

2- ((2',3'- ve 4'-tolilimino)metil)fenol'ün

DMSO-H⁺ Katalizörlüğünde I₂ İle

Elektrofilik

Aromatik İyot Sübstitüsü

Elif Canıaz

YÜKSEK LİSANS TEZİ

Kimya Anabilim Dalı

Haziran, 2007

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

Elif Canıaz

Master of Science Thesis

Chemistry Department

Haziran, 2007

2-((2',3'- ve 4'-tolilimino)metil)fenol'ün DMSO-H⁺ Katalizörlüğünde I₂ İle

Elektrofilik Aromatik İyot Süstitüsü

Elif Canıaz

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

Elif CANIAZ'ın YÜKSEK LİSANS tezi olarak hazırladığı “2-((2',3',4'-tolilimino)metil)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'-metil) süstitüe anilinlerden hazırlanan fenolik Schiff bazları (2, 3, 4, 5) ; iyot süstitüe fenolik Schiff bazlarını sentezlemek amacıyla DMSO-H⁺-I₂ ile 70 °C' de pH'ı yaklaşık 5 olarak 2 saat süreyle reflaks edilmiştir ve belirli aralıklarla İTK kontrolü yapılmıştır.

Reaksiyon sonunda (6, 7, 8, 9, 10) ürünler sentezlenmiştir.

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

Reaksiyon koşullarımızda iyot fenolik Schiff bazlarının (2, 3, 4, 5) hem A halkasına hem de B halkasına süstitüe olmuştur.

Literatürden, elektrofilik aromatik iyot süstitüsyon reaksiyonunun çok zor gerçekleşen bir reaksiyon olduğu bilinmektedir.

Bu nedenle reaksiyon yöntemimiz ve izole ettiğimiz ürünler tamamen orijinaldir.

Anahtar Kelimeler: Elektrofilik Aromatik İyot Süstitüsyonu, DMSO, Fenolik Schiff Bazları.

SUMMARY

In this study, Schiff bases (2, 3, 4, 5) that were formed of 2-hydroxybenzaldehyde (1) aniline and (2',3',4'-methyl) substituted anilines were reacted with DMSO-H⁺-I₂ at 70 °C, at pH= 5 for 2 hours with the aim of forming Schiff bases (6, 7, 8, 9, 10) that were substituted with iodine and at certain times reactions were controlled by TLC .

At the end of the reactions , products (6, 7, 8, 9, 10) were synthesized.

The structures of the products were established with Mass, UV, ¹H-NMR, ¹³C-NMR spectra and elemental analysis.

Under our reaction conditions iodine was substituted to both A and 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. Thus, our reaction method and the products we isolated are completely original.

Keywords: Electrophilic Aromatic Iodine Substitution, DMSO, Fenolic Schiff Bases.

TEŞEKKÜR

“ 2- ((2’-, 3’-, 4’-tolilimino)metil)fenol’ün DMSO-H⁺ katalizörlüğünde I₂ ile Elektrofilik Aromatik İyot süstitüsüonu” başlıklı bu deneysel çalışma, Osmangazi Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsünde Prof. Dr. Sevim Bilgiç’in danışmanlığında yürütülmüştür.

Deneysel çalışmalarında ve tez çalışmalarında bana danışmanlık ederek, rahatsızlığına rağmen beni yönlendiren ve her türlü imkanı sağlayan değerli hocam sayın Prof. Dr. Sevim Bilgiç’e ve bu çalışmalarım esnasında yardımlarını esirgemeyen değerli hocam sayın Prof.Dr. Orhan Bilgiç’e teşekkürlerimi sunarım.

Çalışmalarım süresince maddi ve manevi desteklerini esirgemeyen ve beni yüreklendiren sevgili annem Esmâ Canıaz’a ve sevgili babam Ramazan Canıaz’a ve kardeşim Emre Selman Canıaz’a minnet ve şükranlarımı sunarım. Onlar olmasaydı asla başaramazdım.

Ayrıca desteğini gördüğüm sevgili teyzem Neslihan Sertyalçın’a ve eşi Yusuf Sertyalçın’a teşekkür ederim.

Bu çalışmanın her satırında, çok ciddi emek ve değerli katkıları olan karşılaştığım her zorlukta ilk başvurduğum kaynak kişi Organik Kimya Anabilim Dalı’nda doktora öğrencisi olan İmran Ekinci’ye sonsuz teşekkürlerimi sunarım.

Elif CANIAZ

Sevgili Annem'e ve Babam'a.....

İÇİNDEKİLER

| | <u>Sayfa</u> |
|---------------------------------------------------------------------|--------------|
| ÖZET | V |
| SUMMARY..... | VI |
| TEŞEKKÜR..... | VII |
| ŞEKİLLER DİZİNİ..... | XI |
| ÇİZELGELER DİZİNİ..... | XV |
| SİMGELER VE KISALTMALAR DİZİNİ..... | XVIII |
| 1. ELEKTROFİLİK AROMATİK SÜBSTİTÜSYON REAKSİYONLARI..... | 1 |
| 1.1. Giriş..... | 1 |
| 1.2. Elektrofilik Aromatik Sübstitüsyon Reaksiyon Türleri..... | 3 |
| 1.2.1. Halojenleme..... | 4 |
| 1.2.2. Nitrolama..... | 5 |
| 1.2.3. Sülfolama..... | 5 |
| 1.2.4. Alkilleme ve Açılleme..... | 5 |
| 1.3. Etkinlik Artırıcı Ve Azaltıcı Sübstitüentler..... | 5 |
| 1.4. Yönlendirici Gruplar..... | 6 |
| 1.4.1. Orto-, Para Yönlendirici Gruplar..... | 6 |
| 1.4.2. Meta Yönlendirici Gruplar | 7 |
| 1.5. Aromatik Halojen Bileşikleri..... | 8 |
| 1.5.1. Aril Halojenürlerin Elde Edilmeleri..... | 9 |
| 1.5.2. Aromatik Halojenasyonun Mekanizması..... | 10 |
| 1.6. Halojen Takısı İçeren Aromatik Bileşiklerin Reaksiyonları..... | 11 |

İÇİNDEKİLER (Devam)

| | <u>Sayfa</u> |
|-------------------------------------------------------------------------------------------------|--------------|
| 1.6.1. Halojenin Organometaliklere Dönüşümü..... | 11 |
| 1.6.2. S _N -Ar Mekanizması Üzerinden Aril Halojenürlerin Reaksiyonu..... | 12 |
| 1.6.3. Aril Halojenürlerin Diğer Reaksiyonları..... | 14 |
| 2. ELEKTROFİLİK AROMATİK İYOT SÜBSTİTÜSYONU..... | 15 |
| 2.1. N-iyodosüksinimid Veya İyotmonoklorür İle Aromatik Substratların İyotlanması..... | 15 |
| 2.2. Alüminyumdan Su Çıkarılması Yöntemiyle Aromatik Bileşiklerin İyotlanması..... | 17 |
| 2.2.1. Çözeltili Yöntemi İle İyotlama..... | 17 |
| 2.2.2. Katı Veya Kuru Yöntem İle İyotlama..... | 18 |
| 2.3. Sandmeyer Yöntemi İle Aromatik Bileşiklerin İyotlanması..... | 19 |
| 3. ÇALIŞMANIN AMACI..... | 21 |
| 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-((fenilimino)metil)fenol'ün (2) Sentezi..... | 27 |
| 5.1.2. 2-((2'-tolilimino)metil)fenol'ün (3) Sentezi..... | 28 |

İÇİNDEKİLER(Devam)

| | <u>Sayfa</u> |
|---------------------------------------------------------------------------------------------------|--------------|
| 5.1.3. 2-((3'-tolilimino)metil)fenol'ün (4) Sentezi..... | 29 |
| 5.1.4. 2-((4'-tolilimino)metil)fenol'ün (5) Sentezi..... | 31 |
| 5.2. Schiff Bazlarının DMSO-H ⁺ Katalizörlüğünde I ₂ İle | |
| Reaksiyonu..... | 32 |
| 5.2.1. 2-((fenilimino)metil)fenol'ün (2) DMSO- H ⁺ Katalizörlüğünde I ₂ İle | |
| Reaksiyonu..... | 32 |
| 5.2.2. 2-((2'-tolilimino)metil)fenol'ün (3) DMSO- H ⁺ Katalizörlüğünde | |
| I ₂ İle Reaksiyonu | 33 |
| 5.2.3. 2-((3'-tolilimino)metil)fenol'ün (4) DMSO- H ⁺ Katalizörlüğünde | |
| I ₂ İle Reaksiyonu..... | 36 |
| 5.2.4. 2-((4'-tolilimino)metil)fenol'ün (5) DMSO- H ⁺ | |
| Katalizörlüğünde I ₂ İle Reaksiyonu..... | 38 |
| 6. TARTIŞMA..... | 81 |
| 6.1. Atomik Yük Hesaplamaları..... | 81 |
| 6.1.1. İyotsuz atomik yük hesaplamaları..... | 82 |
| 6.1.2. İyotlu atomik yük hesaplamaları..... | 108 |
| 6.1.3. Termodinamik Hesaplamalar..... | 120 |
| 6.2. Fenolik Schiff Bazlarının (2, 3, 4, 5) DMSO-H ⁺ | |
| Katalizörlüğünde I ₂ İle Elektrofilik Aromatik İyot Sübstitüsyonu | |
| Ve Kimyasal Analiz, Kütle, UV, ¹ H-NMR Ve ¹³ C-NMR Spektrumlarının | |
| Tartışması..... | 127 |
| 7. SONUÇ VE ÖNERİLER..... | 142 |
| KAYNAKLAR DİZİNİ..... | 145 |

ŞEKİLLER DİZİNİ

| | <u>Sayfa</u> |
|------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|--------------|
| Şekil 1.1a. Orto-, para- yönlendirici gruplar..... | 7 |
| Şekil 1.1b. Meta- yönlendirici gruplar..... | 8 |
| Şekil 3.1. Çalışma Amacının Akış Şeması..... | 22 |
| Şekil 5.1. 2-((fenilimino)metil)fenol'ün (2) UV Spektrumu (EtOH)..... | 40 |
| Şekil 5.2. 2-((fenilimino)metil)fenol'ün (2) ¹ H-NMR Spektrumu (CDCl ₃) | 41 |
| Şekil 5.2a. 2-((fenilimino)metil)fenol'ün (2) ¹ H-NMR Spektrumu (CDCl ₃) (Aromatik bölge genişletilmiş)..... | 42 |
| Şekil 5.3. 2-((fenilimino)metil)fenol'ün (2) ¹³ C-NMR Spektrumu(CDCl ₃)..... | 43 |
| Şekil 5.4. 2-((2'-tolilimino)metil)fenol'ün (3) UV Spektrumu(EtOH)..... | 44 |
| Şekil 5.5. 2-((2'-tolilimino)metil)fenol'ün (3) ¹ H-NMR Spektrumu(CDCl ₃)..... | 45 |
| Şekil 5.5a. 2-((2'-tolilimino)metil)fenol'ün (3) ¹ H-NMR Spektrumu(CDCl ₃) (Aromatik bölge genişletilmiş)..... | 46 |
| Şekil 5.6. 2-((2'-tolilimino)metil)fenol'ün (3) ¹³ C-NMR Spektrumu(CDCl ₃)..... | 47 |
| Şekil 5.7. 2-((3'-tolilimino)metil)fenol'ün (4) UV Spektrumu (EtOH)..... | 48 |
| Şekil 5.8. 2-((3'-tolilimino)metil)fenol'ün (4) ¹ H-NMR Spektrumu(CDCl ₃)..... | 49 |
| Şekil 5.8a. 2-((3'-tolilimino)metil)fenol'ün (4) ¹ H-NMR Spektrumu(CDCl ₃) (Aromatik bölge genişletilmiş)..... | 50 |
| Şekil 5.9. 2-((3'-tolilimino)metil)fenol'ün (4) ¹³ C-NMR Spektrumu(CDCl ₃)..... | 51 |
| Şekil 5.10. 2-((4'-tolilimino)metil)fenol'ün (5) UV Spektrumu(EtOH)..... | 52 |
| Şekil 5.11. 2-((4'-tolilimino)metil)fenol'ün (5) ¹ H-NMR Spektrumu(CDCl ₃)..... | 53 |

ŞEKİLLER DİZİNİ (Devam)

Sayfa

| | |
|----------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|----|
| Şekil 5.11a. 2-((4'-tolilimino)metil)fenol'ün (5) ¹ H-NMR Spektrumu(CDCl ₃) (Aromatik bölge genişletilmiş)..... | 54 |
| Şekil 5.12. 2-((4'-tolilimino)metil)fenol'ün (5) ¹³ C-NMR Spektrumu(CDCl ₃)..... | 55 |
| Şekil 5.13. 2-((4'-iyodofenilimino)metil)fenol'ün (6) Kütle Spektrumu..... | 56 |
| Şekil 5.14. 2-((4'-iyodofenilimino)metil)fenol'ün (6) UV Spektrumu(EtOH)..... | 57 |
| Şekil 5.15. 2-((4'-iyodofenilimino)metil)fenol'ün (6) ¹ H-NMR Spektrumu(CDCl ₃).... | 58 |
| Şekil 5.15a. 2-((4'-iyodofenilimino)metil)fenol'ün (6) ¹ H-NMR Spektrumu(CDCl ₃) (Aromatik bölge genişletilmiş)..... | 59 |
| Şekil 5.16. 2-((4'-iyodofenilimino)metil)fenol'ün (6) ¹³ C-NMR Spektrumu(CDCl ₃)... | 60 |
| Şekil 5.17. 2-((4'-iyodo-2'-metilfenilimino)metil)fenol'ün (7) Kütle Spektrumu..... | 61 |
| Şekil 5.18. 2-((4'-iyodo-2'-metilfenilimino)metil)fenol'ün (7) UV Spektrumu (EtOH)..... | 62 |
| Şekil 5.19. 2-((4'-iyodo-2'-metilfenilimino)metil)fenol'ün (7) ¹ H-NMR Spektrumu(CDCl ₃)..... | 63 |
| Şekil 5.19a. 2-((4'-iyodo-2'-metilfenilimino)metil)fenol'ün (7) ¹ H-NMR Spektrumu (Aromatik bölge genişletilmiş)(CDCl ₃)..... | 64 |
| Şekil 5.20. 2-((4'-iyodo-2'-metilfenilimino)metil)fenol'ün (7) ¹³ C-NMR Spektrumu (CDCl ₃)..... | 65 |
| Şekil 5.21. 2-((5'-iyodo-2'-metilfenilimino)metil)fenol'ün (8) Kütle Spektrumu..... | 66 |

ŞEKİLLER DİZİNİ (Devam)

| | <u>Sayfa</u> |
|----------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|--------------|
| Şekil 5.22. 2-((5'-iyodo-2'-metilfenilimino)metil)fenol'ün (8) UV Spektrumu (EtOH)..... | 67 |
| Şekil 5.23. 2-((5'-iyodo-2'-metilfenilimino)metil)fenol'ün (8) ¹ H-NMR Spektrumu (CDCl ₃)..... | 68 |
| Şekil 5.23a. 2-((5'-iyodo-2'-metilfenilimino)metil)fenol'ün (8) ¹ H-NMR Spektrumu (Aromatik bölge genişletilmiş)(CDCl ₃)..... | 69 |
| Şekil 5.24. 2-((5'-iyodo-2'-metilfenilimino)metil)fenol'ün (8) ¹³ C-NMR Spektrumu (CDCl ₃)..... | 70 |
| Şekil 5.25. 2-((4'-iyodo-3'-metilfenilimino)metil)fenol'ün (9) Kütle Spektrumu..... | 71 |
| Şekil 5.26. 2-((4'-iyodo-3'-metilfenilimino)metil)fenol'ün (9) UV Spektrumu (EtOH)..... | 72 |
| Şekil 5.27. 2-((4'-iyodo-3'-metilfenilimino)metil)fenol'ün (9) ¹ H-NMR Spektrumu (CDCl ₃)..... | 73 |
| Şekil 5.27a. 2-((4'-iyodo-3'-metilfenilimino)metil)fenol'ün (9) ¹ H-NMR Spektrumu (Aromatik bölge genişletilmiş)(CDCl ₃)..... | 74 |
| Şekil 5.28. 2-((4'-iyodo-3'-metilfenilimino)metil)fenol'ün (9) ¹³ C-NMR Spektrumu (CDCl ₃)..... | 75 |
| Şekil 5.29. 2-((2',6'-diyyodo-4'-metilfenilimino)metil)-4-iyodofenol'ün (10) Kütle Spektrumu..... | 76 |
| Şekil 5.30. 2-((2',6'-diyyodo-4'-metilfenilimino)metil)-4-iyodofenol'ün (10) UV Spektrumu (EtOH)..... | 77 |

ŞEKİLLER DİZİNİ (Devam)

Sayfa

| | |
|---------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|-----|
| Şekil 5.31. 2-((2',6'-diyyodo-4'-metilfenilimino)metil)-4-iyodofenol'ün (10) ¹ H-NMR Spektrumu (CDCl ₃)..... | 78 |
| Şekil 5.31a. 2-((2',6'-diyyodo-4'-metilfenilimino)metil)-4-iyodofenol'ün (10) ¹ H-NMR Spektrumu (Aromatik bölge genişletilmiş)(CDCl ₃)..... | 79 |
| Şekil 5.32. 2-((2',6'-diyyodo-4'-metilfenilimino)metil)-4-iyodofenol'ün (10) ¹³ C-NMR Spektrumu (CDCl ₃)..... | 80 |
| Şekil 6.1. Teorik Hesaplamalar..... | 81 |
| Şekil 7.1. Fenolik Schiff bazlarının DMSO-H ⁺ Katalizörlüğünde I ₂ İle Elektrofilik Aromatik İyot Sübstitüsyonu Mekanizması..... | 144 |

ÇİZELGELER DİZİNİ

| | <u>Sayfa</u> |
|-------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|--------------|
| Çizelge 1.1. Elektrofilik Aromatik Süstitüsyon Reaksiyon Türleri..... | 3 |
| Çizelge 6.1. Süstitüe N-benzilidenbenzamin'in (X=OH) atomik yükleri..... | 85 |
| Çizelge 6.2. Süstitüe N-benzilidenbenzamin'in (X=CH ₃) atomik yükleri..... | 88 |
| Çizelge 6.3. Süstitüe N-benzilidenbenzamin'in (X=Cl) atomik yükleri..... | 91 |
| Çizelge 6.4. Süstitüe N-benzilidenbenzamin'in (X=NO ₂) atomik yükleri..... | 94 |
| Çizelge 6.5. Süstitüe N-benzilidenbenzamin'in (X=OH ve R= 2'-, 3'-, 4'-CH ₃) atomik yükleri..... | 98 |
| Çizelge 6.6. Süstitüe N-benzilidenbenzamin'in (X=CH ₃ ve R= 2'-, 3'-, 4'-CH ₃) atomik yükleri..... | 101 |
| Çizelge 6.7. Süstitüe N-benzilidenbenzamin'in (X=Cl ve R= 2'-, 3'-, 4'-CH ₃) atomik yükleri..... | 104 |
| Çizelge 6.8. Süstitüe N-benzilidenbenzamin'in (X=NO ₂ ve R= 2'-, 3'-, 4'-CH ₃) atomik yükleri..... | 107 |
| Çizelge 6.9. 2-((fenilimino)metil)fenol'ün iyotlu atomik yükleri..... | 111 |
| Çizelge 6.10. N-(2-metilbenziliden)benzamin'in iyotlu atomik yükleri..... | 112 |
| Çizelge 6.11. N-(2-klorobenziliden)benzamin'in iyotlu atomik yükleri..... | 113 |
| Çizelge 6.12. N-(2-nitrobenziliden)benzamin'in iyotlu atomik yükleri..... | 114 |

ÇİZELGELER DİZİNİ (Devam)

| | <u>Sayfa</u> |
|--------------------------------------------------------------------------------------------------------|--------------|
| Çizelge 6.13. 2-((2'-tolilimino)metil)fenol'ün (3) iyotlu atomik yükleri..... | 117 |
| Çizelge 6.14. 2-((3'-tolilimino)metil)fenol'ün (4) iyotlu atomik yükleri..... | 118 |
| Çizelge 6.15. 2-((4'-tolilimino)metil)fenol'ün (5) iyotlu atomik yükleri..... | 119 |
| Çizelge 6.16. İstemli Değişmenin Ölçütü..... | 120 |
| Çizelge 6.17. ΔG° Büyüklüğünün önemi..... | 121 |
| Çizelge 6.18. İyot Süstitüe 2-((fenilimino)metil)fenol'ün termodinamik Hesaplamaları..... | 122 |
| Çizelge 6.19. İyot Süstitüe N-(2-klorobenziliden)benzamin'in termodinamik Hesaplamaları..... | 123 |
| Çizelge 6.20. İyot Süstitüe N-(2-metilbenziliden)benzamin'in termodinamik Hesaplamaları..... | 124 |
| Çizelge 6.21. İyot Süstitüe N-(2-nitrobenziliden)benzamin'in termodinamik Hesaplamaları..... | 124 |
| Çizelge 6.22. 2-((2'-tolilimino)metil)fenol'ün (3) Termodinamik Hesaplamaları | 125 |
| Çizelge 6.23. 2-((3'-tolilimino)metil)fenol'ün (4) Termodinamik Hesaplamaları..... | 125 |

ÇİZELGELER DİZİNİ (Devam)

| | <u>Sayfa</u> |
|-------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|---------------------|
| Çizelge 6.24. 2-((4'-tolilimino)metil)fenol'ün (5) Termodinamik Hesaplamaları..... | 126 |
| Çizelge 6.25. İyot Süstitüe Fenolik Schiff Bazlarının (6, 7, 8, 9,10) ¹ H-NMR Spektrum Verileri..... | 138 |
| Çizelge 6.26. İyot Süstitüe Fenolik Schiff Bazlarının (6, 7, 8, 9,10) ¹³ C-NMR Spektrum Verileri..... | 140 |

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 |
| E^+ | Elektrofil |
| E | Entalpi |
| H | Entalpi |
| S | Entropi |
| e.n. | Erime Noktası |
| X | Fenil halkasına bağlı süstitüent |
| R_n | Fenil halkasına bağlı süstitüent |
| R | Gaz Sabiti |
| ΔG | Gibbs Serbest Enerjisi |
| G.N. | Gradient Norm |

SİMGELER VE KISALTMALAR DİZİNİ (Devamı)

| <u>Kısaltmalar</u> | <u>Açıklama</u> |
|---------------------------|-------------------------------------|
| g | Gram |
| Hf | Heat of formation (oluşum ısısı) |
| Hz | Hertz |
| J | Joule |
| Cal | Kalori |
| ¹³ C-NMR | Karbon13- Nükleer Magnetik Rezonans |
| k.n. | Kaynama Noktası |
| °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 |
| ΔH | Oluşum Entalpisi |
| ΔS | Oluşum Entropisi |

SİMGELER VE KISALTMALAR DİZİNİ (Devamı)

| <u>Kısaltmalar</u> | <u>Açıklama</u> |
|---------------------------|--------------------------------------------------------------|
| o- | Orto |
| p- | Para |
| PM3 | Parametric method number 3 (parametre) |
| -I() | Parantez içindeki sayı iyodun bağlı olduğu karbonun numarası |
| ¹ H-NMR | Proton-Nükleer Magnetik Rezonans |
| °C | Santigrat derece |
| cm | Santimetre |
| cm ⁻¹ | 1/Santimetre |
| s | Singlet |
| ΔG° | Standart Gibbs Serbest Enerjisi |
| ΔH° | Standart Oluşum Entalpisi |
| ΔS° | Standart Oluşum Entropisi |
| Kd | Termodinamiksel Denge Sabiti |
| t | Triplet |
| U.V | Ultraviyole |

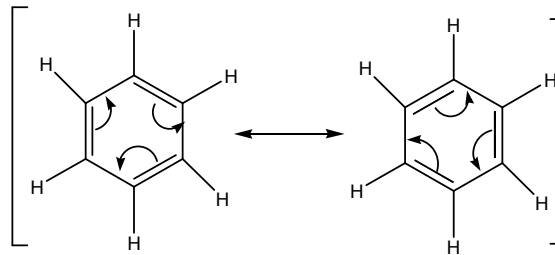
1. ELEKTROFİLİK AROMATİK SÜBSTİTÜSYON REAKSİYONLARI

1.1. Giriş

Oldukça basit bir yapıya sahip olan aromatik bileşiklerin büyük bir kısmı altı karbonlu bir birime sahip olup kimyasal tepkimelere bu birim dışındaki gruplar girer. C_6H_5- ile gösterilen bu birim benzaldehit, benzil alkol ve toluen gibi pek çok bileşikte bulunur. Bu bileşikler yükseltendiği zaman C_6H_5- grubu tepkimeye girmeden, her bir yükseltgenmede benzoik asit oluşur. Oluşan benzoik asit ısıtıldığı zaman aromatik bileşikler için temel hidrokarbon olan (C_6H_6) oluşur. Bu hidrokarbon ilk defa 1825 yılında Michael Faraday tarafından hava gazından izole edilmiş olup benzen olarak isimlendirilmiştir (Fessenden, Joan S; 1992).

1865 yılında Friedrich August Kekule ilk kez benzenin yapısı hakkında fikir yürütmüştür. Bu fikre göre altı karbon atomunun altılı bir halka oluşturduğunu ve bu karbonların her birine bir hidrojenin bağlı olduğunu belirtti. Her karbon atomuna dördüncü bir değerlik vermek için halka içinde tek ve çift bağların birbirini izleyecek şekilde dizildiğini belirtmiştir.

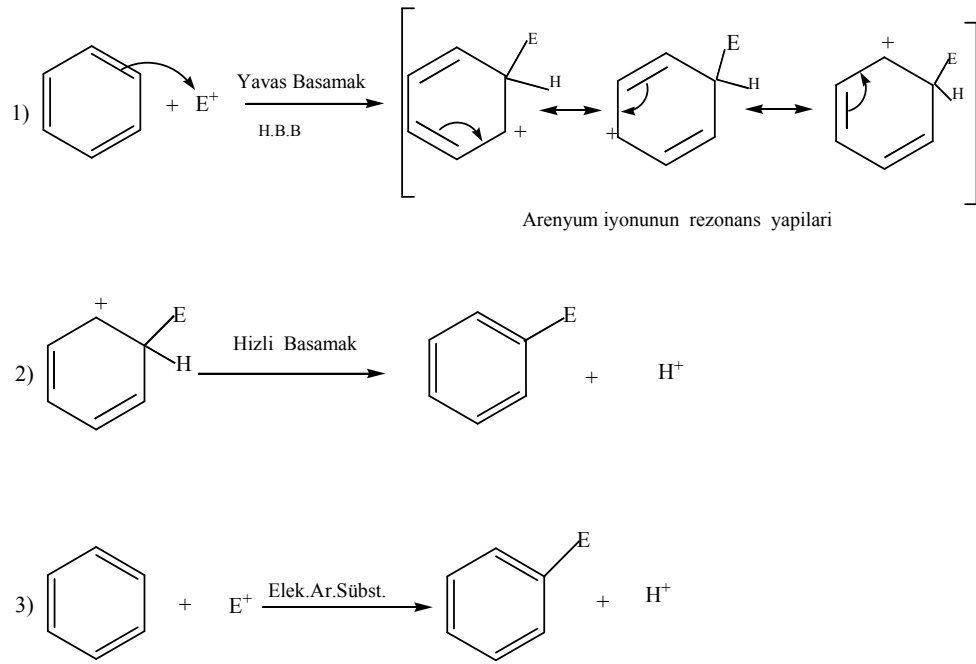
Kekulenin benzen için önerdiği yapı kısmen doğrudur. Benzen için iki kekule yapısı yalnızca elektronların düzenlenmesi bakımından farklıdır. Bütün atomlar her iki yapıda da aynı konumdadır. Bu durum bir rezonans kuralı olarak ifade edilir (Hart, H ; Craine , Leslie E ; 1998).



Benzenin iki rezonans sınır formülü

Lewis bazı durumunda olan benzen ancak Lewis asitleriyle yani elektrofil yapısında olan atom yada gruplarla etkileşir. Gerçi bu durum alkenler için de söz konusudur. Ancak alkenlerde bir aromatik kararlılık olmadığından genelde alkenlerde katılma reaksiyonları olmaktadır (Altural, B. 1997). Benzen uygun koşullarda aromatik halkadaki bir hidrojenin yerine bir elektrofilin geçtiği elektrofilik aromatik yerdeğiştirme (süstitüsyon) tepkimelerini verir.

Elektrofilik aromatik süstitüsyon reaksiyonları, iki basamakta gerçekleşen karmaşık reaksiyonlardır. Aşağıda bu reaksiyonlara ilişkin mekanizma, benzen örneği ile genel bir şekilde ifade edilmektedir (March, J; 1977).



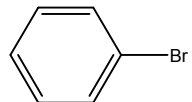
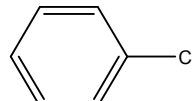
Elektrofil, benzen halkasındaki π - bağlarından iki elektronu kullanarak halkadaki karbon atomlarının biriyle, bir sigma bağı oluşturacak şekilde bağlanır. Elektrofilin bağlandığı bu karbon sp^3 melezleşmiş duruma gelir. Benzen halkası, elektrofile karşı elektron verici, yani nükleofil olarak davranır.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

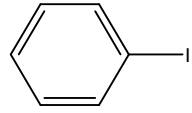
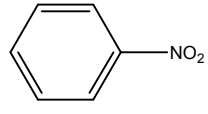
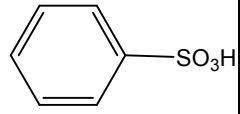
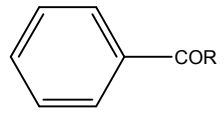
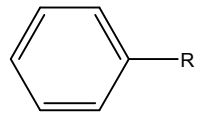
Bir benzenonyum (Arenyum) iyonu allilik karbokatyona benzer. Fakat pozitif yük üç karbon yerine beş karbona delokalize olur. Benzenonyum iyonu diğer karbokasyonlarla karşılaştırıldığında rezonans ile daha kararlı olmasına karşın, bu karbokasyonun rezonans enerjisi başlangıçtaki benzende çok daha düşüktür.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

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

1.2. Elektrofilik Aromatik Sübstitüsyon Reaksiyon Türleri

Çizelge1.1. Elektrofilik Aromatik Sübstitüsyon Reaksiyon Türleri

| Reaksiyon | Katalizör | Elektrofil | Ürün |
|-----------|-----------------|------------|---------------------------------------------------------------------------------------|
| Bromlama | $Br_2 / FeBr_3$ | Br^+ |  |
| Klorlama | $Cl_2 / FeCl_3$ | Cl^+ |  |

| | | | |
|-----------|-------------------|----------|---------------------------------------------------------------------------------------|
| İyotlama | $I_2 / CuCl_2$ | I^+ |  |
| Nitrolama | HNO_3 / H_2SO_4 | NO_2^+ |  |
| Sülfolama | SO_3 / H_2SO_4 | SO_3^+ |  |
| Açilleme | $RCOCl / AlCl_3$ | RCO^+ |  |
| Alkilleme | $R-Cl / AlCl_3$ | R^+ |  |

1.2.1. Halojenleme

Klor ya da bromun aromatik halkaya bağlanması katalizör olarak demir halojenür kullanıldığında (Cl_2+FeCl_3 veya Br_2+FeBr_3) kolay bir şekilde gerçekleşir. Bu tepkime için aromatik bileşik ve demir tozu karışımına halojen yavaş bir şekilde eklenir. Halojenlenmeyi katalizleyen demir halojenür, reaksiyon ortamında, demir ile halojenin reaksiyonu ile oluşur.

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

1.2.2. Nitrolama

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

1.2.3. Sülfolama

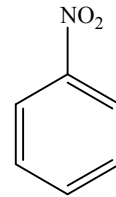
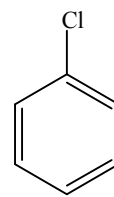
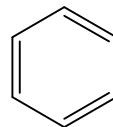
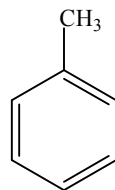
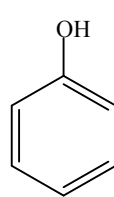
Sülfolama reaksiyonlarında derişik sülfürik asit ya da dumanlı sülfürik asit kullanılır, elektrofil ise kükürt trioksit (SO_3) veya protonlanmış kükürt trioksit (SO_3H) tir.

1.2.4. Alkilleme ve açilleme

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

1.3. Etkinlik Artırıcı Ve Azaltıcı Sübstitüentler

Etkinlik artırıcı ve azaltıcı gruplar, elektrofilik aromatik yer değiştirme tepkimelerinin mekanizmasını destekleyen deneysel verilerdir. Aromatik halkaya bağlı sübstitüentlerin yerdeğiştirme tepkimelerini nasıl etkilediğini aşağıdaki örnekle açıklayabiliriz:



Nitrolama hızı: 1000

24,5

1,0

0,033

0,0000001

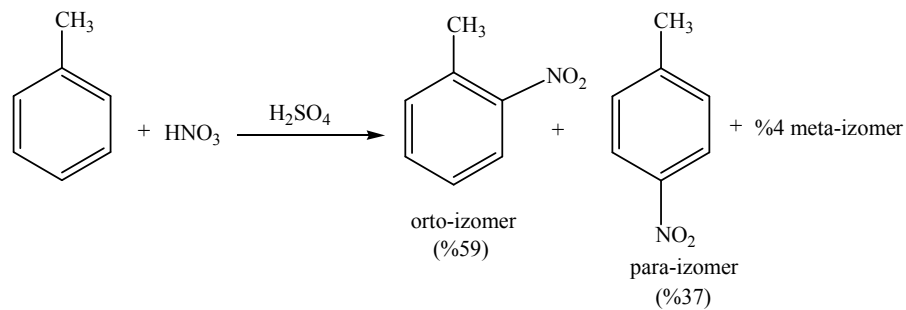
Verilen örnekteki nitrolama hızları göreceli hızlardır. Benzen standart olarak alındığı zaman, -OH ve -CH₃ gruplarının tepkime hızını artırdığını -Cl ve -NO₂ gruplarının ise tepkime hızını azalttığını göstermektedir. Bu etki hidroksil ve metil gruplarının (-OH, -CH₃) hidrojeninden daha elektron verici yani aktive edici takılar, klor ve nitro gruplarının ise (-Cl, -NO₂) hidrojeninden daha elektron çekici yani deaktive edici gruplar olmasıyla açıklanır. Bu gözlemler yerdeğiştirme tepkimelerinin elektrofilik mekanizma üzerinden yürüdüğünü destekler.

Genel olarak aromatik halkaya bağlı atom üzerinde ortaklanmamış elektron çifti taşıyan tüm gruplar halkayı aktive ederken, aromatik halkaya bağlı atomu pozitif yük ya da polarize çift bağ içeren gruplar halkayı deaktive eder (Hart , H ; 1998).

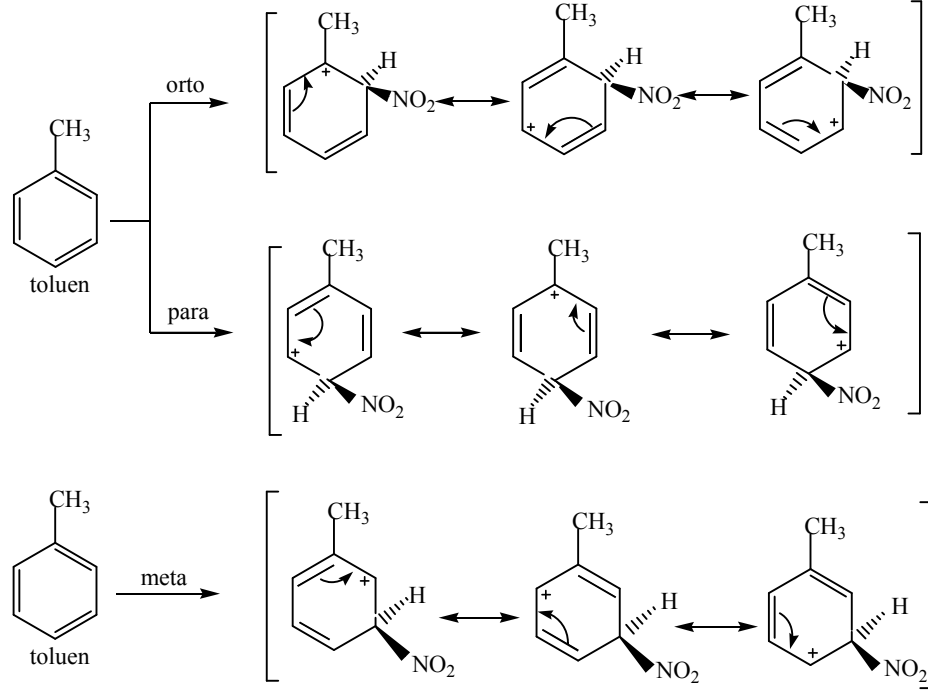
1.4. Yönlendirici Gruplar

1.4.1. Orto-, para- yönlendirici gruplar

Aromatik halkaya bağlı gruplar, aromatik halkaya yeni bağlanacak olan grubun konumunu belirler (Fessenden Joan S ; 1992). Örnek olarak toluenin nitrolanması tepkimesinde, ana ürün olarak o-,p- nitrotoluen izomerleri oluşur.



Bu durum aşağıdaki mekanizmayla açıklanabilir:



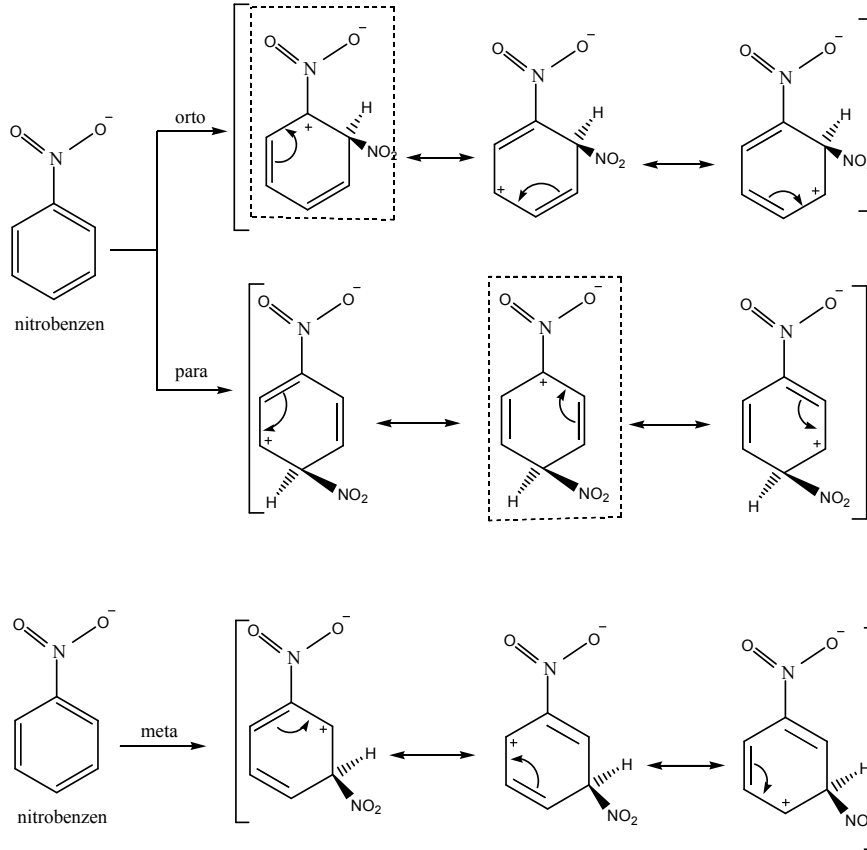
Şekil 1.1a. Orto-, para- yönlendirici gruplar

Yukarıdaki mekanizmada görüldüğü gibi nitro grubu orto- ve para- konumlarına bağlandığı zaman metil grubunun bağlı olduğu karbonlarda üçüncül karbokatyonun olduğu görülmektedir. Meta süstitüsyonda ise böyle bir durum olmaz ve karbokatyonlar ikincildir. Üçüncül karbokatyonların daha kararlı olduğu orto- ve para-konumları tercih edilir.

1.4.2. Meta- yönlendirici gruplar

Nitrobenzenin nitrolanma tepkimesinde, rezonans yapılarının birindeki orto- ve para- yerdeğistirmelerdeki iki pozitif yükün birbirini ittiği kararsız yapıların ve meta

yerdeğiştirmede ise oluşan kararlı yapının oluşumu Şekil 1.1b'deki mekanizmada gösterilmiştir.



Şekil 1.1b. Meta- yönlendirici gruplar

Verilen mekanizmadan hareket ederek, herhangi bir meta- yönlendirici grup incelendiği zaman aromatik halkaya doğrudan bağrudan bağlı olan atomun, oksijen ya da azot gibi kendisinden daha elektronegatif olan başka bir atoma ikili ya da cl bağla bağlanmış olduğu görülür. Dolayısıyla aromatik halkaya doğrudan bağlı olan atom rezonans yapısından dolayı kısmı pozitif yük taşır (Okay, G ; 1994).

1.5. Aromatik Halojen Bileşikleri

Benzen , naftalen, v.b. gibi aromatik hidrokarbonlardaki halkalara veya bunların alkil türevlerindeki yan zincirlerine bağlı halojen atomu veya atomlarını

içeren bileşikler, genel olarak halojen bileşikleri olarak bilinir. Ancak aromatik halojenürler denildiği zaman , aromatik halkalara bağlı halojen atomlarını içeren bileşikler anlaşılır (Okay, G ; 1994).

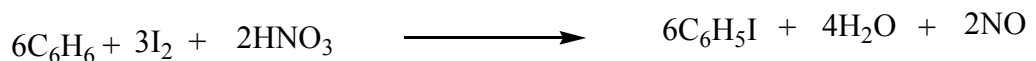
Aromatik hidrokarbonlardan türeyen bir değerlilikli radikallerin genel adı aril olduğundan, aromatik halkaya bağlı bir tek halojen atomu içerenlere aril halojenürler denir (March, J; 1977).

1.5.1. Aril halojenürlerin elde edilmeleri

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

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

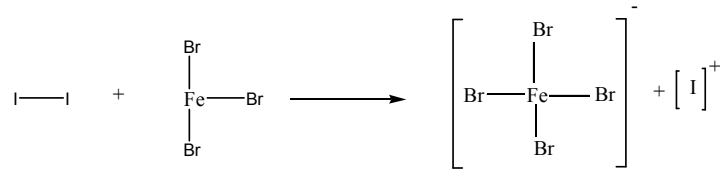
Florun benzene etkisi çok şiddetli olduğundan ve reaksiyon kontrol edilemeyeceğinden, bu yöntemle florobenzen elde edilemez, bu amaçla aromatik diazonyum tuzlarının reaksiyonundan faydalanılır. İyodobenzen de sözü edilen katalizörler yanında benzenin iyot ile reaksiyonundan elde edilemez, fakat benzenin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



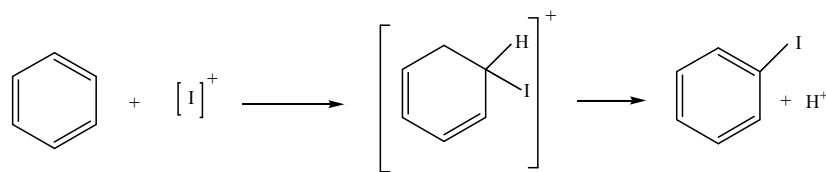
Doğrudan halojenlendirmede kullanılan halojenin yarısının halkaya bağlanmasına ve yarısının hidrojen halojenüre dönüşmesine karşın, bu reaksiyonda kullanılan iyodun tümü aromatik halka ile sübstitüsyon yapar (Karakoç, N ; 2002).

1.5.2. Aromatik halojenasyonun mekanizması

Bir aromatik hidrokarbonun klorlandırılması veya bromlandırılması yalnız bir katalizör varlığında gerçekleşebilir. Katalizör olarak yaygın olarak demir tozu kullanılır, gerçek katalizör ise, demirin halojen ile tepkimesinden oluşan $FeBr_3$ veya $FeCl_3$ 'tür. Diğer bir ifadeyle katalizör demir tozu ile halojenin reaksiyonundan meydana gelir. Katalizör olarak hareket eden bu bileşikler Lewis asitleridirler. Farklı olarak başka Lewis asitleri, örneğin $AlCl_3$ ve $AlBr_3$ de bunların yerine kullanılabilir. Katalizörün görevi halojen molekülünden, elektrofil yani pozitif yüklü halojen iyonunu oluşturmaktır. Bu tepkime katalizörün halojen molekülünden negatif bir halojen atomu koparmasıyla gerçekleşir. Örneğin benzenin brom ile demir yanındaki reaksiyonu şu şekilde yürür: Bromun demire etkisi ile oluşan $FeBr_3$ 'ün iyot ile tepkimesinden I^+ katyonu oluşur.



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



Az reaktif olan benzen molekülü, reaksiyon için bir katalizörün varlığını gerektirir. Halkada etkinleştirici bir grup içeren benzen türevlerinde katalizöre gerek kalmaz (Fessenden, Joan S; 1992).

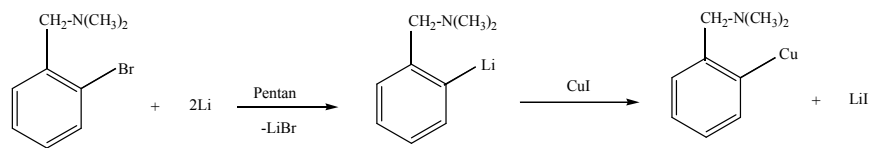
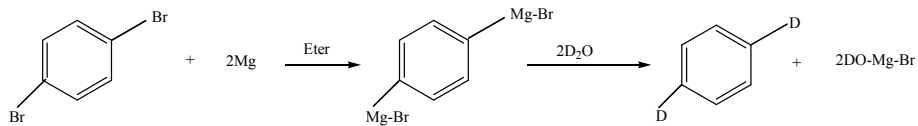
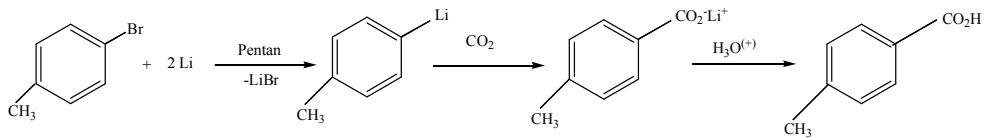
1.6. Halojen Takısı İçeren Aromatik Bileşiklerin Reaksiyonları

Aromatik halojen bileşiklerinde, aromatik halkadan flor ve klorun ayrılması en yavaş hızda gerçekleşir, brom ise orta hızda ayrılırken, iyodun ayrılması en hızlı gerçekleşir.

1.6.1. Halojenin organometaliklere dönüşümü

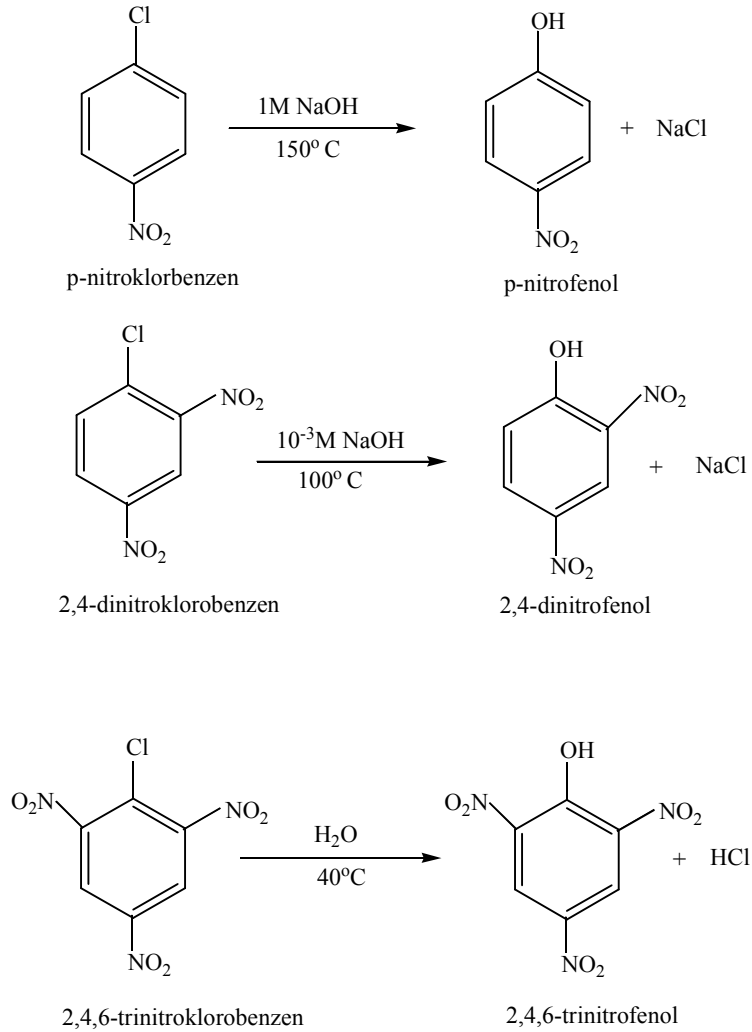
Aril halojenürlerin reaktif metaller ile (genellikle Li ve Mg) düşük sıcaklıklarda reaksiyonu sonucu halojen atomunun bu metallerle yer değiştirdiği gözlemlenmiştir (Negishi, E, 1980; Omae, I, 1998).

Reaksiyona ilişkin örnekler aşağıdaki gibidir.

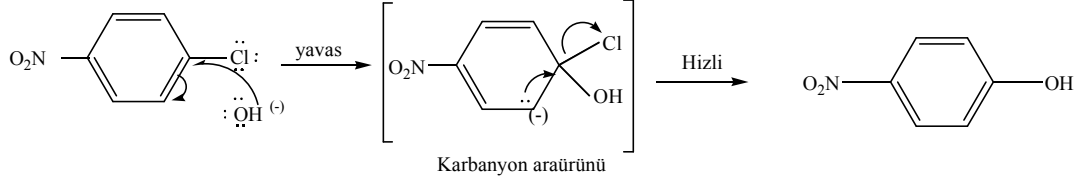


1.6.2. S_N-Ar mekanizması üzerinden aril halojenürlerin reaksiyonu

Eğer aromatik halkada orto- ya da para- konumunda -NO₂ grubu gibi elektron çekici süstitüent var ise reaksiyon katılma-atılma mekanizması ile karbanyon ara ürünü üzerinden gerçekleşir. Elektron çekici grup orto ya da para konumunda ise rezonans yapısında (-) yük elektron çeken grubun bağlı olduğu karbondadır ve daha kararlıdır. Aromatik halkaya bağlı -NO₂ grubunun sayısı arttıkça halkanın elektron yoğunluğu azalacağından dolayı nükleofilik saldırı daha da kolaylaşır ve reaksiyonun gerçekleşmesi için kuvvetli bir baza gereksinim duyulmaz (Solomon, 1997; Morrison, R.T; Boyd, R.N, 1973).

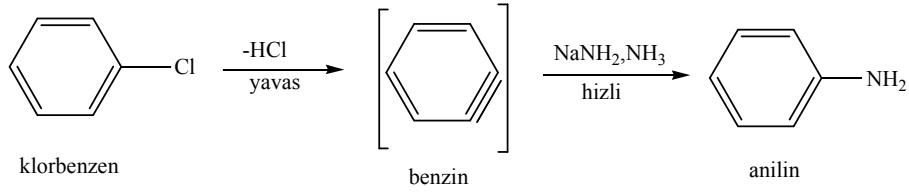


Reaksiyona ilişkin mekanizma aşağıdaki gibidir.

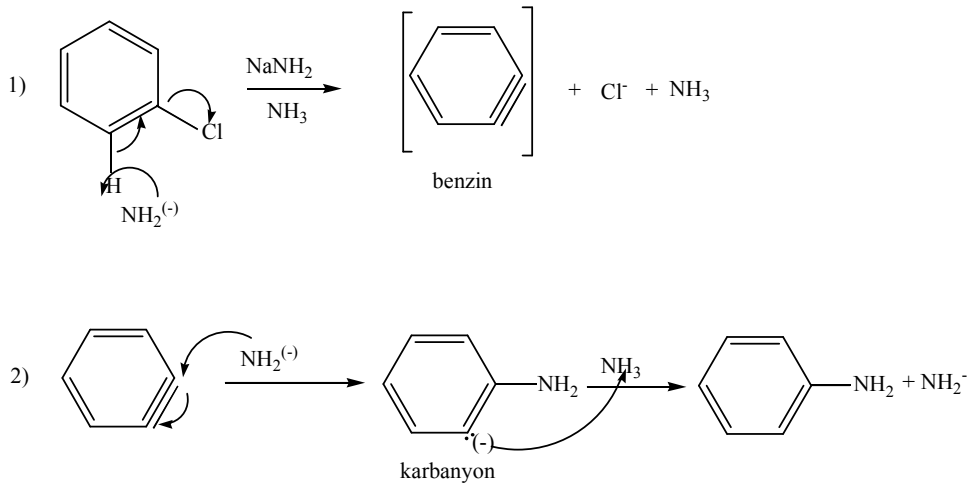


Eğer aromatik halkada $-\text{NO}_2$ grubu gibi elektron çekici süstitüent yok ise nükleofilik aromatik yer değıştirme çok güç olur ve farklı bir mekanizma üzerinden gerçekleşir. Bu durum da güçlü bir baza (nükleofile) gerek duyulur ve reaksiyon benzin araürünü üzerinden yürür. Reaksiyon atılma-katılma reaksiyonudur.

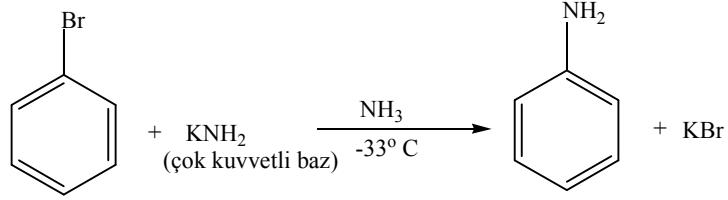
Sıvı amonyak içinde NaNH_2 ile klorbenzenin tepkimesi aşağıdaki gibidir.



Reaksiyona ilişkin atılma-katılma mekanizması aşağıdaki gibidir.

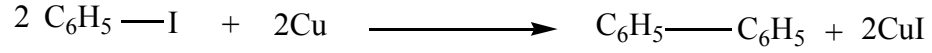


Benzer şekilde brombenzen de amonyak ve potasyumamit (KNH₂) gibi güçlü bir baz varlığında -33° C de aniline dönüşür.

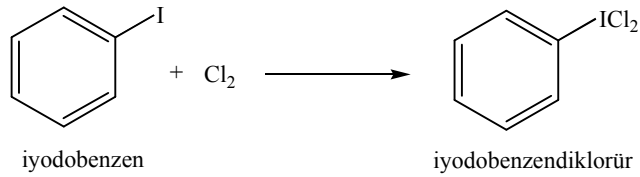


1.6.3. Aril halojenürlerin diğer reaksiyonları

Aromatik iyot bileşikleri aktif bakır tuzu ile yüksek sıcaklıkta muamele edildiğinde, halojen atomunun ayrılması ile bifenil elde edilir.



İyodobenzen polar bir çözücü içinde ya da polar olmayan bir çözücü içinde iyotmonoklorür katalizöründe, klor ile muamele edildiğinde iyodobenzendiklorür elde edilir (Solomon, 1997).



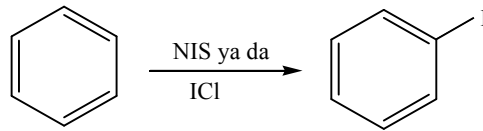
2. ELEKTROFİLİK AROMATİK İYOT SÜBSTİTÜSYONU

İyot, elektrofilik aromatik sübstütüsyon reaksiyonlarının gerçekleşmesinde klor ve brom kadar aktif değildir. Bunun nedeni reaksiyon ortamında oluşan iyodürün, reaksiyonu geri yönde desteklemesidir. Ortamdaki iyodürün uzaklaştırılması istenir ve bu nedenle reaksiyon ortamına H_2O_2 , HIO_2 ve HNO_3 gibi oksidantlar ilave edilir ve iyodür iyoda yükseltgenir (Merkushev, E.B ; 1984-1988).

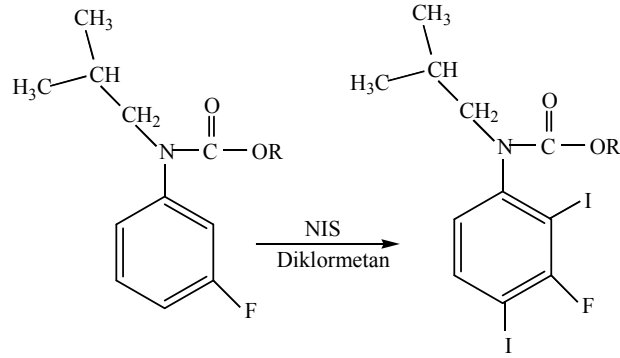
Aromatik halkaya iyot sübstütüsyonu için çeşitli metotlar aşağıda verilmiştir:

2.1. N-iyodosüksinimid Veya İyotmonoklorür İle Aromatik Substratların İyotlanması

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



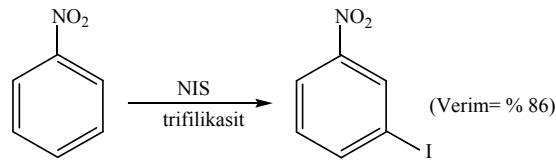
3-floroanilin-N-izobütüilkarbamatin NIS ile iyotlanma süresi 48 saatten daha fazla bir sürede gerçekleştirilmiştir. Bu istenmeyen durumdan dolayı daha verimli yöntemlere gereksinim duyulmuştur. Reaksiyon ortamına KCl ilave edilerek reaksiyon süresi 6 saatten daha az bir zamana indirgenmiş ve ürün miktarı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

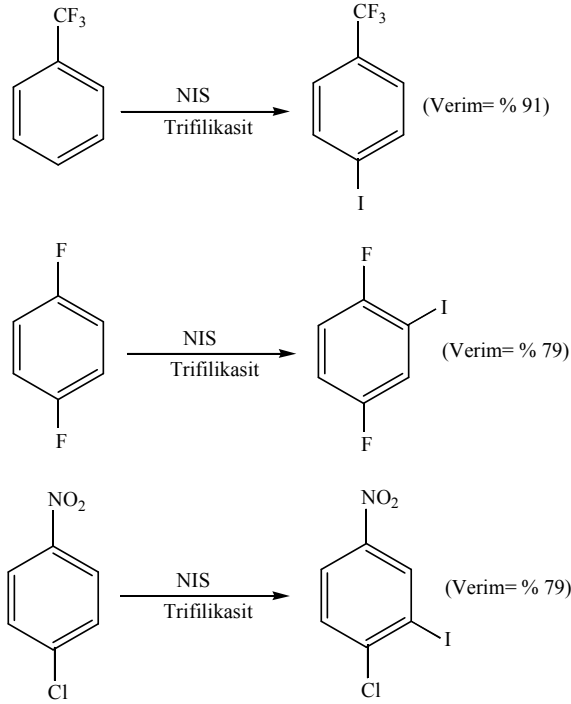


Bu reaksiyonda, en yüksek verimde ürün diklormetan ve su içerisinde NCS / KI / Hidroyodikasit (HI) karışımı kullanılarak % 79 verimle monoyotlanmış ürün izole edilmiştir.

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

NIS aktive edildiğinde deaktive edilmiş aromatik substratların iyotlanması düşünülmüştür. Deaktive aromatik bileşiklerin NIS ve triflorometansülfonikasit (trifilikasit) karışımında yüksek verimle iyotlamanın gerçekleştiği tespit edilmiştir. Nitrobenzen, triflorometilbenzen, p-diflorobenzen ve p-nitroklorobenzenin iyotlandığı gözlemlenmiştir (Galli, C ; 1991).





Asetofenon kullanıldığı zaman ise aromatik halkanın süstitüsüonu yerine, fenilaçil iyodürün meydana geldiği bildirilmiştir. α - iyodo keton oluşumu kuvvetli asit varlığında, enolizasyon ve geçiş enolünün iyotlanması ile belirtilmiştir (Galli, C ; 1994).

2.2. Alüminyumdan Su Çıkarılması Yöntemiyle Aromatik Bileşiklerin İyotlanması

γ - Alüminyumun susuz yüzeyi elektrofilik aromatik iyotlama için verimli bir ortamdır. Çünkü yüzey I_2 ve O^{2-} , serbest kalmış HI ile tepkimeye girerek polarize ve aktive olan Al^{3+} ile kaplı kısım içerir. Bu nedenle O ve yüzeyde bulunan OH grupları OI^- ve HOI yapılarıyla I_2 ile tepkime verebilirler (Boothe, R; 1986).

2.2.1. Çözelti yöntemi ile iyotlama

Bu yöntem, iyot ve aşırı miktardaki aromatik bileşiğin karıştırılarak katı ile sulu çamur haline getirilmesiyle gerçekleştirilir (Boothe, R; 1986).

2.2.2. Katı veya kuru yöntem ile iyotlama

Bu yönteme göre, iyot ve aromatik bileşik tamamen karışmış iki katı ve yüzeyinden fazla suyun uzaklaştırıldığı alüminyum üzerine ayrı ayrı adsorbe edilerek, adsorpsiyon karakterlerine bağlı olarak ürünlerin katıdan polar bir çözücü veya Soxhlet ekstraksiyonu vasıtasıyla ayrılması sağlanır (Boothe, R; 1986).

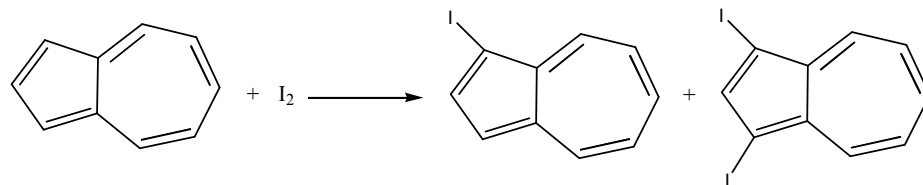
Bütün reaksiyonlar için optimum sıcaklık oda sıcaklığı olup, reaksiyonlar yirmi saat süreyle gerçekleşir. Moleküller arası reaktivite için, bireysel reaksiyonlarda izomerlerin dağılımı iyotlama reaksiyonunun elektrofilik aromatik süstitüsyon mekanizmasına göre gerçekleştiğini ortaya koymaktadır.

Her iki yöntemde verimin yüksek olduğu bildirilmiştir.

Şaşırtıcı bir şekilde anilinin iyoda karşı 100 °C’de dahi reaktif olmayışı, anilinin Al³ veya HI ile reaksiyonu sonucunda reaktif olmayan bir kompleksin meydana gelmesindedir. N,N-dimetilanilin, p-iyodo-N,N-dimetilanilin oluşumunda oldukça yüksek verimle tepkime verir. Anisol iyotlanabilirken asetilanilin aniline dönüşerek iyotlanamaz (Bulgarevich, S.B ; 1979).

Azulenin ise değişik reaksiyon koşullarında, 1-iyodoazulen veya 1,3-diiyodoazulene dönüşümü reaksiyon koşullarına göre, farklı verimlerde olmaktadır (Boothe, R; 1986).

İlgili reaksiyon aşağıdaki gibidir.



Aşırı I₂

Oda sıcaklığı

% 0

% 100

100 °C, (Aşırı azulen)

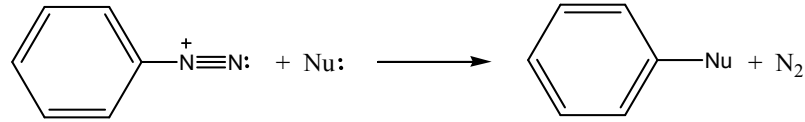
% 73

% 7

2.3. Sandmeyer Yöntemi İle Aromatik Bileşiklerin İyotlanması

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

Arildiazonyum iyonlarının çözeltileri orta ölçüde kararludur ve 0 °C de uzun süre bozunmadan kalabilirler. Diazonio grubu ($-N_2^+$) nükleofillerle kolayca yer değiştirebildiğinden, diazonyum iyonları sentezlerde oldukça yararlıdır; diğer ürün ise azot gazıdır (Hart, H ; 1998).

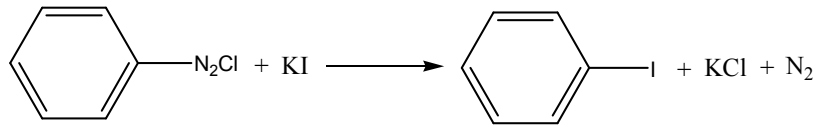
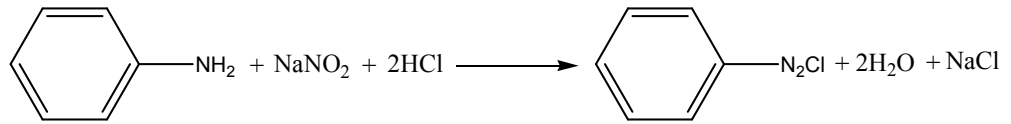


Diazonyum bileşiklerinin aril klorür, bromür, iyodür ya da siyanürlere dönüştürülmesi genellikle Cu(I) tuzları kullanılarak gerçekleştirilir ve Sandmeyer tepkimesi olarak bilinir. KI ile tepkime sonunda, doğrudan elektrophilik iyotlama ile elde edilmesi pek kolay olmayan aril iyodürler elde edilir. Benzer şekilde, doğrudan elektrophilik florlama da zordur, bu nedenle aromatik florürler, diazonyum bileşikleri ve tetrafloroborik asitten (HBF_4) elde edilebilir. Aril klorürlerin ve bromürlerin eldesi elektrophilik mekanizma ile mümkün olmasına karşın, ürünler genelde saf olmayıp yan ürün içerir. Oysa diazonyum yerdeğiştirmesi ile saf ürünler elde edilir (Morrison, R.T; Boyd, R.N, 1973).

Diazonyum tuzları, N_2 'nin kolay ayrılabilen bir grup olmasından dolayı oldukça etkindir. Bu nedenle diazonyum grubu ($-N_2^+$), I^- gibi bir çok nükleofille kolayca yer değiştirebilir. Yer değiştirme tepkimelerinin bazılarının radikalik mekanizma üzerinden gerçekleştiği sanılmaktadır. Diğer tepkimeler ise $\text{S}_{\text{N}}1$ 'e benzer mekanizma ile aril katyonu üzerinden yürümektedir.

Diazonyum yer değiştirmesi için, öncelikle soğukta diazonyum tuzu oluşturularak nükleofilik reaktif eklendikten sonra ısıtılır. Daha sonra reaksiyon

ortamına KI ilave edilerek ısıtılır. Bu esnada katalizöre gereksinim duyulmaz (Morrison, R.T; Boyd, R.N, 1973).

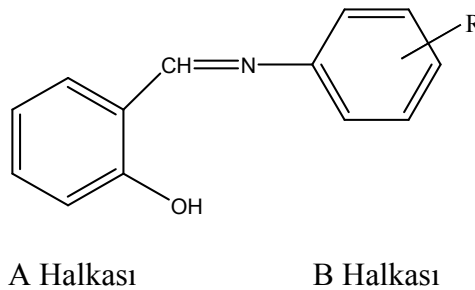


3. ÇALIŞMANIN AMACI

Nükleofilik özelliği 2-hidroksibenzaldehitten zayıf olan Naftolik Schiff bazları DMSO-H⁺ ortamında I₂ ile 100 °C'de 8 saat reflaks edilerek reaksiyona sokulduğunda iyodun Naftolik Schiff bazlarındaki fenil halkasına bağlandığı anlaşılmıştı (Özögüt, D., 1998 ; Karakoç, N. , 2002).

Araştırmamızda 2-hidroksibenzaldehitin anilin ve metil sübtitüe anilinler ile elde edilen Schiff bazlarının (2, 3, 4, 5) elektrofilik aromatik iyotlama reaksiyonlarında iyodun hangi karbona sübtitüe olacağı MOPAC kimyasal hesaplama programında PM3 parametresi kullanılarak teorik atomik yük ve termodinamik hesaplamalarla araştırılmak istenmiştir.

Çalışmamızda, 2-hidroksibenzaldehit Schiff bazları DMSO-H⁺ katalizörlüğünde I₂ ile iyotlama reaksiyonuna tabi tutularak amaçladığımız sentez yöntemimizi genişletmenin yanında verim, stereoseçicilik ve iyodun A halkasına mı yoksa B halkasına mı sübtitüe olacağı araştırılmak istenmiştir.

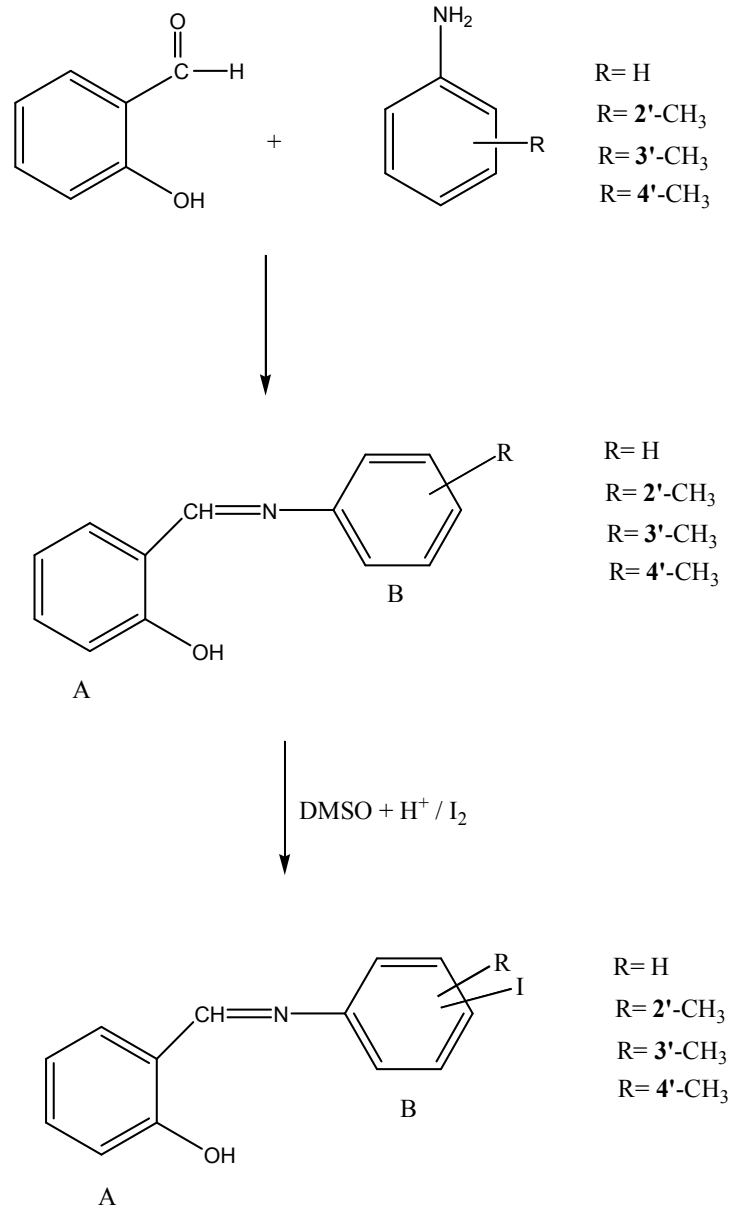


(2) R= H

(3) R= 2'-CH₃

(4) R= 3'-CH₃

(5) R= 4'-CH₃



Şekil 3.1. Çalışma Amacının Akış Şeması

4. DENEYSEL BÖLÜM

4.1. Kullanılan Çözücüler ve Kimyasallar

Deneysel çalışmada ; etanol, metanol, aseton, DMSO, hekzan, ve toluen çözücü olarak kullanılmıştır.

4.2. Maddelerin Fiziksel Verilerinin Saptanması

UV spektrumları, Unicam UV2-100 / Visible Spectrometer v.3.32 (Osmangazi Üniversitesi, Fen Edebiyat Fakültesi Kimya Bölümü) cihazı ile 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) cihazı ile alınmıştır.

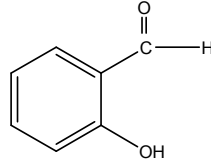
^1H ve ^{13}C -NMR spektrumları, Bruker AVANCE-DRX-400 NMR (Tübitak – ATAL) cihazı ile alınmıştır.

Kütle spektrumları, AGİLENT 1100 serisi LC-MSD cihazında alınmıştır.

Elementel analizleri ,LECO CHNS 932 Machine ' de alınmıştır.

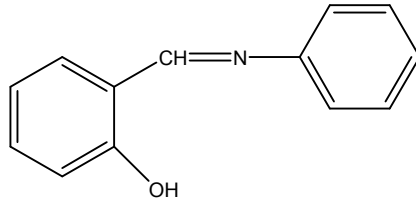
İnce tabaka kromatografisi için Merck Kieselgel (60 GF₂₅₄) ve Fluka Silica-gel / TLC-cards kullanılmıştır. Analitik çalışmalar için, plaka kalınlığı 0.25mm, preparatif çalışmalar için plaka kalınlığı 1mm alınmıştır.

4.3. Fenolik Schiff Bazları ve İyot Süstitüe Fenolik Schiff Bazları Serisinde İsimlendirme



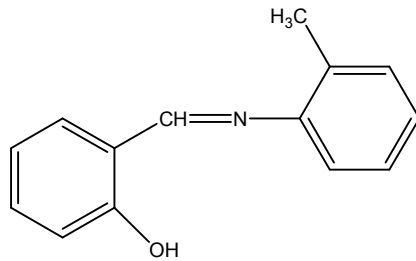
1

2-Hidroksibenzaldehit



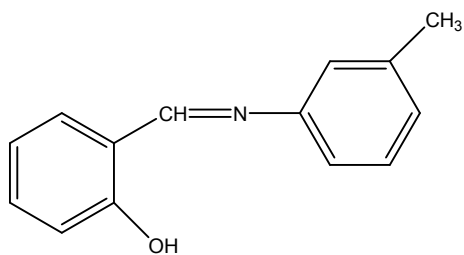
2

2-((fenilimino)metil)fenol



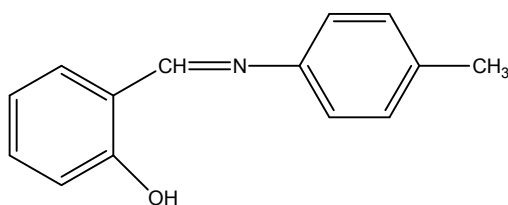
3

2-((2'-tolilimino)metil)fenol



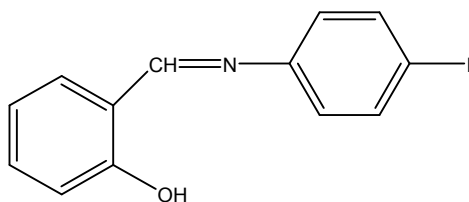
4

2-((3'-tolylimino)methyl)fenol



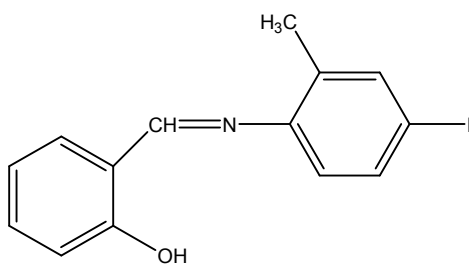
5

2-((4'-tolylimino)methyl)fenol



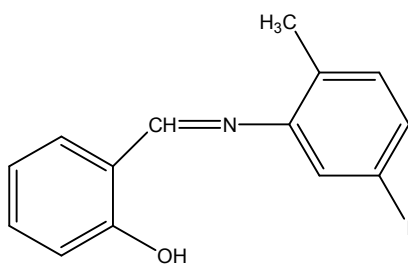
6

2-((4'-iyodofenilimino)methyl)fenol



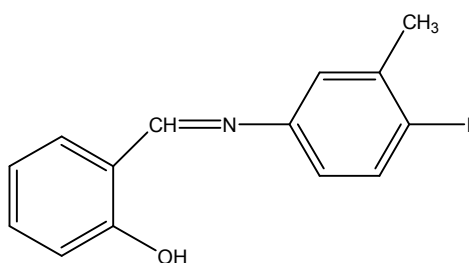
7

2-((4'-iyodo-2'-metilfenilimino)methyl)fenol



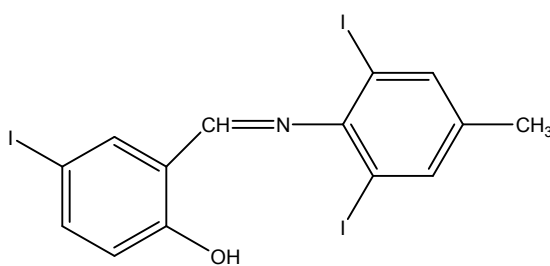
8

2-((5'-iyodo-2'-metilfenilimino)metil)fenol



9

2-((4'-iyodo-3'-metilfenilimino)metil)fenol



10

2-((2',6'-diiyodo-4'-metilfenilimino)metil)-4-iyodofenol

5. DENEYSEL ÇALIŞMA

5.1. Schiff Bazlarının Hazırlanması

5.1.1. 2-((fenilimino)metil)fenol'ün (2) sentezi

2-((fenilimino)metil)fenol (2) Savich ve çalışma arkadaşlarının (1969) yöntemine göre 2-hidroksibenzaldehit (1) ile anilinın reaksiyonundan sentezlenmiştir.

2-Hidroksibenzaldehit'in (1) (12,2 gr, 0,1 mol) etanoldeki (50 ml) çözeltisine anilinın (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. Daha sonra sarı renkli kristaller etanolde çözünüp tekrar kristallendirilmiştir ($R_f = 0.75$).

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).

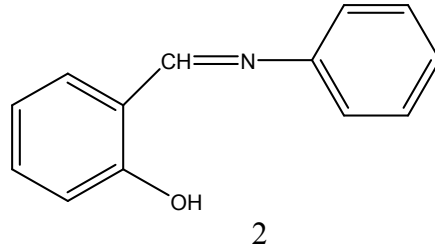
H⁺, λ_{max} : 254.0(0.327), 324.0(0.166), 238.0(0.276), 297.0(0.154) nm

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 protonları), 7,12-7,08 (3H, m) (A halkası protonları), 6,87-6,89 (1H, d, $J_{3,4}=9$ Hz) (3-H), 6,76 (1H, t, $J_{4,5}=J_{5,6}=8$ Hz) (5-H) (Şekil 5.2).

¹³C-NMR Spektrumu (CDCl₃), δ(ppm): 162,712 (-CH=N), 161,268 (2-C), 148,540 (1'-C), 133,200 (4-C), 132,399 (6-C), 129,460 (3'-5'C), 126,973 (4'-C), 121,255 (2'-6'C), 119,308 (5-C), 119,123 (1-C), 117,322 (3-C) (Şekil 5.3).

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



5.1.2. 2-((2'-tolilimino)metil)fenol'ün (3) sentezi

2-Hidroksibenzaldehit'in (1) (12.2 gr, 0.1 mol) etanoldeki (50 ml) çözeltisine 2-metil anilin'in (10.7 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 çözünüp tekrar kristallendirilmiştir ($R_f = 0.54$).

Verim: 19.5 gr (%92.4)

Erime Noktası: 50-51 °C

UV Spektrumu (Etanol) λ_{max} (log ϵ): 226.0(0.509), 268.0(2.187) nm (Şekil 5.4).

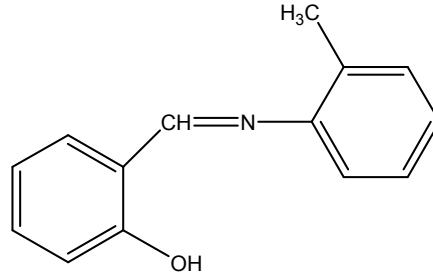
H⁺, λ_{max} : 227.0(0.503), 268.0(2.321) nm

OH⁻, λ_{max} : 231.0(0.785), 268.0(2.150) nm

¹H-NMR Spektrumu (CDCl₃), δ(ppm): 13,60 (1H, s) (-OH), 8,60 (1H, s) (-CH=N), 7,45-7,48 (1H, d, J_{5,6}=12 Hz) (6-H), 7,44-7,46 (1H,d, J_{5',6'}=8 Hz) (6'-H), 7,34 (2H,t, J_{3',4'}=J_{5',4'}=6 Hz) (4'-5'H), 7,28 (1H, t, J_{3,4}=J_{4,5}=6 Hz) (4-H), 7,16-7,17 (1H,d, J_{3',4'}=2 Hz) (3'-H), 7,14-7,15 (1H,d, J_{3,4}=4 Hz) (3-H), 7,02(1H, t, J_{4,5}=J_{5,6}=7 Hz) (5-H), 2,50 (3H, s) (-CH₃) (Şekil 5.5).

¹³C-NMR Spektrumu (CDCl₃), δ(ppm): 162,257 (-CH=N), 161,418 (2-C), 147,504 (1'-C), 133,192 (4-C), 132,415 (2'-C), 132,353 (6-C), 130,830 (3'-C), 127,126 (4'-C), 126,975 (5'-C), 119,491 (1-C), 119,109 (6'-C), 117,797 (5-C), 117,325 (3-C), 18,307 (-CH₃) (Şekil 5.6).

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



3

5.1.3. 2-((3'-tolilimino)metil)fenol'ün (4) sentezi

2-Hidroksibenzaldehit'in (1) (12.2 gr, 0.1 mol) etanoldeki (50 ml) çözeltisine 3-metil anilin'in (10.7 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 çözünüp tekrar kristallendirilmiştir (R_f = 0.75).

Verim: 18gr (%85.8)

Erime Noktası: 41-42 °C

UV Spektrumu (Etanol) λ_{\max} (log ϵ): 226.0(0.713), 268.0(2.379) nm (Şekil 5.7).

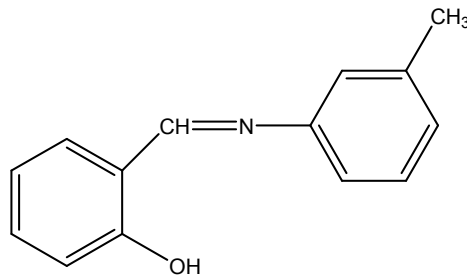
H⁺, λ_{\max} : 228.0(0.528), 268.0(2.223) nm

OH⁻, λ_{\max} : 229.0(0.901), 268.0(2.271), 331.0(0.093) nm

¹H-NMR Spektrumu (CDCl₃), δ (ppm): 13,45 (1H, s) (-OH), 8,62 (1H, s) (-CH=N), 7,42-7,46 (2H, M) (3-6 H, A halkasının protonları), 7,37 (1H, t, $J_{4,3}=J_{4,5}=8$ Hz) (4-H), 7,13-7,18 (4H, M) (2'-4'-5'-6'H, B halkasının protonları), 7,0 (1H, t, $J_{5,4}=J_{5,6}=7$ Hz) (5-H), 2,47 (3H, s) (-CH₃) (Şekil 5.8).

¹³C-NMR Spektrumu (CDCl₃), δ (ppm): 162,443 (-CH=N), 161,344 (2-C), 148,479 (1'-C), 139,332 (3'-C), 133,104 (4-C), 132,385 (6-C), 129,290 (5'-C), 127,812 (4'-C), 122,093 (2'-C), 119,383 (1-C), 119,092 (5-C), 118,209 (6'-C), 117,311 (3-C), 21,452 (-CH₃) (Şekil 5.9).

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



4

5.1.4. 2-((4'-tolilimino)metil)fenol'ün (5) sentezi

2-Hidroksibenzaldehit'in (1) (12.2 gr, 0.1 mol) etanoldeki (50 ml) çözeltisine 4-metil anilin'in (10.7 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 çözünüp tekrar kristallendirilmiştir ($R_f = 0.67$).

Verim: 20.05gr (%97.1)

Erime Noktası: 91-93 °C

UV Spektrumu (Etanol) λ_{max} (log ϵ): 226.0(0.520), 268.0(2.313) nm Şekil 5.10).

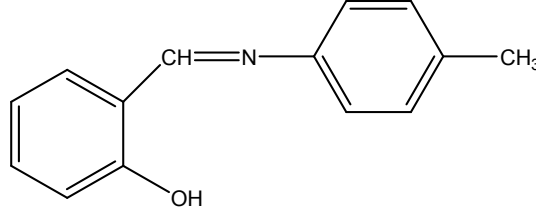
H⁺, λ_{max} : 226.0(0.487), 268.0(2.176) nm

OH⁻, λ_{max} : 229.0(0.749), 268.0(2.296) nm

¹H-NMR Spektrumu (CDCl₃), δ (ppm): 13,22 (1H yayvan, s) (-OH), 8,42 (1H, s) (-CH=N), 7,20 (1H, t, $J_{3,4}=J_{4,5}=7$ Hz) (4-H), 7,18-7,20 (1H, d, $J_{5,6}=7$ Hz) (6-H), 7,03-7,06 (2H, d, $J_{2',6'}=9$ Hz) (3'-5'-H), 6,99-7,02 (2H, d, $J_{3',5'}=9$ Hz) (2'-6'-H), 6,87-6,89 (1H, d, $J_{3,4}=9$ Hz) (3-H), 6,77 (1H, t, $J_{4,5}=J_{5,6}=7$ Hz) (5-H), 2,22 (3H, s) (-CH₃) (Şekil 5.11).

¹³C-NMR Spektrumu (CDCl₃), δ (ppm): 161,695 (-CH=N), 161,235 (2-C), 145,891 (1'-C), 136,927 (4'-C), 132,933 (4-C), 132,203 (6-C), 130,053 (3'-5'-C), 121,060 (2'-6'-C), 119,388 (1-C), 119,023 (5-C), 117,249 (3-C), 21,085 (-CH₃) (Şekil 5.12).

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



5

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

5.2.1. 2-((fenilimino)metil)fenol'ün (2) DMSO- H⁺ katalizörlüğünde I₂ ile reaksiyonu

2-((fenilimino)metil)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 %10'luk 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).

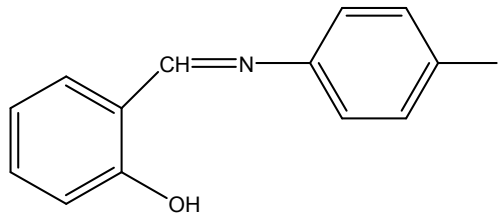
H^+ , λ_{max} : 261.0(0.300), 243.0(0.270) nm

OH^- , λ_{max} : 269.0(0.345), 250.0(0.312) nm

$^1\text{H-NMR}$ Spektrumu (CDCl_3), $\delta(\text{ppm})$: 8,64 (1H, s) (-CH=N), 7,80-7,78 (2H, d, $J_{2,3'}=J_{5,6'}=7$ Hz) ($3'-5'$ H), 7,49-7,47 (1H, d, $J_{5,6}=8$ Hz) (6-H), 7,43 (1H, t, $J_{3,4}=J_{4,5}=8$ Hz) (4-H), 7,19-7,13 (3H, d, $J_{3,4}=J_{2,3'}=J_{5,6'}=9$ Hz) ($3-2'-6'$ H), 6,98 (1H,t, $J_{4,5}=J_{5,6}=7$ Hz) (5-H) (Şekil 5.15).

$^{13}\text{C-NMR}$ Spektrumu (CDCl_3), $\delta(\text{ppm})$: 163,18 (-CH=N), 161,3 (2-C), 138,4 ($3'-5'$ C), 141,2 ($1'$ -C), 133,1 (5-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-(($4'$ -iyodofenilimino)metil)fenol (6) olduğu anlaşılmıştır.



6

5.2.2. 2-(($2'$ -tolilimino)metil)fenol'ün (3) DMSO- H^+ katalizörlüğünde I_2 ile reaksiyonu

2-(($2'$ -tolilimino)metil)fenol (3) , (2.11 gr, 0.01 mol) pH'ı 5'e ayarlanmış DMSO (50 ml) içerisinde çözüldükten sonra karışıma I_2 (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 $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$ çözeltisi ile iyodun fazlası giderilmiştir. Elde edilen katı İTK (SiO_2 / 3/7 Hekzan-Toluen) ile saflaştırılmıştır ($R_f=0.58$, $R_f=0.72$).

I. Ürün: Rf= 0.72

Verim: 0.8gr (%23)

Erime Noktası: 119-120 °C

Elementel Analiz : Hesaplanan : %C 49.85, %H 3.58, %N 4.15

Gözlenen : %C 49.20, %H 2.64, %N 4.08 değerleri uyum içindedir.

Kütle Spektrumu : M⁺ (463.9) 338 (M-HI) (Şekil 5.17).

UV Spektrumu (Etanol) λ_{max} (log ε): 274.0 (2.271), 332.0 (0.438), 221,0 (1.092) nm (Şekil 5.18).

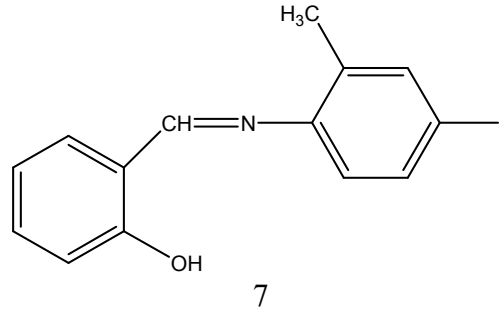
H⁺, λ_{max}: 268.0 (2.03), 226.0 (0.64) nm

OH⁻, λ_{max}: 268.0(2.145), 228.0(0.810) nm

¹H-NMR Spektrumu (CDCl₃), δ(ppm): 13,22 (1H, s) (-OH), 8,55 (1H, s) (-CH=N), 7,62 (1H, s) (3'-H), 7,57-7,59 (1H, d, J_{5,6}=9 Hz) (6-H), 7,43 (1H, t, J_{3,4}=J_{4,5}=7 Hz) (4-H), 7,42-7,44 (1H, d, J_{5',6'}=9 Hz) (5'-H), 7,05-7,07 (1H, d, J_{6',5'}=9 Hz) (6'-H), 6,97 (1H, t, J_{4,5}=J_{5,6}=7 Hz) (5-H), 6,84-6,86 (1H, d, J_{3,4}=8 Hz) (3-H), 2,36 (3H, s) (-CH₃) (Şekil 5.19).

¹³C-NMR Spektrumu (CDCl₃), δ(ppm): 162,578 (-CH=N), 161,22 (2-C), 147,196 (1'-C), 139,436 (3'-C), 136,058 (5'-C), 134,822 (2'-C), 133,512 (4-C), 132,414 (6-C), 119,568 (6'-C), 119,242 (5-C), 119,198 (1-C), 117,308 (3-C), 91,56 (4'-C), 17,954 (-CH₃) (Şekil 5.20).

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



II.ÜRÜN: Rf= 0.58

Verim: 1.4gr (%42)

Erime Noktası: 61-63 °C

Elementel Analiz : Hesaplanan : %C 49.85, %H 3.58, %N 4.15

Gözlenen : %C 49.20, %H 2.64, %N 4.08 değerleri uyum içindedir.

Kütle Spektrumu : M⁺(463), 338 (M-HI) (Şekil 5.21).

UV Spektrumu (Etanol) λ_{max} (log ε): 268.0 (2.095), 227.0 (0.487) nm Şekil 5.22).

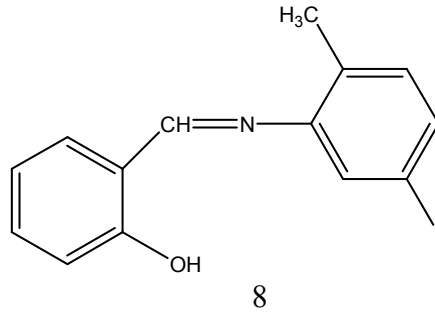
H⁺, λ_{max}: 268.0(2.033), 226.0(0.474) nm

OH⁻, λ_{max}: 229.0(0.800), 268.0(2.224), 339.0(0.146) nm

¹H-NMR Spektrumu (CDCl₃), δ(ppm): 13,20 (1H, yayvan, s) (-OH), 8,57 (1H, s) (-CH=N), 7,63 (1H, s) (6'-H), 7,59-7,61 (1H, d, J_{3',4'}=8 Hz) (4'-H), 7,42 (1H, t, J_{3,4}=J_{4,5}=7 Hz) (4-H), 7,40-7,44 (1H, d, J_{5,6}=9 Hz) (6-H), 7,05-7,07 (1H, d, J_{3',4'}=7 Hz) (3'-H), 6,98 (1H, t, J_{4,5}=J_{5,6}=7 Hz) (5-H), 6,86-6,88 (1H, d, J_{3,4}=9 Hz) (3-H), 2,37 (3H, s) (-CH₃) (Şekil 5.23).

¹³C-NMR Spektrumu (CDCl₃), δ(ppm): 162,502 (-CH=N), 161,233 (2-C), 147,090 (1'-C), 139,440 (4'-C), 136,064 (6'-C), 134,875 (2'-C), 133,524 (6-C), 132,464 (4-C), 119,536 (3'-C), 119,264 (5-C), 119,213 (1-C), 117,321 (3-C), 91,70 (5'-C), 18,020 (-CH₃) (Şekil 5.24).

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



5.2.3. 2-((3'-tolilimino)metil)fenol'ün (4) DMSO- H⁺ katalizörlüğünde I₂ ile reaksiyonu

2-((3'-tolilimino)metil)fenol (4) , (2.11 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 %10'luk Na₂S₂O₃ çözeltisi ile iyodun fazlası giderilmiştir. Elde edilen katı İTK (SiO₂ / 3/7 Hekzan-Toluen) ile saflaştırılmıştır (Rf= 0.82).

Verim: 1.3 gr (% 39)

Erime Noktası: 60-61 °C

Elementel Analiz : Hesaplanan : %C 49.85, %H 3.58, %N 4.15

Gözlenen : %C 49.72, %H 2.74, %N 4.17 değerleri uyum içindedir.

Kütle Spektrumu : M^+ (463.9), 338 (M-HI) (Şekil 5.25).

UV Spektrumu (Etanol) λ_{\max} (log ϵ): 225.0(1.000), 268(2.424), 344.0(0.487) nm (Şekil 5.26).

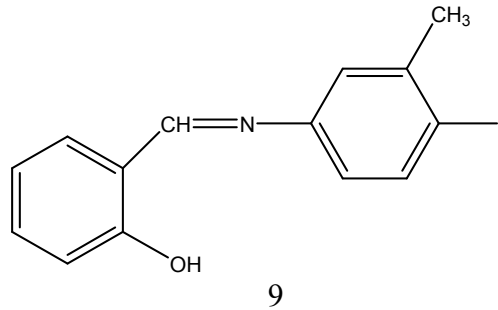
H^+ , λ_{\max} : 228.0(0.688), 264.0(2.091) nm

OH^- , λ_{\max} : 227.0(1.262), 274.0(2.387), 340.0(0.245) nm

1H -NMR Spektrumu ($CDCl_3$), δ (ppm): 8,69 (1H, s) (-CH=N), 7,86-7,89 (1H, d, $J_{5',6'}=9$ Hz) ($5'$ -H), 7,49-7,51 (1H, d, $J_{5,6}=8$ Hz) (6-H), 7,42 (1H, t, $J_{3,4}=J_{4,5}=4$ Hz) (4-H), 7,28 (1H, s) ($2'$ -H), 7,16-7,18 (1H, d, $J_{5'-6'}=9$ Hz) ($6'$ -H), 6,99 (1H, t, $J_{5,4}=J_{5,6}=7$ Hz) (5-H), 6,90-6,92 (1H, d, $J_{3,4}=8$ Hz) (3-H), 2,50 (3H, s) (-CH₃) (Şekil 5.27).

^{13}C -NMR Spektrumu ($CDCl_3$), δ (ppm): 162,834 (-CH=N), 161,143 (2-C), 148,628 ($1'$ -C), 142,656 ($3'$ -C), 139,737 ($5'$ -C), 133,418 (4-C), 132,401 (6-C), 122,765 ($2'$ -C), 120,012 (5-C), 119,206 ($6'$ -C), 119,097 (1-C), 117,321 (3-C), 98,443 ($4'$ -C), 28,185 (-CH₃) (Şekil 5.28).

Yukarıdaki spektroskopik verilerden elde edilen maddenin 2-(($4'$ -iyodo- $3'$ -metilfenilimino)metil)fenol (9) olduğu anlaşılmıştır.



5.2.4. 2-((4'-tolilimino)metil)fenol'ün (5) DMSO- H⁺ katalizörlüğünde I₂ ile reaksiyonu

2-((4'-tolilimino)metil)fenol (5) , (2.11 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 buz ilave edilerek, elde edilen çökelek süzülerek %10'luk Na₂S₂O₃ çözeltisi ile iyodun fazlası giderilmiştir. Elde edilen katı İTK (SiO₂ / Toluen) ile saflaştırılmıştır (Rf= 0.83).

Verim: 0.9 gr (% 26.6)

Erime Noktası: 160-161 °C

Elementel Analiz : Hesaplanan : %C 28.52, %H 1.69, %N 2.37

Gözlenen : %C 29.31, %H 1.06, %N 2.40 değerleri uyum içindedir.

Kütle Spektrumu : M⁺ (590), 338 (M-2I) (Şekil 5.29).

UV Spektrumu (Etanol) λ_{max} (log ε): 226.0(0.713), 268.0(2.245) nm (Şekil 5.30).

H⁺, λ_{max}: 226.0(0.726), 268.0(2.142) nm

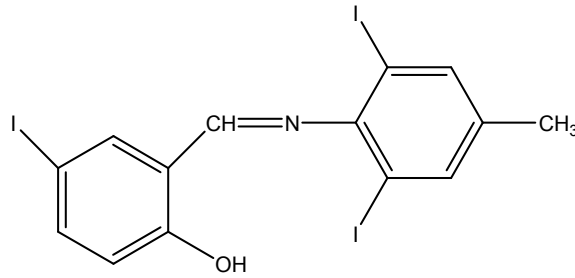
OH⁻, λ_{max}: 231.0(0.931), 268.0(2.251) nm

¹H-NMR Spektrumu (CDCl₃), δ(ppm): 13,93 (1H, s) (-OH), 8,35 (1H, s) (-CH=N-), 8,12 (1H,s) (6-H), 7,78 (1H,s) (5'-H), 7,68 (1H,s) (3'-H), 7,22-7,24 (1H,d, J_{4,3}=8Hz) (4-H), 7,08-7,10 (1H,d , J_{3,4}= 8 Hz) (3-H), 2,45 (3H,s) (-CH₃) (Şekil 5.31).

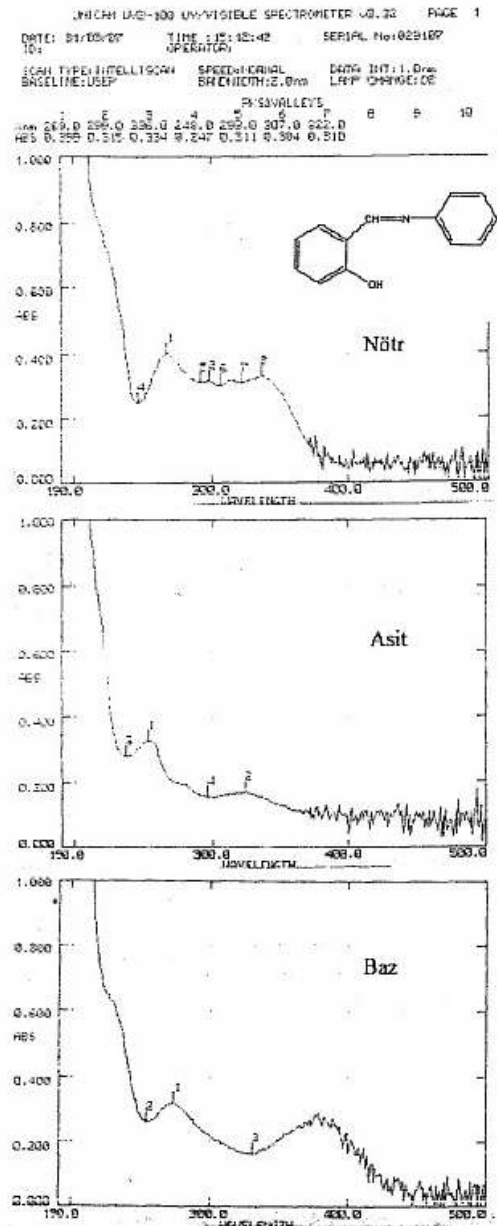
¹³C-NMR Spektrumu (CDCl₃), δ(ppm): 159,661 (2-C), 159,599 (-CH=N-), 149,228 (1'-C), 145,846 (4'-C), 140,729 (4-C), 139,989 (3'-C), 139,519 (5'-C), 130,323

(6-C), 120,597 (1-C), 117,810 (3-C), 97,06 (5-C), 87,209 (2'-C), 80,252 (6'-C), 20,623 (-CH₃) (Şekil 5.32).

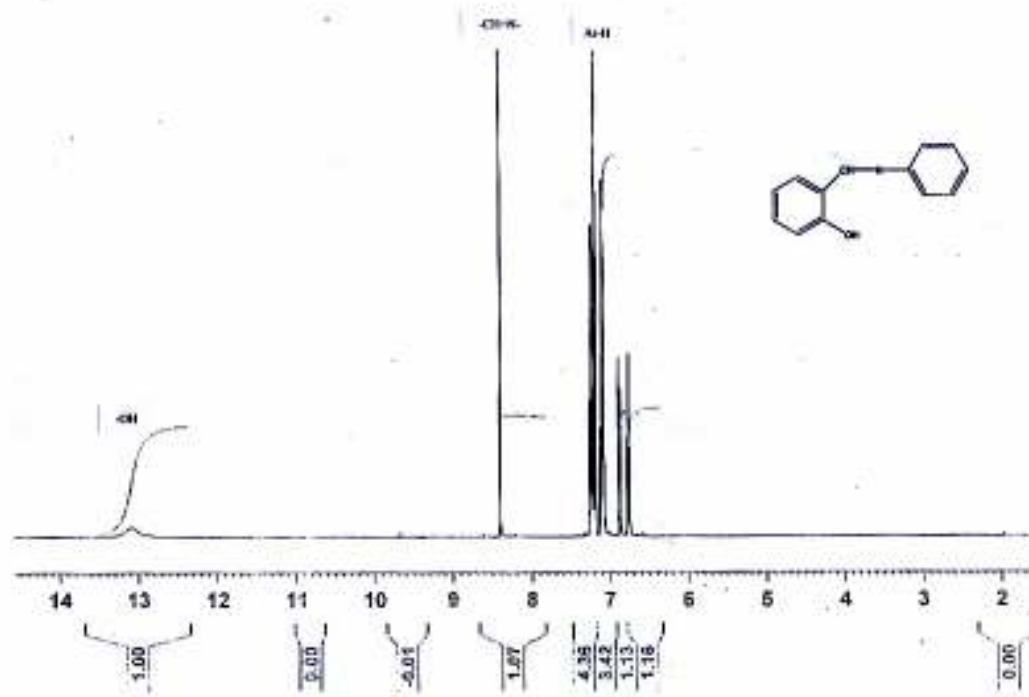
Yukarıdaki spektroskopik verilerden elde edilen maddenin 2-((2',6'-diiodo-4'-metilfenilimino)metil)-4-iyodofenol (10) olduğu anlaşılmıştır.



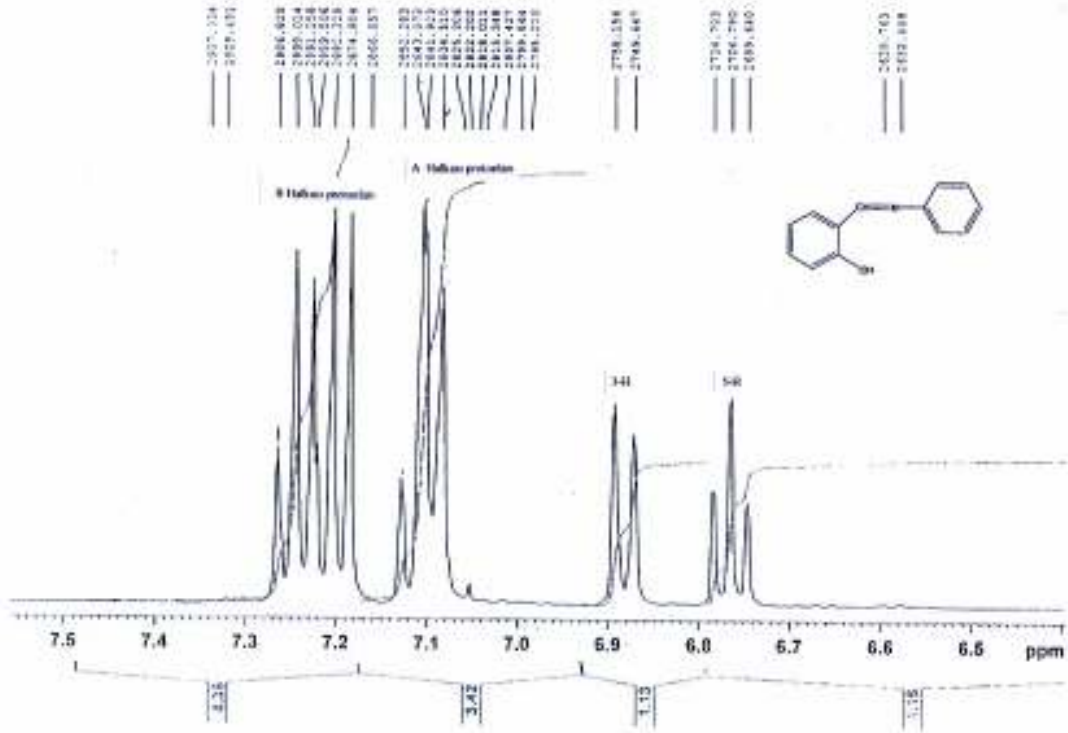
10



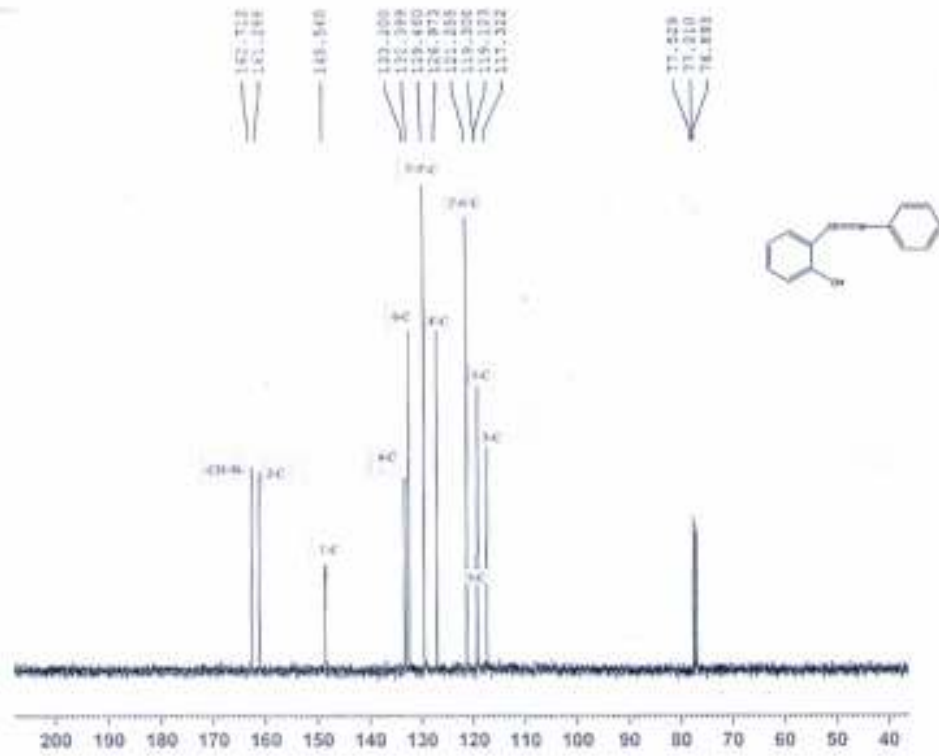
Şekil 5.1. 2-((fenilimino)metil)fenol'ün (2) UV Spektrumu (EtOH)



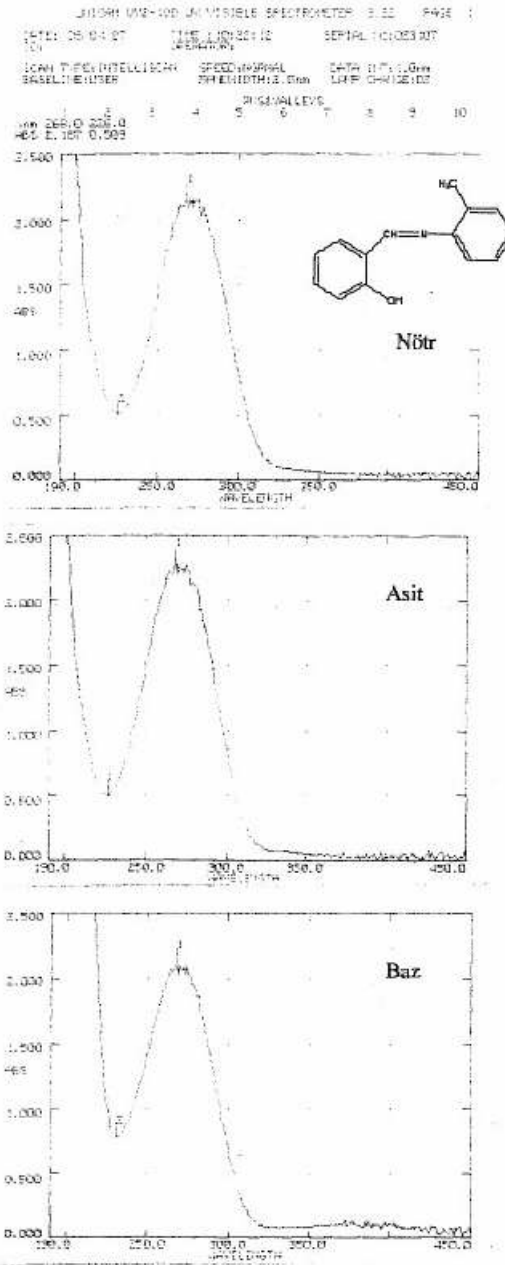
Şekil 5.2. 2-((fenilimino)metil)fenol'ün (2) ¹H-NMR Spektrumu (CDCl₃)



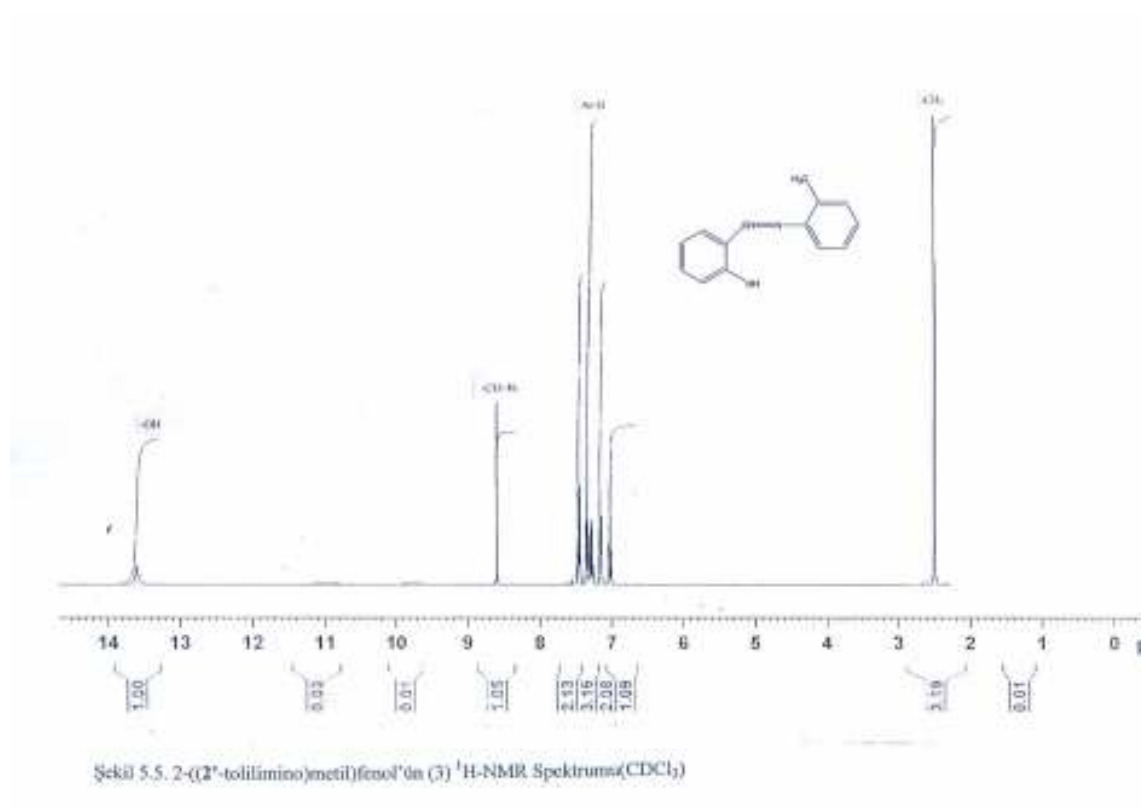
Şekil 5.2a. 2-((fenilimino)metil)fenol'ün (2) $^2\text{H-NMR}$ Spektrumu (CDCl_3)
(Aromatik bölge genişletilmiş)

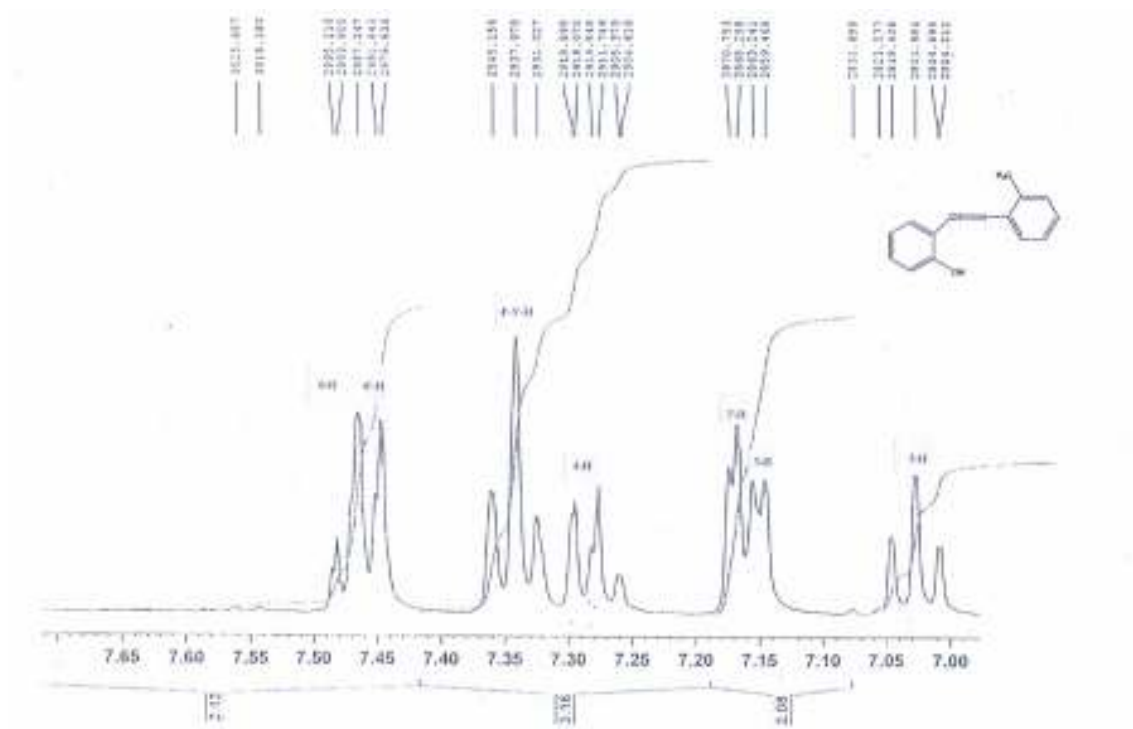


Şekil 5.3. 2-(fenilimino)metilfenol'ün (^{13}C -NMR Spektrumu(CDCl_3))

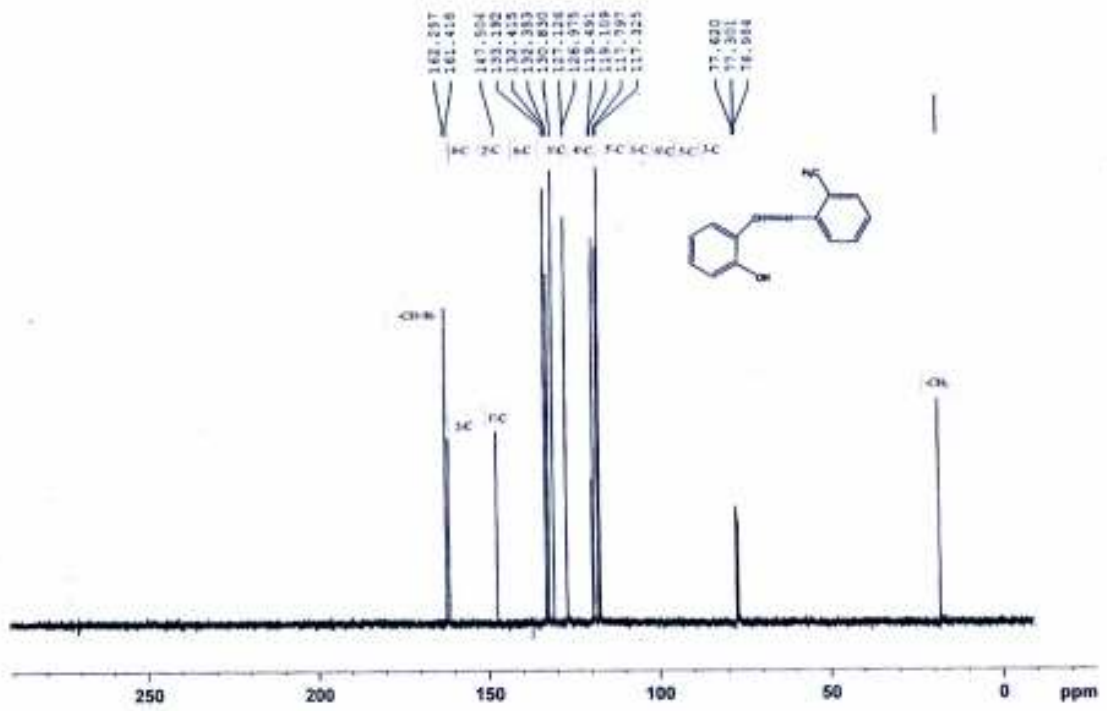


Şekil 5.4.2-((2'-tolilimino)metil)fenol'ün (3) UV Spektrumu(EtOH)

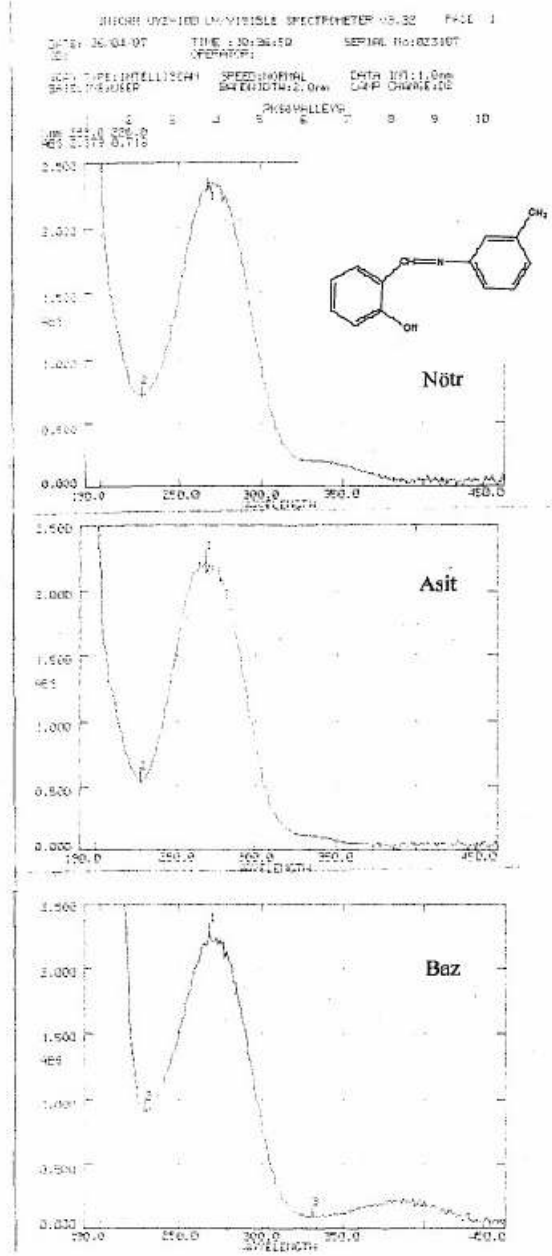




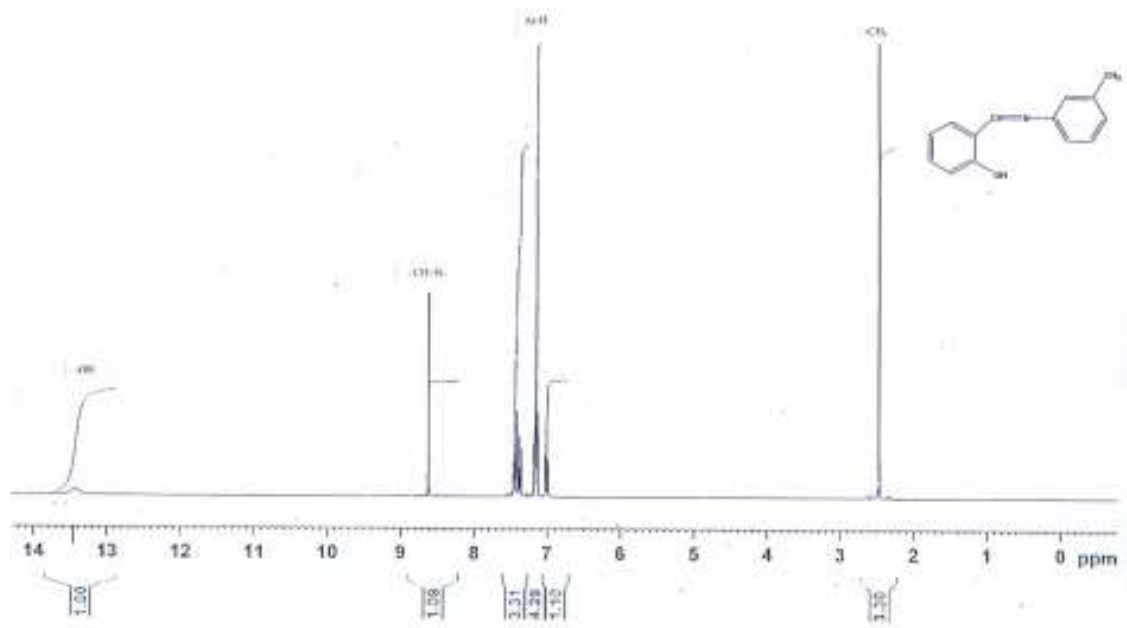
Şekil 5.5a. 2-(2'-tolilimino)metilfenol'ün (³)¹H-NMR Spektümü(CDCl₃) (Aromatik bölge genişletilmiş)



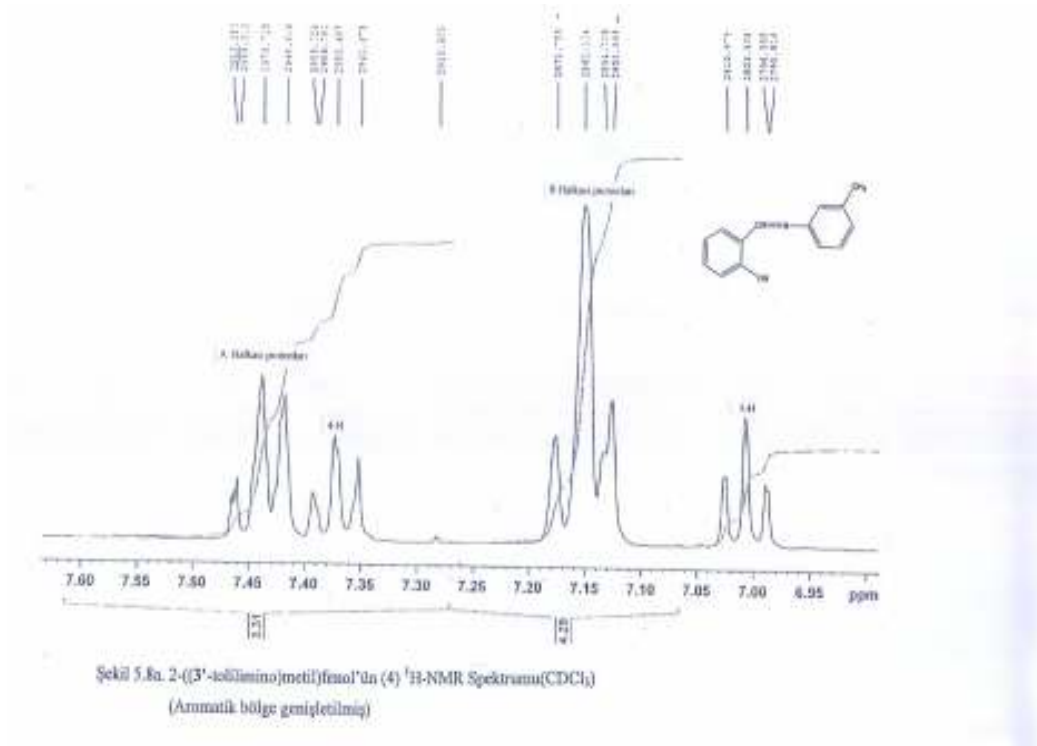
Şekil 5.6. 2-((2'-tolilimino)metil)fenol'ün (J) ^{13}C -NMR Spektrumu(CDCl_3)

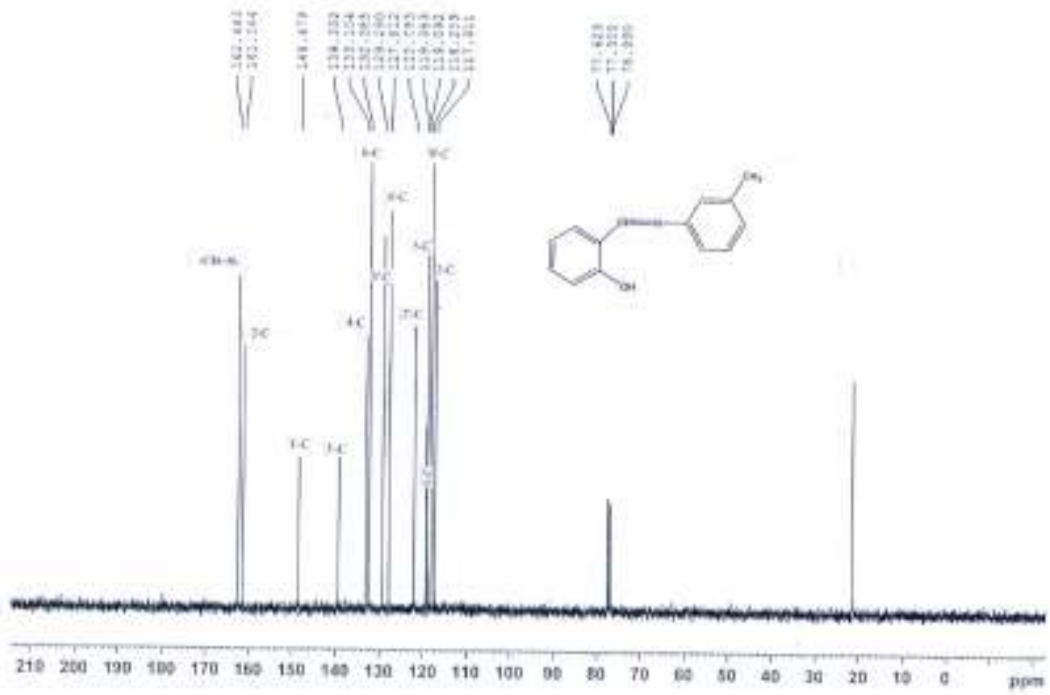


Şekil 5.7. 2-(3'-tolilimino)metilfenol'ün (4) UV Spektrumu (EtOH)

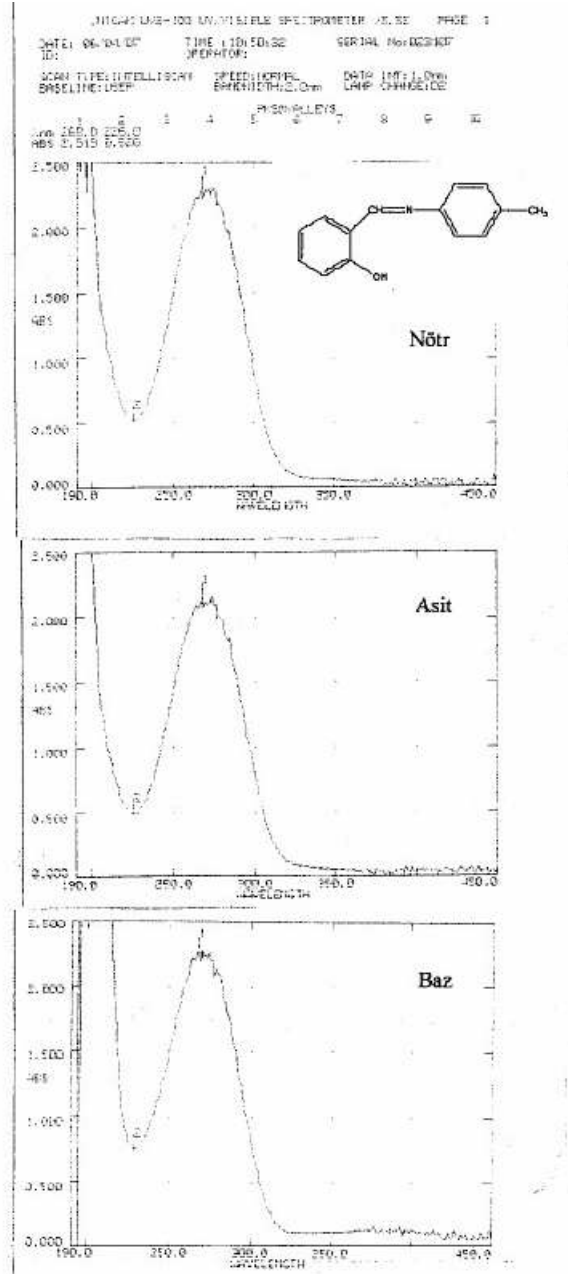


Şekil 5.8. 2-(3'-tolilimino)metilfenol'ün ($^1\text{H-NMR}$ Spektremleri (CDCl_3))

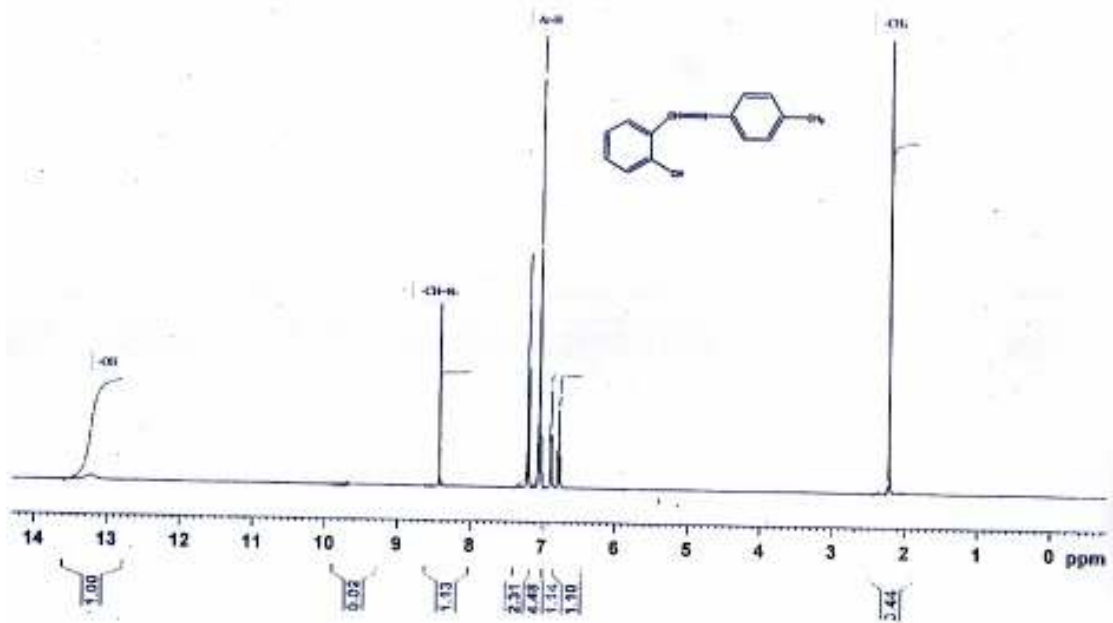




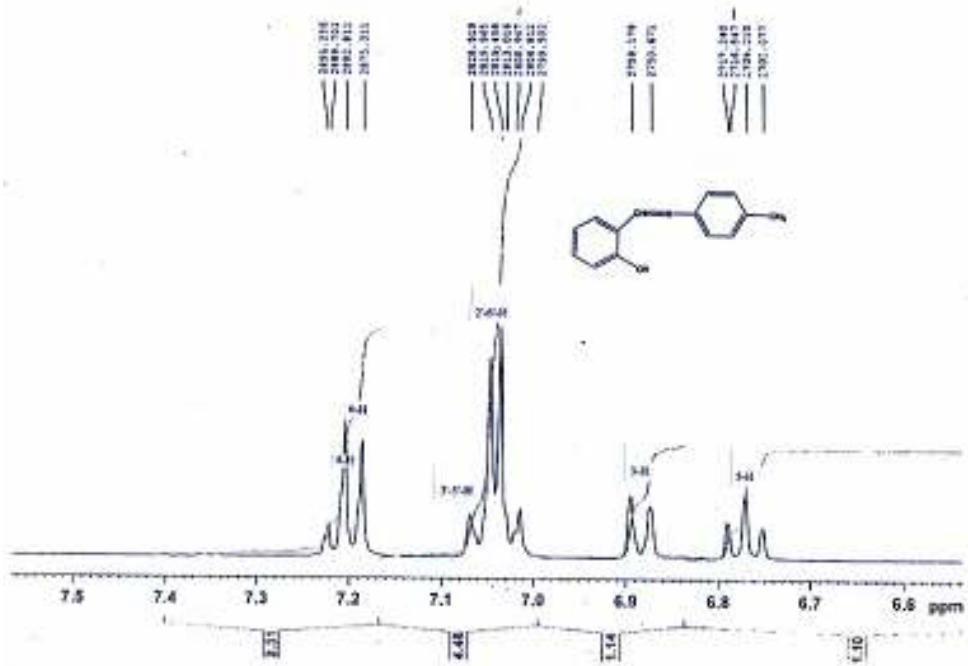
Şekil 5.9. 2-((3'-hidroksilimino)metil)fenol'ün (4) ^{13}C -NMR Spektrumu(CDCl_3) .

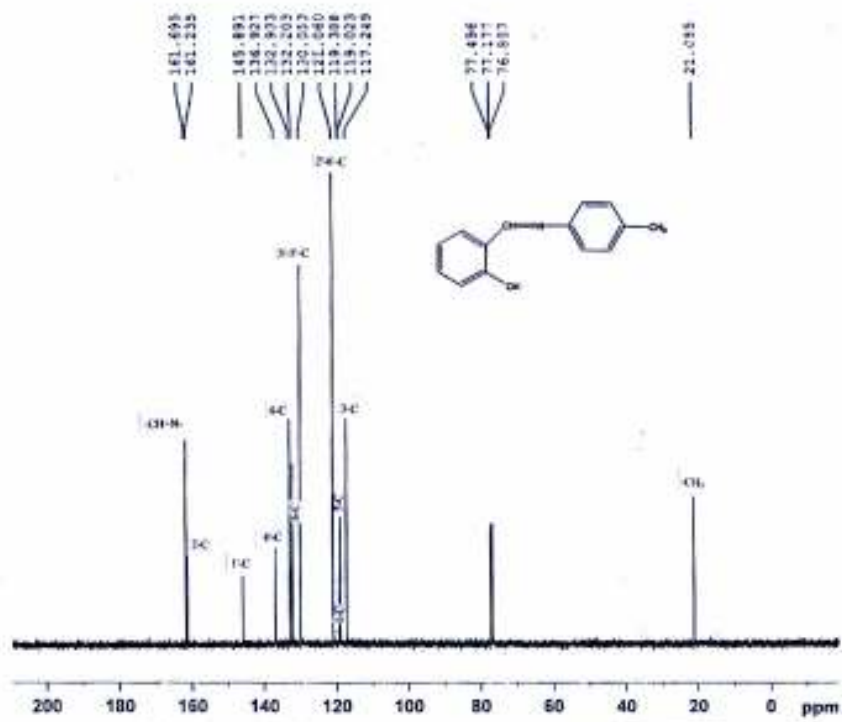


Şekil 5.10. 2-((4'-tolilimino)metil)fenol'ün (5) UV Spektrumu(EtOH)

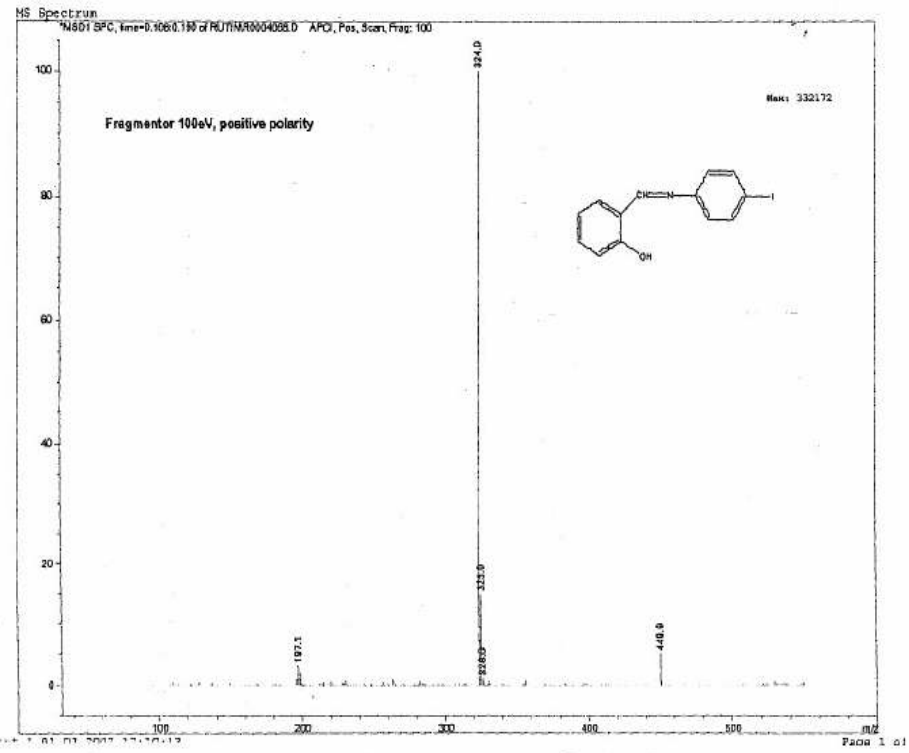


Şekil 5.11. 2-((4'-tolylimino)methyl)fenol'ün ($^1\text{H-NMR}$ Spektre) (CDCl_3)

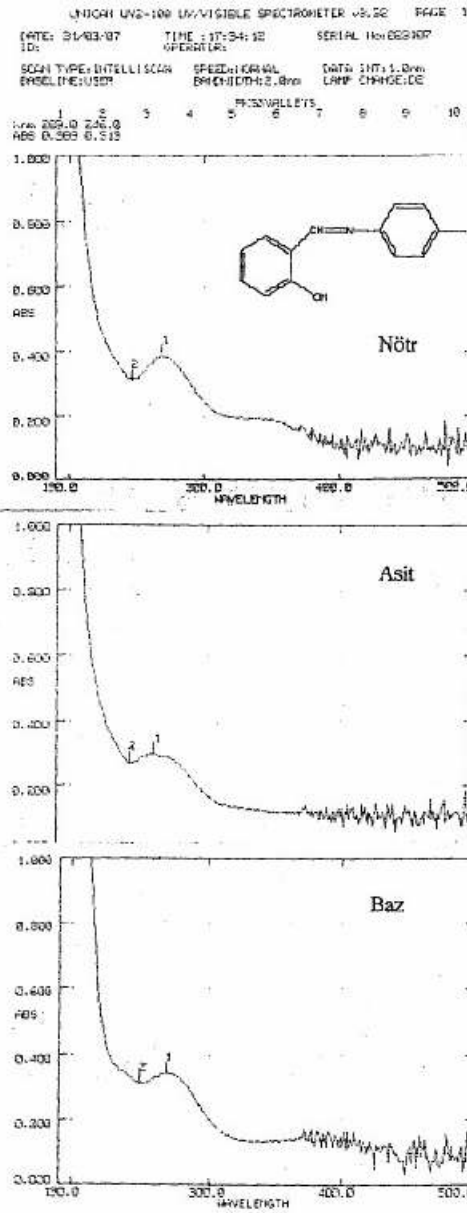




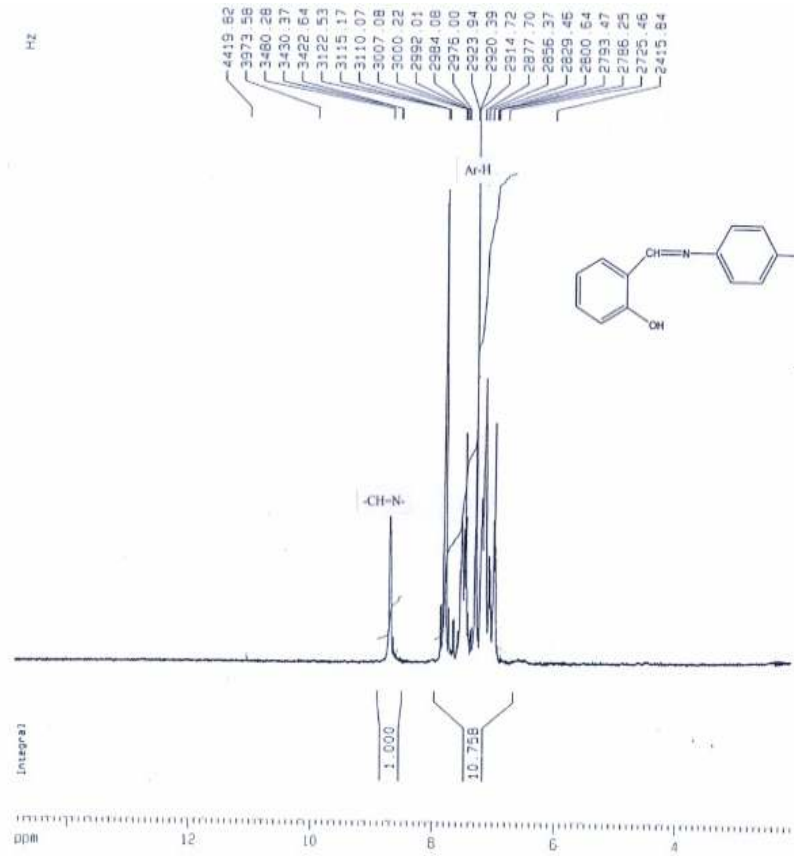
Şekil 5.12. 2-((4'-silylimino)metil)fenol'ün (5) ^{13}C -NMR Spektrumu(CDCl_3)



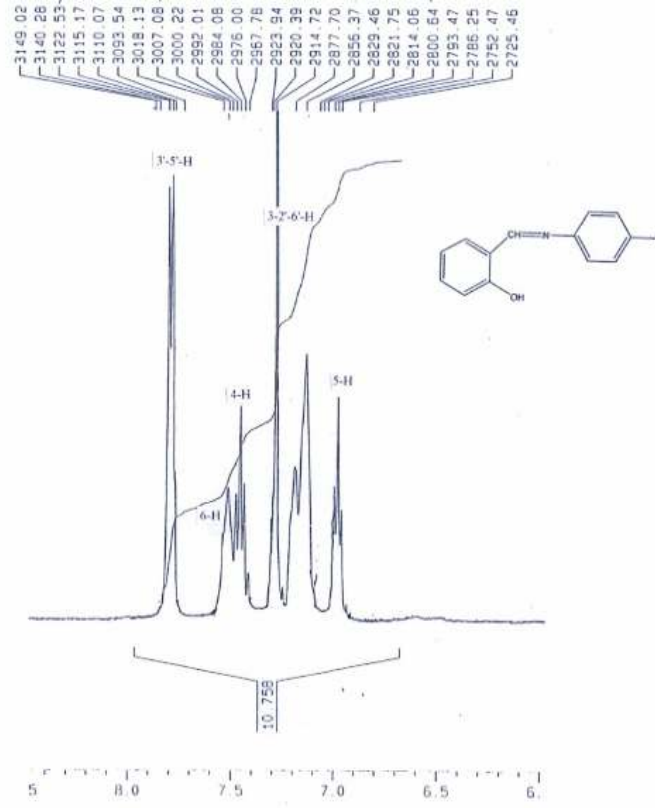
Şekil 5.13. 2-((4'-iyodofenilimino)methyl)fenol'ün (6) Kütle Spektrumu



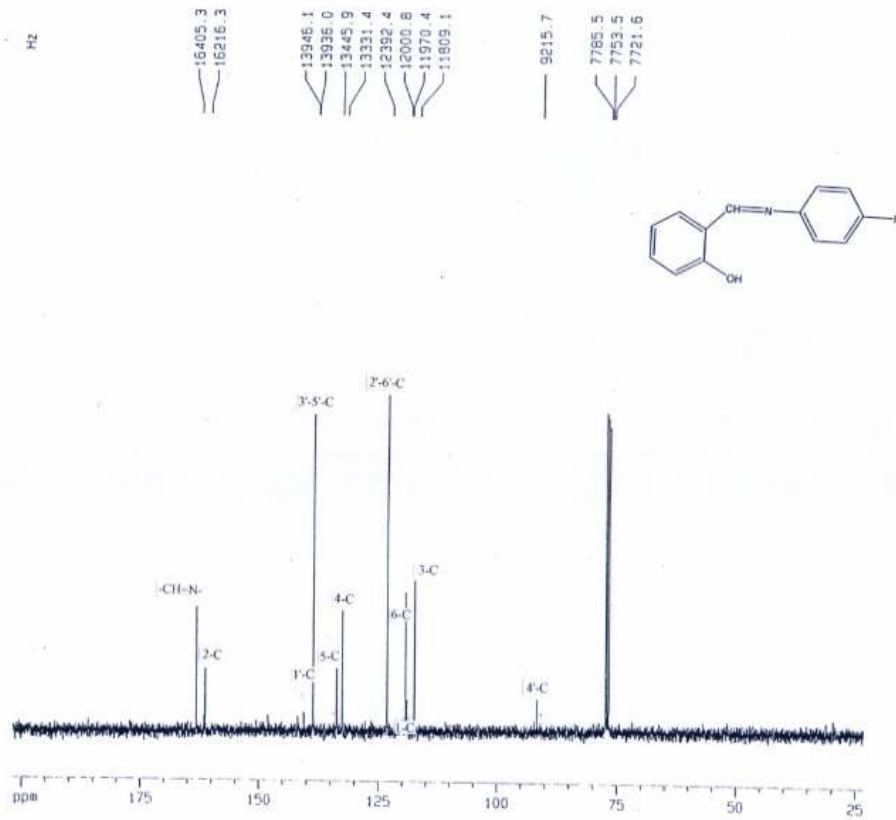
Şekil 5.14. 2-((4'-iyodofenilimino)methyl)fenol'ün (6) UV Spektrumu(EtOH)



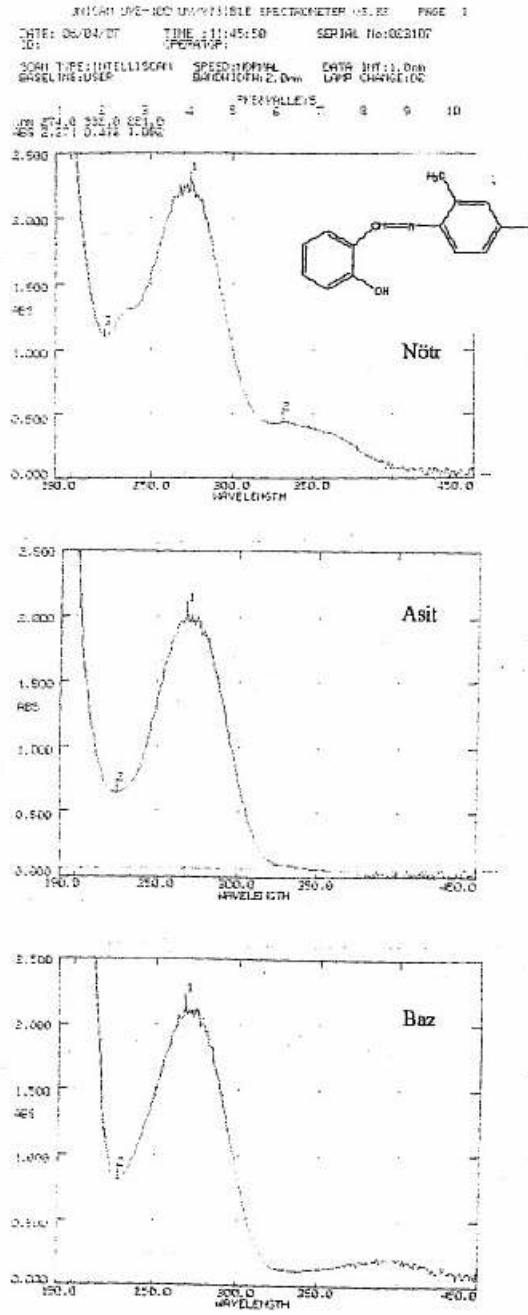
Şekil 5.15. 2-((4'-iyodofenilimino)metil)fenol'ün (6) $^1\text{H-NMR}$ Spektrumu(CDCl_3)



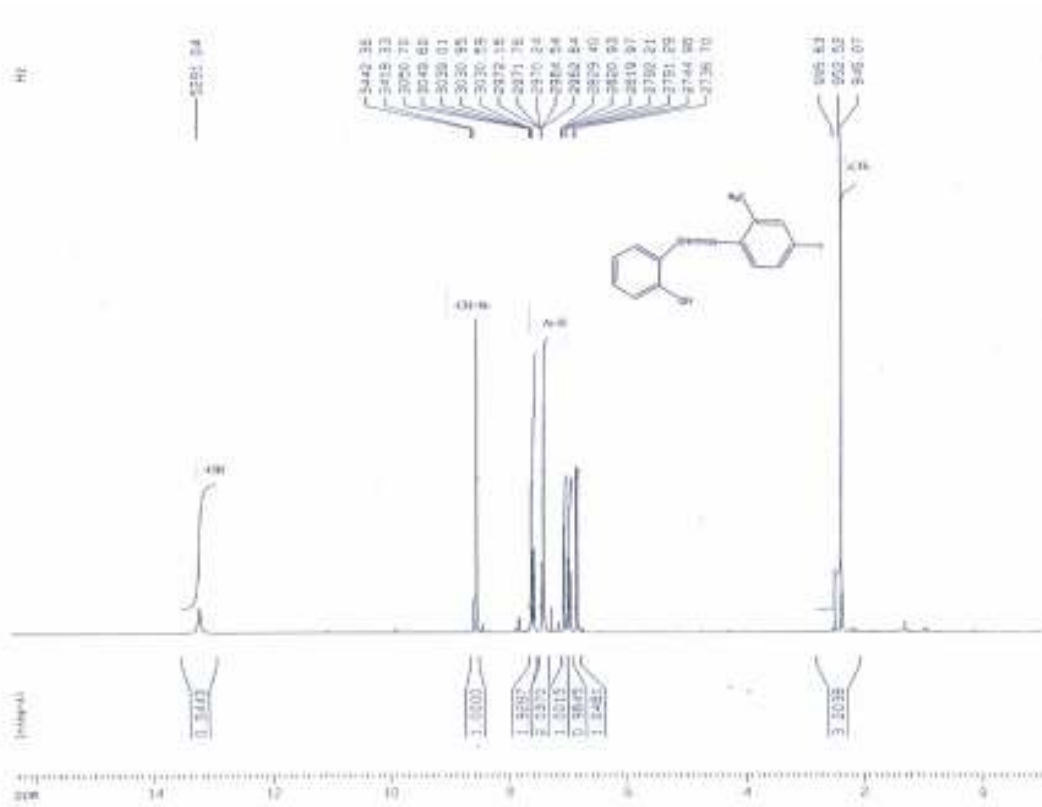
Şekil 5.15a. 2-((4'-iyodofenilimino)metil)fenol'ün (6) $^1\text{H-NMR}$ Spektrumu(CDCl_3)
(Aromatik bölge genişletilmiş)



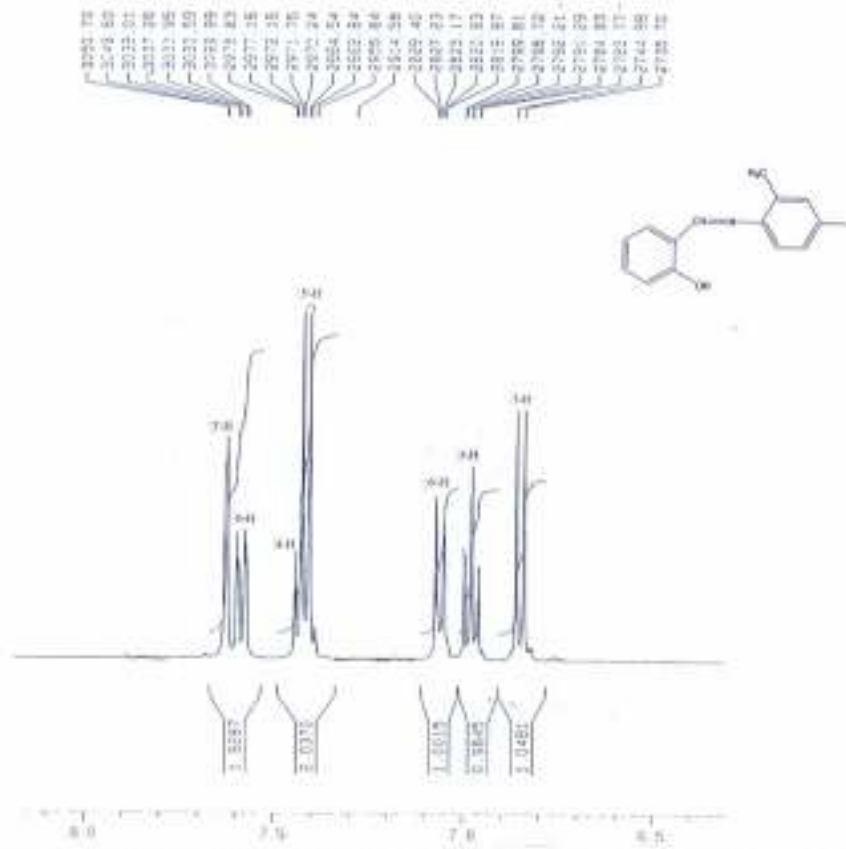
Şekil 5.16. 2-((4'-iyodofenilimino)metil)fenol'ün (6) ^{13}C -NMR Spektrumu(CDCl₃)



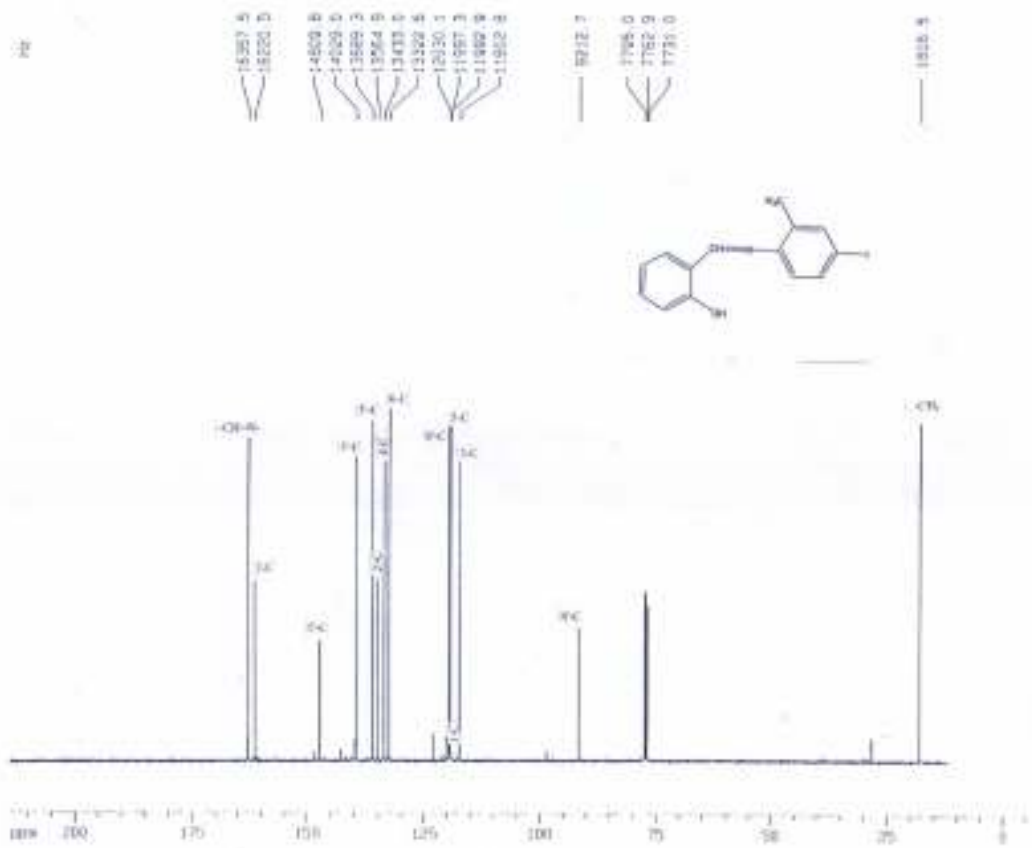
Şekil 5.18. 2-((4'-iyodo-2'-metilfenilimino)metil)fenol'ün (7) UV Spektromu (EtOH)



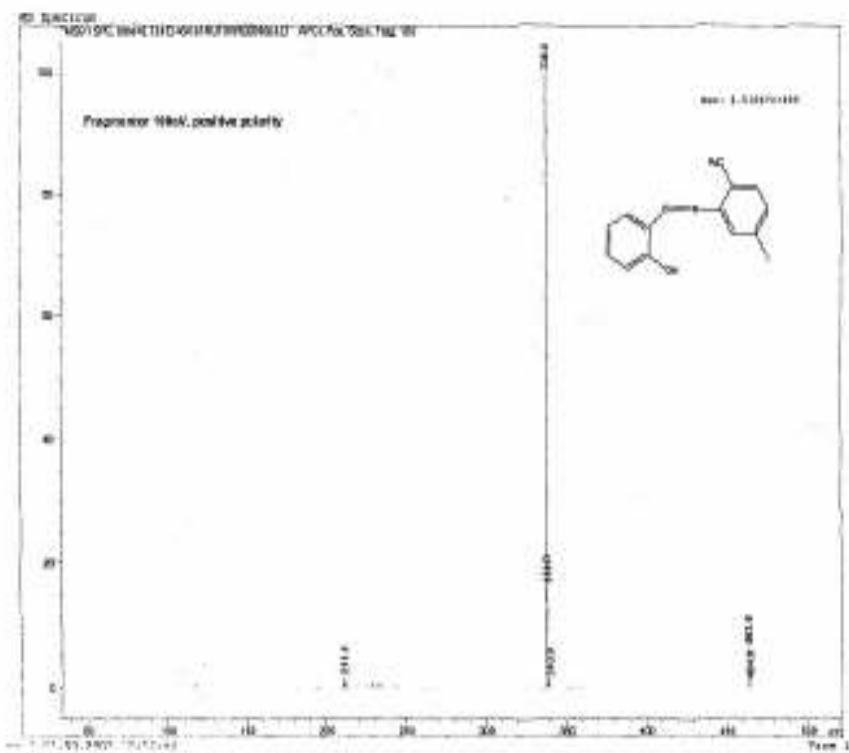
Şekil 5.19. 2-(4'-iyodo-2'-metilfenilimino)metilfenol'ün (7) $^1\text{H-NMR}$ Spektrumu(CDCl_3)



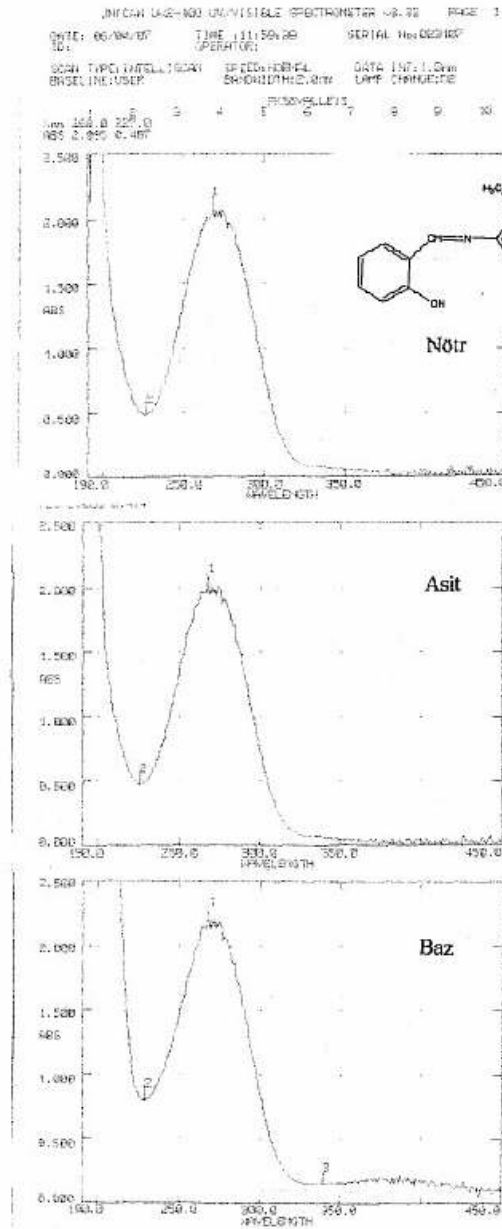
Şekil 5.19a. 2-(4'-iyodo-2'-metilfenilimino)metilfenol'ün (7) $^1\text{H-NMR}$ Spektreni (Aromatik bölge genişletilmiş)(CDCl_3)



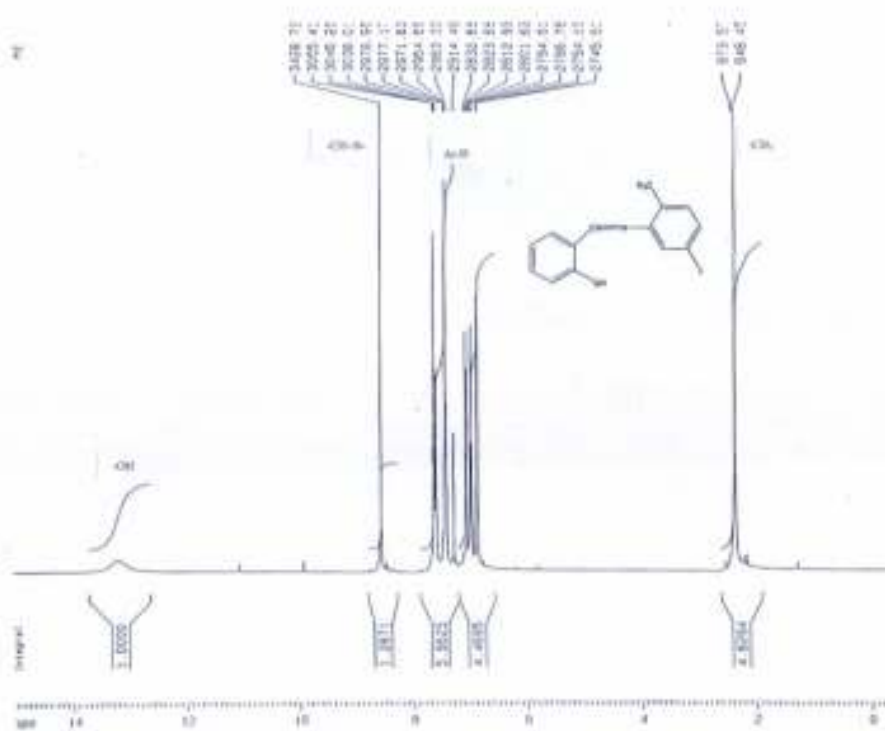
Şekil 5.20. 2-((4'-iyodo-2'-metilfenilimino)metil)fenol'ün (^{13}C -NMR Spektrumu (CDCl_3))



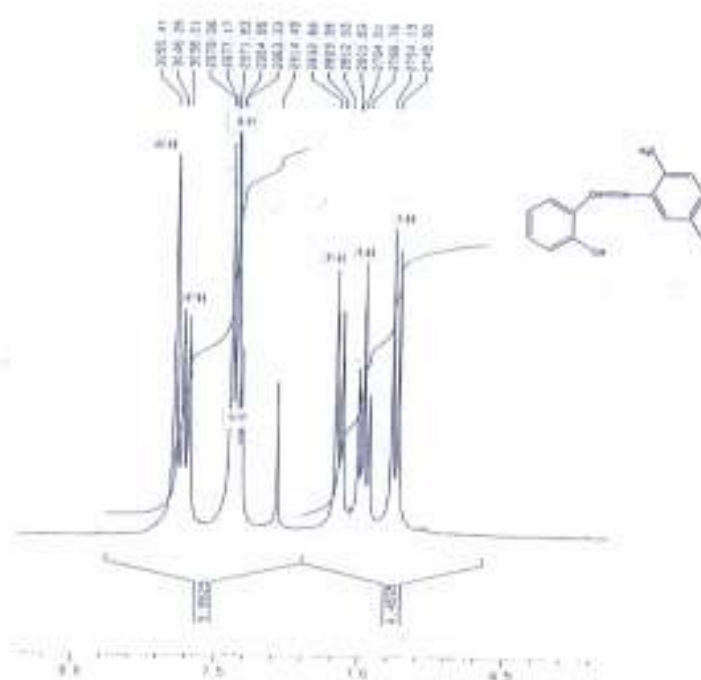
Bekal 5.21. 2-(5-iodo-2-metilfenil)asetonin (K) Kati Spektroma



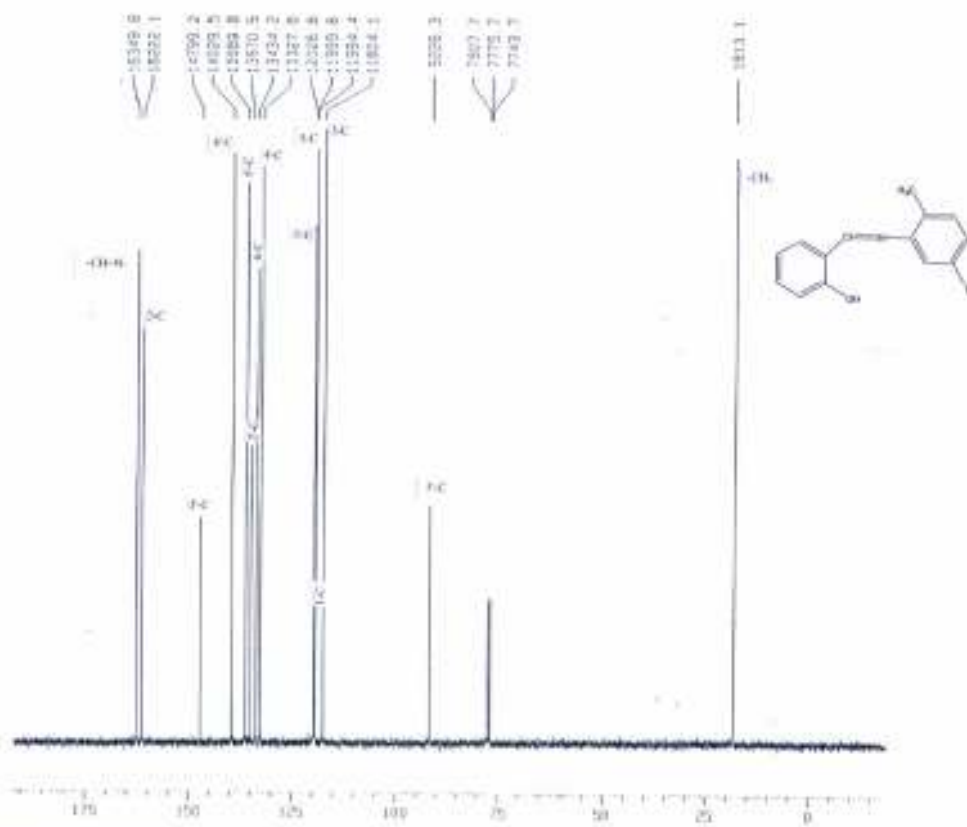
Şekil 5.22. 2-((5'-iyodo-2'-metilfenilimino)metil)fenol'un (8) UV Spektrumu(EtOH)



Şekil 5.23. 2-(1*S*)-2-iyodo-2-metilfuran-3-ylmetanone (3) ¹H-NMR Spektre (CDCl₃)



Şekil 5.23a. 2-((5'-iyodo-2'-metilfenilimino)metil)fenol'ün (¹H-NMR Spektremsi (Aromatik bölge genişletilmiş)(CDCl₃))



Şekil 5.24, 2-((5'-iyodo-2'-metilfenilimino)metil)fenol'ün (^{13}C -NMR Spektrumu (CDCl₃))

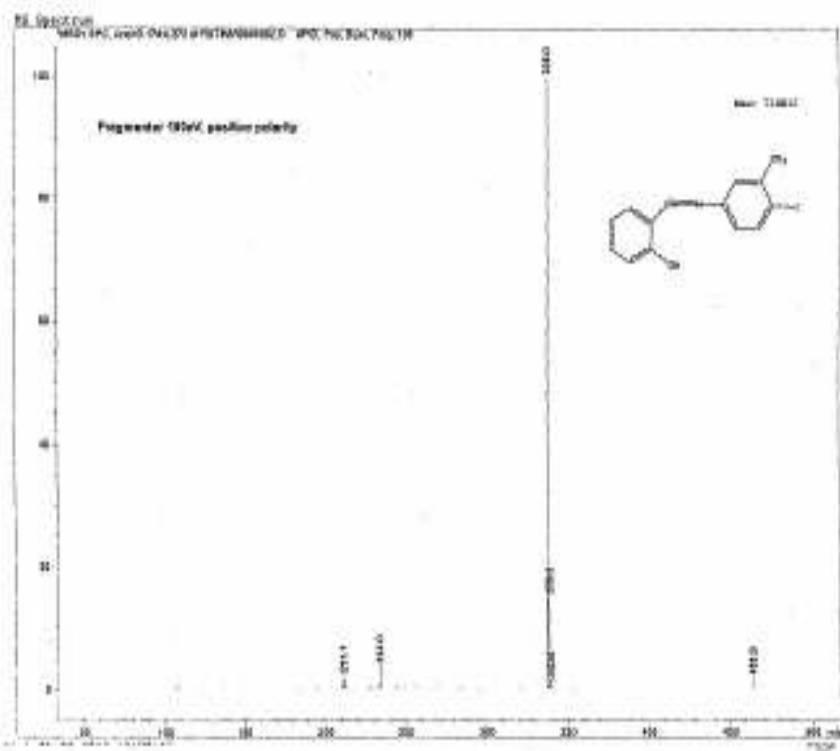
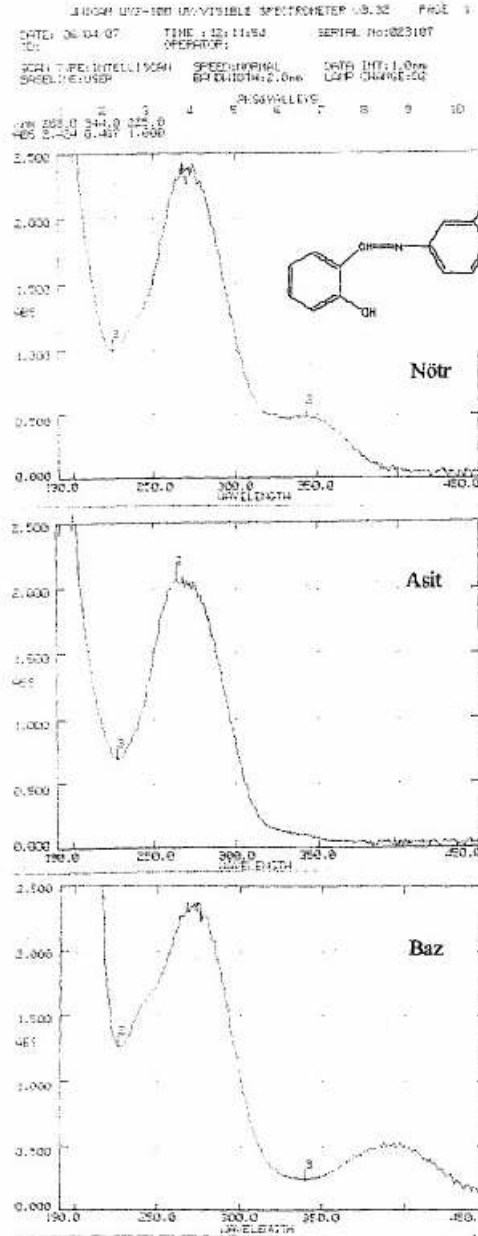
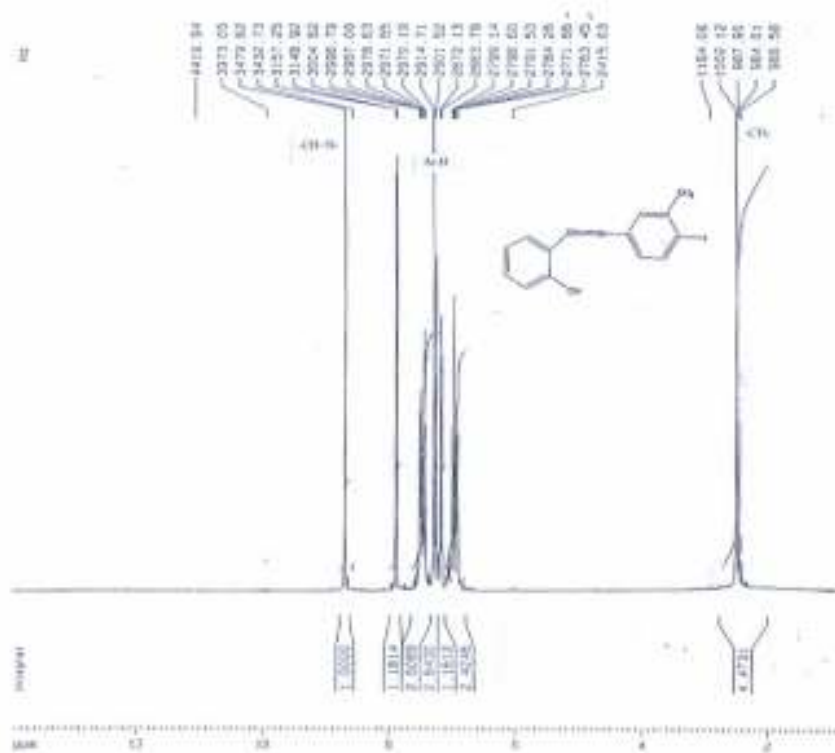


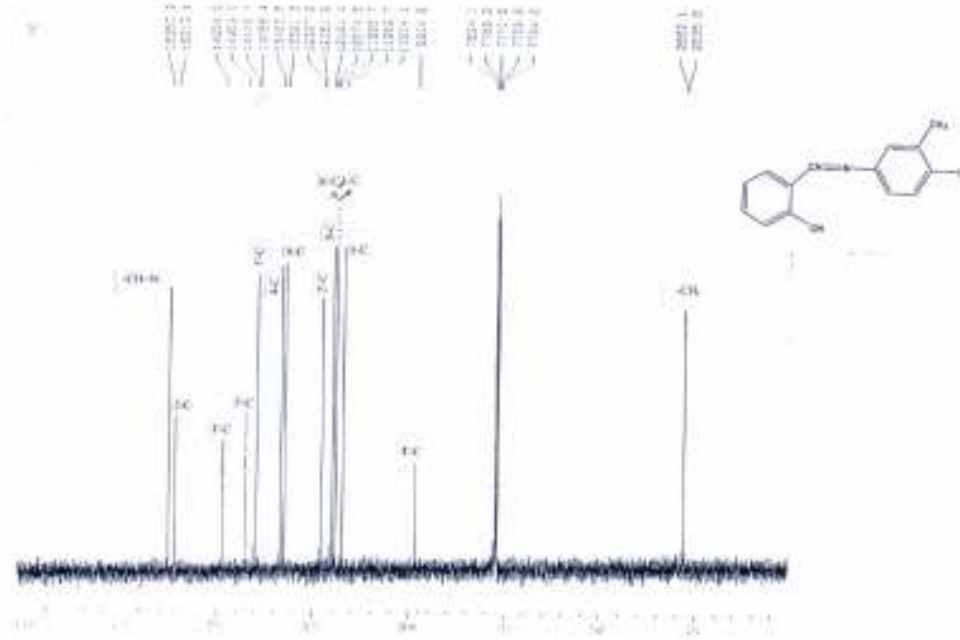
Abbildung 5.25: 2-((4'-iodo-3'-methylphenyl)imino)methylphenol (9) Röntgen-Spektrogramm



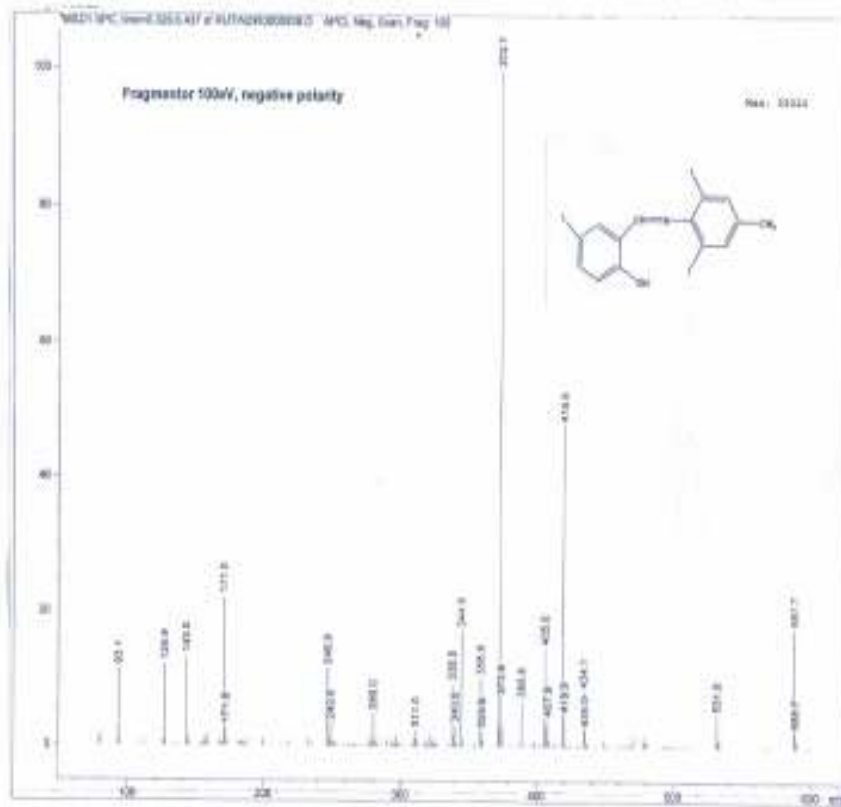
Şekil 5.26. 2-((4'-iyodo-3'-metilfenilimino)methyl)fenol'ün (9) UV Spektrumu (EtOH)



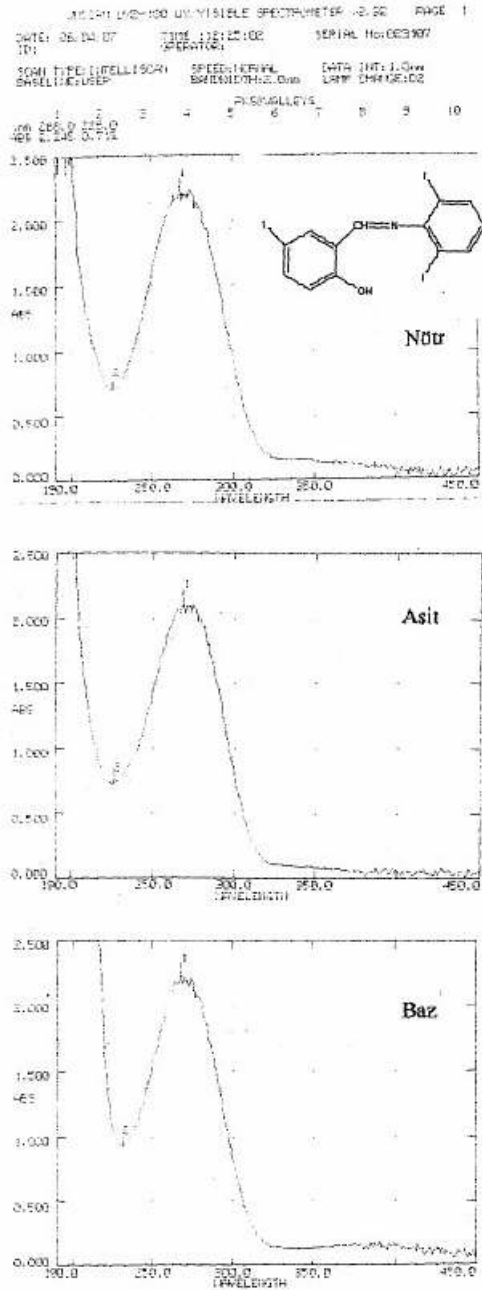
Şekil 5.27. 2-(4'-iyodo-3'-metilfenilimino)metilfenol'ün (¹H-NMR) Spektrumu (CDCl₃)



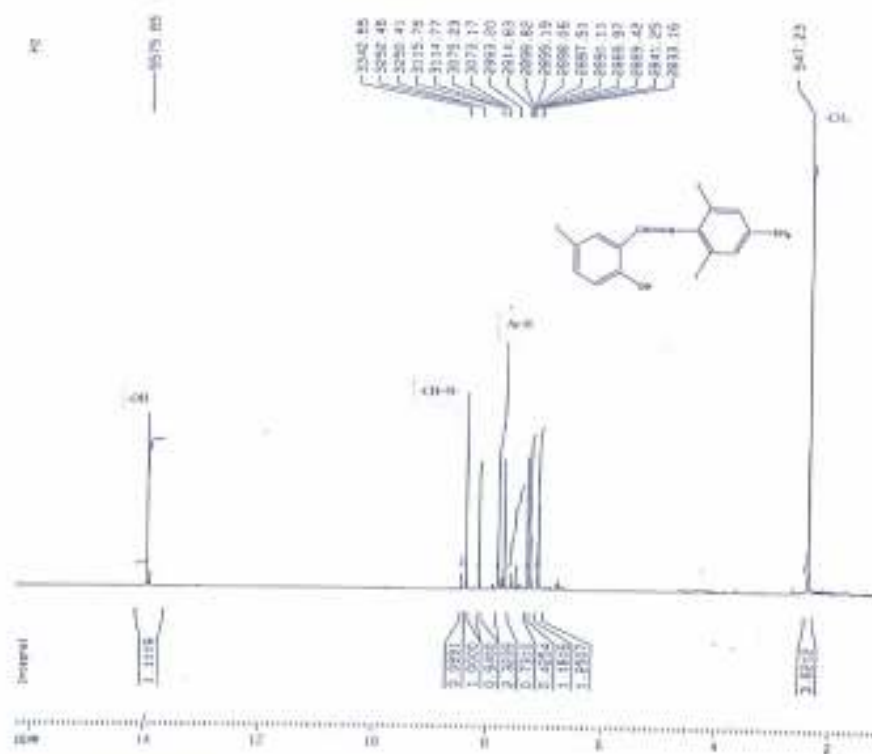
Şekil 5.28: 2-((4'-iyodo-3'-metilfenilimino)metil)fenol'ün (9) ^{13}C -NMR Spektremini (CDCl_3)



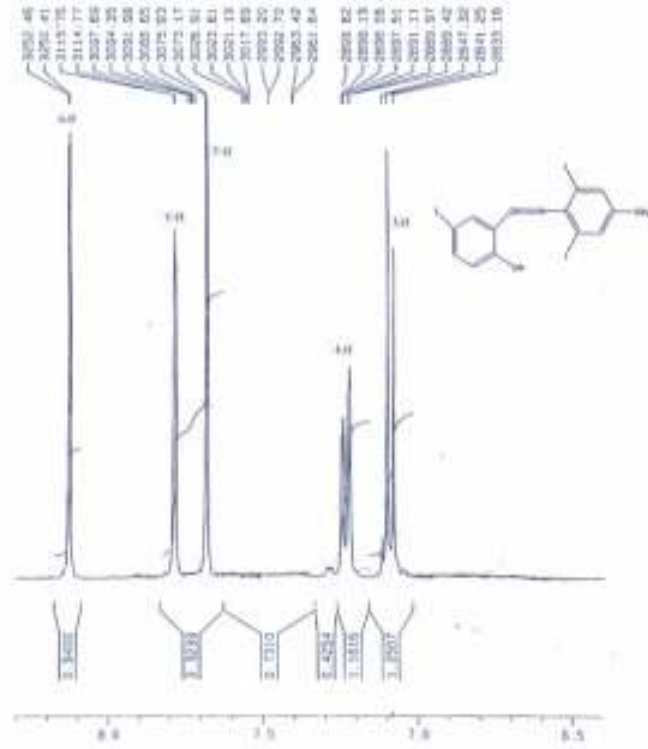
Şekil 5.29. 2-((2',6'-diisopropyl-4'-metilimidazo[5,1-b]imidazole)methyl)-4-iyodojenol'ün (10) Kitle Spektromu



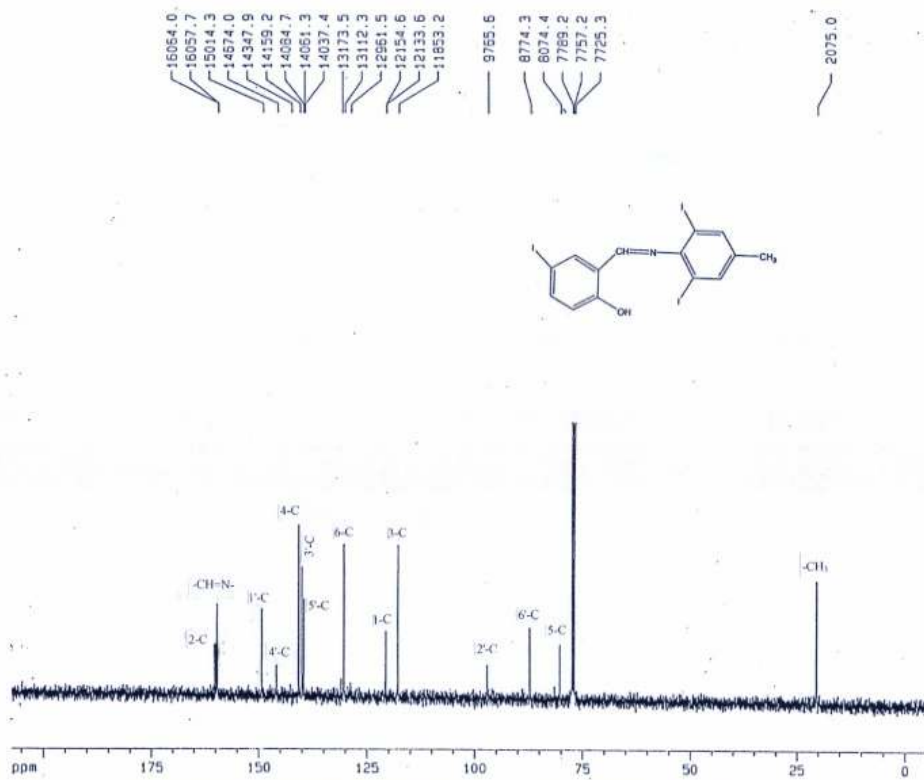
Şekil 5.30. 2-((2',6'-diyodo-4'-metilfenilimino)metil)-4-iyodofenol'ün (10) UV Spektrumu (EtOH)



Şekil 5.34. 2-((2',6'-diyodo-4'-metilfenilamino)metil)-4-iyodofenol'ün (10) ¹H-NMR Spektrumu (CDCl₃)



Şekil 5.3.1a. 2-(2',6'-diiodo-4'-metilimidino)metil)-4-iyodofimol'un (10) ¹H-NMR Spektresi (Aromatik bölge genişletilmiş)(CDCl₃)

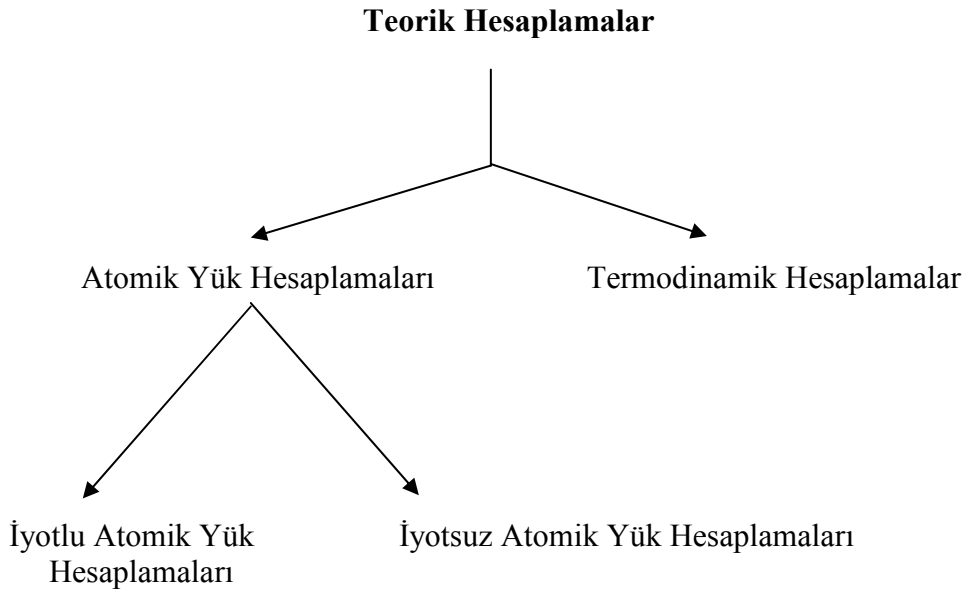


Şekil 5.32. 2-((2',6'-diyodo-4'-metilfenilimino)metil)-4-iyodofenol'ün (10)
¹³C-NMR Spektrumu (CDCl₃)

6. TARTIŞMA

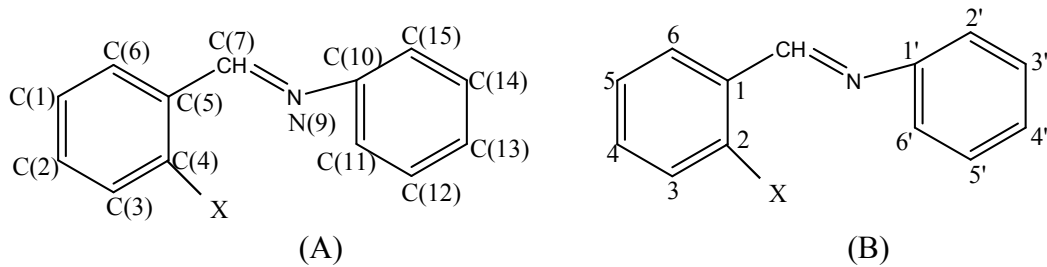
6.1. Atomik Yük Hesaplamaları

DMSO Katalizörlüğünde 2-((2', 3', 4'-tolilimino)metil)fenol'ün elektrofilik aromatik iyot süstitüsü ile elde ettiğimiz iyotlanmış Schiff bazlarında, iyodun hangi konumlardan bağlanabileceğini teorik olarak atomik yük hesaplamaları ve termodinamik hesaplamalarla önceden tespit etmek istedik.



Şekil 6.1. Teorik Hesaplamalar

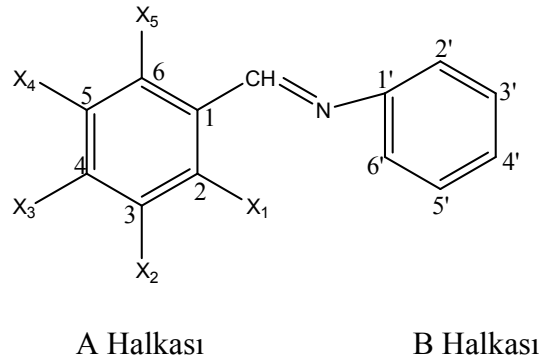
Teorik atomik yük hesaplamalarında , A halkasında (A) yönlendirici grup olarak X= -OH, -CH₃, -Cl ve -NO₂ ; B halkasında (B) ise 2', 3'- ve 4'- CH₃ gruplarını seçtik.

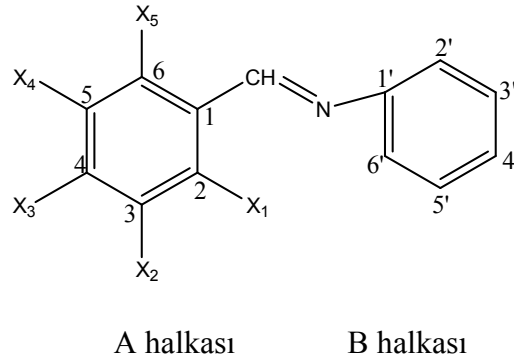


Tablolardaki atomların numaralanma şekli, (A)'da verilen formüldeki gibi yapılmıştır. Örnek olarak, (A) formülündeki C-1, C-2, C-3, C-4, C-5 ve C-6 karbonları ; (B) formülünde sırasıyla C-5, C-4, C-3, C-2, C-1 ve C-6 karbonlarına karşılık gelmektedir.

6.1.1. İyotsuz atomik yük hesaplamaları

İyotsuz atomik yük hesaplamaları ile, fenolik Schiff bazlarında A ve B halkalarında bulunan süstitüentin etkisi ve olası elektrofilik aromatik iyot süstitüsyonun hangi karbonlarda olabileceği atomik yük hesaplamaları ile tahmin edilebilmektedir. Bu çalışmada, fenolik Schiff bazlarında A halkasında bulunan 2, 3, 4, 5 ve 6 ile numaralandırılan karbonlara sırayla $-OH$, $-CH_3$, $-Cl$ ve $-NO_2$ süstitüentleri bağlanarak MOPAC kimyasal hesaplama programında , PM3 parametresinde yük değerleri hesaplanmıştır (Çizelge 6.1-6 .8).





$X_1 = \text{OH}$, $X_2, X_3, X_4, X_5 = \text{H}$ olduğunda yapılan hesaplamalar sonucu elektrofilik iyot yer değiştirmesinin A halkasında 3 ve 5 nolu karbonlarında, B halkasında ise azometin grubuna göre 2' karbonunda olduğu görülmektedir.

$X_2 = \text{OH}$, $X_1, X_3, X_4, X_5 = \text{H}$ olduğunda ise olası yer değiştirmenin A halkasında 2, 4 ve 6 nolu karbonlarında, B halkasında ise 2' karbonunda olduğu görülmektedir.

$X_3 = \text{OH}$, $X_1, X_2, X_4, X_5 = \text{H}$ iken olası yer değiştirmenin A halkasında, 3 ve 5 nolu karbonlarında, B halkasında ise 2' karbonunda olduğu görülmektedir.

$X_4 = \text{OH}$, $X_1, X_2, X_3, X_5 = \text{H}$ olduğunda ise mümkün olan yer değiştirmenin A halkasında 4 ve 6 nolu karbonlarında, B halkasında ise 2' karbonunda olduğu görülmektedir.

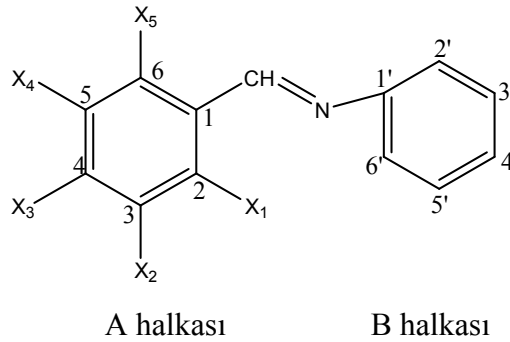
$X_5 = \text{OH}$, $X_1, X_2, X_3, X_4 = \text{H}$ durumunda ise olası yer değiştirmenin A halkasında 3 ve 5 nolu karbonlarında, B halkasında ise 2' karbonunda olduğu görülmektedir.

Süstitüe N-benzilidenbenzamin'in A halkasına sırayla süstitüent olarak OH bağlanarak yapılan hesaplamalar sonucunda elektron verici OH grubunun bağlanmasıyla A halkasının elektron yoğunluğu arttığı ve halkayı aktive ettiği gözlemlenmiştir. Bu aktivasyonun B halkasında 2' nolu karbonunu, A halkasında

ise OH grubunun bağlandığı karbona komşu olan karbonları aktive ettiği anlaşılmıştır (Çizelge 6.1).

Çizelge 6.1. Süstitüe N-benzilidenbenzamin'in (X= OH) atomik yükleri.

| X=H | X ₁ =OH | X ₂ =OH | X ₃ =OH | X ₄ =OH | X ₅ =OH |
|----------------|-----------------------|-----------------------|-----------------------|-----------------------|-----------------------|
| Hf: 69,09401 | Hf: 21,33322 | Hf: 23,98661 | Hf: 23,56255 | Hf: 24,39029 | Hf: 24,68898 |
| G.N: 0,09028 | G.N: 0,09869 | G.N: 0,07892 | G.N: 0,06753 | G.N: 0,08088 | G.N: 0,08701 |
| YÜKLER | YÜKLER | YÜKLER | YÜKLER | YÜKLER | YÜKLER |
| C(1) -0.20156 | C(1) -0.25912 | C(1) -0.15914 | C(1) -0.25360 | C(1) 0.08442 | C(1) -0.25750 |
| C(2) -0.17633 | C(2) -0.12060 | C(2) -0.22918 | C(2) 0.10868 | C(2) -0.22677 | C(2) -0.13265 |
| C(3) -0.20412 | C(3) -0.27596 | C(3) 0.08251 | C(3) -0.30824 | C(3) -0.16281 | C(3) -0.24810 |
| C(4) -0.14466 | C(4) 0.18907 | C(4) -0.24875 | C(4) -0.09382 | C(4) -0.18706 | C(4) -0.10169 |
| C(5) -0.08542 | C(5) -0.22540 | C(5) -0.03697 | C(5) -0.13000 | C(5) -0.03609 | C(5) -0.17700 |
| C(6) -0.16945 | C(6) -0.10810 | C(6) -0.21319 | C(6) -0.12575 | C(6) -0.27531 | C(6) 0.11717 |
| C(7) -0.09785 | C(7) -0.05125 | C(7) -0.10237 | C(7) -0.08616 | C(7) -0.10520 | C(7) -0.08685 |
| N(9) -0.07663 | N(9) -0.14195 | N(9) -0.07578 | N(9) -0.08656 | N(9) -0.06911 | N(9) -0.06787 |
| C(10) -0.05115 | C(10) -0.04542 | C(10) -0.05291 | C(10) -0.04748 | C(10) -0.05387 | C(10) -0.05315 |
| C(11) -0.15613 | C(11) -0.16260 | C(11) -0.15579 | C(11) -0.15818 | C(11) -0.15447 | C(11) -0.15425 |
| C(12) -0.19386 | C(12) -0.18779 | C(12) -0.19378 | C(12) -0.19329 | C(12) -0.19401 | C(12) -0.19271 |
| C(13) -0.18819 | C(13) -0.18866 | C(13) -0.18693 | C(13) -0.18971 | C(13) -0.18678 | C(13) -0.18659 |
| C(14) -0.18046 | C(14) -0.17645 | C(14) -0.18025 | C(14) -0.17975 | C(14) -0.18084 | C(14) -0.17917 |
| C(15) -0.21528 | C(15) -0.21537 | C(15) -0.21377 | C(15) -0.21706 | C(15) -0.21415 | C(15) -0.21513 |
| H(23) 0.19395 | O(25) -0.27513 | O(21) -0.24052 | O(22) -0.23760 | O(23) -0.23898 | O(24) -0.23608 |
| H(22) 0.19221 | H(23) 0.19941 | H(23) 0.19264 | H(23) 0.21835 | H(22) 0.21618 | H(23) 0.21820 |
| H(21) 0.19523 | H(22) 0.18916 | H(22) 0.21632 | H(21) 0.20137 | H(21) 0.19412 | H(22) 0.19116 |
| H(25) 0.21914 | H(21) 0.21961 | H(25) 0.22484 | H(25) 0.21795 | H(25) 0.22316 | H(21) 0.20011 |
| H(24) 0.18996 | H(24) 0.18522 | H(24) 0.19455 | H(24) 0.18908 | H(24) 0.19582 | H(25) 0.21778 |
| H(8) 0.16429 | H(8) 0.17269 | H(8) 0.16689 | H(8) 0.16315 | H(8) 0.16342 | H(8) 0.13573 |



$X_1 = -CH_3$, $X_2, X_3, X_4, X_5 = H$ olduğunda yapılan hesaplamalar sonucu elektrofilik iyot yer değiştirmesinin A halkasında 3 karbonunda, B halkasında ise azometin grubuna göre 2' karbonunda olduğu görülmektedir.

$X_2 = -CH_3$, $X_1, X_3, X_4, X_5 = H$ durumunda ise olası yer değiştirmenin A halkasında 5 karbonunda, B halkasında ise 2' karbonunda olduğu görülmektedir.

$X_3 = -CH_3$, $X_1, X_2, X_4, X_5 = H$ durumunda ise olası yer değiştirmenin A halkasında 3 ve 5 nolu karbonlarında, B halkasında ise 2' karbonunda olduğu görülmektedir.

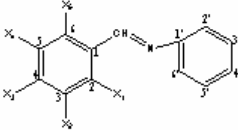
$X_4 = -CH_3$, $X_1, X_2, X_3, X_5 = H$ olduğunda ise olası yer değiştirmenin A halkasında 3 karbonunda, B halkasında ise 2' karbonunda olduğu görülmektedir.

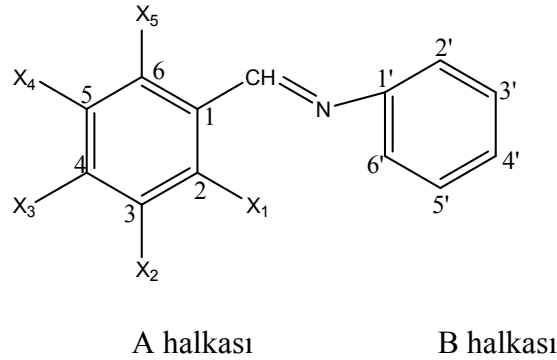
$X_5 = -CH_3$, $X_1, X_2, X_3, X_4 = H$ durumunda ise olası yer değiştirmenin A halkasında 3 ve 5 nolu karbonlarında, B halkasında ise 2' karbonunda olduğu görülmektedir.

Süstitüe N-benzilidenbenzamin'in A halkasına sırayla süstitüent olarak $-CH_3$ bağlanarak yapılan hesaplamalar sonucunda elektron verici $-CH_3$ grubunun bağlanmasıyla A halkasının elektron yoğunluğu arttığı ve A halkasını OH süstitüentine göre daha az aktive ettiği görülmüştür. Bu aktivasyon B halkasında 2' nolu karbonu, A halkasında ise $-CH_3$ grubunun bağlandığı karbona komşu olan

karbonların aktive olduğu anlaşılmıştır. Elde edilen veriler OH süstitüentinin verilerine hemen hemen paraleldir (Çizelge 6.2).

Çizelge 6.2. Süstitüe N-benzilidenbenzamin'in (X= CH₃) atomik yükleri.

|  | | | | | |
|-----------------------------------------------------------------------------------|---------------------------------|---------------------------------|---------------------------------|---------------------------------|---------------------------------|
| X=H | X ₁ =CH ₃ | X ₂ =CH ₃ | X ₃ =CH ₃ | X ₄ =CH ₃ | X ₅ =CH ₃ |
| Hf: 69,09401 | Hf: 63,28329 | Hf: 59,75781 | Hf: 59,62688 | Hf: 59,80281 | Hf: 61,51492 |
| G.N: 0,09028 | G.N: 0,09344 | G.N: 0,05495 | G.N: 0,06507 | G.N: 0,08612 | G.N: 0,09112 |
| YÜKLER | YÜKLER | YÜKLER | YÜKLER | YÜKLER | YÜKLER |
| C(1) -0.20156 | C(1) -0.21063 | C(1) -0.19598 | C(1) -0.20153 | C(1) -0.09410 | C(1) -0.20553 |
| C(2) -0.17633 | C(2) -0.16925 | C(2) -0.17642 | C(2) -0.06818 | C(2) -0.17526 | C(2) -0.17130 |
| C(3) -0.20412 | C(3) -0.21333 | C(3) -0.09586 | C(3) -0.20802 | C(3) -0.19934 | C(3) -0.21100 |
| C(4) -0.14466 | C(4) -0.01495 | C(4) -0.14729 | C(4) -0.13770 | C(4) -0.15118 | C(4) -0.14403 |
| C(5) -0.08542 | C(5) -0.08141 | C(5) -0.07971 | C(5) -0.09327 | C(5) -0.07932 | C(5) -0.08058 |
| C(6) -0.16945 | C(6) -0.16799 | C(6) -0.17670 | C(6) -0.16328 | C(6) -0.17246 | C(6) -0.05659 |
| C(7) -0.09785 | C(7) -0.09110 | C(7) -0.09683 | C(7) -0.09450 | C(7) -0.09735 | C(7) -0.10043 |
| N(9) -0.07663 | N(9) -0.08167 | N(9) -0.07786 | N(9) -0.07945 | N(9) -0.07695 | N(9) -0.07774 |
| C(10) -0.05115 | C(10) -0.04960 | C(10) -0.05057 | C(10) -0.04976 | C(10) -0.05074 | C(10) -0.05016 |
| C(11) -0.15613 | C(11) -0.15783 | C(11) -0.15652 | C(11) -0.15684 | C(11) -0.15629 | C(11) -0.15655 |
| C(12) -0.19386 | C(12) -0.19334 | C(12) -0.19386 | C(12) -0.19376 | C(12) -0.19386 | C(12) -0.19365 |
| C(13) -0.18819 | C(13) -0.18904 | C(13) -0.18852 | C(13) -0.18893 | C(13) -0.18848 | C(13) -0.18863 |
| C(14) -0.18046 | C(14) -0.17985 | C(14) -0.18039 | C(14) -0.18033 | C(14) -0.18049 | C(14) -0.18039 |
| C(15) -0.21528 | C(15) -0.21600 | C(15) -0.21553 | C(15) -0.21604 | C(15) -0.21557 | C(15) -0.21596 |
| H(23) 0.19395 | C(25) -0.27584 | C(21) -0.26022 | C(22) -0.26387 | C(23) -0.25894 | C(24) -0.26757 |
| H(22) 0.19221 | H(23) 0.19525 | H(23) 0.19316 | H(23) 0.19615 | H(22) 0.19425 | H(23) 0.19502 |
| H(21) 0.19523 | H(22) 0.19210 | H(22) 0.19440 | H(21) 0.19753 | H(21) 0.19453 | H(22) 0.19177 |
| H(25) 0.21914 | H(21) 0.19681 | H(25) 0.22136 | H(25) 0.21858 | H(25) 0.21947 | H(21) 0.19593 |
| H(24) 0.18996 | H(24) 0.18742 | H(24) 0.19036 | H(24) 0.18920 | H(24) 0.19238 | H(25) 0.21987 |
| H(8) 0.16429 | H(8) 0.15922 | H(8) 0.16410 | H(8) 0.16348 | H(8) 0.16376 | H(8) 0.16818 |



$X_1 = -Cl$, $X_2, X_3, X_4, X_5 = H$ olduğunda yapılan hesaplamalar sonucunda elektrofilik iyot yer değiştirmesinin A halkasında 3 ve 5 nolu karbonlarında, B halkasında ise azometin grubuna göre 2' karbonunda olduğu görülmektedir.

$X_2 = -Cl$, $X_1, X_3, X_4, X_5 = H$ durumunda ise olası yer değiştirmenin A halkasında 4 karbonunda, B halkasında ise 2' karbonunda olduğu görülmektedir.

$X_3 = -Cl$, $X_1, X_2, X_4, X_5 = H$ ise olası yer değiştirmelerin A halkasında 3 ve 5 nolu karbonlarında, B halkasında ise 2' karbonunda olduğu görülmektedir.

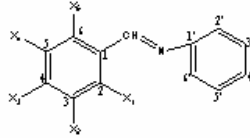
$X_4 = -Cl$, $X_1, X_2, X_3, X_5 = H$ durumunda ise olası yer değiştirmenin A halkasında 4 ve 6 nolu karbonlarında, B halkasında ise 2' karbonunda olduğu görülmektedir.

$X_5 = -Cl$, $X_1, X_2, X_3, X_4 = H$ durumunda ise olası yer değiştirmenin A halkasında 3 ve 5 nolu karbonlarında, B halkasında ise 2' karbonunda olduğu görülmektedir.

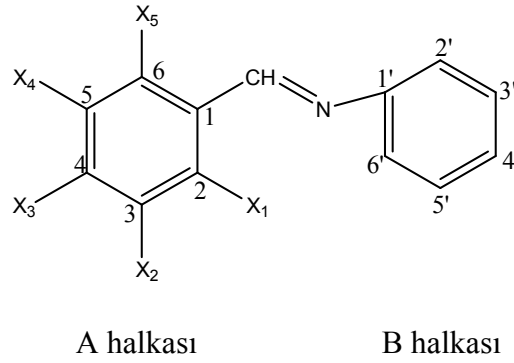
Süstitüe N-benzilidenbenzamin'in A halkasına sırasıyla süstitüent olarak -Cl bağlanarak yapılan hesaplamalar sonucunda klorun A halkasını çok az aktive ettiği gözlenmiştir. Bunun nedeni olarak elektron çekici klorun ortaklanmamış elektronlarının A halkasına delokalizasyonu ile A halkasının elektron yoğunluğunu arttıracacağı ancak halkayı az da olsa deaktive edeceği düşünülmüştür. B halkasında 2' nolu karbonunun,

A halkasında ise -Cl'un bağlandığı karbona komşu olan karbonların negatif yüklerinin arttığı görülmüştür (Çizelge 6.3).

Çizelge 6.3. Süstitüe N-benzilidenbenzamin'in (X= Cl) atomik yükleri.



| X=H | X ₁ =Cl | X ₂ =Cl | X ₃ =Cl | X ₄ =Cl | X ₅ =Cl |
|----------------|-----------------------|-----------------------|-----------------------|-----------------------|-----------------------|
| Hf: 69,09401 | Hf: 64,97415 | Hf: 62,52688 | Hf: 62,34068 | Hf: 62,46413 | Hf: 63,25917 |
| G.N: 0,09028 | G.N: 0,07784 | G.N: 0,06683 | G.N: 0,09447 | G.N: 0,08766 | G.N: 0,09685 |
| YÜKLER | YÜKLER | YÜKLER | YÜKLER | YÜKLER | YÜKLER |
| C(1) -0.20156 | C(1) -0.20489 | C(1) -0.18652 | C(1) -0.20360 | C(1) -0.13828 | C(1) -0.20540 |
| C(2) -0.17633 | C(2) -0.16243 | C(2) -0.18115 | C(2) -0.11917 | C(2) -0.18028 | C(2) -0.16506 |
| C(3) -0.20412 | C(3) -0.21490 | C(3) -0.14155 | C(3) -0.20581 | C(3) -0.18923 | C(3) -0.20384 |
| C(4) -0.14466 | C(4) -0.09230 | C(4) -0.14899 | C(4) -0.13243 | C(4) -0.14836 | C(4) -0.13814 |
| C(5) -0.08542 | C(5) -0.07474 | C(5) -0.06852 | C(5) -0.08492 | C(5) -0.06851 | C(5) -0.07350 |
| C(6) -0.16945 | C(6) -0.16086 | C(6) -0.17319 | C(6) -0.15660 | C(6) -0.17454 | C(6) -0.10937 |
| C(7) -0.09785 | C(7) -0.10173 | C(7) -0.10505 | C(7) -0.10229 | C(7) -0.10437 | C(7) -0.11408 |
| N(9) -0.07663 | N(9) -0.06564 | N(9) -0.06860 | N(9) -0.07209 | N(9) -0.07009 | N(9) -0.06675 |
| C(10) -0.05115 | C(10) -0.05176 | C(10) -0.05498 | C(10) -0.05385 | C(10) -0.05482 | C(10) -0.05493 |
| C(11) -0.15613 | C(11) -0.15316 | C(11) -0.15377 | C(11) -0.15469 | C(11) -0.15437 | C(11) -0.15483 |
| C(12) -0.19386 | C(12) -0.19468 | C(12) -0.19407 | C(12) -0.19389 | C(12) -0.19411 | C(12) -0.19468 |
| C(13) -0.18819 | C(13) -0.18691 | C(13) -0.18602 | C(13) -0.18646 | C(13) -0.18606 | C(13) -0.18625 |
| C(14) -0.18046 | C(14) -0.18127 | C(14) -0.18088 | C(14) -0.18056 | C(14) -0.18056 | C(14) -0.18089 |
| C(15) -0.21528 | C(15) -0.21423 | C(15) -0.21330 | C(15) -0.21376 | C(15) -0.21307 | C(15) -0.21202 |
| H(23) 0.19395 | C(25) 0.10835 | C(21) 0.06086 | C(22) 0.06196 | C(23) 0.05785 | C(24) 0.05257 |
| H(22) 0.19221 | H(23) 0.19730 | H(23) 0.19759 | H(23) 0.21277 | H(22) 0.21139 | H(23) 0.21298 |
| H(21) 0.19523 | H(22) 0.19582 | H(22) 0.21133 | H(21) 0.21395 | H(21) 0.19894 | H(22) 0.19647 |
| H(25) 0.21914 | H(21) 0.21232 | H(25) 0.23720 | H(25) 0.22285 | H(25) 0.22236 | H(21) 0.19860 |
| H(24) 0.18996 | H(24) 0.19189 | H(24) 0.19344 | H(24) 0.19378 | H(24) 0.20929 | H(25) 0.22329 |
| H(8) 0.16429 | H(8) 0.16593 | H(8) 0.16710 | H(8) 0.16651 | H(8) 0.16785 | H(8) 0.18599 |



Buraya kadar olan yük hesaplamalarında, fenolik shiff bazının A halkasındaki $X = -OH$, $-CH_3$ ve $-Cl$ gibi elektron verici süstitüentlerin varlığındaki etkiler hesaplandı. Benzer şekilde fenolik shiff bazının A halkasında $X = NO_2$ gibi elektron çekici süstitüentin olduğu durumdaki teorik yük hesaplamalarının sonuçları aşağıda verilmiştir.

$X_1 = -NO_2$, $X_2, X_3, X_4, X_5 = H$ olduğunda yapılan hesaplamalar sonucunda elektrofilik iyot yer değiştirmesinin A halkasında 4 karbonunda, B halkasında ise azometin grubuna göre 2' karbonunda olduğu görülmektedir.

$X_2 = -NO_2$, $X_1, X_3, X_4, X_5 = H$ durumunda ise A halkasında 5 karbonunda, B halkasında ise 2' karbonunda olduğu görülmektedir.

$X_3 = -NO_2$, $X_1, X_2, X_4, X_5 = H$ durumunda ise olası yer değiştirmelerin A halkasında 2 ve 6 nolu karbonlarında, B halkasında ise 2' karbonunda olduğu görülmektedir.

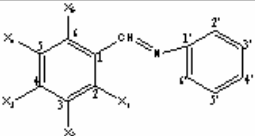
$X_4 = -NO_2$, $X_1, X_2, X_3, X_5 = H$ olduğunda ise olası yer değiştirmenin A halkasında 3 karbonunda, B halkasında ise 2' karbonunda olduğu görülmektedir.

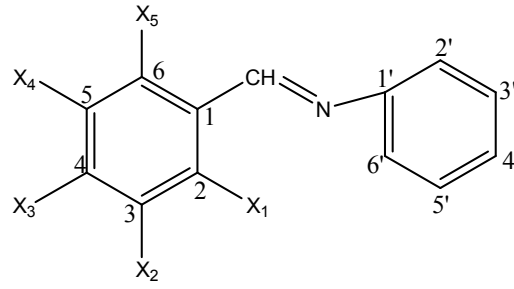
$X_5 = -NO_2$, $X_1, X_2, X_3, X_4 = H$ durumunda ise olası yer değiştirmenin A halkasında 4 karbonunda, B halkasında ise 2' karbonunda olduğu görülmektedir.

Süstitüe N-benzilidenbenzamin'in A halkasına sırasıyla süstitüent olarak -NO₂ bağlanarak yapılan hesaplamalar sonucunda elektron çekici NO₂'nin etkisiyle A halkasının elektron yoğunluğunun azaldığı ve böylece A halkasının etkinliğinin azaldığı gözlenmiştir. B halkasında ise bu durumun, A halkasına bağlı olan -OH, -CH₃ ve -Cl süstitüentlerinin hesaplamalarıyla uyum içinde olduğu görülmüştür. Sonuç olarak A halkasına bağlanan süstitüentin ; B halkasındaki yönlendirmelere etkisi bulunmamaktadır. Fakat -OH, -CH₃, -Cl gibi orto-para yönlendirici süstitüentlerin B halkasını aktive ettiğini hesaplamalar sonucu görmekteyiz. Buna göre B halkasına gelecek olan süstitüentlerin azometin grubunun yönlendiriciliğinde olabileceği düşünülebilir. (Çizelge 6.4)

Çalışmamızın amacında da belirtildiği gibi 2-((2',3',4'-tolilimino)metil)fenol (2, 3, 4, 5) Schiff bazlarının elektrofilik aromatik iyot süstitüsyonları gerçekleştirilmek istenmiştir. Bu amaçla yukarıda hesaplanan ürünlerin 2'- 3'- ve 4'- metil süstitüe ürünlerinin de yükleri hesaplanmıştır (Çizelge 6.5-6.8).

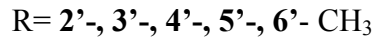
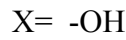
Çizelge 6.4. Süstitüe N-benzilidenbenzamin'in (X= NO₂) atomik yükleri.

|  | | | | | |
|-----------------------------------------------------------------------------------|---------------------------------|---------------------------------|---------------------------------|---------------------------------|---------------------------------|
| X=H | X ₁ =NO ₂ | X ₂ =NO ₂ | X ₃ =NO ₂ | X ₄ =NO ₂ | X ₅ =NO ₂ |
| Hf: 69,09401 | Hf: 63,92362 | Hf: 60,64655 | Hf: 60,47983 | Hf: 60,18385 | Hf: 64,27606 |
| G.N: 0,09028 | G.N: 0,04519 | G.N: 0,05312 | G.N: 0,09313 | G.N: 0,09871 | G.N: 0,06511 |
| YÜKLER | YÜKLER | YÜKLER | YÜKLER | YÜKLER | YÜKLER |
| C(1) -0.20156 | C(1) -0.14235 | C(1) -0.22414 | C(1) -0.10326 | C(1) -0.45458 | C(1) -0.10833 |
| C(2) -0.17633 | C(2) -0.20063 | C(2) -0.08850 | C(2) -0.44271 | C(2) -0.08821 | C(2) -0.21234 |
| C(3) -0.20412 | C(3) -0.11651 | C(3) -0.45553 | C(3) -0.10326 | C(3) -0.22677 | C(3) -0.13625 |
| C(4) -0.14466 | C(4) -0.38394 | C(4) -0.05947 | C(4) -0.18130 | C(4) -0.09171 | C(4) -0.18906 |
| C(5) -0.08542 | C(5) 0.02189 | C(5) -0.09920 | C(5) -0.01405 | C(5) -0.10081 | C(5) 0.04266 |
| C(6) -0.16945 | C(6) -0.19620 | C(6) -0.11584 | C(6) -0.20337 | C(6) -0.08034 | C(6) -0.43447 |
| C(7) -0.09785 | C(7) -0.13004 | C(7) -0.11853 | C(7) -0.13353 | C(7) -0.11441 | C(7) -0.20554 |
| N(9) -0.07663 | N(9) -0.04210 | N(9) -0.05287 | N(9) -0.04420 | N(9) -0.06072 | N(9) -0.04043 |
| C(10) -0.05115 | C(10) -0.05703 | C(10) -0.06383 | C(10) -0.06830 | C(10) -0.06261 | C(10) -0.07041 |
| C(11) -0.15613 | C(11) -0.15926 | C(11) -0.14795 | C(11) -0.14722 | C(11) -0.15101 | C(11) -0.15110 |
| C(12) -0.19386 | C(12) -0.18577 | C(12) -0.19406 | C(12) -0.19476 | C(12) -0.19418 | C(12) -0.19861 |
| C(13) -0.18819 | C(13) -0.18857 | C(13) -0.18075 | C(13) -0.17829 | C(13) -0.18106 | C(13) -0.18003 |
| C(14) -0.18046 | C(14) -0.18136 | C(14) -0.18180 | C(14) -0.18158 | C(14) -0.18011 | C(14) -0.18292 |
| C(15) -0.21528 | C(15) -0.21066 | C(15) -0.20936 | C(15) -0.20597 | C(15) -0.20832 | C(15) -0.20278 |
| H(23) 0.19395 | N(25) 1.33527 | N(21) 1.32928 | N(22) 1.32889 | N(23) 1.33089 | N(24) 1.33011 |
| H(22) 0.19221 | O(26) -0.60153 | O(26) -0.59835 | O(26) -0.60239 | O(26) -0.60575 | O(26) -0.61820 |
| H(21) 0.19523 | O(27) -0.59392 | O(27) -0.60615 | O(27) -0.60424 | O(27) -0.60188 | O(27) -0.59057 |
| H(25) 0.21914 | H(23) 0.20082 | H(23) 0.20985 | H(23) 0.23280 | H(22) 0.23237 | H(23) 0.23030 |
| H(24) 0.18996 | H(22) 0.20804 | H(22) 0.23288 | H(21) 0.23362 | H(21) 0.21110 | H(22) 0.20916 |
| H(8) 0.16429 | H(21) 0.21947 | H(25) 0.25829 | H(25) 0.23372 | H(25) 0.22609 | H(21) 0.20122 |



A halkası

B halkası



Çizelge 6.5. incelendiğinde yapılan teorik hesaplamalar B halkasında R=H olduğu durumlarda, B halkasının karbonlarının negatif yüklerinin, A halkasına -OH bağlandığında daha da arttığı görülmüştür. Teorik olarak Schiff bazlarında elektrofilik aromatik iyot sübstitüsyonlarının gerçekleşebilmesi için A halkasında X= -OH iken B halkasında da sırasıyla R= 2',3',4',6',5'- CH₃ olduğunda hem A halkasının hem de B halkasının karbonlarının negatif yüklerinin arttığı gözlenmiştir (Çizelge 6.5).

X=-OH ve R= 2'-CH₃ olduğunda ise olası yer değiştirmenin A halkasında 3 ve 5 nolu karbonlarında B halkasında ise 4' ve 5'nolu karbonlarında olduğu görülmektedir.

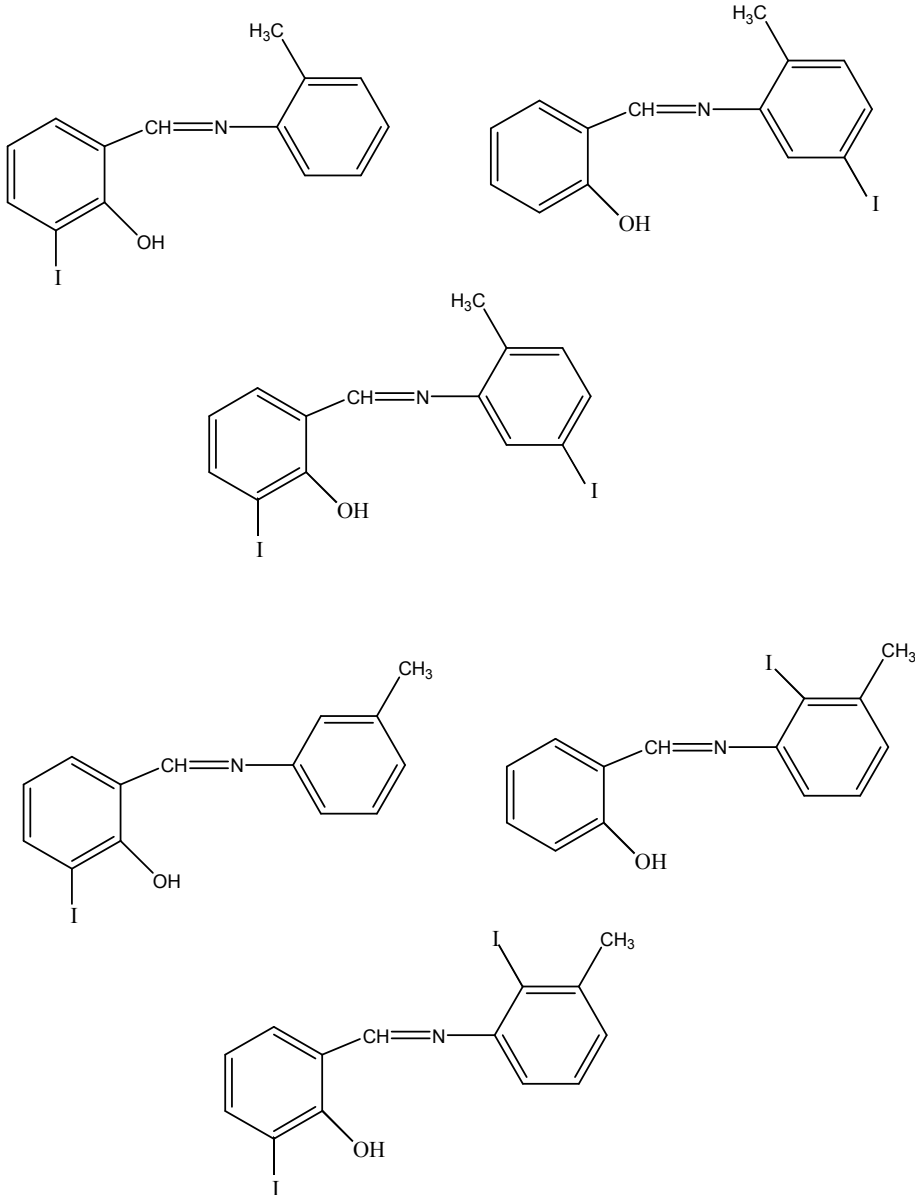
X=-OH ve R= 3', 5'-CH₃ olduğu durumda ise elektrofilik yer değiştirmenin A halkasında 3 ve 5 nolu karbonlarında, B halkasında ise 2' ve 4'nolu karbonlarda olduğu görülmektedir.

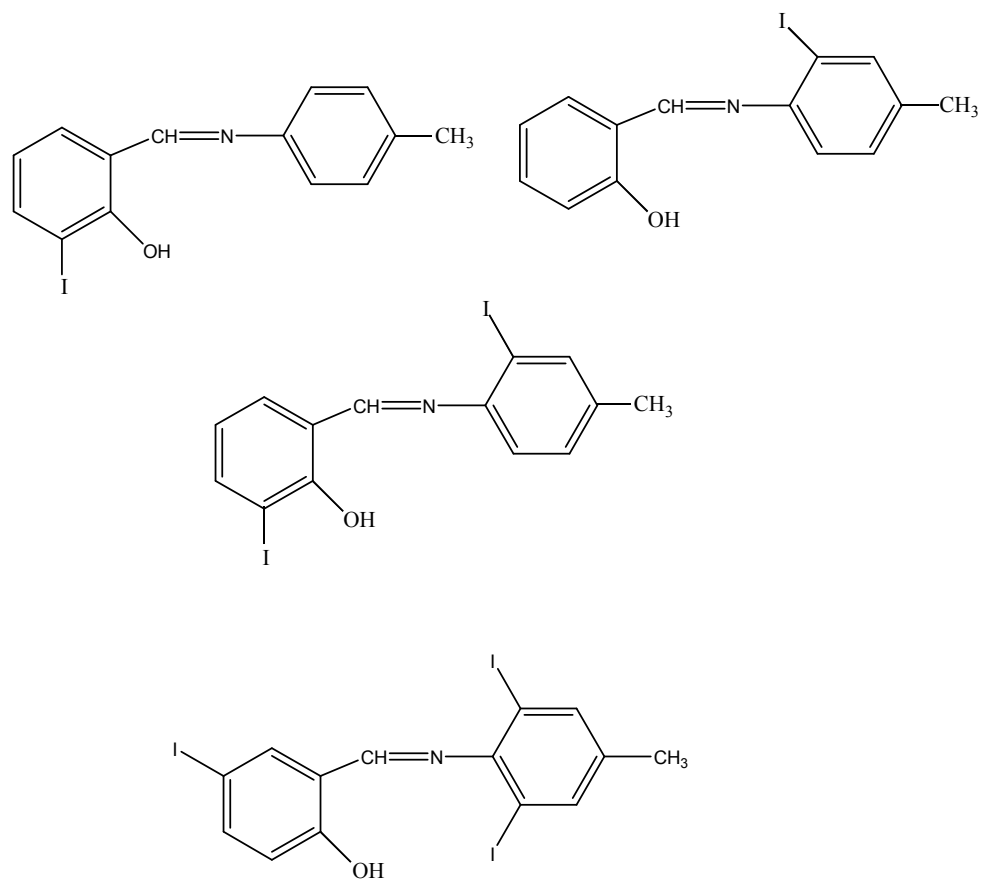
X=-OH ve R= 4'-CH₃ olduğunda ise olası yer değiştirmenin A halkasında 3 ve 5 nolu karbonlarda, B halkasında ise 2' ve 5' karbonlarında olacağı sonucuna varılır.

Yapılan teorik yük hesaplamaları sonucuna göre; B halkasındaki elektrofilik iyot sübstitüsyonunun, CH₃ ve azometin grubunun yönlendiricilikleri altında gerçekleştiğini

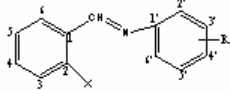
görmekteyiz. Bu süstitüsyon $-CH_3$ grubuna göre 2' ve 5' konumlarında, azometin grubuna göre ise 2' konumunda gerçekleşmektedir. B halkasındaki elektrofilik iyot süstitüsyonunda sadece azometin grubunun etkisinin olmamasını şöyle açıklayabiliriz: A halkasına bağlı olan $-OH$ grubunun, A halkasının serbest bir halka olmasından dolayı ve kolaylıkla A halkasında $-OH$ grubunun verdiği elektronlarla rezonans sonucu halkanın aktive olduğunu ve azometin grubunun yönlendirici etkisini azalttığını söyleyebiliriz.

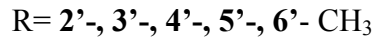
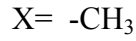
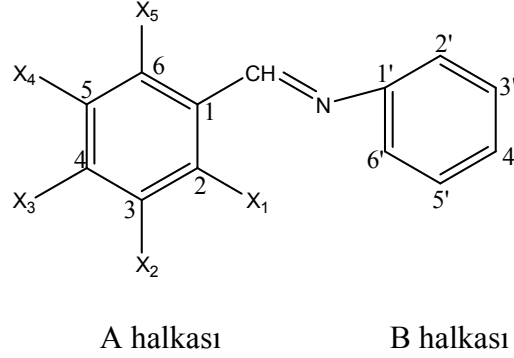
Mono ve diiyotlu olası ürünler aşağıdaki formüllerde gösterilmiştir.





Çizelge 6.5. Sübstitüe N-benzilidenbenzamin'in (X=OH ve R= 2', 3', 4'-CH₃) atomik yükleri.

|  | | | | | | |
|-----------------------------------------------------------------------------------|-----------------------------|------------------------------|------------------------------|------------------------------|------------------------------|------------------------------|
| X=H R=H | X=OH R=H | X=OH R=2'-CH ₃ | X=OH R=3'-CH ₃ | X=OH R=4'-CH ₃ | X=OH R=6'-CH ₃ | X=OH R=5'-CH ₃ |
| Hf: 69,09401 GN: 0,09028 | Hf: 21,33322 GN: 0,09869 | Hf: 14,05254 GN: 0,08312 | Hf: 11,99534 GN: 0,08231 | Hf: 11,87945 GN: 0,05917 | Hf: 13,24823 GN: 0,08994 | Hf: 11,95558 GN: 0,03508 |
| YÜKLER | YÜKLER | YÜKLER | YÜKLER | YÜKLER | YÜKLER | YÜKLER |
| C(1) -0.20156 | C(1) -0.25912 | C(1) -0.25894 | C(1) -0.25924 | C(1) -0.25910 | C(1) -0.25910 | C(1) -0.25920 |
| C(2) -0.17633 | C(2) -0.12060 | C(2) -0.12156 | C(2) -0.12091 | C(2) -0.12134 | C(2) -0.12169 | C(2) -0.12094 |
| C(3) -0.20412 | C(3) -0.27596 | C(3) -0.27538 | C(3) -0.27594 | C(3) -0.27581 | C(3) -0.27681 | C(3) -0.27600 |
| C(4) -0.14466 | C(4) 0.18907 | C(4) 0.18728 | C(4) 0.18893 | C(4) 0.18827 | C(4) 0.19098 | C(4) 0.18880 |
| C(5) -0.08542 | C(5) -0.22540 | C(5) -0.22795 | C(5) -0.22484 | C(5) -0.22372 | C(5) -0.22299 | C(5) -0.22483 |
| C(6) -0.16945 | C(6) -0.10810 | C(6) -0.10910 | C(6) -0.10840 | C(6) -0.10875 | C(6) -0.10917 | C(6) -0.10829 |
| C(7) -0.09785 | C(7) -0.05125 | C(7) -0.05325 | C(7) -0.05238 | C(7) -0.05499 | C(7) -0.05274 | C(7) -0.05204 |
| N(9) -0.07663 | N(9) -0.14195 | N(9) -0.13640 | N(9) -0.14118 | N(9) -0.13842 | N(9) -0.14064 | N(9) -0.14180 |
| C(10) -0.05115 | C(10) -0.04542 | C(10) -0.03902 | C(10) -0.03925 | C(10) -0.05398 | C(10) -0.04416 | C(10) -0.04024 |
| C(11) -0.15613 | C(11) -0.16260 | C(11) -0.17456 | C(11) -0.16930 | C(11) -0.15636 | C(11) -0.04554 | C(11) -0.16299 |
| C(12) -0.19386 | C(12) -0.18779 | C(12) -0.19040 | C(12) -0.18289 | C(12) -0.18841 | C(12) -0.19600 | C(12) -0.07925 |
| C(13) -0.18819 | C(13) -0.18866 | C(13) -0.18829 | C(13) -0.18792 | C(13) -0.07954 | C(13) -0.18078 | C(13) -0.19224 |
| C(14) -0.18046 | C(14) -0.17645 | C(14) -0.18341 | C(14) -0.06867 | C(14) -0.18048 | C(14) -0.18478 | C(14) -0.17013 |
| C(15) -0.21528 | C(15) -0.21537 | C(15) -0.09502 | C(15) -0.21914 | C(15) -0.20767 | C(15) -0.20994 | C(15) -0.22261 |
| H(23) 0.19395 | O(25) -0.27513 | C(19) -0.26649 | C(16) -0.26291 | C(17) -0.26282 | C(20) -0.26318 | C(18) -0.26364 |
| H(22) 0.19221 | H(23) 0.19941 | O(25) -0.27485 | O(25) -0.27535 | O(25) -0.27562 | O(25) -0.27968 | O(25) -0.27557 |
| H(21) 0.19523 | H(22) 0.18916 | H(23) 0.19924 | H(23) 0.19924 | H(23) 0.19913 | H(23) 0.19912 | H(23) 0.19927 |
| H(25) 0.21914 | H(21) 0.21961 | H(22) 0.18916 | H(22) 0.18904 | H(22) 0.18896 | H(22) 0.18882 | H(22) 0.18901 |
| H(24) 0.18996 | H(24) 0.18522 | H(21) 0.21955 | H(21) 0.21952 | H(21) 0.21937 | H(21) 0.21899 | H(21) 0.21945 |
| H(8) 0.16429 | H(8) 0.17269 | H(24) 0.18494 | H(24) 0.18504 | H(24) 0.18511 | H(24) 0.18519 | H(24) 0.18524 |



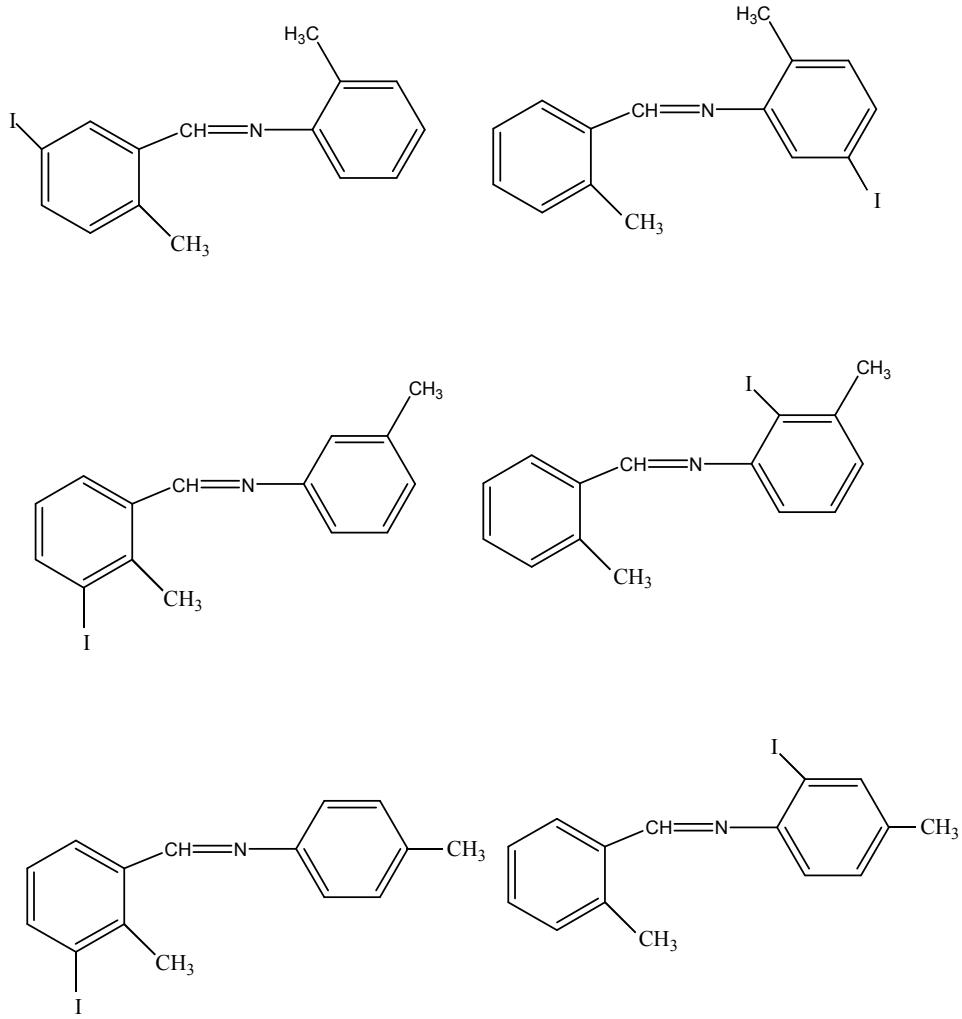
Çizelge 6.6 dikkatli bir şekilde incelendiğinde, B halkasında $R=H$ olduğu durumlarda, B halkasının karbonlarının negatif yüklerinin, A halkasına $-\text{CH}_3$ bağlandığında fazla değişmediği görülür. Atomik yük hesaplaması sonuçlarına göre elektrofilik aromatik iyot süstitüsüyonu gerçekleştirildiğinde olası ürünlerin aşağıdaki gibi olması beklenir.

$X = -\text{CH}_3$, $R = 2' - \text{CH}_3$ olduğu zaman A halkasında 3 ve 5 numaralı karbonlarda, B halkasında ise 5' karbonunda iyot süstitüsüyonu gerçekleşebilir.

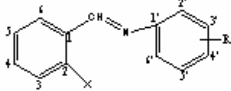
$X = -\text{CH}_3$, $R = 3', 5' - \text{CH}_3$ olduğu zaman ise A halkasında 3 ve 5 numaralı karbonların, B halkasında ise 2' karbonun negatif yükünde artma olduğu görülmektedir. Bu sonuç $R = H$ olduğundaki hesaplamalarla paralellik içindedir.

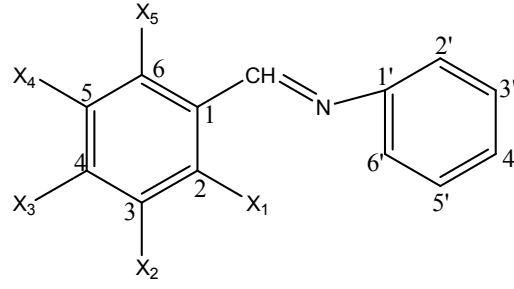
$X = -\text{CH}_3$, $R = 4', 6' - \text{CH}_3$ olduğunda ise A halkasında 3 ve 5 numaralı karbonlarda, B halkasında ise 2' ve 5' karbonlarında iyot süstitüsüyonu gerçekleşebilir. $X = \text{CH}_3$ iken 3 ve 2' karbonlarına iyot bağlanacağı sonucunu gösterdi. Bu durumda iyotlu atomik yük hesaplamaları ve termodinamik hesaplamalar sonucunda daha net bir kaniya varılabilir.

Hesaplamalar sonucu görüldüğü gibi zayıf etkinlik artırıcı olduğu bilinen $-CH_3$ sübstitüentinin B halkasını kuvvetli etkinlik artırıcı olan $-OH$ kadar aktive etmemesi tahmin edilen bir sonuçtur.



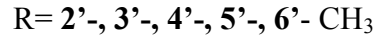
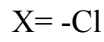
Çizelge 6.6. Sübstitüe N-benzilidenbenzamin'in ($X=CH_3$ ve $R=2'$ -, $3'$ -, $4'$ - CH_3) atomik yükleri.

|  | | | | | | |
|-----------------------------------------------------------------------------------|--------------------------|-------------------------------------------|-------------------------------------------|-------------------------------------------|-------------------------------------------|-------------------------------------------|
| X=H R=H | X=CH ₃ R=H | X=CH ₃ R=2'-CH ₃ | X=CH ₃ R=3'-CH ₃ | X=CH ₃ R=4'-CH ₃ | X=CH ₃ R=6'-CH ₃ | X=CH ₃ R=5'-CH ₃ |
| Hf: 69,09401 | Hf: 63,28329 | Hf: 53,18489 | Hf: 53,97107 | Hf: 53,85439 | Hf: 55,24508 | Hf: 53,93730 |
| GN: 0,09028 | GN: 0,09344 | GN: 0,09161 | GN: 0,07889 | GN: 0,09921 | GN: 0,05926 | GN: 0,07201 |
| YÜKLER | YÜKLER | YÜKLER | YÜKLER | YÜKLER | YÜKLER | YÜKLER |
| C(1) -0.20156 | C(1) -0.21063 | C(1) -0.21090 | C(1) -0.21069 | C(1) -0.21055 | C(1) -0.20994 | C(1) -0.21066 |
| C(2) -0.17633 | C(2) -0.16925 | C(2) -0.17056 | C(2) -0.16957 | C(2) -0.16996 | C(2) -0.17031 | C(2) -0.16958 |
| C(3) -0.20412 | C(3) -0.21333 | C(3) -0.20807 | C(3) -0.21327 | C(3) -0.21313 | C(3) -0.21278 | C(3) -0.21331 |
| C(4) -0.14466 | C(4) -0.01495 | C(4) -0.05711 | C(4) -0.01514 | C(4) -0.01575 | C(4) -0.01656 | C(4) -0.01527 |
| C(5) -0.08542 | C(5) -0.08141 | C(5) -0.08360 | C(5) -0.08083 | C(5) -0.07985 | C(5) -0.07886 | C(5) -0.08088 |
| C(6) -0.16945 | C(6) -0.16799 | C(6) -0.14462 | C(6) -0.16830 | C(6) -0.16861 | C(6) -0.16880 | C(6) -0.16818 |
| C(7) -0.09785 | C(7) -0.09110 | C(7) -0.10340 | C(7) -0.09224 | C(7) -0.09463 | C(7) -0.09564 | C(7) -0.09188 |
| N(9) -0.07663 | N(9) -0.08167 | N(9) -0.06769 | N(9) -0.08098 | N(9) -0.07860 | N(9) -0.07814 | N(9) -0.08169 |
| C(10) -0.05115 | C(10) -0.04960 | C(10) -0.04080 | C(10) -0.04350 | C(10) -0.05767 | C(10) -0.04751 | C(10) -0.04456 |
| C(11) -0.15613 | C(11) -0.15783 | C(11) -0.17344 | C(11) -0.16432 | C(11) -0.15192 | C(11) -0.03683 | C(11) -0.15773 |
| C(12) -0.19386 | C(12) -0.19334 | C(12) -0.19299 | C(12) -0.18860 | C(12) -0.19349 | C(12) -0.20249 | C(12) -0.08536 |
| C(13) -0.18819 | C(13) -0.18904 | C(13) -0.19202 | C(13) -0.18797 | C(13) -0.08052 | C(13) -0.18114 | C(13) -0.19228 |
| C(14) -0.18046 | C(14) -0.17985 | C(14) -0.18430 | C(14) -0.07252 | C(14) -0.18347 | C(14) -0.18845 | C(14) -0.17363 |
| C(15) -0.21528 | C(15) -0.21600 | C(15) -0.09947 | C(15) -0.21939 | C(15) -0.20858 | C(15) -0.21212 | C(15) -0.22303 |
| H(23) 0.19395 | C(25) -0.27584 | C(19) -0.26611 | C(16) -0.26159 | C(17) -0.26174 | C(20) -0.27419 | C(18) -0.26185 |
| H(22) 0.19221 | H(23) 0.19525 | C(25) -0.26684 | C(25) -0.27591 | C(25) -0.27568 | C(25) -0.27668 | C(25) -0.27581 |
| H(21) 0.19523 | H(22) 0.19210 | H(23) 0.19596 | H(23) 0.19508 | H(23) 0.19498 | H(23) 0.19512 | H(23) 0.19512 |
| H(25) 0.21914 | H(21) 0.19681 | H(22) 0.19177 | H(22) 0.19201 | H(22) 0.19193 | H(22) 0.19204 | H(22) 0.19199 |
| H(24) 0.18996 | H(24) 0.18742 | H(21) 0.19551 | H(21) 0.19673 | H(21) 0.19658 | H(21) 0.19642 | H(21) 0.19667 |
| H(8) 0.16429 | H(8) 0.15922 | H(24) 0.21959 | H(24) 0.18726 | H(24) 0.18734 | H(24) 0.18764 | H(24) 0.18747 |



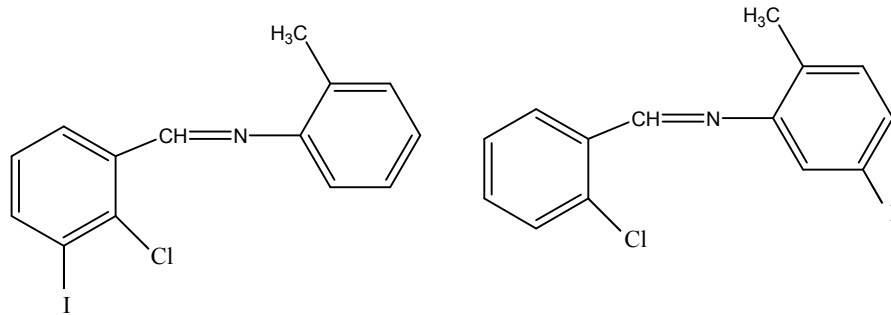
A halkası

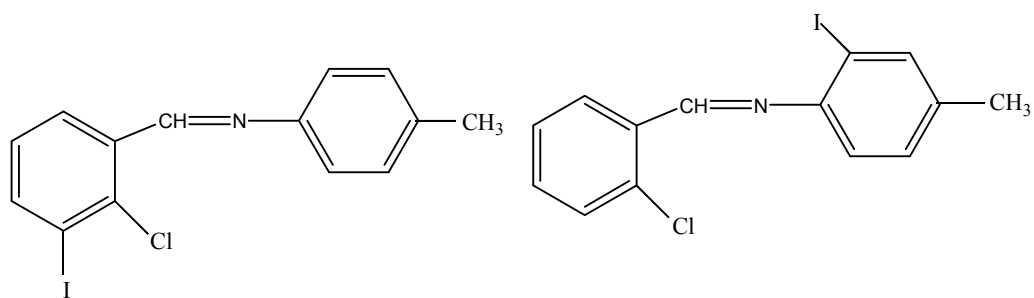
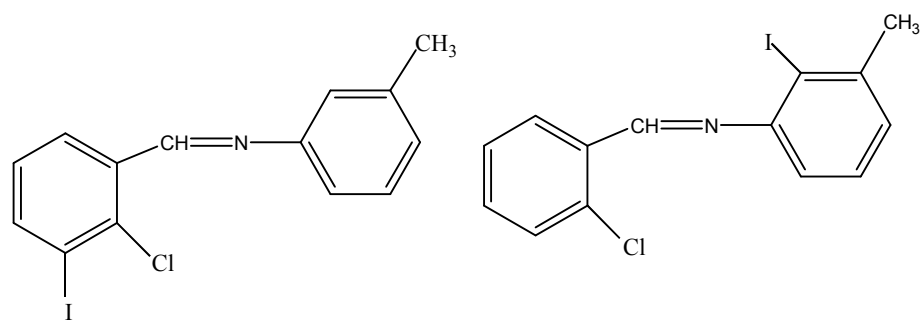
B halkası



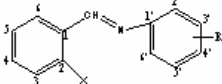
Çizelge 6.7 incelendiği zaman B halkasında R= H durumunda halkadaki karbonların negatif yüklerinde A halkasına etkinlik azaltıcı olarak $-Cl$ bağlandığında azalma olmuştur. Klorun elektron çekici bir grup olması, her iki halkayı da deaktive ettiği sonucunu göstermiştir. $X = -Cl$, $R = 2', 3', 4' - CH_3$ olduğu durumda ise elektrofilik aromatik iyot süstitüsyonunun 3, 2' ve 5' karbonlarında olması beklenir. Sonuçlar $X = -OH$ olduğu zamanki sonuçlarla uyum içindedir.

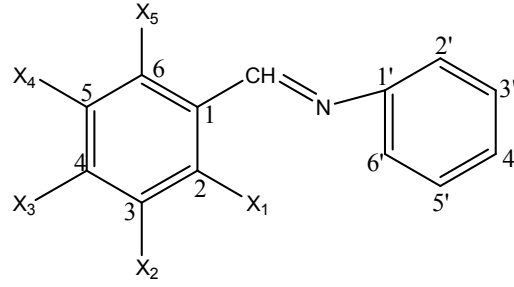
Atomik yük hesaplaması sonuçlarına göre elektrofilik aromatik iyot süstitüsyonunun aşağıdaki gibi olacağı düşünülmektedir.





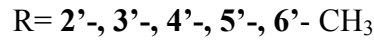
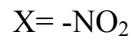
Çizelge 6.7. Sübstitüe N-benzilidenbenzamin'in (X=Cl ve R= 2'-, 3'-, 4'-CH₃) atomik yükleri.

|  | | | | | | |
|-----------------------------------------------------------------------------------|-----------------------|------------------------------|------------------------------|------------------------------|------------------------------|------------------------------|
| X=H R=H | X=Cl R=H | X=Cl R=2'-CH ₃ | X=Cl R=3'-CH ₃ | X=Cl R=4'-CH ₃ | X=Cl R=6'-CH ₃ | X=Cl R=5'-CH ₃ |
| Hf: 69,09401 | Hf: 64,97415 | Hf: 57,35340 | Hf: 55,66513 | Hf: 55,53480 | Hf: 57,04251 | Hf: 55,62385 |
| GN: 0,09028 | GN: 0,07784 | GN: 0,09389 | GN: 0,07495 | GN: 0,04484 | GN: 0,08928 | GN: 0,07811 |
| YÜKLER | YÜKLER | YÜKLER | YÜKLER | YÜKLER | YÜKLER | YÜKLER |
| C(1) -0.20156 | C(1) -0.20489 | C(1) -0.20058 | C(1) -0.20494 | C(1) -0.20478 | C(1) -0.20381 | C(1) -0.20489 |
| C(2) -0.17633 | C(2) -0.16243 | C(2) -0.16706 | C(2) -0.16273 | C(2) -0.16316 | C(2) -0.16377 | C(2) -0.16275 |
| C(3) -0.20412 | C(3) -0.21490 | C(3) -0.20814 | C(3) -0.21487 | C(3) -0.21473 | C(3) -0.21398 | C(3) -0.21492 |
| C(4) -0.14466 | C(4) -0.09230 | C(4) -0.09525 | C(4) -0.09256 | C(4) -0.09286 | C(4) -0.09205 | C(4) -0.09244 |
| C(5) -0.08542 | C(5) -0.07474 | C(5) -0.07684 | C(5) -0.07415 | C(5) -0.07307 | C(5) -0.07170 | C(5) -0.07417 |
| C(6) -0.16945 | C(6) -0.16086 | C(6) -0.16316 | C(6) -0.16119 | C(6) -0.16154 | C(6) -0.16185 | C(6) -0.16107 |
| C(7) -0.09785 | C(7) -0.10173 | C(7) -0.10926 | C(7) -0.10284 | C(7) -0.10540 | C(7) -0.10691 | C(7) -0.10253 |
| N(9) -0.07663 | N(9) -0.06564 | N(9) -0.04978 | N(9) -0.06495 | N(9) -0.06245 | N(9) -0.06256 | N(9) -0.06560 |
| C(10) -0.05115 | C(10) -0.05176 | C(10) -0.04523 | C(10) -0.04559 | C(10) -0.05989 | C(10) -0.05086 | C(10) -0.04665 |
| C(11) -0.15613 | C(11) -0.15316 | C(11) -0.16996 | C(11) -0.15963 | C(11) -0.14717 | C(11) -0.02992 | C(11) -0.15317 |
| C(12) -0.19386 | C(12) -0.19468 | C(12) -0.19414 | C(12) -0.18993 | C(12) -0.19490 | C(12) -0.20421 | C(12) -0.08647 |
| C(13) -0.18819 | C(13) -0.18691 | C(13) -0.18984 | C(13) -0.18586 | C(13) -0.07839 | C(13) -0.17872 | C(13) -0.19030 |
| C(14) -0.18046 | C(14) -0.18127 | C(14) -0.18540 | C(14) -0.07390 | C(14) -0.18493 | C(14) -0.19032 | C(14) -0.17499 |
| C(15) -0.21528 | C(15) -0.21423 | C(15) -0.09627 | C(15) -0.21764 | C(15) -0.20675 | C(15) -0.20965 | C(15) -0.22132 |
| H(23) 0.19395 | <u>C(125)</u> 0.10835 | C(19) -0.26758 | C(16) -0.26139 | C(17) -0.26231 | C(20) -0.27913 | C(18) -0.26206 |
| H(22) 0.19221 | H(23) 0.19730 | <u>C(125)</u> 0.09448 | <u>C(125)</u> 0.10851 | <u>C(125)</u> 0.10785 | <u>C(125)</u> 0.10176 | <u>C(125)</u> 0.10797 |
| H(21) 0.19523 | H(22) 0.19582 | H(23) 0.19696 | H(23) 0.19714 | H(23) 0.19704 | H(23) 0.19719 | H(23) 0.19718 |
| H(25) 0.21914 | H(21) 0.21232 | H(22) 0.19591 | H(22) 0.19571 | H(22) 0.19564 | H(22) 0.19584 | H(22) 0.19570 |
| H(24) 0.18996 | H(24) 0.19189 | H(21) 0.21232 | H(21) 0.21223 | H(21) 0.21209 | H(21) 0.21210 | H(21) 0.21218 |
| H(8) 0.16429 | H(8) 0.16593 | H(24) 0.19509 | H(24) 0.19173 | H(24) 0.19181 | H(24) 0.19230 | H(24) 0.19193 |

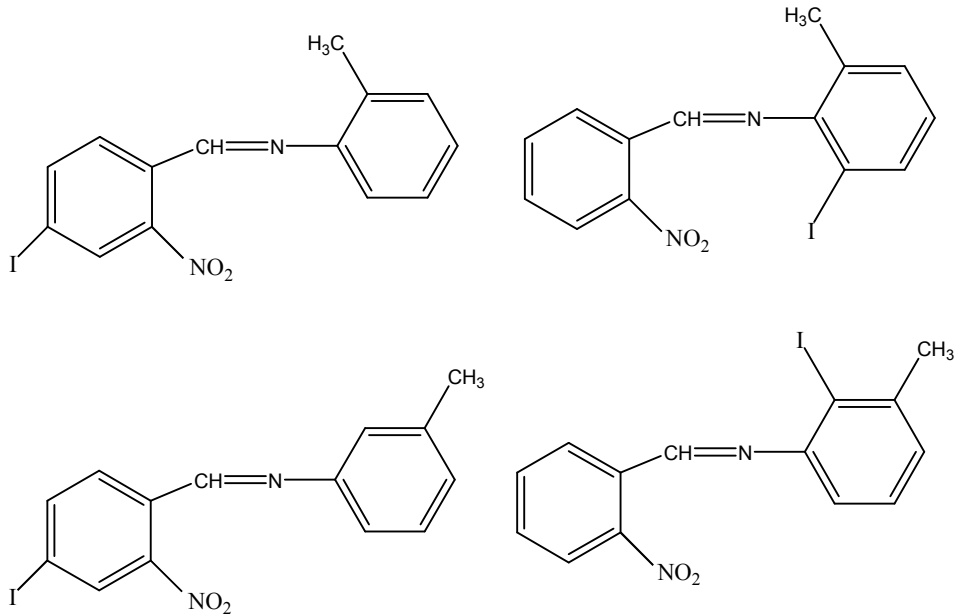


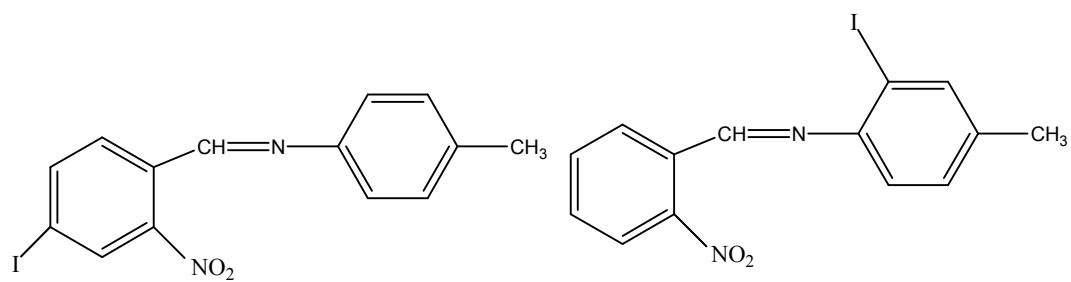
A halkası

B halkası



Çizelge 6.8' de verilen atomik yük hesaplaması sonuçlarına göre; A halkasına polarize çift bağ ve pozitif yük içeren meta yönlendirici $-NO_2$ süstitüenti bağlandığı zaman, elektrofilik aromatik iyot süstitüsüyonu gerçekleşebilecek karbonların B halkasına $2'-CH_3$ bağlandığında 4, 3' ve 6', $3'-CH_3$ olduğunda 4, 2' ve 4' ve $4'-CH_3$ olduğunda ise 4, 2' ve 5' karbonları olacağı görüldü. Olası ürünler belirtildiği gibidir.





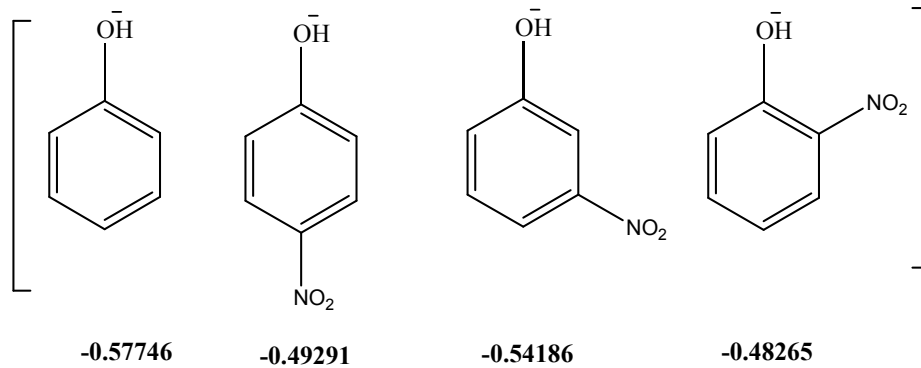
Çizelge 6.8. Sübstitüe N-benzilidenbenzamin'in (X=NO₂ ve R= 2'-, 3'-, 4'-CH₃) atomik yükleri.

| X=H R=H | X=NO ₂ R=H | X=NO ₂ R=2'-CH ₃ | X=NO ₂ R=3'-CH ₃ | X=NO ₂ R=4'-CH ₃ | X=NO ₂ R=6'-CH ₃ | X=NO ₂ R=5'-CH ₃ |
|----------------|--------------------------|-------------------------------------------|-------------------------------------------|-------------------------------------------|-------------------------------------------|-------------------------------------------|
| Hf: 69,09401 | Hf: 63,92362 | Hf: 55,68899 | Hf: 54,59850 | Hf: 54,48493 | Hf: 56,10586 | Hf: 54,53209 |
| GN: 0,09028 | GN: 0,04519 | GN: 0,08682 | GN: 0,07415 | GN: 0,08504 | GN: 0,09478 | GN: 0,09856 |
| YÜKLER | YÜKLER | YÜKLER | YÜKLER | YÜKLER | YÜKLER | YÜKLER |
| C(1) -0.20156 | C(1) -0.14235 | C(1) -0.13523 | C(1) -0.14235 | C(1) -0.14268 | C(1) -0.14536 | C(1) -0.14269 |
| C(2) -0.17633 | C(2) -0.20063 | C(2) -0.20933 | C(2) -0.20091 | C(2) -0.20087 | C(2) -0.19901 | C(2) -0.20059 |
| C(3) -0.20412 | C(3) -0.11651 | C(3) -0.10687 | C(3) -0.11641 | C(3) -0.11686 | C(3) -0.12003 | C(3) -0.11700 |
| C(4) -0.14466 | C(4) -0.38394 | C(4) -0.41290 | C(4) -0.38425 | C(4) -0.38372 | C(4) -0.37963 | C(4) -0.38337 |
| C(5) -0.08542 | C(5) 0.02189 | C(5) 0.03329 | C(5) 0.02244 | C(5) 0.02298 | C(5) 0.02676 | C(5) 0.02203 |
| C(6) -0.16945 | C(6) -0.19620 | C(6) -0.19389 | C(6) -0.19648 | C(6) -0.19650 | C(6) -0.19523 | C(6) -0.19613 |
| C(7) -0.09785 | C(7) -0.13004 | C(7) -0.14342 | C(7) -0.13107 | C(7) -0.13342 | C(7) -0.14201 | C(7) -0.13085 |
| N(9) -0.07663 | N(9) -0.04210 | N(9) -0.03195 | N(9) -0.04139 | N(9) -0.03998 | N(9) -0.04373 | N(9) -0.04232 |
| C(10) -0.05115 | C(10) -0.05703 | C(10) -0.06426 | C(10) -0.05067 | C(10) -0.06549 | C(10) -0.06832 | C(10) -0.05156 |
| C(11) -0.15613 | C(11) -0.15926 | C(11) -0.20486 | C(11) -0.16641 | C(11) -0.15210 | C(11) -0.02045 | C(11) -0.16026 |
| C(12) -0.19386 | C(12) -0.18577 | C(12) -0.18631 | C(12) -0.18066 | C(12) -0.18689 | C(12) -0.20202 | C(12) -0.07673 |
| C(13) -0.18819 | C(13) -0.18857 | C(13) -0.18554 | C(13) -0.18813 | C(13) -0.07909 | C(13) -0.17050 | C(13) -0.19231 |
| C(14) -0.18046 | C(14) -0.18136 | C(14) -0.19144 | C(14) -0.07365 | C(14) -0.18563 | C(14) -0.19311 | C(14) -0.17491 |
| C(15) -0.21528 | C(15) -0.21066 | C(15) -0.05704 | C(15) -0.21459 | C(15) -0.20268 | C(15) -0.19817 | C(15) -0.21830 |
| H(23) 0.19395 | N(25) 1.33527 | C(19) -0.26059 | C(16) -0.26170 | C(17) -0.26250 | C(20) -0.27116 | C(18) -0.26444 |
| H(22) 0.19221 | O(26) -0.60153 | N(25) 1.33255 | N(25) 1.33528 | N(25) 1.33549 | N(25) 1.33721 | N(25) 1.33546 |
| H(21) 0.19523 | O(27) -0.59392 | O(26) -0.61071 | O(26) -0.60141 | O(26) -0.60128 | O(26) -0.59909 | O(26) -0.60139 |
| H(25) 0.21914 | H(23) 0.20082 | O(27) -0.59378 | O(27) -0.59403 | O(27) -0.59431 | O(27) -0.59517 | O(27) -0.59417 |
| H(24) 0.18996 | H(22) 0.20804 | H(23) 0.20069 | H(23) 0.20067 | H(23) 0.20058 | H(23) 0.20059 | H(23) 0.20073 |
| H(8) 0.16429 | H(21) 0.21947 | H(22) 0.20889 | H(22) 0.20796 | H(22) 0.20782 | H(22) 0.20744 | H(22) 0.20788 |

6.1.2. İyotlu atomik yük hesaplamaları

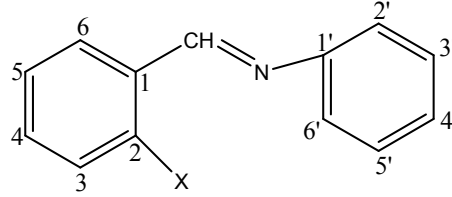
İyotlu atomik yük hesaplamalarında, A halkasına yine $-OH$, $-CH_3$, $-Cl$ ve NO_2 grupları bağlıyken, bu kez A ve B halkalarındaki tüm karbonlara sırasıyla iyot bağlanarak yine aynı parametrede yükler hesaplandı (Çizelge 6.9-6.12).

Bu hesaplamalar, iyotsuz yük hesaplamalarıyla elde edilen sonuçları iyotlu atomik yük hesaplamalarının sonuçları ile karşılaştırmak ve elektrofilik aromatik iyot sübstitüsyonu gerçekleştirilmek istenen fenolik Schiff bazlarında iyodun hangi karbona bağlanacağını araştırmak için yapıldı. İyotlu atomik yük hesaplamalarını daha iyi anlamak için fenoksit iyonunun orto, meta ve para konumlarından elektrofilik sübstitüsyonla nitrolanmasını ele alalım. Fenoksit iyonuna sırasıyla **o-**, **m-**, **p-** konumlarından $-NO_2$ grubu bağlanarak PM3 parametresinde yükler hesaplanarak yük tablosu oluşturulduğunda fenoksi oksijeninin atomik yükleri aşağıdaki gibi bulunmuştur.



Görüldüğü gibi fenoksi oksijeninin negatif yükü orto, meta ve para konumlarından nitro grubu bağlandığında azalmıştır. Negatif yükteki azalmaya göre sıraladığımızda orto>para>meta şeklindedir. Fenoksi oksijeninin negatif yükündeki en çok azalmanın **o-NO₂** konumunda olduğu görülmüştür. Bu sonuç bize fenoksi iyonuna nitro grubu orto konumundan sübstitüe olduğunda en kararlı yapıya ulaşıldığını diğer bir ifadeyle elektrofilik yer değiştirme için en uygun konumun bu olduğunu gösterir.

Bu örnekten yola çıkarak 2-((2', 3', 4'-tolilimino)metil)fenol'ün elektrofilik aromatik süstitüsyonuyla iyotlanması çalışmamızda iyodun hangi karbonlara süstitüe olabileceği yani en kararlı süstitüsyonun hangi karbonda olacağı tahmin edilmek istendi.

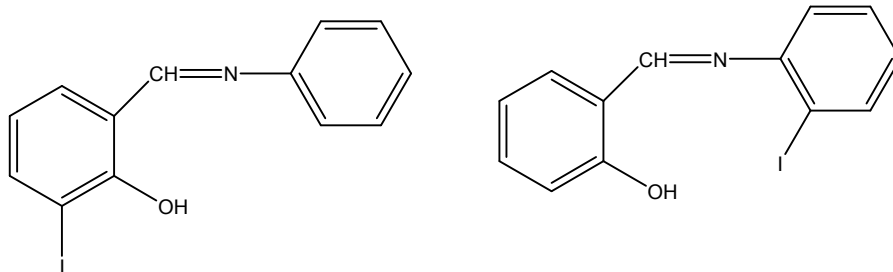


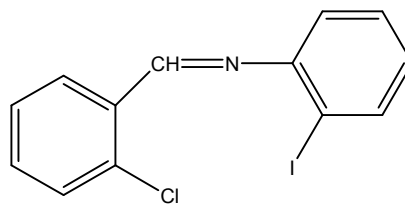
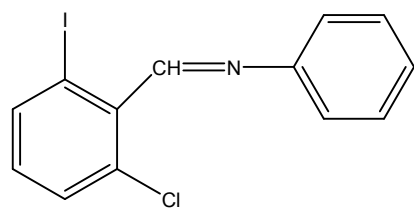
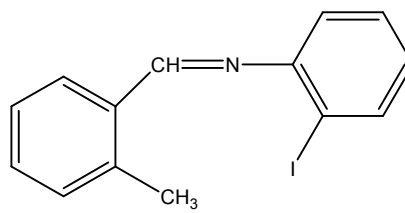
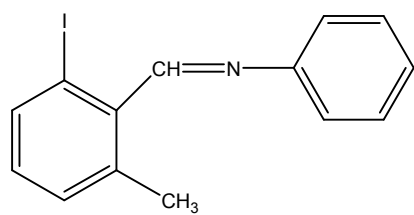
A halkası

B halkası

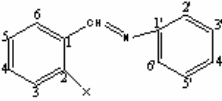
X= -OH, -CH₃, -Cl ve NO₂ olduğunda elektrofilik aromatik süstitüsyonun her iki halkada olabileceğini göstermektedir ki bu sonuç iyotsuz atomik yük hesaplamalarını ve beklentilerimizi destekleyen bir sonuçtur.

X= -OH olduğunda 3 ve 6' karbonlarında ; X= -CH₃ olduğunda 6 ve 6' karbonlarında ; X= -Cl olduğunda 6, 4' ve 6' karbonlarında ve X= -NO₂ olduğunda ise 3 ve 6' karbonlarında en kararlı yapıya ulaşıldığı görülmektedir. Bu sonuç yer değiştirmenin bu karbonlarda olacağını gösterir. İlgili reaksiyonlar belirtildiği gibi olmalıdır:





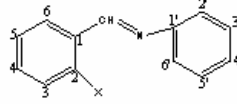
Çizelge 6.9. 2-((feniliminometil)fenol)'ün iyotlu atomik yükleri.

|  | | | | | | | | | |
|-----------------------------------------------------------------------------------|-----------------------|-----------------------|-----------------------|-----------------------|-----------------------|-----------------------|-----------------------|-----------------------|-----------------------|
| X=OH | I(3) | I(4) | I(5) | I(6) | I(2') | I(3') | I(4') | I(5') | I(6') |
| Hf: 21,33322 | Hf: 47,20656 | Hf: 42,86911 | Hf: 42,65472 | Hf: 47,19573 | Hf: 48,86957 | Hf: 42,96931 | Hf: 42,86476 | Hf: 42,92061 | Hf: 30,51303 |
| GN: 0,09869 | GN: 0,07236 | GN: 0,06065 | GN: 0,26639 | GN: 0,06593 | GN: 0,08470 | GN: 0,07620 | GN: 0,07461 | GN: 0,06641 | GN: 0,11849 |
| YÜKLER | YÜKLER | YÜKLER | YÜKLER | YÜKLER | YÜKLER | YÜKLER | YÜKLER | YÜKLER | YÜKLER |
| C(1) -0.23912 | C(1) -0.25519 | C(1) -0.23487 | C(1) -0.23920 | C(1) -0.23962 | C(1) -0.28043 | C(1) -0.25909 | C(1) -0.25888 | C(1) -0.23895 | C(1) -0.28022 |
| C(2) -0.12080 | C(2) -0.09506 | C(2) -0.11066 | C(2) -0.09678 | C(2) -0.11634 | C(2) -0.11862 | C(2) -0.11875 | C(2) -0.11880 | C(2) -0.11889 | C(2) -0.11985 |
| C(3) -0.27596 | C(3) -0.27512 | C(3) -0.23082 | C(3) -0.27015 | C(3) -0.27587 | C(3) -0.27693 | C(3) -0.27592 | C(3) -0.27595 | C(3) -0.27618 | C(3) -0.27640 |
| C(4) 0.18907 | C(4) 0.21883 | C(4) 0.19496 | C(4) 0.19217 | C(4) 0.19121 | C(4) 0.19278 | C(4) 0.19107 | C(4) 0.19073 | C(4) 0.19065 | C(4) 0.18922 |
| C(5) -0.22540 | C(5) -0.22054 | C(5) -0.22203 | C(5) -0.21927 | C(5) -0.18787 | C(5) -0.22935 | C(5) -0.22892 | C(5) -0.22863 | C(5) -0.22909 | C(5) -0.23333 |
| C(6) -0.10810 | C(6) -0.10449 | C(6) -0.10289 | C(6) -0.08421 | C(6) -0.08638 | C(6) -0.10647 | C(6) -0.10679 | C(6) -0.10678 | C(6) -0.10631 | C(6) -0.10652 |
| C(7) -0.05125 | C(7) -0.05415 | C(7) -0.05620 | C(7) -0.05536 | C(7) -0.05780 | C(7) -0.04935 | C(7) -0.04444 | C(7) -0.04418 | C(7) -0.04340 | C(7) -0.03336 |
| N(9) -0.14195 | N(9) -0.13798 | N(9) -0.13882 | N(9) -0.13675 | N(9) -0.13946 | N(9) -0.12573 | N(9) -0.14509 | N(9) -0.14718 | N(9) -0.14681 | N(9) -0.13889 |
| C(10) -0.04542 | C(10) -0.04789 | C(10) -0.04873 | C(10) -0.04889 | C(10) -0.04829 | C(10) -0.01226 | C(10) -0.03639 | C(10) -0.03983 | C(10) -0.03521 | C(10) -0.00324 |
| C(11) -0.16280 | C(11) -0.16125 | C(11) -0.16103 | C(11) -0.16112 | C(11) -0.16209 | C(11) -0.16807 | C(11) -0.13798 | C(11) -0.15829 | C(11) -0.16220 | C(11) -0.18351 |
| C(12) -0.18779 | C(12) -0.18784 | C(12) -0.18778 | C(12) -0.18792 | C(12) -0.18834 | C(12) -0.16176 | C(12) -0.17785 | C(12) -0.16166 | C(12) -0.18098 | C(12) -0.17599 |
| C(13) -0.18866 | C(13) -0.18730 | C(13) -0.18666 | C(13) -0.18639 | C(13) -0.18695 | C(13) -0.18552 | C(13) -0.16306 | C(13) -0.18101 | C(13) -0.16497 | C(13) -0.19439 |
| C(14) -0.17645 | C(14) -0.17670 | C(14) -0.17651 | C(14) -0.17645 | C(14) -0.17682 | C(14) -0.17354 | C(14) -0.16970 | C(14) -0.15012 | C(14) -0.16412 | C(14) -0.15048 |
| C(15) -0.21337 | C(15) -0.21412 | C(15) -0.21349 | C(15) -0.21319 | C(15) -0.21248 | C(15) -0.21436 | C(15) -0.21307 | C(15) -0.21218 | C(15) -0.19438 | C(15) -0.20902 |
| O(25) -0.27513 | I(21) 0.09372 | I(22) 0.04867 | I(23) 0.04690 | I(24) 0.05408 | I(20) 0.09078 | I(18) 0.05814 | I(17) 0.05712 | I(16) 0.05339 | I(19) 0.06288 |
| H(23) 0.19941 | O(25) -0.27417 | O(25) -0.27114 | O(25) -0.27264 | O(25) -0.27484 | O(25) -0.27112 | O(25) -0.27295 | O(25) -0.27372 | O(25) -0.27387 | O(25) -0.27268 |
| H(22) 0.18916 | H(23) 0.20309 | H(23) 0.22452 | H(22) 0.21461 | H(23) 0.22303 | H(23) 0.19972 | H(23) 0.20006 | H(23) 0.20016 | H(23) 0.20026 | H(23) 0.19974 |
| H(21) 0.21961 | H(22) 0.21193 | H(21) 0.24352 | H(21) 0.22426 | H(22) 0.19301 | H(22) 0.18930 | H(22) 0.18975 | H(22) 0.18980 | H(22) 0.18973 | H(22) 0.18929 |
| H(24) 0.18522 | H(24) 0.18892 | H(24) 0.19010 | H(24) 0.21110 | H(21) 0.22275 | H(21) 0.22011 | H(21) 0.22049 | H(21) 0.22034 | H(21) 0.22024 | H(21) 0.21998 |
| H(8) 0.17289 | H(8) 0.17485 | H(8) 0.17501 | H(8) 0.17651 | H(8) 0.19906 | H(24) 0.18461 | H(24) 0.18528 | H(24) 0.18551 | H(24) 0.18620 | H(24) 0.18690 |

Çizelge 6.10. N-(2-metilbenziliden)benzamin'in iyotlu atomik yükleri.

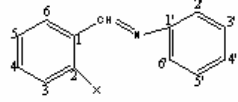
| X=CH ₃ | I(3) | I(4) | I(5) | I(6) | I(2') | I(3') | I(4') | I(5') | I(6') |
|-------------------|-----------------------|-----------------------|-----------------------|-----------------------|-----------------------|-----------------------|-----------------------|-----------------------|-----------------------|
| Hf: 63,28329 | Hf: 85,33731 | Hf: 82,79159 | Hf: 84,66716 | Hf: 87,96952 | Hf: 87,07341 | Hf: 84,73087 | Hf: 84,69878 | Hf: 84,75012 | Hf: 86,42832 |
| GN: 0,09344 | GN: 0,07716 | GN: 0,07098 | GN: 0,08009 | GN: 0,14923 | GN: 0,09955 | GN: 0,23586 | GN: 0,05755 | GN: 0,05765 | GN: 0,09504 |
| YÜKLER | YÜKLER | YÜKLER | YÜKLER | YÜKLER | YÜKLER | YÜKLER | YÜKLER | YÜKLER | YÜKLER |
| C(1) -0.21063 | C(1) -0.20639 | C(1) -0.18549 | C(1) -0.19245 | C(1) -0.17897 | C(1) -0.20436 | C(1) -0.21087 | C(1) -0.21066 | C(1) -0.21073 | C(1) -0.20721 |
| C(2) -0.18925 | C(2) -0.19024 | C(2) -0.19627 | C(2) -0.14563 | C(2) -0.17296 | C(2) -0.17693 | C(2) -0.16720 | C(2) -0.16726 | C(2) -0.16712 | C(2) -0.17273 |
| C(3) -0.21333 | C(3) -0.18727 | C(3) -0.18887 | C(3) -0.20703 | C(3) -0.19979 | C(3) -0.19847 | C(3) -0.21363 | C(3) -0.21339 | C(3) -0.21383 | C(3) -0.20833 |
| C(4) -0.01495 | C(4) 0.02589 | C(4) -0.00919 | C(4) -0.01326 | C(4) -0.03188 | C(4) -0.06129 | C(4) -0.01247 | C(4) -0.01300 | C(4) -0.01305 | C(4) -0.02136 |
| C(5) -0.08141 | C(5) -0.08193 | C(5) -0.07697 | C(5) -0.07286 | C(5) -0.04246 | C(5) -0.08076 | C(5) -0.08522 | C(5) -0.08502 | C(5) -0.08555 | C(5) -0.08737 |
| C(6) -0.16799 | C(6) -0.16665 | C(6) -0.16336 | C(6) -0.14578 | C(6) -0.15347 | C(6) -0.14818 | C(6) -0.16630 | C(6) -0.16645 | C(6) -0.16389 | C(6) -0.16931 |
| C(7) -0.09110 | C(7) -0.09642 | C(7) -0.09702 | C(7) -0.09645 | C(7) -0.10496 | C(7) -0.09740 | C(7) -0.08379 | C(7) -0.08338 | C(7) -0.08298 | C(7) -0.08067 |
| N(9) -0.08167 | N(9) -0.07517 | N(9) -0.07804 | N(9) -0.07613 | N(9) -0.06103 | N(9) -0.04370 | N(9) -0.08405 | N(9) -0.08632 | N(9) -0.08380 | N(9) -0.08659 |
| C(10) -0.04960 | C(10) -0.05272 | C(10) -0.05277 | C(10) -0.05295 | C(10) -0.05648 | C(10) -0.01818 | C(10) -0.04090 | C(10) -0.04398 | C(10) -0.03955 | C(10) -0.00483 |
| C(11) -0.15783 | C(11) -0.15395 | C(11) -0.15621 | C(11) -0.15631 | C(11) -0.15480 | C(11) -0.16993 | C(11) -0.13288 | C(11) -0.15320 | C(11) -0.15731 | C(11) -0.18404 |
| C(12) -0.19339 | C(12) -0.19340 | C(12) -0.19340 | C(12) -0.19355 | C(12) -0.19495 | C(12) -0.16124 | C(12) -0.17873 | C(12) -0.16753 | C(12) -0.18631 | C(12) -0.17884 |
| C(13) -0.18904 | C(13) -0.18717 | C(13) -0.18710 | C(13) -0.18706 | C(13) -0.18690 | C(13) -0.19047 | C(13) -0.16563 | C(13) -0.17762 | C(13) -0.16539 | C(13) -0.19708 |
| C(14) -0.17965 | C(14) -0.18008 | C(14) -0.17994 | C(14) -0.17986 | C(14) -0.18185 | C(14) -0.17762 | C(14) -0.17292 | C(14) -0.15379 | C(14) -0.16354 | C(14) -0.15308 |
| C(15) -0.21600 | C(15) -0.21437 | C(15) -0.21421 | C(15) -0.21390 | C(15) -0.21316 | C(15) -0.21234 | C(15) -0.21548 | C(15) -0.21239 | C(15) -0.19331 | C(15) -0.20402 |
| C(25) -0.27584 | I(21) 0.04452 | I(22) 0.04712 | I(23) 0.04578 | I(24) 0.04193 | I(20) 0.08631 | I(18) 0.04972 | I(17) 0.05031 | I(16) 0.04691 | I(19) 0.05475 |
| H(23) 0.19325 | C(25) -0.29350 | C(25) -0.27776 | C(25) -0.27842 | C(25) -0.27240 | C(25) -0.26483 | C(25) -0.27695 | C(25) -0.27629 | C(25) -0.27620 | C(25) -0.27709 |
| H(22) 0.19210 | H(23) 0.20094 | H(23) 0.22048 | H(22) 0.21758 | H(23) 0.21979 | H(23) 0.19516 | H(23) 0.19393 | H(23) 0.19802 | H(23) 0.19618 | H(23) 0.19308 |
| H(21) 0.19881 | H(22) 0.21728 | H(21) 0.22209 | H(21) 0.20168 | H(22) 0.19710 | H(22) 0.19193 | H(22) 0.19265 | H(22) 0.19270 | H(22) 0.19262 | H(22) 0.19208 |
| H(24) 0.18742 | H(24) 0.19021 | H(24) 0.19243 | H(24) 0.21357 | H(21) 0.19853 | H(21) 0.19521 | H(21) 0.19767 | H(21) 0.19754 | H(21) 0.19744 | H(21) 0.19676 |
| H(8) 0.15922 | H(8) 0.16015 | H(8) 0.16153 | H(8) 0.16317 | H(8) 0.18885 | H(24) 0.20974 | H(24) 0.18735 | H(24) 0.18760 | H(24) 0.18841 | H(24) 0.19133 |

Çizelge 6.11. N-(2-klorobenziliden)benzamin'in iyotlu atomik yükleri.



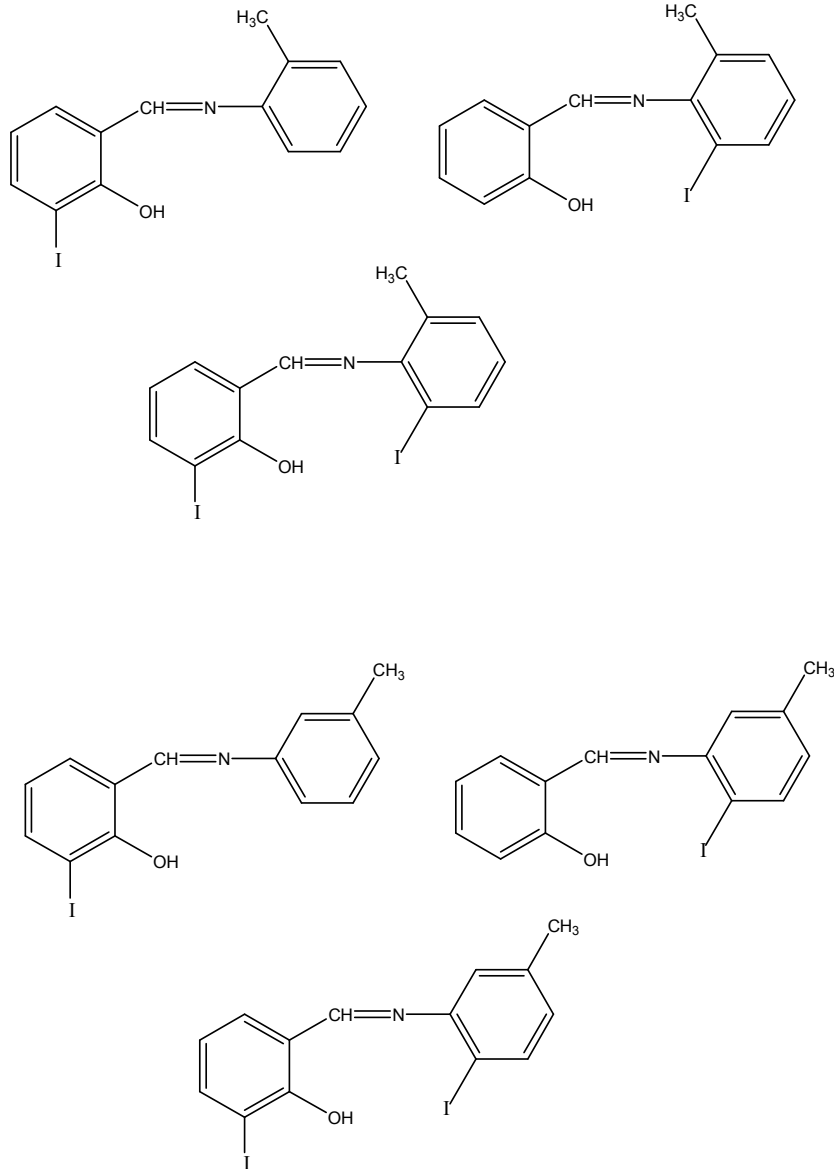
| X=Cl | I(3) | I(4) | I(5) | I(6) | I(2') | I(3') | I(4') | I(5') | I(6') |
|----------------|-----------------------|-----------------------|-----------------------|-----------------------|-----------------------|-----------------------|-----------------------|-----------------------|-----------------------|
| Hf: 64,97415 | Hf: 90,05105 | Hf: 86,68700 | Hf: 86,54052 | Hf: 90,37765 | Hf: 90,61896 | Hf: 86,48889 | Hf: 86,40495 | Hf: 86,44571 | Hf: 93,72192 |
| GN: 0,07784 | GN: 0,05659 | GN: 0,09624 | GN: 0,09304 | GN: 0,07409 | GN: 0,08462 | GN: 0,06820 | GN: 0,08646 | GN: 0,04800 | GN: 0,08750 |
| YÜKLER | YÜKLER | YÜKLER | YÜKLER | YÜKLER | YÜKLER | YÜKLER | YÜKLER | YÜKLER | YÜKLER |
| C(1) -0.20489 | C(1) -0.20175 | C(1) -0.17970 | C(1) -0.19322 | C(1) -0.17489 | C(1) -0.19903 | C(1) -0.20520 | C(1) -0.20148 | C(1) -0.20502 | C(1) -0.20486 |
| C(2) -0.18243 | C(2) -0.13381 | C(2) -0.15645 | C(2) -0.13810 | C(2) -0.16463 | C(2) -0.16771 | C(2) -0.18038 | C(2) -0.16400 | C(2) -0.18031 | C(2) -0.16235 |
| C(3) -0.21490 | C(3) -0.21809 | C(3) -0.18945 | C(3) -0.20898 | C(3) -0.20285 | C(3) -0.20539 | C(3) -0.21513 | C(3) -0.20985 | C(3) -0.21534 | C(3) -0.21385 |
| C(4) -0.09230 | C(4) -0.08110 | C(4) -0.09174 | C(4) -0.09457 | C(4) -0.08647 | C(4) -0.09474 | C(4) -0.09139 | C(4) -0.09199 | C(4) -0.09076 | C(4) -0.09215 |
| C(5) -0.07474 | C(5) -0.06886 | C(5) -0.07083 | C(5) -0.06694 | C(5) -0.06855 | C(5) -0.07806 | C(5) -0.07872 | C(5) -0.07679 | C(5) -0.07901 | C(5) -0.08431 |
| C(6) -0.18086 | C(6) -0.15746 | C(6) -0.15616 | C(6) -0.13762 | C(6) -0.15239 | C(6) -0.16148 | C(6) -0.15926 | C(6) -0.16122 | C(6) -0.15868 | C(6) -0.15942 |
| C(7) -0.10173 | C(7) -0.10346 | C(7) -0.10666 | C(7) -0.10620 | C(7) -0.11472 | C(7) -0.10436 | C(7) -0.09430 | C(7) -0.09895 | C(7) -0.09347 | C(7) -0.08567 |
| N(9) -0.06364 | N(9) -0.06474 | N(9) -0.06171 | N(9) -0.06126 | N(9) -0.04985 | N(9) -0.03054 | N(9) -0.06828 | N(9) -0.06367 | N(9) -0.06992 | N(9) -0.05550 |
| C(10) -0.05176 | C(10) -0.05332 | C(10) -0.05428 | C(10) -0.05458 | C(10) -0.05761 | C(10) -0.02042 | C(10) -0.04305 | C(10) -0.04924 | C(10) -0.04181 | C(10) -0.00479 |
| C(11) -0.15316 | C(11) -0.15232 | C(11) -0.15184 | C(11) -0.15187 | C(11) -0.15148 | C(11) -0.17422 | C(11) -0.12797 | C(11) -0.14766 | C(11) -0.15266 | C(11) -0.18238 |
| C(12) -0.19468 | C(12) -0.19453 | C(12) -0.19466 | C(12) -0.19481 | C(12) -0.19388 | C(12) -0.16034 | C(12) -0.18083 | C(12) -0.18911 | C(12) -0.18762 | C(12) -0.17779 |
| C(13) -0.18691 | C(13) -0.18382 | C(13) -0.18326 | C(13) -0.18517 | C(13) -0.18496 | C(13) -0.19101 | C(13) -0.18351 | C(13) -0.17573 | C(13) -0.18347 | C(13) -0.19756 |
| C(14) -0.18127 | C(14) -0.18129 | C(14) -0.18130 | C(14) -0.18125 | C(14) -0.18283 | C(14) -0.17751 | C(14) -0.17440 | C(14) -0.15580 | C(14) -0.16509 | C(14) -0.15186 |
| C(15) -0.21423 | C(15) -0.21323 | C(15) -0.21266 | C(15) -0.21234 | C(15) -0.21070 | C(15) -0.21052 | C(15) -0.21369 | C(15) -0.21001 | C(15) -0.19351 | C(15) -0.20837 |
| C(25) 0.10835 | I(21) 0.08357 | I(22) 0.06081 | I(23) 0.05637 | I(24) 0.05572 | I(20) 0.09226 | I(18) 0.05142 | I(17) 0.05183 | I(16) 0.04725 | I(19) 0.05758 |
| H(23) 0.19730 | Cl(25) 0.15598 | Cl(25) 0.12029 | Cl(25) 0.11675 | Cl(25) 0.09791 | Cl(25) 0.08881 | Cl(25) 0.11115 | Cl(25) 0.09769 | Cl(25) 0.10879 | Cl(25) 0.10709 |
| H(22) 0.19382 | H(23) 0.20083 | H(25) 0.22181 | H(22) 0.22040 | H(23) 0.22129 | H(23) 0.19712 | H(23) 0.19795 | H(23) 0.19772 | H(23) 0.19820 | H(23) 0.19765 |
| H(21) 0.21252 | H(22) 0.21851 | H(21) 0.23382 | H(21) 0.21669 | H(22) 0.20077 | H(22) 0.19599 | H(22) 0.19633 | H(22) 0.19641 | H(22) 0.19633 | H(22) 0.19593 |
| H(24) 0.19189 | H(24) 0.19322 | H(24) 0.19644 | H(24) 0.21701 | H(21) 0.21428 | H(21) 0.21258 | H(21) 0.21310 | H(21) 0.21294 | H(21) 0.21294 | H(21) 0.21277 |
| H(8) 0.16593 | H(8) 0.16848 | H(8) 0.16801 | H(8) 0.16938 | H(8) 0.19512 | H(24) 0.19880 | H(24) 0.19181 | H(24) 0.19409 | H(24) 0.19285 | H(24) 0.19449 |

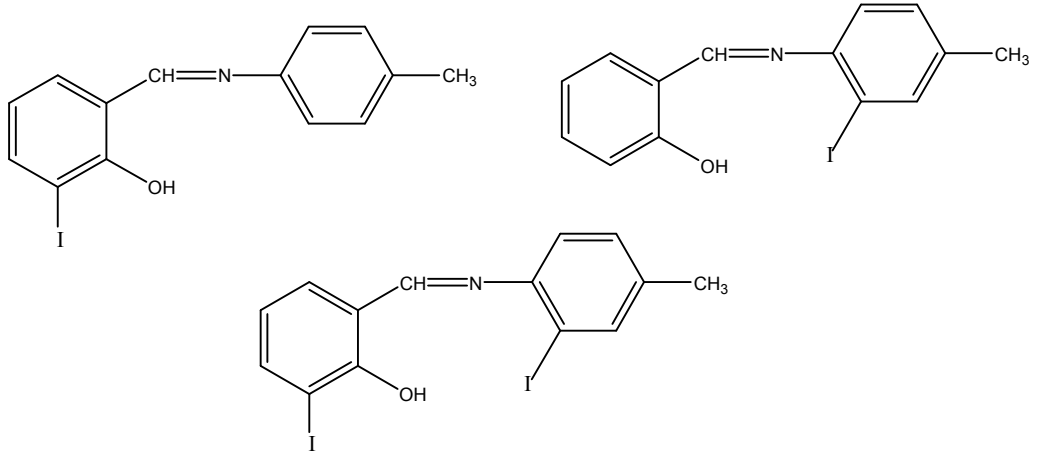
Çizelge 6.12. N-(2-nitrobenziliden)benzamin'in iyotlu atomik yükleri.

|  | | | | | | | | | |
|-----------------------------------------------------------------------------------|----------------------|----------------------|----------------------|----------------------|----------------------|----------------------|----------------------|----------------------|----------------------|
| X=NO ₂ | I(3) | I(4) | I(5) | I(6) | I(2') | I(3') | I(4') | I(5') | I(6') |
| Hf: 63,92362 | Hf: 95,34525 | Hf: 86,35528 | Hf: 86,22287 | Hf: 90,09285 | Hf: 96,13693 | Hf: 85,41592 | Hf: 85,62255 | Hf: 85,67393 | Hf: 93,02646 |
| GN: 0,04519 | GN: 0,07936 | GN: 0,07682 | GN: 0,11364 | GN: 0,08875 | GN: 0,09305 | GN: 0,30409 | GN: 0,09007 | GN: 0,08442 | GN: 0,08935 |
| YÜKLER | YÜKLER | YÜKLER | YÜKLER | YÜKLER | YÜKLER | YÜKLER | YÜKLER | YÜKLER | YÜKLER |
| C(1) -0.14235 | C(1) -0.14413 | C(1) -0.11840 | C(1) -0.15545 | C(1) -0.12024 | C(1) -0.14436 | C(1) -0.14086 | C(1) -0.14375 | C(1) -0.14557 | C(1) -0.14505 |
| C(2) -0.20083 | C(2) -0.17412 | C(2) -0.21058 | C(2) -0.17436 | C(2) -0.19566 | C(2) -0.19689 | C(2) -0.20588 | C(2) -0.19895 | C(2) -0.19700 | C(2) -0.19786 |
| C(3) -0.11651 | C(3) -0.15035 | C(3) -0.09221 | C(3) -0.11338 | C(3) -0.11688 | C(3) -0.11741 | C(3) -0.11219 | C(3) -0.11781 | C(3) -0.12036 | C(3) -0.11993 |
| C(4) -0.38394 | C(4) -0.37714 | C(4) -0.37722 | C(4) -0.38137 | C(4) -0.37946 | C(4) -0.38531 | C(4) -0.40941 | C(4) -0.38144 | C(4) -0.37694 | C(4) -0.37989 |
| C(5) 0.02189 | C(5) 0.03200 | C(5) 0.02971 | C(5) 0.03333 | C(5) 0.03993 | C(5) 0.02104 | C(5) 0.03081 | C(5) 0.02385 | C(5) 0.02087 | C(5) 0.01814 |
| C(6) -0.19620 | C(6) -0.17575 | C(6) -0.19146 | C(6) -0.17080 | C(6) -0.20142 | C(6) -0.18434 | C(6) -0.18181 | C(6) -0.19500 | C(6) -0.19355 | C(6) -0.19250 |
| C(7) -0.13004 | C(7) -0.14274 | C(7) -0.14188 | C(7) -0.14125 | C(7) -0.14034 | C(7) -0.16535 | C(7) -0.15939 | C(7) -0.13042 | C(7) -0.12863 | C(7) -0.11333 |
| N(9) -0.04210 | N(9) -0.03523 | N(9) -0.04294 | N(9) -0.04237 | N(9) -0.04331 | N(9) 0.02020 | N(9) -0.03785 | N(9) -0.04982 | N(9) -0.03092 | N(9) -0.04231 |
| C(10) -0.05703 | C(10) -0.07095 | C(10) -0.08712 | C(10) -0.08725 | C(10) -0.08481 | C(10) -0.05413 | C(10) -0.06629 | C(10) -0.06019 | C(10) -0.05497 | C(10) -0.01666 |
| C(11) -0.15926 | C(11) -0.14786 | C(11) -0.14130 | C(11) -0.14137 | C(11) -0.14234 | C(11) -0.21631 | C(11) -0.12216 | C(11) -0.13771 | C(11) -0.14106 | C(11) -0.17039 |
| C(12) -0.18577 | C(12) -0.19728 | C(12) -0.19531 | C(12) -0.19543 | C(12) -0.19397 | C(12) -0.15196 | C(12) -0.18795 | C(12) -0.16913 | C(12) -0.18844 | C(12) -0.17807 |
| C(13) -0.18857 | C(13) -0.17776 | C(13) -0.17691 | C(13) -0.17684 | C(13) -0.17751 | C(13) -0.19311 | C(13) -0.15434 | C(13) -0.17235 | C(13) -0.15402 | C(13) -0.18954 |
| C(14) -0.18136 | C(14) -0.18157 | C(14) -0.18330 | C(14) -0.18326 | C(14) -0.18426 | C(14) -0.17632 | C(14) -0.17538 | C(14) -0.15705 | C(14) -0.17220 | C(14) -0.15741 |
| C(15) -0.21066 | C(15) -0.19880 | C(15) -0.20182 | C(15) -0.20144 | C(15) -0.20071 | C(15) -0.20741 | C(15) -0.20079 | C(15) -0.19920 | C(15) -0.18192 | C(15) -0.19411 |
| N(25) 1.33527 | I(21) 0.14298 | I(22) 0.09749 | I(23) 0.09082 | I(24) 0.09219 | I(20) 0.15806 | I(18) 0.05925 | I(17) 0.05980 | I(16) 0.05339 | I(19) 0.04704 |
| O(26) -0.60133 | N(25) 1.32588 | N(25) 1.33743 | N(25) 1.33606 | N(25) 1.33796 | N(25) 1.31913 | N(25) 1.32897 | N(25) 1.33617 | N(25) 1.33711 | N(25) 1.33654 |
| O(27) -0.59392 | O(26) -0.59991 | O(26) -0.59813 | O(26) -0.59789 | O(26) -0.59723 | O(26) -0.58481 | O(26) -0.60990 | O(26) -0.60019 | O(26) -0.59916 | O(26) -0.59227 |
| H(23) 0.20082 | O(27) -0.58078 | O(27) -0.59072 | O(27) -0.59186 | O(27) -0.59162 | O(27) -0.60006 | O(27) -0.59051 | O(27) -0.59304 | O(27) -0.59338 | O(27) -0.60435 |
| H(22) 0.20804 | H(23) 0.20468 | H(23) 0.22270 | H(23) 0.22988 | H(23) 0.22293 | H(23) 0.20106 | H(23) 0.20188 | H(23) 0.20121 | H(23) 0.20138 | H(23) 0.20125 |
| H(21) 0.21947 | H(22) 0.22720 | H(21) 0.24015 | H(21) 0.22240 | H(22) 0.21162 | H(22) 0.20742 | H(22) 0.20870 | H(22) 0.20817 | H(22) 0.20795 | H(22) 0.20813 |

Elektrofilik aromatik iyot süstitüsüyonu gerçekleştirmek istediğimiz ve sentezlediğimiz maddelerimizin A halkasında 2', 3', 4'-CH₃ olduğundan -CH₃'ün iyot süstitüsüyonundaki etkisini anlamak için, A halkasında X= -OH iken B halkasında 2', 3', 4'-CH₃ olduğunda iyotlu atomik yük hesaplarını da PM3 parametresiyle hesaplamak istedik. Hesaplanan yük tabloları aşağıda verilmiştir (Çizelge 6.13-6.15).

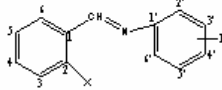
X=-OH, R= 2', 3', 4'-CH₃ olduğunda fenoksi oksijeninin negatif yükünün en fazla azaldığı karbonlar A halkasında 3 karbonu ve B halkasında ise 6' karbonudur. Buna göre mono ve diiyotlu ürünler şu şekilde olmalıdır.



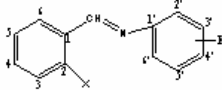


Yapılan iyotlu atomik yük hesaplamaları sonucunda, B halkasında gerçekleşebilecek olan elektrofilik aromatik süstitüsyonda yönlennenin hem azometin (-CH=N-) grubunun hem de metil (-CH₃) süstitüentinin etkisiyle gerçekleştiği sonucuna varabiliriz.

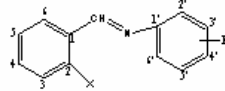
Çizelge 6.13. 2-((2'-tolilimino)metil)fenol'ün (3) iyotlu atomik yükleri.

|  | | | | | | | | |
|---------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|----------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|----------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|----------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|----------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|----------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|----------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|----------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|----------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|
| X=OH R=2'-CH ₃ | I(3) | I(4) | I(5) | I(6) | I(2') | I(3') | I(4') | I(5') |
| Hf: 14,05254 GN: 0,08312 | Hf: 39,91613 GN: 0,07512 | Hf: 35,58150 GN: 0,08234 | Hf: 35,34557 GN: 0,06394 | Hf: 40,23967 GN: 0,08252 | Hf: 40,84354 GN: 0,08637 | Hf: 35,65353 GN: 0,06668 | Hf: 35,54872 GN: 0,09332 | Hf: 39,61484 GN: 0,08532 |
| YÜKLER | YÜKLER | YÜKLER | YÜKLER | YÜKLER | YÜKLER | YÜKLER | YÜKLER | YÜKLER |
| C(1) -0.25894 C(2) -0.12156 C(3) -0.27538 C(4) 0.18728 C(5) -0.22795 C(6) -0.10910 C(7) -0.05325 N(9) -0.13640 C(10) -0.03902 C(11) -0.17456 C(12) -0.19040 C(13) -0.18829 C(14) -0.18341 C(15) -0.09302 C(19) -0.26649 O(25) -0.27485 H(23) 0.19924 H(22) 0.18916 H(21) 0.21955 H(24) 0.18494 | C(1) -0.25503 C(2) -0.09599 C(3) -0.27447 C(4) 0.21515 C(5) -0.22301 C(6) -0.10544 C(7) -0.05602 N(9) -0.13264 C(10) -0.04115 C(11) -0.17338 C(12) -0.19039 C(13) -0.18707 C(14) -0.18359 C(15) -0.09401 C(19) -0.26665 I(21) 0.09549 Q(25) -0.24888 H(23) 0.20292 H(22) 0.21195 H(24) 0.18663 | C(1) -0.23474 C(2) -0.11120 C(3) -0.25034 C(4) 0.19333 C(5) -0.22474 C(6) -0.10362 C(7) -0.05799 N(9) -0.13159 C(10) -0.04218 C(11) -0.17316 C(12) -0.19031 C(13) -0.18648 C(14) -0.18344 C(15) -0.09346 C(19) -0.26677 I(22) 0.04823 Q(25) -0.27086 H(23) 0.22439 H(21) 0.24347 H(24) 0.18982 | C(1) -0.23870 C(2) -0.09763 C(3) -0.26968 C(4) 0.19051 C(5) -0.22198 C(6) -0.08519 C(7) -0.05714 N(9) -0.13155 C(10) -0.04228 C(11) -0.17310 C(12) -0.19048 C(13) -0.18638 C(14) -0.18330 C(15) -0.09307 C(19) -0.26717 I(23) 0.04629 Q(25) -0.27236 H(22) 0.21465 H(21) 0.22420 H(24) 0.21086 | C(1) -0.23966 C(2) -0.11728 C(3) -0.27530 C(4) 0.18878 C(5) -0.19073 C(6) -0.08704 C(7) -0.05819 N(9) -0.13400 C(10) -0.04223 C(11) -0.17457 C(12) -0.19062 C(13) -0.18718 C(14) -0.18339 C(15) -0.09157 C(19) -0.27125 I(24) 0.03430 Q(25) -0.27410 H(23) 0.22492 H(22) 0.19308 H(21) 0.22280 | C(1) -0.23941 C(2) -0.12038 C(3) -0.27544 C(4) 0.18750 C(5) -0.23357 C(6) -0.10710 C(7) -0.04180 N(9) -0.11871 C(10) -0.00788 C(11) -0.18661 C(12) -0.15985 C(13) -0.19073 C(14) -0.17673 C(15) -0.09195 C(19) -0.26802 I(20) 0.07980 Q(25) -0.26994 H(23) 0.19981 H(22) 0.18946 H(21) 0.22022 | C(1) -0.23884 C(2) -0.11982 C(3) -0.27527 C(4) 0.18902 C(5) -0.23134 C(6) -0.10785 C(7) -0.04672 N(9) -0.13641 C(10) -0.03117 C(11) -0.15034 C(12) -0.17897 C(13) -0.16425 C(14) -0.17759 C(15) -0.09303 I(18) 0.05572 C(19) -0.26902 Q(25) -0.27265 H(23) 0.19988 H(22) 0.18975 H(21) 0.22040 | C(1) -0.23881 C(2) -0.11995 C(3) -0.27524 C(4) 0.18861 C(5) -0.23098 C(6) -0.10792 C(7) -0.04700 N(9) -0.14118 C(10) -0.03409 C(11) -0.16992 C(12) -0.16488 C(13) -0.17719 C(14) -0.15885 C(15) -0.08992 I(17) 0.05303 C(19) -0.26833 Q(25) -0.27340 H(23) 0.19996 H(22) 0.18980 H(21) 0.22026 | C(1) -0.23830 C(2) -0.12034 C(3) -0.27533 C(4) 0.18835 C(5) -0.23007 C(6) -0.10813 C(7) -0.04856 N(9) -0.14015 C(10) -0.03125 C(11) -0.17039 C(12) -0.18777 C(13) -0.16116 C(14) -0.17574 C(15) -0.05711 I(16) 0.04836 C(19) -0.26716 Q(25) -0.27410 H(23) 0.19987 H(22) 0.18960 H(21) 0.22000 |

Çizelge 6.14. 2-((3'-tolilimino)metil)fenol'ün (4) iyotlu atomik yükleri.

|  | | | | | | | | | |
|-----------------------------------------------------------------------------------|-----------------------|-----------------------|-----------------------|-----------------------|-----------------------|-----------------------|-----------------------|-----------------------|--------|
| X=OH R=3'-CH ₃ | I(3) | I(4) | I(5) | I(6) | I(2') | I(3') | I(4') | I(6') | |
| Hf: 11,99534 | Hf: 37,86437 | Hf: 33,52145 | Hf: 33,29178 | Hf: 37,85014 | Hf: 39,51520 | Hf: 33,60481 | Hf: 37,81097 | Hf: 44,62781 | |
| GN: 0,08231 | GN: 0,07607 | GN: 0,09510 | GN: 0,06921 | GN: 0,09780 | GN: 0,06349 | GN: 0,07133 | GN: 0,09672 | GN: 0,09223 | |
| YÜKLER | YÜKLER | YÜKLER | YÜKLER | YÜKLER | YÜKLER | YÜKLER | YÜKLER | YÜKLER | YÜKLER |
| C(1) -0.23924 | C(1) -0.23530 | C(1) -0.23500 | C(1) -0.23886 | C(1) -0.23977 | C(1) -0.28036 | C(1) -0.23919 | C(1) -0.23902 | C(1) -0.28033 | |
| C(2) -0.12091 | C(2) -0.09540 | C(2) -0.11061 | C(2) -0.09709 | C(2) -0.11663 | C(2) -0.11894 | C(2) -0.11909 | C(2) -0.11919 | C(2) -0.12021 | |
| C(3) -0.27594 | C(3) -0.27487 | C(3) -0.23084 | C(3) -0.27017 | C(3) -0.27588 | C(3) -0.27693 | C(3) -0.27592 | C(3) -0.27595 | C(3) -0.27640 | |
| C(4) 0.18893 | C(4) 0.21673 | C(4) 0.19481 | C(4) 0.19202 | C(4) 0.19111 | C(4) 0.19287 | C(4) 0.19090 | C(4) 0.19056 | C(4) 0.18896 | |
| C(5) -0.22484 | C(5) -0.21984 | C(5) -0.22130 | C(5) -0.21875 | C(5) -0.18735 | C(5) -0.22887 | C(5) -0.22838 | C(5) -0.22803 | C(5) -0.23283 | |
| C(6) -0.10840 | C(6) -0.10478 | C(6) -0.10297 | C(6) -0.08453 | C(6) -0.08607 | C(6) -0.10877 | C(6) -0.10709 | C(6) -0.10711 | C(6) -0.10888 | |
| C(7) -0.05238 | C(7) -0.05529 | C(7) -0.05740 | C(7) -0.05656 | C(7) -0.05898 | C(7) -0.05048 | C(7) -0.04564 | C(7) -0.04561 | C(7) -0.05228 | |
| N(9) -0.14118 | N(9) -0.13716 | N(9) -0.13399 | N(9) -0.13388 | N(9) -0.13864 | N(9) -0.12490 | N(9) -0.14421 | N(9) -0.14560 | N(9) -0.13751 | |
| C(10) -0.03925 | C(10) -0.04146 | C(10) -0.04247 | C(10) -0.04261 | C(10) -0.04206 | C(10) -0.00382 | C(10) -0.03020 | C(10) -0.03240 | C(10) 0.00330 | |
| C(11) -0.16930 | C(11) -0.16801 | C(11) -0.16785 | C(11) -0.16797 | C(11) -0.16884 | C(11) -0.17382 | C(11) -0.14520 | C(11) -0.16630 | C(11) -0.19203 | |
| C(12) -0.18289 | C(12) -0.18289 | C(12) -0.18279 | C(12) -0.18293 | C(12) -0.18332 | C(12) -0.15673 | C(12) -0.17080 | C(12) -0.16157 | C(12) -0.17002 | |
| C(13) -0.18792 | C(13) -0.18666 | C(13) -0.18609 | C(13) -0.18808 | C(13) -0.18643 | C(13) -0.18532 | C(13) -0.16556 | C(13) -0.17215 | C(13) -0.19645 | |
| C(14) -0.06887 | C(14) -0.06880 | C(14) -0.06852 | C(14) -0.06839 | C(14) -0.06889 | C(14) -0.06489 | C(14) -0.06067 | C(14) -0.02742 | C(14) -0.03371 | |
| C(15) -0.21914 | C(15) -0.21798 | C(15) -0.21742 | C(15) -0.21717 | C(15) -0.21641 | C(15) -0.21897 | C(15) -0.21952 | C(15) -0.22565 | C(15) -0.21537 | |
| C(16) -0.26291 | C(16) -0.26311 | C(16) -0.26336 | C(16) -0.26351 | C(16) -0.26357 | C(16) -0.26515 | C(16) -0.26506 | C(16) -0.27252 | C(16) -0.27892 | |
| O(25) -0.27535 | I(21) 0.09528 | I(22) 0.04807 | I(23) 0.04619 | I(24) 0.03306 | I(20) 0.08910 | I(18) 0.05522 | I(17) 0.05533 | I(19) 0.06253 | |
| H(23) 0.19924 | O(25) -0.24936 | O(25) -0.27131 | O(25) -0.27284 | O(25) -0.27505 | O(25) -0.27131 | O(25) -0.27312 | O(25) -0.27395 | O(25) -0.27301 | |
| H(22) 0.18904 | H(23) 0.20291 | H(23) 0.22439 | H(22) 0.21453 | H(23) 0.22492 | H(23) 0.19952 | H(23) 0.19988 | H(23) 0.19993 | H(23) 0.19953 | |
| H(21) 0.21952 | H(22) 0.21184 | H(21) 0.24342 | H(21) 0.22417 | H(22) 0.19492 | H(22) 0.18918 | H(22) 0.18963 | H(22) 0.18965 | H(22) 0.18917 | |
| H(24) 0.18304 | H(24) 0.18675 | H(24) 0.18993 | H(24) 0.21096 | H(21) 0.22287 | H(21) 0.22000 | H(21) 0.22038 | H(21) 0.22021 | H(21) 0.21983 | |

Çizelge 6.15. 2-((4'-tolilimino)metil)fenol'ün (5) iyotlu atomik yükleri.



| X=OH R=4'-CH ₃ | I(3) | I(4) | I(5) | I(6) | I(2') | I(3') | I(5') | I(6') |
|---------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|----------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|----------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|----------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|----------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|----------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|----------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|----------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|----------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|
| Hf: 11,87945 GN: 0,05917 | Hf: 37,74208 GN: 0,08484 | Hf: 33,39749 GN: 0,07144 | Hf: 33,17040 GN: 0,08648 | Hf: 37,73004 GN: 0,08712 | Hf: 39,40022 GN: 0,06589 | Hf: 36,94424 GN: 0,09253 | Hf: 36,91560 GN: 0,04606 | Hf: 41,11536 GN: 0,09323 |
| YÜKLER | YÜKLER | YÜKLER | YÜKLER | YÜKLER | YÜKLER | YÜKLER | YÜKLER | YÜKLER |
| C(1) -0.23910 C(2) -0.12134 C(3) -0.27581 C(4) 0.18827 C(5) -0.22372 C(6) -0.10875 C(7) -0.05499 N(9) -0.13842 C(10) -0.05398 C(11) -0.15636 C(12) -0.18841 C(13) -0.07954 C(14) -0.18048 C(15) -0.20787 C(17) -0.26282 O(25) -0.27562 H(23) 0.19913 H(22) 0.18896 H(21) 0.21937 H(24) 0.18511 | C(1) -0.25515 C(2) -0.09584 C(3) -0.27444 C(4) 0.21805 C(5) -0.21865 C(6) -0.10515 C(7) -0.05799 N(9) -0.13436 C(10) -0.05637 C(11) -0.15491 C(12) -0.18837 C(13) -0.07805 C(14) -0.18082 C(15) -0.20637 C(17) -0.26336 I(21) 0.09489 O(25) -0.24960 H(23) 0.20283 H(22) 0.21179 H(24) 0.18683 | C(1) -0.23486 C(2) -0.11074 C(3) -0.25075 C(4) 0.19416 C(5) -0.22028 C(6) -0.10334 C(7) -0.08011 N(9) -0.13318 C(10) -0.05748 C(11) -0.15483 C(12) -0.18880 C(13) -0.07730 C(14) -0.18073 C(15) -0.20570 C(17) -0.26389 I(22) 0.04757 O(25) -0.27160 H(23) 0.22431 H(21) 0.24331 H(24) 0.19001 | C(1) -0.23853 C(2) -0.09755 C(3) -0.27004 C(4) 0.19132 C(5) -0.21753 C(6) -0.08491 C(7) -0.05927 N(9) -0.13308 C(10) -0.05762 C(11) -0.15471 C(12) -0.18877 C(13) -0.07724 C(14) -0.18067 C(15) -0.20542 C(17) -0.26371 I(23) 0.04582 O(25) -0.27310 H(23) 0.21447 H(21) 0.22403 H(24) 0.21105 | C(1) -0.23965 C(2) -0.11702 C(3) -0.27575 C(4) 0.19043 C(5) -0.18616 C(6) -0.08643 C(7) -0.06166 N(9) -0.13387 C(10) -0.05696 C(11) -0.15574 C(12) -0.18907 C(13) -0.07768 C(14) -0.18098 C(15) -0.20476 C(17) -0.26342 I(24) 0.03317 O(25) -0.27531 H(23) 0.22481 H(22) 0.19484 H(21) 0.22249 | C(1) -0.28042 C(2) -0.11937 C(3) -0.27680 C(4) 0.19198 C(5) -0.22770 C(6) -0.10712 C(7) -0.05308 N(9) -0.12212 C(10) -0.02117 C(11) -0.16009 C(12) -0.16341 C(13) -0.07542 C(14) -0.17794 C(15) -0.20852 C(17) -0.26383 I(20) 0.08830 O(25) -0.27156 H(23) 0.19943 H(22) 0.18909 H(21) 0.21985 | C(1) -0.25903 C(2) -0.11971 C(3) -0.27577 C(4) 0.18996 C(5) -0.22881 C(6) -0.10757 C(7) -0.04904 N(9) -0.14094 C(10) -0.04687 C(11) -0.12972 C(12) -0.18338 C(13) -0.04622 C(14) -0.17324 C(15) -0.20702 C(17) -0.27680 I(18) 0.05753 O(25) -0.27357 H(23) 0.19972 H(22) 0.18949 H(21) 0.22015 | C(1) -0.25891 C(2) -0.11964 C(3) -0.27599 C(4) 0.18957 C(5) -0.22897 C(6) -0.10716 C(7) -0.04810 N(9) -0.14247 C(10) -0.04580 C(11) -0.15470 C(12) -0.18444 C(13) -0.04621 C(14) -0.16995 C(15) -0.18551 I(16) 0.05317 C(17) -0.27646 O(25) -0.27446 H(23) 0.19990 H(22) 0.18947 H(21) 0.21991 | C(1) -0.28034 C(2) -0.12033 C(3) -0.27642 C(4) 0.18877 C(5) -0.23222 C(6) -0.10692 C(7) -0.05589 N(9) -0.13612 C(10) -0.01166 C(11) -0.17732 C(12) -0.17897 C(13) -0.08409 C(14) -0.15561 C(15) -0.19948 C(17) -0.26201 I(19) 0.08004 O(25) -0.27320 H(23) 0.19950 H(22) 0.18911 H(21) 0.21974 |

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 genleştikçe küçük bir miktar basınç-hacim işi yapıldığından bu durumda ölçülen tepkime ısısı farklı olacaktır. Bu nedenle yeni bir özellik tanımlamak gerekir. Bu özellik entalpi değişimi olarak ifade edilen (ΔH) 'dır. (ΔH) sabit basınçta gerçekleşen bir tepkimenin ısısı anlamındadır. (ΔH) 'ın (+) olduğu tepkimeler endotermik , (-) olduğu tepkimeler ise ekzotermik tepkimelerdir.

Kullanılabilen bir başka veri ise entropidir yani bir tepkimenin düzensizliği olarak ifade edilir. Bir sistemin entropisi (düzensizliği) artıyor ve bu artış evrenin de entropisinde artışa neden oluyorsa bu olay sistemdeki değişimin istemli olduğu anlamına gelir (Termodinamiğin ikinci yasası).

Gibbs serbest enerjisi ise ; $\Delta G^{\circ} = \Delta H^{\circ} - T \Delta S^{\circ}$ olarak ifade edilir ve istemliliğin bir ölçütü olarak kabul edilir. ΔG° nin işareti ve büyüklüğü ile ilgili bilgiler çizelge 6.16 ve çizelge 6.17 de verilmiştir.

Çizelge 6.16. İstemli Değişimin Ölçütü

| DURUM | | | ΔH | ΔS | ΔG | SONUÇ |
|--------------|--|--|------------------------------|------------------------------|------------------------------|-------------------------------------|
| 1 | | | - | + | - | <i>Bütün sıcaklıklarda istemli</i> |
| | | | | | - | <i>Düşük sıcaklıklarda istemli</i> |
| 2 | | | - | { | + | <i>Yüksek sıcaklıklarda</i> |
| | | | | | + | <i>istemli</i> |
| | | | | | | <i>Düşük sıcaklıklarda istemsiz</i> |
| 3 | | | + | + | - | |
| 4 | | | + | { | + | <i>Yüksek sıcaklıklarda istemli</i> |
| | | | | | | <i>Bütün sıcaklıklarda istemsiz</i> |
| | | | | - | | |

Çizelge 6.17. ΔG° Büyüklüğünün önemi (298 K).

| 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 | gerekir |
| -10 | $5,6 \times 10^1$ | |
| -50 | $5,8 \times 10^8$ | Tepkime tamamlanır |
| -100 | $3,3 \times 10^{17}$ | |
| -200 | $1,1 \times 10^{35}$ | |

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

Bir tepkimede ;

Tepkenler \longrightarrow Ürünler

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

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

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

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

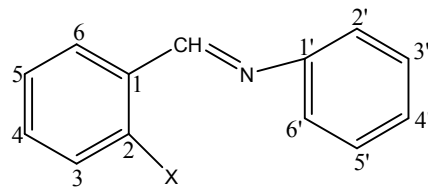
$$\Delta G^\circ = \Delta H^\circ - T \Delta S^\circ \text{ dir.}$$

Bu şekilde ΔH ve ΔS değerlerinden yararlanılarak ΔG değerleri hesaplanmıştır.

Yapılan hesaplamalar sonucunda ΔH ve ΔS pozitif işaretli , ΔG ise negatif işaretli olarak hesaplanmıştır. Bu durum çizelge 6.16'ya göre tepkimelerin yüksek

sıcaklıklarda istemli olacağını göstermektedir. Çizelge 6.17'den yararlanıldığında, kJ/mol biriminde hesaplanan ΔG değerlerinin düşük olduğu bu yüzden K_d (termodinamiksel denge sabiti) değerinin hesaplanması gerektiği anlaşılmıştır. Daha sonra $\Delta G = -RT \ln K_d$ bağıntısını kullanarak K_d değerini hesapladık. Hesapladığımız ΔG ve K_d değerlerine göre süstitüe feniliminometilbenzenlerin elektrofilik aromatik iyot süstitüsüyonu tepkimelerini yorumlamaya çalıştık.

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



A Halkası

B Halkası



Çizelge 6.18. İyot Süstitüe 2-((fenilimino)metil)fenol'ün termodinamik Hesaplamaları

| X=OH | H:ENTALPİ (kJ/mol) | S:ENTROPİ (kJ/Kmol) | ΔH (kJ/mol) | ΔS (kJ/Kmol) | ΔG (kJ/mol) | K kJ/L.atm |
|-------|-----------------------|------------------------|------------------------|-------------------------|------------------------|------------------|
| R=H | 6569,1779 | 95,9853 | | | | |
| I(3) | 6936,6298 | 101,6464 | 1,53741875 | 0,023686042 | -5,5210218 | 9,283756 |
| I(4) | 6957,2967 | 101,5346 | 1,623889059 | 0,023218271 | -5,2951557 | 8,474887 |
| I(5) | 6977,4314 | 102,2289 | 1,708132644 | 0,026123222 | -6,0765876 | 11,617245 |
| I(6) | 6988,2051 | 102,1066 | 1,753209805 | 0,025611519 | -5,8790229 | 10,726895 |
| I(6') | 7408,1282 | 104,8747 | 3,510168055 | 0,03719325 | -7,5734203 | 21,255323 |
| I(5') | 7407,2906 | 105,1586 | 3,506663537 | 0,038381087 | -7,9309004 | 24,554255 |
| I(4') | 6930,7654 | 101,4350 | 1,5128821 | 0,022801545 | -5,2819782 | 8,429934 |
| I(3') | 7419,5474 | 105,3501 | 3,557945988 | 0,039182323 | -8,1183863 | 26,484346 |
| I(2') | 6944,4142 | 101,2562 | 1,569988679 | 0,022053446 | -5,00193811 | 7,529026 |

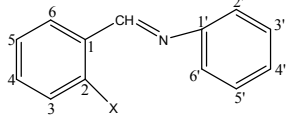
Yapılan hesaplamalar sonucunda elde edilen K_d değerlerine göre, elektrofilik aromatik iyot yerdeğiştirmesinin B halkasında 3' ve 5' karbonlarında olabileceği görölmektedir. 3' ve 5' karbonları azometin grubuna göre meta konumlarındadır. Bu sonuca göre B halkasındaki yerdeğiştirmenin azometin grubunun yönlendiriciliğinde değil, A halkasına sübtitüe olan $-OH$ 'ın yönlendiriciliğinde gerçekteştiğini söyleyebiliriz. Buradan A halkasındaki $-OH$ 'ın B halkasını aktive ettiğini de görmekteyiz.

Çizelge 6.19. İyot Sübtitüe N-(2-klorobenziliden)benzamin'in termodinamik hesaplamaları

| X=Cl | H:ENTALPİ (kJ/mol) | S:ENTROPİ (kJ/Kmol) | ΔH (kJ/mol) | ΔS (kJ/Kmol) | ΔG (kJ/mol) | K kJ/L.atm |
|-------|-----------------------|------------------------|------------------------|-------------------------|------------------------|------------------|
| R=H | 6400,7560 | 95,6724 | | | | |
| I(3) | 6774,1735 | 100,8970 | 1,56237882 | 0,021859726 | -4,951819 | 7,378261 |
| I(4) | 7279,0931 | 104,8680 | 3,674962426 | 0,03847439 | -7,790405 | 23,20069 |
| I(5) | 6803,4081 | 101,6894 | 1,684696386 | 0,025175128 | -5,817491 | 10,463786 |
| I(6) | 7210,5735 | 104,2276 | 3,38827642 | 0,035794957 | -7,278620 | 18,871016 |
| I(6') | 7292,1719 | 104,6861 | 3,729684126 | 0,037713321 | -7,508885 | 20,708853 |
| I(5') | 7240,5417 | 104,6037 | 3,513663369 | 0,037368559 | -7,622167 | 21,677643 |
| I(4') | 7244,6814 | 104,7841 | 3,530983874 | 0,038123353 | -7,829775 | 23,572278 |
| I(3') | 7264,9219 | 105,1206 | 3,615670126 | 0,039531269 | -8,164647 | 26,983482 |
| I(2') | 7250,3832 | 104,1688 | 3,554840205 | 0,035548938 | -7,038743 | 17,129694 |

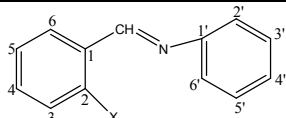
X= -Cl olduğu zaman ise, olası yer değiştirmenin A halkasında 4 karbonunda B halkasında ise 3' ve 4' karbonlarında olacağı görölmektedir. Sonuçlar X= -OH olduğu zamankilerle paraleldir. A halkasında da yer değiştirmenin olabileceği sonucunu $-Cl$ 'un A halkasını daha az aktive ederek ve dolayısıyla rezonans kararlılığının B halkasında azalması olarak ifade edebiliriz. Bu durumu B halkasında $-Cl$ 'un yönlendiriciliğinin azalması olarak ifade edebiliriz.

Çizelge 6.20. İyot Sübtitüe N-(2-metilbenziliden)benzamin'in termodinamik hesaplamaları

|  | | | | | | |
|-----------------------------------------------------------------------------------|-----------------------|------------------------|----------------|-----------------|----------------|------------------|
| X=CH ₃ | H:ENTALPİ (kJ/mol) | S:ENTROPİ (kJ/Kmol) | ΔH (kJ/mol) | ΔS (kJ/Kmol) | ΔG (kJ/mol) | K kJ/L.atm |
| R=H | 6548,6521 | 95,4900 | | | | |
| I(3) | 6980,1322 | 101,8247 | 1,805312738 | 0,026504385 | -6,092993 | 11,694424 |
| I(4) | 7463,8789 | 105,1343 | 3,829308931 | 0,040351751 | -8,195512 | 27,321717 |
| I(5) | 6997,1513 | 102,0726 | 1,876520653 | 0,027541598 | -6,330875 | 12,872850 |
| I(6) | 7046,5775 | 102,2764 | 2,083319874 | 0,028394298 | -6,378180 | 13,120982 |
| I(6') | 7208,6591 | 103,7237 | 2,761469288 | 0,034449801 | -7,504571 | 20,672827 |
| I(5') | 7435,0157 | 105,0240 | 3,708545302 | 0,039890256 | -8,178750 | 27,137508 |
| I(4') | 7449,7032 | 105,1468 | 3,769997802 | 0,040404051 | -8,270409 | 28,160207 |
| I(3') | 7460,1622 | 105,4287 | 3,813758258 | 0,041583521 | -8,578130 | 31,884030 |
| I(2') | 7572,7556 | 106,0029 | 4,284849044 | 0,043985974 | -8,822971 | 35,195630 |

X= -CH₃ olduğu zaman ise, yönlennmelerin A halkasında 4 numaralı karbondan B halkasında ise 2', 3' ve 4' numaralı karbonlarda olabileceği düşünülmektedir. Sonuçlar X= -Cl ile paraleldir.

Çizelge 6.21. İyot Sübtitüe N-(2-nitrobenziliden)benzamin'in termodinamik hesaplamaları

|  | | | | | | |
|-------------------------------------------------------------------------------------|-----------------------|------------------------|----------------|-----------------|----------------|-----------------|
| X=NO ₂ | H:ENTALPİ (kJ/mol) | S:ENTROPİ (kJ/Kmol) | ΔH (kJ/mol) | ΔS (kJ/Kmol) | ΔG (kJ/mol) | K kJ/L.atm |
| R=H | 6830,0620 | 98,9402 | | | | |
| I(3) | 7512,5706 | 105,9149 | 2,855615982 | 0,029182145 | -5,840663 | 10,56210 |
| I(4) | 7680,2149 | 107,8723 | 3,557039734 | 0,037371906 | -7,579788 | 21,31002 |
| I(5) | 7199,5946 | 104,4669 | 1,546124398 | 0,023123713 | -5,344742 | 8,64620 |
| I(6) | 7584,7256 | 106,8078 | 3,157512502 | 0,032918038 | -6,652062 | 14,65454 |
| I(6') | 7624,2549 | 106,3418 | 3,322903094 | 0,030968294 | -5,905648 | 10,84278 |
| I(5') | 7574,3218 | 107,1396 | 3,113983003 | 0,03430629 | -7,109291 | 17,62443 |
| I(4') | 7632,4306 | 107,6030 | 3,357110222 | 0,036245155 | -7,443946 | 20,17313 |
| I(3') | 7203,7269 | 104,3688 | 1,563413942 | 0,022713262 | -5,205138 | 8,17251 |
| I(2') | 7225,3140 | 104,0023 | 1,653734368 | 0,021179826 | -4,657853 | 6,55281 |

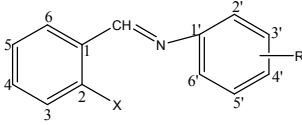
X= -NO₂ olduğunda, hesaplanan K_d değerlerinin X= -OH, CH₃ ve Cl bağlanarak bulunan değerlerden oldukça düşük olduğunu görmekteyiz. Olası yer değiştirmenin A halkasında 4 karbonunda B halkasında ise 4' karbonunda olacağı görülmektedir. 4' karbonu azometin grubuna göre para konumundadır. Sonuç olarak A halkasına süstitüe olan -NO₂'nun B halkasını deaktive etmesi sonucu, B halkasındaki yönlenmelerin azometin grubunun etkisinde olduğunu söyleyebiliriz.

Çizelge 6.22. 2-((2'-tolilimino)metil)fenol'ün (3) termodinamik hesaplamaları

| X=OH | H:ENTALPİ (kJ/mol) | S:ENTROPİ (kJ/Kmol) | ΔH (kJ/mol) | ΔS (kJ/Kmol) | ΔG (kJ/mol) | K kJ/L.atm |
|----------------------|-----------------------|------------------------|----------------|-----------------|----------------|-----------------|
| R=2'-CH ₃ | 8984,077 | 116,1024 | | | | |
| I(3) | 9856,7104 | 126,3661 | 3,651098146 | 0,042943321 | -9,146011 | 40,09693 |
| I(4) | 9905,8012 | 127,0342 | 3,856494053 | 0,045738651 | -9,773624 | 51,65579 |
| I(5) | 9894,4883 | 126,8332 | 3,809160879 | 0,044897667 | -9,570343 | 47,58697 |
| I(6) | 9925,424 | 126,9694 | 3,938595848 | 0,045467528 | -9,610727 | 48,36893 |
| I(6') | 10138,8117 | 128,9788 | 4,831409985 | 0,053874858 | -11,22329 | 92,72941 |
| I(5') | 9900,0886 | 127,1269 | 3,832592534 | 0,046126508 | -9,91310 | 54,64715 |
| I(4') | 9911,719 | 127,2693 | 3,881254128 | 0,04672231 | -10,04199 | 57,56504 |
| I(3') | 9675,2571 | 124,8394 | 2,891897538 | 0,036555608 | -8,0016736 | 25,26573 |

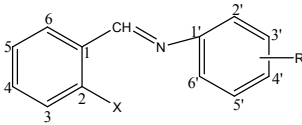
Hesaplama sonuçlarına göre, yönlenmelerin B halkasında 4' ve 6' numaralı karbonlarda olacağı görülmektedir.

Çizelge 6.23. 2-((3'-tolilimino)metil)fenol'ün (4) termodinamik hesaplamaları

|  | | | | | | |
|-----------------------------------------------------------------------------------|-----------------------|------------------------|------------------------|-------------------------|------------------------|-----------------|
| X=OH | H:ENTALPİ (kJ/mol) | S:ENTROPI (kJ/Kmol) | ΔH (kJ/mol) | ΔS (kJ/Kmol) | ΔG (kJ/mol) | K kJ/L.atm |
| R=3'-CH ₃ | 8744,5493 | 115,2012 | | | | |
| I(3) | 9617,2099 | 125,4048 | 3,65121195 | 0,042691862 | -9,070963 | 38,90063 |
| I(4) | 9647,1105 | 125,5675 | 3,776316061 | 0,043372599 | -9,148718 | 40,14076 |
| I(5) | 9685,4431 | 127,3689 | 3,936699659 | 0,050909657 | -11,23437 | 93,14503 |
| I(6) | 9690,1636 | 126,1533 | 3,956450231 | 0,045823586 | -9,698978 | 50,12278 |
| I(6') | 9632,2908 | 126,0501 | 3,714310436 | 0,045391798 | -9,8124452 | 52,47151 |
| I(5') | 9583,2773 | 123,3855 | 3,509237952 | 0,034243111 | -6,695209 | 14,91197 |
| I(4') | 9605,3921 | 125,4785 | 3,601766275 | 0,043000223 | -9,212300 | 41,18416 |
| I(2') | 9347,4769 | 120,6385 | 2,522649078 | 0,022749663 | -4,256750 | 5,57342 |

X= -OH, R= 3'- CH₃ durumunda ise elektrofilik aromatik iyot yerdeğiştirmenin sadece A halkasında 5 numaralı karbonda olacağı görölmektedir. 5 numaralı karbon – OH'a göre para konumundadır.

Çizelge 6.24. 2-((4'-tolilimino)metil)fenol'ün (5) termodinamik hesaplamaları

|  | | | | | | |
|-------------------------------------------------------------------------------------|-----------------------|------------------------|------------------------|-------------------------|------------------------|-----------------|
| X=OH | H:ENTALPİ (kJ/mol) | S:ENTROPI (kJ/Kmol) | ΔH (kJ/mol) | ΔS (kJ/Kmol) | ΔG (kJ/mol) | K kJ/L.atm |
| R=4'-CH ₃ | 8711,5217 | 114,4718 | | | | |
| I(3) | 9615,4612 | 125,1013 | 3,782082868 | 0,044473828 | -9,471117 | 45,71890 |
| I(4) | 9632,4515 | 125,2147 | 3,853170283 | 0,044948294 | -9,54142 | 47,03471 |
| I(5) | 9625,6591 | 125,216 | 3,824750882 | 0,044953733 | -9,571461 | 47,60844 |
| I(6) | 9638,7317 | 125,2883 | 3,87944664 | 0,045256236 | -9,606911 | 48,29450 |
| I(6') | 9627,8485 | 125,5837 | 3,833911331 | 0,04649219 | -10,02076 | 57,07385 |
| I(5') | 9327,6861 | 120,4242 | 2,57803185 | 0,024904842 | -4,843610 | 7,06296 |
| I(3') | 9307,4997 | 120,887 | 2,493571952 | 0,026841197 | -5,505104 | 9,22430 |
| I(2') | 9667,6374 | 125,9516 | 4,000388089 | 0,048031483 | -10,3129 | 64,21842 |

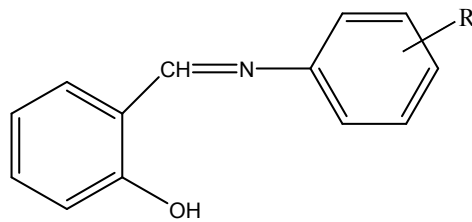
X= -OH, R= 4'-CH₃ durumunda ise olası yer değiştirmenin yalnızca B halkasında 2' ve 6' karbonlarında gerçekleşebileceği görölmektedir.

Teorik hesaplama sonuçlarına göre, elektrofilik aromatik iyot yerdeşiştirmesinde, yönlendirmede azometin grubunun ve $-OH$ 'ın etkili olduğunu, metil grubunun ise etkisinin olmadığını söyleyebiliriz.

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

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

Bu nedenle fenolik Schiff bazları (2, 3, 4, 5) 2-hidroksi benzaldehit'in (1) anilin ve 2', 3' ve 4'-metil sübstitüe anilinlerden Savich ve çalışma arkadaşlarının (1969) yöntemine göre sentezlendi. Sentezlenen Schiff bazlarının yapıları UV, ¹H-NMR ve ¹³C-NMR spektrumları ile aydınlatılmıştır.



(2) R= H

(3) R= 2'-CH₃

(4) R= 3'-CH₃

(5) R= 4'-CH₃

Sentezlediğimiz ve yapılarını tam olarak aydınlattığımız Schiff bazlarından 2-((fenilimino)metil)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 su ile muamele 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 ($R_f = 0,83$) elde edildi. Elde edilen maddenin ($n_D = 1,02-1,03$ °C) ve kütle spektrumunda 324 M^+ iyon piki gözlemlendi. Kütle spektrumu maddemizin $C_{13}H_{10}NOI$ 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).

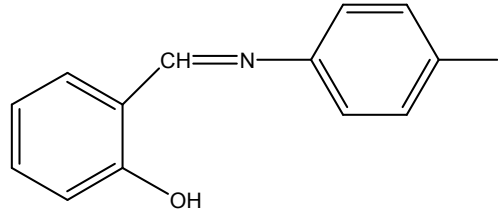
1H -NMR teorik hesaplamaları Chem Office 2004 programı ile yapılmıştır. Hesaplanan değerler Çizelge 6.25'de parantez içerisinde gösterilmiştir.

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 3-protonluk dubletin 3-2'-6'-H ve 6,98 ppm'deki 1-protonluk tripletin 5-H protonlarına ait oldukları işaretlenmiştir.

Maddenin ^{13}C -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. ^{13}C -NMR teorik hesaplamaları için Chem Office 2004 programından yararlanıldı. Hesaplanan değerler Çizelge 6.26'da parantez içinde gösterilmiştir. Bu sonuçlara göre deneysel ve teorik değerlerin uyum içinde olduğu gözlemlenmiştir. Maddenin ^{13}C -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 edilen verilere göre; maddemizin yapısının 2-((4'-iyodofenilimino)metil)fenol (6) olduğu anlaşılmıştır.



(6)

Anilin Schiff bazının (2) iyotlama reaksiyonunda tek ürün olarak 2-((4'-iyodofenilimino)metil)fenol (6) vermesi üzerine Schiff bazımızın B halkasında bulunan metil sübtitüentinin iyot sübtitüsyonuna etkisini incelemek istedik. Bunun için de 2-((2'-tolilimino)metil)fenol'ün (3) iyot ile DMSO-H⁺ katalizörlüğünde iyotlama reaksiyonunu gerçekleştirmek istedik.

2-((2'-tolilimino)metil)fenol (3) iyot ile DMSO-H⁺ katalizörlüğünde 2 saat reflaks edildi. Belirli aralıklarla İTK(SiO₂ / Hekzan-Toluen; 3 / 7) kontrolü yapılarak Schiff bazının tamamen reaksiyona girip girmediği izlendi. Reaksiyon sonunda elde edilen çözelti buzlu su ile muamele edildi ve daha sonra oluşan çökelek süzülerek % 10'luk Na₂S₂O₃ çözeltisi ile yıkandıktan sonra İTK(SiO₂ / Hekzan-Toluen; 3 / 7) kontrolünde iki farklı ürünün varlığı gözlemlendi (Rf= 0,58, Rf= 0,72).

İTK (SiO₂ / Hekzan-Toluen; 3/7) ile saflaştırılması sonunda Rf= 0,72 olan ürün (e.n: 119-120 °C) % 23 verimle etil alkolden turuncu renkli kristallendirildi.

Ürünün kütle spektrumu (Şekil 5.17) 338'de moleküler iyon piki verdi. Bu da C₁₄H₁₂NOI kapalı formülünü doğruladı.

Maddenin kimyasal analiz sonuçları da yapıyı doğrulamıştır.

Hesaplanan: %C 49.85, %H 3.58, %N 4.15

Gözlenen : %C 49.20, %H 2.64, %N 4.08 değerleri uyum içindedir.

Maddenin UV spektrumu (EtOH) 221.0, 274.0, 332.0 nm'de absorpsiyon maksimumları verdi (Şekil 5.18). Asidik ortamdaki UV spektrumunda 226.0, 268.0 nm'de ; bazik ortamdaki UV spektrumunda ise 228.0, 268.0 nm'de absorpsiyon maksimumları gözlemlendi.

Maddenin ¹H-NMR spektrumu da yapıyı desteklemiştir (Şekil 5.19).

¹H-NMR teorik hesaplamaları Chem Office 2004 programı ile yapılmıştır. Hesaplanan değerler Çizelge 6.25'de parantez içerisinde gösterilmiştir.

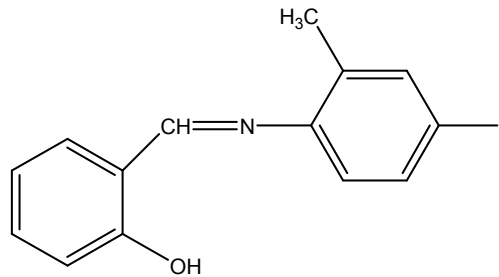
¹H-NMR spektrumundaki (CDCl₃) (Şekil 5.19) 13,22 ppm'deki 1-protonluk singletin fenolik –OH protonuna; 8,55 ppm'deki 1- protonluk singletin azometin (-CH=N-) protonuna, 2,36 ppm'deki 3-protonluk singletin de – CH₃ protonlarına ait olduğu işaretlenmiştir. Aromatik bölgenin genişletilmiş ¹H-NMR spektrumunda (Şekil 5.19a) aromatik protonlar işaretlendi. 7,62 ppm'deki 1- protonluk singletin 3'-H, 7,58 ppm'deki 1-protonluk dubletin 6-H, 7,43 ppm'deki 1-protonluk tripletin 4-H, 7,43 ppm'deki 1-protonluk dubletin 5'-H, 7,06 ppm'deki 1-protonluk dubletin 6'-H, 6,97 ppm'deki 1-protonluk tripletin 5-H ve 6,85 ppm'deki 1-protonluk dubletin 3-H protonlarına ait olduğu işaretlenmiştir.

Maddenin ¹³C-NMR spektrumunda (Şekil 5.20) iyodun B halkasındaki 4'-C karbonuna süstitüe olduğu 91,56 ppm'deki sinyalden anlaşıldı. Bu da ürünümüzün

yapısını tam olarak aydınlatmamıza yardımcı oldu. ^{13}C -NMR teorik hesaplamaları için Chem Office 2004 programından yararlanıldı. Hesaplanan değerler Çizelge 6.26'da parantez içerisinde gösterilmiştir.

^{13}C -NMR spektrumunda 14 tane sinyalin gözleendiği bunlardan 5 tanesinin C sinyali, 9 tanesinde CH sinyalleri olduğu gözlenmiştir. 162,578 ppm'de gözlenen sinyalin azometin (-CH=N-) karbonuna ait olduğu düşünöldü. 161,22 -147,196-134,822-119,198-91,56 ppm'deki 5 tane küçük sinyalin sırasıyla hidrojen içermeyen 2-C, 1'-C, 2'-C, 1-C ve 4'-C karbonlarına ait olduğu işaretlendi. 139,436-136,058-137,512-132,414-119,568-119,242-117,308-17,954 ppm'deki CH sinyallerinin sırasıyla 3'-C, 5'-C, 4-C, 6-C, 6'-C, 5-C, 3-C ve -CH₃ karbonlarına ait olduğu işaretlendi.

Elde edilen verilere göre; maddemizin yapısının 2-((4'-iyodo-2'-metilfenilimino)metil)fenol (7) olduğu anlaşılmıştır.



(7)

R_f= 0,58 olan ürün (e.n:61-63 °C) % 42 verimle aseton-metanol karışımından turuncu renkli kristaller olarak elde edildi.

Ürünün kütle spektrumu (Şekil 5.21) 338'de moleküler iyon piki verdi. Bu da C₁₄H₁₂NOI kapalı formülünü doğruladı.

Maddenin kimyasal analiz sonuçları da yapıyı doğrulamıştır.

Hesaplanan: %C 49.85, %H 3.58, %N 4.15

Gözlenen : %C 49.20, %H 2.64, %N 4.08 değerleri uyum içindedir.

Maddenin UV spektrumu (EtOH) 268.0, 227.0 nm'de absorpsiyon maksimumları verdi (Şekil 5.22). Asidik ortamdaki UV spektrumunda 268.0, 226.0 nm'de, bazik ortamdaki UV spektrumunda ise 229.0, 268.0, 339.0 nm'de absorpsiyon maksimumları gözlemlendi. Bazik UV spektrumunda 339.0 nm'de farklı pik gözlemlendi.

Maddenin ¹H-NMR spektrumu da yapıyı desteklemiştir (Şekil 5.23).

¹H-NMR teorik hesaplamaları Chem Office 2004 programı ile yapılmıştır. Hesaplanan değerler Çizelge 6.25'de parantez içerisinde gösterilmiştir.

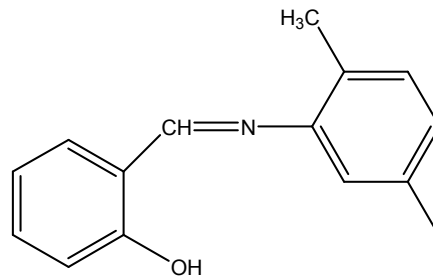
¹H-NMR spektrumundaki (CDCl₃) (Şekil 5.23) 13,20 ppm'deki 1-protonluk singletin fenolik –OH protonuna; 8,57 ppm'deki 1- protonluk singletin azometin (-CH=N-) protonuna, 2,37 ppm'deki 3-protonluk singletinde –CH₃ protonlarına ait olduğu işaretlenmiştir. Aromatik bölgenin genişletilmiş ¹H-NMR spektrumunda (Şekil 5.23a) aromatik protonlar işaretlendi. 7,63 ppm'deki 1- protonluk singletin 6'-H, 7,60ppm'deki 1-protonluk dubletin 4'-H, 7,42 ppm'deki 1-protonluk tripletin 4-H, 7,43 ppm'deki 1-protonluk dubletin 6-H, 7,06 ppm'deki 1-protonluk dubletin 3'-H, 6,98 ppm'deki 1-protonluk tripletin 5-H ve 6,87 ppm'deki 1-protonluk dubletin 3-H protonlarına ait olduğu işaretlenmiştir.

Maddenin ¹³C-NMR spektrumunda (Şekil 5.24) iyodun B halkasındaki 5'-C karbonuna süstitüe olduğu 91,70 ppm'deki sinyalden anlaşıldı. Bu da ürünümüzün yapısını tam olarak aydınlatmamıza yardımcı oldu. ¹³C-NMR teorik hesaplamaları için Chem Office 2004 programından yararlanıldı. Hesaplanan değerler Çizelge 6.26'da parantez içerisinde gösterilmiştir.

¹³C-NMR spektrumunda 14 tane sinyalin gözlemlendiği bunlardan 5 tanesinin C sinyali, 9 tanesinin de CH sinyalleri olduğu gözlemlenmiştir. 162,502 ppm'de gözlenen sinyalin azometin (-CH=N-) karbonuna ait olduğu düşünüldü. 161,233 -147,090-

134,879-119,213-91,70 ppm'deki 5 tane küçük sinyalin sırasıyla hidrojen içermeyen 2-C, 1'-C, 2'-C, 1-C ve 5'-C karbonlarına ait olduğu işaretlendi. 139,440-136,064-133,524-132,464-119,536-119,264-117,321-18,020 ppm'deki CH sinyallerinin sırasıyla 4'-C, 6'-C, 6-C, 4-C, 3'-C, 5-C, 3-C ve -CH₃ karbonlarına ait olduğu işaretlendi.

Elde edilen verilere göre; maddemizin yapısının 2-((5'-iyodo-2'-metilfenilimino)metil)fenol (8) olduğu anlaşılmıştır.



(8)

2-((2'-tolilimino)metil)fenol'ün (3) iyotlama reaksiyonundan 2 tane ürün vermesi üzerine Schiff bazımızdaki B halkasındaki 3' konumunda bulunan metil sübstitüentinin iyot sübstitüsyonuna etkisini araştırmak istedik. Bunun için de 2-((3'-tolilimino)metil)fenol'ün (4) iyot ile DMSO-H⁺ katalizörlüğünde iyotlama reaksiyonunu gerçekleştirmek istedik.

2-((3'-tolilimino)metil)fenol (4) iyot ile DMSO-H⁺ katalizörlüğünde 2 saat reflaks edildi. Belirli aralıklarla İTK(SiO₂ / Hekzan-Toluen; 3 / 7) kontrolü yapılarak Schiff bazının tamamen reaksiyona girip girmediği izlendi. Reaksiyon sonunda elde edilen çözelti buzlu su ile muamele edildi ve daha sonra oluşan çökelek süzülerek % 10'luk Na₂S₂O₃ çözeltisi ile yıkandıktan sonra İTK(SiO₂ / Hekzan-Toluen; 3/7) kontrolünde tek bir ürünün varlığı gözlemlendi (Rf= 0.82).

İTK (SiO₂ / Hekzan-Toluen; 3/7) ile saflaştırılması sonunda Rf= 0,82 olan ürün (e.n: 60-61 °C) % 38 verimle metanolden sarı renkli kristallendirildi.

Ürünün kütle spektrumu (Şekil 5.25) 338'de moleküler iyon piki verdi. Bu da $C_{14}H_{12}NOI$ kapalı formülünü doğruladı.

Maddenin kimyasal analiz sonuçları da yapıyı doğrulamıştır.

Hesaplanan: %C 49.85, %H 3.58, %N 4.15

Gözlenen : %C 49.72, %H 2.74, %N 4.17 değerleri uyum içindedir.

Maddenin UV spektrumu (EtOH) 225.0, 268.0, 344.0 nm'de absorpsiyon maksimumları verdi (Şekil 5.26). Asidik ortamdaki UV spektrumunda 198.0, 264.0, 228.0 nm'de, bazik ortamdaki UV spektrumunda ise 274.0, 227.0, 340.0 nm'de absorpsiyon maksimumları gözlemlendi.

Maddenin 1H -NMR spektrumu da yapıyı desteklemiştir (Şekil 5.27).

1H -NMR teorik hesaplamaları Chem Office 2004 programı ile yapılmıştır. Hesaplanan değerler Çizelge 6.25'de parantez içerisinde gösterilmiştir.

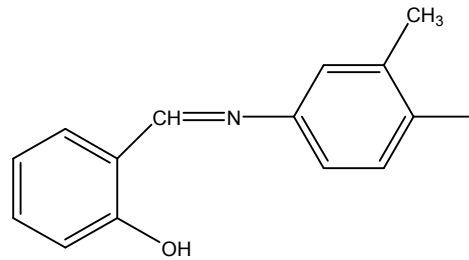
1H – NMR spektrumundaki ($CDCl_3$) (Şekil 5.27) 8,69 ppm'deki 1- protonluk singletin azometin (-CH=N-) protonuna, 2,50 ppm'deki 3-protonluk singletinde $-CH_3$ protonlarına ait olduğu işaretlenmiştir. Aromatik bölgenin genişletilmiş 1H -NMR spektrumunda (Şekil 5.27a) aromatik protonlar işaretlendi. 7,87 ppm'deki 1- protonluk dubletin 5'-H, 7,50ppm'deki 1-protonluk dubletin 6-H, 7,42 ppm'deki 1-protonluk tripletin 4-H, 7,28 ppm'deki 1-protonluk singletin 2'-H, 7,17 ppm'deki 1-protonluk dubletin 6'-H, 6,99 ppm'deki 1-protonluk tripletin 5-H ve 6,91 ppm'deki 1-protonluk dubletin 3-H protonlarına ait olduğu işaretlenmiştir.

Maddenin ^{13}C -NMR spektrumunda (Şekil 5.28) iyodun B halkasındaki 4'-C karbonuna süstitüe olduğu 98,443 ppm'deki sinyalden anlaşıldı. Bu da ürünümüzün yapısını tam olarak aydınlatmamıza yardımcı oldu. ^{13}C -NMR teorik hesaplamaları için

Chem Office 2004 programından yararlanıldı. Hesaplanan değerler Çizelge 6.26'da parantez içerisinde gösterilmiştir.

^{13}C -NMR spektrumunda 14 tane sinyalin gözleendiği bunlardan 5 tanesinin C sinyali, 9 tanesinde CH sinyalleri olduğu gözlenmiştir. 162,834 ppm'de gözlenen sinyalin azometin (-CH=N-) karbonuna ait olduğu düşünöldü. 161,143-148,628-142,656-119,097-98,443 ppm'deki 5 tane küçük sinyalin sırasıyla hidrojen içermeyen 2-C, 1'-C, 3'-C, 1-C ve 4'-C karbonlarına ait olduğu işaretlendi. 139,737-133,418-132,401-122,765-120,012-119,206-117,321-28,185 ppm'deki CH sinyallerinin sırasıyla 5'-C, 4-C, 6-C, 2'-C, 5-C, 6'-C, 3-C ve -CH₃ karbonlarına ait olduğu işaretlendi.

Elde edilen verilere göre; maddemizin yapısının 2-((4'-iyodo-3'-metilfenilimino)metil)fenol (9) olduğu anlaşılmıştır.



(9)

İyotlama reaksiyonlarımızda 2-((2'-tolilimino)metil)fenol'den (3) 2 tane ürün, 2-((3'-tolilimino)metil)fenol'den de (4) tek ürün elde edilmesi üzerine B halkasındaki 4' konumunda metil süstitüentinin iyot süstitüsyonuna etkisini araştırmak istedik. Bunun için de 2-((4'-toliliminometil)fenol'ün (5) iyot ile DMSO-H⁺ katalizörlüğünde iyotlama reaksiyonunu gerçekleştirmek istedik.

2-((4'-tolilimino)metil)fenol (5) iyot ile DMSO-H⁺ katalizörlüğünde 2 saat reflaks edildi. Belirli aralıklarla İTK(SiO₂ / Toluen) kontrolü yapılarak Schiff bazının tamamen reaksiyona girip girmediği izlendi. Reaksiyon sonunda elde edilen çözelti buzlu su ile muamele edildi ve daha sonra oluşan çökelek süzölerek % 10'luk Na₂S₂O₃

çözeltisi ile yıkandıktan sonra İTK(SiO₂ / Toluen) kontrolünde tek bir ürünün varlığı gözlemlendi (Rf= 0,83).

İTK (SiO₂ / Toluen) ile saflaştırılması sonunda Rf= 0,83 olan ürün (e.n: 160-161 °C) % 26.6 verimle metanolden açık sarı renkli kristaller olarak elde edildi.

Ürünün kütle spektrumu (Şekil 5.29) 592'de moleküler iyon piki verdi. Bu da C₁₄H₁₀NOI₃ kapalı formülünü doğruladı.

Maddenin kimyasal analiz sonuçları da yapıyı doğrulamıştır.

Hesaplanan: %C 28.52, %H 1.69, %N 2.37

Gözlenen : %C 29.31, %H 1.06, %N 2.40 değerleri uyum içindedir.

Maddenin UV spektrumu (EtOH) 268.0, 226.0 nm'de absorpsiyon maksimumları verdi (Şekil 5.30). Asidik ortamdaki UV spektrumunda 268.0, 226.0 nm'de; bazik ortamdaki UV spektrumunda ise 231.0, 268.0 nm'de absorpsiyon maksimumları gözlemlendi.

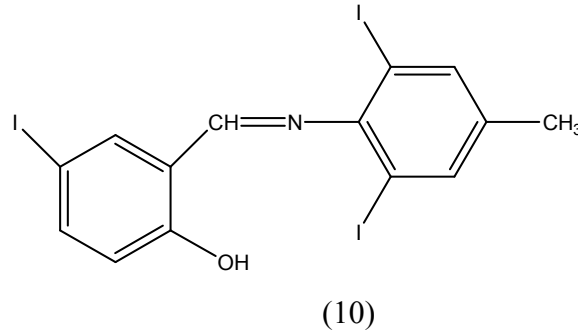
Maddenin ¹H-NMR spektrumu da yapıyı desteklemiştir (Şekil 5.31).

¹H-NMR teorik hesaplamaları Chem Office 2004 programı ile yapılmıştır. Hesaplanan değerler Çizelge 6.25'de parantez içerisinde gösterilmiştir.

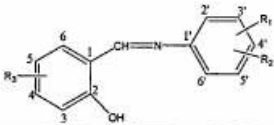
¹H-NMR spektrumundaki (CDCl₃) (Şekil 5.31) 13,93 ppm'deki 1-protonluk singletin fenolik –OH protonuna, 8,35 ppm'deki 1-protonluk singletin azometin (-CH=N-) protonuna, 8,12 ppm'deki 1-protonluk dubletin 6-H, 7,78 ppm'deki 1-protonluk singletin 5'-H, 7,68 ppm'deki 1-protonluk dubletin 3'-H, 7,23 ppm'deki 1-protonluk dubletin 4-H, 7,09 ppm'deki 1-protonluk dubletin 3-H, 2,45 ppm'deki 3-protonluk singletin –CH₃ protonlarına ait oldukları işaretlenmiştir.

Maddenin ^{13}C -NMR spektrumunda (Şekil 5.32) 14 tane C sinyali gözlenmiştir. Bu piklerden 87,204, 80,252 ppm'deki sinyaller maddemizin B halkasındaki karbonların, 97,06 ppm'deki sinyalin de A halkasındaki karbonlara iyodun süstitüe olduğunu göstermiştir. Bu da yapının tam olarak aydınlatılmasına yardımcı olmuştur. ^{13}C -NMR teorik hesaplamaları için Chem Office 2004 programından yararlanıldı. Hesaplanan teorik değerler Çizelge 6.26'da parantez içinde gösterilmiştir. Bu sonuçlara göre deneysel ve teorik veriler uyum içinde olduğu görülmüştür. Maddenin ^{13}C -NMR spektrumunda 159,599 ; 149,228 ; 145,846 ; 120,597; 97,06 ; 87,209 ; 80,252 ppm'deki gözlenen 7 tane küçük sinyalin sırasıyla 2-C; 1'-C ; 4'-C; 1-C; 5-C; 2'-C ve 6'-C larına ait olarak 159,661; 140,729; 139,989; 139,519; 130,323; 117,810; 20,623 ppm'deki sinyallerin de sırasıyla -CH=N-, 4-C, 3'-C, 5'-C, 6-C, 3-C ve -CH₃ karbonlarına ait olarak işaretlenmiştir.

Yukarıdaki spektroskopik ve diğer analizlerden elde edilen verilere göre maddemizin yapısının 2-((2', 6'-diiyodo-4'-metilfenilimino)metil)-4-iyodofenol (10) olduğu anlaşılmıştır.



Çizelge 6.25. İyot Süstitüe Fenolik Schiff Bazlarının (6, 7, 8, 9,10) ¹H-NMR Spektrum Verileri

|  | | | | | |
|-----------------------------------------------------------------------------------|----------------------------------------------------------------|------------------------------------------------|------------------------------------------------|------------------------------------------------|------------------------------------------------|
| <i>Hidrojen Konumu</i> | $R_1=H, R_2=4'-I, R_3=H$ | $R_1=2'-CH_3, R_2=4'-I, R_3=H$ | $R_1=2'-CH_3, R_2=5'-I, R_3=H$ | $R_1=3'-CH_3, R_2=4'-I, R_3=H$ | $R_1=4'-CH_3, R_2=2',6'-I, R_3=I$ |
| -OH | ----- (5,0) | 13,22 (1H, s) (5,0) | 13,20 (1H, yayvan, s) (5,0) | ----- (5,0) | 13,93 (1H, s) (5,0) |
| -CH=N | 8,64 (1H, s) (8,39) | 8,55 (1H, s) (8,39) | 8,57 (1H, s) (8,39) | 8,69 (1H, s) (8,39) | 8,35 (1H, s) (8,39) |
| (3-H) | 7,19-7,13 (3H, d, $J_{2,3}=J_{5,6}=J_{3,4}=9$ Hz) (6,76) | 6,84-6,86 (1H, d, $J_{3,4}=8$ Hz) (6,76) | 6,86-6,88 (1H, d, $J_{3,4}=9$ Hz) (6,76) | 6,90-6,92 (1H, d, $J_{3,4}=8$ Hz) (6,76) | 7,08-7,10 (1H, d, $J_{3,4}=8$ Hz) (6,53) |
| (4-H) | 7,43 (1H, t, $J_{3,4}=J_{4,5}=8$ Hz) (7,12) | 7,43 (1H, t, $J_{3,4}=J_{4,5}=7$ Hz) (7,12) | 7,42 (1H, t, $J_{3,4}=J_{4,5}=7$ Hz) (7,12) | 7,42 (1H, t, $J_{3,4}=J_{4,5}=4$ Hz) (7,12) | 7,22-7,24 (1H, d, $J_{4,5}=8$ Hz) (7,50) |
| (5-H) | 6,98 (1H, t, $J_{4,5}=J_{5,6}=7$ Hz) (6,85) | 6,97 (1H, t, $J_{4,5}=J_{5,6}=7$ Hz) (6,85) | 6,98 (1H, t, $J_{4,5}=J_{5,6}=7$ Hz) (6,85) | 6,99 (1H, t, $J_{3,4}=J_{5,6}=7$ Hz) (6,85) | ----- |

(Çizelge 6.25.'in Devamı)

| | | | | | |
|---------------------|----------------------------------------------------------------|----------------------------------------------|----------------------------------------------|----------------------------------------------|-----------------------|
| (6-H) | 7,49-7,47 (1H, d, $J_{5,6}=8$ Hz) (7,45) | 7,57-7,59 (1H, d, $J_{5,6}=9$ Hz) (7,45) | 7,40-7,44 (1H, d, $J_{5,6}=9$ Hz) (7,45) | 7,49-7,51 (1H, d, $J_{5,6}=8$ Hz) (7,45) | 8,12 (1H,d) (7,83) |
| (2'-H) | 7,19-7,13 (3H, d, $J_{2',3'}=J_{5',6'}=J_{3,4}=9$ Hz) (7,0) | ----- | ----- | 7,28 (1H, s) (6,8) | ----- |
| (3'-H) | 7,80-7,78 (2H, d, $J_{2',3'}=J_{5',6'}=7$ Hz) (7,6) | 7,62 (1H, s) (7,4) | 7,05-7,07 (1H, d, $J_{3',4'}=7$ Hz) (6,8) | ----- | 7,68 (1H,d) (6,8) |
| (4'-H) | ----- | ----- | 7,59-7,61 (1H, d, $J_{3',4'}=8$ Hz) (7,5) | ----- | ----- |
| (5'-H) | 7,80-7,78 (2H, d, $J_{2',3'}=J_{5',6'}=7$ Hz) (7,6) | 7,42-7,44 (1H, d, $J_{5',6'}=9$ Hz) (7,4) | ----- | 7,86-7,89 (1H, d, $J_{5',6'}=9$ Hz) (7,5) | 7,78 (1H,s) (7,4) |
| (6'-H) | 7,19-7,13 (3H, d, $J_{2',3'}=J_{5',6'}=J_{3,4}=9$ Hz) (7,0) | 7,05-7,07 (1H, d, $J_{6',5'}=9$ Hz) (6,9) | 7,63 (1H, s) (7,5) | 7,16-7,18 (1H, d, $J_{5',6'}=9$ Hz) (6,8) | ----- |
| (-CH ₃) | ----- | 2,36 (3H, s) (2,35) | 2,37 (3H, s) (2,35) | 2,50 (3H, s) (2,35) | 2,45 (3H,s) (2,35) |

Parantez içindeki değerler teorik olarak hesaplanan değerlerdir.

Çizelge 6.26. İyot Süstitüe Fenolik Schiff Bazlarının (6, 7, 8, 9,10) ^{13}C -NMR Spektrum Verileri

| <i>Karbon Konumu</i> | $R_1=H, R_2=4'-I,$ $R_3=H$ | $R_1=2'-CH_3, R_2=4'-I$ $R_3=H$ | $R_1=2'-CH_3, R_2=5'-I$ $R_3=H$ | $R_1=3'-CH_3, R_2=4'-I$ $R_3=H$ | $R_1=4'-CH_3,$ $R_2=2',6'-I, R_3=I$ | |
|----------------------|-------------------------------|------------------------------------|------------------------------------|------------------------------------|----------------------------------------|--|
| -CH=N- | 163,18 (160,1) | 162,578 (160,1) | 162,502 (160,1) | 162,834 (160,1) | 159,661 (160,1) | |
| 1-C | 118,5 (118,5) | 119,198 (118,5) | 119,213 (118,5) | 119,097 (118,5) | 120,597 (120,1) | |
| 2-C | 161,3 (161,1) | 161,22 (161,1) | 161,233 (161,1) | 161,143 (161,1) | 159,599 (160,0) | |
| 3-C | 117,5 (116,0) | 117,308 (116,0) | 117,321 (116,0) | 117,321 (116,0) | 117,810 (117,6) | |
| 4-C | 132,7 (132,5) | 133,512 (132,5) | 132,464 (132,5) | 133,418 (132,5) | 140,729 (141,3) | |
| 5-C | 133,1 (121,5) | 119,242 (121,5) | 119,264 (121,5) | 120,012 (121,5) | 97,06 (87,1) | |
| 6-C | 119,01 (130,6) | 132,414 (130,6) | 133,524 (130,6) | 132,401 (130,6) | 130,323 (138,1) | |
| 1'-C | 141,2 (152,1) | 147,196 (150,1) | 147,090 (152,8) | 148,628 (152,0) | 149,228 (168,0) | |
| 2'-C | 123,8 (123,9) | 134,822 (132,2) | 134,875 (129,5) | 122,765 (125,5) | 87,209 (84,4) | |
| 3'-C | 138,4 (138,9) | 139,436 (141,2) | 119,536 (132,0) | 142,656 (142,9) | 139,989 (140,1) | |

(Çizelge 6.26.'nın Devamı)

| | | | | | | | | | | |
|------------------|-------|---------|---------|---------|---------|---------|---------|---------|---------|---------|
| 4'-C | 91,5 | (92,9) | 91,56 | (92,8) | 139,440 | (136,0) | 98,443 | (96,7) | 145,846 | (140,1) |
| 5'-C | 138,4 | (138,9) | 136,058 | (135,9) | 91,70 | (92,7) | 139,737 | (138,8) | 139,519 | (140,1) |
| 6'-C | 123,8 | (123,9) | 119,568 | (123,8) | 136,064 | (132,7) | 119,206 | (120,9) | 80,252 | (84,4) |
| -CH ₃ | ----- | | 17,954 | (14,8) | 18,020 | (15,7) | 28,185 | (18,8) | 20,623 | (22,5) |

Parantez içindeki değerler teorik olarak hesaplanan değerlerdir.

7. SONUÇ VE ÖNERİLER

X= -OH ve R= 2'-CH₃ olduğunda olası yer değiştirmenin A halkasında 3 ve 5 nolu karbonlarında B halkasında ise 4' ve 5' nolu karbonlarında olduğu görölmektedir.

X= -OH ve R= 3'-, 5'-CH₃ olduğu durumda ise elektrofilik yer değiştirmenin A halkasında 3 ve 5 nolu karbonlarında, B halkasında ise 2' ve 4' nolu karbonlarda olduğu görölmektedir.

X= -OH ve R= 4'-CH₃ olduğunda ise olası yer değiştirmenin A halkasında 3 ve 5 nolu karbonlarda, B halkasında ise 2' ve 5' karbonlarında olacağı sonucuna varılır.

Yapılan teorik yük hesaplamaları sonucuna göre; B halkasındaki elektrofilik iyot sübtitüsyonunun, CH₃ ve azometin grubunun yönlendiricilikleri altında gerçekteştiğini görmekteyiz. Bu sübtitüsyon -CH₃ grubuna göre 2' ve 5' konumlarında, azometin grubuna göre ise 2' konumunda gerçekteşmektedir. B halkasındaki elektrofilik iyot sübtitüsyonunda sadece azometin grubunun etkisinin olmamasını şöyle açıklayabiliriz: A halkasına bağlı olan -OH grubunun, A halkasının serbest bir halka olmasından dolayı ve kolaylıkla A halkasında -OH grubunun verdiği elektronlarla rezonans sonucu halkanın aktive olduğunu ve azometin grubunun yönlendirici etkisini azalttığını söyleyebiliriz.

Teorik hesaplamalar sonucunda elde edilen veriler deneysel sonuçlarla karşılaştırılmak istenmiştir.

Fenolik Schiff bazları (2, 3, 4, 5) DMSO-H⁺ katalizörlüğünde I₂ ile reaksiyonundan sentezlenen iyot sübtitüe ürünlerinin yapıları ile karşılaştırılmıştır.

Buna göre, gerçekteştirilen elektrofilik aromatik iyotlama reaksiyonlarında sübtitüe olan iyodun, Schiff bazının B halkasının bağlı olduğu azometin (-CH=N-) grubunun konumuna göre A ve B halkalarına sübtitüe olduğu gözlenmiştir.

Metil sübstitüenti içermeyen fenolik Schiff bazında, tek ürün (6) elde edilmiştir. Yönlenmelerin ise Schiff bazındaki azometin (-CH=N-) grubunun etkisiyle gerçekleştiği anlaşılmıştır.

Fenolik Schiff bazında metil sübstitüenti 2' konumunda olduğunda iyotlama reaksiyonunda iki ürün (7), (8) elde edilmiştir. Bunlardan (7)'de iyodun 4' konumuna sübstitüe olduğu, ikinci üründe ise (8) iyodun 5' konumuna sübstitüe olduğu gözlenmiştir.

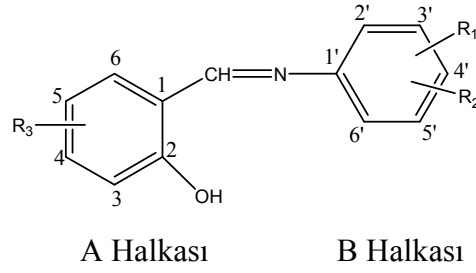
Bu verilere göre, yönlenmenin Schiff bazındaki azometin (-CH=N-) grubunun etkisiyle gerçekleştiği anlaşılmıştır.

Fenolik Schiff bazındaki metil grubu B halkasının 3' konumunda olduğunda, iyotlama reaksiyonu sonucunda tek ürün elde edilmiştir. İyodun fenolik Schiff bazındaki B halkasının 4' karbonuna sübstitüe olduğu gözlenmiştir.

Fenolik Schiff bazındaki metil grubu B halkasının 4' konumunda olduğunda ise, gerçekleştirilen iyotlama reaksiyonu sonucunda iyodun hem A halkasına hem de B halkasına sübstitüe olduğu gözlenmiştir. Bu sübstitüsyonun A halkasında 5 nolu karbondan, B halkasında ise 2' ve 6' karbonlarında gerçekleştiği görülmüştür.

Sonuç olarak; iyotlama reaksiyonlarında, metil sübstitüenti Schiff bazımızın B halkasının 2' (3) ve 3' (4) konumlarında olduğunda ve metil sübstitüenti olmadığında iyodun B halkasına sübstitüe olduğu, metil sübstitüenti 4' konumunda olduğunda ise, iyodun hem A hem de B halkasına sübstitüe olduğu deneysel verilerden anlaşılmıştır.

Deneysel sonuçlarla, teorik veriler karşılaştırıldığında uyum içinde olmadığı gözlenmiştir.



(6), $R_1 = \text{H}$, $R_2 = \text{I}$, $R_3 = \text{H}$

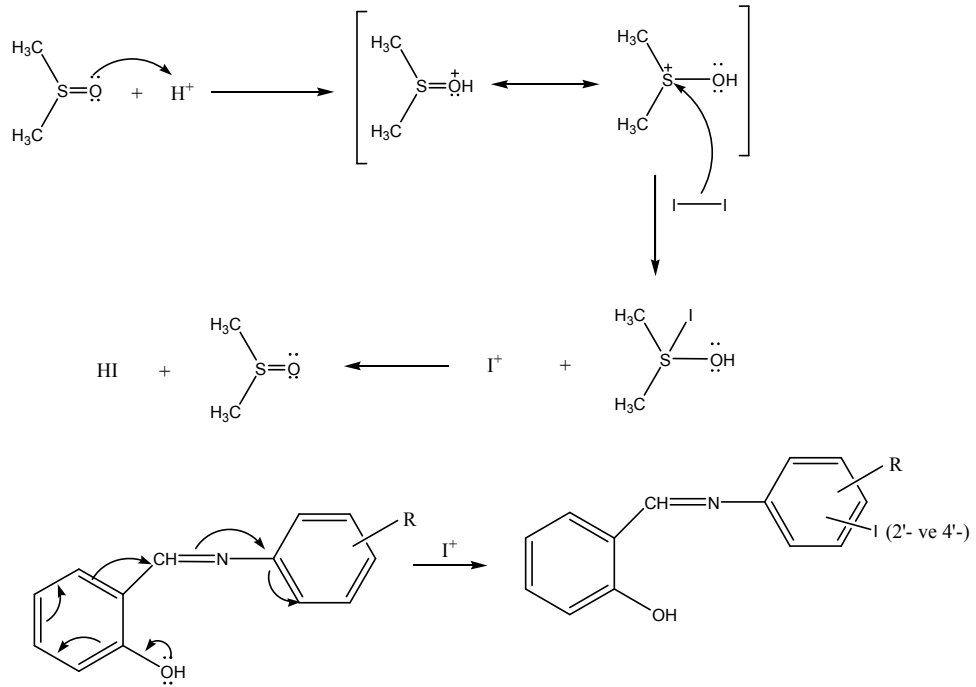
(9), $R_1 = 3'\text{-CH}_3$, $R_2 = 4'\text{-I}$, $R_3 = \text{H}$

(7), $R_1 = 2'\text{-CH}_3$, $R_2 = 4'\text{-I}$, $R_3 = \text{H}$

(10), $R_1 = 4'\text{-CH}_3$, $R_2 = 2',6'\text{-I}$, $R_3 = 5\text{-I}$

(8), $R_1 = 2'\text{-CH}_3$, $R_2 = 5'\text{-I}$, $R_3 = \text{H}$

Bu sonuçlara göre, reaksiyonumuz için aşağıdaki mekanizma önerilmiştir:



Şekil 7.1. Fenolik Schiff bazlarının DMSO-H^+ Katalizörlüğünde I_2 İle Elektrofilik Aromatik İyot Süstitüsüyonu Mekanizması

KAYNAKLAR

- Altural, Behzat “Organik Kimya Reaksiyon Mekanizmaları” Erciyes Üniversitesi Basımevi 1997 Kayseri ; yayın no:102 ; 200-236.
- Boothe, R ; Dial Christopher ; Conaway, R ; Pagni, Richard, M. ; Kabakla, George W ; 1986, “The Iodination of Aromatic Substrates on Alumina”, Tetrahedron Letters., Vol 27(20) ; 2207-2210.
- Bulgarevich, S.B. ; Adamova, S.I. ; Movshovich, D.Ya. ; Polunin, A.A. ; Kogan, V.A. ; Osipov, O.A. ; 1979, “Molecular Polarizability of Organic Compound and Their Complexes. X. Conformation of salicylidene-p- substituted Derivatives of aniline”, Zh. Obshch. Khim, 49(1), 199-203.
- Fessenden, Joan S ; Organic Chemistry, “Elektrofilik Aromatik Yerdeğiştirme”, Çeviri Editörü : Uyar, Tahsin ; Güneş Kitabevi 1992, Ankara ; 509-510, 527-538.
- Galli, C ; 1991, “Aromatic Iodination : evidence of Reaction intermediate and of the .sigma.-Complex character of the transition state, J. Org. Chem ; 56(10) ; 3238-3245.
- Galli, C ; Di Giammarino, S. ; 1994, “Studies of Substrate selectivity in Aromatic Iodination and other substitution reactions reinforce previous conclusions about the nature of the mechanism of electrophilic aromatic substitutions”, J. Chem. Soc Perkin trans 2 ;1261-1269.
- Griffin JR, Rodger W., Modern Organic Chemistry, “Electrofilic Aromatic Substitution” Mc Graw-Hill Kogakusha, Tokyo, 1 st edition, 1969, 133-137.
- Hart, Harold ; Hart, David J ; Craine, Leslie E. Organik Kimya, “Elektrofilik Yerdeğiştirme, Aromatik Bileşiklerin Tarihçesi”, Çeviri Editörü : Uyar, Tahsin; Palme yayıncılık 1998 , Ankara;124-137.
- Karakoç, N. ; 2002, Doktora Tezi, “Metoksi Süstitüe Naftolik Schiff Bazlarının DMSO-I₂-H₂SO₄ ile Elektrofilik Aromatik İyot Süstitüsüyonu”.

- Kawata, T ; Koyama, H ; Kanatomi, H ; Isshiki, M ; 1985, "Photoisomerization and Thermoisomerization I: Unusual Photochromism of N-(3,5-di-tert-butyl-salicylidene)amines", Journal of Photochemistry, 28(1),103-110p.
- March, J ; "Advanced Organic Chemistry: Reactions, Mechanisms and Structure, Aromatic Electrophilic Substitution", 2 nd edition, Mc Graw-Hill International Book Company, London , 1977, 453-455.
- Merkushev, E.B;1984, "Advances in the Synthesis of Aromatic Iodo-compound", Russ. Chem. Rev.(Engl. Transl.), 53, 343p.
- Merkushev, E.B;1988, "Advances in the Synthesis of Iodoaromatic Compound", Synthesis, 923p.
- Morrison, R.T; Boyd, R.N; Organic Chemistry, "Diazonium salts , Replacement by Halogen, Sandmeyer Reaction", 3 rd edition, Allyn and Bacon, Boston, 1973, 767-768p.
- Morrison, R.T; Boyd, R.N; Organic Chemistry, "Nucleophilic Aromatic Substitution", 3 rd edition, Allyn and Bacon, Boston, 1973, 817-823p.
- Negishi, E.; "Organometallics in Organic Synthesis", 1980, Wiley, New York, Vol.1, 286p.
- Okay, G ; Organik Kimya I, "Aromatik Bileşiklerin Reaksiyonları, Yönlendirici Gruplar" Bilim Yayınları, 1994, Ankara ; 231-232, 238-240, 241-245.
- Omae,I; Applications of Organometallic Compounds; 1998; "Reaction of Organolithium Compounds", 1 st edition, Wiley, England, 27-29, 36-38p.
- Özöğüt, D ; 1998, Doktora Tezi , "Fenil Sübtitüe Naftolik Schiff Bazlarının DMSO-I₂-H₂SO₄ ile Elektrofilik Aromatik İyot Sübtitüsüyonu".
- Savich, I. A., Krikova, N.I. Shcherbak, S.N., 1969, "Synthesis and Study of the Properties of Some Azomethine Compounds", Chemistry of Heterocyclic Compounds, Vol.3, No. 4, 249-252p.

Smith, Michael B and Jerry, March; "March's Advanced Organic Chemistry: Reactions, Mechanisms and Structure", 2001, 5 th edition A Wiley – Interscience publication, New York; 675-676p.

Solomon, T.W. Graham, Fundamentals of Organic Chemistry, "Electrophilic Aromatic Substitution Reactions" John Wiley, New York, 5 th edition, 1997, 611-615, 914-918.

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