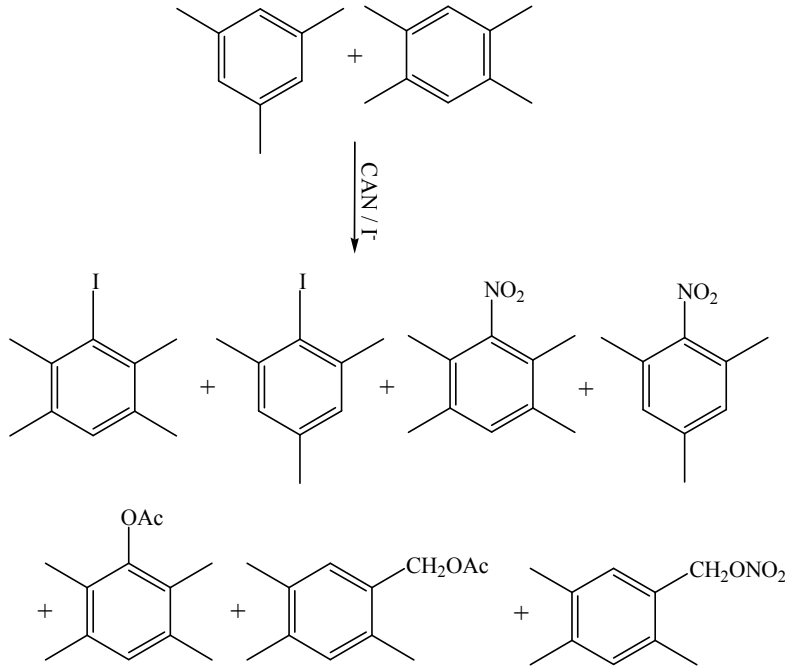
Bu yöntemle halobenzen ve 1-metoksinaftalen gibi farklı reaktiviteye sahip bileşikler, çok yüksek verimlerde iyotlanabilmektedir (Radner, 1998).

d) Dördüncü yöntem olan Ce(IV) tuzu ile iyotlamada; kullanılan tuz bileşiği (CAN) amonyum hekzanitroserratır. CAN'ın alkil aromatik bileşikleri ile hem I_2 hem de I^- oksitleyici elektron transferi ile katyonik halojen oluşturduğu rapor edilmiştir. Ancak aromatik iyot süstitüsyonunda CAN / I^- nin kısa süre içinde açıl iyodürlerle birlikte NO_2 ve açıl türevlerini de verdiği gözlenmiştir. Bu durumda I^- yerine I_2 kullanılması önemli bir değişikliğe neden olmamıştır. $(\text{NH}_4)_2\text{Ce}(\text{NO}_3)_6$ da altı tane NO_3^- ligantı bulunmaktadır. %8 trifloroasetik anhidrit içeren çözeltide NO_2^+ oluşumu aşağıdaki gibidir.





Burada NO_2^+ hem elektrofil hem de oksitleyici olduğundan nitro ürünleri oluşmaktadır. NO_2^+ 'nin yan ürün olmasını önlemek için de 3:1 oranında AcOH / CH_3CN karışımı kullanılmıştır. Ancak yan zincir nitro ve asetil türevlerine rastlanmıştır (Ogato ve Nakajima, 1964).



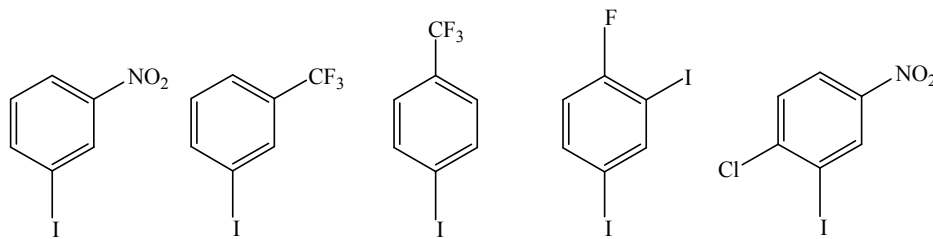
İyodo arenlerin sentezlenmesinde önemli gelişmeler başarılmasına rağmen, direkt iyotlama ile hazırlanmaları genellikle elektronca zengin aromatik halkalar için sınırlı kalmıştır.

Elektrokimyasal metotlar veya elementel flor kullanılarak, orta düzeyde deaktive aromatik bileşiklerin oksidatif iyotlanması üzerine son raporlar, bu alanda yeni gelişmeleri göstermektedir. Bu yöntemler özel araçlar gerektirdiklerinden genel kullanımları sınırlıdır.

2.4. N-iyodosüksinimid Veya İyotmonoklorür İle Aromatik Substratların İyotlanması

N-iyodosüksinimid (NIS) keton, aldehit ve alkenlerin iyotlanmasında yaygın olarak kullanılmasına rağmen, aromatik bileşiklerin iyotlanmasında çok nadir de olsa kullanılmıştır. Radhakrishnamurti ve birlikte çalışan grup, NIS ile fenollerin aromatik iyotlanması gibi mekanistik çalışmalar rapor etmişlerdir. Ancak reaksiyon verimliliği ile ilgili çok az bilgi verilmiştir (Radhakrishnamurti ve Janardhana, 1978; Radhakrishnamurti ve Panda, 1983).

Son yıllarda elektrofillerin aktive edilmesi üzerine araştırmalarla ilgilenilmiştir. Bu şartlar altında, elektrofillerin elektrofilliği, zayıf nükleofilik substratların reaksiyonu ile çarpıcı bir şekilde arttırılmıştır. NIS aktive edildiğinde benzer biçimde deaktive arenlerin iyotlanabileceği düşünülmüştür. Deaktive aromatik bileşiklerin mevcut (trifilik asit) triflorometansülfonik asitte N-iyodosüksinimid ile iyi verimlerle gönüllü olarak reaksiyon verdiği saptanmıştır. Örneğin nitrobenzen, triflorometilbenzen, p-diflorobenzen, p-nitroklorobenzen gibi bileşiklerin sırasıyla %86, %91, %79, %79 verimlerle ürünleri oluşturdukları bildirilmiştir. Triflorometilbenzende iyot hem para hem de meta konumlarına bağlandığı tespit edilmiştir.



Nitrobenzen veya triflorotoluen gibi ılımlı deaktive arenlerin kantitatif iyotlanmasında 2M trifilik asit başarılı bir şekilde kullanılmıştır. Trifilik asitin 5 kat fazlası halo veya polihalonitrobenzen gibi daha şiddetli deaktive arenlerin iyotlanması için gerekli olduğu bildirilmiştir. Diklorometan gibi aprotik çözücülerde verimler çok düşüktür veya iyotlama gerçekleşmemektedir.

Asetofenon kullanıldığında halka sübstitüsü yerine fenilaçil iyodür oluştuğu belirtilmiştir. α -iyodo ketonun oluşumu, kuvvetli asit şartları altında enolizasyonu ve ardından NIS tarafından geçiş enolünün iyotlanması ile açıklanabilmiştir. Bu ikinci basamak literatürde belgelendirilmiştir.

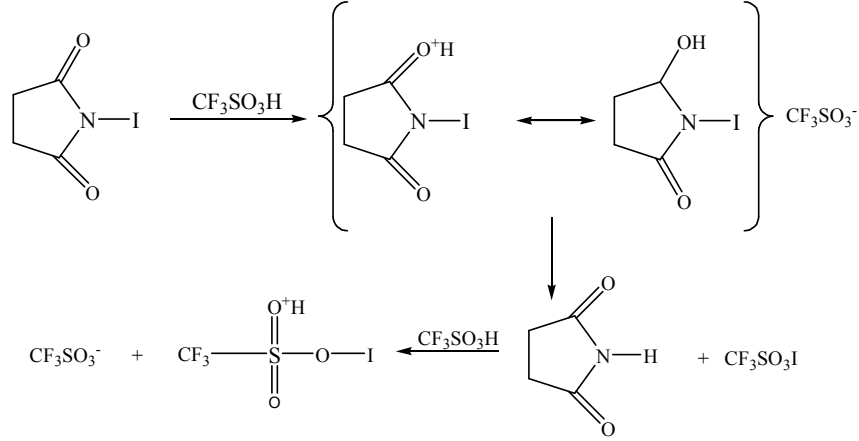
İyotlamanın elektrofilik doğası, triflorotoluen ve nitrobenzenin iyotlanmasında benzer meta izomerlerinin eşi görülmemiş oluşumları gözlenmiştir. Yalnızca %53 **orto-** ve %47 **para-**iyodotoluenin temin edildiği yerde toluenin iyotlanması daha fazla desteklenmiştir.

Trifilik asitin olmaması durumunda, deaktive aromatik bileşiklerin meydana geliş çalışmalarında iyotlama olmadığı için aktif türler olarak, protonlanmış NIS veya iyot(I) triflorometansülfonatda oluşan onun protosolve edilmiş aktif şeklinin daha uygun olduğu önerilmiştir. İyot(I) triflorometansülfonat oluşumunda, mono protonlanmasındaki formu, ciddi deaktive olmuş aromatik bileşiklerin iyotlanmasında çok reaktif süperelektrofil gibi davranır. Bu oluşum ve iyot(I) triflorometansülfonatin varlığı dha önceden Aubke tarafından belirtilmiştir (Aubke, 1973).

İyot(I) triflorometansülfonat, iyot ve gümüştriflorometan sülfonattan hazırlanarak aromatik bileşiklerin iyotlanmasında kullanıldığı daha önceden Kobayashi ve çalışma grubu tarafından rapor edilmiştir. Bu reaksiyon asitten yoksun şartlarda gerçekleşmiştir. Ancak bu yöntem elektronca zayıf arenler için kullanılır. Örneğin iyodonitrobenzen 150°C 'de %45 verimle elde edilebiliyor (Kobayashi, et al., 1977).

Uygun şartlar altında bu yöntemin yüksek verimleri, protonlanmış iyot türleri süper elektrofil oluşum durumuna göre ayarlanmıştır. Sonuçta, N-iyodosüksinimid-triflorometansülfonik asit kullanılarak, deaktive edilmiş aromatik

bileşiklerin elektrofilik iyotlama için verimli yeni bir metot olduğu rapor edilmiştir (Olah, et al., 1993).



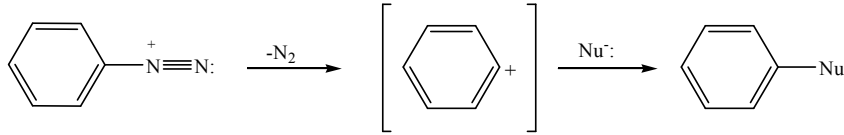
2.5. Sandmeyer Yöntemi İle Aromatik Bileşiklerin İyotlanması

Diazonyum grubu halojenür iyonları (F^- , Cl^- , Br^- ya da I^-) ve siyanür iyonuyla kolaylıkla yer değiştirerek N_2 halinde ayrılır. Bu tepkimeler doğrudan elektrofilik yer değiştirme ile elde edilemeyen aril florürler, iyodürler ve nitrillerin elde edilmesine olanak sağlar. Aril bromürler ve klorürler elektrofilik yerdeğiştirme tepkimeleri ile elde edilebilirse de ürünler genellikle saf değildir, yan ürünler ile karışım halindedir. Diazonyum yerdeğiştirmesi ile elde edilen ürünler saftırlar.

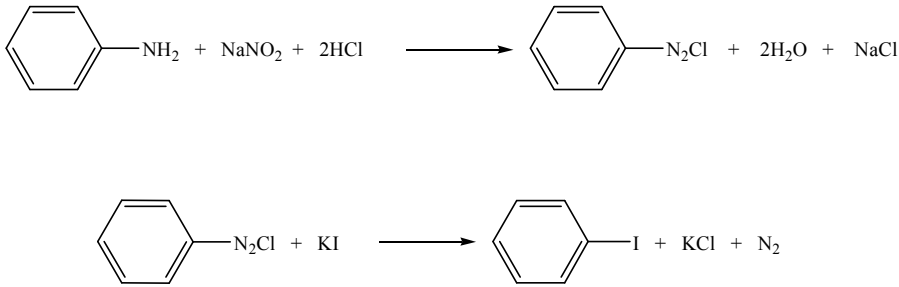
Bu tepkimelerde Cl^- , Br^- ve CN^- kaynağı olarak bunların bakır tuzları kullanılır. Burada Cu^+ iyonu katalizör olarak davranır. Bakır (I) tuzlarının kullanıldığı bu tepkimeler ilk kez 1884’de İsviçreli kimyacı Traugott Sandmeyer tarafından gerçekleştirildiğinden Sandmeyer tepkimesi olarak bilinirler (Boothe, et al., 1986).

Anilin ve diğer arilaminlerin soğuk nitroz asidin HCl ’deki çözeltisiyle tepkime vererek arildiazonyum klorürleri oluştururlar. Diazonyum tuzlarının fazla etkin olmasının nedeni N_2 ’un kolay ayrılabilen bir grup olmasıdır. Bu nedenle diazonyum grubu ($-\text{N}_2^+$), I^- gibi birçok nükleofil ile kolaylıkla yer değiştirebilir.

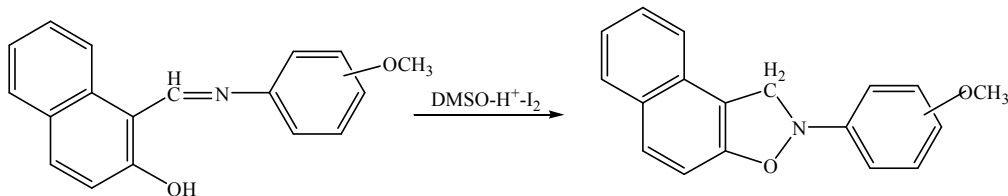
Bu yer değiştirme tepkimelerinin bazılarının radikalik mekanizma üzerinden yürüdüğü sanılmaktadır. Diğerleri ise SN_1 e benzer bir mekanizmayla aril katyonu üzerinden yürür.



Bu yer değiştirme tepkimelerinde önce soğukta diazonyum tuzu oluşturulur. Sonra nükleofilik reaktif eklenir ve ısıtılır. İyotlama için, diazonyum tuzu çözeltisine potasyum iyodür ilave edilip ısıtma işlemi yapılır. Reaksiyon katalizör gerektirmez. Reaksiyon verimi %76 olarak saptanmıştır (Boothe, et al., 1986).



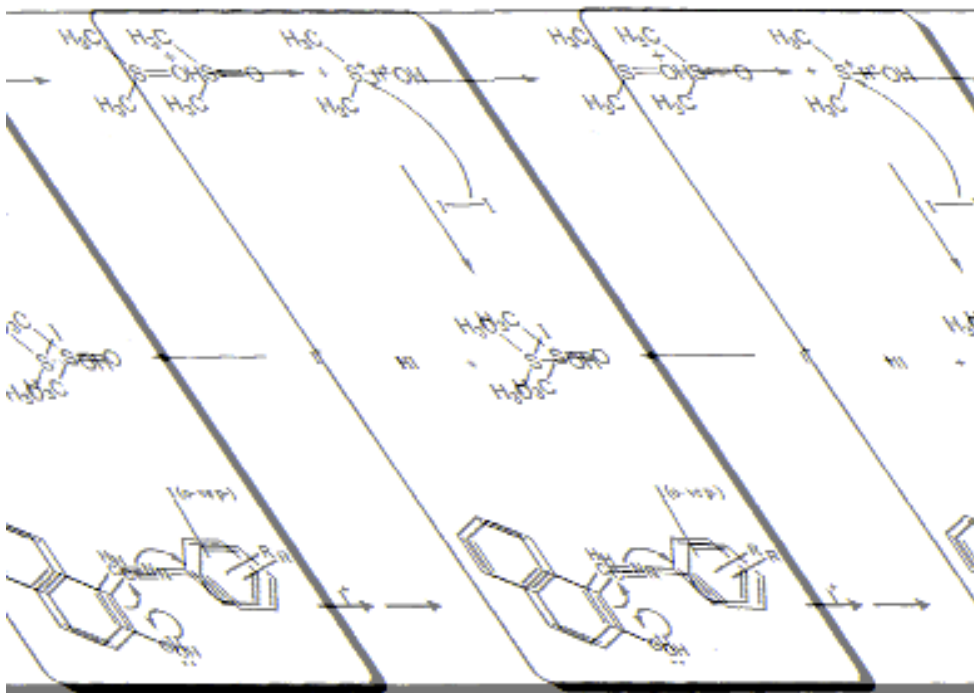
Devrim Özöğüt doktora tez konusu olarak Naftolik Schiff bazlarının $DMSO-H^+-I_2$ ile halka kapama reaksiyonunu Lokhande ve Ghiya yöntemine göre incelemek istemiştir (Lokhande ve Ghiya, 1991). Reaksiyona göre, iyot katalitik miktarda kullanılmıştır.



Devrim Özöğüt çalışmaları sonunda, Lokhande ve Ghiya' nın belirttiği gibi halkanın kapanmadığını aromatik elektrofilik iyot sübtitüsyonunun gerçekteştiğini

tespit etmiştir. Sentezlenen ürünlerin kütle spektrumu aromatik elektrofilik iyot sübstitüsyonunun olduğunu doğrulamıştır. $^1\text{H-NMR}$, $^{13}\text{C-NMR}$ ve HETCOR spektrumları ile iyotun fenil halkasına sübstitüe olduğunu belirlemiştir (Özögüt, 1998).

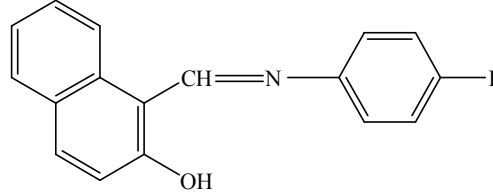
Novel elektrofilik aromatik iyot sübstitüsyonu için aşağıdaki mekanizma önerilmiştir.



Şekil 2.1. Naftolik Schiff bazlarının $\text{DMSO-H}^+-\text{I}_2$ ile elektrofilik aromatik iyot sübstitüsyonu mekanizması.

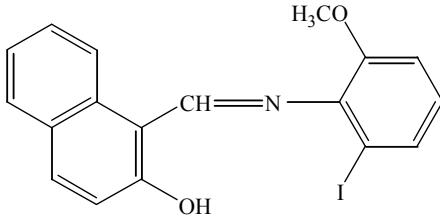
Nimet KARAKOÇ'un doktora tez çalışması sonucunda ise o-, m- ve p-metoksi sübstitüe feniliminometil-2-naftol $\text{DMSO-I}_2\text{-H}_2\text{SO}_4$ ile pH=5 ortamında 1:1 eşdeğer miktarda I_2 ile reaksiyonu sonucunda aromatik elektrofilik iyot sübstitüsyonunun gerçekleştiği tespit edilmiştir. Sentezlenen ürünlerin kütle spektrumları aromatik elektrofilik iyot sübstitüsyonunun olduğunu doğrulamıştır. $^1\text{H-NMR}$, $^{13}\text{C-NMR}$ ve HETCOR spektrumları da iyotun fenil halkasına sübstitüe olduğunu desteklemiştir (Karakoç, 2002).

Anilin Schiff bazının reaksiyonu sonucu, bir tane mono-iyodo süstitüe (I) ürün izole edilmiş ve yapı tam olarak aydınlatılmıştır.

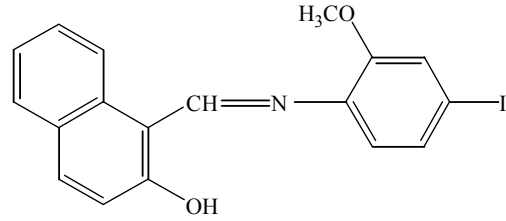


(I)

o-OCH₃ Schiff bazı aynı koşullarda iki ürün (II ve III) vermiştir.

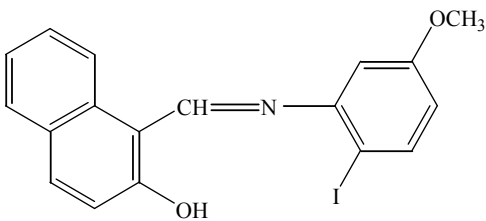


(II)

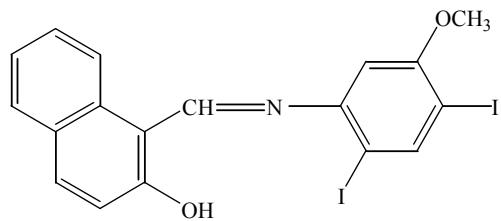


(III)

m-OCH₃ Schiff bazı ise di- ve mono-iyodo süstitüye (IV ve V) bileşiklerini vermiştir.

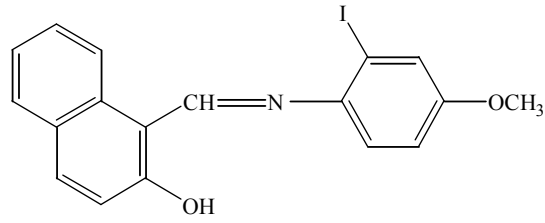


(IV)



(V)

p-OCH₃ Schiff bazının iyotlama reaksiyonu sonunda tek ürün izole edilmiştir.

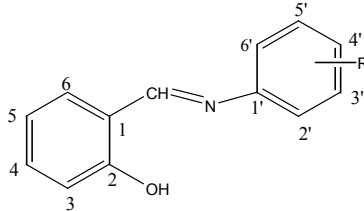


3. ÇALIŞMANIN AMACI

Bizden önceki araştırmacılar naftolik schiff bazlarını DMSO-H⁺ katalizörlüğünde I₂ ile 100°C'de 8 saat refluks ederek reaksiyona tabi tuttuklarında iyodun schiff bazındaki fenil halkasına bağlandığını gerçekleştirmişlerdir (Özöğüt, D., 1988; Karakoç, N., 2003).

Bu çalışmada aromatik karakteri 2-hidroksi-1-naftaldehitten daha az olan 2-hidroksibenzaldehitin (1) anilin ve klor süstitüe anilinler ile elde edilen schiff bazlarının (2, 3, 4, 5) DMSO-H⁺ katalizörlüğünde iyotlama reaksiyonlarında iyodun schiff bazlarındaki A halkasında yada B halkasında hangi karbonlara süstitüe olacağını araştırmak istedik. Ayrıca bu araştırmaya yardımcı olması amacıyla MOPAC kimyasal hesaplama programında PM3 parametresi kullanılarak teorik atomik yük ve termodinamik hesaplamalara yer verildi.

Bu amaçla Fenolik schiff bazları (2, 3, 4, 5) DMSO-H⁺ katalizörlüğünde iyot ile elektrofilik aromatik süstitüsyon reaksiyonuna tabi tutularak düşündüğümüz sentez yöntemini daha da genişleterek yeni ürünler elde ederek literatüre kazandırmak, sentezlenen ürünlerin verimlerini artırmak ve stereoseçicilik özelliğinin göz önünde bulundurularak iyodun schiff bazlarındaki A halkasına mı yoksa B halkasına mı süstitüe olacağı araştırmak istenmiştir.



(2) R= -H

(3) R= 2'-Cl

(4) R= 3'-Cl

(5) R= 4'-Cl

4.DENEYSEL BÖLÜM

4.1. Kullanılan Çözücüler ve Kimyasallar

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

4.2.Maddelerin Fiziksel Verilerinin Saptanması

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

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

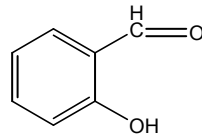
Kütle spektrumları (LS/MS-APCI), Agilent 1100 MSD (Tübitak, Ankara) cihazı ile alınmıştır.

Elementel analizleri, LECO CHNS 932 Machine ‘ de alınmıştır.

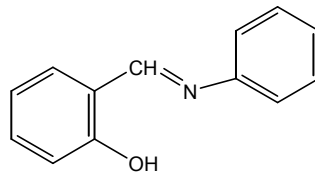
IR spektrumları, Mattson 1000 FTR Spectrometer (Osmangazi Üniversitesi, Fen Edebiyat Fakültesi Kimya Bölümü), Bruker FT-IR Tensor 27 (Osmangazi Üniversitesi, Fen Edebiyat Fakültesi Kimya Bölümü) cihazları ile alınmıştır.

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

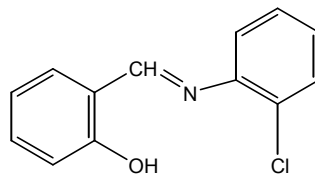
4.3. Fenolik Schiff Bazlarının Ve İyot Süstitüe Fenolik Schiff Bazlarının Serisinde İsimlendirme



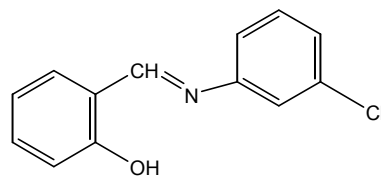
2-hidroksibenzaldehit (1)



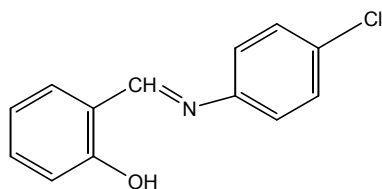
2-(feniliminometil)fenol (2)



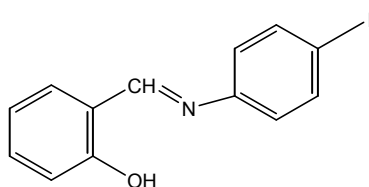
2-(2'-klorofeniliminometil)fenol (3)



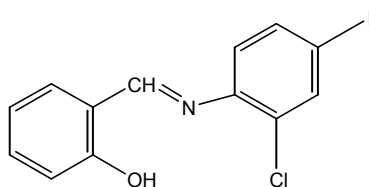
2-(3'-klorofeniliminometil)fenol (4)



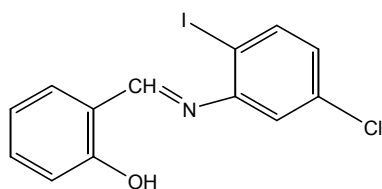
2-(4'-klorofeniliminometil)fenol (5)



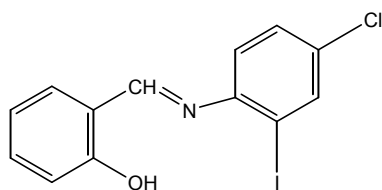
2-(4'-iyodofeniliminometil)fenol (6)



2-(4'-iyodo-2'-klorofeniliminometil)fenol (7)



2-(2'-iyodo-5'-klorofeniliminometil)fenol (8)



2-(2'-iyodo-4'-klorofeniliminometil)fenol (9)

5. DENEYSEL ÇALIŞMA

5.1. Schiff Bazlarının Hazırlanması

5.1.1. 2-(feniliminometil)fenol (2) sentezi

2-(feniliminometil)fenol (2) Sawich ve çalışma arkadaşlarının (1956) yöntemine göre 2-hidroksibenzaldehit (1) ile anilin ve 2'-, 3'-, 4'- metil süstitüe anilinlerden sentezlenmiştir.

2-hidroksibenzaldehit (1) (12.2 gr, 0.1 mol) etanoldeki (50 ml) çözeltisine anilinin (9.3 gr, 0.1 mol) etanoldeki (10 ml) çözeltisi 30 dakikada yavaş yavaş ilave edilmiştir. İlave sonunda 1 saat oda sıcaklığında karıştırıldıktan sonra sarı renkli kristaller elde edilmiştir. Sarı renkli kristaller etanolde çözülüp tekrar kristallendirilmiştir.

Verim : 18.5 gr (% 93)

Erime Noktası : 49-50°C

UV Spektrumu (Etanol) λ_{\max} (log ϵ): 269.0(0.399), 299.0(0.315), 336.0(0.334), 248.0(0.247), 293.0(0.311), 307.0(0.304), 322.0(0.310) nm (Şekil 5.1)

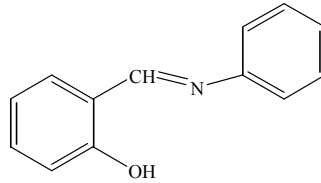
H⁺, λ_{\max} : 254.0(0.327), 324.0(0.166), 238.0(0.276), 297.0(0.154) nm

OH⁻, λ_{\max} : 275.0(0.318), 255.0(0.260), 331.0(0.164) nm

¹H-NMR Spektrumu (CDCl₃), δ (ppm) : 13.08 (1H, yayvan, s) (-OH), 8.40 (1H,s) (-CH=N), 7.26-7.18 (4H,m) (B halkası aromatik protonları), 7.12-7.08 (3H, m) (A halkası aromatik protonları), 6.87-6.69 (1H, d, $J_{3,4} = 9$ Hz H₃), 6.76 (1H, t, $J_{4,5} = J_{5,6} = 8$ Hz H₅) (Şekil 5.2)

¹³C-NMR Spektrumu (CDCl₃), δ (ppm) : 162.712 (-CH=N), 161.268 (C₂), 148.540 (C_{1'}), 133.200 (C₄), 132.399 (C₆), 129.460 (C_{3',5'}), 126.973 (C_{4'}), 121.255 (C_{2',6'}), 119.308 (C₅), 119.123 (C₁), 117.322 (C₃) (Şekil 5.3)

Yukarıdaki spektroskopik verilerden elde edilen maddenin 2-(feniliminometil)fenol (2) olduğu anlaşılmıştır.



(2)

5.1.2. 2-(2'-klorofeniliminometil)fenol (3) sentezi

2-hidroksibenzaldehit (1) (12.2 gr, 0.1 mol) etanoldeki (50 ml) çözeltisine klor anilinin (12.75 gr, 0.1 mol) etanoldeki (10 ml) çözeltisi 30 dakikada yavaş yavaş ilave edilmiştir. İlave sonunda 1 saat oda sıcaklığında karıştırıldıktan sonra sarı renkli kristaller elde edilmiştir. Sarı renkli kristaller etanolde çözülüp tekrar kristallendirilmiştir (R_f= 0.58).

Verim : 21.1 gr (% 90.9)

Erime Noktası : 192°C

UV Spektrumu (Etanol) λ_{\max} (log ϵ) : 251.0(0.232), 270.0(0.286) nm (Şekil 5.4)

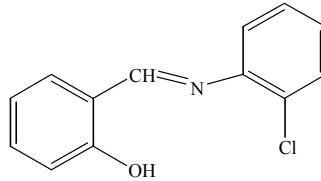
H^+ , λ_{max} : 240.0(0.186), 256.0(0.208), 324.0(0.101) nm

OH^- , λ_{max} : 257.0(0.296), 268.0(0.318), 331.0(0.166) nm

$^1\text{H-NMR}$ Spektrumu (CDCl_3), $\delta(\text{ppm})$: 10.91 (1H,s) (OH), 9.77 (1H,s) (CH=N), 7.36-7.38 (1H, d, $J_{5,6} = 8$ Hz H_6), 7.29-7.31 (1H, d, $J_{3,4}' = 8$ Hz H_3'), 7.28- 7.29-7.30 (1H, t, $J_{3,4}' = J_{4,5}' = 5$ Hz H_4'), 7.19-7.21-7.23 (1H, t, $J_{3,4} = J_{4,5} = 7$ Hz H_4), 7.13-7.15 (1H, d, $J_{5,6}' = 7$ Hz H_6'), 7.08-7.09-7.11 (1H, t, $J_{4,5}' = J_{5,6}' = 8$ Hz H_5'), 6.97-6.99 (1H, d, $J_{3,4} = 8$ Hz H_3), 6.81-6.83-6.85 (1H, t, $J_{4,5} = J_{5,6} = 8$ Hz H_5) (Şekil 5.5)

$^{13}\text{C-NMR}$ Spektrumu (CDCl_3), $\delta(\text{ppm})$: 163.281 (CH=N), 161.451 (C_2), 145.085 (C_1'), 133.863 (C_6), 132.657 (C_4), 130.220 (C_3'), 129.505 (C_4'), 129.473 (C_2'), 127.811 (C_5'), 119.230 (C_6'), 119.188 (C_5), 118.987 (C_1), 117.508 (C_3) (Şekil 5.6)

Yukarıdaki spektroskopik verilerden elde edilen maddenin 2-(2'-klorofeniliminometil)fenol (3) olduğu anlaşılmıştır.



(3)

5.1.3. 2-(3'-klorofeniliminometil)fenol (4) sentezi

2-hidroksibenzaldehit (1) (12.2 gr, 0.1 mol) etanoldeki (50 ml) çözeltisine klor anilinin (12.75 gr, 0.1 mol) etanoldeki (10 ml) çözeltisi 30 dakikada yavaş yavaş ilave edilmiştir. İlave sonunda 1 saat oda sıcaklığında karıştırıldıktan sonra sarı renkli kristaller elde edilmiştir. Sarı renkli kristaller etanolde çözülüp tekrar kristallendirilmiştir ($R_f = 0.65$).

Verim : 22.4 gr (% 96.9)

Erime Noktası : 95-96°C

UV Spektrumu (Etanol) λ_{\max} (log ϵ) : 249.0(0.221), 270.0(0.291) nm (Şekil 5.7)

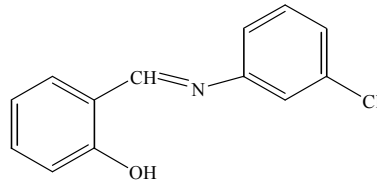
H⁺, λ_{\max} : 238.0(0.163), 256.0(0.209), 300.0(0.080) nm

OH⁻, λ_{\max} : 260.0(0.382), 280.0(0.499), 331.0(0.204) nm

¹H-NMR Spektrumu (CDCl₃), δ (ppm) : 12.8 (1H,s) (OH), 8,45 (1H,s) (CH=N), 7.24-7.30 (3H,m, H_{4,6,5'}), 7.20-7.22 (1H, d, J_{4',5'}= 8 Hz H_{4'}), 7.14 (1H, s, H_{2'}), 7.02-7.03 (1H, d, J_{5',6'}=7 Hz H_{6'}), 6.90-6.92 (1H, d, J_{3,4}= 8 Hz H₃), 6.81-6.83-6.85 (1H, t, J_{4,5}= J_{5,6}=7 Hz H₅) (Şekil 5.8)

¹³C-NMR Spektrumu (CDCl₃), δ (ppm) : 163.692 (CH=N), 161.193 (C₂), 149.867 (C_{1'}), 135.081 (C_{3'}), 133.634 (C₄), 132.572 (C_{5'}), 130.418 (C₆), 126.804 (C_{4'}), 121.262 (C_{2'}), 119.733 (C₅), 119.247 (C_{6'}), 118.892 (C₁), 117.370 (C₃) (Şekil 5.9)

Yukarıdaki spektroskopik verilerden elde edilen maddenin 2-(3'-klorofeniliminometil)fenol (4) olduğu anlaşılmıştır.



(4)

5.1.4. 2-(4'-klorofeniliminometil)fenol (5) sentezi

2-hidroksibenzaldehit (1) (12.2 gr, 0.1 mol) etanoldeki (50 ml) çözeltisine klor anilinin (12.75 gr, 0.1 mol) etanoldeki (10 ml) çözeltisi 30 dakikada yavaş yavaş ilave edilmiştir. İlave sonunda 1 saat oda sıcaklığında karıştırıldıktan sonra sarı renkli kristaller elde edilmiştir. Sarı renkli kristaller etanolde çözülüp tekrar kristallendirilmiştir (Rf= 0.63).

Verim : 22.1 gr (% 95.7)

Erime Noktası : 102-104°C

UV Spektrumu (Etanol) λ_{\max} (log ϵ) : 248.0(0.329), 271.0(0.497), 294.0(0.375), 319.0(0.407), 339.0(0.411) nm (Şekil 5.10)

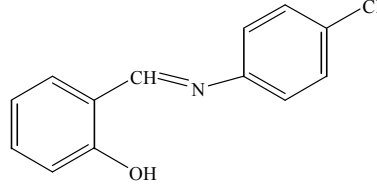
H⁺, λ_{\max} : 234.0(0.274), 255.0(0.491), 292.0(0.142), 324.0(0.197) nm

OH⁻, λ_{\max} : 225.0(0.818), 237.0(0.917), 264.0(0.324), 280.0(0.372), 331.0(0.155) nm

¹H-NMR Spektrumu (CDCl₃), δ (ppm) : 12.86 (1H,s) (OH), 8.39 (1H,s) (CH=N), 7.19-7.25 (4H,m, H_{4,6,3',5'}), 7.01-7.03 (2H, d, J_{2',6'} = 7 Hz H_{2',6'}), 6.86-6.88 (1H, d, J_{3,4} = 8 Hz H₃) 6.76-6.78-6.80 (1H, t, J_{4,5} = J_{5,6} = 7 Hz H₅) (Şekil 5.11)

¹³C-NMR Spektrumu (CDCl₃), δ (ppm) : 162.945 (CH=N), 161.167 (C₂), 146.992 (C_{1'}), 133.452 (C₄), 132.470 (C_{4'}), 129.533 (C_{3',5'}), 122.478 (C_{2',6'}), 119.216 (C₅), 119.081 (C₁), 117.326 (C₃), C₆ piki görünmüyor. (Şekil 5.12)

Yukarıdaki spektroskopik verilerden elde edilen maddenin 2-(4'-klorofeniliminometil)fenol (5) olduğu anlaşılmıştır.



(5)

5.2. Schiff Bazlarının DMSO-H⁺ Katalizörlüğünde I₂ İle Reaksiyonu

5.2.1. 2-(feniliminometil)fenol'ün (2) DMSO- H⁺ Katalizörlüğünde I₂ İle Reaksiyonu

2-(feniliminometil)fenol (2) , (1.9 gr, 0.01 mol) pH'ı 5'e ayarlanmış DMSO (50 ml) içerisinde çözüldükten sonra karışıma I₂ (1.27 gr, 0.01 mol) ilave edilerek yağ banyosunda 70°C'de 2 saat süreyle reaksiyon tamamlanmıştır. Reaksiyon soğutulduktan sonra üzerine buzlu su ilave edilerek, elde edilen çökelek süzülerek %5'lik Na₂S₂O₃ çözeltisi ile iyodun fazlası giderilmiştir. Elde edilen katı İTK (SiO₂ / 3/7 Hekzan-Toluen) ile saflaştırılmıştır(Rf= 0.83).

Verim: 2,25 gr (% 70)

Erime Noktası: 102-103 °C

Elementel Analiz : Hesaplanan : %C 48.28, %H 3.11, %N 4.33

Gözlenen : %C 46.77, %H 1.15, %N 4.09

değerleri uyum içindedir.

Kütle spektrumu: M⁺ (324), 197 (M-HI) (Şekil 5.13)

UV Spektrumu (Etanol) λ_{\max} (log ϵ): 269.0(0.388), 246.0(0.313) nm (Şekil 5.14)

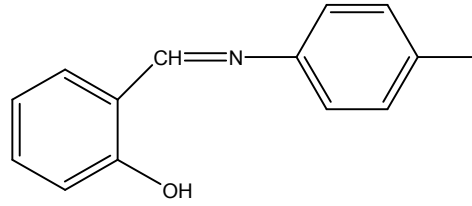
H⁺, λ_{\max} : 261.0(0.300), 243.0(0.270) nm

OH⁻, λ_{\max} : 269.0(0.345), 250.0(0.312) nm

¹H-NMR Spektrumu (CDCl₃), δ (ppm): 8.64 (1H, s) (-CH=N), 7.80-7.78 (2H, d, $J_{2',3'}=J_{5',6'}=7$ Hz H_{3', 5'}), 7.49-7.47 (1H, d, $J_{5,6}=8$ Hz H₆), 7.43 (1H, t, $J_{3,4}=J_{4,5}=8$ Hz H₄), 7.19-7.13 (3H, d, $J_{3,4}=J_{2',3'}=J_{5',6'}=9$ Hz H_{3-2'-6'}), 6.98 (1H, t, $J_{4,5}=J_{5,6}=7$ Hz H₅) (Şekil 5.15)

¹³C-NMR Spektrumu (CDCl₃), δ (ppm): 163.18 (-CH=N), 161.3 (2-C), 138.4 (3'-5'C), 133.9 (1'-C), 132.7 (4-C), 123.8 (2'-6'C), 119.01 (6-C), 118.5 (1-C), 117.5 (3-C), 91.5 (4'-C) (Şekil 5.16)

Elde edilen spektroskopik verilerden maddenin 2-(4'-iyodofeniliminometil)fenol (6) olduğu anlaşılmıştır.



(6)

5.2.2 2-(2'-klorofeniliminometil)fenol'ün (3) DMSO-H⁺ Katalizörlüğünde I₂ İle Reaksiyonu

2-(2'-klorofeniliminometil)fenol (3) (2.32 gr, 0.01 mol) pH'ı 5 olarak ayarlanmış DMSO (50 ml) içerisinde çözüldükten sonra karışıma I₂ (1.27 gr, 0.01 mol) ilave

edilerek yağ banyosunda 70°C'de 2 saat süreyle reaksiyon tamamlanmıştır. Reaksiyon soğutulduktan sonra üzerine buzlu su ilave edilerek, elde edilen çökelek süzülerek %10'luk Na₂S₂O₃ çözeltisi ile iyodun fazlası giderilmiştir. Elde edilen katı, İTK (SiO₂/1:1 Hegzan:Toluen) ile saflaştırılmıştır (Rf: 0.66).

Verim : 1.96 gr (% 55)

Erime Noktası : 70-73°C

Elementel Analiz : Hesaplanan : %C 43.67, %H 2.54 , %N 3.92
Gözlenen : %C 43.63, %H 2.43, %N 3.92
değerleri uyum içindedir.

Kütle Spektrumu : M⁺ (358), 232 (M-HI) (Şekil 5.17)

UV Spektrumu (Etanol) λ_{max} (log ε) : 234.0(0.350), 269.0(0.472) nm (Şekil 5.18)

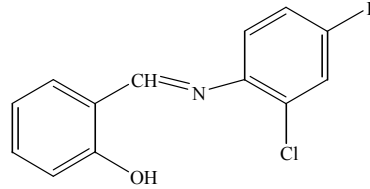
H⁺, λ_{max} : 244.0(0.341), 261.0(0.421) nm

OH⁻, λ_{max} : 231.0(0.452), 244.0(0.500) nm

¹H-NMR Spektrumu (CDCl₃), δ(ppm) : 13.00 (1H,s) (OH), 8.64 (1H,s) (CH=N), 7.81 (1H, s, J_{3'} = 7 Hz H_{3'}), 7.60- 7.63 (1H, d, J_{5'} = 10 Hz H_{5'}), 7.40- 7.42- 7.44 (1H, t, H_{3, 4}= H_{4, 5}= 9 Hz H₄), 7.39- 7.42 (1H, d, J₆ = 7 Hz H₆), 7.03- 7.05 (1H, d, J_{6'} = 8 Hz H_{6'}), 6.96- 6.98 (1H, d, J₃= 8 Hz H₃), 6.94- 6.96- 6.98 (1H, t, J_{4,5}= J_{5,6}= 9 Hz H₅) (Şekil 5.19)

¹³C-NMR Spektrumu (CDCl₃), δ(ppm) : 163.430 (CH=N), 161.371 (C₂), 144.998 (C_{1'}), 138.437 (C_{3'}), 136.881 (C_{5'}), 134.074 (C₄), 132.698 (C₆), 130.632 (C_{2'}), 120.485 (C_{6'}), 119.330 (C₅), 118.907 (C₁), 117.539 (C₃), 90.926 (C_{4'}) (Şekil 5.20)

Yukarıdaki spektroskopik verilerden elde edilen maddenin 2-(4'-iyodo-2'-klorofeniliminometil)fenol (7) olduğu anlaşılmıştır.



(7)

5.2.3. 2-(3'-klorofeniliminometil)fenol'ün (4) DMSO-H⁺ Katalizörlüğünde I₂ İle Reaksiyonu

2-(3'-klorofeniliminometil)fenol (4) (2.32 gr, 0.01 mol) pH'ı 5 olarak ayarlanmış DMSO (50 ml) içerisinde çözüldükten sonra karışıma I₂ (1.27 gr, 0.01 mol) ilave edilerek yağ banyosunda 70°C'de 2 saat süreyle reaksiyon tamamlanmıştır. Reaksiyon soğutulduktan sonra üzerine buzlu su ilave edilerek, elde edilen çökelek süzülerek %10'luk Na₂S₂O₃ çözeltisi ile iyodun fazlası giderilmiştir. Elde edilen katı, İTK (SiO₂/1:1 Hegzan:Toluen) ile saflaştırılmıştır (Rf: 0.62).

Verim : 2.21 gr (% 62)

Erime Noktası : 78-82°C

Elementel Analiz: Hesaplanan : %C 43.67, %H 2.54 , %N 3.92

Gözlenen : %C 42.91, %H 2.01, %N 3.92

değerleri uyum içindedir.

Kütle Spektrumu : : M⁺ (358), 232 (M-HI) (Şekil 5.21)

UV Spektrumu (Etanol) λ_{\max} ($\log \epsilon$) : 235.0(0.258), 250.0(0.307) nm (Şekil 5.22)

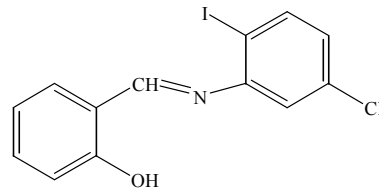
H⁺, λ_{\max} : 261.0(0,172) nm

OH⁻, λ_{\max} : 235.0(0.398), 246.0(0.419) nm

¹H-NMR Spektrumu (CDCl₃), δ (ppm) : 13.012 (1H,s) (OH), 8.58 (1H,s) (CH=N), 7.80 (1H, s, H_{6'}), 7.60- 7.63 (1H, d, J_{3'} = 8 Hz H_{3'}), 7.39- 7.40 (1H, d, H₆= 7 Hz H₆), 7.39- 7.41- 7.43 (1H, t, J_{3,4} = J_{4,5} = 7 Hz H₄), 7.03- 7.05 (1H, d, J_{4'} = 9 Hz H_{4'}), 6.94- 6.98 (1H, d, J₃ = 8 Hz H₃), 6.93- 6.95- 6.97 (1H, t, J_{4,5} = J_{5,6} = 8 Hz H₅) (Şekil 5.23)

¹³C-NMR Spektrumu (CDCl₃), δ (ppm) : 163.444 (CH=N), 161.356 (C₂), 145.021 (C_{1'}), 138.436 (C_{3'}), 136.875 (C₄), 134.059 (C₆), 132.682 (C_{4'}), 130.627 (C_{5'}), 120.490 (C_{6'}), 119.323 (C₅), 118.907 (C₁), 117.533 (C₃), 90.895 (C_{2'}) (Şekil 5.24)

Yukarıdaki spektroskopik verilerden elde edilen maddenin 2-(2'-iyodo-5'-klorofeniliminometil)fenol (8) olduğu anlaşılmıştır.



(8)

5.2.4. 2-(4'-klorofeniliminometil)fenol'ün (5) DMSO-H⁺ Katalizörlüğünde I₂ İle Reaksiyonu

2-(4'-klorofeniliminometil)fenol (5) (2.32 gr, 0.01 mol) pH'ı 5 olarak ayarlanmış DMSO (50 ml) içerisinde çözüldükten sonra karışıma I₂ (1.27 gr, 0.01 mol) ilave edilerek yağ banyosunda 70°C'de 2 saat süreyle reaksiyon tamamlanmıştır. Reaksiyon soğutulduktan sonra üzerine buzlu su ilave edilerek, elde edilen çökelek süzülerek %10'luk Na₂S₂O₃ çözeltisi ile iyodun fazlası giderilmiştir. Elde edilen katı, İTK (SiO₂/1:1 Hegzan:Toluen) ile saflaştırılmıştır (Rf: 0.67).

Verim : 1.71 gr (% 48)

Erime Noktası : 122-124°C

Elementel Analiz : Hesaplanan : %C 43.67, %H 2.54 , %N 3.92

Gözlenen : %C 43.53, %H 2.48, %N 3.78

değerleri uyum içindedir.

Kütle Spektrumu : M⁺ (358), 232 (M-HI) (Şekil 5.25)

UV Spektrumu (Etanol) λ_{max} (log ε) : 247.0(0.169), 271.0(0.220) nm (Şekil 5.26)

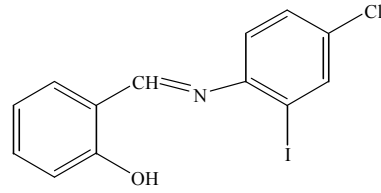
H⁺, λ_{max} : 245.0(0.126), 268.0(0.164) nm

OH⁻, λ_{max} : 254.0(0.247), 269.0(0.262) nm

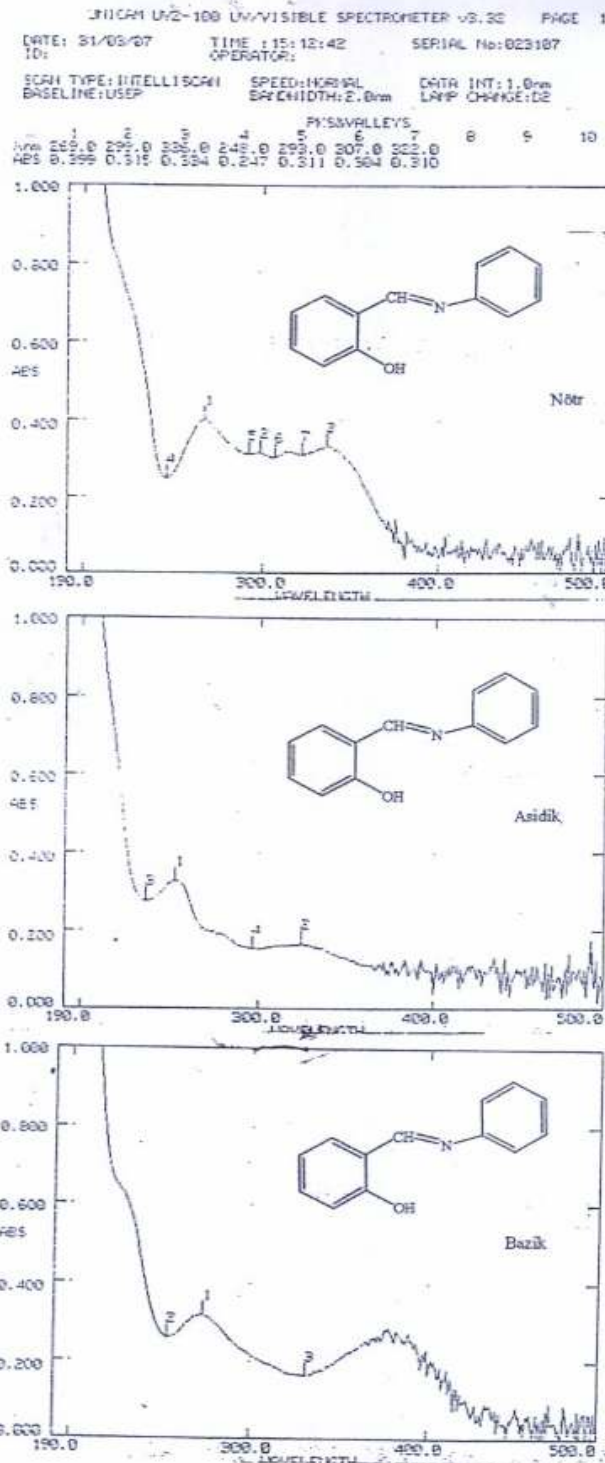
¹H-NMR Spektrumu (CDCl₃), δ(ppm) : 14.4 (1H,s) (OH), 8.53 (1H,s) (CH=N), 7.88- 7.90 (1H, d, J₆= 7 Hz H₆), 7.41- 7.44 (3H, m, H_{4,5'}, 6'), 7.24- 7.28 (2H, m, H_{3,3'}), 6.75- 6.77- 6.79 (1H, t, J₅= 8 Hz H₅) (Şekil 5.27)

¹³C-NMR Spektrumu (CDCl₃), δ(ppm) : 161.525 (CH=N), 160.164 (C₂), 145.641(C_{1'}), 142.522 (C_{3',5'}), 133.096 (C_{4'}), 132.640 (C₄), 129.693 (C₆), 122.513 (C_{6'}), 120.828 (C₅), 118.897 (C₁), 83.836 (C_{2'}) (Şekil 5.28)

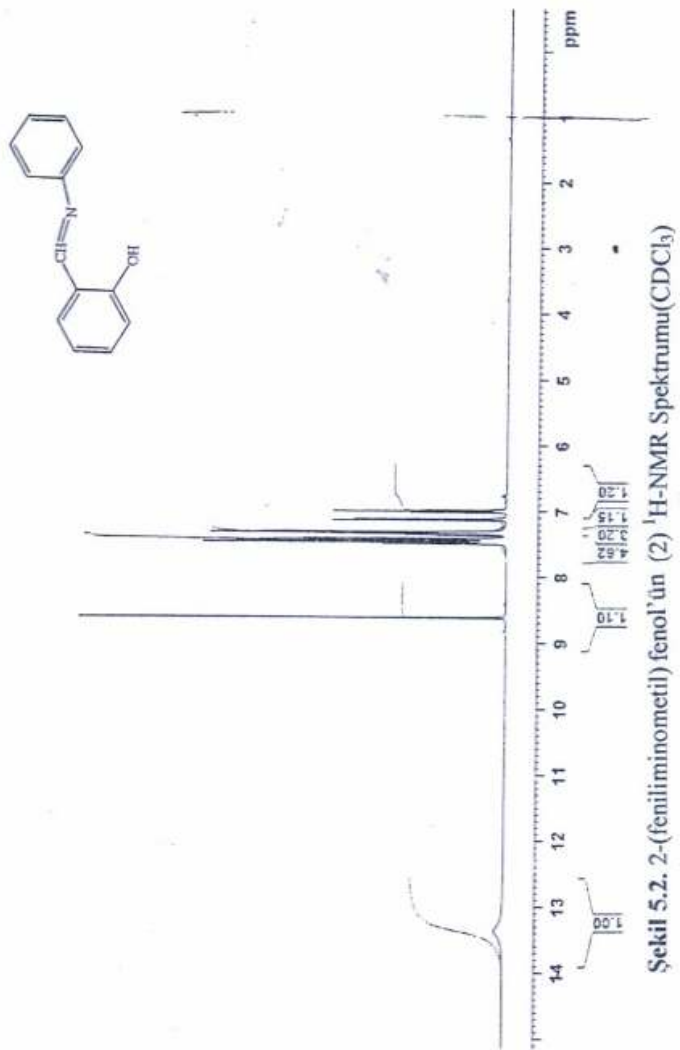
Yukarıdaki spektroskopik verilerden elde edilen maddenin 2-(2'-iyodo-4'-klorofeniliminometil)fenol (9) olduğu anlaşılmıştır.



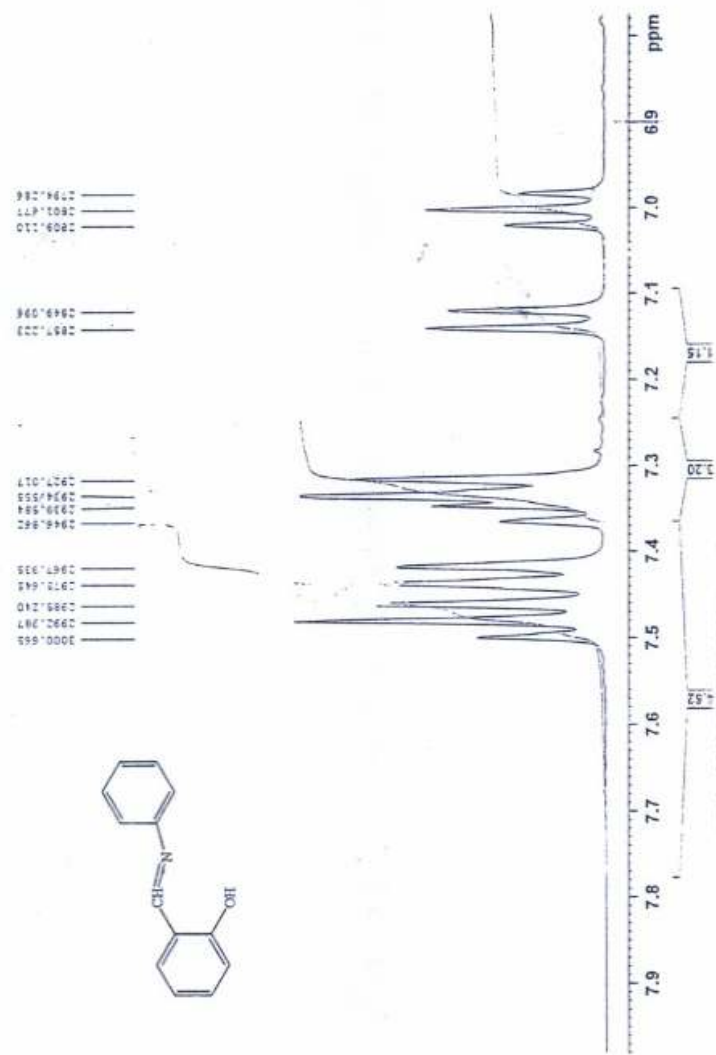
(9)



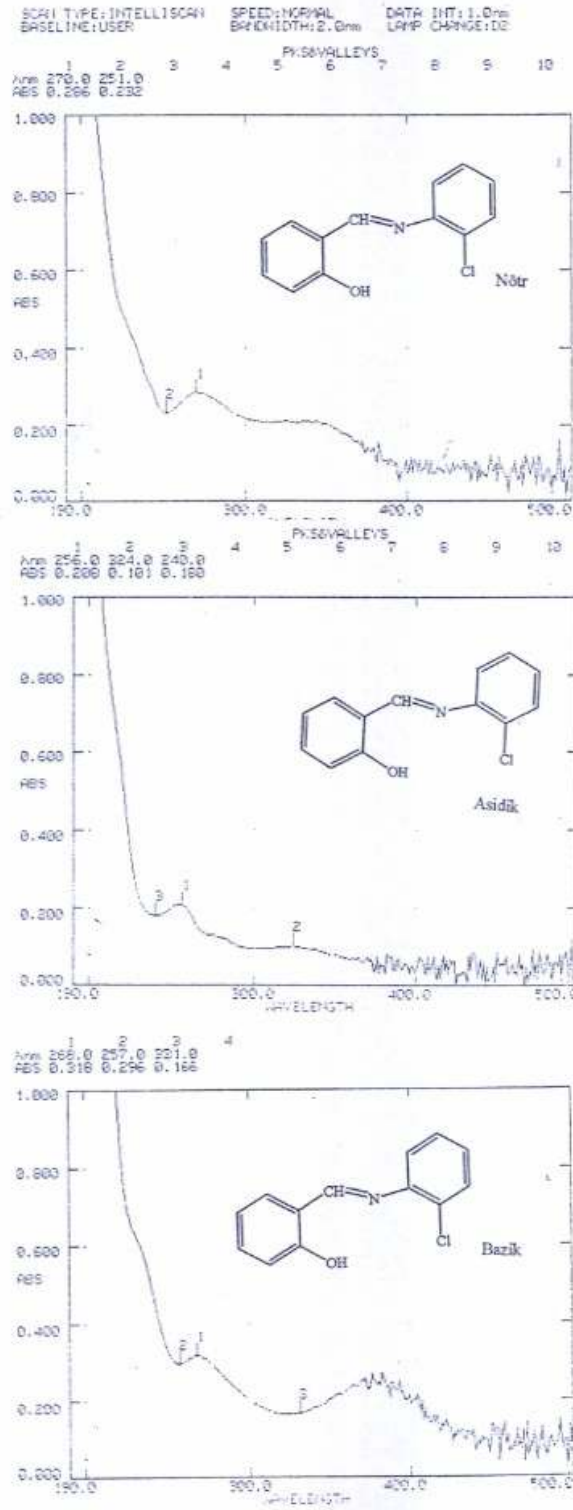
Şekil 5.12-(feniliminometil) fenol 'ün (2) UV Spektrumu (EtOH)



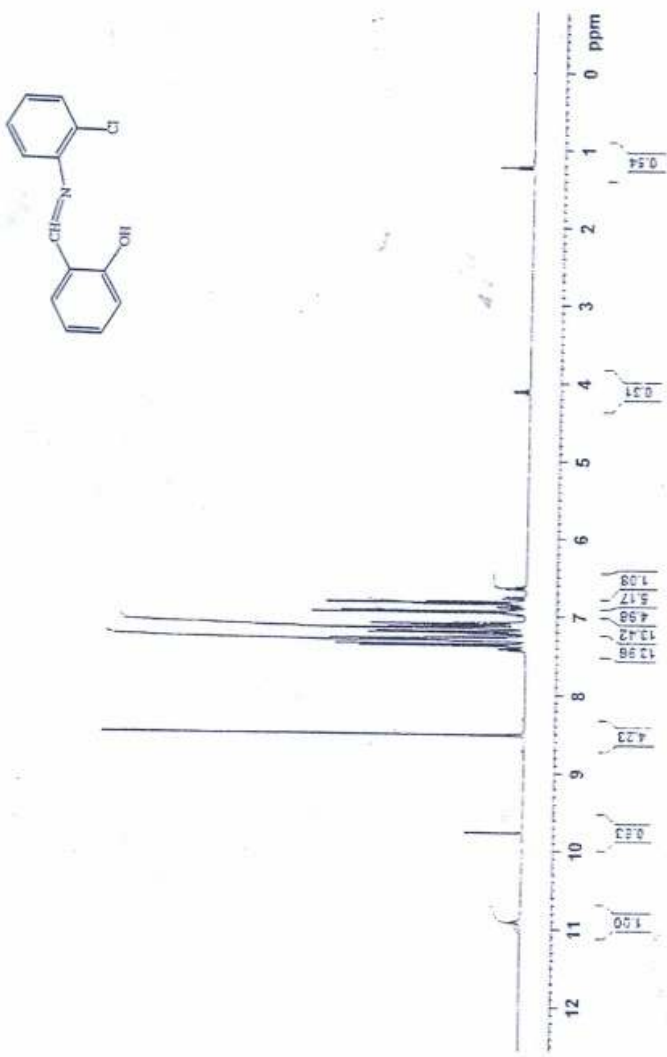
Şekil 5.2. 2-(feniliminometil) fenol'ün (2) ¹H-NMR Spektrumu(CDCl₃)



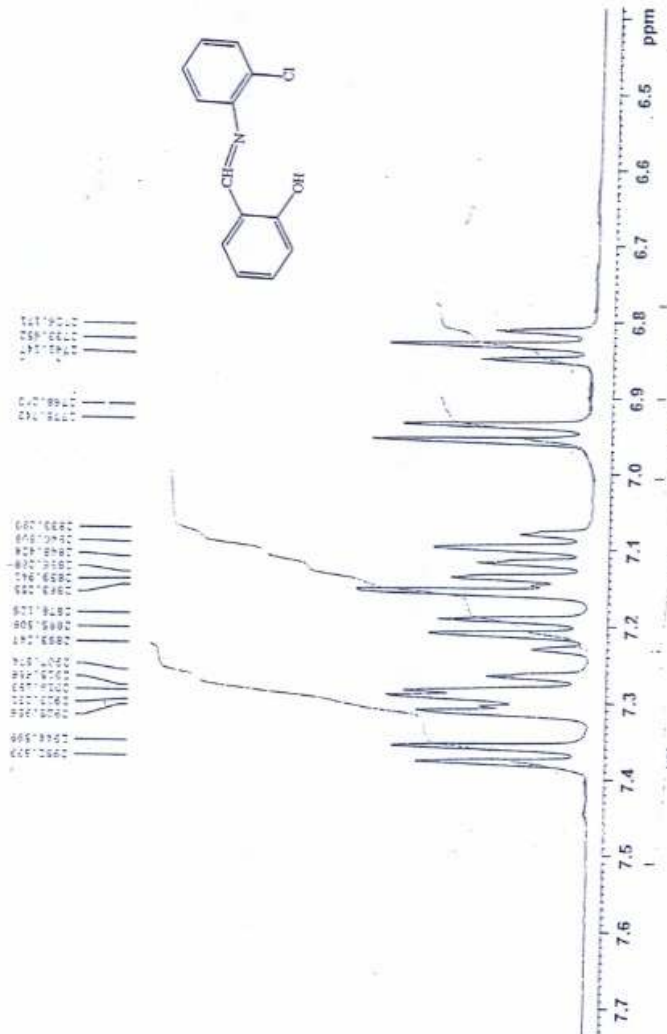
Şekil 5.2a. 2-(feniliminometil)fenol'ün (2) ¹H-NMR Spektrumu (CDCl₃) (Aromatik bölge genişletilmiş)



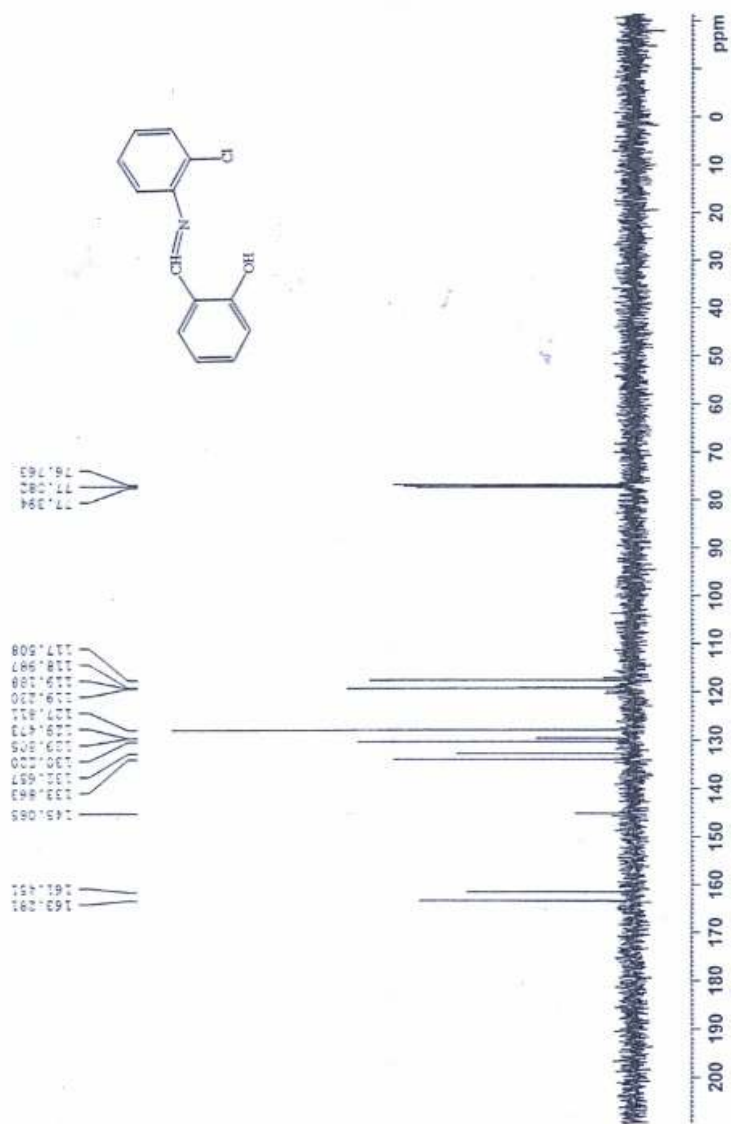
Şekil 5.4. 2-(2'-klorofeniliminometil)fenol'ün (3) UV Spektrumu(EtOH)



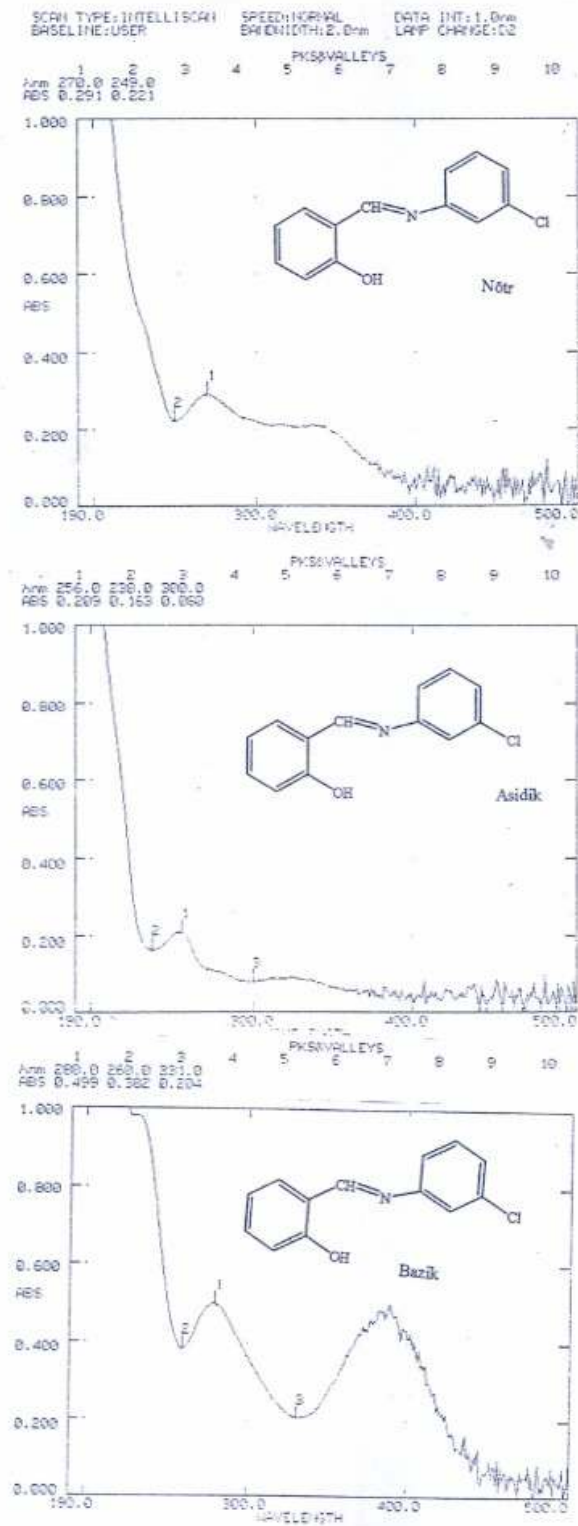
Sekil 5.5. 2-(2'-klorofeniliminometil)fenol'ün (3) ¹H-NMR Spektrumu (CDCl₃)



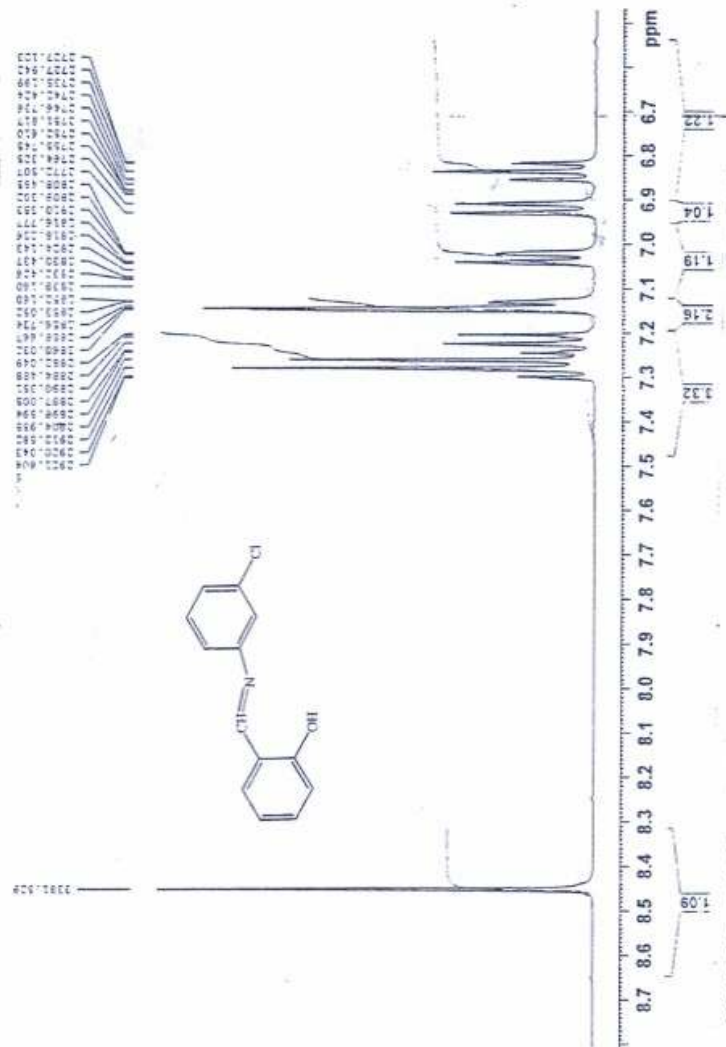
Şekil 5.5a. 2-(2'-klorofeniliminometil)fenol'ün (3) ¹H-NMR Spektrumu (CDCl₃) (Aromatik bölge genişletilmiş)



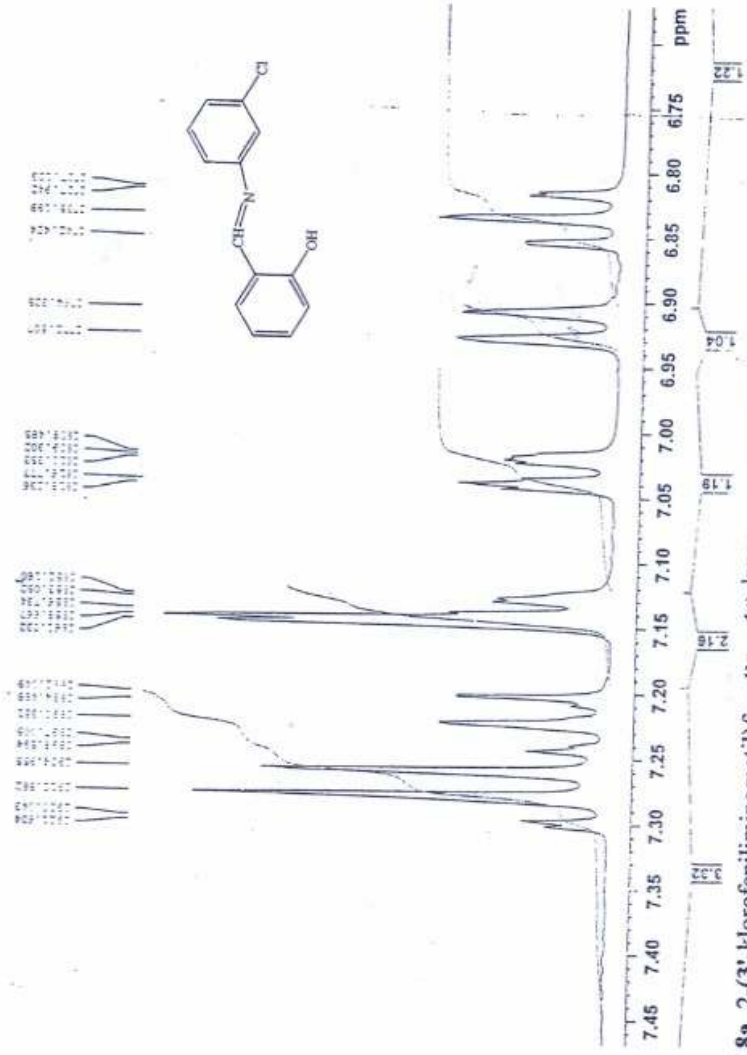
Şekil 5.6. 2-(2'-klorofeniliminometil)fenol'ün ^{13}C -NMR Spektrumu (CDCl_3)



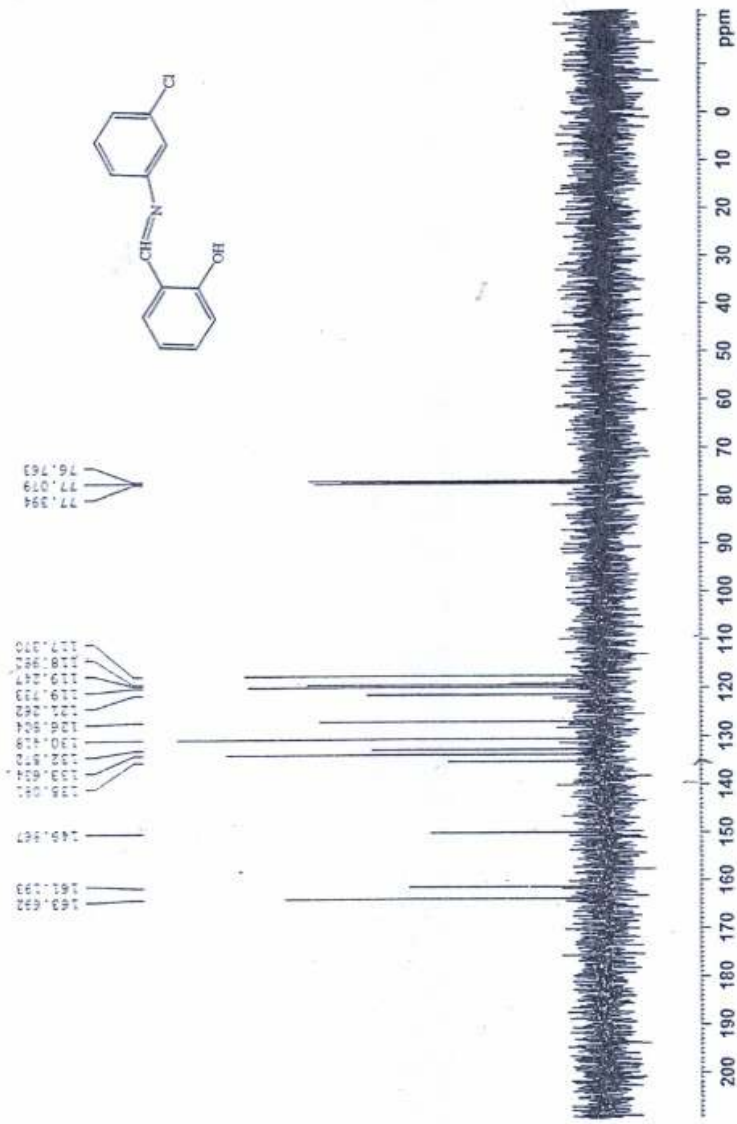
Şekil 5.7. 2-(3'-klorofeniliminometil)fenol'ün (4) UV Spektrumu (EtOH)

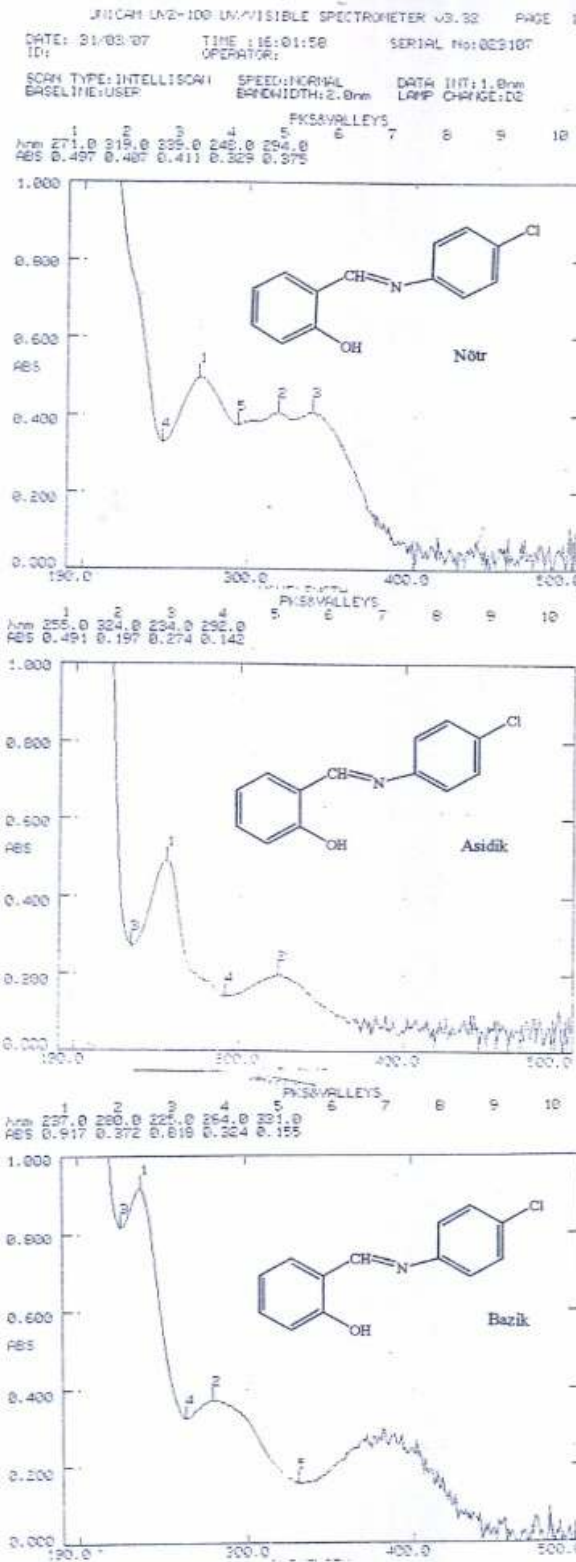


Şekil 5.8. 2-(3'-klorofeniliminometil)fenol'ün (4) ¹H-NMR Spektrumu (CDCl₃)

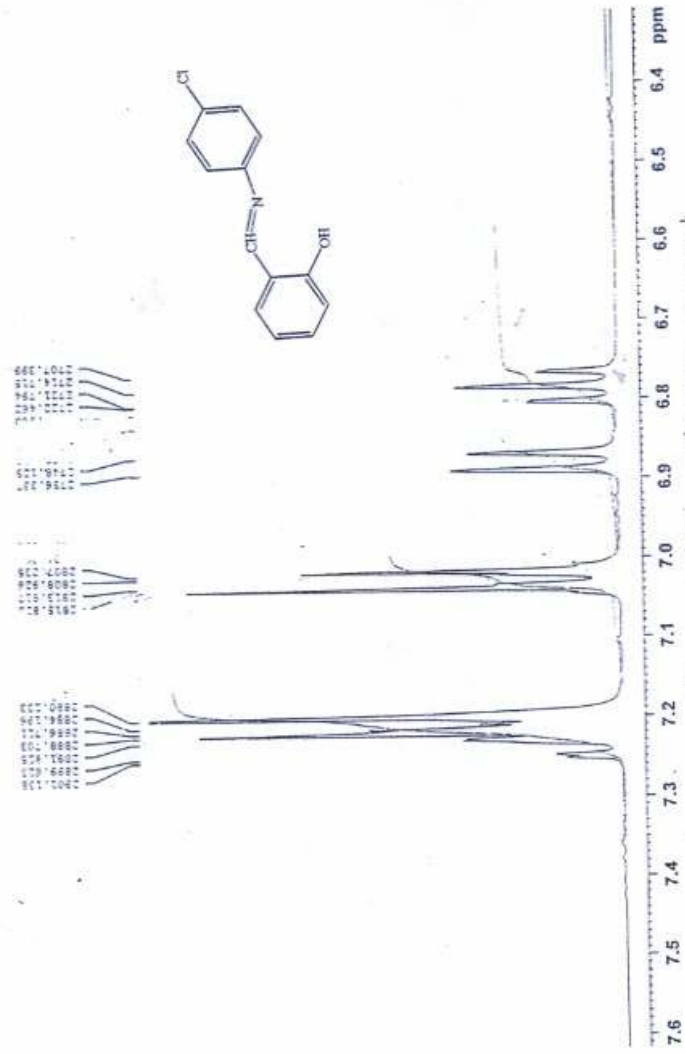


Şekil 5.8a. 2-(3'-klorofeniliminometil)fenol'ün $(4) \text{ } ^1\text{H-NMR}$ Spektrumu (CDCl_3) (Aromatik bölge genişletilmiş)

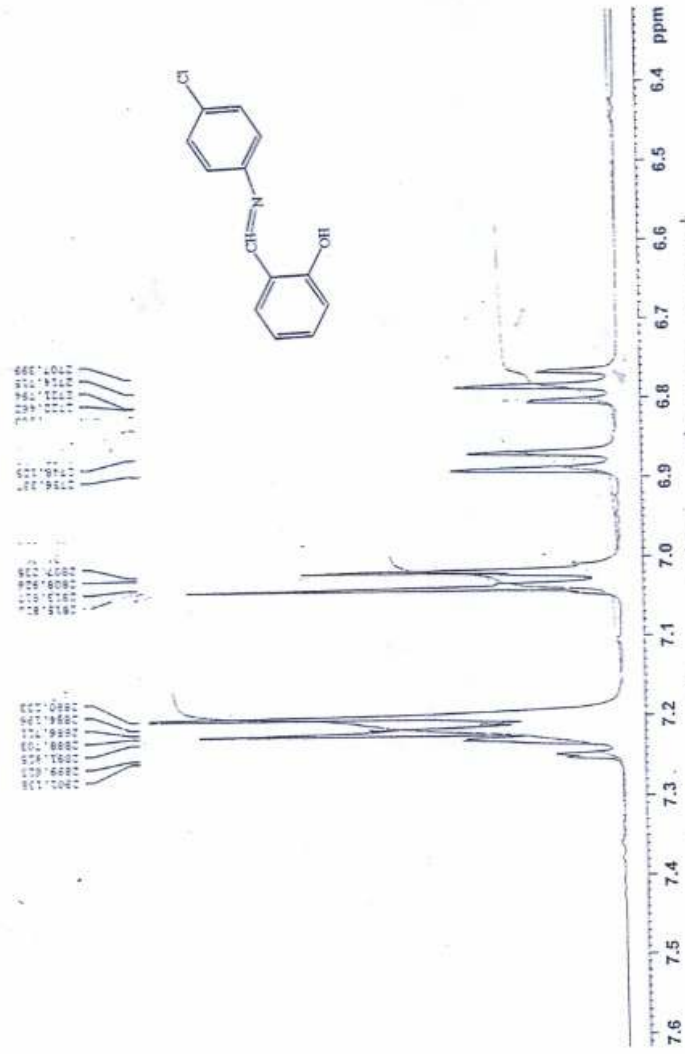




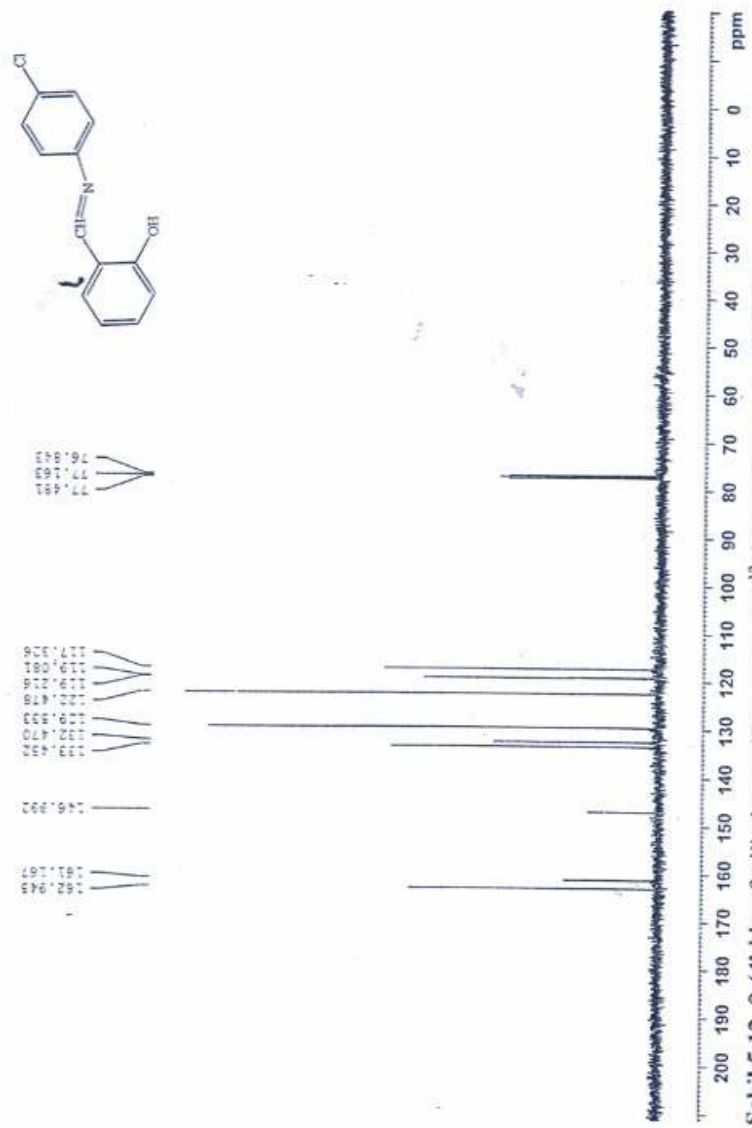
Şekil 5.10. 2-(4'-klorofeniliminometil)fenol'ün (5) UV Spektrumu(EtOH)



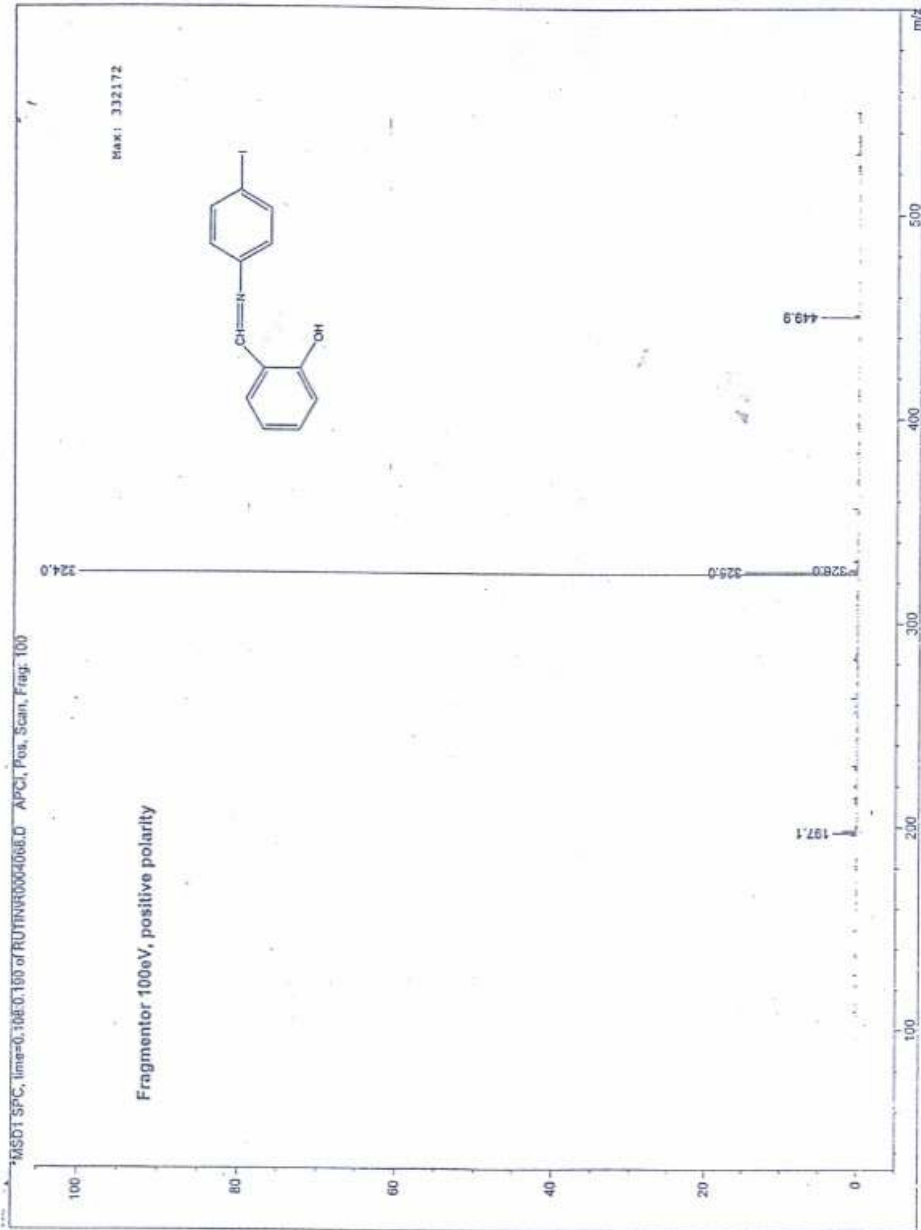
Şekil 5.11a. 2-(4'-klorofeniliminometil)fenol'ün (5) $^1\text{H-NMR}$ Spektrumu (CDCl_3) (Aromatik bölge genişletilmiş)



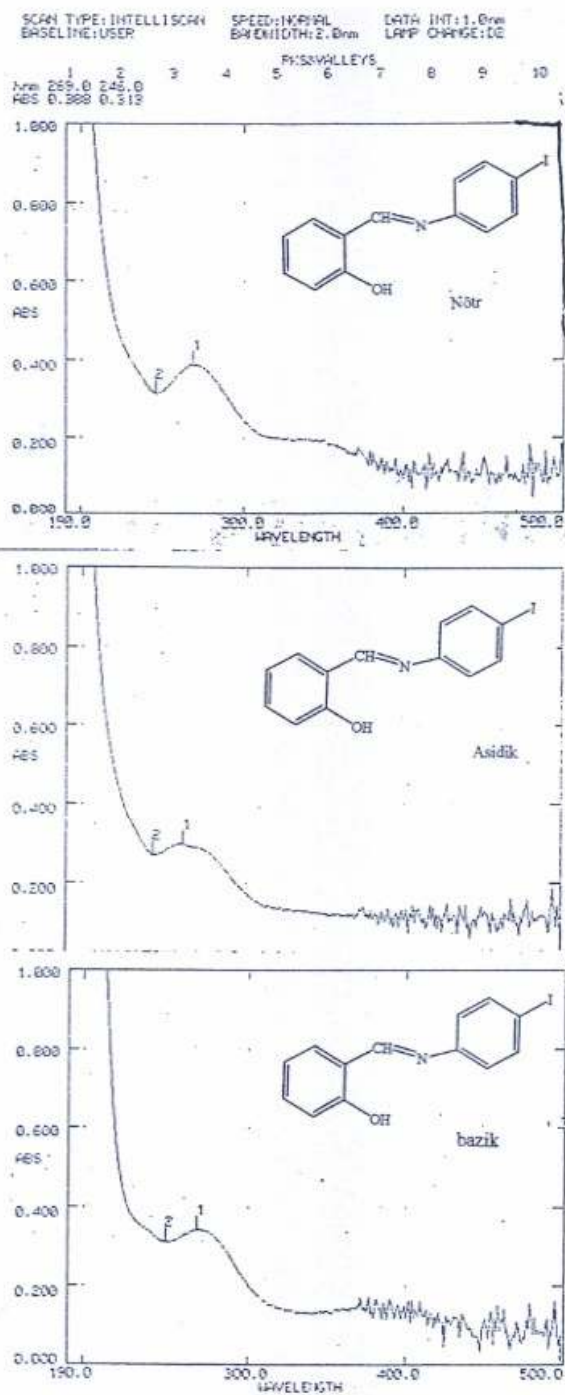
Şekil 5.11a. 2-(4'-klorofeniliminometil)fenol'ün (5) ¹H-NMR Spektrumu (CDCl₃) (Aromatik bölge genişletilmiş)



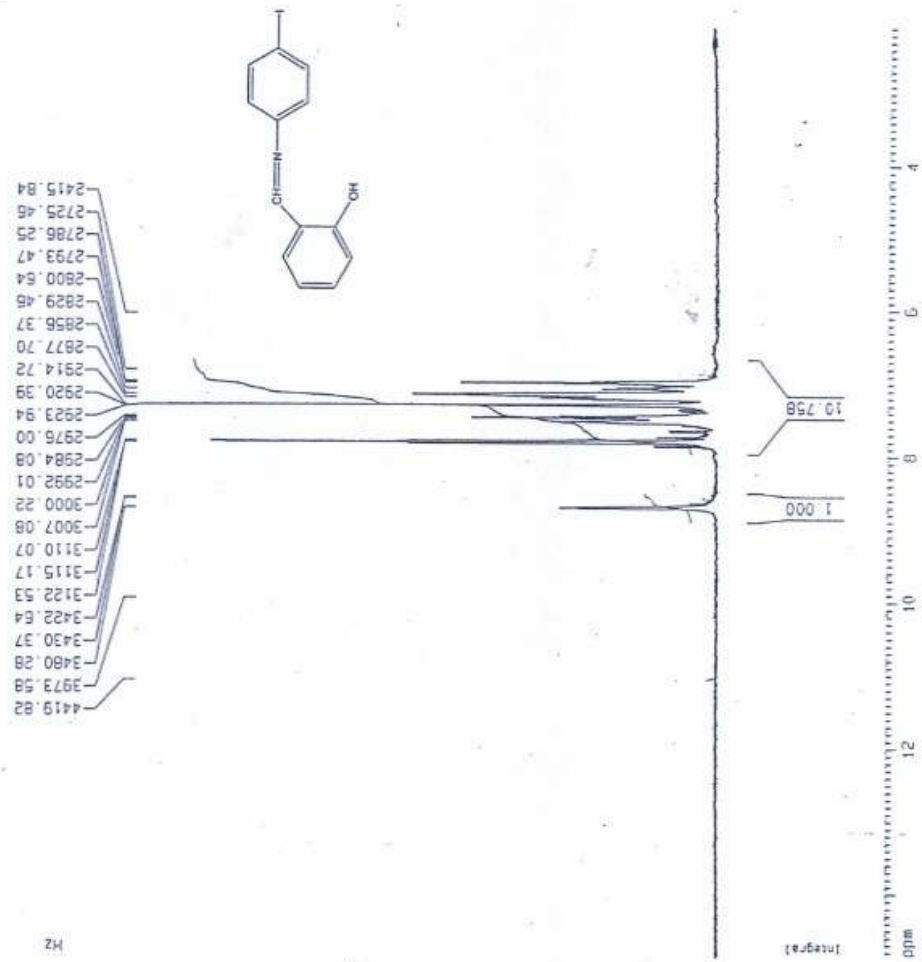
Şekil 5.12. 2-(4'-klorofeniliminometil)fenol'ün (5) ^{13}C -NMR Spektrumu (CDCl_3)



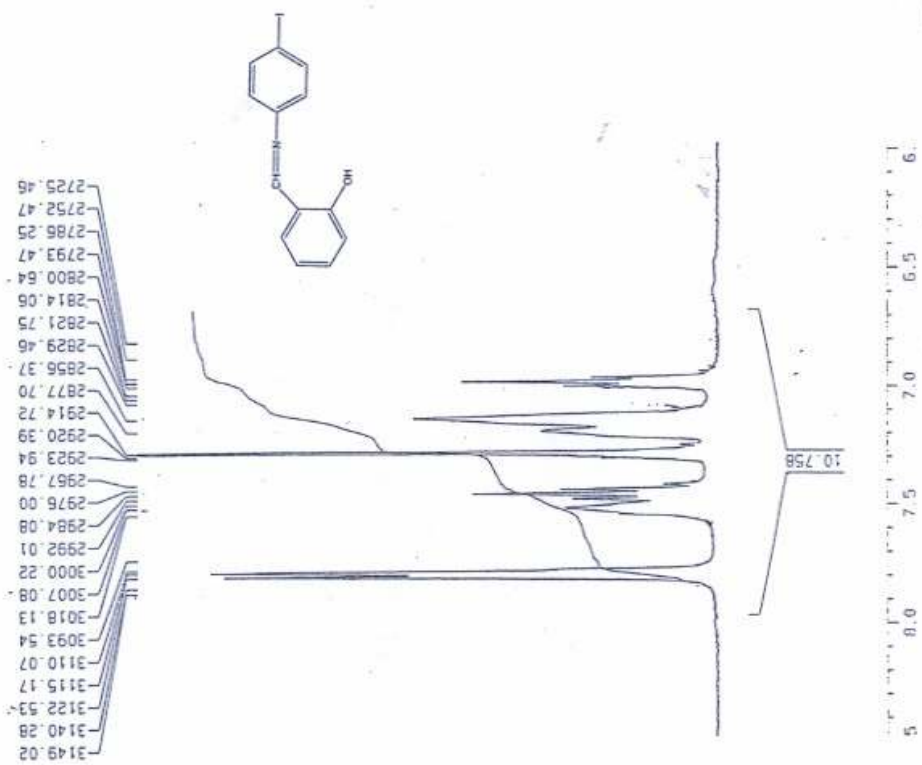
Şekil 5.13. 2-(4'-iyodofeniliminometil)fenol'ün (6)Kütle Spektrumu



Şekil 5.14. 2-(4'-iyodofeniliminometil)fenol'ün (6) UV Spektrumu(EtOH)



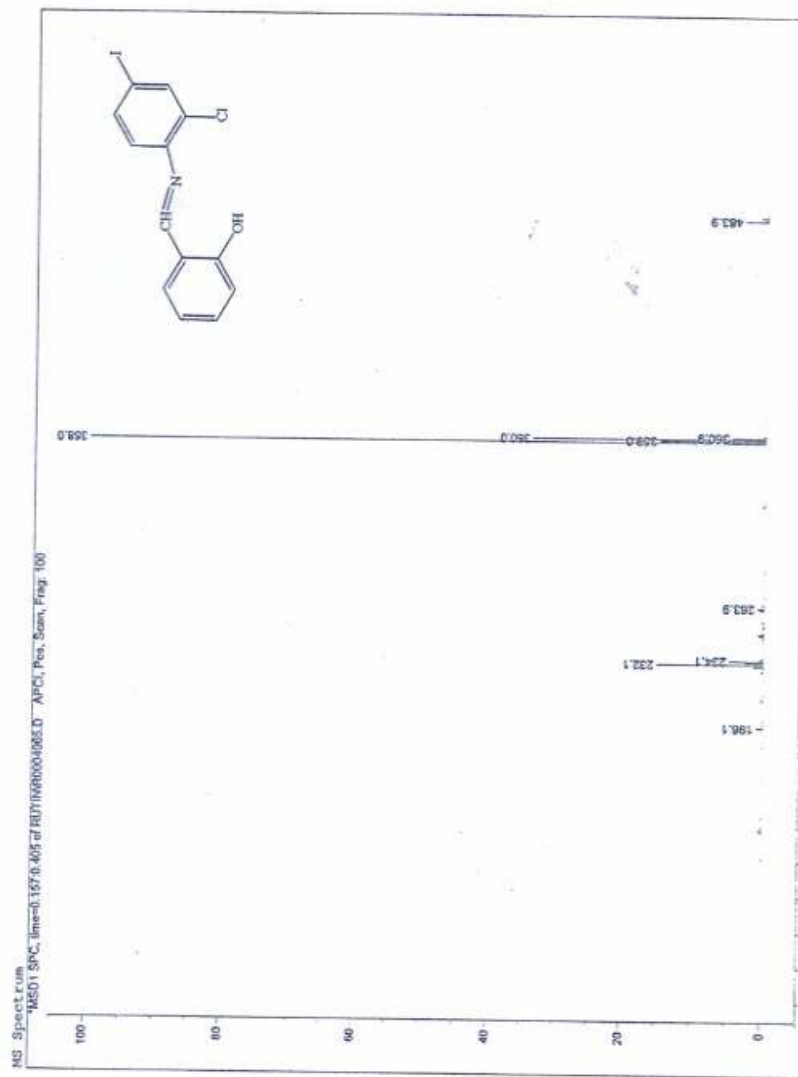
Şekil 5.15. 2-(4'-iyodofeniliminometil)fenol'ün (6) $^1\text{H-NMR}$ Spektrumu (CDCl_3)



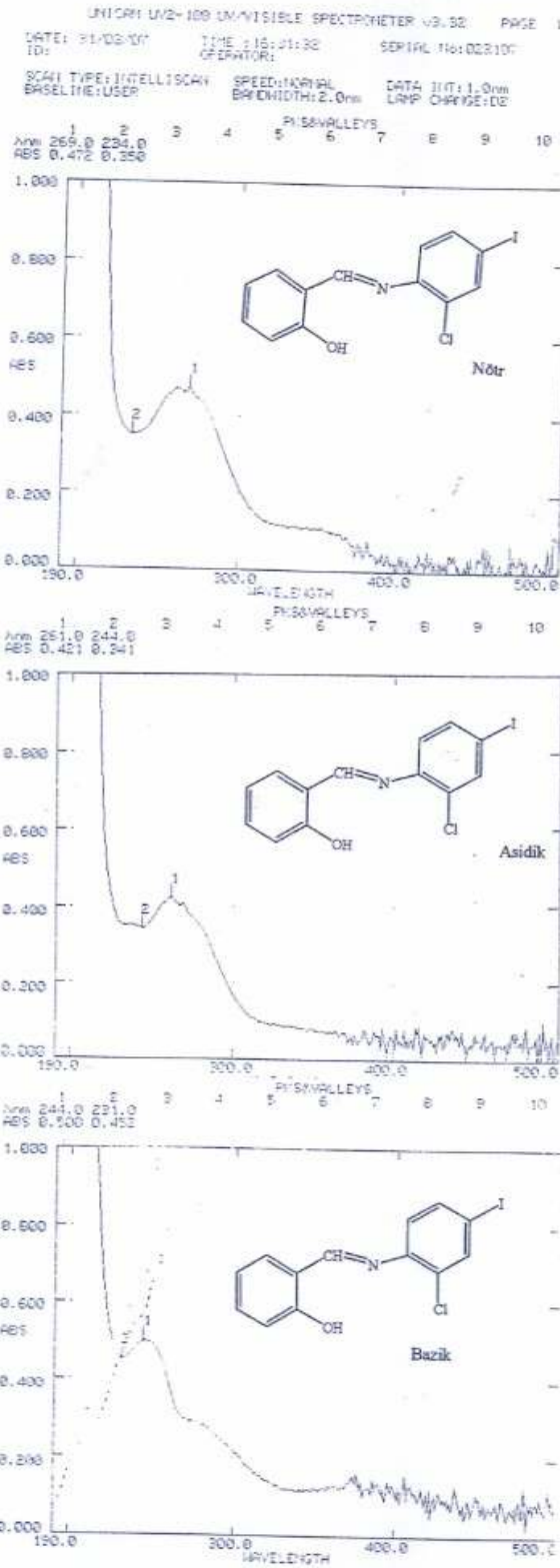
Şekil 5.15a. 2-(4'-iyodofeniliminometil)fenol'ün (6) ¹H-NMR Spektrumu (CDCl₃) (Aromatik bölge genişletilmiş)



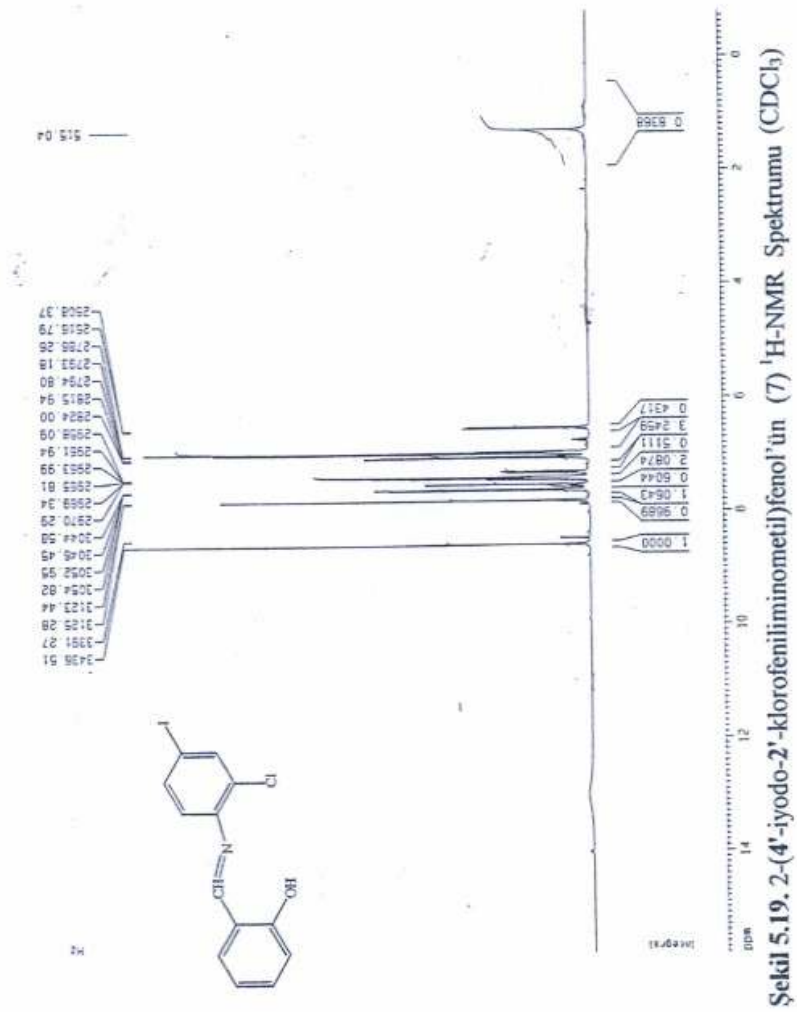
Şekil 5.16. 2-(4'-iyodofeniliminometil)fenol'ün ($^{13}\text{C-NMR}$ Spektrumu (CDCl_3).

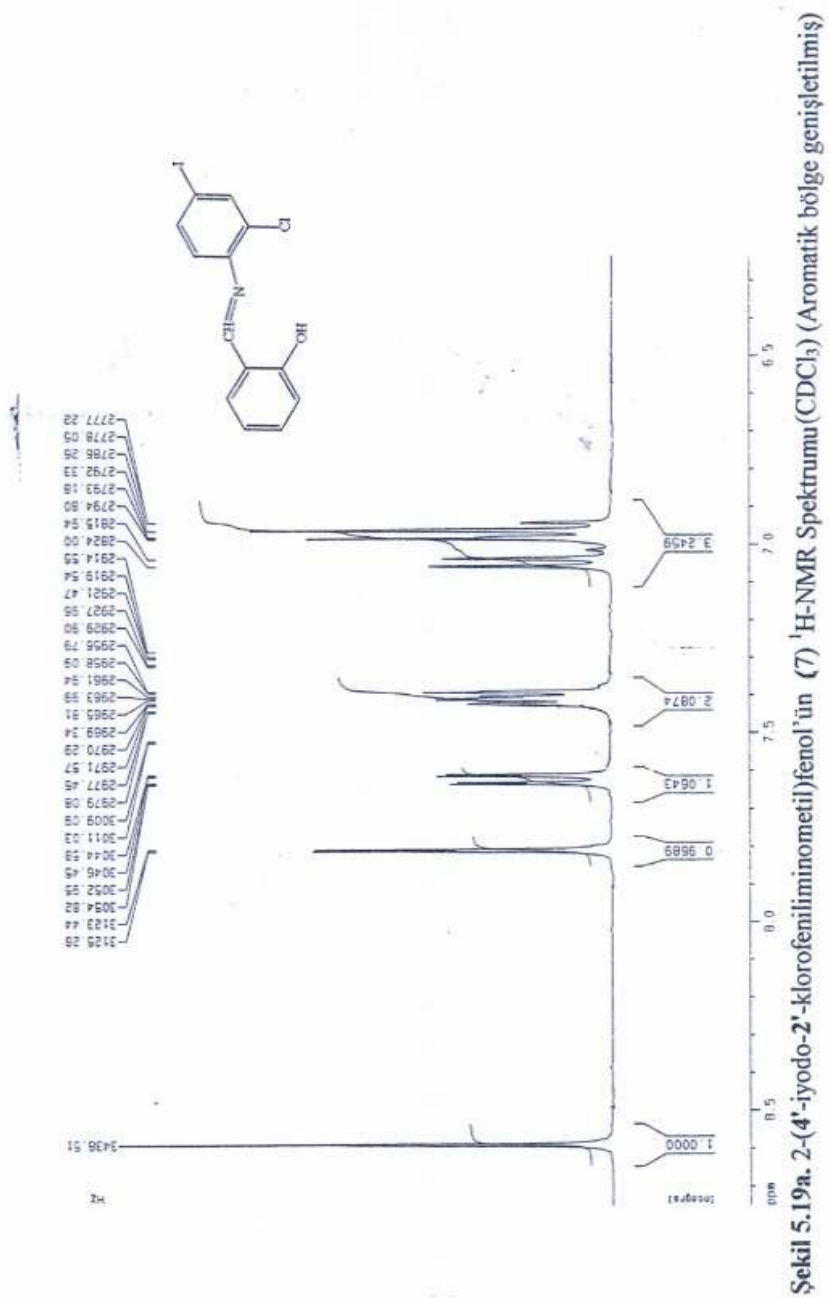


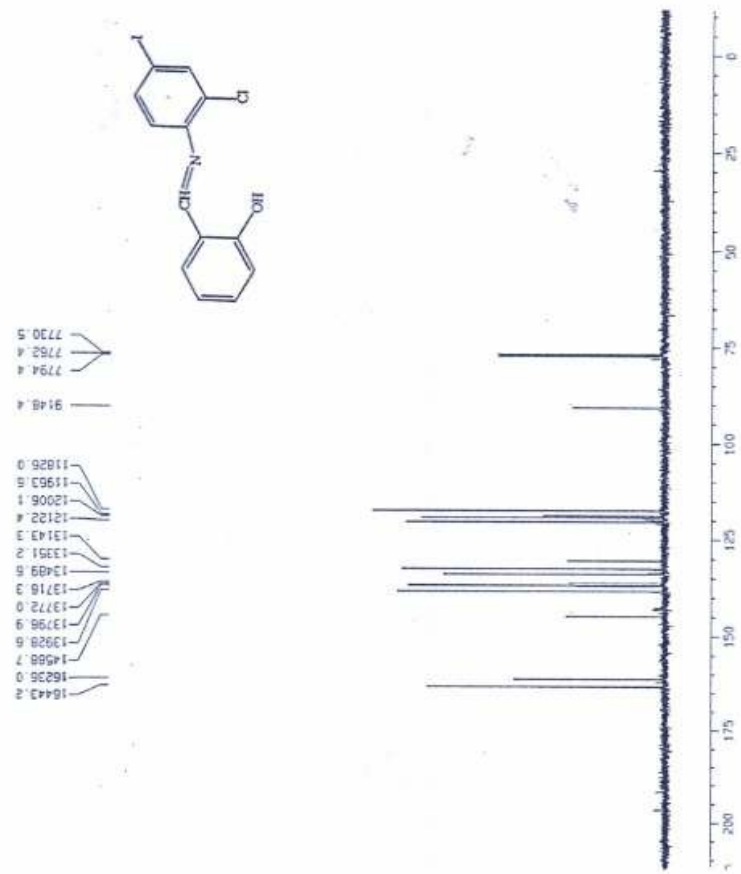
Şekil 5.17. 2-(4'-iyodo-2'-klorofeniliminometil)fenol'ün (7)Kütle Spektrogramı



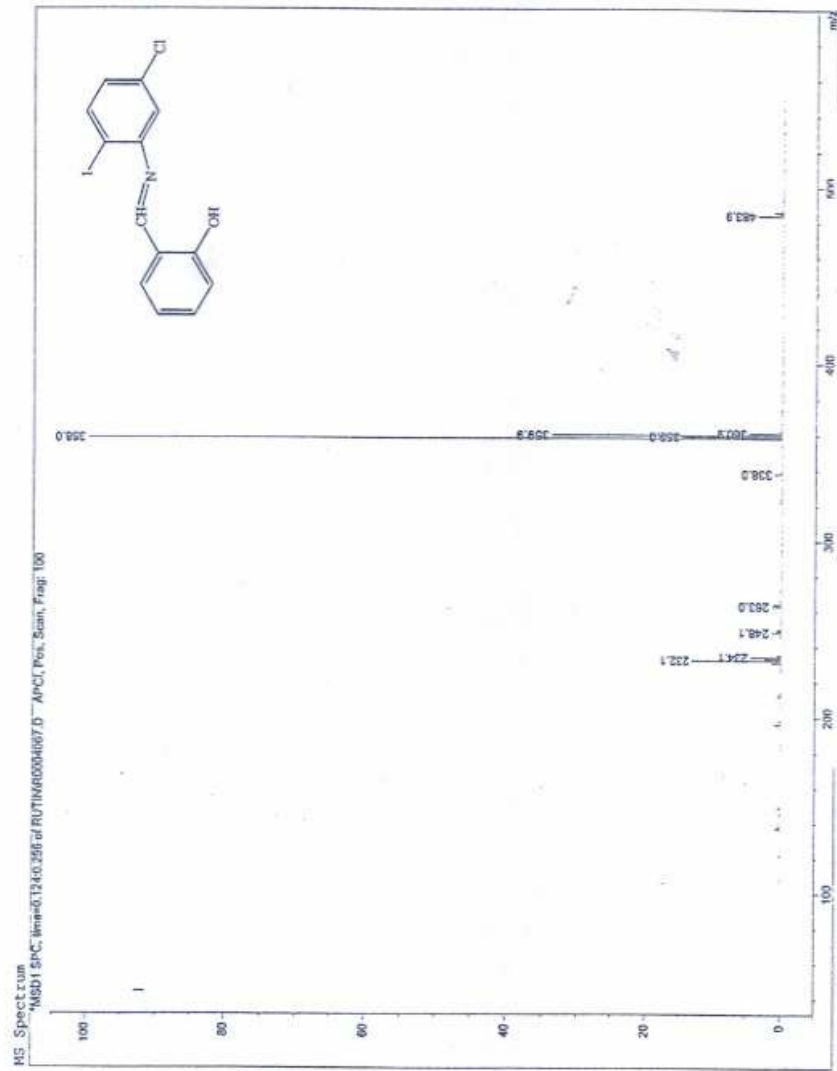
Şekil 5.18. 2-(4'-iyodo-2'-klorofeniliminometil)fenol'ün (7) UV Spektrumu (EtOH)



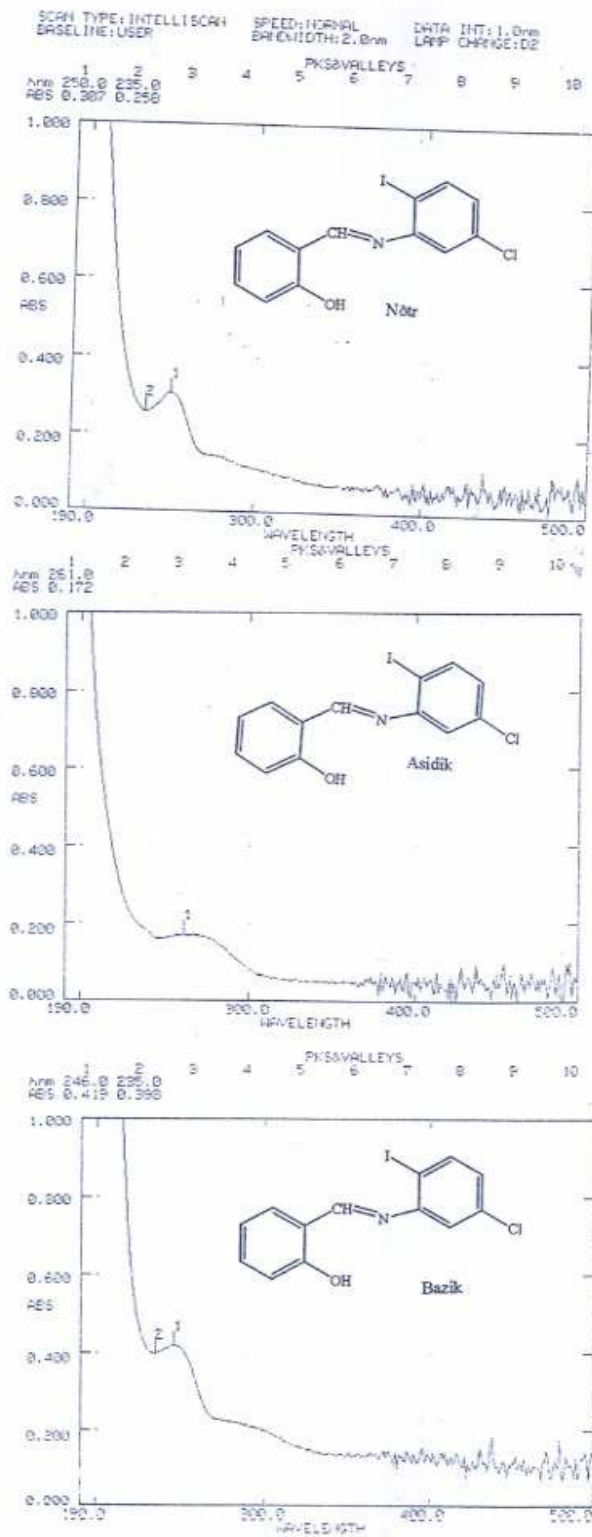




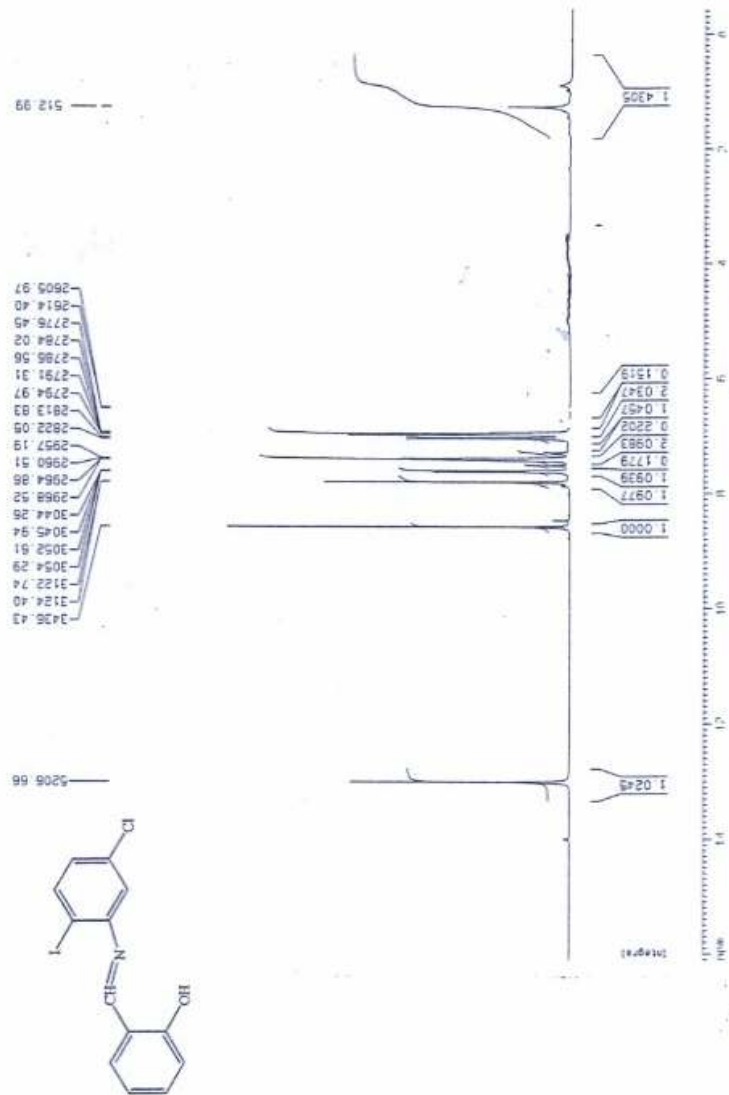
Şekil 5.20. 2-(4'-iyodo-2'-klorofeniliminometil)fenol'ün ^{13}C -NMR Spektrumu (CDCl_3)



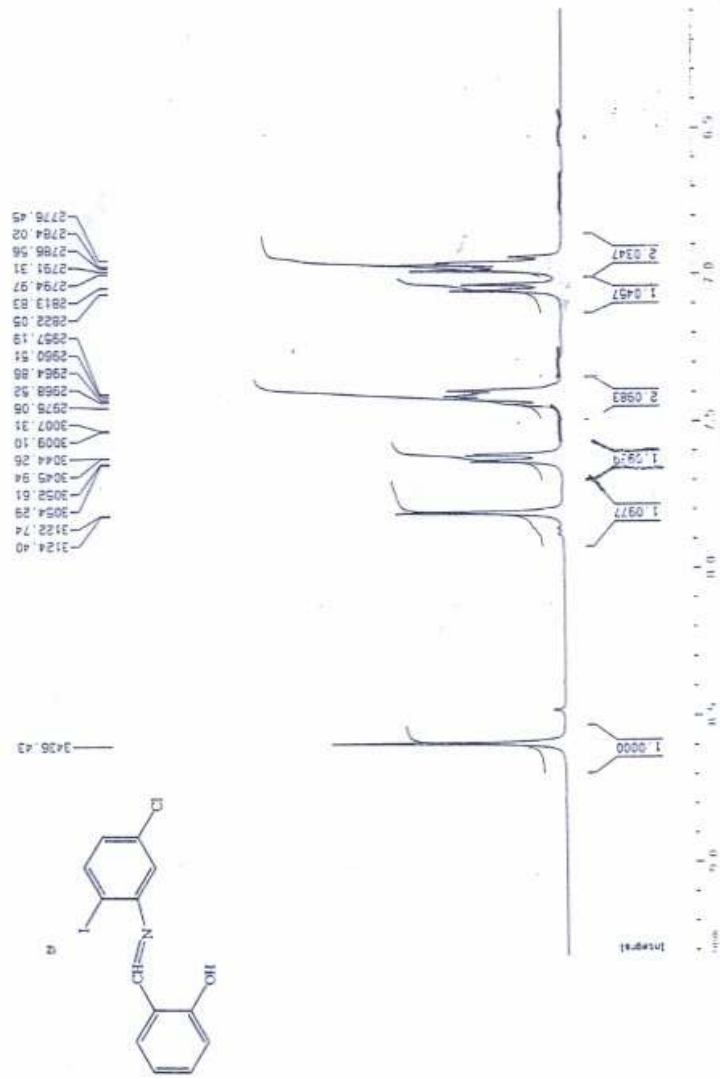
Şekil 5.21. 2-(2'-iyodo-5'-klorofeniliminometil)fenol'ün (8) Kütle Spektrumu



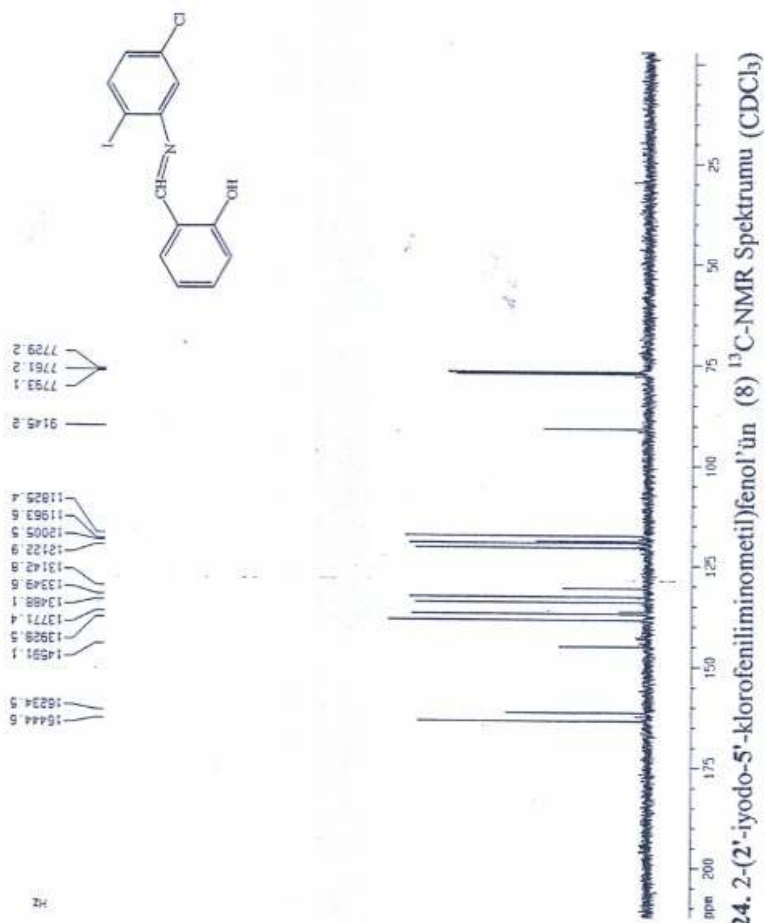
Şekil 5.22. 2-(2'-iyodo-5'-klorofeniliminometil)fenol'ün (8) UV Spektrumu (EtOH).



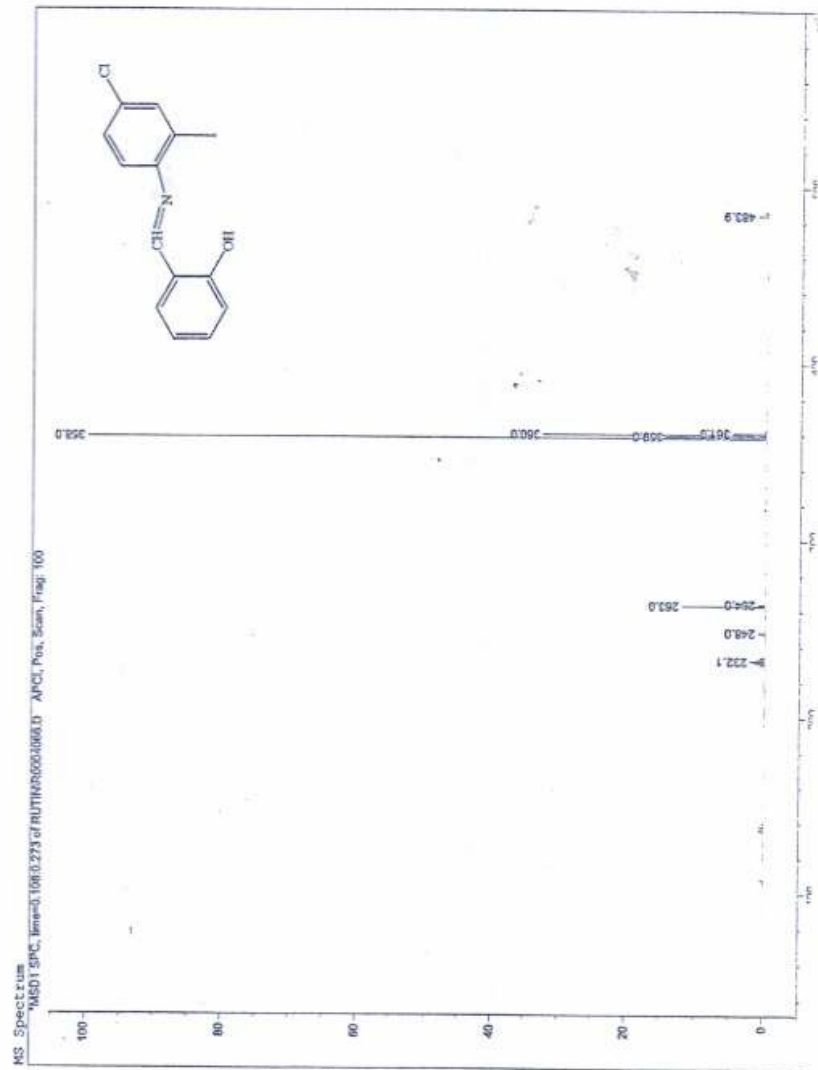
Şekil 5.23. 2-(2'-iyodo-5'-klorofeniliminometil)fenol'ün (8) ¹H-NMR Spektrumu(CDCl₃)



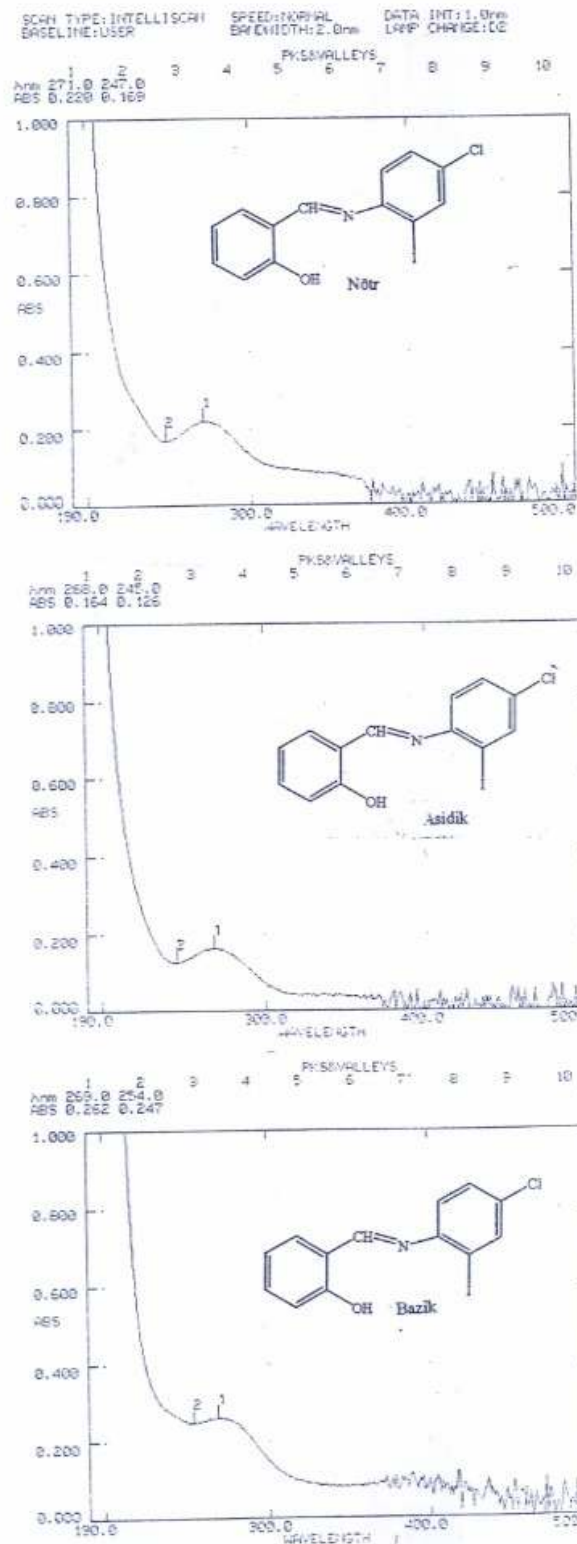
Şekil 5.23a. 2-(2'-iyodo-5'-klorofeniliminometil)fenol'ün (8) ¹H-NMR Spektrumu (CDCl₃) (Aromatik bölge genişletilmiş)



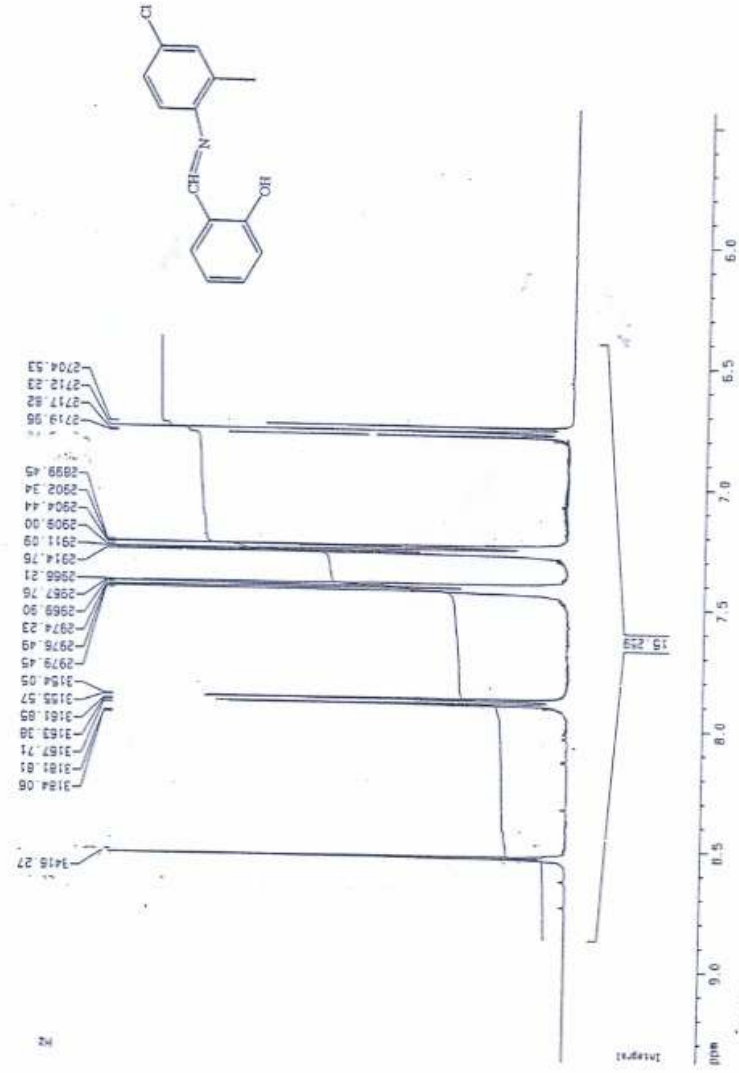
Şekil 5.24. 2-(2'-iyodo-5'-klorofeniliminometil)fenol'ün (8) $^{13}\text{C-NMR}$ Spektrumu (CDCl_3)

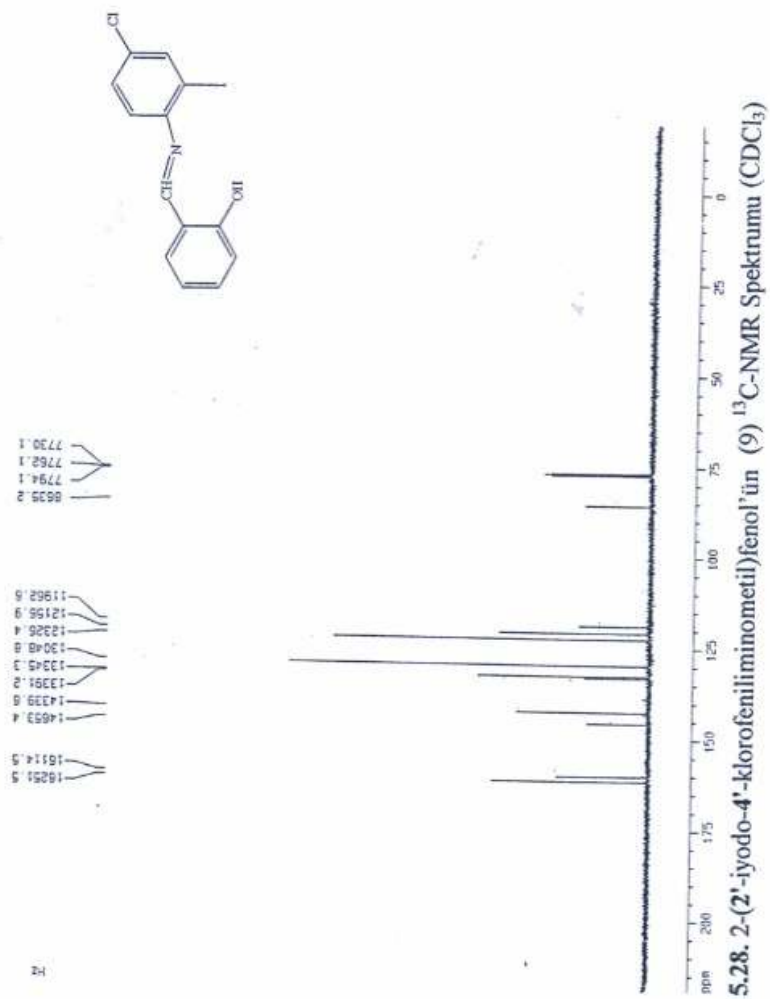


Şekil 5.25. 2-(2'-iyodo-4'-klorofeniliminometil)fenol'ün (9) Kütle Spektrogramı



Şekil 5.26. 2-(2'-(4'-klorofeniliminometil)fenol'ün (9)UV Spektrumu (EtOH)



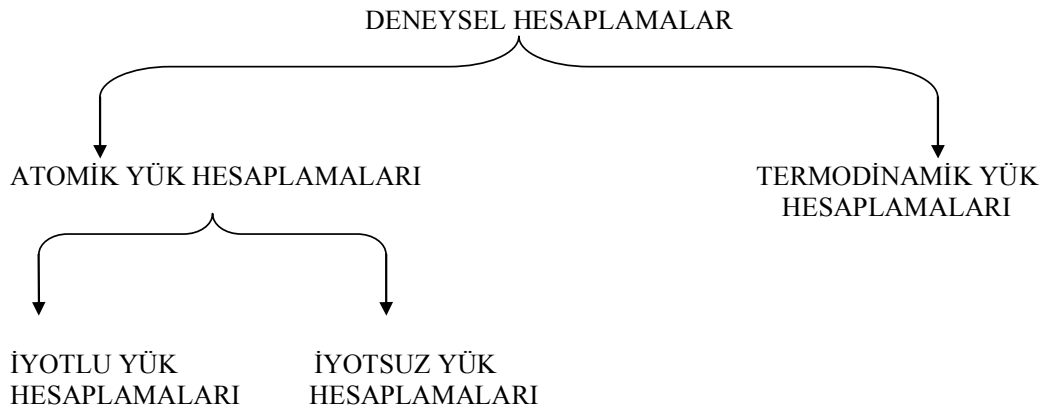


6. TARTIŞMA

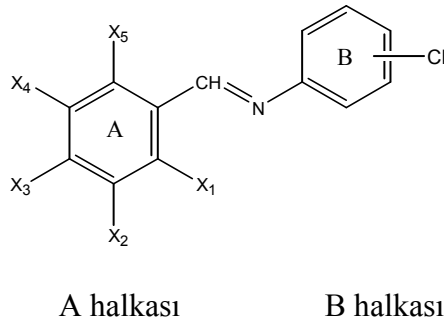
6.1. Atomik Yük Hesaplamaları

2-(2'-, 3'-, 4'-klorofeniliminometil)fenol' ün (3, 4, 5) DMSO-H⁺ katalizörlüğünde elektrofilik aromatik iyot süstitüsüyonu gerçekleştirmek istediğimiz bu çalışmamızda sentezlenmesini amaçladığımız ürünlerde, iyodun hangi konumlardan süstitüe olabileceğini atomik yük hesaplamaları ve termodinamik hesaplamalarla yapılarını önceden aydınlatmak istedik.

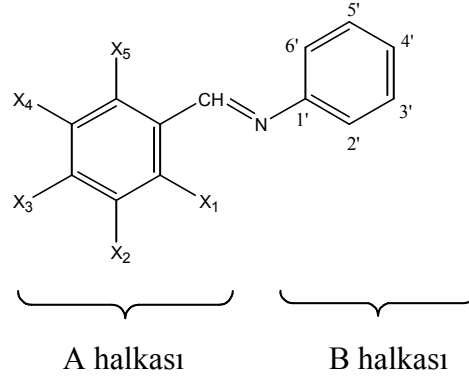
Bu nedenle teorik hesaplamalarda şöyle bir yöntem izledik. Yaptığımız hesaplamaları atomik yük hesaplamaları ve termodinamik hesaplamalar olarak ikiye ayırdık. Daha sonra atomik yük hesaplamalarını da kendi arasında iyotlu ve iyotsuz atomik yük hesaplamaları olarak ikiye ayırdık. Atomik yük hesaplamaları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



6.1.1. İyotsuz Schiff Bazlarının Atomik Yük Hesaplamaları



İyotsuz Schiff bazların da formülden de görüleceği gibi iki fenil halkası (A ve B) bulunmaktadır. Bu halkalardaki süstitüent etkisi önemlidir. İyotun hangi halkaya ve hangi konumda bağlanacağını belirlerler. Bağlanan süstitüent (X= -OH, -Cl, -NO₂) etkisini ve olası iyot süstitüsyonunun hangi karbonlara olabileceğini atomik yük hesaplamaları ile yapmak istedik. Bu amaçla, A halkasında bulunan 2, 3, 4, 5, 6 ile numaralandırılan karbonlara sırasıyla -OH, -Cl, -NO₂ süstitüentlerini bağlayarak MOPAC kimyasal hesaplama programında, PM3 parametresinde yük değerleri hesapladık ve çizelge halinde gösterdik (Çizelge 6.1-6.6).



i) (X=-OH) durumunda ki hesaplamalar

$X_1=-OH$, $X_2=X_3=X_4=X_5=-H$ olduğunda yapılan hesaplamalar sonucunda elektrofilik iyot yer değiştirmesinin A halkasında 3 ve 5 numaralı karbonlarında, B halkasında ise azometin grubuna göre orto konumu olan 2' numaralı karbonunda olacağını gösterdi.

$X_2=-OH$, $X_1=X_3=X_4=X_5=-H$ durumunda yönlennmelerin A halkasında 2, 4 ve 6 numaralı karbonlara, B halkasında ise 2' numaralı karbona olabileceği görüldü.

$X_3=-OH$, $X_1=X_2=X_4=X_5=-H$ durumunda olası yer değiştirmelerin A halkasında 3 ve 5 numaralı karbonlarda, B halkasında ise 2' numaralı karbonunda olacağı görüldü.

$X_4=-OH$, $X_1=X_2=X_3=X_5=-H$ olduğunda olası yer değiştirmenin A halkasının 4 ve 6 numaralı karbonlarında, B halkasında ise 2' numaralı karbonunda olabileceği görülmektedir.

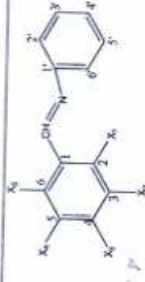
$X_5=-OH$, $X_1=X_2=X_3=X_4=-H$ durumunda ise A halkasında 3 ve 5 numaralı karbonların ve B halkasında ise 2' numaralı karbonun negatif yükünün artması elektrofili bu halkaya yöneleceğini göstermektedir.

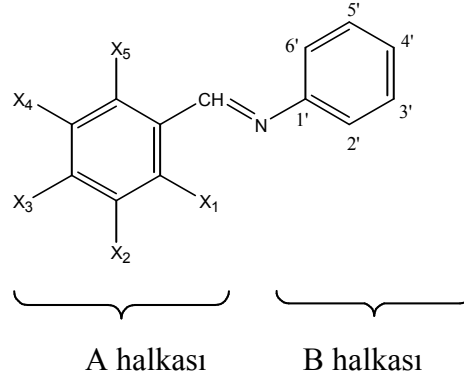
2-(feniliminometil)fenol' ün (2) A halkasına sırasıyla sübstituent olarak -OH grubu bağlayarak yapılan hesaplamalar sonucunda elektron veren -OH grubu

bağlanmasıyla halkanın elektron yoğunluğunun arttığı ve halkayı aktive ettiği gözlemlenmiştir. Bu aktivasyonun, B halkasında 2' numaralı karbondan iken A halkasında ise -OH grubunun bağlandığı karbona komşu olan karbonlarda olduğu anlaşılmıştır (Çizelge 6.1).

Çizelge 6.1. 2-(feniliminometil)fenol'ün n (X=OH) atomik yükleri

X=H	X ₁ '=OH	X ₂ '=OH	X ₃ '=OH	X ₄ '=OH	X ₅ '=OH
Hf: 69.0938	Hf: 21.3329	Hf: 23.9868	Hf: 23.5628	Hf: 24.3904	Hf: 24.6889
G.N: 0.0945	G.N: 0.0709	G.N: 0.0937	G.N: 0.0834	G.N: 0.0653	G.N: 0.0923
YÜKLER	YÜKLER	YÜKLER	YÜKLER	YÜKLER	YÜKLER
C(1)-0.2015	C(1)-0.2591	C(1)-0.1591	C(1)-0.2535	C(1) 0.0844	C(1)-0.2575
C(2)-0.1763	C(2)-0.1206	C(2)-0.2292	C(2) 0.1086	C(2)-0.2267	C(2)-0.1326
C(3)-0.2041	C(3)-0.2759	C(3) 0.0824	C(3)-0.3082	C(3)-0.1627	C(3)-0.2480
C(4)-0.1446	C(4) 0.1890	C(4)-0.2487	C(4)-0.0938	C(4)-0.1870	C(4)-0.1016
C(5)-0.0854	C(5)-0.2253	C(5)-0.0369	C(5)-0.1300	C(5)-0.0361	C(5)-0.1770
C(6)-0.1694	C(6)-0.1081	C(6)-0.2131	C(6)-0.1257	C(6)-0.2753	C(6) 0.1171
C(7)-0.0978	C(7)-0.0512	C(7)-0.1023	C(7)-0.0861	C(7)-0.1052	C(7)-0.0868
N(8)-0.0766	N(8)-0.1419	N(8)-0.0757	N(8)-0.0865	N(8)-0.0690	N(8)-0.0678
C(9)-0.0511	C(9)-0.0454	C(9)-0.0529	C(9)-0.0474	C(9)-0.0538	C(9)-0.0531
C(10)-0.1563	C(10)-0.1625	C(10)-0.1558	C(10)-0.1581	C(10)-0.1544	C(10)-0.1542
C(11)-0.1938	C(11)-0.1878	C(11)-0.1937	C(11)-0.1932	C(11)-0.1940	C(11)-0.1927
C(12)-0.1881	C(12)-0.1886	C(12)-0.1869	C(12)-0.1897	C(12)-0.1867	C(12)-0.1865
C(13)-0.1804	C(13)-0.1764	C(13)-0.1802	C(13)-0.1797	C(13)-0.1808	C(13)-0.1796
C(14)-0.2152	C(14)-0.2153	C(14)-0.2137	C(14)-0.2170	C(14)-0.2141	C(14)-0.2152
H(23)0.1939	O(15)-0.2751	O(15)-0.2405	O(15)-0.2376	O(15)-0.2389	O(15)-0.2360
H(22)0.1922	H(23)0.1994	H(23)0.1926	H(23)0.2183	H(22)0.2161	H(23)0.2180





ii)(X=-Cl) durumunda ki hesaplamalar

$X_1=-Cl$, $X_2=X_3=X_4=X_5=-H$ olduğunda yapılan hesaplamalar sonucunda elektrofilik iyot yer değiştirmesinin A halkasında 3 ve 5 numaralı karbonlarında, B halkasında ise azometin grubuna göre orto konumu olan 2' numaralı karbonunda olabileceği görüldü.

$X_2=-Cl$, $X_1=X_3=X_4=X_5=-H$ durumunda ise yönelmelerin A halkasında 4 ve 6 numaralı karbonlara, B halkasında ise 2' numaralı karbona olabileceğini görüldü.

$X_3=-Cl$, $X_1=X_2=X_4=X_5=-H$ durumunda olası yer değiştirmelerin A halkasında 3 ve 5 numaralı karbonlarda, B halkasında ise 2' numaralı karbona olacağı anlaşıldı.

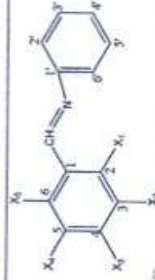
$X_4=-Cl$, $X_1=X_2=X_3=X_5=-H$ olduğunda elde edilen sonuçlara göre olası yer değiştirmenin A halkası için 2 ve 6 numaralı karbonlarında, B halkasında ise 2' numaralı karbona olacağı düşünüldü.

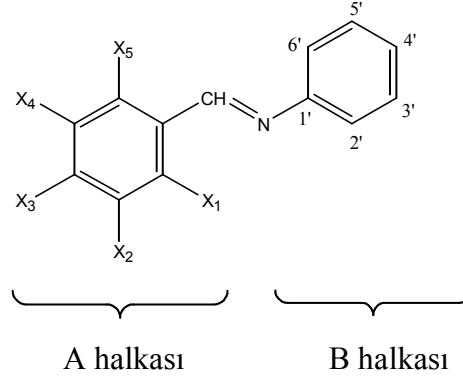
$X_5=-Cl$, $X_1=X_2=X_3=X_4=-H$ durumunda ise A halkasında 3 ve 5 numaralı karbonların ve B halkasında ise 2' numaralı karbonun negatif yükünün artması yönelmenin söz konusu karbonlara olmasını gerektirir.

Süstitüe N-(2-klorobenziliden)benzamin'in A halkasına elektron çekici bir grup olan -Cl bağlanarak yapılan hesaplamalar sonucunda elektron çeken klorun ortaklanmamış elektronlarının halkaya delokalizasyonu ile halkanın elektron yoğunluğunun arttığı, ancak halkayı az da olsa deaktive ettiği gözlemlendi. B halkasının 2' numaralı karbonunun, A halkasında ise -Cl grubunun bağlandığı karbona komşu olan karbonların negatif yüklerinin arttığı görüldü (Çizelge 6.2)

Çizelge 6.2. Substitüe N-(2-klorobenziiden)benzamin'in (X=Cl) atomik yükleri

X=H	X ₁ =-Cl	X ₂ =-Cl	X ₃ =-Cl	X ₄ =-Cl	X ₅ =-Cl
HF: 69.0938	HF: 64.9743	HF: 62.5268	HF: 62.3403	HF: 62.4641	HF: 63.2591
G.N: 0.0945	G.N: 0.0424	G.N: 0.0550	G.N: 0.0753	G.N: 0.0749	G.N: 0.0777
YÜKLER	YÜKLER	YÜKLER	YÜKLER	YÜKLER	YÜKLER
C(1) -0.2015	C(1) -0.2049	C(1) -0.1865	C(1) -0.2035	C(1) -0.1382	C(1) -0.2054
C(2) -0.1763	C(2) -0.1624	C(2) -0.1811	C(2) -0.1191	C(2) -0.1802	C(2) -0.1650
C(3) -0.2041	C(3) -0.2149	C(3) -0.1415	C(3) -0.2058	C(3) -0.1892	C(3) -0.2038
C(4) -0.1446	C(4) -0.0923	C(4) -0.1489	C(4) -0.1324	C(4) -0.1483	C(4) -0.1381
C(5) -0.0854	C(5) -0.0747	C(5) -0.0685	C(5) -0.0849	C(5) -0.0684	C(5) -0.0735
C(6) -0.1694	C(6) -0.1608	C(6) -0.1731	C(6) -0.1565	C(6) -0.1745	C(6) -0.1093
C(7) -0.0978	C(7) -0.1017	C(7) -0.1050	C(7) -0.1022	C(7) -0.1043	C(7) -0.1140
N(8) -0.0766	N(8) -0.0656	N(8) -0.0686	N(8) -0.0720	N(8) -0.0701	N(8) -0.0667
C(9) -0.0511	C(9) -0.0517	C(9) -0.0549	C(9) -0.0538	C(9) -0.0548	C(9) -0.0549
C(10) -0.1561	C(10) -0.1531	C(10) -0.1537	C(10) -0.1546	C(10) -0.1243	C(10) -0.1548
C(11) -0.1938	C(11) -0.1946	C(11) -0.1940	C(11) -0.1938	C(11) -0.1941	C(11) -0.1946
C(12) -0.1881	C(12) -0.1869	C(12) -0.1860	C(12) -0.1864	C(12) -0.1860	C(12) -0.1862
C(13) -0.1804	C(13) -0.1812	C(13) -0.1808	C(13) -0.1805	C(13) -0.1805	C(13) -0.1809
C(14) -0.2152	C(14) -0.2142	C(14) -0.2132	C(14) -0.2137	C(14) -0.2130	C(14) -0.2120
H(23) 0.1939	C(15) 0.1083	C(15) 0.0608	C(15) 0.0619	C(15) 0.0578	C(15) 0.0525
H(22) 0.1922	H(23) 0.1973	H(23) 0.1975	H(23) 0.2127	H(22) 0.2113	H(23) 0.2129





iii) (X=-NO₂) durumunda ki hesaplamalar

$X_1=-NO_2$, $X_2=X_3=X_4=X_5=-H$ olduğunda yapılan hesaplamalar sonucunda elektrofilik iyot yer değiştirmesinin A halkasının 4 ve 6 numaralı karbonlarında, B halkasının ise azometin grubuna göre orto konumu olan 2' numaralı karbonunda olacağı görüldü.

$X_2=-NO_2$, $X_1=X_3=X_4=X_5=-H$ durumunda ise yönlennmelerin A halkasında 5 numaralı karbona, B halkasında ise 2' numaralı karbona olabileceği görüldü.

$X_3=-NO_2$, $X_1=X_2=X_4=X_5=-H$ durumunda olası yer değiştirmelerin A halkasında 4 ve 6 numaralı karbonlarda, B halkasında ise 2' numaralı karbonda olacağı anlaşıldı.

$X_4=-NO_2$, $X_1=X_2=X_3=X_5=-H$ olduğunda elde edilen sonuçlara göre olası yer değiştirmenin A halkasının 3 ve 5 numaralı karbonlarında, B halkasının ise 2' numaralı karbonunda olacağı görüldü.

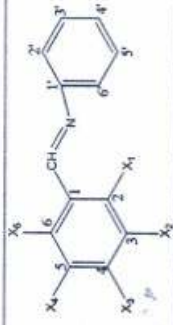
$X_5=-NO_2$, $X_1=X_2=X_3=X_4=-H$ durumunda ise A halkasında 2 ve 4 numaralı karbonların ve B halkasında ise 2' numaralı karbonun negatif yükünün artması yönlennmelerin söz konusu karbonlara olmasını gerektirir.

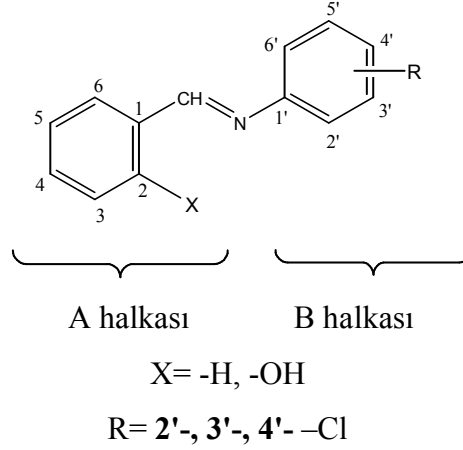
N-(2-nitrobenziliden)benzamin'in A halkasına sırasıyla süstitüent olarak $-\text{NO}_2$ grubu bağlayarak yapılan hesaplamalar sonucunda elektron çeken $-\text{NO}_2$ grubunun etkisiyle halkanın elektron yoğunluğunun azaldığı ve halkanın etkinliğini azalttığı gözlemlenmiştir. B halkasında 2' numaralı karbonundaki bu durum $-\text{OH}$ ve $-\text{Cl}$ daki hesaplamalarla aynı sonucu vermektedir. Bu nedenle şu çıkarımı yapmamız mümkündür; A halkasına bağlanan süstitüentin B halkasındaki yönlendirmelere etkisi bulunmaktadır. Ayrıca $-\text{OH}$, $-\text{Cl}$ gibi orto-para yönlendirici süstitüentlerin B halkasını aktive ettiğini de yapılan hesaplamalar sonucunda görmekteyiz. Genel anlamda B halkasındaki yönlendirmelerin azometin grubu etkisi altında olduğunu söyleyebiliriz (Çizelge 6.3).

İyot süstitüsyonu gerçekleştirmek istenen başlangıç maddeleri 2-(2', 3', 4'-klorofeniliminometil)-fenol (2, 3, 4, 5)' dir. Aromatik iyot süstitüsyonu gerçekleştirilmek istenen 2-(2-, 3-, 4- klorofeniliminometil)fenol schiff bazının fenil halkasına (B) $-\text{Cl}$ süstitüenti 2', 3', 4'- konumlarından bağlıdır. Bu nedenle B halkasına süstitüe olan klorun yönlendirmeye bir etkisi olabilir mi düşüncesiyle, söz konusu durum da incelendi. Bunun içinde yukarıda hesaplanan ürünlerin 2', 3', 4'-klor süstitüe ürünlerinin de yükleri hesaplandı. Elde edilen tablolar ve sonuçlar aşağıdaki gibidir (Çizelge 6.4-6.6).

Çizelge 6.3. N-(2-nitrobenziliden)benzamin'in (X=NO₂) atomik yükleri

X=H	X ₁ =-NO ₂	X ₂ =-NO ₂	X ₃ =-NO ₂	X ₄ =-NO ₂	X ₅ =-NO ₂
HF: 69.0938	HF: 64.0135	HF: 60.6472	HF: 60.4797	HF: 60.1838	HF: 64.2763
G.N: 0.0945	G.N: 0.2105	G.N: 0.0699	G.N: 0.0962	G.N: 0.0987	G.N: 0.0579
YÜKLER	YÜKLER	YÜKLER	YÜKLER	YÜKLER	YÜKLER
C(1) -0.2015	C(1) -0.1434	C(1) -0.2241	C(1) -0.1032	C(1) -0.4545	C(1) -0.1082
C(2) -0.1763	C(2) -0.2008	C(2) -0.0885	C(2) -0.4426	C(2) -0.0882	C(2) -0.2123
C(3) -0.2041	C(3) -0.1173	C(3) -0.4554	C(3) -0.1032	C(3) -0.2267	C(3) -0.1362
C(4) -0.1446	C(4) -0.3839	C(4) -0.0594	C(4) -0.1813	C(4) -0.0917	C(4) -0.1890
C(5) -0.0854	C(5) 0.0276	C(5) -0.0991	C(5) -0.0140	C(5) -0.1008	C(5) 0.0426
C(6) -0.1694	C(6) -0.1962	C(6) -0.1158	C(6) -0.2033	C(6) -0.0803	C(6) -0.4345
C(7) -0.0978	C(7) -0.1378	C(7) -0.1185	C(7) -0.1335	C(7) -0.1144	C(7) -0.2055
N(8) -0.0766	N(8) -0.0456	N(8) -0.0528	N(8) -0.0441	N(8) -0.0607	N(8) -0.0404
C(9) -0.0511	C(9) -0.0653	C(9) -0.0638	C(9) -0.0683	C(9) -0.0626	C(9) -0.0703
C(10) -0.1561	C(10) -0.1427	C(10) -0.1479	C(10) -0.1472	C(10) -0.1501	C(10) -0.1511
C(11) -0.1938	C(11) -0.1953	C(11) -0.1940	C(11) -0.1947	C(11) -0.1941	C(11) -0.1986
C(12) -0.1881	C(12) -0.1781	C(12) -0.1807	C(12) -0.1783	C(12) -0.1810	C(12) -0.1800
C(13) -0.1804	C(13) -0.1835	C(13) -0.1818	C(13) -0.1815	C(13) -0.1801	C(13) -0.1829
C(14) -0.2152	C(14) -0.2027	C(14) -0.2093	C(14) -0.2059	C(14) -0.2083	C(14) -0.2027
H(23) 0.1939	N(15) 1.3362	N(15) 1.3292	N(15) 1.3288	N(15) 1.3308	N(15) 1.3301
H(22) 0.1922	O(16) -0.6004	O(16) -0.5983	O(16) -0.6023	O(16) -0.6057	O(16) -0.6182
H(21) 0.1952	O(17) -0.5940	O(17) -0.6061	O(17) -0.6042	O(17) -0.6018	O(17) -0.5906





Çizelge 6.4 incelendiğinde açıkça görülmektedir ki X=-H, R=-H durumunda, halkadaki karbonların negatif yükleri A halkasına -OH grubu bağlandığında daha da artmıştır. Bu da elektron veren -OH grubunun hem A hem de B halkasını aktive ettiğinin göstergesidir. Elektrofilik aromatik iyot süstitüsüyonu gerçekleşmesi beklenen karbonların negatif yükleri A halkasında X=-OH iken B halkasında R= 2', 3', 4', 5', 6' Cl olduğunda ise daha da artmıştır (Çizelge 6.4).

X=-OH ve R= 2'-Cl olduğunda elektrofilik yer değiştirmenin A halkasında 3 ve 5 numaralı karbonlarında, B halkasında ise 6' karbonunda olacağı sonucuna vardık.

X=-OH ve R= 6'-Cl olduğunda ise elektrofilik yer değiştirmenin A halkasında 3 ve 5 numaralı karbonlarda, B halkasında ise 2' karbondan olması beklenir. Çünkü 2' karbonunu negatif yükünde belirgin bir azalış olduğu görülmektedir. Bu sonuca göre yönelme azometin grubunun etkisindedir.

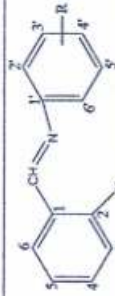
X=-OH ve R= 3', 5'-Cl olduğunda elektrofilik yer değiştirmenin A halkasında 3 ve 5 numaralı karbonlarında, B halkasında ise 2', 4' ve 6' numaralı karbonlarında olabileceği görüldü.

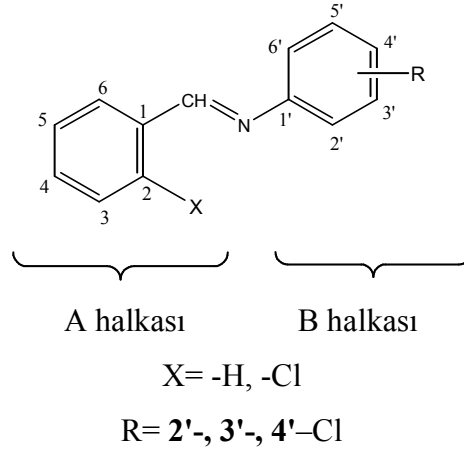
X=-OH ve R= 4'-Cl olduğunda elektrofilik yer değiştirimin A halkasında 3 numaralı karbonda, B halkasında ise 6' karbonunda olacağı sonucuna varılır.

Yukarıda verilen bilgiler doğrultusunda açık ve net bir şekilde şu sonucu çıkarmak mümkündür; B halkasına sübtitüe olan klorun olası elektrofilik yer değiştirme reaksiyonunun gerçekteşebileceği karbonlara yönlenmeyi etkileyen sübtitüent olmadığı, yönlenmede etkin olan grubun azometin grubu olduğudur. Yönlenmeler azometin grubuna göre orto ve para konumlarına olmaktadır. Bu yönlenmeleri A halkasına bağlı olan -OH grubunun aktive ettiği de açıkça görölmektedir.

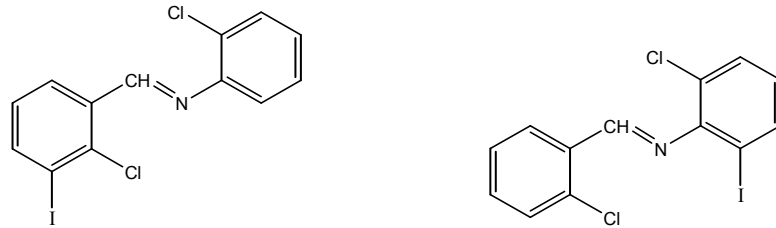
Çizelge 6.4. Sübstütü N-benzilidenbenzamin'in (X=OH ve R= 2', 3', 4'-Cl) atomik yükleri

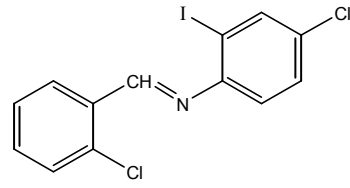
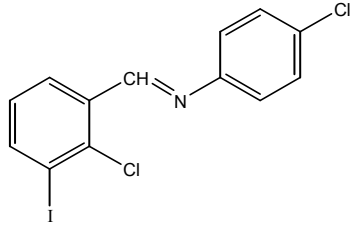
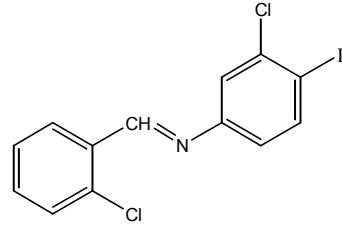
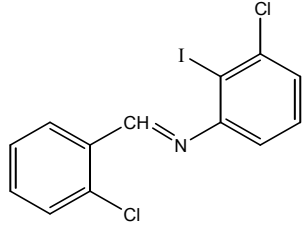
X-H R=H	X= -OH R=H	X= -OH R= 2'-Cl	X= -OH R= 3'-Cl	X= -OH R= 4'-Cl	X= -OH R= 5'-Cl	X= -OH R= 6'-Cl
Hf: 69.0938	Hf: 21.3329	Hf: 16.5502	Hf: 14.8269	Hf: 14.7424	Hf: 14.9134	Hf: 15.2925
G.N: 0.0945	G.N: 0.0709	G.N: 0.1109	G.N: 0.0907	G.N: 0.0739	G.N: 0.0789	G.N: 0.0950
YÜKLER	YÜKLER	YÜKLER	YÜKLER	YÜKLER	YÜKLER	YÜKLER
C(1) -0.2015	C(1) -0.2591	C(1) -0.2596	C(1) -0.2589	C(1) -0.2588	C(1) -0.2591	C(1) -0.2605
C(2) -0.1763	C(2) -0.1206	C(2) -0.1189	C(2) -0.1185	C(2) -0.1190	C(2) -0.1186	C(2) -0.1185
C(3) -0.2041	C(3) -0.2759	C(3) -0.2769	C(3) -0.2762	C(3) -0.2758	C(3) -0.2760	C(3) -0.2776
C(4) -0.1446	C(4) 0.1890	C(4) 0.1896	C(4) 0.1908	C(4) 0.1904	C(4) 0.1912	C(4) 0.1951
C(5) -0.0854	C(5) -0.2253	C(5) -0.2328	C(5) -0.2293	C(5) -0.2280	C(5) -0.2293	C(5) -0.2303
C(6) -0.1694	C(6) -0.1081	C(6) -0.1051	C(6) -0.1062	C(6) -0.1066	C(6) -0.1066	C(6) -0.1065
C(7) -0.0978	C(7) -0.0512	C(7) -0.0395	C(7) -0.0424	C(7) -0.0456	C(7) -0.0431	C(7) -0.0400
N(8) -0.0766	N(8) -0.1419	N(8) -0.1418	N(8) -0.1481	N(8) -0.1453	N(8) -0.1469	N(8) -0.1444
C(9) -0.0511	C(9) -0.0454	C(9) -0.0286	C(9) -0.0271	C(9) -0.1445	C(9) -0.0279	C(9) -0.0393
C(10) -0.1561	C(10) -0.1625	C(10) -0.1727	C(10) -0.1662	C(10) -0.1498	C(10) -0.1675	C(10) -0.1148
C(11) -0.1938	C(11) -0.1878	C(11) -0.1815	C(11) -0.1731	C(11) -0.1899	C(11) -0.1283	C(11) -0.1915
C(12) -0.1881	C(12) -0.1886	C(12) -0.1843	C(12) -0.1927	C(12) -0.1326	C(12) -0.1938	C(12) -0.1757
C(13) -0.1804	C(13) -0.1764	C(13) -0.1808	C(13) -0.1159	C(13) -0.1784	C(13) -0.1611	C(13) -0.1790
C(14) -0.2159	C(14) -0.2153	C(14) -0.1560	C(14) -0.2231	C(14) -0.2031	C(14) -0.2200	C(14) -0.2025
H(23) 0.1939	O(15) -0.2751	O(15) -0.2726	O(15) -0.2738	O(15) -0.2738	O(15) -0.2730	O(15) -0.2733
H(22) 0.1922	H(23) 0.1994	Cl(16) 0.0650	Cl(16) 0.0631	Cl(16) 0.0671	Cl(16) 0.0671	Cl(16) 0.0944
H(21) 0.1952	H(22) 0.1891	H(23) 0.1992	H(23) 0.1992	H(23) 0.1991	H(23) 0.1991	H(23) 0.1992





Çizelge 6.5 incelendiğinde açıkça görülmektedir ki X=-H, R=-H durumunda, A halkasına etkinlik azaltıcı -Cl grubu bağlandığı zaman halkadaki karbonların negatif yüklerinde azalma söz konusu olmuştur. Klorun elektron çeken bir süstitüent olmasından dolayı hem A hem de B halkasını deaktive ettiği görüldü. Atomik yük hesaplaması sonuçlarına göre elektrofilik aromatik iyot süstitüyonu gerçekleştirildiğinde olası ürünlerin aşağıdaki gibi olacağı düşünüldü (Çizelge 6.5).

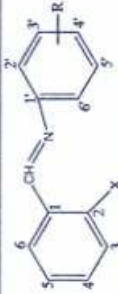


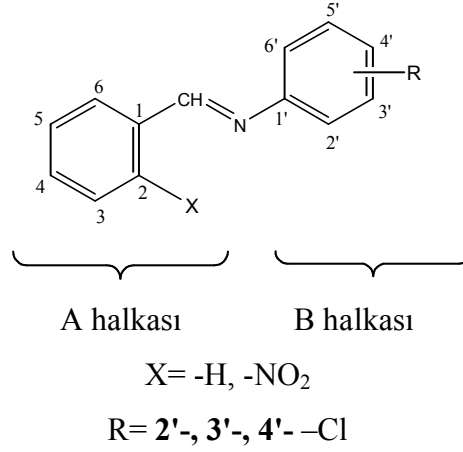


X=-Cl ve R= 2', 3', 4', 5', 6' Cl olduğunda da elektrofilik aromatik iyot süstitüsüyonu gerçekleşmesi beklenen karbonlar görülüyor ki, A halkasında 3 numaralı B halkasına ise 2', 4', 6' numaralı karbonlardır. Sonuçlar X=-OH olduğunda elde edilen hesaplama sonuçları ile uyum içinde ve -OH grubunda olduğu gibi yönlennmeler azometin grubunun etkisindedir. Diğer bir deyişle; B halkasına süstitüe olan klorun yönlennmeye etkisi yoktur.

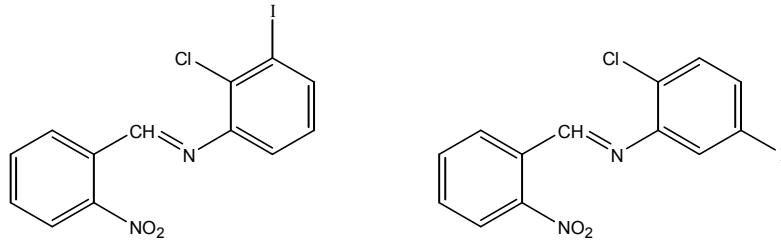
Çizelge 6.5. Sübstitüe N-benzilidenbenzamin'in (X=Cl ve R= 2'-, 3'-, 4'-Cl)atomik yükleri

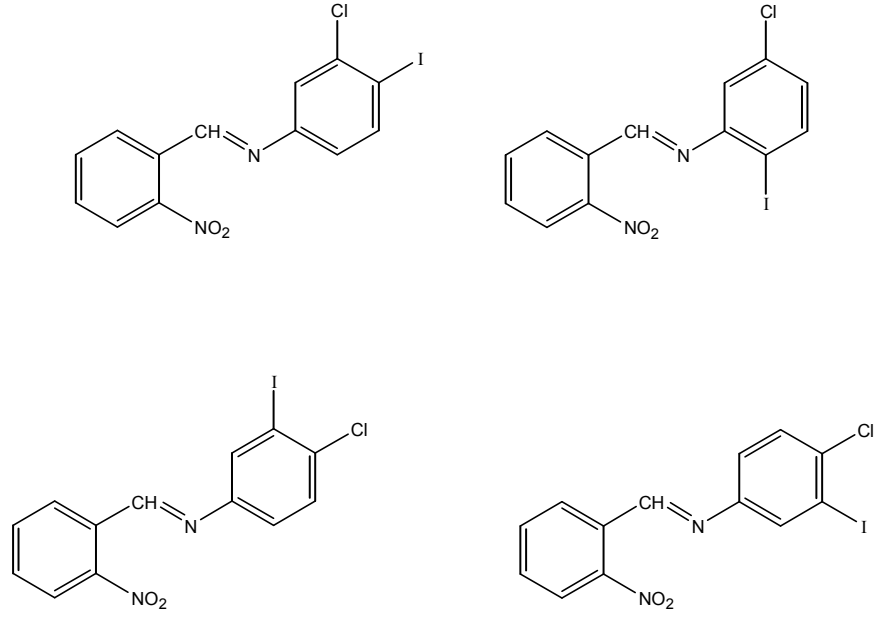
X=H R=H	X=-Cl R=H	X=-Cl R=2'-Cl	X=-Cl R=3'-Cl	X=-Cl R=4'-Cl	X=-Cl R=5'-Cl	X=-Cl R=6'-Cl
Hf: 69.0938	Hf: 64.9743	Hf: 59.8358	Hf: 58.3675	Hf: 58.2776	Hf: 58.4496	Hf: 59.4849
G.N: 0.0945	G.N: 0.0420	G.N: 0.2814	G.N: 0.0564	G.N: 0.0668	G.N: 0.0660	G.N: 0.0662
YÜKLER	YÜKLER	YÜKLER	YÜKLER	YÜKLER	YÜKLER	YÜKLER
C(1) -0.2015	C(1) -0.2049	C(1) -0.2059	C(1) -0.2050	C(1) -0.2048	C(1) -0.2052	C(1) -0.2060
C(2) -0.1763	C(2) -0.1624	C(2) -0.1597	C(2) -0.1602	C(2) -0.1606	C(2) -0.1602	C(2) -0.1604
C(3) -0.2041	C(3) -0.2149	C(3) -0.2158	C(3) -0.2153	C(3) -0.2150	C(3) -0.2151	C(3) -0.2158
C(4) -0.1446	C(4) -0.0923	C(4) -0.0911	C(4) -0.0907	C(4) -0.0911	C(4) -0.0911	C(4) -0.0926
C(5) -0.0854	C(5) -0.0747	C(5) -0.0850	C(5) -0.0791	C(5) -0.0779	C(5) -0.0790	C(5) -0.0780
C(6) -0.1694	C(6) -0.1608	C(6) -0.1566	C(6) -0.1587	C(6) -0.1594	C(6) -0.1591	C(6) -0.1595
C(7) -0.0978	C(7) -0.1017	C(7) -0.0876	C(7) -0.0925	C(7) -0.0956	C(7) -0.0931	C(7) -0.0934
N(8) -0.0766	N(8) -0.0656	N(8) -0.0605	N(8) -0.0711	N(8) -0.0687	N(8) -0.0700	N(8) -0.0619
C(9) -0.0511	C(9) -0.0517	C(9) -0.0300	C(9) -0.0338	C(9) -0.0508	C(9) -0.0348	C(9) -0.0467
C(10) -0.1561	C(10) -0.1531	C(10) -0.1732	C(10) -0.1564	C(10) -0.1404	C(10) -0.1872	C(10) -0.1020
C(11) -0.1938	C(11) -0.1946	C(11) -0.1825	C(11) -0.1800	C(11) -0.1966	C(11) -0.1332	C(11) -0.2014
C(12) -0.1881	C(12) -0.1869	C(12) -0.1885	C(12) -0.1907	C(12) -0.1295	C(12) -0.1920	C(12) -0.1729
C(13) -0.1804	C(13) -0.1812	C(13) -0.1808	C(13) -0.1189	C(13) -0.1831	C(13) -0.1660	C(13) -0.1846
C(14) -0.2159	C(14) -0.2142	C(14) -0.1578	C(14) -0.2215	C(14) -0.2020	C(14) -0.2185	C(14) -0.2024
H(23) 0.1939	C(15) 0.1083	C(15) 0.0625	C(15) 0.0593	C(15) 0.0631	C(15) 0.0626	C(15) 0.1000
H(22) 0.1922	H(23) 0.1973	C(16) 0.1102	C(16) 0.1090	C(16) 0.1091	C(16) 0.1108	C(16) 0.1163
H(21) 0.1952	H(22) 0.1958	H(23) 0.1969	H(23) 0.1971	H(23) 0.1970	H(23) 0.1971	H(23) 0.1971





Çizelge 6.6' da görülen atomik yük hesaplamaları sonuçlarını incelediğimizde; A halkasına polarize çift bağ ve pozitif yük içeren dolayısıyla da meta yönlendirici – NO₂ grubu bağlandığında elektrofilik aromatik iyot süstitüsüyonu gerçekleşecek karbonların 2'-Cl bağlandığında 3' ve 5', 4'-Cl bağlandığında yine 3' ve 5', 3'-Cl bağlandığında da 4' ve 6' numaralı karbonlar olacağı görüldü. Olası ürünler aşağıdaki gibidir.





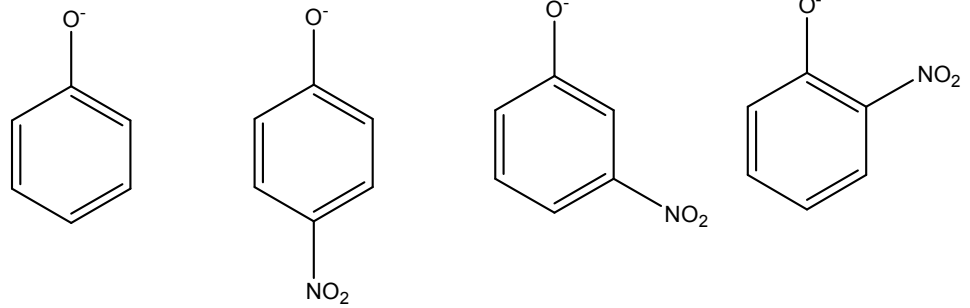
Ürünlerden de açıkça anlaşılacağı gibi **2'**, **3'**, **4'**-Cl olduğunda yönlencmeler azometin grubunun etkisiyle 2' ve 4' konumlarına olmamıştır. Bu da gösteriyor ki; yönlencmeler B halkasındaki klorun etkisindedir.

X=-OH, -Cl, -NO₂ olduğunda **2'**-, **3'**-, **4'**- konumlarından klor bağlandığında yönlencmelere ne şekilde etkisi olduğu araştırıldı. Sonuçlar göstermektedir ki, A halkasına bağlı olan süstitüentlerin halkaların aktive ve deaktive olmasında etkisinin olduğu, bu süstitüente bağlı olarak B halkasına bağlanan klorunda farklı etkiler gösterdiğiidir. Yapılan atomik yük hesaplamaları sonucunda X=-OH, -Cl bağlandığında B halkasındaki yönlencmelerin azometin grubunun etkisi altında olduğu, X=-NO₂ olduğunda ise yönlencmelerin klorun etkisi altında olduğu anlaşıldı.

6.1.2. İyotlu Schiff Bazlarının Yük Hesaplamaları

İyotlu yük hesaplamalarında aynı süstitüentler A halkasında bağlı iken bu kez A ve B halkasındaki tüm karbonlara sırasıyla tek tek iyot bağlanarak yine MOPAC programında PM3 parametresiyle yükler hesapladık.

Bu hesaplamaları yapmamızın nedeni iyotsuz yük hesaplamalarıyla elde edilen sonuçlarla iyotlu atomik yük hesaplamalarının sonuçlarının birbirini destekleyeceği ve elektrofilik aromatik süstitüsyonu gerçekleştirilmek istenen 2-(2'-, 3'-, 4'-klorofeniliminometil)fenol schiff bazının yapıları hakkında daha net bir sonuca varabileceğimiz düşüncesidir. Yapılacak iyotlu atomik yük hesaplamalarını bir örnekle açıklamaya çalışırsak; fenoksit iyonunu 2', 3' ve 4' konumlarından elektrofilik süstitüsyonla nitrolanmasını ele alalım. Fenoksit iyonuna sırasıyla -NO₂ grubu 2'-, 3'-, 4'- konumlarından bağlanarak PM3 parametresinde yükler hesaplanarak yük tablosu oluşturulduğunda fenoksi oksijeninin yükleri aşağıdaki gibi bulundu.



O7 Yükleri: -0.57746

-0.49291

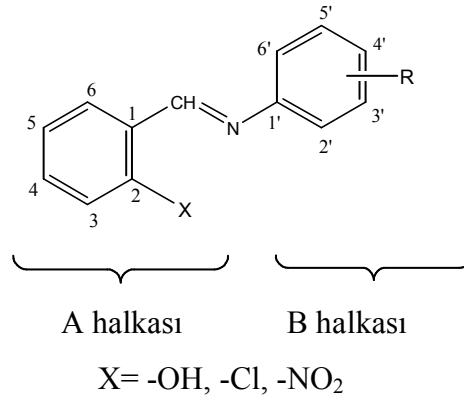
-0.54186

0.48625

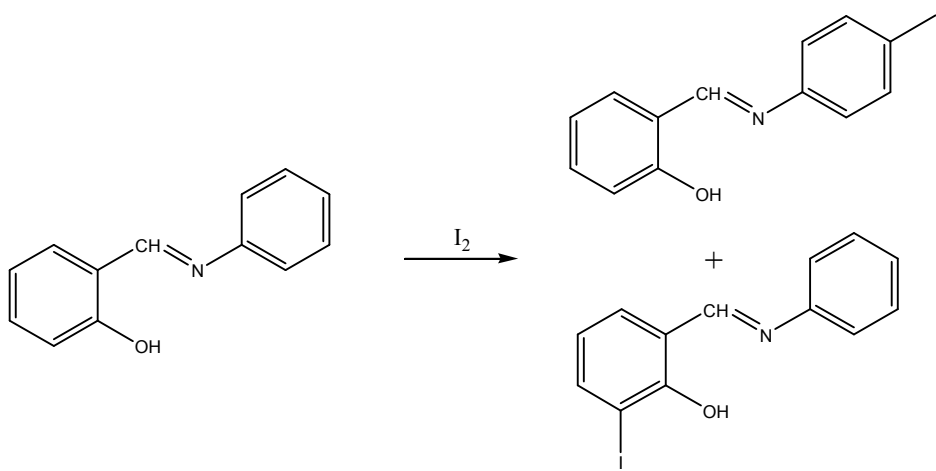
Görüldüğü gibi fenoksi oksijeninin negatif yüklü orto, meta ve para konumlarından nitro grubu bağlandığında azalmıştır. Negatif yükteki azalmaya göre sıraladığımızda meta>para>orto şeklindedir. Fenoksi oksijeninin negatif yükündeki en çok azalma o-NO₂ pozisyonunda olduğu görüldü. Bu sonuç bize fenoksi iyonuna nitro

grubu orto konumundan süstitüe olduğunda en kararlı yapının olduğunu diğer bir deyişle elektrofilik yer değiştirmenin en uygun olduğu konumun bu olduğunu gösterir.

Bu örnekten yola çıkarak 2-(2'-, 3'-, 4'- klorofeniliminometil)fenol' ün elektrofilik aromatik süstitüsyonla iyotlanması çalışmamızda iyotun hangi karbonlara süstitüe olabileceği yani en kararlı süstitüsyonun hangi karbonda gerçekteşebileceğinin önceden tahmin edilmesinde yararlı olacaktır.



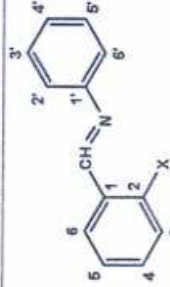
X=-OH olduğunda 4' ve 3 numaralı karbonların negatif yükünde net bir azalma görölmektedir.



İyotlu hesaplamalarımızın sonuçlarını incelediğimizde X=-Cl olduğunda **6'** ve **6** karbonlarına iyot süstitüe olduğunda en kararlı yapıya ulaşıldığı görüldü. Öyleyse muhtemel reaksiyon şu şekilde beklenir diyebiliriz (Çizelge 6.7-6.9).

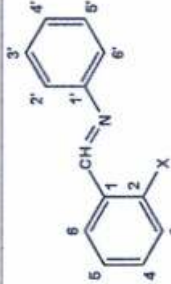
Çizelge 6.7. 2-(feniliminometil)fenol'ün iyotlu atomik yükleri

X= -OH	I(2')	I(3')	I(4')	I(5')	I(6')	I(3)	I(4)	I(5)	I(6)
Hf: 21.3329	Hf: 56.6376	Hf: 49.8752	Hf: 49.8347	Hf: 46.7509	Hf: 51.0890	Hf: 55.2207	Hf: 50.0588	Hf: 49.9085	Hf: 47.1957
G.N: 0.0709	G.N: 0.0684	G.N: 0.8201	G.N: 0.0682	G.N: 0.0914	G.N: 0.0868	G.N: 0.0958	G.N: 0.0656	G.N: 0.0920	G.N: 0.0595
YÜKLER	YÜKLER	YÜKLER	YÜKLER	YÜKLER	YÜKLER	YÜKLER	YÜKLER	YÜKLER	YÜKLER
C(1) -0.2591	C(1) -0.2395	C(1) -0.2471	C(1) -0.2471	C(1) -0.2454	C(1) -0.2460	C(1) -0.2434	C(1) -0.2217	C(1) -0.2294	C(1) -0.2396
C(2) -0.1206	C(2) -0.1325	C(2) -0.1226	C(2) -0.1228	C(2) -0.1259	C(2) -0.1271	C(2) -0.1050	C(2) -0.1150	C(2) -0.1003	C(2) -0.1163
C(3) -0.2759	C(3) -0.3045	C(3) -0.3164	C(3) -0.3161	C(3) -0.3069	C(3) -0.3074	C(3) -0.3012	C(3) -0.2947	C(3) -0.3114	C(3) -0.2758
C(4) 0.1890	C(4) 0.1382	C(4) 0.1510	C(4) 0.1511	C(4) 0.1191	C(4) 0.1187	C(4) 0.1882	C(4) 0.1554	C(4) 0.1516	C(4) 0.1912
C(5) -0.2253	C(5) -0.1305	C(5) -0.1299	C(5) -0.1294	C(5) -0.1368	C(5) -0.1339	C(5) -0.1257	C(5) -0.1209	C(5) -0.1174	C(5) -0.1878
C(6) -0.1081	C(6) -0.1347	C(6) -0.1298	C(6) -0.1304	C(6) -0.1076	C(6) -0.1080	C(6) -0.1292	C(6) -0.1276	C(6) -0.1090	C(6) -0.0863
C(7) -0.0512	C(7) -0.0737	C(7) -0.0822	C(7) -0.0828	C(7) -0.0726	C(7) -0.0765	C(7) -0.0946	C(7) -0.0967	C(7) -0.0959	C(7) -0.0577
N(8) -0.1419	N(8) -0.0474	N(8) -0.0588	N(8) -0.0594	N(8) -0.0859	N(8) -0.0664	N(8) -0.0492	N(8) -0.0489	N(8) -0.0491	N(8) -0.1394
C(9) -0.0454	C(9) -0.0035	C(9) -0.0395	C(9) -0.0440	C(9) -0.0304	C(9) -0.0097	C(9) -0.0522	C(9) -0.0529	C(9) -0.0530	C(9) -0.0483
C(10) -0.1625	C(10) -0.1844	C(10) -0.1551	C(10) -0.1506	C(10) -0.1543	C(10) -0.1732	C(10) -0.1541	C(10) -0.1538	C(10) -0.1539	C(10) -0.1620
C(11) -0.1878	C(11) -0.1812	C(11) -0.1882	C(11) -0.1698	C(11) -0.1679	C(11) -0.1605	C(11) -0.1955	C(11) -0.1955	C(11) -0.1957	C(11) -0.1883
C(12) -0.1886	C(12) -0.1973	C(12) -0.1672	C(12) -0.1761	C(12) -0.1761	C(12) -0.1943	C(12) -0.1890	C(12) -0.1885	C(12) -0.1885	C(12) -0.1869
C(13) -0.1764	C(13) -0.1584	C(13) -0.1618	C(13) -0.1555	C(13) -0.1718	C(13) -0.1768	C(13) -0.1815	C(13) -0.1815	C(13) -0.1814	C(13) -0.1768
C(14) -0.2153	C(14) -0.1994	C(14) -0.1976	C(14) -0.2146	C(14) -0.2169	C(14) -0.2139	C(14) -0.2167	C(14) -0.2162	C(14) -0.2160	C(14) -0.2124
C(15) -0.2751	C(15) -0.2213	C(15) -0.2018	C(15) -0.2015	C(15) -0.2449	C(15) -0.2433	C(15) -0.1940	C(15) -0.1978	C(15) -0.1985	C(15) -0.2748
C(16) 0.0561	I(16) 0.0413	I(16) 0.0449	I(16) 0.0449	I(16) 0.0435	I(16) 0.0836	I(16) 0.0595	I(16) 0.0504	I(16) 0.0503	I(16) 0.0340
H(22) 0.1891	H(23) 0.1997	H(23) 0.2000	H(23) 0.2001	H(23) 0.2002	H(23) 0.1997	H(23) 0.2030	H(23) 0.2245	H(22) 0.2146	H(23) 0.2250
H(21) 0.2196	H(22) 0.1893	H(22) 0.1897	H(22) 0.1898	H(22) 0.1897	H(22) 0.1892	H(22) 0.2119	H(21) 0.2435	H(21) 0.2242	H(22) 0.1950
H(24) 0.1852	H(24) 0.2201	H(21) 0.2204	H(21) 0.2203	H(21) 0.2202	H(21) 0.2199	H(24) 0.1869	H(24) 0.1901	H(24) 0.2111	H(21) 0.2227



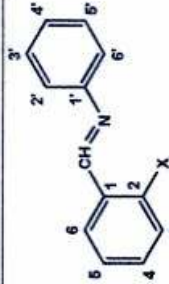
Çizelge 6.8. N-(2-klorobenziilden)benzamin'in iyotlu atomik yükleri

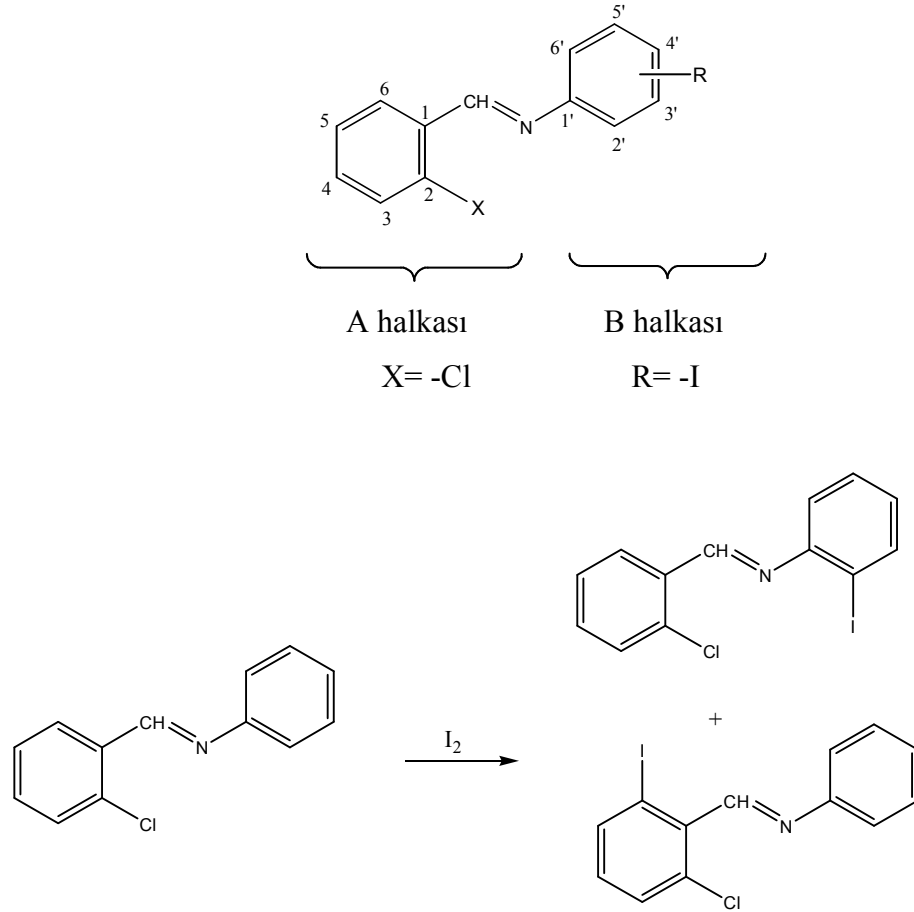
X=Cl	I(2')	I(3')	I(4')	I(5')	I(6')	I(3)	I(4)	I(5)	I(6)
Hf: 64.9743	Hf: 93.7219	Hf: 86.4457	Hf: 86.4049	Hf: 86.4888	Hf: 90.6189	Hf: 90.0510	Hf: 86.6870	Hf: 86.5405	Hf: 90.3776
G.N: 0.0424	G.N: 0.0875	G.N: 0.0480	G.N: 0.0864	G.N: 0.0682	G.N: 0.0846	G.N: 0.0565	G.N: 0.0962	G.N: 0.0930	G.N: 0.0740
YÜKLER	YÜKLER	YÜKLER	YÜKLER	YÜKLER	YÜKLER	YÜKLER	YÜKLER	YÜKLER	YÜKLER
C(1)-0.2049	C(1)-0.2048	C(1)-0.2050	C(1)-0.2049	C(1)-0.2052	C(1)-0.1990	C(1)-0.2017	C(1)-0.1797	C(1)-0.1932	C(1)-0.1748
C(2)-0.1624	C(2)-0.1623	C(2)-0.1603	C(2)-0.1604	C(2)-0.1603	C(2)-0.1677	C(2)-0.1338	C(2)-0.1564	C(2)-0.1381	C(2)-0.1646
C(3)-0.2149	C(3)-0.2138	C(3)-0.2153	C(3)-0.2151	C(3)-0.2151	C(3)-0.2053	C(3)-0.2180	C(3)-0.1894	C(3)-0.2089	C(3)-0.2026
C(4)-0.0923	C(4)-0.0921	C(4)-0.0907	C(4)-0.0909	C(4)-0.0913	C(4)-0.0947	C(4)-0.0811	C(4)-0.1917	C(4)-0.0945	C(4)-0.0984
C(5)-0.0747	C(5)-0.0843	C(5)-0.0790	C(5)-0.0784	C(5)-0.0787	C(5)-0.0780	C(5)-0.0688	C(5)-0.0708	C(5)-0.0669	C(5)-0.0365
C(6)-0.1608	C(6)-0.1594	C(6)-0.1586	C(6)-0.1592	C(6)-0.1592	C(6)-0.1614	C(6)-0.1574	C(6)-0.1376	C(6)-0.1376	C(6)-0.1525
C(7)-0.1017	C(7)-0.0856	C(7)-0.0934	C(7)-0.0941	C(7)-0.0943	C(7)-0.1043	C(7)-0.1034	C(7)-0.1066	C(7)-0.1062	C(7)-0.1147
N(8)-0.0656	N(8)-0.0555	N(8)-0.0699	N(8)-0.0704	N(8)-0.0682	N(8)-0.0305	N(8)-0.0647	N(8)-0.0617	N(8)-0.0612	N(8)-0.0498
C(9)-0.0517	C(9)-0.0047	C(9)-0.0416	C(9)-0.0461	C(9)-0.0430	C(9)-0.0204	C(9)-0.0533	C(9)-0.0542	C(9)-0.0545	C(9)-0.0576
C(10)-0.1531	C(10)-0.1823	C(10)-0.1526	C(10)-0.1485	C(10)-0.1279	C(10)-0.1742	C(10)-0.1523	C(10)-0.1518	C(10)-0.1518	C(10)-0.1514
C(11)-0.1946	C(11)-0.1777	C(11)-0.1876	C(11)-0.1688	C(11)-0.1808	C(11)-0.1603	C(11)-0.1945	C(11)-0.1946	C(11)-0.1948	C(11)-0.1958
C(12)-0.1869	C(12)-0.1975	C(12)-0.1634	C(12)-0.1760	C(12)-0.1635	C(12)-0.1910	C(12)-0.1858	C(12)-0.1852	C(12)-0.1851	C(12)-0.1849
C(13)-0.1812	C(13)-0.1518	C(13)-0.1650	C(13)-0.1552	C(13)-0.1744	C(13)-0.1775	C(13)-0.1812	C(13)-0.1813	C(13)-0.1812	C(13)-0.1826
C(14)-0.2142	C(14)-0.2083	C(14)-0.1935	C(14)-0.2108	C(14)-0.2136	C(14)-0.2105	C(14)-0.2132	C(14)-0.2126	C(14)-0.2123	C(14)-0.2107
CI(15) 0.1083	CI(15) 0.1070	CI(15) 0.1087	CI(15) 0.1093	CI(15) 0.1111	CI(15) 0.0888	CI(15) 0.1559	CI(15) 0.1202	CI(15) 0.1167	CI(15) 0.0979
H(23)0.1973	I(16) 0.0575	I(16) 0.0472	I(16) 0.0510	I(16) 0.0514	I(16) 0.0922	I(16) 0.0835	I(16) 0.0608	I(16) 0.0563	I(16) 0.0557
H(22)0.1958	H(23)0.1971	H(23)0.1979	H(23)0.1977	H(23)0.1982	H(23)0.1976	H(23)0.2008	H(23)0.2216	H(22)0.2204	H(23)0.2212
H(21)0.2123	H(22)0.1959	H(22)0.1963	H(22)0.1964	H(22)0.1963	H(22)0.1959	H(22)0.2185	H(21)0.2358	H(21)0.2166	H(22)0.2007
H(24)0.1918	H(21)0.2125	H(21)0.2131	H(21)0.2129	H(21)0.2129	H(21)0.2127	H(24)0.1932	H(24)0.1964	H(24)0.2170	H(21)0.2142



Çizelge 6.9. N-(2-nitrobenziliden)benzamin'in iyotlu atomik yükleri

X=-NO ₂	I(2')	I(3')	I(4')	I(5')	I(6')	I(3)	I(4)	I(5)	I(6)
Hf: 64.0135 G.N: 0.2105	Hf: 93.0264 G.N: 0.0893	Hf: 85.4246 G.N: 0.0855	Hf: 85.6225 G.N: 0.0900	Hf: 85.4159 G.N: 0.3040	Hf: 96.1369 G.N: 0.0930	Hf: 95.3453 G.N: 0.0834	Hf: 86.3552 G.N: 0.0768	Hf: 86.2228 G.N: 0.1136	Hf: 90.0922 G.N: 0.0803
YÜKLER	YÜKLER	YÜKLER	YÜKLER	YÜKLER	YÜKLER	YÜKLER	YÜKLER	YÜKLER	YÜKLER
C(1)-0.1434	C(1)-0.1419	C(1)-0.1419	C(1)-0.1437	C(1)-0.1408	C(1)-0.1443	C(1)-0.1441	C(1)-0.1184	C(1)-0.1554	C(1)-0.1202
C(2)-0.2008	C(2)-0.1994	C(2)-0.1994	C(2)-0.1989	C(2)-0.2036	C(2)-0.1986	C(2)-0.1741	C(2)-0.2105	C(2)-0.1743	C(2)-0.1956
C(3)-0.1173	C(3)-0.1199	C(3)-0.3831	C(3)-0.1178	C(3)-0.1121	C(3)-0.1174	C(3)-0.1503	C(3)-0.0922	C(3)-0.1133	C(3)-0.1165
C(4)-0.3839	C(4)-0.3396	C(4)-0.0186	C(4)-0.3814	C(4)-0.4094	C(4)-0.3853	C(4)-0.3771	C(4)-0.3772	C(4)-0.3813	C(4)-0.3795
C(5) 0.0276	C(5) 0.0181	C(5) 0.1950	C(5) 0.0238	C(5) 0.0308	C(5) 0.0212	C(5) 0.0320	C(5) 0.0297	C(5) 0.0333	C(5) 0.0599
C(6)-0.1962	C(6)-0.1925	C(6)-0.1226	C(6)-0.1950	C(6)-0.1818	C(6)-0.1843	C(6)-0.1757	C(6)-0.1914	C(6)-0.1708	C(6)-0.2014
C(7)-0.1378	C(7)-0.1133	C(7)-0.0449	C(7)-0.1304	C(7)-0.1593	C(7)-0.1653	C(7)-0.1427	C(7)-0.1418	C(7)-0.1412	C(7)-0.1403
N(8)-0.0456	N(8)-0.0423	N(8)-0.0477	N(8)-0.0498	N(8)-0.0378	N(8)-0.0202	N(8)-0.0351	N(8)-0.0429	N(8)-0.0423	N(8)-0.0432
C(9)-0.0653	C(9)-0.0166	C(9)-0.1584	C(9)-0.0601	C(9)-0.0662	C(9)-0.1341	C(9)-0.0709	C(9)-0.0671	C(9)-0.0672	C(9)-0.0648
C(10)-0.1427	C(10)-0.1703	C(10)-0.1790	C(10)-0.1377	C(10)-0.1221	C(10)-0.2163	C(10)-0.1478	C(10)-0.1413	C(10)-0.1413	C(10)-0.1424
C(11)-0.1953	C(11)-0.1780	C(11)-0.1646	C(11)-0.1691	C(11)-0.1879	C(11)-0.1519	C(11)-0.1972	C(11)-0.1953	C(11)-0.1954	C(11)-0.1959
C(12)-0.1781	C(12)-0.1895	C(12)-0.1677	C(12)-0.1723	C(12)-0.1543	C(12)-0.1931	C(12)-0.1777	C(12)-0.1769	C(12)-0.1768	C(12)-0.1775
C(13)-0.1831	C(13)-0.1574	C(13)-0.1891	C(13)-0.1570	C(13)-0.1753	C(13)-0.1763	C(13)-0.1815	C(13)-0.1833	C(13)-0.1832	C(13)-0.1842
C(14)-0.2024	C(14)-0.1941	C(14)-0.1164	C(14)-0.1992	C(14)-0.2007	C(14)-0.2074	C(14)-0.1985	C(14)-0.2018	C(14)-0.2014	C(14)-0.2006
N(15) 1.3362	N(15) 1.3365	N(15) 1.3349	N(15) 1.3361	N(15) 1.3289	N(15) 1.3191	N(15) 1.3259	N(15) 1.3374	N(15) 1.3360	N(15) 1.3378
O(16)-0.6004	O(16)-0.5922	O(16)-0.6018	O(16)-0.6001	O(16)-0.6099	O(16)-0.5488	O(16)-0.5998	O(16)-0.5983	O(16)-0.5978	O(16)-0.5972
O(17)-0.5940	O(17)-0.6045	O(17)-0.5932	O(17)-0.5930	O(17)-0.5905	O(17)-0.6000	O(17)-0.5808	O(17)-0.5902	O(17)-0.5918	O(17)-0.5911
H(23) 0.2008	H(18) 0.0470	H(18) 0.0512	H(18) 0.0596	H(18) 0.0592	H(18) 0.1560	H(18) 0.1429	H(18) 0.0974	H(18) 0.0908	H(18) 0.0922
H(22) 0.2080	H(23) 0.2010	H(23) 0.2018	H(23) 0.2012	H(23) 0.2013	H(23) 0.2012	H(23) 0.2046	H(23) 0.2227	H(23) 0.2298	H(23) 0.2229

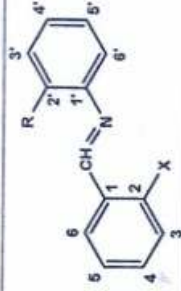




Bizim elektrofilik aromatik iyot süstitüsyonu gerçekleştirmek istediğimiz ve sentezlediğimiz maddemizin B halkasına 2'-, 3'-, 4'- Cl süstitüe olduğundan -Cl' un iyot süstitüsyonuna nasıl bir etkisi olabileceğini görmek için A halkasında X=-OH iken B halkasında 2'-, 3'-, 4'- Cl süstitüe olduğu durumlardaki iyotlu atomik yük hesaplamalarını da PM3 parametresiyle hesapladık. Hazırlanan yük tabloları aşağıdaki gibidir (Çizelge 6.10-6.12).

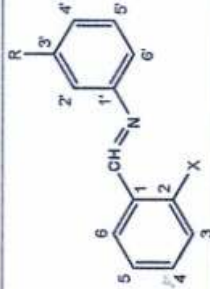
Çizelge 6.10. 2-(2'-klorofeniliminometil)fenol'ün (3) iyotlu atomik yükleri

X= -OH R= o-Cl	I(3')	I(4')	I(5')	I(6')	I(3)	I(4)	I(5)	I(6)
Hf: 16.5492	Hf: 42.11853	Hf: 38.35695	Hf: 38.3269	Hf: 43.5557	Hf: 42.4356	Hf: 38.1214	Hf: 37.9029	Hf: 41.0881
G.N: 0.0498	G.N: 0.09457	G.N: 0.10666	G.N: 0.0761	G.N: 0.0763	G.N: 0.0790	G.N: 0.1206	G.N: 0.0660	G.N: 0.0747
YÜKLER	YÜKLER	YÜKLER	YÜKLER	YÜKLER	YÜKLER	YÜKLER	YÜKLER	YÜKLER
C(1)-0.2596	C(1)-0.2594	C(1)-0.2593	C(1)-0.2595	C(1)-0.2599	C(1)-0.2557	C(1)-0.2353	C(1)-0.2408	C(1)-0.2410
C(2)-0.1189	C(2)-0.1180	C(2)-0.1175	C(2)-0.1174	C(2)-0.1182	C(2)-0.0933	C(2)-0.1099	C(2)-0.0949	C(2)-0.1143
C(3)-0.2762	C(3)-0.2763	C(3)-0.2761	C(3)-0.2762	C(3)-0.2761	C(3)-0.2762	C(3)-0.2511	C(3)-0.2706	C(3)-0.2775
C(4) 0.1897	C(4) 0.1904	C(4) 0.1908	C(4) 0.1912	C(4) 0.1901	C(4) 0.2174	C(4) 0.1956	C(4) 0.1928	C(4) 0.1976
C(5)-0.2330	C(5)-0.2339	C(5)-0.2336	C(5)-0.2359	C(5)-0.2342	C(5)-0.2280	C(5)-0.2298	C(5)-0.2271	C(5)-0.1934
C(6)-0.1051	C(6)-0.1045	C(6)-0.1041	C(6)-0.1040	C(6)-0.1044	C(6)-0.1014	C(6)-0.0996	C(6)-0.0810	C(6)-0.0843
C(7)-0.0392	C(7)-0.0391	C(7)-0.0343	C(7)-0.0337	C(7)-0.0344	C(7)-0.0422	C(7)-0.0440	C(7)-0.0431	C(7)-0.0460
N(8)-0.1417	N(8)-0.1437	N(8)-0.1457	N(8)-0.1442	N(8)-0.1444	N(8)-0.1381	N(8)-0.1371	N(8)-0.1371	N(8)-0.1424
C(9)-0.0288	C(9)-0.0181	C(9)-0.0243	C(9)-0.0212	C(9) 0.0021	C(9)-0.0308	C(9)-0.0319	C(9)-0.0320	C(9)-0.0419
C(10)-0.1730	C(10)-0.1686	C(10)-0.1687	C(10)-0.1482	C(10)-0.1833	C(10)-0.1714	C(10)-0.1713	C(10)-0.1713	C(10)-0.1999
C(11)-0.1814	C(11)-0.1761	C(11)-0.1555	C(11)-0.1771	C(11)-0.1542	C(11)-0.1816	C(11)-0.1814	C(11)-0.1816	C(11)-0.1790
C(12)-0.1845	C(12)-0.1539	C(12)-0.1539	C(12)-0.1598	C(12)-0.1829	C(12)-0.1831	C(12)-0.1826	C(12)-0.1825	C(12)-0.1742
C(13)-0.1807	C(13)-0.1907	C(13)-0.1544	C(13)-0.1750	C(13)-0.1767	C(13)-0.1809	C(13)-0.1807	C(13)-0.1807	C(13)-0.1917
C(14)-0.1569	C(14)-0.1487	C(14)-0.1557	C(14)-0.1576	C(14)-0.1579	C(14)-0.1553	C(14)-0.1551	C(14)-0.1553	C(14)-0.1145
C(15)-0.2727	O(15)-0.2722	O(15)-0.2712	O(15)-0.2706	O(15)-0.2675	O(15)-0.2468	O(15)-0.2686	O(15)-0.2702	O(15)-0.2729
C(16) 0.0653	C(16) 0.1106	C(16) 0.0759	C(16) 0.0722	C(16) 0.0757	C(16) 0.0655	C(16) 0.0661	C(16) 0.0670	C(16) 0.0931
H(23)0.1992	I(17) 0.0924	I(17) 0.0684	I(17) 0.0672	I(17) 0.0977	I(17) 0.0973	I(17) 0.0504	I(17) 0.0491	I(17) 0.0329
H(22) 0.1891	H(23) 0.2029	H(23) 0.2243	H(22) 0.2146	H(23) 0.2249	H(23) 0.1991	H(23) 0.1998	H(23) 0.1999	H(23) 0.1998
H(21) 0.2195	H(22) 0.2119	H(21) 0.2434	H(21) 0.2242	H(22) 0.1950	H(22) 0.1894	H(22) 0.1897	H(22) 0.1898	H(22) 0.1896
H(24) 0.1849	H(24) 0.1866	H(24) 0.1898	H(24) 0.2108	H(21) 0.2228	H(21) 0.2202	H(21) 0.2204	H(21) 0.2202	H(21) 0.2200



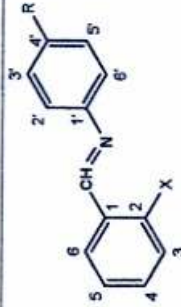
Çizelge 6.11. 2-(3'-klorofeniliminometil)fenol'ün (4) iyotlu atomik yükleri

X=-OH R= m-Cl	I(2')	I(4')	I(5')	I(6')	I(3)	I(4)	I(5)	I(6)
HF: 47.8486 GN: 0.3148	HF: 40.7334 GN: 0.0522	HF: 36.7675 GN: 0.0725	HF: 42.4928 GN: 0.0557	HF: 40.7277 GN: 0.0689	HF: 36.4143 GN: 0.0642	HF: 36.1969 GN: 0.0848	HF: 40.7389 GN: 0.0718	
YÜKLER	YÜKLER	YÜKLER	YÜKLER	YÜKLER	YÜKLER	YÜKLER	YÜKLER	YÜKLER
C(1)-0.2589 C(2)-0.1184 C(3)-0.2762 C(4) 0.1898 C(5)-0.2345 C(6)-0.1051 C(7)-0.0424 N(8)-0.1481 C(9)-0.0271 C(10)-0.1662 C(11)-0.1731 C(12)-0.1927 C(13)-0.1159 C(14)-0.2231 C(15)-0.2738	C(1)-0.2588 C(2)-0.1176 C(3)-0.2761 C(4) 0.1918 C(5)-0.2309 C(6)-0.1056 C(7)-0.0387 N(8)-0.1513 C(9)-0.0235 C(10)-0.1639 C(11)-0.1422 C(12)-0.2076 C(13)-0.1051 C(14)-0.2148 C(15)-0.2721	C(1)-0.2589 C(2)-0.1169 C(3)-0.2762 C(4) 0.1926 C(5)-0.2323 C(6)-0.1051 C(7)-0.0366 N(8)-0.1505 C(9)-0.0188 C(10)-0.1414 C(11)-0.1704 C(12)-0.1685 C(13)-0.1132 C(14)-0.2232 C(15)-0.2701	C(1)-0.2602 C(2)-0.1167 C(3)-0.2771 C(4) 0.1943 C(5)-0.2327 C(6)-0.1048 C(7)-0.0413 N(8)-0.1317 C(9) 0.0061 C(10)-0.1775 C(11)-0.1465 C(12)-0.1901 C(13)-0.1151 C(14)-0.2226 C(15)-0.2701	C(1)-0.2550 C(2)-0.0929 C(3)-0.2766 C(4) 0.2185 C(5)-0.2243 C(6)-0.1026 C(7)-0.0452 N(8)-0.1441 C(9) 0.0293 C(10)-0.1649 C(11)-0.1731 C(12)-0.1914 C(13)-0.1165 C(14)-0.2219 C(15)-0.2480	C(1)-0.2346 C(2)-0.1104 C(3)-0.2509 C(4) 0.1966 C(5)-0.2260 C(6)-0.1009 C(7)-0.0473 N(8)-0.1430 C(9) 0.0303 C(10)-0.1647 C(11)-0.1730 C(12)-0.1908 C(13)-0.1167 C(14)-0.2213 C(15)-0.2699	C(1)-0.2407 C(2)-0.0946 C(3)-0.2704 C(4) 0.1938 C(5)-0.2223 C(6)-0.0872 C(7)-0.0464 N(8)-0.1429 C(9) 0.0304 C(10)-0.1648 C(11)-0.1731 C(12)-0.1908 C(13)-0.1168 C(14)-0.2210 C(15)-0.2714	C(1)-0.2392 C(2)-0.1144 C(3)-0.2760 C(4) 0.1928 C(5)-0.1916 C(6)-0.0872 C(7)-0.0488 N(8)-0.1457 C(9) 0.0298 C(10)-0.1658 C(11)-0.1735 C(12)-0.1912 C(13)-0.1168 C(14)-0.2202 C(15)-0.2736	
C(16) 0.0637 H(23) 0.1992 H(22) 0.1890 H(21) 0.2195 H(24) 0.1850	C(16) 0.1095 H(17) 0.0980 H(23) 0.2243 H(21) 0.2434 H(24) 0.1899	C(16) 0.0744 H(17) 0.0719 H(22) 0.2143 H(21) 0.2241 H(24) 0.2109	C(16) 0.0688 H(17) 0.1022 H(23) 0.2249 H(22) 0.1949 H(21) 0.2226	C(16) 0.0647 H(17) 0.0982 H(23) 0.1995 H(22) 0.1891 H(21) 0.2200	C(16) 0.0657 H(17) 0.0518 H(23) 0.1998 H(22) 0.1896 H(21) 0.2203	C(16) 0.0661 H(17) 0.0502 H(23) 0.1993 H(22) 0.1896 H(21) 0.2202	C(16) 0.0656 H(17) 0.0387 H(23) 0.1995 H(22) 0.1891 H(21) 0.2198	



Çizelge 6.12. 2-(4'-klorofeniliminometil)fenol'ün (5) iyotlu atomik yükleri

X=OH R=p-Cl	I(2')	I(3')	I(5')	I(6')	I(3)	I(4)	I(5)	I(6)
Hf: 44.2018 G.N: 0.1628	Hf: 40.6906 G.N: 0.0884	Hf: 40.6934 G.N: 0.0684	Hf: 42.5325 G.N: 0.0928	Hf: 40.6431 G.N: 0.0798	Hf: 36.3259 G.N: 0.0906	Hf: 36.0987 G.N: 0.0753	Hf: 40.6271 G.N: 0.0848	
YÜKLER	YÜKLER	YÜKLER	YÜKLE	YÜKLER	YÜKLER	YÜKLER	YÜKLER	YÜKLER
C(1)-0.2588 C(2)-0.1184 C(3)-0.2758 C(4) 0.1904 C(5)-0.2280 C(6)-0.1070 C(7)-0.0456 N(8)-0.1453 C(9)-0.0445 C(10)-0.1498 C(11)-0.1899 C(12)-0.1326 C(13)-0.1784 C(14)-0.2031 O(15)-0.2738 Cl(16) 0.0671	YÜKLER C(1)-0.2587 C(2)-0.1180 C(3)-0.2760 C(4) 0.1911 C(5)-0.2299 C(6)-0.1060 C(7)-0.0416 N(8)-0.1476 C(9)-0.0391 C(10)-0.1490 C(11)-0.1797 C(12)-0.1230 C(13)-0.1904 C(14)-0.1755 O(15)-0.2731 Cl(16) 0.1132	YÜKLER C(1)-0.2588 C(2)-0.1180 C(3)-0.2758 C(4) 0.1915 C(5)-0.2314 C(6)-0.1063 C(7)-0.0424 N(8)-0.1464 C(9)-0.0395 C(10)-0.1192 C(11)-0.2038 C(12)-0.1230 C(13)-0.1686 C(14)-0.2024 O(15)-0.2724 Cl(16) 0.1131	YÜKLE C(1)-0.2600 C(2)-0.1172 C(3)-0.2768 C(4) 0.1937 C(5)-0.2314 C(6)-0.1056 C(7)-0.0447 N(8)-0.1287 C(9)-0.0119 C(10)-0.1621 C(11)-0.1634 C(12)-0.1323 C(13)-0.1763 C(14)-0.2019 O(15)-0.2702 Cl(16) 0.0758	YÜKLER C(1)-0.2549 C(2)-0.0934 C(3)-0.2763 C(4) 0.2181 C(5)-0.2231 C(6)-0.1034 C(7)-0.0485 N(8)-0.1414 C(9)-0.0468 C(10)-0.1484 C(11)-0.1900 C(12)-0.1318 C(13)-0.1788 C(14)-0.2018 O(15)-0.2480 Cl(16) 0.0684	YÜKLER C(1)-0.2344 C(2)-0.1107 C(3)-0.2506 C(4) 0.1961 C(5)-0.2247 C(6)-0.1016 C(7)-0.0506 N(8)-0.1402 C(9)-0.0479 C(10)-0.1483 C(11)-0.1900 C(12)-0.1316 C(13)-0.1787 C(14)-0.2011 O(15)-0.2699 Cl(16) 0.0694	YÜKLER C(1)-0.2403 C(2)-0.0951 C(3)-0.2701 C(4) 0.1933 C(5)-0.2220 C(6)-0.0830 C(7)-0.0498 N(8)-0.1401 C(9)-0.0481 C(10)-0.1482 C(11)-0.1905 C(12)-0.1315 C(13)-0.1786 C(14)-0.2008 O(15)-0.2713 Cl(16) 0.0694	YÜKLER C(1)-0.2391 C(2)-0.1148 C(3)-0.2757 C(4) 0.1924 C(5)-0.1905 C(6)-0.0866 C(7)-0.0521 N(8)-0.1429 C(9)-0.0474 C(10)-0.1493 C(11)-0.1905 C(12)-0.1314 C(13)-0.1789 C(14)-0.2002 O(15)-0.2735 Cl(16) 0.0683	
H(23) 0.1991 H(22) 0.2028 H(21) 0.2193 H(24) 0.1851	H(17) 0.0951 H(23) 0.2243 H(22) 0.2117 H(24) 0.1868	H(22) 0.2144 H(21) 0.2240 H(24) 0.1900	H(17) 0.1044 H(23) 0.2248 H(22) 0.1948	H(23) 0.1994 H(22) 0.1890 H(21) 0.2198	H(23) 0.1992 H(22) 0.1894 H(21) 0.2201	H(17) 0.0496 H(23) 0.1999 H(22) 0.1894 H(21) 0.2199	H(17) 0.0496 H(23) 0.1999 H(22) 0.1894 H(21) 0.2199	H(17) 0.0362 H(23) 0.1995 H(22) 0.1891 H(21) 0.2197



6.1.3. Termodinamik Hesaplamalar

Bir tepkimenin istemli ya da istemsiz olduğunu, tepkimenin ısıya bağımlılığını belirlemede termodinamik verileri kullanılabilir. Bu verilerden entalpi (H) iç enerjinin basınç-hacim çarpımıyla toplamı olarak ifade edilebilir. Atmosfere açık tepkimelerde sistem ısındıkça ya da geniştikçe küçük bir miktar basınç-hacim işi yapıldığından bu durumda ölçülen tepkime ısısı farklı olacaktır. Bu nedenle yeni bir özellik tanımlamak gerekir. Bu özellik entalpi değişimidir (ΔH). ΔH sabit basınçta gerçekleşen bir tepkimenin ısısı anlamına gelmektedir. ΔH ' ın (-) olduğu tepkimeler ekzotermik, (+) olduğu tepkimeler ise endotermik tepkimelerdir.

Kullanılan bir başka veri ise entropidir. Entropi düzensizlik anlamındadır. Bir sistemin entropisi (düzensizliği) artıyor ve bu artış evreninde entropisinde artışa neden oluyorsa bu, sistemdeki değişimin istemli olduğu anlamına gelir (termodinamiğin ikinci yasası).

Gibbs standart serbest enerjisi ise; $\Delta G^\circ = \Delta H^\circ - T \Delta S^\circ$ olarak ifade edilir ve istemliliğin bir ölçütü olarak kabul edilir. ΔG° ' nin işareti ve büyüklüğü ile ilgili bilgiler Çizelge 6.13 ve Çizelge 6.14 verilmiştir.

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

Çizelge 6.13 İstemli Değişmenin Ölçütü

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

Çizelge 6.14 ΔG° Büyüklüğünün önemi

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

Bir tepkimede;



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

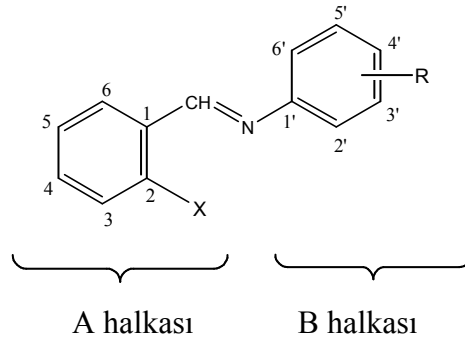
$$\Delta S^\circ = S_{\text{ürünler}} - S_{\text{tepkenler}}$$

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

Bu şekilde ΔH ve ΔS değerlerinden yararlanılarak ΔG değeri hesaplanmıştır.

Yapılan hesaplamalar sonucunda ΔH ve ΔS pozitif işaretli, ΔG ise negatif işaretli olduğu görülmektedir. Bu durum Çizelge 6.13'e göre tepkimelerin yüksek sıcaklıklarda istemli olacağını göstermektedir. Çizelge 6.14'ten yararlanıldığında, kJ/mol biriminde hesaplanan ΔG değerinin düşük olduğu bu yüzden K_d (termodinamiksel denge sabiti) değerinin hesaplanması gerektiği anlaşılmaktadır. Daha sonra $\Delta G = -RT \ln K_d$ bağıntısı kullanılarak K_d değerini hesapladık. Hesaplanan ΔG ve K_d değerlerine göre süstitüe feniliminometilbenzenlerin elektrofilik aromatik iyot süstitüsüyonu tepkimeleri yorumlanmaya çalışılmıştır.

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



X= -H, -OH, -Cl, -NO₂

R= -H, 2'-, 3'-, 4'- Cl

X= -OH	H:ENTALPİ	S:ENTROPİ	$\Delta H(\text{kJ/mol})$	$\Delta S(\text{kJ/Kmol})$	$\Delta G(\text{kJ/mol})$	K
R= -H	6571,686	96,0048				
I(2')	7349,323	104,345	3,253	0,0348	-7,145	17,883
I(3')	7290,554	104,428	3,007	0,0352	-7,495	20,595
I(4')	7278,712	104,097	2,958	0,0338	-7,132	17,790
I(5')	7295,898	104,320	3,030	0,0347	-7,337	19,327
I(6')	7302,653	104,030	3,058	0,0335	-6,948	16,519
I(3)	6953,268	101,986	1,596	0,0250	-5,861	10,650
I(4)	7303,122	104,120	3,060	0,0339	-7,058	17,264
I(5)	6343,472	101,172	-0,954	0,0216	-7,398	19,803
I(6)	6853,119	100,933	1,177	0,0206	-4,968	7,427

Çizelge 6.15. İyot Süstitüe 2-(feniliminometil)fenol'ün (X=OH) termodinamik hesaplamaları

Yapılan hesaplamalar sonunda elde edilen K_d değerlerine göre elektrofilik aromatik iyot süstitüsyonunun A halkasında 5 numaralı karbonunda, B halkasında ise 3' ve 5' numaralı karbonlarda gerçekleşebileceği sonucunu vermektedir.

X= -Cl	H:ENTALPİ	S:ENTROPİ	$\Delta H(\text{kJ/mol})$	$\Delta S(\text{kJ/Kmol})$	$\Delta G(\text{kJ/mol})$	K
R= -H	6402,376	95,685				
I(2')	7250,383	104,168	3,548	0,0354	-7,029	17,063
I(3')	7264,921	105,120	3,608	0,0394	-8,155	26,879
I(4')	7238,537	104,716	3,498	0,0377	-7,762	22,937
I(5')	7240,541	104,603	3,506	0,0373	-7,612	21,594
I(6')	7292,171	104,686	3,722	0,0376	-7,499	20,629
I(3)	6774,173	100,897	1,555	0,0218	-4,942	7,3498
I(4)	7279,093	104,868	3,668	0,0384	-7,780	23,111
I(5)	6803,408	101,689	1,677	0,0251	-5,807	10,423
I(6)	7210,573	104,227	3,381	0,0357	-7,296	19,004

Çizelge 6.16. İyot Süstitüe N-(2-klorobenziliden)benzamin'in (X=-Cl) termodinamik

hesaplamaları

X=-Cl olduğunda tablodaki verilere göre olası yer değiştirmenin A halkasında 4 numaralı karbondan, B halkasında ise azometin grubuna göre meta konumunda olan 3' numaralı karbondan olacağı görüldü.

X= -NO ₂	H:ENTALPİ	S:ENTROPİ	ΔH(kJ/mol)	ΔS(kJ/Kmol)	ΔG(kJ/mol)	K
R= -H	6804,882	98,7049				
I(2')	7225,314	104,002	1,759	0,0221	-4,845	7,069
I(3')	7195,168	104,319	1,632	0,0234	-5,368	8,727
I(4')	7632,430	107,603	3,462	0,0372	-7,631	21,763
I(5')	7574,321	107,139	3,219	0,0352	-7,297	19,013
I(6')	7624,254	106,341	3,428	0,0319	-6,093	11,697
I(3)	7516,956	105,950	2,979	0,0303	-6,054	11,513
I(4)	7680,214	107,872	3,662	0,0383	-7,767	22,990
I(5)	7199,594	104,466	1,651	0,0241	-5,532	9,327
I(6)	7584,725	106,807	3,262	0,0339	-6,840	15,809

Çizelge 6.17. İyot Süstitüe N-(2-nitrobenziliden)benzamin'in (X=-NO₂) termodinamik hesaplamaları

X=-NO₂ bağlanarak yapılan hesaplamalar sonucunda elde edilen K_d değerlerine bakıldığında X=-OH, -Cl olduğunda elde edilen değerlerden oldukça düşük olduğu görülmektedir. Bu değerlere göre yönelmelerin A halkasında 4 numaralı karbondan, B halkasında ise 4' numaralı karbondan olacağı görüldü.

X= -OH	H:ENTALPİ	S:ENTROPI	$\Delta H(\text{kJ/mol})$	$\Delta S(\text{kJ/Kmol})$	$\Delta G(\text{kJ/mol})$	K
R= -H	6571,686	96,004				
I(2')	7349,323	104,345	3,253	0,034	-7,145	17,88
I(3')	7290,554	104,428	3,007	0,035	-7,495	20,59
I(4')	7278,712	104,097	2,958	0,033	-7,132	17,79
I(5')	7295,898	104,320	3,030	0,034	-7,337	19,32
I(6')	7302,653	104,030	3,058	0,033	-6,948	16,51
I(3)	6953,268	101,986	1,596	0,025	-5,861	10,65
I(4)	7303,122	104,120	3,060	0,033	-7,058	17,26
I(5)	6343,472	101,172	-0,954	0,021	-7,398	19,80
I(6)	6853,119	100,933	1,177	0,020	-4,968	7,427

Çizelge 6.15. İyot Süstitüe 2-(feniliminometil)fenol'ün (X=OH) termodinamik hesaplamaları

Yapılan hesaplamalar sonunda elde edilen K_d değerlerine göre elektrofilik aromatik iyot süstitüsyonunun A halkasında 5 numaralı karbondan, B halkasında ise 3' ve 5' numaralı karbonlarda gerçekleşebileceği sonucunu vermektedir.

X= -Cl	H:ENTALPİ	S:ENTROPI	$\Delta H(\text{kJ/mol})$	$\Delta S(\text{kJ/Kmol})$	$\Delta G(\text{kJ/mol})$	K
R= -H	6402,376	95,6855				
I(2')	7250,383	104,168	3,548	0,035	-7,029	17,063
I(3')	7264,921	105,120	3,608	0,040	-8,155	26,879
I(4')	7238,537	104,716	3,498	0,038	-7,762	22,937
I(5')	7240,541	104,603	3,506	0,037	-7,612	21,594
I(6')	7292,171	104,686	3,722	0,037	-7,499	20,629
I(3)	6774,173	100,897	1,555	0,021	-4,942	7,3498
I(4)	7279,093	104,868	3,668	0,038	-7,780	23,111
I(5)	6803,408	101,689	1,677	0,025	-5,807	10,423
I(6)	7210,573	104,227	3,381	0,035	-7,296	19,004

Çizelge 6.16. İyot Süstitüe N-(2-klorobenziliden)benzamin'in (X=-Cl) termodinamik hesaplamaları

X=-Cl olduğunda tablodaki verilere göre olası yer değiştirmenin A halkasında 4 numaralı karbondan, B halkasında ise azometin grubuna göre meta konumunda olan 3' numaralı karbondan olacağı görüldü.

X= -NO ₂	H:ENTALPİ	S:ENTROPİ	ΔH(kJ/mol)	ΔS(kJ/Kmol)	ΔG(kJ/mol)	K
R= -H	6804,882	98,7049				
I(2')	7225,314	104,002	1,7590	0,022	-4,845	7,0694
I(3')	7195,168	104,319	1,6329	0,023	-5,368	8,7277
I(4')	7632,430	107,603	3,4624	0,037	-7,631	21,763
I(5')	7574,321	107,139	3,2193	0,035	-7,297	19,013
I(6')	7624,254	106,341	3,4282	0,031	-6,093	11,697
I(3)	7516,956	105,950	2,9793	0,030	-6,054	11,513
I(4)	7680,214	107,872	3,6623	0,038	-7,767	22,990
I(5)	7199,594	104,466	1,6514	0,024	-5,532	9,3278
I(6)	7584,725	106,807	3,2628	0,033	-6,840	15,809

Çizelge 6.17. İyot Süstitüe N-(2-nitrobenziliden)benzamin'in (X=-NO₂) termodinamik hesaplamaları

X=-NO₂ bağlanarak yapılan hesaplamalar sonucunda elde edilen K_d değerlerine bakıldığında X=-OH, -Cl olduğunda elde edilen değerlerden oldukça düşük olduğu görülmektedir. Bu değerlere göre yönelmelerin A halkasında 4 numaralı karbondan, B halkasında ise 4' numaralı karbondan olacağı görüldü.

X= -OH	H:ENTALPİ	S:ENTROPİ	$\Delta H(\text{kJ/mol})$	$\Delta S(\text{kJ/Kmol})$	$\Delta G(\text{kJ/mol})$	K
R= 2'-Cl	7327,666	102,041				
I(3')	7701,278	107,112	1,5631	0,021	-4,760	6,829
I(4')	7740,721	107,719	1,7282	0,023	-5,352	8,672
I(5')	7734,616	108,018	1,7026	0,025	-5,749	10,18
I(6')	7781,762	107,882	1,8999	0,024	-5,382	8,780
I(3)	7690,270	107,391	1,5171	0,022	-5,154	8,006
I(4)	7712,967	107,494	1,6120	0,023	-5,187	8,112
I(5)	7736,415	107,974	1,7102	0,024	-5,687	9,929
I(6)	7748,574	108,014	1,7610	0,024	-5,686	9,925

Çizelge 6.18. 2-(2'-klorofeniliminometil)fenol'ün (3) Termodinamik Hesaplamaları

Hesaplama sonuçları incelendiğinde yönlenmenin A halkasında 5 numaralı karbona, B halkasında ise azometin grubuna göre para, -Cl' a göre orto konumu olan 4' numaralı karbona ve hem azometin hem de -Cl' a göre meta konumunda olan 5' numaralı karbona olacağı anlaşıldı.

X= -OH	H:ENTALPİ	S:ENTROPİ	$\Delta H(\text{kJ/mol})$	$\Delta S(\text{kJ/Kmol})$	$\Delta G(\text{kJ/mol})$	K
R= 3'-Cl	7306,102	102,185				
I(2')	7695,825	106,848	1,630	0,019	-4,183	5,410
I(4')	7707,945	107,419	1,681	0,021	-4,844	7,065
I(5')	7746,335	108,286	1,841	0,026	-5,765	10,24
I(6')	7696,687	107,560	1,634	0,022	-5,068	7,732
I(3)	7686,416	107,573	1,591	0,022	-5,127	7,919
I(4)	7701,781	107,628	1,655	0,023	-5,131	7,931
I(5)	7717,526	108,155	1,721	0,025	-5,722	10,07
I(6)	7733,696	107,873	1,789	0,023	-5,302	8,501

Çizelge 6.19. 2-(3'-klorofeniliminometil)fenol'ün (4) Termodinamik Hesaplamaları

Sonuçlara bakıldığında yönlenmelerin A halkasında 5 numaralı karbona, B halkasında ise azometin grubuna göre orto, kloro göre para konumunda olan 5' numaralı karbondan olacağını göstermektedir.

X= -OH	H:ENTALPİ	S:ENTROPİ	$\Delta H(\text{kJ/mol})$	$\Delta S(\text{kJ/Kmol})$	$\Delta G(\text{kJ/mol})$	K
R= 4'-Cl	6829,186	98,486				
I(2')	7716,505	107,399	3,712	0,037	-7,400	19,825
I(3')	7726,130	107,753	3,752	0,038	-7,801	23,305
I(5')	7714,176	107,635	3,702	0,038	-7,704	22,413
I(6')	7717,921	107,568	3,718	0,038	-7,605	21,534
I(3)	7654,066	107,332	3,451	0,037	-7,578	21,297
I(4)	7675,010	107,076	3,538	0,035	-7,171	18,071
I(5)	7703,606	108,065	3,658	0,040	-8,284	28,324
I(6)	7712,006	107,908	3,693	0,039	-8,054	25,811

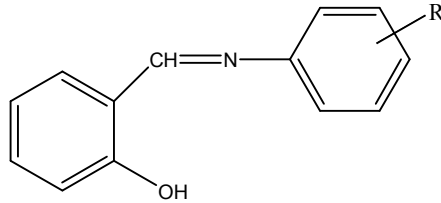
Çizelge 6.20. 2-(4'-klorofeniliminometil)fenol'ün (5) Termodinamik Hesaplamaları

X=-OH, R= 4'-Cl konumlanması sonucu elde edilen değerler göstermektedir ki elektrofilik aromatik yer değiştirmenin A halkasında 5 numaralı karbondan, B halkasında ise 3' numaralı karbondan olabileceği görülmektedir. 3' numaralı karbon azometin grubuna göre meta, kloro göre orto konumunu göstermektedir. Hesaplama sonuçları birbirine çok yakın olduğu için kesin bir şey söylemek mümkün olmamaktadır. Kesin karar vermek mümkün olabilseydi yönlenmede azometin grubunun mu yoksa klorun mu etkisi altında olduğu hakkında da bilgi sahibi olunabilirdi.

6.2. Fenolik Schiff Bazlarının (2, 3, 4, 5) DMSO-H⁺ Katalizörlüğünde I₂ İle Elektrofilik Aromatik İyot Süstitüsü Ve Kimyasal Analiz, Kütle, UV, ¹H-NMR Ve ¹³C-NMR Spektrumları

Çalışmamızın amaç kısmında da belirtildiği gibi fenolik Schiff bazlarının (2, 3, 4, 5) elektrofilik aromatik iyotlama reaksiyonlarında iyodun hangi karbona süstitüe olacağı, bu amaçla sentez yöntemimizi yeni ürünlere uygulayarak genişletmek hem de stereoseçicilik ve iyodun Schiff bazlarımızda A halkasına mı yoksa B halkasına mı süstitüe olacağını araştırmak istemiştik.

Bu nedenle fenolik Schiff bazları (2, 3, 4, 5) 2-hidroksibenzaldehit'in (1) anilin ve 2', 3' ve 4'-klor süstitüe anilinlerden Sawich ve çalışma arkadaşlarının (1956) yöntemine göre sentezlendi. Sentezlenen Schiff bazlarının yapıları UV, ¹H-NMR ve ¹³C-NMR spektrumları ile aydınlatılmıştır.



(2) R= H

(3) R= 2'-Cl

(4) R= 3'-Cl

(5) R= 4'-Cl

Sentezlediğimiz ve yapılarını tam olarak aydınlattığımız Schiff bazlarından 2-(feniliminometil)fenol (2) iyot ile DMSO-H⁺ katalizörlüğünde 2 saat süreyle reflaks edildi. Belirli aralıklarla İTK (SiO₂ /Hekzan-Toluen; 3 / 7) kontrolü yapılarak Schiff bazının tamamen reaksiyona girip girmediği izlenmiştir. Deney sonunda elde edilen çözelti buzlu suda crash edilerek oluşan çökelek % 10'luk Na₂S₂O₃ çözeltisi ile yıkandıktan sonra elde edilen katı İTK (SiO₂ / Hekzan-Toluen; 3/ 7) ile saflaştırılarak etil alkolden sarı renkli kristaller (Rf= 0,83) elde edildi. Elde edilen maddenin (e.n=102-

103 °C) ve kütle spektrumunda 324 M⁺ iyon piki gözlemlendi. Kütle spektrumu maddemizin C₁₃H₁₀NOI kapalı formülündeki yapıyı desteklemiştir (Şekil 5.13).

Maddenin kimyasal analiz sonuçları da yapıyı doğrulamıştır.

Hesaplanan: %C 48.28, %H 3.11, %N 4.33

Gözlenen : %C 46.77, %H 1.15, %N 4.09 değerleri uyum içindedir.

Maddenin UV spektrumu (EtOH) 269.0, 246.0 nm'de absorpsiyon maksimumları verdi (Şekil 5.14). Asidik ortamdaki UV spektrumunda 261.0, 243.0 nm'de ; bazik ortamdaki UV spektrumunda ise 269.0, 250.0 nm'de absorpsiyon maksimumları gözlemlendi.

Maddenin ¹H-NMR spektrumu da yapıyı desteklemiştir (Şekil 5.15).

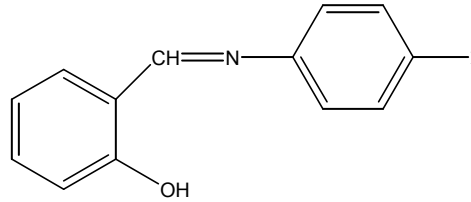
¹H-NMR teorik hesaplamaları Chem Office 2004 programı ile yapılmıştır. Hesaplanan değerler Çizelge 6.21'de parantez içerisinde gösterilmiştir.

Spektrumdaki 8,64 ppm'deki 1-protonluk singletin azometin protonuna ait olduğu işaretlendi. Aromatik bölgenin genişletilmiş proton spektrumundan (Şekil 5-15a) yapının aydınlatılması daha da sağlıklı oldu. 7.79 ppm'deki 2-protonluk dubletin 3'-5'-H, 7.48 ppm'deki 1-protonluk dubletin 6-H, 7.43 ppm'deki 1-protonluk tripletin 4-H, 7.16 ppm'deki 2-protonluk dubletin 2'-6'-H ve 6.98 ppm'deki 1H'lık protonun 5-H protonlarına ait oldukları işaretlenmiştir.

Maddenin ¹³C-NMR spektrumunda (Şekil 5.16) iyodun B halkasındaki 4'C karbona süstitüe olduğu 91.5 ppm'deki sinyallerden anlaşıldı. Bu da yapıyı tam olarak aydınlatmamıza yardımcı oldu. ¹³C-NMR teorik hesaplamaları için Chem Office 2004 programından yararlanıldı. Hesaplanan değerler Çizelge 6.22 de parantez içinde gösterilmiştir. Bu sonuçlara göre deneysel ve teorik değerlerin uyum içinde olduğu gözlemlenmiştir. Maddenin ¹³C-NMR spektrumunda 11 tane sinyalin gözlemlendiği bu sinyallerden 4 tanesinin karbon sinyali geriye kalanlarının da CH karbonlarının sinyalleri olduğu anlaşılmıştır. 163.18 ppm'de gözlenen sinyalin azometin (-CH=N-) karbonuna ait olduğu düşünüldü. 161.3, 141.2, 118.5, 91.5 ppm'deki 4 tane küçük

sinyalin sırasıyla hidrojen içermeyen 2-C, 1'-C, 1-C ve 4'-C karbonlarına ait olduğu işaretlendi. 138.4, 133.1, 132.7, 123.8, 119.01, 117.5 ppm'deki CH sinyallerinin sırasıyla 3',5'-C, 5-C, 4-C, 2',6'-C, 6-C, 3-C karbonlarına ait olduğu işaretlendi.

Elde ettiğimiz verilere göre; maddemizin yapısının 2-(4'-iyodofeniliminometil)fenol (6) olduğu anlaşılmıştır.



(6)

Anilin schiff bazının (2) iyotlama reaksiyonunda %70 verimle tek ürün olarak 2-(4'-iyodofeniliminometil)fenol (6) vermesi üzerine anilin halkasında bulunan klor sübstitüentlerinin iyot sübstitüsyonuna etkisini incelemek istedik. Bunun içinde 2-(2'-klorofeniliminometil)fenol (3) DMSO-H⁺ katalizörlüğünde iyotlama reaksiyonunu deneysel olarak gerçekleştirmek istedik.

2-(2'-klorofeniliminometil)fenol (3) DMSO-H⁺ katalizörlüğünde iyot ile 2 saat refluks ettirildi. Belli aralıklarla İTK (SiO₂/ 1:1 Hegzan:Toluen) kontrolü yapılarak schiff bazının reaksiyona girip girmediği gözlenmiştir. Reaksiyon sonunda elde edilen çözelti buzlu su ile çöktürülerek oluşan çökelek %10luk Na₂S₂O₃ çözeltisi ile yıkandıktan sonra İTK (SiO₂/ 1:1 Hegzan:Toluen) ile saflaştırılarak %55 verimle (e.n: 192°C) etil alkolden sarı renkli kristaller vermiştir.

Ürünün kütle spektrumu M⁺ 358 (Şekil 5.17) moleküler iyon piki verdi. Bu da C₁₃H₉NOClI kapalı formülünü doğruladı.

Maddenin kimyasal analiz sonuçları da yapının

Hesaplanan : %C 43.67, %H 2.54 , %N 3.92

Gözlenen : %C 43.63, %H 2.43, %N 3.92 değerleri ile uyum içinde olduğunu göstermiştir.

Maddenin UV spektrumu (EtOH) : 269.0, 234.0 nm'de absorpsiyon maksimumları verdi (Şekil 5.18). Asidik ortamdaki UV spektrumunda 261.0, 244.0 nm'de, bazik ortamdaki UV spektrumunda ise 244.0, 231.0 nm'de absorpsiyon maksimumları gözlemlendi. Asidik ve bazik UV spektrumlarında nötr spektrumdan farklı değerler gözlenmemiştir.

¹H-NMR teorik hesaplamaları Chem-Office 2004 programı ile yapıldı. Hesaplanan değerler Çizelge 6.21'de parantez içinde gösterilmiştir.

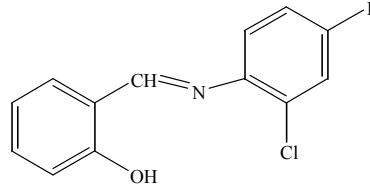
¹H-NMR spektrumundaki (CDCl₃) (Şekil 5.19) 13.00 ppm'deki 1H protonluk yayvan singletin fenolik –OH protonuna, 8.64 ppm'deki 1 protonluk singletin azometin (-CH=N-) protonuna, 7.81 ppm'deki 1 protonlu singletin 3'-H protonuna, 7.62 ppm'deki 1 protonluk dubletin 5'-H protonuna, 7.42 ppm'deki 1 protonluk tripletin 4-H protonuna, 7.40 ppm'deki 1 protonluk dubletin 6-H protonuna, 7.04 ppm'deki 1 protonluk dubletin 6'-H protonuna, 6.97 ppm'deki 1 protonluk dubletin 3-H protonuna ve 6.96 ppm'deki 1 protonluk tripletinde 5-H protonuna ait olduğu işaretlenmiştir.

Maddenin ¹³C-NMR (CDCl₃) spektrumunda (Şekil 5.20) iyodun B halkasındaki 4'-C karbonuna süstitüe olduğu spektrumdaki 90.92 ppm'deki sinyalden anlaşılmıştır. Bu veride ürünümüzün yapısını tam olarak aydınlatmamıza yardımcı olmuştur. ¹³C-NMR teorik hesaplamaları da Chem-Office 2004 programından yararlanılarak hazırlanmış ve hesaplanmış değerler Çizelge 6.22 parantez içerisinde gösterilmiştir.

Ürünümüzün ¹³C-NMR 13 tane sinyalin gözlemlendiği ve bu sinyallerden 5 tanesinin C sinyali; 8 tanesinin ise CH karbon sinyalleri olduğu düşünülmüştür. 163.430 ppm'deki gözlenen sinyalin azometin (-CH=N-) karbonuna ait olduğu düşünüldü. 161.371, 144.998, 130.632, 118.907 ve 90.92 ppm'deki 5 tane küçük sinyalin sırasıyla

hidrojen içermeyen 2-C, 1'-C,2'-C,1-C ve 4'-C karbonlarına ait olduğu işaretlendi. Geriye kalan 138.437, 136.881, 134.074, 132.698, 120.485, 119.330, 117.539 ppm'deki CH sinyallerinin de sırasıyla 3'-C, 5'-C, 4-C, 6-C, 6'-C, 5-C, 3-C karbonlarına ait olduğu işaretlenmiştir.

Elde edilen analiz sonuçlarına göre maddemizin yapısının 2-(4'-iyodo-2'-klorofeniliminometil)fenol (7) olduğu anlaşılmıştır.



(7)

2-(2'-klorofeniliminometil)fenol (3) schiff bazının iyotlama reaksiyonunda elde edilen ürünün 2-(4'-iyodo-2'-klorofeniliminometil)fenol (7) olması nedeniyle schiff bazındaki klor süstituentinin B halkasındaki 3' konumunda bulunması durumunda iyodun hangi karbona süstitüe olacağı düşünülerek 2-(3'-klorofeniliminometil)fenol (4) DMSO-H⁺ katalizörlüğünde iyot ile reaksiyonu gerçekleştirilmek istenmiştir. Bunun içinde 2-(3'-klorofeniliminometil)fenol (4) DMSO-H⁺ katalizörlüğünde iyot ile 2 saat refluks edildi. Belli aralıklarla İTK (SiO₂/ 1:1 Hegzan:Toluen) kontrolü yapılarak schiff bazının reaksiyona girip girmediği izlenmiştir. Ham ürün buzlu su ile çöktürülerek reaksiyona girmeyen iyot %10' luk Na₂S₂O₃ çözeltisi ile yıkanarak giderilmiştir. Elde edilen ürün preparatif İTK (SiO₂/ 1:1 Hegzan:Toluen) saflaştırılarak etil alkolden %62 verimle koyu sarı renkli kristaller vermiştir. Elde edilen maddenin (e.n= 78-82°C), kütle spektrumunda 358 M⁺ iyon piki gözlenmiştir (Şekil 5.21). Kütle spektrumunda maddemizin C₁₃ H₉ N O Cl I kapalı formülündeki yapısını desteklemiştir.

Maddenin kimyasal analiz sonuçlarıda yapıyı desteklemiştir.

Hesaplanan : %C 43.67, %H 2.54 , %N 3.92

Gözlenen : %C 42.91, %H 2.01, %N 3.92 değerleri uyum içindedir.

Maddenin UV spektrumu (EtOH) : 275.0, 250.0 ,235.0 nm'de absorpsiyon maksimumları verdi (Şekil 5.22). Asidik ortamdaki UV spektrumunda 260.0 nm'de, bazik ortamdaki UV spektrumunda ise 290.0, 246.0 ve 235.0 nm'de absorpsiyon maksimumları gözlemlendi. Maddemizin asidik UV spektrumu nötr ve bazik UV spektrumlarına göre farklılık göstermiştir.

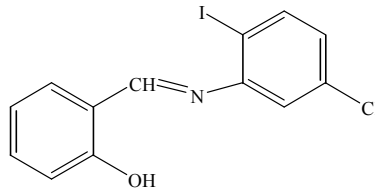
Maddemizin ¹H-NMR spektrumunu da yapıyı desteklemiştir (Şekil 5.23). ¹H-NMR teorik hesaplamaları Chem-Office 2004 programı ile yapıldı. Elde edilen veriler Çizelge 6.21'de parantez içinde gösterilmiştir.

¹H-NMR spektrumundaki (CDCl₃) (Şekil 5.23) 13.01 ppm'deki 1 protonluk singletin fenolik –OH protonuna, 8.58 ppm'deki 1 protonluk singletin azometin (-CH=N-) protonuna ait olduğu işaretlenmiştir. Maddemizin H⁺-NMR spektrumundaki aromatik bölgenin genişletilmiş spektrumundaki (Şekil 5.23a) 7.80 ppm'deki 1 protonluk singletin 6'-H protonuna, 7.62 ppm'deki 1 protonluk dubletin 3'-H protonuna, 7.41 ppm'deki 1 protonluk tripletin 4-H protonuna, 7.39 ppm'deki 1 protonluk dubletin 6-H protonuna, 7.04 ppm'deki 1 protonluk dubletin 4'-H protonuna, 6.96 ppm'deki 1 protonluk dubletin 3-H protonuna ve 6.95 ppm'deki 1 protonluk tripletinde 5-H protonuna ait olduğu işaretlenmiştir. Elde edilen veriler maddemizin yapısının doğruluğunu desteklemiştir.

Maddenin ¹³C-NMR (CDCl₃) spektrumunda (Şekil 5.24) iyodun B halkasındaki 2'-C karbonuna süstitüe olduğu spektrumdaki 90.90 ppm'deki sinyalden anlaşılmıştır. Maddenin spektrumundaki bu durum ürünümüzün yapısını tam olarak aydınlatmamıza yardımcı olmuştur. ¹³C-NMR teorik hesaplamaları için Chem-Office 2004 programından yararlanılmıştır. Hesaplanan değerler Çizelge 6.22'de parantez içerisinde gösterilmiştir.

^{13}C -NMR spektrumunda 13 tane karbon sinyali gözlenmiştir. Bu gözlenen sinyallerden 5 tane kısa sinyalin C sinyaline; geriye kalan 8 sinyalin ise CH karbon sinyallerine ait olduğu düşünülmüştür. 163.444 ppm'deki gözlenen sinyalin azometin (-CH=N-) karbonuna ait olduğu düşünüldü. 161.356, 145.021, 130.627, 118.907 ve 90.90 ppm'deki 5 tane küçük sinyalin sırasıyla hidrojen içermeyen 2-C, 1'-C, 5'-C, 1-C ve 2'-C karbonlarına ait olduğu, geriye kalan 138.436, 136.875, 134.059, 132.682, 120.490, 119.323, 117.533 ppm'deki CH sinyallerinin de sırasıyla 3'-C, 4-C, 6-C, 4'-C, 6'-C, 5-C ve 3-C karbonlarına ait oldukları işaretlenmiştir.

Elde edilen analiz sonuçlarına göre maddemizin yapısının 2-(2'-iyodo-5'-klorofeniliminometil)fenol (8) olduğu anlaşılmıştır.



(8)

2-(3'-klorofeniliminometil)fenol (4)'ün DMSO-H^+ katalizörlüğündeki iyotlama reaksiyonunda elde edilen üründe iyodun B halkasındaki 2'-C konumuna süstitüe olmasının nedeni 2-(3'-klorofeniliminometil)fenol (4) schiff bazının B halkasındaki 3'-C karbonunda bulunana klor süstitüentinin indüktif etkisi ve schiff bazındaki (4) azometin grubunun orta yönlendiriciliğidir. Sonuç olarak reaksiyon sonunda 2-(2'-iyodo-5'-klorofeniliminometil)fenol (9) olduğu anlaşılmıştır.

Fenolik schiff bazındaki klor süstitüentinin B halkasında 4'-C konumuna bağlı olması durumunda iyotlama reaksiyonunda iyodun B halkasında hangi karbona bağlanacağı araştırılmak istenmiştir. Bunun içinde 2-(4'-klorofeniliminometil)fenol (5) DMSO-H^+ katalizörlüğünde iyot ile 2 saat reflüks edilmiştir. Schiff bazının reaksiyona

girip girmediği İTK (SiO₂/ 1:1 Hegzan:Toluen) kontrolü yapılarak gözlenmiştir. Buzlu su ile elde edilen çökelekten reaksiyona girmeyen iyodun fazlası %10luk Na₂S₂O₃ çözeltisi ile giderilerek preperatif İTK (SiO₂/ 1:1 Hegzan:Toluen) saflaştırılmış ve %48 verimle (e.n: 122-124°C) etil alkolden turuncu renkli kristaller elde edilmiştir.

Ürünün kütle spektrumu 358 M⁺ piki verdi (Şekil 5.25). Bu veri maddemizin C₁₃H₉NOCII kapalı formülündeki yapısını desteklemiştir.

Maddenin kimyasal analiz sonuçları da yapıyı desteklemiştir.

Hesaplanan : %C 43.67, %H 2.54 , %N 3.92

Gözlenen : %C 43.53, %H 2.48, %N 3.78

değerleri ile uyum içinde olduğu görüldü.

Maddenin UV spektrumu (EtOH) : 271.0, 247.0 nm'de absorpsiyon maksimumları verdi (Şekil 5.26). Asidik ortamdaki UV spektrumunda 268.0, 245.0 nm'de, bazik ortamdaki UV spektrumunda ise 269.0, 254.0 nm'de absorpsiyon maksimumları gözlemlendi. Maddemizin asidik ve bazik UV spektrumları nötr UV spektrumuna göre farklılık göstermemiştir.

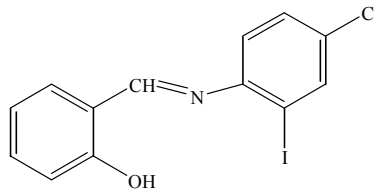
Elde edilen ürünün ¹H-NMR spektrumunu da yapıyı desteklemiştir (Şekil 5.27). Chem-Office 2004 programı ile hesaplanan ¹H-NMR teorik hesaplamaları Çizelge 6.21'de parantez içinde gösterilmiştir.

¹H-NMR spektrumundaki (CDCl₃) (Şekil 5.27) 14.40 ppm'deki 1 protonluk yayvan singletin fenolik –OH protonuna, 8.53 ppm'deki 1 protonluk singletin azometin (-CH=N-) protonuna, 7.89 ppm'deki 1 protonluk dubletin 6'-H protonuna, 7.41-7.44 ppm'deki 3 protonluk multipletin 4-H, 5'-H ve 6'-H aromatik protonlarına, 7.24-7.28 ppm'deki 2 protonluk multiplerin de 3-H ve 3'-H protonlarına, 6.77 ppm'deki 1 protonluk tripletinde 5-H protonuna ait olduğu işaretlenmiştir. Maddenin H⁺-NMR spektrumunu yapının açıklanmasına destek olmuştur.

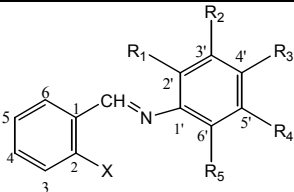
Ürünün ^{13}C -NMR (CDCl_3) spektrumunda (Şekil 5.28) iyodun B halkasındaki 2'-C karbonuna süstitüe olduğu spektrumdaki 83.84 ppm'deki sinyalden anlaşılmıştır. Ürünün ^{13}C -NMR teorik hesaplamaları için Chem-Office 2004 programından yararlanılmıştır. Hesaplanan değerler Çizelge 6.22'de parantez içerisinde gösterilmiştir.

^{13}C -NMR spektrumunda gözlenen 5 tane kısa sinyalinin hidrojeniz karbonlara; geriye kalan 8 sinyalin ise hidrojenli karbon sinyallerine ait olduğu düşünülmüştür. 161.525 ppm'deki gözlenen sinyalin azometin ($-\text{CH}=\text{N}-$) karbonuna, 160.164, 145.641, 133.096, 118.837 ve 83.84 ppm'deki 5 tane küçük sinyalin sırasıyla hidrojen içermeyen 2-C, 1'-C, 4'-C, 1-C ve 2'-C karbonlarına ait olduğu işaretlenmiştir. 142.522, 132.640, 129.693, 122.513, 120.828 ppm'deki CH sinyallerinin de sırasıyla 3'-C, 5-C, 4-C, 6-C, 6'-C ve 5-C karbonlarına ait oldukları işaretlenmiştir.

Elde edilen analiz sonuçlarına göre maddemizin yapısının 2-(2'-iyodo-4'-klorofeniliminometil)fenol (9) olduğu anlaşılmıştır.



(9)

				
Karbon No	(6) X=OH, R ₁ =R ₂ =R ₄ =R ₅ =H R ₃ =I	(7) X=OH, R ₃ = Cl R ₁ =R ₂ =R ₄ =H R ₅ =I	(8) X=OH, R ₄ = Cl R ₂ =R ₃ =R ₅ =H R ₁ =I	(9) X=OH, R ₃ = Cl R ₁ =R ₂ =R ₄ =H R ₅ =I
-OH	-----	13.00 (1H,yayvan s)	13.012 (1H,s)	14.4 (1H, yayvan s)
-CH=N	8,64 (1H, s) (8.39)	8.64 (1H,s) (8.39)	8.58 (1H,s) (8.39)	8.53 (1H,s) (8.39)
3-H	7.19-7.13 (3H, d, J _{3,4} =J _{2',3'} =J _{5',6'} =9 Hz) (6.76)	6.96- 6.98 (1H, d, J ₃ = 8Hz) (6.76)	6.94- 6.98 (1H, d, J ₃ = 8 Hz) (6.76)	7.24- 7.28 (2H, m) (6.76)
4-H	7.43 (1H, t, J _{3,4} =J _{4,5} =8 Hz) (7.12)	7.40- 7.42- 7.44 (1H, t, H _{3,4} = H _{4,5} = 9 Hz) (7.12)	7.39- 7.41- 7.43 (1H, t, J _{3,4} = J _{4,5} = 7 Hz) (7.12)	7.41- 7.44 (3H, m) (7.12)
5-H	6.98 (1H,t, J _{4,5} =J _{5,6} =7 Hz) (6.85)	6.94- 6.96- 6.98 (1H, t, J _{4,5} = J _{5,6} = 9 Hz) (6.85)	6.93- 6.95- 6.97 (1H, t, J _{4,5} = J _{5,6} = 8 Hz) (6.85)	6.75- 6.77- 6.79 (1H, t, J ₅ = 8 Hz) (6.85)
6-H	7.49-7.47 (1H, d, J _{5,6} =8 Hz) (7.45)	7.39- 7.42 (1H, d, J ₆ = 7) (7.45)	7.39- 7.40 (1H, d, H ₆ = 7 Hz) (7.45)	7.88- 7.90 (1H, d, J ₆ = 7 Hz) (7.45)
2'-H	7.19-7.13 (3H, d, J _{3,4} =J _{2',3'} =J _{5',6'} =9 Hz) (7.2)	-----	-----	-----
3'-H	7.80-7.78 (2H, d, J _{2',3'} =J _{5',6'} =7 Hz) (7.3)	7.81(1H, s) (7.7)	7.60- 7.63 (1H, d, J ₃ '= 8 Hz) (7.6)	7.24- 7.28 (2H, m) (7.7)
4'-H	-----	-----	7.03- 7.05 (1H, d, J ₄ '= 9 Hz) (7.0)	-----
5'-H	7.80-7.78 (2H, d, J _{2',3'} =J _{5',6'} =7 Hz) (7.3)	7.60- 7.63 (1H, d, J ₅ '=10Hz) (7.5)	-----	7.41- 7.44 (3H, m) (7.3)
6'-H	7.19-7.13 (3H, d, J _{3,4} =J _{2',3'} =J _{5',6'} =9 Hz) (7.2)	7.03- 7.05 (1H, d, J ₆ '= 8 Hz) (7.0)	7.80 (1H, s) (7.0)	7.41- 7.44 (3H, m) (7.0)
Parantez içindeki koyu renkli değerler teorik olarak hesaplanan değerlerdir.				

Çizelge 6.13 İyot Süstitüe Naftolik Schiff Bazlarının (6, 7, 8, 9) ¹H-NMR Spektrum Verileri

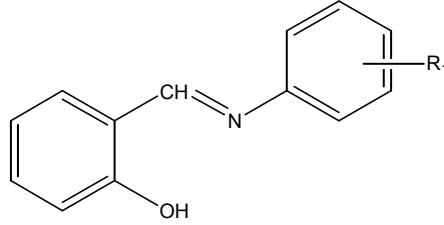
Karbon no	(6) X=OH, R ₁ =R ₂ =R ₄ =R ₅ =H R ₃ =I	(7) X=OH, R ₃ = Cl R ₁ =R ₂ =R ₄ =H R ₅ =I	(8) X=OH, R ₄ = Cl R ₂ =R ₃ =R ₅ =H R ₁ =I	(9) X=OH, R ₃ = Cl R ₁ =R ₂ =R ₄ =H R ₅ =I
C-1	118.5 (118.5)	118.907 (118.5)	118.907 (118.5)	118.897 (118.5)
C-2	161.3 (161.1)	161.371 (161.1)	161.356 (161.1)	160.164 (161.1)
C-3	117.5 (116.0)	117.539 (116.0)	117.533 (116.0)	----- (116.0)
C-4	132.7 (132.5)	134.074 (132.5)	136.875 (132.5)	132.640 (132.5)
C-5	----- (121.5)	119.330 (121.5)	119.323 (121.5)	120.828 (121.5)
C-6	119.01 (130.6)	132.698 (130.6)	134.059 (130.6)	129.693 (130.6)
C-1'	133.9 (151.3)	144.998 (142.2)	145.021 (163.5)	145.641 (160.2)
C-2'	123.8 (123.7)	130.632 (129.4)	90.895 (81.0)	83.836 (84.3)
C-3'	138.4 (130.2)	138.437 (139.1)	138.436 (140.3)	142.522 (139.1)
C-4'	91.5 (132.8)	90.926 (94.3)	132.682 (129.0)	133.096 (134.4)
C-5'	138.4 (130.2)	136.881 (137.0)	130.627 (134.5)	142.522 (129.1)
C-6'	123.8 (123.7)	120.485 (123.3)	120.490 (124.2)	122.513 (125.3)
C-CH=N	163.18 (160.1)	163.430 (160.1)	163.444 (160.1)	161.525 (160.1)
Parantez içindeki koyu renkli değerler teorik olarak hesaplanan değerlerdir.				

Çizelge 6.14 İyot Süstitüe Naftolik Schiff Bazlarının (6, 7, 8, 9) ¹³C-NMR Spektrum Verileri

7.SONUÇ VE ÖNERİLER

Fenolik Schiff bazlarıyla (2, 3, 4, 5) DMSO-H⁺/ I₂ katalizörlüğünde elektrofilik aromatik iyotlama reaksiyonları gerçekleştirilerek elde edilen iyot süstitüe ürünlerin (6, 7, 8, 9) yapıları Elementel Analiz, Kütle, UV, ¹H-NMR, ¹³C-NMR spektrumları ile tam olarak aydınlatılmıştır.

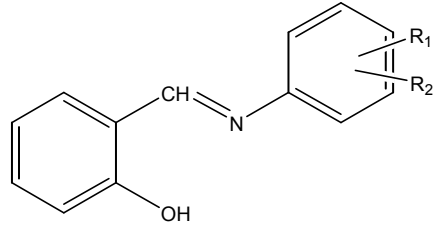
İyodun Schiff bazlarındaki B halkasına süstitüe olmasının nedeni azometin grubunun varlığı ve B halkasındaki klor süstitüentinin yönlendiriciliğinden kaynaklandığı anlaşılmıştır.



- 2) R₁ = H
- 3) R₁ = 2'-Cl
- 4) R₁ = 3'-Cl
- 5) R₁ = 4'-Cl

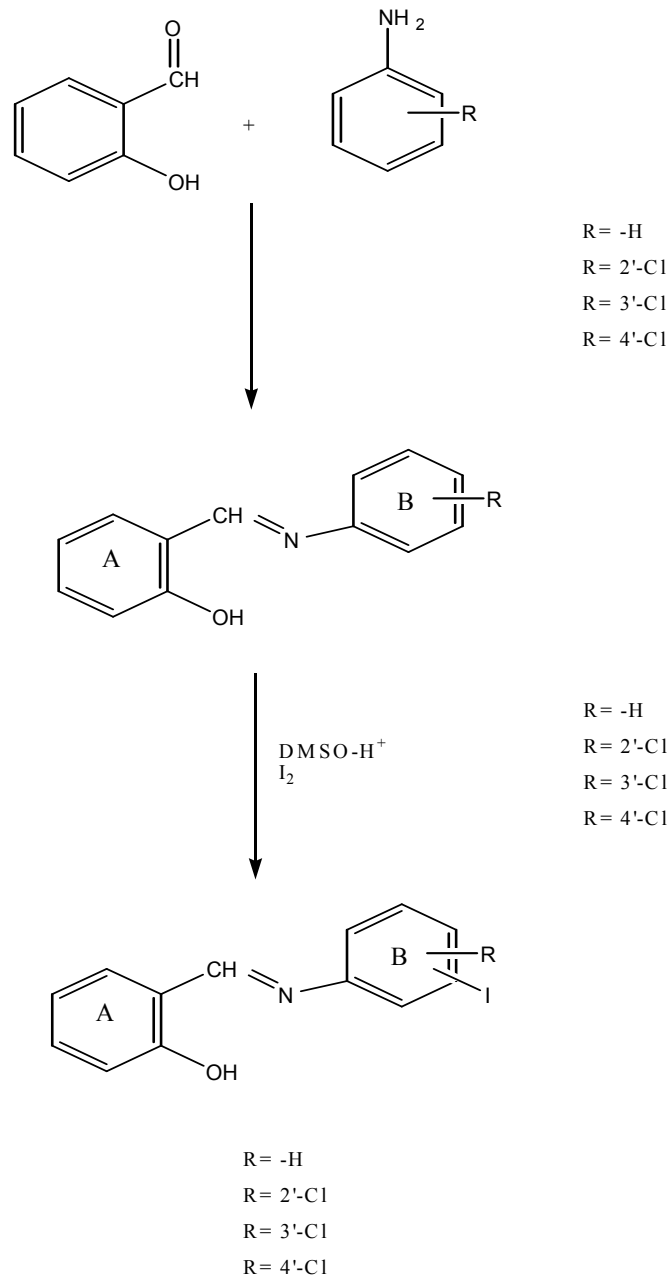
Fenolik Schiff bazlarının (2, 3, 4, 5) teorik yük hesaplamalarında elde edilen verilerinin deneysel olarak elde edilen ürünlerin yapılarını desteklemediği anlaşılmıştır. Teorik veriler Fenolik Schiff bazların da iyodun A halkasına süstitüe olacağını göstermiştir.

DMSO-H⁺/I₂ katalizörlüğünde yapılan iyotlama reaksiyonlarında Schiff bazları tek ürün vermiştir.



- 6) $R_1 = -H$, $R_2 = 4'-I$
 7) $R_1 = 2'-Cl$, $R_2 = 4'-I$
 8) $R_1 = 5'-Cl$, $R_2 = 2'-I$
 9) $R_1 = 4'-Cl$, $R_2 = 2'-I$

Gerçekleştirilen elektrofilik aromatik iyotlama reaksiyonlarında süstitüe olan iyotun B halkasına bağlı bulunan azometin grubunun (-CH=N-) konumuna göre **2'** ve **4'** konumlarına bağlandığı gözlenmiştir. Bu sonuçlara göre yönlendirmede etkili olan grubun azometin grubu olduğu, B halkasında bulunan klor süstitüentinin ise yönlendirmeye katkısının çok az olduğunu söyleyebiliriz.



Aromatik elektrofilik iyot süstitüsüyon reaksiyonları literatürde fazla bilinen reaksiyonlar değildir. Bu nedenle bu çalışmalar farklı Schiff bazları ve farklı başlangıç maddeleri seçilerek değişik ortamlardaki reaksiyonları gerçekleştirilerek yeni ürünlerin verileri artacak şekilde sürdürülebilir.

KAYNAKLAR DİZİNİ

- Altural, B., 1997, Organik Kimya Reaksiyon Mekanizmaları, Erciyes Üniversitesi Basımevi, Kayseri, yayın no: 102, 200-236.
- Boothe, R., Dial, C., Conaway, R., Pagni, R.M., Kabakla, G.V., 1986, Tetrahedron Letters, 27(20); 2207-2210 p.
- Fanta P.E., 1974, Synthesis, 9.
- Hart, H., Hart, D.J., Leslie, E., 1998, Organic Chemistry, Çeviri Editörü. Uyar, T.,Palme Yayıncılık, Ankara, 124-137 s.
- Heck, R.F., 1982, Org. React., 27,345.
- Karakoç, N., 2003, Doktora Tezi, 1-(N-o-,m-,p-metoksifeniliminometil)-2Naftol' ün DMSO-I₂-H₂SO₄ ile Elektrofilik Aromatik Süstitüsüyonu, Osmangazi Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü, Eskişehir.
- Kobayashi, Y., Kumadaki, I., Yoshida, T.J., Chem. Res. Synop., 1977, 215.
- Lokhande, P.D., Ghiya, B.J., 1991, Indian Chem. Soc., 68(412-413).
- March, J., 1985, Advanced Organic Chemistry 3rd edition, Wiley, Interscience, Newyork.
- Merkushev, E.B., 1984, Russ. Chem. Rev. (Eng. Trans). 53,343.
- Ogato, Y., Nakajami, K., 1964İ Tetrahedron, Vol 20(1), 43-47 p.

KAYNAKLAR DİZİNİ (devam)

Olah, G.A., Qi Wang, Sanford, G. and Prakasah, G.K.S., 1993, J. Org. Chem., 58,3194.

Özöğüt, D., 1998, Doktora Tezi, Fenil Sübstitüe Naftolik Schiff Bazlarının DMSO-I₂-H₂SO₄ ile Elektrofilik Aromatik İyot Sübstitüsyonu, Osmangazi Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü, Eskişehir.

Radhaknishnamurti, P.S., Janardhana, C., 1978, Ind. J. Chem., 16A, 142.

Radhaknishnamurti, P.S., Panda, B.K., 1983, Ind. J. Chem., 22A, 770.

Radner, Fimm, 1998, J. Org. Chem. 53(15), 3548-3553 p.

Sawich, A., Zetentsow, J.V. and Sğit Syn, I., 1956, Astron, Fiz, Khim, No.1, 233 p.

Seevers, R.H., Counsell, R.E., 1982, Chem. Rev., 82, 575.

Solomons, T.W. Graham, 1996, Fundamentals of Organic Chemistry; Fessenden, Joan S. Organic Chemistry Çeviri Editörü: Uyar, Tahsin; Güneş Kitabevi